

HİDROLİZ REAKSİYONLARI

Aras, Gör. Dr. Kayhan BOLELLİ

HİDROLİZ REAKSİYONLARI

HİDROLİZ su ile parçalanma demektir.
(Su kullanılarak bağın kopması)

Su ile parçalanabilen organik moleküller:

Karboksilik Asit Türevleri (Amidler, Asit Klorürleri, Esterler, Asit Anhidritleri, Nitriller)



Aras, Gör. Dr. Kayhan BOLELLİ

HİDROLİZ REAKSİYONLARI

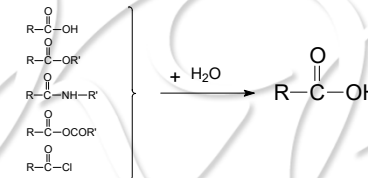
Hidroliz sadece su ile yapıldığında yavaş yürür, ancak reaksiyon asit ya da baz varlığında olursa reaksiyon hızı artar. (Hidroliz sulu ortamda asit veya baz katalizör kullanılarak gerçekleştirilir.)



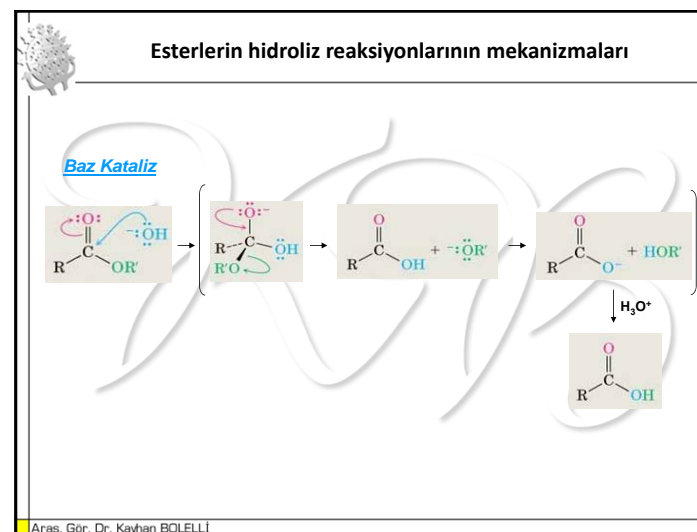
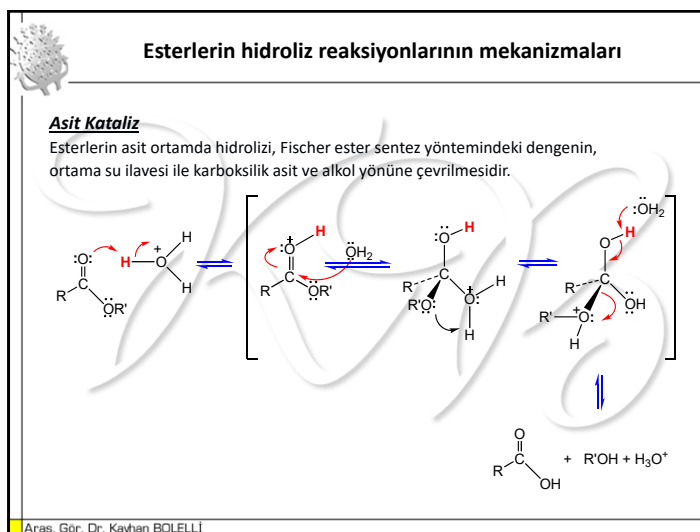
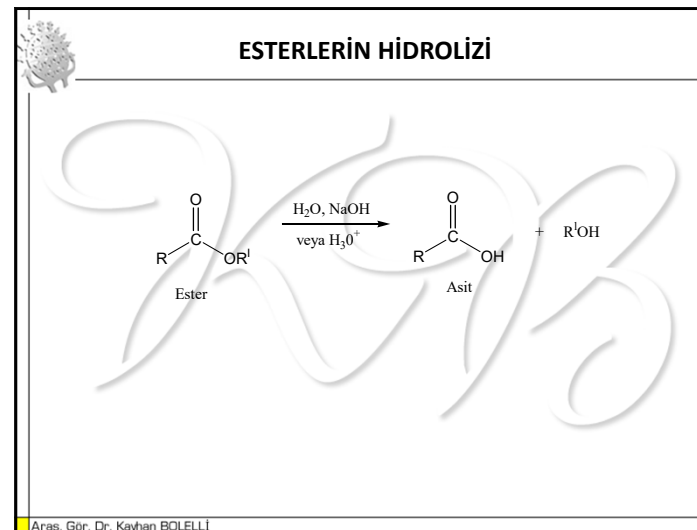
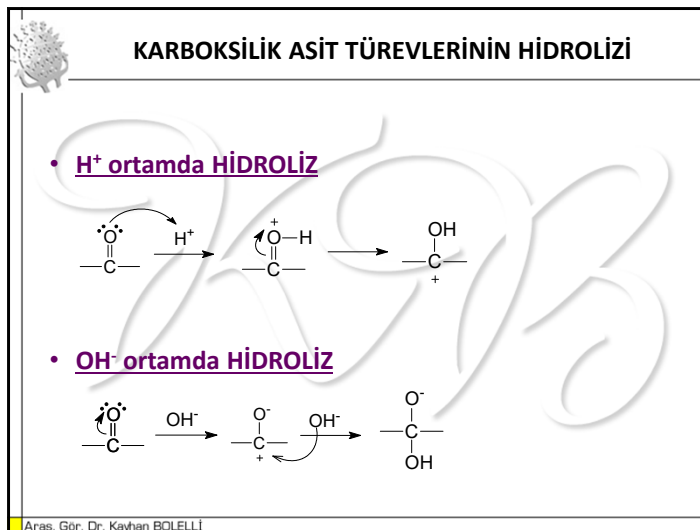
Katalizörlerin görevi bağ elektronlarını aktive ederek elektron transferini kolaylaştırmaktır.

