

173981

YILDIZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

α,γ - DİKETO ASİT n-OKTİL ESTERLERİ

(Doktora Tezi)

Yük. Müh.
Yaşar Rıza Coşkun

Kocaeli
Mühendislik Fakültesi
1982

İ Ç İ N D E K İ L E R

ÖZET

RESUME

BÖLÜM: I - GİRİŞ	I
I.1. ARAŞTIRMANIN AMACI	2
BÖLÜM: II - TEORİK BÖLÜM	5
II.1. KARBONİL GRUBUNUN ÖZELLİKLERİ	5
II.2. KETO-ENOL TAUTOMERİSİ	7
II.3. ESTERLEŞME REAKSİYONLARININ MEKANİZMASI . . .	12
II.4. CLAİSEN KONDENSASYONUNUN ESASLARI	14
II.5. CLAİSEN KONDENSASYONUNUN BU ÇALIŞMADA UYGULANMASI	17
BÖLÜM: III - DENEYSEL BÖLÜM	19
III.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELERİN ELDE EDİLMESİ	19

III.1.1. SODYUM OKTİLAT ELDE EDİLMESİ	19
III.1.2. OKSALİT ASİT Dİ N-OKTİL ELDE EDİLMESİ	19
III.2. α, γ -Dİ KETO ASİT N-OKTİL ESTERLERİNİN ELDE EDİLMESİ	20

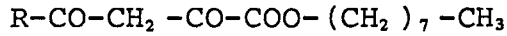
BÖLÜM: IV - ÇALIŞMADA ELDE EDİLEN ESTERLERİN ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ	23
IV.1. ESTERLERİN ASİT TİTRASYONLARI	23
IV.2. ESTERLERİN ENOL TİTRASYONLARI	24
IV.3. ESTERLERİN KIRILMA İNDİSLERİ	26

BÖLÜM: V - BU ÇALIŞMADA KULLANILAN ANALİZ CİHAZLARI VE SPEKTROGRAMLARIN YORUMLANMASI	27
V.1. IR CİHAZI ÇALIŞMA PRENSİBİ	27
V.2. NMR CİHAZI ÇALIŞMA PRENSİBİ	30
V.3. KARBON VE HİDROJENİN MİKRO TAYİNİ	34
V.4. IR SPEKTROGRAMININ YORUMLANMASI	35
V.5. NMR SPEKTROGRAMININ YORUMLANMASI	36

BÖLÜM: VI - SONUÇ	39
LİTERATÜR	41
ÖZGEÇMİŞ	43

Ö Z E T

Bu çalışmada,

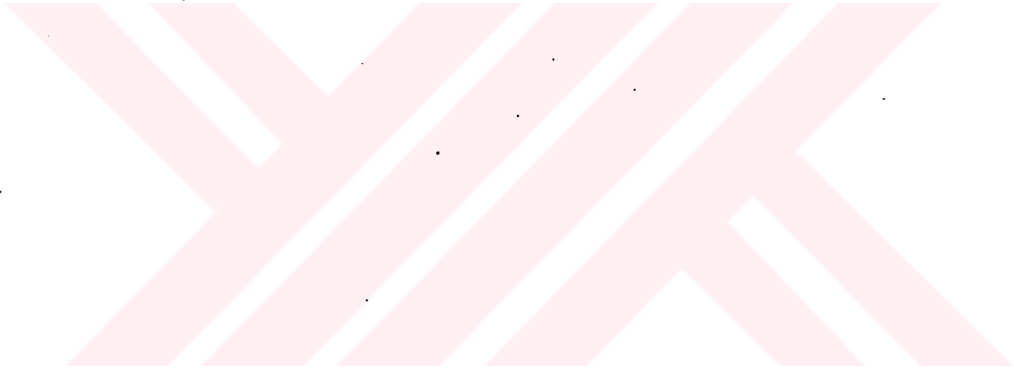


genel formülündeki α . γ -diketo asit n-oktil esterlerinden $R=CH_3$, CH_3-CH_2 , $CH_3-(CH_2)_2$, $CH_3-(CH_2)_3$, $CH_3-(CH_2)_4$, $CH_3-(CH_2)_5$, $(CH_3)_2-CH$, $(CH_3)_2-CH-CH_2$ ve C_6H_5 olmak üzere 9 tanesinin, bu alkil gruplarını içeren metil ketonların, oksalik asit di n-oktil esteri ile sodyum oktilat beraberinde Claisen Kondensasyonu ile sentez edilmişler ve özellikleri incelenmiştir. Bunların tamamı açık sarı renkte sıvı maddelerdir. Bu esterler beklenildiği gibi keto-enol tautomerisi gösterirler. Bu çalışmada esterlerin enol yüzdeleri belirlenmiştir. Alkollü çözeltide sodyum hidroksit ile titrasyonları yapılmış ve mol başına yaklaşık olarak bir mol alkali sarfedilmiştir. Kırılma indeksleri 40°C da tayin edilmiştir.

Saf esterlerin IR ve Elementer analizleri İ.Ü. Eczacılık Fakültesinde, NMR spektrogramları ise Boğaziçi Üniversitesi Kimya Fakültesinde çektilirilmişdir.

Keto grubu tanım reaksiyonları ön deneme olarak yapılmış ve yeşil renkli billüri bakır, beyaz kristalize 2,4-dinitro fenil hidrazin türevleri elde edilmiştir.

Ayrıca bu çalışmada daha önce heksil ve heptil esterleri henüz sentez edilmemişlerken kasıtlı olarak atlama yapılmış ve oktil esterleri elde edilmiştir. Böylece Claisen Kondensasyonu ile daha yüksek moleküllü oktil esteri elde edilmekle heksil ve heptil esterlerinin de elde edilebileceği kanıtlanmıştır.



R E S U M E

Dans le présent travail, neuf esters n-octyliques des acides 2,4-dicetoniques de formule générale $R=CH_3$, CH_3-CH_2 , $CH_3-(CH_2)_2$, $CH_3-(CH_2)_3$, $CH_3-(CH_2)_4$, $CH_3-(CH_2)_5$, $(CH_3)_2-CH$, $(CH_3)_2-CH-CH_2$ et C_6H_5 ont été synthétisés par la méthode de Claisen et ont été étudiés leurs propriétés. Ces sont tous jaunes liquides composés. Comme il est connu, ces esters manifestent une tautomerie ceto-énolique. En ce travail, sur cent d'enol d'esters ont été trouvés. C'est pourquoi ils sont acidiques et donc titrables en solution alcoolique avec une d'hydroxide de sodium: les consommations théoriques et expérimentales concordent. Ses indices de refraction à 40°C ont été fixées.

Les analyses élémentaires et IR d'esters pur à la Faculté de Pharmacie de l'Université d'Istanbul, spectrogrammes RMN avaient été faites faire à la Faculté de Chimie de l'Université de Boğaziçi.

La définition de réaction groupe de ceto a été faite comme avant l'essai et ont été obtenues les dérivés de cuivre cristallisé vert, et 2,4- dinitro phenylhydrazine cristallise blanc.

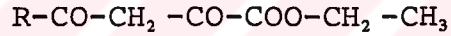
D'autre part, à ce travail avant d'obtenir la synthèse des esters de hexyl et heptyl, sciemment ça n'a pas été fait et les esters d'octyl ont été obtenus. Ainsi on a été prouvé avec la condensation de Claisen obtenir l'esters d'octyl en même temps obtenir les esters de heptyl et hexyl.



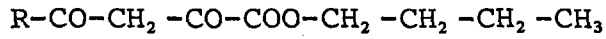
B Ö L Ü M I

GİRİŞ

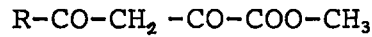
I.Ü. Kimya Fakültesi Gıda Kimya Kürsüsünde α, γ -diketo asit esterlerinin bir kısmının sentezi yapılmış ve bazı özellikleri incelenmiştir. Bunlardan açıl pirüvik asit etil esterleri Breusch ve Keskin(1),



açıl pirüvik asit butil esterleri Keskin ve Erkmen (2),



açıl pirüvik asit metil esterleri Keskin ve Yanço (3),



açıl pirüvik asit propil esterleri Keskin ve Onural (4),



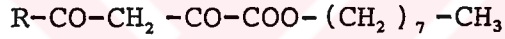
açıl pirüvik asit pentil esterleri Keskin ve Safgönül (5),



tarafından sentez edilmişlerdir. Açıl pirüvik asit n-oktil esterleri hakkındaki bu çalışmayıda Kimya Kürsüsü Başkan Yardımcısı Doç. Vahdet Safgönül bana vermiş bulunmaktadır.

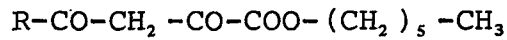
I.1. ARAŞTIRMANIN AMACI

Bu çalışmada sentez edilen ve bazı özellikleri incelenen açıl pirüvik asit n-oktil esterlerinin genel formülü aşağıdaki gibidir.

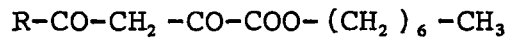


Bugüne kadar $\alpha.\gamma$ -diketo asitlerin heksil ve heptil esterleri henüz elde edilmemişken, daha yüksek moleküllü oktil esterleri elde edilerek, bunların özelliklerinin incelenmesi yanında diğerlerinin de aynı yöntemle elde edilebileceklerinin kanıtlanması amaçlanmıştır.

Bilindiği gibi $\alpha.\gamma$ -diketo asitlerin heksil ve heptil esterlerinin muhtemel formülleri şöyle olmalıdır:

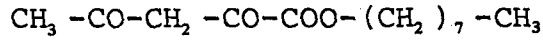


Heksil esteri,

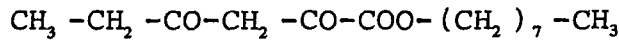


Heptil esteri.

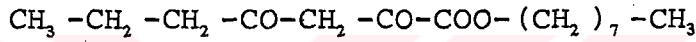
Bu çalışmada sentez edilen açıl pirüvik asit n-oktil esterlerinin formülleri sırası ile aşağıda verilmiştir.



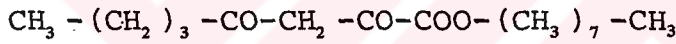
α, γ diketo pentanoik asit n-oktil ester, i,



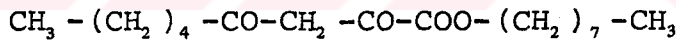
α, γ diketo heksanoik asit n-oktil ester, i,



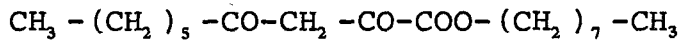
α, γ diketo heptanoik asit n-oktil ester, i,



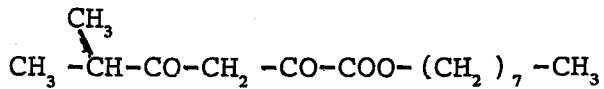
α, γ diketo oktanoik asit n-oktil ester, i,



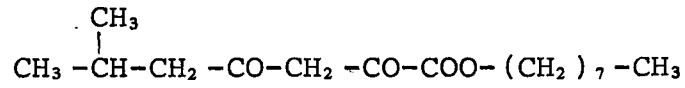
α, γ diketo nonanoik asit n-oktil ester, i,



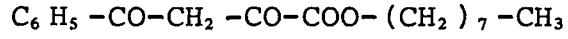
α, γ diketo dekanolik asit n-oktil ester, i,



2,4 diketo-5 metil heksanoik asit n-oktil ester, i,



2,4 diketo-6 metil heptanoik asit n-oktil esteri,



Benzoil pirüvik asit n-oktil esteri.

Bu maddelerin tamamı açık sarı renkte sıvı maddelerdir. Adı geçen bu esterler, metil ketonların, oksalik asid di n-oktil esteri ile sodyum oktilat beraberinde Claisen Kondensasyonu metodu ile sentez edildiler.

B Ö L Ü M I I

TEORİK BÖLÜM

II.1. KARBONİL GRUBU ÖZELLİKLERİ

Bilindiği gibi karbonil grubu >C=O şeklinde gösterilmektedir. Burada sp^2 hibritleşmesi vardır ve düzlemseldir. Oksijen atomunun elektronegatif olması nedeniyle (C=O) bağı indüktif olarak polardır, ayrıca (C=O) çift bağı ile (C-O) tek bağı arasında mezomeri (rezonans) olanağı bulunduğundan mezomerik polarlıkta vardır. İndüktif polarlık fiziksel özellikleri meydana getirir, mezometrik polarlıkla ise karbonil grubunun kimyasal reaksiyonları açıklanır.

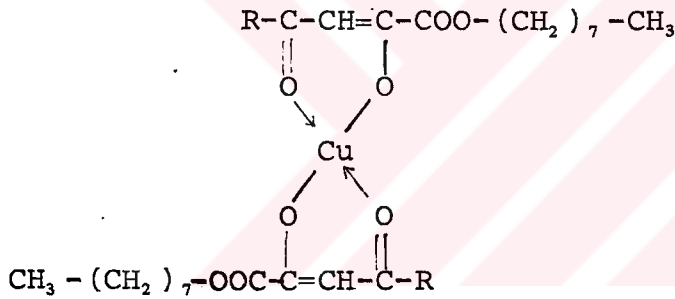
Karbonil grubu, alkollerden farklı olarak kendi molekülleriyle assosiasyon yapmaz. Bu nedenle kaynama noktaları kendilerine tekabül eden alkollerinkinden daha düşüktür.

Öte yandan eterlerden daha yüksek sıcaklıklarda kaynarlar. Sebebi, eterlerin sadece indüktif polar olması, karbonil grubunun ise hem indüktif, hemde mesomerik polarlığa sahip olmasıdır.

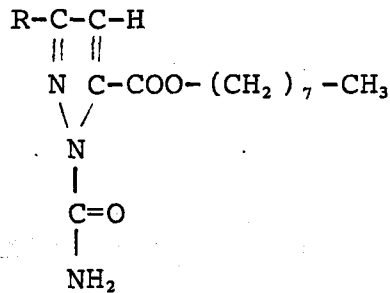
Karbonil grubu bulunan bileşiklerde molekül büyüdükçe, hidrokarbon grubunun hidrofob etkisi hakim olmaya başlar ve suda çözünürlük azalır.

Karbonil grubu indüktif ve mezomerik polarlığı nedeniyle, kimyasal reaksiyonlar bakımından çok etkindir. Birtakım katılma ve kondensasyon reaksiyonları verebilir.

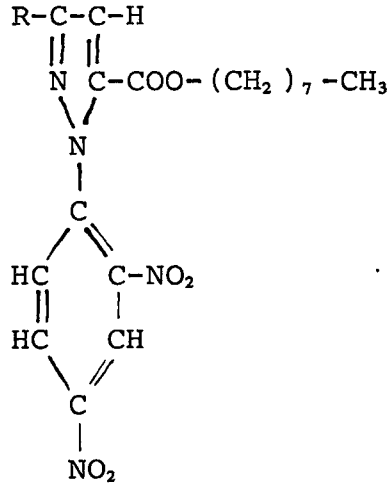
Bu çalışmada, elde edilen esterlerin keto grubu reaksiyonlarına örnek olarak, bakır asetat, semi karbazit ve 2,4-dinitro fenil hidrazinle vermiş olduğu reaksiyonlar ön deneme olarak yapıldı. Teşekkül eden bileşiklerin muhtemel formülleri şöyledir:



Esterlerin bakır bileşiği.



1-karbomil-3-Alkil pirazol-5-karboksilli asit n-oktil ester. (Esterlerin semi karbazit bileşiği).



1-(2,4-dinitro fenil)-3-alkil pirazol-5-karboksilli asit n-oktil esterı.

(2,4-dinitro fenil hidrozin bileşigi).

