

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN FAKÜLTESİ, KİMYA BÖLÜMÜ

ORGANİK KİMYA LABORATUVARI II

EDİTÖR

Prof.Dr.Nurettin YAYLI

Diğerleri

Organik Kimya Anabilim Dalı Öğretim Elemanları

Trabzon 2012

İÇİNDEKİLER

DENEY 1	Yükseltgenme(Siklohekzanon, Benzoik asit).....	6
DENEY 2	İndirgeme(Azoksibenezen).....	18
DENEY 3	Nükleofilik Alifatik Substitüsyon(Etil Bromür).....	26
DENEY 4	Karbon-Heteroatom Çok Katlı Bağlara Katılmalar(Ürotropin).....	35
DENEY 5	Moleküler Çevrilmeler (α -Metil İndol).....	43
DENEY 6	Nükleofilik Aromatik Substitüsyon (İyodobenzen).....	53
DENEY 7	Karbon-Karbon Çok Katlı Bağlara Katılmalar (Siklohekzanol).....	62
DENEY 8	Eliminasyon (Siklohekzen).....	78
DENEY 9	Elektrofil Aromatik Substitüsyon (o-, p-nitrofenol).....	86
DENEY 10	Nükleofil Açıl Substitüsyon (Asetoasetik ester).....	98

ÖĞRENCİLERİN DİKKATİNE

- Laboratuvar kazalarına ve zehirlenmelere ilişkin talimatı okuyunuz.
- Bir kaza anında derhal laboratuvar görevlisine başvurunuz.
- Su ve butan gazı musluklarını kullanılmadığı hallerde kapalı tutunuz.
- Zehirli maddelere kapalı ocakta çalışınız.
- Gaz çıkışı olan denemeleri kapalı ocakta yapınız.
- Eter, Alkol gibi çözücülerle bek alevi yanında çalışmayınız.
- Laboratuvar dikkatli, sessiz, düzenli ve temiz çalışınız.
- Lavaboları süzgeç kağıdı v.s. atarak tıkamayınız.
- Aspiratörleri çalıştırarak laboratuvar havasını sürekli temiz tutunuz.
- Laboratuvar çalışmalarında gözlerinizi koruyunuz. Mümkünse gözlük takınız.
- İzin verilmeyen denemeleri yapmaya kalkışmayınız.
- Cam kesme, mantar delme ve geçirme işlemlerini bez kullanarak yapınız.
- Laboratuvar bitiminde masanızı temizleyiniz.
- Aletleri dikkatli kullanınız, temiz bırakınız.
- Laboratuvar bitiminde su ve gaz musluklarını kapatınız, elektrik fişlerini çekiniz.
- Asid ve baz ilavelerini dikkatli yapınız.
- Deneylerde belirtilmediği sürece derişik asid kullanmayınız.
- Kimyasal maddelerin tadına bakmaya kalkışmayınız.
- Zehirli ve yakıcı sıvıları ağız yoluyla çekmeyiniz.
- Isıtmaları dikkatli yapınız.
- Isıtma yapılan tüpün ağzını kendinize veya arkadaşınıza doğru tutmayınız.
- Reaktif şişelerinin ağzını açık bırakmayınız.
- Laboratuvara başlamadan önce denemelerin teori ve pratiğini iyice öğreniniz.

LABORATUVAR KAZALARI VE İLK YARDIM

YANGINLAR

Yangın çıktığında yapılacak ilk iş, paniğe kapılmadan gaz musluklarını kapatmak ve çevredeki bütün yanıcı maddeleri uzaklaştırmaktır. Bir beherya da balon içindeki madde alev alırsa, acele bir şekilde masadaki diğer yanıcı maddeler uzaklaştırılmalı, tüm elektrikli ısıtıcılar kapatılmalıdır. Alevi söndürmek için üflememeli ve kesinlikle su kullanılmamalıdır. Alev, hava ile teması kesilerek söndürülmelidir. Bu amaçla, ıslak, temiz bir bez, havlu veya kum kullanılabilir. En iyisi bir "Yangın Söndürücü" kullanmaktır. Elbise tutuşunca, alev bir havlu ile bastırılarak söndürülmeli, varsa duş kullanılmalıdır. Böyle bir tutuşmada kişinin koşmaması gerekir. Çünkü koşmak yanmayı hızlandırır. Gerekirse kişinin koşması engellenmeli, yere yatırılıp bir battaniyeye sarılarak yangın söndürülmelidir.

Yangın anında derhal itfaiyeye haber verilmelidir.

PATLAMALAR

Laboratuvarlarda çeşitli patlamalar da kaza nedenidir. Yapılan reaksiyonun hızı fazla ise her an bir patlama olabilir, bu tür reaksiyonlarda çok dikkatli çalışmalı ve koruma gözlüğü kullanılmalıdır. Örneğin metalik sodyumun suyla reaksiyonu çok ağır kazalara neden olabilir. Sodyum parçacıkları ve artıkları hiç bir zaman çöp kutalarına ve lavabolara atılmamalı ve havada açık olarak bırakılmamalıdır. Sodyum artıkları, bir miktar alkolde çözülerek yok edilmelidir. Peroksitler, kloratlar, azotürler gibi maddelerle çalışmalarda, kapalı tüplerde yapılan ısıtmalarda gerekli emniyet tedbirleri mutlaka alınmalıdır.

KESİKLER

Kesik küçük ise, birkaç dakika sıkılarak kanatılır ve kesik içinde cam kalmamasına dikkat edilir, sonra hidrojen peroksitli su ile yıkanır ve kesik üzerine yara tozu konarak sarılır. Derin kesiklerde doktora başvurulur ve ilk yardım olarak, kan kaybını önlemek için kanayan yerin hemen üstü kuvvetlice sıkılır, fakat bu devamlı sıkma beş dakikayı geçmemelidir.

YANIKLAR

Yanıklar su ile yıkanmamalıdır. Hafif yanıklarda deri kabarmamıştır. Yanık önce alkolle yıkanmalı, sonra vazelin veya yanık merhemi sürülerek üstü açık bırakılmalıdır. Ağır yanıklarda, ya da derinin kızardığı, parlaklaştığı yanıklarda geçikmeden taze

hazırlanmış % 5 lik tannen çözeltisi veya % 1 lik sodyum bikarbonat çözeltisi sürölüp, hemen tıbbi yardım istenmelidir.

Asid Yanığı: Asidlerin ele dökölmesi veya yüze sıçraması durumunda bunların değdiğı yer önce bol su ile, sonra doymuş bikarbonat çözeltisi ile yıkanır.

Alkali hidroksidlerin sıçradığı yer ise yine önce bol su ile, sonra % 1 lik asetik asid ile yıkanır.

Brom'un neden olduğı yanıklarda deri hemen su ile yıkanıp kurutulur. Sonra petrol eteri veya alkol ile yıkanır. Deri gliserin ile iyice ovulur. Birkaç dakika sonra gliserin giderilir ve yanık merhemi sürölür.

Sodyum: Deri üzerindeki küçük sodyum parçacıkları uzaklaştırılır. Deri su ile iyice yıkandıktan sonra % 1 lik asetik asid çözeltisi ile yıkanır. Kurutulur ve zeytin yağına batırılmış steril bez ile sarılır.

Fosfor: Deri su ile iyice yıkandıktan sonra % 1 lik gümüş nitrat çözeltisi ile sonra su ile yeniden yıkanır.

Organik bileşikler: Organik maddeler deriye bulaşmışsa, alkol veya aseton gibi bir çözücü ile, sonunda da sıcak su ve sabun ile yıkanmalıdır.

GÖZ KAZALARI

Hemen doktora başvurmak gerekir. Geçikme tehlikeli olabilir.

Asid: Göz yıkayıcı veya bir piset kullanarak göz bol su ile yıkanmalıdır. Daha sonra göz % 1 lik sodyum bikarbonat çözeltisi ile yıkanır.

Baz: Asidde olduğı gibi, göz bol su ile yıkanır. Daha sonra % 1 lik borik asid çözeltisi ile yıkanır.

Brom: Bol su ile iyice yıkandıktan sonra % 1 lik sodyum bikarbonat çözeltisi ile yıkanır.

ZEHİRLENMELER

Madde ağızda fakat yutulmamışsa hemen dışarı atılır, tekrar tekrar su ile yıkanır. Madde yutulmuş ve hasta baygın değilse dört veya beş bardak sabunlu sıcak su veya tuzlu ılık su gibi kusturucular verilerek mide boşaltılır. Zehir bilinmiyorsa, iki çay kaşığı tannik asid bir bardak suda karıştırılıp içirilir. Mide temizlendikten sonra süt, çiğ yumurta ve lapa verilir. Zehir biliniyorsa aşağıdaki işlemler yapılmalıdır.

Asidler: Kireç suyu, magnezyum oksid bulamacı veya karbonat bol suyla içirilir. Daha sonra süt veya lapa verilir. Kusturma yapılmaz.

Bazlar: Sirkeli su, % 1 lik asetik asit, limon veya portakal suyu verilir. Bol su içirilerek bazın seyrelmeli sağlanır, sonra lapa veya süt verilir.

Siyanürler: % 1 lik sodyum tiyosülfat veya sodyum bikarbonatla bazikleştirilmiş % 0.025 lik potasyum permanganat çözeltisi verilir.

Alkoller: Önce kusturucu, sonra her 15 dakikada bir kahve verilir. Solunum güçleşmişse yapay solunum yapılır veya oksijen verilir.

Fenoller: Ağız alkolle çalkalanır ve biraz alkollü içki veya suda çırpılmış çiğ yumurta içirilir.

Benzen: Yutulmuşsa kusturucu verilir, sonra magnezyum sülfat veya sodyum sülfat tuzu içirilir. Solunumla alınmışsa açık havaya çıkartılır veya oksijen verilir ve mutlak dinlenme sağlanır.

Brom veya Klor: Solunumla çok az alınmışsa biraz kloroform koklatmak yeter, fazla miktarlar için oksijen verilir. Yutulmuşsa % 3 lük karbonat çözeltisi veya 10 g. magnezyum oksidin 150 ml sudaki süspansiyonu veya süt içirilir.

Formaldehid ve Formalin: Solunumla alınmışsa oksijen verilir ve dinlenme sağlanır. Deriye değmişse sabunlu su ile yıkanır. Yutulmuşsa bir kaşık karbonatlı su ve hemen arkasından süt verilir.

Fluorürler ve İnsektisitler: Kireç suyu veya % 2 lik kalsiyum klorür çözeltisi verilir ve sonra magnezyum veya sodyum sülfat tuzu içirilir.

Tahriş Edici Zehirler: (Sb, As, Cu, Pb, Hg, Ag, Zn, diğer metaller ve tuzları, iyot, fosfor ve bazı bileşikleri) önce sabunlu su ve tuzlu su gibi bir kusturucu ile mide boşaltılır. Sonra süt veya lapa verilir. Bakır veya civa zehirlenmelerinde suda veya sütte çırpılmış yumurta akı içirilir. Gümüş bileşikleri ile zehirlenmede bol miktarda tuzlu su içirilir. İyot zehirlenmesinde un veya nişastanın sudaki bulamacı verilir. Fosfor zehirlenmesinden sonra kesinlikle yağlı bir yiyecek verilmez, magnezyum veya sodyum sülfat gibi bir müşhil verilir.

DENEY 1

YÜKSELTGENME

Genel olarak yükseltgenme elektron kaybetmedir. Örneğin $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$ reaksiyonu bir yükseltgenme reaksiyonudur.

Bu nedenle yükseltgeyiciler elektron ilgileri yüksek olan bileşiklerdir (Elektrofil). Diğer taraftan, elektron verme eğilimleri fazla olan bileşikler (nükleofil) kolay yükseltgenebilirler.

- a) Bir grup veya molekülden bir elektron uzaklaşması
- b) Bir molekülden bir hidrojen atomunun uzaklaşması (Aldehitlerin radikalik oto oksidasyonu örneği gibi)
- c) Bir molekülden bir hidrür iyonunun ayrılması (Örneğin Cannizaro reaksiyonu)
- d) Moleküle oksijen sokulması
- e) Katalitik dehidrogenasyon da aynı zamanda yükseltgenme reaksiyonlarıdır.

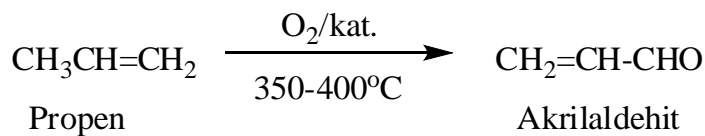
Bu açıklamaya uygun olarak nitrat asidi, hidrojen peroksit, perasitler, SeO_2 , Cl_2 , Br_2 , Kromik asit, KMnO_4 , kurşun tetraasetat gibi güçlü elektrofil reaktifler yükseltgen olarak uygun bileşiklerdir.

Metil ve Metilen Gruplarının Yükseltgenmesi

Düz zincirli doymuş hidrokarbonlar en güç yükseltgenetilen organik bileşiklerdir. Çok kullanılan yükseltgenler, örneğin KMnO_4 normal ve oldukça yüksek sıcaklıkta alkanlara etkimez. Ancak şiddetli koşullarda-örneğin sıcak kromik asitler-bir yükseltgenme söz konusu olabilir. Yükseltgenme büyük olasılıkla bir radikalik mekanizma üzerinden yürür.

Bir alkil grubu eğer bir çifte bağa örneğin bir karbonil grubuna veya bir aromatik halkaya bağlı durumda ise bunun yükseltgenmesi daha kolaydır ve reaksiyon oldukça seçimli yürür. Bu durumda reaksiyon sonu ürünleri karboksilli asitler olmakla birlikte, yükseltgeme koşullarına göre aldehit ve hatta alkollerde elde edilebilir.

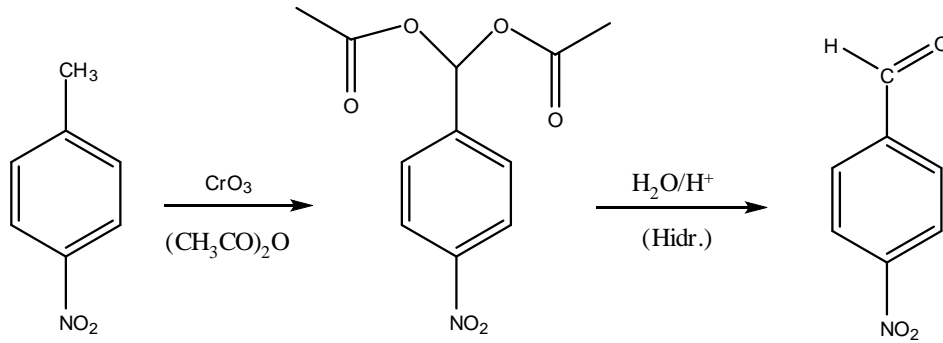
Bir metil veya metilen grubunun bir olefinik bağla aktive edilmesi sonucu her zaman doymamış karbonil bileşikleri elde edilemez. Çünkü $\text{C}=\text{C}$ çifte bağları asidik yükseltmeyicilerle ve KMnO_4 ile alkil gruplarından daha hızlı reaksiyona girer. Ancak oksijen ve SeO_2 bu amaçlara uygundur. Örneğin teknikte akrolein, propenden gaz fazında ve $350-400^\circ\text{C}$ de, bir bakıroksit katalizatörü üzerinde oksijenle elde edilir.



Metillenmiş Aromatik Bileşiklerin Aldehitlere Yükseltgenmesi

Metillenmiş aromatik bileşiklerin aromatik aldehitlere yükseltgenmesinde büyük güçlüklerle karşılaşılır; çünkü oluşan aldehitler kolaylıkla karboksilli asitlere yükseltgenebilirler. Bu nedenle oluşan aldehit ya devamlı olarak reaksiyon ortamından uzaklaştırılmalı veya kararlı bir türevine dönüştürülmelidir.

Metillenmiş aromatik bileşikler, aset anhidritli ortamda CrO_3 ile aldehit basamağına yükseltgenebilirler; reaksiyon sonunda aldehit diasetat türevi şeklinde ele geçer. Söz konusu türevin hidroliziyle istenen aldehit ele geçer.

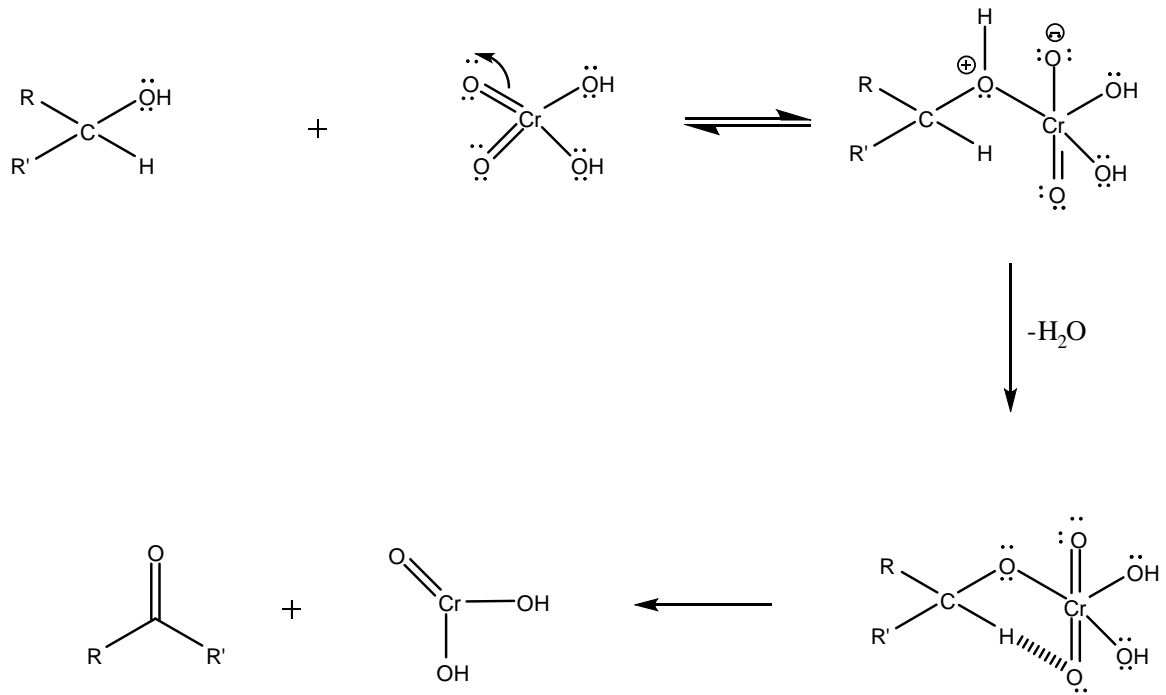


Primer ve Sekonder Alkollerin Aldehit ve Ketonlara Yükseltgenmesi

Primer alkollerin aldehitlere yükseltgenmesinde, oluşan aldehitin bazı reaktiflerle kolaylıkla karboksilli asitlere yükseltgenebilmesi nedeniyle zorluklarla karşılaşılır. Bu nedenle oluşan aldehidin sürekli ortamdan uzaklaştırılması gerekir; aldehitin kaynama noktası genellikle alkolinkinden oldukça düşük olduğundan bu olanaklıdır. Ketonlar ancak şiddetli koşullarda C-C bağının kopmasıyla yükseltgendiklerinden, sekonder alkollerin ketonlara yükseltgenmesinde fazla zorlukla karşılaşılmaz.

Yükseltgen olarak çoğunlukla kromat asidi, Bikromat/ H_2SO_4 , HNO_3 , MnO_2 ve SeO_2 kullanılır.

Kromat asidi ile yükseltgenmede alkol nükleofil olarak kromat asidine saldırır ve bir molekül su ayrılmasıyla bu kromat esteri oluşur. Reaksiyonun ikinci basamağı büyük olasılıkla halkalı bir intermediyat üzerinden yürür; alkolün $-\text{H}$ atomu kromata transfer olur ve böylece metal altı değerlikli halden dört değerlikli hale geçer.

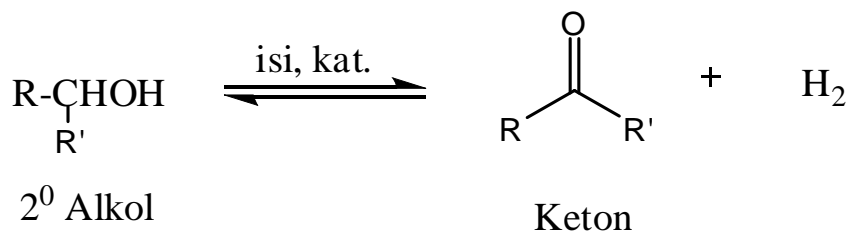
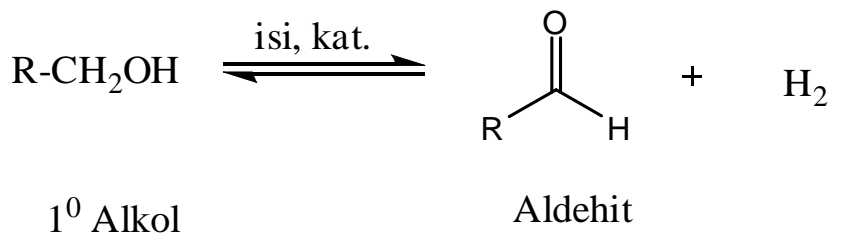


Karbonil Bilesigi

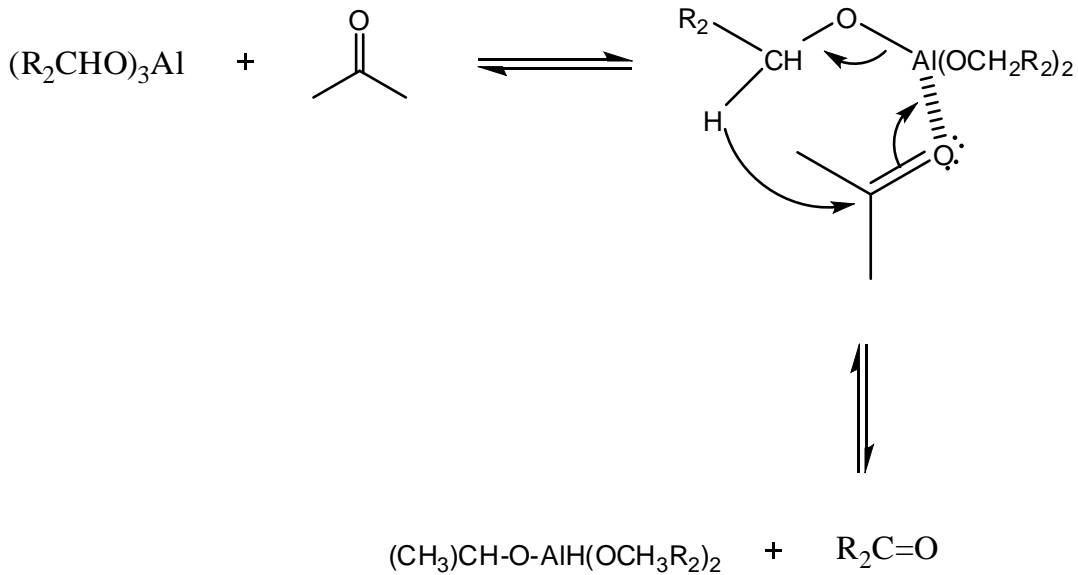
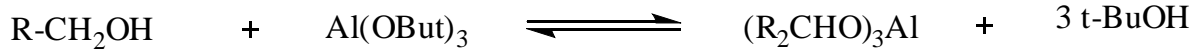
Böyle bir yükseltgenme ile primer alkoller % 60 kadar bir verimle aldehitlerle yükseltgenebilirler.

Primer alkoller tersiyer butil kromat ve MnO_2 ile yükseltgendiklerinde aldehit verimi oldukça yüksek olur. Bu reaktiflerle doymamış ve aromatik aldehitler de iyi verimle elde edilebilirler.

Primer ve sekonder alkollerin katalitik dehidrogenasyonu ile aldehit ve ketonların eldesi preparatif ve teknik açıdan çok önemlidir. Katalizör olarak genellikle metalik bakır, gümüş, çinko oksit ve bakır kromit kullanılır.



Dehidrogenasyon endotermik olduğundan, katalizörlerin sürekli ısıtılması gerekir. Ancak sıcaklık 400-450° nin üzerine çıkmamalıdır. Sekonder alkoller "Oppenauer Yöntemi" ile de ketonlara yükseltgenebilirler. Bu yöntemde bir sekonder alkol ketona yükseltgenirken keton da bir sekonder alkole indirgenir. Reaksiyon bir denge reaksiyonu olduğundan ilave edilen ketonun (genellikle aseton) aşırısı kullanılarak dengenin sağa kayması sağlanır.

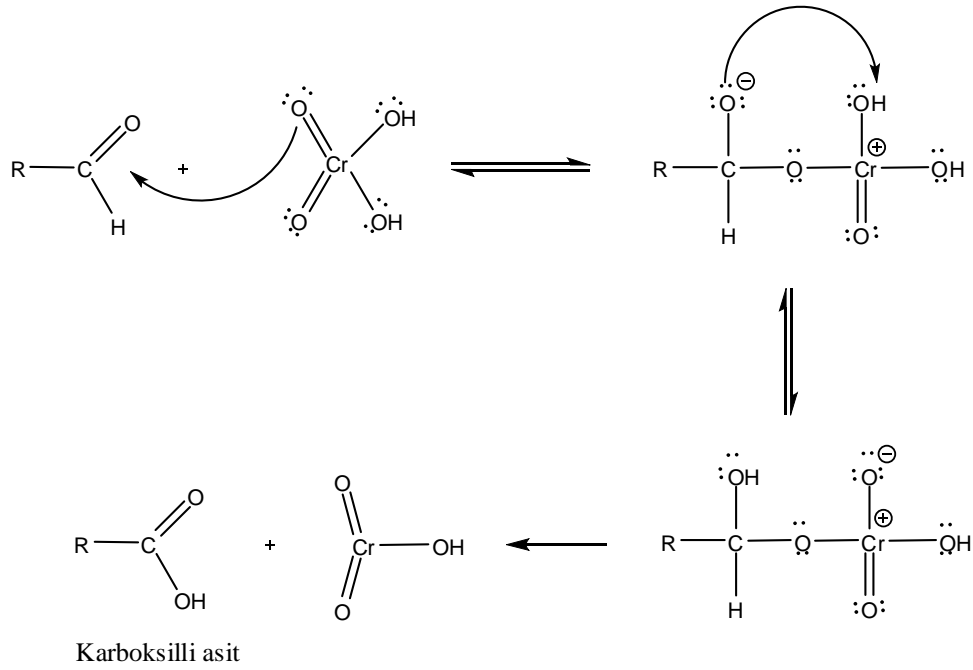


Reaksiyonda bazen aseton yerine sikloheksanonde kullanılır. Yöntem alkoller için spesifik olduğundan, olefinik bağlar ve fenolik gruplar içeren bileşiklerin yükseltgenmesi için çok elverişlidir.

Primer Alkollerin ve Aldehitlerin Karboksilli Asitlere Yükseltgenmesi

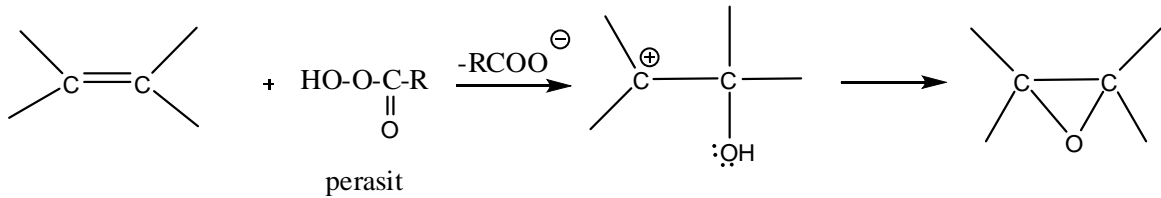
Primer Alkolleri aldehitlere yükseltgeyebilen yükseltgenler, primer alkollerden ve aldehitlerden karboksilli asitlerin eldesinde de kullanılabilirler.

Bir aldehidin kromat asidi ile yükseltgenmesinde de alkollerin yükseltgenmesinde olduğu gibi, ara ürün olarak bir kromat ester oluşur ve bundan sonra kromat asidine bir H atomu transfer edilir.



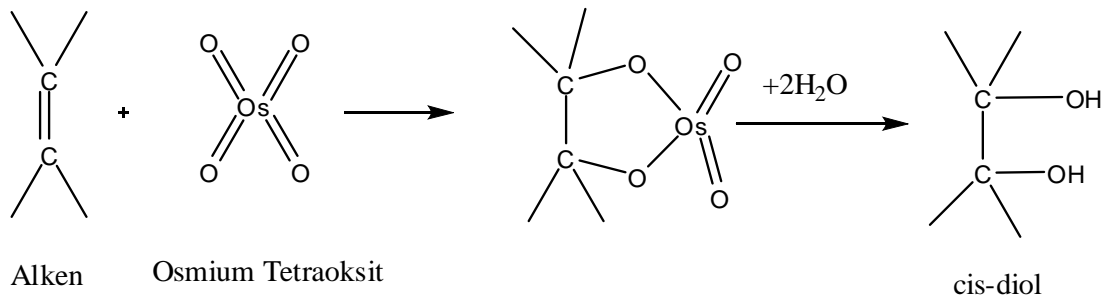
Karbon-Karbon Çok Katlı Bağlarının Yükseltgenmesi:

Karbon-Karbon çifte bağlar perasitlerle reaksiyona girerek epoksitleri oluştururlar. En çok kullanılan perasitler performik asit, perasetik asit, trifluoroperasetik asit ve karo (Caro) asididir (H_2SO_6). Eğer performikasit veya trifluoro perasetik asit kullanılırsa, oluşacak karboksilli asit, epoksit halkasının açılması ve bir diolmonoesterin oluşmasını sağlayacak kadar kuvvetli bir asittir. Reaksiyon, protonlanmış epoksitteki daha az substitue olmuş C atomuna nükleofilik saldırı ile yürüyen bir $\text{S}_{\text{N}}2$ reaksiyonudur.



Epoksitler, sulu asitlerle ve bazlarla 1,2-diolleri verirler; ancak olefinlerin başka yöntemlerle doğrudan diollere yükseltgenmesi mümkündür.

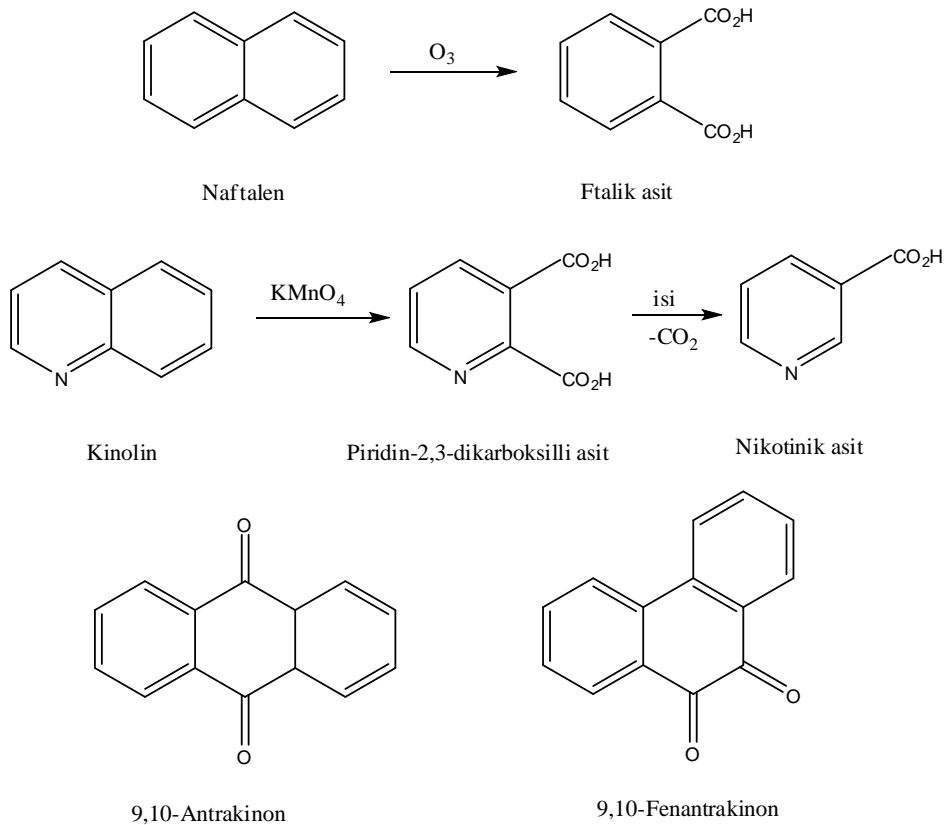
Olefinler, eterde OsO_4 ile Cis 1,2 diolleri oluştururlar. Reaksiyon halkalı Osmat esteri üzerinden yürür. Esterin Hidroliziyle cis-diol oluşur.



KMnO₄ de olefinleri Osmiyum tetrokside benzer şekilde etkiler. Yükseltgenmenin daha ileri basamaklara gitmemesi için alkali çözeltilerde çalışmak uygun olur. Alkali KMnO₄ çözeltisi çifte bağın belirlenmesi bakımından çok önemlidir. Çifte bağ mevcudiyetinde reaktifin rengi kaybolur.