Aras, Gör. Dr. Kayhan BOLELLİ

KARBOKSİLİK ASİT TÜREVLERİNİN HİDROLİZİ



Aras, Gör. Dr. Kayhan BOLELLİ



Esterlerin hidroliz reaksiyonlarının mekanizmaları

Asit ve baz katalizle hidrolizler karşılaştırıldığında en belirgin fark şu şekilde özetlenebilir:

- * Asit-katalizli hidrolizde zayıf bir nükleofil olan su, proton olarak elektrofilik gücü artan karbonil grubuna ($C=O^+H$) katılırken; baz-katalizli hidrolizde kuvvetli nükleofil olan OH^- , zayıf elektrofilik $C=O$ bağına katılmaktadır.
- * Baz-katalizli hidroliz ile karboksilik asit tuzu ve alkol oluşur.

Aras, Gör. Dr. Kayhan BOLELLİ

SAPONİFİKASYON

Alkali hidroliz → SAPONİFİKASYON

↓

(Yüksek karbonlu yağ asitlerinin gliserin esterlerinin alkali ile hidrolizi sonucu sabunlar elde edilir.)

Aras, Gör. Dr. Kayhan BOLELLİ

SAPONİFİKASYON

Yağ asidi

$$CH_3(CH_2)_{17}COOH + NaOH \rightarrow CH_3(CH_2)_{17}COO^-Na^+ + H_2O$$

Karboksilik asit tuzu (SABUN)

Nonpolar kuyruk (hidrofobik) Polar baş (hidrofilik)

Aras, Gör. Dr. Kayhan BOLELLİ

AMİD TÜREVLERİNİN HİDROLİZİ

Amidler → Proteinlerin yapısında bulunurlar.
Asitlerden daha dayanıklı türevlerdir.

Sulu asit ve alkalilerle ısıtıldıklarında aminler ve karboksilik asitlere hidroliz olurlar.

$$R-C(=O)-NH_2 \xrightarrow{H_3O^+} R-C(=O)-OH + NH_4^+$$

Aras, Gör. Dr. Kayhan BOLELLİ

AMİD TÜREVLERİNİN HİDROLİZİ

$$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2 \xrightarrow{\text{OH}^-} \text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}^- + \text{NH}_3$$

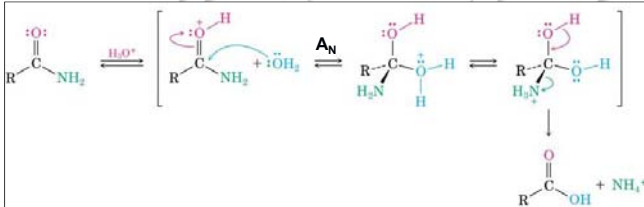
Bazık ortamda amonyak çıkması, kokusundan veya turnusol kağıdını mavileştirmesinden anlaşılabilir.

Kullanılan amid *N*-sübtitüe amid ise amonyak yerine, primer veya sekonder aminler oluşur.

Aras. Gör. Dr. Kayhan BOLELLİ

Amidlerin hidroliz reaksiyonlarının mekanizmaları

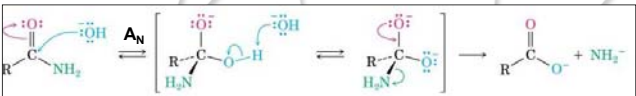
ASİT KATALİZ



Aras. Gör. Dr. Kayhan BOLELLİ

Amidlerin hidroliz reaksiyonlarının mekanizmaları

BAZ KATALİZ



Aras. Gör. Dr. Kayhan BOLELLİ

ASİT HALOJENÜRLERİN HİDROLİZİ

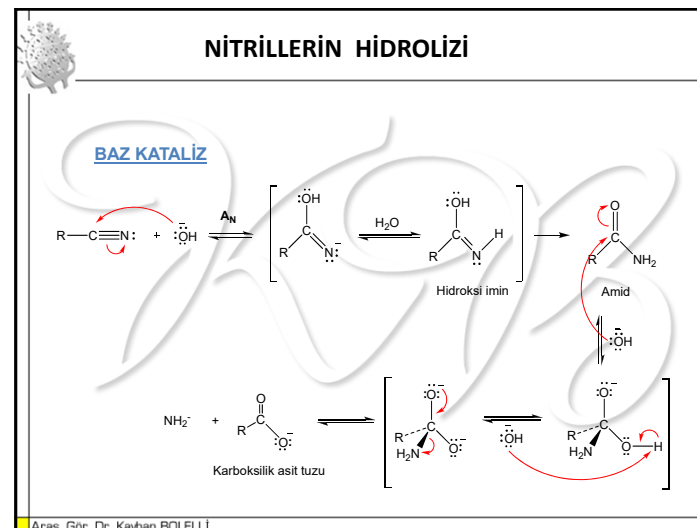
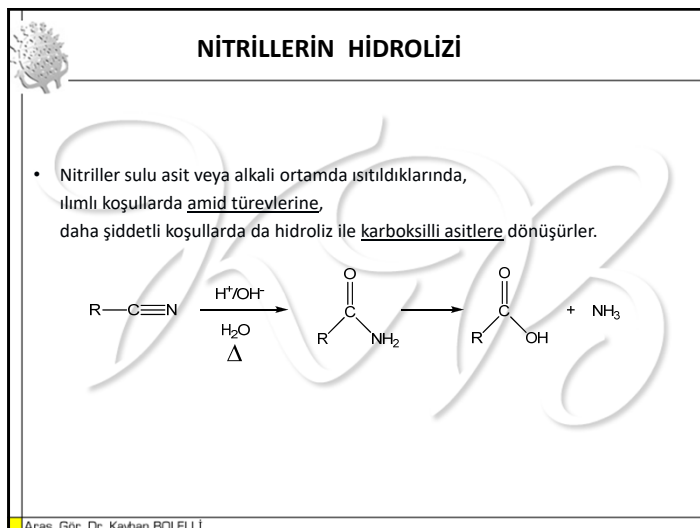
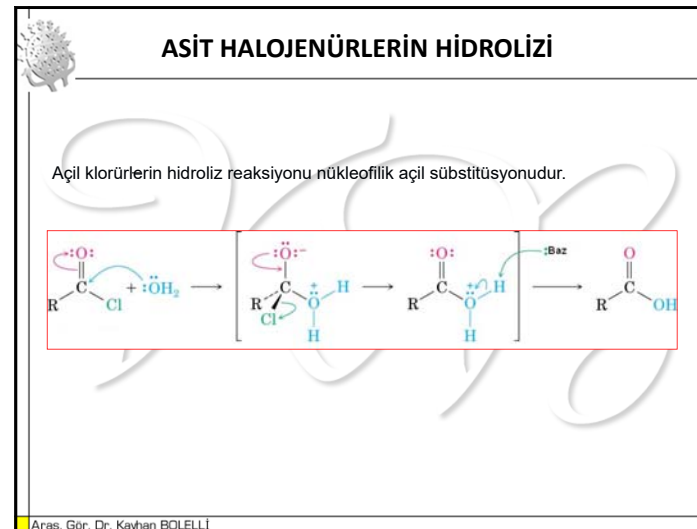
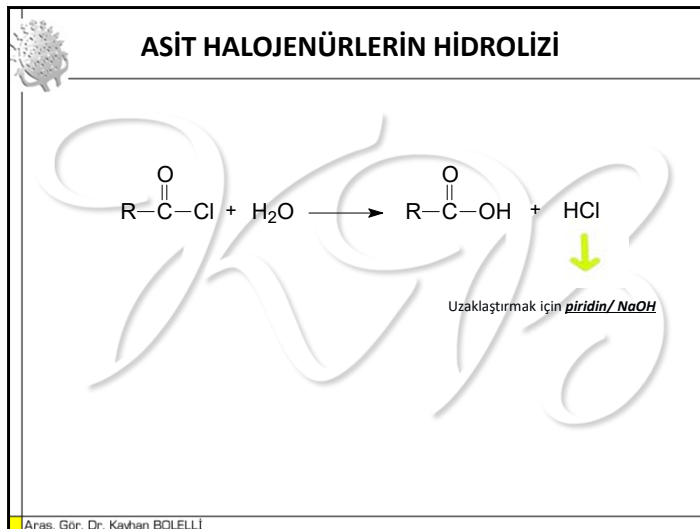
- Açıl halojenür ve asit anhidritleri aktif moleküller oldukları için nötr şartlarda hidroliz olurlar.

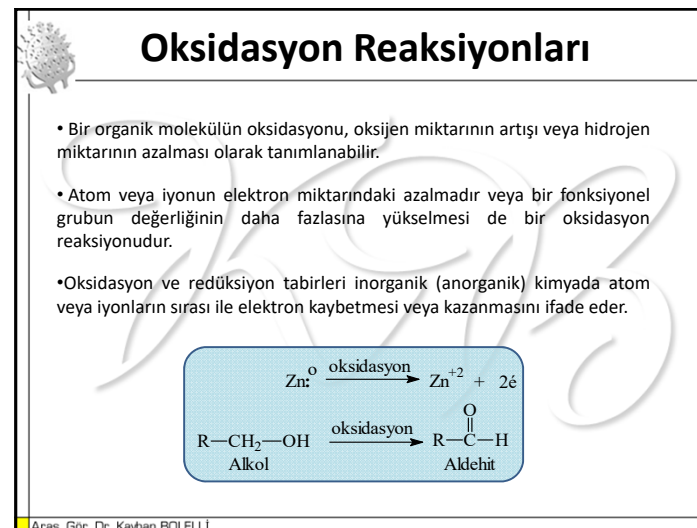
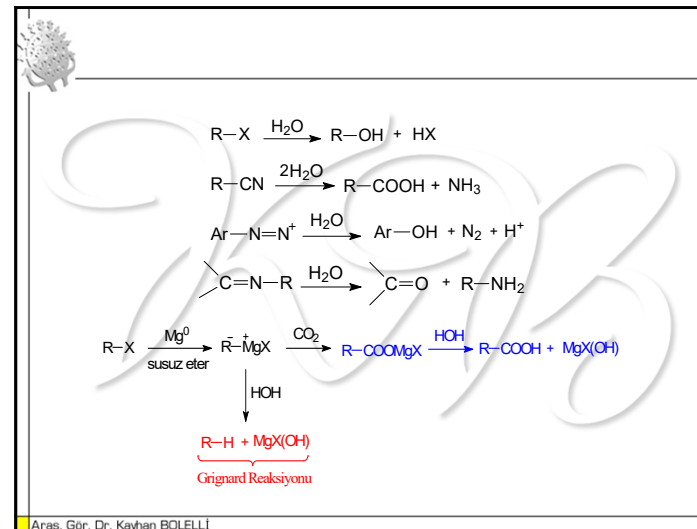
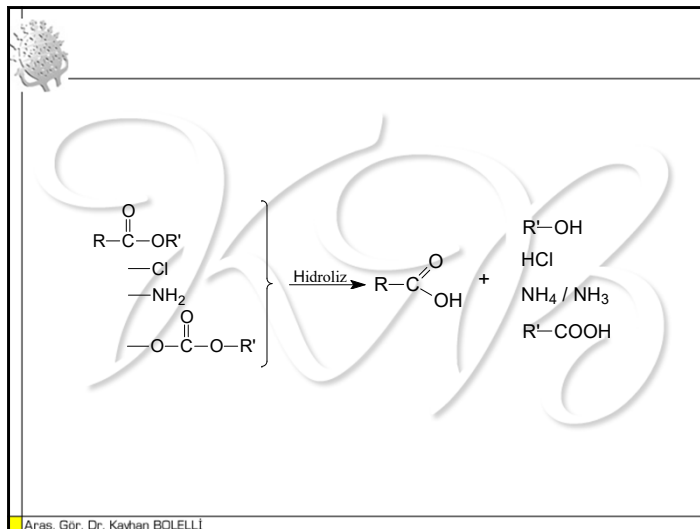
$$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{X}$$

karbonil karbonunun elektrofilik gücü alkil karbonundan fazla olduğu için, halojenin yer değiştirmesi daha kolaydır.

- Bu bileşiklerin hidrolizlerini önlemek için açıl halojenür ve anhidritler kuru N₂ altında saklanmalı, kullanılan solvanlar ve reaktifler kuru olmalıdır.

Aras. Gör. Dr. Kayhan BOLELLİ





Oksidasyon Derecesi

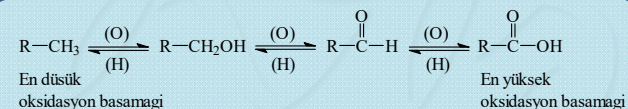
Oksidasyon basamağı	Primer	Sekonder	Tersiyer	Kuaterner
-4	CH ₄			
-3	RCH ₃			
-2	CH ₂ OH	R ₂ CH ₂		
-1	RCH ₂ OH		R ₃ CH	
0	CH ₂ O	R ₂ CHOH		R ₄ C
+1	RCHO		R ₃ COH	
+2	HCOOH	R ₂ CO		
+3	RCOOH			
+4	CO ₂			

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.

Aras, Gör. Dr. Kayhan BOLELLİ

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.



Aras, Gör. Dr. Kayhan BOLELLİ

Endüstride ve laboratuvarında uygulanan

Oksidasyon Yöntemleri

- Havada veya saf oksijen ile oksidasyon. (Bu reaksiyonlar biyolojik yolla, homojen veya heterojen katalizörlerle katalizlenerek gerçekleştirilir.)
- Yüksek sıcaklıkta katalitik dehidrojenasyon. (Vanadyum oksitler)
- Oksijen dışındaki bazı inorganik maddelerle oksidasyon. (Burada en çok kullanılan reaktifler: Sodyum dikromat + H₂SO₄ (şülfokromik karışım), nötr, bazik veya asidik ortamda KMnO₄, konsantre nitrik asit, hidrojen peroksit, ozon, bazı metalik oksit ve peroksitler, bazı oksijenli tuzlar.)
- Bazı organik maddelerle oksidasyon, peroksit ve perasitlerle oksidasyon.

Aras, Gör. Dr. Kayhan BOLELLİ

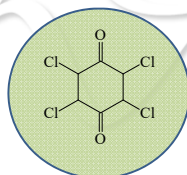
Oksidasyon Reaktifleri

O ₂	HNO ₃	SO ₃	Cl ₂	Ag ₂ O	MnO ₂
O ₃	RO-NO	(CH ₃) ₂ S ⁺ -O ⁻	Br ₂	HgO	MnO ₄ ⁻
H ₂ O ₂	Ø-N ₂	SeO ₂	I ₂	Hg(OAc) ₂	CrO ₃
t-BuO-OH	H ₂ NCl		NBS	Pb(OAc) ₄	CrO ₂ Cl ₂
R-COO-OH	H ₃ N ⁺ -OSO ₃ ⁻		t-BuOCl	FeCl ₃	OsO ₄
	R ₃ N ⁺ -O ⁻			Fe(CN) ₆ ⁻³	IO ₄ ⁻

Aras, Gör. Dr. Kayhan BOLELLİ

Dehidrojenasyon (-2H):

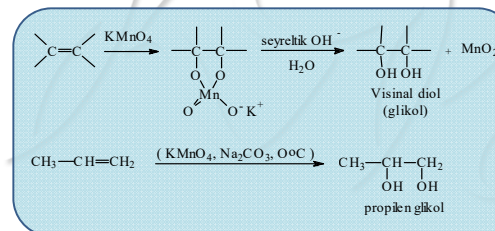
- Pt, Pd, S veya Se ile birlikte ısı
- Sübstitüe kinonlar (Örn. Kloranil)



Aras. Gör. Dr. Kayhan BOLELLİ

KMnO₄ ile Etilenik Çifte Bağ ve Aromatik Yan Zincir Oksidasyonu

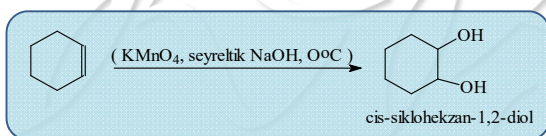
KMnO₄, seyreltik bazik ortamda ve soğukta (0-5°C), çifte bağı dihidroksilleyecek şekilde etkir ve glükoller (1,2-dioller) meydana gelir.



Aras. Gör. Dr. Kayhan BOLELLİ

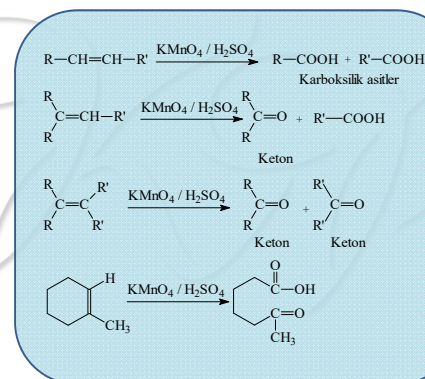
KMnO₄ ile Etilenik Çifte Bağ ve Aromatik Yan Zincir Oksidasyonu

Bu reaksiyon, stereokimya bakımından cis-katılma şeklinde meydana gelir. Örneğin; sikloheksenden cis-sikloheksan-1,2-diol oluşur.



Aras. Gör. Dr. Kayhan BOLELLİ

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



Aras. Gör. Dr. Kayhan BOLELLİ

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

Aras, Gör. Dr. Kayhan BOLELLİ

MnO₂ ile İlimli Oksidasyon

- Allilik ve benziklik alkollerin bir basamak oksitlenmesinde taze hazırlanmış MnO₂ kullanılır.
- MnO₂ → Mn⁺⁺ indirgenir ve daha ileri basamaklara oksitlenme olmaz.

Aras, Gör. Dr. Kayhan BOLELLİ

Kromik Asit ile Sekonder Alkollerin Oksidasyonu (Aseton Eldesi)

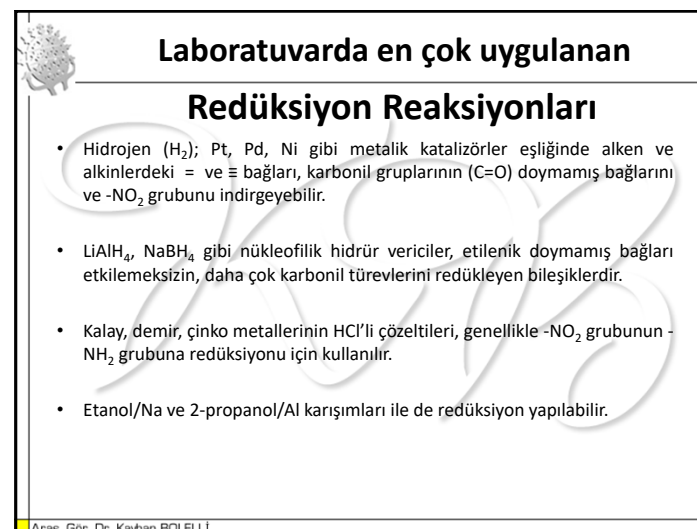
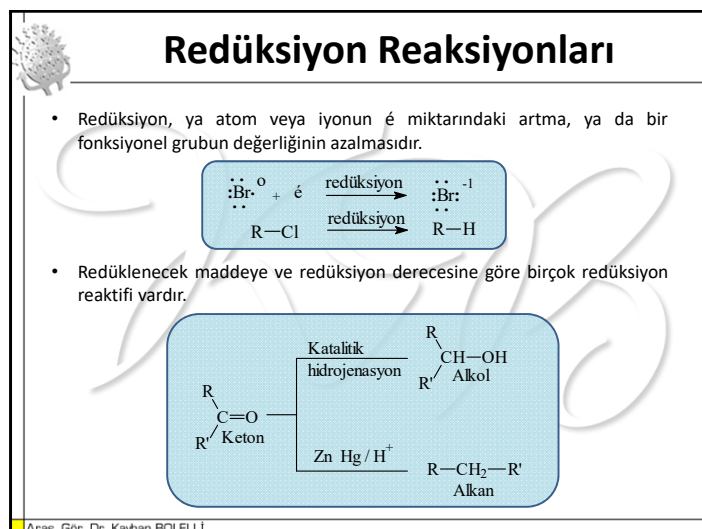
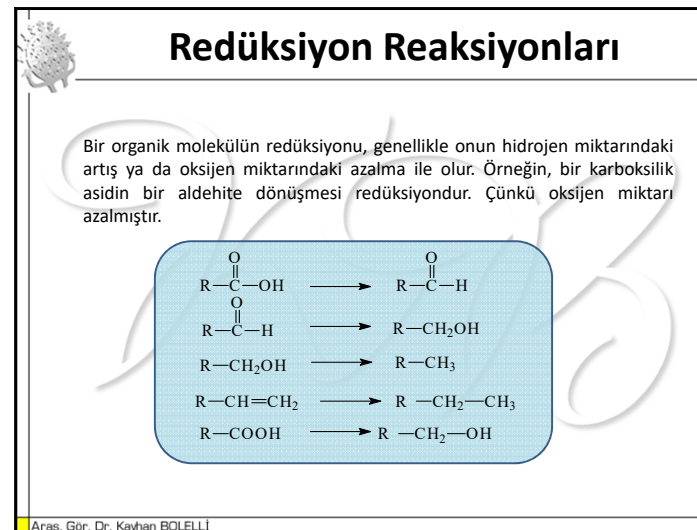
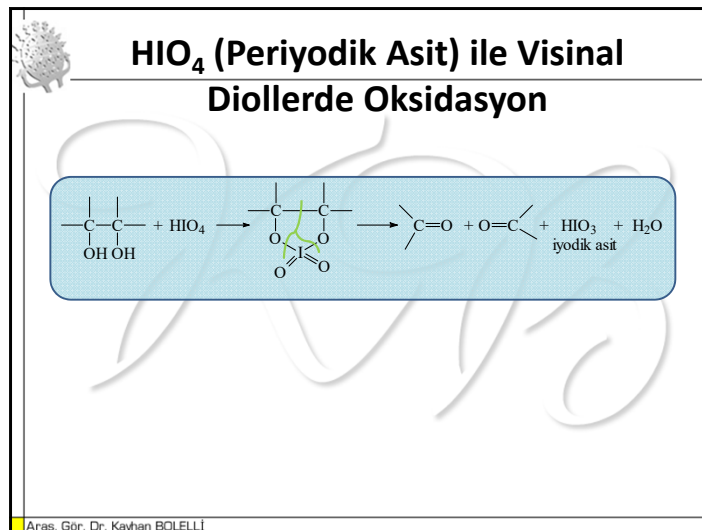
- Kromik asit (H₂CrO₄), CrO₃ veya Na₂Cr₂O₇'in, H₂SO₄'e ilavesi ile elde edilmektedir. Cr +6'dan Cr +3'e indirgenirken, ilgili organik bileşik oksidasyona uğrar.

- Cr (VI) içeren diğer oksidasyon reaktifleri**
Na₂Cr₂O₇ (sodyum bikromat), Na₂CrO₄ (sodyum kromat), H₂CrO₄ (kromik asit), CrO₃ (kromik oksit), CrO₂Cl₂ (kromil klorür)

Aras, Gör. Dr. Kayhan BOLELLİ

O₃ ile etilenik bileşiklerin oksidasyonu (Ozonolizis)

Aras, Gör. Dr. Kayhan BOLELLİ



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:** $NH_2NH_2, R_3P:, SO_3^{-2}, SnCl_2, FeCl_2$

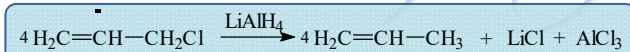
Aras, Gör. Dr. Kayhan BOLELLİ

$LiAlH_4$ 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.

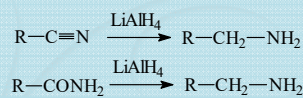
$LiAlH_4$, her türlü asidik proton ile birleşir ve $H_2 \uparrow$ çıkışına sebep olur. Suyun protonu ile de $H_2 \uparrow$ çıkışına sebep olduğundan solvan olarak kuru eter veya tetrahidrofuran (THF) kullanılır.

- **Halojenli türevlerden hidrokarbonların hazırlanışı:**



Aras, Gör. Dr. Kayhan BOLELLİ

Amidler ve nitrillerden hareketle primer aminlerin hazırlanışı

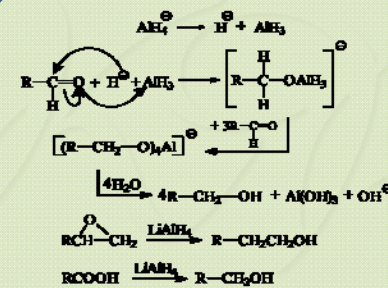


- $LiAlH_4$; $R-CHO, R_2C=O, R-COOH, RCOOR, RCOCl, RCH(O)CH_2$ moleküllerini indirgerek alkollere dönüştürür.



Aras, Gör. Dr. Kayhan BOLELLİ

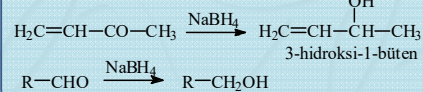
$LiAlH_4$ 'ün Reaksiyon Mekanizması



Aras, Gör. Dr. Kayhan BOLELLİ

NaBH₄ ile Karbonil Türevlerinin Redüksiyonu

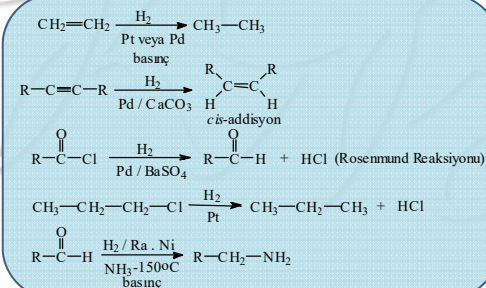
NaBH₄, LiAlH₄'den daha zayıf bir indirgeme reaktifidir. Büyük ölçüde aldehit ve ketonların redüksiyonunda kullanılır. NaBH₄ ile redüksiyon işlemi, sulu ortamda veya alkolde yürütülebilir.



Aras. Gör. Dr. Kayhan BOLELLİ

Katalitik Redüksiyon (Hidrojenolizis)

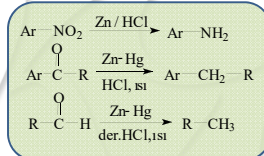
Etilenik ve asetilenik doymamış yapılarla, karbon ve heteroatom arasındaki bağın hidrojen ve bir metal katalizör yardımıyla açılmasına "hidrojenolizis" denir. Bu metaller; platin (Pt), rutenyum (Ru), palladyum (Pd) ve nikel (Ni)'dir.



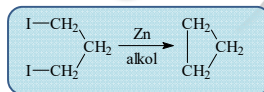
Aras. Gör. Dr. Kayhan BOLELLİ

Metal / Asit Sistemi Kullanılarak Yapılan Redüksiyon Örnekleri

- Zn, Fe, Sn / HCl, H₂SO₄ ve SnCl₂, FeSO₄ kullanılır. Metal asitle muamele edildiği zaman doğuş halinde hidrojen gazı meydana gelir.



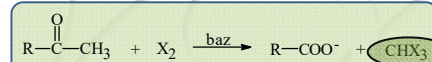
- Zn, sulu ve alkolü ortamda da redüksiyon işlemi yapar.



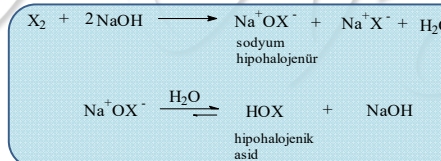
Aras. Gör. Dr. Kayhan BOLELLİ

Haloform Reaksiyonu

- Birçok keton bileşiğinin α-C atomunun halojenasyonu bazik ortamda total halojenasyon şeklinde gerçekleştirilebilir. Böylece metil ketonlar [CH₃-CO-], α-C da üç halojen atomu içerir ve sonuçta trihalometil ketonlar oluşur.



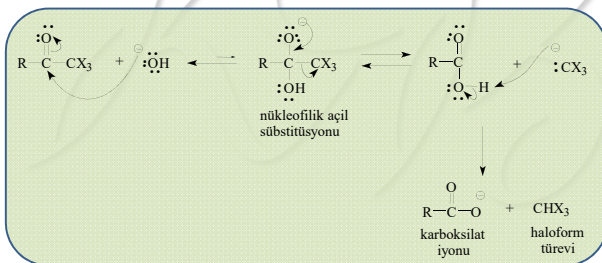
- Haloform reaksiyonu halojenin bazik ortamda verdiği hipohalojenür türevi üzerinden gerçekleşir.



Aras. Gör. Dr. Kayhan BOLELLİ

Reaksiyon Mekanizması

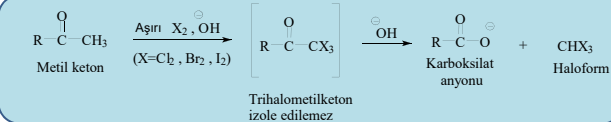
- Oluşan bileşiğin trihalometil grubu nükleofilik açil süstitüsüyonu için ayrılan grubu oluşturarak ortamın bazik OH⁻ grubu ile yer değiştirmesi sonucu karboksilli aril teşekkülünü sağlar. Ancak hemen gerçekleşen hızlı proton değişimi karboksilat anyonu ile haloform türevinin oluşumunu tamamlar.



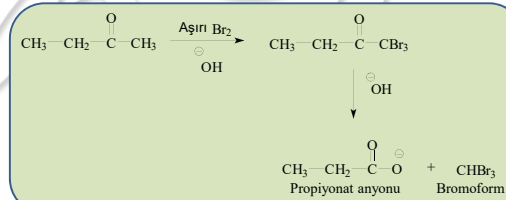
Aras, Gör. Dr. Kayhan BOLELLİ

Haloform Reaksiyonu

- Genel reaksiyon Denklemi



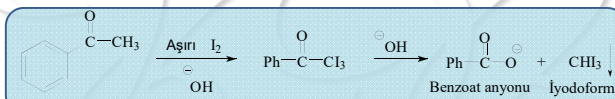
- Örnek



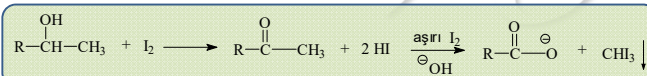
Aras, Gör. Dr. Kayhan BOLELLİ

Haloform Reaksiyonu

- Halojen I₂ 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.

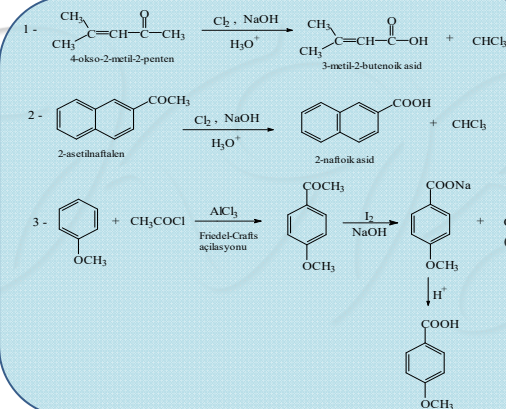


- I₂ oksidan bir madde olduğu için alkollerle pozitif iyodoform testi gözlenir. Çünkü önce alkol metil ketona oksitlenir, sonra haloform reaksiyonu gerçekleşir.



Aras, Gör. Dr. Kayhan BOLELLİ

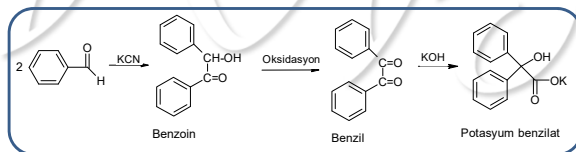
Örnek Haloform Reaksiyonları



Aras, Gör. Dr. Kayhan BOLELLİ

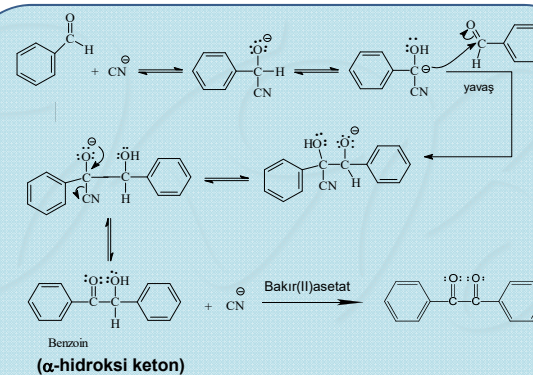
Benzilik Asit Sentezi

- Benzilik asit sentezi, α -hidroksi karboksilik asit elde etme yöntemi olarak görülebilir. Benzilik asit, benzaldehitten hareketle sentez edilir.
- 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.



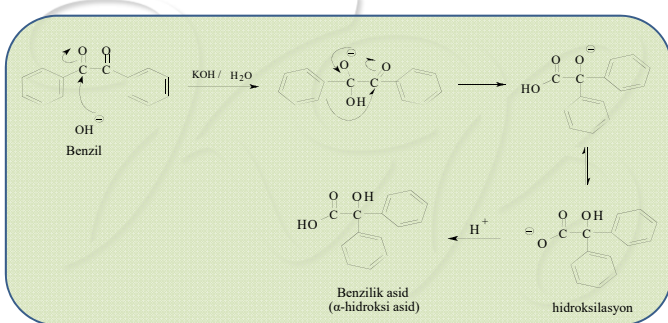
Aras, Gör. Dr. Kayhan BOLELLİ

Genel Reaksiyon Denklemi



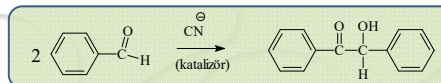
Aras, Gör. Dr. Kayhan BOLELLİ

Genel Reaksiyon Denklemi



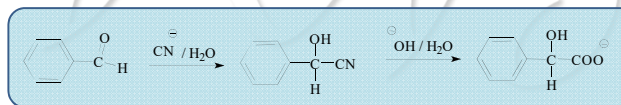
Aras, Gör. Dr. Kayhan BOLELLİ

Benzilik Asit Sentezi (özet)



Benzoin oluşurken yan ürün olarak:

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



Aras, Gör. Dr. Kayhan BOLELLİ

Benzilik Asit Sentezi (özet)

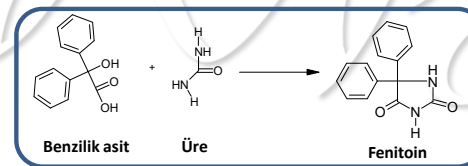
Bir çok kondensasyon reaksiyonu genel olarak bazlarla katalizlenir. Ancak farklı olarak burada benzaldehit KCN kullanmak suretiyle siyanür iyonu ile katalizlenir. Benzil ise, kuvvetli bazlarla muamelede benzilik asit çevrilmesi ile α -hidroksilli asid olan benzilik asidi verir. Reaksiyon sıcakta ve sulu 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 doğrudur.**
- **OH⁻ katalizör değildir.**

Aras, Gör. Dr. Kayhan BOLELLİ

Transpozisyon Çevrilme Reaksiyonları 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.



Aras, Gör. Dr. Kayhan BOLELLİ

Sentez Reaksiyonlarında Verim Hesaplanması

Organik bileşiklerin sentez reaksiyonları sonucunda oluşan ürünlerin verimi teorikte hesaplandığından daha düşüktür. Bu nedenle **teorik verim**ın 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.

Aras, Gör. Dr. Kayhan BOLELLİ

Pratik verimin, teorik verimden düşük olmasının nedenleri

- Reaksiyonların reversibl olması
- Başlangıç maddesinin, ürün yanında başka yan (parazit) reaksiyonlar vererek harcanması.
- Kullanılan reaktiflerin uçucu olması ve hesaplanan başlangıç maddesinin tamamının reaksiyona girmemiş olması.
- Oluşan ürünün reaksiyon ortamından alınmaya 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.

Aras, Gör. Dr. Kayhan BOLELLİ

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.

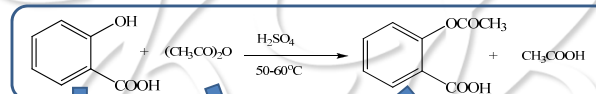
Reaksiyona tümü ile girerek tamamen harcanan (tükenen) madde

- 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.

Aras, Gör. Dr. Kayhan BOLELLİ

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.



$$\begin{array}{lll} \text{M.A.} = 138.12 \text{ g/mol} & \text{M.A.} = 102.09 \text{ g/mol} & \text{M.A.} = 180.15 \text{ g/mol} \\ 1.3/138.12=0.0094 \text{ mol} & 2/102.09=0.0195 \text{ mol} & 1.6/180.15=0.0089 \text{ mol} \end{array}$$

Aras, Gör. Dr. Kayhan BOLELLİ

Çözüm

0.0094 mol'ün 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

$$X = 1.3 \times 180.15 / 138.12 = 1.69 \text{ g} = \text{Teorik verim}$$

Pratikte elde edilmiş miktar = 1.6 g = **Pratik verim**

1.69 g ürün	%100
1.6 g ürün	% X

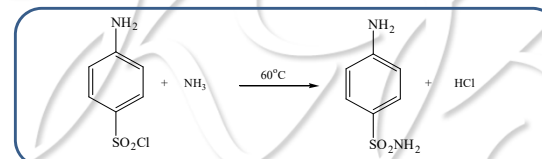
$$X = 1.6 \times 100 / 1.69 = \%94.6$$

Sonuç : Bu reaksiyonda %94.6 verimle aspirin sentezlenmiştir.

Aras, Gör. Dr. Kayhan BOLELLİ

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

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



<i>p</i> -Aminobenzensülfonil klorür	<i>p</i> -Aminobenzensülfonamid
M.A. = 191.69 g	M.A. = 172.21 g

Aras, Gör. Dr. Kayhan BOLELLİ

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.

Aras. Gör. Dr. Kayhan BOLELLİ