© MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYIN NO: 467
TEKNİK EĞİTİM FAKÜLTESİ YAYIN NO: 1

# ORGANİK KİMYA

Prof. Dr. İnci TEZCAN

İstanbul – 1988

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYIN NO: 467
TEKNİK EĞİTİM FAKÜLTESİ YAYIN NO: 1

# ORGANİK KİMYA

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

Prof. Dr. İnci TEZCAN

İstanbul - 1988

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ 1883

Ebeveyn'nime

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

# ÖNSÖZ

Üniversitelerimizin Fen ve Mühendislik Fakültelerinde, teknoloji ağırlıklı öğretim yapan diğer eğitim kuruluşlarında Organik Kimya dersi okutulmaktadır. Bu merkezlerde verilen Organik Kimya dersinin teorik kaynakları ve temel kitapları incelendiğinde, konulara verilen ağırlığın branşlara göre değiştiği görülür. Konular, öğretim programlarına ve mesleki ağırlığa göre düzenlenmiştir. Organik Kimya kitaplarının büyük bir bölümünün Uluslararası nitelikteki temel kaynaklardan yararlanarak hazırlanmış oldukları bilinir ve doğal karşılanır.

Hazırlamış olduğumuz Organik Kimya kitabı, üniversite öğreniminde branşı kimya olmayan öğrencilerin mesleki konularına esas oluşturacak temel bir bilim niteliğinde düzenlenmiştir.

Bu kitabın yazılmasında ve basılmasında emeği geçen, yardımcı olan tüm personele teşekkürlerimi sunarım.

Prof.Dr.İnci TEZCAN

28 Kasım 1988, İstanbul

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

İÇİNDEKİLER

TARİHİ GELİŞİM

1. ORGANİK BİLEŞİKLERİN YAPISI ---------- 2

1.1. Karbon Atomu ---------- 5
1.2. Bağlar Sistemi ---------- 12
1.3. Molekül Formülü ---------- 16
1.4. Kimyasal Reaksiyonlar ---------- 19

2. ORGANİK BİLEŞİKLERİN TANINMASI ---------- 21

2.1. Organik Bileşiklerin Anorganik Bileşiklerden Ayırtedilmesi -------- 21
2.2. Fiziksel Yöntemlerle Ayırma ve Safleştırma ---------- 24
2.3. Yapı Aydınlatılmasında Fiziksel ve Spektral Yöntemler ---------- 35
2.4. Moleküler Konstitüsyon ---------- 47
2.5. Bileşim Formülü ---------- 49
2.6. Molekül Ağırlığının Saptanması ----- 50
2.7. Molekül Yapısının Kanıtlanması ----- 51
2.8. Sentez ---------- 52

3. HİDROKARBONLAR ---------- 53

3.1. Alkanlar, Yapısal Özellikler ------- 54
3.1.8. Alkanların Genel Sentez Yöntemleri---------- 64
3.1.9. Bazı Alkanlar ---------- 66
3.2. Halka Yapısında Alkanlar ---------- 68
3.3. Alkenler, Yapısal Özellikleri ------ 72
3.3.6. Alkenlerin Kimyasal Özellikleri,Çift Bağın Karakteristik Reaksiyonları-- 78
3.3.10.Bazı Alkenler ---------- 86
3.3.11.Polienler ---------- 87
3.4. Alkinler ---------- 91
3.4.3. Alkinlerin Kimyasal Özellikleri ve Üç Katlı Bağın Karakteristik Reaksiyonları-- 95

4. ALKİL HALOJENÜRLER ----------101

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



5. ALKOLLER ---------- 106

5.7. Bazı Alkoller ---------- 117
5.8. Doymamış Alkoller ---------- 124

6. ETERLER ---------- 126

6.5. Bazı Eterler ---------- 130

7. KARBONİL GRUBUNUN KARAKTERİSTİK REAKSİYONLARI ---------- 131

8. ALDEHİTLER ---------- 140

8.2. Bazı Aldehitler ---------- 146
8.3. Doymamış Aldehitler ---------- 148

9. KETONLAR ---------- 150

9.5. Bazı Ketonlar ---------- 155
9.6. Dialdehit Ketoaldehit Diketonlar-- 155

10. KARBOKSİLLİ ASİTLER ---------- 157

10.1.4. Karboksilli Asitlerin Karakteristik Reaksiyonları ----------162
10.2. Bazı Doymuş Mono Karboksilli Asitler ---------- 168

11. MONO KARBOKSİLLİ ASİTLERİ TÜREVLERİ ---- 171

11.1. Asit Halojenürleri ---------- 171
11.2. Asit Anhidrid -- ---------- 173

12. ESTERLER ---------- 175

12.2. Anorganik Asit Esterleri --------- 179
12.4. Bazı Önemli Esterler ---------- 180

13. HAYVANSAL VE BİTKİSEL YAĞLAR ---------- 181

14. YAĞ ASİTLERİ ---------- 183

14.1. Doymuş Yağ Asitleri ---------- 183
14.2. Doymamış Yağ Asitleri ------ ----- 183
14.3. Sıvı Yağların Katılaştırılması---- 184
14.4. Kuruyan Yağlar ---------- 185

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


15. VAKSLAR ---------- 186

16. LİPİTLER ---------- 187

17. SABUNLAR ---------- 188

18. AZOTLU BİLEŞİKLER ---------- 195

18.2. Alifatik Aminler ---------- 198
18.2.2. Alifatik Aminlerin Kimyasal Özellikleri----- 198
18.2.5. Alifatik Aminlerin Elde Edilmesi ---------- 202
18.3. Asit Amitler ---------- 205
18.3.3. Asit Amitlerin Kimyasal Özellikleri ---------- 206
18.3.5. Bazı Amitler ---------- 210
18.4. İmitler ---------- 210
18.5. Nitriller ve İzonitriller ------- 211
18.6. Bazı Nitril Bileşikleri --------- 213

19. SUBSTİTÜYE ASİTLER ---------- 214

19.1. Halojenür Türevleri ---------- 214
19.2. Hidroksi Asitler ---------- 215
19.3. Bazı Hidroksi Asitler ---------- 219
19.4. Laktonlar ---------- 220

20. İZOMERİ ---------- 221

20.1. Yapı İzomerleri ---------- 221
20.2. Streeo İzomeri ---------- 222
20.2.1. Optik İzomeri ---------- 223
20.2.3. Geometrik İzomeri ------- 227

21. AMİNO ASİTLER ---------- 228

22. PEPTİTLER ---------- 235

22.1.1. Proteinlerin Yapısı ---------- 236
22.1.1. Protein Molekülünde Bağ Çeşitleri ---------- 236

23. ALDEHİT VE KETO ASİTLER ---------- 245

23.1. Aldehit Asitler ---------- 245
23.2. Keto Asitler ---------- 247
23.3.7. Keto-Enol Tautomerisi---- 250

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



24. POLİ KARBOKSİLLİ ASİTLER ---------- 253

24.1. Bazı Dikarboksilli Asitler ------ 254

25. DOYMAMIŞ DİKARBOKSİLLİ ASİTLER -------- 257

26. HİDROKSİ Dİ- ve TRİ- KARBOKSİLLİ ASİTLER ---------- 258

27. KARBONİK ASİT VE TÜREVLERİ --------- 261

28. KARBONHİDRATLAR ---------- 264

28.1. Monosakkaritler ---------- 264
28.1.5. Monosakkaritlerde Halkalı Yapı ---------- 270
28.2. Oligosakkaritler ---------- 273
28.3. Polisakkaritler ---------- 276

29. AROMATİK BİLEŞİKLER ---------- 281

29.1. Aromatik Bileşiklerin Yapısı----- 281
29.1.2. Benzen Halkasında Substitüsyon İzomeri ve Adlandırma --------- 286
29.2. Aromatik Hidrokarbonlar, Arenler- 289
29.2.1. Benzen ---------- 291
29.2.2. Aromatik Sistemlerin Reaksiyonları ---------- 292
29.2.3. Aromatik Halojen Bileşikleri ---------- 294
29.2.4. Aromatik Nitro Bileşikler 296
29.2.5. Aromatik Aminler -------- 298
29.2.6. Aromatik Hidroksi Bileşikleri, Fenoller --- 305
29.2.7. Aromatik Eterler -------- 309
29.2.8. Kinonlar ---------- 310
29.2.9. Aromatik Alkoller ------- 311
29.2.10. Aromatik Aldehitler ----- 312
29.2.11. Aromatik Ketonlar ------- 316
29.2.12. Aromatik Karboksilli Asitler ---------- 319
29.3. Birden Fazla Halkalı Aromatik Hidrokarbonlar ---------- 325
29.3.1. Kondanse Sistemler (Bitişik Aromatik Halkalar) 326
29.3.2. Birbirine Bitişik Olmayan Aromatik Halkalı Sistemler 328

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

# ORGANİK KİMYA

## TARİHİ GELİŞİMİ

Kimya,tarihi başlangıcına ve gelişmesine bağlı olarak, genellikle Anorganik Kimya ve Organik Kimya olmak üzere ikiye ayrılmıştır. İlk defa olarak 1675 de Lemery'nin maddeleri madensel, bitkisel ve hayvansal olmak üzere sınıflaması ile Kimya dalları ayrılmaya başlamışdır. 1874 de Lavasier bitkisel ve hayvansal dokular yakıldığında $CO_2$ ve $H_2O$ meydana geldiğini ve bu nedenle canlı organizmanın başlıca karbon, hidrojen ve oksijenden oluştuğunu kanıtlamıştır.

Organik maddelerin yalnız canlı varlıklarda bulunduğunu kabul eden Vitalist teori (yaşam teorisi) 1828 de Wöhlerin amonyumsiyanatı ısıtarak üreye çevirmesi ile son bulmuştur.

Amonyum siyanat $NH_4OCN \rightarrow H_2N - CO - NH_2$ üre

Bundan sonra birçok organik maddenin laboratuvarlarda sentez edilmesine başlanılmıştır. Bu sentezler organik ve anorganik kimya arasındaki

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



farkı kaldırmıştır. Organik bileşiklerin çokluluğu, yapısal özellikleri ve analiz-sentez yöntemlerinin ayrıcalığı organik kimyayı ayrı bir bilim kolu olarak kabul etmeyi gerektirir.

Büyük bir hızla artan ve gelişen bilimsel araştırmaların ortaya çıkardığı ilginç gerçek önceleri organik kimyayı yaşamla sınırlı düşünürken bugün gerçek, yaşamı gitgide daha fazla kimyaya bağlamaktadır. Biyokimyanın özellikle genetik biliminin ilerlemesi, canlıların gelişimini,organizmadaki düzeni ve yasaları aydınlatmak organik kimyaya dayanmaktadır. Organik kimyayı oluşturan yaşam kaynaklı bileşiklerle birlikte canlı yapı ile ilgili olmayan sentetik maddelerin temelinde karbon bileşimleri ve yanısıra hidrojen, oksijen, azot, kükürt, pek çok metaller de bulunur.

## 1. ORGANİK BİLEŞİKLERİN YAPISI

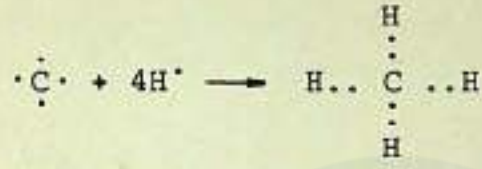
Karbon bileşikleri genellikle molekül yapısındadır. Bir organik molekülü oluşturan elementler oktet veya dupletlerini (hidrojen) tamamlamak üzere elektron ortaklığı kurarlar. Organik bileşiklerin yapısına en çok katılan elementlerin değerlik elektronlarını aşağıdaki gibi gösterebilir (Lewis formülleri).

$$H^{\cdot}\ ,\quad \cdot\dot{\underset{\cdot}{C}}\cdot\ ,\quad \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}\cdot\ ,\quad \cdot\ddot{\underset{\cdot}{N}}\cdot\ ,\quad :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{X}}\cdot \text{ (Halojen)}$$

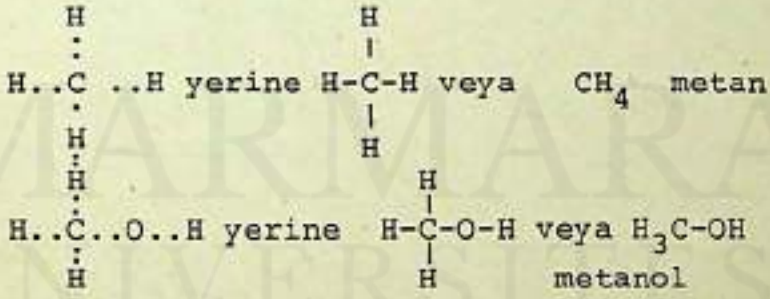
Örneğin, bir karbon atomu dört hidrojen atomu

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


ile ortaklık kurarsa $CH_4$, metan, molekülü meydana gelir.



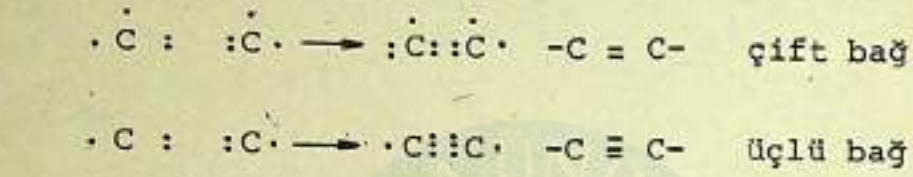
Hidrojen dubletini ve karbon okletini tamamlamak için birer elektron gerektiğinden hep tek bağları vardır. Formüllerin yazılışını kolaylaştırmak için bir çift nokta yerine bir çizgi (-) ile; bağ yapımına girmeyen elektron çiftlerini, hidrojen bağlarını, çoğu halkalı bileşiklerde karbonları ve hidrojenleri göstermemek; genel olarak bir anlaşmazlığa ve karışıklığa yol açmadıkça formülleri basitleştirmek gelenek olmuştur.



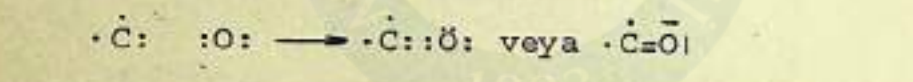
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



İki karbon atomu arasında birden fazla sayıda bağ meydana gelebilir. Bu durumda karbon atomu çok katlı bağ yapmıştır denir.

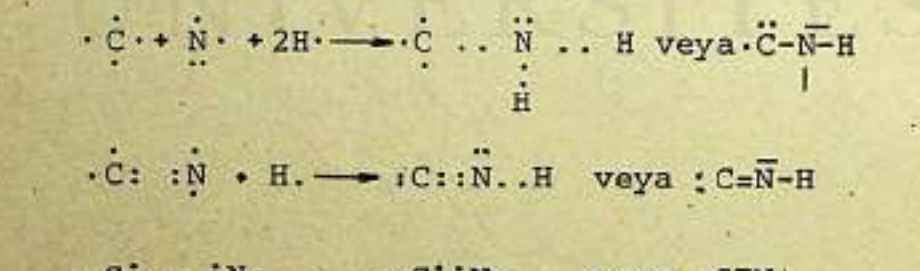



Karbon atomu oksijen atomu ile de bağ yapabilir. Karbon ve oksijen arasında oksijenin okletini tamamlayan başka bir atom yoksa, daima çift bağ meydana gelir.




oksijenin oktenini tamamlayan başka bir atom varsa, oksijen karbonla tek bağla birleşir.

Karbon atomu azot atomu ile bağ yapabilir.Azot atomunun beş elektronu karbonla aşağıdaki şekillerde birleşebilir:




Kanbon atomu bu şekillerde belirtildiği gibi çeşitli atomlarla birleşerek sonsuz sayıda birleşik verebilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



## 1.1. ORGANİK BİLEŞİKLERİ MEYDANA GETİREN TEMEL ELEMENT: KARBON

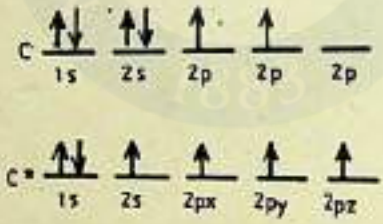
Karbon, başlı başına bir bilim dalı oluşturan, her yıl sayısı artan ve bugün için bilinen 3,5 milyon kadar bileşiği bulunan son derece önemli bir elementtir. Periyodik sistemin 4. düşey grubunda elektron veren ve elektron alan elementlerin tam ortasında yer alır. Atom numarası 6 olan karbon atomunun valens elektronlarını kaybederek katyon haline geçmeye yatkınlığı metaller gibi) veya dışarıdan elektron alarak anyon oluşturmaya (ametaller gibi) yeteneği yoktur. Karbonun başlıca özelliği kendi atomları veya başka atomlarla ortak elektron bağı yapabilmesidir. Bu şekilde karbon dört elektronu ile oktete varmak üzere karbon ortaklığı kurarak dört kovalent bağı kolayca yapabilir. Bunun içindir ki karbon atomları uzun zincirler halinde ve çok çeşitli biçimlerde birbirlerine bağlanabilirler. Karbon bileşikleri kararlı maddelerdir. Bu temel özelliği ametaller ve yarı metaller göstermezler. Her ne kadar karbonun komşuları olan bor, silisyum, kükürt atomları birbirlerine sağlamca bağlanabilirse de bileşikleri bu derece dayanıklı değildir. Örneğin elementel karbonun iki allotrop şekli olan elmas ve grafit çok sayıda karbon atomunun birbiriyle sağlam bir şekilde bağlanması ile meydana gelmişlerdir.

Karbonun atom numarası 6 ve elektron sayısıda 6 dır. Elektron dağılımı (konfigürasyonu, gaz

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



halinde) $1s^2$ $2s^2$ $2p^2$ orbitalleri ile gösterilir. Bu yapı karbon atomunun durgun hali olarak tanımlanır. Bu yapıda $2s^2$ ve $2p^2$ elektronları değerlik (valens) elektronlarıdır. Gerçekte karbon atomunun bağ yapısı ile atomik orbitallerinin özellikleri birbiriyle bağdaşmaz. Karbon atomu $2s^2$ deki iki elektronundan birini 96 kcal bir enerji kazancı ile bulunduğu düşük enerji düzeyinden daha yüksek enerjili düzeye çıkarabilir. Bu durumda konfigürasyon $1s^2$ 2s $2p_x$ $2p_y$ $2p_z$ ile gösterilir ve karbon atomunun uyarılmış hali olarak adlandırılır.

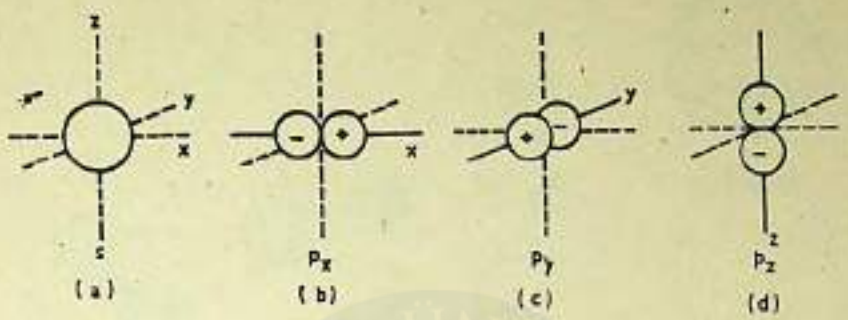



Şekil 1.1. Durgun ve uyarılmış karbon atomunda elektron dağılımı.

Bu elektronlar başka atomların elektronları ile eşleşerek dört kovalent bağ yapabilirler. Küresel simetrik 2s orbitali ile birbirlerine dikey durumda bulunan $2p_x$ $2p_y$ $2p_z$ orbitallerinin farklı özellikle kovalent bağ yapmaları beklenir. Fakat, doymuş organik bileşiklerde dört bağın tamamiyle birbirinin aynı olduğu bulunmuştur. Bu çelişki Pauling'in hibrit orbitaller hipotezi ile açıklanabilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ






Şekil 1.2. Atomik s ve p orbitalleri

## 1.2. HİBRİTLEŞME

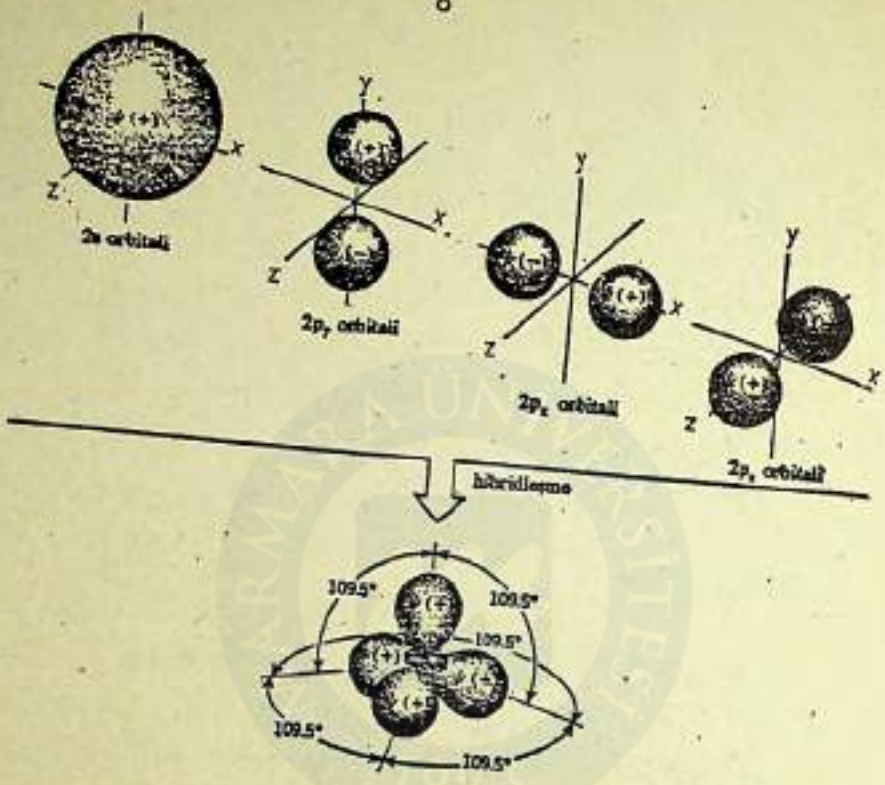
Hibritleşme düzeninde (melezleşme de denir) Karbon atomunun $2s^2$ $2p^2$ konumundaki valens elektronları az miktarda enerji harcayarak durgun halden uyarılmış hale geçerler. Buna göre Karbon 2s, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ orbitallerinde birer elektron bulundurarak tetrahedre simetresinde eşdeğer dört bağ yapacak duruma gelir.

Hibrit orbitallerindeki yük yoğunluğu Şekil 1.3 de gösterilmiştir. Hibritleşmeyi kısaca tanımlamak gerekirse, aynı atomda son elektron kabuğunda s orbitali ile p orbitallerinin yeniden karışarak eşdeğer bir şekilde düzenlenmeleridir. Aynı miktarda beyaz boya ile kırmızı boyanın karışarak pembe renk oluşturması gibi.

Hibritleşme Düzeni:
Paulinge göre $90^{\circ}$'lik açı oluşturan 2p orbitalleri ile küresel 2s orbitalleri aynı enerji seviyesinde tamamiyle simetrik üç hibrit şekil verirler:

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ






Şekil 1.3. Karbon atomunda $sp^3$ hibridleşme düzeni

1) Tetrahedral $sp^3$,
2) Trigonal $sp^2$ ve
3) Diagonal sp düzenleridir.

## 1. Tetrahedral Hibritleşme $sp^3$

Karbon atomunun 2s, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ elektronları birbiriyle eşit ve aralarında $109^o.3$ açı bulunan tethedrik bir konum oluştururlar. Şekil 1.4 Karbon atomunun, tetrahedrenin birer köşesinde bulunan elektronları herbiri bir başka karbon atomunun $sp^3$ hibrit orbitalleri ile veya hidrojenin 1s orbitali ile girişim yaparak C-C veya C-H kovalent bağları yaparlar. Bu bağ iki atomun

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



çekirdeklerini birleştiren bir doğru üzerinde ve yüksek bir girişimin oranı bulunduğundan sağlamdır. Bu kovalent bağa σ (sigma) bağı adı verilir. Metan ve diğer alkanlarda olduğu gibi, tek bağlı karbon bileşiklerinde genellikle σ bağlar bulunur. Şekil 1.4.




Şekil 1.4. Karbon atomunda $sp^3$ hibridleşme ve Metan molekülünde tetrahedra düzeni

2) Trigonal Hibritleşme: $sp^2$

Karbon atomunun bazı hallerde 2s ve iki 2p orbitalleri hibritleşerek trigonal düzlemde $sp^2$ orbitalini oluştururlar. Bu düzende orbitaller arasında $120^{o}$'lik açı bulunur ve üç tane $sp^2$ orbitali üç tane σ bağı yapar. Hibritleşmeye katılmayan örneğin $2p_z$ orbitali (Şekil 1.5 ve 1.6). Trigonal düzleme diktir ve başka bir atomun $p_y$ veya diğer bir orbital ile girişim yapabilir.

Ancak bu girişim Şekil 1.5'de görüldüğü gibi, iki atomun çekirdeklerini birliştiren doğru üzerinde olmayıp, bu düzlemin alt ve üstünde yük yoğunluğu oluşturur. Bu defa yan yana girişim yapan orbitallerin meydana getirdiği bağ şekli-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ





Şekil 1.5. İki tane $sp^2$ karbon atomundan oluşan Etilen molekülünde σ bağları ve π bağları düzeni




Şekil 1.6. Karbon atomunda $sp^2$ hibridleşmesi

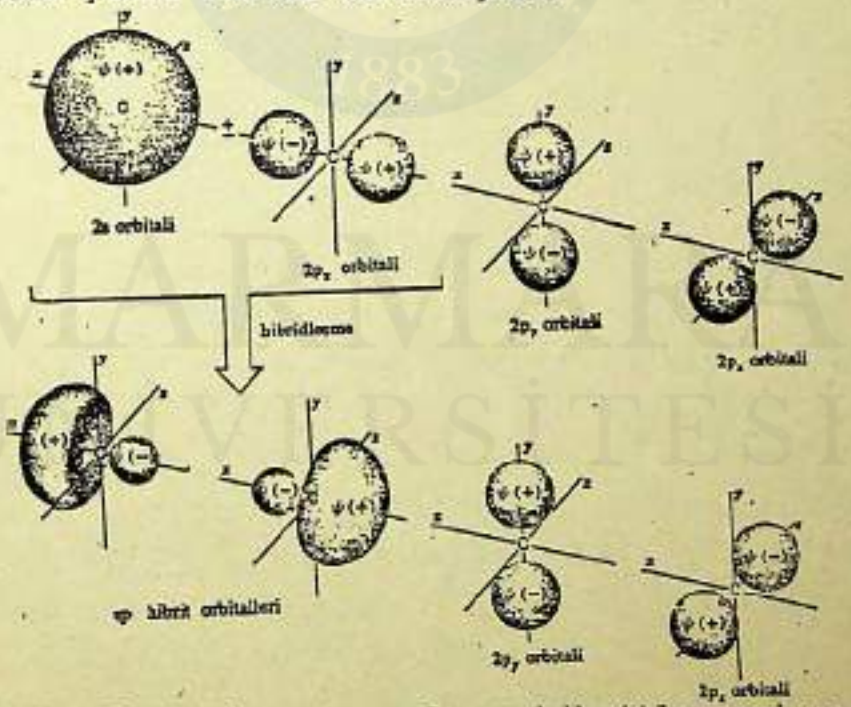
ne σ (pi) bağı adı verilir. Bu bağı oluşturan elektronlarda π-elektronları adını alırlar. π bağlarında girişim σ bağlarında daha az olduğundan bağın enerjisi daha düşük ve sağlamlığı daha azdır. Bu tür hibritleşmenin en basit örneği etilen molekülüdür. Karbon -karbon bağı arasındaki uzunluk σ bağı bulunduğu zaman 1.54 $A^{O}$ dur. Yine karbon-karbon arasında iki bağ, bir σ ve bir π bulunduğu taktirde atomlar arası uzaklık 33 $A^{O}$'dur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



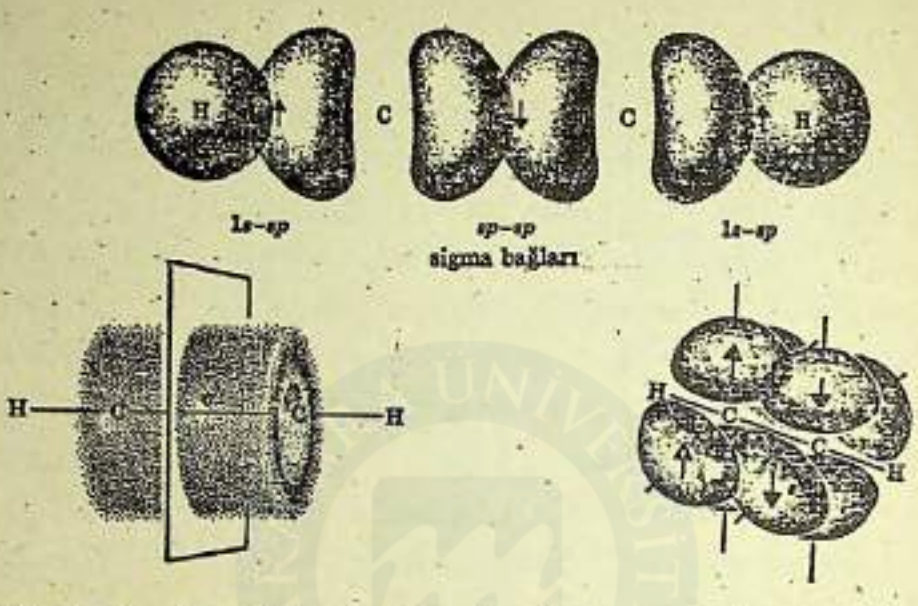
3) Digonal hibritleşme, sp

Bu hibritleşme şeklinde 2s ile $2p_x$ orbitalleri digonal düzlemde girişim yaparlar ve aralarındaki açı $180^\circ$ dir. Bu hibritleşmeye katılmayan $2p_y$ ve $2p_z$ orbitalleri diğer bir atomun orbitalleri ile girişim yapabilirler. Şekil 1.7. Ancak girişimler çekirdekleri birleştiren doğru üzerinde olmayıp bu doğrunun etrafında yer alır. Örneğin iki $\sigma$ bağı oluşur. Sonuçta iki atom üçlü bir bağ sistemi ile bağlanır. Örnek olarak asetilende H-C≡ C-H verilebilir. Burada bağ uzaklığı 1.20 $A^\circ$ ve bağ açıları $180^\circ$ olup bağlanma düzeni Şekil 1.8'de verilmiştir.




Şekil 1.7. Karbon atomunda sp hibritleşmesi ve hibridleşmeye katılmayan $2p_y$ ve $2p_z$ orbitalleri.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

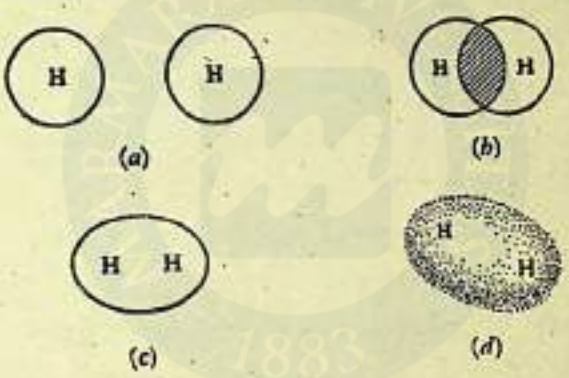

Şekil 1.8. Asetilende 2sp karbonunun birbirleri ve H atomları ile yaptıkları σ bağları ile hibridleşmeye katılmayan p orbitallerinden oluşan π bağları.

## 1.2. BAĞLAR SİSTEMİ

Kovalent bağların oluşumu orbitallerdeki tek elektronların eşleşmesi veya yük bulutlarının içiçe girişimi ile açıklamaktadır. Kovalent bağın meydana gelmesi için karşılıklı iki atomun orbitallerinin birbiri ile girişim yapabilecek konumda ve her iki orbitalde birbiri ile ters spinli birer elektron bulunmalıdır. Ancak bu durumda elektronların yük bulutları içiçe girişim yaparak bir bağ orbitali yapabilir ve neticede her iki elektron tamamen veya kısmen eşleşmiş olur. Bağ orbitalini oluşturan iki elektron her iki atom çekirdeğine aynı şekilde aittir. Bağ yaparken açığa çıkan enerji, molekülü mey -

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


dana getiren atomların toplam enerjilerinden daha az olduğu için kovalent bağ oldukça sağlam yapıya sahiptir. Ayrıca kovalent bağ ile elekstrostatik çekim kuvveti fazlalaşır ve bu da bağın sağlamlığını artırır. Bu tür bağ yapısı en basit bir molekül olan hidrojeni $H_2$ incelemekle kolayca anlaşılabilir. Şekil 1.9.




Şekil 1.9. Hidrojen molekülünün oluşumu; a) 1s orbitalleri, b) 1s orbitalleri girişimi, c),d) Moleküler orbital.

Hidrojen atomunda bir proton ve bir elektron bulunur. Bu elektron 1s orbitalinde olup şekli küreseldir. Hidrojen molekülü (iki atomik 1s orbitalinin girişimi (veya çakışması) ile oluşur ve bir s-s bağına sahiptir. İki atomun çekirdeklerini birleştiren eksen etrafında silindirik simetri gösteren bu tür molekül orbitallerine $\sigma$ (simga) bağları denir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


1.2.1. Bağlarda Polarlık

Kovalent bağ iki atomun biren elektronunu beraber ve ortaklaşa kullanmalarında oluşan yük yoğunluğudur. Kovalent bağ aynı cinsten iki atom arasındaki elektron ortaklığından oluşmuşsa, bu bağ apolardır. Hidrojen molekülünde H-H bağı, etanda molelükülünde $H_3C - CH_3$ bağı gibi. Kovalent bağ iki farklı atom arasında ve aynı zamanda iki atomun elektron negativiteleri farklı ise, bu bağ polardır. Diğer bir deyimle, iki atom arasındaki yük yoğunluğu bir atomdan diğerine daha yakınsa bir kutuplaşmaya neden olur. Yük yoğunluğunun uzak olduğu atom doğal olarak pozitif, yük bulutunun yoğunlaştığı atomda negatif özellik gösterir. Artı ve eksi yüklü iki kutuplu bağda polarite dipol moment μ ile gösterilir. Ölçülebilen fiziksel bir özellik olan dipol moment, elektrik yükü ile iki kutup arasındaki uzaklığın çarpımına eşittir.

$\mu = e \times d$

$\mu$ = dipol moment Debye (D)

d = uzaklık ($A^o$) $=10^{-8}$ cm.

e = yükbirimi $10^{-10}$ e.s.u.

$\delta+ \; \delta- \quad \delta+ \; -\delta$

-C-Cl -C-O-

Bağların polarlığı molekülün polarlığına neden olur ve molekülün fiziksel, kimyasal özelliklerini etkiler. Örneğin, Klorometan molekülü C-Cl bağı nedeniyle polardır ve dipol momenti $\mu=1.86$ dır. Şekil 1.10.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Ancak, molekülün tetrahedral düzeninde artı ve eksi yük dağılımı simetrik olduğundan karbon - tetraklorürün dipol momenti sıfırdır.

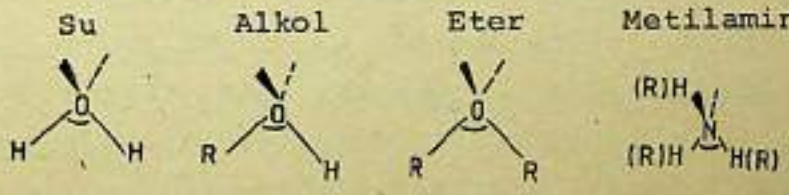



Şekil 1. 11. Klorometan ve karbontetraklorürde yük dağılımı.

1.2.2. Bağların Geometrisi

Bağları meydana getiren elektron çiftleri negatif yükleri dolayısı ile birbirlerini iterek mümkün olduğu kadar birbirinden uzak konumu tercih ederler. Atomlar tek bağlı ise elektron çiftlerinin birbirlerinden en fazla uzaklaşmaları bir düzlem içinde ve dikey şekilde tetrahedre simetrisinde olur. Bağlar arası $109,5^{o}$ dir.

Üç boyuttaki yönelmeyi belirtmek üzere elektron çiftleri kağıt düzlemi içinde normal çizgilerle, bu düzlemin arkasında noktalı çizgilerle, önünde ise kalın çizgilerle gösterilir.



MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


Bu formüllerde karbon atomunun bağ açıları tetrahedriktir. Ancak genel yazış şeklinde tetrahedre yapısı zorluk getirdiğinden ve projeksiyonu daha kolay yazıldığından perspektifsiz formüller tercih edilir.

$H_3C-\underset{\underset{H}{|}}{N}-H$ (metin amin), R-O-H (alkol)gibi.

1.2.3. Bağ Uzunlukları, Bağ Enerjileri

Bağların uzunlukları ve ayrışmaları için gerekli enerji fiziksel yöntemlerle ölçülür. Bağ enerjileri bağ sağlamlıklarının bir ölçüdür. Örneğin C-H bağı C-C bağından daha sağlamdır. İki atom arasındaki bağ tek, çift veya üçlü olduğuna göre sağlamlık değişir. Bağ uzunlukları ile sağlamlık arasında şöyle bir bağıntı kurulabilir.

bağın kısalması ←

-C≡C-, C=C , -C-C-

→ Sağlamlığın azalması

1.3. MOLEKÜL FORMÜLÜ, KONSTİTÜSYON (STRÜKTÜR), İZOMERİ

Bir molekülü oluşturan element atomlarının bir arada yazılması bileşiğin molekül formülünü verir. Bu da kaba formül veya konstitüsyon formülü biçiminde yazılır. Formül molekülün yalnız atom çeşitlerini ve sayılarını gösteriyorsa,ka-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

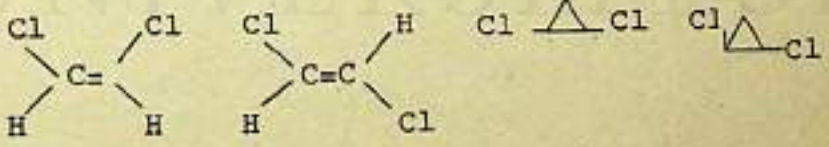

ba formül adı verilir, örneğin $C_2H_4O$ gibi. Atomların bağlanma sırasını ve biçimini açıklayan molekül formülüne ise konstitüsyon veya strüktür formülü denir. $C_2H_4O$ kaba formülüne uyan iki konstitüsyon formülü yazılabilir:



Böylece kaba formülleri aynı olupta konstitüsyon formülleri farklı olan bileşiklerde birbirlerinin konstitüsyon ve strüktür izomeri denir. Bu bileşiklerin yapıları görüldüğü üzere, birbirinden farklıdır.

Stereoizomeri, Konfigürasyon

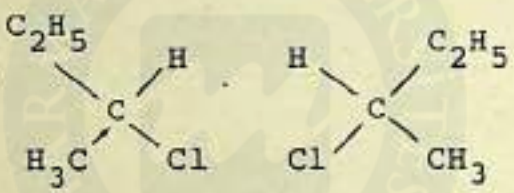
Bazı strüktürlerde atomların, bağlanma sırası aynı olduğu halde, molekül yapısındaki yerleşmeleri farklı olabilir. Bu durum geometrik izomeriye yol açar. Geometrik izomeri çift bağlı ve küçük halkalı yapılarda rastlanır. Bunlar, cis-trans izomerleridir.




Cis-trans izomerlerinin bir çok özellikleri birbirinden farklıdır. Optik izomeri asimetrik moleküllerde görülür. Bunlar birbirlerinin ayna görüntüsü biçiminde simetrik iseler iki mo-

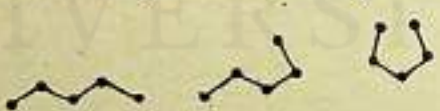
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


Dekül aynı değildir. Böyle izomerler birbirinin enanti. enantiomerler polarize ışık düzlemini çevirdikle-inde rinden (bir enantiomer polarize ışık düzlemini ne kadar sağa çevirirse öteki enantiomer o kadar sola çevirir)optik de denir ve bütün özellikleri birbirinin aynıdır. Bir molekülün asimetrik olması için, ençok, atomlardan birisine farklı grupların veya atomların bağlanması gerekir.



Molekülün Değişken Biçimleri (Konformasyon)

Bir molekül, bağlar etrafındaki serbest veya kısmi dönemlerden dolayı, konstitüsyonunu veya konfigürasyonunu değiştirmeksizin bir biçimden başka bir biçime kolaya geçebilir. Örneğin beş karbonu da ardarda bağlı bir molekülün kıvrıklığı dolayısı ile alabileceği çok sayıdaki biçimlerden üç tanesi şöyledir:

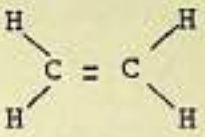


Molekülün üç değişken geometrisi üç konformer oluşturur. Bunların aralarında enerji farkları küçük olduğundan, sürekli ve kolayca birbirlerine dönüşürler ve bunun için izole edilemezler. Bu nedenle madde, konformasyonları farklı moleküllerin karışımı olan tek bir maddedir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Etilen gibi serbest dönme yapmayan moleküllerde konformasyonu farklı yapılar ortaya çıkmaz.



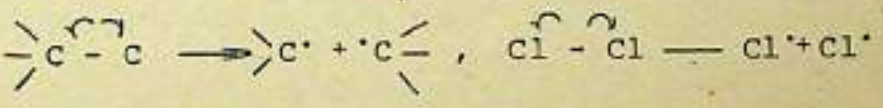
## 1.4. KİMYASAL REAKSİYON VE SINIFLARI

Organik bir molekülde atomlar arası bağların açılarak yeniden bir başka düzende tertiplenmesi olayına kimyasal reaksiyon denir.
Organik bir molekülde bağ açılması iki şekilde olur.

1. Kovalent bağı oluşturan elektron çiftinin birer elektronu bir atom üzerinde kalır. Bağ açılması sonucu radikaller oluştuğundan bu bölünmeye radikallik bölünme denir.

$$A - B \longrightarrow A. + B.$$

Genellikle polar bağların bölünmesinden radikaller oluşur. (Homolitik bölünme), Örneğin:



2. Kovalent bağı oluşturan ortak her iki elektron atomlardan biri üzerinde kalır. Bu tip bağ açılmasına iyonik bölünme denir.

$$A - B \longrightarrow A:^{-} \quad B^{+} \text{ veya}$$
$$A - B \longrightarrow A^{+} + B^{-}$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


Polar bağlar çoğu zaman iyonları vermek üzere bölünürler. (Heterolitik ayrışma), Örneğin;

$$C - X \longrightarrow X^{-} + -C^{+} \quad \text{Karbonium iyonu}$$

$$C - Li \longrightarrow Li^{+} + -C^{-} \quad \text{Karbaniyon}$$

$$C{=}C{=}O \longrightarrow C: \quad :C{\equiv}O$$

Keten Karben Karbon monoksit

(Kıvrık oklar elektronların gidecekleri yeri gösterirler).

2. Uzaklaştırma Reaksiyonu (Eliminasyon)

Organik molekülden bazı atomlar uzaklaşarak yeni bir bileşik elde edilir. Etil klorürden klorlu hidrojen ayrılması ile etilen elde edilmesi gibi.

$$CH_3 - CH_2Cl \longrightarrow CH_2 = CH_2 + HCl$$

4. Çevrilme Reaksiyonu

Bir molekülün yapı değişikliği sonucu bir başka moleküle dönüştürülmesidir. Siklopropanın propene çevrilmesi gibi.

$$CH_2 \overset{CH_2}{\diagup\diagdown} CH_2 \longrightarrow CH_3 - CH = CH_2$$

Her reaksiyon sınıfı reaksiyonun yürüyüşüne göre ayrıca radikalik veya iyonik olarak adlandırılır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


# 2. ORGANİK BİLEŞİKLERİN TANINMASI

## 2.1. ORGANİK BİLEŞİKLERİN ANORGANİK BİLEŞİKLERDEN AYIRTEDİLMESİ

Organik reaksiyonların, genellikle anorganik reaksiyonlardan ayıran özellikleri, moleküller arasında oluşmasından dolayı yavaş yürümeleri, geri dönüşlü ve yan ürünlerle ele geçmeleridir. Anorganik reaksiyonların çoğu iyonlar arasında, çabuk, tek yönlü ve tek ürün vermek üzere mey - dana gelirler.

Organik bileşiklerde reaksiyon ortamında çıkış maddeleri, yan ürünler ve çözücü birarada bulunur. Yan ürünler bazen karmaşık maddelerdir.Bir organik maddenin böyle bir karışımdan ayrılması ve sonra arıtılması zorunludur.

Organik maddelerin ayrılması ve arıtılması buhar basıncı, çözünürlük, adsorpsiyon gibi farklı özelliklerinden yararlanılarak yapılır.

Özetle:

1. Bütün organik bileşiklerin yapısında karbon vardır, anorganik bileşiklerin çoğunda karbon bulunmaz.

2. Organik bileşikler kolay yanıcıdır, anorganik bileşiklerin çoğu yanıcı değildir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


3. Organik bileşikler gaz, sıvı veya kolay eriyen katı maddelerdir. Katı organik maddelerin erime noktaları 25-350°C arasındadır. Anorganik tuzlar genellikle katı maddelerdir erime noktaları 350°C üzerindedir.

4. Organik bileşikler genellikle suda çözünmezler, anorganik bileşiklerin çoğu suda çözünürler.

5. Organik bileşikler genellikle karbontetraklorür, benzen, eter gibi organik çözücülerde çözünürler, anorganik bileşikler çözünmezler.

6. Organik bileşikler genellikle kovalent bağlı, moleküler yapılı bileşiklerdir, anorganik bileşiklerin çoğu iyonik yapıya sahiptir.

7. Organik bileşiklerde izomeri çok önemlidir, anorganik bileşiklerde genellikle izomeri yoktur.

Organik ve anorganik bileşikler arasındaki bu temel farklar karbon atomunun yapısından ileri gelmektedir.

## 2.2.ORGANİK BİLEŞİKLERİN İNCELENMESİ, ARITILMA, TANINMA VE KANITLANMALARI

Doğadan elde edilen veya laboratuvarda sentez edilen yeni bir organik bileşiğin hangi element-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


lerden oluştuğunu saptamak ve yapısın aydınlatmak için sırası ile aşağıdaki yöntemler uygulanır.

1. Saflaştırma ve saflık kontrolu. İncelenecek madde analizden önce saflaştırılır, kontrol edilir ve fiziksel özellikleri saptanır.

2. Kalitatif analiz. Bir maddenin yapısında bulunan elementlerin saptanmasıdır.

3. Kantitatif analiz. Kalitatif analiz sonucu bulunan elementlerin , yüzde miktarının bulunmasıdır. Elementlerin yüzde miktarından maddenin bileşim formülü hesaplanır.

4. Molekül ağırlığının bulunması. Bir maddenin bulunan bileşim formülünden molekül formülüne geçebilmek için o maddenin molekül ağırlığının saptanması gereklidir.

5. Yapının aydınlatılması. Bir maddenin bulunan molekül formülü ve kimyasal, fiziksel özellikleri yardımı ile yapısının aydınlatılır ve yapı formülü saptanır.

6. Sentez. Yapısı bilinen basit moleküller üzerinden istenilen madde sentetik olarak elde edilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

2.2.1. Saflaştırma ve Saflık Kontrolu

Organik bileşikler, buhar basınçlarında, çözü - nürlüklerinde veya adsorpsiyon gibi yapıdan ge- len farklarından yararlanılarak saflaştırılırlar.

Maddenin yapısına ve reaksiyon şartlarına göre uygulanan bu yöntemleri aşağıdaki gibi sınıfla- nır:

1. Kristallendirme,
2. Destilleme,
3. Subuharı ile destilleme,
4. Sublimleştirme,
5. Kromatografik yöntemlerle ayırma,
6. Eriterek saflaştırma,
7. Ekstraksiyon,
8. Kurutma.

1. Kristallendirme: Katı halde ele geçen madde- lerin çözünürlük farklarına dayanan bir yöntem- tir. İki şekilde uygulanır:

a) Esas ürünü soğukta az sıcakta çok çözen bir çözücü seçilir. Çözelti soğutulduğunda ana ürü- nün aşırı doymuş çözeltisi elde edileceğinden kristallenme başlar. Bu kristaller çözeltiden süzülerek alınır. Saf ürün elde edilinceye kadar işlem tekrarlanır.

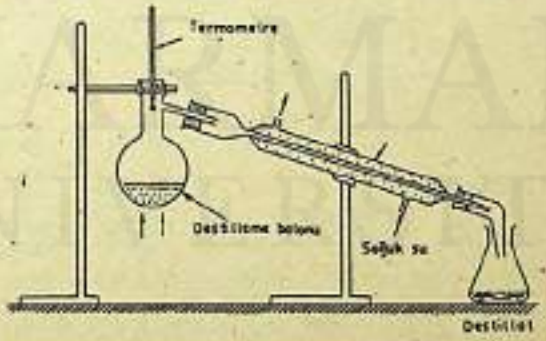
b) Tersine bir işlemle, ürünün soğukta çok,

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


sıcakta az çözündüğü bir çözeltisi hazırlanır. Çözelti soğutulduğunda yan ürün kristallenir. Esas ürün çözeltide kalır.

En çok kullanılan çözücüler, su, alkol, aseton, petroleteri, eter, benzen, kloroform gibi maddelerdir. Saflaştırılan madde yan ürünle isomorf olduğu takdirde kristallendirme işlemi uygulanamaz.

2. Destilleme: İşlemin temeli bir sıvı karışımında bulunan her maddenin kendi buhar baskısına uyan temperaturda kaynamasına dayanır. Destilleme işlemi bir kaynama kabı veya destilasyon balonu soğutucu ve toplama kaplarına ihtiyaç vardır. Kaynayan maddenin buharları soğutucuda yoğunlaşarak toplama kabında birikir.




Şekil 2.1. Basit destilleme sistemi

Maddelerin kaynama noktalarında fark azsa fraksiyonlu destilleme işlemi uygulanır. Bu işlemde kaynama kabından gelen buharlar, soğutucuya geçmeden önce içleri raflara bölünmüş kolonlardan geçirilir. Kolonda yukarı doğru yükselen

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

buharlar aşağı doğru inen yeni gelen buharla karşılaşırlar. Böylece, daha düşük kaynayan bileşikler zenginleşerek yükselirken, daha yüksek kaynayanlar aşağı doğru inerler. Kaynama sıcaklığında bozunan sıvıların destillenmesi için vakum uygulanır. Bu işlemde basınç 1-10 mm Hg arasında tutulur. 1 mm'den daha düşük basınçta da özel işlemler yapılabilir. Sabit kaynayan azeotropik karışımlar destillenme ile ayrılamazlar.

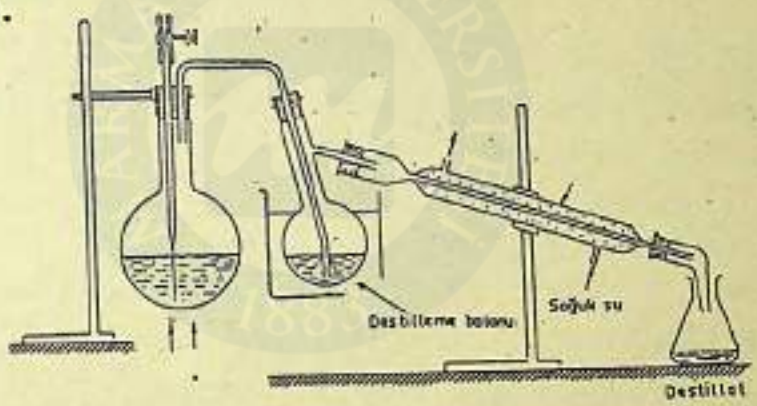


Şekil 2.2. Laboratuvarda kullanılan fraksiyonlu destilleme sistemi.

3. Su buharı ile destilleme: Laboratuvarda ve endüstride çok kullanılan bir yöntemdir. Kaynama noktası yüksek olan ve su ile karışmayan bileşiklere uygulanır. Buhar fazında, ayrılacak maddenin o temperatürdeki buhar baskısı ile,suyun buhar baskısı toplamı atmosfer baskısına eşit olduğu anda kaynama başlıyacaktır. Böylece yüksek kaynayan madde soğutucuya geçerek yoğunlaşır. Buhar fazında her iki maddenin molar

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


konsantrasyonlarının oranı, her ikisinin buhar baskıları oranına eşittir. Suyun ve ayrılacak maddenin buhar baskısı cetveli bilinirse, buharlaşma baskıları toplamından, kaynamanın hangi temperatürde başlıyacağı hesaplanabilir. Buhar fazındaki molar konsantrasyonlar oranı ve bilinen molekül tartıları yardımı ile destillattaki su ve organik maddenin kütle oranları da saptanabilir.

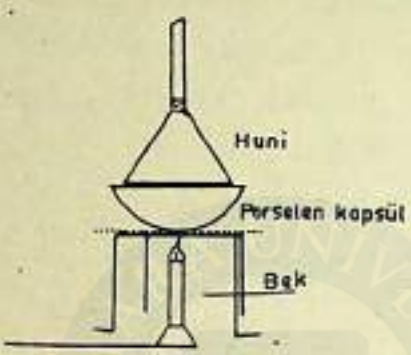



Şekil 2.3. Laboratuvarda kullanılan subuharıile destilleme sistemi.

4. Süblimleştirme: Bir katının buharlarının sıvı faza geçmeden tekrar yoğunlaşmasıdır. Bu yöntem oldukça güç çözünen veya tekrar kristallenme ile saflaştırılamayan maddelere uygulanır. Özellikle, ftalanhidrit, alizarin, kinon ve kondanse hidrokarbonların saflaştırılması için uygundur. Küçük miktarda bir süblimleştirme için şekilde görülen sistem kullanılır. Katı madde bir porselen kapsül içine konur ve üzerine boyun kısmı cam pamuğu ile kapatılmış huni oturtulur. Erime noktasının altında yavaşça ısı-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

tılırken yükselen buharlar huninin soğuk yüzeyi üzerinde saf kristaller halinde ayrılır.




Şekil 2.4. Laboratuvarda kullanılan sublimleştirme sistemi.

5. Kromatografik ayırma: Kromatografi, bir karışımı bileşenlerine ayırmak ve bir maddeyi saflaştırmak için kullanılır. Uygulamanın esası, bir karışımın biri (sabit) duran faz diğer hareketli olan (akışkan) iki faz arasındaki dağılımına dayanır. Hareketli faz gaz veya sıvı olabilir. Sabit faz $Al_2O_3$, $SiO_2$, CaO gibi bir katıdır.

Kromatografik işlemler dört grup altında toplanabilir:

1. Adsorpsiyon kromatografisi (kolon, ince tabaka kromatografisi)
2. Dağılım (partisyon) kromatografisi (Kağıt, gaz, kromatografisi)
3. Heteropolar kromatografi (iyon değiştiriciler),
4. Elektrokromatografi.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


İlk uygulanan kromatografi şekli adsorpsiyon kromatografisidir. 1911 de Tsweet tarafından uygulanmış ve renge göre ayırım olarak tanımlanmıştır.

1. Adsorpsiyon

Bileşiklerin adsorpsiyonlama farkları kromatografik yöntemlerle ayrılma ve arıtılmaları için temel ilkeyi oluşturur.

Genel yöntem: Çözelti veya gaz halindeki bir karışım hareketli faz geniş yüzeyli katı veya sıvı duran fazdan geçirilir. Çözelti veya gaz içindeki maddeler duran fazda farklı bölgelerde "tutulurlar". Böylece bir ayrılma ve arıtılma gerçekleştirilir.

Ayrılan maddeler renklerine göre veya gerekirse renk reaksiyonları ile veya U.V. lambası altında görülür hale getirilir.
Diğer ayırma ve arıtma yöntemleri kromatografi ile birleştirilerek geniş kapsamlı şekilde uygulanabilir.

Kromatografik, özellikle fraksiyonlu destilasyon veya kristalizasyon ile ayrılmayan ve çok az miktarda ele geçen bileşiklere uygulanır.

Kromatofrafi tekniklerin üstünlüğü de çok az miktarda ele geçen (1 mikrogram) kolaylıkla bozunan veya benzer fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip madde karışımlarının ayrılması,saf -

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

laştırılması ve tanınmalarında kullanılabilmeleridir.

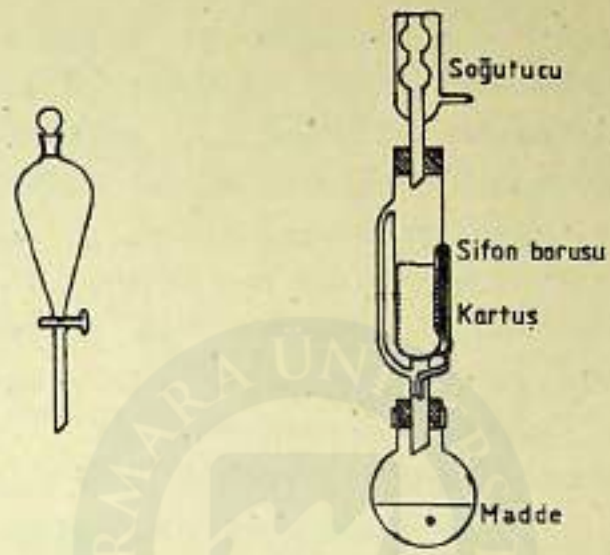
6. Eriterek Saflaştırma: Bu işlemde saflaştırılacak katı karışım ısıya dayanıklı bir cam sisteme konur ve yatay olarak bir ısıtıcı üzerinden yavaşça geçirilir. Veya sistem sabit tutularak ısıtıcı yavaş yavaş hareket ettirilir. Böylece erime noktası farklarına göre bileşiklerde oldukça dar bir bölge sıvılaşma başlar. Eriyen kısım dışarı alınarak tekrar katılaştırılır. İşlemin prensibi bir karışımda faz değişmesi sırasında komponentlerin yeniden dağılımına dayanır. İşlem saf ürün elde edilinceye kadar terrar edilir.

7. Ekstraksiyon-Çekme: Herhangi bir sıvı veya katı madde karışımında bulunan bir veya birkaç maddeyi bir çözücü yardımıyla ayırma işlemidir. Ekstraksiyon için kullanılacak çözücü, karışımda bulunan maddelerle reaksiyon vermesi gerekir.

Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu: Saflaştırılacak madde suda çözünmüş veya suspansiyon halinde bulunduğu zaman uygulanır. Bu yöntem organik bileşiklerin organik çözücülerde (eter, benzen, kloroform gibi) sudan daha kolay çözünmeleri esasına dayanır (Şekil 2.5).

Katı-Sıvı Ekstraksiyonu: Katı halde bulunan karışımındaki bir maddeyi uygun bir çözücü yardımıyla ayırmak.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


Şekil 2.5. Laboratuvarda kullanılan ekstraksiyon sistemleri

Ekstraksiyon yöntemlerinin dayandığı temel özellik:
Çözünürlük; bir maddenin moleküllerinin bir sıvının molekülleri arasına dağılması olayıdır. "Birbirine benzeyen bileşikler birbirlerinde çözünürler" kuralına göre maddenin çözücü olarak kullanılan sıvıya benzemesi molekül yapısı, molekül büyüklüğü, polarlığı, asosiyasyona yatkınlığı bakımından olur. Hidrokarbon ve su birbirine zıt iki çözücüdür. Çünkü bunların molekül yapıları, polarlıkları ve asosiyasyonları birbirlerine benzemez. Hidrokarbon suyu,su hidrakorbonu çözmez. Etil alkol hidroksil grubu ile suya, etil grubu ile hidrokarbona benzediğinden hem suda hem hidrokarbonda çözünür. Pentanol suda çözünmez, çünkü hidrokarbon grubu daha etkilidir. Gliserin hidrokarbonda çözünmez

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

suda çözünür, çünkü üç hidroksil grubu ile suya benzerliği daha ileridir. Hidrokarbon grubu büyük olmayan karboksilli asitler, aminler, aldehitler ve ketonlar hem suda hem hidrokarbonda çözünürler. Hidrokarbonlar, hidrokarbonların halojenli türevleri, eterler, esterler, nitro bileşikleri suda çözünmezler. Suda çözünmeyen bazlar (anilin gibi) seyreltik asitlerde, suda çözünmeyen asitler (benzoik asit gibi) seyreltik bazlarda çözünürler. Bu asit baz reaksiyonlarında iyonlar meydana geldiği için çözünmenin niteliği kimyasaldır.

8. Kurutma: Organik madde, havadan, uygulanan reaksiyonlar ve diğer işlemler sırasında (ekstraksiyon, kristalizasyon, su buharı distilasyonu v.b.) su veya herhangi bir çözücü ile karışmış olabilir. Bu tür safsızlığı uzaklaştırmak için başvurulan fiziksel ve kimyasal yöntemlerin önemlileri şunlardır:

a) Soğutarak buz halinde ayırma,
b) Isıtarak buharlaştırma,
c) Kurutucularla ($H_2SO_4$, $CaCl_2$) suyun tutulması
4) Azeotropik ve diğer destilasyonlar.

2.2.2. Saflığın Kontrolü

Bir maddeyi saflaştırmak için yukarıda verilen yöntemler bazen tek başına ve bir seferde yeterli olmayabilir. Bundan dolayı maddenin fiziksel özellikleri sabit kalıncaya kadar saf -

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


laştırma işlemleri tekrarlanır. Fiziksel özellikler ölçülebildiklerinden sayılarla tanımlanırlar ve fiziksel sabitler olarak belirtilirler. Başlıcaları erime, kaynama sıcaklıkları (noktaları), yoğunluk, kırılma indisi, adsorpsiyon ve absorpsiyon değerleridir. Fiziksel sabitler bir maddenin saflığını kanıtladığı gibi tanınması için de yararlı olur.

### 2.2.3. Fiziksel Özellikler

Organik bir maddenin çözünürlük, renk, koku gibi bazı somut özelliklerinden ve fiziksel sabitlerinden, çoğu zaman, strüktürünü çıkarmak mümkündür. Organik maddelerin gerek saflık kontrolü, gerekse tanınmaları için kullanılan fiziksel sabitler şunlardır:

1. Erime Noktası

Kolay ve çabuk ölçülen bir fiziksel sabittir. Sıvı maddeler katı türevler haline getirildiği taktirde bu özellikten yararlanmanın kapsamı daha da genişler. Erime noktası kapiler tüp yöntemi ile veya çeşitli aletlerle ölçülür. Saf maddelerin erimeleri yarım derecelik aralıkla tamamlanır. Madde saf değilse erime derecesi daha düşük temperatür ve daha geniş erime aralığı gösterir. İzomorf bileşikler karışık erimede düşme göstermezler. Ancak bu duruma seyrek rastlanır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

2. Kaynama Noktası

Bir maddenin kaynama noktası basınca göre değişir. Saf bir sıvı veya azeotropik bir karışım 1-2°C gibi dar bir aralıkta sabit derecede kaynar.

Kaynama sıcaklığı (kaynama noktası) küçük bir destilasyon cihazında tayin edilir. Destilasyon sırasında termometre sabit kalmayıp yükseliyorsa (geniş kaynama aralığı) maddenin saf olmadığı kesinlikle söylenebilir. Ayrıca saf maddenin destilat fraksiyonlarında yoğunluk ve kırılma indisi değişmeden aynı kalırlar. Bunlar değişmiş ise, madde saf değildir.

3. Yoğunluk ($d^t_s$)

g/ml olarak ölçülen bir fiziksel sabittir. Bir sıvının yoğunluğu bir piknometre ile yapılan tartımlarla bulunur. Molekül ağırlaştıkça yoğunlukda büyür. Ayrıca, asosiyasyonda yoğunluğun artışı nedenlerinden biridir. Molekülünde görevli grup sayısı birden fazla olan bileşiklerin yoğunlukları 1'den büyüktür.

4. Kırılma İndisi ($n^t_D$)

Sıvıların kırılma indisi refraktometrede dalga boyu 589 nm olan ışınlarla (sodiumun D çizgisi) ölçülür. Laboratuvarlar için standart alet Abbe refraktometresidir. Kırılmı indisi sıcaklık

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


derecesiyle değiştiğinden ölçümün yapıldığı sıcaklık belirtilmelidir.

## 2.3. YAPI AYDINLATILMASINDA FİZİKSEL VE SPEKTRAL YÖNTEMLER

Yapı aydınlatılmasında yakın zamana kadar faydalanılan kimyasal yöntemler yerine, bugün daha çok fiziksel ve spektroskopik yöntemler kullanılmaktadır.
Fiziksel yöntemler beş grup altında toplanabilir:

1) Spektroskopik yöntemler,
2) Difraksiyon yöntemler,
3) Kütle spektrumu,
4) Optik özelliklere dayanan yöntemler,
5) Magnetik özellikleri ölçme yöntemleri.

Yapı aydınlatılması için kullanılan bu yöntemler organik kimya laboratuvarlarının en önemli kısmı halin gelmiştir. Bu yöntemler ve dayandıkları esaslar kısaca şöyledir:

1. Spektral analiz: Elektromagnetik ışınların etkisinde kalan moleküllerde meydana gelen değişmeleri inceleyen fiziksel analiz yöntemidir.

Elektromagnetik radyasyon dalga boyu $10^{-12}$ cm (kozmik ışınlar) ile $10^{6}$ cm (radyo dalgaları) arasında değişen ışınlardan oluşur. Hızları aynı olan bu ışınların frekansları ve enerjileri

dalga boylarına bağlı olarak değişir, dalga boyu ne kadar küçükse frekans ve enerjileri o kadar yüksektir.

$$E = h\nu$$

$\nu = c/\lambda$ $\qquad E = h.\frac{c}{\lambda}$

E = enerji (erg) $\qquad$ c = ışık hızı ($3.10^{10}$ cm/s)

$\nu$ = frekans (Hz) $\qquad$ h = planck sabiti

$\lambda$ = dalga boyu (cm) $\qquad$ ($6.62410^{-27}$ erg/s)

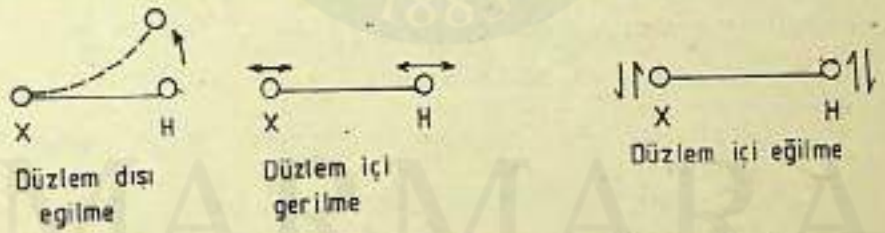
Bir atomda elektronlar çekirdekten itibaren belirli enerji seviyelerinde bulunurlar, bir atom etkisinde kaldığı belli dalga boyundaki ışınlardan, elektronlarını düşük enerji seviyesinden yüksek enerji seviyesine çıkarabilecek dalga boyundaki ışınları absorplar. Işın absorpsiyonu sonucu kazandığı enerji ($\Delta E=h\nu$) ile uyarılmış hale geçen atom tekrar normal hale geçtiği zaman bu enerjiyi salıverir. Atom tarafından absorplanan ve salıverilen enerji miktarı bir foton enerjisinin katları şeklinde olur. Atomlar gibi moleküller de bir iç enerjiye sahiptir ve belli miktarlarda ışın enerjisi absorplayabilir veya yayabilirler.

Organik bileşiklerin spektroskopik yöntemlerle incelenmesinde önemli bölgeler: Ultraviole (UV) 200-400 mμ, görünür. 400-800 mμ ve infrared (IR) 2-15μ ışınları bölgeleridir. Ölçme yöntemine göre uygun şekle getirilen bileşik bu ışınların etkisinde kaldığı zaman belirli boylarını absorplar, bu seçimli ışın absorpsiyonu maddenin yapısı hakkında önemli bilgiler verir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


Infrared Spektroskopisi (IR)

Organik molekül tarafından absorplanan IR ışınlarının dalga boylarına göre molekülde hangi fonksiyonel grupların bulunduğu, hangilerinin bulunmadığı hakkında bilgi veren bir yöntemdir. Organik bir maddenin IR ışınlarını absorbe etmesi moleküldeki titreşim hareketlerinden ileri gelir. Bir molekülün yapabildiği çeşitli titreşim hareketlerinden başlıcaları gerilme ve eğilme titreşimleridir. Gerilme titreşiminde iki atom arasındaki bağ uzaklığı artar eksilir, eğilme titreşiminde isi iki bağ arasındaki açı daralık genişler. Bir bağın eğilme ve titreşim hareketi belirli frekanslarda olur.




Düşlem dışı eğilme | Düzlem içi gerilme | düzlem içi eğilme

Şekil 2.6. İki Atomlu lineer molekülün gerçek titreşim hareketleri.

Bir madde IR ışınları etkisinde kaldığı zaman her atom grubu ve bağlar kendi titreşim enerjilerine veya frekanslarına eşit ışınları absorplayarak uyarılmış hale geçerler (titreşim hareketinin amplitüdü artar) ve uyarılmış halden normal hale geçtiği zaman absorpladığı enerjiyi ısı enerjisi olarak verirler.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ




Şekil 2.7. Üç atomlu lineer olmıyan bir molekülün dejenere titreşimleri.

Elektromagnetik radyasyonda infrared bölgesi, 0,7-500μ arasını kapsar. Bu ışınlar dahga boyu aralığına bağlı olarak üç gruba ayrılır:

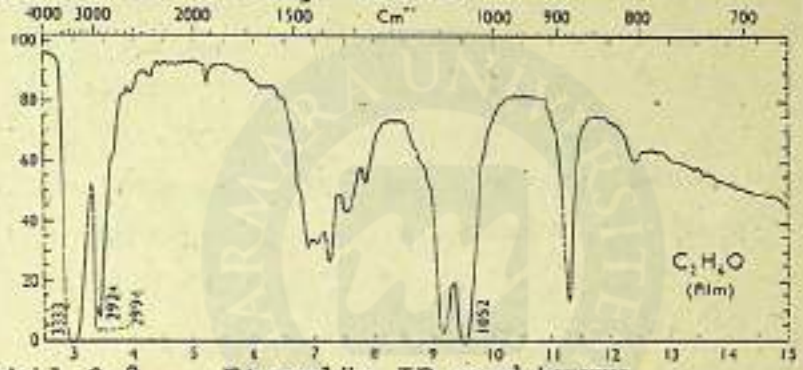
1) Yakın IR bölgesi (Near infrared, NIR): Dalga boyu 0,7-2,5μ arasında olan IR ışınları,
2) Orta IR bölgesi (Infrared, MIR): Dalga boyu 2,5-25μ arasında olan ışınları kapsar. Organik moleküller için önemli titreşimler bu bölgede toplanmıştır.
3) Uzak IR bölgesi (Far Infrared, FIR): 25-500μ arasındaki bölge bu adı taşır.

İncelenecek organik madde özel yöntemlerle hazırlanır ve IR spektrofotometresine yerleştirilerek IR ışınları etkisinde bırakılır. Belirli atom grupları belli şiddete IR ışınlarını absorplar, absorplanmayan dalga boyları olduğu

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



gibi geçer.Kaydedicide otomatik olarak absorplanan ışığın dalga boyu ($\lambda = hc/E$) veya dalga sayısı ($\bar{\nu} = E/hc$) ile ışık şiddeti arasındaki grafikler çizilir. IR absorpsiyon spektrumu diye adlandırılan bu grafikler bize maddenin yapısı hakkında bilgi verir.




Şekil 2.8. Etanolün IR spektrumu

Çizelge 2.3.1. IR alanında karakteristik fonksiyonel grup frekansları

| Bağ | Bileşik Sınıfı | Frekans $cm^{-1}$ | |
|---|---|---|---|
| C-H | Alkanlar gerilme | 2850-2960 | 1350-1470 bükülme |
| C-H | Alkenler | 3020-3080 | 675-1000 |
| C-H | Alkinler | 3300 | |
| C-H | Aromatik | 3000-3100 | 675-870 |
| C=C | Alkenler | 1640-1680 | |
| C≡C | Alkinler | 2100-2260 | |
| C-C | Aromatik halka | 1500-1600 | |
| C-O | Alkol,eter,asit, esterler | 1080-1300 | |
| C=O | Aldehit,keton, asid,ester | 1690-1760 | |
| O-H | Alkol,fenol | 3610-3640 | |
| C-N | Aminler | 1180-1360 | |
| C≡N | Nitriller | 2210-2260 | |

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Raman spektroskopisi: Bu spektroskopi IR spektroskopisine oldukça yakındır ve IR ve Raman spektrumlarının birlikte incelenmesinden molekülün simetrisi hakkında bilgi edinilir. Elektriksel bakımdan simetrik olan bir molekül IR de absorbsiyon yapamaz. Bununla beraber simetrik titreşimlerin uyarılması Raman saçılması verebillir. Örneğin, etilen yapısında bir molekülde çift bağın ($CH_2=CH_2$) gerilme titreşimi simetriktir, çünkü bağın uçlarındaki gruplar eşdeğerdir. IR spektrumları simetrik substitüye etilende zayıf pik verir. Bu tip bileşikler için Raman'ın verdiği pikler çok derindir ve dalga boyu birimine göre cihaz tarafından kaydedilerek spektrum halinde alınır.

Görünür Bölge ve Ultraviole Spektroskopisi:

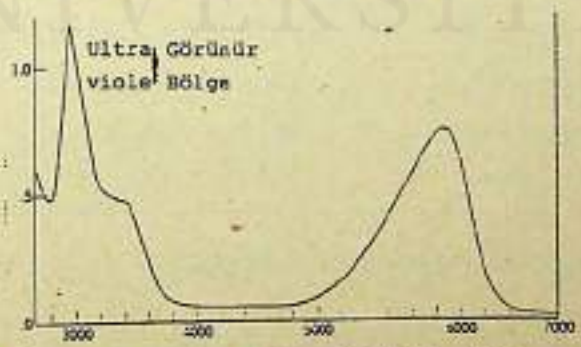
Organik bileşiklerin görünür ve ultraviole ışınlarıyla incelenerek molekül yapısı hakkında bilgi veren bir analiz yöntemidir. Özellikle çift bağlı bileşiklerin incelenmesinde kullanılır. Kullanılan UV spektrofotometreleri genellikle (200-750 mμ) alanlarındaki ışık absorpsiyonunu ölçerler, uzak 100-200 mμ bölgesindeki ışık absorpsiyonunu ölçmek için vakumlu özel spektrofotometreler gereklidir.

Organik bileşiklerin görünen ve UV alanındaki ışın absorpsiyonu elektron hareketlerini etkiler. Bağ elektronları ($\sigma, \pi$) ve bağlanmaya katılmayan elektronlar (n) ışınların etkisiyle

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


bir üst enerji seviyesine çıkarlar dolayısıyla uyarılmış hale geçerler. Uyarılmış elektronlar üzerine yıldız konarak belirtilir, $\sigma^*$, $\pi^*$ gibi. Doymuş hidrokarbonlar gibi tek bağlı bileşik - lerde, sağlam σ bağları elektronlarını bir üst enerji seviyesine çıkarmak için kısa dalgalı (uzak ultraviole FUV) ışınları gereklidir, bu nedenle yakın UV bölgesinde absorpsiyon göstermezler. Çift bağlı bileşiklerdeki π bağları e - lektronlarını bir üst enerji seviyesine çıkarmak için (yakın utraviole NUV) ışınları yeterli olduğundan, bu alanda ışın absorpsiyonu gösterirler. Moleküldeki çift bağ sayısı arttıkça absorpsiyon uzun dalgalı ve az enerjili alana kayar. Yapılarında oksijen, azot, kükürt ve halojen gibi ortaklanmamış elektronları bulunan organik bileşiklerde yakın alanında absorpsiyon gösterirler.

İncelenecek organik maddenin görünür bölge ve UV spektrometresindeki ışık abropsiyonu, otomatik yazıcıda absorpsiyon dalga boyu (λ) ile




Şekil 2.9. Indigonun UV-görünür bölge spektrumu

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

absorpsiyon şiddeti ( ε ) arasında grafikler çizilerek kaydedilir. Elde edilen bu UV spektrumları fonksiyonel gruplar hakkında IR spektrum - ları kadar geniş bilgiler vermez ise de konjuge çift bağlar sistemi ve karbonil grupları hakkında bilgi verir. Çizelgede bazı basit organik bileşiklerin UV spektrum değerleri verilmiştir.

Çizelge 2.3.2. Bazı Organik Bileşiklerin UV Absorpsiyonu Değerleri

| Bileşik | e transferi | mak m | mak. | Çözücü |
|---|---|---|---|---|
| $CH_3-CH_3$ | $\sigma \rightarrow \sigma^*$ | 135.0 | kuvvetli | buhar |
| $CH_2=CH_2$ | $\pi \rightarrow \pi^*$ | 160 | 10.000 | buhar |
| CH≡CH | $\pi \rightarrow \pi^*$ | 173 | 6.000 | |
| $CH_2=CH-CH=CH_2$ | $\pi \rightarrow \pi^*$ | 217.0 | 20.900 | heksan |
| $(CH_3)_2C=O$ | $n \rightarrow \pi^*$ | 279 | 15 | heksan |
| | $n \rightarrow \sigma^*$ | 188 | 900 | heksan |
| | $\pi \rightarrow \pi^*$ | 166 | 16.000 | buhar |
| $CH_3-CHO$ | $n \rightarrow \pi^*$ | 290 | 16 | heptan |
| $CH_3-COOH$ | $n \rightarrow \pi^*$ | 204 | 60 | su |
| $CH_3COOC_2H_5$ | $n \rightarrow \pi^*$ | 211 | 57 | |
| $(CH_3)_3N$ | $n \rightarrow \sigma^*$ | 227.3 | 900 | buhar |
| $C_6H_6$ benzen Arom | $\pi \rightarrow \pi^*$ | 180 | 60.000 | |
| Arom | $\pi \rightarrow \pi^*$ | 200 | 8.000 | |
| Arom | $\pi \rightarrow \pi^*$ | 255 | 215 | |

Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)

NMR, kuvvetli bir magnetik alanda radyo ışınları etkisinde bırakılan bir organik molekülün yap-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


yaptığı rezonans absorpsiyonu yardımıyla molekülün yapısı hakkında bilgi sağlayan bir yöntemdir.

Atom çekirdek yükünün atom ekseni etrafında dönmesi sonucu bir magnetik alan oluşur. Bu alanın momentine nükleer magnetik çekirdek yükünün atom ekseni etrafından dönmesiyle oluşan açısal moment, spin sayısı (I) gösterilir.

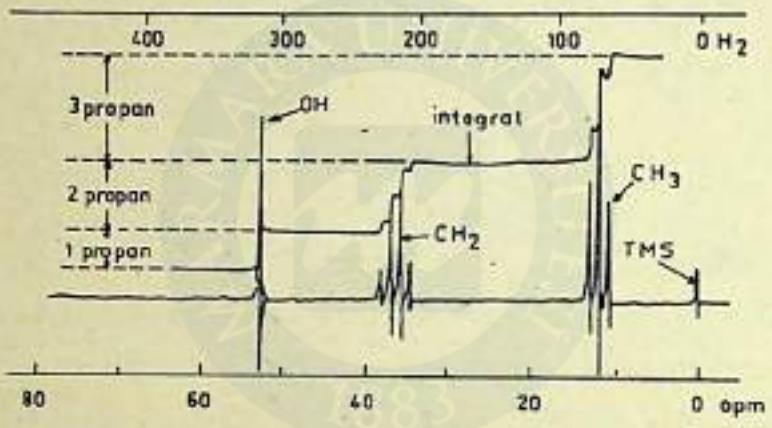
Spin sayısı sıfırdan büyük olan her çekirdek magnetik özellik gösterir. Örneğin $^{12}_{6}C$ $^{16}_{8}O$ $^{32}_{16}S$ çekirdeklerinin spin sayısı sıfırdır ve magnetik özellik göstermezler: $^{1}_{1}H$, $^{13}_{6}C$, $^{19}_{15}F$, $^{31}_{15}P$ gibi kütle numarası tek olan çekirdeklerde spin sayısı 1/2 dir ve dönen çekirdek yükü etrafında bir magnetik alana sahiptir. Böyle bir molekül kuvvetli bir magnetik alanda radyo ışınları etkisinde bırakildığı zaman, magnetik momenti ve spin sayısı sıfırdan büyük olan çekirdekler rezonans absorpsiyonu yaparlar.

Organik bileşikte bulunan belli fonksiyonel gruplar belli bir frekanskaki enerjiyi absorplarlar. Bu ışın absorpsiyonu magnetik alan kuvvetine göre kaydedilerek NMR spektrumları elde edilir.

Etanolun NMR spekturumu Şekil 2.10 dagörülmektedir. Etanol molekülündeki H çekirdeklerinin üç ayrı pik grubu vermesinin nedeni $-CH_3$-$CH_2$, -OH gruplarındaki H çekirdeklerinin farklı polari-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

teleri nedeniyle farklı frekanslarda absorpsiyon yapmalarıdır. Spektrumda sinyallerin sayısı molekülde kaç tane farklı çeşit proton bulunduğunu, sinyallerin şiddeti protonların sayısını, sinyallerin yeri polarlık derecelerini gösterir.




Şekil 2.10. Etanolun NMR spektrumu

Elektron Spin Rezonans Spektroskopisi (ESR):

Bir magnetik alanda ve elektromagnetik radyasyon etkisine bırakılmış serbest radikallerin davranışları elektron spin rezonans spektroskopisi ile incelenir. ESR spektroskopisi eşlenmemiş tek sayıdaki elektronlar hakkında bilgi verir. Bunlar magnetik alanla aynı yönde veya aksi yönde olabilir. Elektronun spinini alanla aynı olan yönünden aksi yöne çevirmek için mikrodalgalar kullanılır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


2- Difraksiyon Yöntemleri: Bu grupta iki tip işlem yapılmaktadır.

a) X-ışını difraksiyonu: Kristal yapılı bileşiklerin yapılarını açıklamak için kullanılır. X-ışınlarının etkisine bırakılan kristallerde meydana gelen sapmalardan çıkarılan bulgular kompüterlerde değerlendirilerek kristalin yapısı hakkında kesin bilgiler elde edilir.

b) Elektron difraksiyonu: Basit yapılı moleküllerin yapısı hakkında bilgi veren bir tekniktir. Gazların veya buhar halindeki moleküllerin yapı aydınlatılmasında kullanılır.

3- Kütle Spektrometresi (MS)

Organik bileşiklerin molekül ağırlığı tayini, molekül ağırlığı tayini, molekül formülü ve molekül yapılarının aydınlatılmasında kullanılır.

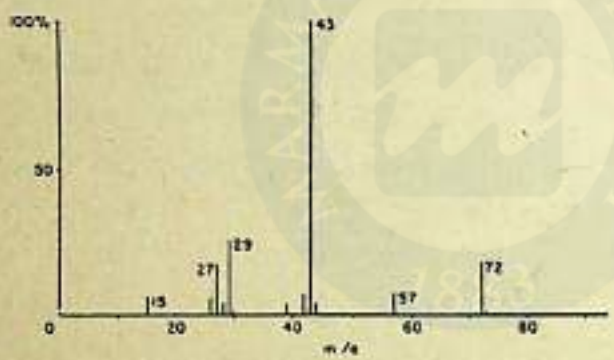
Vakumda gaz haline getirilen birkaç miligram ağırlığındaki organik bileşik hızlı elektronlarla bombardıman edilir. Bileşik elektron vererek artı yüklü iyon haline geçer.

$$M + e \rightarrow M^{+} + 2e$$

Molekülün iyon haline geçmesi için elektronların enerjisinin iyonizasyon potansiyeline (genellikle 10-15 eV) eşit olması gerekir. Oluşan yüklü iyon ($M^{+}$) moleküler iyon, bileşiğin molekül ağırlığını verir. Yüksek enerjili elektron-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ların moleküler iyon, daha sonra nötral ve artı yüklü parçalara bölünür. İyonlar magnetik alanda kütle/yük (m/e) değerlerine göre farklı bir sapma göstererek ayrılırlar, ve dedektörde bir elektrik sinyali verirler. Bu sinyaller kaydedicide relatif şiddet ile m/e arasında çizilen grafiklerle saptanır. Bu grafiklere kütle spektrumu denir.




Şekil 2.11. Kütle spektrumu

4- Optik özelliklerine dayanan yöntem: Bu özellikten faydalanılarak molekülün relatif ve mutlak konfigürasyonları saptanır.

5- Dipol moment ölçülmesine dayanan yöntemler: Dipol moment bir moleküldeki yük dağılımının ölçüsüdür. Bulunan değerler moleküldeki atomların değerlikleri,koordinasyon sayıları ve yapıları hakkında bilgi verir.

Yukardı belirtilen fiziksel ve kimyasal yöntemler organik bileşiğin yapısını açıklar. Bu bil-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


gilerin doğru olduğunu kanıtlamak için de,bileşiğin elde edilen yapı formülü esas alınarak yeniden ve bilinen bir yolla sentezi yapılır.Ancak bu sentez ile identik bileşik hazırlandıktan sonra maddenin yapı formülü kesin olarak kabul edilir.

## 2.4. MOLEKÜLER KONSTİTÜSYON

### 2.4.1. Saf Bir Maddenin Strüktürünü Bulmak İçin Şöyle Bir Yol İzlenir.

Fiziksel Özelliklerin saptanması: Çözünürlük, $R_F$ değeri, katılarda erime noktası, sıvılarda kaynama noktası, yoğunluk ve kırılma indisi gibi özellikler laboratuvarlarda saptanır.

Suda çözünen maddenin indikatörlere karşı etkisinden, suda çözünmeyen maddenin seyreltik NaOH veya HCl de çözünüp çözünmediğinden asit, baz veya nötral olduğu anlaşılır. Eğer madde literatüre geçmiş bir bileşik ise genellikle yukarıda sayılan fiziksel sabitlerle yetinilir.

### 2.4.2. Kalitatif Analiz

Yeni bir organik bileşiğin saflığı saptandıktan sonra, kalitatif analiz ile hangi elementlerden oluştuğu araştırılır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Organik bileşiklerde karbon dışında genellikle hidrojen, oksijen, azot, halojenler,kükürt, fosfor gibi ametaller ve sodyum, potasyum, kalsiyum, demir, magnezyum, bakır ve metaller bulunurlar. Organik bileşiklerde bulunan elementlerin sayısı az olduğundan her element özel deneyler yardımıyla aranır.

1. Karbon ve Hidrojen Aranması: Organik madde bakır (+2) oksit tozu ile ısıtıldığında çıkan karbondioksitde ve su C ile H varlığını kanıtlar.

2. Halojen, Azot, Kükürt Aranması: Lassaigne deneyi ile yapılır. Organik madde metalik sadyum ile eritilirse, azot sodyum sülfür ve halojenler sodyum halojenürlere dönüşürler. Erimiş kütle suda çözülür ve aşağıdaki deneyler yardımıyla azot, kükürt ve halojenler aranır.

3. Azot Aranması: Yukarıdaki karışımın süzüntüsünden alınan örnek demir (+2),(+3) çözeltileri ile asidik ortamda mavi bir çökeltinin oluşması azotun varlığını gösterir.

4. Kükürt Aranması: Aynı süzüntüden alınan örneğin asetik asit ve kurşun asetatla siyah renkli bir çökelti oluşması kükürdün varlığını kanıtlar.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


### 2.4.3. Kantitatif Analiz

Kalitatif analiz sonucu saptanan elementlerin mikroanaliz cihazları ile yüzde miktarları saptanır.

## 2.5. BİLEŞİM FORMÜLÜ

Organik madde molekülünde bulunan atomları ve atom sayıları oranını gösteren formüldür.

Bir organik madde için bulunan element miktarlarından yüzde bileşiminin hesaplanmasını ve bileşim formülünün saptanması.

Örnek; 0,202 g organik madde yandığı zaman 0,4597 g karbondioksit ve 0,188 g su verdiğine göre bu maddenin bileşim formülünü hesaplayın. Önce örnekteki C ve H miktarı hesaplanır.

44 2 $CO_2$ de, 12 g C varsa,

Örnekte $\frac{12 \times 0,4597}{44} = 0,12537$ g C

18 g $H_2O$ da 2 g H varsa,

Örnekte $\frac{2 \times 0,188}{18} = 0,02088$ gH

Bulunan C ve H miktarında yüzde bileşime geçelim.

$$\% C = \frac{0,12537}{0,202} \times 100 = 62,06$$

$$\% H = \frac{0,02088}{0,202} \times 100 = 10,33$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

C ve H yüzde miktarları toplamı 100 den küçükse ve analiz sonucu başka bir element bulunamamışsa aradaki fark oksijen yüzdesini verir.

$$\% O = 100 - (62,06 + 10,33) = 27,61$$

Bileşim Formülü Bulunması: Her elementin yüzde bileşimi kendi atom ağırlığına bölünür.

$$C:H:O = \frac{62,06}{12} : \frac{10,33}{1} : \frac{27,61}{16}$$

$$= 5,17 : 10,33 : 1,72$$

Bu değerler en küçük sayıya bölünerek bileşikteki element oranları bulunur.

$$C:H:O = \frac{5,17}{1,72} : \frac{10,33}{1,72} : \frac{1,72}{1,72}$$

$$= 3 : 6 : 1$$

Bulunan 3:6:1 sayıları organik bileşik molekülündeki C:H:O atom sayıları oranını verir. Bu orana göre organik maddenin bileşim formülü $C_3H_6O$ veya bunun tam katları olabilir. $C_6H_{12}O_2$, $C_9H_{18}O_3$ gibi her üç formülde de atom sayıları oranı aynıdır.

## 2.6. MOLEKÜL AĞIRLIĞININ SAPTANMASI

Molekül ağırlığı bir bileşiğin molekül formülünde bulunan atomların, atom tartıları toplamının gram olarak belirtilmesidir. Buhar yoğun-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


luğu, donma noktası inmesi (kriyoskopi), kaynama noktası yükselmesi(ebulüyoskopi) ve kütle spektrometresi gibi fiziksel yöntemlerle ölçülür. Bileşim formülü bulunan organik maddenin molekül ağırlığı saptanarak molekül formülüne geçilir.

Molekül formülü, kapalı formül, kaba formül: Bir organik bileşik molekülündeki mutlak atom sayılarını gösteren formüldür. Örnek olarak alınan organik moddenin yukarıdaki yöntemler yardımıyla molekül ağırlığı bulunur. Örneğin bulunan 58 g molekül ağırlığını, verilen bileşim formüllerinin molekül ağırlıkları ile karşılaştırarak madde - nin molekül formülünün $C_3H_6O$ olduğu bulunur.

## 2.7. MOLEKÜL YAPISININ KANITLANMASI

Molekül formülü $C_3H_6O$ olan madde basit bir yapıya sahiptir. Kapalı formül için her farklı yapı formülü yazılabilir.

1. $CH_2 = CH - CH_2OH$

2. $CH_3-CH_2-C(=O)-H$

3. $CH_3-C(=O)-CH_3$

4. $CH_3-CH(O)CH_2$

5. $CH_2-CH_2-CH_2$ (O)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Bu beş formülden hangisinin uygun olduğunu bulmak için maddenin verebildiği kimyasal reaksiyonlar incelenir.

## 2.8. SENTEZ

Organik bileşiklerde bulunan yapının doğruluğunu kanıtlamak için en iyi yol bileşiğin sentezidir. Sentez yolu ile elde edilen madde ile yapısı incelenen örnek maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri karşılaştırılır, her iki madde aynı özellikleri gösterirse bulunan yapı formülü doğrudur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


## 3. HİDROKARBONLAR

Organik maddelerin temeli sayılan doymuş hidrokarbonlar moleküllerinde yalnız C-C ve C-H bağları bulunan bileşiklerdir.Hidrokarbonlar yapılarına göre çeşitli gruplar altında incelenir. Hidrokarbonları alışılagelen bir sınıflamaya göre iki büyük gruba ayırmak mümkündür.1)Alifatik hidrokarbonlar, 2)Aromatik hidrokarbonlar. Ancak bu sınıflama şekli burada kullanılmayacaktır.

### 3.1. DOYMUŞ HİDROKARBONLAR: ALKAN SINIFI

Açık zincirli olanlarına parafin sınıfı hidrokarbonları veya alkanlar adı verilir.Bu sınıf hidrokarbonlar $C_nH_{2n} + 2$ genel formülü ile gösterilir.

### 3.2. HALKA YAPILI ALKANLAR

Doymuş alifatik hidrokarbonların halkı yapısında olanlarına siklik (asiklik veya karbosiklik) hidrokarbonlar veya naftenler adı verilir. Genel formülleri $C_nH_{2n}$'dir.

### 3.3. ALKENLER

Doymamış hidrokarbonlar, molekülü oluşturan karbon atomları arasındaki bağların sayısına göre çift bağlı doymamış bileşiklere olefinler veya ALKEN'le adenir ve $C_nH_{2n}$ formülü ile gösterilirler.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

## 3.4. ALKİNLER

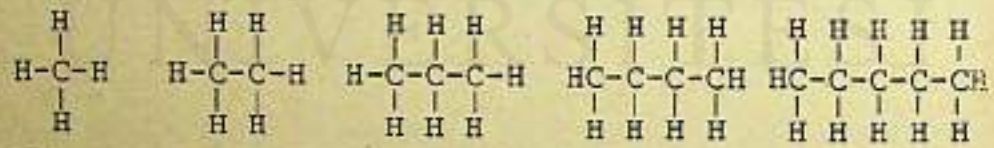
Üçlü bağlı bileşikler ise asetilen sınıfı hidrokanbonları ve ALKİN'ler olarak tanınırlar ve $C_nH_{2n-2}$ genel formülü ile ifade edilirler.

Alken sınıfına ait halka yapılı bileşiklere sikloalkenler, alkin sınıfı hidrokarbonlarının halka yapılı olanlarına sikloalkinler adı verilir.

Aromatik hidrokarbonlar ise alifatiklerden tamamen farklı karakterde, halka yapılı üç çift bağ ihtiva eden sistemlerdir. Bu sınıfın ilk üyesi benzen olduğu için bunlara benzer yapılı bileşikler de denir.

ALKANLAR

Alkanlarda homolog sırası: En basit bileşik metandır. Metandaki bir H yerine bir $-CH_3$ metil grubu gelirse etanın formülü elde edilir. Bu bileşikte de, bir H yerine $-CH_3$ getirerek propan bundan sonra aynı şekilde butan ve diğer alkanlar gelir.



Metan Etan Propan Butan Pentan

### 3.1.1. Alkan (Parafin) Sınıfı Hidrokarbonlar Homolog Sırasının İlk Üyeleri

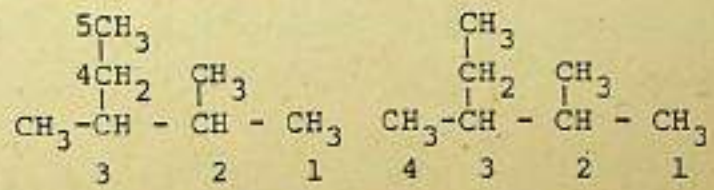
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



### 3.1.2. Alkanlarda Adlandırma

Organik bileşikler ilk bulundukları zaman, bulunduğu kaynakla bağlantısını gösteren bir isimle adlandırılırlardı. Tanınan organik bileşiklerin sayısı arttıkça sistematik bir isimlendirme gereksinimi doğmuştur. 1892 yılında Cenevre'de yapılan milletlerarası bir toplantıda ilk sistematik isimlendirme kaideleri hazırlanmıştır. Cenevre sistemi 1957 de yapılan değişmelerde, IUPAC sistemi (Union of Pure and Applied Chemistry System) adını almıştır. Bu sisteme göre doymuş hidrokarbonların adı yine alkandır.("An" hecesi alkan sınıfını gösterir.İsimlendirmede pentandan itibaren "a" hecesinden önce gelen kısım (pent, heks, hept) karbon sayısını göstermektedir. Dallanmış alkan türevleri şu kaidelere göre isimlendirilirler.

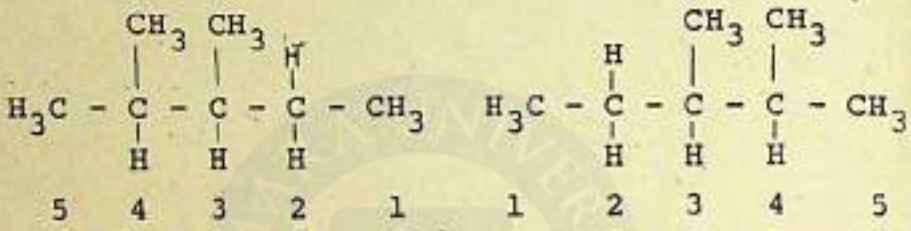
1- En uzun kesiksiz karbon zinciri seçilerek yapılan numaralandırmada, yan zincir veya substituent taşıyan karbon atomu en küçük sayıyı alır. Aşağıdaki örnekte kesiksiz zincir butan değildir pentandır.



2- Zincire bağlı sübstituent yani bir hidrojeni çıkarılmış alkan "an" hecesi yerine "il"

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

hecesi getirilerek adlandırılır. Alkan-alkil; metan ($CH_4$) metil ($CH_3$, etan ($C_2H_6$) etil ($C_2H_6$) etil ($C_2H_5$) gibi; örnek 2,3-dimetil petandir.



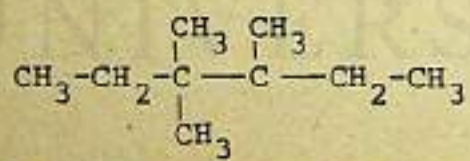
2,3-Dimetil Pentan



3,4 Dimetil Pentan (Yanlış)

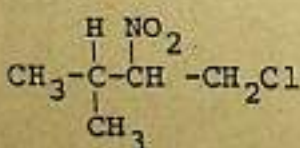
3- Aynı cinsten substituent sayısı aşağıdaki ön eklerle belirtilir ve aynı karbon atomunda iki substituent varsa numara tekrarlanır.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| mono | - 1 | penta | - 5 | nona | - 9 |
| di | - 2 | heksa | - 6 | deka | -10 |
| tri | - 3 | hepta | - 7 | | |
| tetra | - 4 | okta | - 8 | | |



3,3,4 Trimetil-heksan

4- Farklı substitüentler varsa alfabetik olarak sıralanır.



1-Klora-3-metil-2-nitro-butan.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


### 3.1.3. Alkanların Fiziksel Özellikleri

| Formülü | İsim | Kaynama Noktası °C | Erime Noktası °C | Oda temperatüründeki fiziksel hali |
|---|---|---|---|---|
| $CH_4$ | Metan | -168° | -184° | Gaz |
| $C_2H_6$ | Etan | - 89° | -171° | Gaz |
| $C_3H_8$ | Propan | - 42° | -190° | Gaz |
| $C_4H_{10}$ | Butan | +0,6° | -135° | Gaz |
| $C_5H_{12}$ | Pentan | +36° | -131° | Sıvı |
| $C_6H_{14}$ | Heksan | +69° | - 98° | Sıvı |
| $C_7H_{16}$ | Heptan | +98° | - 97° | Sıvı |
| ... | ... | ... | ... | ... |
| $C_{60}H_{122}$ | Heksakontan | +400° | +90° | Katı Parafin |

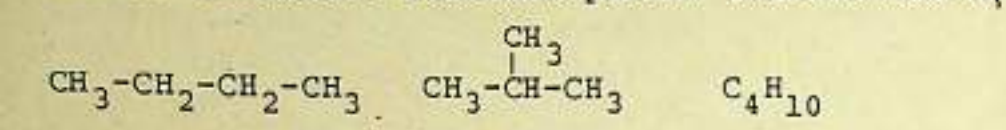
Alkanların fiziksel özellikleri karbon sayısına bağlıdır. Karbon sayısı 1-4 arasında olan alkanlar renksiz gaz, 5-17 olan alkanlar, renksiz sıvı ve daha yüksek alkanlar katı halde bulunurlar. Alkanların kaynama noktaları, erime noktaları, vizkozite ve yoğunlukları karbon sayıları ile orantılı olarak yükselir. Dallanmış alkanların kaynama noktaları, düz zincirli izomerinden daha düşüktür ve dallanmanın artmasıyla kaynama noktası düşer. Alkanlar suda çözünmezler ve sudan hafiftirler.

### 3.1.4. Alkanlarda İzomeri

Propanın uç veya ortadaki karbon atomunun bir hidrojeni yerine bir metil grubu geçerse iki

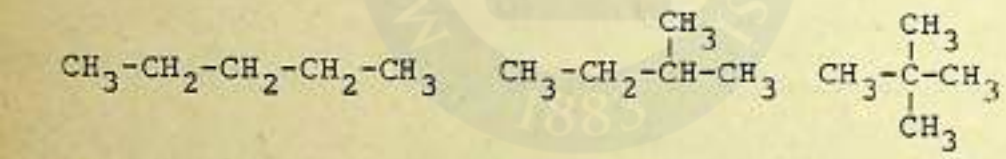
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

farklı alkan elde edilir. Kapalı formülleri aynı, yapı formülleri farklı olan bu iki alkan iki izomer butandır. Butandan pentan türetilirse üç



| n-Butan | İzobutan | Butan kapalı |
|---|---|---|
| k.n.-0,5°C | k.n.-12°C | formül |

pentan izomeri elde edilir. Karbon sayısının artmasıyla izomer sayısı da artar. Heksanın 5, heptanın 9, oktanın 18, nonanın 35, dekanın 75



| n-Pentan | İzopentan | Neopentan |
|---|---|---|
| k.n. 36.1° | k.n. 27,9° | k.n.9,5° |

izomeri vardır. Alkanlar yapılarına göre düz zincirli ve dallanmış zincirli alkanlar olarak iki sınıfa ayrılır. Düz zincirli alkanlara normal alkanlar denir. Dallanmış alkanlarda karbon atomu üzerinde bir hidrojen atomu varsa iso veya sekonder; hiç hidrojen yoksa neo veya tersiyer kelimesiyle belirtilir.

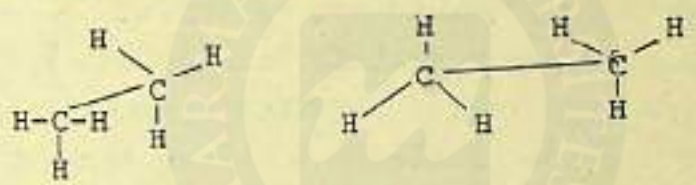
### 3.1.5. Alkanlarda Konformasyon

Bir alkanın konstitüsyonu aynı kaldığı halde değişik biçimlerde (konformasyon) tasarlanan

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


moleküllerin, izomeriye yol açmadan, C-C bağları etrafında serbest dönüşlerin kolay ve sürekli olduğunu kanıtlar. Alkanlar gaz veya sıvı halde iken ortamın sıcaklığı, konformasyonlar arasında küçük olan enerji engellerini (3 kcal/mol) aşmaya yeter. Etandaki iki tipik konformasyon şöyle formüllendirilir.

a) üç boyutlu görünüm



b) projeksiyon formülleri



I — Kapanmış izomer

II — Saçılmış izomer

Konformasyon I de hidrojenler birbirlerine en yakın kapanmış konumda, II saçılmış konumda ise en uzak durumdadırlar.
İki şekil arasındaki enerji farkı küçük olduğu için bu iki şekil kolaylıkla birbirlerine çevrilir ve adi şartlar altında aynı etan molekülü gibi davranırlar.

Bu izomerler normal şartlarda birbirinden ayrılamaz. Ancak spektral analiz (NMR) metotları ile ve çok düşük temperatürlerde tanınabilir ($-19^{o}C$).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

### 3.1.6. Alkanların Kimyasal Özellikleri

Kuvvetli asitler ve bazlar, yükseltgenler (Fluor dışında) ve indirgenler, alkali metalleri, alkanları bir değişikliğe uğratmazlar. Doymuş hidrokarbonların reaksiyonlara yatkın olmamalarından, bunlara "az etkin" anlamına parafin de denir.

Alkanlarda C-C ve C-H bağları apolardır. Bu nedenle reaksiyonları homolitik yoldan yani radikaller üzerinden olur. Radikaller kimyasal, ısı, ışık enerjilerinden biri ile ortaya çıkarlar ve zincirleme reaksiyon ile devam eder. Genellikle C-C bağının ayrışması C-H bağınınkinden daha kolaydır (ortalama bağ enerjileri C-C için 83 kcal/mol, C-H için 99 kcal/mol'dür).

Alkanların bazı reaksiyonları aşağıda gösterilmiştir:

1) Kraking alkanların pirolizi yani termal bozunması ile 600°'lerde daha küçük moleküllere parçalanırlar ve reaksiyon radikaller üzerinden devam eder.

$$R\text{-}CH_2CH_2\text{-}R \xrightarrow{600^\circ} R\text{-}CH_2\text{-}\dot{C}H_2 + \dot{R}$$

$$R\text{-}CH_2\dot{C}H_2 \longrightarrow R + \dot{C}H_2\text{-}\dot{C}H_2 \longrightarrow CH_2 = CH_2$$

$$R\text{-}CH_2\text{-}\dot{C}H_2 \longrightarrow \dot{H} + R\text{-}CH = CH_2$$

$$\dot{R} + R\text{-}CH_2\text{-}CH_2R \longrightarrow R\text{-}H + \dot{R}\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}R$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


$$\dot{H} + R\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}R \longrightarrow H_2 + R\text{-}\dot{C}H\text{-}CH_2\text{-}R$$

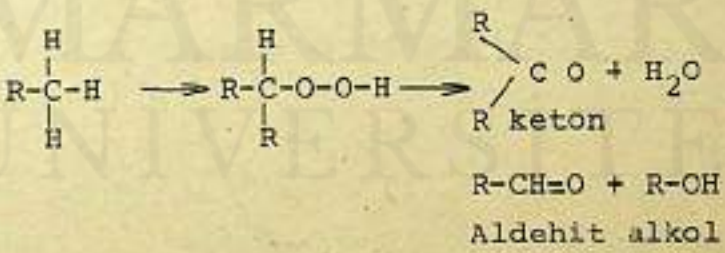
$$R\text{-}\dot{C}H\text{-}CH_2\text{-}R \longrightarrow R\text{-}CH = CH_2 + R$$

Motor yakıtı olarak kullanılan küçük moleküllü hidrokarbonların kraking işlemi ile elde edilmesi petrol endüstrisinde önem taşır.

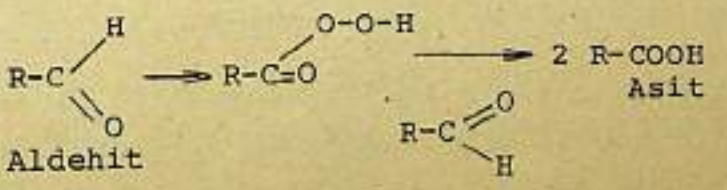
2) Oksidasyonlar

Oksijen, yüksek sıcaklıkta (600°) hidrokarbonları $CO_2$ ve $H_2O$ vermek üzere oksitler. Alkanların yanma ısısı yaklaşık olarak 11-13 kcal/g veya 157 kcal/$CH_2$ dir. Bu eksotermik reaksiyondan ısı ve mekanik enerji üretiminde yararlanılır.

Hava oksijeni ile yavaş yükseltgenmeye ise oksidasyon denir. Hidrokarbonlar oksidasyonla peroksit basamağı üzerinden yükseltgenebilirler.




Aldehitler asitlere yükseltgenir:



MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Görülüyorki hidrokarbonların yükseltgenme ürünleri alkol, aldehit, keton ve karboksilli asitlerdir. Bunlardan herhangi birinin baş ürün olarak ortaya çıkması reaksiyon şartlarının kontrolüne ve katalizörün seçimine bağlıdır. Teknikte yüksek alkoller ve asitlerin parafinlerden hazırlanması deterjan imalinde uygulanır.

3) Halojenleme, Klorlama

Radikal mekanizmasına göre yürüyen bir sübsti - tüsyon reaksiyonudur.

$Cl_2 \xrightarrow{\text{Isı veya ışık enerjisi}} 2Cl.$ başlama reaksiyonu

$Cl. + H\text{-}R \longrightarrow Cl\text{-}H + R.$

$R. + Cl_2 \longrightarrow R\text{-}Cl + Cl.$ Zincir reaksiyonu

$R\text{-}H + Cl_2 \longrightarrow R\text{-}Cl + H\text{-}Cl$ toplu sonuç

Klorlama gibi diğer halojenleme reaksiyonları eksotermdir. Halojenlerin sübtitüsyonları seçimli olmadığından neticede polisubstitüge ürünlerin karışımı ele geçer. Halojenlemede substitüsyon kolaylığı tersiyer hidrojen > sekonder hidrojen > primer hidrojen sırası ile artar.

4) Sülfoklorlama, Klorkarbonilleme

Sülfuril klorür (veya kükürt dioksit ve klor karışımı), fosgen gibi anorganik asitlerin klorürleri, ışık enerjisi yardımı ile alkanlardan elde edilir

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


$$R\text{-}H + SO_2Cl_2 \xrightarrow[(piridin)]{h\nu} R\text{-}SO_2Cl + HCl$$

$$R\text{-}H + COCl_2 \xrightarrow{h\nu} R\text{-}CO\text{-}Cl + HCl$$

Bu reaksiyonlar radikaller üzerinden yürür. Sübstitüsyonlar seçimli değildir. Hidrojenin sülfon grubu ile yer değiştirme kolaylığı tersiyer > sekonder > primer sırasına göredir. Klorürlerin hidrolizinden asitler ve asitlerin tuzları da deterjan olarak kullanılırlar.

5) Nitrolama

Hidrokarbonlar nitrat asidi ile gaz fazında nitrolanırlar. Radikal mekanizmasına göre yürüyen bu reaksiyonda yalnız izomerler değil, krakingten ileri gelen daha küçük moleküllü nitro bileşikleri de ele geçer.

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_3 \xrightarrow[HNO_3]{420^{\circ}C} \begin{cases} CH_3CH_2CH_2NO_2 \\ CH_2(NO_2)CHCH_3 \\ CH_3CH_2NO_2 \\ CH_3NO_2 \end{cases}$$

3.1.7. İzomerleşme

Bağ enerjilerinden hesaplandığına göre dallanmış alkanlar, termodinamik bakımdan normal alkanlardan daha kararlıdır. Ancak n-alkan'ın izoalkana dönüşmesi, aktivasyon enerjisinin yüksek-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

liğinden dolayı Lewis asitleri gibi katalizör kullanılmasını gerektirir.

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \xrightleftharpoons{AlCl_3\ 300^oC} CH_3-\underset{CH_3}{CH}-CH_3$$

n-butan (% 20) isobutan (% 80)

Bu yöntem teknikte yüksek oktanlı benzin elde etmede kullanılır.

3.1.8. Doymuş Hidrokarbonların, Alkanların, Genel Sentez Yöntemleri

1) Doymamış Hidrokarbonların katalitik indirgenmesi. Alken ve alkinler nikel, platin, palladyum gibi metallerin katalitik etkisiyle hidrojen katarak doymuş hidrokarbonlara dönüşürler.

$$R-CH=CH_2 \xrightarrow{Ni/H_2} R-CH_2-CH_3$$

$$R-C\equiv C-R \xrightarrow{Ni/H_2} R-CH=CH-R \xrightarrow{Ni/H_2} R-CH_2-CH_2-R$$

2) Wurtz Sentezi: Alkil halojenürler mutlak eterli ortamda metalik sodyum ile alkanları verirler. Bu yöntem simetrik alkanlar için uygundur, farklı alkil halojenürler kullanıldığı zaman izomerlerin oluşması nedeniyle verim düşer.

$$R-X+2Na+R-X \longrightarrow R-R+2NaX$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


$$3R\text{-}X + 6Na + 3R'\text{-}X \longrightarrow R\text{-}R + R\text{-}R' + R'\text{-}R' + 6NaX$$

R = alkil  X = halojen

Örnek:

$$CH_3\text{-}CH_2I + 2Na + I\text{-}CH_2\text{-}CH_3 \longrightarrow CH_3\text{-}CH_2CH_2\text{-}CH_3 + 2NaI$$

Etil iyodür  n-butan

3. Grignard Sentezi: Alkil halojenürler mutlak eter eterli ortamda magnezyum ile alkil-magnezyum halojenürleri verirler, Grignard reaktifi denilen alkil-magnezyum halojenürler su ve seyreltik asitli ortama alkanlara dönüşürler. Bu aksiyonla alkan zinciri uzatılabilir.

$$R\text{-}X + Mg \xrightarrow{\text{m.eter}} R\text{-}Mg\text{-}X$$

$$R\text{-}Mg\text{-}X + H_2O \xrightarrow{HCl} RH + MgXOH \quad \text{veya}$$

$$R\text{-}Mg\text{-}X + R'\text{-}X \xrightarrow{\text{m. eter}} R\text{-}R' + MgX_2$$

Örnek:

$$C_5H_{11}Br + Mg \xrightarrow{HCl} C_5H_{12} + MgOHBr$$

Pentan

$$C_5H_{11}MgBr + C_3H_7Br \longrightarrow C_5H_{11}\text{-}C_3H_7 + MgBr_2$$

Propil bromür  n-oktan

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

4. Kolbe Sentezi. Karboksilli asitlerin alkali tuzlarının sudaki derişik çözeltilerinin elektrolizi, alkanları verir.

$$2R\text{-}COOK + 2H_2O \longrightarrow R\text{-}R + 2CO_2 + H_2 + 2KOH$$

$$RCOONa\ R'\text{-}COONa + 2H_2O \longrightarrow R\text{-}R' + 2CO_2 + H_2 + 2NaOH$$

Örnek:

$$2C_5H_{11}\ COONa\ 2H_2O \longrightarrow C_5H_{11}\text{-}C_5H_{11} + 2CO_2 + H_2 + 2NaOH$$

Heksanoik asit sodyum tuzu — n-Dekan

3.1.9. Bazı Alkanlar

Metan, $CH_4$. Renksiz gaz, e.n.-184°C, k.n. -164°. Doğal gazda petrol kuyularından çıkan gazda ve havagazında büyük oranda bulunur. Bataklıklarda bitki sellülozunun bakteriler etkisiyle anaerobik fermantasyonunda meydana gelen gazların başlıca ürünü metandır, bu nedenle metana "bataklık gazı" denir.

Metan laboratuvarlarda alüminyum karbür veya metilmagnezyom iyodürün suyla reaksiyonundan elde edilebilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


$$Al_4C_3 + 12H_2O \longrightarrow 3CH_4 + 4Al(OH)_3$$

$$CH_3MgI + H_2O \longrightarrow CH_4 + MgI(OH)$$

Metan teknikte doğal gazdan ve petrolun kraking ürünlerinden sağlanır. Özellikleri: Metan gazı renksiz ve kokusuzdur, zehirli değildir, hava veya oksijen ile parlak olmayan bir alevle yanarak karbondioksit ve suya dönüşür. Metan hava ile ile karışıkken ateşlenirse şiddetle patlar,

$$CH_4 \longrightarrow C + 2H_2$$

Metan su buharı ile beraber nikel katalizör ($800^{\circ}$) üzerinden geçirilirse karbonmonoksit ve hidrojen karışımı verir. Sentez gazı denilen bu gaz karışımı çeşitli sentezlerde başlangıç maddesi olarak kullanılır.

$$CH_4 + H_2O \longrightarrow CO + 3H_2$$

Metan ayrıca formaldehit, metanol, asetilen, karbon sülfür, karbon tetraklorür ve siyanür asidi sentezlerinde başlangıç maddesi olarak kullanılır.

Etan, $C_2H_6$. Renksiz gaz, e.n. $-172^{\circ}C$ ve k.n. $-886^{\circ}C$. Metan gazı ile beraber petrol gazlarında bulunur. Hava ve oksijen içinde yanarak karbondioksit ve suya dönüşür.

Genel olarak petrolden sağlanır, ayrıca genel sentez yöntemleri ile elde edilebilir. Teknikte etan, halojenür türevlerinin elde edilmesinde kullanılır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


## 3.2. HALKA YAPISINDA ALKANLAR (KARBOKSİKLİK VEYA ALİSİKLİK BİLEŞİKLER)

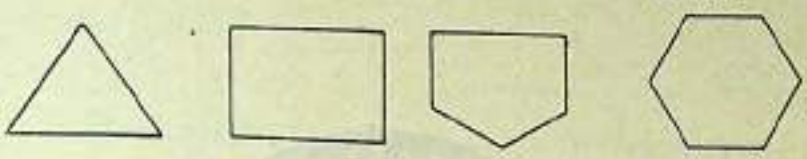
Dallanmış hidrokarbonların iki ucunun bir halka vermek üzere birleşmesinden meydana gelirler.Bu halkalardaki bütün karbon atomları doymuş durumdadırlar. Fiziksel ve kimyasal özellikleri bakımından düz zincirli alkanlara benzerler.

Tablo 3.2.1. Siklo-Parafin homolog sırasının bir kısmı

| Karbon Atomu Sayısı | Adı | Kaynama Noktası °C | Erime Nokt. °C | Yoğunluğu d/t |
|---|---|---|---|---|
| 3 | Siklopropan | -33 | -127.56 | 0.689/-40° |
| 4 | Siklobutan | +12 | -80 | 0.7038/0° |
| 5 | Siklopentan | 49.3 | -94.4 | 0.7454/28 |
| 6 | Sikloheksan | 80.8 | 6.4 | 0.7787/20° |
| 7 | Sikloheptan | 117 | -12 | 0.8100/20 |
| 8 | Siklooktan | 145-146 | 14 | 0.8304/20 |
| 9 | Siklononan | 170-172 | - | 0.7733/16 |
| 10 | Siklodekan | 201 | 9.5 | 0.8580/20 |
| 11 | Sikloundekan | 184.5 | - | 0.8128/20 |
| 12 | Siklododekan | 118/18mm | 61 | 0.8223/75 |
| 13 | Siklotridekan | 112-113/9mm | 18 | 0.861 /20 |
| 22 | Siklodokosan | 212/16mm | 46 | 0.8174/75 |
| 23 | Siklotrikosan | 162/0.4mm | 56 | 0.8280/60 |
| 30 | Siklotriakontan | 230/0.2mm | 56 | 0.8180/77 |

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


3.2.1. Adlandırılmaları: n-Parafinlerin adlarının başına siklo (Cyclo-) eki getirilerek yapılır. Genel formülleri $C_nH_{2n}$'dir.



Siklopropan Siklobutan Siklopentan Sikloheksan

3.2.2. Genel Özellikleri

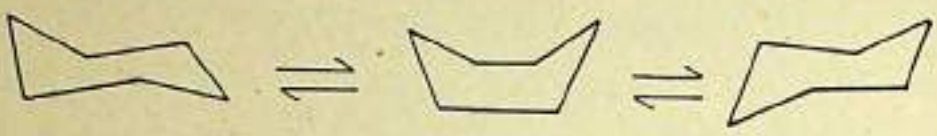
Sikloalkanlar ve türevlerinin kimyasal ve fiziksel özellikleri n-alkanlara benzemekle beraber, halka büyüklüğüne göre özelliklerinde önemli değişmeler görülür.

Sikloalkanların, aynı karbon sayılı alkanlara göre erime noktaları 35-100°C, kaynama-noktaları 10-25°C ve yoğunlukları % 20 kadar fazladır.

Sikloparafinlerin kararlılık ve aktifliklerindeki fark, ilk defa Baeyer tarafından açıklanmıştır. Siklopropan ve siklobutanda, bağlar arası açının (60°, 90°) tetraheder açısından (109,28°) farklı olması, molekülde bağlar arası bir gerginlik oluşturur. Bu gerginlik, üç ve dört üyeli karbosiklik halkaların aktifliğine ve kararsızlığına neden olur. Siklopentan ve sikloheksanda, bağ açıları (108°-120°) tetraheder açısına yakın olduğundan, bu bileşikler dayanıklıdır ve kolay reaksiyona girmezler.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Teoriye uygun olarak sikloheksan molekülünün gergin halde olmayan üç konformeri mümkündür.



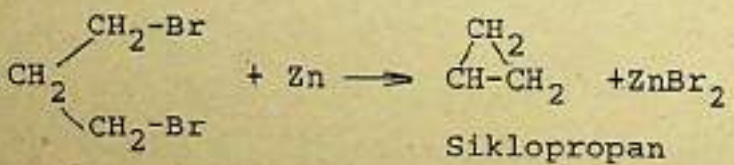
Koltuk(chair) Kayık (boat) Koltuk (chair)

Bu konformerler kolayca birbirine çevrilebilir. Substitute olamamış sikholeksanda iki koltuk şekli identiktir. Koltuk şekilleri enerji bakımından tercih edilir.

### 3.2.3. Sikloalkanların Genel Elde Edilme Yöntemleri

Alisiklik bileşikler, alifatik bileşiklerden halka kapanması yolu ile elde edilirler.

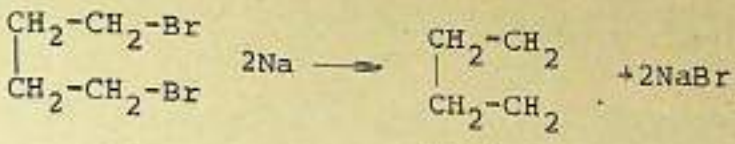
1. Alkanların α,ω-dihalojen türevlerinin,sodyum veya çinko ile reaksiyonu ile elde edilirler. Örneğin, 1,3-dibromopropanın çinko ile reaksiyonundan siklopropan ve 1,4-dibromobutandan sodyum etkisiyle siklobutan elde edilir. Bu yöntemle en fazla altı üyeli alisilik parafinler elde edilir.




Siklopropan

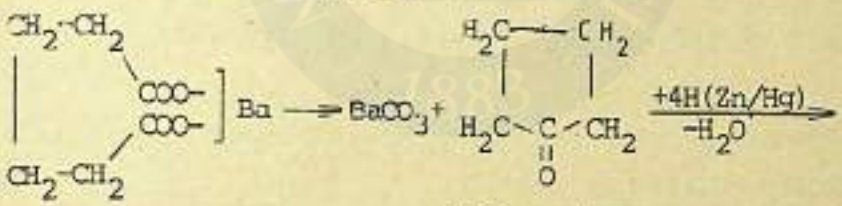
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



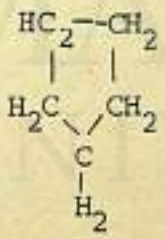


Siklobutan

2. Dikarboksilli asitlerin kalsiyum veya baryum tuzlarının destilasyonundan elde edilen siklik ketonlar indirgenerek sikloalkanlara dönüştürülür. Örneğin, heksandioik asit kalsiyum tuzunun destilasyonundan elde edilen siklopentaton hazırlanır. Clemmensen indirgenmesi ile siklopentan, glutarik asit baryum tuzu ve siklopentanon üzerinden elde edilir.

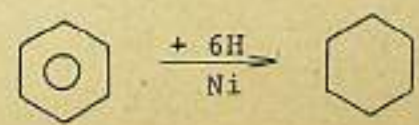


Siklopentanon



Siklopentan

3. Altı üyeli alisiklik hidrokarbonlar, benzer ve türevlerinin indirgenmesi ile elde edilirler.



Benzen Sikloheksan

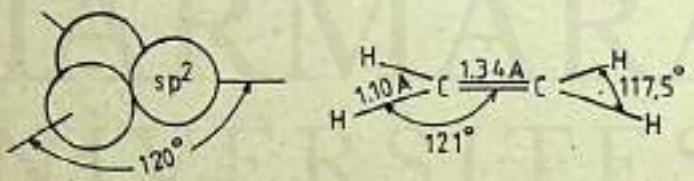
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

## 3.3. DOYMAMIŞ HİDROKARBONLAR

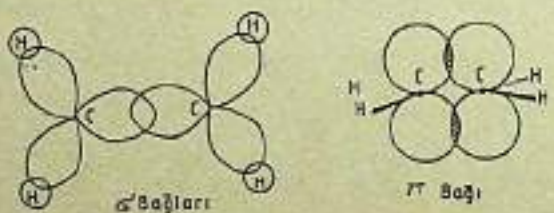
Yapılarında çift bağ veya üçlü bağ bulunan hidrokarbonlardır. Çift bağlı olanlar Alken ve üç katlı bağa sahip olanlar Alkin sınıfını oluşturur.

### 3.3.1. ALKENLER

Yapılarında en az bir çift bağ bulunan doymamış hidrokarbonlarlardır. Alkenleri karakterize eden çift bağ; $sp^2$ hibrit düzenindeki iki karbon atomunun birer hibrit orbitali ile hibritleşmeye katılmayan n orbitalinin gerişimiyle oluşan bir sigma ($\sigma$) ve bir pi ($\pi$) bağından meydana gelir. En basit alken iki karbon ve dört hidrojen atomundan oluşan etilendir.



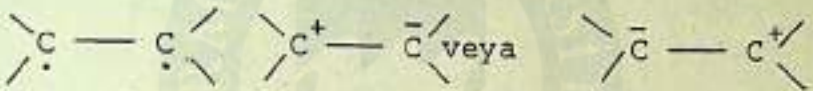

Şekil 3.1. $sp^2$ hibrit orbitali ve etilen molekülü.




Şekil 3.2.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Bağ enerjilerine gelince C-C (tek bağ) 83 kal/mol iken C=C (çift bağ) 143 kal/mol'dür. Yani iki katı değildir. Bunun nedeni çiftbağı yapan p-orbitallerinin σ bağını oluşturan orbitaller gibi tam üst üste çakışmadıklarından yeterince sağlam olmamalarıdır. Isı ve özellikle ışık gibi dış etkenler ile π elektronları karbon atomlarını üzerinde kayarak heterolitik veya homolitik bağ açılması yaparlar.




Homolotik Heterolitik

3.3.2. Çift Bağlı Bileşiklerde İzomeri

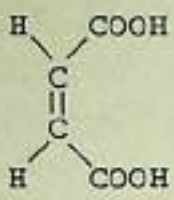
Alkenlerde hem yapı isomerisi hemde yer isomerisine rastlanır. Çift bağlı bileşiklerin yapı isomerlerinde atomların bağlanma yerleri değişiktir.

$CH_3-CH_2-CH=CH_2$ $CH_3-CH=CH-CH_3$

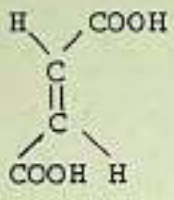
3.3.3. Çift Bağlı Bileşiklerin Geometrik İzomeri

Stereo izomeri ilk defa etilen molekülünde etilen molekülünde Van't Hoff (1874) tarafından farkedilmiş ve 1887 de Wislicenus'un maleik asit ve fumarik asit üzerinde yaptığı çalışmalarla kanıtlanmıştır.

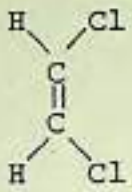
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



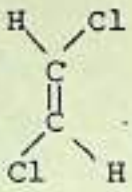
Maleik asit
cis-buten - dioik asit



Fumarik asit
trans-butendioik asit



1,2-Dikloretilen cis-
k.n.:60,3°C



trans-
k.n:47,7°C

Çift bağlı bileşiklerde hidrojen atomlarından ikisi başka atom veya gruplarla yer değiştirdiğinde farklı konfigurasyonda iki şekil elde edilir. Bu izomerlerin birinde yeni giren grupların ikisi de molekül düzlemi üzerinde aynı tarafta kalmıştır. Buna cis-şekli denir. Diğer izomerde ise gruplar birbirine göre yine molekül düzlemi üzerinde fakat aksi taraflardadır. Buna da trans şekli adı verilir. Cis-, trans-izomerlerinde substituentler arasındaki uzaklık da farklıdır. Örneğin 1,2-diklor etilende, cis- ve trans-izomerlerinin klor atomları arasındaki uzaklık X ışıkları difraksiyon metodu ile ölçülmüş, cis-şekli için 3,7 $A^{o}$, trans-şekli için 4,7 $A^{o}$ bulunmuştur.

Trans bileşiklerinin erime noktaları da bunlara karşılık gelen cis-izomerlerinden daha yüksektir.

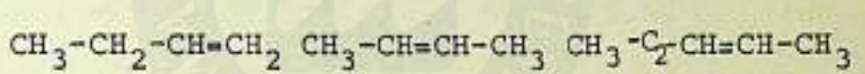
### 3.3.4. Alkenlerde Adlandırma

Bir alkenin adlandırılmasında aşağıda verilen IUPAC kaideleri dikkate alınır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

1. Karbon-karbon çift bağı bulunan en uzun zincir seçilir ve eşdeğer alkanın (an) son hecesi yerine "en" hecesi getirilerek isimlendirilir. Etan-eten butan-buten... gibi. Alken homolog sırasının ilk iki üyesi için genellikle etilen, propilen isimleri kullanılır.

2. Çift bağın yeri numara ile belirtilir. Numaralandırma çift bağ taşıyan karbon atomları en küçük sayıyı alacak şekilde yapılır ve sadece ilkinin yeri belirtilir.



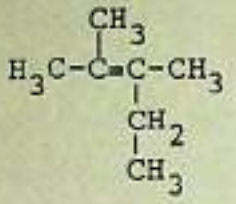
1-Buten 2-Buten 4-Metil-2-penten

$H_2C=CH_2$ eten (bu maddeye etilen denmesi daha geneldir).

$H_2C=CH-CH_3$ propen, $H_2C=CH-CH_2-CH_3$ buten-1, $H_3C-CH=CH-CH_3$ buten-2, $H_2C=CH-CH=CH_2$ butadien-1,3 $H_2C=C=CH-CH_3$ butadien -1,2

3. Dallanmış moleküllerde önce bağlı alkil grubunun yeri sayısı ile belirtilir sonra çift bağın bulunduğu en uzun karbon zincir alkenin esas adı olarak verilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



2,3-dimetilpenten-2

4. Alkenlerden bir hidrojen çıkmasıyla meydana gelen substitüent genelde alkenil adını alır.

| $H_2C=CH-$ | $CH_2=CH-CH_2-$ | $CH_3-CH=CH-$ |
|---|---|---|
| Etenil (vinil) | 2-Propenil (alil) | 1-Propenil |

3.3.5. Alkenlerin Fiziksel Özellikleri

Tablo 3.3.1. de alkenlerde homolog sıra ve diğer bazı özellikler verilmiştir. Genel formülleri $C_nH_{2n}$ dir. Siklo alkenler ise $C_nH_{2n-2}$ formülüne uyarlar. Bir molekülde birden fazla çift bağ bulunduran polienlerden; dienler, ayrı bir bölemde ele alınacaktır.

Alkenlerin fiziksel özellikleri, alkanlarınkine çok benzer. Dört karbonluya kadar olan gaz, sonra gelenler sıvıdır ve yoğunlukları sudan azdır. Daha büyük moleküllüler ise katıdır. Moleküller arasında sadece Van der Waals çekim kuvvetleri vardır. Bu nedenle kaynama noktaları oldukça düşüktür. Apolar maddeler olduklarından suda çözünmezler. Ancak benzen, eter, kloroform

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


gibi organik çözücülerde çözünürler. Cis-izomerleri çok az bir dipol özellik gösterdiklerinden, trans-izomerlere oranla daha yüksek sıcaklıklarda kaynaklar.

Tablo: 3.3.1. Alkenlerin homologları ve bazı özellikleri

| Alkenin Adı | Molekül Formülü | Açık Formülü | E.n. °C | K.n. °C |
|---|---|---|---|---|
| Eten | $C_2H_4$ | $CH_2=CH_2$ | -169 | -102 |
| Propen | $C_3H_6$ | $CH_2=CH-CH_3$ | -188 | - 47 |
| | | $CH_2=CH-CH_2-CH_3$ (1-Buten) | -130 | - 6,5 |
| Buten | $C_4H_8$ | $CH_2=C(CH_3)-CH_3$ (2-metil propen) (izo-butilen) | -140 | - 7 |
| | | $CH_3-CH=CH-CH_3$ (2-buten)[1] | -138,9 / -105,5 | Cis: +4 / Trans: +1 |
| | | $CH_2=CH-CH_2-CH_3$ (1-penten) | -138 | 4 |
| | | $CH_2=C(CH_3)-CH_2-CH_3$ (2-metil-1-buten) | -173,5 | 31 |
| Penten | $C_5$10 | $CH_2=CH-CH(CH_3)-CH_3$ (3-metil-1-buten) | -168,5 | 20 |
| | | $CH_3-CH=CH-CH_2-CH_3$ (2-penten)[1] | Cis:-151 / trans-136 | 36,9 / 36,9 |

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

(Tablo 3.3.1. devamı)

| | | |
|---|---|---|
| $CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=CH-CH_3$ (2-metil-2-buten) | -137,7 | 38,5 |

1) 2-buten ve 2-pentenin cis-trans izomerleri vardır.

### 3.3.6. Alkenlerin Kimyasal Özellikleri

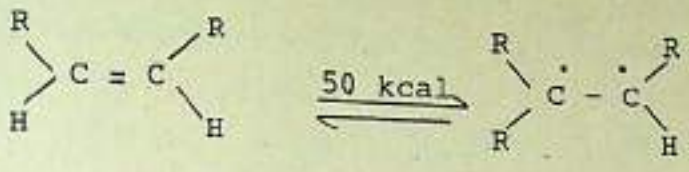
Alkenlerin kimyasal özellikleri çift bağlı karbon atomları nedeniyle alkanlardan farklıdır. Karbon-karbon çift bağı kuvvetli σ bağı ile zayıf π bağından oluşur. Özellikle π bağının açılmasıyle kolaylıkla çeşitli reaksiyonlar verirler.

### 3.3.7. Karbon-Karbon Çift Bağındaki Orbitali İki Temel Özellik Gösterir

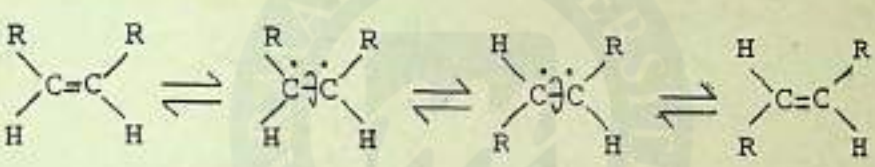
1) Serbest dönmeyi engeller, 2) Elektrofilleri bağlar, yani elektron yoğunluğu az olan çekirdeklere ilgisi vardır.

Cis-trans izomerisi ile oluşan stereoizomerler birbirlerine dönüşebilir ve katılma reaksiyonları verebilirler. Karbonlar arasındaki π bağının ayrışması için ortalama 83 kcal/mol-lik bir enerji gerekirken π bağının bölünmesi için 50 kcal/mol harcanır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


Bu tür bölünme ışık veya ısı enerjisi ile sağ - lanabilir. Neticede tek bağ etrafında serbest dönme imkânı doğacağından cis-trans izomerleri birbirine dönüşebilir.



3.5.8. Alkenler İçin İki Tip Reaksiyon Karakteristiktir

I - Katılma reaksiyonları,
II- Polimerleşme reaksiyonları.

I- Katılma Reaksiyonlar: Çift bağlı bileşiklerin bir özelliğidir. Katılma şartlara göre heterolitik veya homolitik şekilde olabilir. Heterolitik reaksiyonlar daha çok polar çözücüler içinde, homolitik reaksiyonlar ise polar olmayan çözücüler içinde başka radikaller yanında veya buhar fazında ışık etkisi ile oluşabilir.

I.1- Hidrojen Katılması

Alkenler basınç altında ince dağılmış platin, palladyum ve nikel gibi katalizörler etkisiyle kolaylıkla hidrojen katarak alkanlara dönüşürler.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



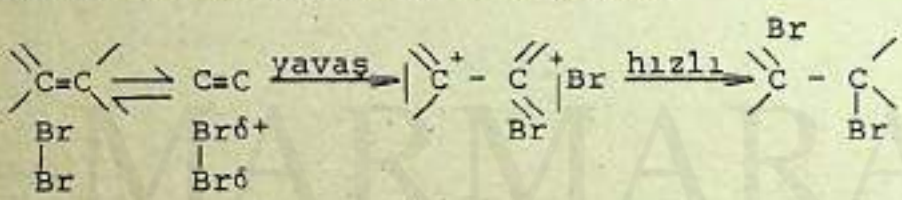
Katılma genellikle cis-konumunda maddeler verir.

$$CH_2{=}CH_2 + H_2 \xrightarrow{Ni} H_3C{-}CH_3$$

Etilen Etan

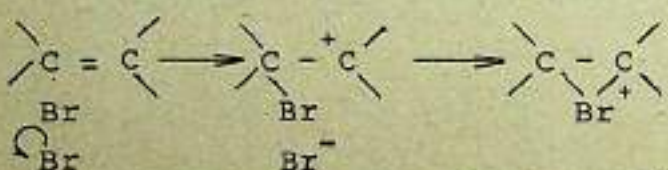
2. Halojen Katılması:

Halojenin alken molekülüne katılması iki basa - makta gerçekleşir. Alken molekülünün π bulutuna yaklaşan halojen, örneğin $Br_2$ molekülü, elektronlarının etkisi ile önce polarize olarak π kompleksi verir. Aynı zamanda çift bağ açılarak brom atomunu bir π bağı ile bağlar. Diğer karbon atomu karbonyum iyonu şeklinde kalamaz ve hızlı bir adım ile bromür iyonunu bağlar.




π-kompleksi

Çift bağlı bileşiklerde halojen, özellikle $Br_2$ katılmasında ara ürünün bir π kompleksinden ziyade bromonyum iyonu şeklinde olduğu da kabul edilir.




Bromonyum iyonu

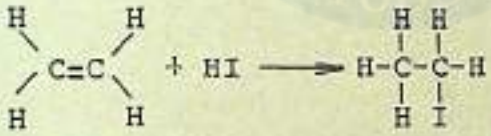
Bu tip katılma reaksiyonları polar çözücü içinde,

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


güneş ışığı olmayan bir ortamda özellikle bir Lewis asidi ($FeBr_3$) yanında meydana gelir. Eğer işlemler güneş ışığı altında, buhar fazında ve reaksiyon kabının içi polar olmayan bir madde, örneğin, parafin ile kaplı ise, reaksiyon radikaliktir. Bu reaksiyon çift bağlı bileşiklerin kalitatif tanınma ve çift bağ sayısını kantitatif olarak saptamak için kullanılır.

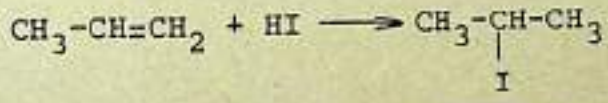
3. Halojen Asidi Katılması

Önce protonun katılmasıyla bir π kompleksi ve sonra halojenürün bağlanması ile substitüye bir alkan türevi oluşur. Katılma kolaylığı asitin artan kuvveti ile HF<HCl<HBr<HI yönünde büyür.



