

ASLHAN AYUAG ---

KARADENİZ TENİK ÜNİVERSİTESİ
KİMYA BÖLÜMÜ

Önlük

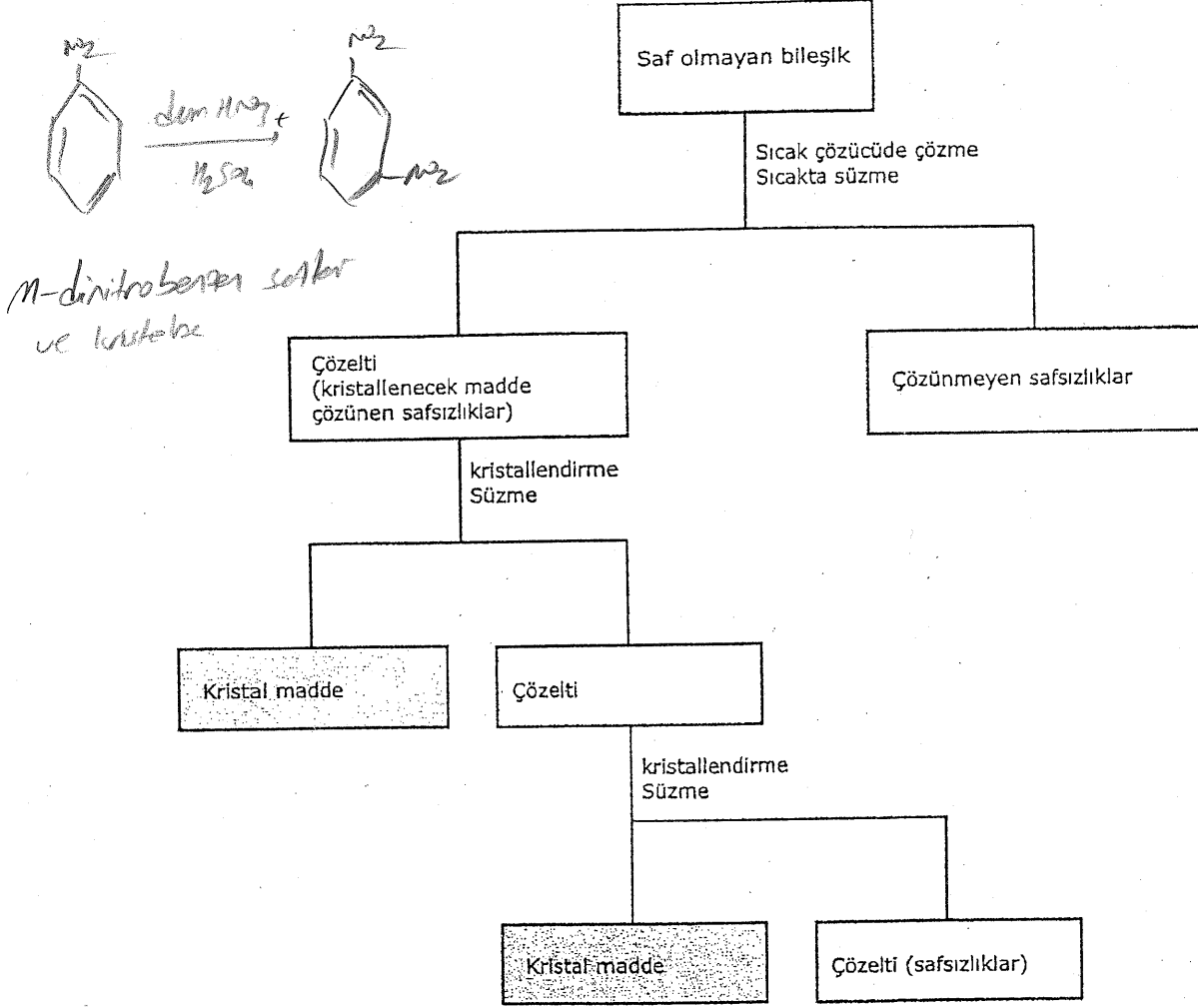
**ORGANİK KİMYA
LABORATUVARI I**

TRABZON 2011

DENEY 1:

KRİSTALLENDİRME

Kristallendirme, katı organik maddelerin ayrılması ve saflaştırılmasında kullanılan genel yöntemlerden biridir. Sadece organik kimyada değil, uygulamanın basitliği ve etkinliği nedeniyle kimyanın diğer alanlarında da yaygın olarak tercih edilir. Katı, sıvı ve gaz bileşikler arasında, katı maddelerle uğraşmak, yapılarını aydınlatmak ve elde etmek diğerlerine göre daha kolaydır. Organik bir bileşiğin kristallendirme ile saflaştırılmasına ait örnek bir şema aşağıda gösterilmektedir.

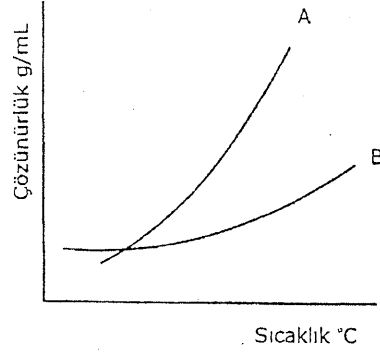


Bu şemaya göre işlemler birkaç basamaktan oluşmaktadır. İlk basamak, saf olmayan bir organik yapının minimum hacimdeki sıcak çözücüde çözünmesini ve çözünmeyen safsızlıkların süzülerek uzaklaştırılmasını içine alır. Sonraki basamakta ürün ve çözünmüş safsızlıkları içeren sıcak çözelti soğumaya bırakılarak organik katının kristallenmesi sağlanır. Kristallerin, süzülerek çözeltilerden ayrılması ve kurutulmasıyla işlemler tamamlanmış olur. Elde edilen kristallerin saf olup olmadığı erime noktasının karşılaştırılması ya da kromatografi gibi uygun metotlarla belirlenir, eğer saflık yeterli değil ise yeniden kristallendirme (recrystallisation) işlemiyle kristal saflaştırılır.

Örneğin çözülmesi ve çözücü seçimi

Kristallendirmenin ilk basamağı, saf olmayan maddenin uygun bir çözücüde çözülmesidir. Kristallendirme için ideal bir çözücü; bileşik ile reaksiyona girmeyen, kristalden kolaylıkla

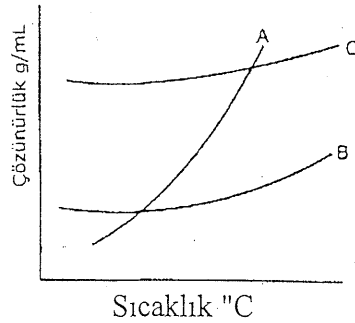
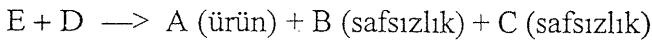
uzaklaştırılabilir uçuculukta olan, kaynama noktası kristallendirilecek bileşimin erime noktasından daha düşük, toksik ve yanıcı olmayan ve her şeyden önce maddenin sıcak iken çözüldüğü, soğuk iken çözünmediği bir çözücü olmalıdır.



X maddesinin A ve B çözücüsündeki çözünürlüğü

Şekildeki grafikte, X maddesinin A ve B çözücülerindeki çözünürlüğünün sıcaklıkla değişimini göstermektedir. X bileşiminin A çözücüsü içerisindeki çözünürlüğü sıcaklık ile doğru orantılı olarak değişmektedir. Buna göre X maddesinin kristallendirilmesinde A çözücüsünü kullanmak uygun olacaktır.

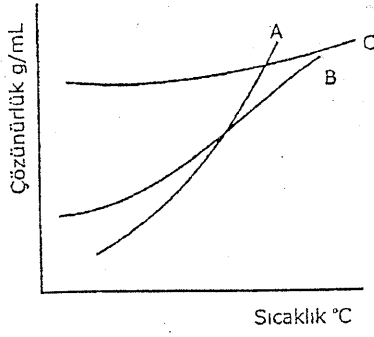
Uygun bir kristallendirme çözücüsünde aranan özelliklerden biri de ürünün çözünürlüğü sıcaklıkla artarken, istenmeyen safsızlıkları da ya sadece soğukta ya da sadece sıcakta çözmesidir. Aşağıdaki denkleme göre sentezlenen A maddesinin ve safsızlıkların uygun bir çözücü içerisindeki çözünürlüğünün sıcaklıkla değişim grafiğini göstermektedir.



A, B ve C maddelerinin çözünürlüğünün sıcaklıkla değişimi

Buna göre soğukta çözünmeyen, sıcakta iyi derecede çözünen C maddesi kristallendirmenin başlangıcında, çözelti soğuk iken süzülerek ayrılmalıdır, soğukta ve sıcakta yeterince çözünmeyen B maddesi de sıcakta süzülerek ortamdan ayrılır.

Ortamdaki maddelerin çözünürlük-sıcaklık grafiği Şekil 4.22'deki gibi ise, önce sıcaktaki çözünürlüğü iyi olan C maddesi soğukta süzülerek ayrılır, sonra benzer çözünürlükteki A ürünü ve nispeten daha az miktardaki B safsızlığı dikkatli bir şekilde kristallendirilirse birbirinden ayrılabilir.



Benzer çözünürlükteki A, B ve C maddelerinin çözünürlük-sıcaklık grafiği

Bilinen bir maddenin kristallendirmesi için, literatür bilgileri ya da kaynak kitaplardan yararlanılarak uygun kristallendirme çözücüsüne karar verilebilir. Eğer kristallendirme için uygun çözücü bilinmiyorsa ya da madde yeni ve literatür bilgileri mevcut değil ise, küçük miktarda çözücü ve madde kullanılarak uygun çözücünün belirlenmesi gerekir. Bunu sağlamak için küçük miktardaki (10-20 mg) katı bir deney tüpüne yerleştirilip üzerine birkaç damla çözücü ilave edilmelidir. Bileşiği soğukta çözmeyen, sıcakta çözen bir çözücü bulunduğu zaman, soğukta katının meydana gelip gelmediği kontrol edilmelidir. Bunun için deney tüpü buzlu su içine daldırılıp birkaç dakika beklenir. Katı oluşuyorsa, bu çözücüde maddenin tamamı kristallendirme için denenebilir. Deneyim kazanıldığı zaman bu testler çok hızlı yapılabilir ve çözücü seçiminde kullanışlı bir yoldur.

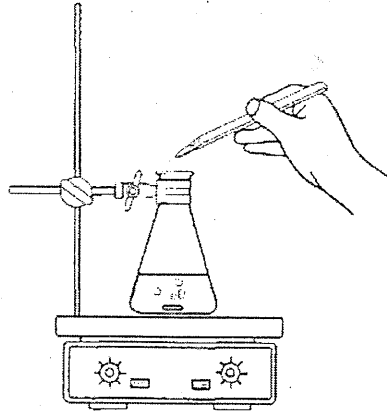
Çözücü seçimi her zaman kolay değildir, bazı teorik yaklaşımlar göz önüne alınarak uygun bir kristallendirme çözücüsü belirlenebilir. Organik katıların çözünürlüğü, çözücü ve çözünenin bağıl polarlıklarıyla çözünenin kristal yapısına bağlıdır. "Benzer benzeri çözer" yaklaşımıyla polariteleri birbirine yakın maddeler birbirini çözerler. Örneğin, hidrokarbonlar gibi polar olmayan bileşikler için hekzan ya da petrol eteri kullanılabilir, OH'grubu bulunduran polar gruplar için ise etanol gibi alkoller kullanılmalıdır. Polar çözücüler gerçekte daha iyi kristal verme eğiliminde olduklarından diğer grupların kristallendirilmesinde de tercih edilirler. Hazırlanmış tablolardan faydalanarak çözücü seçme, işlemleri kolaylaştırır. Organik ana grupların kristallendirilmesinde kullanılan çözücüler polarite artışına göre Tablo'da verilmektedir.

Kristallendirme için önerilen çözücüler

Bileşik Sınıfı	Önerilen Çözücü
Hidrokarbonlar	Hidrokarbonlar, toluen, eter
Eterler	Eter, diklormetan
Halojenürler	Diklormetan, kloroform
Nitriller	Esterler
Aldehit ve ketonlar	Alkol, Etil asetat, aseton, dioksan, glac. AcOH
Fenoller	Alkol, glasiyal AcOH, dioksan
Aminler, Alkoller, Asitler	Alkol, su
Tuzlar	Su

Kristallendirme için en uygun çözücü bulunduktan sonra, madde tartılarak bir beher ya da erlene konular, üzerine bir miktar çözücü eklenerek çözücünün kaynama noktası civarına kadar ısıtılır, madde çözünmez ise daha çok sıcak çözücü eklenir ve ısı yardımıyla katının çözünmesi

sağlanır. Katı maddeyi daha kolay ve az çözücü kullanarak çözmek için toz haline getirmek tercih edilen bir yoldur.



Ham ürünün sıcakta çözünmesi

Katıyı soğukta çözmeyen, fakat sıcakta çözen uygun bir kristallendirme çözücüsü bulunamamış ise, organik katıyı iyi ve kötü derecede çözebilen birden çok çözücünün oluşturduğu karışımlar tercih edilmelidir. Etil asetat ve heksandan oluşan bir karışım orta derecede polar birçok maddenin kristallendirilmesinde kullanılabilir. Çözücü karışımlarıyla kristallendirme tekniğinin uygulanması için iki ayrı yol vardır.

Kristallendirilmesi istenen katı bir erlene konular, üzerine çözücülüğü iyi olan çözücüden eklenerek ve karıştırılarak maddenin çözünmesi sağlanır. Çözünmeyen safsızlıklar mevcut ise, süzme ile ortamdan uzaklaştırılarak çözeltiye, pastör pipet yardımıyla bulanıklık görülünceye kadar damla damla zayıf çözücü ilave edilir ve çözelti kristallenmeye bırakılır.

İkinci yolda, katı maddenin üzerine zayıf çözücü eklenerek ısıtılır ve bir süspansiyon hazırlanır. Çözeltiye, berraklaştığı ana kadar kuvvetli çözücü ilave edilir ve kristallenmeye bırakılır. Bu yol uygulanmadan önce süspansiyon içerisinde, soğukta çözünmeyen safsızlıklar olup olmadığı kontrol edilmelidir. Tercih edilen çözücülerin kaynama noktaları mümkün olduğu ölçüde birbirine yakın olmalı ya da kuvvetli çözücünün kaynama noktası, zayıf çözücünün kaynama noktasından daha düşük olan bir sistem seçilmelidir.

Çözeltinin süzülmesi ve renksizleştirme

Kristallendirilecek maddeyi içeren sıcak çözeltide bir takım parçacıklar bulunabilir. Bu parçacıklar çözünmeyen safsızlıklar olabildiği gibi toz ve kağıt parçası da olabilir. Önceki bölümde ayrıntılı şekilde görüldüğü gibi çözelti sıcak iken süzülerek çözünmeyen kısmın uzaklaştırılması sağlanır. Süzme işlemi bu durumda normal şekilde, yapılmalı (Şekil 4.24), vakum kullanılmamalıdır.

Organik çözelti çoğu kez renkli safsızlıklar içerebilir. Tepkime esnasında ya da izolasyon işlemlerinde yükseltgenme ve yapı bozulmasından dolayı bu durum ortaya çıkabilir. Nitro ve siyano gibi gruplar ile azot-azot arasında çift bağ taşıyan polar özellikteki safsızlıklar kristallendirmeyi engellemez ve renksiz kristal verirse problem teşkil etmez, fakat kristaller tarafından adsorbe edilerek saf olmayan renkli bir ürün elde edilmiş ise bunların uzaklaştırılması gerekir. Renksizleştirme (decolorisation) olarak bilinen bu işlem sıcak çözeltinin aktif karbon ile muamelesidir. Çözeltiyi renksizleştirmek için katı maddenin kütlesinin %1-2'si oranında aktif karbon sıcak çözeltiye ilave edilir ve bir süre karıştırma ile ısıtmaya devam edilir. Renkliliğin

nedeni olan safsızlıklar aktif kömür tarafından adsorbe edilir ve organik bileşiğin bulunduğu renksiz çözelti süzülerek ayrılır.

Kristallendirmenin uygulanması

Bir erlen ya da balona süzülen sıcak çözeltinin üzeri alüminyum folyo ya da saat camı ile kapatılarak, çözeltiye dışarıdan maddelerin karışması önlenir ve kristallenmeye bırakılır. Kristallendirmede, çözeltideki madde ile kristal yapıdaki aynı madde arasında bir denge vardır. Madde kristallenmeye başladığı zaman denge kristal oluşumu yönüne kayar, bu arada çözeltide bulunan safsızlıklar sıvı fazdaki derişimin azalmasıyla kristallenmiş olsa bile tekrar sıvı faza dönerler.

Kristallendirme işleminde çözelti olabildiğince yavaş soğutulmalıdır, çözelti hızlı soğutulursa, safsızlıklar sıvı faza geçmeden hızla çoğalan kristaller arasında kalacaktır. Kristallerin saf ve büyük oluşmasını sağlamak için en uygun yol, sıcak çözeltiyi içeren balon ya da erlenin tahta masa gibi çabuk soğumayı engelleyecek bir zemine konulmasıdır. Kristallenme başladığı zaman çözeltinin buzdolabında tutulması iyi bir yoldur, bu şekilde maksimum miktarda kristal eldesi sağlanır. Kristallendirme için gerekli tüm işlemler yapılmasına rağmen kristal yerine yağ oluşumu gözlenebilir. Bu, maddenin aşırı derecede safsızlık bulundurduğu ya da maddenin erime noktasının, çözücünün kaynama noktasından düşük olduğu durumlarda görülür. Çözelti oda sıcaklığına getirildiği halde kristal meydana gelmemiş ise, kristallenmeyi başlatmak için aşağıdaki metotlardan birisi denenmelidir.

1. Çözeltinin içinde bulunduğu cam balon bir cam baget ile çizilerek pürüzlü bir yüzey oluşturulur. Kristallenme bu çizilen yüzey üzerinde başlar.
2. Çözeltiye birkaç tane aşı kristali ilave edilir, bu kristaller diğer kristallerin üzerinde oluşacağı bir çekirdek görevi yapar.
3. Çözelti aseton-katı karbondioksit banyosunda -78°C 'ye soğutulur ve cam balonun kenarı çizilerek oda sıcaklığına gelmesi için bırakılır. Bazı durumlarda sıvı azot ile -196°C 'ye soğutma yapılır, kristallenme yine de meydana gelmemiş ise çözücünün miktarı düşürülmelidir.
4. Çözeltinin içerisine katı CO_2 ilave edilerek soğuk bölgeler oluşturulur, kristallenme bu bölgelerden başlayabilir.

Bütün metotların denenmesine rağmen yine de kristallenme sağlanmamış ise; madde aşırı miktarda safsızlık bulundurmaktadır ve kromatografi gibi metotlarla saflaştırılmalıdır.

Kristallendirme sonucunda elde edilen kristaller çözeltiden süzülerek ayrılırlar. Süzme işleminden sonraki basamak, kristallerin yıkanarak çözücü safsızlıkların ortamdan uzaklaştırılmasıdır; kristallendirmede tek bir çözücü kullanılmış ise kristaller çok az ve soğuk çözücü ile yıkanmalıdır. Kristallendirmede çözücü karışımı kullanılmış ise yıkama için de aynı karışım kullanılmalıdır. Kristallerin süzülerek ayrılmasından geriye kalan çözeltide belirli bir miktarda madde bulunmaktadır. Sıvı fazdaki çözücü bir miktar uçurularak çözeltinin derişimi artırılır ve tekrar kristallenme sağlanır. Buna ikinci ürün denir ve birinci üründen daha az saftır. Bu nedenle birinci ve ikinci ürünler saflık kontrolünden geçirilmeden birleştirilmemelidir.

Kristallerin Kurutulması

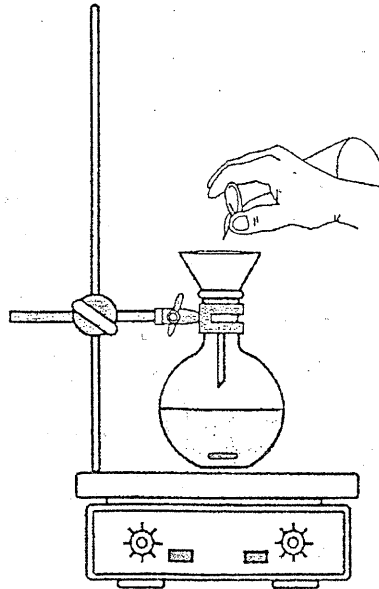
Kristallendirilen katı madde yıkanıp süzildikten sonra kurutulup tartılmalıdır. Bu işlemler yapılmadan tartılması, analiz edilmesi ya da herhangi bir reaksiyonda kullanılması hatalı sonuç

verir. Kurutma işlemleri için en basit teknik açık havada kurutmaktır. Kristallenen madde, süzgeç kağıdına yayılarak saat camı üzerine yerleştirilir ve açık havada kurumaya bırakılır. Kuruma hızı katının kristallendiği çözücünün fiziksel özelliklerine bağlıdır, buharlaşma hızı çok ise, kuruma doğru orantılı olarak hızlı olur. Kurutma için diğer bir yol ise kristallerin etüvde kurutulması olup, açık havada kurutmaya göre daha hızlı ve etkili kurutma sağlanır. Dikkat edilecek en önemli noktalardan birisi kurutmanın yapılacağı sıcaklığı belirlemektir. Genel bir eğilim olarak etüvün sıcaklığı, maddenin erime noktasının yaklaşık 50°C altında olmalıdır. Çözücünün buharlaşma hızını artırmak için diğer bir yol ise katının vakumlu bir desikatöre konulması ve su trompu ya da daha yüksek vakumla çözücünün uzaklaştırılmasıdır. Kurutulması istenen kristal NMR analizinde kullanılacak ise, çözücünden gelen sinyalleri önlemek için kurutmanın yüksek vakumda yapılması gerekir.

Kristallendirmede madde miktarı çok küçük ise, normal kristallendirme ve sonrasında gerçekleştirilen süzme işlemleri sırasında maddenin büyük bir kısmı kaybolur. Örneğin 5 g'lık bir kristallendirmede 50 mg'lık kayıp çok değildir, fakat 100 mg'lık bir örnek düşünüldüğünde yarısı kaybolmuş demektir. Bu durumda kristallenecek madde, küçük bir deney tüpü içerisinde uygun bir çözücüde çözünür. Pastör pipetin uç kısmına bir parça pamuk konularak süzülen çözelti, bir diğer tüpe aktarılarak normal ya da karışık çözücü tekniğiyle kristallendirilir, çok az çözücü ile yıkanan kristaller aynı tüp içinde kurumaya bırakılır.

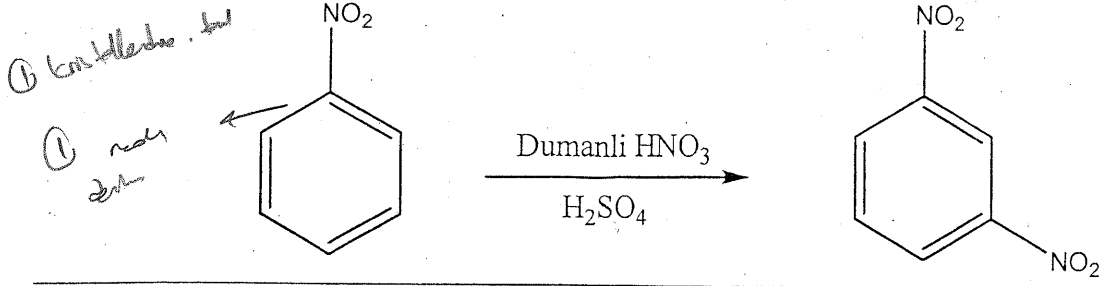
Kristallendirmede çözücünün kristalden kolaylıkla ayrılmasını sağlayabilen ve Craig tüpü olarak bilinen özel düzenekler de kullanılabilir. Bilinen şekilde Craig tüpünde kristallendirme tamamlandıktan sonra özel cam tapa takılır ve boş bir santrifüj tüpüne konur. Santrifüj işleminden sonra Craig tüpü ters çevrilerek katı ve çözelti birbirinden ayrılır, daha sonra Craig tüpü hafifçe süzgeç kağıdının üzerine vurularak kristaller elde edilir.

Çözünürlük özellikleri birbirine çok yakın maddelerin kristallendirme ile birbirinden ayrılması oldukça zordur. Bu durumda fraksiyonlu kristallendirme olarak bilinen ve iki farklı maddeyi tekrar tekrar kristallendirerek maddelerden birisini çözeltide, diğerini katıda zenginleştirerek ayırma metodu tercih edilmelidir. Kromatografik teknikler yardımıyla benzer çözünürlükteki yapılar birbirinden ayrılmasına rağmen özellikle diastereoizomerik tuzların ayrılmasında bu yola başvurulur.



M-DİNİTROBENZEN SENTEZİ VE KRİSTALİZASYONU

Reaksiyon:



MA: 123g/mol ; d=1,196 g/ml

168 g/mol

K.N: 210-211°C

E.N: -

89-90°C

- Kimyasallar:**
- 1.913 g (1.6ml) nitrobenzen
 - 3.5 ml derişik H₂SO₄
 - 2.5 ml dumanlı nitrikasit

Gerekli Malzemeler: 50 ml yuvarlak dipli balon; su banyosu, geri soğutucu, süzgeç kağıdı, erlen, huni.

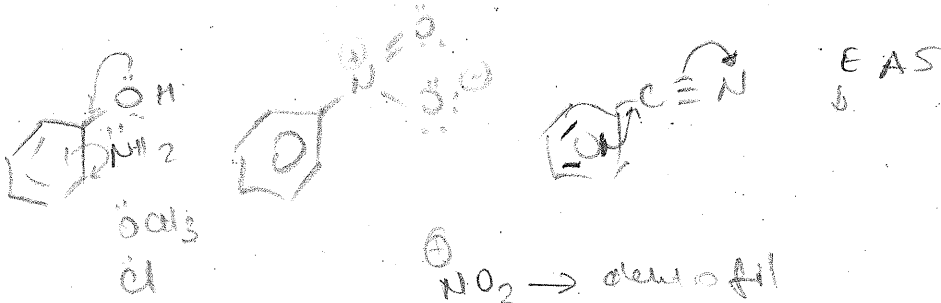
Deneyin Yapılışı:

- 3.5 ml derişik H₂SO₄ 50 ml lik yuvarlak dipli bir balona konur ve üzerine yavaşça dıştan musluk suyu ile soğutulurak 2.5 ml dumanlı nitrikasit ilave edilir.
- Bu asit karışımına 1.913 g (1.6ml) nitrobenzen damla damla çeker ocak altında, balon dıştan soğutulurak ilave edilir..
- Balona bir geri soğutucu takılıp sık sık çalkalanarak su banyosu üzerinde 30 dak. ısıtılır.
- Karışım soğutulur ve içinde 10g. Buz bulunan bir behere kuvvetlice karıştırılarak dökülür.
- Katılaşan m-dinitrobenzen tromptan süzülür ve su ile yıkanır.
- Ham ürün 20ml etilalkolden kristallendirilir.

Sorular:

- Kristallendirme nedir, hangi amaçla nasıl uygulanır?
- Kristallendirme çözücüsünde dikkat edilmesi gereken hususlar nelerdir?
- Bu reaksiyonda dumanlı nitrik asit kullanılmasının nedeni nedir?

nitrolama reakt. zor old. için fazla miktarda nitron gerek
gerektiğinden dumanlı HNO₃ kullanılır.
erlen dno = 101,66g



.....DENEY RAPORU

Deneyin Adı:	
Adı ve Soyadı:	Tarih:/2011
Numarası:	Deney Nosu:
Kaynaklar: 1.	
2.	
3.	
Reaksiyon Denklemi:	
M.A.:	
<u>Kimyasallar</u>	Miktarları (..... mol)
1.	
2.	
3.	
4.	
5.	
<u>Deney Düzenekleri:</u>	<u>Şekilleri:</u>
1.	
2.	
3.	
4.	
5.	
<u>Deneyin Yapılışı:</u>	
% Verim:	k.n.= veya e.n.=
<u>Reaksiyon Veriminin Hesaplanması:</u>	
<u>Teori ile ilgili sorular:</u>	
1.	
2.	
3.	

Sentezlenen Bileşiklerin ¹H NMR ve IR Dataları:

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

Deneyin Teslim Tarihi:.....

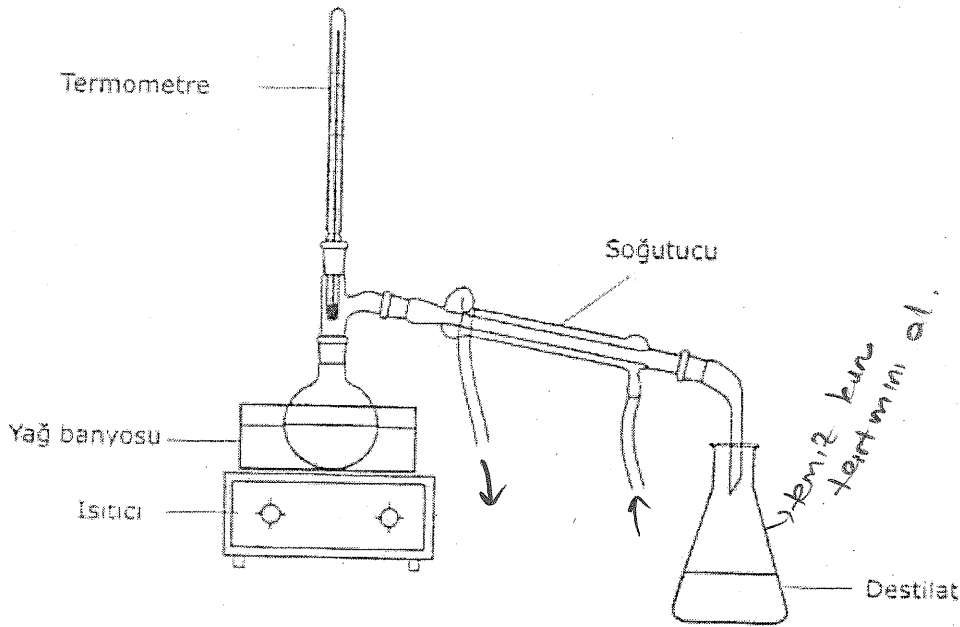
Sorumlu Öğr. Elem. ve

İmzası:.....

DENEY:2

BASİT DESTİLASYON

Organik laboratuvarlarında yaygın olarak tercih edilen basit destilasyon sistemi ,aşağıdaki şekilde gösterildiği gibi ısıya dayanıklı ve uygun rodaj büyüklüğündeki cam malzemelerin bir araya getirilmesiyle kurulur:Düzenegi oluşturan parçalar vazelin ya da tercihen-silikon grease ile muamele edilerek birleştirilmeli ve destilat toplama balonu yerine takılmadan önce tartılmış olmalıdır.Kullanılan cam malzemelerin büyüklüğü destile edilecek karışımın miktarına uygun olarak seçilmelidir. Destilasyon boyutu ne olursa olsun destilasyon balonunun hacmi ,destiel edilecek materyal hacminin en az 1,5 katı büyüklükte olmalıdır.



Basit destilasyon düzenegi

Destilasyon işlemini gerçekleştirebilmek için ,önce destile edilecek sıvı destilasyon balonuna bir huni yardımıyla transfer edilir,balon içerisindeki sıvı hacminin,balonun hacminin 2/3'sini geçmemesine dikkat edilmelidir.Atmanın engellenmesi ya da diğer bir ifade ile kaynamanın düzenli olmasını sağlamak amacıyla aşağıdaki tetkitle yapılamlıdır.

- 1-Manyetik ısıtıcı/karıştırıcı üzerine doğrudan yerleştirilen dibi düz balon içerisindeki sıvının karıştırılması
- 2-Manyetik ısıtıcı /karıştırıcı üzerine yerleştirilen yağ banyosu ile sıvının ısıtılarak karıştırılması
- 3-Mantolu ısıtıcı ya da hot plate üzerine yerleştirilen balonun içerisine birkaç tane kaynama taşı atılarak sıvının karıştırılması
- 4-Ortası delik mantolu ısıtıcının, manyetik karıştırıcı üzerine oturtularak sıvının ısıtılması ve karıştırılması

Buharın sıcaklığını ölçebilmek için ,üçlü bağlantı parçasına uygun şekilde termometre yerleştirildikten ve gerekli tüm parçalar birbiriyle birleştirildikten sonra soğutucuya su girişi

sağlanır ve destilasyon balonu ısıtılır. Sıcaklık, destile edilecek materyalin kaynama noktası biliniyorsa hızlı, bilinmiyorsa yavaş yavaş artırılır.

Kaynama noktası düşük sıvıların ayrılmasında ısıtma işleminin, su banyosu ya da su buharı, kaynama noktası yüksek sıvıların destilasyonunda ise elektrikle ısıtılan yağ banyosu kullanılarak gerçekleştirilmesi en uygun yoldur. Bek alevi ile ısıtma yangın tehlikesi taşıdığı için, mantolu ısıtıcılar ise sıcaklık kontrolü zor olduğu için sıvı sıvı karışımlarının ayrılmasında tercih edilmez.

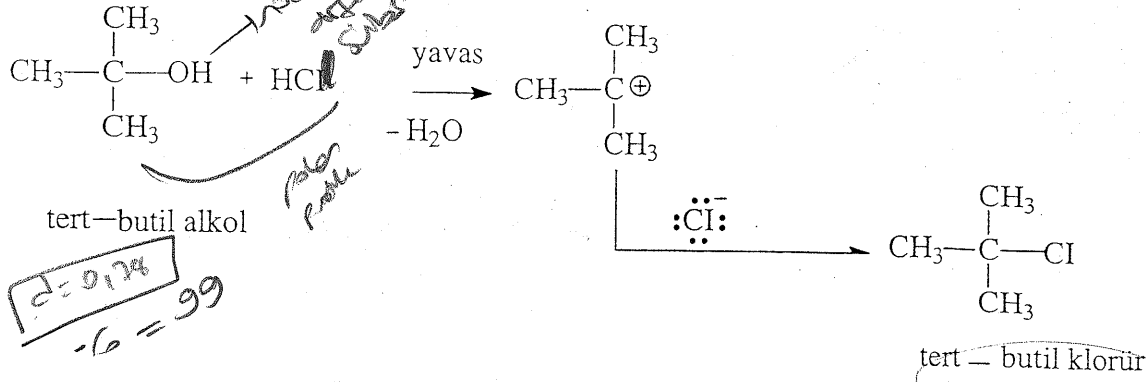
Basit destilasyon, aralarında en az 80 °C'lik kaynama noktası farkı bulunan sıvıların birbirinden ayrılmasında kullanılır. Bu metod genel olarak % 80-95 oranında saf olan sıvıların safsızlıktan kurtarmak için kullanılır. Destilasyon işleminde termometredeki sıcaklık yavaş yavaş artmaya başladığı zaman, düşük kaynama noktalı safsızlıklar buharlaşır ve soğutucud toplanmaya başlar. Termometrede okunan sıcaklık sabit kaldığı andan itibaren ana fraksiyon toplanabilir. Bu durum göz önüne alınarak toplama balonunda ilk safsızlıklar toplanmamalıdır. Ana fraksiyon alındıktan sonra yüksek kaynama noktalı safsızlıklar destilasyon sonunda balonda kalır ve sıvı saflaştırılmış olur. Destilasyon balonundaki sıvı hiçbir zaman kuruluğa kadar buharlaştırılmamalıdır. Destilasyon balonunun içinde kalan yüksek kaynama noktalı materyal aşırı derecede ısıtılırsa şiddetli şekilde bozunma olabilir.

Eğer kaynama noktaları birbirinden oldukça farklı iki sıvının destilasyonu yapılıyorsa termometredeki sıcaklık sık sık okunmalıdır. Sıcaklık değiştiği anda toplama balonu değiştirmeli, sıcaklık değişimi süresince sıvı bu balonda toplanmalıdır (karışık fraksiyonlar). Sıcaklık sabit kalınca diğer bir balon kullanılmalıdır.

Basit destilasyon tekniğinin kullanıldığı yerlerden birisi de organik çözücülerin saflaştırılmasıdır. Organik çözücüler genellikle satın alındığı şekilde kullanılırlar. Reaksiyon şartları için susuz ya da nemsiz ortamlar gerekiyorsa çözücüler kimyasal tekniklerle saflaştırılmalıdır. Bu durumda düşük ve kaynama noktalı safsızlıkların yanında su da uzaklaştırılmalıdır. Bunun için destilasyon balonuna su çekici bir madde ilave edilir ve çözücü bu madde üzerinden destile edilir. Her çözücü için farklı su çekici maddeler kullanılır, hangi maddenin ne çeşit çözücüler için verimli olduğu literatürlerden bulunabilir. Sürekli olarak taze ve saflaştırılmış çözücüye ihtiyaç varsa bu sistemde inert bir gaza (azot, helyum) ihtiyaç vardır ve elde edilen saf çözücü hiçbir zaman açık hava ile temas ettirilmemelidir

TERT-BUTİL KLORÜR SENTEZİ

Reaksiyon denklemi:



MA: 74.12

92.57

K.N: 82°C

51°C

Kimyasallar: 1-tert-butil alkol 12ml

2-der.HCl çözeltisi 80 ml

3-doymuş NaHCO₃

Gerekli Malzemeler: Basit destilasyon düzeneği, ayırma hunisi

Denevin Yapılışı:

50 ml'lik bir ayırma hunisine 3g tert-butil alkol ve 10 ml der.HCl çözeltisi ilave edilir. Ağzı kapatılmamış ayırma hunisi yaklaşık bir Dakka yavaşça 1 dak.döndürülür ve sonra kapağı kapatılıp ters çevrilir, musluğu açılarak aşırı basıncın dışarı çıkması sağlanır. Ara musluk açılarak 4 dak.çalkalanır. Daha sonra ayırma hunisi spor halkasına takılır ve faz ayrılması gözlenir. Alttaki sulu faz atılır ve organik faz 1/4 ml doymuş NaHCO₃ çözeltisi ile çalkalanır. aynı işlem tekrar yapılip alttaki faz atılır. Üstteki faz tert-butil klorür fazı 3 ml saf su ile yıkanarak yine alttaki faz uzaklaştırılır ve üstteki faz basit destilasyon düzeneğine alınır

Sorular:

1. Ayırma hunisi düzeneğinin çalışma prensibi nedir?

2. NaHCO₃ neden kullanılır?

fazla HCl uzaklaştırarak iuv. NaHCO₃

$m = k \cdot d \cdot v$
 $m = 0,99 \cdot 0,74 \cdot 4$
 $m = 3,35$

$M = 5 \text{ dl}$
 $2M = 299,078,0$

$v = 32 \text{ ml}$

$3g = 9,199,70, v$
 $v = 13 \text{ ml}$

$0,851$
 $0,99$

$23 + 1 + 12 + 48$
 60
 61
 23
 84
 84

$m = k \cdot d \cdot v$
 $6 = 0,99 \cdot 0,74 \cdot v$

$74,12 \text{ g/mol}$
 6 g
 $99,57 \text{ g/mol}$
 x

$x = 749$

$\Delta v_{\text{verim}} = \frac{0}{7} \times 10 = 3,35$
 $\frac{3,35}{749} = 0,45$

$\Delta v_{\text{teorik}} = 4 \text{ ml}$

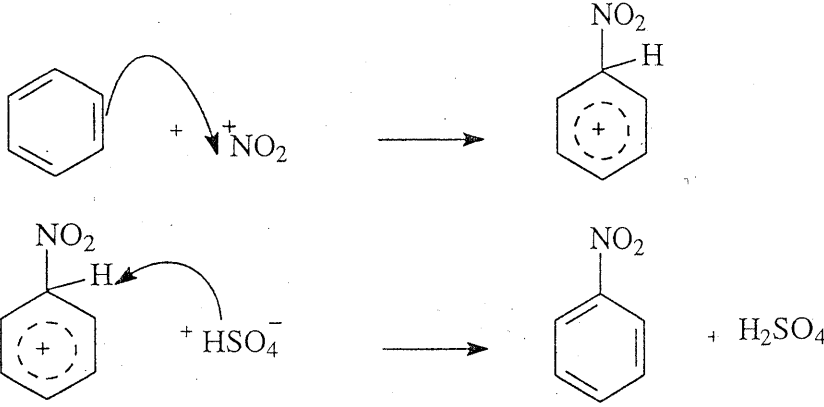
$m = k \cdot d \cdot v$
 $= 0,99 \cdot 0,74 \cdot 4$
 $\times 4 \text{ ml}$
 $m = 3,379$

DENEY RAPORU

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

NİTROBENZEN SENTEZİ

Reaksiyon denklemi:



MA: Benzen(78.11g/mol)

Nitrobenzen(123.06g/mol)

K.N: 80.1°C

210.9°C

Kimyasallar: 1- H₂SO₄

2- HNO₃

3- Benzen

4-CaCl₂

Gerekli Malzemeler: 150 ml'lik balon, ayırma hunisi, su banyosu.

Deneyin Yapılışı:

1. 2.5 ml.'lik sülfirik asit 100 ml'lik balona konup üzerine yavaş yavaş çalkalayarak 2 ml derişik nitrik asit ilave edilir. Bu sırada ısınan asit karışımı musluk dıştan musluk suyu ile soğutulur. Sonra üzerine 1.8 ml benzen yavaş yavaş ve çalkalayarak ilave edilir. Bu karışım sırasında sıcaklık 50-60 °C aşmamalıdır. Şayet sıcaklık artarsa benzen ilavesine ara verilip balon dıştan soğuk su ile soğutulmalıdır.

2. Bundan sonra balona bir geri soğutucu takılır ve su banyosu üzerinde 45 dakika ısıtılır. reaksiyon süresi boyunca karışım ara ara karıştırılır. Sonra karışım 20 ml soğuk su içine dökülür sonra bagetle karıştırılır beherin dip kısmına nitrobenzen inmeye başlar üsteki kısım dekante edilir. Sonra beherdeki karışım ayırma hunisine alınır alt kısımdaki nitro benzen alınır içine 0.5 gr CaCl₂ ilave edilir. Şayet emülsiyon oluşmuş ise nitrobenzen berrak olmazsa bir süre su banyosunda ısıtılır. Daha sonra nitrobenzen CaCl₂ den ayrılarak destile edilir.

Sorular: 1. EAS reaksiyonu nedir? Benzenin nitrolama reaksiyon mekanizmasından bahsediniz?

2. Reaksiyonda sülfirik asit neden kullanılır?

3. CaCl₂ kullanılmasının amacı nedir?

Deneyin Yapılışı:

% Verim:

k.n.=

veya

e.n.=

Reaksiyon Veriminin Hesaplanması:

Teori ile ilgili sorular:

1.

2.

3.

4.

Sentezlenen Bileşiklerin ¹H NMR ve IR Dataları:

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

Deneyin Teslim Tarihi:.....

Sorumlu Öğr. Elem. ve

İmzası:.....

DENEY RAPORU

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

Deneyin Yapılışı:

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

Reaksiyon Veriminin Hesaplanması:

Teori ile ilgili sorular:

1.

2.

3.

4.

Sentezlenen Bileşiklerin ¹H NMR ve IR Dataları:

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

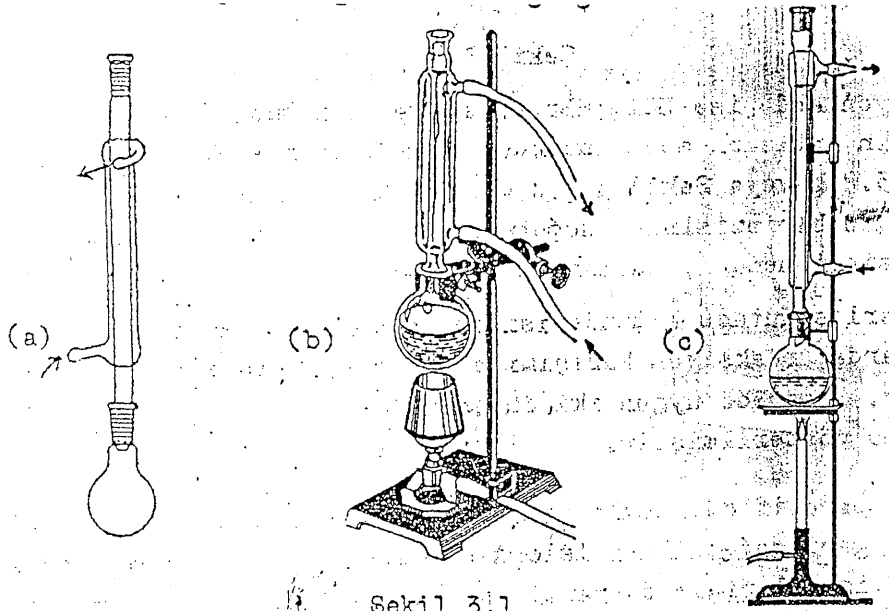
Deneyin Teslim Tarihi:.....

Sorumlu Öğr. Elem. ve İmzası:.....

DENEY 3:

GERİ SOĞUTMA

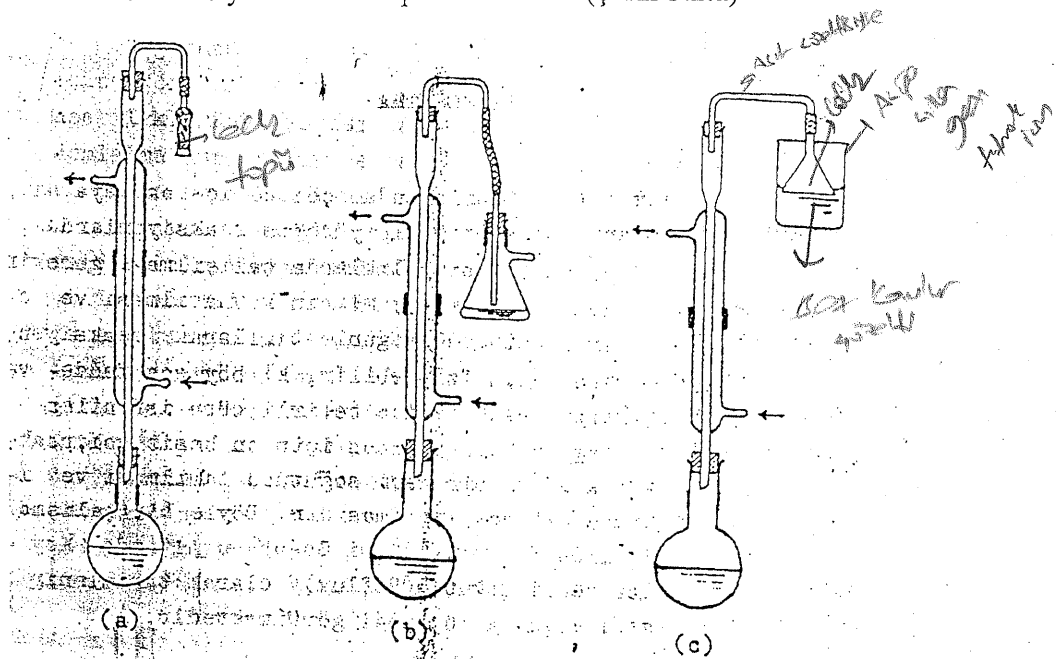
Organik kimya laboratuvarında, çözücü veya sıvı haldeki karışımların ısıtılması ile yürüyen reaksiyonlarda, çoğu kez, belirli ve yüksek sıcaklıklarda çalışılması gerekir. Bu amaçla, sıvı çözelti veya karışımların kaynatılması ve oluşan buharların bir soğutucuda yoğunlaştırılarak reaksiyon kabına yeniden dönmesi yolu izlenebilir, ki böylece ^{amaç:} madde ve çözücü kaybı olmaksızın reaksiyonun belirli süre istenilen sıcaklıkta devamı sağlanabilir. Bunun için en basit yol, reaksiyon kabının ağızına düşey bir geri soğutucu takılması ve ısıtmanın bu soğutucu altında yapılmasıdır. Böyle bir çalışma "Geri Soğutucu Altında Isıtma", "Geri Soğutucu Altında Kaynatma" veya kısaca "Geri Soğutma(Reflux)" olarak tanımlanır. Aşağıda birkaç geri soğutucu düzeneği görülmektedir.



Şekil 3.1

y = v sulu
kaynat
düşey
sıcaklık
gasi
soğutucu

Bazı çalışmalarda reaksiyon karışımının nemden korunması gerekir, ki bu durumda geri soğutucunun üst kısmına bir kalsiyum klorür tüpü takılmalıdır (Şekil 3.2.a)



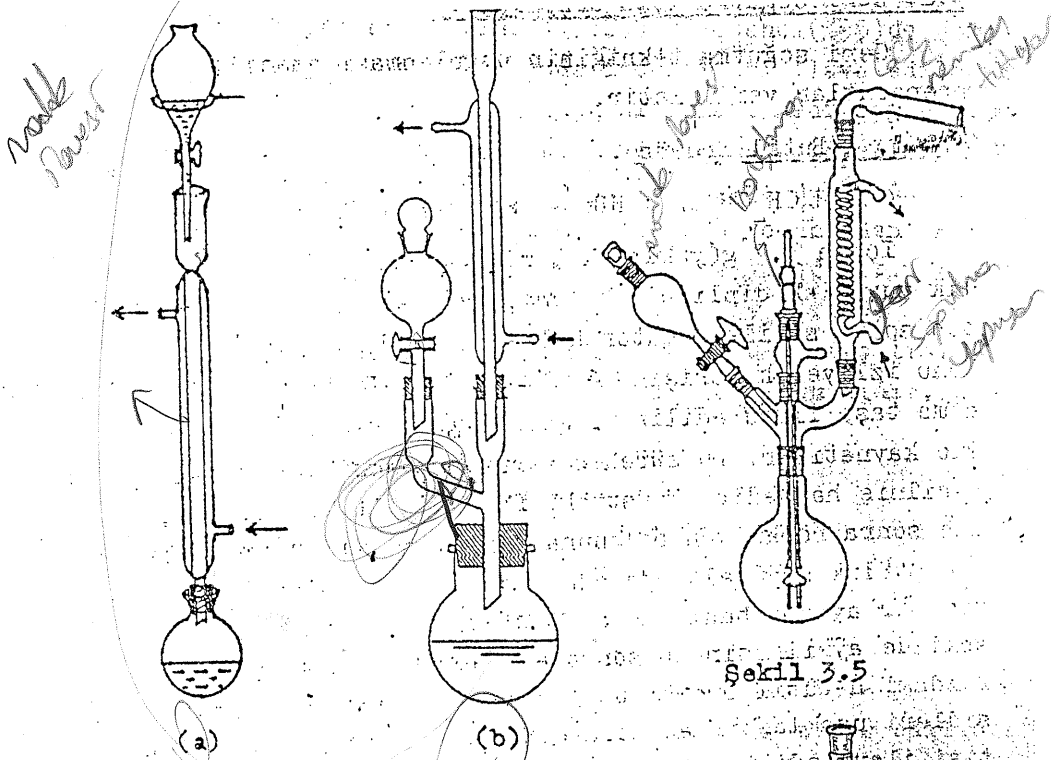
Şekil 3.2

Acil soğutma
CaCl₂
gasi
kaynatma
ısıtma

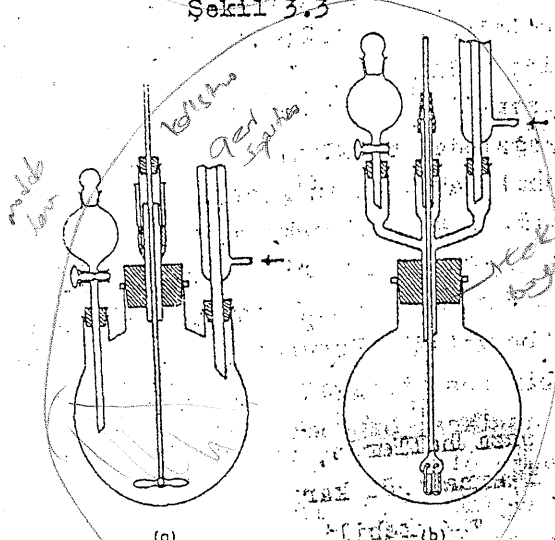
Bazı reaksiyonlarda ise HCl, HBr veya SO₂ gibi suda çözünebilen gazların intişarı söz konusudur ve bunların adsorbsiyonu için Şekil 3.2.b veya Şekil 3.2.c deki düzenekler kullanılır, ki bunlardan birincisinde soğutucuya bağlı tüp erindeki sıvı seviyesinin hemen yukarısında tutulmalıdır.

Geri soğutucu altında ısıtma işlemleri sırasında bazı durumlarda reaksiyon karışımına bir sıvının ilave edilmesi gerekir. Bu amaca uygun iki düzenek Şekil 3.3.a ve Şekil 3.3.b de gösterilmiştir.

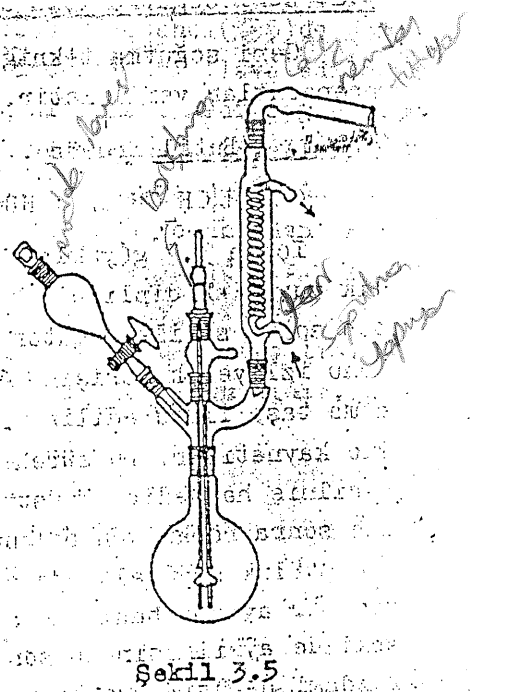
Preparatif çalışmalarda, bazı hallerde, reaksiyon karışımının geri soğutulması işlemi sırasında karıştırma ve sıvı ilavesi işlemlerinin de yapılması gerekebilir. Bu durumlarda üç boyunlu balonların veya üç boyunlu adaptörlerin kullanılması gerekir ki bu amaca yönelik birkaç düzenek Şekil 3.4 de ve Şekil 3.5 de gösterilmiştir. Şekil 3.6 da ise sıcaklık kontrolünün ve sıvı ilavesinin gerektiği bir geri soğutma işlemi görülmektedir.



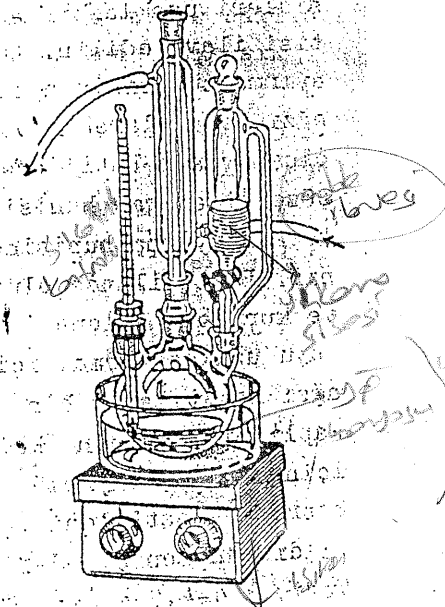
Şekil 3.3



Şekil 3.4



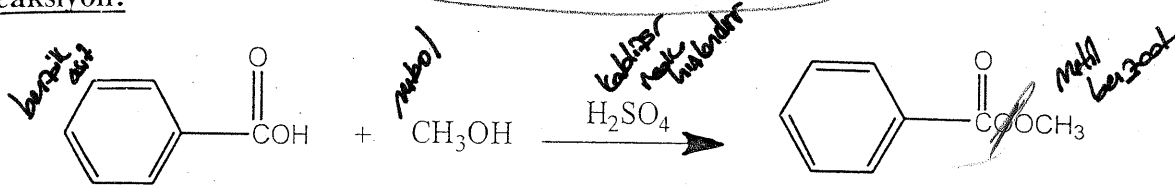
Şekil 3.5



Şekil 3.6

METİL BENZOAT SENTEZİ

Reaksiyon:



MA: 122 g/mol(Benzoik asit) 32g/mol(metanol) 152 g/mol(metil benzoat)

K.N: 149°C (benzoik asit) 46.6 °C (metanol) 198-199 °C(metil benzoat)

- Kimyasallar:**
- 1.5 g Benzoik asit 5 g (0.04 mol)
 2. 15 ml metanol *çözücü*
 3. H₂SO₄ → *kablaşır, nem tutucu*
 - 4.25 ml %10'luk NaHCO₃ → *asitleri nötralleştirme için*
 5. CaCl₂ → *nem tutucu*
 6. dietil eter → *ekstraksiyon çözücüsü*
 7. NaCl → *fazları ayırmak için (sulu fazı doyurmak için) organik fazı sabitlemek için*

Gerekli Malzemeler: 100 ml yuvarlak dipli balon; geri soğutucu sistemi; ayırma hunisi;erlen;evaporatör

Denevin Yapılışı:

- 1.5 g Benzoik asit ve 15 ml metanol 100 ml'lik tek boyunlu bir balona konulur.Karışım buz banyosunda soğutulduktan sonra karışımın üzerine 1,5 ml der. H₂SO₄ ilave edilir.
- 2.Balon içine birkaç kaynama taşı atılır ve geri soğutucu takılarak 75 dakika geri soğutucu altında kaynatılır.
- 3.Soğutulan çözelti içerisinde 25 ml su bulunan ayırma hunisine alınır ve balon 25 ml dietil eterle yıkanarak ayırma hunisine ilave edilir.Ayırma hunisi çalkalanır ve fazların ayrılması beklenir.
- 4.Sülfürik asit ve metanol içeren su fazı atılır,organik faz ~~suyla 25 ml su ve~~ reaksiyona girmeyen benzoik asiti uzaklaştırmak için 25 ml %10'luk NaHCO₃ çözeltisi ile ekstrakte edilir.
5. ~~organik faz doygun NaCl çözeltisi ile yıkanır ve bir erlene alınarak üzerine CaCl₂ ilave edilerek 10 dakika beklenir.~~ → *2 dk*
- 6.Karışım süzgeç kağıdından süzülür ve ~~5 ml eter ile yıkanır~~. Elde edilen berrak organik fazın çözücüsü evaporasyonla uzaklaştırılır.
7. ~~Saf metil benzoat basit destilasyon düzeneği kurularak destile edilir.~~ (verim yaklaşık 3.2-3.6 g)

Sorular:

1. Geri Soğutma ne amaçla yapılır?
2. H₂SO₄ ne amaçla kullanılır?
3. Verim hesabı hangi bileşik üzerinden yapılır?
4. %10'luk NaHCO₃ ne amaçla kullanılmıştır?
5. Metanol kaçınıcı bir alkoldür? *evet*

$$\begin{array}{r} 100 \\ 25 \\ \hline \end{array} \quad \begin{array}{r} 10 \\ * \\ \hline \end{array}$$

X = 25 ml
f. NaHCO₃

Lehimli sızdırmazlık banyosuna soğutulmuş

.....DENEY RAPORU

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

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

Reaksiyon Veriminin Hesaplanması:

Teori ile ilgili sorular:

- 1.
- 2.
- 3.
- 4.
- 5.

Sentezlenen Bileşiklerin ¹H NMR ve IR Dataları:

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

Deneyin Teslim Tarihi:.....

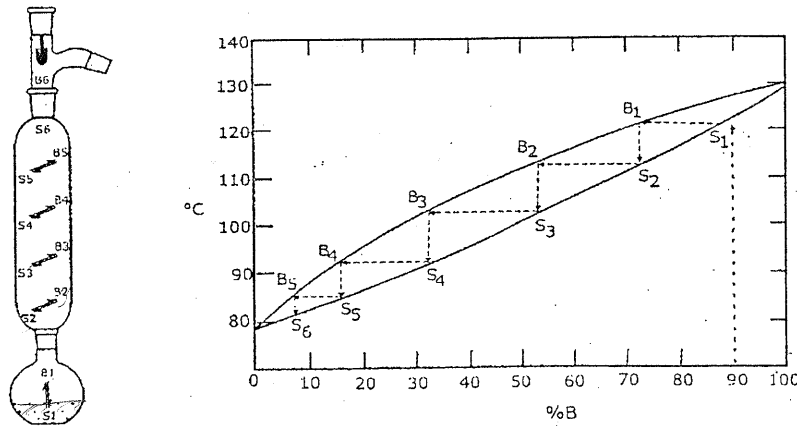
Sorumlu Öğr. Elem. ve
İmzası:.....

DENEY 4:

FRAKSİYONLU DESTİLASYON

Basit destilasyon ile kaynama noktaları arasında 80°C 'den daha çok fark bulunan uçucu sıvılar birbirinden ayrılabilir. Kaynama noktası farkı daha az olan sıvıları basit destilasyon tekniği ile tek seferde ayırmak oldukça güçtür. Bu güçlük, sıvılar yeterince saflıkta elde edilinceye kadar basit destilasyon tekniği tekrar edilerek çözülebilir. Fakat bu teknikle sıvıların ayrılması zaman alıcı ve sıkıcı bir iş olduğundan pratikte fraksiyonlu destilasyon tekniği ile sıvıların ayrılması gerçekleştirilir.

Fraksiyonlu destilasyonun nasıl gerçekleştiğini açıklayabilmek için kaynama noktaları farkı 80°C 'den az olan iki sıvı maddeden oluşan (k.n. 80°C , %10 A ve k.n. 130°C , %90 B) karışımını fraksiyonlama kolonu kullanarak ayırmaya çalışalım. Şekil 4.10'daki diyagrama göre karışım 122°C 'ye ısıtılırsa karışımdaki sıvı ile buhar arasında bir denge kurulur ve dengedeki buhar (B1) sıvıya göre A maddesi, sıvı da (S1) B maddesi yönünden daha zengindir. Fraksiyonlama kolonunda yukarı doğru çıkan buhar, kolondaki soğuk yüzey ile ısı değişimi yaparak yoğunlaşır. Oluşan S2 sıvısı ile B1 buharının %A ve %B bileşimleri aynıdır. Sisteme ısı uygulandığı sürece daha çok buhar oluşur ve kolondan yukarı tırmanır. Buhar ile sağlanan ısı transferi S2 sıvısını buharlaştırır (B2) bu durumda sıcaklık 113°C 'dir. Kolondan yukarı doğru ilerleyen buhar soğuk bir bölgeye gelince tekrar yoğunlaşarak (S3) sıvısını oluşturur ve bu sıvı da B3 ile dengededir. Diyagramdan görüleceği gibi B1, B2 ve B3 buharlarında daha uçucu olan A maddesi yüzdesi artmaktadır. Isı verildiği sürece buharlaşma ve yoğunlaşma işlemi devam ederek S6 ile dengede olan B6 elde edilecektir. Bu durumda A maddesi %100 civarındadır, 80°C 'taki B6 soğutucuda yoğunlaşarak saf olarak ayrılacaktır, bu işlem destilasyon balonunda A maddesi kaldığı sürece devam edecek ve termometredeki sıcaklık 80°C olacaktır. A maddesi tümüyle uzaklaştırıldığı zaman B maddesi destile edilmeye başlanacak ve termometredeki sıcaklık aniden 130°C 'yi gösterecektir.



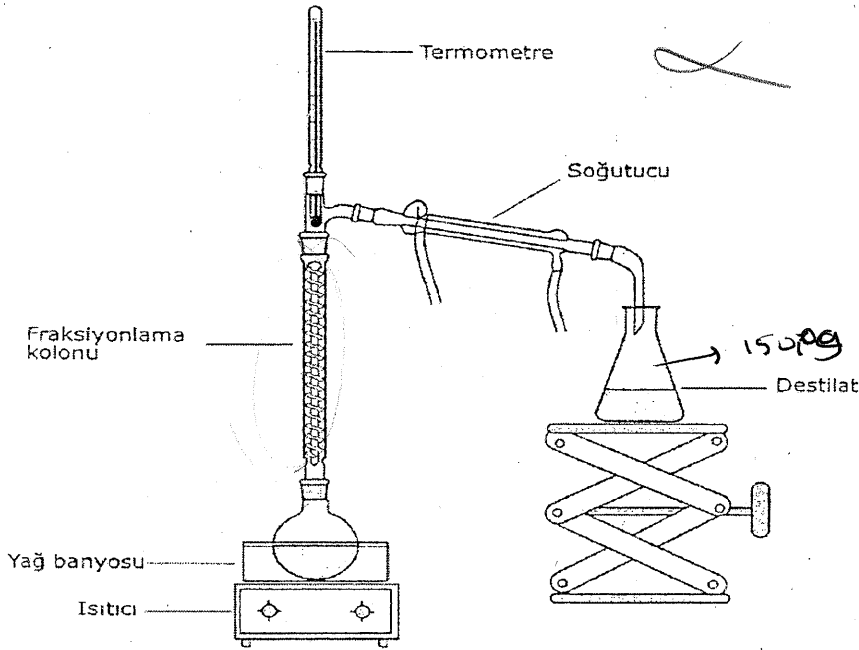
Şekil 4.10 Sıvı-buhar faz diyagramı (Palleros, 2000)

Tekniğin basit destilasyondan farkı Şekil 4.11'de görüldüğü gibi destilasyon balonunun üzerinde fraksiyonlama kolonunun bulunmasıdır. Fraksiyonlama kolonunun tam olarak dik (90°) olması ve ısı kaybına karşı izole edilmesi gerekir. Fraksiyonlama kolonundaki ısı kaybını engellemek amacıyla yaygın olarak tercih edilen yöntemlerden birisi; kolonu, parlak kısım içe gelecek şekilde alüminyum folye ile sarmaktır. Bir diğer yol ise kolonun ısıtma bandı ile sarılarak ısıtılmasıdır. Farklı fraksiyonları toplamak amacıyla üçlü ya da dörtlü toplama balon sistemi soğutucuya takılır. Düşük basınç altında gerçekleştirilen fraksiyonlu destilasyon gözönüne alındığı

zaman, toplama balonlarının vakum kapatılmadan değiştirilebilmesi bu sistemin en büyük avantajlarından biridir.

Sabit kaynama noktalarına sahip olan karışımlara "Azeotropik Karışımlar" adı verilir. Azeotropik karışımların kaynama noktaları gibi bileşimleride dış basıncın değişmesi ile değişir. Oysa ki saf maddelerin dış basınçları değiştiği zaman kaynama noktaları değiştiği halde bileşimleri sabit kalır. Azeotropik karışımların birçoğunun kaynama noktası her bir bileşenin kaynama noktasından daha düşüktür (Minimum Kaynama Noktalı Karışımlar). Daha aza sayıdaki azeotropik karışımların ise kaynama noktası her bir bileşenin kaynama noktasından daha yüksektir (Maksimum Kaynama Noktalı Karışımlar).

Organik Bileşiklerin İzalasyonu ve Saflaştırılması



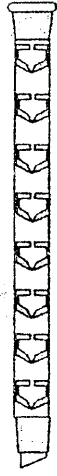
Şekil 4.11 Fraksiyonlu destilasyon düzeneği

Organik kimya laboratuvarlarında farklı şekilde tasarlanmış fraksiyonlama kolonları kullanılır. Bu tip kolonlarda Şekil 4.12'de görüldüğü gibi yoğunlaşma-buharlaştırma prosesinin meydana geldiği geniş bir yüzey mevcuttur. Verimlilik, yüzey alanının ve ısı iletkenliğinin artışına paralel olarak arttığı gibi, fraksiyonlama kolonunun boyuna ve paketleme yapısına da bağlıdır.

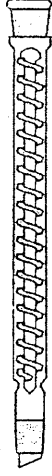
İki sıvının saf olarak birbirinden ayrılması büyük ölçüde kaynama noktaları arasındaki farka ve fraksiyonlama kolonunun verimine bağlıdır. Kolonun verimliliği genel olarak, bir teorik tabakanın tek bir basit destilasyona eşit olduğu teorik tabaka sayısı ile açıklanır. Buna göre n teorik tabakaya sahip bir kolon, n basit destilasyona eşittir. Aralarında 20-30°C fark olan iki karışımı (1:1 oranında) ayırmak için 3-4 teorik tabakalı bir kolona ihtiyaç duyulur. Laboratuvarlarda kullanılan kolonlar amaca uygun olarak değişmekle birlikte genellikle 2-15 teorik tabakalıdır. Örneğin, 20-25 cm boyundaki, cam boncuklarla doldurulmuş bir kolonun verimliliği 8-9 teorik tabakadır ve birbirinden 20°C farklı sıvılar bu kolonla kolaylıkla ayrılabilir.

Fraksiyonlama kolonlarından ayırma gücü en yüksek olan döner bantlı kolonlar olup aralarında 0,5°C'lik fark bulunan sıvıları bile ayırma gücüne sahiptir.

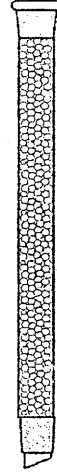
221
118
103



(a) Vigreux



(b) Döner bantlı



(c) Cam boncuklu

Şekil 4.12 Fraksiyonlu destilasyonda kullanılan kolon tipleri a. Vigreux; b. Döner bantlı; c.

Cam boncuklu

Fraksiyonlu Destilasyona Örnekler

Bunun için aşağıdaki karışımlar ve bunlara ilişkin fraksiyon aralıkları örnek olarak verilmiştir.

a) Benzen-Toluen (1:1)

- I 80°-85°
- II 86°-91°
- III 92°-99°
- IV 100°-106°
- V Kalıntı

b) Metanol-Su (1:1)

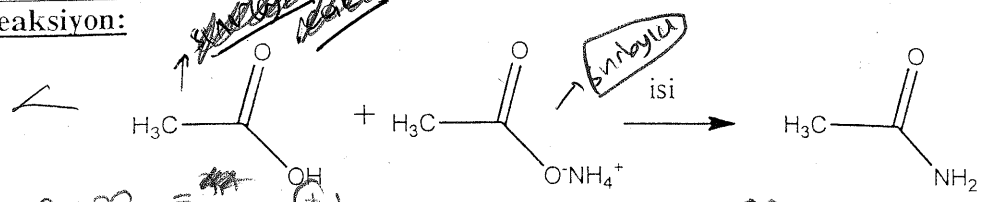
- I 64°-70°
- II 71°-80°
- III 81°-90°
- IV 91°-95°
- V Kalıntı

$n = 2.14 \text{ mol}$
 $\Rightarrow 1.99, 1.05 \cdot 8 \text{ ml} = 8.316$

ASETAMİD ELDESİ

SONU
 SONU

Reaksiyon:



destilasyon istenir

MA:	60 g/mol	77 g/mol	59 g/mol
K.N:	117-118°C	136°C	221°C
E.N:	-	-	81°C

Kimyasallar: 1. 7.7 g Amonyum asetat 7.7g (0.1 mol) *7.7 g*
 2. 8 mL susuz Asetik asit

Gerekli Malzemeler: 50 ml yuvarlak dipli balon, gömleklili ısıtıcı, destilasyon sistemi

Deneyin Yapılışı:

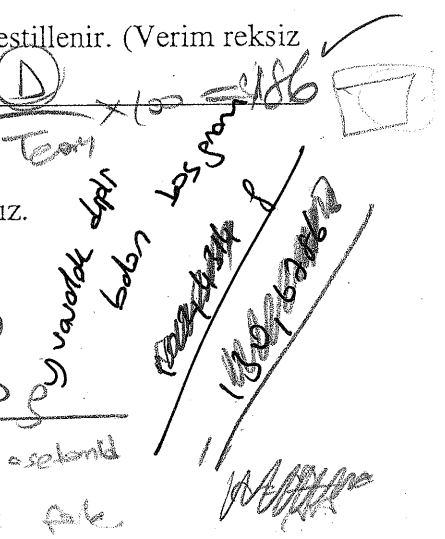
- 7.7 g amonyum asetat ve 8 mL susuz asetik asit 50 mL'lik yuvarlak dipli destilasyon balonuna konularak gömleklili ısıtıcı üzerinde fraksiyon kolunu içerisindeki buharlar fazla yükselmeyecek şekilde reaksiyon karışımı hafifçe kaynatılarak 1 saat ısıtılır.
8. Bir saatlik ısıtmadan sonra ısıtma hızı artırılarak su ile asetik asidin yavaş ve düzenli olarak ayrılması sağlanır.
9. Sıcaklık 110°C'ye kadar yükseldiğinde uzun süre bu sıcaklıkta sabit kalır ve destilasyona 8.5 mL destilat toplanıncaya kadar devam edilir. *maddenin içindeki suyu çıkararak*
10. Reaksiyon balonunda bulunan saf haldeki ham ürün hemen hemen asetamitten ibarettir ve miktarı 6.8 g'dır. *120-220°C*
11. Asetamidin büyük bir kısmı 215°C'de olmak üzere 195-230°C'de destillenir. (Verim reksiz asetamid için 5.7 g'dır.) *7-8 g*

Sorular:

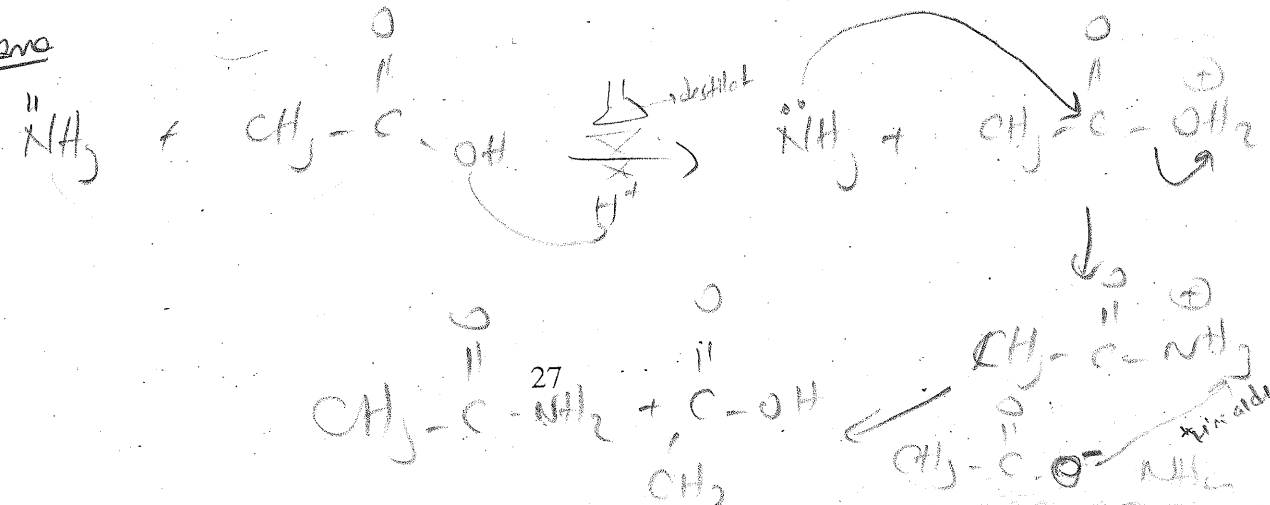
1. Reaksiyonda kullanılan asetamidin elde edilmesinin mekanizmasını yazınız.
2. Reaksiyonda ayrılan grup kimdir?
3. Fraksiyonlama kolundaki ısı kaybını önlemek için neler yapılabilir?

Madde + balon = 107,0660
 her bir = 110,9850

- x Dikkatli yazınız.
- x Düzenli yazınız.
- x basit destilasyon ile fraksiyonlu destilasyonu ayırtınız.



Mekanizma



Sentezlenen Bileşiklerin ¹H NMR ve IR Dataları:

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

Deneyin Teslim Tarihi:.....

Sorumlu Öğr. Elem. ve İmzası:.....

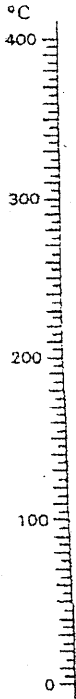
DENEY 5:

DÜŞÜK BASINÇTA(VAKUM) DESTİLASYON

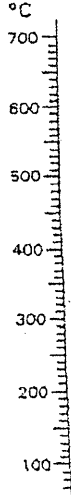
Düşük basınçta destilasyon ya da vakum destilasyonu olarak bilinen teknik, kaynama noktaları çok yüksek olan ya da kaynama noktasında dekompoze olabilen sıvıların destilasyonunda kullanılır. Organik sıvıların pekçoğu yüksek sıcaklıkta dekompoze olduğu için, genel bir kural olarak kaynama noktası 150°C 'den daha yüksek organik yapıların destilasyonu vakum altında gerçekleştirilmelidir. Düşük basınç hem basit destilasyon hem de fraksiyonlu destilasyon sistemlerinde kullanılabilir.

➤ Organik bileşiklerin izolasyonu ve saflaştırılması

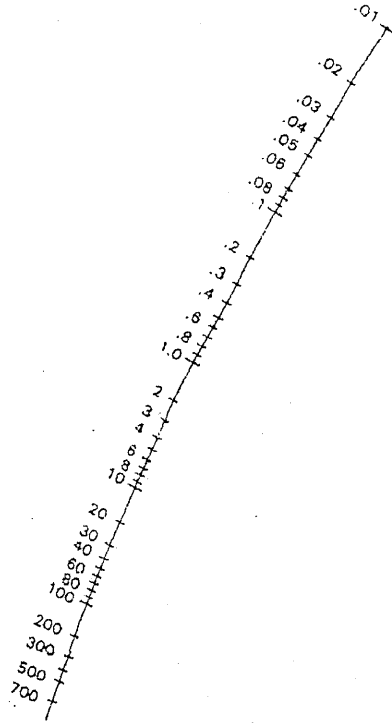
Gözlenen
Kaynama Noktası



760 mmHg ya
düzeltilmiş
kaynama noktası



Basınç
P mmHg



Basınç düzeltme cetveli (nomograf)

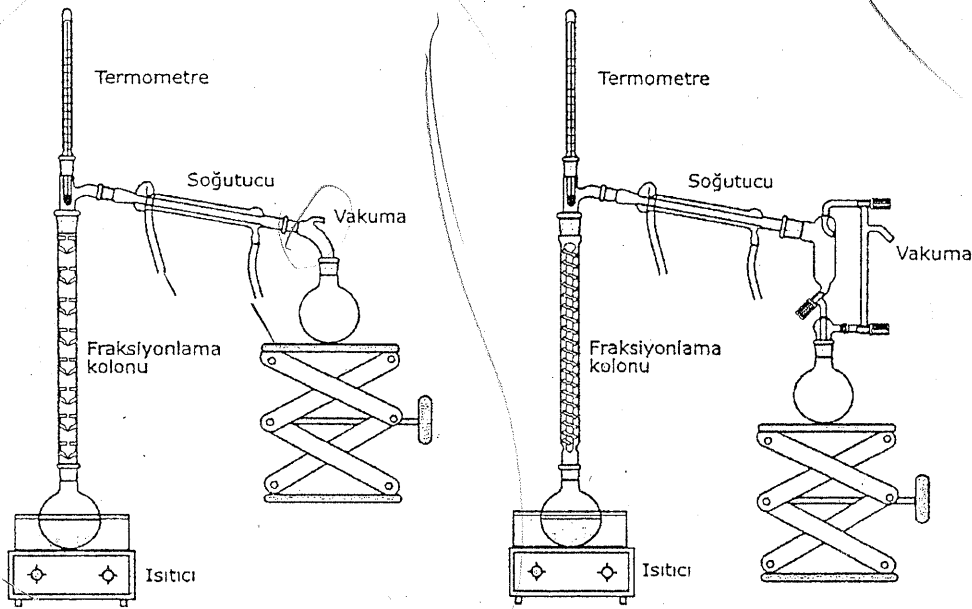
Vakum altında destilasyona başlamadan önce dikkat edilecek en önemli konulardan birisi hangi basınçta kaynama noktasının ne olacağı, ya da kaynama noktasını uygun bir seviyeye çekebilmek için ne kadarlık bir basınç azalmasına ihtiyaç duyulduğuna karar vermektir. Genel bir kural olarak basıncın yarıya düşürülmesiyle kaynama noktası da yaklaşık 20°C kadar azalır. Laboratuvarlarda yaygın olarak musluğa takılarak çalışan su trompu tercih edilir ve sağladığı vakumun basıncı yaklaşık 10-20 mmHg'dir. Su trompu yardımıyla herhangi bir maddenin kaynama noktası normalden $80-100^{\circ}\text{C}$ aşağıya kadar düşürülebilir. Daha düşük basınca ihtiyaç duyulduğu zaman vakum pompaları tercih edilir. Kullanılan basınca göre sıvının kaynama noktasının ne olacağı yukarıda görülen nomograf yardımıyla büyük doğrulukla tahmin edilebilir.

Vakum destilasyonu için aşağıda gösterilen düzeneklerden herhangi birisi kullanılabilir.

1) Düzeneği oluşturan cam parçaların çatlak olup olmadığı kontrol edilmeli ve basınç kaybını

3) önlemek için, birleştirilmeden önce rodajlar silikon gres ile hafifçe yağlanmalıdır. Basıncı ölçmek amacıyla bir manometre, düzenek ile vakum arasına yerleştirilmelidir. 4) Düzenegin oluşturulmasında kırılma ve çatlama için dibi yuvarlak balon, sıçrama ve atmaların neden olacağı etkileri azaltmak için ise Claisen adaptörü tercih edilmelidir. 5) Vakum altında çalışılırken kesinlikle kaynama taşı kullanılmamalı, gerekirse bunun yerine ince kapiler (0,5 mm çaplı) destilasyon balonuna yerleştirilmelidir. Destile edilecek materyal havanın atmosferinden etkilenen bir madde ise kapiler azot tüpüne bağlanmalıdır. Vakum destilasyonundaki diğer işlemler basit destilasyondaki gibidir; farklılık destilasyon bitiminde ısıtıcının kapatılması ve cam malzemeler oda sıcaklığına eriştikten sonra vakumun serbest bırakılmasıdır.

Su ile çalışan vakum kullanıldığı zaman, suyun sisteme girmesini önlemek için yıkama şişelerinden oluşan bir tuzak sistemi, su trompu ile düzenek arasına yerleştirilmelidir. Vakum altında fraksiyonlu destilasyon aşağıda görülen düzeneklerden birisi kurularak gerçekleştirilir.



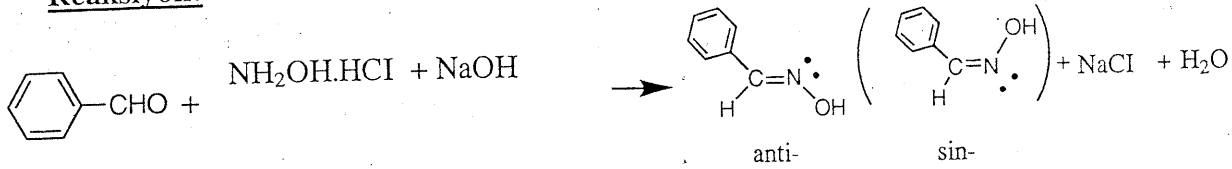
Düşük basınçta destilasyon düzenekleri

✓ Vakum destilasyonu nedir? ✓
 D-iznek ✓
 Destilasyon
 D-iznek kurulumu, direkt edilmesi gerektirir ✓

Aşu

SİN- VE ANTİ- BENZALDOKSİM SENTEZİ

Reaksiyon:



MA: 106g/mol (benzaldehit)

121g/mol (benzaldoksım)

KN: 179°C (benzaldehit)

122-124°C (benzaldoksım)

Kimyasallar: 1. 1.4g NaOH

1.4g (0.035 mol)

2. 2.1g Benzaldehit

2.1g (0.020 mol)

3. 1.5g NH₂OH.HCl

1.5g (0.021 mol)

4. Yeteri kadar NaHCO₃ ve Na₂CO₃5. MgSO₄ → kurutucu

6. Eter ve HCl gazı

Gerekli malzemeler: 25ml'lik erlen, tuz-buz banyosu, vakum destilasyonu sistemi, süzgeç kağıdı, sinterlenmiş cam süzgeç.

Deneyin yapılışı:

Sin-benzaldoksım eldesi

- 25 ml'lik bir erlene 1.4g NaOH 'in 4ml sudaki çözeltisi ve 2.1g benzaldehit konur. Sonra erlene 1.5g NH₂OH.HCl karıştırılarak parça parça katılır. Bu işlem sonucu karışım ısınır (40°C banyosu) alınır.
- Isınan karışım soğuyunca kristal halde Na türevi ayrılır, yeteri kadar su konarak berrak bir çözelti elde edilir ve çözeltiliye doygunluğa kadar NaHCO₃ katılır ve sin-benzaldoksımın renksiz emülsiyonu ayrılır.
- Ayrılan emülsiyon eterle çekilir, eterli çözelti MgSO₄ ile kurutulur ve vakum destilasyonuyla damıtılır. Sin-benzaldoksım elde edilir. Kn: 122-124 °C (12 Torr). Verim: %50.

Anti-benzaldoksım eldesi

- Anti benzaldoksimi hazırlamak için yaklaşık 1g sin-benzaldoksım 8 ml mutlak eterde çözülür ve çalkalıyarak içersinden HCl gazı geçirilir ve anti-benzaldoksımın hidroklorür kristalleri ayrılır.
- ayrılan kristaller trompta sinterleşmiş cam süzgeçten süzülür ve kristaller bir behere alınır ve üzerleri örtülecek şekilde eter ilave edilir. Sonra gaz çıkışı bitene kadar karışıma derişik Na₂CO₃ çözeltisi çalkalıyarak katılır.
- Eterli çözelti ayrılır, susuz MgSO₄ ile kurutulur, eterli çözelti vakum desikatöründe kristallendirilir. Sonra süzgeç kağıtları arasında yağı alınan kristaller eşit hacimde eterde çözülür ve petrol eteri (kn: 60-80°C) katılarak kristallendirilir. En: 130°C. Verim: %70.

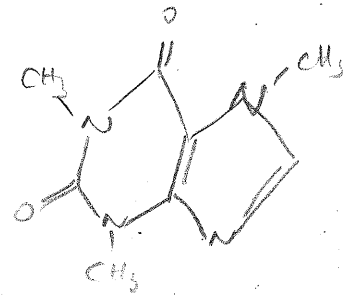
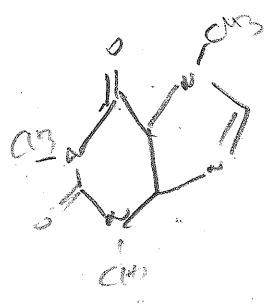
Sorular:

1. Hangi benzaldoksım daha kararlıdır?
2. HCl gazı nasıl elde edilebilir?
3. MgSO₄ ne için kullanılmıştır?
4. Basınçla kaynama noktası arasındaki ilişki nedir?
5. Hangi durumlarda vakum destilasyonuna başvurulur?

Sentezlenen Bileşiklerin ¹H NMR ve IR Dataları:

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

Deneyin Teslim Tarihi:.....
Sorumlu Öğr. Elem. ve İmzası:.....



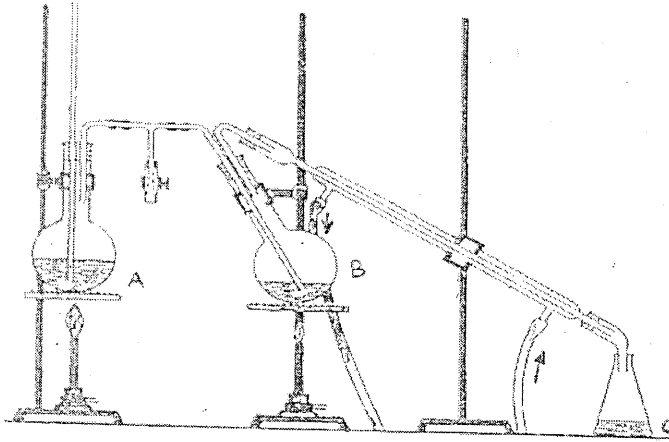
DENEY-6

SU BUHARI DESTİLASYONU

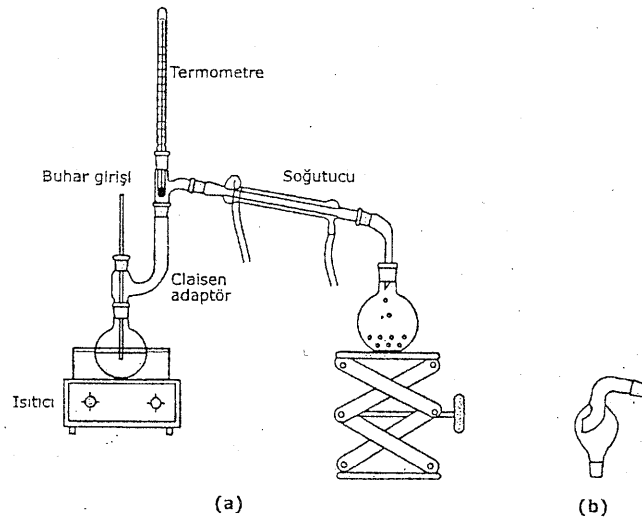
Su ile karışmayan uçucu sıvılar su ile birlikte destile edilerek saflaştırılabilirler. Burada geçerli olan yöntem ve prensipler birbiriyle karışan sıvıları ayırmadaki yöntem ve prensiplerden farklıdır. Normal destilasyonun aksine her bir bileşen ayrı ayrı toplam basınca katkıda bulunur. Böylece buhar fazındaki toplam basınç, her bir bileşenin o sıcaklıktaki ayrı ayrı buhar basınçları toplamına eşit olur.

$$P = P_A^{\text{saf}} + P_B^{\text{saf}}$$

Buhar basınçlarının toplamı dış basınca eşit olduğu zaman ise karışım kaynamaya başlar. Bu durumda termometrede okunan sıcaklık, her iki bileşenin kaynama noktalarının altında bir değerdir. Örneğin toluen (k.n. 110.8°C) - su (100°C) karışımı yaklaşık 80.5°C'de kaynar. Su buharı destilasyonu parfümeri endüstrisinin ana maddelerinden birini oluşturan uçucu yağların elde edilmesinde yaygın olarak kullanılır.



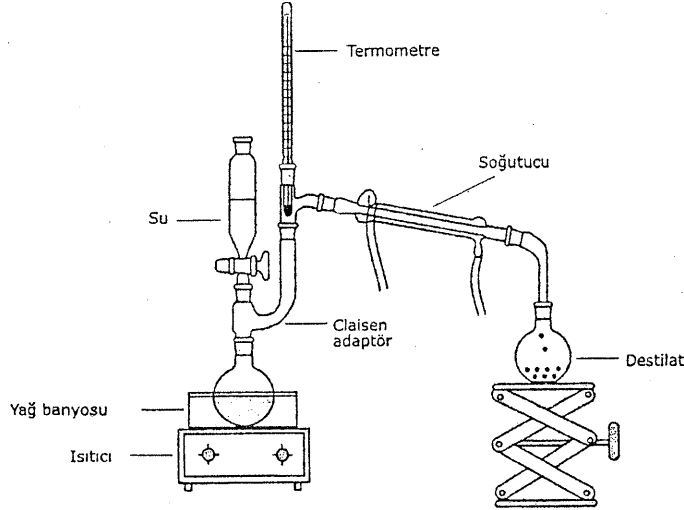
Şekil.4.15



Şekil 4.16 a. Su buharı destilasyon düzeneği b. Özel parça

Su buharı destilasyonunu uygulamak için en emin yollardan birisi dışarıda elde edilen buharın destilasyon balonunun içerisinden geçirilmesidir. Endüstriyel boyutta uçucu yağların

üretimi bu prensibe dayanarak gerçekleştirilir. Bu teknik için Şekil 4.16'da görülen düzeneğe kullanılır. Fakat Şekil 4.16b'de görülen özel parça destilasyon balonu ile kondenser arasında bağlanırsa daha iyi sonuç alınır. Bu parçanın sağladığı avantaj, destilasyon balonundaki sıvının kabarak soğutucuya gitmesini önlemektir. Buhar destilasyonu sırasında sıcaklık sabit kalır, dolayısıyla termometreye ihtiyaç yoktur. Organik maddenin ayrılıp ayrılmadığı toplama balonunda görülen iki ayrı fazın varlığından anlaşılır. Destilasyon sona erdiği zaman su ve organik madde ayırma hunisi yardımıyla birbirinden ayrılır.



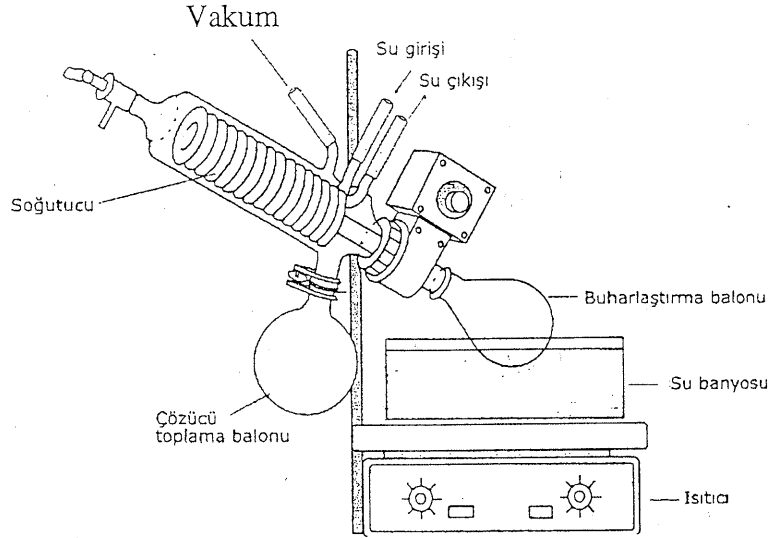
Şekil 4.17 Su buharı destilasyon düzeneği

Su buharı destilasyonu için kolay bir yol da organik karışım ve suyu destilasyon balonuna yerleştirip basit destilasyonu uygulamaktır. Su ve organik materyal birlikte destile olup toplama balonunda toplanacaktır. Şekil 4.17 bu metodun uygulanmasında kullanılan düzeneği göstermektedir. Su buharı destilasyonunun avantajlarından birisi de su ve organik maddenin düşük sıcaklıkta destile edilmesidir. Örneğin, su ve benzenin birlikte destilasyonu 69°C 'de gerçekleşir. Fakat ayrı ayrı destile edildikleri zaman su için 100°C , benzen için ise 80°C 'lik bir sıcaklık gereklidir. Bu yöntem uçucu yağların eldesi için uygun olmayabilir, çünkü uçucu yağ karışımında bulunan ester grupları sulu ortamda hidrolize uğrayabilirler.

DÖNER BUHARLAŞTIRICI (RÖTARY EVAPORATOR)

Organik Kimya Laboratuvarlarında en sık kullanılan kimyasal yapıların başında çözücüler gelir. Herhangi bir tepkimenin gerçekleştirilmesinde, ekstraksiyon işlemlerinde ya da bir maddenin kromatografi ile ayrılmasında çözücülere ihtiyaç duyulur. Her bir işlemin sonunda ortamdaki çözücünün uzaklaştırılması gereklidir. Döner buharlaştırıcı, içerisinde nisbeten uçuculuğu az ya da hiç uçucu olmayan yapıları bulunduran çözeltilerden, uçucu özelliğe sahip çözücülerin düşük basınç altında hızla uzaklaştırılması için dizayn edilmiştir. Düzeneğin çalışma prensibi düşük basınçta gerçekleştirilen destilasyon ile hemen hemen aynıdır. Tek ve en önemli farklılık çözücünün uzaklaştırılması esnasında destilasyon balonunun sürekli dönmesidir. Bu işlem ile sıçrama riskini azaltma ve çözücünün uzaklaştırılma oranını artırma gibi iki önemli fonksiyon yerine getirilir. Dikey ve eğimli soğutucu modellerinin yanında buhar sıcaklığını gösterebilen dijital göstergeli pek çok rotary evaporatör dizayn edilerek kullanıcıların hizmetine sunulmuştur. Laboratuvarlarda yaygın olarak kullanılan bir model Şekil 4.18'de verilmiştir.

Döner buharlaştırıcıyı oluşturan tüm parçalar, metal bir spora tutturulmuş, motor kısmına bağlı cam bir boru yardımıyla sabit şekilde tutulur. Dibi yuvarlak ya da armut biçimindeki rodajlı uzaklaştırma balonu, içerisinden buharın geçtiği ve aynı zamanda dönmeyi sağlayan bu cam boruya bağlanır. Uzaklaştırma balonundan gelen çözücü buharları cam borudan yukarı doğru çıkarak spiral soğutucuya gelir. Su trompu gerekli vakumu sağlayacak şekilde soğutucunun gövdesine bağlanır ve vakum soğutucunun en üst kısmındaki bir cam vana ile kontrol edilir. Yoğunlaşan çözücü, dibi yuvarlak ve düzenekten ayrılmayı kolaylaştıran özel şilifli bir balonda toplanır. Motor birimi uzaklaştırma balonunun istenilen hızda dönmelerini sağlayacak şekilde dizayn edilmiştir. Uzaklaştırma balonunun su banyosuna indirilmesi ve banyodan çıkarılması el ile ya da bir asansör yardımıyla gerçekleştirilir.



Şekil 4.18 Rotary evaporatör (Harvwood et al. 1989)

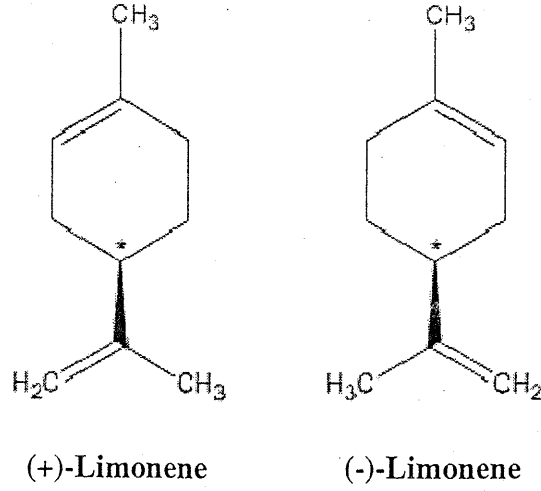
Evaporasyon işlemi sırasında su trompu ile sağlanan düşük basınç, uzaklaştırma balonunun evaporatöre bağlı kalmasını sağlar. Fakat nadir de olsa basınç değişikliğinden dolayı uzaklaştırma balonunun su banyosuna düştüğü görülür; ilave tedbir olarak balonların sisteme bağlı kalmasını sağlayan bağlantı parçaları kullanılabilir. Uzaklaştırılması istenen çözücünün miktarına bağlı olarak farklı rodajlardaki uzaklaştırma balonları evaporatöre genişletme-daraltma adaptörleri kullanılarak bağlanabilir.

Evaporatör ile çalışmaya başlamadan önce soğutucuya su verilir ve su trompunun bağlı olduğu su kaynağı sonuna kadar açılarak düşük basınç oluşması sağlanır. Uzaklaştırma balonuna, hacminin 2/3 ünü geçmeyecek şekilde çözelti ilave edilerek evaporatöre bağlanır. Soğutucunun üst kısmında yer alan vana kapatılarak sistem düşük basınca bağlanmış olur, bu arada motor yardımıyla uzaklaştırma balonu döndürülerek karıştırma sağlanır. Evaporatöre bir manometre bağlı ise basınç değişimi gözlenir, manometre yoksa sesin değişiminden vakumun oluştuğu gözlenir. Uzaklaştırma balonunda köpürme ya da atma görülürse karışım kontrolsüz kaynamaya başlamış demektir, geçici olarak vana biraz açılarak hava girişi sağlanır ve tekrar kapatılır. Evaporasyon istenilen şekilde başladığı zaman uzaklaştırma balonu su banyosuna daldırılır ve gerekirse suyun sıcaklığı artırılır. Eter ve petrol eteri gibi düşük kaynama noktalı çözücülerin uzaklaştırılmasında tercihen soğuk su banyosu kullanılmalıdır.

Çözücünün tamamı uzaklaştırıldıktan sonra sırasıyla uzaklaştırma balonunun su banyosundan çıkarılması, dönüşünün durdurulması ve su banyosuna düşmesini engellemek için elle tutularak vananın açılıp vakumun bırakılması gereklidir.

R-Limonen İzolasyonu

Molekül Şekli:



MA: 136.23 g/mol K.N: 175-185 °C

Kimyasallar: 1. Kloroform 50 mL

Balon + su = 106,5345
2. MgSO₄

Balon = 106,5184 g
Balon + su = 151,9693 g

Gerekli Malzemeler: Su buharı destilasyon düzeneği, 5 adet portakal, ayırma hunisi, 250 mL'lik beher yada erlen, huni.

Deneğin Yapılışı :

1. Portakal kabukları soyularak dış kısmındaki renkli kısımları küçük kısımlara ayrılır ve 250 mL'lik balona koyulur.
2. Balon içeriğine 100 mL destile su ilave edilerek destilasyon düzeneği kurulur ve balon ısıtılmaya başlanır.
3. Destilasyon işlemine soğutucudan hiçbir yağlı damla gelmeyinceye kadar devam edilir. Beherde toplanan karışım ayırma hunisine alınır ve 2 defa 50 mL kloroform ile ekstrakte edilir.
4. Organik fazlar bir behere alınır ve susuz MgSO₄ ile kurutulur. Organik fazın süzülmesinden sonra çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur. Elde edilen ekstrakt birden fazla bileşen taşıdığı için saflaştırılması gerekir. (R)- Limonen saf olarak vakum altında fraksiyonlu destilasyon ile elde edilebilir.

Sorular:

1. Su buharı destilasyonu hangi tür maddelere uygulanır?
2. Deneğin ekstraksiyon işlemi neden kloroform kullanılmıştır?
3. MgSO₄ neden kullanılmıştır?
4. Ayırma hunisi ile ayırma hangi esasa dayanır?
5. Deneğin kullanılan destilasyon işlemine alternatif başka bir kimyasal işlem varmıdır?

Hayır, Fiziksel İstendi

6.DENEY RAPORU

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

% Verim:	k.n.=	veya	e.n.=
<u>Reaksiyon Veriminin Hesaplanması:</u>			
Bolun $\text{göze} = 100,5705$		Baslıdan = 121,5061	
Bolun + limon = 168,0245		13 MgSO ₄	
limon = 67,452 gr		Yog + bolun = 151,3356	
<u>Teori ile ilgili sorular:</u>			
1.			
2.			
3.			
4.			
5.			

1513356

Sentezlenen Bileşiklerin ¹H NMR ve IR Dataları:

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

Deneyin Teslim Tarihi:.....

Sorumlu Öğr. Elem. ve İmzası:.....

DENEY 7:

EKSTRAKSİYON: ORGANİK BİLEŞİKLERİN İZOLASYONU VE SAFLAŞTIRILMASI

Herhangi bir bitkisel ya da hayvansal materyal yüzlerce kimyasal bileşik içerebilir, bu kadar çok yapının içerisinde sadece bir ya da birkaç yapıyı saf olarak izole etmek için hedef maddeyi diğerlerinden ayıran bir takım özelliklerinin bulunması gerekir. Hedef madde, başlangıç maddelerinin uygun şartlardaki tepkimesinden de oluşmuş olabilir. Tepkimede oluşan ürün saf değildir ve safsızlık adı verilen yan ürünler de karışım içerisinde bulunur. Her iki durumda da organik bir maddeyi safsızlıklardan kurtarmak için, ürünün ve safsızlıkların kendilerine özgü fiziksel özelliklerinden faydalanılır. Bu özellikler; farklı çözücülerdeki çözünürlük ise kristallendirme, kaynama noktaları arasındaki farklılık ise destilasyon, adsorpsiyon özelliklerindeki farklılık ise kromatografik yöntemler maddelerin saflaştırılmasının temelini oluşturur. Bu bölümde organik kimya laboratuvarlarında bileşiklerin izole edilmesi ve saflaştırılmasında sıklıkla başvurulan teknikler incelenecektir.

A. EKSTRAKSİYON

Bileşiklerin ayrılma ve saflaştırılmasında tercih edilen en eski yöntemdir. Kimya bir bilim dalı olmadan önce insanlar, ekstraksiyonla doğal ürünleri renk, koku ve gösterdikleri fizyolojik aktivite nedeniyle elde etmeyi başarmışlardır. Günlük yaşamımızda bitkisel çay ya da kahvenin hazırlanması; bitkisel materyalin içerdiği tat, koku ve renk veren bileşenlerin sıcak su ile ekstrakte edilmesinden başka bir şey değildir. Ekstraksiyon, katı ya da sıvı fazda bulunan bir ya da birden çok bileşiğin farklı çözünürlük özellikleri kullanılarak diğer bir sıvı faza alınmasıdır. Organik kimya laboratuvarlarında genel olarak kullanılan işlem; organik bir maddenin, bulunduğu sıvı fazdan diğer bir sıvı faza alınmasını içerir. Sulu bir çözelti ve organik bir çözücüden oluşan iki sıvı içerir. Sulu bir çözelti ve organik bir çözücüden oluşan iki sıvı fazın kullanıldığı teknik, sıvı-sıvı ekstraksiyon ya da kısaca ekstraksiyon olarak bilinir. Ekstraksiyon işlemlerinde genellikle asit (HCl) ve baz (NaOH) çözeltileri tercih edilir. Asidik ve bazik özellikteki organik yapılar sulu asit ve baz çözeltileriyle tepkimeye girerek tuz oluştururlar ve su fazında yer alırlar. Bu özellikten yararlanılarak organik bileşikler seçimli olarak su fazına ve organik faza alınabilirler.

1) SULU-ORGANİK EKSTRAKSİYON

Ekstraksiyon işleminin temelini Nerst tarafından ileri sürülen Dağılım Yasası oluşturur. Buna göre belirli bir sıcaklıkta; bir madde, sistemde yer alan ve birbiriyle karışmayan iki faz içerisinde de çözülmüş ise, sistem dengededir ve maddenin her iki fazdaki konsantrasyonu arasında sabit bir oran vardır, buna Dağılım Yasası denir.

$K =$ Dağılım sabiti

C_A $C_A =$ A çözücüsündeki derişim

$K = \frac{C_B}{C_A}$

C_B $C_B =$ B çözücüsündeki derişim

Dağılım yasası ve ekstraksiyon işlemi bir örnek üzerinde gösterilirse; bir X bileşiği, içerisinde etil asetat ve su bulunan bir ayırma hunisine ilave edilir ve karışım çalkalanıp kendi

haline bırakılırsa, maddenin bir kısmı su fazında, bir kısmı da etil asetat fazında çözünür. Diğer bir ifade ile X maddesinin tümü her iki sıvı faz arasında dağılır ve her bir faz içindeki çözünen madde miktarı o maddenin etil asetat ve su daki çözünürlüğüne bağlıdır. X in su ve etil asetatteki derişiminin birbirine oranı (K) dağılma sabitini verir, örneğin X in etil asetatteki çözünürlüğü 30 g/mL, sudaki çözünürlüğü 6 g/mL olsun; bu durumda K sabiti,

$$K = \frac{\text{X'in etil asetatteki çözünürlüğü}}{\text{X'in sudaki çözünürlüğü}}$$

$$3 = \frac{x/10 \text{ ml}}{12 \times 100 \text{ ml}}$$

olacaktır.

Ekstraksiyonda karar verilmesi gereken işlemlerden birisi de, ne kadar hacimle ve kaç defada ekstraksiyonun gerçekleştirileceğidir. Bunun için, yukarıda K sabiti hesaplanan ve 100 mL suda çözünmüş halde bulunan 3 g X bileşiminin, etil asetatla verimli olarak nasıl ekstrakte edileceğini görelim. 100 mL etil asetat ile bir kez ekstraksiyon yapılırsa, x g madde organik faza geçer, 100 mL suda kalan X miktarı (3 - x) dir. Bu veriler denklemde yerine yerleştirilirse;

$$\frac{100-3x}{100} = \frac{x}{10}$$

$$100 - 3x = 10x$$

$$100 = 13x$$

$$x = \frac{100}{13} = 7.69 \text{ g}$$

250 ml suda 12.5 g çözünür
30 ml etil asetatla ekstrakte edilirse K=3

$$3 = \frac{x/30 \text{ ml}}{(125-x) \text{ g} / 250 \text{ ml}}$$

$$3 \cdot 250 = \frac{x \cdot 30}{125-x}$$

$$750 = \frac{30x}{125-x}$$

$$750(125-x) = 30x$$

$$93750 - 750x = 30x$$

$$93750 = 780x$$

$$x = \frac{93750}{780} = 120.97 \text{ g}$$

Bu demektir ki; 100 mL'sinde 3 g çözünmüş X maddesinin 2,5 gramı, 100 mL etil asetat ile organik faza alınmıştır. Maddenin %83,33'ü ekstrakte edilmiş, 0,5 g X maddesi ise su fazında kalmıştır. Eğer ekstraksiyon 2 kez 50 mL etil asetat ile yapılırsa,

1. Ekstraksiyonda

$$5 = \frac{x \text{ g} / 50 \text{ ml}}{(3-x) \text{ g} / 100 \text{ ml}}$$

$$5 = \frac{x}{100-x}$$

$$5(100-x) = x$$

$$500 - 5x = x$$

$$500 = 6x$$

$$x = \frac{500}{6} = 83.33 \text{ g}$$

2. Ekstraksiyonda

$$5 = \frac{x \text{ g} / 50 \text{ ml}}{(0.86-x) \text{ g} / 100 \text{ ml}}$$

$$5 = \frac{x}{100-x}$$

$$5(100-x) = x$$

$$500 - 5x = x$$

$$500 = 6x$$

$$x = \frac{500}{6} = 83.33 \text{ g}$$

$$1125 - 30x = 250x$$

$$1125 = 280x$$

$$x = \frac{1125}{280} = 4.02 \text{ g}$$

Toplam = 2.14 g + 0,54 g = 2.75 g

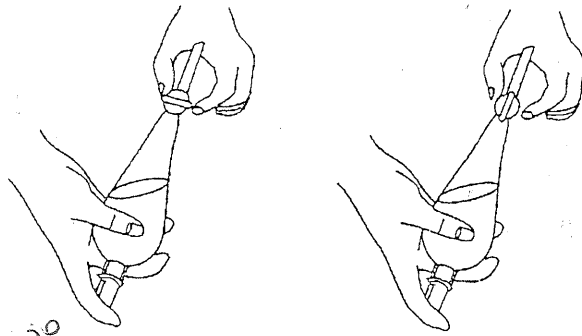
madde su fazından alınabilir.

X maddesi, 2x50 mL etil asetat kullanılarak %91,67 verimle ekstrakte edilmiş olur. Bir büyük hacim yerine iki küçük hacimle ekstraksiyon işleminde elde edilen verim görüldüğü gibi daha yüksektir. Bileşimin dağılma sabiti (K) büyük olduğu zaman; diğer bir ifade ile maddenin organik fazdaki çözünürlüğü su fazındakinden daha çok ise, iki ya da üç ekstraksiyon işlemi, organik maddenin çok büyük bir kısmını su fazından çekmek için yeterlidir. Dağılma sabiti küçüldükçe maddenin su fazından organik faza çekilmesi de zorlaşır.

K sabiti 1'den küçük ise; K sabitini yükseltmek için NaCl, Na₂SO₄ gibi nötral inorganik bir tuz sulu faza ilave edilir, bu durumda organik madde sulu NaCl çözeltisinde, yalnız başına suda çözündüğünden daha az çözünecek ve maddenin organik faza geçişi kolaylaşacaktır. Tuzla doyurma (salting out) olarak bilinen yöntem, katı inorganik tuzun doğrudan ayırma hunisine ilavesi ve huninin çalkalanmasıyla uygulanabilir. Tuz ilavesine rağmen K sabiti yine de çok küçük (örn.

$K < 0.05$) ise, bu durumda ancak %1-5 arasında madde ekstrakte edilebilir ve ekstraksiyon verimli olmaktan çıkar, uzun ve can sıkıcı bir işlem halini alır. K sabitinin çok küçük olduğu ve tuz ilavesinin bile sonuç vermediği böyle durumlarda sürekli ekstraksiyon (continuous extraction) sistemi kullanılır.

Ayırma hunisinin musluk kısmının kapalı olduğundan emin olunarak ekstrakte edilecek karışım cam bir huni yardımıyla ayırma hunisine ilave edilmeli ve metal halkaya yerleştirildiği zaman musluktan kaçak olabileceği göz önüne alınarak altına erlen ya da beher gibi bir kap konulmalıdır. Çalkalamanın yapılabilmesi için ayırma hunisinde yeterince boşluk olmalıdır, genel bir kural olarak 2/3 den daha fazla sıvı konulmamalı ve uygun hacimde ayırma hunisi seçilmelidir.



Ayırma hunisinin kullanımı a. Çalkalama, b. Biriken gazın çıkarılması

$$b) \quad 12,5 - 1,90 = 1,99$$

$$3 = \frac{x/15 \text{ M}}{(12,50 - x) \text{ l}}$$

$$31,98 - 3x = \frac{x}{15}$$

$$479,7 - 45x = x$$

$$479,7 = 46x$$

$$x = 10,43$$

$$12,36 + 1,90 = 14,26$$

Ekstraksiyon işleminde, maddenin iki faz içerisinde yeterince dağılabilmesi için, su ve organik fazın birbiri içerisinde yeterince karışması gerekir ve ayırma hunisinin şiddetli çalkalanması ile karışma sağlanır. Çalkalama sırasında gaz oluşabileceği göz önüne alınarak çalkalamadan önce tıkaç kapanmadan, ayırma hunisi yavaşça çevrilmeli ve bir ön karışma sağlanmalıdır. Bu işlem özellikle asidik bileşiklerin, sulu karbonat ya da bikarbonat çözeltilisiyle ekstrakte edilmesinde ya da nötralleştirilmesinde, meydana gelen CO_2 gazının yaptığı basıncı azaltmada önem taşır. Çalkalama yapılırken; ayırma hunisinin musluk kısmı yukarı doğru ve kapalı olacak şekilde iki elle tutulmalı, bir el ayırma hunisini diğer el ise her zaman tıkaç kısmını tutmalıdır (Şekil 4.2). Musluk kısmı arada bir açılarak içeride oluşan gaz serbest bırakılmalıdır. Herhangi bir nedenle ekstraksiyonda kullanılan çözücüler ısınmış ise, oluşan buharların basınç oluşturarak patlamaya neden olabileceği göz önüne alınarak, soğutulduktan sonra işlem yapılmalıdır. Yeterince çalkalama (15-20 defa) gerçekleştiği zaman ayırma hunisi metal halkaya yerleştirilerek tıkaç çıkarılır ve fazların ayrılması için beklenir.

Fazlar net bir şekilde birbirinden ayrıldıktan sonra organik ve su fazlarından hangisinin üstte, hangisinin altta olduğundan emin olunmalıdır. Fazların özellikle birbirine yakın hacimde alındığı ya da organik ve inorganik maddelerin, su ve organik fazın yoğunluğunu değiştirdiği durumlarda bu tip karışıklıklar ortaya çıkar. Karar verilemediği durumlarda bir pastör pipet yardımıyla birkaç damla su ayırma hunisine ilave edilerek hangi faza gittiği gözlenir. Musluk kısmı sıçramanın engellenmesi için erlenin iç kenarına dokundurularak açılmalı ve daha yoğun olan faz bir erlene alınarak hangi faz olduğu etiketlenmelidir, ilk fazın alınması yavaş yapılmalı ve diğer fazın da akması engellenmelidir. Ekstraksiyon işlemlerindeki yaygın hatalardan birisi yanlış fazın ya da yeterince ekstrakte edilmemiş su fazının atılmasıdır, bu nedenle ürün izole edilinceye kadar her iki faz da saklı tutulmalıdır.

Ekstraksiyonda Çözücü Seçimi

Sıvı-sıvı ekstraksiyon işlemlerinde kullanılan fazlardan birisi daima sudur, diğer faz ise su ile karışmayan organik bir çözücüdür. Su ile karışmayan birçok organik çözücü olmasına rağmen, iyi bir ekstraksiyon çözücüsünde bulunması gereken bazı özellikler vardır. Bu özellikler su ile karışmama, çözünürlük özelliği, su ile arasındaki yoğunluk farkı, dayanıklılık, zehirsiz olması, kolay alev almaması, evaporasyon ile organik maddeden kolaylıkla uzaklaştırılabilmesidir. Fakat bu özelliklere sahip çözücü bulmak oldukça zordur.

Ekstraksiyon işleminde kullanılan organik çözücüler, sudan hafif ve sudan ağır olmak üzere iki gruba ayrılır. Su fazında çözülmüş halde bulunan bir maddenin organik çözücü ile ekstraksiyonu için yoğunluğu sudan daha büyük olan çözücüler; maddeyi organik fazdan su fazına almak için ise, sudan daha az yoğun organik çözücüler tercih edilmelidir. Tercih nedeni ayırma hunisindeki çözücülerden sadece birini değiştirerek ekstraksiyon işlemini kolaylaştırmaktır. Genel olarak tercih edilen ekstraksiyon çözücülerini ve taşıdıkları özellikler, Tablo 4.1'de gösterilmektedir. Tablodan görüleceği gibi kloroform ve diklormetan sudan ağır olan çözücülerdir, yanıcı değildirler fakat klorsuz çözücülere göre daha çok emülsiyon oluşturmaya eğilimlidirler

Tablo : Genel ekstraksiyon çözücülerini

Çözücü	K.n.	Yoğunluk (g/mL)	Yamalık	Toksik etki	Uygunluk
Hekzan	69	0.65	+++	+	Polar bileşikler için zayıf, kolay kurutulabilir.
Benzen	80.1	0.879	+++	+++	Aşırı toksik, toluen tercih edilmeli
Toluen	110.6	0.867	+++	++	Nonpolar yapılar için uygun
Dietil eter	34.6	0.713	+++	+	Genel olarak iyi, özellikle oksijen bulunduran bileşikler için çok iyi
Diklormetan	39.7	1.31		++	Genel olarak iyi
Kloroform	61.2	1.49		+++	Toksik, kolay kurutulur
Etil asetat	77.1	0.89	+++	+	Polar bileşikler için iyi
1-Butanol	117.6	0.81	++	+	Çok polar bileşikler için iyi

Çözeltilinin Kurutulması

Ekstraksiyon işleminin sonunda elde edilen organik faz içerisinde az da olsa su bulunur. Bu durum maddenin organik fazdan geri kazanılmasında bir problem oluşturur, çünkü çözücünün uzaklaştırılmasıyla su ile karışmış bir ürün elde edilir. Organik fazdaki su miktarı ekstraksiyon sırasında NaCl çözeltisi ile azaltılabilir fakat yok edilemez. Organik çözeltilinin tümüyle kurutulması için organik faza kurutucu inorganik bir tuz ilâve edilir, kurutma işleminden sonra hidrat yapısına dönüşen tuz süzülerek çözücünden uzaklaştırılır. Birçok inorganik kurutucu bu amaçla kullanılmasına rağmen susuz $MgSO_4$ ve $CaCl_2$ en etkili olanlardır (15-30 dak). $CaCl_2$, birçok organik bileşik ile reaksiyona girebilir veya faz oluşumu görülebilir. Bu nedenle organik asit, alkol, fenol, amin, amit, aldehit, keton ve esterler için kullanılmaz. Kurutma işleminde her 10 mL'lik çözeltiliye 1 gram susuz $MgSO_4$ ilâve edilir ve 15-30 dakikalık sürede ara sıra karıştırılıp bekletilir. Suyu tutan $MgSO_4$ süzülerek uzaklaştırılır. Organik bileşiğin ve çözücünün özelliğine bağlı olarak aşağıda belirtilen kurutuculardan birisi seçilmelidir.

^{CaCl₂}
Susuz Kalsiyum Klorür: Birçok oksijen ya da azot içeren yapı ile tepkime verir, bu nedenle sadece hidrokarbonlar ve halojenürler için kullanılabilir. Kurutma işlemi hızlı fakat su tutma kapasitesi düşüktür, işlem sonunda susuz yapı, $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ yapısındaki hidrata dönüşür.

^{MgSO₄}
Susuz Magnezyum Sülfat: Genel amaçlı kullanılan kurutucuların en iyisidir. Zayıf asidik özellikte olduğu için aside aşırı derecede duyarlı bileşikler için tercih edilmemelidir. Kurutma işlemi hızlı ve su tutma kapasitesi yüksektir, işlem sonunda susuz yapı, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ yapısındaki hidrata dönüşür.

^{K₂CO₃}
Susuz Potasyum Karbonat: Oksijen ve azot içeren bileşikler için iyi bir kurutucudur. Bazık yapıda olduğu için asitler, fenoller ve diğer asidik bileşiklerin kurutulmasında kullanılmamalıdır. Sınırlı bir kurutma kapasitesine sahiptir. Kurutma işlemi sonunda susuz yapı, $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$ yapısındaki hidrata dönüşür.

Susuz Kalsiyum Sülfat: Nötral özellikte, genel olarak kullanışlı, hızlı ve kimyasal olarak inert bir kurutucudur, az miktarlardaki suyun uzaklaştırılmasında tercih edilir. Kurutma işlemi hızlı fakat su tutma kapasitesi düşüktür, işlem sonunda susuz yapı, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ yapısındaki hidrata dönüşür.

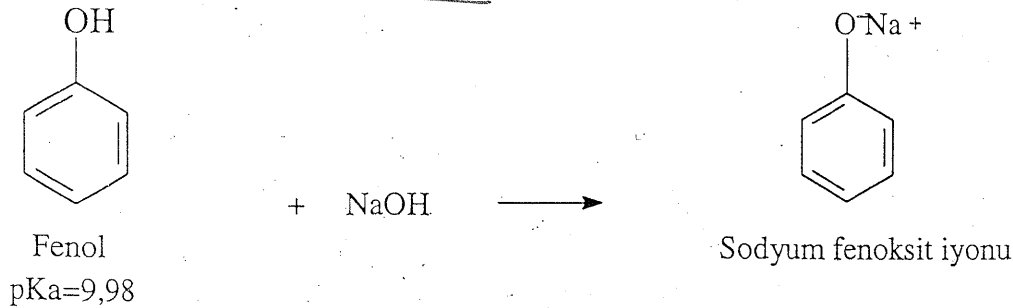
^{Na₂SO₄}
Susuz Sodyum Sülfat: Genel olarak kullanışlıdır fakat $MgSO_4$ dan daha az verimlidir. Kimyasal olarak inerttir. Kurutma işlemi orta derecede hızlı ve su tutma kapasitesi yüksektir, işlem sonunda susuz yapı $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ yapısındaki hidrata dönüşür.

Moleküler Elekler: Alümino silikatlardan yapılan küçük (2-3 mm çapında) gözenekli küreciklerdir. Ortalama gözenek genişliği 3 ve 4 Å'dur. Aktif halde iken suyun büyük bir kısmını uzaklaştırmada kusursuzdur. Su molekülleri hidrat suyu olarak tutuldukları moleküler gözeneklerin içine girecek kadar küçüktür. Hızlı ve etkili bir kurutucudur. Moleküler elekler, etüvde ısıtılarak yeniden aktive edilebilir.

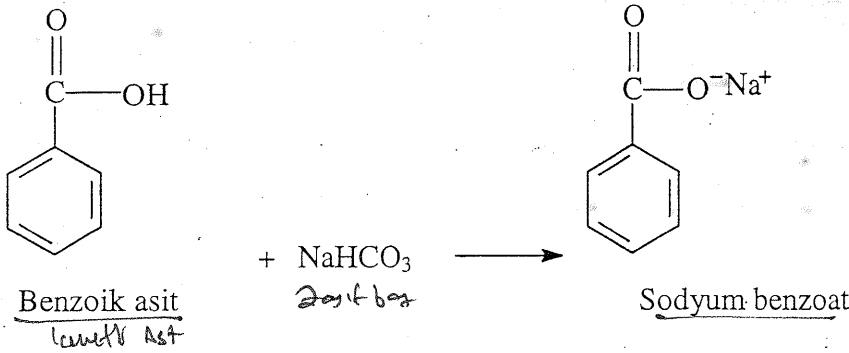
2) ASİDİK, BAZİK VE NÖTRAL YAPILARIN EKSTRAKSİYONU

Asidik, bazık ve nötral organik bileşiklerin ayrılmasında ya da saflaştırmasında kimyasal aktif ekstraksiyon yöntemi kullanılır. Buna göre asidik bir madde uygun bir baz ile, bazık madde de uygun bir asit ile tepkimeye sokularak tuz oluşturulur ve su fazına çekilmesi sağlanır. Organik kimyada mantığının anlaşılması zor olarak nitelendirilen ekstraksiyon tiplerinden birisi olup, karışımdaki ürün, yan ürün ve safsızlıklar, taşıdıkları asidik ya da bazık özelliklere bağlı olarak farklı prensipler uygulanarak ayrılabilirler.

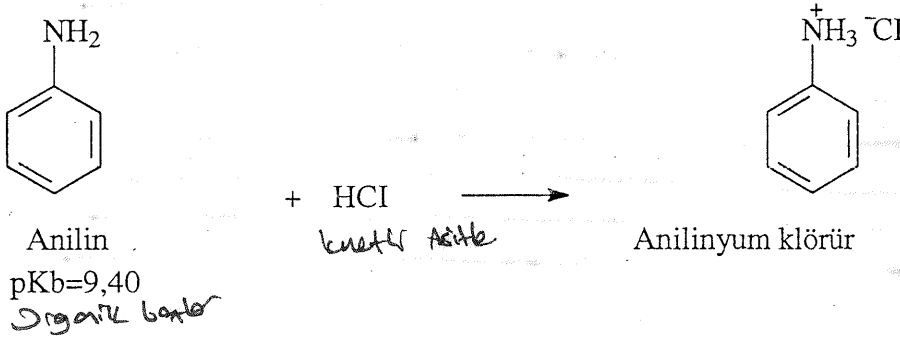
• Zayıf asidik yapılar ($pK_a < 14$, örn. fenoller) proton vermesi zor olan yapılardır. Zayıf bazlarla tepkime vermezler, ancak NaOH gibi kuvvetli bazlarla etkileştirilerek tuzlarına dönüştürülebilir ve su fazına çekilebilirler.



• Kuvvetli asidik yapılar ($pK_a < 6,40$, örn. karboksilik ve sülfonik asitler) kolaylıkla çözünerek proton verebilirler. Bu tip yapılar $NaHCO_3$ gibi zayıf bir baz ile reaksiyona girerek suda çözünebilir sodyum tuzlarına dönüştürülebilir.



• Organik bazlar (örn. aminler), HCl ile reaksiyona girerek suda çözünen amin tuzlarına dönüştürülür.



Kimyasal aktif ekstraksiyonun uygulanması için en uygun yaklaşımlardan birisi, işlemlerin tümünü kapsayan bir akış şemasının hazırlanması ve bu şemaya uyulmasıdır. İşlemlere başlanmadan önce doymuş Na_2CO_3 ve $NaCl$ Çözeltileri ile 2M HCl ve 2M' NaOH çözeltilerinin hazırlanması gerekir.

Nötral yapıdaki bir organik bileşiğin izolasyonu ve saflaştırılması için izlenecek yol Şekil 4.4'de gösterilmektedir. Ekstraksiyon işlemi, bir tepkime sonucunda ya da doğal bir kaynaktan elde edilen nötral yapıdaki bileşiği de içeren bir karışımın organik çözücüde çözülmesiyle başlar. Şemadan da görüleceği gibi nötral yapılar, seri ekstraksiyon işlemleri içerisinde sürekli olarak organik fazda yer almaktadır. Bu nedenle, yoğunluğu sudan daha az organik bir çözücünün tercih edilmesi işlemleri kolaylaştıracaktır. Her ekstraksiyondan sonra nötral yapıdaki bileşik organik fazda kalacak ve sulu faz ayırma hunisinin alt kısmında yer alacaktır. Bu durum işlem sayısını azaltacak, hem zaman tasarrufu sağlayacak ve hem de ürün kaybını önleyecektir. Su ile yıkama (ekstraksiyon), asidik ekstraksiyondan arta kalan az miktardaki asitin organik fazdan uzaklaştırılmasını sağlar. Son basamakta organik fazın doymuş NaCl ile yıkanması ise, hem asitin hem de organik fazda çözülmüş halde bulunan suyun uzaklaştırılması için önemlidir. Organik fazın tam anlamıyla kurutulması ise uygun bir kurutucu madde ($CaSO_4$) ile yapılır.

Bazik ve asidik karakterli organik bileşiklerin ayrılması için gerekli ekstraksiyon işlemleri şematik olarak Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da gösterilmektedir. Şemalar kendi kendilerini açıklayacak nitelikte olup, işlemler bir önceki bölümde yapılanların benzeridir, farklılık sadece izole edilecek materyalin baz ya da asit özelliği göstermesidir. Bazik bileşik; asidik sulu fazın bazifikasyonu (pH 9-10) ve ekstraksiyonundan sonra, asidik bileşik ise; bazik sulu fazın asidifikasyonu (pH 1-2) ve ekstraksiyonundan sonra elde edilir. Su fazının bazik ya da da asidik hale getirilmesi genellikle

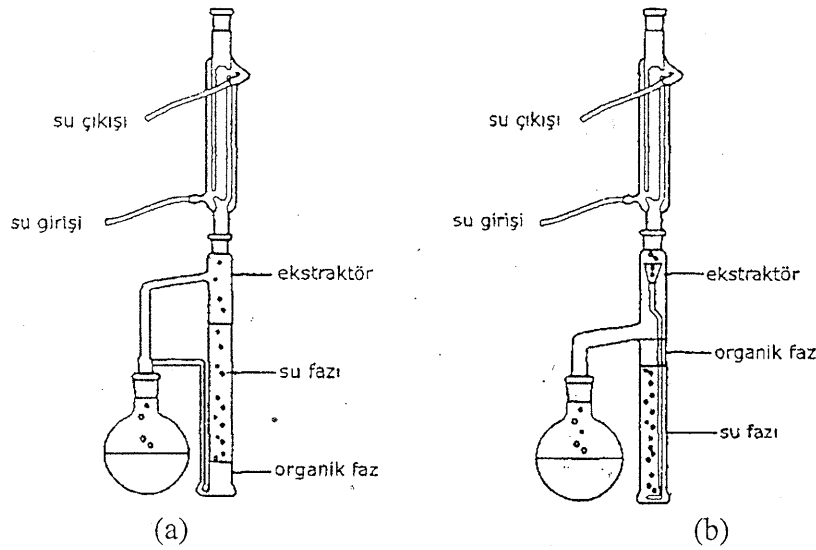
2M'lık NaOH ve HCl çözeltileriyle yapılır, hacmin büyütülmesinin sakıncalı olduğu durumlarda derişik asit ve baz çözeltileri kullanılabilir.

3) SÜREKLİ EKSTRAKSİYON-

Dağılma sabiti yüksek olan organik yapıların ekstraksiyonu önceki bölümde açıklandığı gibi ayırma hunisi kullanılarak gerçekleştirilir. Bazı bileşiklerin sudaki çözünürlükleri oldukça fazladır ya da organik çözücüdeki çözünürlüğü oldukça azdır. Bu özellikteki organik yapılar ancak sürekli ekstraksiyon gerçekleştirilerek organik faza alınabilirler.

Sıvıların Sürekli Ekstraksiyonu

Sulu çözelti içerisindeki organik bir bileşigi organik faza ekstrakte etmede kullanılan iki çeşit düzenek mevcuttur.



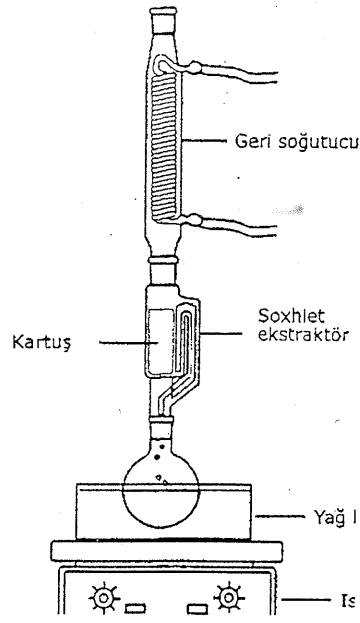
Sıvıların sürekli Ekstraksiyonu için düzenekler: a) sudan daha ağır çözücüler için b) sudan daha hafif çözücüler için (Sharp et al. 1989)

Yoğunluğu sudan daha fazla olan organik çözücü ile çalışıldığı zaman Şekil 4.7a'daki gibi bir düzenek kullanılır, ısıtılan çözücü soğutucuda yoğunlaşır ve damlalar halinde su fazından geçerken organik bileşigi ekstrakte eder ve altta yer alan organik fazda toplanır. Bu işlem tekrar tekrar yapıldığı zaman az miktarda çözücü yardımıyla herhangi bir organik yapı organik faza çekilebilir. Yoğunluğu sudan daha az olan çözücü ile çalışıldığı zaman da Şekil 4.7b'deki düzenek kullanılır.

Katıların Sürekli Ekstraksiyonu:

Organik bileşikler katı bir kaynaktan organik çözücülerle ekstrakte edilebilirler. Maserasyon olarak bilinen ve biyolojik materyalden doğal bileşiklerin izolasyonunda tercih edilen bu yöntem, çözücüden etkilenmeyen bir kabin içerisinde konulan katı maddenin üzerine organik çözücü ile örtülmesi ve ara sıra çalkalanarak bekletilmesini içerir, çözünürlüğün artırılması için gerekirse organik çözücü ısıtılabilir. Bir süre sonra organik bileşik katı fazdan sıvı faza geçecektir. Organik

çözelti içinde kalan katı kısımlar süzülerek ayrıldıktan sonra çözücü uzaklaştırılır. Madde miktarı ekstrakte edilecek materyalde yeterince çok ise bu teknik önem kazanır.



Katuların sürekli ekstraksiyon için kullandığı düzenek

Organik yapının miktarı ekstrakte edilecek materyalde çok az ve çözücü ile ekstraksiyonu verimli değil ise, en etkili yollardan birisi Soxhlet ekstraktörü kullanmaktır (Şekil 4.8). Ekstrakte edilecek katı, ince toz haline getirildikten sonra kağıttan yapılmış "kartuş" içerisine konur. Soxhlet ekstraktör, içerisinde organik çözücü bulunan balon ve geri soğutucu (reflux condenser) arasına yerleştirilir. Balonun ısıtılmasıyla oluşan çözücü buharları kondenserde yoğunlaşarak içerisinde katı materyal bulunan kartuşun içerisindeki materyali ekstrakte eder. Böylece organik materyal katı fazdan sıvı faza alınır. Bu işlem kendi kendine defalarca tekrar edilerek, çözünürlüğü az olan materyal az miktarda çözücü kullanılarak ekstrakte edilmiş olur. İşlem süresi çok uzun tutulursa, çözünürlüğü çok az olan kısımların da ekstraksiyonuna neden olunur.

EKSTRAKSİYONDA KARŞILAŞILAN PROBLEMLER

✓ Ekstraksiyon işlemlerinde karşılaşılan problemlerin başında emülsiyon oluşumu ile fazların birbirinden ayrılmaması yer alır. Emülsiyon, bir fazın diğer bir faz içerisinde çok küçük damlacıklar şeklinde asılı kalmasıyla meydana gelir ve aşağıdaki nedenlerden kaynaklanabilir.

- 1) Ekstraksiyon işlemi sırasında meydana gelen sabunlaşma emülsiyona neden olabilir. Bu durum, genellikle bazik çözelti olarak NaOH ya da Na_2CO_3 kullanıldığı zaman ve karışım içerisinde az miktarda dahi uzun zincirli yağ asitleri varsa görülür. Ekstraksiyon, NaHCO_3 gibi sabun oluşturamayacak kadar zayıf bir baz ile yapılırsa ya da ortama NaCl ilave edilirse emülsiyon oluşumu engellenebilir.
- 2) Benzen, diklorometan ve kloroform gibi bazı çözücüler emülsiyon verme eğilimi gösterirler, çözücü seçiminde bu durum dikkate alınmalıdır.
- 3) Ayırma hunisinin şiddetli çalkalanması emülsiyon oluşumuna neden olabilir, özellikle bazik ortamda çalkalama yerine hafifçe karıştırma yapılarak emülsiyon oluşumundan kaçınılmalıdır.

- 4) Fazların yoğunluklarının birbirine çok yakın olması emülsiyon nedeni ise, organik fazın yoğunluğu pentan ilavesiyle azaltılabilir, CCl_4 ilavesiyle artırılabilir.
- 5) Nedeni ne olursa olsun bir emülsiyon oluşmuş ise; ortama doymuş sodyum klorür ya da birkaç damla etil alkol ilave edilebilir. Tüm karışım vakum altında süzülebilir ya da santrifüj edilebilir. Tüm karışım bir gün boyunca bekletilir.

Ekstraksiyon işlemlerindeki genel hatalardan birisi, hangi fazın organik, hangi fazın su olduğunu karıştırma ve yanlış fazla işleme devam etmedir. Yoğunluklar göz önüne alınarak ya da ayırma hunisine birkaç damla su ilave edilerek suyun hangi faza gittiğine bakılarak karar verilebilir. Bazı ekstraksiyon işlemlerinde, yanlış faz ile çalışılmamasına rağmen ürün elde edilememiş.

(7)

$$x_1 = 12,5 - 3,30$$

$$9,20$$

$$a) \quad \rho = \frac{x_1}{30}$$

$$(12,5 - x_1) / 250 \text{ parç. 100 su}$$

$$x_1 = 3,30 \text{ g}$$

b)

$$\rho = \frac{x_2}{15}$$

$$(9,20 - x_2) / 250$$

$$x_2 = 1,40 \text{ g}$$

$$9,20 - 1,40 = 7,80 \text{ g}$$

$$\text{Toplam} = 1,40 + 1,19 = 2,59$$

$$12,5 \text{ g}$$

$$15 \text{ g}$$

$$\frac{2716 - 3x_2}{250} = \frac{x_2}{15}$$

$$15(2716 - 3x_2) = 250x_2$$

$$4114 - 45x_2 = 250x_2$$

$$4114 = 295x_2$$

$$x_2 = 13,95$$

$$6,20$$

210 ml
15 ml
215

(9)

$$12,5 \text{ g}$$

$$9,20$$

$$\frac{12,5 \text{ g}}{15}$$

$$\frac{9,20 \text{ g}}{250}$$

$$y = 1,72$$

$$7,80 - 1,19 = 6,61 \text{ g}$$

49

$$\rho = \frac{x_3}{15 \text{ ml}}$$

$$(7,80 \text{ g} - x_3) / 250 \text{ ml}$$

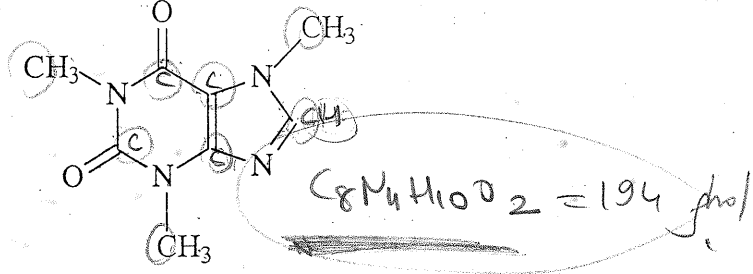
$$\frac{23,39 - 3x_3}{250 \text{ ml}} = \frac{x_3}{15 \text{ ml}}$$

$$35018 - 45x_3 = 250 \text{ ml } x_3$$

$$x_3 = 1,19$$

ÇAY YAPRAKLARINDAN KAFEİN İZOLE EDİLMESİ

Reaksiyon ürünü:



MA: 194.19g/mol

K.N: 178°C

Kimyasallar: 1. $CaCO_3$ → denariz asit tüpü 4. petrol eteri → kristallend
2. $CaCl_2$ → kurutucu 5. toluen → ekstraksiyon
3. $CHCl_3$ → ekstraksiyon eteri

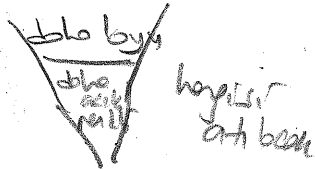
Gerekli Malzemeler: 150-200 ml bir erlen, nuçe erleni, ayırma hunisi.

Dencyin Yapılışı: 1. 10 g çay, 100 ml su ve 5 gr toz halindeki $CaCO_3$ 150 ml 'lik erlene konulur. Erlen sık sık çalkalanarak yavaş yavaş ısıtılır ve 25-30 dakika yavaş yavaş kaynatıldıktan sonra sıcak iken bir nuçeden süzülür. Nuçe üstünde kalan katı bir cam kapak ya da bir mantar tıpa ile bastırılarak tam süzüntünün nuçeye geçmesi sağlanır. Burada yapılan işlem bir nevi ekstraksiyondur ve çayın içerdiği suda çözülebilen maddeler sıcak su ile ekstrakte edilmektedir. Ancak suya geçmiş olan tannik asit $CaCO_3$ tarafından tutulmaktadır kafein ise süzüntüde kalmaktadır.

2. Nuçe erlenindeki süzüntü oda sıcaklığına kadar soğutulur ve bir ayırma hunisine aktarılır. 10 ml'lik kısımlar halinde kloroformla 3 kez ekstrakte edilir. $CaCl_2$ kurutulan bu çözelti bir beher içine süzülerek $CaCl_2$ uzaklaştırılır. Beherdeki kloroformlu çözelti evaporatörde kuruluğa kadar çekilir. Ham ürün toluen ile su banyosunda çözülür ve daha sonra soğumaya bırakılıp petrol eteri ile kristallendirilir.

Sorular:

1. Ekstraksiyon nedir ve nasıl uygulanır örnek üzerinde açıklayınız?
2. Bu reaksiyonda $CaCO_3$ hangi amaçla kullanılmıştır.



DENEY RAPORU

Deneyin Adı: ÇAY YAPRAKLARINDAN KAFEİN İZOLE EDİLMESİ	
Adı ve Soyadı:	Tarih: /2011
Numarası:	Deney Nosu:
Kaynaklar: 1.	
2.	
3.	
Reaksiyon Denklemi:	
M.A.:	
Kimyasallar	Miktarları (..... mol)
1.	
2.	
3.	
4.	
5.	
Deney Düzenekleri:	Şekilleri:
1.	
2.	
3.	
4.	
5.	
Deneyin yapılışı:	
% Verim:	k.n.= veya e.n.=
Reaksiyon Veriminin Hesaplanması:	
Teori ile ilgili sorular:	
1.	
2.	
3.	
4.	

Sentezlenen Bileşiklerin ¹H NMR ve IR Dataları:

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

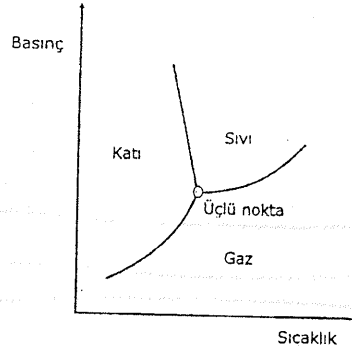
Deneyin Teslim Tarihi:.....

Sorumlu Öğr. Elem. ve İmzası:.....

DENEY 8:

SÜBLİMASYON

Süblimleştirme, erime noktasının altında yüksek buhar basıncına sahip bir katının doğrudan buhar fazına geçmesi, ve yoğunlaştırılarak saf halde elde edilmesi işlemidir. Şekilde herhangi bir maddenin belirli bir basınç ve sıcaklıkta katı, sıvı ya da gaz olup olmadığının belirlenmesinde kullanılan faz diyagramı verilmektedir.



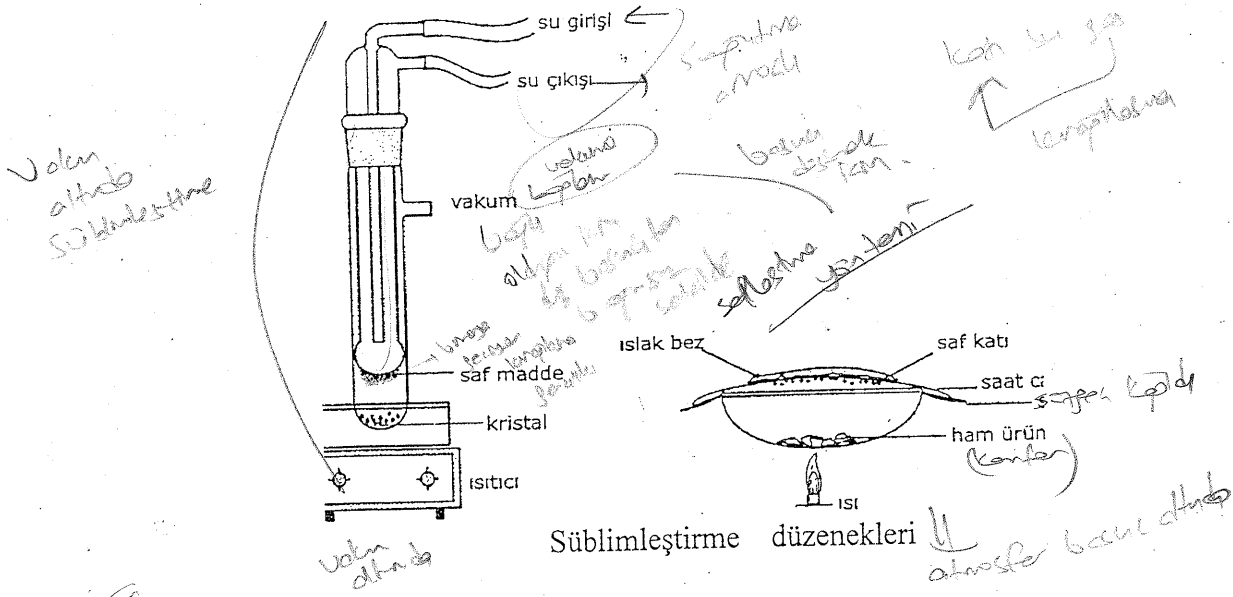
Tipik bir faz diyagramı

Diyagramdan görüleceği gibi sabit basınçta; erime, kaynama, süblimleşme ve yoğunlaşma ile fazın durumu değişmektedir, aynı durum sabit sıcaklıkta da gerçekleşir. Üçlü noktada ise her üç faz da mevcuttur. Katıların birçoğu ısıtılma ile katı fazdan sıvı faza geçerken, katı CO₂ gibi bazı maddeler ise sıvı faza geçmeden doğrudan gaz fazına geçer. Bu özelliklere uyan bileşikler erime yerine süblimleşebiliyorsa, buharlar yoğunlaştırılarak tekrar katı elde edilebilir. Süblimleştirme küçük miktardaki organik katıların taşıdığı uçucu olmayan kirliliklerden arındırılarak saflaştırmasında kullanılan en önemli metotlardan birisidir. Bu işlemde katı, erime noktasının altındaki bir sıcaklıkta buharlaştırılır ve oluşan buhar soğuk bir ortamda katı faza dönüştürülür. Bu tip maddelerin sayısı oldukça azdır ve büyük çoğunluğu, çok düşük basınç altında süblimleştirilir. Uçucu ve polar olmayan bileşikler bu metotla kolaylıkla saflaştırılır.

Süblimleşme sıcaklığı katının buhar basıncının uygulanan dış basınca eşit olduğu sıcaklıktır. Bu durumda sadece birkaç organik katı erimeden önce 760 mmHg'lık buhar basıncına sahiptir. Naftalin, benzoik asit ve kafein atmosfer basıncında erime noktası civarında süblimleşebilen birkaç örnektir. Buhar basıncı düşük olan bileşikler ise ancak düşük basınç altında süblimleşebilirler.

Teknik, basitlik, pratikte uygulanabilirlik ve madde kaybı azlığı gibi avantajlara sahiptir. Destilasyonda olduğu gibi bu metodun dezavantajı; ayırma işleminin maddelerin buhar basıncı farkına bağlı olması ve birbirine yakın uçuculuktaki maddelerin birlikte süblimleşmesidir. Atmosfer basıncında ve düşük basınç altındaki süblimleştirme işlemi için kullanılan düzenekler aşağıda gösterilmektedir.

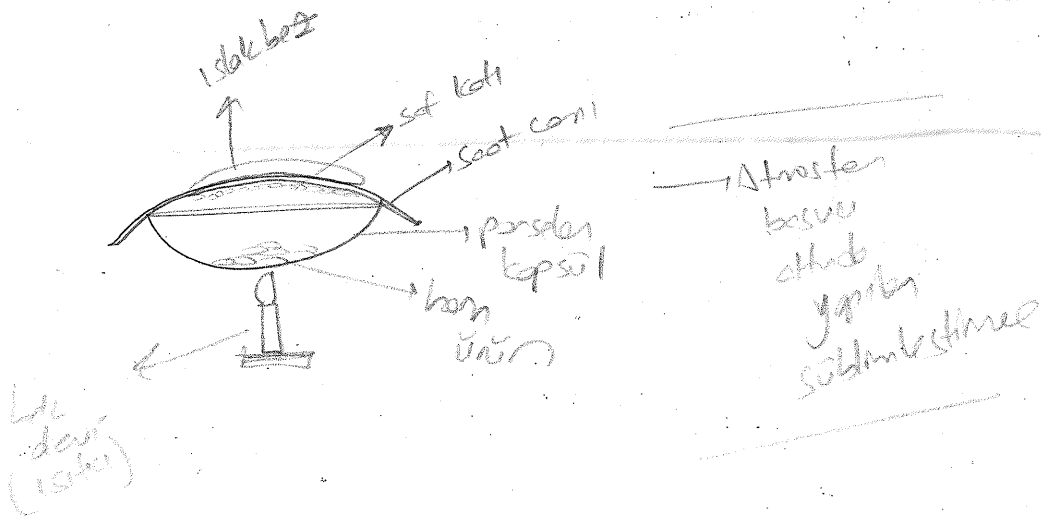
Sıvıya geçen yarıklı parçalar



Atmosferik basınçta; porselen bir kapsül içerisine toz haline getirilmiş uçucu katı yerleştirilir, iğne ile delikler açılmış bir süzgeç kağıdı kapsülün üzerine ve saat camı da onun üzerine kapatılır. Saf olmayan katı erime noktası civarına kadar ısıtılırken kapsülün üzeri ıslak bir bez ile soğutulur. Buharlaşan katı süzgeç kağıdındaki deliklerden geçerek saat camındaki soğuk yüzeyde katılaşır.

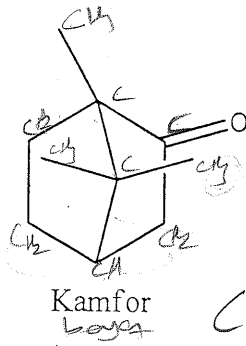
Vakum altında ise; süblimleştirilecek madde ince toz haline getirilerek en dıştaki tüpe konular ve vakuma bağlanır. Öncelikle çözücü gibi safsızlıklar temizlenir ve sonra maddenin bulunduğu kısım kademeli olarak soğutucunun üzerinde bir tabaka oluşuncaya kadar ısıtılır. İşlem sona erdikten sonra vakum serbest bırakılır ve soğutucunun bulunduğu kısım çıkarılır, soğutucu üzerinde süblimleşen katı spatül yardımıyla kazınarak alınır.

Suyun (buz) süblimleştirilmesi yüksek ısıda dekompoze olabilen yapılardan suyun uzaklaştırılması işlemidir. Su içeren yapı önce dondurulur, çok düşük basınçta su, süblimleştirme ile uzaklaştırılarak geride uçucu olmayan bir katı bırakır. Bu işlem freze drying olarak adlandırılır, suda çözünebilen kahve ve çay bu proses ile üretilir.



KAMFOR'UN SÜBLİMLEŞTİRİLMESİ

Reaksiyon:



bu süblümleşme gerektirir

+ I₂
m₁
reakt

3
150
350
250

MA: 152 g/mol

K.N: 179.1 °C

2g I₂ → 25g elde et

Kimyasallar: 1.3 g kamfor, CO₂, Asetik asit, hidrojen

Gerekli Malzemeler: porselen kapsül, süzgeç kağıdı, saat camı, spatül, makas

Denevin Yapılışı:

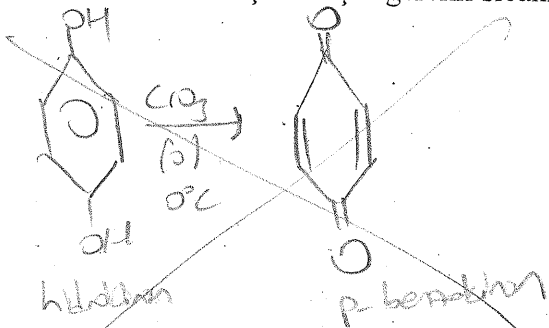
1. Porselen kapsül içersine tartılan kamfor koyulur.
2. kapsül üzerini tam örtecek şekilde süzgeç kağıdı kesilir. ve toplu iğne yardımıyla küçük delikler açılır.
3. süzgeç kağıdının üzerine saat camı yerleştirilir. bir bezin içersine buz parçaları koyularak saat camının üzerine konularak kapsül bir bekle ısıtılır.
4. Süblümleşme işlemi bittikten sonra saat camı üzerinde toplanan madde bir spatül yardımıyla kazınır.
5. Bu işlem 3 kere tekrarlanır ve 3g kamfor içersindeki safsızlık hesaplanır.

erisi Sallaktır

Sorular:

Emilim altında yavaş yavaş buhar basınca sahip bir katman üzerinde gaz basıncı parçaları ve süblümleşme saf halde elde etmeye yarar

1. Süblümleşme nedir, hangi tür maddeler için uygulanır? *Uygun ve pür özneye bağlıdır*
2. Naftalenin süblümleşmesi için gerekli sıcaklık aralığı nasıl olmalıdır? *eriyen maddeler*



Yüksek maddelerde organik katman taşıdığı tür maddelerde sindirilebilir Sallaklıtına istenirse kull. maddelerde bulunur

- 1) Atmosfer altında yapılabılır
- 2) Vakum altında

1.DENEY RAPORU

<u>Deneğin Adı:</u>	
<u>Adı ve Soyadı:</u>	<u>Tarih:</u> /2011
<u>Numarası:</u>	<u>Deneğ Nosu:</u>
<u>Kaynaklar:</u> 1.	
2.	
3.	
<u>Reaksiyon Denklemi:</u>	
M.A.:	
<u>Kimyasallar</u>	<u>Miktarları (.... mol)</u>
1.	
2.	
3.	
4.	
5.	
<u>Deneğ Dzenekleri:</u>	<u>Seğilleri:</u>
1.	
2.	
3.	
4.	
5.	
<u>Deneğin Yapılışı:</u>	
<u>% Verim:</u>	k.n.= veya e.n.=
<u>Reaksiyon Veriminin Hesaplanması:</u>	
<u>Teori ile ilgili sorular:</u>	
1.	
2.	
3.	

Sentezlenen Bileşiklerin ^1H NMR ve IR Dataları:

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

Deneyin Teslim Tarihi:.....

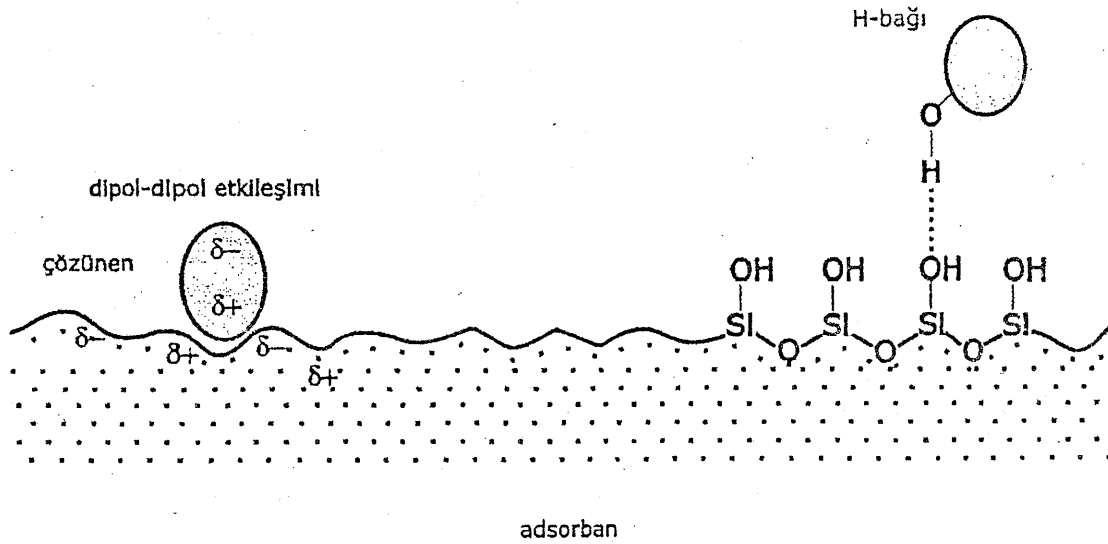
Sorumlu Öğr. Elem. ve İmzası:.....

DENEY 9:

KROMATOGRAFI

Kromatografi, bir karışımdaki iki ya da daha çok maddenin hareketli (mobile) bir faz ile durgun (stationary) bir faz arasındaki dağılıma farklılığına dayanan ayırma metodudur. Kolon ya da tabaka gibi bir destek, durgun fazı sabit tutar, hareketli faz ise örneğin durgun faz içerisinde ilerlemesini sağlar. Durgun faz içine gönderilen karışımdaki bileşenler, taşıdıkları yapısal özelliklere bağlı olarak durgun faz yüzeyindeki bağlanma merkezleriyle farklı şekillerde etkileşirler. İyon değişimi, molekül büyüklüğü ve adsorpsiyon bu şekillerden bazılarıdır. Bu özelliklere bağlı olarak geliştirilen kromatografi tipleri içerisinde adsorpsiyon (yüzeyde tutunma) temelli kromatografi en sık ve geniş uygulama alanı bulan kromatografi çeşididir.

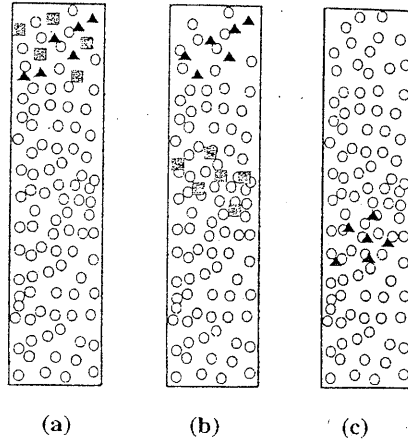
Adsorpsiyon; bir çözücü içerisinde çözülmüş herhangi bir molekülün, adsorban olarak adlandırılan gözenekli katı yüzeyindeki molekül ile etkileşmesidir. Adsorban bir maddenin yüzeyinde; yollar, oyuklar, tepeler ile pozitif ve negatif yoğunluklu merkezler mevcuttur. Etkileşimde, örnek ile adsorban arasındaki dipol-dipol, iyon-dipol ve H-bağı kuvvetlerinden kaynaklanan elektrostatik çekim güçleri rol oynar. Çözünen madde, taşıdığı kısmi negatif ya da pozitif yük merkezleriyle adsorban yüzeyindeki bağlanma merkezleri olarak adlandırılan etkileşme noktalarıyla etkileşerek birbirine bağlanır (Şekil 9.1).



Şekil 9.1 Dipol-dipol ve H-bağı etkileşimini gösteren adsorban bağlanma merkezleri

Adsorpsiyona dayalı kromatograf tiplerinden ince tabaka ve kolon kromatografisinde yaygın olarak silika jel (SiO_2) ve alümina (Al_2O_3) kullanılırken, sıvı ve gaz kromatografisinde genellikle farklı zincir uzunluğunda (C8, C18) ve şekillerde fonksiyonlandırılmış silika jel türevi adsorbanlar ayırma işlemlerinde rol oynar. Silika jel yapısında bulunan polar Si-O ve O-H bağları örnekteki dipollerle etkileşerek ya da uygun fonksiyonel gruplarla (H-bağı donörleri) H-bağları oluşturarak alıkonmayı gerçekleştirir.

Şekil 9.2, kolon içerisine doldurulmuş bir adsorban ile karışım ve hareketli faz arasındaki etkileşimi şematik olarak göstermektedir. Yuvarlaklar çözücü moleküllerini, dörtgenler polarlığı daha az bir molekülü ve üçgenler ise polarlığı daha çok olan bir molekülü ifade etmektedir.



Şekil 9.2 İki bileşiğin kolonda ayrılması (kareler ve üçgenler).

Şekil 9.2.a'da nonpolar bir çözücü ile doldurulmuş bir kolon ve kolonun üst kısmından yerleştirilmiş iki maddeden oluşan karışım görülmektedir. Karışımındaki her iki madde de çözücüye göre adsorbanla daha fazla etkileşme sağlamış, çözücünün adsorbanla etkileşimi çok az ve diğer maddelerle rekabet edemeyecek kadar nonpolarlardır. Bu nedenle kolondan sadece çözücü molekülleri aşağı doğru ilerler, karışımındaki hiçbir molekül çözücü etkisiyle bağlanma merkezinden kopmaz.

Şekil 9.2.b'de ise kolondan geçen çözücünün polarlığı artırılmıştır. Çözücü adsorban arasındaki etkileşme, polarlığı az olan dörtgenlere göre daha fazladır, bu nedenle adsorban ile etkileşmesi azalan dörtgenler bir sonraki bağlanma merkezine gitmeye zorlanmakta, böylece aşağı doğru ilerlemektedir. Bu arada polarlığı fazla olan üçgenlerde herhangi bir hareket gözlenmemektedir.

Şekil 9.2.c'de ise polarlığı az olan dörtgen molekülleri kolonu terk ettikten sonra, çözücünün polarlığı artırılarak çözücünün adsorbanla etkileşmesi biraz daha kuvvetlendirilmiş ve üçgenlerle rekabet ederek onları bir sonraki bağlanma merkezine gitmeye zorlamakta ve kolondan aşağıya doğru ilerletmektedir. Durgun ve hareketli fazın doğasına bağlı olarak bazı kromatografik metotlar ve kullanım alanları şunlardır.

Gaz Kromatografisi (GC): Genellikle uçucu organik bileşiklere uygulanan kalitatif ve kantitatif analiz yöntemidir, hareketli faz helyum ya da azot gibi inert bir gaz, durgun faz ise genellikle katıya adsorbe edilmiş sıvı ya da katı adsorbandır.

Sıvı Kromatografisi (LC, HPLC): Genellikle uçucu olmayan organik bileşiklerin kalitatif ve kantitatif analizinde kullanılır. Hareketli faz sıvı çözücü, durgun faz ise katıya adsorbe edilmiş sıvı, katı ya da iyon değiştirici reçinedir.

İnce Tabaka Kromatografisi (TLC): Reaksiyonların izlenmesinde ya da organik bileşiklerin saflığını kontrol etmede kullanılan basit ve hızlı bir metottur. Hareketli faz sıvı, durgun faz ise plastik, cam ya da alüminyum bir tabaka üzerine yayılmış katı adsorbandır.

Kolon Kromatografisi (CC): Bir karışımındaki organik bileşenlerin izolasyonu için kullanılır. Hareketli faz sıvı, durgun faz ise katı adsorbandır.

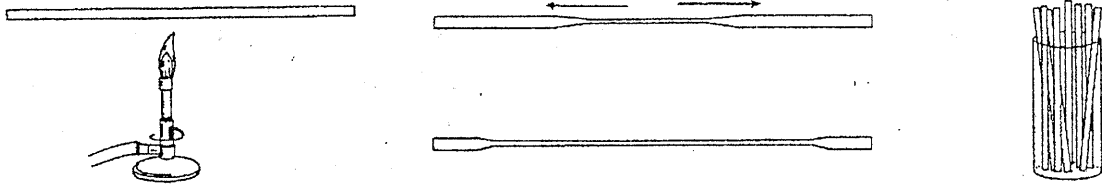
İNCE TABAKA KROMATOĞRAFİSİ

İnce tabaka kromatografisi (İTK) organik kimya laboratuvarlarındaki mevcut yöntemler arasında ucuz, hızlı ve analitik ya da preparatif amaçlı olarak kullanılabilen ayırma tekniklerinden biridir. Karışım içerisindeki bir maddenin kalitatif olarak belirlenmesi ya da ortamdaki izole edilmesi, organik bir tepkimenin izlenerek yeni bir ürünün gözlenmesi, maddelerin saf olup

olmadığının kontrolü ya da sentezlenen bir maddenin reaksiyon ortamından elde edilmesi gibi rutin olarak organik kimya laboratuvarında gerçekleştirilen bir çok işlemde bu yöntemle başvurulur. İnce tabaka kromatografisinde; katı durgun faz cam, plastik ya da alüminyum yüzey üzerine yayılmış bir adsorbandan oluşur, çözücü olarak da adlandırılan sıvı hareketli faz ise durgun faz üzerinde hareket ederek örneği beraberinde sürükler ve ayrılmayı gerçekleştirir. Kromatografide kullanılan tabakalar laboratuvarında hazırlanabildiği gibi, ticari olarak muhtelif ebatlarda (20x20, 10x20, 5x10) mevcut olup ihtiyaç durumuna göre istenilen boyutlarda kesilerek kullanılabilir. Alüminyum veya plastik üzerine kaplanmış adsorbanlar (silika jel, alumina) keskin bir aletle zarar vermeden kesilebilir. Tabakalar 20x20 lik büyük karttan hazırlanırsa, uygulama için en ekonomik ve kullanışlı büyüklük 7x2,5 cm boyutlarındadır. Bu boyuttaki bir karta ortalama 3-4 örnek konularak yürütme gerçekleştirilebilir.

Mikropipetler

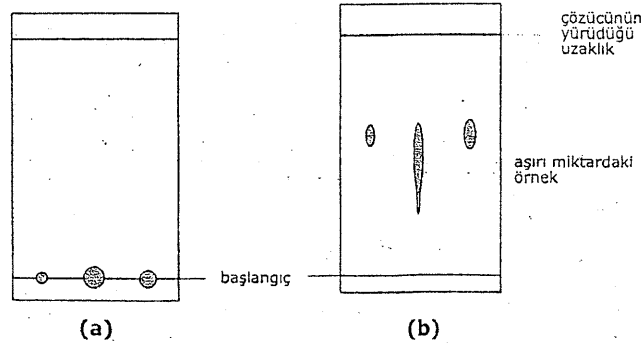
İTK analizlerini gerçekleştirmek için çok küçük miktardaki katı ya da sıvı örnek herhangi bir çözücü içerisinde çözülerek tabaka üzerine damlatılır. İTK tekniği kantitatif olarak gerçekleştirilmiyorsa; uygulamada kullanılacak mikro pipetler genellikle uzun cam borulardan ısıtma ile hazırlanabilir. Bunu sağlamak için cam boru yüksek ısı yardımıyla orta yerinden ısıtılır ve yumuşama meydana gelince her iki taraftan çekilerek inceltilir ve bu kısımdan kırılır. Böylece İTK uygulaması için iki tane kapiler hazırlanmış olur (Şekil 9.3).



Şekil 9.3 Örnek uygulamada kullanılacak kapilerin hazırlanması

Örneklerin Uygulanması

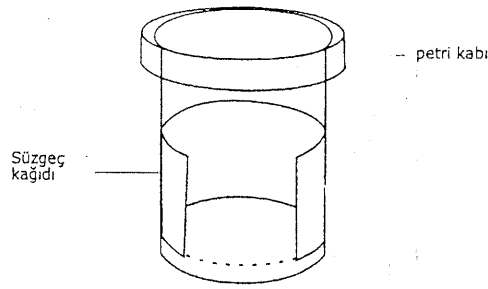
Kromatografi tabakası, yürütülecek örnek sayısına bağlı olarak uygun boyutlarda adsorban yüzeye zarar vermeden kesilir. Tabakanın alt kısmından 1 cm içeride adsorban yüzeyine zarar vermeden, sadece kullanıcının görebileceği kalınlıkta kurşun kalemle bir başlangıç çizgisi çizilir (yeterince deneyim kazanıldıktan sonra genellikle bu çizgi çizilmez).



Şekil 9.4 Üç değişik miktarda yapılan İTK uygulaması, (a) yürütmeden önce (b) yürütmeden sonra (Harvood et al. 1989)

Yürütülecek örnek ya da örnekler kaynama noktası düşük ve mümkün olduğu ölçüde polar olmayan bir çözücüde çözünerek kapiler tüp yardımıyla kromatografi tabakasındaki çizilen çizginin üzerine, eşit aralıklarla konur (Şekil 9.4). Burada en önemli unsur; örneğin mümkün olduğu ölçüde uygun derişimde (%1-2) ve küçük bir nokta (3-4 mm çapında) şeklinde konmasıdır. Bu ölçüden daha küçük nokta, ayırmanın görülmesini engellerken, çok büyük nokta ile de verimli bir ayırma gerçekleştirilemez. Uygulanan noktanın büyüklüğü ve konsantrasyonu zaman içinde kazanılan deneyim ile bulunur. Fakat en doğru sonuçlar yürütmeden sonra görülebilecek kadar az olan örneklerle elde edilir. Numunenin çözüldüğü çözücünün buharlaşıp uçurulmasını sağlamak için bir süre beklemek gerekir. Eğer çözücünün uçuculuğu az ise saç kurutma makinesi kullanılabilir.

Analitik amaçlı araştırmalar için kullanılan değişik tip ve ebatta kromatografi tankları mevcuttur.



Şekil 9.5. İTK için basit bir yürütme tankı

Özellikle rutin çalışmalar için; kullanılacak kartın büyüklüğüne bağlı olarak, en ucuz ve kolay kromatografi tankı 250-500 mL'lik bir beher ve petri kabı kullanılarak yapılabilir. Ağzı kapaklı bir kavanoz da aynı amaçla kullanılabilir. Kromatografi tankının dip kısmından 0,5 cm yüksekliğe kadar çözücü konur. Tankın içerisinde yoğun çözücü buharı sağlamak için, bir süzgeç kağıdı, alt kısmı çözücü içerisinde olmak üzere beherin iç duvarına yerleştirilir (Şekil 9.5). Çözücünün yüksekliği 0,5 cm den fazla olursa başlangıç çizgisine konulan örnek çözücü içerisinde kalacağından uygulama başarısız olacaktır.

İTK Şartlarının Seçilmesi

İnce tabaka kromatografisi ile başarılı bir ayırmanın gerçekleştirilebilmesi için yürütülecek örneğin polarlığı göz önüne alınmalı ve buna uygun bir hareketli ve durgun faz seçilmelidir. Durgun faz olarak aktif kömür, kalsiyum fosfat, diatome toprağı, nişasta gibi ortamlardan söz edilse de organik kimya laboratuvarlarındaki rutin ayırmalar için alümina ve özellikle de silika gel yaygın olarak kullanılmaktadır.

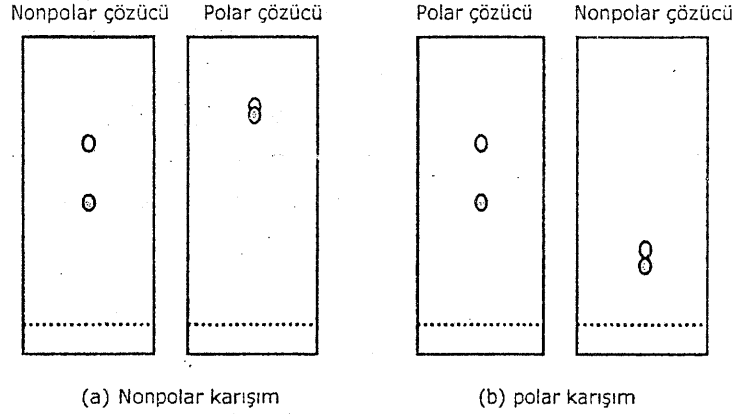
Ayırmalarda önemli rol oynayan etkenlerden birisi de uygun çözücü ortamının belirlenmesidir. Analizlerde genellikle tek bir çözücünün kullanımı yerine en az iki çözücünden oluşan karışımlar tercih edilir. Tablo 4.3'de İTK'de yaygın olarak kullanılan çözücüler ile polarlığın ölçüsü olarak kabul edilen dielektrik sabitleri görülmektedir. Listedeki çözücülerden ikisi birbiriyile farklı oranda karıştırılarak farklı polaritede çözücü karışımları elde edilebilir.

Tablo 4.3 İTK de yaygın olarak kullanılan çözücüler

Çözücü	Kaynama Noktası (°C)	Dielektrik Sabiti
Pentan	36	1.8
Hekzan	69	1.9
Sikloheksan	81	2.0
Dietil eter	35	4.3
Kloroform	61	4.8
Etil asetat	77	6.0
Diklor metan	40	8.9
Aseton	56	20.7
Etanol	78	24.6
Metanol	65	32.7
Su	100	80.0

Genel bir eğilim olarak non polar moleküllerden oluşan bir karışımın ayrılması için non polar çözücü karışımları seçilmelidir, çözücü sisteminin polarlığı fazla olursa adsorbandaki bağlanma merkezlerine örnekten daha sıkı bağlanan çözücü, örnekteki tüm maddeleri yerlerinden edip sürükleyecek ve hiçbir ayırma gözlenmeyecektir (Şekil 9.6a).

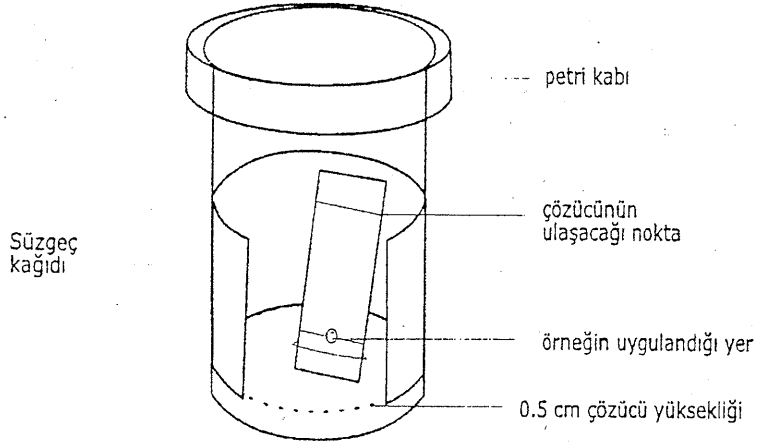
Polar moleküller içeren bir karışımı ayırmak için de polarlığı fazla olan çözücü karışımları tercih edilmelidir, çünkü bunlar adsorban üzerindeki bağlanma merkezleri için karışımdaki molekülleri yerlerinden söküp uzaklaştırmada güçlü rakipler olmalıdır. Böyle bir durumda non polar çözücü sistemi kullanılırsa örnekteki hiçbir maddeyi bağlanma merkezlerinden koparıp sürükleyemez ve bu durumda hiçbir yürüme gözlenmez (Şekil 9.6b).



Şekil 9.6 Non polar ve polar karışımların ayrılması.

İnce Tabaka Kromatografinin Uygulanması

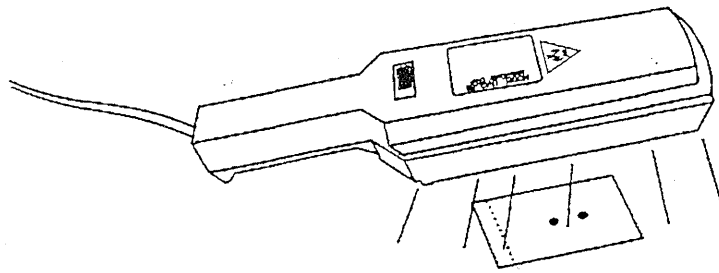
Önceki bölümlerde belirtildiği şekilde örneğin tabakaya konulması ve çözücünün kromatografi tankına doldurulmasından sonra, ortamın yeterince çözücü buharıyla kaplanması için bir süre (1-2 dak) beklenir. Tabaka, başlangıç çizgisi alt kısmında olacak şekilde tankın içine dikkatlice daldırılır ve beherin kenarına, açı yapacak şekilde dayanır (Şekil 9.7). Çözücü, örneğin bulunduğu tabaka üzerinde yukarı doğru kapiler hareket nedeniyle yükselecek ve beraberinde uygulanan örneği de sürükleyecektir. Yürütme sırasında kromatografi tankı yerinden oynatılmamalıdır. Çözücünün adsorban yüzeyinde yükselişi tabakanın üst kısmına 1 cm kalınca, kenarlarından ya da bir pens yardımıyla üstten tutulan kart kromatografi tankının içerisinden çıkarılır ve kendi kendine kuruması için bırakılır (10 saniye). Çözücünün yükseldiği en son yer kurşun kalemle işaretlenir.



Şekil 9.7 Tabakanın yürütülmesi (Harwood et al. 1989)

Kromatogramın görünür hale getirilmesi

Analiz edilen materyal genellikle renkli ve renksiz bileşenlerden oluşabilir. Bileşenlerin renksiz olması durumunda yürütülen kromatogramın görünür hale getirilmesi ve yürüyüş mesafesinin belirlenmesi gerekir. Fraksiyonların görünümünü sağlayan çeşitli kimyasal teknikler olmasına rağmen, en kullanışlı teknik UV ışık altında gözlemek ve fraksiyonları kurşun kalemle daire içine almaktır. UV ışığın (254 nm, kısa dalga) en büyük avantajı beneklerin renklenmesini beklemeden ve kromatograma zarar vermeden beneklerin görülmesini sağlamasıdır (Şekil 9.7). Bununla birlikte UV ışığın deri üzerinde yanıklara yol açma ve körlüğe neden olma gibi dezavantajları vardır. 365 nm (uzun) dalga boyundaki ışık, aromatik moleküllerin pek çoğunu koyu renkli zemin üzerinde açık renkli mor floresans olarak gösterir. Tüm moleküller bu çeşit kromoforlar taşımadıkları için ZnS içeren İTK adsorbanlar çok kullanışlıdır. 254 nm dalga boylu ışık altında benekler, adsorban üzerindeki ZnS den dolayı açık yeşil fon üzerinde koyu renkli görünürler. Eğer toluen gibi aromatik bir çözücü kullanılmışsa, kromatogramın iyice kurutulması gerekir, aksi halde çözücü, benekleri örterek yanılıya yol açabilir.



Şekil 9.7 Kromatogramın UV ışık ile görünür hale getirilmesi

Kromatogramın belirgin hale getirilmesinde uygulanan tekniklerden birisi de iyot buharıdır. Bu işlem için ağzı kapaklı bir cam şişenin içine birkaç iyot kristali konular ve renklenmesi istenen kromatogram şişenin içine yerleştirilerek ağzı kapatılır. 20-25 dakika bekletildikten sonra benekler koyu kahverenkli ve fonu da açık kahve renkte boyanmış olarak görünür hale getirilir. Bileşiklerin pek çoğu birkaç dakikada renklenirken bazılarının boyanması saatler alabilir.

Kromatogram üzerindeki beneklerin UV ışık altında ve iyot buharı ile belirlenemediği durumlarda, ya da karışımın hangi fonksiyonel gruplu molekülleri taşıdığı belirlenmek isteniyorsa, kromatogramın uygun renklendirme reaktifi ile boyanması gerekir. Kalıcı ve yarı kalıcı özellik

gösteren boyalar ile duyarlı olduğu fonksiyonel gruplar Tablo 4.4'de hazırlanmış şekilleriyle birlikte görülmektedir.

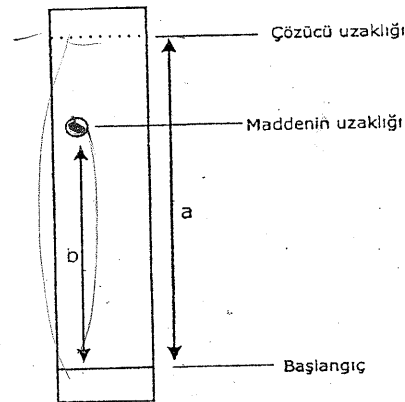
Tablo 4.4. İTK kromatogram renklendirme reaktifleri

Reaktif	Hazırlanış	Özellikler
Ânisaldehit	10 mL p-anisaldehit, 200 mL %95' lik etanol, 10 mL der. H ₂ SO ₄	• Fonksiyonel gruba göre farklı renk verir. • Genel amaçlıdır, nükleofiller için uygun. • Alken, alkin, aromatikler için uygun değil.
Potasyum Permanganat	3 g KMnO ₄ , 20 g K ₂ CO ₃ , 5 mL %5 NaOH (aq), 300 mL H ₂ O	• Yükseltgenmeye hassas fonksiyonel gruplar için uygundur. • Alken, alkin, alkol, aminler için uygundur.
PMA (fosfomolibdik asit)	fosfomolibdik asit in etanoldaki %10 luk çözeltisi	• Genel amaçlıdır. • Her fonksiyonel grup ile farklı renk verir.
Seryum Molibdat	50 mL der. H ₂ SO ₄ , 450 mL H ₂ O, 25 g (NH ₄)MoO ₇ ·0,24H ₂ O 5,0 g Ce(SO ₄) ₂	• Genel amaçlıdır. • Isı tabancası ile ısıtma gereklidir.
Seryum Sülfat	8g Ce(SO ₄) ₂ ·2H ₂ SO ₄ , 100 mL 15% lik H ₂ SO ₄	• Genel amaçlıdır. • Alkaloidler için uygundur.
2,4-dinitrofenil hidrazin (DNP)	12 g 2,4-DNP, 60 mL der. H ₂ SO ₄ , 80 mL H ₂ O, 200 mL %95 ethanol	• Aldehit ve ketonlar için uygundur
Ninhidrin	1,5 g ninhidrin, 100 mL butanol, 3 mL AcOH	• Amino asitler için uygundur

Alıkonma Faktörü (Retention Factor)

Alıkonma faktörü, herhangi bir molekülün başlangıç noktasından aldığı mesafenin, çözücünün aldığı mesafeye bölümüdür ve R_f ile ifade edilir.

$$R_f = \frac{\text{Bileşenin uzaklığı}}{\text{Çözücünün uzaklığı}}$$



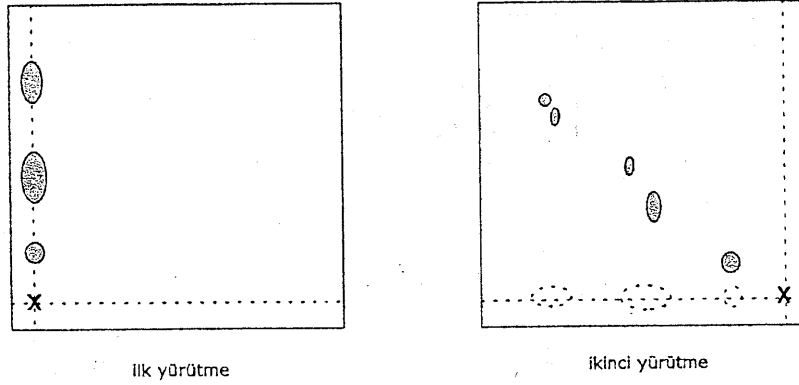
$$R_f = \frac{b}{a}$$

Şekil 9.8. Alıkonma Faktörünün belirlenmesi

R_f değeri, erime ya da kaynama noktası gibi maddeye özgü bir değerdir, aynı şartlar altında (çözücü, sıcaklık, adsorban) her bir maddenin R_f değeri farklıdır. Eğer iki ayrı örnek hemen hemen aynı R_f değerini veriyorsa, bu durumda en iyi yol her iki örneğin ayrı ayrı ve karışık olarak yürütülmesidir, yine de ayırt edilemiyorsa değişik çözücü sistemi denenmelidir.

İki Boyutlu İnce Tabaka Kromatografisi

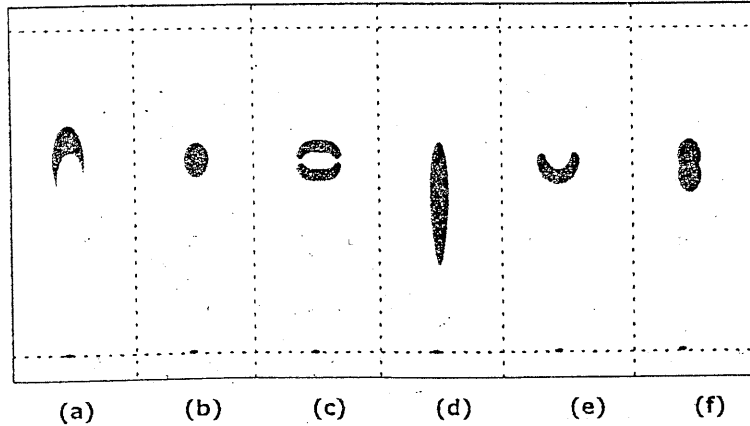
İki boyutlu ince tabaka kromatografisine, tek boyutlu kromatografide uygun bir ayırma gerçekleştirilemediği zaman başvurulabilir. İki boyutlu analiz ile elde edilen sonuçlar tek boyutta elde edilenlerden daha hassastır. İki boyutlu kromatografide örnekler tek boyutludaki gibi uygulanır, fakat tabakanın her dört kenarından 1 cm lik boşluk bırakılmalıdır. Tek boyutlu kromatografideki gibi ilk yürütme yapılır. Birinci yürütmeden sonra ayrılma yeterince iyi değil ise kromatogram 90° çevrilerek aynı ya da değişik çözücü sisteminde tekrar yürütülür (Şekil 9.9). Değerlendirme tek boyutlu kromatografideki gibidir.



Şekil 9.9 İki boyutlu İTK'nin uygulanması (Harvood et al. 1989)

Değişik Tipte Benekler ve Nedenleri

Yürütülen kromatogram üzerindeki benekler daire şeklinde olmayabilir. Örneği gereğinden fazla miktarda ya da konsantre halde uygulamak bunlardan birisidir. Bu problem, örneği seyrelterek ya da daha küçük miktarda örnek uygulayarak çözülür.



Şekil 9.10 (a) Asidik ya da bazik gruplar taşıyan madde (b) Normal benek (c) Polar bir çözücüde çözünen madde (d) Aşırı derişik örnek (e) Uygulama esnasında yüzey bozulması (f) Birden çok bileşen

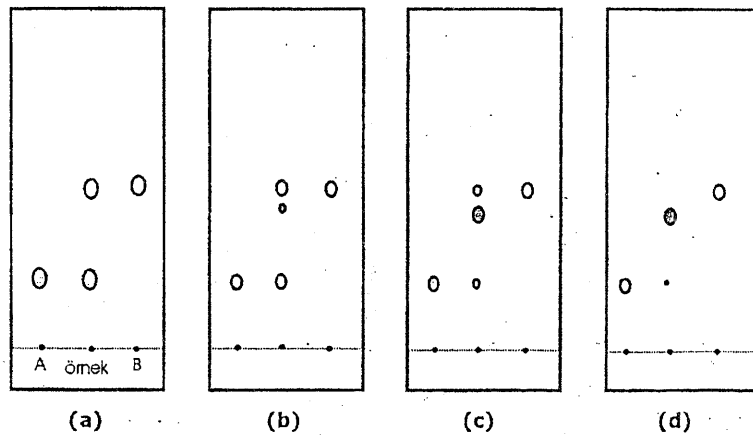
Yürütme sonunda uçları aşağı hilal şeklinde bir benek elde edilebilir. Bu durum, kuvvetli karboksilik asit ya da amin gibi, asidik ya da bazik fonksiyonel grupların adsorbanın aktif kısmına sarılmasından kaynaklanır. Çözücüye birkaç damla amonyak (aminler için) veya formik asit (karboksilli asitler için) damlatılırsa yuvarlak benekler elde edilir.

Kromatogram üzerinde uçları yukarı doğru olan hilal şeklinde benekler görülebilir. Bunun nedeni muhtemelen örneğin konulması esnasında adsorbanın hasar görmesidir. Bazen yürütmede Beneğin yassılaşması veya ikileşmesi görülebilir. Bu durum örneğin oldukça polar bir çözücüde çözülerek tabakaya uygulanması sonucu ortaya çıkar.

İ.T.K. ile reaksiyonun izlenmesi

Organik Kimya Laboratuvarlarında reaksiyonlar gerçekleştirilirken önemli etkenlerden birisi de süredir. Herhangi bir reaksiyon literatürdeki gibi gerçekleştiriliyorsa ya da daha önce yapılan bir reaksiyonun tekrarı ise sürenin ne kadar olduğunu tahmin etmek kolaydır. Fakat reaksiyon ilk defa gerçekleştiriliyorsa süreyi tahmin etmek oldukça güçtür. İyi bir kimyacı renk değişikliği, gaz çıkışı ve çökme gibi deney esnasında meydana gelen değişiklikleri gözler ve bunları not eder, ancak bu belirtiler her zaman tepkimenin sona erdiği anlamına gelmez.

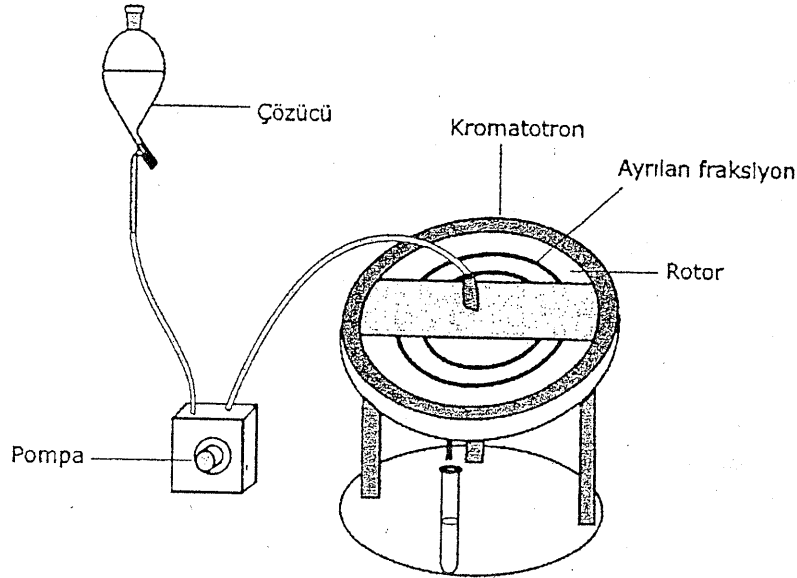
Tepkimelerin izlenmesinde çoğunlukla modern kromatografik teknikler tercih edilir. Reaksiyon esnasında örnek alıp bir ya da daha fazla kromatografik tekniği uygulamak oldukça kolaydır. Bazı durumlarda tepkime ortamından alınan örnek doğrudan kullanılabilirdiği gibi bazı durumlarda da analiz yapılmadan önce reaksiyonu sona erdirmek gerekir. Bunun için 1 mL lik küçük bir şişeye birkaç damla su konular, üzerine reaksiyon ortamından alınan birkaç damla örnek ilave edilir ve organik faz çözücü ilavesiyle seyreltilir. Daha önceki bölümlerde bahsedildiği şekilde tabaka ve kromatografi tankı hazırlanır. Aynı çizgi üzerine A ve B başlangıç maddeleri ile organik fazdan ya da tepkime ortamından doğrudan alınan örnek yan yana tabakaya uygulanarak yürütülür. Bu işlem reaksiyonun hızına bağlı olarak her 15 dakika, 30 dakika ya da 1 saatte bir tekrar edilir. Reaksiyon karışımından alınan örnekte başlangıç materyalleri görülmediği zaman reaksiyon sona erdirilir (Şekil 9.11).



Şekil 9.11. Reaksiyonun izlenmesi (a) Reaksiyonun başlangıcı (ürün yok), (b) 30 dakika sonra (ürün oluşmaya başlamış), (c) 60 dakika sonra (ürün oluşmakta fakat başlangıç maddeleri hâlâ gözlenmektedir) (d) 90 dakika sonra reaksiyon sona ermiş (reaktanlardan bir tanesi tükenmiş)

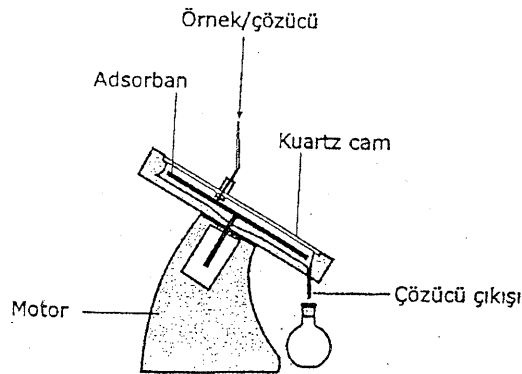
KROMATOTRON (Centrifugal Thin Layer Chromatography)

Kromatotron, preparatif amaçlı ayırmaları hızlı ve verimli olarak gerçekleştirmek amacıyla kullanılan kromatografik bir sistemdir (Şekil 9.12). Teknik; üzeri silika jel ya da alumina gibi adsorban bir madde ile kaplanmış yuvarlak bir cam desteğin, merkezkaç kuvvetiyle döndürülmesi prensibine dayanır. Yüksek hızla dönen adsorbanın merkezine, örnek ve çözücü bir pompa yardımıyla gönderilir. Merkezkaç kuvveti çözücünün adsorban içerisindeki akış hızını artırır ve bileşenlerin dairesel bantlar şeklinde ayrılmasını sağlar. Merkezden dışarı doğru ilerleyen çözücü, fraksiyonları da birlikte sürükleyerek cihazın içerisindeki bir kanala, buradanda fraksiyonların toplandığı deney tüplerine akar.



Şekil 9.12 Kromatotron (Centrifugal Chromatography) Sistemi

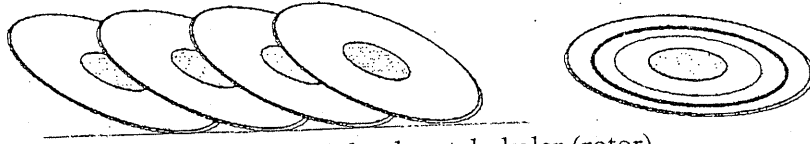
Uygulamada kullanılan kromatotron Şekil 9.13'de görülmektedir. Ayırmanın gerçekleştirilmesinde anahtar rolü oynayan durgun faz, yuvarlak cam bir destek üzerine yayılmış adsorbandan oluşur ve rotor olarak adlandırılır.



Şekil 9.13 Kromatotron

Rotorun merkezinde bir delik vardır ve bu kısımdan kromatotrona yerleştirilerek yüksek hızda santrifüj edilir. Adsorbanın kalınlığı, ayrılması düşünülen karışımın miktarına bağlı olarak 1-8 mm arasındadır (Şekil 9.13). Erlen ya da ayırma hunisindeki hareketli fazı çekerek rotorun

merkezine damlatacak bir pompa mevcuttur. Rotor üzerinde ayrılarak dairesel bantlar oluşturan kimyasal yapıları belirlemek için 254 ve 365 nm dalga boyunda ışık sağlayabilen UV lamba, sistemin bir parçasıdır.



Şekil 9.14 Adsorban tabakalar (rotor)

Ayrılması istenen örnek; minimum nonpolar çözücüde çözülerek bir pastör pipet ya da enjektör aracılığıyla rotorun merkezine uygulanır. Rotorun dönme hareketi sonucu örneği içeren çözelti, rotorun iç kenarında tek bir dairesel halka olarak akacaktır. Oranları önceden belirlenmiş çözücü karışımı, pompa yardımıyla rotorun ortasından örnek üzerine gönderilir. Rotorun 720 rpm (dakikadaki dönüş hızı) deki dönme hareketi ve pompa akış oranı, hareketli faza güç sağlar. Bileşenler adsorban üzerinde dairesel bantlar oluşturarak göç edecek ve hareketli faza karşı adsorban için farklılaştırıcı etkileşimlere sahip olacaktır. Bu da onların farklı oranlarda hareket etmesine neden olur. Dairesel bantlar rotorun ortasından dış kenarına doğru yayılır. Rotorun dış çevresine ulaşan hareketli faz, özel olarak tasarlanmış toplama kanalı ile bir deney tüpüne toplanır. Ayırma işlemi tamamlandıktan sonra rotor, metanol gibi polar bir çözücü ile yıkanmalıdır. Böylece, adsorban tarafından güçlü bir şekilde tutulan polar bileşikler rotordan atılır, bu da rotorun defalarca kullanılmasına imkan verir. Ayırmanın hızlı gerçekleşmesinin nedeni, yüksek hızda dönen rotorun, santrifüj hareketi sonucunda hareketli fazı adsorban tabakasında ilerlemeye zorlamasıdır. Hareketli fazın hızlı olması, daha küçük partiküllü adsorbanların kullanımını mümkün kılar. Tipik akış hızı yaklaşık olarak adsorban kalınlığının her milimetresi için 2-3 mL/dk'dır.

Yürütme, diğer kromatografi tiplerinde olduğu gibi nonpolar çözücülerle başlar. İstenirse farklı polaritede ve oranlardaki çözücü karışımları kademeli olarak kullanılabilir. Bu durum, polariteleri geniş bir aralıkta değişen bileşiklerin ayrılabilmesini olanaklı hale getirir. Doğal bileşikler gibi kompleks yapılardan oluşan karışımlar hızlı bir biçimde taşıdıkları fonksiyonel gruplara göre ayrılabilir.

Kromatotron ile preparatif İTK arasında bazı benzerlikler ve farklılıklar vardır; örneğin, İTK de adsorban tabaka dikdörtgen ve yürütme aşağıdan yukarı doğru kapiler hareketle gerçekleşir, yürütme süresi yaklaşık 1,5 saat dir. Kromatotronda ise tabaka daireseldir ve yürütme yukarıdan aşağı doğru merkez kaç kuvvetiyle gerçekleşir, yürütme süresi 20 dakikadır.

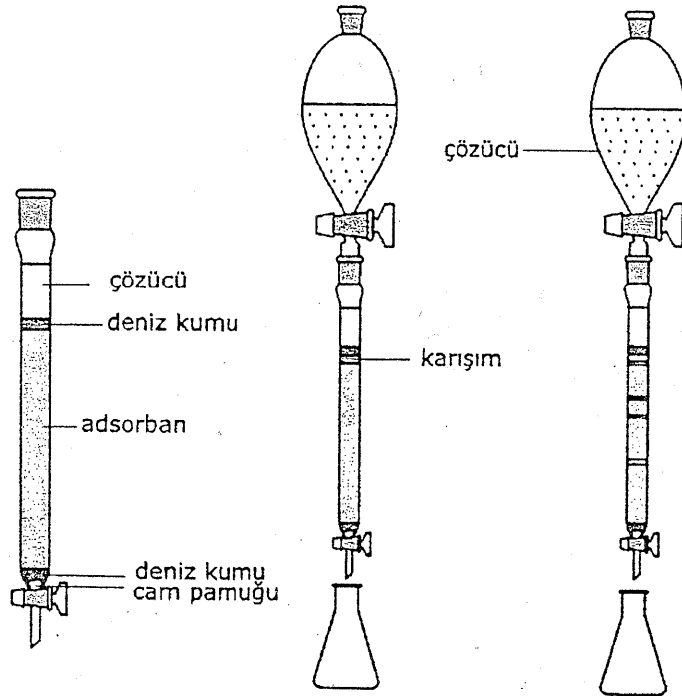
KOLON KROMATOĞRAFİSİ

Kolon kromatografisi, organik bileşiklerin ayrılması ve saflaştırılmasında kullanılan en önemli tekniklerden birisidir. Biyoloji, biyokimya, mikrobiyoloji, eczacılık gibi birçok bilim dalı kromatografik tekniklerden yararlanır. Örneğin, antibiyotiklerin bir kısmı bu yöntem ile saflaştırılır. Kullanılan ayırma işlemi genellikle sıvı-katı (adsorpsiyon) kromatografisi olarak bilinir. Bu metodun avantajı özel düzeneklerin az olması, iyi sonuç vermesi ve çok fazla deneyim gerektirmemesidir. Ayırma işlemi normal atmosfer basıncında gerçekleştirilen işlemler için bu terim kullanılırken, yüksek basınçta yapılan ayırma işlemi için flaş kromatografisi, düşük basınç altındaki teknik için ise dry flaş kromatografisi terimleri kullanılır. Kolon kromatografisi, flaş ve dry flaş kromatografiden daha

yavaş olmasına rağmen, kromatografinin uygulanması sırasında diğer işlemlerle ilgilenme imkanı bu dezavantajı biraz da olsa ortadan kaldırır.

Düzenek

Kolon kromatografi yöntemiyle ayırma yapabilmek için ihtiyaç duyulan standart düzenek Şekil 4.43'de görülmektedir. Basit olarak kolon; madde miktarına bağlı olarak, değişik çap ve uzunlukta bürete benzer şekilde camdan yapılmış bir borudur. Kolonun üst kısmına bir ayırma hunisi ilave edilerek çözücü ilavesi bu şekilde yapılabilir, kolonun alt kısmına ise adsorbantı tutmak amacıyla musluğun hemen üst kısmına sinterden yapılmış porozlu bir disk konulabilir. Fakat bunlar, mutlaka gerekli olan araçlar değildir; sadece işlemleri kolaylaştırıcıdır. Kolon tamamen cam parçalardan oluşmuş ise rodajların bağlantı yerlerine vazelin ya da silikon gres sürülmeli, gereğinden fazla da gres kullanılmamalıdır. Araştırma amaçlı çalışmalarda silikon bazlı gres tercih edilmelidir. Kolonda sinter disk bulunmuyor ise bir parça cam pamuğu, kolonun alt kısmına uzun bir baget yardımıyla musluğun bulunduğu kısma kadar itilir. Pamuk, çözücü akışını engelleyecek kadar sıkı yerleştirilmemelidir.



Şekil 9.15 Kolon kromatografi düzeneği

Cam pamuk kullanılan kolonlarda adsorbant ilavesinden önce 1 cm kalınlığında deniz kumu konulmalıdır. Çünkü cam pamuğu yalnız başına adsorbantı tutmak için yeterli olmayabilir. Bu şekilde bir uygulama sinter diskli kolonlarda gerekli değildir. Kolonun üst kısmına yerleştirilen rodajlı bir damlatma hunisi yürütme için gerekli olan çözücünün depolanmasını sağlar. Kromatografiden elde edilen örnekler için en basit toplama kapları deney tüpleri ya da küçük şişelerdir ve sıraya göre numaralandırılmalıdır.

Cözücü Sisteminin Seçimi

Ayırma işleminde kullanılacak çözücü sisteminin seçimi ve hangi oranlarda bir karışım ile ayırmaya başlanacağına ince tabaka kromatografi çalışması ile karar verilir. Kolon kromatografide uygun bir ayırma gerçekleştirebilmek için ayrılacak iki maddenin R_f farkı minimum 0,3 olmalıdır. Kolon ve ince tabaka kromatografilerinde kullanılan dolgu maddelerinin büyüklükleri birbirinin aynı değildir. İTK da kullanılan adsorbanın partikül büyüklüğü kolon kromatografide kullanılanlardan daha küçüktür. Küçük partiküllerle etkileşme daha çok olacağı için molekülün ilerlemesi daha uzun zaman alacaktır. Sonuçta, aynı çözücü sistemi kullanılmak şartıyla İTK' de alıkonma daha fazladır. Buna göre İTK'de elde edilen en uygun çözücü sisteminden daha az polar çözücü ile kolon kromatografide uygun ayırma gerçekleşir. Örneğin İTK'de en uygun çözücü sistemi olarak EtOAc/hekzan 1:1 bulunmuş ise; EtOAc/hekzan 1:3 çözücü sistemi kolonda kullanıldığı zaman uygun ayrılma gerçekleşecektir.

Kolonun Doldurulması

Islak ya da kuru olmak üzere kolon iki şekilde doldurulabilir. Islak doldurma tekniğinde kolon dolgu maddesi kromatografide kullanılacak çözücülerden az polar olanına ilave edilir ve süspansiyonu hazırlanır. Bu amaçla bir beher içerisine az polar çözücü ve adsorban ilave edilerek karıştırılır ve bir süre beklenir. Dolgu maddesinin içerisindeki hava kabarcıklarının çözücü ile yer değiştirmesi sırasında ısı açığa çıkar, özellikle kaynama noktası düşük çözücülerle çalışırken bu durum göz önüne alınmalıdır. Süspansiyon hazırlanmasında ya da kolonun doldurulmasında hava kabarcıkları bulunursa kolonun yarılmasına ve ayrılmanın verimsiz olmasına neden olur. Kullanılacak adsorban miktarı, ayrılması istenilen ham ürünün ağırlığının 20-50 katı olmalıdır. Ayrılması güç karışımlar göz önüne alındığı zaman bu oran artırılabilir. Kolon büyüklüğü seçilirken toplam kolon uzunluğunun 2/3'ünün kolon dolgu maddesi ile dolu olacağı göz önüne alınmalıdır. Kolon büyüklüğü aşağıdaki formülden faydalanılarak tespit edilebilir.

$$\text{Silika için } (l) = \frac{6w}{d^2} \quad \begin{array}{l} w = \text{adsorbanın kütlesi (g)} \\ l = \text{kolonun uzunluğu (cm)} \\ d = \text{kolonun iç çapı (cm)} \end{array}$$
$$\text{Alümina için } (l) = \frac{2w}{d^2}$$

Örneğin; 20 g'lık bir silika kolon için 2 cm çapında ve 30 cm boyunda bir kolon uzunluğu gereklidir. Aynı kütleli bir alümina için 2 cm çapında ve 10 cm uzunlukta bir kolona ihtiyaç duyulur.

Cam pamuğu ve deniz kumu ile doldurulmuş kolon, uzunluğunun 1/3'ü kadar, kromatografide kullanılacak çözücülerden az polar olanı ile doldurulur ve musluk açılarak bu hacim yarıya indirilir. Böylece cam pamuğu ve deniz kumu arasında kalan hava kabarcığı varsa bunlar dışarıya atılır. Kolonun üst kısmına bir huni konular ve beherde karıştırılan süspansiyon (adsorban-çözücü karışımı) sabit bir akış hızıyla çözücü seviyesi kolonun en üst kısmına gelinceye kadar kolona dökülür. Beherde adsorban kalmış ise kolonun altındaki açık musluktan alınan çözücü ile karıştırılıp tekrar kolona ilave edilir. Kolondan akan çözücü içinde adsorban ya da deniz kumu geliyor ise kolon yeniden doldurulmalıdır. Kolondaki çözücü seviyesi adsorban seviyesinden 1 cm yukarıda

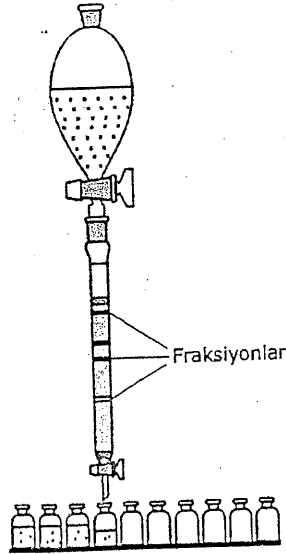
iken musluk kapatılır ve kolonun sabit kalması için deniz kumu adsorbanın üzerinde 1 c tabaka teşkil edecek şekilde ilave edilir. Kuru doldurma tekniğinde ise büyük bir kısmı ç doldurulmuş kolona toz halinde adsorban yukarıdan yavaş yavaş ilave edilir. Dolgu m boşluklarındaki hava bu sırada çözücü ile yer değiştirmelidir, bunu sağlamak için ara sıra kolonun gövdesine el ile vurulmalı ve hava kalmış ise kolondan dışarı çıkarılmalıdır. Diğer işlemler ise yukarıda açıklandığı gibidir. Doldurulduktan sonra kolon herhangi bir durumda çözücüsüz bırakılmamalıdır.

Örneğin Yerleştirilmesi

Kolon metoda uygun şekilde doldurulduktan sonra, ayrılması istenen karışım adsorbanın üzerine sıkı bir bant teşkil edecek şekilde yerleştirilmelidir. Tercih edilen yöntemlerden birisi örneği adsorbana emdirerek kolona yerleştirmektir. Bu amaçla uygun büyüklükte bir balona yerleştirilen örnek polar bir çözücüde çözünür, örneğin ağırlığının 5-10 katı ağırlıkta adsorban balona ilave edilir ve çözücü evaporatörde yavaş yavaş uzaklaştırılarak geride adsorbana emdirilmiş toz halindeki örnek kalır. Çözücü seviyesi adsorban seviyesinin 1-2 cm üzerinde iken toz halindeki örnek kolona ilave edilir ve kolonun musluğu açılarak örneğin adsorban üzerinde kalması sağlanır, disk şeklinde yerleştirilen örneğin üzeri deniz kumu ile kaplanır ve bir miktar çözücü eklenerek kolon paketlenmiş olur. Diğer bir yol ise, örneğin kromatografide kullanılacak birkaç ml az polar çözücü de, bu mümkün olmaz ise minimum çözücü karışımında çözünmesidir. Kolonun musluğu açılarak çözücü seviyesi deniz kumu seviyesine getirilir ve musluk kapatılır. Çözelti halindeki örnek bir pipet yardımı ile deniz kumunun yüzeyine ilave edilir. Kolonun musluğu açılarak deniz kumu seviyesinin altına kadar indirilir. Kolonun üzerine ayırma hunisi takılarak kromatografi uygulamaya hazırlanmış olur. Örneğin polar çözücü ile çözülerek kolona yerleştirilmesi sonucunda, karışımdaki fraksiyonlar polar çözücü etkisiyle sürüklenerek birbirinden net bir şekilde ayrılamaz. Bu nedenle örneğin yerleştirilmesinde polar çözücü kullanılmalı, örneği adsorbana emdirme yöntemi tercih edilmelidir.

Kromatografinin Uygulanması

İnce tabaka kromatografisinde olduğu gibi kolon kromatografisinde de bileşenler zayıf ya da güçlü bir şekilde adsorbanla etkileşir ve alıkonma sonucunda da ayrılma sağlanır. Örneğin yürütülmesinde İTK ile kolon kromatografisi arasında fark vardır, İTK de tek bir çözücü ya da tek bir çözücü karışımı ile yürütme yapılırken kolon kromatografide farklı şekillerde yürütme yapılabilir. İzokratik yürütme, benzer polarlıktaki maddelerin birbirinden ayrılması için uygun bir yürütme şeklidir ve İTK de olduğu gibi tek bir çözücü ya da çözücü karışımı ile gerçekleştirilir. Farklı polarlıkta bileşenlerden oluşan bir karışım içerisindeki benzer polarlıktaki maddeler de bu yöntemle diğerlerinden ayrılabilirler. Diğer bir yürütme şeklinde ise çözücü polaritesi yavaş yavaş artırılarak ayırma sağlanır, örneğin hekzan/etil asetat çözücü sisteminin uygulandığı bir yürütmede kolon hekzan ile doldurulduktan sonra karışımdaki etil asetat oranı sırasıyla %1, 2, 5, 10, 15, 20, 40, 60, 80, 100 şeklinde artırılır.

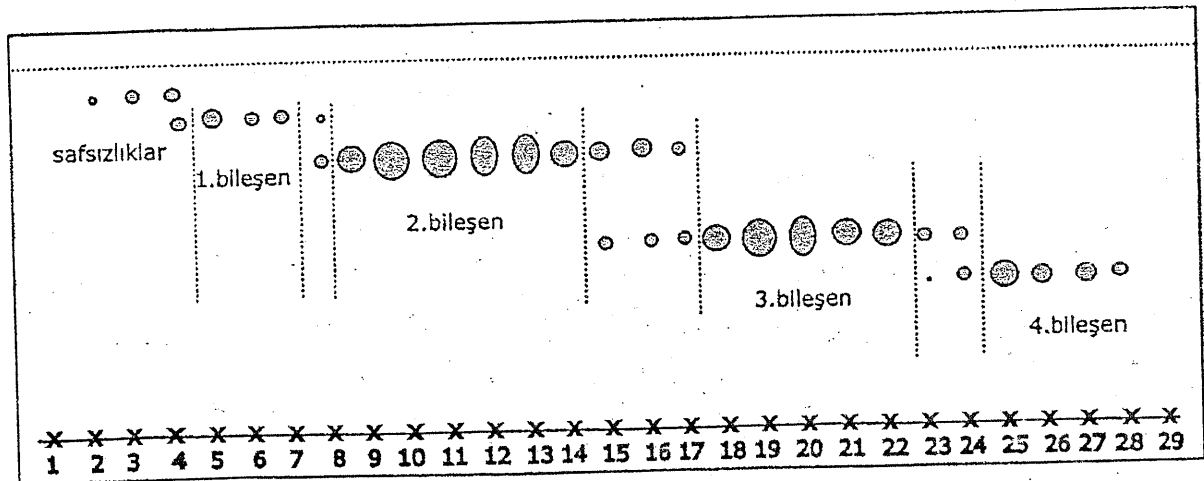


Şekil 9.16 Fraksiyonların şişelere toplanması

Yürütme şekline uygun olarak tespit edilen çözücü karışımı kolona ilave edilir ve musluk açılarak kolonun altından çözücü toplanmaya başlanır. Pek çok ayırma işleminde akış hızı saniyede 1 damla olacak şekildedir, daha zor ayırmalar için akış hızı daha yavaş olmalıdır. Fraksiyonlar kolonun altındaki musluktan sürekli olarak küçük şişelere (1, 5, 10, 20, 50 mL) toplanır. Fraksiyonların hangi hacimlerde toplanacağı konusunda genelleme yapmak oldukça güçtür. Bununla birlikte güç ayırmalarda fraksiyonlar daha küçük hacimlerde toplanmalıdır. Fraksiyonların gelip gelmediğini öğrenmek için her 5-6 şişede bir örnek alınarak kart üzerine damlatılır ve benek verip vermediği kontrol edilir.

Başarılı bir yürütmeden sonra elde edilen fraksiyonların İ.T.K. ile analizi Şekil 9.16, görülmektedir. Analiz sonuçlarına göre, 5-7, 9-14, 18-22 ve 25-28 nolu şişeler tek benek veren ve aynı yürüme mesafeli fraksiyonlar olup ayrı ayrı tek boyunlu bir balona birleştirilir ve rotary evaporatör ile çözücü uzaklaştırılarak saf ürün elde edilir.

Kolon kromatografisine başlandıktan sonra ancak çok kısa sürelerde (yemek arası gibi) ara verilebilir, fakat bir gecelik ara verilmesi kolon yarılması, çözücünün kendi kendine aşağıya inmesi, rodajdan çözücü kaçırmaya gibi olumsuz sonuçların ortaya çıkmasına neden olur ve uygun bir ayırma gerçekleşmeyebilir.



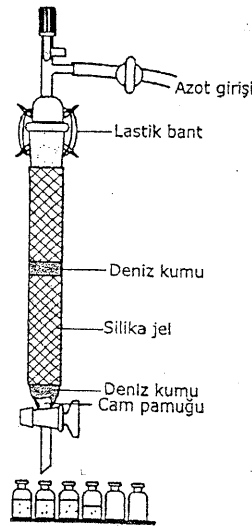
Şekil 9.16 Kolon kromatografiden sonra elde edilen fraksiyonların İTK ile analizi

FLAŞ KROMATOĞRAFİSİ

Flaş kromatografi kompleks karışımların hızlı ve kolay ayrılmasında tercih edilen preparatif tekniklerden biridir. Önceki bölümden görüleceği gibi kolon kromatografisi atmosfer basıncında ve yerçekimi etkisiyle gerçekleştirilir. Bu durumda çözücü akış hızı yavaş ve yürütmenin gerçekleşme süresi oldukça uzun zaman alır. Sisteme özel bir düzenek yardımıyla basınç sağlanırsa hem çözücü akış hızı artar ve hem de maddelerin ayrılma süresi kısalır. Flaş kromatografisi olarak adlandırılan bu yöntemde çözücü basıncın etkisiyle kolon boyunca daha hızlı ilerler, bu da daha hızlı bir yürütmenin gerçekleşmesini sağlar. Kolon kromatografisine göre nispeten daha küçük çaplı adsorban tercih edildiği için R_f değeri farkı 0,1-0,15 civarında olan bileşenler dahi 20-25 dakika gibi kısa sürede birbirinden ayrılabilir.

Düzenek

Kolon kromatografisinde kullanılan düzeneğin üst kısmına, basıncı istenilen seviyede ve sabit şekilde tutacak bir düzenleyici takılarak flaş kromatografisi uygulanır (Şekil 9.17). Flaş ve kolon kromatografileri arasında bazı farklılıklar vardır. Bu farklılıklardan birisi, aynı miktarda adsorban kullanılmasına rağmen kolon çapının daha geniş olmasıdır. Kolonun uzun olması akış hızını etkileyeceği gibi aynı zamanda kolonun yarılmasına da neden olabilir. Diğer bir farklılık ise kolonun paketlenmesinde cam pamuğunun tercih edilmesidir. Bu durumda kolonun çıkışında boş alan kalmayacak ve fraksiyonların yeniden karışma riski ortadan kalkmış olacaktır. Flaş kromatografisi için kullanılacak kolonun basınç etkisiyle kırılmasını önlemek için normalden daha kalın camdan yapılmış olması ve yürütme esnasında kolonun patlama riskine karşı koli bandı ile sarılması ya da file içerisine alınması tavsiye edilir. Kolonun üst kısmına yerleştirilen camdan yapılmış basıncı sabit tutan regülatör kolona elastik bir bant ile tutturulmalı, tel ile bağlanmamalıdır.



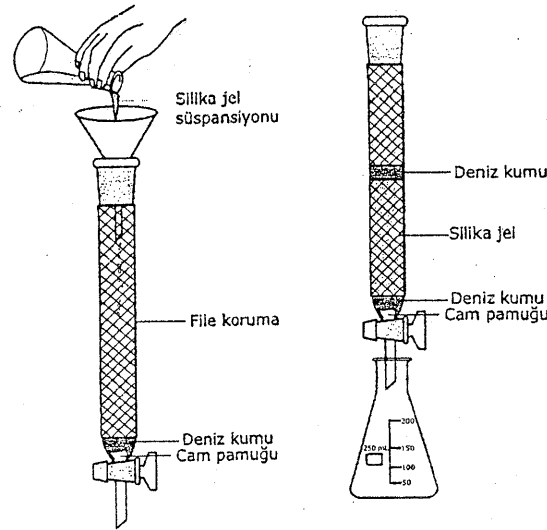
Şekil 9.17. Flaş kromatografi düzeneği

Kromatografinin uygulanmasında, yüksek kalitede ve normal kromatografiye göre daha ince partikül (230-400 mesh, 0,040 - 0,063 mm) büyüklüğünde silika gel (silica gel 60) adsorban olarak kullanılır ve buna bağlı olarak daha verimli ayırmalar gerçekleştirilir. Kolon dolgu maddesi, çok ince olması ve havada kolaylıkla dağılması nedeniyle risk oluşturur. Bu nedenle kolon

doldurulurken solunum sistemini etkilememesi için yüz maskesi kullanılmalıdır. Kromatografi de tercih edilen örnek adsorban oranı kolay ayırmalar için 1:30-50, zor ayırmalar için ise 1:100-120 olmalıdır. Flaş uygulamasında seçilecek çözücü de önem taşır. Pentan, hekzan, etil asetat, diklor metan ve aseton gibi viskozitesi düşük çözücüler tercih edilmelidir. Çünkü, yüksek viskoziten çözücüler sıkı bir şekilde doldurulmuş kolonun akış hızını değiştirerek yarılmalara neden olabilir. İTK yardımıyla çözücü sistemi seçilirken bileşenlerin R_f değerlerinin 0,15 ve 0,20 gibi düzeyde olduğu ve istenen ürünün R_f değerinin 0,3 olduğu çözücü ortamı flaş kromatografide tercih edilmelidir. Bileşenler birbirine oldukça yakın ise çözücü sistemi öyle seçilmeli ki fraksiyonların orta noktasının R_f değeri 0,3 olsun. Eğer bileşenler birbirinden yeterince uzakta ise, bu durumda da polarlığı en fazla olan fraksiyonun R_f değerinin 0,35 olduğu çözücü sistemi seçilmelidir. Flaş kromatografide tercih edilen çözücü sistemleri; metanol/diklormetan diklormetan/hekzan, hekzan/etil asetat, eter/pentan, ve hekzan/etil asetatdır.

Kolonun Doldurulması

Cam kolonun musluk kısmına küçük bir cam pamuğu yerleştirildikten sonra; 4-5 cm yüksekliğinde, ayırmada kullanılacak çözücülerden az polar olanı ilave edilir, üzerine yaklaşık 1 cm bir disk oluşturacak şekilde deniz kumu yerleştirilir. Belirli miktarda adsorban beher ya da erlene konular ve 1,5 katı kadar az polar çözücü ilavesiyle bir süspansiyon hazırlanır (kolon kromatografide olduğu gibi). Kolonun üst kısmına konulan huni yardımıyla ve deniz kumu yerinden oynamayacak şekilde süspansiyon ilave edilir. Az miktarda çözücü ile beher ve kolonun duvarları yıkanarak adsorbanın tümü kolona yerleştirilmiş olur. Kolonun musluk kısmı açılır ve yukarıdan basınç verilerek dolgu maddesinin sıkışması sağlanır.



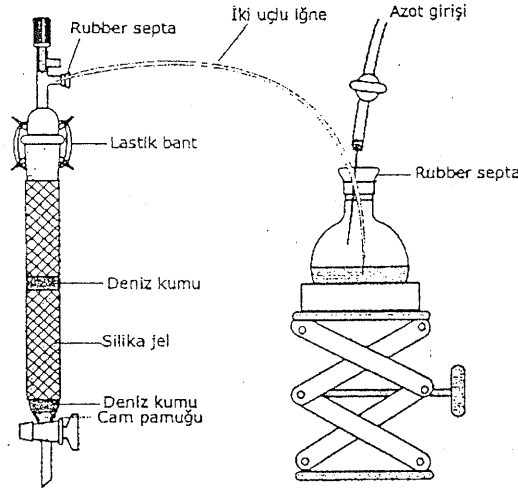
Şekil 9.18 Kolonun doldurulması ve paketlenmesi

Dolgu maddesinin üst kısmı tekrar 2 cm kalınlığındaki deniz kumu ile kaplanır ve adsorbanı etkilememek için önce pastör pipet yardımıyla, sonra doğrudan olmak üzere çözücü ilave edilir. Basınç düzenleme başlığı takılarak düzenek basınç sağlayacak bir sisteme (azot hattı, hava ve pompa) bağlanır. Böylece kolon uygun şekilde doldurulmuş olur.

Örneğin Yerleştirilmesi ve Kromatografinin Uygulanması

Flaş krom atog raf isinde örnek normal kolon kromatografisinde olduğu gibi çözelti halinde ya da adsorbana emdirilmiş olarak yerleştirilir. Yürütmenin başlamasından önce toplama şişeleri

gibi gerekli olan her şey kolaylıkla ulaşılabilecek uzaklıkta olmalıdır, çünkü akış oldukça hızlıdır ve bu noktadan sonra kolonun akış musluğu kapatılamaz. Uygulamada kullanılacak çözücü kolona doldurularak basınç sağlanır. Yürütme esnasında mümkün olduğu ölçüde basınç değiştirilmemelidir, çözücü ilavesi basınç yavaş yavaş serbest bırakılarak yapılmalı aksi halde ani basınç değişiklikleri yaşanırsa kolonda yarılmaya neden olur.



Şekil 9.19 Yürütmenin gerçekleştirilmesi

Örneğin kütlesine bağlı olarak kullanılacak silika jel miktarı kolon kromatografisinde belirtilen değerlerle benzerlikler gösterirken, diğer parametreler farklıdır. İki bileşen arasındaki R_f farkı yaklaşık 0,2 ise kolon çapı ve karışımın ağırlığına bağlı olarak akış hızı da değişir. Tablo 4.4'de örnek miktarına bağlı kolon çapı, eluent hacmi ve akış hızı gösterilmektedir. Bir diğer farklılık kolon çapının büyük olmasıdır. Flaş kromatografide basınç yüksek olduğu için ve kolon yüksekliği az tutularak çap genişliği artırılır, böylece kolondan geçişi zorlaştıran etkenler ortadan kaldırılmış olur. Yürütme anında şişelerden örnek olarak fraksiyonların İTK ile analizi, uygulamanın gidişi hakkında bilgi verir ancak İTK uygulaması yapacak zaman oldukça sınırlıdır.

Tablo 4.4 Flaş kromatografi uygulamasında parametreler

Örnek ağırlığı (mg)	kolon çapı (mm)	Akış hızı (mL/dk)	Toplanan hacim (mL)
80	10	5	5
380	20	15	15
820	30	35	25
1200	40	55	35
2100	50	90	40

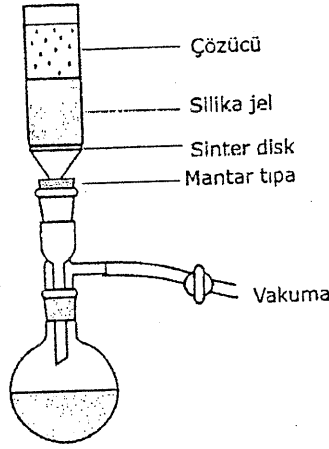
KURU FLAŞ KROMATOĞRAFI

1980'li yıllarda Dr. L. M. Harvwood tarafından, kolon ve flaş kromatografisine alternatif olarak geliştirilen bu yöntem, hız ve ayırma yeteneği olarak flaş kromatografiden çok farklı değildir. Dolgu maddesi olarak, İTK'deki ucuz silika jel kullanıldığı için flaş kromatografisine göre (özellikle büyük miktardaki ayırmalar için) daha avantajlıdır. İşlemler flaş kromatografinin aksine düşük basınç altında gerçekleştirilir, böylece sistemin flaş uygulamasında olduğu gibi patlama riski

de ortadan kalkmış olur. Oranları ve hacimleri belirlenmiş çözücüler sırasıyla kolondan geçirilebilir. Bu özellik de kuru flaş kromatografiye basamaklı çözücü (gradient elution) kullanma özelliği kazandırır. Farklı polaritelere sahip bileşenler çözücülerin cins ve oranlarının değiştirilmesi sonucu birbirinden bağımsız olarak ortamdan uzaklaştırılabilirler.

Düzenek

Kuru flaş kromatografi uygulaması için gerekli olan düzenek, Şekil 4.49'de görüldüğü gibi; uygun hacimdeki bir balon, su trompuna bağlanabilen vakum adaptörü ve onun üzerine de mantar tıpa tıpa yardımıyla yerleştirilen sinterli (poroz no: 3) nuçe hunisinden oluşur. Ayırmalarda kullanılan düzenek, düşük basınç altında gerçekleştirilen süzme işleminde kullanılan sistemin aynısıdır. Ayrılması düşünülen karışımın miktarına bağlı olarak uygun çap ve yükseklikte nuçe hunisi seçilebilir.



Şekil 9.20. Kuru Flaş Kromatografi Düzenegi

Kuru flaş ve ince tabaka kromatografilerinde aynı tür adsorban ve çözücü tercih edilir. Organik çözücülerin pek çoğu kuru flaş kolonunun yürütülmesinde kullanılmasına rağmen yaygın olarak vakum etkisiyle ortamdan kolaylıkla uzaklaşan kaynama noktası düşük çözücüler yerine; hekzan, etil asetat, metanol gibi yüksek kaynama noktalı çözücüler ve bunların birbirleriyle karışımları yürütme için uygundur. İnce tabaka üzerinde ayrılması istenen bileşenin R_f değerinin 0,5 olduğu çözücü karışımları kuru flaş yürütmesi için esas alınır. Tablo 4,5 de madde miktarına bağlı olarak kolon çapı, adsorban kütlesi ve toplanan hacim gösterilmektedir.

Tablo 4.5 Kuru Flaş kromatografi uygulamasında parametreler.

Örnek ağırlığı (g)	Kolon çapı (mm)	Adsorban (g)	Toplanan hacim (mL)
0,5	30	15	15
3	40	30	30
10	60	80	40
15	70	100	50

Kolonun Doldurulması

Dolgu maddesi olarak tercih edilen silika jel, flaş kromatografiye göre daha ucuz ve az özellikli bir polimerdir. Uygun hacimde ve yükseklikteki nuçe hunisine, belirlenmiş miktarda dolgu maddesi ilave edilir ve kolonun kenarına hafifçe vurularak adsorbanın yerleşmesi sağlanır. Düzenek su trompuna bağlanarak adsorbanın paketlenmesi gerçekleştirilir, spatul ya da benzer bir materyal ile kolonun üzerinden bastırılarak adsorbanın yerleşmesine yardım edilir. Kolonda çatlama, yarıma gibi istenmeyen durumlar oluşursa, sistem vakumdan kurtarılarak hafifçe kenarlardan vurulur ve adsorbanın yerleşmesi sağlandıktan sonra vakumda tekrar sıkıştırılır. Düzenek vakumda iken uygun şekilde doldurulduğu düşünülen kolonun içerisinden çözücü karışımındaki polarlığı en az olan çözücü geçirilir. Bu işlem, çözücünün toplama balonuna geçmesine kadar devam eder. Çözücü kolondan aşağıya ilerlerken düz bir çözücü çizgisi görülmelidir, bu çizgi kolonun iyi doldurulduğunun işaretidir. Eğer düz çizgi görülmemiş ve kolonda düzensizlikler varsa çözücü vakumda çekilerek adsorban tümüyle kurutulur ve kolon yeniden doldurularak sıkıştırılır.

Örneğin Yerleştirilmesi ve Kromatografinin Uygulanması

Örneğin uygulanmasındaki en iyi seçenek; karışımı, yürütmede kullanılacak minimum nonpolar çözücü ya da çözücü karışımında çözerek, sistem su trompuna bağlı iken kolona ilave etmektir. Diğer bir seçenek ise kolon kromatografisinde olduğu gibi, minimum polar çözücüde çözülmüş ve adsorbana emdirilerek toz haline getirilmiş karışımın kolonun üst kısmına disk şeklinde yerleştirilmesidir.

Kuru flaş kromatografide yürütme nonpolar çözücü ya da çözücü karışımından başlanmak üzere yapılır. Belirli hacimdeki çözücü vakum altında kolondan geçirilir, bu işlem çözücünün adsorbandan tümüyle kurutulmasına kadar devam eder ve balonda toplanan ilk fraksiyon analiz edilmek üzere deney tüpüne aktarılır. Tümüyle kurutulmuş kolona polar çözücü oranı %5 artırılarak hazırlanan 2. çözücü karışımı eklenir ve vakum altında adsorban kurutulana kadar yürütme gerçekleştirilir. Bu işlem farklı çözücü kombinasyonlarıyla tekrarlanır ve bileşenler polarlıklarına göre ayrılırlar. Genel bir eğilim olarak çözücü karışımının oranı, İTK'de istenen ürünün R_f değeri 0,5 olacak orana eriştiği zaman toplanan çözücü içerisinde olmalıdır.

RENKLİ ve RENKSİZ KARIŞIMLARIN İNCE TABAKA KROMATOĞRAFİSİ İLE AYRILMASI

Renkli Yapıların İ.T.K. ile Ayrılması:

- Kimyasallar:** 1. Etil alkol
2. Metil oranj
3. Fenol kırmızısı
4. Metil kırmızısı
5. Bromtimol mavisi
6. Etil asetat

Gerekli Malzemeler: Cam şişe (5 adet), İTK plakası (4x7 cm), Kapiler tüp, Beher (250 mL), Mezür

Deneğin Yapılışı: 5 adet küçük şişe alınarak dört tanesine 10'er damla etil alkol damlatılır. Bu şişelere sırasıyla katı haldeki boyar maddelerden birkaç kristal konulur. Boyar maddeler yeterince çözüldükten sonra her bir şişeden 3'er damla alınarak 5. şişeye ilave edilir ve şişelerin üzeri etiketlenir. 4x7 cm boyutlarındaki tabaka, üzerindeki adsorban yıpratılmadan kesilir. Tabakanın alt kısmından 1 cm yukarıda olacak şekilde bir başlangıç çizgisi kurşun kalem ile tabaka yıpratılmadan çizilir. Tabakanın bir tarafından başlangıç çizgisi üzerine, kapiler tüp yardımıyla örnekler 0.75'er cm aralıklarla konulur. 4 ayrı şişeden alınan örneklerin konulmasından sonra 5. şişeden alınan (4 maddenin karışımı) örnek de aynı şekilde başlangıç çizgisi üzerine uygulanır.

a	b	c	d	e

- a: Metil oranj
b: Metil kırmızısı
c: Fenol kırmızısı
d: Bromtimol mavisi
e: Karışım

250 mL lik bir beher alınarak iç duvarına süzgeç kağıdı yerleştirilir. 8 ml etil asetat ve 2 mL etil alkol (4:1) mezür yardımıyla ölçülerek behere konur ve beherin üzeri saat camı ile kapatılır. Çözücü karışımının süzgeç kağıdı tarafından emilmesi için bir süre beklenir, bu sürede yürütme tankındaki çözücü buharı maksimumuna erişir. Üzerine örneklerin uygulandığı tabaka, yürütme tankına dikkatlice yerleştirilir (tank içerisindeki çözücü seviyesi tabaka üzerindeki örneklerin altında olmalıdır) ve beherin üzeri saat camı ile kapatılır. Çözücü tabaka üzerinde yükselmeye başlar. Tabakanın üst kısmına 0.5 cm lik bir uzaklık kalınca, tabaka beherden çıkarılır ve çözücünün yükseldiği uzaklık kurşun kalemle işaretlenir. Kullanılan maddelerin tamamı renkli olduğu için doğrudan R_f değerleri hesaplanır.

Renksiz Yapıların İ.T.K. ile Ayrılması:

- Kimyasallar:** 1. Petrol eteri
2. Etil asetat
3. Asetofenon
4. Benzaldehit

Gerekli Malzemeler: Cam şişe (3 adet), İTK plakası (4x7 cm), Kapiler tüp, Beher (250 mL), Mezür, UV lambası (254 nm)

Deneğin Yapılışı: Renkli yapıların ayrılmasında uygulanan a, b, c ve d' deki işlemler aşağıda belirtilen şartlarda asetofenon ve benzaldehit için uygulanır.

a	b	c

- a: Asetofenon
b: Benzaldehit
c: a ve b'ni karışımı
Petrol eteri/etil asetat (2:1)

Tabaka yürüdüktan sonra normalde hiçbir örnek gözle görülemez. Örnekleri ve yürüme uzaklıklarını görebilmek için UV ışık (254 nm) altında kromatograma bakmak gerekir. UV ışık altında örneklerin yürüme uzaklıkları kurşun kalemle işaretlenir. Bazı

yapılar UV ışık altında görülemeyebilir, bunun için özel boyama teknikleri kullanılır. Boyama tekniklerinden birisi iyot buharıdır, bunu sağlamak için küçük bir beherin içerisine birkaç iyot kristali atılarak yürütülmüş tabaka beherin içine yerleştirilir ve beherin üzeri saat camı ile kapatılır. Bir süre sonra fraksiyonların boyandığı görülür.

BOYAR MADDELERİN KOLON KROMATOĞRAFİSİ İLE AYRILMASI

- Kimyasallar:**
- | | |
|---|---------------------|
| 1. Silika jel (ksielgel 60) | 5. Metil kırmızısı |
| 2. Etil alkol (alev alıcı, zehirli) | 6. Fenol kırmızısı |
| 3. Etil asetat (alev alıcı, tahriş edici) | 7. Bromtimol mavisi |
| 4. Metil oranj | |

Gerekli Malzemeler: Cam kolon, Beher (250 mL), Pastör pipet, Cam şişeler, Rodajlı balon (4 adet 250 mL)

Deneğin Yapılışı: Kolon yüzeye tam dik olacak şekilde spora tutturulur. Kolonun $\frac{1}{4}$ lük kısmına kadar etil asetat konulur ve alttaki musluktan çok az bir çözücü boşaltılarak hava boşluğu alınmış olur. 250 mL' lik bir beherde silika jel etil asetat ile süspansiyon haline getirilir ve kolonun üst kısmından dökülür. Kolon dolgu maddesinin yerleşmesinden sonra alttaki musluk açılarak çözücünün boşalması (adsorban seviyesinin 1 cm üzerine kadar) sağlanır ve boyar madde karışımı (metil oranj, metil kırmızısı, fenol kırmızısı, bromtimol mavisi) toz halinde kolonun üst kısmından dökülür. Karışım kolona yerleştikten sonra bir miktar silika jel ilave edilerek kolon sabit hale getirilmiş olur. İTK ile elde edilen verilerden seçilen çözücü sistemi (etil asetat-etil alkol, 4:1) hazırlanarak kolonun üst kısmından ilave edilir. Görünür haldeki fraksiyonlar kolonda ilerleyerek birbirinden ayrılırlar ve cam şişeler içerisinde toplanırlar. Aynı maddeyi taşıyan şişeler bir balonda toplanarak evaporatörde çözücü uzaklaştırılır ve madde saf olarak ele geçmiştir olur.

Sorular:

1. Kolon ve ince tabaka kromatografisinde maddeler hangi özelliklerine bağlı olarak ayrılırlar?
2. Her iki yöntemdeki sabit faz ve hareketli fazlar kimlerdir?

DENEY RAPORU

<u>Deneyin Adı:</u>		Tarih: /2011
<u>Adı ve Soyadı:</u>		Deney Nosu:
<u>Numarası:</u>		
<u>Kaynaklar:</u> 1.		
2.		
3.		
<u>Reaksiyon Denklemi:</u>		
M.A.:		
<u>Kimyasallar</u>		Miktarları (..... mol)
1.		
2.		
3.		
4.		
5.		
<u>Deney Düzenekleri:</u>		<u>Şekilleri:</u>
1.		
2.		
3.		
4.		
5.		
<u>Deneyin Yapılışı:</u>		
% Verim:	k.n.=	veya e.n.=
<u>Reaksiyon Veriminin Hesaplanması:</u>		
<u>Teori ile ilgili sorular:</u>		
1.		
2.		
3.		

Sentezlenen Bileşiklerin ^1H NMR ve IR Dataları:

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

Deneyin Teslim Tarihi:.....

Sorumlu Öğr. Elem. ve İmzası:.....

DENEY 10:

KALİTATİF ORGANİK ANALİZ YÖNTEMLERİ

1.KALİTATİF ORGANİK ANALİZ YÖNTEMLERİ

Kalitatif organik analiz bir organik maddeyi tanıma yöntemlerini veren genel bir bilim dalıdır. Kimyasal anlamda tanıma (teşhis) (İng. identification) kimyasal bir maddeye molekül veya iyonik öyle bir yapı vermektir ki, o böylece daima aynı ve diğer kimyasal maddelerden farklı tek bir bileşik olarak ayırt edilebilsin.

Tanıma için üç genel yol vardır:

1. Sistematik yaklaşım,
2. Mikroskobik yöntemler
3. Fiziksel yöntemler.

Fiziksel yöntemleri iki bölümde toplamakta fayda vardır.

- (i) Göçme hızlarının farklılığına dayanan yani kromatografik yöntemler ve
- (ii) Spektroskopik yöntemler.

Sistematik yaklaşım aşağıdaki basamaklarda toplanabilir:

1. Saf maddeyi elde etmek üzere saflandırma. Bunun sonunda da fiziksel özellikleri değişmiyorsa madde saflandırılmış demektir. Katılar için erime noktası, sıvılar için kaynama noktası ve kırılma indisi saflığın ölçüsü olarak kullanılır. Böylece bu basamakta maddenin bir veya birkaç fiziksel özelliği de tayin edilmiş olur.

2. Bilinmeyen madde bundan sonra nisbeten genel bir incelemeye tabi tutulur. Maddenin yapısında bulunan elementlerin tayini, seçilen birkaç çözücüdeki çözünürlük testleri, birkaç pH indikatörüne karşı reaksiyonunun denemesi bu basamakta yer alır.

Bu testlerin sonucuna göre bilinmeyen madde içinde bir çok sınıfın bulunduğu geniş bir bölüme girmiş olur.

3. Bilinmeyen maddenin küçük örnekleri ile yapısında karboksil (-COOH) karbonil (-CO), hidroksil (-OH), nitro (-NO₂), amino (-NH₂) ve benzeri fonksiyonlu grupların bulunup bulunmadığı bu grupların özel belirteçleri (reaktifleri) ile denenir. Bu denemelerin ışığında bilinmeyen maddenin sınıflandırılması ilerler ve onu organik maddelerin belli bir sınıfına koymamız mümkün olur.

4. Yukarıdaki deneylerden elde edilen bütün bilgi bir tablo halinde sıralanır. Daha sonra literatüre başvurulur ve bir (muhtemel bileşikler listesi) hazırlanır. Bu listedekilerden özellikleri bilinmeyen maddemizin deney verilerine en uygun olanı maddemizle aynı olması (en muhtemel bileşik) olarak seçilir.

5. Kimyasal reaksiyonları yardımı ile bilinmeyen maddenin bir veya birkaç katı türevi hazırlanır. Eğer bu türevlerin erime noktaları literatürdeki en muhtemel maddenin türevlerinin erime noktalarını 1-2 farkla tutarsa analize bitmiş nazarı ile bakabiliriz.

Tanıma, bu anlattığımız basamaklarını daha iyi belirtmek için bir örnekle açıklanabilir:

Farzedelim ki maddemiz bir sıvıdır. Damıtma sırasında % 90'ı 116-118° C arasında geçiyor. Bu ayırımın element analizi ise yapısında azot, kükürt ve halojen olmadığını göstermektedir. Yani bileşikte H ve muhtemelen (O) vardır. Maddemiz suda ve eterde çözünüyor. Çözünürlük grubu S₁ dir, ki bu gruba karboksilli asitler, alkoller, karbonil bileşikleri, anhidridler, esterler, eterler ve bazı fenoller girmektedir.

Maddemizin sulu çözeltisi nötraldir. Şu halde bütün asidik maddeler liste dışı kalmaktadır.

Bilinmeyen maddenin potasyum alkolat ve karbon sülfürle yapılan kantat denemesi maddede bir alkol grubunun varlığını göstermektedir. Bileşikte bir alkol grubunun varlığı ayrıca hidroksmat testi ile de doğrulanır. Böylece bilinmeyen maddemiz daha dar bir gruba sokulmuş olur (Alkol grubu).

Bundan sonra referans cetvellere müracaat ederiz ve örneğin, alkoller için hazırlanmış olan cetvelde n-butil alkolün kaynama noktasının 117°C olduğunu görürüz. Bu da bize maddemizin büyük bir olasılıkla n-butil alkol olabileceğini belli eder.

n-Butil alkolün tavsiye edilen bir türevi 3,5-dinitrobenzoatıdır. Şimdi 3,5-dinitro benzoil klorür ve örneğimizle böyle bir türev hazırlıyalım ve türevin erime noktasını 63°C olarak bulmuş olalım. Literatürde n-butil alkolün 3,5-dinitrobenzoat esterinin erime noktası 64°C olarak verilmiştir. Bu durumda bir de bilinen yani n-butil alkolle türev yapalım. Eğer o da 63°C 'de erirse yapılacak iş bu iki türevle karışık erime noktası tayinini yapmaktadır. Eğer bunda da bir değişiklik (bir düşme) görülmezse "bilinmeyen madde n-butil alkoldür" denir.

2. SAFLAŞTIRMA VE FİZİKSEL SABİTLERİN BULUNMASI

Organik maddelerin saflaştırılması için çoğunlukla uygulanan işlemler kristallendirme, damıtma veya süblimleştirmedir. Muayyen bazı durumlarda kromatografik işlemler veya iyon değiştirici reçineler ve çekme en iyi sonucu verebilirse de en genel saflaştırma yolu katılar için kristallendirme, sıvılar için damıtmadır.

Öğrenci damıtma ve kristallendirme işlemlerine preparatları yaparken alışmış olmalı ve bu işlemlerin teorik dayanaklarını genel kimya ve fiziksel kimya derslerinden bilmelidir.

Saflaştırma işlemlerinden sonra organik maddenin belirtilmesi için fiziksel sabitlerinin bulunması gerekir, en önemli ve yararlı fiziksel sabitler katılar için erime noktası (en) ve sıvılar için kaynama noktasıdır. Sıvılar için yoğunluk ve kırılma indisi ölçmesi de yapılabilir ve bazı durumlarda, örneğin, katı türevleri hazırlanamayan sıvı alkanlar, alkenler, v.b. gibi, gereklidir. Optikçe aktif katıların çözelti halinde ve sıvıların doğrudan çevirme açısı, özel bir fiziksel sabittir; bazı durumlarda organik bileşiğin molekül ağırlığını da bulmak gerekir.

3. ÖN DENEME VE GÖZLEMLER

Her organik maddenin incelenmesine, homojenlik, renk, koku gibi kaba gözlemlerle başlanmalı, esas kimyasal işlemler bunun takip etmelidir.

(i)Homojenlik:

Eğer madde katı ise muayyen bir dereceye kadar homojenlik kontrolü birkaç mg'lık bir madde miktarının bir büyüteç veya mikroskop altında incelenmesiyle yapılır. Çok defa çıplak gözle homojen görünen bir maddenin mikroskop altında renkli ve renksiz bileşenlerden oluşmuş bir karışım olduğu görülür. Aynı şekilde çıplak gözle bir cinsli gibi görünen maddenin büyütüldüğünde amorf ve kristal bileşenlerden veya başka başka kristal cinslerinden oluşmuş bir karışım olduğu meydana çıkabilir.

Eğer optik inceleme elimizdeki maddenin bir cinsli olduğunu ifşa ediyorsa maddenin erime noktasının tayinine geçilebilir.

(ii)Erime:

Erime esnasında madde fazla bir bozunmaya uğramamalıdır. Eğer maddenin bir kısmı diğer bir kısmından oldukça düşük bir sıcaklıkta eriyorsa, yani erime geniş bir sıcaklık aralığına yayılıyorsa maddemiz büyük bir ihtimalle bir karışımdır. Eğer maddemizin erimesi dar bir sıcaklık

aralığında ve muntazam oluyorsa maddenin küçük bir örneği uygun bir çözücüden tekrar kristallendirilir ve erime noktası tayin edilir. Eğer erime noktasındaki yükselme 1°C'den fazla değilse madde saf olarak kabul edilir.

(iii) Renk:

Rengin incelenmesi de bazen maddenin yapısı hakkında önemli ip uçları verebilir. Çünkü organik maddelerin büyük çoğunluğu gün ışığında renksizdir. O halde eğer saf madde renkli ise, muayyen grupların mevcudiyetinden şüphe edilebilir ve buna uygun fonksiyonlu grup testleri seçilerek uygulanır.

Rengin sebebi üzerindeki tartışmalar sonuçlanmamış olmakla birlikte elimizde genelleştirilmiş teoriler vardır. Örneğin; karbon hidrojen, halojen, oksijen ve kükürt ihtiva eden bileşikler arasında renkli olanlar pek azdır. Bunlar; başlıca kinonlar: doymamış bir yan zinciri olan aromatik ketonlar ve pek az sayıda doymuş diketonlardır.

Eğer bileşikte azot varsa, halojen ve kükürt olsun olmasın, bir çok renkli bileşikler muhtemeldir. Bunlar arasında substitue anilinleri, toluidinleri, pikratları, hidrazonları ve osazonları sayabiliriz. Genellikle turuncu ve kırmızı olan azo bileşiklerinden başka sadece $-N=N-$, $>C=O$, $-N=O$, $-NO_2$ gibi kromofor gruplu bileşiklerle orto ve para kinoid yapılu bileşikler de genellikle sarı renklidirler. Eğer bileşik aynı zamanda $-NH_2$, $-NHR$, $-OH$, veya $-SH$ gibi oksokromik gruplar da ihtiva ediyorsa renk şiddetlenir. Bazı halojenli nitro bileşikleri de renklidirler. Rengin koyulaşması yatkınlığı, halojen, klordan brom ve bromdan iyoda geçtikçe artar.

(iv) Kokusu:

Organik maddelerin birçoğunun karakteristik kokusu vardır. Maddenin kokusu tesbit edilip hangi sınıftan bileşiğin kokusunu andırdığı not edilmelidir. Kokuyu kesin bir şekilde tarif etmek mümkün olmadığı için laboratuvarda çeşitli bileşiklerin kokularına karşı alışkanlık kazanılmalıdır. Alkollerin, esterlerin, fenollerin, aminlerin, aldehyt ve ketonların kokuları birbirinden farklıdır. Merkaptanların, isonitrillerin ve bazı diaminlerin kokuları çok pistir. Fosforlu ve organik arsenikli bileşikler de çok fena kokarlar. Benzaldehyt, nitrobenzen, ve benzonitril için kitaplarda acıbadem kokusundadır, denilirse bunlarla uzun süre çalışan bir kimse bunları birbirinden ayırabilir. Eugenol, kamirin, vanilin ve izoamilasetatin kolayca hatırlanabilecek karakteristik kokuları vardır.

(v) Yakma ve Piroliz Ürünlerinin incelenmesi:

Bir yakma (piroliz) denemesiyle de örnek hakkında birçok önemli ipuçları elde edilebilir. Örnek sıvı ise 1-2 damla, katı ise birkaç miligramı bir kröze kapağının tersine veya bir yarmikro kapsüle konur. Kap küçük bir alevle ısıtılır. Alev arasına hafifçe maddeye değdirilir ki madde buharlaşmadan önce tutuşabilen. Eğer ısıtma sırasında maddenin tutuşmasından önce gazlar çıkıyorsa bir pH kağıdı damıtık su ile ıslatılarak çıkan dumanlara tutulup dumanların asitli mi bazik mi olduğu tesbit edilmelidir. Uygun reaktif kağıtları ile başka birçok parçalanma ürünleri de tanınabilir.

Bazı bileşikler için uygun reaktif kağıtları aşağıda sıralanmıştır.

1. Uçucu asitler : Kongo kırmızısı kağıdı (mavileşir).
2. Uçucu bazlar : Fenolftalein kağıdı (kırmızı-menekşe olur).
3. Hidrojen siyanür : Bakır asetat-benzitin asetat kağıdı (mavileşir).
4. Disiyan : Potasyum siyanür-oksın kağıdı (kırmızılaşır).
5. İndirgen buharlar : Fosfomolibdik asit kağıdı (mavileşir).
6. Hidrojen sülfür : Kurşun asetat kağıdı (karanır).
7. Asetaldehit : Morfolin-sodyum nitrosoprussiat kağıdı (mavileşir).

Eğer madde çabucak tutuşuyorsa alevin genel görünüşünü (isli parlak, mavimtrak v.s) ve kokuyu not etmek lâzımdır. Eğer madde kömürleşiyorsa siyah artığın tamamen yanabilmesi için sıcak alev tatbik edilir. Buna rağmen eğer herhangi bir artık kalıyorsa bu büyük bir ihtimalle bazı metallerin oksit veya karbonatları olabilir. Ancak ekseriya beyazdır, bazen renkli olabilir. Aşağıda piroliz artığının incelenmesine bakınız.

Böyle bir deneyi bilinmiyen madde ile yapmadan önce öğrenci, etanol, toluen, baryum benzoat, bakır asetat, sodyum potasyum tartarat ve şeker (sakkaroz) le birer yakma deneyi yaparak fikir edinmelidir. Aksi takdirde hiç bir hüküm veremez.

Yakma deneyine fazla güvenmemek lâzımdır. Çünkü aynı gruptan maddeler için yanmanın dış görünüşü bütün hallerde aynı değildir. Aşağı yukarı benzer şartlarda dahi tozun inceliği, erişilen sıcaklık ve ısıtmanın hızına göre alevin görünüşü değişebilir.

(vi) Piroliz Artığının İncelenmesi:

Artık ekseriya beyazdır, bazen renkli de olabilir. Önce bir damla su ile ezilip turnusol kağıdı ile muayenesi yapılır. Sonra bir damla seyreltik hidroklorik asit (veya asetik asit) damlatılarak gaz çıkıp çıkmadığına bakılır. Böylece yanma artığından bazı önemli ipuçları elde edilebilir.

4.ELEMENTEL ANALİZ

Hernekadar konunun başından beri bilinmiyen maddemizin organik olduğunu kabul ediyorsak da bilinmeyen madde her zaman lâboratuvar görevlisinden aldığımız ve organik olduğuna emin olduğumuz bir (örnek) olmayabilir. Böyle bir durumda karbonun da aranmasında fayda vardır. CCl_4, C_2F_6 gibi bütün hidrojenlerin yer değiştirdiği bileşikler hariç hemen hemen bütün organik bileşikler hidrojen de ihtiva ederler. Azot, kükürt ve halojen mutlaka aranmalıdır. Organik bir bileşikte bulunması muhtemel elementlerin sayısı pek çoktur. Fosfor, arsenik, bor, silisyum ve birçok metaller organik bileşikte bulunabilir ve tayinleri çok önemlidir.

4.1. KARBON VE HİDROJEN BİRLİKTE ARANMASI

Maddenin organik olmadığı bir yanma denemesi ile anlaşılabilir. Bu iş daha önce görüldüğü gibi yapılır. Şayet arzu edilirse örnekte karbon ve hidrojen olduğu doğrudan doğruya saptanabilir. Bunun için 0,1 g örnek 1-2 g kızdırılmış bakır oksitle çok kuru bir tüpte karıştırılır. Tüpe iyi uyan bir mantarla U şeklinde bükülmüş bir cam boru takılır. Borunun diğer ucu $Ba(OH)_2$ çözeltisi veya kireç suyu bulunan bir tüp daldırılır, örnek tüpü üst tarafından bir kısıpaca tutturulur ve yavaş yavaş ısıtılır. Eğer karbon varsa, CO_2 çıkışı ile kireç suyu bulanır; hidrojen varsa, tüpün soğuk kısımlarında su damlacıkları görülür.

4.2. SODYUM ERİTİŞİ (LASSAIGNE DENEMESİ)

Organik bileşikte azot, kükürt ve halojen aramak için ilk olarak bu elementler iyonik hale çevrilmelidir. Bu da organik bileşiği bir alkali metalle birlikte eritmekle olur. Kızdırma esnasında organik bileşik tamamen bozu nur, içindeki azot, siyanür; kükürt, sülfür; halojenler de halojenür anyonlarına dönüşür. Bu iş için en çok kullanılan metal sodyumdur. Pirol türevleri gibi bazı tip bileşikler için potasyum tercih edilir. Aynı eritiş potasyum karbonat - magnezyum veya kalsiyum oksit - çinko karışımları ile de yapılabilir.

Bu denemede dikkat edilecek mühim bir nokta, madde örneğinin çok kuru olmasıdır. Aksi takdirde sodyumla kızdırıldığı vakit maddedeki su çok şiddetli bir reaksiyon verir. Bu bakımdan

bilhassa sıvı madde ile çalışıldığında maddenin kuruluğundan emin olabilmek için kuruluk testi yapılmalıdır. Eğer büyük miktarlarla çalışılıyorsa bu kontrol susuz bakır sülfatla yapılabilir.

Tetraizopropil titanat bu konuda en duyar reaktiftir. Madde sıvı ise bir-iki damla, katı ise mutlak metanoldeki çözeltisinden bir veya iki damla ayıracın bir veya iki damlası ile karıştırılırsa süyun bulunması halinde, ayıracın hidrolizi ile ayrılan hidratize tıtan oksit tebeşirimsi bir çökelek oluşturur. Eğer su varsa eritişten önce madde uygun bir kurutucu ile kurutulmalıdır.

İçinde eritişin yapılacağı tüp de mükemmel surette kurutulmuş olmalıdır. Eritiş esnasında bazı bileşikler sıcak sodyumla temasta patlayabilirler. Bunun için korunma gözlüğü mutlaka takılmalıdır. Eğer varsa bütün yüzü koruyan mika koruyucular tercih edilir.

Patlama kontrolü: Denenecek (eritiş yapılacak) sıvıdan bir damla (mikro pipetle), katı ise birkaç mg temiz ve kuru bir mikro deney tüpüne konur. Diğer taraftan, şişesinden alınan 1 mm büyüklüğünde bir sodyum parçası süzgeç kağıdı ile bastırılarak üzerine yapışmış olan sıvıdan kurtarılır ve deney tüpüne atılır. Tüpün dibi çok hafif ısıtılırsa karışım 2-3 dakika soğumaya bırakılır. Şimdi:

1. Patlama belirtisi görülüyorsa 7-8 cm boyunda bir tüp supora düşey olarak tesbit edilir ve içine 4x4x4 mm büyüklükte kurulanmış bir sodyum parçası konur. Eriyinceye kadar hafifçe ısıtılır. Sıcak tüpe dokunup yapışmamasına itina ederek hacmi kadar (aynı miktarda) şekerle karıştırılmış birkaç miligram madde eritilmiş sodyumun üzerine düşürülür. Tüpün dibi kıpkırmızı olana kadar ısıtılır. Kırmızı olduktan sonra 2 dakika daha ısıtmaya devam edilir. Sonra bek çekilir ve tüp oda sıcaklığına kadar soğutulur. 5 damla metanol ilave edilir ve eğer tüpün içindekiler yekpare bir kütle haline gelmişse içte kalması muhtemel sodyum zerrelereinin metanolla temasını temin için temiz bir bagetle dağıtılır.

Kabarcıklar çıkıyorsa yavaşlaması beklenir. Sonra 2 ml damıtık su ilâve edilir ve karışım birkaç saniye kaynatılıp süzülür veya santrifüjlenir. Süzüntü damıtık su ile 4 ml'ye seyreltilir.

Eğer bu esnada süzüntü koyu renkli ise bununla yapılacak testlerin güvenliğini gölgeliyeceğinden eritiş tekrarlanmalıdır. Bu durum çok kere kullanılan madde miktarının fazlalığından veya yeterince yüksek sıcaklığa kadar çıkılmamış olmasından ileri gelir.

2. Patlama belirtisi görülüyorsa örnek aşağıda tarif edildiği şekilde indirgenir:

Nitro alkanlar, organik azotürler, diazo esterler, diazonyum tuzları ve alifatik poli-halojenürler (CHCl_3 , CCl_4 gibi) sıcak sodyum veya magnezyumla patlama şeklinde reaksiyona girerler. Eğer patlama belirtisi görülüyorsa 0,1 g örnek 0,1 g çinko tozu ile 1 ml buzlu asetik asitte hafif kaynatılarak indirgenir. Çinko çözüldükten sonra karışım kuruluğa kadar buharlaştırılır ve sodyum eritişi için emniyetle kullanılır.

4.3 POTASYUM KARBONAT-MAGNEZYUM ERİTİŞİ

İki kısım ince öğütülmüş susuz potasyum karbonat ve bir kısım ince magnezyum tuzu iyice karıştırılır. Bu karışım başka deneylerde de kullanılmak üzere iyi kapanan bir şişede saklanır.

Eritiş yapılmak üzere 7-8 cm boyunda kalın cidarlı bir deney tüpüne 0,1 g örnek konur. Bu işi yaparken maddenin tüpün kenarlarına değmemesine dikkat edilir. Sıvılar için bir pipet kullanılmalıdır. Tüp bir supora yatayla 30°'lik bir açı yapacak şekilde tutturulur. 0,2 g potasyum karbonat + magnezyum karışımı yavaşça tüpe akıtılır. Karışımın tüpün içindeki durumu tüpün ağzından 3 cm aşağıda ve maddeye 1 cm veya daha az yaklaşmış olmalıdır. Şimdi iki damla eter damlatılarak tüpün ağzı cam pamuğu ile kapatılır. Bir Bunzen beki ile tüpün üst kısmından başlamak üzere aşağıya doğru ısıtılır. Kütle kızıldıkça tedricen aşağıya doğru inilerek ısıtmaya devam edilir. En sonda tüpün dibi de ısıtılarak madde buharlarının kızgın kütle üzerinden geçmesi

temin edilir. Potasyum karbonat — magnezyum karışımı iyice kızarmadan organik maddeyi ısıtmamalıdır. Isıtmaya, bütün tüpü kızıl derecede tutacak ve organik madde kızıl haldeki karışım üzerinde damıtılacak şekilde iki dakika daha devam edilir. Alev çekilir. Bundan sonra tüp soğutulup sodyum eritişindeki gibi çalışılır veya tüp henüz sıcakken içinde 20 ml su bulunan bir behere daldırılır. (Dikkat!) Tüp kırılarak ufalanır, karışım bir bagetle karıştırılır ve cam parçaların dan süzülür. Başarılı bir eritişte süzüntü renksiz olmalıdır.

4.4 ERİTİŞ SÜZÜNTÜSÜNDE ELEMENTLERİN TANINMASI

4.4.1 Kükürt Aranması

Kükürt aramak için iki yol tavsiye edilir:

1. 0,3 ml bazik süzüntü küçük bir deney tüpüne alınır. 1 damla % 5'lik kurşun asetat çözeltisi ilave edilir. Karışıma çözelti asitli oluncaya kadar damla damla 6 M asetik asit ilave edilir. Koyu kahverengi-siyahımsı bir çökelek veya renk sülfürü ve dolayısıyla kükürdü gösterir.

2. 0,2 ml eritiş süzüntüsü bir deney tüpüne alınır. 1 damla % 1'lik sodyum nitrozoprussiyat çözeltisi katılır. Koyu kırmızı-mor erguvani bir renk sülfür iyonunun varlığını gösterir.

4.4.2 Azot Aranması

Eğer bileşikte azot varsa eritiş süzüntüsünde siyanür iyonları CN olarak bulunacaktır. Şu halde aranacak olan bu iyondur. 0,8 ml eritiş süzüntüsü bir deney tüpüne alınır ve 1 damla % 10 luk sodyum hidroksit çözeltisi ilave edilir. 1 damla % 30'luk potasyum florür ve 15-20 mg katı demir-2-sülfat veya 2 damla doymuş demir-amonyum sülfat çözeltisi ilave edilir. Karışım 1 dakika hafifçe kaynatılır. 1 damla % 1'lik demir-3-klorür çözeltisi ilave edilir ve tekrar kaynama sıcaklığına getirilir. Teşekkül eden demir oksitleri çözününceye kadar damla damla N sülfürik asit ilave edilir. Tüp bir port tüpe bırakılıp 2-3 dakika bekletilir. Mavi bir renk veya çökelek azotun varlığını gösterir. Yeşil veya yeşilimsi bir renk ise azotun varlığına zayıf bir delildir. Böyle yeşilimsi olan çözelti bekletildikten sonra süzülür. Eğer süzgeç kağıdın da mavi bir leke görülürse azot var demektir.

4.4.3 Halojen Aranması

1. Beilstein testi:

Doğrudan doğruya örnek ile yapılan bir ön denemedir. Hidrojen ve halojen (klor, brom, iyod, siyanür ve rodanür grupları) ihtiva eden organik bileşiklerin kızdırma sırasında alevde bozularak hidrojen halojenürleri vermesine dayanır. Eğer örnek bakır oksitle karıştırılıp ısıtılırsa parçalanma sonunda oluşan CO₂ ve H₂O yanında bakır halojenürler de oluşur ve alevi mavi yeşil renge boyar.

Yapılışı: Takriben 1 mm kalınlığında bir bakır tel bir cam çubuğa tesbit edilir. Diğer ucu ezilerek genişletilir. Bu yassı kısım alevin yükseltgen kısmında bir süre tutularak, üzerinde bulunması olağan olan halojen eserlerinden kurtarılır ve bakır da bu arada oksitlenir. Soğutulurken hiç bir yere dokundurulmaz. Şimdi bir parça toz edilmiş örnek veya bir damla örnek kuruluga kadar buharlaştırılır. Sonra kuvvetle kızdırılır, önce alevin mavi veya yeşil bir renklenme pozitif sonuç sayılır. Tele bulaşmış olabilen sodyum eserlerinin zor temizlenmesinden ötürü bunun sarı rengi gözlenecek yeşil rengi kapatabilir. Bunun önüne mavi kobalt camı kullanılarak geçilebilir.

2.Örnekte azot ve kükürt yoksa süzünüde halojenlerin tanınması: 0,5 ml eritiş süzünüde 10 cm.lik bir tüpe alınır ve damla damla seyreltik nitrik asit ilave edilerek asitlendirilir. 1 damla % 5'lik gümüş nitrat çözeltisi damlatılır. Beyazdan sarıya doğru değışebilen bir çökelek veya bir süspansiyon halojenlerden herhangi birinin veya birkaçının bulunabileceğini gösterir.

3.Örnekte azot ve kükürt varsa halojenlerin tanınması: Hem sülfür, hem de siyanür iyonu, gümüş iyonu ile çok güç çözünen çökelekler verdiklerinden, halojenlerin aranmasına başlamadan önce bu iyonlar uzaklaştırılmalıdır. Bunun için 0,5 ml eritiş süzünüde seyreltik nitrik asitle asitlendirilir. 1 ml damıtık su ilâvesi ile iyi çeken bir ocakta (Dikkat! HCN ve H₂S) hacim 0,5 ml'ye ininceye kadar kaynatılır. Soğutulan çözeltiyeye 3 damla % 5'lik gümüş nitrat çözeltisi ilâve edilir. Beyaz veya sarımsı bir çökelek veya süspansiyon klor, brom veya iyot iyonlarının varlığını gösterir.

4. Florür aranması:

1.Küçük bir deney tüpüne 15-20 mg lan-tan kloranilnitrat (2,5-dikloro-3,6-dihidroksi-p-benzokinonun lantan tuzu) konur. Şimdi sıra ile 1-2 ml su ve 5 damla 6 M asetik asit ve 5-10 damla sodyum eritiş süzünüde ilâve edilir. 10 dakika içinde pembe veya eflâton bir rengin teşekkülü flor için pozitif bir sonuç sayılır.

2.Eritiş süzünüde florür iyonları doymuş CaCl₂ çözeltisi ile CaF₂ şeklinde çöktürülerek de tanınabilir.

3.Flor için duyarlı bir reaksiyon da zirkonyum alizarinatla olan reaksiyondur. Zirkonyum tuzları mineral asitli çözeltide alizarinle kırmızı-menekşe renkli ürünler verirler, Florurle etkileşirse bu renk sarıya döner.

4.5 OKSİJEN ARANMASI

Çok keskin kırmızı renkli bir bileşik olan demir-3-hekzatiyosiyano ferriyat (Ferroks) hidrokarbonlar ve bunların halojenli türevlerinde çözümediği halde oksijen ve kükürt ihtiva eden bileşikler ve azotlu bileşiklerin çoğunda çözüdür. Bu test, (Grup N) çözünlük sınıfına giren bileşiklerden derişik sülfirik asitte çözünen hidrokarbonlarla oksijenli bileşikleri farklandırmada çok kullanılır. Örneğin, eterlerin fonksiyonlu grup testleriyle tanınması çok güç olduğundan Ferroks testi eterleri, hidrokarbonlardan ayırt etmede başarı ile kullanılabilir.

Yapılışı: Küçük bir kristal demir-amonyum sülfat ve bir kristal potasyum rodanür 7-8 cm'lik küçük bir tüpe konur. Tüp iyice kurutulmuş olmalıdır. Kristaller kuru bir cam çubukla ezilir. Cam çubuk üzerine yapışmış bulunan belirteçle birlikte başka bir temiz tüpe alınır. Oksijen aranacak sıvıdan 24 damla çubuktan aşağı sızacak şekilde damıtılır. Karışım karıştırılır. Sıvı, tuzu çözer ve eğer bileşik oksijen veya kükürt içeriyorsa kırmızı veya kırmızı-menekşe bir renk görülür. Hidrokarbonlar ve halojenli türevleri negatif sonuç verirler.

ÇÖZÜNÜRLÜK TESTLERİ

Bu bölümde ise bilinmeyen maddenin seçilmiş bir kaç çözücüdeki çözünlüğünü ve birkaçasit-baz indikatörüne karşı davranışını esas alarak onu belli bir sınıfa yerleştirmeye çalışacağız.

Çok polar çözücüler iyonik veya çok polar katıları çözmeye yatkındır, fakat polarlığı çok zayıf olan katıları çözemazler. Aksine zayıfça polar çözücüler de zayıf (az) polar katıları çözmeye yatkın değildirler. Molekül ağırlıkları bakımından birbirine yaklaşan bileşikler de birbirinde çözüdürler. "Birbirine benzeyenler birbirinde çözüdürler" anlamına gelen (Simila Similibus

solvunter) Latince deyiminin kaynağı buradadır. Örneğin metilamin suda, naftalin nitrobenzende çözünür. CS₂ ve CCl₄ her oranda, su ile alkol her oranda karışır. Buna karşılık katı parafin (molekül ağırlıkları çok farklı olduğundan) petrol eterinde çözünmez. Bu etkenler çoğu kez birlikte, ya birbirlerini zayıflatarak veya destekleyerek çözünürlüğü etkilerler. Bilinmeyen bir örneğin aşağıdaki sıvılardaki çözünürlüğüne bakarak üç bakımdan bilinmeyen madde hakkında fikir edinilebilir. Bu çözücüler su, eter, 1,2 N hidroklorik asit, 2,5 N sodyum hidroksit, 1,5 N sodyum bikarbonat ve derişik sülfürik asittir. Bu çözücülerdeki davranışlarından elde edilen önemli sonuçlar:

1. Çözünürlük bir fonksiyonlu grubun bulunuşunu bildirebilir. Örneğin; hidrokarbonlar suda hiç çözünmediğine göre suda kısmen çözünen bir bileşikte fonksiyonlu bir grup var demektir.

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

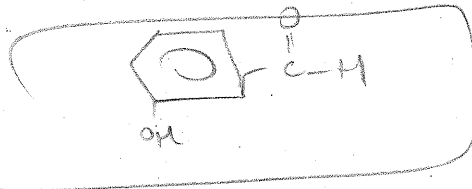
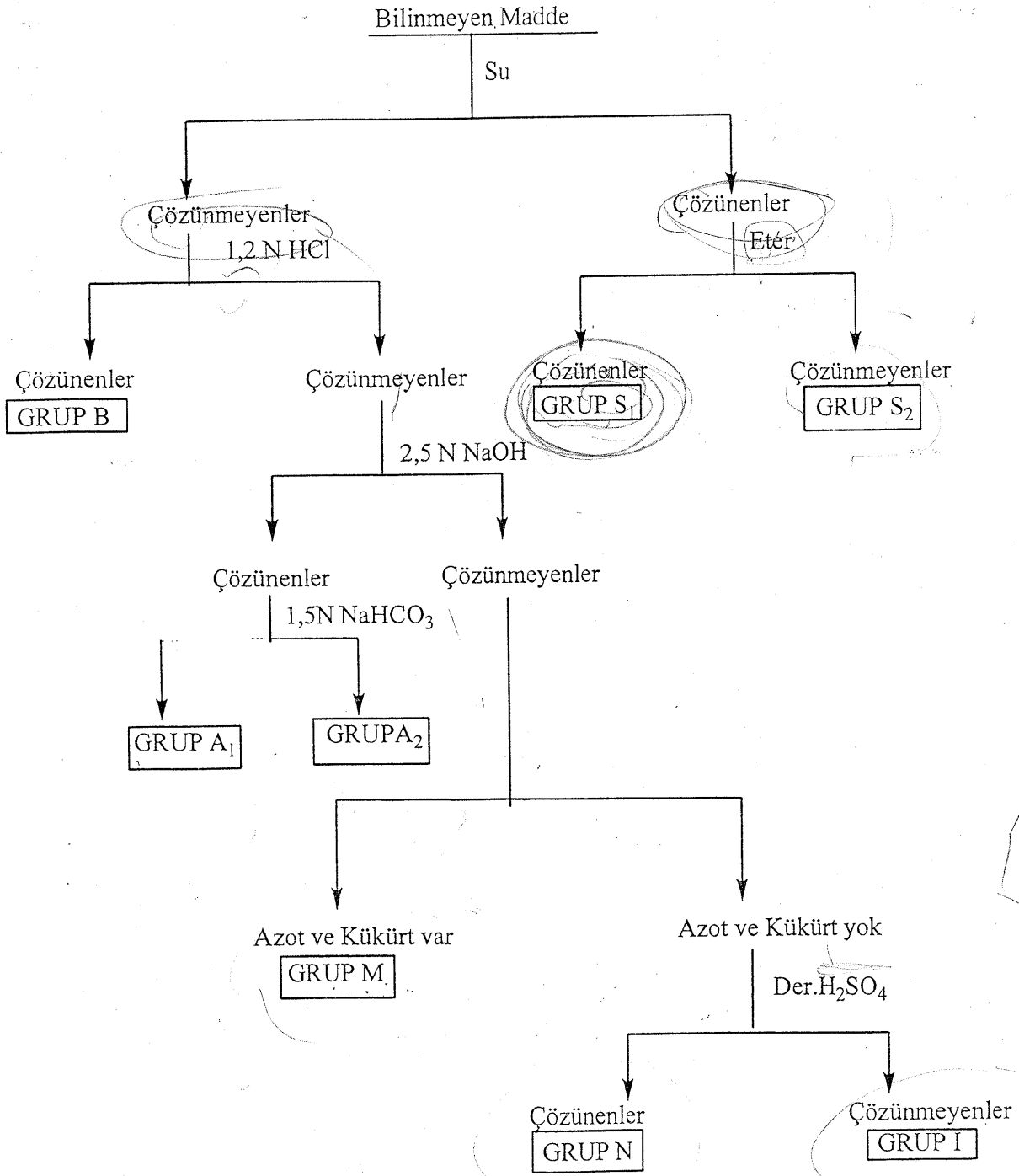
3. Çözünürlüğe bakarak maddenin molekül ağırlığı hakkında belirli bir fikir edinilebilir. Örneğin, bir çok mono fonksiyonlu gruplu homolog serilerde 5 karbonlu bileşiğe kadar olanlar suda çözündükleri halde daha yüksek karbon sayılı olanlar suda çözünmezler.

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

Suda çözünmeyen, fakat sodyum hidroksitte çözünebilir bir bileşiği sodyum bikarbonat çözeltisinde de denemek gerekir. Böylece asidin kuvveti hakkında hüküm vermek mümkün olur.

Herhangi bir çözücüde çözünme sırasında bariz bir kimyasal reaksiyon oluyorsa (NaHC03'a ilâvede karbondioksit çıkışı gibi) çözünürlük testi sakatlınsa da madde o çözücüde (muhtemelen çözünüyor) diye sınıflandırılır.

Çözünürlük testlerine göre çözünürlük grupları



Cözünürlük testleri ve element analizi sonuçlarına göre çözünürlük gruplarına giren bileşik sınıfları

GRUP S₁ (Suda ve eterde çözünenler): karboksilli asitler, alkolter, aldehid ve ketonlar, anhidridler, esterler, eterler.

GRUP S₂ (Suda çözünüp eterde çözünmeyenler): Dibazik ve polibazik asitler, hidroksi asitler, polihidroksi alkolter, polihidroksi fenoller.

GRUP B (1,2 N HCl de çözünenler): Aminler, aminoasitler, arilhidrazinler, amfoter bileşikler.

GRUP A₁ (Sulu NaOH ve NaHCO₃ de çözünenler): Asitler, anhidritler, nitroasitler, siyanoasitler, polinitrofenoller, sülfonik asitler

GRUP M: anilidler ve toluididler, amidler, nitro arilamin, nitroparafinler, diarilaminler, sülfürler, sülfonlar, tiyoesterler, halojenli amidler, halojenli aminler, halojenli nitriller.

GRUP A₂ (Sulu NaOH de çözünüp NaHCO₃ de çözünmeyenler): Fenoller, enoller, aminoasitler, nitrofenoller, amidler, aminofenoller, syanofenoller, nitroparafinler.

GRUP N: alkolter, aldehidler, ketonlar, esterler, doymamış hidrokarbonlar, anhidridler, laktonlar, asetaller, polisakkaritler.

GRUP I: hidrokarbonlar, hidrokarbonların haloijen türevleri, diaril eterler, perfluoroesterler, aldehitler, ketonlar ve eterler.

FONKSİYONLU GRUP TESTLERİ

1. AROMATİK BİLEŞİKLER

A. Kloroform-Aluminyum klorür testi

Aromatik yapıli bileşikler çoğunlukla alüminyum klorür beraberinde kloroformla renkli ürünler vermek üzere etkileşirler. (Triarilmetan boyarmaddeleri oluşması):



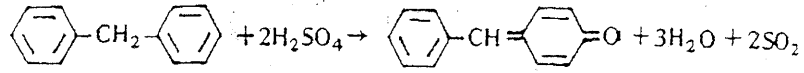
Yapılışı: Bir deney tüpüne alınan 100 mg AlCl₃ kuvvetle ısıtılarak tüpün çeperlerinde süblimleştirilir. Tüp soğumaya bırakılır. 15-20 mg örneğin 5-8 damla kloroformdaki çözeltisi tüpün çeperlerindeki süblimleşmiş AlCl₃'ü yıkayarak tüpe aktarılır. Çözeltinin tuzla temasında renk değişimi gözlenir. ✓

Genel bir kural olarak aromatik olmayan bileşikler AlCl₃'le temasta renksiz kalır veya çoğu sarı olur. Bir halkalı aromatik bileşikler (aril halojenürler dahil) sarı-turuncu veya kırmızı, iki halkalı aromatik bileşikler mavi veya mor, daha kompleks yapıli aromatik bileşikler yeşil renk verirler. Ancak aromatik olmadıkları halde iyodlu bazı bileşikler de mor renk verir.

2. Formaldehid - Sülfürik asit (Le Rosen) testi

Aromatik hidrokarbonlar, fenoller, polifenoller, tiyofen v.b. oda sıcaklığında veya hafifçe ısıtmakla bu testi verirler. Kırmızı, yeşil menekşe çökelek veya renklenme görülür. Renkli ürün bileşimi kesin olarak belli değildir. Sülfürik asit burada hem yükseltgen hem de su çeken olarak etkimektedir:

Böylece reaksiyon p-eri serbest olan bileşikler ile çok kolayca olur. Substitüe benzen türevlerinde halkadaki substitüentler reaksiyonu güçleştirirler veya tamamen önleyebilirler ve bazan ancak uzun süre beklemek veya ısıtmakla renk görülebilir.



Yapılışı: Bir deney tablasının çukuruna bir damla (susuz) test çözeltisi veya çok az bir miktar katı konur ve bir damla belirteç çözeltisi ile karıştırılır. Bir renklenme pozitif sonuç sayılır. Her seferinde H₂SO₄ ile paralel bir test yapılır. Bu da renklenirse bir damla belirteç katılarak renk değişimine bakılır. Seyreltik çözeltiler ile renk değişiklikleri daha iyi gözlenir.

Belirteç: Formaldehid - H₂SO₄; 0,2 ml % 37'lik formaldehid ve 10 ml der. H₂SO₄ den taze hazırlanmalıdır.

İNDİRGEN GRUPLAR

1) Tollen belirteci (Amonyaklı gümüş nitrat)

Şekerler, polihidroksi fenoller, hidroksi karboksilli asitler, diketonlar, primer ketaller, sülfirik asitler, aminofenoller, alkil ve aril hidroksilaminler, bazı aromatik aminler, al-dehidler, hidrazo bileşikleri ve hidrazinler amonyaklı gümüş nitrat çözeltisini elementel gümüşe indirgenler.

Belirteç: 1 ml % 10'luk gümüş nitrat çözeltisi 1 ml % 10'luk sodyum hidroksitle karıştırılır. Bu sırada ayrılan gümüş oksit çökeleği çözününceye kadar damla damla amonyak (1:1) ilave edilir. Belirteç her sefer taze hazırlanmalıdır. Durmakla bozunur ve patlayıcı gümüş azotür oluşur.

2) Fehling belirteci

20 mg örnek 0,5 ml suda çözülür ve 0,5 ml Fehling çözeltisi ilave edilir ve karışım kaynama sıcaklığına kadar ısıtılır. Bir indirgen varsa kırmızısı Cu₂O çöker.

Belirteç: Fehling çözeltisi, aşağıdaki çözeltilerin eşit miktarlarını kullanmadan hemen önce karıştırarak hazırlanır: 1. CuSO₄ çözeltisi (3,46 g CuSO₄.5 H₂O 50 ml suda çözülür). 2. Bazik Na K tartrat çözeltisi (17,3 g Na K tartrat ve 7 g NaOH 50 ml suda çözülür).

3) Periyodik asit

Periyodik asidin indirgenmesi bilhassa α,β- hidroksil grupları veya komşu karbon atomlarında -OH ve -NH₂ grupları olan bileşikler için çok karakteristiktir. Karbonile komşu -OH veya -NH₂ taşıyan bileşikler, keza α,β- dikarbonil bileşikleri de HIO₄'i indirgerler.

Yapılışı: Siyah bir deney tablasının çukurunda 1 damla deney çözeltisi (suda veya dioksanda) 1 damla belirteçle karıştırılır, 1-5 dakika içinde oluşan beyaz veya açık sarı bir çökelek veya bulanıklık indirgenin varlığını gösterir. Karıştırmakla çözünen kahverengi bir çökelek negatif sonuç sayılır.

Belirteç: 2 ml der. HNO₃, 2 ml % 10'luk AgNO₃ ve 25 ml % 2'lik KIO₄ çözeltisi karışımı. (Zamanla sarı bir çökelek olursa süzülür).

4) Bazik permanganat çözeltisi

Hafif bazik % 1'lik KMnO₄ çözeltisi 25-50 mg maddenin 1 ml çözücüdeki (su, alkol, aseton veya seyreltik asitte) çözeltisine damla damla ilave edilir. İndirgenler derhal MnO₂ ayırır. Aldehidler, aminler, hidroksilaminler ye hidrazin türevleri derhal reaksiyon verir. Karbonatlı çözeltilerde aseton dahi pozitif sonuç verir. Fenoller ve aril aminler de permanganat çözeltisini indirgeyen sınıflardandır. Kendileri bu arada kinonlara yükseltgenirler.

4 Belirteçten her bir pozitif sonuç görülmeyişinden dolayı indirgen grup yok denilir.

3.YÜKSELTGEN GRUPLAR

Seyreltik asitte çözünebilir maddeler için KI + Yükseltgen I₂ reaksiyonu ^{verir.} elverişlidir. C-nitroso ve N-nitroso bileşikleri, sülfonik ve karboksilli asitlerin haloamidleri (Kloramin-T ve Kloramin-B), amin oksitler ve peroksi bileşikleri bu reaksiyonu derhal verirler.

4.DOYMAMIŞ BİLEŞİKLER

1.Baeyer testi

Permanganat çözeltisi yükseltgen etkisini çift bağlar üzerinde gösterir. Onları önce glikol türevlerine, sonra da bağın tamamen kesilmesi ile iki keton veya aldehide dönüştürür.

Yapılışı: 25-30 mg madde bir deney tüpünde 2 ml. aseton veya suda çözülür. Buna kuvvetle çalkalıyarak % 1'lik KMnO₄ çözeltisi ilave edilir. Eğer bir damladan fazla çözeltinin rengi giderilmişse doymamış bir bileşik veya başka bir indirgen var demektir.

2.Bromlama testi

Doymamış bağlara bromun katılmasına dayanır.

Yapılışı: 50-100 mg örnek (sıvı ise 0,1-0,2 ml) 1-2 ml karbon tetraklorürde çözülür. Buna damla damla belirteç katılır. İlk damlanın sarı rengi 1 dakika içinde kay bölüyorsa ikinci damla ilave edilir. 2-3 damladan fazla brom çözeltisi harcanyorsa bir katılma veya substitüsyon olmuş demektir. Eğer bir gaz çıkışı oluyorsa (yani HBr çıkıyorsa) bir sübstitüsyon oluyor demektir.

Belirteç: Karbon tetraklorürde % 2'lik brom çözeltisi.

5. ASİTLER

1. Karboksilli Asitler

Bunlar önce asit klorürleri, anhidridleri veya karboksilli asit esterlerine çevrilerek, hidroksilaminle hidroksamik aside çevrilirler. Böylece hidroksamik asitlerin demir iyonu ile verdiği kompleksler yardımı ile tanınırlar. Bu yapılmadan önce maddenin asit klorürü, anhidridi veya karboksilli asit esteri olmadığı ispatlanmış olmalıdır. Ayrıca hidroksamik asitlerden başka pek çok sınıf FeCl₃ ile renkli ürünler verdiği için maddenin kendisini de önceden FeCl₃ ile denemelidir.

Yapılışı: 1 damla test çözeltisi bir mikro krözede kuruluğa kadar buharlaştırılır veya varsa çok küçük bir katı örnek kullanılır. Örnek kröze içinde 2 damla tiyonil klorürle karıştırılır. Karışım hemen hemen kuruluğa kadar buharlaştırılır. Böylece karboksilli asit, klorürüne çevrilmiş olur. 2 damla doymuş alkollü hidroksilamin hidroklorür ve sonra bariz bazik oluncaya kadar damla damla alkollü potasyum hidroksit çözeltisi ilave edilir. Tekrar ısıtılır. Soğutulan karışıma birkaç damla 0,5 N hidroklorik asitle asitlendirilir ve % 1 'lik sulu FeCl₃ ile etkileştirilir. Kahverengimsi kırmızıdan mora kadar değişen bir renk karboksilli asidi gösterir.

2.Aminoasitler

1. Amino asitler amfoter maddelerdir. Asitlerde, bazlarda ve bazıları suda da çözünür; kesin erime noktaları yoktur. 200°C nin üzerine bozunurlar. Bu da karakteristik bir özelliktir.

2.Amino asitlerin amino grubu primer amin reaksiyonları verir.

3.Amino asitlerin karboksil grubu karboksil grubu gibi tanınabilir.

4.Ninhidrin (triketohidriden hidrat) amino asitlerle veya proteinlerin bölünme ürünleri ile ısıtıldığında mavi, menekşe veya erguvan rengi ürünler verir.

Yapılışı: 2 damla ninhidrin çözeltisi bir süzgeç kağıdına damlatılır ve etüvde 100-105°'de kurutulur. Üzerine 2 damla test çözeltisi damlatılır ve 5-10 dakika aynı sıcaklıkta tekrar kurutulur. Eğer amino asit varsa mavi, menekşe veya kırmızımsı mor bir renk görülür:

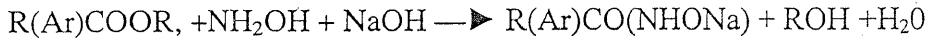
Belirteçler:

1. Ninhidrinin sitrat tamponundaki % 1'lik çözeltisi.

2. pH 5 olan sitrat tamponu: 21,01 gr sitrik asidin 200 ml N sodyum hidroksitte çözülüp 1 litreye tamamlanması ile hazırlanır.

KARBOKSİLLİ ASİT ESTERLERİ VE LAKTONLARI

Karboksilli asitlerin esterleri hidroksilaminle hidroksamik aside çevrilerek asidin alkali tuzlarına çevrilebilir:



Yapılışı: 1 damla eterli çözelti bir mikro krozede 1 damla doymuş alkollü hidroksil amin hidroklorür çözeltisi ile karıştırılır. Buna 1 damla alkollü potasyum hidroksit çözeltisi ilave edilir ve habbecikler çıkıncaya kadar ısıtılır. Soğuduktan sonra 0,5 hidroklorik asitle asitlendirilir ve % 1'lik FeCl₃'le muamele edilir. Az veya çok bir pembelik pozitif sonuç sayılır.

FENOLLER

1. Demir (3) klorür testi

Birçok fenoller FeCl₃ ile mavi, kırmızı, erguvani ve yeşil renk verirler. Bazı araştırmacılar susuz çözücüler (kloroform) ve zayıf bir bazın kullanılması ile deneyin çok daha duyarlı olacağını göstermişlerdir. Böylece sulu çözeltide negatif sonuç veren birçok fenolün tanınması mümkün olmaktadır.

Yapılışı: 30-50 mg örnek 1-2 ml suda veya su — alkol karışımında çözülür, ve 3 damla % 2,5'lük sulu demir-3-klorür ilave edilir. Renkte bir değişiklik olup olmadığı veya bir çökme olup olmadığı not edilir.

2. Nitröz asitle deneme (Liebermann Testi)

Birçok fenoller nitröz asitle p-nitroso fenol türevini vermek üzere reaksiyon verirler. Bu da isomer şekli olan kinonmanoksim üzerinden fenolün fazlası ile derişik sülfürik asitli ortamda kondense olarak koyu renkli indofenolleri verir.

Para substitue fenoller ve nitrofenoller bu testi vermezler. Fenol eterler, tiyofen çok kuvvetli fenol reaksiyonu verir.

Yapılışı: 1 damla eterli test çözeltisi bir mikro krozede kuruluğa kadar buharlaştırılıp Sonra 1 damla taze hazırlanmış belirteçle muamele edilir, birkaç dakika bekletilir. Karışım birkaç damla su ile seyreltilir. Bazen renk koyulaşır. Soğuduktan sonra karışım 4 N NaOH'le bazik yapılır. Çok defa daha ileri giden bir renk değişmesi gözlenir.

Belirteç: Sodyum nitritin derişik sülfürik asitteki % 1'lik çözeltisi.

3. Üretanlara dönüştürme

Fenoller izosiyanatlarla üretanları verirler. Büyük moleküllü izosiyanatlar kullanıldığında suda çözünmeyen üretanlar derhal ayrılır.

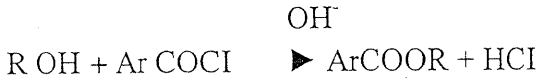
Yapılışı: Yaklaşık 0,1 g susuz örneğe (alkol veya fenol) 0,05 ml fenil veya naftil izosiyanat ilave edilir. (Fenol aranacaksa 2-3 damla da susuz piridin ilave edilir) Ağzı derhal kapatılır ve 60-

70°'deki su banyosunda 5 dakika tutulur. Kristal bir çökelek ayrılırsa alkol veya fenol var demektir. Ayrılmazsa ince bir cam çubukla tüpün kenarlarına sürülerek aşırı doymuşluk önlenir. Üretanlar aşırı doymuş çözeltiler vermeye çok yatkındır.

82 ALKOLLER

1. Esterleştirerek tanıma (Schotten-Baumann reaksiyonu)

Alkollerin aromatik asitlerle verdiği esterler suda güç çözünürler. Bu sebepten alkoller bazik ortamda bir aroil klorürle açillendirildiğinde suda güç çözünen esterler ayrılır, ve aroil klorürün (örneğin benzoil klorürün) kokusu kaybolur. Fenoller de bu reaksiyonu verirler.



Bu reaksiyonu primer ve sekonder aminler de verir ve bu takdirde N - substitüe ben-zamidler oluşur. Fenoller de bu testi verir.

Yapılışı: 0,1 ml benzoil klorür, 0,2 ml örnek, 1 ml su ve 1 ml % 20 lik NaOH çözeltisi tercihan cam kapaklı bir şişede 5 dakika kadar çalkalanır. Koku kaybolursa veya katı bir madde ayrılırsa alkol veya fenol var demektir, örnek bir aminse meydana gelecek ben-zamidler katıdır. Katı ürün saflaştırıldıktan sonra azot aranır. Azot bulunmazsa bilinmeyen örnek alkol veya fenoldür denir.

2. Üretanlara dönüştürme

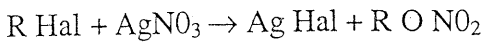
Alkoller de fenoller gibi izosiyanatlarla üretanları verirler. Üretanlar büyükçe molekülü kristal bileşiklerdir.

83 ARİL HALOJENÜRLER

Bunlar başka bir fonksiyonlu grup daha içermedikleri takdirde çözünürlük sınıfı Grup I olan bileşiklerdir. Aşağıda verilen testler yardımı ile alkil halojenürler aril haloje-nürlerden ayırt edilebilir.

1. Alkollü gümüş nitrat testi

Yapısında halojen bulunan bileşiklerin çoğu gümüş nitratla suda çözünmeyen gümüş halojenürler verirler.



Yapılışı: Gümüş nitratın etanoldeki doymuş çözeltisinin 0,5 ml sine 30-40 mg örnek ilave edilir. Çözeltiyi ısıtmak sizin 2 dakika içinde, herhangi bir çökelek olup olmadığı not edilir. Alkil bromür ve iyodürler, tersiyer alkil klorürler, alil/siklik iyodür ve bromürler, alil halojenürler (alkollerin tanınmasında gördüğümüz gibi alil radikali pozitif yükü stabilize etmede tersiyer alkillere benzer) ve 1,2 -dibromoalkanlar oda sıcaklığında pozitif sonuç verirler. Aril halojenürler ve primer ve sekonder klorürler oda sıcaklığında reaksiyon vermezler.

Eğer oda sıcaklığında 2 dakika içinde çökelek olmazsa karışımın yarısı ısıtılarak 30 saniye müddetle kaynaması temin edilir. Primer ve sekonder alkil halojenürler varsa gümüş halojenür çöker. Aril halojenürler, vinil halojenürler ve kloroform gibi polihalojenürler reaksiyon vermez.

2. Halojenürlerin hidrolizi

Alkil halojenürler, aril halojenürlerden çok daha hızlı hidroliz olur. Aşağıda verilen hidroliz testinde florürler hariç bütün alkil halojenürler hidroliz sonucu gümüş nitratla çökelek verir. Aril halojenürler ise ancak pek hafif bir bulanıklık verebilir.

Yapılışı: 100 mg kadar örnek 5 ml % 5'lik alkollü KOH çözeltisi ile karıştırılır ve 5 dakika geri soğutucu altında kaynatılır, karışım soğutulur ve 10 ml damıtık su ilave edilir. Çözelti seyreltik nitrik asitle asitlendirilir. Bu anda çözelti berrak değilse süzülür. Berrak süzüntüye 2 damla % 5'lik gümüş nitrat ilave edilir. *Bu anda çözelti berraktır ve çökelek oluşmamıştır. Bu durum halojenür olmadığının kanıtıdır.*

ETERLER

Yapılan Hidroksamat testi ile eterlere rastlanmamıştır.
1. Eterlerin pek çoğu derişik sülfürik asit ve asetik asitle birlikte ısıtıldıkları vakit hidroliz olur ve asetat esterlerine dönüşürler. Reaksiyon tamamlanmaz, fakat tanıma yapılabilecek kadar ester oluşur ve daha önce esterler için yaptığımız gibi hidroksamat testi ile tanımlanabilirler.

2. Ferroks testi

Eterler kimyasal aktifliklerinin azlığı dolayısıyla çok kere hidrokarbonlarla beraber kalırlar ve tanımda esas olan da bu bileşimin bir eter mi yoksa bir hidrokarbon mu olduğunun saptanmasına kalır. Bu durumda en iyi çare bir ferroks testi yapmaktır. *Yapılan Ferroks testi ile eterlere rastlanmamıştır.*

3. Sülfürik asitle deneme

Genellikle alkil eterler derişik sülfürik asitte çözüldükleri halde aril eterler ve aril-alkil eterler çözünmezler. Organik kimya derslerinden bilindiği gibi bu çözünme oksonyum tuzlarının oluşması ile olur: *Sülfürik asitle deneme yapılırken oksonyum tuzları oluşmadığı için eter diye saptanmamıştır.*

KARBONİL BİLEŞİKLERİ

1. Sodyum bisülfid katılması

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

Yapılışı: 300-500 mg madde bir kaç damla alkolde çözülür ve ağzı kapalı bir tüpte 1 ml belirteçle şiddetle çalkalanır. Kristal bir çökelek ayrılırsa test pozitifdir.

Belirteç: 3 ml etanol, 12 ml % 40'lık sodyum bisülfid çözeltisine katılır. Bu sırada ayrılan tuz süzülür veya santrifujlenir.

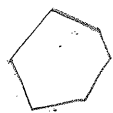
2.2,4 - Dinitrofenilhidrazin testi

Ancak küçük molekül ağırlıklı hidrazonlar suda çözüldüklerinden bir belirtme reaksiyonu için hidrazinin kendisi değil, fenilhidrazin, p-nitrofenilhidrazin veya 2,4-dinitrofenil hidrazin gibi türevleri kullanılır.

Yapılışı: 30-40 mg örneğin 0,5 ml metanoldeki çözeltisine 5 ml belirteç çözeltisi ilave edilir. Tüp kapatılır ve şiddetle çalkalanır. Eğer bir çökelek oluşmazsa karışım 30 saniye kaynatılmaya kadar ısıtılır. Tekrar çalkalanır. Sarı veya turuncu bir çökelek pozitif sonuç sayılır. Çökeltmeğe yardımcı olmak üzere 1-2 damla su ilâve edilir.

Belirteç: 2 N hidroklorik asitte 2,4-dinitrofenilhidrazinin doymuş çözeltisi.

Not: Eğer örnek (karbonil bileşiği) suda çok az çözünüyorsa metanol miktarı 0,5 ml'den daha fazla alınabilir.



AZOTLU VE OKSİJENLİ GRUPLAR

Molekülünde hem azot hem oksijen olan bileşikler için genel test:

Azotla birlikte oksijen içeren bütün gruplar için karakteristik olan bir özellik kuru kuruya kızdırılınca nitroz asit açığa çıkarmalarıdır. Bu da nitrit ayırıcı da dediğimiz Griess belirteci ile tanınabilir. Bu testle pozitif sonuç veren gruplar, nitro ve nitroso bileşikleri, oksimoller, azoksi bileşikleri, hidroksamik asitler, nitritler, nitratlar, nitraminler ve amin oksitlerdir.

Yapılışı: Bir mikro deney tüpü delinmiş bir amyanta oturtulur. İçine örnek katı ise çok küçük bir parça, sıvı ise bir damla konur. (Elde sadece çözeltisi varsa kuruluğa kadar buharlaştırılır.) Tüpün ağzı Griess belirteci ile ıslatılmış süzgeç kağıdı ile örtülür ve dibi bir mikro bek alevi ile amyantın değdiği yerden başlamak üzere dibe doğru ısıtılır. 1-2 dakika ısıtmak kafidir. Eğer yukarıda saydığımız gruplardan herhangi biri varsa süzgeç kağıdında pembe bir leke görülür.

- Belirteç: 1. % 30'luk Asetik asitte % 1'lik sülfanilik asit çözeltisi,
2. % 30'luk Asetik asitte % 1'lik 1-naftil amin çözeltisi.

Özeme yapıldıktan sonra süzgeç kağıdında görülen pembe renk azotlu ve oksijenli gruplar varlığını temsil eder

NİTROZO BİLEŞİKLERİ

Nitrozo bileşikleri çoğunlukla yeşil renklidir. Kristal halde renksiz olsalar bile, erimiş halde veya buhar halinde yine yeşil renk gösterirler. Benzen, alkol veya eterli çözeltileri durmakla veya ısıtmakla mavi olur.

1. Liebermann testi

Derişik sülfürik asit ve fenolle ısıtılınca alifatik nitrozo ve izonitrozo ve aromatik nitrozo bileşikleri kırmızı bir renk verir. Bu da alkalilerle mavi olur.

Yapılışı: Küçük bir miktar örnek toz edilerek pek az bir fenol zerresi ile bir mikro krözede eritilir. Soğutulduktan sonra 1-2 damla saf derişik sülfürik asit ilave edilir. Nitrozo grubu varsa koyu kiraz kırmızısı olur. 1-2 damla su ile seyreltikten sonra çözelti birkaç damla 4 N NaOH'le alkali yapılır. Çözelti koyu mavi veya yeşil olur. (Katı madde yerine eterli çözeltisi de kullanılabilir.

AROMATİK NİTRO BİLEŞİKLERİ

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

2. Janovski testi (Adi ve poli nitro bileşikleri için): Nitro bileşikleri aseton ve sodyum hidroksitle renkli ürünler verirler. Reaksiyonun kimyası henüz aydınlatılmamıştır. Halkaya bağlı amino, alkilamino, açilamino, hidroksi ve açillenmiş hidroksi grupları reaksiyonu bozar. Mononitro bileşikler renk vermez. Di-nitro bileşikler derhal erguvani mavi, trinitro bileşikler koyu kırmızı renk verirler. (Deneyin iki istisnası 1,2-dinitro benzen (hiç bir renk vermez) ve 1,4-dinitro benzendir (Yeşilimsi sarı renk).

Yapılışı: 10 mg örnek 1 ml asetonunda çözülür. Buna çalkalıyarak 0,4 ml % 5'lik NaOH çözeltisi ilave edilir.

3. Nitro bileşikler aminlere indirgenerek tanınırlar.

Renksiz ürün meydana gelir. Bu durum aromatik nitro bileşiklerinin olduğunu gösterir.

AMİNLER

Küçük moleküllü aminler sudaki çözünürlükleri ve bazik reaksiyonları ile kendilerini belli ederler. Substitüe aromatik aminlerin bir çoğu ise primer amin bile olsalar seyreltik asitlerde çözünmezler.

Bütün aminler için spesifik olan bir test mevcut olmadığına göre, azot içeren bir bileşiğin amin olup olmadığını anlamak için hiç değilse iki test yapılması gerekir.

1. Bazlık kuvvetine dayanan çözünürlük testi

0,24 g buzlu asetik asit ve 1,64 g susuz sodyum asetat karışımını 10 ml'ye tamamlamakla hazırlanan ve pH 5,5 olan tampon çözelti, alkil aminlerle aril aminleri farklıdır. Alkil aminler bu tamponda genellikle çözünür, aril aminler ise çözünmezler.

2. Primer aminler için izonitril reaksiyonu

Primer aminler, kloroform ve KOH (veya NaOH) ile ısıtıldıklarında çok pis kokulu ve zehirli alkil veya aril izonitrilleri (izosianürleri) verirler:

Yapılışı: 50 mg kadar örnek 2 damla kloroform ve 1 ml 2 N NaOH (metanolde) küçük bir tüpte karıştırılır ve hafifçe ısıtılır. Kokusu not edilir. Eğer primer amin varsa izonitrilin bilinen pis kokusu duyulur. Burada çözücü olarak alkol kullanılabilir. Kötü koku çok eser miktarda da olsa duyulur ve çok karakteristiktir. Reaksiyon çok duyarlı olduğundan sekonder aminlerin içinde bulunan az miktardaki primer amin safsızlıkları da bu testi verebilir. Fakat primer aminlerle koku çok daha şiddetlidir.

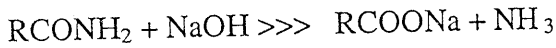
AMİTLER

Amitlerin tanınmasında, azotta substitüe olmuş amidlerle olmamış amidleri ayırmakta fayda vardır.

1 Substitue Olmamış Amidler

Amonyak çıkarması

Amitler, alkalilerle etkileşirse hidrolizlenirler. Asidin alkali tuzu yanında amonyak açığa çıkar ki bu da kolayca tanınabilir. Amonyum tuzları da alkalilerle amonyak verir, fakat onlar hidroksamat testi vermezler.



Yapılışı: 50 mg madde 2 ml % 20'lik sodyum hidroksitle karıştırılır ve 1 dakika kaynatılır. Veya 50 mg madde 200-300 mg katı toz halinde sodyum hidroksitle eritilir.

Her iki halde de açığa çıkan amonyak bakır iyonları yardımı ile veya başka bir yolla tanınır.

2. Substitue Amitler

Substitue amitlerin bileşimleri çok değişik olduğundan bunların tanınma yöntemleri de çok değişikdir. Gerçekten bütün substitue amitleri tanımaya yarıyan spesifik bir test yoktur. Yöntemlerin çoğu önce amidin hidrolizi sonra da hidroliz ürünü olan aminin tanınmasına dayanır.

Anilidler

Anilidler en çok karşılaşılan amid tiplerindedir. Bazı sınırlamalarla aşağıdaki iki yolla tanınırlar.

1. Benzen halkasında herhangi bir substituent taşımayan anilidler oda sıcaklığında sülfürik asit ve potasyum bikromatla etkileştirildiğinde gül pembesi veya başka karakteristik renkler verirler: Tafel testi.

Yapılışı: Bir tüpte bulunan 3 ml derişik sülfürik aside 100 mg örnek ilâve edilir. Tüp bir kapakla kapatılarak şiddetle çalkalanır. Sonra 50 mg çok ince toz edilmiş potasyum bikromat ilave edilir. Mavimsi pembe bir renk pozitif sonuç sayılır.

2. ilerde karbonhidratlar için uygulanacak olan anilin asetat testi anilidleri tanıma için de elverişli bir test olarak kullanılabilir. Bu testi hem basit, hemde bazı substitue anilidler verirler.

Yapılışı: 100 mg örnek bir mercimek büyüklüğünde NaOH ile ezilerek karıştırılır. Karışım 8-10 cm boyunda bir deney tüpüne konur ve tüpün ağzı bir süzgeç kağıdı ile sıkıca sarılır. Süzgeç kağıdı 1-2 damla 4 M asetik asitle ıslatılır. Tüp ısıtılarak karışım eritilir, açığa çıkan anilin veya substitue anilinler buharlaşarak süzgeç kağıdındaki asetik asitle etkileşirler.

Diğer taraftan kuru bir deney tüpüne 50 mg şeker konur ve eritiş yapılan tüpün ağzındaki süzgeç kağıdı bir pens yardımı ile şekerin bulunduğu tüpe alınır. Şeker kömürleşinceye kadar tüp kızdırılır. Şekerin bozunmasından oluşan furfural, süzgeç kağıdı üzerindeki anilin asetatla pembe bir renk verir.

SÜLFONAMİTLER

1. Sülfonamidler N, N-dimetil-1-naftilamin ve sodyum nitritle koyu kırmızıdan pembeye kadar değişen renkte ürünler verirler. Bu sülfonamidler için son derece duyar bir testtir.

Sülfonamidlerden başka amidler bu testi vermezler.

Yapılışı: Bileşiğın sudaki çözeltisi veya süspansiyonundan 1-2 damla test kağıdı üzerine damlatılır. Sonra 1 damla % 0,5'lik hidroklorik asit örneğın hasil ettiği leke üzerine bırakılır. Eğer sülfonamid varsa koyu pembe veya kırmızı renk derhal ortaya çıkar.

Belirteç kağıdı: 1 hacim % 1'lik metanollü N, N-dimetil-1-naftilamin, 1 hacim % 1'lik sulu sodyum nitrit çözeltisi ile karıştırılır. Bir miktar süzgeç kağıdı buna daldırılır ve sıvı emdirilerek karanlıkta kurumaya bırakılır.

2. Sodyum hidroksitle eritiş

Sülfonamidler (aromatik ve alifatik sülfonik asitlerden türeyen) sodyum hidroksitle eritişte yanyana sodyum sülfıt ve amonyak verirler:



Sodyum sülfıtın tanınması bir önceki testteki gibi yapılır. Amonyak ise ya Nessler belirteci ile ıslatılmış kalitatif süzgeç kağıdı denemesi ile veya bakır sülfatla tanınabilir.

NİTRİLLER

Element analizinde azot bulunan ve diğer fonksiyonlu grup testlerinde negatif sonuç veren bir madde bir nitril olabilir. Şüphesiz genel organik kimya derslerinde öğrenilen reaksiyonlar gözönüne alınarak tanınabilir, örneğın, kademeli olarak önce amide, sonra aside sabunlaştırılarak ara ürünlerin tanınması yapılabilir, v.b.

HİDROKARBONLAR

Parafin hidrokarbonlar (alkanlar) ve özellikleri bunlara çok yakın olan sikloparafinler (sikloalkanlar) kimyasal reaksiyonlara yatkın olmadıklarından tanınması için şimdiye kadar diğer gruplar için verdiğimiz gibi belirli bir test verilmemektedir. Bunların tanınması daha çok fiziksel

özellikler ve infrared spektrumlarına dayanılır. Ayrıca ikinci bir yol da diğer grupların eliminasyonudur. Element analizinde karbon ve hidrojenin başka bir şeye rastlanmamış olması, çözünürlük testlerinin sonuçları ve diğer hususlar bir hidrokarbon örneği ile karşı karşıya olduğumuzu bildiriyorsa fiziksel sabitlerin bulunması gerekir. *Bunun sonucunda da fiziksel sabitler bulunmuştur.*

Aromatik hidrokarbonlar için Freidel-Crafts testi ve ardından 2,4-dinitrofenilhidrazinle kondensasyon yapılabilir.

Olefinler (alkenler) için kaba sınıflama testlerinde gördüğümüz brom katılması ve $KMnO_4$ testi testleri uygulanır. Ayrıca derişik sülfürik asitteki çözünürlük de ipucu olacaktır.

Asetilen ve sübtitüe asetilenler için (alkinler) Nessler belirteci kullanılır. Bu sınıftaki bileşikler Nessler belirtecinden cıva asetilenür ayırırlar. Bu cıva asetilenür çökeleği, gümüş ve bakır asetilenür gibi patlayıcı değildir.

Hidrokarbonların tanınması için spektral analiz yöntemi en uygun olanıdır.

KARBONHİDRATLAR

1. Karbonhidratlar için genel testler: Antron testi

Bütün karbonhidratlar antron (anthrone) ile etkileştiklerinde yeşil bir renk verirler. Bu test karbonhidratlar için oldukça spesifikdir. Mono, di ve polisakkaridler ve asetatları, dekstrin, glikosidler ve nişasta, antronla pozitif test verirler. Furfural zamanla kahveye dönen geçici bir yeşil renk verir. Aldehitler, alkoller ve proteinler bu belirteçle kırmızı bir renk verir. Aldehitler, alkoller ve proteinler bu belirteçle kırmızı bir renk verirler. Çabuk su kaybeden organik bileşikler de sülfürik asitten ötürü kararık kahve veya toprak sarısı olurlar.

Yapılışı: (Renklenmenin etkisini azaltmak için çok az madde kullanılmalıdır).

Bir tüpte 1 ml suya 1-3 mg örnek katılır. Tüpü belirli bir açıyla tutarak 2 ml belirteç kenarından aşağıya akıtılır. Tüp çok hafifçe çalkalanır. Eğer 30 saniye içinde yeşil bir renk görülmezse tüpteki karışım çalkalanır ve hafifçe ısıtılır. Karbonhidrat varsa yeşilden yeşil-maviye dönen bir renk görülür. *Karbonhidrat varlığında yeşilden yeşil-mavi renge dönüşümü gözlenir.*

Belirteç: % 95'lik sülfürik asitte % 0,2'lik antron çözeltisi, belirteç birkaç gün dayanıklıdır.

2. Mono sakkaritleri disakkaridlerden ayıran testler: Barfoed testi

Bu husustaki diğer testler gibi monosakkaridlerin indirgenliğine dayandığından pek spesifik değildir.

Yapılışı: 1 ml seyreltik örnek çözeltisi (20 mg karbonhidrat ile) 1 ml belirteçle karıştırılır ve tüp 3 dakika kaynar suda tutulur. Çıkarılır ve soğutulur. Monosakkaridler takdirinde kırmızı-turuncu Cu_2O çöker. Mavi çözeltilde sarı-turuncu bir süspansiyon bazen yeşil de görülebilir.

Belirteç: 16,6 gr kristalize bakır-2-asetat 245 ml suda çözülür, ve 2,4 ml buzlu asetik asit ilave edilir.

KTU

Organik Kimya
Numune Analizi
Ödevi

Adı
Sınıfı
Numarası
Ödevin Konusu

Fenil Analizi