Olefinlerin ozon ile yükseltgenmesi ile ise (ozonoliz) çifte bağın yeri belirlenir. Reaksiyonda önce ozonür oluşur bunu izleyerek ortama su ilave edilir veya ozonür bir indirgen ile muamele edilir.

Daha şiddetli koşullarda aromatik bileşikler (özellikle poliaromatik bileşikler) C-C bağının bölünmesiyle yükseltgenirler. Örneğin naftalenin V₂O₅ üzerinde hava oksijeniyle 350-385°C de yükseltgenmesi sonucu ftal anhidrit oluşur. Aynı şekilde daha yüksek sıcaklıklarda (400-500°C) Benzenden maloik anhidrit ele geçer. Aromatik halkalar ozon etkisiyle de bölünebilirler.



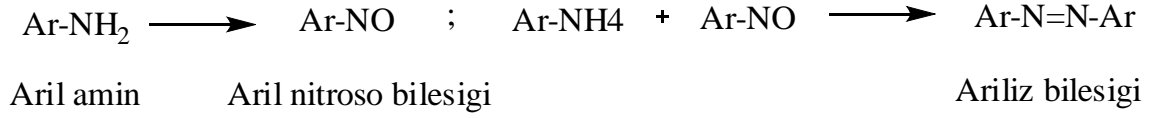
Sekonder Alkollerin Ketonlara Yükseltgenerek Bölünmesi

Alifatik ketonlar ve sekonder alkoller kromat asidi veya HNO₃ ile şiddetli koşullarda karboksilli asit karışımı vererek yükseltgenirler. Sekonder alkoller yükseltgenlerle önce yükseltgenirler. Ketonlar alkali, KMnO₄ ile de aynı şekilde yükseltgenirler.

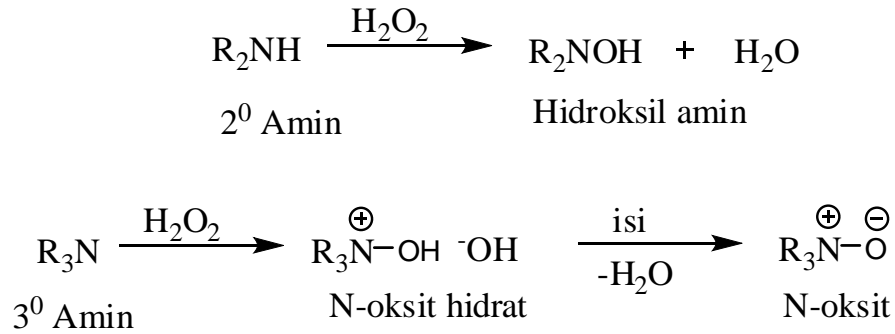
Azot İçeren Bazı Bileşiklerin Yükseltgenmesi

Primer aminler kolay yükseltgenirler, havada bırakıldıklarında yüzeyde yükseltgenme sonunda karışık ürünler oluştururlar. Bu ürünler genellikle nitro ve nitroso bileşikleridir.

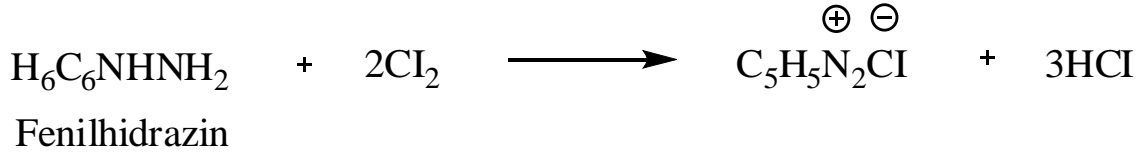
Örneğin:



Trifluoro ye asetik asit primer aminleri doğrudan nitro bileşiklerine yükseltger. Sekonder aminler ise H_2O_2 ile hidroksil aminlere yükseltgenirler.



Arilhidrazinle, klor ve bromla diazonyum tuzlarını verirler. Örneğin:

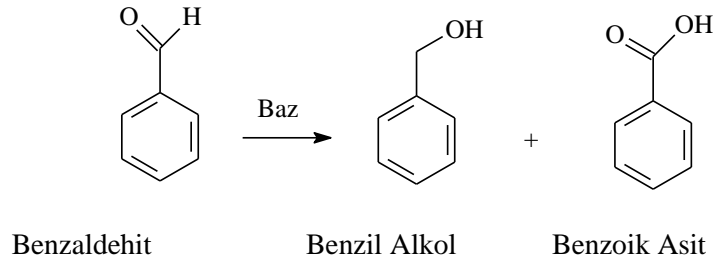


DENEY 1

YÜKSELTGENME

CANIZZARO REAKSİYONU

Reaksiyon:



MA: 106 g/mol 122 g/mol 108 g/mol

K.N: 179°C 249°C 205°C

Kimyasallar:

1. 5,6 g KOH	4. NaHSO ₃	7.
2. 6,4 mL Benzaldehit	5. MgSO ₄	8.
3. 6 mL Eter	6. 16 mL der. HCl	9.

Gerekli Malzemeler: Erlen, adi huni, adi süzgeç kağıdı, termometre, destilasyon balonu, ayırma hunisi, evaporatör.

Denevin Yapılışı:

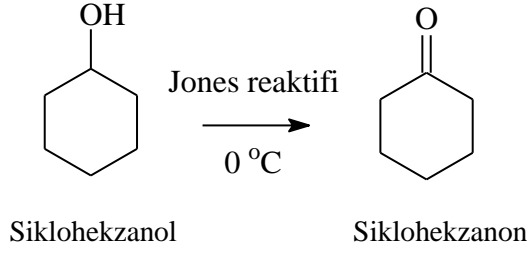
1. Bir şişede KOH (5,6 g) 5 mL suda çözülür ve 10°C' ye kadar soğutulur. Benzaldehit (6,4 mL) katılır ve şişenin kapağı kapatılarak bir elüsyon elde edilene kadar çalkalanır. Bir gün bekletilir ve oluşan benzoatı çözmek için 20 mL su ilave edilir.
2. Reaksiyon karışımı bir ayırma hunisine alınır, şişede kalanlar 6 mL eterle çalkalanarak ayırma hunisine aktarılır. Sulu faz karışımdan ekstrakte edilir(atmayınız), organik karışım iki kere daha eter ile ekstrakte edilir.
3. Eterli faz 5 mL kalıncaya kadar evaporatör de çekilir ve sonra sulu NaHSO₃ çözeltisiyle ve suyla yıkanır, MgSO₄ üzerinde kurutulur. Eter evaporatörde uçurulur ve benzil alkol elde edilir(K.N=205°C, Verim yaklaşık %80 dir).
4. Sulu faz HCl- buz karışımı dökülerek (16 mL der. HCl, 16 mL su ve 20 g buz) nötrleştirilir. Ayrılan benzoik asit süzülür, soğuk suyla yıkanır ve sıcak sudan kristallendirilir (E.N:121°C , Verim yaklaşık %18).

Sorular:

1. Benzil alkol ve benzoik asidin sentez mekanizmasını yazınız?
2. Deneyde kullanılan baz ne amaçla kullanılmıştır açıklayınız?
3. İki farklı yükseltgenme reaktifi yazınız ve avantajlarını tartışınız?

SİKLOHEKZONON SENTEZİ

Reaksiyon:



MA: 100 g/mol 98g/mol

K.N: 161°C 155°C

Kimyasallar:

1. 6 g Na ₂ Cr ₂ O ₇	4. 10 mL %5'lik Na ₂ CO ₃
2. 4.5 konsantre H ₂ SO ₄	5. Na ₂ SO ₄
3. 25 mL Petrol eteri	

Gerekli Malzemeler: Erlen, beher, adi huni, adi süzgeç kağıdı, termometre, destilasyon balonu, ayırma hunisi, evaporatör, magnetik karıştırıcı, geri soğutucu

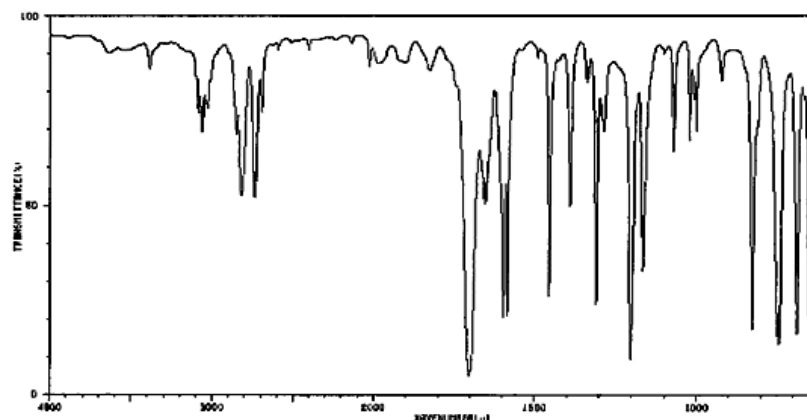
Deneyin Yapılışı:

- Jone's Reaktifinin Hazırlanışı:** 150 mL'lik behere 6 g Na₂Cr₂O₇ konularak 25 ml suda çözülür. Daha sonra 4.5 mL konsantre H₂SO₄ yavaş yavaş ilave edilir ve kontrollü bir şekilde soğutulurak homojen bir çözelti elde etmek için çalkalanır. Böylece Jone's reaktifi hazırlanmış olur.
- 150 mL'lik erlene bir magnet, 25 mL petrol eteri ve 3mL sikloheksanol konulur. Buz banyosunda magnetik karıştırıcı ile iyice karıştırılarak soğutulur. Buna ayırma hunisine konulmuş Jone's reaktifi saniyede 3 damla düşecek şekilde ilave edilir. Toplam ilave 10 dakika kadar sürmelidir. Jone's reaktifinin ilavesi bittikten sonra çözelti buz banyosunun içinde ilave 20 dakika daha karıştırılır.
- Çözeltinin tamamı ayırma hunisine konup petrol eteriyle ekstrakte edilir ve alt faz atılır. Petrol eter fazı 10 mL %5'lik Na₂CO₃ ile yıkanır ve alt faz yine atılır. Daha sonra eter fazı alınıp Na₂SO₄ ile kurutulur ve süzülür.
- Eter evaporatörde buharlaştırılır. Böylece balonda kalan sikloheksanon olup basit destilasyonla destillenir K.N: 155°C.

Sorular:

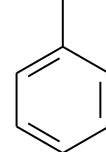
- Sikloheksanon sentez mekanizmasını yazınız.
- Yükseltgenme reaksiyon mekanizmasını yazınız?
- En az iki farklı yükseltgenme reaktifi yazınız ve avantajlarını tartışınız?

IR

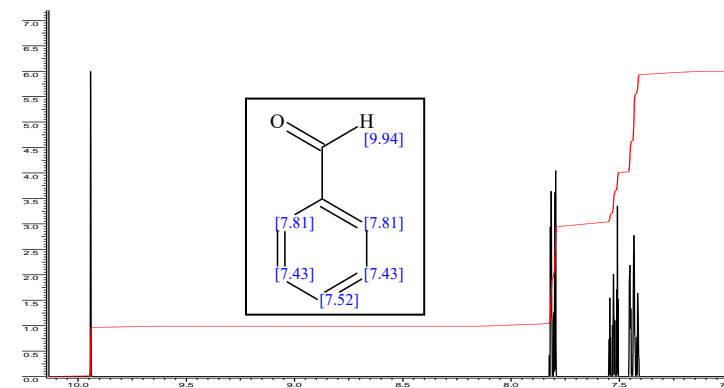


4000 3000 2000 1500 1000

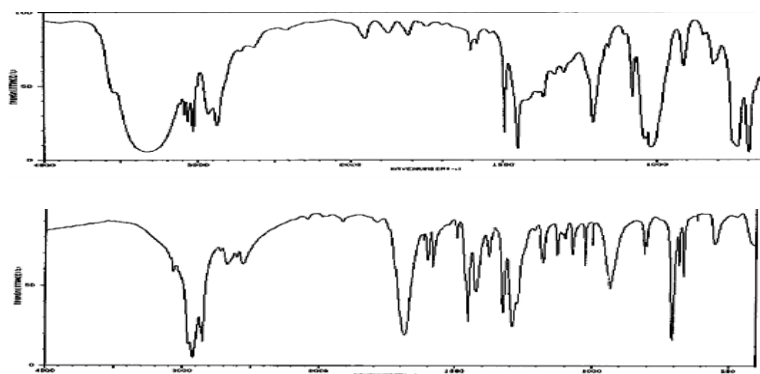
O H



NMR

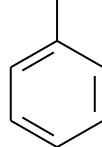


IR

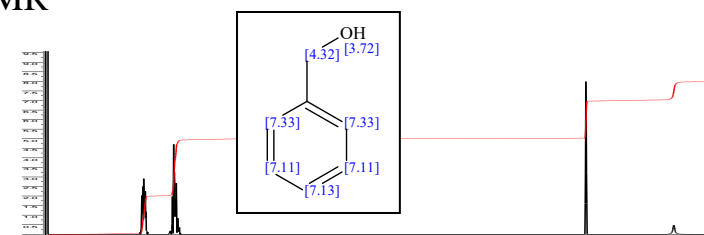


4000 3000 2000 1500 1000

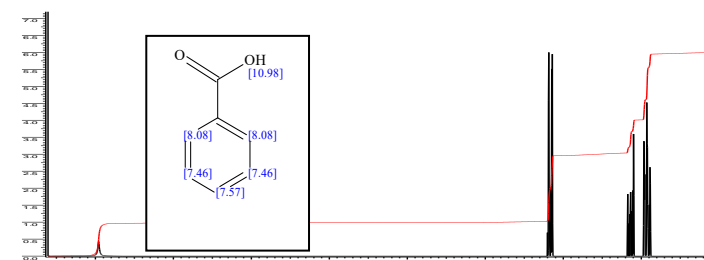
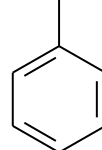
OH



NMR



O OH



.....DENEY RAPORU

<u>Deneyin Adı:</u>	
<u>Adı ve Soyadı:</u>	<u>Tarih:</u> ____/____/2011
<u>Numarası:</u>	<u>Deney Nosu:</u>
<u>Kaynaklar:</u> 1.	
2.	
3.	
<u>Reaksiyon Denklemi:</u>	
M.A.:	
<u>Kimyasallar</u>	<u>Miktarları (..... mol)</u>
1.	
2.	
3.	
4.	
5.	
<u>Deney Düzenekleri:</u>	<u>Şekilleri:</u>
1.	
2.	
3.	
4.	
5.	
<u>Deneyin Yapılışı:</u>	

% Verim:	k.n.=	veya	e.n.=
<u>Reaksiyon Veriminin Hesaplanması:</u>			
<u>Teori ile ilgili sorular:</u>			
1.			
2.			
3.			
4.			
5.			

Sentezlenen Bileşiklerin ¹H NMR ve IR Dataları:

NMR	Kim. kayma değeri (ppm)	İntegral	Proton türü	IR	Pik Türü	Dalga Boyu (cm ⁻¹)
a				a		
b				b		
c				c		
d				d		
e				e		
f				f		

Deneyin Teslim Tarihi:.....

Sorumlu Öğr. Elem. ve İmzası:.....

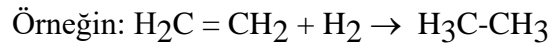
DENEY 2:

İNDİRGENME

İndirgenme üç farklı yöntemle gerçekleşir.

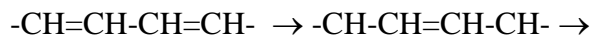
- a) Oksijenin uzaklaşması,
- b) Elektron kazanılması,
- c) Hidrojen katılması, Hidrojen katılması da iki farklı şekilde olur.

1) Hidrogenasyon: Hidrojenin doymamış bir sisteme katılması



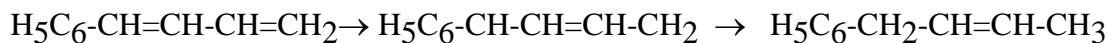
2) Hidrogenoliz: Hidrojenin, bağın kaynamasıyla birlikte katılması.

Alifatik Hidrokarbonların İndirgenmesi: Alkanlar ancak C-C bağının kopmasıyla indirgenirler. Örneğin, siklopropandan propan eldesi. İndirgenme katalitik olarak gerçekleşir. Alken ve alkinler uygun katalizatörler mevcudiyetinde hidrojen katarlar. Üçlü bağlar ikili bağlardan daha çabuk indirgenirler. Konjuge dienler polienler ve karbonil grubuna konjuge durumda olefinik bağlar içeren bileşikler elektron transfer reaktifleriyle (sodyum/alkol, sodyum amalgam, çinko/asetik asit ve metal/NH₃ sistemleri) de indirgenebilirler.



Konjuge bir dienin indirgenmesi başlıca 1,4-katılmasıyla yürür; çünkü dianyondaki yükler, birbirlerinden en uzak durumda bulunabilecekleri durumu tercih ederler.

Örneğin:



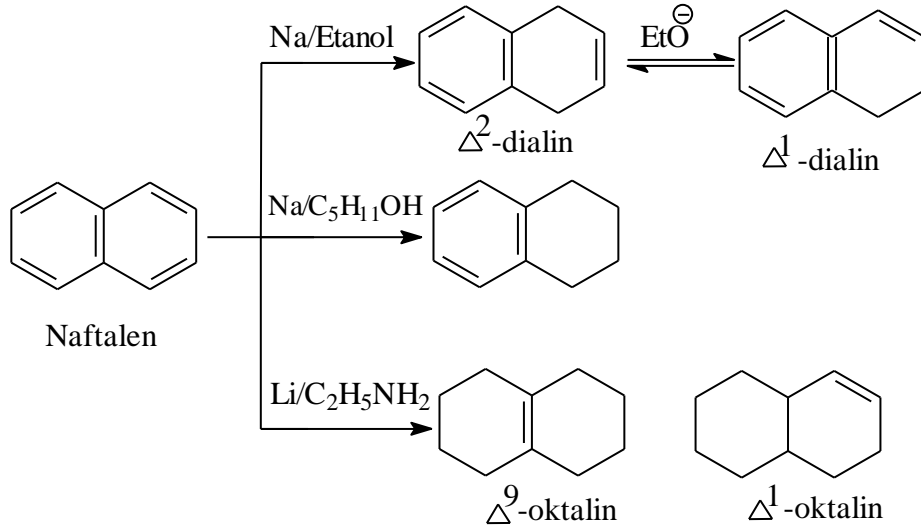
1-fenil-1,4-butadien

2-butenilbenzen

Aromatik Halkaların İndirgenmesi

Aromatik halkalarda olefinlerin indirgenmesinde kullanılan katalizatörler yardımıyla indirgenebilirler; fakat stabilizasyon enerjisi kaybolacağından daha şiddetli koşullar gerekir. Şartlar kaybedilecek stabilizasyon enerjisine bağlıdır. Aromatik bileşikler elektron transferiyle indirgeyen reaktiflerle de indirgenebilir. Ancak bu durumlarda indirgeme oldukça seçimlidir. Koşullara bağlı olarak çok değişik ürünler ele geçebilir.

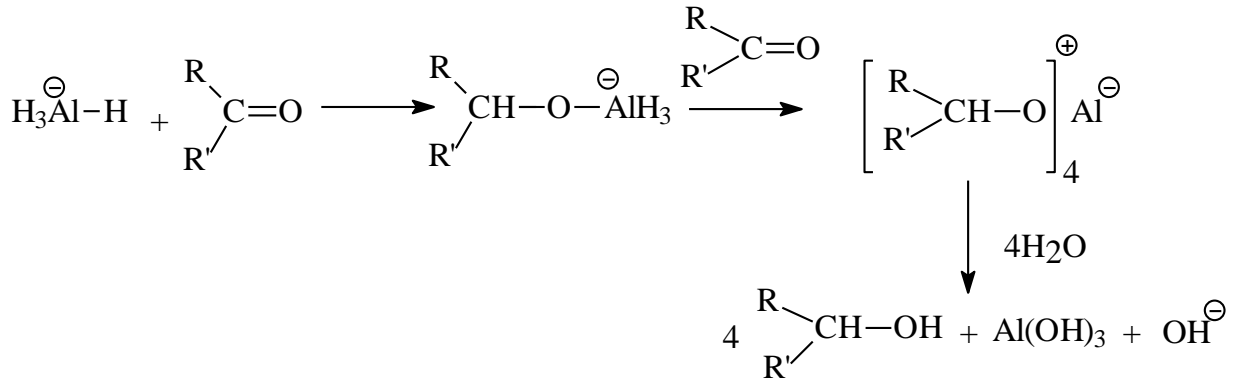
Örneğin:



Aldehit ve Ketonların Hidrokarbonlara-İndirgenmesi Üç Yöntemle olur.

- Clemmensen indirgenmesi,
- Wolff-Kishner indirgenmesi,
- Lityum Aliminyum Hidrür ile indirgenme.

Aldehit ve ketonların alkollere indirgenmesi de söz konusu olabilir, bu durumda hidrür transferi ve elektron transferi söz konusu olabilir. Hidrür transferi için genellikle LiAlH₄, NaBH₄, LiBH₄ kullanılır. LiAlH₄ 'ün yalnız çok kuru eter veya tetrahidrofuranda kullanılabilesine karşın NaBH₄ daha az reaktiftir.

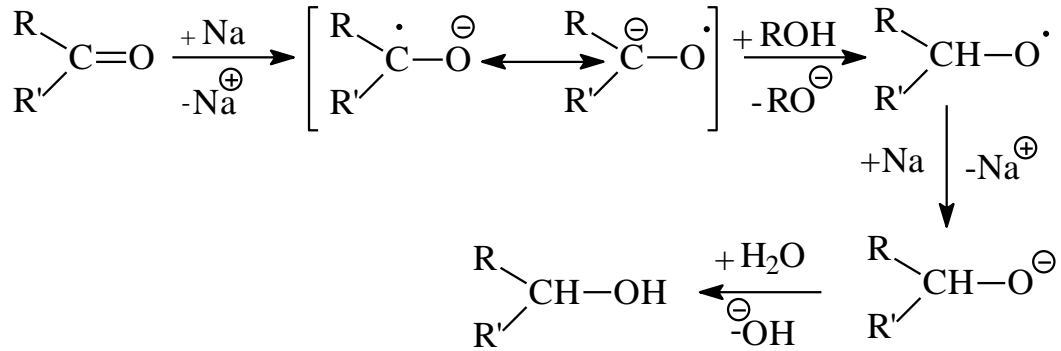


LiAlH₄, NaBH₄ ve LiBH₄ indirgenme güçleri bakımından farklılık gösterirler. NaBH₄ yalnız aldehitleri, ketonları, iminleri ve asit klorürleri indirgeyebilirken, LiAlH₄ ayrıca karboksilli asitleri, esterleri, nitrilleri ve nitrogruplarını da indirgeyebilir.

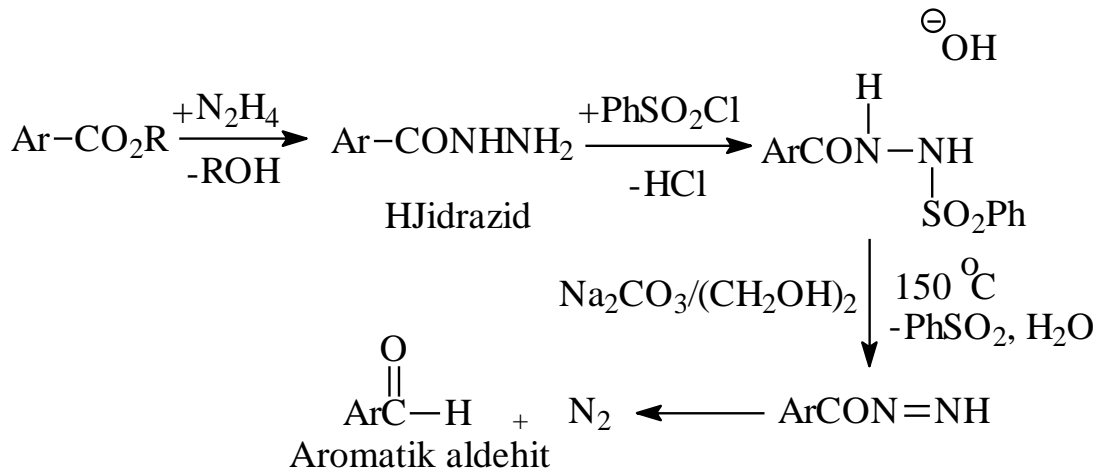
Aldehit ve ketonlar Meervin-Pondorf-Verley indirgenmesi ile de alkollere indirgenirler. Bu indirgenmenin faydası yalnız karbonil gruplarının indirgenmesi olefinik bağlar, -NO₂ ve R-Hal gibi gruplarının korunmasıdır.

Elektron transfer eden reaktiflerle aldehit ve ketonlara indirgenmesi daha az seçimlidir; öyle ki α,β -doymamış karbonil bileşiklerinin bu reaktiflerle indirgenmesinde olefinik bağlar da indirgenir.

Örneğin Na/Alkol ile reaksiyon şu şekilde yürür.



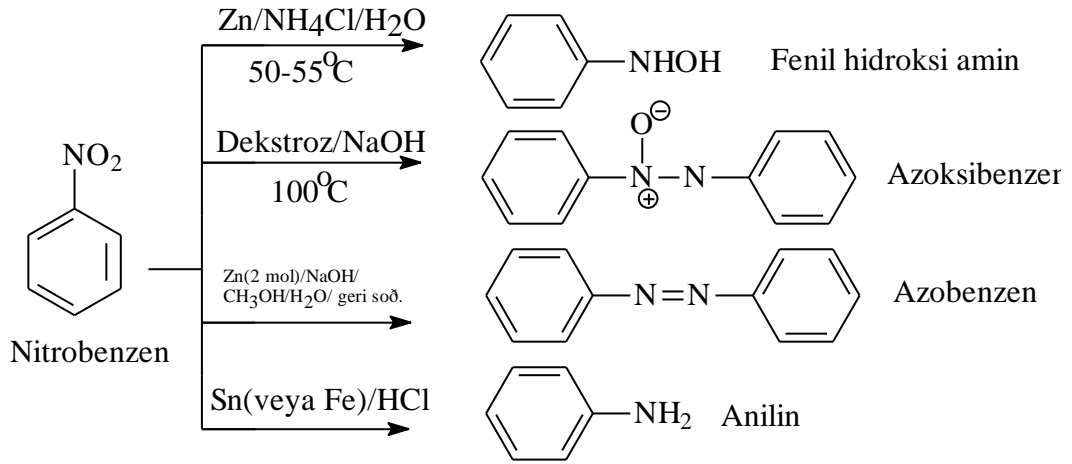
Esterler açiloin- ve Bouveault-Blanc yöntemiyle de indirgenebilirler. Bouveault-Blanc yönteminde ester ve asit klorürleri alkollü ortamda metalik sodyumla alkollere indirgenirler. Esterler Mc Fadyon ve Stevens yöntemiyle aldehitlere indirgenebilirler. Bu yöntemde ester önce hidrazidine dönüştürülür; hidrazid benzen sülfonil klorürle ve oluşan üründe bazla muamele edilir. Bu yöntemle ancak aromatik aldehitler elde edilebilir ve verimde düşüktür.



Asit klorürleri ise Rosenmund yöntemiyle aldehitlere indirgenirler.

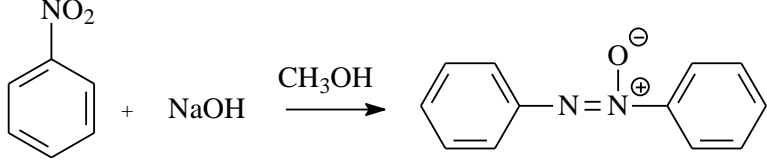
Aromatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesi:

Nitro bileşiklerinin indirgenmesi asidik veya bazik ortamda gerçekleştirilebilir. İndirgeme sonucu oluşan ürünler aşağıdaki denklemde görüldüğü gibi farklılık göstermektedir.

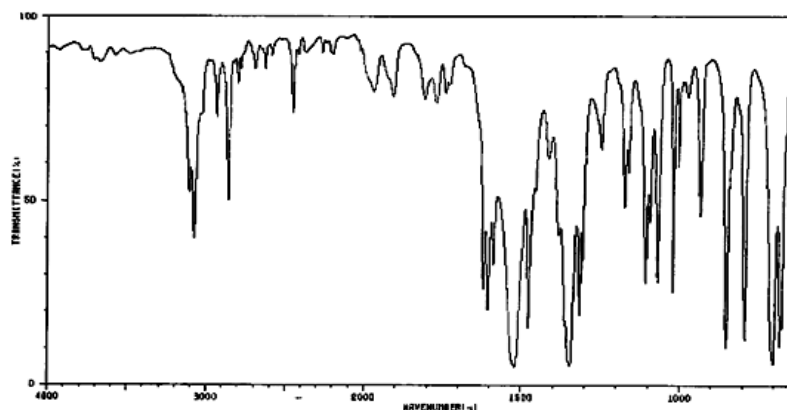


Aromatik halkada birden fazla $-\text{NO}_2$ grubu bulunduğundan kısmi indirgenme söz konusu ise Amonyum sülfür amaca uygun bir indirgendir. İndirgenme reaksiyonuna örnek olarak azoksi benzenin sentezi verilebilir.

DENEY 2:**İNDİRGENME**

AZOKSİBENZEN SENTEZİ		
Reaksiyon:		
		
MA:	123.11	40
		198.22 g/mol
K.N:		30 °C
Kimyasallar:		
1. Metanol	4.	7.
2. NaOH	5.	8.
3. Nitrobenzen	6.	9.
Gerekli Malzemeler: Geri soğutucu düzeneği, nuçe düzeneği.		
Deneyin Yapılışı:		
<ol style="list-style-type: none">50 ml. lik bir balon içindeki 20 ml. metanol üzerine 5 gr. katı NaOH ve 3.1 gr. nitrobenzen ilave edilir.Karışım bir su banyosunda geri soğutucu altında üç saat ısıtılır.Karışım, geniş bir beherde bulunan buz (10 gr.)-su (10 ml.) karışıma dökülür ve azoksi benzen katılaşınca kadar karıştırılır.Nuçeden süzülür ve suyla iyice yıkandıktan sonra, ele geçen ıslak ürün alkolden tekrar kristallendirilir. <p>NOT 1: Azoksi benzenin soğuk alkoldeki çözünürlüğü oldukça fazla olduğundan, kristaller mümkün olduğu kadar az alkolle yıkanmalıdır. Süzüntüdeki alkolün büyük kısmı destillendikten sonra geri kalan alkollü çözelti yukarıdaki gibi buzlu suyla soğutulursa, bir miktar kristal daha ele geçer ve verim 2 g dır.</p> <p>NOT 2: Azoksi benzen gibi düşük erime noktasına sahip bir bileşiğin tekrar kristallendirilmesinde bazı önlemler alınmalıdır. Çok az miktarda alkol kullanıldığında, soğuma sırasında çözelti pasta haline gelir ve yağimsı bir madde oluşur. Kristallendirme yapılırken sıcak çözelti süzülür süzülmez buzlu suda soğutulur. Eğer sıcak çözeltide bir yağ oluşursa, çözeltiye yağ kayboluncaya kadar soğuk alkol ilave edilir. Çözelti 0° ye kadar soğuduğunda içine bir azoksibenzen kristali atılır veya kabın kenarları, kristallenme başlayınca kadar bir baget ile sürtülür.</p>		
Sorular:		
<ol style="list-style-type: none">Clemmensen indirgenmesini örnek vererek açıklayınız?İndirgen kaç farklı yoldan meydana gelir örnek vererek açıklayınız?Reaksiyon mekanizmasını yazınız?İndirgemenin tanımını yapınız?		

