Oksidasyon ve Redüksiyon Reaksiyonları

1

Oksidasyon Reaksiyonları

- Bir organik molekülün oksidasyonu, oksijen miktarının artışı veya hidrojen miktarının azalması olarak tanımlanabilir.
- Atom veya iyonun elektron miktarındaki azalmadır veya bir fonksiyonel grubun değerliğinin daha fazlasına yükselmesi de bir oksidasyon reaksiyonudur.
- Oksidasyon ve redüksiyon tabirleri inorganik (anorganik) kimyada atom veya iyonların sırası ile elektron kaybetmesi veya kazanmasını ifade eder.

$$Zn^{o} \xrightarrow{\text{oksidasyon}} Zn^{+2} + 2é$$

$$\underset{\text{Alkol}}{R-CH_2-OH} \xrightarrow{\text{oksidasyon}} \underset{\text{Aldehit}}{R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H}$$

2

Oksidasyon Derecesi

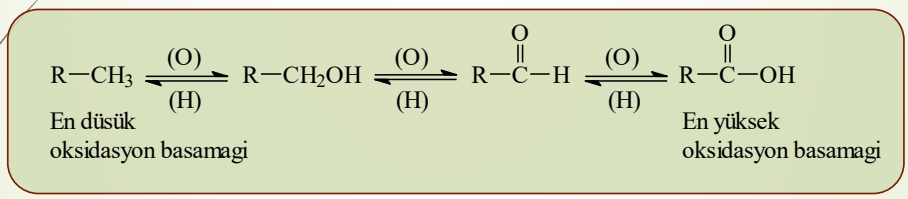
Oksidasyon basamağı	Primer		Sekonder	Tersiyer	Kuaterner
-4	CH_4				
-3		RCH_3			
-2	CH_3OH		R_2CH_2		
-1		RCH_2OH		R_3CH	
0	CH_2O		R_2CHOH		R_4C
+1		RCHO		R_3COH	
+2	HCOOH		R_2CO		
+3		RCOOH			
+4	CO_2				

Tüm elementlerin oksidasyon derecesi sıfır olarak kabul edilir. Bir element n sayıda elektron kaybederse +n değer ile oksidasyona uğramış, kazanırsa –n değer ile redüklenmiş sayılır. Organik moleküllerde de "C" atomlarının 4 bağı için her bir "H" –1 her bir "C" 0 her bir heteroatom +1 değerleri ele alınarak "C" atomlarının oksidasyon dereceleri hesaplanabilir.

3

Oksidasyon ve Redüksiyon

Bir organik bileşik redüksiyona uğradığı zaman, redüksiyon reaktifi okside olur. Bir organik bileşik okside edildiği zaman, oksidasyon reaktifi redüksiyona uğrar. Oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonu aynı anda yürür.



4

Endüstride ve laboratuvarda uygulanan **Oksidasyon Yöntemleri**

- Havada veya saf oksijen ile oksidasyon. (Bu reaksiyonlar biyolojik yolla, homojen veya heterojen katalizörlerle katalizlenerek gerçekleşebilirler.)
- Yüksek sıcaklıkta katalitik deshidrojenasyon
- Oksijen dışındaki bazı inorganik maddelerle oksidasyon. (Burada en çok kullanılan reaktifler: Sodyum dikromat + H_2SO_4 (sülfokromik karışım), nötr, bazik veya asidik ortamda $KMnO_4$, konsantre nitrik asit, hidrojen peroksit, ozon, bazı metalik oksit ve peroksitler, bazı oksijenli tuzlar.)
- Bazı organik maddelerle oksidasyon, peroksit ve perasitlerle oksidasyon

5

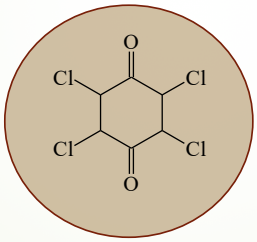
Oksidasyon reaktifleri

O_2	HNO_3	SO_3	Cl_2	Ag_2O	MnO_2
O_3	RO-NO	$(CH_3)_2S^+$-O^-	Br_2	HgO	MnO_4^-
H_2O_2	Ø-N_2	SeO_2	I_2	$Hg(OAc)_2$	CrO_3
t-BuO-OH	H_2NCl		NBS	$Pb(OAc)_4$	CrO_2Cl_2
R-COO-OH	H_3N^+-OSO_3^-		t-BuOCl	$FeCl_3$	OsO_4
	R_3N^+-O^-			$Fe(CN)_6^{-3}$	IO_4^-

6

Dehidrojenasyon (-2H):

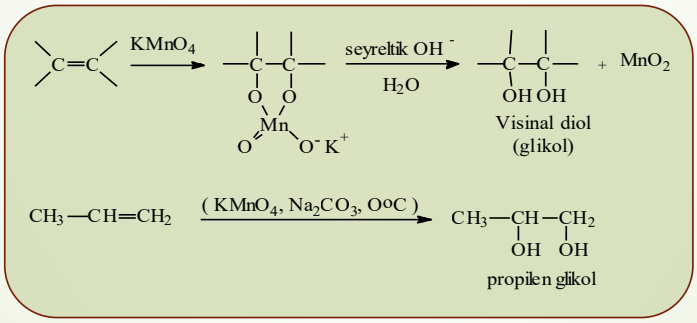
- Pt, Pd, S veya Se ile birlikte ısı
- Sübstitüe kinonlar (Örn. Kloranil)



7

$KMnO_4$ ile Etilenik Çifte Bağ ve Aromatik Yan Zincir Oksidasyonu

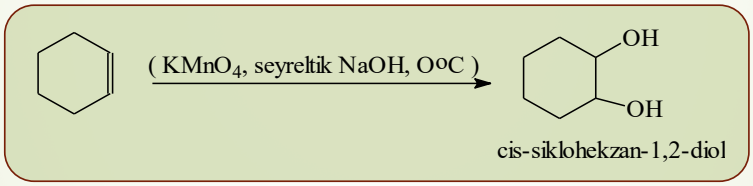
$KMnO_4$, seyreltik bazik ortamda ve soğukta (0-5°C), çifte bağı dihidroksilleyecek şekilde etkir ve glikoller (1,2-dioller) meydana gelir.



8

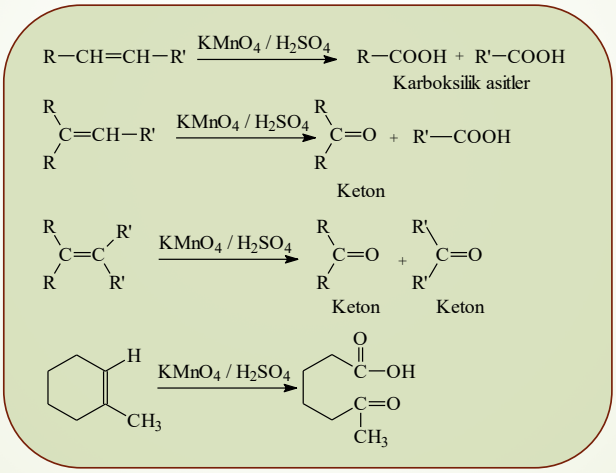
$KMnO_4$ ile Etilenik Çifte Bağ ve Aromatik Yan Zincir Oksidasyonu

Bu reaksiyon, stereokimya bakımından *cis*-katılma şeklinde meydana gelir. Örneğin; siklohekzenden *cis*-siklohekzan-1,2-diol oluşur.



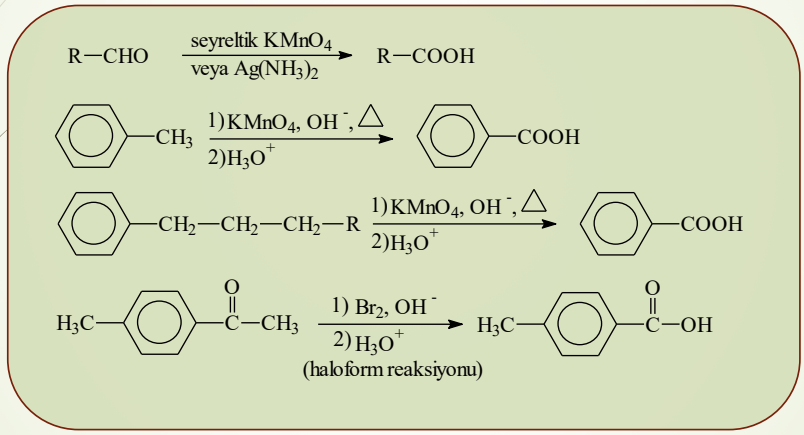
9

Asitli permanganat çözeltisi, çifte bağı kopararak çifte bağ karbonunun çevresine göre keton veya karboksilik asit oluşumuna yol açar...



10

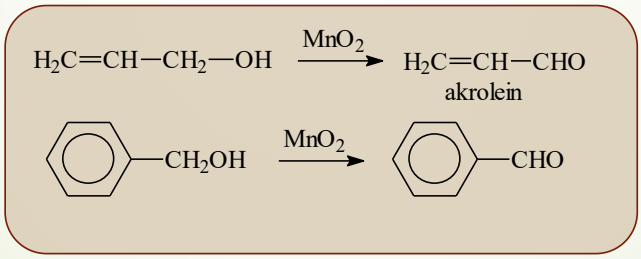
Yan zincir oksidasyonunda oksidasyon, benzilik karbonda gerçekleşir. Birden çok "C" içeren alkil grupları da olsa, her zaman benzoik aside parçalanır...



11

MnO_2 ile Ilımlı Oksidasyon

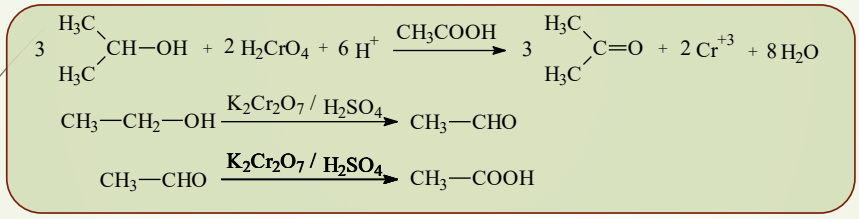
- Allilik ve benzilik alkollerin bir basamak oksitlenmesinde taze hazırlanmış MnO_2 kullanılır.
- $MnO_2 \rightarrow Mn^{++}$ indirgenir ve daha ileri basamaklara oksitlenme olmaz.



12

Kromik Asit ile Sekonder Alkollerin Oksidasyonu (Aseton Eldesi)

- Kromik asit (H_2CrO_4), CrO_3 veya $Na_2Cr_2O_7$'ın, H_2SO_4'e ilavesi ile elde edilmektedir. Cr **+6**'dan Cr **+3**'e indirgenirken, ilgili organik bileşik oksidasyona uğrar.

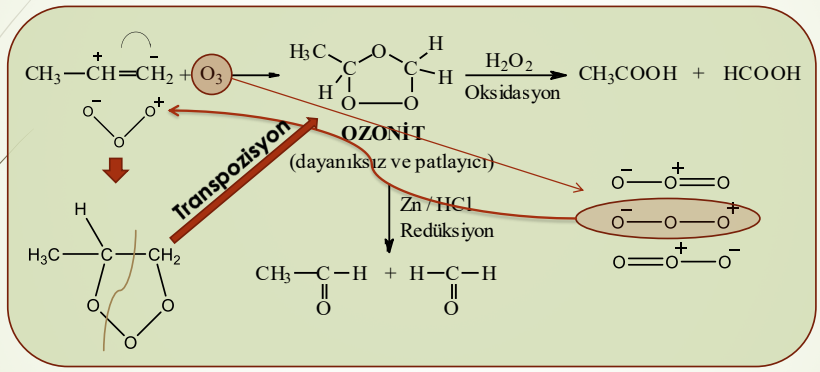


- **Cr (VI) içeren diğer oksidasyon reaktifleri**

  $Na_2Cr_2O_7$ (sodyum bikromat), Na_2CrO_4 (sodyum kromat), H_2CrO_4 (kromik asit), CrO_3 (kromik oksit), CrO_2Cl_2 (kromil klorür)

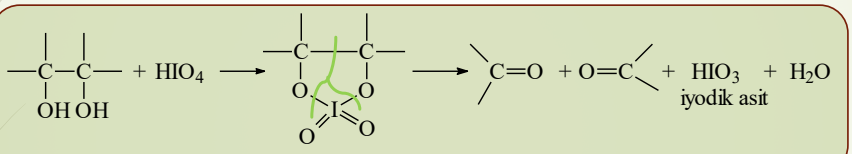
13

O_3 ile etilenik bileşiklerin oksidasyonu (Ozonolizis)



14

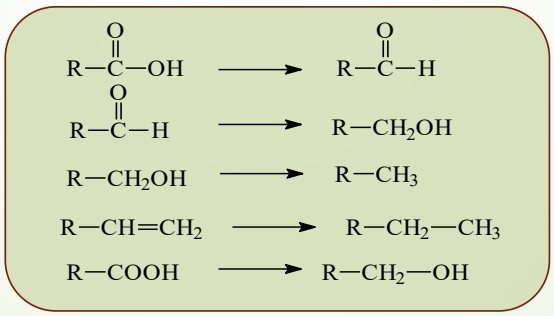
HIO_4 (Periyodik Asit) ile Visinal Diollerde Oksidasyon



15

Redüksiyon Reaksiyonları

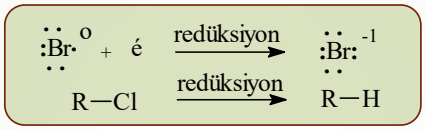
Bir organik molekülün redüksiyonu, genellikle onun hidrojen miktarındaki artış ya da oksijen miktarındaki azalma ile olur. Örneğin, bir karboksilik asidin bir aldehite dönüşmesi redüksiyondur. Çünkü oksijen miktarı azalmıştır



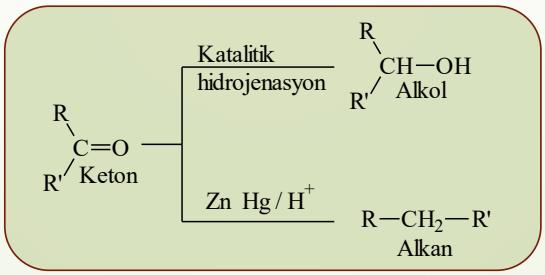
16

Redüksiyon Reaksiyonları

- Redüksiyon, ya atom veya iyonun é miktarındaki artma, ya da bir fonksiyonel grubun değerliğinin azalmasıdır.



- Redüklenecek maddeye ve redüksiyon derecesine göre birçok redüksiyon reaktifi vardır.



17

Laboratuvarda en çok uygulanan
Redüksiyon Reaksiyonları

- Hidrojen (H_2); Pt, Pd, Ni gibi metalik katalizörler eşliğinde alken ve alkinlerdeki = ve ≡ bağları, karbonil gruplarının (C=O) doymamış bağlarını ve $-NO_2$ grubunu indirgeyebilir.
- $LiAlH_4$, $NaBH_4$ gibi nükleofilik hidrür vericiler, etilenik doymamış bağları etkilemeksizin, daha çok karbonil türevlerini redükleyen bileşiklerdir.
- Kalay, demir, çinko metallerinin HCl'li çözeltileri, genellikle $-NO_2$ grubunun $-NH_2$ grubuna redüksiyonu için kullanılır.
- Etanol/Na ve 2-propanol/Al karışımları ile de redüksiyon yapılabilir.

18

Redüksiyon Reaktifleri

- **Katalitik hidrojenasyon:** H_2 + Pt, Pd veya Ni
- **Hidrürler:** $LiAlH_4$, AlH_3, $NaBH_4$, BH_3, R_2BH
- **Metaller:** Li, Na, K, Zn, Mg
- **Diğerleri:** NH_2NH_2, R_3P:, SO_3^{-2}, $SnCl_2$, $FeCl_2$

19

$LiAlH_4$ ile Alkil Halojenürlerin, Karboksilik Asit ve Türevlerinin Redüksiyonu

$LiAlH_4$, kuvvetli bir indirgeme reaktifidir. İzole karbon-karbon çifte ve üçlü bağları dışında birçok fonksiyonel grup indirgenmesinde kullanılır. Bir hidrür (H^-) kaynağıdır.

$LiAlH_4$, her türlü asidik proton ile birleşir ve $H_2\uparrow$ çıkışına sebep olur. Suyun protonu ile de $H_2\uparrow$ çıkışına sebep olduğundan solvan olarak kuru eter veya tetrahidrofuran (THF) kullanılır.

- **Halojenli türevlerden hidrokarbonların hazırlanışı:**

$$4\,H_2C{=}CH{-}CH_2Cl \xrightarrow{LiAlH_4} 4\,H_2C{=}CH{-}CH_3 + LiCl + AlCl_3$$

20

Amidler ve nitrillerden hareketle primer aminlerin hazırlanışı

$$R-C\equiv N \xrightarrow{LiAlH_4} R-CH_2-NH_2$$

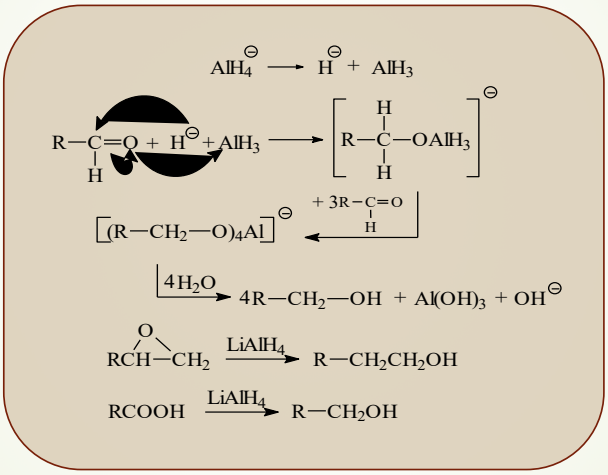
$$R-CONH_2 \xrightarrow{LiAlH_4} R-CH_2-NH_2$$

- $LiAlH_4$; R-CHO, $R_2C=O$, R-COOH, RCOOR, RCOCl, $RC\overset{O}{\diagup\diagdown}CH-CH_2$ moleküllerini indirgeyerek alkollere dönüştürür.

$$R-CHO \xrightarrow{LiAlH_4} R-CH_2OH$$

21

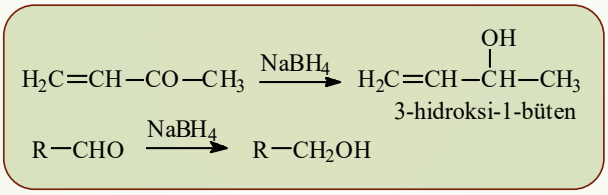
$LiAlH_4$'ün Reaksiyon Mekanizması



22

$NaBH_4$ ile Karbonil Türevlerinin Redüksiyonu

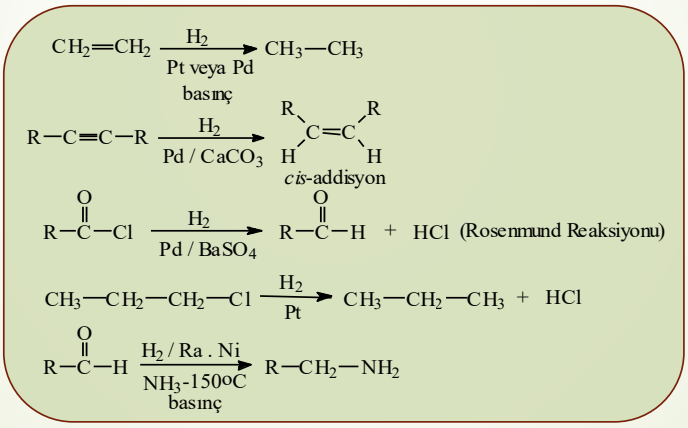
$NaBH_4$, $LiAlH_4$'den daha zayıf bir indirgeme reaktifidir. Büyük ölçüde aldehit ve ketonların redüksiyonunda kullanılır. $NaBH_4$ ile redüksiyon işlemi, sulu ortamda veya alkolde yürütülebilir.



23

Katalitik Redüksiyon (Hidrojenolizis)

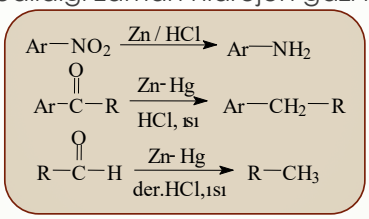
Etilenik ve asetilenik doymamış yapılarla, karbon ve heteroatom arasındaki bağın hidrojen ve bir metal katalizör yardımıyla açılmasına "hidrojenolizis" denir. Bu metaller; platin (Pt), rutenyum (Ru), palladyum (Pd) ve nikel (Ni)'dir.



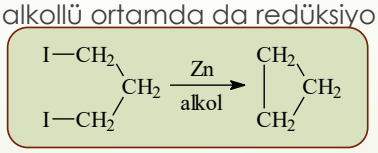
24

Metal / Asit Sistemi Kullanılarak Yapılan Redüksiyon Örnekleri

- Zn, Fe, Sn / HCl, H_2SO_4 ve $SnCl_2$, $FeSO_4$ kullanılır. Metal asitle muamele edildiği zaman hidrojen gazı meydana gelir.



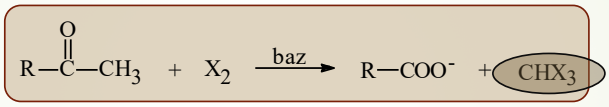
- Zn, sulu ve alkollü ortamda da redüksiyon işlemi yapar.



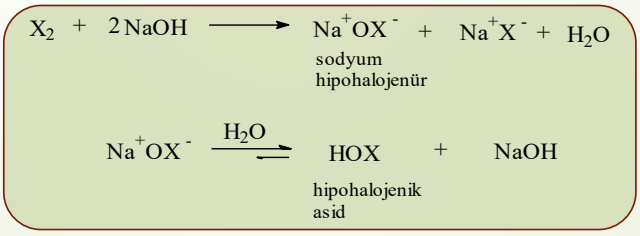
25

Haloform Reaksiyonu

- Birçok keton bileşiğinin α-C atomunun halojenasyonu bazik ortamda total halojenasyon şeklinde gerçekleştirilebilir. Böylece metil ketonlar [CH_3-CO-], α-C da üç halojen atomu içerir ve sonuçta trihalometil ketonlar oluşur.



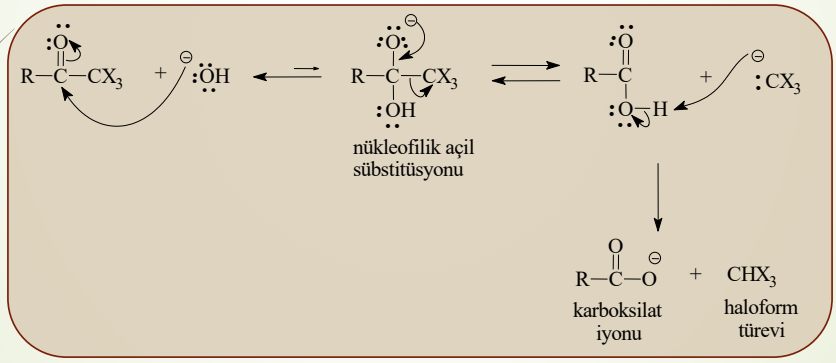
- Haloform reaksiyonu halojenin bazik ortamda verdiği hipohalojenür türevi üzerinden gerçekleşir.



26

Reaksiyon Mekanizması

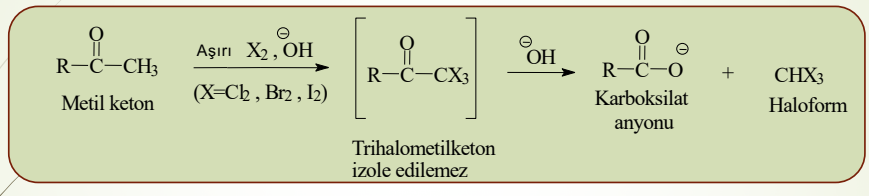
- Oluşan bileşiğin trihalometil grubu nükleofilik açil sübstitüsyonu için ayrılan grubu oluşturarak ortamın bazik OH^- grubu ile yer değiştirmesi sonucu karboksilli aril teşekkülünü sağlar. Ancak hemen gerçekleşen hızlı proton değişimi karboksilat anyonu ile haloform türevinin oluşumunu tamamlar.



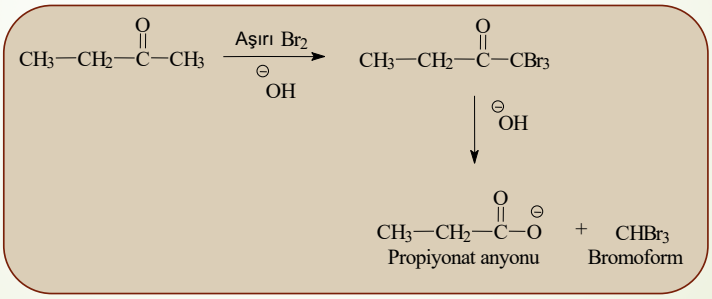
27

Haloform Reaksiyonu

- Genel reaksiyon Denklemi



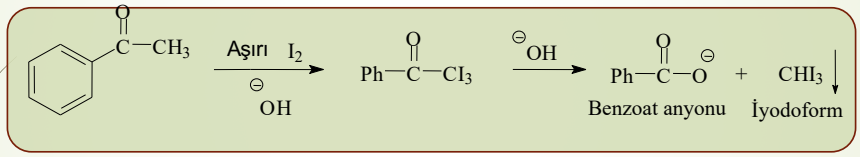
- Örnek



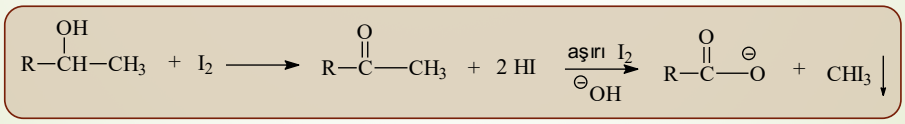
28

Haloform Reaksiyonu

- Halojen I_2 olduğu zaman, haloform türevi (iyodoform) katı bileşik olup sarı çökelek tarzında izole edilebilir. Bu reaksiyon "iyodoform testi" adı ile metil ketonların teşhis reaksiyonu olarak da kullanılabilir. Ancak bromoform ve kloroform sıvı ve uçucudur. Reaksiyon ortamından kolay izole edilemezler.

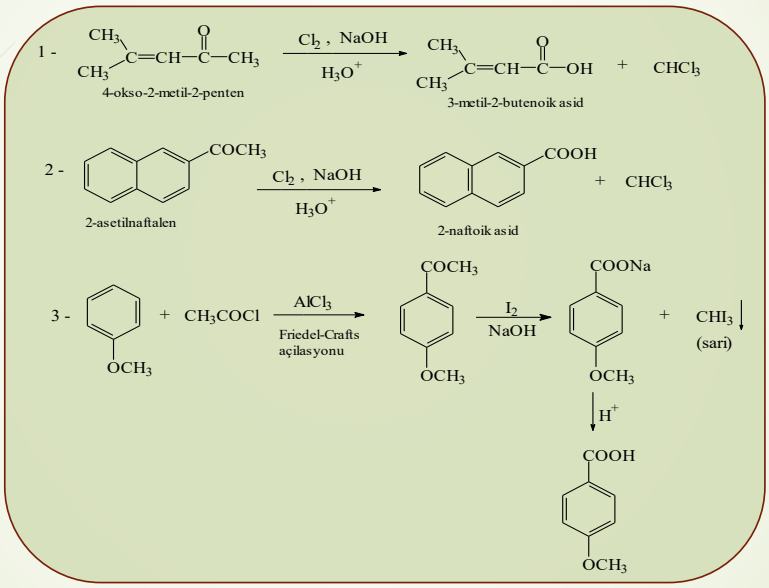


- I_2, oksidan bir madde olduğu için alkollerle pozitif iyodoform testi gözlenir. Çünkü önce alkol metil ketona oksitlenir, sonra haloform reaksiyonu gerçekleşir.



29

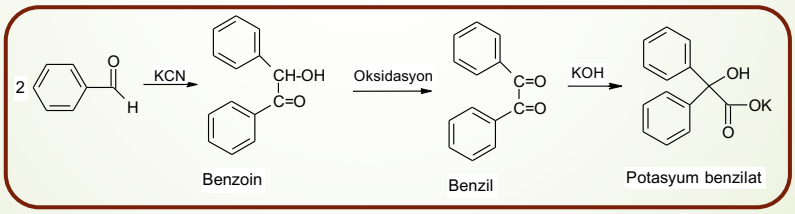
Örnek Reaksiyonlar (Haloform R.)



30

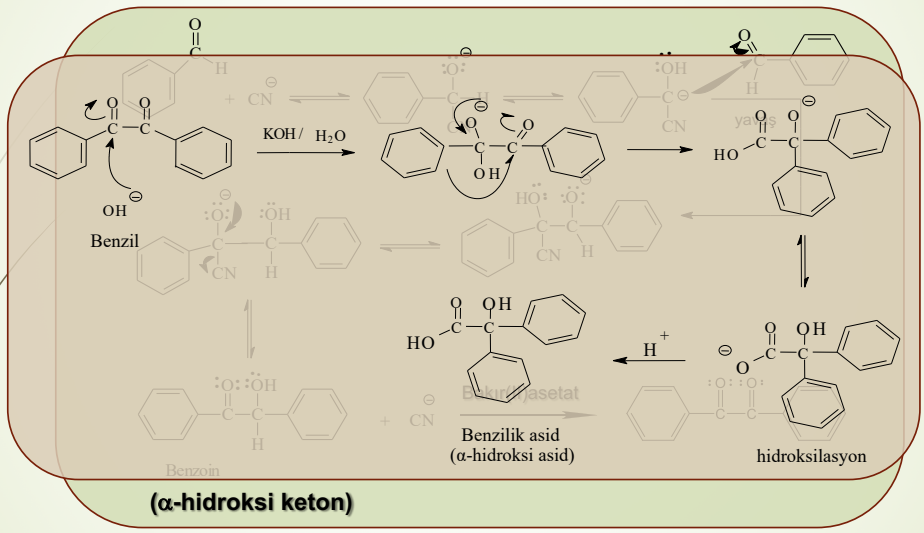
Benzilik Asit Sentezi

- Benzilik asit sentezi, α-hidroksi karboksilik asit elde etme yöntemi olarak görülebilir. Benzilik asit, benzaldehitten hareketle sentezlenir.
- Benzaldehit molekülü alkollü ortamda KCN ile kaynatıldığında, iki molekül benzaldehit kondanse olarak benzoin molekülünü verir.
- Benzoinin oksidasyonu ile α-diketon yapısına sahip olan benzil molekülü oluşur. Bu yapının alkali çözeltide moleküler rearanjmanı (**çevrilme reaksiyonu**) ile benzilik asit tuzu teşekkül eder.



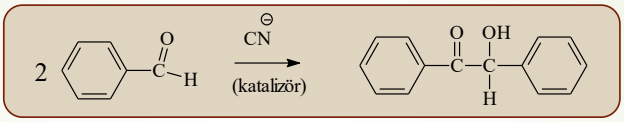
31

Genel Reaksiyon Denklemi



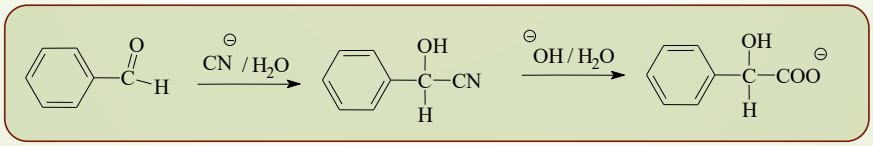
32

Benzilik Asit Sentezi (özet)



Benzoin oluşurken yan ürün olarak:

- 1- Cannizaro ürünü teşekkül edebilir.
- 2- Siyanohidrin türevi oluşabilir. Daha sonra bu türevin hidrolizi ile de α-hidroksilli asidleri verir.



33

Benzilik Asit Sentezi (özet)

Bir çok kondensasyon reaksiyonu genel olarak bazlarla katalizlenir. Ancak farklı olarak burada benzaldehit KCN kullanmak suretiyle siyanür iyonu ile katalizlenir. Benzil ise, kuvvetli bazlarla muamelede benzilik asid çevrilmesi ile α-hidroksilli asid olan benzilik asidi verir. Reaksiyon sıcakta ve sulu etanollü ortamda derişik sodyum veya potasyum hidroksid yardımı ile yürütülür. Bu reaksiyonun oluşabilmesi için;

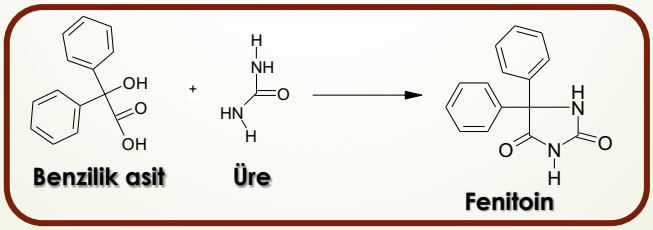
- **Diketon gereklidir.**
- **Fenil yerine alkil gruplarının gelmesi ile verim düşer.**
- **OH^- atağı elektron yoğunluğu daha az olan karbonil (C=O)'e dir.**
- **OH^- katalizör değildir.**

34

Çevrilme Reaksiyonları

Transpozisyon Rearanjman

- Çevrilme veya transpozisyon reaksiyonları, sonuç molekülün termodinamik daha kararlı bir yapı oluşturması için molekül içinde yeni bir düzenlenme ile oluşmaktadır. Sonuçta başlangıç molekül ile karşılaştırıldığında molekül iskeletinde bir değişme, yeniden düzenlenme olduğu için transpozisyon, çevrilme reaksiyonu olarak nitelenirler.
- Bu yolla elde edilen benzilik asit farmasötik açıdan önemli bir madde olup örneğin antikonvülzan (antiepileptik) ilaçların sentezinde kullanılır. Örneğin; Benzilik asit ile üre, fenitoin adlı antikonvülzan bir bileşiğin sentezinde kullanılır.



35

Sentez Reaksiyonlarında Verim Hesaplanması

Organik bileşiklerin sentez reaksiyonları sonucunda oluşan ürünlerin verimi teorikte hesaplandığından daha düşüktür. Bu nedenle **teorik verim**in yanısıra, **pratik verim** de hesaplanmalıdır.

Teorik Verim → Sentez reaksiyonu sonunda, teorik olarak elde edilmesi gereken ürünün gram cinsinden miktarıdır.

Pratik Verim → Sentez reaksiyonu sonunda, elde edilen tamamen saf ve kuru ürünün gram cinsinden miktarıdır.

36

Pratik verimin, teorik verimden düşük olmasının nedenleri

- Reaksiyonların reversibl olması
- Başlangıç maddesinin, ürün yanında başka yan (parazit) reaksiyonlar vererek harcanması.
- Kullanılan reaktiflerin uçuçu olması ve hesaplanan başlangıç maddesinin tamamının reaksiyona girmemiş olması.
- Oluşan ürünün reaksiyon ortamından alınıncaya kadar, bazı fiziksel ve kimyasal etkiler nedeniyle yan reaksiyonlar vermesi ya da bozunarak miktarının azalması.
- Kullanılan reaktiflerin istenen saflıkta olmaması.
- Ürünün saflaştırılması sırasında oluşabilecek mekanik kayıplar.

37

Verim Hesabı

$$\% \text{ Verim} = \frac{\text{Pratik Verim}}{\text{Teorik Verim}} \times 100$$

- Verim hesabı yapılırken, başlangıç maddeleri arasında hangisinin **Baz Madde** olduğu tespit edilmelidir.

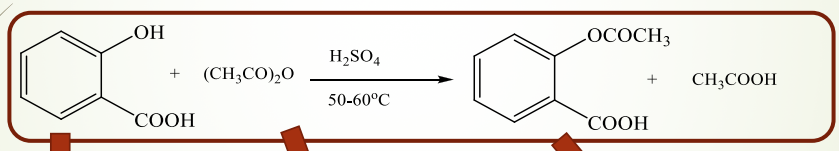
Reaksiyona tümü ile girerek tamamen harcanan (tükenen) madde

- Baz madde tespit edildikten sonra verim hesabı bu madde üzerinden yapılır. Çünkü verim hesaplanabilmesi için seçilen başlangıç maddesinin tamamen reaksiyona girmiş olması gerekmekte böylece hatalar önlenmiş olmaktadır.

38

Örnek 1 (Aspirin sentez reaksiyonunda **ağırlık** üzerinden verim hesaplanması)

1.3 g Salisilik asit ve 2 g (1.9 ml) asetik asit anhidritinin reaksiyonu sonucu 1.6 g aspirin elde edilmiştir. Bu verilere göre reaksiyonun verimini hesaplayınız.



M.A. = 138.12 g	M.A. = 102.09 g	M.A. = 180.15 g
1.3/138.12=0.0094 mol	2/102.09=0.0195 mol	1.6/180.15=0.0089 mol

39

Çözüm

0.0094 molün hepsi reaksiyona girer bu nedenle **salisilik asit baz maddedir**. Verim hesabı bu madde üzerinden yapılır.

Teorik verimin hesaplanması :

138.12 g salisilik asitten	180.15 g Aspirin elde edilir
1.3 g salisilik asitten	X g Aspirin elde edilmelidir

X= 1.3 x 180.15 / 138.12 = 1.69 g =**Teorik verim**
Pratikte elde edilmiş miktar = 1.6 g =**Pratik verim**

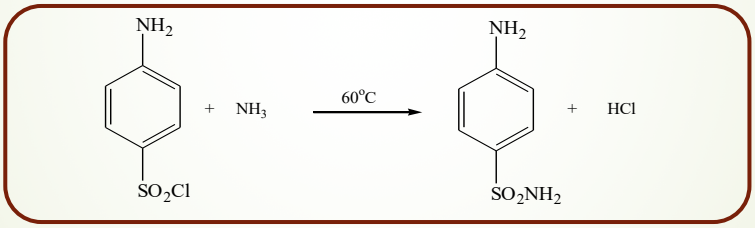
1.69 g ürün	%100
1.6 g ürün	% X

X = 1.6 x 100 / 1.69 = %94.6
Sonuç : Bu reaksiyonda %94.6 verimle aspirin sentezlenmiştir.

40

Örnek 2 (*p*-Aminobenzensülfonamid sentez reaksiyonunda **mol** üzerinden verim hesabı)

191.6 g p-aminobenzensülfonil klorür ve 500 ml amonyağın reaksiyonu sonucu 135.7 g. p-Aminobenzensülfonamid elde edilmiştir. Bu verilere göre reaksiyonun verimini hesaplayınız.



p-Aminobenzensülfonil klorür **M.A. = 191.69 g**

p-Aminobenzensülfonamid **M.A. = 172.21 g**

41

Çözüm

- *p*-Aminobenzensülfonil klorür M.A. = 191.69 g → 191.6/191.69 = 0.9995 mol
- *p*-Aminobenzensülfonamid M.A. = 172.21 g → 135.7/172.21 = 0.7880 mol

$$\% \text{ Verim} = \frac{\text{Pratik Verim}}{\text{Teorik Verim}} \times 100$$

$$\% \ 78.84 = \frac{0.7880}{0.9995} \times 100$$

Sonuç: Bu reaksiyonda %78.84 verimle *p*-Aminobenzensülfonamid sentezlenmiştir.

42

Laboratuvarda Görüşmek Üzere ...

43