

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN FAKÜLTESİ KİMYA BÖLÜMÜ

ORGANİK KİMYA LABORATUVARI I

Trabzon 2026

HAZIRLAYANALAR

Prof. Dr. Ahmet DEMİRBAŞ

Prof. Dr. Neslihan DEMİRBAŞ

Prof. Dr. Olcay BEKİRCAN

Prof. Dr. Yasemin ÜNVER

Prof. Dr. Nuran KAHRİMAN

Prof. Dr. Özlem GÜRSOY KOL

Doç. Dr. Nuri YILDIRIM

Arş. Gör. Dr. Fatih ÇELİK

Arş. Gör. Sıla Can OSMANOĞULLARI

Arş. Gör. Fatma DEMİR

İÇİNDEKİLER

DENEY 1	Literatür Taraması
DENEY 2	Kristallendirme (Katıların Saflaştırılması)
DENEY 3	Basit Destilasyon (Adi Basınçta Destilasyon)
DENEY 4	Geri Soğutma
DENEY 5	Fraksiyonlu Destilasyon (Ayrımsal Destilasyon)
DENEY 6	Vakum Destilasyonu (Düşük Basınç Altında Destilasyon)
DENEY 7	Su Buharı Destilasyonu
DENEY 8	Ekstraksiyon
DENEY 9	Süblimasyon
DENEY 10	Kromatografi
DENEY 11	Yapı Aydınlatılması I- Infrared (IR, Kırmızı Ötesi) Spektroskopisi
DENEY 12	Yapı Aydınlatılması II- Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi

ÖĞRENCİLERİN DİKKATİNE

- **Laboratuvar kazalarına ve zehirlenmelere ilişkin talimatı okuyunuz.**
- **Bir kaza anında derhal laboratuvar görevlisine başvurunuz.**
- **Su ve butan gazı musluklarını kullanılmadığı hallerde kapalı tutunuz.**
- **Zehirli maddelere kapalı ocakta çalışınız.**
- **Gaz çıkışı olan denemeleri kapalı ocakta yapınız.**
- **Eter, alkol gibi çözücülerle bek alevi yanında çalışmayınız.**
- **Laboratuvarı dikkatli, sessiz, düzenli ve temiz çalışınız.**
- **Lavaboları süzgeç kâğıdı v.s. atarak tıkamayınız.**
- **Aspiratörleri çalıştırarak laboratuvar havasını sürekli temiz tutunuz.**
- **Laboratuvar çalışmalarında gözlerinizi koruyunuz. Mümkünse gözlük takınız.**
- **İzin verilmeyen denemeleri yapmaya kalkışmayınız.**
- **Cam kesme, mantar delme ve geçirme işlemlerini bez kullanarak yapınız.**
- **Laboratuvar bitiminde masanızı temizleyiniz.**
- **Aletleri dikkatli kullanınız, temiz bırakınız.**
- **Laboratuvar bitiminde su ve gaz musluklarını kapatınız, elektrik fişlerini çekiniz.**
- **Asid ve baz ilavelerini dikkatli yapınız.**
- **Deneylerde belirtilmediği sürece derişik asid kullanmayınız.**
- **Kimyasal maddelerin tadına bakmaya kalkışmayınız.**
- **Zehirli ve yakıcı sıvıları ağız yoluyla çekmeyiniz.**
- **Isıtmaları dikkatli yapınız.**
- **Isıtma yapılan tüpün ağzını kendinize veya arkadaşınıza doğru tutmayınız.**
- **Reaktif şişelerinin ağzını açık bırakmayınız.**
- **Laboratuvara başlamadan önce denemelerin teori ve pratiğini iyice öğreniniz.**

LABORATUVAR KAZALARI VE İLK YARDIM

1. YANGINLAR

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

Yangın anında derhal itfaiyeye haber verilmelidir.

2. PATLAMALAR

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

3. KESİKLER

Kesik küçük ise, birkaç dakika sıkılarak kanatılır ve kesik içinde cam kalmamasına dikkat edilir, sonra hidrojen peroksitli su ile yıkanır ve kesik üzerine yara tozu konarak sarılır. Derin kesiklerde doktora başvurulur ve ilk yardım olarak, kan kaybını önlemek için kanayan yerin hemen üstü kuvvetlice sıkılır, fakat bu devamlı sıkma beş dakikayı geçmemelidir.

4. YANIKLAR

Yanıklar su ile yıkanmamalıdır. Hafif yanıklarda deri kabarmamıştır. Yanık önce alkolle yıkanmalı, sonra vazelin veya yanık merhemi sürülerek üstü açık bırakılmalıdır. Ağır yanıklarda,

ya da derinin kızardığı, parlaklaştığı yanıklarda geçikmeden taze hazırlanmış % 5 lik tannen çözeltisi veya % 1 lik sodyum bikarbonat çözeltisi sürölüp, hemen tıbbi yardım istenmelidir.

Asid Yanığı: Asidlerin ele dökülmesi veya yüze sıçraması durumunda bunların değdiği yer önce bol su ile, sonra doymuş bikarbonat çözeltisi ile yıkanır.

Alkali hidroksidlerin sıçradığı yer ise yine önce bol su ile, sonra % 1 lik asetik asid ile yıkanır.

Brom'un neden olduğu yanıklarda deri hemen su ile yıkanıp kurutulur. Sonra petrol eteri veya alkol ile yıkanır. Deri gliserin ile iyice ovulur. Birkaç dakika sonra gliserin giderilir ve yanık merhemi sürölür.

Sodyum (Na): Deri üzerindeki küçük sodyum parçacıkları uzaklaştırılır. Deri su ile iyice yıkandıktan sonra % 1'lik asetik asid (CH_3COOH) çözeltisi ile yıkanır. Kurutulur ve zeytin yağına batırılmış steril bez ile sarılır.

Fosfor: Deri su ile iyice yıkandıktan sonra % 1'lik gümüş nitrat (AgNO_3) çözeltisi ile sonra su ile yeniden yıkanır.

Organik bileşikler: Organik maddeler deriye bulaşmışsa, etil alkol veya aseton gibi bir çözücü ile, sonunda da sıcak su ve sabun ile yıkanmalıdır.

5. GÖZ KAZALARI

Hemen doktora başvurmak gerekir. Geçikme tehlikeli olabilir.

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

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

Brom (Br_2): Bol su ile iyice yıkandıktan sonra % 1'lik sodyum bikarbonat (NaHCO_3) çözeltisi ile yıkanır.

6. ZEHİRLENMELER

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

Asitler: Kireç suyu, magnezyum oksid bulamacı veya karbonat bol suyla içirilir. Daha sonra süt veya lapa verilir. Kusturma yapılmaz.

Bazlar: Sirkeli su, % 1'lik asetik asit, limon veya portakal suyu verilir. Bol su içirilerek bazın seyrelmeli sağlanır, sonra lapa veya süt verilir.

Siyanürler: % 1'lik sodyum tiyosülfat veya sodyum bikarbonatla bazikleştirilmiş % 0.025'lik potasyum permanganat çözeltisi verilir.

Alkoller: Önce kusturucu, sonra her 15 dakikada bir kahve verilir. Solunum güçleşmişse yapay solunum yapılır veya oksijen verilir.

Fenoller: Ağız alkolle çalkalanır ve biraz alkollü içki veya suda çırpılmış çiğ yumurta içirilir.

Benzen: Yutulmuşsa kusturucu verilir, sonra magnezyum sülfat veya sodyum sülfat tuzu içirilir. Solunumla alınmışsa açık havaya çıkartılır veya oksijen verilir ve mutlak dinlenme sağlanır.

Brom veya Klor: Solunumla çok az alınmışsa biraz kloroform koklatmak yeter, fazla miktarlar için oksijen verilir. Yutulmuşsa % 3'lük karbonat çözeltisi veya 10 g. magnezyum oksidin 150 mL sudaki süspansiyonu veya süt içirilir.

Formaldehid ve Formalin: Solunumla alınmışsa oksijen verilir ve dinlenmesi sağlanır. Deriye değmişse sabunlu su ile yıkanır. Yutulmuşsa bir kaşık karbonatlı su ve hemen arkasından süt verilir.

Fluorürler ve İnsektisitler: Kireç suyu veya % 2 lik kalsiyum klorür çözeltisi verilir ve sonra magnezyum veya sodyum sülfat tuzu içirilir.

Tahriş Edici Zehirler: Sb, As, Cu, Pb, Hg, Ag, Zn, diğer metaller ve tuzları, iyot, fosfor ve bazı bileşikleri) önce sabunlu su ve tuzlu su gibi bir kusturucu ile mide boşaltılır. Sonra süt veya lapa verilir. Bakır veya civa zehirlenmelerinde suda veya sütte çırpılmış yumurta akı içirilir. Gümüş bileşikleri ile zehirlenmede bol miktarda tuzlu su içirilir. İyot zehirlenmesinde un veya nişastanın sudaki bulamacı verilir. Fosfor zehirlenmesinden sonra kesinlikle yağlı bir yiyecek verilmez, magnezyum veya sodyum sülfat gibi bir müshil verilir.

Kimyasallar İçin Tehlike Uyarı İşaretleri

Risk Piktogramları (GHS Düzenlemeleri)			
Risk Kategorileri		Uyarı İbaresı	Risk Piktogramı
Patlayıcı		Tehlike Uyarı	
Alevlenir sıvılar		Tehlike Uyarı	
Oksitleyici sıvılar		Tehlike Uyarı	
Basınç altındaki gazlar, Sıkıştırılmış gazlar		Uyarı	
Cildi tahriş edici Metal aşındırıcı		Tehlike Uyarı	
Akut zehirlilik		Tehlike	
Akut zehirlilik Cildi tahriş edici		Uyarı Uyarı	
Karsinojenlik		Tehlike Uyarı	
Sucul çevre için zararlı		Uyarı	
Ozon tabakası için zararlı		Tehlike	Piktogram Yok

Her kimyasal reaktifin etiketinde çeşitli uyarı, risk ve önlem bilgileri bulunmaktadır. Kullanmadan önce, etiket dikkatle okunmalı, anlaşılmayan işaret ve ibareler laboratuvar sorumlusuna sorulmalıdır. Metanol için etiket örneği aşağıda verilmiştir.

2009 yılında yürürlüğü giren Global Uyum Sistemi –GHS (Global Harmonised System) gereği kimyasal maddelerin küresel uyum sistemi çerçevesinde standartlaştırılması sağlandı. CLP zaman çizelgesine göre AB ülkelerinde tüm kimyasal maddelerin sınıflandırılması ve etiketlenmesi 2010 yılı itibarı ile tamamen tüzüğe uygun hale getirilirken, müstahzarların uyumu 2015 yılına kadar devam edecektir.

Uyarı ibaresi

UN 1230

sample 1.06007.1000 31.12.10 11

LiChrosolv®
Reag. Ph Eur
Methanol
gradient grade for liquid chromatography
Méthanol
Alcole metilico
Metanol

Specification:
Purity (GC) ≥ 99.9 %
Residue on evaporation ≤ 2.0 mg%
Colour ≤ 0.02 Hazen
Density (d₂₀²⁰) 0.791 - 0.793 g/cm³
Boiling point 64 - 65 °C
Acidity ≤ 0.0002 mg%
Alkalinity ≤ 0.0002 mg%
Gradient grade (at 25 mm) ≤ 2.0 mAU
Gradient grade (at 254 nm) ≤ 1.0 mAU
Fluorescence (at 254 nm) ≤ 1.0 µg%
Fluorescence (at 254 nm) ≤ 0.3 µg%
Transmission (at 220 nm) ≥ 95 %
Transmission (at 225 nm) ≥ 92 %
Transmission (at 260 nm) ≥ 96 %
Absorbance (at 220 nm) ≤ 0.17
Filtered by 0.2 µm filter
Suitable for UPLC / UHPLC / Ultra HPLC / instruments

EC-No. 200-659-6
Merck KGaA
64271 Darmstadt, Germany
Tel. +49(0)6151 72-2440
www.merck-chemicals.com

Risk Piktogramları

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

Danger. Highly volatile liquid and vapour. Toxic if inhaled. Toxic in contact with skin. Toxic if swallowed. Causes damage to organs. Keep away from heat/spark/open flames/hot surfaces. - No smoking. Keep container tightly closed. Wear protective gloves/protective clothing/eye protection/face protection. IF exposed: Immediately call a POISON CENTER or doctor/physician.

Gefahr. Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar. Giftig bei Einatmen. Giftig bei Hautkontakt. Giftig bei Verschlucken. Schädigt die Organe. Von Hitze/Funkenvorfällen/Flammen/hot Oberflächen fernhalten. Nicht rauchen. Behälter dicht verschlossen halten. Schutzhandschuhe/Schutzkleidung/Augenschutz/Gesichtsschutz tragen. Bei Exposition: Sofort GIFTINFORMATIONSCENTRUM oder Arzt anrufen.

Danger. Liquide et vapeurs très inflammables. Toxique par inhalation. Toxique par contact cutané. Toxique en cas d'ingestion. Provoque des lésions aux organes. Tenir à l'écart de la chaleur/des étincelles/des flammes nues/surfaces chaudes. - Ne pas fumer. Maintenir le récipient fermé de manière étanche. Porter des gants de protection/des vêtements de protection/un équipement de protection des yeux/du visage. EN CAS d'exposition: Appeler immédiatement un CENTRE ANTIPOISON ou un médecin.

Peligro. Líquido y vapores fácilmente inflamables. Tóxico se inhaló. Tóxico en contacto con la piel. Tóxico se ingerido. Provoca daños en los órganos. Tener alejado de fuentes de calor/centelles/flamas descubiertas. - No fumar. Mantener el recipiente bien cerrado. Usar guantes de protección/vestimenta de protección/un equipo de protección facial. EN CASO DE EXPOSICIÓN: Contactar inmediatamente un CENTRO ANTIVENENOS o a un médico.

Peligro. Líquido y vapores muy inflamables. Tóxico en caso de inhalación. Tóxico en contacto con la piel. Tóxico en caso de ingestión. Provoca daños en los órganos. Manténgase alejado de fuentes de calor, chispas, flamas abiertas o superficies calientes. - No fumar. Mantener el envase cerrado herméticamente. Llevar guantes, prendas, gafas o máscara de protección. EN CASO DE EXPOSICIÓN: Llame inmediatamente a un CENTRO ANTIVENENOS o a un médico.

Perigo. Líquido e vapor facilmente inflamáveis. Tóxico por inalação. Tóxico em contacto com a pele. Tóxico por ingestão. Afeta os órgãos. Manter afastado do calor/fagulhas/chamas abertas/superfícies quentes. - Não fumar. Manter o recipiente bem fechado. Usar luvas de proteção/roupa de proteção/proteção ocular/proteção facial. EM CASO DE EXPOSIÇÃO: Contate imediatamente um CENTRO DE INFORMAÇÃO ANTIVENENOS ou um médico.

Gevaar. Licht ontvlambare vloeistof en damp. Giftig bij inademen. Giftig bij contact met de huid. Giftig bij inslikken. Veroorzaakt schade aan organen. Verreiden houden van warmte/vonken/open vuur/hete oppervlakken - niet roken. In goed gesloten verpakking bewaren. Beschut met handschoenen/ beschermende kleding/ooi-bescherming/gelaatsbescherming dragen, bij blootstelling: Onmiddellijk een vergiftigingscentrum of een arts raadplegen.

www.kimyaevi.org

2 LABORATUVAR GÜVENLİĞİ ve DEPOLAMA

Önemli GHS sembolleri (piktogramları)

TEHLİKE SEMBOLLERİ VE AÇIKLAMALARI

Yeni sembol	E (Explosive): Patlayıcı	Eski sembol
	Kıvılcım, ısınma, alev, vurma, çarpma ve sürtünmeye maruz kaldığında patlayabilir (R1-R3). Ateş, kıvılcım ve ısıdan uzak tutulmalıdır. Uygun mesafede durulmalı ve koruyucu giysi giyilmelidir.	
Yeni sembol	O (oxidative): Oksitleyici	Eski sembol
	Havasız ortamda bile alev alabilir veya yanabilirler (R7-R9). Yanabilir maddelerle karıştırıldıklarında patlayabilirler. Yanan maddelerle teması önlenmelidir. Ateş, kıvılcım ve ısıdan uzak tutulmalıdır. Uygun mesafede durulmalıdır ve koruyucu giysi giyilmelidir.	
Yeni sembol	T (Toxic): Zehirli T+ (Very Toxic): Çok zehirli	Eski sembol
	Zehirli (R23-R25) ve çok zehirlidirler (R26-R28). Ağız, deri ve solunum yolu ile zehirlenmelere yol açar. Vücut ile temas ettirilmemelidir. Kanseri riski taşırlar.	

Yeni sembol	F (Flammable): Yanıcı, parlayıcı F+ (Extremely Flammable): Aşırı yanıcı, parlayıcı	Eski sembol
	Yanıcı ve parlayıcıdır (R10-R12). Alevlenme noktası sıfır derecenin altı ve kaynama noktası maksimum 35 derece olan sıvılar. Ağız, deri ve solunum yolu ile zehirlenmelere yol açar. Vücut ile temas ettirilmemelidir. Ateş, kıvılcım ve ısıdan uzak tutulmalıdır.	

Yeni sembol	C (Corrosive) : Korozyif	Eski sembol
	Canlı dokuyu tahrip eden yada demiri aşındıran/paslandıran maddelerdir (R34, R35). Deriye ve göze hasar verirler. Gözleri ve deriyi korumak için özel önlemler alınmalı, koruyucu giysi giyilmeli ve buharı solunum yoluyla alınmamalıdır. Metallerden uzak tutulmalıdır.	

Yeni sembol	Xi (Irritant) : Tahriş edici, rahatsız edici Xn (Sensitising): hassasiyet yaratıcı	Eski sembol
	Deriye ve göze hasar verirler (R20–R22, R36–R38). Buharı solunmamalıdır. Vücut ile temas ettirilmemelidir. Gözleri ve deriyi korumak için özel önlemler almak gerekir. Koruyucu giysi giyilmelidir. Ozon tabakasına zarar verirler.	

Yeni sembol	N (Toxic to environment) : Ekotoksik	Eski sembol
	Sudaki ve doğadaki canlılara zarar verirler. Doğaya dökülmemeli ve salınmamalıdır.	

Yeni sembol	H (Healt effect) : Sağlık etkisi	
	İnsan sağlığında, kısa veya uzun dönemli hasar verebilirler (R40, R45-R47). Vücut/cilt ile temas ettirilmemeli, ağız yoluyla alınmamalı ve solunmamalıdır. Kanseri riski taşırlar.	

Yeni sembol	G (Gas) : Gaz	
	Basınç altında gaz içerir. Çıkan gaz soğuk olabilir. Isıtılırsa patlayabilir. Deriye ve göze temas ettirilmemelidir.	

Aşağıda etiketli 2,5 L'lik %37'lik dumanlı HCl asit şişesinin fotoğrafı görülmektedir.



DENEY 1

LİTERATÜR TARAMASI

1. LİTERATÜR TARAMASI NEDİR?

Literatür taraması; belirli bir araştırma konusu hakkında daha önce yapılmış bilimsel, akademik ve güvenilir çalışmaların sistemli biçimde bulunması, incelenmesi, karşılaştırılması, değerlendirilmesi ve akademik bir bütünlük içinde sunulması sürecidir. Bu süreç yalnızca okuma değil aynı zamanda anlama, yorumlama, sentezleme ve eleştirme aşamalarını da kapsar. Bilimsel araştırmalarda literatür taraması çalışmanın temelini oluşturur, araştırmacının konuya katkı sunabilmesini sağlar.

2. LİTERATÜR TARAMASININ AKADEMİK ÇALIŞMALARDAKİ ÖNEMİ

Literatür taraması yapılmadan başlanan bir çalışma bilimsel açıdan eksik kabul edilir. Bunun temel nedenleri aşağıda ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

2.1. Bilimsel Birikime Katkı Sağlar

Bilim, birikimlidir. Her çalışma önceki çalışmaların üzerine inşa edilir. Literatür taraması sayesinde araştırmacı:

- Daha önce hangi bilgilerin üretildiğini,
- Hangi sonuçlara ulaşıldığını,
- Hangi tartışmaların hâlâ devam ettiğini öğrenir.

2.2. Özgünlük ve Araştırma Boşluğu

Literatür taraması, çalışılmamış veya yeterince ele alınmamış alanları ortaya çıkarır. Bu alanlara araştırma boşluğu denir.

Araştırma boşluğu:

- Yeni bir yöntem,
- Farklı bir uygulama alanı,
- Eksik bırakılmış bir parametre olabilir.

Bu boşluklar, çalışmanın özgünlüğünü oluşturur.

2.3. Araştırma Sorusu ve Amacının Netleşmesi

Başlangıçta belirsiz olan bir konu, literatür taramasıyla birlikte daraltılır, netleştirilir, ölçülebilir hâle getirilir. Yanlış veya çok geniş bir araştırma sorusu, literatür taraması sayesinde erken aşamada fark edilir.

2.4. Yöntem Seçimine Rehberlik Eder

Önceki çalışmalarda hangi deneysel yöntemlerin kullanıldığı, hangi analiz tekniklerinin tercih edildiği, hangi yöntemlerin başarılı veya yetersiz kaldığı görülerek daha bilinçli yöntem seçimi yapılır.

2.5. Akademik Güvenilirlik ve Etik

Kaynaklara dayanmayan bilgiler bilimsel değildir, kişisel görüş olarak değerlendirilir. Literatür taraması, çalışmayı kanıta dayalı hâle getirir ve akademik etiğin temelini oluşturur.

3. LİTERATÜR TARAMASI TÜRLERİ

3.1. Genel Literatür Taraması

- Konuyla ilgili temel bilgilerin toplanması
- Lisans düzeyi için en yaygın tür
- Ders projeleri ve bitirme ödevlerinde kullanılır

3.2. Sistematik Literatür Taraması

- Önceden belirlenmiş kriterlere göre yapılır
- Belirli veri tabanları ve anahtar kelimeler kullanılır
- Daha çok yüksek lisans ve doktora düzeyinde kullanılır

3.3. Eleştirel Literatür Taraması

- Çalışmalar sadece özetlenmez
- Güçlü ve zayıf yönleri tartışılır
- Sonuçlar karşılaştırılır

Lisans düzeyinde eleştirel bakış açısı kazanmak oldukça önemlidir.

4. LİTERATÜR TARAMASI NASIL YAPILIR?

4.1. Araştırma Konusunun Netleştirilmesi

İyi bir konu açık, sınırlı, çalışılabilir olmalıdır.

Örnek:

- “Kimya”
- “Tekstil endüstrisinde kullanılan reaktif boyaların çevresel etkileri”

4.2. Anahtar Kelimelerin Belirlenmesi

Anahtar kelimeler:

- Konunun çekirdek kavramlarını temsil eder,
- Hem Türkçe hem İngilizce seçilmelidir.

Örnek:

- reaktif boya – reactive dye
- çevre dostu – eco-friendly
- atık su – wastewater

4.3. Akademik Veri Tabanlarında Tarama

Kullanılabilecek başlıca kaynaklar:

- Google Scholar
- YÖK Ulusal Tez Merkezi
- ScienceDirect
- SpringerLink
- DergiPark
- Web of Science

Tarama sırasında başlık, özet (abstract), anahtar kelimeler özellikle incelenmelidir.

4.4. Kaynakların Eleme ve Seçilmesi

Bulunan her kaynak kullanılmamalıdır.

Seçim kriterleri:

- Konuyla doğrudan ilişkili olması
- Güncel olması
- Hakemli dergide yayımlanmış olması
- Bilimsel yöntem içermesi

4.5. Kaynakların Okunması ve Analizi

Okuma sırasında şu sorulara cevap aranmalıdır:

- Çalışmanın amacı nedir?
- Hangi yöntem kullanılmıştır?
- Hangi sonuçlara ulaşılmıştır?
- Eksik yönleri nelerdir?

Bu aşama literatür taramasının en kritik bölümüdür.

4.6. Bilgilerin Sentezlenmesi

Literatür taraması:

- kaynak kaynak özetleme değildir.
- çalışmalar arasında ilişki kurulmalıdır.

Örnek ifade:

“X (2020) çalışmasında ... belirtilirken, Y (2022) bu yöntemin yetersiz kaldığını rapor etmiştir.”

5. KAYNAK GÖSTERME VE İNTİHAL

Kullanılan her bilgi mutlaka kaynak gösterilmelidir. Kaynak göstermemek intihal sayılır, akademik ceza gerektirir.

6. LİTERATÜR TARAMASININ YAZIM DİLİ

- Akademik ve nesnel olmalıdır
- Kişisel ifadelerden kaçınılmalıdır
- “Ben yaptım” yerine “çalışmada yapılmıştır” tercih edilir
- Açık, anlaşılır ve mantıklı bir akış izlenmelidir

7. GENEL DEĞERLENDİRME

Literatür taraması, bilimsel çalışmanın: başlangıç noktası, yol haritası, akademik dayanağıdır. Lisans düzeyinde bu becerinin kazanılması: akademik yazma yeteneğini geliştirir, ileri düzey çalışmalara sağlam temel oluşturur.

WEB OF SCIENCE’TA LİTERATÜR TARAMASI

1.Adım Adım Uygulama ve Örnekler

Web of Science, **Clarivate Analytics** tarafından sağlanan; yüksek etki faktörlü, hakemli, uluslararası akademik dergileri içeren **prestijli bir atıf indeksidir**.

WoS’ta yer alan çalışmalar:

- bilimsel kalite süzgecinden geçirilmiştir,
- atıf analizine uygundur,
- akademik çalışmalarda güvenilir kaynak kabul edilir.

Bu nedenle literatür taraması yaparken WoS kullanmak, çalışmanın akademik değerini doğrudan artırır.

2. Web of Science’a Giriş

1. Üniversite ağı veya uzaktan erişim ile
2. **Web of Science Core Collection** seçilerek giriş yapılır
3. Ana arama ekranı açılır

Literatür taraması için **mutlaka “Web of Science Core Collection”** seçilmelidir.

3. Temel Arama Mantığı (Basic Search)

WoS’ta en sık kullanılan alan **“Topic (TS)”** alanıdır.

Topic (TS) şunları tarar:

- Makale başlığı (Title)
- Özet (Abstract)
- Anahtar kelimeler (Keywords)

4. ÖRNEK ÜZERİNDEN LİTERATÜR TARAMASI

Örnek Konu:

“Tekstil endüstrisinde çevre dostu reaktif boyalar”

4.1. Anahtar Kelimelerin Belirlenmesi

Önce konu parçalanır:

- reaktif boya → *reactive dye*
- çevre dostu → *eco-friendly, environmentally friendly*
- tekstil → *textile*

4.2. Boolean Operatörleri ile Arama

WoS’ta gelişmiş tarama **Boolean operatörleri** ile yapılır:

- **AND** → daraltır
- **OR** → genişletir
- **NOT** → hariç tutar

Örnek Arama İfadesi:

TS = ("reactive dye*" AND textile* AND (eco-friendly OR "environmentally friendly"))

Bu arama: reaktif boyalarla ilgili, tekstil alanında, çevre dostu yaklaşımı içeren çalışmaları listeler.

5. Sonuçların Filtrelenmesi (Refine Results)

Arama yapıldıktan sonra sol panelde filtreleme yapılır.

5.1. Yayın Yılı (Timespan)

- Lisans çalışmaları için genellikle **son 5–10 yıl** seçilir

Örnek:

- 2015 - 2025

5.2. Doküman Türü (Document Types)

Seçilmesi önerilenler:

- Article
- Review

“Review” makaleler literatür taraması için **çok değerlidir**.

5.3. Araştırma Alanı (Research Areas)

Örnek:

- Chemistry
- Materials Science
- Environmental Sciences

Bu filtre, konuyla ilgisiz sonuçları eler.

5.4. Dergi Kalitesi (İsteğe Bağlı)

- Q1–Q2 dergiler tercih edilebilir
- Atıf sayısı yüksek çalışmalar önceliklendirilir

6. KAYNAKLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Her makale için şu bilgiler incelenmelidir:

- Araştırma amacı
- Kullanılan yöntem
- Elde edilen bulgular
- Çalışmanın sınırlılıkları

WoS'ta özellikle şu alanlar önemlidir:

- **Times Cited** (kaç kez atıf aldığı)
- **Abstract**
- **Keywords Plus**

7. ATIF ZİNCİRİ İLE DERİNLEŞME (Citation Analysis)

7.1. Geriye Dönük Tarama

Bir makalenin References bölümüne bakılarak önceki temel çalışmalar bulunur.

7.2. İleriye Dönük Tarama Times Cited

Bu bölümünden makaleyi kimlerin kullandığı görülür.

Bu yöntemle alanın temel çalışmaları, güncel eğilimleri tespit edilir.

8. ÖRNEK LİTERATÜR TARAMASI YAZIM PARAGRAFI (WoS Temelli)

Web of Science veri tabanında yapılan literatür taraması sonucunda, reaktif boyaların çevresel etkilerine yönelik çalışmaların son yıllarda yoğunlaştığı görülmüştür. Özellikle 2018 sonrası yayınlarda, düşük tuzlu ve çevre dostu reaktif boyama tekniklerinin atık su kirliliğini azalttığı rapor edilmiştir. X ve ark. (2019), konvansiyonel reaktif boyama süreçlerinde yüksek tuz kullanımının çevresel risk oluşturduğunu belirtirken, Y (2022) alternatif boyama sistemlerinin bu sorunu önemli ölçüde azalttığını ortaya koymuştur. Bu bulgular, çevre dostu reaktif boyaların geliştirilmesinin güncel ve önemli bir araştırma alanı olduğunu göstermektedir.

9. WEB OF SCIENCE KULLANMANIN AVANTAJLARI

- Yüksek kaliteli dergiler
- Güvenilir atıf verileri
- Akademik geçerliliği yüksek sonuçlar
- Literatür taraması için ideal “review” makaleler

10. SONUÇ

Web of Science'ta literatür taraması: sadece makale bulma değil, **bilimsel alanı haritalama** sürecidir. Doğru anahtar kelime, filtreleme ve atıf analizi ile yapılan WoS taraması: çalışmanın akademik seviyesini yükseltir, literatür bölümünü güçlü ve ikna edici hale getirir.

DENEY 2

KRİSTALLENDİRME (KATILARIN SAFLAŞTIRILMASI)

Bir reaksiyon sonucu elde edilen katı ürünler, çoğunlukla yan ürünler ve istenmeyen yabancı maddelerle birlikte bulunur. Maddenin yapısının aydınlatılabilmesi ve karakterizasyon çalışmalarının sağlıklı yürütülebilmesi için bu katının reaksiyon karışımından saf hâlde ayrılması gerekir. Bu işleme **izolasyon, ayırma** veya **saflaştırma** denir.

Oda sıcaklığında katı olan organik bileşikler genellikle **kristallendirme (kristalizasyon)** yöntemi ile saflaştırılır. Bu ayırma ve saflaştırma tekniği; kristallendirilecek katının uygun bir sıcak çözücü ya da çözücü karışımı içinde çözülmesini, çözünmeyen safsızlıkların çözeltiden süzme ile uzaklaştırılmasını, çözeltilinin uygun şekilde deriştirilmesini ve ardından sıcak çözeltilinin kendi hâlinde yavaşça soğutulmasını kapsar.

Katı maddelerin çözünürlüğü sıcaklık azaldıkça düştüğünden, çözelti soğutulduğunda çözünen madde çözeltiden ayrılarak kristal hâlinde çöker. Kristal oluşumu nispeten **yavaş ve seçici** gerçekleşiyorsa bu işlem *kristallendirme* olarak adlandırılır. Buna karşılık, katının çözeltiden **hızlı ve seçici olmayan** bir biçimde ayrılması durumunda işlem *çökeltme* olarak tanımlanır.

Kristallendirme bir **denge süreci** olup genellikle yüksek saflıkta katı ürün elde edilmesini sağlar. Sürecin başlangıcında küçük bir kristal çekirdeği oluşur ve bu çekirdek, moleküllerin düzenli biçimde katman katman eklenmesiyle büyür. Bu açıdan bakıldığında kristal, çözeltiden doğru molekülleri adeta seçerek yapısına alır. Çökeltme sürecinde ise kristal kafesi çok hızlı olduğundan, safsızlıklar kristal yapı içerisinde hapsolabilir.

Bu nedenle kristallendirme işlemi sırasında çözeltilinin **çok hızlı soğutulmasından kaçınılmalıdır**. Aynı zamanda sürecin gereğinden fazla yavaş ilerlemesi de istenmez. Kristal oluşumu için genellikle saniyeler ya da günler yerine, **on dakikadan birkaç saate kadar** olan zaman aralığı yeterlidir.

Kristallendirme sırasında yapılan başlıca iki hata şunlardır:

1. Çözeltilinin çok hızlı bir şekilde soğutulması,
2. Çözeltiye uygun olmayan bir çözücünün ani ve kontrolsüz biçimde ilave edilmesi.

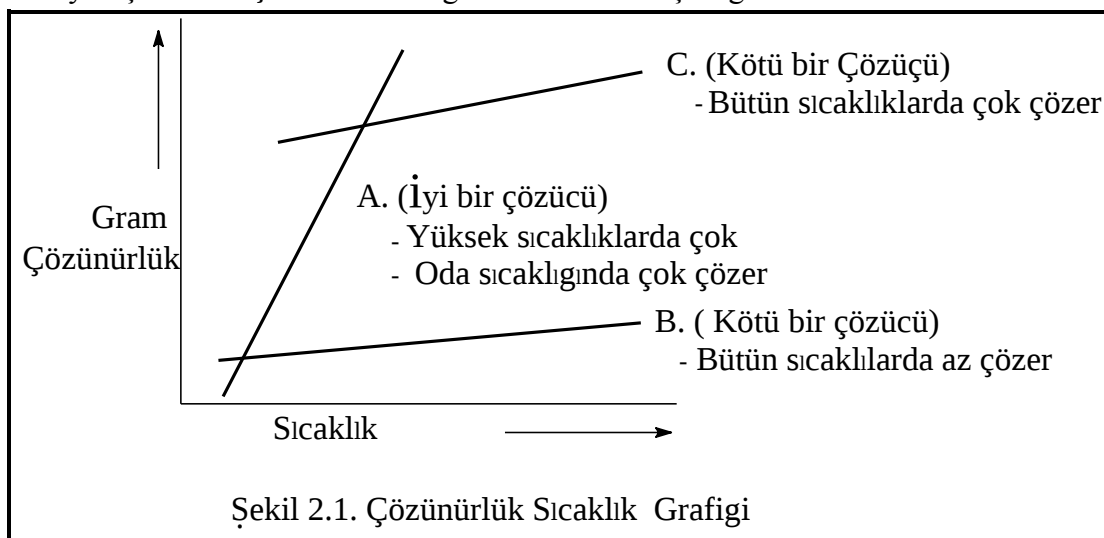
Bu teknikte başarılı ve saf kristaller elde edilebilmesi için söz konusu hatalara özellikle dikkat edilmelidir.

1. ÇÖZÜNÜRLÜK

Kristallendirmedeki birinci problem kristallendirilecek katının arzu edilen çözünürlük davranışı gösterdiği uygun bir çözücünün seçimidir. İdeal bir çözücü kristallendirilecek

Kristallendirmedeki birinci problem kristallendirilecek katının arzu edilen çözünürlük davranışı gösterdiği uygun bir çözücünün seçimidir. İdeal bir çözücü kristallendirilecek maddeyi oda sıcaklığında az çözmeli, kaynama noktası sıcaklığında çok çözmelidir. Çözünürlük eğrisi, (**Şekil 2.1A** çizgisi) görüldüğü gibi dik olmalıdır. Düşük eğimli bir eğrili (**Şekil 2.1B** çizgisi) çözücü ile gerçekleştirilen kristallendirmede, çözeltilinin sıcaklığı düşürüldüğünde önemli bir kristalizasyona neden olmaz. Çözücü kristallendirilecek maddeyi düşük sıcaklıkta ve yüksek sıcaklıkta da çok çözüyorsa (**Şekil 2.1C** çizgisi), uygun bir kristalizasyon çözücüsü olamaz. Kristallendirme işlemindeki temel problem kristallendirilecek katının kristallenmesi için dik bir

çözünürlük-sıcaklık eğrisi sağlayacak çözücü (veya çözücü karışımı) seçimidir. Yani, ideal bir kristalizasyon çözücüsü **Şekil 2.1A'da** gösterilen davranışı sağlamalıdır.



Organik bileşiklerin çözünürlüğü, hem çözücünün ve hem de çözülecek katının polaritelerinin bir fonksiyonudur. Genel kural; "benzer benzeri çözer" kuralıdır. Eğer katı çok polar ise, onu çözmek için polar bir çözücü, eğer katı apolar ise, apolar bir çözücü gereklidir. Genellikle hidrojen bağı oluşturabilen fonksiyonel gruplara sahip bileşikler (örneğin, -OH, -NH, -COOH, -CONH), benzen veya hekzan gibi hidrokarbon çözücülerinden ziyade su veya metanol gibi hidroksilik çözücülerde çok çözünecektir. Ancak, moleküldeki fonksiyonel grup molekülün çok çok küçük bir parçasını oluşturuyorsa bu çözünürlük davranışı tersine döner. Örneğin, dodesil alkol ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{OH}$) suda neredeyse hiç çözünmez. Onun, oniki karbonlu zinciri bir alkolden ziyade bir hidrokarbon gibi davranmasına sebep olur. Tablo 2.1'deki liste organik fonksiyonel grupların yaklaşık olarak polarite azalma sırasını vermektedir.

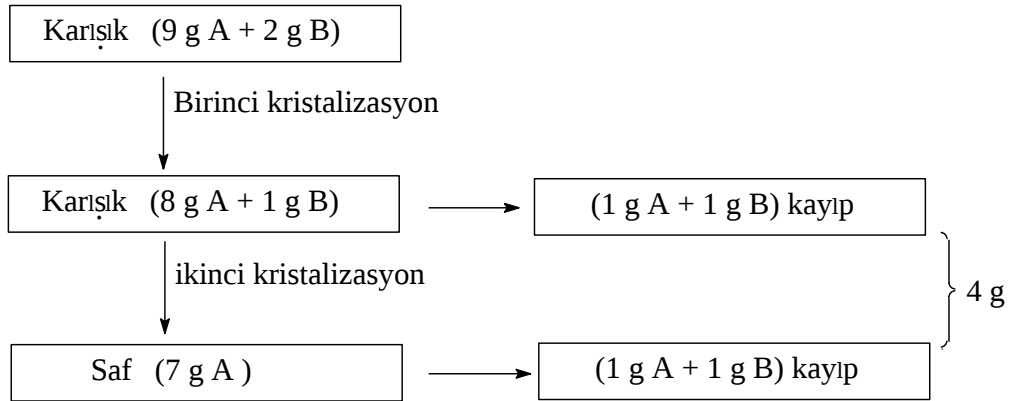
Tablo 2.1. Organik fonksiyonel grupların yaklaşık olarak polarite azalma sırasını

Polaritedeki Azalma (Yaklaşık)	H_2O	Su
	RCOOH	Organik asitler (Asetik asit)
	RCONH_2	Amitler (<i>N,N</i> -Dimetilformait)
	ROH	Alkoller (Metanol, Etanol)
	RNH_2	Aminler (Trimetilamin, Pridin)
	RCOR	Aldehitler, Ketonlar (Aseton)
	RCOOR	Esterler (Etil asetat)
	RX	Alkil halojenürler ($\text{CH}_2\text{Cl}_2 > \text{CHCl}_3 > \text{CCl}_4$)
	ROR	Eterler (Dietil eter)
	ArH	Aromatikler (benzen, Toluen)
	RH	Alkanlar (Hekzan, Petrol Eter)

Kristal örgüsünün kararlılığı da çözünürlüğü etkiler. Çoğu zaman, diğer şeyler eşit olduğunda, daha yüksek erime noktasına sahip (daha kararlı kristalli) olan bileşik daha az çözülebilir. Örneğin *p*-nitrobenzoik asit (e.n. 242 °C) belirli bir miktarda alkolde orto- (e.n. 147 °C) ve meta- (e.n. 141 °C) izomerlerden on kat daha az çözünür.

2. KRİSTALİZASYON TEORİSİ

Başarılı bir kristallendirme, çözücü seçimine bağlıdır. Kristallendirme çözücüsünde kristallendirilecek maddenin soğukta veya oda sıcaklığında az, sıcak ise çok çözülmesi gerekir. Bir başka ifadeyle, maddenin aynı çözücünde soğukta ve sıcaktaki çözünürlüğü arasındaki fark ne kadar fazla ise kristallendirme işlemi o denli başarılı olur. Doğal olarak, bir madde içerisinde safsızlıklar sıcak ve soğuk çözücünde aynı çözünürlüğe sahipse, kristalizasyon yoluyla etkili bir saflaştırma kolayca sağlanamaz. Kristallendirilecek katı, ve içerdiği safsızlık benzer çözünürlüğe sahip ve fakat toplam madde içindeki safsızlık oranı küçük ise kristalizasyonla saflaştırılabilir. Sıcak çözelti soğutulduğunda arzu edilen madde kristallenecek fakat safsızlık (karışımdaki oranı az olduğu için) çözeltide kalacaktır. Örneğin, A maddesi ve safsızlık B'nin her ikisinin her hangi bir çözücündeki çözünürlüğünün 20 °C de 1 g/100 mL ve 100 °C'de 10 g/100 mL olduğu bir durumda düşünelim. Safsızlık içeren bir A katısı, bu örnek için bileşimi 9 gram A ve 2 gram safsızlık B olarak verilmiştir. 20 °C'de bu karışım 100 mL çözücünde çözünmeyecektir. Ancak çözelti 100 °C'ye ısıtılırsa 11 gram katının tamamı çözünür. Çünkü solvent bu sıcaklıkta 10 g A ve 10 g B maddesi çözme kapasitesine sahiptir. Sıcak çözelti daha sonra 20 °C'ye soğutulduğunda, her bir çözünenden sadece 1 g çözelti içinde çözünmüş halde kalır (1 g A ve 1 g B= 2 g bırakarak), yani, oluşan kristaller 1 g B ve 8 g A'dan ibarettir. Bu kristalizasyon şekil 2.2'de temsili olarak görülmektedir.



Şekil 2.2. Bir karışımın kristalizasyonla saflaştırılması

Kristalizasyondan sonra geride kalan çözelti ana çözelti olarak adlandırılır. Şimdi işlem 100 mL taze çözücü ile muamele edilerek tekrarlanırsa 7 g A kristal halinde tekrar kristalize olur ve 1 g A ile 1 g B çözeltide kalır. Bu işlemlerin sonucu olarak 7 g saf A elde edilir. Fakat 4 g madde kaybı olur. Yine, bu ikinci kristalizasyon adımı şekil 2.2 'de gösterilmiştir. Bu sonuç kristalizasyonun önemli bir yönünü göstermektedir ki bu da madde kaybıdır. Bu kaybı önlemek için hiçbir şey yapılamaz. Kristallendirmenin başarılı olabilmesi için bir miktar A safsızlık B ile ayrılmalıdır. Tabii ki, safsızlık B çözücünde A'dan daha fazla çözünür olsaydı, kayıplar azalacaktır. Başlangıçtaki karışımda safsızlık daha küçük miktarda olsaydı kayıplar daha az olacaktır.

Yukarıdaki örnekte, kristallendirilen karışımda A safsızlık B'den çok daha fazla miktarda mevcut olduğu için kristallendirme başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Eğer başlangıçtaki karışım %50 A ve %50 B'nin bir karışımı olsaydı, bu çözücü ile ayrılması başarılamazdı. Böyle

durumlarda, eğer karışımdaki safsızlık miktarı küçük ise kristalizasyon başarılı olabilir. Karışımdaki safsızlık miktarı arttıkça kristellendirmedeki kayıp miktarı da artar. Herhangi bir çözücünde, benzer çözünürlük davranışı gösteren iki farklı madde, bir karışımda eşit miktarlarda bulunuyorsa, bu çözücünden kristallendirme ile ayıramazlar. Ancak, mevcut bileşenlerin çözünürlük davranışları eşit miktarlarda değilse, bir ayırma veya saflaştırma çoğunlukla mümkündür.

3. ÇÖZÜCÜ SEÇİMİ

Kristallendirilecek maddeyi, soğukta az fakat ısıtıldığında çok çözen bir çözücü kristalizasyon için iyi bir çözücüdür. Ama işin gerçeği, biraz daha karmaşıktır.

Kristalizasyon için uygun bir çözücü arayan birisi çoğunlukla, değişik çözücüler ve kristallendirilecek maddenin çok küçük miktarları ile küçük deney tüplerinde denemeler yaparak en uygun çözücüyü seçer. Seçilen çözücünde safsızlıkların çok az çözünmesi veya çok fazla çözünmesi maddenin saflaştırılması açısından daha uygundur. Çözücünde madde güzel kristaller oluşturmalı, oluşan kristallerden kolayca uzaklaştırılabilmesi için çözücünün düşük kaynama noktasına sahip olması tercih edilir. Ayrıca çözücü seçiminde göz önünde bulundurulması gereken diğer bir faktör de çözücünün maliyetidir.

Daha önceleri izole edilmiş veya sentezlenmiş bilinen bileşikler ile bir kristalizasyon yapılıyorsa, kaynaklardan bunların çözücüleri belirlenebilir. Bu gibi durumlarda, kullanılmış çözücüyü belirlemek için kimya literatürleri araştırılabilir. Kristalizasyon işleminde dikkat edilmesi gereken bir nokta da çözücünün kaynama noktasının kristallendirilecek maddenin erime noktasından daha yüksek olmamasıdır. Eğer çözücünün kaynama noktası çok yüksekse, katı çözücünde çözünmeden eriyebilir. Böyle bir durumda, katı yağa döner. Çözücünde çözünmeden sıvı oluşturmak üzere katı eridiğinde yağ oluşur. Kristalizasyon içeriği soğutulduğunda, sıvı kristallenmez, süper soğumuş bir sıvı ya da yağ olarak kalır. Sıcaklık yeteri kadar düşürülürse, bu tür bir yağ katılaştırılabilir fakat kristal oluşturmaz. Katı hale geçen yağ, amorf bir katı veya sertleştirilmiş kitledir. Maddenin saflaşmasını sağlamaz. Laboratuvarında, kristallendirme işlemi sırasında oluşabilecek yağlanmalar ile başa çıkmak çok zordur. Onları, dikkatli bir soğutma ile kristal oluşturacak ümidiyle yeniden çözmeye çalışırız. Bu işlemler çok zaman alıcı ve sıkıcıdır.

Doğru kristalizasyon çözücüsü seçimi için ilave bir kriter de çözücünün uçuculuğudur. Düşük kaynama noktalı bir çözücü kristallerden çok güçlükle çekmezsizin buharlaşma ile uzaklaştırılabilir. Yüksek kaynama noktalı bir çözücüyü (örneğin, dimetil sülfoksit (DMSO)) vakum altında ısıtmaksızın kristallerden uzaklaştırmak çok zordur. Tablo 2.2'de en genel kristalizasyon çözücüleri listelenmiştir.

Tablo 2.2. En genel kristalizasyon çözücüler

	k.n. (°C)	d.n. (°C)	Su ile karışabilme özelliği	Yanma özelliği
Su	100	0	+	-
Metanol	65	-93.9	+	+
Etanol (%95)	78	-117.3	+	+
Ligroin	60-90	< 0	-	+
Benzen	80	5.4	-	+
Kloroform	61	-63.5	-	-
Asetik asit	118	11	+	+
Dioksan	101	11.8	+	+
Aseton	56	-95.35	+	+
Dietil eter	35	-116	Çok az	++
Petrol eteri	30-60	< 0	-	++
Diklormetan	41	-96.7	-	-
Karbon tetraklorür	77	-23	-	-

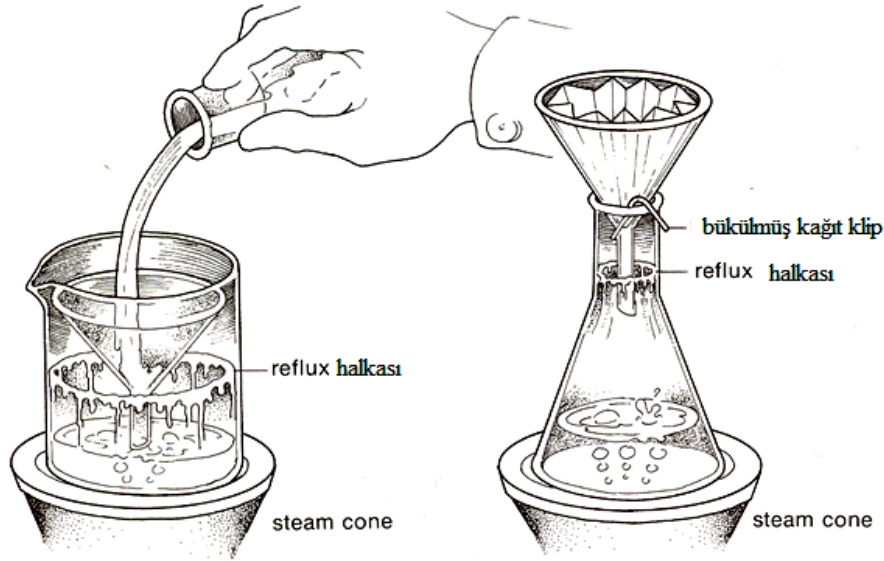
4. TEKNİK VE METOD

4.1. Kristallendirilecek katının çözülmesi: Kristalizasyondan sonra geride kalan çözeltide kalabilecek madde kayıplarını en aza indirmek için, katının çözünmüş olduğu kaynayan çözücünün (çözelti) buharlaştırılarak sıcak doymuş çözelti haline getirilmesi gerekir. Bu çözelti soğumaya terk edildiğinde, oluşabilecek maksimum miktarda, katı kristal olarak ele geçer. Bunu sağlayabilmek için, çözücü ayrı bir kapta kaynama noktasına kadar ısıtılır ve kristallendirilecek katı kaynayan çözücünün minimum miktarı ile çözülür. Bu işlem için gerektiğinde kullanılmak üzere, çözücü kaynatılarak erlenmayer gibi bir kap içersinde kaynar halde tutulması tavsiye edilir. Bu kap'dan küçük bir miktar (birkaç mililitre) çözücü kristallendirilecek katıyı içeren kap içerisine ilave edilir ve kaynayınca kadar ısıtılır. Eğer katı, çözücünün ilave edilen bu küçük bir bölümü içinde tamamen çözülürse, çok fazla kullanılmıştır, bu durumda çözücü kısmen buharlaştırılmıştır. Eğer katı, çözücünün ilave edilen bu küçük kısmı içinde çözülüyorsa, bir miktar daha kaynayan çözücü ilave edilir. Karışım tekrar kaynayınca kadar ısıtılır. Katı tamamen çözülürse daha fazla çözücü ilave edilmez. Eğer katı tamamen çözülmezse bu işlem katı tamamen çözülünceye kadar küçük miktarlar halinde çözücü ilavesi ile tekrarlanır. Sıkıcı olan bu işlemten kaçınmamak önemlidir. Çünkü ancak bu şekilde çözülmesi için katıya ilave edilecek minimum miktardaki çözücü miktarını belirleyebiliriz. Kristallendirme işleminde, belirli miktarda kaynayan çözücü üzerine kısımlar halinde kristallendirilecek madde asla ilave edilmemelidir. Bu yöntemle, çözelti oluştuğunda bu çözeltinin doymuş olup olmadığını söylemek mümkün değildir.

Bazen, kristallendirme yapan birisi küçük bir çözünmeyen kirliliklerin parçacık, toz parçaları ya da solvent sıcak kristalleşmeyen içinde çözülmez olan kağıt lifleri içeren bir saf katı karşılaşır. Bazen, kristallendirme yapan birisi işlem sırasında sıcak kristalizasyon çözücüsü içinde çözülmeyen küçük katı partiküller halinde toz parçaları ya da kağıt lifleri gibi katı kirlilik parçacıkları ile karşılaşabilir. Bu küçük parçacıkları çözmek için daha fazla sıcak çözücü ilave etmeye kalkışmak sıkça yapılan yaygın bir hatadır. Bu gibi durumlarda, daha çok çözücü ilave

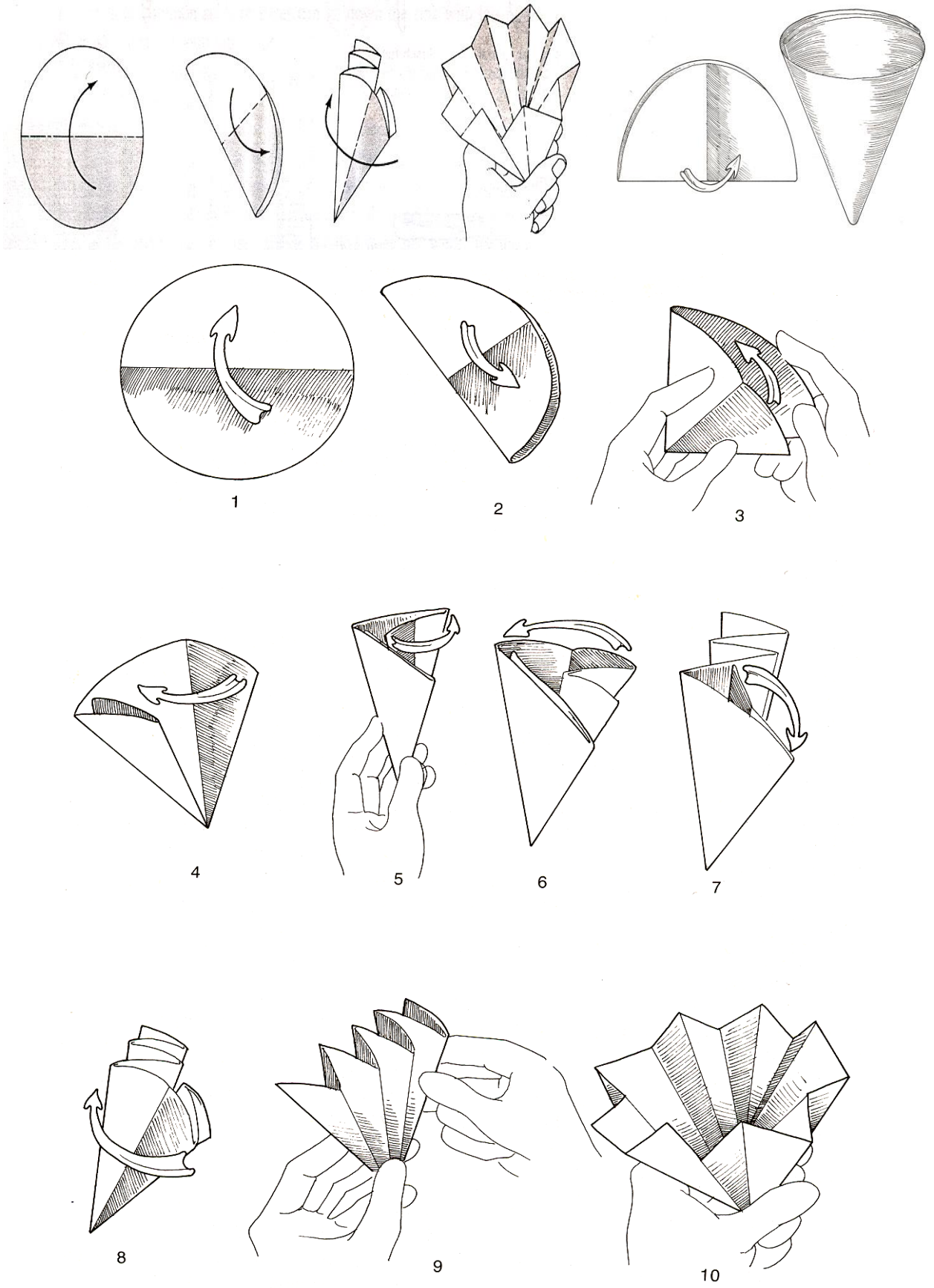
etmeme konusunda dikkatli olunmalıdır. Bütün katıyı çözmek için katıya çözücü ilave etmektense daha az çözücü ilave etmek muhtemelen daha iyidir. Çünkü daha çok çözücü ilavesi kristalizasyon verimini düşürür. Kristallendirilecek katı uygun şekilde çözülür, eğer gerekli ise (renkli safsızlık varsa) çözeltiye aktif kömür (hayvan kömürü) ilave edilir.

4.2. Filtrasyon (Süzme): Herhangi bir çözülmeyen madde kalırsa veya renkli safsızlıkları gidermek üzere aktif kömür kullanılmış ise sıcak çözelti (süzülür) filtre edilir. Süzme işlemi kırılmalı süzgeç kağıdı ve boyunsuz bir adi huni kullanılarak temiz bir erlende gerçekleştirilir. Bazen, sıcak derişik çözeltinin süzülmesi sırasında eğer çözücünün kaynama noktası düşükse (50 °C'den daha düşük kaynama noktalı), sıcak çözeltiye küçük bir miktar ekstra çözücü ilave edilmesi tavsiye edilir. Bu işlem süzme sırasında süzgeç kağıdı üzerinde kristal oluşumunu engellenmesini sağlar. Süzme işleminden sonra bu ilave çözücüü buharlaştırarak uzaklaştırmak gerekir. Süzme işlemi için boyunsuz adi huni kullanılır ve işlemden önce kaynayan çözücü ile ısıtılır. Şekil 2.3'de bir süzme hunisinin işlemden önce ön ısıtmaya nasıl tabii tutulacağı yönünde bazı yollar resmedilmiştir. Bu işlem huniyi bir behere koyup üzerine sıcak çözücü ilavesi ile yapılabilir. Alternatif bir işlem huniye kırılmalı süzgeç kağıdını yerleştirip sıcak çözücü ile sıcak bir yüzeye yerleştirilmiş bir erlen üzerinde yıkamaktır ki bu işlem kırılmalı süzgeç kağıdında oluşabilecek selüloz liflerini de uzaklaştırır. Bu adımdan sonra huni hızlı bir şekilde temiz sıcak bir erlen üzerine yerleştirilerek süzme işlemi gerçekleştirilir.

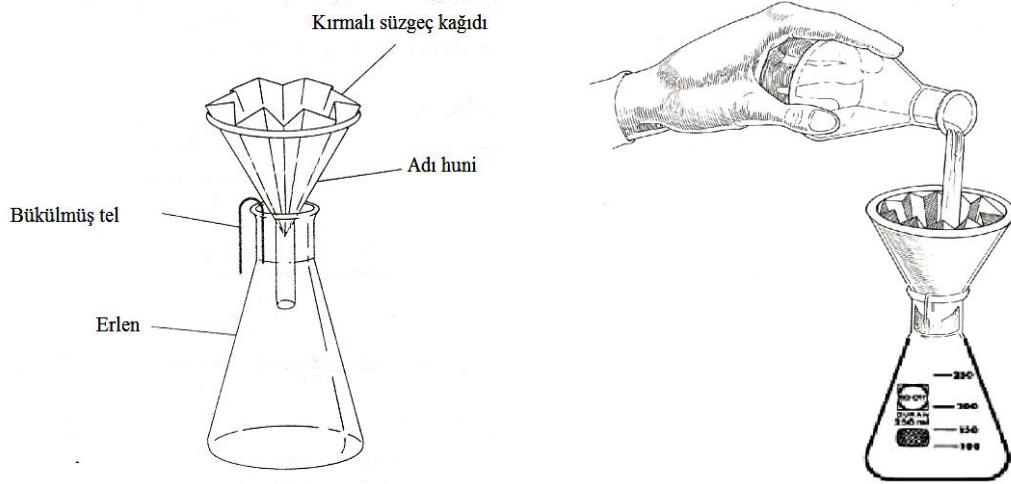


Şekil 2.3. Bir buhar konisinde ön ısıtma yöntemi

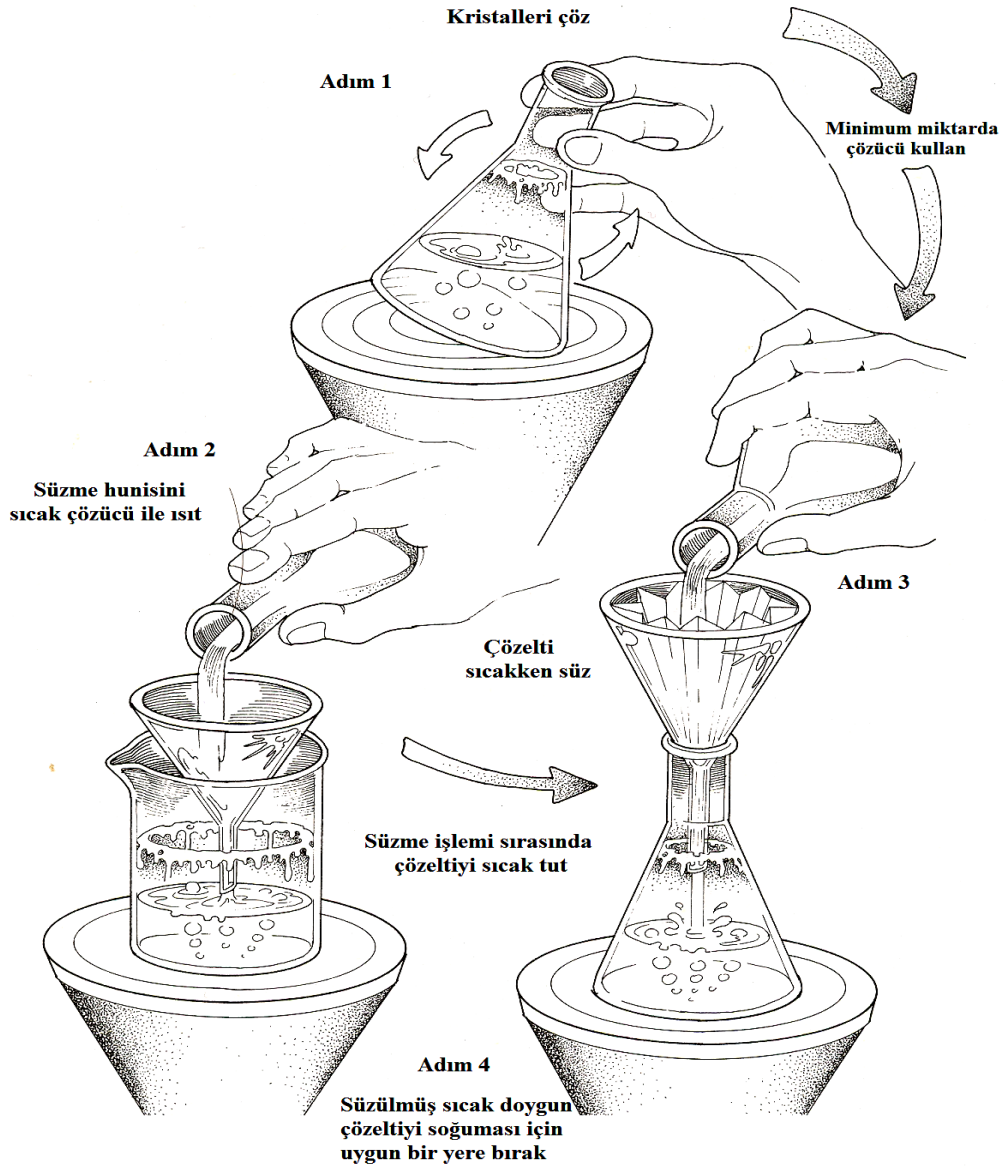
Süzme işlemi sırasında sıcak çözelti azar azar süzülür. Bu işlem sırasında hem süzülen çözelti ve hem de süzülmüş çözelti sıcak tutulmalıdır. Süzme sırasında filtratın ısıtılması çözü buharlarının huniye ulaşmasını sağlayarak çözeltinin süzgeç kağıdı üzerinde kristallenmesini önler. Kristallendirme işleminde düşük kaynama noktalı solvent kullanılıyorsa buharlaşma sonucu oluşacak çözücü kaybını önlemek için çözeltiye bir miktar ekstra çözücü ilave edilir. Süzme işlemi şekil 2.5'te resmedilmiştir.



Şekil 2.4. Kırmalı süzgeç kağıdı ve koni süzgeç kağıdı



Şekil 2.5. Sıcak çözeltinin süzülmesi için hazırlanmış sistem



Şekil 2.6. Süzme ve kristallendirme işlemi

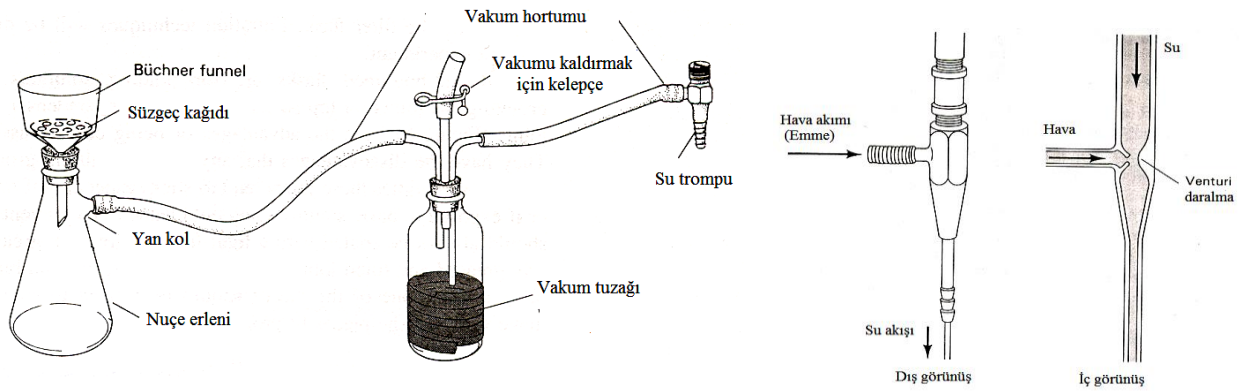
Süzme işlemi sırasında kristaller oluşmaya başlarsa, bu kristalleri çözmek için huniye bir miktar kaynayan çözücü ilave edilir. İşlem tamamlandığında, ilave edilen çözücü buharlaştırılır ve sıcak doygun çözelti erlenin ağzı kapatılarak kristaller oluşuncaya kadar kendi halinde bir kenara soğumaya bırakılır.

4.3. Kristallendirme: Kristallendirme işleminde bir beherden ziyade bir erlen kullanmak daima daha iyi bir fikirdir. Beher gibi geniş ağızlı kaplar kristalizasyon için uygun değildir. Erlenmayer gibi dar ağızlı kaplar kontaminasyonu ve buharlaşmayı önlerler. Eğer uzun süre bir kenarda bekletileceklerse kolaylıkla ağızları bir stopperle kapatılabilirler.

Çözelti soğutulduğunda kristaller oluşmaz ise, kristal oluşumunu başlatmak için çeşitli teknikler kullanılır. Bunlardan birincisi, çözeltinin bulunduğu erlenin iç cidarına bir cam çubuk (baget) ile sürtmektir. Yüksek frekanslı vibrasyon da bazen kristalizasyonu başlatabilir. Bazen çözeltiye daldırılan bir bagetin çözeltiden çıkarılarak kurutulması sonucu oluşabilecek katının çözeltiye ilavesi ya da aşırı kristali ilavesi bu işlemi başlatabilir.

İkinci bir teknik olarak, çözeltinin bir soğutma banyosu veya bir derin dondurucuda aşırı soğutulması kristalizasyonu başlatmak için kullanılabilir. Bu işlem katının çözünürlüğünü azaltır. Eğer orijinal maddeden varsa soğuk çözeltiye çok küçük bir kristal ilave edilerek kristal oluşumu sağlanabilir. Bu ilave edilen orijinal katı ya aşırı kristali denir.

4.4. Kristallerin izolasyonu (ayrılması): Oluşan kristaller cam süzgeçli hunilerden vakum filtrasyonu ile süzülürler. Kristaller az miktarda soğuk taze kristalizasyon çözücüsü ile yıkanır. Bu işlem kristaller yüzeyinde çözeltiden gelebilecek safsızlıkları uzaklaştırır. Kristalleri çözebileceği için bu işlemde asla sıcak çözücü kullanılmamalıdır. Süzülen kristaller kısa bir süre huni üzerinde bırakılır, böylece hava geçişi ile kristaller çözücüden büyük oranda kurtulurlar. Bu işlem sırasında huninin üzeri bir süzgeç kâğıdı ile kapatılarak havadan kristalleri kirletebilecek toz parçacıklarının kristalleri kirletebilme ihtimalinin önüne geçilir.



Şekil 2.7. Düşük basınçta süzme işlemi için düzenek ve Su trompunun detaylı görünüşü

4.5. Renk Giderme: Son derece renkli safsızlıkların küçük miktarları, orijinal kristalleşme çözeltisinin renkli görünmesine yol açabilir; bu renklilik aktif kömür(Norit olarak adlandırılır) kullanılarak renk giderme işlemi ile giderilebilir. Kristallendirilecek katı kristalizasyon çözücüsünün minimum miktarında çözünür çözünmez, kaynayan karışıma bir spatül ile küçük

bir miktar aktif kömür (Norit) ilave edilir. Aktif kömür renkli safsızlıkları adsorbe eder (yüzeyinde tutar). Eğer çok fazla aktif kömür kullanılırsa, safsızlıkları adsorbladığı gibi ürünü de adsorblar. Aktif kömür mümkün olduğunca az kullanılmalı, eğer renk tamamen giderilmemişse bir miktar daha ilave edilmelidir. Aktif kömür kaynayan çözeltiye ilave edilirken çözeltide taşma olabileceğinden dikkatli olunmalıdır. Kaynayan karışım beyaz veya mavi bant süzgeç kağıdı kullanılarak süzülür. Eğer işlemler sırasında aşırı çözücü kullanılmış ise çözelti doymuş hale gelinceye kadar buharlaştırılır ve daha sonra kristallenmesi için soğumaya terk edilir.

4.6. Kristallerin Kurutulması: Kristalleri kurutmanın en yaygın metodu, onları bir saat camı veya bir buharlaştırma kabına (petri kabı) yerleştirerek açık havada kurutmaya bırakmaktır. Bu yöntemin avantajlı tarafı ısı gerektirmemesi ve dolayısıyla erime ve bozunma tehlikesinin azaltılmasıdır. Ancak atmosferdeki nem kuvvetli higroskopik maddelerin hidrasyonuna sebep olabilir. Bu durum bu yöntemin dezavantajlı yönüdür. Bu tür maddeler açık havada kurutulamazlar. Bir higroskopik madde havadan nem çeken maddedir.

Kristalleri kurutmanın diğer bir metodu, üzerinde bir emici kağıt parçası içeren bir saat camında etüvde maddenin erime noktasının altında kurutmaya bırakmaktır. Bu yöntem basit olmasına rağmen, bazı olası zorluklar mümkündür. Hızlıca süblümleşebilen maddeler etüvde kurutulmamalıdır, çünkü onlar baharlaşıp yok olurlar. Etüvde kurutma işleminde etüvün sıcaklığının kristallerin erime noktasının üzerine çıkmamasına dikkat edilmelidir. Isıya maruz kaldıklarında bozulan maddeler asla etüvde kurutulmamalıdır. Laboratuarda aynı amaçla çalışan başkaları olabileceği için kesinlikle her kullandığınız madde ve malzeme başkalarınınkini ile karışmaması için etiketlenmelidir. Dolayısıyla kristaller etüve yerleştirilmeden önce etiketlenmelidir.

Üçüncü yöntem, ne ısı ve nede atmosfer nemine maruz kalmayı gerektirmeyen vakum desikatöründe kurutmadır. Vakum desikatöründe numune, desikatörün tabanına yerleştirilmiş kurutucu varlığında vakum altında kurutulur.

Not: Vakum uygulanmış bir desikatörün musluğu aniden açılmamalıdır. Bu durum basınç farkından dolayı içeriye hılı bir hava akımı girmesine neden olur ve kurumuş olan kristallerin desikatör içerisine saçılması ile sonuçlanır.

5. ÇÖZÜCÜ KARIŞIMLARI

Çoğu zaman belirli bir bileşik için istenen çözünürlük özelliklerine sahip tek bir çözücü bulunmaz. Bu türden maddelerin kristallendirilmesinde çözücü karışımları kullanılır. Kristallendirme işlemi yapan kişi ilk olarak katının çözündüğü ve ardından da ilk çözücü ile karışabilen katının nispeten çözünmediği ikinci bir çözücü seçer. Kristallendirilecek bileşik, çözünür olduğu kaynayan çözücünün minimum miktarında çözünür. Bunu takiben, ikinci sıcak çözücü kaynayan karışıma, karışım hafifçe bulanıncaya kadar damla damla ilave edilir. Bulutlanma çökmeye işaret eder. Bu noktada, bir miktar daha birinci çözücü ilave edilmelidir. Bu, bulanık çözeltinin berraklaştırılması için eklenmiştir. Bunu takiben çözelti değiştirilir ve kristallerin ayrılması için soğumaya bırakılır. En yaygın kullanılan çözücü karışımları aşağıda Tablo 1.3'te listelenmiştir. Benzen-ligroin ve metanol-su en yaygın çözücü karışımlarıdır.

Tablo 2.3. Kristallendirmede kullanılan yaygın çözücü karışımları

Metanol-Su	Dietil eter-Aseton
Etanol-Su	Dietil eter-Petrol eteri
Asetik asit-Su	Benzen-Ligroin
Aseton –Su	Diklormetan-Metanol
Dietil eter-Metanol	Dioksan-Su

Çözücü çifti ile kristalizasyonda, ikinci çözücünün aşırısını ilave etmemek ve çözeltiyi çok hızlı soğutmamak önemlidir. Bu olayların her ikisi de oluşacak katının yağlanmasına sebep olabilir. Yağlanma olur ise, çözelti yeniden ısıtılır ve ilk çözücünden bir miktar daha ilave edilir.

Genel olarak bir kristallendirme işlemindeki adımlar özetlenecek olursa;

Bir Kristallendirme İşlemindeki Adımlar

A. Çözme

1. Şekil 2.1 A'da grafiğinde gösterilen sıcaklık-çözünürlük karakteristiğine uygun bir çözücü bul. (Az miktarda madde kullanarak deneme yanılma yolu ile ya da bir kaynaktan yararlanarak)
2. Belirlediğin çözücüyu kaynama noktasına kadar ısıt.
3. Sıcak çözücü ile kristallendireceğin katıyı çöz.
4. Eğer gerekli ise aktif kömür ilave et.
5. Çözünmeyen safsızlıkları veya aktif kömürü uzaklaştırmak için, önceden ısıtılmış huni yardımıyla sıcak çözeltiyi süz. Eğer herhangi renklilik yoksa aktif kömürü ilave edilmez ya da hiç çözünmemiş parçacıklar yok ise, bu süzme işlemi atlanabilir.
6. Çözeltiyi soğumaya bırak.
7. Kristaller oluşmaz ise, B'dekileri uygula, kristaller oluşursa C'dekileri uygula.

B. Kristalizasyonu Başlatma

1. Bir baget ile erlenin iç cidarına sürtün. veya
2. Aşı kristali ilave edin. veya
3. Çözeltiyi buz-su banyosunda soğutun.

C. Kristalleri Çözücünden Ayırma

1. Kristalleri vakum filtrasyonu ile süz.
2. Kristalleri az miktarda soğuk çözücü ile yıka.
3. Kristaller kuruyana kadar emişe devam et.

D. Kurutma

1. Açık havada (Çeker ocakta) kurut, veya
2. Etüvde kurut, veya
3. Vakum desikatöründe kurut

Kristallendirme İşlemi ile İlgili Sorular

1. Aşağıdaki liste, suda çözünen bir organik A bileşiği için çözünürlük- sıcaklık verilerini göstermektedir.

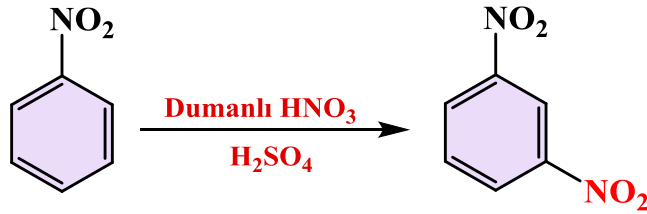
Sıcaklık (°C)	100 mL sudaki çözünürlük
0	1.5 g
20	3.0 g
40	6.5 g
60	11.0 g
80	17.0 g

- (a) Yukarıda tabloda verilen verileri kullanarak A'nın çözünürlük-sıcaklık grafiğini çiz.
- (b) Bir erlen içinde 0.5 g A ve 5 mL suyun karıştırıldığını ve 80 °C'ye ısıtıldığını varsay. Organik madde A'nın tamamı çözünür mü?
- (c) (b) de hazırlanan çözelti soğutulduğunda hangi sıcaklıkta A'nın kristalleri oluşmaya başlar?
- (d) (c) de ifade edilen soğutmanın 0 °C'ye kadar devam ettirildiğini varsay. Kaç gram A çözeltiden ayrılır? Cevabı nasıl bulduğunu açıkla.
2. Sıcak doygun çözelti Büchner hunisi kullanarak vakum filtrasyonu ile süzülseydi, ne olma ihtimali olurdu?
3. (a) Çözücünün donmadığını varsayarak, katı maddenin çözeltisi için aşırı soğuma etkileri göstermeyen sıcaklık-zaman karşılaştırmalı bir soğuma eğrisi çiz.
- (b) Çözeltisinin yeterince soğutulması sonunda kristaller verdiği biraz aşırı soğuma davranışı gösteren bir katının çözeltisi için yukarıdaki talimatları tekrarlayın.
4. Katı bir A maddesi suda 25 °C'de 1g/100 mL, 100 °C'de 10g/100 mL çözünürlüğe sahiptir. Elinizde, içinde safsızlık olarak B maddesini taşıyan A'nın 10 gramı bulunduğunu var sayalım.
- (a) 10 g A yanında 0.2 g B safsızlığı olduğunu var sayalım. B suda hiç çözünmüyorsa A maddesini nasıl saflaştırırsınız?
- (b) 10 g A yanında 0.2 g B safsızlığı olduğunu var sayalım. Eğer B maddesi A gibi benzer çözünürlüğe sahip olmuş olsaydı A'yı nasıl saflaştırırdınız? Bir kristalizasyonda A'yı tamamen saflaştırabilir misiniz?
- (c) 10 g A yanında 3 g B safsızlığı olduğunu var sayalım. Eğer B maddesi A gibi benzer çözünürlüğe sahip olmuş olsaydı A'yı nasıl saflaştırırdınız? Her defasında katıyı tamamen çözecek miktarda su kullan. Tek kristalizasyon işleminde A tamamen saflaşır mı? A maddesini tamamen saf halde elde etmek için kaç kristalizasyon işlemine gerek vardır? Kristalizasyon tamamlandığında ne kadar saf A maddesi ele geçer.

***m*-DİNİTROBENZEN SENTEZİ VE KRİSTALLENDİRİLMESİ**

Bu deneyin amacı, aromatik elektrofilik substitüsyon tepkimesi olan nitrasyon reaksiyonu kullanılarak nitrobenzenden *m*-dinitrobenzen sentezlemek ve elde edilen ürünü kristallendirme yöntemiyle saflaştırmaktır.

Nitro grubu (-NO₂), benzen halkası üzerinde güçlü elektron çekici ve meta yönlendirici bir gruptur. Bu nedenle nitrobenzenin nitrasyonu sonucunda ağırlıklı olarak ***m*-dinitrobenzen** oluşur. Reaksiyon, derişik sülfürik asit ortamında nitrik asidin oluşturduğu nitronyum iyonu (NO₂⁺) aracılığıyla gerçekleşir. Elde edilen ham ürün, kristallendirme yöntemiyle saflaştırılır.

Reaksiyon:**MA:** 123 g/mol (nitrobenzen)168 g/mol (*m*-dinitrobenzen)**d:** 1.196g/mL**EN:**

89-90 °C

Kimyasallar:

1. Nitrobenzen (1.913 g, 1.6 mL)

2. Derişik H₂SO₄ çözeltisi (3.5 mL)3. Dumanlı HNO₃ (2.5 mL)**Gerekli Malzemeler:** 50 mL yuvarlak dipli balon, geri soğutucu, su banyosu, beher, erlen, huni, süzgeç kağıdı, cam baget, buz banyosu**Denevin Yapılışı:**

1. 3.5 mL derişik sülfürik asit, 50 mL yuvarlak dipli balona konur ve buz banyosunda soğutulur.
2. Soğutma sırasında balona yavaşça 2.5 mL dumanlı nitrik asit eklenir.
3. Karışım soğuk tutulurken 1.913 g (1.6 mL) nitrobenzen damla damla ilave edilir.
4. Balon geri soğutucu altına alınarak su banyosunda yaklaşık 30 dakika ısıtılır.
5. Reaksiyon karışımı, içinde buz bulunan bir beher içine dikkatlice dökülür.
6. Oluşan katı ürün süzülür ve soğuk su ile yıkanır.
7. Ham ürün etanol kullanılarak kristallendirilir , kurutulur ve verim hesabı yapılır.

Güvenlik ve Dikkat Edilecek Hususlar!!!!

- Dumanlı nitrik asit ve derişik sülfürik asit aşındırıcı ve tehlikelidir.
- Deney mutlaka çeker ocak altında yapılmalıdır.
- Asit ilaveleri yavaş ve kontrollü yapılmalıdır.
- Eldiven, gözlük ve laboratuvar önlüğü kullanılmalıdır.

Atıkların Bertarafı!!

Asidik sulu atıklar uygun şekilde nötralize edildikten sonra ilgili atık kaplarına alınmalıdır. Organik atıklar organik atık bidonlarında toplanmalıdır.

Sorular:

1. NO_2^+ (nitronyum) iyonu nasıl oluşur?
2. Nitro grubunun aromatik halkada meta yönlendirici olmasının elektronik nedeni nedir?
3. Reaksiyon sıcaklığının kontrol edilmemesi durumunda ne tür yan ürünler oluşabilir?
4. Kristallendirme nedir, hangi amaçla uygulanır?
5. Kristallendirme çözeltisinde dikkat edilmesi gereken hususlar nelerdir?
6. Bu reaksiyonda dumanlı nitrik asit kullanılmasının nedeni nedir?

DENEY 3

BASİT DESTİLASYON (ADİ BASINÇTA DESTİLASYON)

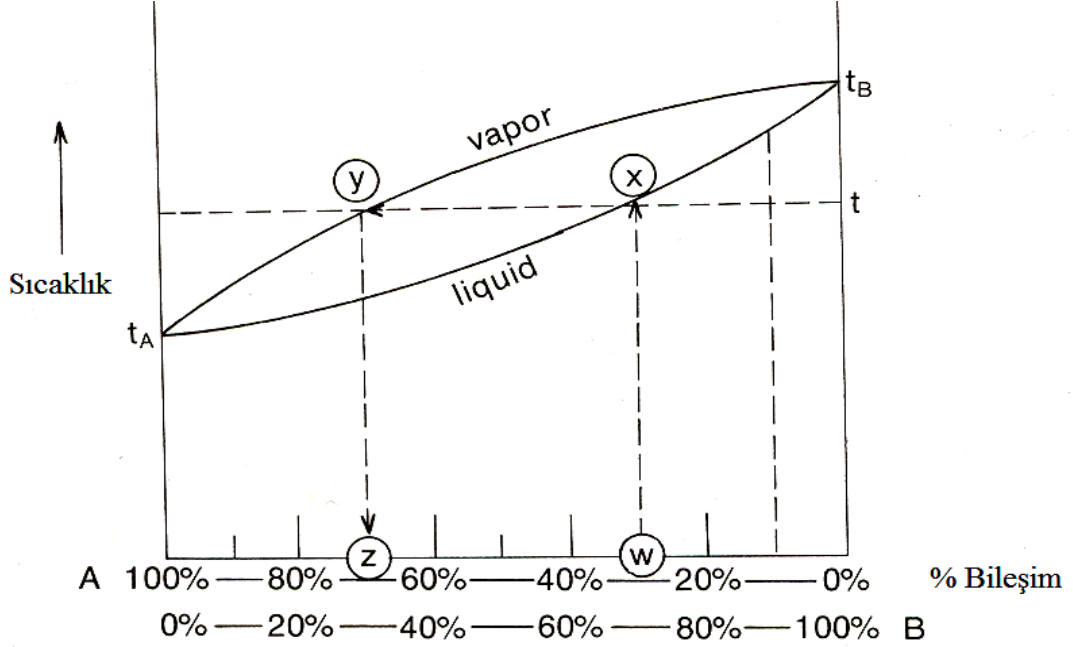
Destilasyon (damıtma), bir maddenin buharlaştırılması, buharın yoğunlaştırılması ve oluşan sıvının diğer bir kaptan toplanması işlemidir. Bu teknik karışımın bileşenleri farklı kaynama noktasına sahip olduğunda yararlıdır. Destilasyon tekniği sıvı karışımların saflaştırılması için temel bir yöntemdir. Dört temel destilasyon tekniği kimyagerler tarafından kullanılabilir. Bu destilasyon türleri **basit destilasyon, vakum destilasyonu (düşük basınçta destilasyon), fraksiyonlu destilasyon (ayırmsal destilasyon) ve su buharı destilasyonu** şeklindedir.

Saf bir sıvı destile edildiğinde, buhar destilasyon balonundan yükselerek termometre ile temas eder. Buhar oradan soğutucuya geçer, soğutucuda yoğunlaşan buhar toplama kabına geçer. Saf bir sıvının destilasyonu sırasında, sistemde hem sıvı ve hem de buhar mevcut olduğu sürece, termometrede gözlenen sıcaklık destilasyon boyunca sürekli sabit kalır (Şekil 3.2A'ya bakınız). Bir sıvı karışımı destile edilirken, genellikle sıcaklık sabit kalmayıp destilasyon boyunca artar. Bunun nedeni destilasyon sırasında sürekli olarak değişen buharın bileşimidir (Şekil 3.2B'ye bakınız). Bir sıvı karışımı için, ısıtılan çözelti ile dengede olan buharın bileşimi, çözeltinin kendi bileşiminden farklıdır. Bu, bir iki-bileşenli (A+B) sistemi için tipik sıvı-gaz ilişkisinin bir faz diyagramı olup Şekil 3.1' de gösterilmiştir.

Bu diyagram üzerinde, yatay çizgiler sabit sıcaklıkları temsil eder. Üst eğrisi buharın bileşimini, alt eğrisi ise sıvının bileşimini temsil eder. Şekil 3.1' de gösterildiği gibi, herhangi bir yatay çizgi t (sabit sıcaklık) için, eğrileri ile kesişim çizgisinin bu ısıda birbiri ile dengede olup, sıvı ve buhar bileşimleri sağlar. Diyagramda, t sıcaklığında, alt eğrisinin kesişme noktası x , w bileşimindeki sıvıya karşılık gelir. Bu sıvı buharlaştığında üst eğrinin kesişme noktası y bileşimindeki buharla karşılık gelen kendisi ile denge halinde olacak z bileşimli bir sıvıyı gösterir. Bileşim, A ve B'nin karışımdaki mol yüzdesi olarak verilir. Saf A, t_A sıcaklığında kaynar, sol tarafta temsil edilir. Saf B, t_B sıcaklığında kaynar, sağ tarafta temsil edilir. Hem saf A ve hem de saf B için, buhar ve sıvı eğri kaynama noktasında çakışır. Böylece, ayrı ayrı saf A veya saf B'nin her ikisi de sabit bir sıcaklıkta (t_A , veya t_B) destile olacaktır. Her iki durumda da hem buhar ve hem de sıvı aynı bileşime sahip olacaktır.

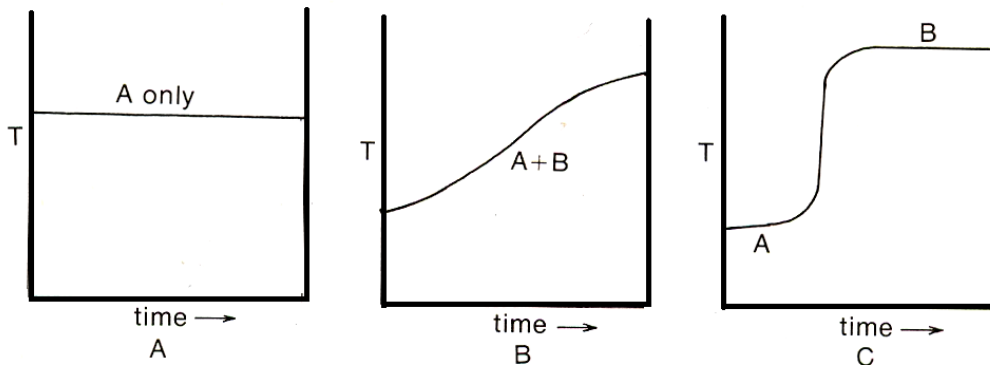
A ve B'nin w bileşimindeki bir karışımı ısıtıldığında aşağıdaki diyagramdaki davranışı gösterecektir. Sıvı karışımın sıcaklığı, karışımının kaynama noktasına ulaşana kadar artacaktır. Bu karışımının kaynama noktasında (t), w den x 'e olan xw hattına karşılık gelir. T sıcaklığında sıvı xy hattına karşılık gelen buharı oluşturmak için buharlaşmaya başlar. Buhar z 'ye karşılık gelen bileşime sahip olacaktır. Bir başka ifade ile, A ve B'nin bir karışımının destilasyonundan ilk elde edilecek buhar saf A'dan ibaret olmayacaktır. Buhar, orijinal karışıma göre A'ca daha zengin olacaktır, fakat destilasyonun başından itibaren hala yüksek kaynama noktalı bileşen B'nin önemli bir miktarını içerecektir. Bunun sonucunda da basit bir destilasyon yoluyla böyle bir karışımın tamamen ayrılması asla mümkün olmayacaktır. Bununla birlikte, iki durumda, oldukça saf bileşen olarak kabul edilebilir bir ayırma elde etmek mümkündür. Eğer karışımdaki A ve B'nin kaynama noktaları bir birine göre büyük miktarda (> 100) farklı ise destilasyonun

dikkatle yürütülmesi durumunda tek bir destilasyon işlemi ile A ve B'nin makul bir ayrımı sağlanabilir. İkinci durumda, A oldukça küçük bir miktarda ($< 10\%$) B içeriyorsa, makul bir ayırma başarılabilir. Bileşenlerin kaynama noktaları farkları büyük değilse ve bileşenler oldukça saf olarak ayrılmak isteniyorsa, **faksiyonlu destilasyon** işlemi yapmak gereklidir.



Şekil 3.1. İki bileşenli tipik bir sıvı karışımı için faz diyagramı

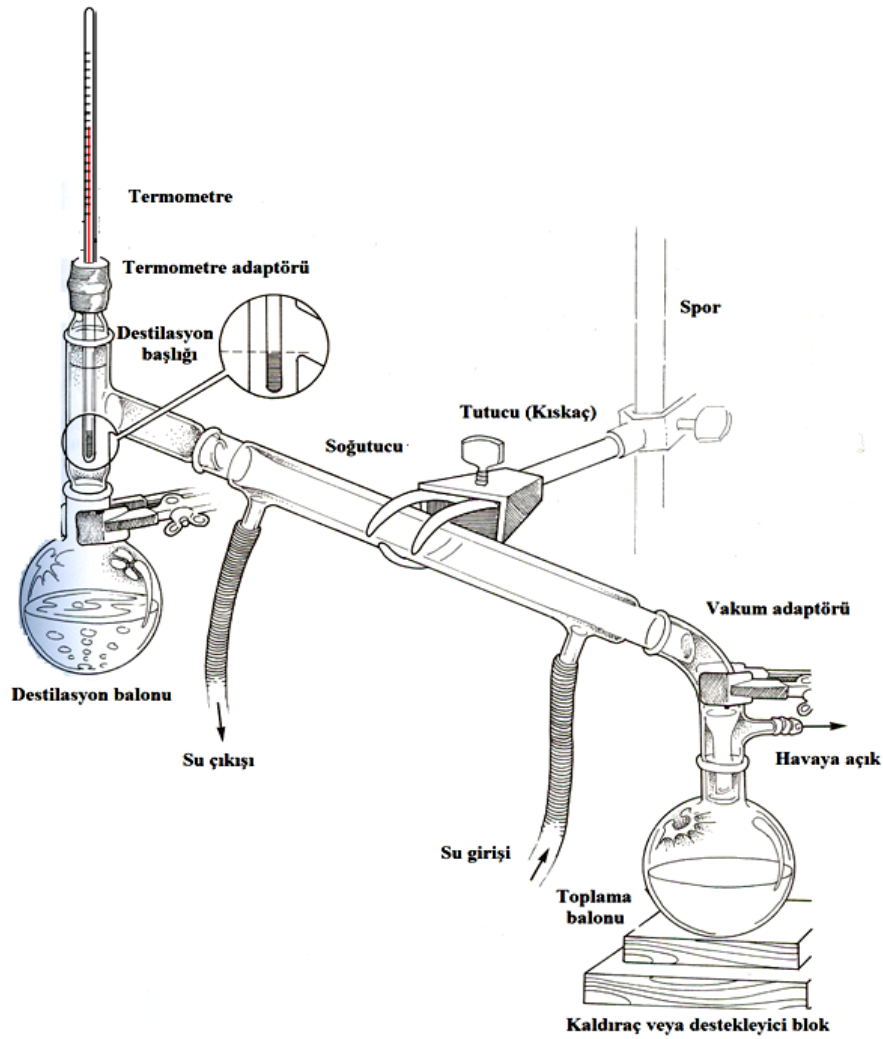
W bileşimindeki karışımdan buhar olarak ayrılırken, uçucu bileşen A başlangıçtaki çözeltiye göre daha zenginleşir. Böylece, destilasyon balonunda geride kalan karışımdaki az uçucu bileşen B maddenin bileşimi (grafikte saf B'ye doğru kayar, w sağa doğru hareket eder) daha zengin hale gelir. % 90 B içeren bir karışım (Şekil 3.1'de bulunan en sağdaki noktalı çizgi) w bileşimindeki karışımdan daha yüksek bir kaynama noktasına sahiptir. Bundan dolayı, destilasyon balonundaki sıvının sıcaklığı destilasyon boyunca artacaktır ve destilatın bileşimi değişecektir (Şekil 3.2B'de gösterildiği gibi).



Şekil 3.2. Basit destilasyon (damıtma) esnasında sıcaklık davranışının üç tipi:

A, nisbeten saf bir bileşen destile edilirken; **B**, benzer (kn'ları yakın) kaynama noktalarına sahip iki bileşenin bir karışımı destile edilirken; **C**, Kaynama noktaları farkı oldukça büyük olan iki bileşenin bir karışımı destile edilirken; A ve C de iyi bir ayırma başarılabilir.

Geniş bir kaynama noktası farkına sahip iki bileşenli bir karışım destile edilirken, ilk bileşen (düşük kaynama noktalı) destilleninceye kadar sıcaklık sabit kalır. Destilasyon sırasında eğer sıcaklık sabit kalıyorsa nispeten saf bir madde destillenir. İlk bileşen destillendikten sonra, buharın sıcaklığı yükselir ve yine sabit bir sıcaklıkta ikinci bileşen destillenir. Bu durum, Şekil 3.2C'de gösterilmiştir. Bu tipten destilasyonun tipik bir uygulaması, dietil eter (kn 36 °C) gibi bir çözücü ile birlikte arzu edilmeyen bileşen B'nin (kn 250 °C) bir miktar ile kirletilmiş asıl reaksiyon ürünü A (bp 140 °C), maddesinin bir reaksiyon karışımından ayrılması olabilir. Eter düşük sıcaklıkta kolayca uzaklaştırılabilir. Daha sonra termometrede sıcaklık A'nın kaynama noktasına yükselir ve saf A daha yüksek bir sıcaklıkta karışımdan ayrılır. Ayrı bir toplama kabında toplanır. Bileşen B daha sonra destile edilebilir, ama genellikle bir kalıntı olarak bırakılır, destile edilmez. Bu ayırma işlemi zor olmayacaktır ve basit destilasyonun avantajı için kullanılabilir bir durumu temsil edecektir.



Şekil 3.3. Basit destilasyon düzeneği

Basit destilasyon işlemi, bir sıvının atmosfer basıncı altında kaynatılması ve oluşan buharların bir soğutucu yardımı ile soğutularak yoğunlaştırılması esasına dayanır. Basit destilasyon, kaynama noktası çok yüksek olmayan ve kendi kaynama ısısında kararlı maddelerin destilasyonunda uygulanabilir. Örneğin hidrokarbonlar, alkoller, esterler, küçük moleküllü yağ asitleri, aminler bu yöntemle saflaştırılırlar.

Basit destillasyon, sıvıların uçucu olmayan katılardan ayrılmasında, özellikle yüksek saflıkta ürün gereksinimi olmayan durumlarda geniş ölçüde kullanılır. Bir reaksiyonun sıvı haldeki ürününün nispeten daha az orandaki yabancı maddelerden ayrılmasında basit destilasyon uygulanır. Ancak bu gibi durumlarda ürün ve safsızlık maddelerine ait buhar basınçları arasındaki büyük olması gerekir, aksi halde saflaştırma gerçekleştirilemez. Basit destilasyon ayrıca, organik bir çözücünün uçucu olmayan maddelerle oluşturduğu karışımlardan ayrılmasında da çok kullanılan bir uygulamadır.

Basit destilasyon için aşağıda gösterilen düzenek veya benzerleri kurulur. Düzenekte kullanılan tüm tutucuların iç kısımları mantar veya lastikli olmalı, tutucular fazla sıkıştırılmamalıdır. Düzenekler destillasyon balonundan başlamak üzere tek tek parçaların birleştirilmesi ve bağlantı yerlerinden kaçak yapmayacak şekilde yerleştirilir.

Basit destilasyonda dikkat edilecek noktalar şunlardır;

- Destillenecek sıvı destilasyon balonunun normal olarak yarısına kadar; ancak zorunlu hallerde en çok balon hacminin 2/3 ünden fazla olmamalıdır.
- Termometre oluşan buharla direkt temas edebilecek şekilde (yan çıkış kolunun yaklaşık 0,5 cm aşağısına gelecek şekilde) yerleştirilmelidir.
- Cam balon içine homojen kaynama sağlayabilmek için kaynama taşları konulmalıdır.
- Isıtma mümkün olduğunca yavaş ve muntazam olmalıdır (dakikada 2-3 damla verecek şekilde).
- Isıtma için bek alevi ısıtma mantosu veya bir ısıtma banyosu kullanılmalıdır. Bunzen beki kullanılıyorsa amyant tel kullanılmalıdır
- Soğutucuya su alt kısımdan girip üst kısımdan çıkmalıdır.
- 140-150 °C'dan yüksek kaynayan bir sıvını damıtılmasında soğutucudan su geçirmeye gerek yoktur. Düz bir boru soğutucu görevini yapabilir.
- Kolay nem kapan (higroskopik) sıvıların destilasyonunda toplama kabına CaCl_2 ' lü kurutma tüpü takılır.

Basit destilasyon işlemi için düzenek hazırlandıktan ve soğutucu suyu açıldıktan sonra, boynu destilasyon balonunun yan çıkış kolu altına kadar uzanan bir huni yardımıyla destillenecek sıvı balona dikkatlice aktarılır. Sıvı içine birkaç kaynama taşı konur ve termometre uygun şekilde yerleştirildikten sonra ısıtma bir bek ya da elektrikli ısıtıcı ile yapılarak destilasyon işlemine başlanır.

Termometrede okunan sıcaklık yaklaşık 1-2 °C'lık bir aralık içinde sabit kalıncaya kadar destillenen ilk kısım "**öncü**" olarak adlandırılır ve ayrı bir kaptan toplanır. Bu kabın değiştirilmesi ile asıl destilat bir başka toplama kabında toplanmalıdır. Destilasyonun sonuna doğru sıcaklık kaynama noktası aralık sınırını aşarak yükselmeye başlayınca toplama kabı yeniden değiştirilmeli ve "**artıcı**" olarak adlandırılan bu son destilat da ayrı olarak toplanmalıdır. Öncü ve artıcı adı verilen destilatlar da bir miktar asıl ürün yanında daha düşük ve daha yüksek kaynama noktalı bileşen (safsızlıklar) bulunabileceği unutulmamalıdır. Destilasyon sırasında termometre sürekli olarak kontrol edilmeli ve asıl madde 1-2 °C'lık sabit bir aralığında toplanmalıdır.

Basit destilasyon sırasında dikkat edilmesi gereken önemli bir nokta da destilasyon balonundaki sıvı sıcaklığının ısıtma sırasında kaynama noktası sıcaklığının bir hayli yukarısına çıkabilmesidir. Bu durumda "**aşırı ısınma**" olayı vuku bulur. Dengesiz bir hal olan aşırı ısınma sırasında ani ve şiddetli bir buhar çıkışı ile düzensiz bir kaynama gözlenir. Bu düzensiz kaynama olayına "**atma**" denir. Atma olayı sırasında destilasyon balonundaki destillenen sıvının sıcaklığı normal kaynama sıcaklığına döner. Tehlikeli durumlara yol açabilen aşırı ısınma ve atma olayına engel olmak için düzenli kaynamayı sağlamak üzere öncelikle destilasyon balonuna birkaç kaynama taşının ilavesi unutulmamalıdır.

tert-BÜTİL KLORÜR SENTEZİ	
Reaksiyon: tert-Bütıl alkol tert-Bütıl klorür	
MA: 74.12 g/mol	92.57 g/mol
KN: 82 °C	51 °C
Kimyasallar: 1. tert-Bütıl alkol 2. Der. HCl çözeltisi 3. Doymuş NaHCO₃ çözeltisi	
Gerekli Malzemeler: Basit destilasyon düzeneği, ayırma hunisi.	

Denevin Yapılışı:

1. 50 ml'lik bir ayırma hunisine 3 g tert-butil alkol ve 10 ml der. HCl çözeltisi ilave edilir.
2. Ağzı kapatılmamış ayırma hunisi yaklaşık bir dakika yavaşça döndürülür ve sonra kapağı kapatılıp ters çevrilir, musluğu açılarak aşırı basıncın dışarı çıkması sağlanır. Ara musluk açılarak 4 dak. çalkalanır.
3. Ayırma hunisi spor halkasına takılır ve faz ayrılması gözlenir. Alttaki sulu faz atılır ve organik faz 4 ml doymuş NaHCO_3 çözeltisi ilave edilerek çalkalanır. Aynı işlem tekrar yapıp alttaki faz atılır.
4. Üstteki faz tert-butil klorür fazı olup 3 ml saf su ile yıkanarak yine alttaki faz uzaklaştırılır ve üstteki faz basit destilasyon düzeneğine alınır.
5. Basit destilasyon düzeneğinde saflaştırma gerçekleştirilerek bileşiğin eldesi sağlanır. Verim hesabı yapılır.

Sorular:

1. Ayırma hunisi düzeneği hangi durumlarda kullanılır ve çalışma prensibi nasıldır?
2. NaHCO_3 'ın kullanılma sebebi nedir?
3. Basit destilasyon hangi tür karışımların saflaştırılmasında kullanılır?

DENEY 4

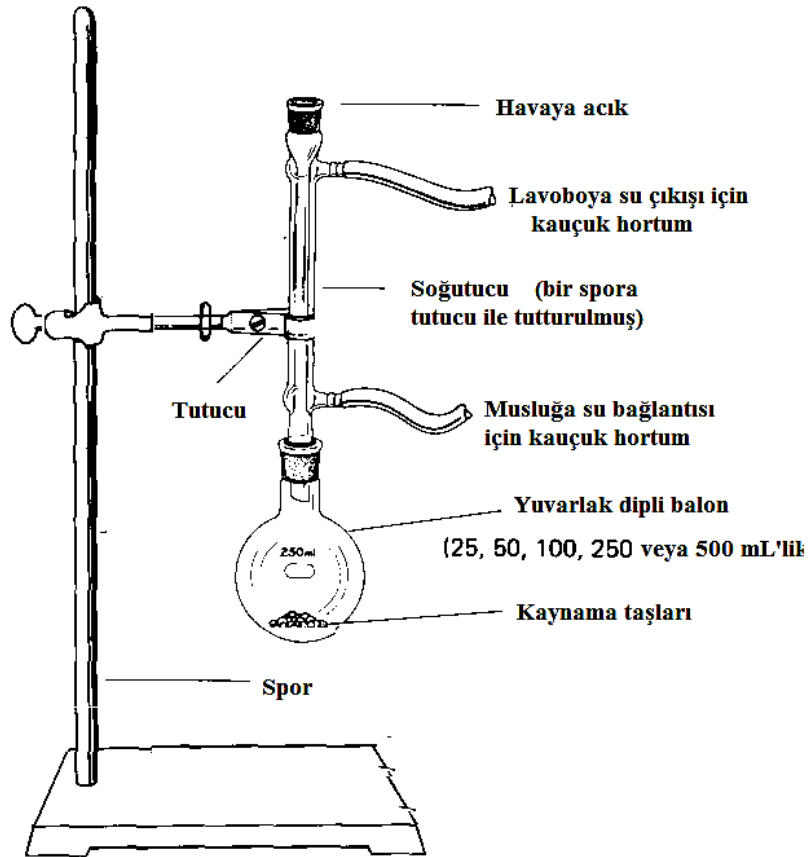
GERİ SOĞUTMA

Organik kimya laboratuvarında, çözücü veya sıvı hâlde bulunan karışımların ısıtılmasıyla yürütülen reaksiyonlarda çoğu zaman belirli ve yüksek sıcaklıklarda çalışılması gerekir. Bu tür işlemlerde, reaksiyon süresince çözücü ve uçucu bileşenlerin kaybolmaması büyük önem taşır.

Bu amaçla, reaksiyon karışımının kaynatılması sırasında oluşan buharların bir soğutucu yardımıyla yoğunlaştırılarak tekrar reaksiyon kabına geri döndürülmesi prensibine dayanan **geri soğutma (refluks)** yöntemi kullanılır. Böylece, madde ve çözücü kaybı olmaksızın reaksiyonun istenen sıcaklıkta ve sürede devam etmesi sağlanır. Geri soğutma işlemi için en basit düzenek, reaksiyon kabının ağzına dikey olarak bir geri soğutucu (kondansatör) takılması ve ısıtmanın bu soğutucu altında gerçekleştirilmesidir. Bu tür bir çalışma;

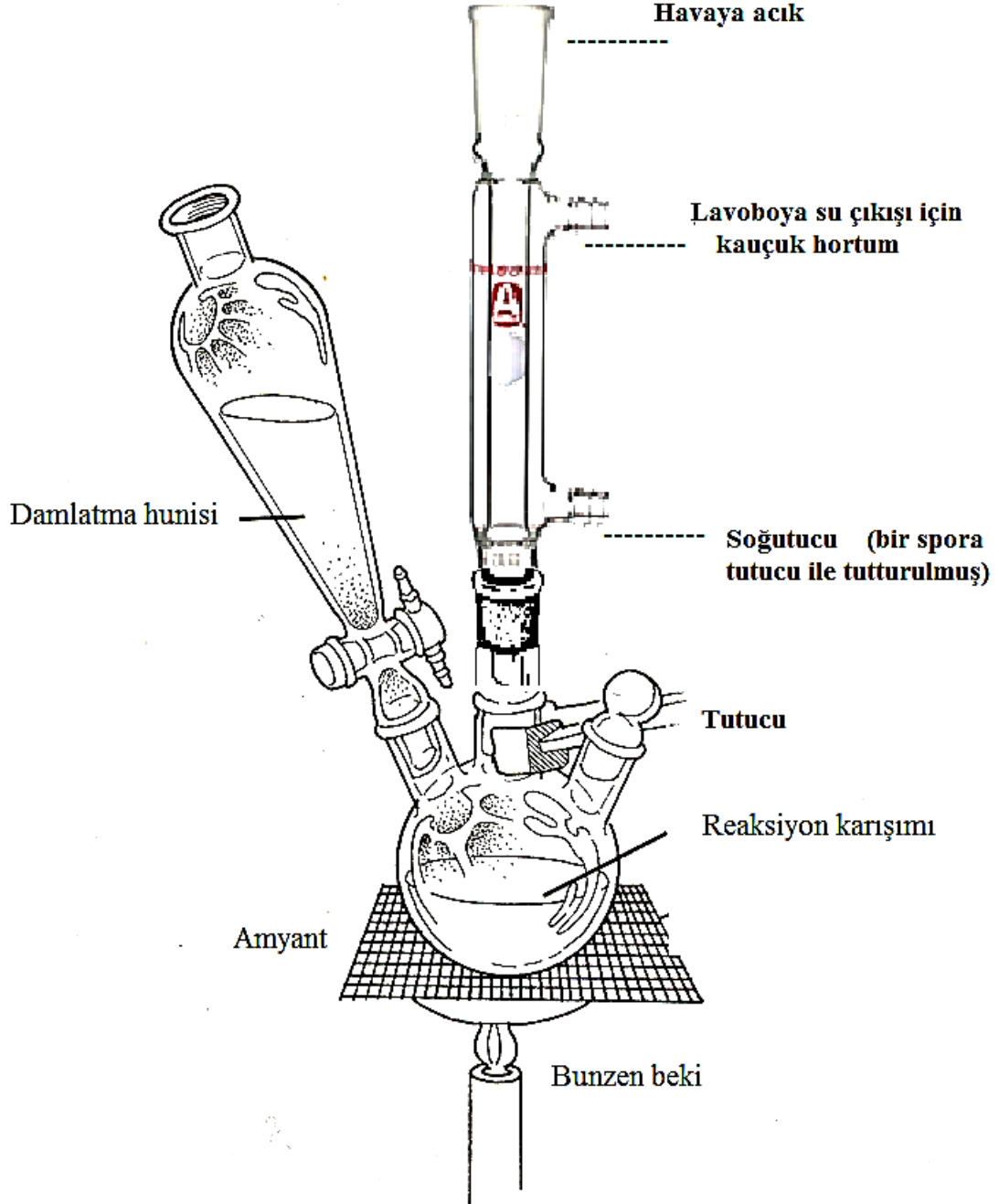
- Geri soğutucu altında ısıtma,
- Geri soğutucu altında kaynatma

olarak da adlandırılmakta olup, kısaca **geri soğutma (refluks)** terimiyle ifade edilir (Şekil 4.1).



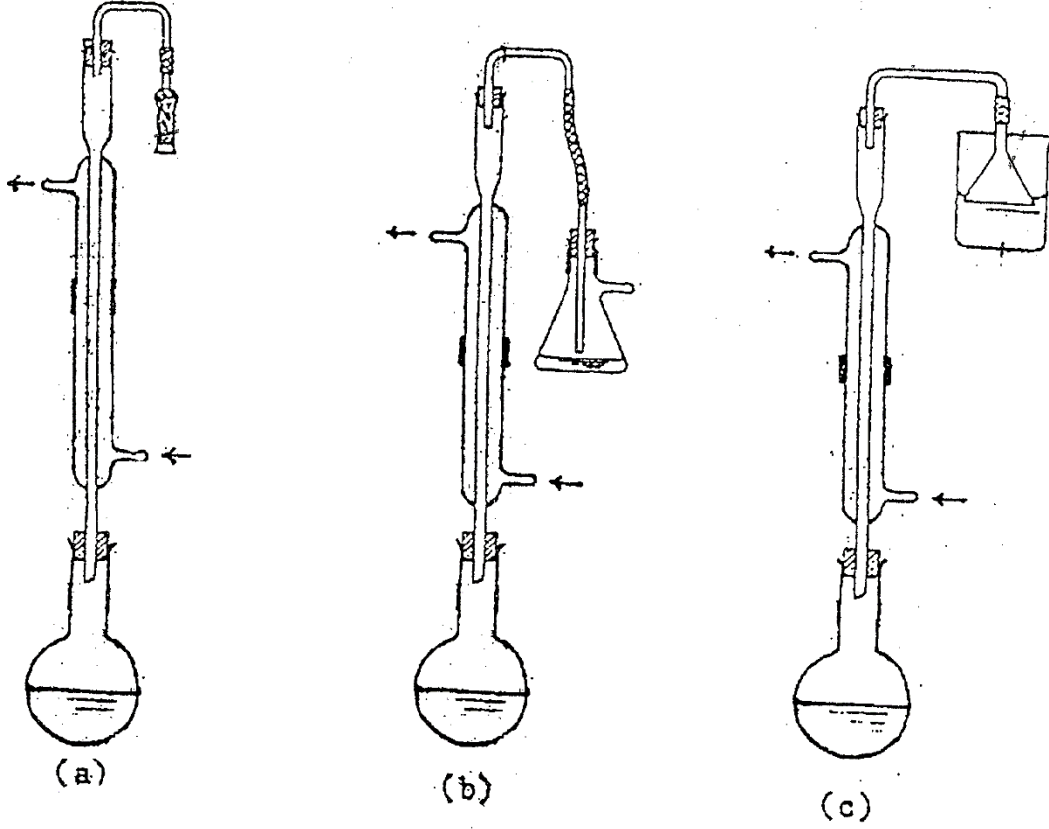
Şekil 4.1. Geri soğutma düzeneği

Geri soğutma işlemi sırasında reaksiyon balonundaki sıcaklık çözücünün kaynama noktasına yakın bir sıcaklıkta ve hemen hemen daima sabit kalır. Yukarıdaki şekilde geri soğutma düzeneği görülmektedir. Bazen geri soğutucu altında ısıtma işlemi sırasında aynı zamanda reaksiyon ortamına diğer bir reaktifin ilavesi gerekebilir. Bu gibi durumlarda reaksiyon, amaca uygun çok boyunlu balonlarda gerçekleştirilerek boyunlardan birine geri soğutucu, diğerine de bir damlatma hunisi takılarak reaksiyon sırasında ortama bir diğer reaktif ilavesi yapılabilir (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. Geri soğutma esnasında reaktif ilavesi

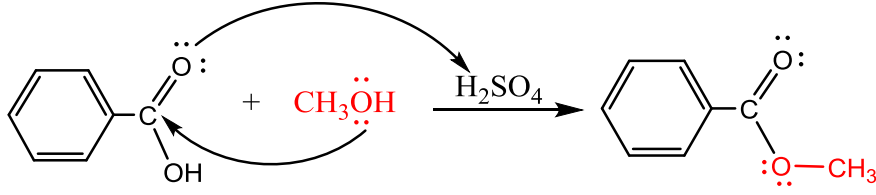
Bazı çalışmalarda, özellikle **neme duyarlı reaktifler veya ara ürünler** içeren reaksiyonlarda, reaksiyon karışımının atmosferik nemden korunması büyük önem taşır. Aksi hâlde, ortamdaki su buharı reaksiyon verimini düşürebilir, yan ürün oluşumuna neden olabilir veya reaksiyonun tamamen durmasına yol açabilir. Bu nedenle, bu tür çalışmalarda geri soğutucunun üst kısmına bir **kalsiyum klorür (CaCl_2) kurutma tüpü** takılarak sisteme giren havanın nemi tutulur ve reaksiyon ortamı kuru koşullarda muhafaza edilir (Şekil 4.3).



Şekil 4.3. Kurutma tüpü içeren geri soğutma düzenekleri

METİL BENZOAT DENEYİ

Reaksiyon



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

KN: 149°C (benzoikasit) 46.6 °C (metanol) 198-199 °C (metil benzoat)

Kimyasallar:

1. Benzoik asit	4. 25 ml %10 luk NaHCO ₃	7. NaCl
2. Metanol	5. CaCl ₂	8.
3. H ₂ SO ₄	6. dietil eter	9.

Gerekli Malzemeler: 100 ml yuvarlak dipli balon, geri soğutucu düzeneği, ayırma hunisi, 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 soğutucuya 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. Sülfirik asit ve metanol içeren su fazı atılır, organik faz reaksiyona girmeyen benzoik asidi uzaklaştırmak için 25 ml %10 luk NaHCO₃ çözeltisi ile ekstrakte edilir.
5. Bir erlene alınarak üzerine CaCl₂ ilave edilerek 2 dakika bekletilir.
6. Karışım süzgeç kağıdın dan süzülür ve elde edilen berrak organik fazın çözücüsü evaporasyonla uzaklaştırılır.
7. Verim yaklaşık 3.2-3.6 g aralığındadır.

Sorular:

1. Geri soğutma ne amaçla yapılır?
2. H_2SO_4 ne amaçla kullanılır?
3. Verim hesabı hangi bileşik üzerinden yapılır?
4. %10 luk NaHCO_3 ne amaçla kullanılır?
5. Metanol kaçıncıl bir alkoldür?

DENEY 5

FRAKSİYONLU DESTİLASYON (AYRIMSAL DESTİLASYON)

Destilasyon (damıtma), bir maddenin buharlaştırılması, buharın yoğunlaştırılması ve oluşan sıvının diğer bir kapta toplanması işlemidir. Bu teknik karışımın bileşenleri farklı kaynama noktasına sahip olduğunda yararlıdır. Destilasyon tekniği sıvı karışımların saflaştırılması için temel bir yöntemdir.

Fraksiyonlu distilasyon (fraksiyonlu damıtma), kaynama noktaları birbirine yakın (80°C den az) olan sıvı bileşenlerin birbirinden ayrılmasında kullanılan temel bir ayırma yöntemidir ve analitik kimya, organik kimya ve kimya mühendisliği ders kitaplarında ayrıntılı olarak ele alınır.

1.TANIM VE TEMEL İLKE

Fraksiyonlu distilasyon, sıvı bir karışımın ısıtılmasıyla oluşan buharın, bir **fraksiyonlama kolonu** boyunca defalarca yoğunlaşıp tekrar buharlaşması esasına dayanır. Bu çoklu denge (buhar-sıvı dengesi) adımları sayesinde, daha uçucu (daha düşük kaynama noktalı) bileşen üst kısımlarda zenginleşirken, daha az uçucu bileşenler alt kısımlarda kalır. Böylece basit distilasyona göre çok daha etkin bir ayırma sağlanır.

2. FRAKSİYONLAMA KOLONUNUN ÖNEMİ

Fraksiyonlu distilasyonda **fraksiyonlama kolonu**, ayırma işleminin etkinliğini belirleyen en kritik ekipmandır. Basit distilasyonda yalnızca tek bir buharlaşma-yoğunlaşma dengesi kurulurken, fraksiyonlama kolonu sayesinde bu denge **çok sayıda kez** gerçekleşir. Bu durum, özellikle kaynama noktaları birbirine yakın olan bileşenlerin ayrılmasında büyük önem taşır.

3. AYIRMA VERİMİNİN ARTIRILMASI

Fraksiyonlama kolonu, buhar ile yoğunlaşmış sıvı arasında geniş bir temas yüzeyi sağlayarak **buhar-sıvı dengesinin tekrar tekrar kurulmasına** olanak verir. Kolon boyunca: Daha uçucu bileşenler üst kısımlarda zenginleşir, Daha az uçucu bileşenler alt kısımlarda yoğunlaşır. Bu çok aşamalı denge sayesinde elde edilen distilatın saflığı belirgin biçimde artar.

4. TEORİK TABAKA SAYISININ YÜKSELTİLMESİ

Kolonun varlığı, sistemdeki **teorik tabaka (theoretical plate) sayısını** artırır. Her teorik tabaka, buhar ve sıvının tam dengeye ulaştığı varsayımsal bir basamağı temsil eder.

- Uzun ve iyi tasarlanmış bir kolon → daha fazla teorik tabaka
- Daha fazla teorik tabaka → daha keskin ve etkili ayırma

Bu nedenle kolonun uzunluğu, çapı ve iç yapısı ayırma performansını doğrudan etkiler.

5. GERİ SOĞUTMANIN (REFLÜKSÜN) ETKİN KULLANIMI

Fraksiyonlama kolonu, **reflüksün** (yoğunlaşan buharın bir kısmının tekrar kolona gönderilmesi) etkin biçimde çalışmasını sağlar. Reflüks sayesinde: Kolon içinde sürekli bir karşı akımlı sistem oluşur, Buhar ve sıvı fazlar daha iyi karışır, Ayırma kalitesi yükselir. Kolon olmadan reflüks uygulaması ayırma açısından yeterli olmaz.

6. BUHAR-SIVI TEMASININ MAKSİMİZASYONU

Fraksiyonlama kolonunun içindeki dolgu veya tablalar, buhar ve sıvının temas ettiği yüzey alanını artırır. Madde ve ısı transferi bu arayüzde gerçekleştiğinden, yüzey alanının büyüklüğü doğrudan: Kütle transfer hızını, Dengeye ulaşma etkinliğini, Ayırma kalitesini belirler.

7. KAYNAMA NOKTALARI YAKIN BİLEŞENLERİN AYRILMASI

Basit distilasyon, yalnızca kaynama noktaları arasında büyük fark olan bileşenlerde etkilidir. Buna karşılık fraksiyonlama kolonu: Kaynama noktaları birbirine çok yakın olan sıvıların, Çok bileşenli karışımların etkin biçimde ayrılmasını mümkün kılar.

8. FRAKSİYONLAMA KOLONUNUN TÜRLERİ

Fraksiyonlama kolonları, buhar-sıvı temasının sağlanma biçimine ve kullanım amacına göre **kitabî olarak** birkaç ana grupta sınıflandırılır.

8.1. Dolgulu (Packed) Fraksiyonlama Kolonları

- Raschig halkalı kolonlar
- Berl saddles / Intalox saddles
- Spiral ve helis dolgulu kolonlar
- Cam boncuklu kolonlar

8.2. Tablalı (Plakalı) Fraksiyonlama Kolonları

Tablalı kolonlarda kolon içinde **yatay plakalar (tablalar)** bulunur. Her tabla, buhar ve sıvının dengeye ulaştığı ayrı bir basamak gibi çalışır.

Tablalı Kolon Türleri

- Elek Tablalı Kolonlar (Sieve Tray)
- Kapaklı Tablalı Kolonlar (Bubble Cap Tray)
- Valfli Tablalı Kolonlar (Valve Tray)

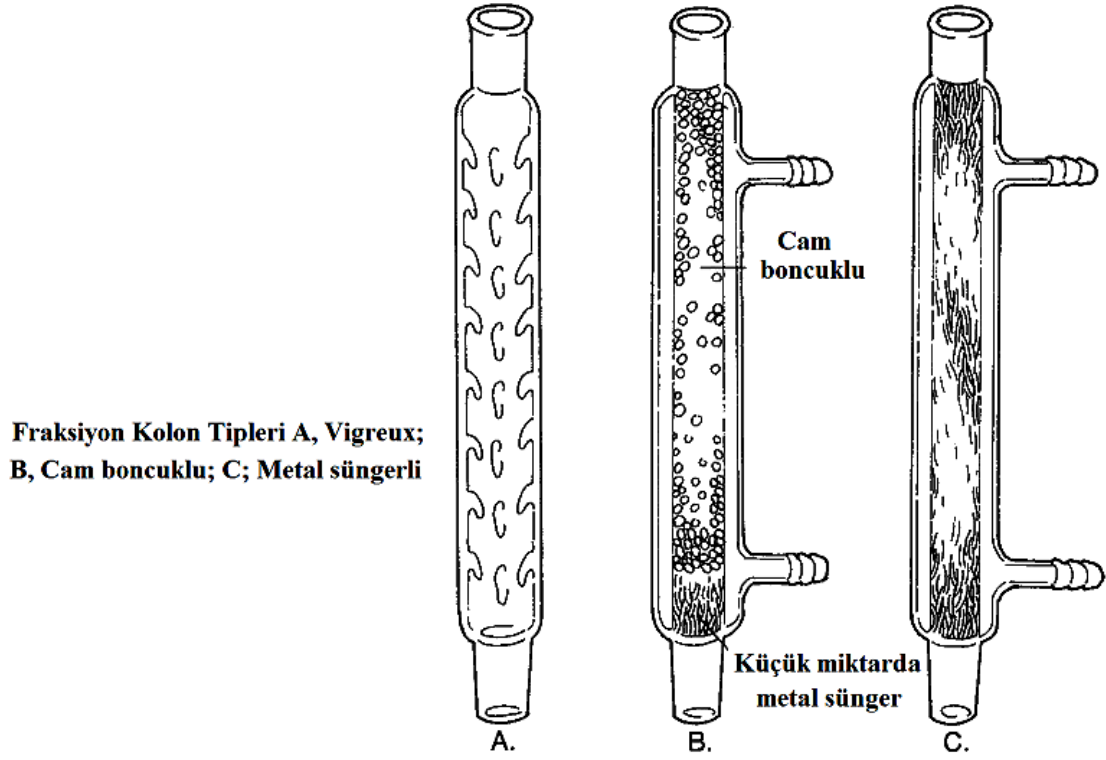
8.3. Özel Amaçlı Fraksiyonlama Kolonları

- Vigreux Kolonu

- Döner Bantlı (Spinning Band) Kolon

8.4. Kullanım Alanına Göre Sınıflandırma

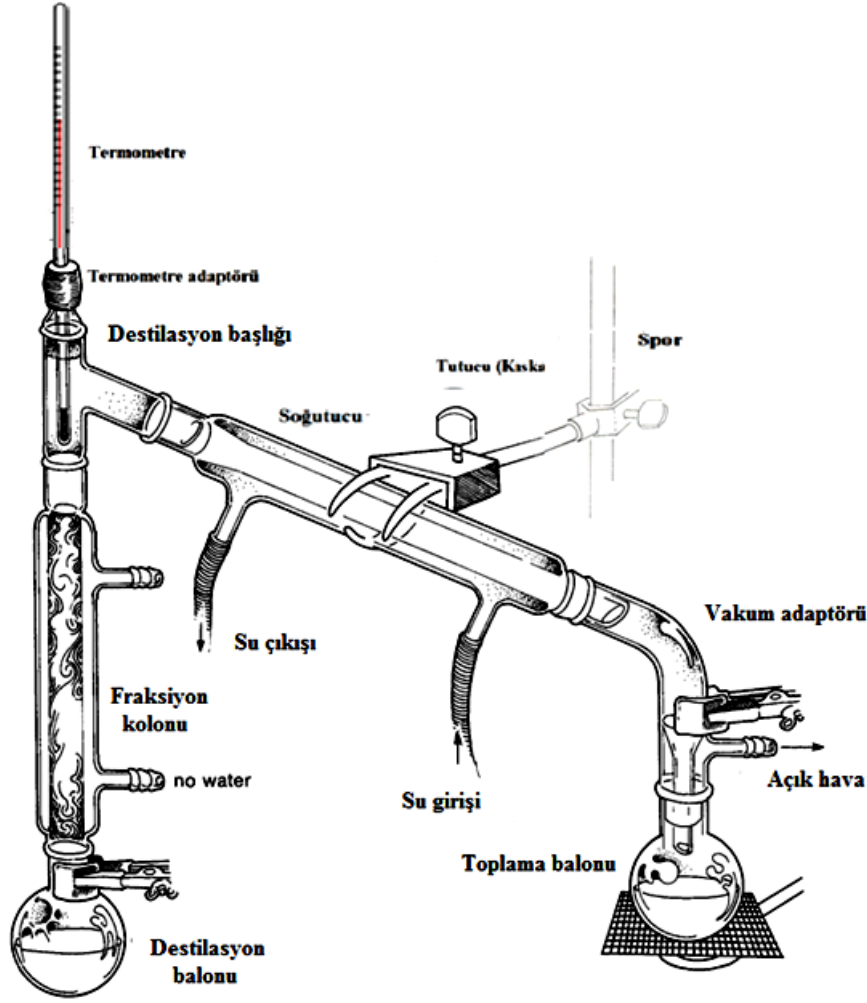
- **Laboratuvar kolonları:** Vigreux, dolgulu ve döner bantlı kolonlar
- **Endüstriyel kolonlar:** Elek tablalı, kapaklı tablalı ve valfli tablalı kolonlar



Şekil 5.1. Fraksiyon kolon tipleri

9. FRAKSİYONLU DESTİLASYONUN KULLANIM AMAÇLARI

- Kaynama noktaları birbirine yakın sıvı bileşenleri ayırmak
- Yüksek saflıkta bileşen elde etmek
- Çok bileşenli sıvı karışımları fraksiyonlara ayırmak
- Basit destilasyonun yetersiz kaldığı ayırmaları gerçekleştirmek
- Endüstride (özellikle petrol rafinasyonu ve kimya sanayinde) bileşenleri ayırmak
- Laboratuvarda organik bileşiklerin saflaştırılmasını sağlamak
- Analiz ve kromatografi öncesi numune hazırlamak
- Fiziksel bir ayırma yöntemiyle kimyasal yapıyı bozmadan saflaştırma yapmak



Şekil 5.2. Fraksiyonlu destilasyon düzeneği

10. FRAKSİYONLU DESTİLASYON DÜZENEĞİ KURARKEN DİKKAT EDİLMESİ GEREKENLER

- Cam malzemelerin temiz, kuru ve çatlak içermediğini kontrol etmek
- Fraksiyonlama kolonunu dik ve sağlam şekilde sabitlemek
- Kolonun içinin (dolgu veya çıkıntıların) düzgün ve kuru olmasına dikkat etmek
- Uygun bir fraksiyonlama kolonu seçmek (Vigreux, dolgulu vb.)
- Kaynatma balonunu en fazla 1/2–2/3 oranında doldurmak
- Taşmayı önlemek için kaynama taşı veya manyetik karıştırıcı kullanmak
- Termometreyi doğru konumda yerleştirmek (ampul, yan kol seviyesinde olmalı)
- Tüm cam bağlantıların hava sızdırmaz olduğundan emin olmak
- Soğutucuya giren ve çıkan suyun doğru yönde bağlanmasını sağlamak
- Isıtmayı yavaş ve kontrollü şekilde yapmak
- Reflüksün düzenli olup olmadığını gözlemlemek
- Kolonun ani soğumasını veya aşırı ısınmasını önlemek
- Sistemi asla kapalı bırakmamak (basınç oluşumunu önlemek)

- Deney boyunca sıcaklık değişimlerini dikkatle takip etmek

11. FRAKSİYON DESTİLASYONUNDAKİ ISI KAYBINI ÖNLEMEK İÇİN YAPILMASI GEREKENLER

- Fraksiyonlama kolonunu ısı yalıtım malzemesi (cam yünü, alüminyum folyo vb.) ile sarmak
- Kolonu hava akımından (cereyandan) korumak
- Isıtıcıyı (ısıtıcı mantosu / yağ banyosu) balona uygun şekilde seçmek
- Isıtmayı yavaş ve kontrollü şekilde yapmak
- Kolonun ani soğumasını önlemek için ortam sıcaklığını sabit tutmak
- Uzun cam yüzeyleri çıplak bırakmamak
- Reflüks oranını uygun seviyede tutmak
- Soğutucunun yalnızca yoğunlaştırma kısmında etkili olmasını sağlamak
- Gereksiz metal kelepçe ve aparatların kolona temasını azaltmak

12. AZEOTROPİK KARIŞIMLAR

Azeotropik karışım, belirli bir bileşimde sıvı ve buhar fazlarının aynı bileşime sahip olduğu, bu nedenle basit veya fraksiyonlu destilasyonla bileşenlerine ayrılamayan sıvı karışımlardır. Örnek: Etanol–su karışımı (%95 etanol), en yaygın bilinen azeotropik karışımdır.

- Azeotrop noktasında karışım sabit sıcaklıkta kaynar.
- Kaynama sırasında sıvının bileşimi değişmez.
- Oluşan buharın bileşimi, sıvının bileşimiyle aynıdır.
- Bu nedenle destilasyon ilerlese bile ayırma gerçekleşmez.

12.1. Azeotropik Karışım Nasıl Oluşur?

- Karışımı oluşturan bileşenler arasında güçlü moleküller arası etkileşimler (hidrojen bağı, dipol–dipol etkileşimi vb.) bulunur.
- Bu etkileşimler, ideal çözelti davranışından sapmaya neden olur.
- Buhar basıncı, Raoult yasasına uymaz.
- Belirli bir bileşimde sıvı ve buhar fazlarının bileşimi eşitlenir.
- Bu bileşimde karışım sabit sıcaklıkta kaynar.
- Sonuçta, fraksiyonlu destilasyonla ayrılmayan azeotrop noktası oluşur.

12.2. Azeotropik Karışım Nasıl Ayrılır?

Azeotropik karışımlar basit ve fraksiyonlu destilasyonla ayrılamaz. Ayrım için özel yöntemler kullanılır:

- **Azeotropik destilasyon:**
Üçüncü bir bileşen (azeotrop kırıcı) eklenerek yeni bir azeotrop oluşturulur ve ayırma sağlanır.
- **Ekstraktif destilasyon:**
Uçucu olmayan bir çözücü eklenerek bağl uçuculuk değiştirilir.
- **Basınç değişimiyle destilasyon:**
Basınç değiştirilerek azeotrop bileşimi ve kaynama noktası kaydırılır.
- **Moleküler elek kullanımı:**
Özellikle su içeren azeotroplarda suyun seçici olarak tutulması sağlanır.

SİKLOHEKZAN-TOLUEN (1:1) KARIŞIMININ FRAKSİYONLU DESTİLASYON İLE AYRILMASI

Reaksiyon: Ayırma ve saflaştırma deneyi olduğu için reaksiyon içermez.

MA: Sikloheksan: **84.16 g/mol** Toluen: **92.14 g/mol**

KN: Sikloheksan: **81 °C** Toluen: **111 °C**

Kimyasallar:

1. Sikloheksan

2. Toluen

Gerekli Malzemeler: Yuvarlak dipli balon (100 veya 250 mL), Fraksiyonlama kolonu, Termometre, Geri soğutucu, Alıcı balon, Isıtıcı tabla veya ısıtıcı mantosu, Spor ve tutturucu

Deneyin Yapılışı:

1. 250 ml'lik yuvarlak dipli bir balona 50 mL Sikloheksan-toluen (1:1) karışımı koyulur.
2. Balona fraksiyonlama kolonu bağlanır ve kolonun üstüne termometre yerleştirilir.
3. Termometre ucu, buhar çıkış noktasında olacak şekilde ayarlanır
4. Soğutucu bağlanır ve soğutma suyu akışı başlatılır.
5. Isıtma yavaş ve kontrollü şekilde başlatılır.
6. Termometrede sıcaklık **80-82 °C** civarında sabitlenince, sikloheksan açısından zengin ilk fraksiyon ayrı bir kapta toplanır.
7. Sıcaklık yükselmeye başladığında birinci fraksiyonun toplanması durdurulur.
8. Sıcaklık **110 °C** civarına ulaştığında, tolue açısından zengin ikinci fraksiyon toplanır.

9. Isıtma sonlandırılır ve sistem soğumaya bırakılır.

Sorular:

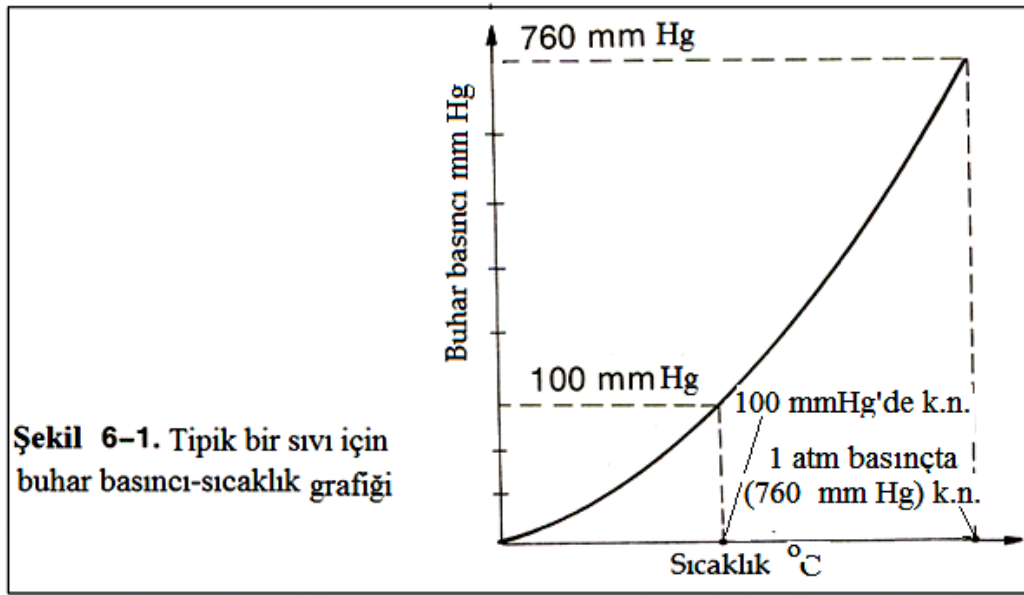
1. Siklohegzan-toluen karışımının ayrılmasında neden fraksiyonlu destilasyon kullanılmıştır?
2. İlk toplanan fraksiyon hangi bileşendir? Neden?
3. Fraksiyonlama kolonunun deneydeki görevi nedir?
4. Termometre yanlış konumlandırılırsa ne gibi hatalar oluşur?
5. Deney sırasında sıcaklığın sabit kaldığı bölgeler neyi ifade eder?

DENEY 6

VAKUM DESTİLASYONU (DÜŞÜK BASINÇ ALTINDA DESTİLASYON)

Destilasyon, bir maddenin buharlaştırılması, buharın yoğunlaştırılması ve oluşan sıvının diğer bir kapta toplanması işlemidir. Bu teknik karışımın bileşenleri farklı kaynama noktasına sahip olduğunda yararlıdır. Destilasyon tekniği sıvı karışımların saflaştırılması için temel bir yöntemdir. Dört temel destilasyon tekniği kimyagerler tarafından kullanılabilir: Basit destilasyon, **vakum destilasyonu (düşük basınçta destilasyon)** fraksiyonlu destilasyon ve su buharı destilasyonu.

Bir sıvı ısıtılırken, sıvının buhar basıncı kaynama noktasında uygulanan dış basınca (genellikle atmosferik basınç) eşit oluncaya kadar artar. Bu noktada sıvıda kaynama gözlenecektir. Bir sıvının normal kaynama noktası 760 mmHg (1 Atm)'da gözlenen sıcaklıktır. Eğer sıvı üzerine etki eden dış basınç azaltılırsa, kaynama için gerekli buhar basıncı azaltılmış olur ve sıvı daha düşük bir sıcaklıkta kaynar. Bir sıvı için uygulanan dış basınç ve kaynama sıcaklığı arasındaki ilişki sıvının buhar basıncı-sıcaklık davranışı tarafından belirlenebilir. **Şekil 6.1** bir sıvının tipik buhar basıncı-sıcaklık davranış eğrisidir.



Kaynama noktası basınca duyarlı olduğu için, eğer destilasyon deniz seviyesinin önemli ölçüde üstünde veya altındaki bir seviyede gerçekleştiriliyorsa, atmosfer basıncını kaydetmek önemlidir. Eğer destilasyon bir vakum pompası ya da bir su trompu ile elde edilen düşük basınçta gerçekleştiriliyorsa, basınç kesinlikle kaydedilmelidir.

Pratik bir kural olarak, pek çok sıvının kaynama noktası, 760 mmHg basıncından her 10 mmHg basınç düşüşü için yaklaşık 0.5 °C düşer. Daha düşük basınçlarda, kaynama noktasındaki 10 °C'lik bir düşüş, basıncın her yarıya indirilmesi için gözlenir. Örneğin, bir sıvının 10 mmHg basıncında kaynama noktası 150 °C ise, 5 mmHg basıncında kaynama noktası yaklaşık 140 °C olacaktır.

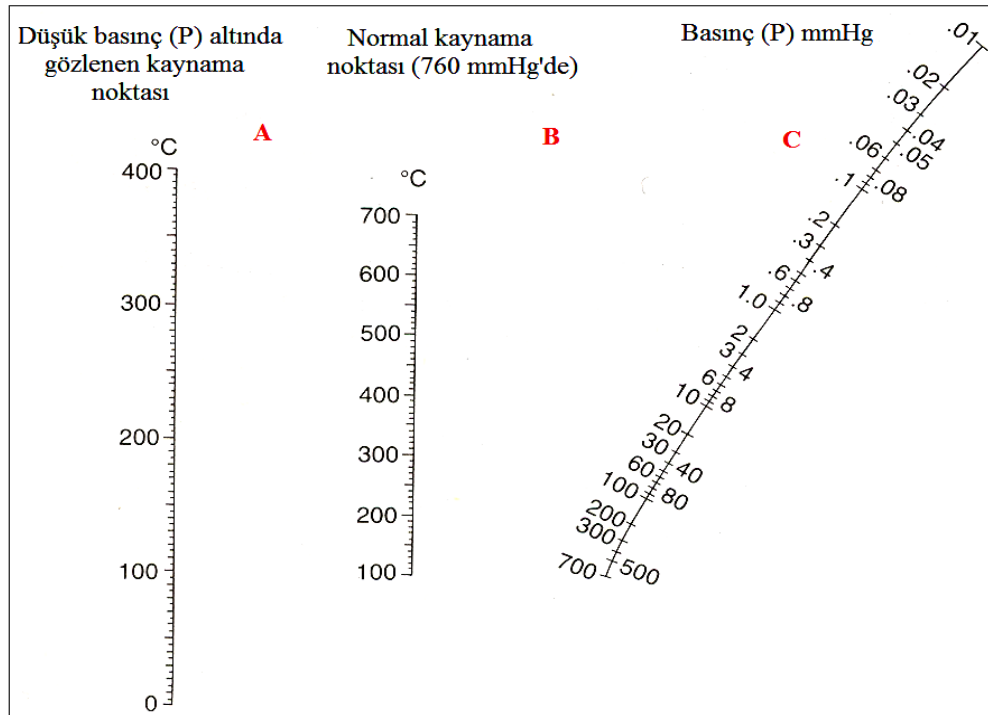
Bir maddenin atmosfer basıncından daha düşük bir basınçtaki kaynama noktasını kesin olarak hesaplamak mümkün değildir. Ancak aşağıdaki formülü kullanarak yaklaşık bir değer bulunabilir. Örneğin nitrobenzenin 1Atm'deki k.n.212 °C'dir. 50 mmHg deki yaklaşık k.n. nı hesaplayın? **Cevap:** yaklaşık 126 °C.

$$\log \left(\frac{760}{P} \right) = 5.46 \left(\frac{T_1}{T} - 1 \right)$$

$\log 760 - \log 50 = 5.46 ((212+273)K - T/T)$ Buradan: $T \approx 399 K$ $t = 399 - 273 = 126 ^\circ C$

Burada: **P** = Uygulanan dış basınç (mmHg), **T** = **P** basıncında sıvının kaynama noktası (**K**), **T₁** = Sıvının normal kaynama noktası (**K**) dir.

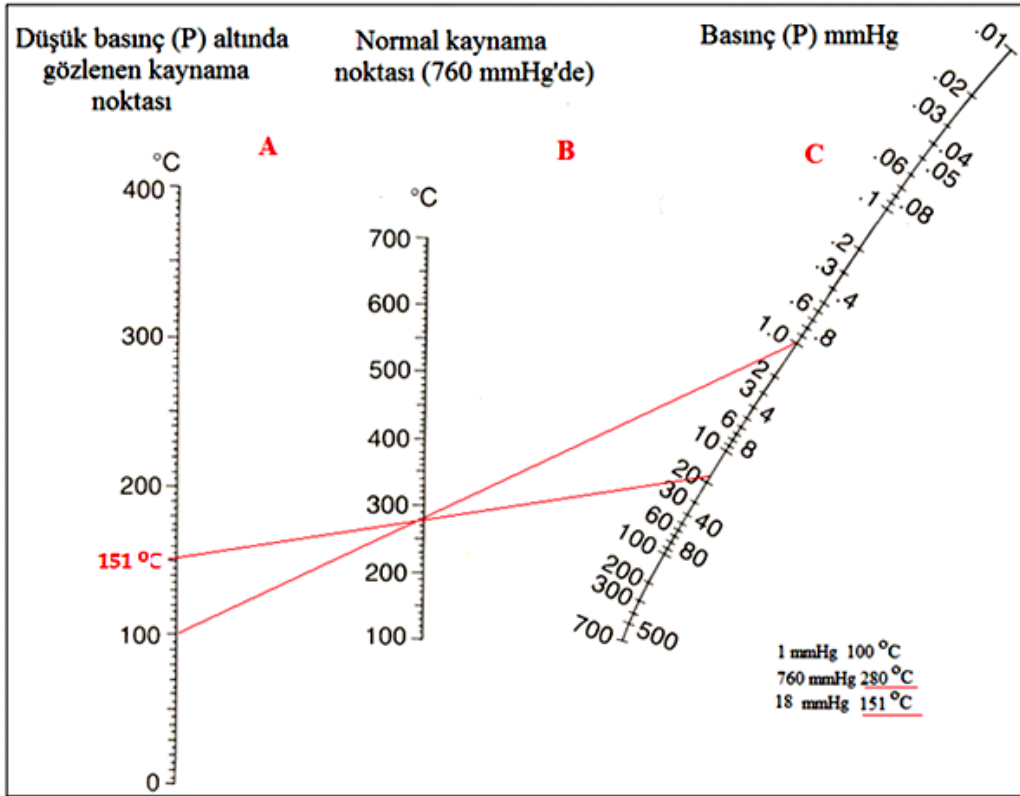
Basıncındaki bir değişim ile kaynama noktasındaki değişimin daha doğru bir tahmini bir nomogram kullanımı ile elde edilebilir. Bir nomogram grafiksel yaklaşık bir hesaplama cihazı olup, iki boyutlu bir diyagramdır.



Şekil 6.2. Basıncı-sıcaklık hizalama nomogramı

1. Nomogram Nasıl Kullanılır?

Örnek soru: Herhangi bir sıvı için 1 mmHg basıncında 100 °C lik bir kaynama noktası rapor edildiğini farz edelim. Bu sıvının 18 mmHg da kaynama noktasını belirlemek için, şeffaf plastik bir cetvelle C sütünü (1 mmHg) ile A sütununa (100 °C) bir hat çiz, bu hat B sütununda kesiştiği yeri (yaklaşık 280 °C) belirle. Bu değer o sıvının normal kaynama noktasına karşılık gelir. Sonra, C sütünü (18 mmHg) ile B sütünü (280 °C) oradan da A sütununa bir doğru çiz. Doğrunun A sütununu kestiği yeri o sıvının 18 mmHg basıncındaki yaklaşık kaynama noktası (151 °C) olacaktır.



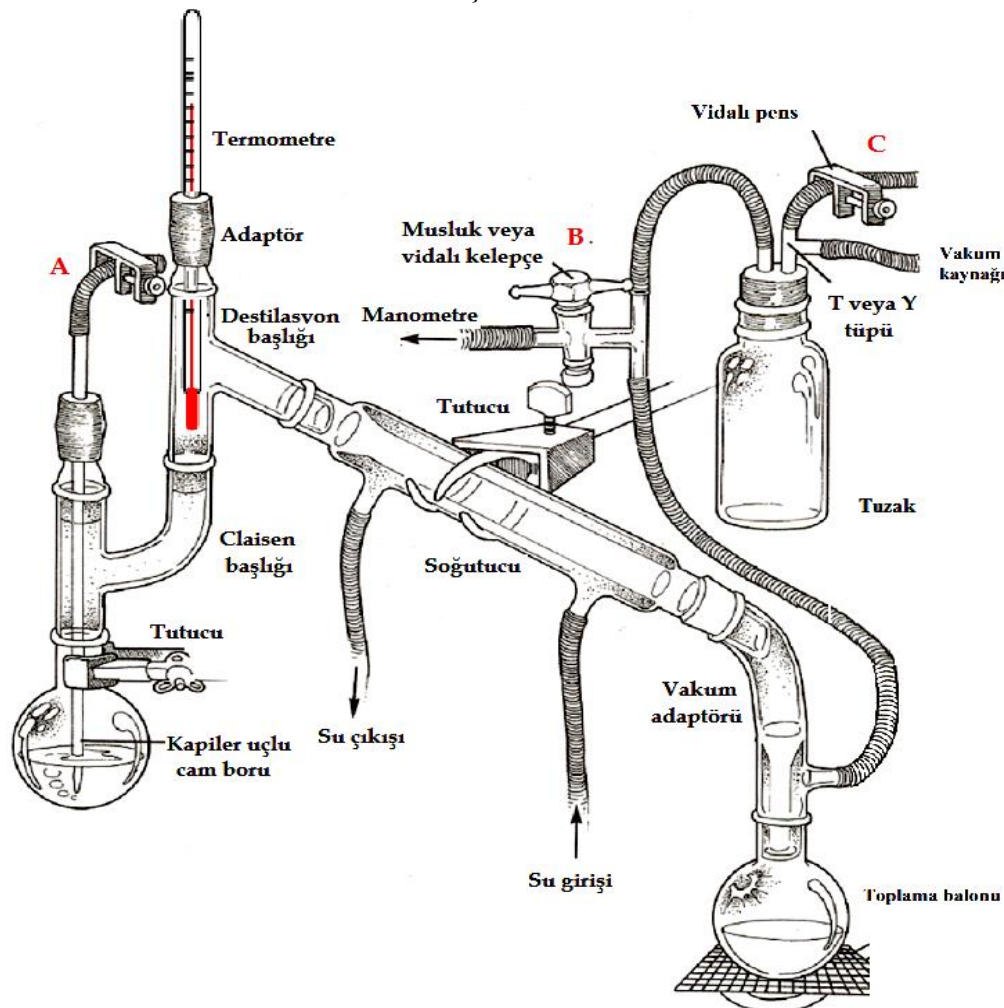
Şekil 6.3. Basınç-sıcaklık hizalama nomogramının kullanımı

Nomogram nasıl kullanılır. Örneğin, herhangi bir sıvı için 1 mmHg basıncında 100 °C lik bir kaynama noktası rapor edildiğini farz edelim. Bu sıvının 18 mmHg da kaynama noktasını belirlemek için, şeffaf plastik bir cetvelle C sütünü (1 mmHg) ile A sütununa (100 °C) bir hat çiz, bu hat B sütununda kesiştiği yeri (yaklaşık 280 °C) belirle. Bu değer o sıvının normal kaynama noktasına karşılık gelir. Sonra, C sütünü (18 mmHg) ile B sütünü (280 °C) oradan da A sütununa bir doğru çiz. Doğrunun A sütununu kestiği yeri o sıvının 18 mmHg basıncındaki yaklaşık kaynama noktası (151 °C) olacaktır.

Bazı organik maddeler normal kaynama noktasının altındaki sıcaklıklarda kısmen ya da tamamen bozunmaya uğradığı için, bu türden maddelerin saflaştırılmasında basit destilasyon tekniği kullanılamaz. Bunun yanında yüksek kaynama noktasına sahip sıvıların basit destilasyon yolu ile saflaştırılmalarında, kaynama noktasında bozunmasalar bile, bazı denel güçlükler vardır. Bu nedenle bu tür maddelerin destilasyonu nisbeten düşük sıcaklıklarda ve düşük basınç altında yapılır. Atmosfer basıncından (760 mmHg) daha düşük basınç altında yapılan destilasyona “Düşük basınç altında destilasyon” veya Vakum Destilasyonu” adı verilir. Genel olarak normal basınç (atmosfer basıncı) altında saflaştırılamayan organik sıvıların birçoğu 1-30 mmHg basıncı altında bozunmaksızın destillenebilirler.

Şekil 6.1' de görüldüğü gibi, kaynama noktası basınç düşürülerek önemli ölçüde azaltılabilir. Örneğin, normal atmosfer basıncı (760 mmHg) altında 200 °C'de kaynayan bir sıvı, 20 mmHg basıncında 90°C'de kaynayacaktır. Bu yüzden, bu tür bir sıvı söz konusu olduğunda saflaştırılmasında vakum destilasyon tekniğini kullanmak avantajlı olabilir. Vakum destilasyonu için Şekil 6.4' de gösterilen düzenek kurulur. Sistemde kullanılan tüm hortumlar (su hortumları

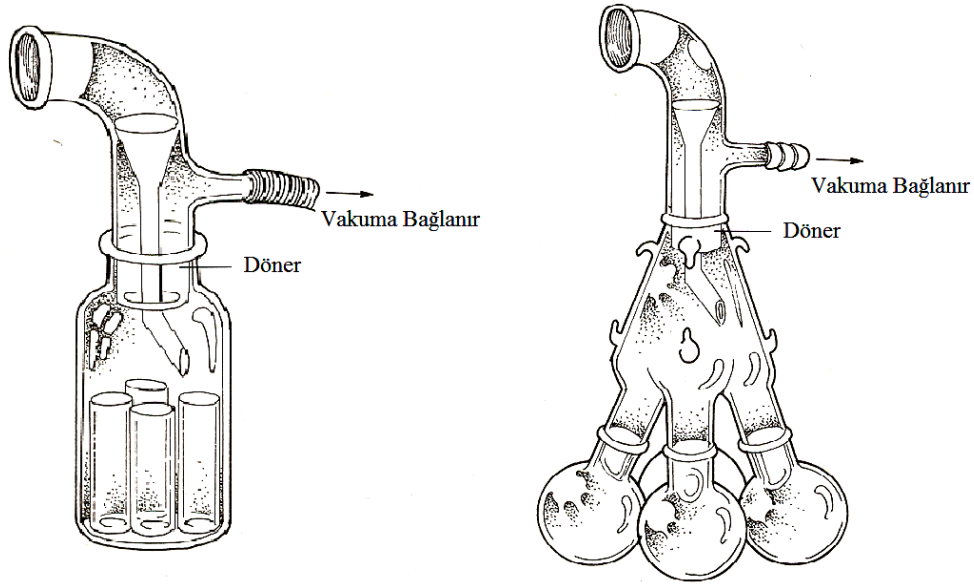
Vakum destilasyonu Şekil 6.4'de gösterilen düzeneğe gerçekleştirilir. Şekilde de görüldüğü üzere destilasyonda yuvarlak dipli bir cam balon ve iki boyunlu **Claisen adaptörü** kullanılır. Bazen de adaptör ve balonun birleşmesinden oluşan “ **Claisen Balonu**” kullanılır. Düzenekte kullanılan cam gereçlerin tümünün basınca dayanıklı olması gerekir. Vakum destilasyonunda balon içerisindeki sıvının aşırı ısınmasını önlemek ve dolayısıyla sıçrama, atma ve köpürmelere engel olmak için sıvı içerisinden ucu ince çekilmiş bir kapiler boru yardımı ile ve şekilde gösterilen **A** vidalı pensi ayarlanarak yavaş yavaş ve düzenli olarak çok küçük hava kabarcıkları geçirilir. Vakum destilasyonun (düşük basınç altında destilasyon)da geleneksel kaynama taşlarının kullanılması aşırı ısınmanın önüne geçemez. Hava etkisiyle bozulan maddelerin destilasyonunda ise N_2 veya CO_2 gibi inert bir gazın kapiler boru içerisinden geçirilmesi yolu izlenir. Claisen başlığı destilasyon sırasında muhtemel atma, köpürme ve sıçramalarda destillenen sıvının destilata karışmasını önler.



Vakum destilasyonu için Şekil 6.4'de gösterilen düzenek kurulur. Sistemde kullanılan tüm hortumlar (su hortumları hariç) kalın duvarlı vakum hortumları olmalıdır. Aksi takdirde

düşük basınç hortumları emerek sistemde oluşması gereken basıncı engeller. Cam ve kauçuk hortumlar arasındaki bağlantılar güvenli ve hava geçirmez olmalıdır.

Vakum destilasyonu Şekil 6.4'de gösterilen düzenekte gerçekleştirilir. Şekilde de görüldüğü üzere destilasyonda yuvarlak dipli bir balon ve iki boyunlu Claisen adaptörü kullanılır. Bazen de adaptör ve balonun birleşmesinden oluşan “ Claisen Balonu” kullanılır. Düzenekte kullanılan cam gereçlerin tümünün basınca dayanıklı olması gerekir. Vakum destilasyonunda balon içerisindeki sıvının aşırı ısınmasını önlemek; dolayısıyla sıçrama, atma ve köpürmelere engel olmak için sıvı içerisinde ince bir kapiler boru yardımı ile ve şekilde gösterilen **A** vidalı pensi ayarlanarak yavaş yavaş ve düzenli olarak çok küçük hava kabarcıkları geçirilir. Vakum destilasyonunda (düşük basınç altında) geleneksel kaynama taşlarının kullanılması aşırı ısınmanın önüne geçemez. Hava etkisiyle bozunan maddelerin destilasyonunda ise N_2 veya CO_2 gibi inert bir gazın kapiler boru içerisinde geçirilmesi yolu izlenir. Claisen başlığı destilasyon sırasında muhtemel atma, köpürme ve sıçramalarda destillenen sıvının destilata karışmasını önler.



Şekil 6.5. Döner alıcı şişeler

Vakum destilasyonunda bir veya iki fraksiyon bekleniyorsa toplama kabı olarak uygun büyüklükteki balonlar kullanılabilir. Toplama kapları değiştirilirken destilasyonun durdurulması gerekir. Ancak destilasyonda çok sayıda fraksiyon toplanacaksa ve destilasyonun kesintisiz sürdürülmesi gerekiyorsa Şekil 6.5'te görülen “**inek memesi**” adı verilen döner adaptörler kullanılır ve adaptöre uygun büyüklükteki balonlar takılır. İnek memesi adaptörü çevrilmek suretiyle düzenek bozulmadan ve destilasyona ara verilmeksizin toplama balonlarının değiştirilmesi sağlanır.

Vakum destilasyonunda ısıtma genellikle yağ banyoları kullanılarak yapılır. Banyo sıcaklığının, sıvının uygulanan basınç altındaki kaynama noktasından yaklaşık 20 °C daha yüksek olması gerekir. Şekil 6.4'deki vakum destilasyon düzeneği hazırlandıktan sonra düzenli kaynamayı sağlamak üzere takılı olan ince kapiler borunun bulunduğu bölüm çıkarılır. Uzun boyunlu bir huni yardımıyla buradan balona destile edilecek sıvı **balonun en fazla yarısını**

dolduracak şekilde aktarılır. Balondaki sıvı seviyesi banyo sıvısının altında kalacak şekilde, balon banyo sıvısına daldırılır.

Vakum destilasyonunda çok düşük basınca gerek duyulmadığı hallerde, düşük basınç bir su trompu ile sağlanabilir. Su trompu içinden hızla geçen tazyikli su, sistem üzerinde düşük bir basınç meydana getirir ki sistemde oluşan düşük basınç yaklaşık olarak suyun o sıcaklıktaki buhar basıncına eşittir. Nitekim kışın suyun buhar basıncı yaklaşık 15 mmHg ve yazın yaklaşık 25 mmHg olarak alınabilir. Daha düşük basınç (yaklaşık 0.1 mmHg) gerekli olduğu hallerde mekanik vakum pompaları kullanılmalıdır. Çok daha düşük basınçlar ise (10-8 mmHg ye kadar) civa difüzyon pompaları yardımı ile sağlanabilir.

Normalde, soğutucuda soğutma sıvısı olarak su kullanılır. Ancak, bazı çok yüksek kaynama noktalı sıvıların destilasyonunda buhar ve soğutma sıvısı suyun arasındaki sıcaklık farkından dolayı soğutucu çatlayabilir. Bu durumda, Bir hava soğutucusu kullanılmalıdır. Bir hava soğutucusu normal bir soğutucu olup, fakat soğutucudan su geçirilmez. Soğutucu sadece hava ile soğutulur.

Eğer fraksiyon kabı değiştirilecekse sırası ile ısı kaynağı uzaklaştırılmalı, ardından B manometre musluğu kapatılmalı takiben A vidalı pensi açılmalı ve en son olarak da tuzağa bağlı olan vidalı pens C açılmalıdır. Hava giriş kontrol vidalı pensi kapalı kalır ve hava başka noktadan cihazı içine girerse, destilasyon balonundaki sıvı hava giriş borusu içinden yükselerek dışarıya çıkabilir.

Sistemde vakum kaynağı ile destilasyon sistemi arasında bir tuzak kullanılır. Tuzak destilasyon sırasında ani basınç değişikliğinde sifon olması durumunda suyun destilasyon balonu ya da manometreye geçişini önler.

Vakum destilasyon işlemine, Şekil 6.3' teki düzenek hazırlandıktan ve balona, en fazla yarısına kadar dolacak şekilde destillenecek sıvı uzun boyunlu bir huni yardımı ile doldurulur. Manometrenin musluğu açıp tuzağın musluğu kapatılır ve düzenli kaynamayı sağlamak üzere hazırlanmış olan ucu kapılar şeklinde olan boru balonun üst kısmındaki Claisen başlığının dik ucuna takılır.

Vakum destilasyonu sırasında vakum uygulanan cam düzeneğin dış basınca dayanamayıp kırılma ihtimaline karşın gözlerin korunması amacıyla koruyucu gözlüklerin mutlaka takılması gereklidir.

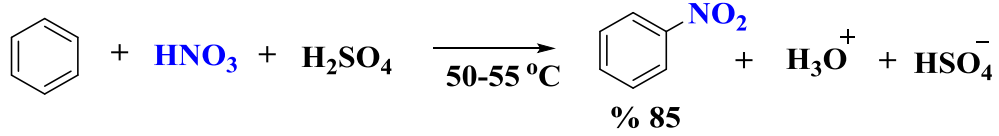
Bir su trompu veya vakum pompası yardımıyla maksimum vakum sağlanır. Bunu takiben A vidalı pensi yardımıyla balon içindeki sıvıdan çok ince düzenli hava (hava ile bozunan sıvılar söz konusu ise N₂, Ar, CO₂ gibi inert gaz) kabarcığı geçişi sağlanır. Sistemdeki basınç, sisteme bağlı olan manometreden okunur. Eğer gerekli ise istenilen basınç ayarı tuzak musluğu kullanılarak istenilen değere ayarlanır. Basınç su trompu ile sağlanmış ise basınç ayarı için tromptan akan suyun akış hızı asla değiştirilmemelidir. Aksi halde tromp suyu geriye sifon yapabilir. Sistemde istenilen basınç sağlandıktan sonra ısıtma banyosu yardımı ile balonun ısıtılmasına başlanır. Isıtılmış balona hiçbir zaman vakum uygulanmamalıdır.

Destilasyon sırasında basınç sürekli olarak kontrol edilmelidir. Destilasyon sonunda ısıtma durdurulur, manometrenin musluğu kapatılır, **A** vidalı pensi açılır, sistemdeki basınç kullanılan tuzak musluğu vasıtası ile yavaş yavaş atmosfer basıncına getirildikten sonra tromp musluğu kapatılmalı veya vakum pompası kullanılmış ise pompa durdurulmalıdır. Sistemin

basıncı atmosfer basıncına getirilmeden önce manometrenin musluğu kapatılmaz ise basınç farkından dolayı cıva kolonunun ani çarpması sonucu manometrenin kırılma olasılığı yüksektir.

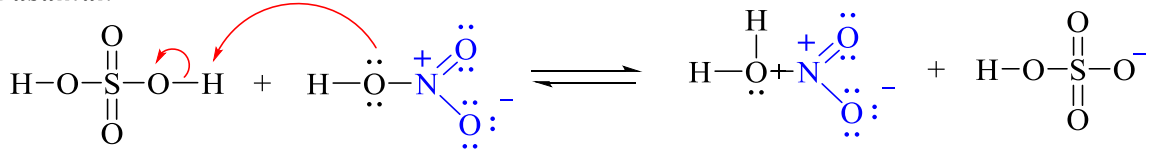
NİTROBENZEN SENTEZİ VE VAKUM DESTİLAYONU İLE SAFLAŞTIRILMASI

Reaksiyon Denklemi:



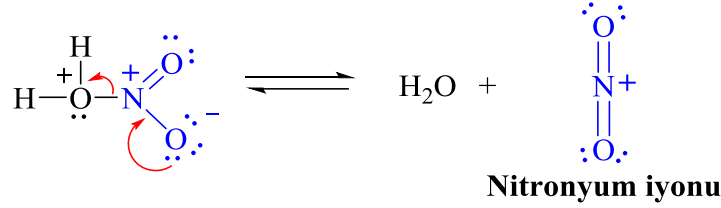
Reaksiyon Mekanizması:

1. Basamak



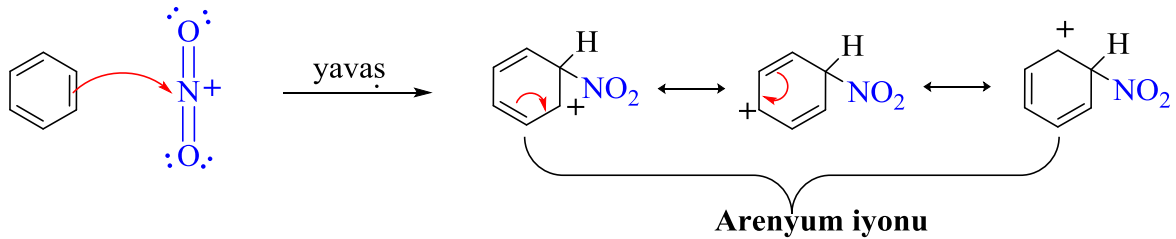
Bu basamakta nitrik asit daha kuvvetli asit olan sülfirik asitten bir proton alır.

2. Basamak



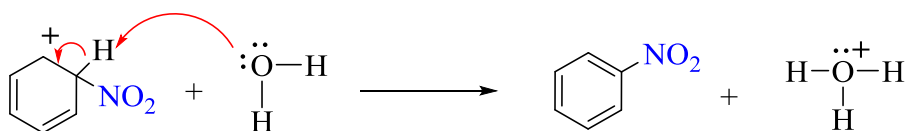
İkinci adımda protonlanmış nitrik asit, nitronyum iyonu oluşturmak üzere su kaybıyla parçalanır.

3. Basamak



Nitrolama reaksiyonunda, nitronyum iyonu elektrofileştir. Resonans kararlı arenyum iyonu oluşturmak üzere benzen molekülü ile reaksiyona girer.

4. Basamak



Arenyum iyonu daha sonra bir proton kaybederek nitrobenzene dönüşür. Bu basamak bir asit-baz tepkimesi olup, su burada baz olarak davranır.

MA: 123.11 g/mol (Molekül Formülü = C₆H₅NO₂)

%'si : 99 **d:** 1.199 g /mL (20 °C)

k.n.: 211 °C

Deney Kimyasalları:

1. Benzen (C₆H₆)

%' si : 99.5

d: 0.878 g/mL (20 °C)

MA: 78.11 g/mol

m= %c x d x v = 99.5/100 x 0.878 (g/ mL) x 1.8 mL= 1.5725 g

n= 1.5725 g/78.11 (g/mol)= **0.020 mol C₆H₆**

2. Der. H₂SO₄

%' si: 95-97

d= 1.84 g/cm³ (20 °C)

MA: 98.07 g/mol

m= % x d x v = 96/100 x 1.84 (g/ mL) x 2.5 mL = 4.416 g

n= 4.416 g/98.07 (g/mol) = **0.045 mol H₂SO₄**

3. Der. HNO₃

%' si: 65

d: 1,4 g/cm³ (20 °C)

MA= 63,013 g/mol

m= % x d x v = 65/100 x 1.4 (g/ mL) x 2.0 mL= 1.82 g

n= 1.82 g/63.013 (g/mol)= **0.03 mol HNO₃**

Gerekli Malzemeler: Vakum destilasyon düzeneği için gerekli teçhizat.

Deneyin Yapılışı:

1. 100 mL'lik yuvarlak dipli şirifli bir balon içerisine 2.5 der. H₂SO₄ dikkatlice ilave edilir. **Dikkat !!!!** der. H₂SO₄ son derece korrozif ve yükseltgen bir maddedir. İşlemler sırasında eldiven ve gözlük kullanınız, masaya ve etrafa dökülmemesine azami özen

gösteriniz.

2. İçerisinde der. H_2SO_4 bulunan balon içeriğine her ilaveden sonra dışarıdan musluk suyu ile soğutularak azar azar 2 mL der. HNO_3 ilave edilir. **Dikkat !!!!** Her ilaveden sonra ısınan asit karışımının musluk suyu ile oda sıcaklığına kadar soğutulmasına dikkat ediniz.
3. Oda sıcaklığına kadar soğutulmuş asit karışımı üzerine 1,8 mL benzen (C_6H_6) yavaş yavaş ve çalkalayarak ilave edilir. **Dikkat !!!!** Bu işlem sırasında karışımın sıcaklığının $50-60\text{ }^{\circ}C$ 'yi aşmamasına dikkat ediniz. Şayet geçecek olursa benzen ilavesine ara vererek balonu dışarıdan soğuk suyu ile soğutunuz.
4. Tüm bu işlemlerden sonra balona bir geri soğutucu takarak reaksiyon karışımını su banyosu üzerinde 45-50 dakika ısıtınız. Isıtma işlemi sırasında ara sıra balonu çalkalayarak reaksiyon içeriğinin iyice karışmasını sağlayınız
5. Bu sürenin sonunda reaksiyon düzeneğini su banyosu üzerinden alın, geri soğutucuyu dikkatlice çıkarın, balonun ağzını kuru bir kâğıt peçete ile temizleyin ve balon içeriğini 20 mL kadar soğuk su içerisine dikkatlice karıştırarak dökün. Çam baget ile bir süre daha iyice karıştırarak fazların ayrılmasını bekleyin. Nitrobenzen beherin dibinde toplandığında üstteki asidik çözeltiyi dekantasyonla uzaklaştırın. Beherde kalan nitrobenzeni sulu asidik çözeltiden mümkün olduğunca ayırabilmek için bir ayırma hunisine alın. Bir süre bekletilip, alttaki nitrobenzeni ayırma hunisinin musluğunu açmak suretiyle tekrar yeni temiz bir ayırma hunisine alınız, önce sey. NaOH çözeltisi ve takiben su ile iyice çalkalayarak yıkayın. Bu işlemlerden sonra geride kalan nitrobenzeni kuru bir erlene alın. Böylece reaksiyon karışımından oldukça temizlenmiş olan nitrobenzeni içerebileceği sudan kurtarmak için erlene 0,5 gram kadar susuz $CaCl_2$ ilave ederek çalkalayın. Erlenin ağzını kapatarak bir süre bekletin. Bu esnada eğer emülsiyon oluşursa, karışımı berraklaşınca kadar bir süre su banyosunda ısıtın.
6. Takiben nitrobenzeni vakum destilasyonu ile saflaştırmak üzere kuru bir destilasyon balonuna süzerek $CaCl_2$ 'den ayırın. Vakum destilasyon düzeneğini kurarak vakum destilasyon tekniğinde anlatıldığı şekilde nitrobenzen düşük basınç altında destile edin. Nitrobenzen için değişik basınçlar altındaki kaynama noktaları aşağıda verilmiştir.

$P = 760\text{ mmHg}$, k.n. = $211\text{ }^{\circ}C$

$P = 50\text{ mmHg}$, k.n. = $120\text{ }^{\circ}C$

$P = 30\text{ mmHg}$, k.n. = $108\text{ }^{\circ}C$

$P = 20\text{ mmHg}$, k.n. = $99\text{ }^{\circ}C$

$P = 10\text{ mmHg}$, k.n. = $85\text{ }^{\circ}C$

$P = 1\text{ mmHg}$, k.n. = $53\text{ }^{\circ}C$

Reaksiyon verimi 2.1 gram (% 85).

Sorular:

1. H_2SO_4 'ün pK_a değeri -9, HNO_3 'ün pK_a , değeri -1,4'dür. Nitrolamanın neden derişik nitrik asit ve sülfürik asit karışımında, sadece derişik nitrik asitle yapılan senteze göre daha hızlı gerçekleştiğini açıklayınız?
2. Elektrofil nedir, açıklayınız?
3. Vakum destilasyonu nedir? Hangi durumlarda uygulanır?
4. Vakum destilasyonunun uygulanışını maddeler halinde sıralayınız.
5. Destilasyon işlemi sonlandırılırken sırası ile hangi işlemler uygulanır? maddeler halinde yazınız.

DENEY 7

SU BUHARI DESTİLASYONU

Birbiri içerisinde karışmayan sıvıların oluşturduğu bir karışım, saf bileşikler olarak ayrılan bileşenlerin her birinin kaynama noktasından daha düşük bir sıcaklıkta kaynar. Karışmayan fazlardan birini sağlamak için su buharı kullanıldığı zaman, işlem **su buharı destilasyonu** olarak adlandırılır. Bu tekniğin avantajı 100 °C'lik sıcaklığın altındaki bir sıcaklıkta karışımın destilasyonunu sağlamasıdır.

Su buharı ile reaksiyon vermeyen, kaynama noktaları 100 °C'nin üzerinde olan ve kaynama noktasında veya daha düşük sıcaklıklarda kısmen ya da tamamen bozunabilen maddeler için su buharı destilasyon tekniği özellikle önemlidir. Su buharı destilasyonu, doğal kaynaklardan katı ve sıvıların izolasyonunda yaygın bir şekilde kullanılır. Bu teknik ayrıca reçinemsı veya katranımsı reaksiyon karışımlarından suda çözülmeyen asıl reaksiyon ürünlerinin ayrılmasında da kullanılabilir.

1. BİRBİRİ İÇERİSİNDE KARIŞABİLEN VE KARIŞMAYAN KARIŞIMLARIN DESTİLASYONU ARASINDAKİ FARKLAR

Karışabilen Sıvılar; $P_{Toplam} = P_A + P_B = (P_A^0) \times (N_A) + (P_B^0) \times (N_B)$ (1)

Eşitlik (1)'de görüldüğü üzere, karşılıklı olarak çözünen (karışan) iki sıvı A ve B, molekülleri arasında etkileşim olmayan bir çözelti oluştururlar ve Raoult kanununa uyarlar. Saf sıvıların buhar basınçları P_A^0 ve P_B^0 toplam basınç P_{Toplam} vermek için doğrudan doğruya birbirine ilave edilmez, P_{Toplam} ilgili bileşenlerin mol kesiri N_A ve N_B tarafından azaltılır. Karışabilir ya da homojen bir çözeltinin oluşturduğu yukarıdaki toplam basınç, bileşenlerin o sıcaklıktaki saf haldeki buhar basınçları P_A^0 , P_B^0 ve ayrıca mol fraksiyonları N_A ve N_B 'ye bağlı olacaktır. Böylece, buharın bileşimi de her bir bileşenin mol fraksiyonları ve hem de buhar basınçlarına bağlı olacaktır.

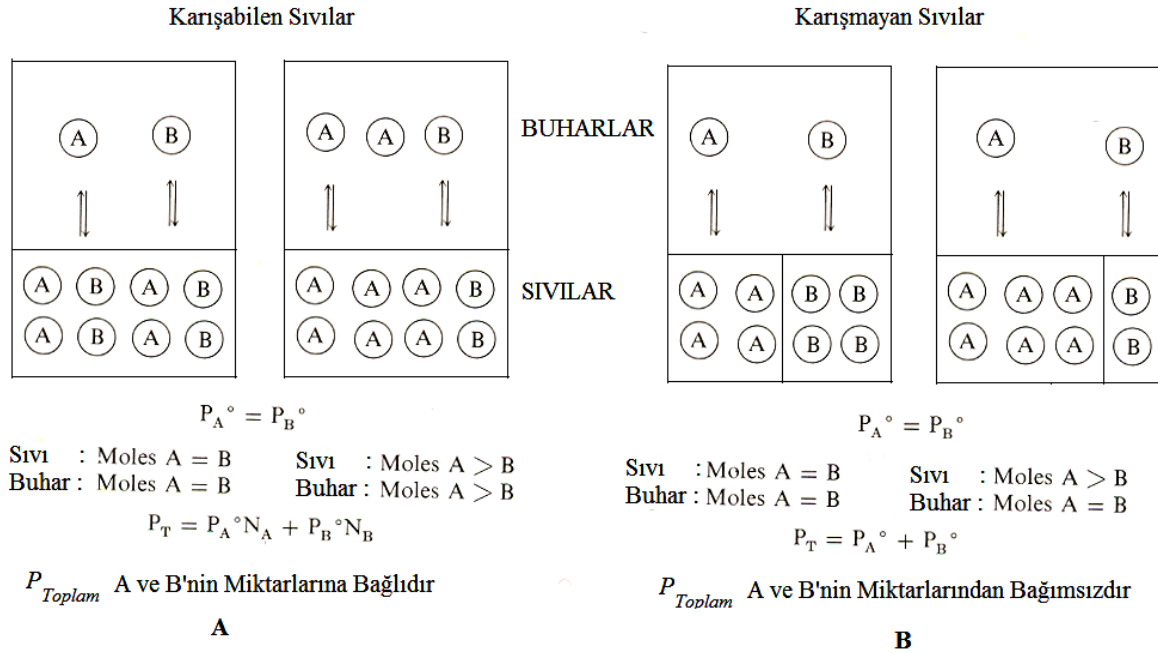
Karışmayan Sıvılar; $P_{Toplam} = P_A^0 + P_B^0$ (2)

Diğer taraftan, karşılıklı olarak karışmayan (çözünmeyen) iki sıvı heterojen bir karışım oluşturmak üzere karıştırıldığında Eşitlik (2)'de görüldüğü üzere, birbirinden bağımsız olarak kendi buhar basınçlarını sergilerler. Bileşikler karışmadığı için bu eşitlikte mol fraksiyonları kullanılmaz. Yukarıdaki karışımın toplam basıncını elde etmek için verilen bir sıcaklıkta saf sıvıların buhar basınçları P_A^0 ve P_B^0 basitçe toplanır. Toplam basınç 760 mmHg'ye eşit olduğunda karışım kaynar. Homojen karışımların aksine, bir heterojen (karışmayan) karışımında buharın bileşimi yalnızca destile olan iki maddenin buhar basınçları tarafından belirlenir. Eşitlik (3) heterojen (karışmayan) bir karışımdan oluşan buharın bileşimini tanımlar.

$$\frac{A'nın Molü}{B'nin Molü} = \frac{P_A^0}{P_B^0} \quad (3)$$

İki karışmayan sıvının oluşturduğu bir karışım bileşenlerin her birinin kaynama noktasından daha düşük bir sıcaklıkta kaynar. Bir arada bulunan karışmayan iki sıvı arasında aşırı bir uyumsuzluk olduğunda bu durum Raoult kanunundan tahmin edilenden daha yüksek bir toplam buhar basıncı oluşumu ile sonuçlanır. Daha yüksek toplam buhar basıncı karışım için, her iki bileşeninkinden daha düşük bir kaynama noktasına sebep olur. Bu nedenle, su buharı destilasyonu suda çözünmeyen bir maddenin azeotropik destilasyonun özel bir tipi olarak düşünülebilir.

Birbiri içerisinde çözünen ve çözünmeyen sıvı karışımlarının davranışlarındaki farklılıklar Şekil 7.1'de görülmektedir (burada $P_A^o = P_B^o$). Birbiri içerisinde karışabilen sıvılar **A**, ideal olarak karışabilen sıvılar olup Raoult kanununa uyarlar: P_{Toplam} A ve B bileşenlerinin mol fraksiyonları ve buhar basınçlarına bağlıdır; **B**, Karışmayan sıvılar Raoult kanununa uymazlar: P_{Toplam} A ve B bileşenlerinin yalnızca buhar basınçlarına bağlıdır; Birbiri içerisinde karışabilen sıvılar söz konusu olduğunda buharın bileşimi mevcut A ve B'nin bağlı miktarlarına bağlıdır (Şekil 7.1A). Bu nedenle buharın bileşimi destilasyon esnasında değişir. Bunun aksine, birbiri içerisinde karışmayan sıvılar söz konusu olduğunda buharın bileşimi karışımda mevcut A ve B'nin bağlı miktarından bağımsızdır (Şekil 7.1B). Bunun sonucu olarak, bu tür sıvıların destilasyonunda eşitlik (3)'den tahmin edilebileceği gibi buharın bileşimi destilasyon esnasında sabit kalır. Pratikte, su buharı destilasyonu sırasında "karışık" olmasına rağmen, Şekil 7.1B gösterildiği gibi ayrı bölmeler şeklinde, aynı anda destile oluyormuş gibi karışmayan sıvılar şeklinde hareket ederler. Tüm gaz karışımında, bir türdeş buhar olarak ilerlerler ve birlikte destile olurlar.



Şekil 7.1. Karışabilen ve karışmayan sıvılar için toplam basınç davranışları

2. KARIŞMAYAN SIVILAR- HESAPLAMALAR

Su buharı destilasyonunda destilatın bileşiminin sabit olduğunu (değişmediğini) ifade ettik. Bu, aynı zamanda karışımın kaynama noktasının da sabit olacağını gerektirir. Karışımın kaynama noktası, suyun (100 °C) ve saf maddenin kaynama noktasının altında olacaktır. Tablo 7.1’de bazı maddelerin su buharı destilasyonundaki kaynama noktaları ve destilat bileşimleri verilmiştir. Dikkat edilirse daha yüksek kaynama noktalı saf maddeler, daha yüksek bir destilasyon sıcaklığına ulaşırlar, fakat 100 °C’ye varamazlar. Suda çözünmeyen bir madde su ile birlikte 100 °C’nin altında destillenebilir. Bu durum basit destilasyon ile yüksek sıcaklığın neden olabileceği bir bozunmayı önler.

Tablo 7.1. Kaynama noktaları ve su buharı destilat bileşimleri

Karışım	Saf Maddenin Kaynama Noktası (°C)	Karışımın Kaynama Noktası (°C)	Bileşim (% Su)
Benzen-Su	80.1	69.4	%8.9
Toluen-Su	110.6	85.0	%20.2
Hekzan-Su	69.0	61.6	%5.6
Heptan-Su	98.4	79.2	%12.9
Oktan-Su	125.7	89.6	%25.5
Nonan-Su	150.8	95.0	%39.8
1-Oktan-ol-Su	195.0	99.4	%90.0

Karışmayan sıvılar için, iki bileşenin destilattaki molar oranları eşitlik (3) de verildiği gibi kaynayan karışımdaki buhar basınçları oranına eşittir. Genel denklem (3) su içeren karışmayan bir karışım için yeniden yazıldığında denklem (4) elde edilir.

$$\frac{\text{Maddenin Molü}}{\text{Suyun Molü}} = \frac{P_{\text{Madde}}^{\circ}}{P_{\text{Su}}^{\circ}} \quad (4)$$

Denklem (4) de mol, sayıları yerine $n = m/MA$ yazılırsa denklem (5) elde edilir.

$$\frac{\text{Maddenin Kütlesi}(m_{\text{madde}})}{\text{Suyun Kütlesi}(m_{\text{su}})} = \frac{(P_{\text{Madde}}^{\circ})(MA_{\text{Madde}})}{(P_{\text{Su}}^{\circ})(MA_{\text{Su}})} \quad (5)$$

Örnek: 1-oktanol’ün su buharı destilasyonunu düşünelim. Tablo 7.1’den karışımın 99.4 °C’de kaynadığını görebilirsiniz. Bir handbook (el kitabı)’dan 99.4 °C’de saf suyun bu sıcaklıktaki buhar basıncını bulabilirsiniz (744 mmHg). Kaynama noktasında toplam basınç (P_{Toplam}) 760 mmHg olduğundan 99.4 °C’de 1-oktanol’ün buhar basıncı (760 mmHg-744 mmHg) 16 mmHg olur. Denklem 5 şimdi aşağıdaki gibi çözülür:

$$\frac{\text{1-Oktanolün kütlesi (m}_{1\text{-oktanol}})}{\text{Suyun kütlesi (m}_{\text{su}})} = \frac{(P^0_{1\text{-oktanol}}) (MA_{1\text{-oktanol}})}{(P^0_{\text{su}}) (MA_{\text{su}})}$$

$$= \frac{(16 \text{ mmHg}) (130 \text{ g/mol})}{(744 \text{ mmHg}) (18 \text{ g/mol})} = 0.155 \frac{g_{1\text{-oktanol}}}{g_{\text{su}}}$$

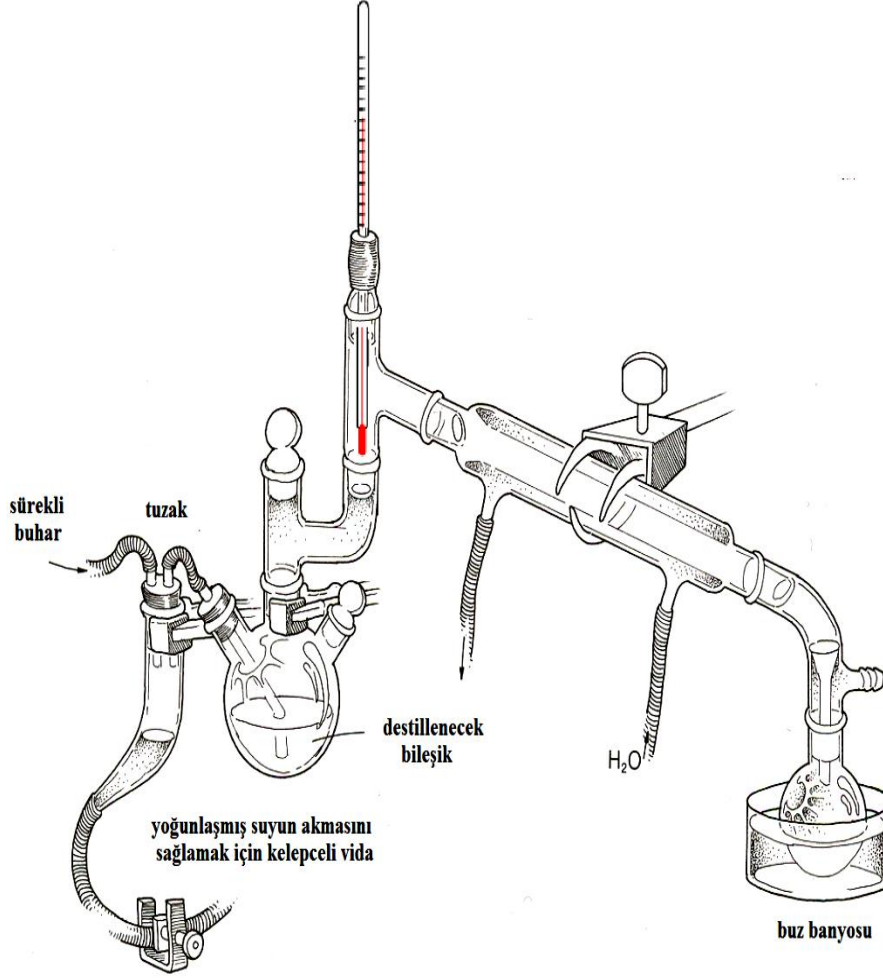
Böylece, her 1 g su ile birlikte 0.155 g 1-oktanol destile olur. Bu, bir destilasyon balonundan 15.5 g 1-oktanol'ü uzaklaştırmak için 100 g su gerekli olduğu anlamına gelir. Hesaplanan destilat bileşimi, 87% su ve 13%1-oktanol, Tablo 7.1'de verilen deneysel değere çok yakın olacaktır.

3. SU BUHARI DESTİLASYON METOTLARI

Su buharı destilasyonu için laboratuvarında genellikle iki yöntem kullanılmaktadır. Birinci yöntem, bileşik ihtiva eden bir balona bir buhar kaynağından bir buhar hattı ile doğrudan buhar geçirilerek uygulanan yöntemdir. İkinci yöntemde ise su buharı; bileşik ve suyu içeren uygun bir balonun ısıtılması suretiyle yerinde oluşturulur.

A. Sürekli Buhar Metodu:

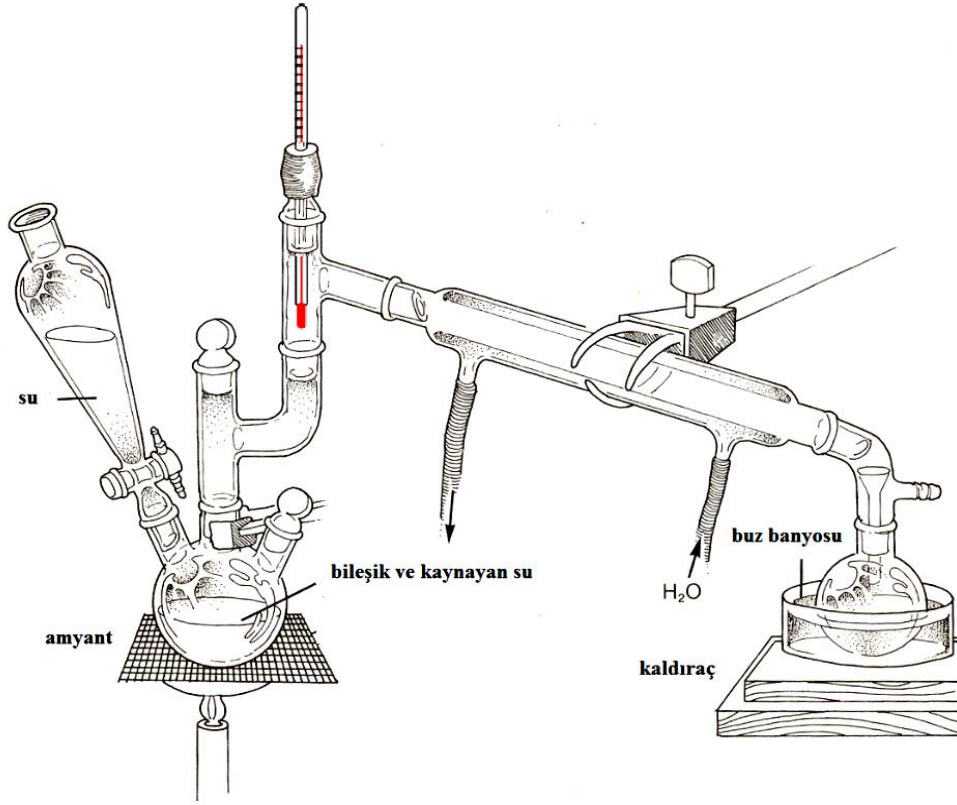
Canlı buhar yöntemi (veya sürekli buhar yöntemi), özellikle yüksek molekül ağırlıklı (düşük buhar basınçlı) bir madde ile birlikte, en yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Hatta uçucu katı maddeler ile birlikte de kullanılır. Şekil 7.2 'de gösterildiği gibi bir su buharı destilasyon sistemi kurulur. 6 mm'lik bir cam boru parça balona sığacak şekilde eğilir ve bir buhar giriş tüpü olarak kullanılır. Cam bağlantılar vazelin ile yağlanmalıdır ve tüm parçalar tek tek emniyetli bir şekilde kelepçeler ile bağlanmış olmalıdır. Destilasyon esnasında bazen soğutucu ve destilasyon başlığı arasındaki bağlantılar titreşim ve atmalardan dolayı açılabilir. Eğer böyle bir olay gerçekleşirse bağlantı derhal birleştirilmelidir, aksi takdirde buhar soğutucuya girmediği için kaybolur. Destilasyon balonu asla yarısından fazla doldurulmamalıdır. Karışımın kaynama noktası buhar ile sağlandığı için, bu damıtma yöntemi genellikle harici bir ısı kaynağı gerektirmez. Destilasyon sırasında bazen, balon su ile dolmaya başlayabilir. Eğer böyle bir durum gözlenirse balon bir bunzen beki ile ısıtılır. Balona buharın en alt noktadan girişi düzenli kaynamayı sağlayarak atmaları önler. Claisen destilasyon başlığı muhtemel bir atma sırasında karışımın toplama balonuna girişini önler. Balon ile buhar kaynağı arasına yerleştirilen tuzak buharın yoğunlaşması sonucu oluşabilecek suyun destilasyon balonuna girişini engeller. Tuzak su ile dolarsa alttaki vidalı kelepçe açılarak su boşaltılır. Destilasyon başlayıp buhar soğutucuya ulaştığında soğutucuda bir bulutlanma gözlenir. Soğutucudaki soğuk su akış hızı diğer destilasyon tiplerinde olduğundan daha hızlı olmalıdır. Destilasyon sırasında dokunulduğunda vakum adaptörü yeterince soğuk olmalıdır. Soğutucudaki bulutlanma su ile birlikte destile olan maddeden kaynaklanır. Bulutlanma kaybolduğunda destilasyon hemen hemen tamamlanmış olur. Bu noktadan sonra 10 mL daha destilat toplanarak destilasyona son verilir. Destilasyon durdurulmadan önce vidalı pens tamamen açılmalıdır. Eğer bu işlem yapılmaz ise balondaki sıvı karışım tuzağa sifon olur (dolar).



Şekil 7.2. Sürekli Buhar Metodu ile Su Buharı Destilasyon Sistemi

B. Direkt Metodu:

Direkt yöntem deneysel olarak daha uygundur. Buhar destilasyon balonunda (yerinde), destile edilecek bileşiğin varlığında karışımın kaynama noktasına kadar suyun ısıtılması ile üretilir (Şekil 7.3). Buhar bileşik ile uzaklaşırken bir damlatma hunisi ile balona damla damla su ilave edilir. Bu yöntem uçucu sıvılar veya küçük miktarlardaki maddeler için iyi sonuçlar verir. Bu yöntem esasen katı içermeyen karışımların ayrılmasında kullanılır. Katılar destilasyon sırasında aşırı atmalara sebep olabilirler. Buna ek olarak daha çok köpüklenme problemi olabilir. Sürekli buhar yöntemi bu iki problemi de sıklıkla önler.



Şekil 7.3. Direkt Buhar Destilasyon Sistemi

SU BUHAR DESTİLASYONU İLE UÇUCU YAĞ ELDESİ	
<u>İzolasyon ürünü:</u> Kullanılan bitkinin uçucu yağı	
<u>Kimyasallar:</u>	
1. Kloroform (50 mL)	2. MgSO ₄
<u>Gerekli Malzemeler:</u> Su buharı destilasyon düzeneği, ayırma hunisi, 250 mL'lik balon, 250 mL'lik beher veya erlen, huni, kekik, nane, karanfil veya anason.	
<u>Denevin Yapılışı:</u> 250 mL'lik bir balona 3 g nane ve üzerine 100 mL destile su ilave edilerek destilasyon düzeneği kurulur ve balon ısıtılmaya başlanır. - 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.

9. Organik faz susuz MgSO_4 ile kurutulur ve süzülür.

10. Çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur ve maddenin eldesi sağlanır.

Sorular:

6. Su buharı destilasyonu hangi tür maddelere uygulanır?

7. Ekstraksiyon işleminde neden kloroform kullanılmıştır?

8. Deneyde MgSO_4 neden kullanılmıştır?

9. Ayırma hunisi ile ayırma işleminin prensibi nasıldır?

10. Deneyde kullanılan destilasyon yöntemine alternatif başka bir yöntem var mıdır?

DENEY 8

EKSTRAKSİYON

Ekstraksiyon bir maddenin bir karışımdan bir çözücü ile ayrılması olarak tanımlanabilen bir ayırma tekniğidir. Ekstraksiyon, doğal kaynaklardan veya reaksiyon karışımlarından bir organik maddenin ayrılmasında geniş ölçüde kullanılan bir tekniktir. Bu teknik, genellikle bir sulu çözelti veya süspansiyondan ya da katı karışımlardan bir organik maddenin izole edilmesi amacıyla kullanılır. İşlem basit olarak, karışımın veya çözeltinin karışmayan veya çözünmeyen bir çözücü ile çalkalanması ve sonra fazların ayrılmasını içerir.

Ekstraksiyon tekniği teorik olarak Nerst'in “**Dağılma Kanununa**” dayanır. Bu kanuna göre belirli bir sıcaklıkta, bir madde bir sistemin birden fazla fazı içinde mevcut ise, bu sistemin dengede bulunması için bu maddenin çeşitli fazlardaki konsantrasyonları arasında belirli bir oran bulunmalıdır. Nitekim herhangi bir katı maddenin sulu çözeltisi (B) bu maddenin çözündüğü fakat suda çözünmeyen bir organik çözücü (A) ile ayırma hunisinde çalkalandığında bu madde hem suda ve hem de organik çözücüde kısmen çözünür. Birbirinden ayırt edilir şekilde iki faz tekrar ayrıldığı zaman, çözünenin her bir fazdaki konsantrasyonlarının oranı bir sabit olarak tanımlanır. Bu sabit “**Dağılma Katsayısı**” olarak adlandırılır, K_D ile gösterilir ve aşağıdaki gibi tanımlanır.

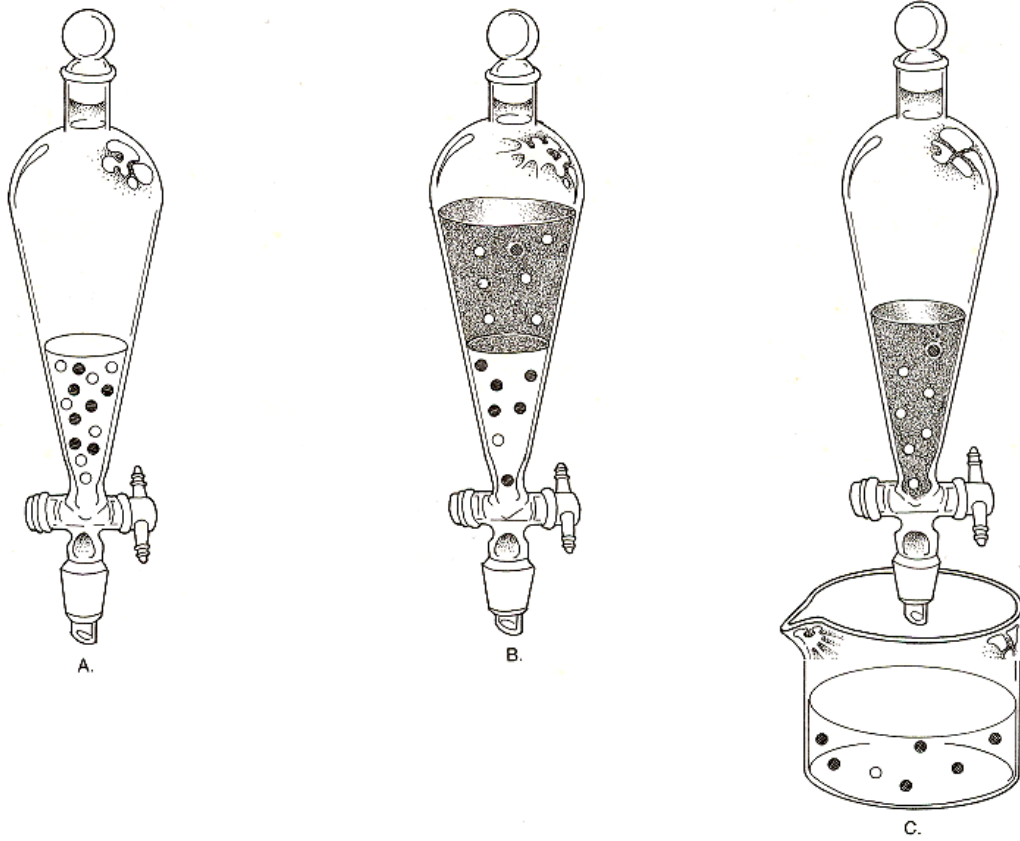
$$K_D = \frac{C_A}{C_B}$$

Eşitlikteki C_A ve C_B sırası ile ekstrakte edilen maddenin, dengede organik çözücü ve su fazındaki g/mL cinsinden konsantrasyonlarıdır. **Dağılma Katsayısı**, K_D çözünenin organik ve sulu fazdaki çözünürlük oranlarıdır. Bu ilişki, toplam konsantrasyon ve karıştırılan iki çözücünün gerçek miktarlarından bağımsızdır.

Bir maddenin, bir çözücünden diğer bir çözücüye taşınması **ekstraksiyon** olarak adlandırılır. Çözünen, anlatıldığı gibi (Şekil 8.1'e bakınız) dağılma ile bir çözücünden bir diğer çözücü içine ekstrakte edilir.

Ekstraksiyon organik kimyada birçok amaçla kullanılır. Birçok doğal ürün (doğada mevcut kimyasal) yüksek su içeriğine sahip olarak bitki ve hayvan dokularında bulunurlar. Bu dokuların su ile karışmayan bir çözücü ile ekstraksiyonu, doğal ürünlerin izolasyonu için yararlı bir tekniktir. Bu amaçla çözücü olarak çoğu kez eter kullanılır. Bazen bu amaçla, hekzan, petrol eteri, ligroin, benzen, kloroform, metilen klorür ve karbon tetraklorür gibi su ile karışmayan alternatif çözücüler de kullanılır. Örneğin, kafein, doğal bir ürün olup, çayın sulu çözeltisinden porsiyonlar halinde birkaç defada metilen klorür'le çalkalama ile başarılı bir şekilde ekstrakte edilebilir. Diğer taraftan, su, organik bir tepkime karışımından safsızlıkları ekstrakte etmek için de kullanılabilir. Dağılma katsayısı K çok büyük olmadığında tek bir ekstraksiyonla çözünenin tamamı organik faza taşınmaz. Çözünenin tamamını organik faza taşımak için genellikle art arda birkaç ekstraksiyon gereklidir.

Bir çözeltide çözünmüş olan maddenin ekstraksiyonunda, ikinci çözücü porsiyonlar halinde birkaç defada kullanmak büyük miktarda tek defada kullanmaktan daima daha iyidir. Bir örnek olarak, dağılma katsayısı 10 olan bir ekstraksiyon sistemde belirli bir ekstraksiyonun gerçekleştirildiğini varsayalım. Sistem 5.0 g organik bileşiğin 100 mL sudaki çözeltisinden ibaret olsun. Bu resimde, eter ile 50 mL kısımlar halinde üç ekstraksiyonun etkinliğinin 150mL'lik eterin bir defada kullanılması ile gerçekleştirilen ekstraksiyon karşılaştırılır. İlk 50 mL'lik ekstraksiyonunda, eter fazına ekstrakte edilen madde miktarı aşağıdaki hesaplama ile verilir. Sulu fazda kalan madde miktarı x ile verilir.



Şekil 8.1. Ekstraksiyon işlemi: **A-** Çözücü 1 moleküllerin bir karışımını (siyah ve beyaz) içerir. Ekstraksiyon ile beyaz moleküllerin ayrılması tercih edilir. Birinci çözücü ile karışmayan, ikinci bir çözücü (2) karışıma ilave edilir ve birlikte çalkalanır. **B-** Fazların ayrılmasından sonra, beyaz moleküllerin çoğu, fakat tamamı değil, ikinci çözücü içine ekstrakte edilmiş olur. **C-** İki fazın ayrılması ile siyah ve beyaz moleküller kısmen ayrılmış olurlar.

$$K=10 = \frac{C_2}{C_1} = \frac{\left(\frac{5.0 - x_1}{50} \frac{\text{g}}{\text{mL eter}} \right)}{\left(\frac{x_1}{100} \frac{\text{g}}{\text{mL H}_2\text{O}} \right)} ; 10 = \frac{(5.0 - x_1) (100)}{50 x_1}$$

$$500 x_I = 500 - 100 x_I \rightarrow 600 x_I = 500$$

$$x_I = 0.83 \text{ g sulu fazda kalan madde miktarı}$$

$$5.0 - x_I = 4.17 \text{ g eter fazına geçen madde miktarı (1. ekstraksiyon)}$$

Hesaplamaların doğruluğunu kontrol etmek için, orijinal denklemde x değeri yerine 0.83 konularak ve dolayısı ile çözünenin eter tabakası içindeki konsantrasyonunun su tabakası içindeki konsantrasyonuna oranından dağılım katsayısına eşit olduğunu göstermek mümkün olmaktadır.

$$\frac{\left(\frac{5.0 - x}{50} \frac{\text{g}}{\text{mL eter}} \right)}{\left(\frac{x}{100} \frac{\text{g}}{\text{mL H}_2\text{O}} \right)} = \frac{\frac{4.17}{50}}{\frac{0.83}{100}} = \frac{0.083 \text{ g/mL}}{0.0083 \text{ g/mL}} = 10 = K$$

Sulu fazda (şimdi 0.83 g çözünen içermektedir) taze çözücü eterin diğer bir 50 mL'lik kısmı ile (50 mL'lik ikinci kısım) oluşturulan **ikinci ekstraksiyon** ile aşağıda hesaplamada görüldüğü üzere 0.69 gram madde ekstrakte edilmiş olacaktır.

$$K=10 = \frac{C_2}{C_1} = \frac{\left(\frac{0.83 - x_2}{50} \frac{\text{g}}{\text{mL eter}} \right)}{\left(\frac{x_2}{100} \frac{\text{g}}{\text{mL H}_2\text{O}} \right)} ; = 10 = \frac{(0.83 - x_2)(100)}{50 x_2}$$

$$500 x_2 = 83 - 100 x_2 \rightarrow 600 x_2 = 83$$

$$x_2 = 0.14 \text{ g sulu fazda kalan madde miktarı}$$

$$0.83 - x_2 = 0.69 \text{ g eter fazına geçen madde miktarı (2. ekstraksiyon)}$$

Benzer bir hesaplama ile, **üçüncü** bir 50 mL'lik taze eterin kullanılması ile yapılacak diğer bir ekstraksiyon ile 0.12 g çözünenin eter fazına taşınabileceği hesaplanabilir.

$$K=10 = \frac{C_2}{C_1} = \frac{\left(\frac{0.14 - x_3}{50} \frac{\text{g}}{\text{mL eter}} \right)}{\left(\frac{x_3}{100} \frac{\text{g}}{\text{mL H}_2\text{O}} \right)} ; = 10 = \frac{(0.14 - x_3)(100)}{50 x_3}$$

$$500 x_3 = 14 - 100 x_I \quad 600 x_3 = 14$$

$$x_3 = 0.02 \text{ g sulu fazda kalan madde miktarı}$$

$$0.14 - x_3 = 0.12 \text{ g eter fazına geçen madde miktarı (3. ekstraksiyon)}$$

Böylece sulu fazda kalan çözünen madde miktarı toplamı $(5.0-(4.17+0.69+0.12))= 0.02 \text{ g}$ olur. Birleştirilen eter fazlarında ekstrakte edilen toplam çözünen madde miktarı ise $(4.17+0.69+0.12)= 4.98 \text{ g}$ 'dır.

Eğer ekstraksiyon işlemi 150 mL'lik eterin bir defada kullanımı ile tek bir ekstraksiyon şeklinde gerçekleştirilmiş olsaydı, aşağıda gösterildiği şekilde ekstra edilebilecek toplam çözünen miktarı **4.69 g** olacaktı.

$$K=10 = \frac{C_2}{C_1} = \frac{\left(\frac{5.0-x}{150} \frac{\text{g}}{\text{mL eter}} \right)}{\left(\frac{x}{100} \frac{\text{g}}{\text{mL H}_2\text{O}} \right)} ; = 10 = \frac{(5.0-x)(100)}{150x}$$

$$1500x = 500 - 100x \rightarrow 1600x = 500$$

$$x = 0.31 \text{ g sulu fazda kalan madde miktarı}$$

$$5.0 - x = 4.69 \text{ g eter fazına geçen madde miktarı}$$

Ekstraksiyon işlemini belirli bir miktar çözücüyü bir defada kullanarak yapmak mümkündür. Ancak yukarıdaki hesaplamalardan da görüldüğü üzere daha verimli bir ekstraksiyon için aynı miktar çözücüyü birkaç kısma bölüp birbirini izleyen birkaç ekstraksiyon yapmak daha verimlidir. Nitekim 150 mL'lik eterin bir defada kullanımı ile gerçekleştirilen ekstraksiyonun verimi % 93.8 iken, 150 mL'lik eterin her defasında 50 mL eter kullanımı ile art arda gerçekleştirilen üç ekstraksiyonda ise ekstraksiyon verimi % 99.6'dır. Görüldüğü gibi ikisi arasındaki fark % 5.8 olup, aynı miktar çözücünün kısımlar halinde kullanılması ekstraksiyon verimini % 5.8 daha avantajlı kılar.

Bir madde ekstraksiyon çözücüsünde suya nazaran bir hayli fazla çözünüyorsa, art arda gelen her bir ekstraksiyon işleminde sulu çözeltinin yaklaşık $1/3$ ü hacminde ekstraksiyon çözücüsü kullanılması yolu izlenir. Nitekim su ile hidrojen bağları oluşturan ve dolayısıyla suda en azından kısmen bir çözünürlük gösteren organik bileşiklerin, örneğin; alkoller, karboksilli asitler, esterler, aldehitler, ketonlar ve aminler gibi, sulu fazdan tamamen ekstraksiyonu için art arda gelen ekstraksiyon işlemlerinin kullanılması gerekir. Buna karşın su ile hidrojen bağları oluşturmayan ve dolayısıyla suda hemen hemen hiç çözünmeyen organik bileşiklerin (hidrokarbonlar ve halojenlenmiş hidrokarbonlar) su ile oluşturdıkları karışımlardan tek bir ekstraksiyon işlemi ile tamamen ayrılması mümkündür. Organik maddeler genel olarak organik çözücülerde suya nazaran daha fazla çözündükleri için bunların sulu çözeltiden ekstraksiyonunda organik çözücüler kullanılır. Sulu fazın NaCl, Na₂SO₄ vb. gibi anorganik tuzlarla doyurulması, organik bileşiğin sudaki çözünürlüğünü azaltır ve ekstraksiyonunu kolaylaştırır.

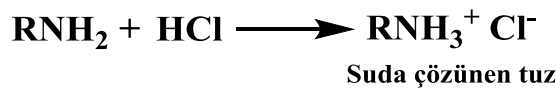
İyi bir ekstraksiyon çözücüsünün suda veya ekstrakte edilecek organik maddeyi içeren herhangi bir ortamda hiç çözünmemesi veya çok az çözünmesi gerekir. Ayrıca, iyi bir ekstraksiyon çözücüsü uçucu olmalı ve ekstrakte edilen bileşikten destilasyon yolu ile kolayca

uzaklaştırılabilir. Bunlara ilaveten, ekstrakte edilen organik bileşik ekstraksiyon çözücüsünde sudakinden çok daha fazla bir çözünürlüğe sahip olmalıdır. Doğal olarak ekstraksiyon çözücüsü su ile ve ekstrakte edilecek madde ile (bazı özel durumlar hariç) reaksiyon vermemelidir.

Hemen hemen tüm sentetik deneylerde, gerçek reaksiyon tamamlandıktan sonra, reaksiyon karışımından arzu edilen bileşenin ayrılması için ekstraksiyon işlemleri de dâhil, bir dizi ayırma tekniğinden bir veya birkaçı kullanılır. Bu ekstraksiyonlar saflaştırmanın önemli bir bölümünü içerir. Bu ayırma teknikleri kullanılarak, istenen ürün tepkimeye girmemiş başlangıç maddelerinden ya da reaksiyon karışımının istenmeyen yan ürünlerinden ayrılır. Bu ekstraksiyonlar, safsızlıkları uzaklaştırmak için tasarlanmış safsızlığın niteliğine bağlı olarak, üç kategoride gruplandırılabilir.

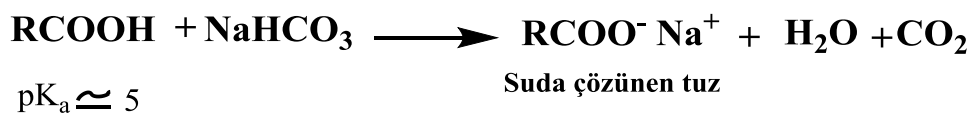
Birinci kategori, bir organik karışımın su ile ekstraksiyonu kapsar. Su ekstraksiyonları inorganik tuzlar, kuvvetli asitler ve bazlar gibi oldukça polar maddeleri ve düşük molekül ağırlıklı alkoller, karboksilik asitler ve aminler gibi polar maddeleri uzaklaştırmak için tasarlanır. Beş karbonludan daha az karbon içeren birçok organik bileşik suda çözünür. Su ekstraksiyonları aynı zamanda, hem seyreltik asit ve hem de seyreltik bazlarla karışımların ekstraksiyonlarının ardından ekstrakt içerisinde eser miktarlarda kalabilecek asit ve bazları uzaklaştırmak için de kullanılır.

İkinci kategori bir sulu asit çözeltisi (genellikle % 5 veya % 10 luk HCl) ile bir organik karışımın ekstraksiyonu içerir. Bu türden asit ekstraksiyonları bazik safsızlıkları (özellikle organik aminler gibi) karışımdan ayırmak için tasarlanır. Bu bazlar ekstraksiyonda asitlerin kullanımı ile karşın olan katyonik tuzlarına (aminyum tuzları) dönüştürülürler. Amin reaktantlardan birisi ise, veya reaksiyonda piridin veya diğer bir amin çözücü ise reaksiyon sonunda reaksiyon karışımının asit ekstraksiyonu ile mevcut olan aşırı amin reaksiyon karışımından uzaklaştırılabilir.



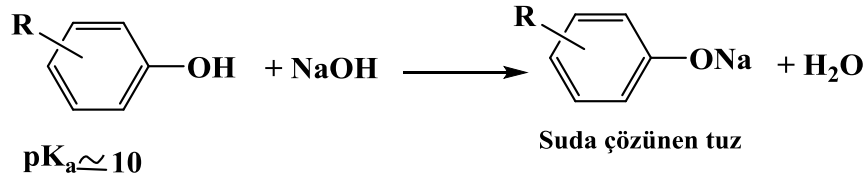
Katyonik tuzlar genellikle sulu çözeltide çözünürler ve organik maddeden ekstrakte edilirler. Su ekstraksiyonu, bir karışımın asit ekstraksiyonunu takiben organik maddedeki eser miktardaki asidin uzaklaştığından emin olmak için hemen uygulanmalıdır.

Üçüncü kategori bir organik karışımın sulu baz çözeltisi (genellikle % 5'lik NaHCO₃) ile ekstraksiyonudur. NaOH li ekstraksiyonlarda kullanılabilir. Bazik ekstraksiyonlar organik asitler gibi asidik safsızlıkları karşın olan anyonik tuzlarına dönüştürerek sulu faza taşınmasını sağlarlar. Bir esterin sentezinde, reaksiyondan sonra reaksiyon karışımında bulunabilecek karboksilik asidin aşırısını uzaklaştırmak için karışım NaHCO₃ çözeltisi ile ekstrakte edilir.

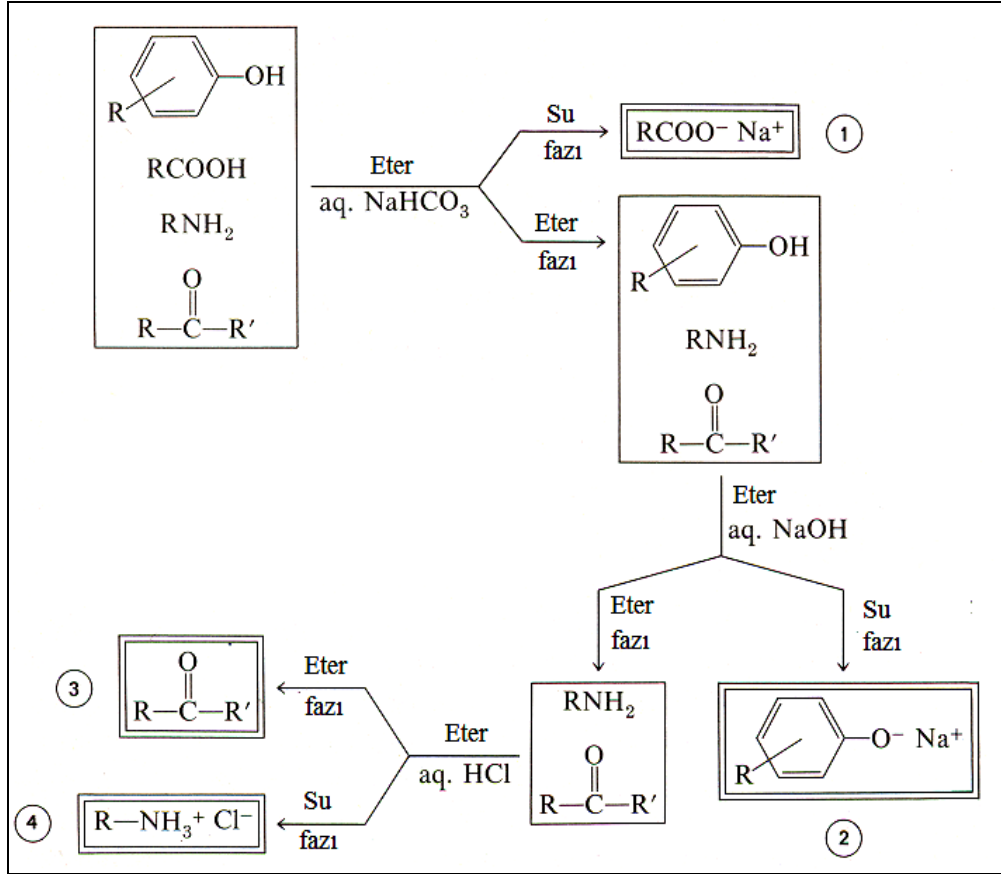


Anyonik tuzlar oldukça polar olup organik fazdan ziyade sulu fazda çözünürler. Sonuç olarak, bu türden asidik safsızlıklar organik maddeden bazik çözelti içine ekstrakte olurlar. Su ekstraksiyonu bazik ekstraksiyondan sonra organik maddeden tüm bazın uzaklaştığından emin olmak için uygulanır.

Bazen, bir reaksiyon karışımında safsızlık olarak fenoller de bulunabilir ve onların uzaklaştırılması ekstraksiyon ile başarılabilir. Asidik olmalarına rağmen fenoller karboksilik asitlerden 10^5 kez daha az asidiktirler. Uygun bir bazın çözeltisinin seçimi ile (NaOH gibi) fenoller karboksilik asitlerden ekstraksiyon ile ayırmak mümkündür. Eğer baz olarak sodyum bikarbonat kullanılırsa, karboksilik asitler baza ekstrakte olurlar fakat fenoller NaHCO_3 ile tuz oluşturamayacakları için sulu faza ekstrakte olamazlar. Fenoller sodyum bikarbonat (NaHCO_3) gibi zayıf bazlar ile proton kaybına uğrayamazlar. Diğer taraftan ekstraksiyon sodyum hidroksit ile gerçekleştirilirse hem karboksilik asitler ve hem de fenoller tuz oluşumu üzerinden sulu bazik çözelti içine taşınırlar. Çünkü hidroksit iyonu fenollerin $-\text{OH}$ hidrojenini koparacak kadar kuvvetli bir bazdır.



Asidik, bazik ve nötral maddelerin karışımları ekstraksiyon teknikleri ile kolaylıkla ayrılabilirler. Bunun bir örneği aşağıda Şekil 8.2'de görülmektedir.



Şekil 8.2. Dört bileşenli bir karışımın ekstraksiyonla ayrılması

Ekstrakte edilen maddeler ekstraksiyon reaktiflerinin nötralizasyonu ile yeniden oluşturulabilirler. Sulu baz çözeltisi ile ekstrakte edilmiş asidik bir madde, ekstraksiyon çözeltisinin mavi turnusol kağıdın kırmızıya dönüştürecek kadar asitlendirilmesi ile rejenere edilebilir. Ekstraksiyon çözeltisi asidik olduğunda madde asidik çözeltiden ayrılır. Bazik bir madde asidik ekstrakt çözeltine sulu baz çözeltisi ilavesi ile geri kazanılabilir. Daha sonra bu maddeler eter gibi bir ekstraksiyon çözücüsü ile nötrleştirilmiş sulu çözeltinin ekstraksiyonu ile geri kazanılabilir. Eterli ekstraktın buharlaştırılması izole edilecek bileşiği verir.

1. EKSTRAKSİYON ÇEŞİTLERİ

Sıvı-sıvı ekstraksiyon

Sıvı-sıvı ekstraksiyon'da ayırma hunisi kullanılır. Bu yöntem iki sıvının yoğunluk farkından yararlanılarak uygulanır. Karışım ayırma hunisine konulduğunda yoğunluğu küçük olan sıvı üstte, büyük olan ise altta toplanır. Yoğunlukları birbirine yakın olan maddeler kolay ayrılmaz. Bu durumda su fazını, NaCl gibi bir tuzla doyurup yoğunluğunu arttırmak gerekir ya da ayırma hunisini çalkalayarak ayrılma sağlanır. Su içindeki organik maddeyi, organik çözücü fazına alabilmek için ayırma hunisi çalkalanırken çalkaladıkça oluşan gazın çıkması için musluk hafifçe açılır. Gaz çıkışı bitene kadar bu işlem devam ettirilir. Daha sonra üstteki faz musluğun hizasına gelinceye kadar alt faz huniden boşaltılır. Sonra üst faz üst kapaktan alınır. Çünkü bu faz da

musluktan akıtılırsa altta az da olsa kalmış olan diğer madde üst faza karışıp safsızlık oluşturabilir.

Katı-sıvı ekstraksiyon

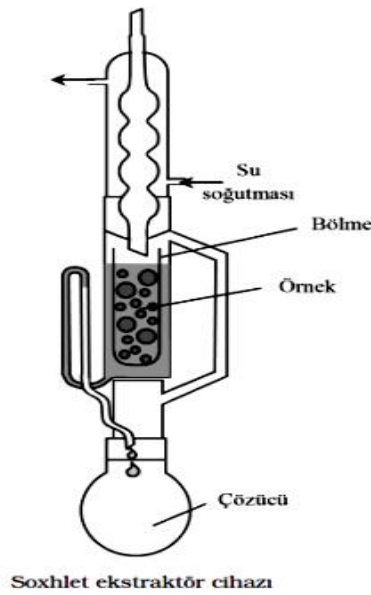
Katı-sıvı ekstraksiyon başlıca doğal ve biyolojik örneklerle ilgili uygulamalarda kullanılır. Katı-sıvı ekstraksiyonunda katının içerdiği maddelerden biri veya bir bölümü uygun bir çözen ile ekstrakte edilir. Katıların ekstraksiyonu genellikle uzun zaman aldığı için sürekli ekstraksiyon yöntemleri tercih edilir. Maddenin katı içinden diffüzenmesi yavaş bir işlem olduğu için katı örnek ince toz haline dönüştürüldükten sonra ekstrakte edilmelidir. Böylece maddenin çözenle daha fazla teması sağlanır.

Katı-sıvı ekstraksiyonda ise Soxhlet Ekstraktörü denen bir cihaz kullanılır.

Soxhlet ekstraksiyon cihazı

Soxhlet ekstraksiyon yöntemi narin bitkilerden yüksek miktarda fakat en basit ve en ucuz yolla essansiyel yağ elde etmek için kullanılır. Soxhlet ekstraksiyon yöntemini uygulayabilmek için katı materyal kurutulur, küçük parçalara ayrılır ve bu katı parçacıklar selülozdan yapılmış olan ekstraksiyon kartuşuna doldurulur. Bu kartuş da ekstraksiyon kolunun içine yerleştirilir. Cam balona solvent olarak kullanılacak kimyasal madde konulur ve ısıtıcı yardımıyla bu maddenin buharlaşması sağlanır. Buharlaşan çözen ekstraksiyon kolundan geçerek geri soğutucuya ulaşır. Geri soğutucuda yoğunlaşan çözen tekrar ekstraksiyon koluna gelerek kartuş içerisinde bulunan

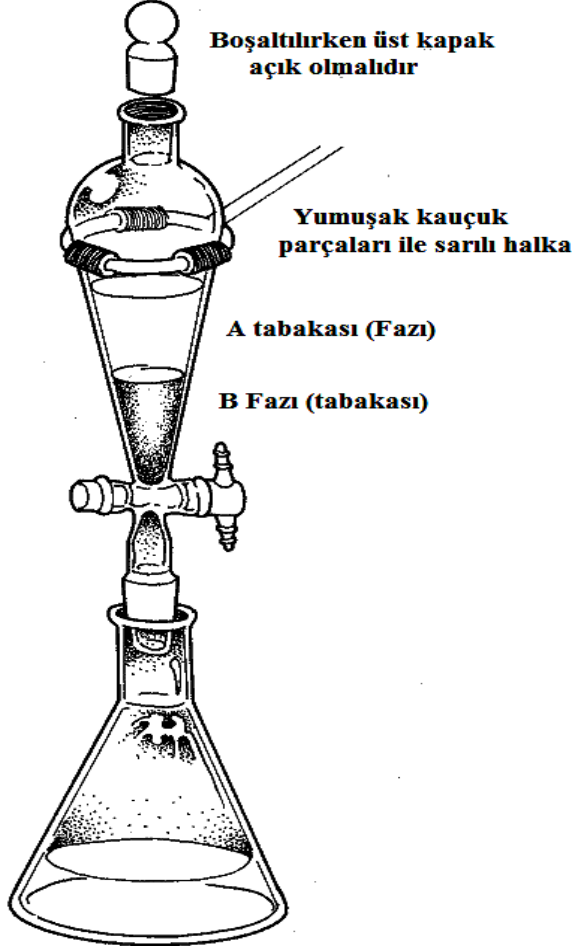
maddeyi çözer ve cam balona geri döner. İşte bu işlem sürekli tekrarlanarak ekstraksiyon tamamlanmış olur.



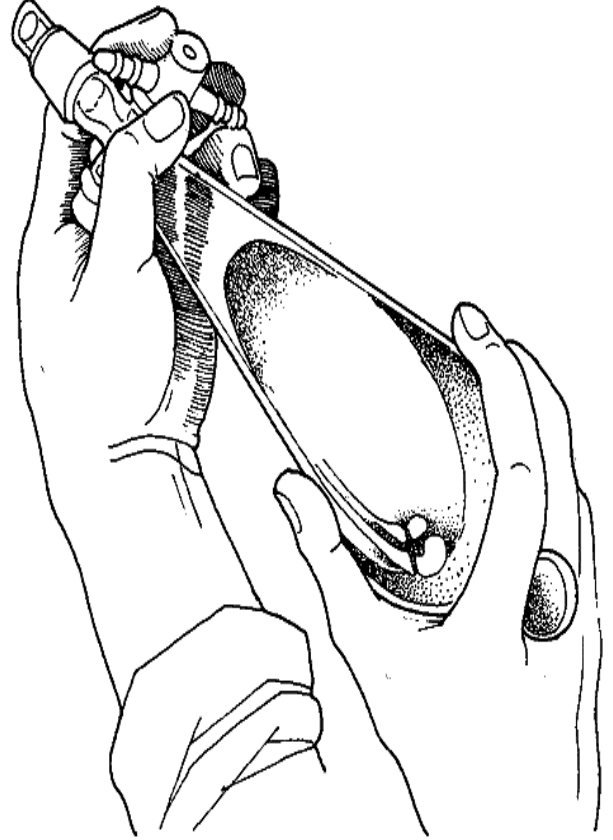
Şekil 8.3. Soxhlet ekstraktör cihazı

2. EKSTRAKSİYON İŞLEMİNİN UYGULANMASI

Ekstraksiyon işlemi genellikle bir ayırma hunisinde yapılır. Bunun için, uygun bir ayırma hunisi bir spora takılı bir halkaya düşey durumda yerleştirilir (Şekil 8.4). İçerisine en fazla yarısına kadar dolacak şekilde ekstraksiyonu yapılacak çözelti veya karışım konur. Bu çözelti veya karışımın (genellikle sulu çözelti veya karışım) yaklaşık 1/3 ü kadar da ekstraksiyon çözücüsü ilave edilir. Ayırma hunisinin kapağı kapatılıp takıldığı halkadan çıkarılır. Aşağıda Şekil 8.5'te görüldüğü gibi yarı yatay durumda iki el ile tutularak ve kapağı iki parmak arasında sıkı bir şekilde sıkıştırılarak dikkatlice çalkalanır.



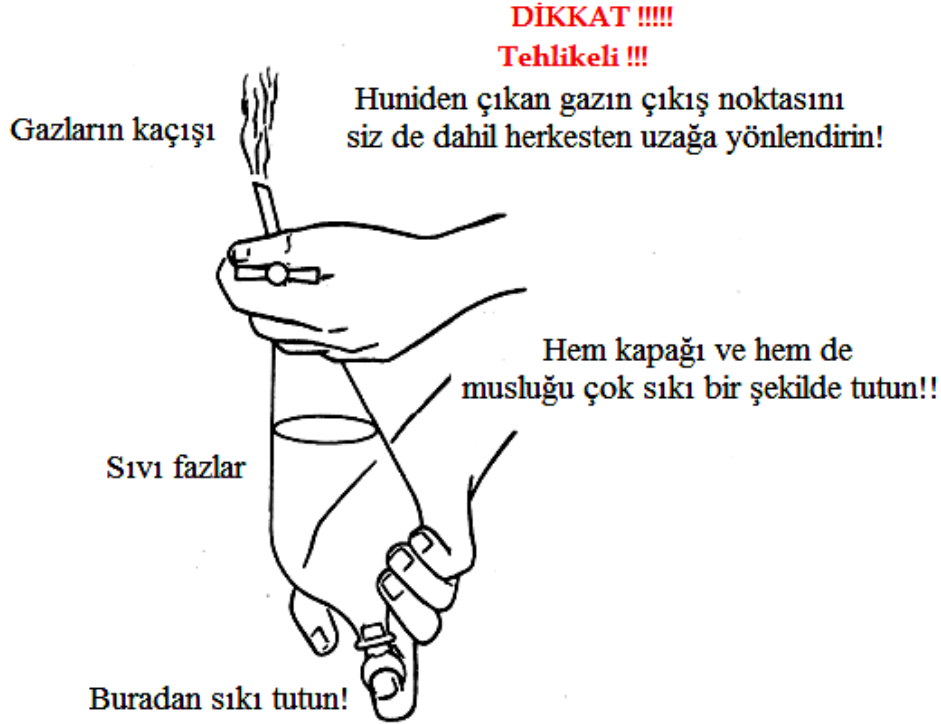
Şekil 8.4. Ayırma hunisi



Şekil 8.5. Ayırma hunisini çalkalamanın doğru şekli

Sonra ayırma hunisi ters çevrilir ve musluğu yavaşça açılarak ayırma hunisi içinde buharlaşma ve ısınma sonucu oluşan gaz çıkarılarak basınç düşürülür (Şekil 8.5). Aynı işlem birkaç kez daha tekrarlanır. Ayırma hunisinin iç atmosferi çözücü buharları ile doygunluğa ulaştıktan sonra daha fazla çalkalamak iç basıncı pek etkilemeyeceği için ilk 2-3 çalkalama yavaşça ve dikkatlice yapıldıktan sonra diğer çalkalamalar şiddetlice yapılır ve maksimum miktarda maddenin ekstraksiyon çözücüsü içine geçmesi sağlanır. Bu işlemten sonra yukarıda anlatıldığı şekilde

huni musluğu bir kez daha açılıp kapatılır ve ayırma hunisi spora takılı halkaya yerleştirilip, fazların ayrılması için bir süre beklenir.



Şekil 8.6. Ekstraksiyon işleminde ayırma hunisinde oluşacak basıncın düşürülmesi

Fazlar kesin olarak ayrıldıktan sonra ayırma hunisinin kapağı dikkatlice çıkarılır. Alttaki faz (çoğu kez sulu fazdır) ayırma hunisinin musluğu dikkatlice açılarak alttan alınır. Üstteki faz, genellikle organik fazdır, ayırma hunisinin üst kısmından dekantasyonla alınır. İşlem bu şekilde tamamlandıktan sonra sulu faz yeniden ayırma hunisine alınır ve art arda yapılması gereken diğer ekstraksiyon işlemleri tekrarlanır. Ekstraksiyon sonunda ekstraksiyon çözeltileri birleştirilip uygun bir kurutucu ile kurutulur, süzme işlemi ile ekstraksiyon çözeltilerinden kurutucu ayrılır ve çözücü genellikle basit destilasyon tekniği ile ayrılır. Geride kalan kısım ise maddenin niteliğine bağlı olarak uygun bir tekniğin kullanılması ile saflaştırılır.

3. EKSTRAKSİYONDA ÇÖZÜCÜ SEÇİMİ

Ekstraksiyon çözücülerinin;

- Kolay buharlaşır olması
- Özgül ısı ve buharlaşma ısısı düşük
- Alevlenme noktası yüksek
- Ucuz olması göz önünde tutulur.
- Ayrıca ve en önemlisi; çözücünün istenen maddeyi çözmesi diğerlerini çözmemesi esastır.

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 çözütüsünde 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 çözünmüş 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 8.1'de gösterilmektedir. Tablodan görüleceği gibi kloroform ve diklorometan sudan ağır olan çözücülerdir, yanıcı değildirler fakat klorsuz çözücülere göre daha çok emülsiyon oluşturmaya eğilimlidirler.

Tablo 8.1. Genel Ekstraksiyon Çözücülerini

Çözücü	K.n.	Yoğunluk (g/mL)	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.
Diklorometan	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.

4. ÇÖZELTİNİN KURUTULMASI

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 çözeltinin tümüyle kurutulması için organik faza kurutucu inorganik bir tuz ilave 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 çözeltiye 1 gram susuz $MgSO_4$ ilave 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.

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.

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.

Susuz Potasyum Karbonat: Oksijen ve azot içeren bileşikler için iyi bir kurutucudur. Bazik 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.

Susuz Sodyum Sülfat: Genel olarak kullanışlıdır fakat $MgSO_4$ 'dan daha az verimlidir. Kimyasal olarak inertsizdir. 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.

5. EKSTRAKSİYONDA KARŞILAŞILAN PROBLEMLER

Ekstraksiyon işlemlerinde karşılaşılan problemlerin başında emülsiyon oluşumu ile fazların birbirinden ayrılamaması 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 oluşturmayacak kadar zayıf bir baz ile yapılırsa ya da ortama NaCl ilave edilirse emülsiyon oluşumu engellenebilir.

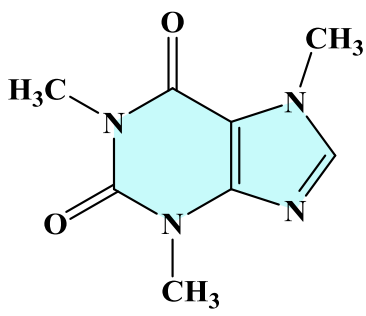
2) Benzen, diklorometan ve kloroform gibi bazı çözücüler emülsiyon verme eğilimi gösterirler. Çözücü seçiminde bu durum dikkate alınmalıdır.

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 şantrifüj edilebilir. Tüm karışım bir gün boyunca bekletilir.

Ekstraksiyon işlemlerindeki genel hatalardan birisi, hangi fazın organik, hangi fazın 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.

ÇAY YAPRAKLARINDAN KAFEİN İZOLE EDİLMESİ	
<u>İzolasyon ürünü:</u>	
	
<u>MA:</u> 194.19 g/mol	
<u>KN:</u> 178 °C	
<u>Kimyasallar:</u>	
1. CaCO_3	4. Petrol eteri
2. CaCl_2	5. Toluen
3. CHCl_3	
<u>Gerekli Malzemeler:</u> 150-200 mL bir erlen, nüce erleni, ayırma hunisi	
<u>Denevin Yapılışı:</u>	
1. 1.10 g çay, 100 mL su ve 5 g toz halindeki CaCO_3 150 mL'lik erlene koyulur.	
2. Erlen sık sık çalkalanarak yavaş yavaş ısıtılır ve 25-30 dakika yavaş yavaş kaynatıldıktan	

sonra sıcakken bir nuçeden süzölür.

3. Nuçe üstünde kalan katı, bir cam kapak ya da bir mantar tıpa ile bastırılarak tam süzölntünün nuçeye geçmesi sağlanır. Burada yapılan işlem bir nevi ekstraksiyondur ve çayın içerdıği suda çölünebilen maddeler sıcak su ile ekstrakte edilmektedir. Ancak suya geçmiş olan tannik asit CaCO_3 tarafından tutulmaktadır, kafein ise süzölntüde kalmaktadır.
4. Nuçe erlenindeki süzölntü oda sıcaklığına kadar soğutulur ve bir ayırma hunisine aktarılır. 10 mL'lik kısımlar halinde kloroform ile 3 kez ekstrakte edilir.
5. CaCl_2 ile kurutulan bu çölzelti bir beher içine süzölerek CaCl_2 uzaklaştırılır. Beherdeki kloroformlu çölzelti evaporatörde kuruluğa kadar çekilir.
6. Ham ürün toluen ile su banyosunda çölölür 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?

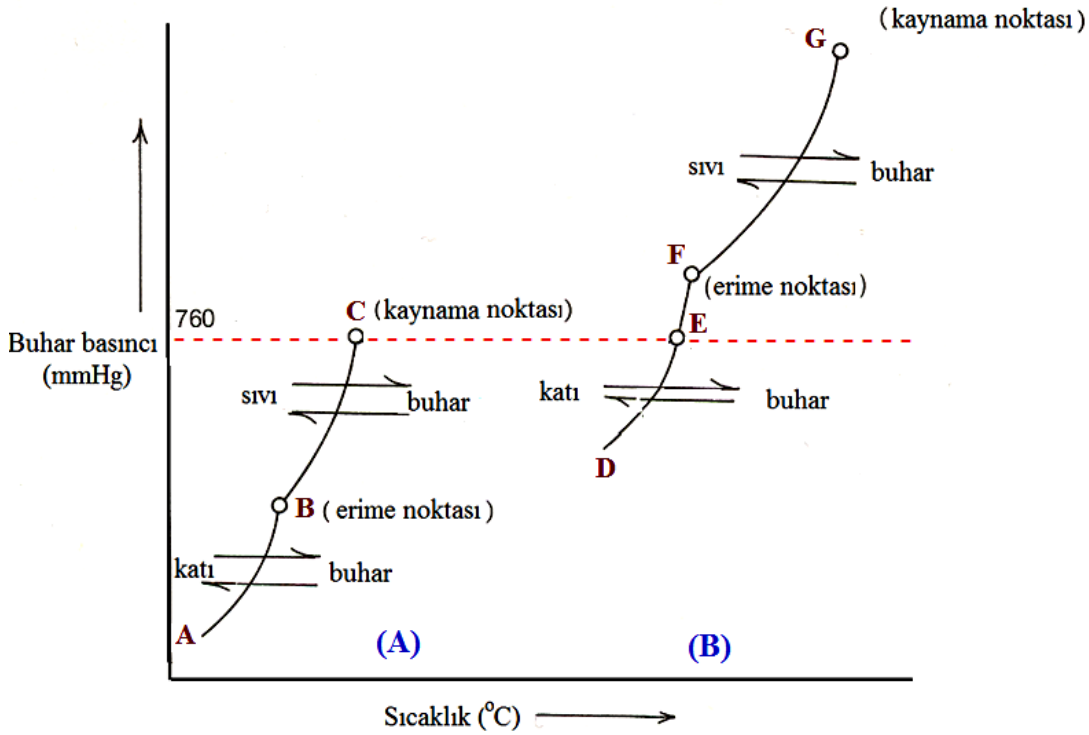
DENEY 9

SÜBLİMASYON

Bir sıvının buhar basıncı, sıcaklık artışına paralel olarak artar. Atmosfer basıncı altında, bir sıvının buhar basıncı, kaynama noktasında 760 mm Hg basıncıdır. Bir katının buhar basıncı da sıcaklık ile değişir. Bu davranış nedeniyle, bazı katılar erimeksizin (sıvı faza geçmeden) doğrudan buhar fazına geçerler. Bu işlem **süblimleşme** olarak adlandırılır. Buhar tekrar katılaştırdığından dolayı, tüm bu buharlaşma katılaşma döngüsü bir saflaştırma yöntemi olarak kullanılabilir. Saflaştırma, süblimleştirilen maddenin içerdiği safsızlıkların buhar basıncının asıl maddenin buhar basıncından çok daha düşük olması durumunda başarılı olabilir.

1. KATI VE SIVILARIN BUHAR BASINCI DAVRANIŞLARI

Aşağıda Şekil 9.1'de, iki farklı maddenin katı ve sıvı fazları için buhar basıncı eğrileri görülmektedir. AB ve DF süblimleşme eğrileri doğrultusunda, katı ve buhar dengededir. Bu hatların solunda katı faz, sağında ise buhar fazı mevcuttur. BC ve FG hatları boyunca sıvı ve buhar dengededir. Bu hatların solunda sıvı faz, sağında ise buhar fazı mevcuttur. Şekil 9.1A ve Şekil 9.1B'de, fiziksel özellikleri büyük ölçüde değişik olan iki maddeye ait buhar basıncı sıcaklık eğrileri görülmektedir.



Şekil 9.1. Katı ve sıvılar için buhar basıncı eğrileri. A maddesi 760 mmHg basıncında normal katı-sıvı-gaz döngüsü göstermektedir. B maddesi ise 760 mmHg basınçta bir katının buhara dönüşümü göstermektedir.

İlk durumda (Şekil 9.1A), madde ısıtılmaya başlandığında katı halden sıvı hale, sıvı halden de gaz haline geçerek normal hal değişim davranışları gösterir. Kesikli çizgi 760 mm Hg lik basınç olan atmosfer basıncını temsil eder ki bu çizgi Şekil 9.1A'da A maddesinin erime noktası

olan **B**'nin üzerindedir. Böylece, uygulanan basınç (dış basınç) maddenin erime noktasındaki katı-sıvı fazının buhar basıncına göre daha büyüktür. **A** noktasından başladığında katının sıcaklığı artırılırsa, **B** noktasında katıda erime gözleninceye kadar buhar basıncı **AB** boyunca artar. **B** noktasında katı ve sıvı dengede olup buhar basınçları identiktir. Sıcaklık artmaya devam ettikçe, **C** noktasında sıvıda kaynama gözleninceye kadar **BC** boyunca buhar basıncı artacaktır. Verilen bu tanımlamalar bir katı madde için beklenen normal davranış içindir. Sıcaklıktaki değişim esnasında, üç halin tamamı (katı, sıvı ve gaz) sırasıyla gözlenir.

İkinci durumda (Şekil 9.1B) madde, erime noktasının altında bir sıcaklıkta, tamamen buharlaştırmak için yeterli buhar basıncı oluşturur. Bu madde için, kesikli çizgi erime noktası **F**'nin altında çizilidir. Böylece, uygulanan basınç, erime noktasında katı-sıvı fazının buhar basıncından daha azdır. **D** noktasından başladığında, sıcaklık artışı ile birlikte katının buhar basıncı **DF** hattı boyunca yükselir. Bununla birlikte, katının buhar basıncı erime noktasına (**F** noktası) varılmadan önce atmosfer basıncına ulaşır (**E** noktası). Bu nedenle, **E** noktasında süblimleşme olayı cereyan eder. Bu madde için, atmosfer basıncında hiçbir erime davranışı gözlenmez. **FG** hattı boyunca davranış gösterecek ve bir erime noktası elde etmek için, kapalı bir basınç cihazı kullanılması gerekir.

Açıklanan süblimasyon davranışı atmosferik basınçta maddeler için nadiren gözlenir. Bu davranışı sergileyen birkaç madde; karbondioksit (CO_2), perfluorosikloheksan (C_6F_{12}) ve heksakloroetan (C_2F_6) Tablo 9.1'deki listede görülmektedir. Dikkat edilirse bu bileşikler erime noktalarında 760 mmHg basıncının üzerinde bir basınca sahiptirler. Bir başka ifade ile, onların basınçları erime noktalarının altında 760 mmHg basıncına erişir ve onlar erimeden süblümleşirler. Atmosfer basıncı altında heksakloroetan'ın erime noktasını belirlemeye çalışan herhangi birisi erime noktası tüpün ucundan dökülen buharı görecektir.

Tablo 9.1. Bazı katıların erime noktalarındaki buhar basınçları

Bileşik	Katının Erime Noktasındaki Buhar Basıncı (mmHg)	Erime Noktası ($^{\circ}\text{C}$)
Karbon dioksit	3876 (5.1 Atm)	-57
Perfluorosikloheksan	950	59
Hekzakloroetan	780	186
Kamfor	370	179
İyot	90	114
Naftalen	7	80
Benzoik asit	6	122
<i>p</i> -Nitrobenzaldehit	0.009	106

2. KATILARIN SÜBLİMLEŞME DAVRANIŞI

Süblimasyon genellikle de son derece simetrik bir yapıya sahip apolar maddelerin bir özelliğidir. Simetrik bileşikler, nispeten yüksek erime noktalarına ve yüksek buhar basınçlarına sahiptirler. Bir maddenin katı halden uzaklaşabilme kolaylığı moleküller arası kuvvetleri tarafından belirlenir. Simetrik moleküler yapılar nispeten uniform dağılmış küçük bir dipolmoment ve

elektron yoğunluğuna sahiptirler. Küçük bir dipolmoment kristalde daha düşük elektrostatik çekimlerden dolayı daha yüksek bir buhar basıncı oluşacağını ifade eder.

Katılar, eğer erime noktalarındaki buhar basınçları oldukça büyükse, süblimleşirler. Tablo 9.1'de bazı bileşikler, erime noktalarındaki buhar basınçları ile listelenmiştir. Bunlardan ilk üçü bölüm 1'de tartışıldı. Atmosfer basıncı altında, şekil 9.1B'de görüldüğü gibi, onlar erime yerine süblimleşirler.

Tablo 9.1'deki daha sonraki maddeler, kamfor, iyot, naftalen ve benzoik asit Şekil 9.1A'da gösterildiği gibi tipik hal değişim davranışı (katı-sıvı ve gaz) sergilerler. Bu bileşikler düşük basınç altında hızlıca süblimleşirler. Vakum süblimasyonu bir sonraki alt başlıkta incelenecektir.

Diğer birçok organik bileşik ile karşılaştırıldığında, kamfor, iyot, ve naftalen'in her biri nispeten düşük sıcaklıklarda nispeten yüksek buhar basınçlarına sahiptirler. Örneğin bunların her biri sırasıyla, 42 °C, 39 °C ve 53 °C'de 1 mmHg basıncına sahiptirler. Bu buhar basıncı çok büyük görünmemekle birlikte, katı halde açık bir kaptan bir süre sonra buharlaşmaları için son derece yeterli. Naftalinler bu davranışı gösterir. Kapalı bir kabın dibine bir miktar iyot kristali konulduğunda, olayı gözlemleyen birisi bir süre sonra kristallerin kabın bir tarafından diğer bir tarafına hareketini gözlemler.

Kimyacılar sıklıkla herhangi bir katı-buhar dönüşümünü süblimasyon olarak adlandırırken; kamfor, iyot, ve naftalen için tanımlanan bu işlem gerçekte bir katının buharlaşmasıdır. Açıkçası, bir süblimasyon noktası, bir erime noktası veya kaynama noktası gibidir. Bu, bir katının buhar basıncının uygulanan dış basınca eşit olduğu nokta olarak tanımlanır. Birçok sıvı kaynama noktasının altındaki bir sıcaklıkta hızlıca buharlaşır. Kolayca süblimleşen (buharlaşan) katılar sıkı bir şekilde kapatılabilen kaplarda saklanmalıdır. Böyle bir katının erime noktası tayin edilmek istendiği zaman, katı maddenin bir miktarı süblimleşerek erime noktası tüpün açık ucuna doğru toplanır, geri kalanı kısmı ise erir. Süblimleşme problemini çözmek için, kapalı kapiler tüp kullanılır veya hızlıca ısıtma yapılır. Kamforu saflaştırmak için süblimasyon tekniği kullanılabilir. Örneğin kamfor atmosfer basıncında, erime noktasının hemen altındaki bir sıcaklıkta (175 °C'de buhar basıncı 320 mmHg) hızlıca süblimleştirilebilir. Buhar soğuk bir yüzey üzerinde katılaşır.

3. VAKUM SÜBLİMASYONU

Birçok organik bileşik düşük basınç altında kolayca süblimleşir. Katının buhar basıncı uygulanan basınca eşit olduğunda, süblimleşme gerçekleşir ve davranışı Şekil 9.1B'de gösterilenle aynıdır. Katı faz doğrudan doğruya buhar fazına geçer. Tablo 9.1'de verilen verilerden, kamfor, naphthalene, ve benzoik asiti süblimleştirmek için sırası ile 370, 7, ve 6 mmHg veya altında bir basınç uygulanması gerektiğini bekler. Prensipte olarak, *p*-nitrobenzoik asit süblimleştirilebilir. Ancak, uygulanması gereken dış basınç çok düşük (0.009 mmHg) olacağından uygulanması pratik değildir.

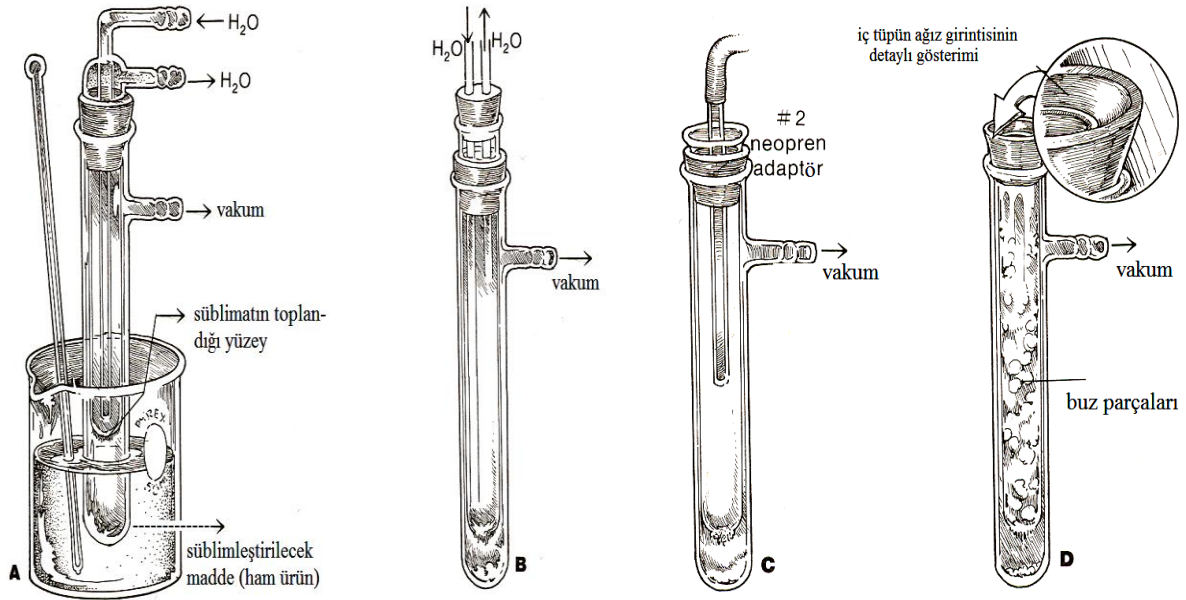
4. SÜBLİMASYON METODLARI

Süblimasyon katıların saflaştırılmasında kullanılabilir. Katı, buhar basıncı buharlaşması için yeterince yüksek hale gelinceye kadar ısıtılır, oluşan buharlar kabın üzerine yakın bir yere

yerleştirilen soğutmalı bir yüzeyde yoğunlaştırılır. Şekil 9.2'de çeşitli tipte süblimasyon cihazlar resmedilmiştir. Süblimatın toplanması için sağlanan üst yüzey, soğuk bir parmak soğutucu (şekil 9.2A,B) elde etmek için, arasında suyun sürekli bir akış ile, ya da bir buz-su (ya da kuru buz-aseton) karışımı (Şekil 9.2D), ya da bir memeden yönlendirilmiş bir hava akımı (şekil 9.2C) ile soğutulur. Su hortumları soğuk parmak soğutucunun giriş ve çıkışına güvenli bir şekilde bağlı olmalıdır. Aksi takdirde, bağlantıları su sızdırabilir ve süblimasyon cihazın içine su geçmesine izin verebilir. Birçok katı atmosfer basıncı altında (760 mm Hg) buharlaştırılmaları için yeterince buhar basıncına sahip değildirler ancak düşük basınç altında süblimleştirilebilirler. Bu nedenle, çoğu süblimasyon cihazı bir aspiratör ya da bir vakum pompası bağlantısına sahiptir. Düşük basınç, aynı zamanda adı basınçta süblimleştirmek için yüksek sıcaklık gerektiren maddelerin termal bozunmasını önlemede avantaj sağlar.

Şekil 9.2D'de gösterilen, pahalı olmayan bir cihaz, laboratuvarında bulunabilen malzemelerden kolaylıkla hazırlanabilir. Uygulamada, süblimasyon gevşek bir şekilde uygulanır ve sık sık katı aslında buharlaştırmanın öncesinde eridiği süreci tanımlamak için kullanılır. Bu gerçekten bir süblimasyon değildir. Hatırlanmalıdır ki, süblimasyon işlemi sırasında sıcaklık katı maddenin erime noktasının altında tutulmalıdır.

Süblimleştirmeden sonra, soğuk yüzey üzerinde toplanmış madde içteki tüpün cihazdan çıkarılması ile alınır. Bu tüp cihazdan çıkarılırken dış yüzeyi üzerinde birikmiş kristalleri yerinden oynatmamaya dikkat edilmelidir. Kristaller bir spatül ile kazınarak alınır. Eğer vakum süblimasyonu uygulanmış ise, önce basınç çok dikkatli ve yavaş bir şekilde atmosfer basıncına çıkarılır, sonra yine dikkatlice iç tüp çıkarılır.



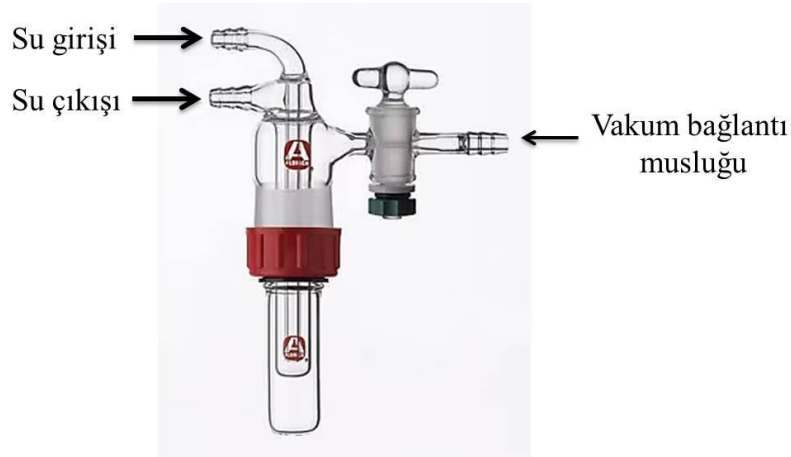
Şekil 9.2. Süblimasyon cihazları

5. SÜBLİMASYONUN AVANTAJLARI

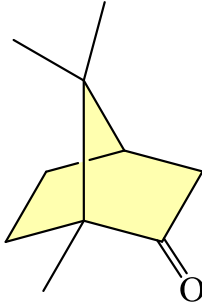
Süblimasyonun avantajı çözücü kullanılmaması ve dolayısıyla da işlemten sonra maddeyi geri kazanmak için uzaklaştırılacak hiçbir şeyin olmamasıdır. Süblimeleştirme, aynı zamanda

süblime edilen maddeden çözme molekülleri gibi adsorbe ya da hidrazide maddeleri de uzaklaştırır. Örneğin, kafein (178 °C'de süblileşir, 236 °C'de erir) hidrat oluşturmak üzere kademeli olarak atmosferden su moleküllerini absorplar. Süblimasyon sırasında bu su molekülleri kaybolur ve susuz kafein elde edilir. Bununla birlikte, süblimleştirilecek numunede eğer aşırı miktarda çözücü varsa, bu süblimasyonu engelleyebilir.

Süblimasyon tekniği, kristallendirme tekniğinden daha hızlı bir saflaştırma yöntemidir, ama çok seçici değildir.



Şelil 9.3. Aldrich Süblimasyon Cihazı

KAMFOR'UN SÜBLİMLEŞMESİ	
 Kamfor	
M.A : 152 g/mol	
K.N : 179,1 °C	
Kimyasallar : 1,3 g kamfor	
Gerekli Malzemeler : Porselen kapsül, süzgeç kağıdı, saat camı, patül, makas	
<u>Denevin yapılışı:</u> 1. Porselen kapsül içersine tartılan kamfor konur. 2. Kapsül üzerini tam örtecek şekilde süzgeç kağıdı kesilir ve toplu iğne ile küçük delikler açılır. 3. Süzgeç kağıdı üzerine saat camı yerleştirilir. Bir bezin üzerine buz parçacıkları koyularak saat camının üzerine konularak saat camı ısıtılır. 4. Süblimleşme işlemi bittikten sonra saat camı üzerinde toplanan madde bir spatül yardımı ile kazınır.	

5. Bu işlem üç kez tekrarlanır ve 3 g kamfor içersindeki safsızlık hesaplanır.

Sorular:

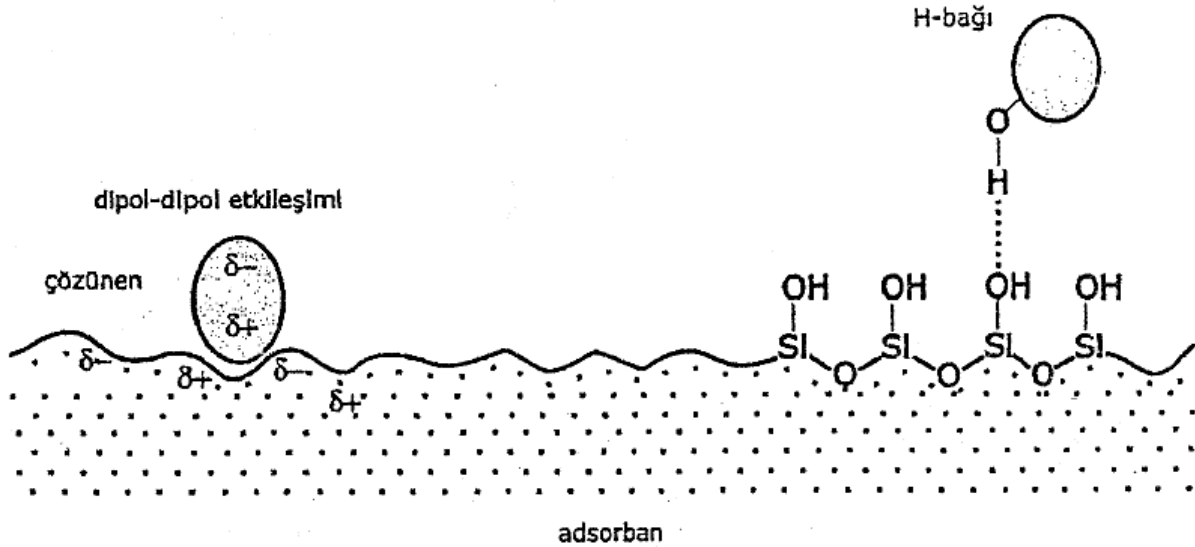
1. Süblimleşme nedir? Hangi tür maddeler için uygulanır?
2. Naftalenin süblimleşmesi için gerekli sıcaklık aralığı nasıl olmalıdır?

DENEY 10

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 çözünmüş 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 10.1).

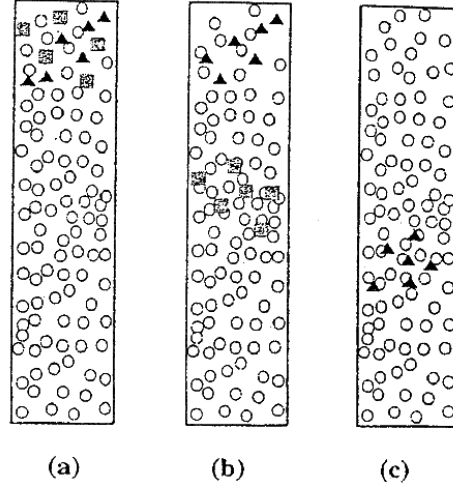


Şekil 10.1. Dipol-dipol ve H-bağı etkileşimini gösteren adsorban bağlanma merkezleri

Adsorpsiyona dayalı kromatografi 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 10.2, 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 10.2. İki bileşiğin kolonda ayrılması (kareler ve üçgenler)

Şekil 10.2.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 nonpolardır. Bu nedenle kolondan sadece çözücü molekülleri aşağı doğru ilerler, karışımındaki hiçbir molekül çözücü etkisiyle bağlanma merkezinden kopmaz.

Şekil 10.2b'de ise kolondan geçen çözücünün polarlığı arttırılmıştır. 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 10.2c'de ise polarlığı az olan dörtgen molekülleri kolonu terk ettikten sonra, çözücünün polarlığı arttırılarak 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.

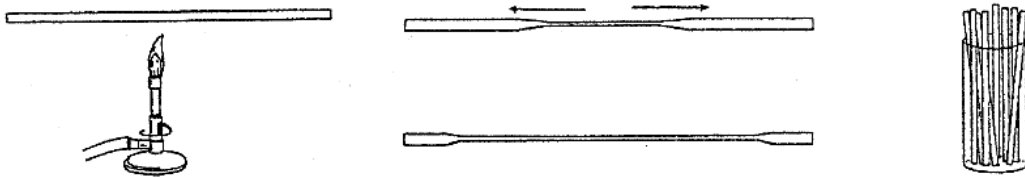
Kolon Kromatografisi (CC): Bir karışımdaki organik bileşenlerin izolasyonu için kullanılır. Hareketli faz sıvı, durgun faz ise katı adsorbandır.

1. İNCE TABAKA KROMATOĞRAFİSİ

İnce tabaka kromatografisi (İTK) organik kimya laboratuvarlarındaki yöntemler arasında ucuz, hızlı ve analitik ya da preparatif amaçlı olarak kullanılabilen ayırma tekniklerinden biridir. Karışım içerisindeki bir maddenin kalitatif olarak belirlenmesi ya da ortamdan 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 birçok işlemde bu yönteme 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 laboratuvarda 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, alümina) 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.

1.1. 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 3).

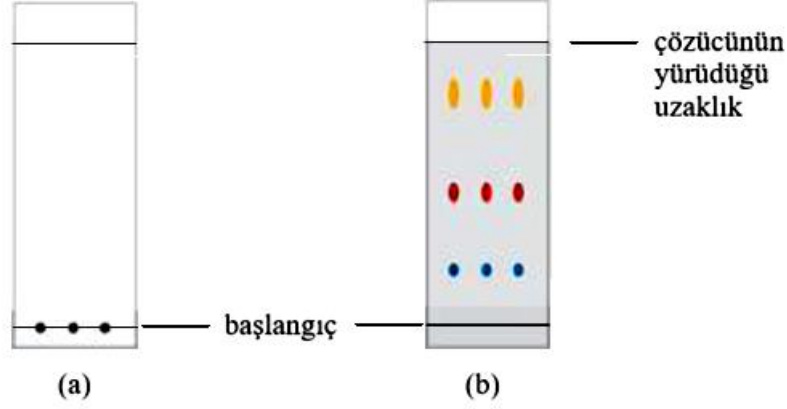


Şekil 10. 3. Örnek uygulamada kullanılacak kapilerin hazırlanması

1.2. Örneklerin Uygulanması

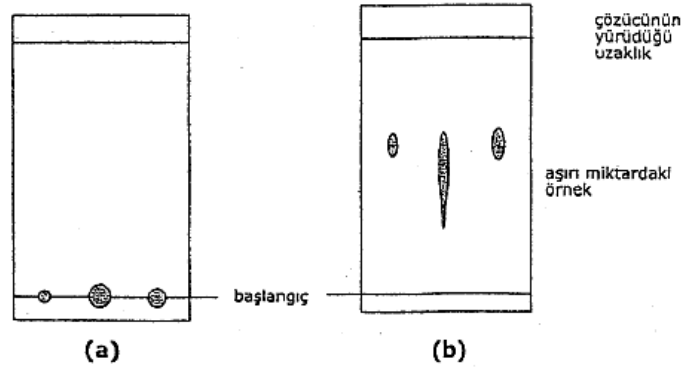
Kromatografi tabakası, yürütülecek örnek sayısına bağlı olarak uygun boyutlarda adsorban yüzeye zarar vermeden kesilir. Tabakanın alt kısmından 1 cm içeride adsorban yüzeyine zarar vermeden, sadece kullanıcının görebileceği kalınlıkta kurşun kalemle bir başlangıç çizgisi çizilir

(yeterince deneyim kazanıldıktan sonra genellikle bu çizgi çizilmez). 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 4).



Şekil 10.4. İTK uygulaması, (a) yürütmeden önce (b) yürütmeden sonra

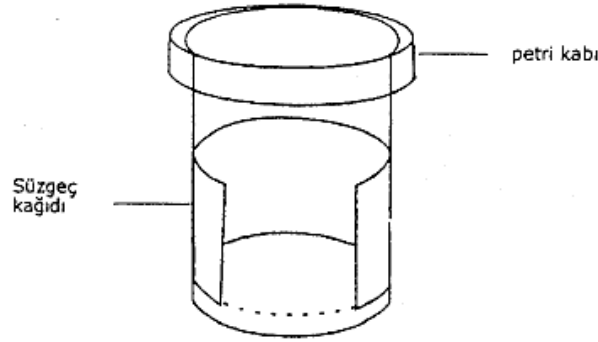
Burada en önemli unsur; örneğin mümkün olduğu ölçüde uygun derişimde (%1-2) ve küçük bir nokta (3-4 mm çapında) şeklinde konmasıdır. Bu ölçüden daha küçük nokta, ayırmanın görülmesini engellerken, çok büyük nokta ile de verimli bir ayırma gerçekleştirilemez (Şekil 10.5). Uygulanan noktanın büyüklüğü ve konsantrasyonu zaman içinde kazanılan deneyim ile bulunur. Fakat en doğru sonuçlar yürütmeden sonra görülebilecek kadar az olan örneklerle elde edilir. Numunenin çözündüğü çözücünün buharlaşıp uçurulmasını sağlamak için bir süre beklemek gerekir. Eğer çözücünün uçuculuğu az ise saç kurutma makinesi kullanılabilir.



Şekil 10.5. Üç değişik miktarda yapılan İTK uygulaması, (a) yürütmeden önce (b) yürütmeden sonra

Analitik amaçlı araştırmalar için kullanılan değişik tip ve ebatta kromatografi tankları mevcuttur. 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 10.6).

Çözücünün yüksekliği 0,5 cm'den fazla olursa başlangıç çizgisine konulan örnek çözücü içerisinde kalacağından uygulama başarısız olacaktır.



Şekil 10.6. İTK için basit bir yürütme tankı

1.3. 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 jel yaygın olarak kullanılmaktadır.

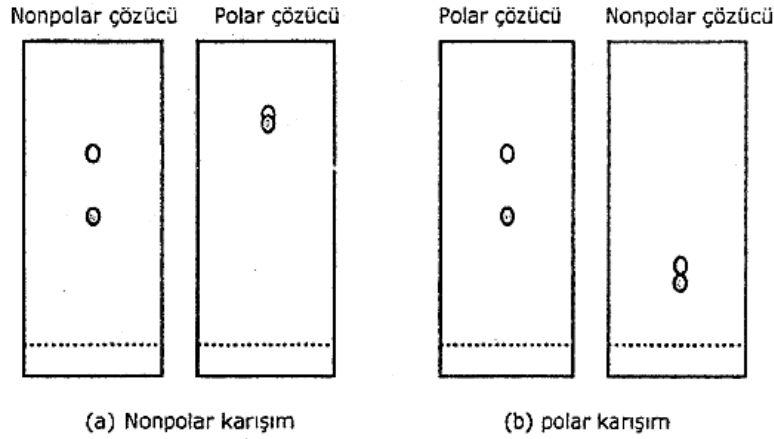
Ayırmalarda önemli rol oynayan etkenlerden birisi de uygun çözücü ortamının belirlenmesidir. Analizlerde genellikle tek bir çözücünün kullanımı yerine en az iki çözücüden oluşan karışımlar tercih edilir. Tablo 10.1'de İTK'de yaygın olarak kullanılan çözücüler ile polarlığın ölçüsü olarak kabul edilen dielektrik sabitleri görülmektedir. Listedeki çözücülerden ikisi birbiriyle farklı oranda karıştırılarak farklı polaritede çözücü karışımları elde edilebilir.

Tablo 10.1. 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
Diklorometan	40	8.9
Aseton	56	20.7
Etanol	78	24.6
Metanol	65	32.7
Su	100	80.0

Genel bir eğilim olarak nonpolar moleküllerden oluşan bir karışımın ayrılması için nonpolar 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 10.7a).

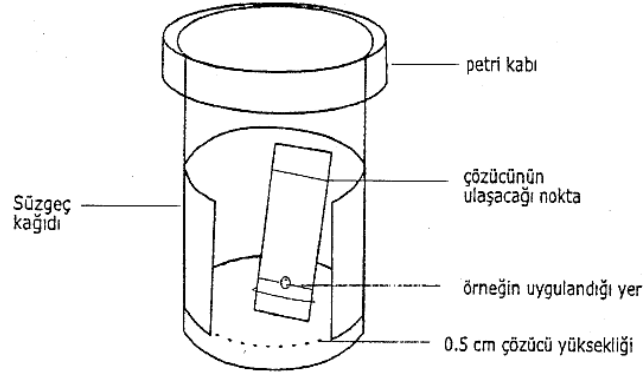
Polar moleküller içeren bir karışımı ayırmak için de polarlığı fazla olan çözücü karışımları tercih edilmelidir, çünkü bunlar adsorban üzerindeki bağlanma merkezleri için karışımdaki molekülleri yerlerinden söküp uzaklaştırmada güçlü rakipler olmalıdır. Böyle bir durumda nonpolar çözücü sistemi kullanılırsa örnekteki hiçbir maddeyi bağlanma merkezlerinden koparıp sürükleyemez ve bu durumda hiçbir yürüme gözlenmez (Şekil 10.7b).



Şekil 10.7. Nonpolar ve polar karışımların ayrılması

1.4. İnce Tabaka Kromatografisinin Uygulanması

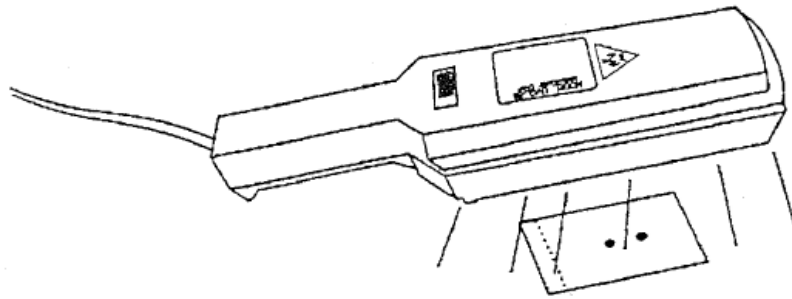
Önceki bölümlerde belirtildiği şekilde örneğin tabakaya konulması ve çözücünün kromatografi tankına doldurulmasından sonra, ortamın yeterince çözücü buharıyla kaplanması için bir süre (1-2 dakika) beklenir. Tabaka, başlangıç çizgisi alt kısmında olacak şekilde tankın içine dikkatlice daldırılır ve beherin kenarına, açılı yapacak şekilde dayanır (Şekil 10.8). 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 10.8. Tabakanın yürütülmesi

1.5. 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 10.9). 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 yanığa yol açabilir.



Şekil 10.9. 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 konulur 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.

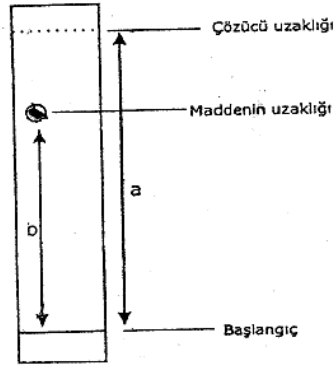
Kromatogram üzerindeki beneklerin UV ışık altında ve iyot buharı ile belirlenemediği durumlarda ya da karışımın hangi fonksiyonel gruplu molekülleri taşıdığı belirlenmek isteniyorsa, kromatogramın uygun renklendirme reaktifi ile boyanması gerekir. Kalıcı ve yarı kalıcı özellik gösteren boyalar ile duyarlı olduğu fonksiyonel gruplar Tablo 10.2’de hazırlanmış şekilleriyle birlikte görülmektedir.

Tablo 10.2. İTK kromatogram renklendirme reaktifleri

Reaktif	Hazırlanış	Özellikler
Anisaldehit	10 mL <i>p</i> -anisaldehit, 200 mL %95’lik etanol, 10 mL der. H ₂ SO ₄	Fonksiyonel gruba göre farklı renk verir. Genel amaçlıdır. Nükleofiller için uygundur. Alken, alkin, aromatikler için uygun değildir.
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 asidin 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) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H 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 etanol	Aldehit ve ketonlar için uygundur.
Ninhidrin	1,5 g ninhidrin, 100 mL butanol, 3 mL AcOH	Amino asitler için uygundur.

1.6. Alıkonma Faktörü (Retention Factor, R_f)

Alıkonma faktörü, herhangi bir molekülün başlangıç noktasından aldığı mesafenin, çözücünün aldığı mesafeye bölümüdür ve R_f ile ifade edilir (Şekil 10.10).



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

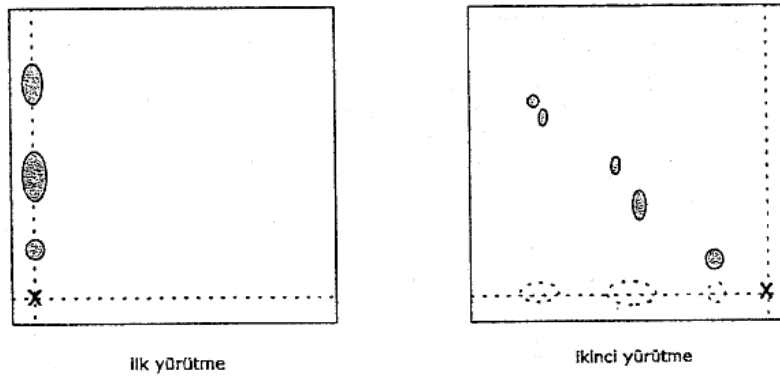
$$R_f = \frac{b}{a}$$

Şekil 10.10. 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.

1.7. İki Boyutlu İnce Tabaka Kromatografisi

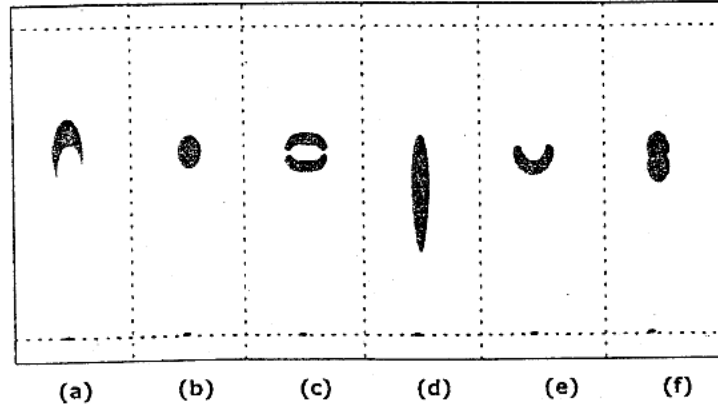
İki boyutlu ince tabaka kromatografisine, tek boyutlu kromatografide uygun bir ayırma gerçekleştirilemediği zaman başvurulabilir. İki boyutlu analiz ile elde edilen sonuçlar tek boyutta elde edilenlerden daha hassastır. İki boyutlu kromatografide örnekler tek boyutludaki gibi uygulanır, fakat tabakanın 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 10.11). Değerlendirme tek boyutlu kromatografideki gibidir.



Şekil 10.11. İki boyutlu İTK'nın uygulanması

1.8. Değişik Tipte Benekler ve Nedenleri

Yürütülen kromatogram üzerindeki benekler daire şeklinde olmayabilir (Şekil 10.12). Örneği gereğinden fazla miktarda ya da konsantre halde uygulamak nedenlerden birisidir. Bu problem, örneği seyrelterek ya da daha küçük miktarda örnek uygulayarak çözülür.



Şekil 10.12. (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

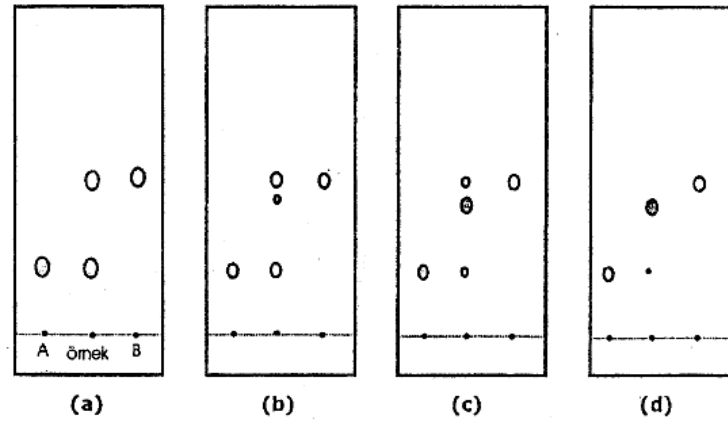
Yürütme sonunda uçları aşağı hilal şeklinde bir benek elde edilebilir. Bu durum, kuvvetli karboksilik asit ya da amin gibi, asidik ya da bazik fonksiyonel grupların adsorbanın aktif kısmına sarılmasından kaynaklanır. Çözücüye birkaç damla amonyak (aminler için) veya formik asit (karboksilli asitler için) 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 benneğin yassılaşması veya ikileşmesi görülebilir. Bu durum örneğin oldukça polar bir çözücüde çözülerek tabakaya uygulanması sonucu ortaya çıkar.

1.9. İnce Tabaka Kromatografisi ile Reaksiyonun İzlenmesi

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 çökeltme gibi deney esnasında meydana gelen değişiklikleri gözler ve bunları not eder, ancak bu belirtiler her zaman tepkimenin sona erdiği anlamına gelmez.

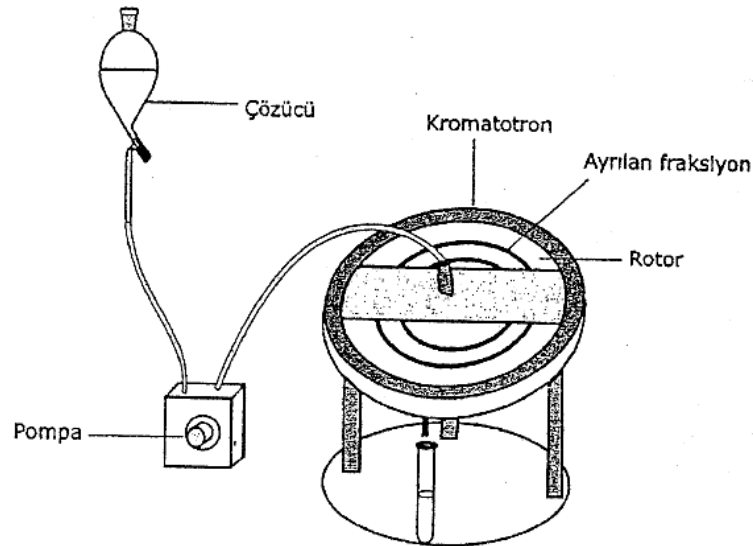
Tepkimelerin izlenmesinde çoğunlukla modem kromatografik teknikler tercih edilir. Reaksiyon esnasında örnek alıp bir ya da daha fazla kromatografik tekniği uygulamak oldukça kolaydır. Bazı durumlarda tepkime ortamından alınan örnek doğrudan kullanılabilirdiği gibi bazı durumlarda da analiz yapılmadan önce reaksiyonu sona erdirmek gerekir. Bunun için 1 mL'lik küçük bir şişeye birkaç damla su konulur, 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 10.13).



Şekil 10.13. Reaksiyon izlenmesi (a) Reaksiyonun başlangıcı (ürün yok), (b) 30 dakika sonra (ürün oluşmaya başlamış), (c) 60 dakika sonra (ürün oluşmakta fakat başlangıç maddeleri hala gözlenmektedir) (d) 90 dakika sonra reaksiyon sona ermiş (reaktantlardan bir tanesi tükenmiş)

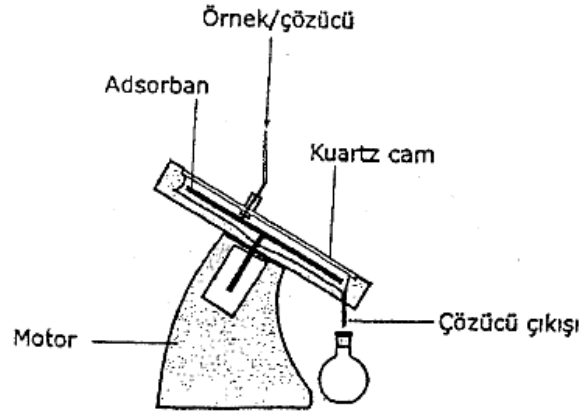
1.10. Kromatotron (Centrifugal Thin Layer Chromatography)

Kromatotron, preparatif amaçlı ayırmaları hızlı ve verimli olarak gerçekleştirmek amacıyla kullanılan kromatografik bir sistemdir (Şekil 10.14). Teknik; üzeri silika jel ya da alümina 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, buradan da fraksiyonların toplandığı deney tüplerine akar.



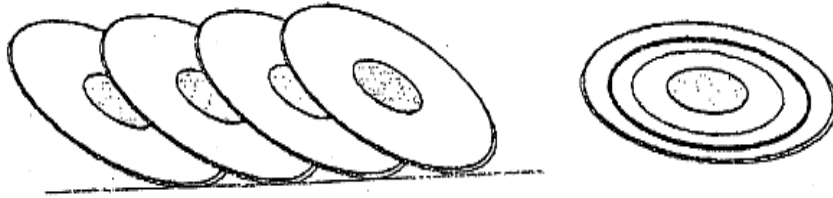
Şekil 10.14. Kromatotron (Centrifugal Chromatography) Sistemi

Uygulamada kullanılan kromatotron Şekil 10.15'te görülmektedir. Ayırmanın gerçekleştirilmesinde anahtar rolü oynayan durgun faz, yuvarlak cam bir destek üzerine yayılmış adsorbandan oluşur ve rotor olarak adlandırılır.



Şekil 10.15. 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 10.16). 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 10.16. 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.

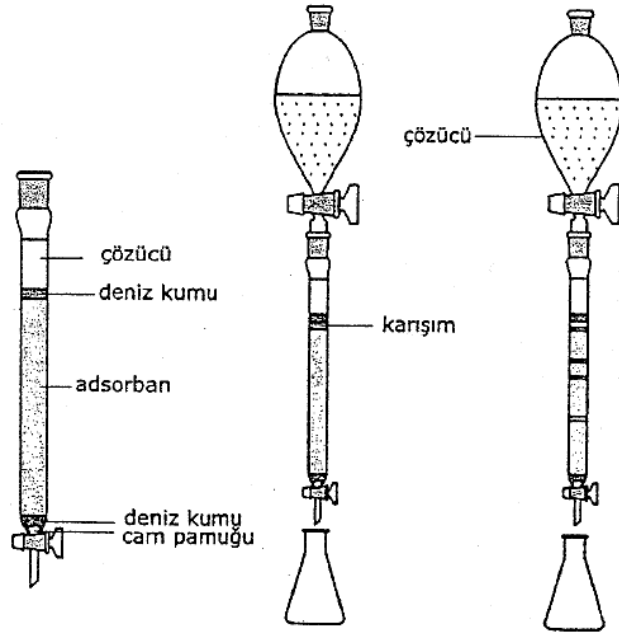
Kromatotron ile preparatif İTK arasında bazı benzerlikler ve farklılıklar vardır; örneğin, İTK'de adsorban tabaka dikdörtgen ve yürütme aşağıdan yukarı doğru kapiler hareketle gerçekleşir, yürütme süresi yaklaşık 1,5 saattir. Kromatotronda ise tabaka daireseldir ve yürütme yukarıdan aşağı doğru merkez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

2. 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) kromatografi 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.

2.1.Düzenek

Kolon kromatografisi yöntemiyle ayırma yapabilmek için ihtiyaç duyulan standart düzenek Şekil 10.17'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 adsorbanı 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 10.17. Kolon kromatografi düzeneği

Cam pamuk kullanılan kolonlarda adsorban ilavesinden önce 1 cm kalınlığında deniz kumu konulmalıdır. Çünkü cam pamuğu yalnız başına adsorbanı 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.

2.2. Çözücü Sisteminin Seçimi

Ayırma işleminde kullanılacak çözücü sisteminin seçimi ve hangi oranlarda bir karışım ile ayırmaya başlanacağına ince tabaka kromatografisi 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’de 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.

2.3. 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

kariştırılır ve bir süre beklenir. Dolgu maddesinin içerisindeki hava kabarcıklarının çözücü ile yer değiştirmesi sırasında ısı açığa çıkar, özellikle kaynama noktası dūřuk 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 karişımlar 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.

$$\begin{aligned} \text{Silika için } (l) &= \frac{6w}{d^2} & w &= \text{adsorbanın kütlesi (g)} \\ & & l &= \text{kolonun uzunluğu (cm)} \\ \text{Alümina için } (l) &= \frac{2w}{d^2} & d &= \text{kolonun i çapı (cm)} \end{aligned}$$

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 konulur ve beherde kariştırılan süspansiyon (adsorban-çözücü karişımı) 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 kariştırılıp tekrar kolona ilave edilir. Kolondan akan çözücü içinde adsorban ya da deniz kumu geliyor ise kolon yeniden doldurulmalıdır. Kolondaki özücü seviyesi adsorban seviyesinden 1 cm yukarıda iken musluk kapatılır ve kolonun sabit kalması için deniz kumu adsorbanın üzerinde 1 cm'lik bir tabaka teşkil edecek şekilde ilave edilir. Kuru doldurma tekniğinde ise büyük bir kısmı çözücü ile doldurulmuş kolona toz halinde adsorban yukarıdan yavaş yavaş ilave edilir. Dolgu maddesinin 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 özücüsüz bırakılmamalıdır.

2.4. Örneğin Yerleştirilmesi

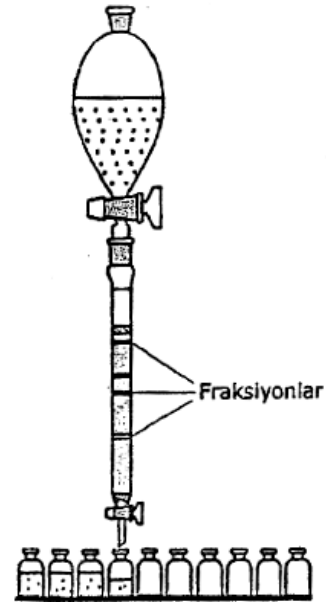
Kolon metoda uygun şekilde doldurulduktan sonra, ayrılması istenen karişım adsorbanın üzerine sıkı bir bant teşkil edecek şekilde yerleştirilmelidir. Tercih edilen yöntemlerden birisi örneği adsorbana emdirerek kolona yerleştirmektir. Bu amaçla uygun büyüklükte bir balona yerleştirilen örnek polar bir 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 çözücüde, 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, karışımındaki fraksiyonlar polar çözücü etkisiyle sürüklenerek birbirinden net bir şekilde ayrılamaz. Bu nedenle örneğin yerleştirilmesinde polar çözücü kullanılmalı, örneği adsorbana emdirme yöntemi tercih edilmelidir.

2.5. Kromatografinin Uygulanması

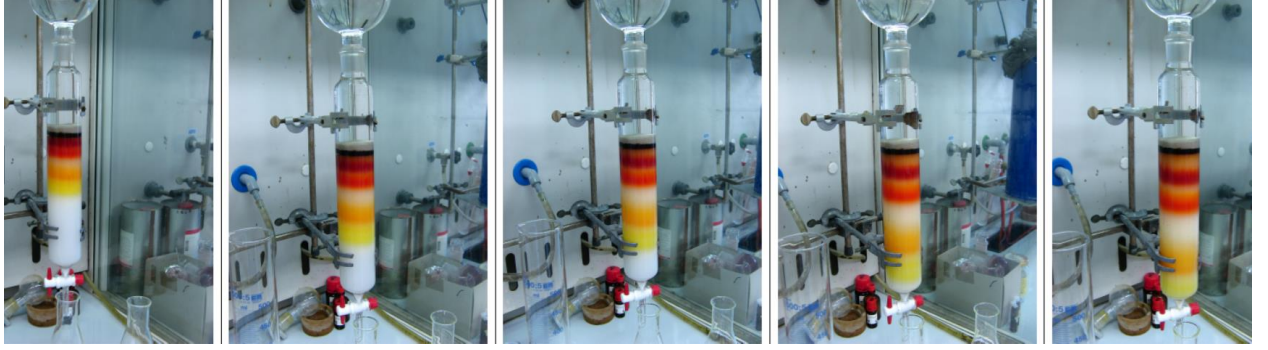
İnce tabaka kromatografisinde olduğu gibi kolon kromatografisinde de bileşenler zayıf ya da güçlü bir şekilde adsorbanla etkileşir ve alıkonma sonucunda da ayrılma sağlanır. Örneğin yürütülmesinde İTK ile kolon kromatografisi arasında fark vardır, İTK’de tek bir çözücü ya da tek bir çözücü karışımı ile 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 karışımındaki etil asetat oranı sırasıyla %1, 2, 5, 10, 15, 20, 40, 60, 80, 100 şeklinde artırılır.

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 (Şekil 10.18). 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.



Şekil 10.18. Fraksiyonların şişelere toplanması

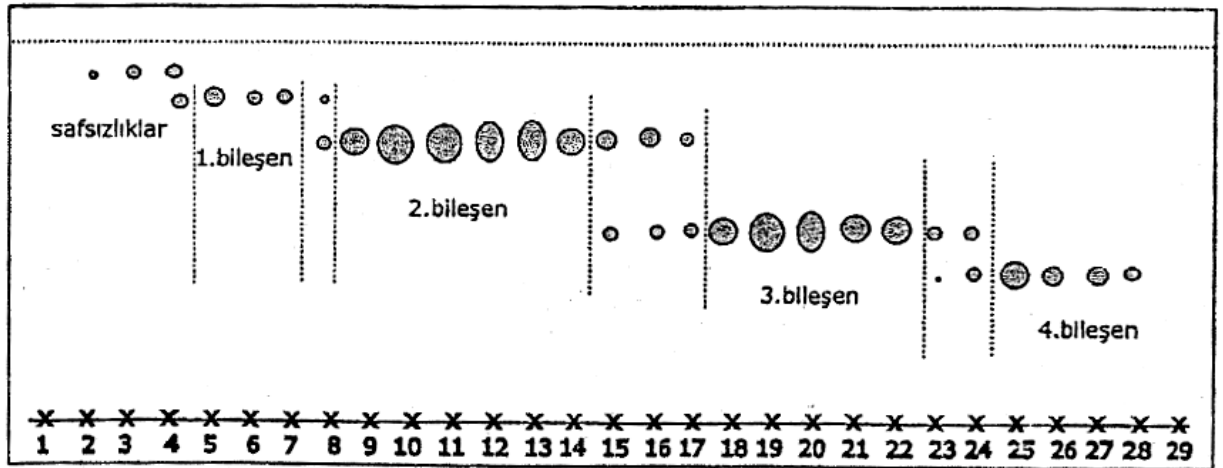
Bir kolon kromatografisi örneğinin belli aralıklara fotoğraflandırılması ile elde edilen görseller Şekil 10.19’da görülmektedir.



Şekil 10.19. Bir kolon kromatografi örneğinin fotoğraf dizisi

Başarılı bir yürütmeden sonra elde edilen fraksiyonların İTK ile analizi Şekil 10.20’de görülmektedir. Analiz sonuçlarına göre; 5-7, 9-14, 18-22 ve 25-28 no’lu 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 kaçırmaması gibi olumsuz sonuçların ortaya çıkmasına neden olur ve uygun bir ayırma gerçekleşmeyebilir.



Şekil 10.20. Kolon kromatografiden sonra elde edilen fraksiyonların İTK ile analizi

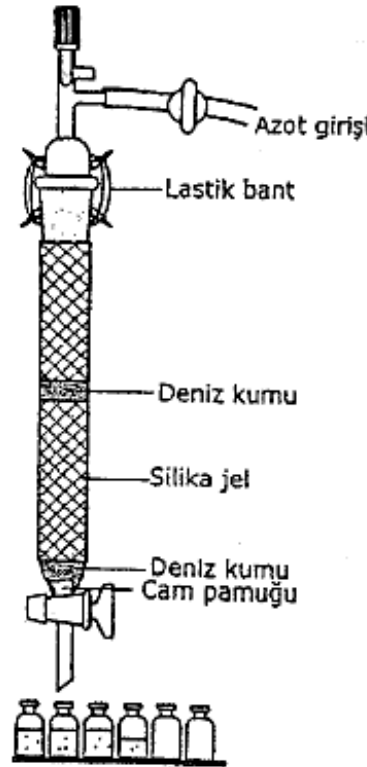
3. FLAŞ KROMATOĞRAFİSİ

Flaş kromatografisi, 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.

3.1. Düzenek

Kolon kromatografisinde kullanılan düzeneğin üst kısmına, basıncı istenilen seviyede ve sabit şekilde tutacak bir düzenleyici takılarak flaş kromatografisi uygulanır (Şekil 10.21). 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 yarılmaya 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 10.21. Flaş kromatografi düzeneği

Kromatografinin uygulanmasında, yüksek kalitede ve normal kromatografiye göre daha ince partikül (230-400 mesh, 0.040-0.063 mm) büyüklüğünde silika jel (silica gel 60) adsorban olarak kullanılır ve buna bağlı olarak daha verimli ayırmalar gerçekleştirilir. Kolon dolgu

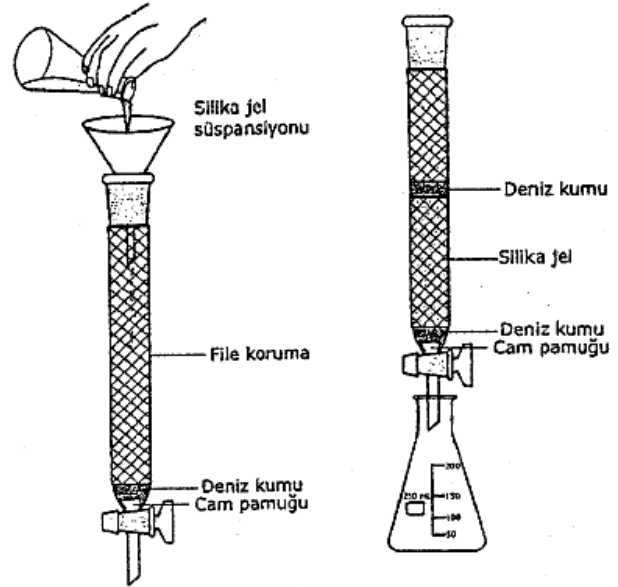
maddesi, çok ince olması ve havada kolaylıkla dağılması nedeniyle risk oluşturur. Bu nedenle kolon doldurulurken solunum sistemini etkilememesi için yüz maskesi kullanılmalıdır. Kromatografide tercih edilen örnek adsorban oranı kolay ayırmalar için 1:30-50, zor ayırmalar için ise 1:100-120 olmalıdır. Flaş uygulamasında seçilecek çözücü de önem taşır. Pentan, hekzan, etil asetat, diklorometan 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/diklorometan, diklorometan/hekzan, hekzan/etil asetat, eter/pentan ve hekzan/etil asetatdır.

3.2. Kolonun Doldurulması

Şekil 10.22'de de görüldüğü üzere, 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 konulur 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.

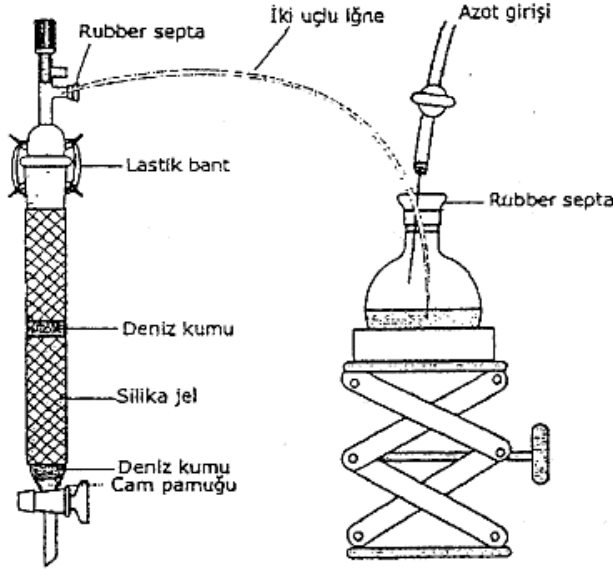
Dolgu maddesinin üst kısmı tekrar 2 cm kalınlığındaki deniz kumu ile kaplanır ve adsorbanı etkilememek için önce pastör pipet yardımıyla, sonra doğrudan olmak üzere çözücü ilave edilir. Basınç düzenleme başlığı takılarak düzenek basınç sağlayacak bir sisteme (azot hattı, hava ve pompa) bağlanır. Böylece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



Şekil 10.22. Kolonun doldurulması ve paketlenmesi

3.3. Örneğin Yerleştirilmesi ve Kromatografinin Uygulanması

Flaş kromatografisinde 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 yapılmalıdır. Aksi halde ani basınç değişiklikleri yaşanırsa kolonda yarılmaya neden olur (Şekil 10.23).



Şekil 10.23. 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 10. 3'te örnek miktarına bağlı kolon çapı, eluent hacmi ve akış hızı gösterilmektedir. Bir diğer farklılık kolon çapının büyük olmasıdır. Flaş kromatografide basınç yüksek olduğu için 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 10.3. Flaş kromatografi uygulamasında parametreler

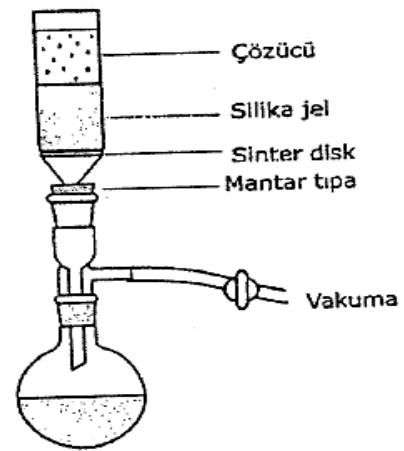
Örnek ağırlığı (mg)	Kolon çapı (mm)	Akış hızı (mL/dk)	Toplanan hacim (mL)
80	10	5	5
380	20	15	15
820	30	35	25
1200	40	55	35
2100	50	90	40

4. KURU FLAŞ KROMATOĞRAFI

1980'li yıllarda Dr. L. M. Harwood 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.

4.1.Düzenek

Kuru flaş kromatografi uygulaması için gerekli olan düzenek, Şekil 24'te görüldüğü gibi; uygun hacimdeki bir balon, su pompuna bağlanabilen vakum adaptörü ve onun üzerine de mantar tıpa yardımıyla yerleştirilen sinterli (poroz no: 3) nuçe hunisinden oluşur



Şekil 10. 24. Kuru Flaş Kromatografi Düzeneği

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.

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 10.4'te madde miktarına bağlı olarak kolon çapı, adsorban kütlesi ve toplanan hacim gösterilmektedir.

Tablo 10.4. Kuru Flaş kromatografi uygulamasında parametreler

Örnek ağırlığı (mg)	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

4.2. Kolonun Doldurulması

Dolgu maddesi olarak tercih edilen silika jel, flaş kromatografiye göre daha ucuz ve az özellikli bir polimerdir. Uygun hacimde ve yükseklikteki nüçe hunisine, belirlenmiş miktarda dolgu maddesi ilave edilir ve kolonun kenarına hafifçe vurularak adsorbanın yerleşmesi sağlanır. Düzenek su trompuna bağlanarak adsorbanın paketlenmesi gerçekleştirilir, spatül 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.

4.3. 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 İTK ile Ayrılması: Ayrırma ve saflaştırma deneyi olduğu için reaksiyon içermez.

Kimyasallar:

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

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

Deneyin Yapılışı:

- 5 adet küçük şişe alınarak dört tanesine 10'ar 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.
- 250 mL lik bir beher alınarak iç duvarına süzgeç kağıdı yerleştirilir. 8 mL 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 maksimuma erişir. Üzerine örneklerin uygulandığı tabaka, yürütme tankına dikkatlice yerleştirilir (tank içerisindeki çözücü seviyesi tabaka



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

üzerindeki örneklerin altında olmalıdır) ve beherin üzeri saat camı ile kapatılır.

8. 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 değeri hesaplanır.

Renkli Yapıların İTK ile Ayrılması:

Kimyasallar:

1. Petrol eteri

4. Benzaldehit

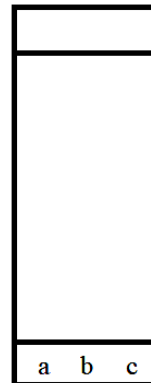
2. Etil asetat

3. Asetofenon

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

Denevin Yapılışı:

1. Renkli yapıların ayrılmasında uygulanan a, b, c ve d'deki işlemler aşağıda belirtilen şartlarda asetofenon ve benzaldehit için uygulanır.
2. Tabaka yürüdükten 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.
3. 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.



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

BOYAR MADDELERİN KOLON KROMATOĞRAFİSİ İLE AYRILMASI

Kimyasallar:

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

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

Deneyin Yapılışı:

1. 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.
2. 250 mL'lik bir beherde silika jel, etil asetat ile süspansiyon haline getirilir ve kolonun üst kısmından dökülür.
3. 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.
4. Karışım kolona yerleştikten sonra bir miktar silika jel ilave edilerek kolon sabit hale getirilmiş olur.
5. İTK ile elde edilen verilerden seçilen çözücü sistemi (etil asetat-etil alkol, 4:1) hazırlanarak kolonun üst kısmından ilave edilir.
6. 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:

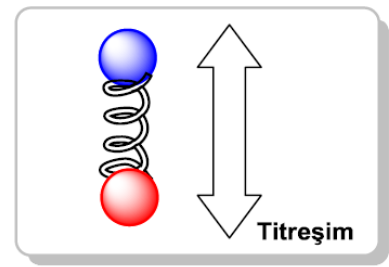
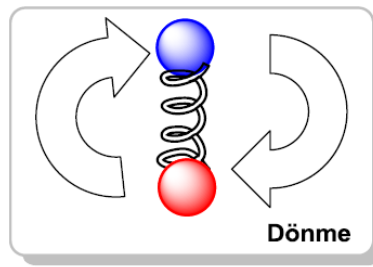
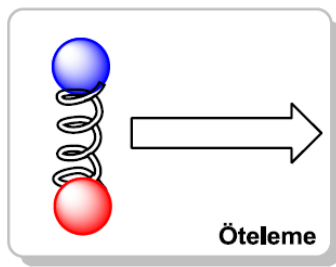
1. Kolon ve ince tabaka kromatografisinde maddeler hangi özelliklerine bağlı olarak ayrılırlar?
2. Her iki yöntemdeki sabit faz ve hareketli fazlar hangileridir?

DENEY 11

YAPI AYDINLATILMASI I- **INFRARED (IR, KIRMIZI ÖTESİ) SPEKTROSKOPİSİ**

İnfrared spektroskopisi, moleküllerin yapısal özelliklerini incelemek ve fonksiyonel gruplarını tanımlamak amacıyla kullanılan önemli bir spektroskopik tekniktir. İnfrared bölgede absorpsiyon yapan organik moleküller

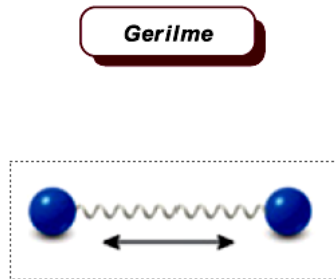
- 1) Titreşim hareketleri
- 2) Dönme (rotasyon) hareketleri
- 3) Ötelenme hareketleri olmak üzere üç tür hareket yaparlar



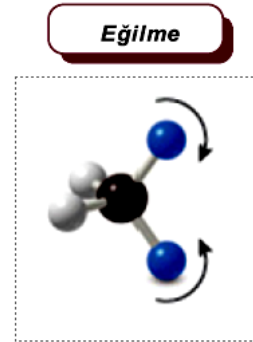
Bu yöntem özellikle, moleküllerin infrared (kızılötesi) ışınımı absorplaması sonucu meydana gelen **titreşimsel geçişlere** dayanır. Bir molekül, belirli dalga sayılarındaki infrared ışını absorpladığında bağların gerilme (stretching) ve bükülme (eğilme, bending) titreşimleri uyarılır.

Molekülde gözlenebilecek titreşimler

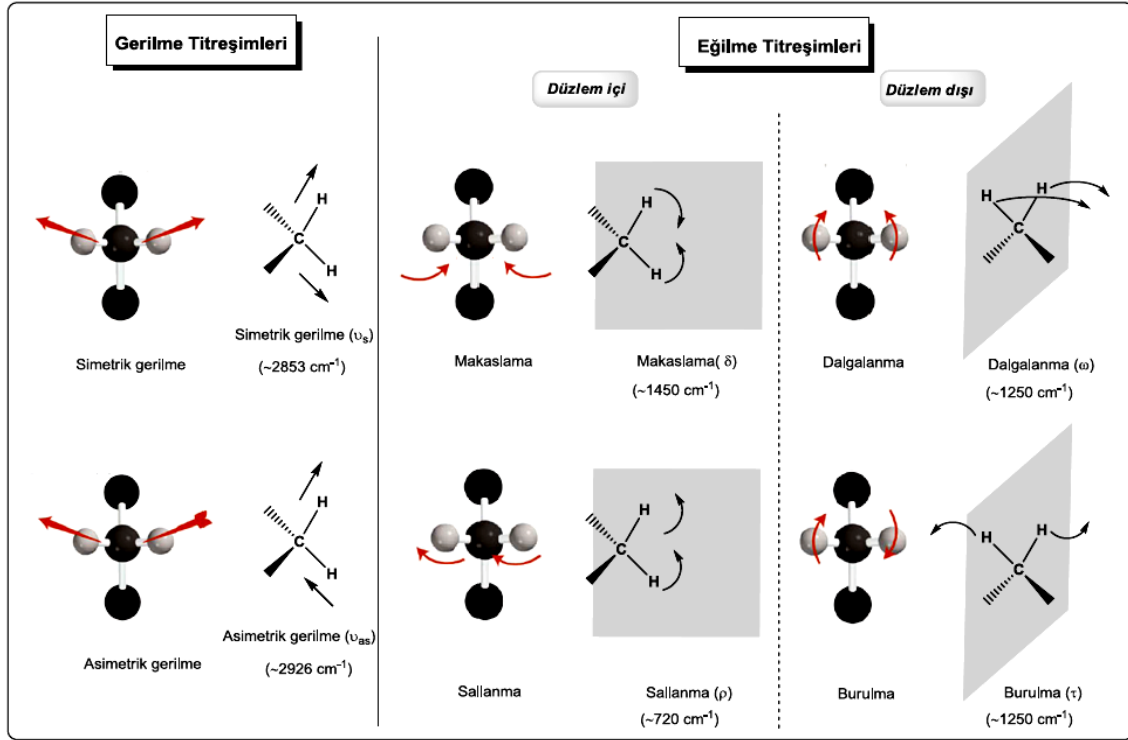
- Gerilme Titreşimi
- Eğilme Titreşimi



Bir bağ gerilebilir



İki bağ eğilebilir



IR spektroskopisinde elektromanyetik spektrumun belli bir bölgesindeki (belli frekansdaki) ışımadan yararlanılmaktadır. Elektromanyetik spektrumun 0.78 μm (780 nm) - 1000 μm (1 mm) arası infrared alan olup, bu alan üçe ayrılır: **1- Yakın IR** (0.78 μm -2.5 μm), **2- Orta IR** (2.5 μm —25 μm), **3- Uzak IR** (25 μm —1000 μm) şeklindedir. Genellikle 4000 cm^{-1} ile 400 cm^{-1} arasında kalan orta IR bölgesi kullanılır.

Değişik fonksiyonel grupların neden olduğu çeşitli absorpsiyon bandlarının saptanması, IR spektrumlarının değerlendirilmesinin temelini teşkil eder. Daha önce de belirtildiği gibi, bir IR spektrumunun değerlendirilmesinde 2.5-15 μm arasındaki bölgeden yararlanılır (Gelişmiş aletlerde bu alan 2.5 μm - 25 μm yani 4000 - 400 cm^{-1} 'e kadar iner ve bu bölgede özellikle C-X / halojen gerilim bantları bulunur). Değerlendirme sırasında bu bölge iki kısımda incelenir: 2.5-8 μm (4000-1250 cm^{-1}) arasındaki **ödevli grup bölgesi** ve 8-15 μm (1250-667 cm^{-1}) arasındaki **parmak izi (Finger print) bölgesi**.

Ödevli Grup Bölgesindeki (4000-1250 cm^{-1}) Absorpsiyon Bandları

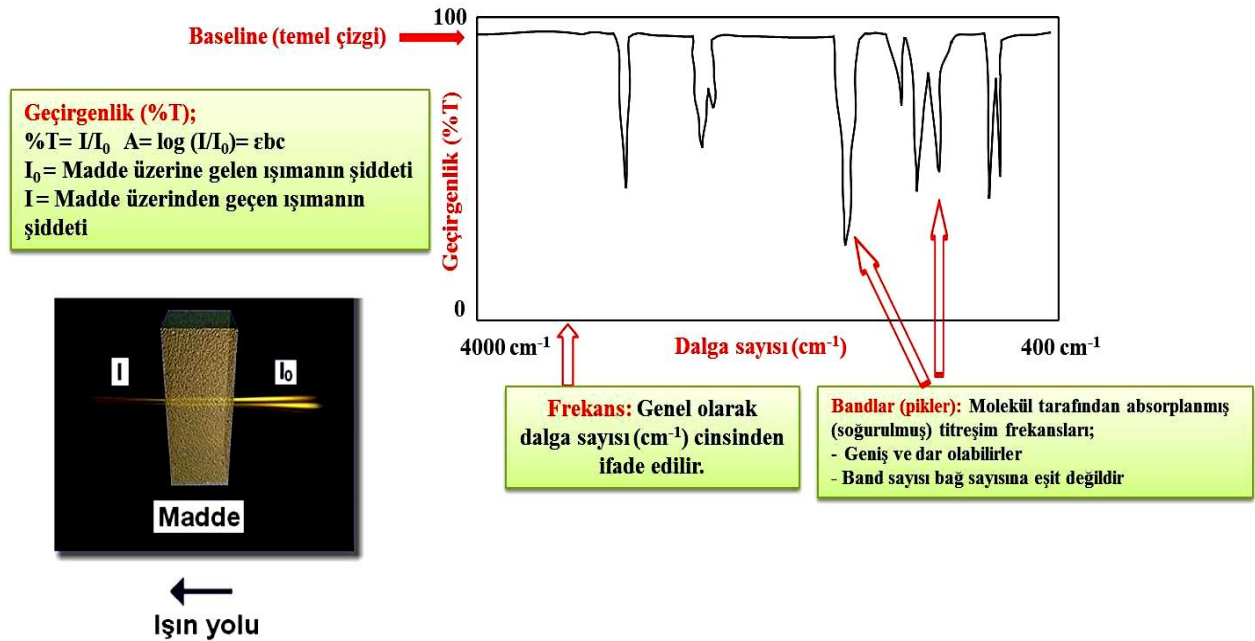
Bu bölgede yer alan bantlar, özel atom gruplarının (ödevli / fonksiyonel grupların) karakteristik bantları olup, molekülün diğer kısımlarının yapısından pek etkilenmezler. -OH, -NH ve C=O gibi önemli ödevli grupların karakteristik gerilme bantları spektrumun bu bölümünde çıkar (bunların bir kısmı doymamışlık bölgesine ait bantlar olup, örneğin 2500-2000 cm^{-1} arasında üçlü bağlar ve 2000 - 1540 cm^{-1} arasında da çift bağlara ait bantlar gözlenir).

Parmak izi bölgesindeki titreşim frekansları, molekülün yapısı ile çok ilgili olduğundan bu bölgedeki bandlar bir fonksiyonel gruptan çok, bir molekülün bütünü için karakteristiktir. Bu alana parmak izi bölgesi denmesinin nedeni, burada gözlenen bandların her madde için (aynen insanların parmak izinde olduğu gibi) ayrı oluşudur. Teşhis açısından bu bölge çok önemlidir.

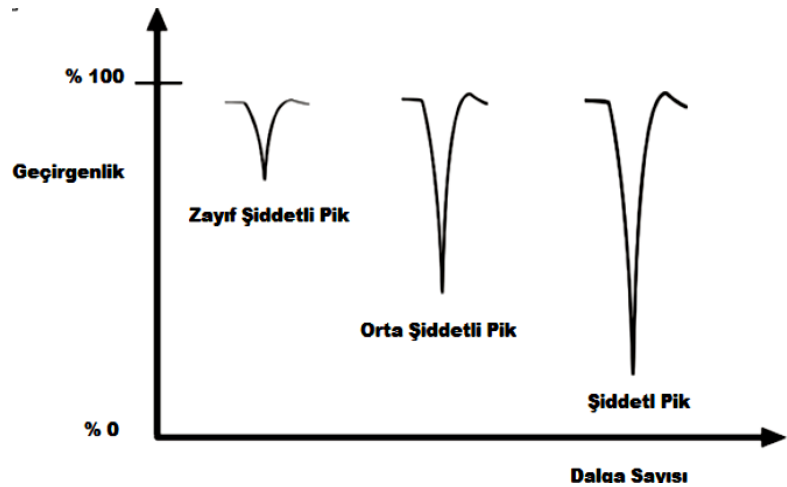
Birbirlerinin aynısı olduğu iddia edilen maddelerin bütün pikleri bu bölgede tamamen çakışmalıdır.

IR spektrumları genellikle dalga sayısı (cm^{-1}) cinsinden ifade edilir ve her fonksiyonel grup kendine özgü karakteristik absorpsiyon bantları verir. Örneğin, O–H gerilme titreşimleri geniş ve güçlü bantlar halinde $3200\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenirken, C=O gerilme titreşimleri genellikle $1650\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$ aralığında keskin bir pik olarak görülür. Bu özellikler sayesinde IR spektroskopisi, bilinmeyen bileşiklerin tanımlanmasında ve sentezlenen bileşiklerin yapısının doğrulanmasında yaygın olarak kullanılır.

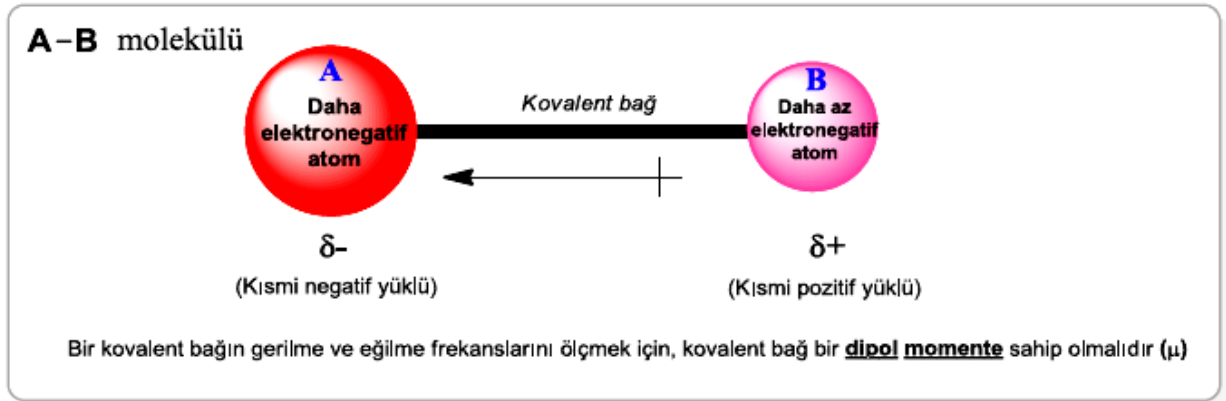
Genel IR Spektrumu: Bir IR spektrumu, x ekseninde dalga sayısı (cm^{-1}) ve y ekseninde absorbands (%) veya geçirgenlik (%T) bulunan bir grafikdir. Spektrumda gözlenen bantlar, moleküldeki bağların kızılötesi ışığı soğurması sonucu oluşur ve bu bantlar fonksiyonel grupların tanımlanmasında kullanılır.



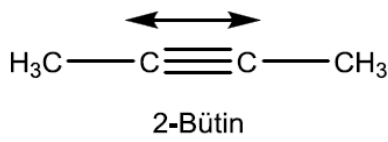
Pikin şiddeti, bağın dipol momenti (μ) ile ilgilidir. Bir sistemde dipol moment değişikliği ne kadar fazla ise, yani sistem ne kadar polarsa IR piki o kadar şiddetlidir (C=O, C=N gibi).



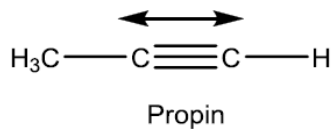
Hangi bileşikler IR spektroskopisi ile incelenebilir?



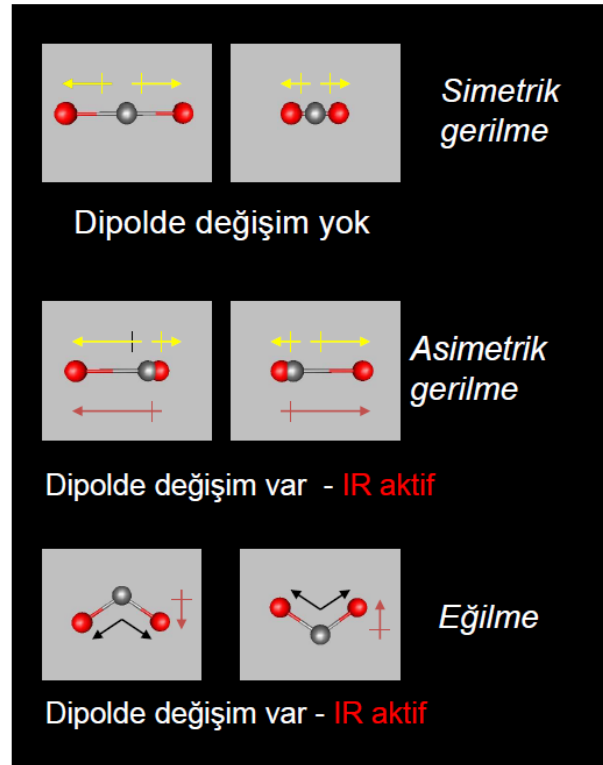
Bir kovalent bağın gerilme ve eğilme frekanslarını ölçmek için, yani **IR aktif olması için kovalent bağ bir dipol momente (μ) sahip olmalıdır.**



Simetrik
Dipol momente sahip değil
IR inaktif



Asimetrik
Dipol momente sahip
IR aktif



Bu deneyde, verilen örneğin IR spektrumu alınarak spektrumda gözlenen karakteristik bantlar incelenecek ve molekülde bulunan fonksiyonel gruplar belirlenecektir. Elde edilen sonuçlar, literatür verileri ile karşılaştırılarak örneğin kimyasal yapısı hakkında yorum yapılacaktır.

Hibritleşmede s karakteri aşağıya doğru artmaktadır. s Karakteri artıkça bağ elektronları çekirdek tarafından daha sıkı tutulduğundan üçlü bağ daha kuvvetli olacaktır.



sp^3 C—C	bağı için	1300 - 800 cm^{-1}
sp^2 C=C	bağı için	1700 - 1500 cm^{-1}
sp C≡C	bağı için	2300 - 2100 cm^{-1}

sp^3 C—O	bağı için	~1100 cm^{-1}
sp^2 C=O	bağı için	~1700 cm^{-1}
sp C≡O	bağı için	2143 cm^{-1} (Serbest CO)

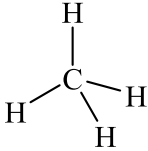
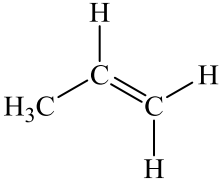
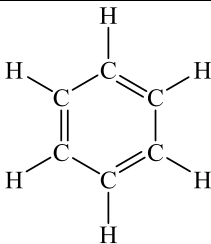
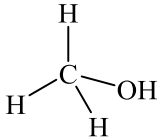
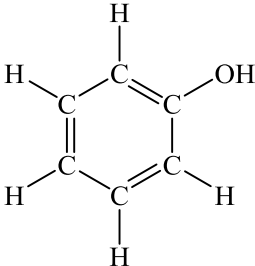
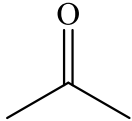
Kırmızı Ötesi (IR) Soğurma Bölgeleri

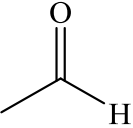
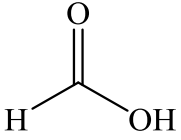
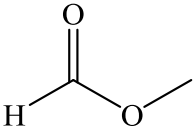
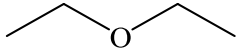
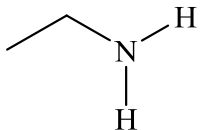
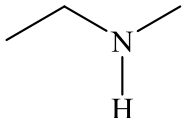
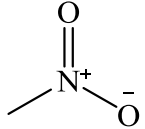
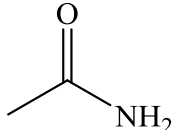
Yüksek dalga sayısı (cm^{-1})
Yüksek frekans (γ)
Kısa dalda boyu (λ)
Yüksek enerji (E)

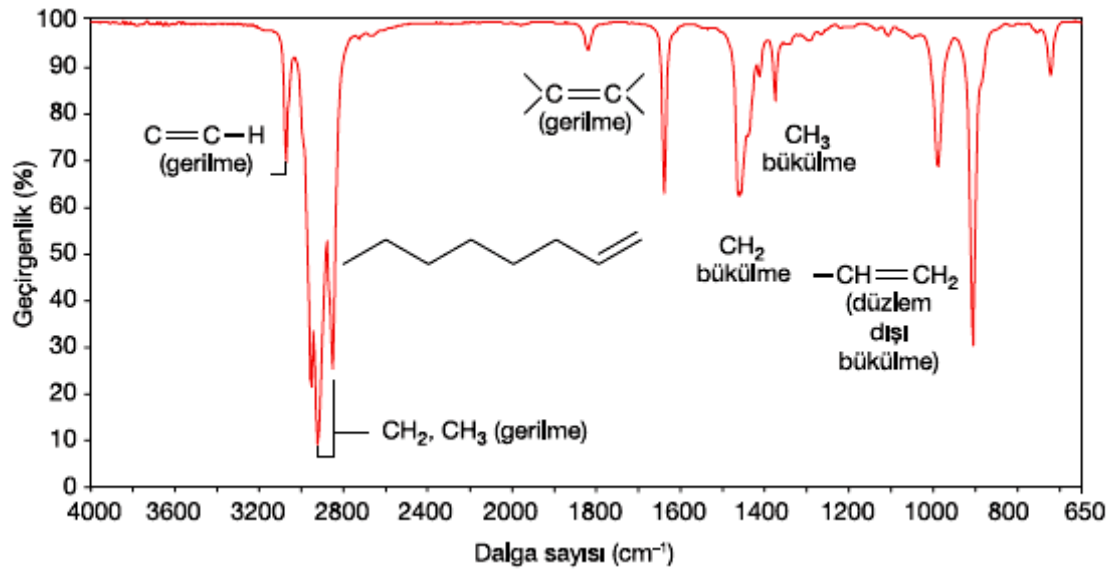
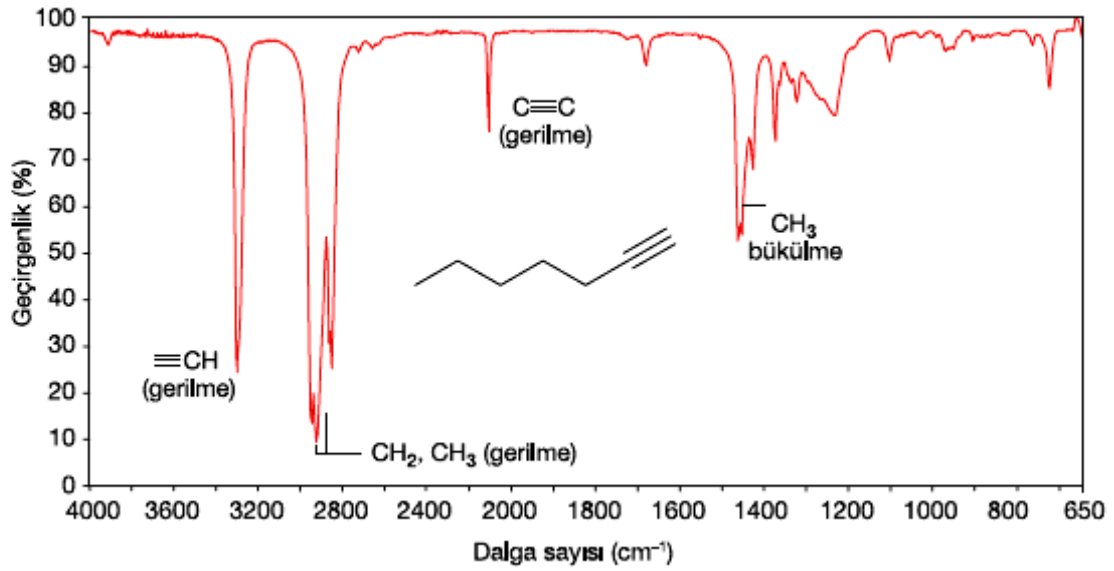
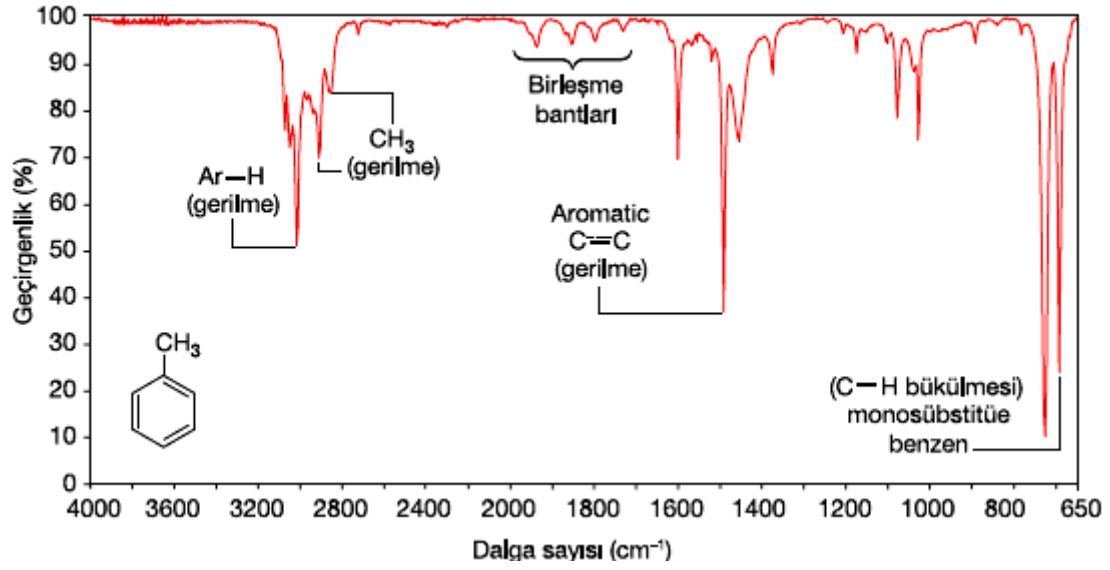
Düşük dalga sayısı(cm^{-1})
Düşükfrekans (γ)
Uzun dalda boyu (λ)
Düşük enerji (E)

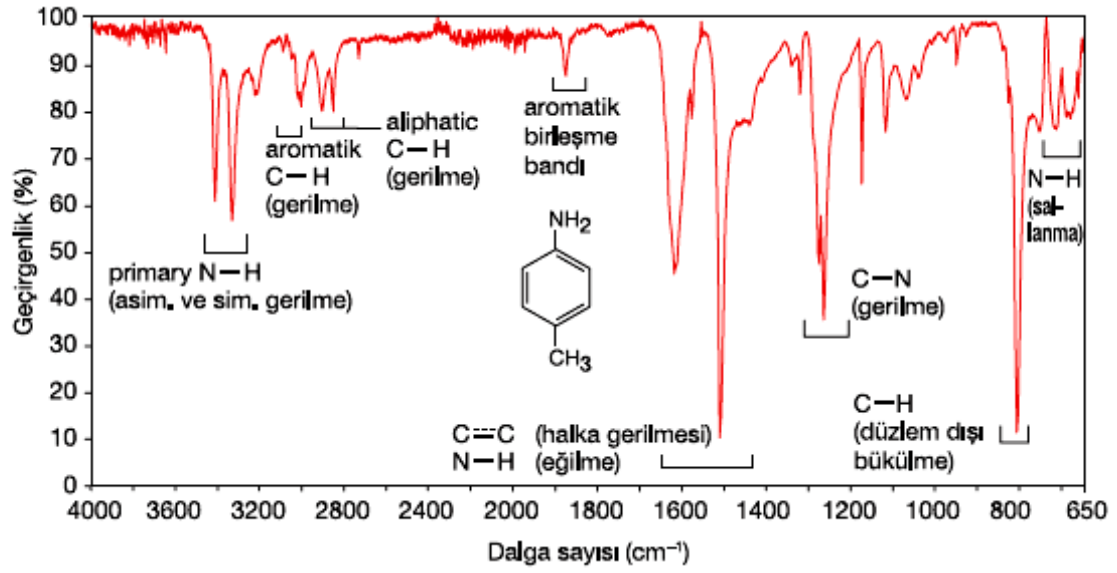
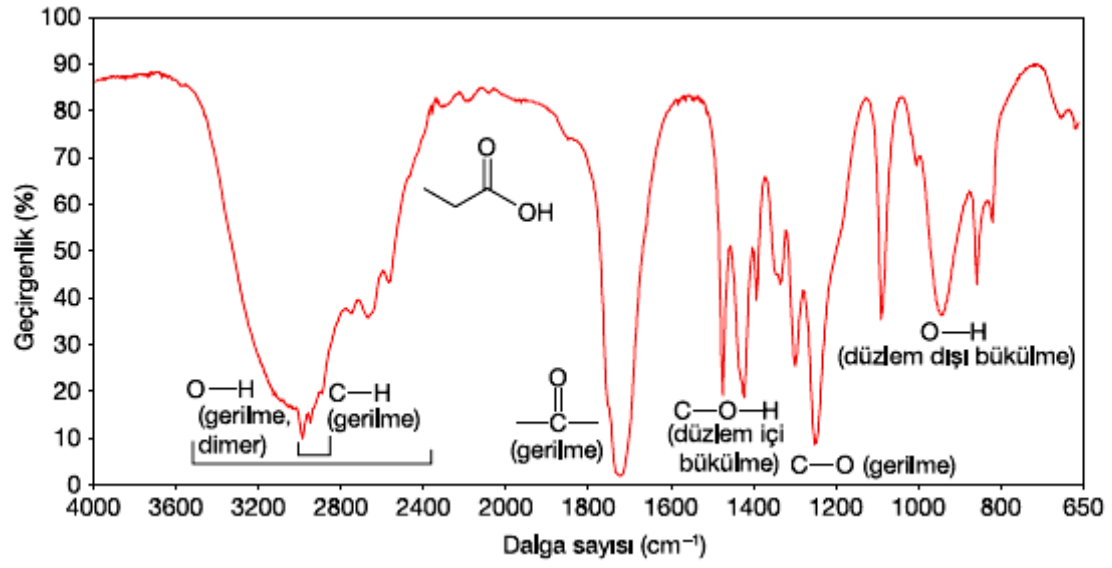
Fonksiyonel Grup Bölgesi					Parmak İzi Bölgesi
O-H C-H N-H	C≡N C≡C	Çok az pik gözlenir	C=O	C=N C=C N=O	C-O C-N C-C C-X N=O ⁺
4000	2500	2000	1800	1650	1550
Frekans (cm^{-1})					
					650

Tablo 11.1. 1400 cm⁻¹ Üzerindeki Bazı Fonksiyonel Gruplar için Temel IR Absorpsiyonları

Fonksiyonel Grup ve Örnek Bileşik		Absorpsiyon Aralığı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
<u>Alkanlar:</u> Metan		3000–2800 1500–1450	C–H Gerilme C–H Eğilme
<u>Alkenler:</u> Propene		3100–3000 1675–1600	=C–H Gerilme C=C Gerilme
<u>Alkinler:</u> Propin	H ₃ C–C≡CH	3300–3200 2200–2100	≡C–H Gerilme C≡C Gerilme
<u>Aromatik Halkalar:</u> Benzen		3100–3000 1600–1580 1500–1450	=C–H Gerilme C=C Gerilme C=C Gerilme
<u>Alkoller / Fenoller:</u> Metanol Fenol	 	3600–3100 (fenollerde aromatik halka absorpsiyon pikleri de mevcuttur) 1300–1000	H–bağlı O–H Gerilme C–O Gerilme
<u>Ketonlar:</u> Aseton		1750–1625	C=O Gerilme

<u>Aldehitler:</u> Asetaldehit		1750–1625 2850–2800 2750–2700	C=O Gerilme C–H (–CHO) Gerilme C–H (–CHO) Gerilme
<u>Karboksilik Asitler:</u> Formik Asit		3400–2400 (çok geniş) 1730–1660	H-bağlı O–H Gerilme C=O Gerilme
<u>Esterler:</u> Metil Format		1735 1300–1000	C=O Gerilme C–O Gerilme
<u>Eterler:</u> Dietil Eter		1300–1000	C–O Gerilme
<u>Aminler (Primer):</u> Etilamin		3500–3200 (iki pik) 1640–1560	N–H Gerilme N–H Bükülme
<u>Aminler (Sekonder):</u> N-Metiletilamin		3500–3200 (tek pik) 1550–1450	N–H Gerilme N–H Bükülme
<u>Nitriller:</u> Etannitril	$\text{H}_3\text{C}—\text{C}\equiv\text{N}$	2300–2200	C≡N Gerilme
<u>Nitro Grupları:</u> Nitrometan		1600–1500 1400–1300	N–O Gerilme (asimetrik) N–O Gerilme (simetrik)
<u>Amitler:</u> Etanamit		3500–3100 1670–1600 1640–1550	N–H Gerilme C=O Gerilme N–H Bükülme





DENEY 12

YAPI AYDINLATILMASI II- NÜKLEER MANYETİK REZONANS (NMR) SPEKTROSKOPİSİ

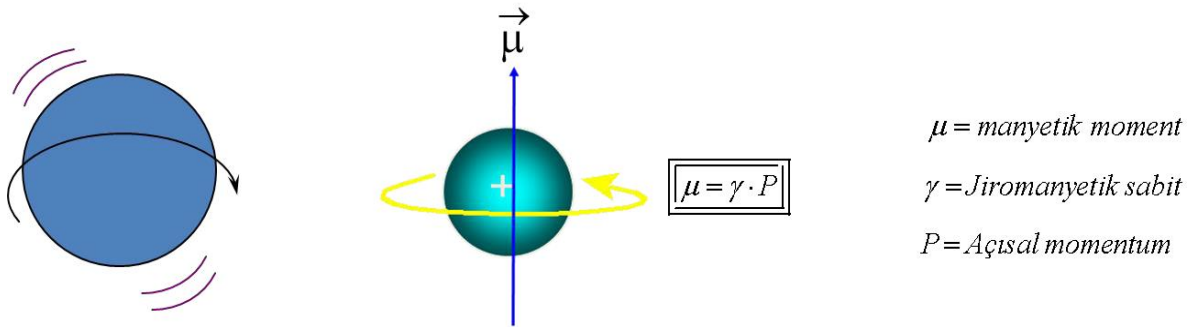
NMR spektroskopisi, kuvvetli bir manyetik alanda organik moleküllerdeki belirli çekirdeklerin (^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{31}P gibi) radyo dalgaları ile uyarılması esasına dayanır.

NMR-spektroskopisinin esasları;

- Çekirdek uyarılıyor,
- Güçlü bir manyetik alan içerisinde gerçekleşiyor,
- Olayı gerçekleştiren ışınlar radyo dalgaları, şeklinde tanımlanabilir.

1. ATOM ÇEKİRDEĞİNİN MANYETİK ÖZELLİĞİ

Nükleer manyetik rezonans spektroskopisinin temeli çekirdeğin manyetik özelliğine dayanır. Spini olan bir çekirdeğin yol açtığı manyetik alan, bir vektör olan **nükleer magnetik moment** ile tanımlanır. Jiromanyetik (J) sabit her element için ayrı değere sahiptir.



2. ATOM ÇEKİRDEĞİNİN SPİNİ

Atom çekirdeği ve elektronlar, atomu oluşturan yüklü taneciklerdir. Aynen elektronlar gibi belirli izotopların çekirdekleri de kendi eksenleri etrafında dönerler ve bu yüzden onların da **spin kuantum sayıları (I)** vardır.

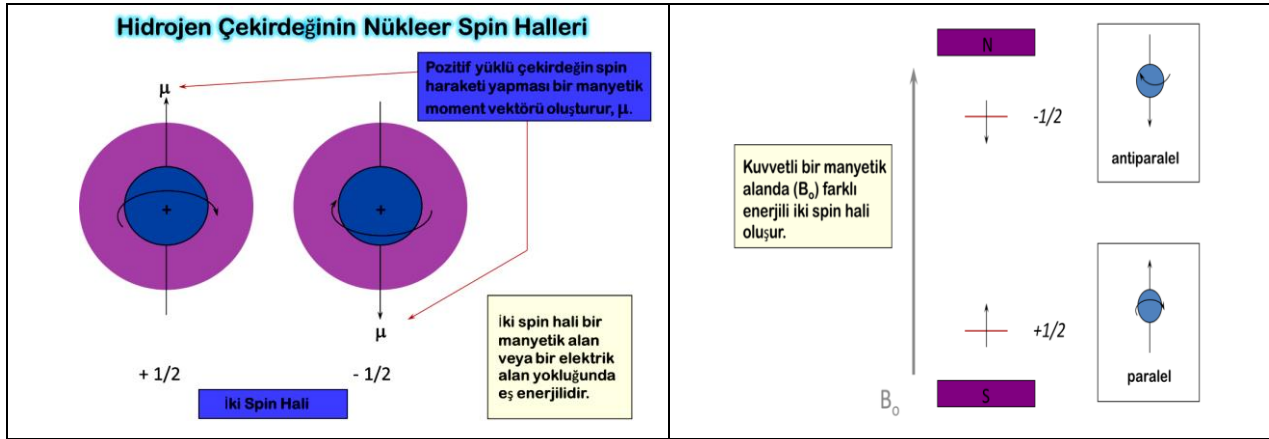
Çekirdeğin spin kuantum sayısı I , çekirdekte bulunan proton ve nötronların sayısına göre değişmektedir.

a) Çift-Çift Çekirdekler: ^4He , ^{12}C ve ^{16}O gibi, $I=0$ 'dır. Bu elementler NMR spektroskopisinde aktif değildirler. Eğer bir çekirdekte proton ve nötron sayıları çift ise, bu parçacıkların dönüşümleri birleşir, yani bir nükleon bir yönde dönüyorsa diğer nükleon aksi yönde döner ve çekirdek toplam net dönüşüm göstermez. Bu durumda izotopların spin kuantum sayıları $I=0$ 'dır. Bu elementler NMR spektroskopisinde aktif değildirler. **Bir elementin NMR spektroskopisinde gözlenebilmesi için o elementin spin kuantum sayısının $I>0$ olması gerekir.** Gerek kütle numaraları, gerekse atom numaraları tek olan çekirdekler nükleer spin özelliğine sahiptir ve $I>0$ 'dır.

b) Tek-Tek Çekirdekler: ^1H , ^{11}B ve ^{19}F bu guruba ait olan izotoplardır ve $I = \frac{1}{2}$ ve tek katlarıdır.

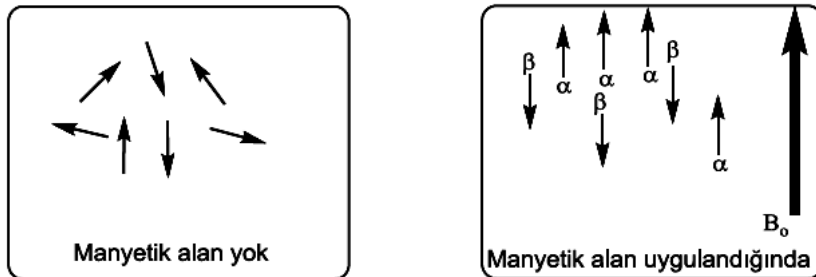
c) **Tek-Çift Çekirdekler:** ^{13}C , ^{17}O ve ^{33}S bu gruba ait olan izotoplardır ve $I = \frac{1}{2}$ ve **tek katlarıdır.**

d) **Çift-Tek Çekirdekler:** ^2H , ^{10}B ve ^{14}N gibi. Genel olarak bu gruba dahil olan elementlerin spin kuantum sayıları $I = 1, 2, 3, 4, 5$ gibi tam sayılardan oluşur.



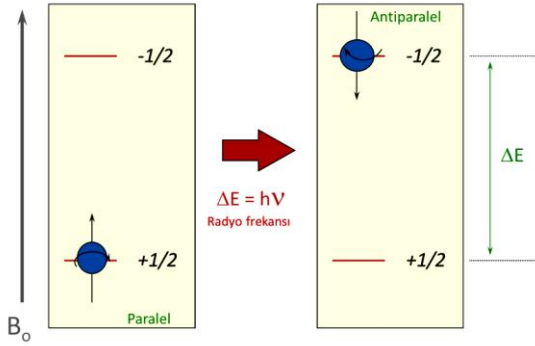
3. REZONANS OLAYI VE REZONANS KOŞULU

Kısaca, spin yapan çekirdeğin enerjisi absorblayarak alt enerji seviyesinden üst enerji seviyesine geçmesi olayı rezonans olarak tanımlanır.



NMR spektroskopisinde, sürekli bir magnet ya da elektromagnet bir **dış manyetik alan** oluşturur. Bu dış manyetik alan kuvveti B_0 ile gösterilir ve yönü bir okla betimlenir. Bir dış manyetik alan yokken, protonların manyetik momentleri düzensiz olarak yönlenirler. Protonlar bir dış manyetik alan uygulandığında, bazıları dış manyetik alanla aynı yönde paralel olarak (α -spin hali) bazıları da zıt yönde anti paralel (β -spin durumu) olacak şekilde dizilirler. Manyetik alanla aynı yönelişe sahip protonların enerjisi zıt yönde yönelmiş olanlarınkinden küçüktür. Bir diğer ifade ile protonun paralel durumu anti paralel durumundan biraz daha kararlıdır.

Kuantlaşmış Enerjinin Absorpsiyonu ve Rezonans Olayı



➤ Rezonans olayı için, dışarıdan verilen enerji miktarı iki seviye arasındaki enerji kadar olmalıdır.

➤ Rezonans için gerekli olan enerjinin miktarı manyetik alanın (B_0) şiddetine göre değişmektedir.

➤ B_0 arttırılırsa, paralel ve anti paralel durumlar arasındaki enerji farkı artar.

➤ Büyük B_0 'larda, çekirdek dönmeye daha dirençlidir ve yüksek enerjili, yüksek frekanslı ışınım gereklidir.

4. DURULMA (RELAKSASYON)

Uyarılmış haldeki zıt spinli çekirdeğin enerjisini vererek tekrar alt enerji seviyesine dönmesi olayına **durulma** denir. Durulma için geçen zamana durulma zamanı denir. Durulma olayı temelde iki şekilde olur.

I) Işımalı Şekilde

II) Işımasız Şekilde;

a) Spin-örgü durulması T1

b) Spin-spin durulması T2

5. KİMYASAL KAYMA

Belirli bir molekülde bir proton tarafından gerçekte gözlenen manyetik alan iki alanın bileşimidir;

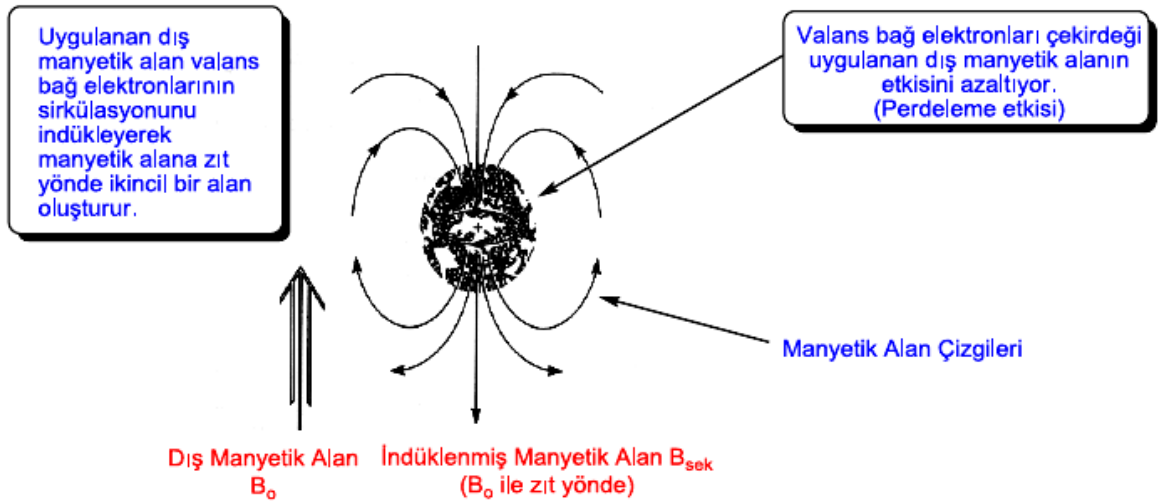
i) uygulanan dış manyetik alan (B_0) ve

ii) indüklenmiş moleküler manyetik alanlar (çekirdeklerin etrafında bulunan elektronların dış manyetik alan tarafından indüklenmesi ile oluşan sekonder manyetik alanlar).

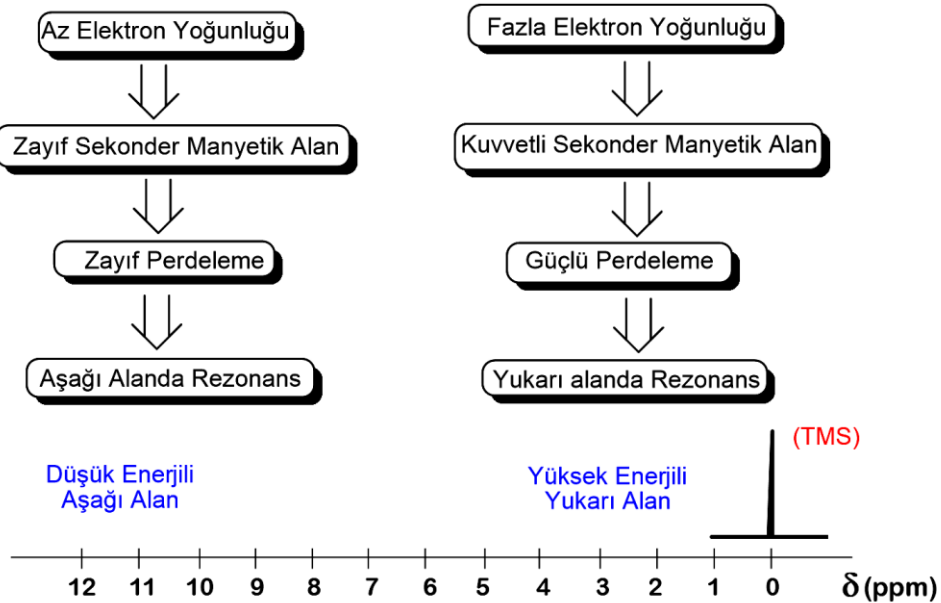
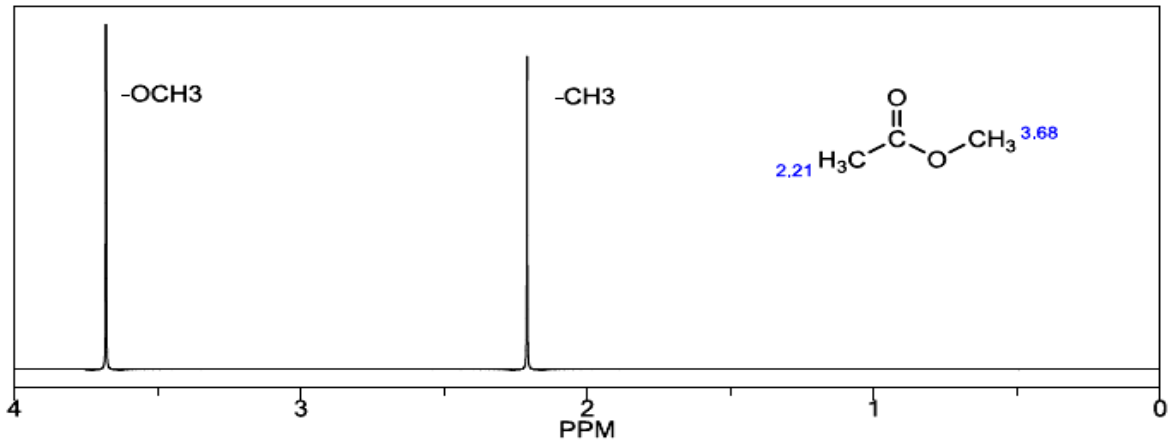
Elektronlar oluşturdukları sekonder manyetik alanlarla, dış manyetik alanın etkisini azaltır veya arttırlar.

Elektron sirkülasyonu ile oluşan manyetik alanın yönü dış manyetik alan ile zıt yönde olduğundan, dış manyetik alanın şiddeti B_0 , çekirdek etrafında azalır. Dış manyetik alanın etkisinin çekirdek etrafında azalmasına **perdeleme** denir.

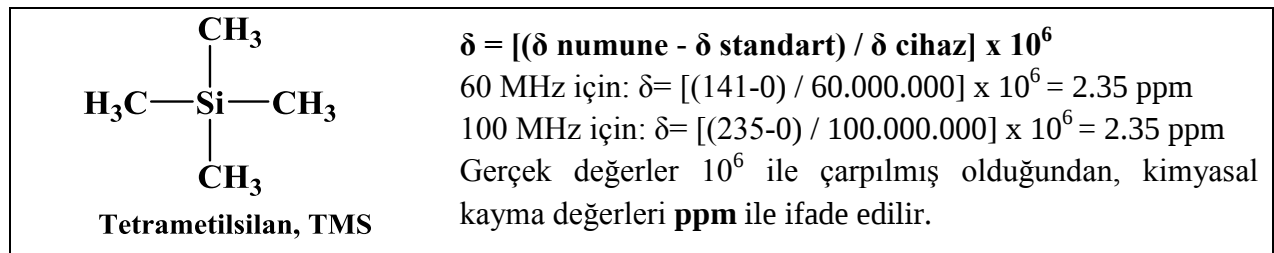
Bazı durumlarda ise protonun konumuna göre, elektronlar etrafında oluşturulan sekonder manyetik alan, dış manyetik alan ile aynı yönde olabilir. Bu durumda çekirdek dış manyetik alandan daha kuvvetli bir manyetik alanın etkisi altında kalır. Sonuçta rezonans koşulunun sağlanabilmesi için manyetik alan şiddetinin azaltılması gerekir. Bu olaya da **antiperdeleme** denir.



Sonuçta rezonans olayında, protonun çevresinde bulunan lokal manyetik alan önemlidir. Protonların farklı bölgelerde rezonansa gelmesi ve pik vermesine **kimyasal kayma** denir. Mesela metil asetat molekülünde iki metil grubu vardır. Bunların biri karbon atomuna, diğeri ise daha elektronegatif olan oksijen atomuna bağlı olup, farklı yerde rezonansa gelirler.



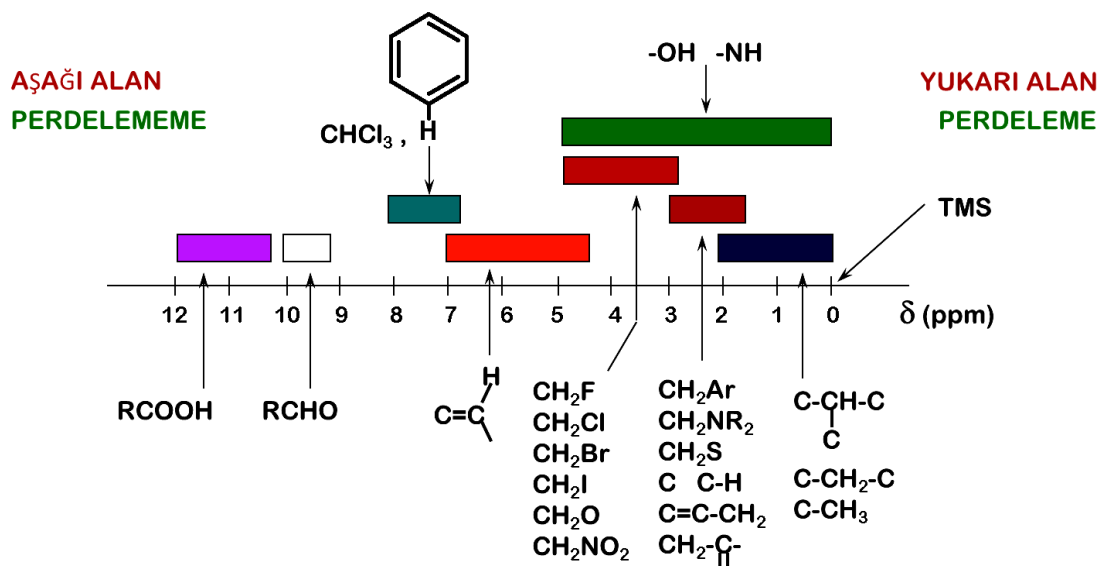
Bir diğer ifade ile protonun rezonans frekansının bir standardın rezonans frekansından farkı kimyasal kayma olarak tanımlanır. NMR ölçümlerinde standart olarak tetrametilsilan (TMS) kullanılır ve kimyasal kayma değeri 0 alınır.



TMS nin standart olarak kullanılması, bu bileşiğin birçok özelliğinden kaynaklanmaktadır.

- a) Standardın en büyük özelliği organik bileşiklerin %99 undan fazlasının, standart sinyalinin solunda rezonans olmasıdır.
- b) Silisyum atomu karbona göre daha elektropozitif olduğundan, silisyuma bağlı metil gurupları daha fazla perdelenir. Bu nedenle TMS sinyali oldukça yukarı alanda gözlenir.
- c) TMS ucuz olup temin edilmesi kolaydır.
- d) TMS, ölçülen bileşiklerle kesinlikle reaksiyon vermez.
- e) TMS kaynama noktası çok küçük olduğundan (27 °C) spektrum kaydından sonra uzaklaştırılması kolaydır. Bu nedenle TMS herhangi bir safsızlık oluşturmaz.
- f) TMS 12 tane eşdeğer protonu olduğundan konsantrasyonu düşük tutulsa bile şiddetli bir sinyal elde edilir.

Farklı, yaygın proton tiplerinin kimyasal kayma aralıklarını ifade eden aşağıdaki gibi genel bir sıralama yapmak mümkündür.

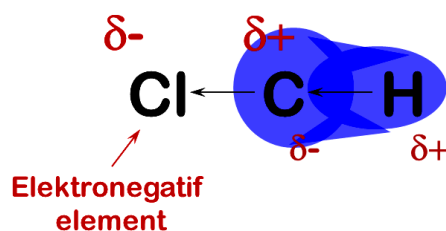


6. KİMYASAL KAYMAYI ETKİLEYEN FAKTÖRLER

Protonların farklı bölgelerde rezonans olmaları üç önemli nedene dayanmaktadır.

1. Elektronegatif elementlerin perdelememe etkisi
2. Genellikle moleküldeki pi-bağlı elektronlar tarafından oluşturulan Anizotropik alanlar.
3. Hidrojen bağlarından dolayı oluşan perdelememe etkisi

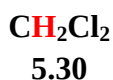
1) Elektronegatif elementlerin perdelememe etkisi: Elektronegatif atomlar çekirdek etrafındaki elektron yoğunluğunu azaltarak manyetik alanı daha çok ve daha kolay görmesini sağlar. Bu duruma **perdelememe etkisi** denir. **Perdelememe etkisi** protonun daha aşağı alanda rezonansa gelmesine neden olur.



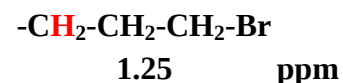
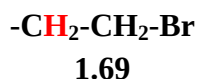
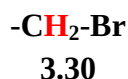
CH₃X 'ün Üzerindeki X'e Bağlı Kimyasal Kayma Değerleri

Bileşik CH ₃ X	CH ₃ F	CH ₃ OH	CH ₃ Cl	CH ₃ Br	CH ₃ I	CH ₄	(CH ₃) ₄ Si
Element X	F	O	Cl	Br	I	H	Si
Elektronegativite X	4.0	3.5	3.1	2.8	2.5	2.1	1.8
Kimyasal kayma δ	4.26	3.40	3.05	2.68	2.16	0.23	0

Bağlı bulunan süstitüentlerin elektronik etkileri kimyasal kaymayı etkilemektedir. Örneğin elektronegatif atomların sayısı arttıkça perdelememe etkisi artmakta ve daha aşağı alanda rezonans gerçekleşmektedir.

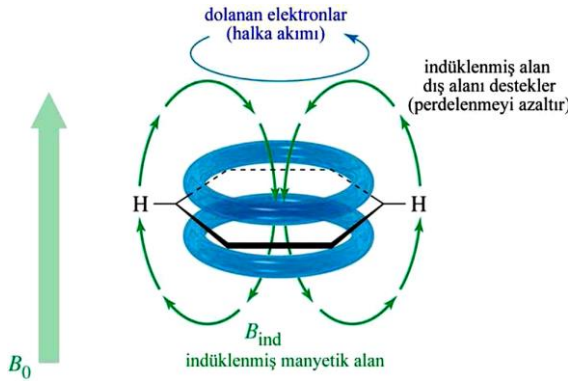


Bir başka örnek verecek olursak reaksiyon merkezinden uzaklaştıkça bağlı süstitüentlerin indüktif etkisi azaldığından perdelememe etkisi azalır ve daha yukarı alanda rezonans gerçekleşir.

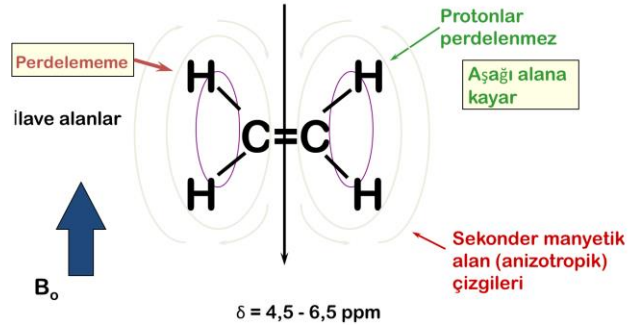


2) Moleküldeki pi-bağlı elektronlar tarafından oluşturulan Anizotropik alanlar

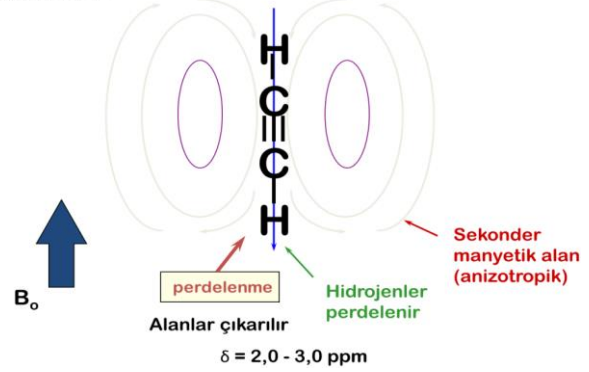
Bir pi- bağının ve ya pi-sistemlerinin varlığı kimyasal kayma değerlerini önemli ölçüde etkilemektedir. Mesela benzen halkası;



ALKENLER

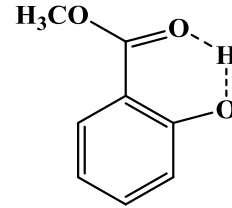
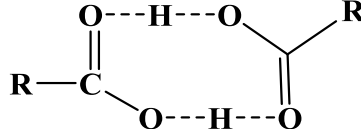
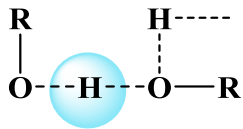


ALKİNLER



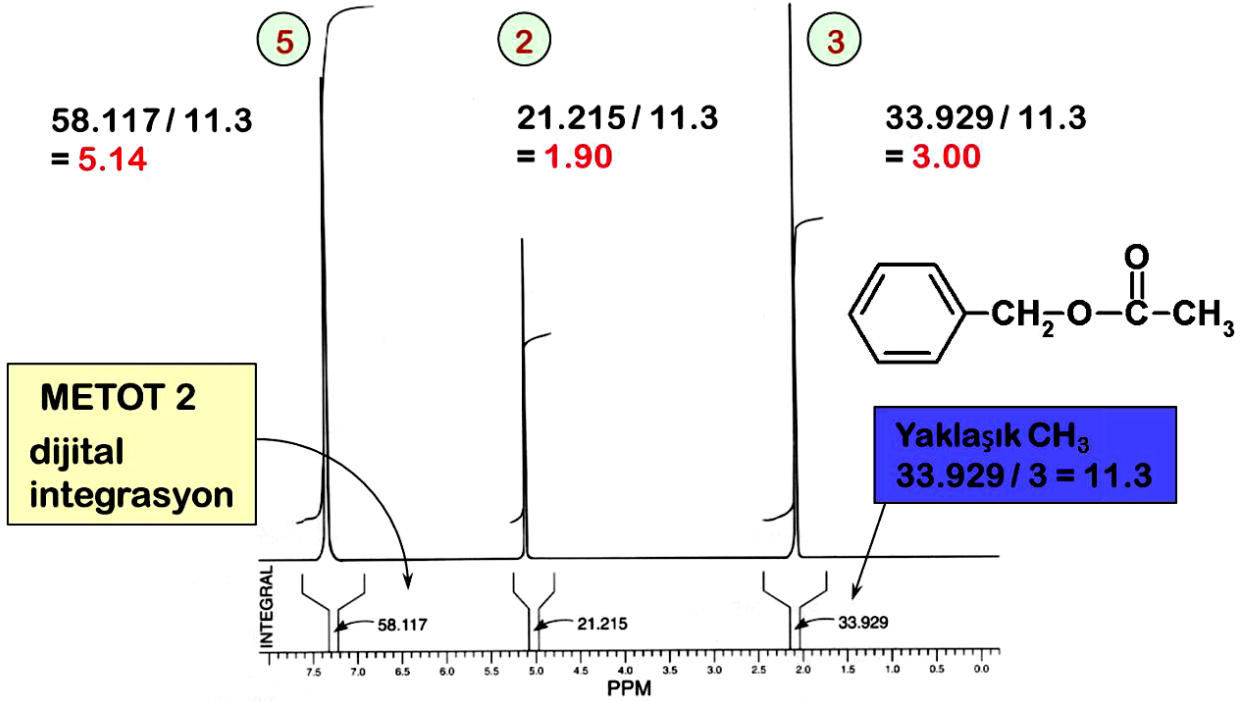
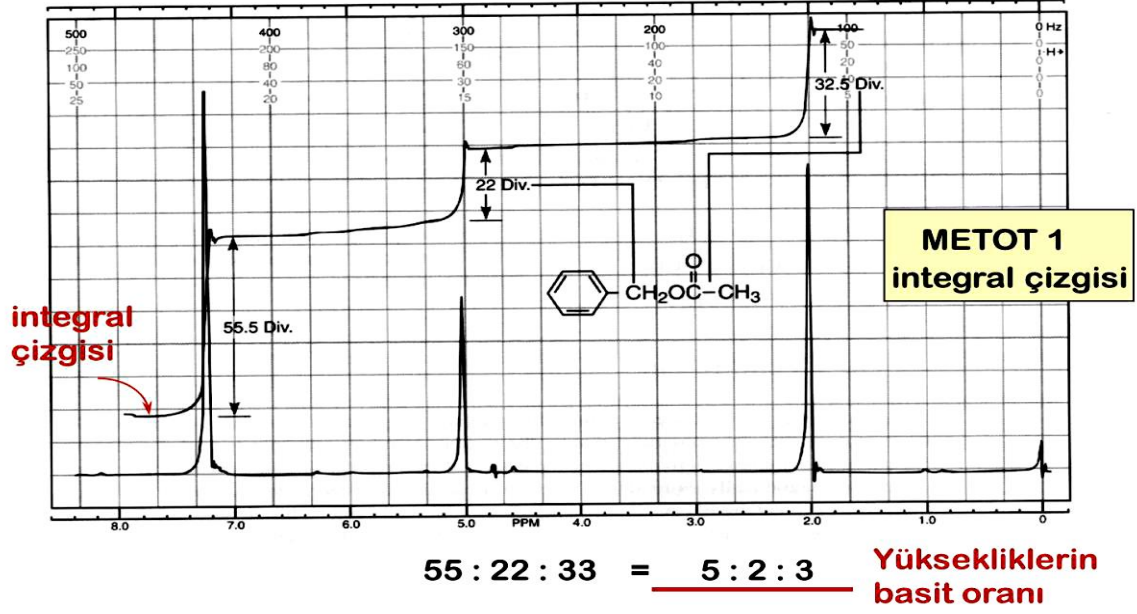
3. Hidrojen bağlarından dolayı oluşan perdelenmeme etkisi

Kimyasal kayma değerleri molekülün yapısında ne kadar H-bağı olduğuna da bağlıdır. Mesela alkollerin kimyasal kayma değerleri 0.5 ppm'den (serbest O-H) 5.0 ppm'e kadar (birçok H- bağı) değişir. Hidrojen bağı oluşumu O-H bağının uzamasına ve proton etrafındaki valans bağ elektronlarının yoğunluğunun azalmasına neden olur. Sonuç olarak NMR spektrumunda perdelenmeme ve daha aşağı alana kayma gözlenir.



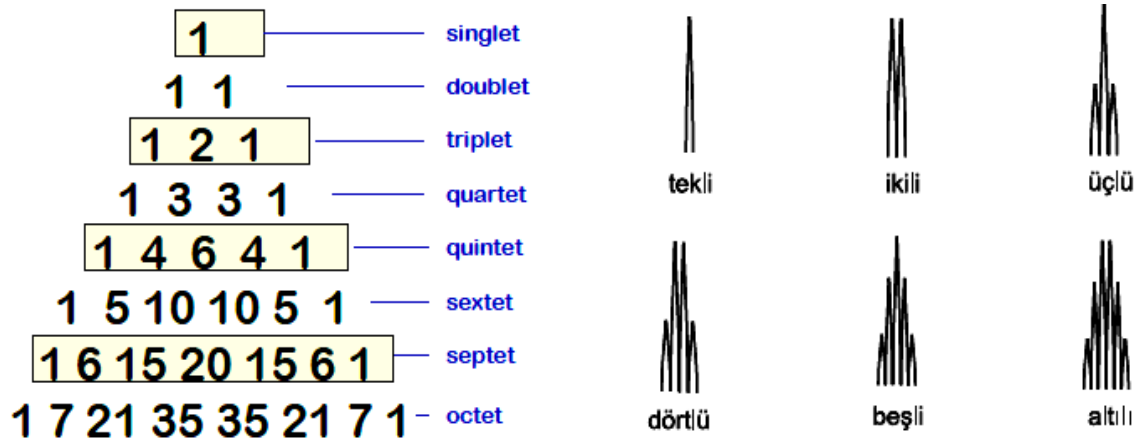
7. PİK ALANLARININ İNTEGRASYONU ve İNTEGRAL EĞRİSİ

Bir NMR spektrumunda pikler altındaki alanları ölçersek, alanların oranlarının, her bir sinyale sebep olan proton sayıları ile aynı olduğunu buluruz. İntegral eğrilerinin yüksekliği sinyallerin altında kalan alanlarla orantılıdır. Örneğin benzilasetat molekülündeki piklerin sayısal oranları integral çizgisinden veya piklerin altında kalan alanların integrasyonundan belirleyebiliriz.

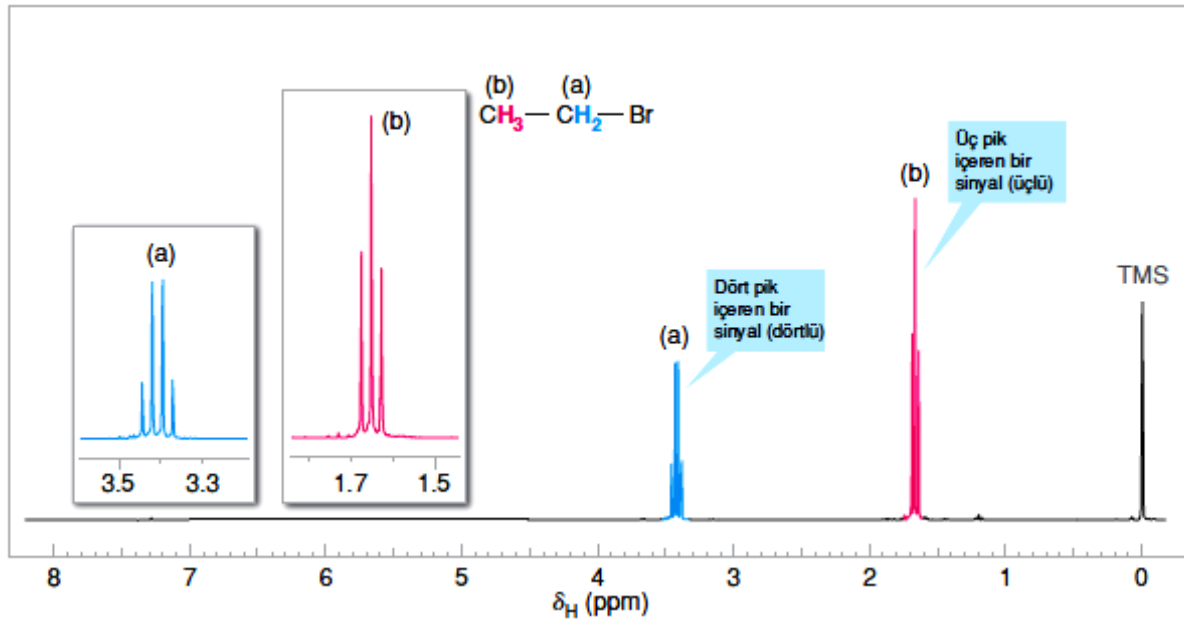


8) SPİN-SPİN ETKİLEŞİMİ

Organik bileşiklerde çoğu zaman protonlar birbirlerine komşu oldukları için sinyallerde yarılmalara gözlenir. Komşu grupların etkisi ile protonların yarılmasına **spin-spin etkileşimi** denir. Bu sayede komşu grupta kaç tane proton olduğu hakkında bilgi elde ederiz. Meydana gelen multiplerin (çoklu yarılma) pik şiddetleri ve adlandırılmaları paskal üçgeni esas alınarak aşağıdaki şekilde gerçekleştirilir.



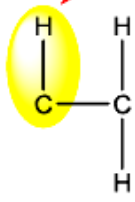
İkili piklerin merkezleri arasındaki mesafeye **eşleşme sabiti J_{ab}** adı verilir ve bu sabit hertz cinsinden ifade edilir. Eşleşme sabitinin büyüklüğü uygulanan manyetik alanın büyüklüğüne bağlı değildir ve aletin çalıştığı frekans ne olursa olsun, eşleşme sabitlerinin değeri (Hz cinsinden) hep aynı olur.



n + 1 KURALI

Bir protonun NMR soğurmasındaki spin-spin yarıma piklerinin sayısı, söz konusu protona eşdeğer olmayan komşu protonların sayısına bağlıdır. Pikin komşu gruplarda ki eşdeğer olmayan protonların bir fazlasına yarımlanması **n+1 kuralı** olarak ifade edilir ve bu değer protonun pik sayısını (yarılma sayısı) verir. Kısaca komşu C atomlarında **n** sayıda proton varsa, ilgili protona ait sinyal **n+1** adet pike ayrılır. Aynı karbona bağlı protonlar eşdeğer değillerse birbirlerini bölerler. Ayrıca Birbirinden 4 veya daha fazla bağla ayrılmış protonlar eşleşemezler.

Bu hidrojenin piki iki komşu proton tarafından yarılr.



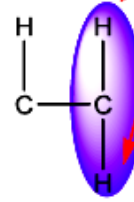
Komşu iki proton var

$$n + 1 = 3$$

triplet



Bu hidrojenler komşu proton tarafından yarılr.



Komşu bir proton var

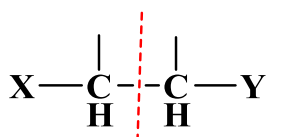
$$n + 1 = 2$$

dublet



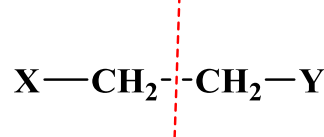
n + 1 Kuralının İstisnaları

- Simetri nedeniyle eşdeğer özellik gösteren protonlar birbirleriyle eşleşmezler ve birbirlerini yarmazlar.



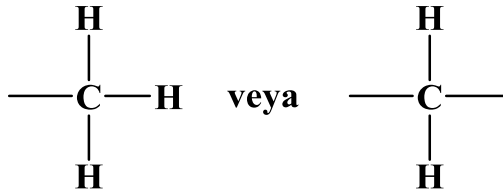
simetrik

Eğer $x=y$ ise
yarılma gözlenmez



Eğer $x=y$ ise yarılma
gözlenmez

- Aynı karbona bağlı protonlar (bu protonlar eşdeğer oldukları sürece) birbirlerinin sinyallerini genellikle yarmazlar.

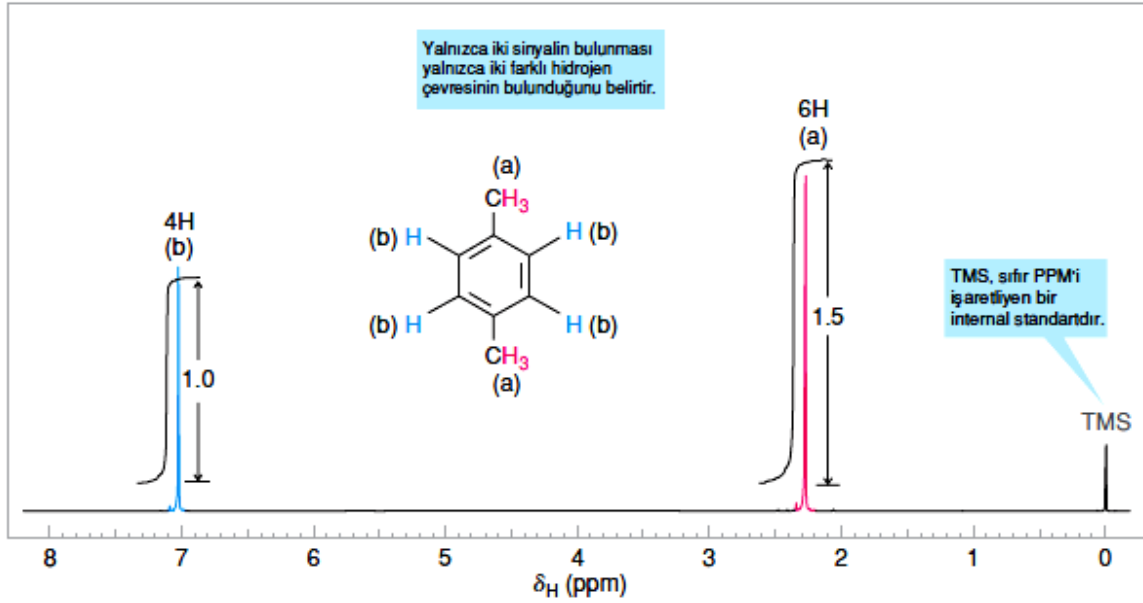


9. EŞDEĞER (EKİVALENT) PROTONLAR (NMR SİNYALLERİNİN SAYISI)

Aynı magnetik ortamda bulunan protonlara “eşdeğer (ekivalan)” veya “kimyasal eşdeğer” protonlar denir. Bir moleküldeki sinyallerin sayısı, moleküldeki protonların “tipleri” ile belirlenir. Örneğin, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ molekülündeki protonlar, üç farklı tiptedir, yani üç farklı eşdeğer proton gurubu (a, b, c) bulunur; bu durumda 3 NMR sinyali alınır.

Üç tip eşdeğer proton: (a), (b), (c) → 3 sinyal	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$ (a) (b) (c)
Dört tip eşdeğer proton: (a), (b), (c), (d) → 4 sinyal	

Kimyasal eşdeğer protonlar stereokimyasal olarak da eşdeğerdir. İki tip eşdeğer proton: (a), (b) → 2 sinyal	
İki vinilik proton (b) ve (c) eşdeğer değildir; biri cis, diğeri trans konumundadır. Üç tip eşdeğer proton: (a), (b), (c) → 3 sinyal	
Tek tip eşdeğer proton: (a) → 1 sinyal	
İki tip eşdeğer proton: (a), (b) → 2 sinyal	
Üç tip eşdeğer proton: (a), (b), (c) → 3 sinyal	
Tek tip eşdeğer proton: (a) → 1 sinyal	
I ve II için dört tip eşdeğer proton: (a), (b), (c),(d)→ 4 sinyal III için iki tip eşdeğer proton: (a), (b) → 2 sinyal	X≠Y



N-H, O-H ve S-H Sinyalleri

N-H, O-H ve S-H grupları çoğu zaman çevreleri ile etkileşmezler. Çünkü bunlar oynak protonlara sahiptirler. Rezonansları oldukça geniş bir bölgede gözlenir ve genellikle tekli (singlet) geçişler görülür. O-H gurupları yayvan bir singlet pik verirler bunun sebebi oksijene bağlı protonun sabit bir yerinin olmaması ve netice de sabit bir yeri olmayan protonun ortalama değeri alınacak bir pik oluşturmalarıdır. Kimyasal kayma konsantrasyona, çözücüye ve spektrumun alındığı ortam sıcaklığına göre değişir. Konsantre çözeltilerdeki moleküller arası hidrojen bağı protonların perdelenmesini azaltır ve protonların düşük alana kaymasına yol açar. Çözücü ile seyreltme yapılması ile hidrojen bağı oluşumu engellenirken ısıtılma ile artar. Ancak molekül içi hidrojen bağları seyreltme ile engellenemez. Karbona bağlı protonlardan farklı olarak heteroatoma bağlı protonlar döteryum ile yer değiştirebilir (N-H → N-D). Bu nedenle ortamda döteryum olduğunda bu protonlar pik vermez ve gözlenemezler.

Alkoller (R-OH): $\delta = 0.5-6.2$ ppm arasında pik verir. Hidrojen bağı oluşumu nedeniyle sinyal beklenenden daha düşük alana kayabilir.

Fenoller (Ar-OH): $\delta = 4.0-7.5$ ppm arasında gözlenir. Pikler alkol piklerinden daha keskindir.

Karboksilli asitler (RCOOH): Karboksil grupları non-polar çözücülerde dimer oluştururlar ve $\delta = 10.0-14.0$ ppm arasında pik verirler. değiştirilemez. Asit protonu döteryum ile değişir. Oluşacak pikin genişliği bu değişimin hızına bağlıdır.

Aminler (RNH₂, R₂NH): Siklik ve alifatik aminler $\delta = 0-3.0$ ppm, aromatik aminler $\delta = 3.0-5.0$ ppm aralıklarında gözlenirler. Amin protonu nötral ya da bazik ortamda **singlet**, asidik ortamda tuz oluşturduğu için multiplet olarak gözlenir. Amin protonlarının, azot atomunun (¹⁴N) spin sayısı I=1 olduğu için 2I+1=3 pik vermesi beklenir. Fakat, protonun döteryum ile değişme hızı bu oluşumu zorlaştırır. Döteryum değişimi hızlı ise NH piki keskin, orta hızda veya yavaş ise yaygın olarak gözlenir.

Amitler (RCONH₂, RCONHR): Amid protonu $\delta = 5.0-8.5$ ppm aralığında gözlenir. Aminler gibi ısı, konsantrasyon ve çözücünden fazla etkilenmezler. Komşu protonla etkileşirler.

Merkaptanlar (R-SH, Ar-SH): Alifatik SH protonu $\delta = 1.0-2.0$ ppm arasında gözlenirken aromatik SH $\delta = 2.0-4.0$ ppm arasında gözlenir. SH protonu da NH protonu gibi döteryum ile yer değiştirebilir.

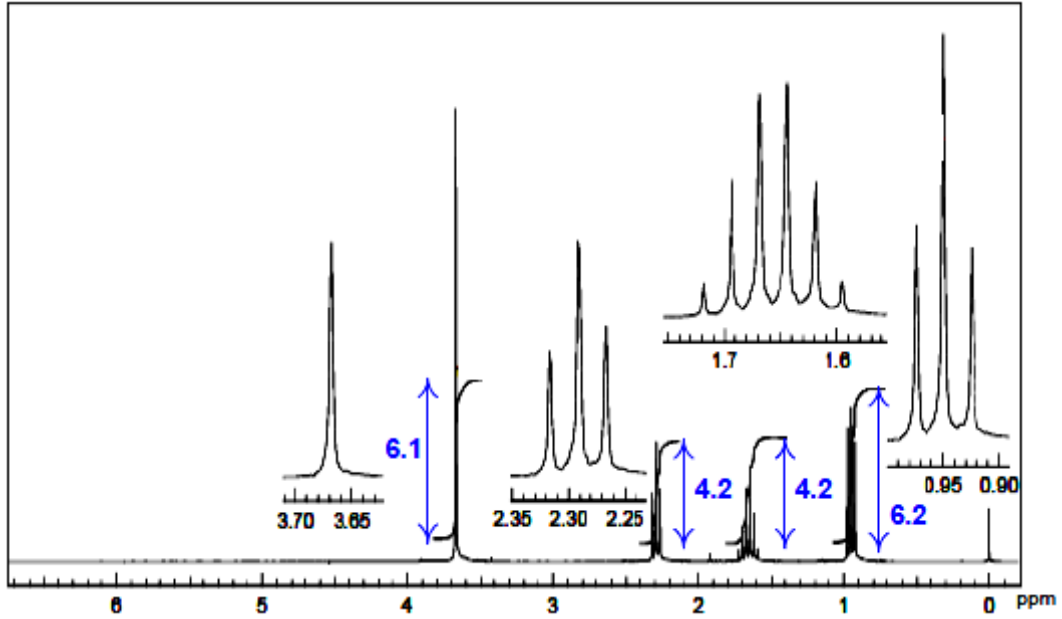
Sonuç olarak, ^1H -NMR spektrumundan elde edilebilecek bilgiler aşağıdaki gibi özetlenebilir;

- ✓ Molekülün yapısında kaç farklı tür protonun var olduğu hakkında bilgi verir. Yapıda kaç farklı pik (sinyal) varsa o kadar farklı proton vardır.
- ✓ Bir sinyalin yeri (veya konumu) bu sinyali yaratan hidrojenin bulunduğu kimyasal çevreye bağlıdır. Sinyal gruplarının yerleri (kimyasal kayma) protonun türünü ve ne miktarda perdendiğini gösterir (aromatik, alifatik, olefinik vs.)
- ✓ Sinyal gruplarındaki yarılmalar komşu gruptaki proton sayısını ve bağ özelliklerini verir.
- ✓ Sıcaklık değiştirilerek molekülde bulunan prosesler belirlenebilir.
- ✓ Sinyal gruplarının altında kalan alanların integrasyonu (sinyallerin şiddeti) proton sayıları hakkında bilgi verir.

^1H -NMR Spektrumu

ÖRNEK

Molekül formülü $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ olan bir bileşiğin yapısal formülü nedir?



NMR verileri: 4 takım eşdeğer olmayan protonlar vardır.

singlet $\delta = 3.6$ ppm İntegral değeri = 6.1

triplet $\delta = 2.2$ ppm İntegral değeri = 4.2

seksit $\delta = 1.7$ ppm İntegral değeri = 4.2

triplet $\delta = 0.9$ ppm İntegral değeri = 6.2

İntegrallerin relatif değerleri ve bunlardan her sinyaldeki protonların sayısı bulunur.

($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ formülünde 10 H vardır.)

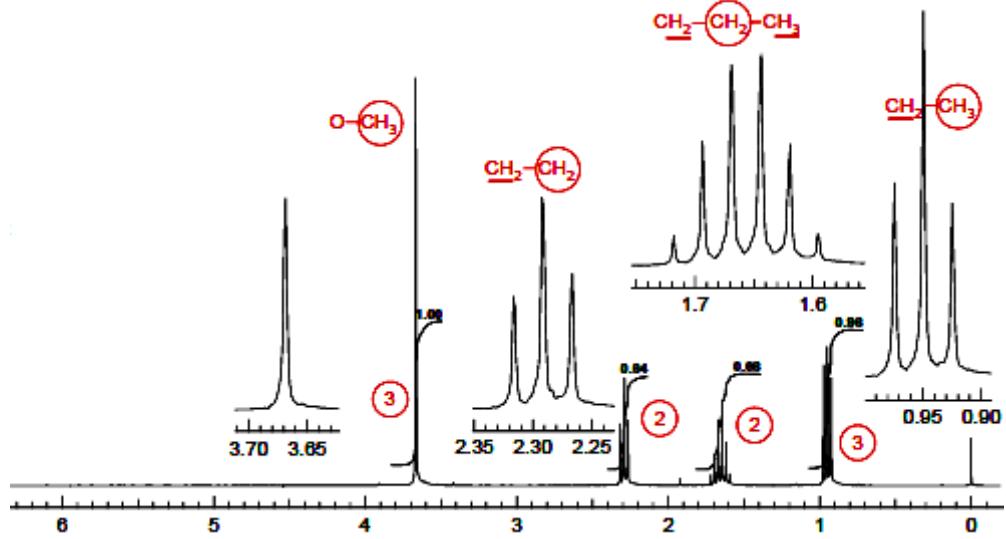
$6.1 + 4.2 + 4.2 + 6.2 = 20.7$ birim $20.7/10 = 2.07$ (integral birimi)/H

$6.1/2.07 = 2.94 = \sim 3$ H bir CH_3 grubu

$4.2/2.07 = 2.03 = \sim 2$ H bir CH_2 grubu

$4.2/2.07 = 2.03 = \sim 2$ H diğer bir CH_2 grubu

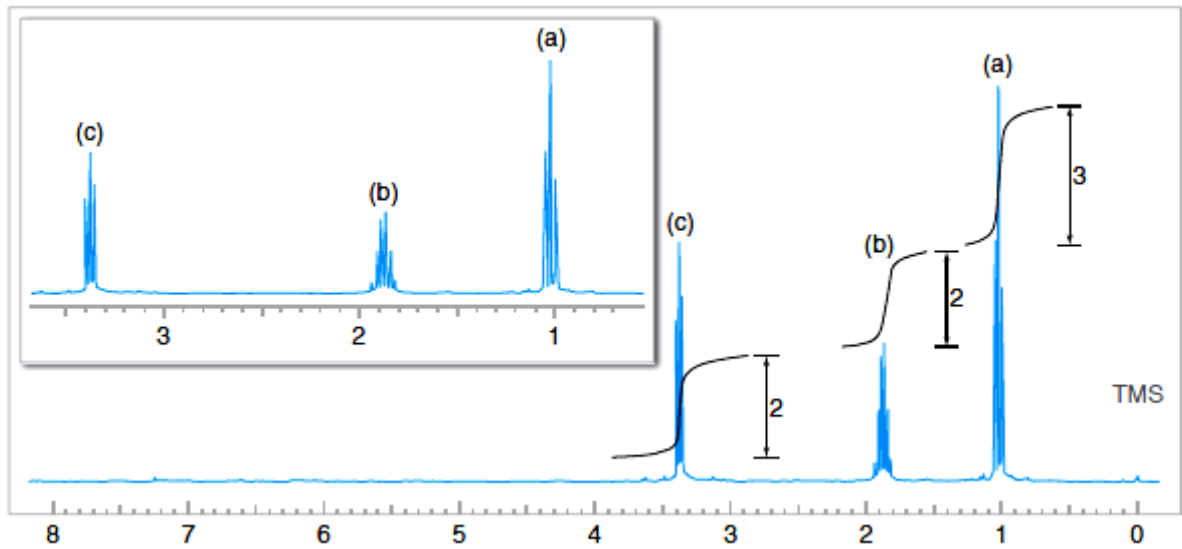
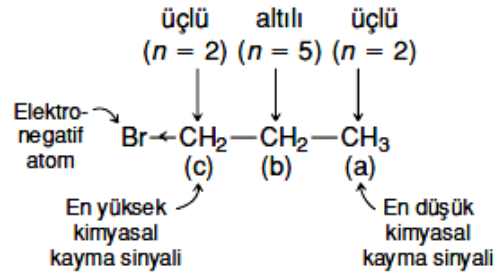
$6.2/2.07 = 2.99 = \sim 3$ H diğer bir CH_3 grubu

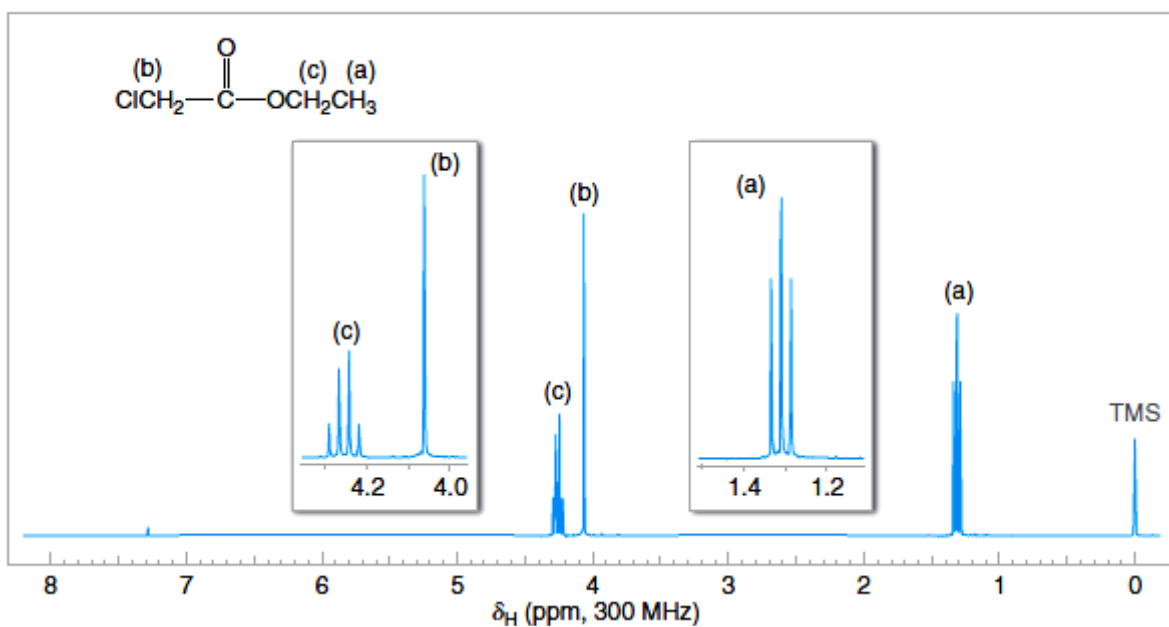
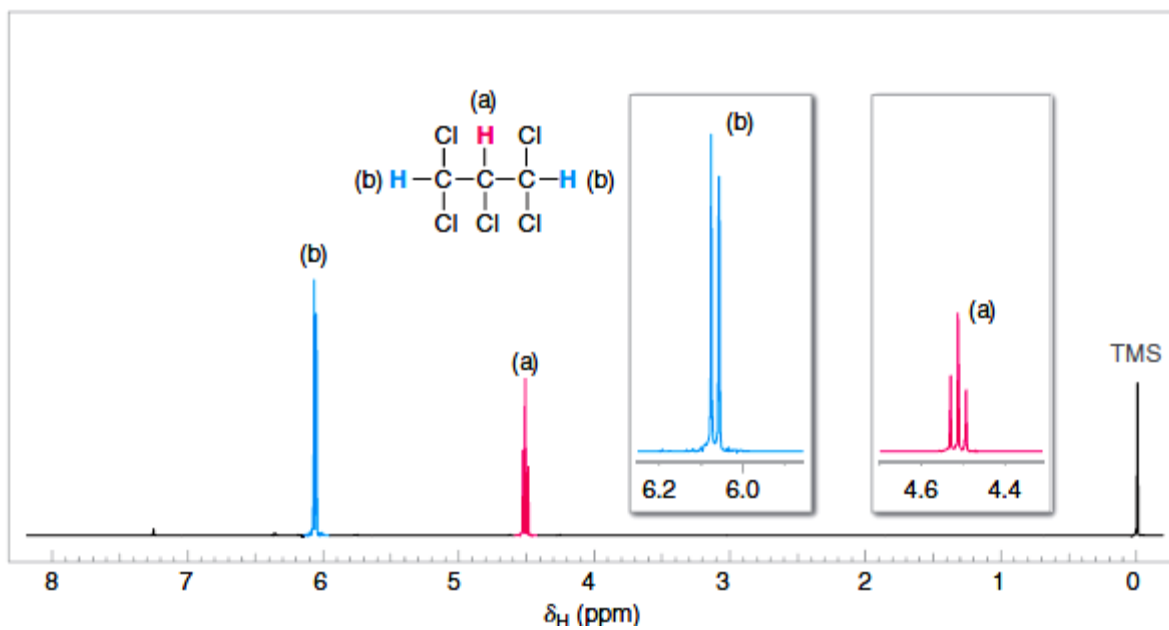


Bileşiğin yapısı metil bütanoat'tır ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$).

Bazı bileşiklere ait ^1H -NMR spektrumları aşağıda verilmiştir.

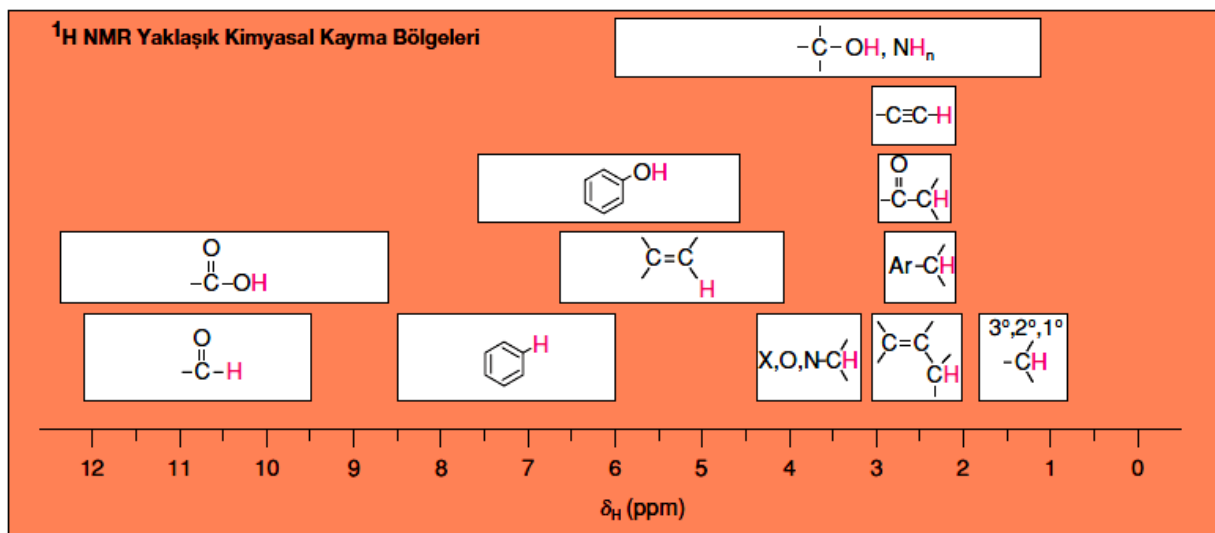
1-Bromopropan





YAKLAŞIK PROTON KİMYASAL KAYMALARI

Proton Türü	Kimyasal Kayma (δ , ppm)	Proton Türü	Kimyasal Kayma (δ , ppm)
1° Alkil, RCH₃	0.8-1.2	Alkil bromür, RCH₂Br	3.4-3.6
2° Alkil, RCH₂R	1.2-1.5	Alkil klorür, RCH₂Cl	3.6-3.8
3° Alkil, RCHR₂	1.4-1.8	Vinilik, R₂C=CH₂	4.6-5.0
Allilik, R₂C=CRCH₃	1.6-1.9	Vinilik, R₂C=CHR	5.2-5.7
Keton, RCOCH₃	2.1-2.6	Aromatik, ArH	6.0-8.5
Benzilik, Ar-CH₃	2.2-2.5	Aldehit, RCOH	9.5-10.5
Asetilenik, RC≡CH	2.5-3.1	Alkol hidroksili, ROH	0.5-6.0
Alkil iyodür, RCH₂I	3.1-3.3	Amino, RNH₂	1.0-1.5
Eter, ROCH₂R	3.3-3.9	Fenolik, ArOH	4.5-7.7
Alkol, HOCH₂R	3.3-4.0	Karboksilik asit, RCOOH	10.0-13.0



8. ^{13}C -NMR SPEKTROSKOPİSİ

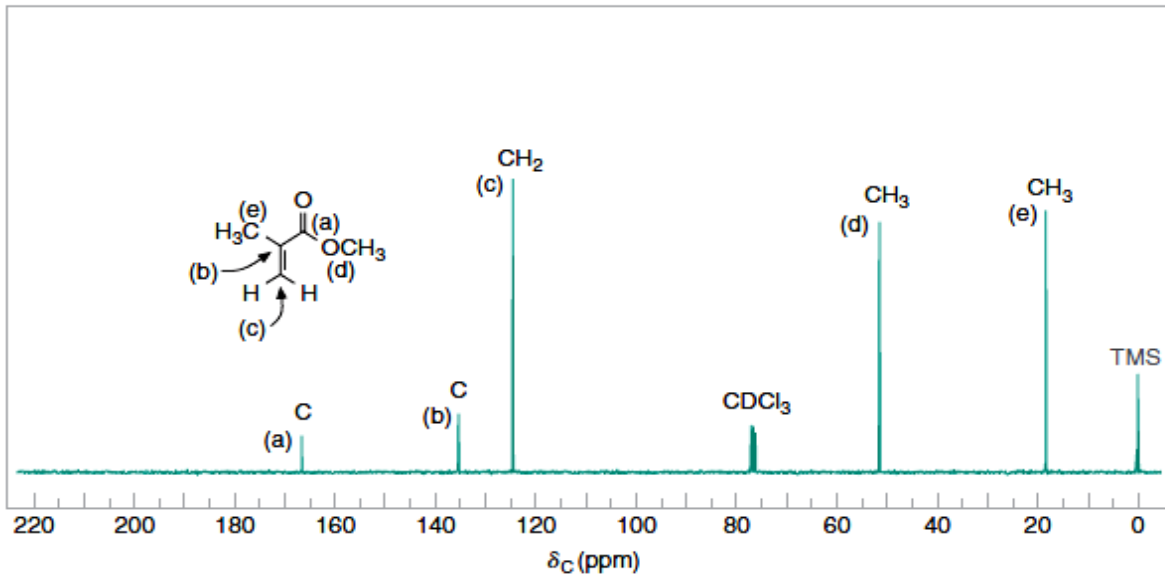
- Eşit olmayan her bir ^{13}C farklı bir sinyal verir.
- Kimyasal kayma aralığı 0-250 Hz ve yarımaları kolayca gözleyemeyiz.

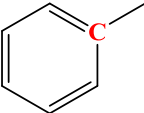
Genel olarak, bir organik bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu şu bilgileri sağlar:

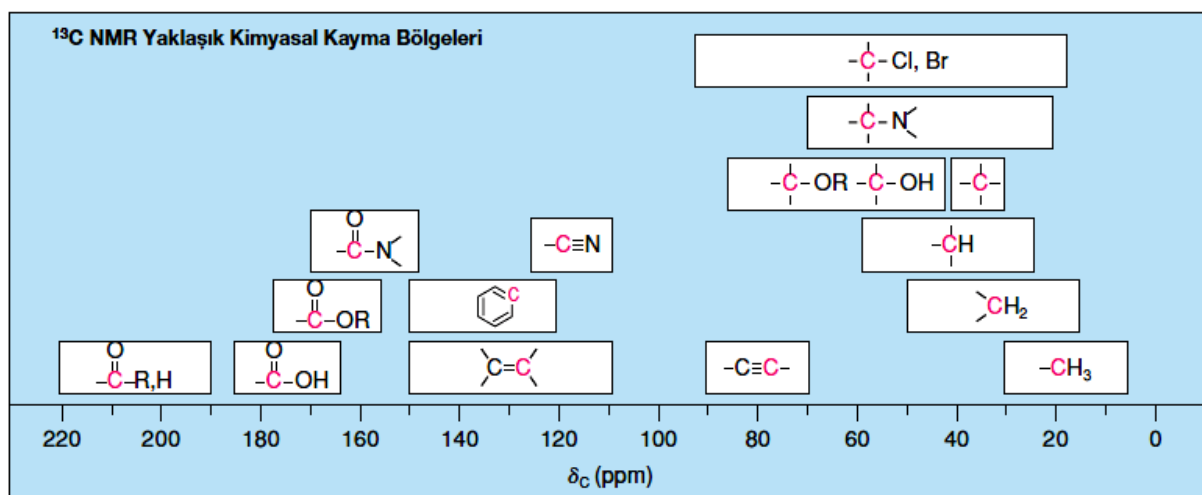
- Moleküldeki farklı tiplerdeki C atomlarının sayısı
- Farklı tiplerdeki C atomlarının elektronik çevresi

^1H -NMR ile kıyaslandığında, ^{13}C -NMR da :

- İntegral alınmaz
- Proton için rezonans aralığı 0-12 ppm iken ^{13}C NMR da 0-220 ppm dir. Aşağıda örnek bir ^{13}C -NMR spektrumu verilmiştir.



YAKLAŞIK KARBON-13 KİMYASAL KAYMALARI		
Karbon Atomu Türü		Kimyasal Kayma (δ , ppm)
1° Alkil, RCH₃		0-40
2° Alkil, RCH₂R		10-50
3° Alkil, RCHR₂		15-50
Alkil halojenür veya amin, $\begin{array}{c} \\ \text{---C---X} \quad (\text{X= Cl, Br veya N---}) \\ \end{array}$		10-65
Alkol veya eter, $\begin{array}{c} \\ \text{---C---O---} \\ \end{array}$		50-90
Alkin, $\begin{array}{c} \text{---C}\equiv\text{C} \\ \end{array}$		60-90
Alken, $\begin{array}{c} \text{---C=---} \\ \end{array}$		100-170
Aril, 		100-170
Nitril, $\text{---C}\equiv\text{N}$		120-130
Amit, $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{---C---N---} \\ \end{array}$		150-180
Karboksilli asit veya ester, $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{---C---O---} \end{array}$		160-185
Aldehit veya keton, $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{---C---} \end{array}$		182-215



9. NMR SPEKTROSKOPİSİNDE KULLANILAN ÇÖZÜCÜLER

Bir maddenin NMR spektrumunun alınması için, uygun bir çözücünde çözülerek çözeltisinin hazırlanması gerekir. Madde sıvı ise 0.4 ml'si, katı ise 10-50 mg'ı uygun bir çözücünde çözülerek, dış çapı 5 mm olan ince ve uzun cam tüpe (NMR tüpü) yerleştirilerek analizi yapılır.

Kullanılan çözücüler;

- ✓ İnert olmalı, analizi yapılacak madde ile reaksiyona girmemelidir.
- ✓ Düşük kaynama derecesine sahip olmalıdır.
- ✓ Nonpolar olmalıdır.
- ✓ Hiç proton içermemelidir. Çözücü proton içerirse, analizi yapılan maddenin protonları ile birlikte pik verecektir. Proton içermeyen CCl_4 ve CS_2 çözücü olarak kullanılsa da toksisitesi nedeniyle tercih edilmez. Proton içermeyen çözücü sağlamak amacıyla yapısındaki protonları döteryum (^2D) ile değiştirilmiş (döterolanmış) çözücüler kullanılır. Dötero çözücüler %98-99.8 döteryum içerir. Bununla birlikte azda olsa proton içerirler ve bu dötero olamamış protonları belli bir NMR sinyali verir. Bu sinyallerin yerleri bilinir ve spektrumda karışıklığa yol açmazlar.

En çok kullanılan çözücülerin ^1H -NMR spektroskopisinde verdiği sinyaller aşağıda belirtilmiştir;

CDCl_3 (Dötero kloroform) içinde $\text{CHCl}_3 \rightarrow 7.27 \text{ ppm} + 1.65 \text{ ppm (su piki)}$

CD_3SOCD_3 (Dötero dimetilsülfoksit) içinde $\text{CD}_3\text{SOCD}_2\text{H} \rightarrow 2.50 \text{ ppm} + 3.34 \text{ (su piki)}$

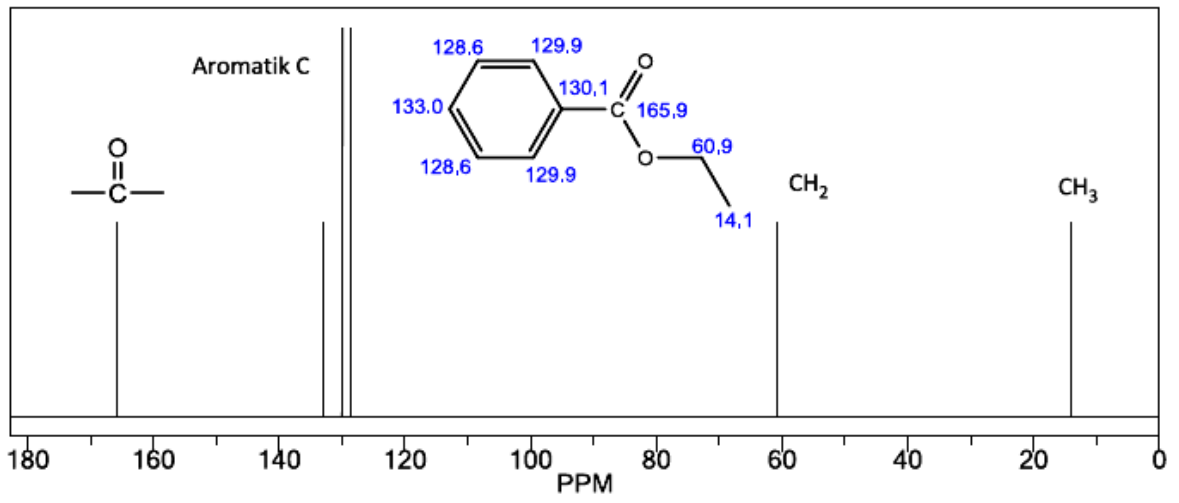
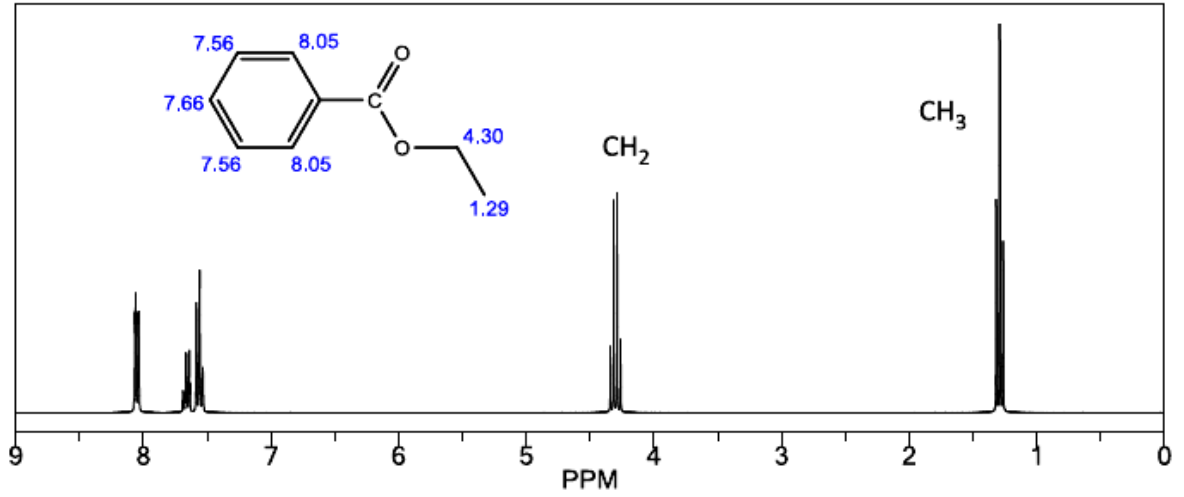
CD_3COCD_3 (Dötero aseton içinde) içinde $\text{CD}_3\text{COCD}_2\text{H} \rightarrow 2.05 \text{ ppm} + 2.78 \text{ (su piki)}$

CD_3OD içinde $\text{CD}_3\text{OH} \rightarrow 3.31 \text{ ppm}$

D_2O içinde $\text{HOD} \rightarrow 4.5-5.5 \text{ ppm}$

Aynı molekülün proton ve karbon NMR spektrumları incelendiğinde elde edilen bilgiler daha detaylı ve kesindir. Etil benzoata ait ^1H - ve ^{13}C -NMR spektrumları incelendiğinde aşağıdaki bilgiler elde edilmektedir.

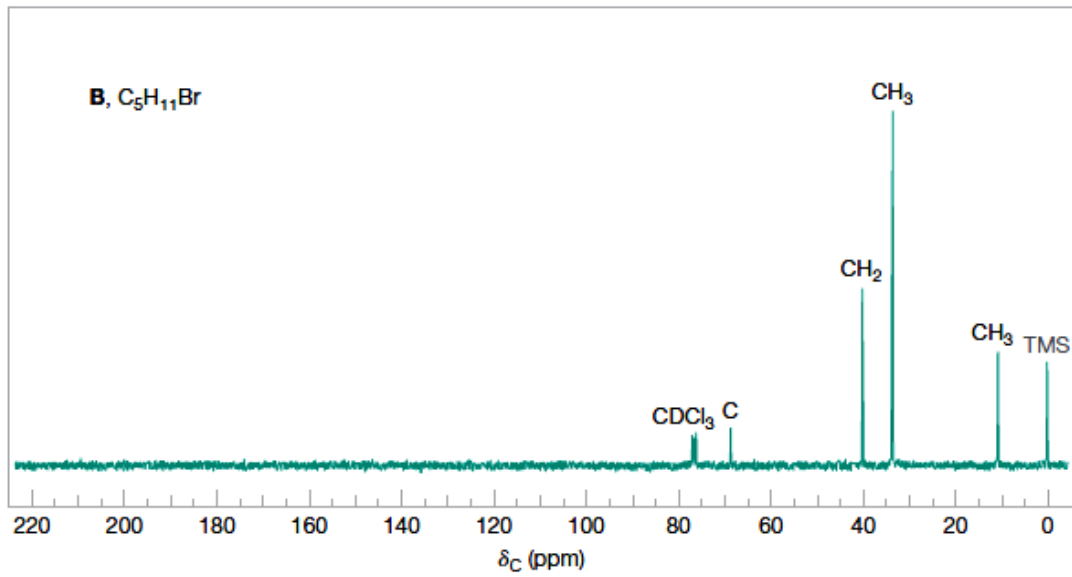
- Molekülde mono süstitüe bir benzen halkasının varlığı (halkaya beş protonun bağlı olduğu),
- Metil gurubunun varlığı ve metil grubunun $-\text{CH}_2-$ gurubuna doğrudan bağlı olduğu,
- Metilen gurubunun varlığı ve bu guruba ait olan sinyalin analizinden bu gurubun $-\text{CH}_3$ gurubuna komşu olduğu ve de $-\text{CH}_2-$ gurubunun elektronegatif bir atoma bağlı olduğu,
- ^{13}C -NMR aracılığı ile karbonil gurubunun varlığı ve aronmatik halkada dört farklı karbon atomunun bulunduğu (mono süstitüe benzen halkası),
- Moleküldeki mevcut protonların sayısı.

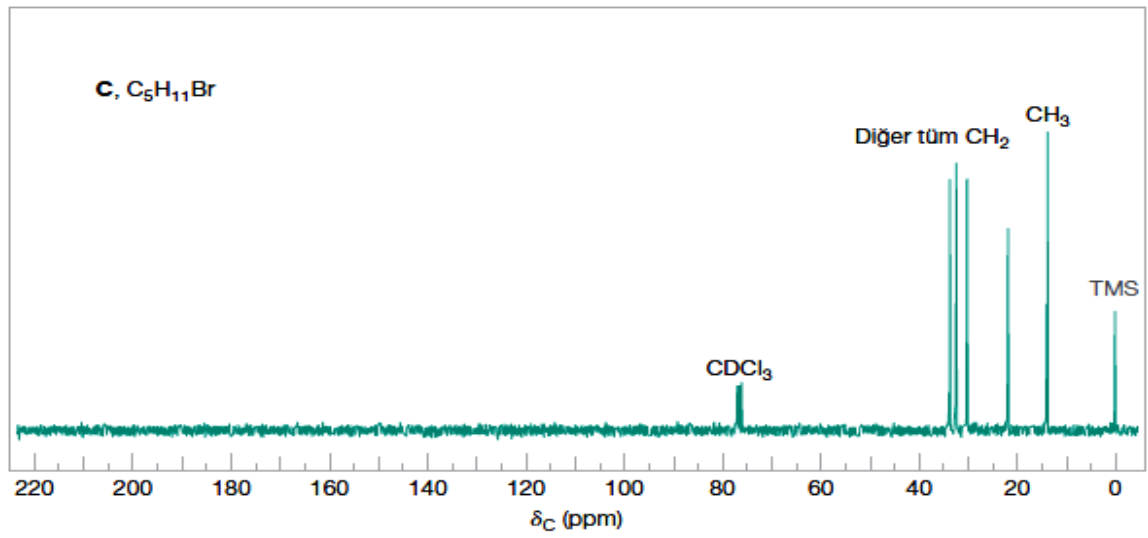


Etil benzoatın ¹H- ve ¹³C-NMR spektrumları (CDCl₃)

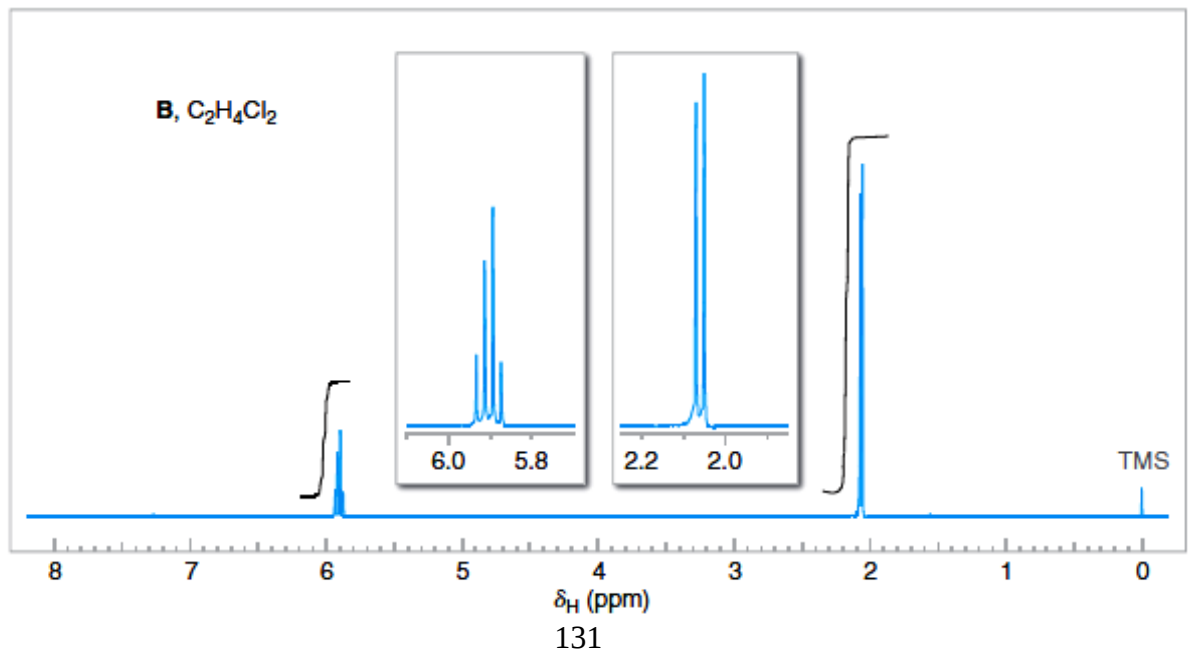
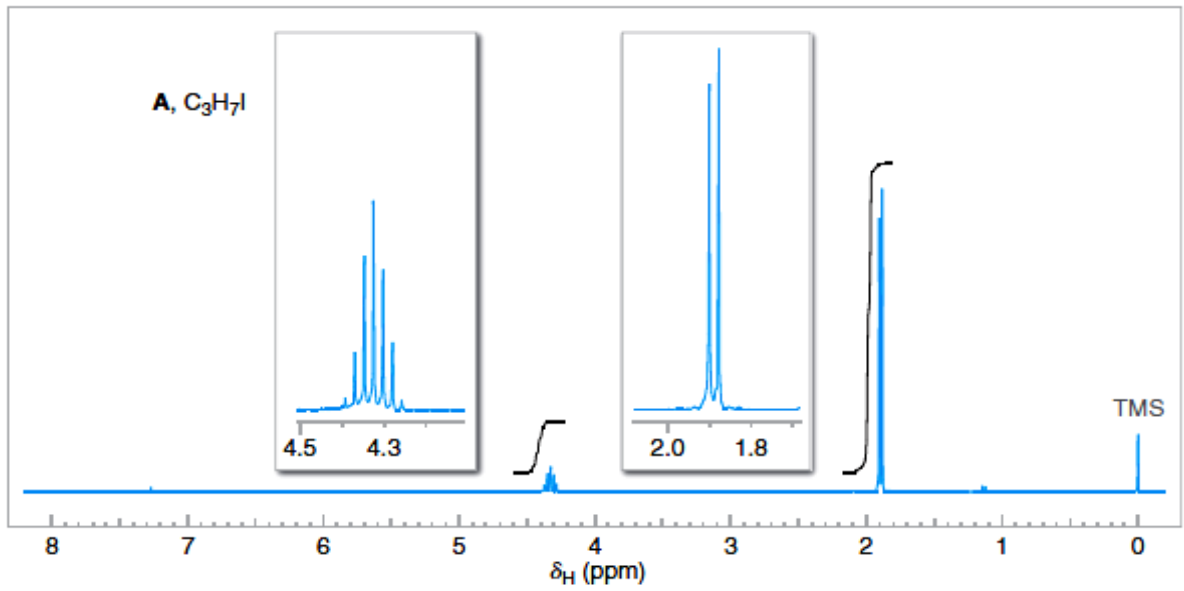
SORULAR:

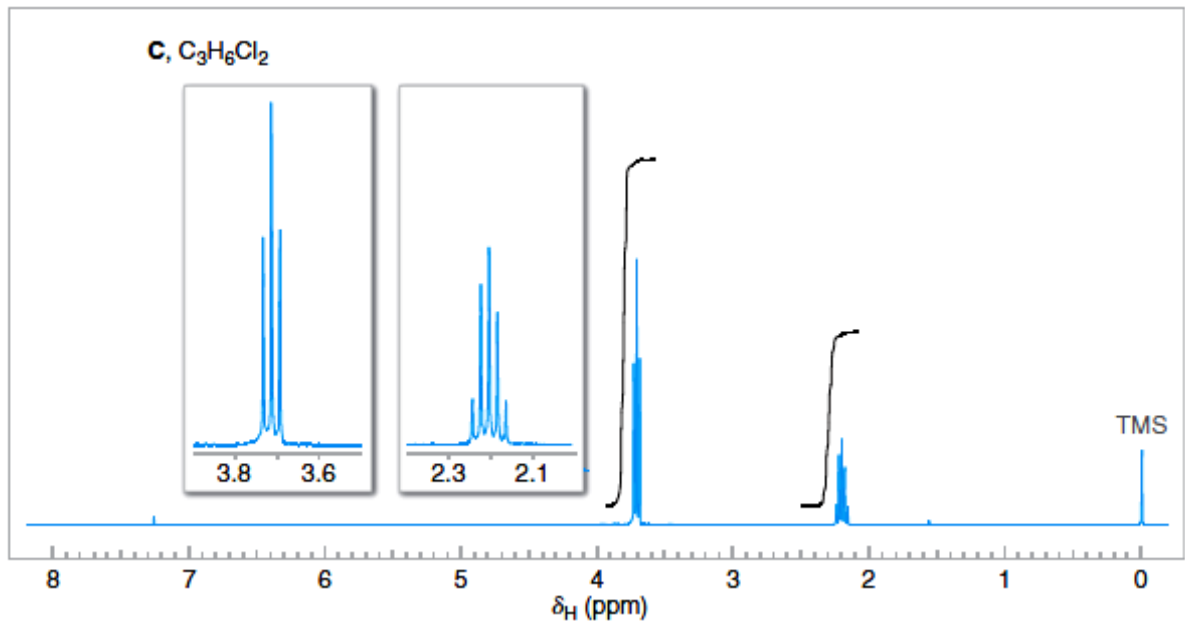
1. Aşağıda ¹³C-NMR spektrumları verilen bileşiklerin yapılarını tahmin ediniz.





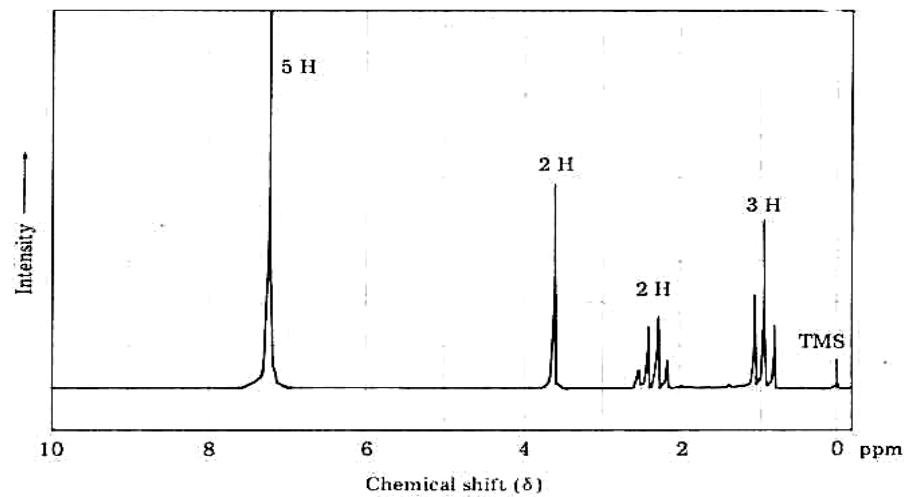
2. Aşağıda ¹H-NMR spektrumları verilen bileşiklerin yapılarını tahmin ediniz.



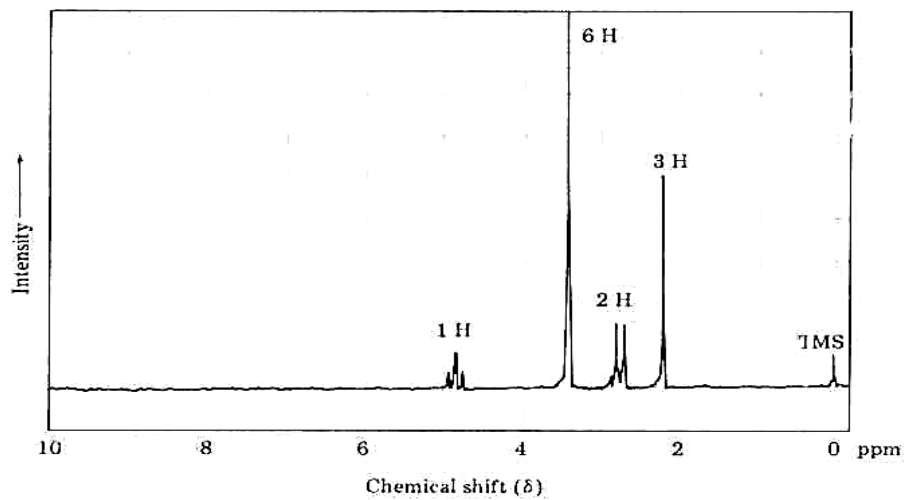


3. Aşağıda ^1H -NMR spektrumları verilen bileşiklerin yapılarını tahmin ediniz.

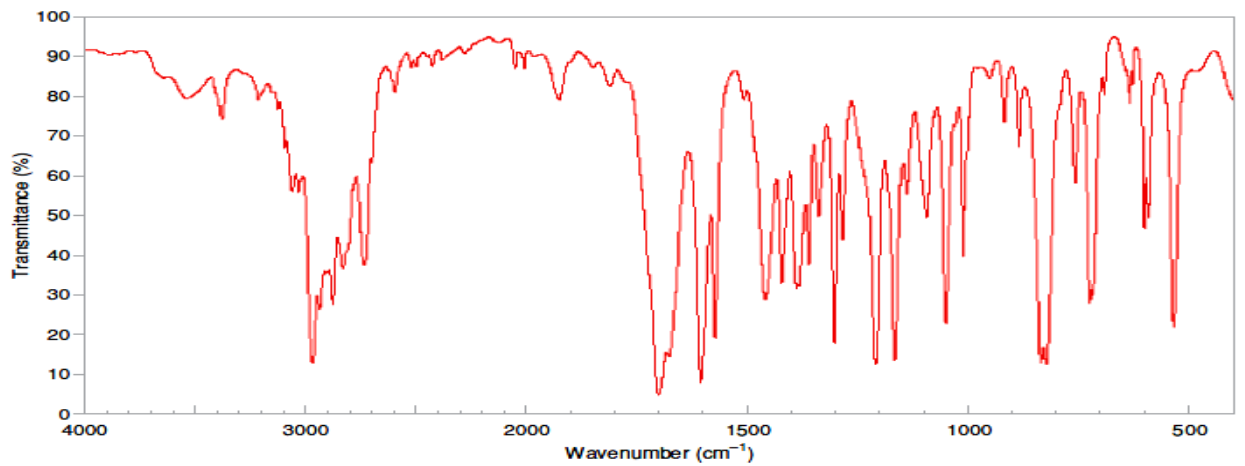
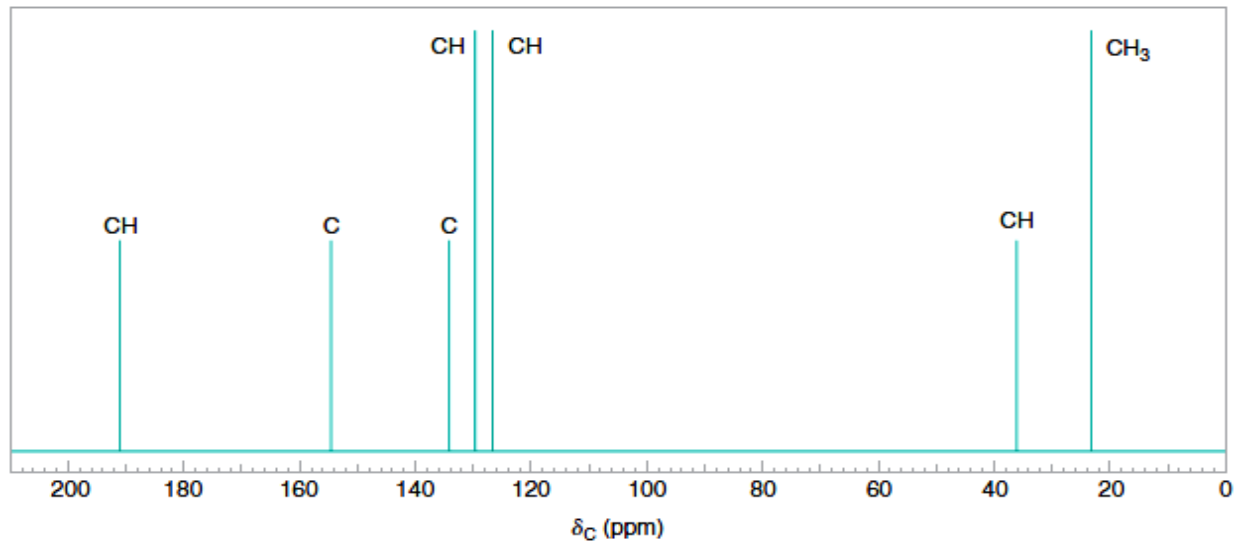
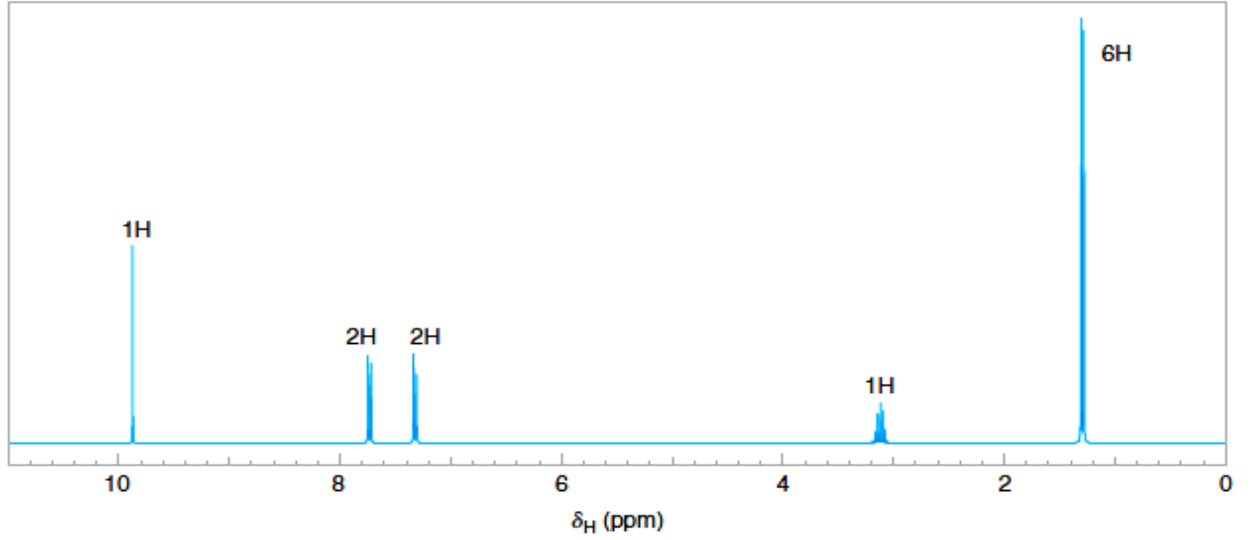
(a) C₁₀H₁₂O;
IR: 1710 cm⁻¹



(b) C₆H₁₂O₃;
IR: 1715 cm⁻¹



4. Aşağıda ^1H , ^{13}C ve IR spektrumları verilen bileşiğin yapısını bütün spektrumları ve pikleri yorumlayarak tahmin ediniz. ^1H ve ^{13}C spektrumların tüm içeriklerini önerdiğiniz yapıyla ilişkilendiriniz. Bu bileşiğin kütlesi 148 g/mol'dür.



5. Her bir NMR veri kümesiyle uyumlu bir yapı öneriniz. Bazı bileşikler için IR verileri sağlanmıştır.

	δ (ppm)	Yarılma	İntegrasyon
C₄H₁₀O	1.28	singlet	9H
	1.35	singlet	1H
C₄H₈O 1720 cm ⁻¹ (kuvvetli)	1.05	triplet	3H
	2.13	singlet	3H
	2.47	quartet	2H
C₄H₈O₃ 2500-3550 cm ⁻¹ (geniş) 1715 cm ⁻¹ (kuvvetli)	1.27	triplet	3H
	3.66	quartet	2H
	4.13	singlet	2H
	10.95	singlet	1H

....DENEY RAPORU

Deneyin Adı:	
Adı ve Soyadı:	Tarih: ____/20____
Numarası :	Deney Nosu:
<u>Kaynaklar:</u>	
1.	
2.	
3.	
<u>Reaksiyon Denklemi:</u>	
Molekül ağırlığı:	
<u>Kimyasallar</u>	Miktarları (.... mol)
1.	
2.	
3.	
4.	
5.	
6.	
<u>Deney Düzenekleri:</u>	<u>Şekilleri:</u>
1.	
2.	
3.	
4.	
5.	

Deneyin Yapılışı:

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

Reaksiyon Veriminin Hesaplanması:

Sentezlenen Bileşiklerin ¹H-NMR ve IR Edilen Dataları:

NMR	Kimyasal kayma değeri (δ, ppm)	İntegral	Proton türü	IR	Pik Türü	Dalga Boyu λ (cm ⁻¹)
a				a		
b				b		
c				c		
d				d		
e				e		
f				f		

Deneyin Teslim Tarihi:.....

Sorumlu Öğretim Elemanı ve İmzası:.....