

# ORGANİK KİMYA LABORATUVARI

## DERS NOTLARI

### Hazırlayanlar

PROF. DR. REFİK ÖZKAN  
PROF. DR. HÜLYA YEKELER  
YRD. DOÇ. Dr. NURTEN TEZER

### Düzenleyenler

ARAŞ. GÖR. BURAK TÜZÜN  
ARAŞ. GÖR. AYHAN ÜNGÖRDÜ

ORGANİK KİMYA LABORATUVARINDA ÇALIŞMA KURALLARI .....	4
2.TEMEL LABORATUVAR İŞLEMLERİ .....	8
2.1. Isıtma.....	8
2.2. Damıtma .....	11
Normal Damıtma: .....	12
Fraksiyonlu Damıtma(Ayrımsal Damıtma) : .....	14
Vakumda Damıtma : .....	15
2.3. Kristallendirme.....	17
2.4. Kurutma: .....	19
2.5. Çözücülerin- Saflaştırılması .....	20
2.6. Süzme: .....	22
2.7. Su Buharı Damıtması .....	23
2.8. EKSTRAKSİYON(Çekme) .....	26
1. BÖLÜM: TESTLER .....	29
A. ÇÖZÜNÜRLÜK TESTLERİ .....	29
B. FONKSİYONEL GRUP TESTLERİ .....	31
2. SÜLFOLAMA REAKSİYONLARI.....	34
2.1. P-toluensülfonik asit.....	36
1.2. Sülfanilik asit.....	38
3. NİTROLAMA REAKSİYONLARI.....	39
3.1. Nitrobenzen .....	41
3.2. O,P- Nitrofenol .....	42
3.3. A-Nitronaftalin .....	44
4. ASETONUN FENOL İLE KONDENSASYONU .....	45
4.1. Bisfenol-A .....	46
5. BOYAR MADDELER.....	47
5.1. Metil Oranj .....	51
5.2. β-Naftol Oranj .....	53
6. ALDEHİT VE KETONLARIN REAKSİYONLARI .....	55
6.1. Dibenzalseton.....	56
6.2. İyodofrom .....	58
7. ALKOLLERİN YÜKSELTGENMESİ .....	60
7.1. Siklohekzanon .....	61
7.2. Adipik asit .....	62
8. Aromatik yan zincirlerin yükseltgenmesi .....	64
8.1. Benzoik asit.....	65

9. NÜKLEOFİLİK SÜBSTİTÜSYON REAKSİYONLARI .....	66
9.1. İzooamil klorür .....	68
9.2. n-butil klorür.....	70
10. ESTERLEŞME REAKSİYONLARI .....	71
10.1. Etil asetat.....	72
10.2. n-butil asetat.....	73
11. KARBONİL BİLEŞİKLERİNE NÜKLEOFİLİK KATILMA REAKSİYONLARI .....	75
11.1. Benzoin.....	77
11.2. Benzil.....	78
12. Doğal ürünler .....	79
12.1.1. LİMON ESANSI (R-(+)-LİMONEN).....	83
12.2. Çayda kafein.....	85

# ORGANİK KİMYA LABORATUYARINDA

## ÇALIŞMA KURALLARI

Organik kimya laboratuvarı, teorik dersin bir tamamlayıcısı olup, derslerde sözü geçen bileşikler ve reaksiyonların sadece soyut birer sembol olmadığını öğretir.

Laboratuvarın en önemli amacı, öğrencinin organik bileşiklerle çalışmasını sağlamak ve deney tekniği kazandırmaktır

### Dikkat Edilecek Noktalar:

1- Hiç bir zaman bir deneye, amacınızın ne olduğunu, işlemlerin nedenlerini iyice anlamadan başlamayınız. Bunun için, her deneyi laboratuvara gelmeden önce incelemeniz gere

2- Temizlik-ve düzenlilik, çalışmanın önemli bir kısmıdır. Bileşiklerle çalışırken dikkatsiz olmak, yalnız kötü deney sonucu vermez, aynı zamanda tehlikeli olur.

3- Deneyin yapılışı sırasında, tarif edilen işlemlere aynen uyulmalıdır. Her işlemin açıklandığı şekilde yapılmasının bir nedeni vardır.

4- Deney sırasında, iyi bir gözlemci olmanız gerekir. Renk değişimi, çökelti oluşumu, ısı çıkışı, gaz çıkışı gibi değişimler not edilmelidir.

### Bazı önemli Deney Kuralları

1- Lastik hortumu bir cam boruya takarken cam boruyu mutlaka su, gliserin ve vazelin gibi maddelerle nemlendiriniz

2- Bir cam boruyu mantara sokarken çok dikkatli olunuz, kırılabilir.

3- Kristallendirme için erlen kullanınız.

4- Nuçe erleni hariç, dibi düz balon ve erlenler hiç bir zaman vakum altında tutulmamalıdır. Patlayabilir.

5- Uçucu çözücüleri beherde muhafaza etmeyiniz.

6- Zehirli ve rahatsız edici buhar veren bileşiklerle çeker ocaklarda çalışınız. Bu bileşiklerden bazıları şunlardır: Fosfortriklorür ( $\text{PCl}_3$ ), Brom ( $\text{Br}_2$ ), Klorosülfirik asit ( $\text{ClSO}_3\text{H}$ ), Benzensülfoniklorür ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$ ), Dumanlı Nitrik asit, Dumanlı Sülfirik asit, asetilklorür ( $\text{CH}_3\text{COCl}$ ).

7- Tehlikeli artıkları yok ederken çok dikkat ediniz, özellikle su ile tepkimeye giren, sodyum metali, asetilklorür ye klorosülfonik asidi yok ederken mutlaka bir öğretim üyesi veya yardımcısına danışınız. Sülfirik asit artıklarını, su içine yavaş ve azar azar dökerek, uzaklaştırınız.

#### Emniyet Kuralları'

Organik kimya laboratuvarında, yanıcı, yakıcı ve zehirli bileşikler çok kullanılır. Bunun için aşağıdaki kurallara uyulması gereklidir,

#### Yangın ve Patlamalara Karşı önlemler:

1- Gereksiz yere alev kullanmayınız..

2- Çabuk alev alan, yanıcı bileşiklerle çalışırken ateş veya alev kullanmayınız. Çok kullanılan aseton ve eter, bunlar içinde en çok yanıcı olan bileşiklerdir. "Eter ile çalışırken çok dikkatli olunuz. Alev uzakta olsa bile yanmaya başlayabilir." Aseton, eter, alkol gibi yanıcı çözücüleri uçururken bek ile ısıtmayınız. Su banyosu kullanınız.

3- Yanıcı çözücülerle çalışmada bir kaptan diğerine aktarılırken yakında alev bulundurmayınız.

4- Karbondisülfür, diizopropil eter ve tetrahidrofuran kullanmadan önce mutlaka bir asistanla görüşünüz. Bu bileşikler durduğu yerde bile alev alabilir.

5- Isıtma ve karıştırma işlemleri sırasında kullandığınız cam kapları yüzünüze yaklaştırmayınız. Tehlikeli olabilir.

6- Kapalı sistemleri hiç bir zaman ısıtmayınız. Patlayabilir.

7- Emniyet gözlüğü takınız.

#### Tehlikeli Maddeler :

1- Hiç bir bileşiğin tadına bakmayınız.

2- Bütün çözücü ve bileşiklerin duman ve buharlarından sakınınız.

3- Hiç bir bileşiği derinizle temas ettirmeyiniz. Katı maddelerle çalışırken spatül kullanınız.

4- Elinize bir madde döküldüğü zaman önce bol su ile yıkayınız. Derinizdeki yara ve sıyrıklarla çalıştığınız bileşikleri temas ettirmeyiniz.

5- Laboratuvar bitiminde, mutlaka temizlik yapınız. Cam malzemeyi ve çalıştığınız yeri temizleyiniz. Sonunda elinizi sabunla yıkayınız.

#### Kaza Olursa :

1. Ateşin yol açtığı hafif yanıklarda yanık yeri alkolle yıkanmalı ve üzerine gliserin veya vazelin sürülmelidir. Şiddetli yanıklarda  $KmnO_4$  çözeltisi ve alkolle yıkandıktan sonra üzerine varsa yanık merhemi sürülmeli, gerekiyorsa doktora başvurulmalıdır.

2. Brom yanıklarında, yanık yeri önce alkolle sonra da % 10'luk  $Na_2S_2O_3$  çözeltisiyle yıkanır. Brom buharları teneffüs edilmemişse seyreltik amonyak koklanmalı ve açık havaya çıkılmalıdır.

3. Kuvvetli asitlerin yanıkları önce bol su ile sonra da % 3'lük soda veya amonyak çözeltisiyle yıkanır.

4. Kuvvetli bazların yanıkları da önce bol su ile sonra % 1'lik borik asit çözeltisiyle yıkanır. Derişik amonyak deriyi fazla etkilemez, ancak gözlere değmemesine dikkat edilmelidir. Körlüğe yol açabilir.

5. Eğer asit veya baz yutulmuşsa, bunları n6tralleştirecek zararsız, 6zelteler içilmelidir. Asit yutulduğunda % 2'lik sodyum bikarbonat, baz yutulduğunda ise %2'lik asetik veya sitrik asit 6zeltisinden birer bardak içilmelidir.

6. Organik kimya laboratuvarında cam kırıklarının yol açtığı kesikler ve yaralanmalarla dikkatsiz çalışıldığından sık karşılaşılır. Cam borular b6k6l6rken veya mantara sokulurken bir bezle tutulur ve cam malzemelerin kırılmamasına dikkat edilirse bu t6r kazalar azaltılabilir. Cam kesiklerinde 6nce kırık camlar, kesik yerinde kalmamasına dikkat edilmeli, çok ufak parçalar temiz bir cımbızla alınmalıdır. Daha sonra yaraya.tent6r diyot s6r6l6r ve steril bantla, sarılır, şiddetli kanamalarda yaranın 6st6ndeki damar bastırılarak sarılmalı, vakit .geçirilmeden doktora başvurulmalıdır.

## **2.TEMEL LABORATUVAR İŞLEMLERİ**

### **2.1. ISITMA**

Çoğu organik reaksiyonlarda oda sıcaklığında çok yavaş olduğundan reaksiyon hızlarının artırılması amacıyla ısıtılmaları gerekir. Yaklaşık olarak 10°'lik bir sıcaklık artışı reaksiyon hızını iki katına çıkarır. Kimya laboratuvarların da ısıtma amacıyla daha çok elektrikli ısıtıcılar veya gaz bekleri kullanılır. Fırınlar, etüvler, elektrikli ocaklar, balon ısıtıcıları, su-banyoları ve termostatlar gibi birçok ısıtıcı, elektrik enerjisinden yararlanır. Sıvılaştırılmış petrol gazları, hava gazı veya doğal gaz da ısıtma amacıyla kullanılabilir.

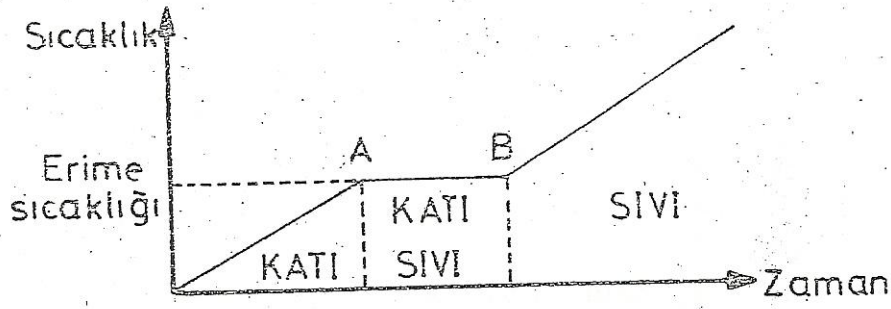
100°'nin altındaki sıcaklıklar için en uygun ısıtıcı su banyosudur. Bunun üstündeki sıcaklıklar için 220° ye kadar yağ banyoları kullanılabilir. Yağ banyolarında mineral yağları veya sıvı yemeklik yağlar kullanılabilir. Bunlarla yapılan ısıtmalarda yağ banyosuna su ve diğer sıvıların damlamamasına, ısıtılan kabın banyonun dibine değmemesine dikkat edilmelidir. Uzun süreli ısıtmalarda sıvı yemeklik yağlar mineral yağlarına kıyasla daha elverişlidir. Mineral yağlarından bozunma sonucu dumanlar çıkmasıyla daha düşük sıcaklıklarda karşılaşılır. Bu yağların ısıtma sırasında tutuşması da genellikle çıkan bu dumanlarla alevin temasıyla olur.

Daha yüksek sıcaklıklar için kum, banyoları veya erimiş metal-banyoları kullanılabilir. Alkali metaller veya Lehim gibi alaşımlar bu amaçlar için uygun olabilir.

Bir atmosfer basınç altında, katı halden, sıvı hale dönüşümün olduğu sıcaklığa erime sıcaklığı denir. Saf bileşiklerde bu değişim çok keskindir. Safsızlıklar, erime noktasını düşürür. Dolayısıyla, erime noktası bir bileşiğin saflık derecesini de bulmaya yarar.

Bir katı bileşik, ısıtılırsa, sıcaklık aşağıda şekilde görüldüğü gibi değişir. Önce yavaş yavaş artar, tam erime sıcaklığına erişildiği zaman, madde çok az oranda erir ve bir katı-sıvı dengesine gelir. (Donma noktası-Erime noktası dengesi: A)





Isı verilmeye devam edilirse, sıcaklık değişmez fakat katının eriyen kısmı artar. Son parça da eridikten sonra (B) verilen ısı sıvının sıcaklığını arttırmaya yarar.

#### Erime Noktasını Değiştiren Etkenler:

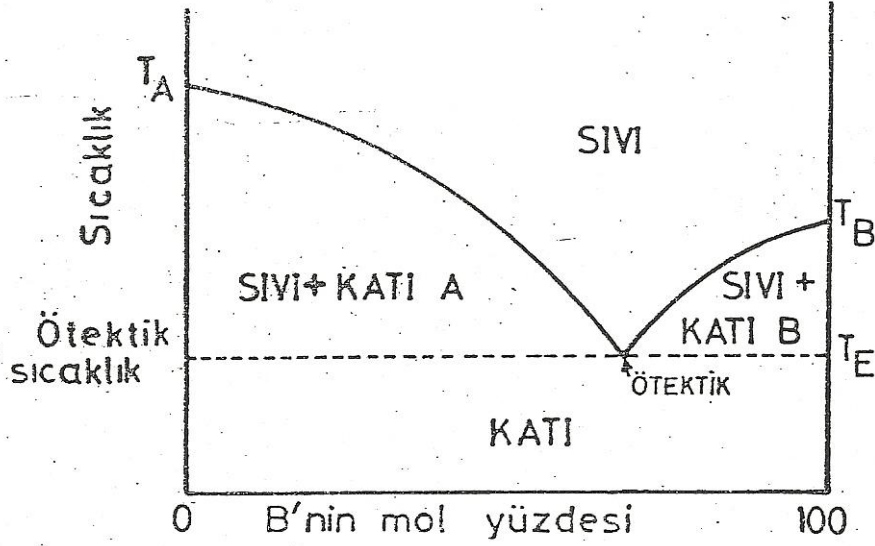
1- Isıtma Hızı: Hızlı ısıtmada, katı madde erimeğe zaman bulamaz ve gerçek erime sıcaklığından yüksek değerler ölçülür. Ana neden kapiler içindeki katının, ısıtma yüzeyi ile dengeye erişememesindendir.

2- Miktar: Belli ısıtma hızında, madde miktarı artarsa erime sıcaklığı gerçek değerinden yüksek ölçülebilir.

3- Çözücüler: İçinde çözücü bulunan katıların erime noktaları düşer. Çözücünün artan miktarı ile doğrusal bir düşme görülür.

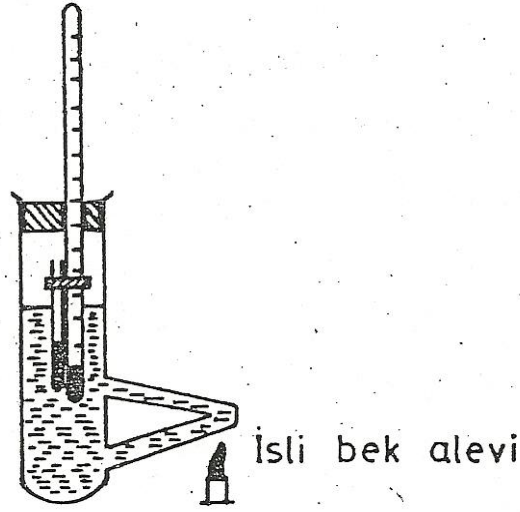
4- Safsızlıklar: Erimiş durumdaki, katı bileşikte çözünebilen bir safsızlık, o bileşiğin erime noktasını düşürür. Bu düşme, yine safsızlığın artan miktarı ile artar. Buna neden genel olarak katı eriyiklerin erime noktalarının, -kendilerini oluşturan saf katılardan daha düşük olmasıdır. Bu düşme şekilde görüldüğü gibi ötektik noktasına kadar devam eder. Dolayısıyla, bir katı bileşiğin saf olup olmadığı erime noktası yardımıyla bulunabilir. Saf olmayan bir bileşiğin erime noktası düşük ve erime sıcaklığı aralığı, saf bileşiğe kıyasla daha geniştir.

#### 5- Termometrenin hataları.



#### Erime Noktası Ölçümü:

İyice kurutulmuş bir numune önce ince toz halinde öğütülür. Sonra bir ucu kapatılmış 5-7 mm uzunluğundaki bir kapiler boruya 2 mm yükseklikte doldurulur. Bunun için kapilerin açık ağzı numune içine batırılır sonra kapalı tarafı aşağı gelecek şekilde bir cam boru (30-40 cm) içinde, düşürülerek zıplatılır. -Bu işlem bir kaç defa tekrarlanarak 2 mm yükseklikte numune doldurulmuş olur. Bu kapiler, kapalı tarafı cıva haznesi ile aynı seviyede olacak şekilde termometreye tutturularak erime tabancası içindeki sıvıya cıva haznesi çözeltiye batacak şekilde daldırılır. Kapileri tutan lastik band aside dokunmamalıdır (Şekil I). Tabanca uç tarafından isli alevle ısıtılır. Bu sırada kapiler içindeki değişimler gözlenir. Erime noktasının 10°C altına gelinceye kadar hızlı sonra yaklaşık 2°C/dak 'lık hızla ısıtma yapılır. Katı bileşiğin, yumuşamağa başladığı sıcaklık ile tamamen eridiği sıcaklık not edilir. Bu iki değer erime sıcaklığı aralığı olarak verilir ve literatür değeri ile karşılaştırılır.



Şekil 2.2 Thiele Erime Noktası Tabancası

Sorular :

- 1- Erime noktasını ölçmek için kullanılan kapilerin et kalınlığı fazla olursa, nasıl bir etki gösterir.
- 2- Isıtma hızının yüksek olması, ölçülen erime noktasını nasıl etkiler.
- 3- Kum, buzun erime sıcaklığını etkiler mi etkilemez mi? Neden?
- 4- Erime noktasının düşük veya yüksek çıkması nedenlerini açıklayınız?

## 2.2. DAMITMA

Damıtma, organik bileşiklerin saflaştırılması ve ayrılmasında en çok kullanılan bir yöntemdir. Her sıvı veya katının bir buhar basıncı vardır. Sıvı sabit basınçta ısıtılırsa buhar basıncı verilen ısı ile orantılı olarak artar. Sıvının buhar basıncı dış atmosfer basıncına eşit olduğu zaman sıvı kaynamaya başlar. Buhar basıncının dış atmosfer basıncına eşit olduğu sıcaklığa **sıvının kaynama sıcaklığı veya kaynama noktası** denir. Kaynama noktasında bulunan bir sıvıya daha fazla ısı verilirse sıvının sıcaklığı artmaz, verilen ısı sıvının buhar hal

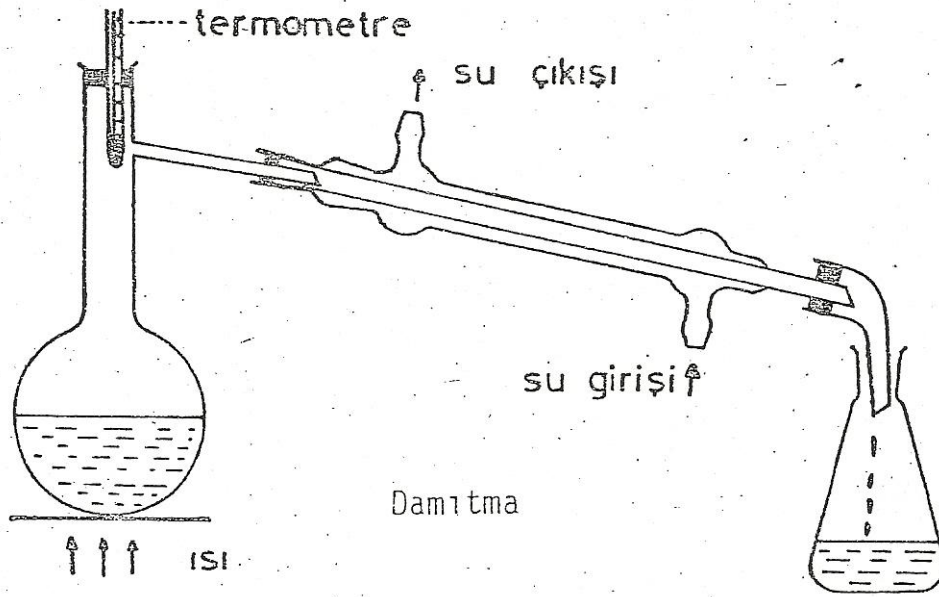
ine dönüşmesini sağlar. Sıcaklık, sıvının tamamen buhar halinde uzaklaşmasına kadar sabit kalır.

Sıvıların ısı yardımıyla buhar haline dönüştürülmesi ve bu buharın da tekrar yoğunlaştırılarak sıvı haline dönüştürülmesiyle gerçekleştirilen en saflaştırma işlemine **damıtma** denir. En çok kullanılan damıtma türleri şöyledir: Normal damıtma, Fraksiyonlu damıtma, Su buharı damıtması ve Vakumda damıtma.

#### Normal Damıtma:

Basit yapılı, kolay uçucu kaynama sıcaklığında bozunmayan maddeler örneğin; hidrokarbonlar, alkoller, esterler, küçük moleküllü yağ asitleri ve aminler normal atmosfer basıncında damıtılabilir.

Laboratuvarda kullanılan normal, damıtma düzeneği şeklindeki gibidir. Yaşlanmış bağlantıları bulunan cam aletler alınarak mantar kullanılmayan sistemlerde kurulabilir. Bu sistemler daha çok araştırmalarda kullanılır.



### Damıtmada Dikkat Edilecek Noktalar :

1. Maddenin buharları yan boruya geçerken termometrenin cıva haznesini' tamamıyla sarmalı, yani hazne yan borunun biraz aşağısında bulunmalıdır (Şekildeki gibi).

2. Düzenli kaynama sağlayabilmek amacıyla, cam balon içine gerekirse kaynama taşları konmalıdır.

3. Isıtma, mümkün olduğu kadar yavaş ve düzenli olmalıdır. Isıtma için maddenin kaynama noktasına uygun ısı kaynağı seçilmelidir. Kaynama sıcaklığı 80°C'dan az olan sıvılar için ısı kaynağı olarak su banyosu kullanılmalıdır.

Banyo sıcaklığı maddenin kaynama sıcaklığından 20°C kadar fazla olmalıdır. Yüksek derecelerde kaynayan sıvılar için zararı yoksa isli bir bek aleviyle ısıtma yapılır. Bek, balonun altında dikkatle ve yavaş döndürülmelidir. Kıymetli maddelerle çalışırken yağ ve parafin banyoları kullanılır.

4. Damıtılacak sıvı, balona, balon hacminin en fazla yarısını dolduracak kadar konur.

5. 100°C yakınlarında kaynayan sıvılar için kısa bir soğutucu yeterlidir. Soğutucuya su girişi alt taraftan verilir.

120°C yakınlarında kaynayan sıvılar için soğutucu içinde duran ve yavaş yavaş ısınan su, çıkan buharlarını yoğunlaştırmaya yeterlidir.

140-150°C yukarıda kaynayan maddelerde düz bir boru (hava soğutucusu) soğutucu ödevini görebilir.

6. Yoğunlaştıktan sonra çabuk katıl aşarı maddeler yan çıkış boruları kısa olan damıtma balonlarında damıtılmalıdır.

### Damıtmanın Yapılışı :

Balondaki sıvının yavaş yavaş ısıtılmasından sonra kaynama belirtileriyle beraber, gözlenen sıcaklık birdenbire yükselir ve kaynama noktasında durur. Bu noktaya kadar, öncülerin biriktiği kap alınır ve yerine beklenen maddenin miktarına uygun bir toplama kabı konur. Isıtmaya 1-2 saniyede bir damla geçecek şekilde devam edilir. Bu arada termometre

sürekli kontrol edilir. Madde 1-2 dereceden daha büyük bir sıcaklık farkı, göstermeden geçmelidir. Eğer kaynama noktası verilen bu sınırları aşarsa, ardçı olan üçüncü bir fraksiyon toplanabilir, üncü ve ardçı içinde esas maddeden bir miktar bulunduğu unutulmamalıdır. Gerekirse her ikisine ayrıca bir damıtma uygulanabilir.

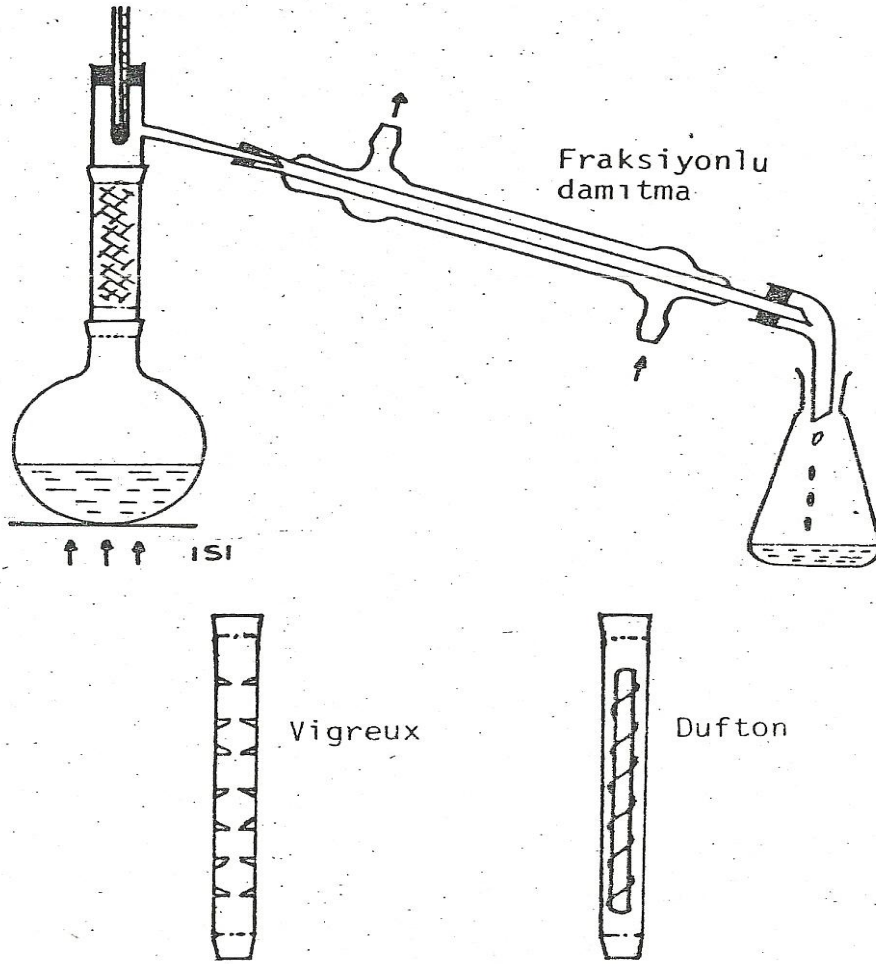
#### Fraksiyonlu Damıtma(Ayrımsal Damıtma) :

Birbirinden ayrılacak maddelerin, kaynama, noktaları ne kadar yakınsa bu maddeleri ayırmak o kadar güçtür. Kaynama noktaları onar derece farklı olanları bile normal damıtmayla kesin olarak ayıramaz. Ayırma, normal damıtma düzeneğine bir fraksiyon başlığı takılarak yapılır. Fraksiyon başlıkları, buhar fazı içine sıralanmış kondesyon sistemleridir. Değişik şekillerde yapılan damıtma başlıklarının her bir parçası içinde buhar, havanın soğutucu etkisiyle sıvı haline geçer. Aşağıdan gelen yeni buharlar yolları üstündeki bu sıvının içinden sıyrılarak ilerlemek zorunda kalırlar. Bu sıra da buharın daha az uçucu kısımları başlığın alt kısımlarında yoğunlaşıp geri dönerken kolay uçucu olanlar başlığın üst kısmına geçerler. Bu olay fraksiyon başlığında bir çok defa tekrarlanır. Böylece fraksiyonları toplayıp yeniden damıtma- ya gerek kalmadan yalnız bir kolonda bileşenleri ayırma gerçekleşmiş olur. Başlık yanıcı olmayan yalıtkan bir malzeme ile sarılarak ısı kayıpları en aza indirilebilir.

En basit fraksiyon başlığı, büyük bir cam boru içine ufak parçalar halinde cam boru veya baget kırıkları koymak suretiyle yapılır. Endüstride olduğu gibi Raschige halkaları da kullanılabilir. Ayrıca çeşitli türlerde fraksiyon başlıkları da vardır. Bunlardan Vigreux ve Dufton başlıkları şekil de görülmektedir. Kaynama sıcaklıkları arttıkça, fraksiyonlu damıtma ile sıvıların birbirinden ayrılması zorlaşır.- Bunun için, kaynama noktaları 120°C'den yukarı olan sıvı karışımlarının

ayrılmasında önce bir kaç fraksiyon ayrılır. Sonra bu fraksiyonlar daha küçük damıtma balonlarında yeniden fraksiyonlu damıtılır.

Azetropik karışım meydana getiren karışımlar fraksiyonlu damıtma ile birbirinden ayrılamazlar. Ayırma -gerekirse, üçüncü bir sıvı katarak damıtmak gerekir.

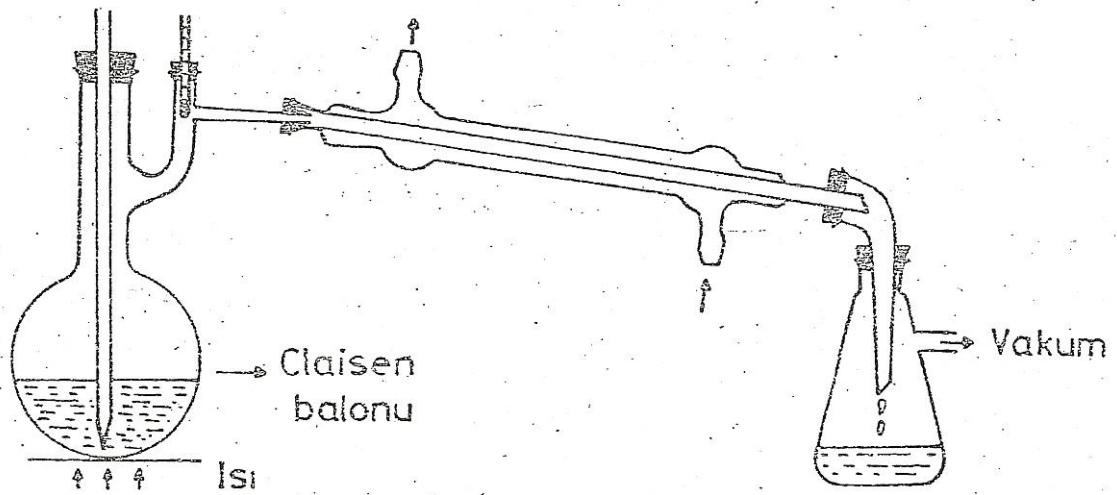


#### Vakumda Damıtma :

Kaynama sıcaklıklarının altında bozunabilen birçok bileşik normal atmosfer basıncında damıtılamaz. Bazı bileşikler ise çok yüksek kaynama sıcaklıklarına sahip olduğundan normal damıtma yapmak zordur. Bu iki durum için vakumda damıtma uygulanır.

Bir bileşiğin buhar basıncı dış basınca eşit olunca kaynamaya başlar. Dış basınç, azaldıkça yani vakum arttıkça bileşiğin kaynama sıcaklığı düşer. 760 mm Hg basınçta 100°C de kaynayan su, 30 mm Hg basınçta 30°C'de kaynar. Dış basıncı değiştirmekle kaynama sıcaklığındaki değişim, kaynama sıcaklığı nomografin yardımı ile bulunur.

Basit bir vakum damıtma sistemi, aşağıdaki şekilde görülmektedir. Vakum bir pompa veya su trompu ile sağlanabilir. Vakumun ayarlanması ise kapiler yardımı ile olur.



#### Sorular:

1. Bir sıvının kaynama noktası beklenenden az olması nedenlerini yazınız?
2. Neden soğutma suyunun akış yönü aşağıdan yukarıya doğrudur?
3. Çok uçucu bileşikler damıtılırken ne gibi önlemler alınmalıdır?
4. Soğutucu seçiminin yapılış nedenlerini yazınız?
5. 95°C'de kaynayan bir sıvı su banyosunda ısıtılarak damıtılabilir mi?
6. **Azeotrop** karışımlara ayırmak için ne yapmak gerekir?
- 7- Fraksiyonlu damıtmada, fraksiyon başlığı boyunun ne gibi etkisi olabilir?
- 8- Vakum damıtmasını ne zaman kullanmak gerekir?



### 2.3. KRİSTALLENDİRME

Kristallendirme katı bileşiklerin saflandırılması için en çok kullanılan bir yöntemdir. Esas prensibi katı bileşiğin çözücü içinde soğukta az sıcakta çok çözünmesidir. Saflandırılacak katı, önce kaynama sıcaklığına kadar ısıtılmış olan bir çözücüde çözülür. Katı safsızlıklar uzaklaştırmak için çözelti sıcakken süzülür, Sonra soğumaya bırakılarak kristallerin çökmesi sağlanır.

İdeal bir durumda kristallenen bileşik, düzgün kristaller halinde ayrılır. Bu sırada, çözünmüş durumda olan safsızlıklar, çözeltide kalır. Oluşan, kristaller süzülür ve kurutulur. Daha saf ürün elde etmek istenirse kristallendirme işlemi tekrarlanır.

İçinde yabancı-maddelerinde çözünmüş olduğu bir doymuş çözeltiden kristallendirme yapılırsa oluşan kristal yapısı içine, genel olarak yalnız istenen moleküller girer ve bu sırada yabancı maddeler çözeltide kalır. Çözelti zamanla yabancı maddelerle doymuş duruma gelir.

#### Çözücünün Seçimi:

Bir bileşiği, çözeltisinden kristallendirmek için önce uygun bir çözücü seçmek gerekir. Oda sıcaklığında iyi çözen, bir çözücü uygun bir kristallendirme çözücüsü değildir. Bazen iyi ve kötü çözücüler karıştırılarak uygun kristallendirme çözücüsü yapılabilir.

Organik reaksiyonların çok azı kantitatifdir. Bir reaksiyonda istenen ürünlerden başka yan ürünler de oluşabilir. Bunların istenen ürünlerden, eğer ürün sayısı birden fazla ise bu ürünlerin de birbirinden ayrılarak saf halde elde edilmesi gerekir. Kristallendirme de, karışım içindeki istenen bir bileşiğin veya safsızlığın kristallendirme yoluyla diğerlerinden ayrılması amaçlanır. Kristallendirme, organik kimya laboratuvarlarında en yaygın olarak kullanılan basit bir saflaştırma yöntemidir.

Kristallendirme ile ortamdan ayrılacak bileşiğin ortamdaki diğer bileşiklerden farklı çözücü veya sıcaklık ortamında kristalleşmesi gerekir. Bunun için de bu bileşikler fiziksel özelliklerinin önceden bilinmesi veya araştırılması gerekir. Eğer karışım sıvı halde ve sıcaklığın düşürülmesiyle içindeki herhangi bir madde saf halde kristalleniyorsa bu

kristallendirme en basit kristallendirmedir. Ancak bu kristaller yine bir miktar safsızlık içerdiğinden, tekrar kristallendirilmesi gerekebilir.

Kristallendirilecek maddeler çoğunlukla katı karışım içindedirler. Bu karışımdan istenilen maddenin kristallendirmeye ayrılmasında ilk önce yapılacak iş uygun çözücünün seçimidir. Uygun çözücü seçiminde aşağıdaki özelliklere dikkat edilmelidir.

- Çözücü ile çözünenler arasında kimyasal bir tepkime olmamalıdır.
- Kristallendirilecek bileşiğin düşük sıcaklıkta çözücüde çözünürlüğü çok az olmalı, sıcaklık artışıyla çözünürlük belirgin olarak artmalıdır.
- Çözünürlüğün belirgin olarak arttığı sıcaklık aralığında kristallendirilecek bileşik katı halde olmalıdır.
- Çözücü bu sıcaklık aralığında sadece kristallendirilecek bileşiği (veya bileşikleri) kristallendirmelidir.

Uygun çözücü sadece saf bir çözücü değil, birkaç çözücünün karışımı da olabilir. Bu işlem için en basit yöntemde deney tüplerindeki derişik çözücülere kristallendirilecek maddeden birer spatül konur ve soğukta çözünüp çözünmediklerine bakılır. Soğukta çözen çözücüler kristallendirme için uygun olmaz, diğerleri yavaş yavaş ısıtılarak çözünürlüğün artışı gözlenir. Bunlardan sıcaklık artışıyla çözünürlüğün belirgin arttığı çözeltiler soğumaya bırakılır. Soğumayla düzgün kristallerin en fazla oluştuğu çözücü seçilir. Soğuma yavaş olursa kristal büyüklüğü, fazla olur.

Kristallendirme işleminde uygun çözücü seçildikten sonra yeterli büyüklükte bir kaba katı karışım konur ve üzerine çözücü yavaş yavaş eklenir. Her çözücü eklenişinden sonra karışım bir su banyosunda veya alevsiz ısıtıcıda ısıtılır. Çözücü çok uçucu ise bu işlem bir geri soğutucu altın da yapılmalıdır. Çözme işlemine kristallendirilecek maddenin tamamının çözüldüğü doygun bir çözelti elde edilene kadar devam edilir. Çözücünün gereğinden fazla eklenmesi çözeltinin seyreltik olmasına yol açar ki bundan sakınılmalıdır. Eğer çözünmeyen kati safsızlıklar kalmışsa bunlar süzmeyle uzaklaştırılır. Bu esnada çözelti soğumamalıdır. Sıcak süzme için ısıtıcılı huniler kullanılabileceği gibi bu işlemleri süratli yaparak soğumaya zaman bırakılmaması da yeterli olabilir. Çözeltide çözünmüş, renkli bazı safsızlıklar aktif kömürle ortama uzaklaştırılabilir. Bunun için ortama. % 1-2 oranında aktif kömür katılır 5-10 dk. kaynama sıcaklığında ısıtılır ve sıcak sıcak süzülür.

İçindeki katı, renkli vb. safsızlıkları uzaklaştırılan çözelti soğumaya bırakılır. Kristallerin büyük olması, gerekmiyorsa çözelti dıştan soğutulabilir. Zor kristallenen maddeler için ortama birkaç saf kristal atılarak aşılama yapılabilir. Bir cam baget

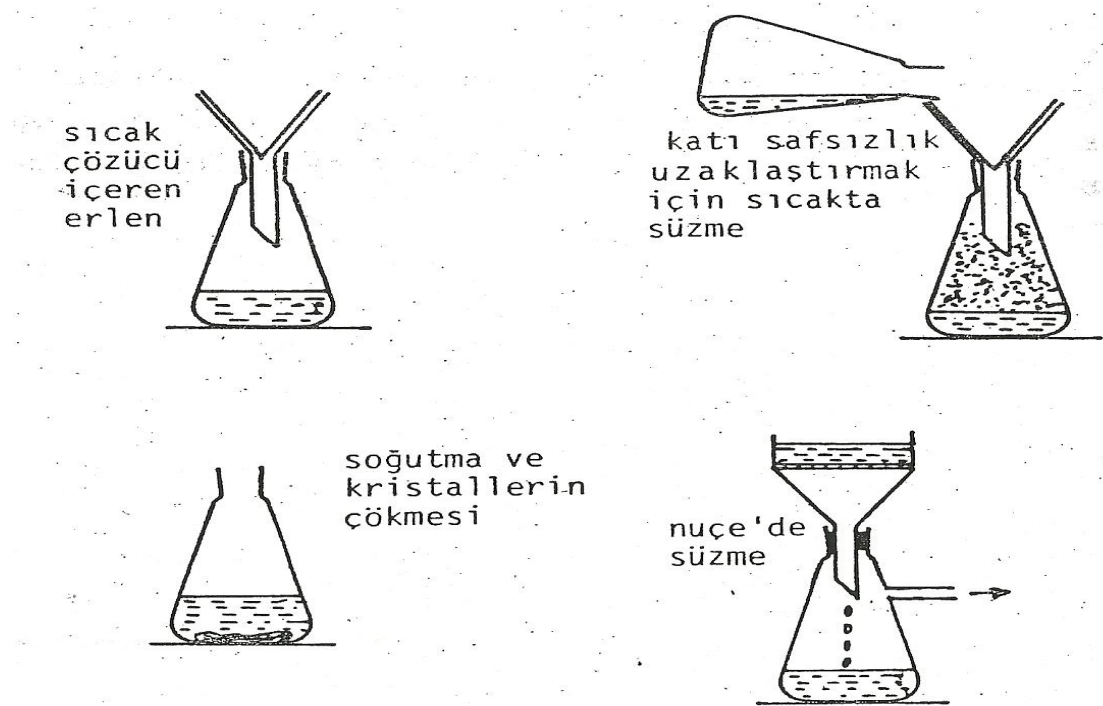
çözeltinin bulunduğu kabın iç yüzeyine sürtülerek ilk aşı kristalleri oluşturulabilir. Bu işlemler çözelti yeterince soğuduğunda yapılmalıdır. Soğut işlemleri ağzı geniş bir kaptan yapılmalı ancak üstü camı vb. bir kapakla örtülmelidir. Ağzı dar kaptan kristallerin alınması güçtür.

Kristal oluşumu sona erdiğinde süzme ile kristaller çözeltiden ayrılır. Çok az soğuk çözücü kullanılarak kristaller yıkanır ve kurutulur. Gerekirse kristallendirme işlemi ikinci kez tekrarlanarak daha saf kristaller elde edilebilir. Ancak her kristallendirme de bir miktar madde kaybı olacağından bu konuda dikkatli olunmalıdır.

Kristaller süzildükten sonra kalan süzüntüde gerekli maddeler varsa bunlarda elde edildikten sonra çözücü istenirse damıtma yoluyla saf olarak geri elde edilebilir veya süzüntü uygun bir yöntemle atık ürün olarak işlem görür.

#### 2.4. Kurutma:

Bunun için 3-4 kat süzgeç kâğıdı üzerine, nuçe ters çevrilerek ve spatül yardımıyla, kristaller aktarılır. 3-4 kat süzgeç kâğıdı da kristaller üzerine konur ve dikkatle sıkılarak, çözücünün büyük kısmı uzaklaştırılır. Sonra kristaller temiz bir cam saat üzerine konur ve üstü, süzgeç kâğıdı ile kapatılarak, oda sıcaklığında kurumaya terk edilir Etüvde, kurutma yapılması gerekirse çözücünün katı maddelerin erime noktasını çok düşürdüğü göz önüne alınarak, etüv sıcaklığı seçilmelidir.



Organik sıvıların kurutulmasında, önce içine bir miktar kurutucu katı katılır. Bu katılar hidrat oluşturarak ortamdaki suyu alır. Bu katıların başlıcaları  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{NaOH}$  vb. dir. Ortama eklenen katının görünüşü değişmeyene kadar katı eklenmesine devam edilir, sıvı süzülerek katı kurutucular alınır. Tekrar az bir miktar eklenerek sıvının ağzı kapatılır ve bir süre beklenir. İkinci süzmeden sonra sıvı damıtılır.

Organik katıların kurutulmasında en basit yöntem katının süzgeç kağıdı üzerine yayılmasıdır, katı madde higroskopik (nem emici) veya çevreden etkilenen bir madde ise bu yöntem yeterli olmaz. Kararlı maddeleri eğer erime noktaları yüksekse etüvde kurutabiliriz. Nemin, katının erime noktasını düşürmesi dolayısıyla katının başlangıçta erime noktasından en az  $20-30^\circ$  daha aşağıda kurutma yapılmalıdır.

Kurutmada en yaygın yöntem desikatörde kurutmadır. Desikatörler normal veya vakumlu olabilir. Bu kurutucularda  $\text{CaCl}_2$  fosforik anhidrit gibi nem emici maddeler kullanılır. Nem emicilerin sık sık yenilenmesi gerekir.

Kurutucu maddeler her bileşiğin değil ancak bazılarının kurutulmasında kullanılabilir. Şunları şöyle özetleyebiliriz,

Susuz kalsiyum klorür: Kuru sucuların en ucuzudur, ancak yavaş kurutur. Asitlerin, alkollerin, fenollerin, aminlerin, esterlerin ve birçok diğer bileşiğin kurutulması amacıyla kullanılamaz. Hidrokarbonların, eterlerin, asetonun ve diğer bazı bileşiklerin kurutulması için elverişlidir.

Susuz magnezyum sülfat: Nötral olduğundan birçok bileşiğin kurutulmasında kullanılabilir.

Susuz sodyum sülfat: Ucuzdur ancak benzen, tolüen ve kloroformun kurutulmasında kullanılamaz.

Sodyum hidroksit: Potasyum hidroksitle benzerdir. Hızlı kurutur ancak sadece aminler ve eterlerin kurutulmasında kullanılır.

Pamuk: Etüvde  $100^\circ$  de kurutulmuş pamuk iyi, bir kurutucudur.

## 2.5. Çözücülerin- Saflaştırılması

Organik kimya laboratuvarında kullanılan çözücülerden birçoğunun piyasadan satın alındığı gibi kullanılması içerdikleri safsızlıklar nedeniyle bazı sakıncalar doğurur. Bunların çalışılacak amaca uygun şekilde saflaştırılmaları gerekir.

Etil Alkolün Saflaştırılması: Etil alkol damıtmayla en fazla % 95,6 saflığında ve % 4,4 su içeren bir çözücü haline getirilebilir. Bu karışım  $78,3^\circ$ de kaynayan azeotropik bir

karışımdır. Bu alkolün içine CaO veya susuz CuSO<sub>4</sub> katılarak ve yeniden damıtma yapılarak % 99,5 saflıkta susuz etilalkol elde edilebilir. Bu işlem için 500 mL etil alkole 125 g CaO veya CuSO<sub>4</sub> taze hazırlanmış olarak eklenmelidir.

Tam saf yani mutlak etilalkol elde etmek için alkoldeki su metalik-magnezyum veya sodyumla etkileştirilir ve sonra alkol damıtılır. Sütün bu damıtmalarda damıtılan alkolün havadan nem almaması için soğutucu ağızlarına CaCl<sub>2</sub> tüpü konmalıdır. Bu işlemler, dikkatli yapılırsa % 99,95 saflıkta etilalkol elde edilebilir.

Etilalkol içine benzen katılarak üç ayrı azeotropik karışım oluşturulması ve bunların, damıtılmasıyla da saflaştırılması mümkündür.

Metil alkol saflaştırılması; Metil-alkol safsızlık olarak su, aseton ve formaldehit içerebilir. 500 mL metil alkol 25 mL furfural ve 50 mL % 10'luk NaOH çözeltisi ile 5-12 saat ısıtılırsa aseton safsızlığı difurfural asetona dönüşür, Daha sonra ayrışsal damıtmayla önce formaldehit uzaklaştırılır, sonra saf metil alkol damıtılır. Su ve difurfural aseton kaynama noktalarının yüksekliği nedeniyle damıtma kabında kalır.

Metil alkol oldukça zehirlidir. Solunumla veya ağızdan az alınırsa (1-2 mL ) körlüğe yol açar, fazlası öldürücüdür. Kaçak olarak yapılan alkollü içkilerde teknik etil alkol kullanılmışsa bu alkolün metil alkol safsızlığı içermesi, nedeniyle toplu ölüm olaylarıyla karşılaşılabilir.

Eterin Saflaştırılması: Ticari eter yani dietil eter biraz su ve etil alkol safsızlığı içerir. Eter uzun süre açıkta veya yarı dolu kaplarda bekletilirse havadaki, oksijenle etkileşerek peroksitlere veya diğer istenmeyen ürünlere dönüşebilir

Eterin içinde peroksit bulunup bulunmadığı birkaç mL eterin aynı hacimde % 2'lik KI çözeltisi ile çalkalanmasıyla anlaşılır. Ortama 1-2 damla HCl veya H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> damlatılırsa eğer peroksit varsa eterli fazın rengi kahverengiye dönüşür. 'Eterin, asidik sodyum dikromat çözeltisi ile çalkalanmasıyla da peroksit testi yapılabilir. Bu yöntemde, eterde peroksit varsa eter fazı mavileşir.

Peroksitler eterden birçok yöntemle uzaklaştırılabilir. Bunlardan en basiti 1 L eterin 70 g toz KOH ile çalkalanmasıdır. Eter daha sonra su ile yıkanır ve CaCl<sub>2</sub> kurutulur. Kurutma için litre başına 150-200 g susuz granüle CaCl<sub>2</sub> kullanılabilir. Eter daha sonra süzülerek kurutucudan uzaklaştırılır.

Mutlak eter elde edilmesi için yukarıdaki yöntemle elde edilen susuz eterin litresi başına 5 g ince kesilmiş sodyum metali kullanılır.  $\text{CaCl}_2$  tüpü takılmış bir kapta bu karışım bir gün bekletilir ve sonra içine 2,5 g sodyum metali tekrar eklenir, 12 saat bekletildikten sonra koyu renkli bir kaba eter aktarılır. Kabın ağzı iyice kapatılmalı ve kabın içinde oksit oluşumunu önleyici maddeler örneğin fosforik anhidrit veya bakır teli bulunmalıdır.

Petrol Eterinin Saflaştırılması: Petrolün yaklaşık 40-70° arasında kaynayan kısmına petrol eteri denir. Saf bir bileşik olmayıp, birçok alkanın bir karışımıdır, ancak doymamış, hidrokarbonları ve diğer safsızlıkları içerebilir. Petrol eteri derişik  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ile çalkalanarak saflaştırılır. Bu işlem için bir litreye 100 mL derişik  $\text{H}_2\text{SO}_4$  katılır ve 20 dk. çalkalanır asit tabakası ayrılır. Petrol eteri daha sonra - % 10'luk  $\text{H}_2\text{SO}_4$  içinde derişik  $\text{KMnO}_4$  çözeltisi ile çalkalanır ve önce suyla, sonra % 10'luk  $\text{NaOH}$  ile en son olarak da tekrar suyla yıkanır,  $\text{CaCl}_2$  ile kurutulup, damıtılır. Saf petrol eteri metalik sodyum üzerinde saklanır.

Asetonun Saflaştırılması: Ticari, aseton safsızlık olarak su, metil alkol ve asetik asit içerebilir. Bunların uzaklaştırılması için birçok yöntem uygulanabilir. Yöntemlerden birinde asetonun litresi başına 6-7 g toz  $\text{KMnO}_4$  eklenir ve geri soğutucu altında 5-6 saat kaynatılır. Karışım damıtılarak safsızlık olarak sadece su içeren aseton, elde edilir.  $\text{CaCl}_2$  ile iki kez kurutulduktan, sonra damıtılarak saf aseton elde edilir.

Yukarıdaki çözücülerin hepsi az veya çok oranda zehirlidir. Buharları uzun süre solunmamalı, laboratuvar atmosferine buharları verilmemelidir. Bu çözücülerin buharlarının hava ile karışımı patlayıcıdır. Alevle ısıtılmaları tehlikeli sonuçlara yol açabilir. Damıtılmaları sırasında kaynama noktası düşük olan çözücüler çok soğuk veya buzlu suyla yoğunlaştırmak gerekir.

## 2.6. Süzme:

Nuçe'de süzme yapılır. Kullanılan süzgeç kâğıdı, delikleri tamamen örtecek fakat yanlarından kıvrılmayacak şekilde kesilmelidir. Süzgeç kâğıdının nuçe'ye yapışması bir kaç damla çözücü damlatarak sağlanır. İçinde kristaller bulunan çözelti nuçe'de süzülür. Süzme sırasında, vakum, su trompu ile sağlanır. Erlen'de kalan kristaller ise cam baget yardımıyla

nuçe'ye aktarılır. Çok az miktarda soğuk çözücüde, bu sırada kullanılabilir.

Kristaller yeterince, kuru bir duruma gelinceye kadar süzme devam eder. Sonra hafifçe temiz bir Erlen yardımıyla üstten bastırılır. Eğer, sıvı damlaları alta geçmiyorsa, süzme işlemi bitmiştir. Alttaki çözelti, işe yarayacak ise. başka bir yere alınır. Daha sonra kristal yüzeyine yapışmış çözeltiyi uzaklaştırmak için, soğuk, çözücü ile bir kaç defa yıkanır. (Dikkat, bu sırada kristallerin çözünmemesi gerekir). Altan alınan ilk çözeltiden, bazen çözücü uçurulurken bir miktar daha kristal elde edilebilir. Fakat bu kristaller daha az saftır.

## 2.7. Su Buharı Damıtması

Bu yöntem suda çözünmeyen ve miktarı az olan maddeleri, uçucu olmayan karışımlardan ayırmak için kullanılır. Bu yolla yüksek sıcaklıkta kaynayan maddelerin, düşük sıcaklıkta daha kolay bir şekilde saflaştırılması mümkün olur. özellikle madde 100°C'nin üstünde kaynıyorsa ve kaynama noktasına yakın sıcaklıklarda bozunuyorsa, su buharı damıtması kullanılır. Vakumda damıtmanın yerini almış olur. .

Birbirinde karışmayan, iki fazlı (heterojen) sistemin, damıtılması sırasındaki davranışı, bu çözeltilerin homojen iken davranışlarından farklıdır. Birbirinde hiç karışmayan A ve B sıvıları, beraber bulundukları zaman her bir sıvı diğerinden bağımsız olarak kendine ait buhar basıncına sahiptir. Böylece, bir T sıcaklığındaki toplam buhar basıncı

$$P_T = P_A + P_B$$

$P_A$  ve  $P_B$  A ve B'nin T sıcaklığındaki buhar basınçları olup, A ve B'nin yüzde miktarlarına bağlı değildir. Bu karışım toplam basınç,  $P_T$ , dış basınca (760 mm Hg) eşit olduğu sıcaklıkta kaynar.  $P_A$  veya  $P_B$ 'den birisi sıfır olmadığı zaman, bu sıcaklık, hem A hem de B'nin kaynama sıcaklığından düşük olacaktır.

Buhar fazında, kısmi basınçlar oranı, buhar fazında ki mol fraksiyonlarına eşit olacağı için,

$$\frac{P_A}{P_B} = \frac{N_A}{N_B} = \frac{\text{Buhar fazında A'nın mol sayısı}}{\text{Buhar fazında B'nin mol sayısı}}$$

Bu durumda, buhar fazındaki ağırlıklar oranı, yani destilattaki ağırlıklar oranı:

$$\frac{W_A}{W_B} = \frac{N_A \cdot M_A}{N_B \cdot M_B} = \frac{P_A \cdot M_A}{P_B \cdot M_B} \text{ olur.}$$

Yukarıdaki denklem bize, birbiri ile karışmayan sıvıların damıtılmasında destilattaki bu sıvıların ağırlık oranı, damıtma sıcaklığında sıvıların buhar basınçlarına ve bu sıvıların molekül ağırlıklarına bağlı olduğunu göstermektedir. Komponentlerden birisi az miktarda ortamda bulunduğu zaman karışım yine sabit sıcaklıkta damıtılmış olacaktır.

Yüksek sıcaklıkta kaynayan organik bileşikler, molekül ağırlıkları suya göre yüksek olduğu için, su yardımıyla 100°C altında damıtılabilirler.. Brom benzen ve su karışımını örnek olarak alırsak; 95,3°C'de buhar basıncı, su ve brom benzen için sırasıyla 641 ve 119 olacaktır. İkisinin kısmi basınçları toplamı olan toplam basınç ise 760 mm Hg'dır. Dolayısıyla su-brom benzen karışımı 95,3°C'de kaynar. Destilattaki brom- benzenin suya oranı 119/641'dir. Brom benzenin molekül ağırlığı 157, suyun ise 18 olduğundan, destilattaki ağırlıkça brom- benzen/su oram :

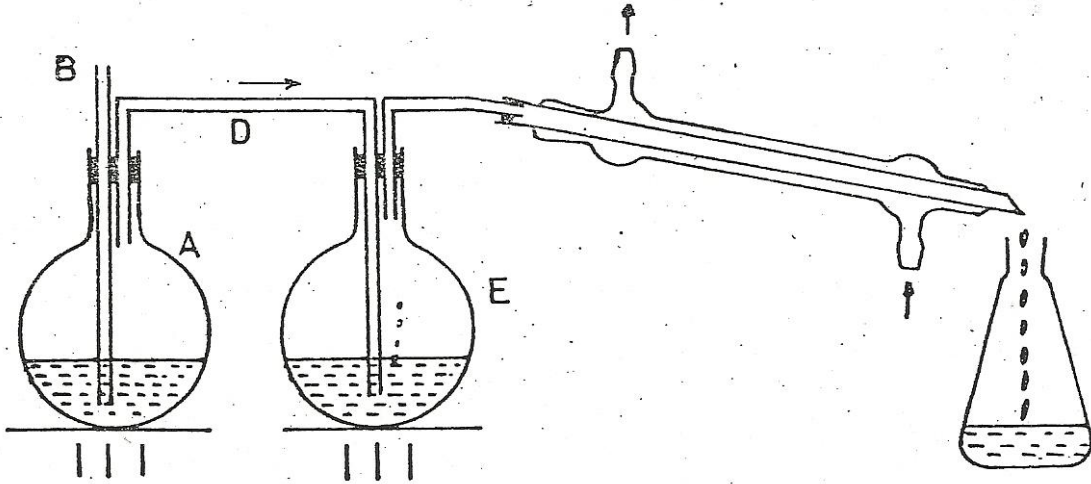
$$\frac{\text{Brombenzenin ağırlığı}}{\text{Suyun ağırlığı}} = \frac{119 \times 157}{641 \times 18} = 1,6'dır.$$

Buna göre, brom benzenin buhar basıncı çok az olmasına rağmen, molekül ağırlığı büyük olduğundan, neticede su'dan 1.6 defa daha hızlı damıtılmış olacaktır.



### Su Buharı Damıtması Uygulanması :

Suda çözünmeyen fakat 100°C'de en az 5-10 mm Hg buhar basıncına sahip olan maddelerin damıtılmasında kullanılır. Su buharı damıtması, vakum damıtmasının yerini alabildiği gibi, damıtma süzme veya ekstraksiyonla ayrılması mümkün olmayan az miktarda maddeyi, büyük miktardaki katı ve katranımsı maddelerden ayırmak için kullanışlı bir yöntemdir. Böylece, su buharı damıtması doğal ürünlerin ve büyük miktarda katranımsı yan ürünlerle kirlenmiş karışımlarının ayrılmasında sık kullanılır. Ayrıca çok uçucu bileşiklerin, anorganik tuzların bulunduğu sulu karışımlardan ve uçucu olmayan diğer organik bileşiklerden ayırmada su buharı damıtması uygun bir yöntemdir.



Birçok organik madde, özellikle, damıtma sıcaklığında su'da az da olsa çözünür. Bu ise hesaplanan verimi azaltacaktır. Sulu faza tuz katılması, hem organik maddenin sulu fazdaki çözünürlüğünü hem de suyun buhar basıncını azaltarak su buharı damıtmasını kolaylaştırır.

Su buharı damıtması için örnek bir cihaz aşağıdaki şekilde, gösterilmişti r. Buhar, emniyet borusu (B) takılmış bir A balonundan damıtılacak karışımın bulunduğu E balonuna, balonun dibine kadar uzanan D borusu ile girer. Bütün bağlantılar yoğunlaşmayı azaltmak için mümkün olduğu kadar kısa tutulmalıdır. Balon yarısından daha fazla doldurulmamalıdır ve balon, damıtma sırasında aşırı

yoğunlaşmaya engel olmak için bir alev ile ısıtılmalıdır. Buhar verilmesi kesildiği zaman, karışımın geriye doğru vakum yapmasını önlemek için aradaki bağlantı kesilmelidir (D yardımıyla).

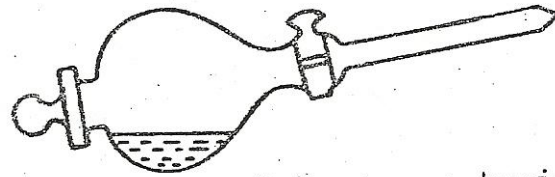
Sorular:

1. Su buharı damıtması yöntemi ne tür bileşiklere uygulanmaz ?
2. Su Brom benzen oram değiştirilse, su buharı damıtmasının sonucunu etkiler mi?
3. Vakumda damıtma ile su buharı damıtmasının kullanım alanlarını karşılaştırınız?

## 2.8. EKSTRAKSİYON(Çekme)

Ekstraksiyon bir tepkime karışımından, bir bileşiği ayırmada en çok kullanılan bir yöntemdir. Ekstraksiyon, bir karışımdan, bir bileşiği çözücü ile çekme işlemi şeklinde tanımlayabiliriz. Pratikte bir organik bileşiği, sulu çözeltisinden veya süspansiyonundan, suda çözünmeyen bir çözücü ile çekmek için kullanılır. En çok kullanılan çözücüler eter, benzen, kloroform, petrol eteridir. Doğal olarak kullanılan çözücünün su ile ve çekilecek organik bileşik ile tepkimeye girmemesi gereklidir. Sulu çözelti, suda çözünmeyen bir ekstraksiyon çözücü ile çalkalanır sonra kendi haline bırakılırsa iki faza ayrılır. Genellikle su fazı alt fazdır. Organik bileşik çözünürlüğüne bağlı, olarak su ve organik çözücü fazlarında değişik oranlarda dağılmıştır.

İnorganik tuzlar, organik çözücüde çözünmediği için, hep su fazında, hidrojen köprüsü veremeyen organik bileşiklerin çoğu (örnek: Hidrokarbonlar) suda çözünmediği için, organik fazında kalırlar.



Ekstraksiyon için ayırma hunisi .

### Deney: Sulu Çözeltideki Organik Bir Bileşiğin Ekstraksiyon

Bu deney için bir.-ayırma hunisi kullanılır. Musluğu vazelin ile yağlanır ve ağzına bir kapak konur. Laboratuvar- da bu konuda bilgi verilecektir, önce sulu çözelti, ayırma hunisine, sonrada, hacminin 1/3'ü kadar da organik çözücü konur. Ağız kapak ile kapatılır ve musluk üste gelecek şekilde çevrilip, hafifçe çalkalanır. Sonra musluk açılarak, içerdeki basınç fazlasının çıkması sağlanır ve musluk kapatılır. Aynı işlem bir kaç kez tekrarlanır. Sonra kapak üste gelecek şekilde bir yere bırakılarak fazların iki tabaka şeklinde ayrılması beklenir. Sulu faz (genellikle alt tabaka) alınır.'. Organik faz ise bir kaba, huninin, ağız kısmından boşaltılır. Sulu faz tekrar ayırma hunisine konarak Ekstraksiyon işlemi tekrarlanır. Alınan bu organik fazlar birleştirilir. Sulu çözeltilerden, organik çözücülerle yapılan ekstraksiyon arda bazen emülsiyonlar oluşur ve fazların ayrılması zorlaşabilir. Bu emülsiyonu bozmak için şu işlemler yapılabilir:

1. Sulu fazı NaCl ile doyurmak.
2. Ayırma hunisini, kapak üstte olacak şekilde ekseni etrafında, yavaşça hareket ettirmek.

Birinci yöntemin üstün yanı, organik bileşiklerin ve organik çözücünün sudaki çözünürlüğünün azalması ve böylece daha iyi bir ayırma olanak vermesidir,

### Kimyasal Ekstraksiyon :

1. Bir organik bileşikte bulunan safsızlıkları çekmek için,'bu safsızlıkların tepkimeye girebileceği bir çözelti yardımıyla ekstraksiyonu yapılır.' örneğin, bir organik çözeltideki az orandaki inorganik asitler,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$  veya  $\text{NaOH}$  çözeltileriyle, alkali bileşikler ise asit çözeltilerle çekilebilir.

2. Organik bir çözeltiden, asitler ve fenoller, sulu  $\text{NaOH}$  çözeltisiyle çekilebilir.

3. Sulu  $\text{NaOH}$  çözeltisinde çözünmüş asit ve fenoller içinde bulunan organik bileşikler, organik çözücülerle çekilebilir.

Sorular :

1. Kloroform, kafein için çok iyi bir çözücüdür ve  $K_D:0,10$  ( $25^\circ\text{C}$ ). Kafein'in sulu çözeltisinden bir defa da % 90'nını çekmek için, kloroform/su hacimce oranı ne olmalıdır?

2 . 4 gr/100 ml butirik asidin sulu çözeltisi,  $15^\circ\text{C}$ 'de 50 ml benzen ile bir defa da ekstrakte edilirse, benzen fazına 2,4 gram asit geçiyor,  $K$ :?

3. Toluen'in benzen ve eter'e kıyasla ekstraksiyon çözücüsü olarak kullanılmasının üstünlükleri- nelerdir?

4. Bir organik çözücünün yoğunluğu, suyunkine yakınsa ekstraksiyonda ne gibi zorluklar olabilir?

5. Ekstraksiyon işlemi: sırasında, genellikle hangi tabakanın sulu hangi tabakanın organik faz olduğu karıştırılır. Bunu kolayca nasıl ayırt edersiniz?

6. Aşağıdaki çözücülerden hangisi suyun üstünde, hangisi altında bir tabaka oluşturur. Dietileter, kloroform, benzen ve aseton..

7. Eterin ekstraksiyon çözücüsü olarak kullanımının üstünlüklerini ve olumsuz yanlarını sıralayınız?

8. NaOH çözeltisi hem karboksilik asit hem de fenollerle tuz oluşturur.  $\text{NaHCO}_3$  çözeltisi ise yalnız asitlerle tuz yapabilir. Bu durumda organik bir fazdaki asit ve fenol karışımını, ayrı ayrı nasıl ele geçirebiliriz?

# 1.BÖLÜM: TESTLER

## A.ÇÖZÜNÜRLÜK TESTLERİ

Bu bölümde, bilinmeyen maddenin seçilmiş bir kaç çözücüdeki çözünürlüğü ve birkaç asit-baz indikatörüne karşı davranışı esas alınarak çözünürlük sınıfının bulunması konusunda bilgi verilecektir.

Çok polar çözücüler iyonik veya çok polar katıları çözmeye yatkındır, fakat polarlığı çok az olan katıları çözemezler. Aksine polarlığı az olan çözücüler de polarlığı çok olan katıları çözmeye yatkın değildirler. Molekül kütleleri birbirine yaklaşan bileşikler de birbirinde çözünürler. "Birbirine benzeyenler birbirinde çözünürler" kuralının kaynağı buradadır. Örneğin metilamin suda, naftalin nitrobenzende çözünür.  $CS_2$  ve  $CCl_4$  her oranda, su ile alkol her oranda karışır. Buna karşılık katı parafin (molekül kütleleri çok farklı olduğundan) petrol eterinde çözünmez. Bu etkenler çoğu kez birlikte, ya birbirlerini zayıflatarak veya destekliyerek çözünürlüğü etkilerler. Bilinmeyen bir örneğin aşağıdaki sıvılardaki çözünürlüğüne bakarak üç bakımdan bilinmeyen madde hakkında fikir edinilebilir. Bu çözücüler su, eter, 1,2 N hidroklorik asit, 2,5 N sodyum hidroksit, 1,5 N sodyum bikarbonat ve derişik sülfürik asittir. Bu çözücülerdeki davranışlarından önemli sonuçlar elde edilebilir:

1. Çözünürlük bir fonksiyonlu grubun bulunuşunu bildirebilir. Örneğin, hidrokarbonlar suda hiç çözünmediğine göre suda kısmen çözünen (dieil eter veya di-n-propil eter gibi) bir bileşikte fonksiyonlu bir grup var demektir.

2. Belli çözücülerdeki çözünürlük fonksiyonlu grup hakkında da daha özel bilgiler verebilir. Örneğin, benzoik asit polar bir çözücü olan suda hiç çözünmez, fakat seyreltik sodyum hidroksitte çözünür. Suda hiç çözünmeyen bir maddenin seyreltik NaOH'te çözünmesi onun yapısında güçlü asidik bir grup olduğunu bildirir.

3. Çözünürlüğe bakarak maddenin molekül kütlesi hakkında belirli bir fikir edinilebilir. Örneğin, mono fonksiyonlu gruplu homolog serilerin çoğunda beş karbonlu bileşiğe kadar olanlar suda çözündükleri halde daha yüksek karbon sayılı olanlar suda çözünmezler.

### Çözünürlük testinin yapılışı:

Çözünürlük gruplarını verirken "çözünür" veya "çözünmez" deyimini kullanacağız. Bunun için bu deyimın sınırını çizmemiz gerekir. Eğer madde oda sıcaklığında 1 ml çözücüde 30 mg'a kadar çözünüyorsa çözünür kabul edilir. (Makro miktarlar için 100 ml'de 3 g) Şüpheli durumlarda karar vermeden önce karışımın konulduğu tüp 2 dakika kuvvetle çalkalamalıdır. Katılar çözünme hızını artırmak için çok ince toz edilmelidir. Bütün çözünebilirlikler oda sıcaklığında belirlenmelidir. Bununla birlikte, karar vermeden önce karışımın hafifçe ısıtılıp tekrar oda sıcaklığına kadar soğutulması önerilebilir. Ancak bu sırada aşırı doymuşluğa engel olmak için tüp sarsılarak soğutulmalıdır. Sıvıların çözünürlüğünün bulunmasında miktarları ölçmek için tartma yerine dereceli bir pipet kullanılması daha uygun olur. Ayrıca dikkat edilmesi gereken bir konu da iki renksiz sıvı fazın birbiri üzerinde olduğu zaman bir tek fazmış gibi görünebilmesidir ki yanlışlara sebep olabilir. Tüpü çok kuvvetle çalkalamakla hata'yapılması önlenemez. İki renksiz sıvının kırılma indislerinin aynı olduğu pek nadir hallerde bu tedbire rağmen ikinci faz gözden kaçabilir.

Suda çözünmeyen, fakat sodyum hidroksitte çözünebilen bir bileşiğin sodyum bikarbonat çözeltisinde de çözünürlüğünü denemek gerekir. Böylece asidin gücü hakkında karar vermek mümkün olur.

Herhangi bir çözücüde çözünme sırasında bariz bir kimyasal reaksiyon oluyorsa (Sodyum bikarbonat çözeltisiyle karbondioksit çıkışı gibi) çözünürlük testi sakatlınsa da madde o çözücüde (muhtemelen çözünüyor) diye sınıflandırılır.

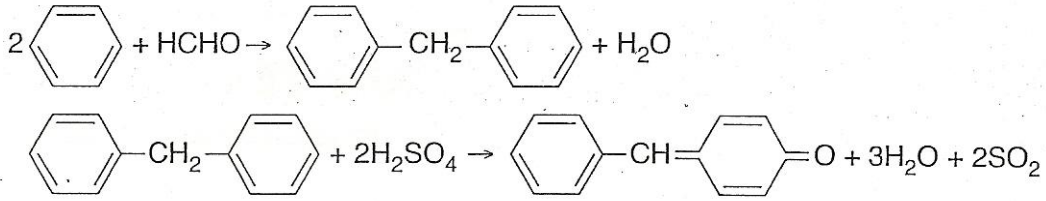
Alışkanlık edinebilmek için aşağıdaki bileşiklerin çözünürlük sınıflarının bulunması yararlıdır: Toluen, benzi! alkol, etil asetat, asetanilit, sakkaroz, etil benzoat, dimetil anilin, ftalimit, benzonitril, antranilik asit.

## B.FONKSİYONEL GRUP TESTLERİ

### 1.1. AROMATİK BİLEŞİKLER

#### 1.1.1. Formaldehit-sülfürik asit (LA rosen) testi

Arenler, fenoller, polifenoller, tiyofen v.b. oda sıcaklığında veya hafifçe ısıtmakla bu testi verirler. Kırmızı, yeşil menekşe çökelek veya renklenme görülür. Renkli ürün bileşimi kesin olarak belli değildir. Sülfürik asit burada hem yükseltgen hem de su çeken olarak etkimektedir: Reaksiyon p-yeri açık olan bileşikler ile çok kolayca olur. Substitüe benzen türevlerinde halkadaki substitüentler reaksiyonu güçleştirirler veya tamamen önleyebilirler ve bazen ancak uzun süre beklemek veya ısıtmakla renk görülebilir.



*Yapılışı:* Bir deney tablasının çukuruna bir damla (susuz) test çözeltisi veya çok az bir miktar katı konur ve bir damla belirteç çözeltisi ile karıştırılır. Bir renklenme pozitif sonuç sayılır. Her seferinde H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile paralel bir test yapılır. Bu da renklenirse bir damla belirteç katılarak renk değişimine bakılır. Seyreltik çözeltiler ile renk değişiklikleri daha iyi gözlenir.

*Belirteç:* Formaldehit - H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,2 mi % 40'lik formaldehit ve 10 ml der. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılarak taze hazırlanmalıdır.

### 1.2. İNDİRGEN GRUPLAR

#### 1.2.1. Baeyer Testi

Aldehitler, bazı alkoller, alkil aminler, hidroksilaminler ve hidrazin türevleri derhal reaksiyon verirler ve KMnO<sub>4</sub>, MnO<sub>2</sub>'e indirgenir. Karbonatlı çözeltide aseton dahi pozitif sonuç verir. Fenoller ve aril aminler de permanganat çözeltisini indirgeyen bileşiklerdir ve kinonlara yükseltgenirler.

*Yapılışı:* Hafif bazik % 1 'lik  $\text{KMnO}_4$  çözeltisi 25-50 mg maddenin 1 ml çözücüdeki (su, alkol, aseton veya seyreltik asitte) çözeltisine damla damla katılır. İndirgen bileşikler varsa  $\text{MnO}_2$  çökerek ayrılır.

### 1.3. KARBONİL BİLEŞİKLERİ

#### 1.3.1. Sodyum Bisülfid testi

Bisülfid katılma ürünü oluşumu aldehitler için genel bir reaksiyondur. Bir çok metil ketonlar, küçük molekül kütleli siklik ketonlar (siklooktanona kadar) ve çok etkin karbonil grubu olan bazı bileşikler de bu reaksiyonu verirler.

*Belirteç:* Füksinin % 0,1'lik çözeltisinden füksinin rengi kayboluncaya kadar  $\text{SO}_2$  geçirilir. Gerekirse süzülür. Şişe sıkı kapatılmazsa  $\text{SO}_2$  kaybederek tekrar renklenebilir. Bu taktirde çözelti tekrar  $\text{SO}_2$  ile doyurulmalıdır.

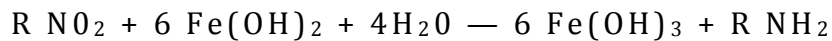
### 1.4. AROMATİK NİTRO BİLEŞİKLERİ

#### 1.4.1. Janovski testi

Nitro bileşikler aseton ve sodyum hidroksitle renkli ürünler verirler. Halkaya bağlı amino, alkilamino, açilamino, hidroksi ve açillenmiş hidroksi grupları reaksiyonu bozar. Mononitro bileşikler renk vermez. Dinitro bileşikler derhal erguvani mavi, trinitro bileşikler koyu kırmızı renk verirler. Deney için iki ayrıcalıklı sonuç: 1,2-Dinitro benzen hiç bir renk vermez ve 1,4-dinitro benzen yeşilimsi sarı renk verir.

*Yapılışı:* 10 mg örnek 1 ml asetonunda çözülür. Buna çalkalıyarak. 0,4 ml % 5'lik  $\text{NaOH}$  çözeltisi katılır.

2. Diğer yükseltgen grupların olmaması durumunda  $\text{Fe}^{+2} \rightarrow \text{Fe}^{+3}$  yükseltgenmesi ile nitro grubu tanınır:



3. Nitro bileşikler aminlere indirgenerek aminler için fonksiyonlu grup testleri yapılır.

### 1.5. KARBONHİDRATLAR

#### 1.5.1. molisch testi

*Yapılışı:* Bir deney tüpünde 5 mg örnek, 0,5 ml su ve 2 damla belirteç ile karıştırılır. Bir damlalıkla tüpün, kenarından 1 ml der.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisi katılır, öyleki asit, suyun altında



bir faz oluştursun. Karbonhidrat varsa fazların ara yüzeyine kırmızı bir halka oluşur ve bir süre sonra çözelti koyu eflatun bir renk alır. Tüp çalkalanarak 2 dakika sonra 5 ml su katılır. Karbonhidrat varsa mor renk kalıcı olur.

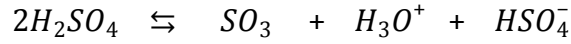
*Belirteç:*  $\beta$ -Naftolün etanol veya kloroform da %10'luk çözeltisi.

## 2. SÜLFOLAMA REAKSİYONLARI

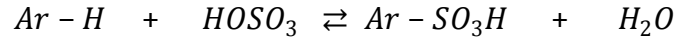
Sülfolama, sülfü grubunun (-SO<sub>2</sub>OH) bir organik bileşiğe bağlanmasıdır. Reaksiyon ürünü sülfonik asittir. Sülfolama reaksiyonları laboratuvar ve endüstride geniş kullanım alanı olan reaksiyonlardır.

Sülfolama amacıyla kullanılan belli başlı bileşikler şunlardır: farklı derişimlerde sülfürik asit, oleum, kükürt trioksit, kükürt dioksit ve oksijen, alkali tuzları şeklindeki sülfürik asidi, kükürt dioksit ve klor, klorosülfonik asit vb.

Sülfolamada etkin olan elektrofil kükürt trioksittir. (SO<sub>3</sub>)



Sülfolama, nitrolamadan farklı olarak tersinir bir reaksiyondur. Bu nedenle reaksiyonda oluşan suya dikkat edilmelidir.

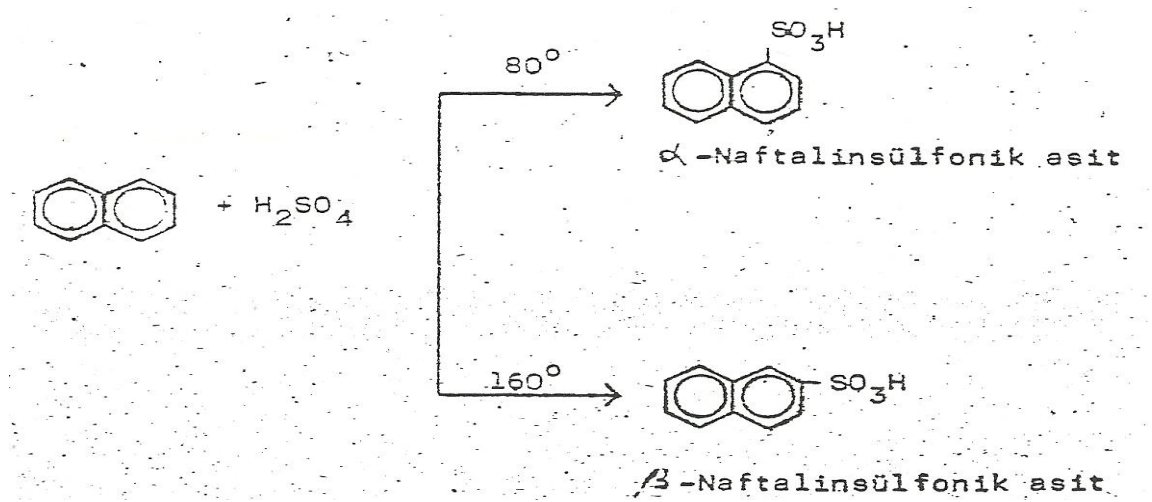


Aromatik hidrokarbonların sülfolanmasındaki kolaylık, bu bileşiklerdeki sübstitüentin türüne bağlıdır. Eğer halkayı aktive eden bir grup varsa sülfü grubunun halkaya bağlanması kolay, deaktive eden bir grup varsa zor olur. Azalan aktiflik sırası O- ve p-yönlendirici gruplarda OH> OR> NH<sub>2</sub>> NHCOR> R (R: alkil grubu) şeklindedir. Benzenin sülfürik asit ile yapılan reaksiyonunun mekanizması aşağıda gösterildiği gibidir.



Sülfolama reaksiyonlarında en önemli etken sıcaklıktır. Sülfonik asit grubu sıcaklığa bağlı olarak yer değiştirebilir. Sıcaklık artışı yalnızca reaksiyonu hızlandırmakla kalmaz, polisülfonik asitler, sülfonlar, yükseltgenme ve kondensasyon ürünlerinin de oluşmasına neden olur. Sıcaklık, aromatik halkada sülfo grubunun bağlanacağı konumu belirler. Substitüent bağlı bir aromatik halka sülfolandığı zaman sıcaklıktaki yükselme, p-izomerinin oluşmasına neden olur. 0° de o- ve p- toluensülfo- nik asit miktarları yaklaşık olarak birbirine eşittir. 100° de % 79 p-izomeri, % 13 o- izomeri oluşur. Fenol oda sıcaklığında sülfolandığında o- fenolsülfonik asit, 100° de sülfolandığında p-fenolsülfonik asit oluşur. Naftalinin sülfolanmasında da sülfo grubunun gireceği konum, sıcaklığa bağlı olarak değişir. Naftalin 80-90° de % 100'lük sülfürik asit ile sülfolandığında 96:4 oranında  $\alpha$ -naftalinsülfonik asit ve  $\beta$ -naftalinsülfonik asit birlikte oluşur. Sülfolama 160° de yapıldığında esas ürün  $\beta$ -naftalinsülfonik asittir. Naftalinsülfonik asit daha kararlı bir yapı olmasına karşın oluşumu yavaştır.

Naftalinsülfonik asit daha düşük sıcaklıklarda oluşur, eğer ısıtılırsa bir denge tepkimesi ile  $\beta$ -izomerine dönüşür.



## 2.1. P-toluensülfonik asit

Formül:

Genel reaksiyon:

Gerekli madde ve malzeme:

Toluen .....11 mL  
Sülfürik asit(der.)..11 mL  
Sodyum klorür .....25 g  
Etanol .....15 mL

Erlen(250 mL) ..... 1  
Beher(250 mL) .....1  
Saat camı .....1  
Huni .....1  
Su trompu .....1  
Buchner hunisi .....1  
Nuçe erleni .....1

#### Deneyin yapılışı:

Üstüne hava soğutucusu takılmış bir erleni içine, 9,3 g (11mL) toluen ve 11mL der.  $H_2SO_4$  konur. Zaman zaman karıştırılarak su banyosunda ısıtılır. Bu sırada asitin mantara dokunmasına özen gösterilir. Bütün toluen tepkimeye girdikten sonra (1,5 saat) karışım homojen bir çözelti haline gelir. Bu karışım, içinde 75mL su bulunan bir behere karıştırılarak yavaşça dökülür. Sonra 25g NaCl katılır. Beherde bulunan karışım, tuz tamamen çözününceye kadar ısıtılır. Sıcak çözelti bir beher içine huni yardımıyla süzülür. Erlendeki çözelti kendi haline bırakılarak sodyum p-toluen sülfonat kristallerinin çökmesi beklenir. Burada aşırı doygunluk görülür. Kristaller çökmezse, bir cam baget ile beherin içine sürtülerek kristallenme sağlanabilir. Kristallenme başladıktan sonra en az yarım saat oda sıcaklığında bekletilir. Kristaller trompdan süzülür, 15mL etanol ile yıkanır ve saat camı üzerinden kurumaya bırakılır. Ürün, dihidrat yapındadır. Pratik verim 6,8 g'dır.

## 1.2. Sulfanilik asit

### Formül:

### Genel reaksiyon:

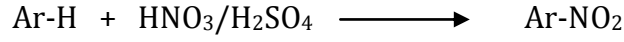
### Deney yapılışı:

Soğuk su banyosu içinde tutulan 250 mL'lik bir erlene 9,5 mL anilin, konur ve 20 mL  $H_2SO_4$  parça parça çalkalayarak katılır. Erlen bir yağ banyosunda 180-190°de 5 saat ısıtılır (20 mL %10'luk oleum katılırsa reaksiyon süresi bir saate iner). Sülfolamanın tamamlandığı iki damlalık bir örneğin 3-4 mL sey/NaOH da berrak bir çözelti vererek çözünmesi ile anlaşılır. Karışım 50° ye soğutularak 200 mL soğuk suya dökülür ve ayrılan sulfanilik asit 10 dakika sonra trompta süzülür, suyla yıkanır ve kurutulur. Ham sulfanilik asit en az hacimde kaynar suda çözülür, renklenirse 2g kadar aktif kömür ile kaynatılır. Sıcakken sulu huniden süzülür. Soğuyunca sulfanilik asit dihidrat kristalleri ayrılır, süzülür suyla yıkanır ve sıcakken, sıcak sulu huniden süzülür. Soğuyunca sulfanilik asit dihidrat kristalleri ayrılır. Süzülür, suyla yıkanır ve bir desikatörde susuz  $CaCl_2$  üzerinde kurutulur. Böylece kristal suyundan kurtarılır ve kristal şekli de kaybolur. Kesin bir E.N. sı yoktur ve ürün efloresantdır. Pratik verim 10g dır.

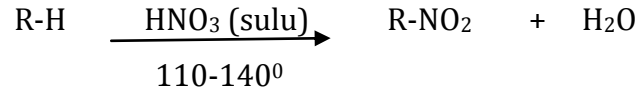
### 3.NİTROLAMA REAKSİYONLARI

Nitrolama organik bir bileşiğe nitro grubunun bağlanmasıdır. Aromatik bileşiklerin nitrolanması genellikle kolaydır ve organik kimyada önemli reaksiyonlardan birisidir.

Aromatik bileşikler, derişik nitrik asit ve sülfürik asit karışımı ile kolayca nitrolanırlar. Bu bir elektrofilik aromatik süstitüsyon tepkimesidir.



Alifatik bileşikler derişik nitrik asit ile oda sıcaklığında reaksiyon vermezler. Derişik nitrik asit, bu bileşikleri ısı ile yükseltir. Bu durumda karbon zinciri karboksilik asitlerin oluşumu ile parçalanır. Alifatik bileşiklerin nitrolanması sulu nitrik asit ile yapılır. Nitrolama aşağıdaki gibidir:



Bu reaksiyon “konovalov reaksiyonu” olarak da bilinir. Çünkü 1890 yılında M.I. konovalov tarafından bulunmuştur. Bir organik bileşğin nitrolaması için değişik nitrolama bileşikleri kullanılabilir. Kullanılan belli başlı nitrolama bileşikleri şunlardır:

- Değişik derişimlerdeki nitrik asit
- Derişik sülfürik asit ve nitrik asit karışımı
- Sülfürik asitli ortamda alkali metal nitratları
- Azot oksitler
- Asetik asit ve asetik anhidritli ortamda metal nitratları
- Buzlu asetik asit ya da asetik anhidritli ile sülfürik asit ve nitrik asit karışımı
- Asetil nitrat ve benzoil nitrat
- Nitratlar

Nitrolamada etkin olan elektrofili nitronyum iyonudur. ( $\text{NO}_2^+$ ) ve sülfürik asidin, nitrik aside etkimesi ile oluşur. Sülfürik asit aromatik halkanın nitrolamasını sağlayan esas nitrolama bileşğinin yani nitronyum iyonunun ( $\text{NO}_2^+$ ) oluşmasını sağlar. Benzenin nitrolanmasını örnek olarak alırsak aşamaları şu şekildedir:

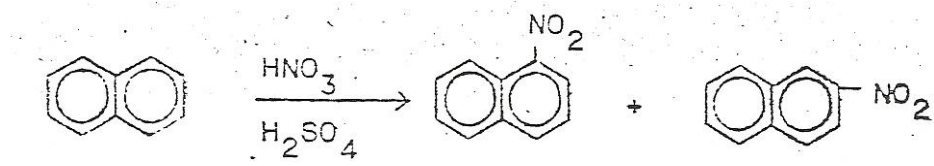
Aromatik halkaya bağlı bir grup varsa, bu grubun yapısına göre sübstitüsyon kolaylaşır ya da zorlaşır. Elektron çekici gruplar (rneğin : -NO<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>H, -COOR) sübstitüsyonu zorlaştır ve m- yönlendirir. Elektron veren gruplar ise (rneğin : -OH, -NHCOCH<sub>3</sub>, -R) nitrolamayı daha kolaylaştırır ve sübstitüsyonu o- ve p- yönlendirirler.

Fenollerdeki aromatik halkaya bağlı -OH grubu halkayı aktifleştirdiğinden elektrofilik sübstitüsyon oldukça kolay gerçekleşir. Bu yüzden benzene kıyasla çok daha kolay şartlarda nitrolanır. Eğer kuvvetli şartlar uygulanırsa fenol oksitlenmeye uğradığı gibi çeşitli kondensasyonlar sonunda reineleşmiş ürünler de verir.

Fenolün nitrolanması için seyreltik HNO<sub>3</sub> veya NaNO<sub>2</sub>/seyreltik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> karışımı uygundur. Derişik HNO<sub>3</sub> ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> karışımı pikrik asit (2,4,6-trinitrofenol) eldesi için kullanılır. Fenol kolay oksitlendiği için nitrolama sırasında istenmeyen reinemsiz bileşikler oluşur. Oksitlenmeyi en az düzeyde tutmak için tepkime sıcaklığının, yüksek olmamasına zen gösterilmelidir. Fenolün nitrolanması sonunda o-nitrofenol ve p-nitrofenol oluşan bir ürünler karışımı elde edilir. Bunlar birbirinden su buharı damıtması ile kolayca ayrılır.

Naftalin serisinde mononitrolama 1 yerinde ( $\alpha$  -yeri) olur, 1-nitro/2-nitronaftalin oranı 10 : 1 dir. Mekanizma daha önceden gösterildiği gibidir.





Nitrolama reaksiyonları genellikle düşük sıcaklıklarda yapılır. Yüksek sıcaklıklarda yapılır. Yüksek sıcaklıklarda  $\text{HNO}_3$ 'ün yükseltgen etkisinden dolayı madde kaybı olur.

### 3.1. NİTROBENZEN

Formül:

Genel reaksiyon:

Gerekli madde ve malzeme:

Benzen.....	22mL	Dibi yuvarlak balon (250mL).....	1
Nitrik asit(der.).....	25mL	Beher(50mL).....	1
Sülfürik asit(der.).....	30mL	Geri soğutucu.....	1
Sodyum hidroksit(0,5 N)		Ayırma hunisi.....	1
Kalsiyum klorür		Damıtma balonu(100mL).....	1
		Termometre.....	1

Deneyin yapılışı:

30 mL derişik  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , dibi yuvarlak bir balondaki 25 mL derişik  $\text{HNO}_3$  üzerine yavaş yavaş çalkalayarak katılır. Karışım dıştan su ile soğutulurak oda sıcaklığına getirilir. Bu karışıma 22 mL benzen 2-3 mL'lik kısımlar halinde yavaş yavaş katılır. Her katılışta balon iyice çalkalanarak karıştırılır. Eğer ısınma

görülürse dıştan soğuk su yardımı ile soğutulur. Sıcaklığın 50°yi geçmemesi gerekir. Benzen katılması bittikten sonra, balona bir geri soğutucu takılarak su banyosu üzerinde 50-60° de yarım saat tutulur. Sonra balon soğutulur ve içindeki bir ayırma hunisine aktarılır. Alttaki asit fazı ayrılarak atılır, üstteki nitro-benzen fazı- alınır. Lnce su ile iki defa,- sonra seyreltik NaOH (0,5 N) çözeltisi ile nitrobenzen fazı hafif bazik oluncaya kadar yıkanır. Daha sonra tekrar iki defa suyla yıkanır. Yıkama sırasında alttaki fazın nitrobenzen (d=1,2) olduğuna dikkat edilmelidir. Nitrobenzen kuru bir kaba alınır ve susuz CaCl<sub>2</sub> ile kurutulur. Bu sırada nitrobenzen berraklaşır. Sonra kuru küçük bir damıtma balonu kullanılarak damıtılır. 200-215° arasında geçen kısımlar toplanır. Damıtma sırasında sıcaklık 215° n in üzerine çıkmamalı ve damıtma kuruluğa kadar yapılmamalıdır. Çünkü artıkta bulunan m-dinitrobenzen şiddetle bozunabilir. Nitrobenzenin K.N.sı 210°, pratik verim 15-20 g -dır.

### **3.2. o-,p- NİTROFENOL**

Formül:

Genel reaksiyon:

### Gerekli madde ve Malzemeler:

Fenol.....	4.7 g	Dibi yuvarlak balon (250mL).....	2
Sodyum nitrat.....	7,5 g	Beher(50mL).....	1
Sülfürik asit(der.).....	7 mL	Düz soğutucu.....	1
Etil alkol		Su trompu.....	1
		Büchner hunisi.....	1
		Termometre.....	1
		Nuçe erleni.....	1

### Deneyin yapılışı:

250 mL'lik dibi yuvarlak bir balon içindeki 20 mL suya 7 mL der.  $H_2SO_4$  yavaşça katılır ve sonra 7,5 g  $NaNO_3$  seyreltilmiş olan bu asitte çözülür. Buzlu suyla soğutulan bu çözeltiye 4,7 g fenolün 2,5 mL suda ısıtılarak sıvı haline getirilmiş sonra soğutulmuş karışımı yavaşça kısım kısım katılır. Bu sırada balon musluk suyu yardımıyla dıştan soğutulularak çalkalanır ve sıcaklığın  $20^\circ$  yi geçmemesi sağlanır. Karışıra sık sık çalkalanarak iki saat bekletilir. Sonra karışıma 50 mL su katılır, karıştırılır ve durulmaya bırakılır. Su balondan dikkatle aktarılır ve bu yıkama kalmış asidi uzaklaştırmak için 2-3 defa tekrarlanır. Sonra karışıma su buharı damıtması uygulanır ve o-nitro fenol geçmeyinceye kadar yani damlalar berrak oluncaya kadar devam edilir. Ürün soğutucuda katılırsa su akımı kesilir ve ürün geçince yine açılır o-Nitro fenol su dolu bir kap içinde toplanır ve trompta süzülür. Süzgeç kağıtları üzerinde havada kurutulur. Ürün, etil alkolden kristallendirilir. Bunun için sıcak alkolde geri soğutucu altında çözülür, bir bulanıklık görülünceye kadar damla damla sıcak su katılır, ve sonra soğuması beklenir, parlak sarı kristaller süzülür ve süzgeç kağıtları arasında kurutulur. E.N.  $46^\circ$ , pratik verim 2-3 g dır.

### 3.3. $\alpha$ -NİTRONAFTALİN

Formül:

Genel reaksiyon:

Gerekli madde ve Malzemeler:

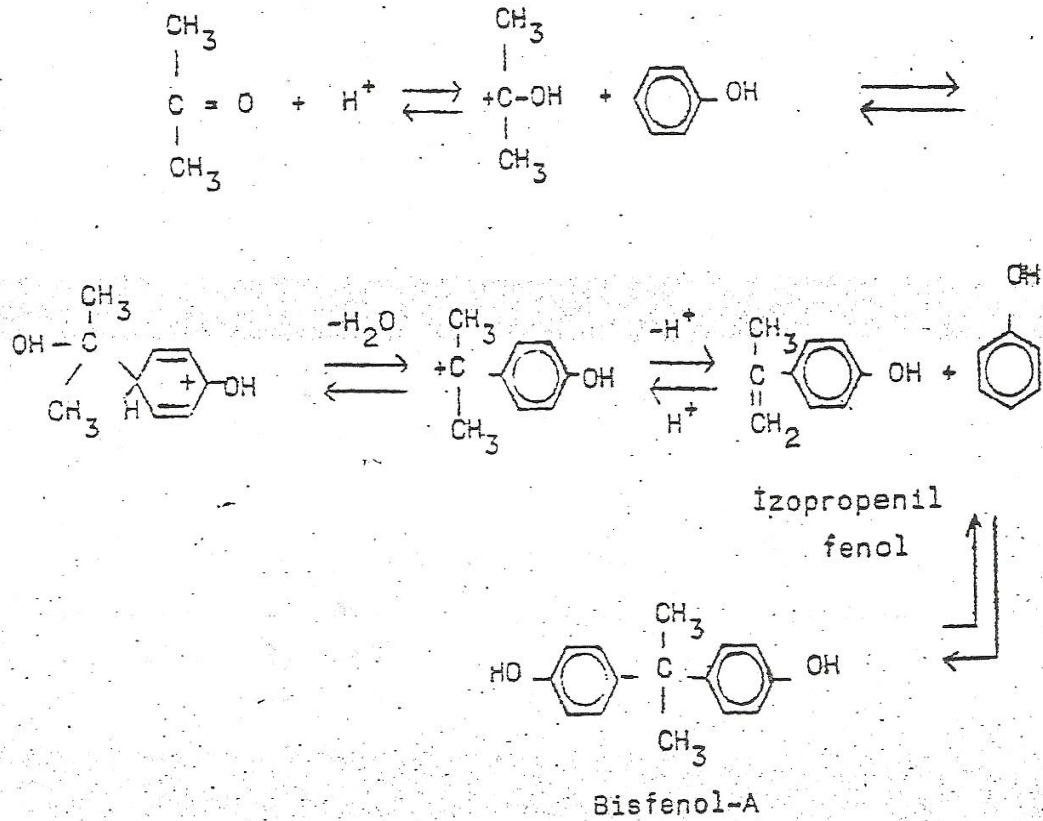
Naftalin.....	6,5 g	Dibi yuvarlak balon (250mL).....	2
Nitrik asit.....	5 mL	Beher(50mL).....	2
Sülfürik asit(der.).....	5 mL	Düz soğutucu.....	1
Etil alkol		Su trompu.....	1
		Büchner hunisi.....	1
		Termometre.....	1
		Nuçe erleni.....	1

Deney yapılışı:

6,5 g Naftalin, 5 mL der.  $\text{HNO}_3$  mL der.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  karışımına çalkalanarak katılır. Sıcaklık, gerekirse buzlu suyla soğutularak  $45-50^\circ$  de tutulur. Katma bitince karışım su banyosu üstünde naftalin kokusu kaybolana kadar.  $55-50^\circ$  de ısıtılır. Sonra 75 mL soğuk su içine dökülür ve nitronaftalin dibe çöker. Su aktarılır ve katı ürün 25 mL suyla 10 dak. Kaynatılır ve su atılır. Yağimsı ürüne su buharı damıtması uygulanarak etkileşmemiş naftalin uzaklaştırılır. Balondaki karışım sıcakken fazla miktarda su içine dökülür ve ayrılan  $\alpha$ -nitronaftalin trompta süzülür ve etil alkolden kristalendirilir. E.N.  $61^\circ$ , pratik verim 7,5 g dir.

## 4.ASETONUN FENOL İLE KONDENSASYONU

Asit katalizörlüğünde aseton, fenol ile kondensasyona girerek bisfenol-A verir. Birinci kademedede proton karbonil grubuna bağlanır. Oluşan pozitif yüklü yapı, bir elektrofil gibi davranarak, fenole bağlanır. Daha sonra bir sol su ayrılarak izopropenil fenol araürünü, buna da bir mol fenol bağlanarak bisfenol-A oluşur. Bisfenol-A oluşumu bir elektrofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonudur.



Bu reaksiyonda katalizör olarak  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  gazı,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$  kullanılabilir. Ortamın sıcaklığına, çözücü ve asit derişğine bağılı olarak yan ürünler meydana gelebilir. Bunlar o-izomeri ve dimerik ürünlerdir. Yan ürünlerin az, verimin yüksek olması için fenol/aseton mol oranı 2:1 den büyük alınır ve düşük sıcaklıklarda çalışılır. Kondensasyonu hızlandırmak için ortama iyonlaşabilen kükürtlü bileşikler (merkaptan ve merkaptoglikolik asitler) katılır.

#### 4.1. Bisfenol-A

##### Formül:

##### Genel reaksiyon:

##### Gerekli madde ve malzemeler:

Fenol .....	9,4 g	Beher(150mL).....	1
Aseton .....	2,5 g	Beher(250mL).....	1
Sülfürik asit(der.).....	10 g	Su trompu.....	1
		Nuçe erleni.....	1
		Büchner hunisi.....	1

##### Deneyin Yapılışı:

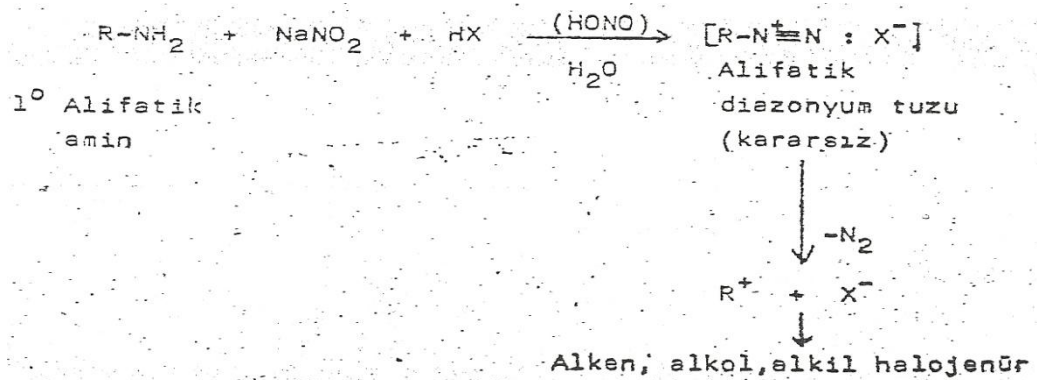
9,4 g Fenol ve 2,5 g asetondan oluşan karışıma dıştan soğutularak 10 g der.  $H_2SO_4$  azar azar katılır. 30 dak. sonra karışım bol su içine dökülür. Çöken kristaller süzülür, su ile yıkanır. Sonra su eklenir, kaynatılır. Soğutulduğu zaman kristaller çöker, süzülür. Su kristallerden az bir miktar alınıp sudan kristallendirilir. E.N.  $151^\circ$ , verim' % 96.

## 5. BOYAR MADDELER

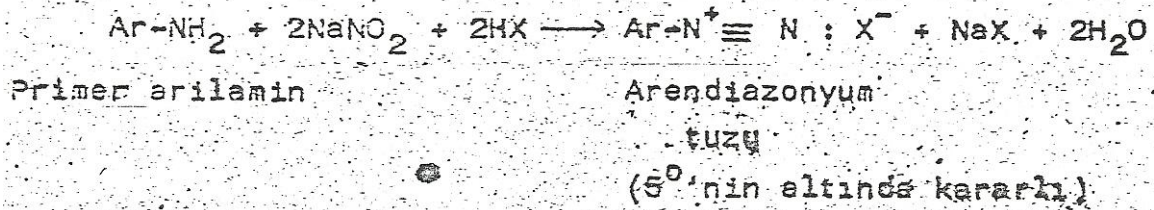
### Azo Boyar Maddeler

Diazolama reaksiyonu 1858 yılında Griess tarafından bulunmuştur. Alifatik ve aromatik aminler, primer, sekonder ve tersiyer olmalarına göre nitroz asidi ile farklı bir şekilde tepkimeye girerler. Tersiyer aromatik aminler, p-nitrozoamin, tersiyer alifatik aminler, amin tuzu ve N-nitrozoamonyum tuzu karışımını, hem aromatik hem de alifatik sekonder ahinler ise N-nitrozoamin bileşiğini verirler. Primer aminlerin nitroz asidi ile tepkimesinde ise diazonyum tuzu oluşur.

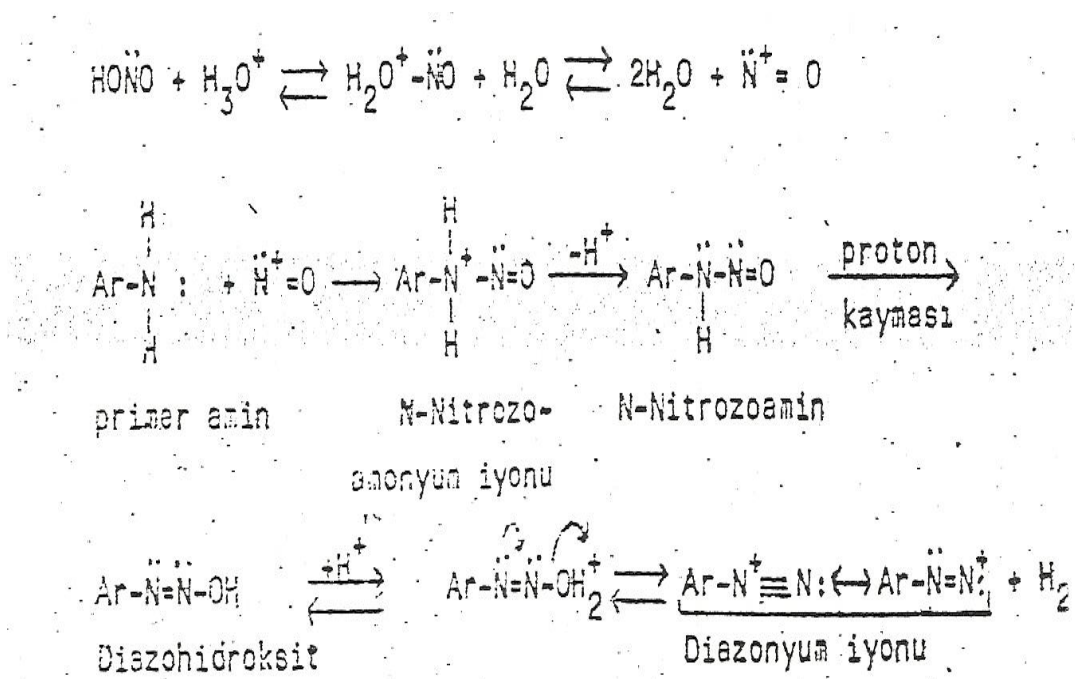
Primer alifatik aminler, nitroz asidi ile kararsız diazonyum tuzları verirler. Alifatik diazonyum tuzu oldukça kararsızdır ve hemen bozunur. Bozunma ile karbokatyonlar oluşur. Bu karbokatyonlar,  $H^+$  eliminasyonu ile alkenlere,  $H_2O$  ile reaksiyon sonucu alkollere ve  $X^-$  ile reaksiyon sonucu da alkil halojenürlere dönüşürler.



Primer arilaminler, asidik ortamda nitroz asidi ile arendiazonyum tuzlarını oluştururlar. Arendiazonyum tuzlarına, alifatik diazonyum tuzlarına göre daha kararlıdır.



Bu reaksiyon primer aromatik aminlerin karakteristik bir reaksiyonudur. Endüstride ve laboratuvarında geniş kullanım alanına sahiptir. Diazolama reaksiyonlarını gerçekleştirmek için nitroz asidi kullanılır. Ancak bu asit çok kararsız olduğu için potasyum ya da sodyum nitritin hidroklorik ve sülfürik asit gibi asitlerle etkileşmesi ile reaksiyon ortamında oluşturulurlar. Nitroz asidi kuvvetli asidik ortamda  $N^+=O$  iyonunu, bu iyon da aminin azot atomu ile reaksiyona girerek kararsız bir araürün olan N-nitrozoamonyum iyonunu oluşturur. Bu araürün bir proton kaybederek N-nitrozoamine dönüşür. N-Nitrozoamin, proton kayması ile diazohidroksiti verir. Burada keto-enol tautomerisine benzeyen bir durum söz konusudur. Diazohidroksit asidik ortamda su ayrılması sonucu diazonyum iyonunu oluşturur.

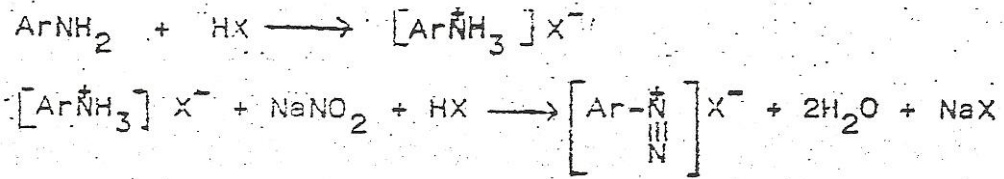


Diazolama reaksiyonu aminin yapısına bağlıdır. Aromatik halkada yönlendirici grupları ( $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{COOH}$  vb.) olan aminler, o- ve p-yönlendirici grupları ( $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{OCH}_3$  vb.) olan aminlere göre daha hızlı diazolanırlar. m-Yönlendirici gruplar amino grubunun bazlığını azaltır.

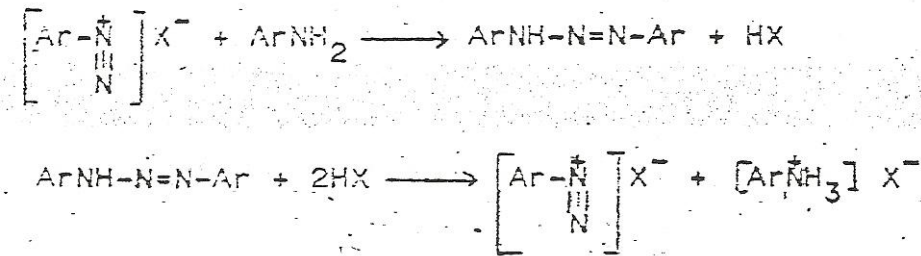
Diazonyum tuzlarının eldesinde genellikle benzen, naftalin, antrakinon, aminobenzensülfonik-asit ve aminonaftalinsülfonik asitler kullanılır. Diazolama için teorik olarak 1 mol aromatik amin, 1 mol sodyum nitrit ve 2 mol asit gerekir.



Bu durumda asitin 1 molü aromatik amin tuzu, 1 molü da nitroz asidi oluşturmak için kullanılır.



Anilin tipi aminler için, 1 mol amin ve 1 mol sodyum nitrit başına 2,5-3 mol asit kullanılmalıdır. Zayıf bazik aminler kullanıldığında asit derişimi daha yüksek olmalıdır. Aşırı miktarda asit kullanılmasının nedeni henüz reaksiyona girmemiş olan serbest amin ve diazonyum tuzunun reaksiyonuna engel olmaktadır. Zayıf asidik ortamda primer amin ve diazonyum tuzu arasındaki reaksiyon diazoamino bileşiğinin oluşması ile sonuçlanır. Fazla asidik ortamda diazoamino bileşiği diazonyum tuzu ve amin tuzuna parçalanır.

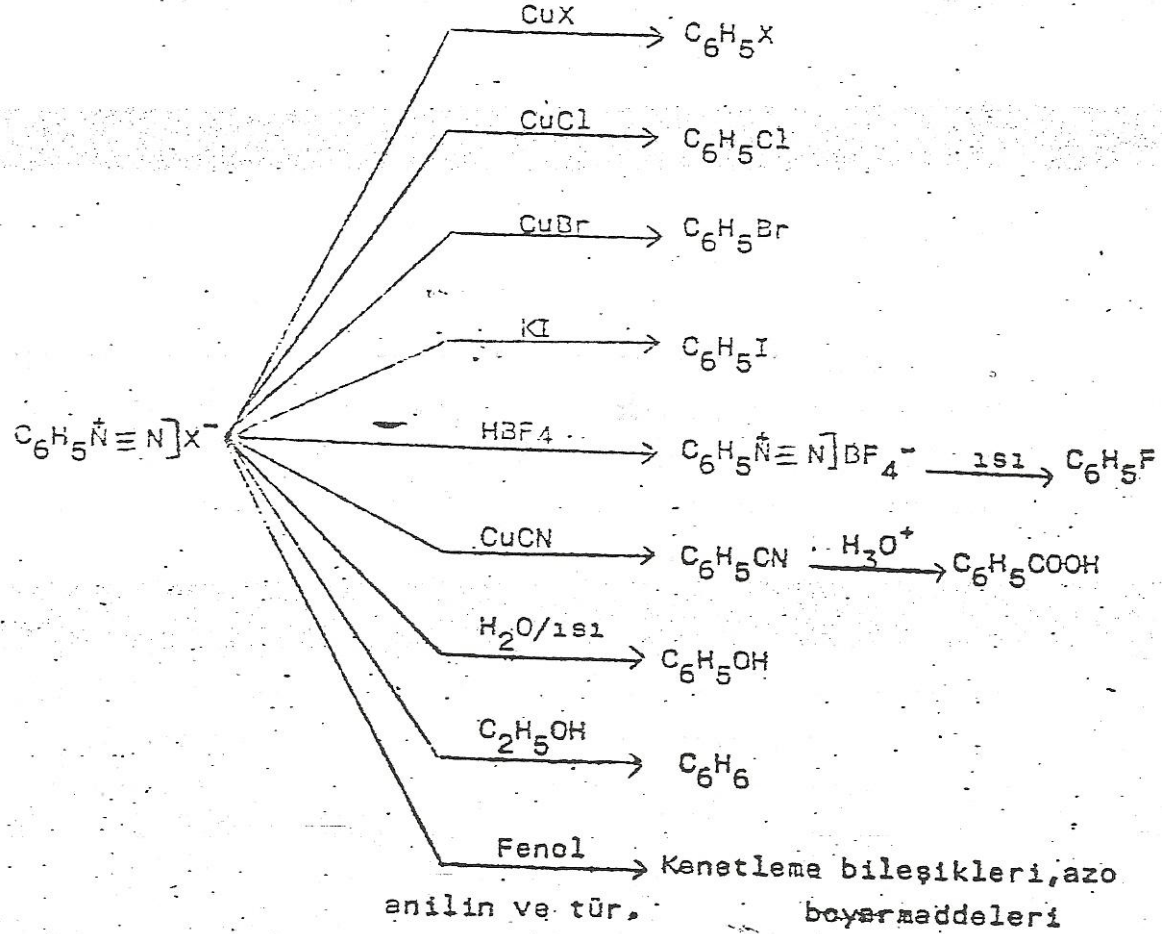


Diazolama reaksiyonlarında bazı noktalara dikkat etmek gerekir. Beher içindeki reaksiyon karışımı, kısmi ısınmaları engellemek için sürekli olarak karıştırılmalıdır. diazonyum tuzları çok kararsızdır ve sıcaklık artışı, su ile hızlı bir şekilde bozunmasına neden olur; dolayısıyla reaksiyon 0-5° arasında yapılmalıdır. Bu amaçla reaksiyon karışımının bulunduğu beher dıştan buz ile soğutulabilir ya da reaksiyon karışımı içine buz parçaları atılabilir. Reaksiyon iyonik bir reaksiyon olmadığından nitroz asidi, amin ile derece derece etkileşir. Bu nedenle ortamda nitroz asidi fazlasının oluşmasını engellemek için sodyum nitrit reaksiyon karışımına kısım kısım eklenmelidir.

Diazoneyum tuzları sulu çözeltilerinden edilemez. Yalnızca alkollü ortamda gerçekleştirilen reaksiyonlarda katı halde izole edilebilir. Kuru diazoneyum tuzları ısıtıldığı ya da sıkıştırıldı zaman patlayıcı özellik gösterdiğinden çok tehlikelidir.

Diazoneyum tuzları kullanılarak yapılan sentezler: Diazoneyum tuzları çok reaktiftir ve birçok aromatik organik bileşiğin elde edilmesinde araürün olarak kullanılır. Bunun

nedeni diazonyum grubunun -Cl, -Br, -F, -I, -CN, -OH, -H gibi gruplarla kolayca yer değiştirebilmesidir. Diazonyum grubunun -Cl, -Br ya da -CN ile yer değiştirdiği reaksiyonlar "Sandmeyer Reaksiyonu" olarak bilinir. Diazonyum tuzlarının reaksiyonlarını şu şekilde özetleyebiliriz:



Azo bileşikleri, yapılarındaki -N=N- çift bağının İki aromatik halko ile konjugasyonu sonunda derin renkli görünürler. Bir başka deyişle delokalize elektronları sayesinde görünür bölgede ışık absorpsiyonu yaparlar. Ayrıca diazo bileşiğinde, eğer -SO<sub>3</sub>Na gibi suda çözünen gruplar varsa boyarmadde suda çözünür.

Benzenden yola çıkarak benzendiazonyum klorür şu şekilde elde edilir:

### 5.1. Metil Oranj

Formül:

Genel reaksiyon:

Gerekli madde ve malzemeler:

Sülfanilik asit dihidrat..2,1 g	Beher(50mL) .....2
Sodyum karbonat.....0,54 g	Termometre.....1
Sodyum nitrit.....0,74 g	Su trompu.....1
Hidro klorik asit (der.).2 mL	Nuçe erleni.....1
Dimetilanilin .....1,22 g	Büchner hunisi.....1
Asetik asit.....0,6 mL	
Sodyum hidroksit(%20)..7 mL	
Kırılmış buz.....12 g	
Alkol ve eter	

Deneyin Yapılışı :

-

Bir beherde, 2,1 g sülfanilik asit dihidrat, 0,54 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ve 20 mL su karıştırılarak bir çözelti elde edilinceye kadar ısıtılır. Musluk suyu altında soğutularak 0,74 g  $\text{NaNO}_2$ ' nin 2 mL sudaki çözeltisi katılır ve çözelti karıştırılarak yavaşça 2 mL der

HCl-12 g kırılmış buz karışımına dökülür. Bu diazobenzen sülfonat kristallerini süzmeye gerek yoktur. 1,22 g Dimetilanilin 0,6 mL asetik asitte çözülür ve diazolanmış sülfanilik asit çözeltisin karıştırılarak katılır. 10 dak. sonra metil oranjin kırmızı renkli asit şekli ayrılır ve buna 7 mL % 20 lik NaOH katılarak turuncu renkli, metiloranjin Na-tuzu ayrılır. Bunun süzülmesi zordur, bu nedenle karışım kaynayınca kadar ısıtılır ve metil oranjin çoğu çözünmüşken 2 g NaCl katılır ve çözünene kadar 80-90°ye ısıtılır. Böylece metil oranjin çökmesi sağlanır ve 15 dak. Sonra çözeltinin soğutulmasıyla daha kolay süzülebilen metil oranj ele geçer. Sıcak sudan yeniden kristallendirilir ve kırmızı-turuncu kristaller alkol ve eterle yıkanır. Pratik verim 2,6 g dır.

## 5.2. $\beta$ -Naftol Oranj

Formül:

Genel reaksiyon:

Gerekli madde ve malzemeler:

Sülfanilik asit.....2,1 g	Beher(50mL).....2
Sodyum hidroksit(2N).31,5mL	Beher(100mL).....1
Sodyum nitrit.....1 g	Su trompu.....1
Hidro klorik asit (4N).12,5 mL	Nuçe erleni.....1
B-naftol.....2 g	Büchner hunisi.....1
Asetik asit.....0,6 mL	Termometre.....1
Sodyum klorür çöz. (doygun)	
Buz	

Deneyin Yapılışı -:

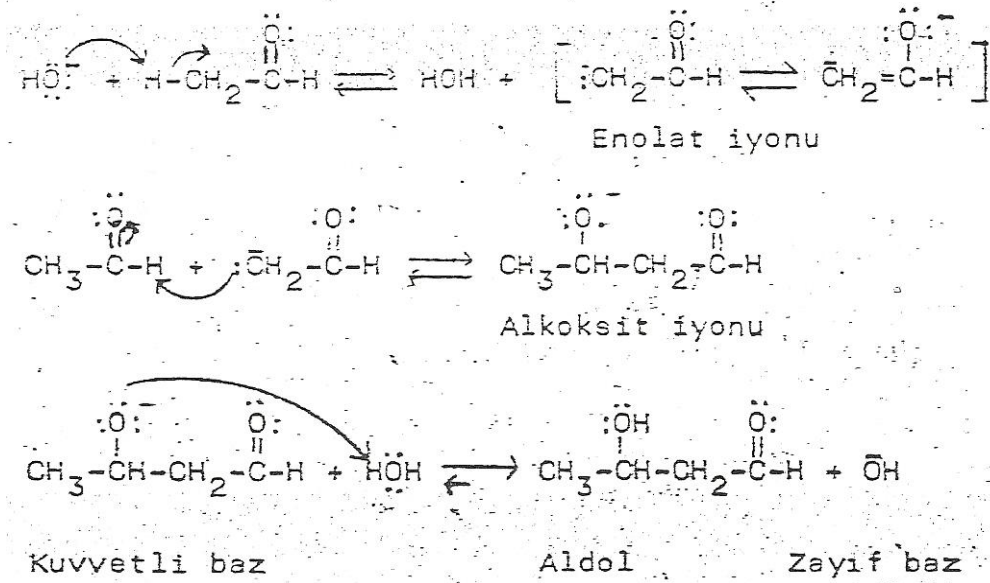
2,5 g Sülfanilik asit 6,5 mL 2 N NaOH çözeltisinde çözülür, çözelti 15°ye soğutulur. Bu çözeltiye 1 g NaNO<sub>2</sub> in 12,5 mL sudaki çözeltisi katılır. Hazırlanan karışım buzla dışarıdan soğutularak 12,5 mL 4 N HCl içerisine dökülür. Oluşan p-diazobenzen sülfonik asidin çamur halindeki süspansiyonu çok çabuk karıştırılarak 25 mL 2 M NaOH da 2 g β-naftolün çözünmesi ile hazırlanmış oda sıcaklığındaki çözeltiye boşaltılır. Kısa bir süre sonra başlayan ve doymuş NaCl çözeltisinin katılması ile tamamlanan kristallenme ile boyar maddenin sodyum tuzu portakal sarısı rengindeki yapraklar halinde elde edilir. Kristaller bir nuçeden süzülür ye soğuk su ile yıkanır. Ürün dihid rat yapısındadır. Pratik verim 3,5-4 g dır.

## 6. ALDEHİT VE KETONLARIN REAKSİYONLARI

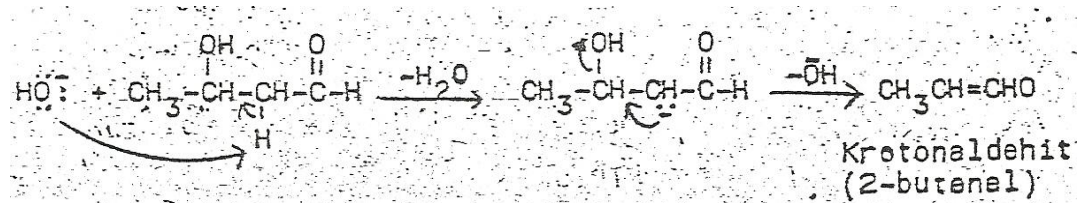
### a. ALDOL REAKSİYONLARI

$\alpha$ -Hidrojeni içeren aldehit ve ketonların hafif bazik ortamda verdikleri tepkimedir. Aldol reaksiyonunun mekanizması karbonil grubunun iki önemli özelliğini gösterir. Bunlardan birincisi  $\alpha$ -hidrojeninin asitliği diğeri ise karbonil grubunun nükleofilik katılmaya olan eğilimidir.

Bu reaksiyonu asetaldehit üzerinde gösterelim. İlk basamakta hidroksit iyonu (baz),  $\alpha$ -karbonu üzerimden bir hidrojen kopararak rezonans ile kararlı hale gelen enolat iyonunu, ikinci basamakta, oluşan enolat iyonu bir nükleofil (karbanyon) gibi davranarak bir başka asetaldehit molekülündeki karbonil karbonuna katılır ve alkoksit iyonunu oluşturur. Üçüncü basamakta ise alkoksit iyonu su molekülünden bir proton kopararak aldol bileşiğini verir.

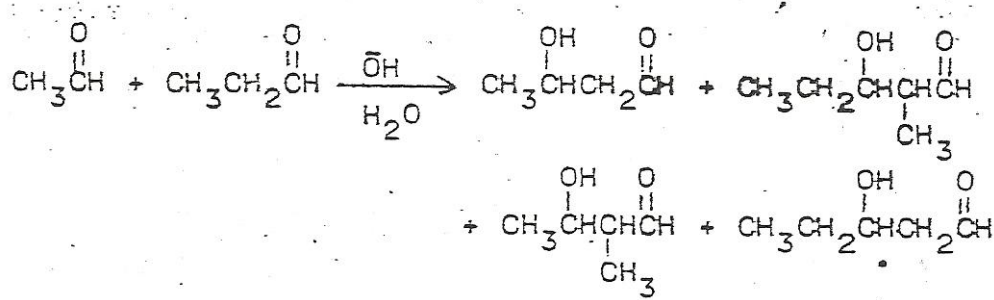


Eğer aldol içeren bazik karışım ısıtılırsa, dehidrasyon ile 2-butenal oluşur.



Aldol reaksiyonu iki farklı karbonil bileşiği kullanılarak yapılırsa buna çapraz aldol reaksiyonu denir. Eğer karbonil bileşiklerinden birisi  $\alpha$ -hidrojeni

taşıyorsa tek bir ürün elde edilir. Aksi halde ürünler karışımı elde edilir. Asetaldehit ve propanal kullanılarak yapılan bir reaksiyonda elde edilebilecek ürünler şunlardır:

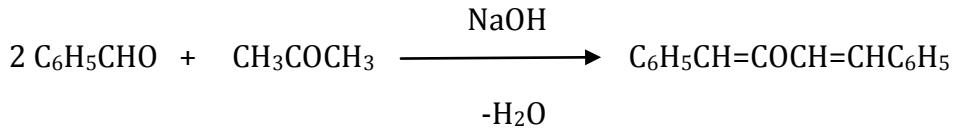


### 6.1. Dibenzalseton

Formül:



Genel reaksiyon:



Gerekli madde ve malzemeler:

Sodyum hidroksit .....	2,4 g	Erlen(250 mL) .....	1
Etil alkol .....	18 mL	Beher(50 mL) .....	2
Benzaldehit .....	2,4 g	Su trompu .....	1
Aseton .....	0,9 mL	Nuçe erleni .....	1
Etil asetat		Büchner hunisi .....	1
		Termometre .....	1

Deneyin yapılışı:

Bir erleni sulu soğuk NaOH çözeltisi (2, 4 g NaOH 21 mL suda çözülür) ve 18 mL alkol konur (Not okuyunuz) ve 20-25° de devamlı karıştırılarak 2,4 mL benzaldehitin, 0,9 mL asetondaki çözeltisinin yarısı katılır. 2-3 dak. sonra bir çökeğin oluştuğu görülür; 15 dak. sonra diğer yarısı da katılarak 30 dak. karıştırılır. Trompta süzülür, soğuk suyla yıkanır ve oda sıcaklığında kurutulur. Ham dibenzalseton etil asetatla kristallendirilir. E.N. 112°, pratik verim 2,7 g dır.



NOT: Benzaldehiti çözmeye ve başta oluşan benzalasetonu çözeltide bırakmaya yetecek kadar alkol kullanılmalıdır ki oluşan benzalaseton, ikinci bir benzaldehit molekülü ile etkileşebilsin.

b. Haloform reaksiyonları

Karbonil bileşiklerinde, karbonil grubuna göre  $\alpha$ -karbon atomuna bağlı hidrojenler asit karakterdedirler. ( $K_a : 10^{-19} - 10^{-20}$ ) Bunun nedeni  $\alpha$ -hidrojenin ayrılmasıyla geri kalan anyonun rezonans ile kararlı hale gelmesidir.

$\alpha$ -Hidrojenin bu asit karakteri sonucunda karbonil bileşikleri aslında keto ve enol yapıları karışımı olarak bulunurlar. Keto/enol oranı her karbonil bileşiği için farklıdır.

Bir karbonil bileşiğinin, keto şeklinden enol şekline geçişinde, hem asit hem de bazlar katalizör etkisi gösterir. Yani  $\alpha$ -hidrojenle ilgili reaksiyonlarda hem asit hem de baz katalizör olarak kullanılabilir.

$\alpha$ -Hidrojenle ilgili reaksiyonlar iki kısımda incelenebilir. Birincisi, enol yapısının verdiği reaksiyonlar (halojenleme, haloform), ikincisi  $\alpha$ -hidrojenin bir bazla koparılmasıyla oluşan karboanyonun bir nükleofil olarak davrandığı reaksiyonlar (aldol kondensasyonu).

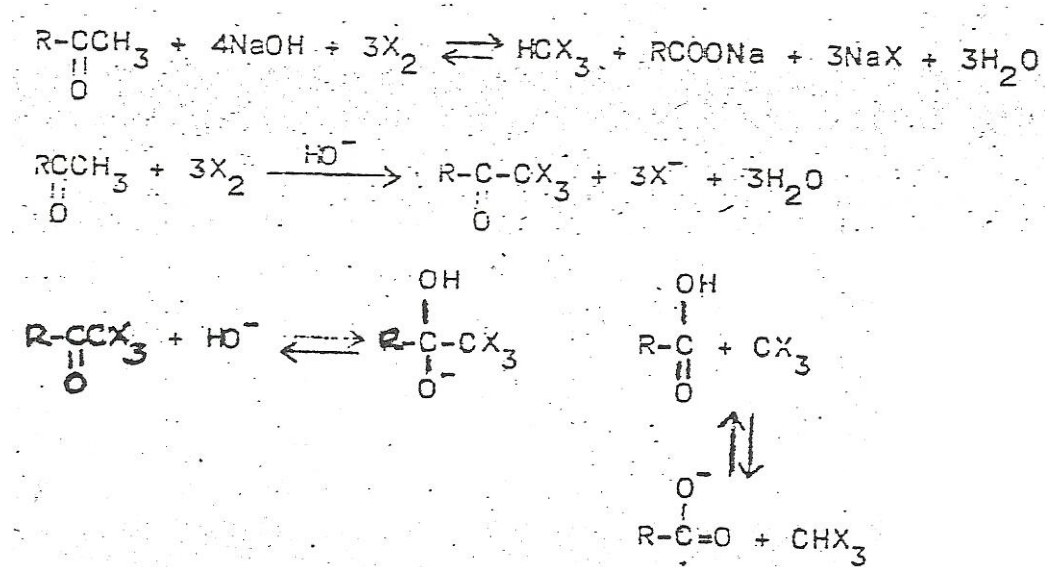
Bazik veya asitli ortamda keto-enol dengesine gelmiş bir karbonil bileşiğinde  $\alpha$ -yerindeki hidrojenin yerine halojen kolayca bağlanır.

Reaksiyon, bazik ortamda enolat anyonu, asidik ortamda ise enol yapısı üzerinden gerçekleşir.

Haloform reaksiyonunu, metil ketonlar veya metil ketonlara dönüştürülebilen bileşikler verir (etil alkol, asetaldehit veya  $R-CH(OH)CH_3$  genel formüllü alkoller gibi).

Metil ketonlar ( ) bazik ortamda halojenlenirse metil grubunun bütün hidrojenleri yerine halojen bağlanır. Bunun nedeni ilk bağlanan halojenin indüktif etkisiyle ayna karbona bağlı diğer  $\alpha$ -hidrojenlerin daha asit özellik kazanmalarındır.  $\alpha$ -yerinde üç halojen içeren bu karbonil bileşiği ortamdaki baz ile kolayca parçalanarak, haloform bileşiğini verir.

Toplam haloform reaksiyonu ve mekanizma aşağıdaki gibidir.

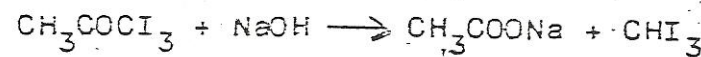


## 6.2. İyodofrom

Formül:



Genel reaksiyon:



Gerekli madde ve malzemeler:

KI.....6 g	Beher(250mL).....2
Aseton.....2 mL	Su trompu.....1
NaClO.....35 mL	Nuçe erleni.....1
Alkol	Büchner hunisi.....1

Deney yapılışı:

250 mL'lik bir beherde 6 g KI 100 mL suda özölür ve üzerine 2 ml aseton konur. Bunun üzerine karıktırılarak yavaş yavaş NaClO (% 5'lik, % 10-14'lük ticari NaClO özeltisi eşit hacimde su ile seyreltilir) özeltisi damlatılır ve iyodoform çökerek ayrılır. (Yaklaşık 35 mL NaClO özeltisi harcanır) Karışım 10 dak. sonra süzölür. Ham ürün su ile yıkanarak metil alkol, etil alkol veya mutlak etil alkolden kristallendirilir. E.N. 115°, verim %74'dür.

## 7. ALKOLLERİN YÜKSELTGENMESİ

Primer alkoller yükseltgenerek aldehitleri, sekonder alkoller ise ketonları verir. Tersiyer alkoller ancak etkin koşullar altında karbon zincirlerinin parçalanması ile yükseltgenebilirler.

Primer-alkoller aldehitlere, sekonder alkoller ketonlara dört ana yolla dönüştürülebilirler:

-Kuvvetli yükseltgen maddelerle ( $H_2CrO_4$ ,  $Br_2$ ,  $KMnO_4$  vb.)

-Katalitik dehidrojenasyonla -Oppenauer oksidasyonu

-N-bromsüksinimit veya ilgili bileşiklerle Aldehitlerin karboksili asitlere yükseltgemesi primer alkollerin aldehitlere yükseltgenmesine oranla daha ılımlı koşullar gerektirdiğinden, aldehit basamağında yükseltgenmeyi durdurmak zordur. Yine de bunu gerçekleştirmenin bir yolu aldehiti oluşturur oluşturmaz ortamdan çekip almaktır. Aldehitler karboksili asitlerden daha düşük kaynama noktasına sahip olduklarından oluşturuldukça reaksiyon ortamından destile edilebilirler.

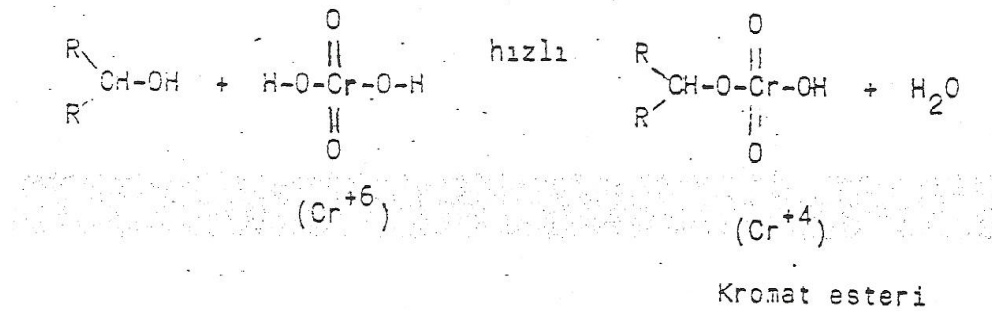
Sekonder alkoller, ketonlara yükseltgenirler ve reaksiyon genellikle keton basamağında durur. Çünkü bir ileri yükseltgen C-C bağı kırılması gerektirir.

Sekonder alkollerin ketonlara yükseltgemedeki değişik oksitleme maddeleri kullanılmıştır. En yaygın olarak kullanılan madde  $H_2CrO_4$ 'dir. Kromik asit genellikle  $CrO_3$  veya  $Na_2Cr_2O_7$ , sülfürik aside eklenerek hazırlanır. Sekonder alkollerin yükseltgenmesi genellikle asetik asit çözeltileri içinde gerçekleştirilir.

Kromik asit alkol ketona yükseltger, krom +6 yükseltgenme basamağından +3 yükseltgenme basamağına indirgenir. Kromik asitle sekonder alkollerden en iyi verimde ketonlar oluşturulur.

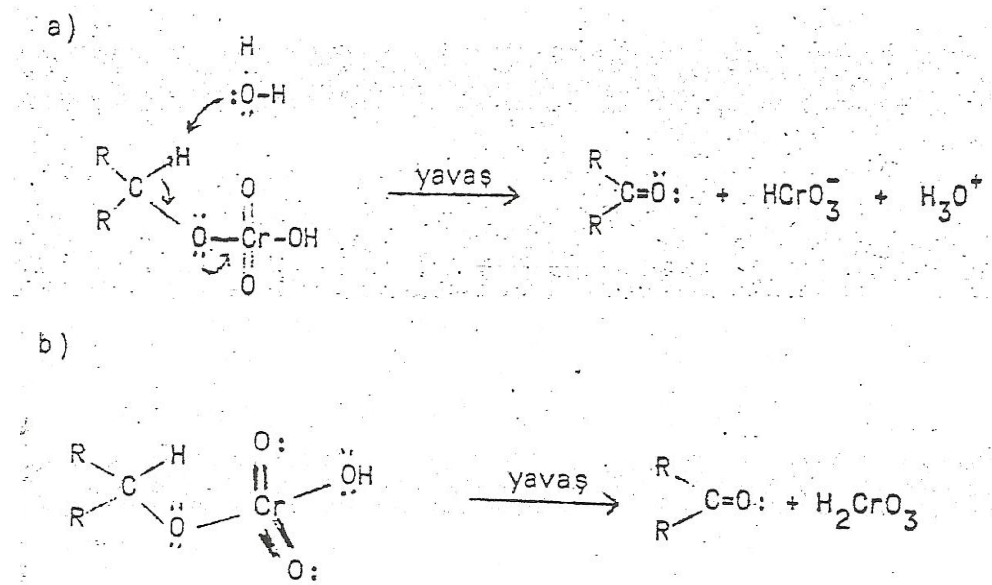
Kromik asit yükseltgeme mekanizmasının tüm detayı henüz bilinmemektedir. Bilinen mekanizma şöyledir:

### 1. Basamak



### 2. Basamak

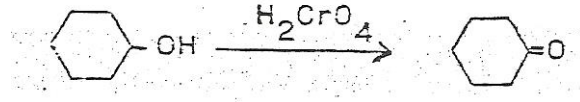
Kromat ester aseton oluşturmak için bir proton ve bir  $\text{HCrO}_3^-$  iyonu kaybeder. Bu basamak iki yolla oluşturulabilir: Kromat ester suya bir proton transfer edebilir veya proton bir halkalı mekanizmayla transfer edilebilir.



### 7.1. Sikloheksanon

Formül:

Genel reaksiyon:



Gerekli madde ve malzemeler:

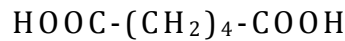
Sodyum dikromat dihidrat.26 g	Beher.....1
Sikloheksanol.....12 mL	Erlen.....1
Der. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....35 mL	Dibi yuvarlak balon.....2
NaCl.....15 g	Ayırma hunisi.....1
Eter.....10 mL	Damıtma balonu.....1
MgSO <sub>4</sub> .....2 g	Düz soğutucu.....1

Deneyin yapılışı:

Bir beher içerisinde bulunan 26 g sodyumdikromat dihidrat 125 mL su çözeltisine karıştırılarak azar azar 12 mL der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eklenir. Böylece hazırlanan çözeltinin tümü soğutulduktan sonra 250 mL'lik bir erlen içerisinde bulunan 14 mL sikloheksanole bir defada eklenerek, karışım iyice çalkalanır. Karışım içerisinde daldırılan bir termometre 55° yi gösterince, karışım musluk suyu ile soğutularak sıcaklığın 55-60° ye düşmesi sağlanır. Sıcaklığın 50°'yi geçmemesi koşulu ile karışım daha sonra su buharı destilasyonu ile 60-70 mL destilat toplanıncaya kadar damıtılır. Destilat 15 g kadar tuz ile doyurulduktan sonra, üst faz (sikloheksanon) alınır. Sulu faz 10 mL eterle çalkalanarak sikloheksanon fazı ile birleştirilir. Çözelti susuz MgSO<sub>4</sub> ile kurutulup süzülür. Eteri uçurulan çözelti basit damıtma düzeneği kurularak damıtılır. K.N. -153-156°

7.2. Adipik asit

Formül:



Genel reaksiyon:

Gerekli madde ve malzemeler:

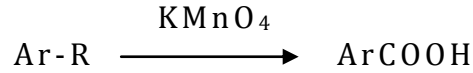
Siklohekzanol.....	3,19 mL	Beher.....	1
Der. HNO <sub>3</sub> .....	12 mL	Geri soğutucu.....	1
		Beher.....	1
		Cam süzgeç	

Deney yapılışı:

Bir çeker ocakta tepesine geri soğutucu takılmış 250 mL'lik bir balon içerisine 12 mL der HNO<sub>3</sub> ve 3 mL su konulur. Asit kaynayana kadar (30° ) ısıtılır ve birkaç damla siklohekzanol katılarak etkileşmesi beklenir. (Büyük ölçekteki reaksiyonlarda siklohekzanol, asit içine birden katılırsa patlama olabilir.) reaksiyon başlar ve geri soğutucunun tepesinden siklohekzanol damla damla katılır. Sonra 15 dk. geri soğutucu altında ısıtılır. Karışım bir beher içine dökülür ve soğuyunca adipik asit kristallenir. Sinterleşmiş cam süzgeçten süzülür ve çok az soğuk suyla yıkanır. Tam ürün 1-2 mL der. HNO<sub>3</sub> ten kristallendirilir. E.N. 152°, verim %55'dir.

## 8. Aromatik yan zincirlerin yükseltgenmesi

Aromatik halka üzerinde bulunan yan zincirler (-R) permanganat, nitrik asit ve dikromat içeren yükseltgeyici bir kaç maddeler ile -COOH gruplarına yükseltgenebilirler.

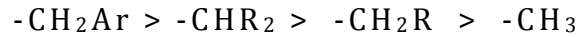


Yan zincir yükseltgenmesinin önemli bir karakteristiği benzilik karbonda ( ) meydana gelen oksitlenmedir. Bu nedenle metilden daha uzun alkil gruplu alkilbenzenler benzoik asitlere yükseltgenirler.

Aromatik halkada uzun -yan zincirler varsa bölünmeye uğrayabilirler, tersiyer alkil gruplar ise yükseltgenmeye karşı dirençlidirler.

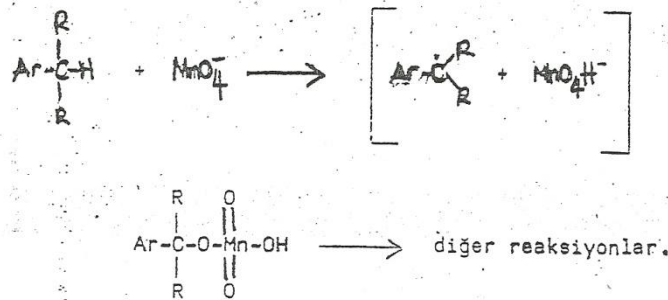
Zincir üzerinde herhangi bir yerde fonksiyonel grup bulunabilir. Eğer  $\alpha$ - konumunda iseler, yükseltgenme kolaylığı oldukça artar.

Çoğu yükseltgen maddelere karşı bazı alkil gruplarının reaktivlik sırası aşağıdaki gibidir.



Halka üzerinde (-OH, -NHR, -NH<sub>2</sub> gibi) yükseltgenmeye karşı hassas olan gruplar varsa korunmalıdır.

Bu reaksiyonlar için detaylı olarak reaksiyon mekanizmalarını formüle etmek güç olmuştur. Hız belirleyen basamağın ya  $\text{Ar}_2\text{CH}_2 \rightarrow \text{Ar}_2\text{CH}^\cdot$  gibi bir radikal ya da  $\text{Ar}_2\text{CH}_2 \rightarrow \text{Ar}_2\text{CH}^+$  gibi bir karbokatyon üzerinden olduğu açıklanmıştır. Permanganatla yükseltgenme durumunda düşünülen mekanizma şöyle; ilk basamakça hidrojen, ayrılması daha sonra Mn(V)'in bir esterinin oluşturulmasıdır.





Eğer yan zincir yükseltgemesi zor ise önce klorlanır veya bromlanır, sonra alkali  $\text{KMnO}_4$  ile etkileştirilir.

#### 8.1. Benzoik asit

Formül:

Genel reaksiyon:

#### Gerekli madde ve malzemeler:

$\text{NaCO}_3$ .....	1,2 g	Dibi yuvarlak balon .....	1
$\text{KMnO}_4$ .....	2,7 g	Geri soğutucu .....	1
Benzil klorür .....	1,5 g	Bücher hunisi .....	1
Der. HOI .....	12 mL	Nuçe erleni .....	1
$\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (%20'lik)		Su trompu .....	1

#### Deneyin yapılışı:

500 mL'lik dibi yuvarlak balona 6 g  $\text{KMnO}_4$ , 120 mL damıtık su 1,5 mL %10'luk NaOH çözeltisi ve 2 mL toluen konulur. Balona geri soğurucu takılarak su banyosunda yaklaşık 2.5 saat kadar ısıtılır. Oluşan mangandioksitin ortamdan ayrılması için ısıtılan çözelti sıcakken süzülür. Süzgeç kağıdının üzerindeki artık madde 20 mL kadar sıcak su ile yıkanır. Renk tamamen kahverengiye dönüşünce ye dek çözeltiye azar azar doygun  $\text{NaHSO}_3$  çözeltisi eklenir. Çözelti varsa eğer tekrar sürülür. Çözelti büyük bir beherin içince yaklaşık 30 mL kalıncaya kadar kaynatılır. Buz banyosunda soğutulur. Yine çökelti varsa sürülür. Daha sonra 7 mL der. HCl eklenir. Oluşan benzoik asit kristalleri sürülür ve saf sudan kristal indirilir. Kurutulur ve tartılır. E. N. 121 °C

## 9. NÜKLEOFİLİK SÜBSTİTÜSYON REAKSİYONLARI

Organik kimyadaki reaksiyonların büyük bir bölümünü içeren alifatik nükleofilik sübstitüsyon (çekirdek seven yer değiştirme) reaksiyonlarında, reaksiyona giren bileşikte göreceli(kısmen ) pozitifleşmiş bir karbon atomu vardır. Bu pozitifleşme (çekirdek durumuna gelme) çoğu kez indüktif etki ile olur. Örneğin, ayrılan grubun halojen olduğu alkil halojenürlerde halojen atomunu taşıyan karbon atomu, halojenin indüktif etkisi ile kısmen pozitifleşmiştir. Çünkü halojenler karbona göre daha elektronegatif olup, karbon-halojen bağının elektronlarını kendilerine doğru çekerler:

Göreceli pozitif bir atoma elektron sağlayabilen iyon ya da moleküllere nükleofil (çekirdek seven) adı verilir. Nükleofiller birer Lewis bazıdır. Yani üzerlerinde ortaklanmamış elektron çiftti ya da çiftleri vardır. Nükleofiller birer Lewis bazları olmakla birlikte, bunların nükleofilik gücü ile bazlık gücü koşut değildir.

Bir nükleofilin gücü belli başlı üç etkene bağlıdır. Bazlık, ortaklanmamış elektron çiftinin kutuplaşabilme yeteneği ve nükleofilin çözücü tarafından solvatize olma (çevrelenme ) durumu. Bu üç etkenin bileşkesi iyon ve moleküllerin nükleofilik güçlerini belirler. Bu nedenle bazlık güçleri ile nükleofilik güçleri aynı değildir.

Nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonlarının özü, kısmen pozitifleşmiş karbon, atomuna bir nükleofilin bağlanması ve bir Lewis bazının ( ayrılan grup) ayrılmasıdır:

İzlenecek reaksiyon mekanizması ya da mekanizmalar çıkış maddesinin yapısına, nükleofile, ayrılan gruba ve reaksiyon koşullarına bağlıdır.

Nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonlarının mekanizmalarını dört başlık altında toplamak olasıdır. Bunlar:  $S_N^1$ ,  $S_N^2$ ,  $S_N^i$ ,  $S_N^{2'}$  şeklinde adlandırılırlar. Koşullara bağlı olarak, aynı reaksiyonda bu mekanizmalardan, bir kaç birden izlenebilir. Ancak çoğu kez, izlenen bir mekanizma diğerine ya da diğerlerine göre daha baskındır.

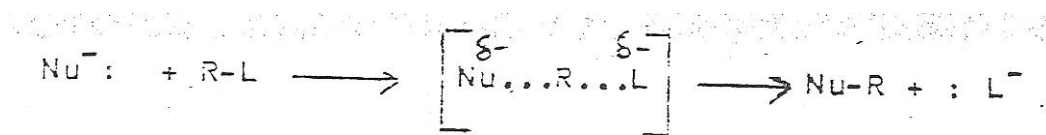
Molekülerite: Bir reaksiyonun en yavaş basamağında geçiş halini oluşturan molekül sayısı o reaksiyonun moleküleritesidir.

Molekülerite 1 olursa reaksiyon Unimoleküler ( $S_N^1$ )

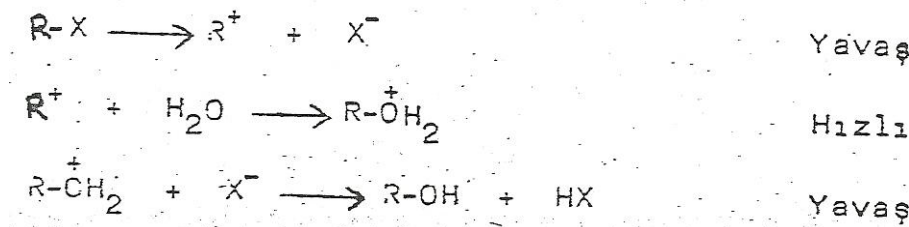
Molekülerite 2 olursa reaksiyon Bimoleküler ( $S_N^2$ )

Molekülerite 3 olursa reaksiyon Termoleküler reaksiyonlar olarak adlandırılırlar.

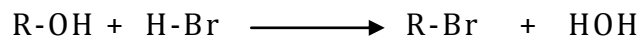
$S_N^2$  reaksiyonlar olarak mekanizması:



$S_N^1$  reaksiyon mekanizması:



Alkoller halojenli hidrojenlerle alkil halojenürler verirler.

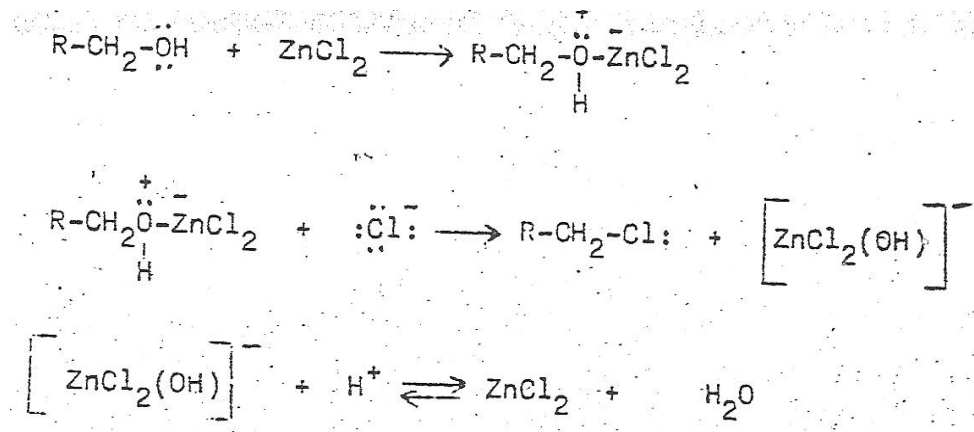


Reaksiyonda derişik  $H_2SO_4$  kullanılırsa denge sağa kayar. Su yöntemle en kolay olarak alkil iyodürler ele geçer. Alkil klorürler bu yöntemle elde edilemez. Alkollerin hidrohalojenürlerle olan nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonları asit katalizörlüğünde olur. Yalnız  $HCl$ 'in birincil ve ikincil alkollerle verdiği reaksiyonlar asit katalizörlüğünde olmaz. Bunun için özel

bir reaktif  $\text{ZnCl}_2$  kullanılır.  $\text{R-CH}_2\text{-OH}$  daki  $\text{C-O}$  bağı  $\text{ZnCl}_2$  tarafından zayıflatılarak reaksiyon sürdürülür. Allil ve tersiyer alkoller hidroklorik asitle katalizörsüz hemen alkil klorür verir.

Tersiyer alkoller durumunda karbokasyon mekanizması geçerlidir( $\text{S}_{\text{N}}1$ ) . Primer (birincil) alkollerde mekanizma  $\text{S}_{\text{N}}2$  sekonder (ikincil) alkollerde reaksiyon net değil, kısmen karbokasyon oluşması söz konusudur.

Primer vs sekonder alkollerin  $\text{ZnCl}_2$  katalizörlüğünde (alkil klorür oluşturma) reaksiyon mekanizması aşağıdaki gibidir.



### 9.1. İzooamil klorür

Formül:

Genel reaksiyon:

Gerekli madde ve malzemeler:

Der. HCl.....	8 mL	Damıtma balon.....	1
ZnCl <sub>2</sub> .....	13,6 g	Geri soğutucu.....	1
İzoamil alkol.....	5,4 mL	Huni.....	1
NaOH (%5'lik)		Düz soğutucu.....	1
CaCl <sub>2</sub>		Erlen.....	1
		Ayırma hunisi.....	1
		Beher.....	1

Deneyin yapılışı:

50 mL'lik bir damıtma balonuna der. HCl (8 mL) ve 13,6 g susuz ZnCl<sub>2</sub> konur. Balonun ağzına bir geri soğutucu takılır. Geri soğutucunun diğer ucuna bir lastik boru yardımıyla bir huni takılarak; huni,içinde su bulunan bir behere batırılır(HCl tutucu düzenek). Damıtma balonunun yan borusu, bir lastik tıpa veya diğer ucuna bir baget kırığı geçirilmiş kısa bir lastik boru ile kapatılır. Salona 5,4 mL izoamil alkol konularak hava banyosunda 30 dak. ısıtılır. Balon ısıtma süresince şekilde görüldüğü gibi eğik tutulur. Reaksiyon karışımı soğuduktan sonra aynı malzeme ile bir damıtma düzeneği kurulur. Damıtma 115<sup>0</sup> ye kadar yapılır. Ürün toplandıktan sonra başka bir toplama kabına balonun içinde ZnCl<sub>2</sub> kristalleri görününceye kadar devam edilir. Balon soğumaya bırakılır ve içindeki ZnCl<sub>2</sub> kristalleri tekrar kullanılmak üzere bir şişeye konulur. Damıtılan sıvının üst fazı alınarak önce su, sonra % 5'lik NaOH ve sonra tekrar su ile yıkanır. CaCl<sub>2</sub> üzerinde kurutulur. Karışım bir balonda geri soğutucu altında yavaşça ısıtılır ve ürün damıtılarak ayrılır. K.N. 96-100° verim %72.

## 9.2. n-butil klorür

### Formül:

### Genel reaksiyon:

### Gerekli madde ve malzemeler:

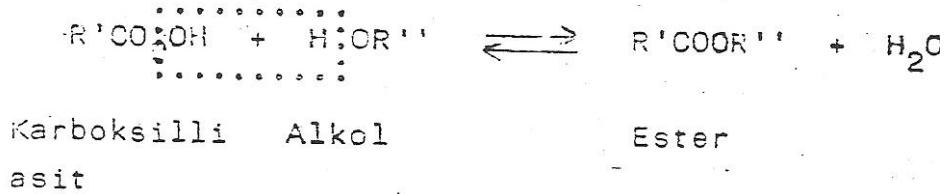
n-butil alkol.....	9,9 mL	Damıtma balon.....	1
ZnCl <sub>2</sub> .....	4 mL	Geri soğutucu.....	1
HCl.....	6,8 g	Huni.....	1
Der. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		Düz soğutucu.....	1
		Erlen.....	1
		Ayırma hunisi.....	1
		Beher.....	1

### Denyin yapılışı:

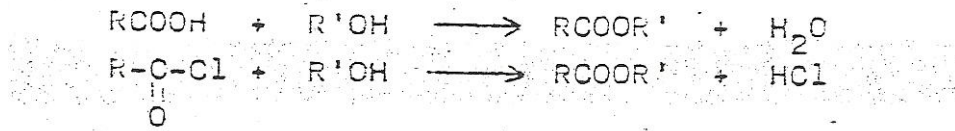
9,9 g n-butil alkol, 4 mL der. HCl ve susuz ZnCl<sub>2</sub> (6,8 g) izoamil klorürün hazırlanmasında olduğu gibi çalışılır. Damıtılan sıvının üst fazı alınarak eşit hacimde der. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile karıştırılır. Bu yolla damıtma ile ayırlamayan yüksek kaynama noktalı safsızlıklar ayrılır. Karışım bir balonda çeri soğutucu altında 10 dak. yavaşça ısıtılır ve ürün damıtılarak ayrılır. KN.76-79 verim %65'dir.

## 10. ESTERLEŞME REAKSİYONLARI

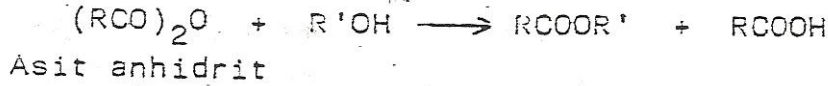
Bir asit molekülü ile bir alkol molekülü arasında bir mol su çıkarılması sonucunda oluşan bileşiğe "Ester" bu değişime de "Esterleşme" denir. Yapılan araştırmalar, su molekülleri için gerekli olan oksijenin, alkol molekülüne değil, asit molekülüne ait olduğunu gösterilmiştir.



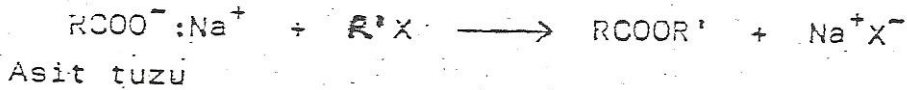
Esterler karboksilli asit, asit klorürü veya asit anhidriti ile alkollerin reaksiyonu sonucu oluşur.



Asit klorür



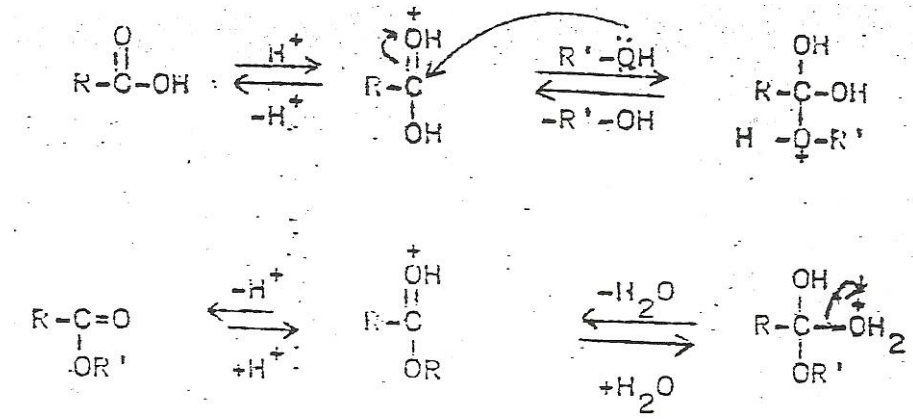
Asit anhidrit



Asit tuzu

İstenilen asit ve alkol el altında ise ester hazırlamanın en kolay yolu esterleştirmedir. Yöntem primer alkollerle ve daha az olmak üzere sekonder alkollerle en iyi sonucu verir, tersiyer alkollerde pekiyi sonuç alınmaz. Esterleşme tersinir bir denge reaksiyonudur ve dengeye çabuk erişmek için  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  gibi kuvvetli inorganik asitler kullanılır.

Asitli ortamda ester oluşumu ve ester hidrolizi benzer şekilde ilerler. Reaksiyon mekanizması aşağıda gösterilmiştir.



Yüksek verim için, dengenin ürünler yönüne doğru derişmesi gerekir. Yüksek verim, ürünlerden birinin veya her ikisinin oluştukça reaksiyon ortamından; uzaklaştırılması ya da reaksiyona giren maddelerden, birinin fazla miktarda alınması ile sağlanır. Bu yöntemlerden hangisini seçeceğimizi ekonomik şartlar belirler. Ayrıca esterleşme sırasında oluşan suyun katalizör olarak kullanılan derişik asit tarafından tutulması da verimin yükselmesini sağlar.

Eğer esterleştirme reaksiyonunda alkol ve asit eşdeğer miktarda alınırsa teoriğin 2/3'ü kadar ester içeren bir denge ürünleri karışımı ( alkol, asit ve ester ) elde edilir. Metil alkol, uçuculuğundan dolayı bir zorluk yaratır. Bu durumda çeşitli önlemler alınabileceği gibi en iyisi metil esterlerin bir mol asit ve bir mol metanollü  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ten etilen klorürde (veya metilen klorür) 5-15 saat kaynatılarak hazırlamaktır.

### 10.1. Etil asetat

Formül:



Genel reaksiyon:



Gerekli madde ve malzemeler:

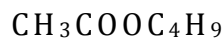
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	12,5 mL	Damıtma balon.....	1
Etil alkol.....	12,5 mL	Ayırma hunisi.....	1
Asetik asit.....	100 mL	Düz soğutucu .....	1
NaHCO <sub>3</sub>		Erlen.....	1
CaCl <sub>2</sub>	25 g		

Deneyin yapılışı:

250 mL'lik bir damıtma balonuna önce 12,5 mL der. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sonra 12,5 mL alkol konulur. Balona bir kaç tane kaynama taşı atıldıktan sonra, ağzına tek delikli bir mantar takılır. Bu 100 mL asetik asit + 100 mL alkol karışımı bulunan damıtma hunisi yerleştirilir. Damıtma hunisi içindeki asetik asit-alkol karışımı 1/3'ü balona yavaşça akıtıldıktan sonra balon yavaşça ısıtılarak içeriği kaynatılır. Böylece dengeye gelmiş çözeltiye asetik asit-alkol karışımı damla damla ve damlatma hızı esterlin damıtılma hızına eşit olacak şekilde katılır. Damlatma bittikten sonra bir süre daha damıtmaya devam edilir.(bu sırada termometre 100° den daha fazla göstermemelidir). Ele geçen esterle birlikte gelmiş bulunan asetik asit uzaklaştırmak için ürün, ağzı açık bir ayırma hunisinde soda çözeltisi ile üsteki fazın asitliği gidinceye kadar çalkalanır. Her çalkalamadan sonra kullanılmış soda çözeltisi (alt faz) ester çözeltisinden ayrılmalı ve daha sonra turnusol kâğıdı ile ester çözeltisinin eşitliğinin giderilip giderilmediği kontrol edilmelidir. Ele geçen ester ile beraber gelmiş olan alkolü uzaklaştırmak için üst faz, 25 g CaCl<sub>2</sub>'nin 25 mL sudaki çözeltisi ile iyice çalkalanır. İki faz birbirinden ayrılır, üstteki faz, tane halinde CaCl<sub>2</sub> ile kurutulduktan sonra, su banyosu üzerinde damıtılır. K.N. 78° pratik verim, teorik verimin % 80-85'i kadardır.

**10.2. n-butil asetat**

Formül:



### Genel reaksiyon:

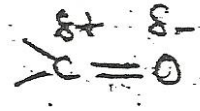
### Deney Yapılışı:

100 ml'lik bir balonda n-bütül alkol (1,9 g, 2,3 ml, 25 mmol) ve buzlu asetik asit (3 g, 3 ml; 50 mmol) karıştırılır ve 0,05 ml der.  $H_2SO_4$  (90 mg, 0,05 ml, kalibre edilmiş bir damlalık kullanarak) katılır. Karışım geri soğutucu altında 3-4 saat kaynatılır. Sonra bir ayırma hunisine alınır, üstteki eter fazı ayrılır ve sırayla 5 ml su, 1 ml doymuş  $NaHCO_3$  çözeltisi ve 2 ml suyla yıkanır. Ham ester susuz  $MgSO_4$  üzerinde kurutulur ve damlatılarak saflaştırılır, kn: 124-125°C. Verim: 2 g (% 70).

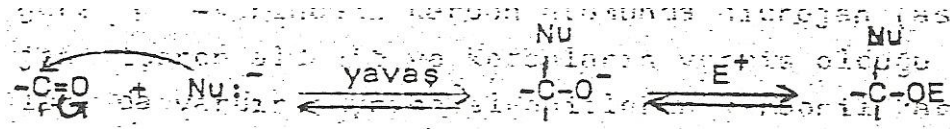
# 11.KARBONİL BİLEŞİKLERİNE NÜKLEOFİLİK KATILMA REAKSİYONLARI

Organik kimyada C=O grubunu içeren bileşiklere karbonil bileşikleri adı verilir. Karbonil bileşiklerinin en önemli iki simgeleyicisi aldehit ve ketonlardır. Aldehit ve ketonlar yapılarındaki karbonil grubu nedeniyle birçok reaksiyona girerler. Bunlar nükleofilik katılma reaksiyonları adı altında toplanabilir. Bunun dışında karbonil göre  $\alpha$ -yerindeki karbon atomunda hidrojen (asidik hidrojen) içeren aldehit ve ketonların vermiş olduğu reaksiyonlar da vardır. Ayrıca aldehitlerin karbonil karbonuna bağlı hidrojen içermeleri; onların ketonlardan farklı birçok reaksiyona girmelerini de sağlar.

Karbonil grubunu oluşturan iki atom birbirinden farklı olduğu için çift bağ elektronları iki atom arasında düzgün dağılmaz. Bağ elektronları daha elektronegatif olan oksijene doğru kayar. Karbon kısmen pozitif, oksijen kısmen negatiftir.

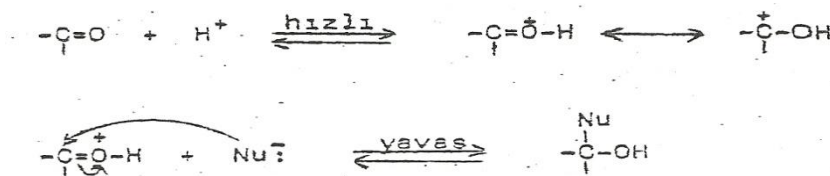


Nükleofilik türler daima karbon atomuna elektrofilik türler ise oksijen atomuna atak yaparlar. Bir karbonil bileşiğine bir nükleofil (Nu:) katılma reaksiyonu aşağıdaki genel denklem gösterir.



Hemen hemen tüm reaksiyonlarda elektrofilik atak yapan atom ya  $\text{H}^+$  ya da karbondur.

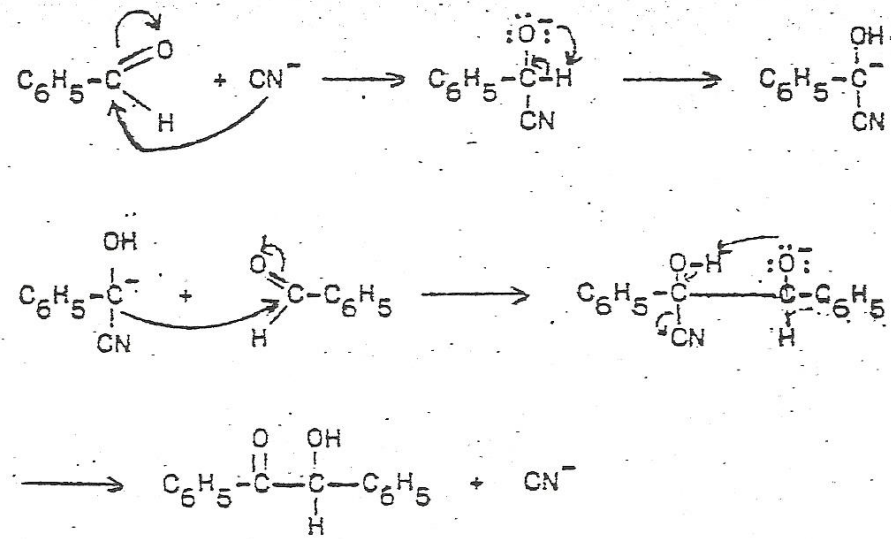
Nükleofilik katılma asit katalizörlüğünde çok daha kolay gerçekleşir. Buna neden, proton bağlandıktan sonra oluşan yapının iki rezonans yapıda olması ve ikinci rezonans yapının, nükleofilin (Nu:) bağlanmasına daha kolay olanak vermesidir.



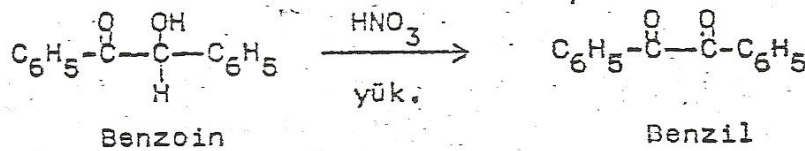
Herbir durumda hız belirleyen basamak genellikle nükleofilik atak içeren basamaktır.

Karbonil gruplarının verdikleri katma reaksiyonlarının hızı karbon atomunun pozitifliği ile doğru orantılıdır. Karbonil karbonuna bağlı grupların elektron sağlama niteliği arttıkça katma reaksiyonunun hızı azalır. Karbonil karbonunun pozitifliği nedenli az ise reaksiyon hızı da o denli yavaştır. Karbonil karbonuna aromatik halkanın bağlı olması grubun katma reaksiyonuna karşı etkinliğini azaltır. Her ne nedenle aromatik halka karbonil grubundan indüktif etki ile elektron çekerek karbon atomunun pozitifliğini arttırırsa da rezonansla, elektron sağlayarak, bu atomun elektron gereksinimini azaltır. Karbonil bileşiğinin özellikle  $\alpha$ -karbonu üzerindeki gruplar, etkisini daha çok duyurur. Eğer bu gruplar -NO<sub>2</sub>, -X gibi elektron çekici gruplar ise, karbonil karbonunun pozitifliği ve dolayısı ile katma hızı artar. Karbonil karbonuna bağlı hacimli gruplar da karbonil grubunun katma reaksiyonuna yatkınlığını azaltırlar.

C=O katlı bağına katılma reaksiyonlarından benzaldehitten benzoil oluşturma reaksiyon mekanizması aşağıda verilmiştir:



Benzoin



Benzoin

Benzil

Benzoinden benzil oluşum basamağı bir yükseltgenme reaksiyonudur. Organik kimyada yükseltgenme basamağı şöyle bulunur: C-C arası tekli, ikili, üçlü bağların yükseltgenme basamağına katkısı sıfırdır. Karbon atomuna bağlı her hetero atomun yükseltgenme basamağına katkısı +1, karbon atomuna bağlı herbir H atomunun katkısı ise -1 dir.

#### 11.1. Benzoin

##### Formül:

##### Genel reaksiyon:

##### Gerekli madde ve malzemeler:

Benzaldehit.....	10 g	Dibi yuvarlak balon.....	1
Alkol.....	25 mL	Geri soğutucu.....	1
KCN.....	2 g	Beher.....	1
		Bücher hunisi.....	1
		Nüçe erleni.....	1
		Su trompu.....	1

##### Deneyin yapılışı:

10 mL Benzaldehit 25 mL alkol ile karıştırılır. Üzerine 2 g KCN ün 5 mL sudaki çözeltisi eklendikten sonra geri soğutucu altında ve su banyosu üzerinde bir saat ısıtılır. Yavaş yavaş soğumaya bırakılır. Oluşan kristaller süzülür biraz alkol, ile yıkanır ve açık havada kurutulur. Çok saf benzoin elde etmek için ham üründen alınan küçük bir örnek biraz alkol ile tekrar kristallendirilir. E.N, 134°, Verim teorisinin yaklaşık % 90'ı kadardır.

## 11.2. Benzil

Formül:

Genel reaksiyon:

Bir önceki deneyde elde edilen ham benzoin ince toz haline getirilir ve ağzı açık bir balonda kendi tartısının iki katı kadar saf der.  $\text{HNO}_3$  ile 1,5-2 saat kadar kaynar su banyosu üzerinde sık sık çalkalanarak ısıtılır. Yükseltgenme tamamlandıktan sonra reaksiyon karışımına soğuk su eklenir. Ürün donduktan sonra (ürün yağimsı bir madde) seyreltik  $\text{HNO}_3$  aktarılır. Bir kaç defa su ile yıkanır ve kurutulur. Alkolden kristallendirilir. Çöken kristaller süzöldükten sonra bir süzgeç kağıdı üstünde havada kurutulur. E.N. 95°, verim %90'dır.

## 12. Doğal ürünler

Doğal ürünler, canlı organizmalarda oluşan ürünler olarak tanımlanır. Yapılarına bağlı olarak çeşitli gruplara ayrılırlar ve biyokimyasal sentezleri, kimyasal sentezleri, doğal kaynaklardan elde edilip saflaştırmaları ve yapılarının aydınlatılması, organik kimyada önemli bir yer alır. Aynı zamanda, fizyolojik özellikleri nedeniyle tıpta ve özel koku (aroma) ve tatlarından dolayı kozmetikte ve gıda endüstrisinde çok kullanılırlar.

Bu bölümde doğal ürünlerin sınıflaması, yapıları ve biyosentezleri konusunda sınıflanmış bir bilgi verilmemiş, fakat bir organik kimyacının günlük yaşamında yakın olan tanıdığı hayvansal ve bitkisel yağlar, uçucu yağlar, proteinler, karbonhidratlar, v.b. ve bunlardan organik bileşiklerin elde edilmesi ve/veya başka bileşiklere dönüştürülmesi konusunda kısa bilgi verilmiştir. Sırasıyla, lipitler (hayvansal ve bitkisel yağlar, steroidler), terpenler ve terpenleri içeren uçucu yağlar, proteinler ve karbonhidratlar için örnek olarak süt, çay ve kahve ve bunlardan elde edilen bileşikler gözden geçirilmiş ve diğer doğal ürünlerden de örnekler verilmiştir.

### 12.1. TERPENLER

Bütün terpenler, izopren birimlerinin kondensasyonu ile oluşurlar. izopren (2-metil- 1,3-bütadien), beş karbonlu bir dien olup, 1 ve 4 no.lu karbonlar, sırasıyla "baş ve son karbonları" olarak adlandırılır. Pek çok terpen, izopren moleküllerinin baş ve son karbonlarının kondensasyonu (1,4-polimerleşmesi) ile oluşur: İzopren kuralı. Bu kondensasyon- lar, doğada enzimlerin kataliziyle yürür ve çift bağların sayıları ve yerleri izopren kuralından beklendiği gibi olmayabilir. Terpenlerin oksitlenmiş türleri, doğada eter, alkol ve keton yapısında da bulunabilirler ve bütün terpenler, oksitlenmiş türleriyle beraber terpeno- idler olarak adlandırılır, izopren kuralı, aşağıda limonen için gösterilmiştir.

Terpenler, içerdikleri C atomu sayısına göre sınıflandırılırlar. Monoterpenlerde iki izopren birimi ve toplam 10C bulunur: a-Pinen, p-pinen, sineol (ökaliptol), karvon, limonen, mentol ve sitral. Seskiterpenlerde üç izopren birimi ve toplam 15C bulunur: Farne- sen, farnesol. 20, 30 ve 40C atomu içeren terpenler, sırayla, diterpenler, triterpenler ve tetraterpenler olarak adlandırılır. Mono- ve seski terpenler daha çok bitkilerin yapısında, di, -tri- ve tetraterpenler ise canlıların yapısında bulunur. Triterpenler için örnek olarak skuaen verilebilir, kolesterolün biyosentezinde ara üründür; tetraterpenler için örnek olarak karotenler (havuca rengini veren pigmentler), likopen (domatese rengini veren pigment) ve ksantofiller verilebilir.

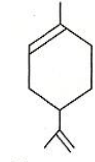
Ağaç kabuğu, yaprak ve tohum gibi bitki dokularından su buharı damıtmasıyla elde edilen ve terpenleri içeren yağlara uçucu (esansiyel) yağlar veya esans denir. Uçucu yağlar bitkiler tarafından sentezlenir ve çoğu herbisit ve insektisit özelliklere sahiptir. Uçucu yağların analizi gaz veya sıvı kromatografisi ile yapılabilir ve çok uçucu olmaları nedeniyle gaz kromatografisi-kütle spektroskopisi en çok kullanılan analiz yöntemidir. Uçucu yağlar, kırılma indisleri ve özgül çevirme açıları ölçülerek de analiz edilebilir. Çizelge 6.2.1 'de bazı uçucu yağla ve bileşenleri verilmiştir; Şema 6.2.1'de ise uçucu yağlarda bulunan bazı terpenler ve terpenoidler sıralanmıştır.



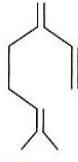
Bazı uçucu yağlar ve bileşenleri

Uçucu yağ	Temel bileşenler	Diğer bileşenler
Karanfil	S-(+)-Karvon, R-(+)-Limonen	S-(+)- $\alpha$ - ve $\beta$ -Fellandren
Kereviz	R-(+) Limonen	$\beta$ -Pinen ve Mirsen
Anason	<i>trans</i> -Anetol, Östrajol, p-Anisaldehit,	—
Okaliptus	Sineol	$\alpha$ - ve $\beta$ -Pinen
Kimyon	Öjenol, Asetilöjenol, $\beta$ -Karyofillen,	
Limon	R-(+)-limonen	
Limon çayırı	Sitral	
Tarçın	Tarçın aldehit	
Nane	(-)-Mentol, (-)-Menton,	Limonen, Sineal, $\alpha$ - ve $\beta$ -Pinen
Portakal	R-(+)-Limonen	Karvon, Sitral, $\alpha$ - ve $\beta$ -Pinen
Kıvırcık nane	R-(-)-Karvon, S-(-)-Limonen	$\alpha$ - ve $\beta$ -Pinen, Dihidrokarvon
Menekşe	İyonon,	
Gül	Geraniol, Sitronellal	
Kekik	Timol Karvakrol	
Terebentin (çam odunu)	$\alpha$ -Pinen	
Lâvanta (veya Leylak)	Linalool	Farnesol
Kâfur	Kâfur	

Uçucu yağlarda bulunan bazı terpenoidler



Limonen



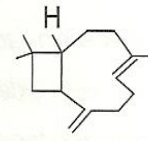
Mirsen



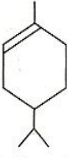
α-Pinen



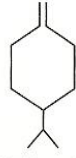
(+)-β-pinen



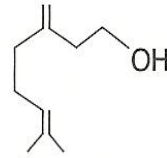
β-karyofillen



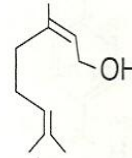
α-Fellandren



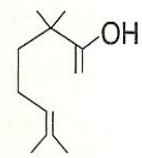
β-Fellandren



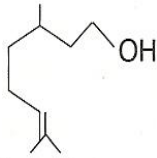
Geraniol



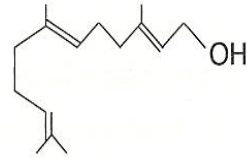
Neral



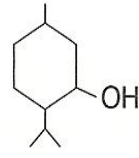
Linalool



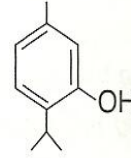
Sitronellal



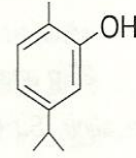
Farnesol



Mentol



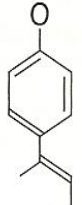
Timol



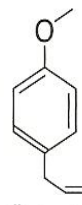
Karvakrol



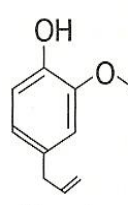
Sineol



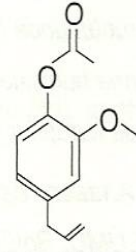
trans-Anetol



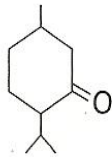
Östrajol



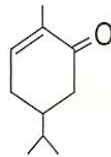
Ojenol



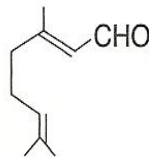
O-Asetilöjenol



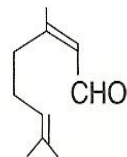
Menton



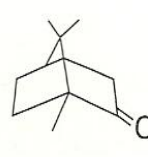
Karvon



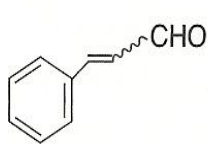
Sitral a



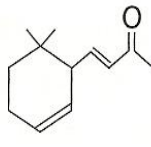
Sitral b



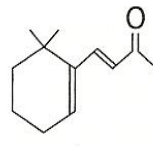
Kafur



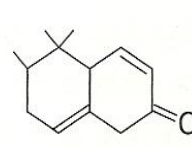
Tarçın aldehit



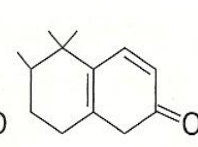
α-Iyonon



β-Iyonon



α-Iron



β-Iron

### 12.1.1. LİMON ESANSI (R-(+)-LİMONEN)

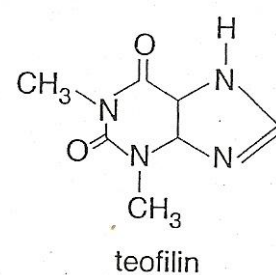
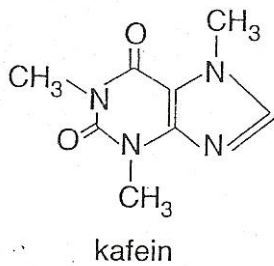
Portakal veya greyfurt kabuklarından su buharı damıtması ile elde edilen esansın temel bileşeni R-(+)-limonendir (Formülü için Bakınız, Preparat 6.2.5) ve % 97 saflıkta elde edilebilir.

İki portakal veya bir greyfurt kabuğu 5-10 mm'lik kare şeklinde parçalara ayrılır ve 500 ml'lik bir balona alınır. Su (250 ml) katılarak adî damıtma düzeneğinde su buharı damıtmasına tabî tutulur. Damıtma balonu çıplak bek aleviyle ısıtılır ve hızlı bir damıtma ile 50 ml damıtılan sıvı toplanır. Damıtılan sıvı bir ayırma hunisine alınır ve 20 ml metilen klorürle ekstrakte edilir. Organik faz ayrılır, susuz  $MgSO_4$  üzerinden birkaç dakika kurutulur, çözücü uçurulur ve ürün tartılır. 0,5-1,5 mL R-(+) limonen elde edilir. K.N. 175-175 °C

**Not:** Damıtılan sıvı, iki ayrı deney tüpünde toplanabilir ve su fazı üstünde ayrılan ürün bir damlalıkla alınabilir.

### 12.1.2. ÇAY, KAHVE VE TÜTÜN

Alkaloidler, bitkilerde bulunan ve azot içeren doğal bazlardır. Kafein, çay, kahve ve kakao bitkilerinde bulunan bir alkaloiddir. Kahve çekirdeklerinde % 0,8-2,0 oranında, çay yapraklarında ise % 2-3,5 oranında bulunur; çay yapraklarında çok az miktarda teobromin ve teofilin de bulunur. Siyah çay elde etmek için çay yaprakları fermantasyon denilen enzimatik bir yükseltgeme işlemine tabi tutulur, yeşil çay ise çay yapraklarının kurutulmasıyla elde edilir. Teobromin, kakao çekirdeklerinde en fazla bulunan alkaloiddir, kafein teobrominin sekizde biri kadar bulunur. Bir fincan siyah çayda yaklaşık 20-35 mg, bir fincan Amerikan kahvesinde ise 70-100 mg kafein bulunduğunu belirtelim; 30 g'lık bir çukulata 2 mg kafein ve 20 mg teobromin içerir, bir teneke kolada ise yaklaşık 40 mg kafein vardır.

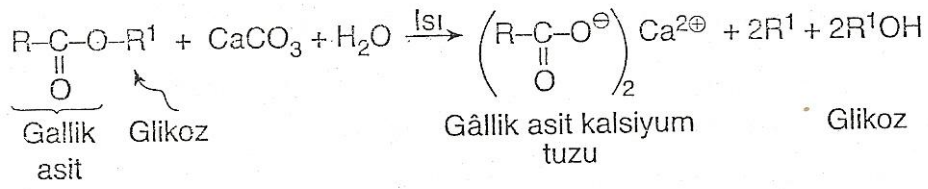


Yeşil kahve çekirdekleri 200-240°C de 3-12 dakika kavrulursa belirgin kokusunu ve kahve rengini alır. Kavrulma sırasında, şekerler ve aminositler, pirolize uğrar, çekirdeklerin hacmi yaklaşık iki katına çıkar, CO ve CO<sub>2</sub> çıkışıyla beraber % 13-18 lik bir kütle kaybı gözlenir. Kavrulmuş kahvede 800'den fazla uçucu bileşen olduğu bulunmuştur; bunlar arasında yaklaşık 70 tanesi ve en önemlileri furfuril tiyol, furfuril metil sülfür ve furfuril alkol, kahve kokusunu belirleyen ve kafeol adı verilen yağda bulunur.

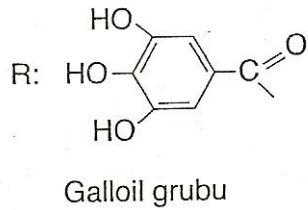
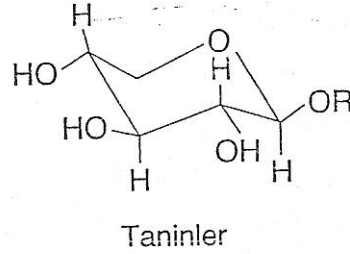
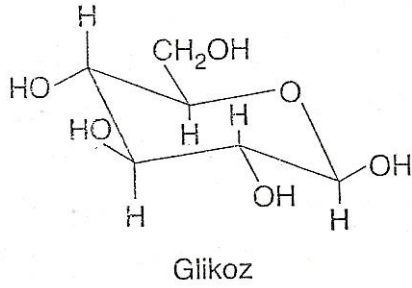
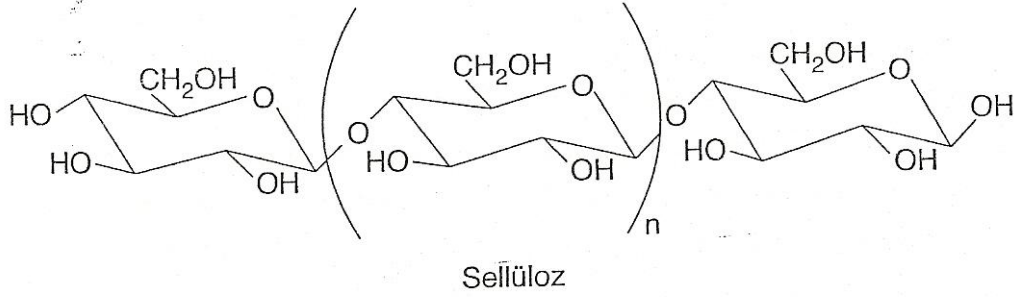
Kafeini alınmış kahve hazırlanması için uygulanan işlemlerde, kahve organik çözücüler, su veya sıvı CO<sub>2</sub> ile ekstrakte edilir.



Çay yapraklarında sellüloz ve az miktarda glikoz, nişasta, proteinler, amino asitler, (kafein, tanin), polifenoller, pigmentler ve çok az miktarda saponinler bulunur. Taninler çayın belirgin tadını verirler. Klorofil ve pigmentlerin çoğu, yükseltgeme işlemi sırasında kaybolurlar. Saponinler, sabuna benzer moleküller olup polar baş bir içeren uzun apolar moleküllerdir. Su ve organik çözücünün emülsiyon oluşturmaya neden olurlar ve miktarları az da olsa kafeinin çaydan sıvı-sıvı ekstraksiyonunda zorluk yaratırlar. Çay ekstraktında kafein ile beraber taninler, çok az miktarda pigment, glikoz, serbest aminoasitler, bazı proteinler ve saponinler bulunur. Sellüloz, çok polar olduğu halde suda çözünmez (yüksek mol kütlesi nedeniyle). Kafein, orta derecede polardır, hem suda ve hemde organik çözücülerde çözünür. Metilen klorür ile ekstrakte edilebilir; glikoz, aminoasitler ve proteinler, polarlıkları yüksek olduğu için sulu çözeltide kalırlar. Pigmentler ve yükseltgenme ürünleri, hem suda ve hem organik çözücülerde çözündükleri için kafein ile beraber ekstrakte edilebilirler, fakat kafeinin saflaştırılması ile uzaklaştırılırlar. Çayda bulunan ve hidroliz olabilen taninler bir veya daha fazla -OH grubu, gallik asit ile esterleşmiş glikoz molekülleridir. Ester bağları, CaCO<sub>3</sub> ile hidroliz sonucu kopar ve polar glikoz ve gallik asidin iyonik kalsiyum tuzları, sulu çözeltide kalırlar.



### Taninlerin hidrolizi



### 12.2. Çayda kafein

1. Yöntem: 50 g ince doğulmuş çay tozu bir Sohlet düzeneğinde 200 mL alkol ile 8 saat kaynatılır. Bu alkollü çözelti, 25 g MgO'nun 150 ml sudaki bulamacına katılır ve bir porselen kapsül içinde, su banyosunda sık sık karıştırılarak kuruyuncaya kadar buharlaştırılır. Toz halindeki kalıntı bir defa 250 ml, sonra 3 defa 125 ml su ile kaynatılarak sıcak halde emilir.

Sulu süzüntüler bir araya toplanır ve 25 ml sey. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kattıktan sonra, yaklaşık üçte bir kalıncaya kadar buharlaştırılır. Eğer yumak şeklinde bir çökelek ayrılırsa sıcak halde süzülür ve süzöntü 5 defa 30 mL kloroform ile çalkalanır.

Kloroform çözeltisinin açık rengini gidermek için, çözelti bir kaç mL sey. NaOH ve sonra yine aynı miktarda su ile çalkalanır ve buharlaştırılır. Geriye kalan ham kafein az miktarda sıcak sudan, beyaz yumuşak, ipek gibi parlak ve bir molekül su içeren öğneler halinde kristallendirilir. Verim: 1-1,5 g.

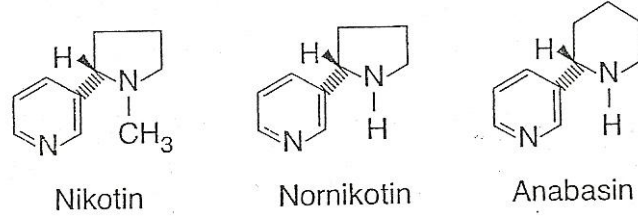
2. Yöntem: 10 çay poşeti (20 g çay), 8 g  $\text{CaCO}_3$  ve 300 ml su bir eri ende bir tablalı ısıtıcı üzerinde bir bagetle karıştırılarak kaynayana kadar ısıtılır (Poşetlerin parçalanmamasına dikkat ediniz.) 30 dakika süreyle kaynatmadan sonra poşetler bagetle erlenin kenarına bastırarak çıkarılır. Katı parçacıklar çökerse sonra, çözelti süzgeç kağıdı kullanılarak su trompundan emilir. Süzüntü, su-buz banyosunda oda sıcaklığına kadar soğutulur ve 8 g NaCl katılarak 40 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ile ekstrakte edilir. Fazların ayrılmasını kolaylaştırmak için ayırma hunisini çalkalamak yerine yana eğerek 5-10 dakika süreyle döndürmek daha iyi sonuç verir. Veya karışım, ayırma hunisine alınmadan önce magnetik karıştırıcı üstünde 10 dakika çok yavaş karıştırılır. Organik faz (alttaki faz) ayrılır, fazdaki emülsiyonu uzaklaştırmak ve kurutmak için 5 g  $\text{MgSO}_4$  katılır. Sulu faz tekrar 40 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ile ekstrakte edilir, organik faz diğerine katılır ve 1,5 g  $\text{MgSO}_4$  daha eklenir. Bir cam huni içine bir parça pamuk (cam yünü değil) yerleştirilerek organik çözelti dikkatle süzülür ve pamuk, 3 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ile yıkanır. Süzüntü berrak olmalıdır, eğer su ve  $\text{MgSO}_4$  tanecikleri varsa kurutma işlemi tekrarlanır ve süzme için daha büyük pamuk parçası kullanılır. Çözücü uçurulur ve ham kafein tartılır.

Ham kafein, aseton-petrol eteri karışımı kullanılarak da kristallendirilebilir. Bu amaçla, kafein, su banyosu üstünde sıcak asetonunda çözülür (8-10 ml aseton yeterlidir). Oluşan bulanıklık kaybolana kadar sıcak petrol, eteri damla damla ve karıştırarak katılır. Birkaç damla sıcak aseton daha katılır. Çözelti soğutulur ve kristaller ayrılır.

Ham kafein, süblimasyon da saflaştırılabilir. Bu amaçla, bir Petri kabına alınarak bir tablalı ısıtıcı üstüne yerleştirilir. Petri kabının üstüne üç tabaka kalın süzgeç kağıdı konur, bunların üstüne içi su dolu bir beher veya erlen yerleştirilir. Birkaç dakikalık orta sıcaklıkta ısıtmadan sonra süblimasyon başlar ve en az 5 dakika devam edilir.

Nikotin, tütünde bulunan temel alkaloitidir ve doğal nikotin optikçe aktiftir, çok az miktarda nomikotm ve anabasin de bulunur. Kitapta kafeinin ve nikotinin vücuda etkileri konusunda bilgi verilmemiştir. Kafeinin karsinojenik olmadığını, fakat nikotinin zehirleyici

ve öldürücü olduğunu belirtelim. Bu nedenle çay ve kahve kimyası konusunda bilgi verilmiş, fakat tütün kimyasından çok az bahsedilmiştir.



Nikotin, içerdiği piridin ve pirolidin bazlarından dolayı kolayca protonlanır. Piridin ve pirolidin için sırasıyla  $pK_a$  8 ve 3 olduğundan pH'7 de nikotin yaklaşık % 90'u protonlanmış ve bu nedenle suda çok kolay çözünür.

Nikotin elde etmek için tütün yaprakları, %5 lik NaOH ile ekstrakte edilerek serbest baz açığa çıkarılır ve sonra bir organik çözücüyle ekstrakte edilir veya su buharıyla damıtılarak aynım Saf nikotin, pikrik asitle dipikrat tuzuna dönüştürülerek elde edilir.

Aşağıda, tütünden nikotin sentezi için bileşimindeki nikotin azaltıldığı için sigara yerine tütün poatası kullanılmıştır.

#### 6.12 NİKOTİN (Tütün poatası'ndan)

Yoğunluğu 1,8 olan tütün poatasından 100 ml (her sigara fabrikasından alınabilen seyreltik ve hafifçe asidlendirilmiş poatanın buharlaştırılmasıyla elde edilebilir), derişik NaOH çözeltisi ile güçlü bazik yapılır. Bu sıcak çözeltiye su buharı gönderilerek serbest nikotin bazları damıtılır. 500 ml kadar damıttıktan sonra damıtılan sıvıya kongo kırmızısına karşı zayıf asidik reaksiyon verinceye kadar, tartılmış bir miktar katı oksalik asit katılır ve asitli çözelti şurup kıvamına gelinceye kadar buharlaştırılır. Karışım soğuyunca biraz amonyum oksamat ayrılır. Buchner hunisinden emilen kristal lapası, bir ayırma hunisinde, kullanılan oksalik aside karşılık gelen miktardan biraz daha fazla KOH ile etkileştirilir. Karışım kendi haline bırakıldıktan sonra ısıtılırsa ham nikotin, üstte yüzen kahverengi bir yağ halinde ayrılır ve soğumuş karışımdan birkaç defa eterle çalkalanarak alınır. Buharlaştırılarak derişik hale getirilen eterli çözelti katı KOH ile kurutulur ve eter damıtılır. Kalıntı küçük bir balonda vakumda damıtılır. Yüksek kaynayan kısmın tekrar damıtılması ile saf nikotin renksiz bir sıvı halinde elde edilir, kn: 110° (10 mm Hg). Nikotin atmosfer basıncında da bozunmadan damıtılabilir, kn: 240°C. Verim: 1,5-2 g.

Preparat açık havada çok çabuk esmerleşir, bundan dolayı ağzı iyi kapatılmış (terçi- han bek alevinde) cam tüplerde saklanmalıdır.

EK 1: 65-100 °C ARASINDA SUYUN BUHAR BASIÇLARI

65	187.54	83	400.6
66	195.09	84	416.8
67	204.96	85	433.6
68	214.17	85	450.9
69	223.73	87	458.7
70	233.7	88	487.1
71	243.9	89	506.1
72	254.6	90	525.76
73	265.7	91	546.05
74	277.2	92	565.33
75	263.1	93	588.60
76	301	94	610.90
77	314.1	95	633.30
78	327.3	96	657.62
80	341.0	97	682.07
81	355.	98	707.27
82	369.7	99	733.24
83	384.9	100	760.00

EK 2 : Asitler ve Bazlar

İsim	YOĞUNLUK	%	Mol/L
Derişik HCl	1.19	37	12
Derişik H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.84	95	18
Derişik HNO <sub>3</sub>	1.42	71	15
Derişik CH <sub>3</sub> COOH	1.05	100	17.5
Derişik NaOH	1.43	40	14
Derişik NH <sub>4</sub> OH	0.90	29	15



EK 3 : Dazı Organik Bileşiklerin Fiziksel Sabitleri

İsim	MA	KN(°C)	EN(°C)	d	n <sub>d</sub>	
Adipik asit	146 .14	265	153	1.360	-----	
Anilin	93 .13	184	-6.3	1.02173	1.5863	
Asetaldehit	44 .05	20.8	-121	0.7834	1.3315	
Asetik anhidrit	102 .09	139.55	-73.1	1.0820	1.39006	
Asetik" asit	60 .05	117.9	16 i 5	1-0492	1.3716	
Asetik klorür	78 .50	50.9	-112	1.1051	1.38976	
Aseton	58 .08	55.2	- 95135	0.7899	1.35538	
Aspirin	130 .17	——	135		--- -	
BenzaldeHit	105 .13	178	- 26	1.0415	1.5453	
Benzen	78 .12	80.1	5 .5	0.8765	1.5011	
Benzil klorür	125 .39	173.3	- 39	1.1002	1.5391	
Benzoik asit	122 ,13	249	122.13	1.2659	1.504	
Benzoin	212 .25		134			
Bis fenol-A	228 .29	250	152			
n-Butil alkol	74 .12	117.2	- 89.5	0.8098	1.3993	
ter-Butil alkol	74 .12	82.3	25.5	0.7337	1.3878	
n-Butil klorür	92 .57	78.44	-123.1	-0.8862	1.4021	
ter-Butil klorür	92 .57		-25.4	0.8420	1.3857	
Diazoaminobenzen	197.24		98			
Dibanzalaseton	234.30	Boz.		113	Boz.	
Diefil eter	74,12	34.5		0.7138	1.3526	
Difenilamin	159.23	302	54			
Rezorsinol	110.11	280	111	1.2717		
		M.A.	K.N.	E.N.	d	n <sub>d</sub>
N,N-Dimetilanilin		121.18	194	2.45	0.9557	1.5582
Etanol		46.07	78.5	-117.3,	0.7893	1.3611

Etil asetat	88.12	77.05	-83.6	0.9003	1.3723
Fenol	94.11	181.7	43	1,6576	1.5408
Fluoressein	332,32		314		
Fomaldehit	30,05	-21	-92	0.815	
Ftalik anhidrit	148.12	295(s)	131.5		
İyodofrom	393.73	218	123	4.008	
p-İyotanilin	219.03		67		
İyotbenzen	204,01	188.3	-31.3	1.8308	1.6200
Metanol	32.04	55	-93.9	0.7914	1.3283
Metil asetat	74.08	57	-98.1	0.9330	1.3595
Metil oranj	- 327.34		Boz.		
Naftalin	128.13	213	80.5	0.9525	1.6224
α-Naftol	144.19	288(s)	96	1.0989	1.6224
β-Naftol	144.19	295	23	1.28	
Nitrobenzen	123.11	210.8	5,7	1.2037	1.5552
o-Nitrofenol	139.11	216	-45	1.2942	1.5723
α-Nitronef talin	173.17	304(s)	61,5	1.332	
N-Nitrozodifenilamin	198.23		66.5		
P-Nitrozodimetilanilin	130.18		92,5	1.145	
D-Nitrozofenol	123.11		144(Boz)		
Pentaeritritoz	136.15	Süb.	269"		1.548
Salisilik asit	138.12	211(s)	159	1.443	1.565
Sülfanilik asit	173.9		288	1.485	
Siklohekzanol	100.16	161.1	25.1	0.9624	1.4641
Siklohekzanon	98.15	155.5	-16.4	0.9478	1.4507
Toluen	92.15	110.6	-95	0.8669	1.4951

NOT : Boz.: Bozunur, s, Süb. : Süblimleşir

#### EK 4 : Tehlikeli Haddeler.

Zehirleyici maddeler: Bu maddeler solunduğu zaman sağlık için çok tehlikelidir. Yutulması ya da deri ile teması sonucu ölüme yol açabilir. Fenol, formaldehit, metanol, nitrobenzen, o-nitrofenol,  $\alpha$ -nitronaftalin, p-nitrozodimetilanilin, anilin, benzen, difenilamin, N,N-dimetilanilin, metil oranj zehirleyici maddelerdendir.

Tahriş Edici Maddeler: Tahriş, edici maddelar deri, göz ya da solunum organları ile temas ederse bu organlarda tahrişe yol açar. Bu nedenle tahriş edici maddelerin buharları solunmamalı deri ve gözlerle temas ettirilmemelidir. Benzaldehit, p-iyotanolin, iyotbenzen, N-nitrozodifenilamin, sülfanilik asit, sikloheksanol, sikloheksanon ve toluen tahriş edici maddelerdendir.

Hafif Zararlı Maddeler: Bu maddeler vücuda alındığı zaman hafif zararlara yol açarlar. İnsan vücudu ile temastan sakınılmalıdır. Ftalik anhidrit, iyodoform, asetaldehit, aspirin, n-butil alkol, rezorsinol hafif zararlı maddelerdendir.

Tutuşabilen.-Maddeler: Bu tür maddeler, maddenin özelliğine göre hava, nem, ısı ve kıvılcım etkisiyle kolaylıkla tutuşurlar. Dolayısıyla böyle etkilerden uzak tutulmalıdır. Asetaldehit, metil Klorür, aseton, benzen, ter-butil alkol, n-butil klorür, ter-butil klorür, dietil eter, etanol, etil asetat, metanal, metil asetat, toluen ve p-nitrozodimetilanilin tutuşabilen maddelerdir.

Aşındırıcı Maddeler: Bu maddeler herhangi bir aleti ya da deriyi kolaylıkla aşındırabilirler. Aşındırıcı maddelerin buharları solunmamalı, deri, göz ve elbiseden uzak tutulmalıdır. o-Nitrofenol, asetik anhidrit, asetik asit, asetil klorür aşındırıcı maddelerdendir.

- 1- T.V.G, Solo.Tions "Organic Chemistry", Fourth Ed., John Miley, Inc. , New York (1978).
- 2- M.N. Khramkma, " Laboratory Manual of Organic Synthesis" Translated from the"Russian by Nicholas Bobrov, Mir Publishers,' Moscow (1930).
- 3- Oi March "Advanced Organic Chemistry" Second Ed., McGraw-Hill, Inc. (1977).
- 4- "Handbook of Chemistry and Physics" 61 St. Ed., 1980-1931, CRC Press.
- 5- Doç.Dr. Ender Erdik "Denel Organik Kimya" A.Ü. Fen Fakültesi, Organik Kimya Araştırma Enstitüsü, Ankara (1978).
- 6- Doç. Dr. Tahsin Uyar "Organik Tepkimeler" Okan Yayıncılık, Ankara (1933 )
- 7- Gattermann ve vicland, "Organik Kimya Laboratuvarı" , Çeviri: C. Dikmen vs L. Erganer, unimat Basımevi" Ankara (1965)
- 8- Doç. Dr. Ahmet Akar "Deneysel Organik Kimya" İ.T.O. Fen- Edebiyat Fakültesi, Yayın No: 5, İstanbul (1984).
- 9- Prof. Dr. Enis Gskay "Organik Kimya" 3. Baskı, Hacettepe Üniversitesi Yayınları A-17,- Ankara (1983).
- 10- Prof. Dr. Enis Oskay "Denel Organik Kimya" Hacettepe Üniversitesi Yayınları A-29, ankara (1979).

## ORGANİK KİMYA LAB. SONUÇ RAPORU

Adı Soyadı:

Grup No:

Deneyin Adı:

Deneyin Amacı:

Deneyin Yapılışı:

Ürün Kütlesi (g):

EN(°C):

% Verim:

Tepkime Mekanizması:

## ORGANİK KİMYA LAB. SONUÇ RAPORU

Adı Soyadı:

Grup No:

Deneyin Adı:

Deneyin Amacı:

Deneyin Yapılışı:

Ürün Kütlesi (g):

EN(°C):

% Verim:

Tepkime Mekanizması:

## ORGANİK KİMYA LAB. SONUÇ RAPORU

Adı Soyadı:

Grup No:

Deneyin Adı:

Deneyin Amacı:

Deneyin Yapılışı:

Ürün Kütlesi (g):

EN(°C):

% Verim:

Tepkime Mekanizması:

## ORGANİK KİMYA LAB. SONUÇ RAPORU

Adı Soyadı:

Grup No:

Deneyin Adı:

Deneyin Amacı:

Deneyin Yapılışı:

Ürün Kütlesi (g):

EN(°C):

% Verim:

Tepkime Mekanizması:



## ORGANİK KİMYA LAB. SONUÇ RAPORU

Adı Soyadı:

Grup No:

Deneyin Adı:

Deneyin Amacı:

Deneyin Yapılışı:

Ürün Kütlesi (g):

EN(°C):

% Verim:

Tepkime Mekanizması:

## ORGANİK KİMYA LAB. SONUÇ RAPORU

Adı Soyadı:

Grup No:

Deneyin Adı:

Deneyin Amacı:

Deneyin Yapılışı:

Ürün Kütlesi (g):

EN(°C):

% Verim:

Tepkime Mekanizması:

## ORGANİK KİMYA LAB. SONUÇ RAPORU

Adı Soyadı:

Grup No:

Deneyin Adı:

Deneyin Amacı:

Deneyin Yapılışı:

Ürün Kütlesi (g):

EN(°C):

% Verim:

Tepkime Mekanizması:

ORGANİK KİMYA LAB. SONUÇ RAPORU

Adı Soyadı:

Grup No:

Deneyin Adı:

Deneyin Amacı:

Deneyin Yapılışı:

Ürün Kütlesi (g):

EN(°C):

% Verim:

Tepkime Mekanizması:

## ORGANİK KİMYA LAB. SONUÇ RAPORU

Adı Soyadı:

Grup No:

Deneyin Adı:

Deneyin Amacı:

Deneyin Yapılışı:

Ürün Kütlesi (g):

EN(°C):

% Verim:

Tepkime Mekanizması:

## ORGANİK KİMYA LAB. SONUÇ RAPORU

Adı Soyadı:

Grup No:

Deneyin Adı:

Deneyin Amacı:

Deneyin Yapılışı:

Ürün Kütlesi (g):

EN(°C):

% Verim:

Tepkime Mekanizması: