

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN FAKÜLTESİ KİMYA BÖLÜMÜ

ORGANİK KİMYA LABORATUVARI II

Trabzon 2026

HAZIRLAYANALAR

Prof. Dr. Ahmet DEMİRBAŞ

Prof. Dr. Neslihan DEMİRBAŞ

Prof. Dr. Olcay BEKİRCAN

Prof. Dr. Yasemin ÜNVER

Prof. Dr. Nuran KAHRİMAN

Prof. Dr. Özlem GÜRSOY KOL

Doç. Dr. Nuri YILDIRIM

Arş. Gör. Dr. Fatih ÇELİK

Arş. Gör. Sıla Can OSMANOĞULLARI

Arş. Gör. Fatma DEMİR

İÇİNDEKİLER

- DENEY 1** Nükleofilik Alifatik Substitüsyon (Etil Bromür Sentezi)
- DENEY 2** Eliminasyon Reaksiyonları (Siklohekzen Sentezi)
- DENEY 3** Karbon-Karbon Çok Katlı Bağlara Katılmalar (Siklohekzanol Sentezi)
- DENEY 4** Elektrofil Aromatik Substitüsyon (*o*-, *p*-Nitrofenol Sentezi)
- DENEY 5** Karbonil Grubuna Nükleofilik Katılmalar I (Benzaldehit Fenilhidrazon Sentezi)
- DENEY 6** Karbonil Grubuna Nükleofilik Katılmalar II (Aldol Kondenzasyonu, Kalkon Sentezi)
- DENEY 7** Nükleofil Açıl Substitüsyon (Benzohidrazit Sentezi)
- DENEY 8** Nükleofilik Aromatik Substitüsyon (İyodobenzen Sentezi)
- DENEY 9** Diazo Kenetlenmesi-Azoboyar Madde Sentezi (Fenil azo- β -naftol Sentezi)
(Azoboyar madde sentezi)
- DENEY 10** Yükseltgenme-İndirgenme I (Canizzaro Reaksiyonu)
- DENEY 11** Yükseltgenme-İndirgenme II (Benzoik Asit Sentezi)
- DENEY 12** Ester Kondenzasyon Reaksiyonları (Asetoasetik Ester Sentezi)

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.**
- **Laboratuvarda dikkatli, sessiz, düzenli ve temiz çalışınız.**
- **Lavaboları süzgeç kâğıdı 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

1. 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.

2. 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.

3. 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.

4. 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 dökülmesi veya yüze sıçraması durumunda bunların değdiği 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 olduğu 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 (Na): Deri üzerindeki küçük sodyum parçacıkları uzaklaştırılır. Deri su ile iyice yıkandıktan sonra % 1'lik asetik asid (CH_3COOH) çözeltisi ile yıkanır. Kurutulur ve zeytin yağına batırılmış steril bez ile sarılır.

Fosfor: Deri su ile iyice yıkandıktan sonra % 1'lik gümüş nitrat (AgNO_3) çözeltisi ile sonra su ile yeniden yıkanır.

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

5. GÖZ KAZALARI

Hemen doktora başvurmak gerekir. Geçikme tehlikeli olabilir.

Asit: Göz yıkayıcı veya bir piset kullanarak göz bol su ile yıkanmalıdır. Daha sonra göz % 1'lik sodyum bikarbonat (NaHCO_3) çözeltisi ile yıkanır.

Baz: Asitte olduğu gibi, göz bol su ile yıkanır. Daha sonra % 1'lik borik asid çözeltisi ile yıkanır.

Brom (Br_2): Bol su ile iyice yıkandıktan sonra % 1'lik sodyum bikarbonat (NaHCO_3) çözeltisi ile yıkanır.

6. 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.

Asitler: 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 dinlenmesi 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 müshil verilir.

Kimyasallar İçin Tehlike Uyarı İşaretleri

Risk Piktogramları (GHS Düzenlemeleri)			
Risk Kategorileri		Uyarı İbaresı	Risk Piktogramı
Patlayıcı		Tehlike Uyarı	
Alevlenir sıvılar		Tehlike Uyarı	
Oksitleyici sıvılar		Tehlike Uyarı	
Basınç altındaki gazlar, Sıkıştırılmış gazlar		Uyarı	
Cildi tahriş edici Metal aşındırıcı		Tehlike Uyarı	
Akut zehirlilik		Tehlike	
Akut zehirlilik Cildi tahriş edici		Uyarı Uyarı	
Karsinojenlik		Tehlike Uyarı	
Sucul çevre için zararlı		Uyarı	
Ozon tabakası için zararlı		Tehlike	Piktogram Yok

Her kimyasal reaktifin etiketinde çeşitli uyarı, risk ve önlem bilgileri bulunmaktadır. Kullanmadan önce, etiket dikkatle okunmalı, anlaşılmayan işaret ve ibareler laboratuvar sorumlusuna sorulmalıdır. Metanol için etiket örneği aşağıda verilmiştir.

2009 yılında yürürlüğü giren Global Uyum Sistemi –GHS (Global Harmonised System) gereği kimyasal maddelerin küresel uyum sistemi çerçevesinde standartlaştırılması sağlandı. CLP zaman çizelgesine göre AB ülkelerinde tüm kimyasal maddelerin sınıflandırılması ve etiketlenmesi 2010 yılı itibarı ile tamamen tüzüğe uygun hale getirilirken, müstahzarların uyumu 2015 yılına kadar devam edecektir.

Uyarı İbares

sample 1.06007.1000 31.12.10 11 UN 1230

LiChrosolv®
Reag. Ph Eur
Methanol
gradient grade for liquid chromatography
Méthanol
Alcole metilico
Metanol

EC-No. 200-659-6
Merck KGaA
64271 Darmstadt, Germany
Tel. +49(0)6151 72-2440
www.merck-chemicals.com

Risk Piktogramları

Risk ve Önlem Durumları (H- / P- durumları)

Danger. Highly volatile liquid and vapour. Toxic if inhaled. Toxic in contact with skin. Toxic if swallowed. Causes damage to organs. Keep away from heat/spark/open flames/hot surfaces. - No smoking. Keep container tightly closed. Wear protective gloves/protective clothing/eye protection/face protection. IF exposed: Immediately call a POISON CENTER or doctor/physician.

Gefahr. Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar. Giftig bei Einatmen. Giftig bei Hautkontakt. Giftig bei Verschlucken. Schädigt die Organe. Von Hitze/Funkenvorfällen/Flammen/hohen Oberflächentemperaturen fernhalten. Nicht rauchen. Behälter dicht verschlossen halten. Schutzhandschuhe/Schutzkleidung/Augenschutz/Gesichtsschutz tragen. Bei Exposition: Sofort GIFTINFORMATIONSCENTRUM oder Arzt anrufen.

Danger. Liquide et vapeurs très inflammables. Toxique par inhalation. Toxique par contact cutané. Toxique en cas d'ingestion. Provoque des lésions aux organes. Tenir à l'écart de la chaleur/des étincelles/des flammes nues/des surfaces chaudes. - Ne pas fumer. Maintenir le récipient fermé de manière étanche. Porter des gants de protection/des vêtements de protection/un équipement de protection des yeux/du visage. EN CAS d'exposition: Appeler immédiatement un CENTRE ANTIPOISON ou un médecin.

Pericolo. Liquido e vapori facilmente infiammabili. Tossico se inalato. Tossico a contatto con la pelle. Tossico se ingerito. Provoca danni agli organi. Tenere lontano da fonti di calore/scintille/fiamme/superfici riscaldate. - Non fumare. Tenere il recipiente ben chiuso. Indossare guanti/vestimenti protettivi/Proteggere gli occhi/Proteggere il viso. IN CASO DI ESPOSIZIONE: Contattare immediatamente un CENTRO ANTIVENENO o un medico.

Peligro. Líquido y vapores muy inflamables. Tóxico en caso de inhalación. Tóxico en contacto con la piel. Tóxico en caso de ingestión. Provoca daños en los órganos. Manténgase alejado de fuentes de calor, chispas, flamas abiertas o superficies calientes. - No fumar. Mantener el envase cerrado herméticamente. Llevar guantes, prendas, gafas o máscara de protección. EN CASO DE EXPOSICIÓN: Llame inmediatamente a un CENTRO ANTIVENENO o a un médico.

Perigo. Líquido e vapor facilmente inflamáveis. Tóxico por inalação. Tóxico em contacto com a pele. Tóxico por ingestão. Afeta os órgãos. Manter afastado do calor/fúria/chama aberta/superfícies quentes. - Não fumar. Manter o recipiente bem fechado. Usar luvas de proteção/roupa de proteção/proteção ocular/proteção facial. EM CASO DE EXPOSIÇÃO: Contate imediatamente um CENTRO DE INFORMAÇÃO ANTIVENENOS ou um médico.

Gevaar. Licht ontvlambare vloeistof en damp. Giftig bij inademen. Giftig bij contact met de huid. Giftig bij inslikken. Veroorzaakt schade aan organen. Verreiden houden van warmte/vonken/open vuur/hete oppervlakken - niet roken. In goed gesloten verpakking bewaren. Beschermt met handschoenen/ beschermende kleding/ooi-bescherming/gelaatsbescherming dragen, bij blootstelling: Onmiddellijk een vergiftigingscentrum of een arts raadplegen.

www.kimyaevi.org

2 LABORATUVAR GÜVENLİĞİ ve DEPOLAMA

Önemli GHS sembolleri (piktogramları)

TEHLİKE SEMBOLLERİ VE AÇIKLAMALARI

Yeni sembol	E (Explosive): Patlayıcı	Eski sembol
	Kıvılcım, ısınma, alev, vurma, çarpma ve sürtünmeye maruz kaldığında patlayabilir (R1-R3). Ateş, kıvılcım ve ısıdan uzak tutulmalıdır. Uygun mesafede durulmalı ve koruyucu giysi giyilmelidir.	

Yeni sembol	O (oxidative): Oksitleyici	Eski sembol
	Havasız ortamda bile alev alabilir veya yanabilirler (R7-R9). Yanabilir maddelerle karıştırıldıklarında patlayabilirler. Yanan maddelerle teması önlenmelidir. Ateş, kıvılcım ve ısıdan uzak tutulmalıdır. Uygun mesafede durulmalıdır ve koruyucu giysi giyilmelidir.	

Yeni sembol	T (Toxic): Zehirli T+ (Very Toxic): Çok zehirli	Eski sembol
	Zehirli (R23-R25) ve çok zehirlidirler (R26-R28). Ağız, deri ve solunum yolu ile zehirlenmelere yol açar. Vücut ile temas ettirilmemelidir. Kanseri taşırlar.	

Yeni sembol	F (Flammable): Yanıcı, parlayıcı F+ (Extremely Flammable): Aşırı yanıcı, parlayıcı	Eski sembol
	Yanıcı ve parlayıcıdır (R10-R12). Alevlenme noktası sıfır derecenin altı ve kaynama noktası maksimum 35 derece olan sıvılar. Ağız, deri ve solunum yolu ile zehirlenmelere yol açar. Vücut ile temas ettirilmemelidir. Ateş, kıvılcım ve ısıdan uzak tutulmalıdır.	

Yeni sembol	C (Corrosive) : Korozyif	Eski sembol
	Canlı dokuyu tahrip eden yada demiri aşındıran/paslandıran maddelerdir (R34, R35). Deriye ve göze hasar verirler. Gözleri ve deriyi korumak için özel önlemler alınmalı, koruyucu giysi giyilmeli ve buharı solunum yoluyla alınmamalıdır. Metallerden uzak tutulmalıdır.	

Yeni sembol	Xi (Irritant) : Tahriş edici, rahatsız edici Xn (Sensitising): hassasiyet yaratıcı	Eski sembol
	Deriye ve göze hasar verirler (R20–R22, R36–R38). Buharı solunmamalıdır. Vücut ile temas ettirilmemelidir. Gözleri ve deriyi korumak için özel önlemler almak gerekir. Koruyucu giysi giyilmelidir. Ozon tabakasına zarar verirler.	

Yeni sembol	N (Toxic to environment) : Ekotoksik	Eski sembol
	Sudaki ve doğadaki canlılara zarar verirler. Doğaya dökülmemeli ve salınmamalıdır.	

Yeni sembol	H (Healt effect) : Saėlık etkisi	
	İnsan sağlığında, kısa veya uzun dönemli hasar verebilirler (R40, R45-R47). Vücut/cilt ile temas ettirilmemeli, ağız yoluyla alınmamalı ve solunmamalıdır. Kanseri riski taşırlar.	

Yeni sembol	G (Gas) : Gaz	
	Basınç altında gaz içerir. Çıkan gaz soğuk olabilir. Isıtılırsa patlayabilir. Deriye ve göze temas ettirilmemelidir.	

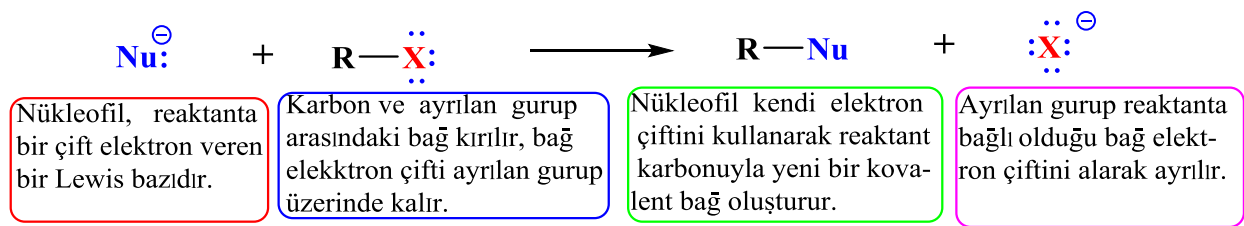
Aşağıda etiketli 2,5 L'lik %37'lik dumanlı HCl asit şişesinin fotoğrafı görülmektedir.



DENEY 1

NÜKLEOFİLİK ALİFATİK SÜBSTİTÜSYON (ETİL BROMÜR SENTEZİ)

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 sübstitüent ($-X$) taşıyan doymuş bir karbon atomuna saldırısını içerir. Reaksiyonda reaktant (substrat) çoğu kez bir alkil halojenür ($R-X$) ve ayrılan grup ise halojenür (X^-) iyonudur. Reaksiyon genel olarak aşağıdaki gibi gösterilir ve yer değiştiren substitüente *ayrılan grup* denilir.



Reaksiyonda C-X bağı, bağ elektron çifti ayrılan grup üzerinde kalacak şekilde heterolitik olarak bölünür ve nükleofilin taşıdığı ortaklanmış elektron çifti karbon atomu ile **C-Nu** bağına oluşturur.

Alkil halojenürlerin tipik reaksiyonları, nükleofiller ile verdikleri "**Nükleofil Alifatik Sübstitüsyon**" dur. Bilindiği gibi bir alkil halojenürdeki halojen atomu çok zayıf bazik bir gruptur. Dolayısıyla, alkil halojenürlerde karbon atomuna bağlı bu halojen atomu, daha kuvvetli nükleofiller tarafından kolaylıkla halojenür iyonları ($:X^-$) halinde yerinden çıkartılabilir ki bunun yerine ortaklanmış bir elektron çiftine sahip daha kuvvetli bir nükleofil grup karbon atomuna bağlanır.

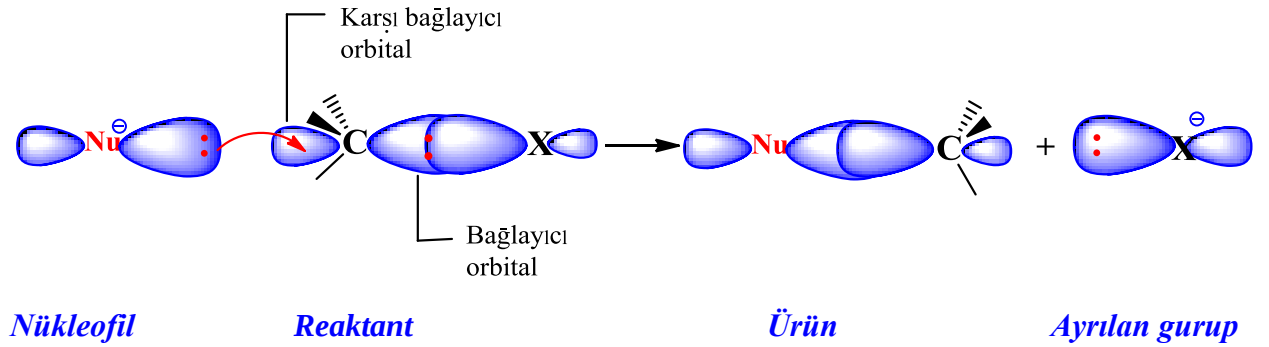
Alkil halogenürler organik ve anorganik olmak üzere birçok nükleofil reaktif ile reaksiyon verirler. Bu nükleofil reaktifler, yukarıdaki genel reaksiyon denkleminde uygun olarak, hidroksit ($:OH^-$) ve syanür ($:CN^-$) gibi negatif yüklü iyonlar olabildikleri gibi, su ($H_2O:$) ve amonyak ($:NH_3$) gibi nötral karakterdeki Lewis bazları da olabilirler ki, bütün bu reaktiflerde ortak özellik hepsinin merkez atomları üzerinde ortaklanmamış bir elektron çifti içermesidir.

Nükleofil alifatik substitusyon, başlıca iki ve nadir hallerde görülen bir üçüncü mekanizma olmak üzere üç farklı mekanizma ile vukubulur.

Bunlar;

1. Bimoleküler nükleofilik yer değiştirme (substitüsyon) S_N2 .
2. Mono(Uni)moleküler nükleofilik substitüsyon S_N1 .
3. İntra(iç)moleküler nükleofilik substitüsyon S_Ni mekanizmalarıdır.

Bimoleküler nükleofilik yer değiştirme (S_N2) mekanizmasına göre vukubulan bir reaksiyonda nükleofil, substitüsyona uğrayan bileşiğe 180° 'lik bir konumda yaklaşır ve **C-X** bağı koparken eş zamanlı olarak **C-Nu** bağı oluşur. Reaksiyon tek basamaklı olup ara ürün (intermediat) içermez.



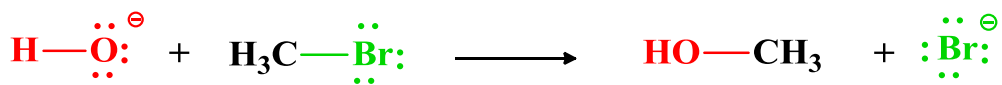
Bu mekanizmaya göre, nükleofil ayrılan gurubu taşıyan karbon atomuna arka taraftan yani ayrılan gurubun 180 derece tersi konumdan yaklaşır. Geçiş (transisyon) halinde **C-Nu** bağı henüz tamamen oluşmamış ve C-X bağı ise henüz tamamen kopmamış durumdadır.

S_N2 reaksiyon mekanizmasına göre gerçekleşen bir reaksiyonda reaksiyon hızı, **k** hız sabitini ifade etmek üzere aşağıdaki şekilde ifade edilir.

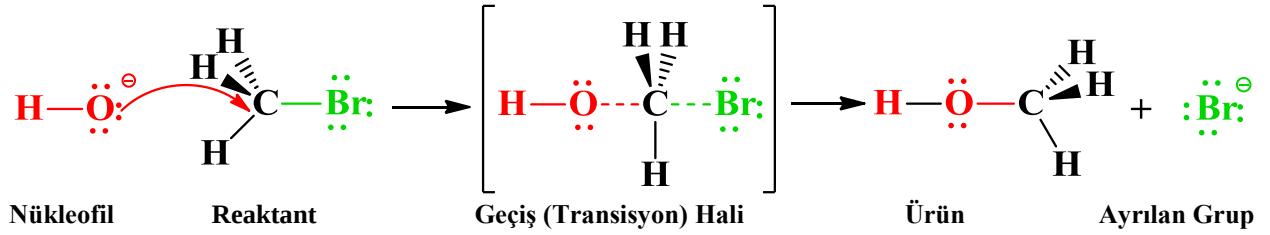
$$\text{Hız} = k[\text{Reaktant}][\text{Nükleofil}]$$

Örneğin, metil bromürün NaOH(aq) ile metanole dönüştüğü reaksiyon, S_N2 mekanizmasına göre ilerler. Reaksiyon hızı, **k** hız sabiti olup; **Hız = $k[\text{CH}_3\text{Br}][\text{OH}^-]$** dir.

Reaksiyon Denklemi:

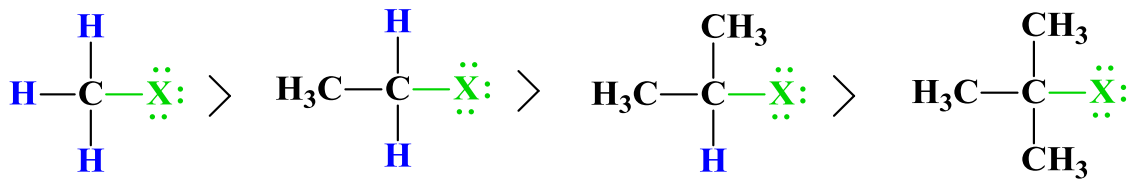


Reaksiyon Mekanizması:



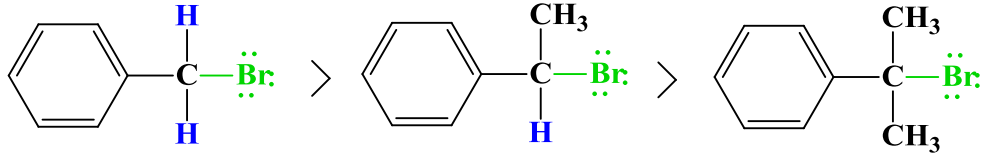
Bimoleküler nükleofil substitusyon adı verilen bu reaksiyonda bimoleküler terimi, hız tayin basamağı iki partikülün çarpışmasını içerdiği için kullanılmaktadır. S_N2 reaksiyonları tek basamaklı olup bu basamak aynı zamanda hız tayin basamağıdır. S_N2 reaksiyonları ikinci dereceden kinetiği izleyen reaksiyonlardır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

Bimoleküler nükleofilik yer değiştirme (S_N2) reaksiyonlarında reaktant ve üründe karbon düzgün dört yüzlü (tetrahedral) yapıdadır. Oysaki geçiş (transisyon) halinde karbon adeta beş atoma bağlı durumdadır. Bu durum ise geçiş halinde sterik etkilerin önem kazanmasına yol açmaktadır. Örneğin, alkil halojenür halinde sterik etkilerin önem kazanmasına yol açmaktadır. Örneğin alkil halojenürlerde ayrılan grubun bağlı olduğu karbon atomuna taşıdığı alkil gruplarının sayısına bağlı olarak aşağıdaki sıraya göre merkezi karbon atomu etrafındaki kalabalıklaşma giderek artar ki bu durum özellikle geçiş halinde önemlidir.



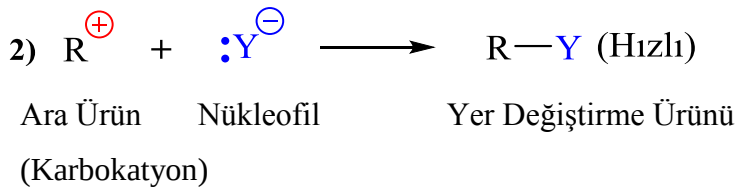
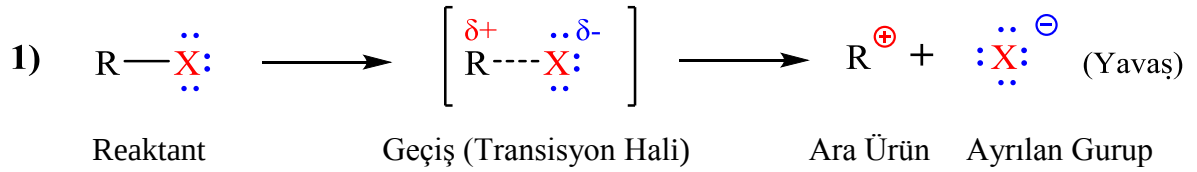
Nitekim reaksiyon merkezine bağlı alkil gruplarının sayısı ve büyüklüğü arttıkça bu grupların sterik engellemeleri nedeniyle geçiş halinin oluşumu için gerekli serbest aktifleşme enerjisi de artar ve dolayısıyla reaksiyon daha yavaş vukubulur. Bu nedenle S_N2 substitusyonun hızı büyük ölçüde sterik faktörlere yani reaksiyon merkezine bağlı grupların kalabalık olup olmadığına bağlıdır. Nitekim böyle bir yaklaşım için örneğin, benzil grubunda aşağıdaki reaktivite

sırası ortaya çıkar. Yani benzil bromürde -CH₂- hidrojenleri yerine -CH₃ guruplarının girmesiyle S_N2 substitusyonuna karşı reaktivite giderek azalır.



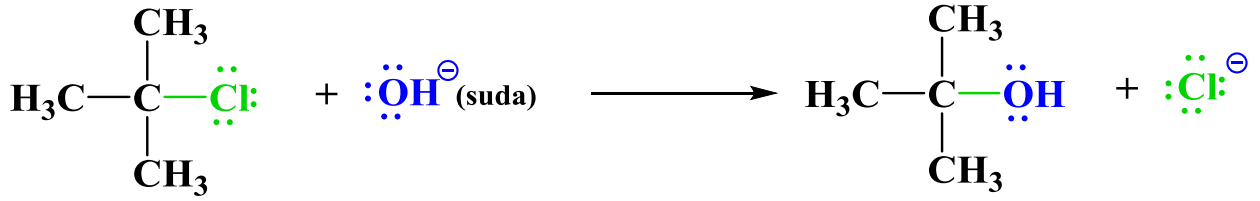
Genel olarak, bir alkil halojenürler için S_N2 substitusyonuna karşı reaktivite sırası; **CH₃-X > 1° > 2° > 3°** şeklindedir. Yani alkil halojenürlerde S_N2 yer değıştirme reaksiyonlarına karşı reaktivite, metil halojenürden *tert*-alkilhalojenürlere doğru giderek azalmaktadır. Reaktivitedeki bu azalma o denli yüksektir ki, pratikte bir *tert*-alkilhalojenür asla S_N2 yer değıştirme mekanizması üzerinden reaksiyon vermez.

S_N1 reaksiyon mekanizmasına göre gerçekleşen bir nükleofil substitusyon reaksiyonunu ise iki basamağı içerir. İlk basamakta substitusyona uğrayan bileşik solvasyon (çözücü molekülleri ile sarılma)'un etkisiyle yavaşça iyonize olarak bir ara ürün olan karbokatyonu (karbonyum iyonu) oluşturur. Reaksiyonun ikinci basamağında ise bu karbokasyon nükleofil reaktif ile hızla birleşir. Reaksiyon genel olarak aşağıdaki şekilde gösterilebilir. δ



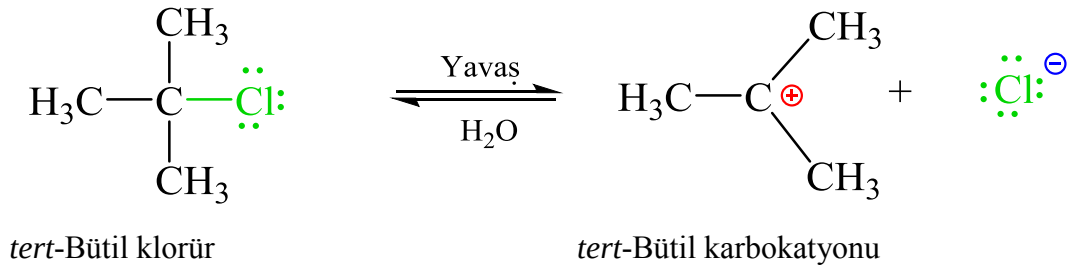
Unimoleküler (mono moleküler) nükleofilik alifatik yer değıştirme (S_N1) reaksiyonları tek moleküllü reaksiyonlar olarak tanımlanır. Bu tanım, yavaş gerçekleşen ilk basamak bir başka ifade ile hız tayin basamağındaki bileşğin konsantrasyonuna bağlı olmasından kaynaklanır. Örneğin *ter*-bütil klorürün bir alkali hidroksit ile veya su etkisiyle *ter*-bütanole dönüşümü bir S_N1 reaksiyonu örneğidir ve burada hız, sadece *ter*-bütil klorürün molar derişimine (konsantrasyonuna) bağlıdır.

Reaksiyon Denklemi:

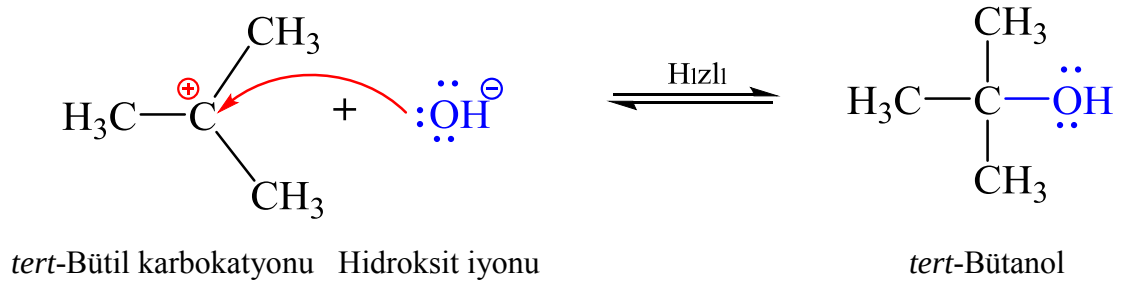


Reaksiyon Mekanizması:

1. Basamak



2. Basamak

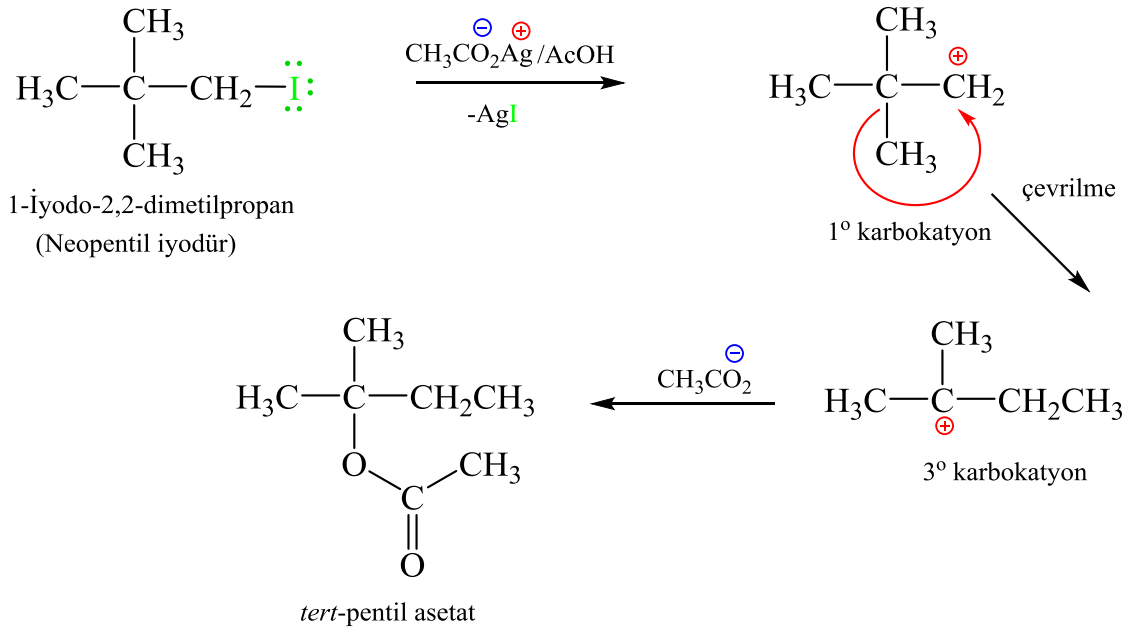


Unimoleküler (mono moleküler) nükleofilik alifatik yer değiştirme (S_N1) reaksiyonları polar protik çözücülerde gerçekleştirilir. Reaksiyonun birinci basamağında polar protik çözücünün solvatasyon etkisiyle C-X bağı, bağ elektron çifti ayrılan grup üzerinde kalacak şekilde yavaşça iyonize olur (heterolitik bağ kırılmasına uğrar) ve bunun sonucu *tert*-bütil karbokatyonu oluşur.

Reaksiyonun 2. basamağında ise bu karbokatyona nükleofil olan suyun veya nükleofil olarak seyreltik NaOH çözeltisi kullanılıyorsa, $:\text{OH}^\ominus$ iyonunun hızlı bir saldırısı gerçekleşir. Böyle bir reaksiyonun reaksiyon hızı, k hız sabiti olmak üzere sadece *tert*-bütil klorürün molar derişimine bağlı olduğu ve $\text{Hız} = k [(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]$ şeklinde ifade edilir.

S_N1 reaksiyonlarında ara ürün olarak oluşan karbokatyon üzerinden çevrilme reaksiyonlarının da gerçekleşmesi mümkündür. Karbokatyonlar ile çevrilme reaksiyonları

arasında genelde önemli bir ilişki vardır. Eğer elde başka bir kanıt yoksa S_N1 reaksiyonları için yeterli bir kanıt olarak reaksiyonda bir çevrilmenin gözlenmesi bir kanıt olarak kabul edilebilir. Örneğin; neopentil iyodür'ün asetik asitli ortamda gümüş asetat ile reaksiyonunda sokulduğunda, normalde iyodür gurubunun yerine asetat gurubunun girmesi beklenen bir sonuçtur. Fakat bu reaksiyonda ele geçen ürün tert-pentil asetat olduğu için bu reaksiyonda bir çevrilmenin düşünülmesi son derece mantıklıdır. Burada çevrilme dışında başka bir kanıt yoksa bu yer değiştirme reaksiyonunun S_N1 reaksiyon mekanizması üzerinden yürüdüğü söylenebilir.

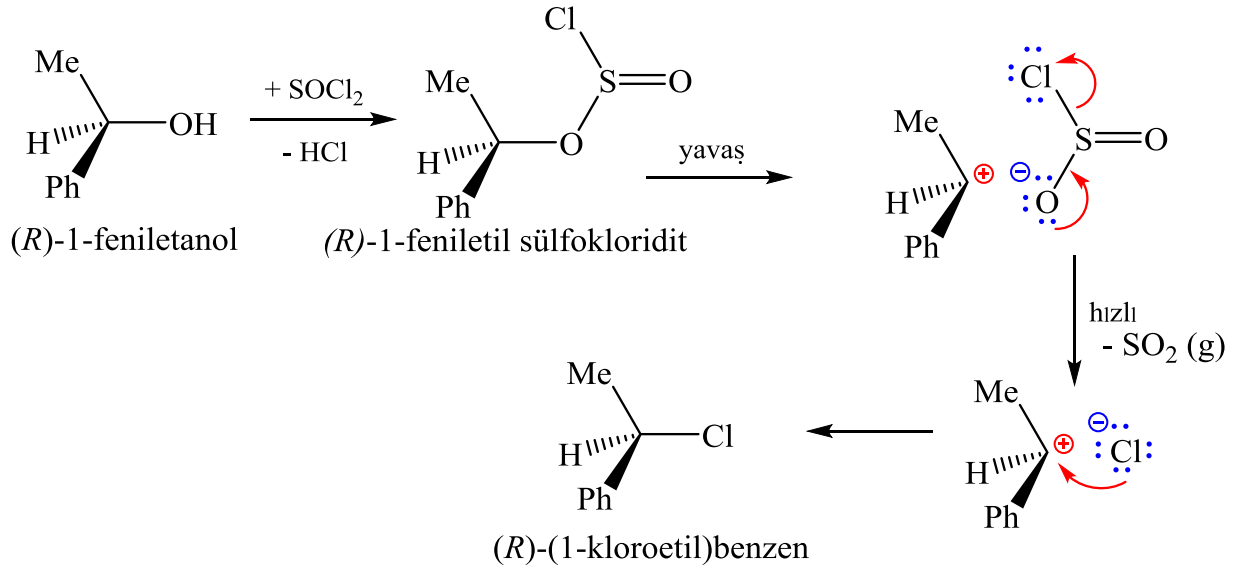


S_N2 reaksiyonlarının tam bir sterokimyasal inversiyon ile yürümesine karşılık optikçe aktif bileşiklerin S_N1 reaksiyonları bir rasemleşme ile sonuçlanır.

