

TANINMA TEPKİMELERİ

1. ALKOLLER

Lucas Testi:

Alkoller, moleküllerinde hidroksil grubu taşıyan karbon atomuna bağlı alkil gruplarının sayısına göre primer, sekonder ve tersiyer alkoller olmak üzere üç sınıfa ayrılır.

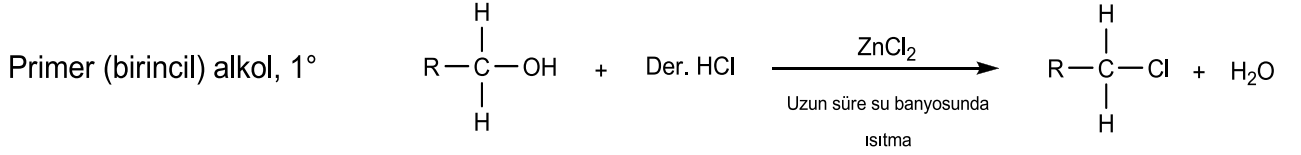
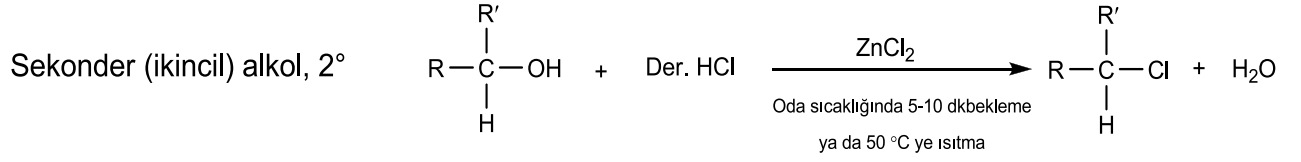
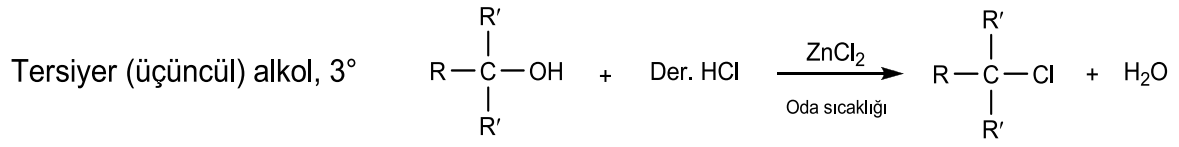
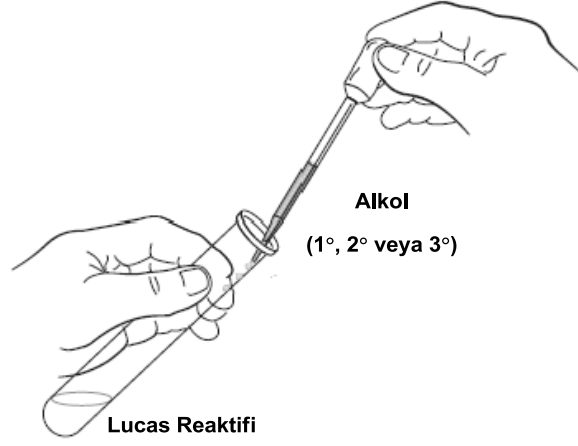
Alkollerin Sınıflandırılması

Sınıf		Örnek
Primer (birincil) alkol, 1°	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$ Metil alkol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 1-Propanol
Sekonder (ikincil) alkol, 2°	$\begin{array}{c} \text{R}' \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ sec-Bütillalkol(2-bütanol)
Tersiyer (üçüncül) alkol, 3°	$\begin{array}{c} \text{R}' \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{R}' \end{array}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 2-Metil-2-bütanol(t-amilalkol)

Alkolün birincil, ikincil veya üçüncül olup olmadığını belirlemek için **Lucas testi** kullanılır. **Lucas reaktifi**, susuz ZnCl_2 nin derişik HCl içindeki % 10'luk çözeltisidir.

Deneyin Yapılışı:

Lucas reaktifinden 1-2 mL bir deney tüpüne konulur. Üzerine 1 mL tanınacak alkol ilave dilir. Soğukta (oda koşullarında) tepkime hemen olur veya 1-2 dakika içinde olursa alkol tersiyerdir [Aslında üçüncül alkollerin tepkimeye girmesi için ZnCl_2 katalizörüne ihtiyaç yoktur. Hızlı bir şekilde karşılık gelen ürüne dönüşürler]. Bu sürede tepkime olmazsa, 5-10 dakika beklenir ya da 50° ye ısıtıldığında (su banyosunda) tepkime olursa alkol sekonderdir. Birincil alkoller ise bu şartlarda tepkimeye girmez, ancak ısıtma işlemi uzatılırsa tepkime gerçekleşir.



