

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN FAKÜLTESİ KİMYA BÖLÜMÜ

ORGANİK KİMYA LABORATUVARI

Trabzon 2023

HAZIRLAYANALAR

Prof. Dr. Ahmet DEMİRBAŞ

Prof. Dr. Neslihan DEMİRBAŞ

Prof. Dr. Olcay BEKİRCAN

Prof. Dr. Yasemin ÜNVER

Prof. Dr. Nuran KAHRİMAN

Doç. Dr. Nuri YILDIRIM

Dr. Fatih ÇELİK

İÇİNDEKİLER

- DENEY 1** Yükseltgenme-İndirgenme (Canizzaro reaksiyonu)
- DENEY 2**
- DENEY 3** Nükleofilik Alifatik Substitüsyon(Etil Bromür)
- DENEY 4** Karbon-Heteroatom Çok Katlı Bağlara Katılmalar(Benzaldehit Fenilhidrazon)
- DENEY 5** Moleküler Cevrilmeler (α -metil indol)
- DENEY 6** Nükleofilik Aromatik Substitüsyon(o-p nitrofenol)
- DENEY 7** Karbon-Karbon Çok Katlı Bağlara Katılmalar (Sikloheksanol)
- DENEY 8** Eliminasyon (Sikloheksen)
- DENEY 9** Elektrofil Aromatik Substitüsyon (m-Dinitro benzen)
- DENEY 10** Nükleofil Açıl Substitüsyon (Asetoasetik ester)

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.
- Laboratuvarında 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 ağızını açık bırakmayınız.**
- **Laboratuara başlamadan önce denemelerin teori ve pratiğini iyice öğreniniz.**

LABORATUVAR KAZALARI VE İLK YARDIM

YANGINLAR

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

Yangın anında derhal itfaiyeye haber verilmelidir.

PATLAMALAR

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

KESİKLER

Kesik küçük ise, birkaç dakika sıkılarak kanatılır ve kesik içinde cam kalmamasına dikkat edilir, sonra hidrojen peroksitli su ile yıkanır ve kesik üzerine yara tozu konarak sarılır. Derin kesiklerde doktora başvurulur ve ilk yardım olarak, kan kaybını önlemek

için kanayan yerin hemen üstü kuvvetlice sıkılır, fakat bu devamlı sıkma beş dakikayı geçmemelidir.

YANIKLAR

Yanıklar su ile yıkanmamalıdır. Hafif yanıklarda deri kabarmamıştır. Yanık önce alkolle yıkanmalı, sonra vazelin veya yanık merhemi sürülerek üstü açık bırakılmalıdır. Ağır yanıklarda, ya da derinin kızardığı, parlaklaştığı yanıklarda geçikmeden taze hazırlanmış % 5 lik tannen çözeltisi veya % 1 lik sodyum bikarbonat çözeltisi sürülüp, 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 sürülür.

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.

GÖZ KAZALARI

Hemen doktora başvurmak gerekir. Geçikme tehlikeli olabilir.

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

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

Brom (Br₂): Bol su ile iyice yıkandıktan sonra % 1'lik sodyum bikarbonat (NaHCO₃) çözeltisi ile yıkanır.

ZEHİRLENMELER

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

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 mağnezyum 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, mağnezyum veya sodyum sülfat gibi bir müşhil verilir.

Kimyasallar İçin Tehlike Uyarı İşaretleri

Risk Piktogramları (GHS Düzenlemeleri)		
Risk Kategorileri	Uyarı İbaresini	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 evre 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 İbaresini

Risk Piktogramları

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

www.kimyaevi.org

2 LABORATUVAR GÜVENLİĞİ ve DEPOLAMA

sample 1.06007.1000 31.12.10 11

CH₃OH
1 l + 0.79 kg
M + 32.04 g/mol

Specification:
Purity (GC) 99.9 %
residue on evaporation 2.0 mg/l
Water 0.02 %
Colour 10 Hazen
Density (d₂₀ °C) 0.791 - 0.793 g/cm³
Boiling point 64 - 65 °C
Acidity 0.0002 meq/g
Absorbity 0.0002 meq/g
Gradient grade (at 250 nm) 2.0 mAU
Fluorescence (at 250 nm) 1.0 mAU
Fluorescence (at 250 nm) 0.3 mAU
Transmission (at 220 nm) 3.0 %
Transmission (at 250 nm) 83 %
Absorbance (at 220 nm) 0.17
Filtered by 0.2 µm filter
Suitable for UPLC / UHPLC / Ultra HPLC - instruments

**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

4 022536 071060

UN 1230

Danger. Highly flammable liquid and vapour. Toxic if inhaled. Toxic in contact with skin. Toxic if swallowed. Causes damage to organs. Keep away from heat/sparks/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/Funkenvollener Flamme/heißen Oberflächen fernhalten. Nicht rauchen. Behälter dicht verschlossen halten. Schutzhandschuhe/Schutzkleidung/Augenschutz/Gesichtsschutz tragen. Bei Exposition: Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM 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/flammes/particules sur les surfaces chaudes. - Ne pas fumer. Maintenir le récipient fermé de manière étanche. Porter des gants de protection/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/incendi/flamme/particelle ricadute - Non fumare. Tenere il recipiente ben chiuso. Indossare guanti/indumenti protettivi/Proteggere gli occhi/Proteggere il viso. IN CASO DI ESPOSIZIONE: Contattare immediatamente un CENTRO ANTIVENENI 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, flama abierta 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 ANTIVENENOS 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. Mantenha afastado do calor/faísca/chama aberta/superfícies quentes. - Não fumar. Mantenha o recipiente bem fechado. Use luvas de proteção/evitatório 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. Verreijder houden van warmte/vonken/open vuur/hete oppervlakken - niet roken. In goed gesloten verpakking bewaren. Bescherm uw handen/voeten/beschermende kleding/loop-/bescherming/gelaatsbescherming dragen, bij blootstelling: Onmiddellijk een vergiftigingscentrum of een arts raadplegen.



Önemli GHS sembolleri (piktogramları)



TEHLİKE SEMBOLLERİ VE AÇIKLAMALARI



Yeni sembol	E (Explosive): Patlayıcı	Eski sembol
	<p>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.</p>	



Yeni sembol	O (oxidative): Oksitleyici	Eski sembol
	<p>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.</p>	


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


Yeni sembol	F (Flammable): Yanıcı, parlayıcı F+ (Extremely Flammable): Aşırı yanıcı, parlayıcı	Eski sembol
	<p>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.</p>	

Yeni sembol	C (Corrosive) : Koroziif	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 (Health effect) : Sağlık etkisi	
	İnsan sağlığında, kısa veya uzun dönemli hasar verebilirler (R40, R45-R47). Vücut/cilt ile temas ettirilmemeli, ağız yoluyla alınmamalı ve solunmamalıdır. Kanser 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

YÜKSELTGENME

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

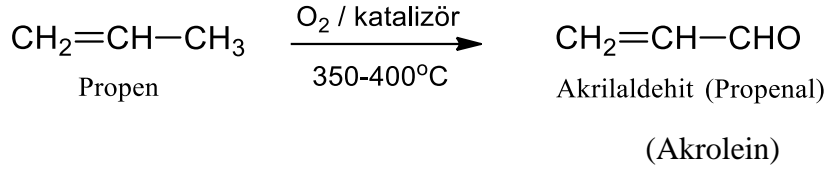
Bu açıklamaya uygun olarak nitrat asidi, hidrojen peroksit, perasitler, SeO_2 , Cl_2 , Br_2 , Kromik asit, $KMnO_4$, kurşun tetraasetat gibi güçlü elektrofil reaktifler yükseltgen olarak uygun bileşiklerdir.

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 sözü 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.

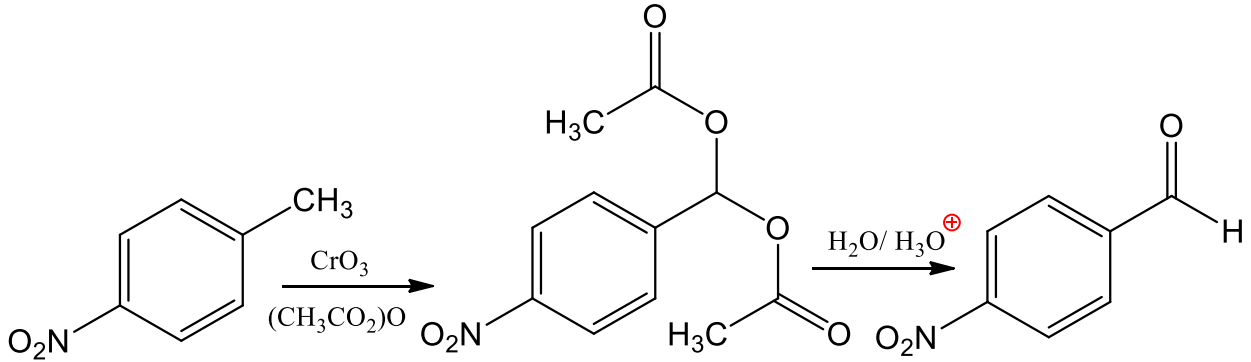
Bir metil veya metilen grubunun bir olefinik (doymamış) bağla aktive edilmesi sonucu her zaman doymamış karbonil bileşikleri elde edilemez. Çünkü karbon-karbon çifte bağları ($C=C$) asidik yükseltgeyiciler ve $KMnO_4$ ile alkil gruplarından daha hızlı reaksiyona girer. Ancak oksijen ve SeO_2 gibi yükseltgeyiciler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



Metillenmiş Aromatik Bileşiklerin Aldehitlere Yükseltgenmesi

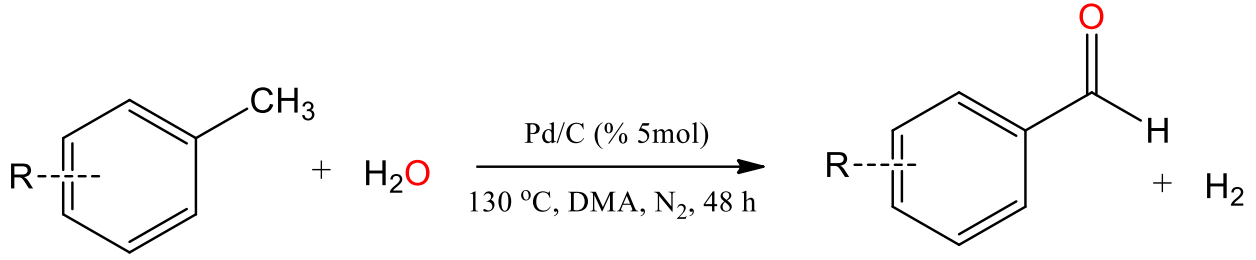
Metillenmiş aromatik bileşiklerin aromatik aldehitlere yükseltgenmesinde büyük güçlüklerle karşılaşılır. Çünkü oluşan aldehitler yükseltgenlere karşı başlangıç bileşiklerine göre daha etkin (reaktif) olduklarından reaksiyon ortamında mevcut yükseltgeyici ile kolaylıkla karboksilli asitlere yükseltgenirler. 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](#)” (Alkylarenlerin Su ile Aromatik Ketonlara veya Benzaldehitlere Seçici Oksidasyonu) başlıklı, 2022 yıl, 24(5) cilt, ve 1152-1157 sayfa, nolu makalede buna ilişkin bir bir araştırma sonuçlarına ulaşılabilir. Bu çalışmada, alkylarenlerin sulu ortamda Pd/C ile aromatik benzaldehitlere seçici oksidasyonunun yüksek verimlerle başarılı olduğu görülmektedir. Reaksiyon aşağıda gösterildiği gibi Pd/C *N,N*-

dimethylacetamide (DMA) ve N₂ atmosferinde 130°C'de 48 saatlik bir reaksiyon süresi ile tamamlanmaktadır.



Bu çalışmada, tek oksijen donörü olarak su ile alkilenleri 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 (H₂) tek yan üründür. Ürünlere dâhil edilen oksijen atomunun sudan geldiği, ¹⁸O izotop etiketli su ile gerçekleştirilen reaksiyondan elde edilen ürünün kütle (MS) analizi ile doğrulanmıştır.

Primer ve Sekonder Alkollerin Aldehit ve Ketonlara Yükseltgenmesi

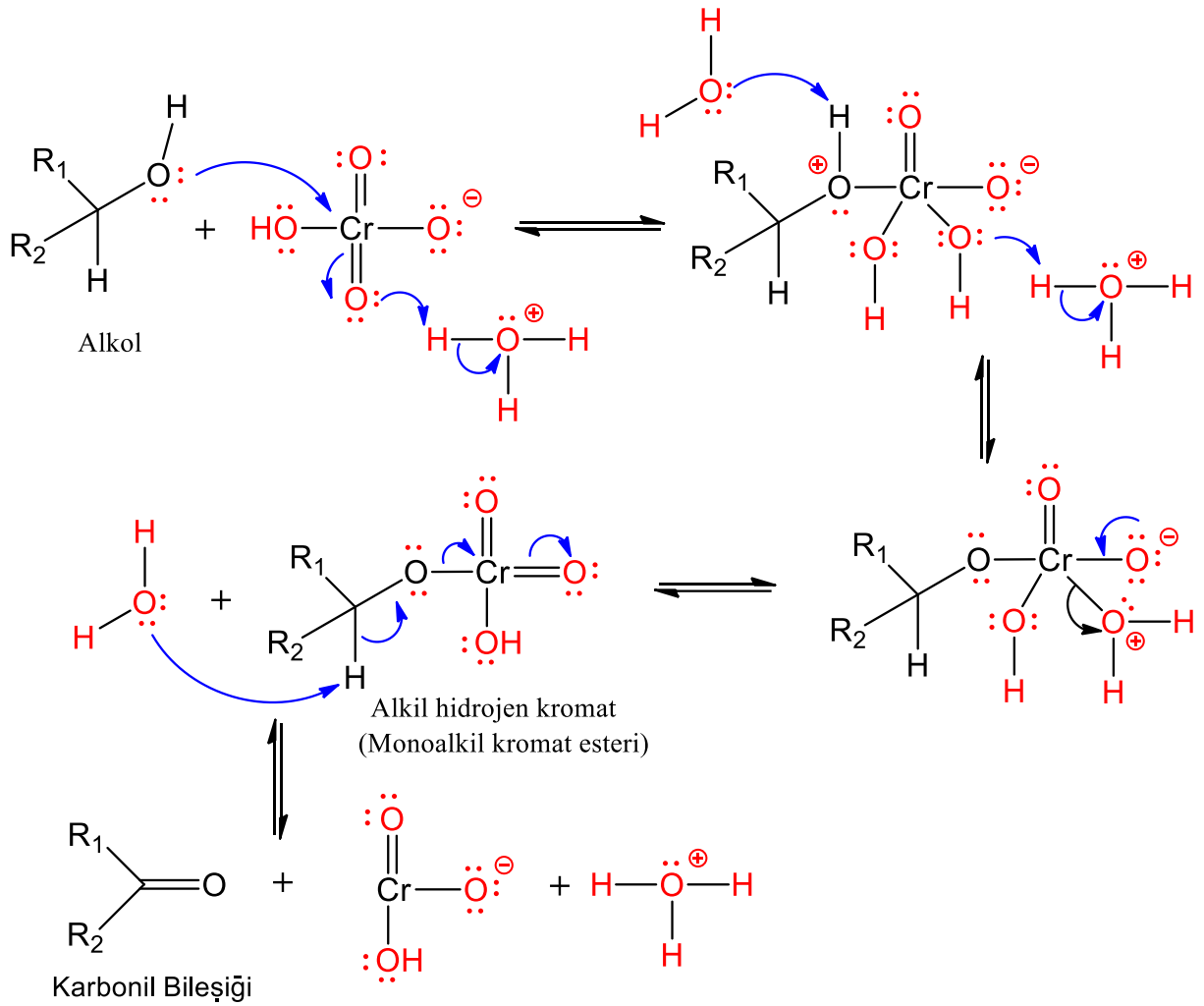
Alkollerin yükseltgenmesinde çoğunlukla kromat asidi (H₂CrO₄), bikromat (HCrO₄⁻)/H₂SO₄, HNO₃, MnO₂ ve SeO₂ kullanılır.

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, R_1 , R_2 ve H = Alkil ise bileşik 3° alkol // R_2 ve R_1 = Alkil ise bileşik 2° alkol // R_1 = Alkil $R_2 = H$ ise bileşik 1° alkoldür.

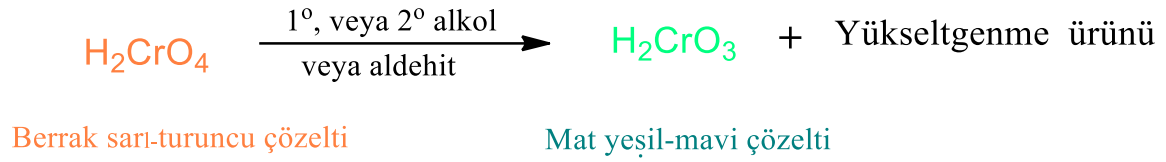
Kromat asidi (Jones reaktifi) ile yükseltgenmede, alkol nükleofil olarak kromat asidine saldırır ve bir su molekülünün ayrılmasıyla bir kromat esterleri oluşur. Reaksiyonun daha sonraki adımında kromat esterlerinden alkolün H atomu çıkarılır ve böylece krom altı (VI) değerlikli halden dört (IV) değerlikli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

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

Üflemeyle Alkol Testi

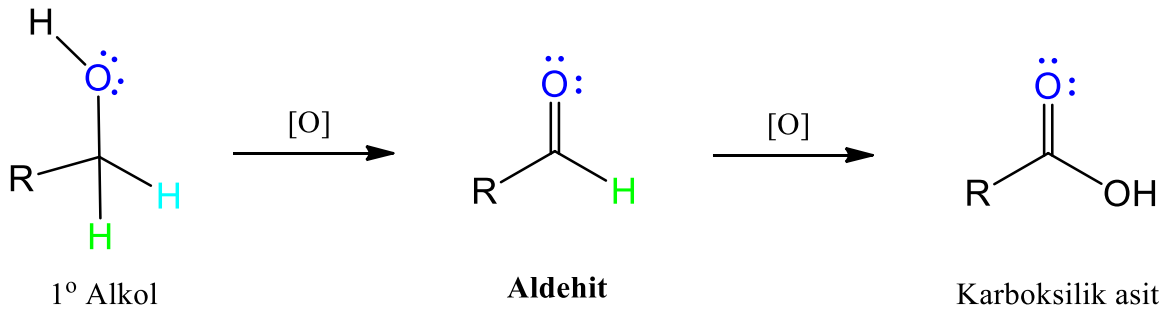
Kolluk kuvvetleri, bir kişinin kanındaki alkol seviyesini belirlemek için çeşitli cihazlardan herhangi birini kullanabilir. Bu cihazlardan ikisi, etanolün yükseltgenerek asetik

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 ($K_2Cr_2O_7$) 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.

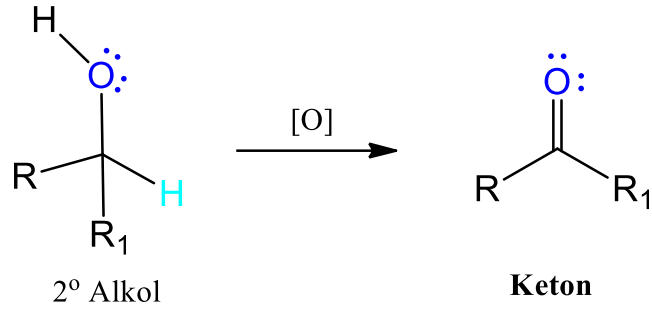


Daha yeni bir cihaz elektrokimyasal teknolojiyi kullanır. Alkol, dört proton ve dört elektronla birlikte asetik asit üretmek için bir platin elektrotta yükseltgenir. Elektrokimyasal hücrede ortaya çıkan elektron akışı saptanır ve kandaki alkol konsantrasyonu açısından derecelendirilir. Üçüncü bir cihaz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

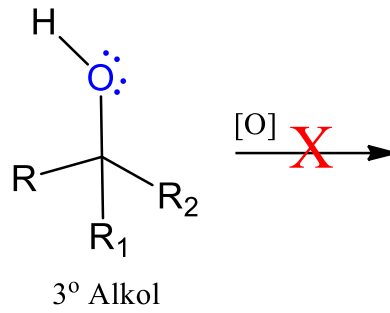
Alkollerin yükseltgenmesinde bir sonraki yükseltgenme basamağı karbonil bileşiği adımıdır. Dolayısı ile kromat asidi (Jones reaktifi) ile yükseltgenmede, birincil alkoller ilk olarak aldehitlere eğer onlar da oluşur oluşmaz reaksiyon ortamından uzaklaştırılmaz ise takiben karboksilik asitlere kadar yükseltgenirler.



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



Üçüncül (tersiyer) alkoller ise karbonil bileşiklerine yükseltgenmezler.

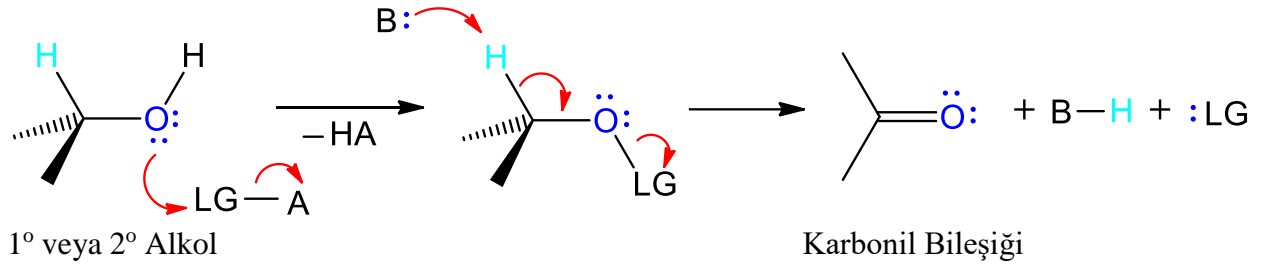


Yukarıda reaksiyon denklemleri verilen tüm bu yükseltgenmelerdeki ortak nokta, yükseltgenme ile birlikte alkol veya aldehit karbonundan bir hidrojen atomunun uzaklaştırılmasıdır. Üçüncül (tersiyer) alkoller, alkol karbonunda ve ketonlar da karbonil karbonunda hidrojen içermediklerinden bu yöntemle yükseltgenemezler.