Genellikle S_N1 ve S_N2 mekanizmalarının yüzde yüz şekliyle ilerlediği nükleofil alifatik substitusyonla çok seyrek karşılaşılır ve birçok hallerde ikisinin bir arada gerçekleştiği gözlenir. Bununla birlikte alifatik nükleofilik yer değiştirme reaksiyonlarının metil halojenür ($\text{CH}_3\text{-X}$)'lerde hemen tamamen S_N2 mekanizması, birincil (1°) alkil halojenürlerde ise çok büyük ölçüde S_N2 mekanizması, üçüncül (3°) alkil halojenürlerde ise büyük ölçüde S_N1 mekanizması üzerinden gerçekleştiği söylenebilir. İkincil (2°) alkil halojenürlerde ise S_N1 ve S_N2 mekanizmalarının birarada gerçekleştiği söylenebilir. Bir nükleofilik alifatik yer değiştirme reaksiyonunda S_N1 ve S_N2 mekanizmaları üzerine; reaktantın yapısı, nükleofilin derişimi ve nükleofilik karakteri (yalnızca S_N2 için), çözücünün etkisi ve ayrılan gurubun yapısı da önemli rol oynamaktadır.

Bunlara ilaveten nükleofilik alifatik yer değiştirme reaksiyonları ayrılma (eliminasyon) reaksiyonları ile de yarış halinde olan reaksiyonlardır. Dolayısı ile reaksiyon sıcaklığı ve nükleofilin bazlık karakteri de reaksiyonun yönlendirilmesi üzerinde etkilidir. Uygun şartlar seçilerek reaksiyon istenilen ürünün ana ürün olarak elde edilmesi yönünde yönlendirilebilir.

S_N1 ve S_N2 mekanizmalarına ilaveten çok az sayıdaki örnekte karşımıza çıkan bir başka mekanizma ise S_{Ni} mekanizmasıdır. Molekül içi nükleofilik alifatik yer değiştirme, bir başka ifade ile intra moleküler nükleofilik alifatik yer değiştirme mekanizması (S_{Ni}), üzerinden yürüyen bir alifatik yer değiştirme reaksiyonunda substitusyona uğrayan bileşikte konfigürasyon aynen korunur. Yani başlangıç bileşiği ile reaksiyon ürünü aynı konfigürasyona sahiptir. Bunun tipik bir örneği 1-fenil etanolün tiyonil klorür ile reaksiyonudur.



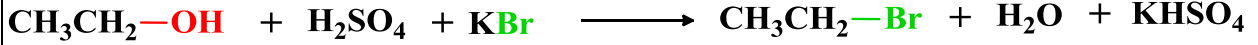
S_{Ni} mekanizmasında reaksiyonun 2. mertebeden kinetiği izlediği belirlenmiştir. Örneğin bir alkolün SOCl_2 ile reaksiyonu için $\text{Hız} = k [\text{ROH}] [\text{SOCl}_2]$ dir.

Nükleofilik alifatik substitüsyon reaksiyonlarına örnek uygulama olarak etil bromür sentezini görelim.

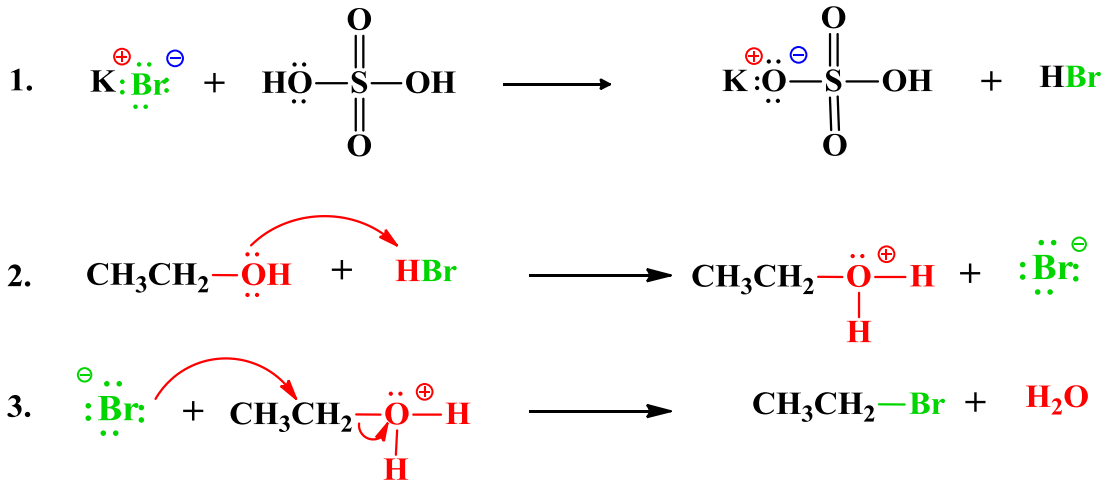
ETİL BROMÜR SENTEZİ

Bu deneyin amacı, nükleofilik alifatik substitüsyon tepkimesi ile etil alkolden yola çıkarak etil bromür sentezini gerçekleştirmektir.

Reaksiyon:



Mekanizma:



Üç adımlı reaksiyonun üçüncü adımı S_N2 reaksiyon mekanizması adımıdır. İlk iki adım sırasıyla HBr oluşum adımı ve alkolün $-\text{OH}$ grubunun kolay ayrılan grup olan $-\text{OH}_2^+$ ya dönüştüğü adımlardır.

Kimyasallar:

1. Susuz Etanol (11 mL)

2. Derişik H_2SO_4 çözeltisi (11 mL)

4. KBr (10 g)

Gerekli Malzemeler: 200 mL yuvarlak dipli balon, geri soğutucu, iki boyunlu adaptör, su banyosu, beher, erlen, ayırma hunisi.

Denevin Yapılışı:

- 200 mL'lik yuvarlak dipli bir balona 11 mL derişik sülfürik asit konulur. Üzerine, karışım sürekli çalkalanarak 11 mL susuz etanol yavaşça ilave edilir.
- Etanol ilavesi sırasında ısınan karışım dışarıdan soğutularak oda sıcaklığına getirilir.

Ardından balona yaklaşık 8 mL buzlu su ilave edilir.

3. Karışıma toz hâlinde 10 g KBr eklenir ve balon dikkatlice çalkalanarak karıştırılır.
4. Reaksiyon balonunun üzerine düz bir soğutucu yerleştirilir. Bu işlem sırasında soğutucudan su geçirilmez. Soğutucunun üst kısmı, içerisinden kapiler cam borunun geçtiği bir mantar tıpa ile kapatılır.
5. Kapiler cam borunun diğer ucu, buzlu su içeren ve toplama kabı olarak kullanılan bir beher içerisine uzatılır. Cam borunun ucuna bir huni takılır ve huninin uç kısmı beher içerisindeki soğuk suya hafifçe daldırılır. Toplama kabındaki suyun düşük sıcaklıkta kalmasını sağlamak amacıyla behere gerektiğinde buz parçaları ilave edilir.
6. Reaksiyon karışımı bek alevi ile ısıtılır. Reaksiyon sonucunda oluşan düşük kaynama noktalı etil bromür buharları, su geçirilmeyen soğutucudan ve kapiler cam borudan geçerek toplama kabına ulaşır. Buharlar, buzlu su içerisinde soğuyarak yoğunlaşır ve etil bromür damlacıkları toplama kabında birikir.
7. Etil bromürün sudan daha yoğun olması nedeniyle oluşan ürün, toplama kabındaki suyun altında ayrı bir faz hâlinde birikir. Yeni etil bromür damlacıklarının oluşumu sona erdiğinde ısıtmaya son verilir.
8. Bundan sonra toplama kabındaki karışımı bir ayırma hunisi ile ayrılır ve etil bromür'den ibaret olan alttaki fazı kuru bir erlene alınır.
9. Reaksiyon sırasında yan ürün olarak teşekkül etmiş olan dietil eteri uzaklaştırmak için erleni dıştan buz-tuz karışımı ile soğutulur ve içine altta bir faz halinde toplanıncaya kadar damla damla ve çalkalayarak derişik sülfürik asit ilave edilir.
10. Bundan sonra karışım yeniden ayırma hunisine alınır ve fazları birbirinden ayrılır. Üstteki faz olan etil bromür, ki der. H_2SO_4 ile kurutulmuş haldedir, bir destilasyon balonuna alınır ve su banyosu üzerinde destillenir. Verim: yaklaşık 7-8 g dır.

Güvenlik ve Dikkat Edilecek Hususlar!!!!

- Derişik sülfürik asit aşındırıcı ve tehlikelidir.
- Deney mutlaka çeker ocak altında yapılmalıdır.
- Asit ilaveleri yavaş ve kontrollü yapılmalıdır.
- Eldiven, gözlük ve laboratuvar önlüğü kullanılmalıdır.

Atıkların Bertarafı!!

Asidik sulu atıklar uygun şekilde nötralize edildikten sonra ilgili atık kaplarına alınmalıdır. Organik atıklar organik atık bidonlarında toplanmalıdır.

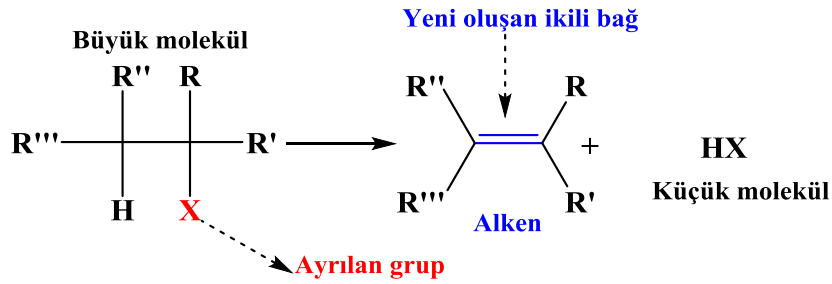
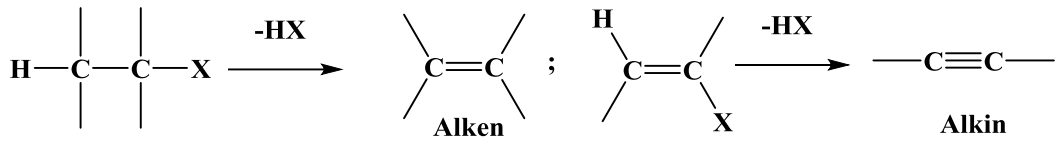
Sorular:

1. Tepkime hangi mekanizma üzerinden yürümektedir?
2. Sülfürik asitin kullanılma sebebi nedir ?
3. Sülfürik asit olmasaydı bu reaksiyon gerçekleştirmiydi?

DENEY 2

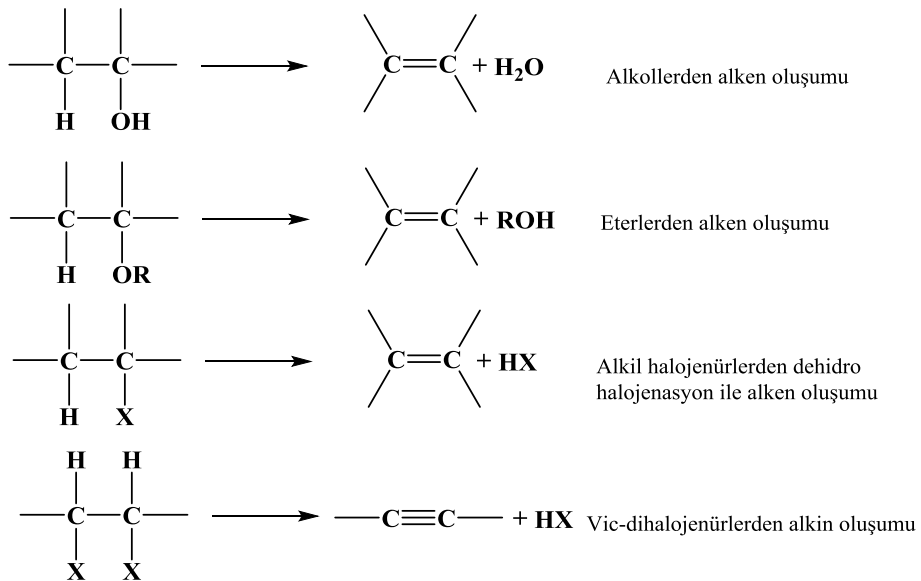
ELİMİNASYON REAKSİYONLARI (SİKLOHEKZEN SENTEZİ)

Eliminasyon reaksiyonları (ayırılma tepkimeleri) büyük bir molekülden bir atom ya da grubun ayrılması ve ayrılan grupların bağlı bulunduğu atomlar arasında yeni bir bağın oluştuğu reaksiyonlardır. Genelde ayrılan kısım, hetero atom ya da hetero atom içeren bir gruptur. Reaksiyon sonunda da doymamış bileşikler oluşur. Genel olarak eliminasyon reaksiyonları sonucunda alken veya alkin oluşmaktadır.



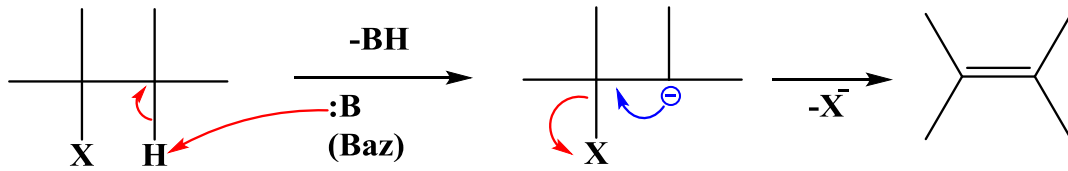
Çoğunlukla ayrılan hetero atom ya da grup negatif yüklü olduğundan komşu bir atomdan da bir hidrojen atomunun ayrılması söz konusudur.

Eliminasyon reaksiyonlarının en önemlileri;



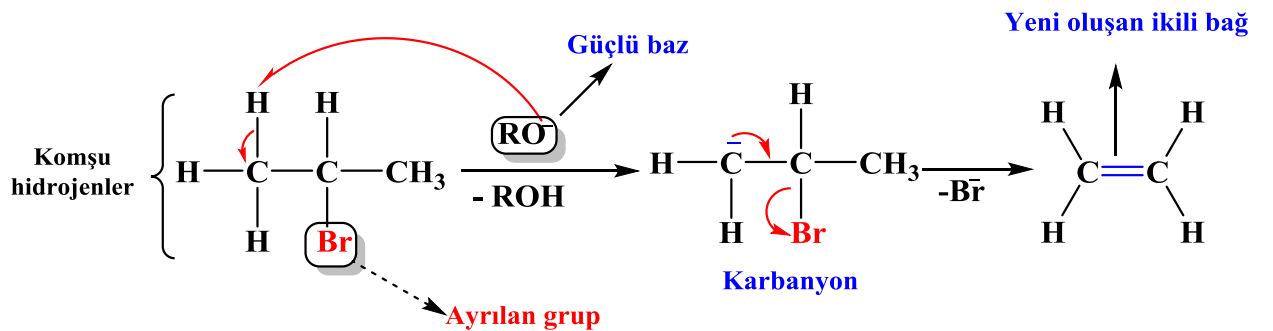
Eliminasyon tepkimeleri **β -eliminasyonu** ve **α -eliminasyonu** olmak üzere iki sınıfta toplanmaktadır. **β -Eliminasyonu (1,2-eliminasyonu)**, komşu atomlardaki grupların ayrıldığı eliminasyon türüdür. Eliminasyon reaksiyonlarının çoğu β -eliminasyondur. Reaksiyon sonucunda, $-C=C-$, $-C=O$ ve $-C=N$ gibi değişik doymamış gruplar oluşur. Bu eliminasyon monomoleküler (unimoleküler, E1) ve bimoleküler mekanizma (E2) üzerinden yürümektedir. Eliminasyon, hidrojen atomunun bir bazla koparılması (E2) veya hetero atom ya da grubun öncelikle ayrılması (E1) şeklinde iki türlü olabilir.

E2 reaksiyonu, tek basamakta gerçekleşir. Reaksiyon, güçlü bir bazın ayrılan gruba (leaving group) komşu durumda olan bir hidrojen atomunu koparması ve bir karbanyon oluşturması ile başlar. Oluşan karbanyon elektron çiftlerinin, ayrılacak olan grubun bağlı olduğu atoma doğru uzanması ve grubun negatif olarak ayrılması ile de sonuçlanır. Sonuçta büyük molekülden bir küçük molekül ve bir çoklu bağ oluşmuştur.



Örnek olarak, isopropil bromürün bir alkoksi bazla muamelesi sonucu propenin eldesi aşağıda verilmiştir.

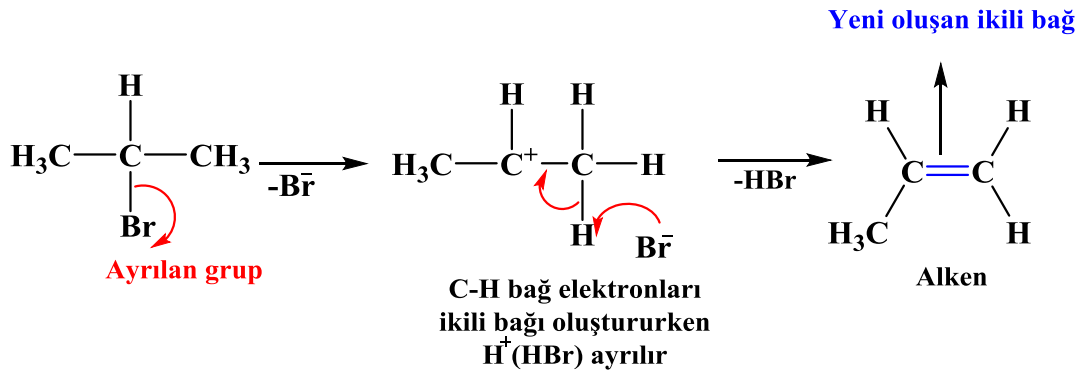
E2 Mekanizması



E1 Reaksiyonu, iki basamakta meydana gelir. Hız belirleme basamağı olan ilk basamakta bir karbonyum iyonu oluşur; bunu diğer atom veya grubun hızlı ayrılması izler. İkinci basamakta bir oluşan karbokatyona komşu bir karbon atomundan karbon-hidrojen bağı elektron çiftinin karbokatyona doğru uzanması ve ilgili hidrojenin ortama proton olarak verilmesi ile tamamlanır. E1 reaksiyonlarında S_N1 de olduğu gibi basamağında oluşan karbokatyon iyonlarının kararlılığı

önemlidir ve bu $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ sırasını izler. Bu nedenle E1 eliminasyonuna karşı alkil alkil gruplarının ve alkil halojenürlerin reaktivite sırası $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ olmaktadır.

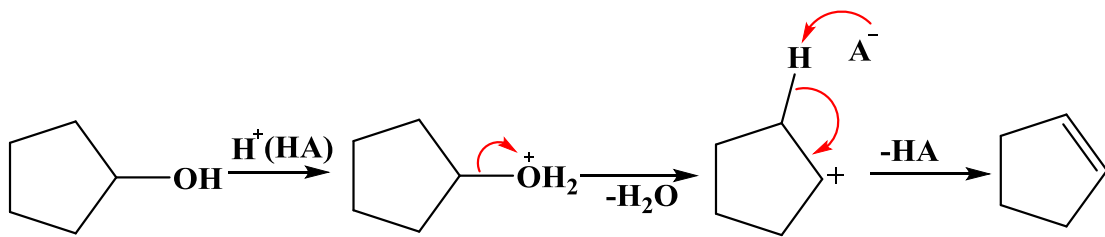
E1 Mekanizması



Bu tür reaksiyonlarda ilk kademede oluşan karbokatyon, yapıda daha kararlı bir duruma geçebiliyorsa çevrilmeye uğrar. Çevrilme sonucu beklenenden farklı ürünler meydana gelebilir.

Alkollerin Eliminasyonu (Dehidratasyonu)

Organik moleküllere bağlı OH^- grubu zor ayrılan bir grup olduğundan, elimine edilebilmeleri için bir inorganik asitle katalizlenmeleri gerekir. Burada oluşan $-\text{OH}_2^+$ grubu kolayca ayrılır ve geride bir karbokatyon oluşur. Aynen E1 de olduğu gibi buradan eliminasyon reaksiyonu gerçekleşir.

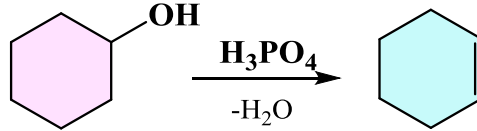


α -Eliminasyonu (1,1-eliminasyonu), nispeten daha az örneği bilinen eliminasyon türüdür. Hem H, hem de ayrılan grup X aynı karbon atomu üzerine bulunur. 1,1-Eliminasyonunun en iyi bilinen örneği β -H atomu içermeyen haloformların örneğin CHCl_3 ' ün kuvvetli bazlar ile olan reaksiyonudur.

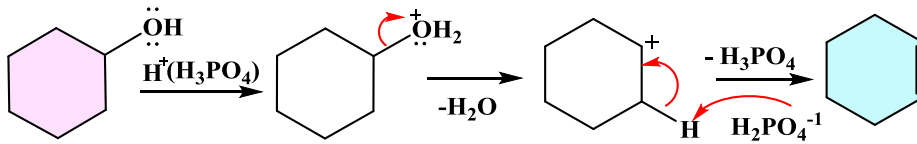
SİKLOHEKZEN SENTEZİ

Bu deneyin amacı, eliminasyon tepkimesi ile asit katalizli ortamda sikloheksanolden yola çıkarak siklohekzen sentezini gerçekleştirmektir.

Reaksiyon:



Mekanizma:



Kimyasallar:

1. Sikloheksanol (10.0 mL)
2. %85'lik H_3PO_4 (4-5 mL)
3. Na_2SO_4 ya da MgSO_4

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

Deneyin Yapılışı:

1. 50 mL'lik yuvarlak dipli balona 10.0 mL (yaklaşık 0.102 mol) sikloheksanol alınır.
2. Üzerine dikkatlice %85'lik fosforik asit (H_3PO_4 , yaklaşık 4–5 mL) ilave edilir ve karışım homojen hale gelinceye kadar hafifçe çalkalanır.
3. Balona birkaç kaynama taşı ilave edilir ve uygun bir basit destilasyon düzeneği kurulur.
4. Reaksiyon karışımı kontrollü şekilde ısıtılır ve oluşan uçucu ürün destilasyonla toplanır. Siklohekzenin kaynama noktası yaklaşık 81-83 °C olduğundan, destilasyon sırasında destilatın sıcaklığının bu bölgeye yaklaşması beklenir. Destilasyon, siklohekzenin'in büyük kısmı uzaklaştırılıncaya kadar sürdürülür; ancak reaksiyon balonunun tamamen kurumasına izin

verilmez.

5. Toplanan distilat bir ayırma hunisine aktarılır. Organik faz ayrıldıktan sonra, gerekirse suyla yıkanarak asidik kalıntılar uzaklaştırılır. Organik faz susuz Na_2SO_4 ya da MgSO_4 ile kurutulur. Kurutucu süzöldükten sonra ürün yeniden basit destilasyonla saflaştırılabilir.

Dikkat edilmesi gereken hususlar!

- H_3PO_4 **katalitik/asidik ortamı sağlar**; reaksiyonun esas dönüşümü ısıtma ile gerçekleşir.
- Cyclohexene uçucu olduğundan **destilasyon sırasında reaksiyon ortamından uzaklaştırılması** verimi artırır.
- Aşırı ısıtma ve reaksiyon karışımının kurumasından kaçınılmalıdır.
- H_3PO_4 **koroziftir**; işlem çeker ocakta, gözlük ve uygun eldiven kullanılarak yapılmalıdır.

Sorular:

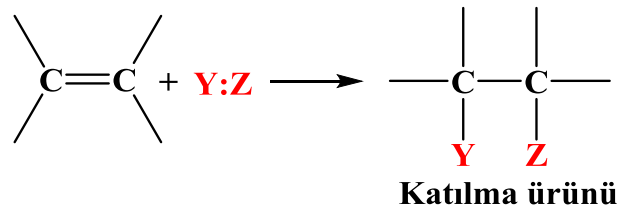
1. Tepkime hangi mekanizma üzerinden yürümektedir?
2. Fosforik asitin kullanılma sebebi nedir?

DENEY 3

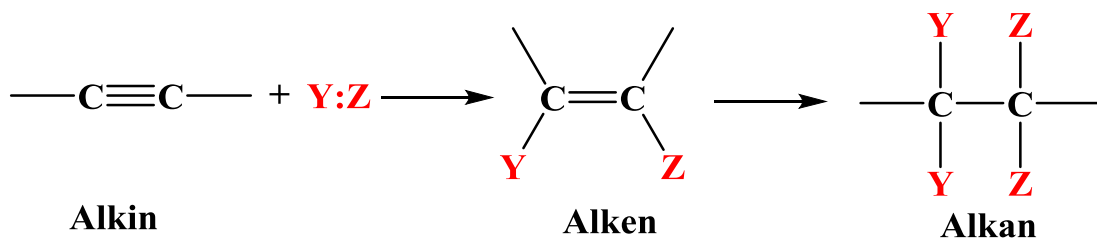
KARBON-KARBON ÇOK KATLI BAĞLARA KATILMALAR (SİKLOHEKZANOL SENTEZİ)

Çok katlı bağlara sahip moleküllere başka moleküllerin katılmasıyla gerçekleşen tepkimelere katılma tepkimesi denir. Bu tepkimeler sonucunda üçlü veya ikili bağlar ortadan kalkarak karşılık gelen ürünler meydana gelir. Çok katlı bağ içeren bileşikler yüksek enerjili olup, bu bileşikler lewis bazı gibi davranan bileşiklerdir.

-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.



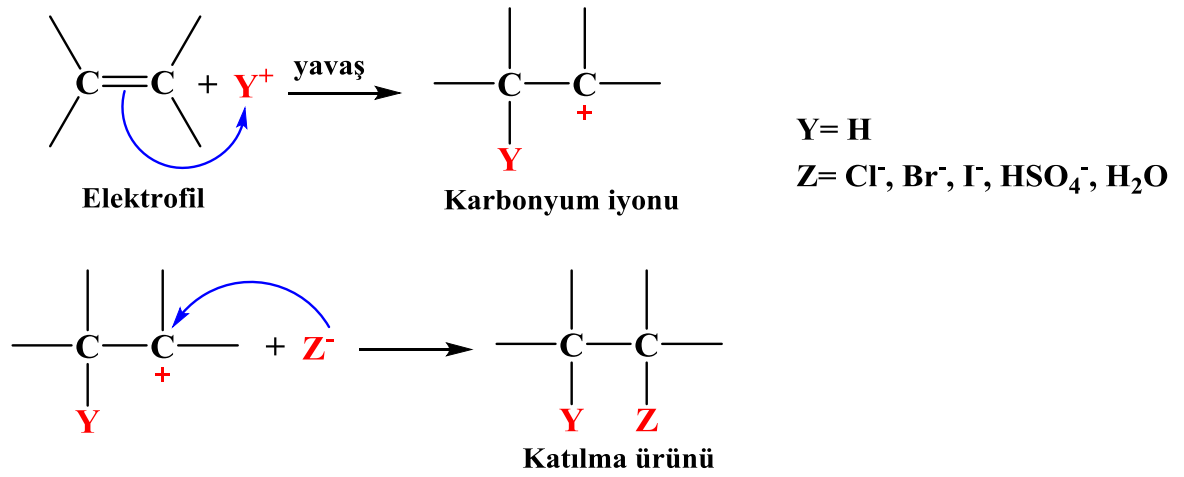
-C=C- ve -C≡C- bağına katılmalar dört farklı mekanizmayla yürüyebilir.

1. Elektrofilik katılma reaksiyonları
2. Nükleofilik katılma reaksiyonları
3. Radikalik katılma reaksiyonları

4. Halkalı katılma reaksiyonları

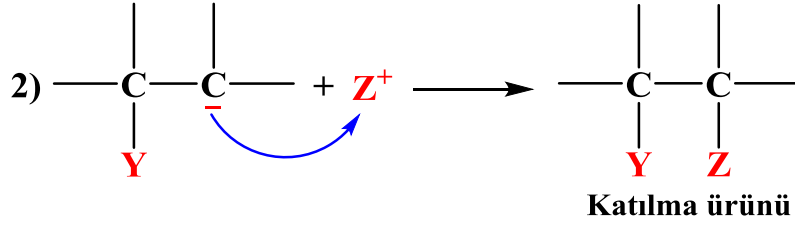
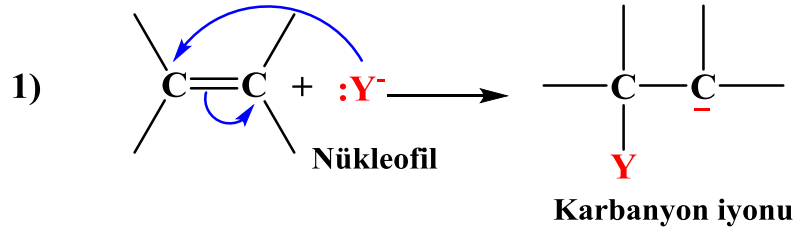
1. Elektrofilik Katılma Reaksiyonları

Düzlemsel yapılı oldukları bilinen alkenlerde atomlar düzlemin üstünde ve altında iki elektronuna karşın olan bir elektron bulutu vardır. Bu elektron bulutu karbon atomları tarafından 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;



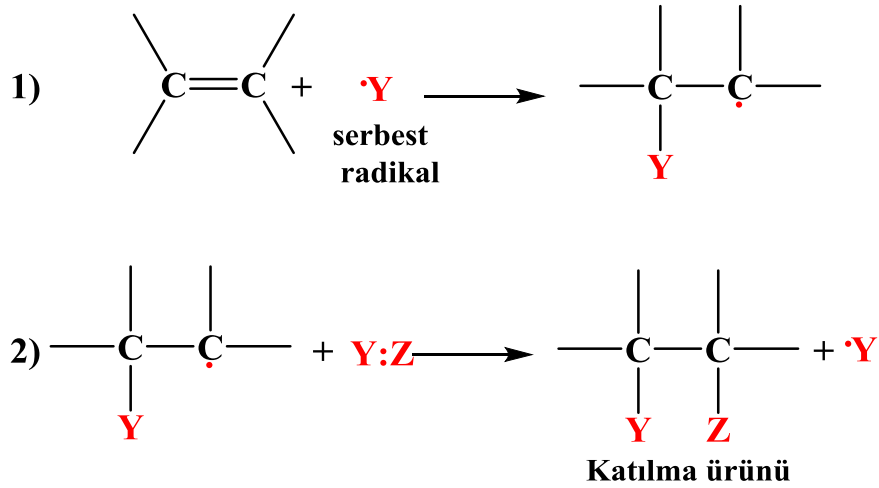
2. Nükleofilik Katılma Reaksiyonları

$-C=C-$ 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 grupta birleşmesi söz konusudur.

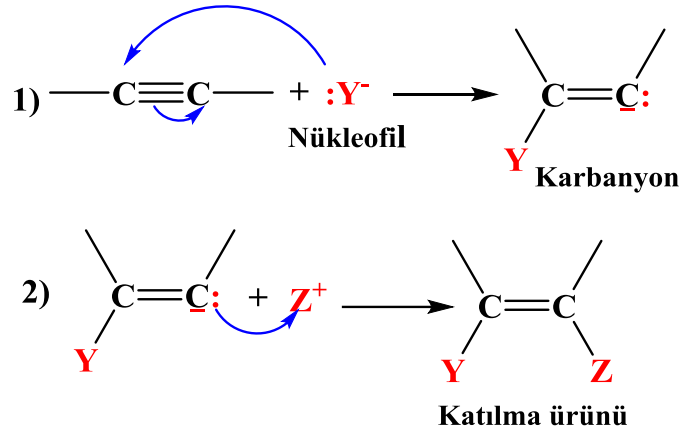


3. Radikalik Katılma Reaksiyonları

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



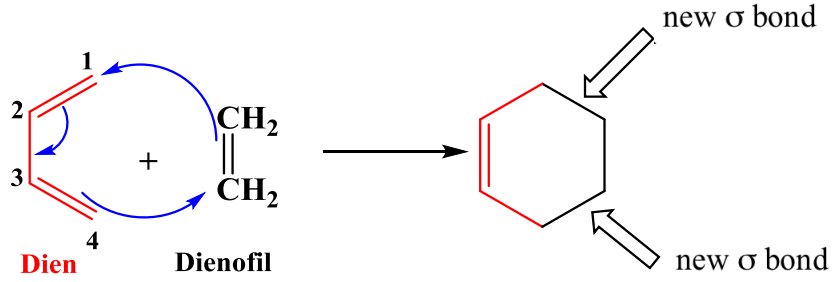
Alkenlerde olduğu gibi alkinlerde de zayıfca tutulmuş elektronları elektrofil reaktifler için bir elektron kaynağı olup, alkenlerdeki gibi bir mekanizma ile alkinler “Elektrofilik katılma reaksiyonları” verir. Ancak, $\text{-C}\equiv\text{C-}$ bağı, çifte bağa nazaran düşük reaktivite gösterir. Buna 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 - C=C- bağındakine benzer şekilde gösterilebilir.

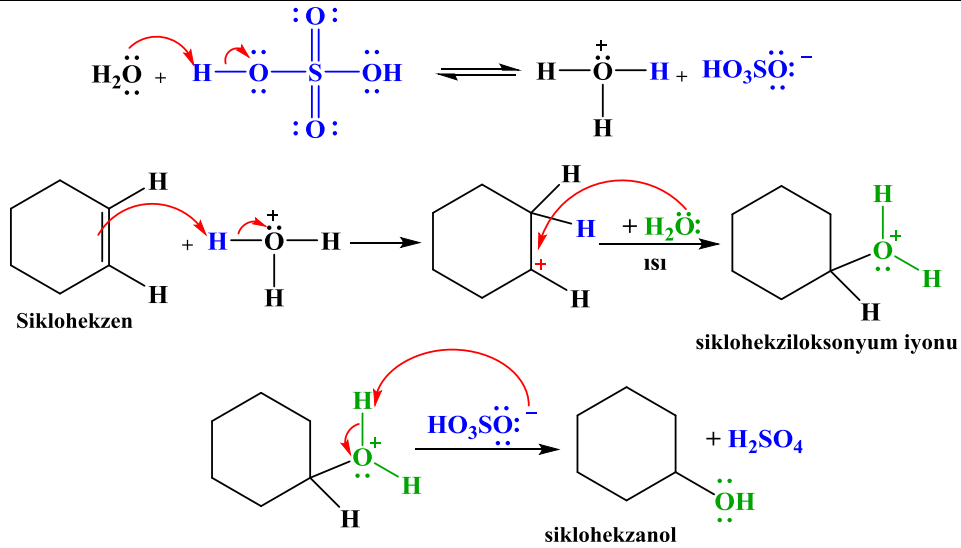
4. Halkalı Katılma Reaksiyonları

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.

SİKLOHEKZANOL SENTEZİ	
<u>Reaksiyon:</u>	
<u>Mekanizma:</u>	



Kimyasallar:

1. Siklohekzen (10.5 mL)
2. Der. H_2SO_4
3. %10'lk NaOH çözeltisi
4. Kuru MgSO_4 (1.5 g)
5. Saf su

Gerekli Malzemeler: 100 ml yuvarlak dipli balon, baget, geri soğutucu, ayırma hunisi, beher

Deneyin Yapılışı:

1. 2.5 mL su, 100 mL lik balona koyulup bir süre buz banyosunda soğutulur.
2. Balon bir bagetle karıştırılarak, 7.5 mL derişik H_2SO_4 yavaş yavaş balona eklenir.
3. 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 sikloheksenden 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.
4. Balondaki karışım tamamen homojen olduktan sonra 5 dak. kendi haline bırakılır ve sonra balona yavaş yavaş 35 mL su ilave edilir.
5. Balona birkaç tane kaynama taşı koyularak bir geri soğutucu altında 12 dk. kaynatılır.
6. 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 g 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. Reaksiyon hangi mekanizma üzerinden gerçekleşmektedir?
2. Bu reaksiyonda sülfürik asit işlevi nedir? Reaksiyon sonunda asit miktarı değişir mi?
3. Ayırma hunisinden alınan organik faz neden NaOH çözeltisi ile yıkanır?

