

İYODOFORM SENTEZİ

Amaç:

Asetonun bazik ortamda sodyum hipoklorit ve potasyum iyodür ile tepkimesinden elde edilen iyot ile tepkimesiyle bir haloform tepkimesi gerçekleştirmek ve iyoform katısını elde etmek.

Genel Bilgiler:

Föye ek belgededir.

Haloform tepkimesi föyünü okuyarak deneye geliniz.

Deneyin yapılışı :

İlk yol : (Deneyde takip edilecek yol)

3 g KI behere alınır üzerine 50 mL saf su eklenir.

1 mL Aseton eklenir. Ardından 35 mL çamaşır suyu (sodium hipoklorit) behere eklenir.

Oluşan iyodoform çökeleği biz süzme düzeneği kullanılarak süzülür.

Süzülen ham iyodoform katısı etil alkol ile kristallendirilir.

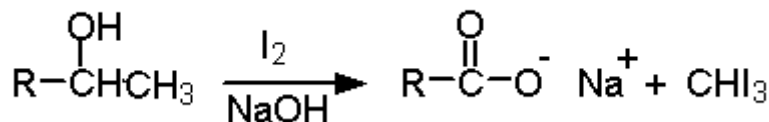
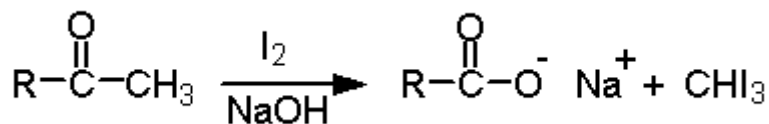
Verim hesabı için elde edilen kristaller kurutulur.

İkinci yol :

Bir beher içine 5 mL aseton eklenir, ardından 10 mL %10'luk NaOH çözeltisi eklenir ve karıştırılır. Ardından KI/I₂ çözeltisinden damla damla çeker ocak içinde karışım kahverengimsi olana kadar damla damla eklenir. Beher soğutulur ve sarı iodoform kristallerinin oluştuğu görülür.

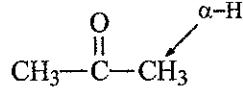
Sarı kristaller, etil alkol kullanılarak kristallenir. İodoform katısı kurutulur ve tartılır.

Tepkimesi :

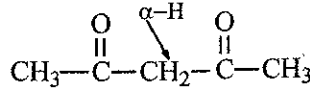


6.11 HALOFORM REAKSİYONU

Bir σ bağı olan C-H bağı genel olarak dayanıklıdır, apolardır ve asidik değildir. Ancak bu bağı bir karbonil grubu komşu ise bu bağı hidrojeni (α -hidrojeni) asidik özellik kazanır. Eğer hidrojen iki karbonil grubu arasında ise, başka bir deyişle birden çok α konumunda ise, bazlarla tuz oluşturabilecek kadar asitliğe sahip olur.

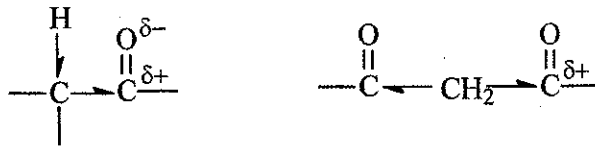


Aseton
 $\text{pK}_a = 20$

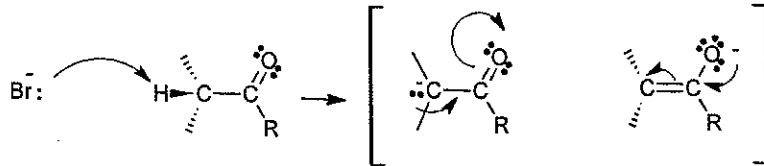


Etilasetoasetat
 $\text{pK}_a = 11$

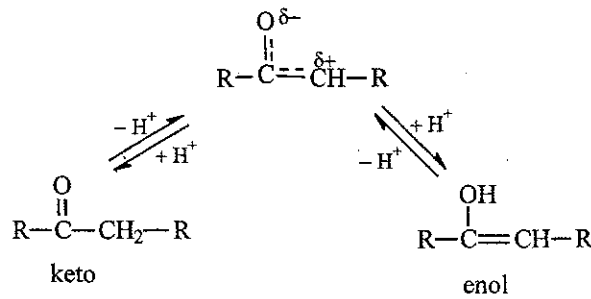
α -Hidrojeninin asitliğinin iki nedeni vardır; Birincisi, karbonil karbonunun kısmi pozitif yük taşımasıdır. Bu pozitif yük nedeniyle, bağ elektronları karbonil karbonuna doğru kaymıştır ve bu polarlık C-H bağına da etkiler. Böylece α -hidrojeni kısmen pozitifleşir ve bir baz tarafından kolayca koparılabilir (İndüktif Etki).