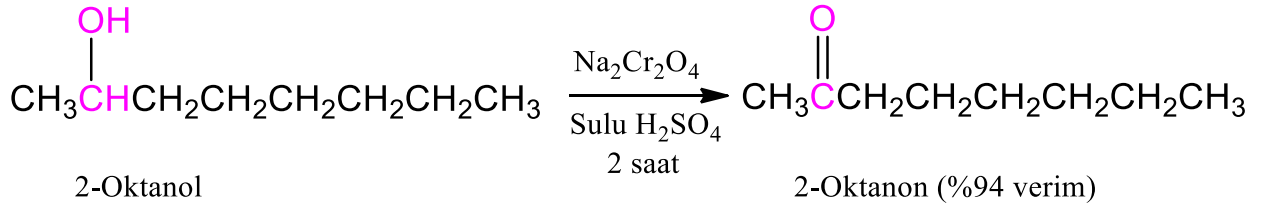
Birincil ve ikincil alkollerin yükseltgenmesi aynı mekanizmayı izler, reaksiyon sırasında alkol oksijeni üzerine geçici olarak kolay ayrılan bir gurup yerleştirilir. Reaksiyon, hidroksil gurubu karbonundan bir hidrojenin proton şeklinde koparılması ve ayrılan gurubun oksijen üzerinden uzaklaşmasını izler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

Eliminasyon ile alkol oksidasyonuna ilişkin genel tepkime mekanizması aşağıda verilmiştir.

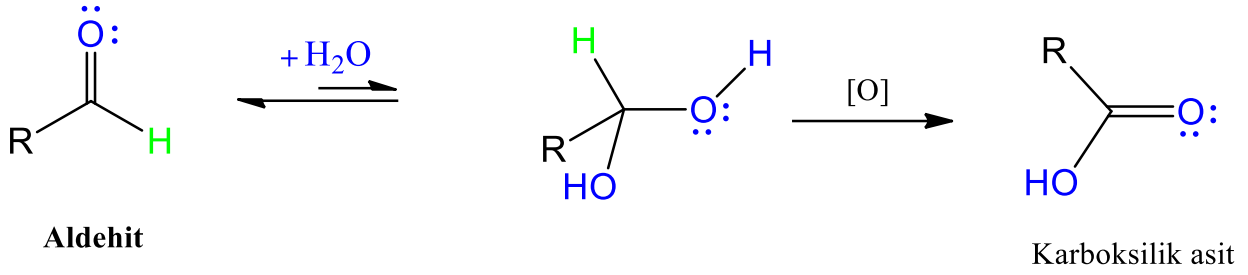
Eliminasyonla Alkol Yükseltgenme Mekanizması



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 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 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 oluşmaz, eğer ortamdaki su 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



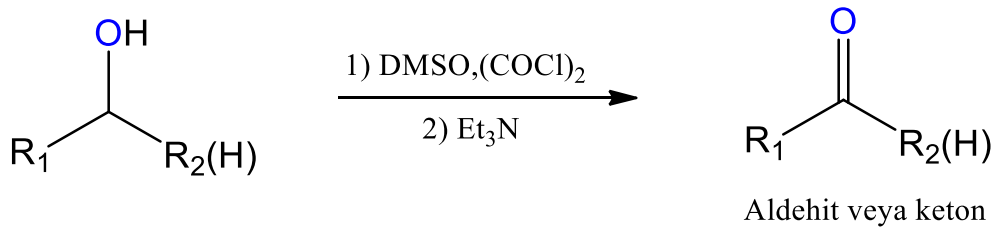
asitle aldehitlere yükseltgenmesinde, reaksiyonu aldehit basamağında durdurmak güçtür.

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.

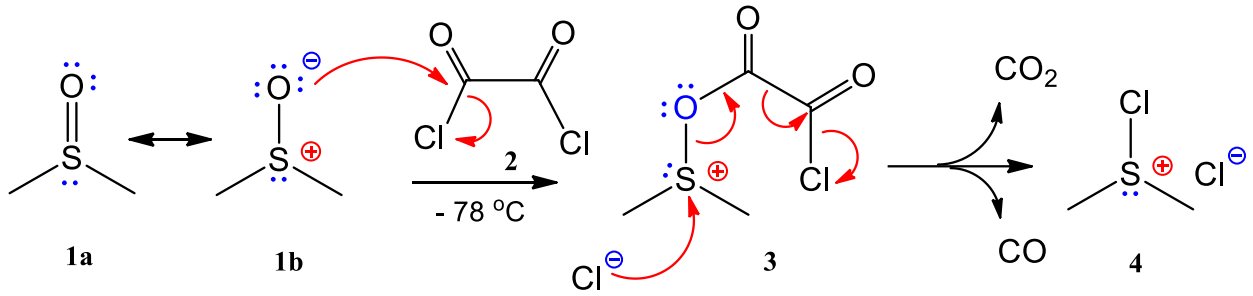
Organik kimyada adını Daniel Swern'den alan Swern oksidasyonu, birincil veya ikincil bir alkolün; oksalil klorür, dimetil sülfoksit (DMSO) ve trietilamin gibi bir organik baz kullanılarak bir aldehite ($-CH=O$) veya ketona ($>C=O$) oksitlendiği kimyasal bir reaksiyondur. Yaygın olarak 'aktive edilmiş DMSO' oksidasyonları olarak adlandırılan birçok oksidasyon reaksiyonundan biridir. Reaksiyon, yumuşak karakteri ve fonksiyonel grupların geniş toleransı ile bilinir.



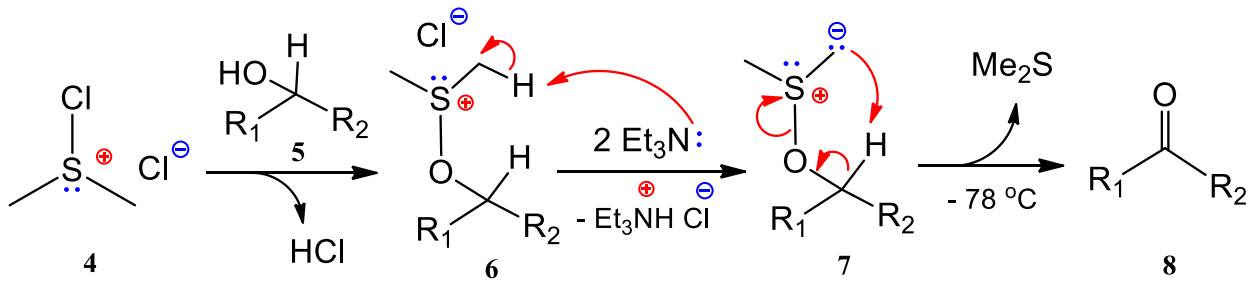
Yan ürünler dimetil sülfür ((CH₃)₂S), karbon monoksit (CO), karbon dioksit (CO₂) ve baz olarak trietilamin kullanıldığında, trietilamonyum klorürdür (Et₃NHCl). Uçucu yan ürünlerden dimetil sülfidin güçlü, yaygın bir kokusu vardır ve karbon monoksit akut derecede toksiktir, bu nedenle reaksiyon ve çalışma 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)

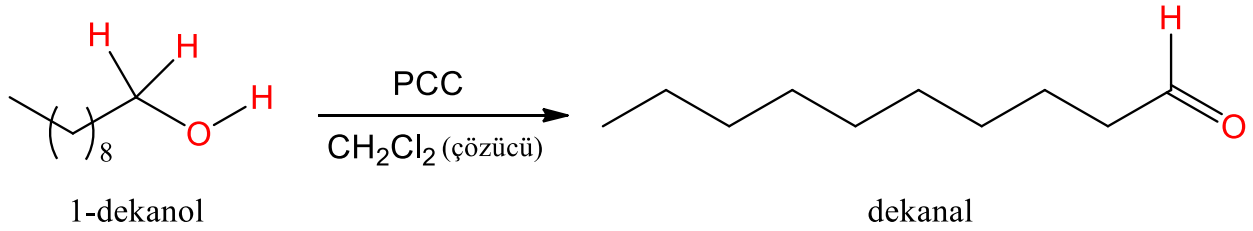


ilavesi, alkiloksisülfonyum iyonunun protonunu çıkararak aşağıdaki kükürt ilidi 7'yi verir. Beş üyeli halkalı geçiş hali üzerinden, kükürt ilidi 7 ayrışarak dimetil sülfid ve istenen karbonil bileşiği 8'i verir. Reaksiyonda kullanılan alkol birincil (mekanizmada R1 veya R2 den birisinin hidrojen olması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

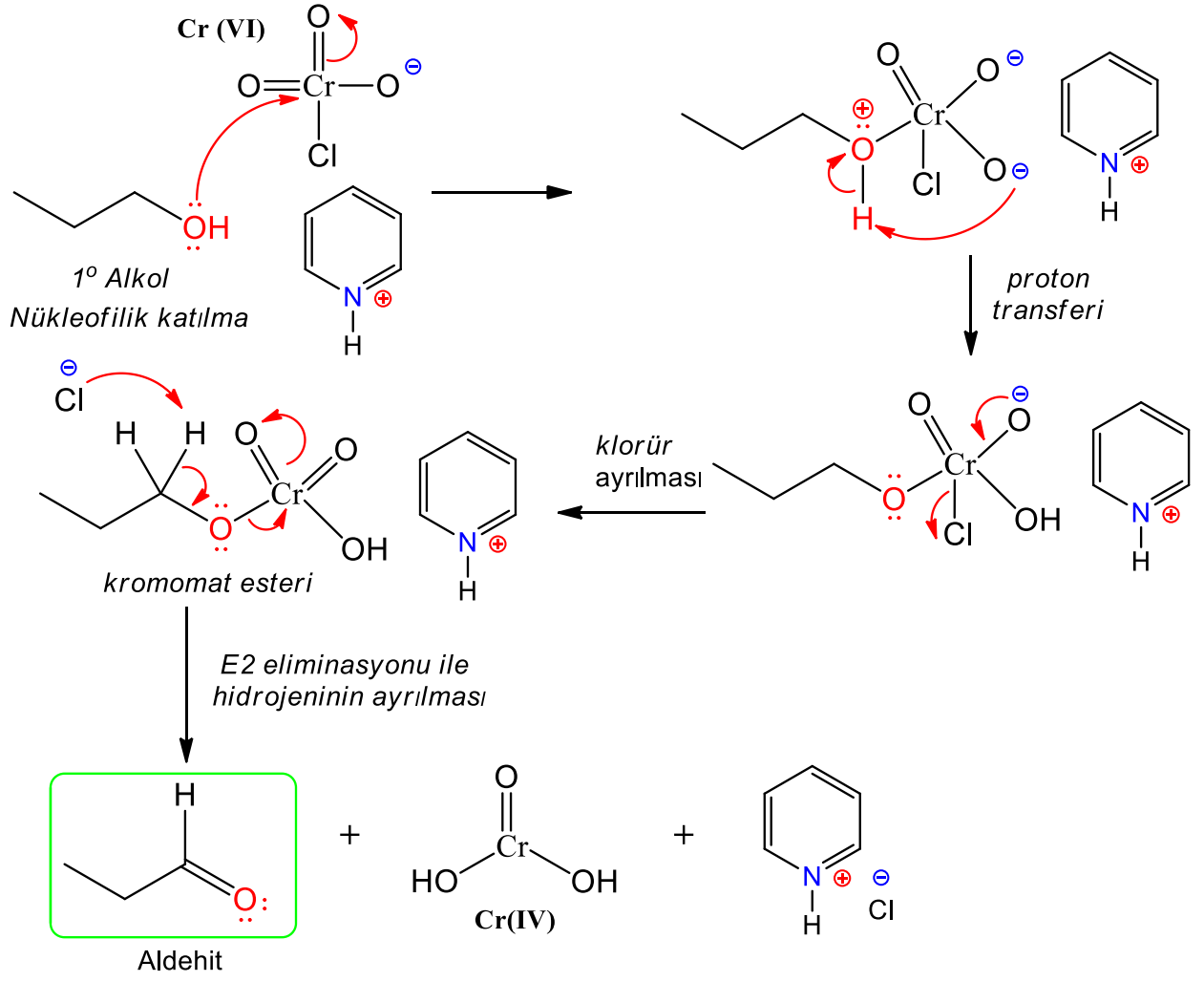
Piridinyum Klorokromat (PCC) Yükseltgenmesi

Birincil veya ikincil bir alkolün karbonil bileşiğine yükseltgenmesinde kullanılan bir diğer özel yöntem piridinyum klorokromat (PCC) yükseltgenmesidir. Piridinyum klorokromat (PCC); piridin (C₅H₅N), 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.

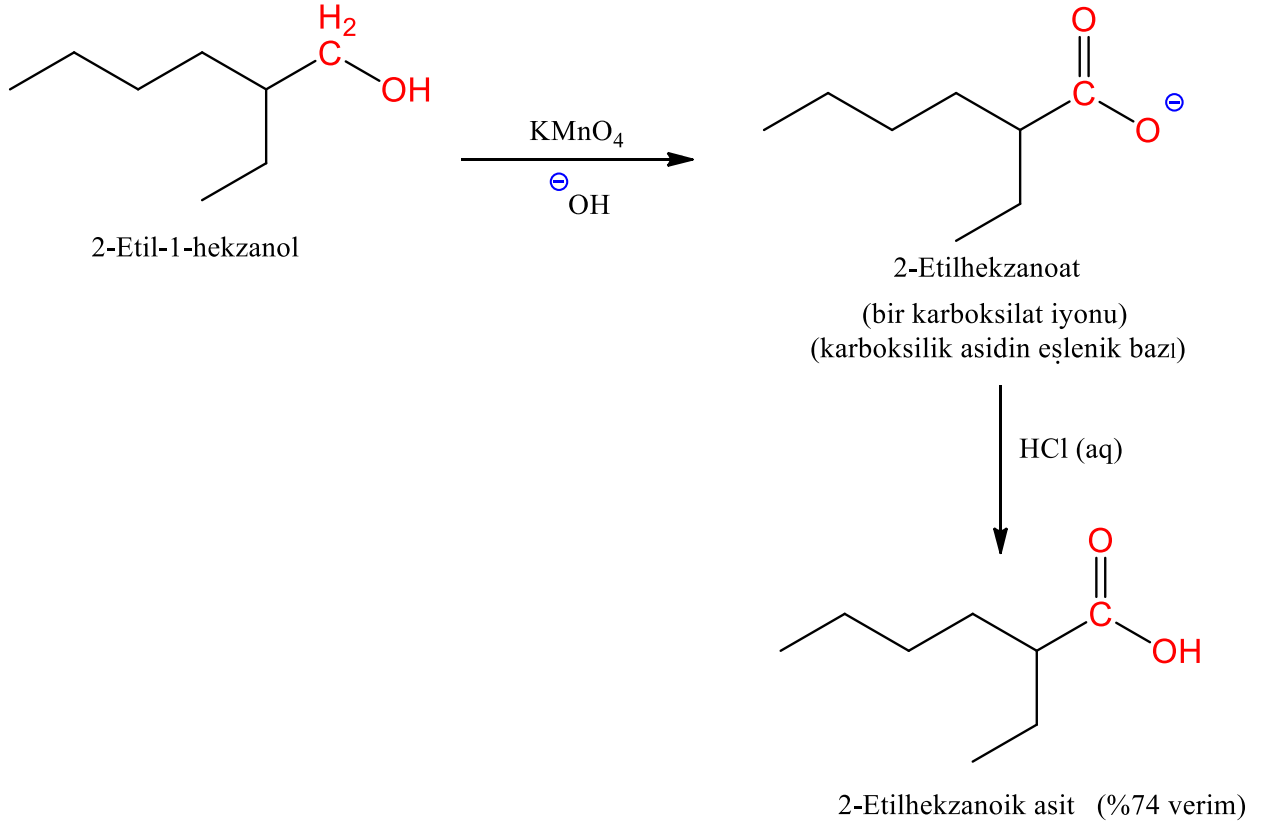


Bu tür oksidasyon reaksiyonları aslında bir tür eliminasyon reaksiyonudur. Reaksiyon, bir karbon-oksijen tek bağı ile başlar ve bir karbon-oksijen çift bağı ile sonuçlanır. Eliminasyon reaksiyonu, komşu C-H bağı bir bazla kırıldığında yer değiştirecek olan oksijen üzerinde iyi ayrılan grup, yani krom 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 silerseniz, mekanizma net iyonik denklem şeklinde sadeleşmiş olur.



Karboksilik Asitlere Oksidasyon

Yukarıda açıklandığı gibi birincil alkoller, sülfirik asit varlığında potasyum dikromat (K₂Cr₂O₇) gibi sulu Cr(VI) çözeltileri kullanılarak karboksilik asitlere yükseltgenbilir. Birincil alkoller karboksilik asitlere oksitlemek için başka bir yararlı reaktif potasyum permanganat (KMnO₄)'dır.

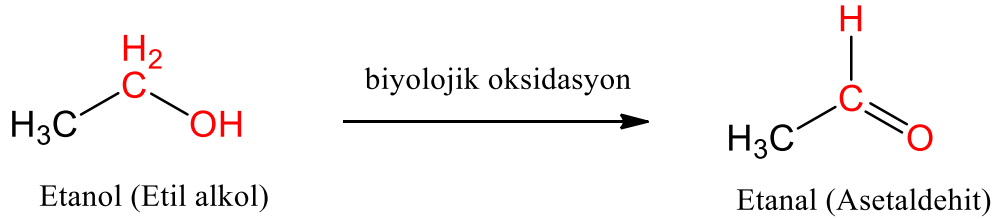


Bu denklemde gösterildiği gibi, permanganat oksidasyonunun doğrudan ürünü karboksilik asidin eşlenik (konjuge) bazıdır. Çünkü reaksiyon alkali (bazik) çözelti içinde gerçekleştirilir. Karboksilik asidin izolasyonu, ikinci bir adımda HCl veya H₂SO₄ gibi güçlü bir asidin ilavesini gerektirir. KMnO₄'teki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

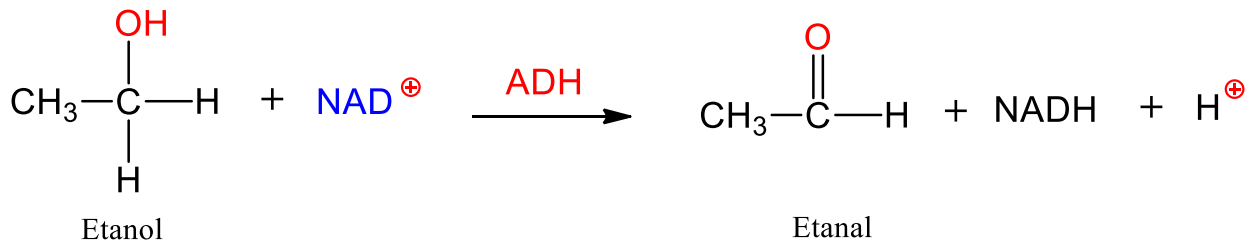
Potasyum permanganat, ikincil alkollerin ketonlara oksidasyonu için kullanılamaz, çünkü birçok keton alkali permanganat reaktifi ile daha ileri reaksiyona girer.

Etanolün Biyolojik Oksidasyonu

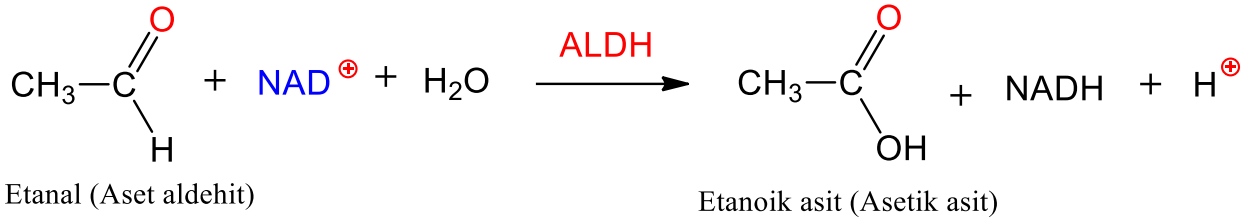
Canlı sistemlerde yükseltgenme ve indirgeme reaksiyonları çok önemlidir. Tipik bir biyolojik oksidasyon, etanolün asetaldehite dönüştürülmesidir. Alkolün insan vücudundaki toksik etkilerinden korunmak için oksitlenerek vücuttan atılmaları gerekir.



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.

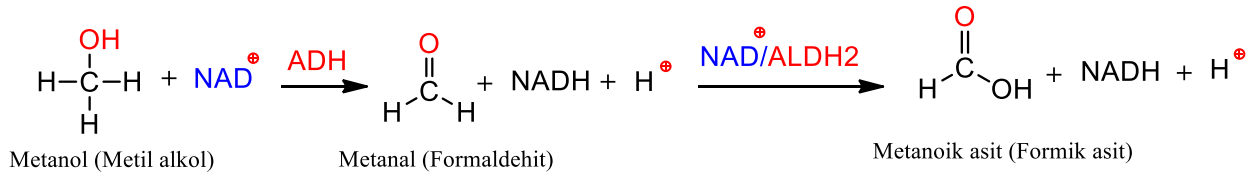


Alkolün oksidasyonu sonucu oluşan ilk ürün olan aset aldehit (etanal) de toksiktir. Bu nedenle, toksik olmayan bir bileşiğe dönüştürülmesi gerekir. Bunu başarmak için, birinci aşamada oluşan toksik ürünü toksik olmayan bir metabolite dönüştüren ikinci bir oksidasyon işlemi gerçekleştirilir. İkinci adımda, asetaldehit asetik aside yükseltgenir. Buradaki oksitleyici madde aynı NAD^+ 'dir 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.

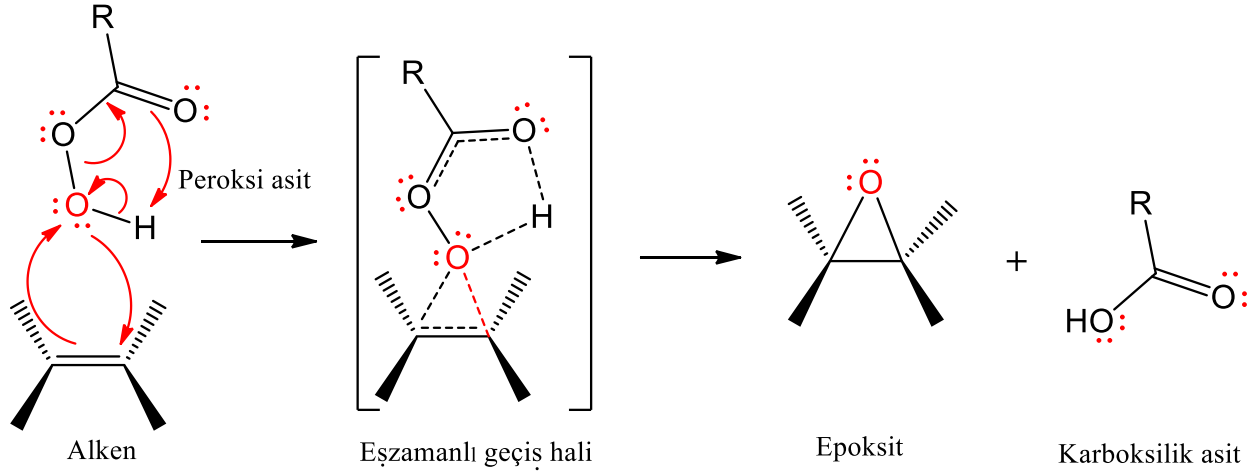


Metanolün biyolojik oksidasyonu, etanolün biyolojik oksidasyonu ile aynı şekilde gerçekleşir. Metanolün biyolojik oksidasyonu için katalizör aynı alkol dehidrojenazdır (ADH) ve oksitleyici ajan da aynı NAD⁺'dir. Burada ayrıca ikinci bir oksidasyon adımı söz konusudur. Birinci aşamada oluşan formaldehit, 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.

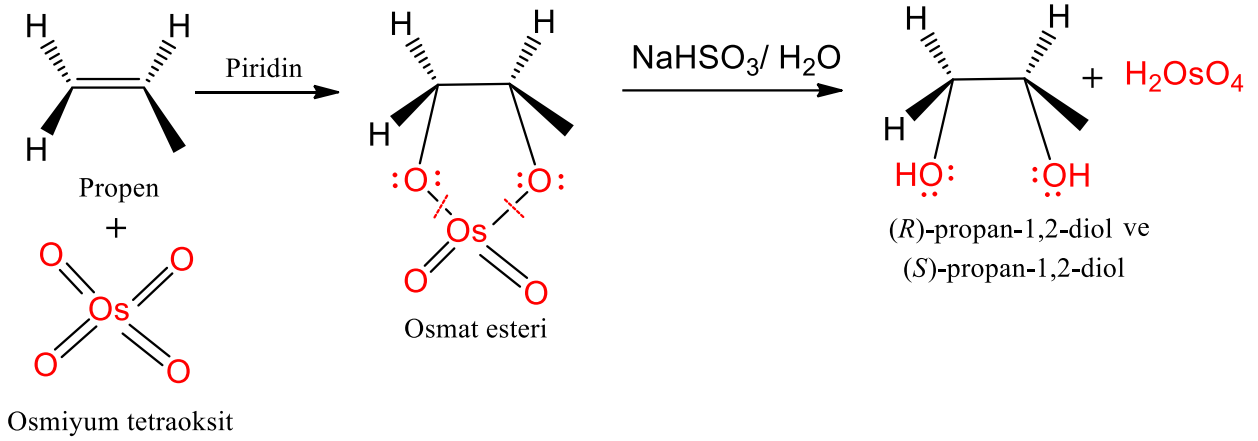
Perasitler genellikle kararsız bileşiklerdir, bu nedenle reaksiyon ortamında (*in situ*) bir karboksilik asit ve hidrojen peroksitten oluştururlar. Örneğin, reaksiyon ortamına asetik asit (CH_3COOH) ve hidrojen peroksit (H_2O_2)'in ilavesi reaksiyon ortamında peroksiasetik asidin ($\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$) 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.



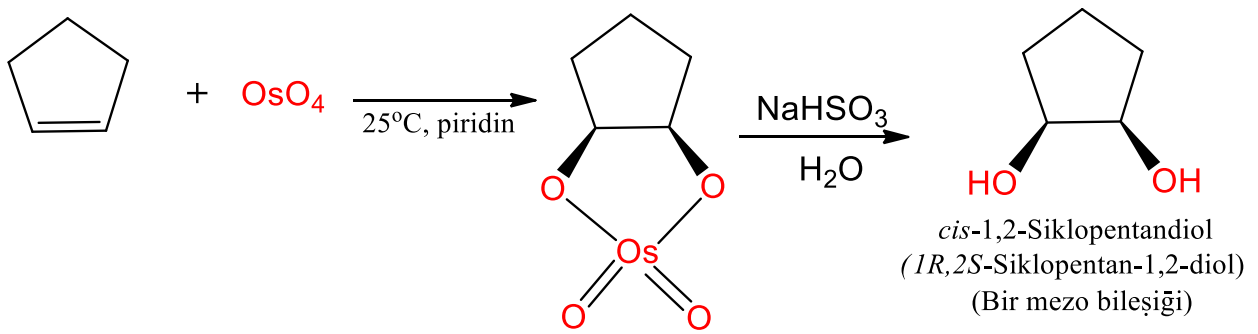
Peroksi asit halkalı tek basamaklı bir mekanizma ile bir oksijen atomunu alkene aktarır. Alkenlerin peroksi asitlerle tepkimesi, oksijenin aklene *sin* katılmasıyla bir epoksit ve bir karboksilik asit oluşumu ile sonuçlanır. Reaksiyon *stereoözü* bir reaksiyondur. Ayrıca perasidin oksijen atomu çifte 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.

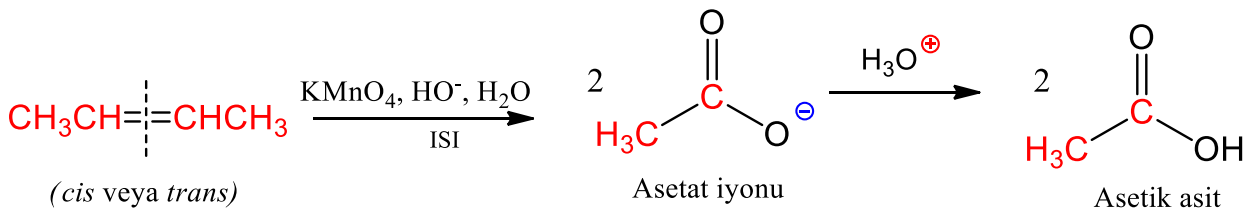
Alkenler, piridin çözücüsü içerisinde osmiyum tetroksit (OsO_4) ile tepkimeye sokulup oluşan osmat esterinin takiben sodyumbisülfid/su ($\text{NaHSO}_4/\text{H}_2\text{O}$) ile hidrolizi sonucu *sin* 1,2 diolleri oluştururlar. Reaksiyon halkalı osmat esterini üzerinden yürür. Esterin hidroliziyle *sin*-diol oluşur.

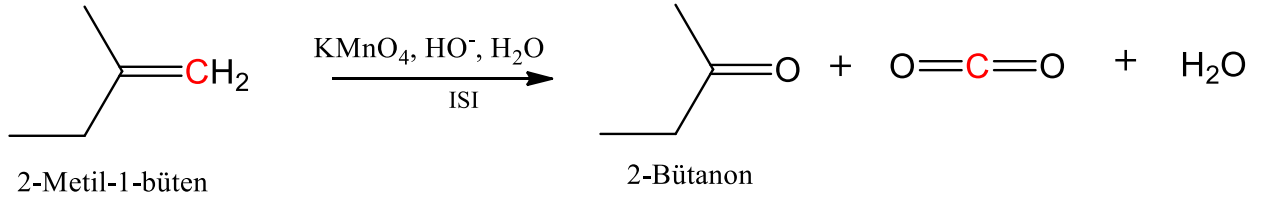


Bu hidroksilasyonun stereokimyası, halkalı akenlerin (örneğin siklopentenin) OsO_4 ile tepkimesinden kolaylıkla görülebilir. Bu tepkimenin ürünü aşağıda gösterildiği gibi cis-1,2-siklopentanol'dür.



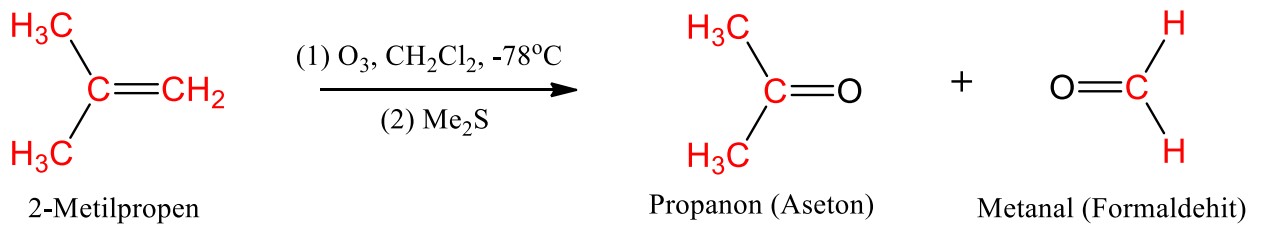
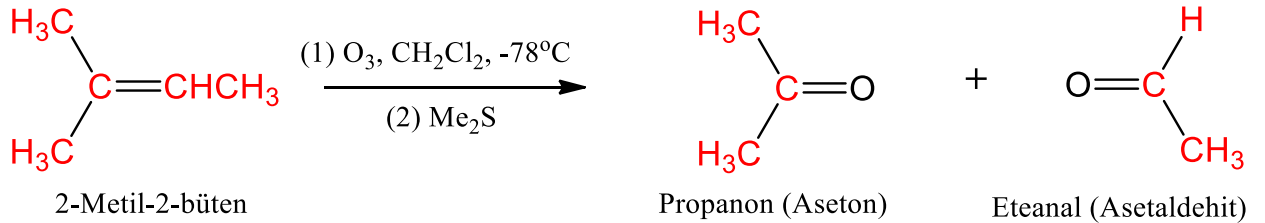
Alkenler, alkali KMnO_4 veya ozon (O_3) ve dimetil sülfür ya da O_3 ve çinko/ AcOH kullanılarak da yükseltgemeli bölünebilirler. Alkali KMnO_4 ile yükseltgenme sonucu akenlerin mono substitüe karbon atomları karboksilik asit tuzlarına ve dolayısı ile onların da asitlendirilmesi ile karşın gelen karboksilik asitlere dönüştürülebilirler. Disubstitüe karbon atomları taşıyanlar ketonlara, hiçbir substitüent taşımayan karbon atomları ise bu yükseltgeme sonucu karbondioksit'e 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 KMnO_4 çözeltisindeki Mn(VII) , alkleni yükseltgeyerek kendisi indirgenerek kahve renkli bir çökelek olan mangan dioksit (MnO_2) meydana gelir.

Alkenlerin yükseltgenmeli bölünmesi için daha ılımlı bir yükseltgen ozondur. Alkenlerin ozon ile yükseltgenmesi *ozonoliz* ya da *ozonlama* olarak adlandırılır. Ozonoliz, bir aklendeki çifte bağın yerinin belirlenmesinde de kullanılır. Ozonlama düşük sıcaklıkta (-78°C) diklorometan (CH_2Cl_2) içinde gerçekleştirilir, bunu takiben çözelti dimetil sülfür ($(\text{CH}_3)_2\text{S}$) veya çinko/asetik asit ile etkileştirilir. Sonuç çifte bağın kırılması sonucu oluşan eğer alken simetrikse, karşın olan iki eşdeğer mol karbonil bileşiği ya da birer eşdeğer mol karbonil bileşikleri karışımıdır.

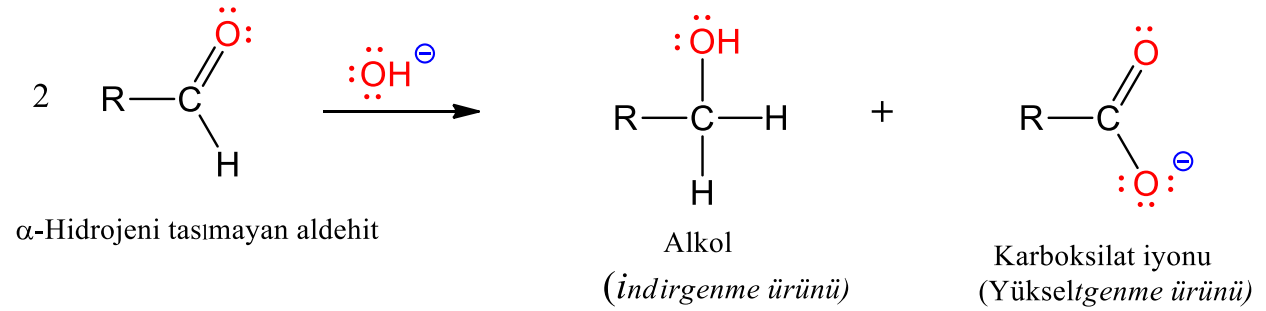


CANNIZARO REAKSİYONU (Benzaldehitin Yükseltgenmesi-İndirgenmesi)

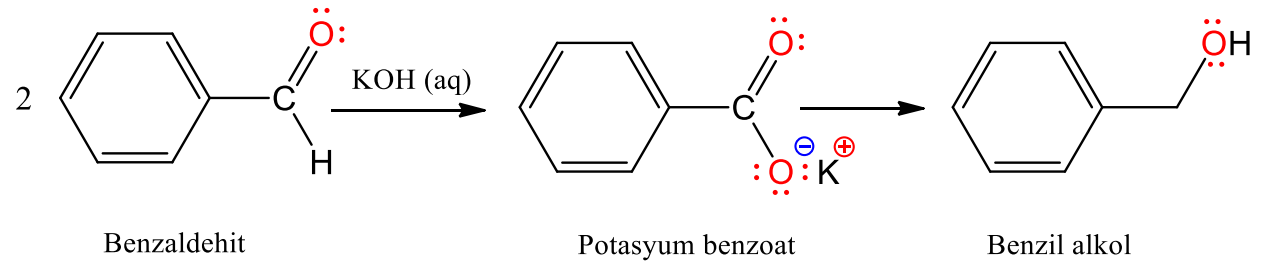
α - Hidrojenu taşımayan aldehitler, derişik bazik ortamda (NaOH veya KOH) kendi molekülleri arasında bir yükseltgenme-indirgenme reaksiyonuna uğrar ve aldehidin indirgenme

ürünü olan alkol ile yükseltgenme ürünü olan karboksilli asit oluşur. Aldehidin bir geri ve bir ileri yükseltgenme basamağındaki ürünlerin meydana geldiği 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 bulundurmeyen alifatik ve aromatik tüm aldehitler bazik ortamda bu tepkimeyi verirler.

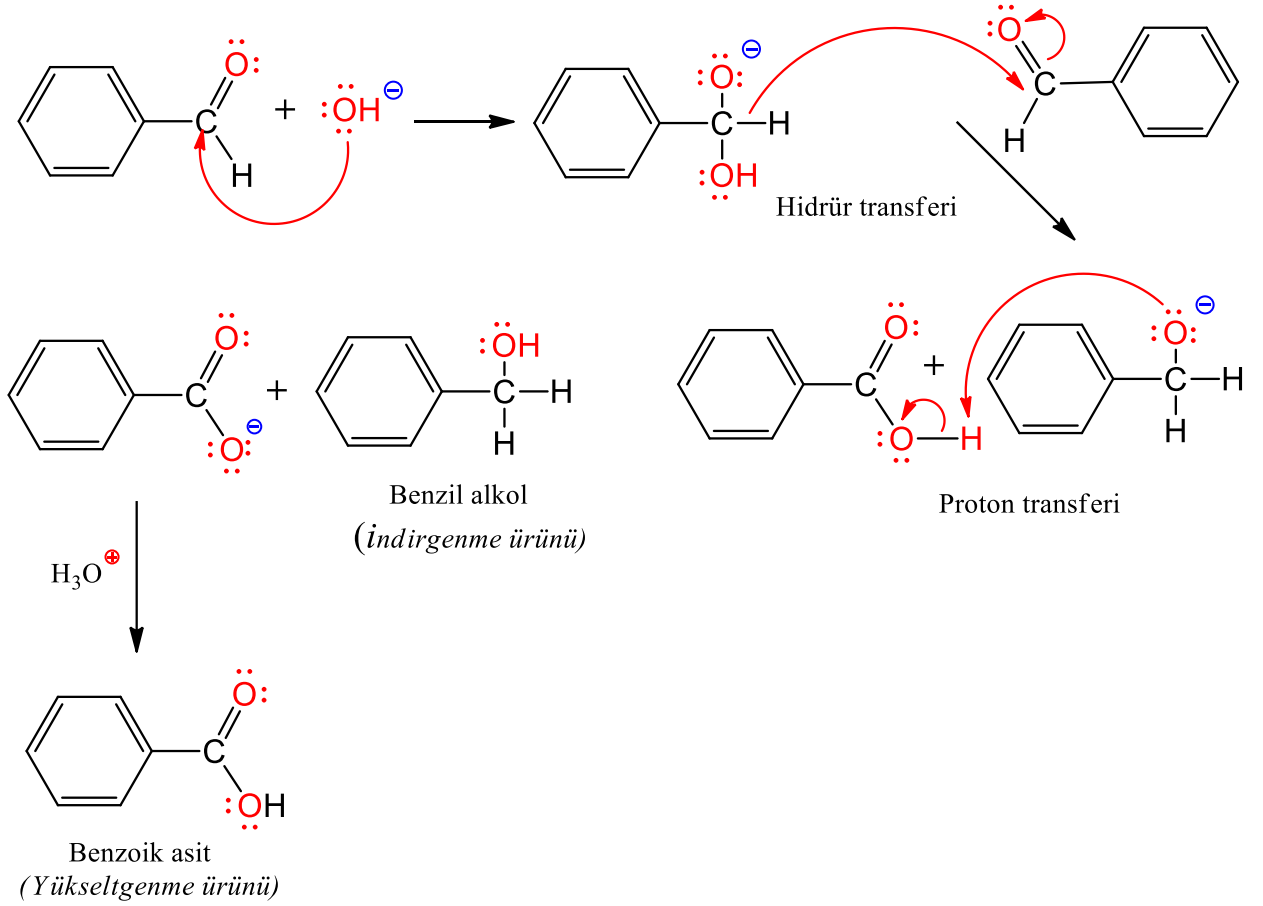
Genel Reaksiyon Denklemi



Reaksiyon Denklemi



Reaksiyon Mekanizması



Deneyin 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 (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).

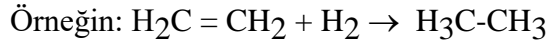
DENEY 2

İNDİRGENME

İndirgenme üç farklı yöntemle gerçekleşir.

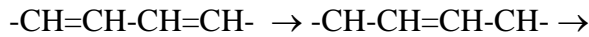
- Oksijenin uzaklaşması,
- Elektron kazanılması,
- Hidrojen katılması, Hidrojen katılması da iki farklı şekilde olur.

1) Hidrogenasyon: Hidrojenin doymamış bir sisteme katılması



2) Hidrogenoliz: Hidrojenin, bağın kaynamasıyla birlikte katılması.

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

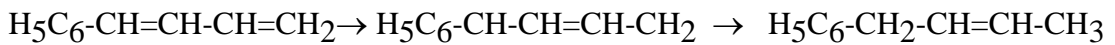


Konjuge dien



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

Örneğin:



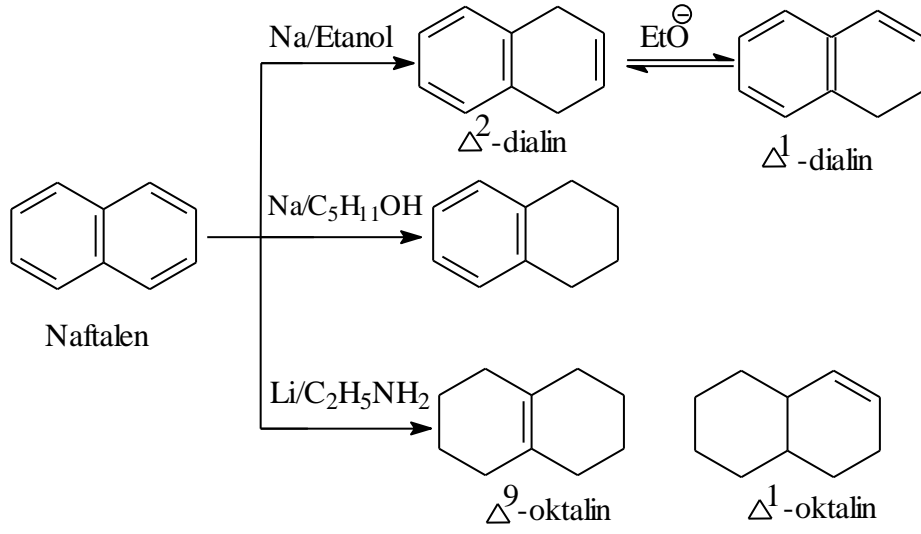
1-fenil-1,4-butadien

2-butenilbenzen

Aromatik Halkaların İndirgenmesi

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

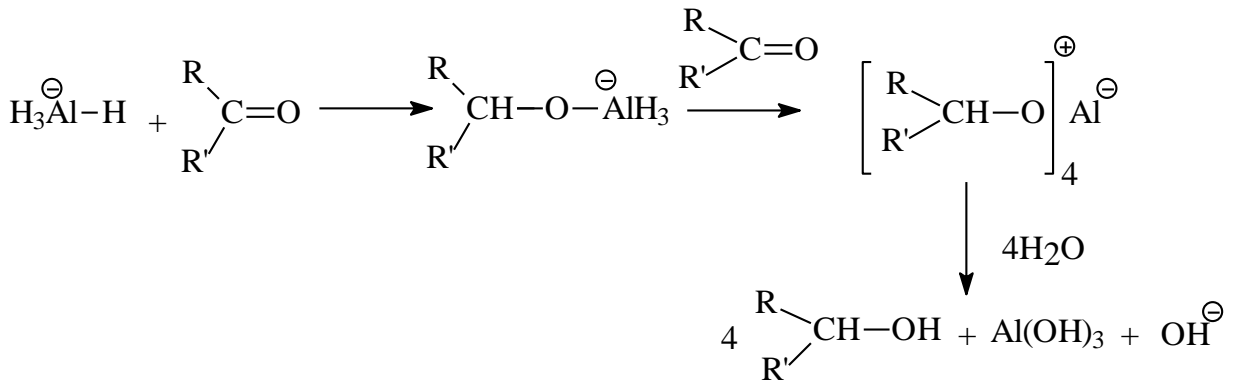
Örneğin:



Aldehit ve Ketonların Hidrokarbonlara-İndirgenmesi Üç Yöntemle olur.

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

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

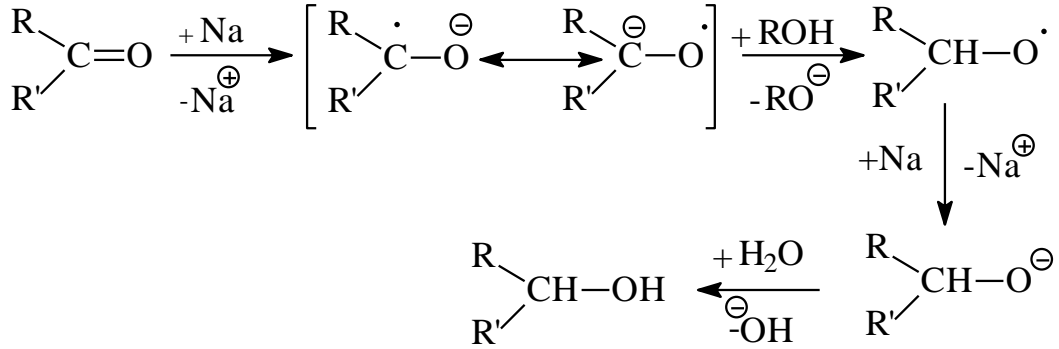


LiAlH₄, NaBH₄ ve LiBH₄ indirgenme güçleri bakımından farklılık gösterirler. NaBH₄ yalnız aldehitleri, ketonları, iminleri ve asit klorürleri indirgeyebilirken, LiAlH₄ ayrıca karboksilli asitleri, esterleri, nitrilleri ve nitrogruplarını da indirgeyebilir.

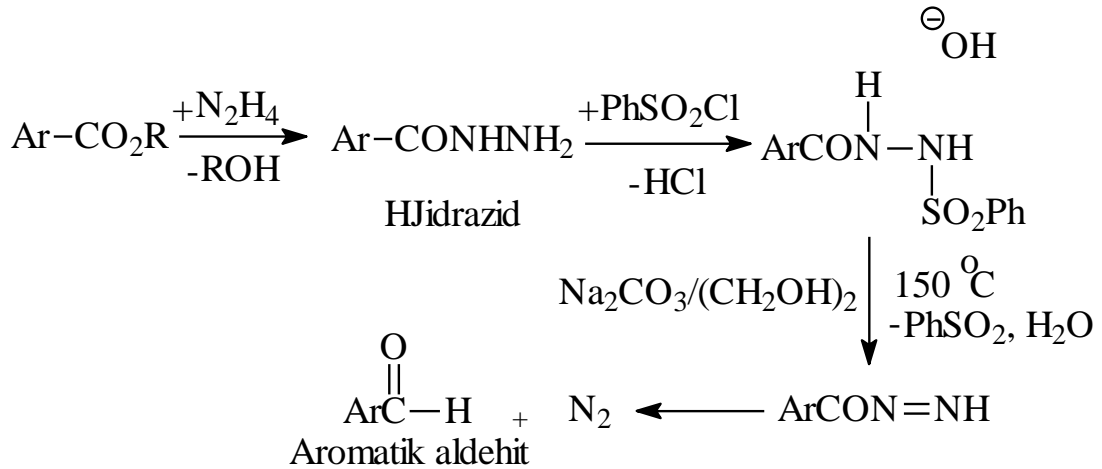
Aldehit ve ketonlar Meervin-Pondorf-Verley indirgenmesi ile de alkollere indirgenirler. Bu indirgenmenin faydası yalnız karbonil gruplarının indirgenmesi olefinik bağlar, -NO₂ ve R-Hal gibi gruplarının korunmasıdır.

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

Örneğin Na/Alkol ile reaksiyon şu şekilde yürür.



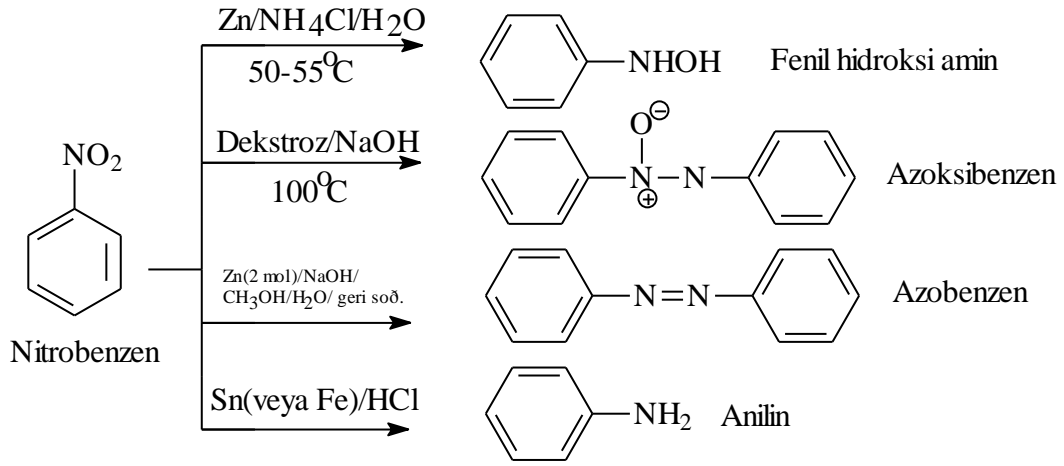
Esterler açiloin- ve Bouveault-Blanc yöntemiyle de indirgenebilirler. Bouveault-Blanc yönteminde ester ve asit klorürleri alkollü ortamda metalik sodyumla alkollere indirgenirler. Esterler Mc Fadyon ve Stevens yöntemiyle aldehitlere indirgenebilirler. Bu yöntemde ester önce hidrazidine dönüştürülür;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



Asit klorürleri ise Rosenmund yöntemiyle aldehitlere indirgenirler.

Aromatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesi:

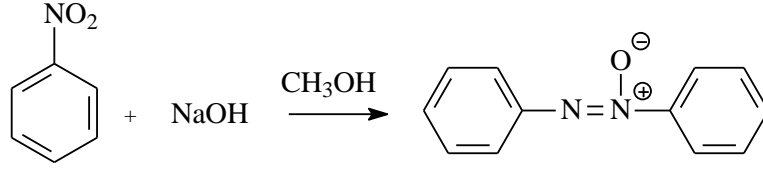
Nitro bileşiklerinin indirgenmesi asidik veya bazik ortamda gerçekleştirilebilir. İndirgeme sonucu oluşan ürünler aşağıdaki denklemde görüldüğü gibi farklılık göstermektedir.



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

AZOKSİBENZEN SENTEZİ

Reaksiyon:



MA: 123.11 40 198.22 g/mol

K.N: 30 °C

Kimyasallar:

1. Metanol	4.	7.
2. NaOH	5.	8.
3. Nitrobenzen	6.	9.

Gerekli Malzemeler: Geri soğutucu düzeneği, nuçe düzeneği.

Denevin Yapılışı:

1. 50 ml. lik bir balon içindeki 20 ml. metanol üzerine 5 gr. katı NaOH ve 3.1 gr. nitrobenzen ilave edilir.
2. Karışım bir su banyosunda geri soğutucu altında üç saat ısıtılır.
3. Karışım, geniş bir beherde bulunan buz (10 gr.)-su (10 ml.) karışıma dökülür ve azoksi benzen katılaşmaya kadar karıştırılır.
4. Nuçeden süzülür ve suyla iyice yıkandıktan sonra, ele geçen ıslak ürün alkolden tekrar kristallendirilir.

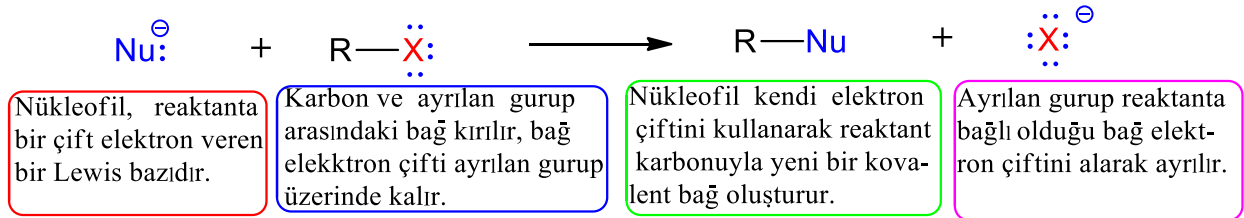
NOT 1: Azoksi benzenin soğuk alkoldeki çözünürlüğü oldukça fazla olduğundan, kristaller mümkün olduğu kadar az alkolle yıkanmalıdır. Süzüntüdeki alkolün büyük kısmı destillendikten sonra geri kalan alkollü çözelti yukarıdaki gibi buzlu suyla soğutulursa, bir miktar kristal daha ele geçer ve verim 2 g dır.

NOT 2: Azoksi benzen gibi düşük erime noktasına sahip bir bileşiğin tekrar kristallendirilmesinde bazı önlemler alınmalıdır. Çok az miktarda alkol kullanıldığında, soğuma sırasında çözelti pasta haline gelir ve yağimsı bir madde oluşur. Kristallendirme yapılırken sıcak çözelti süzülür süzülmez buzlu suda soğutulur. Eğer sıcak çözeltide bir yağ oluşursa, çözeltiye yağ kayboluncaya kadar soğuk alkol ilave edilir. Çözelti 0^o ye kadar soğuduğunda içine bir azoksibenzen kristali atılır veya kabın kenarları, kristallenme başlayıncaya kadar bir baget ile sürtülür.

DENEY 3

NÜKLEOFİL ALİFATİK SUBSTİTUSYON

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 substitüent (-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 bağı oluşturur.

Alkil halojenürlerin tipik reaksiyonları, nükleofiller ile verdikleri "**Nükleofil Alifatik Substitusyon**" 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.

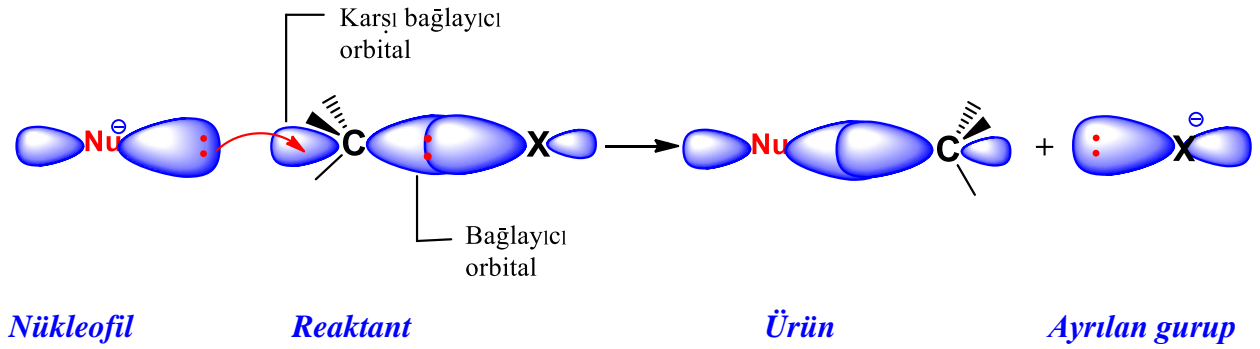
Alkil halojenürler organik ve anorganik olmak üzere birçok nükleofil reaktif ile reaksiyon verirler. Bu nükleofil reaktifler, yukarıdaki genel reaksiyon denkleminde uygun olarak, hidroksit (:OH⁻) ve syanür (:CN⁻) gibi negatif yüklü iyonlar olabildikleri gibi, su (H₂O:) ve amonyak (:NH₃) gibi nötral karakterdeki 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.



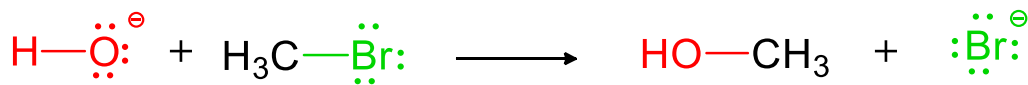
Bu mekanizmaya göre, nükleofil ayrılan gurubu taşıyan karbon atomuna arka taraftan yani ayrılan gurubun 180 derece tersi konumdan yaklaşır. Geçiş (transisyon) halinde **C-Nu** bağı henüz tamamen oluşmamış ve **C-X** bağı ise henüz tamamen kopmamış durumdadır.

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

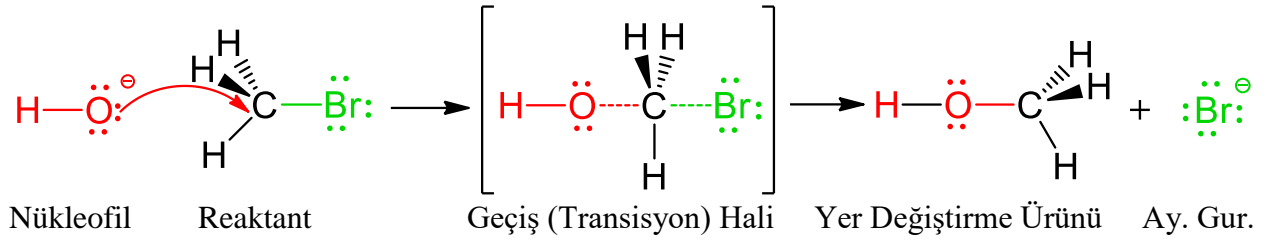
$$\text{Hız} = k[\text{Reaktant}][\text{Nükleofil}]$$

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

Reaksiyon Denklemi:

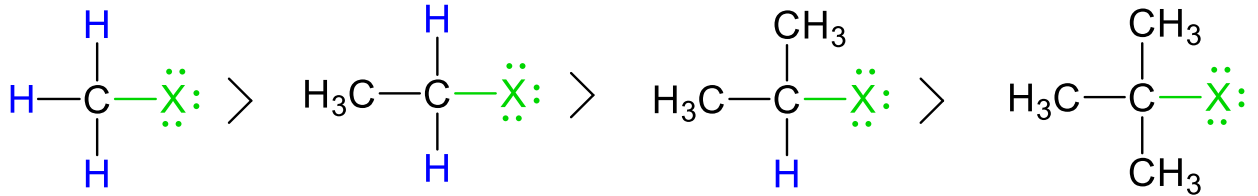


Reaksiyon Mekanizması:



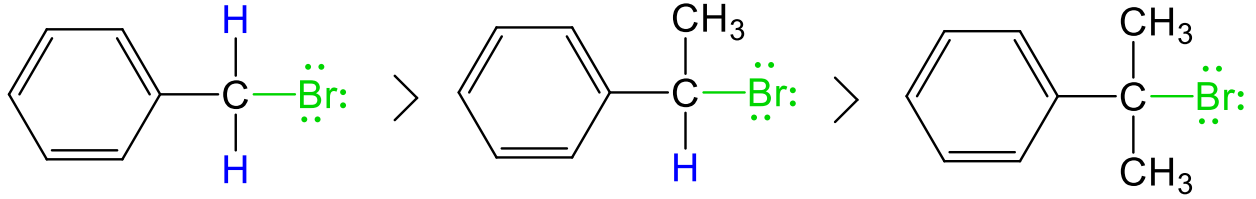
Bimoleküler nükleofil substitusyon adı verilen bu reaksiyonda bimoleküler terimi, hız tayin basamağı iki partikülün çarpışmasını içerdiği için kullanılmaktadır. S_N2 reaksiyonları tek basamaklı olup bu basamak aynı zamanda hız tayin basamağıdır. S_N2 reaksiyonları ikinci dereceden kinetiği izleyen reaksiyonlardır 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 gurubun bağlı olduğu karbon atomuna taşıdığı alkil guruplarının sayısına bağlı olarak aşağıdaki sıraya göre merkezi karbon atomu etrafındaki kalabalıklaşma giderek artar ki bu durum özellikle geçiş halinde önemlidir.



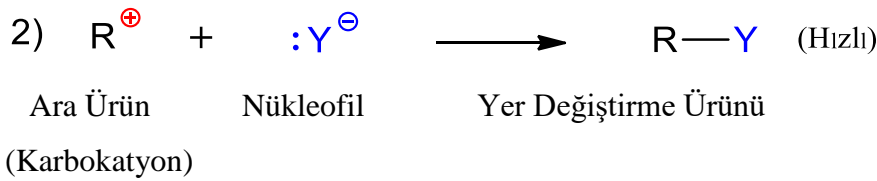
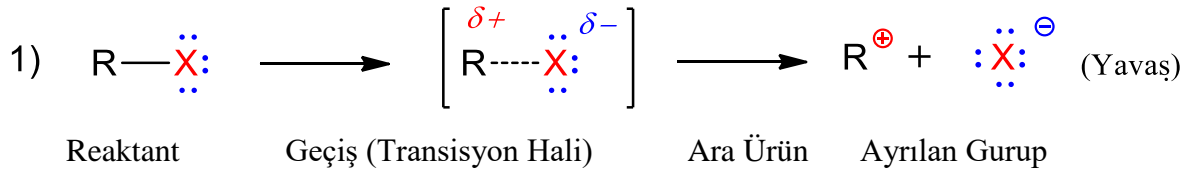
Nitekim reaksiyon merkezine bağlı alkil guruplarının sayısı ve büyüklüğü arttıkça bu gurupların sterik engellemeleri nedeniyle geçiş halinin oluşumu için gerekli serbest aktifleşme enerjisi de artar ve dolayısıyla reaksiyon daha yavaş vukubulur. Bu nedenle S_N2 substitusyonun hızı büyük ölçüde sterik faktörlere yani reaksiyon merkezine bağlı gurupların 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 değiştirme 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 değiştirme mekanizması üzerinden reaksiyon vermez.

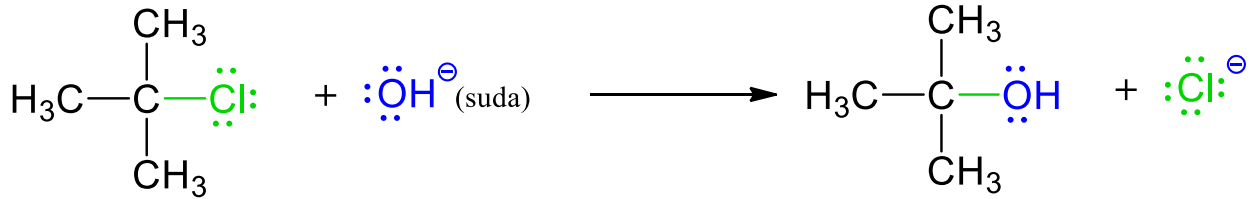
S_N1 reaksiyon mekanizmasına göre gerçekleşen bir nükleofil substitusyon reaksiyonunu ise iki basamağı içerir. İlk basamakta substitusyona uğrayan bileşik solvatasyon (özücü molekülleri ile sarılma)'un etkisiyle yavaşça iyonize olarak bir ara ürün olan karbokatyonu (karbonyum iyonu) oluşturur. Reaksiyonun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



Unimoleküler (mono moleküler) nükleofilik alifatik yer değiştirme (S_N1) reaksiyonları tek moleküllü reaksiyonlar olarak tanımlanır. Bu tanım, yavaş gerçekleşen ilk basamak bir başka ifade ile hız tayin basamağındaki bileşiğin konsantrasyonuna bağlı olmasından kaynaklanır. Örneğin *ter*-bütil klorürün bir alkali hidroksit ile veya su etkisiyle *ter*-bütanole dönüşümü bir

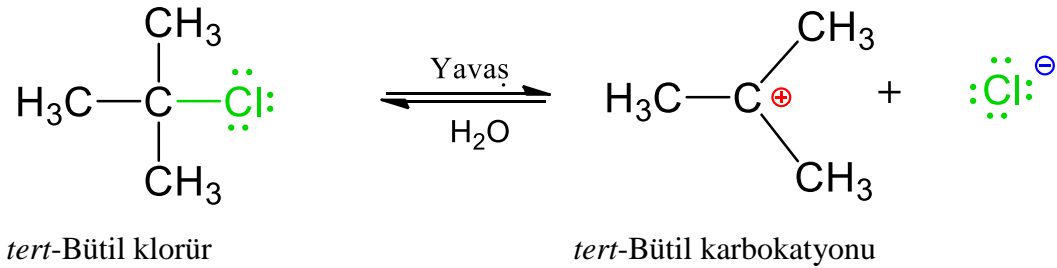
S_N1 reaksiyonu örneğidir ve burada hız, sadece *ter*-bütil klorürün molar derişimine (konsantrasyonuna) bağlıdır.

Reaksiyon Denklemi:

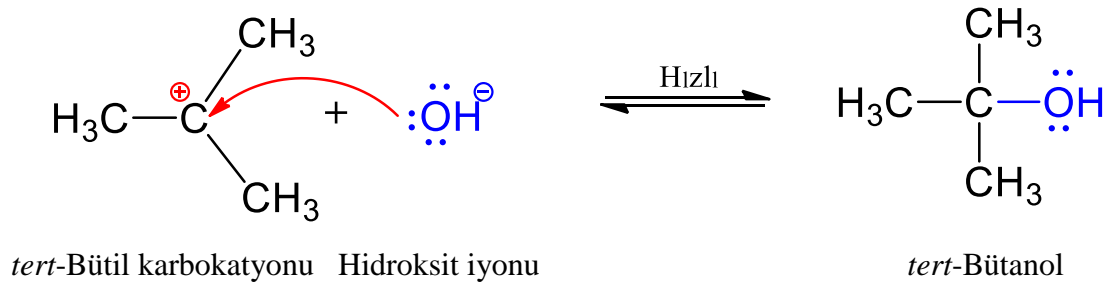


Reaksiyon Mekanizması:

1. Basamak



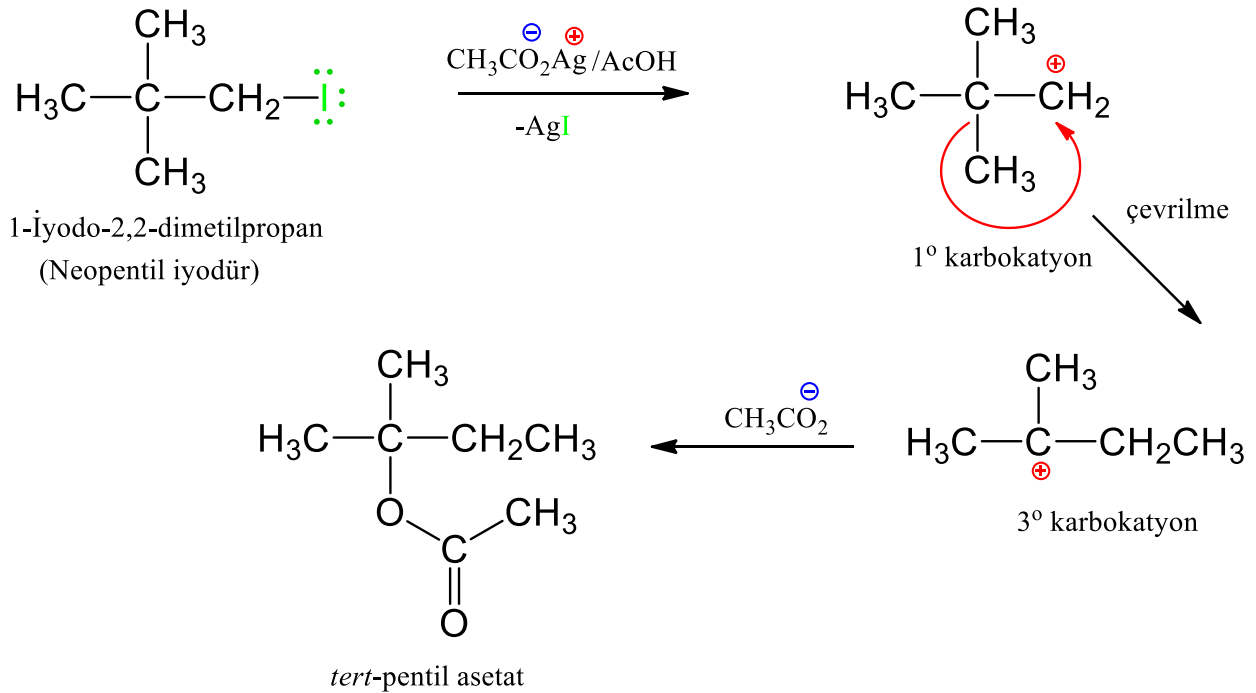
2. Basamak



Unimoleküler (mono moleküler) nükleofilik alifatik yer değiştirme (S_N1) reaksiyonları polar protik çözücülerde gerçekleştirilir. Reaksiyonun birinci basamağında polar protik çözücünün solvasyon etkisiyle C-X bağı, bağ elektron çifti ayrılan grup üzerinde kalacak şekilde yavaşca 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, :OH^- iyonunun hızlı bir saldırısı gerçekleşir. Böyle bir reaksiyonun reaksiyon hızı, k hız sabiti olmak üzere sadece *tert*-bütil klorürün molar derişimine bağılı olduğu ve $\text{Hız} = k [(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]$ şeklinde ifade edilir.

S_N1 reaksiyonlarında ara ürün olarak oluşan karbokasyon üzerinden çevrilme reaksiyonlarının da gerçekleşmesi mümkündür. Karbokasyonlar 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 asidli 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 değıştirme reaksiyonunun S_N1 reaksiyon mekanizması üzerinden yürüdüğü söylenebilir.



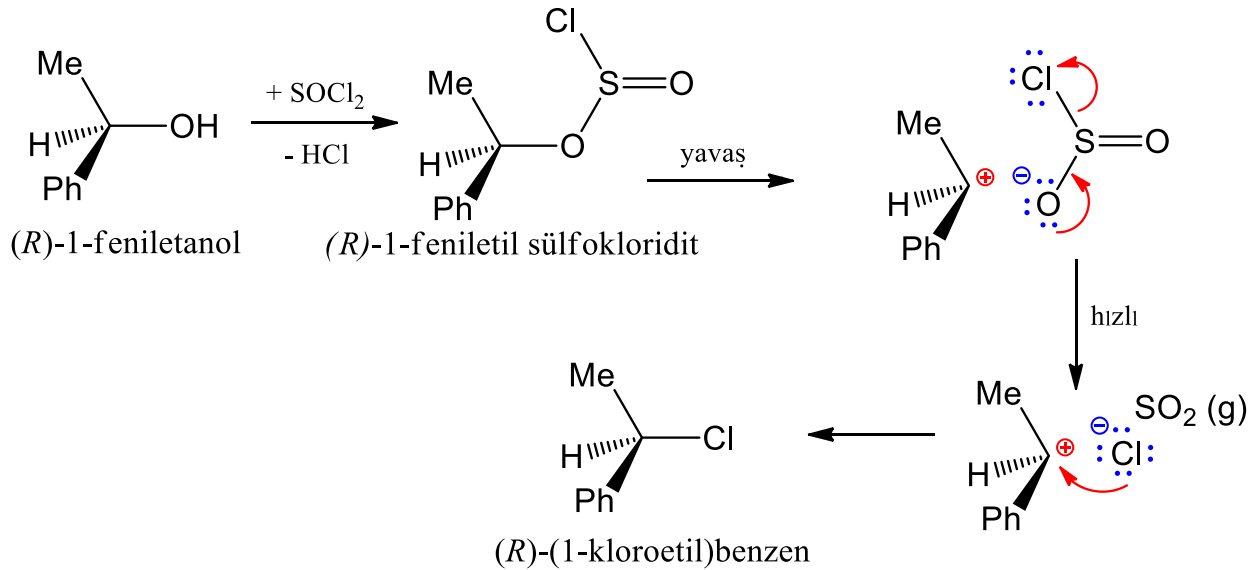
S_N2 reaksiyonlarının tam bir sterokimyasal inversiyon ile yürümesine karşılık optikçe aktif bileşiklerin S_N1 reaksiyonları bir rasemleşme ile sonuçlanır.

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.

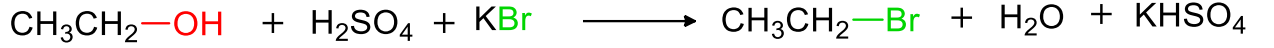


S_N1 mekanizmasında reaksiyonun 2. mertebeden kinetiği izlediği belirlenmiştir. Örneğin bir alkolün SOCl_2 ile reaksiyonu için $\text{Hız} = k [\text{ROH}] [\text{SOCl}_2]$ dir.

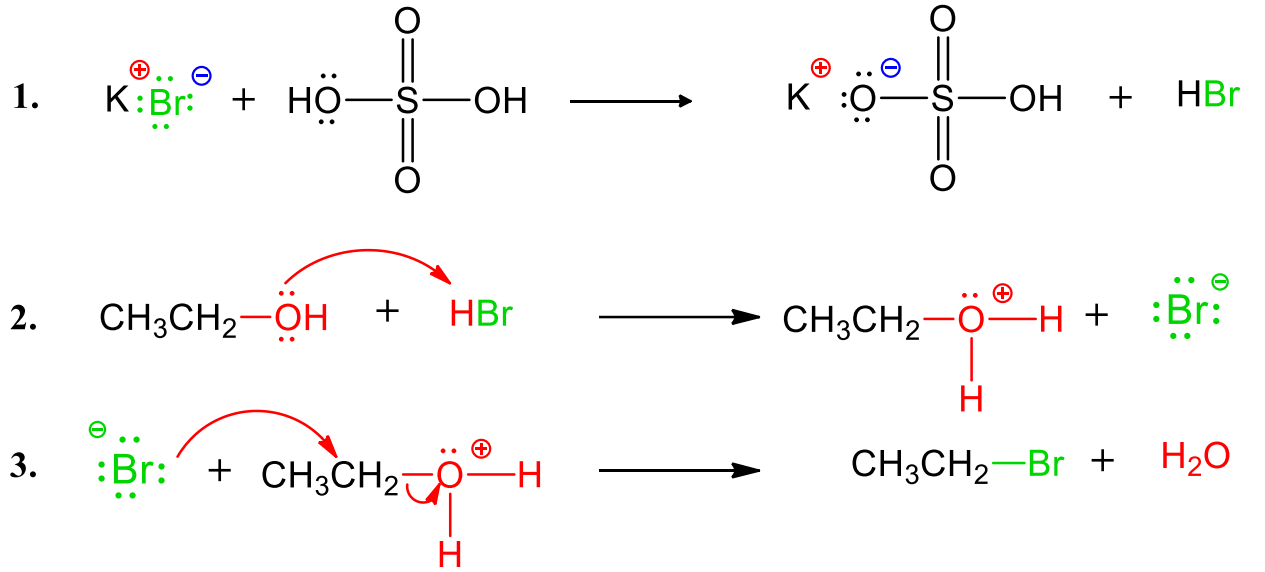
Nükleofilik alifatik substitüsyon reaksiyonlarına örnek uygulama olarak etil bromür sentezini görelim.

ETİL BROMÜR SENTEZİ

Reaksiyon Denklemi:



Reaksiyon Mekanizması:



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

Deneyin Yapılışı:

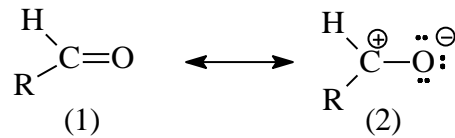
1. 200 mL.'lik yuvarlak dipli bir balon içine 11 mL derişik sülfat asidi koyduktan sonra, bunun üzerine çalkalayarak 11 mL susuz etanol ilave ediniz.
2. Isınan bu karışım dıştan su ile soğutarak oda sıcaklığına getiriniz ve sonra balon içine yaklaşık 8 mL buzlu su ilave ediniz.
3. Bundan sonra balon içine toz halinde 10 gr KBr katınız ve çalkalayınız; balon ağzına iki ağızlı bir adaptör ile buna bağlı uzun bir düz soğutucu takınız soğutucunun uç kısmına da bir önleyici takarak toplama kabındaki (beherdeki) suya hafifçe daldırınız.
4. Toplama kabındaki suyun soğukluğunu muhafaza etmesi için içine buz parçaları atınız. Reaksiyon karışımını mümkün olduğu kadar büyük bir alevle ısıtılan küçük bir kum banyosu üzerinde pek yavaş olmamak üzere destilleyiniz.
5. Etil bromür'ün kaynama noktası düşük olduğu için, destilasyon sırasında soğutucudan kuvvetli bir su akımı geçirin. Toplama kabındaki suyun dibe çöken yağ damlalarının geçmesi bittiği zaman reaksiyon sona ermiş demektir.
6. Bundan sonra toplama kabındaki karışımı bir ayırma ile ayırınız ve etil bromür`den ibaret olan alttaki fazı kuru bir erlene alınız.
7. Reaksiyon sırasında yan ürün olarak teşekkül etmiş olan dietil eteri uzaklaştırmak için erleni dıştan buz-tuz karışımı ile soğutunuz ve içine altta bir faz halinde toplanıncaya kadar damla damla ve çalkalayarak derişik sülfat asidi ilave ediniz.
8. Bundan sonra karışımı yeniden ayırma hunisine alınız ve fazları birbirinden ayırınız. Üstteki faz olan etil bromürü, ki der. H_2SO_4 ile kurutulmuş haldedir, bir destilasyon balonuna alınız ve su banyosu üzerinde destilleyiniz. Verim: yaklaşık 7-8 g dır.

DENEY 4

KARBON-HETEROATOM ÇOK KATLI BAĞLARA KATILMALAR

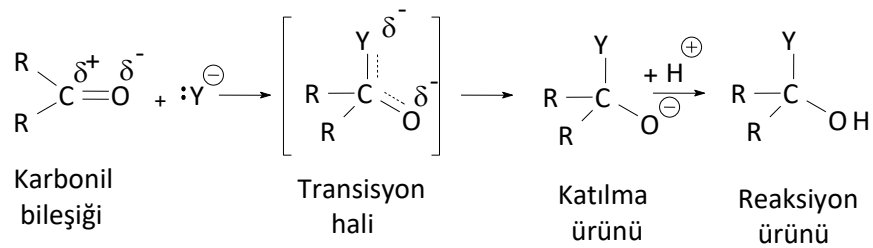
Karbonil -C=O grubuna katılmalar ilginç olup, bu katılmalar üzerinden yeni birçok bileşik sınıfı elde edilebilir. Karbonil grubuna başlıca katılmalar nükleofil nitelikte olan katılmalardır. Ayrıca benzer şekilde -CN ve -C=S gruplarına katılmalar da söz konusu olabilir.

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

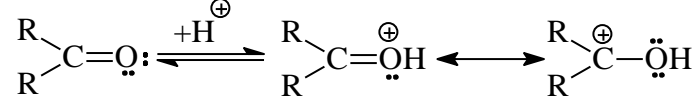


Dipolar karakterdeki karbonil grubuna katılma, oksijene X^+ veya X in elektrofil saldırısı ile başlatılabilir yada karbona $:Y^-$ veya $:Y$ nin nükleofil saldırısı ile başlatılabilir. Bununla birlikte elektrofilin bir asit olması durumu hariç, oksijene yapılan elektrofilik saldırılar pek önemli değildir.

Karbonil grubu düzlemsel yapıda olduğundan düzlemin üstünden ve altından gelecek saldırılara karşı büyük ölçüde açıktır. Nükleofil bir katılma ile karbonil grubunun düzlemsel yapısı kaybolur ve tetrahedral yapıda bir katılma ürünü oluşur ki burada negatif yük oksijen üzerinde lokalize olmuş durumdadır.

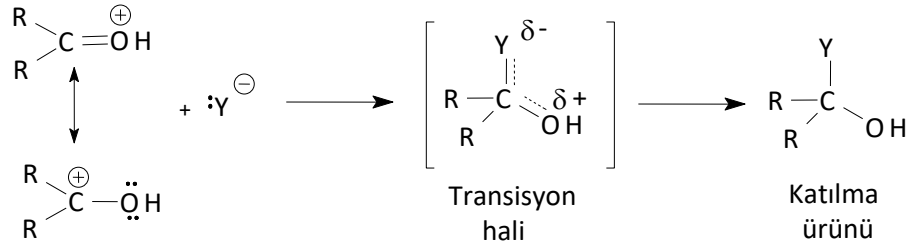


Bazı hallerde nükleofil katılmalar için asid katalizine gerekli duyulur. Nitekim bir protik asid bir karbonil bileşiğine etki ettiği zaman bir protonlanmış karbonil bileşiği oluşur, ki bu bileşikte pozitif yük kısmen oksijen üzerinde kısmen de karbon üzerinde taşınmaktadır.



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

gösterilebilir.

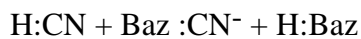


Burada transisyon halinde kısmi pozitif yük oksijen, kısmi negatif yük Y üzerinde taşınmaktadır. Bu transisyon halinden geçilerek, doğrudan tetrahedral katılma ürününe varılır.

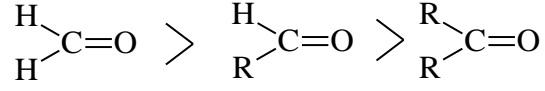
Nükleofilik katılma reaksiyonları bazlar tarafından da katalizlenebilir. Nitekim bir baz, H:Y ile gösterilen bir zayıf nükleofili daha kuvvetli nükleofil haline yani :Y⁻ haline dönüştürebilir.



Buna bir örnek olarak HCN in daha kuvvetli nükleofil :CN⁻ haline dönüştürülmesi verilebilir.

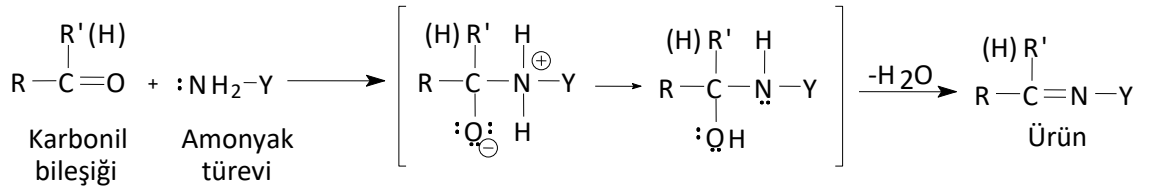


Nükleofil katılma reaksiyonlarında reaksiyon hızı, karbonil karbonuna bağlı elektron salıveren gruplar tarafından yavaşlatılır. Çünkü bunların elektropozitif karbonil karbonunun yükünü azaltma yönünde etkileri vardır. Bu durum alkil grupları için aşağıdaki şekilde gösterilebilir.



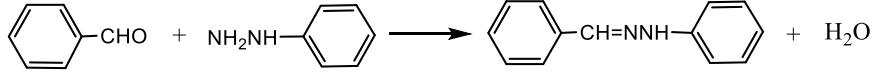
Nitekim, formaldehiden normal aldehitlere ve karbonlara doğru gidildikçe yani alkil gruplarının sayısı arttıkça katılma reaksiyonlarının hızı yavaşlar. Buna karşılık, elektron çekici gruplar mevcudiyetinde nükleofil katılma reaksiyonlarının hızı artırılır, ki bu da karbonil karbonundaki pozitif yükün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

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



BENZALDEHİT FENİLHİDRAZON

Reaksiyon:



Denevin Yapılışı:

1. Yöntem

25 ml. lik yuvarlak dipli bir balona buzda soğutularak fenil hidrazin (0,1 mmol, 10 ml) ve 5 ml metanol konulur. Bu karışıma 0°C de azar azar benzaldehit (0.1 mol, 10,6 g) katılır, 15 dak. bu şekilde karıştırılarak balon içeriği oda sıcaklığına alınır. Oluşan ürün süzülür, kurutulru ve etil alkolden kristallendirilir.

2. Yöntem

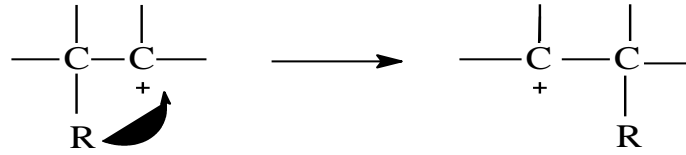
10 ml fenilhidrazin ve 10,6 g benzaldehit, 10 ml etilalkol ve iki damla asetik asit geri soğutucu altında 10 dak. Kaynatılır.Kaynayan çözelti berrak değilsebiraz daha alkol ilave edilir. Berrak çözelti soğutulur, ürün süzülür ve etanolden kristallendirilir.

DENEY 5

MOLEKÜLER ÇEVİRİLMELER

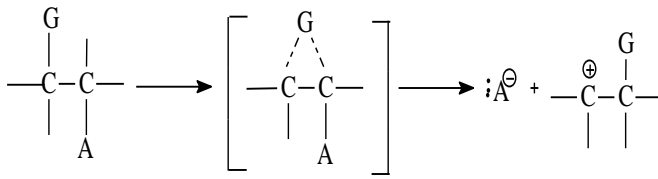
Bir organik reaksiyonda fonksiyonel gruplar göç edebilir veya molekülün karbon iskeleti değişebilir. Genel olarak, bir atom veya grubun bağlı olduğu atomdan ayrılarak bir diğer atoma göçmesi olayına "çevrilme" ve bu tür reaksiyonlara da "Çevrilme reaksiyonları" adı verilir. Değişik çevrilme reaksiyonları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

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

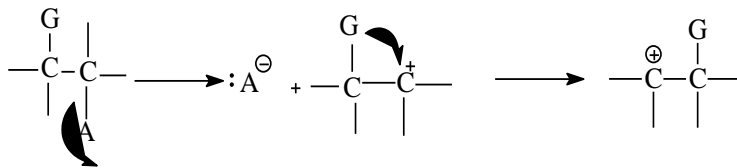


şeklinde gösterilir. Elektron eksikliği olan bir karbon atomu, genellikle bir grubun elektron çiftiyle birlikte molekülden ayrılmasıyla oluşur. Göç eden grup da doğal olarak bir nükleofil olacağından bu tür bir çevrilme molekül içi nükleofilik çevrilmedir.

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

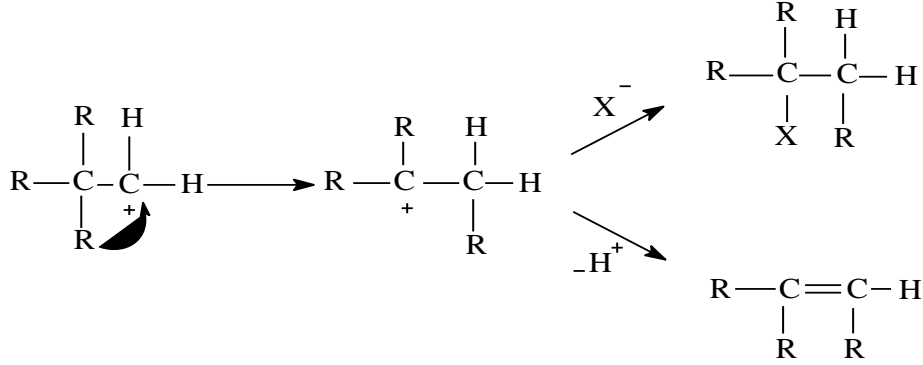


S_N2 benzeri çevrilme

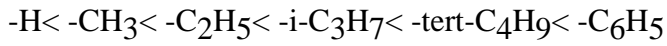


S_N1 benzeri çevrilme

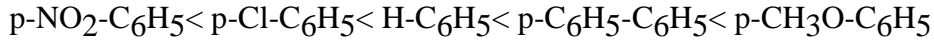
Nükleofil 1,2-çevrilmelerinde göç eden grubun ayrıldığı atomda da yeni bir elektron eksikliği oluşacaktır. Elektron eksikliği olan ara ürünler yüksek enerjili olduklarından, çevrilmeyi bir eliminasyon veya ortamda bir nükleofil varsa bir nükleofil substitusyon reaksiyonu izleyebilir.



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



Substitue fenil gruplarının göç eğilimi ise aşağıdaki sırayı izler.

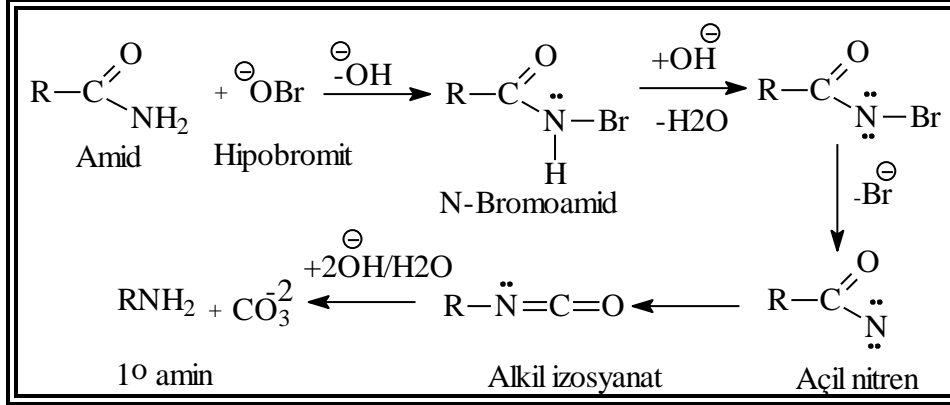


Moleküler çevrilmelere çeşitli örnekler verilebilir. Bu örneklerin bir kısmında elektron eksikliği olan karbona veya elektron eksikliği olan azota göçmeler söz konusu olmaktadır. Aşağıda, çevrilme reaksiyonlarına birkaç örnek verilmiştir.

1. Hofmann Çevrilmesi

Bir alkil veya aril grubunun elektron çifti ile birlikte elektron eksikliği olan bir azot atomuna örneğin R_2N^+ veya RN^+ 'e göçmesi beklenebilir. Bunun bir örneği Hofmann çevrilmesidir.

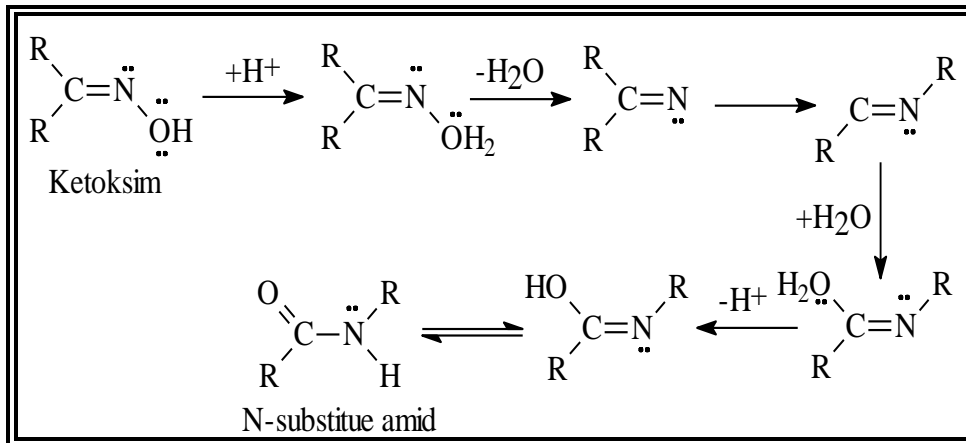
Bir alkali hipobromit veya alkali hipoklorit etkisi ile bir amidin bir karbon eksik sayıda içerikli bir amine dönüşmesi, bir tipik Hofmann reaksiyonu örneğidir.



2. Beckman Çevrilmesi

Alkil gruplarının karbon atomundan azot atomuna göçtüğü bir diğer çevrilme reaksiyonu Beckman çevrilmesidir. Bu çevrilme ile ketoksimler N-substitue amidlere dönüşürler.

Beckman çevrilmesi birçok asidik reaktif tarafından katalizlenir. (Örneğin H_2SO_4 , SO_3 , $SOCl_2$, P_2O_5 , PCl_5 , BF_3 gibi) ve sadece ketoksimler ile değil ve fakat bunların o-esterleri ile de vukubulabilir. Protik asitler etkisiyle ketoksimlerin çevrilme mekanizması şu şekilde gösterilebilir.

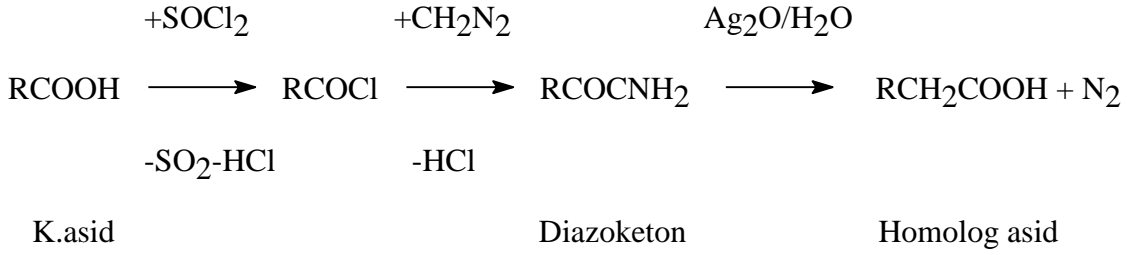


Beckman çevrilmesinde göç eden grup, daima, -OH grubuna göre anti konumunda olan gruptur. Örneğin $R = -C_6H_5$, $R = -CH_3$ (Asetofenon oksim) için N-Fenilasetamid oluşur.

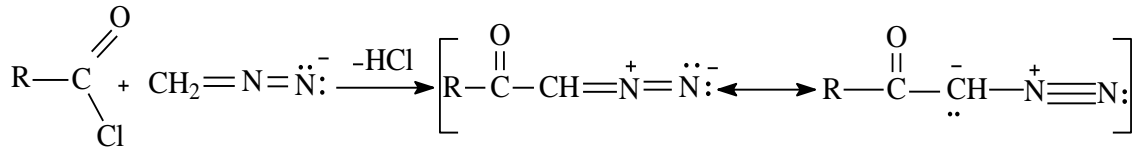
3. Wolf Çevrilmeleri

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

Örneğin;

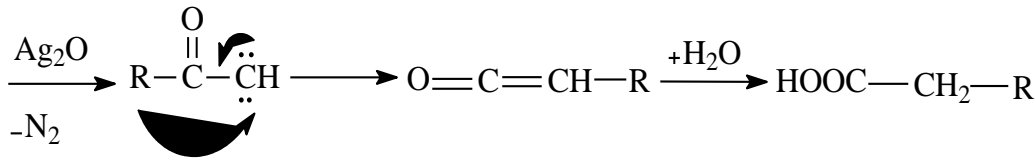


Söz konusu reaksiyonun mekanizması aşağıdaki şekilde gösterilebilir.



Asid klorürü Diazometan

Diazoketon



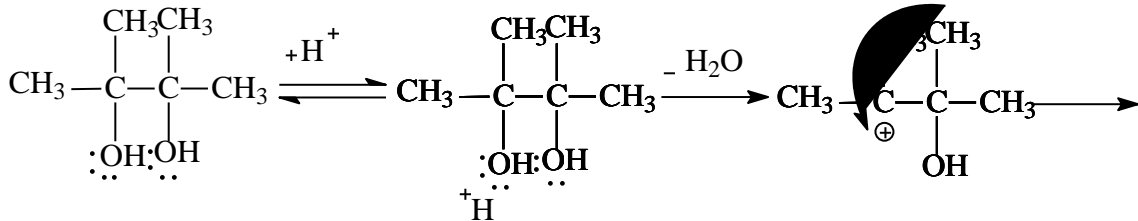
Bir karbon

bir keten

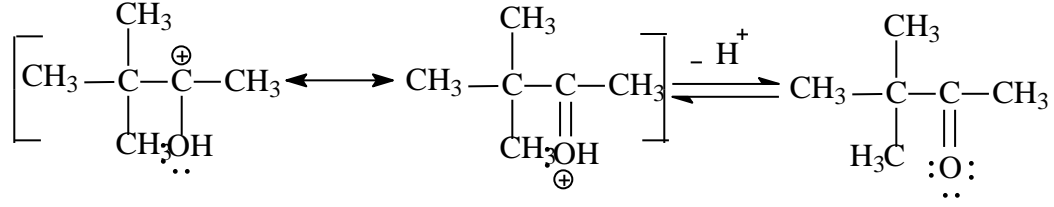
Homolog karboksilli asid

4. Pinakol-Pinakolon Çevrilmesi

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



Pinakol

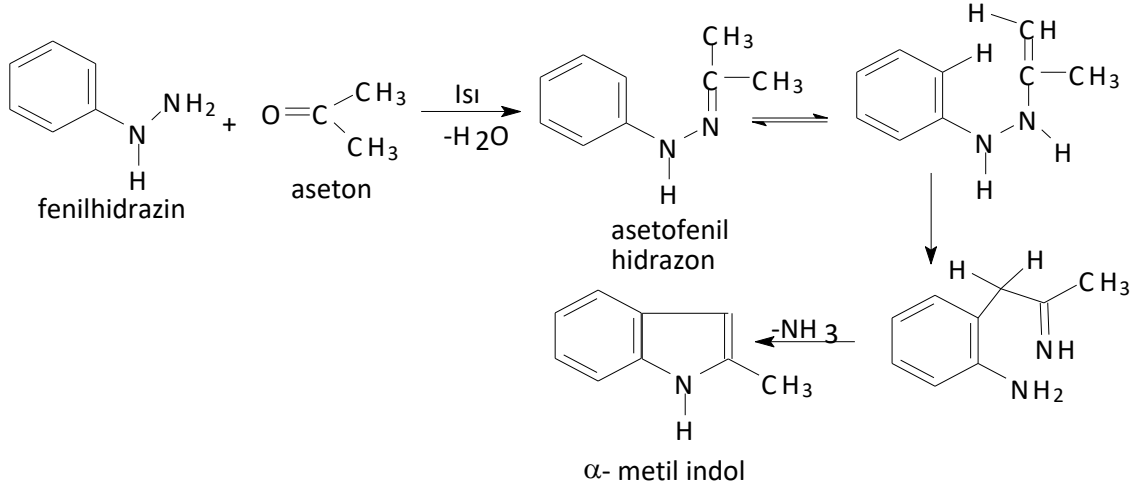


Pinakolon

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

α -METİL İNDOL SENTEZİ

Reaksiyon:



MA:	108,14	58	131
K.N:	244/19,6 mm Hg		59 °C

Kimyasallar:

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

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

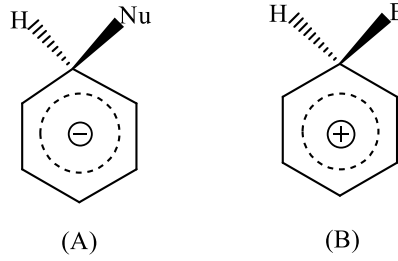
Denevin Yapılışı:

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

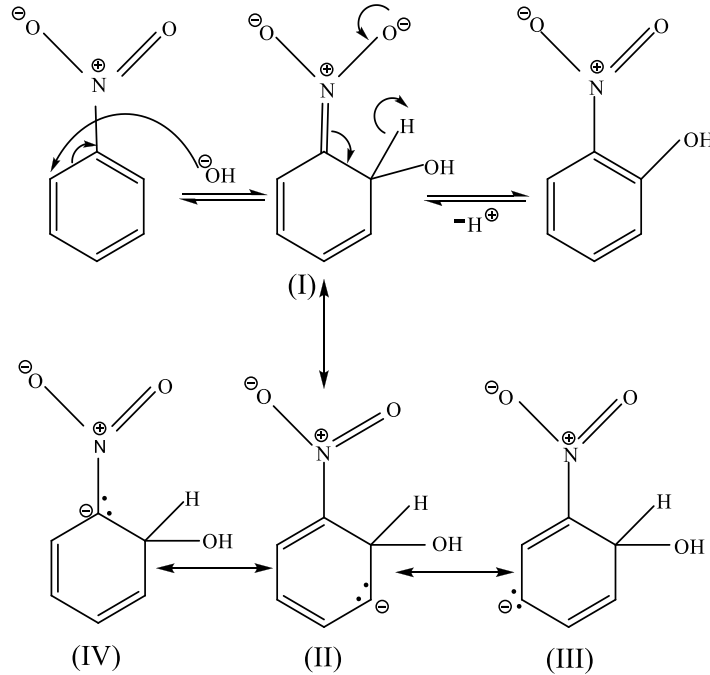
DENEY 6

NÜKLEOFİLİK AROMATİK SUBSTİTUSYON

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

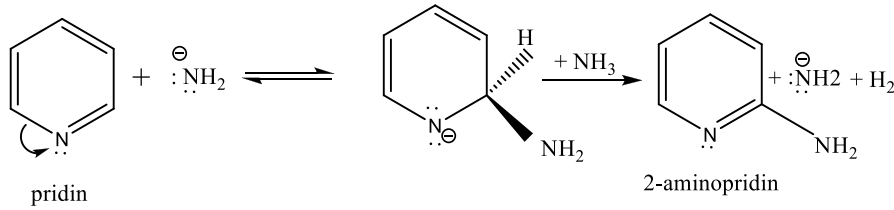


Böylece bir nükleofil reaktif yardımıyla aromatik halkada meydana gelen substitusyon reaksiyonuna "Nükleofilik Aromatik Substitusyon" adı verilir. Örneğin nitro benzen KOH ile hava mevcudiyetinde ısıtıldığı zaman başlıca o- ve az miktarda p-nitrofenole dönüşür. Elektrofil aromatik substitusyonda $-\text{NO}_2$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

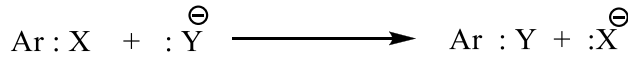


Intermediat strüktürler içinde en önemlisi (I) strüktürüdür. Buradan :OH^- veya :H^- in ayrılması olanaklıdır böylece aromatiklik yeniden sağlanır. :H^- çok zayıf bir ayrılan gruptur, :OH^- ise çok daha iyi bir ayrılan gruptur ve bunun ayrılmasıyla yeniden nitrobenzene varılır: :H^- in ayrılmasını sağlamak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

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



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



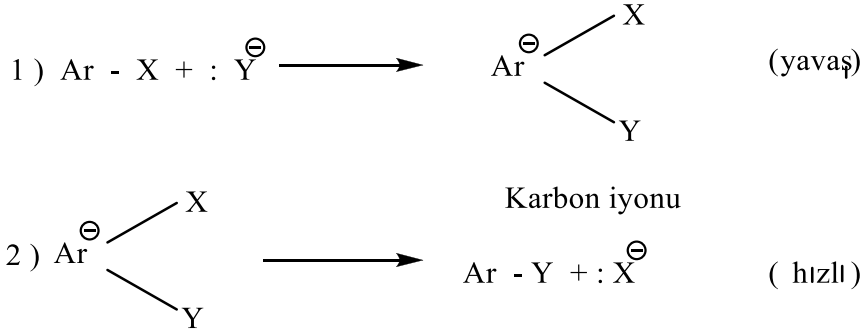
Nükleofil aromatik substitusyon: (aril halojenürler alkil halojenürlerde daha az

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

2- Eliminasyon-Katılma

1- Bimoleküler Yer Değiştirme:

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

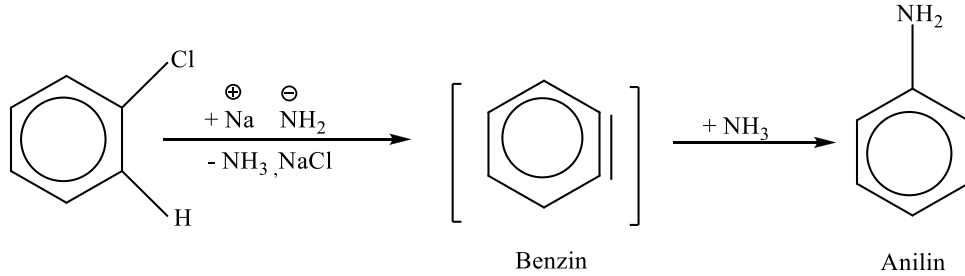


$:\text{Y}^- = -\text{OH}^-, -\text{CN}^-, \text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$ o- ve (veya) p-yerlerinde bulunabilen elektron çekici substituentlerin başlıcaları ise $-\text{NO}_2, -\text{NO}, -\text{N}(\text{CH}_3)_3^+, -\text{SO}_3\text{H}, -\text{COOH}, -\text{CHO}, -\text{COR}-\text{CN}$ dir.

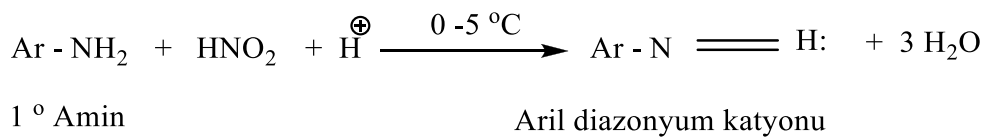
2- Eliminasyon-Katılma: (Benzin oluşumu)

Aril halojenürler o- ve (veya) p-yerlerinde elektron çekici substituentler içermedikleri zaman, yani nükleofil reaktiflere karşı bir aktifleşme söz konusu olmadığı zaman, nükleofil aromatik substitusyon ancak çok kuvvetli bazlar kullanılarak gerçekleştirilebilir. Böyle bir durumda nükleofil aromatik substitusyon, bimoleküler yerdeğiştirme ile değil fakat farklı bir mekanizma ile vukubulur ki bu mekanizma "Eliminasyon-katılma" yada "Benzin (Benzyne)" mekanizması olarak tanımlanır.

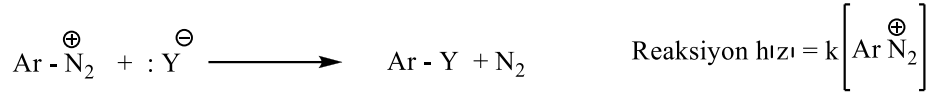
Bir aril halojenür, örneğin klorobenzen, sıvı amonyak içinde çok kuvvetli bir baz olan amid iyonu $:\text{NH}_2^-$ ile muamele edilirse önce bir eliminasyon ile intermediat olarak "Benzin" oluşur ki bunu izleyerek bir katılma sonucu anilin meydana gelir.



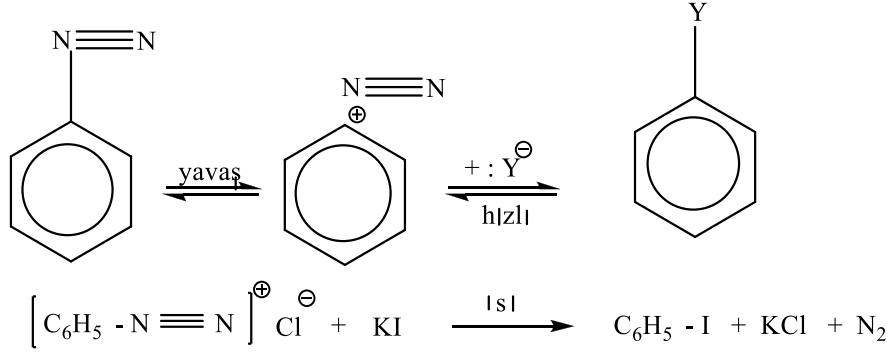
Benzin çok reaktif olup benzen halkasındaki elektron bulutundan ayrı olarak $2sp^2$ hibrit orbitalinin girişiminden oluşmuş bir ilave bağ içerir. Nükleofilik aromatik substitusyon reaksiyonuna örnek olarak iyodobenzen sentezini görelim. Yalnız daha önce diazonium tuzlarının oluşumunu ve reaksiyonlarını kısaca hatırlayalım.



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

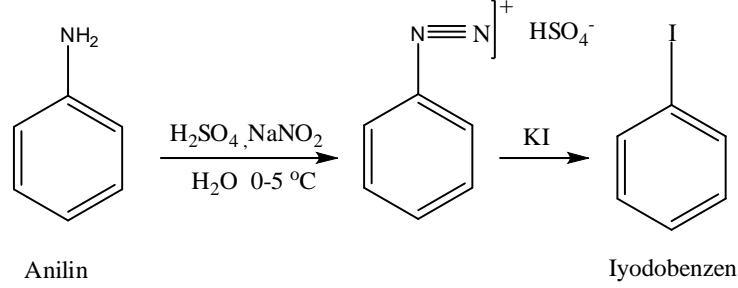


ile tanımlanır ve reaksiyon şu mekanizmayı izler.



İYODOBENZEN SENTEZİ

Reaksiyon:



MA:	93 g/mol	202 g/mol	204g/mol
K.N:	184°C		185-190 °C

Kimyasallar:

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

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

Denevin Yapılışı:

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

çalkalayarak 5,7 g KI ün 7,5 ml. sudaki çözeltilisi ilave edilir. Azot gazı çıkışı gözlenir.

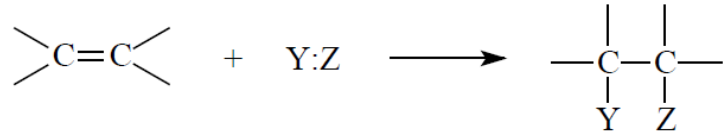
7. Karışım 2-3 saat su ile soğutulur sonra balonun ağzına bir yükseltme borusu takılır ve bir sı banyosu üzerinde azot çıkışı bitinceye kadar dikkatlice ısıtılır. Reaksiyon karışımı soğutulur Soğuyan karışıma % 10 luk NaOH çözeltilisi, karışım kalevi oluncaya kadar (indikatör kağıdı il kontrol edilir.)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

DENEY 7

KARBON-KARBON ÇOK KATLI BAĞLARA KATILMALAR

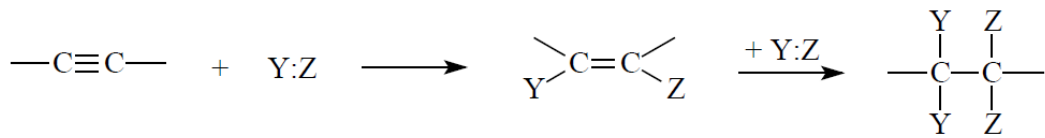
Çok katlı bağlara sahip moleküllere başka moleküllerin katılmasıyla gerçekleşen tepkimelere katılma tepkimesi denir. Bu tepkimeler sonucunda üçlü veya ikili bağlar ortadan kalkarak karşılık gelen ürünler meydana gelir. Çok katlı bağ içeren bileşikler yüksek enerjili olup, bu bileşikler lewis bazı gibi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

$-C=C-$ ve $-C\equiv C-$ 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 bağından, $-C\equiv C-$ bağı ise; kuvvetli bir δ ve iki zayıf bağından oluşmuştur. Nitekim, alkenlerin reaksiyonlarında genellikle bu zayıf bağın kopması beklenebilir. Gerçekten de çifte bağın tipik reaksiyonları bu cinstendir.



Katılma ürünü

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.



Alkin

Alken

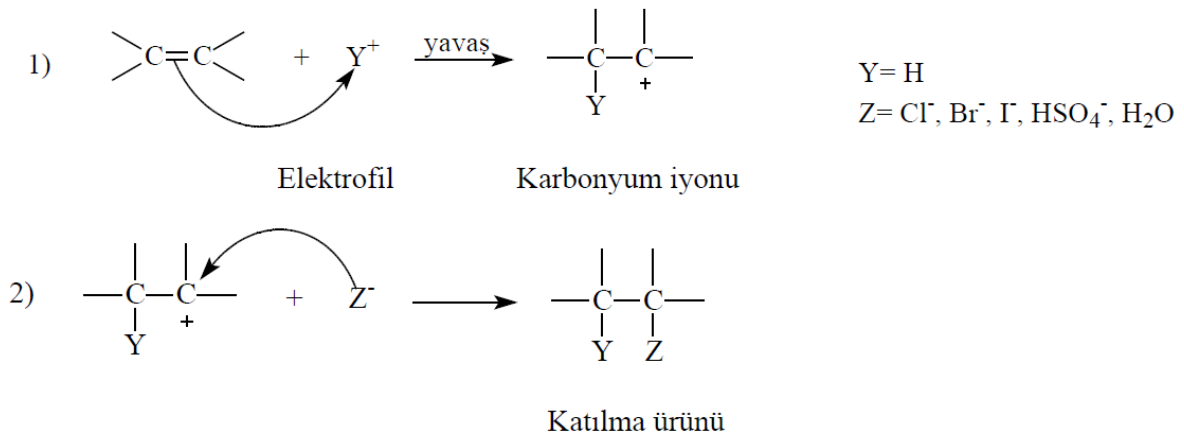
Alkan

$-C=C-$ ve $-C\equiv C-$ bağına katılmalar dört farklı mekanizmayla yürüeyebilir.

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

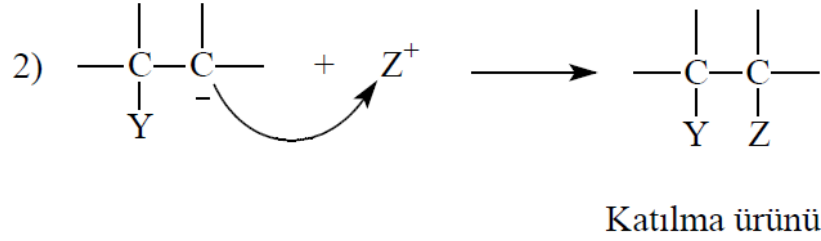
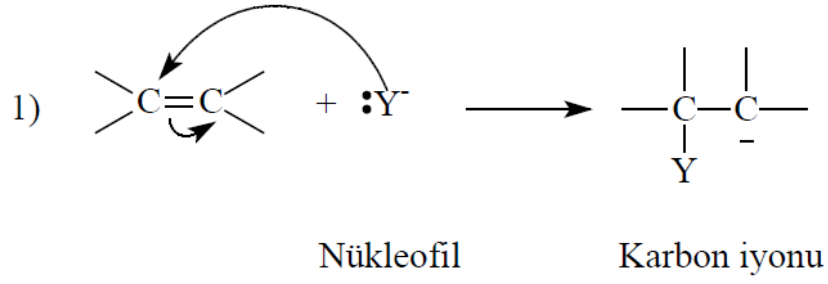
1. Elektrofilik katılma reaksiyonları

Düzlemsel yapıları 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;



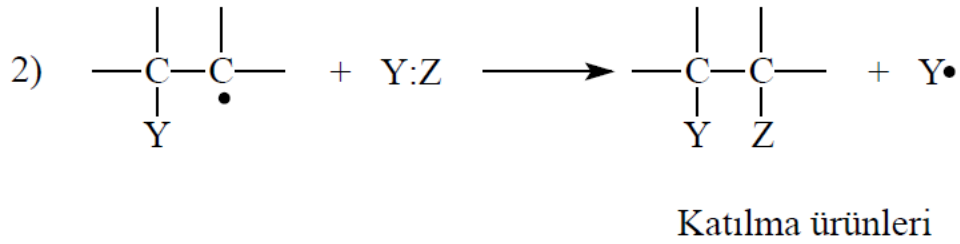
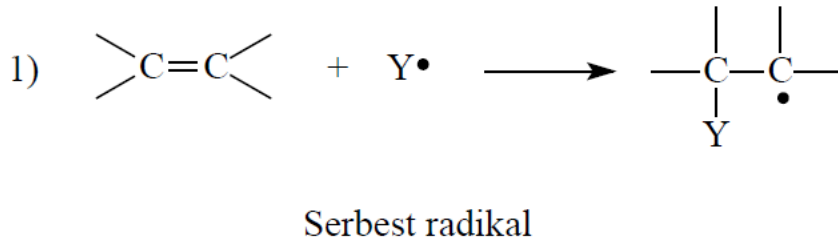
2. Nükleofilik katılma reaksiyonları

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

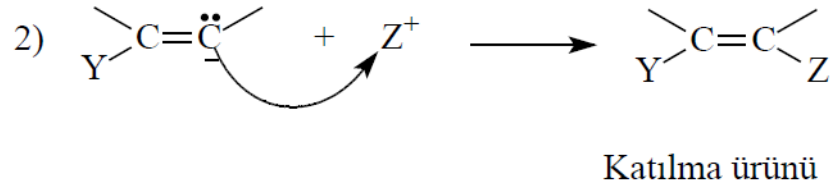
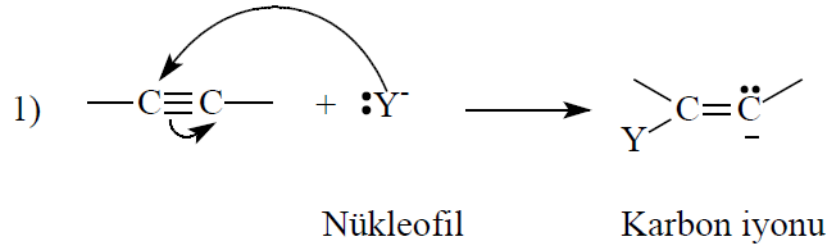


3. Radikalik katılma reaksiyonları

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



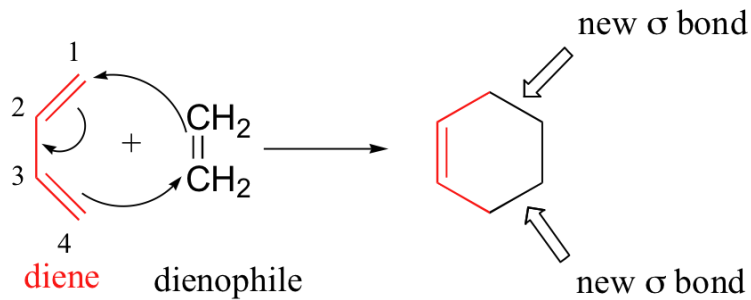
Alkenlerde olduğu gibi alkinlerde de zayıfça tutulmuş elektronları elektrofil reaktifler için bir elektron kaynağı olup, alkenlerdeki gibi bir mekanizma ile alkinler “Elektrofilik katılma reaksiyonları” verir. Ancak, $-C\equiv C-$ bağı, çifte bağa nazaran düşük reaktivite gösterir. Buna karşın alkinler,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

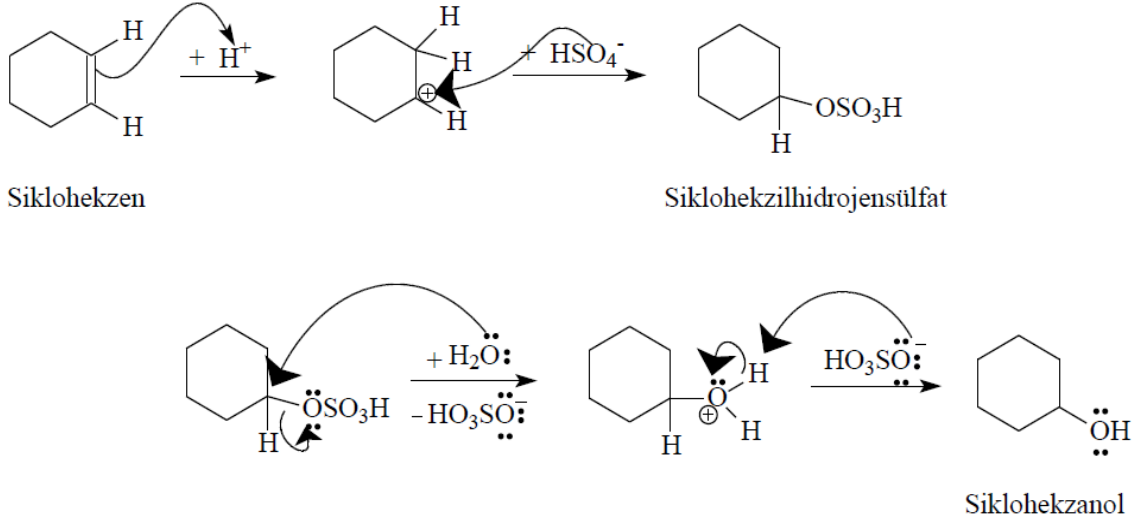
Halkalı katılma reaksiyonlarının en önemli tipleri Diels-Alder reaksiyonudur. Bu tip katılma reaksiyonlarında ikili veya üçlü bağın önce bir tarafına saldırı vukubulmaz. Fakat, her iki tarafına da aynı anda saldırı vukubulur. Bunların bir kısmı dört merkezli mekanizmaları içerir:



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

SİKLOHEKZANOL SENTEZİ

Reaksiyon:



Deneyin Yapılışı:

- 2.5 mL su, 100 mL lik balona koyulup bir süre buz banyosunda soğutulur.
- Balon bir bagetle karıştırılarak, 7.5 mL derişik H_2SO_4 yavaş yavaş balona eklenir.
- Karışımın sıcaklığı oda sıcaklığının altına düşünce balon banyodan çıkarılır ve 10.5 mL siklohekzen balonu hafifçe çalkalayarak eklenir. İlave tamamlanınca, balonun ağzı kapatılarak; balondaki sulu faz ile siklohekzenden ibaret olan organik faz tamamen karışıp homojen bir hal alıncaya kadar balon içeriği çalkalanır. Bu işlem takriben 15 dk. sürer. Arada sırada balon kapağı açılarak iç basınç düşürülür.
- Balondaki karışım tamamen homojen olduktan sonra 5 dak. kendi haline bırakılır ve sonra balona yavaş yavaş 35 mL su ilave edilir.
- Balona birkaç tane kaynama taşı koyularak bir geri soğutucu altında 12 dk. kaynatılır.
- Oda sıcaklığında soğutulan balon, bir buz banyosuna yerleştirilir.
- 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.

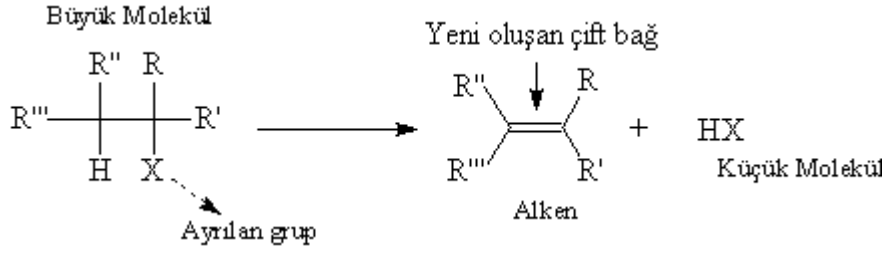
9. En son üstte kalan siklohekzanol fazı bir behere alınır. Behere 1,5 g susuz MgSO₄ ilave edilip ağzı kapatılarak hafifçe çalkalanır. Siklohekzanol süzülerek MgSO₄ den uzaklaştırılır.

10. Siklohekzanol bir balona alınarak destillenir (k.n=161°C). Destilasyonda 156-161°C deki fraksiyonlar toplanır.

DENEY 8

ELİMİNASYON REAKSİYONLARI

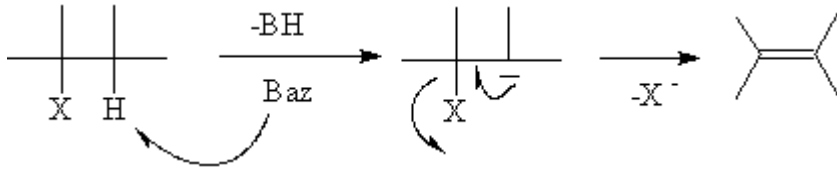
Eliminasyon reaksiyonları (ayrılma tepkimeleri) büyük bir molekülden bir atom ya da grubun ayrılması ve ayrılan grupların bağlı bulunduğu atomlar arasında yeni bir bağın olduğu reaksiyonlardır. Genelde ayrılan kısım, hetero atom ya da hetero atom içeren bir gruptur.



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

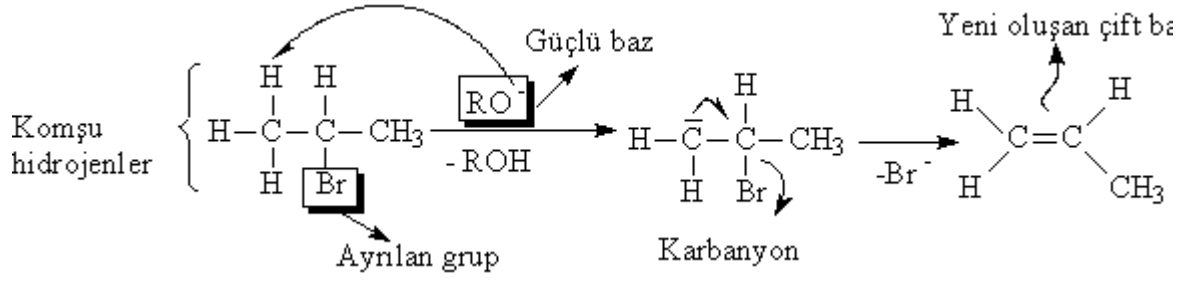
Eliminasyon, hidrojen atomunun bir bazla koparılması (E2) veya hetero atom ya da grubun öncelikle ayrılması (E1) şeklinde iki türlü olabilir.

E2 reaksiyonu, güçlü bir bazın ayrılan gruba (leaving group) komşu durumda olan bir hidrojen atomunu koparması ve bir karbanyonun oluşturması ile başlar. Oluşan karbanyonun 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.

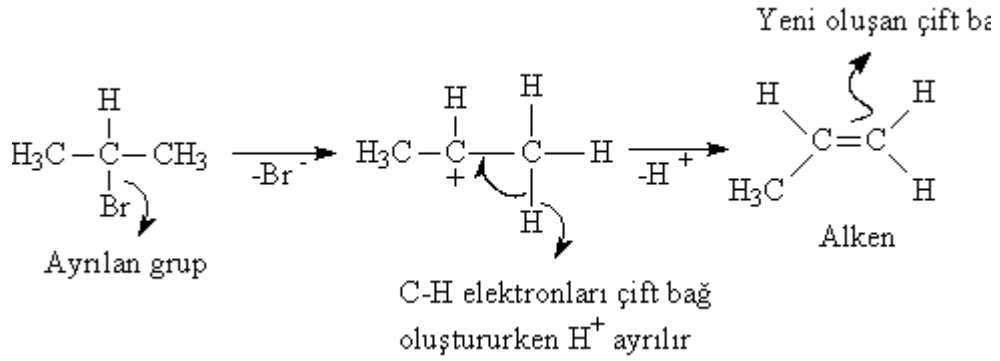


Örnek olarak, isopropil bromürden bir alkoksi bazla muamelesi sonucu propen elde edilmesi aşağıda verilmiştir.

E2-mekanizması



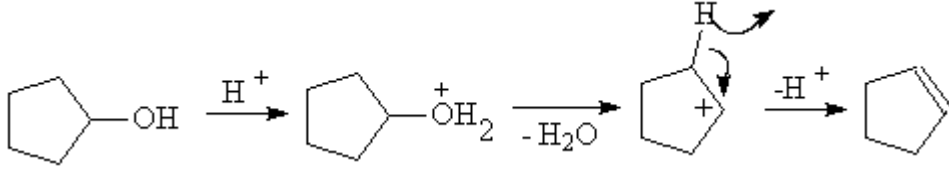
E1 Reaksiyonu, öncelikle ayrılan grubun uzaklaşması ve bir karbokatyon oluşumu ile başlar. Oluşan karbokatyona komşu bir karbon atomundan karbon-hidrojen bağı elektron çiftinin karbokatyona doğru uzanması ve ilgili hidrojenin ortama proton olarak verilmesi ile tamamlanır.



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.



SİKLOHEKZANOLDEN SİKLOHEKZEN ELDESİ

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

Deneyin Yapılışı: 1. 5 g sikloheksanol ile 4 g KHSO₄ karışımı 50 ml lik yuvarlak dipli bir balona konur ve 120-130 °C de yağ banyosunda 1.5 saat ısıtılır.

2. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı destillenir.

3. Sikloheksen ile birlikte geçen su bir ayırma hunisinde faz teşkil ederek ayrılır.

4. Ham ürün CaCl₂ ile kurutulup süzülür ve yeniden destillenir. (Verim teorik verimin %80 i kadardır) K.NOKTASI: 81-83 °C .

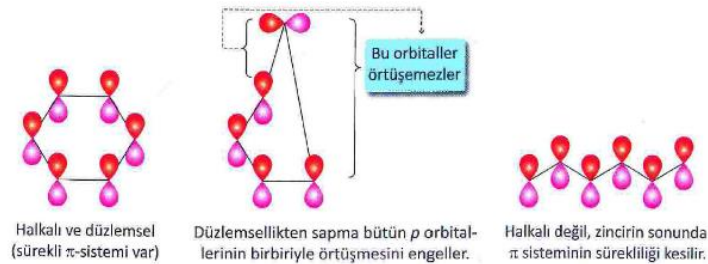
DENEY 9

ELEKTROFİLİK AROMATİK YERDEĞİŞTİRME TEPKİMELERİ

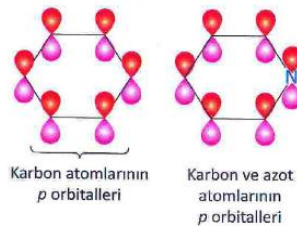
Anlam olarak ‘‘Aromatik sözcüğü’’ ‘‘güzel kokulu’’ anlamına gelmektedir. Aromatik bileşikler, kimyasal davranış şekli bakımından benzene benzeyen ve aromatik özelliğe sahip bileşikler olarak tanımlanabilir. Aromatik özellikte ve halkayı oluşturan atomların tümü karbon atomlarından meydana gelmiş ise, 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;

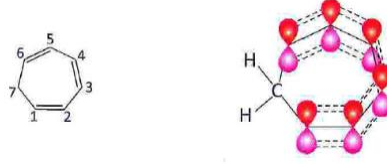
1-Bileşik halkalı ve düzlemsel olmalı: Aromatik kararlılığın sağlanabilmesi için gerekli olan sürekli π -sisteminin (π -delokalizasyonu) oluşabilmesi, bileşiğin halkalı ve düzlemsel olmasına bağlıdır. Halkanın olmaması π -sisteminin sürekliliğini, düzlemsellikten sapma ise π -sisteminin oluşması için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



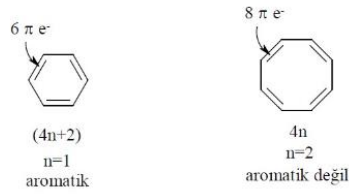
2. Aromatik halkayı oluşturan her bir atom, π -sisteminin bir parçası olabilecek (diğer atomların uygun orbitalleriyle yanal olarak örtüşebilecek) uygun yönelimde birer orbitale sahip olmalıdır.



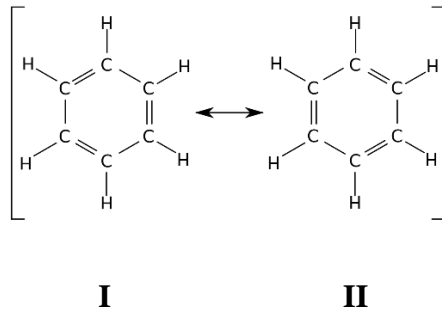
1,3,5-sikloheptatrien molekülünde 7 nolu karbon p orbitali taşımadığından diğer atomların taşıdığı p orbitallerindeki elektronların homojen olarak moleküle dağılmasını engeller.



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.



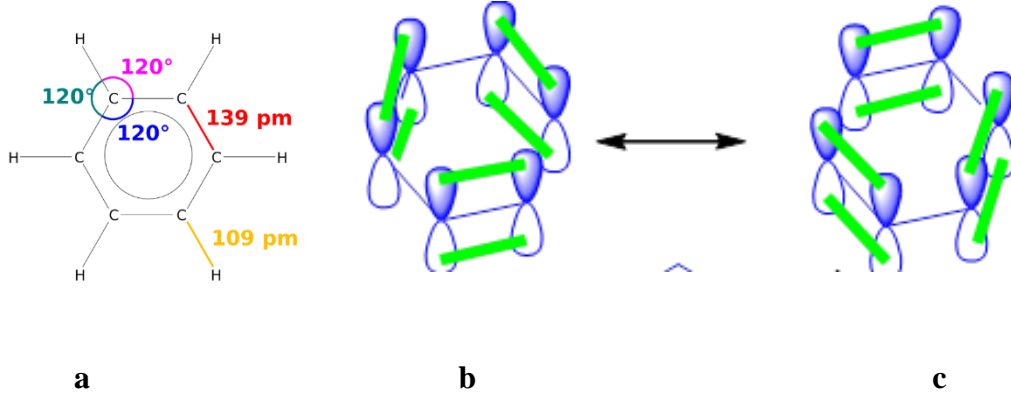
Benzenin Yapısı: 1825 yılında Faraday tarafından keşfedilen benzen molekülünün C_6H_6 yapısında olduğu 1834 yılında belirlenmiş, açık yapısını belirtmek için çeşitli yapılar önerilmiştir. Bunlardan doğruya en yakın olanı 1865 yılında Kekule tarafından önerilen yapıdır.



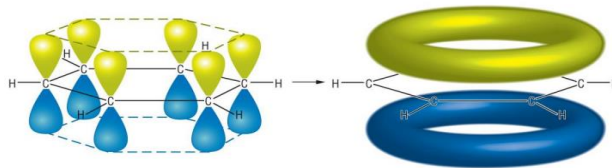
Kekule tarafından hem I hem de II formülü ile gösterilen benzenin yapısı, bugün, bağ orbitalleri gözönüne alınarak ayrıntılı şekilde açıklanabilir.

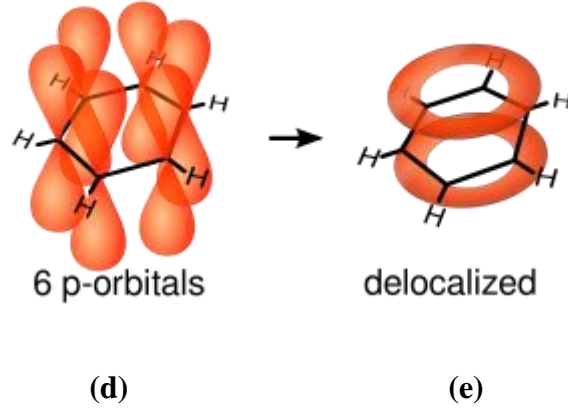
Benzende altı karbon atomu sp^2 hibridize haledir, ve sp^2 hibrit orbitalleri, bilindiği gibi, 120° 'şer derecelik açılar yapmak üzere aynı düzlem içinde bulunur. Herbir karbon atomu diğer

İkikarbon atomu ve bir hidrojen atomu ile sp^2 hibrid orbitallerini kullanarak δ 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. Her karbon atomu bir düzgün altıgenin bir köşesinde bulunur ve her bir bağ açısı 120° 'dir.



Ancak bu hali ile benzen molekülü henüz tam değildir ve her bir 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 bağa iştirak eder. π elektronlarının bu delokalizasyonu daha kuvvetli bağların ve daha kararlı moleküllerin oluşumuna yol açar.





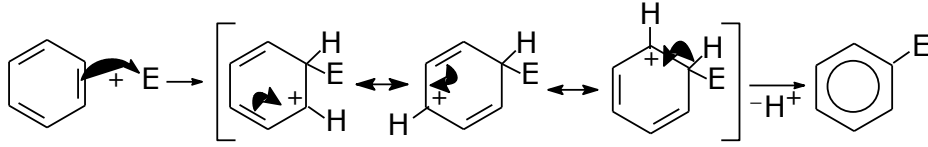
Benzen molekülü hem I (veya 1a) ve hem de II (veya IIa) ile gösterilebilir ve molekülün gerçek hali bu formüllerle gösterilenler arasındadır; bir başka sözle, benzen molekülü bu iki Kekule Strüktürü'nün bir "Rezonans Hibridi" dir ve bu hibrid III formülü ile gösterilir. III formülündeki ortadaki daire 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.

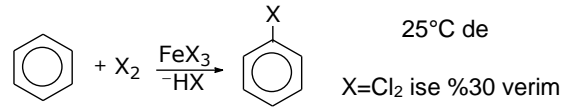
Tepkimenin ilk basamağında elektronseven halkaya saldırarak karbokasyon meydana getirir (Karbokasyonun iyonunun rezonans yapıları bulunmakta ve bu yapılar nisbeten kararlılık meydana getirir, ayrıca tepkimenin daha kolay gerçekleşmesini sağlarlar). İkinci basamakta, baz etkisi ile iyondan H^+ koparılarak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

Aşağıda elektrofilik aromatik yerdeğiştirme tepkimelerinin genel örneği ve enerji zaman grafiği 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.

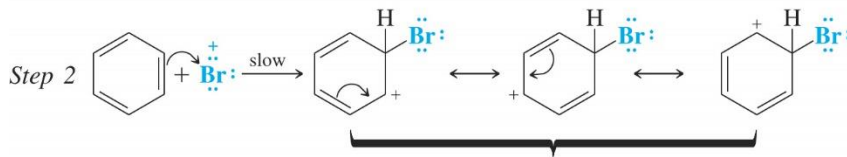
Aşağıda genel tepkime örneği ve mekanizması verilmiştir.



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

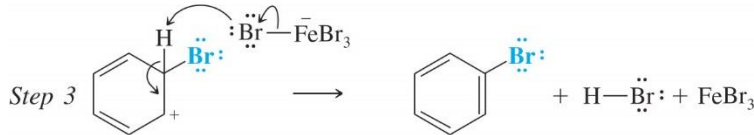


Bromine combines with FeBr_3 to form a complex that dissociates to form a positive bromine ion and FeBr_4^- .



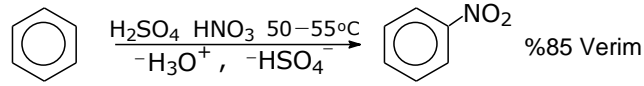
Arenium ion

The positive bromine ion attacks benzene to form an arenium ion.

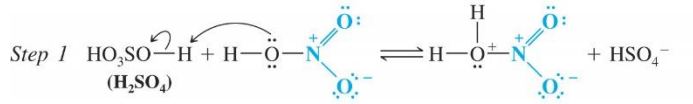


A proton is removed from the arenium ion to become bromobenzene.

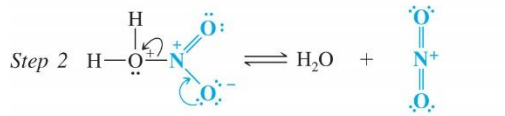
2. Nitrolama Tepkimeleri: Derişik H_2SO_4 ve HNO_3 karışımı ile uygun şarlar altında aromatik bileşikler nitrolanır. H_2SO_4 su çekerek oluşan (NO_2^+) nitronyum iyonunun miktarını arttırarak tepkimeyi kolaylaştırır.



