

# HİDROLİZ REAKSİYONLARI

Aras. Gör. Dr. Kevhan BOLELİ

## 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. Kevhan BOLELİ

## 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. Kevhan BOLELİ

## KARBOKSİLİK ASİT TÜREVLERİNİN HİDROLİZİ

$$\begin{array}{l} \text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH} \\ \text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{OR}' \\ \text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{R}' \\ \text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{OCOR}' \\ \text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{Cl} \end{array} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$$

Aras. Gör. Dr. Kevhan BOLELİ

## KARBOKSİLİK ASİT TÜREVLERİNİN HİDROLİZİ

- H<sup>+</sup> ortamında HİDROLİZ**

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}^- \\ \uparrow \\ \text{H}^+ \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{O}^+-\text{H} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \uparrow \\ \text{H}^+ \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{OH} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \uparrow \\ \text{H}^+ \end{array}$$

- OH<sup>-</sup> ortamında HİDROLİZ**

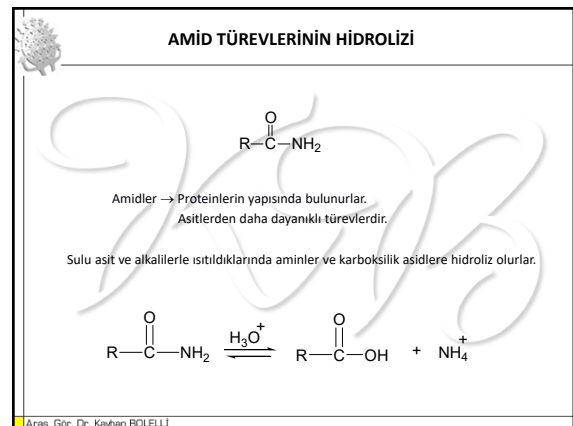
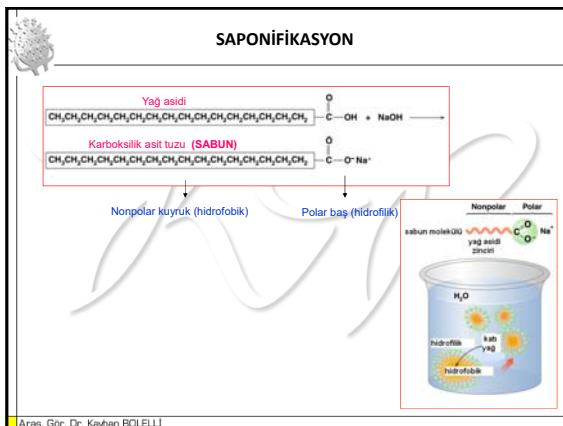
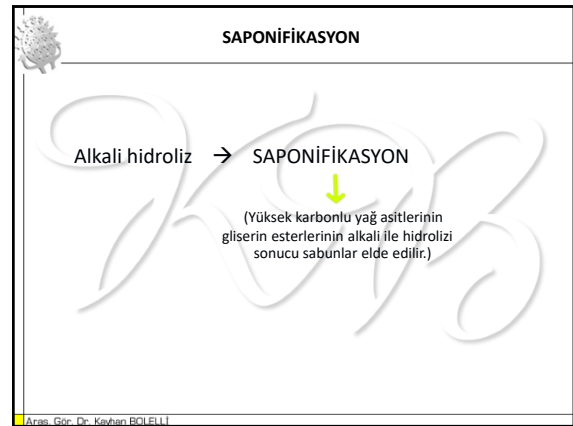
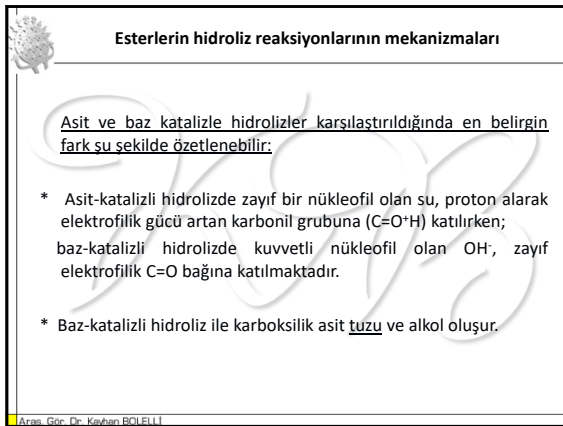
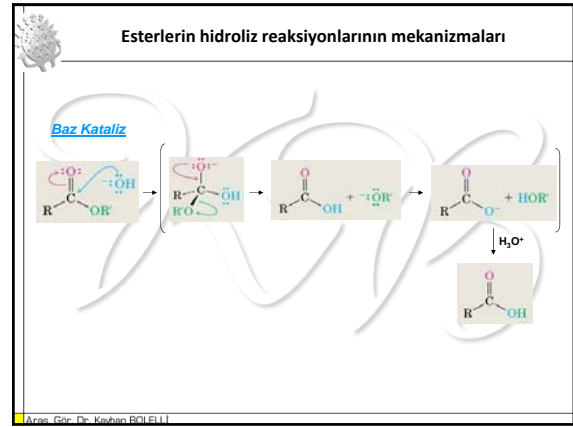
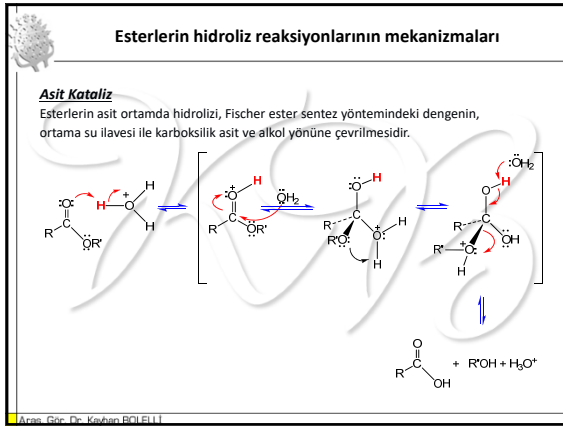
$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}^- \\ \uparrow \\ \text{OH}^- \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{O}^- \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \uparrow \\ \text{OH}^- \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{O}^- \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \uparrow \\ \text{OH} \end{array}$$