2. AMİNLER

Hinsberg Testi:

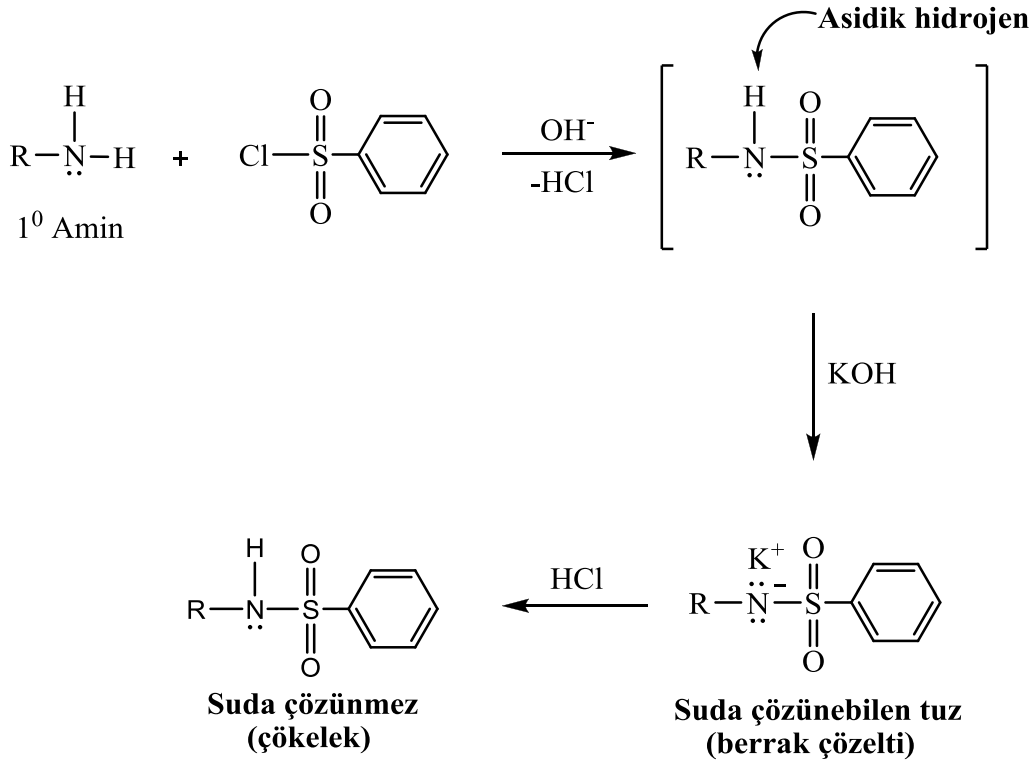
Aminler amonyak molekülünden türetilmiş organik bileşikler olup, amonyak molekülündeki protonlar yerine bağlanan alkil gruplarının sayısına göre primer, sekonder ve tersiyer aminler olmak üzere üç sınıfa ayrılır.

Aminlerin Sınıflandırılması

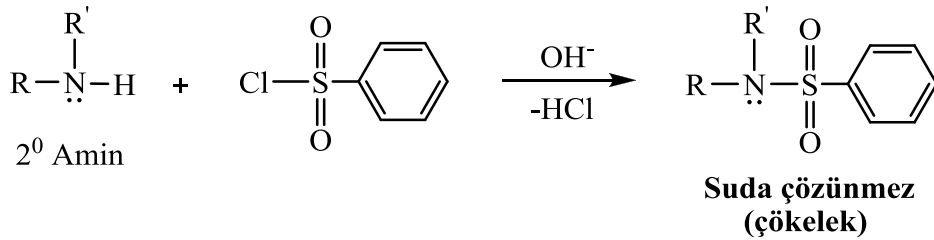
Sınıf		Örnek	
Primer (birincil) amin, 1°	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R}-\text{N}: \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\text{CH}_3\ddot{\text{N}}\text{H}_2$ Metil amin	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\ddot{\text{N}}\text{H}_2$ n-propil amin
Sekonder (ikincil) amin, 2°	$\begin{array}{c} \text{R}' \\ \\ \text{R}-\text{N}: \\ \\ \text{H} \end{array}$	$(\text{CH}_3)_2\ddot{\text{N}}\text{H}$ Dimetilamin	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{CH}_2\text{C} \\ \diagdown \\ \text{NH} \end{array}$ metiletilamin
Tersiyer (üçüncül) amin, 3°	$\begin{array}{c} \text{R}' \\ \\ \text{R}-\text{N}: \\ \\ \text{R}' \end{array}$	$(\text{CH}_3)_3\ddot{\text{N}}$ Trimetilamin	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$ Dimetiletilamin