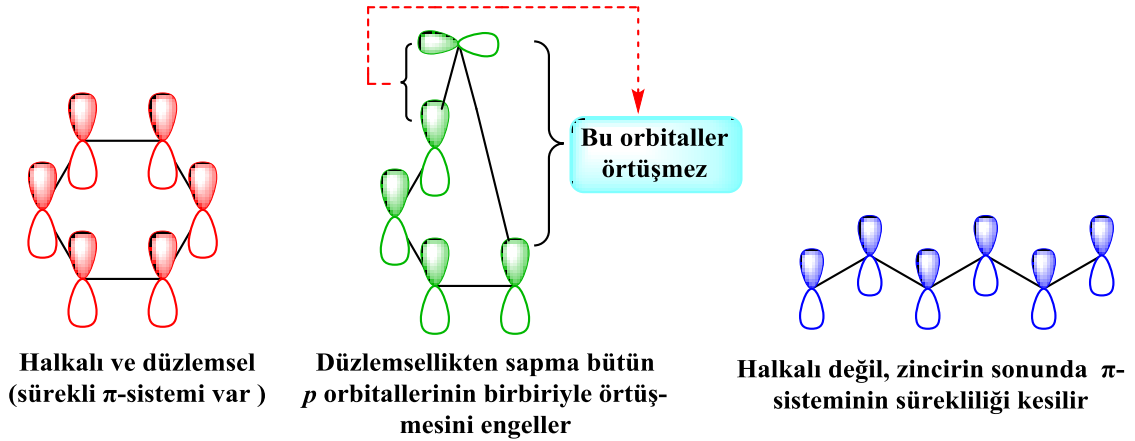
DENEY 4

ELEKTROFİLİK AROMATİK SÜBSTİTÜSYON (o- ve p- NİTROFENOL SENTEZİ)

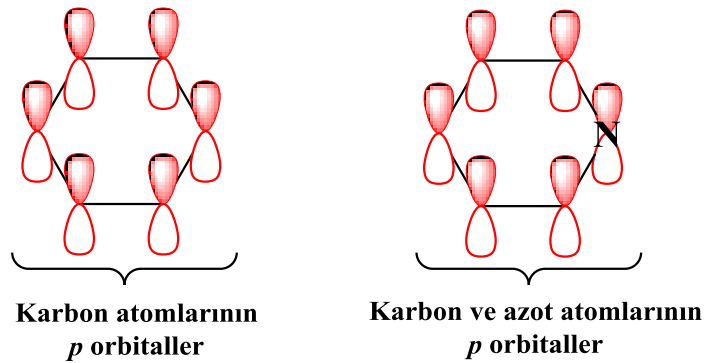
Anlam olarak “Aromatik sözcüğü” “güzel kokulu” anlamına gelmektedir. Aromatik bileşikler, kimyasal davranış şekli bakımından benzene benzeyen ve aromatik özelliğe sahip bileşikler olarak tanımlanabilir. Aromatik özellikte ve halkayı oluşturan atomların tümü karbon atomlarından meydana gelmiş ise, böyle bileşiklere **homoaromatik** bileşikler denir. Aromatik halka içinde heteroatom denilen farklı atom varsa, **heteroaromatik** bileşikler adı verilir.

En basit aromatik bileşik benzen molekülü olup, aromatik özelliklere sahip bir bileşiktir. Bir bileşiğin aromatik olabilmesi için;

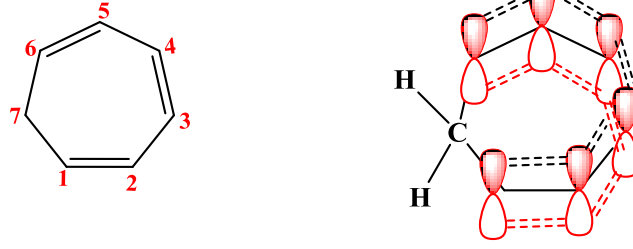
1-Bileşik halkalı ve düzlemsel olmalı: Aromatik kararlılığın sağlanabilmesi için gerekli olan sürekli π -sisteminin (π -delokalizasyonu) oluşabilmesi, bileşiğin halkalı ve düzlemsel olmasına bağlıdır. Halkanın olmaması π -sisteminin sürekliliğini, düzlemsellikten sapma ise π -sisteminin oluşması için gerekli olan bütün p orbitallerinin birbiriyle örtüşmesini engeller



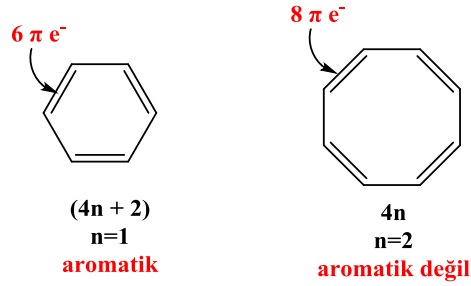
2. Aromatik halkayı oluşturan her bir atom, π -sisteminin bir parçası olabilecek (diğer atomların uygun orbitalleriyle yanal olarak örtüşebilecek) uygun yönelimde birer orbitale sahip olmalıdır.



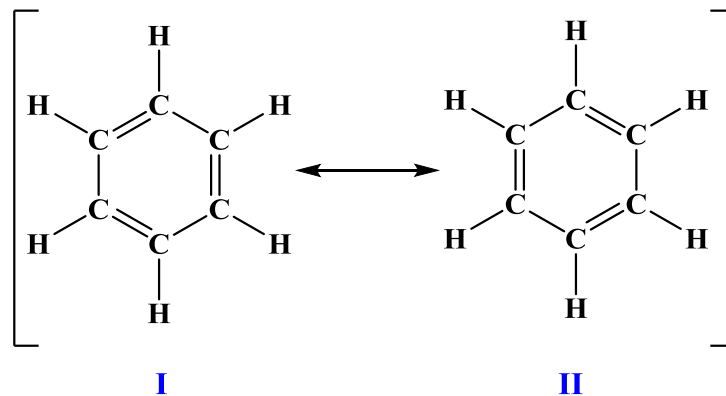
1,3,5-sikloheptatrien molekülünde 7 nolu karbon p orbitali taşımadığından diğer atomların taşıdığı p orbitallerindeki elektronların homojen olarak moleküle dağılmasını engeller.



3. Tek halkalı, düzlemsel bir bileşiğin aromatik olabilmesi için $(4n+2)$ π elektronuna sahip olması gerektiği Hückel kuralı olarak bilinir ve aromatikliğin temel kurallarından biridir (Hückel, 1931). Burada n pozitif bir tamsayıdır. Hückel kuralına göre 2, 6, 10 ve 14 π elektronu taşıyan halkalar aromatik olabilir; 4, 8 ve 12 π elektronu taşıyan halkalar aromatik değildir.

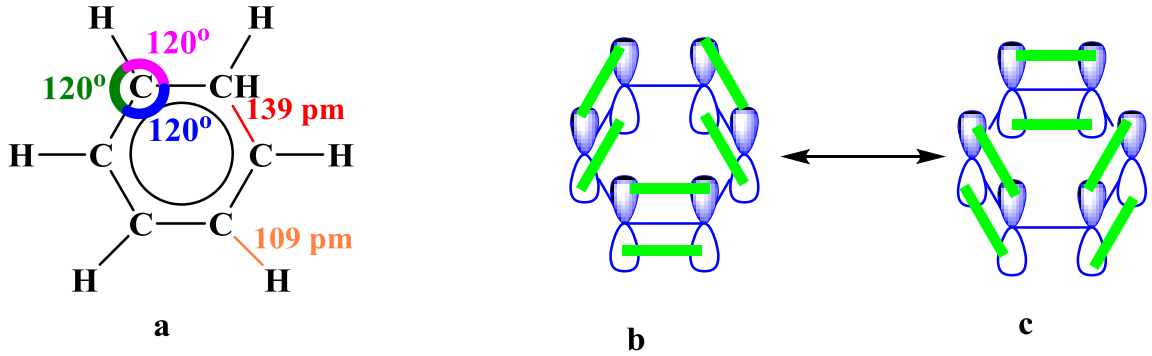


Benzenin Yapısı: 1825 yılında Faraday tarafından keşfedilen benzen molekülünün C_6H_6 yapısında olduğu 1834 yılında belirlenmiş, açık yapısını belirtmek için çeşitli yapılar önerilmiştir. Bunlardan doğruya en yakın olanı 1865 yılında Kekule tarafından önerilen yapıdır.

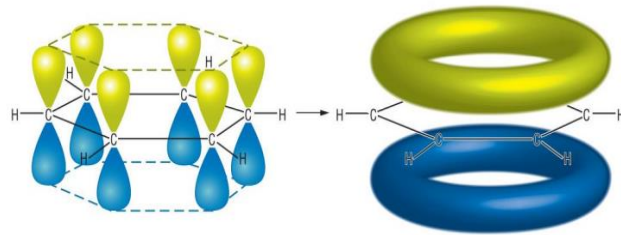


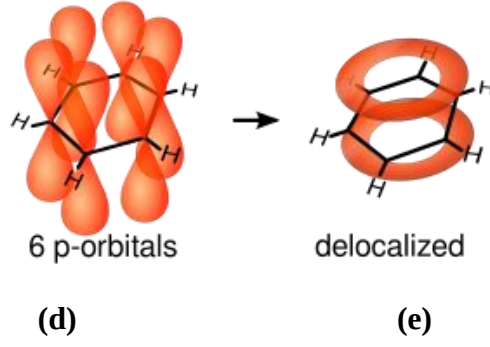
Kekule tarafından hem I hem de II formülü ile gösterilen benzenin yapısı, bugün, bağ orbitalleri gözönüne alınarak ayrıntılı şekilde açıklanabilir.

Benzende altı karbon atomu sp^2 hibridize haldedir, ve sp^2 hibrit orbitalleri, bilindiği gibi, 120° 'şer derecelik açılar yapmak üzere aynı düzlem içinde bulunur. Herbir karbon atomu diğer ikikarbon atomu ve bir hidrojen atomu ile sp^2 hibrid orbitallerini kullanarak σ bağlarını oluşturur ve ortaya düzlemsel bir yapı çıkar. Benzende bütün karbon atomları ile hidrojen atomlarının tümü aynı düzlem içinde bulunur ve bütün karbon-karbon ve karbon-hidrojen bağ uzunlukları birbirine eşittir. Herbir karbon atomu bir düzgün altıgenin bir köşesinde bulunur ve herbir bağ açısı 120° 'dir.



Ancak bu hali ile benzen molekülü henüz tam değildir ve herbir karbon atomunda kullanılmamış ve birer elektron içeren birer p orbitali (Örneğin $2p_z$) vardır, ki bu orbitaller molekül düzlemine dik durumdadır ve bunların yan yana girişimi ile bir π bağı oluşabilir. Nitekim benzende ikişer karbon atomunun birer p orbitallerinin girişiminden üç π bağı meydana gelir. (b) ve (c) de görüldüğü gibi bu girişim için eşit olasılıklı iki durum vardır, ki bunun sonucu olarak p orbitallerinin her iki yöndeki girişimi (d) ile molekül düzlemini üstten ve alttan kaplayan ve topluca altı π elektronuna, yani üç π bağına karşın olan bir elektron bulutu meydana gelir (e) p orbitallerin her iki yönden girişim yapması sonucu π elektronlarının bütün molekül üzerinde dağılması ‘‘Elektron Delokalizasyonu’’ demektir, ki π elektron çifti sadece iki karbon çekirdeği tarafından değil, fakat daha fazla karbon çekirdeği tarafından çekilir ve birkaç bağı iştirak eder. π elektronlarının bu delokalizasyonu daha kuvvetli bağların ve daha kararlı moleküllerin oluşumuna yol açar.





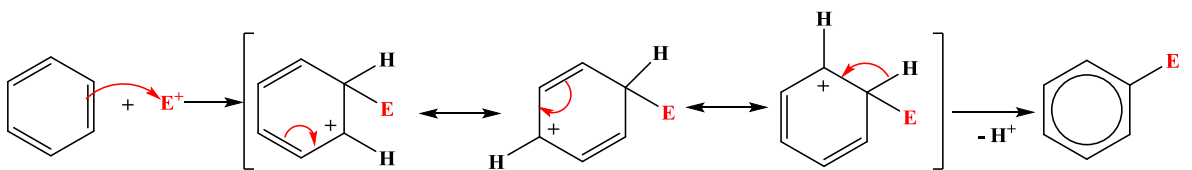
Benzen molekülü hem I (veya 1a) ve hem de II (veya IIa) ile gösterilebilir ve molekülün gerçek hali bu formüllerle gösterilenler arasındadır; bir başka sözle, benzen molekülü bu iki Kekule Strüktürü'nün bir "Rezonans Hibridi" dir ve bu hibrid III formülü ile gösterilir. III formülündeki ortadaki daire delokalize haldeki altı π elektronunu göstermektedir. I ve II strüktürleri birbirlerine tamamen eşdeğer oldukları ve aynı kararlılıkta oldukları için rezonans hibridine katkıları birbirine eşittir.

ELEKTRONFİLİK AROMATİK YERDEĞİŞTİRME TEPKİMELERİ (S_EAr)

Elektrofilik (Elektronseven) aromatik yerdeğiştirme tepkimeleri benzen halkasına ait temel tepkimeler olup, elektronsevenlere (+ yüklü gruplar veya Lewis asitleri) karşı Lewis bazı olarak davranırlar, ardından benzen halkasının aromatik kararlılığı sebebiyle H^+ kaybederek yerdeğiştirme tepkimesi verir. Bu tepkimelere **elektronseven aromatik yerdeğiştirme tepkimesi** denir. Bu tür tepkimeler sadece benzen ve türevleri için değil, naftalin gibi çok çekirdekli aromatik bileşikler için de geçerlidir.

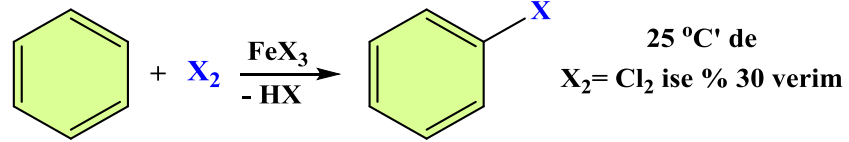
Tepkimenin ilk basamağında elektronseven halkaya saldırarak karbokatyon meydana getirir (Karbokatyonun iyonunun rezonans yapıları bulunmakta ve bu yapılar nisbeten kararlılık meydana getirir, ayrıca tepkimenin daha kolay gerçekleşmesini sağlarlar). İkinci basamakta, baz etkisi ile iyonndan H^+ koparılaraq oldukça kararlı olan bağlı gruplu aromatik bileşik oluşur.

Aşağıda elektrofilik aromatik yerdeğiştirme tepkimelerinin genel örneği verilmiştir.

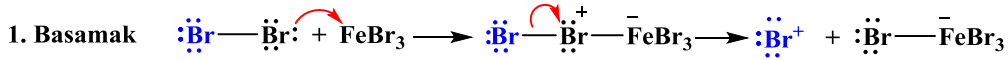


1. Halojenlendirme Tepkimeleri: Aromatik halkada klorlandırma, bromlandırma için; FeX_3 , AlX_3 veya SnX_2 gibi Lewis asidi başlatıcı olarak kullanılır. FeX_3 ve FeX_2 genellikle demire X_2 eklenmesi ile elde edilir.

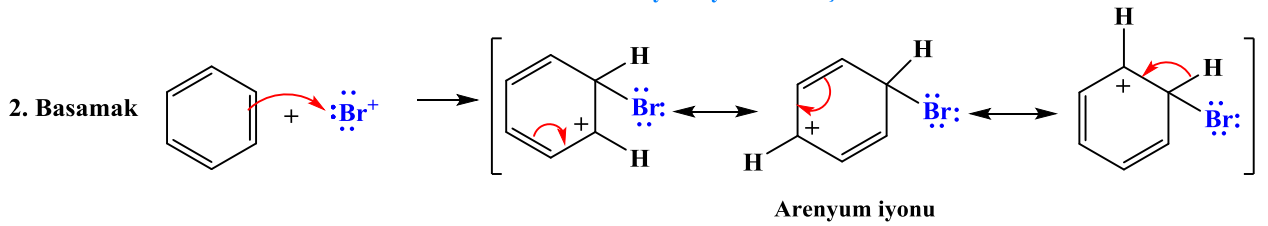
Aşağıda genel tepkime örneği ve mekanizması verilmiştir.



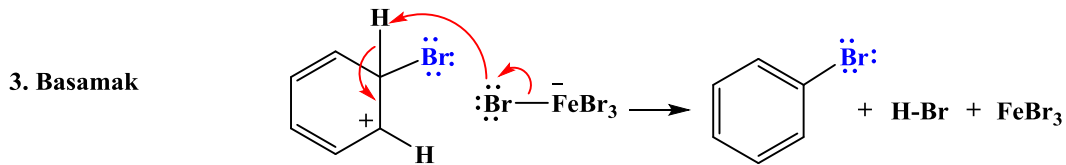
Mekanizması: Lewis asiti ile önce brom katyonu oluşur, brom katyonunun elektronseven saldırısı ile karbokasyon arenyum katyonu oluşur. Oluşan katyondaki + yükün halka içinde dağılması ile arenyum katyonunun kararlılığı ve oluşumu kolaylaşır. Ardından yapıdan H^+ ayrılması ile rezonans kararlılığa sahip yerdeğiştirme ürünü brom benzen elde edilir. Mekanizmada hız belirleyen basamak yavaş basamaktır.



Brom, FeBr_3 ile birleşerek bir kompleks ve ardından bu komplekste bromonyum iyonunu oluşturur.

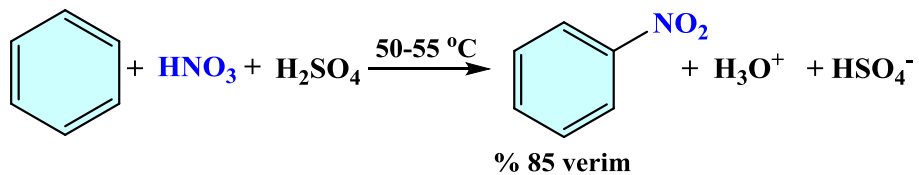


Pozitif brom iyonu benzen halkasına saldırarak arenyum iyonunu oluşturur



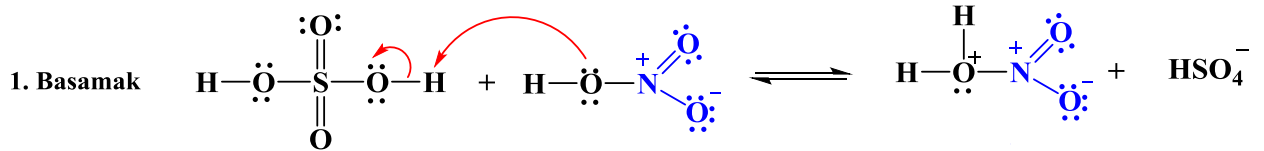
Arenyum iyonundan bir proton kopartılarak bromobenzen meydana gelir ve katalizör yeniden oluşur

2. Nitrolama Tepkimeleri: Derişik H_2SO_4 ve HNO_3 karışımı ile uygun şartlar altında aromatik

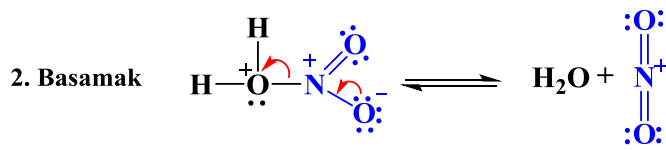


bileşikler nitrolanır. H_2SO_4 su çekerek oluşan (NO_2^+) nitronyum iyonunun miktarını arttırarak tepkimeyi kolaylaştırır.

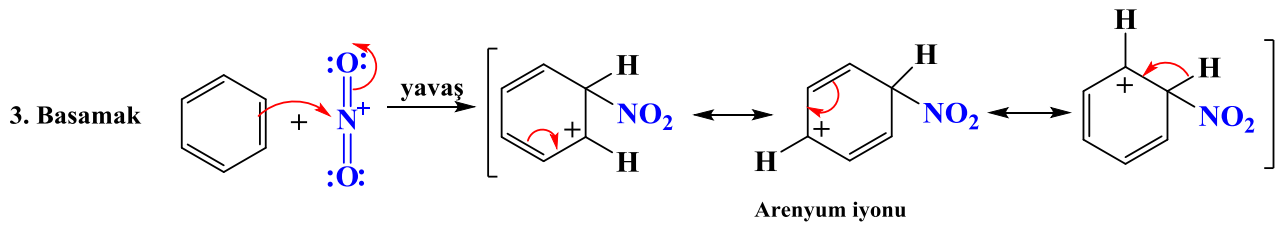
Mekanizması: Sülfat asitinin katkısı ile önce nitronyum iyonu kolaylıkla oluşur. Ardından genel mekanizmaya benzer şekilde yerdeğiştirme tepkimesi gerçekleşir.



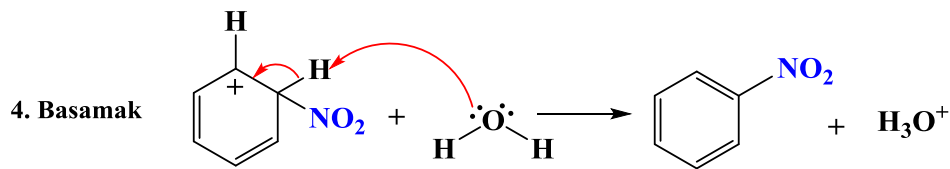
Nitrik asit daha kuvvetli bir asit olan sülfürik asit tarafından protonlanır



Protonlanmış nitrik asit ayrışarak nitronyum iyonunu oluşturur

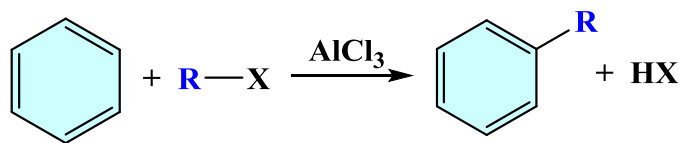


Bu reaksiyonla elektrofil nitronyum iyonu olup, rezonansla kararlı arenyum iyonu oluşturmak üzere benzenle reaksiyona girer

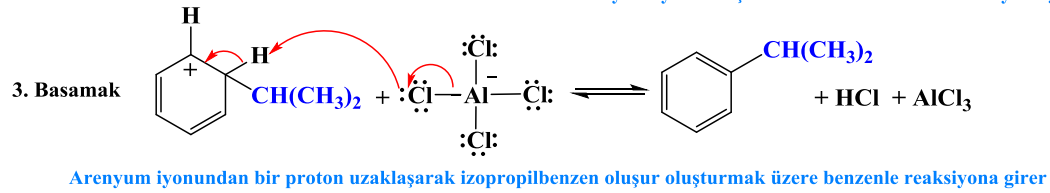
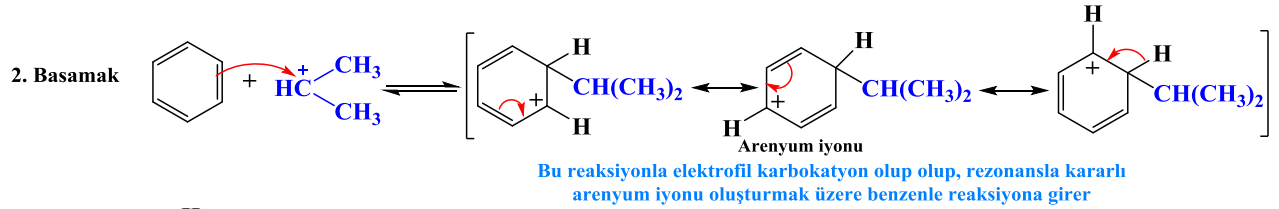
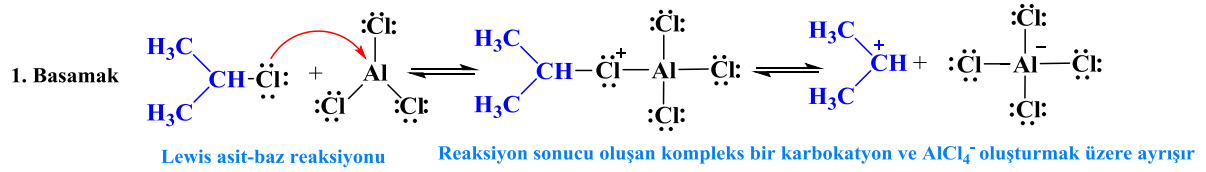


Arenyum iyonu Lewis bazına proton verir ve nitrobenzen oluşur

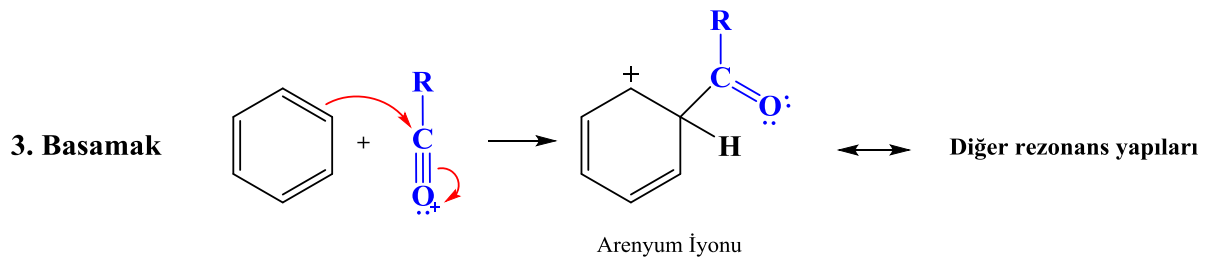
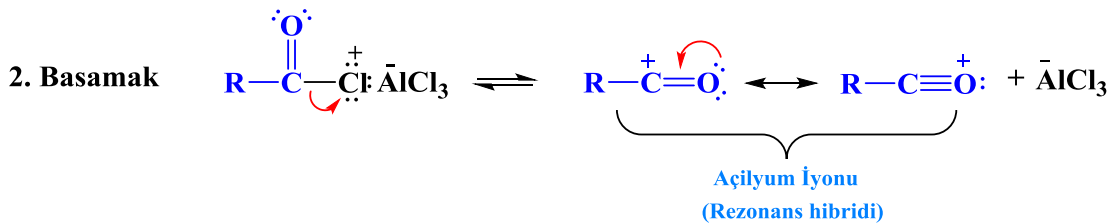
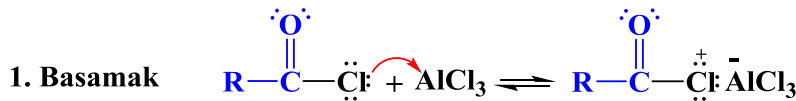
3. Friedel-Crafts Alkilleme Reaksiyonu: Friedel-Crafts alkilleme reaksiyonu karbokasyon oluşumu ile başlar. Oluşan bu karbokasyon daha sonra arenyum iyonunu oluşturmak için bir elektrofil olarak davranarak benzen halkasına atak eder. Son aşamada ise oluşan arenyum iyonu bir proton kaybeder ve alkil benzen yapısı oluşur.



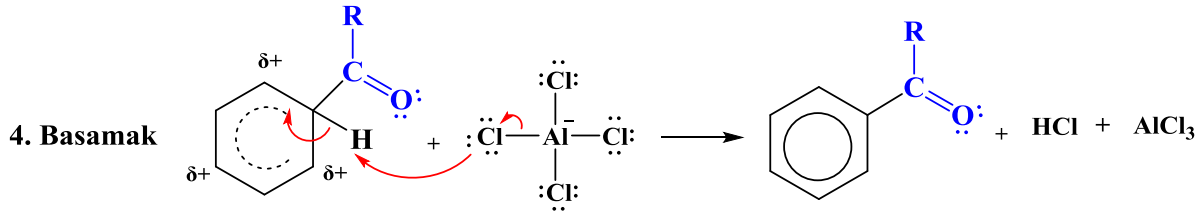
Mekanizma:



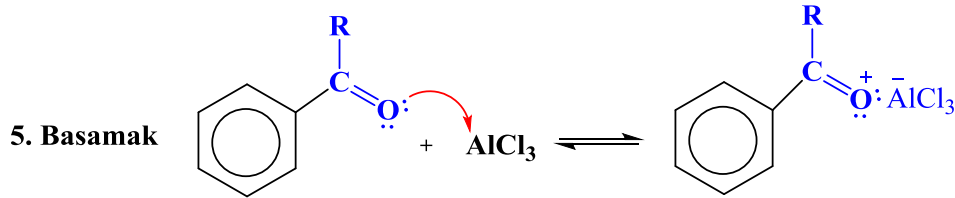
4. Friedel-Crafts Açılleme Reaksiyonu, aromatik halkaya açıl grubunun bağlanması için kullanılan etkili bir yöntemdir. Bu reaksiyonda aromatik bileşik açıl halojenür ile tepkimeye sokulur ve bir aril keton yapısı elde edilir. Eğer ki kullanılan aromatik bileşik yeterince aktif değilse ortama katalizör olarak uygun bir Lewis asidi eklenebilir.



Açilyum iyonu, bir elektrofil gibi davranarak arenyum iyonu oluşturmak üzere benzen ile reaksiyona girer.



Arenyum iyonundan bir proton ayrılır ve aril keton oluşur.



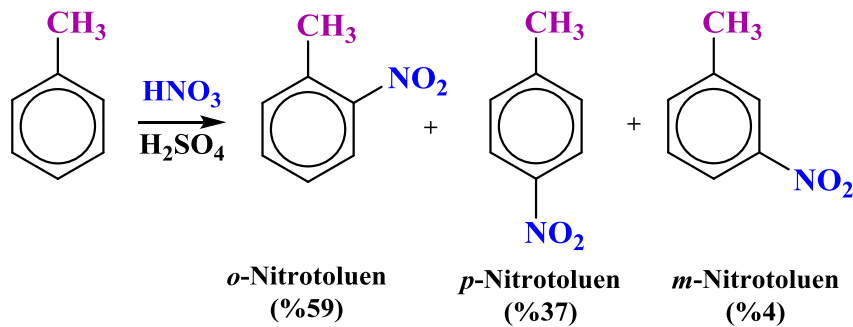
Keton, bir Lewis bazı gibi davranarak bir kompleks oluşturmak üzere alüminyum klorür(Lewis asidi) ile reaksiyona girer.

S_EAr Tepkimelerinde Etkinlik ve Yönlenme

Benzen ve naftalin gibi bileşikler elektronseven yerdeğiştirme tepkimesi verdikleri gibi; bağlı grup veya atom bulunduran aromatik bileşiklerde S_E tepkimesi verirler. Bağlı grup veya atom hem etkinliği arttırabileceği veya azaltabileceği gibi, hem de bağlanacak olan grubun yerini belirler. Halkayı benzenden daha etkin yapan gruba **etkinleştirici (Aktifleştirici) grup** (Halkanın elektron yoğunluğunu arttıran gruplar), etkinliği azaltan gruba ise **etkinliği azaltıcı (Pasifleştirici) grup** (Halkanın elektron yoğunluğunu azaltan gruplar) adı verilir.

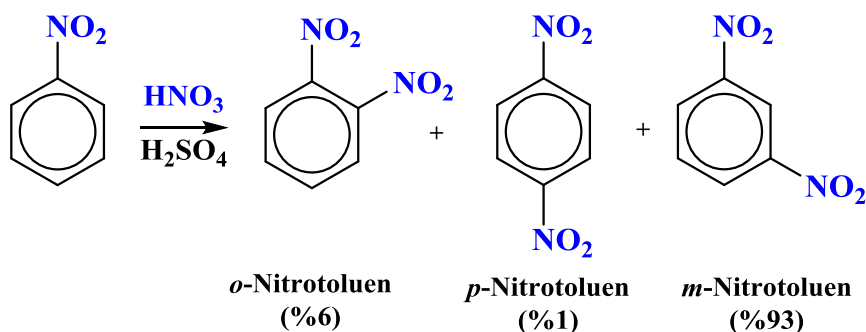
Elektronsevenin bağlanacağı yeri belirleyen grupları; *orto*-, *para*- yönlendiriciler ve *meta*- yönlendiriciler olarak ikiye ayırabiliriz.

Orto-, para- yönlendirme: Toluen nitrolanırsa benzenden daha kısa sürede ve ılımlı şartlar altında tepkimeye girerek; *orto*- ve *para*- ve de az miktarda *meta*- ürünü meydana getirir. Bu bileşikte metil grubu halkanın elektron yoğunluğunu özellikle *o*- ve *p*-yerlerinde arttırarak, tepkimenin benzene göre 25 kat hızlı olmasını sağlar. Toluenin nitrolama ürünleri ve verimleri aşağıda verilmiştir.



Bu tepkimede %96 oranında *orto*- ve *para*- ürünü oluşmuş olup, benzer durum halojenleme, sülfolama gibi tepkimelerde de gözlenir.

Meta- yönlendirme: Nitrobenzen benzene göre S_EAr tepkimesini daha yavaş ve şiddetli şartlar altında verir. Diğer bir deyişle, halkaya bağlı nitro grubu halkadan elektron çekerek, halkanın etkinliğini azaltır ve ürünün büyük çoğunlukla *meta*- ürünü olmasını sağlar. Nitrobenzenin nitrolama ürünleri dinitrobenzenler ve verimleri aşağıda verilmiştir.

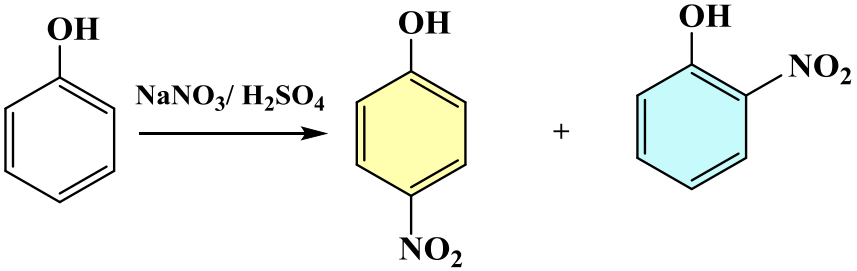


Orto- ve Para- Yönlendiriciler		Meta- Yönlendiriciler	
Etkisi	Kuvvetli etkinleştiriciler	Kuvvetli etkinliği azaltıcılar	Etkisi
-I, +R	-NH ₂ , -NHR, -NR ₂ , -OH, -O ⁻	-NO ₂ , -NR ₃ ⁺ , -CF ₃ , -CCl ₃ , -NH ₃ ⁺	-I
	Orta derecede etkinleştiriciler	Orta derecede etkinliği azaltıcılar	
-I, +R	-NHCOCH ₃ , -NHCOR, -OCH ₃ , -OR	-CN, -SO ₃ H, -COOH, -COOR, -CHO, -COR	-I, -R
	Zayıf etkinleştiriciler		
+I, +R	-CH ₃ , -C ₂ H ₅ , -R, -C ₆ H ₅		
	Zayıf etkinliği azaltıcılar		
-I, +R	-F, -Cl, -Br, -I		

Aromatik yapıya bağlı grup, bağ elektronlarını indüktif olarak çekiyorsa **-I indüktif etki**, tam tersi olarak bağlı grup elektron itiyorsa **+I indüktif etki** vardır denir. Bağlı grubun üzerinde genellikle elektron çifti bulunuyorsa ve bu elektron çiftini halka ile rezonansa verebiliyorsa rezonans etkisine **+R etkisi** denir. Tam tersi olarak halkadan rezonansla elektron çekiyorsa

rezonans etki **–R etkisi** olarak adlandırılır. –R etkisi pek önem taşımaz. Metil gibi grupların rezonans etkisi hiperkonjugasyon (Bağırsız rezonans) ile ifade edilir.

Grubun *orto-*, *para-* veya *meta-* yönlendirmesinde önemli olan indüktif ve rezonans etkisinin toplamıdır. Toplam etki elektron yoğunluğunu arttırıyorsa (halkada), bağlanacak olan grup *o-* ve *p-* yerine bağlanır. Halojenürlerde elektron yoğunluğu azalmasına rağmen, *o-* *p-* yerlerinde elektron yoğunluğu (Rezonans sebebiyle) daha fazla olduğu için *o-* ve *p-* yönlendiricilerdir. *Meta-* yönlendiriciler genellikle halkaya doğrudan bağlı karbonil grubu, artı yüklü grup veya indüktif olarak elektron çekici grupları içerir. *Meta-* yönlendiricilerde rezonans etkisi önemsizdir.

<i>o-</i> ve <i>p-</i> NİTROFENOL SENTEZİ		
<u>Reaksiyon</u> 		
MA:	94 g/ mol	139 g/ mol
K.N:	40.5 °C	45 °C 114 °C
<u>Kimyasallar:</u>		
1. Fenol, 5 g (0.053 mol)		4. NaOH (2M), 0.8 g (0.02 mol)
2. NaNO ₃ , 8 g (0.094 mol)		
3. der.H ₂ SO ₄ , 5.97 mL (%92 d: 1.82 g/mL)		
<u>Gerekli Malzemeler:</u> Yuvarlak dipli balon, Ayırma hunisi, Damlatma hunisi		
<u>Denevin Yapılışı:</u>		
1. Yuvarlak dipli bir balon içine, NaNO ₃ (8 g) veya KNO ₃ (9.5 g) konularak 20 mL suda ısıtılarak çözülür.		
2. Ilık haldeki çözeltiye, der. H ₂ SO ₄ (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.