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

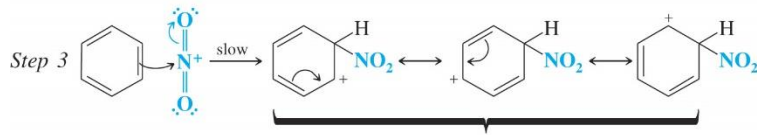


In this step nitric acid accepts a proton from the stronger acid, sulfuric acid.



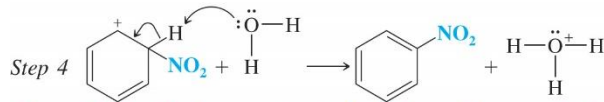
Nitronium ion

Now that it is protonated, nitric acid can dissociate to form a nitronium ion.



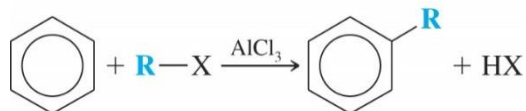
Arenium ion

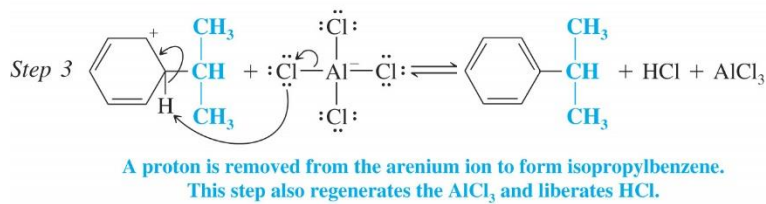
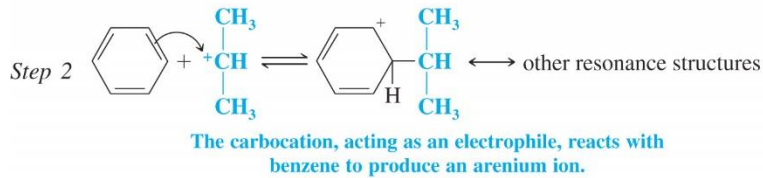
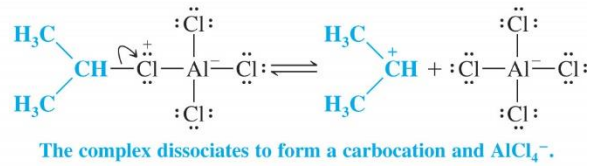
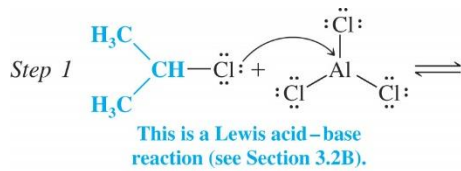
The nitronium ion is the actual electrophile in nitration; it reacts with benzene to form a resonance-stabilized arenium ion.



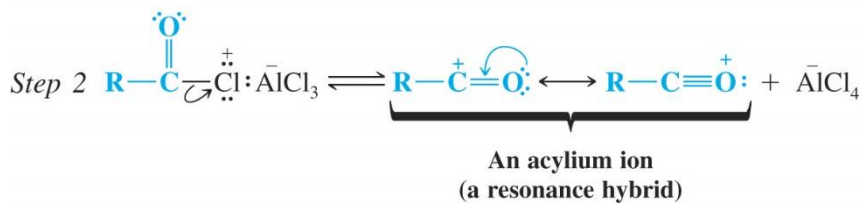
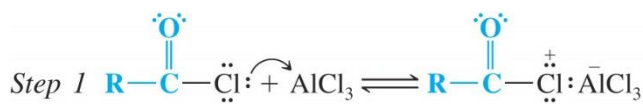
The arenium ion then loses a proton to a Lewis base and becomes nitrobenzene.

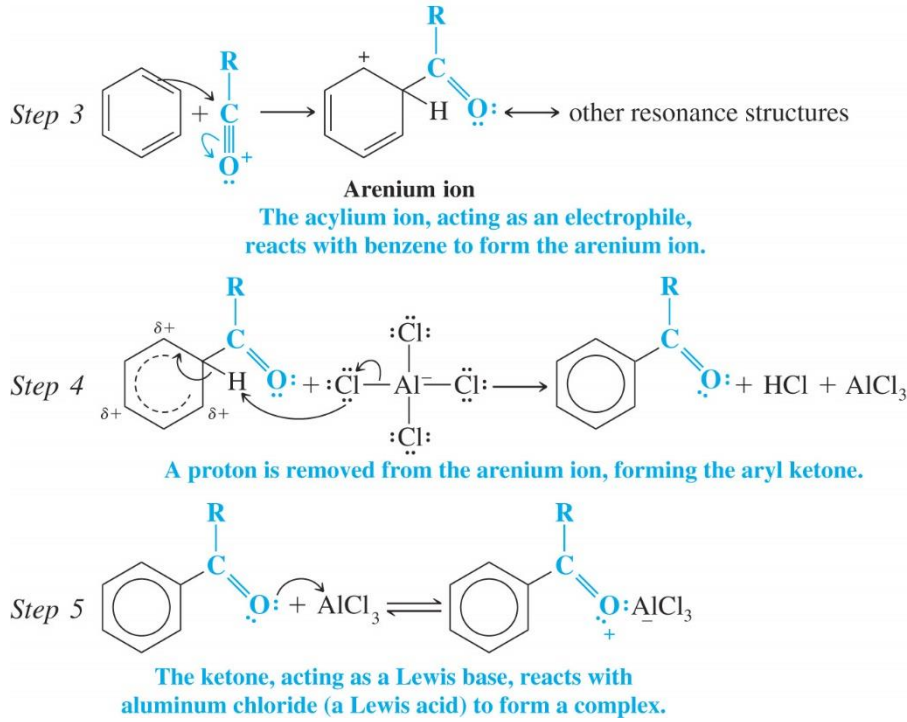
3. Friedel-Crafts alkillemme reaksiyonu: Friedel-Crafts alkillemme reaksiyonu karbokasyon oluşumu ile başlar. Oluşan bu karbokasyon daha sonra arenyum iyonunu oluşturmak için bir elektrofil olarak davranarak benzen halkasına atak eder. Son aşamada ise oluşan arenyum iyonu bir proton kaybeder ve alkil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





4. Friedel-Crafts açilleme reaksiyonu, aromatik halkaya açil grubunun bağlanması için kullanılan etkili bir yöntemdir. Bu reaksiyonda aromatik bileşik açil 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.



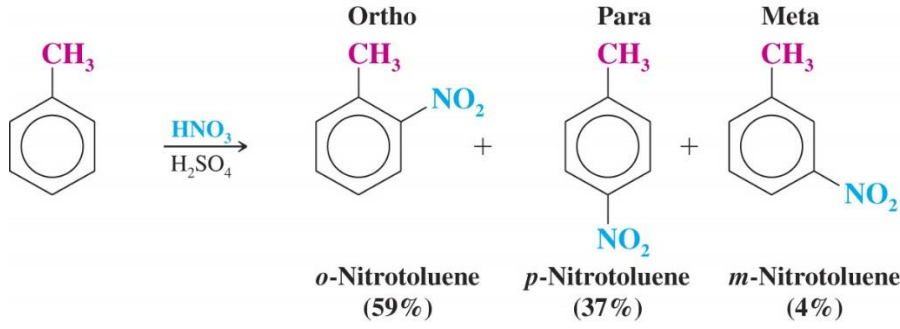


SEAr Tepkimelerinde Etkinlik ve Yönlendirme

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.

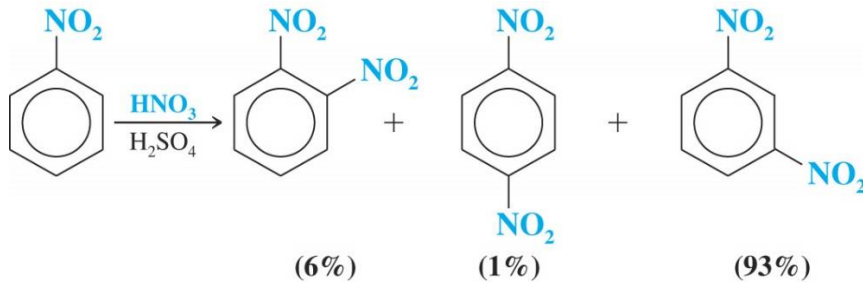
Elektronsevenin bağlanacağı yeri belirleyen grupları; *orto-*, *para-* yönlendiriciler ve *meta-* yönlendiriciler olarak ikiye ayırabiliriz.

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.



<i>Orto</i> - ve <i>Para</i> - Yönlendiriciler		<i>Meta</i> - Yönlendiriciler	
Etkisi	Kuvvetli etkinleştiriciler	Kuvvetli etkinliği azaltıcılar	Etkisi

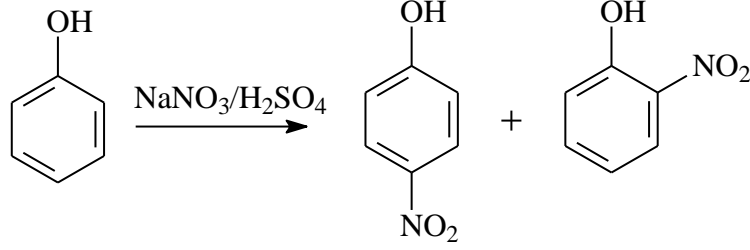
-I, +R	-NH ₂ , -NHR, -NR ₂ , -OH, -O ⁻	-NO ₂ , -NR ₃ ⁺ , -CF ₃ , - CCl ₃ , -NH ₃ ⁺	-I
	Orta derecede etkinleştiriciler	Orta derecede etkinliği azaltıcılar	
-I, +R	-NHCOCH ₃ , -NHCOR, -OCH ₃ , -OR	-CN, -SO ₃ H, -COOH, -COOR, -CHO, -COR	-I,-R
	Zayıf etkinleştiriciler		
+I,+R	-CH ₃ , -C ₂ H ₅ , -R, -C ₆ 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 (Bağsız 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.

o- ve p- NİTROFENOL- SENTEZİ

Reaksiyon:



MA:	94 g/ mol	139 g/ mol
K.N:	40.5 °C	45 °C 114 °C

Kimyasallar:

1. Fenol, 5 g (0.053 mol)
2. NaNO₃, 8 g (0.094 mol)
3. der.H₂SO₄, 5,97 mL (%92 d: 1.82 g/mL)
4. NaOH (2M), 0.8 g (0.02 mol)
- 5.
- 6.
- 7.
- 8.
- 9.

Gerekli Malzemeler: Yuvarlak dipli balon, Ayırma hunisi, Damlatma hunisi

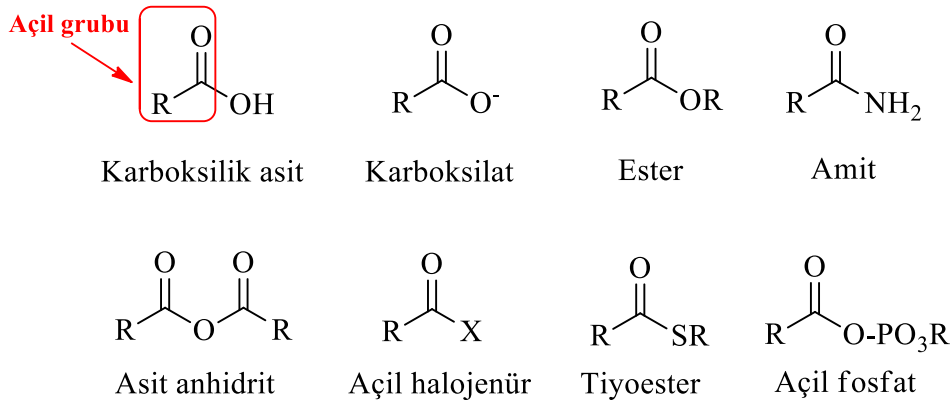
Denevin Yapılışı:

1. Yuvarlak dipli bir balon içine,, NaNO₃ (8 g) veya KNO₃ (9.5 g) konularak 20 cm³ suda ısıtılarak çözülür.
2. Ilık haldeki çözeltiliye, der. H₂SO₄ (5.97 mL) karıştırarak ilave edilir.
3. 20^o C ye soğutulan çözeltiliye, fenol'un (5 g) 0.5 g sudaki çözeltisi damlatma hunisinden sık sık çalkalanarak 2 saatte damlatılır. Bu arada çözeltili sıcaklığı 20-25°C arasında olmalıdır.
4. Çözeltiliye, 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 katılaşıp 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 çözeltili soğurken p-Nitrofenol sodyum tuzu halinde kristallenir. Kristallenme olmazsa ısıtılan çözeltiliye 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.

DENEY 10

NÜKLEOFİLİK AÇIL SÜBSTİTÜSYON

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.



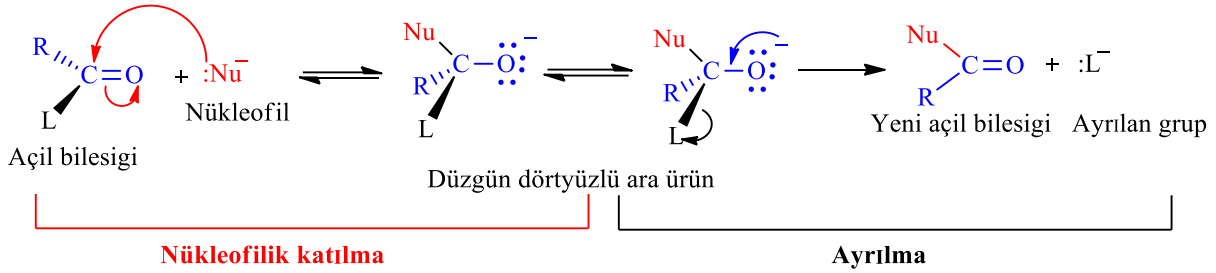
Bu bileşiklerin tepkimeleri onların açıl (**karbonil, RC=O**) karbon atomunda **nükleofilik katılma-ayrılma** ile karakterize edilirler. Bu tepkimelerde sonuç açıl karbonunda bir yer değiştirmedir (sübstitüsyon). Bu sübstitüsyon reaksiyonlarında karboksilik asitlerdeki -OH, asit halojenürlerindeki -F, -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 sübstitüsyon 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 sübstitüent içeren ürün oluşumuna yol açar. Bu iki basamağı içeren genel tepkime mekanizması aşağıdaki şekilde gösterilebilir:

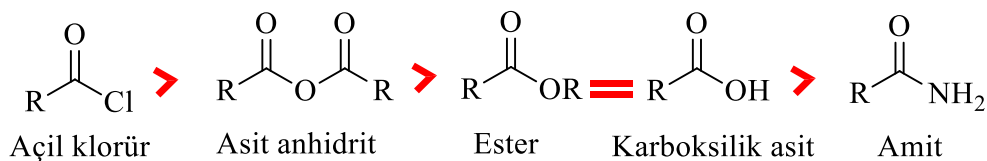


Dolayısıyla, işlemin tamamı **nükleofilik katılma-ayrılma** mekanizması ile gerçekleşen bir **açıl sübstitüsyondur**.

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 sübstitüsyon 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.

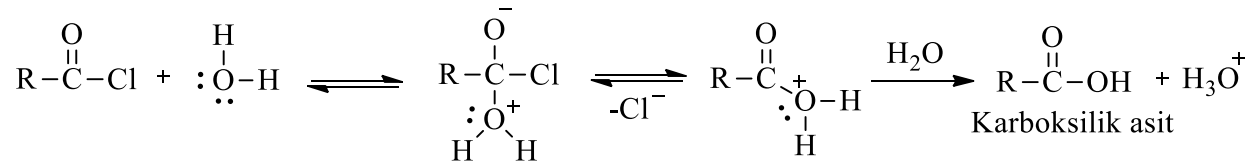
Nükleofilik açıl sübstitüsyonda :L⁻ grubu ne kadar zayıf bir baz ise o kadar kolay ayrılır. Nitekim, Cl⁻ çok zayıf bir baz olduğu için, karboksilik asit klorürleri nükleofilik açıl sübstitüsyon reaksiyonlarını çok kolaylıkla verirler. Asit anhidritlerinde RCOO⁻ orta derecede zayıf bir baz, esterlerdeki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



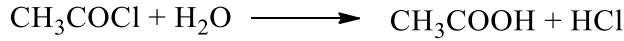
Aldehit ve ketonlarda nükleofilik saldırı bir ayrılma ile değil bir katılma ile sonuçlanır. Çünkü bu bileşiklerden aldehitlerde $:L^- = H^-$ (hidrür iyonu), ketonlar da ise $:L^- = :R^-$ (alkanür iyonu) olması gerekir, ki $:H^-$ ve $:R^-$ iyonlarının en kuvvetli bazlar olmaları nedeniyle böyle bir ayrılma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

Nükleofilik açil süstitüsyon reaksiyonuna örnek birçok reaksiyonlar mevcuttur.

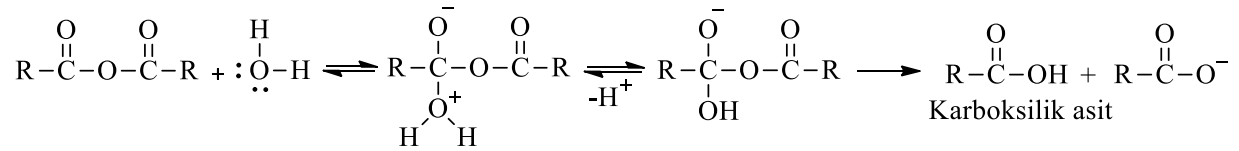
1) Bir asit klorüre su etkisiyle karboksilik asit oluşumu



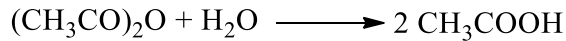
Örneğin:



2) Asit anhidritlerinin hidrolizi

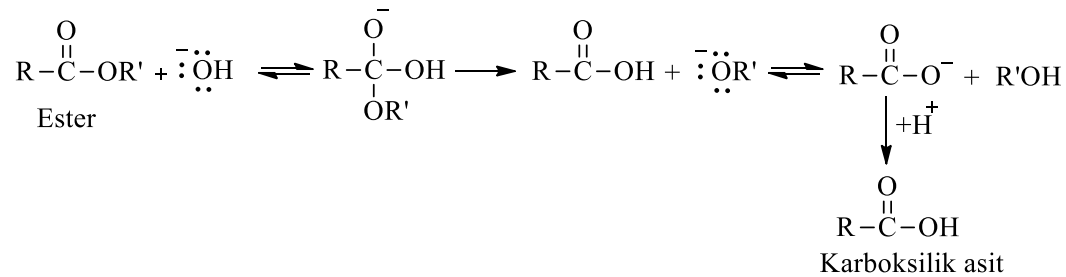


Örneğin;

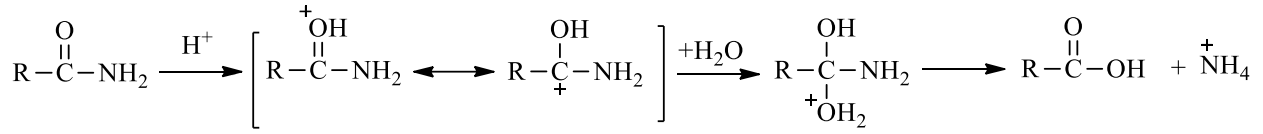


Asetik anhidrit Asetik asit

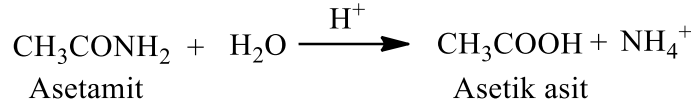
3) Esterlerin hidroksit etkisiyle hidrolizi



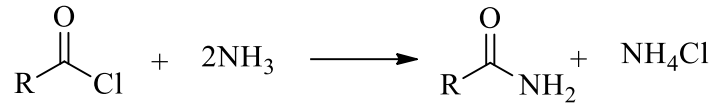
4) Amitlerin asit katalizli hidroliziyle karboksilik asitlerin eldesi



Örneğin;

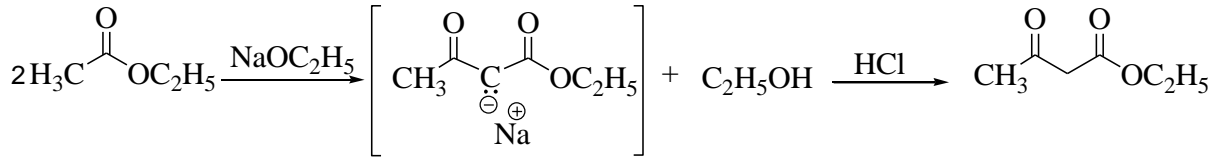


5) Asit klorürlerinin amonyakla reaksiyonu sonucu amitlerin eldesi



ASETOASETİK ESTER SENTEZİ

Reaksiyon:



MA: 88.05 g/mol

151.04 g/mol

130.06 g/mol

K.N: 76-80°C /16 mm Hg

86-90 °C/30 mm Hg

69-73°C/12 mm Hg

Kimyasallar:

- | | | |
|-----------------------------------|---|----|
| 1. Etilasetat, 12.5 gr (13.9 ml) | 4. NaCl | 7. |
| 2. Sodyum Teli, 1.25 gr | 5. susuz MgSO ₄ veya NaSO ₄ | 8. |
| 3. Asetik Asit, 34.5 ml (% 50) | 6. | 9. |

Gerekli Malzemeler: Gerisoğutucu, Ayırma Hunisi.

Denevin Yapılışı:

- 50 ml. lik yuvarlak dipli bir balona 12.5 gr. (13.9 ml) kuru etil asetat ve 1,25 gr. temiz sodyum teli konulur.
- Balonun ağzına bir geri soğutucu yerleştirilir ve su banyosu üzerinde reaksiyon başlayınca kadar ısıtılır.
- Reaksiyon başladıktan sonra şiddetle ilerler ve soğutucudan etil asetat kaybına önlemek için

balon dışarıdan soğutulur. Şiddetli reaksiyon sona erdikten sonra, reaksiyon karışımı su banyosunda, mevcut sodyumun tamamı çözününceye kadar yaklaşık 1,5 saat ısıtılır.

4. Meydana gelen berrak kırmızı renkli çözelti soğutulur ve 34,5 ml % 50'lik asetik asid ilavesiyle turnusol kağıdına karşı hafif asidik yapılır.
5. Karışım NaCl ile doyurulduktan sonra ayırma hunisine alınarak üstteki ester fazı ayrılır ve susuz CaCl₂ veya susuz MgSO₄ ile kurutulur. Düşük basınç altında destile edilerek asetoasetik ester (etil asetoasetat) elde edilir. Verim: 3 gr dır.

Not: Bu reaksiyonda kuru etilasetat kullanılması önemlidir. Ancak kullanılan etilasetat % 2-3 kadar etanol içerebilir. Sodyum teli sodyumun pires edilmesiyle ve susuz eter içine çekilmesiyle hazırlanabilir.