IR



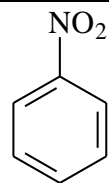
4000

3000

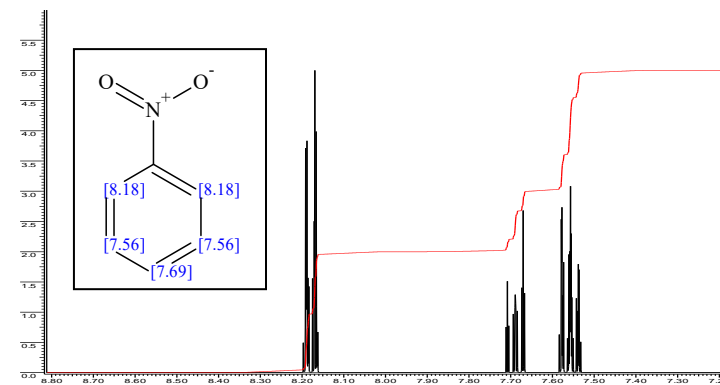
2000

1500

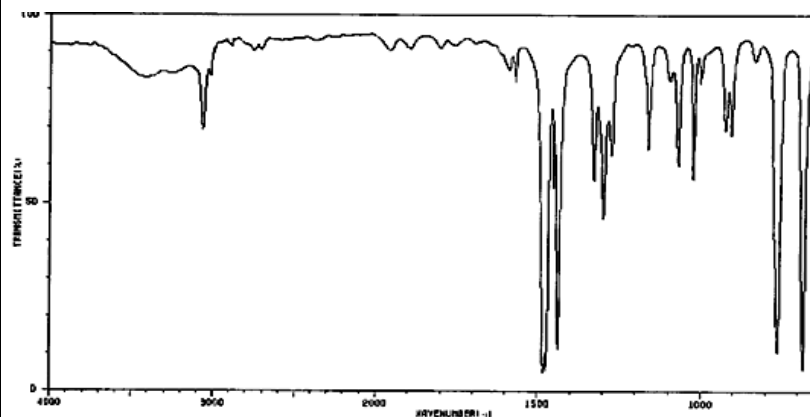
1000



NMR



IR



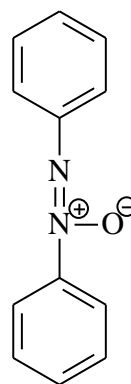
4000

3000

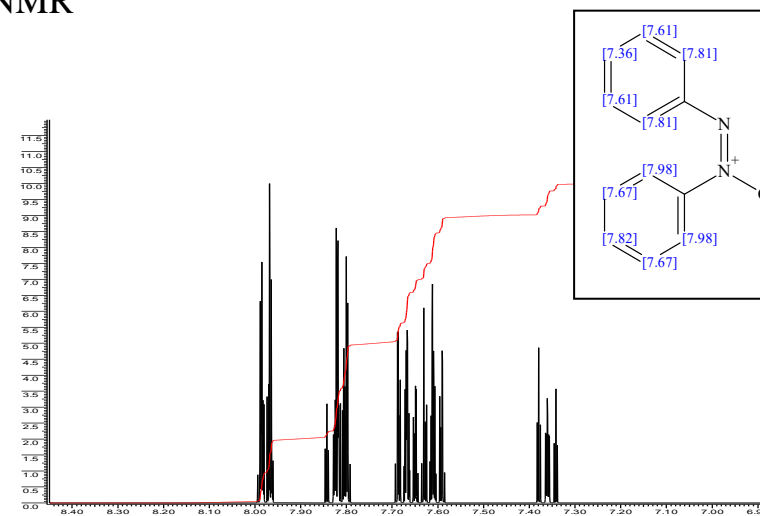
2000

1500

1000



NMR



.....DENEY RAPORU

<u>Deneyin Adı:</u>	
<u>Adı ve Soyadı:</u>	<u>Tarih:</u> /2011
<u>Numarası:</u>	Deney Nosu:
<u>Kaynaklar:</u> 1.	
2.	
3.	
<u>Reaksiyon Denklemi:</u>	
M.A.:	
<u>Kimyasallar</u>	Miktarları (..... mol)
1.	
2.	
3.	
4.	
5.	
<u>Deney Düzenekleri:</u>	<u>Şekilleri:</u>
1.	
2.	
3.	
4.	
5.	
<u>Deneyin Yapılışı:</u>	

% Verim:	k.n.=	veya	e.n.=
<u>Reaksiyon Veriminin Hesaplanması:</u>			
<u>Teori ile ilgili sorular:</u>			
1.			
2.			
3.			
4.			
5.			

Sentezlenen Bileşiklerin ¹H NMR ve IR Dataları:

NMR	Kim. kayma değeri (ppm)	İntegral	Proton türü	IR	Pik Türü	Dalga Boyu (cm ⁻¹)
a				a		
b				b		
c				c		
d				d		
e				e		
f				f		

Deneyin Teslim Tarihi:.....

Sorumlu Öğr. Elem. ve İmzası:.....

DENEY 3

NÜKLEOFİL ALİFATİK SUBSTITUSYON

Lewis anlamında bazik ve dolayısıyla elektron bakımından zengin olan reaktiflere "Nükleofil Reaktifler" adı verilir. Nükleofil alifatik substitusyon, bir nükleofil ($:Y^-$) in kendisiyle yer değiştirebilecek bir substituent taşıyan ($:X$) bir doymuş karbon atomuna saldırısını kapsar. Reaksiyon genel olarak aşağıdaki gibi gösterilir ve yer değiştiren substituenta ayrılan grup denilir.



Nükleofil

reaktifi

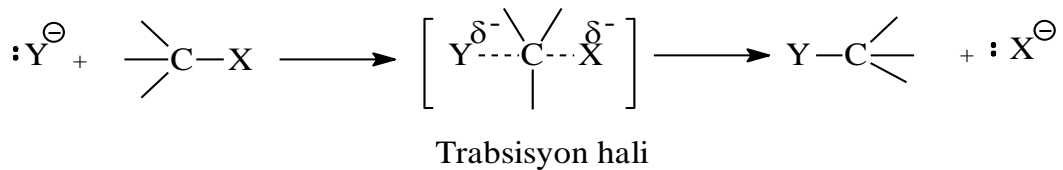
Reaksiyonda C-X bağı, elektron çifti ayrılan grupta kalacak şekilde koparılır ve nükleofilin taşıdığı ortaklanmış elektron çifti karbon atomu ile C-Y bağı oluşturur.

Alkil halojenürlerin tipik reaksiyonları "Nükleofil Alifatik Substitusyon" dur. Bilindiği gibi bir halojenür iyonu ($:X^-$) çok zayıf bir bazdır ve alkil halojenürlerde karbon atomuna bağlı halojen atomu, daha kuvvetli bazlar tarafından kolayca ve halojenür halinde yerinden çıkarılabilir, ki bunun yerine ortaklanmış bir elektron çiftine sahip daha kuvvetli bir bileşik grup karbon atomuna bağlanıyor. Alkil halojenürler organik ve anorganik olmak üzere bir çok nükleofil reaktif ile reaksiyon verirler. Bu nükleofil reaktifler, yukarıdaki genel reaksiyon denkleminde uygun olarak, hidroksil $:OH^-$ ve syanür $:CN^-$ gibi negatif iyonlar olabildikleri gibi, su ve amonyak gibi nötral karakterde bazlar (Lewis bazları) da olabilirler, ki bütün bu reaktiflerde ortak özellik hepsinin bir ortaklanmamış elektron çifti içermesidir.

Nükleofil alifatik substitusyon iki farklı mekanizma ile vukubulur, bunlardan birisi S_N2 (Substitusyon, Nükleofil bimoleküler) ve diğeri ise S_N1 (Substitusyon nükleofil, Unimoleküler) mekanizmasıdır.

S_N2 mekanizmasına göre vukubulan bir reaksiyonda nükleofil, substitusyona uğrayan bileşiğe 180° lik bir konumda yaklaşır ve C-X bağı koparken C-Y bağı oluşur.

Reaksiyon tek basamaklı olup intermediat yoktur.

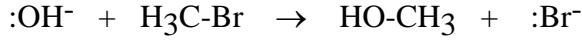


Transisyon halinde C-Y bağı henüz tamamen oluşmamış ve C-X bağı ise henüz tamamen kopmamış durumdadır.

S_N2 mekanizmasına göre vukubulan reaksiyonda reaksiyon hızı, k hız sabitini ifade etmek üzere,

$$Hız = k[Reaktant][Nükleofil] \text{ şeklindedir.}$$

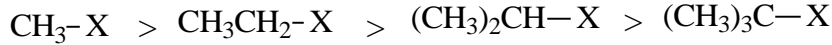
Örneğin metilbromürün NaOH ile metanole dönüştüğü reaksiyon, S_N2 mekanizmasına göre vuku bulur.



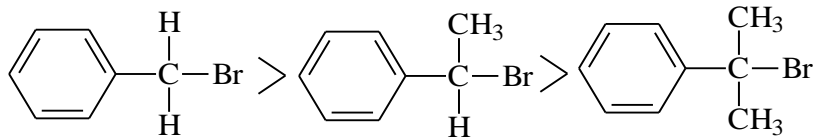
ve reaksiyon hızı; $Hız = k[CH_3Br][OH^-]$ şeklindedir.

Nitekim bimoleküler nükleofil substitusyon adı verilen bu substitusyonda bimoleküler terimi, hız tayin basamağı iki partikülün çarpışmasını içerdiği için kullanılmaktadır. S_N2 reaksiyonları tek basamaklı olup bu basamak aynı zamanda hız tayin basamağıdır. S_N2 reaksiyonları ikinci dereceden kinetiği izleyen reaksiyonlardır ve bu reaksiyonlar tam bir stereokimyasal inversiyon ile yürümektedir. Eğer bir reaksiyon sonunda oluşan ürünün konfigürasyonu, reaktant konfigürasyonunun tamamen tersi ise, reaksiyonun konfigürasyon inversiyonu, yani dönüşümü ile yürüdüğü söylenir. Konfigürasyon inversiyonu genellikle bir nükleofil substitusyonun S_N2 mekanizması ile yürüdüğünün yeterli bir kanıtıdır.

S_N2 reaksiyonlarında reaktant ve üründe karbon tetrahedral yapıdadır. Oysaki transisyon halinde adeta beş atoma bağlı durumdadır. Bu durum ise transisyon halinde sterik etkilerin önem kazanmasına yol açmaktadır. Örneğin alkil halojenür halinde sterik etkilerin önem kazanmasına yol açmaktadır. Örneğin alkil halojenürlerde

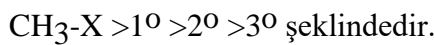


Sırasına göre hidrojenler metil grupları ile yer değiştirdikçe merkezi karbon atomu etrafındaki kalabalıklaşma giderek artar, ki bu durum özellikle transisyon halinde önemlidir. Nitekim reaksiyon merkezine bağlı alkil gruplarının sayısı ve büyüklüğü arttıkça bu grupların sterik engellemeleri nedeniyle transisyon halinin oluşumu için gerekli aktivasyon enerjisi de artar ve dolayısıyla reaksiyon daha yavaş vukubulur. Bu nedenle S_N2 substitusyonun hızı büyük ölçüde sterik faktörlere yani grupların kalabalık olup olmadığına bağlıdır. Nitekim böyle bir yaklaşım için benzil grubunda örneğin,

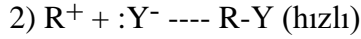
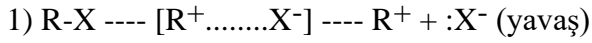


sırası ortaya çıkar.

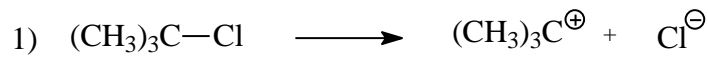
Genel olarak bir alkil halojenür için S_N2 substitüsyona karşı reaktivite sırası



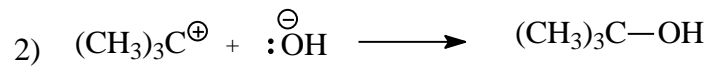
S_N1 mekanizmasına göre vukubulan bir nükleofil substitusyon ise iki basamağı içerir. ilk basamakta substitusyona uğrayan bileşik yavaşça iyonize olarak bir intermediat karbonyum iyonu oluşturur. 2. basamakta ise bu karbonyum iyonu nükleofil reaktif ile hızla birleşir.



S_N1 reaksiyonları ünimoleküler reaksiyonlar olarak tanımlanır. Bu tanım, yavaş vuku bulan ilk basamakta yani hız tayin basamağında reaksiyon hızının sadece reaksiyona giren bileşiğin konsantrasyonuna bağlı olmasından kaynaklanır. Örneğin tersiyer-butil klorürün bir alkali hidroksit ile veya su etkisiyle tersiyer-butanole dönüşümü bir S_N1 reaksiyonu örneğidir ve burada hız, sadece tersiyer-butil klorürün konsantrasyonuna bağlıdır.



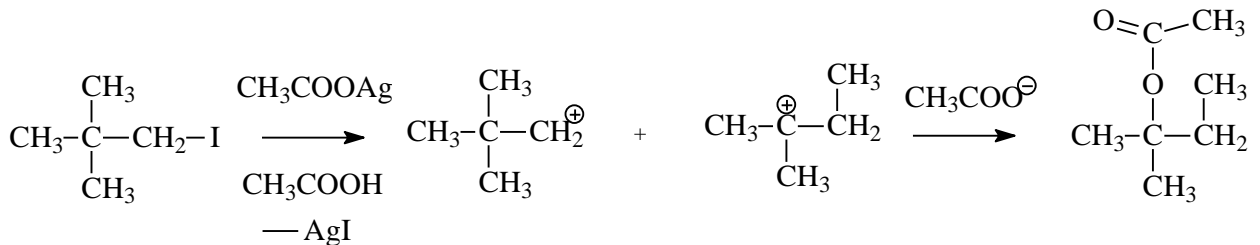
Tert-butil klorür Tert-butil karbonyum iyonu



t-Butanol

Böyle bir reaksiyon ilk basamakta yavaş bir iyonizasyonu ve dolayısıyla trimetil karbonyum iyonunun oluşumunu içerir. 2. basamakta bu karbonyum iyonuna nükleofil olarak suyun veya $:OH^-$ iyonunun saldırısı gerçekleşir ve reaksiyon hızı $Hız = k[(CH_3)_3CCl]$ şeklindedir.

S_N1 reaksiyonlarında intermediat olarak oluşan karbonyum iyonları üzerinden çevrilme reaksiyonlarının da vukubulması olanaklıdır. Çevrilmenin gözlemlendiği bir S_N1 reaksiyonu örneği neopentil iyodür'ün asetik asitli ortamda gümüş asetat ile muamelesinde gözlenir. Burada AgI ayrılmasıyla neopentil karbonyum iyonu oluşur.



Neopentil iyodür

1° karbonyum

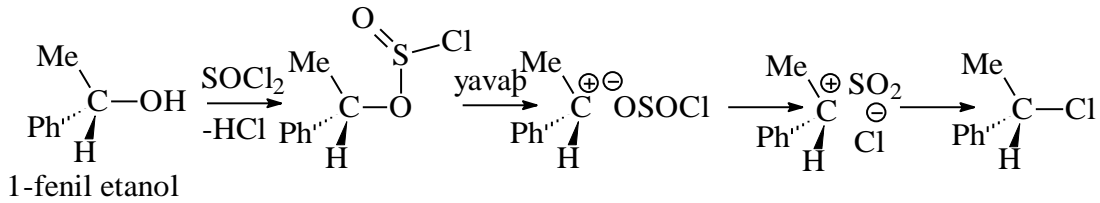
3° karbonyum iyonu

tert-pentil asetat

S_N2 reaksiyonlarının tam bir sterokimyasal inversiyon ile yürümesine karşılık optikçe aktif bileşiklerin S_N1 reaksiyonları bir rasemleşme ile sonuçlanır.

Genellikle S_N1 ve S_N2 mekanizmalarının pür şekliyle nükleofil alifatik substitusyonda çok seyrek karşılaşılır ve birçok hallerde ikisinin bir arada vukubulduğu gözlenir. Bununla birlikte metil halojenürlerde hemen tamamen S_N2 mekanizması, 1° alkil halojenürlerde çok büyük ölçüde S_N2 mekanizması, 3° alkil halojenürlerde büyük ölçüde S_N1 mekanizmasının gerçekleştiği söylenebilir. 2° alkil halojenürlerde ise S_N1 ve S_N2 mekanizmalarının birarada vukubulduğu söylenebilir.

S_N1 ve S_N2 mekanizmalarına ilaveden çok az sayıdaki örnekte karşımıza çıkan bir başka mekanizma ise S_Ni mekanizmasıdır. S_Ni mekanizması, iç nükleofilik substitusyonu ifade eder ve bu substitusyonda konfigürasyonda konfigürasyon aynen korunur. Yani başlangıç bileşiği ile reaksiyon ürünü aynı konfigürasyona sahiptir. Bunun tipik bir örneği 1-fenil etanolün tiyonil klorür ile muamelesidir.



S_Ni mekanizmasında reaksiyonun 2. mertebeden kinetiği izlediği saptanmıştır. Örneğin bir alkolün $SOCl_2$ ile reaksiyonu için $Hız=k[ROH][SOCl_2]$ dir. Örnek reaksiyon olarak Etil bromür sentezini görelim.

DENEY 3

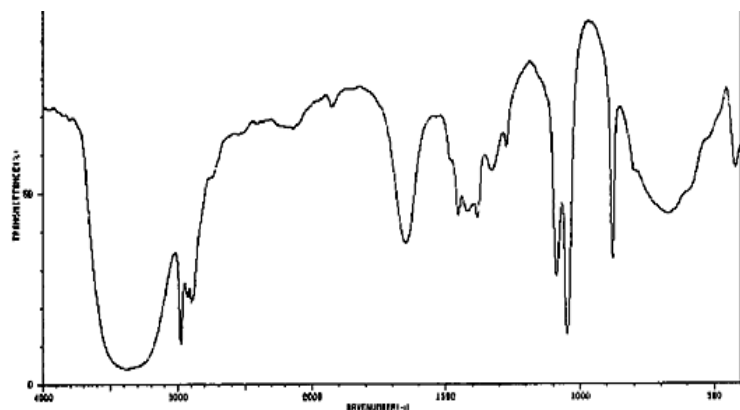
NÜKLEOFİL ALİFATİK SUBSTİTUSYON

ETİLBROMÜR SENTEZİ			
Reaksiyon:			
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KBr} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$			
MA:	46,07	98,08	119
K.N:	78 °C		108,97
Kimyasallar:			
1. der. H ₂ SO ₄	4.	7.	
2. %95 EtOH	5.	8.	
3. Potasyum Bromür	6.	9.	
Gerekli Malzemeler: Destilasyon düzeneği, ayırma hunisi			
Denevin Yapılışı:			
<ol style="list-style-type: none">200 ml. lik yuvarlak dipli bir balon içine 11 ml. derişik sulfat asidi koyduktan sonra, bunun üzerine çalkalayarak 11 ml. etanol (%95) ilave ediniz.Isınan bu karışım dıştan su ile soğutarak oda sıcaklığına getiriniz ve sonra balon içine yaklaşık 8 ml. buzlu su ilave ediniz.Bundan sonra balon içine toz halinde 10 gr KBr katınız ve çalkalayınız; balon ağzına iki ağızlı bir adaptör ile buna bağlı uzun bir düz soğutucu takınız soğutucunun uç kısmına da bir önleyici takarak toplama kabındaki (beherdeki) suya hafifçe daldırınız.Toplama kabındaki suyun soğukluğunu muhafaza etmesi için içine buz parçaları atınız. Reaksiyon karışımını mümkün olduğu kadar büyük bir alevle ısıtılan küçük bir kum banyosu üzerinde pek yavaş olmamak üzere destilleyiniz.Etil bromür'ün kaynama noktası düşük olduğu için, destilasyon sırasında soğutucudan kuvvetli bir su akımı geçiriniz. Toplama kabındaki suyun dibe çöken yağ damlalarının geçmesi bittiği zaman reaksiyon sona ermiş demektir.Bundan sonra toplama kabındaki karışımı bir ayırma ile ayırınız ve etil bromür'den ibaret olan alttaki fazı kuru bir erlene alınız.Reaksiyon sırasında yan ürün olarak teşekkül etmiş olan dietil eteri uzaklaştırmak için erleni dıştan buz-tuz karışımı ile soğutunuz ve içine altta bir faz halinde toplanıncaya kadar damla damla ve çalkalayarak derişik sülfat asidi ilave ediniz.Bundan sonra karışımı yeniden ayırma hunisine alınız ve fazları birbirinden ayırınız.Üstteki faz olan etil bromürü-ki der. H₂SO₄ ile kurutulmuş haldedir-bir destilasyon balonuna alınız ve su banyosu üzerinde destilleyiniz. Verim: yaklaşık 7-8 g dır.			

Sorular:

- a. S_N1 ve S_N2 reaksiyonlarını örnek vererek kıyaslayınız.
- b. Piridinli ortamda S_Ni mekanizmasını örnek vererek açıklayınız.
- c. KBr niçin kullanılmıştır.

IR



4000

3000

2000

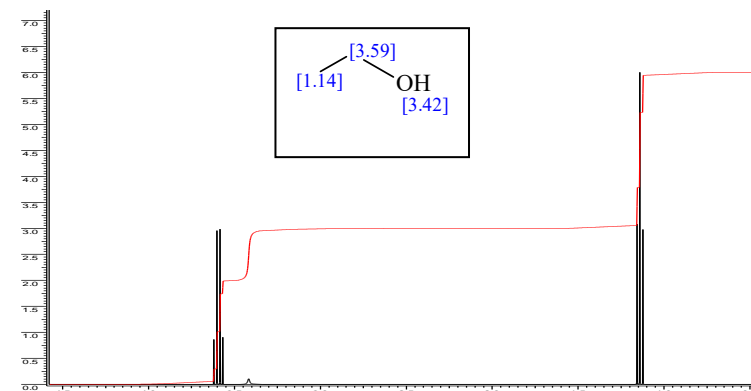
1500

1000

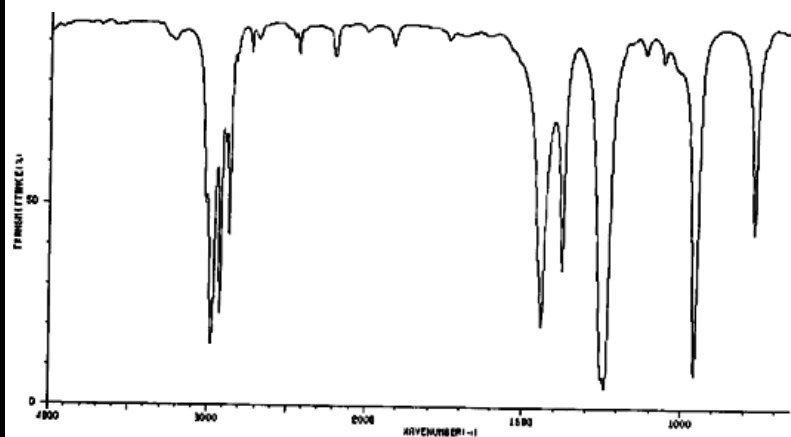
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$



NMR



IR



4000

3000

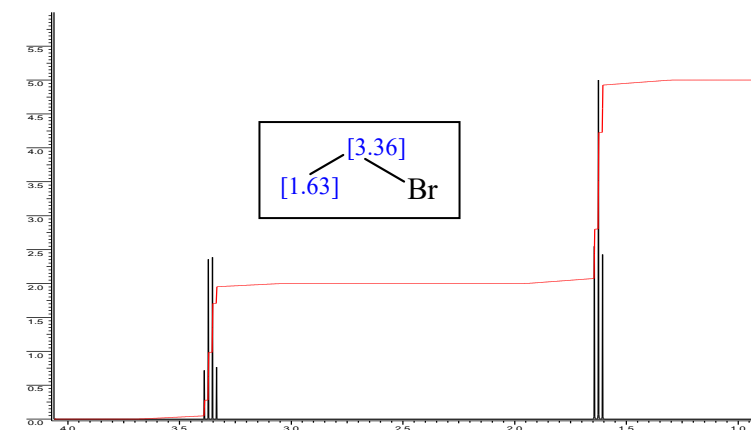
2000

1500

1000

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$

NMR



.....DENEY RAPORU

<u>Deneyin Adı:</u>	
<u>Adı ve Soyadı:</u>	<u>Tarih:</u> /2011
<u>Numarası:</u>	Deney Nosu:
<u>Kaynaklar:</u> 1.	
2.	
3.	
<u>Reaksiyon Denklemi:</u>	
M.A.:	
<u>Kimyasallar</u>	Miktarları (..... mol)
1.	
2.	
3.	
4.	
5.	
<u>Deney Düzenekleri:</u>	<u>Şekilleri:</u>
1.	
2.	
3.	
4.	
5.	
<u>Deneyin Yapılışı:</u>	

% Verim:	k.n.=	veya	e.n.=
<u>Reaksiyon Veriminin Hesaplanması:</u>			
<u>Teori ile ilgili sorular:</u>			
1.			
2.			
3.			
4.			
5.			

Sentezlenen Bileşiklerin ¹H NMR ve IR Dataları:

NMR	Kim. kayma değeri (ppm)	İntegral	Proton türü	IR	Pik Türü	Dalga Boyu (cm ⁻¹)
a				a		
b				b		
c				c		
d				d		
e				e		
f				f		

Deneyin Teslim Tarihi:.....

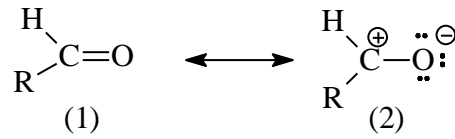
Sorumlu Öğr. Elem. ve İmzası:.....

DENEY 4

KARBON-HETEROATOM ÇOK KATLI BAĞLARA KATILMALAR

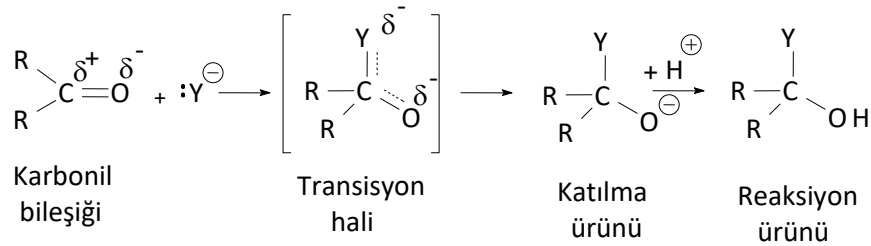
Karbonil -C=O grubuna katılmalar ilginç olup, bu katılmalar üzerinden yeni birçok bileşik sınıfı elde edilebilir. Karbonil grubuna başlıca katılmalar nükleofil nitelikte olan katılmalar. Ayrıca benzer şekilde -CN ve -C=S gruplarına katılmalar da söz konusu olabilir.

Karbonil bileşiklerinin karakteristik reaksiyonları "Nükleofil Katılma reaksiyonları" dır. Düzlemsel ve polar bir grup olan karbonil grubunda bağ elektronları karbonil oksijeni tarafından kuvveetlice çekildiği için karbonil karbonunda elektron eksikliği vardır. Karbonil oksijeni ise elektronca zengindir.

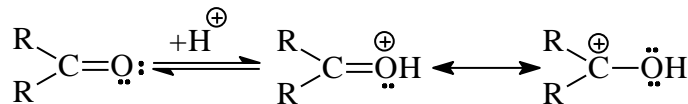


Dipolar karakterdeki karbonil grubuna katılma, oksijene X^+ veya X in elektrofil saldırısı ile başlatılabilir yada karbona :Y^- veya :Y nin nükleofil saldırısı ile başlatılabilir. Bununla birlikte elektrofilin bir asit olması durumu hariç, oksijene yapılan elektrofilik saldırılar pek önemli değildir.

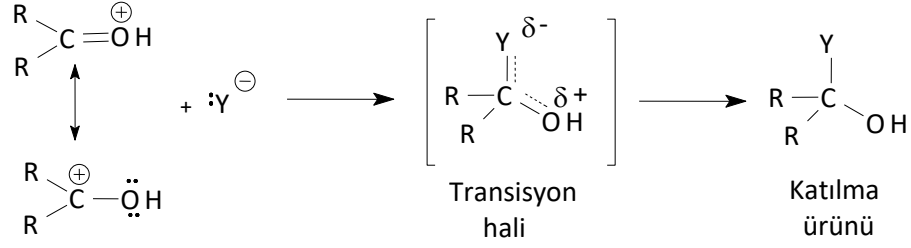
Karbonil grubu düzlemsel yapıda olduğundan düzlemin üstünden ve altından gelecek saldırılara karşı büyük ölçüde açıktır. Nükleofil bir katılma ile karbonil grubunun düzlemsel yapısı kaybolur ve tetrahedral yapıda bir katılma ürünü oluşur ki burada negatif yük oksijen üzerinde lokalize olmuş durumdadır. Çoğu kez asid veya su ilavesiyle istenilen reaksiyon ürününe varılır.



Bazı hallerde nükleofil katılmalar için asid katalizine gerekli duyulur. Nitekim bir protik asid bir karbonil bileşiğine etki ettiği zaman bir protonlanmış karbonil bileşiği oluşur, ki bu bileşikte pozitif yük kısmen oksijen üzerinde kısmen de karbon üzerinde taşınmaktadır.



Dolayısıyla protonlanmış karbonil bileşiği üzerinden daha zayıf nükleofillerin karbonil karbonuna saldırımları mümkündür. Aynı görevi yani protik asidlerin görevini bazı hallerde Lewis asidleri de yapabilmektedir. Protonlanmış karbonil bileşiği üzerinden nükleofil katılma mekanizması şu şekilde gösterilebilir:

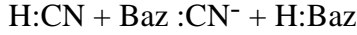


Burada transisyon halinde kısmi pozitif yük oksijen, kısmi negatif yük Y üzerinde taşınmaktadır. Bu transisyon halinden geçilerek, doğrudan tetrahedral katılma ürününe varılır.

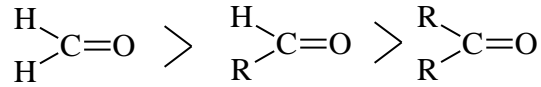
Nükleofilik katılma reaksiyonları bazlar tarafından da katalizlenebilir. Nitekim bir baz, H:Y ile gösterilen bir zayıf nükleofili daha kuvvetli nükleofil haline yani $:\text{Y}^-$ haline dönüştürebilir.



Buna bir örnek olarak HCN in daha kuvvetli nükleofil $:\text{CN}^-$ haline dönüştürülmesi verilebilir.

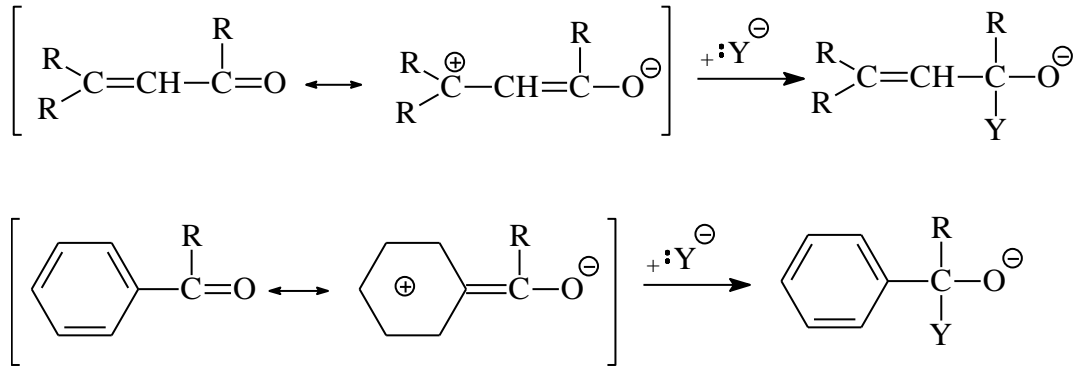


Nükleofil katılma reaksiyonlarında reaksiyon hızı, karbonil karbonuna bağlı elektron salıveren gruplar tarafından yavaşlatılır. Çünkü bunların elektropozitif karbonil karbonunun yükünü azaltma yönünde etkileri vardır. Bu durum alkil grupları için aşağıdaki şekilde gösterilebilir.



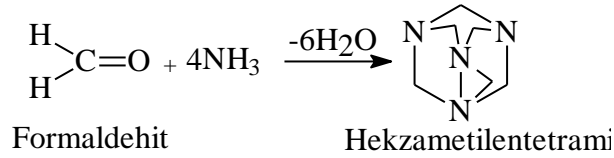
Nitekim, formaldehiden normal aldehitlere ve karbonlara doğru gidildikçe yani alkil gruplarının sayısı arttıkça katılma reaksiyonlarının hızı yavaşlar. Buna karşılık, elektron çekici gruplar mevcudiyetinde nükleofil katılma reaksiyonlarının hızı artırılır, ki bu da karbonil karbonundaki pozitif yükün şiddetlendirilmesinin sonucudur.

Karbonil grubuna bağlı alkil grupları karbonil grubu ile konjuge durumda $-\text{C}=\text{C}-$ bağları içerdiği zaman veya karbonil grubu ile konjuge durumda bir benzen halkası bulunduğu zaman, katılma reaksiyonlarının yavaşladığı görülür, ki bu da reaksiyona giren karbonil bileşiğinin konjugasyon ve delokalizasyon sonucu kararlılık göstermesinden ileri gelir. Aynı kararlılık oluşan katılma ürünü için söz konusu olmadığından reaksiyon hızında yavaşlama meydana gelir, ki bu durum aşağıdaki şekilde gösterilebilir:

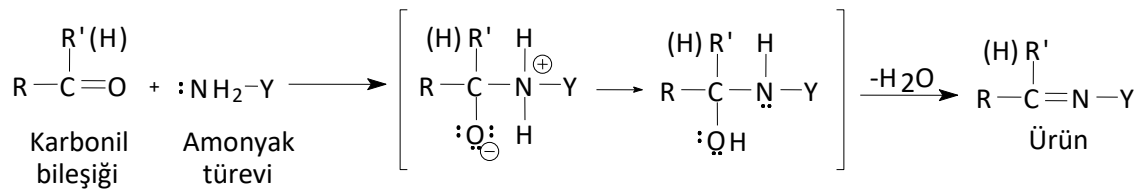


Bu tipten karbonil bileşiklerinde reaksiyon hızları sterik ve elektronik etkilerden de etkilenir.

Karbon-Heteroatom çok katlı bağlara katılma reaksiyonuna bir örnek olmak üzere formaldehide amonyak katılmasıyla oluşan ürotropin (hekzametilen tetramin) sentezi verilebilir.



Bu reaksiyon amonyakın formaldehide nükleofilik katılması üzerinden vukubulur ve bu katılmayı izleyerek su eliminasyonu ile ürotropin oluşumu gerçekleşir. Genel olarak, bir karbonil bileşiğine amonyak türevlerinin katılması ve katılmayı takiben vukubulan eliminasyon mekanizması aşağıdaki şekilde gösterilebilir.



DENEY 4.

KARBON-HETEROATOM ÇOK KATLI BAĞLARA KATILMALAR

ÜROTROPİN SENTEZİ			
Reaksiyon:			
$6 \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array} + 4\text{NH}_3 \xrightarrow{-6\text{H}_2\text{O}} \begin{array}{c} \text{N} \quad \text{N} \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{N} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \end{array}$ <p style="text-align: center;">FormaldehitHekzametilentetrami</p>			
MA:	30 g/mol	17 g/mol	140 g/mol
K.N:	-15 °C E.N. -21 °C		
Kimyasallar:			
1. Formaldehit	4. Kuru eter	7.	
2. der. Amonyak	5.	8.	
3. Etanol	6.	9.	
Gerekli Malzemeler: Su trompu, nuçe erleni, su banyosu, geri soğutucu altında ısıtma, evaporatör			
Deneyin Yapılışı:			
<ol style="list-style-type: none">50 ml. lik yuvarlak dipli bir balona 12,5 ml. formalin (yaklaşık % 37 formaldehit içermekte) 10 ml. derişik amonyak çözeltisi ilave edip karıştırılır.Balona iki delikli bir mantar veya lastik tıpa yerleştirilir. Bu deliklerden birine alt tarafından çekilmiş olan ve hemen hemen balonun dibine kadar ulaşan bir kapiler boru takılır; diğerine ise kısa bir cam boru yerleştirilir, ki bu cam boru da su trombuna bağlı bir nuçe erleni ile birleştirilir.Su trombu çalıştırılarak ve balon bir su banyosunda ısıtılarak balon içeriği olarak ölçüsünde ve düşük basınç altında buharlaştırılır.Balona 10 ml. daha amonyak çözeltisi ilave edilerek buharlaştırma işlemi tekrarlanır.Balona bir geri soğutucu takılır ve balon içeriğini çezecek kadar (yaklaşık 25 ml.) mutlak etanol ufak kısımlar halinde ilave edilir ve geri soğutucu altında birkaç dakika kaynatılır.Bunu izleyerek, sıcak etanollü çözelti hemen olanak varsa bir sıcak su hunisi kullanılarak süzülür. Süzüntü soğutulur ve çöken hekzametilen tetramin (ürotropin) kristalleri süzülür, az miktarda mutlak etanol ile yıkanır ve havada kurutulur. verim, yaklaşık 2.5 g dır.En son ele geçen süzüntüye eşit hacimde kuru eter ilave edilip dıştan buz ile soğutulursa 0.5 g daha ürotropin elde edilebilir.			
Sorular:			
<ol style="list-style-type: none">Karbonil grubu hangi tür reaksiyu verir ve nedenini açıklayınız?			

2. Ürotropin eldesinin reaksiyon mekanizmasını yazınız?
3. Amonyak ne amaçla kullanılmıştır.
4. Su tompu niçin kullanılır?

.....DENEY RAPORU

<u>Deneyin Adı:</u>	
<u>Adı ve Soyadı:</u>	<u>Tarih:</u> /2011
<u>Numarası:</u>	Deney Nosu:
<u>Kaynaklar:</u> 1.	
2.	
3.	
<u>Reaksiyon Denklemi:</u>	
M.A.:	
<u>Kimyasallar</u>	Miktarları (..... mol)
1.	
2.	
3.	
4.	
5.	
<u>Deney Düzenekleri:</u>	<u>Şekilleri:</u>
1.	
2.	
3.	
4.	
5.	
<u>Deneyin Yapılışı:</u>	

% Verim:	k.n.=	veya	e.n.=
<u>Reaksiyon Veriminin Hesaplanması:</u>			
<u>Teori ile ilgili sorular:</u>			
1.			
2.			
3.			
4.			
5.			

Sentezlenen Bileşiklerin ¹H NMR ve IR Dataları:

NMR	Kim. kayma değeri (ppm)	İntegral	Proton türü	IR	Pik Türü	Dalga Boyu (cm ⁻¹)
a				a		
b				b		
c				c		
d				d		
e				e		
f				f		

Deneyin Teslim Tarihi:.....

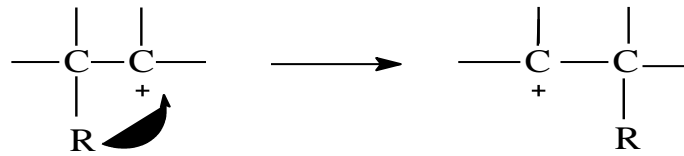
Sorumlu Öğr. Elem. ve İmzası:.....

DENEY 5

MOLEKÜLER ÇEVİRMELER

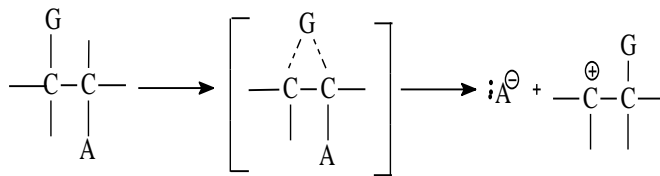
Bir organik reaksiyonda fonksiyonel gruplar göç edebilir veya molekülün karbon iskeleti değişebilir. Genel olarak, bir atom veya grubun bağlı olduğu atomdan ayrılarak bir diğer atoma göçmesi olayına "çevrilme" ve bu tür reaksiyonlara da "Çevrilme reaksiyonları" adı verilir. Değişik çevrilme reaksiyonları vardır, en önemlisi molekül içi nükleofil çevrilmeler olup mekanizması şöyle açıklanabilir:

Karbonyum iyonları, bir grubun ya da hidrojen atomunun elektron çiftiyle birlikte elektron eksikliği olan bir karbon atomuna göçü üzerinden çevrilmeye uğrarlar. Bu tür çevrilmelerin en önemlisi nükleofil 1,2-çevrilmesidir ve basit olarak

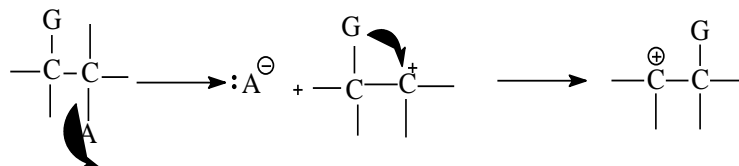


şeklinde gösterilir. Elektron eksikliği olan bir karbon atomu, genellikle bir grubun elektron çiftiyle birlikte molekülden ayrılmasıyla oluşur. Göç eden grup da doğal olarak bir nükleofil olacağından bu tür bir çevrilme molekül içi nükleofilik çevrilmedir.

Nükleofil substitusyon S_N2 ve S_N1 olmak üzere ikiye ayrıldığından aynı durum çevrilme reaksiyonlarında da vardır. S_N2 benzeri çevrilmede göç eden grup, ayrılacak grubun ayrılmasını kolaylaştırır ve reaksiyon tek basamaklıdır. S_N1 benzeri çevrilmede ise, göç ederek grup, ayrılan grubun ayrılışını izleyerek göç eder, reaksiyon iki basamaklıdır.

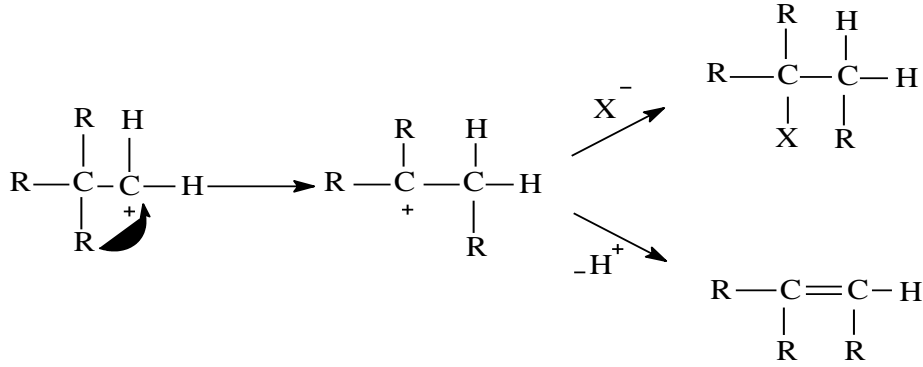


S_N2 benzeri çevrilme

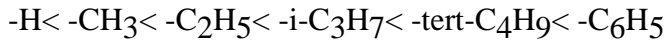


S_N1 benzeri çevrilme

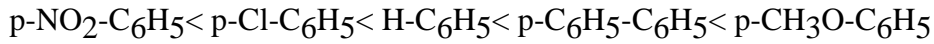
Nükleofil 1,2-çevrilmelerinde göç eden grubun ayrıldığı atomda da yeni bir elektron eksikliği oluşacaktır. Elektron eksikliği olan ara ürünler yüksek enerjili olduklarından, çevrilmeyi bir eliminasyon veya ortamda bir nükleofil varsa bir nükleofil substitusyon reaksiyonu izleyebilir.



Eğer -R grupları farklı ise üç çevrilme olasılığı söz konusudur ve üç farklı ürün oluşabilir. Fakat pratikte tek bir çevrilme meydana gelir. Nitekim alkil ve fenil gruplarının göç eğilimi aşağıdaki sıraya göre artar.



Substitue fenil gruplarının göç eğilimi ise aşağıdaki sırayı izler.

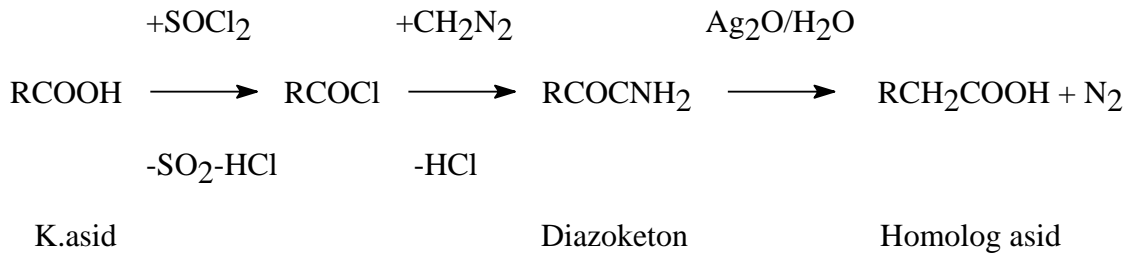


Moleküler çevrilmelere çeşitli örnekler verilebilir. Bu örneklerin bir kısmında elektron eksikliği olan karbona veya elektron eksikliği olan azota göçmeler söz konusu olmaktadır. Aşağıda, çevrilme reaksiyonlarına birkaç örnek verilmiştir.

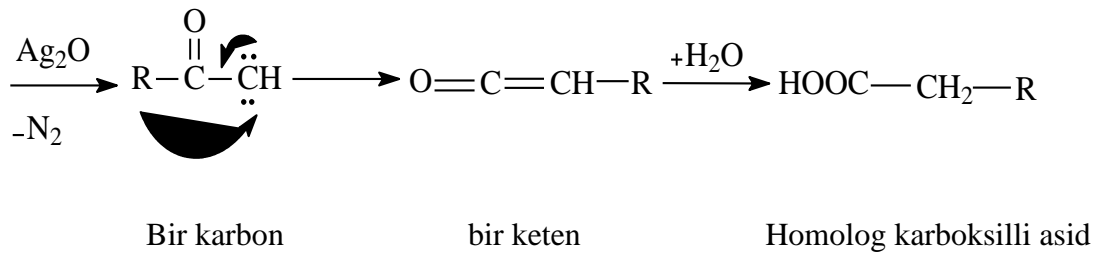
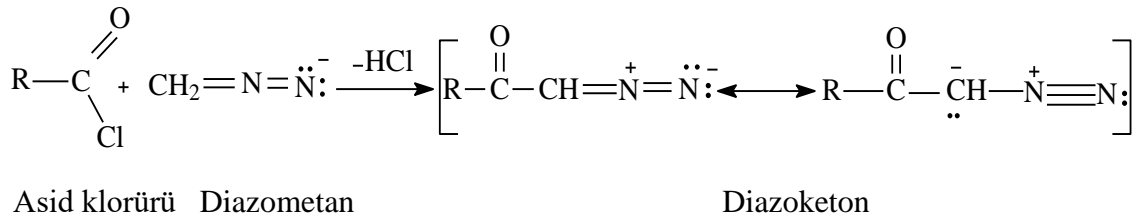
3. Wolf Çevrilmeleri

Bu çevrilme reaksiyonunda göçme, bir karbonyum karbonuna değil ve fakat elektron eksikliği olan bir karbon karbonuna doğru vukubulur. Reaksiyon α -diazoketonlardan azot kaybını içerir ve çevrilme sonucu çok reaktif ketonlar oluşur. Oluşan keten ortamda bulunan bir nükleofil ile örneğin su ile hemen reaksiyon verir. Reaksiyon fotoliz, termoliz veya Ag_2O katalizatörü etkisi altında vukubulur. İlk iki halde gerçek karbon intermediatı olan A oluşur ve Ag_2O katalizi söz konusu olduğunda ise N_2 kaybı ve $-\text{R}$ nin göcmesi hemen hemen aynı anda vuku bulur.

Örneğin;

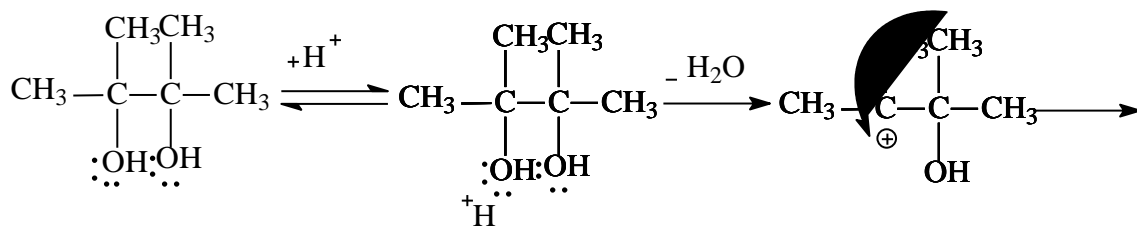


Söz konusu reaksiyonun mekanizması aşağıdaki şekilde gösterilebilir.



4. Pinakol-Pinakolon Çevrilmesi

1,2-diollerin (Örneğin pinakol) asitle katalizlenen çevrilmeleri sonucunda ketonlar (örneğin pinakolon) oluşur.



$$\left[\text{CH}_3 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_2\text{OH}}{\overset{\oplus}{\text{C}}}} - \text{CH}_3 \right] \longleftrightarrow \left[\text{CH}_3 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_2\text{OH}^\oplus}{\text{C}}} - \text{CH}_3 \right] \xrightleftharpoons{-\text{H}^+} \text{CH}_3 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{H}_3\text{C} \text{ : } \text{O} \text{ :}}{\text{C}}} - \text{CH}_3$$

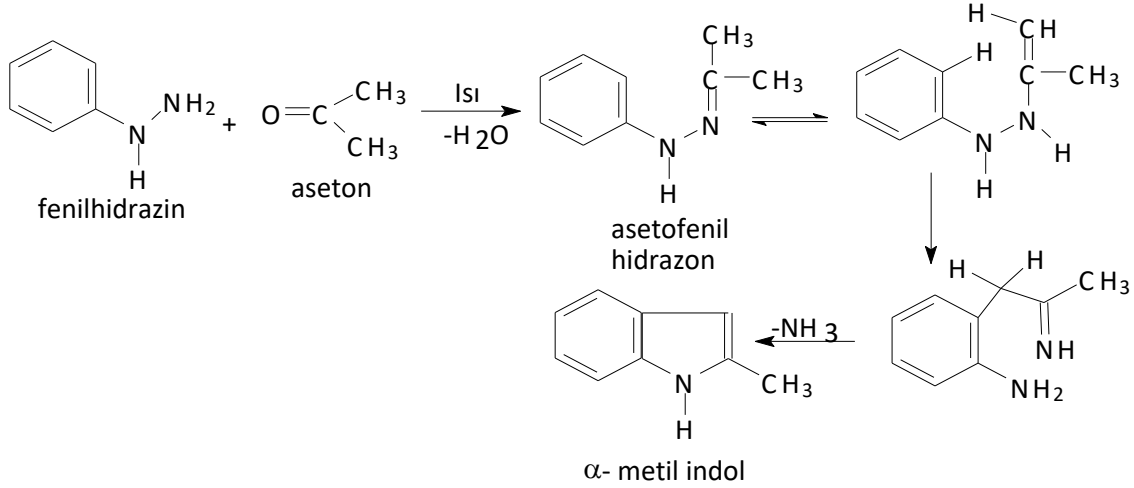
Bu çevrilme, aynı zamanda, nükleofil 1,2-çevrilmelerine tipik bir örnek oluşturur ve karbonyum iyonlarının teşekkülü üzerinden ilerler. 1,2-çevrilmesi olmayan halkalı bir çevrilmeye örnek α -metil indolu verebiliriz.

DENEY 5

MOLEKÜLER ÇEVİRMELER

α -METİL İNDOL SENTEZİ

Reaksiyon:



MA: 108,14 58 131

K.N: 244/19,6 mm Hg 59 °C

Kimyasallar:

1. Fenilhidrazin, 2g (0,0185 mol)	4. Seyr. HCl	7.
2. Aseton, 2ml	5. Petrol eteri	8.
3. Susuz ZnCl ₂ , 6g (0,044 mol)	6.	9.

Gerekli Malzemeler: Deneme tüpü, yuvarlak dipli balon, su banyosu ve yağ banyosu.

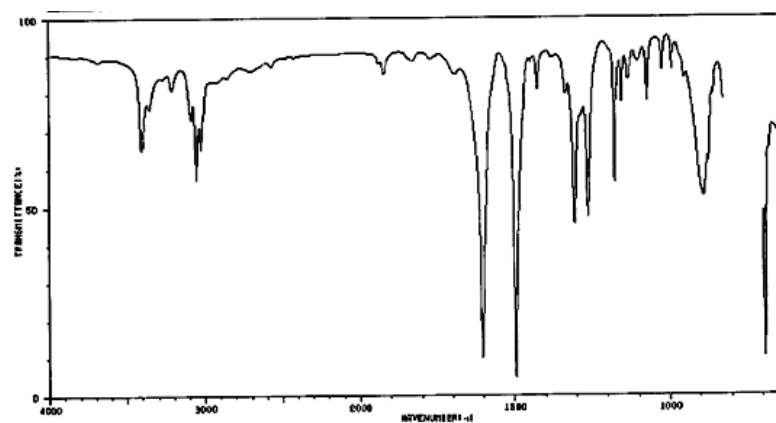
Deneyin Yapılışı:

- İlk önce 2 g. fenilhidrazin bir deneme tüpü içinde 2 ml, aseton ile karıştırılır. Bu sırada su ayrıldığından bir bulanıklık gözlenir.
- Karışım 45 dk. kaynar su banyosunda tutulduktan sonra üzerine 6 gr. susuz ZnCl₂ ilave edilir ve 180° ye kadar ısıtılmış bir yağ banyosunda karıştırılarak birkaç dakika tutulur.
- Koyu renkli erimiş kütle kendisinin 4 katı miktarda seyr. HCl ile küçük bir yuvarlak dipli balona püskürtülür ve oluşan α -metilindol bu balondan su buharı ile destillenir.
- Kısa sürede donan yağ kurutulduktan sonra az miktarda petrol eterinde (40°-60°) kristallendirilir

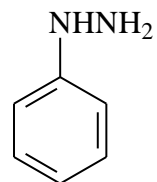
Sorular:

1. Moleküler çevrilme nedir?
2. Moleküler çevrilme çeşitleri nelerdir?
3. Reaksiyon mekanizmasını açıklayınız?
4. Kullanılan reaktiflerin görevleri nelerdir?

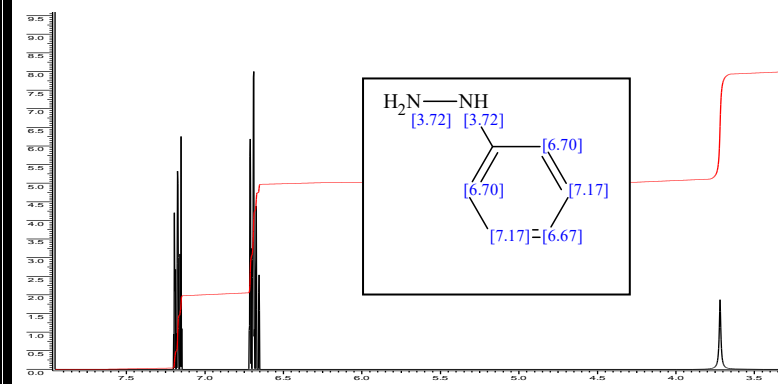
IR



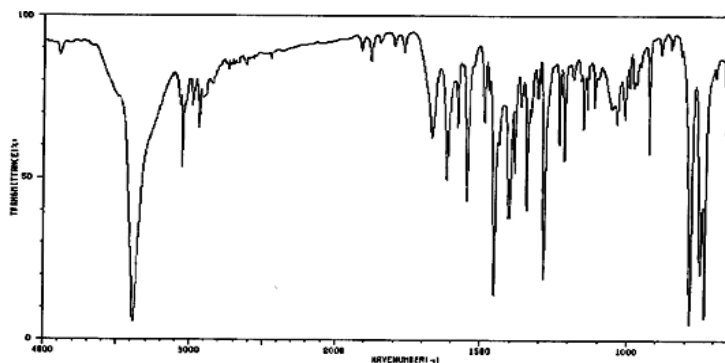
4000	3000	2000	1500	1000
------	------	------	------	------



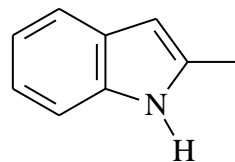
NMR



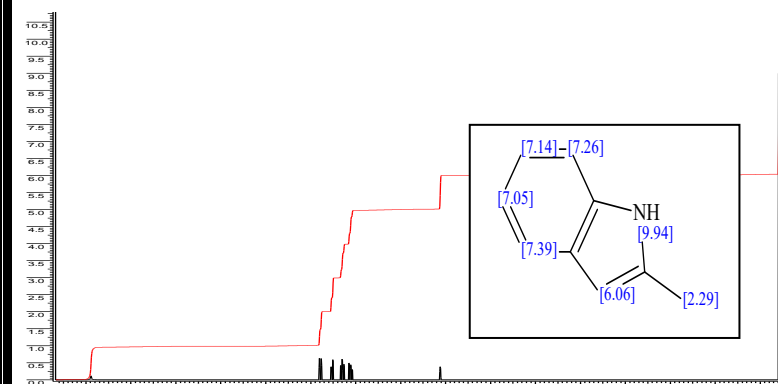
IR



4000	3000	2000	1500	1000
------	------	------	------	------



NMR



.....DENEY RAPORU

<u>Deneyin Adı:</u>	
<u>Adı ve Soyadı:</u>	<u>Tarih:</u> ____/____/2011
<u>Numarası:</u>	<u>Deney Nosu:</u>
<u>Kaynaklar:</u> 1.	
2.	
3.	
<u>Reaksiyon Denklemi:</u>	
M.A.:	
<u>Kimyasallar</u>	<u>Miktarları (..... mol)</u>
1.	
2.	
3.	
4.	
5.	
<u>Deney Düzenekleri:</u>	<u>Şekilleri:</u>
1.	
2.	
3.	
4.	
5.	
<u>Deneyin Yapılışı:</u>	

% Verim:	k.n.=	veya	e.n.=
<u>Reaksiyon Veriminin Hesaplanması:</u>			
<u>Teori ile ilgili sorular:</u>			
1.			
2.			
3.			
4.			
5.			

Sentezlenen Bileşiklerin ¹H NMR ve IR Dataları:

NMR	Kim. kayma değeri (ppm)	İntegral	Proton türü	IR	Pik Türü	Dalga Boyu (cm ⁻¹)
a				a		
b				b		
c				c		
d				d		
e				e		
f				f		

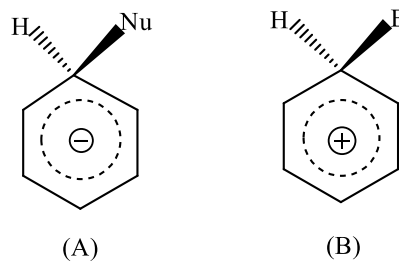
Deneyin Teslim Tarihi:.....

Sorumlu Öğr. Elem. ve İmzası:.....

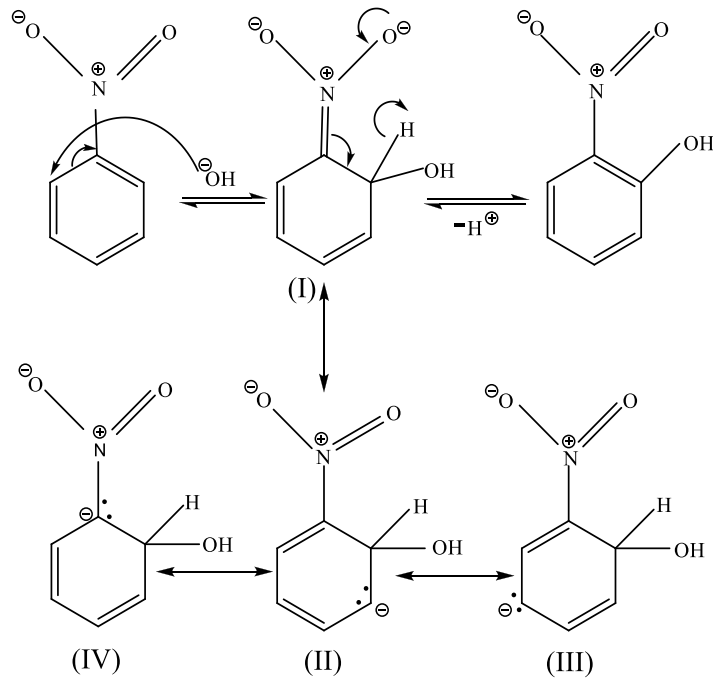
DENEY 6

NÜKLEOFİLİK AROMATİK SUBSTİTUSYON

Benzen halkasının yapısı gözönüne alındığında nükleofil reaktiflerin benzen halkasına saldırısının elektrofil reaktiflere nazaran çok güç olacağı kolayca anlaşılır. Çünkü halkanın π elektron bulutunun yaklaşan elektronca zengin nükleofili itmesi söz konusudur ve π orbital sisteminin negatif yüklü intermediatta (A) iki ekstra elektronun delokalize edilebilme kabiliyeti çok düşüktür ve dolayısıyla Wheland intermediatı (B)'na göre A çok daha düşük kararlılığa sahiptir. Bir substituent içermeyen benzen halkasında bir nükleofil reaktif yardımıyla gerçekleşecek bir substitusyon yukarıda açıkladığımız nedenden dolayı olası değildir. Ancak eğer benzen halkasında kuvvetli bir elektron çekici substituent mevcut ise bu durumda bir nükleofil reaktifin saldırısı mümkün olabilir.

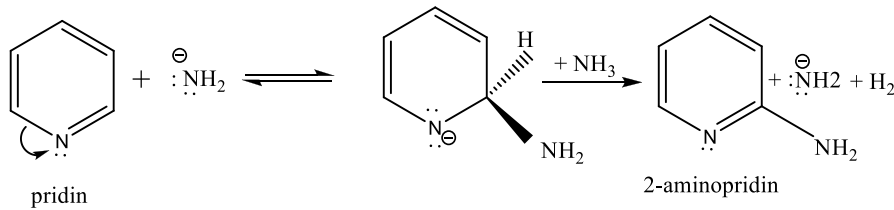


Böylece bir nükleofil reaktif yardımıyla aromatik halkada meydana gelen substitusyon reaksiyonuna "Nükleofilik Aromatik Substitusyon" adı verilir. Örneğin nitro benzen KOH ile hava mevcudiyetinde ısıtıldığı zaman başlıca o- ve az miktarda p-nitrofenole dönüşür. Elektrofil aromatik substitusyonda $-\text{NO}_2$ grubu o- ve p-mevkilerinden daha fazla elektron çekmekte ve elektrofil saldırı başlıca m-mevkiinde mümkün olmaktadır. Aynı nedenle nükleofil saldırı başlıca o- ve p-mevkilerinde gerçekleşir.

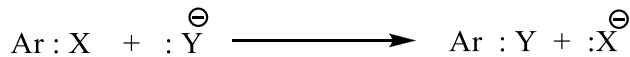


Intermediat strüktürler içinde en önemlisi (I) strüktürüdür. Buradan :OH^- veya :H^- ın ayrılması olanaklıdır böylece aromatiklik yeniden sağlanır. :H^- çok zayıf bir ayrılan gruptur, :OH^- ise çok daha iyi bir ayrılan gruptur ve bunun ayrılmasıyla yeniden nitrobenzene varılır: :H^- ın ayrılmasını sağlamak için ortama bir oksitleyici ilave edilir. KNO_3 , $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ hava oksijeni hidrür (:H^-) ayrılmasını sağlayan oksitleyicilere örnek teşkil edebilir.

Piridin halkası da içerdiği elektronegatif azot'un elektron çekici etkisi nedeniyle, nükleofilik aromatik substitusyona karşı 2-mevkiinde aktifleştirilmiştir. Nükleofil reaktiflerle benzen halkasında olduğu gibi substitusyon reaksiyonu verebilir.



Nükleofilik aromatik substitusyonda: :H^- hidrür grubundan daha iyi ayrılan grup özelliklerini gösteren grupların da aromatik halkadan ayrılması ve yerlerine nükleofil grupların girmesi olanaklıdır. Nükleofilik aromatik substitusyonda yer değiştirebilen grupların başlıcaları Cl^- , Br^- , NO_2 , NR_2^- ve SO_3^{2-} dir. Genel olarak :Y^- bir nükleofil reaktifi göstermek üzere bir nükleofil aromatik substitusyon



Nükleofil aromatik substitusyon: (aril halojenürler alkil halojenürlerde daha az

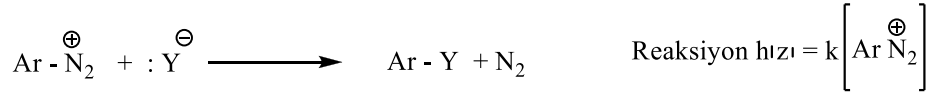
1- Bimoleküller yer değiştirme reaktifdirler) (Ar:X= aril halojenür)

2- Eliminasyon-Katılma

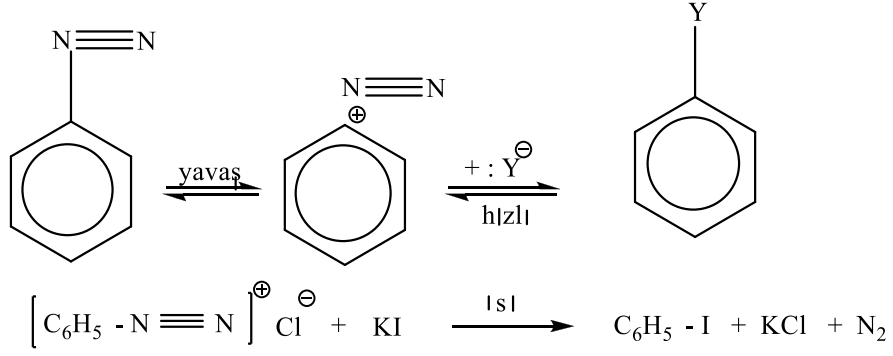
1- Bimoleküler Yer Değiştirme:

Bir aril halojenürde halojen atomuna göre 0- ve (veya) p-yerlerinde elektron çekici substituentler bulunduğu zaman, bu gruplar halojen atomunu nükleofil substitusyona karşı aktifleştirirler. Bunun sonucu olarak, bir nükleofil reaktifin böyle bir aril halojenüre saldırısı halojen atomunun nükleofil grup ile yer değiştirmesine yol açar. İki basamak halinde vukubulan bu substitusyon "Bi moleküler yerdeğiştirme" olarak bilinir.

Arildiazonyum katyonları bir nükleofil reaktifin saldırısı ile kolayca substitusyon reaksiyonu verebilen bileşiklerdir. Bu substitusyon reaksiyonlarında diazonyum katyonundan N₂ ayrılır ve yerine aromatik halkaya bir nükleofil grup bağlanır.



ile tanımlanır ve reaksiyon şu mekanizmayı izler.

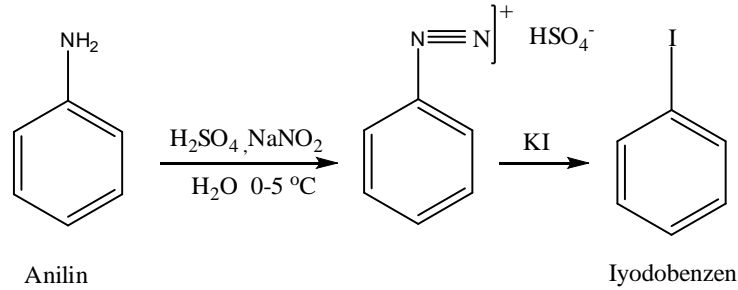


DENEY 6

NÜKLEOFİLİK AROMATİK SUBSTİTUSYON

İYODOBENZEN SENTEZİ

Reaksiyon:



MA: 93 g/mol 202 g/mol 204g/mol

K.N: 184°C 185-190 °C

Kimyasallar:

1. 3,75 ml H ₂ SO ₄	4. 5,7 g. KI	7.
2. 3,75 ml Anilin	5. % 10 'luk NaOH	8.
3. 2,75 g. NaNO ₂	6.	9.