Hinsberg testi aminin birincil, ikincil ya da üçüncül mü olduğunu anlamak için kullanılan bir kimyasal deneydir. Hinsberg testi iki basamak içerir. Önce, az miktarda amin ve benzen-sülfonil klorür karışımı aşırı potasyum hidroksitle çalkalanır. İkinci olarak, tepkimenin tamamlanması için bir süre bekledikten sonra, karışım asitlendirilir. Testin bu her iki basamağında da aminler birincil, ikincil ya da üçüncül olmalarına göre, *gözle görülebilen* farklı belirtiler gösterirler.

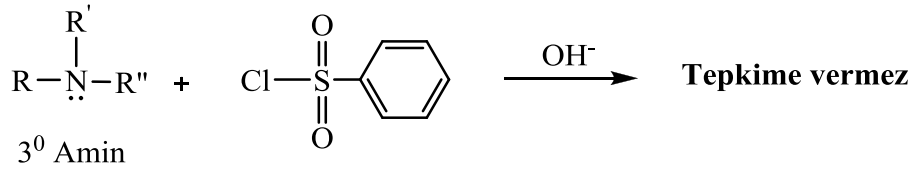
Birincil aminler benzen-sülfonil klorürle tepkimeye girerek N-süstitüe benzen-sülfonamitleri verirler. Meydana gelen sülfonamit, aşırı potasyum hidroksit ile hemen bir asit-baz tepkimesine girer ve suda çözünebilen potasyum tuzunu oluşturur. (bu tepkimeler meydana gelir, çünkü azota bağlı hidrojen, güçlü elektron çekici $-\text{SO}_2$ grubu nedeniyle asidik hale gelmiştir.) Bu basamakta deney tüpündeki çözelti berraktır. Çözelti sonraki basamakta asitlendirildiğinde meydana gelen N-süstitüe sülfonamit suda çözünmeyeceğinden çökecektir.



İkincil aminler sulu potasyum hidroksit çözeltisindeki benzenüsülfonyl klorürle tepkimeye girerek suda çözünmeyen ve birinci basamak sonrası çökelek oluşturan N,N-disübstitüe sülfonamidleri verirler. N,N-disübstitüe sülfonamidler, asidik hidrojenleri bulunmadığından, sulu potasyum hidroksit çözeltisinde çözünmezler. Karışım asitlendirildiği zaman da gözle görülebilen bir değişiklik olmaz. N,N-Disübstitüe sülfonamid çökelek halinde kalır, yeni bir çökelek meydana gelmez.



Amin bir üçüncül aminse ve suda çözünmüyorsa, sulu potasyum hidroksit ve benzenüsülfonyl klorürle çalkalandığında hiçbir değişiklik gözlenmez. Karışım asitlendirildiğinde, üçüncül amin, suda çözünebilir bir tuz oluşturarak suda çözünür.



Deneyin Yapılışı:

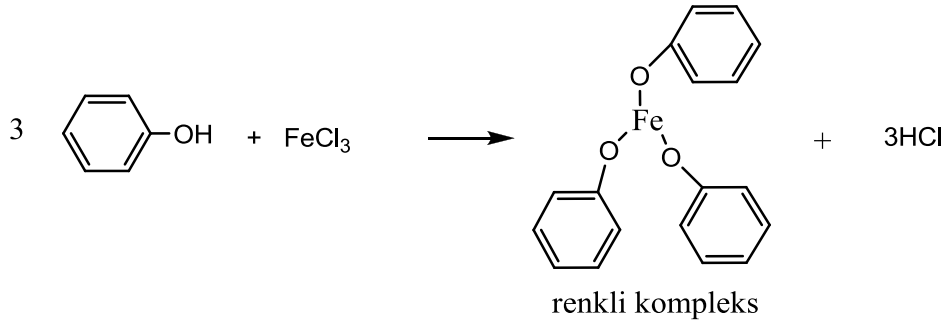
0,3 ml sıvı örnek (veya eşdeğer miktarda katı örnek) bir deney tüpünde 5 ml %10'luk NaOH ve 0,4 ml benzensülfonil klorürle karıştırılır. Tüp kapatılır ve karışım kuvvetlice çalkalanır. (Bu sırada karışım ısındığı gözlenirse soğutulmalıdır. Eğer karışım çok ısınırsa bazı N,N-dialkil anilinler eflatun bir renk verirler.)

Karışımın yeterince bazik olup olmadığı kontrol edilmelidir. Bütün benzen sülfonil tepkimeye girince karışım soğutulur ve bir çökelek varsa süzülür, veya bir yağ varsa ayrılır (A). (A)'nın katı veya sıvı olduğu ve alkali çözeltilerden daha hafif veya ağır olduğu bir yere not edilmelidir. (A)'nın suda ve seyreltik HCl'deki çözünürlüğüne bakılır. Eğer (A), seyreltik HCl'de çözünüyorsa başlangıçtaki amin bir tersiyer amindir.

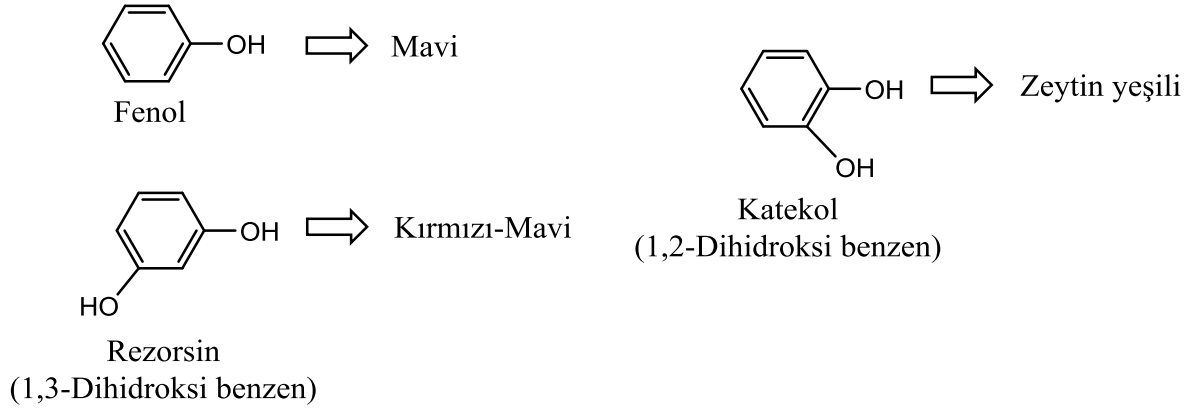
Eğer alkali çözeltilerde bir bulanıklık olmuşsa 3 ml su ile seyreltilir ve çalkalanır. Eğer çözelti berrak olursa Kongo kırmızısına karşı seyreltik HCl kullanılarak asitlendirilir. Bir çökelek veya bulanma, başlangıçtaki aminin bir primer amin olduğunu belirtir.

3. FENOLLER

Demir (III) klorür testi



30-50 mg örnek 2 ml suda veya su-alkol karışımında çözülür ve 3 damla % 25 lik FeCl₃ ilave edilir. Renkte bir değişiklik olup olmadığı veya bir çökeltme olup olmadığı not edilir.



4. AROMATİK BİLEŞİKLER

Hückel Kuralı ve Aromatiklik

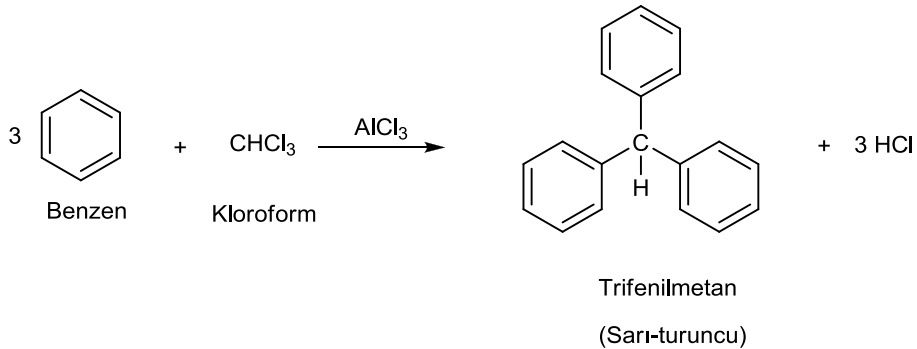
Hückel' e göre $(4n+2)$ π elektronu içeren, konjuge çift bağ içeren, düzlemsel, halkalı bileşikler aromatiktir. Fakat 8,12,16 π elektronu içerenler aromatik değildirler. Buradaki $n=0,1,2,3\dots$ gibi tam sayıları gösterir.

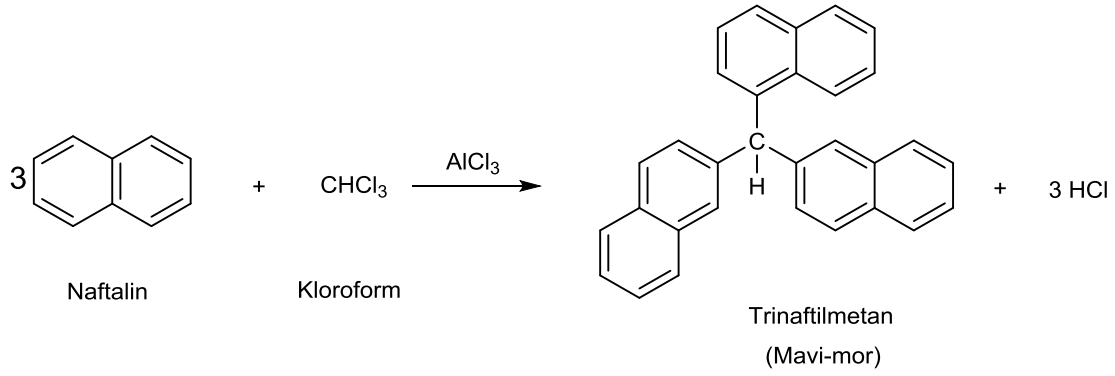
Aromatik bileşikler ayrıca aşağıdaki özellikleri gösterirler:

1. Sübstitüsyon reaksiyonu verirler.
2. Yüksek delokalizasyon (rezonans) enerjisi içerirler.
3. Halka boyunca diamagnetik akım içerirler.
4. Doymamış bileşikler gibi katılma rxnu vermezler.

Aromatik bileşiklerin hidrojenlenme ısıları azdır ve düşük yanma ısıları gösterirler.

Kloroform- $AlCl_3$ testi





Bir deney tüpüne alınan 100 mg AlCl₃ kuvvetle ısıtılarak tüpün çeperlerine süblimleştirildikten sonra tüp soğumaya bırakılır. 15-20 ml örneğin (benzen, naftalin...) 5-8 damla kloroformdaki çözeltisi ile tüpün çeperlerindeki süblimleşmiş AlCl₃ yıkanarak tüpe aktarılır. Çözeltinin tuz ile temasında renk değişimi gözlenir.

Aromatik olmayan bileşikler AlCl₃ ile temasta renksiz kalır veya çoğu sarı olur.

Tek halkalı aromatik sistemlerde (benzen gibi) sarı-turuncu veya kırmızı

İki halkalı aromatik sistemlerde (naftalin gibi) mavi veya mor

Daha kompleks yapıları aromatik sistemlerde yeşil renk verirler.

5. ALDEHİTLER ve KETONLAR

Aldehitler

Aldehitler, genel formül yapıları R-CHO şeklinde olan karbonil bileşikleridirler. Aldehitler, özel adlandırmada içerdikleri açil grubuna göre adlandırılırlar; önemli bazı aldehitler şunlardır:

Aldehit adı	Formül
Formaldehit (Metanal)	H-CHO
Asetaldehit (Etanal)	CH ₃ -CHO
Propiyon aldehit (Propanal)	CH ₃ -CH ₂ -CHO
n-Butiraldehit (Butanal)	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CHO
i-Butiraldehit (3-Metilpropanal)	(CH ₃) ₂ -CH ₂ -CHO

Açıl grubu, R-CO grubudur. CH₃-CO, aset açili; CH₃-CH₂-CO, propiyon açili; CH₃-CH₂-CH₂-CO, bütir açili olarak adlandırılır.

Ketonlar

Ketonlar, genel formül yapıları R-CO-R şeklinde olan karbonil bileşikleridirler.

Ketonlar, özel adlandırmada C=O grubuna bağlı alkil gruplarına göre adlandırılırlar; önemli bazı ketonlar şunlardır:

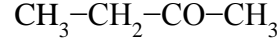
Keton adı

Formül

Aseton, dimetil keton (2-Propanon)



Metil-etil keton (2-Butanon)



FEHLİNG ÇÖZELTİSİ HAZIRLAMA ve DENEY

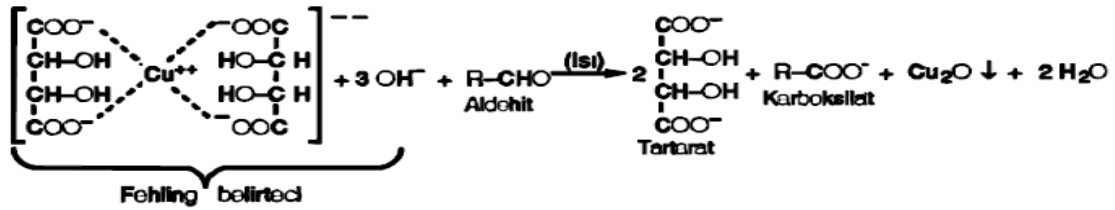
FEHLİNG AYIRACI-A

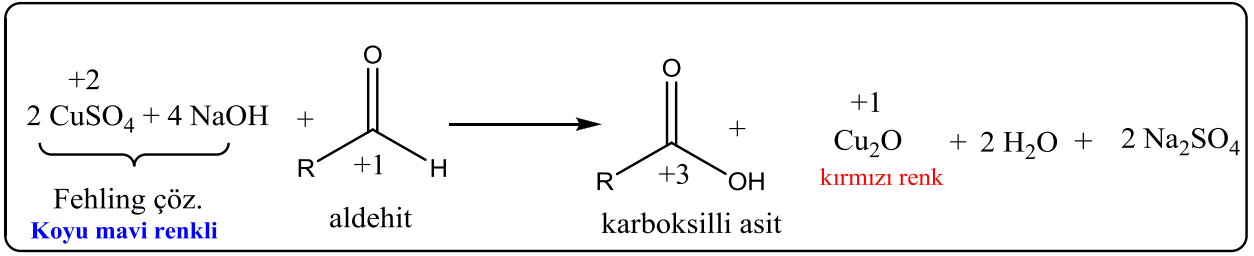
34,4 gr $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ katısı 350-400 ml saf suda çözülerek 500 ml'ye tamamlanır. Bu çözeltiye Fehling I adı verilir. (Bu 500 ml çözelti hazırlamak için; 100 mL için 1/5 oranında malzeme alınır.)

FEHLİNG AYIRACI-B

173 gr sodyum potasyum tartarat (Rochell tuzu $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$), 65 gr NaOH yaklaşık 350 ml saf suda çözülerek 500 ml'ye tamamlanır.

Bu çözeltiye Fehling II adı verilir. Bu iki çözelti istendiğinde eşit hacimlerde karıştırılırlar. Daha sonra örnekten [keton(aseton), aldehit(formaldehit, asetaldehit, benzaldehit)] 2ml ilave edilerek değişimler kaydedilir.





Tartarik asitten Fehling belirteci yapılır. Fehling çözeltisi, Cu^{2+} tartarat kompleksidir; koyu mavi renkli olan bu belirteç, sıcakta aldehitleri karboksilik asitlere yükseltirken kendisi de kiremit kırmızısı Cu_2O 'te indirgenir. Cu^{2+} iyonları da Cu^{+1} e indirgenir. Karbon atomu ise +1 den +3 e yükseltgenir.

Tollens Ayırıcı Hazırlama

3 gr AgNO_3 50 ml saf suda çözülür. Ag_2O çöküp tekrar çözününceye kadar NH_3 çözeltisi ilave edilir ve saf su ile 100 ml'ye tamamlanır. Hazırlanan çözelti istendiğinde bu şekli ile kullanılabilir. Ancak daha duyarlı yapmak için kullanmadan önce 5 ml seyreltik NaOH karıştırılır. Çözelti ısıtıldığında ya da uzun süre bekletildiğinde siyah çökelek oluşur.

DENEY

Tollens çözeltisi deney tüpüne alınarak üzerine 2 mL örnekten [keton(aseton), aldehit(formaldehit, asetaldehit,benzaldehit)] ilave edilerek değişimler kaydedilir.

Amonyaklı gümüş nitrat çözeltisi (tolens ayıracı) bir aldehit ile tepkimeye sokulursa aldehit asite, Ag^{+1} iyonu ise elementel Ag^0 dönüşür. Bu tepkimenin olduğu cam kabın iç yüzeyi temiz ise Ag ile kaplanır. Cama dışarıdan bakıldığında ayna gibidir. (Gümüş aynası)