Etilen Etiliyodür

Eğer bileşik propilen gibi asimetrik bir alken ise, halojen asidi katılması Markownikov kuralına göre olur.

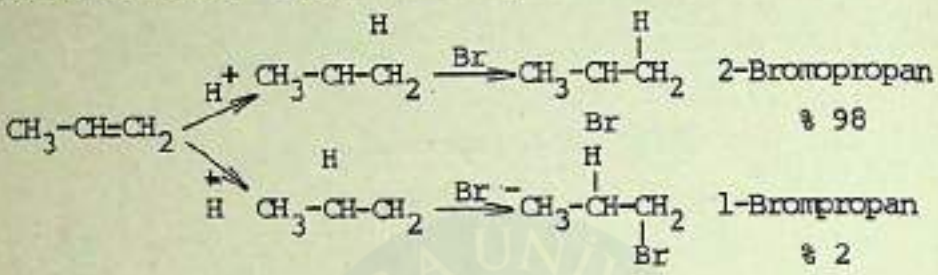


Propilen İzopropiliyodür

Markownikov kuralı: Çift bağlı iki karbon atomu farklı sayıda hidrojen atomu taşıyorsa, halojen az sayıda hidrojen taşıyan karbon atomuna

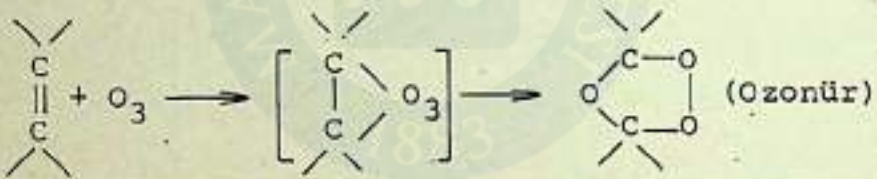
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

bağlanır. Örneğin propilene HBr katılması iki ürün verecek şekilde oluşur.

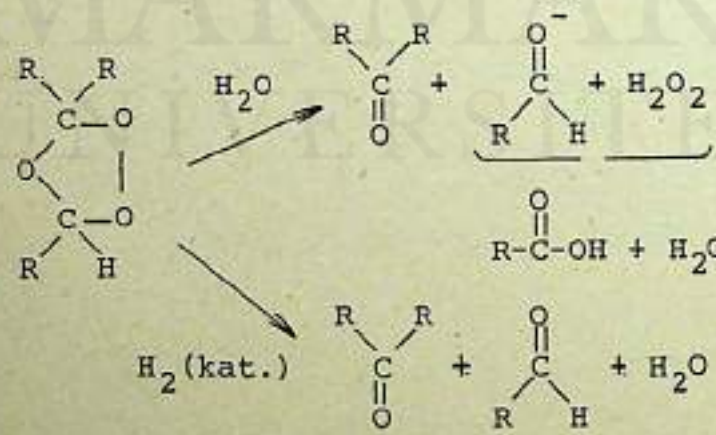



3- Ozon Katılması

a- Ozon çift bağlara katılarak ozonür verir:




Ozonürler siklik peroksit yapılı, yağ kıvamında patlayıcı maddelerdir. İzole edilemeden hidroliz veya katalik hidrojenleme ile parçalanırlar.




Parçalanma ürünü olarak aldehit oluşuyor ve bunun ele geçmesi isteniyorsa bir mol ozonüre bir mol hidrojen kullanarak redüktif parçalanma yapılır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


Reaksiyon ürünlerinden, permanganatla olduğu gibi, çift bağların moleküldeki yerleri bulunur.

II- Alkenlerin Polimerleşme Reaksiyonları

Polimerleşme uygun koşullarda n tane molekülün çift bağlarının açılarak ardarda bağlanmasını sağlayan reaksiyonlara denir. Reaksiyon koşulları ve çift bağın polarlığı, polimerleşmede etkin rol alır. Polimerleşme ile a) radikal yoldan olabileceği gibi, b) asit veya baz katalizi de olabilir.

a) $n\,CH(R)-CH_2 + n\,CH(R)-CH_2 \longrightarrow n\,\dot{C}H(R)-\dot{C}H_2 + n\,\dot{C}H(R)-\dot{C}H_2$

$\longrightarrow (-CH(R)-CH_2-CH(R)-CH_2)_n$

b) $CH_2=CH_2 + H^+ \xrightarrow{\text{(asit katalizörü)}} H-CH_2-\overset{+}{C}H_2 \xrightarrow{CH_2=CH_2}$

$CH_3-CH_2-CH_2-\overset{+}{C}H \xrightarrow{n\,CH_2=CH_2}$

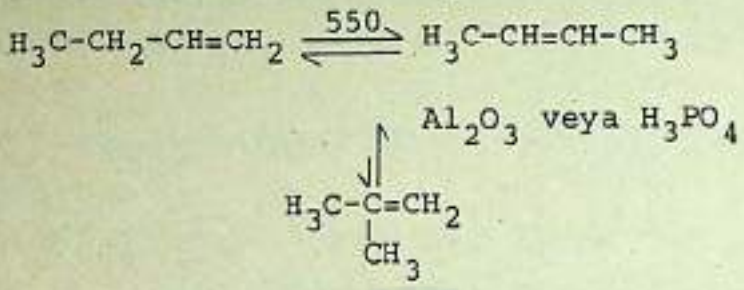
$CH_3-CH_2-(CH_2-CH_2)-CH_2-CH_2-$

Polietilen (Politen)

III. İzomerleşme

Piroliz sıcaklığına yakın derecelerde çift bağ kayması, asitlerin katalizörlüğü ile alkil grubu göçü (dallanma) şeklinde olur.

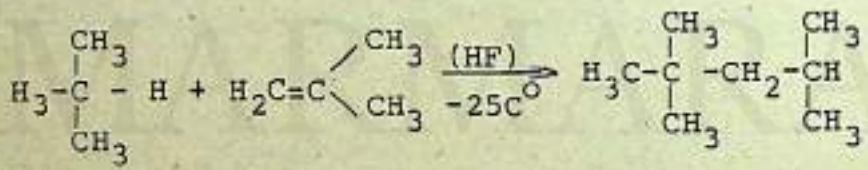
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ




İzomerleşme ve dehidrojenlenme teknikte Kraking reaksiyonlarında kullanılır. Örneğin, benzinlerin oktan sayıları bu yöntemle yükselmiş olur

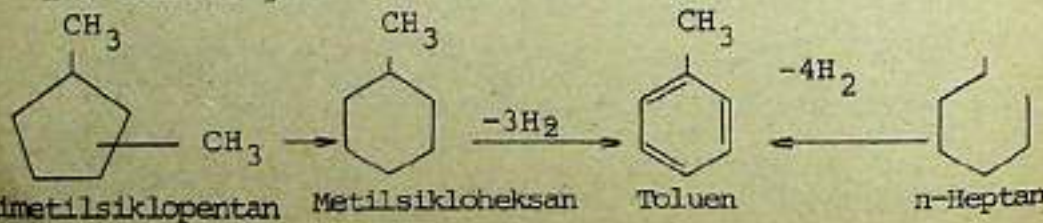
IV. Alkillenme

Bir alkan bir alken'e katılarak alkillenebilir. Bu reaksiyon hidrokarbonların motor yakıtı olarak kullanılmağa elverişli sıvı hidrokarbonlara dönüştürülmesinde uygulanır.




V. Aromatikleşme

Petrol'ün $C_6$, $C_7$, $C_8$ hidrokarbonları katalizörlerle izomerleşme, dehidrojenlenme ve siklode - hidrojenlenmeye uğratılarak aromatik hidrokarbonlar haline getirilirler.



MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


VI. Olefinlerin Karbonilleştirilmesi

Okso-sentezi, Reppe tarafından doymamış sistemlere uygulanan bir yöntem olup, karbonil grubu bulunan bileşikler elde edilir. Bu reaksiyonda alken baskı altında CO ve $H_2$ karışımı ve kobalt karbonil katalizörü ile ısıtılır.

$$CH_2=CH_2 + CO + H_2 \longrightarrow CH_3-CH_2-C(=O)H$$

3.3.9. Alkenlerin Genel Sentez Yöntemleri

Alkenler genellikle, alkanlar veya alkan türevlerinden eliminasyon reaksiyonu ile elde edilirler.

1- Alkollerin dehidrasyonu: Alkoller derişik sülfat asitli ortamda 150-170°C de su kaybederek alkenlere dönüşürler.

$$CH_3-CH_2-OH + H_2SO_4 \xrightarrow{-H_2O} CH_3CH_2-O\ SO_3H \xrightarrow{150^\circ} CH_2=CH_2+H_2SO_4$$

Etanol — Etil hidrojen sülfat — Etilen

2- Dehidrohalojenleme. Alkil halojenürlere etanollü potasyum hidroksit etkisiyle alkenler elde edilir.

$$CH_3-CH_2-CH_2-Br + KOH \xrightarrow{C_2H_5OH} CH_3-CH=CH_2 + KBr + H_2O$$

Propil bromür — Propen

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

3. Dehalojenleme. Alkanların 1,1 veya 1,2-dihalojen türevleri metanollu ortamda çinko tozu etkisiyle iki halojen atomu kaybederek alkenlere dönüşürler.

$$CH_3-CH_2-CH_2-CHBR_2 + Zn \xrightarrow{CH_3OH} CH_3-CH_2-CH=CH_2 + ZnBr_2$$

1,1-Dibrombutan — 1-Buten

$$CH_3-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH_2}} + Zn \xrightarrow{CH_3OH} CH_3-CH=CH_2$$

3.3.10. Bazı Alkenler

Etilen: $H_2C=CH_2$

Etilen havagazında, yer gazlarında ve petrolün kraking (parçalanma) ürünleri arasında bulunur. Etilenin belli temperatür ve baskı altında Ziegler katalizörü (aluminyum triklorür ve titan tetraklorür) etkisiyle polimerize olur ve polietilen elde edilir.

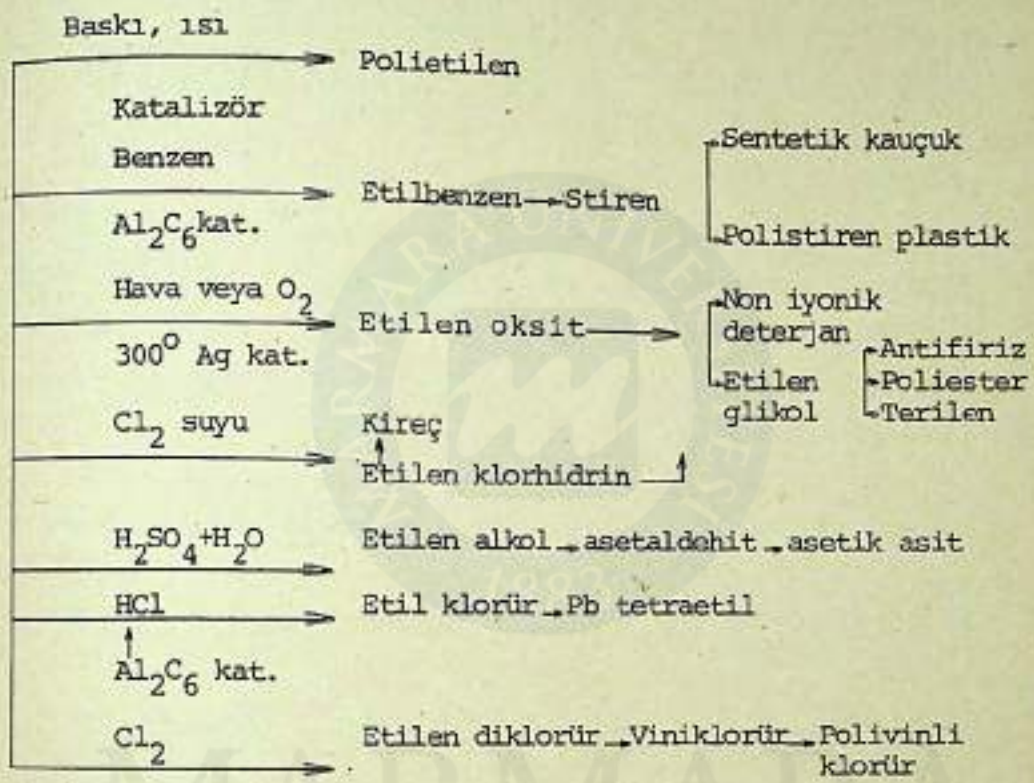
$$n(CH_2=CH_2) \xrightarrow{\text{Ziegler kat}} -\left[-CH_2-CH_2-\right]_n-$$

Etilen — Polietilen

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Çizelge 3.3.10.1. Etilenden elde edilen başlıca ürünler




Asit ve bazların etkisine dayanan ve elektrik izolatörü olan polietilen elektrik kablolarında ayrıca çok ince saydam tabaka halinde gıda maddelerinin paketlenmesinde kullanılır. Etilen gazından meyvaların hızla olgunlaştırılmasında yararlanır. Çizgele 3.3.10.1'de etilen üzerinden elde edilen önemli teknik ürünler görülmektedir.

### 3.3.11. Bazı Polienler

Birden fazla çift bağa sahip bileşiklerdir.Çift bağ sayısı (en) hecesinden önce eklenen di, tri

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


tetra gibi sayılarla belirtilir. İki çift bağ taşıyan hidrokarbonlara dienler veya alka-dienler denir. Genel formülleri $C_nH_{2n-2}$ olan dienlerde çift bağların birbirine olan uzaklığı bir yapı izomerine ve fiziksel kimyasal özelliklerde farklılığa neden olur.

Yanyana çift bağı bulunan alkadienler kumule (ardışık), bir ara ile çift bağa sahip olanlar konjuge (eşlenik), iki çift bağ arasında en az iki tek bağ bulunanlar izole (ayrışık) dienler olarak adlandırılır.

$H_2C=CH-CH-CH=CH_2$ 1.4-pentadien, izole çift bağ (ayrışık)

$H_2C=CH-CH=CH_2$ 1.3-butadien, konjuge çift bağ (eşlenik)

$H_2C=C=CH_2$ (propadien) allen, kümüle çift bağ (ardışık)

Poienler de alkenler gibi kolaylıkla katılma reaksiyonu verirler. Konjuge dienler katılma reaksiyonunda bir özellik gösterirler, bu da ilk katılmanın 1,4-yerlerinde olmasıdır. Örnek olarak butadien verilebilir.

$$H_2C=CH-CH=CH_2 \xrightarrow{Br_2} H_2\overset{Br}{C}-CH=CH-\overset{Br}{C}H_2$$

1,4-Butadien 1,4-Dibrom-2-buten

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


Butadien

Normal şartlarda gaz halinde bulunur. k.n. 4.4°C kolaylıkla polimerize olduğu için teknik bakımdan önemlidir. Çeşitli sentez yöntemlerinden biri butanın katalitik dehidrogenasyonudur.

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \xrightarrow[600^\circ,-H_2]{Cr_2O_3/Al_2O_3} \begin{cases} CH_3-CH=CH-CH_3 \\ CH_2=CH-CH_2-CH_3 \end{cases}$$

$CH_2=CH-CH=CH_2$

1,3-Butadien

$$n\left[CH_2=CH-CH=CH_2\right] \xrightarrow{Na} -\left[CH_2-CH=CH-CH_2\right]-$$

1,3 Butadien — Buna kauçuğu

Buna kauçuğu olarak adlandırılan bu polimer sentetik kauçuk olarak çok kullanılır.

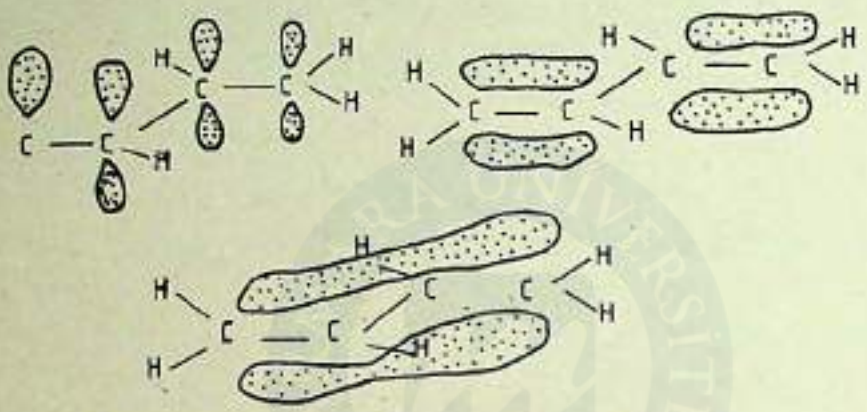
3.3.12. Konjuge Dienlerin Reaksiyonları

Konjuge dienler diğer doymamış bileşikler gibi katılma ve polimerleşme reaksiyonları verirler. Bu reaksiyonlara imkan veren temel özellik, etilende olduğu gibi $sp^2$ hibritine katılmayan $p_z$ orbitalinin molekül yüzeyi üzerinde yayılarak Şekil 3.3.12. sınır formülleri ile gösterilen yapılardır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



$$\left[H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2 \longleftrightarrow H_2\overset{+}{C}{-}CH{=}CH{-}\overset{-}{C}H_2 \longleftrightarrow H_2\overset{-}{C}{-}CH{=}CH{-}\overset{+}{C}H_2\right] \qquad H_2\overset{\cdot}{C}{-}CH{=}CH{-}\overset{\cdot}{C}H_2$$



Şekil 3.3.12. Konjuge dienlerin sınır formülleri

Bu şekilde molekül yüzeyine ve bütün karbon atomlarına ait olacak tarzda yayılmış bulunan elektronlarına delakalize elektronlar denir.

I. Katılma reaksiyonları: Konjuge dienlerden örneğin butadiene brom katılması iki farklı dien türevi verir.

I-1,2 ve 1.4- Katılması: Butadienin sınır formülleri yazıldığında ortaya çıkan karbonyum iyonu rezonans yapabildiğinden Br atomu pozitif yüklü karbona iki şekilde katılabilir:

$$H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{\overset{+}{B}r{-}Br^-}$$

$$\left[Br{-}CH_2{-}\overset{+}{C}H{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow Br{-}{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}\overset{+}{C}H_2\right.$$

$$\xrightarrow{Br^-} BrCH_2{-}CHBr{-}CH{=}CH_2 + BrCH{-}CH{=}CH{-}CH_2Br$$

(az) (çok)

1,2 Btadien 1,4-Butadien

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


Yüksek temperatürde, polar çözücüler içinde, asit katalizörlerle reaksiyon 1,4 katılması şeklindedir. Düşük temperatürde, polar çözücüler içinde 1,2 katılması, gaz fazında ise sadece 1,4 katılması görülmüştür.

2- Konjuge sistemlerin ve doymamış moleküllerin (çift veya üçlü bağı olan) birbirlerine altılı bir halka vermek üzere cis-1,4, katılmalarına Diels-Alder reaksiyonu veya "dien sentezi" denir.
Bu reaksiyon çift bağların konjuge olup olmadığını da belirtir.


Butadien

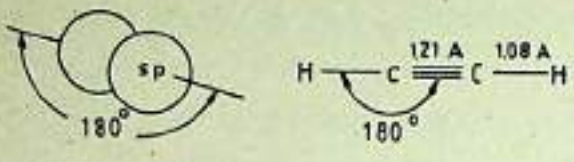

Etilen


Sikloheksen

## 3.4. ASETİLEN SINIFI HİDROKARBONLARI - ALKİNLER

Alkinlere, grubun ilk üyesinin özel adından esinlenerek, asetilen sınıfı hidrokarbonları da denir.
Alkinleri karakterize eden üçlü bağ sp hibrit düzenindeki iki karbon atomunun birer hibrit orbitalleri ve hibritleşmeye katılmayan ikişer p orbitallerinin girişimi ile oluşan bir sigma ($\sigma$) ve iki pi ($\pi$) bağından meydana gelir. Bu üçlü bağda iki karbon arasındaki uzaklık alkan ve alkenlerde olduğundan daha kısadır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ




Şekil 3.4.1 . sp hibrit orbitali ve asetilen molekülü

Alkan ve alkenlere göre asetilen molekülü asit özelliği gösterir ve metallerle tuz verebilir. Asetilen karbon atomlarının hibritinde s orbitalindeki elektronların payı diğer iki hibrit tipindekilerden ($sp^2$ ve $sp^3$) daha fazladır. Daha düşük enerji seviyesinde olan s elektronları çekirdek tarafından daha kuvvetle çekileceğinden karbon atomunun elektronegatifliğin artar. Bu durum C-H bağına bir polarlık kazandırmaktadır. Neticede asitlik sırası $sp > sp^2 > sp^3$ olur.

Örneğin; Asetilen bakır veya gümüş tuzlarının amonyaklı çözeltilerinden geçirilirse bakırasetilür, $Cu_2C_2$, ve gümüş asetilür, $Ag_2C_2$, elde edilir.

$$2|Ag(NH_3)_2|^+NO_3^- + H-C\equiv C-H \longrightarrow \underset{\text{Ag asetilür}}{AgC\equiv CAg} + 2NH_4NO_3 + 2NH_3$$

müş asetilürün reaksiyonu asetilenin kantita-
t tayini için kullanılır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

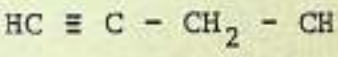


### 3.4.1. Alkinlerde Adlandırma

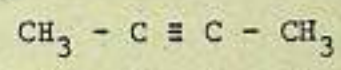
Alkinlerin adlandırılmasında IUPAC kaideleri uygulanır.

1. Karbon-Karbon üçlü bağını taşıyan en uzun zincir seçilir ve aynı karbon zincirine sahip alkanın adının son "an" hecesi yerine "in" hecesi getirilerek adlandırılır. Etin, propin, butin gibi. Üçlü bağın birden çok olması halind örneğin, butadiin, heksatriin gibi, isimler verilmesi.

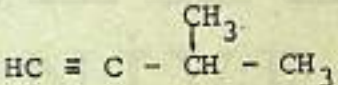
2. Üçlü bağın yeri sayısı ile belirtilir. Numaralandırma üçlü bağ en küçük sayıyı alacak şekilde yapılır.



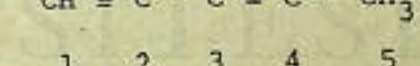
1- Butin



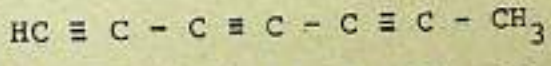
2-Butin



3-Metil-1-butin



1,3-Pentadiin



1,3,5-Heptatriin

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


3. Molekülde hem ikili hem üçlü bağ bulunması halinde "en" eki önce "in" eki sonra gelecek şekilde adlandırılır.

$HC \equiv CH - C \equiv CH$ $\quad$ $H_3C-CH=CH-C\equiv C-CH_3$

1 2 3 4 $\quad$ 1 2 3 4 5 6

1-Buten-3-in $\quad$ 2-Heksen-4-in

4. Alkinlerden bir hidrojen çıkmasıyla oluşan substitüente genel olarak alkinil denir.

$-C \equiv CH$ $\quad$ $-C \equiv C-CH_3$ $\quad$ $-CH_2-CH_2-C \equiv CH$

Etinil $\quad$ 1-Propenil $\quad$ 3-Butenil

3.4.2. Alkinlerin Fiziksel Özellikleri

Alkinlerin fiziksel özellikleri alkanlara ve alkenlere benzer. Çizelge 3.4.2. de görüldüğü gibi küçük moleküllü alkinler, gaz, yüksek moleküllüler sıva halde bulunurlar. Karbon sayısının artmasıyla kaynama noktası yükselir, dallanma ise kaynama noktasını düşürür. Su ile karışmazlar.

İlk üyesi asetilen olan homolog seride karbon atomları üç bağlı bağlanmıştır. Serinin genel formülü $C_nH_{2n}$-2'dir. Hem kömürden hem petrolden bol miktarda elde edilen asetilen ve bileşiklerinin kullanılması alanları geniştir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Çizelge 3.4.2. Alkinlerin Adlandırılması ve Bazı Özellikleri

| Molekül Formülü | Açık Formülü | IUPAC Adı | Özel Adı | K.n. | E.n. |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_2H_2$ | $CH \equiv CH$ | Etin | Asetilen | -83 | - |
| $C_3H_4$ | $CH_3-C \equiv CH$ | Propin | Metil asetilen | -23 | -103 |
| $C_4H_6$ | $CH_3-CH_2-C \equiv CH$ | 1-butin | Etil asetilen | 8 | 126 |
| | $CH_3-C \equiv C-CH_3$ | 1-butin | Dimetil | 27 | - 32 |
| $C_5H_8$ | $CH_3-CH_2-CH_2-C \equiv CH$ | 1-pentin | Propil asetilen | 40 | -106 |
| | $CH_3-CH_2-C \equiv C-CH_3$ | 2-pentin | Metil etil asetilen | 56 | -109 |
| | $CH_3-CH-C \equiv CH$ <br> $CH_3$ | 3-metil 1-butin | İzo-propil asetilen | | |

### 3.4.3. Alkinlerin Kimyasal Reaksiyonları

Alkinlerin kimyasal özellikleri alkenlere benzer, ancak alkenlerden farklı olarak üçlü bağlı karbon atomları üzerindeki hidrojenler zayıf asidik özellik gösterirler.

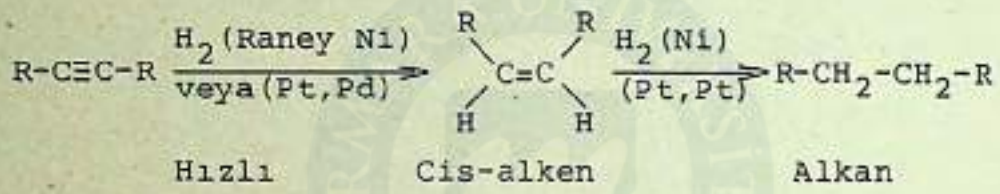
Alkinlerin karakteristik reaksiyonları iki grupta toplanabilir.

1- Katılma reaksiyonları,
2- Polimerleşme reaksiyonları.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

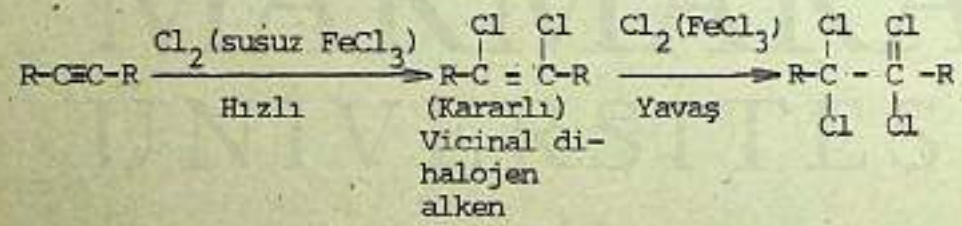
1- Katılma Reaksiyonları

1°. Hidrojen Katılması: Alkinlere platin, pal - ladyum veya çok ince çekilmiş nikelin katalitik etkisiyle hidrojen katılır. Reaksiyon birinci basamakta hızlı, ikinci basamakta yavaş olur. Birinci basamakta cis-alken oluşur.




Bir molekülde, ikili ve üçlü bağ varsa; önce, üçlü bağa hidrojen katılır.

2°. Halojen Katılması: Demir-III-Klorürün ($FeCl_3$) katalitik etkisiyle halojenler, önce hızlı, sonra yavaş olmak üzere iki aşamada katılırlar.




Molekülde ikili ve üçlü bağ varsa; halojenler, önce ikili bağ katılırlar.

3°. Klorlu hidrojen veya HX:HCl alkinlere Markovnikoff kuralına uygun olarak katılır. Reaaksiyon hızlı, ikinci biraz daha yavaş olmak üzere iki aşamada olur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



$$R\text{-}C{\equiv}CH \xrightarrow[\text{Hızlı}]{HCl(HgCl_2)} R\text{-}\overset{Cl}{\underset{|}{C}}{=}CH_2 \xrightarrow[\text{Yavaş}]{HCl(HgCl_2)} R\text{-}\overset{Cl}{\underset{Cl}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}} - CH_3$$

4°. Alkinlere su katılması (Alkinlerin hidratasyonu): Sülfat asiti ve cıva-II sülfatın katalitik etkisiyle alkinlere su katılır. Alkinin yapısıyla ilgili olarak keton ya da aldehit meydana gelir. Markovnikoff kuralı su katılması için de geçerlidir.

$$R\text{-}C{\equiv}CH \xrightarrow{H_2O(HgSO_4, H_2SO_4)} \underset{\text{Enol (kararsız)}}{RC(OH){=}CH_2} \rightleftharpoons \underset{\text{Keto-Metil keton (kararlı)}}{R\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}CH_3}$$

Burada keto[1] ve enol[2] bileşikleri denge halindedir. Genel yapıda büyük değişiklik olmadan hidrojenin yer değiştirmesi bileşiğin farklı iki şeklini oluşturuyorsa buna tautomeri denir.

$$H\text{-}C{\equiv}C\text{-}H \xrightarrow{\overset{\delta+\delta}{H\text{-}CN}} CH{=}CHNC \xrightarrow{H^+} \underset{\text{Akril nitril}}{CH_2{=}CHCN}$$

Reaksiyon ürünü olan akrilnitril polimeri plastiklerin başlangıç maddesidir. Vinillendirme, etinillendirme, karbonillendirme ve halkalı

---

1) Keto: Karbonil (-C=O) grubu içeren bileşiklere keto adı verilir.

2) Enol: Yapılarında çift bağ (alken) ve hidroksil (alkol) bulunduran bileşiklere enol adı verilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

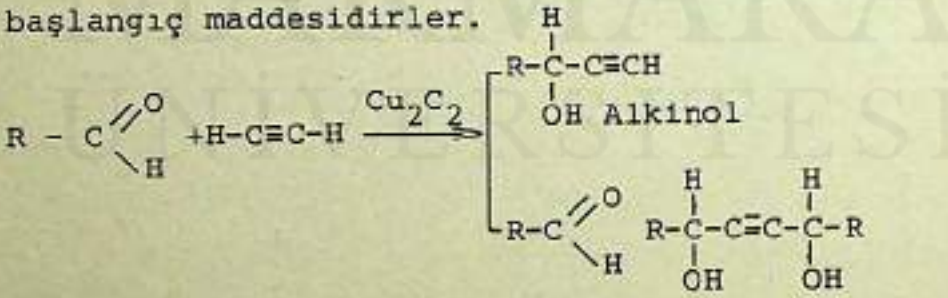

bileşikleri veren reaksiyonlar tipik reaksiyonlar olmakla beraber temelde "katılma" türü içinde ele alınabilirler.

6. Vinillendirme: OH, -SH, - $NH_2$, $CCONH_2$,-COOH gibi grupların asetilen ve homologlarına katılarak vinil türevleri elde edilir. Bu reaksiyonlarda asetilen aktif hidrojene katılır. Elde edilen ürünlerden polivinil plastikleri yapılır.

$$H\text{-}C{\equiv}C\text{-}H + H - OR \longrightarrow H_2C = CH\text{-}OR$$

Vinileter

7. Etinillendirme: Asetilen ve monosubstituye homologları aldehit ve ketonlara katarak alkinol ve alkindiolleri verirler. Reaksiyon bakır-asetilür katalizörlüğünde yapılır. Bu bileşikler tetrahidrofuran ve butadien sentezlerinin başlangıç maddesidirler.




8. Karbonillendirme: Aktif hidrojen ihtiva eden bileşiklere asetilen ve CO katılması reaksiyonudur. Reaksiyon metalkarbonillerle kataliz edilir ($Ni(CO)_4$).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


$HC\equiv CH + CO + H\text{-}OH \longrightarrow H_2C=CH\text{-}COOH$ Akrilikasit

$HC\equiv CH + CO + H\text{-}OR \longrightarrow H\ C=CH\text{-}COOR$ Akrilester

$HC\equiv CH + CO + H\text{-}NR \longrightarrow H_2C=CH\text{-}CO\text{-}NHR$ Akrilamit

II- Polimerleşme Reaksiyonları

Asetilen ve homologlarından polimerleşme reaksiyonları ile halka yapısında veya lineer ürünler elde edilir.

$\xrightarrow{(Cu_2Cl_2, NH_4CL, HCl)}$ $H_2C=CH-C\equiv CH$ $H_2C=CH-C\equiv C-CH=CH_2$

400-500°C (Berthelot, 1986)

$HC\equiv CH \xrightarrow[THF,\ 15\text{-}20\ at.]{(Ni(CN)_2\ ,\ CaC_2)}$ (Reppe 1945)

Siklo okta tetraen

% 80

$\xrightarrow{(Ziegler\ katalizörü)}$ $HC=C\text{-}(CH=CH)_n\text{-}H$

poliasetilen

Poliasetilenin yarı iletken özelliği vardır.

ASETILEN: HC ≡ CH

Fiziksel Özellikleri: Asetilen saf halde hafif kokulu, renksiz bir gazdır. $PH_3$ ihtiva ettiği zaman kötü kokar k.n.: -84°C 'dır. Parlak bir alevle yanar. Suda kolay, asetonda çok kolay çözünür. Sıvılaştırılınca şiddetle patlar. Bunun için asetilenin asetondaki çözeltisi poröz me-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


tallere emdirilerek taşınır. Oksi-asetilen alevinin sıcaklığı 3000°C ın üstündedir.

Elde Edilmesi:

1- Toprak alkali metallerinin su reaksiyonundan örneğin, kalsiyum karbürün (karpit) hidrolizi:

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow HC{\equiv}CH + Ca(OH)_2$$

Karpit kok ve kirecin elektrik fırınında 2200°C de kızdırılması ile elde edilir.

$$CaO + 3C \rightleftharpoons CaC_2 + CO$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


## 4. ALKİL HALOJENÜRLER, HİDROKARBONLARIN HALOJEN TÜREVLERİ

Alkanların bir veya daha fazla hidrojeni yerine halojenlerin geçmesi ile elde edilirler. $C_nH_{2n\ 4}X$ veya RX genel formülü ile gösterilirler. Molekülde bulunan halojen atomu sayısına göre, mono, di, tri, poli halojen türevleri olarak incelenirler. Halojenli bileşiklerin hemen hepsi sentetik maddelerdir. Çoğu zehir etkisi gösterir. Ancak bir kaç tane biokimyasal önemde olanlarına rastlanmıştır.

### 4.1. ADLANDIRILMALARI

1- Mono halojen türevleri eşdeğer alkil gruplarının halojenürleri olarak adlanırlar.

Etilklorür $CH_3-CH_2-Cl$, İsopropilbromür $(CH_3)_2CH-Br$

2- Polihalojenürlerde halojen substitüentinin yeri belirtilerek adlandırılır.

2,4-diklorheksan $\overset{1}{CH_3}-\overset{2}{CH_2}\overset{3}{Cl}-\overset{4}{CH_2}-\overset{5}{CHCl}-\overset{6}{CH_2}-\overset{7}{CH_3}$

I.U.P.A.C.'a göre, halojenlenmiş hidrokarbon olarak kabul edilirler.

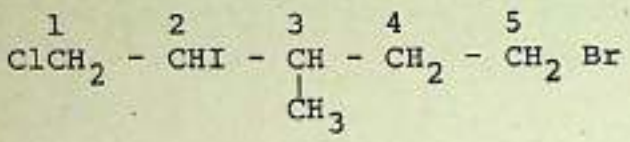
2- Brombutan, $CH_3-CH_2-CHBr-CH_3$

1,3- Diklorpropan, $Cl-CH_2-CH-CH_2Cl$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



5- Brom-1-klor-2-iyot-3-melitpentan.



Ayrıca halojen atomunun bağlı bulunduğu karbon atomunun primer ($-CH_2X$) sekonder ($=CHX$) veya tersiyer ($\equiv CX$) olmasına göre sınıflandırılır ve n-alkil, sek -alkil ve ter-alkil halojenür şeklinde adlandırılır.

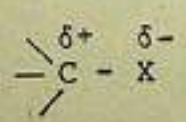
## 4.2. ALKİL HALOJENLERİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

Alkil halojenler adı altında genellikle klorür, bromür ve iyodürler incelenir. Alkil fluorürlerin reaksiyonları bu üç halojenürden daha farklıdır.

Her üç halojenür serisinin ilk üyeleri gaz,yüksek üyeleri tatlı kokulu sıvılardır. Kaynama noktaları ve yoğunlukları RI > RBr > RCI > RF sırası ile artar. Yeşil bir alevle yanarlar.Suda çözünmezler, organik çözücülerde çözünürler.

## 4.3. KİMYASAL ÖZELLİKLERİ

Alkil halojenürlerde halojenin elektronegatifliği, bağlı olduğu karbona ve moleküle kimyasal etkinlik kazandırır.



MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


Çizgele 4.1. Alkil halojenürler ve özellikleri

| | Klorür | | Bromür | | İyodür | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | k.n. °C | Yoğunluk 20°C | k.n. °C | Yoğunluk 20°C | k.n. °C | Yoğunluk 20°C |
| Metil | -24 | | 5 | | 42 | 2.279 |
| Etil | 12.5 | | 38 | 1.440 | 72 | 1.933 |
| n-Propil | 47 | 0.890 | 71 | 1.335 | 102 | 1.747 |
| n-Butil | 78.5 | 0.884 | 102 | 1.276 | 130 | 1.617 |
| n-Pentil | 108 | 0.883 | 130 | 1.223 | 157 | 1.517 |
| n-Heksil | 134 | 0.882 | 156 | 1.173 | 180 | 1.441 |
| n-Heptil | 160 | 0.880 | 180 | 1.140 | 204 | 1.401 |
| n-Oktil | 185 | 0.879 | 202 | 1.112 | 225.5 | 1.330 |
| İzopropil | 36.5 | 0.859 | 60 | 1.310 | 89.5 | 1.705 |
| İzobutil | 69 | 0.875 | 91 | 1.261 | 120 | 1.605 |
| Sek-Butil | 68 | 0.871 | 91 | 1.258 | 119 | 1.595 |
| ter-Butil | 51 | 0.840 | 73 | 1.222 | 100 | |

Halojenin etkinliği I > Br > Cl > F sırasıyla ve halojenin karbondan ayrılması vinil < metil primer < sekonder < tersiyer < alil < açil sırasında kolaylaşır.

## 4.4. ALKİL HALOJENÜRLERİN SENTEZ YÖNTEMLERİ

1. Alkenlerden sübstitüsyon ile. Hidrokarbonlar ışık, ısı ve katalizörler etkisiyle halojenlerle reaksiyona girerler. Reaksiyon kontrol edilmediğinden alkil halojenürler karışımı elde edilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$CH_4 \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2} CH_3Cl \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2} CH_2Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2} CHCl_3 \xrightarrow[-CHl]{-Cl_2} CCl_4$$

Metan Monokloro- Dikloro- Trikloro- Tetraklo-
rometan

$$C_2H_6+I_2 \rightleftharpoons C_2H_5I + HI \qquad C_2H_5Br+NaI \longrightarrow C_2H_5I+NaBr$$

Bromoetan İyodoetan

2. Alkenlere Hidrojen Halojenür Katılması İle: Reaksiyon kolaylığı HI > HBr > HCl > HF sırasına göre azalır.

$$R\text{-}CH{=}CH_2 + HX \longrightarrow R\text{-}\overset{X}{\underset{|}{C}}H\text{-}CH_3$$

$$H_2C{=}CH_2 + HI \longrightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}I$$

Etilen Etiliyodür

3.I) Alkollerden sübstitüsyon ile. Alkollerin hidroksil grubu yerine çeşitli reaktifler yardımıyla halojen geçirilebilir.

a) Halojenür asitleri ile. Reaksiyon kolaylığı Hl > HBr > HCl ve Primer > Sekonder > Tersiyer alkol şeklindedir.

$$R\,OH + HX \longrightarrow RX + H_2O$$

HX: Halojenür asit

$$C_2H_5OH \xrightarrow{HBr} C_2H_5Br$$

Etanol Bromoeton

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


b) Tiyonil Klorür İle.

$$R\text{-}OH + SOCl_2 \xrightarrow{Piridin} R\text{-}Cl + SO_2 + HCl$$

c) Fosfor Halojenürler ile. $PCl_3$, $PCl_5$, $POCl_3$ gibi.

$$3R\text{-}OH + PCl_3 \longrightarrow 3R\text{-}Cl + H_3PO_3$$

## 4.5. BAZI ÖNEMLİ ALKİL HALOJENÜRLER

Triklorometan, Kloroform, $CHCl_3$. k.n.61.C°. Renksiz ve tatlı bir sıvı olan kloroform tıpta anestezik olarak ve sanayide çözücü olarak çok kullanılır. Sıvı halde iken yanmaz, fakat buhar halinde yanabilir.

Kloroform aseton veya etanol üzerine kireç kaymağı veya sodyum hipoklorit etkisiyle elde edilir. Bu reaksiyona Haloform Reaksiyonu denir ve etanol ile metil asetonun belirtici olarak kullanılır.

$$CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3 + 3NaOCl \longrightarrow \underset{\text{Trikloroaseton}}{CH_3\text{-}CO\text{-}CCl_3} + 3NaOH$$

$$CH_3\text{-}CO\text{-}CCl_3 + NaOH \longrightarrow \underset{\text{Kloroform}}{CHCl_3} + CH_3COONa$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

## 5. ALKOLLER

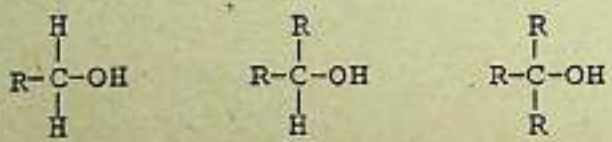
Alkoller, hidrokarbon molekülünde bir hidrojen (H) atomu yerine bir hidroksil grubu (-OH) geçmesi ile türeyen bileşiklerdir. Suyun bir hidrojeni yerine bir alkil kökü geçmesi ile türeyen bileşikler olarak da tanımlanan alkoller R-OH genel formülü ile gösterilirler.

| R-H | H-OH | R-OH |
|---|---|---|
| Hidrokarbon | Su | Alkol |

Molekülünde bir -OH grubu bulunduran alkollere mono alkoller, birden çok -OH grubu bulunduranlara da polialkoller denir.

### 5.1. MONOALKOLLER

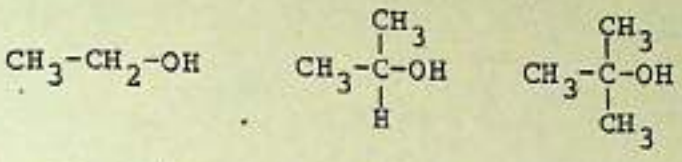
Bir hidroksil grubuna sahip bileşiklerdir, $C_nH_{2n+2}O$ genel formülüne uyan bir homolog sıra oluştururlar. Monoalkoller hidroksil grubunun bağlı bulunduğu karbon atomu üzerindeki hidrojen sayısına göre primer, sekonder ve tersiyer alkoller olarak üç sınıfa ayrılır. Her sınıfın genel formülü aşağıda görülmektedir.



Primer alkol  Sekonder alkol  Tersiyer alkol

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



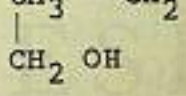


Etil alkol | Sekonder propil alkol | Tersiyer butil alkol

5.1.1. Adlandırma

1- Basit alkoller türedikleri alkil grubunun sonuna alkol kelimesi eklenerek isimlendirilir. Bu klasik yöntemdir.
Metilalkol $CH_3$-OH , Etilalkol $C_2H_5OH$, t -Butilalkol $(CH_3)_3C$-OH.

2- Yüksek üyeler metilalkolün türevi olarak adlandırılır. Metilalkole karbinol veya metanol denir.

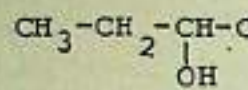
Metil karbinol veya metil metanol $CH_3$-$CH_2OH$
Etil karbinol veya etimetil metanol 

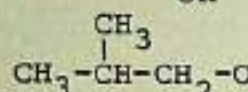
3- Cenevre ve I.U.P.A.C.'a göre: 1) Hidroksil grubuna bağlı en uzun hidrokarbon zinciri esas zincir olarak alınır. Buna -ol son eki ilave edilir. 2) Yan zincirler ve hidroksil grubunun yeri numaralarla belirtilir ve en düşük numara hidroksil grubuna gelecek şekilde başlanır.

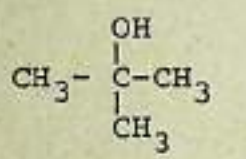
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$ n.Butil alkol, 1-Butanol


Sek.Butil alkol,2-Butanol


İzo butil alkol, 2-metilpropan -1-ol (2-Metil-1-proponol)


Ter.butil alko,2-Metilpropan -2-ol (2-Metil-2-proponol)

## 5.2. ALKOLLERİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

Alkol homolog sırasının düşük karbon sayılı üyeleri renksiz, nötral sıvılardır. Karakteristik bir kokuları ve yakıcı bir tatları vardır. Metanol, etanol, propanol su ile her oranda karışan hidrofil maddelerdir. 4-11 karbonlu üyeler yağ kıvamında ve su ile belirli oranlarda karışırlar. Karbon sayısı arttıkça katı alkoller meydana gelir. Çizelge 5.2.1.. İzomer alkollerin kaynama noktaları primer alkol > sekonder > alkol tersiyer alkol sırasına göredir.

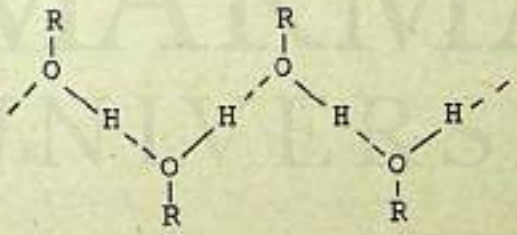
Alkollerin kaynama noktaları molekül ağırlıklarından beklenenden daha yüksektir. Bu durum moleküler assosiasyonla açıklanır. Aynı durum su için de geçerlidir. Su ve alkollerin assosiasyon yapmaları, bunların hidrojen köprüleri yapabilme yakınlığından ileri gelir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Çizelge 5.2. Alkoller ve Özellikleri

| İsim | Formül | E.N. °C | K.N. °C | Yoğunluk 20° | Çözünürlük g/100 suda |
|---|---|---|---|---|---|
| Metil | $CH_3OH$ | 97 | 64.5 | 0.793 | ∞ |
| Etil | $CH_3CH_2OH$ | -115 | 78.3 | 0.798 | ∞ |
| n-Propil | $CH_3CH_2CH_2OH$ | -126 | 97.0 | 0.804 | ∞ |
| n-Butil | $CH_3(CH_2)_2CH_2OH$ | - 90 | 118.0 | 0.810 | 7.9 |
| n-Pentil | $CH_3(HC_2)_3CH_2OH$ | - 78.5 | 138.0 | 0.817 | 2.3 |
| n-Hekzil | $CH_3(CH_2)_4CH_2OH$ | - 52 | 156.5 | 0.819 | 0.6 |
| n-Heptil | $CH_3(CH_2)_5CH_2OH$ | - 34 | 176.0 | 0.822 | 0.2 |
| n-Oktil | $CH_3(CH_2)_6CH_2OH$ | - 15 | 195.0 | 0.825 | 0.05 |
| n-Nonil | $CH_3(CH_2)_7CH_2OH$ | - | 213.5 | 0.827 | - |
| n-Desil | $CH_3(CH_2)_8CH_2OH$ | 6 | 228.0 | 0.829 | - |
| İsopropil | $CH_3CHOHCH_3$ | - 86 | 82.5 | 0.789 | ∞ |
| İsobutil | $(CH_3)_2CHCH_2OH$ | -108 | 108.0 | 0.802 | 10 |
| sek.Butil | $CH_3-CH_2CHOHCH_3$ | -114 | 99.5 | 0.806 | 12.5 |
| ter.Butil | $(CH_3)_3COH$ | 22.5 | 83.0 | 0.789 | ∞ |



Hidrojen bağları, molekülün büyümesine ve neticede kaynama noktasını yükseltmesine neden olur. Hidrojen köprüleri ile birleşme olayı yalnız katı ve sıvı fazda görülür. Buhar fazında assosiasyon yoktur, alkoller ve su buharı fazında mo-

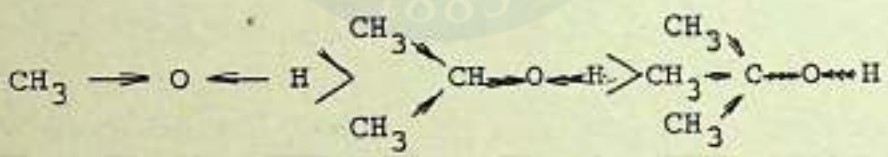
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



zında monomer halde bulunur. Alkol grubunun hidrofil özelliği de yine hidrojen köprüleri verebilmesinden ileri gelir. Alkol-su sisteminde su molekülleride assosiasyona katılarak çözün - meyi kolaylaştırır.

## 5.3. ALKOLLERİN KİMYASAL REAKSİYONLARI

Alloller kolay reaksiyon veren bileşiklerdir. Alkolleri bir defa alkillenmiş su olarak ele alınırsa suda olduğu gibi alkoller de amfoter bileşikler olarak kabul edilebilir. Ancak molekülde bulunan alkil grubu alkolün asitlik ve bazlık özelliğini suya göre daha zayıflatır.



Metilalkol İsopropialkol t-butilalkol

Yukarıdaki sırada en az asit olan t-butilalkoldür.

5.3.1. Alkoller, alkali metallerle suda olduğu gibi reaksiyona girerler. Ancak reaksiyon hızı suya oranla yavaştır.

$$H\text{-}OH + Na^{o} \xrightarrow{\text{çok hızlı}} NaOH + \frac{1}{2} H_2$$

$$CH_3\text{-}OH + Na^{o} \xrightarrow{\text{yavaş}} CH_3\text{-}O\text{-}\,]^{-}\,Na^{+} + \frac{1}{2} H_2$$

Sodyum metilat

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


Alkollerin alkali tuzları suyla hidrolizlenerek tekrar alkolleri oluşturur.

$$CH_3-CH_2-O^- \; Na^+ + H-OH \rightleftharpoons CH_3-CH_2-OH + NaOH$$

Sodyum etilat

Alkollerin bir hidrojen ayırlamı ile geriye kalan iyona alkoksi-grubu adı verilir.

Metoksi-$CH_3O-$, İsopropoksi- $(CH_3)_2\,CHO-$

5.3.2. Esterleşme Reaksiyonu: Alkollerin en önemli reaksiyonlarından biri de organik ve anorganik asitlerle ester oluşturmalarıdır. İşlem alkollerdeki hidrojen atomunun pozitif yüklü gruplarla yer değiştirmesi olayına dayanır. Örneğin açil grubu ($R-\overset{+}{C}O$) pozitif yüklü bir gruptur.

$$CH_3CH_2OH + CH_3COOH \overset{H_2SO_4}{\rightleftharpoons} CH_3COC_2H_5 + H_2O$$

Esterler organik asitlerle olabildiği gibi anorganik asitlerde meydana gelebilir. Bunlara anorganik esterler denir.

$$CH_3-OH + HO-SO_2OH \longrightarrow CH_3O-SO_2-OH + H_2O$$

Sülfat asidi  Metil hidrojen sülfat

$$CH_3-O-SO_2-OH + HO-CH_3 \longrightarrow CH_3-O-SO_2-O-CH_3 + H_2O$$

Dimetil sülfat

Dimetil sülfat organik sentezlerde alkilleyici olarak kullanılır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

5.3.3.Alkollerin -OH grupları etkin reaktiflerle (tiyonil klorür $SOCl_2$; fosfor penta klorür $PCl_5$ vs) reaksiyona girdiğinde, halojen atomu ile yer değiştirir.

$$CH_3-CH_2-CH_2-OH + SOCl_2 \longrightarrow CH_3-CH_2-CH_2-Cl + SO_2 + HCl$$

Propil alkol — Propil klorür

5.3.4. Alkollerden nem çekici maddelerle ($H_2SO_4$, $Al_2O_3$ gibi) bir mol su çekilerek eterler elde edilir.

$$2R-OH \xrightarrow[-H_2O]{(H_2SO_4)} R-O-R \text{ Eter}$$

5.3.5. Asitlerin alkollere etkisi yüksek sıcaklıklarda olursa molekül su kaybederek (dehidrasyon) bir çift bağ meydana gelir ve alkollerden alkenler oluşur.

$$R-CH_2-OH \xrightarrow[-H_2O]{} R-CH=CH_2$$

Alkollerde dehidrasyonun kolaylığı primer < sekunder < tersiyer sırasında artar.

Not: Dehidrogenlenme ve Oksitlenme: Organik bir molekülde molekülden bir hidrojen molekülünün ayrılması ile karbonun oksitlenme basamağının yükseldiği işlemlere dehidrojenlenme reaksiyonları denir. Hidrojenlenme işlemi organik molekül için bir indirgenme, dehidrojenlenme ise bir yükseltgenmedir. Primer ve sekonder alkollerin aldehit ve ketonlara dönüşmesi moleküllerinden bir hidrojen atomu ayrılması ile gerçekleşir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



## 5.4. ALKOLLERİN YÜKSELTGENMESİ

1. Primer alkoller, asitli ortamda kuvvetli yükseltgenlerle ($K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$ gibi) reaksiyona sokulduğunda yükseltgenme iki aşamada olur. Birinci aşamada aldehitler, ikinci aşamada ise karboksilli asitler oluşur. Reaksiyonun aldehit aşamasında kalması istenirse yükseltgenin aşırısı alınmaz.

$$CH_3-CH_2-OH \xrightarrow[-H_2O]{H_2SO_4/KMnO_4} CH_3-CHO \xrightarrow[-H_2O]{H_2SO_4/KMnO_4} CH_3-COOH$$

Etil alkol — Asetaldehit — Asetik asit

2. Sekonder alkollerde -OH grubunun bağlı bulunduğu karbonda bir hidrojen atomu bulunduğundan yükseltgenme tek aşamada ketonları verir.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH-OH \xrightarrow[-H_2O]{H_2SO_4,\ K_2Cr_2O_7} \begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C=O$$

İsopropil alkol — Aseton

3. Tersiyer alkollerde hidroksil grubunun bağlı bulunduğu karbonda hidrojen bulunmadığından bunların yükseltgenmesi sözkonusu değildir. Ancak yüksek sıcaklıkta ve katalizör yardımı ile parçalanarak doymamış hidrokarbonları oluştururlar.

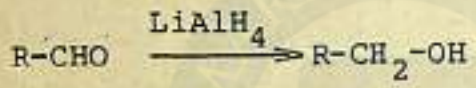
$$R-CH_2-\underset{\displaystyle R}{\overset{\displaystyle R}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-OH \xrightarrow[350^oC]{Katalizör} R-CH=C\begin{matrix}R\\ \diagdown\\ R\end{matrix} + H_2O$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

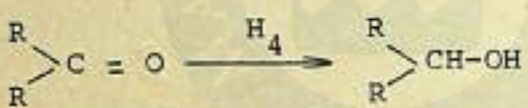


## 5.5. ALKOLLERİN GENEL ELDE EDİLİŞ YÖNTEMLERİ

1- Karbonil Bileşiklerin İndirgenmesi ile.
Karbonil bileşikleri (Aldehit ve ketonlar) indirgenerek alkoller elde edilebilir. Aldehitlerin indirgenmesinden primer, ketonların indirgenmesinden de sekonder alkoller elde edilir.

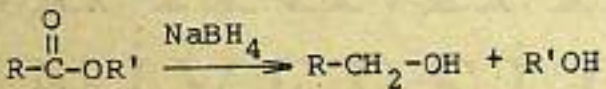


Aldehit Primer alkol

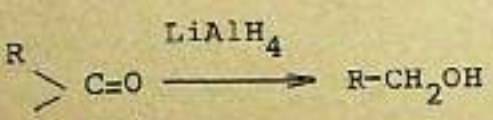


Keton Sekonder alkol

Bu reaksiyonlarda indirgen olarak $NaBH_4$ veya $LiAlH_4$ kullanılır. Aynı şekilde ester ve asitlerin indirgenmesi ile de alkol elde edilir.



Primer alkol



Asit

2. Alkil Halojenlerin Hidrolizi İle.
Su ile hidroliz yavaş yürür, alkali hidrosit kullanıldığında yan ürün olarak alkenler oluşur ve gümüş hidroksit ile hidroliz sonucu alkol

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


meydana gelir.

$$R\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}X + NaOH \xrightarrow{-NaX} R\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH$$
$$R\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}X + NaOH \xrightarrow{-HX} R\text{-}CH = CH_2$$

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}Br + AgOH \longrightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH + AgBr$$

Propilbromür — 1-Propanol

3. Katılma Reaksiyonu İle.

Alkenlere sülfürik asit katılmasıyla alkil hidrojen sulfatlar,ve bunların su ile hidrolizinden alkol elde edilir.

$$R\text{-}CH{=}CH_2 + H_2SO_4 \longrightarrow R\text{-}\underset{\displaystyle HSO_4}{\underset{|}{CH}}\text{-}CH_3 \xrightarrow{H_2O} R\text{-}CH_2CH_3 + H_2SO_4$$

$$CH_3\text{-}CH{=}CH_2 + H_2SO_4 \longrightarrow CH_3\text{-}\underset{\displaystyle OSO_3H}{\underset{|}{CH}}\text{-}CH_3 \xrightarrow{H_2O} CH_3\text{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}\text{-}CH_3$$

Propen — İzopropil hidrojen sülfat — 2-Propanol

4. Grignard Reaksiyonu İle.

Alkil halojenürlerin magnezyum metali ile reaksiyonundan oluşan bileşiğe Grignard bileşiği denir.

$$R\text{-}X + Mg \xrightarrow{\text{Mutlak eter}} R\text{-}MgX$$

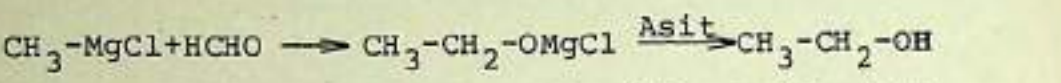
Grignard bileşiği

Grignard bileşiği yardımı ile istenilen alkol elde edilebilir. Örneğin a. primer alkol elde

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



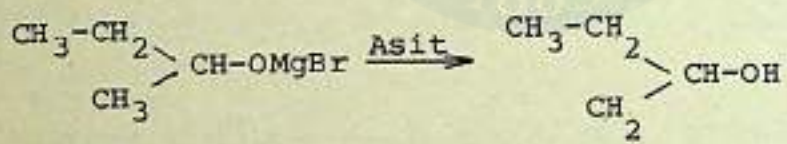
edilmek istenirse, Grignard bileşiği ve formaldehit kullanılır. Katılma bileşiğinin hidrolizinden primer alkol elde edilir.



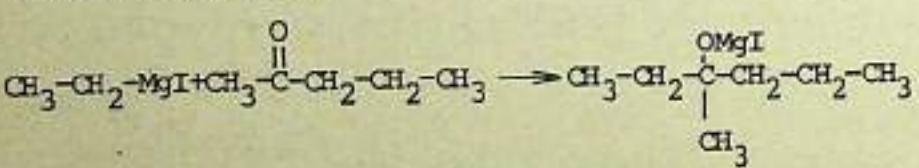

Metil Mg klorür  Katılma bileşiği  Etil alkol

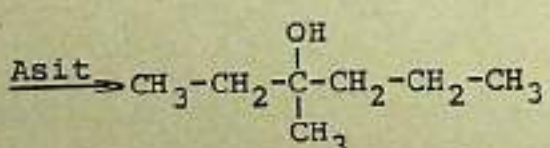
b. Sekonder alkol elde edilmek istenirse, Grignard bileşiği fordaldehitden başka herhangi bir aldehit ile muamele edilir.




c. Tersiyer alkol elde edilmek istendiğinde Grignard bileşiği bir ketonla karıştırılır. Aynı amaçla organik asit (R-COOH) ve esterler de ($R_1$-$COOR_2$) kullanılabilir. Bunlar önce ketonları verirler.




3-metil-3-heksanol

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



## 5.6. İZOMER ALKOLLERİN TANINMA REAKSİYONLARI

Üç sınıf izomer alkolün birbirinden ayrılması için buhar halinde 300°C de bakır üzerinden geçirilir.

1. Primer alkoller, hidrojen vererek aldehidlere yükseltgenirler.

$$R\text{-}CH_2\text{-}OH \xrightarrow[300^\circ C]{Cu} R\text{-}CHO + H_2$$

2. Sekonder alkoller, hidrojen vererek ketonlara yükseltgenirler. (Dehidrogenleme)

$$R\text{-}CH\text{-}OH \xrightarrow[300^\circ C]{Cu} R\text{-}C{=}O + H_2$$

3. Tersiyer alkollerde hidroksil grubu taşıyan karbon üzerinde hidrojen bulunmadığından, hidroksil grubunun komşu karbon atomundan bir hidrojen atomu ile su halinde ayrılmasiyle (dehidrasyon) alkenlere dönüşürler.

$$CH_3\text{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle OH}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}\text{-}CH_2\text{-}CH_3 \xrightarrow[300^\circ C]{Cu} CH_3\text{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}\text{=}CH\text{-}CH_3 + H_2O$$

## 5.7. BAZI ALKOLLER

1. Metanol, metilalkol, $CH_3OH$. Sıvı, r.n. 64°C. En basit alkoldür. İlk defa 1661 de Boyle tara-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


fından odunların kuru kuruya destilasyonu ile elde edildiğinden odun ruhu diye de adlandırılır. Bugün çeşitli teknik yöntemlerle elde edilmektedir.

Karbon monoksit ve hidrojen gazları karışımının 300-400°C, 200 atmosfer basınçta ve $ZnO/Cr_2O_3$ katalitik etkisi altında reaksiyonuyla metanol oluşur.

$$CO + 2H_2 \xrightarrow[200\ atm\ 350^{o}]{ZnO/Cr_2O_3} CH_3OH$$

Karbon monoksit ve hidrojen gazları karışımı doğal gazdan veya su gazından sağlanır.

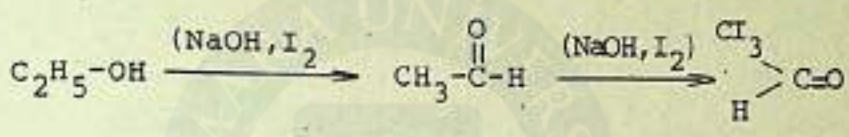
Metanol renksiz kolay yanıcı ve su ile her oranda karışan sıvıdır. Metanol zehirlidir, az miktarda alındığında körlük, fazlası ölüme sebep olur (toksik doz 25 gr). İyi destillenmemiş etanol içinde az miktarda bulunabilir. Teknikte çözücü olarak ayrıca antifiriz ve yakıt olarakta kullanılır.

5.7.2. Etanol, etilalkol, $C_2H_5OH$. Sıvı, k.n. 78,3°C. Genelde alkol olarak ifade edilir. Genel özellikleri: Etanol renksiz, hoş kokulu, k.n. 78°C, d.n. -114°C ve yoğunluğu 0.79 $g/cm^3$ olan bir sıvıdır. Suyla her oranda karışır. % 96 lık alkol azeotropik bir karışımdır. Bu nedenle etil alkol destilleyerek saflaştırılamaz. Azeotropik alkolün sönmemiş kireç ile geri soğutucu

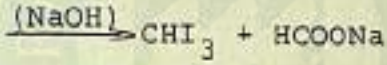
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


altında ısıtılması ve sonra destillenmesi ile mutlak alkol elde edilir.

Etil alkol, bazik ortamda iyot çözeltisi ile reaksiyon girerek, önce asetaldehite yükseltgenir ve sonra,oluşan triiyot asetaldehitin parçalanmasıyla da iyodoform meydana gelir.



$$C_2H_5\text{-}OH \xrightarrow{(NaOH, I_2)} CH_3\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}H \xrightarrow{(NaOH, I_2)} \begin{matrix} CI_3 \\ H \end{matrix}\!\!>C{=}O$$



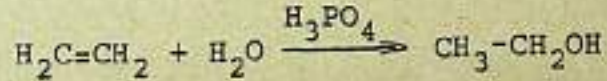
$$\xrightarrow{(NaOH)} CHI_3 + HCOONa$$

İyodoform

Eser miktardaki alkol için duyarlı olan bu reaksiyonu aseton da verir. Bu nedenle, alkol için karakteristik olduğu söylenemez.

Etanol sanayide başlıca iki yöntemle elde edilmektedir.

1. Etilene su katılması ile. Kraking gazlarından sağlanan etilen fazla miktarda su buharı ile $300^oC$ sıcaklıkta ve 100 atm baskı altında forforik asidin katalitik etkisiyle etil alkole dönüşür.



$$H_2C{=}CH_2 + H_2O \xrightarrow{H_3PO_4} CH_3\text{-}CH_2OH$$

2- Fermantasyon: Fermantasyonun uygulandığı ilkel maddeler ikiye ayrılır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

1°. Nişastalı maddelerden alkol eldesi: Patates, mısır, yulaf gibi maddeler önce iyice ezilerek 140-150°C da su buharı ile pişirilir ve hamur haline getirilir. Hamur soğutulduktan sonra üzerine malt (filizlenmiş arpa ezmesi) ilave edilir. Maltın içinde azotlu diyastaz (enzim) madde bulunur. Enzim, nişastaya katalitik etki yaparak önce maltoza ($C_{12}H_{22}O_{11}$); daha sonra da glikoza ($C_6H_{12}O_6$) dönüştürür. Glikoz, fermentlerin etkisiyle parçalanarak alkol ve karbondioksiti oluşturur.

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{Fermantasyon}} 2C_2H_5\text{-}OH + 2CO_2 + 24,5 \text{ Kcal}$$

Fermantasyon için en uygun sıcaklık 32-33°C dir. Fermantasyon bitiminde alkol destillenerek ayrılır.

2°. Şeker kamışı, meyvalar gibi şekerli maddelerden ve Melas (şeker fabrikalarının yar ürünü) Alkol eldesi: Melas, önce 40-50 tonluk demir tanklarda sulandırılarak içinde bulunan kalsiyum çöktürülür. Fermentlerin etkinliğini arttırmak için ortama az miktarda sülfat asiti ve ayrıca bir ton melas için 2 kg amonyum sülfat ve 0.2 kg. magnezyum sülfat katılır. Hazırlanan bu karışıma mayşe adı verilir. Mayşe 100-200°C a kadar ısıtılarak sterilize edilir ve soğutulur. Mayşeye katılacak olan maya önce bir tüpte üretilir, sonra mayşeye katılır. 3-4 günlük bir zaman süresinde fermantasyon tamamlanır. Karışımın destilasyonu ile % 95-96 saflıkta azeotropik alkol elde edilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


## ETİL ALKOLÜN KULLANILDIĞI YERLER

Alkol, organik boyalar için çözücü olarak, laboratuvarlarda; ilaç, tendürdiyod, esans ve kolonya yapımında kullanılır. Bunlar dışında alkolün en çok kullanım alanı alkollü içkilerin üretimidir.

## ALKOLLÜ İÇKİLER

1. Şarap: Üzümden yapılan, % 5-15 oranında alkol içeren bir içki türüdür. İyice olgunlaşan üzümler toplanarak preslerde sıkılır. Üzüm, şarap mayası taşıdığından şıra hemen mayalanmaya başlar. Mayalanma süresince sıcaklık 20-25$^{o}$C'yi geçmemeli ve şıranın bulunduğu küvetin 1/10'u boş bırakılmalıdır. Bu boşluktaki hava fermantasyondan çıkan, $CO_2$ gaz ile dışarı atılır. 3-4 hafta sonra mayalanma sona erer. Bu süre sonunda şarap tahta fıçılara doldurularak tortudan ayrılır. Fıçılara alınan bu şarap 25-30 gün sonra havalandırma amacı ile başka fıçılara aktarılır. Bu havalandırma işlemine daha sonra da devam edilir. Kalitesine göre 2-5 yıl içinde şarap şişelenebilir duruma gelir.Şarabın içinde kalan az miktardaki tortu jelatin ya da yumurta akı gibi maddelerle çöktürülür. Aynı amaçla; süt, kömür veya kaolin de kullanılır. Ülkemizde çok değişik türlerde ve iyi kalitede şaraplar yapılmaktadır.

2-Rakı: Alkol oranı % 45-50 olan bir içkidir. Alkol ve anasondan yapılır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

3. Bira: Arpa ve şerbetçi otundan yapılan 3-4 ora-oranında alkol içeren hafif bir içkidir. Son zamanlarda alkolsüz türleri de imal edilmektedir.

5.7.3. Polihidrik Alkoller

Normal alkan zincirlerinde her karbon atomunda bir hidrojen yerine bir hidroksil grubu bulunan bileşiklerdir. Sahip oldukları hidroksil grubu sayısına göre dihidrik, trihidrik, tetrahidrik alkoller adı ile sınıflandırılırlar. Sistematik olarak alkanın adının sonuna hidroksil gruplarının yerlerini gösteren numaralar ve sayısını gösteren diol, triol, tetraol gibi ekler getirilerek adlandırılırlar.

1. Dihidrik Alkoller, Glikoller

İki hidroksil grubu bulunan polialkollerdir. Glikol, etilen glikol, Etan-1,2-diol. Renksiz viskoz sıvı k.n. 198°C. Dialkoller mono alkollere benzer yöntemlerle, örneğin uygun bromürlerin hidrolizi ile elde edilirler. Etilenglikol 1,2-dibrom etanın alkalihidroksitlerle hidrolizi ile elde edilir.

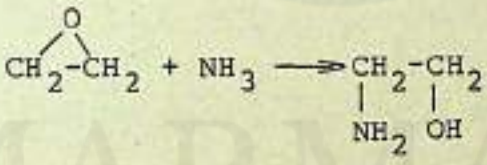
$$\begin{array}{l} CH_2\text{-}Br \\ | \\ CH_2\text{-}Br \end{array} \xrightarrow[-2KBr]{2CH_3COOK} \begin{array}{l} CH_2\text{-}O\text{-}CO\text{-}CH_3 \\ | \\ CH_2\text{-}O\text{-}CO\text{-}CH_3 \end{array} \xrightarrow[HCl]{CH_3OH} \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + 2CH_3COOH$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


Etilen glikol teknikte etilen ile klorlu sudan elde edilen etilenklorhidrinin sulu sodyum bikarbonatlı ortamda hidrolizi ile elde edilir.

Etilen glikolün özellikleri monohidrik alkollere benzer, alkol ve suda çözünür, eter de çözünmez ve mono alkollerin verdikleri bütün reaksiyonları verir. Glikol, çözücü ve antifriz maddesi olarak kullanılır.

Etanolamin, kolamin, 2-aminoetanol. Sıvı, k.n. 171°C. En basit amino alkoldür, etilen oksit ve amonyaktan elde edilir. Etanolamin hem amino grubunun, hem alkol grubunun karakteristik reaksiyonlarını verir.



Etanolamin

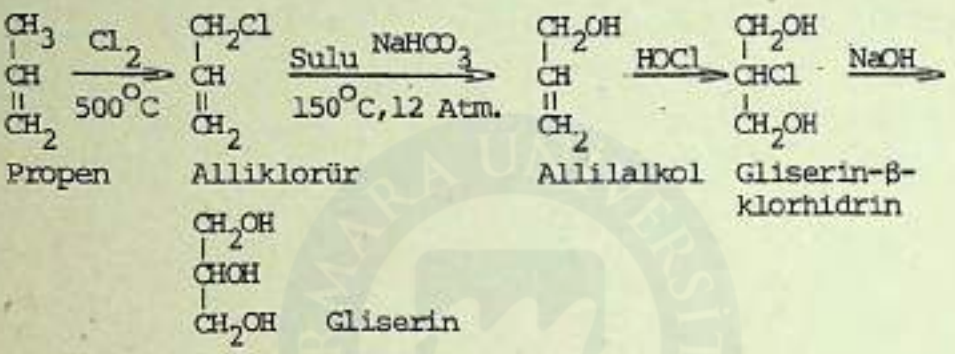
Teknikte sabun ve kremlerde ayrıca ıslatıcı ve yumuşatıcı olarak tekstil ve deri sanayiinde kullanılır.

2. Trihidrik Alkoller

Gliserin, gliserol, propan-1,2,3-triol. Viskoz bir sıvıdır. k.n. 290°C. Bütün bitkisel ve hayvansal yağlarda yağ asidleri esterleri halinde bulunur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


Gliserin teknikte sabun sanayiinde yan ürün olarak elde edilir. Ayrıca propen üzerinden de sentez edilmektedir.




Propen — Alliklorür — Allilalkol — Gliserin-β-klorhidrin




Gliserin

Gliserin renksiz, koyu kıvamlı, tatlı lezzetli ve higroskopik bir sıvıdır. Su ve alkolle her oranda karışır. Gliserinin kullanılma alanı çok geniştir, patlayıcı madde sanayiinde, eczacılıkta, kozmetik ve tekstil sanayiinde, tütünleri nemlendirmede ve ayrıca antifriz maddesi olarak kullanılır.

## 5.8. DOYMAMIŞ ALKOLLER (ALKENOL VE ALKİNOL)

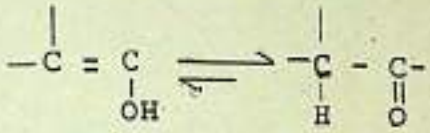
Alken ve alkinlerin hidrojen atomu yerine hidroksil grubunun geçmesiyle oluşan bileşiklerdir.

Vinil alkol, etenol, en basit doymamış alkoldür, dayanıksızdır, izomeri olan aset aldehide dönüşür. Çünkü, alkenler çift bağın yanındaki karbon atomunun üzerinde hidroksil grubu taşıyamadıklarından keto şekline çevrilirler.

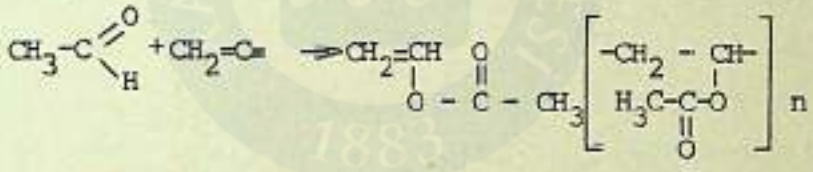
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


$H_2C = CH - OH \longrightarrow CH_3CHO$

Vinil alkol — Asetaldehit



Ester ve eterleri polimer kimyasında önemli başlangıç maddeleridir. Özellikle aset aldehit üzerine ketenin etkisi ile elde edilen vinil asetat polivinil asetatın monomeri olarak çok önemlidir.



MARMARA ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


# 6. ETERLER

Eterler suyun her iki hidrojeni yerine alkil grubu geçmesiyle veya alkollerin hidroksil grubu hidrojeni yerine alkil geçmesiyle oluşan bileşiklerdir. Genellikle iki mol alkolden bir mol su çıkarılması ile elde edildiklerinden alkol anhidriti adı da verilir.

| H-O-H | R-O-H | R-O-R | R-O-R' |
|---|---|---|---|
| Su | Alkol | Eter | Eter |

## 6.1. ETERLERİN ADLANDIRILMASI

1- R-O-R sistemi eteri gösterir. Oksijene bağlı alkil gruplarının adları belirtilir. Dimetil eter, $CH_3$-O-$CH_3$, simetrik eter. Etilisopropil eter $C_2H_5$-O-$CH(CH_3)_2$, Asimetrik eter.

2- I.U.P.A.C.a göre eterler bir hidrojeni alkoksi grubu ile yer değiştirmiş hidrokarbonlar olarak kabul edilirler. (Alkoksi alkan) Metoksietan $CH_3$-O-$C_2H_5$

## 6. 2. ETERLERİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ :

Molekül tartıları türedikleri alkollerin iki katı kadar olan eterler assosiye halde olmadıklarından alkollerden daha düşük temperatürlerde kaynarlar. Sudaki çözünürlükleri de eşdeğer alkolden daha azdar. Çizelge 6.1. Aynı şekilde eter

Çizelge 6.1. Eterler

| Formülü | Adı | E.N. °C | K.N. °C | Yoğunluk $d^{20}_4$ | Çözünürlük (suda) (g/100 ml) |
|---|---|---|---|---|---|
| $CH_3-CH_3$ | Dimetil eter | -138.5 | -237 | 2091 g/l | 2700(18°C) |
| $CH_3CH_2-O-CH_2-CH_3$ | Dietil eter | -116.3 | 34.6 | 0.714 | 7.5 (20°C) |
| $CH_3(CH_2)_2-O-(CH_2)_2CH_3$ | Di-n-propil Eter | -123.3 -122 | 9.1 | 0.736 | 0.25 (25°C) |
| $CH_3(CH_2)_3-O-(CH_2)_3CH_3$ | Di-n-butil | - 95.2 | 142 | 0.784 ($d^0_4$) | - |
| $CH_3-(CH_2)_4-O-(CH_2)_4-CH_3$ | Di-n-pentil eter | 69 | 190 | 0.783 | - |
| $CH_3(CH_2)_7-O-CH_3$ | Di-n-oktil eter | - | 286 | 0.806 | - |
| | 1,4-dioksan | 11.7 | 101.5 | 1.035 | |
| | Tetrahidrofuran | -65 | 66 | 0.889 | Kolay çözünür |



MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

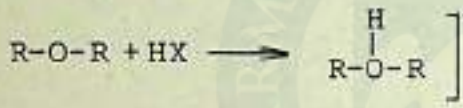
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

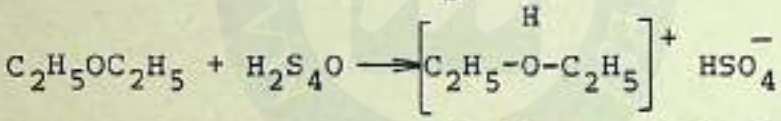


oluşumu sırasında hidrofil -OH grubu kaybolduğundan serinin ilk üyeleri gaz veya uçucu sıvılardır. Buharları patlayıcıdır.

## 6.3. Eterlerin Kimyasal Özellikleri

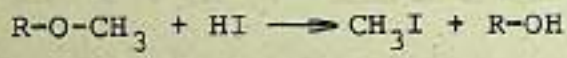
Moleküllerindeki oksijen nedeniyle zayıf bazik özellik gösteren eterler kuvvetli anorganik asitlerle oksonyum tuzlarını verirler.





Dietil eter hidrojen sulfat

Zeisel Reaksiyonu eterlerin tanınmasında kullanılan bir yöntemdir. Eterlerdeki oksijen köprüsü iyodür asidi (HI) ile kaynatılarak parçalanır. Bu reaksiyon alkoksi grubunun kantitatif olarak saptanması için kullanılır.



Teknikte ve laboratuvarlarda çok kullanılan bir ekstraksiyon maddesi ve çözücüdür. Saf dietileter narkoz maddesi olarak kullanılır. Buharlaşma gizli ısısı nedeni ile, buharlaşırken bulunduğu çevrede temperatürü düşürür. Alkolle belli orandaki karışımı ayıltıcı, canlandırıcı etki yapar.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


Uzun süre açıkça kalan eterler de peroksitler oluşur ve patlama tehlikesi gösterirler. Eter bir kaç gün sodyum teli üzerinde bekletilerek mutlak eter elde edilir.

## 6.4. ETERLERİN GENEL ELDE EDİLİŞ YÖNTEMLERİ

1. Eterlerin eldesinde, asit katalizli ya da baz katalizli reaksiyonlardan yararlanılır. Asit katalizili dehidrasyonda katalizör olarak genellikle $H_2SO_4$ kullanılır ve iki mol alkolden bir mol su çekilir.

$$R\text{-}OH + HO\text{-}R \xrightarrow[-H_2O]{H_2SO_4} R\text{-}O\text{-}R$$

2. Teknikte, bu yöntemle elde edilen dietil etere, eter sülfürik adı da verilir.

$$C_2H_5\text{-}OH + HO\text{-}C_2H_5 \xrightarrow[-H_2O]{H_2SO_4} C_2H_5\text{-}O\text{-}C_2H_5$$

Dietil eter(eter)

3. Baz katalizli reaksiyonda eter eldesi Williamson Sentezine göre yapılır. Asimetrik eterlerin elde edildiği bu yöntemde alkonatlar alkil halojenürlerle nuamele edilirler.

$$CH_3\text{-}O\text{-}\,]\,Na \quad C_2H_5\text{-}Cl \longrightarrow CH_3\text{-}O\text{-}C_2H_5 + NaCl$$

Sodyum metilat — Etil klorür — Metil etil Eter

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


## 6.5. DİETİL ETER (ADİ ETER)

Eter denildiğinde, genellikle dietil eter anlaşılır. İlk kez 1842 yılında tıpta anestezi maddesi (bayıltıcı) olarak kullanılmıştır. Günümüzde daha modern anestezikler olmasına rağmen ameliyatlarda halen bayıtıcı olarak kullanılır. Ancak bu eter özel olarak hazırlanır. Laboratuvarlarda çözücü olarak ve Grignard bileşiğinde olduğu gibi reaksiyon ara maddesi olarak kullanılır. Adi eter 2. reaksiyonuna göre elde edi - lir.

1. Etanolun dehidrasyonu ile

$$2C_2H_5OH \xrightarrow[-H_2O]{H_2SO_4} C_2H_5-O-C_2H_5$$

Dietileter

2. Etilenden sülfürik asit yöntemi ile

$$CH_2=CH_2+H_2SO_4 \longrightarrow CH_3-CH_2HSO_4 \xrightarrow{H_2CH_2} (CH_3-CH_2)_2SO_4$$

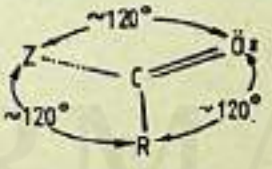
$$(CH_3-CH_2)_2SO_4+2H_2O \longrightarrow 2C_2H_5OH+H_2SO_4$$

$$C_2H_5HSO_4+C_2H_5OH \longrightarrow C_2H_5-O-C_2H_5+H_2SO_4$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


## 7. KARBONİL GRUBUNUN KARAKTERİSTİK REAKSİYONLARI

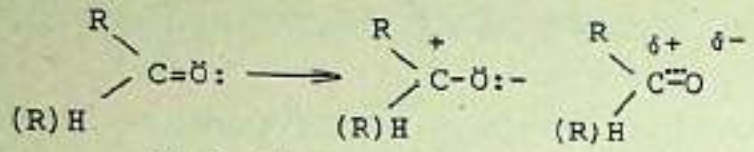
Aldehit ve keto, kısaca karbonil grubunun reaksiyonlarını belirleyen bu grubun rezonans hibrit şeklidir. Karbonil grubunda aynen çift bağlı iki karbon atomunda olduğu gibi bir σ ve bir π bağı vardır. Karbon atomunun $sp^2$ hibrit orbitali, oksijenin 2s orbitali ile bir σ bağı ve karbonun hibritleşmeye katılmayan p orbitali, oksijenin p orbitali ile girişim yaparak π bağ oluşturur. Bu durumda oksijenin 2s ve 2p orbitallerinde ortaklaşmamış elektronlar vardır. Ayrıca karbon ve oksijen atomlarının elektronegativitelerinin farklı olması karbonil bağının polar olmasına neden olur. Karbonil grubunun dipol momenti 2.7 D,




Şekil 7.1. Karbonil grubu bağ düzeni

eterlerde C-O-C bağının dipol momenti 1,2 D'dir. Karbonil grubu bu yapısından dolayı kolay reaksiyona giren bir gruptur. Özellikle kolaylıkla katılma ve kondensasyon reaksiyonları verir. Prensip olarak kısmi artı yüklü olan karbon atomu serbest elektron çiftleri bulunan nükleofil sübstitüentler, ortaklanmamış elektronları olan oksijen atomu ise, proton ve uygun katyonlar gi-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

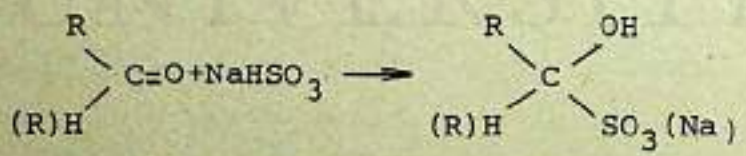


Karbonil grubu rezonans ve hibrit formülleri bi elektrofil sübstitüentlerle kolaylıkla katılma yapar. Karbonil grubunun reaksiyonları genel olarak üç grupta toplanır.
1- Katılma, 2-Kondensasyon, 3-Polimerleşme reaksiyonları.

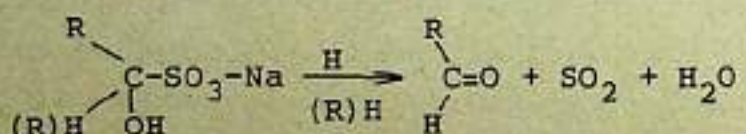
## 7.1. KATILMA REAKSİYONLARI

Aldehit ve ketonlarla kararlı katılma ürünleri veren bileşikler şunlardır:

1- Sodyumhidrojen Sülfit. Aldehit ve ketonlara sodyum hidrojen sülfit katılmasiyle oluşan bi - sülfitler, genellikle kristal yapıda bileşiklerdir. Seyreltik asitlerle ısıtıldıklarında karbonil bileşiklerini geri verdiklerinden, bu bile - şiklerin tanınmasında ve saflaştırılmasında faydalanılır.



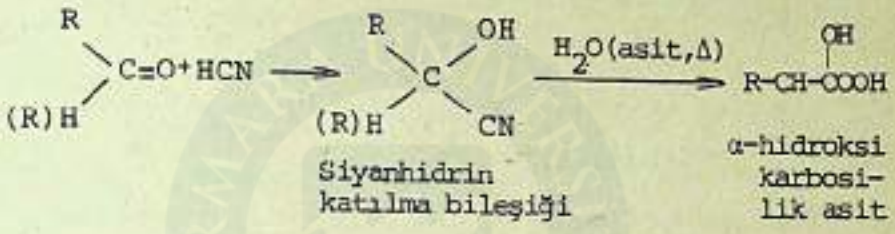
Bisülfit katılma bileşiği



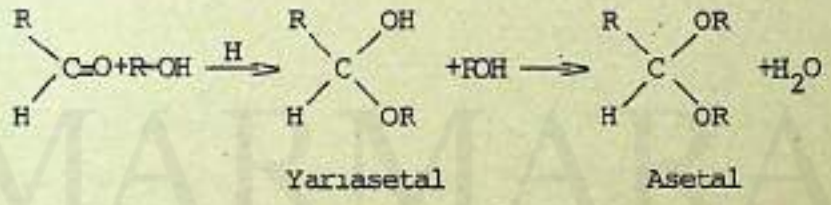
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



2- Hidrojen Siyanür. Aldehitler ve ketonlar, NaCN ve seyreltik $H_2SO_4$'den elde edilen hidrojen siyanür ile siyanhidrinleri verirler. Bu bileşikler kolaylıkla α-hidroksi asitlere hidroliz olurlar.

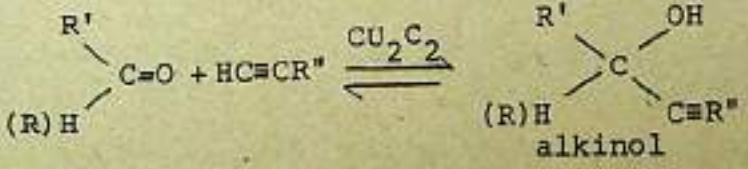



3- Alkol katma. Bu reaksiyonu aldehitler kolay verir. Yarı asetal oluşumu karbonhidratlarda önemlidir.




Herhangi bir ortamda aldehiti korumak gerektiğinde asetale dönüştürme yoluna gidilir. Daha sonra bunun hidrolizi ile aldehit tekrar kazanılır.

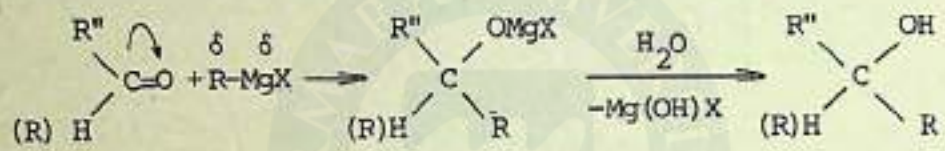
4. Asetilen veya HC≡CR katılması



MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


Asetilenle alkindiol elde edilebilir. Bu reak - siyonlarda asetilenin veya monosübstitüye ase - tilenlerin aniyonları nükleofil olduklarından alkali tuzları da, NaC≡CR kullanılabilir.

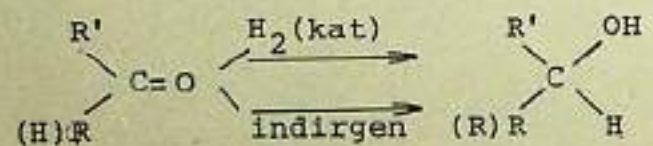
5. Grignad bileşikleri




Bu reaksiyonla primer veya sekonder alkol elde edilebilir.

6. Hidrojen katılması, indirgenme reaksiyonları.

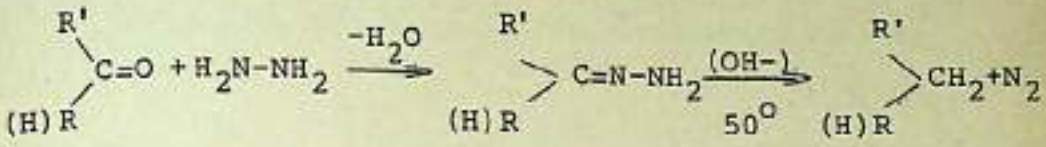
Aldehit ve ketonların indirgenme ürünleri reaksiyon şartlarına göre başka başkadır.
(a) Karbonil grubu katalitik hidrojenleme ile, Meerwein-Ponndorf-Verley'e göre, alkollü çözeltide sodium, sulu çözeldide sodium amalgam, eterli çözeltide $LiAlH_4$, sulu veya alkollü çözeltide $NaBH_4$ gibi bir indirgenle alkol grubuna indirgenir.



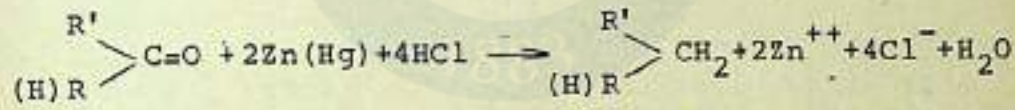

Aldehitlerle primer, ketonlarla sekonder alkol elde idilir.
b) Karbonil grubunun metilen grubuna Wollf-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


indirgenmesi:



Wolff-Kishner adı verilen bu reaksiyon, biraz değişik biçimde (hidrazonu ayırmadan), karbonil bileşiği ve hidrazini KOH çözeltisi ve etilen glikol (KN.245°) karışımında 150° de ısıtılmakla da yapılır. Bu yöntem alkali hidroksitlere dayanıklı karbonil bileşikleri için uygundur. Amalgamlanmış çinko ve derişik hidroklorür asidi ile Clemmensen indirgemesi aynı sonucu verir:

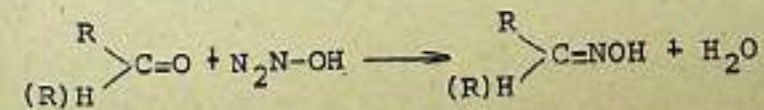


Bu yöntem ise asitlere dayanıklı karbonil bileşikleri için uygundur.

## 7.2. KONDENSASYON REAKSİYONLARI

İki farklı madde molekülü arasından küçük ve polar bir molekül ($H_2O$, $NH_3$, HCl...gibi) ayrılması ile daha büyük bir molekül oluşmasına kondensasyon denir.

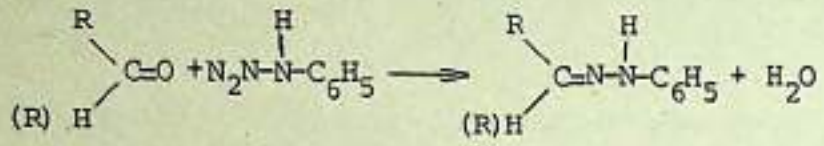
1. Hidroksilamin. Aldehitler ve ketonlar hidroksilaminle oksimleri verirler.



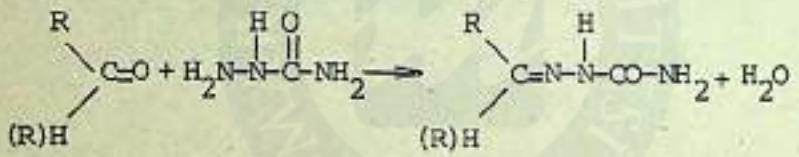
Aldehit ile aldoksim, keton ile ketoksim oluşur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

2-Fenilhidrazin. Aldehitler ve ketonlar fenilhidrazinle fenilhidrazonları verirler.



3- Semikarbazit. Aldehit ve ketonlar semikarbazitle semikarbazonları verirler.

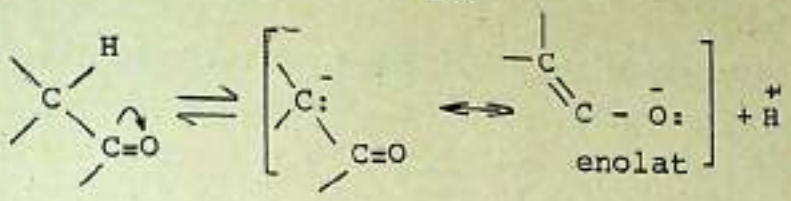


Semikarbazonlar ve fenilhidrazonlar kolay bilurlaşan bileşiklerdir. Aldehit ve ketonların saflaştırılmasında bu reaksiyondan faydalanılır.

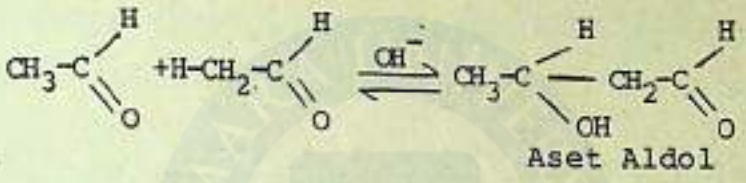
4- Aldol kondansasyonu: Karbonil grubunun verdiği karakteristik reaksiyonlardan biridir. Bu reaksiyonda bir aldehit veya bir ketonun $\alpha$-karbon atomu, diğer bir karbonil grubunun karbon atomuna katılır. Karbonil bileşiklerde $\alpha$-karbonu üzerindeki hidrojen enolat iyonunun resonansına imkân verdiğinden, asit özelliği gösterir. Bu nedenle katalizör olarak seyreltik bazları kullanılır ve oluşan madde bir aldehit-alkol'dür. Buna aldol denir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ





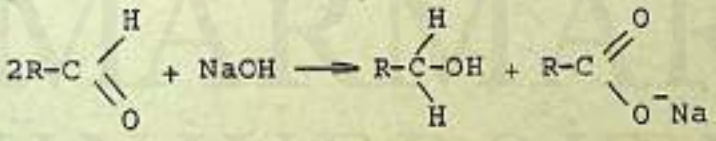

Aynı cinsten iki aldehitin aldol kondansasyonu, bir dimerleşme ile sonuçlanır.




Aset Aldol

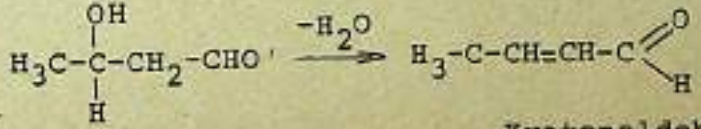
Aldol kondansasyonu bir aldehit ve bir keton arasında oluşabilir.

Cannizaro reaksiyonu: α -yerine hidrojen atomu bulunmayan aldehitler karbanyon veremez ve aldolleşmeye uğramazlar. Fakat derisik alkali ortamda Cannizaro reaksiyonu verirler. Örneğin, derişik alkali ile bir asit anyonu ve eşdeğer alkole parçalanır.




Alkol

β-hidroksi karbonil bileşikleri sıcakta veya asitlerin, bazların etkisi altında su kaybederek α-β doymamış karbonil bileşikleri verirler.




Krotonaldehit

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

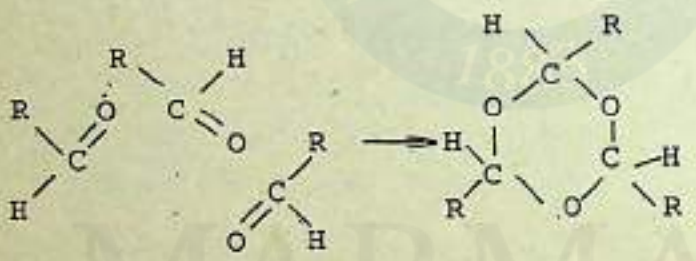


Bu bileşikler kararlı konjüge çift bağ sistemine sahiptirler. Bu kural ß-hidroksi asitler ve esterler için de geçerlidir.

## 7.3. POLİMERLEŞME REAKSİYONLARI

a) Aldehitler iki şekilde polimerleşirler.
1- Katılma, 2-Kondansasyon yolu ile polimerleşme.

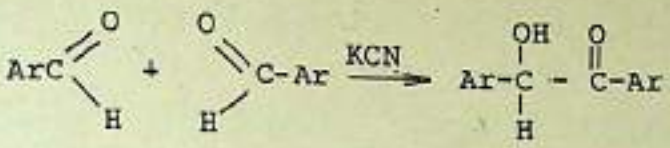
1- Katılma yolu ile polimerleşmeye parapolimerleşmesi denir. Asitlerin katalizör olarak kullandıldığı para polimerleri halka yapısında veya lineer olabilir.



veya...$CH_2$-O-$CH_2$-O-$CH_2$-O...
Polioksimetilen

2. Kondansasyon yolu ile polimerleşme: Bu reaksiyonlara aldol polimerleşmesi denir. Aldol iki molekül aldehitten kondenzasyonla oluşan bir dimerdir. Kendi aralarında polimerleşme yapmıyan formaldehit ve aromatik aldehitler KCN katalizörlüğünde Açiloin polimerleşmesi verirler.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

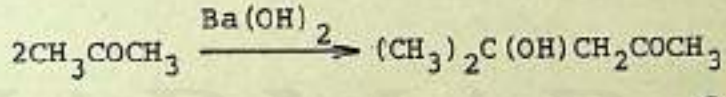



Oksiketon

Her iki aldehitin aromatik olması halinde bu tip polimerleşmeye Benzoin polimerleşmesi adı verilir.

b) Ketonların polimerleşme reaksiyonları:

Diğer ketonlar polimerize olabilirken, en basit keton olan aseton kolayca polimerize olmaz, fakat kondensasyonla dimerleşme reaksiyonu verir. Aseton bazların etkisiyle dimerleşir, diaseton alkol verir.



Diaseton alkol k.n.165°

Derişik sülfat asidi etkisiyle, üç molekül asetonun kondansasyonu sonucu mesitilen oluşur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



# 8. ALDEHİTLER

Aldehitlerde alkil zincirine bağlı (-CHO)alde - hit grubu bulunur. R-C$\overset{O}{=}$ H genel formülü ile gösterilen bu maddeler $C_nH_{2n}O$ formülüne uyan bir homolog sıra oluştururlar.

## 8.1. ADLANDIRMA

1- Aldehitlerin özel adları, karboksilli asitlerin özel adlarından türetilir. Asitlerin adları sonucundaki -ik eki kaldırılarak yerine aldehit sözcüğü getirilir.

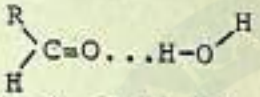
Çizelge 8.1. Ahdehitler ve özellikleri

| Genel adı | Sistematik Adı | Formül | k.n. °C | Yoğunluk |
|---|---|---|---|---|
| Formaldehit | Metanal | HCHO | - 21 | 0.815 |
| Asetaldehit | Etanal | $CH_3$-CHO | 20.8 | 0.781 |
| Propil aldehit | Propanal | $CH_3CH_2CHO$ | 48.8 | 0.807 |
| n-Butiraldehit | Butanal | $CH_3(CH_2)_2CHO$ | 75.7 | 0.817 |
| l-Butiraldehit | 2-Metilpro-panal | $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-CHO$ | 61.0 | 0.794 |
| n-Valeraldehit | Pentanal | $CH_3(CH_2)_3CHO$ | 103.0 | 0.809 |
| n-Kapronaldehit | Heksanal | $CH_3(CH_2)_4CHO$ | 128.0 | 0.834 |

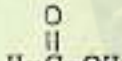
Formaldehit ve asetaldehit oda sıcaklığında gaz, 3-11 karbonlu olanlar sıvı, 12'den fazla karbonlular ise katıdırlar. Düşük molekül ağırlıklı

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


aldehitler hoş olmayan kokuya sahiptirler. Molekül ağırlığı arttıkça kokuları güzelleşir. Hatta 8-14 karbonlu aldehitler parfümeride kullanılır. Üç karbonluya kadar olan aldehitler suda hidrofil assosiasyon yaptıklarından kolaylıkla çözünürler.



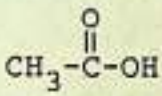
Molekül ağırlığı büyüdükçe hidrokarbon grubunun hidrofob etkisi artar ve sudaki çözünürlük azalır.



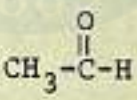
Formik asit



Formaldehit

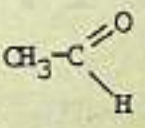


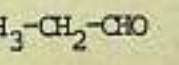
Asetik asit



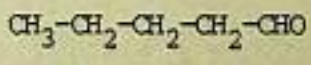
Asetaldehit

2. Cenevre adlandırma sistemine göre, aldehit grubu -al eki ile belirtilir. Bu ek eşdeğer hidrokarbonun sonuna getirilir.

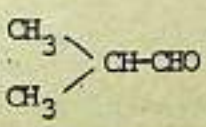
Etanal: 



Propanal



Pentanal

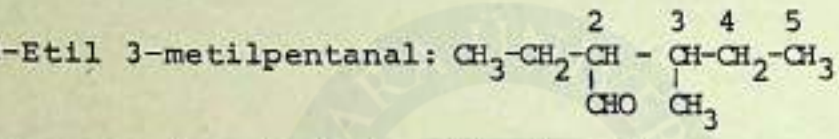


2-Metil propanal

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

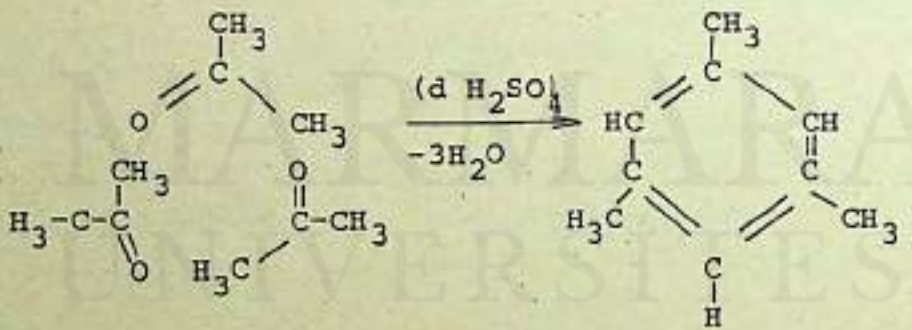


3. I.U.P.A.C.'a göre, yine eşdeğer hidrokarbonun sonuna -al eki getirilir. Molekül adlandırılırken en uzun zincir ana zincir olarak seçilir. Substituentler karbonil grubundan başlayarak sayılarla belirtilir. Aldehit grubuna daima en küçük numara verilir.

2-Etil 3-metilpentanal: 

## 8.2. ALDEHİTLERİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

Bazı aldehitlerin fiziksel özellikleri Çizelge 8.1. de gösterilmiştir. Alkollerin aksine aldehitler assosiye olmadıkları için kaynama noktaları eşdeğer alkollerden daha düşüktür. Moleküldeki dallanma kaynama noktası ve yoğunluğun düşmesine neden olur.



Mesitilen
k.n. 164.7°C

Derişik klorür asidi etkisiyle iki veya üç molekül asetonun kondensasyonu sonucu mesitil oksit ve foron oluşur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


$$2CH_3-CO-CH_3 \xrightarrow[-H_2O]{HCl} (CH_3)_2C=CH-CO-CH_3 \xrightarrow[-H_2O]{CH_3COCH_3}$$

Mesitil oksit k.n. 130°C

$(CH_3)_2C=CH-CO-CH=C(CH_3)_2$

8.1.2. Aldehitlerin Genel Sentez Yöntemleri

1. Primer alkollerden yükseltgeme veya dehidrojenleme ile;

$$3R-CH_2OH + 2CrO_3 \longrightarrow 3R-CHO + Cr_2O_3 + 3H_2O$$

Alkol buharı yaklaşık 300°'ye ısıtılmış bakır üzerinden geçirilirse dehidrojenleme sonucu aldehite yükseltgenir.

$$R-CH_2OH \xrightarrow[300^oC]{Cu} R-CHO + H_2$$

2. Karboksilli asit kalsiyum tuzlarının ısıtılmasıyle; örneğin formik asit kalsiyum tuzu ile, diğer bir asidin kalsiyum tuzunun ısıtılmasıyla aldehitler elde edilir.

$$(RCOO)_2Ca + (HCOO)_2Ca \longrightarrow 2R-CHO + 2CaCO_3$$

$$(CH_3-CH_2-COO)_2Ca + (HCOO)_2Ca \longrightarrow 2CH_3-CH_2-CHO + 2CaCO_3$$

Kalsiyum propiyonat — Kalsiyum formiyat — Propiyon aldehit

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



3. Alkenlerin hidrokarbonillenmesiyle, teknikte bu bu yöntem kullanılır. Reaksiyon kobaltının ka - talitik etkisiyle, 200 atm. basınç altında ve 100-100°C de su gazı ile yapılır.

$$R\text{-}CH\text{-}CH_2 + Co + H_2 \xrightarrow{Co} R\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CHO$$

$$CH_2{=}CH_2 + Co + H_2 \xrightarrow{Co} CH_3\text{-}CH_2\text{-}CHO$$

Etilen — Propiyonaldehit.

4. Rosenmund Reaksiyonu: Asit klorürleri, katalizör ($Pd\text{-}BaSO_4$) yardımı ile indirgenmesinden aldehitler elde edilir.

$$R\text{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{-}Cl + H_2 \xrightarrow{Pd\text{-}BaSO_4} R\text{-}CHO + HCl$$

Asit klorür — Aldehit

5. Doymamış hidrokarbonlardan aldehit Eldesi: Endüstride çok kullanılan bir yöntemdir.

$$CH_3\text{-}C{\equiv}C\text{-}H + H_2O \xrightarrow{HgSO_4, H_2SO_4} CH_3\text{-}CH_2\text{-}CHO$$

Propin (Metil asetilen) — Propiyon aldehit

$$CH_3\text{-}CH{=}CH_2 + H_2O + PdCl_2 \longrightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}CHO + Pd + 2HCl$$

Propilen

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


8.1.3. Aldehitlerin Karakteristik Reaksiyonları

1. Karboksilli asitlere yükseltgenme. Aldehitler $KMnO_4$ ve $Na_2CrO_4$ gibi oksidanlar yardımıyla asitlere yükseltgenirler. Formaldehitte yükseltgenme diğer aldehitlerden farklı olarak

$$R\text{-}CHO \xrightarrow{O} R\text{-}COOH$$

$$CH_3\text{-}CHO \longrightarrow CH_3COOH$$

Asetaldehit Asetik asit

$CO_2$ ve $H_2O$'ya kadar gidebilir.

$$HCHO \xrightarrow{O} HCOOH \xrightarrow{O} H_2O + CO_2$$

Formaldehit formik asit

2. Primer alkollere indirgenme. Formaldehit dışındaki aldehitler katalitik hidrojenleme, metalik sodyum, sodyum amalgam ve lityum aluminyum hidrür gibi indirgenlerle primer alkollere indirgenirler.

$$RCHO \xrightarrow{2H} RCH_2OH$$

3. İndirgen etkileri. Bütün aldehitler Tollens ve Fehling belirteçlerini indirgerler.
Tollens belirteci. $AgNO_3$ çözeltisine birkaç damla NaOH ilavesiyle oluşan $Ag_2O$ in amonyakta çözünmesiyle elde edilen belirtece aldehit metalik gümüş ayrılır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$RCHO + 2Ag^{+} + 2OH^{-} \longrightarrow RCOOH + 2Ag + H_2O$$

Aldehit — Asit

Fehling belirteci. Sodyum potasyum tartaratın sudaki bazik çözeltisine $CuSO_4$ çözeltisinin katılması ile elde edilen koyu mavi renkli belirteç, bir aldehitle ısıtılırsa kırmızı renkli bakır (I) oksit çöker.

$$RCHO + 2Cu^{++} + 2OH^{-} \longrightarrow RCOOH + Cu_2O + 2H^{+}$$

## 8.2. BAZI ALDEHİTLER

8.2.1. Formaldehit, metanal. Keskin kokulu gaz, k.n. $-21^{\circ}C$, suda kolay çözünür, sudaki % 40'lık çözeltisi formalin adıyla tanınır.

1- Teknikte metanolün gümüş veya bakır katalizör üzerinde 400-600°C de, hava oksijeni ile yükseltgenmesi sonucu elde edilir.

$$CH_3OH + 1/2\ O_2 \xrightarrow{(Ag)} HCHO + H_2O$$

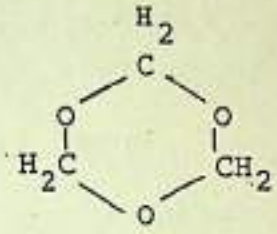
saf sulu çözeltiye formalin denir.

Özellikleri : Keskin kokulu bir gaz olan formaldehitin sudaki çözeltisinde hidrat halinde bulunur. Karakteristik bütün reaksiyonlarını verir,

Form aldehitin, paraform aldehit $HO-\left[-CH_2O-\right]_nH$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


lineer ve polioksimetilen halka yapılı polimer bileşikleri elde edilmiştir.



Kullanılışı: Formaldehit kuvvetli bir mikrop öldürücüdür. Sudaki çözeltisi ansiteptik olarak ve cerrahi aletleri sterilize etmek için kullanılır. Formalin halinde biolojik preparatların saklanmasında ve sertleştirilmesinde kullanılır.

Formaldehit plastik madde sanayi için önemli bir başlangıç maddesidir fenol, üre ve melamin ile çok kullanılan plastik maddeler verir.

8.2.2. Asetaldehit, Etanal. Karakteristik kokulu, renksiz ve kolay uçucu bir sıvıdır. Su, alkol ve eterle her oranda karışır. Laboratuvarda etil alkolun oksidasyonu ile hazırlanır.

Teknikte Wacker yöntemi kullanılır. Etilen ve oksijen karışımının, basınç altında, 50°C, $PdCl_2/CuCl_2$ sudaki çözeltisinden geçirilmesiyle asetaldehit sentez edilir.

$$H_2C{=}CH_2 + PdCl_2 + H_2O \longrightarrow CH_3CHO + Pd + 2HCl$$

$$2CuCl_2 + Pd \longrightarrow 2CuCl + PdCl_2$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$2CuCl + 2HcL + 1/2\ O_2 \longrightarrow 2CuCl_2 + H_2O$$

Özellikleri: Sıvı halde bulunan asetaldehit,karakteristik bütün aldehit reaksiyonlarını ve aşağıdaki reaksiyonları verir.

Asetaldehit elementel iyod ile iyodoform reaksiyonunu verir. Sarı renkli billurlar halinde bulunan iyodoform yaraların temizlenmesinde kullanılan bir antiseptiktir.

$$CH_3\text{-}CHO + 3I_2 \longrightarrow CI_3\text{-}CHO + 3HI$$

$$CI_3\text{-}CHO + NaOH \longrightarrow CHI_3 + HCOONa$$

İyodoform

Kullanılışı: Teknikte asetaldehit, aset asiti, asetanhidrit, aseton, etanol, akrolein, asetaldol ve kroton aldehit için başlangıç maddesi olarak kullanılır.

## 8.3. DOYMAMIŞ ALDEHİTLER

Doymamış alkil zinciri bulunan aldehitlerdir. Bileşiklerde, çift bağ ile karbonil çift bağı konjuge veya isole durumda olabilir. Bu bölümde yalnız konjuge haldeki bileşikler incelenecektir.

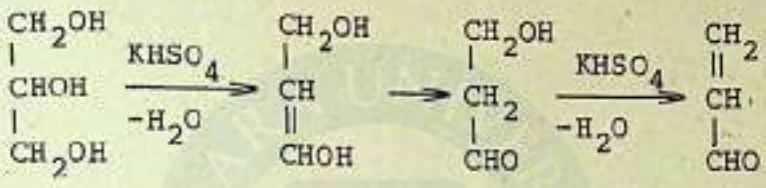
8.3.1. Akrolein, propenal. En basit doymamış aldehittir. k.n. 52°C. göz yaşartıcı ve solunum organlarını tahriş edici bir sıvıdır. Gliserinin

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



dehirdasyonu veya aldol kondensasyonuyla elde edilebilir.

Gliserin, 200° de ve $KHSO_4$ ile ısıtılırsa, iki mol su vererek akroleine dönüşür.



MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

# 9. KETONLAR

Ketonlar iki alkil grubu ile karbonil (-C=O keto) grubu taşırlar. Bu grup zincirinin herhangi bir yerinde olabilir. Genel formülleri $C_nH_{2n}O$

## 9.1. ADLANDIRILMALARI

1- Karbonil grubuna bağlı alkil gruplarının sonuna keton kelimesi getirilir.
Dimetilketon $CH_3-CO-CH_3$, Etilmetilketon $H_5C_2-CO-CH_3$

2- Cenevre adlandırılma sistemine göre, hidrokarbonların sonuna -on eki getirilir. Alınan esas zincir üzerinde karbonil grubunun bulunduğu karbon atomunun numarası ismin sonuna getirilir.

Propanon veya eseton: $CH_3-CO-CH_3$

Pentanon-2: $CH_3-C(=O)-CH_2-CH_2-CH_3$

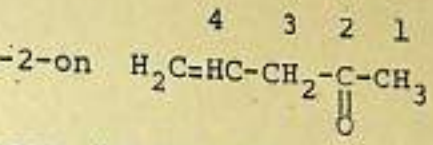
Butiron : $C_3H_7-C(=O)-C_3H_7$

Pentanon-3: $CH_3-CH_2-C(=O)-CH_2-CH_3$

3- I.U.P.A.C. sistemine göre, hidrokarbon kökü ile -on hecesi arasına karbonil grubunun bağlandığı atomun numarası getirilir.

Butan-2-on- $CH_3-H_2-CH_2-CH_3$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

4- Penten-2-on 

9.2. FİZİKSEL ÖZELLİKLER

Karbon sayısı küçük ketonlar sıvı, büyük olanlar (11 karbonludan sonrakiler) ise katıdırlar. Aldehitlerde olduğu gibi keton moleküllerinde de hidrofil ve hidrofob gruplar vardır. Bu nedenle küçük moleküllü ketonlar suda çözündükleri halde büyük moleküllü olanlar çözünmezler. Ketonlar, aldehitlere göre daha hoş kokuludurlar. Sıvı ketonlar çözücü olarak boyar maddelerin hazırlanmasında kullanılır.

9.3. KİMYASAL ÖZELLİKLERİ

Ketonlar karbonil grubuna bağlı hidrojen atomu bulunmadığı için, oksitleme reaktiflerine karşı dayanıklıdırlar. Ancak çok kuvvetli oksitleme reaktifleri kullanıldığında karbon zinciri parçalanarak karboksilli asitler meydana gelir. Ketonların reaksiyonları şu gruplar altında toplanabilir.

1- Katılma reaksiyonları,
2- Kondansasyon reaksiyonları,
3- Yükseltgeme reaksiyonları,
4- İndirgeme reaksiyonları

1- Katılma reaksiyonları: Ketonlar, aldehitlerden daha az aktif olmakla beraber aldehitlerin verdiği bütün katılma reaksiyonlarını verirler.

Çizelge: 9.

| Formülü | Adı | E.n. °C | K.n. °C | Yoğunluk $d_4^{20}$ |
|---|---|---|---|---|
| $CH_3-C(=O)-CH_3$ | Aseton(2-Propanon) | -95.0 | 56.5 | 0.792 |
| $CH_3-C(=O)-C_2H_5$ | Metil etil keton (2-butanon) | -84.4 | 79.5 | 0.805 |
| $CH_3-C(=O)-C_3H_7$-n | Metil n-propil keton (2-Pentanon) | -77.8 | 101.7 | 0.809 |
| $C_2H_5C(=O)-C_2H_5$ | Dietil keton (3-Pentanon) | -42.0 | 102.7 | 0.816 ($d_4^{19}$ |
| $CH_3C(=O)-CH(CH_3)2$ | Metil izopropil keton (3-Metil-2-butanon) | -92 | 93.0 | 0.815 ($d_4^{15}$) |
| n-$C_3H_7-C(=O)-C_3-H_7$n | Dipropil keton (4-Heptanon) | -32.6 | 144 | 0.8174 |
| izo$C_3H_7-C(=O)-C_3H_7$-izo | Diizopropil keton (2,4-Dimetil-3-pentanon) | -69.0 | 123.7 | 0.8062 |
| $CH_3-C(=O)-C-(CH_3)_3$ | Ters-butil metil keton pinakolon(3-3-dimetil-2-butanan) | -52.5 | 106.2 | 0.8208 ($d_4^0$) |


MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



2- Kondansasyon Reaksiyonları: aynen aldehitlerde olduğu gibidir..

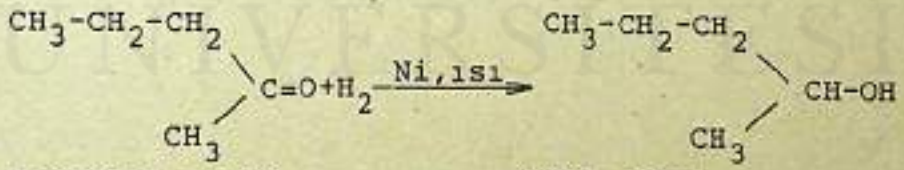
3- Ketonlarda karbonil grubuna bağlı hidrojen atomu bulunmadığından aldehitler gibi kolay yükseltgenmezler. Aldehitlerde olduğu gibi Tolens', Fehling ve Benedic belirtecleri ile reaksiyon vermezler (Aldehitlerden farkı).

Simetrik ketonların etkin koşullarda yükselt - genmesinden iki, asimetrik ketonlardan ise dört farklı karboksilli asit elde edilir.

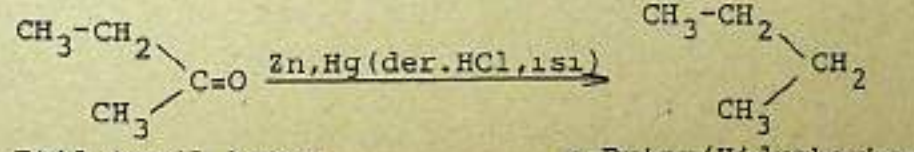
$$CH_3CO\text{-}CH_3 \xrightarrow{KMnO_4/H_2SO_4,\ ısı} CH_3\text{-}COOH + H\text{-}COOH$$

Aseton — Asetik asit — Formik asit

4- Ketonlar: Katalitik hidrojenleme ile sekonder alkollere, Clemensen ile de hidrokarbonlar indirgenirler.




n-propil metil keton — Amil alkol (sekonder alkol)




Etil metil keton — n-Butan (Hidrokarbon)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

## 9.4.4. GENEL SENTEZ YÖNTEMLERİ

1. Sekonder alkollerin oksidasyonu veya dehid - rojenlenmesiyle elde edilirler. Laboratuvarda yükseltgen olarak krom (VI) oksit, oksijen, aluminyum t-butoksit $|(CH_3)_3CO|_3Al$ kullanılabilir. Endüstride, bakır ya da gümüş katalizör kullanılarak 400-600°C de oksijen ile yükseltgeme yapılır.

$$R\text{-}CH(OH)\text{-}R \xrightarrow{O} R\text{-}CO\text{-}R + H_2O$$

2. Karboksilli asitlerin kalsiyum veya baryum tuzlarının ısıtılmasıyla daha çok simetrik ketonlar elde edilir.

$$(R\text{-}COO)_2Ca \xrightarrow{\text{ısı}} R\text{-}CO\text{-}R + CaCO_3$$

3. Grignard Bileşiklerinin asitlerle (R-COOH), asit klorürleriyle (R-COCl), nitrillerle (R-C≡N) ve esterlerle (R-COOR') reaksiyona girmesinden de ketonlar elde edilir. Bunlar indirgeme reaksiyonlarıdır.

$$R\text{-}COOC_2H_5 + R'\text{-}MgX \xrightarrow[\text{Eter}]{\text{(Kuru)}} \underset{\text{Keton}}{R\text{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{-}R'} + Mg(OC_2H_5)X$$

$$R\text{-}C{\equiv}N \xrightarrow{R'MgX} R\text{-}C(R')=NMgX \xrightarrow[-MgOHBr]{+H_2O} R\text{-}C(R')=NH \xrightarrow{+H_2O} R\text{-}CO\text{-}R + NH_3$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



## 9.5. BAZI KETONLAR

Aseton, dimetil keton, propanon. Sıvı, k.n.56°C En basit ketondur, suda ve alkolde kolay çözünür. Çeşitli yöntemlerle elde edilebilir.

1- İzopropil alkol buharları, 250-300° de bakır katalizör üzerinden geçirilirse asetona yükseltgenir.

$$CH_3 - CH(OH)-CH_3 \xrightarrow[-2H]{(Cu)} CH_3-CO-CH_3$$

İzopropil alkol Aseton

2. Wacker yöntemi. Propilen gazının, hava beraberliğinde $PdCl_2/CuCl_2$ sudaki çözeltisinden geçirilmesi ile aseton elde edilir.

$$CH_3-CH=CH_2 + 1/2O_2 \xrightarrow{PdCl_2CuCl_2} CH_3-CO-CH_3$$

Propilen Aseton

Aseton karakteristik kokulu bir sıvıdır. Şeker hastalarında aseto asetik asidin bozunması sonucu aseton oluşur, kana ve idrara geçer (Asetonüri).

## 9.6 .DİALDEHİT, KETOALDEHİT VE DİKETONLAR

9.6 .1. Dialdehitler. Karbon zincirinin başında ve sonunda aldehit grubu bulunan bileşiklerdir. 1,2-dikarbonil bileşikleri (α-dikarbonil bileşikleri) 1,2-di (β-dikarbonil bileşikleri),

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

1,4-dikarbonil bileşikleri (γ-dikarbonil bileşikleri).Glioksal, etandial. En basit dialdehittir. Sarı kristaller halinde bulunur. e.n. 15°C paraldehit veya etilen glikolun yükseltgenmesiyle elde edilir.

$$(CH_3\text{-}CHO)_3 + 3H_2SeO_3 \longrightarrow 3OHC\text{-}CHO + 3Se + 6H_2O$$

Paraldehit — Glioksal

9.6.2. Ketoaldehitler. Metil glioksal, 2-ketopropanal. Sarı renkli sıvı, k.n. 72°C. Bir keto aldehittir. Asetonun selen dioksit ile yükseltgenmesi sonucu elde edilir.

$$CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3 + SeO_2 \longrightarrow CH_3\text{-}CO\text{-}CHO + Se + 2H_2O$$

Aseton — Metil glioksal

9.6.3. Diketonlar. İki karbonil grubu taşıyan bu bileşikler, karbonil gruplarının birbirine uzaklığına göre şu şekilde sınıflandırılır.

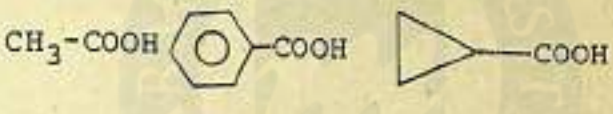
| | |
|---|---|
| α 1,2-diketon | R-CO-CO-R |
| β 1,3-diketon | $R\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}R$ |
| γ 1,4-diketon | $R\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}R$ |

Diasetil (a-diketon) butan-2, 3-dion. Sarı renkli bir sıvıdır, k.n. 88°C. Seyreltik halde tereyağ kokusundadır. En basit diketondur.2-butanonun selendioksitle yükseltgen elde edilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

## 10. KARBOKSİLLİ ASİTLER VE TOREVLERİ

Karboksilli asitler ($-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$) karboksil fonksiyonel grubu bulunan bileşiklerdir. Karboksil adı karbonil ve hidroksil gruplarından gelir. $C_nH_{2n+1}COOH$ genel formülleri ile gösterilen bu bileşikler, homolog sıra oluştururlar. Karboksilli asitler alifatik, aromatik, siklik seriler olmak üzere üçe ayrılır.

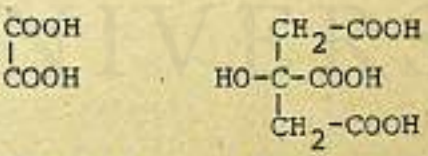


Her üç serinin de mono ve poli karboksilli gruplar bulunan sınıfları vardır. Aşağıda, alifatik seriden mono ve poli karboksilli asitlere örnekler verilmiştir.



Propiyonik asit — İzo-butirik asit

(Mono karboksilli asitler)

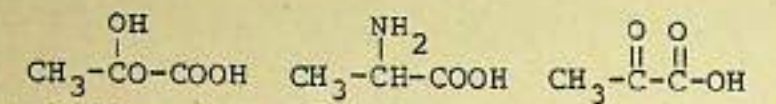


Oksalik asit — Sitrik asit (Limon asidi)

(Poli karboksilli asitler)

Moleküllerde, karboksil grubu dışında hidroksil, amino, keto fonksiyonlu gruplar da bulunabilir. Örneğin:

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Laktik asit Alanin Piruvik asit

gibi asitlerde hidroksil, amino ve keto grupları vardır.

Yukarıdaki kısa açıklamalardan da anlaşılacağı gibi karboksilli asitlerin pek çok türleri vardır. Gündelik yaşamda aspirin (asetil salisilik asit), sirke, limon, kağıt, sabun, plastik, dokuma ve ilaç sanayii gibi pek çok alanda karboksilli asitler ve türevleri kullanılır.

## 10.1. ADLANDIRMA

1. Türetildikleri kaynaklara göre özel isimler alırlar.

| Formik asit (Karınca asiti) | Asetik asit (Sirke asiti) |
|---|---|
| H-COOH | $CH_3$-COOH |

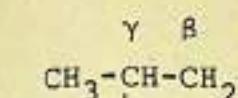
2. Formik asitten başka serinin diğer üyeleri asetik asit türevi olarak kabul edilirler. Mono karboksilli asitlere, karboksil kökündeki karbon dikkate alınmadan, hemen yanındaki karbonlardan başlanarak en uzun zincire α,β,γ ...gibi harfler veya daha önceki sayı ile tanımlama kuralları burada da geçerlidir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

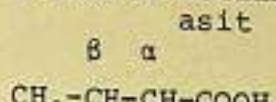
Metil asetik asit $CH_3-CH_2-COOH$

Trimetilasetik asit $(CH_3)_3-C-COOH$

γ-Hidroksivalerik asit



β-Klor-α-Metilbutirik asit

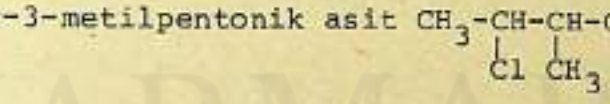


3. I.U.P.A.C. sistemine göre, karboksil grubu -oik son eki ile belirtilir. Bu ek eşdeğer alkan adının sonuna bağlanır.

Metanoik asit H-COOH, Propanoik asit $CH_3-CH_2-COOH$

Yan zincirler veya substituentler sayı ile gösterilir. 1 numara daima karboksil grubuna verilir.

4. Klor-3-metilpentonik asit



## 10.1.2. Karboksilli Asitlerin Fiziksel Özellikleri

Karboksilli asitlerin ilk üç üyesi renksiz,keskin kokulu, su ile her oranda karışan sıvılardır. Butirik asitten ($C_4H_8O_2$) nanonoik asite ($C_9H_{18}O_2$) kadar olanlar ekşi kokulu sıvılardır. Dekanoik asitden ($C_{10}H_{20}O_2$) yüksek üyeler,katı halde bulunurlar ve parafinlere benzerler. Alkanlarda olduğu gibi çift karbonlu yağ asitlerinin erime noktaları komşu tek karbonlu asitlerden yüksektir (Çizelge 10.1.2.). Küçük moleküllü

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

karboksilli asitler, molekül ağırlığından beklenenden daha az uçucudur, bu da buhar halinde ve sulu çözeltilerde dimer, sıvı halde ise polimer moleküller halinde bulunmalarından ileri gelir. Dimerizasyon iki karboksil grubundaki oksijen atomlarının -H- köprüleri ile bağlanmasıyla meydana gelir ve sekiz üyeli bir halka oluşur.

Çizelge 10.1. Karboksilli asitler ve özellikleri

| Genel isim | Sistematik İsim | Formül | E.n. °C | K.n. °C | Çözünürlük g/100 g su |
|---|---|---|---|---|---|
| Formik | Metoik | $HCOOH$ | 8 | 100.5 | ∞ |
| Asetik | Etanoik | $CH_3COOH$ | 16.6 | 118 | ∞ |
| Propiyonik | Propanoik | $CH_3CH_2COOH$ | -21 | 141 | ∞ |
| Butirik | Butanoik | $CH_3(CH_2)_2COOH$ | - 6 | 164 | ∞ |
| Valerik | Pentanoik | $CH_3(CH_2)_3COOH$ | -34 | 187 | 4.97 |
| Kaproik | Heksanoik | $CH_3(CH_2)_4COOH$ | - 3 | 205 | 1.08 |
| Önantik | Heptanoik | $CH_3(CH_2)_5COOH$ | - 7.5 | 223 | - |
| Kaprilik | Oktanoik | $CH_3(CH_2)_6COOH$ | 16 | 239 | 0.07 |
| Pelargonik | Nonanoik | $CH_3(CH_2)_7COOH$ | 12.5 | 254.4 | - |
| Kaprik | Dekanoik | $CH_3(CH_2)_8COOH$ | 31 | 269 | 0.015 |

### 10.1.3. Karboksilli Asitlerin Kimyasal Özellikleri

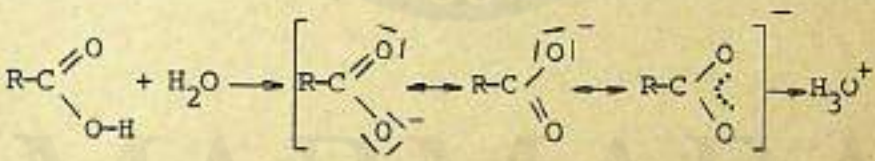
Karboksilli asitler, hidrojenin değişik koşullarda hem karboksil grubundan, hem de alkil kökünden ayrılmasıyla çeşitli reaksiyonlar verir. Ayrıca yine karboksil grubundaki hidroksilin

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

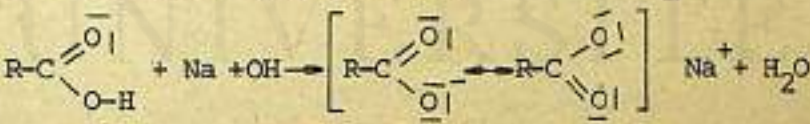

ayrılmasıyla da bazı reaksiyonlar oluşur. Karboksil grubunda hidrojenin ayrılmasıyla oluşan köke karboksilat (R-COO-), hidroksil grubunun ayrılmasıyla oluşan köke ise açil grubu (R-C=O) adı verilir.

Karboksil grubu asidik karaktere sahiptir. Proton vererek suda çözünmesinde, karbonil grubunun indüktif etkisiyle beraber karboksilat anyonunun rezonans hali de etkilidir.

Karboksil anyonunda her iki oksijen atomu tamamiyle eşdeğerdir ve eksi elektrik yükü delokalizedir, 4 elektronu ike molekül orbitali üzerinde eşit olarak dağılmıştır.



Suda çözünmeyen asitler alkali hidroksitlerde tuz şeklinde çözünürler.



Formik asit dışındaki düz zincirli asitler oksidasyon maddelerinden etkilenmez. Yüksek temperatürde, basınç altında ağır metal katalizörlerin etkisiyle alkollere indirgenirler.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

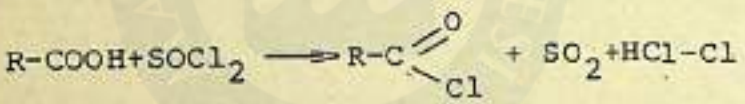


## 10.1.4. Karboksilli Asitlerin Karakteristik Reaksiyonları

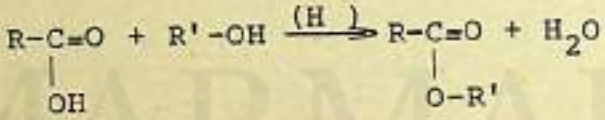
### I. Karboksil Grubunda Substitüsyonlar

1. Fosforiklorür, fosfor pentaklorür, tiyonil klorür gibi anorganik asit klorürlerinin karboksilli asitlere etkisi, hidroksil-klor yer değişmesi ile sonuçlanır:





2. Alkollerle asitli ortamda meydana gelir.

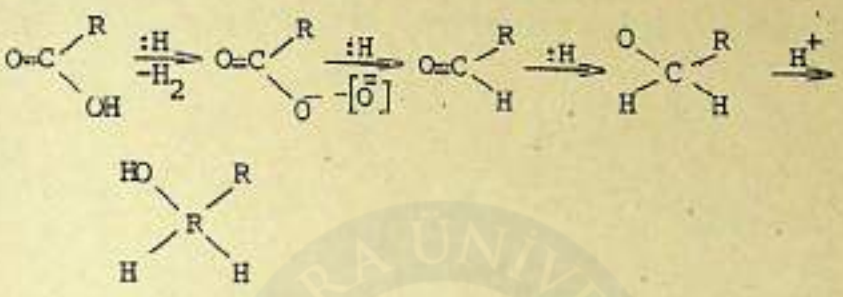


Bir mol primer alkol ve bir mol dallanmamış asit ile reaksiyonda dengedeki ester miktarı 2/3 moldür. Bu dengeyi esterden yana kaydırmak için ya başlangıç maddelerinin biri aşırı miktarda alınır veya reaksiyon ürünlerinden biri destille - nerek uzaklaştırılır.

3- Primer Alkollerde İndirgeme

Karboksil zor indirgenen bir gruptur. Örneğin yalnız $LiAlH_4$ ve $B_2H_6$ gibi hidrürler karboksil

grubuna hidrür iyonu aktararak bu grubu primer alkol grubuna indirgerler:



4. Dekorboksilasyon

$$R\text{-}COOH \longrightarrow R - H + CO_2$$

Molekülden $CO_2$ ayrılması ile sonuçlanan bir parçalanmadır.

II. Karboksilat Aniyonunun Reaksiyonları

Karboksilli asitlerin tuzları:
1- Fosfor pentaklorür ve fosfor oksiklorür ile açil klorürleri verirler (oksijenin klorla sübstitüsyonu).

$$3RCOONa + PCl_5 \longrightarrow 3R\text{-}CO\text{-}Cl + 2NaCl + NaPO_3$$

2- Alkil halojenürlerle alkillenebilir.

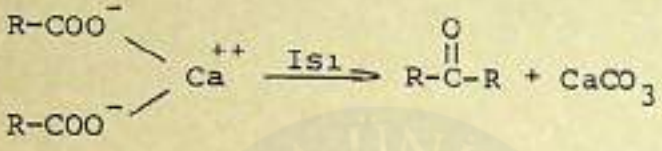
$$R' - COO^- + R\text{-}X \longrightarrow R'\text{-}COOR + X^-$$

(Bu reaksiyon gümüş tuzları ile daha iyi sonuç verir.

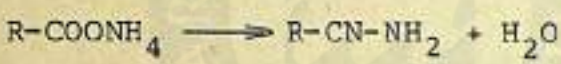
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

3. Pirolizle dekarboksilasyona uğrar.

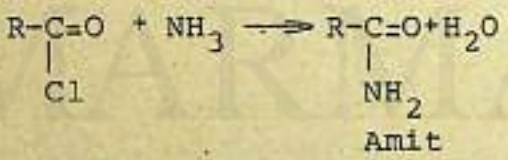
(a) Kalsium, torium veya mangan tuzlarının kızdırılması keton oluşmasına yol açar:



4. Amonium tuzlarının pirolizi su ayrılması sonucu olarak amitleri verir.

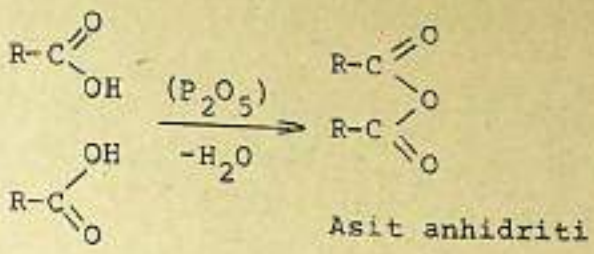


Daha önce, proton ayrılmasıyla oluşan amonyum karboksilatın ısıtılmasıyla veya hidroksil ayrılmasıyla oluşan açil klorürlerin amonyakla reaksiyonundan amitler oluşur.



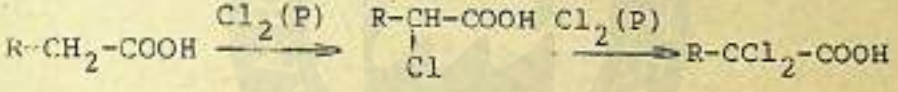

5. İki molekül karboksilli asitten, bir molekül su çekilmesiyle asit anhiritler meydana gelir. Bu bileşikler asit türevlerinden hazırlanabileceği gibi, doğrudan doğruya asitlerden de hazırlanabilirler.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ




Asit anhidriti

b) Asitlerin alkil kökündeki hidrojenin verdiği reaksiyonlar. Alkil kökündeki α-hidrojenleri, kırmızı fosforun katalitik etkisi altında, halojenlerle halo karboksilli asitleri verirler.




α-monoklor karboksilli asit

α,α',-diklor karboksilli asit

Halokarboksilli asitlerde, α-mono halojenlerin yerine, hidroksil (-OH), amino ($-NH_2$), merkaptan (-SH), siyanür (-CN) gibi gruplar geçerek, hidroksi asitleri, amino asitleri, tiyo hidroksi asitleri ve siyano asitleri verirler. Bu türevlerden bir kaçına, aşağıda örnekler verilmiştir.

| | |
|---|---|
| $CH_2$ - COOH<br>\|<br>OH | $CH_2$-COOH<br>\|<br>$NH_2$ |
| Glikolik asit | Amino asetik asit<br>(Glisin veya glikokol) |
| $CH_2$-COOH<br>\|<br>SH | $CH_2$-COOH<br>\|<br>CN |
| Tiyohidroksi asetik asit<br>(Tiyo glikolik asit) | Siyano asetik asit |

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


10.1.5. Genel Sentez Yöntemleri

1. Primer alkollerin veya aldehitlerin asitli ortamda bikromat veya permanganat ile oksidasyonu sonucu asitler elde edilir.

$$R\text{-}CH_2OH \xrightarrow{O} RCHO \xrightarrow{O} RCOOH$$

2. Nitrillerin asit veya alkalilerle hidrolizi yapılır.

$$R\text{-}X \xrightarrow[\text{alkol, ısı}]{NaCN} R\text{-}C{\equiv}N + 2H_2O \longrightarrow RCOOH + NH_3$$

Alkalilerle hidrolizde tuzlar, asitlerle hidrolizde serbest asitler elde edilir.

3. Grignard reaktifleri karbondioksit ile reaksiyona sokulur.

$$R\text{-}OH \xrightarrow[HBr]{-H_2O} R\text{-}Br \xrightarrow{Mg,\text{kuru eter}} R\text{-}MgBr + CO_2 \longrightarrow RCO_2MgX \xrightarrow{H_2O}$$

Grignard bileşiği

$$R\text{-}COOH + MgXOH$$

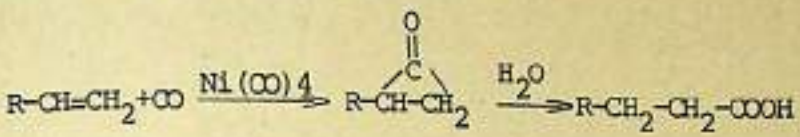
4. Alkil halojenürlerden malonesteri veya asetil asetesteri sentezleri (ilerideki bölümlerde verilecektir).

5. Hayvansal ve bitkisel yağların hidroliz ve sabunlaştırılması ile de elde edilirler.

6. Teknikte alkenlere karbonmonoksit katılmasıyla yağ asitleri sentez edilir. Reaksiyon

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

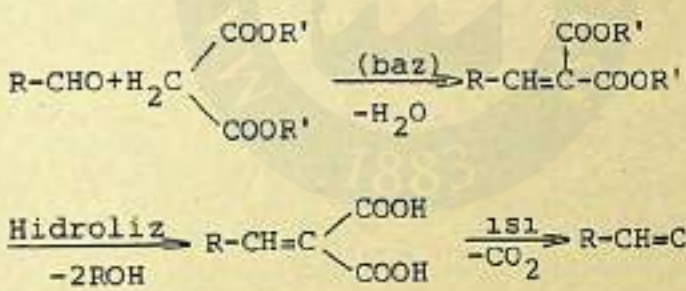
250-300°C, 100-200 atm basınç ve $Ni(CO)_4$ in katalitik etkisiyle yapılır.



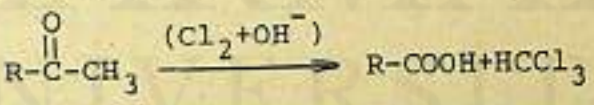
7. Aldehitlerden karboksilli asitleri elde etmek için aşağıdaki reaksiyonlardan biri uygulanabilir.

a) Yükseltgeme: $R\text{-}CHO \xrightarrow{O} R\text{-}COOH$

b) Knoevenagel reaksiyonu:



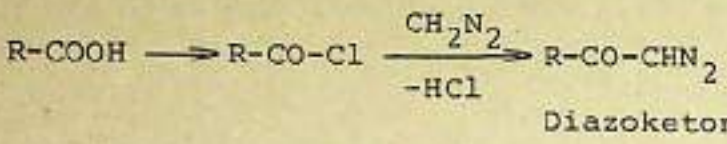
8. Ketonlardan spesifik yükseltgemelerle (hipoklorit gibi) karboksilli asitler hazırlanır.



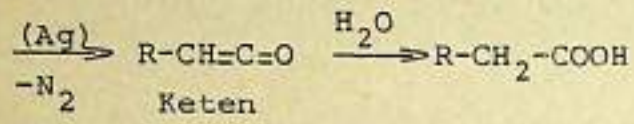
9. Karboksilli asitlerden daha yüksek karbon sayılı karboksilli asitleri türetmek için aşağıdaki reaksiyonlar uygulanır:

a) Arndt-Eistert sentezi.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

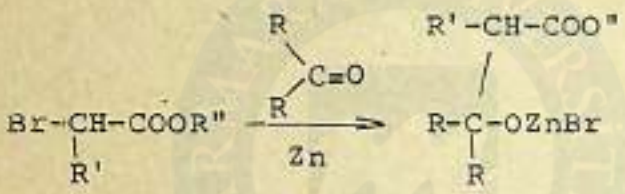


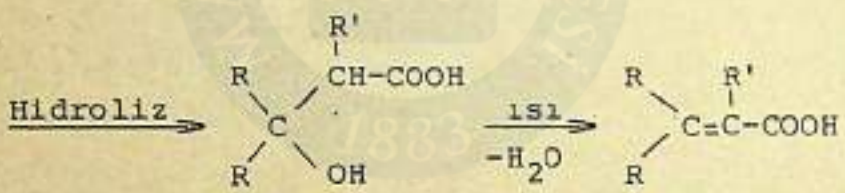
Diazoketon



Keten

b) Reformatsky reaksiyonu





## 10.2. BAZI DOYMUŞ MONOKARBOKSİLLİ ASİTLER

Formik asit, metanoik asit sıvı, e.n. 8,4°C, k.n. 100.7°C serbest halde karıncalarda ve ısırgan otunda bulunur. İlk defa (1749) kırmızı karıncaların destilasyonuyla elde edilmiş ve karınca asidi adı verilmiştir. Keskin kokulu formik asit suda her oranda çözünür, asidik etkisi diğer karboksilli asitlerden yüksektir.

Endüstride, karbonmonoksit gazının basınç altında sodyum hidroksit ile ısıtılarak üretilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$CO + NaOH \xrightarrow{(200^{\circ}C,\ 10\ atm.)} HCOONa \xrightarrow{H} HCOOH$$

Sodyum formiyat (alçak basınç) — Formit asit

Diğer bir yöntemle, oksalik asidin gliserinli ortamda ısıtılmasından da formik asit elde edilir.

$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} \xrightarrow{(Gliserin)} HCOOH\ CO_2$$

Oksalik asit — Formik asit

Bunların yanında, mono karboksilli asitlerin genel elde ediliş yöntemlerinin bazılarına uygun olarak formik asit elde edilir. Genel kimyasal özellikler dışında, formik asidin kendine özgü özellikleri vardır. Bunlardan birisi; diğer bütün asitlerin aksine, indirgen özellik göstermesidir. Formik asit molekülünde karboksil köküne bir hidrojenin bağlı olması, ona bu özelliği kazandırır (aldehit fonksiyonu). Fehling ve Tollens' belirteçleriyle reaksiyon verir.

Kullanılışı: Formit asit formaldehit gibi kuvvetli bir bakterisit olduğundan meyva sularının konserve edilmesinde kullanılır. Ayrıca yünlerin boyanmasında yardımcı madde olarak ve derilerin tabaklandırılmasında kullanılan kireçin, suda çözünen kalsiyum formiyat halinde deriden uzaklaştırılmasında kullanılır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

10.2.2. Asetik Asit, etonoik asit. Sıvı, e.n. 16.6°C, k.n. 118° C. asetik asit keskin kokulu bir sıvıdır. Su ile her oranda karışır. Asetik asitin sudaki % 4-6'lik çözeltisi sirke yapımında kullanılır.

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}OH \xrightarrow[-H_2O]{O} CH_3\text{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{-}H \xrightarrow{H} CH_3COOH$$

Taze sirke tahta fıçılarda, Havasız ortamda, bir süre bırakılırsa bazı kimyasal reaksiyonlar, örneğin bir miktar asidin esterleşmesi ile lezzetli ve kokusu daha güzelleşir.

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \longrightarrow CH_3\text{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{-}OC_2H_5 + H_2O$$

Kullanılışı: Teknikte çözücü ve asit olarak kullanılır. Ayrıca sellüloz asetat, indigo,aseton, asetanhidrit,asetik asit tuz ve esterlerinin elde edilmesinde yararlanılır.Tuzlarından sodyum asetat tampon madde,aluminyum asetat yararların tedavisinde (astringen) kumaş boyalırının sabitleştirilmesinde kullanılır. Yine bir asetik asit türevi olan selüloz asetat da film ve yapay ipek üretiminde kullanilan önemli bir maddedir. Ayrıca birçok türevleri, parfümeri, boya ve çeşitli sanayi dallarında geniş ölçüde kullanılır.

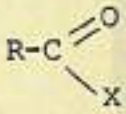
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


# 11. MONOKARBOKSİLLİ ASİTLERİN TOREVLERİ

Karboksil grubunun hidroksilinin başka gruplarda yer değiştirmesi ile meydana gelen bileşikle re karboksilli asitlerin türevleri denir.

## 11.1. ASİT HALOJENÜRLERİ

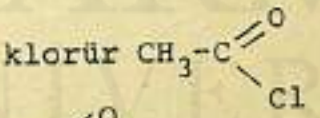
Asidin hidroksil grubunun bir halojen atomu ile yer değiştirmesi ile elde edilir:

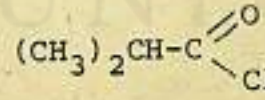


genel formülü ile gösterilir. R-C=O grubuna açil grubu adı verilir. Bu nedenle asit halojenürlerine açil halojenürler de denir.

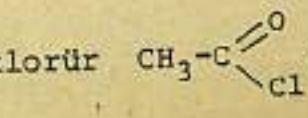
### 11.1.1. Adlandırılmaları

1. Asitin sonundaki -ik eki -il eki ile değiştirilir.

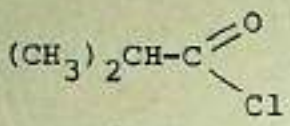
Asetil klorür  , isobutrilklorür



2. I.U.P.A.C.'a göre, açil grubu -oil son eki ile belirtilir.

Etanoiklorür  , 2-metilbutanoilklorür

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Birinci gruptaki adlandırma daha çok kullanılır.

11.1.2. Fiziksel Özellikleri

Düşük karbonlu açil halojenürler batıcı tahriş edici kokulu, renksiz sıvılardır. Havada sis yaparlar. Serinin yüksek üyeleri katı halde bulunurlar. Türedikleri asitlerden daha düşük derecede kaynarlar.

11.1.3. Kimyasal Özellikleri

Asit klorürleri kolaylıkla reaksiyona girerler ve bu bileşiklerden, klor yerine başka grupların geçmesiyle asit, ester ve amit gibi çeşitli bileşikler elde edilebilir.

$$RCOCl \xrightarrow{+H_2O} R\text{-}COOH + HCl \quad \text{Asit}$$
$$RCOCl \xrightarrow{+ROH} R\text{-}COOR + HCl \quad \text{Ester}$$
$$RCOCl \xrightarrow{+NH_3} R\text{-}CONH_2 + HCl \quad \text{Amit}$$

Bir H veya metal atomu yerine, açil grubunun girdiği bu reaksiyonlara açillendirme reaksiyonu denir.

11.1.4. Elde Edilme Yöntemleri

Genellikle karboksilli asitlere tiyoniklorür, fosfor triklorür ve fosfor pentaklorür etkisiyle elde edilirler. Çoğunlukla tiyonil klorür diğer-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

lerine tercih edilir, çünkü reaksiyonda

$$R\text{-}COOH + SOCl_2 \longrightarrow RCOCl + SO_2 + HCl$$

$$3R\text{-}COOH + PCl_3 \longrightarrow 3RCOCl + H_3PO_3$$

$$3R\text{-}COOH + PCl_5 \longrightarrow RCOl + POCl_3 + HCl$$

## 11.2. ASİT ANHIDRİTLERI

Teorik olarak iki molekül asitten bir molekül su çıkarılması ile oluşan bileşiklere asit anhidritleri denir. Bunlar iki defa açillenmiş su olarak kabul edilebilirler. $C_nH_{2n-2}O_3$ genel formülü ile ifade edilirler. Her iki açil grubu aynı veya farklı olabilir.

$$R\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}OH + HO\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}R \xrightarrow{-H_2O} R\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}O\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}R$$

Anhiritler türedikleri asitlerin adlarının "asit" kelimesi yerine "anhidrit" kelimesini getirerek adlandırılır.

$$CH_3\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}O\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}CH_3$$

Asetik anhidrit

$$CH_3\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}O\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}CH_2\text{-}CH_3$$

Asetik-propiyonik anhidrit
etonoik anhidrit

### 11.2.1. Fiziksel Özellikleri

Homolog sırasının ilk üyesi olan formik anhidrit elde edilememiştir. Fakat formik ve asetik asit karışımlarından bir ahnidrit yapılmıştır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Anhidritlerin çoğu renksiz, batıcı kokulu sıvılardır. Kaynama noktaları türedikleri asitlerden daha yüksektir.

11.2.2. Kimyasal Özellikleri

Anhidritler, asit klorürleri gibi açillendirici olarak etki ederler, su, alkol ve aminlerle reaksiyona girerek asit, ester ve amitleri verirler. Örneğin aset anhidritin su ile reaksiyonundan 2 mol asetik asit, alkolle reaksiyonundan ester ve karboksilli asit, primer amin ile reaksiyonu sonucu

$$CH_3\text{-}CO\text{-}O\text{-}CO\text{-}CH_3 \xrightarrow{+H_2O} 2CH_3COOH$$

$$CH_3\text{-}CO\text{-}O\text{-}CO\text{-}CH_3 \xrightarrow{+ROH} CH_3COOR + CH_3COOH$$

$$CH_3\text{-}CO\text{-}O\text{-}CO\text{-}CH_3 \xrightarrow{+RNH_2} CH_2\text{-}CO\text{-}NHR + CH_2COOH$$

bir amit ve asit oluşur. Bu reaksiyonlar kontrol edilebildiğinden teknikte asetanhidrit, açillendirici olarak asetil klorüre tercih edilir. Teknikte aspirin, asetil sellüloz ve asetanilit sentezinde asetik anhidrit kullanılır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


## 12. ESTERLER

Bir molekül karboksilli asit ile, bir molekül alkolden bir molekül suyun ayrılmasıyla oluşan bileşiklerdir. Genel formülleri R-COOR veya $C_nH_{2n}O_2$ dir. Karboksilli asitin, karboksil (-COOH) hidroksili (-OH) yerine, alkolün alkoksil grubunun (-OR) geçmesiyle türeyen bileşikler olarakta tanımlanabilir.

### 12.1. ADLANDIRMA

Genel adlandırmada, esterler türedikleri asit ve alkole göre 2 şekilde adlandırılır.

1. Asidin alkil tuzları olarak, asidin adının başına alkilin adının "ik" hecesi yerine "at" eki getirerek adlandırılır, etil asetat gibi.

2. Asidin adının sonuna "alkil" adını ve "ester" kelimesini getirerek adlandırılır, asetik asit etil esteri gibi.

3. Sistematik adlandırmada, esterler alkil alkanoat olarak tanımlanır ve karbon sayısını belirten hidrokarbonun adının başına "alkil" sonuna "oat" eki getirilerek adlandırılır, etil etonoat gibi.

| | |
|---|---|
| $CH_3COOCH_3$ | $CH_3-CH_2-COOC_2H_5$ |
| Metil asetat, Metil etanoat, Asetik asit metil ester | Etil propiyonat, etil propanoat, propiyonik asit etil ester. |

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



12.1.1. Fiziksel Özellikleri

Karbon sayısı küçük alkil gruplu esterler meyva kokulu ve renksiz, akıcı sıvılardır. Daha yüksek karbonlu alkil grubu

Çizelge 12.1 Esterler

| Formülü | R | Adı | e.n. C° | k.n. C° |
|---|---|---|---|---|
| HCOOR | $CH_3$ | Metil format | -99.0 | 315 |
| | $C_2H_5$ | Etil format | -80.5 | |
| CH COOR | $CH_3$ | Metil asetat | -91.1 | 57.1 |
| | $C_2H_5$ | Etil asetat | -83.6 | 77.1 |
| | n-$C_3H_7$ | n-propil asetat | -92.5 | 101.6 |
| | n.$C_4H_9$ | n-Butil asetat | -76.8 | 126.5 |
| | izo-$C_5$-$H_{11}$ | İzoamil asetat | -78.5 | 142.5 |
| $C_2H_5$COOR | $CH_3$ | Metil propiyonat | -87.5 | 79.9 |
| | $C_2H_5$ | Etil propiyonat | -73.9 | 99.1 |
| $C_3H_7$COOR | $CH_3$ | Metil butirat | -95.0 | 102.3 |
| | $C_2H_5$ | Etil butirat | -93. | 121.3 |
| n-$C_4H_9$COOR | $CH_3$ | Metil valerat | -91.0 | 127.3 |
| | $C_2H_5$ | Etil valerat | -91.2 | 146.0 |

12.1.2. Esterlerin Kimyasal Özellikleri ve Karakteristik Reaksiyonları

1. Hidroliz: Sulu ortamda asit veya bazların

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

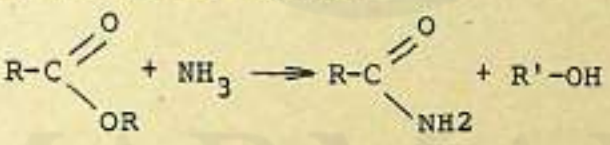

etkisi ile esterler hidroliz olur. Hidroliz esterleşme reaksiyonunun tersidir.

$$R,COOR' + H_2O \longrightarrow \underset{\text{Asit}}{R,COOH} + \underset{\text{Alkol}}{R'OH}$$

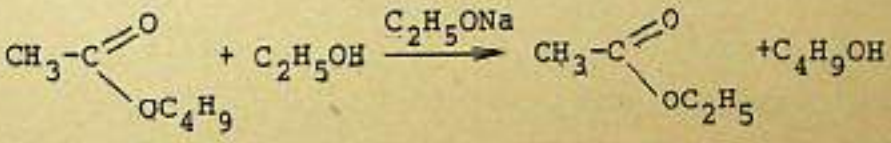
2. Sabunlaşma: Bazik ortamda yapılan hidrolizde asidin alkali tuzu meydana gelir. Bu reaksiyona sabunlaşma adı verilir. Genelde esterler sodyum veya potasyum hidroksit ile kaynatılırsa, sabun ve alkol elde edilir.

$$R,COOR' + Na\,OH \longrightarrow R,COONa + R'OH$$

3. Aminoliz: Esterlerin amonyakla reaksiyonundan amitler elde edilir.

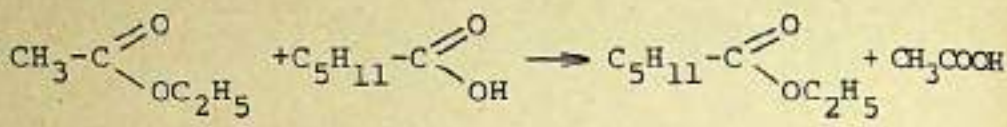


4. Alkoliz: Esterler alkollerle verdikleri reaksiyonda moleküldeki alkil grubu alkolün alkili ile yer değiştirir. Bu reaksiyona esterler değişmesi adı verilir. Genellikle esterdeki yüksek karbon sayılı alkil, alkoldeki düşük karbon sayılı alkille yer değiştirir.

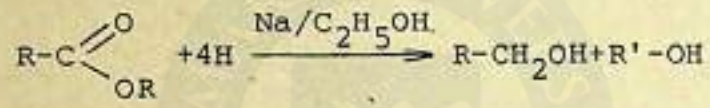


MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


5. Asidoliz: Bir esterin asit kökünün değişmesidir.

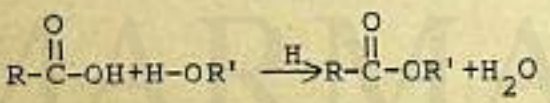


6. İndirgenme: Esterler $Na/C_2H_5OH$ ile indirgenerek primer alkollere çevrilirler.



12.1.3. Elde Edilme Yöntemleri

1. Karboksilli asitlerin esterleştirilmesi. Karboksilli asit ile alkol arasında bir mol su ayrılarak ester oluşur. Bu reaksiyon iki yönlüdür, soldan sağa doğru yürür.

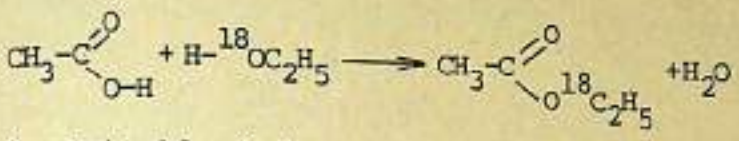


Reaksiyonu ester yönüne çevirmek ve hızlandırmak için su ortamdan uzaklaştırılmalıdır. Su çekici ve katalizör olarak genellikle derişik sülfat asidi veya klorlu hidrojen gazı kullanılır.

Yapılan araştırmalara göre asit bir açil-oksijen bölünmesine uğrar. Diğer bir deyimle asidin açil grubu ile alkolün alkoksi grubu birleşerek esteri oluşturmuştur. Reaksiyonun böyle yürüdüğü alkolün oksijeni yerine $^{18}O$ izotopu alınarak ka-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

nıtlanmıştır. Reaksiyonda çıkan suda oksijenin isotopu bulunmamıştır.



2. Asit klorürü ve anhidritlerin alkollerle reaksiyonu.

$$R\,COCl + R'OH \longrightarrow R\,COOR' + HCl$$

Asit klorür

$$(R\,CO)_2O + R'OH \longrightarrow R\,COOR' + R\,COOH$$

Asit anhidrit

$$R\,COO^-\ Na^+ + R'X \longrightarrow R\,COOR' + Na + X$$

Asit tuzu

## 12.2. ANORGANİK ASİT ESTERLERİ

1. Klorür asidi: Klorür asidi ile alkollerin reaksiyonlarından alkil klorürler oluşurlar. Bu bileşikler ester değildir ve ayrı bölümde incelenirler.

2. Sülfat asidi esterleri: Sülfat asidi ile alkollerin reaksiyonundan alkil hidrojen sülfat oluşur.

$$C_2H_5OH + H_2SO_4 \rightleftharpoons C_2H_5HOS_4 + H_2O$$

Etanol (Derişik asit) — Etil hidrojen sülfat

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

3. Nitrat asidi esterleri: Nitrat asidi alkollerle çok hızlı ve şiddetli reaksiyon verir. Bu esterlerin en önemlileri, nitro gliserin ve nitro selülozdur.

4. Nitröz asidi esterleri: Nitroz asidi esterleri, çeşitli reaksiyonlarla elde edilebilir. En önemlileri etil ve n-butil nitritlerdir.

| $C_2H_5ONO$ | $C_4H_9ONO$ |
|---|---|
| Etil nitrit | n-butil nitrit |

## 12.4. BAZI ÖNEMLİ ESTERLER

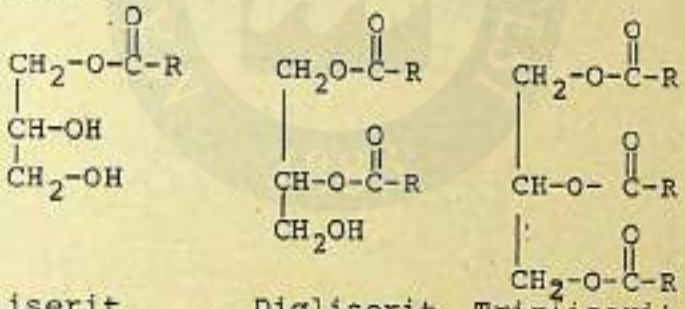
Esterlerin çoğu doğada bulunur. Meyve çiçeklere güzel kokusunu veren esterler genellikle düşük molekül ağırlıklı olanlardır. Örneğin etil format romda; etil asetat çeşitli meyve ve şaraplarda ve ananasda, amil asetat muzda ve elmada, izopentil asetat armutta, n-oktil asetat turunçgillerde, n-pentil butirat ise kayısıda bulunur. Bitkisel ve hayvansal yağlarda esterlerden oluşur.

Kullanılışları: Etil ve butil asetat teknikte çözücü olarak çok kullanılır. Güzel kokulu esterler parfümeri ve besin maddelerinde kullanılırlar.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


## 13. HAYVANSAL VE BİTKİSEL YAĞLAR

Yağlar gliserinin yüksek karbonlu yağ asitleri ile oluşturdukları esterlerdir. Bu esterlere genel olarak gliserit denit ve trialkol olan gliserinin esterleşen alkol grubu sayısına göre monogliserit,digliserit ve trigliserit olarak adlandırılır. Her üç yağ asidi aynı olan gliseritler basit gliserit, yağ asitleri farklı olanlar karışık gliserit olarak tanımlanır.Örneğin tristearin basit, α -palmito - α' ß-diolein karışık gliseritdir.



Monogliserit Digliserit Trigliserit

Doğal yağlar farklı gliserit moleküllerinin bir karışımıdır ve bu gliseritler karışık gliseritlerdir. Doğal gliseritlerde daima düz zincirli ve genellikle çift karbon sayılı yağ asitleri bulunur. En fazla rastlanan doymuş yağ asitleri miristik, palmitik ve stearik asitler,doymamış yağ asitleri ile oleik,linoleik ve linolenik asitlerdir.Sıvı halde bulunan bitkisel yağlarda, doymamış asitlerin yüzde miktarı katı halde bulunan hayvansal yağlardan yüksektir.Çizelge 13 de bazı doğal yağlarda yağ asidi sayısı genellikle 4-5 kadardır.Tereyağı bileşiminde 14 yaa asidi bulunan en karışık yapıya sahiptir.

Çizelge 13.1. Bazı yağlardaki yağ asitleri ve oranları

| Yağlar | İyod indisi | Miristik asit | Palmitik asit | Stearik asit | Oleik asit | Lino-leik asit | Lino-lenik asit | Araşik asit |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Tereyağ | 24-40 | 8-15 | 25-29 | 9-12 | 18-33 | 2-4 | | 1-15 |
| Sığır iç yağı | 30-45 | 2- 5 | 24-34 | 15-30 | 35-45 | 1-3 | 1 | |
| Zeytinyağı | 75-95 | 0,1- 1 | 5-15 | 1-4 | 67-84 | 8-12 | | |
| Mısır yağı | 115-130 | 1- 2 | 7-11 | 3-4 | 25-35 | 50-60 | | |
| Ayçiçeği | 113-143 | - | 6-10 | | 14-40 | 45-68 | | 0-4 |
| Pamuk yağı | 110-117 | 1- 2 | 18-25 | 1-2 | 17-38 | 45-55 | | 0-1 |
| Kolza | 99-106 | 0-1 | 0-1 | 0-1 | 13-38 | 10-22 | 0-1 | |
| Soya yağı | 125-140 | 1-2 | 6-10 | 2-4 | 20-30 | 50-58 | 5-10 | |
| Susam yağı | 104-116 | - | 12-16 | | 35-46 | 35-48 | | |



MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

# 14. YAĞ ASİTLERİ

Bitkisel ve hayvansal yağların sabunlaşması sonunda doymuş veya doymamış yağ asitlerinin karışımı elde edilir. Bütün yağ asitlerinde çift sayıda karbon bulunur ve yapıları düz zincir şeklindedir.

## 14.1. DOYMUŞ YAĞ ASİTLERİ

En fazla bulunan doymuş yağ asitleri $C_{12}$-$C_{18}$ serisidir. Stearik ve palmitik asitler sığır ve domuz yağında bulunur. Bütün yağlarda palmitik asite rastlanır.

Çizelge 14.1. Önemli doymuş yağ asitleri

| Adı | Formülü | E.n. $^{o}C$ |
|---|---|---|
| Laurik asit | $n\text{-}C_{11}H_{23}COOH$ | 44 |
| Miristik asit | $n\text{-}C_{13}H_{27}COOH$ | 58 |
| Palmitik asit | $n\text{-}C_{15}H_{31}COOH$ | 63 |
| Stearik asit | $n\text{-}C_{17}H_{35}COOH$ | 70 |

## 14.2. DOYMAMIŞ YAĞ ASİTLERİ

En önemli doymamış yağ asitleri yapısında bir çift bağ bulunduran 18 karbonlu "aleik", iki çift bağ bulunduran "Linoleik", üç çift bağ bulunduran "Linolenik" türleridir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$CH_3(CH_2)_7\underset{H}{C} = \underset{H}{C}(CH_2)_7COOH$

Oleik asit E.N.13°C

$CH_3HC_2CH_2CH_2CH_2\underset{H}{C} = CH_2\underset{H}{C} = \underset{H}{C}(CH_2)_7COOH$

Linoleik asit E.N. $-5^5$C

18 16 15 13 12 10 9 1

$CH_3CH_2\underset{H}{C} = \underset{H}{C} - CH_2\underset{H}{C} = \underset{H}{C} - CH_2\underset{H}{C} = \underset{H}{C}(CH_2)_7COOH$

Linolenik asit E.N. - 11°C

## 14.2. SIVI YAĞLARIN KATILAŞTIRILMASI HİDROJENLENDİRME

Sıvı yağların yapısındaki çift bağlara, basınç altında ve katalizörler yardımı ile açılarak hidrojen katılır. Bu işleme "hidrojenlendirme" denir. Böylece yağın erime noktası yükselir ve katı yağ elde edilir.

$(C_{17}H_{33}COO)_3C_3H_5 + 3H_2 \longrightarrow (C_{17}H_{35}COO)_3C_3H_5 + Q$

Triolein Tristearin

Hidrojenlendirme ülkemizde daha çok pamuk çekirdeği, ayçiçeği, soya fasulyesi ve yer fıstığı yağı gibi bitkisel yağlara uygulanır.

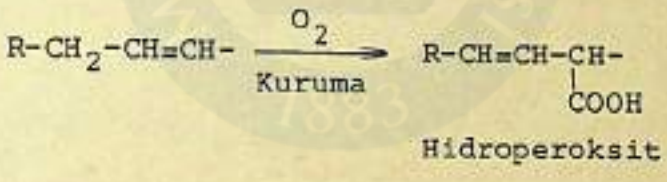
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



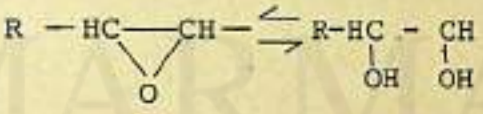
## 14.4. KURUYAN YAĞLAR

Yapılarında çok sayıda çift bağ bulunduran doymamış ve yağ asitlerinin gliseritleri olan yağlar, havanın etkisi ile kururlar. Bu kuruma olayı bir çözücünün buharlaşması değil, hava oksijeni etkisi ile, çift bağlarda meydana gelen oksitlenme polimerleşmesi sonucudur.

Oksitlenme, kararsız bir ara basamak olan hidroperoksit ve epoksi üzerinden dihidroksi bileşikleri ile sonuçlanır.




Hidroperoksit




Epoksi Dihidroksi

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

## 15. VAKSLAR

Yüksek karbonlu karboksilli asitlerin, yüksek karbonlu alkollerle oluşturduğu mono esterlerdir. Vakslarda genellikle çift karbonlu ve karbon sayısı 16-36 arasında değişen alkoller bulunur. Vaksların yapısında monoesterler yanında bir miktar serbest asitler ve yüksek karbonlu parafinlerde bulunur. Önemli bir vaks olan balmumunda yaklaşık % 75 mirisil palmitat ($CH_3-(CH_2)_{14}-COOC_{30}H_{61}$), % 10 mirisil serotinat ($CH_3-(CH_2)_{24}-COOC_{30}H_{61}$) ve % 15 serbest parafin, alkol ve asitler bulunur.

Vakslar teknikte vernik, çeşitli tip cila, su geçirmez kağıt ve karton, karbon kağıtları, mumlar ve kozmetik maddeleri yapımında kullanılmaktadır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


## 16. LİPİTLER

Bitkisel ve hayvansal dokularda bulunan, genellikle hidrokarbonlara benzeyen doğal maddeler - dir. Lipitler eter, alkol, kloroform gibi organik çözücülerde çözünür, suda çözünmezler. Li - pitleri kimyasal yapılarına göre beş grupta toplayabiliriz.

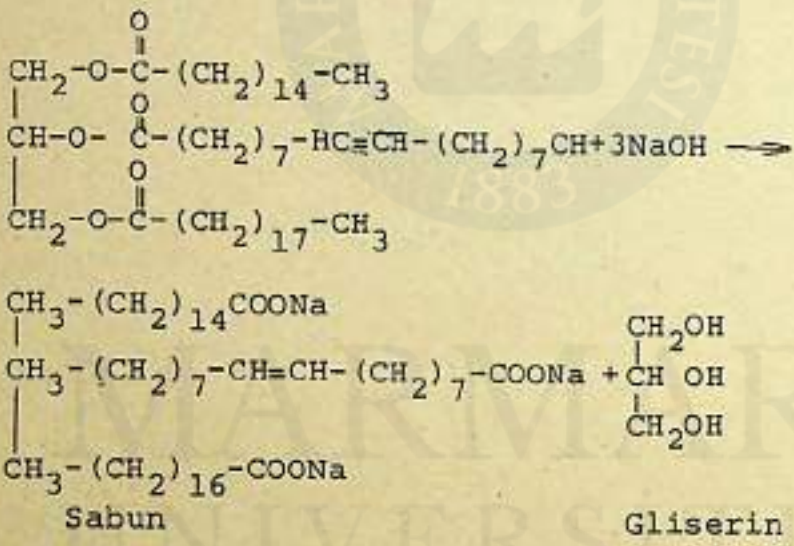
1. Basit esterler, incelediğimiz yağlar ve vakslar,
2. Fosfolipitler (fosfatidler)
3- Sfingolipitler,
4- Steoridler, Siklopentanoperhidro fenantren türevleri,
5- Karotenoitler, Isopren polimerleri.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

## 17. SABUNLAR

Yağların alkali hidroksitlerle hidrolizi ile oluşan karboksilli asitlerin sodyum veya potasyum tuzlarına sabun ve bu hidrolize sabunlaşma denir. Yağ asitlerinin sodyum tuzu beyaz sabun, potasyum tuzu ise yumuşak sabun (arap sabunu) dur. Yumuşak sabunların suda çözünürlüğü beyaz sabundan fazladır. Yağlardan elde edilen sabunlar palmitik, stearik, oleik ve diğer yağ asitleri tuzlarının karışımıdır.

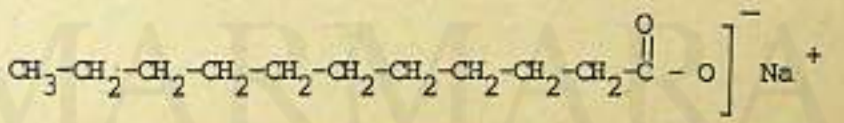


Sabun Gliserin

Yağlar, teknikte teorik miktardan biraz fazla alkali hidroksit çözeltisi ile uzun süre kaynatılarak veya su ile basınç altında ve yüksek temperatürde (220°C) ısıtılarak hidroliz edilir. Birinci şekilde, hidroliz ile suda çözünmüş halde bulunan sabun, sodyum klorür ilavesiyle çöktürülerek ayrılır ve geriye kalan çözelti - den gliserin elde edilir. Su ile hidrolizde

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


serbest hale geçen yağ asitleri, suda çözünmezler ve soda ile sabuna dönüştürülür. Kalan sulu çözeltiden gliserin, daha kolay ve daha iyi bir verimle elde edilebilir. Çözeltiden ayrılan sabun, birkaç kere su ile yıkanarak tuzlardan temizlenir ve baskı altında kalıplanır. Beyaz sabunlarda % 60-70 sabun, % 0,2-0,5 tuz ve % 30 su vardır. Sabun su ile beraber temizleyici olarak kullanılır. Su tek başına zayıf bir temizleyicidir. Polar olan su molekülleri hidrojen köprüleri ile birbirlerine bağlı olduklarından, yağ molekülleri tarafından oluşturulan apolar yüzeye etki edemezler. Sabun moleküllerinin temizleme etkisi (Islatma, kirleri dağıtma, emülsiyon yapma ve absorplama) moleküllerinin uzun apolar bir alkil zinciriyle, polar bir uca sahip olmalarından ileri gelmektedir. Sabunlar suda oldukça çözünürler. Az miktarda sabun suda çözündüğü zaman, sabun



Apolar alkil zinciri polar uç

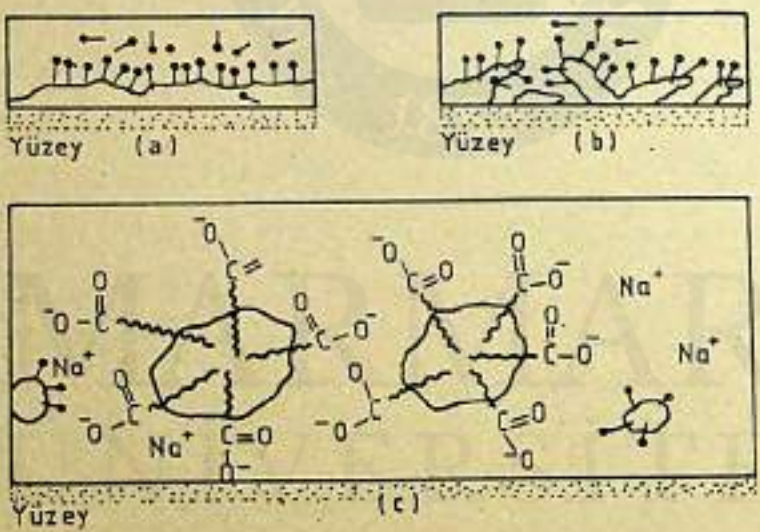
Şekil 17.1. Sabun molekülü

molekülleri su yüzeyinde monomoleküler bir tabaka oluştururlar. Bu tabakada molekülün apolar kısmı su yüzeyinde toplanırlar, polar ucu ise suyun içine doğru sarkar. Moleküllerin bu şekilde düzenlenmesi, suyun yüzey gerilimini azaltır ve köpüklenmeyi kolaylaştırır, dolayısıyla sabun moleküllerinin cilde veya kumaş elyafı üzerine

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

etkisini artırır. Sabun molekülleri konsantrasyonu arttıkça yüzey doymuş hale gelir. Neticede sabun molekülleri gruplaşarak kolloidal partiküller, sulu çözeltide apolar bir ortam meydana getirirler. Misellerin apolar kısmı yağ moleküllerini, polar kısmı su moleküllerini çererek su ve yağ moleküllerini dayanıklı bir emülsiyon halinde bir araya getirerek yüzeyden uzaklaştırır.

Şekil 17.2.'de sabun moleküllerinin apolar ucunun yağ moleküllerini çekmesi ve yüzeyden uzaklaştırması görülmektedir.




Şekil 17.2. Sabun moleküllerinin temizleme etkisi

Sabunların sert sularda bulunan $Ca^{++}$, $Mg^{++}$ iyonları ile suda çözünmeyen kalsiyum ve magnezyum tuzlarını oluşturmaları temizleyicilik özelliklerini azaltmaktadır. Suların sertliğinin sabun

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


kullanılmadan evvel giderilmesi gerekir. Bu nedenle sert sularda da kolay köpüren deterjanlar önem kazanmış ve yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

17.1. DETERJANLAR

Deterjanlar suda sabunlardan çok çözünürler, iyi köpürürler, sert sularda kesilmezler, iyi ıslatıcıdırlar, suyun yıkanacak kumaşa daha fazla etki etmesini sağlarlar, yağlarla kolay emülsiyon yaparlar, asidik ve bazik ortamda aynı şekilde etki ederler.

Sabunlar gibi polar ve apolar uçları bulunan moleküllerden yapılmış yüzey aktif maddeleridir. Polar uç genellikle sulfonik asit ($-SO_2OH$) veya hidrojen sulfat ($-O-SO_3H$) grubu, apolar uç uzun alkil zinciri ($C_{12}-C_{18}$) veya alkil substitüye benzen halkasıdır ($R-C_6H_5$).

$$CH_3-(CH_2)_n-C_6H_5-SO_2ONa \quad n= 8-16$$

Deterjanlar: I. Anyon aktif, II. Katyon aktif, III. İyonik olmayanlar şeklinde ayrılırlar.

I. Anyon aktif maddeler: Hidrofob ucun anyon halinde ve katyon olarak sodyum veya potasyum bulunur. Sabun, n-alkil sulfatlar, sekonder alkil sulfatlar, alkil sufonatlar ve alkil-benzen sulfonatlar bu gruba giren yüzey aktif maddelerdir ve deterjan olarak çok kullanılırlar.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

1. n-Alkil sulfatlar. Yüksek karbon sayılı alkollerin, derişik sülfat asitle veya klor sulfon asitle verdikleri esterlerin tuzlarıdır.

$$CH_3-(CH_2)_n-CH_2-O-SO_2ONa \qquad n=10-16$$

Yüksek karbonlu alkoller doğal yağlardan elde edilen yağ asitlerinin veya petrol hidrokarbonlarının oksidasyonu ile elde edilen yağ asitlerinin katalitik indirgenmesi ile elde edilirler.

2. Sekonder alkil sulfatlar. Yüksek karbonlu 1-mono alkenlere derişik sülfat asiti katılmasısonucu elde edilen sekonder alkil sulfatların sodyum tuzlarıdır. Yüksek karbonlu alkenler petrolden kraking yöntemi ile elde edilirler.

$$CH_3-(CH_2)_n-\underset{\displaystyle OSO_3}{\overset{\displaystyle H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-CH_3 \qquad n=9-15$$

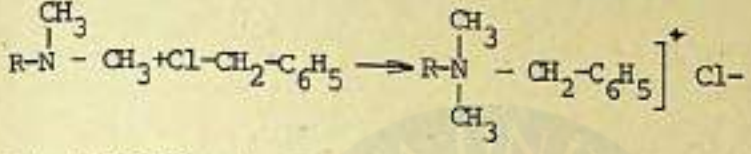
3. Alkil sulfonatlar. Alkil sulfon asitlerin sodyum tuzlarıdır.

$$CH_3-(CH_2)_n-SO_2ONa \qquad n=10-20$$

4. Alkilbenzen sulfonatlar. Alkilbenzenlerin sulfolandırılması ve NaOH ile nötralleştirilmesiyle elde edilirler. Dallanmış alkil zinciri biyolojik olarak kolay parçalanmadığından,düz alkil zincirli benzer solfonatları tercih edilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


II. Katyon aktif maddeler: Bazik bir gruba bağlı hidrofob ucun katyon halinde bulunduğu bileşiklerdir. Anyon olarak $Cl^-$ veya $Br^-$ iyonları bulunur. Bunlara ters sabunlar denir.

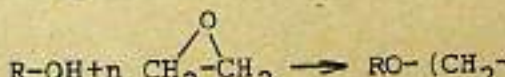


Dimetilalkilamin Benzil klorür Ters sabun (zefirol)

Bu bileşikler özellikle tekstil ve deri sanayiinde emülsiyon ve dağıtma maddesi bakterisit ve dezenfektan olarak kullanılırlar.

III. İyonik olmayan aktif maddeler: Moleküllerinde bulunan zayıf hidrofil gruplar yardımıyla suda çözünen, fakat iyonlaşmayan maddelerdir. Bu sınıf bileşikler iyi ıslatıcı ve emülsiyon yapıcıdırlar. Anyonik ve katyonik maddelerle reaksiyona girerek onları inaktive eden moleküllerden etkilenmediklerinden deterjan olarak kullanılırlar. Genellikle sıvı halde bulunurlar, sert sularda, alkali ve asidik ortamda kullanılabilirler. Önemli tipleri şunlardır:

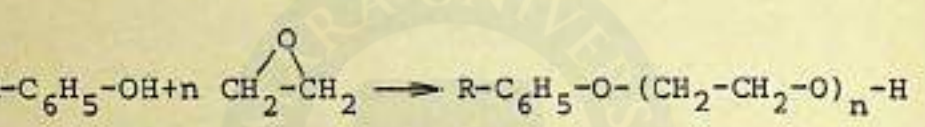
1. Alkil polietilen glikol eter: Yüksek alkollerle, etilen oksidden elde edilir. Hidrofob ucun karbon sayısı R=15-18, hidrofil grubun



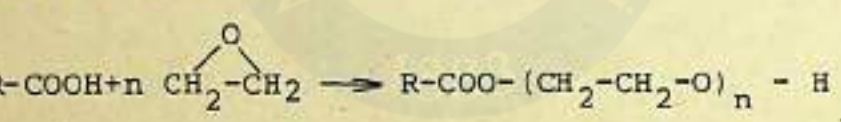
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

karbon sayısı n= 5-20 arasında değişir. Hidrofil grup sayısı hidrofob grubun mol ağırlığına ve çözünürlüğüne göre hesaplanır.

2. Alkil fenil polietilen glikoleter: Alkil substitüye fenollerle, etilen oksidden elde edilir. Hidrofob grup karbon sayısı 8-16, hidrofil grup karbon sayısı 8-12 arasında değişir.



3. Yağ asidi polietilen glikol ester. Yağ asitleri ile etilen



oksidden elde edilir.

Ticari deterjanlarda genellikle % 40 yüzey aktif madde ve % 60 sodyum sulfat bulunur.Ayrıca kuyu yumuşatıcı olarak alkali karbonat, silikat,fosfat, polifosfat, tetrasodyum pirofosfat veya tripolifosfat ($Na_5P_3O_{10}$) katılır. Bu tuzlar kalsiyum ve magnezyum iyonlarını bağlayarak suyu yumuşatırlar. Bazı türler deterjan molekülü tarafından uzaklaştırılan kirlerin kumaş üzerine çökmesini önleyen sodyum karboksimetilsellüloz (CMC) da ilave edilmektedir.Ayrıca bazı deterjanlara optik beyazlatıcılar ilave edilir. Optik beyazlatıcılar UV ışınlarını absorbe eder,görünür bölgede mavi florans yayınlayarak kumaştaki sarılığı maskeler ve kumaşa parlak bir görünüş kazandırır.

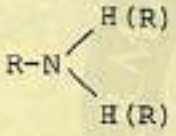
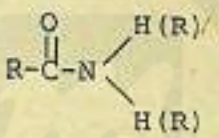
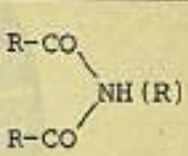
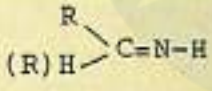
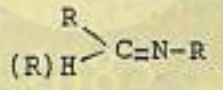
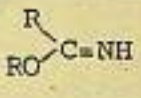
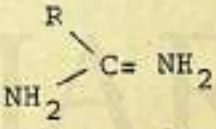
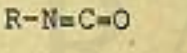
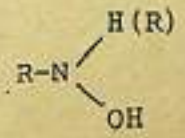
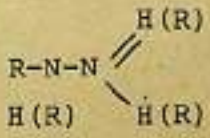
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



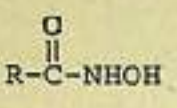
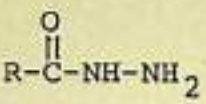
## 18. AZOTLU BİLEŞİKLER

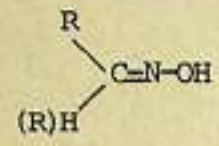
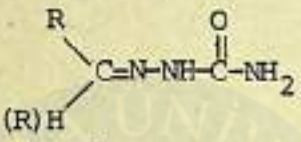
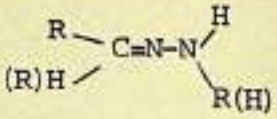
Aşağıdaki çizelgede bir araya getirilmiş bulunan azotlu bileşiklerin daha önce değinilmemiş olanlarına bu bölümde yer verilecektir.

Çizelge: 18.1.

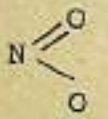
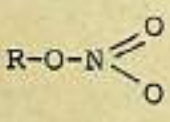
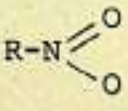
| $NH_3$ türevleri | | | |
|---|---|---|---|
| C-N bağı |  amin |  amit |  |
| C=N |  imin |  Schiff bazı |  imidoester |
| |  amidin tuzu | |  izosiyanat |
| C≡N bağı | R-C≡N nitril | C≡N-R izonitril | |
| $H_2N-OH$, $H_2N-NH_2$ türevleri | | | |
| Alkillenmiş türevler |  |  | |

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

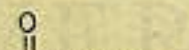
| | | | |
|---|---|---|---|
| C-N bağı | Açillenmiş türevler |  |  |
| | | hidroksamik asit | hidrazid |

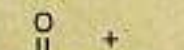
| | | | |
|---|---|---|---|
| C=N bağı |  |  |  |
| | oksim | hidrazon | semikkarbozon |

HO - N = O ve HO - N(=O)(=O) türevleri

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| N=O bağı | R-O-N=O | N-N=O | | C-N=O |
| | nitrik | N-nitroso bileşiği | | C-nitroso bileşiği |
|  bağı |  | $N-NO_2$ | $C-NO_2$ |  |
| | nitrat | N-nitro bileşiği | Nitro bileşiği | R-nitro bileşiği |

$-NH_2$ $N_2O_3$ bileşeni ($-\overset{+}{N} \equiv N:$)

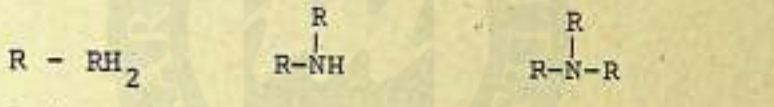
| | | | |
|---|---|---|---|
| C-N≡N: bağı |  |  |  |
| | diazoalkan | diazoketon diazoester | diazonium tuzu |

| | | |
|---|---|---|
|  bağı |  |  |
| | alkil azatür | açil azatür |

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

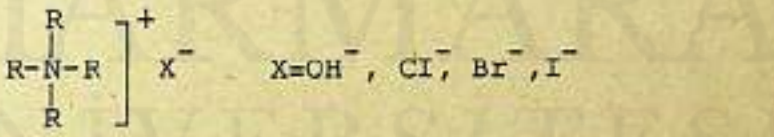

## 18.2. ALİFATİK AMİNLER

Amonyağın hidrojenleri yerine alkil grupları geçmesiyle oluşan bileşiklerdir. Amonyak molekülünün alkil grupları ile yer değiştiren hidrojen sayısına göre primer, sekonder ve tersiyer aminler sınıfına ayrılır ve aşağıdaki genel formüllerle gösterilirler. Her aminde sırasıyla $-NH_2$ (amino), = NH(imino) ve ≡N (tersiyer azot) grupları karakteristiktir.

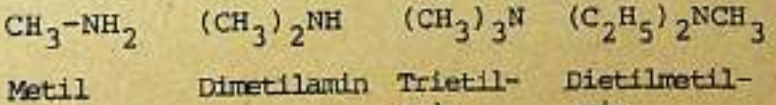


Primer amin Sekonder amin Tersiyer amin

Amonyum tuzlarına benzer şekilde, azot atomu etrafında dört alkil grubu yer alırsa kvaterner amonyum tuzları veya tetra alkil amonyum bileşikleri elde edilir.



Aminler azot atomuna bağlı alkil gruplarının ismine amin kelimesi katılarak adlandırılır. Alkil grupları aynı ise basit amin alkil grupları farklı ise karmaşık amin denir.



Metil amin Dimetilamin Trietil-amin Dietilmetil-amin

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

## 18.2. ALİFATİK AMİNLER

Çizelge 18.2.1. Bazı önemli aminler verilmiştir.

| Formülü | Adı | E.N. °C | K.N. °C |
|---|---|---|---|
| $CH_3NH_2$ | Metilamin | -92.5 | -6.5 |
| $(CH_3)_2NH$ | Dimetilamin | -96.0 | 7.4 |
| $(CH_3)_3N$ | Trimetilamin | -124.0 | 3.5 |
| $(CH_3CH_2)_2NH$ | Etilamin | -80.6 | 16.6 |
| $(CH_3CH_2)_2NH$ | Dietilamin | -50.0 | 55.5 |
| $(CH_3CH_2)_3N$ | Trietilamin | -114.8 | 89.5 |
| $CH_3CH_2CH_2NH_2$ | n-Propilamin | -83.0 | 48.7 |
| $CH_3(CH_2)_3NH_2$ | n-Butilamin | -50.5 | 77.8 |
| $CH_3(CH_2)_4NH_2$ | n-Amilamin | -55.0 | 10.40 |
| $CH_3(CH_2)_5NH_2$ | n Heksilamin | -19.0 | 132.7 |

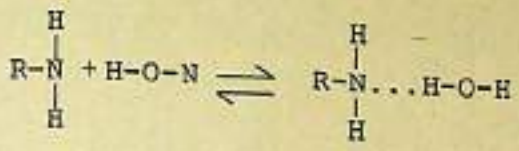
### 18.2.1. Aminlerin Fiziksel Özellikleri

Çizelge 18.2.1.'de görüldüğü gibi, düşük karbonlu aminler (metilaminler, etilamin) gaz halindedir ve suda çözünürler. Diğer üyeler bazı yüksek karbonlular dışında sıvı halde bulunurlar. Sudaki çözünürlükleri mol ağırlığının artması ile azalır ve katı hale geçerler. Kolay uçucu olanlar balık kokusunda ve yanıcıdırlar.

### 18.2.2. Kimyasal Özellikleri

1. Çözünürlükleri: Aminler su ile hidrojen bağı vererek çözünürler.

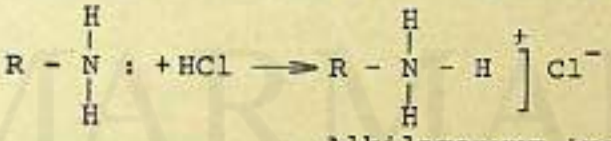
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Alkil amonyum hidroksit

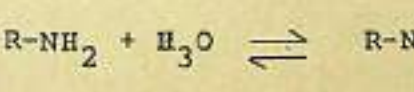
Alkil amonyum hidroksit veya amin hidrat zayıf bir bazdır ve kısmen $RNH_3$ ve $OH^-$ iyonlarına ayrılır. Bu özelliklerinden dolayı aminler amonyağa benzer.

2. Bazik Özellikleri: Aminler azot atomunda bulunan serbest elektron çifti nedeniyle bazik özellikler gösterirler, bu etkileri amonyaktan kuvvetlidir. Amonyak gibi asitlerden ve sudan proton çekerek tuz verirler. Amonyak molekülünde hidrojenler yerine birinci ve ikinci alkil grubunun girmesi bazlığı artırır, ancak üçüncü alkil



Alkilamonyum tuzu

grubu bazlığı azaltır. Bazlık kuvveti şu şekilde gösterilir.



$$NH_3 > R_3N > R_2NH > RNH_2$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


$$K_b = \frac{[R\text{-}NH_3^+][OH^-]}{[R\text{-}NH_2]} \qquad pK = -\log_{10} K_b$$

Tersiyer aminler alkil halojenürlerle ısıtıldıklarında tetra alkil amonyum tuzlarını verirler. Bu tuzlar gümüş hidroksille kuaterner amonyum hidroksit oluştururlar. Bu bileşik alkali hidroksitler gibi kuvvetli bir bazdır, sulu çözeltide tamamen iyonlarına ayrılır.

$$R_3N + RI \longrightarrow R_4N]^+ I^-$$

$$R_4N]^+ I + AgOH \longrightarrow R_4N]^+ OH^- + AgI$$

8.2.3. Aminlerin Kimyasal Reaksiyonları

1. Primer ve sekonder aminler asit klorürleri veya asit anhidritleri ile N- alkil asit amitleri verirler. Bunların özellikle mono asetil türevleri iyi kristallenen katı bileşiklerdir. Primer aminler tanınmasında kullanılırlar.

$$C_6H_5.NH_2 + (CH_3.CO)_2O \longrightarrow CH_3\text{-}CO\text{-}NH\text{-}C_6H_5 + CH_3COOH$$

Asetanilit

$$RNH_2 + CH_3COCl \longrightarrow CH_3CONHR + HCl$$

Asetamit

2. Alkil halojenürlerle reaksiyonları: Bütün aminler alkil halojenürlerle reaksiyona girer. Primer aminler sekonder aminleri, sekonder

MARMARA ÜNİVERSİTESİ_YAYINEVİ



aminler tersiyer aminleri, tersiyer aminler ise kuaterner amonyum tuzlarını verir.

3. Aminlerin oksitlenmesi: Aminler havada yanarak azot, karbondioksit ve suya ayrışır. Bu özellikleri ile aminler, amonyaktan ayrılır.

$$4CH_3NH_2+90_2 \longrightarrow 4CO_2+2N_2+10\ H_2O$$

18.2.4. Aminlerin Farklandırılması

Primer, sekonder ve tersiyer aminler verdikleri farklı reaksiyonlarla tanınır ve ayrılırlar.

1- Bir aminin primer olduğu isonitril reaksiyonu ile anlaşılır.

$$R\text{-}NH_2+CHCl_3+3KOH \longrightarrow R\text{-}NC+3KCl+3H_2O$$

Sadece primer aminler kloroform ile alkollü potasyum hidroksidli ortamda, fena kokusundan tanınan izonitril bileşiğini verirler.

2- Aminler nitrit asit ile farklı reaksiyon ürünleri vererek ayrılırlar. Primer aminler, şiddetli bir reaksiyon sonucu azot çakışıyla alkollere dönüşürler. Sekonder aminler yavaş bir reaksiyonla

$$R\text{-}NH_2+HNO_2 \longrightarrow ROH+N_2+H_2O$$

sarı renkli yağımsı nitrozo bileşiklerini verirler.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


$$R_2NH+HONO \longrightarrow R_2N-NO+H_2O$$

Nitrozamin

Tersiyer aminler nitrit asitle reaksiyon ver - mezler.

3- Aminlerin Grignard reaktifleri ile verdikleri reaksiyonlar: Primer aminler $CH_3$ MgBr ile iki mol metan verirler.

$$R-NH_2+CH_3MgBr \longrightarrow CH_4+R-NHMgBr$$

$$R-NHMgBr+CH_3MgBr \longrightarrow CH_4RN(MgBr)$$

Sekonder aminler $CH_3MgBr$ ile bir mol metan ve - rirler.

$$R_2NH+CH_3MgBr \longrightarrow CH_4+ R_2NMgBr$$

Tersiyen aminler Grignard reaktifleri ile reaksiyon vermezler.

18.2.5. Aminlerin Elde Edilme Yöntemleri

A. Aminlerin karışık halde elde edilmesi

1- Hoffman metoduna göre: $HN_3$'ün alkillendirilmesi ile primer aminlerden başlayarak kuatener amonyum tuzlarına kadar bütün aminler karışık olarak elde edilirler. Bu reaksiyon bir kademede kesilemez, fakat çözücü ve bileşiklerin konsantrasyonlarını değiştirerek bir ürünü daha fazla miktarda elde etmek mümkündür.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



$$R\text{-}X + NH_3 \longrightarrow R\text{-}NH_2 + HX \longrightarrow RNH_2.HX$$

$$R.NH_2HX + NH_3 \rightleftharpoons R.NH_2NH_4X$$

$$R\text{-}NH_2 + R\text{-}X \longrightarrow R_2NH + HX \longrightarrow R_2NH.HX$$

$$R_2NH + R\text{-}X \longrightarrow R_3N + HX \longrightarrow R_3NHX$$

$$R_3N + R\text{-}X \longrightarrow R_4\overset{+}{N}\,X^-$$

2- Yine karışık ürün veren diğer bir yöntemde alkollerin aminolizidir.

$$R\text{-}OH + NH_3 \longrightarrow R\text{-}NH_2 + H_2O$$

$$R\text{-}NH_2 + R\text{-}OH \longrightarrow R_2NH + H_2O$$

$$R_2NH + R\text{-}OH \longrightarrow R_3N + H_2O$$

Her iki yöntem sonucu karışık olarak ele geçen aminler iki şekilde birbirinden fraksiyonlu destilasyon veya kimyasal yöntemlerle ayrılırlar.

B- Primer aminlerin elde edilmesi için yöntemler:

1- Nitro bileşikleri, nitrillerin ve amitlerin indirgenme ürünü olarak elde edilirler.

$$R\text{-}NO_2 \xrightarrow{Ni\,(+6H)} R\text{-}NH_2 + 2H_2O$$

$$R\text{-}CN \xrightarrow[Na/C_2H_5OH]{} R\text{-}CH_2\text{-}NH_2$$

$$R\text{-}CONH_2 \xrightarrow{LiAlH_4} R\text{-}CH_2\text{-}NH_2$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


2- Amitlerin Hofmann degradasyonu (bozunması):

Elde edilecek aminin karbon sayısından bir fazla sayıda karbon içeren amit., bazik ortamda brom ile reaksiyona sokularak fazla karbondan ayrılır.

$$RCONH_2 + Br_2 + 4NaOH \longrightarrow RNH_2 + 2NaBr + Na_2CO_3 + 2H_2O$$

$$CH_3CONH_2 + Br_2 + 4NaOH \longrightarrow CH_3NH_2 + 2NaBr + Na_2CO_3 + 2H_2O$$

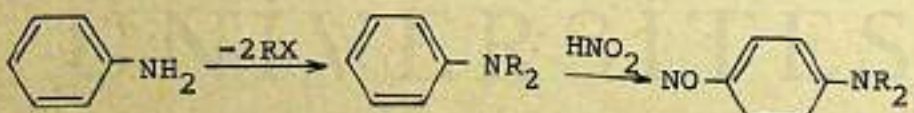
Asetamit Metilamin

C. Sekonder aminlerin elde edilmesi

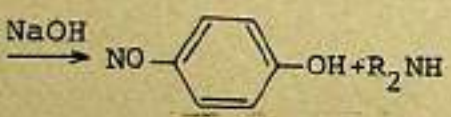
1. Primer aminlerin hesaplı miktarda alkil halojenürle reaksiyonundan,

$$R\text{-}NH_2 + R'\text{-}Q \longrightarrow R\text{-}NHR' + HX$$

2- Sekonder aminlerin elde edilmesi için uygun bir yöntem anilinin bir alkil halojenürle ısıtılması - dır.




Anilin




P-nitrosofenol

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



D. Tersiyer aminlerin elde edilmesi

1- Amonyağın alkollü çözeltisi hesaplanandan biraz fazla alkilhalojenürle ısıtılır.

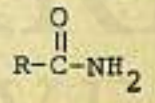
$$3RX+NH_3 \longrightarrow R_3N+3HX$$

2- Karbonil bileşikleri Raney nikelli katalizörü ile hidrojen amonyak veya sekonder aminlerle reaksiyona sokulur.

$$R_2NH+R'CHO+H_2 \xrightarrow{Ni} R_2N(CH_2R')+2H_2O$$

## 18.3. ASİT AMİTLER

Karboksilli asitlerin hidroksil grubu yerine, amino grubu geçmesiyle veya amonyağın bir protonu yerine açil grubunun girmesiyle oluşan bileşiklerdir,



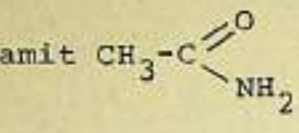
genel formülü ile gösterilirler.

### 18.3.1. Adlandırılmaları

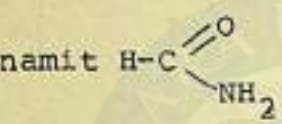
1-Asitlerin-ik eki yerine- amit takısı getirilir.

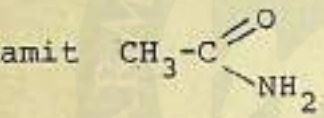
Formamit 

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


Asetamit 

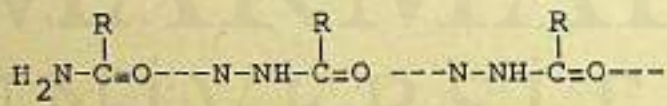
2- I.U.P.A.C. a göre asidin-oik eki yerine-amit getirilir.

Metanamit 

Etanamit 

18.3.2. Fiziksel Özellikleri

Yalnız formamit sıvı, diğerleri katıdır. Düşük molekül ağırlıklı olanlar suda çözünür. Türe - dikleri karboksilli asitlerden daha yüksek temperatürde kaynarlar. Bu durum amitlerinde moleküler assosiasyon yaptıklarını gösterir.



Amitler çözücü olarak kullanılırlar.

18.3.3. Kimyasal Özellikleri:

1. Amfoter bileşikler olan amitler asit ve bazlarla tuz verirler.

Anorganik asitlerle zayıf bazik reaksiyon verirler.

Çizelge 18.3.1. Amitler

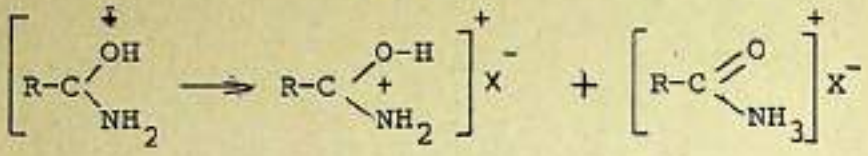
| Formülü | Adı | Erime Noktası | Kaynama Noktası | Yoğunluk $d_2^{20}$ | Kırılma indisi | Çözünürlük (suda) g/100 ml |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $HCONH_2$ | Formamit | 255 | 195 (10 mmHg) | 1134 | 14453 (227°C) | Kolay çözünür |
| $CH_3COH_2$ | Asetamit | 81 | 222 | 1159 | 14274 (783°C) | 97.5 (20°C) |
| $C_2H_5CONH_2$ | Propiyonamit | 79 | 213 | 1042 | 14161 (108°C) | Çözünür |
| $n\text{-}C_3H_7CONH_2$ | n-Butiramit | 116 | 216 | 1032 | 14087 (130°C) | 1628 (15°C) |
| $n\text{-}C_4H_9CONH_2$ | n-Valeramit | 116 | - | 1023 | 14183 (110°C) | Çözünür |
| $n\text{-}C_{17}H_{35}CONH_2$ | n-Stearamit | 109 | 251 | - | - | Çözünmez |



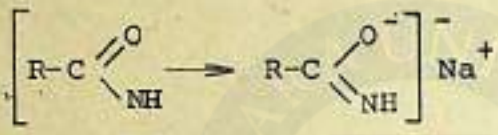
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

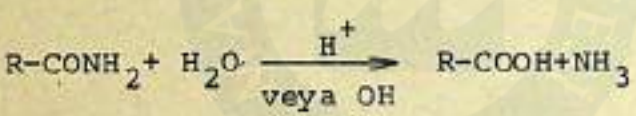




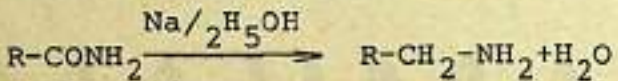
2. Bazlar veya metalik Na karşı zayıf asit reaksiyonu gösterirler.



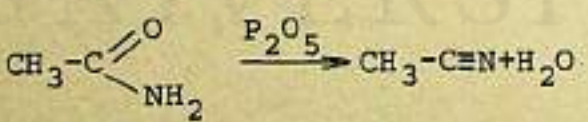
3. Amitler su etkisiyle yavaş, fakat asit ve baz etkisiyle kolaylıkla hidrolize uğrarlar.



4. Amitler, alkol içinde metalik Na veya $LiAlH_4$ ile primer aminlere indirgenirler.



5. $P_2O_5$ ile ısıtıldıkları zaman su kaybederek nitrillere dönüşürler.



6. Amitler $HNO_2$ ile azot kaybederek karboksilli asitlere çevrilirler.



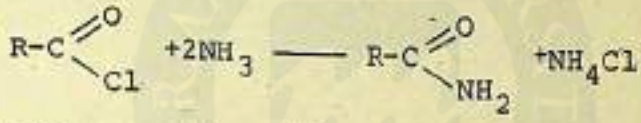
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Amitlerin biyokimyadaki önemli canlı organizmanın temel maddesi olan proteinlerin poliamit yapısından ileri gelir.

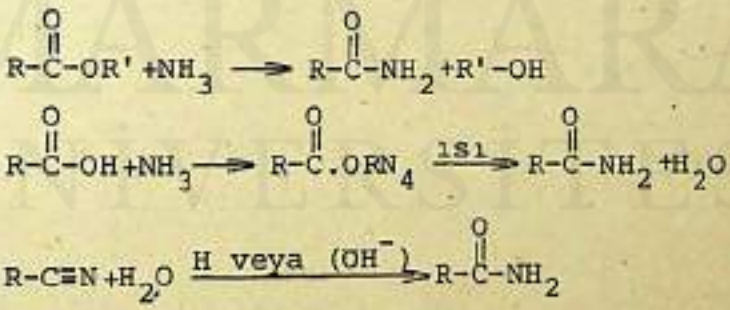
18.3.4. Amitlerin Genel Elde Edilme Yöntemleri

1- Açil halojenürler aynı şekilde anhiritler ve esterler $NH_3$ etkisi ile,



N-Substituyeamiler elde edilir.

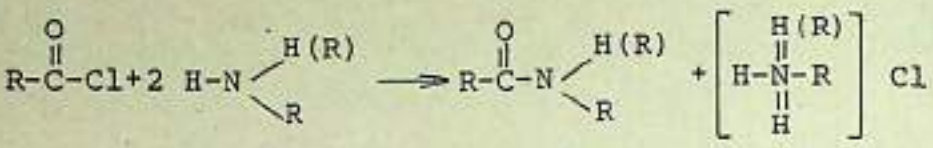




2. Primer veya sekonder aminlerin açillenmesi ile azotta sübstitüye edilmiş amitler ele geçer.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

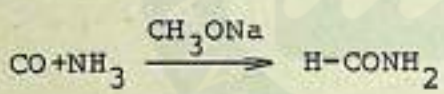




N,N-dialkilamit veya
N-alkilamit

18.3.5. Formamit.

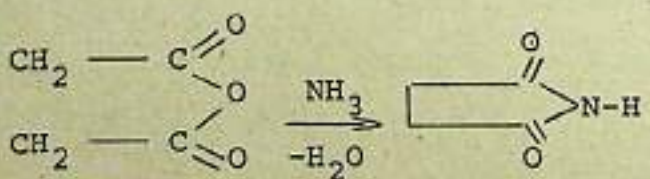
En basit amit, sıvı halde bulunur. k.n. 193°C, Teknikte CO ve $NH_2$ gazlarının, basınç altında ve sodyum metilat katalizörü ile reaksiyonundan elde edilir.



Formamit ve dimetil formamit polar ve apolar bileşikler için çok iyi bir çözücüdür, teknikte çözücü ve formillendirme reaktifi olarak çok kullanılırlar.

18.4. İMİTLER

Amonyağın iki defa açillenmiş türevleridir. Dikarboksilli asitlerden türetilen çeşitleri daha önemlidir.



Süksinanhidrit Süksinimit

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



## 18.5. NİTRİLLER VE İZONİTRİLLER

Nitriller karboksilli asitlerin karboksil grubu yerine nitril grubu -C≡N geçmesiyle türeyen bileşikler, veya siyanür asidinin alkil türevleri olarak tanımlanır. R-CN genel formülüyle gösterilirler.

### 18.5.1. Adlandırılmaları

Nitriller alkil siyanür olarak veya hidroliz sonucu verdikleri asidin genellikle kullanılan adının "ik" hecesi yerine "onitril" getirilme - siyle adlandırılır.

Örneğin:

$CH_3-CH_2-CH_2-CN$ $\qquad$ $NC-CH_2-CH_2-CN$

4 3 2 1 $\qquad$ 4 3 2 1

Butanitril $\qquad$ Butandinitril

### I8.5.2. Özellikleri

Nitriller özel kokusu olan nötral bileşiklerdir. Zayıf bazik karakter gösterirler, oldukça yüksek temperatürde kaynarlar. Küçük moleküllü nitriller sıvı, yüksek moleküllü nitriller katı halde bulunurlar. Nitrillerin en önemli reaksiyonu asit veya bazik ortamda su ile hidroliz olmalarıdır. Reaksiyon iki basamaklıdır. Koşullar ayarlanarak amitler ve asitler elde edilir.

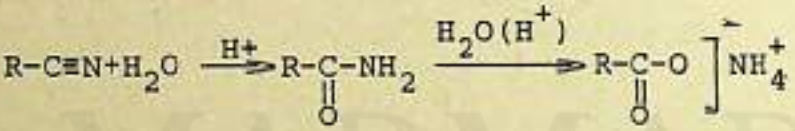
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



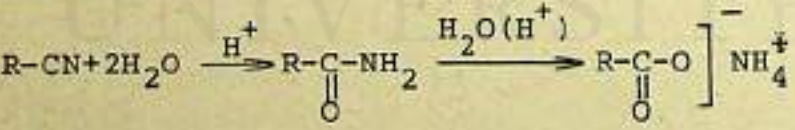
Çizelge: 18.5.1.

Nitriller

| Formülü | Adı | E.N. °C | K.N. °C | Yoğunluğu $d_4^{20}$ | Kırılma indisi $n_D^{20}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| HCN | Formanitrit eya hidroksi-yanik asit | -14.0 | 26.0 | 0.687 | 12675 (10°C) |
| $CH_3$-CN | Asetonitrit | -44.0 | 820 | 0.783 | 13459 (16.5°C) |
| $C_2H_5$-CN | Propiyonitril | -91.9 | 97.1 | 0.783 $d_4^{21}$ | 13688 (146°C) |
| n-$C_3H_7$-CN | Butironitril | -112.6 | 118.0 | 0.796 (15°C) | 13816 (24°C) |
| n-$C_4H_9$-CN | Valeronitril | -96.0 | 141.0 | 0.801 | 13909 (20°C) |
| n-$C_5H_{11}$-CN | Kapronitril | -80.3 | 163.6 | 0.8051 | 14068 |



Nitriller kuvvetli bazlarla veya mineral asitlerle ısıtılırsa amonyak çıkışı ile asitlere hidroliz olurlar.



Alküllü ortamda metalik sodyum veya lityum aluminyum hidrür ($LiAlH_4$) ile primer aminlere indirgenirler.



MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



18.5.3. Genel Elde Edilme Yöntemleri

1. Alkil halojenürlerin alkali nitrillerle reaksiyonundan elde edilir.

$$R\text{-}Cl + NaCN \longrightarrow R\text{-}C{\equiv}N + NaCl$$

2- Nitriller diğer bir şekilde amitlerden $P_2O_5$ ile su çekilerek elde edilirler.

$$R\text{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{-}NH_2 \xrightarrow[-H_2O]{P_2O_5} R\text{-}C{\equiv}N$$

18.6. BAZI ÖNEMLİ NİTRİL BİLEŞİKLERİ

1. Siyanür asit, formonitril. Renksiz, acı badem kokusunda bir sıvıdır, çok zihirlidir öldürücü dozu 60 mg'dır. Genel sentez yöntemine göre, formadin 300°C de ısıtılmasıyle elde edilir.

$$HCONH_2 \xrightarrow[-H_2O]{(Al_2O_3)} HCN$$

Suda hidrolize uğrayarak formik asit ve amonyak verir.

$$HCN + 2H_2O \longrightarrow HCOOH + NH_3$$

2. İzonitriller. Nitrillerin izomerleridir. (R-N ≡ Cl), alkil grubu azot atomuna bağlıdır. Alkil izonitril veya alkil izo siyanür olarak adlandırılırlar.

$$R\text{-}C{\equiv}N \rightleftharpoons R\text{-}N{\equiv}C$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


## 19. SUBSTİTÜYE ASİTLER

Yağ asitlerinin karbon zincirlerindeki hidrojenler yerine halojen, hidroksil (-OH), amino ($-NH_2$) gibi substitüentlerin geçmesiyle türeyen asitlerdir.

### 19.1. HALOJEN TÜREVLERİ

Bu bileşiklerde karboksil grubuna bağlı alkil zincirindeki bir veya birkaç hidrojen halojen atomları ile yer değiştirmiştir.

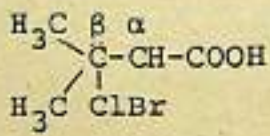
#### 19.1.1. Adlandırılmaları

Asetik asitten yüksek karbonlu asitlerde substitüentin yeri α,β,γ,σ, gibi harflerle belirtilir ve işaretleme karboksil grubuna komşu karbon atomundan başlar.

α-Klor asetik asit $Cl\overset{\alpha}{C}H_2-COOH$

β-Klorpropiyonik asit $Cl\overset{\alpha}{C}H_3-CH_2-COOH$

α-Brom β-klorisovalerik asit



#### 19.1.2. Özellikleri

Halojenli asitler katı maddelerdir, asidik etkileri normal asitlerden yüksektir. Halojen atomunun elektronegatif etkisi protonun karbok-

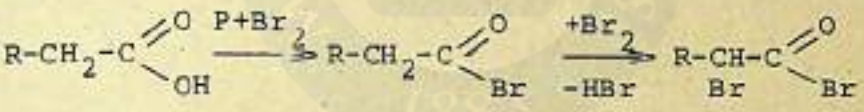
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



sil grubundan ayrılmasını kolaylaştırır.

19.1.3. Elde Edilme Yöntemleri

1. α-Halojen Asitler:
α-Klor ve α-brom yağ asitlerinin elde edilmesi için çok kullanılan bir reaksiyon Hell-Volhard-Zelinsky (HVZ) yöntemidir. Bu yöntemde karboksilli asit ve kırmızı fosfor karışımına yavaş yavaş $Br_2$ veya $Cl_2$ ilave edilir. Reaksiyon karışımı 80°C ye kadar ısıtılır.



Bu reaksiyonda halojenin fazlası kullanılarak α-karbon atomundaki iki hidrojende halojendirilebilir. HVZ reaksiyonu α-durumundaki hidrojen atomları için karakteristiktir.

19.2. HİDROKSİ ASİTLER

Karbon zincirinde bir veya daha fazla hidroksil grubu bulunan monokarboksilli asitlerdir. İlk üyesi hidroksi asetik asit veya glikolik asittir. Bunu biolojik önemi olan laktik asit izler. İki farklı fonksiyonel gruba sahip olan bu asitler, hem alkol grubunun, hem de asit grubunun karakteristik reaksiyonlarını verirler.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

19.2.1.Adlandırmaları:

Halojen asitlerde olduğu gibi, hidroksi grubunu yeri klasik harflerle belirtilir veya özel isimler kullanılır.

β-Hidroksi butirik asit $CH_3-\overset{\beta}{\underset{OH}{CH}}-\overset{\alpha}{CH_2}-COOH$

α-Hidroksi asetik asit veya glikolik asit

$$\overset{\alpha}{CH_2}(OH)-COOH$$

19.2.2. Özellikleri

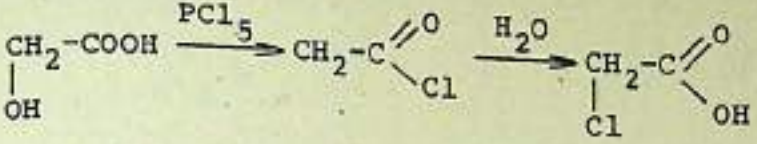
Hidroksi asitlerden glikolik asit (katı) dışındakiler sıvı halde bulunurlar ve suda kolay çözünürler.

19.2.3. Reaksiyonları

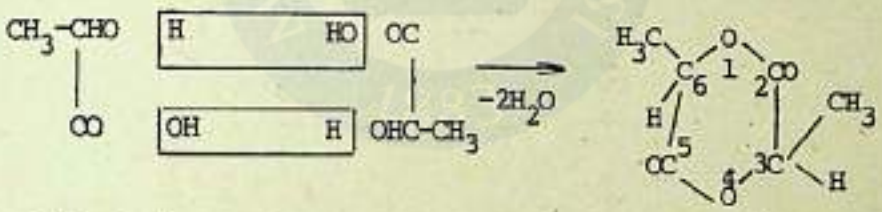
Hidroksi karboksilli asitler taşıdıkları iki fonksiyonel grubun reaksiyonunu da verirler. Moleküldeki karboksil grubu ile ester, amit, nitril ve asit halojenürü oluştururlar. Karboksil grubunu esterleştirerek koruduktan sonra hidroksil grubuna ait reaksiyonlar yapılabilir. Örneğin hidroksil grubu asetillendirilir veya halojendirilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ





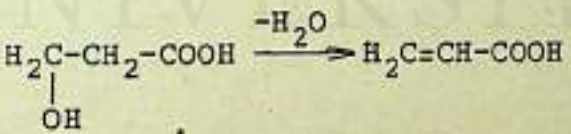
Isıtıldıkları zaman su kaybederek hidroksil grubunun yerine göre farklı bileşikler verirler. Örneğin α-hidroksi asitler ısıtıldıkları zaman iki molekül arasında 2 molekül su ayrılması ile oluşan halkalı yapıya sahip laktitleri verirler.



α-hidroksi propionik asit

3,6-dimetil-1,4-dioksan-2,5-dion

β-Hidroksi asitler su kaybederek doymamış asitlere dönüşürler.

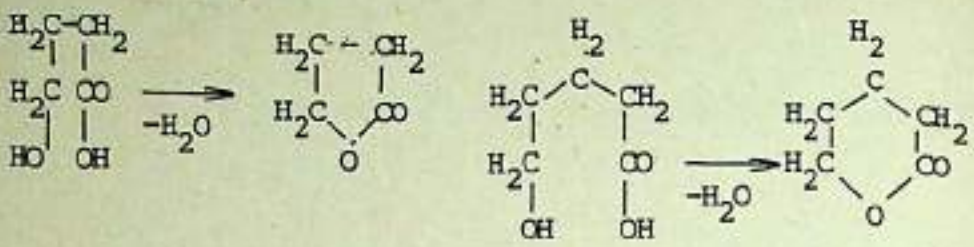


β-hidroksi propiyonik asit

akrilik asit

γ-Hidroksi asitler su kaybederek bir iç ester olan laktonları verirler.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

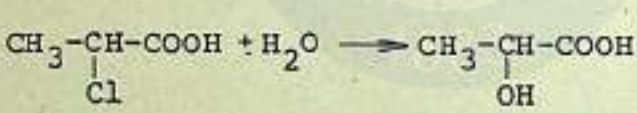


γ-hidroksi butirik asit | γ-butirolakton | δ-hidroksivalerik asit | δ-valerolakton

19.2.4. Genel Elde Edilme Yöntemleri

I. α-Hidroksi Asitler:

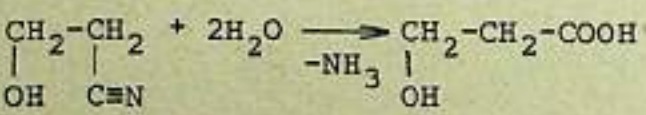
1-α- Halojen yağ asitlerinin hidrolizi ile,



2- Aldehitlere HCN katılması ile karbon atomu başlangıç maddesinden bir fazla olan asitler elde edilir.

II. β-Hidroksi asitler:

1- Siyanhidrinlerin hidrolizi

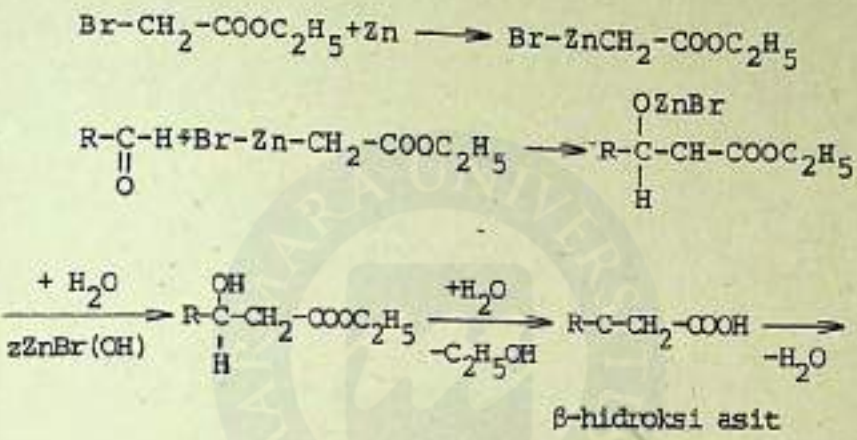


2- Reformatzky sentezi: α-Brom asit esteri metalik Zn ile reaksiyona sokularak organik çinko bileşiği elde edilir. Bu ürün bir aldehitle

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



kondansasyon reaksiyonu verirse β-hidroksi estere dönüşür. Bu esterin hidrolizi istenen β-hidroksi asidi verir.



β-hidroksi asit

$R-CH=CH-COOH$

α,β-doymamış asit.

19.3.1. Glikolik Asit (Hidroksi Asetik Asit)

$CH_2OH-COOH$

Hidroksi asitlerin ilk üyesidir. Şeker kamışı ve şeker pancarı öz sularında bulunur. Fiziksel özellikleri: e.n. 80°C olan bir katıdır. Su, alkol ve eterde kolayca çözünür.

19.3.2. Laktik Asit (α-Hidroksi Propiyonik Asit)

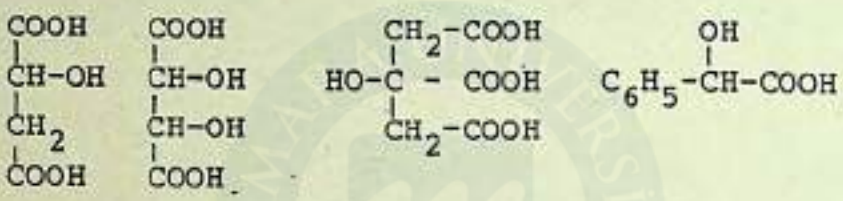
$CH_3-CHOH-COOH$

Hidroksi asitler homolog sırasının ikinci üyesi olan laktik asit, kesilmiş sütte bulunur. Organizmada karbonhidrat metabolizmasının ara

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ürünü olarak kaslarda bulunur. Buna adale süt asidi adı verilir.

Bu asitlerin çoğu doğal bitkilerde, meyvelerde özellikle olgunlaşmamış meyvelerde bulunur.



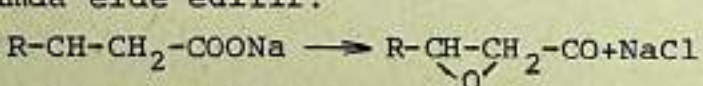
Malik asit (elma asidi) | Tartarik asit(şarap asidi) | Strik asit (limon asidi) | Mandelik asit (Badem asidi)

19.4. LAKTONLAR

Hidroksi asitlerin iç esterleri olarak tanım - lanan laktonlar, hidroksil grubunun karboksil grubundan olan uzaklığına göre sınıflanırlar. β,γ,σ, laktonlar.

9.4.1. Laktonları Elde Etmek İçin Kullanılan Yöntemler

1-β Laktonlar, β-klor asitlerin sodyum tuzundan ortamda elde edilir.



19.4. 2. Özellikleri

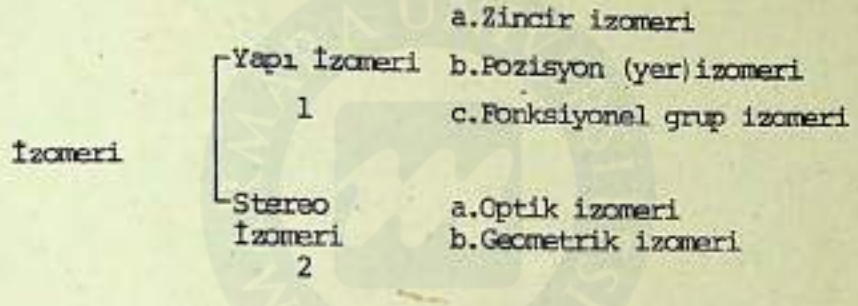
Laktonlar türedikleri hidroksi asitlerden daha düşük derecede kaynarlar.Özellikle 15-17 karbon- lu olanlar güzel kokuludur.Parfüm endüstrisinde kullanılırlar.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



## 20. İZOMERİ

Aynı sayıda ve aynı çeşit atomlardan oluşan bileşiklerin farklı yapıya sahip olma özelliğine izomeri ve molekül formülü aynı, yapı formülü farklı bileşiklere izomer madde denir. İzomeri şağıda görüldüğü gibi sınıflandırılabilir.



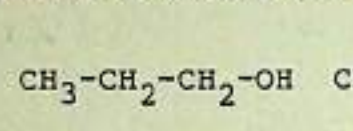

### 20.1. YAPI İZOMERİ

Aynı sayıda ve aynı çeşit elementlerden oluşan dolayısıyla aynı molekül formülünde fakat elementlerin birbirleri ile bağlanma sırasının farklı olması nedeniyle farklı yapı formülüne sahip bileşiklerin izomerisidir.

20.1.1. Zincir İzomeri. Molekül formülü aynı, karbon zinciri farklı bileşiklerin izomerisidir.

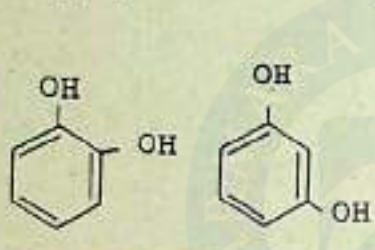
| $CH_3-O-CH_2-CH_2-CH_3$ | $C_4H_{10}O$ | $CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$ |
|---|---|---|
| Metilpropileter | Molekül formülü | Dietileter |

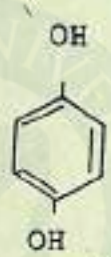
20.1.2. Pozisyon (Yer) İzomeri. Karbon zincirleri aynı fakat zincir üzerindeki substituentlerin yerleri farklı olan bileşiklerin izomerisidir.



$CH_3-CH_2-CH_2-OH$ $CH_3-CH(OH)-CH_3$ $C_3H_8O$

n-propanol 2-propanol molekül formülü





Orto Meta para-dihidroksibenzen

20.1.3. Fonksiyonel Grup İzomeri. Molekül formülü aynı, fonksiyonel grupları farklı bileşiklerin izomerisidir.

| | | |
|---|---|---|
| $CH_3-CH_2OH$ | $CH_3-O-CH_3$ | $C_2H_6O$ |
| Etanol | Dimetil eter | Molekül formülü |
| $CH_3-COOH$ | $H-COOCH_3$ | $C_2H_4O_2$ |
| Asetik asit | Formik asit metil ester | Molekül formülü |

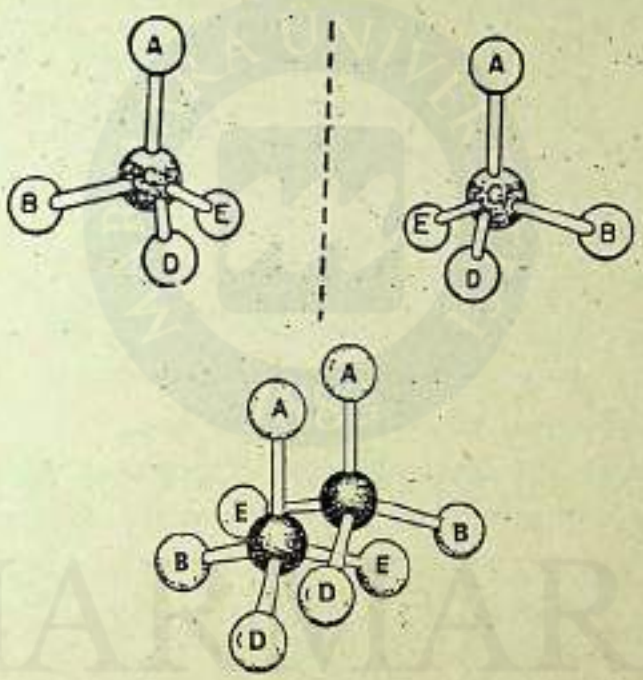
20.2. STEREO İZOMERİ

Molekül formülü ve yapı formülü aynı, konfigürasyon formülleri farklı olan bileşiklerin izomerisidir (Konfigürasyon formülü: molekülü oluşturan atomların uzaydaki yerleşme düzenini ve bağlar arasındaki hakiki açıyı gösterir).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



20.2.1. Optik İzomeri. Molekül yapısı asimetrik olan bileşiklerin kendilerinden veya çözeltilerinden geçen polarize ışığın titreşim düzlemini saat yönünde veya aksi yönde çevirme olayının optikçe aktiflik, bu özelliği gösteren bileşikler optikçe aktif bileşikler ve bu stereoizomemeriye optik izomeri denir.



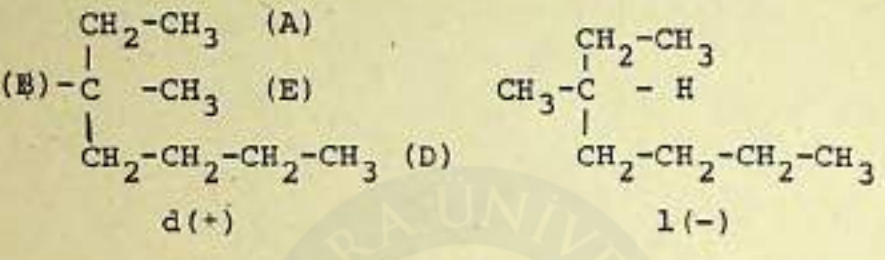

Şekil 20.2.1. Asimetrik Karbon etrafında yerleşme düzeni

Bir molekül çeşitli nedenlerle asimetrik bir yapıya sahip olabilir. Genellikle sebebi bir karbon atomuna bağlı dört sübstitüentin farklı olmasıdır.

Örneğin; 3-metil heptanda H , $CH_3$, $C_2H_5$ ve $C_4H_4$ gibi dört farklı substitüenti bulunan karbon atomu asimetriktir dolayısıyla 3-metil heptan

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

molekülü asimetrik bir yapıda olup optikçe aktiflik gösterir. Polarize ışığın titreşim düzlemini saat yönünde çeviren dekstro (sağa çeviren)



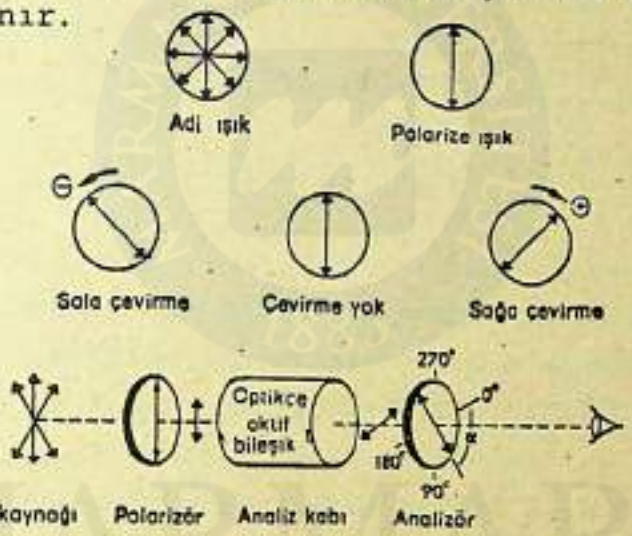

dl(+)3-metil-heptan

kelimesinden gelen d harfi ile veya (+) işareti ile gösterilir. Polarize ışığın titreşim düzlemini saat yönünün aksi yönde çeviren moleküle sol şekli denir ve çevirme yönü leva (sola çeviren) kelimesinden gelen l harfi veya (-) işareti ile gösterilir. Birbirinin ayna hayali olan d ve l izomerlerine antipod veya enantiomer denir. Her iki izomerin eşit miktarlardaki karışımı polarize ışığın titreşim düzlemini çevirmez,çünkü her iki izomerin eşit miktarda ve ters yönde olan çevirmeleri birbirini sıfıra eşitler(moleküller arası denkleşme). Bu karışıma rasem şekli denir, çevirme yönü dl veya (±) işareti ile gösterilir. Optik çevirme. Optikçe aktif bir bileşiğin optik çevirmesi o bileşik için karakteristik olup çevirme açısı çözücü, sıcaklık ve kullanılan ışığın daha boyuyla değişir. Bu açıyı teorik olarak hesaplamak mümkün değildir,bir polarimetre yardımıyla ölçülebilir. Polarimetre Şekil 20.2.2. monokromatik ışık kaynağı,polarizör,

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


analizör ve ikisi arasına yerleştirilmiş bir analiz kabından oluşur.

Polarimetrede sodyum lambasından çıkan ışınlar sırasıyla polarizör, konsantrasyonu belli çözeltiyi içeren analiz kabından ve analizörden geçirilir. Analizör de okunan sapma derecesi aşağıdaki eşitlik yerine konarak özel çevirme açısı hesaplanır.




Şekil 20.2.2. Optik çevirme yönleri ve polarimetre

$$(\alpha)\ \frac{t}{D} = \frac{100\ a}{l.m}$$

α: Özel çevirme açısı
D: Sodyum ışığının dalga boyu
t: Ölçmenin yapıldığı temperatür
a: Ölçülen sapma derecesi
l: Işığın geçtiği çözeltinin dm olarak uzunluğu
m: Çözeltinin konsantrasyonu (g madde/100 ml çözelti)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



## 20.2.2. Birden Fazla Asimetrik Karbon Atomu Bulunan Bileşikler

Bir bileşikte asimetrik karbon sayısına bağlı olarak izomer sayısı artar. Asimetrik karbon atomu sayısının n ise, optikçe aktif izomer sayısı 2n, enantiomer sayısı 2n/2 olur.




İki asimetrik karbon atomuna sahip yukardaki model formülde dört farklı yapı görülmektedir. I, II, III, IV. Bu dört optikçe aktif izomerden I ve II birbirinin ayna hayalidir. (Enantiomer), ikisinin eşit miktarlardaki karışımı (I + II) rasem şeklini oluşturur, aynı şekilde III ve IV enantiomerdir ve eşit miktardaki karışımları (III + IV) rasem şeklini oluşturur. Bu durumda böyle bir bileşik için dört optikçe aktif izomer ve iki rasem şekli mümkündür. Enantiomerlerin genel olarak fiziksel ve kimyasal özellik - leri aynı, optik çevirmeleri aynı derecede fakat ters yöndedir. Diastereomerlerin fiziksel, kimyasal özellikleri ve optik çevirme açıları farklıdır.

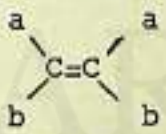
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

## 20.2.3. Geometrik İzomeri. Cis Trans İzomerisi

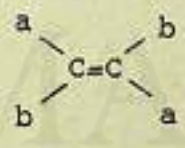
Molekül ve yapı formülleri aynı olduğu halde uzayda farklı yerleşme düzeni gösteren doymamış hidrokarbonlarda ve halkalı bileşiklerde meydana gelir.

Doymuş hidrokarbonlarda tek elektron bağları (-C-C-) ile bağlı küçük molekül grupları bu bağ etrafından serbestçe dönebilirler, bu nedenle uzayda birbirlerine göre belirli yerleri yoktur.

Doymamış hidrokarbonlarda ise çift elektron bağları ile birbirlerine bağlanmış molekül grupları bu bağ etrafında serbestçe dönemezler. Ancak uzayda birbirlerine göre iki farklı konfigürasyon, çift bağlı karbon atomları üzerindeki substitüentler farklı oldukları zaman mümkündür. Bu iki izomerden



Cis



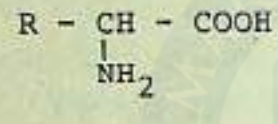
Trans

aynı substitüentleri çift bağın aynı tarafında bulunan konfigürasyona cis izomeri, aynı substituentleri çift bağın tız yönlerinde yerleşen konfigürasyona trans izomeri denir.Cis-trans izomerlerinin fiziksel özelliklerinin çoğu ve kimyasal özelliklerinden bazıları farklıdır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

# 21. AMİNO ASİTLER

Karbon zincirinde en az bir amino grubu bulunan karboksilli asitlerdir. Bu sınıfta biolojik olarak en önemlileri proteinlerin yapı taşları olan α -amino asitlerdir. En basit α-amino asit glisindir (α-amino asetik asit).



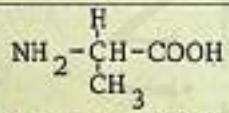
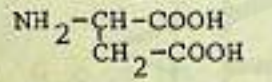
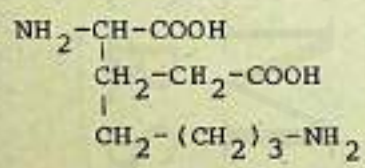
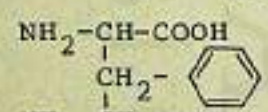
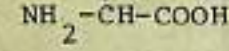
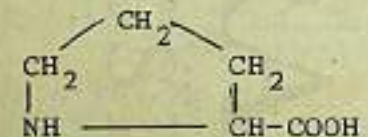
## 21.1. ADLANDIRILMALARI

$NH_2$ grubunun karboksil grubundan olan uzaklığına göre, α,β,γ, amino asitler olarak adlandırılırlar. Ancak diğer organik bileşiklerde olduğu gibi genellikle her asidin özel adı kullanılır. Aşağıdaki çizelgede bazı önemli amino asitler verilmiştir.

### 21.1.1. Özellikleri

Amino asitler oldukça yüksek temperatürde eriyen katı maddelerdir. Suda kolay, organik çözücülerde ise güç çözünürler veya hiç çözünmezler. Amino asit molekülü biri bazik, biri asidik iki grup ihtiva ettiğinden dipolar iyon (iç tuz) yapısındadır. (Yüksek erime noktası, suda çözünürlük, eterde çözünmeme iç tuz yapısını kanıtlar) Amfoter elektrolit adı verilen bu maddeler çeşitli ortamda katiyon, bazik ortamda aniyon halinde bulunurlar.

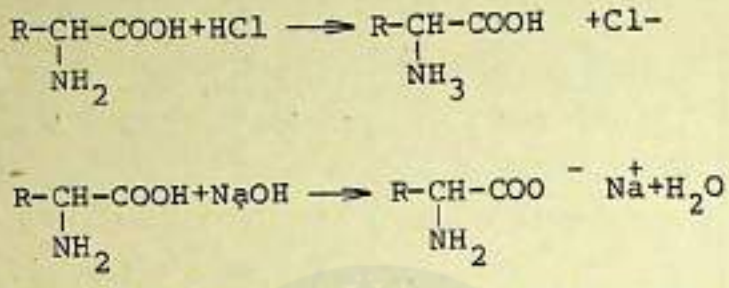
Çizelge 21.1. Amino Asitler

| Adı | Yapı formülü | Erime noktası | (α) $CH_3COOH$ | İzoelektrik Nokta pH | Çözünürlük 25° 2/1000g |
|---|---|---|---|---|---|
| Glisin |  | 262 | - | 5.97 | 25 |
| Alanin |  | 292 | +33 | 6.00 | 16.6 |
| Aspartik asit |  | 270 | +25.4 | 2.77 | 0.5 |
| Glutamik asit |  | 249 | +31.8 | 3.22 | 0.84 |
| Lisin |  | 224 | +25.9 | 9.74 | çok çözünür |
| Fenilalanin |  | 283 (dec) | -7.5 | 3.0 | - |
| Prolin |  | 299 | -80 | 6.30 | 1.62 |

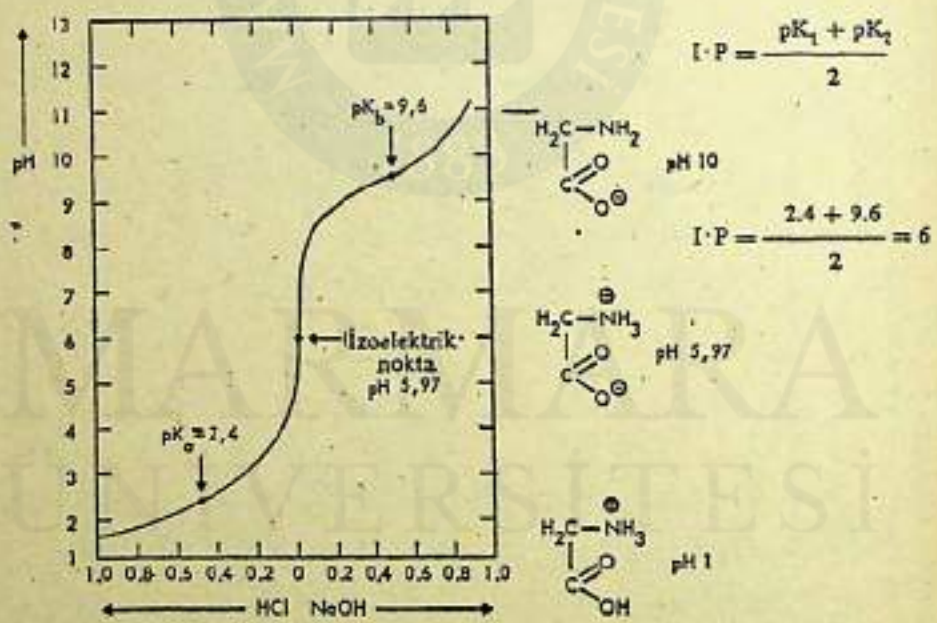


MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Amino asidi bu şekilde dipolar strüktürde tutan ortamın pH'na 5-6 arası izoelektrik nokta denir. Bu noktada çözünürlük ve akım iletkenliği en azdır.



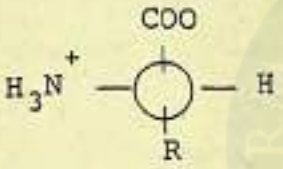

Şekil 21.1. Glisinin nötralleşme eğrisi

Proteinlerin kandaki ve diğer vucüt sıvalarındaki tampon etkisi, amino asitlerin amfoter özelliğinden ileri gelir.

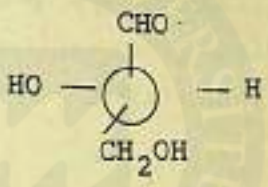
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

21.1.3. Amino Asitlerin Stereokimyası

Proteinlerden asidik veya enzimatik hidrolik sonucu elde edilen amino asitlerin (glisin dışında) hepsi optikçe aktiftirler. Amino asitlerde karbon atomu asimetrik olduğundan molekül için 2 enantiomer ve bir rasem şekli mümkündür.

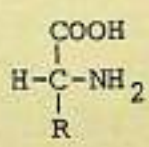



L-amino asit

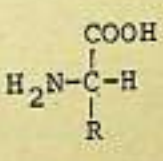



L(-)-Gliseraldehit

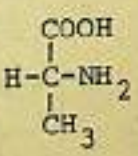
Karboksil grubu yukarıda, alkil grubu aşağıda olmak üzere yazılan formülde amino grubu sağ tarafta ise D konfigürasyonu, sol tarafta ise L konfigürasyonudur. Çevirme yönleri D ve L harfleri yanında parantez içinde gösterilen (+), (-) işaretleri ile belirtilir. Canlılarda bulunan amino asitler L konfigürasyonuna sahiptir.



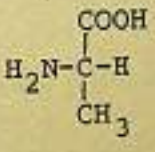

D-Şekli




L-Şekli




D(-)-Alanın



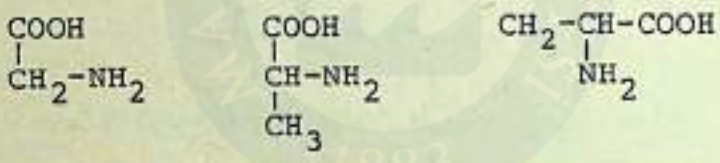

L(+)-Alanin

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

21.1.4. Sınıflandırılmaları

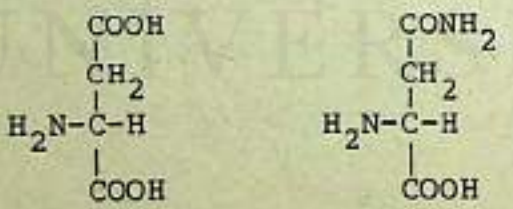
Amino asitleri, kimyasal yapılarına, kimyasal özelliklerine ve organizmada sentez edilip edilmediğine göre üç gruba ayırmak mümkündür.

I. 1) Nötral amino asitler: Moleküllerinde aynı sayıda karboksil ve amino grubu bulunan asitlerdir. Serinin ilk üyesi α-aminoasetikasit olan glikokoldür. İkinci üye α-aminopropiyonikasit olan alanindir. Diğer bütün amino asitler alanin türevi olarak da kabul edilebilirler.



Glikokol Alanin Fenilalanin

2) Asit reaksiyonlu amino asitler: Karboksil grubu sayısı amino grubundan fazla olduğu için asit reaksiyonu gösterirler.

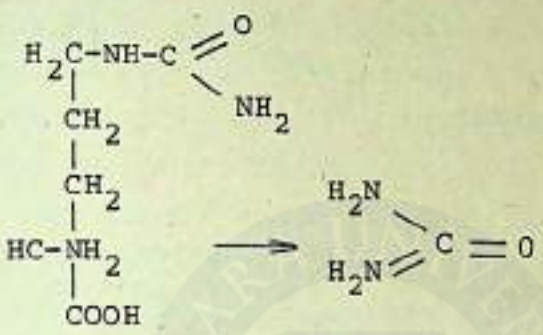


Asparagin asit Asparagin

3) Basik reaksiyonlu amino asitler: Molekülde-ki amino grubu sayısı daha fazla olan amino asitler sulu çözeltilerinde bazik reaksiyon

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

gösterirler. Bu asitlere örnek olarak hayvansal organizmada üre oluşumu gösterilebilir.

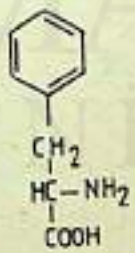


Sitrulin

Amino asitler kimyasal yapılarına göre alifatik (I) ve siklik (I) olmak üzere iki sınıfta toplanırlar. Yukarıda verilen amino asitler alifatik gruba girerler (I).

II. Siklik Amino Asitler

1) Karboksiklik amino asitler. Fenil substitüye amina ositlerdir.

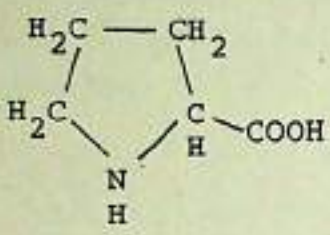


L(-)-Fenil alanin

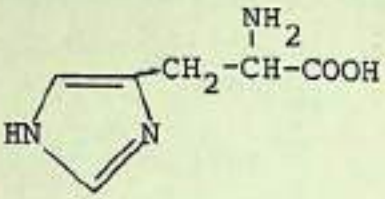
2-Amino-3-fenil-propanoik asit

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

2) Heterosiklik yapılı amino asitler.



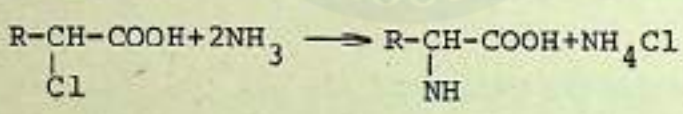
L(-)-Prolin(Pro)
Pirrolidin-2-karboksilik asit



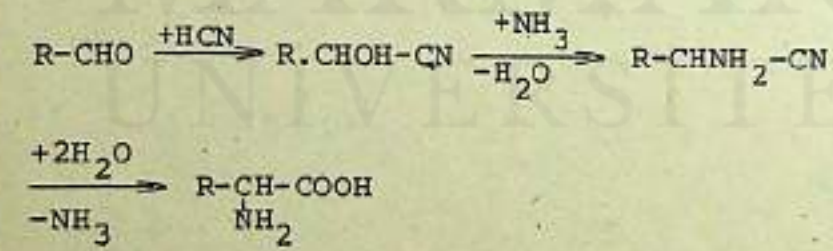
L(-)-histidin (His)
2-Amino-3-İmidazolil-propanoik asit

21.1.5. Genel Elde Edilme Yöntemleri

1. α-Halojenli karboksilli asitlerin amonyakla reaksiyonu



2. Aldehitlerin siyanhidrin ile reaksiyonu

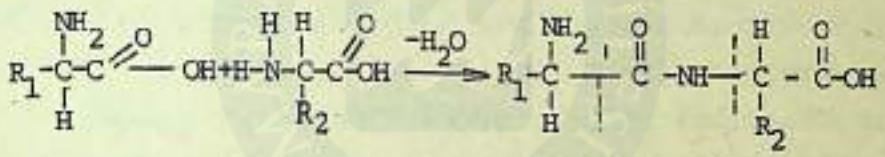


MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



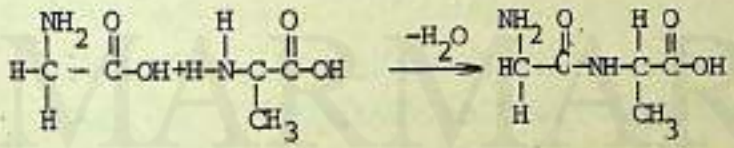
## 22. PEPTİTLER

Bu bileşikler amino asitlerin polikondenzasyon ürünleridir. Molekül ağırlıkları çoğunlukla 10-60 bin'dir. (100-400 amino asit). Bunun için kolloidal çözeltiler verirler. İki amino asit molekülünün birinin karboksil, diğerinin amino grupları arasından, bir mol su ayrılması ile oluşan bileşiğe dipeptit ve bu iki amino asidi bağlayan $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{H}{N}-$ bağına peptit bağı denir.



Peptit bağı

Örneğin glisin ile alaninden bir mol su ayrılması sonucu glisil-alanin dipetidi oluşur.



Glisin Alanin Glisil-alanin

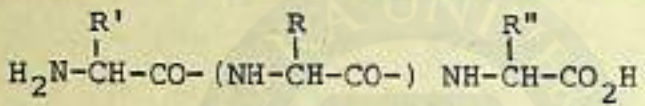
Üç amino asit molekülünden 2 mol su ayrılması sonucu tripeptit ve dört amino asidin aynı şekilde bağlanması ile tetrapeptit oluşur.

### 22.1. ADLANDIRMA

Peptitlerin isimleri, peptit bağına karboksil grubu ile katılan amino asidin genel adının "in" hecesi yerine "il" eki getirilerek türetilir;

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Örneğin glisil-alanin veya glisil-alanil-serin gibi. Genel olarak bir peptit molekülü, amino asit molekülü sayısı 1-10 arasında ise oligopeptit 10-100 arasında ise polipeptit ve 100'den fazla amino asitten oluşmuşsa protein olarak adlandırılır. Formülde görüldüğü gibi her peptit molekülünün bir ucunda serbest bir amino grubu



Peptit zinciri

diğer ucunda serbest bir karboksil grubu bulunur, bu gruplara terminal veya uç grupları denir. Terminal amino grubuna N-terminal grubu, terminal karboksil grubuna C-terminal grubu denir.

22.1.1. Proteinlerin Yapısı

Protein moleküllerinin mol ağırlıkları on bin ile birkaç milyon arasında, amino asit sayıları ise yüz ile birkaç bin arasında değişir. Proteinlerde bulunan değişik L-amino asitlerin sayısı 22 kadar olduğuna göre, bu amino asitler polipeptit zincirinde tekrarlanmaktadır. Bu nedenle amino asitlerin diziliş sırası çok önemlidir. Bir protein molekülünün yapısını üç,bazı proteinlerde ise dört alt yapıya bölerek açıklanabilir. Bir protein molekülü belirli sayıda ve belirli amina asitlerin, belirli bir diziliş sırasına göre peptit bağları ile bağlanması so-

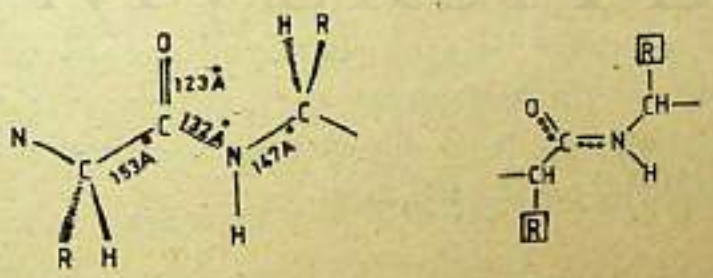
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

nucu oluşur. Bu polipeptit zincirinin bir ucunda serbest bir amino ve diğer ucunda bir serbest karboksil grubu bulunur. Bir protein molekülündeki amino asitlerin sayısı, türleri ve peptit bağları ile diziliş sırası o molekülün primer yapısını oluşturur.

Bir polipeptit zincirinde, peptit bağlarının



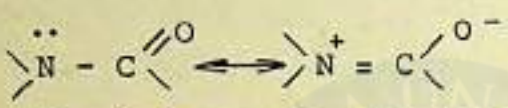
oksijen azot atomları arasında veya bir kaç defa tekrarlanmasıyla meydana gelen hidrojen köprüleri, protein molekülüne belirli bir yerleşme düzeni (konformasyon) kazandırır. Bu konformasyon protein molekülünün sekonder yapısını oluşturur. x-ışınları analizi, doğal proteinlerdeki polipeptit zincirinin hidrojen köprüleri ile bağlanmaları sonucu 2 farklı yapı meydana geldiğini göstermişdir.Şekil 22.1. Örnekte: bir peptit bağı ve bağ etrafındaki 6 atom aynı düzlem üzerindedir ve bağ uzunlukları belirlidir. α-karbon atomlarının, (C-C 1.53 $A^{O}$) ve (C-N 1.47 $A^{O}$) bağ uzunlukları,




Şekil 22.1. Peptit bağı geometrik düzeni ve trans konfigürasyonu

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

normal tek bağ uzunluklarıdır. Peptit bağının (C-N 1.32 $A^{o}$) uzunluğu ise normal tek bağdan kısadır. Bu bağ kısalığını aşağıdaki rezonans formülünde görülen kısmi çift bağ karakteri ile açıklanabilir.



Bu çifte bağ yapışlı atomlara bağlı grupların bu bağ etrafında dönmelerini engeller. Bu geometrik düzende sadece cistrans mümkündür. Diğer taraftan α-karbon atomundaki C-C ve C-N arasındaki normal tek bağlar polipeptit zincirinin α-karbon atomu etrafında serbestçe dönmesine ve molekülün farklı konformasyonuna neden olur. Bunlar arasında dayanıklı yapı polipeptit zincirindeki >N-H ve> C = O grupları arasındaki hidrojen köprülerinin sebep olduğu iki konformasyondur.

1. α-Helezon konformasyonu: Bir protein molekülünün polipeptit zincirinde >NH ve > C=O grupları arasında meydana gelen zincir içi hidrojen köprüleri, polipeptit zincirinin düşey bir eksen etrafında helezon şeklinde kıvrılmasına neden olur. Bu yapıya α-helezon konformasyonu denir. Bu helezon konformasyonunun her bir kıvrımının uzunluğu yaklaşık 5 $A^{o}$ dür ve her kıvrımda 3.7 amino asit kalıntısı bulunur.

2. β-Konformasyonu: Bir protein molekülünün polipeptit zincirleri arasında, zincirler arası

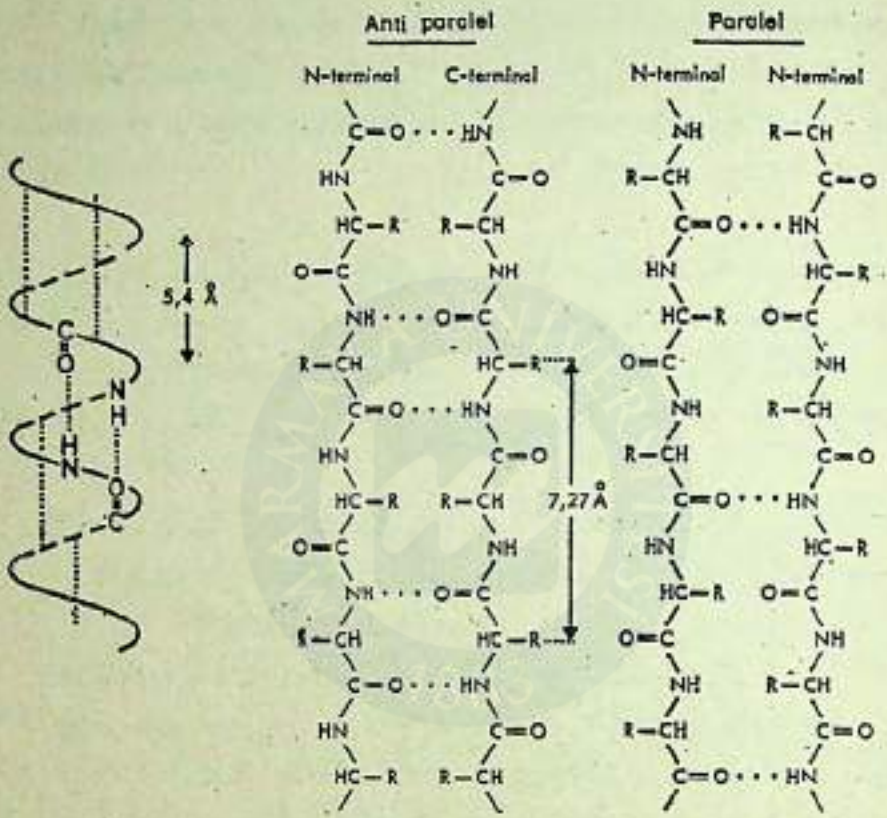
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


hidrojen köprülerinin meydana gelmesi ve α-karbon atomu üzerindeki alkil gruplarının aynı (paralel) veya zıt (anti paralel) yönde sıralanması β-konformasyonuna (kırmalı tabaka yapısı) neden olur (Şekil 22.2).

α-Helezon konformasyonuna örnek olarak miyosin, fibrinojen, α-keratin (yün ve saç keratini) ve β-konformasyonuna örnek olarak ipek fibroini, β-keratin (kuş tüyü) proteinleri gösterilebilir.

Bir protein molekülünün polipeptit zincirini oluşturan amino asitler üzerindeki merkapto (-SH), amino ($-NH_2$), karboksil (-COOH) ve hidroksil (-OH) gibi serbest fonksiyonel gruplar arasındaki etkileşimler sonucu helezonlaşmış veya bükülmüş polipeptit zinciri, kendi üzerinde katlanarak 3 boyutlu yumak şeklinde bir yapı oluşturur. Proteinlerin tersiyer yapısını oluşturan bu katlanma, moleküle sağlamlık kazandırır. Tersiyer yapının meydana gelmesinde hidrojen bağları, iyon çekmeleri, apolar çekmeler ve disülfür (-S-S-) yan bağlarıdır. Bu yapıya örnek olarak globuler proteinleri gösterilebilir. Globuler proteinin katlanması sırasında polipeptit zincirindeki hidrofob grupların katlar arasında, hidrofil grupların dışa doğru yer alması bu proteinlerin suda çözünmesine neden olur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

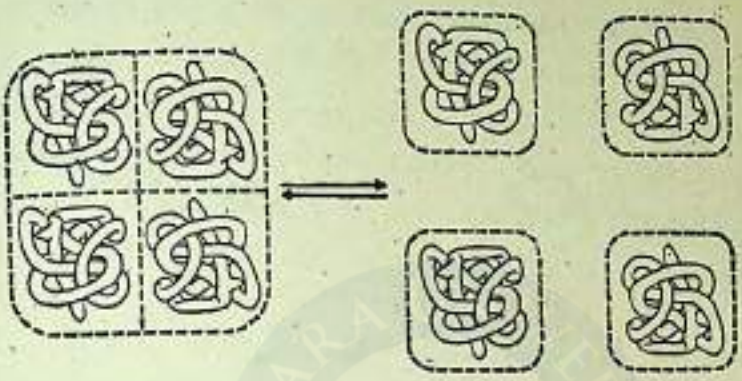



Şekil 22.2. Proteinlerde α-helezon ve paralel antiparalel β-konformasyonu

Bazı protein molekülleri, monomer (protein alt birimi, protomer) denilen polipeptitlerin hidrojen bağları, Van der Waals çekmeleri, iyon - lar arası çekmeler etkisiyle polimerizasyona uğraması sonucu meydana gelirler (Şekil 22.2) Örneğin hemoglobin molekülü ikişer ikişer bir birinin aynı olan dört alt birimin (2α ve 2β-polipeptit zinciri) tetrahedral düzende polimerize olmasıyla meydana gelir. Bu da proteinlerin kuaterner yapısıdır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ





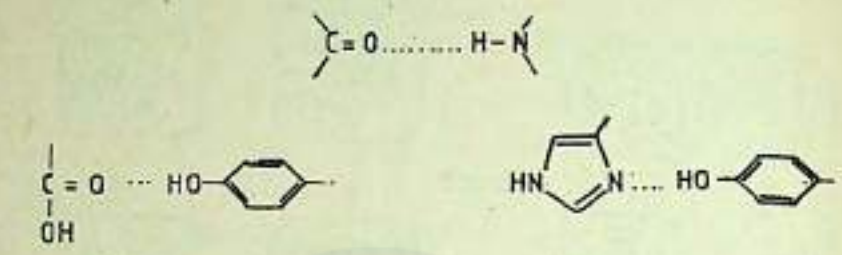
Şekil 22.3. Proteinlerde kuaterner yapı

Protein Molekülünün yapısında etkili olan bağ çeşitleri.

Hidrojen bağları: Bir polipeptit zincirinde iki peptit bağının oksijen ve azot atomları arasındaki uzaklık yaklaşık 2.8 $A^{o}$ ise, bir hidrojen köprüsü meydana gelebilir. Hidrojen köprüsü bağ enerjisi (2-10 Kcal/mol) düşük olmakla beraber polipeptit zincirindeki sayılarının çok olması nedeniyle protein molekül yapısında, özellikle sekonder yapıda etkili olurlar.

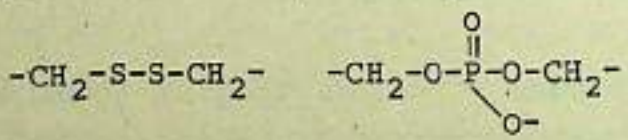
Peptit bağlarından başka, polipeptit zincirindeki bir serbest karboksil grubunun karbonili ile serbest bir hidroksil grubu arasında veya histidinin imidazol azotu ile serbest hidroksil grubu arasında hidrojen köprüleri meydana gelebilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Hidrojen bağları

Kovalent bağlar: Proteinlerin yapılarındaki sık rastlanan bir kovalent bağ türü disülfür bağlarıdır. İki sisteinin merkapto (-SH) gruplarının dehidrojenlenmesi ile meydana gelir. Disülfür bağları aynı bir polipeptit zincirindeki veya farklı polipeptit zincirlerindeki merkapta grupları arasında meydana gelebilir. Protein molekülünün tersiyer yapısında etkili olan disülfür bağı yapıya sağlamlık kazandırır. Diğer bir kovalent bağ tarzı, hidroksi amino asitlerin hidroksil gruplarının forforik asit ile oluşturdukları fosfodiester bağlarıdır.. Kovalent bağ enerjisi 30-100 Kcal/mol değerindedir.

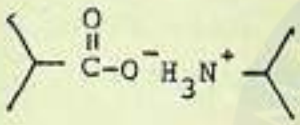


Kovalent bağlar

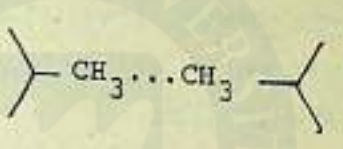
İyon bağları, heterepolar bağlar. Protein molekülünün polipeptit zincirindeki asidik ve bazik

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

amino asitlerin fonksiyonel gruplar fizyolojik pH alanında kısmen veya tamamen iyonlaşmış halde bulunurlar. Bu iyonlaşmış elektronegatif ve elektropozitif gruplar arasındaki elektrostatik çekme sonucu meydana gelen iyon bağları, protein molekülünün tersiyer yapısı üzerinde etkilidir. İyon bağı enerjisi 10-20 Kcal/mol değerindedir.



İyon bağları



Apolar bağlar

Apolar bağlar: Protein molekülünün polipeptit zincirindeki alifatik ve siklik amino asitlerde, elektonların hareketleri sırasında kısa bir an için meydana gelen asimetri geçici bir kutuplaşmaya, dolayısıyla zayıf bir çekme kuvvetine (Van der Waals) neden olur. Bu apolar, bağlar, alifatik amino asitlerin alkil grupları ve siklik amino asitlerin halka sistemleri arasında görülür.

22.1.4. Özellikleri

Yumurta akı, kazein, keratin, kollogen (jelatin) tipi protein çeşitlerinden birkaçıdır. İnsan ve hayvan dokularının temelini oluşturan proteinlerin yapısında karbon, hidrojen, oksijen ve

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ve azottan başka kükürt ve fosfor da bulunabilir. Canlılar, gereksinimleri olan proteinleri enzimler yardımı ile amino asitlere parçalar. Dokular için gerekli olan amino asitin kullanılmayan kısmı ise yine enzimlerin etkisi ile yağ ve karbonhidratlara dönüşür. Proteinler asit, baz, çözücü, sıcaklık gibi etkenlerle özelliklerini geri dönmemek üzere kaybederler. Bu olaya denatürasyon denir. Proteinler asitlerle ısıtıldığında veya enzimlerin etkisi altında amino asitlere bölünürler.

Proteinleri oluşturan amino asitler hidroliz ve sonra esterleştirilerek birbirinden ayrılırlar. Diğer bir yöntemde metal bileşikleri halinde fraksiyonlu kristallendirme ile veya kromatografi yöntemi ile ayrılabilirler.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

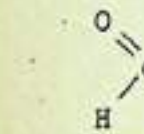
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



## 23. ALDEHİT VE KETO ASİTLER

Molekülde karboksil grubu yanında karbonil grubunda bulunduğu için bu asitlere okso-asitler de denir. Karbonil grubunun karboksil grubunda olan uzaklığına göre, α,β,γ okso asitler olarak sınıflanırlar.

Çizelge 23.1. Aldehit ve Keto Asitler

| Formülü | Adı | E.n. °C | K.n. °C | Ka (25°C |
|---|---|---|---|---|
|  | Glioksalik asit | 98 | - | $5x10^{-4}$ |
| $CH_3-C(=O)-COOH$ | Piruvik asit | 13.6 | 165 | $32x10^{-3}$ |
| $CH_3-C(=O)-CH_2-COOH$ | Asetoasetik asit | | 100 (dec) | $2.62x10^{-4}$ (18°C) |
| $CH_3-C(=O)-CH_2-CH_2-COOH$ | Levulik asit | 37.2 | 246,154 (14mmHg) | $2.4x10^{-5}$ |

### 23.1. ALDEHİT ASİTLER

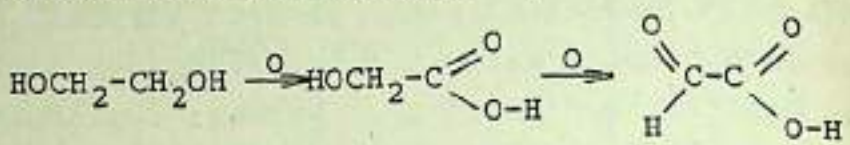
Glioksilik asit: (Glioksalik asit-Oksoetanoik asit) HCO-COOH. En basit aldehit asittir. Olgunlaşmamış meyvalarda bulunur.

1. Fiziksel özellikleri: Renksiz, billuri, çok nem çekici bir bileşiktir. Susuz halde e.n.98°C dır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

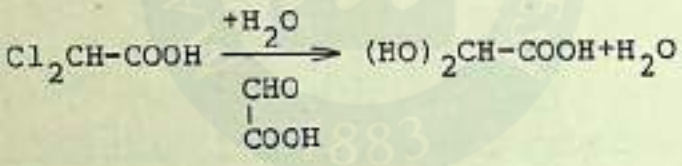
23.1.2. Elde Edilme Yöntemleri

1- Etilenglikolün Oksitlenmesi



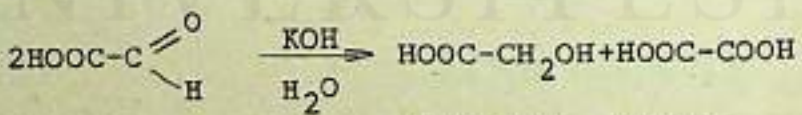
Glioksalik asit

2- Dikloasetik asitin hidrolizi ile hidratı halinde elde edilir. Hidrat vakumda $P_2O_5$ üzerinde kurutularak anhidrit elde edilir.



23.1.3. KİMYASAL REAKSİYONLARI

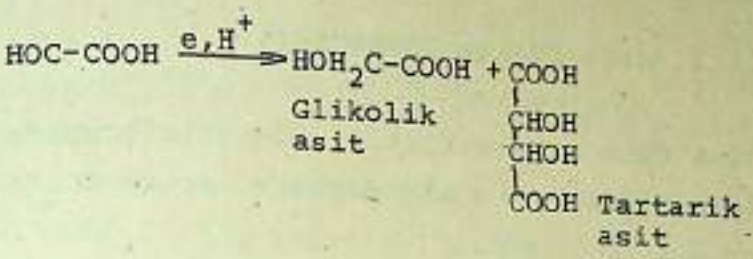
Hem asit hem aldehit özellikleri gösterir. Alkalilerle ısıtıldığı zaman bir Cannizaro reaksiyonu vererek glikolik asit ve oksalik asite çevrilir.



Glikolik asit  Oksal asiti.

Glioksilik asit metal ve asitle indirgendiği zaman giloksalik asit ve tartarik asit oluşur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ




23.2.1. Keto Asitler

Aldehit asitlerden daha sağlam bileşiklerdir.Hem keton hem asit reaksiyonu verirler.

Keto asitler. Keto grubunun karboksil grubuna uzaklığına göre α,β,γ,-keto asitler diye sınıflandırılır.

I. α-Keto Asitler:

Piruvik asit: (α-Ketopropiyonik asit, 2-Oksopropanolik asit)

$CH_3$-CO-COOH

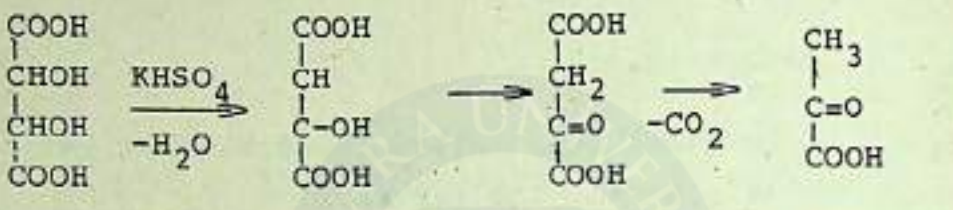
En basit keto asittir. Hayvansal organizmada karbonhidratların yakılmasında oluşan ara üründür. Kasların kasılması sırasında piruvik asit laktik aside dönüşür.

23.2.2. Fiziksel Özellikleri: k.n. 165°C olan renksiz bir sıvıdır. Asetik asit gibi kokar. Su, alkol ve eterle her oranda karışır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

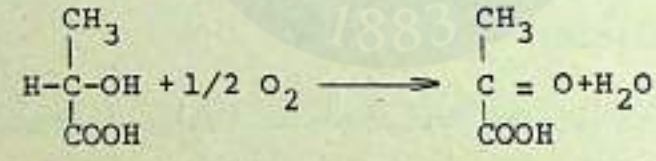
23.2.3. Elde Edilme Yöntemleri

1- İlk defa tartarik asidin destilasyonundan elde edildiği için pirorasemik asitte denir.



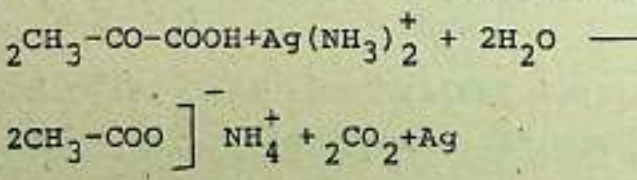

Hidroksi-malik asit — Oksala-setik asit — Piruvik asit

2- Laktik asitin oksitlenmesi




23.2.4. Kimyasal Reaksiyonları

Karbonil reaktifleri ile oksim, hidrazon ve bazlarla tuz verir. Bu tuzlara piruvat denir. Piruvik asit amonyaklı gümüş nitrat çözeltisini indirger kendisi asetik aside oksitlenir.




Seyreltik sulfat asiti ile kolayca dekarboksile edilebilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$CH_3\text{-}CO\text{-}COOH \xrightarrow[150^\circ]{Sey.H_2SO_4} CH_3\text{-}CHO\text{-}CO_2$$

Bu parçalanma canlı organizmada karboksilas enzimi yardımı ile yapılır. Piruvik asit ve bütün α-keto asitler için karakteristik olan bir reaksiyon, derik sulfak asiti ile CO vermeleridir.

$$CH_3\text{-}CO\text{-}COOH \xrightarrow{der.H_2SO_4} CH_3\text{-}COOH\text{-}CO$$

23.2.5. β-Keto Asitler

Bu asitler α-keto asitler kadar dayanıklı değildir.

α -Asetoasetik asit: (β-Ketobutirik asit, 3-oksobutanoik asit): Hayvansal organizmada yağ asitlerinin yakılmasıyla meydana gelir. Şeker hastalarının idrarlarında bulunur.

1. Elde Edilme Yöntemi: β-hidroksi butirik asitin oksitlenmesi ile oluşur. Kolaylıkla $CO_2$ vererek asetona dönüşür.

$$CH_3\text{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH}\text{-}CH_2\text{-}COOH \xrightarrow{(O)} CH_3\text{-}\overset{\overset{O}{||}}{C}\text{-}CH_2\text{-}COOH \longrightarrow CH_3\text{-}\overset{\overset{O}{||}}{C}\text{-}CH_3 + CO$$

β-Hidroksibutirik asit β-Ketobutirik asit

β-Keto asitlerin esterleri dayanıklıdır ve bir çok organik bileşiğin elde edilmesinde başlan-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

güç maddesi olarak kullanılırlar. Bu esterleri elde etmek için Claisen ester kondansasyonundan faydalanılır.

23.2.6. Asetoasetik Asit Etil ester, β-keto butirik asit etil esteri. Sıvı, k.n. 181°C, genellikle etil aseto asetat olarak adlandırılır.

Claisen kondensasyon reaksiyonu ile etil asetattan elde edilir, reaksiyon sodyum etilat, metalik sodyum veya sodyum amitli ortamda yapılır.

$$CH_3-CO-OC_2H_5 + H-CH_2-COOC_2H_5 \xrightleftharpoons{C_2H_5ONa} CH_3-CO-CH_2-COOC_2H_5 + C_2H_5OH$$

23.2.7. Keto-enol tautomerisi. Aseto asetik asit etil esteri serbest halde iki tautomer şeklinde bulunur. Tautomeri, bir protonun yer değiştirmesiyle oluşan iki izomer maddenin temperature bağlı olarak denge halinde bulunmalarıdır.

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OC_2H_5 \rightleftharpoons CH_3-\overset{OH\ldots O}{\overset{|\quad\quad|}{C}}=CH-\overset{O}{\overset{|}{C}}-OC_2H_5$$

Keto şekli
e.n.-39°C

Enol şekli
e.n.-78°C

Asetoasetik asit etil esterinde iki karbonil grubu arasında bulunan metilen grubuna ait oynak protonun, komşu karbon üzerinde bulunan oksijen atomuna göçmesi ile bir alkol grubu ve bir çift bağ oluşur. Serbest keto grubu bulunan

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

oksijen atomuna göçmesi ile bir alkol grubu ve bir çift bağ oluşur. Serbest keto grubu bulunan birinci izomere keto şekli; bir çift bağ ve bir alkol grubu taşıyan ikinci izomere enol şekli ve bu tautomeriye keto-enol tautomerisi denir. Her iki tautomer temperatüre bağlı bir dengede bulunur. Aseto asetik ester oda temperatüründe % 92.5 keto, % 7.5 enol şeklinde bulunur. Aseto aset esterin petrol eterindeki çözeltisi -78°C kadar soğutulursa ester kristallenir, -39°C eriyen bu kristaller saf keto aseto asetik esteri kristalleridir.

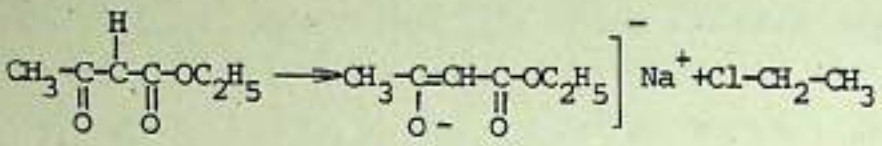
Çift bağ nedeni ile doymamışlık gösteren enol şekli kantitativ ve kalitatif olarak kolaylıkla saptanabilir.

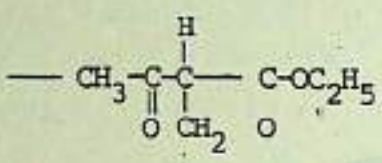
Aseto aset esteri keto türevi, karbonil grubu reaksiyonlarını verir, örneğin fenilhidrazinle fenil hidrazon oluşturur.

23.2.8. Asetoaset Esteri İle Yapılan Sentezler

Bu esterde iki karbonil grubu arasında kalan metilen grubu protonları oynak (verilebilir) olduğundan bu protonlar alkollu ortamda sodyum ile yerdeğiştirebilir. Meydana gelen aseto asetik ester monosodyum tuzu, alkil halojenürler ile reaksiyona girerek yeni organik bileşikler verebilir. Monosodyum asetoasetet esteri ikinci bir mol alkilhahojenin ile reaksiyonundan dialkilaseto aset ester türevi elde edilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



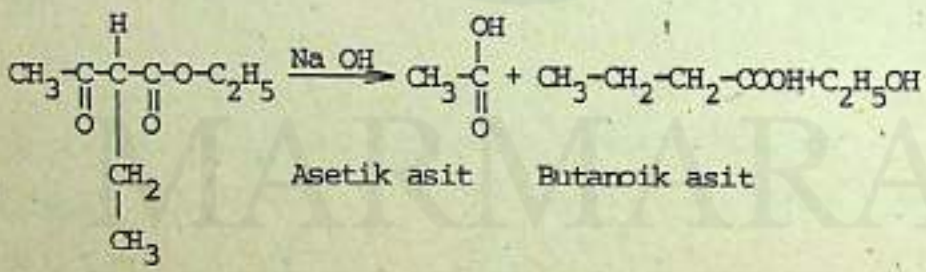


Etil asetoaset esteri

Bu şekilde elde edilen substitue esterler iki farklı şekilde bölünebilirler.

a.Asit Bölünmesi:

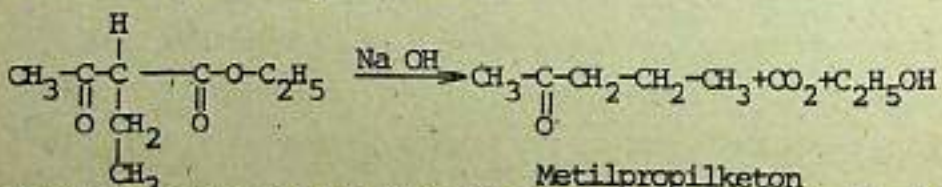
Bu esterler derişik alkali çözeltisi ile ısıtılırsa iki farklı asit verirler.



Asetik asit Butanoik asit

b. Keton Bölünmesi

Alkillendirilmiş asetoasetesteri seyreltik alkali çözeltisi ile ısıtılırsa molekül bir keton verecek şekilde parçalanır.



Metilpropilketon

Asetoasetesterinin bu bölünmeleri organik kimyanın önemli reaksiyonlardan birisidir.

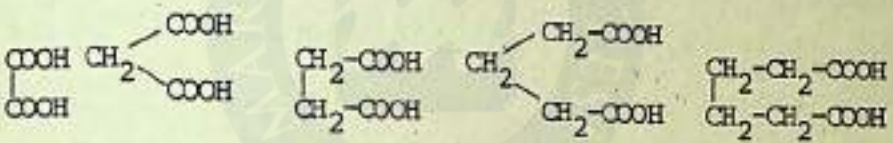
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

## 24.POLİ KARBOKSİLLİ ASİTLER

Molekülünde birden fazla karboksil grubu bulunduran asitlere poli karboksilli asit denir.

### 24.1. DİKARBOKSİLLİ ASİTLER

İki karboksil grubuna sahip olan bu sınıfın bileşikleri $C_nH_{2n}(CO_2H)_2$ genel formülüne uyan bir homolog sırası oluştururlar.



Oksalik asit | Malonik asit | Süksinik asit | Glutarik asit | Adipik asit

Dikarboksilik asitler, genel olarak bulundukları kaynağa göre adlandırılırlar. Sistematik isimlendirmede ise karbon zincirini belirten alkanın adının sonuna "dioik" eki getirilir. Örneğin, etandioik, propandioik asit gibi.

Çizelge 24.1. Dikarboksilli Asitler

| | | HOOC - $(CH_2)_n$ - COOH | | |
|---|---|---|---|---|
| n | Asit | E.n. °C | Çöz. g/100 | Pka |
| 0 | Oksalik | 189 | 10 | 1.46 |
| 1 | Malonik | 135 | 138 | 2.80 |
| 2 | Süksinik | 185 | 7 | 4.17 |
| 3. | Glütarik | 97 | 64 | 4.33 |
| 4. | Adipik | 151 | 1,5 | 4.43 |

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


24.1.2. Özellikleri ve Kimyasal Reaksiyonları

Genellikle mono karboksilli asitlerin verdikleri bütün reaksiyonları verirler. Serinin ilk üyesi olan oksalik asit en kuvvetli karboksilli asitlerin birisidir (PK 1.25).

24.2.2.Bazı Dikarboksilli Asitler

1. Oksalik asit, etandioik asit. En önemli dikarboksilli asitlerdendir. Birçok bitkilerde özellikle kuzu kulağı bitkisinin yapraklarında bulunur.

Saf oksalik asit $(COOH)_2.2H_2O$ 101.5°C erir,zehirli bir maddedir. Suda kolay çözünür, erime noktasının üstünde uzun süre ısıtılırsa bozunur. Oksalik asit kolaylıkla tuz oluşturur,tuzlarında potasyum hidrojen oksalat suda çözünmeyen mürekkep ve pas lekeleri ile suda çözünen tuzlar vererek lekeyi uzaklaştırır.

$$(COOH)_2 \xrightarrow{\text{ısı}} CO_2 + HCOOH \longrightarrow CO + H_2O$$

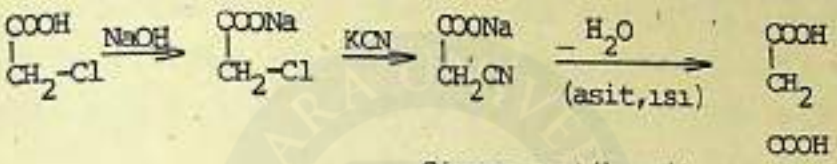
Oksalik asit teknikte mürekkep yapılmasında, antimon tuzu baskı ve boyama işlerinde kullanılır.

24.2.3. Malonik Asit "Propandioik Asit"

İlk defa malik asidin oksidasyonu ile elde edilmesi nedeniyle bu ad verilmiştir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

130°C da eriyen su ve alkolde çok çözünen, renksiz, kristal bir maddedir. Mono klor asetik asidin potasyum siyanür ile reaksiyonu siyano asetik asidi verir. Bunun hidroliz ile malonik asit elde edilir.

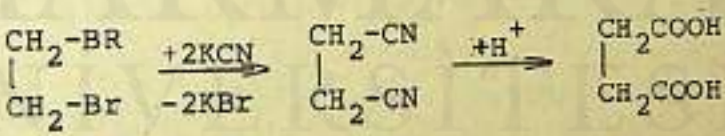


Siyano asetik asit

24.2.4. Süksinik Asit, Butandioik Asit.

Katı, e.n. 185°C. İlk defa doğal bir reçine olan kehribarın destilasyonu ile elde edilmiştir. Bazı bitkilerde, olgunlaşmamış üzüm ve domatesde bulunur.

Teknikte dibrom etandan nitril sentezi ile elde edilir. Kristallendirilerek saflaştırılır.



24.2.5. Adipik Asit, Heksandioik Asit.

Adipik asidin önemli bir türevi nylondur. İlk defa 1928'de W.H. Carathers tarafından elde edilen naylon, 1940'larda endüstride üretilmeye başlanmıştır. Bu tarihe kadar kullanılan yapay lifler gerçekte doğal bir kaynak olan selülozdan üretiliyordu. Oysa nylon, tamamen sentetik bir

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


elyaftır. Günümüzde tekstil ve diğer sanayi kollarında nylondan geniş ölçüde yararlanılmaktadır. Naylon, bir alifatik dikarboksilli asit ile bir alifalik diaminden elde edilir. Bu genel tanımdan da anlaşılacağı gibi çok çeşitli nylon türleri hazırlanabilir.

Örneğin nylon 6.6 adipik asit ve heksametilen diaminden (1,6-diamino heksan) elde edilir. Her iki başlangıç maddesi altı karbon ihtiva ettiğinden bu isim verilmiştir.

$$H_2N(CH_2)_6NH_2 + HOOC(CH_2)_4COOH + H_2N(CH_2)_6NH_2 \longrightarrow$$

Hekzametilen diamin  Adipik asit

$$(HN(CH_2)_6NHCO(CH_2)_4CONH(CH_2)_6NH)$$

Nylon

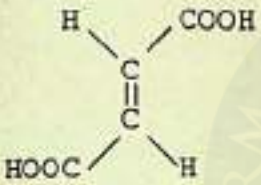
Uzun zincir halinde elde edilen molekül bir poliamittir ve ortalama molekül ağırlığı 20.000 dir. Proteinlerin molekül yapıları ile nylonun molekül yapısı arasında benzerlik vardır. Ancak, nylonda amit zincirleri arasında periyodik olarak dört ve altışar karbon atomu yer aldığı halde, proteinlerde her amit zinciri arasında bir karbon atomu bulunur.

Nylon 6.6 için gerekli olan adipik asit benzen, fenol ve sikloheksan gibi bileşiklerden elde edilir.

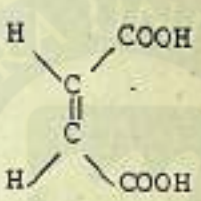
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

## 25. DOYMAMIŞ DİKARBOKSİLLİ ASİTLER

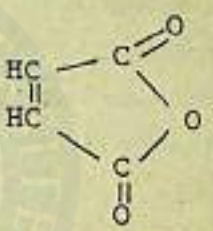
İlk üyesi etilendikarboksilli asittir. Çift bağlı olduğu için geometrik izomeri gösterir. Cis- ve Trans- şekillerinde bulunur. Cis şekline maleik asit, trans şekline fumarik asit adı verilir.



Fumarik asit



Maleik asit

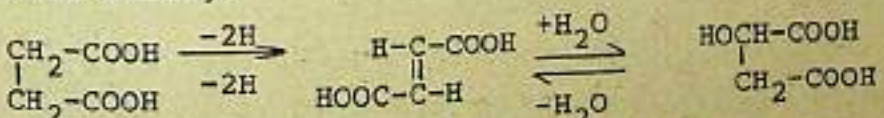


Maleik asit anhiridi

25.1. Maleik Asit renksiz kristal halindedir, e.n. 130°C, suda kolay (% 80) çözünür. Doğada bulunmaz, sentetik olarak elde edilir, çok zehirlidir, uzun süre 150°C ısıtılırsa fumarik aside dönüşür.

25.2. Fumarik Asit. Renksiz kristal halindedir. e.n. 287°C, suda çok az (% 0,7) çözünür. Bir çok bitkilerde ve hayvansal dokularda bulunur, zehirli değildir.

Elde edilişi



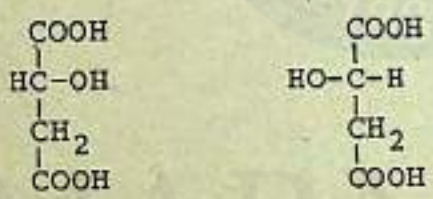
Süksinik asit — Fumarik asit — Malik asit

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

## 26. HİDROKSİ Di-ve TRİKARBOKSİLLİ ASİTLER

Bu sınıfın önemli üyeleri meyvalarda bulunan ve ilk defa elde edildikleri meyvalara göre adlandırılan malik asit (elma asiti), tartarik asit (üzüm asiti) ve sitrik asit (limon asiti) dir.

26.1. Malik Asit. Monohidroksi-süksinik asit. Elmada ve diğer bazı meyvalarda bulunur. Bir asimetrik karbon atomuna sahip malik asitte, D.L ve DL izomerleri mümkündür. Meyvalarda L şeklinde bulunduğu halde, D izomerine bitkilerde rastlanmamıştır.

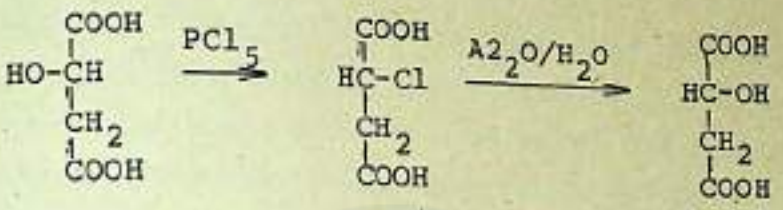


D(+)-Malik asit L(-)-Malik asit

Walden çevrilmesi (1895) asimetrik karbon atomuna özgü bazı reaksiyonlarda görülen konfigürasyon değişmesi Walden çevrilmesi olarak adlandırılır. Bu çevrilme ilk defa Walden tarafından malik asitte gözlenmiştir. L-malik asidin fosfor pentaklorür ile reaksiyonundan D-klor malik asit oluşur ve gümüş hidroksitle D-malik aside dönüşür. Birinci reaksiyonda Walden çevrilmesi gerçekleşmiş fakat, ikinci reaksiyonda konfigürasyon değişmemiştir. (Asimetrik karbon

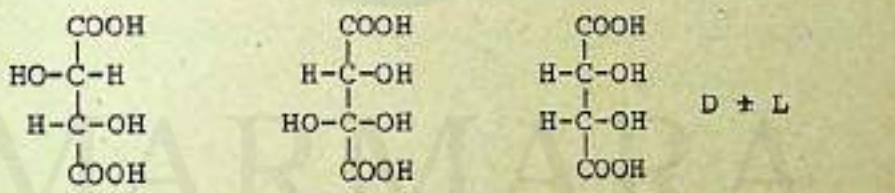
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

atomu üzerinde meydana gelen her reaksiyonda bir Walden çevrilmesi olmaz).




L(-)-Malik asit D-Klor malik asit D(+)-Malik asit

26.2. Tartarik Asit,α,α'-dihidroksi-süksinik asit, 2,3-dihidroksibutandioik asit. Tartarik asit molekülünde 2. ve 3. karbon atomları asimetrik olduğu için D,L,DL ve mezo izomerleri olabilir.




D(-)Tartarik asit(Levor) L(+)Tartarik asit(Dekstro) Mezo Tartarik asit DL-Tartarik asit(rasemik)

Üzümde ve diğer bir çok meyvalarda serbest halde veya potasyum tuzu halinde (±) tartarik asit bulunur. Üzümlerin fermantasyonunda potasyum hidrojen tartarak (şarap taşı) katı halde ayrılır. Kimyasal yöntemlerle saflaştırılarak elde edilir.

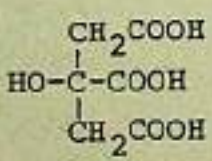
Dekstro(+)tartarik asit kabartma tozu, suda çözündüğü zaman köpüren ilaçlar, bazı gazoz tipi içeçekler ve tekstil sanayiinde kullanılır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

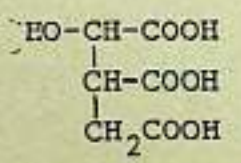
Mezo ve Levo tartarik asit doğada bulunmaz, rasem şeklinin yarılmasıyla elde edilebilir.

Fehling belirteci olan sodyum-potasyum tartarak ve sodyum hidroksidin sudaki çözeltisi (Fehling B) ile belirli konsantrasyondaki bakır sulfatın sudaki çözeltisinin (Fehling A) karıştırılması ile hazırlanır. Koyu mavi renkli fehling belirteci, idrarda şeker tayininde kullanılır. Feh - ling çözeltisinin az miktarda idrarla ısıtıldığı zaman kırmızı renkli çökelek oluşması, glukozun varılığını gösterir.

26.3.Sitrik Asit, b-hidroksi trikarbalik asit. Limon, portakal ve diğer bazı meyvalarda bulunur. Limon suyunda % 6-10 kadar limon asidi vardır. Sentez yoluyla veya karbonhidratların fermentasyonundan elde edilir. Hem karboksil, hem de alkol grubunun karakteristik reaksiyonlarını verir. İzomeri olan izo-sitrik asitte, sitrik asitle beraber hayvansal dokularda meyvalarda bulunur.



Sitrik asit



İzositrik asit

MARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

# 27. KARBONİK ASİT VE TOREVLERİ

27.1. Karbonik Asit (HO-CO-OH), karbondioksit dihidrat veya hidroksi formik asit olarak kabul edilebilir, aynı karbon atomunda iki hidroksil grubu bulunduğu için dayanıksızdır.Sulu çözeltide sol tarafın lehine olan denge halinde bulunur. Karbondioksit ve karbonatlar anorganik bileşik, karbonik asit türevleri ise organik bileşiklerdir.

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$$

Çizelge 27.1. Karbonik asit türevleri

| Formülü | Adı | E.n. °C | K.n. °C | Yoğunluğu $d_4^2$ O |
|---|---|---|---|---|
| HO-C(=O)-OH | Karbonikasit | -58.6<br>5.2 kg/cm$^2$ | -78.5<br>(subl) | 1.56<br>(79.°C katı) |
| Cl-C(=O)-Cl | Fosgen | -118 | +8.3 | 1.392 ($d_4^{19}$) |
| $C(OC_2H_5)_4$ | Tetraetil karbonat | - | 159 | 0.9186 |
| $NH_2$-C(=O)-$OCH_3$ | Metilkarbonat | +52 | 177 | 1.136 ($d_4^{50}$) |
| $NH_2$-C(=O)-$OC_2H_5$ | Etil karbonat | 50 | 180 | 0.9862 ($d_4^{21}$) |
| $NH_2$-C(=O)-$NH_2$ | Üre | 132.7 | Bozunma | 1.335 |

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


Çizelge 27.1 (devam)

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $NH_2-C(=NH)-NH_2$ | Guanidin | 50 | - | - |
| HO-C≡N | Siyanat asiti | -79 | Bozunma | 1.40 ( $d_4^0$, sıvı) |

27.2. KARBONİK ASİTİN ÖNEMLİ TÜREVİ

27.2.1. Üre, karbamit. Karbonik asit diamididir İnsan ve memeli hayvanlarda protein metabolizmasının son ürünü olan üre, fizyolojik bakımdan önemlidir. Yetişkin bir insan günde yaklaşık 30 g. üreyi idrarla vücuttan çıkarır. Ürenin ayrıca sentezi yapılan ilk organik bileşik olarak da tarihi bir önemi vardır (1828 Wöhler).

27.2.2. Teknikte sıvı karbondioksit ve sıva amonyağın reaksiyonu ile elde edilen amonyum karbamatın, yaklaşık 35 atmosfer basınç altında ve 130-150°C ısıtılmasıyla elde edilir.

$$CO_2+2NH_3 \longrightarrow H_2N-COONH_4 \longrightarrow CO(NH_2)_2 + H_2O$$

Üre, beyaz kristaller halindedir, 132°C de erir, su ve alkolde kolay çözünür, zayıf bir bazdır.

27.3. Kullanılışı. Üre, suni gübre olarak teknikte barbituratların ve formaldehit-üre reçinelerinin elde edilmesinde kullanılır. Tekstilde önemli bir yardımcı maddedir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

27.3.1. Karbonik Asitin Kükürtlü Türevleri.
Kükürtlü bileşikler bazı aminoasitlerde, vitaminlerde, ilaçlarda ham petrolde bulunur.

1. Karbonsülfür $CS_2$ karbondioksite $CO_2$ benzer. $46^oC$ da kaynayan bir sıvıdır ve hoş olmayan bir kokusu vardır. Çok kolay tutuşur. Hatta kızdırılmış cam çubuklarla bile temas ettiğinde yanabilir. Odun kömürü veya kokun kükürtle kızıl-derecede ısıtılması ile elde edilir.

$$C + 2S \longrightarrow CS_2$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


# 28. KARBONHİDRATLAR

Doğada yaygın olarak bulunan karbonhidratlar, proteinler ve yağlar gibi önemli besin maddeleridir. Bu sınıf bileşiklerin karbonhidrat olarak adlandırılmaları, ilk bulunan üyelerinin formüllerinin $C_nH_{2n}O_n$ genel formülüne uyması ve $C_n(H_2O)_n$ yapısında bileşikler olarak Karl Schmidt tarafından 1944 tanıtılmıştır. Bu tanım bu gün için tamamiyle geçerli değildir.

Adlandırılma ve Sınıflandırma

Adlandırma: Genel olarak basit polihidroksi aldehitlere aldoz ve polihidroksi ketonlara ketoz denir. Zincirdeki karbon sayısına göre bioz (2 karbon atomlu), trioz (3 karbon), tetroz (4 karbon), pentoz (5 karbon) ve heksoz (6 karbon) olarak adlandırılır. Örneğin beş karbon atomu bulunan bir aldoza "Aldopentoz" ve altı karbon atomuna sahip bir ketoza "ketoheksoz" denir.

Karbonhidratlar yapılarına, kimyasal ve fiziksel özelliklerine göre üç grupta incelenirler.

## 28.1. Monoksakkaritler: (Basit Şekerler)

Glikolaldehitten başlayarak, 3,4,5,6,7 karbon atomu olan bileşiklerdir. En önemlileri pentoz ve heksozlardır. Bunlar aldoz veya ketoz yapısında olabilirler.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

28.2. Oligosakkaritler:

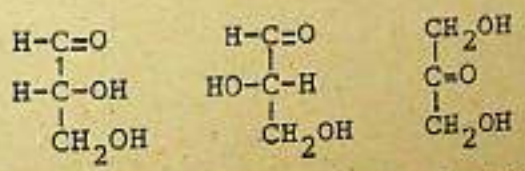
Az sayıda monosakkaritin asetal bağları ile bağlanması ile meydana gelirler. Moleküle katılan monosakkaritin sayısına göre üç grupta incelenirler.

1. *Disakkaritler: Sakkaroz, maltoz, laktoz*
2. *Trisakkaritler: Rafinoz*
3. *Tetra, penta ve heksa sakkaritler.*

28.3. Polisakkaritler:

Aynı türden monosakkaritlerin asetal bağları ile birleşerek oluşturdukları yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Yapıya katılan monosakkaritler genellikle heksozlardır. Nişasta, glikojen, sellüloz ve bu gruba giren polisakkaritlerdir.

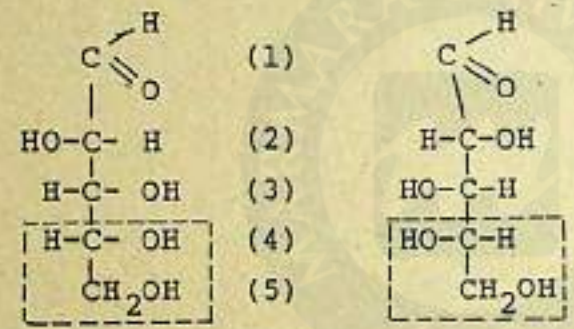
28.1.1. Triozlar ($C_3H_6O_3$) $HOCH_2CHOHCHO$ ile gösterilirler. En basit aldoz; gliseraldehit ve en basit ketoz; dioksi asetondur. Bir asimetrik karbon atomuna sahip olan gliseraldehit, optikçe aktif iki şekilde bulunur, dioksi asetonun asimetrik karbon atomu yoktur.



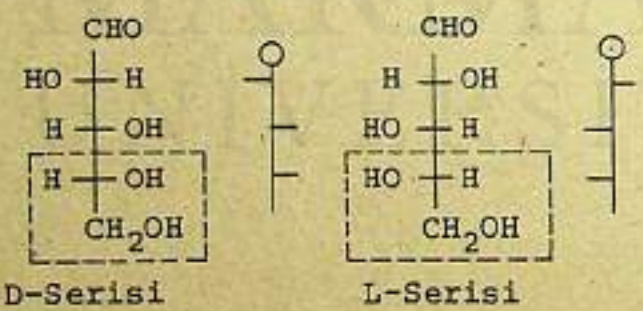
D(+)Gliseraldehit L(-)Gliserdehit Dioksiaseton

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Karbonhidratların konfigürasyonlarını göstermek için aldehit veya ($CH_2OH-CO$) grubu üste, primer alkol grubu alta gelecek şekilde yazılan formül, aldehit grubundan başlayarak numaralandırılır ve en büyük numaralı asimetrik karbon atomunun konfigürasyonu gileseraldehidin konfigürasyonuna göre D veya L şekli olarak saptanır.




Karbonhidratların konfigürasyonları kısaca aşağıdaki gibi de gösterilir.



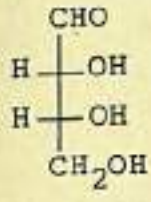

28.1.2. Tetrozlar: $C_4H_8O_4$, $CH_2ON(CHOH)_2CH_2OH$

Aldo ve keto tetroz halinde bulunurlar. Doğada bu bileşikler az bulunurlar ve karbonhidrat

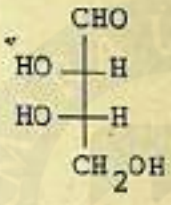
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

metabolizmasının ara ürünlerindendir. Genellikle sentetik olarak elde edilirler.

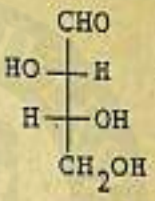
Yapılarındaki iki asimetrik karbon atobu bulunduğundan optikçe aktif dört şekli de (iki enantiomer çifti) bilinmektedir.



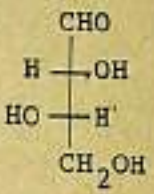

D(-)-Eritroz




L(+)-Eritroz



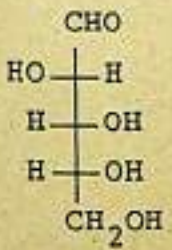

D(-)-Treoz



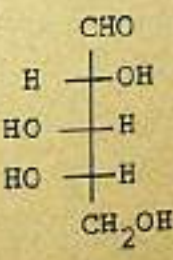

L(+)Treoz

28.1.3. Pentozlar: Beş karbon atomlu oksialdehit ve ketonlara pentozlar adı verilir. Bunlar monosakkaritlerin en önemli gruplarından birisidir.

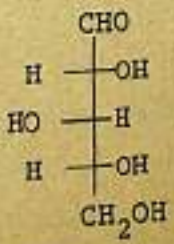
Aldopentozlar da üç tane asimetrik karbon atomu bulunduğundan sekiz tane stereoisomerleri mevcuttur. Hepsi bilinen bu izomerler D ve L riboz, arabinoz, ksiloz ve liksoz olarak adlandırılır. Bu pentozlardan doğada en çok bulunan D ve L arabinoz, D-riboz ve D-ksiloz'dur.



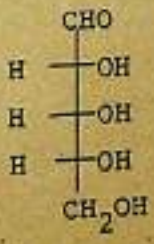

D(-)Arabinoz




L(+)Arabinoz



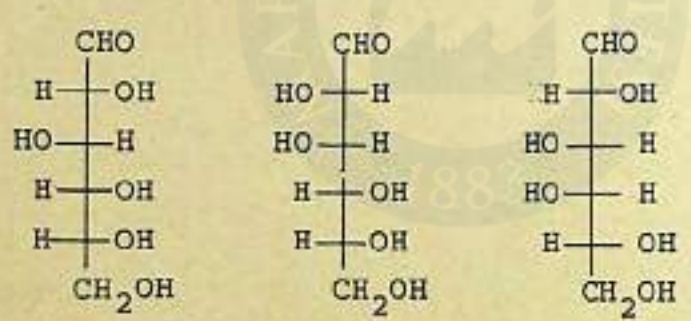

D(+)Ksiloz




D(+)Riboz

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


28.1.4. Heksozlar: Genel olarak $C_6H_{12}O_6$ formülü ile gösterilirler. Aldo heksozlarda dört asimetrik karbon atomu vardır $2^4$ formülüne göre onaltı optikçe aktif izomerleri bulunur. Ketoheksozlarda üç tane asimetrik karbon atomu vardır ve optik izomer sayısı sekiz tanedir. Bu izomerler arasında üç aldoheksoz ile iki ketoheksoz en önemlileridir. Bu heksozlardan doğada en çok rastlanan D(+) glukoz, D(+) mannoz ve D(+) Galaktoz'dur.




D(+)-Glukoz D(+)-Mannoz D(+)-Galaktoz

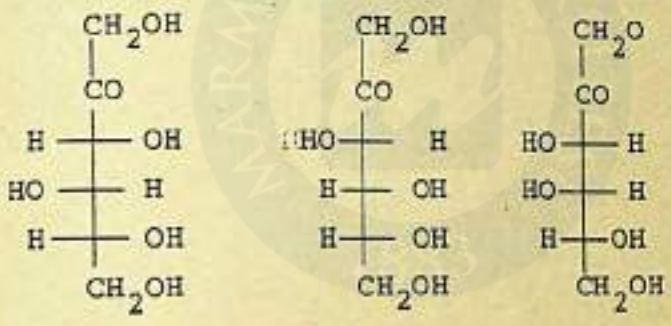
D(+)-Glukoz. Olgun üzümlerde, balda, tatlı meyvaların çoğunda ve kanda belli miktarlarda bulunur. D(+) glukoz 146°C de erir, lezzeti tatlıdır, ancak tatlılığı kamış şekerinden azdır. Doğal glukoz, polarize ışık düzlemini sağa çevirdiği için dekstroz olarak da adlandırılır.

D(+)-Mannoz. Saf kristaller 132°C de erir, mannon denilen polisakkaridi halinde birçok bitkilerde ve ceviz kabuğunda bulunur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

D(+)-Galaktoz. Saf billurlar halinde 165,5°C de erir, süt şekerinin ve çeşitli polisakkaridlerin (galaktan) yapısında bulunur.

Ketoheksozlar. $HOCH_2CHOHCHOHCHOHCOCH_2OH$ formülü ile gösterilir. Yapılarında üç asimetrik karbon atomu bulunduğundan, sekiz optikçe aktif izomerleri vardır, bunlar D ve L fruktoz, sarboz, tagatoz ve psikoz'dur. Hepsi bilinen bu izomerlerden



D(-) Fruktoz D(+)-Sarboz D(+)-Tagatoz

sadece fruktoz doğada bulunur. D(-) fruktoz meyvalarda ve balda, glukozla beraber kamış şekerinde bulunur. Doğal fruktoz 102°C erir, sola çevirir.

Monosakkaritlerin tanınma reaksiyonları:

1- Monosakkaritler havada ve alkalilerde ısıtıldıkları zaman sarı kahverengi bir çökelti verirler.

2- Tollenstesti: Monosakkaritler amonyaklı gümüş nitrat çözeltisini indirgerler.

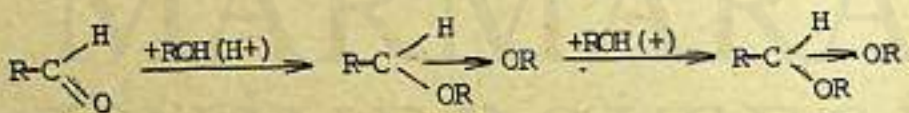
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


3- Fehling testi: Serbest aldehit grubu bulunan bütün mono ve disakkaritler ve ketozlar Fehling çözeltisini indirgerler. Bu reaksiyondan faydalanılarak idrarda şeker aranır.

28.1.5. Monosakkaridlerde Halkalı Yapı

Aldoz ve ketozların bazı reaksiyonları açık formüllerle açıklanamamaktadır. Tollen (1863) monosakkaritlerin serbest aldehit veya keto şeklinde bulunmadıklarını, karbonil grubunun aynı molekküldeki alkol gruplarından biri ile bağlanarak halkalı bir yapı oluşturduklarını ileri sürmüştür.

Karbonil bileşiklerinde incelendiği gibi, aldehitler ve ketonlar alkollerle yarı asetal ve asetal oluştururlar.

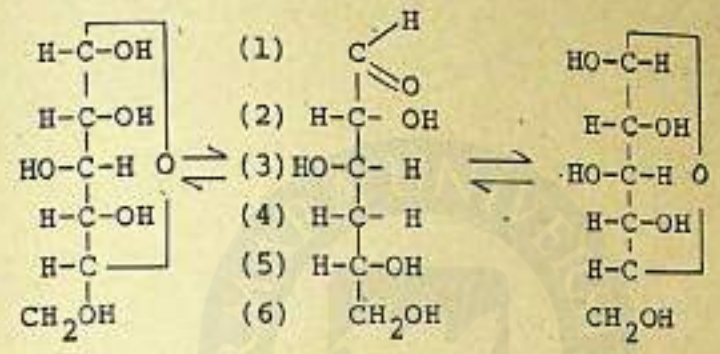



Aldehit Yarıasetal Asetal

Bir mono sakkaritin karbonil grubunun dördüncü karbon atomuna bağlı hidroksil grubu ile yarı asetal oluşturması sonucu, dört karbon ve bir oksijen atomundan oluşan furan halkası veya karbonil grubunun beşinci karbon atomuna bağlı hidroksil grubuna bağlanması ile, beş karbon ve bir oksijen atomundan oluşan piran halka

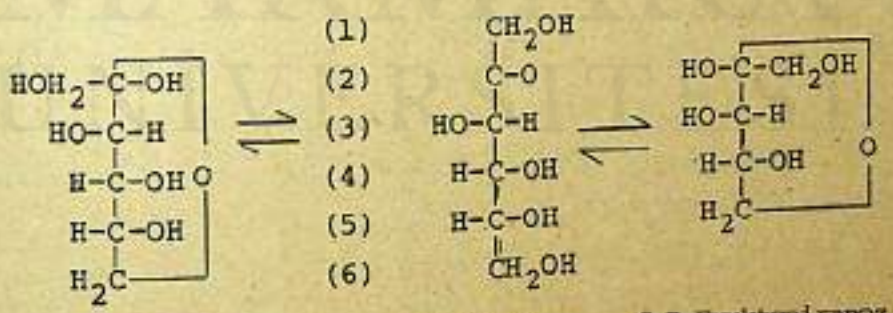
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

sistemi meydana gelir. Bu halkalı yapı, monosakkaridin adına furanoz veya piranoz eklenerek belirtilir. Formüller glukozun halkalı yapısını göstermektedir.



α-D-Glukoz (α-Laktol) | D-Glukoz | β-D-Glukoz (β-Laktol)

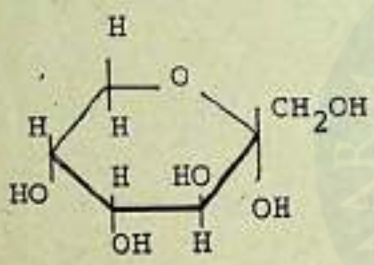
Aldozlar gibi ketozlarda, yarı asetal veya laktol şeklinde bulunurlar. Fruktozun ikinci karbon atomundaki keto grubu, altıncı karbon atomundaki hidroksil grubu ile iki stereomer frukto-piranoz oluşturur.



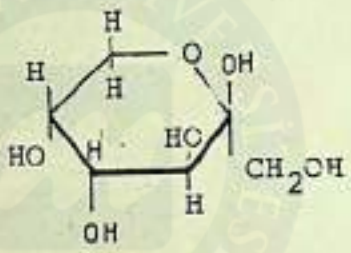
α-D-Fruktopiranoz (α-Anomer) | D-Fruktoz Keto şekli | β-D-Fruktopiranoz (β-Anomer)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

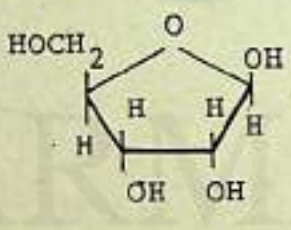
Haworth (1926), altı üyeli yarı asetal halkasının, piran halkasında olduğu gibi hekzagonal şekilde gösterilmesini teklif etmiş ve bu öneri üzerine monosakkaritlerde piranoit ve furanoit halkalarının aşağıdaki şekilde gösterilmesi uygun görülmüştür. Bu formüllere Haworth formülleri deniz.



α-D-Fruktopiranoz

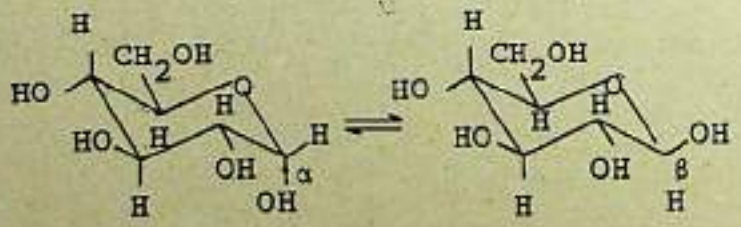


β-D-Fruktopiranoz



α-D-Ribofuranoz

α- ve β-D-Glukoz kristallerinin x-ışınları analizi ile, glukoz molekülünde bulunan atomların aşağıdaki konformasyon formüllerinde görüldüğü gibi düzenlendikleri saptanmıştır.



α-D-Glukoz

β-D-Glukoz

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

## 28.2. OLİGOSAKKARİTLER

Birbirine glikozit bağlarıyla bağlanmış iki, üç ve nadir olarak dört monosakkarit molekülünden meydana gelirler. En çok bulunan şekilleri disakkaritlerdir. Glikozit bağ iki şekilde olabilir.

1- İki heksoz molekülündeki glikozit hidroksil grupları bir asetal bağı vermek üzere birleşir.

2- Bir molekülün glikozit hidroksil grubu ile diğer bir monosakkaritin alkolik hidroksil grubu asetal oluşturmak üzere birleşir.

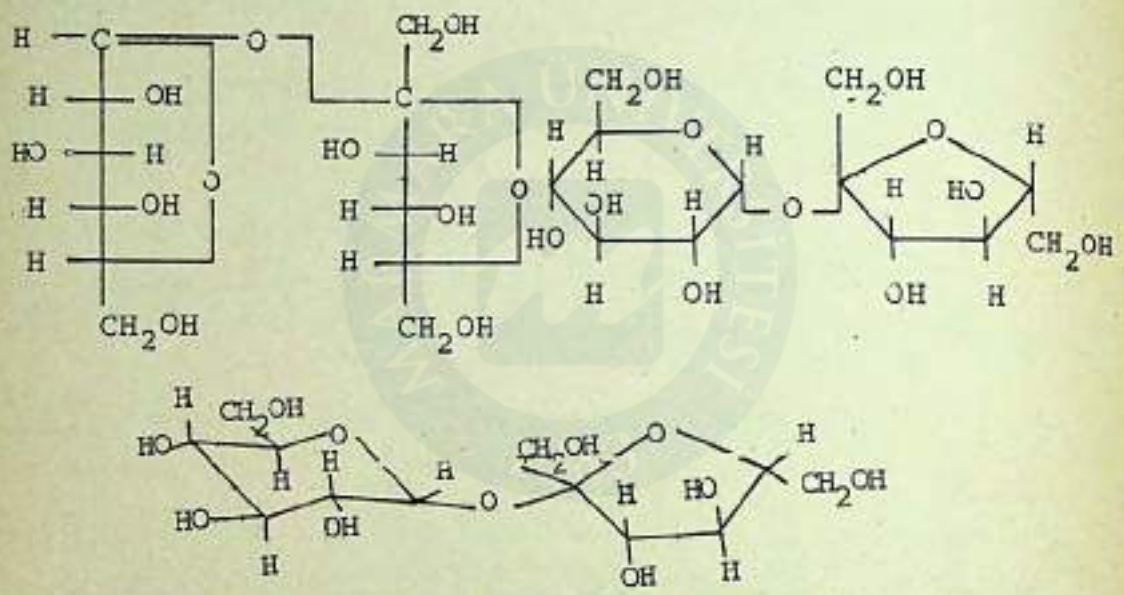
### 28.2.1. Disakkaritler

Bulundukları yapıya göre indirgen olan disakkaritler ve indirgen olmayan disakkaritler olarak sınıflanırlar. İndirgen olan disakkaritlerde asetal oluşumu sırasında molekülde bir aldehit veya keto grubu serbest halde kalır. İndirgen olmıyanlarda ise her iki molekülün karbonil grubunda asetal yapısına katılmıştır. En tanınmış disakkaritler sakkaroz, maltoz ve laktozdur.

Sakkaroz, kamış şekeri, pancar şekeri. e.n. 185°C. α-D-Glukoz ile β-D-fruktozun laktol hidroksil grupları arasından bir molekül su ayrılması sonucu, glukozun birinci ve fruktozun ikinci karbon atomlarının oksijen köprüsü ile bağlanmasıyla oluşan bir disakkarittir. Siste-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

matik adı α-D-glukopiranosil -β-D-fruktofurano-sittir. Doğada en çok bulunan disakkarit olup bütün meyvalarda, bitkilerin çoğunda, özellikle şeker pancarı (% 15-20) ve şeker kamışında (% 14-16) bulunur.



α-D-Glukopiranosil-β-D-Fruktofuranosit

Sakkaroz erime noktasının üstünde ısıtıldığı zaman karamelleşir ve kahverengi bir hal alır. Derişik sulfat asiti ile kömürleşir, seyreltik asidik ortamda iki bileşenine ayrılır.

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \xrightarrow{HCl} C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$

| Sakkaroz | D-Glikoz | D-Fruktoz |
|---|---|---|
| | $\alpha = +52,5^{5}C$ | $\alpha = -92$ |

Fruktoz polarize ışık düzlemini sola, glukoz ve sakkaroz sağa çevirdiği halde, hidroliz

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

sonucu meydana gelen şeker karışımı sola çevirir. Hidrolizle çevrilme yönü değişir. Bu olaya sakkarozun inversiyonu ve oluşan şeker karışımına invert şekeri denir. Bal doğal bir invert şekerdir.

28.2.2. Elde Edilişi: Şeker pancarları, su ile iyice yıkandıktan sonra makinalarla ince dilimler halinde kıyılır ve su ile karıştırılır, pancar hücrelerindeki şeker suya difüzlenir. Şeker çözeltisine, kireç sütü (kalsiyum hidroksit suspansiyonu) karıştırılarak, çözeltide bulunan oksalik asit, tartarik asit ve diğer hidroksi asitler ve proteinler kalsiyum tuzları halinde çök - türülür ve süzülerek ayrılır. Süzüntüde kalan kalsiyum iyonları, karbondioksit gazı geçirilerek çöktürülür ve süzülerek uzaklaştırılır. Çözelti, vakumda buharlaştırılarak derişik hale getirilir ve kristallenmeğe bırakılır. Ham şeker kristalleri santrifüjle ayrılır, geri kalan kahve rengi gruba melas denir. Yaklaşık % 50 şeker bulunan melastan fermantasyonla alkol elde edilir veya hayvan yemi olarak kullanılır. Sarı renkli olan ham şeker suda çözülür, aktif kömür üzerinden geçirilerek renkli maddeleri uzaklaştırılır, tekrar kristallendirilerek, renksiz saf şeker kristalleri elde edilir.

Maltoz (malt şekeri). e.n. 102-103°C. Filizlenmiş tohumlarda bulunur, nişastanın diaztaz enzimi ile hidrolizi sonucu oluşur. İndirger

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ozason veri. Maltoz seyreltik asitlerle veya enzimatik olarak iki molekül D-glukoza bölünür. Laktoz: Süt şekeri, e.n. 352°C. Galaktoz ile glukozdan oluşan laktoz, insan sütünde % 5-7, inek sütünde % 4-5 kadar bulunur.

28.2.2. Trisakkaritler : Yapı olarak disakkaritlere benzerler.En tanınmış üyesi rafinozdur ve şeker pancarında bulunur.D-Glikoz, D-Früktoz ve D-Galaktozun glikosit bağları ile birleşmesinden meydana gelmiştir.

28.3. POLİSAKKARİTLER

Monosakkaritlerin yüksek polimerleridir.Bir monosakkaritin glikozit hidroksili,diğer monosakkaritin alkol hidroksili ile bağlanmıştır.Bu asetal tipli bağlanma sonucu makromoleküller oluşur.Genellikle $(C_6H_{10}O_5)_n$ formülü ile gösterilirler.En önemli polisakkaritler inulin, nişasta, glikojen, destrin,pektin ve sellülozdur.

28.3.1. Nişasta: Bütün yeşil bitkilerde bulunur.Başlıca kaynağı buğday, patates,arpa ve pirinçtir.Bu bitkilerin hücreleri öğütülerek parçalanır. Su ile yıkanır. Elde edilen bulamaç ince eleklerden geçirilerek nişasta tanecikleri ayrılır. Bunlar toplanır,sıcak hava akımında kurutulur. Bu ürün de yaklaşık olarak % 20 su bulunur.Nişasta başlıca iki kısımdan oluşur. α -amiloz ve β -amiloz veya amilopektin. Nişasta hücrelerinin iç kısmı amilozdan yapılmıştır.Amiloz, 1,4 durumunda glikozit bağları ile bağlanmış ve dallanmamış glikoz moleküllerinden yapılmıştır.Molekül ağırlığı 10000-60000 arasındadır.Suda çözünür.İyotla mavi renk verir. Amiloz % 20 nişasta ihtiva eder.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

disakkarit olarak, fehling belirtecini indirger. Glikojen: Bir çok hayvansal hücrede bulunur. Karbonhidratların polisakkarit halinde karaciğerde depo edilmiş şeklidir. Bu nedenle hayvansal nişasta olarak bilinir. Glikojen suda çözünen beyaz bir tozdur.

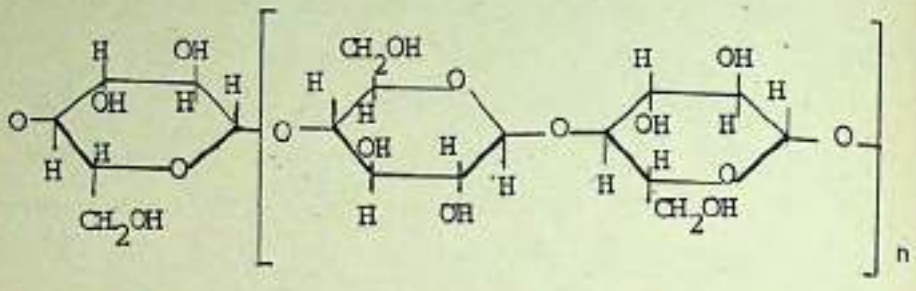
28.3.2. Pektin: Bitki ve meyva sularında bulunur. Molekül formülü $(C_6H_{10}O_5)_n$.

28.3.4. Sellüloz: Bitkilerin hücre duvarlarının temel maddesidir. Son zamanlarda bazı hayvansal dokularda da rastlanmıştır. Sellülozun başlıca kaynağı odun ve pamuktur. Pamuk hemen hemen saf sellülozdur. Odunun % 60-70'i sellülozdur. Geri kalan kısım liğnindir. Odundan saf sellüloz elde etmek için iki yöntem kullanılır.

1- Toz haline getirilmiş odun talaşları 10 atmosfer basınç altında % 8'lik NaOH ile 170°C de ısıtılır. Sellüloz derişik bazlarda bozulmaz, liğnin çözeltiye geçer. Süzülerek saf sellüloz elde edilir. Yıkanarak temizlenir. Bu işlemle elde edilen sellüloza sud sellülozu adı verilir.

2- Odun talaşları $Ca(HSO_3)_2$ çözeltisi ile 15 saat 4 atmosfer basınçda 140°-150°C de ısıtılır. Liğnin kalsiyumbisülfit çözeltisinde çözünür, sellüloz geriye kalır. Bu yolla elde edilen sellüloz sülfit selülozudur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Sellüloz molekülünün bir parçası

Sellüloz beyaz bir katıdır. Suda çözünmez. Amonyaklı bakır hidroksit çözeltisinde çözünür. Hidrolizinden sellobiyoz elde edilir. Daha ileri hidroliz ürünü D(+) glikozdur. Molekül tartısı 2000000 civarındadır.

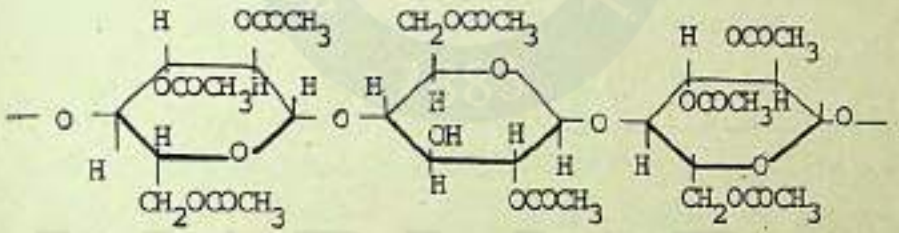
Kullanılışı: Sellüloz kağıt, tekstil, plastik madde ve patlayıcı madde sanayinde ham madde olarak kullanılır.

Kağıt: Kağıdın temel maddesi sellülozdur. İyi cins kağıtlar saf sellülozdan, gazete ve paket kağıdı kalitesindeki kağıtlar, sellüloz ve odun hamuru karışımından yapılır. Sellüloz elyafı, su ile bulamaç haline getirilir, hareketli sıcak şeritlere ince tabaka halinde dökülür ve sıcak silindirler arasından geçirilerek sıkıştırılıp kurutulur. Hazırlanacak kağıdın cinsine göre kağıt hamuruna değişik katkı maddeleri katılır. Yazı kağıtlarına $Al_2O_3$, $CaSO_4$, $BaSO_4$ ve reçine asileri katılarak hem parlaklık verilir, hem de mürekkebi dağıtmaması sağlanır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Suni ipek (Rayon): Odun hamuru veya sellüloz esterlerinin bir bükme makinasından geçirilmesi ve meydana gelen ipliklerin katılaştırılması ile suni ipekler elde edilir. Katılaştırma işlemi çöktürme banyolarında yapılır. Buna yaş bükme işlemi, çözücü buharlaştırılarak iplikler elde ediliyorsa kuru bükme işlemi denir.

Sellüloz asetat (Asetat ipeği): Sellüloz, sulfat asidi yanında aset anhidritle reaksiyonu ile serbest hidroksil grupları asetillendirilmiş olur.



Sellüloz triasetat molekülünün bir parçası

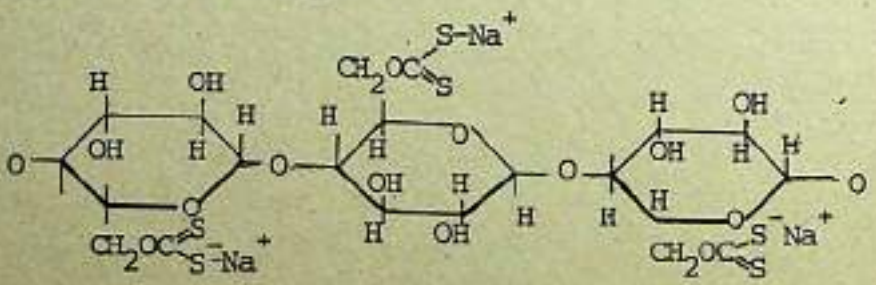
Bu şekilde sellüloz triasetat elde edilir. Sellüloz triasetat yalnız kloroformda çözündüğünden, kısmi hidrolizle daha kolay işlenebilen 2 veya 2 1/2 asetata çevrilir. Bu diasetat veya ikibuçuk asetat asetonda çözülerek bükme makinasına püskürtülür. Çözücü buharlaştırılır. Geriye sellüloz asetat kalır. Sellülozdan yapılan sentetik elyaf arasında sadece asetat ipeği sellüloz türevi halinde kullanılır. Diğer elyaf sellüloz haline çevrilerek işlenir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Selüloz asetatın asetondaki çözeltisi ince yarıklardan püskürtülürse kolay yanmayan sinema filmleri elde edilir. Kırılmaz cam, lak ve cila yapımında da kullanılır. Aynı amaçla sellüloz format, propiyonat ve butirat esterleri de yapılır.

Bakır ipeği (Kupramonyum rayon): Sellüloz, amonyaklı bakır hidroksit çözeltisinde çözünür. Bir sulfat asidi banyosu içine püskürtülür. Schweitzer reaktifi içinde çözünmüş olan sellüloz kompleksi sulfat asidi ile temas edince bozunur. Sellüloz ince iplikler şeklinde ayrılır. Bakır ipeği ucuz olduğu için çok kullanışlıdır.

Viskoz ipeği: (Rayon): Sellüloz sodyum hidroksit içinde dağıtılır, bu çözeltiden $CS_2$ geçirilir. $CS_2$ ve sudan oluşan ve karbonik aside benzeyen ksantogenat asidi sellülozla ester verir. Bu esterler suda çözünür. Ester çözeltisi sulfat asidi içine püskürtülerek bozunur ve sellüloz iplikleri elde edilir. Sodyum hidroksit, $CS_2$ ve sellülozdan elde edilen çözelti çok yoğun olduğu için bu şekilde elde edilen ipeğe viskoz ipeği adı verilmiştir.



Sellüloz Ksantogenat Molekülünün Bir Parçası

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

# 29: AROMATİK BİLEŞİKLER

Organik kimyada ilk incelenen bileşikler yağlar olduğu için, yağ asitlerinin yapısına benzeyen bileşiklere, Yunanca yağ anlamına gelen "aliphos"dan alifatik adı verilmiştir. Reçine, balsam ve bazı güzel kokulu bitkilerden elde edilen aromatik bileşiklerde Yunanda güzel kokan "aroma" anlamına gelen aromatik bileşikler denmiştir. Bu gün bu isimler çok genel bir anlamda kullanılır. Aromatik sınıfın ilk üyesi olan benzer ilk defa 1825 de Faraday tarafından gazyağında bulunmuştur.

## 29.1. AROMATİK BİLEŞİKLERİN YAPISI

En basit aromatik bileşik olan benzen aynı karbon sayılı heksana $C_6H_{14}$ göre, yapısında sekiz hidrojen atomu eksik bulunduğundan doymamış bir hidrokarbon olmalıdır. Aşağıdaki reaksiyonlar doymamış bir yapıya sahip olduğunu gösterir.

1- Benzen, alkenler kadar kolay olmamakla beraber halojen katar, katılan halojen atomları sayısı en fazla altıdır.

2- Katalitik indirgenme ile altı hidrojen atomu katarak, siklohekzana dönüşür.

3- Ozon katarak, triozonür $C_6H_6(O_3)_3$ verir.

Bütün bu reaksiyonlar, benzen halkasında üç çift bağ bulunduğunu kanıtlar. Ancak aşağıdaki

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

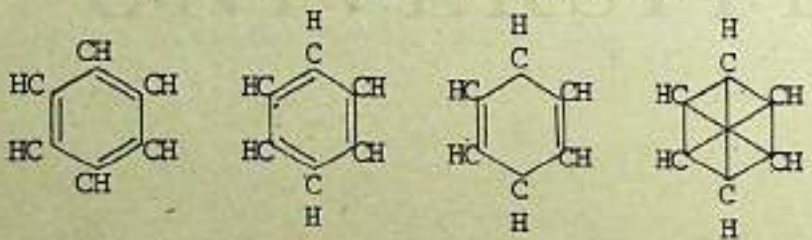
reaksiyonları vermemesi, benzendeki çift bağların alkenlerdeki çift bağlardan farklı olduğunu gösterir.

4- Benzen, soğukta alkali permanganat çözelti - sinden etkilenmez, ancak uzun süre alkali per - manganatla kaynatılırsa, karbondioksit ve suya parçalanır.

5- Karanlıkta halojenlerle substitüsyon reaksiyonu verir.

6- Halojenli hidrojenler, benzenle katılma reaksiyonu vermez.
Son üç reaksiyon aromatik özelliklerin neden olduğunu belirtir.

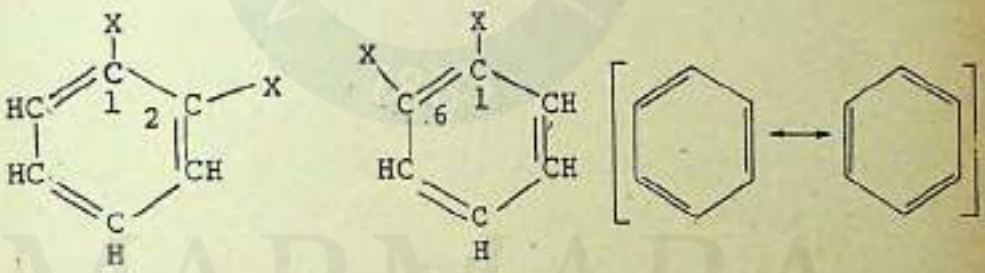
Kekule, bu verilerden yararlanarak benzen için bir yapı formülü (1) önermiştir (1865). Bu formül, üç çift bağın özelliklerini tam açıklayadığından, 1867 yılında Dewar tarafından bir formül (2) ve yine aynı yıl Claus tarafından bir diğer formül (3) önerilmiştir.



1 2 3 4

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Kekule formülünde altıgen halkanın her köşesinde bir karbon atomu vardır ve birbirlerine sırası ile tek ve çift bağ ile bağlıdır. Her karbon atomu üzerinde bir hidrojen atomu bulunur. Bu formülde komşu iki karbon atomunun hidrojenleri yerine iki substituent geçerse teorik olarak 1,2 ve 1,6-disubstitue benzen olmak üzere iki izomer mümkündür. Pratik olarak sadece bir 1,2-disubstitue benzen bulunması, formülün doğruluğu üzerinde kuşku uyandırmıştır. Bu çelişkiyi Kekule 1872 yılında ossilasyon teorisi açıklamıştır. Benzen halkasını oluşturan karbon atomları,daimi



titreşim yaptıklarından çift ve tek bağlar yer değiştirmektedir. Bu nedenle benzen, birbirine dönüşebilen iki formülle gösterilme ve karbon bağları periyodik olarak aynı özellikte olmalıdırlar. Sonuçta benzen halkasına 1,2 ve 1 6-yerleri arasında bir fark olayacağından sadece bir 1,2-disübstitüe benzen türevi vardır.

Kekuleden sonra bir çok araştırmacı benzen molekülünün yapısını açıklayan çeşitli formüller teklif etmişlerdir. Örneğin; kekulenin formülü,

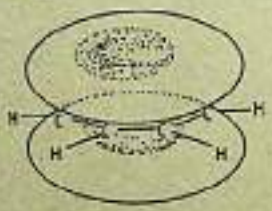
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Ladenburg Prisma modeli  Amstrong  Thiele  Dewar  Claus

Formülleri

benzenin bazı özelliklerinin açıklayamamasına rağmen bugünde kullanılmakta ve şöyle açıklanmaktadır. Moleküller orbital teoriye göre, benzende her karbon atomu $sp^2$ hibritleşmesi yapar ve halkada 6 C-C, 6 C-H sigma bağı vardır. Hibritleşmeye katılmayan altı tane 2p orbitali elektronları, birbirine paralel ve halka düzleminin altında ve üstünde iki yük yoğunluğu oluştururlar. Altı π elektronundan her biri, iki komşu elektron ile eşit girişim yapabildiğinden, bu altı elektronun bütün karbon atomlarını saran bir moleküler orbital oluşturduğu ve bu elektronların tamamıyla delokalize olduğu kabul edilir. Delokalize π elektronlarının enerjisi, lokalize π elektronları enerjisinden daha az olduğundan delokalizasyon (rezonans) benzen molekülüne sağlamlık kazandırır.

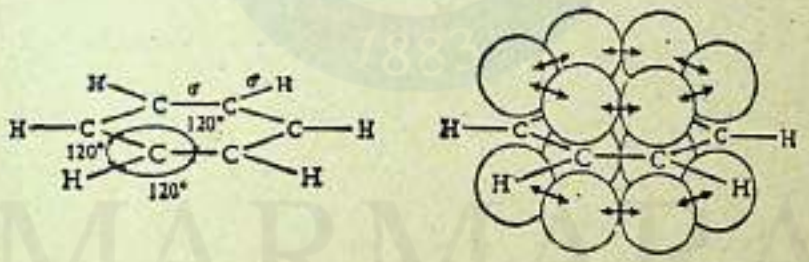



Şekil 29.1. Benzen molekülü, halka düzleminde alt ve üstündeki π bulutları

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Kekule tarafından resonans formülü ile gösterilen benzendeki bu elektron delokalizasyonu en iyi olarak altıgen halka içinde kesikli çizgilerle veya pratikte halka içinde daire şeklinde gösterilir.

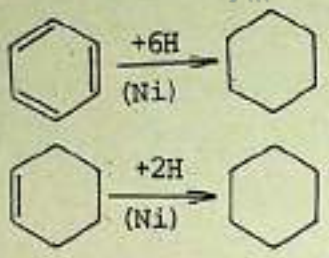
Benzenin özelliklerini kanıtlamak üzere yapılan ışınları ve elektron difraksiyon analizlerine göre, benzen düzlemsel altıgen yapıdadır. Karbonlar arası bağlar, birbirine eşit uzunlukta ve 1,39 $A^{o}$, uzunlukları tek (C-C 1.54 $A^{o}$) ve çift bağ (C=C 1.33 $A^{o}$) arasında olan bu dağlar dayanıklıdır. Bağlar arası açılar $120^{o}$'dir.



Şekil 29.1.2. Benzen molekülü p Orbitallerinin girişimi

Benzenin rezonans enerjisi: Benzenin katalitik hidrojenlenmesi sonucu sikloheksan oluşur ve 49.80 Kcal/mol ısı açığa çıkar. Sikloheksenin katalitik hidrojenlendirilmesiyle 28.60 Kcal/mol ısı açığa çıkar. Benzen eğer sikloheksatrien olsaydı 3 x 28.60 = 85.80 Kcal/mol ısının açığa çıkması gerekirdi.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ




Bu iki enerji arasındaki fark 85.80-49.80 =36 Kcal/mol olup benzenin rezonans enerjisidir. Benzenin aromatik özellikleri, bu enerji eksikliğinden ileri gelir.

Altı ve beş üyeli heterosiklik halkalarda, hetero atomların ortaklanmamış elektronlarının halka da bulunan π elektronlarına katılmasıyla böyle bir sistem oluşabilir. Bu nedenle bu tip bileşikler de (piridin, pirol, furan gibi) aromatik özellik gösterirler.




Benzen Piridin Pirol Furan

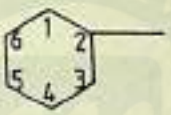
29.1.2. Benzen Halkasında Substitusyon, İzomeri ve Adlandırma

Homolog serisi benzenle başlayan aromatik hidrokarbonlara eren, bu sistemlerin radikallerine aril denir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Fenil | $C_6H_5$ | Fenilen | $C_6H_4$- | Aren | $C_nH_{2-6}$ |
| Benzil | $C_6H_5$-$CH_2$- | Tolil | $CH_3$-$C_6H_4$- | Aril | $C_nH_{2n-7}$ |
| | | | | Arilen | $C_nH_{2n-8}$ |

Substitüe bir benzen halkasında, aromatik kısıma çekirdek, buna bağlanan substituente de yan zincir adı verilir.



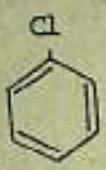

Yan zincir

Çekirdek

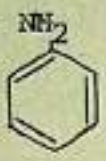
Benzen halkasında, karbon atomları üzerinde bulunan hidrojen atomları yerine, substitüentler geçirilerek benzen türevleri elde edilir. Benzen türevleri adlandırılırken, substitüentlerin yeri numara ile belirtilir.

1- Benzen halkasında mono substitüsyon:
Benzen halkasının bir hidrojeni yerine bir atom veya bir atom grubunun geçmesi ile benzenin mono substitüsyon türevleri elde edilir. Bu bileşikler birkaç şekilde adlandırılırlar.Benzenden bir hidrojen ayrılması ile oluşan köke fenil ($C_6H_5$-) denir. Örneğin bu köke, klor atomu veya amin ($-NH_2$) grubu bağlanması ile meydana gelen bileşikler; fenil klorür ve fenil amin olarak adlandırılır. Ancak, bu tür bileşiklerin, daha çok özel adları kullanılır. Buradaki örneklerden birincisine klorbenzen ikincisine de anilin denir.

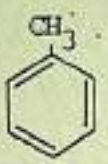
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



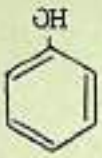

Klorbenzen




Aminobenzen
Anilin



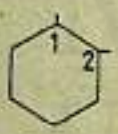

Metilbenzen
Toluen




Hidroksibenzen
fenol

Benzen halkasındaki iki hidrojen başka atom veya gruplarla yer değiştirdiği zaman disubstitüe benzen türevleri elde edilir. Adlandırma Cenevre kurallarına göre yapılır Numaralandırmaya atom veya grubun bulunduğu köşeden başlanır ve küçük numaralar, diğer atom veya gruplara gelecek şekilde devam edilir.

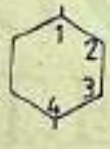
Aynı cinsten substitüentler halka üzerinde üç şekilde yerleşebilirler. Bunlara durum izomerleri denir.



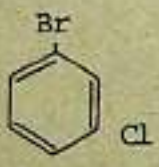

1,2-Orto(-)



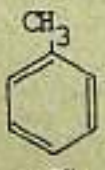

1,3- Meta (m-)




1,4- Para (p-)




3-Klor brom benzen
veya
m- klor brom benzen




4-Klor toluen
veya
p- klor toluen

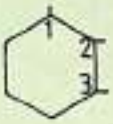



4- Amino toluen
veya
p- amino toluen

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

3- Benzen halkasında trisubstitüsyon:

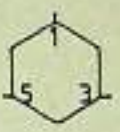
Substitüentler üç izomer verebilir.



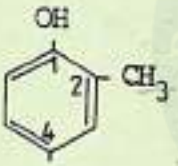
1,2,3, Visinal (Vic)



1,2,4- Asimetrik (As-)

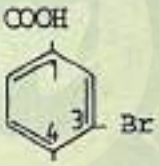


1,3,5-Simetrik (S-)

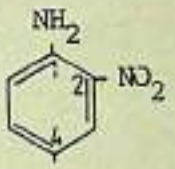


I

4- Iyot-2-Metilfenol veya p- İyot-o-Krezol



3-Brom 4-Hidroksi Benzoik asit
3-Brom p-hidroksi Benzoik asit.



2-Nitro-p-Toluidin veya 4-Amino 3-Nitrotoluen

İzomerler birbirlerinden

1- Subuharı destilasyonu,
2- Erime noktası farkından,
3- Fraksiyonlu kristallendirme,
4- Kromatografik yöntemlerle birbirlerinden ayrılabilirler.

## 29.2. AROMATİK HİDROKARBONLAR, ARENLER

Aromatik karbon ve hidrojen bileşikleridir.En basit üyesi benzen olan bu bileşikler halka sayısına göre monosiklik ve polisiklik aromatik

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

hidrokarbonlar olarak iki sınıfa ayrılır. Aromatik hidrokarbonlar için en önemli kaynak,ham petrol ve taşkömürünün kuru kuruya ısıtılması ile (koklaştırma) elde edilen katrandır. Taşkömürünün kuru kuruya destillenmesiyle,dört ürün elde edilir; 1-kokhane gazı, 2-amonyaklı çözelti, 3-katran ve 4-kok kömürü.

Siyah renkli ve çok yoğun bir sıvı olan katran, destilasyonla aşağıdaki beş fraksiyona ayrılır.

1. Hafif yağ, (k.n. 80-170°C) % 1-2. Başlıca benzen, toluen, ksilen, trimetilbenzen, piridin ve anilin.

2. Orta yağ (k.n. 170-230°C) % 10-20. Başlıca fenol, naftalen, krezol, toluidin, kinolin ve isokinolin.

3. Ağır yağ. (k.n. 230-270°C) % 8-10. Başlıca naftalen ve homologları, asenaften, fluoren, indol, kinolin ve izokinolin.

4. Antrasen yağ, (k.n. 270-350°) % 8-25. Başlıca antrasen, fenantren ve fluoren.

5. Zift, (bakiye) % 50-60.

Her fraksiyon, kimyasal yöntemlerle önce asitik maddeler, bazik maddelere ve sonra her sınıf destillenerek tek tek maddelere ayrılır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

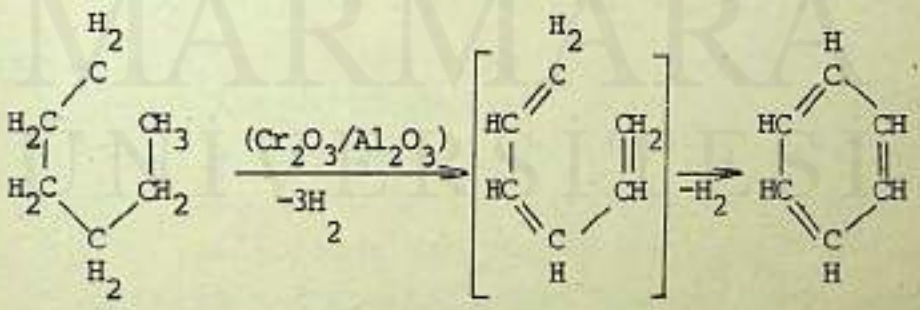
## 29.2.1. Alifatik Hidrokarbonlardan Benzenin Elde Edilmesi

Alken ve alkinlerden aromatik bileşikleri elde etmek için çeşitli yollar denenmiştir. Bunların bazıları sadece benzenin yapısını açıklamak bakımından faydalı olmuştur. Bazıları ise bu günde endüstriyel önemini koruyan yöntemlerdir.

1- Benzen $C_6H_6$, e.n. 5,5°C, k.n. 80°C, renksiz ve karakteristik bir kokusu olan bir sıvıdır. Benzen ilk defa asetilenin yüksek temperatüre ısıtılmış borulardan geçirilmesiyle elde edilmiştir.

$$3C_2H_2 \rightarrow C_6H_6$$

2- Benzen, alifatik hidrokarbonların siklizasyonu ile de elde edilir.




n-heksan Hekzatrien Benzen

Benzen, teknikte çözücü olarak ve klorbenzen, fenol, nitrobenzen anilin gibi çeşitli aromatik maddelerin sentezinde kullanılır. Önemli

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

bir çok boyar maddeler ve insektisidlerde benzen üzerinden sentez edilirler.

29.2.2. Aromatik Sistemlerin Reaksiyonları

Aromatik sistemlere ait reaksiyonlar iki bölümde incelenir.

1- Substitüsyon reaksiyonları,
2- Katılma reaksiyonları.

Substitüsyon reaksiyonları: Aromatik halkaya bağlı bir atom veya atom grubunun, başka bir atom veya grupla yer değiştirme reaksiyonuna aromatik substitüsyon denir.

Benzen halkasında, halka düzleminin altında ve üstünde bulunan delokalize elektronları,molekülle bir nükleofilin yaklaşmasını engeller,buna karşılık bir elektrofilin (bir katyon veya dipolün poziti ucu) bağlanmasını kolaylaştırır.

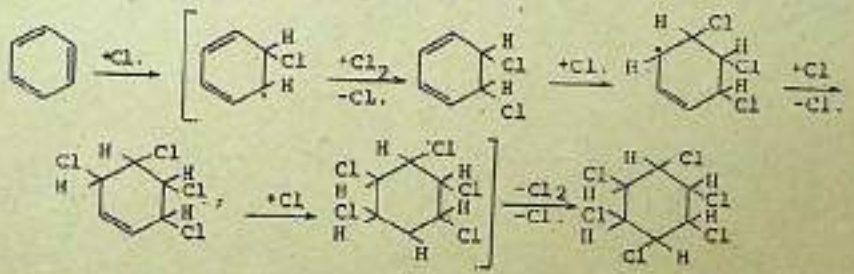
Benzen halkasına bir hidrojen atomu yerine,bir substitüent girdiği zaman, hangi karbon atomuna bağlanırsa bağlansın bir monosubstitue benzen türevi halkaya ikinci bir substitüent sokulursa, orto ve para izomerlerinin bir karışımı veya meta izomeri oluşur. Halkada bulunan ilk substitüentin, ikinci substitüentin halkada bağlanacağı karbon atomu üzerinde etkili olduğu denel olarak saptanmıştır. Bu etkilerine göre substitüentler iki sınıfa ayrılırlar.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Birinci sınıf substitüentler: İkinci substitüenti başlıca orto ve para yerlerine gönderilir. Bunlar, R, OH, OR, $NH_2$, NHR, $NR_2$, $NHCOCH_3$, Cl, Br, I, F, $CH_2Cl$, SH gibi gruplardır. Birinci sınıf substitüentleri benzen halkasına bağlı atomu negatif yüklü olan atom veya atom grubu olarakta tanımlanır. Bu sınıftan substitüentler, benzen halkasının orto ve para yerlerindeki elektron yoğunluğunun artması üzerinde etkili olduklarından, bu yerlerde substitüsyonu kolaylaştırırlar.

İkinci sınıf substitüentler: İkinci substitüenti başlıca meta yerine gönderirler. Bunları, benzen halkasına bağlı atomu artı yüklü olan substitüentler olarak tanımlanır. $NO_2$, CHO, COOH, COOR, $SO_3H$, $SO_2Cl$, $COCH_3$, CN, $CCl_3$, $NH_3^+$, $NR_3^+$, gibi gruplar, meta yerindeki substitusyonu kolaylaştırırlar.

Katılma bileşikleri: Güneş ışığı altında halojenlerin benzene etkisi ile oluşan bileşiklerdir. Hekzaklorsiklohekzan bu tip reaksiyonlara bir örnektir.



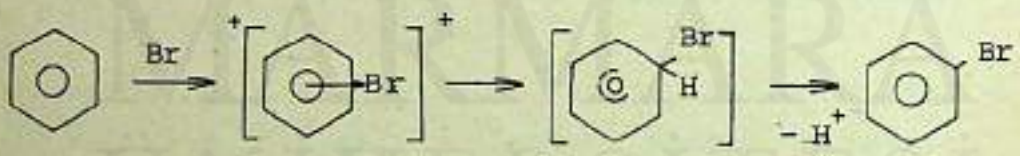
Benzen hekzaklorür, Hekzaklorosiklohekzan

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

## 29.2.3. Aromatik Halojen Bileşikleri

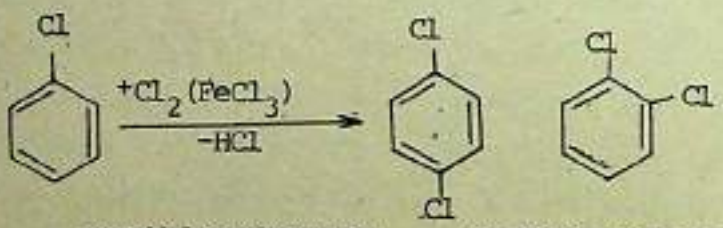
Bu türevler düşük temperatürde ve demir, aluminyum veya bor gibi bir halojen taşıyıcı yardımıyla meydana gelir.

1. Bromlama. Brom molekülü ve demir-III bromürden meydana gelen brom katyonu, benzen halkasının elektron bulutu ile önce π -kompleksini sonra karbonyum iyonu üzerinden broma benzen verir. Klora benzende aynı şekilde elde edilir. Bir mol benzene iki mol klor etki ettirilirse, klorobenzen üzerinden o- ve p-diklorobenzen elde edilir.



π -Kompleks  Karbonyum iyonu  Bromobenzen

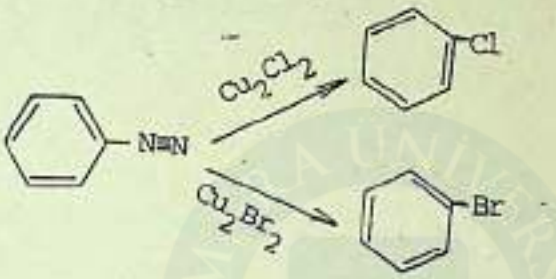
$H^+ + FeBr_4^-$ ⟶ $FeBr_3$ + HBr



p-Diklorobenzen  o-diklorobenzen

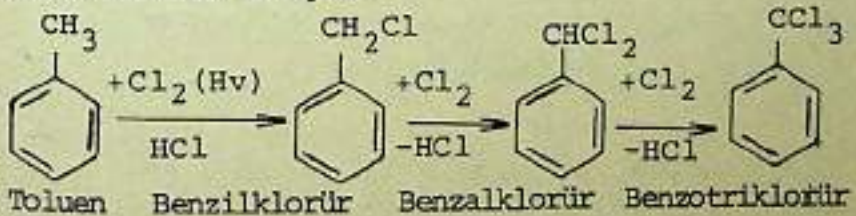
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

2- Halojenbenzenleri elde etmek için doğrudan halojenlendirme yerine diazonyum tuzlarının uygun şartlar altında bozunmalarından yine çekirdeğe bağlı halojen türevleri elde edilir (Sand Mayer Reaksiyonları).




Flor, çok kuvvetli bir yükseltgen olduğu için, halkayı parçalar. Bu nedenle, aromatik flor bileşikleri, alkil halojenürlerde ancak nükleofilik reaksiyonla elde edilirler (Schimann Reaksiyonu):

3. Yan zincirde halojen bulunan aromatik bileşikler: Yan zincirde substitüsyon reaksiyonu yüksek temperatürde ve kısa dalgalı ışınların etkisiyle olur. Toluen, kaynama noktası temperatüründe ve güneş ışınlarının etkisinde, klor ile reaksiyona girerek benzil klorür verir. Klorlandırma devam ettirilirse benzal ve benzotriklorür oluşur.



MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

1. Benzilklorür, $C_6H_5-CH_2Cl$. Renksiz sıvı, k.n. 179°C. Alkilhalojenürler gibi aktiftir ve kolaylıkla aşağıdaki reaksiyonları verir.

$$C_6H_5CH_2Cl \xrightarrow{NaOH} C_6H_5-CH_2OH \quad \text{Benzil alkol}$$
$$C_6H_5CH_2Cl \xrightarrow{RCN} C_6H_5-CH_2CN \quad \text{Benzil siyanür}$$
$$C_6H_5CH_2Cl \xrightarrow{NH_3} C_6H_5-CH_2NH_2 \quad \text{Benzil amin}$$

2. Benzal klorür, $C_6H_5CHCl_2$. Renksiz sıvı, k.n. 205°C. Benzaldehidin elde edilmesinde başlangıç maddesi olarak kullanılır.

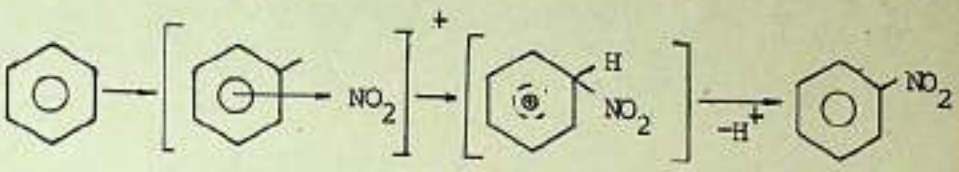
3. Benzotriklorür, $C_6H_5CCl_2$. Renksiz sıvı, k.n. 221°C. Bu bileşikten benzoik asit elde edilir.

29.2.4. Aromatik Nitro Bileşikleri.

- Nitrolama Reaksiyonu: Aromatik halkaya bir hidrojen atomu yerine, nitro grubunun ($-NO_2$) geçmesiyle oluşan bileşiklerdir. Nitrolama reaktifi olarak, derişik nitrat ve sülfat asidi karışımı veya derişik dumanlı nitrat asidi kullanılır. Derişik sülfat asiti, nitrat asidine etki ederek nitronyum katyonunu ($NO_2^+$) verir ve ayrışan suyu bağlayarak reaksiyonu hızlandırır. Nitronyum katyonu benzenin $\pi$ elektronları ile $\pi$ kompleksini verir ve karbonyum iyonu üzerinden nitrobenzene dönüşür.

$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons NO_2^+ + H_3O^+ + 2HSO_4^-$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



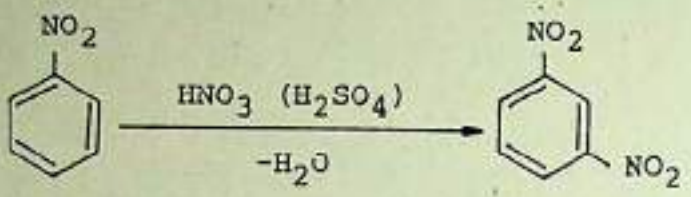
Benzen π-Kompleksi Karbonyum iyonu Nitrobenzen

Özellikleri: Aromatik nitro bileşikleri, genellikle renksiz veya sarı renkli kristalize bileşiklerdir, yalnız birkaç mono nitro bileşiği sıvıdır. Nitro bileşikleri, solunum ve deri yoluyla vücuda girerek alyuvarları tahrip ettik - lerinden zehirli bileşiklerdir. Boyar madde,patlayıcı madde ve ilaç sanayiinde başlangıç maddesi olarak kullanılırlar.

1. Nitrobenzen, $C_6H_5-NO_2$. Sarı renkli sıvı, k.n. 211°C, zehirlidir. Kolaylıkla indirgenerek anilin verdiğinden, anilin fabrikasyonunda başlangıç maddesi olarak kullanılır.

2. m-Dinitro benzen, $C_6H_4(NO_2)_2$. Sarı kristaller, e.n. 90°C. Nitro benzenin yüksek temperatürde derişik nitrat asiti ve sülfat asiti ve sülfat asiti karışımından başlıca m-dinitrobenzen oluşur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ




Nitrobenzen m-Dinitrobenzen

29.2.5. Aromatik Aminler

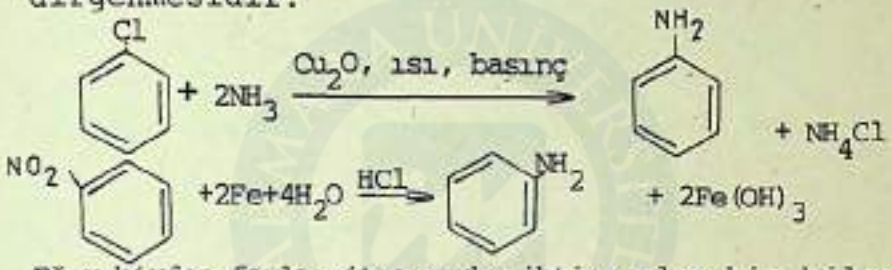
Aminler, genel tanımı ile alkinlendirilmiş amonyak türevleri olarak nitelendirilirler. Halkada karbona bağlı amino grubu ($-NH_2$) bulunan bileşiklerdir. Alifatik aminlerde olduğu gibi aromatik aminlerde, prımer ($Ar-NH_2$), sekonder ($Ar_2NH$) veya (ArNHR) ve tersiyer aminler ($Ar_3N$) veya ($Ar_2NR$), ($ArNR_2$) olarak sınıflandırılır.

| Primer amin | Sekonder amin | Tersiyer amin |
|---|---|---|
| $C_6H_5-NH_2$ | $C_6H_5-NH-C_6H_5$ | $C_6H_5-N(C_6H_5)(C_6H_5)$ |
| Anilin | Difenilamin | Trifenilamin |
| | $C_6H_5-NH-CH_3$ | $C_6H_5-N(CH_3)(CH_3)$ |
| | N-Monometilanilin | N.N-Dimetilanilin |

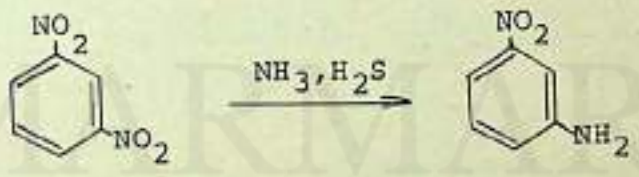
Elde edilmesi: Genellikle nitro bileşiklerinin indirgenmesiyle elde edilir. İndirgen olarak klorür veya asetik asitli ortamda kalay, demir veya çinko metali kullanılır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Anilin, amino benzen, $C_6H_5-NH_2$. Sıvı, k.n. 184C° Anilinin birçok sentez yöntemi arasında en önemlileri özellikle endüstride kullanılan iki yönden biri olan ucuza elde edilen klorbenzenin otoklavda amonyakla ısıtılması, diğeri; nitro benzenin ucuz bir indirgen olan demir tozuyla indirgenmesidir.

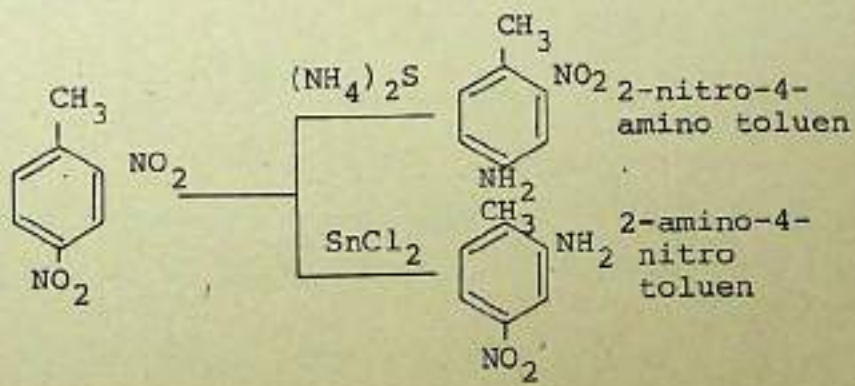



Eğer birden fazla nitro grubu ihtiva eden bir bileşikte nitro gruplarının sadece bir tanesi indirgenecekse, $NH_4HS$ veya $(NH_4)_2S$ gibi zayıf indirgenler kullanılır.




m-dinitro benzen

m-nitro anilin
(m-nitranilin)

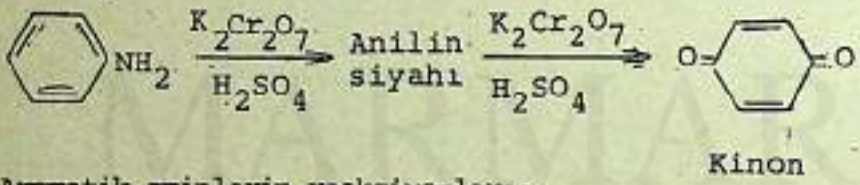


 MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Anilinin fiziksel ve kimyasal özellikleri: Yeni destillendiği zaman renksiz olan anilin, hava etkisiyle oksidasyonu sonucu koyu bir renk alır. Anilin buharları zehirlidir. Alifatik aminlerden daha zayıf bir baz olan anilin, kuvvetli anorganik asitlerle tuz oluşturur.

$$C_6H_5\text{-}NH_2 + HX \rightleftharpoons C_6H_5\text{-}NH_3]\ X^-$$

Analin boya sanayiinde başlangıç maddesi olarak kullanılan önemli bir bileşiktir. Anilinin diğer aminlerden farklı iki önemli reaksiyon verir. Yükseltgendiği zaman önce "anilin siyahı" denen karmaşık yapıda bir boyar madde, daha sonra da kinon oluşur.



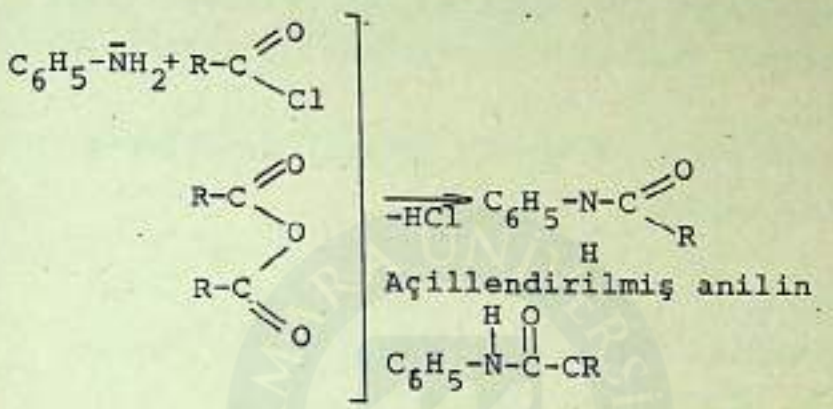

Kinon

Aromatik aminlerin reaksiyonları:

1- Alifatik aminlerde olduğu gibi, bu bileşiklerde azot atomunun ortaklanmamış elektron çifti, kolaylıkla Lewis asitleri ile reaksiyona girer.

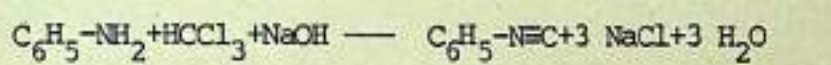
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Örneğin, asitklorürleri ve anhidrit ile aromatik aminlerin açil türevleri elde edilir.



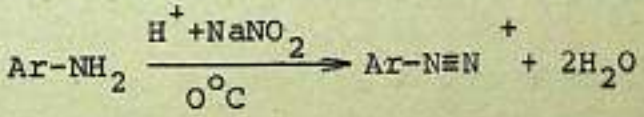

N-Fenil asetamit Asetanilit

2- İzonitril reaksiyonu: Primer aminler ve kloroform için karakteristik bir reaksiyondur.Oluşan izonitril kötü kokusu ile kolayca tanınır.



Fenil izonitrit

3- Diazolama reaksiyonları ve aromatik diazo bileşikleri: Aromatik primer aminlerin $0^{o}C$ de nitrit asiti ile verdikleri bileşiklere diazonyum tuzları denir.



Diazonyum tuzları, ancak çözelti halinde ve $0^{o}$ nin altında ve kısa bir süre için dayanıklıdır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Bu tuzların kullanıldığı sentezler başlıca üç grup altında incelenbilir:

1- Azotun molekülden uzaklaştığı reaksiyonlar,
2- Diazonyum tuzlarının indirgendiği reaksiyonlar,
3- Azot atomunun molekülde kaldığı kenetlenme reaksiyonları.

1.a. Hidroksil ile yer değiştirme. Diazonyum tuzu çözeltisi ısıtılırsa, diazo grubu yerine hidroksil grubu geçer.

$$C_6H_5\text{-}\overset{+}{N} \equiv N \Big] \; HS\bar{O}_4 + H_2O \longrightarrow C_6H_5OH + N_2 + H_2SO_4$$

1.b. Halojen atomu ile yer değiştirme: Sandmeyer reaksiyonları (1884). Diazonyum tuzu çözeltisi, bakır-I-halojenürün aynı halojenür asidindeki çözeltisi ile reaksiyona sokulursa, diazo grubu bir halojen atomu ile yer değiştirir.

$$C_6H_5\text{-}\overset{+}{N} \equiv N \Big] \; \bar{Cl} \xrightarrow[HCl]{CuCl} C_6H_5\text{-}Cl + N_2$$

Klorobenzen

$$C_6H_5\text{-}\overset{+}{N} \equiv N \Big] \; \bar{Cl} \xrightarrow{CuBr} C_6H_5\text{-}Br + N_2$$

Direkt yöntemle sentez edilemeyen iyodbenzen sulu potasyum iyodür çözeltisiyle ısıtılarak elde edilir.

$$C_6H_5\text{-}\overset{+}{N} \equiv N \Big] \; \bar{Cl} \xrightarrow{KI} C_6H_5I + N_2$$

İyodobenzen

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$CN^-$ ve $SCN^-$ iyonları ile yer değiştirme. Diazonyum tuzu çözeltisi, bakır-I-siyanürün sulu potasyum siyanürdeki çözeltisi ile reaksiyona sokulursa, siyan benzen elde edilir.

Bu Sandmayer reaksiyonunun özel şeklidir.

$$C_6H_5-\overset{+}{N} \equiv N \; ]\, Cl^- \xrightarrow{K_3Cu(CN)_4} C_6H_5-CN+N_2$$

Siyanbenzen

$$C_6H_5-\overset{+}{N} \equiv N \; ]\, Cl^- + KSCN \xrightarrow{CuSCN} C_6H_5-SCN + N_2 + KHSO_4$$

I- Balz-Schiemann reaksiyonu, (1927). Diazonyum tuzu çözeltisine fluoroborat asiti katılırsa, suda çözünmeyen diazonyum fluoraborat çöker. Kuru diazonyum fluoraborat tuzu ısıtılırsa aril florür verir.

$$C_6H_5-\overset{+}{N} \equiv N \; ]\, Cl^- + HBF_4 \longrightarrow C_6H_5-N \equiv N \; ]\, \bar{B}F_4 + HCl$$

$$C_6H_5-\overset{+}{N} \equiv N \; ]\, \bar{B}F_4 \xrightarrow{ısı} C_6H_5F + N_2 + BF_3$$

Fluorobenzen

Doğrudan elde edilemeyen aril fluorür bileşikleri bu yöntemle sentez edilir.

2. Diazonyum Tuzlarının İndirgenmesi: Diazonyum tuzları, azot ayrılmadan indirgenme ve kenetlenme reaksiyonu verirler.

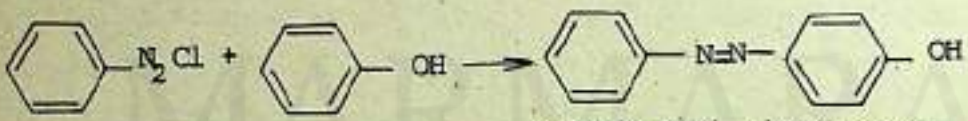
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Benzendiazonyum klorür tuzu, klorür asitli ortamda, kalay-II-klorür ile indirgenirse fenil - hidrazin oluşur.

$$C_6H_5\text{-}N \equiv N \,]\, Cl^- \xrightarrow[HCl]{SnCl_2} C_6H_5\text{-}NH\text{-}NH_2HCl$$

Fenilhidrazin klorhidrat

3. Kenetleme reaksiyonları: Kenetlenme reaksiyonları elektronca zenginleştirilmiş halkalarla gerçekleşir. (Örneğin fenolde, halkanın özellikle orto ve para yerleri elektronca zenginleşmiştir) Örneğin, fenolle benzen diazonyum tuzunun reaksiyonu, bir azo bileşiği verir. Bu tipik bir kenetlemenme reaksiyonudur.



p-hidroksi azobenzen

Kenetlenme reaksiyonları nötr veya zayıf asitli ortamda meydana gelir. Azo bileşiklerinin çoğu "azo boyar maddeleri" sınıfını oluştururlar.

29.2.6. Fenoller

Aromatik halkaya bağlı hidroksil grubu içeren bileşiklerdir. Halkada bulunan hidroksil grubu sayısına göre, bir değerli ve çok değerli fenoller olarak sınıflandırılırlar. Fenoller maden kömürü katranında bulunurlar.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Bir Değerli Fenoller: Fenol, karbolik asit, hidroksibenzen, $C_6H_5OH$. Özellikleri: Fenol renksiz billurlar halindedir. e.n. 41°C. Hava ve ışık etkisiyle pembe renk alır. Fenol suda, alkol ve eterde çözünür, zayıf asidik özellik gösterir ve kuvvetli bazlarla tuz oluşturur. Kömür katranında bulunur, ancak bu miktar yeterli olmadığından sentetik olarak da elde edilir.

Karakteristik Reaksiyonları: Fenol, aromatik hidrokarbonlara göre substitüsyon reaksiyonlarını daha kolay verir.

$$C_6H_5OH + NaOH \longrightarrow C_6H_5ONa + H_2O$$

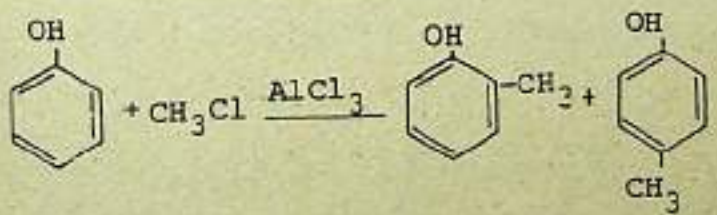
Sodyum fenolat.

1- Sodyum fenolat alkil halojenürler reaksiyonundan fenolik eterler elde edilir.

$$C_6H_5ONa + CH_3I \longrightarrow C_6H_5\text{-}OCH_3 + NaI$$

Anisol

2- Fenoller Freidel-Crafts reaksiyonu ile alkil fenollere çevrilirler.




o-Metil fenol
o-Krezol

p-Metil fenol
p-Krezol

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



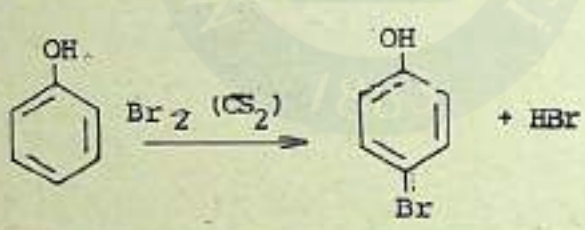
Açilleme reaktifleri olarak, yukarıdaki gibi asit klorürleri, asit anhidritleri veya sülfonik asit klorürleri kullanılır.

3-

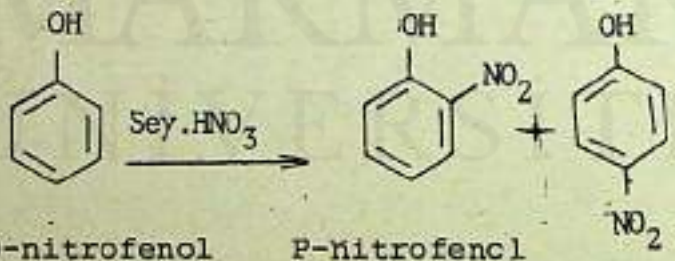



Asetil klorür Fenil asetat

4- Halka üzerindeki reaksiyonlarda; hidroksil grubu orto ve para yöneltici olduğundan orto ve para sübstitüe ürünler elde edilir.




P-bromfenol

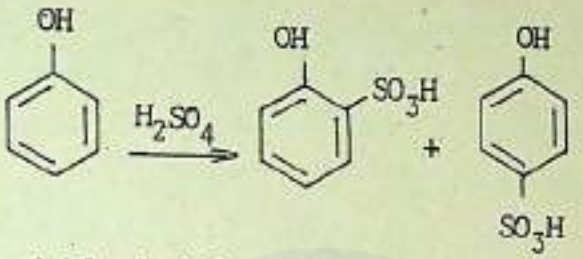



O-nitrofenol P-Nitrofencl

Etkin koşullarda, di- ve tri-sübstitüe ürünler meydana gelir.

5- Fenol, sülfat asitleri ile kolayca sülfolanır. Ortamın sıcaklığına göre o- veya p- sübstitüe ürünlerin yüzdesi artır.

MARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



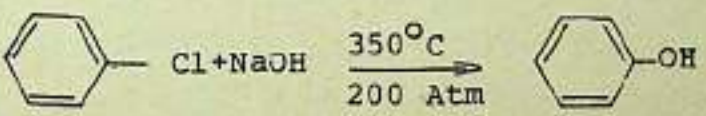

o-hidroksi benzen sülfon asiti (soğukta daha çok oluşur)

p-hidroksi benzen sülfon asiti (sıcakta daha çok oluşur)

6- Fenolün önemli bir özelliği de, formaldehitle verdiği polimerler ile fenol-formaldehit reçineleridir. Bunlara "bakalit" reçineleri de denir.

Fenolun elde edilme yöntemleri:

1- Laboratuvarlarda ve endüstride çok tüketilen madde olduğundan elde edilmesi için birçok endüstriyel yöntem geliştirilmiştir. Bunlardan biri olan otoklav yönteminde, klorbenzen yüksek sıcaklık ve basınç altında sodyum hidroksitle etkileştirilir.




Fenol

Oktaklav uzun bir boru şeklindedir ve sürekli çalışır. Bir taraftan klorbenzen ve % 6-8'lik hidroksit çözeltisi verilir,diğer uçtan fenol

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

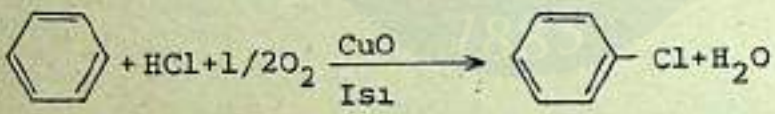
alınır. Reaksiyon ortalama 15-20 dakika sürer.

2- Diğer bir yöntemle klorbenzen ve su buharı, yüksek sıcaklığa ısıtılmış silikagel üzerinden geçirilir. Reaksiyon sonucu olarak da fenol ve klorlu hidrojen gazı meydana gelir.

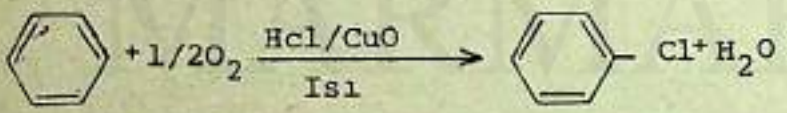


Klorbenzen

Klor benzen ise; aşağıdaki gösterildiği gibi elde edilir.

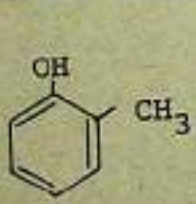


Sonuç olarak;

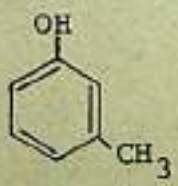


Yazılabilir.

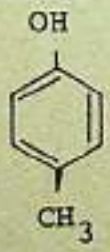
Fenolün homologları ve diğer fenoller:
Metil fenoller (krezoller); üç izomeri vardır.



o-krezol



m-krezol

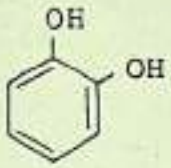


p-krezol

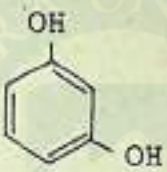
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Bunlardan sonra gelen homologlarda, halka üzerinde iki metil grubu bulunur ve "ksilenol" veya dimetil fenol olarak adlandırılırlar. Altı izomeri vardır.

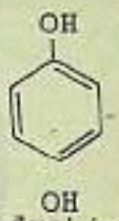
Aşağıda gösterilen dihidroksi ve trihidroksi fenoller de diğer önemli türevlerdir.



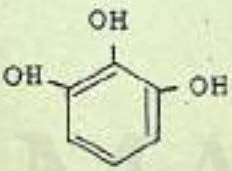
Pirokatehin (1,2-dihidroksi benzen)



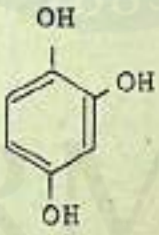
Rezorsin (1,3-dihidroksi benzen)



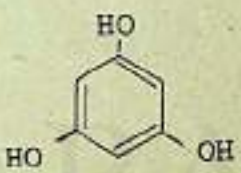
Hidrokinon (1,4-dihidroksi benzen)



Pirogallol (1,2,3-trihidroksi benzen)



Hidroksi hidrokinon (1,2,4-trihidroksi benzen)

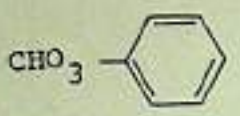


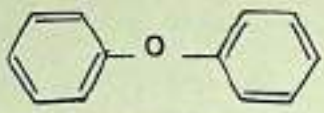
Floroglüsin (1,3,5-trihidroksi benzen)

29.2.7. Aromatik Eterler

Fenoller hidroksil grubunun alkillendirilmesi veya arillendirilmesi ile aril-alkil eter(Ar-O-R) diaril eterler (Ar-O-Ar) elde edilir, metil fenil eter ve difenil eter gibi.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ




Metil-fenil eter
Anisol

Difenil eter

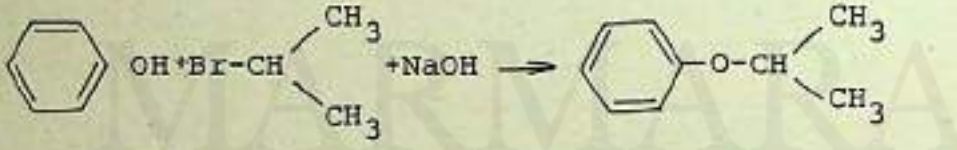
Elde edilişleri:

1. Alkil eterler: Fenol, alkil halojenürlerle bazik ortamda fenil alkil eterleri verir (Williamson sentezi)




Fenil alkil eter

2- Açil eterler: Açilleme reaktifleri ile fenol bazik ortamda, oksijen üzerinden açillenir.



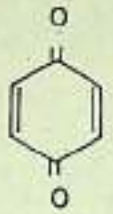

+NaX+H2O

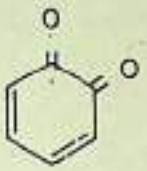
Fenil izo-propil eter

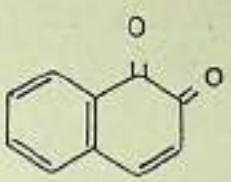
29.2.8. Kinonlar

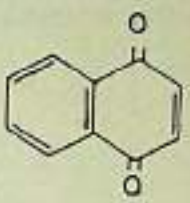
Kinonlar halkalı yapılı doymamış diketonlardır. Çift bağlar ile keto grupları konjuge durumdadır. Kinonlar aromatik bileşik değildir fakat kolaylıkla aromatik bileşiklerden elde edilirler ve aynı kolaylıkla aromatik bileşiklere dönüşürler. Bazı kinon tipleri aşağıda verilmiştir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


P-Benzokinon

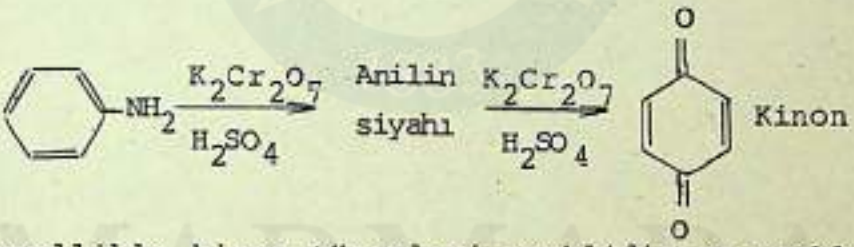

O-Benzokinon


1,2-Naftokinon


1,4-Naftokinon

Elde edilmesi:

1- Anilinin oksitlenmesi ile elde edilir. Anilin sulfat asitli bikromat çözeltisi içinde önce anilin siyahı denilen koyu renkli bir ara ürün ve bunun daha ileri oksitlenmesi ve hidrolizi ile kinon elde geçer.




Genellikle kinon türevleri renklidir ve renkliliğe neden olurlar.

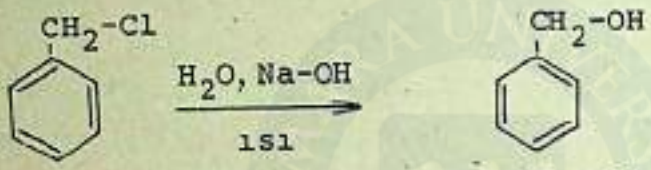
## 29.2.9. Aromatik Alkoller

Yan zincir üzerinde hidroksil grubu bulunduran aromatik bileşiklere, aromatik alkoller denir. Bunlar, fenollerin aksine diğer alkollerin özelliklerini aynen gösterirler. Aromatik alkollerin iki önemli üyesi; benzil alkol ve 1-feniletil alkoldür.

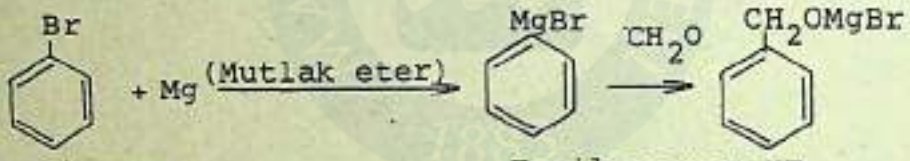
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Benzil alkol, $C_6C_5-CH_2OH$. Sıvı, k.n.205°C. en basit aromatik alkoldür, çeşitli sentez yöntemleri ile elde edilir.

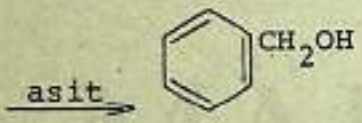
1- Benzil klorür, sulu sodyumhidroksit çözeltisi ile hidrolize uğrayarak benzil alkol verir.




Benzil klorür — Benzil alkol




Brom benzen — Fenil magnezyum bromür




Benzil alkol

Benzil alkol esterlerinin çoğu güzel kokuludur, parfümeride kullanılır.

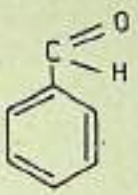
29.2.10. Aromatik Aldehitler

Aromatik aldehitler; grubunun aromatik halkasında aldehit (C-CHO) grubunun bağlı olduğu bileşiklerdir. Bu bileşiklerin en basit ve aynı zamanda en çok bilinen üyesi, benzaldehittir. Aromatik aldehitlerin sentezleri ve reaksiyon-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

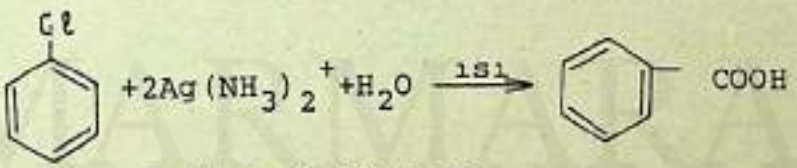
ları benzaldehit ve diğer aldehitler için genellikle aynıdır.

Benzaldehit:



179°C de kaynayan, acı badem kokusunda renksiz bir sıvıdır. Acı bademde amigdalin denilen bir glikosit halinde ve erik, şeftali çekirdeklerinde de bulunur.

1- Reaksiyonları: Alifatik aldehitlerden farklılıklar gösterir. Örneğin, tüm aromatik aldehitlerle birlikte benzaldehit de Tollens belirtecini indirgediği halde, Fehling belirtecini indirgemez.

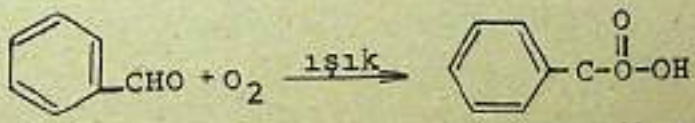



Tollens belirteci

$2Ag^{o} + 2NH_4^{+} + 2NH_3$

Benzoikasit

2- Benzaldehit kolaycı yükseltgenir. Yükseltgenme hava oksijeniyle bile gerçekleşebilir.

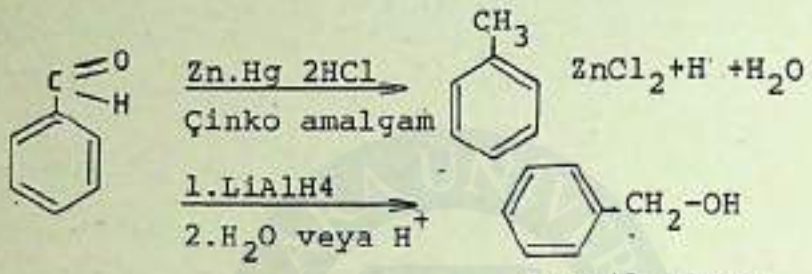



Benzaldehit

Perbenzoik asit

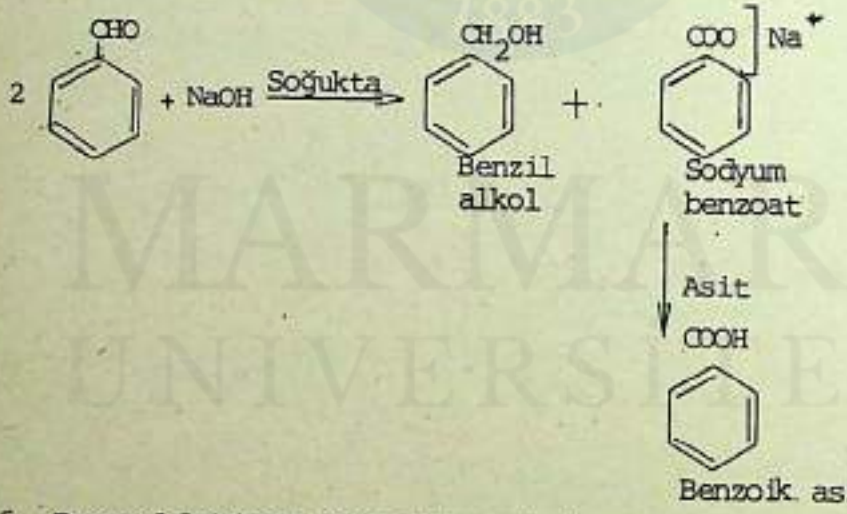
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

3- Benzaldehit, farklı bileşiklere indirgenebilir. Çinko amalgam ile derişik hidroklorik asitli ortamda, toluen lityum alüminyum hidrür ile de benzil alkol elde edilir:




Benzil alkol

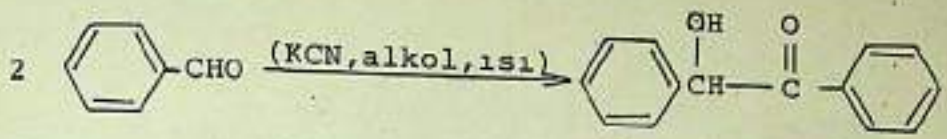
4- Benzaldehit, α-hidrojeni olmadığından Cannizaro reaksiyonu verir. Bazik ortamda iki mol benzaldehitten bir mol benzil alkol ve bir mol benzoik asit (sodyum tuzu) elde edilir.




Benzoik asit

6. Benzaldehitin önemli reaksiyonlarından biri de, benzoin kondensasyonu olup alkali siyanürlerin katalitik etkisiyle olur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


Benzoin

Benzaldehitin halka üzerindeki substitüsyon reaksiyonları düşük verimle olur. Bu yüzden nitro ve halojen benzaldehitler, uygun toluen türevlerinin yükseltgenmeleriyle elde edilirler.

Elde edilişi:

1- Acıbademlerde amigdalin glikosidi halinde bulunur ve acı badem yağı, ismiyle de tanınır. Amigdalin, seyreltik asitlerle veya emülsin ile hidrolizlenerek benzaldehit verir.

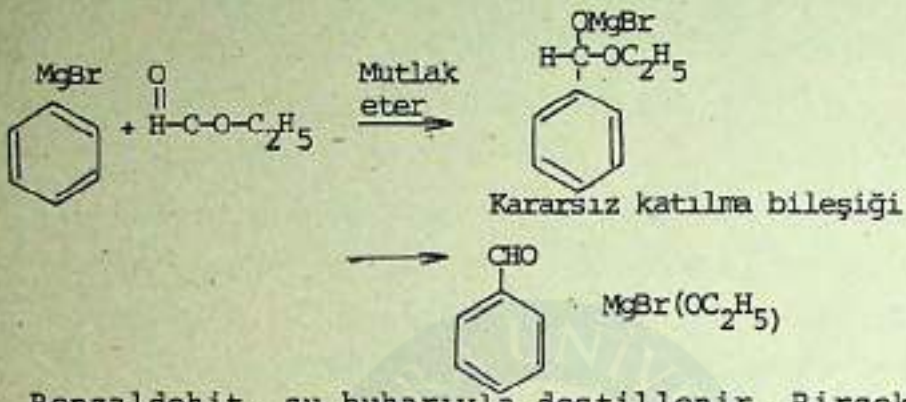
2- Teknikte toluenin yan zincirinin klorlanma - sıyla oluşan ürünler (benzil klorür, benzal klorür), asidik hidrolizi ile benzaldehite dönüşürler.

$$C_6H_5\text{-}CHCl + H_2O \longrightarrow C_6H_5CHO + 2HCl$$

Benzal klorür — Benzaldehit

3- Grignard bileşikleri yardımıyla da benzaldehit elde edilebilir. Bu amaçla, örneğin fenil mağnezyum bromür etil formatla reaksiyona sokulur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

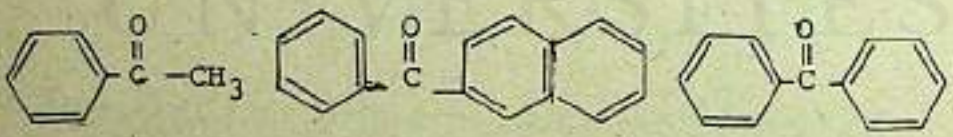




Benzaldehit, su buharıyla destillenir. Birçok boyar madde, ilaç ve parfüm ham maddesidir. Doğrudan doğruya yapay koku verici olarak da kullanılabilir.

29.2.11. Aromatik Ketonlar

Karbonil grubunun bir ya da iki tarafında aril kökü bulunan ketonlara aromatik ketonlar denir.

Aromatik ketonları yapılarına göre ikiye ayrılır:
1- Aril-alkil ketonlar, örneğin asetefonon,
2- Diaril ketonlar, örneğin benzofenon.




Fenil-metil keton (asetofenon)

Fenil-β-naftil keton (β-Naftofenon)

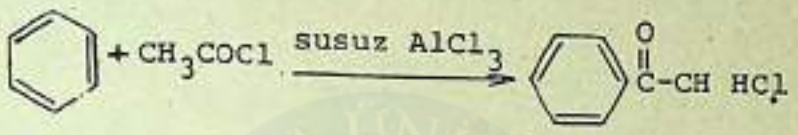
Difenil keton (Benzofenon)

Elde edilme yöntemleri

1- Aromatik ketonlar genel olarak Friedel-Crafts reaksiyonu ile elde edilirler. Bu amaçla, karbok-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

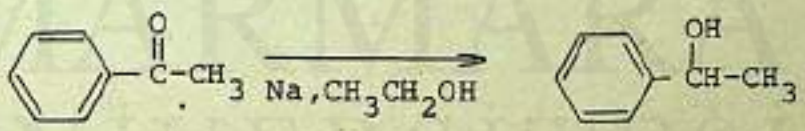

silli asit klorürleri, susuz alüminyum klorürün katalitik etkisi altında aromatik hidrokarbonlarla reaksiyona sokulurlar. Örneğin, asetofenon benzen ve asetil klorürden elde edilir.




Asetofenon

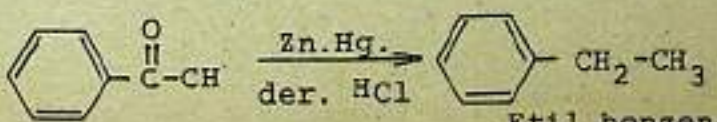
Özellikleri: Asetofenon, metilfenil keton, $C_6H_5-CO-CH_3$. Renksiz kristaller halindedir. E.n. 20°C alifatik ketonların özelliklerini gösterir. Parfümeride kullanılır. Asetofenon, oda sıcaklığında sıvıdır.

Kimyasal Reaksiyonlar: Karbonil grubundan dolayı indirgenip, yükseltilebilir. Sodyum ve mutlak alokl1e reaksiyonunda metil-fenil karbinolu oluşturur.




Asetofenon Metil-fenil karbinol

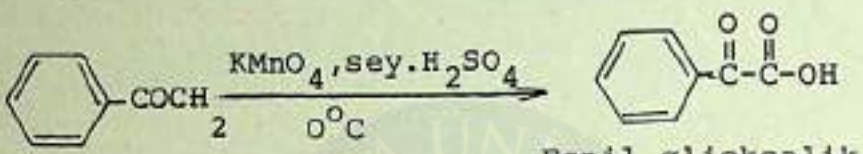
Asetofenonun çinko amalgam ve derişik hidroklorik asit ile indirgenmesi ise etil benzeni verir (Clemmensen yöntemi).




Etil benzen

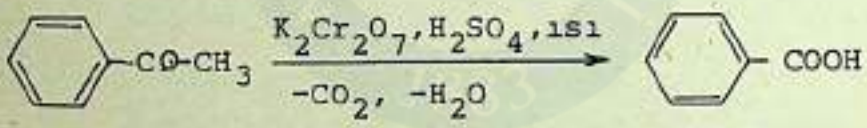
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


2. Soğukta ve asitli ortamda potasyum permanganat ile fenil glioksalik aside (benzoil formik asite) yükseltgenir:

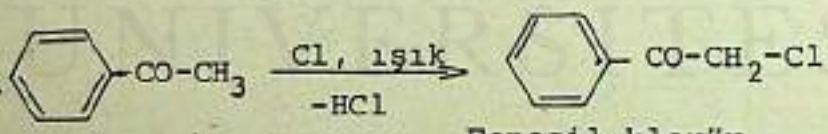



Fenil glioksalik asit

Kuvvetli yükseltgenlerle yan zincir yükseltgenerek benzoik asit meydana gelir.




3. Işığın katalitik etkisiyle yan zincir halojenlenebilir. Klor ve ışığın katalitik etkisi ile oluşan fenasil klorür (ω-klor asetofenon) göz yaşartıcı gaz olarak kullanılır.

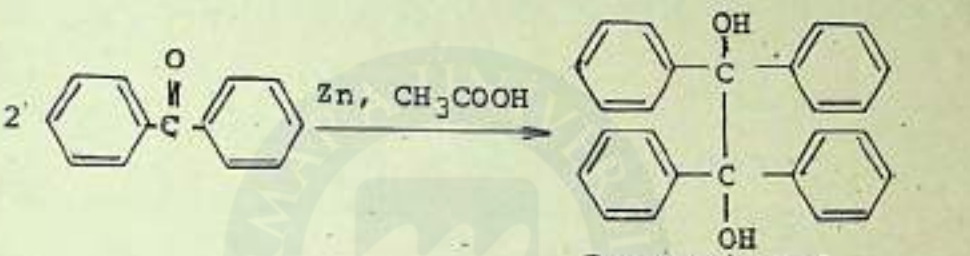



Fenasil klorür

Benzofenon, difenil keton, $C_6H_5$-CO-$C_6H_5$. İki farklı kristal şeklinde bulunur, biri dayanıklı olup e.n. 49°C, diğeri ise dayanıksız olup 26°C de erir. Alifatik ketonların bütün özelliklerini göstermez.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ


4. Benzofenon sodyum bisülfit ve siyanür asiti ile katılma bileşikleri vermez. Fakat, hidroksil amin ve hidrazin ile oksim ve hidrazon verir. Çinko ve asetik asitle benzopinakole indirgenir.




Benzo-pinakol
(Tetra=fenil-glikol)

Benzofenon, derişik potasyum hidroksitle reaksiyonundan potasyom benzoat ve benzen meydana gelir.




Potasyum benzoat

Benzen

## 29.2.12. Aromatik Karboksilli Asitler

Aromatik karboksilli asitler, halkada bir veya daha fazla sayıda karboksil grubuna bağlı bulunan bileşiklerdir. Suda çözünürlükleri alifatik asitlerden azdır, karboksil grubunun karakteristik reaksiyonlarını verirler.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



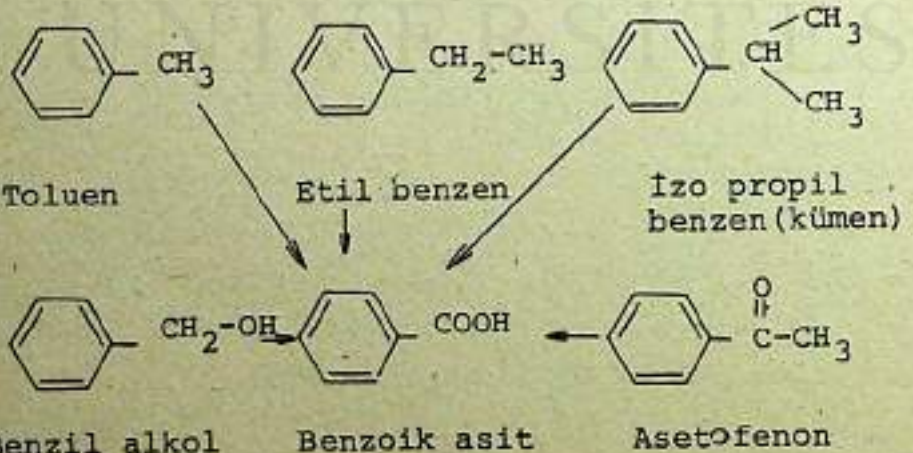
Monokarboksilik Asitler

Benzoik asit, benzen karboksilik asit, $C_6H_5$-COOH. Kristal halde, e.n. 122°C. en basit aromatik asittir. Serbest veya esterleri halinde bitkilerde özellikle reçine ve balsamlarda bulunur.

Elde edilişi:

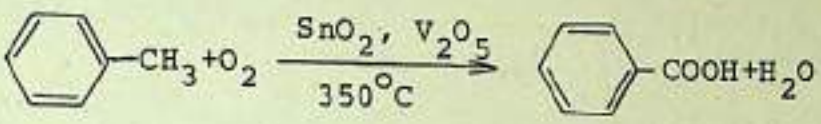
Aromatik karboksilli asitler, karboksilli asitlerin genel sentez yöntemleri yanında iki önemli yöntemle elde edilirler. Bunlardan biri aromatik halkaya bağlı yan zincirin güçlü yükseltgenlerle yükseltgenmesidir.

1- Yan zincirdeki düz veya dallanmış hidrokarbon kökü veya hidroksil, karbonil, halojen gibi gruplar, potasyum permanganat, potasyum bikromat gibi maddelerle yükseltgenir. Yan zincirde, aromatik halkaya bağlı karbon dışındaki tüm gruplar yükseltgenerek ayrılırlar.

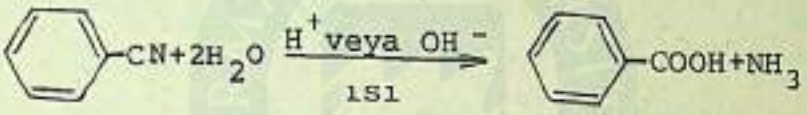


MARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

2. Endüstride kalay ve vanadyum oksitlerin karışımının katalitik etkisi altında hava oksijeniyle yükseltgeme yapılır.

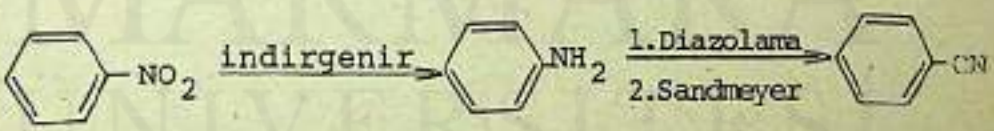



3. Aromatik nitrillerin hidrolizi de, aromatik karboksilli asitleri verir:




Benzonitril.

Bu reaksiyonun önemi, nitro bileşiklerinin veya anilinlerin karboksilli asitlere dönüştürülebilmesidir. Önce nitro bileşikleri, anilinlere indirgenir. Sonra da anilinlerden diazolama ve Sandmeyer reaksiyonu ile nitriller elde edilir.



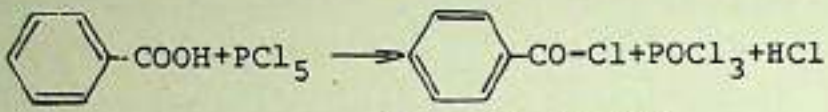

Özellikleri:
Aromatik karboksili asitler 100°C nin üzerinde eriyen, renksiz bileşiklerdir. Soğuk suda az, sıcak suda çok çözündükleri için genellikle sudan kristallendirilirler.

Benzoik asit aromatik karboksilli asitlerin en önemlisi ve diğer bir çok bileşiğin çıkış madde-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

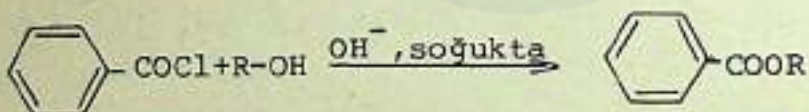


sidir. Fosfor triklorür, fosfor petaklorür gibi reaktiflerle benzoil klorürü verir.



Benzoil klorür

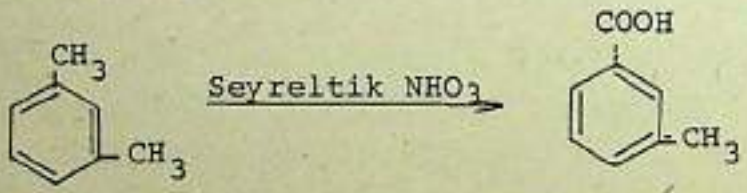
Benzoil klorürün önemli kullanma yerlerinden bazıları; alkollerin primer ve sekonder aminlerin tanınma reaksiyonlarıdır. Örneğin alkollerle, bazik ortamda ve soğukta benzoik asit esterlerini verir. Benzoil klorürün batıcı kokusunun kaybolup yerine ester kokusunun duyulmasından benzoilklorür kanıtlanır. Bu reaksiyon Schotten-Bauman adı ile tanınır.



Benzoik asit esteri

Benzoik asitin türevleri:

1. Toluik asit, daha önce de değinilen reaksiyonlarla elde edilir.



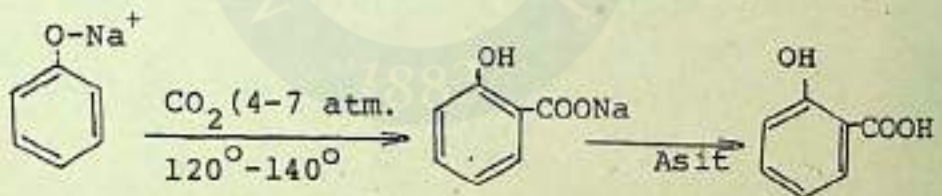
m-ksilen
(o- ve p- da olabilir)

m-toluik asit
(o-ve p-toluik asitler)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

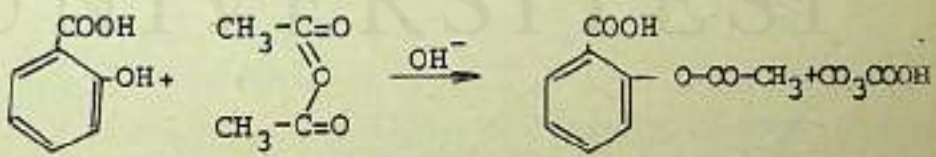
2. Halojen ve nitro benzoik asitler doğrudan halojenlenme ve nitrolamayla elde edilirler. Bazı hallerde uygun bileşikler (örneğin o-klor benzoik asit için o-klor toluen) benzoik aside dönüştürülür.

3. Hidroksi benzoik asitlerin önemli bir örneği salisilik asittir. Salisilik asit yüz yıldan beri Kolbe-Schmitt sentezi ile elde edilir. Bunun için kuru sodyum fenolat 4-7 atmosferlik karbondioksit basıncı altında 120°-140°C ye kadar ısıtılır. Sulu çözeltisinin asitlendirilmesiyle de serbest salisilik asit elde edilir.




Sodyum fenolat — Sodyum salisilat — Salisilik asit

Salisilik asit, aset anhidritle reaksiyonunda asetil salisilik asit (aspirin) elde edilir.



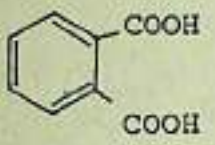

Aset anhidrit — Asetil salisilik asit aspirin

Aspirin çok üretilen ve tüketilen ağrı dindirici ateş düşürücü ve romatizma tedavisinde kullanılan bir ilaçtır.

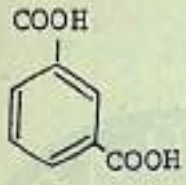
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

## 29.2.13. Polikarboksilli Asitler

Aromatik dikarboksilli asitler, ftalik asit ve iki izomeridir.




Ftalik asit
(Benzen o-dikarboksilli asit)



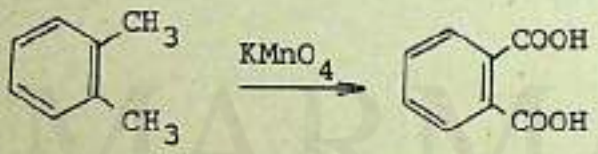

İzo-ftalik asit
(Benzen m-dikarboksilli asit)




Tereftalik asit
(Benzen p-dikarboksilli asit)

Flatik asit, Benzen-1,2-dikarboksilik asit.

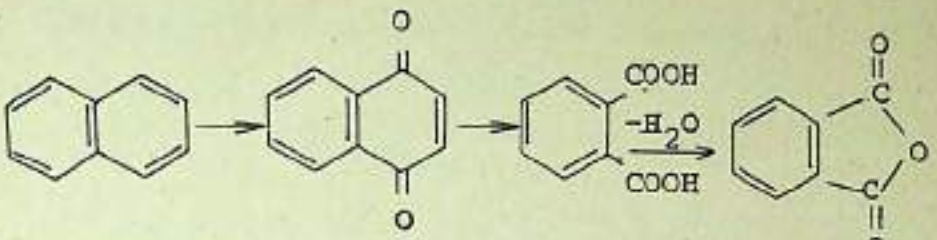
Ftalik asit ve tereftalik asit çeşitli poliesterlerin yapımında kullanılırlar. Sentezleri ise uygun ksilenlerin yükseltgenmeleriyle yapılır.




o-ksilen ftalik asit

Teknikte, naftalinin Vanadin-V-oksit katalizörü ile 385-450° de hava oksijeni atmosferinde yükseltgenmesi sonucu elde edilir. Ftalik asit ve anhidridi, boyarmadde ve plastik maddelerin elde edilmesinde başlangıç maddesi olarak kullanılır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

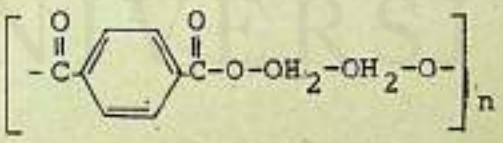



Naftalen 1,4-Naftakinon Ftalik asit Ftalik anhidriti

Tereftalik asit, benzen-1,4-dikarboksilik asit. Renksiz kristaller şeklindedir ve yaklaşık 300° süblime olur. Teknikte p-ksilenin kobalt tuzları 140°C de oksidasyonu ile elde edilir. Tereftalik asit anhidrit vermez. Tereftalik asidin etilenglikol ile verdiği poliester terilen, dakron trevira gibi adlarla sentetik elyaf olarak kullanılır.




p-ksilen Tereftalik asit




Terilen

## 29.3. BİRDEN FAZLA HALKALI AROMATİK HİDROKARBONLAR

Birden fazla halkadan oluşan sistemler iki grupta toplanır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

1- Bitişik halkalı hidrokarbonlar-kondanse sistemler,
2- Ayrı halkalı hidrokarbonlar-isole sistemler.

### 29.3.1. Bitişik Halka İhtiva Eden Sistemler: Kondanse Sistemler.

Bu sistemlerde iki veya daha fazla halka o-durumunda kondanse olmuştur. En önemli ve en bol bulunan üyesi naftalindir. Naftalin o-durumunda birleşmiş iki benzen halkasından meydana gelmiştir.

1- Kondanse (kaynaşmış) halkalı aromatik hidrokarbonlar.

Tablo: 29.3.1. Kondanse Aromatik Sistemler

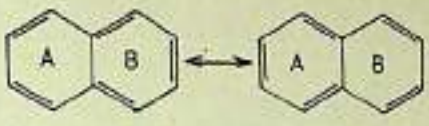
| Adı | Formülü | E.n. °C | K.n. °C | Yoğunluk $d_4^{20}$ |
|---|---|---|---|---|
| Naftalin | | 80.2 | 218 | 1.145 |
| Antrasen | | 217.0 | 354.5 | 1.2527 |
| Fenantren | | 100 | 340.1 | 1.063 (100°C) |

Naftalen, $C_{10}H_8$. Renksiz kristaller, e.n. 80°C. Katranda en çok bulunan bileşiktir (% 6), orta ve ağır yağdan elde edilir. Karakteristik kokulu uçucu bir maddedir. Kaynaşmış iki benzen

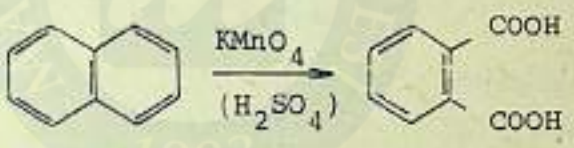
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



halkasından oluşan naftalen halkasında π10 elektronu vardır. Bu π elektronları, her iki




halka üzerinde simetrik olarak dağıtılmıştır. Elektron dağılımını yukardaki iki mezomer formülle gösterebilir. Naftalen halka sistemi tam aromatik olmadığı için benzene göre daha reaktiftir. Naftalenin kolaylıkla yükseltgenerek ftalik asit vermesi, halkaların birinin aromatik




olmadığını gösterir. Naftalen, katalitik olarak indirgenerek tetrahidro naftalen (tetralin) ve dekahidronaftalen (dekalin) verir. Tetralin ve dekalin, vernik ve laklarda çözücü olarak kullanılır.



MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

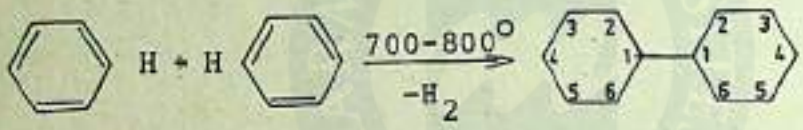


## 29.3.2. Birbirine Bitişik Olmayan Aromatik Sistemler

İsole Sistemler:

Bifenil: $C_6H_5-C_6H_5$

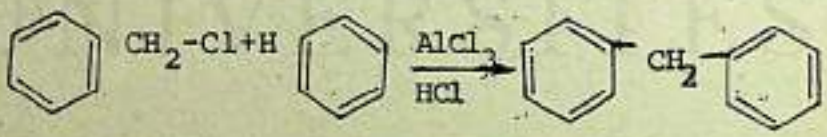
Difenil, bifenil. $C_6H_5-C_6H_5$. Renksiz kristaller halindedir. e.n. 71°C. Katranda az miktarda bulunur. Teknikte benzenin yüksek temperatürde dehidrojenlenmesi ile elde edilir.



Wurtz-Fittig sentezi ile de iyodobenzen veya bromobenzenden elde edilebilir.

$$2C_6H_5Br + 2Na \longrightarrow C_6H_5-C_6H_5 + 2NaBr$$

Difenilmetan, $C_6H_5-CH_2-C_6H_5$. Renksiz kristaller şeklindedir. e.n. 26°C. Friedel Crafts reaksiyonuna göre benzen ve benzil klorürden elde edilir.



Difenilmetanda metilen grubundaki ve halkalardaki orto ve para hidrojenleri yerine kolaylıkla çeşitli substitüentler geçebilir.

---o---

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

## YARARLANILAN KAYNAKLAR

(1) BEYER, H., Organic Chemistry, (1963)

(2) CHARLES, H. De Puy, KENNETH, L. RINEHART, Jr. Introduction to Organic Chemistr, 1967.

(3) FIESER, L.F., FIESER, M., Advanced Organic Chemistry, (1969).

(4) HENDRICKSOW, J.B., CRAM, J.D., HAMMOND, S.G., Organic Chemistry, (1970).

(5) FINAR, L.L., Organic Chemistry, (1971)

(6) SARAÇOĞLU, S., Organik Kimyaya Giriş, (1977)

(7) SEZEN, Ü., Doç.Dr. Organik Kimya, (1970)..

(8) ÖZERİŞ, Ş., Prof.Dr. Temel Organik Kimya, (1983).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Marmara Üniversitesi
Teknik Eğitim Fakültesi
Diner Sermaye İşletmesi
Matbaa Biriminde Basılmıştır