Gerekli Malzemeler: Erlen, beher, su banyosu, su buharı destilasyonu düzeneği, termometre, destilasyon balonu, ayırma hunisi

Denevin Yapılışı:

- 125 ml. lik bir beher içine 20 ml. su konulduktan sonra karıştırarak yavaş yavaş 3,75 ml. der H₂SO₄ ilave edilir ve sonra bu çözeltiye 3,75 ml. anilin katılır.
- Beherin içine bir termometre konulur ve dıştan buz ile soğutulurken içine ufak parçalar halinde yaklaşık 35 gr. buz ilave edilir. Beher içindeki karışımın sıcaklığı 5°C nin altına indikten sonra bir damlatma hunisi yardımıyla 2,75 gr. NaNO₂ in 12 ml. sudaki çözeltisi yavaşça ve kuvvetli karıştırılarak (bir bağıt ile) damlatılır.
- NaNO₂ çözeltisi anilinyum sülfat çözeltisine en fazla 2-3 ml. lik kısımlar halinde ilave edilme ve sıcaklık 5°C nin yukarısına çıkarılmamalıdır. Eğer beherdeki reaksiyon karışımının sıcaklığı 5°C nin yukarısına çıkarsa damlatmaya ara verilir ve beher içine az miktarda buz parçası katılır.
- Diazolandırmanın sonuna doğru NaNO₂ ilavesi daha yavaş yapılmalıdır. Bunun içinde nitrit çözeltisinin son 3 ml. si ilave edilirken KI lü nişasta kağıdı ile ortamda nitrit asidinin fazlasını bulunup bulunmadığı kontrol edilmelidir. Çözeltiden alınan 1-2 damla, KI' lü nişasta kağıdı üzerinde derhal bir mavi renk meydana getirmese nitrit ilavesine azar azar devam edilmeli ve he ilaveden sonra 5 dakika kadar beklenmelidir.
- Reaksiyon karışımından alınan 1-2 damla çözeltinin KI lü nişasta kağıdı üzerinde renklenme verdiği an, diazolandırmanın sona erdiğini gösterir (ortamda bulunan serbest HNO₂ renklenmeğ

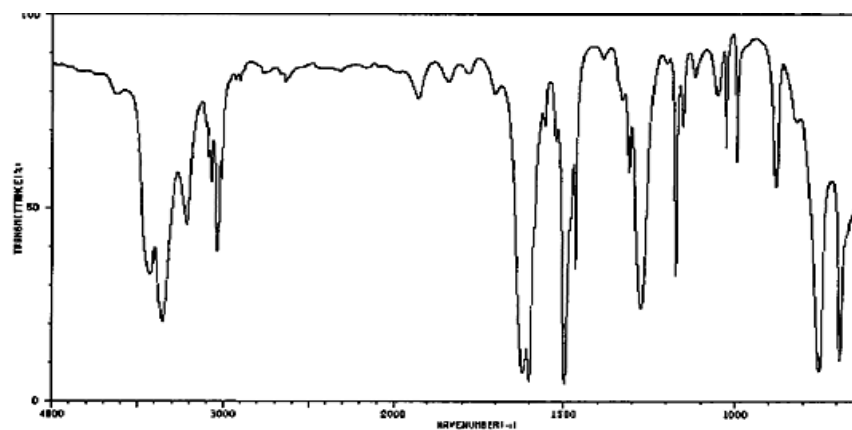
neden olur.) Böylece elde edilen çözelti Fenil diazonyum hidrogensülfat çözeltisinden ibarettir.

6. Elde edilen diazonyum tuzu çözeltisi 125 ml. lik bir balona aktarılır. Üzerine yavaş yavaş v çalkalayarak 5,7 g KI ün 7,5 ml. sudaki çözeltisi ilave edilir. Azot gazı çıkışı gözlenir.
7. Karışım 2-3 saat su ile soğutulur sonra balonun ağzına bir yükseltme borusu takılır ve bir s banyosu üzerinde azot çıkışı bitinceye kadar dikkatlice ısıtılır. Reaksiyon karışımı soğutulur Soğuyan karışıma % 10 luk NaOH çözeltisi, karışım kalevi oluncaya kadar (indikatör kağıdı il kontrol edilir.) Dikkatlice ilave edilir ve oluşan fenol (yan ürün) sodyum fenoksid halind tutularak su buharı destilasyonu sırasında geçmesi önlenir.
8. Bundan sonra reaksiyon karışımına su buharı destilasyonu uygulanır. Ele geçen distillat bir ayırma hunisine aktarılır ve alttaki iyodobenzen fazı kuru ufak bir erlene alınır. CaCl₂ ilavesiyle kurutulur, bir destilasyon balonuna süzülüp destillenir.K.n.=185-190o olan fraksiyon toplanır. Verim yaklaşık= 5,5 gr. dir.

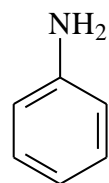
Sorular:

1. Nükleofilik aromatik sübstitüsyon nedir?
2. Nükleofilik aromatik sübstitüsyon kaç şekilde gerçekleşir?
3. Benzin oluşum mekanizmasını yazınız.
4. Benzenden başlayarak iyodobenzen elde ediniz.
5. Deneyde kullanılan reaktiflerin amaçlarını yazınız.

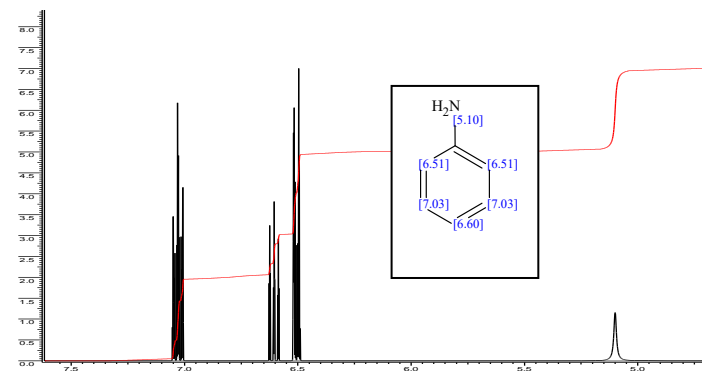
IR



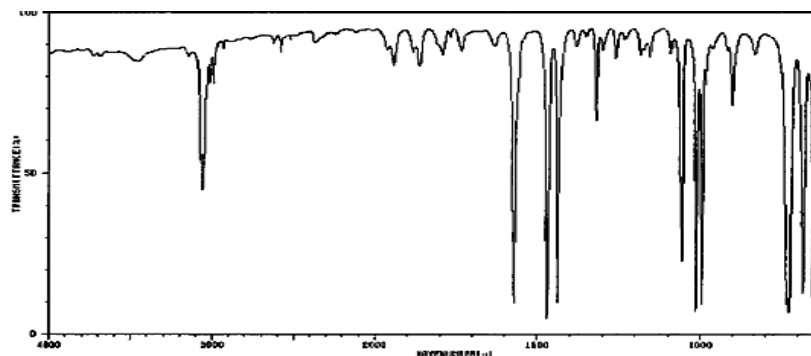
4000	3000	2000	1500	1000
------	------	------	------	------



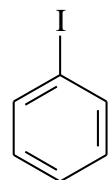
NMR



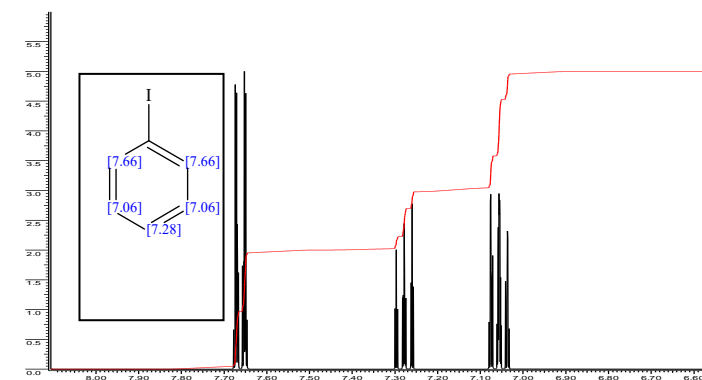
IR



4000	3000	2000	1500	1000
------	------	------	------	------



NMR



.....DENEY RAPORU

<u>Deneyin Adı:</u>	
<u>Adı ve Soyadı:</u>	<u>Tarih:</u> ____/____/2011
<u>Numarası:</u>	<u>Deney Nosu:</u>
<u>Kaynaklar:</u> 1.	
2.	
3.	
<u>Reaksiyon Denklemi:</u>	
M.A.:	
<u>Kimyasallar</u>	<u>Miktarları (..... mol)</u>
1.	
2.	
3.	
4.	
5.	
<u>Deney Düzenekleri:</u>	<u>Şekilleri:</u>
1.	
2.	
3.	
4.	
5.	
<u>Deneyin Yapılışı:</u>	

% Verim:	k.n.=	veya	e.n.=
<u>Reaksiyon Veriminin Hesaplanması:</u>			
<u>Teori ile ilgili sorular:</u>			
1.			
2.			
3.			
4.			
5.			

Sentezlenen Bileşiklerin ¹H NMR ve IR Dataları:

NMR	Kim. kayma değeri (ppm)	İntegral	Proton türü	IR	Pik Türü	Dalga Boyu (cm ⁻¹)
a				a		
b				b		
c				c		
d				d		
e				e		
f				f		

Deneyin Teslim Tarihi:.....

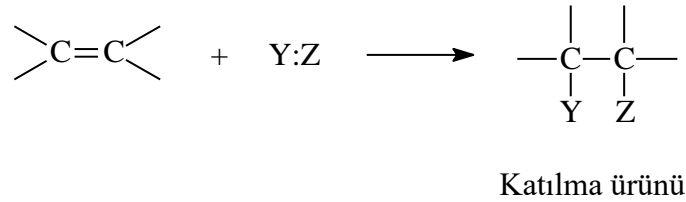
Sorumlu Öğr. Elem. ve İmzası:.....

DENEY 7

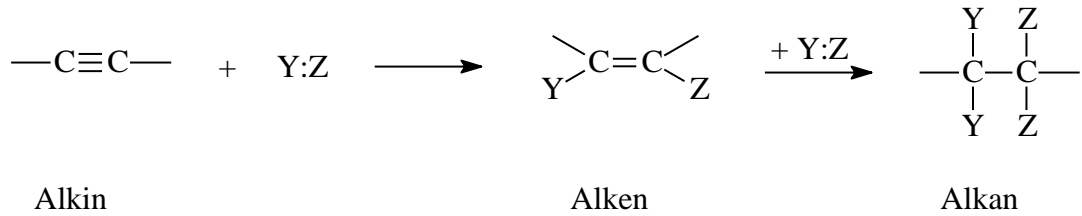
KARBON-KARBON ÇOK KATLI BAĞLARA KATILMALAR

Genel olarak iki molekülün bir tek molekülü oluşturmak üzere birbirleriyle verdikleri reaksiyonlara “Katılma reaksiyonları” adı verilir. Karbon-karbon çifte bağı (-C=C-) içeren alkenlerin ve karbon-karbon üçlü bağı içeren alkinlerin tipik reaksiyonları katılma reaksiyonlarıdır.

-C=C- ve -C≡C- bağlarının enerjileri -C-C- bağlarından daha yüksek olduğu için, bu bağların reaksiyon istemleri oldukça fazladır. Bilindiği gibi, -C=C- bağları kuvvetli bir δ ve zayıf bir π bağından, -C≡C- bağı ise; kuvvetli bir δ ve iki zayıf π bağından oluşmuştur. Nitekim, alkenlerin reaksiyonlarında genellikle bu zayıf bağın kopması beklenebilir. Gerçekten de çifte bağın tipik reaksiyonları bu cinstendir.



Alkinlerde de önce bir bağın koparılmasıyla bir alken türevi oluşmakta ve sonra ikinci bağı da kopararak bir mol reaktif daha katılmakta ve bir alkan türevine varılmaktadır.

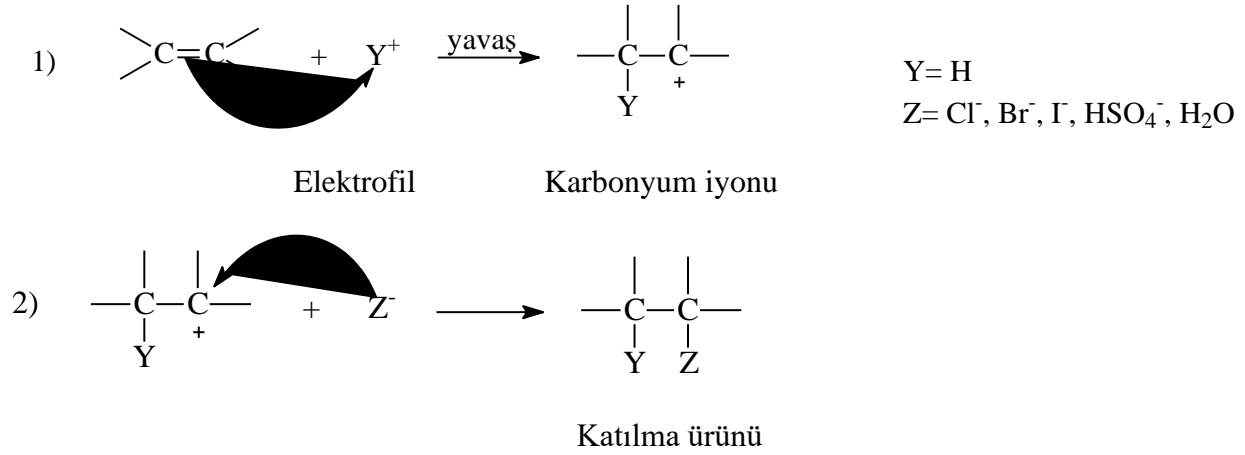


-C=C- ve -C≡C- bağına katılmalar dört farklı mekanizmayla yürüyebilir.

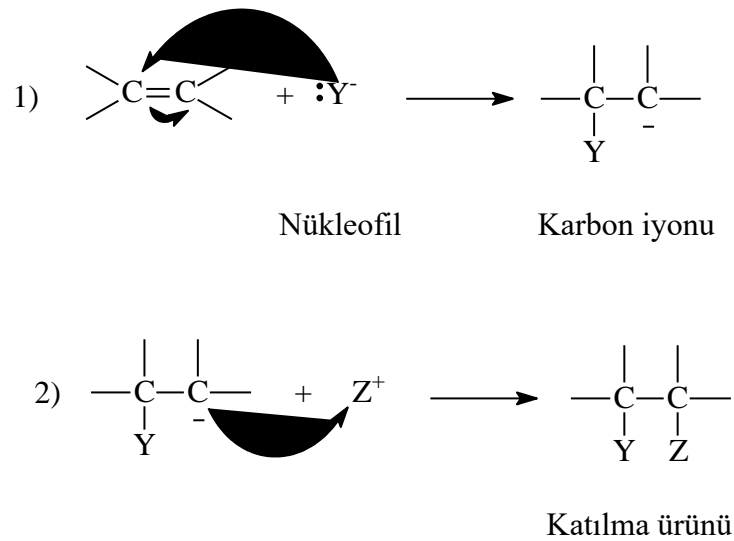
1. Elektrofilik katılma reaksiyonları (AE)
2. Nükleofilik katılma reaksiyonları (AN)
3. Radikalik katılma reaksiyonları (AR)
4. Halkalı katılma reaksiyonları

Düzlemsel yapıları oldukları bilinen alkenlerde atomlar düzlemin üstünde ve altında iki π elektronuna karşın olan bir π elektron bulutu vardır. Bu elektron bulutu karbon atomları tarafından π elektronlarına göre zayıfça tutunur ve dolayısıyla elektron gereksinimi olan

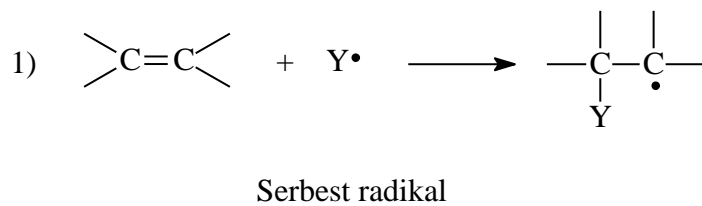
reaktiflere kolaylıkla verilebilir. Yani birçok reaksiyonda $-C=C-$ bağı bir elektron vericisi olarak (elektron kaynağı) yani Lewis anlamında bir baz olarak etki yapar. Ve böylece elektron gereksinimi olan reaktiflerle reaksiyon verir. Konjuge durumda olmayan çifte bağların tipik reaksiyonları elektrofilik katılma reaksiyonlarıdır. Reaksiyon mekanizması şöyledir;

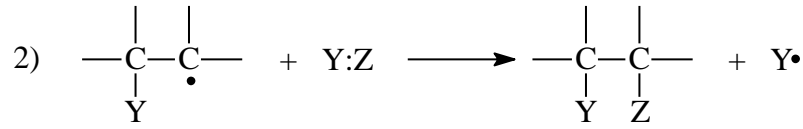


$-C=C-$ bağına nükleofilik katılmalar da mümkündür. Bu tür bir reaksiyon iki basamak içerir. 1. basamakta, $-C=C-$ bağına bir nükleofilin saldırısıyla bir karbon iyon oluşumu, 2. basamakta, karbon iyonunun pozitif gruba birleşmesi söz konusudur.



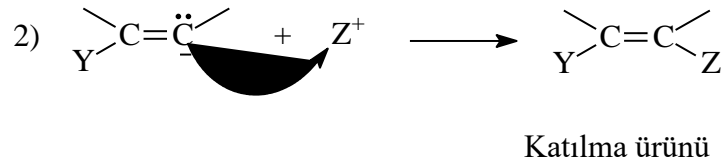
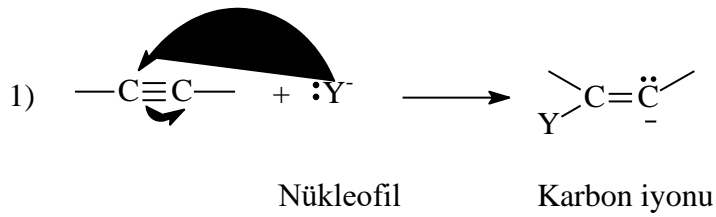
Alkenlere elektron gereksinimi olan serbest radikallerin katılması da olasıdır. Bu katılma da iki basamak üzerinden yürür.





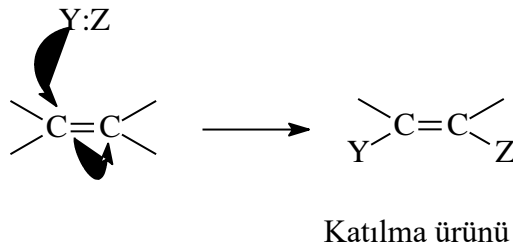
Katılma ürünleri

Alkenlerde olduğu gibi alkinlerde de zayıfca tutulmuş π elektronları elektrofil reaktifler için bir elektron kaynağı olup, alkenlerdeki gibi bir mekanizma ile alkinler “Elektrofilik katılma reaksiyonları” verir. Ancak, $-\text{C}\equiv\text{C}-$ bağı, çifte bağa nazaran düşük reaktivite gösterir. Buna karşın alkinler, alkenlerden farklı olarak nükleofil reaktiflerle “Nükleofilik katılma reaksiyonları” vermeye daha yatkındır. Y:Z reaktifi için bir alkine nükleofilik katılma şöyle gerçekleşir:



Alkinlere elektron gereksinimi olan serbest radikallerin katılması da olanaklıdır ve mekanizma $-\text{C}=\text{C}-$ bağındakine benzer şekilde gösterilebilir.

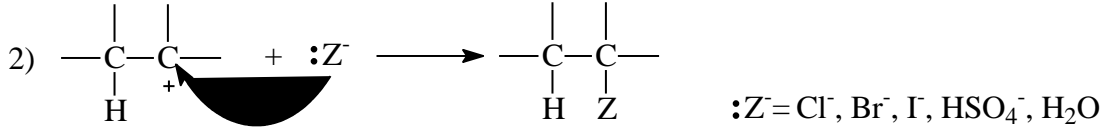
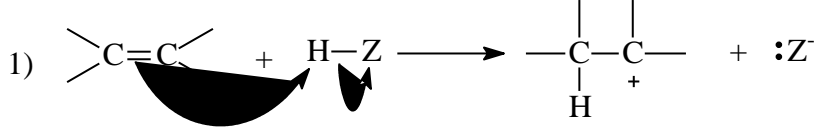
Halkalı katılma reaksiyonlarının en önemli tipleri Diels-Alder reaksiyonudur. Bu tip katılma reaksiyonlarında ikili veya üçlü bağın önce bir tarafına saldırı vukubulmaz. Fakat, her iki tarafına da aynı anda saldırı vukubulur. Bunların bir kısmı dört merkezli mekanizmaları içerir:



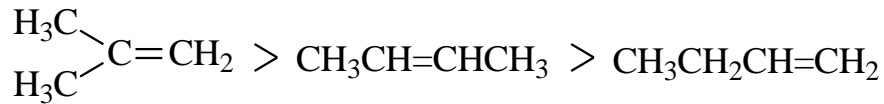
Beş ve altı üyeli transisyon hallerinin bulunduğu diğer halkalı-katılma mekanizmaları da mevcuttur.

Karbon-Karbon Çok Katlı Bağlara Elektrofilik Katılmanın Mekanizması ve Örnekleri

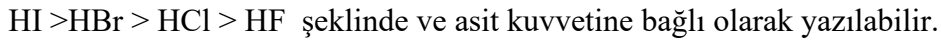
-C=C- bağına elektrofilik katılma bir asit-baz reaksiyonu gibi düşünülebilir ki, bu reaksiyonda alken bir baz olarak, elektrofİL ise bir asit olarak etki yapar. Bir seri protik asit ve Lewis asidi alkenlere katılabilir. Protik asitler için reaksiyon aşağıdaki şekilde gösterilebilir.



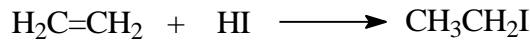
1. basamak bir protonun :Z den alkene transferini içermektedir ki, bir karbonyum iyonunun oluştuğu bu basamakta, aslında bir proton bir bazdan bir başka baza (alkene) transfer olmaktadır. Bu basamak, güç vukubulan bir basamaktır ve hızı reaksiyonun tüm hızını tamamen veya çok büyük ölçüde kontrol etmektedir. Elektrofilik katılma reaksiyonları hem asidik reaktifin hem de alkenin niteliğine bağlı olarak yürür. Nitekim asit ve baz kavramlarına uygun olarak reaktif ne kadar asidik ise, yani ne kadar kuvvetli elektrofİL ise ve alken ne kadar baz ise yani ne kadar kuvvetli bir nükleofil ise elektrofİL katılma reaksiyonu o kadar kolay yürür. Buna göre çift katlı bağlara bağlı +M ve +I etkisi gösteren substituentler çifte bağın elektron yoğunluğun artırarak alkenin elektrofİL katılma reaktivitesini yükseltirler. Ters olarak, -I ve -M etkisi gösteren gruplar ise, çifte bağın elektron yoğunluğunu azaltarak alkenlerin elektrofİL katılma reaktivitesini düşürürler. Bazı alkenlerin asidlere karşı reaktivite sırası şu şekilde gösterilebilir.



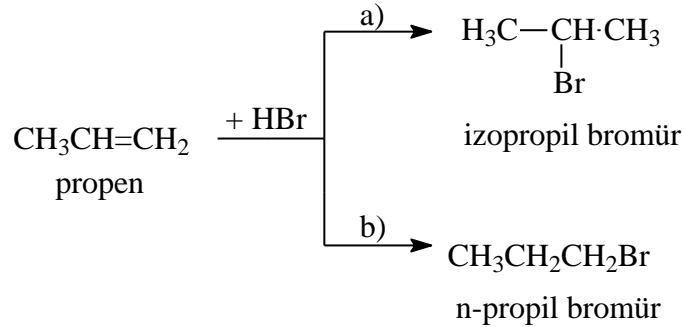
Hidrohalojenürler içinde reaktivite sırası;



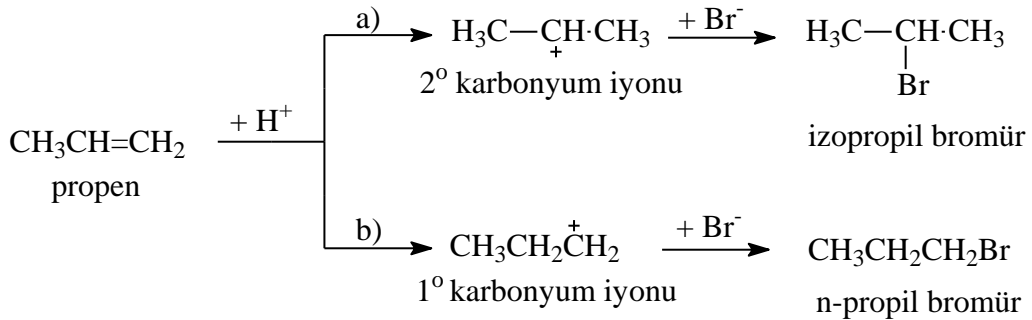
-C=C- çifte bağına elektrofİL katılmalar, en kararlı karbonyum iyonu üzerinden yürür. Örneğin etilen'e HI katılması sadece bir tek katılma ürününü oluşturur.



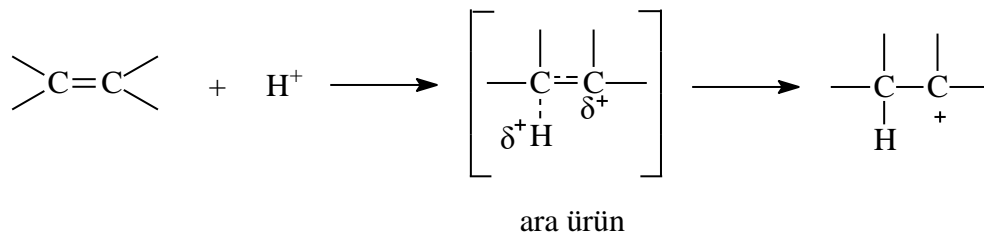
Oysaki etilen türevlerinde benzeri katılmalar için iki olasılık mevcuttur.



Burada, izopropil bromür ya da n-propil bromür oluşabilir. Ancak birçok alkene yapılan katılmalardan çıkarılan denel sonuçlar alkenlere hidrojen halojenürlerin katılmasında Markovnikov kuralının ortaya konulmasına yol açmıştır. Empirik olarak bilinen bu kurala göre, bir hidrojen halojenürün veya genel olarak bir asidin karbon-karbon çifte bağına katılmasında asidin hidrojeni daha fazla hidrojen taşıyan karbon atomuna bağlanır. Bu kurala göre, yukarıdaki reaksiyonda izopropil bromür oluşumu beklenebilir. Yani reaksiyonun (a) ile gösterilen yönde ilerlemesi beklenir ki durum gerçekten bu şekildedir.



Bir karbonyum iyonu ne kadar kararlı ise o kadar kolay oluşur. Sekonder karbonyum iyonu, primer karbonyum iyonundan daha kararlı olduğu ve daha hızlı oluştuğu için reaksiyon, bu iyonik katılmada (a) yönü üzerinden ilerleyecektir ve izopropil bromür oluşumu mümkün olacaktır. Karbon-karbon çifte bağına elektrofıl katılmalar en kararlı karbonyum iyonunun ara ürün (intermediat) olarak oluşumunu içerir.

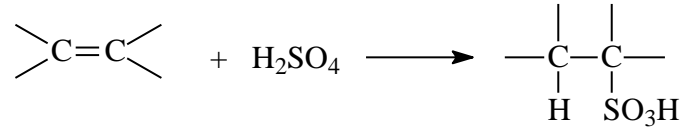


Nitekim bu reaksiyonda, yani karbonyum iyonunun oluştuğu katılmanın ilk basamağında ve transisyon halinde kısmi pozitif yük karbon atomu ile hidrojen atomları arasında paylaşılmış durumdadır. Elektron salıveren gruplar ki bu arada alkil grupları karbon üzerinde ortaya çıkan pozitif yükün şiddetini azaltma yönünde etki gösterirler ve buna bağılı olarak transisyon halinin kararlılığını artırırılar. Transisyon halinin kararlılığının artması ise aktivasyon enerjisini düşürür ve daha hızlı reaksiyonu olanaklı hale getirir. 2° karbonyum iyonunun oluşumu daha düşük aktivasyon enerjisini, 1° karbonyum iyonunun oluşumu çok daha büyük aktivasyon enerjisini gerektirmektedir. Bu nedenle yukarıdaki reaksiyon, 2° karbonyum iyonunun oluşumunu gerçekleştirecek şekilde sağ tarafa doğru vuku bulur.

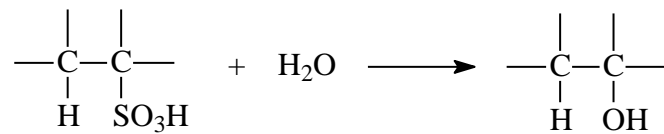
Bununla birlikte, ortamda peroksidler varsa, yalnızca HBr katılması Markovnikov kuralının tamamen tersi olan yönde vuku bulur. Anti-Markovnikov katılması denen bu katılma farklı olarak serbest radikal mekanizması ile yürümektedir. Örneğın yukarda gösterdiğimiz propene HBr katılması reaksiyonu ortamda peroksidler bulunduğu zaman (b) yolu üzerinden ilerleyerek n-propil bromür oluşumu ile sonuçlanır.

Karbon-Karbon Çok Katlı Bağlara Elektrofıl Katılmalara Örnekler:

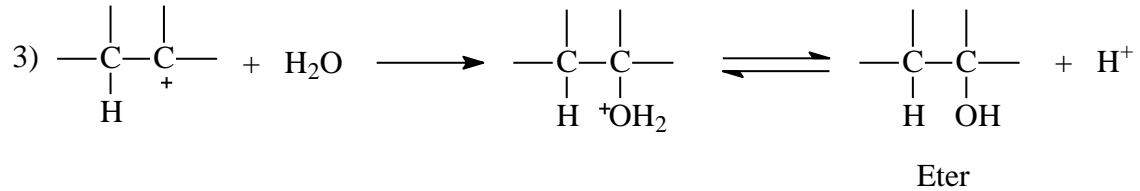
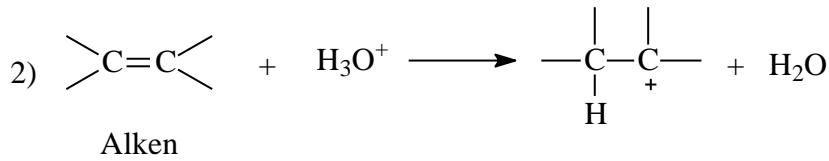
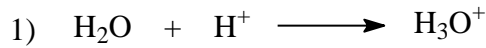
1) H₂SO₄ katılması: Karbon-karbon çift bağına H₂SO₄ katılması ile alkilhidrojen sülfatlar oluşur.



Elektrofıl nitelikte olan bu katılma sonucunda, alkilhidrojen sülfatların hidrolizi ile alkollerin elde edilmesi önemli bir sentetik yöntem olarak bilinmektedir.

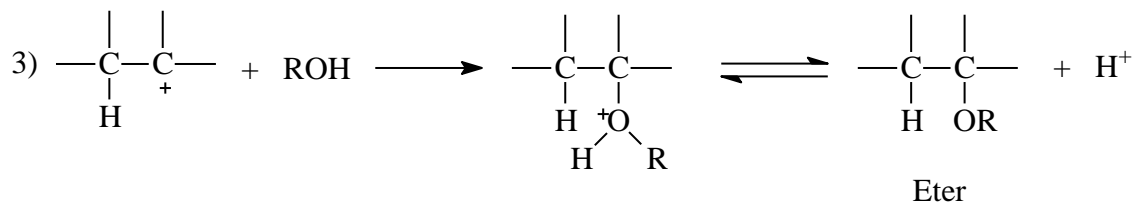
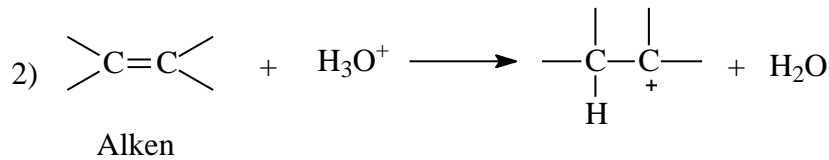
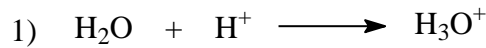


2) Su Katılması: Alkenlere su katılması ile alkollerin elde edilmesi olanaklıdır ki bu katılma genellikle H₂SO₄, HNO₃ gibi kuvvetli asidler tarafından katalizlenir.

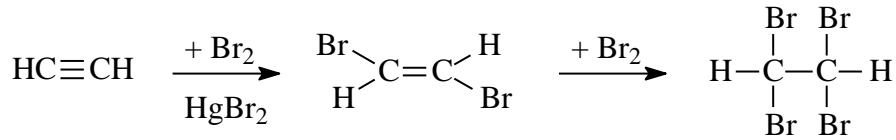


Bu arada ilk basamak suyun protonlanması basamağıdır. Böylece oluşan hidroksonyum iyonunun çifte bağa elektrofilik saldırısı ile bir karbonyum iyonu oluşur ve bunu izleyerek karbonyum iyonuna suyun nükleofil katılması vuku bulur ve nihayet, oluşan iyonundan bir proton ayrılmasıyla alkol oluşumu tamamlanır.

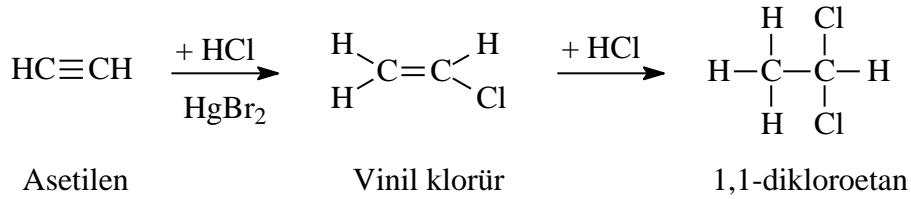
3) Alkol Katılması: Asit katalizine gereksinme gösteren bu katılda öncelikle, suyun katılmasında olduğu gibi bir karbonyum iyonu oluşumu gözlenir. Bunu izleyerek alkolün nükleofil saldırısı vuku bulur. Böylece oluşan oksonyum iyonundan bir proton ayrılmasıyla eterler oluşur.



4) Alkinlere Halojen Katılması: Alkinlere elektrofilik katılmalar daha az karakteristik reaksiyonlardır ve örneğin halojen katılması alkene göre daha yavaş vuku bulur. Bu katılmalarda birçok hallerde metal halojenürler, örneğin Hg-II- halojenür katalizator olarak kullanılır. Katılmanın ilk basamağında bir transalken oluşur. Örneğin asetilene brom katılmasında önce trans-1,2-dibromo eten oluşur, ki bu katılma elektrofil mekanizmaya göre vukubulur. Katılmanın 2. basamağında ise bir alkan türevine varılır.



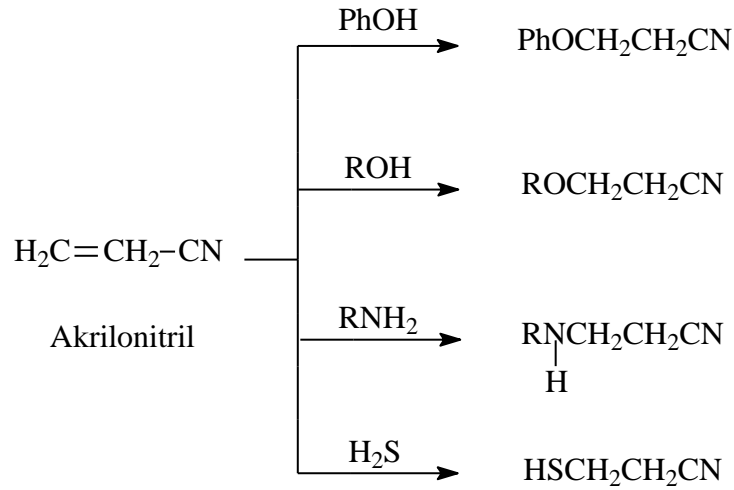
5) Alkinlere Hidrojen Halojenürlerin Katılması: Alkinlere hidrojen halojenür katılması sonucunda öncelikle bir vinil halojenür oluşur. Ortamda peroksitler bulunmadığı zaman reaksiyonun 2. basamağı Markovnikov kuralına uygun bir katılma şeklinde ilerler. Burada da katalizöre gereksinme duyulmaktadır.



Karbon-Karbon Çok Katlı Bağlarına Nükleofil Katılma Mekanizması

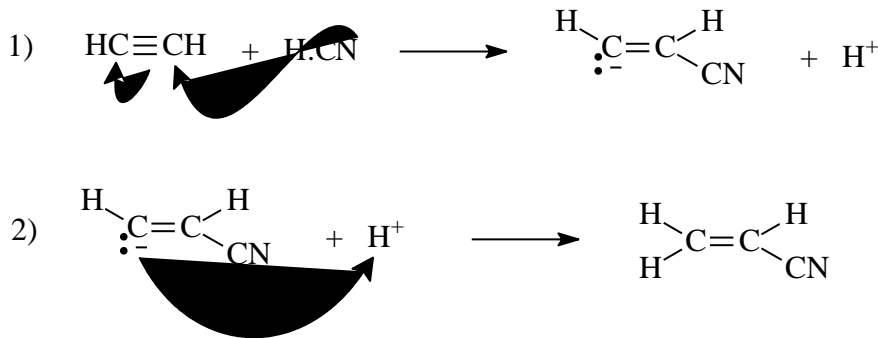
Alkenler için karakteristik reaksiyon elektrophil katılmalardır. Ancak alkenlerde çift bağlı karbona bağlı elektron çekici gruplar bulunduğu zaman bunlar, çift bağın elektron yoğunluğunu azaltarak elektrophiller tarafından başlatılan katılmaları güçleştirirler. Buna karşın, nükleofiller tarafından başlatılan reaksiyonları yani nükleofil reaksiyonları kolaylaştırırlar. Bu grupların bu şekilde etkinlikleri örneğin, $\text{CHO} > \text{COR} > \text{CO}_2\text{R} > \text{CN} > \text{NO}_2$ sırasına göre azalır ve ayrıca SOR , SO_2R , F gruplarının da aynı şekilde ve önemli derecede etkili olduğu bilinmektedir. Nükleofilik katılmalar iki basamak halinde vukubulan ve daha önce gösterildiği gibi bir intermediat karbon iyonunun oluşumu üzerinden yürüyen reaksiyonlardır.

Alkenlere nükleofil katılma reaksiyonlarının önemli bir örneği syanoetillendirme olarak bilinmektedir. Bu reaksiyonda akrilonitrile ($\text{CH}_2=\text{CN-CN}$) bir nükleofil katılma sözkonusudur. Örneğin alkol katılması, fenol katılması, amin katılması, H_2S katılması gibi birer syanoetillendirme reaksiyonu örneğini oluşturmaktadır. Bütün bu reaksiyonlarda protonun ayrılmasıyla geriye kalan grup, yani nükleofil grup, akrilonitrilin substitue olmayan çift bağlı karbonuna saldırır ve bunu izleyerek reaktiften veya çözücünden gelen bir proton diğer çift bağlı karbona bağlanır.

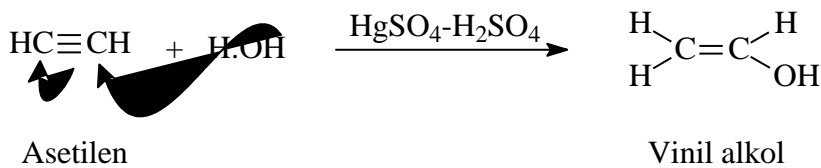


Reaksiyonun toplu sonucu başlangıçtaki nükleofile bir syanoetil grubunun bağlanması olmaktadır. Alkenler için nükleofilik katılma örnekleri nispeten düşük sayıdadır. Buna karşın, alkinlere nükleofilik katılmalar çok daha karakteristik niteliktedir ki buna ilişkin örnekler aşağıda gösterilmiştir. Örneğin asetilene $\text{H}:\text{CN}$ katılması bir nükleofil katılma şeklinde vukubulur.

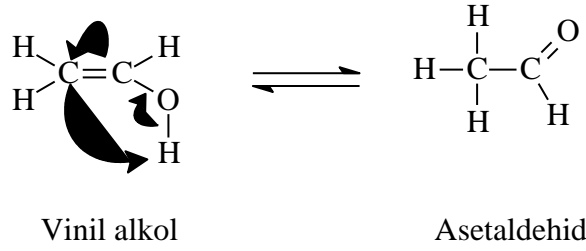
1) Alkinlere HCN katılması: İlk basamakta bir karbon iyonu oluşur. 2. basamakta bu karbon iyonuna proton katılması vuku bulur.



2) Alkinlere Su katılması: $\text{HgSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ katalizör sistemi yanında uygulanmaktadır ve bu katılmada bir nükleofil katılma niteliğindedir. Alkinlere su katılması sonucu bir enol bileşiği olan vinil alkol oluşumu beklenir.

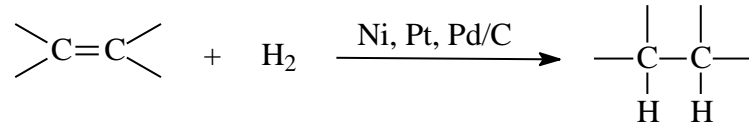


Burada teşekkül eden vinil alkol kararsız bir bileşik olup, izole edilemez ve bir çevrilme sonucu daha kararlı yapıda olan asetaldehid meydana getirir.



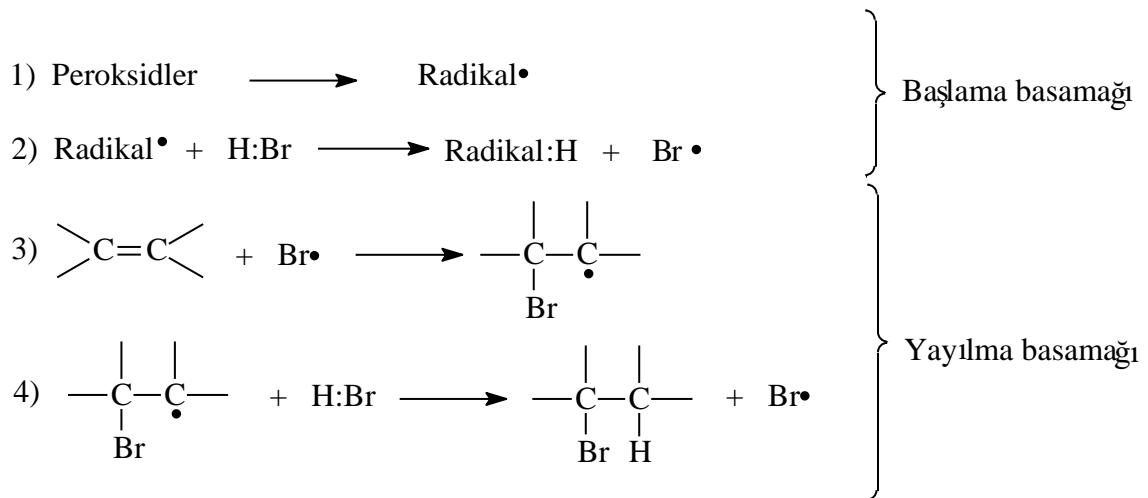
Karbon-Karbon Çok Katlı Bağlara Radikalik Katılma Mekanizması

Alkinler ve alkenler için tipik radikalik katılmalar hidrojen katılması olarak bilinir. Alkenlere bir katalizör yanında bir mol hidrojen katılması ile alkanlar oluşur ki, burada Ni, Pd, Pt gibi metaller katalizör olarak kullanılır.



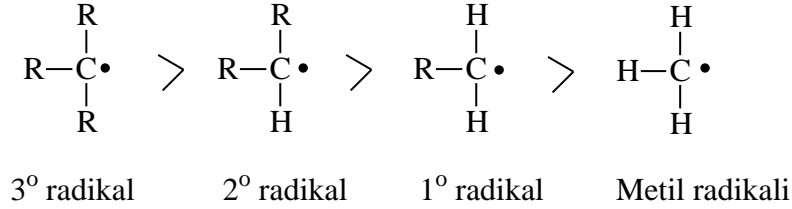
Bir alkine Ni, Pd, Pt katalizörlüğünde 1 mol H₂ katılmasıyla bir alken 2. bir mol H₂ katılmasıyla da bir alkan oluşur.

Radikalik katılma ile yürüyen bir katılma da alkenlere peroksidler mevcudiyetinde HBr katılmasıdır. Bilindiği gibi bir alkene HBr katılması, ortamda peroksidler bulunmadığı zaman Markovnikov kuralına uygun şekilde vuku bulur. Ancak ortamda peroksidler bulunduğu zaman bu katılmanın tamamen tersi yönde gerçekleştiği saptanmıştır (Anti-Markovnikov Katılması). Bu durum şu şekilde açıklanır: Peroksidler yapıları itibariyle kolaylıkla radikal oluştururlar. Bu nedenle ortamda peroksidler bulunduğu zaman, ortamda kolayca radikal oluşabilir. Bunların HBr'e etkisi sonunda da Br radikalleri oluşur. Bu Br radikalleri, bir alkene etki ettiği zaman, bir radikalik katılma ile bir başka radikal oluşur ki, bu radikale HBr etkisiyle katılma tamamlanır ve yeniden bir brom radikali oluşur. 4. basamakta HBr katılması tamamlanmış durumdadır.



Ortamda HBr tamamlanincaya kadar 3,4,3,4..... basamakları sürer.

Alkenlere radikalik katılmalarda reaksiyon en kararlı karbon radikalinin oluşumu üzerinden ilerler. Serbest karbon radikallerinde şu şekilde bir sınıflandırma mümkündür.

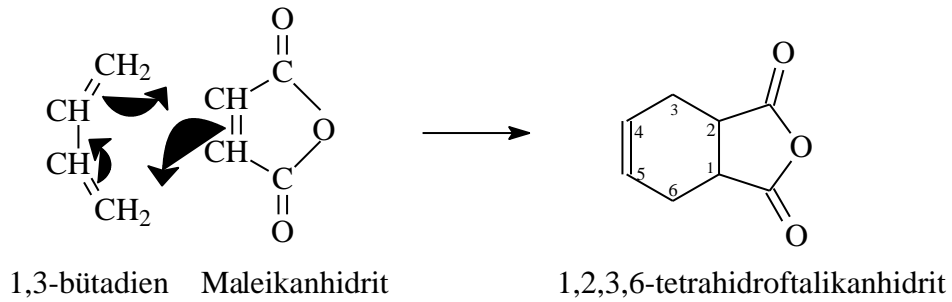


Bu radikallerde kararlılık sırası; $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{Metil}$ şeklindedir.

Markovnikov ve Anti-Markovnikov katılmalarında yönelme birbirinin tamamen tersidir. Birinciye önce proton iyonik olarak katılmaktadır. Diğerinde ise önce bromun radikalik katılması vuku bulmaktadır.

Siklokatılma (Halkalı Katılma) Reaksiyonları

Bu reaksiyonlarda katılma sonucunda halkalı, yani siklik yapıda bir bileşik oluşur ve bu katılmalarda bağ oluşumu ile bağ kopması olayları hemen hemen aynı anda vuku bulur. Bu tipten katılmaların en önemli örneği Diels-Alder reaksiyonlarıdır. Bu reaksiyon bir alkenin bir konjugediene 1,4-katılmasından ibarettir. Örneğin:



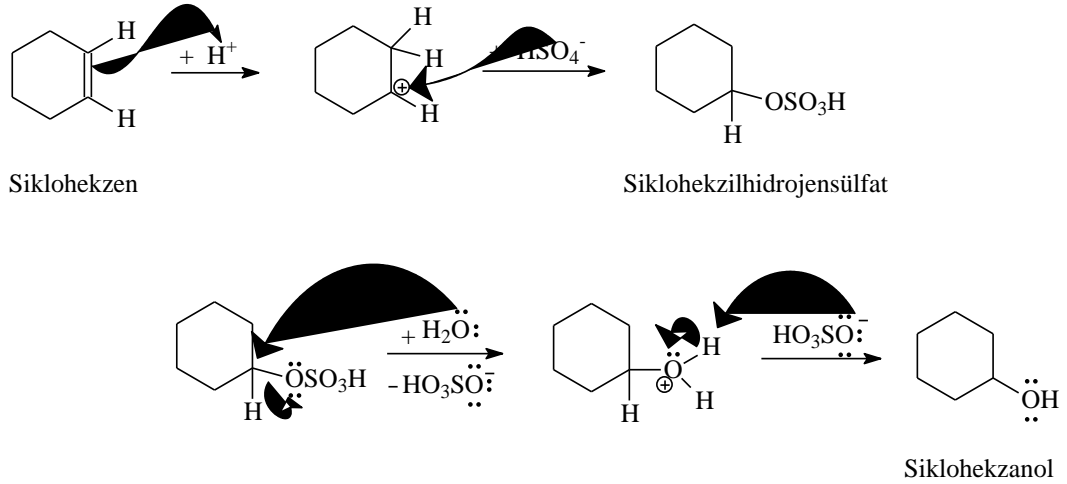
Genel olarak siklokatılma reaksiyonlarında karmaşık yapıda ürünler oluşur ve çoğunda adlandırma güçtür. Bu nedenle genellikle oluşan ürünlere "siklokatılma ürünü" denilir.

DENEY 7

KARBON-KARBON ÇOK KATLI BAĞLARA KATILMALAR

SİKLOHEKZANOL SENTEZİ

Reaksiyon:



MA: 82 g/mol 98 g/mol (H₂SO₄) 100 g/mol

K.N: 81-83 °C 161.1 °C

Kimyasallar:

1. 10.5 mL siklohekzen	4. 1.5g MgSO ₄	7.
2. 7.5mL der.H ₂ SO ₄	5.	8.
3. %10 NaOH	6.	9.

Gerekli Malzemeler: 100 ml yuvarlak dipli balon, beher, buz banyosu, baget, kaynama taşı, geri soğutucu, ayırma hunisi, destilasyon sistemi

Denevin Yapılışı:

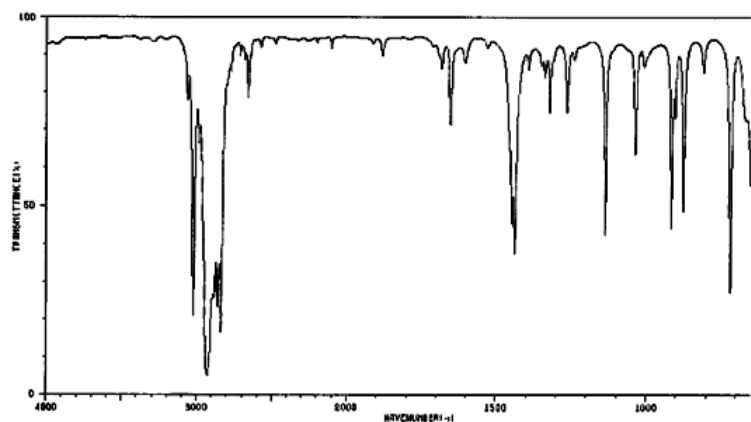
- 2.5 mL su, 100 mL lik balona koyulup bir süre buz banyosunda soğutulur.
- Balon bir bagetle karıştırılarak, 7.5 mL derişik H₂SO₄ yavaş yavaş balona eklenir.
- Karışımın sıcaklığı oda sıcaklığının altına düşünce balon banyodan çıkarılır ve 10.5 mL siklohekzen balonu hafifçe çalkalayarak eklenir. İlave tamamlanınca, balonun ağzı kapatılarak; balondaki sulu faz ile siklohekzenden ibaret olan organik faz tamamen karışıp homojen bir hal alınca kadar balon içeriği çalkalanır. Bu işlem takriben 15 dk. sürer. Arada sırada balon kapağı açılarak iç basınç düşürülür.
- Balondaki karışım tamamen homojen olduktan sonra 5 dak. kendi haline bırakılır ve sonra balona yavaş yavaş 35mL su ilave edilir.
- Balona birkaç tane kaynama taşı koyularak bir geri soğutucu altında 12 dk. kaynatılır.
- Oda sıcaklığında soğutulan balon, bir buz banyosuna yerleştirilir.

7. Faz ayrımı iyice belirginleştikten sonra balon içeriği bir ayırma hunisine yavaşça boşaltılır. Ayırma hunisinde faz ayrımı gözlenince fazlar ayrılır. Alttaki su fazı musluktan akıtılarak atılır. Üstteki organik faz da ise; sikloheksanol mevcuttur.
8. Organik faz; önce 5 mL su, sonra 3 mL %10 NaOH ile ve son olarak 2 kez 5 mL su ile çalkalanarak yıkanır. Bu işlem ayırma hunisinde yapılır. Ve her defasında altta kalan su fazı uzaklaştırılır.
9. En son üstte kalan sikloheksanol fazı bir behere alınır. Behere 1,5 gr. susuz $MgSO_4$ ilave edilip ağzı kapatılarak hafifçe çalkalanır. Sikloheksanol süzülerek $MgSO_4$ den uzaklaştırılır.
10. Sikloheksanol bir balona alınarak destillenir ($k.n=161^{\circ}C$). Destilasyonda $156-161^{\circ}C$ deki fraksiyonlar toplanır.

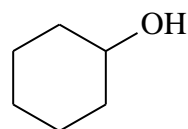
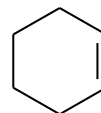
Sorular:

1. Katılma reaksiyonu nedir, kaç çeşit katılma reaksiyonu vardır?
2. Alken ve alkinler ne tür katılma reaksiyonu verirler, neden?
3. Bir alken bileşiğindeki alkil ve fenil substituentleri elektrofilik katılmaya nasıl etki ederler?
4. Deneydeki reaktiflerin kullanım amaçları nelerdir?
5. Bu deney hangi tür katılmaya örnektir?

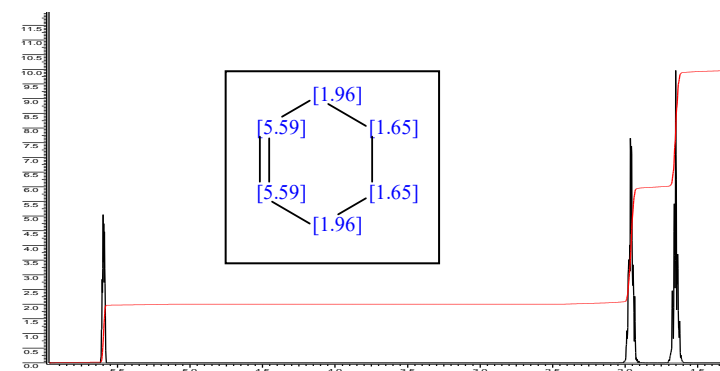
IR



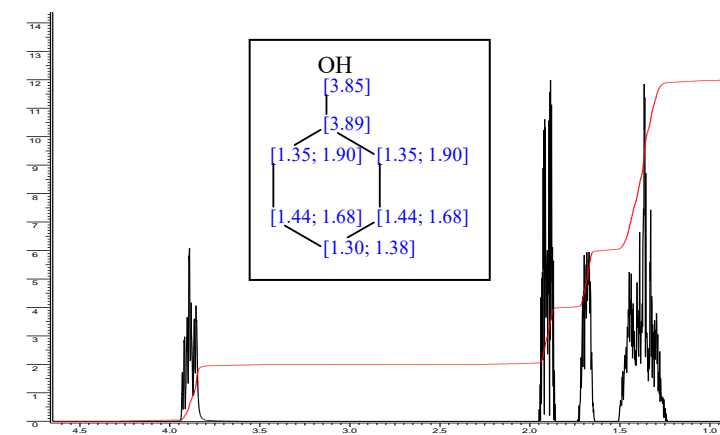
4000	3000	2000	1500	1000
------	------	------	------	------



NMR



NMR



.....DENEY RAPORU

<u>Deneyin Adı:</u>	
<u>Adı ve Soyadı:</u>	<u>Tarih:</u> ____/____/2011
<u>Numarası:</u>	<u>Deney Nosu:</u>
<u>Kaynaklar:</u> 1.	
2.	
3.	
<u>Reaksiyon Denklemi:</u>	
M.A.:	
<u>Kimyasallar</u>	<u>Miktarları (..... mol)</u>
1.	
2.	
3.	
4.	
5.	
<u>Deney Düzenekleri:</u>	<u>Şekilleri:</u>
1.	
2.	
3.	
4.	
5.	
<u>Deneyin Yapılışı:</u>	

% Verim:	k.n.=	veya	e.n.=
<u>Reaksiyon Veriminin Hesaplanması:</u>			
<u>Teori ile ilgili sorular:</u>			
1.			
2.			
3.			
4.			
5.			

Sentezlenen Bileşiklerin ¹H NMR ve IR Dataları:

NMR	Kim. kayma değeri (ppm)	İntegral	Proton türü	IR	Pik Türü	Dalga Boyu (cm ⁻¹)
a				a		
b				b		
c				c		
d				d		
e				e		
f				f		

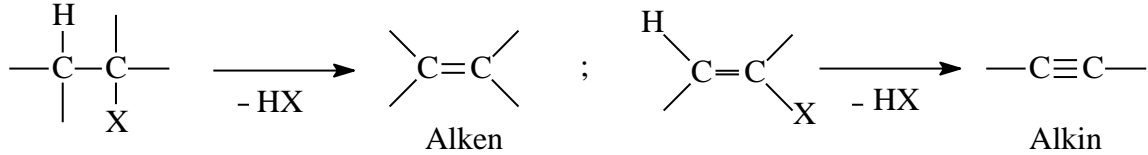
Deneyin Teslim Tarihi:.....

Sorumlu Öğr. Elem. ve İmzası:.....

DENEY 8:

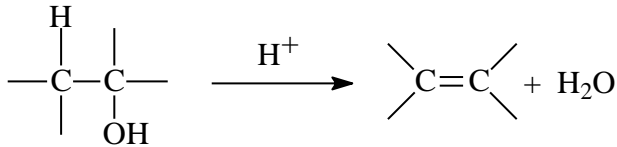
ELİMİNASYON

Bir molekülden iki atom veya grubun başka atom veya gruplarla yer değiştirmeksizin ayrılmasına **eliminasyon** denir. Eliminasyon reaksiyonlarının pek çoğunda ayrılan atom veya gruplar komşu karbon atomları üzerinde bulunur. Bu atomlardan biri çoğu kez proton; diğeri ise nükleofildir (X: veya :X⁻) reaksiyon sonunda da doymamış bileşikler oluşur.

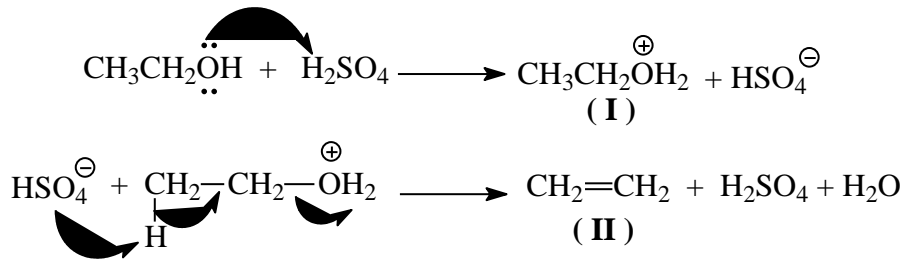


Eliminasyon reaksiyonlarının en önemlileri aşağıdaki gibidir;

Alkollerden alken oluşumu (Dehidrasyon)

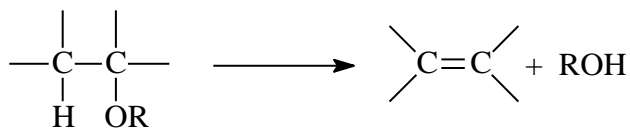


Örnek:

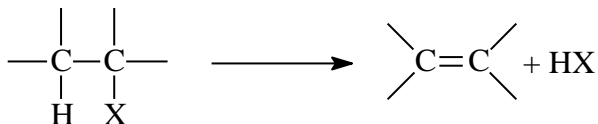


Alkollerden su çıkarılması ile alken oluşumunda su çekici olarak, H₂SO₄, H₃PO₄, asit oksitlerden P₂O₅ ve baz olarak KOH, KHSO₄ ve iyot ve fosfor oksiklorür (POCl₃) en çok kullanılanlardır. Mono alkollerden su ayrılma kolaylığı, prim. - (3°) > sek- (2°) > prim-(1°) alkol sırasında azalır. Yani *ter*- alkollerden, daha düşük konsantrasyon ve sıcaklıkta alken sentezlenir.

Eterlerden alken oluşumu

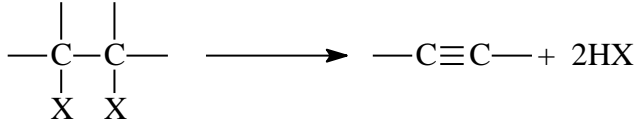


Alkil halojenürlerden dehidrohalojenasyon ile alkenlerin oluşumu



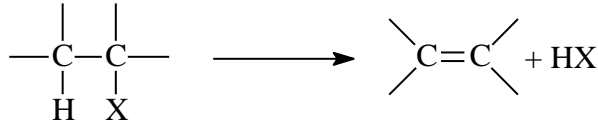
Eliminasyon için alkolatlar (RO^-), alkali hidroksitler (OH^-) gibi bazik reaktifler kullanılır. Substitüsyon ve eliminasyon reaksiyonları beraber olur. Bazikliği fazla bir nükleofil, α -karbonundaki veya nükleofildeki sterik engellilik ve yüksek sıcaklık eliminasyonu artırır. Halojen türünün eliminasyon ve substitüsyon üzerinde fazla bir etkisi yoktur.

Vic-dihalojenürlerden alkinlerin oluşumu



Eliminasyon reaksiyonları iki grupta toplanır:

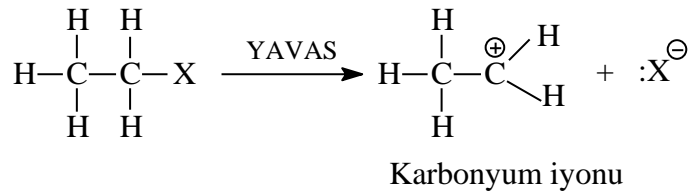
a) **β -Eliminasyonu (1,2-eliminasyonu):** Grupların komşu atomlardan ayrıldığı eliminasyondur.



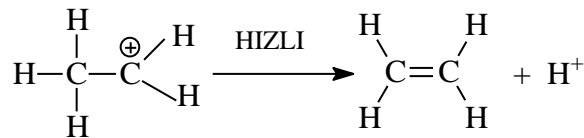
HX eliminasyonu ile sonuçlanan bir reaksiyonda :X^- grubunu kaybeden C atomu **α -C atomu** ve proton kaybeden C atomunda **β -C atomu** olarak gösterilirse toplam reaksiyon β -eliminasyonu veya 1,2-eliminasyondur. Eliminasyon reaksiyonlarının çoğu β -eliminasyondur. Reaksiyon sonunda $-\text{C}=\text{C}-$, $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{C}=\text{N}-$ gibi değişik doymamış gruplar oluşur. Eliminasyon monomoleküler (unimoleküler) veya bimoleküler mekanizma üzerinden yürür.

1) Monomoleküler eliminasyon (E_1): Reaksiyon iki basamakta meydana gelir. Hız tayin basamağı olan ilk basamakta karbonyum iyonu oluşur (1. basamak), bunu diğer atom veya hızla ayrılması izler (2. basamak).

1. Basamak



2. Basamak

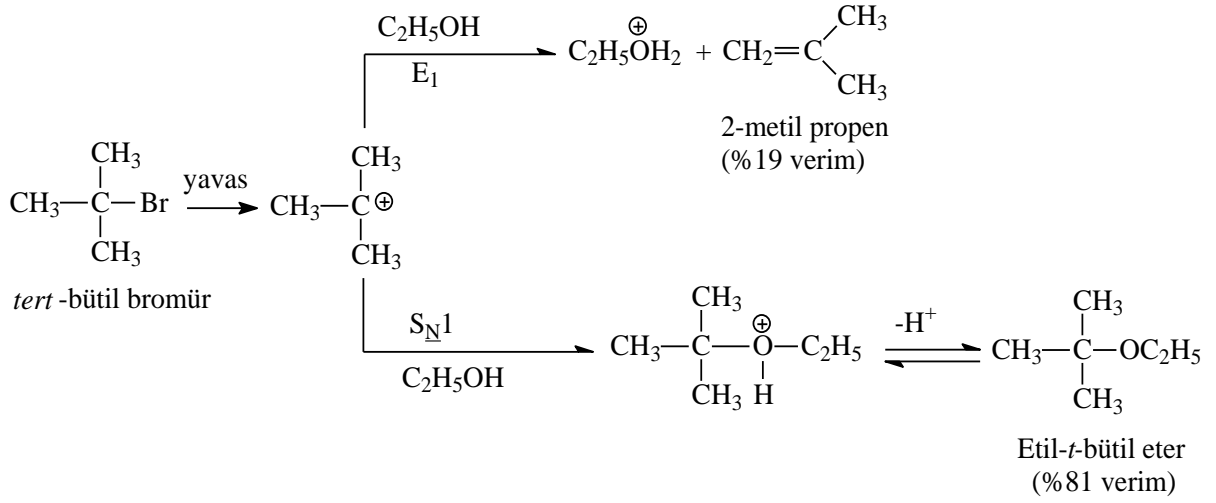


İkinci basamakta bir baz etkisiyle karbonyum iyonundan bir proton koparılarak bir alken oluşur. E_1 mekanizması ile yürüyen eliminasyonlarda reaksiyon hızı sadece birinci basamakta dissosiasyona uğrayan başlangıç maddesinin konsantrasyonuna bağlıdır.

$$\text{Hız} = k [\text{CH}_3\text{CR}_1\text{R}_2\text{X}]$$

Kolayca görülebileceği gibi E_1 ve $\text{S}_{\text{N}}1$ mekanizmalarına göre gerçekleşen reaksiyonlarda 1. basamakta oluşan karbonyum iyonu ara ürünleri aynıdır. Bu nedenle ortamdaki baz etkisiyle reaksiyon E_1 ve $\text{S}_{\text{N}}1$ mekanizmalarına göre iki yönde yürür.

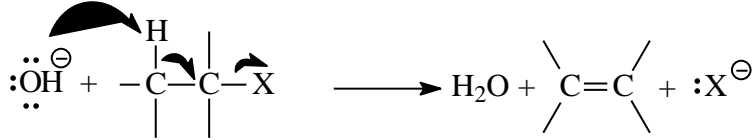
Örneğin, *tert*-bütil bromürün etanollü ortamda dissosiasyonu ile



Oluşan *tert*-bütil karbonyum iyonu, etanol ile $\text{S}_{\text{N}}1$ mekanizmasına göre etil-*tert*-bütil eteri ve E_1 mekanizmasına göre de 2-metil propeni bir arada oluşturur.

$\text{S}_{\text{N}}1$ reaksiyonlarında olduğu gibi E_1 reaksiyonlarında da hız tayin basamağında oluşan karbonyum iyonlarının kararlılığı önemlidir ve bu $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ sırasını izler. Bu nedenle E_1 eliminasyonuna karşı alkil gruplarının ve alkil halojenürlerin reaktivite sırası $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ şeklinde olmaktadır.

2) Bimoleküler eliminasyon (E_2): Bu mekanizma tek bir basamağı içerir. H-C bağı koparılıp C=C çifte bağı olduğu sırada ve aynı zamanda C-X bağıda elektronları :X de kalacak şekilde koparır. Reaksiyon tek bir geçiş hali içerir ve bir ölçüde $\text{S}_{\text{N}}2$ mekanizması ile benzerlik gösterir.



E_2 mekanizması ile yürüyen bir eliminasyon reaksiyonunda reaksiyon hızı reaksiyona giren her iki bileşiğin konsantrasyonuna bağlıdır.

$$\text{Hız} = k [\text{R-X}] [\text{OH}^-]$$

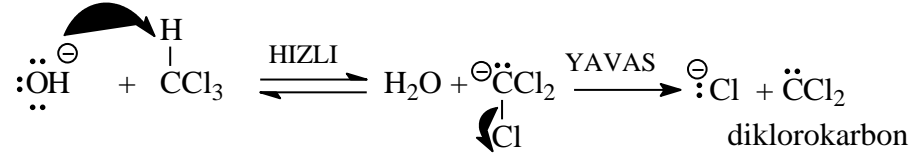
E_2 mekanizması 1,2-eliminasyonlarında en çok karşılaşılan bir reaksiyon mekanizmasıdır. E_1 mekanizması ve $\text{S}_{\text{N}}1$ substitüsyonu aynı karbonyum iyonu ara ürünü üzerinden bir arada ilerleyen reaksiyonlar olduğu gibi, E_2 mekanizmasında da $\text{S}_{\text{N}}2$ substitüsyonu eşlik eder ve fakat bu iki mekanizma tamamen farklı yolları içerir. Alkil halojenürlerin E_2 mekanizmasına karşı aktiviteleri bu $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ sırasını izler.

b) α -Eliminasyonu (1,1-eliminasyonu): Nispeten daha az sayıda örneği bilinen 1,1-eliminasyonlarında hem H ve hem de ayrılan grup X, aynı karbon atomu (α) üzerinde bulunur. Bu tür bir eliminasyonun kolay meydana gelebilmesi için;

- X gruplarının kuvvetli elektron çekici olmaları halinde,
- Kuvvetli bazlar kullanılması halinde,
- β -H atomlarının bulunmaması gerekir.

X gruplarının kuvvetli elektron çekici özellik göstermeleri halinde α -H atomlarının asitliği ve koparılabilirliği artar. β -H atomlarının bulunmaması ise mutlaka gerekli değildir. β -H atomları bulunsan bile α -eliminasyonu vukubulabilir.

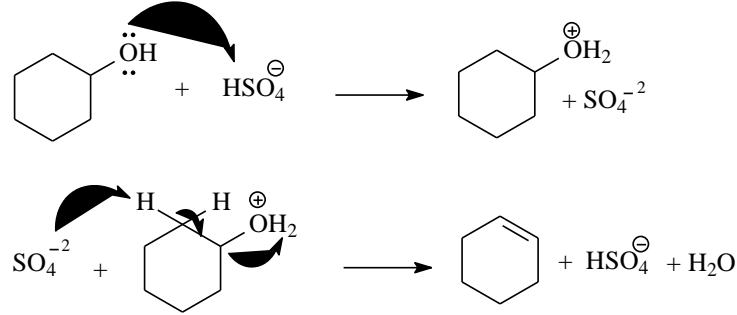
1,1-eliminasyonunun en bilinen bir örneği, β -H atomu içermeyen haloformların örneğinin CHCl_3 'ün kuvvetli bazlar ile reaksiyonudur. Bu reaksiyon, iki basamak üzerinden diklorokarbon oluşumuna yol açar, mekanizması;



Karbon ortamda bulunan OH^- ve H_2O ile reaksiyon vererek CO ve HCOO^- oluşumuna yol açar. Burada reaksiyon hızı;

$$\text{Hız} = k [\text{CHCl}_3] [\text{OH}^-] \text{ dur.}$$

β -Eliminasyonu veya 1,2-eliminasyonuna örnek olarak siklohekzenin sentezini görelim.

DENEY 8:**ELİMİNASYON****SİKLOHEKZEN SENTEZİ****Reaksiyon:**

MA: 100 g/mol 136 g/mol (KHSO_4) 82 g/mol

K.N: 161.1 °C 81-83 °C

Kimyasallar:

1. 5 g sikloheksanol	4.	7.
2. 4 g KHSO_4	5.	8.
3. CaCl_2	6.	9.

Gerekli Malzemeler: 50 ml yuvarlak dipli balon; yağ banyosu, destilasyon sistemi; ayırma hunisi

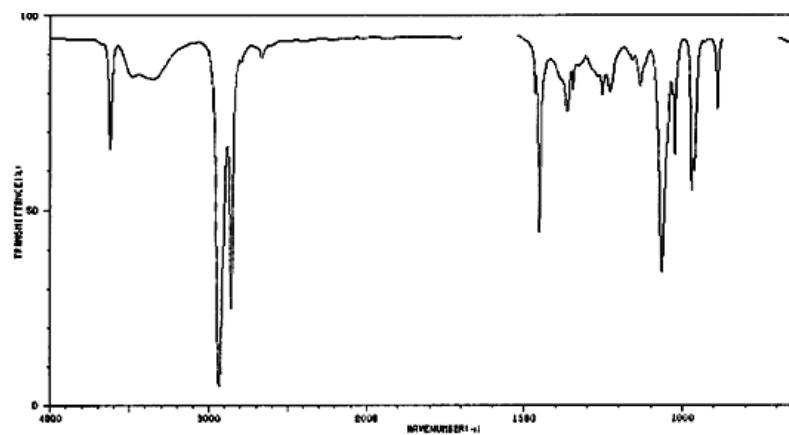
Deneyin Yapılışı:

1. 5 g sikloheksanol ile 4 g KHSO_4 karışımı 50 ml lik yuvarlak dipli bir balona konur ve 120-130 °C de yağ banyosunda 1.5 saat ısıtılır.
2. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı destillenir.
3. Sikloheksen ile birlikte geçen su bir ayırma hunisinde faz teşkil ederek ayrılır.
4. Ham ürün CaCl_2 ile kurutulup süzülür ve yeniden destillenir. (Verim teorik verimin %80 i kadardır)

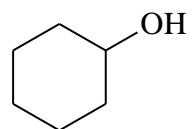
Sorular:

1. Reaksiyon hangi eliminasyon mekanizması üzerinden yürür?
2. Reaksiyonda ayrılan grup kimdir?
3. KHSO_4 neden kullanılmıştır?
4. Ayırma hunisi ile ayırma hangi esasa dayanır?

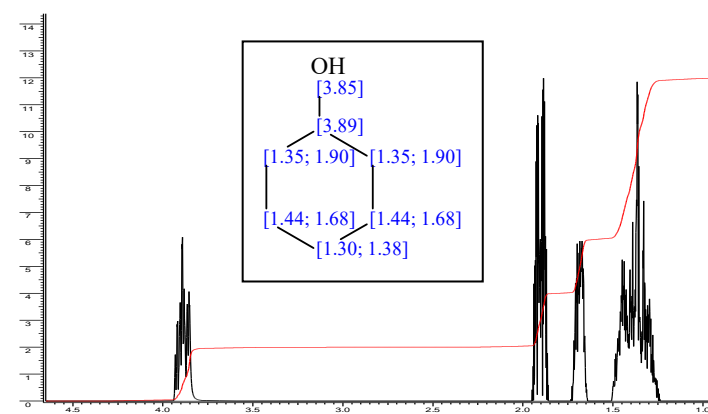
IR



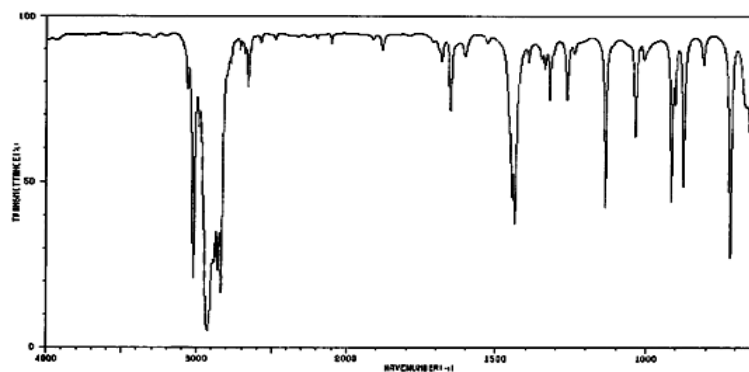
4000	3000	2000	1500	1000
------	------	------	------	------



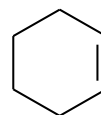
NMR



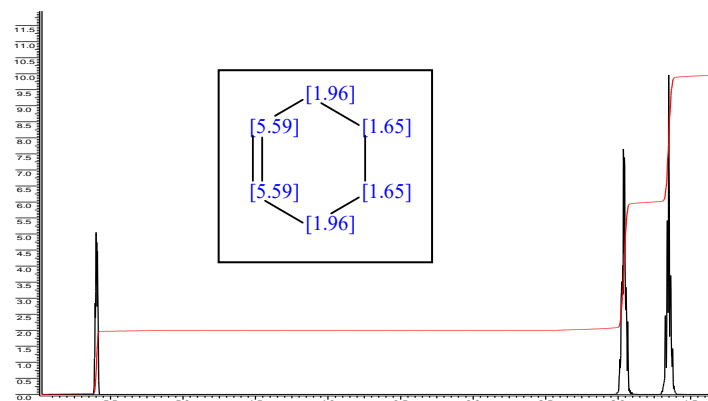
IR



4000	3000	2000	1500	1000
------	------	------	------	------



NMR



.....DENEY RAPORU

<u>Deneyin Adı:</u>	
<u>Adı ve Soyadı:</u>	<u>Tarih:</u> ____/____/2011
<u>Numarası:</u>	<u>Deney Nosu:</u>
<u>Kaynaklar:</u> 1.	
2.	
3.	
<u>Reaksiyon Denklemi:</u>	
M.A.:	
<u>Kimyasallar</u>	<u>Miktarları (..... mol)</u>
1.	
2.	
3.	
4.	
5.	
<u>Deney Düzenekleri:</u>	<u>Şekilleri:</u>
1.	
2.	
3.	
4.	
5.	
<u>Deneyin Yapılışı:</u>	

% Verim:	k.n.=	veya	e.n.=
<u>Reaksiyon Veriminin Hesaplanması:</u>			
<u>Teori ile ilgili sorular:</u>			
1.			
2.			
3.			
4.			
5.			

Sentezlenen Bileşiklerin ¹H NMR ve IR Dataları:

NMR	Kim. kayma değeri (ppm)	İntegral	Proton türü	IR	Pik Türü	Dalga Boyu (cm ⁻¹)
a				a		
b				b		
c				c		
d				d		
e				e		
f				f		

Deneyin Teslim Tarihi:.....

Sorumlu Öğr. Elem. ve İmzası:.....

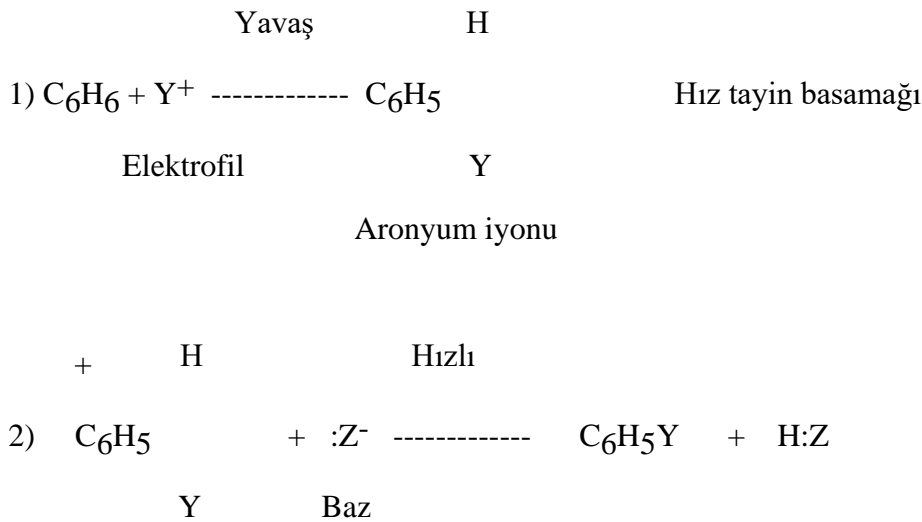
DENEY 9

ELEKTROFİL AROMATİK SUBSTITÜSYON

Benzen halkasında π elektronları, karbon atomları çekirdekleri tarafından π elektronlarına nazaran daha gevşek (zayıf) olarak tutulmuşlardır. Bu nedenle π elektronları elektron gereksinimi olan elektrofil reaktiflere yani Lewis anlamında asitlere kolaylıkla verebilir. Benzen halkası bu tipten reaktifler için bir elektron kaynağı, yani Lewis anlamında bir baz olarak hareket eder.

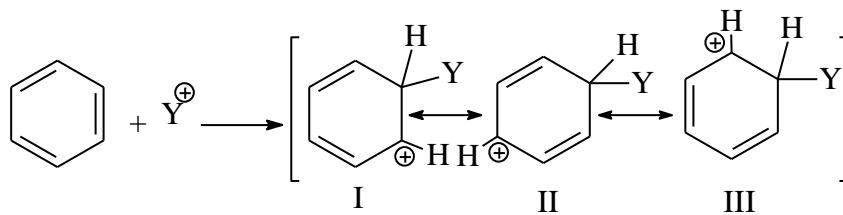
Benzen halkasının tipik reaksiyonlarından biri, benzenin elektrofil reaktiflere karşı bir baz olarak hareket ettiği reaksiyonlardır. Bu reaksiyonlar benzen halkasında rezonansın meydana getirdiği kararlılıktan dolayı bir substitusyon ile sonuçlanır ve benzen halkasının aromatik karakteri korunur. Bu reaksiyonlara "Elektrofil Aromatik Substitusyon Reaksiyonları" denir. Elektrofil aromatik substitusyon yalnız benzen halkası için değil, diğer birçok aromatik halka için de karakteristiktir.

Bir elektrofil aromatik substitusyon'un mekanizması, Y:Z reaktifi için genel olarak şu şekilde gösterilir:

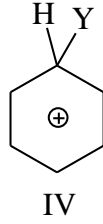


Elektrofil aromatik substitusyonun ilk basamağında (Hız tayin basamağı bir elektrofil reaktif aromatik halkaya saldırarak bir "İntermediat Karbonyum İyonu (Aronyum İyonu)" meydana getirir. 2. basamakta ise aronyum iyonundan bir baz etkisiyle bir proton koparılır.

1. basamak daha ayrıntılı olarak aşağıdaki şekilde gösterilebilir:



1. basamakta oluşan aronyum iyonu için, I, II ve III rezonans strüktürler olası olup gerçekte aronyum iyonu bunların rezonans hibrididir ve IV ile gösterilir.



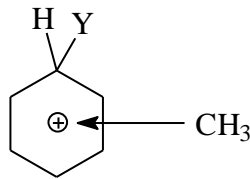
Rezonans ve hibrid strüktürleri, intermediat karbonyum iyonunda pozitif yükün o- ve p- yerlerinde daha kuvvetli olmak üzere bütün halka üzerinde dağıldığını göstermektedir.

Elektrofil Aromatik Substitusyonda Reaktivite

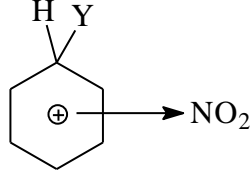
Benzen ve diğer aromatik hidrokarbonlar, elektrofil substitusyona uğradıkları gibi benzen türevleri ve öteki aromatik hidrokarbonların türevleri de elektrofil aromatik substitusyon reaksiyonları verebilir.

Ancak aromatik halkaya bağlı bir grup, halka reaktivitesini büyük ölçüde etkiler. Dolayısıyla elektrofil aromatik substitusyon, ana hidrokarbondakine göre daha kısa yada daha uzun sürede, daha ılımlı veya daha kuvvetli koşullar altında vukubulur.

Örneğin, Toluende elektrofil aromatik substitusyon benzene göre daha kısa sürede ve daha ılımlı koşullar altında vukubulur. Yani benzen halkasına bağlı $-CH_3$, grubu halkayı daha reaktif yapar, halkayı aktive eder. Metil grubu elektron salmak suretiyle İntermediat aronyum iyonunda halkanın pozitif yükünü nötralleştirme eğilimi gösterir. Yükün bu yayılımı karbonyum iyonunu kararlı yapar. Nitekim, nitrolama reaksiyonunda toluen benzenden 25 kez daha reaktiftir.



Diğer taraftan nitrobenzende olacak bir elektrofil aromatik substitusyon, benzene göre daha yavaş ve daha şiddetli koşullar altında gerçekleşir. Yani halkaya bağlı $-NO_2$ grubu benzen halkasını daha az reaktif yapar, yani halkayı deaktive eder.



Aronyum iyonunda $-\text{NO}_2$ grubu halkadan elektron çeker ve pozitif yükün şiddetini artırma eğilimi gösterir ve karbonyum iyonunu kararsız yapar. Bu da daha yavaş bir reaksiyona sebep olur.

Halkayı benzen halkasından daha reaktif yapan bir gruba "Aktifleştirici Grup" ve halkayı benzenden daha az reaktif yapan bir gruba ise "Deaktifleştirici Grup" adı verilir.

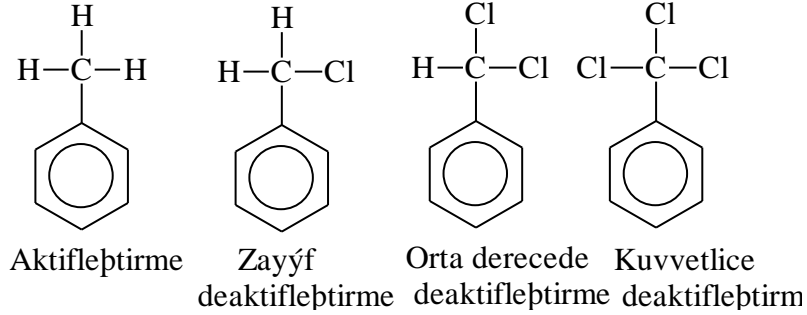
Elektrofil aromatik substitusyonda halkanın aktifleştirilmesi ya da deaktifleştirilmesi, substituent grupların halkaya, elektron verme veya elektron çekme özelliklerine bağlıdır. Elektron salan bir grup halkanın elektron yoğunluğunu artırır ve dolayısıyla elektrofil grubun halkaya saldırısını kolaylaştırır. Bir başka deyişle, elektron salan bir grup intermediat aronyum iyonuna kararlılık kazandırır ve oluşumunu kolaylaştırır. Böylece elektrofil aromatic substitusyon reaksiyonu daha kolay gerçekleşir.

Elektron çeken bir grup ise halkanın elektron yoğunluğunu azaltacağı için, elektrofil grubun halkaya saldırısı güçleşir, yada elektron çeken bir grup intermediat aronyum iyonunun kararlılığını azaltacağı için oluşumunu güçleştirir. Dolayısıyla da reaksiyon daha zor gerçekleşir.

Elektrofil aromatik substitusyonda substituent gruplar, reaktiviteye etkilerine göre aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilirler:

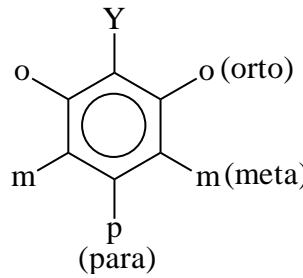
Kuvvetli aktifleştirici gruplar:	$-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$, $-\text{OH}$
Orta derecede aktifleştirici gruplar:	$-\text{OR}$, $-\text{NH}-\text{COCH}_3$, $-\text{O}-\text{COCH}_3$
Zayıf aktifleştirici gruplar:	$-\text{R}(-\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5)$, $-\text{C}_6\text{H}_5$
Deaktifleştirici gruplar:	$-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{CHO}$, $-\text{COR}$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$

Örneğin:



Elektrofil Aromatik Substitusyonda Yönelme

Bir elektrofil aromatik substitusyonda elektrofil saldırının kendisine göre başlıca o- ve p- yerlerinde gerçekleşmesine neden olan gruba "Orto-para yönettici grup" ve başlıca m- yerinde gerçekleşmesine neden olan gruba da "Meta-yönettici grup" adı verilir.



o-, p- ve m- yönettici gruplar topluca aşağıda verilmiştir.

o-, p- Yönettici Gruplar

-NH₂, NHR, -NR₂

-OH, -OR

-NHCOCH₃, -OOCH₃

-R, -C₆H₅

-F, -Cl, -Br, -I

m- Yönettici Gruplar

-NO₂, -CN, -SO₃H, -CHO

-COR, -COOH, -COOR

-CONH₂

Görüldüğü gibi, aktifleştirici grupların tümü o-, -p yöneltici ve halojenürler hariç deaktifleştirici grupların tümü m-yönelticidir.

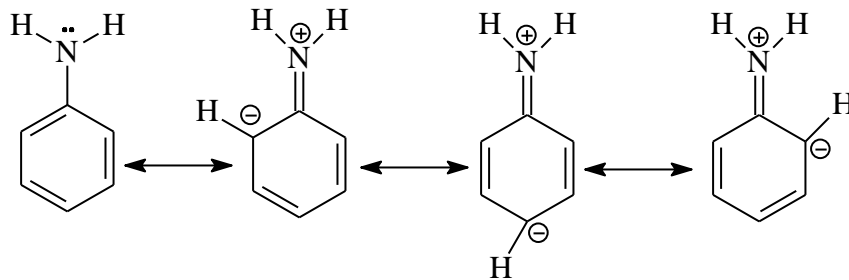
Aktifleştirici bir grup, benzen halkasının bütün pozisyonlarını aktifleştirir. Meta yeri bile benzendeki herhangi bir mevkiden daha reaktiftir. Böyle bir grubun o- ve p- ya yöneltmesi, o- ve p- yerlerini m- dan daha fazla aktifleştirmesindendir. Bir deaktifleştirici grup meta dahil halkanın bütün yerlerini deaktive eder. Böyle bir grubun m- ya yöneltmesi, o- ve p- yerlerini m- dan daha fazla deaktive etmesindendir.

Bir grup halkadan indüktif veya rezonans etkisi ile yada her ikisi ile elektron salabilir veya çekebilir. Bu etkiler sadece -NH_2 , -OH (ve türevleri) ile halojenler için birbirine zıttır.

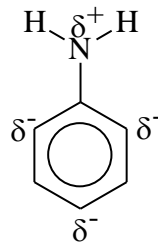
-NH_2 , -OH (ve türevleri) grupları, indüktif olarak (N ve O atomları bağlı oldukları halka C' nundan daha elektronegatif olduğundan) halkayı deaktive etmesi beklenirken halkayı aktifleştirdikleri görülmektedir. Halkaya bağlı N ve O atomları kuvvetli elektronegatif (elektron çekici indüktif etkiye sahip) olmalarına rağmen bunların halkaya elektron salmaları, bunların Rezonans etkisinden ileri gelmektedir.

Fenol ve anilinde, Rezonans Etkisi (Mezomerik Etki, +M Etkisi) İndüktif etkiden (-I Etkisi, İndüktif yoldan elektron çekilmesi) daha kuvvetli ve önemli olduğundan sonuçta -OH ve -NH_2 halkayı aktifleştirir.

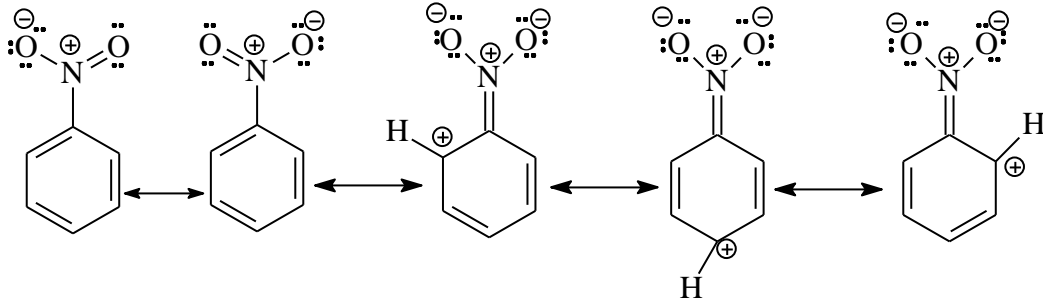
Bu durumu anilin örneğinde rezonans strüktürlerini yazarak görmek mümkündür.



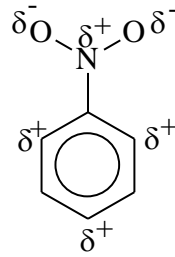
Aktifleştirici bir grup olan -NH_2 grubunun, anilinde elektron yoğunluğunu başlıca o- ve p- yerlerinde olmak üzere tüm halkada arttırdığı aşağıdaki şekilde gösterilebilir:



Bir deaktifleştirici grup benzen halkasının bütün yerlerini deaktifleştirir, ancak o- ve p- yerlerini m- yerine göre daha fazla deaktifleştirdiği için, halkaya saldıran bir elektrofil reaktifi başlıca m- yerine yöneltir. Bu durum, bir deaktifleştirici grup olan ve aromatik halkadan hem indüktif ve hem de mezomerik yolla elektron çeken (-I ve -M etkileri) $-\text{NO}_2$ grubunu içeren nitro benzenin rezonans strüktürlerinden kolaylıkla görülebilir:



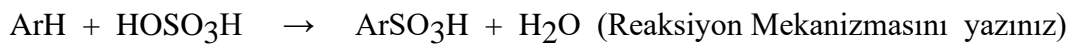
Nitro benzende elektron yoğunluğunun tüm halkada, fakat özellikle o- ve p- yerlerinde azalttığı şu şekilde gösterilebilir:



$-\text{NH}_2$ ve $-\text{OH}$ için yukarıda görüldüğü gibi rezonans etkisi çok daha önemli ve kuvvetlidir. Halojenler için ise durum farklıdır. Bunlarda -I Etkisi (İndüktif yolla elektron çekilmesi) +M etkisinden (mezomerik yolla electron verilmesi) daha etken olduğundan dolayı $-\text{OH}$ ve $-\text{NH}_2$ aktifleştirici, o- ve p- yöneltici iken; halojenler deaktive edici ve buna rağmen o- ve p- yönelticidirler.

Elektrofil Aromatik Substitusyon Reaksiyonlarına aşağıdaki örnekler verilebilir.

Sülfolandırma



Bir sulfon asit

Friedel-Crafts alkillendirmesi



Bir alkilbenzen türevi

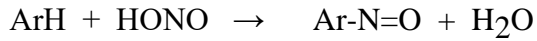
Friedel-Crafts açillendirmesi



Açilklorür

Keton

Nitrosolandırma

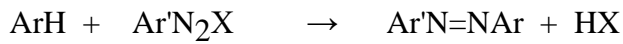


Nitroso bileşiği

Aktifleştirilmiş aromatik halkalarda gerçekleşebilen bir substitusyon reaksiyonudur.

Diazo-kenetlenmesi

+ -



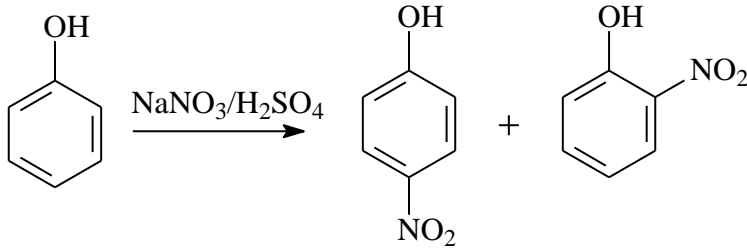
Diazonyum tuzu

Azobileşiği

Diazo kenetlenmesi aktifleştirilmiş aromatik halkalarda gerçekleşebilen bir substitusyon reaksiyonudur.

DENEY 9

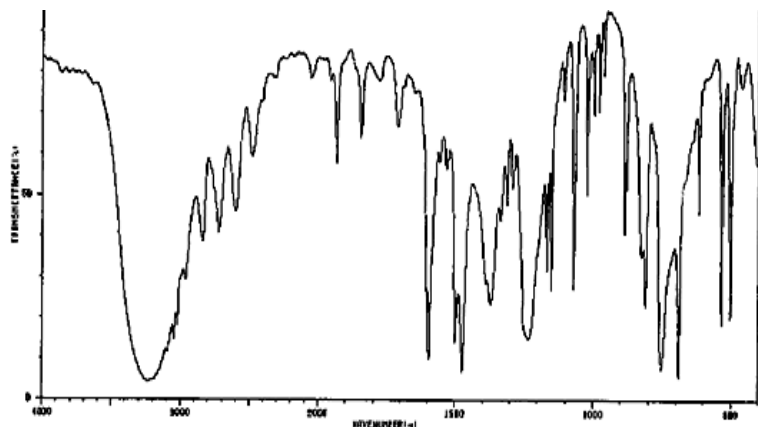
ELEKTROFİL AROMATİK SUBSTITÜSYON

o- ve p- NİTROFENOL- SENTEZİ		
Reaksiyon:		
		
MA:	94 g/ mol	139 g/ mol
K.N:	40.5 °C	45 °C 114 °C
Kimyasallar:		
1. Fenol, 5 g (0.053 mol)	4. NaOH (2M), 0.8 g (0.02 mol)	7.
2. NaNO ₃ , 8 g (0.094 mol)	5.	8.
3. der.H ₂ SO ₄ , 5,97 mL (%92 d: 1.82 g/mL)	6.	9.
Gerekli Malzemeler: Yuvarlak dipli balon, Ayırma hunisi, Damlatma hunisi		
Deneyin Yapılışı:		
<ol style="list-style-type: none">1. Yuvarlak dipli bir balon içine,. <u>NaNO₃</u> (8 g) veya <u>KNO₃</u> (9.5 g) konularak 20 cm³ suda ısıtılarak çözülür.2. Ilık haldeki çözeltiye, <u>der. H₂SO₄</u> (5.97 mL) karıştırarak ilave edilir.3. 20° C ye soğutulan çözeltiye, fenol'un (5 g) 0.5 g sudaki çözeltisi damlatma hunisinden sık sık çalkalanarak 2 saatte damlatılır. Bu arada çözelti sıcaklığı 20-25°C arasında olmalıdır.4. Çözeltiye, hacminin iki katı kadar su ilave edilerek reaksiyon kendi haline bırakılır.5. Üstteki sulu faz, altta ayrılan yağ tabakasından ayırma hunisiyle ayrılır.Su ile yıkama işlemi iki kez daha tekrarlanır. o-Nitrofenol su buharı ile destillenir. Bu sırada madde soğutucunun iç borusunda katılaşarak birikecektir. Bu durumda soğutma suyu kesilerek biriken maddenin buharın sıcaklığı ile eriyerek toplama kabına akması sağlanır. Elde edilen ürün trompda süzülür ve süzgeç kağıdı arasında kurutulur. Madde yeteri kadar saftır, eğer değilse su buharı destilasyonu tekrarlanır.6. Balon içeriği NaOH (2M) çözeltisi ile bazık yapılır. Bundan sonra bir miktar hayvan kömürü katılarak içinden tekrar su buharı geçirilerek kaynatılır ve kırmalı bir süzgeç kağıdından süzülür. Elde edilen süzüntü yaklaşık 10 mL kalıncaya kadar bek üzerinde buharlaştırılır. Bu çözelti soğurken p-Nitrofenol sodyum tuzu halinde kristallenir. Kristallenme olmazsa ısıtılan çözeltiye NaOH (3 mL) çözeltisi (1:1) daha ilave edilir ve yavaş yavaş soğumaya bırakılır. Trompta süzülen ve NaOH (2M) çözeltisiyle yıkanan tuz, seyreltik HCl ile sıcakta karıştırılınca p-Nitrofenol önce yağ halinde ayrılır, fakat soğuyunca kristallenir.		