Aras. Gör. Dr. Kevhan BOLELİ

## ESTERLERİN HİDROLİZİ

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{OR}' \\ \text{Ester} \end{array} \xrightarrow[\text{veya H}_3\text{O}^+]{\text{H}_2\text{O, NaOH}} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \\ \text{Asit} \end{array} + \text{R}'\text{OH}$$

Aras. Gör. Dr. Kevhan BOLELİ



### 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.

Araç. Gör. Dr. Kevhan BOLELİ

### Amidlerin hidroliz reaksiyonlarının mekanizmaları

**ASİT KATALİZ**

Araç. Gör. Dr. Kevhan BOLELİ

### Amidlerin hidroliz reaksiyonlarının mekanizmaları

**BAZ KATALİZ**

Araç. Gör. Dr. Kevhan BOLELİ

### ASİT HALOJENÜRLERİN HİDROLİZİ

- Açıl halojenür ve asit anhidritleri aktif moleküller oldukları için **nötral 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 N<sub>2</sub> altında saklanmalı**, kullanılan solvanlar ve reaktifler **kuru olmalıdır.**

Araç. Gör. Dr. Kevhan BOLELİ

### ASİT HALOJENÜRLERİN HİDROLİZİ

$$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH} + \text{HCl}$$

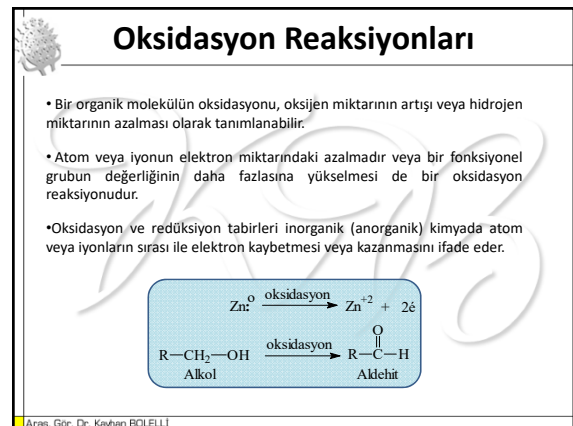
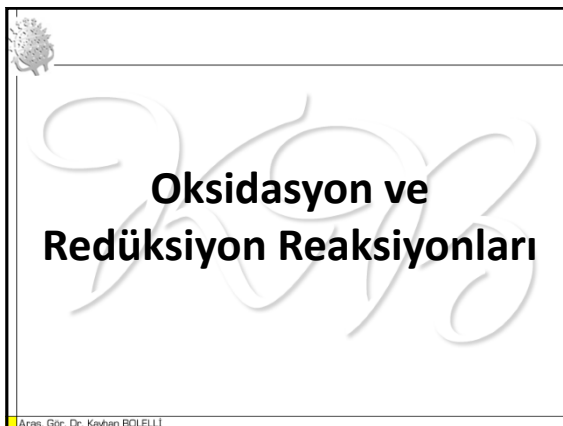
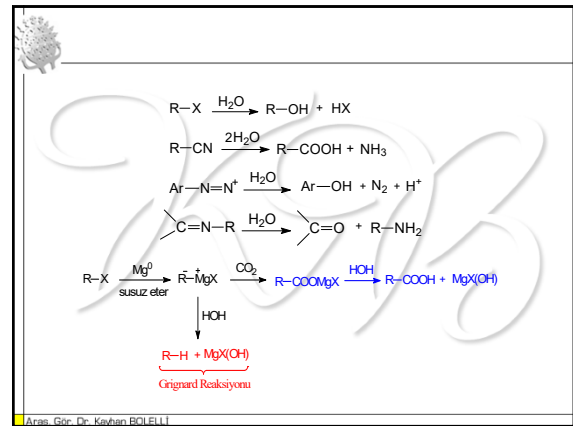
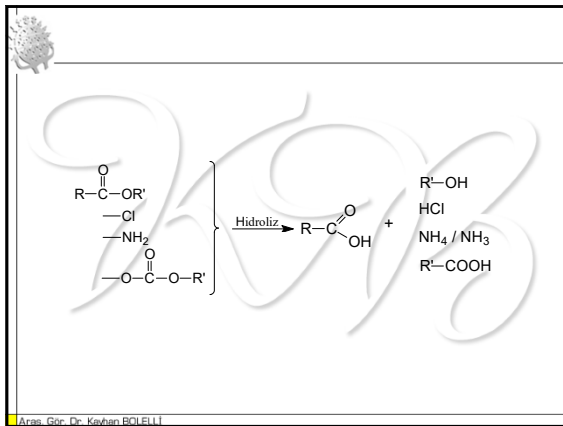
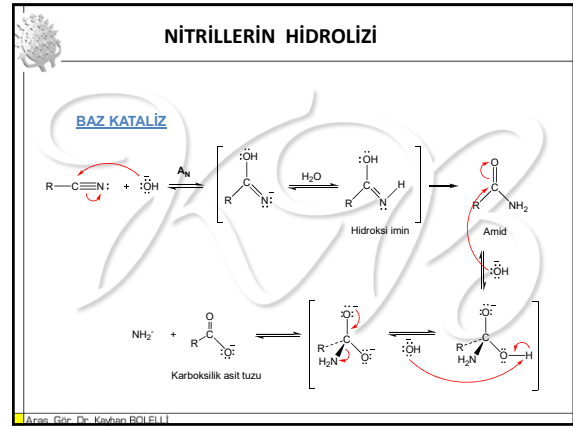
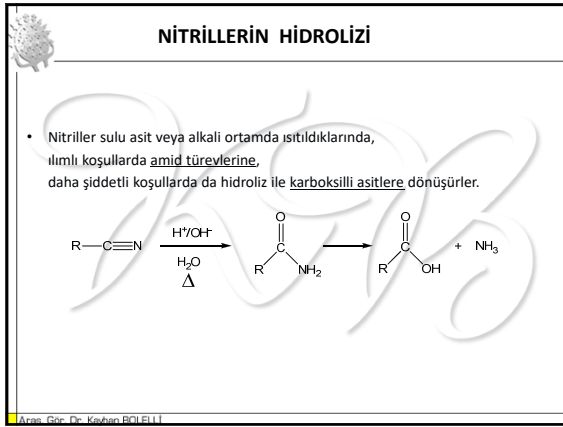
Uzaklaştırmak için **piridin/NaOH**

Araç. Gör. Dr. Kevhan BOLELİ

### ASİT HALOJENÜRLERİN HİDROLİZİ

Açıl klorürlerin hidroliz reaksiyonu nükleofilik açıl sübtitüsyonudur.

Araç. Gör. Dr. Kevhan BOLELİ



### Oksidasyon Derecesi

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

Tüm elementlerin oksidasyon derecesi sıfır olarak kabul edilir. Bir element n sayıda elektron kaybederse +n değer ile oksidasyona uğramış, kazanırsa -n değer ile indirgenmiş 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.

### 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.

$$R-CH_3 \xrightleftharpoons[(H)]{(O)} R-CH_2OH \xrightleftharpoons[(H)]{(O)} R-\overset{O}{\parallel}C-H \xrightleftharpoons[(H)]{(O)} R-\overset{O}{\parallel}C-OH$$

En düşük oksidasyon basamağı En yüksek oksidasyon basamağı

### Endüstride ve laboratuvarında uygulanan Oksidasyon Yöntemleri

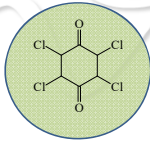
- Havada veya saf oksijen ile oksidasyon. (Bu reaksiyonlar biyolojik yolla, homojen veya heterojen katalizörlerle katalizlenerek gerçekleştirilir.)
- Yüksek sıcaklıkta katalitik dehidrojenasyon. (Vanadyum oksitler)
- Oksijen dışındaki bazı inorganik maddelerle oksidasyon. (Burada en çok kullanılan reaktifler: Sodyum dikromat + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (sülfokromik karışım), nötr, bazik veya asidik ortamda KMnO<sub>4</sub>, konsantre nitrik asit, hidrojen peroksit, ozon, bazı metalik oksit ve peroksitler, bazı oksijenli tuzlar.)
- Bazı organik maddelerle oksidasyon, peroksit ve perasitlerle oksidasyon.

### Oksidasyon Reaktifleri

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

### Dehidrojenasyon (-2H):

- Pt, Pd, S veya Se ile birlikte ısı
- Sübstitüe kinonlar (örn. kloranil)



### KMnO<sub>4</sub> ile Etilenik Çifte Bağ ve Aromatik Yan Zincir Oksidasyonu

KMnO<sub>4</sub>, seyreltik bazik ortamda ve soğukta (0-5°C), çifte bağı dihidrosilileyerek şekilde etkiler ve glikoller (1,2-dioller) meydana gelir.

$$C=C \xrightarrow{KMnO_4} \begin{array}{c} | \quad | \\ C-C \\ | \quad | \\ O \quad O \\ \diagdown \quad / \\ O \quad O \\ | \quad | \\ O^- \quad K^+ \end{array} \xrightarrow[H_2O]{seyreklik OH^-} \begin{array}{c} | \quad | \\ C-C \\ | \quad | \\ OH \quad OH \\ \text{Visinal diol} \\ \text{(glikol)} \end{array} + MnO_2$$

$$CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow{(KMnO_4, Na_2CO_3, 0^\circ C)} \begin{array}{c} CH_3-CH-CH_2 \\ | \quad | \\ OH \quad OH \\ \text{propilen glikol} \end{array}$$

### KMnO<sub>4</sub> ile Etilenk Çifte Bağ ve Aromatik Yan Zincir Oksidasyonu

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

(KMnO<sub>4</sub>, seyreltik NaOH, O°C) → cis-sikloheksan-1,2-diol

Aras. Gör. Dr. Kevhan BOLELLI

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

Aras. Gör. Dr. Kevhan BOLELLI

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

Aras. Gör. Dr. Kevhan BOLELLI

### MnO<sub>2</sub> ile Ilımlı Oksidasyon

- Allilik ve benzele alkollerin bir basamak oksitlenmesinde taze hazırlanmış MnO<sub>2</sub> kullanılır.
- MnO<sub>2</sub> → Mn<sup>++</sup> indirgenir ve daha ileri basamaklara oksitlenme olmaz.

Aras. Gör. Dr. Kevhan BOLELLI

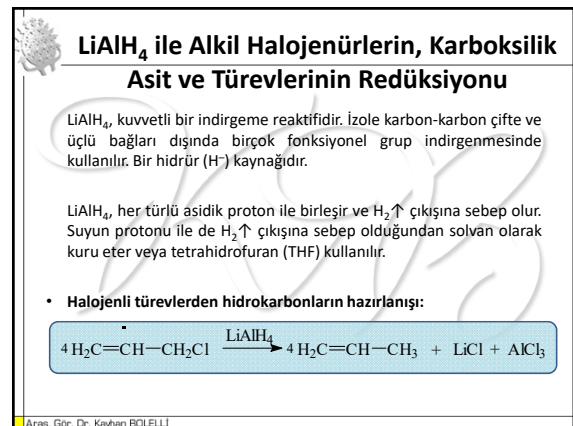
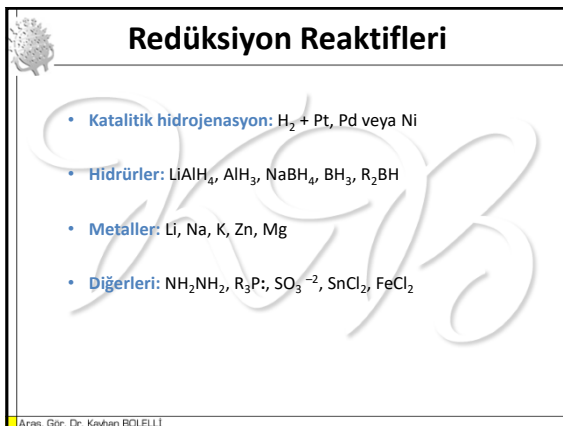
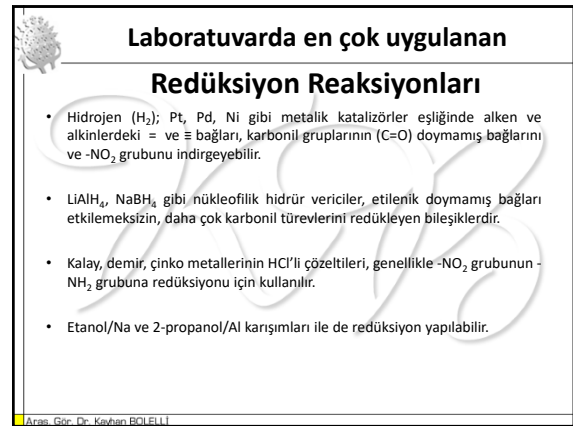
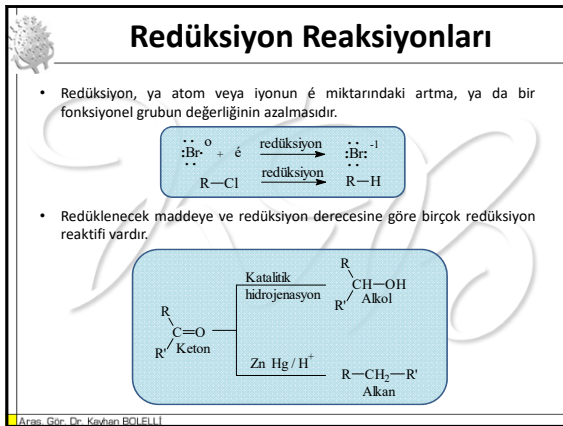
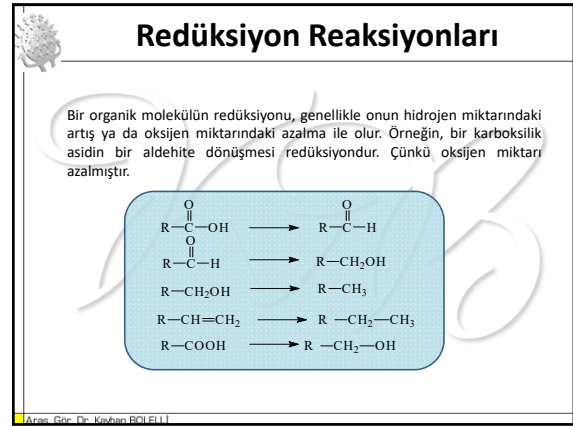
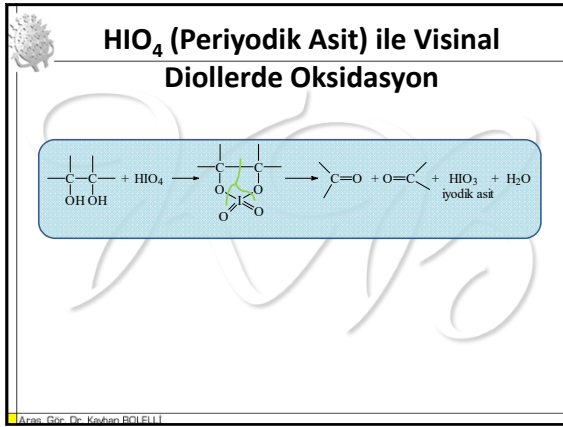
### Kromik Asit ile Sekonder Alkollerin Oksidasyonu (Aseton Eldesi)

- Kromik asit (H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>), CrO<sub>3</sub> veya Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>'in, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'e ilavesi ile elde edilmektedir. Cr +6'dan Cr +3'e indirgenirken, ilgili organik bileşik oksidasyona uğrar.

Aras. Gör. Dr. Kevhan BOLELLI

### O<sub>3</sub> ile etilenik bileşiklerin oksidasyonu (Ozonolizis)

Aras. Gör. Dr. Kevhan BOLELLI



### Amidler ve nitrillerden hareketle primer aminlerin hazırlanışı

$$\begin{array}{l} \text{R}-\text{C}\equiv\text{N} \xrightarrow{\text{LiAlH}_4} \text{R}-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \\ \text{R}-\text{CONH}_2 \xrightarrow{\text{LiAlH}_4} \text{R}-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \end{array}$$

- LiAlH<sub>4</sub>; R-CHO, R<sub>2</sub>C=O, R-COOH, RCOOR, RCOCl, RCH(O)CH<sub>3</sub> moleküllerini indirgeyerek alkolere dönüştürür.

$$\text{R}-\text{CHO} \xrightarrow{\text{LiAlH}_4} \text{R}-\text{CH}_2\text{OH}$$

Araş. Gör. Dr. Kevhan BOLELİ

### LiAlH<sub>4</sub>'ün Reaksiyon Mekanizması

Araş. Gör. Dr. Kevhan BOLELİ

### NaBH<sub>4</sub> ile Karbonil Türevlerinin Redüksiyonu

NaBH<sub>4</sub>, LiAlH<sub>4</sub>'den daha zayıf bir indirgeme reaktifidir. Büyük ölçüde aldehit ve ketonların redüksiyonunda kullanılır. NaBH<sub>4</sub> ile redüksiyon işlemi, sulu ortamda veya alkolde yürütülebilir.

$$\begin{array}{l} \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{NaBH}_4} \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3 \\ \text{R}-\text{CHO} \xrightarrow{\text{NaBH}_4} \text{R}-\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$$

3-hidroksi-1-büten

Araş. Gör. Dr. Kevhan BOLELİ

### 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.

$$\begin{array}{l} \text{CH}_2=\text{CH}_2 \xrightarrow[\text{Pt veya Pd}]{\text{H}_2} \text{CH}_3-\text{CH}_3 \\ \text{R}-\text{C}=\text{C}-\text{R} \xrightarrow[\text{Pd / CaCO}_3]{\text{H}_2} \begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{C}=\text{C} \\ | \\ \text{H} \end{array} \\ \text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{Cl} \xrightarrow[\text{Pd / BaSO}_4]{\text{H}_2} \text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{H} + \text{HCl} \text{ (Rosenmund Reaksiyonu)} \\ \text{CH}_3-\text{C}(\text{H})=\text{CH}_2-\text{Cl} \xrightarrow[\text{Pt}]{\text{H}_2} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3 + \text{HCl} \\ \text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{H} \xrightarrow[\text{NH}_3, 150^\circ\text{C}]{\text{H}_2 / \text{Ra-Ni}} \text{R}-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \end{array}$$

Araş. Gör. Dr. Kevhan BOLELİ

### Metal / Asit Sistemi Kullanılarak Yapılan Redüksiyon Örnekleri

- Zn, Fe, Sn / HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve SnCl<sub>2</sub>, FeSO<sub>4</sub> kullanılır. Metal asitle muamele edildiği zaman doğuş halinde hidrojen gazı meydana gelir.

$$\begin{array}{l} \text{Ar}-\text{NO}_2 \xrightarrow{\text{Zn / HCl}} \text{Ar}-\text{NH}_2 \\ \text{Ar}-\text{C}(=\text{O})-\text{R} \xrightarrow[\text{HCl, s.t.}]{\text{Zn-Hg}} \text{Ar}-\text{CH}_2-\text{R} \\ \text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{H} \xrightarrow[\text{der.HCl, s.t.}]{\text{Zn-Hg}} \text{R}-\text{CH}_3 \end{array}$$

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

$$\begin{array}{l} \text{I}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{I} \xrightarrow[\text{alkol}]{\text{Zn}} \text{CH}_2=\text{CH}_2 \end{array}$$

Araş. Gör. Dr. Kevhan BOLELİ

### Haloform Reaksiyonu

- Birçok keton bileşiğinin α-C atomunun halojenasyonu bazik ortamda total halojenasyon şeklinde gerçekleştirilebilir. Böylece metil ketonlar [CH<sub>3</sub>-CO-], α-C da üç halojen atomu içerir ve sonuçta trihalometil ketonlar oluşur.

$$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3 + \text{X}_2 \xrightarrow{\text{baz}} \text{R}-\text{COO}^- + \text{CHX}_3$$

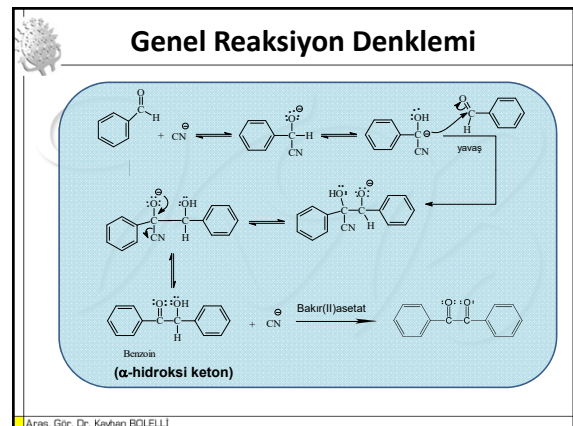
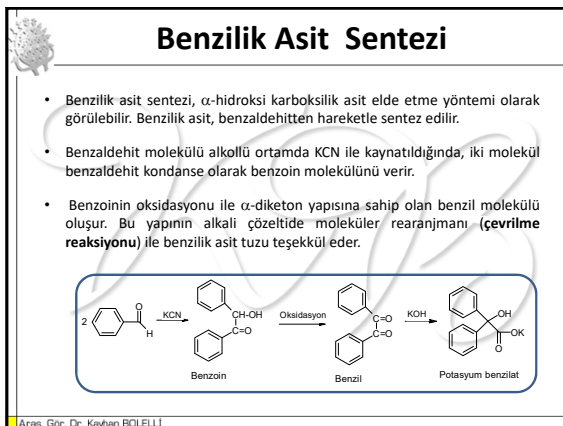
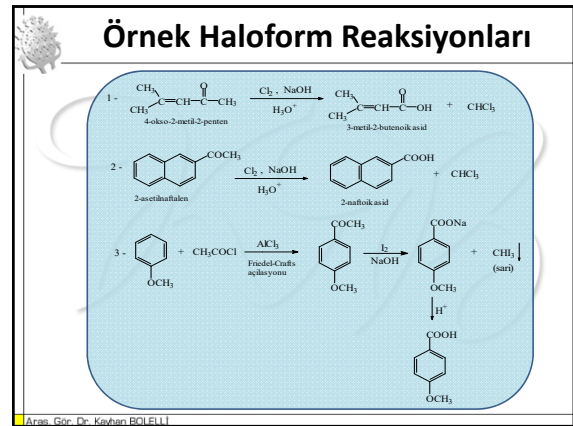
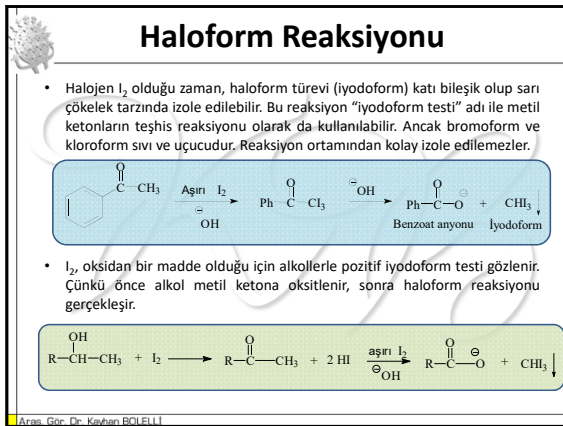
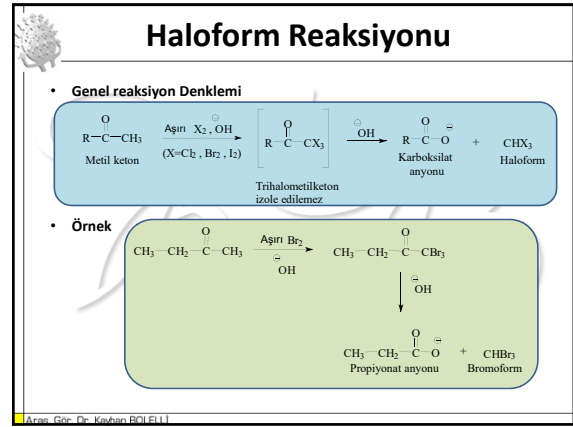
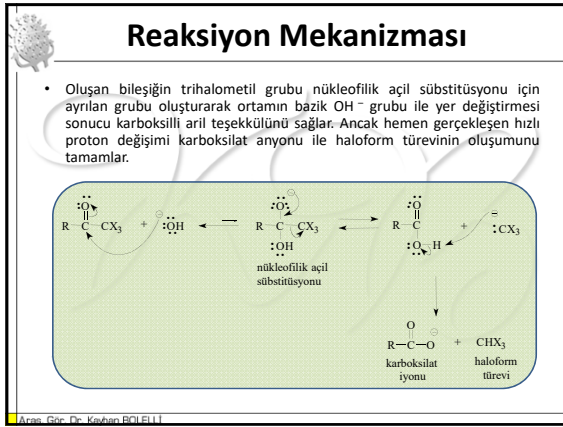
- Haloform reaksiyonu halojenin bazik ortamda verdiği hipohalojenür türevi üzerinden gerçekleşir.

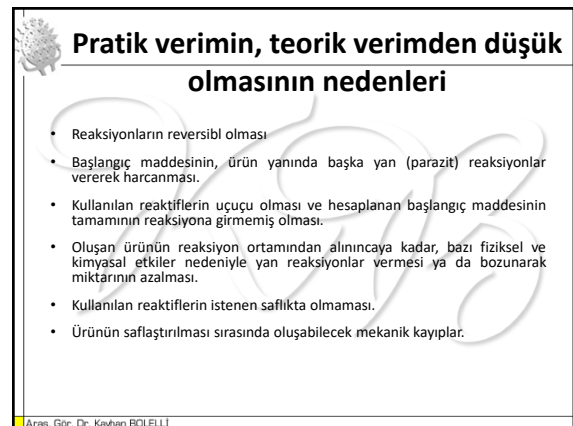
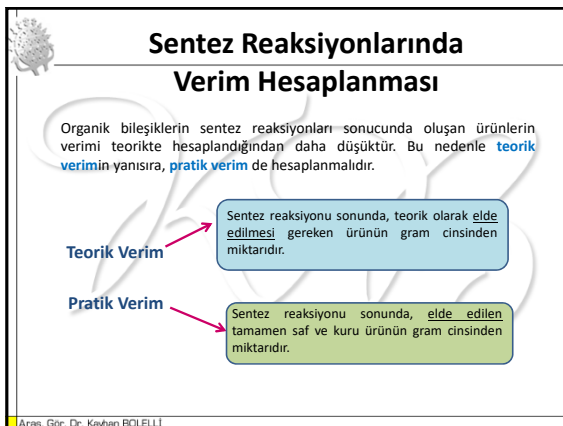
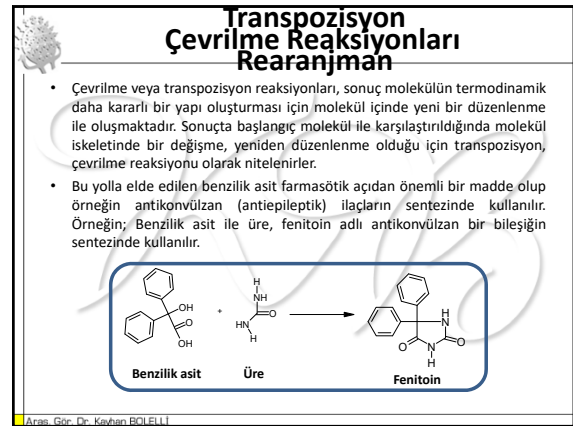
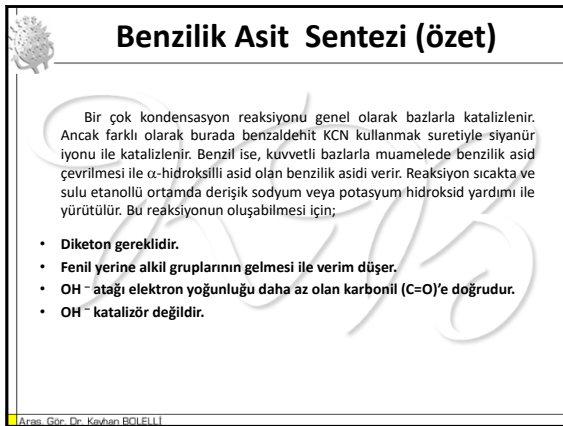
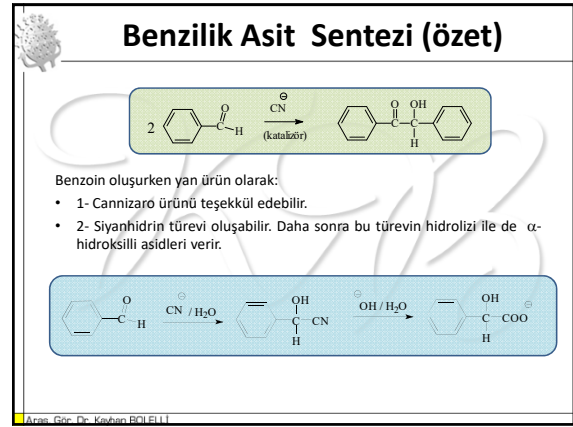
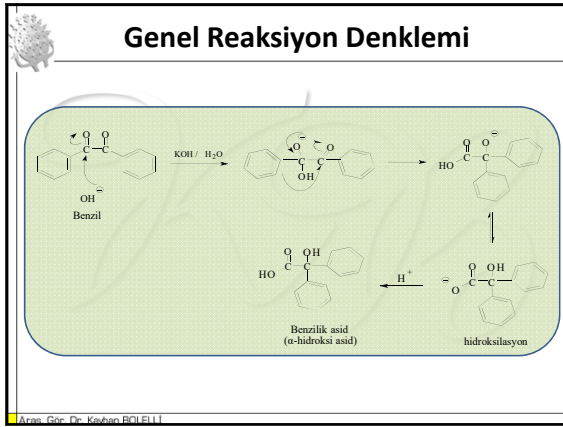
$$\begin{array}{l} \text{X}_2 + 2\text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}^+\text{OX}^- + \text{Na}^+\text{X}^- + \text{H}_2\text{O} \\ \text{Na}^+\text{OX}^- \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{HOX} + \text{NaOH} \end{array}$$

sodyum hipohalojenür  
hipohalojenik asit

Araş. Gör. Dr. Kevhan BOLELİ







## Verim Hesabı

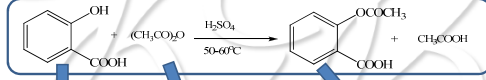
$$\% \text{ Verim} = \frac{\text{Pratik Verim}}{\text{Teorik Verim}} \times 100$$

- 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 gerekmektedir böylece hatalar önlenmiş olmaktadır.

Araş. Gör. Dr. Kevhan BOLELİ

## 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.



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

Araş. Gör. Dr. Kevhan BOLELİ

## 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

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

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

1.69 g ürün %100  
1.6 g ürün % X

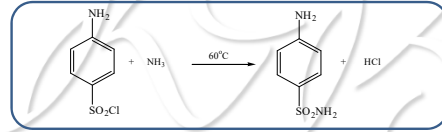
$$X = 1.6 \times 100 / 1.69 = \%94.6$$

**Sonuç : Bu reaksiyonda %94.6 verimle aspirin sentezlenmiştir.**

Araş. Gör. Dr. Kevhan BOLELİ

## 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

Araş. Gör. Dr. Kevhan BOLELİ

## Çözüm

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

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

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

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

Araş. Gör. Dr. Kevhan BOLELİ