II.2. KETO-ENOL TAUTOMERİSİ

Dikarbonil grubunun bulunduğu bileşiklerin karakteristik reaksiyonlarından birisi de, iki karbonil grubu arasında bulunan ve bunların etkisi ile son derece aktif hale gelmiş olan metilen grubu reaksiyonudur. Keto ve ester gibi pozitifleştirici grupların arasında bulunan bu (CH_2 veya CHR) metilen hidrojeni, gevşek olduğundan, yerinden ayrılarak komşu keton veya ester grubu karboniline geçme eğilimindedir. Bunun sonucu olarak enolat adı verilen alkali tuzları meydana gelir. Enollerin oksijene bağlı hidrojeni de ayrılarak (C) üzerine geçme eğilimini taşır ve keton yeniden meydana gelir.

L.Claisen, W.Wislicenus, L.Knorr ve diğerleri diketo ve keto esterlerinden iki izomer elde etmeyi

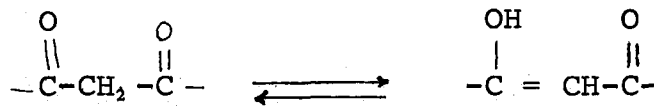
başardılar. Bu keto ve enol şekilleri arasında belirli bir denge vardır ve bu iki izomer şekli, fiziksel ve kimyasal özellikleri tamamen farklı olan bileşiklerdir.

İşte keto-enol tautomerliği, böyle birbirine kolaylıkla dönüşebilen bileşiklerin dengesidir. Belirli koşullarda, dengede, her iki bileşikten de belirli oranlarda bulunur. Yani bir denge karışımıdır.

Su, alkol gibi hidrofil assosiasyon yapabilen çözücülerde enol şekli azalır, keto şekli çoğalır. Benzen, hekzan gibi hidrofor çözücülerde bunun tersi olur, enol şekli çoğalır, keto şekli azalır.

β -dikarbonil bileşiklerinde sıvı veya çözelti halinde önemli miktarda enol bulunur. Bunda tabiatıyla, hidrojenlerin karbonil grupları tarafından gevşetilmesinin etkisi büyüktür. Ancak, oksijene bağlı hidrojenlerinde yeteri kadar gevşek olduğu bilinmektedir. O halde enol kararlılığını arttıran başka etkiler olmalıdır. Bunlar;

1) β -dikarbonil bileşiklerinde meydana gelen enollerde kararlı sistemlerden oluşan konjuge çift bağların bulunması,



Keto

Enol

C=O ve C=O çift

C=C ve C=O

bağları izole

çift bağları konjuge

durumda

durumda

(kararlılığı az)

(kararlılığı çok)

2) β -dikarbonil bileşiklerinde görülen, hidroksil hidrojeni ile karbonil oksijeni arasında oluşan kelat şeklindeki hidrojen köprüsüde kararlılığı arttırır.

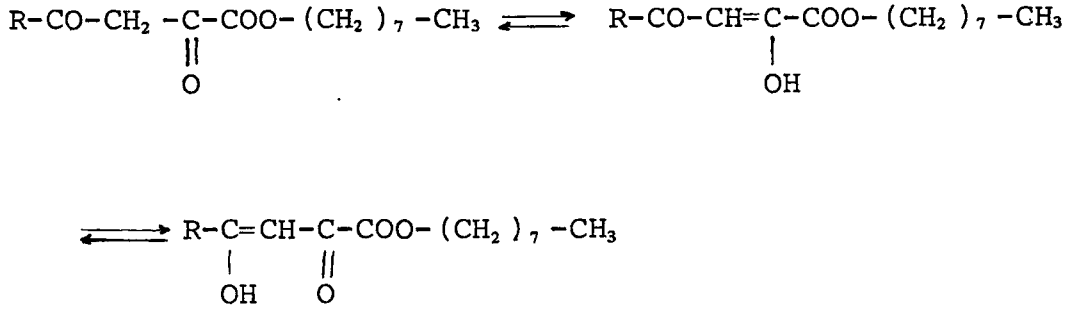


Molekül yapısında keto-enol tautomerliğinde büyük etkisi vardır. (-CHO) aldehit grubu, (-COR) keton grubundan daha etkindir. Çünkü, aldehit grubu, indüktif olarak daha polardır. Aldehit karbonili konjuge çift bağ sistemine daha iyi eşlik eder.

Keto ve enol şekilleri arasındaki kimyasal fark, enol şeklinin bariz şekilde asit reaksiyonu göstermesi ve alkali çözeltide süratle çözünmesidir. Buna karşılık keto şekli nötr hareket eder ve NaOH da çözünmez. Keto şekli bromla çok yavaş reaksiyona girer ve FeCl₃ ile renk vermez, enol şekli ise bromla hızlı etkileşir ve FeCl₃ ile kırmızı renk verir.

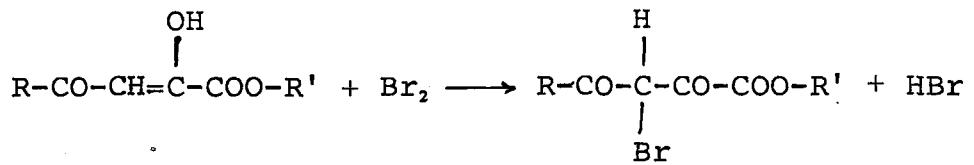
Yapılan çalışmalarda görülmüştür ki, bir keto'nun enol'e dönüşmesi endoterm bir reaksiyondur ve karbonil grubunun enolleşme meyli aldehitlerden ketonlara ve karboksilli asit esterlerine doğru azalır. Substitüentler asitleştirici etkilerinin tersine bir enolleştirme etkisine sahiptirler.

Esterlerin enol titrasyonları K.H. Meyer'in endirekt metodu (6 ve 7) ile yapıldı. Bütün bu maddeler saf veya çözelti halinde tautomerler karışımıdır.



Çoğunda % 100'den fazla enol bulunmuştur. Asetil pirüvik asit etil esterinde de Scheibe ve Herld (8) tarafından % 100'den fazla enol bulunmuş ve bu di enol teşekkülüne atfedilmiştir. Halbuki Dieckman (9) butiril pirüvik asit etil esteri üzerine olan çalışmalarında yine mono enolden fazla brom sarfedildiğini bulmuş ve bunun di enolden değil, önce meydana gelen brom katılması reaksiyonunda HBr çıkışı ile meydana gelen çifte bağa brom kapatılmasından ileri geldiğini iddia etmektedir.

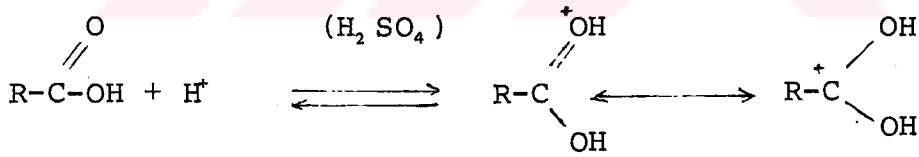
Keto-enol sisteminin denge noktasının belirlenmesinde uygulanan analitik metod, enol şeklinin bromla çok çabuk reaksiyon vermesine karşılık keto şeklinin bromla reaksiyon vermemesi esasına dayanmaktadır. Bromlanma hızının kesildiği noktaya kadar bromla direkt titrasyonla enol miktarı direkt Kurt Meyer titrasyon metodu ile belirlenebilmekte ise de bu metod duyarlı değildir. Çünkü enol şekli ile bromun reaksiyonundan oluşan HBr daha fazla keto şeklinin enol şekline dönüşmesini katalize etmektedir.



II.3. ESTERLEŞME REAKSİYONLARININ MEKANİZMASI

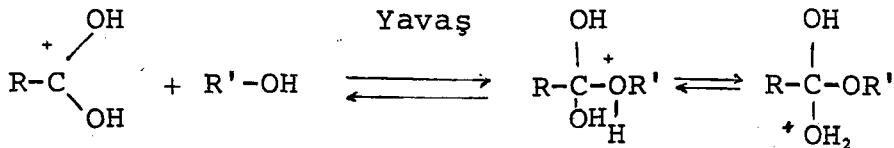
Karboksilli asitlerle alkollerin reaksiyona girmesinden oluşan esterleşme reaksiyonlarında, reaksiyonun tersi de daima mümkündür. Ancak ester verimini arttırmak için, bazı çareler vardır. Örneğin meydana gelen su ortamdan uzaklaştırılabilir. En çok kullanılan yöntem H_2SO_4 'ün su çekici özelliğinden faydalanarak ortamdan suyu çekmektir.

Esterleşme reaksiyonlarında kararsız ara ürünler ve bunlar arasında proton transferi dengeleri vardır. Reaksiyonu başlatan asit katalizörün etkisi, bir protonun karboksilli asidin çift bağlı oksijenine bağlanması ve onu "karbonyum iyonu" şeklinde etkinleştirmesi şeklindedir.



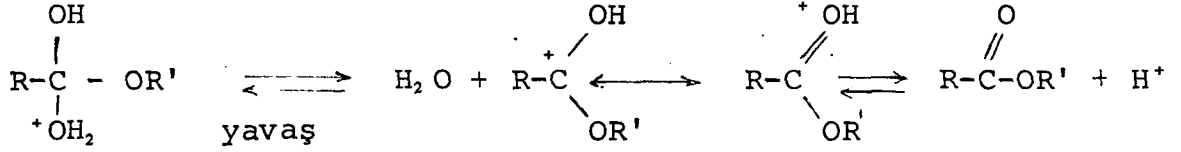
(Rezonansın karbonyum iyonu şeklindeki polar sınır formülü).

Bundan sonra alkol molekülü oksijen atomuyla, karboksilli asidin pozitifleşmiş olan merkezi karbon atomuna bağlanarak kararsız olan karboksilli asidin mono-orto esteri katyonu oluşur.



(Mono-orto ester katyonu - kararsız).

Kararsız olan mono-orto esteri katyonunda proton geçişleri olur. ($-\text{OH}_2^+$) durumunda, su molekülü kolaylıkla ayrılarak ester katyonu meydana gelir. Buda kolaylıkla proton kaybederek estere dönüşür.

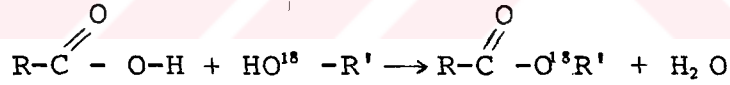


Esterleşme reaksiyonunda, karboksilli asit ile alkol molekülleri arasından suyun ayrılması iki şekilde düşünülebilir.

- 1) (OH) grubu karboksilli asitten, (H) alkolden



- 2) (OH) grubu alkolden, (H) karboksilli asitten,

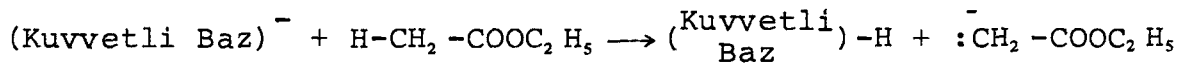


Her iki reaksiyondanda aynı ester molekülü meydana gelir. Hatta karboksilli asitlerdeki (H) alkollere nazaran çok daha gevşek olduğundan 2.ci reaksiyonun daha çok muhtemel olduğu beklenir. Ancak O^{18} izotopuyla yapılan deneyler, (OH) grubunun karboksilli asitlerden ayrıldığını göstermiştir.

Esterleşme reaksiyonunda en yavaş oluşan basamak, karboksilli aside veya estere bir protonun bağlanmasıyla oluşan katyona, alkol molekülünün bağlanmasıdır. Daha doğrusu reaksiyon hızını belirleyen bu basamaktır.

II.4. CLAISEN KONDENSASYONUNUN ESASLARI

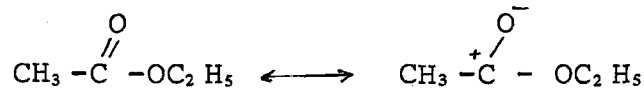
Esterlerin α -karbonunun hidrojenleri karbo-alkoksi grubu ($-\text{COOR}$) tarafından az çok gevşetilmiş- tir. Güçlü bazlarla alınabilirler. Örnek olarak etil asetatı alırsak;



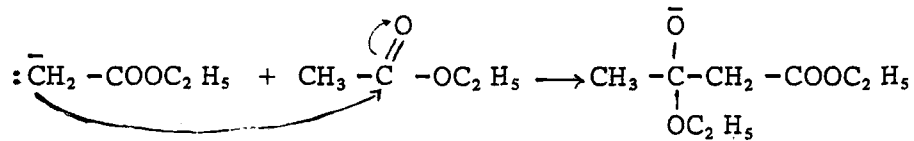
Burada kullanılan kuvvetli bazlar, Na, NaH, NaNH_2 , R-ONa gibi bazlardır. Meydana gelen anyon rezonans nedeniyle kararlıdır.



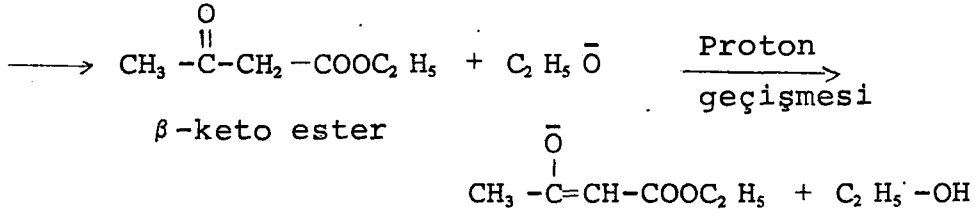
Ortamda henüz serbest halde bulunan etil asetat molekülü ise, karbonil rezonansı nedeniyle merkezi (C) atomunda bir okted boşluğu bulundurur.



Meydana gelen karbonyan, esterin pozitifleşmiş olan merkezi karbon atomuna bağlanır ve bir yarı ketal anyonu meydana gelir.

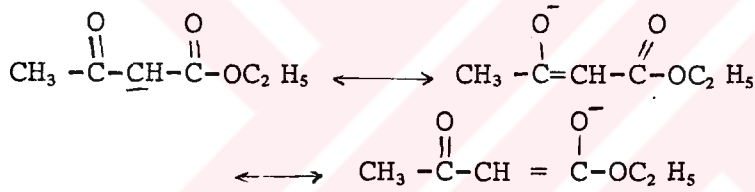


Yarı ketal anyonu.

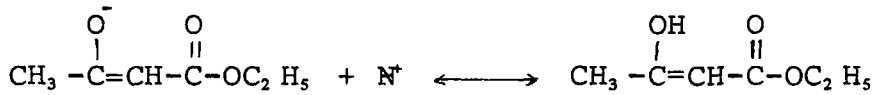


β -keto ester anyonu.

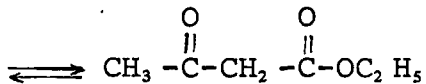
Yarı ketal anyonu kararsız olduğundan alkol ayrılarak ketona dönüşür. Bu bir β -keto esterdir. (CH_2) grubu keto ve ester karbonilleri arasında bulunduğu için, hidrojenleri alkol hidrojeninden daha gevşektir. O halde alkoolat bu hidrojeni alarak onu anyon haline dönüştürür. Rezonans bu anyonun kararlılığını artırır.



Meydana gelen anyon asitlendiğinde proton önce oksijene bağlanır, enol şekli oluşur. Sonra bu keto şekline tautomerleşir. Meydana gelen bileşik aseto-aset esteridir.

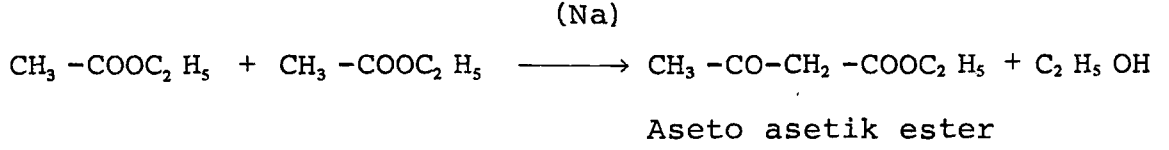


Aseto asetik ester (Enol)



Aseto asetik ester (Keto)

Reaksiyonu topluca gösterecek olursak;

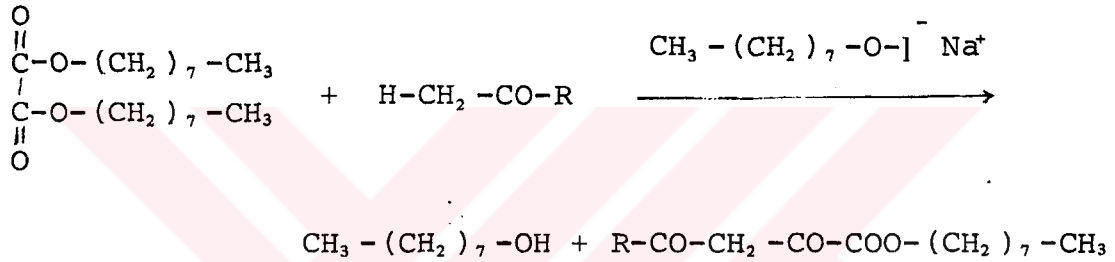


İşte bu şekilde iki ester molekülünün, baz katalizli ve aralarından alkol ayrılmasıyla meydana gelen kondensasyon reaksiyonuna "Claisen Kondensasyonu" denir. Bu kondensasyonda, reaksiyona katılan iki ester molekülünden, güçlü bazın etkisiyle α -hidrojenini veren ve böylece ikinci ester molekülüne katılacak olan karbonyonu oluşturan ester molekülüne "metilen bileşeni" denir. Kendisine katılmanın meydana geldiği ester molekülüne "ester bileşeni" denir.

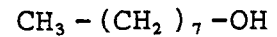
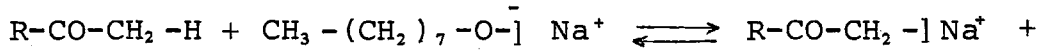
Deneyler göstermiştir ki, metilen bileşeninde α -karbonunda iki (H) olması durumunda karbonyonun oluşması reaksiyonu çok hızlı yürür. Bunun nedeni katılmanın ilk ürünü olan yarı ketal anyonundan, alkoolat anyonunun ayrılmasıyla bir keto ester meydana gelir. Alkoolatın bundan (H) alarak β -keto ester anyonu haline dönüştürülmesiyle meydana gelen anyon, yukarıdaki denklemlerde görüleceği gibi rezonans nedeniyle β -keto esteri kendisinden daha çok kararlıdır. O halde, alkoolat anyonunun, (H) alarak β -keto esteri, daha kararlı olan anyonuna dönüştürülebilmesi için, α -karbonunda ikinci bir (H) olması gereklidir.

II.5. CLAISEN KONDENSASYONUNUN BU ÇALIŞMADA UYGULANMASI

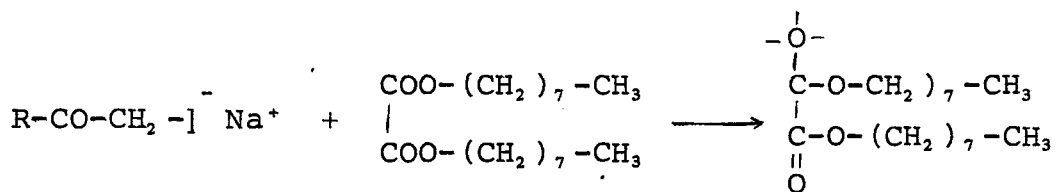
Metil ketonların oksalik asit di n-oktil esterleri ile kuvvetli alkali reaktif sodyum alkoolat beraberindeki Claisen Kondensasyonu şu şekilde olur:

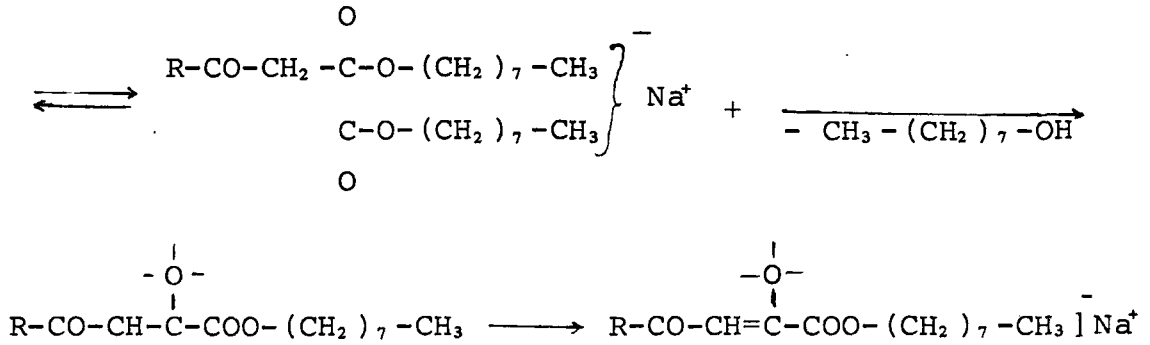


Bu reaksiyonun mekanizması, aldol katılmasına benzer şekilde kuvvetli bazik reaktif sodyum alkoolat beraberinde bir protonun iyonlaşması olmakta,

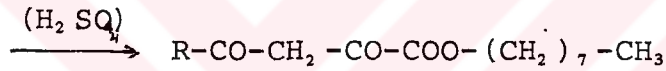


ve meydana gelen metilen ortağının ortaklanmamış elektron çifti, ester ortağının polarize olmuş karbonil grubunun elektrofili karbon atomu ile bir bağ teşkil etmektedir. Aşağıdaki reaksiyonda;





Claisen Kondensasyonunun son ürünü sodyum enolatıdır. Buradan reaksiyon sonunda asit katmakla α, γ -diketo asit esterleri serbest kılınır.



Daha önceki çalışmalarda (2), (3), (4), (5) de de saptandığı gibi ester ortağı ve kondensasyon aracı sodyum alkoolatın, elde edilecek esterin aynı alkil grubuna malik olması gerekmektedir. Yani burada n-oktil esterleri elde edildiğine göre, ester ortağının di-oktil oksalat ve sodyum alkoolatın, sodyum -n-oktilat olması gerekmektedir. Aksi halde ayrılması çok güç olan değişik esterler karışımı elde edilir.

B Ö L Ü M I I I

DENEYSEL BÖLÜM

III.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELERİN ELDE EDİLMESİ .

III.1.1. Sodyum oktilat hazırlanması:

Üzerine geri soğutucu takılmış dibi yuvarlak bir balona 80 ml. n-oktanol konur. Devamlı ısıtılan alkol üzerine yavaş yavaş 6 gr. metalik sodyum ilave edilir. Reaksiyon esnasında sodyum ilavesiyle renk, sarıdan turuncuya doğru koyulaşır. Reaksiyon sonunda renk tekrar açıldı. Yavaş yavaş yoğunlaşan sodyum oktilat katılaştı. Reaksiyon 7 saatte tamamlandı. Son durumda renk, sarı-turuncu, buzdolabında muhafaza edilir.

III.1.2. Oksalit asit di oktil esteri^{*} hazırlanması:

500 ml.lik bir balona, etüvde kurutularak suyu

* Oksalik asit di oktil esteri Vogel (10) ve Naff (11) a göre elde edildi. Yüksek verim dolayısıyla daha çok birincisi tercih edildi.

uçurulmuş oksalik asitten 40 gr. alınır. 130 ml. oktil alkol, 130 ml. benzen ve 15 ml. sülfat asidi ilave edilir. Balona bir geri soğutucu ve soğutucunun ucuna da bir CaCl_2 borusu takılır. Isıyı yavaş yavaş yükseltmek suretiyle 36 saat kaynatılır. Reaksiyonun başlangıcında açık olan renk, kaynamaya başlayıp oksalik asit reaksiyona girdikçe koyulaştı. Sonuçta renk koyu kırmızı-kahverengi.

2 lt.lik bir beher içinekonulan 1 lt. destile su üzerine soğutulmuş reaksiyon karışımı ilave edilir. Şiddetle karıştırılır. Ayırma hunisine alınır. Üstteki benzenli faz ayrılır. Sulu kısım eterle iyice çalkalanır. Eterli faz alınır. Önce ayrılan benzenli faz ile karıştırılır. Doymuş NaHCO_3 çözeltisi ile mavi turnusolun rengi mavi kalana kadar ayırma hunisinde yıkanır. Üstteki faz alınır. Susuz Na_2SO_4 ile kurutulur. Kurutulmuş reaksiyon karışımı önce basit destilasyona tabi tutulur. Sırasıyle karışımındaki eter ve benzen ayrıldı. 120°C da destilasyon kesildi. Daha sonra vakumda destilasyona devam edildi. 4 mm. Hg basınçta 80°C da birinci fraksiyon ayrıldı. Sonra sıcaklık büyük bir hızla yükselmeye başladı. 4 mm. Hg basınçta $214-216^\circ\text{C}$ da oksalik asit di n-oktil esteri hızla destilendi. Renk, açık sarı. Ester soğuduktan sonra ağzı kapalı bir şekilde buzdolabında saklanır.

III.2. α,γ -DİKETO ASİT N-OKTİL ESTERİNİN ELDE EDİLMESİ

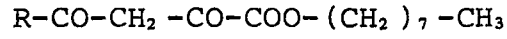
-1/8 mol metil keton ve 1/8 mol dioktil oksalat yavaş yavaş karıştırılır. Karışım daha önce hazırlanmış olan sodyum oktilat üzerine ilave edilir. Tamamen çözünme

olana kadar karıştırılır. Sarı-kırmızı renkli bir sıvı elde edildi.

1000 ml.lik bir beherde 400 ml. % 10 luk H_2SO_4 hazırlanır. Buzdolabında soğutulur. Soğutulmuş asit üzerine, daha önce elde edilen karışım ilave edilir. Şiddetle çalkalanır. Ayırma hunisine alınır. Faz ayrılması beklenir. Üstteki faz alınır. 4-5 defa destile su ile yıkanır. Her defasında faz ayrılması beklenir. (Faz ayrılması oldukça uzun sürdü.) Alttaki sulu faz atılır. Asıl kısım alkollü $FeCl_3$ çözeltisi ile ön denemeye tâbi tutuldu, kan kırmızısı renk verdi. (Keto-enol tautomeri-si).

Asıl madde susuz Na_2SO_4 ile kurutuldu. Vakumda destile edilerek madde saflaştırılır. Analize gönderilen örnekler ikinci destilasyondan alınmıştır.

Açıl-pirüvik asit n-oktil esterleri



R	Kapalı Formül	Molekül Tartısı	K.n. °C (mm. Hg)	C ve H analizi	
				Hesapla %	Bulunan %
-					
CH ₃	C ₁₃ H ₂₂ O ₄	242,32	185(4)	C:64,43 H: 9,15	---- ----
-					
CH ₃ -CH ₂	C ₁₄ H ₂₄ O ₄	256,34	194-196(4)	C:65,59 H: 9,43	64,87 9,67
-					
CH ₃ -(CH ₂) ₂	C ₁₅ H ₂₆ O ₄	270,37	203(3)	C:66,63 H: 9,69	67,02 9,27
-					
CH ₃ -(CH ₂) ₃	C ₁₆ H ₂₈ O ₄	284,40	211-214(3)	C:67,57 H: 9,92	68,04 10,36
-					
CH ₃ -(CH ₂) ₄	C ₁₇ H ₃₀ O ₄	298,43	221-225(4)	C:68,42 H:10,13	---- ----
-					
CH ₃ -(CH ₂) ₅	C ₁₈ H ₃₂ O ₄	312,45	232-234(3)	C:69,19 H:10,32	---- ----
-					
(CH ₃) ₂ -CH	C ₁₅ H ₂₆ O ₄	270,37	206-210(4)	C:66,63 H:9,69	---- ----
-					
(CH ₃) ₂ -CH-CH ₂	C ₁₆ H ₂₈ O ₄	284,40	220-223(4)	C:67,57 H: 9,92	66,82 10,74
-					
C ₆ H ₅	C ₁₈ H ₂₄ O ₄	304,39	228-230(4)	C:71,02 H: 7,94	---- ----
-					

B.Ö L Ü M IV

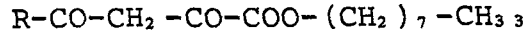
ESTERLERİN ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Elde edilen esterlerin tamamı açık sarı renkte sıvı maddelerdir. Kaynama noktaları 3-4 mm Hg basınçta 185° C ile 234° C arasında değişmektedir.

Keto-Enol tautomerisi göstermeleri nedeniyle, alkollü çözeltileri demir-3-klorür çözeltisi ile kan kırmızısı renginde bir kompleks verirler. Yine enol yapısından ötürü asit karakterindedirler. Alkollü çözeltide fenolftalein indikatörlüğünde 0,1 N sodyum hidroksitle titrasyonlarında eşdeğere yakın alkali sarfedilmiştir.

IV.1. ESTERLERİN ASİT TİTRASYONLARI

Bir mikro beherde 100-200 mg. ester tartılarak, 10 ml. nötr etanol ile çözündürülür ve fenolftalein indikatörlüğünde N/10 NaOH ile titre edilir.



R	Molekül tartısı	Tartım. (mg)	0,1 N NaOH Sarfiyatı	
			Hesap	Bulunan
-				-
CH ₃	242,32	120,0	4,95	5,00
-				-
CH ₃ -CH ₂	256,34	175,4	6,84	6,90
-				-
CH ₃ -(CH ₂) ₂	270,37	166,7	6,16	6,35
-				-
CH ₃ -(CH ₂) ₃	284,40	188,2	6,61	6,40
-				-
CH ₃ -(CH ₂) ₄	298,43	110,2	3,69	3,95
-				-
CH ₃ -(CH ₂) ₅	312,45	129,6	4,14	4,00
-				-
CH ₃ \ CH	270,37	76,8	2,84	3,00
CH ₃				-
-				-
CH ₃ \ CH-CH ₂	284,40	142,8	5,02	5,20
CH ₃				-
-				-
C ₆ H ₅	304,39	62,5	2,05	2,20
-				-

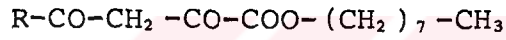
IV.2. ESTERLERİN ENOL TİTRASYONLARI

500 ml.lik şilifli bir erlene 50 ml. etanol, 100 ml. lik bir erlene yaklaşık 0,1 M etanollü brom çözeltisi konur. Her iki erlen -18°C da birkaç saat tutulur. Ester bir mikro beherde tartılır. Soğutulmuş alkolle karıştırılır ve derhal soğutulmuş brom çözeltisi birden ilave edilir. İyice karıştırılır. 10 ml. % 10 luk etanollü β-naftol çözeltisi ilave

edilerek bromun fazlası giderilir. Bütün bu ilaveler 30 sn. den daha az bir zamanda tamamlanmalıdır. Şimdi 30 ml. % 10 luk potasyum iyodür çözeltisi ilave edilir. Kapalı bir dolapta 20 dakika bekletildikten sonra 0,1 N sodyum tiyo sülfat çözeltisi ile indikatörsüz olarak titre edilir.

$$\% \text{ Enol} = \frac{\text{N/10 Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ sarfiyatı} \times 100 \times \text{molgram}}{\text{Madde miktarı} \times 20}$$

Enol titrasyon sonuçları



R	Kapalı formül	Alınan Madde Mik. (mg)	0,1 N Na ₂ S ₂ O ₃ Sarfiyatı	% Enol
-CH ₃	C ₁₃ H ₂₂ O ₄	127,2	10,5	100,01
-CH ₃ -CH ₂	C ₁₄ H ₂₄ O ₄	200,4	15,8	101,04
-CH ₃ -(CH ₂) ₂	C ₁₅ H ₂₆ O ₄	182,7	15,4	113,94
-CH ₃ -(CH ₂) ₃	C ₁₆ H ₂₈ O ₄	176,5	17,6	141,77
-CH ₃ -(CH ₂) ₄	C ₁₇ H ₃₀ O ₄	140,2	12,9	137,28
-CH ₃ -(CH ₂) ₅	C ₁₈ H ₃₂ O ₄	178,6	14,4	125,93
-CH ₃ CH ₃ \ CH	C ₁₅ H ₂₆ O ₄	68,4	5,3	104,73
-CH ₃ CH ₃ \ CH-CH ₂	C ₁₆ H ₂₈ O ₄	152,0	14,3	133,77
-C ₆ H ₅	C ₁₈ H ₂₄ O ₄	75,7	4,4	88,46

IV.3. AÇIL-PİRÜVİK ASİT N-OKTİL ESTERLERİNİN KIRILMA İNDİSLERİ

Kırılma indisleri 40°C da tayin edilmiştir. Ayrıca 1/8 mol oksalik asit di n-oktil esterinden elde maddelerin miktarları ve verim yüzdesi de aşağıdaki tabloda verilmiştir.

R	Kapalı Formül	Molekül Tartısı	n_D^{40}	1/8 molden elde edilen madde mik.	
				Gram	% Verim
CH ₃	C ₁₃ H ₂₂ O ₄	242,32	1,4360	21,78	72
CH ₃ -CH ₂	C ₁₄ H ₂₄ O ₄	256,34	1,4380	17,61	55
CH ₃ -(CH ₂) ₂	C ₁₅ H ₂₆ O ₄	270,37	1,4382	14,19	42
CH ₃ -(CH ₂) ₃	C ₁₆ H ₂₈ O ₄	284,40	1,4386	21,31	60
CH ₃ -(CH ₂) ₄	C ₁₇ H ₃₀ O ₄	298,43	1,4392	16,41	44
CH ₃ -(CH ₂) ₅	C ₁₈ H ₃₂ O ₄	312,45	1,4400	20,30	52
(CH ₃) ₂ -CH	C ₁₅ H ₂₆ O ₄	270,37	1,4364	8,45	25
(CH ₃) ₂ CH-CH ₂	C ₁₆ H ₂₈ O ₄	284,40	1,4368	19,89	56
C ₆ H ₅	C ₁₈ H ₂₄ O ₄	304,39	1,4480	7,61	20

B Ö L Ü M V

BU ÇALIŞMADA KULLANILAN CİHAZLAR VE SPEKTROGRAMLARIN YORUMLANMASI:

V.I. IR SPEKTROSKOPİSİ

Organik bileşikler infrared bölgede elektromanyetik enerjiyi absorblarlar. Infrared ışını elektronu uyarılmış hale geçirmek için gerekli olan enerjiye sahip olmamasına karşın, bir organik bileşiğin atom yada atom gruplarını, bu atomları birbirine bağlayan kovalent bağ etrafında titreştirir. Bu titreşim enerjisi kuantlaşmıştır.

Titreşimsel absorbsiyonda, kovalent bağlar sanki elastikmiş gibi yani atomlar birbirine ince yaylarla bağlanmış gibidirler. Bu titreşim hareketleri, ancak belirli frekanslarda olur. Bu nedenle kovalent bağlı atomlar kendilerine özgü titreşim enerji seviyelerine sahiptirler ve molekülün bir titreşim enerji seviyesinden diğerine geçişi sadece, bileşik belirli bir dalga boyundaki yada frekans-taki IR ışınını absorbladığı zaman gerçekleşir.

Bir sistemin iki önemli titreşimi vardır:

1. Gerilme titreşimi: İki atom arasındaki uzaklığın kısılması veya uzaması şeklinde olan titreşimdir. Bu sırada bağ açısı sabittir. Simetrik ve asimetrik gerilme olarak iki türdür.

2. Eğilme titreşimi: Bağ açılarındaki değişimi şeklinde oluşan titreşimdir. Buda düzlem içinde oluşan deformasyon ve düzlem dışına taşan deformasyon olarak iki türdür.

Eğilme titreşimleri genel olarak daha az enerji gerektirir. Buda daha kısa dalga sayısında (uzun dalga boyu) absorpsiyon vermeleri demektir.

Absorpsiyonun frekansı bağın kuvvet sabitine ve atomların kütesine bağlıdır. Yani,

$$\nu = \frac{1}{2\pi C} \sqrt{\frac{K}{\mu r}}$$

K = Bağın kuvvet sabiti

μr = indirgenmiş kütle

$$\mu r = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$$

C = Işık hızı

ν = Gerilme frekansı (cm^{-1})
(dalga sayısı)

Gerilme titreşimleri bağın sağlamlığına bağlı olarak değiştiğinden ve üçlü bağ > çift bağ > tek bağ sağlamlık sırası olduğundan, üçlü bağ, çift ve tek bağa kıyasla daha büyük dalga sayısında absorpsiyon verir, yani absorpsiyon için daha büyük enerji gerekmektedir.

Çok basit moleküllerin IR spektrumlarında bile oldukça fazla sayıda absorpsiyon pikleri vardır. Lineer olmayan ve (n) sayıda atom içeren bir molekül $(3n-6)$ değişik

titreşim yapıp IR ışını absorbe edebilir. Örneğin metan, $3 \times 5 - 6 = 9$ değişik absorbsiyon yapabilir. Fakat IR absorbsiyonu olabilmesi için titreşim esnasında molekülün dipol momentinde değişiklik olmalıdır. Yani metan molekülünün 4 protonu simetrik olarak titreştikleri zaman dipol momentte değişiklik olmaz. Dolayısıyla metanın bu titreşimleri IR absorbsiyonu vermez. Benzer olarak etilen ($-C=C-$) ve asetilenin ($-C \equiv C-$) bağlarının simetrik titreşimi sonucunda bu bileşikler de IR absorbsiyonu vermezler.

Lineer olmayan moleküllerde ($3n-6$) adet absorbsiyon pikinin oluşacağı söylenmişti. Gerçekte durum böyle değildir. Bazı piklerin üst üste çakışması, dipol momentin değişmediği titreşimler nedeni ile teorik olarak hesaplanan bazı absorbsiyonları verememesi gibi nedenlerle, spektrumdaki pik sayısı olması gerekenden oldukça azdır. Fakat bunun yanında esas absorbsiyon piklerinin "overtone"ları da IR spektrumunda görülürler, fakat şiddetleri oldukça azdır.

IR spektrumu numuneyi IR ışık kaynağı ile alıcı arasına koyup, çeşitli dalga boylarındaki relatif absorbsiyonun kaydedilmesi ile ele geçer. Bunun için çift kaynaklı spektrofotometre kullanılır.

Işık kaynağı olarak kızdırılmış inert maddelerin (Zr, Y, Er) oksitleri veya SiC kullanılır.

Katı, likid ve gaz örneklerin spektrumlarını almak mümkündür. Likid maddelerin spektrumlarının alınmasında numune taşıyıcı olarak quartz ve cam kullanılmaz. Çünkü, iyice zayıflamış olan IR ışını cam yada kuartz tarafından absorblanır ve örnek üzerine ulaşamaz. Bu nedenle numune taşıyıcı olarak genellikle NaCl ve KCl kullanılır. Gazlar

için özel hücreler kullanılır. Katı numuneler ya Nujol (Mineral yağı) ile karıştırılarak NaCl diskleri arasına konur, yada KBr ile tablet haline getirilir.

IR spektrofotometresi ile kantitatif tayin yapmakta mümkündür.

IR spektroskopisinin kullanıldığı yerler:

- a) Tanımlama ve yapı tayini,
- b) Saflık tayini ve kantitatif tayinler,
- c) Kimyasal reaksiyonların takibi,
- d) Hidrojen bağlarının incelenmesi,
- e) Molekül geometrisi ve konformasyonel analiz,
- f) Reaktif taneciklerin incelenmesinde kullanılır.

V.2. NMR SPEKTROSKOPİSİ

Hidrojen çekirdeği yada proton manyetik özelliğe sahiptir. Hidrojen taşıyan bir bileşik kuvvetli bir manyetik alana konduğu zaman, manyetik alandan etkilenir ve elektromanyetik enerjiyi absorblar. Absorblanan bu enerji kuantizedir. Bu enerji absorbsiyonu, ancak manyetik alanın şiddeti ve elektromanyetik radyasyonun frekansı belli bir değere ulaştığında gerçekleşir.

NMR Spektrometresi diye bilinen alet, hidrojen çekirdeği tarafından absorblanan enerjinin ölçülmesi için kullanılır. Bu cihazda çok güçlü mıknatıslar ve radyo dalgaları bölgesinde elektromanyetik ışınlam yapan maddeler kullanılır. Madde üzerine sabit frekansta elektromanyetik

enerji gönderilirken manyetik alanın şiddeti arttırılmaktadır. Manyetik alan belli bir değere ulaştığında çekirdek enerjiyi absorblar ve rezonans gerçekleşir.

Hidrojen çekirdeği etrafında elektronlar vardır ve hidrojen çekirdeği bu elektronlardan ve komşu protonlardan etkilenmektedir. Bir organik bileşikteki bazı protonlar değerlerinden daha fazla elektron bulutu ile örtülmüştür. Bu nedenle bu organik bileşiğin protonları enerjiyi farklı şekilde absorblarlar. Yani absorbsiyonun gerçekleştiği manyetik alan şiddeti, her proton için farklıdır. Bunun nedeni de protonların manyetik çevrelerinin farklı olmasıdır.

Bir çekirdeğin NMR de sinyal verebilmesi için, spin numarası $(I) \neq 0$ olmalıdır.

<u>Atomun kütlesi</u>	<u>Atom No</u>	<u>Çekirdek Spin Sayısı (I)</u>
Tek	Tek veya çift	$1/2, 3/2, 5/2 \dots$
Çift	Çift	0
Çift	Tek	1,2,3

şeklindedir.

Hidrojen çekirdeği bir tek proton taşır ve bu proton da yukarıda söz edildiği gibi döner. Bu dönme de bir manyetik alan doğurur. Bu manyetik alanın eksenini dönme eksenine aynıdır. Böylece $I \neq 0$ olan çekirdekler küçük birer mıknatıs gibi kabul edilebilirler. Dönen bu çekirdek dış bir manyetik alan (H) içine konduğu zaman aynen jiroskop gibi davranır, yani çekirdeğin spin eksenini manyetik alan eksenine etrafında döner. Meydana gelen θ açısının büyüklüğü (yani

açısal hız) H_0 'ın şiddeti ile orantılıdır.

$$\nu = \frac{W_L}{2\pi} = \frac{H}{2\pi}$$

ν = Frekans (Hz)

W_L = Çekirdeğin manyetik
momenti

H_0 = Manyetik alan şiddeti

γ = Jiromanyetik oran

Bu (ν) frekansa tekabül eden enerjinin absorpsiyonu sonucunda rezonans gerçekleşir ve spin yön değiştirir, yani düşük enerjili durumdan yüksek enerjili duruma geçer ve NMR da bir pik kaydedilir. Protonun spin manyetik alanla aynı yönde olduğu zaman enerjisi düşük, manyetik alana karşı olduğu zaman daha büyüktür. Bu enerji absorpsiyonu numune tüpü etrafında sarılı olan telde elektriksel değişim yapar. Bu değişim amplifiye edilerek grafik kâğıdına tesbit edilir. Yani absorblanan enerji, değişen manyetik alan şiddetine göre çizilmiş olur.

Kimyasal kayma: Çekirdeğin hangi frekansta enerji absorbe edeceği, uygulanan manyetik alanın proton tarafından hissedilişine bağlıdır. Proton tarafından hissedilen manyetik alanın şiddeti, uygulanan alan şiddetinin tamamen aynısı değildir. Hissedilen manyetik alan, çekirdeğin etrafındaki elektron bulutu tarafından etkilenmektedir. Elektron bulutu sanki çekirdeği örtmüş gibi etki göstermektedir. Bunun nedeni, manyetik alanda elektronlarında dönmesi ve bunun sonucu olarak uygulanan manyetik alana ters yönde bir manyetik alan oluşmasıdır. (İndüklenmiş manyetik alan) Buda uygulanan manyetik alanın proton tarafından daha az şiddette hissedilmesi demektir. Bu durumda proton örtülmüştür denir. Örtme şiddeti ne kadar fazla ise, rezonansı sağlamak için daha büyük dış manyetik alan uygu-

lamak gerekir. Yani NMR spektrumunda absorpsiyon piki daha büyük H_0 değerlerinde olacaktır. Neticede elektron yoğunluğu farklı olan protonlar değişik şiddette manyetik alan absorbe ederler. Bu bir referans maddeye göre ayarlanır. Referans madde genellikle $(CH_3)_4Si$ -Tetrametil silandır. Bu maddenin seçiliş nedeni, protonlarının bir çok organik bileşiğin protonlarına kıyasla oldukça fazla örtülmüş olması dolayısıyla absorpsiyon sinyali oldukça büyük manyetik alan şiddetinde olur.

$$(\text{Kimyasal kayma}) (\delta) = \frac{\text{Gözlenen kimyasal kayma}}{\text{Kullanılan radyo frekansı}} \times 10^6$$

$$\delta = \text{ppm}$$

Spin-spin yarılması: Bir proton üzerine en önemli etki uygulanan dış alan ve kimyasal bağın çevresidir. Ancak molekülde yakın atomlara bağlı protonların manyetik etkileride protonun NMR sinyalini etkiler. Bu etki bağ elektronları ile geçirilir.

Örnek olarak CH_3-CH_2-Cl yi alırsak, burada CH hidrojenleri C-C bağının çevresel etkisinde, CH_2 hidrojenleri ise C-C ve C-Cl bağının çevresel etkisindedir, yani iki çeşit proton olduğundan 2 NMR sinyali elde edilir. Bu sinyaller tek olmayıp yakın gruplar halindedir. Elde edilen sinyaller CH_2 protonlarının CH_3 protonları üzerine ve CH_3 protonlarının CH_2 protonları üzerine etkisini yansıtır. Bu olaya spin-spin yarılması denir. Bu olay komşu protonun etkisi ile meydana gelir.

Bir grup protonun verdiği sinyal, komşu (n) proton tarafından (n + 1) parçaya ayrılarak (n + 1) sinyal verir.

Oluşan spin-spin yarılmalarının şiddeti Binom katsayıları gibidir. $(R + 1)^n$. Aynı (C) atomuna bağlı hidrojenler birbirini etkilemez (parçalamaz).

Ayrıca eşdeğer hidrojenlerde de bu görülmez.

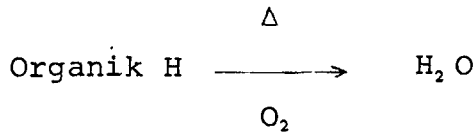
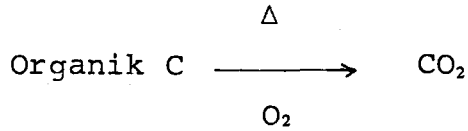
Örnek: $\text{Cl} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{Cl}$

NMR'ın Kullanım Alanları:

- a) Geometrik izomeriler,
- b) Proton değişim hızı,
- c) Hidrojen bağı,
- d) Aromatiklik tayini,
- e) Kantitatif analiz,
- f) Farmakimyasal analizler.

V.3. KARBON VE HİDROJENİN MİKRO TAYİNİ

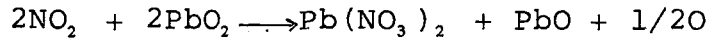
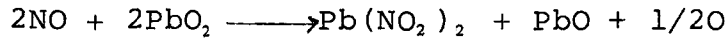
Organik bileşikler oksijen atmosferinde yakıldıkları zaman bünyelerindeki C ve H, CO ve H_2O 'ya dönüşür.



Yanmadan oluşan su, susuz magnezyum perklorat (Anhydron) tarafından, CO_2 ise sodyum asbest ile tutulur.

Yani CO₂ ve H₂O gravimetrik olarak tayin edilir.

Genellikle yakma tüpüne şu maddeler konur: gümüş, kurşunperoksit, kurşun kromat, bakır oksit, platin, altın. Gümüşün konulmasının amacı Cl₂, Br₂, I₂ ve kükürt oksitleri tutmaktır. Platin halkalı sistemlerin yakılmasında yardımcı olur. Bakiroksit-kurşun kromat karışımı oksidan olarak hareket eder. Kurşunperoksit ise NO ve NO₂ gibi azot oksitleriyle reaksiyona girer.



V.4. IR SPEKTROGRAMININ YORUMLANMASI

Spektrumlar çekilirken madde konsantrasyonu iyi ayarlanamamış, çoğunda madde miktarı fazla geldiğinden pikler yuvarlanmış ve dolayısıyla tam parçalanmalar görülmemektedir. Normal olarak bütün maddeler, eşit konsantrasyonda ve NaCl diskleri yerine, NaCl hücrelerinde çekilmesi gerekirdi.

Elde edilen ürünlerin yapısı birbirine çok yakın (IR için) olduğundan, yani alifatik -CH gruplarının karakteristik pikleri N 2900 cm⁻¹ dolaylarında çıkmaktadır. Bütün maddelerde hemen hemen aynı yapı olduğundan (sadece bir -CH₂ farkı var) homolog sırayı tayin etmek mümkün olmamaktadır.

Bu ters faktörlere rağmen karakteristik pikleri (Karbonil, alifatik CH, keto ester v.s) incelemek mümkün.

Spektrumların çoğunda pek belirgin olmamakla birlikte N 3500 cm^{-1} de (-OH) piki görülmektedir. (1.3.5.6). Bu pik çözücünden, NaCl kristalinden, havanın neminden, yada incelenen esterin enol yapısından gelmiş olabilir. Büyük bir ihtimalle enolden gelmiştir.

N2860 - 2960 cm^{-1} deki pikler alifatik -CH gruplarını,

N 1470 cm^{-1} deki pik -CH₂ gruplarını,

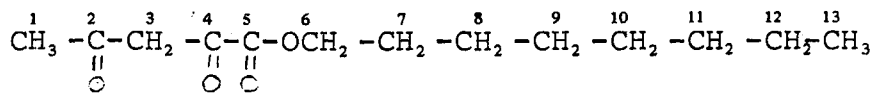
N 1370-1380 cm^{-1} deki pik -CH₃ gruplarını,

N 1740-1760 cm^{-1} deki pikler ise keto-ester karbonilini kanıtlamaktadır.

V.5. NMR SPEKTROGRAMININ YORUMLANMASI

IR spektrumlarına göre, NMR spektrumları daha iyi çekildiğinden, maddelerdeki karakteristik grupları ve homolog sırayı takip etmek daha kolaylaşmaktadır.

Bir numaralı spektrumu örnek alıp, diğerlerini de buna göre inceleyecek olursak;



(Düzeltilme: TMS N 0,5 olduğundan, değerlendirmede TMS sıfıra kaydırılmış ve tüm değerler buna göre ayarlanmıştır, 7).

δ N 6,3 de çözücü olarak kullanılan CDCl_3 den gelen pik,

N 4,3 de $-\text{OCH}_2$ grubunun protonları (6)

N 2,2 de $-\text{C}-\text{CH}_3$ grubunun protonları (1)
 O

N 1,5 ve 1,3 de $-(\text{CH}_2)$ gruplarının protonları (7-12)

N 0,8 de $-\text{CH}_3$ grubunun protonlarının (13) verdiği pikler görülmektedir.

Bütün maddelerde $-(\text{OCH}_2)$ grubu olduğundan spektrumların hepsinde δ -4,3 ppm de bir triplet görülmektedir. Burada komşu $-(\text{CH}_2)$ grubunun etkisiyle üçe parçalandığı için triplet vermektedir.

İki numaralı spektrumda N 2,2 ppm deki $-(\text{CH}_3)$ grubunun oluşturduğu pik'in parçalandığını görüyoruz. Buda yapıya yeni bir $-(\text{CH}_2)$ grubunun girdiğini göstermektedir. Fakat giren $-(\text{CH}_2)$ grupları artık N 1,3 ppm de absorbsiyon vereceklerinden, 7,8,9,10,11,12 nolu (C) atomlarına bağlı protonların absorbsiyonu ile üst üste çakışmaktadır. Yani yeni giren $-(\text{CH}_2)$ gruplarını spektrumda ayrı bir yerde görme olanağı ortadan kalkmaktadır.

Üç, dört ve beş numaralı -espektrumlarda 2,2 ppm deki $-(\text{C}-\text{CH}_3)$ absorbsiyonu gittikçe zayıflamakta altı numaralı spektrumda hemen hemen hiç kalmamaktadır. Buda $-(\text{CH}_3)$ grubunun giderek karbonil grubundan uzaklaştığını göstermektedir. Üç, dört ve beş nolu maddelerdeki substitüentlerin $-(\text{CH}_3)$ gruplarıda artık 13 nolu $-(\text{CH}_3)$ grubu ile artık

aynı yerde yani N 0,8 ppm de çıkmaktadır.

Fakat giderek 2,2 ppm deki ($-\text{CH}_3$) grubunun absorpsiyonunun kaybolması araya ($-\text{CH}_2$) gruplarının girdiğinin kanıtıdır.

İB olarak gösterilen izobütil grubu bulunan maddenin spektrumundaki 1,0 ppm deki pik ($-\text{CH}_3$) grubunun, diğer maddelerdeki ($-\text{CH}_2$) gruplarından farklı ayrılmıştır. Bu da $-\text{CH}(\text{CH}_3)$ grubundaki ($-\text{CH}_3$) gruplarından gelmektedir. N 2,15 ppm de ise ($-\text{CH}$) grubunun protonu yer almaktadır.

B Ö L Ü M V I

S O N U Ç

Çalışmanın başlangıcında amaçlanan, α, γ -diketo asitlerin oktil esterlerini sentez etmektir. Uygulanacak yöntemde Claisen Kondensasyonu olarak belirlenmişti. Çalışmanın akışı içinde önemli bir problem oluşmadı. Başlangıç maddeleri olan Na-Oktilat elde edilirken, oktil alkol sodyumla oldukça yavaş reaksiyona girdi. Diğer başlangıç maddesi olan oksalik asit di n-oktil esteri elde edilirken, reaksiyon sonunda NaHCO_3 ile yıkama esnasında fazlar birbirinden oldukça güç ayrıldı. Bunun dışında vakumda oldukça rahat bir şekilde destillendi ve oksalik asit di n-oktil esteri çok kolay saflaştırıldı.

Elde edilmeleri istenen esterlerin Claisen Kondensasyonu uygulaması esnasında, seyreltik asitle yapılan işlemde sonra faz ayrılması problemi burada da ortaya çıktı. Ayrıca esterlerin saflaştırılmasında vakum destilasyonu uygulamasında vakumu tutturmanın güçlüğü yanında, oluşan yüksek sıcaklıklarda, destilasyon sonuna doğru maddeler bozundu. Dolayısıyla verim beklenenden düşük çıktı.

Elde edilen esterlerin, gerçekten elde edilmesi istenen esterler olup olmadığı büyük bir titizlikle incelendi. Öncelikle ön deneme olarak, alkollü ortamda FeCl_3 ile reaksiyon sonunda kan kırmızısı renk oluştu. Sonra bakır, semî karbözit ve 2,4-di nitro fenil hidrazinle ön deneme yapıldı. Bulunması gereken enol bileşikleri için sodyum hidroksit sarfiyatları ölçüldü ve enol yüzdeleri belirlendi. Enol yüzdelerinin % 100'ün üzerinde çıkması di keto grubunun oluştuğuna en büyük işaret etti.

Bu olumlu sonuçlardan sonra esterlerin elementer analizleri yaptırıldı. Bulunan karbon ve hidrojen yüzdeleri beklenen muhtemel formülleri gerçekledi.

Nihayet spektrogramları ve yorumları da verilen IR ve NMR analizleri, operatör hatalarına rağmen karakteristik grupları oldukça açık bir şekilde kanıtladı.

Sonuç olarak Claisen Kondensasyonu ile ilk defa bu kadar yüksek moleküllü diketo esterlerin elde edilebileceği kanıtlanmış oldu.

L İ T E R A T Ü R

1. Breusch, F.L. ve Keskin, H., Enzimologia 11. (1943) 356.
2. Keskin, H. ve Erkmen, G., Rev. Sci. Univ. İst. C. 30
(1965) 1.
3. Keskin, H. ve Yanço, V., Rev. Sci. Univ. İst. C. 31
(1966), 147.
4. Keskin, H. ve Onural, Y., Rev. Sci. Univ. İst. C. 34
(1969) 95.
5. Keskin, H. ve Safgönül, V., Chim. Ac. Turc., Vol. 5,
No. 1, P. 7-25 (1977).
6. Meyer, K.H., B. 44, (1911) 2720.
7. Ward, C.H., Chem. Ed. 39, (1962) 96.
8. Scheiber, J. ve Hereld, P., Liebigs Am. Chem . 405,
(1914), 319.
9. Dieckman, W., B. 53, (1920) 1718.
10. Vogel, A.I., Soc. (1948) 631.
11. Naff, M. Benton ve Naff, Anna S., Chem. Ed. 44, (1967)
680.
12. Silverstein, R.M., Bassler, G.C., Morris, T.C., Spectro-
metric Identification of organic compounds,
(1981).

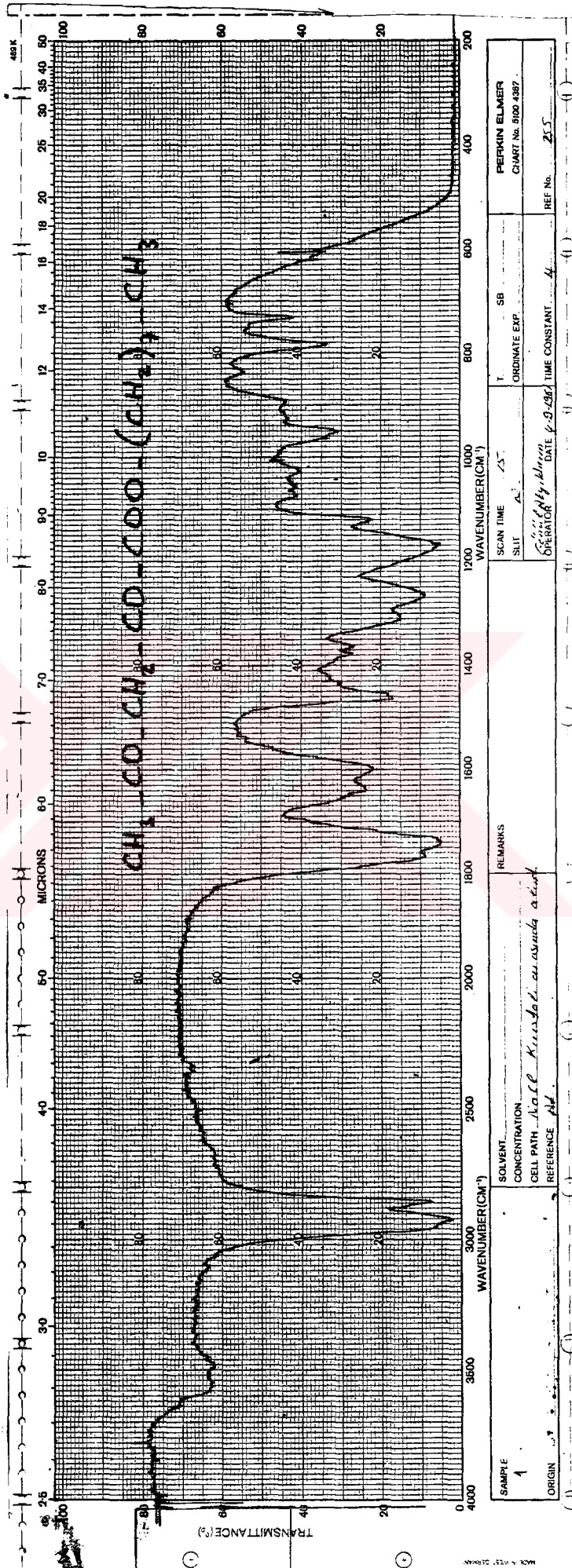
13. Solomons, Graham T.W., Organic Chemistry, (1976).
14. Deyer, John R., Applications of absorbtion spectroscopy
of organic compounds, (1965).
15. Steyemark, A., Quantitative organic microanalysis,
(1961).



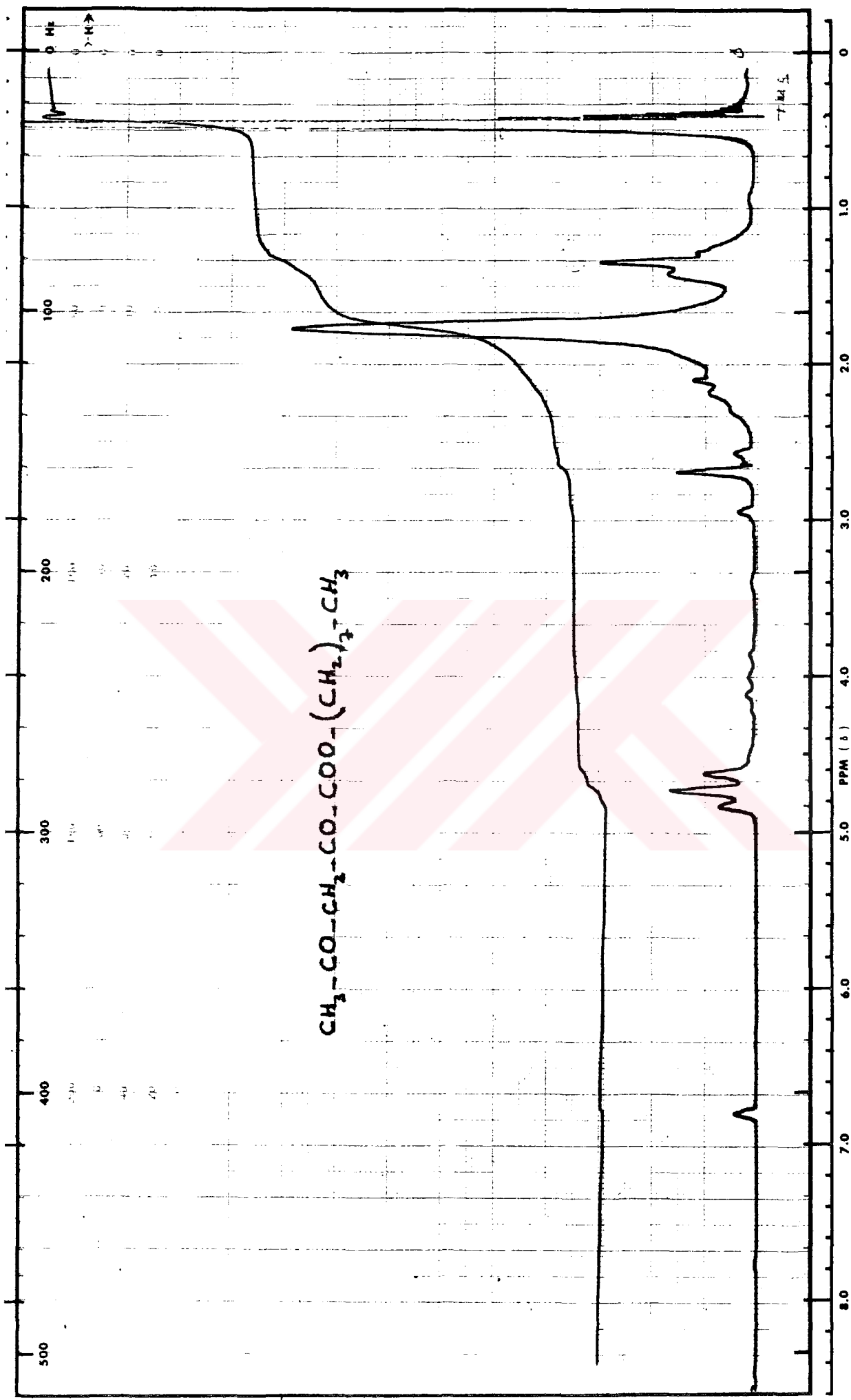
Ö Z G E Ç M İ Ş

1948 yılında Samsun ili Vezirköprü ilçesinde doğdum. İlk ve ortaokulu Vezirköprü'de, lise öğrenimini İstanbul Kabataş Erkek Lisesinde tamamladım. 1972 Haziran döneminde İ.Ü. Kimya Fakültesi Kimya Yüksek Mühendisliği Bölümünü bitirdim.

İ.D.M.M.Akademisi Galatasaray Mühendislik Yüksek Okulu'nun açmış olduğu asistanlık sınavını kazanarak Kasım 1972'den Mayıs 1978 yılına kadar bu okulda Anorganik ve Organik Sınai Kimya asistanı olarak sözleşmeli statüde çalıştım. Mayıs 1978'de Kocaeli D.M.M. Akademisinin açmış olduğu sınavı kazanarak Genel Kimya Kürsüsünde asistan olarak çalışmaya başladım. Kasım 1981 de K.D.M.M. Akademisi Temel Bilimler Fakültesi Kimya Kürsüsünün açmış olduğu öğretim görevliliği sınavını kazandım. Halen bu görevi sürdürmekteyim.



SAMPLE 1	SOLVENT		REMARKS	SCAN TIME		T.	SB	PERKIN ELMER CHART No. 5000 4387
	CONCENTRATION			A ₂				
ORIGIN	CELL PATH		DATE	TIME CONSTANT	REF No.			
	REFERENCE							
	10.0		4-3-58	4	25.5			



REMARKS:

SAMPLE: 1

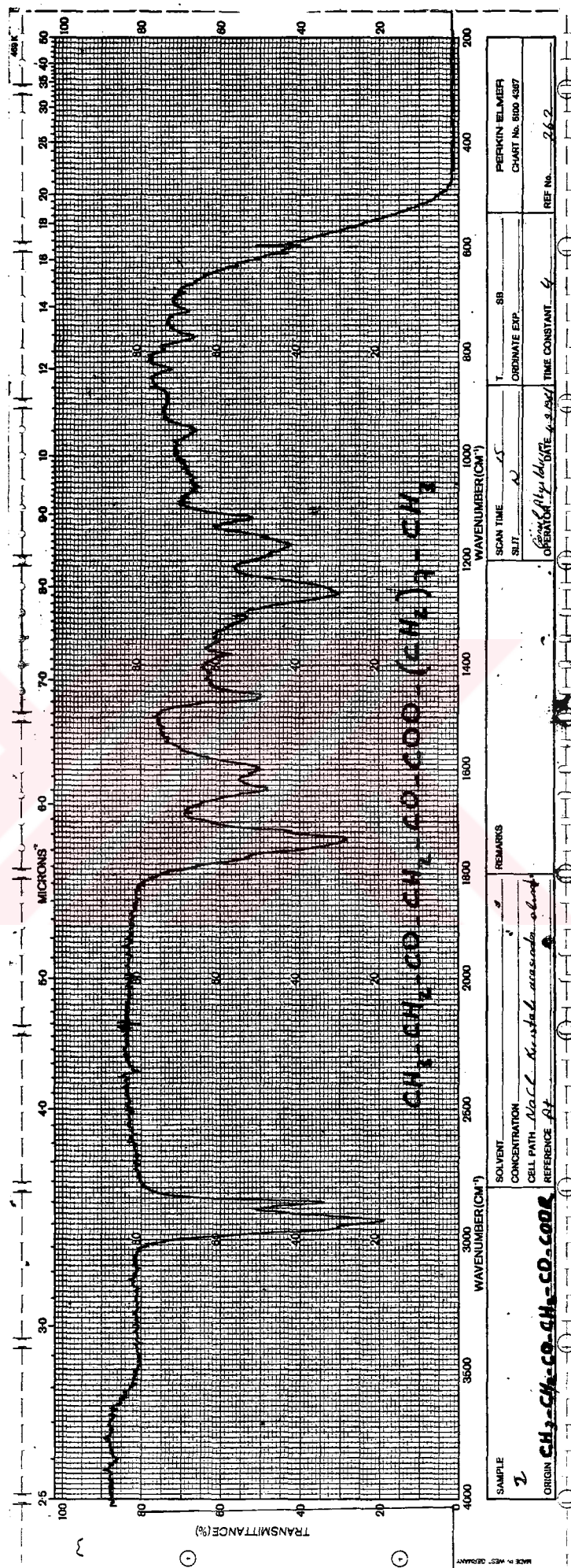
AUTO (250)
(500)
(2)
(.05)

SOLVENT: d-chloroform

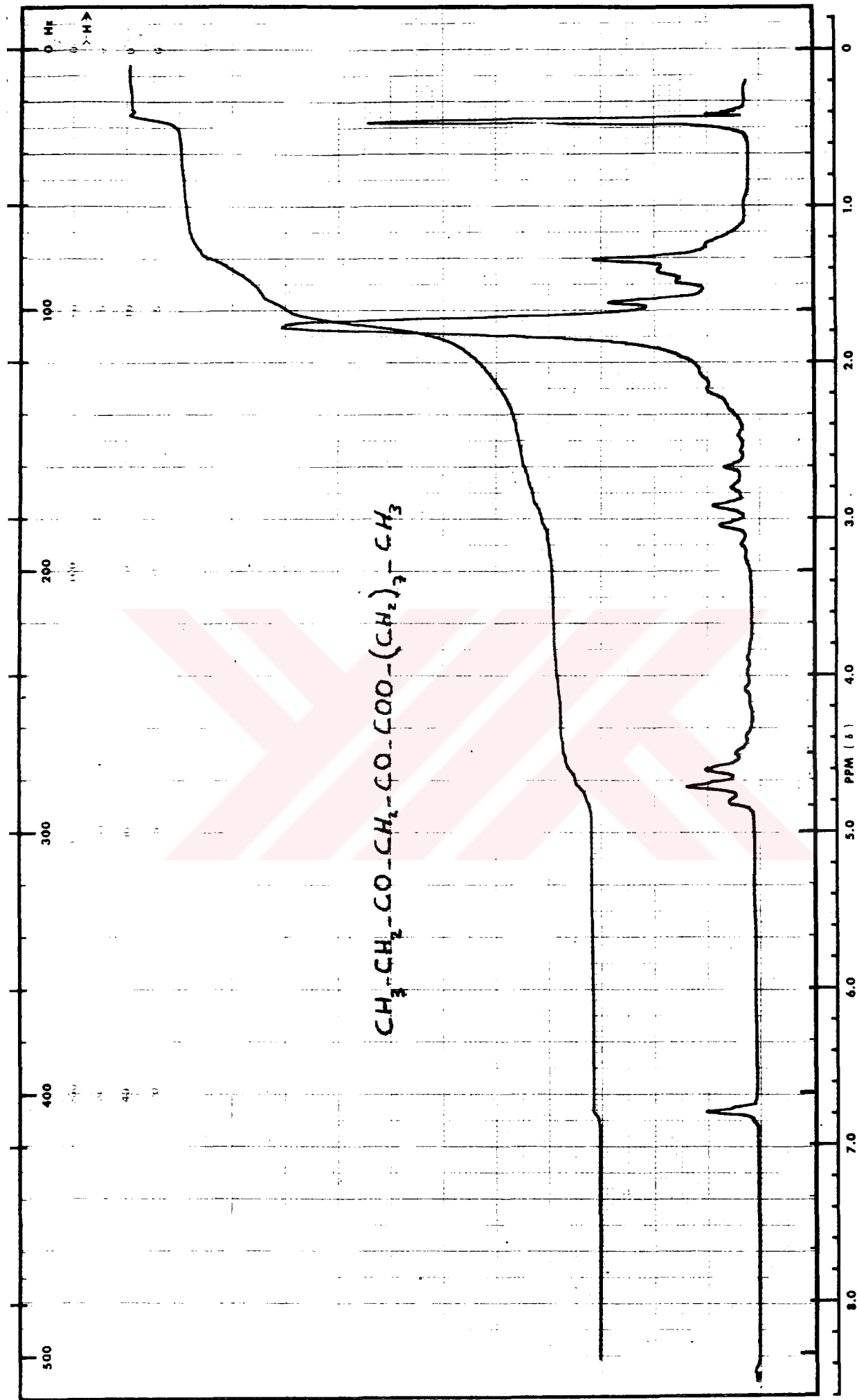
MANUAL

SWEEP TIME (SEC): 50
SWEEP WIDTH (Hz): 25 50 100 250
FILTER: 2 3 4 5 6 7 8
RF POWER LEVEL: 0.05

SWEEP OFFSET (Hz):
SPECTRUM AMPLITUDE: 4
INTEGRAL AMPLITUDE: 4
SPINNING RATE (RPS): 50



SAMPLE 2	SOLVENT CONCENTRATION CELL PATH <i>NACL KBr disk</i>	REMARKS <i>about</i>	T. ☐ SB ☐ ORIGINATE EXP. ☐	PERKIN-ELMER CHART No. 800 4387
	REFERENCE <i>ft</i>		TIME CONSTANT <i>4</i>	REF No. <i>262</i>
DATE <i>June 11, 1964</i> OPERATOR <i>W. J. ...</i>				



REMARKS:

SAMPLE: 2

MANUAL

SWEEP OFFSET (Hz):

SPECTRUM AMPLITUDE: 2,5

INTEGRAL AMPLITUDE: 2,5

SPINNING RATE (RPS): 50

SWEEP TIME (SEC):

SWEEP WIDTH (Hz):

FILTER:

RF POWER LEVEL: 0,05

AUTO

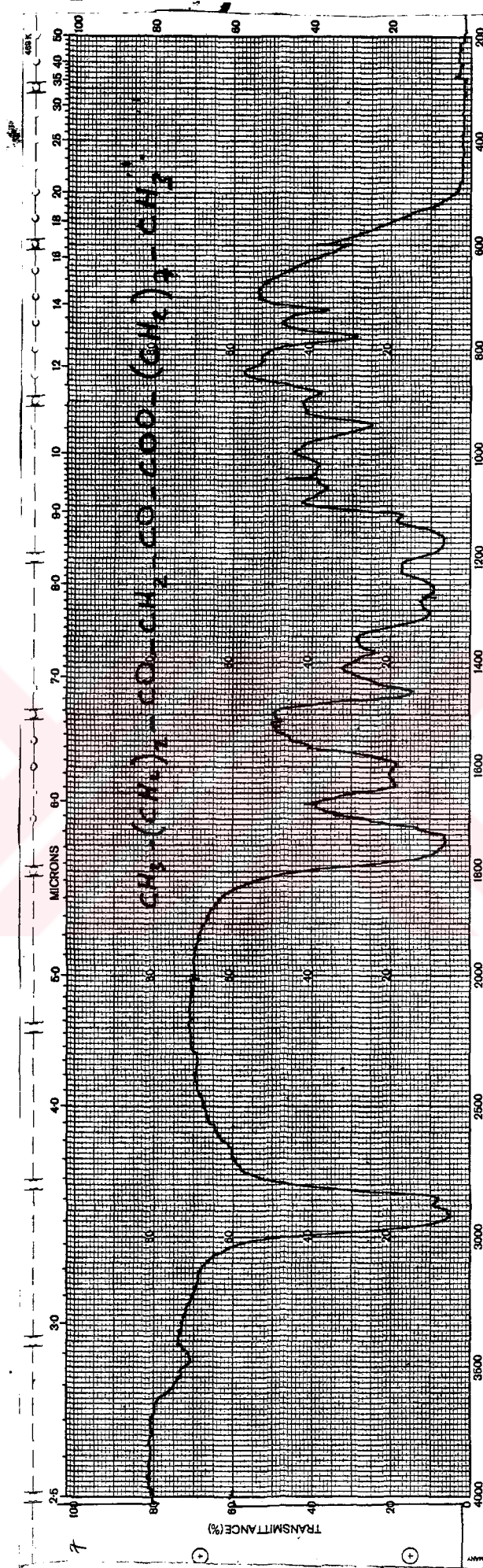
(250)

(500)

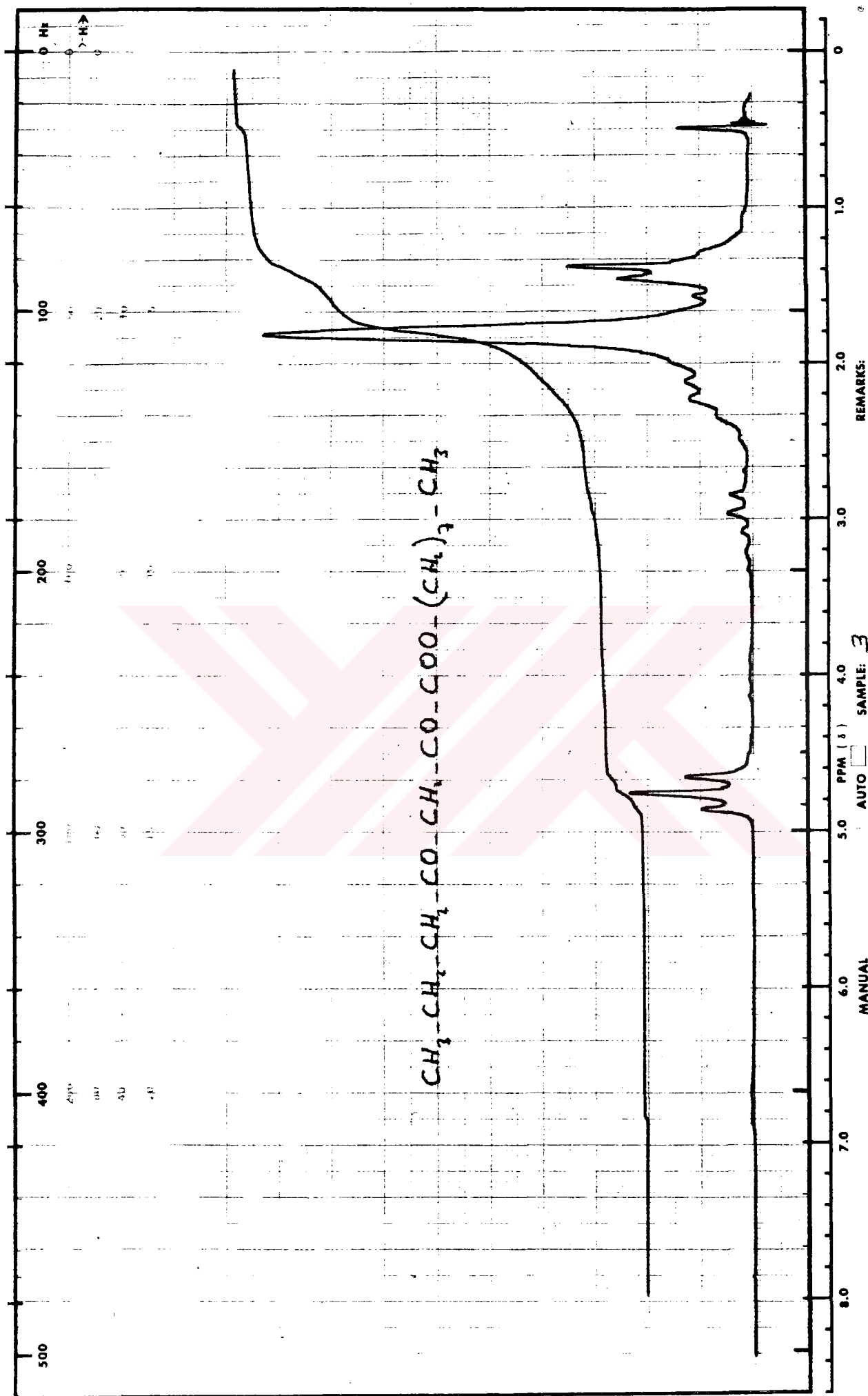
(2)

(0,05)

SOLVENT: d-chloroform



SAMPLE S	SOLVENT CONCENTRATION CELL PATH. <i>NaCl crystal window alude.</i> REFERENCE <i>et.</i>	REMARKS	SCAN TIME <i>5</i>	T. <i>SB</i>	PERKIN ELMER CHART No. 500 4387
			SPLIT <i>N</i>	ORDINATE EXP.	
ORIGIN	OPERATOR <i>GAUL</i> DATE <i>26.8.57</i> TIME CONSTANT <i>4</i>			REF No. <i>258</i>	



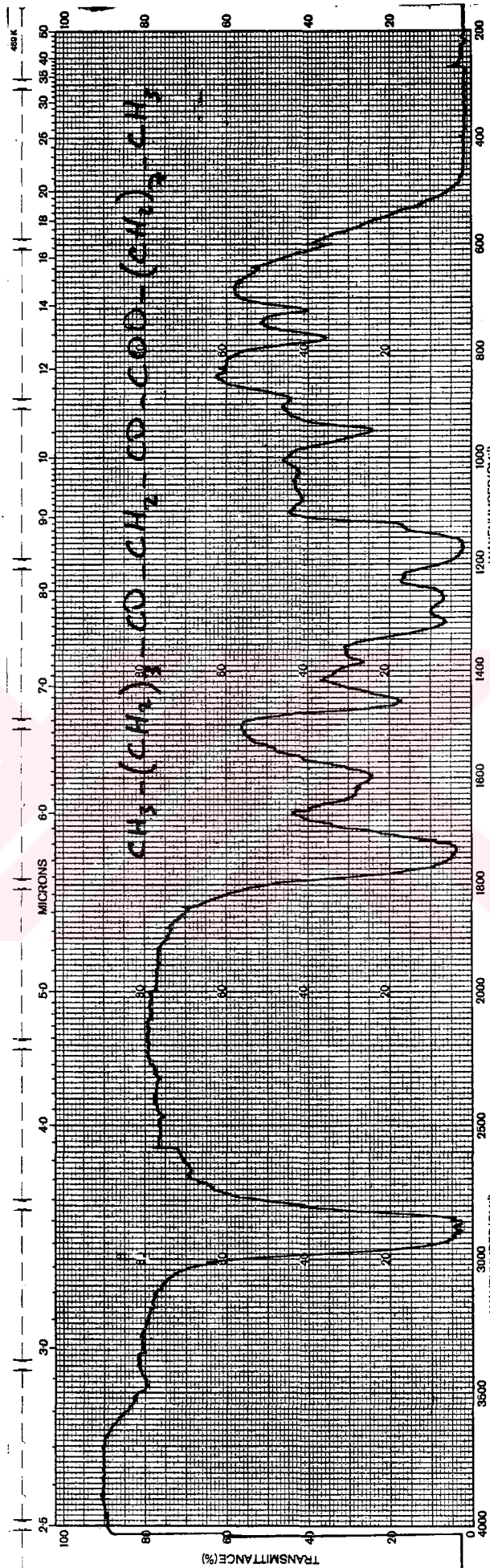
SWEEP OFFSET (Hz): 2.5
 SPECTRUM AMPLITUDE: 2.5
 INTEGRAL AMPLITUDE: 50
 SPINNING RATE (RPS): 9.05

MANUAL ☒ AUTO ☐ SAMPLE: 3

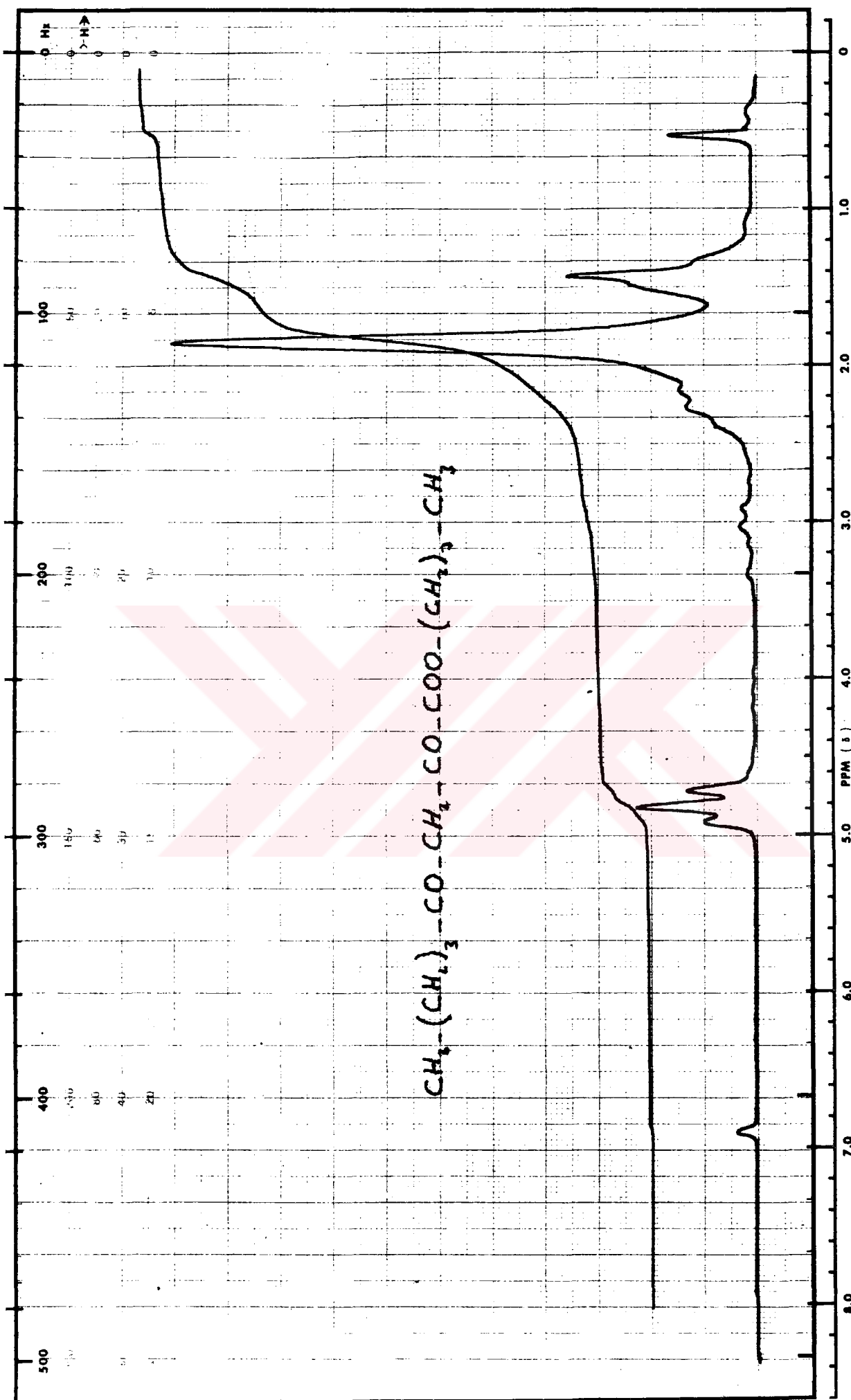
SWEEP TIME (SEC): 50
 SWEEP WIDTH (Hz): 25 50 100 250 500
 FILTER: X 2 3 4 5 6 7 8
 RF POWER LEVEL: 9.05

SOLVENT: d-chloroform

REMARKS:



SAMPLE	CONCENTRATION	REMARKS	T.	88	PERKIN ELMER
					CHART No. 510 487
ORIGIN	CELL PATH	DATE	TIME	TIME CONSTANT	OPERATOR
	10.0	8/19/64	8:19	8	



REMARKS:

SAMPLE: 4

AUTO (250)

MANUAL (500)

SWEEP TIME (SEC): 50

SWEEP WIDTH (Hz): 25 50 100 200 400

FILTER: 2 3 4 5 6 7 8

RF POWER LEVEL: 9.05

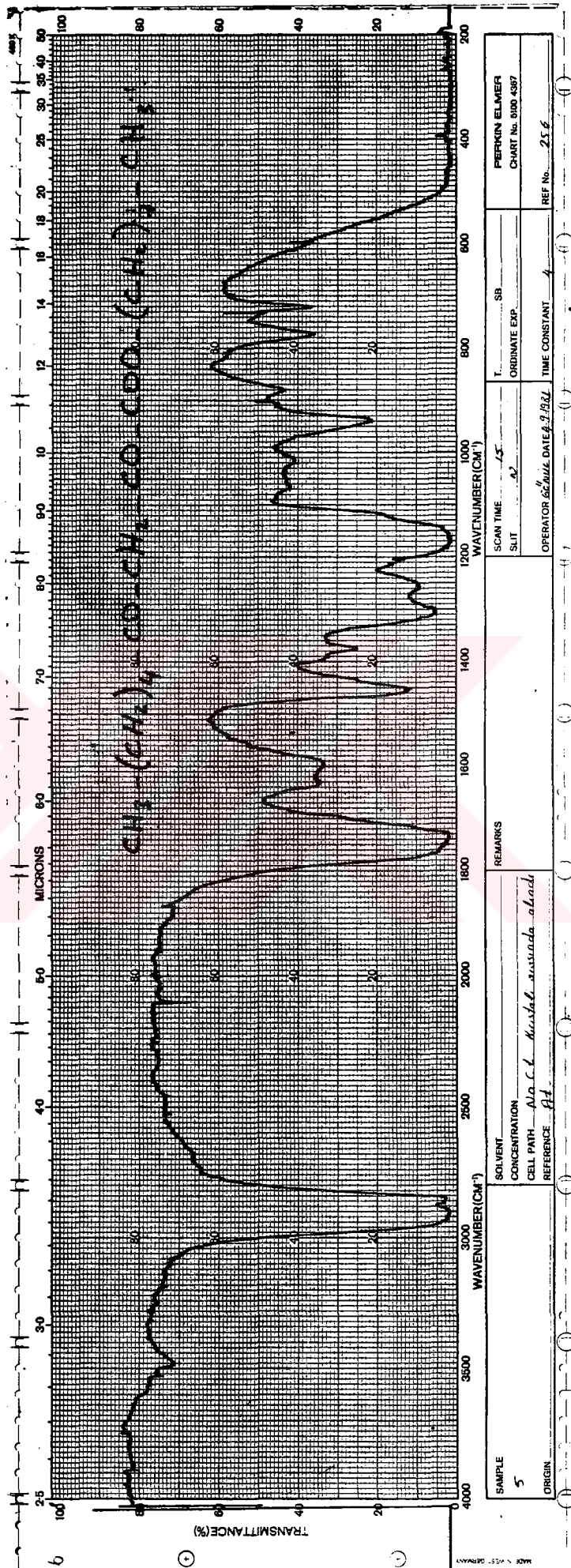
SWEEP OFFSET (Hz):

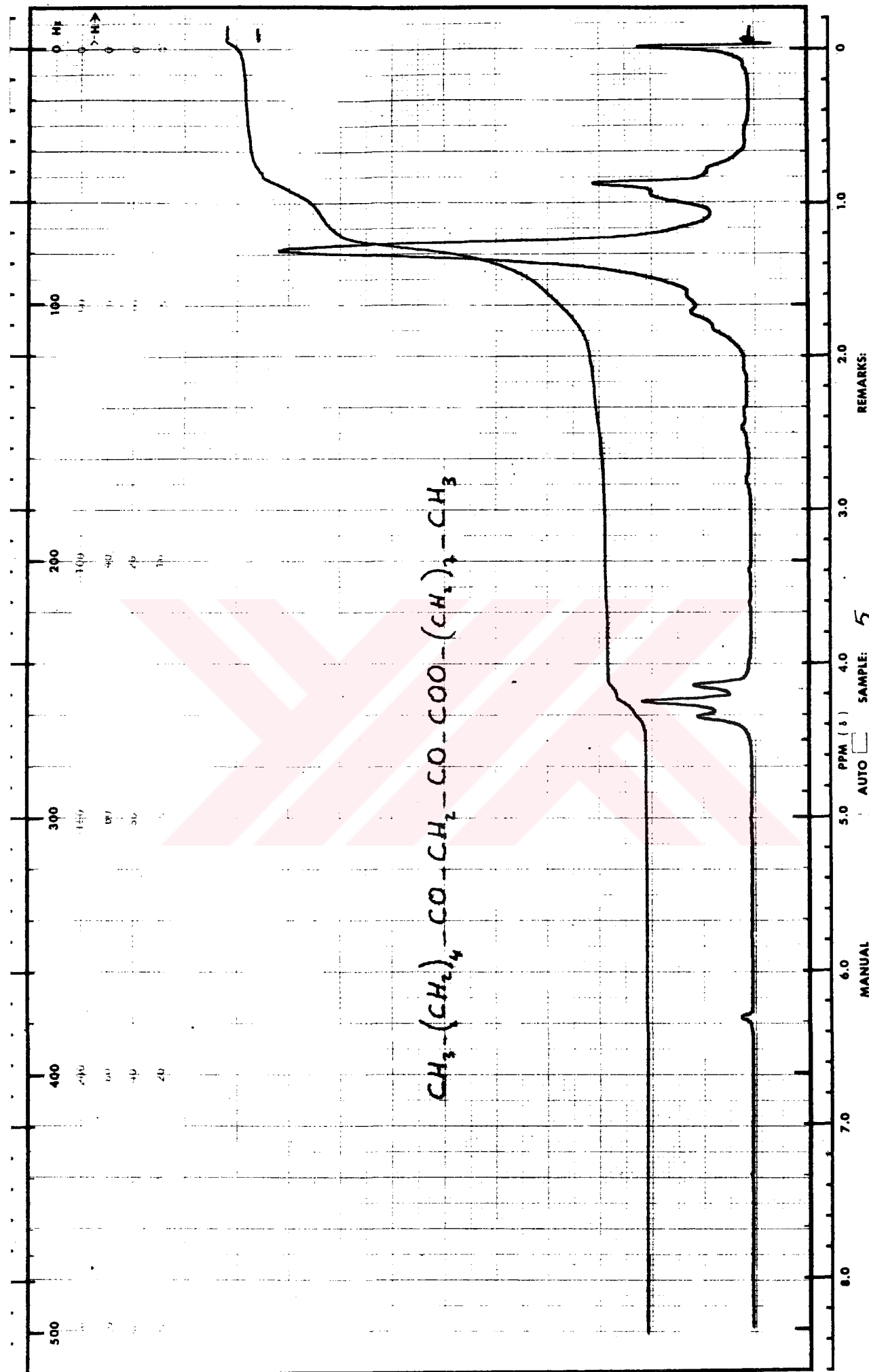
SPECTRUM AMPLITUDE: 3.2

INTEGRAL AMPLITUDE: 3.2

SPINNING RATE (RPS): 50

SOLVENT: d-chloroform

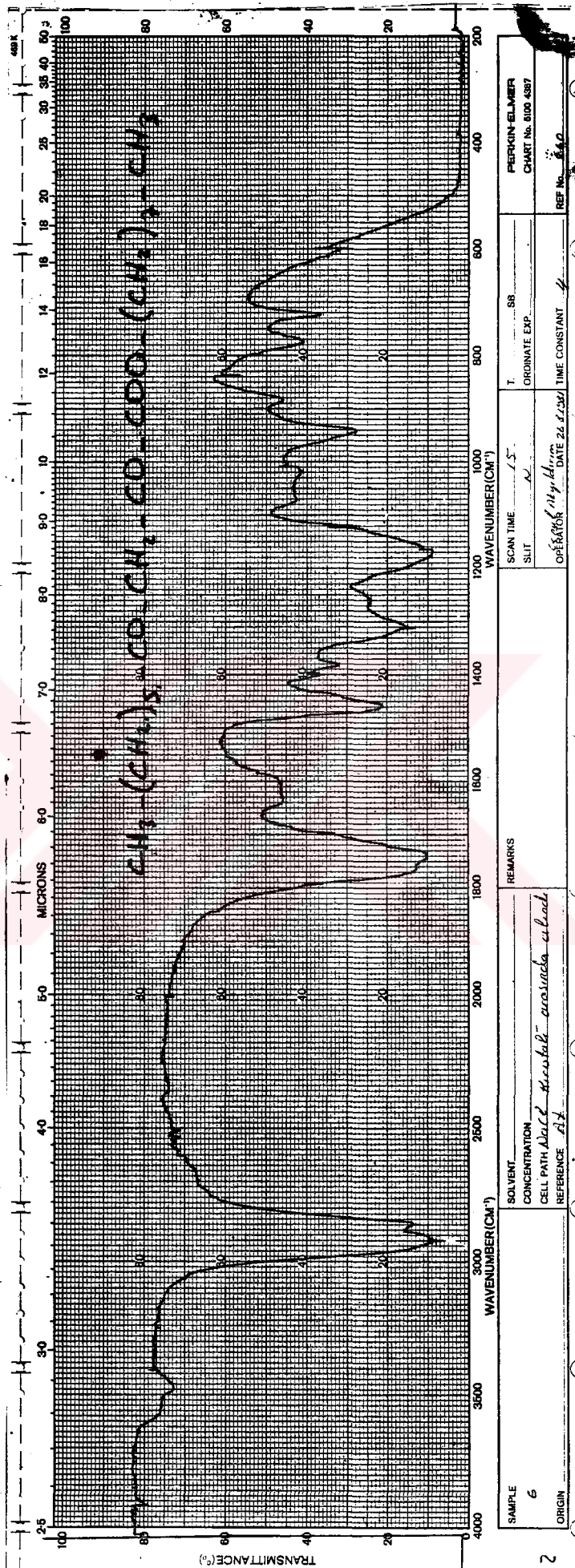


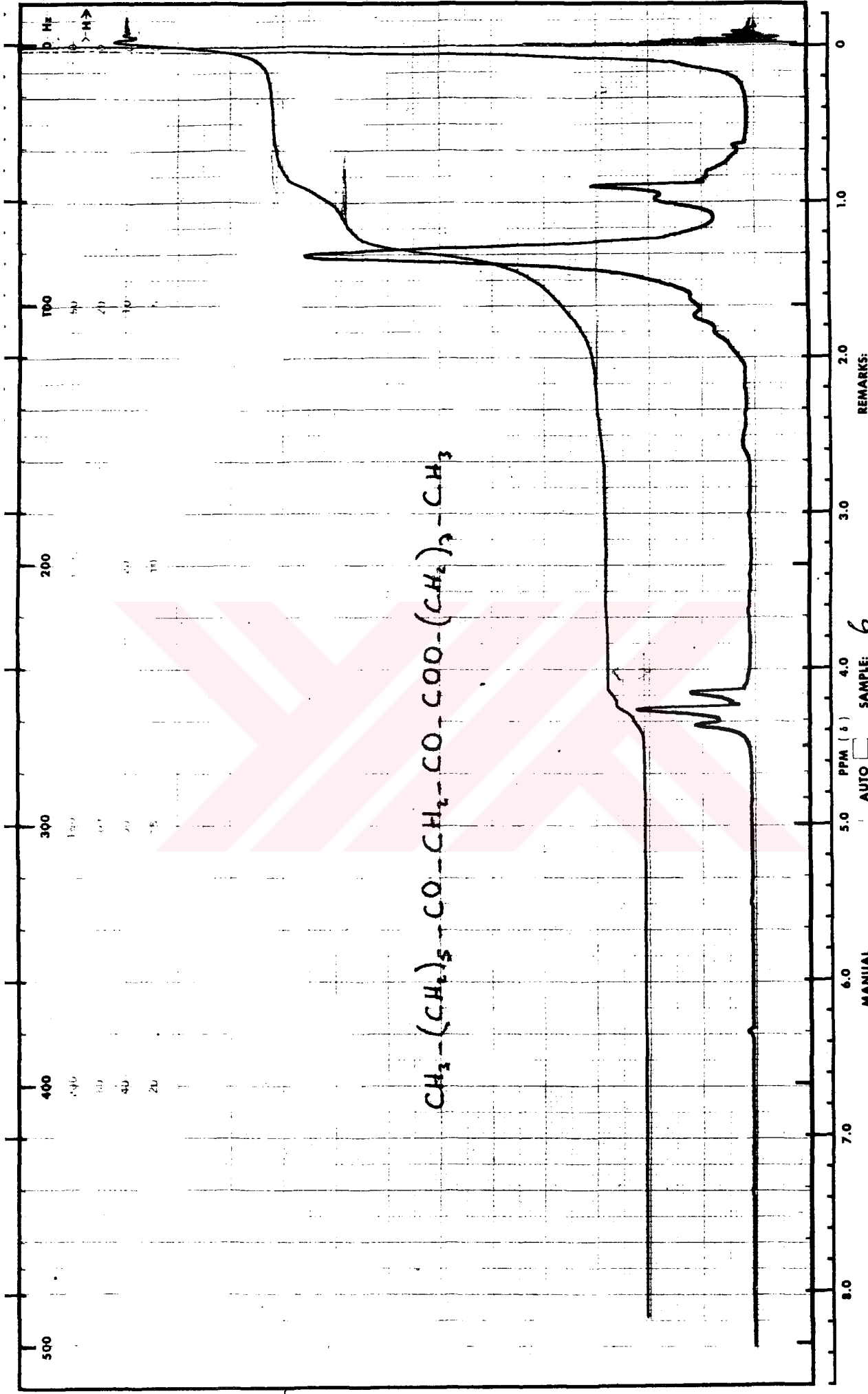


SWEEP OFFSET (Hz): 25
 SPECTRUM AMPLITUDE: 25
 INTEGRAL AMPLITUDE: 2.5
 SPINNING RATE (RPS): 50

MANUAL ☒ AUTO ☐ SAMPLE: 5
 SWEEP TIME (SEC): ☒ 50 ☐ 25 ☐ 10 ☐ 5 ☐ 2.5
 SWEEP WIDTH (Hz): ☒ 25 ☐ 50 ☐ 100 ☐ 250
 FILTER: ☒ 2 ☐ 3 ☐ 4 ☐ 5 ☐ 6 ☐ 7 ☐ 8
 RF POWER LEVEL: 90.5

SOLVENT: d-chloroform
 (0.05) (2) (0.05)



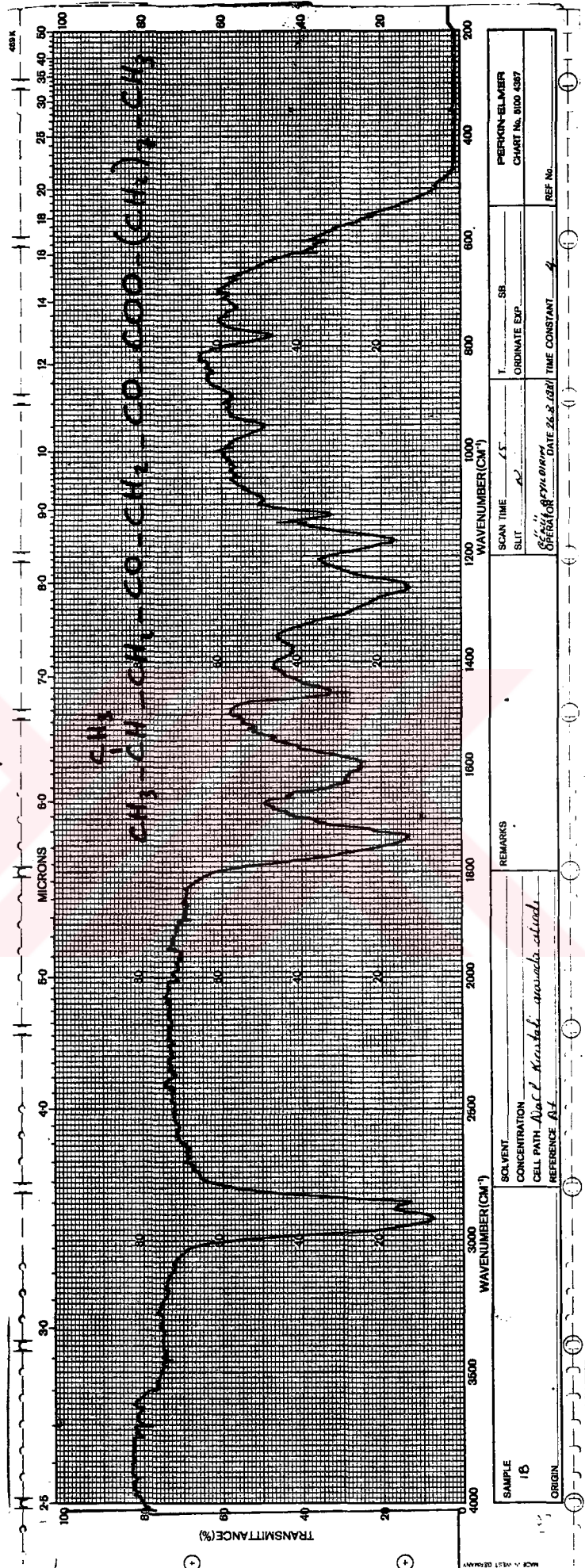


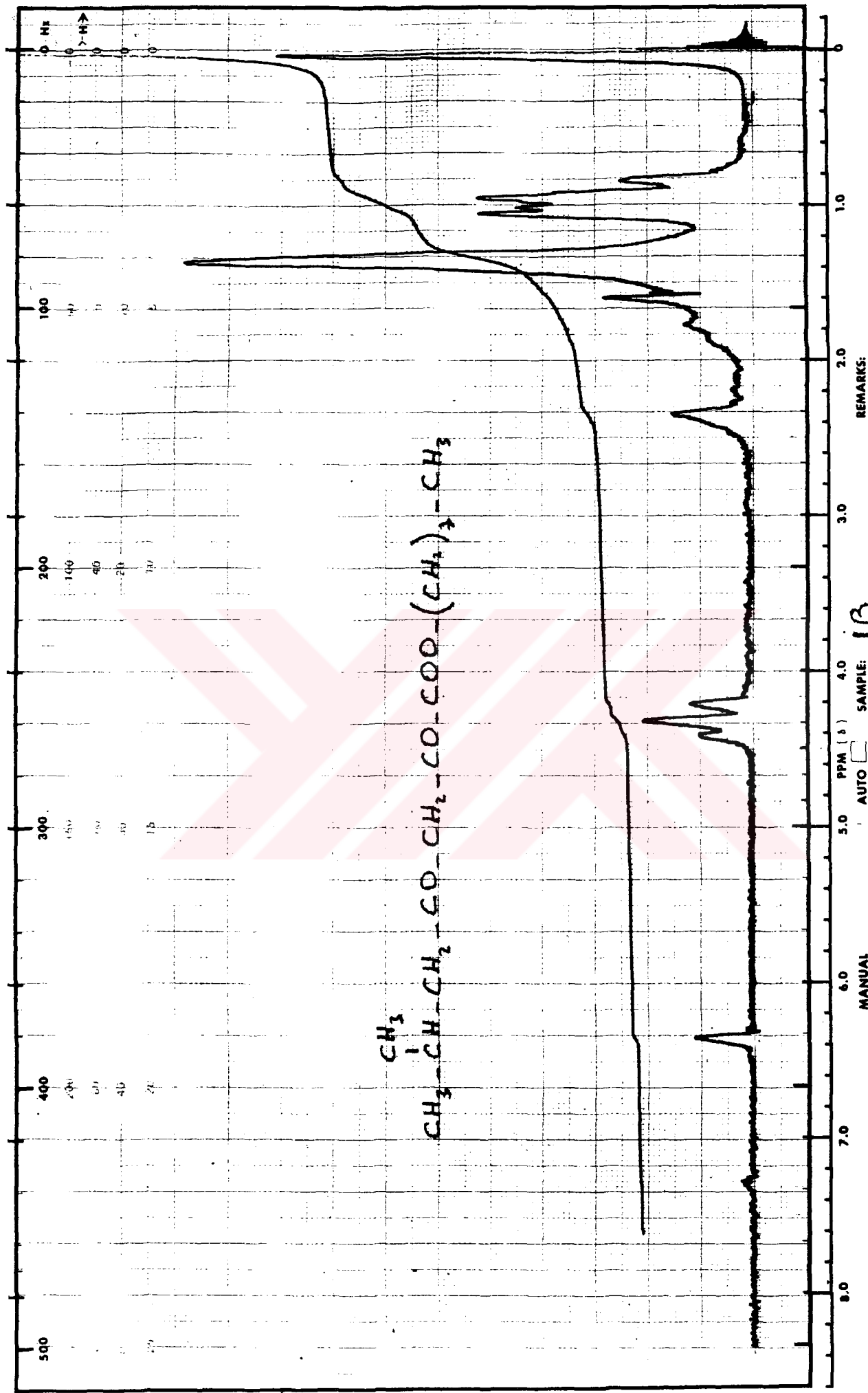
SWEEP OFFSET (Hz): ---
 SPECTRUM AMPLITUDE: 25
 INTEGRAL AMPLITUDE: 25
 SPINNING RATE (RPS): 50

SWEEP TIME (SEC): 50 ☒ MANUAL
 SWEEP WIDTH (Hz): 25 ☐ 25 ☐ 50 ☐ 100 ☐ 250 ☒ 500
 FILTER: ☒ 2 ☐ 3 ☐ 4 ☐ 5 ☐ 6 ☐ 7 ☐ 8
 RF POWER LEVEL: 9.05

REMARKS: 6
 AUTO ☐ SAMPLE ☐

SOLVENT: d-chloroform





SWEEP OFFSET (Hz): 20
 SPECTRUM AMPLITUDE: 10
 INTEGRAL AMPLITUDE: 50
 SPINNING RATE (RPS): 50

SAMPLE: **13**

SOLVENT: d-chloroform

1693

60 MHz NMR

01.0101