İkincisi ve daha önemlisi, proton ayrıldığı zaman oluşan enolat iyonlarının rezonans kararlılığıdır.

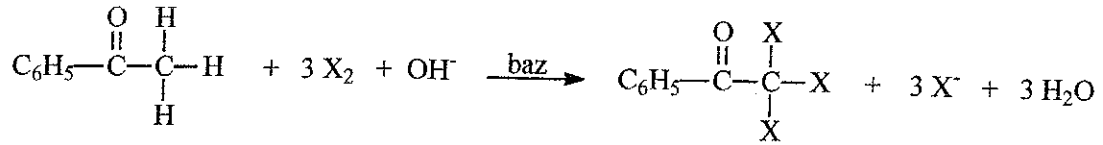


Rezonans kararlı anyon hidrojen aldığı zaman bu iki yolla olur; ya başlangıç karbonil bileşiğindeki karbon ya da enol formundaki oksijen protonlanır.

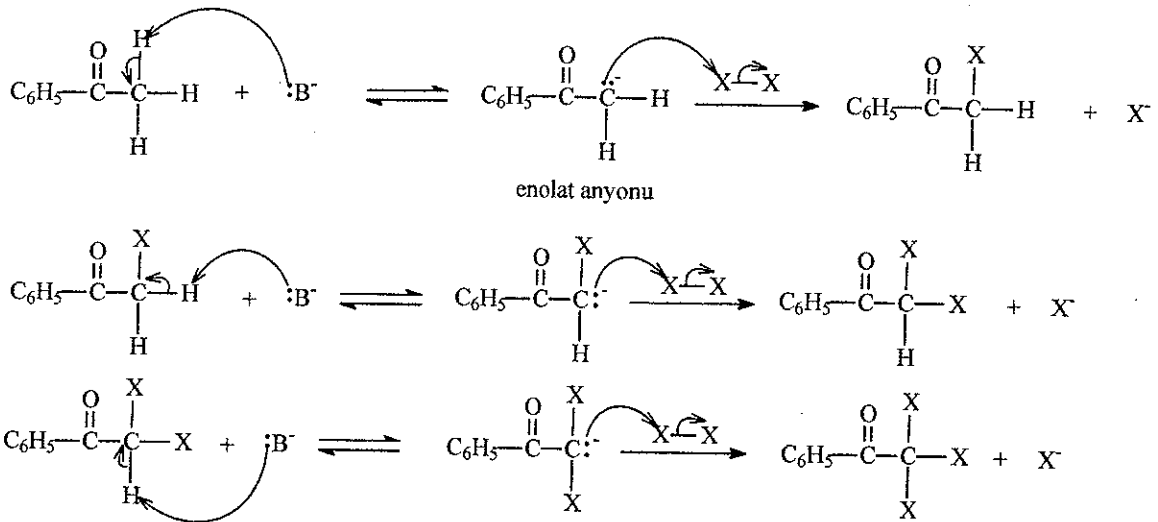


Her iki reaksiyon dönüşümlüdür

Metil ketonlar baz varlığında halojenlerle tepkimeye girdiklerinde metil grubunun karbonunda çoklu halojenlenme olur. Bunun nedeni ilk halojenlenmeden sonra katılan bu halojenin metil karbonundaki diğer α -hidrojenlerini elektronegativitesi nedeniyle daha da asidik yapmasıdır.

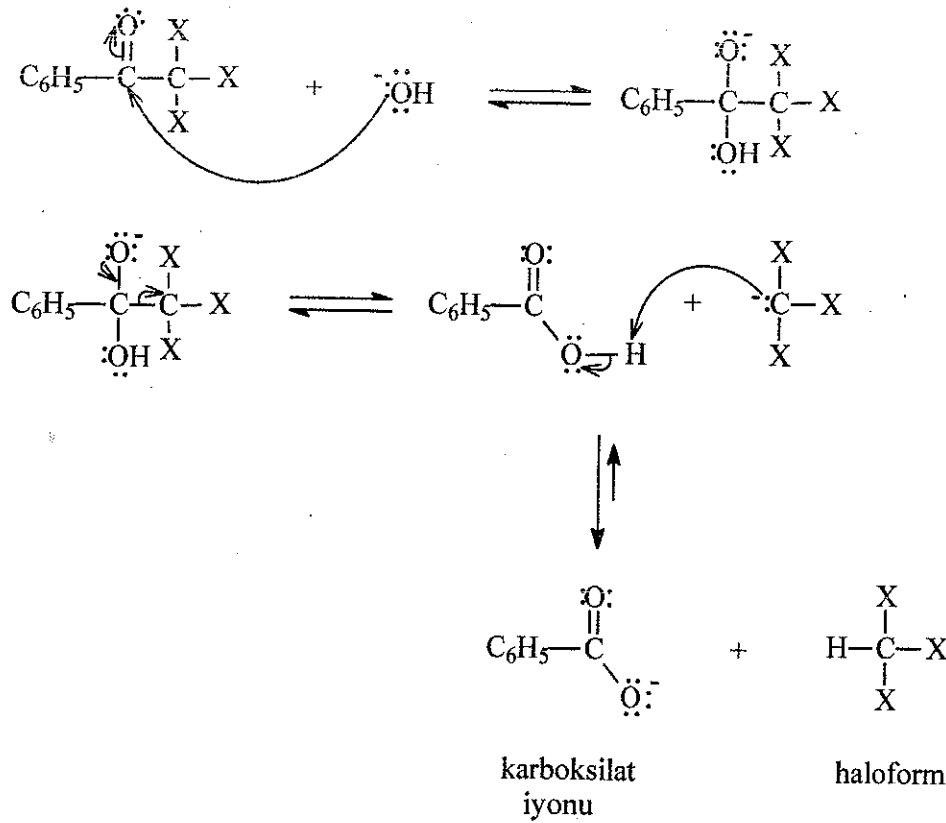


Haloform Reaksiyonunun Halojenlenme Basamakları :

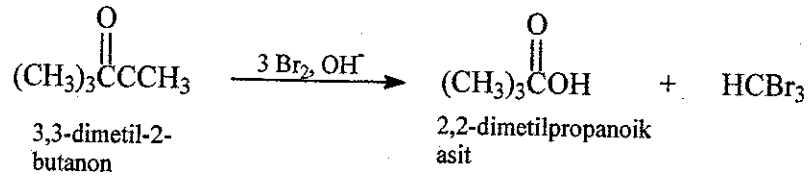


Metil ketonlar halojenlerle sulu NaOH çözeltisi içinde reaksiyona sokulduklarında ek bir reaksiyon oluşurlar. Hidroksit iyonu trihaloketonun karbonil karbonuna nükleofilik atak yapar. İzleyen adımda C – C bağı kırılır ve orta düzeyde iyi ayrılan bir grup olan trihalometil anyonu (:CX_3) ayrılır. Bu, bir karbanyonun ayrılan grup olarak davrandığı ender bir reaksiyondur. Bu basamağın oluşma nedeni trihalometil'in beklenmedik şekilde kararlı olmasıdır. Negatif yük üç elektronegatif halojen atomu tarafından dağıtılmıştır. Son adımda da karboksilik asit ve trihalometil anyonu arasında bir proton transferi gerçekleşir. Bu bölünme sonunda bir haloform (CHCl_3 , CHBr_3 ya da CHI_3) oluşur.

Haloform Reaksiyonunun Kırılma Basamağı :



Haloform reaksiyonu metil ketonları karboksilli asitlere çevirmek için kullanılan bir sentez yöntemidir. Sentezlerde halojen bileşiği olarak çoğunlukla klor ve brom kullanılır. CHCl_3 ve CHBr_3 'ün herikisi de sıvıdır, suda çözünmezler ve karboksilat iyonu içeren sulu fazdan kolaylıkla ayrılabilirler.

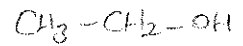


Haloform reaksiyonunda halojen olarak iyot ve sulu NaOH kullanıldığında reaksiyon, "İyodoform testi" olarak adlandırılır.

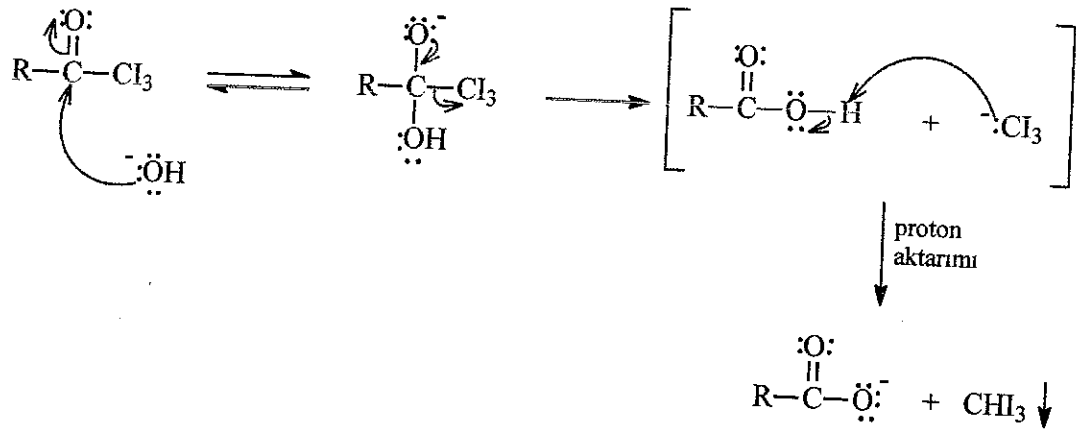
Bu iki gruptan herhangi birini içeren bileşikler NaOH içinde iyot ile reaksiyona girerek "İyodoform" denen parlak sarı renkli bir çökelek oluştururlar. (CHI_3 , EN:119°C)
-CHOHCH₃ grubu içeren bileşikler pozitif iyodoform testi verirler. Çünkü bu grubun ilk oksitlenme basamağında metil ketonlar oluşur.



Metil ketonlar daha sonra iyot ve NaOH ile iyodoform oluşturmak üzere reaksiyona girerler.



Ara ürün baza karşı dayanıksızdır, çünkü trihalometil anyonu iyi ayrılabilir bir gruptur.



—COCH₃ yada —CHOHCH₃ işlevsel grubu bir alkil, aril ya da hidrojene bağlı olabilir. Bu nedenle etanol ve asetaldehit ile pozitif iyodoform testi verirler.

Deneme :

Kimyasallar ve Malzemeler

100 mL lik yuvarlak dipli balon, iki delikli bir mantar, termometre, Na₂CO₃, saf su, etil alkol, erlen, huni ve süzgeç kağıdı.

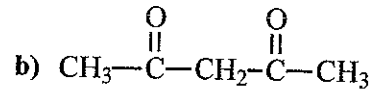
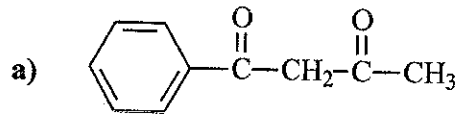
Deneyin Yapılışı :

100 mL lik bir balonun ağzına iki delikli bir mantar takılır. Deliğin birine civa haznesi hemen hemen balonun dibine varacak şekilde 100 °C'lik bir termometre, diğer deliğe de hava çıkış borusu takılır. Balonun içine 7.5 gram susuz Na₂CO₃, 50 mL su ve 8 mL % 95'lik etilalkol konur. Karışım 75 °C'ye kadar ısıtıcı üzerinde ısıtılır. Üzerine 8 gram iyot küçük kısımlar

halinde ve her ekleden sonra iyodun koyu rengi kayboluncaya kadar çalkalayarak eklenir. Bu işlem sırasında sıcaklık 70-80 °C arasında tutulur. Kahverengi iyodun rengi bütünüyle kaybolduğunda çözelti soğutulur ve çözeltiye 50 mL su ilave edilir. Oluşan sarı renkli çökelek süzülür ve sıcak etanolden kristallendirilir. Sarı renkli iyodoform kristalleri bir nuçe hunisinden süzülür, EN: 119 °C.

Sorular

- 1- Etil alkolden iyodoform eldesine ilişkin reaksiyonun mekanizmasını yazınız?
- 2- Ne tür bileşikler haloform reaksiyonu verirler? Örneklerle açıklayınız.
- 3- Aşağıdaki dionlar sodyumetoksitle etkileştirildiğinde oluşan enolat iyonlarının rezonans yapılarını yazınız?



Kaynaklar

- T.W. Graham Solomons ve Craig B.Fryhle, Organik Kimya, 7. Basımdan Çeviri, Isbn: 975-8431-87-0.
- E.Erdik, Denel Organik Kimya, 4.Baskı, Ankara Üniversitesi Basımevi, Isbn: 975-482-497-5, Ankara, 2001.
- Arthur I Vogel, D.Sc.(Lond.), D.I.C, F.R.I.C., A Test Book of Practical Organic Chemistry, third edition, Isbn: 0 582 44245 1.