Sorular:

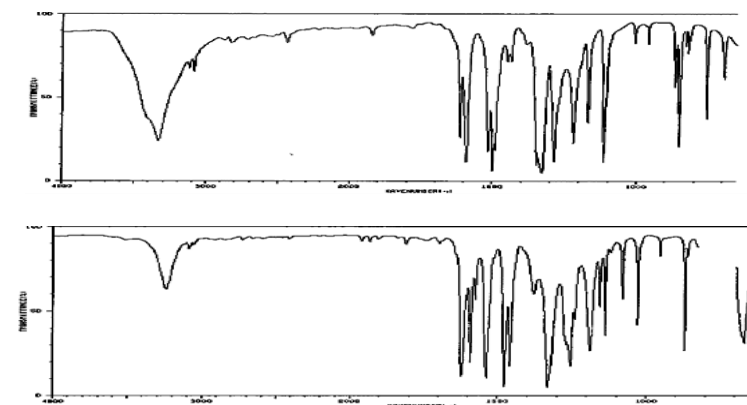
1. Yapılan deneye ait mekanizmayı yazınız..
2. Fenol'un NaNO_3 ve H_2SO_4 ile reaksiyonu sokulma sebebi nedir.
3. Reaksiyon neden oda sıcaklığında yapılmaktadır.
4. Reaksiyon karışımını ayırmak için subuharı destilasyonu kullanmanın sebebi nedir.
5. Ayrılan ürünlerin o-nitrofenol ve p-nitro fenol olduğunu nasıl anlarsınız.

IR

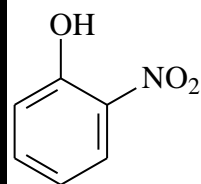
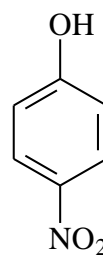
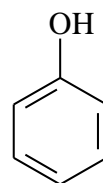


4000 3000 2000 1500 1000

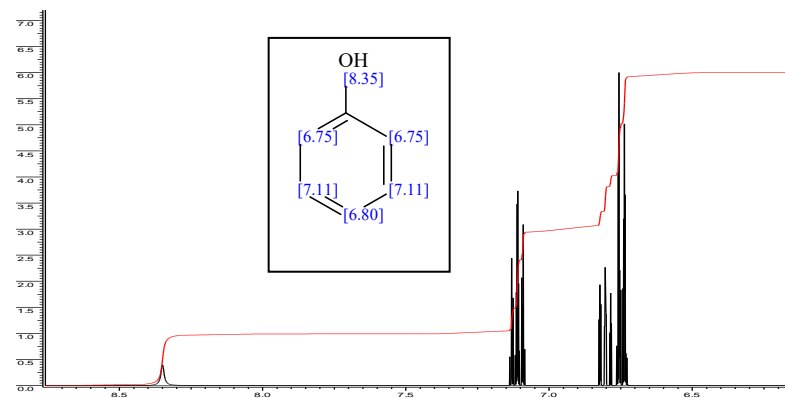
IR



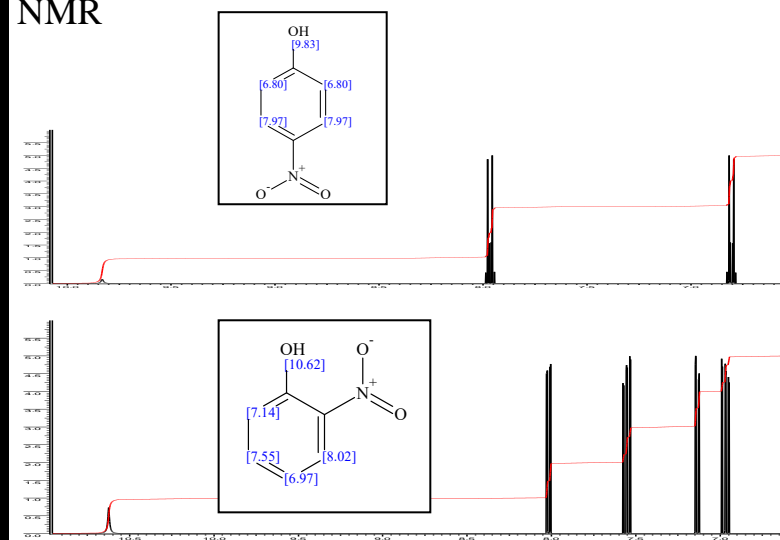
4000 3000 2000 1500 1000



NMR



NMR



.....DENEY RAPORU

<u>Deneyin Adı:</u>	
<u>Adı ve Soyadı:</u>	<u>Tarih:</u> ____/____/2011
<u>Numarası:</u>	<u>Deney Nosu:</u>
<u>Kaynaklar:</u> 1.	
2.	
3.	
<u>Reaksiyon Denklemi:</u>	
M.A.:	
<u>Kimyasallar</u>	<u>Miktarları (..... mol)</u>
1.	
2.	
3.	
4.	
5.	
<u>Deney Düzenekleri:</u>	<u>Şekilleri:</u>
1.	
2.	
3.	
4.	
5.	
<u>Deneyin Yapılışı:</u>	

% Verim:	k.n.=	veya	e.n.=
<u>Reaksiyon Veriminin Hesaplanması:</u>			
<u>Teori ile ilgili sorular:</u>			
1.			
2.			
3.			
4.			
5.			

Sentezlenen Bileşiklerin ¹H NMR ve IR Dataları:

NMR	Kim. kayma değeri (ppm)	İntegral	Proton türü	IR	Pik Türü	Dalga Boyu (cm ⁻¹)
a				a		
b				b		
c				c		
d				d		
e				e		
f				f		

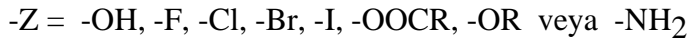
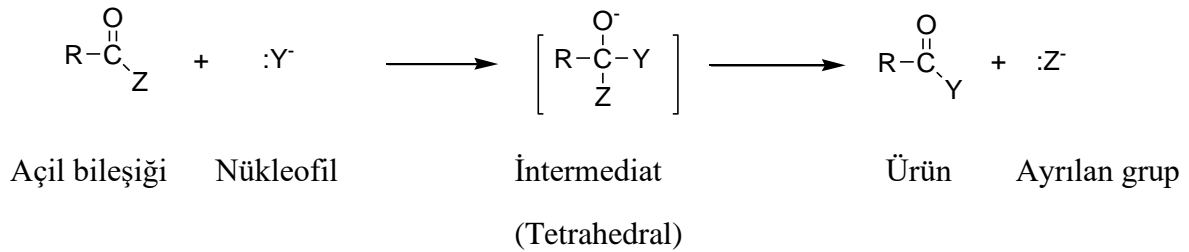
Deneyin Teslim Tarihi:.....

Sorumlu Öğr. Elem. ve İmzası:.....

DENEY 10

NÜKLEOFİL AÇIL SUBSTITUSYON

Karbon bileşiklerinin tipik reaksiyonları nükleofil katılma reaksiyonları olduğu halde, açıl bileşikler olan karboksilli asidlerin ve fonksiyonel türevlerinin tipik reaksiyonları "Nükleofil açıl substitusyon" dur. Bu substitusyon reaksiyonlarında karboksilik asidlerdeki -OH, asid halojenürlerindeki -F, -Cl, -Br veya -I, asid anhidridlerindeki -OOCR, karboksilli esterlerdeki -OR ve amidlerdeki -NH₂ grupları diğer bazik gruplarla yer değiştirir. Bu reaksiyon, nükleofil alifatik substitusyondan çok daha kolaylıkla vukubulur ve genel olarak aşağıdaki şekilde gösterilebilir:



Açıl bileşiklerinde de, karbonil bileşiklerinde olduğu gibi, bir nükleofil grubun saldırısı karbonil karbonunda vukubulur ve açıl bileşiğinin düzlemsel yapısı kaybolarak tetrahedral yapıda bir intermediat oluşur ki bundan da bir bazik grubun ayrılmasıyla (ayrılan grup) yeniden düzlemsel yapı kazanılarak reaksiyon ürünü elde edilir.

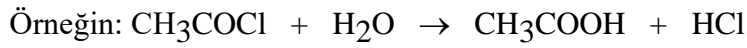
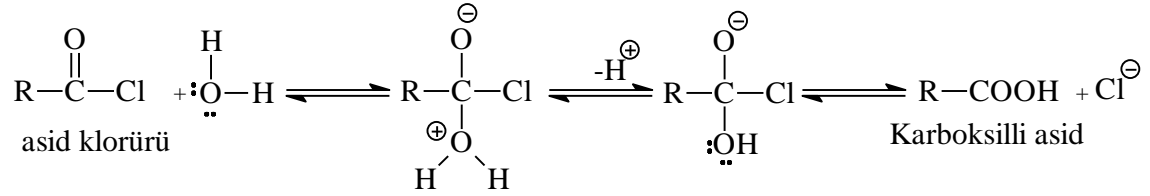
Nükleofil açıl substitusyon asidik koşullarda daha kolay vukubulur. Çünkü aldehid ve ketonlarda olduğu gibi önce karbonil oksijeni protonlanır ve karbon atomu daha elektropozitif olur, ki dolayısıyla da nükleofil saldırılar daha hızlandırılır.

Nükleofil açıl substitusyonda :Z^- grubu ne kadar zayıf bir baz ise o kadar kolay ayrılır. Nitekim, Cl^- çok zayıf bir baz olduğu için, karboksilli asid klorürleri nükleofil açıl substitusyon reaksiyonlarını çok kolaylıkla verirler. Asid anhidridlerinde RCOO^- orta derecede zayıf bir baz, esterlerdeki R^-O^- ve amidlerdeki NH_2^- grupları ise kuvvetli bazlardır, ki bunlarda nükleofil açıl substitusyon reaksiyonları asid klorürlerinden daha güçlükle vuku bulur.

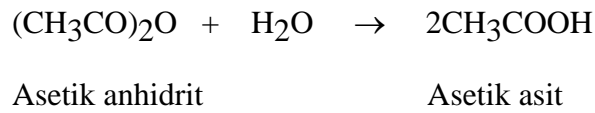
Aldehit ve ketonlarda nükleofil saldırı bir ayrılma ile değil bir katılma ile sonuçlanır. Çünkü bu bileşiklerden aldehidlerde: $\text{:Z}^- = \text{H}^-$ (hidrür iyonu) ketonla da $\text{:Z}^- = \text{:R}^-$ (alkid iyonu) olması gerekir, ki :H^- ve :R^- iyonlarının en kuvvetli bazlar olmaları nedeniyle böyle bir ayrılma olanaklı değildir. Dolayısıyla da bu bileşiklerde nükleofil substitusyon değil, nükleofil katılma vukubulur.

Nükleofil açıl substitusyon reaksiyonuna örnek birçok reaksiyonlar mevcuttur.

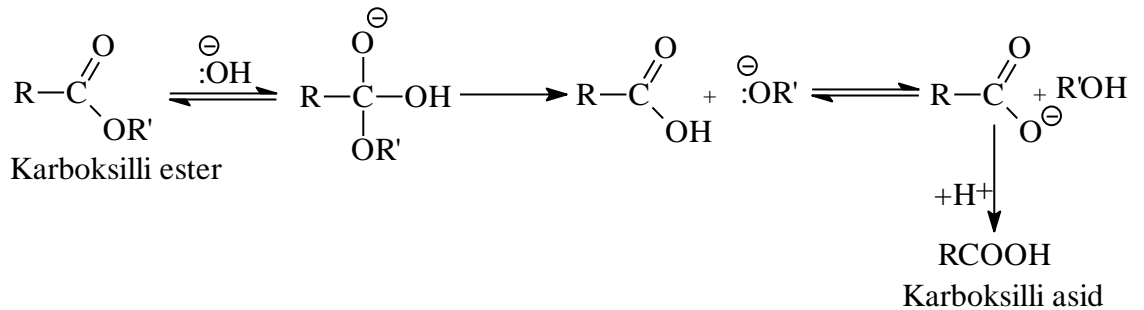
1) Bir asid klorürüne su etkisiyle karboksilli asid oluşumu



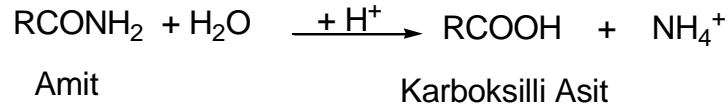
2) Karboksilli asid anhidritlerinin hidrolizi



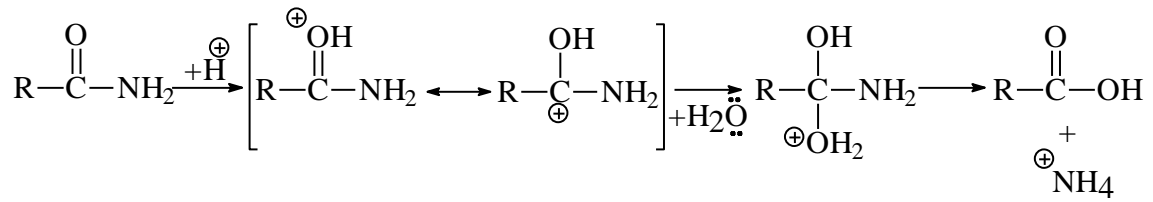
3) Karboksilli esterlerin alkali hidroksid etkisiyle hidrolizi



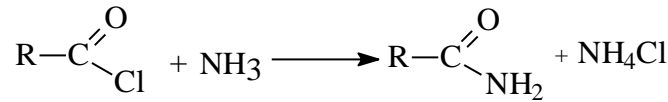
4) Amidlerin mineral asitleri ile hidroliziyle karboksilli asitlerin oluşumu



Reaksiyon mekanizması aşağıdaki gibi verilebilir.



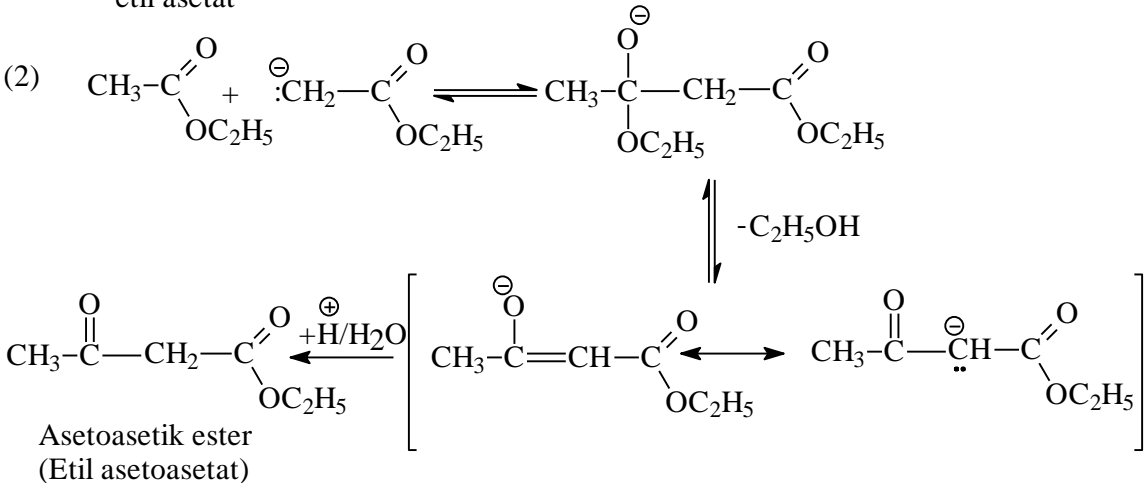
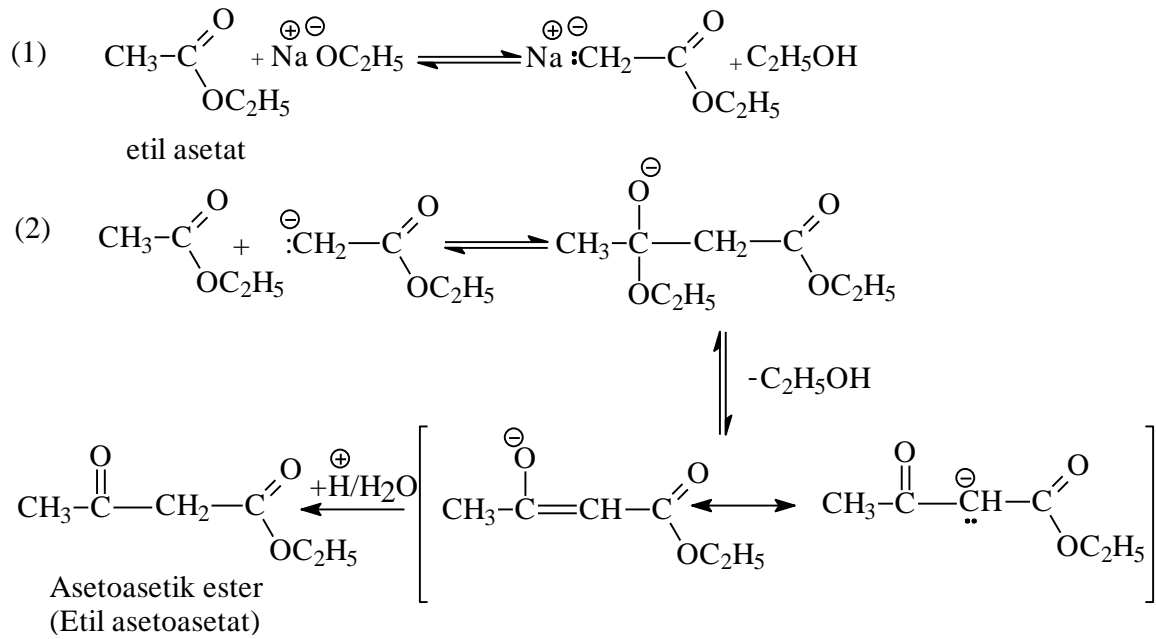
5) Asid klorürlerinin amonyakla ammonoliz sonucu amidleri oluşturmaları



6) Asetoasetik ester sentezi

Aldol kondenzasyonu (Aldolizasyon)'nda olduğu gibi Claisen kondenzasyonunda da bir karbon iyonunun bir karbonil karbonuna nükleofil saldırısı vardır. Aldol kondenzasyonunda nükleofil saldırı, aldehid ve ketonların tipik reaksiyonları olan katılma ile sonuçlanır. Claisen ester kondenzasyonu ise bir karbon iyonunun bir ester karboniline nükleofil saldırısını içerir ve bu saldırı, açıl bileşiklerinin karakteristik reaksiyonu olan nükleofil açıl substitusyon ile sonuçlanır.

Claisen ester kondenzasyonunda karbon iyonu, α -CH₂ grubu içeren bir karbonil bileşiğinden (örneğin bir ester ya da bir keton) veya bir siyano bileşiğinden metalik Na, NaNH₂, ya da C₂H₅ONa etkisiyle bir proton kopararak oluşturulur. β -dikarbonil bileşiklerinin elde edilmesinde kullanılan Claisen kondenzasyonunun tipik örneği Asetoasetik ester sentezidir ve reaksiyonun yürüyüşü aşağıdaki şekilde gösterilebilir:



Bu sentez basit olarak şöyle gösterilebilir:

7) Asetilaseton sentezi

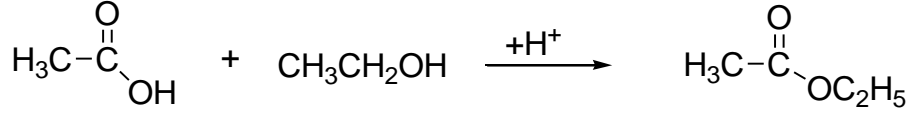
DENEY 10

NÜKLEOFİL AÇIL SUBSTİTUSYON

ASETOASETİK ESTER SENTEZİ		
Reaksiyon: $2 \text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{OC}_2\text{H}_5 \xrightarrow{\text{NaOC}_2\text{H}_5} \left[\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\overset{\ominus}{\text{C}}-\overset{\oplus}{\text{C}}(=\text{O})-\text{OC}_2\text{H}_5 \right] \text{Na} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \xrightarrow{\text{HCl}} \text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OC}_2\text{H}_5$		
MA: 88.05 g/mol	151.04 g/mol	130.06 g/mol
K.N: 76-80°C /16 mm Hg	86-90 °C/30 mm Hg	69-73°C/12 mm Hg
Kimyasallar:		
1. Etilasetat, 12.5 gr (13.9 ml)	4. NaCl	7.
2. Sodyum Teli, 1.25 gr	5. susuz MgSO ₄ veya NaSO ₄	8.
3. Asetik Asit, 34.5 ml (% 50)	6.	9.
Gerekli Malzemeler: Gerisoğutucu, Ayırma Hunisi.		
Denevin Yapılışı: <ol style="list-style-type: none">50 ml. lik yuvarlak dipli bir balona 12.5 gr. (13.9 ml) kuru etil asetat ve 1,25 gr. temiz sodyum teli konulur.Balonun ağzına bir geri soğutucu yerleştirilir ve su banyosu üzerinde reaksiyon başlayıncaya kadar ısıtılır.Reaksiyon başladıktan sonra şiddetle ilerler ve soğutucudan etil asetat kaybına önlemek için balon dışarıdan soğutulur. Şiddetli reaksiyon sona erdikten sonra, reaksiyon karışımı su banyosunda, mevcut sodyumun tamamı çözününceye kadar yaklaşık 1,5 saat ısıtılır.Meydana gelen berrak kırmızı renkli çözelti soğutulur ve 34,5 ml % 50'lik asetik asit ilavesiyle turnusol kağıdına karşı hafif asidik yapılır.Karışım NaCl ile doyurulduktan sonra ayırma hunisine alınarak üstteki ester fazı ayrılır ve susuz CaCl₂ veya susuz MgSO₄ ile kurutulur. Düşük basınç altında destile edilerek asetoasetik ester (etil asetoasetat) elde edilir. Verim: 3 gr dır.		
Not: Bu reaksiyonda kuru etilasetat kullanılması önemlidir. Ancak kullanılan etilasetat % 2-3 kadar etanol içerebilir. Sodyum teli sodyumun pires edilmesiyle ve susuz eter içine çekilmesiyle hazırlanabilir.		
Sorular: <ol style="list-style-type: none">Nükleofil açıl substitusyon nedir?Claisen ve aldol kondenzasyonları hangi mekanizmalar üzerinden yürür?Claisen kondenzasyonuna göre etilasetat ve asetonitril kullanarak siyanasetat eldesini basamaklar halinde gösteriniz? Aldol kondenzasyonuna göre 2 mol propanolun NaOH çözeltisi içerisinde gerçekleşen reaksiyonunu mekanizmasını yazınız?		

ETİLASETAT SENTEZİ

Reaksiyon:



MA: 60.05 g/mol 46.04 g/mol 88.05 g/mol

K.N: 118.1°C 78°C 76-78°C

Kimyasallar:

1. Etanol, 2.5 ml/ 20 ml	4. CaCl ₂	7.
2. der.H ₂ SO ₄ , 2.5 ml	5. Na ₂ CO ₃	8.
3. CH ₃ COOH, 20ml	6.	9.

Gerekli Malzemeler: Ayırma Hunisi, Düz Soğutucu, Destilasyon Adaptörü, Damlatma Hunisi, Yağ Banyosu.

Denevin Yapılışı:

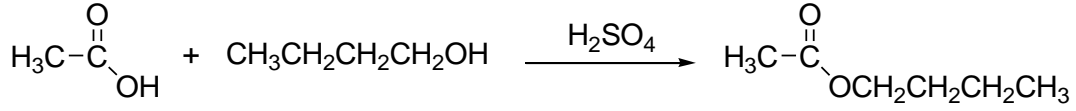
- 100 ml lik bir balonun ağzına bir destilasyon adaptörü takılır. Adaptörün üst boynuna bir ayırma hunisi, yan boynuna da bir düz soğutucu yerleştirilir. Başlangıçta balon içine 2.5 ml etanol ve 2.5 ml der. H₂SO₄ konularak yağ banyosunda 140° ye kadar ısıtılır.
- Bu sıcaklığa erişildiğinde, önceden damlatma hunisine konulmuş olan 20 ml etanol ve 20 ml CH₃COOH karışımı yavaş yavaş damlatılır.
- Bu damlatma işlemi; balon içinde oluşup destillenen etil asetat miktarına uygun bir şekilde kontrollü olarak yapılır. Destillenen etil asetat çok seyreltik olmayan bir Na₂CO₃ çözeltisi ile üstteki faz mavi turnusol kağıdını kırmızıya döndürmeyinceye kadar çalkalanarak-nötrleştirilir.
- Karışım bir ayırma hunisine aktararak üstteki etil asetat fazı ayrılır. Etil asetatla birlikte bulunması olası etanol; ayırma hunisi içinde 5 g CaCl₂ ün 5 ml sudaki çözeltisi ile iyice çalkalanıp durulmaya terkedilmesi ve üstteki etil asetatın ayrı bir erlene alınması ile uzaklaştırılır.
- Kuru erlene alınmış etil asetata bir miktar CaCl₂ ilave edilerek kurutma işlemi yapılır. Bunu izleyerek destilasyon balonuna süzülen ester, su banyosu üzerinde veya ufak bir alevle ısıtılarak destillenir. Verim: yaklaşık 3.7 g (veya 4.15 ml) ve k.n. 76-78° dir

Sorular:

- Nükleofil açıl substitusyon nedir?
- Claisen ve aldol kondenzasyonları hangi mekanizmalar üzerinden yürür?
- Claisen kondenzasyonuna göre etilasetat ve asetonitril kullanarak siyanasetat eldesini basamaklar halinde gösteriniz?
- Aldol kondenzasyonuna göre 2 mol propanolun NaOH çözeltisi içerisinde gerçekleşen reaksiyonunu mekanizmasını yazınız?

n-BUTİLASETAT SENTEZİ

Reaksiyon:



MA: 60.05 g/mol 74.12 g/mol 116.16 g/mol

K.N: 118.1°C 117.7°C 126°C

Kimyasallar:

1. n-Butilalkol, 3.7 gr (5 ml)	4. NaHCO ₃ çözeltisi, 2.5 ml	7.
2. Glasiyal CH ₃ COOH, 6 gr (6ml)	5. Susuz MgSO ₄ veya Na ₂ SO ₄ 0.5 gr	8.
3. der.H ₂ SO ₄ , 0.1 ml	6.	9.

Gerekli Malzemeler: Gerisoğutucu, Ayırma hunisi.

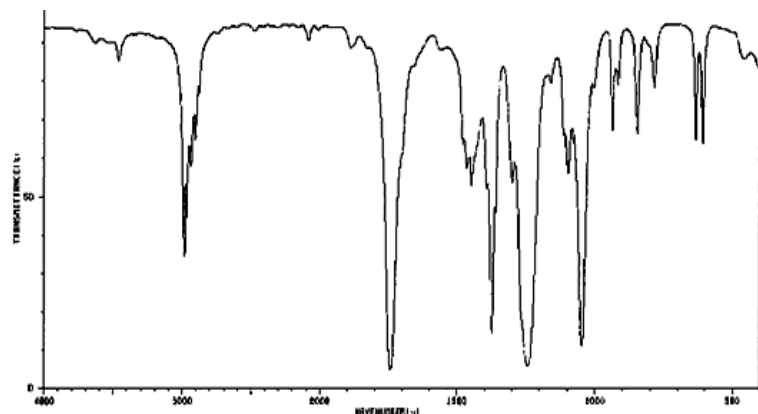
Deneyin Yapılışı:

- 100 ml lik yuvarlak dipli bir balonda 3.7 g (5 ml) n-Butil alkol, 6 g (6 ml) glasiyal asetik asid ile karıştırılır ve üzerine 0.1 ml der. H₂SO₄ dikkatlice ilave edilir.
- Karışım geri soğutucu altında 5-6 saat süre ile kaynatılır.
- Sonra içinde 25 ml su bulunan bir ayırma hunisine dökülür.
- Üstteki ham ester tabakası ayrılarak alınır ve sırası ile 10 ml su, 2.5 ml doymuş NaHCO₃ çözeltisi ve tekrar 5 ml su ile yıkanır. Her yıkamadan sonra ester tabakası ayrılır.
- Ham ester 0.5 g kadar susuz MgSO₄ veya Na₂SO₄ ile kurutulur. Kırmalı bir süzgeç kağıdı yardımı ile ufak bir destillasyon balonuna süzülür. Destillasyon işlemi uygulanarak 124-125° de geçen n-Butil asetat fraksiyonu toplanır. Verim: yaklaşık 4 g dır.

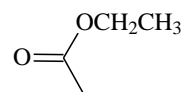
Sorular:

- Nükleofil açıl substitusyon nedir?
- Claisen ve aldol kondenzasyonları hangi mekanizmalar üzerinden yürür?
- Claisen kondenzasyonuna göre etilasetat ve asetonitril kullanarak siyanasetat eldesini basamaklar halinde gösteriniz?
- Aldol kondenzasyonuna göre 2 mol propanolun NaOH çözeltisi içerisinde gerçekleşen reaksiyonunu mekanizmasını yazınız?

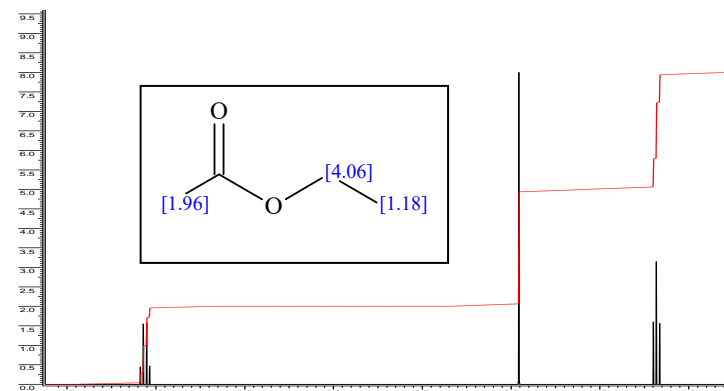
IR



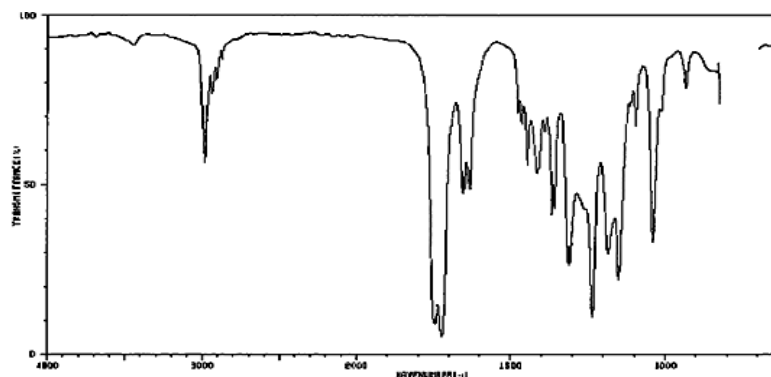
4000	3000	2000	1500	1000
------	------	------	------	------



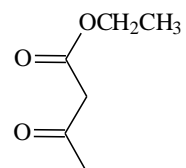
NMR



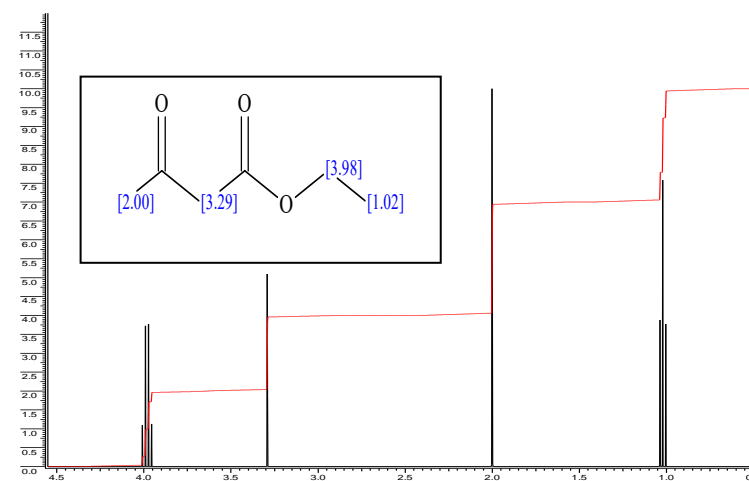
IR



4000	3000	2000	1500	1000
------	------	------	------	------



NMR



.....DENEY RAPORU

<u>Deneyin Adı:</u>	
<u>Adı ve Soyadı:</u>	<u>Tarih:</u> ____/____/2011
<u>Numarası:</u>	<u>Deney Nosu:</u>
<u>Kaynaklar:</u> 1.	
2.	
3.	
<u>Reaksiyon Denklemi:</u>	
M.A.:	
<u>Kimyasallar</u>	<u>Miktarları (..... mol)</u>
1.	
2.	
3.	
4.	
5.	
<u>Deney Düzenekleri:</u>	<u>Şekilleri:</u>
1.	
2.	
3.	
4.	
5.	
<u>Deneyin Yapılışı:</u>	

% Verim:	k.n.=	veya	e.n.=
<u>Reaksiyon Veriminin Hesaplanması:</u>			
<u>Teori ile ilgili sorular:</u>			
1.			
2.			
3.			
4.			
5.			

Sentezlenen Bileşiklerin ¹H NMR ve IR Dataları:

NMR	Kim. kayma değeri (ppm)	İntegral	Proton türü	IR	Pik Türü	Dalga Boyu (cm ⁻¹)
a				a		
b				b		
c				c		
d				d		
e				e		
f				f		

Deneyin Teslim Tarihi:.....

Sorumlu Öğr. Elem. ve İmzası:.....