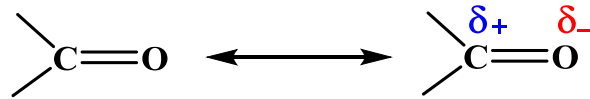
Sorular:

1. o-Nitrofenol ve p-nitrofenolün kaynama noktaları ve uçuculukları arasındaki farkın nedenini açıklayınız.

DENEY 5

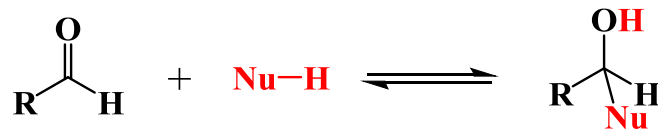
KARBONİL GRUBUNA NÜKLEOFİLİK KATILMALAR (BENZALDEHİT FENİLDİRAZON)

Karbon–oksijen ikili bağı (C=O), aldehit ve ketonlar başta olmak üzere birçok organik bileşiğin yapısında bulunan ve organik kimyada oldukça önemli bir fonksiyonel gruptur. Karbonil grubunda oksijen atomunun karbon atomundan daha elektronegatif olması nedeniyle elektron yoğunluğu oksijen üzerinde daha fazla bulunur. Bu durum, karbonil karbonunun kısmi pozitif, oksijen atomunun ise kısmi negatif karakter kazanmasına neden olur. Dolayısıyla karbonil karbonu, nükleofillerin saldırısına açık elektrofilik bir merkez oluşturur.

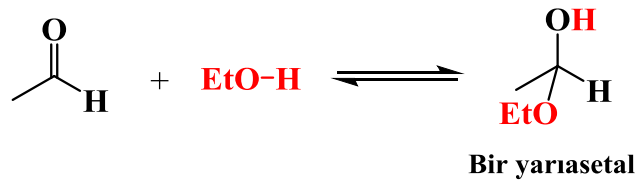


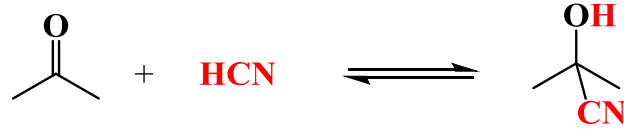
Karbon–oksijen ikili bağına gerçekleşen nükleofilik katılma reaksiyonlarında, elektronca zengin bir nükleofil karbonil karbonuna saldırır ve karbonil grubunun π bağı kırılarak elektronlar oksijen atomuna aktarılır. Böylece başlangıçtaki trigonal düzlemsel karbonil karbonu, tetrahedral bir yapıya dönüşür. Reaksiyonun devamında proton transferleri veya uygun koşullarda diğer dönüşümler gerçekleşerek katılma ürünü meydana gelir.

Genel olarak karbonil bileşiklerinin nükleofilik katılma reaksiyonu aşağıdaki şekilde gösterilebilir:



Özel Örnekler:





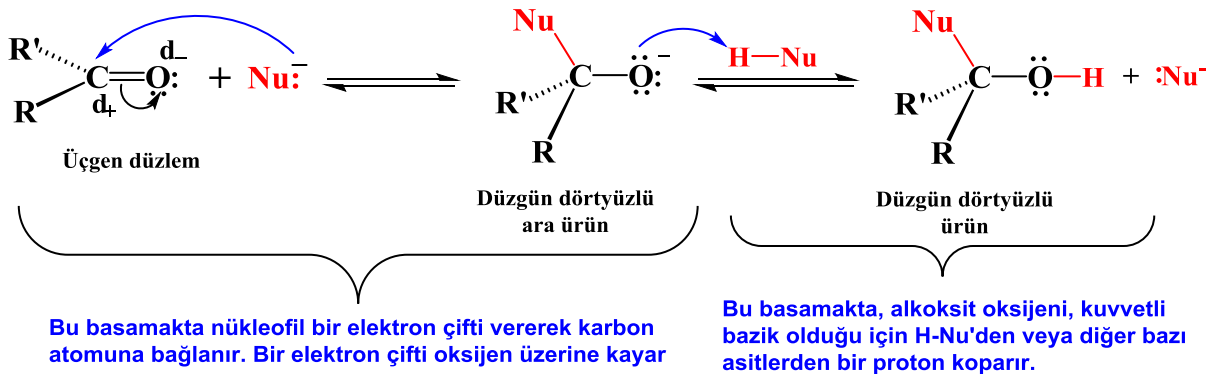
Bir siyanohidrin

Karbonil karbonu etrafındaki grupların üçgen düzlem düzenlenmesi, karbonil karbonunun, alttan veya üstten olabilecek bir atağa nispeten daha açık olacağı anlamına gelir. Karbonil karbon atomundaki pozitif yük onun özellikle bir nükleofilin atağına karşı duyarlı olduğu anlamındadır. Karbonil oksijen atomundaki negatif yük ise nükleofilik katılmanın asit katalizlere daha yatkın olduğu anlamına gelir. Bu yüzden, karbon oksijen ikili bağına nükleofilik katılma iki genel yoldan birine göre meydana gelir.

1- Reaktif kuvvetli nükleofil (Nu) olduğunda, katılma, üçgen düzlemsel aldehit veya ketonu düzgün dörtyüzlü ürüne dönüştürerek, genellikle aşağıdaki yolla oluşur.

Tepkime için Bir Mekanizma

Kuvvetli bir Nükleofilin Aldehit veya Ketona Katılması



Bu tür katılmalarda nükleofil, elektron çiftlerini, karbonilin karbon atomuna bir bağ oluşturmak için kullanır. Karbon oksijen π bağındaki elektron çifti karbonil oksijenine kayar ve karbonun hibritleşme şekli sp^2 'den sp^3 'e değişir. *Bu basamağın en önemli yönü, karbonil oksijen atomunun, karbon oksijen ikili bağının elektron çiftini üzerine alabilme yeteneğidir.*

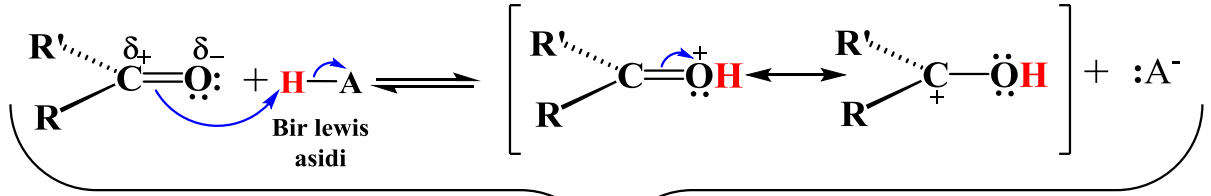
İkinci basamakta oksijen atomu bir proton alır. Bu oksijen atomunun şimdi daha bazık olmasından: tam bir negatif yük taşımasından ve bir alkoksit iyonu olmasından dolayı meydana gelir.

2- Karbon-oksijen ikili bağına nükleofilik katılmaları yürüten ikinci mekanizma asit katalizli bir mekanizmadır.

Tepkime için Bir Mekanizma

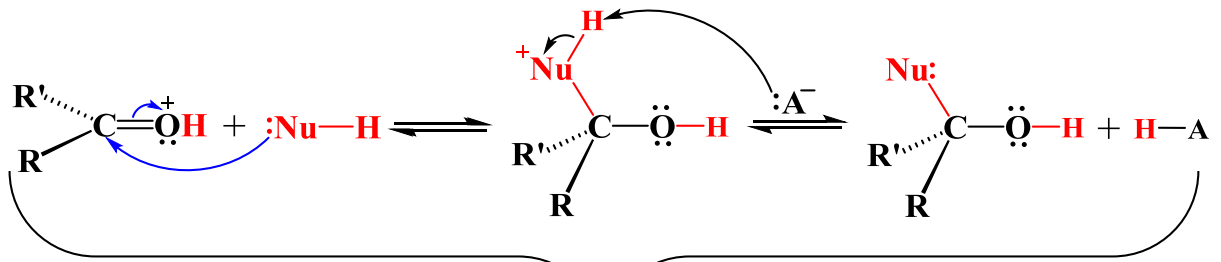
Bir Aldehit veya Ketonun Asit katalizli Nükleofilik Katılması

1. Basamak



Bu basamakta, karbonil oksijeninin bir elektron çifti asitten bir proton alarak (veya Lewis asiti ile birleşerek) bir oksonyum katyonu üretir. Oksonyum katyonunun karbonu, nükleofilik atağa karşı başlangıç ketonunun karbonil karbonundan daha hassastır.

2. Basamak



Bu iki basamağın ilkinde, oksonyum katyonu, nükleofilin elektron çiftini üzerine alır. İkinci basamakta ise bir baz, pozitif yüklü atomdan bir proton uzaklaştırır ve asit tekrar açığa çıkar.

Karbon-Oksijen İkili Bağına Olan Nükleofilik Katılmaların Geri Dönüşebilirliği

Karbon–oksijen ikili bağına gerçekleşen nükleofilik katılma tepkimelerinin çoğu **geri dönüşümlüdür**. Bu nedenle, bu tepkimelerde oluşan ürünlerin miktarı ve tepkimenin toplam yönü, büyük ölçüde **denge konumuna** bağlıdır. Bu davranış, karbon–karbon ikili bağlarına gerçekleşen birçok elektrofilik katılma tepkimesinden ve doymuş karbon atomlarında gerçekleşen nükleofilik yer değiştirme tepkimelerinden farklıdır. Söz konusu tepkimeler çoğunlukla geri dönüşümsüz olduğundan, ürün oluşumu esas olarak **bağlı tepkime hızları ve kinetik faktörler** tarafından belirlenir.

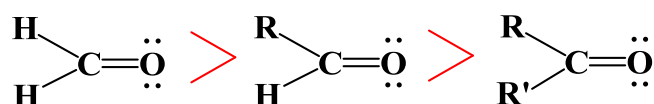
Bağlı Etkinlik: Aldehitler ve Ketonlar

Genel olarak, **nükleofilik katılma tepkimelerinde aldehitler ketonlardan daha reaktiftir.** Bunun temelinde hem **sterik** hem de **elektronik etkiler** bulunur.

Sterik açıdan, aldehitlerde karbonil karbonuna bağlı gruplardan biri küçük bir hidrojen atomudur. Bu nedenle nükleofil karbonil karbonuna yaklaştığında daha az sterik engelle karşılaşır ve oluşan düzgün dörtyüzlü ara ürün daha az kalabalık olur. Ketonlarda ise karbonil karbonuna iki alkil grubu bağlı olduğundan, nükleofilin yaklaşması daha fazla sterik engelle karşılaşır ve oluşan ürün daha fazla sterik gerilim taşır. Bu nedenle aldehitlerin nükleofilik katılma tepkimeleri ketonlara göre daha kolay gerçekleşir.

Elektronik açıdan ise alkil grupları elektron verici özellik gösterir. Karbonil karbonu, C=O bağının polar olması nedeniyle kısmen pozitif karakter taşır ve bu durum nükleofilin saldırısını kolaylaştırır. Aldehitlerde karbonil karbonuna yalnızca bir alkil grubu bağlıyken, ketonlarda iki alkil grubu bulunur. Ketonlarda iki alkil grubunun elektron vermesi, karbonil karbonunun pozitif karakterini daha fazla azaltır ve bu nedenle nükleofilin saldırısına karşı reaktivite düşer.

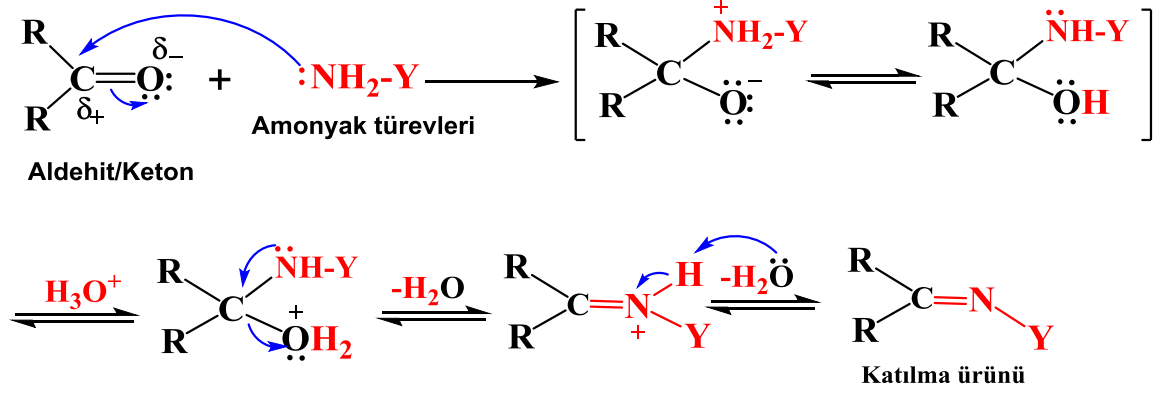
Sonuç olarak, **aldehitler hem daha az sterik engel içermeleri hem de karbonil karbonunun daha elektrofilik olması nedeniyle ketonlardan daha kolay nükleofilik katılma tepkimesi verirler. Bu durum alkil grupları için aşağıdaki şekilde gösterilebilir.**



Nitekim, formaldehitten normal aldehitlere ve karbonlara doğru gidildikçe yani alkil gruplarının sayısı arttıkça katılma reaksiyonlarının hızı yavaşlar. Bunun temel nedenleri, aldehitlerde karbonil karbonu çevresindeki sterik engelin daha düşük olması ve alkil gruplarının elektron itici etkisinin ketonlarda daha fazla bulunmasıdır.

Karbonil grubuna nükleofilik katılmalar organik sentez açısından oldukça önemlidir. su, alkoller, aminler, siyanür iyonu ve Grignard reaktifleri gibi farklı nükleofiller karbonil bileşikleriyle reaksiyona girerek alkoller, hemiasetaller/asetaller, iminler ve çeşitli karbon–karbon bağı içeren ürünlerin oluşmasını sağlayabilir. Bu nedenle karbonil grubunun nükleofilik reaksiyonları, yeni karbon–karbon ve karbon–heteroatom bağlarının oluşturulmasında temel sentetik yöntemler arasında yer almaktadır.

Amonyak Türevlerinin Katılması: Genel olarak, bir karbonil bileşiğine amonyak türevlerinin katılması ve katılmayı takiben vukubulan eliminasyon mekanizması aşağıdaki şekilde gösterilebilir.

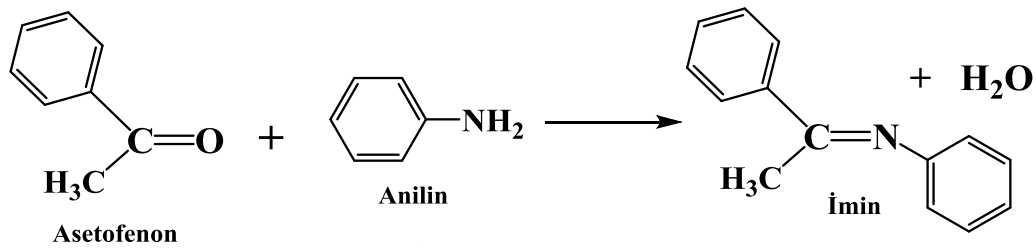


ÖRNEK

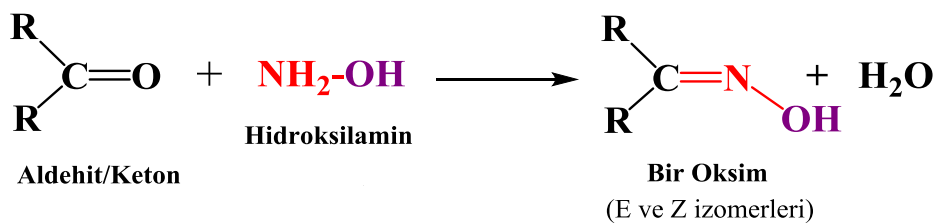
1. Birincil Aminlerle Tepkimesi



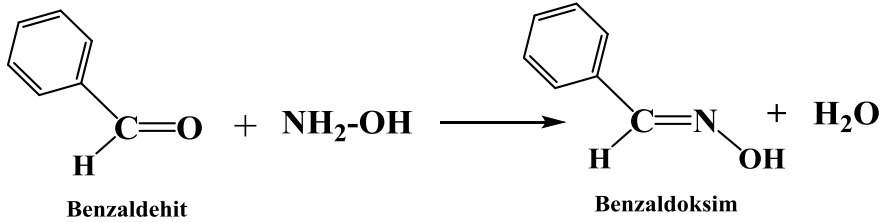
Özel örnek:



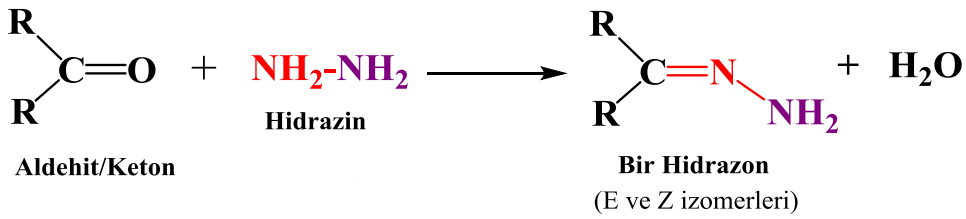
2. Hidroksilamin ile Tepkimesi



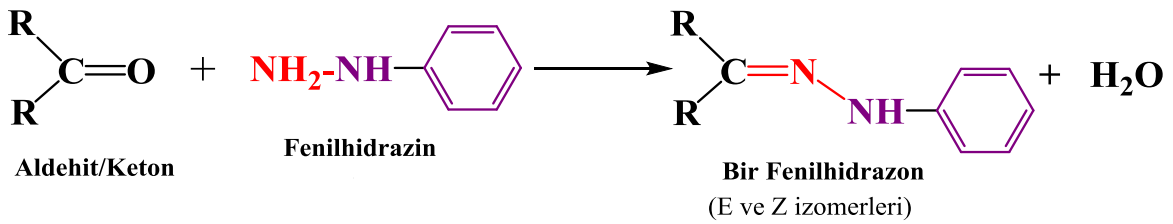
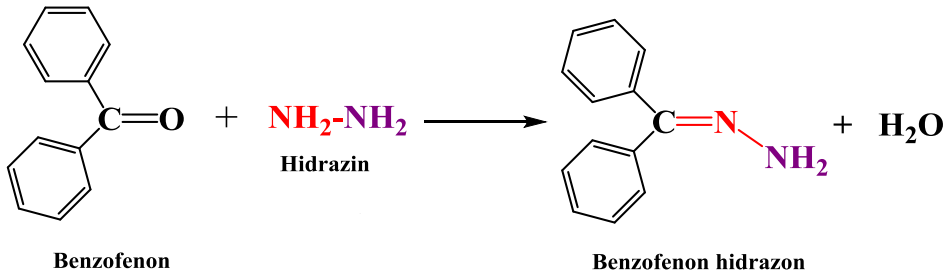
Özel örnek:



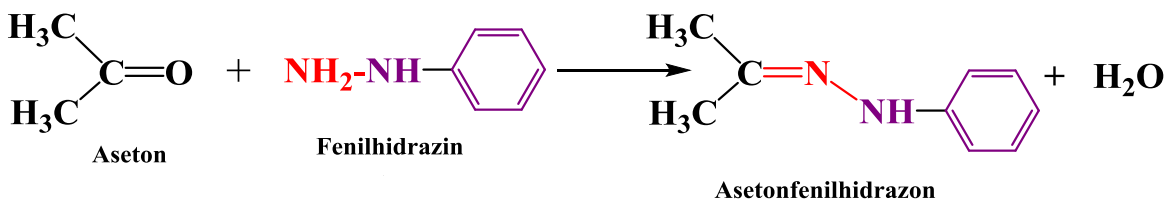
3. Hidrazin, Fenilhidrazin ve 2,4-Dinitrofenilhidrazin ile Tepkimeler

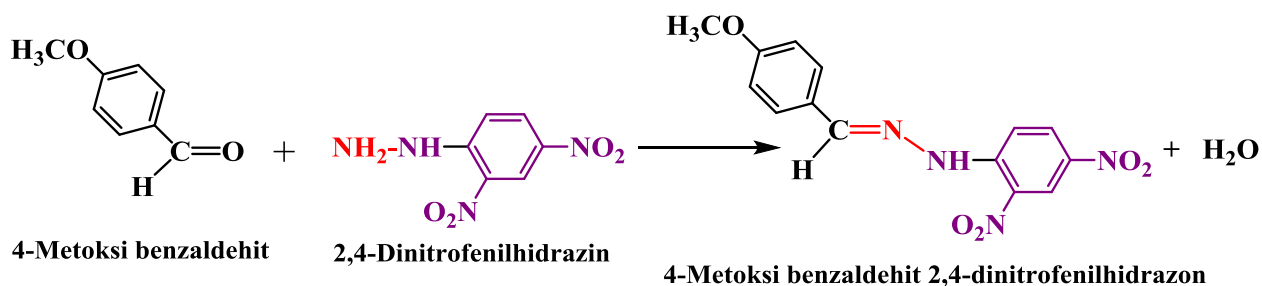


Özel örnek:



Özel örnek:





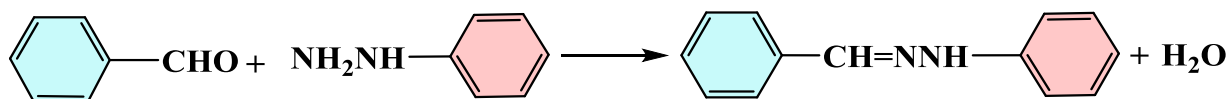
BENZALDEHİT FENİLHİDRAZON SENTEZİ

Karbonil grubuna nükleofilik katılmalar organik sentez açısından oldukça önemlidir. Su, alkoller, aminler, siyanür iyonu ve Grignard reaktifleri gibi farklı nükleofiller karbonil bileşikleriyle reaksiyona girerek alkoller, hemiacetaller/asetaller, iminler ve çeşitli karbon-karbon bağı içeren ürünlerin oluşmasını sağlayabilir. Bu nedenle karbonil grubunun nükleofilik reaksiyonları, yeni karbon-karbon ve karbon-heteroatom bağlarının oluşturulmasında temel sentetik yöntemler arasında yer almaktadır.

Aldehitler ve ketonların nükleofilik katılma reaksiyonlarındaki reaktiviteleri aynı değildir. Genel olarak aldehitler, ketonlara göre nükleofilik saldırıya daha yatkındır. Bunun temel nedenleri, aldehitlerde karbonil karbonu çevresindeki sterik engelin daha düşük olması ve alkil gruplarının elektron itici etkisinin ketonlarda daha fazla bulunmasıdır.

Bu deney kapsamında amaç, karbonil bileşiklerinin **karbon-oksijen ikili bağına nükleofilik katılma** davranışının deneysel olarak incelenmesi, reaksiyon mekanizmasının anlaşılması ve elde edilen ürünün fiziksel ve/veya spektroskopik özelliklerinden yararlanılarak tanımlanmasıdır. Deney sırasında kullanılan reaktiflerin karbonil grubu ile etkileşimi ve reaksiyon koşullarının ürün oluşumu üzerindeki etkisi de değerlendirilecektir.

Reaksiyon:



MA: Benzaldehit: 106.12 g/mol, d: 1.04 g/cm³ Fenilhidrazin: 108.14 g/mol, d: 1.10 g/cm³

Benzaldehit fenilhidrazon: 196.25 g/mol

KN: Benzaldehit: 179 °C

EN: Fenilhidrazin: 19-20 °C

EN: Benzaldehit fenilhidrazon: 156-158°C

Kimyasallar:

1. Fenilhidrazin (0.05 mol, 5 mL)	3. Benaldehit (0.05 mol, 5.3 g)
2. Metanol (5 mL)	4. Etil alkol
<u>Gerekli Malzemeler:</u> 25 mL yuvarlak dipli balon, süzgeç kağıdı, huni	
<u>Denevin Yapılışı:</u> 1. Yöntem 25 mL' lik yuvarlak dipli bir balona buzda soğutularak fenil hidrazin (0.05 mmol, 5 mL) ve 5 ml metanol konulur. Bu karışıma 0 °C de azar azar benaldehit (0.05 mol, 5.3 g) katılır, 15 dak. bu şekilde karıştırılarak balon içeriği oda sıcaklığına alınır. Oluşan ürün süzülür, kurutulur ve etil alkolden kristallendirilir. 2. Yöntem 5 mL fenilhidrazin ve 5.3 g benaldehit, 10 mL etil alkol ve iki damla asetik asit geri soğutucu altında 10 dak. kaynatılır. Kaynayan çözelti berrak değilse biraz daha alkol ilave edilir. Berrak çözelti soğutulur, ürün süzülür ve etanolden kristallendirilir.	

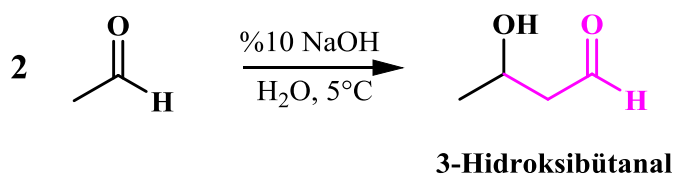
DENEY 6

KARBONİL GRUBUNA NÜKLEOFİLİK KATILMALAR II (ALDOL KONDENZASYONU)

Karbonil grubu ($C=O$), birçok organik bileşiğin yapısında bulunan önemli bir fonksiyonel gruptur. Oksijen atomunun karbon atomundan daha elektronegatif olması nedeniyle karbonil grubu polar bir yapı gösterir. Bu nedenle karbonil karbonu kısmi pozitif, oksijen atomu ise kısmi negatif karakter taşır. Karbonil karbonunun bu özelliği, karbonil bileşiklerinin çeşitli reaksiyonlara girmesini sağlar. Aldehit ve ketonlar, karbonil grubu içeren önemli organik bileşik sınıflarıdır. Karbonil grubundaki karbon atomunun elektrofilik karakteri nedeniyle, bu bileşiklerin karbonil karbonuna nükleofil saldırabilir. Bununla birlikte, aldehit ve ketonların α -karbonunda hidrojen bulunması, bu bileşiklerin farklı bir reaksiyon türüne de katılmasını mümkün kılar.

1. Aldol Katılma Tepkimeleri

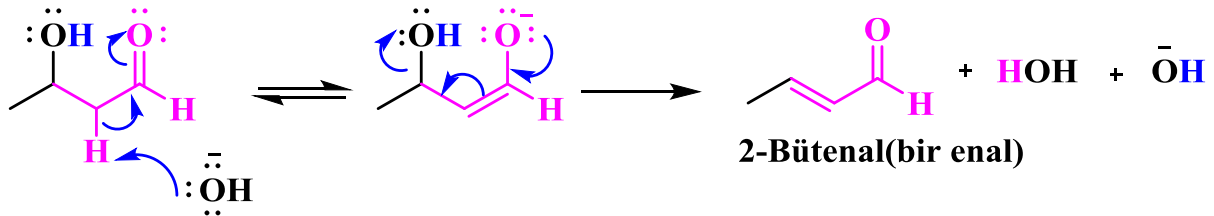
Karbonil grubuna komşu olan karbon atomuna **α -karbon**, bu karbona bağlı hidrojen atomlarına ise **α -hidrojenler** denir. α -Hidrojenler, karbonil grubunun etkisiyle belirli ölçüde asidik özellik gösterir. Bu nedenle α -hidrojen içeren aldehit ve ketonlar, bazik ortamda α -hidrojenin uzaklaştırılmasıyla enolat iyonu oluşturabilir. Enolat iyonu nükleofil olarak davranarak başka bir aldehit veya ketonun karbonil karbonuna saldırması sonucunda iki karbonil bileşiği arasında yeni bir karbon-karbon bağı oluşur. Bu reaksiyon sonucunda bir β -hidroksi aldehit veya β -hidroksi keton meydana gelir ve oluşan yeni bileşik hem **aldehit** hemde **alkol** fonksiyonel grubunu içerir. Bu tür tepkimeler **aldol katılması** olarak adlandırılır.



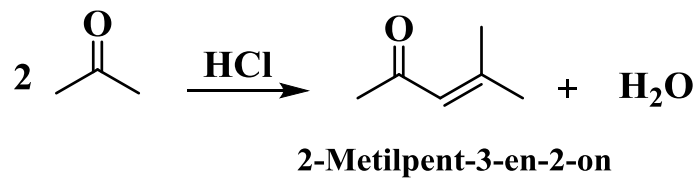
2. Aldol Kondensasyon Tepkimeleri

Kondenzasyon reaksiyonu, iki veya daha fazla molekülün birbirleriyle reaksiyona girerek daha büyük bir molekül oluşturduğu ve bu sırada genellikle su/alkol gibi küçük bir molekülün ayrıldığı reaksiyonlardır.

Bir aldol katılma ürününden su ayrılması konjuge α - β -doymamış karbonil sistemlerinin oluşumuna yol açar. Bu yöntem **aldol kondensasyonu** olarak adlandırılır ve ürün, üzerindeki karbonil grubuna bağlı olarak enal(alken-aldehit) veya enon(alken-keton) olarak ifade edilir. Aldol katılma ürününden su çıkarılmasına ait örnek aşağıda verilmiştir.

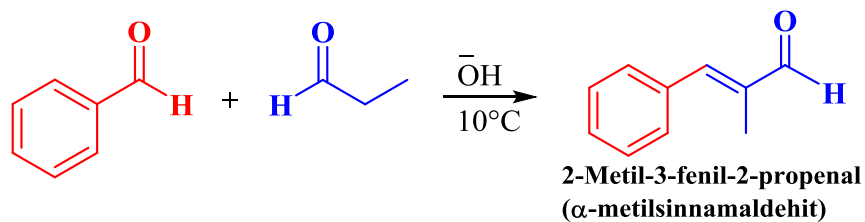


Aldol tepkimeleri asit kataliz altında meydana gelebilir, bu durumda tepkimede β -hidroksi aldol ara ürününden su ayrılması doğrudan meydana gelebileceği için genellikle α - β -doymamış ürün oluşur. Bu durum, aldol tepkimelerinde ketonlarla başarılı olan tek yoldur. Asit katalizli aldol kondensasyon ürünü aşağıda verilmiştir.

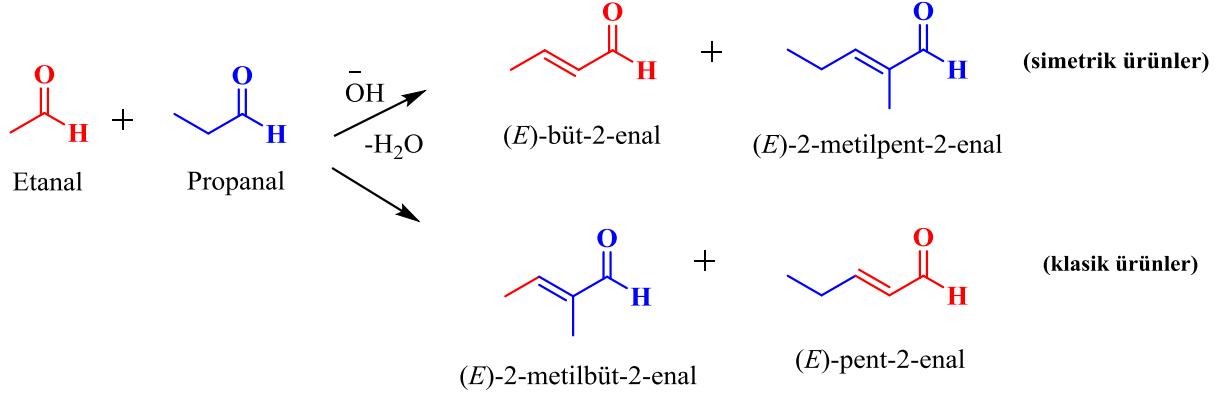


2.1. Çapraz Aldol Kondensasyonu

İki farklı karbonil bileşiği ile başlayan aldol tepkimelerine **çapraz aldol tepkimesi** denir. Karbonil reaktiflerinden birisi α -hidrojen taşımadığında, hidroksit veya alkoksit gibi zayıf bir baz varlığında çapraz aldol tepkimeleri meydana gelir. α -hidrojeni olmayan reaktif enolat iyonu oluşturamaz ve böylece aldol kondenzasyonu ile dimerleşemez. Ancak, böyle bir aldehit α -hidrojeni olan bir başka aldehit ile karıştırılırsa ikisi arasında bir kondenzasyon reaksiyonu meydana gelebilir. Çapraz aldol kondenzasyonu, karbonil bileşiklerinden yalnız biri α -hidrojenine sahip olduğu zaman oluşan ürün sayısı iki ile sınırlıdır. Çapraz Aldol Kondensasyonuna ait örnek aşağıda verilmiştir.

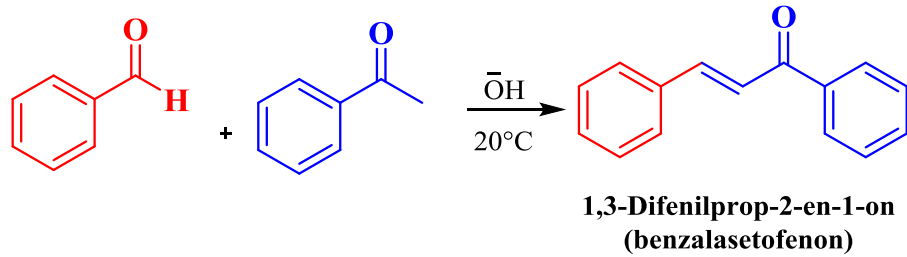


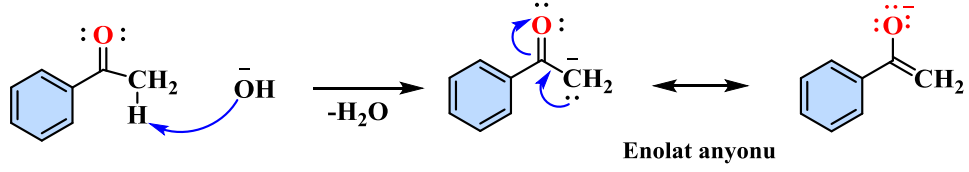
Karbonil bileşiklerinden her ikisi de α -hidrojenine sahip ise daha çok sayıda ürün karışımı meydana gelir. **Karışık aldol kondenzasyonuna** ait reaksiyon örneği aşağıda verilmiştir. Etanal ve propanalden 4 farklı ürüne elde edilmiştir. Bunlardan 2 tanesi simetrik aldol ürünü iken 2 tanesi ise karışık aldol ürünüdür.



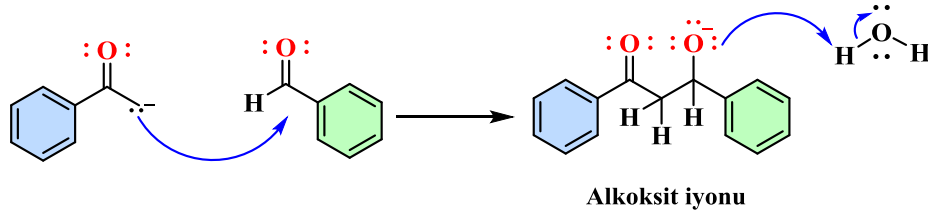
2.2. Claisen-Schmidt Kondensasyonu

Her iki reaktifin aldehit olduğu çapraz aldol örneklerini gördük. Reaktif olarak ketonda kullanılabilir. Kullanılan karbonil bileşenlerden birisinin keton olduğu çapraz aldol reaksiyonlarına **Claisen-Schmidt kondensasyonu** adı verilir. Bu reaksiyonda sodyum hidroksit baz olarak kullanılır. Ketonlar, kendi kendilerine yeterli kondenzasyon yapamadıklarından, reaksiyon sırasında ürün karışımı beklenmez ve bu özellikleri nedeniyle Claisen-Schmidt reaksiyonları sentetik uygulamalarda çok kullanışlıdır. Claisen-Schmidt Kondensasyonuna ait reaksiyon ve mekanizması aşağıda verilmiştir.

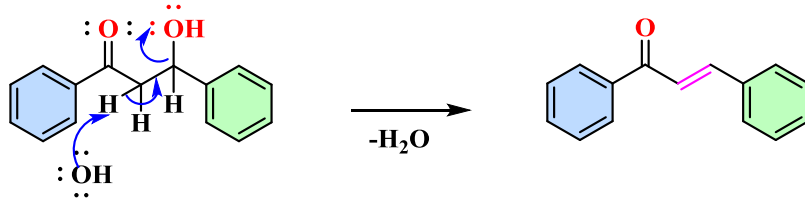


Basamak 1

Baz, bir nükleofilik enolat iyonu vermek üzere asetofenondan bir α -protonu uzaklaştırır.
Enolat anyonu rezonansla kararlı kılınır.

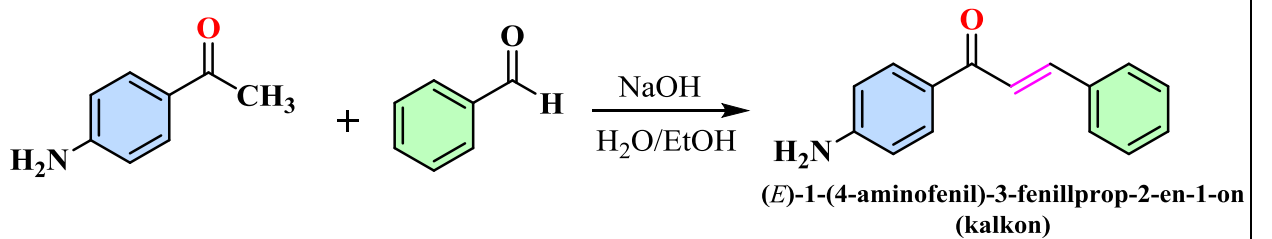
Basamak 2

Enolat benzaldehitin karbonil karbonuna saldırır ve alkoksit iyonu oluşur. Oluşan iyon ortamdaki su molekülünden bir proton kopararak nispeten daha kararlı bir ara ürün oluşturur.

Basamak 3

Son basamakta ara üründen bir su molekülünün ayrılmasıyla kalkon bileşiği oluşur.

Aldol katılması ve aldol kondensasyonları birlikte karbon-karbon bağ oluşum tepkimelerinin en önemli sınıfını temsil ederler.

CLAISEN-SCHMIDT KONDENZASYONU İLE KALKON SENTEZİ**Reaksiyon:**

MA: 106.12 g/mol (Benzaldehit)

135.16 g/mol (4'-Aminoasetofenon)

d: 1.044 g/mL

Kimyasallar:

1. Benzaldehit (5 mmol)

3. NaOH (5mmol)

2. 4'-a-Aminoasetofenon (5 mmol)

4. Etanol (10 mL)

Gerekli Malzemeler: 100 mL beher, erlen, huni, süzgeç kağıdı, mezur**Deneyin Yapılışı:**

1. 100 mL'lik beher içerisine konulan su-etil alkol (1:2, 20 mL) çözücü karışımına NaOH (5 mmol) ilave edilip oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılarak çözülür.
2. Hazırlanan NaOH çözeltisi üzerine 4'-aminoasetofenon(5 mmol) ilave edilerek tamamen çözününceye kadar karıştırılır.
3. Çözelti üzerine benzaldehit (5 mmol) bileşiği 15 dk. boyunca damla damla ilave edilir. Reaksiyon oda sıcaklığında 1,5 saat devam ettirilir.
4. Tamamlanan reaksiyon karışımı üzerine su ilave edilerek çökmenin tamamlanması sağlanır.
5. Oluşan madde vakum altında süzülür ve soğuk su ile yıkanarak reaksiyon ortamındaki baz ve suda çözünebilen safsızlıklardan uzaklaştırılır.
6. Elde edilen ürün uygun koşullarda kurutulur. Kurutulan ürünün **verimi hesaplanır.**

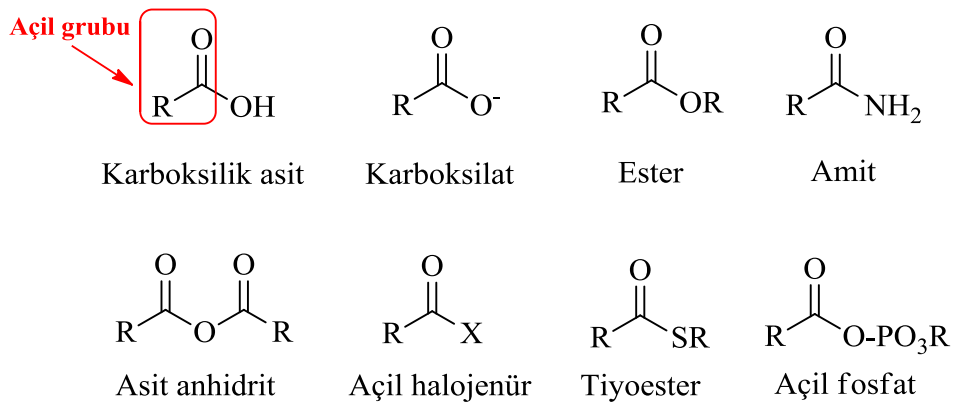
Sorular:

1. Reaksiyonda baz kullanılmasının amacı nedir?
2. Reaksiyon sonucunda hangi küçük molekül ayrılarak kondenzasyon ürünü oluşur?
3. Asetofenonun α -hidrojenlerinin reaksiyon açısından önemi nedir?
4. Benzaldehitin reaksiyondaki rolü nedir?

DENEY 7

NÜKLEOFİLİK AÇIL SÜBSTİTÜSYON (BENZOHİDRAZİT SENTEZİ)

Karbon bileşiklerinin tipik reaksiyonları nükleofilik katılma reaksiyonları olduğu halde, açıl bileşikleri olan karboksilik asit ve türevlerinin tipik reaksiyonları "Nükleofilik açıl sübstitüsyon" dur. Karboksilik asit ve türevlerini (ester, amit, tiyoester, açıl halojenür, asit anhidrit, karboksilat, açıl fosfat) aldehit ve ketonlardan ayıran özellik, açıl grubuna O, S, X ve N gibi elektronegatif bir atomun doğrudan bağlı olmasıdır.



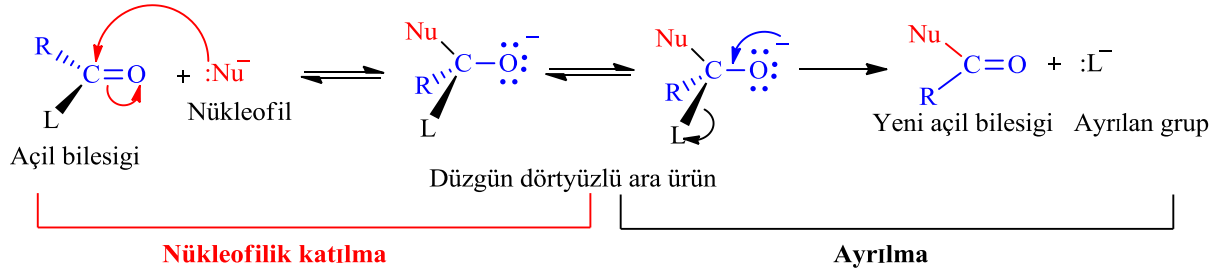
Bu bileşiklerin tepkimeleri onların açıl (**karbonil, R-C=O**) karbon atomunda **nükleofilik katılma-ayrılma** ile karakterize edilirler. Bu tepkimelerde sonuç açıl karbonunda bir yer değiştirir (sübstitüsyon). Bu sübstitüsyon reaksiyonlarında karboksilik asitlerdeki -OH, asit halojenürlerindeki -F, -Cl, -Br veya -I, asit anhidridlerindeki -OOCR, esterlerdeki -OR, tiyoesterlerdeki -SR, açıl fosfatlardaki -OPO₃R ve amitlerdeki -NH₂ grupları diğer bazik gruplarla yer değiştirir.

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

Bu reaksiyon, nükleofilik alifatik sübstitüsyondan çok daha kolay gerçekleşir ve iki basamaktan meydana gelir.

1. Başlangıç basamağı açıl süstitüsyon tepkimelerinde, karbonil karbonuna nükleofilik katılmadır. Karbonil karbon atomunun sterik olarak açık olması ve karbonil oksijen atomunun C=O ikili bağına ait bir elektron çiftini barındırabilmesi sayesinde bu aşama kolaylaşır.

2. İkinci basamakta düzgün dörtyüzlü ara üründen ayrılan grup (L) ayrılır ve bu ayrılış C=O ikili bağının tekrar oluşarak yeni süstitüent içeren ürün oluşumuna yol açar. Bu iki basamağı içeren genel tepkime mekanizması aşağıdaki şekilde gösterilebilir:

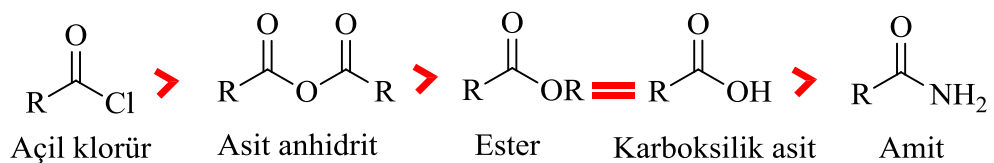


Dolayısıyla, işlemin tamamı **nükleofilik katılma-ayrılma** mekanizması ile gerçekleşen bir **açıl süstitüsyondur**.

Açıl bileşikler tepkime verirler çünkü hepsi, karbonil karbon atomuna bağlı kolay veya kolayca yakın ayrılan grup (veya protonlanarak kolay ayrılan bir gruba dönüşen grup) içerir. Dolayısıyla açıl yer değiştirme için karbonil karbonuna bağlı iyi ayrılan bir grup bulunmalıdır.

Nükleofilik açıl süstitüsyon asidik koşullarda daha kolay gerçekleşir. Çünkü aldehit ve ketonlarda olduğu gibi önce karbonil oksijeni protonlanır ve karbon atomu daha elektropozitif olur, dolayısıyla da nükleofilik saldırılar daha hızlandırılır.

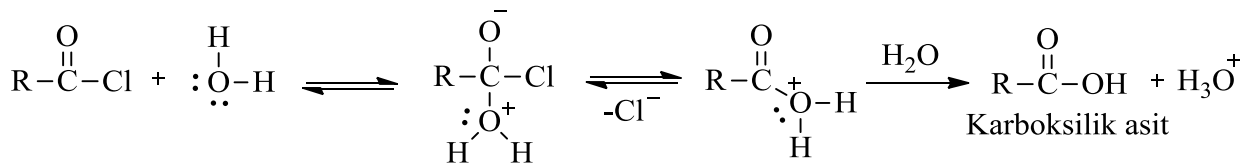
Nükleofilik açıl süstitüsyonda :L⁻ grubu ne kadar zayıf bir baz ise o kadar kolay ayrılır. Nitekim, Cl⁻ çok zayıf bir baz olduğu için, karboksilik asit klorürleri nükleofilik açıl süstitüsyon reaksiyonlarını çok kolaylıkla verirler. Asit anhidritlerinde RCOO⁻ orta derecede zayıf bir baz, esterlerdeki RO⁻ ve amidlerdeki NH₂⁻ grupları ise kuvvetli bazlardır, ki bunlarda nükleofilik açıl süstitüsyon reaksiyonları asit klorürlerinden daha zor gerçekleşir. Açıl bileşiklerinin nükleofilik açıl süstitüsyon tepkimelerindeki etkinlik sırası aşağıdaki gibidir:



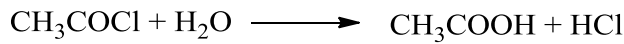
Aldehit ve ketonlarda nükleofilik saldırı bir ayrılma ile değil bir katılma ile sonuçlanır. Çünkü bu bileşiklerden aldehitlerde $:L^- = H^-$ (hidrür iyonu), ketonlar da ise $:L^- = :R^-$ (alkanür iyonu) olması gerekir, ki $:H^-$ ve $:R^-$ iyonlarının en kuvvetli bazlar olmaları nedeniyle böyle bir ayrılma mümkün değildir. Dolayısıyla da bu bileşiklerde nükleofilik süstitüsyon değil, nükleofilik katılma gerçekleşir.

Nükleofilik açıl süstitüsyon reaksiyonuna örnek birçok reaksiyonlar mevcuttur.

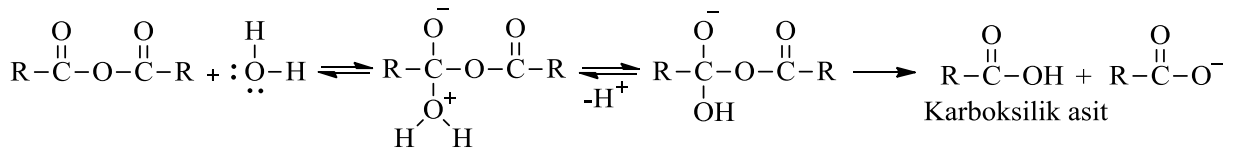
1) Bir asit klorüre su etkisiyle karboksilik asit oluşumu



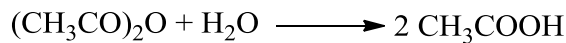
Örneğin:



2) Asit anhidritlerinin hidrolizi



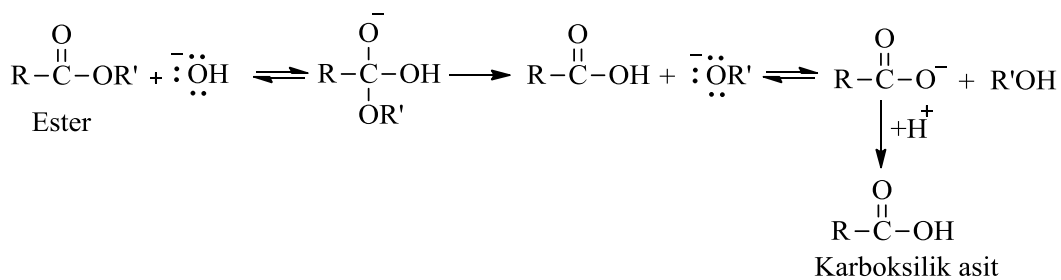
Örneğin;



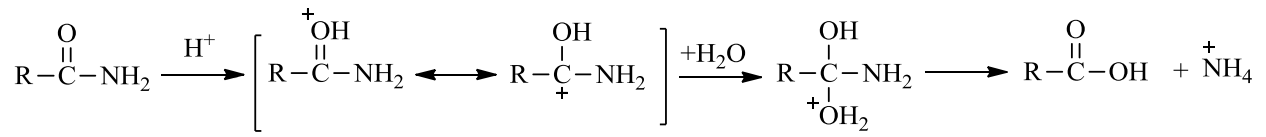
Asetik anhidrit

Asetik asit

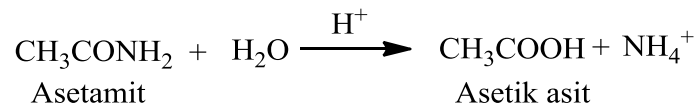
3) Esterlerin hidroksit etkisiyle hidrolizi



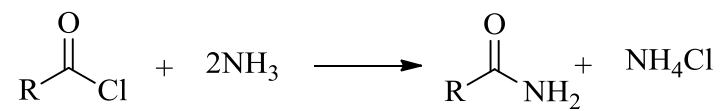
4) Amitlerin asit katalizli hidroliziyle karboksilik asitlerin eldesi



Örneğin;

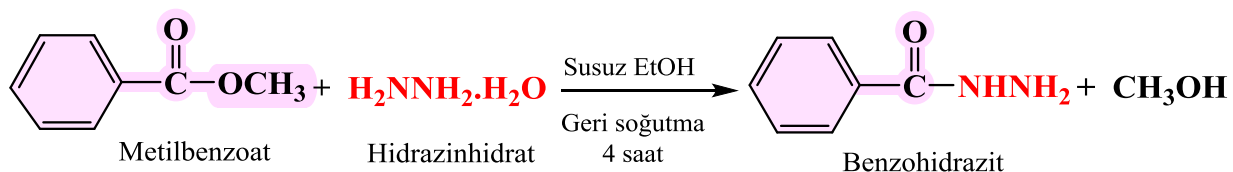


5) Asit klorürlerinin amonyakla reaksiyonu sonucu amitlerin eldesi

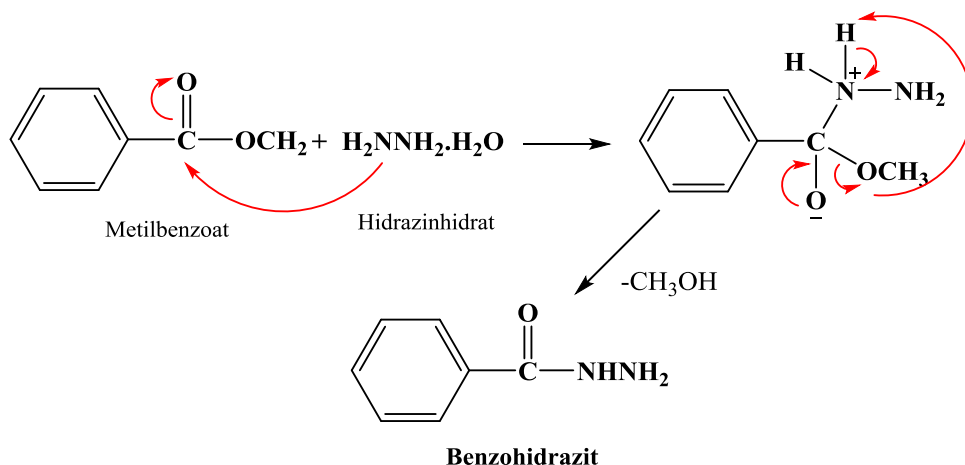


BENZOHİDRAZİT SENTEZİ

Reaksiyon:



Mekanizma:



MA: 152 g/ mol (metilbenzoat) 136.15 g/ mol (benzohidrazit)

K.N: 198-199 °C **E.N.:** 112-114 °C

Kimyasallar:

- | | |
|--------------------------|---|
| 1. Metil benzoat, 1.36 g | 3. Hidrazin hidrat (% 98-100 'lük çözelti, ester miktarına göre genellikle 1.5 - 2 eşdeğer mol) |
| 2. 15-20 mL susuz EtOH | |

Gerekli Malzemeler: Yuvarlak dipli balon, geri soğutucu, huni, süzgeç kağıdı

Deneyin Yapılışı:

1. Geri soğutucu takılmış 100 mL'lik bir balona **1.36 g metilbenzoat, 15-20 mL etanol ve 0.75 g hidrazin hidrat** eklenir.
2. Karışım, manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda geri soğutucu altında yaklaşık **4 saat boyunca kaynatılır (reflux edilir)**. Çözeltiye, hacminin iki katı kadar su ilave edilerek reaksiyon kendi haline bırakılır.
3. Süre tamamlandıktan sonra karışım oda sıcaklığına gelene kadar soğumaya bırakılır.

4. Ardından reaksiyon kabı bir buz banyosuna alınır. Soğuma sırasında **benzohidrazit kristalleri** çökmeye başlayacaktır. (Çökmeyi hızlandırmak için gerekirse bagetle kabın çeperi kazınabilir veya çok az miktarda soğuk su eklenebilir).
5. Oluşan beyaz kristaller **süzgeç kağıdı** kullanılarak süzülür.
6. Elde edilen ham ürün, sıcak su veya sıcak etanol/su karışımından yeniden kristallendirilerek (rekristalizasyon) tamamen saf hale getirilir.

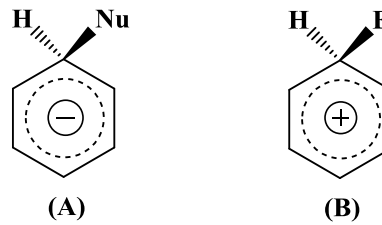
Sorular:

1. Reaksiyona ait mekanizmayı yazınız ?
2. Oluşan ürünün saflığını nasıl kontrol edersiniz ?

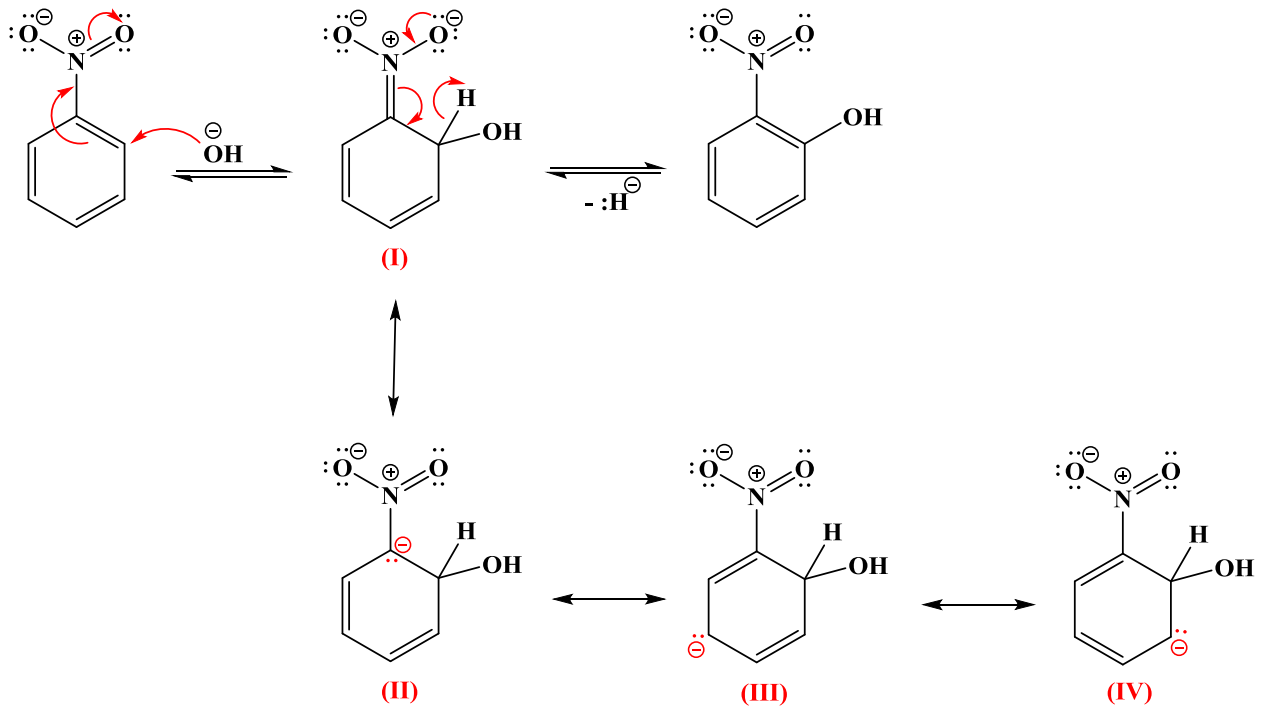
DENEY 8

NÜKLEOFİLİK AROMATİK SUBSTİTUSYON (İYODOBENZEN SENTEZİ)

Benzen halkasının yapısı göz önüne alındığında, nükleofil reaktiflerin benzen halkasına saldırısının elektrofİL 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 substitüent içermeyen benzen halkasında, bir nükleofil reaktif yardımıyla gerçekleşecek bir substitüsyon, yukarıda açıkladığımız nedenden dolayı olası değildir. Ancak eğer benzen halkasında kuvvetli bir elektron çekici substitüent mevcut ise, bu durumda bir nükleofil reaktifin saldırısı mümkün olabilir.



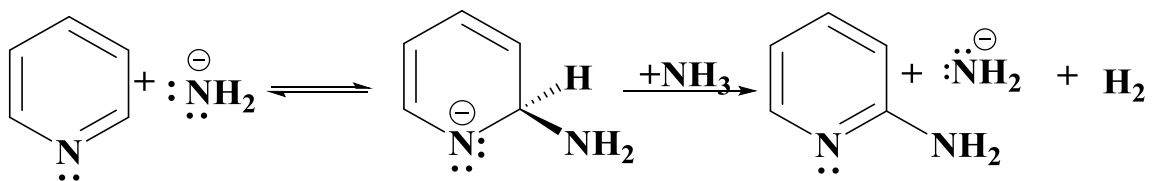
Böylece bir nükleofil reaktif yardımıyla aromatik halkada meydana gelen substitüsyon reaksiyonuna "Nükleofilik Aromatik Substitüsyon" adı verilir. Örneğin nitrobenzen KOH ile hava mevcudiyetinde ısıtıldığı zaman başlıca *o*- ve az miktarda *p*-nitrofenole dönüşür. ElektrofİL aromatik substitüsyonda $-\text{NO}_2$ grubu *o*- ve *p*- mevkilerinden daha fazla elektron çekmekte ve elektrofİL saldırı başlıca *m*-mevkinde mümkün olmaktadır. Aynı nedenle nükleofil saldırı başlıca *o*- ve *p*- mevkilerinde gerçekleşir.



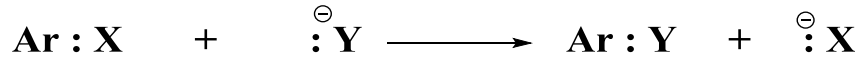
İntermediat strüktürler içinde en önemlisi (I) strüktürüdür. Buradan OH^- veya H^- 'ın ayrılması olanaklıdır, böylece aromatiklik yeniden sağlanır. H^- çok zayıf bir ayrılan gruptur, OH^- ise çok daha iyi bir ayrılan gruptur ve bunun ayrılmasıyla yeniden nitrobenzene varılır.

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 azotun elektron çekici etkisi nedeniyle, nükleofilik aromatik substitüsyona karşı 2-mevkinde aktifleştirilmiştir. Nükleofil reaktiflerle benzen halkasında olduğu gibi substitüsyon reaksiyonu verebilir.



Nükleofilik aromatik substitüsyonda, H^- hidrür grubundan daha iyi ayrılan grup özelliklerini gösteren grupların da aromatik halkadan ayrılması ve yerlerine nükleofil grupların girmesi olanaklıdır. Nükleofilik aromatik substitüsyonda yer değiştirebilen grupların başlıcaları Cl^- , Br^- , NO_2 , $-\text{NR}_2$ ve SO_3^{2-} dir. Genel olarak Y^- bir nükleofil reaktifi göstermek üzere bir nükleofil aromatik substitüsyon;



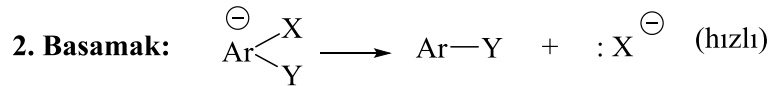
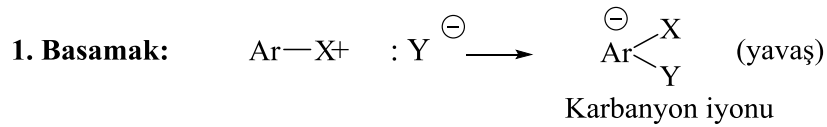
Aril halojenürler alkil halojenürlerden daha az reaktiftir (Ar:X= aril halojenür).

Nükleofil aromatik substitusyon:

- 1- Bimoleküler yer değiştirme
- 2- Eliminasyon-Katılma şeklinde olabilir.

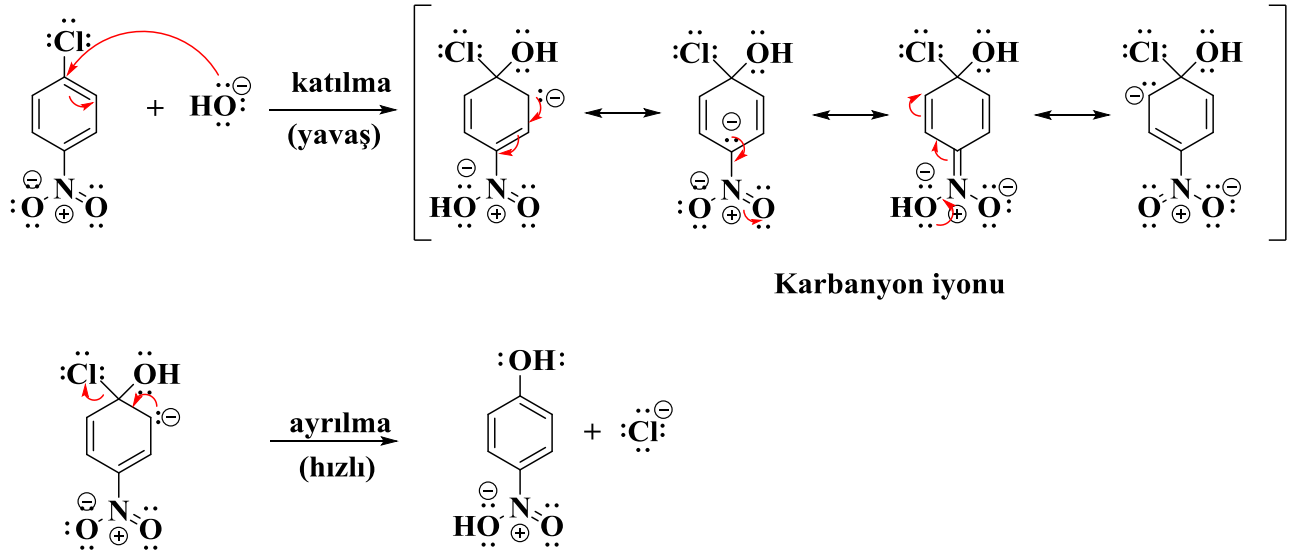
1- Bimoleküler Yer Değiştirme:

Bir aril halojenürde halojen atomuna göre *o*- ve (veya) *p*-mevkinde elektron çekici substitüentler bulunduğu zaman, bu gruplar halojen atomunu nükleofil substitüsyona 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 gerçekleşen bu substitüsyon "Bimoleküler yer değiştirme" olarak bilinir.



$\text{:Y}^{\ominus} = -\text{OH}^{\ominus}, -\text{CN}^{\ominus}, \text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$; *o*- ve (veya) *p*-mevkinde bulunabilen elektron çekici substitüentlerin başlıcaları ise $-\text{NO}_2, -\text{NO}, -\text{N}(\text{CH}_3)_3^+, -\text{SO}_3\text{H}, -\text{COOH}, -\text{CHO}, -\text{COR}, -\text{CN}$ 'dir.

Örneğin, *p*-nitroklorobenzene hidroksit iyonunun katılması bir karbanyon oluşturur, daha sonra klorür iyonunun ayrılması halkanın aromatikliğini koruyarak, yer değiştirme ürünü olan *p*-nitrofenolü verir:

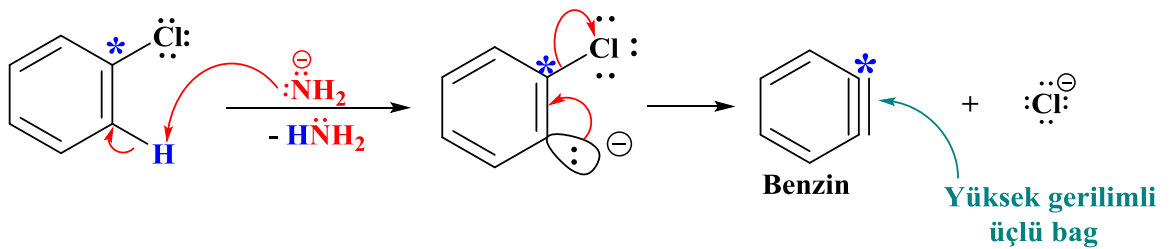


2- Eliminasyon-Katılma (Benzin oluşumu):

Aril halojenürler *o*- ve (veya) *p*-mekinde elektron çekici substitüentler içermedikleri zaman, yani nükleofil reaktiflere karşı bir aktifleşme söz konusu olmadığı zaman, nükleofil aromatik substitüsyon ancak çok kuvvetli bazlar kullanılarak gerçekleştirilebilir. Böyle bir durumda nükleofil aromatik substitüsyon, bimoleküler yer değiştirme ile değil, farklı bir mekanizma ile gerçekleşir; bu mekanizma "Eliminasyon-katılma" ya da "Benzin (Benzyne)" mekanizması olarak tanımlanır.

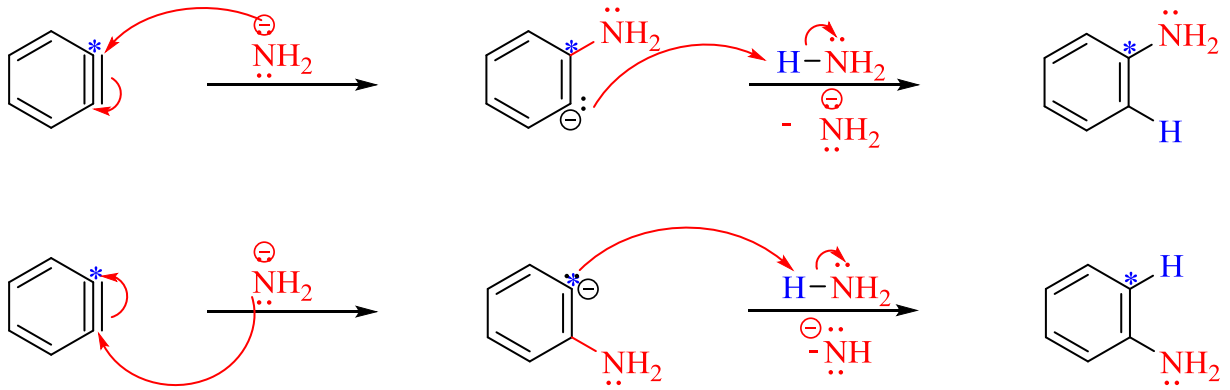
Bir aril halojenür, örneğin klorobenzen (klorun bağlı olduğu karbon * ile işaretlenmiş), sıvı amonyak içinde çok kuvvetli bir baz olan amid iyonu :NH_2^- ile muamele edilirse, önce bir eliminasyon ile intermediat olarak "Benzin" oluşur ki bunu izleyerek bir katılma sonucu anilin meydana gelir.

1. Basamak: Ayrılma basamağı

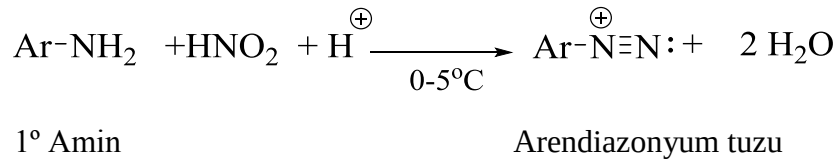


Benzin çok reaktif olup benzen halkasındaki elektron bulutundan ayrı olarak $2sp^2$ hibrit orbitalinin girişiminden oluşmuş bir ilave bağ içerir.

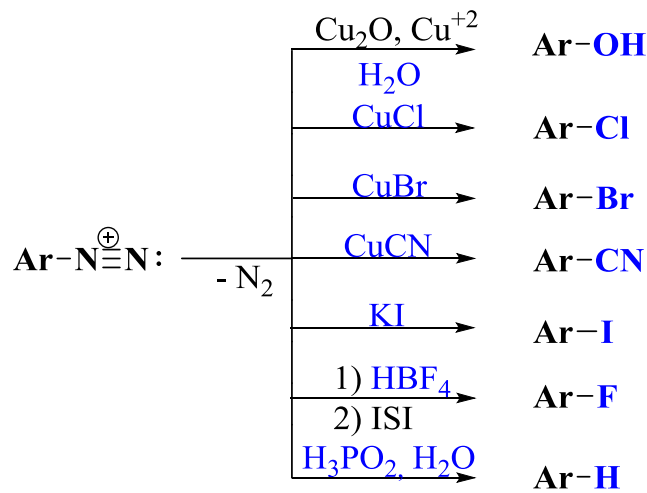
2. Basamak: Katılma her iki gergin karbon üzerinden de olur



Nükleofilik aromatik substitüsyon reaksiyonuna örnek olarak iyodobenzen sentezini görelim. Yalnız daha önce diazonyum tuzlarının oluşumunu ve reaksiyonlarını kısaca hatırlayalım.

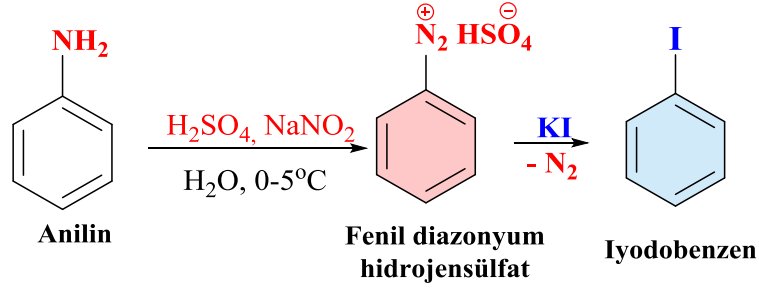


Arendiazonyum tuzlarının sentetik kimya açısından iki önemli uygulaması vardır. Bu deney kapsamında incelenecek ilk uygulamada, aren diazonyum tuzlarının bir nükleofil reaktifin saldırısı ile kolayca substitüsyon reaksiyonu verebilen bileşikler oldukları görülecektir. Bu substitüsyon reaksiyonlarında diazonyum katyonundan N₂ ayrılır ve yerine aromatik halkaya bir nükleofil grup bağlanır. Aromatik halkaya doğrudan bağlanamayan pek çok grup bu yöntemle halkaya takılabilir.



İYODOBENZEN SENTEZİ

Reaksiyon:



MA: 93 g/mol

202 g/mol

204 g/mol

KN: 184 °C

185-190 °C

Kimyasallar:

1. 3.75 mL H₂SO₄

4. 5.7 g KI

2. 3.75 mL Anilin

5. % 10'luk NaOH

3. 2.75 g NaNO₂

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 g buz ilave edilir. Beher içindeki karışımın sıcaklığı 5 °C'nin altına indikten sonra bir damlatma hunisi yardımıyla 2,75 g NaNO₂'in 12 mL sudaki çözeltisi yavaşça ve kuvvetle karıştırılarak (bir baget ile) damlatılır.
- NaNO₂ çözeltisi, anilinyum sülfat çözeltisine en fazla 2-3 mL'lik kısımlar halinde ilave edilmeli 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 için de nitrit çözeltisinin son 3 mL'si ilave edilirken KI'lü nişasta kağıdı ile ortamda nitrit asidinin fazlasının bulunup bulunmadığı kontrol edilmelidir. Çözeltiden alınan 1-2 damla, KI'lü nişasta kağıdı üzerinde derhal bir mavi renk meydana getirmezse nitrit ilavesine azar azar

devam edilmeli ve her ilaveden sonra 5 dakika kadar beklenmelidir.

5. Reaksiyon karışımından alınan 1-2 damla çözeltinin KI'lü nişasta kağıdı üzerinde renklenme verdiği an, diazolandırmanın sona erdiğini gösterir (ortamda bulunan serbest HNO_2 renklenmeye neden olur). Böylece elde edilen çözelti fenil diazonyum hidrojen sülfat çözeltisinden ibarettir.
6. Elde edilen diazonyum tuzu çözeltisi 125 mL'lik bir balona aktarılır. Üzerine yavaş yavaş ve 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 su banyosu üzerinde azot çıkışı bitinceye kadar dikkatlice ısıtılır. Reaksiyon karışımı soğutulur. Soğuyan karışıma %10'luk NaOH çözeltisi, karışım kalevi oluncaya kadar (indikatör kağıdı ile kontrol edilir) dikkatlice ilave edilir ve oluşan fenol (yan ürün) sodyum fenoksit halinde 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. CaCl_2 ilavesiyle kurutulur, bir destilasyon balonuna süzülüp destillenir. K.n. = 185–190 °C olan fraksiyonlar toplanır. Verim yaklaşık 5,5 gramdır.

Sorular:

1. Arendiazonyum tuzlarının, alkan benzerlerine kıyasla daha kararlı olmasının nedeni nedir?
2. *p*-Nitrofenolün eldesi ile ilgili mekanizmada oluşan karbanyon iyonunun en kararlı rezonans yapısı hangisidir?
3. Arendiazonyum katyonlarının sentezi sırasında sıcaklığın 5 °C'nin yukarısına çıkması neden istenmez?
4. Aynı deneyi gerçekleştirebilmek için en başta benzenden başlamanız gerekseydi, anilini nasıl sentezlediniz?

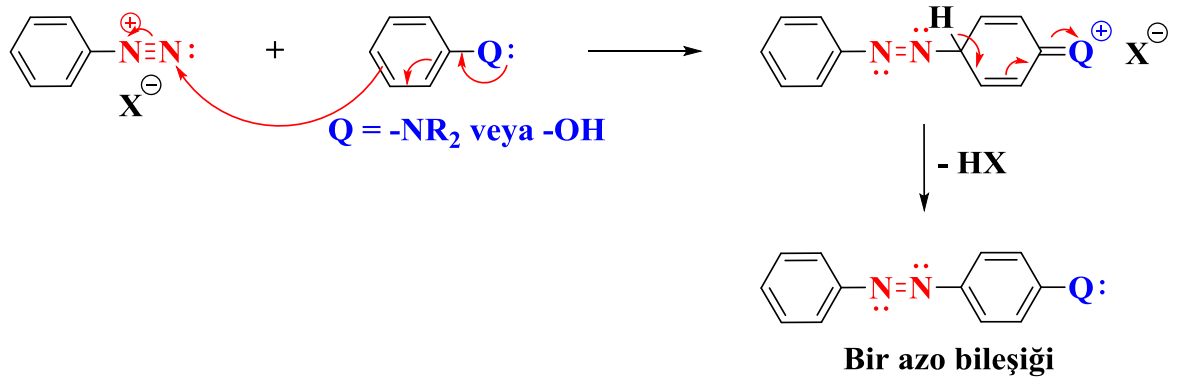
DENEY 9

DİAZO KENETLENMESİ-AZOBOYAR MADDE SENTEZİ

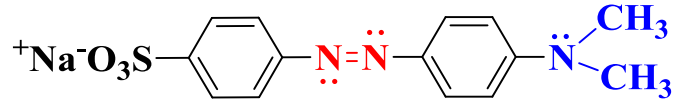
(FENİL AZO-β-NAFTOL SENTEZİ)

Arendiazonyum tuzlarının sentetik kimya açısından iki önemli uygulamaya sahip olduğu, bir önceki deneyde bahsedilmişti. Bu tuzların ikinci önemli uygulaması, özellikle elektronca zengin başka aromatik bileşiklerle olan kenetlenme reaksiyonlarıdır. Bu reaksiyonların ürünleri renkli bileşiklerdir, bu nedenle de boyar madde olarak kullanılırlar ve **azoboyar maddeler (azo boyalar)** olarak adlandırılırlar.

Pozitif yüklü olan arendiazonyum iyonları elektrofildir. Bu iyonlar, fenol ve anilin gibi etkinleştirilmiş arenlerle **diazo kenetlenmesi veya eşleşmesi** olarak adlandırılan elektrofilik aromatik yer değiştirme reaksiyonu verebilirler:



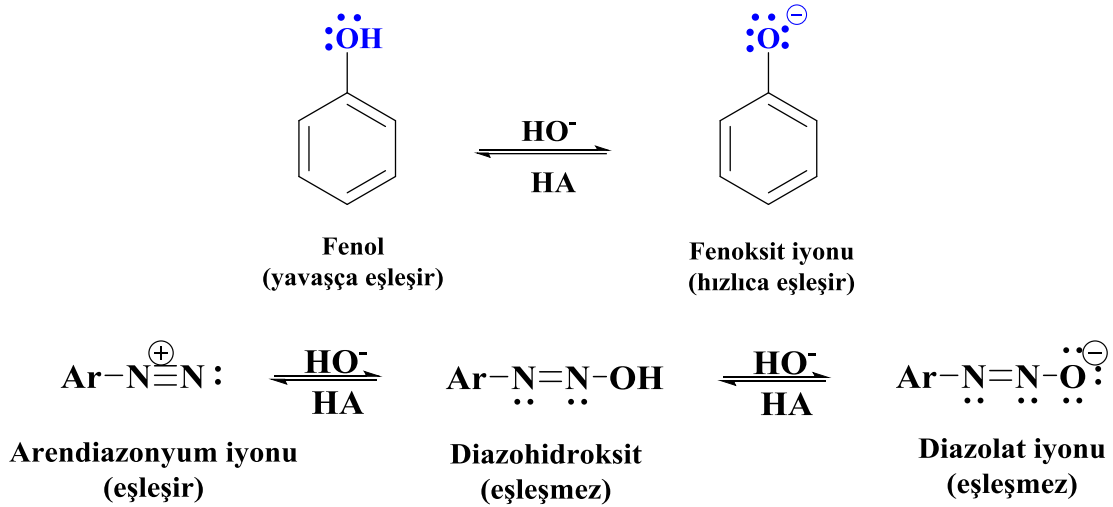
Bir indikatör olarak kullanılan metil oranj da arendiazonyum tuzlarının kenetlenme reaksiyonu ile sentezlenir. Çözelti rengi ortamın pH'sına göre değişir. Giyim endüstrisinde kullanılan boyalar, genellikle suda çözünürlük sağlayan ve boya moleküllerinin tekstilin polimer yapısı üzerindeki iyonik olarak yüklü bölgelere bağlamasına izin veren, sülfonik asit grupları içerirler.



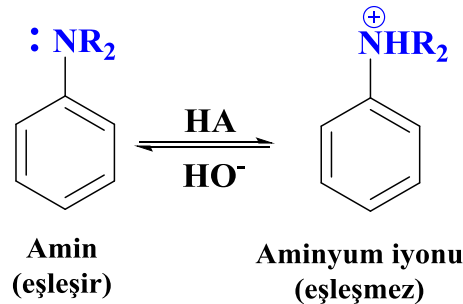
Metil oranj (pH = 3.1, kırmızı; pH = 4.4, sarı)

Arendiazonyum katyonları ve fenoller arasındaki kenetlenme reaksiyonları hafif bazik çözeltide çok hızlı gerçekleşir. Bu koşullarda fenolün büyük çoğunluğu, fenoksit iyonu, ArO^- ,

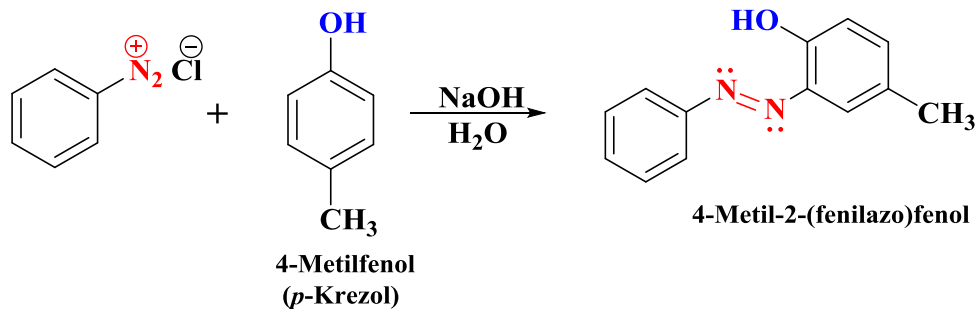
olarak bulunur. Eğer çözelti çok bazik olursa ($\text{pH} > 10$), arendiazonyum tuzunun kendisi hidroksit iyonu ile etkileşir ve etkinliği nispeten az olan diazohidroksit veya diazotat iyonuna dönüşür:



Arendiazonyum katyonları ve aminler arasındaki kenetlenme reaksiyonları hafif asidik ($\text{pH} = 5-7$) çözeltilerde hızlı şekilde gerçekleşir. Eğer pH değeri 5'ten küçük olursa, aminin kenetlenme hızı yavaştır. Bu şartlarda katyonun derişimi en yüksektir ve aynı zamanda aminin fazlası etkin olmayan aminyum tuzuna dönüştürülmemiş durumdadır:



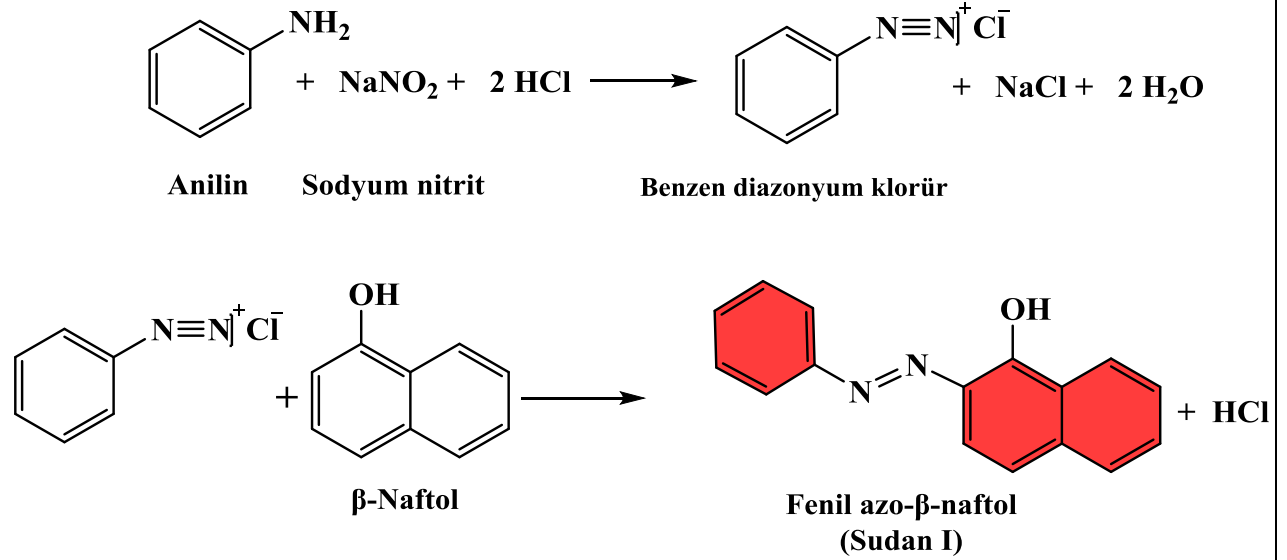
Reaksiyon, fenol ve anilin türevi olan kenetleme bileşeninin *p*-konumunda meydana gelir. Çünkü substitüentler, *o*- ve *p*- yönlendirici gruplardır. Molekülde *p*-konumu işgal edilmişse, kenetlenme *o*-konumunda olur.



BOYAR MADDE (FENİL AZO-β-NAFTOL) SENTEZİ

Azo bileşikleri, -N=N- çift bağının iki aromatik halka ile konjugasyonu sonunda oluşup, derin renkli olurlar. Delokalize elektronları yüzünden görünür bölgede ışık absorpsiyonuna yol açarlar.

Reaksiyon:



Kimyasallar:

1. β-naftol (3,9 g)	5. % 10'luk NaOH
2. Anilin (2,5 g (2,45 mL))	6. Etanol (20 mL)
3. 2,75 g NaNO ₂	7. Na ₂ SO ₄ (2 g)
4. HCl (8 mL)	

Gerekli Malzemeler: Beher, erlen, huni, beyaz bant süzgeç kağıdı, mezur, alüminyum folyo, termometre

Denevin Yapılışı:

- 250 mL'lik önceden tartılmış behere, 8 mL saf su ve üzerine 8 mL derişik HCl eklenir.
Beherin üzeri alüminyum folyo ile kapatılıp küçük bir delik açılarak buradan beher içine termometre yerleştirilir ve beher buz banyosuna alınır.
- Sıcaklık sürekli kontrol edilerek 0-5°C aralığına geldiğinde 2,5 g (2,45 mL) anilin damla damla eklenir. Beherin ağzı tekrar kapatılarak buz banyosuna yerleştirilir ve sıcaklığın 5 °C'nin altına düşmesi beklenir.
- Başka bir beherde 2 g NaNO₂ 10 mL su içerisinde çözülür, çözme sırasında beher bir başka

buz banyosunda dışarıdan soğutulur.

4. Saf su, HCl ve Anilin içeren beherin sıcaklığı 3 °C olduğunda beher buz banyosundan alınmadan soğuk NaNO₂ çözeltisi damla damla eklenir. Bu sırada NaNO₂ çözeltisi olan beher de buz banyosundan alınmamalıdır.
5. Reaksiyon süresince sıcaklık artacağından termometre sürekli kontrol edilmeli ve sıcaklık aralığı yaklaşık 0-5 °C arasında tutulmalıdır. Sıcaklık artışı olduğunda sodyum nitrit çözeltisi eklemeyi durdurarak, beher içerisine küçük buz parçaları eklenir (en az miktarda eklemek şartıyla) ve sıcaklığın istenen aralığa gelmesi beklenir. Reaksiyon karışımı 15-20 dk buz banyosunda bekletilir.
6. Başka bir 50 mL'lik beherde 3.90 g β-naftol üzerine 22.5 mL kütlece %10'luk NaOH eklenerek ve β-naftol çözülür. Çözünme gerçekleşmezse karışım sıcak su banyosunda hafifçe ısıtılır. Çözelti elde edildiğinde beher buz banyosuna alınır ve 5 °C'ye soğutulur.
7. β-naftol çözeltisi soğuk diazonyum tuzu üzerine damla damla yavaşça eklenir. 40 dk boyunca kırmızı renkli fenil azo-β-naftolün çökmesi için beklenir ve karışım beyaz bantlı süzgeç kağıdından (tartımı önceden alınmış) süzülür.
8. Elde edilen katı etil alkolden kristallendirilerek saflaştırılır.

Sorular:

1. Azo boyalarının renkli olmasının sebebi nedir?
2. Aromatik bileşiklerin verdiği en karakteristik reaksiyon hangisidir?
3. Boya ile boyar madde arasındaki fark nedir?
4. Deney sırasında sıcaklığın 5 °C altında tutulmasının nedeni nedir?

DENEY 10

YÜKSELTGENME-İNDİRGENME I (CANIZZARO REAKSİYONU)

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

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

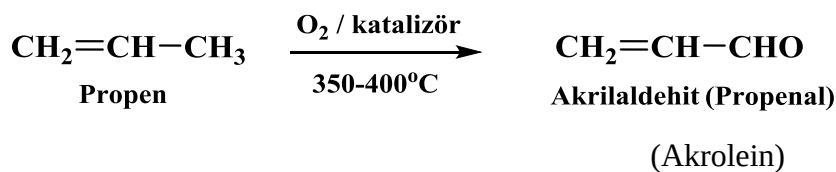
- a) Bir grup veya molekülden bir elektron uzaklaşması
- b) Bir molekülden bir hidrojen atomunun uzaklaşması (Aldehitlerin radikalik oto oksidasyonu örneği gibi)
- c) Bir molekülden bir hidrür iyonunun ayrılması (Örneğin Cannizaro reaksiyonu)
- d) Moleküle oksijen sokulması
- e) Katalitik dehidrogenasyon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

Dallanmamış doymuş hidrokarbonlar en güç yükseltgenebilen organik bileşiklerdir. Çok kullanılan yükseltgenler, örneğin KMnO_4 bile normal ve oldukça yüksek sıcaklıkta alkanlara etkimez. Ancak şiddetli koşullar altında, örneğin sıcak kromik asit ile bir yükseltgenme söz konusu olabilir. Yükseltgenme büyük olasılıkla bir radikalik mekanizma üzerinden yürür. Bir alkil grubu 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 ürünleri karboksilik asitler olmakla birlikte, yükseltgenme koşullarına göre aldehit ve hatta alkoller de elde edilebilir.

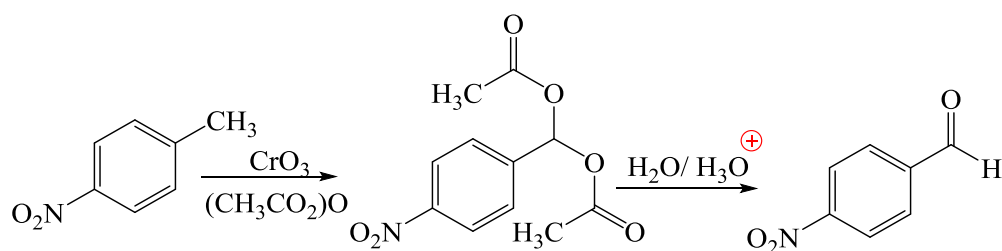
Bir metil veya metilen grubunun bir olefinik (doymamış) bağla aktive edilmesi sonucu her zaman doymamış karbonil bileşikleri elde edilemez. Çünkü karbon-karbon çifte bağları ($\text{C}=\text{C}$) asidik yükseltgeyiciler ve KMnO_4 ile alkil gruplarından daha hızlı reaksiyona girer. Ancak oksijen ve SeO_2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



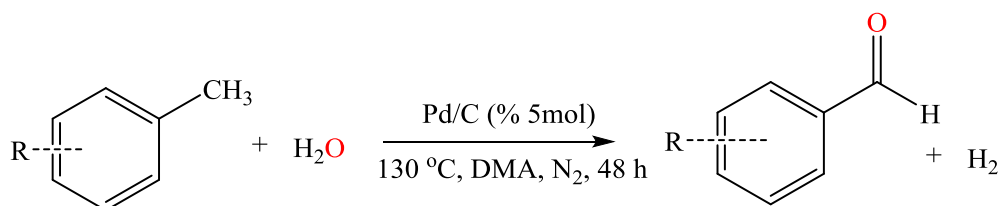
Metillenmiş Aromatik Bileşiklerin Aldehitlere Yükseltgenmesi

Metillenmiş aromatik bileşiklerin aromatik aldehitlere yükseltgenmesinde büyük güçlüklerle karşılaşılır. Çünkü oluşan aldehitler yükseltgenlere karşı başlangıç bileşiklerine göre daha etkin (reaktiv) olduklarından reaksiyon ortamında mevcut yükseltgeyici ile kolaylıkla karboksilli asitlere yükseltgenirler. Bu nedenle oluşan aldehit, ya devamlı olarak reaksiyon ortamından uzaklaştırılmalı veya kararlı bir türevine dönüştürülmelidir.

Metillenmiş aromatik bileşikler, asetik anhidritli ortamda krom(VI)oksit (CrO_3) ile aldehit basamağına yükseltgenebilirler; reaksiyon sonunda aldehit diasetat türevi şeklinde ele geçer. Söz konusu türevin hidroliziyle istenen aldehit ele geçer.



Son zamanlarda, metillenmiş aromatik bileşiklerin aromatik aldehitlere yükseltgenmesi seçici oksidasyon ile yüksek verimlerle başarılmıştır. Bu çalışmalardan birisi **Jin Zhang** ve çalışma gurubu tarafından yayınlanmıştır. “Organic Letters” dersinde “[Selective Oxidation of Alkylarenes to the Aromatic Ketones or Benzaldehydes with Water](#)” (Alkilarenlerin Su ile Aromatik Ketonlara veya Benzaldehitlere Seçici Oksidasyonu) başlıklı, 2022 yıl, 24(5) cilt, ve 1152-1157 sayfa, nolu makalede buna ilişkin bir araştırma sonuçlarına ulaşılabilir. Bu çalışmada, alkilarenlerin sulu ortamda Pd/C ile aromatik benzaldehitlere seçici oksidasyonunun yüksek verimlerle başarıldığı görülmektedir. Reaksiyon aşağıda gösterildiği gibi Pd/C N,N-dimethylacetamide (DMA) ve N_2 atmosferinde 130°C 'de 48 saatlik bir reaksiyon süresi ile tamamlanmaktadır.



Bu çalışmada, tek oksijen donörü olarak su ile alkilarenleri aromatik ketonlara veya benzaldehitlere dönüştürmek için paladyum katalizli bir oksidasyon yöntemi rapor edilmektedir. Bu C–H bağı oksidasyon işlevselliği, diğer oksidanlar ve hidrojen alıcıları gerektirmez ve hidrojen (H_2) tek yan üründür. Ürünlere dâhil edilen oksijen atomunun sudan geldiği, ^{18}O izotop etiketli su ile gerçekleştirilen reaksiyondan elde edilen ürünün kütle (MS) analizi ile doğrulanmıştır.

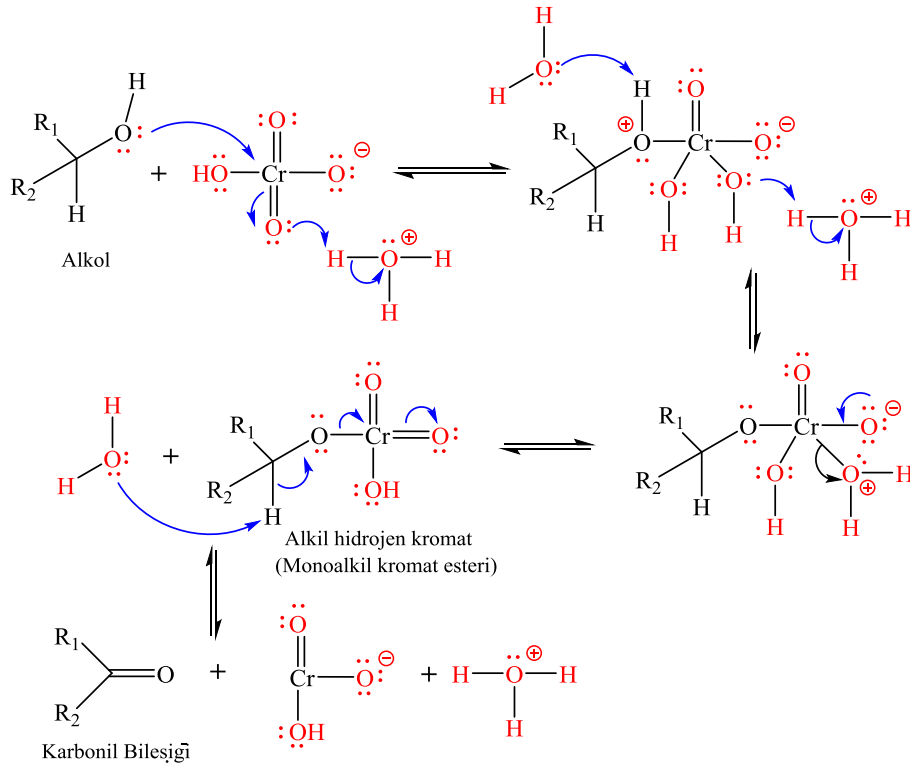
Primer ve Sekonder Alkollerin Aldehit ve Ketonlara Yükseltgenmesi

Alkollerin yükseltgenmesinde çoğunlukla kromat asidi (H_2CrO_4), bikromat ($HCrO_4^-$)/ H_2SO_4 , HNO_3 , MnO_2 ve SeO_2 kullanılır. Primer (1°) alkollerin aldehitlere yükseltgenmesinde, ilk adımda oluşan aldehitlerinin reaksiyon ortamındaki suyun etkisiyle bir denge reaksiyonu üzerinden aldehit hidratlara dönüşmesi ve ardından mevcut yükseltgeyici reaktiflerle kolaylıkla karboksilli asitlere yükseltgenmesi nedeniyle zorluklarla karşılaşılır. Bu nedenle oluşan aldehidin sürekli ortamdan uzaklaştırılması gerekir; aldehitin kaynama noktası genellikle alkolünkinden oldukça düşük olduğundan bu mümkündür.

Sekonder (2°) alkollerin yükseltgenmesi ise ketonları verir. Ketonlar, ancak şiddetli şartlar altında C-C bağının kopmasıyla daha ileri bir yükseltgenmeye uğrayabildiklerinden, sekonder alkollerin ketonlara yükseltgenmesinde fazla zorlukla karşılaşılmaz.

Tersiyer (3°) alkoller karbonil bileşiklerine yükseltgenemezler. Alkollerin yükseltgenmesinde otak bir nokta vardır. Yükseltgenme gerçekleştiğinde, alkol veya aldehit karbonundan bir hidrojen uzaklaşır. Tersiyer (3°) bir alkol, alkol karbonunda hidrojen taşımadığından bu yolla yükseltgenemez.

Reaksiyon Mekanizması:



Burada, R₁, R₂ ve H = Alkil ise bileşik 3° alkol // R₂ ve R₁= Alkil ise bileşik 2° alkol // R₁= Alkil R₂= H ise bileşik 1° alkoldür.

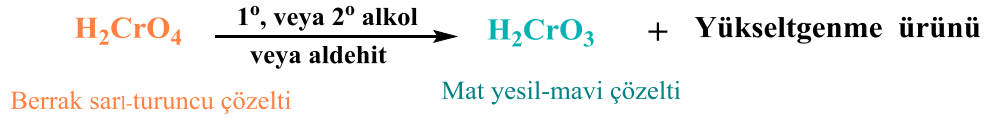
Kromat asidi (Jones reaktifi) ile yükseltgenmede, alkol nükleofil olarak kromat asidine saldırır ve bir su molekülünün ayrılmasıyla bir kromat esteri oluşur. Reaksiyonun daha sonraki adımında kromat esterinden alkolün H atomu çıkarılır ve böylece krom altı (VI) değerlikli halden dört (IV) değerlikli hale geçer.

Böyle bir yükseltgenme ile primer (1°) alkoller % 60 kadar bir verimle, aldehitlere yükseltgenebilirler.

Üflemeyle Alkol Testi

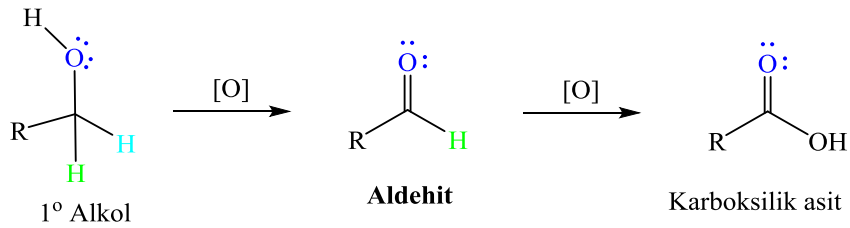
Kolluk kuvvetleri, bir kişinin kanındaki alkol seviyesini belirlemek için çeşitli cihazlardan herhangi birini kullanabilir. Bu cihazlardan ikisi, etanolün yükseltgenerek asetik aside dönüşmesine dayanır. Tüm cihazlar, akciğerlerde, kandaki bilinen küçük bir etanol fraksiyonunun daha sonra dışarı verilen havaya kaçtığı ve analiz edilenin bu dışarı verilen buharın alkol içeriği olduğu gerçeğine dayanmaktadır. "Nefes ölçer" adı verilen orijinal ölçüm cihazında, dışarı verilen hava toplanır ve asidik potasyum dikromat (K₂Cr₂O₇) ile reaksiyona girmesi sağlanır. Asidik

potasyum dikromat yukarıda kromat asidi ile alkollerin yükseltgenme mekanizmasında gösterildiği gibi aslında, kromik asidin sulu çözeltisidir. Yukarıdaki mekanizmada karbonil bileşiğinin karboksilik asit dönüşümünü içeren adım gösterilmemiştir. Normade alkol Cr(VI)'yı Cr(III)'e dönüştürür. Kromun Cr(VI) oksidasyon basamağındaki sarı-turuncu rengindeki değişiminden Cr(III) basit bir spektrometre ile tayin edilir. İndirgenmiş Cr(VI) miktarı kandaki alkol yüzdesi cinsinden derecelendirilir.

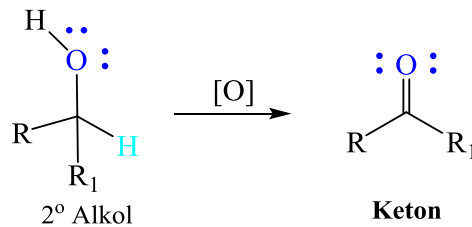


Daha yeni bir cihaz elektrokimyasal teknolojiyi kullanır. Alkol, dört proton ve dört elektronla birlikte asetik asit üretmek için bir platin elektrotta yükseltgenir. Elektrokimyasal hücrede ortaya çıkan elektron akışı saptanır ve kandaki alkol konsantrasyonu açısından derecelendirilir. Üçüncü bir cihaz etanol saptamak için kızılötesi spektroskopi (IR)'yi kullanır.

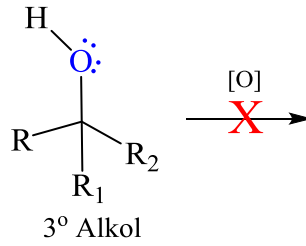
Alkollerin yükseltgenmesinde bir sonraki yükseltgenme basamağı karbonil bileşiği adımıdır. Dolayısı ile kromat asidi (Jones reaktifi) ile yükseltgenmede, birincil alkoller ilk olarak aldehitlere eğer onlar da oluşur oluşmaz reaksiyon ortamından uzaklaştırılmaz ise takiben karboksilik asitlere kadar yükseltgenirler.



İkincil (sekonder) alkollerin benzer oksidasyonu ketonların oluşumu ile sonuçlanır.



Üçüncül (tersiyer) alkoller ise karbonil bileşiklerine yükseltgenmezler.

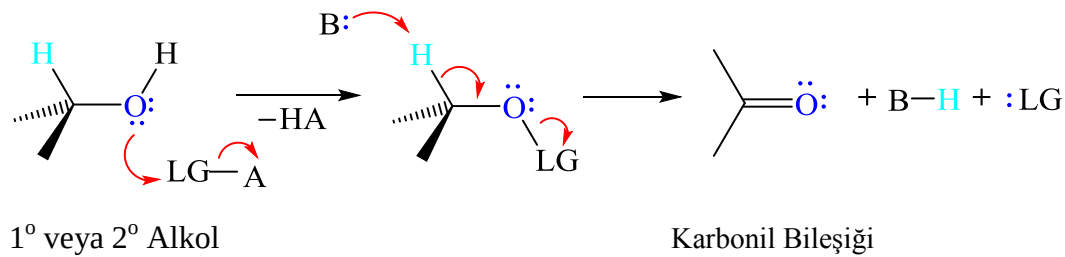


Yukarıda reaksiyon denklemleri verilen tüm bu yükseltgenmelerdeki ortak nokta, yükseltgenme ile birlikte alkol veya aldehit karbonundan bir hidrojen atomunun uzaklaştırılmasıdır. Üçüncül (tersiyer) alkoller, alkol karbonunda ve ketonlar da karbonil karbonunda hidrojen içermediklerinden bu yöntemle yükseltgenemezler.

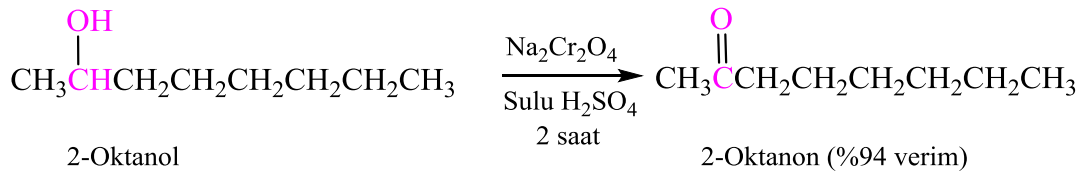
Birincil ve ikincil alkollerin yükseltgenmesi aynı mekanizmayı izler, reaksiyon sırasında alkol oksijeni üzerine geçici olarak kolay ayrılan bir grup yerleştirilir. Reaksiyon, hidroksil grubu karbonundan bir hidrojenin proton şeklinde koparılması ve ayrılan grubun oksijen üzerinden uzaklaşmasını izler ki, bu C=O π bağının oluştuğu bir ayrılma (eliminasyon) tepkimesidir. Aslında, bu tepkime bir E2 ayrılma tepkimesiyle alken oluşumuna benzer şekilde gerçekleşir.

Eliminasyon ile alkol oksidasyonuna ilişkin genel tepkime mekanizması aşağıda verilmiştir.

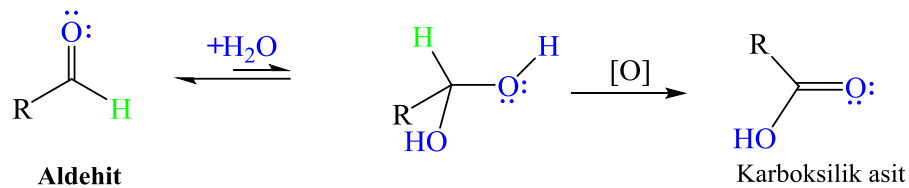
Eliminasyonla Alkol Yükseltgenme Mekanizması



1° ve 2° Alkoller, alkolün oksijen atomu üzerinde bir ayrılan grup oluşturan reaktif ile tepkimeye girerler. Ayrılma basamağında bir Lewis bazı, örneğin su alkol karbonundan bir hidrojen uzaklaştırır, eş zamanlı olarak C=O π bağı oluşur ve ayrılan grup ayrılarak yükseltgenme gerçekleşir. Örneğin, 2-oktanaolden bu yöntemle, %94 verimle 2-oktanon sentezlenebilir.



Birincil alkollerin Cr(VI) esaslı yükseltgenler ile reaksiyonları sulu çözeltide gerçekleştirilir. Yükseltgenmede ilk olarak oluşan aldehitlerin, karboksilik asitlere kadar yükseltgenmesi, aldehitlerin birincil alkollere göre yükseltgenmeye karşı reaktivitesinin daha yüksek oluşundan kaynaklanır. Bunun nedeni, reaksiyon ortamında oluşan aldehitin oluşur oluşmaz ortamdaki suyun etkisiyle aşağıda gösterildiği gibi bir denge reaksiyonu üzerinden karbonil gurubuna nükleofilik katılma ile aldehit hidrat oluşturmasından kaynaklanır. Çünkü, yükseltgenmeye karşı aldehit hidratlar birincil alkollere göre daha etkindirler. Aldehit oluşur oluşmaz, eğer ortamdan uzaklaştırılmazsa reaksiyon ortamındaki su (H₂O) ile bir denge üzerinden aldehit hidratalara, onlar da anında karboksilik aside dönüşürler. Reaksiyonda oluşan aldehit molekülleri ile aldehit hidrat arasındaki denge hiçbir zaman kurulamadığı için, reaksiyon karboksilik asit oluşumu ile sonuçlanır. Dolayısı ile birincil alkollerin kromik asitle aldehitlere yükseltgenmesinde, reaksiyonu aldehit basamağında durdurmak güçtür.



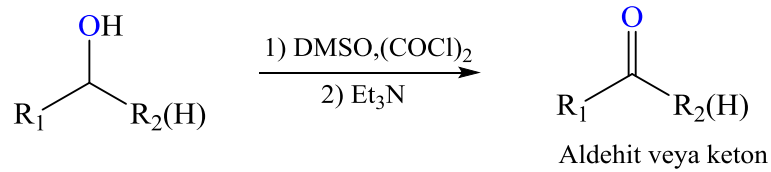
Laboratuarda aldehitlerin birincil alkollerden eldesinde çoğu kez özel yöntemler kullanılır. Bunlardan birisi Swern yükseltgenmesidir.

Swern Yükseltgenmesi

Swern yükseltgenmesi, birincil ve ikincil alkollerden sırasıyla aldehit ve ketonların sentezi için kullanışlı bir yöntemdir. Reaksiyon susuz ortamda gerçekleştirildiği için birincil alkoller aldehitleri oluşturur. Reaksiyon ortamında su olmadığı için aldehit hidrat oluşamaz ve dolayısı ile karboksilik asit oluşamaz. İkincil alkoller ise bu yöntemle ketonlara yükseltgenirler.

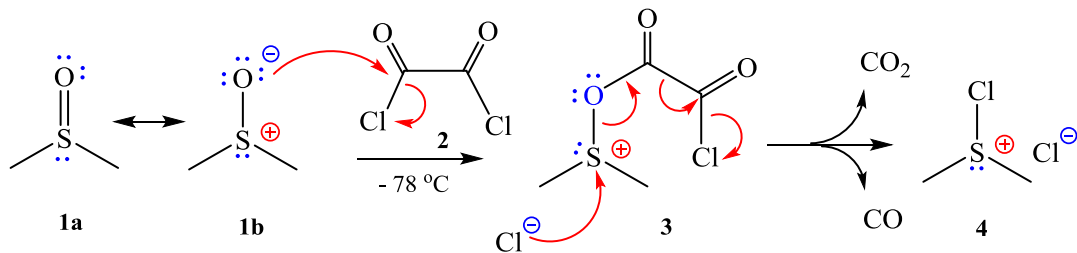
Organik kimyada adını Daniel Swern'den alan Swern oksidasyonu, birincil veya ikincil bir alkolün; oksalil klorür, dimetil sülfoksit (DMSO) ve trietilamin gibi bir organik baz kullanılarak bir aldehite (–CH=O) veya ketona (>C=O) oksitlendiği kimyasal bir reaksiyondur. Yaygın olarak

'aktif edilmiş DMSO' oksidasyonları olarak adlandırılan birçok oksidasyon reaksiyonundan biridir. Reaksiyon, yumuşak karakteri ve fonksiyonel grupların geniş toleransı ile bilinir.

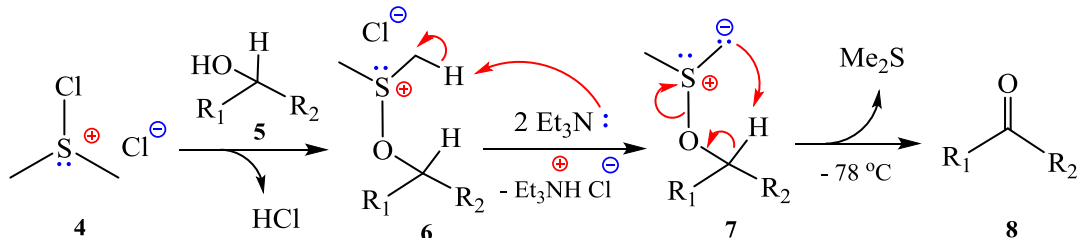


Yan ürünler dimetil sülfür ((CH₃)₂S), karbon monoksit (CO), karbon dioksit (CO₂) ve baz olarak trietilamin kullanıldığında, trietilamonyum klorürdür (Et₃NHCl). Uçucu yan ürünlerden dimetil sülfidin güçlü, yaygın bir kokusu vardır ve karbon monoksit akut derecede toksiktir, bu nedenle reaksiyon ve çalışma bir çeker ocakta gerçekleştirilmelidir. Dimetil sülfid, düşük konsantrasyonlarda bile hoş olmayan bir kokuya sahip kaynama noktası 37°C olan uçucu bir sıvıdır.

Swern oksidasyonunun ilk adımı, rezonans hibridi (1b) ile gösterilebilen DMSO (1a)'nın oksalil klorür (2) ile düşük sıcaklıktaki reaksiyonudur. İlk ara ürün olan 3, karbondioksit ve karbon monoksit vererek hızla ayrışır ve kloro(dimetil)sülfonyum klorür (4)'ü oluşturur.



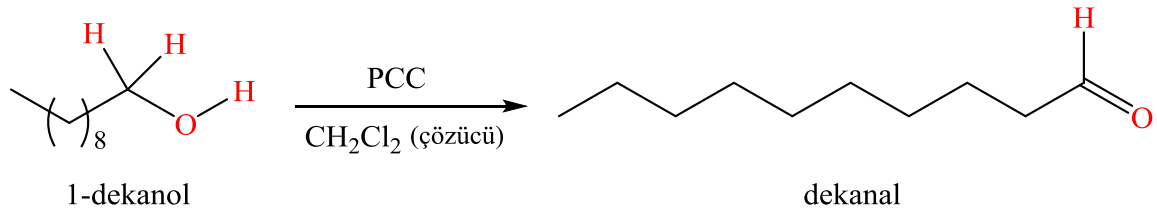
Reaksiyon ortamına alkol (5)'ün ilavesinden sonra, kloro(dimetil)sülfonyum klorür (4) alkolle reaksiyona girerek anahtar alkiloksisülfonyum klorür ara ürünü (6)'yı verir. Bunu takiben reaksiyon ortamına en az 2 eşdeğer mol baz (genellikle trietilamin)



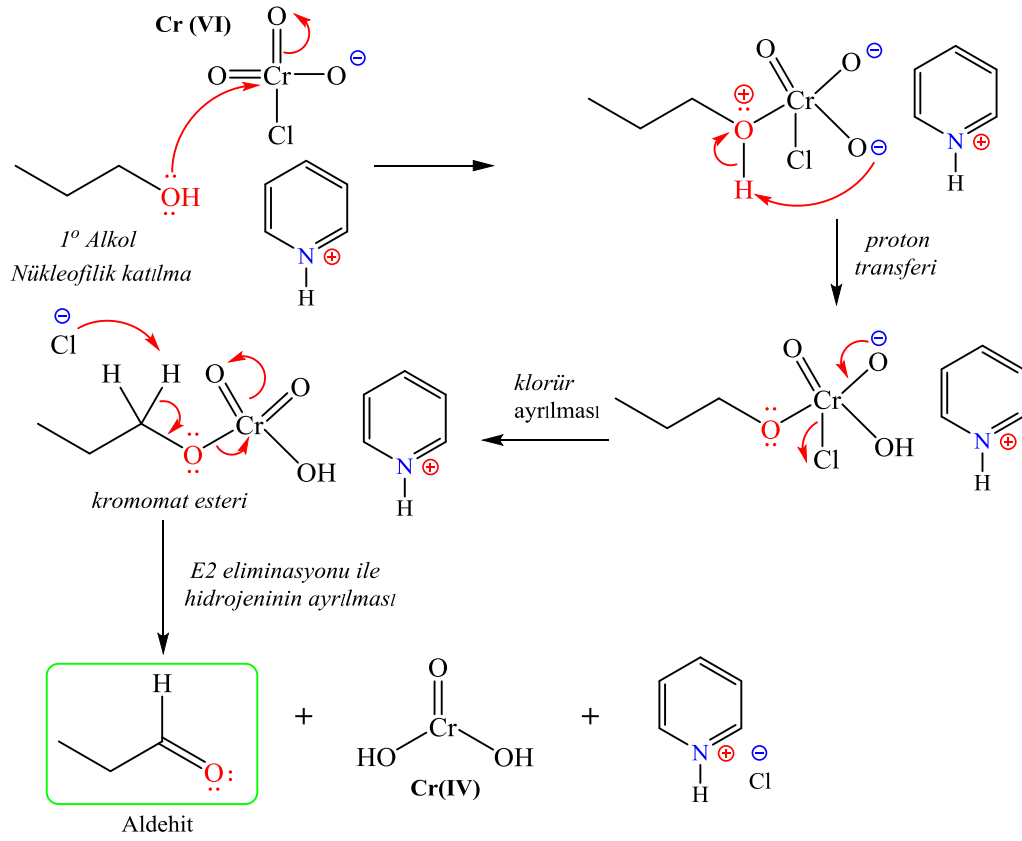
ilavesi, alkoksüsülfonyum iyonunun protonunu çıkararak aşağıdaki kükürt ilidi 7'yi verir. Beş üyeli halkalı geçiş hali üzerinden, kükürt ilidi 7 ayrışarak dimetil sülfid ve istenen karbonil bileşiği 8'i verir. Reaksiyonda kullanılan alkol birincil (mekanizmada R₁ veya R₂ den birisinin hidrojen olması durumunda) ise ele geçen karbonil bileşiği aldehit, her iki grup alkil ise keton olur.

Piridinyum Klorokromat (PCC) Yükseltgenmesi

Birincil veya ikincil bir alkolün karbonil bileşiğine yükseltgenmesinde kullanılan bir diğer özel yöntem piridinyum klorokromat (PCC) yükseltgenmesidir. Piridinyum klorokromat (PCC); piridin (C_5H_5N), hidroklorik asit (HCl) ve krom(VI)oksit arasında oluşturulan bir Cr(VI) tuzudur. Piridinyum klorokromat (PCC) diklorometan (CH_2Cl_2)’da çözünür. Dolayısıyla yükseltgenme suyun olmadığı şartlarda gerçekleştirilerek aldehit hidrat oluşumu önlenir. Böylece birincil alkoller kolaylıkla aldehitlere yükseltgenebilir. Bu yöntemle aynı zamanda ikincil alkoller de keteolara yükseltgenebilirler. Örneğin, laboratuarda aşağıda reaksiyon denklemi ile verilen 1-dekonolden, diklor metan içinde PCC ile %92 verimle dekanal sentezlenebilir.

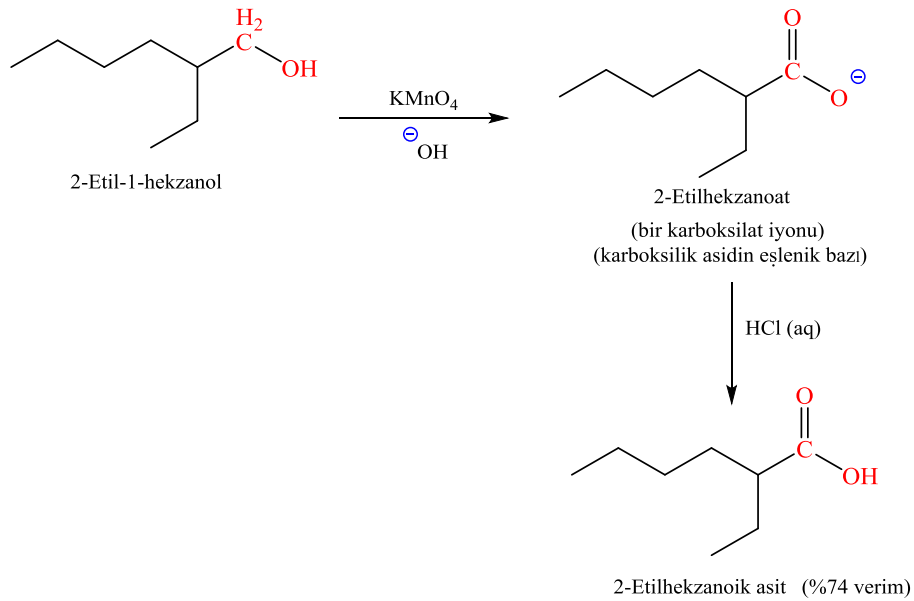


Bu tür oksidasyon reaksiyonları aslında bir tür eliminasyon reaksiyonudur. Reaksiyon, bir karbon-oksijen tek bağı ile başlar ve bir karbon-oksijen çift bağı ile sonuçlanır. Eliminasyon reaksiyonu, komşu C-H bağı bir bazla kırıldığında yer değiştirecek olan oksijen üzerinde iyi ayrılan grup, yani krom nedeniyle oluşabilir. Birincil alkollerin aldehitlere oksidasyonunda, alkol, krom atomuna koordine olur, daha sonra bir baz görevi gören klorun yerini alır, alkolün oksidasyonu ve Cr(VI)’nın Cr(IV)’e indirgenmesiyle sonuçlanır. Reaksiyon mekanizması aşağıda gösterilmiştir. Her bir adımdaki piridinyum katyonunu silerek, mekanizma net iyonik denklem şeklinde sadeleşmiş olur.



Karboksilik Asitlere Oksidasyon

Yukarıda açıklandığı gibi birincil alkoller, sülfirik asit varlığında potasyum dikromat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) gibi sulu Cr(VI) çözeltileri kullanılarak karboksilik asitlere yükseltgenabilir. Birincil alkoller karboksilik asitlere oksitlemek için başka bir yararlı reaktif potasyum permanganat (KMnO_4)'dır.

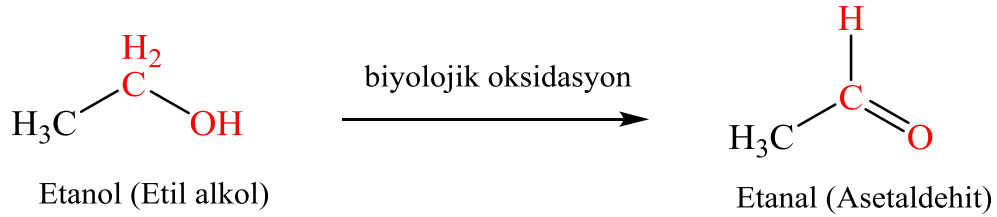


Bu denklemde gösterildiği gibi, permanganat oksidasyonunun doğrudan ürünü karboksilik asidin eşlenik (konjuge) bazıdır. Çünkü reaksiyon alkali (bazik) çözelti içinde gerçekleştirilir. Karboksilik asidin izolasyonu, ikinci bir adımda HCl veya H₂SO₄ gibi güçlü bir asidin ilavesini gerektirir. KMnO₄'teki mangan, Mn(VII) oksidasyon basamağındadır. Alkollerin oksidasyonunda, KMnO₄'teki mangan, yaygın bir Mn(IV) formu olan MnO₂'ye indirgenir. KMnO₄ alkenlerin çift bağlarıyla da reaksiyona girdiği için, çift veya üçlü bağ içeren alkollerin oksidasyonu için Cr(VI) bileşikler gereklidir.

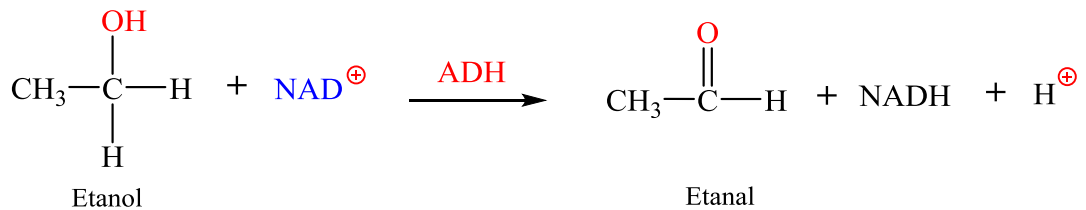
Potasyum permanganat, ikincil alkollerin ketonlara oksidasyonu için kullanılamaz, çünkü birçok keton alkali permanganat reaktifi ile daha ileri reaksiyona girer.

Etanolün Biyolojik Oksidasyonu

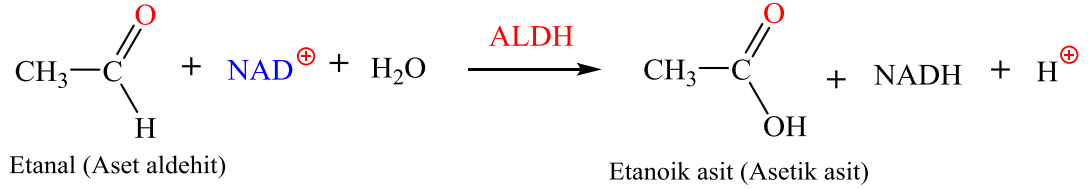
Canlı sistemlerde yükseltgenme ve indirgeme reaksiyonları çok önemlidir. Tipik bir biyolojik oksidasyon, etanolün asetaldehite dönüştürülmesidir. Alkolün insan vücudundaki toksik etkilerinden korunmak için oksitlenerek vücuttan atılmaları gerekir.



Oksidasyon amacıyla kullanılan ortak katalizör, karaciğer tarafından üretilen alkol dehidrojenaz veya ADH adı verilen bir enzimdir. Bu işlemdeki oksitleyici ajan aslında nikotinamid adenin dinükleotidin oksitlenmiş hali (NAD⁺)'dir. Bu reaksiyon, metabolizmamızda oluşan etanolün kan dolaşımından uzaklaştırıldığı ana reaksiyondur. Tüm süreç iki adımdan oluşmaktadır. Etanolün alkol dehidrojenaz enzimi tarafından oksidasyonu, etanolü asetaldehit olarak da adlandırılan doğal bir bileşiğe dönüştürür.

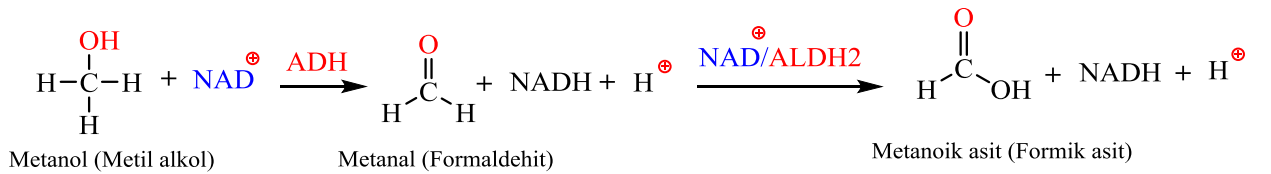


Alkolün oksidasyonu sonucu oluşan ilk ürün olan aset aldehit (etanal) de toksiktir. Bu nedenle, toksik olmayan bir bileşiğe dönüştürülmesi gerekir. Bunu başarmak için, birinci aşamada oluşan toksik ürünü toksik olmayan bir metabolite dönüştüren ikinci bir oksidasyon işlemi gerçekleştirilir. İkinci adımda, asetaldehit asetik aside yükseltgenir. Buradaki oksitleyici madde aynı NAD^+ 'dır ancak bu reaksiyonda su da yer alır. Bu adım, aldehit dehidrojenaz 2, ALDH2 tarafından katalize edilir. Tüm süreç bu süreç, $-\text{OH}$ gurubunun karboksil gurubuna dönüşüm olarak kabul edilebilir.



Metanolün Biyolojik Oksidasyonu

Bazı alkoller biyolojik oksidasyonla, asetik asit gibi zararsız türlere dönüştürülemez. Böyle bir örnek metanoldür. Karbon zinciri uzunluğu dışında kimyasal olarak etanole benzer. Etanol ve metanol arasındaki bu fark o kadar önemlidir ki, metanol tüketimi körlüğe veya ölüme bile yol açabilir. Metanolün bu zehirliliğinin nedeni, metanolün biyolojik oksidasyonu sonucu oluşan ürünlerin zehirli maddeler olmasıdır. Bunlar formaldehit ve formik asittir. Her ikisi de insanlar için zehirlidir.

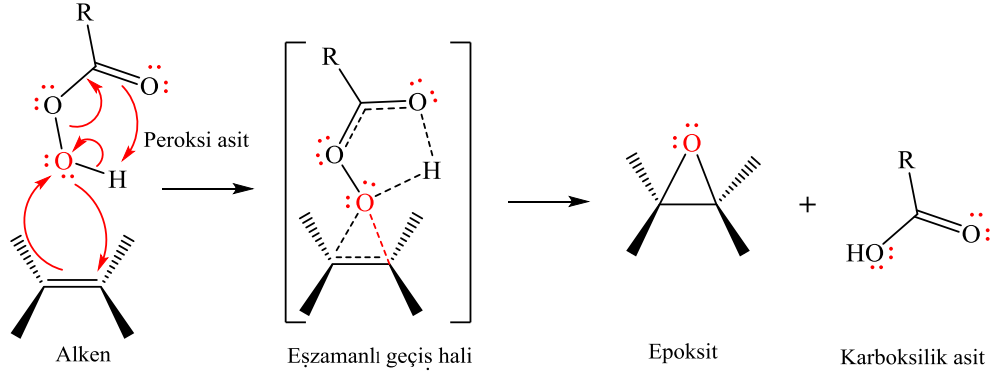


Metanolün biyolojik oksidasyonu, etanolün biyolojik oksidasyonu ile aynı şekilde gerçekleşir. Metanolün biyolojik oksidasyonu için katalizör aynı alkol dehidrojenazdır (ADH) ve oksitleyici ajan da aynı NAD^+ 'dır. Burada ayrıca ikinci bir oksidasyon adımı söz konusudur. Birinci aşamada oluşan formaldehit, oksidasyonun ikinci aşamasında formik aside dönüştürülür. Burada katalizör aldehit dehidrojenaz 2, (ALDH2)'dir.

Karbon-Karbon Çok Katlı Bağlarının Yükseltgenmesi:

Karbon-karbon çifte bağlı bileşikler (aklenler), perasitlerle (RCOOOH) reaksiyona girerek epoksitleri oluştururlar. Bu kimyasal tepkime **epoksitleme** ya da **epoksidasyon** olarak adlandırılır. Epoksidasyonda yükseltgen olarak perasit ya da peroksi asitler kullanılır.

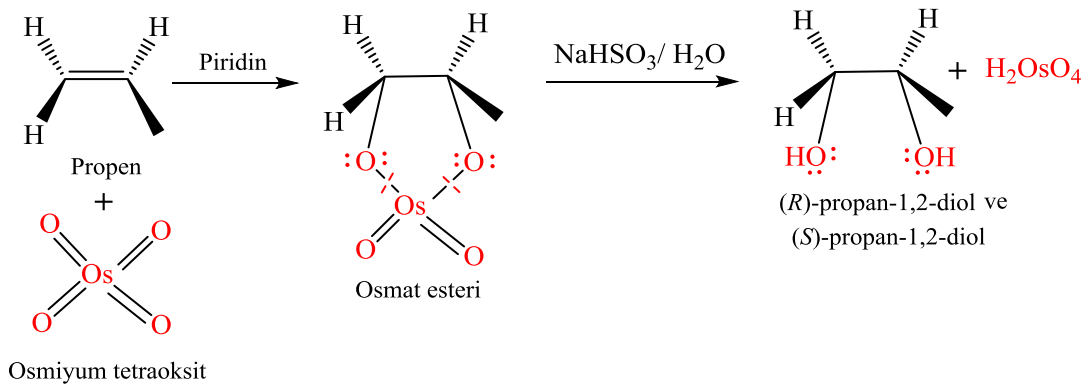
Perasitler genellikle kararsız bileşiklerdir, bu nedenle reaksiyon ortamında (*in situ*) bir karboksilik asit ve hidrojen peroksitten oluştururlar. Örneğin, reaksiyon ortamına asetik asit (CH_3COOH) ve hidrojen peroksit (H_2O_2)'in ilavesi reaksiyon ortamında peroksiasetik asidin ($\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$) oluşumunu sağlar. Sayıları az da olsa epoksidasyonda kullanabileceğimiz kararlı perasitler de vardır. Örneğin, *meta*-kloroperoksibenzoik asit (*m*-CPBA), epoksidasyonda yaygın olarak kullanılan bir peroksi asit reaktifidir. Genel reaksiyon mekanizması aşağıda verilmiştir.



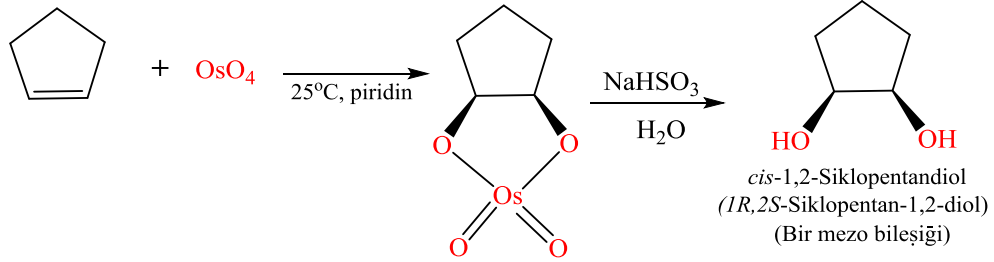
Peroksi asit halkalı tek basamaklı bir mekanizma ile bir oksijen atomunu alkene aktarır. Alkenlerin peroksi asitlerle tepkimesi, oksijenin aklene *sin* katılmasıyla bir epoksit ve bir karboksilik asit oluşumu ile sonuçlanır. Reaksiyon **stereoözü** bir reaksiyondur. Ayrıca perasidin oksijen atomu çifte bağın her iki tarafından eşit oranda katılır. Epoksitler halkalı eterlerdir. Epoksitlerin çok gergin üç üyeli halkaları, onları diğer eterlere göre nükleofilik yer değiştirme tepkimelerinde daha etkin (reaktiv) yapar.

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

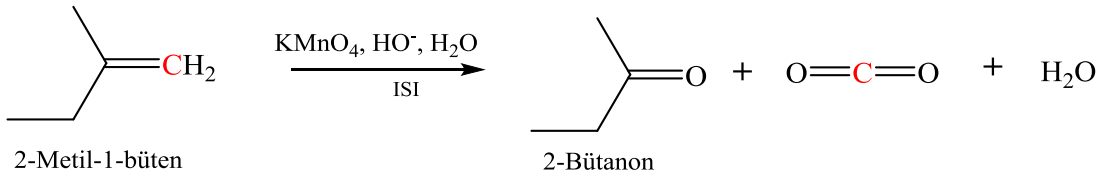
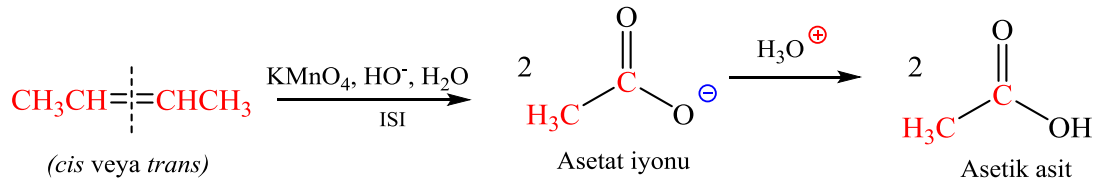
Alkenler, piridin çözücüsü içerisinde osmiyum tetroksit (OsO_4) ile tepkimeye sokulup oluşan osmat esterinin takiben sodyumbisülfid/su ($\text{NaHSO}_3/\text{H}_2\text{O}$) ile hidrolizi sonucu *sin* 1,2 diolleri oluştururlar. Reaksiyon halkalı osmat esterini üzerinden yürür. Esterin hidroliziyle *sin*-diol oluşur.



Bu hidroksilasyonun stereokimyası, halkalı aklenlerin (örneğin siklopentenin) OsO₄ ile tepkimesinden kolaylıkla görülebilir. Bu tepkimenin ürünü aşağıda gösterildiği gibi cis-1,2-siklopentanol'dür.



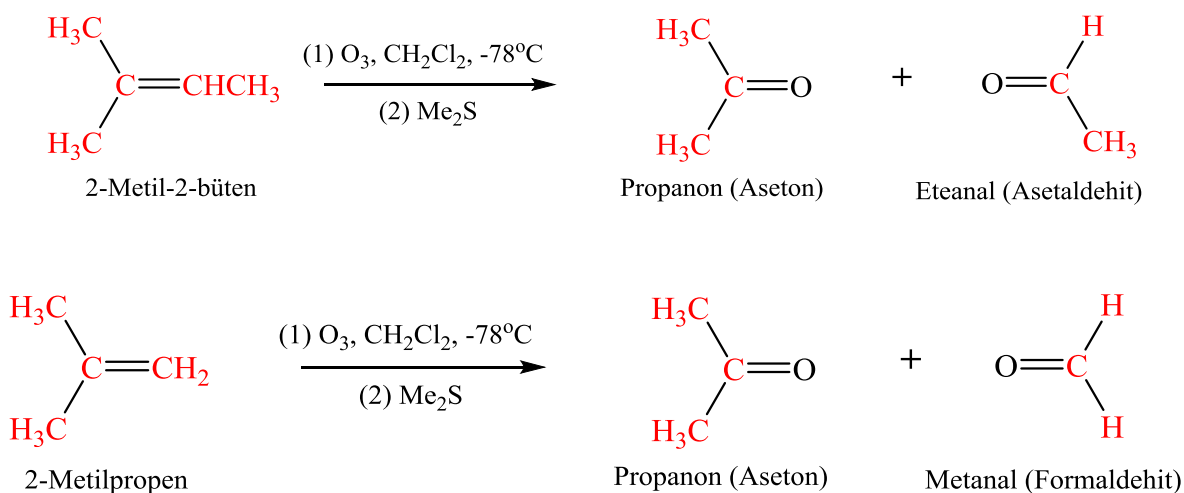
Alkenler, alkali KMnO₄ veya ozon (O₃) ve dimetil sülfür ya da O₃ ve çinko/AcOH kullanılarak da yükseltgemeli bölünebilirler. Alkali KMnO₄ ile yükseltgenme sonucu aklenlerin mono substitüe karbon atomları karboksilik asit tuzlarına ve dolayısı ile onların da asitlendirilmesi ile karşın gelen karboksilik asitlere dönüştürülebilirler. Disubstitüe karbon atomları taşıyanlar ketonlara, hiçbir substitüent taşımayan karbon atomları ise bu yükseltgeme sonucu karbondioksitde yükseltgenirler.



Potasyum permanganatın bir diğer kullanım alanı ise yapısı bilinmeyen bir bileşiğin doymamışlığı için bir kimyasal test olarak kullanılmasıdır. Bilinmeyen bir bileşiğin bir alken olması durumunda, menekşe renkli KMnO₄ çözeltisindeki Mn(VII), alkleni yükseltgeyerek kendisi indirgenerek kahve renkli bir çökelek olan mangan dioksit (MnO₂) meydana gelir.

Alkenlerin yükseltgenmeli bölünmesi için daha ılımlı bir yükseltgen ozondur. Alkenlerin ozon ile yükseltgenmesi **ozonoliz** ya da **ozonlama** olarak adlandırılır. Ozonoliz, bir aklendeki çift bağın yerinin belirlenmesinde de kullanılır. Ozonlama düşük sıcaklıkta (-78 °C) diklorometan (CH₂Cl₂) içinde gerçekleştirilir, bunu takiben çözelti dimetil sülfür ((CH₃)₂S) veya çinko/asetik

asit ile etkileştirilir. Sonuç çife bağın kırılması sonucu oluşan eğer alken simetrikse, karşın olan iki eşdeğer mol karbonil bileşiği ya da birer eşdeğer mol karbonil bileşikleri karışımıdır.



İNDİRGENME

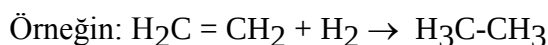
İndirgenme üç farklı yöntemle gerçekleşir.

1) Oksijenin uzaklaşması,

2) Elektron kazanılması,

3) Hidrojen katılması olup hidrojen katılması da iki farklı şekilde olur.

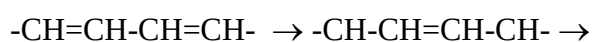
a) Hidrogenasyon: Hidrojenin doymamış bir sisteme katılması



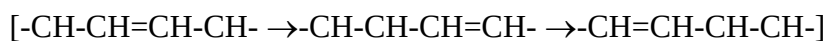
b) Hidrogenoliz: Hidrojenin, bağın kaynamasıyla birlikte katılması.

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.

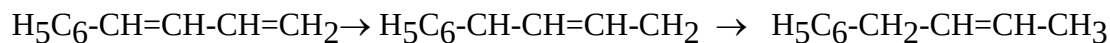


Konjugedien



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

Örneğin:



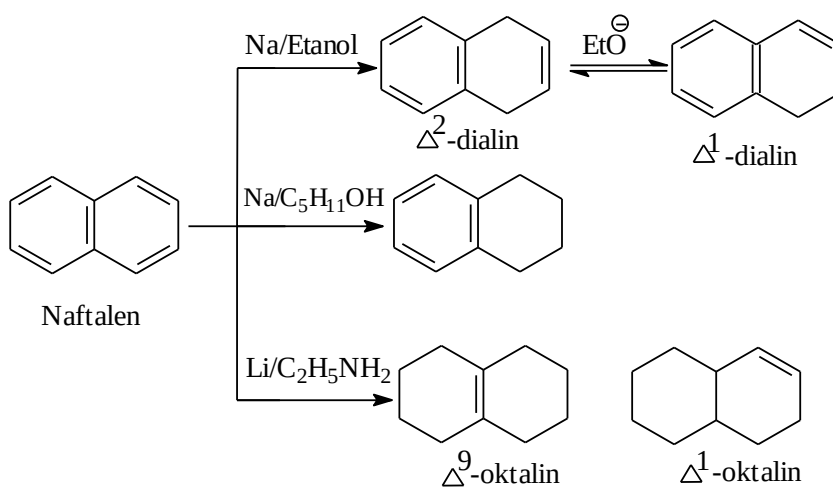
1-fenil-1,4-butadien

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:

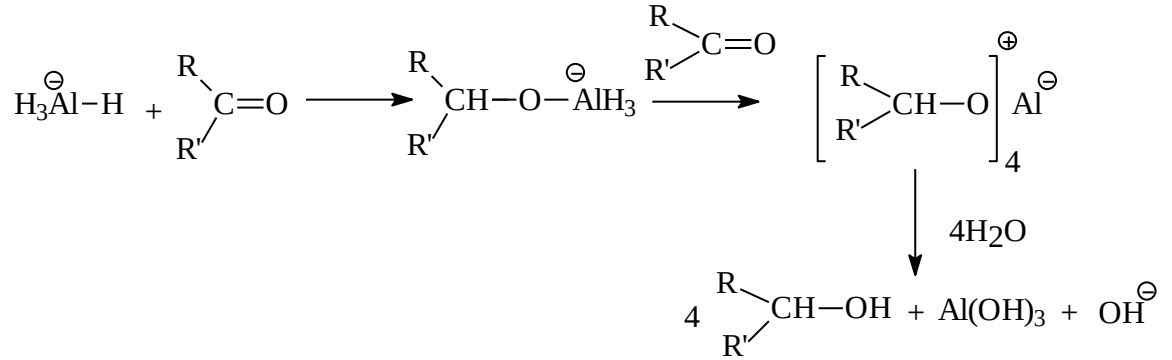


Aldehit ve Ketonların Hidrokarbonlara İndirgenmesi

- 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,

LiBH_4 kullanılır. LiAlH_4 'ün yalnız çok kuru eter veya tetrahidrofuranda kullanılabilmesine karşın NaBH_4 daha az reaktiftir.

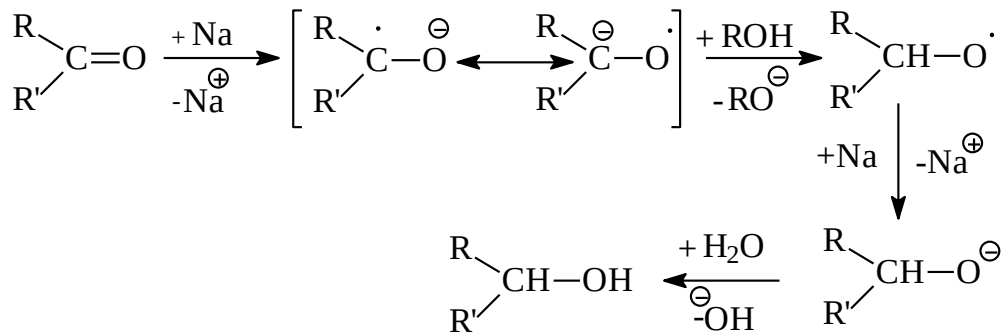


LiAlH_4 , NaBH_4 ve LiBH_4 indirgenme güçleri bakımından farklılık gösterirler. NaBH_4 yalnız aldehytleri, ketonları, iminleri ve asit klorürleri indirgeyebilirken, LiAlH_4 ayrıca karboksilli asitleri, esterleri, nitrilleri ve nitrogruplarını da indirgeyebilir.

Aldehit ve ketonlar Meervin-Pondorf-Verley indirgenmesi ile de alkollere indirgenirler. Bu indirgenmenin faydası yalnız karbonil gruplarının indirgenmesi olefinik bağlar, $-\text{NO}_2$ ve R-Hal gibi gruplarının korunmasıdır.

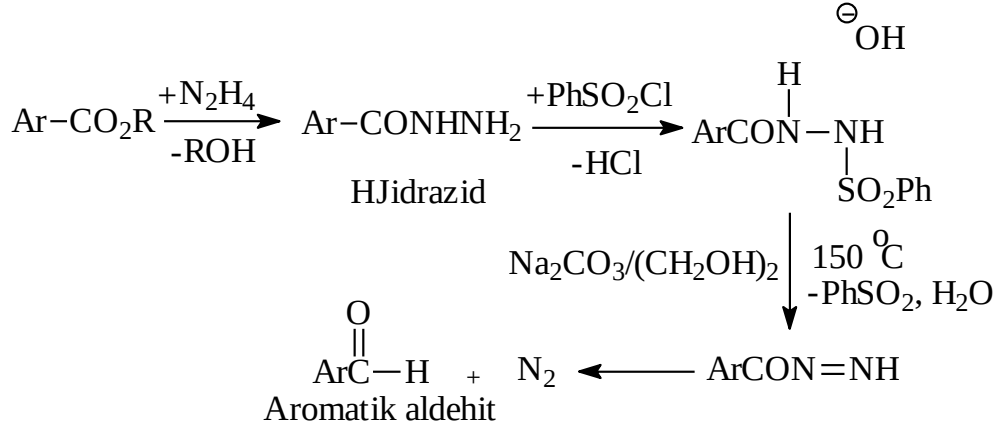
Elektron transfer eden reaktiflerle aldehit ve ketonlara indirgenmesi daha az seçimlidir; öyle ki α,β -doymamış karbonil bileşiklerinin bu reaktiflerle indirgenmesinde olefinik bağlar da indirgenir.

Örneğin Na/Alkol ile reaksiyon şu şekilde yürür.



Esterler açılın- 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 aldehytlere indirgenebilirler. Bu yöntemde ester önce

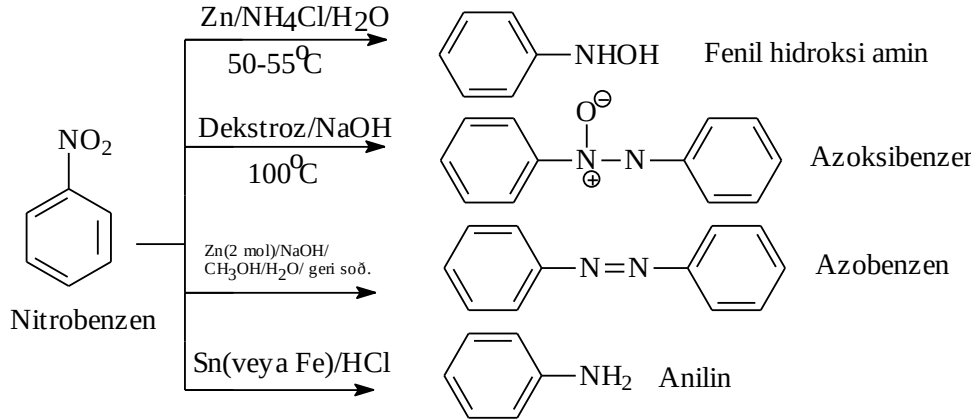
hidrazidine dönüştürülür; hidrazid benzen sülfonil klorürle ve oluşan üründe bazla muamele edilir. Bu yöntemle ancak aromatik aldehytler elde edilebilir ve verimde düşüktür.



Asit klorürleri ise Rosenmund yöntemiyle aldehytlere indirgenirler.

Aromatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesi:

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

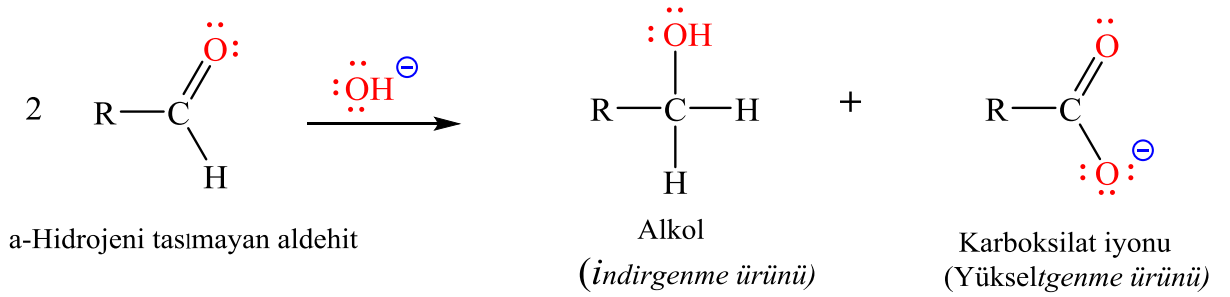


Aromatik halkada birden fazla -NO₂ grubu bulunduğundan kısmi indirgenme söz konusu ise Amonyum sülfür amaca uygun bir indirgendir. İndirgenme reaksiyonuna örnek olarak azoksi benzenin sentezi verilebilir.

CANNİZARO REAKSİYONU

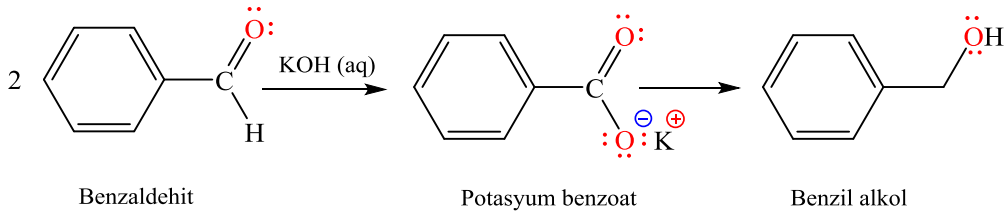
(BENZALDEHİTİN YÜKSELTGENMESİ-İNDİRGENMESİ)

α - Hidrojeni taşımayan aldehitler, derişik bazik ortamda (NaOH veya KOH) kendi molekülleri arasında bir yükseltgenme-indirgenme reaksiyonuna uğrar ve aldehidin indirgenme ürünü olan alkol ile yükseltgenme ürünü olan karboksilli asit oluşur. Aldehidin bir geri ve bir ileri yükseltgenme basamağındaki ürünlerin meydana geldiğı bu reaksiyon **Cannizzaro** reaksiyonu olarak bilinir. Bu şekildeki bir yükseltgenme-indirgenme reaksiyonu, genel olarak **disproporsiyonlanma** olarak tanımlanır. Formaldehit, trimetilasetaldehit, benzaldehit ve trikloroasetaldehit gibi α -hidrojen atomu bulundurmayan alifatik ve aromatik tüm aldehitler bazik ortamda bu tepkimeyi verirler.

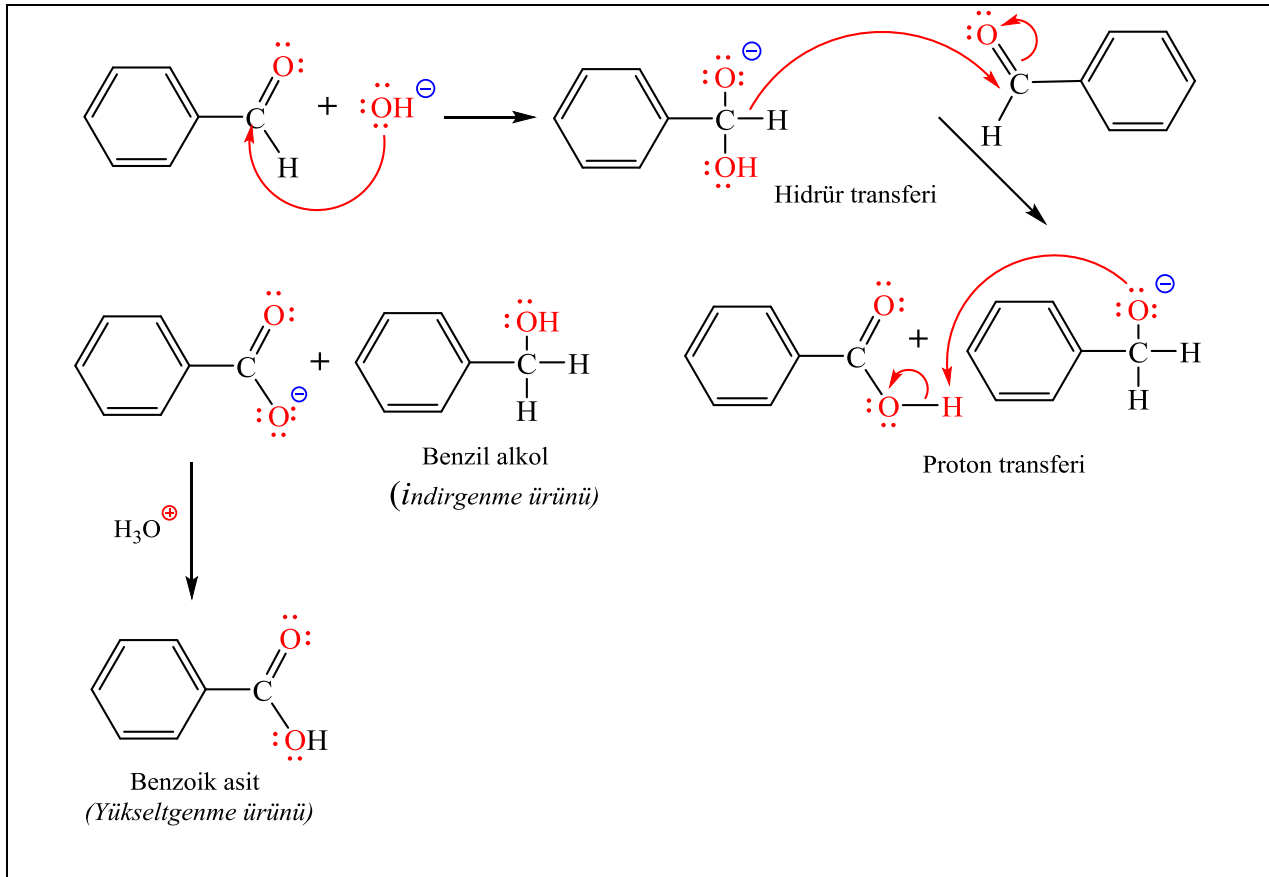


CANNİZARO REAKSİYONU (Benzaldehitin Yükseltgenmesi-İndirgenmesi)

Reaksiyon



Mekanizma



Kimyasallar:

1. KOH (5.6 g)	5. MgSO_4
2. Benzaldehit (6.4 mL)	6. Der. HCl (16 mL)
3. Eter (5 mL)	7. Su ve buz
4. NaHSO_3	

Gerekli Malzemeler: Cam şişe, 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 emülsiyon 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 NaHSO_3 çözeltisiyle ve suyla yıkanır, MgSO_4 üzerinde kurutulur. Eter evaporatörde uçurulur ve benzil alkol elde edilir.

edilir (K.N=205°C, Verim yaklaşık %80 dir).

4. Sulu faza HCl-buz karışımı dökülerek (16 mL der. HCl, 16 mL su ve 20 g buz) nötrleştirilir. Ayrılan benzoik asit süzülür, soğuk suyla yıkanır ve 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?

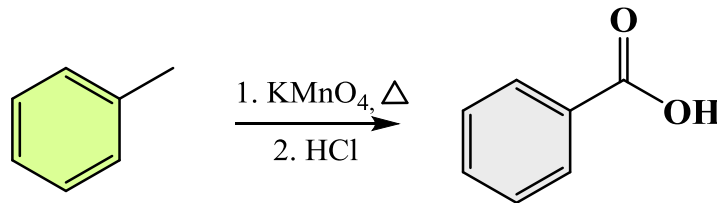
DENEY 11

YÜKSELTGENME-İNDİRGENME II

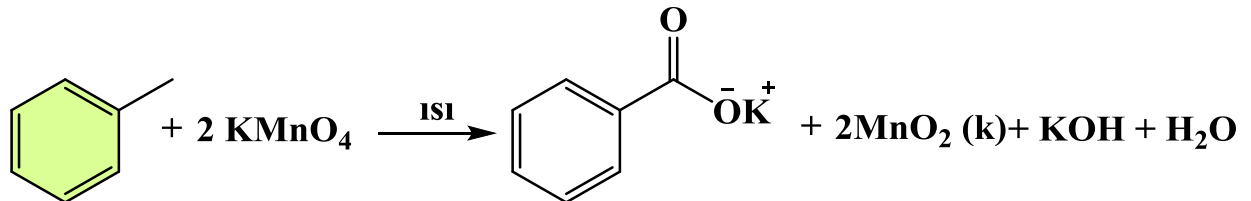
TOLUENDEN BENZOİK ASİT SENTEZİ

Toluenden benzoik asit sentezi, organik kimya laboratuvarlarında sıklıkla uygulanan klasik bir yan zincir oksidasyonu (**yükseltgenme**) deneyidir. Bu deneyde, toluenin benzilik konumundaki metil grubu ($-\text{CH}_3$), güçlü bir yükseltgen olan potasyum permanganat (KMnO_4) yardımıyla karboksil grubuna ($-\text{COOH}$) dönüştürülür.

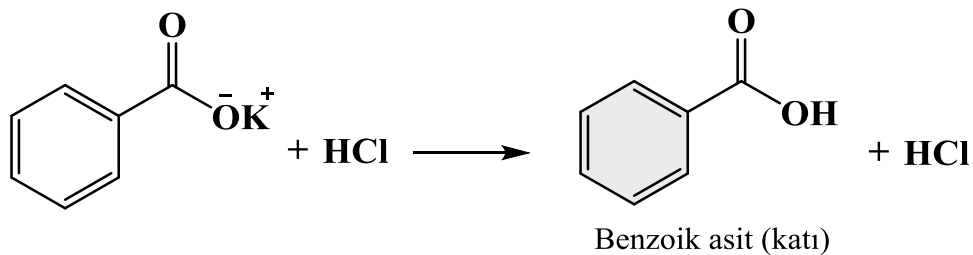
Reaksiyon:



Reaksiyon bazik/alkali ortamda (genellikle KOH veya Na_2CO_3 varlığında) gerçekleştirilir. Toluen doğrudan benzoik aside değil, önce suda çözünebilen tuzu olan **potasyum benzoata** yükseltgenir. Potasyum permanganat ise indirgenerek kahverengi bir katı olan **manganez dioksite (MnO_2)** dönüşür.



Oluşan kahverengi MnO_2 çökeleği filtrasyon (süzme) yoluyla karışımdan uzaklaştırılır. Altta kalan berrak çözeltideki potasyum benzoat tuzunu benzoik asite dönüştürmek için ortama hidroklorik asit (HCl) veya sülfürik asit (H_2SO_4) gibi kuvvetli bir asit eklenir. Suda çözünürlüğü düşük olan beyaz renkli benzoik asit kristalleri dipte çökmeye başlar.



Kimyasallar:

1. Toluen (5 mL)	4. Der. HCl (16 mL)
2. KMnO_4 (15-17 g)	5. Etanol
3. Potasyum hidroksit (KOH, 2-3 g)	7. Saf su

Gerekli Malzemeler: İki boyunlu şilifli balon (250 mL), Geri soğutucu (Reflüks düzeneği), Isıtıcı manyetik karıştırıcı ve manyetik balık, Büchner hunisi ve erleni (Vakumlu süzme için), Damlatma hunisi, Beher ve buz

Denevin Yapılışı:

1. Reaksiyon balonunun içerisine yaklaşık 45-50 mL saf su, 2-3 g KOH (veya Na_2CO_3) ve yaklaşık 5 mL tolue eklenir.
2. Karışımın üzerine 15-17 g kadar KMnO_4 katısını eklenir (Bazı protokollerde KMnO_4 sıcak suda çözülerek damlatma hunisiyle yavaşça da eklenebilir). Balona birkaç adet kaynama taşı atılır veya manyetik karıştırıcıyı yüksek devire ayarlanır. Toluen ve su birbirine karışmadığı için reaksiyonun yüzeyde yürüyebilmesi adına çok şiddetli karıştırma şarttır.
3. Geri soğutucu düzeneğinde karışım yaklaşık **1.5 - 2 saat** boyunca hafifçe kaynatılır. Reaksiyon ilerledikçe KMnO_4 'ın mor rengi kaybolacak ve koyu kahverengi MnO_2 çökeltisi oluşacaktır. Süre sonunda ısıtıcıyı kapatılarak karışımın oda sıcaklığına gelmesi sağlanır.
4. Eğer ortamda hâlâ mor renk (KMnO_4 artığı) varsa, birkaç damla etanol ekleyerek fazla permanganat indirgenir. Karışımı Büchner hunisi kullanarak vakum altında süzülür ve oluşan kahverengi MnO_2 katısı filtre kağıdında kalacaktır.
5. Süzüntüdeki potasyum benzoat tuzunu tamamen geri kazanmak için filtredeki katı az miktarda sıcak suyla yıkanarak süzüntüye ekleyin. Elde edilen süzüntü berrak ve renksiz/hafif sarımsı olmalıdır.
6. Berrak süzüntüyü bir behere alınır ve beher buz banyosuna yerleştirilerek soğutulur. Soğuk çözeltiye, bagetle sürekli karıştırarak konsantre Hidroklorik Asit (HCl) damla damla ilave edilir. pH kağıdı ile kontrol edilerek ortam iyice asidik ($\text{pH} < 3$) olana kadar asit eklemeye devam edilir. Bu esnada yoğun, beyaz renkli benzoik asit kristalleri çökmeye başlayacaktır.
7. Çökelmenin tamamlanması için beheri 10-15 dakika daha buzlu suda bekletilir. Oluşan beyaz benzoik asit kristallerini yeniden Büchner hunisinden süzülür ve katı az miktarda

buzlu soğuk su ile yıkanarak üzerindeki asit ve tuz kalıntıları uzaklaştırılır.

8. Elde edilen ham benzoik asidi kurumaya bırakılır (veya etüvde kurutulur) ve tartarak verim hesabı yapılır. Daha saf kristaller elde etmek için, ham ürünü minimum miktardaki sıcak suda çözüp tekrar soğumaya bırakarak yeniden kristallendirilebilir. Benzoik asidin erime noktası 122 °C'dir.

Uyarı!!!

Toluen uçucu, kolay alevlenebilen ve solunması zararlı bir kimyasaldır; bu yüzden deneyin kaynatma ve hazırlık aşamaları kesinlikle **çekerek** altında yapılmalıdır.

Potasyum permanganat ciltte ve kıyafetlerde kalıcı kahverengi lekeler bırakır. Bu lekeleri temizlemek için laboratuvarında sodyum metabisülfid veya oksalik asit çözeltisi kullanılabilir. Deney boyunca koruyucu eldiven ve gözlük takılması zorunludur.

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?

DENEY 12

ESTER KONDENZASYONU REAKSİYONLARI (ASETOASETİK ESTER SENTEZİ)

Ester kondenzasyonu, iki ester molekülünün veya bir ester ile başka bir karbonil bileşiğinin, baz katalizörlüğünde bir araya gelerek β -keto ester veya 1,3-dikarbonil bileşikler oluşturduğu, organik kimyadaki en önemli karbon-karbon (C-C) bağı oluşum reaksiyonlarından biridir. Bu gruptaki en önemli ve en çok bilinen reaksiyon **Claisen Kondenzasyonu**dur.

1. Claisen Kondenzasyonu (En Temel Ester Kondenzasyonu)

α -hidrojeni (karbonil karbonunun yanındaki karbondaki bulunan hidrojen) içeren iki ester molekülünün, kuvvetli bir baz (genellikle esterin alkol grubuna uygun bir sodyum alkoksit) eşliğinde reaksiyona girerek β -keto ester oluşturmaktadır.

Genel Denklem:



Örnek: İki molekül etil asetatın reaksiyonundan **etil asetoasetat** (bir β -keto ester) sentezlenir.

Reaksiyon Mekanizması (Adım Adım)

- Enolat İyonu Oluşumu:** Baz (örn. etoksit), esterin α -hidrojenini kopararak rezonansla kararlı bir enolat iyonu (nükleofil) oluşturur.
- Nükleofilik Saldırı:** Oluşan enolat iyonu, henüz reaksiyona girmemiş olan ikinci ester molekülünün elektrofilik karbonil karbonuna saldırır. Tetrahedral bir ara ürün oluşur.
- Ayrılan Grubun Uzaklaşması:** Tetrahedral ara ürünündeki alkoksit iyonu ($-\text{OR}'$) ayrılır ve karbonil bağı yeniden oluşur.
- Son Adım (Dengeyi Sağa Kaydıran Adım):** Oluşan β -keto esterin iki karbonil arasındaki α -hidrojenleri aşırı asidiktir. Ortamdaki baz bu hidrojeni hızla koparır ve kararlı bir konjuge anyon oluşturur. Reaksiyonu tamamlamak için ortama asit (H_3O^+) eklenerek nötr β -keto ester elde edilir.

2. Çapraz (Karışık) Claisen Kondenzasyonu

Çapraz (Karışık) Claisen Kondenzasyonu, iki farklı esterin veya bir ester ile alfa-hidrojeni (α -H) bulunan bir ketonun/aldehitin bazik ortamda birleşerek β -keto ester veya β -diketon oluşturduğu bir reaksiyondur. Bu reaksiyonun laboratuvarında verimli olabilmesi için, esterlerden birinin alfa-hidrojeninin (α -H) bulunmaması gerekir. Aksi takdirde, ortamda çok sayıda ürünün oluştuğu karışık ve verimsiz bir reaksiyon gerçekleşir.

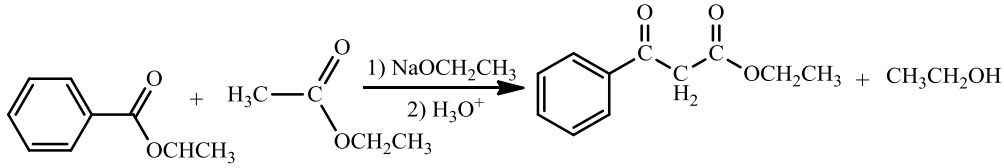
Aşağıda en yaygın ve verimli iki farklı çapraz Claisen kondenzasyonu örneği yer almaktadır:

Örnek 1: İki Farklı Ester Arasında (Alfa-Hidrojeni Olmayan Ester Kullanımı)

Bu örnekte, alfa-hidrojeni olmayan etil benzoat ile alfa-hidrojeni bulunan etil asetat reaksiyona sokulur.

- **Ester 1 (Enolat oluşturmamayan):** Etil benzoat ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_2\text{CH}_3$) → Alfa-hidrojeni yoktur, bu yüzden nükleofil tarafından saldırıya uğrayan taraftır (açılleyici ajan).
- **Ester 2 (Enolat oluşturan):** Etil asetat ($\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$) → Alfa-hidrojeni vardır, baz (Sodyum etoksit) bu hidrojeni kopararak enolat iyonunu oluşturur.

Reaksiyon Denklemi:



Ürün: Etil benzolasetat (Bir β -keto ester)

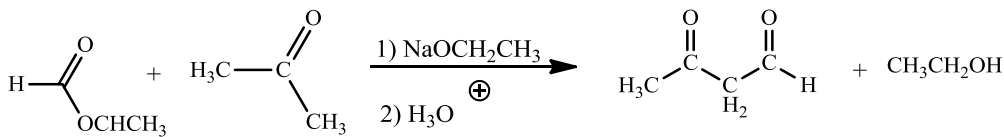
Örnek 2: Bir Ester ile Bir Keton Arasında

Ketonların alfa-hidrojenleri, esterlerin alfa-hidrojenlerine göre daha asidiktir. Bu nedenle baz, öncelikle ketonun hidrojenini koparır ve keton enolatı oluşur. Oluşan keton enolatı, estere saldırır.

Bu örnekte alfa-hidrojeni olmayan etil format ile aseton reaksiyona sokulur.

- **Ester:** Etil format ($\text{HCOOCH}_2\text{CH}_3$) → Alfa-hidrojeni yoktur.
- **Keton:** Aseton (CH_3COCH_3) → Alfa-hidrojeni baz tarafından koparılıp enolota dönüşür.

Reaksiyon Denklemi:



Ürün: 2,4-Pentandion (Bir β -diketon)

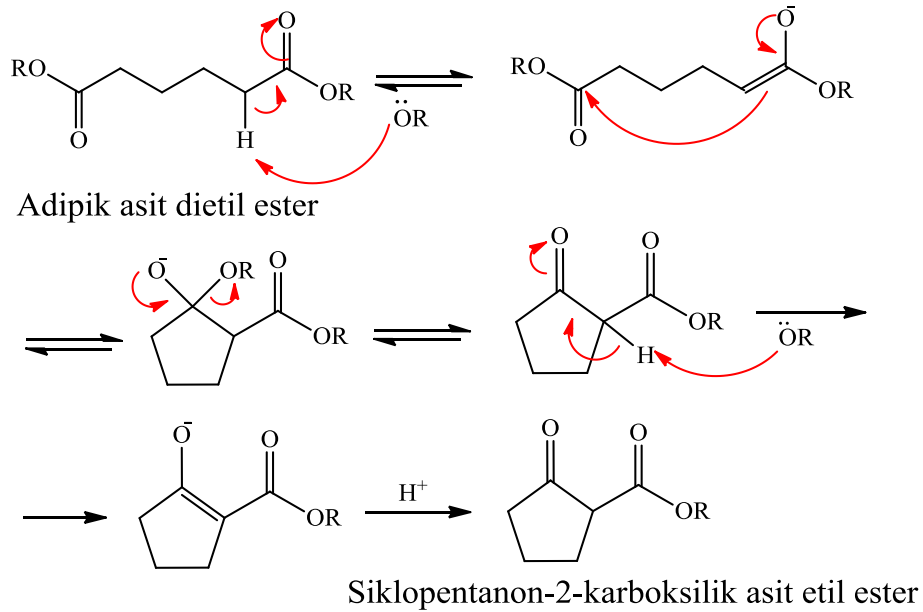
Reaksiyonun Başarılı Olma Kuralları

1. Açılleyici (Hedef) Ester seçimi: Reaksiyonun tek bir ürün vermesi için etil benzoat, etil format, dietil karbonat veya dietil oksalat gibi alfa-hidrojeni olmayan esterler tercih edilir.
2. Baz Seçimi: Yan reaksiyonları (sabunlaşma veya transesterifikasyon) önlemek için kullanılan baz, esterin alkol kısmıyla aynı olmalıdır (Örn: Etil esterler için Sodyum etoksit, $\text{NaOCH}_2\text{CH}_3$).

3. Dieckmann Kondenzasyonu (Molekül İçi Claisen)

Dieckmann Kondenzasyonu, iki ester grubuna sahip bir molekülün (diester), bazik ortamda kendi içinde halkalaşarak bir alkali metal enolatı üzerinden β -ketoester oluşturduğu molekül içi (intramoleküler) bir Claisen kondenzasyonudur. Bu reaksiyon genellikle 5 veya 6 üyeli halkaların sentezinde çok verimlidir. En yaygın ve klasik reaksiyon örneği, Adipik asit dietil esterinin (Dietil adipat) halkalaşarak Siklopentanon-2-karboksilik asit etil ester oluşturmasıdır.

Reaksiyonun Genel Denklemi



Reaksiyon Mekanizması

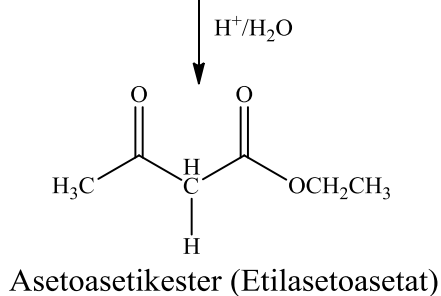
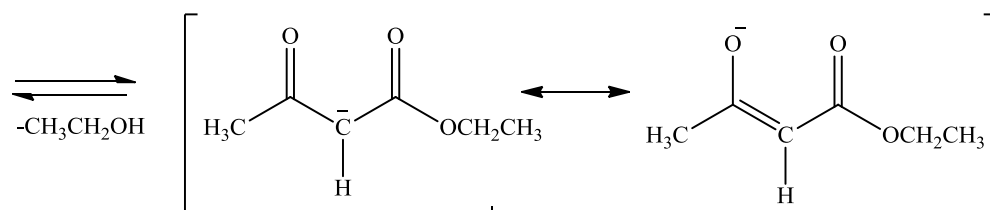
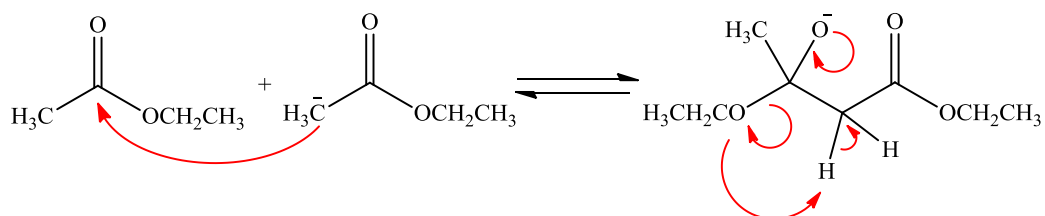
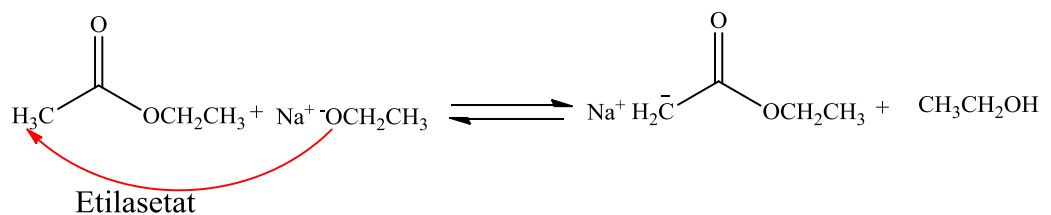
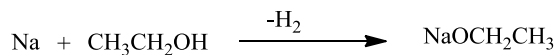
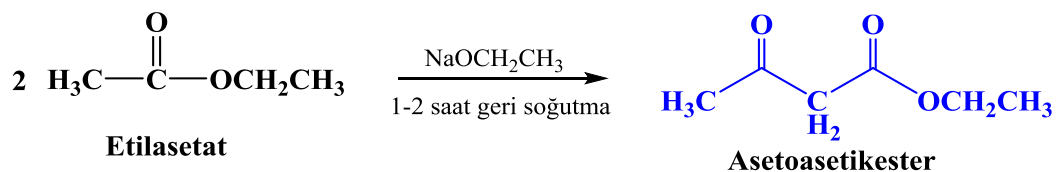
Reaksiyon temel olarak 4 ana basamakta gerçekleşir:

1. **Enolat İyonu Oluşumu:** Sodyum etoksit (NaOEt) gibi güçlü bir baz, dietil adipatın ester gruplarından birine komşu olan (α konumundaki) asidik bir protonu koparır. Bu işlem sonucunda kararlı bir enolat iyonu (karbanyon) oluşur.
2. **Nükleofilik Saldırı (Halkalaşma):** Oluşan bu nükleofilik karbon, molekülün diğer ucunda yer alan elektrofilik ester karbonuna içeriden saldırır. Bu basamakta 5 üyeli halka yapısı meydana gelir ve tetrahedral bir ara ürün oluşur.
3. **Ayrılan Grubun Uzaklaşması:** Tetrahedral ara üründeki oksijenin negatif yükü geri dönerken, etoksit iyonu ($-\text{OEt}$) ayrılan grup olarak molekülden ayrılır. Böylece β -keto ester yapısı elde edilir.
4. **Son Asitlendirme:** Oluşan β -keto esterin iki karbonil grubu arasındaki proton çok asidiktir ve ortamdaki baz tarafından hemen koparılarak kararlı bir enolat tuzu oluşturur. Reaksiyonu tamamlamak ve hedef ürün olan Siklopentanon-2-karboksilik asit etil esteri elde etmek için ortama zayıf bir asit (H_3O^+) eklenir.

4. Ester Kondenzasyonlarında Dikkat Edilmesi Gereken Önemli Noktalar

- **Baz Seçimi:** Katalizör olarak kullanılan alkoksit bazının alkil grubu, esterin alkol grubu ile aynı olmalıdır. Örneğin; etil asetat kullanılırken baz olarak sodyum etoksit ($\text{NaOCH}_2\text{CH}_3$) seçilir. Farklı bir baz kullanılırsa transesterleşme (ester değişimi) yan reaksiyonu gerçekleşir ve ürün saflığı bozulur.
- **En Az İki α -Hidrojeni Şartı:** Claisen kondenzasyonunun başarıyla tamamlanabilmesi için, nükleofil olarak atak yapacak esterin en az 2 adet α -hidrojenine sahip olması gerekir. Çünkü reaksiyonun son adımında bazın asidik protonu koparıp dengeyi ürünler yönüne kaydırması şarttır. Single α -hidrojeni olan esterler bu reaksiyonu çok düşük verimle verir veya vermez.

ASETOASETİK ESTER (ETİL ASETOASETAT) SENTEZİ



M.A (Asetoasetikester): 130.14 g/mol

Kaynama noktası (Asetoasetikester) : 180-181 °C

Kimyasallar : Sodyum metali, Mutlak etanol, Etil asetat, %10 HCl, Dietil eter, Susuz Na₂SO₄

Gerekli Malzemeler : Yuvarlak dipli balon Gerisoğutucu, Huni, Süzgeç kağıdı.

Denevin yapılışı:

1. Kuru bir balona **40 mL mutlak etanol** konulur.

2. **1.8 g sodyum metali** küçük parçalar halinde hazırlanır.

3. Sodyum metali **yavaş ve dikkatli bir şekilde** etanole eklenir.
4. Reaksiyon sırasında hidrojen gazı çıkışı gözlenir. Sodyum tamamen çözününceye kadar beklenir. Böylece **sodyum etoksit çözeltisi** hazırlanmış olur.
5. Hazırlanan sodyumetoksit çözeltisinin üzerine **15 mL etil asetat** yavaşça eklenir.
6. Balona geri soğutucu takılır. Karışım **1-2 saat geri soğutucu altında kaynatılır**. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım oda sıcaklığına kadar soğutulur.
7. Üzerine **%10 HCl çözeltisi yavaş yavaş** eklenir. Karışım sürekli karıştırılır. pH yaklaşık **5-6** oluncaya kadar HCl ilave edilir.
8. Karışım ayırma hunisine aktarılır. **15-20 mL** dietil eter ilave edilir. Karıştırılır ve fazların ayrılması beklenir. Organik faz alınır. Organik faz susuz Na_2SO_4 ile kurutulur. Kurutucu süzülür. Eter uzaklaştırılır. Elde edilen ürün tartılır. Teorik verim yaklaşık 9 gr dir. Ürün renksiz veya açık sarı sıvı şeklindedir.

Sorular:

1. Sodyum etoksit nasıl hazırlanır ?
2. Asetoasetik ester sentezinde gerçekleşen reaksiyonun adı nedir?
3. 15 mL etil asetatın teorik olarak kaç gram 15 mL etil asetatın teorik olarak kaç gram etil asetoasetat (asetoasetik ester) elde edilir hesaplayın ?

DENEY RAPORU

Deneyin Adı:	
Adı ve Soyadı :	Tarih: /20
Numarası :	Deney Nosu:
<u>Deneyin Amacı:</u>	
<u>Reaksiyon Denklemi:</u>	
Molekül ağırlığı:	
<u>Kimyasallar</u>	Miktarları (..... mol)
1.	
2.	
3.	
4.	
5.	
6.	
<u>Deney Düzenekleri:</u> 1. 2. 3. 4. 5. 6.	<u>Sekilleri:</u>

Denevin Yapılışı:

% Verim: k.n.= veya e.n.=

Reaksiyon Veriminin Hesaplanması:

Sentezlenen Bileşiklerin ¹H-NMR ve IR Edilen Dataları:

NMR	Kimyasal kayma değeri (δ, ppm)	İntegral	Proton türü	IR	Pik Türü	Dalga Boyu (λ, cm ⁻¹)
a				a		
b				b		
c				c		
d				d		
e				e		
f				f		

Deneyin Teslim Tarihi:

Sorumlu Öğretim Elemanı ve İmzası: