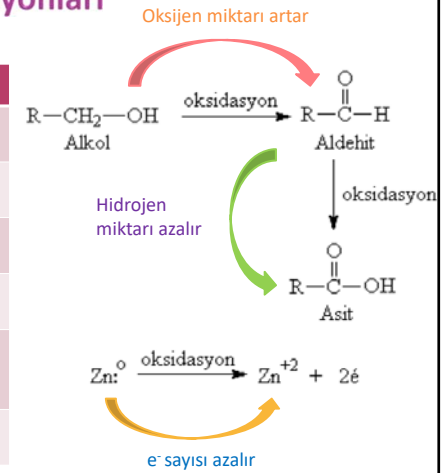


# Oksidasyon ve Redüksiyon Reaksiyonları

Dr.Ecz. Serap YILMAZ

## Oksidasyon Reaksiyonları

Oksidasyon
Oksijen miktarının artışı, hidrojen miktarının azalması
(=) bağ oluşumu (deshidrojenasyon)
Oksijen reaktifinin doymamış bağlara katımı
H yerine fonksiyonlu grubun gelmesi
Bir fonksiyonel grubun değerliğinin daha fazlasına yükselmesi
Atom veya iyonun elektron miktarındaki azalma



## 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 redüklenmiş** sayılır.

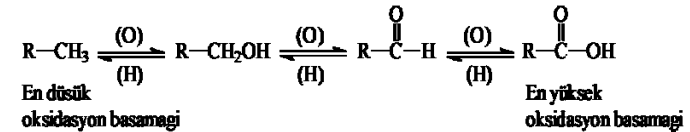
Organik moleküllerde de "C" atomlarının 4 bağı için her bir "H" -1 her bir "C" 0 her bir heteroatom +1 değerleri ele alınarak "C" atomlarının oksidasyon dereceleri hesaplanabilir.

## Oksidasyon ve Redüksiyon

Bir organik bileşik okside edildiği zaman, oksidasyon reaktifi redüksiyona uğrar.

Bir organik bileşik redüksiyona uğradığı zaman, redüksiyon reaktifi okside olur.

*Oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonu aynı anda yürür.*



## Endüstride ve laboratuvarında uygulanan Oksidasyon Yöntemleri

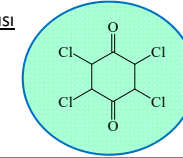
- ▶ Havada veya saf oksijen ile oksidasyon. (Bu reaksiyonlar biyolojik yolla, homojen veya heterojen katalizörlerle katalizlenerek gerçekleştirilir.)
- ▶ Yüksek sıcaklıkta katalitik dehidrojenasyon
- ▶ Oksijen dışındaki bazı inorganik maddelerle oksidasyon. (Burada en çok kullanılan reaktifler:  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$  (sülfokromik karışım), nötr, bazik veya asidik ortamda  $\text{KMnO}_4$ , konsantre nitrik asit, hidrojen peroksit, ozon, bazı metalik oksit ve peroksitler, bazı oksijenli tuzlar.)
- ▶ Bazı organik maddelerle oksidasyon, peroksit ve perasitlerle oksidasyon

## Oksidasyon reaktifleri

$\text{O}_2$	$\text{HNO}_3$	$\text{SO}_3$	$\text{Cl}_2$	$\text{Ag}_2\text{O}$	$\text{MnO}_2$
$\text{O}_3$	$\text{RO-NO}$	$(\text{CH}_3)_2\text{S}^+-\text{O}^-$	$\text{Br}_2$	$\text{HgO}$	$\text{MnO}_4^-$
$\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{O-N}_2$	$\text{SeO}_2$	$\text{I}_2$	$\text{Hg}(\text{OAc})_2$	$\text{CrO}_3$
$\text{t-BuO-OH}$	$\text{H}_2\text{NCl}$		NBS	$\text{Pb}(\text{OAc})_4$	$\text{CrO}_2\text{Cl}_2$
$\text{R-COO-OH}$	$\text{H}_3\text{N}^+-\text{OSO}_3^-$		$\text{t-BuOCl}$	$\text{FeCl}_3$	$\text{OsO}_4$
	$\text{R}_3\text{N}^+-\text{O}^-$			$\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$	$\text{IO}_4^-$

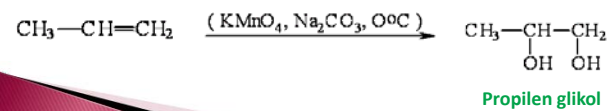
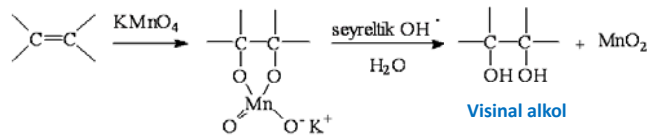
**Dehidrojenasyon (-2H):** Pt, Pd, S veya Se ile birlikte ısı

Süstitüe kinonlar (Örn. Kloranil)



## $\text{KMnO}_4$ ile Etilenik Çifte Bağ ve Aromatik Yan Zincir Oksidasyonu

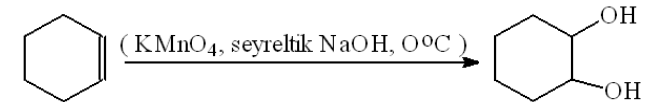
$\text{KMnO}_4$ , seyreltik **bazik ortamda ve soğukta** ( $0-5^\circ\text{C}$ ), çifte bağı dihidroksilleyecek şekilde etkir ve **glükoller (1,2-dioller)** meydana gelir.



## $\text{KMnO}_4$ ile Etilenik Çifte Bağ ve Aromatik Yan Zincir Oksidasyonu

Bu reaksiyonu, stereokimya bakımından **cis-katılma** şeklinde meydana gelir.

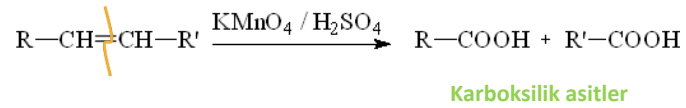
**Örneğin;** sikloheksenden cis-sikloheksan-1,2-diol oluşur.



**cis-sikloheksan-1,2-diol**

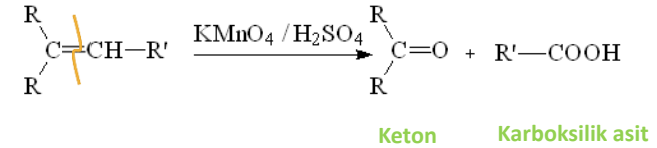
### KMnO<sub>4</sub> ile Etilenik Çifte Bağ ve Aromatik Yan Zincir Oksidasyonu

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



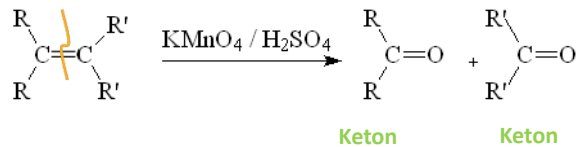
### KMnO<sub>4</sub> ile Etilenik Çifte Bağ ve Aromatik Yan Zincir Oksidasyonu

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



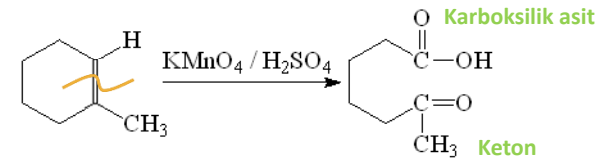
### KMnO<sub>4</sub> ile Etilenik Çifte Bağ ve Aromatik Yan Zincir Oksidasyonu

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



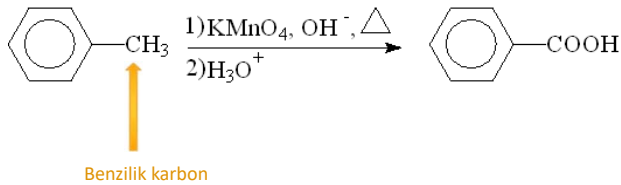
### KMnO<sub>4</sub> ile Etilenik Çifte Bağ ve Aromatik Yan Zincir Oksidasyonu

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



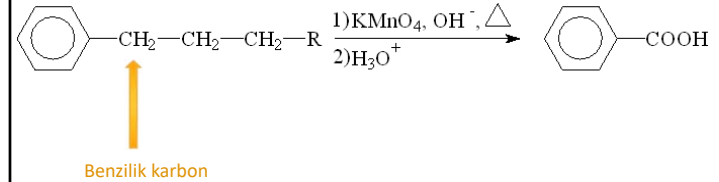
### KMnO<sub>4</sub> ile Etilenik Çifte Bağ ve Aromatik Yan Zincir Oksidasyonu

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



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

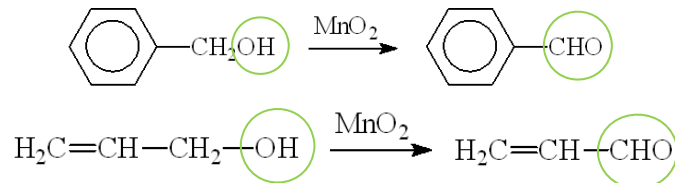
Yan zincir oksidasyonunda oksidasyon, **benzilik karbonda** gerçekleşir. Birden çok "C" içeren alkil grupları da olsa, her zaman **benzoik aside** parçalanır.



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

Allilik ve benzilik 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.

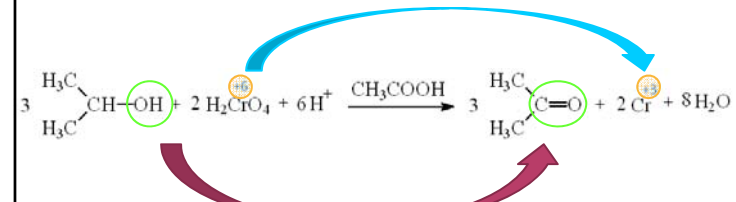


Alkol bir basamak oksitlenir

### 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.

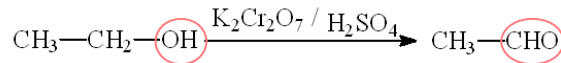
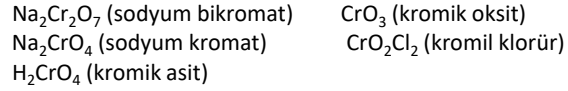
Cr +6'dan Cr +3'e indirgenirken, ilgili organik bileşik oksidasyona uğrar.



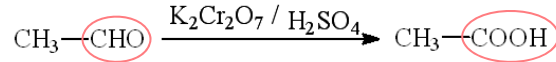
Alkol grubu ketona yükseltgenir

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

Cr (VI) içeren diğer oksidasyon reaktifleri

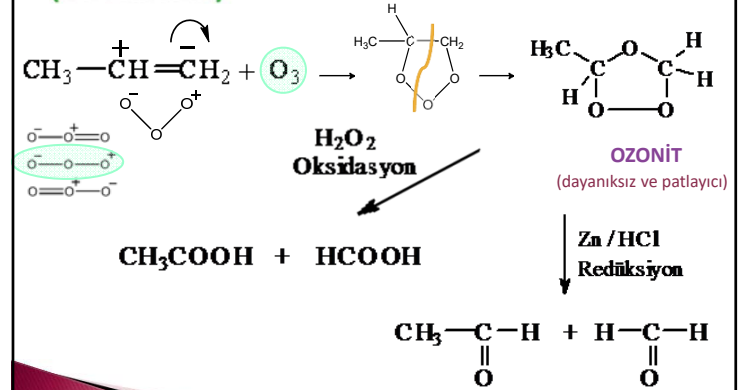


Alkol grubu aldehite yükseltgenir

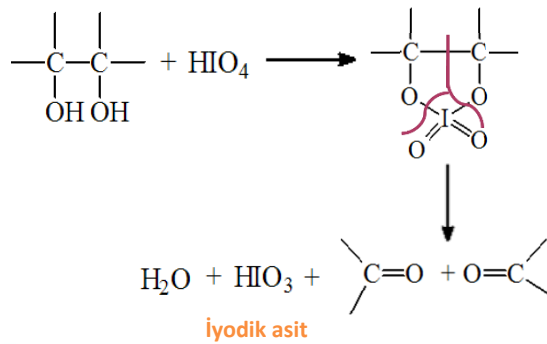


Aldehit grubu karboksilik aside yükseltgenir

## $\text{O}_3$ ile etilenik bileşiklerin oksidasyonu (Ozonolizis)

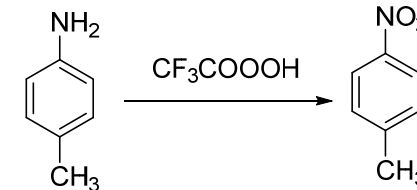


## $\text{HIO}_4$ (Periyodik Asit) ile Visinal Diollerde Oksidasyon

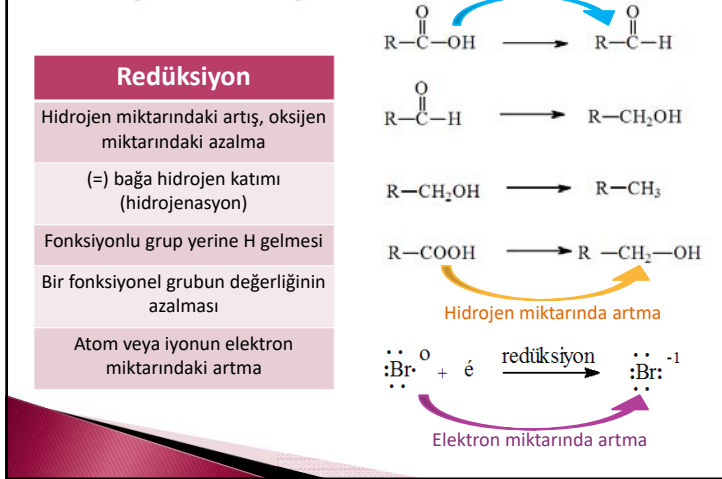


## Amin Grubunun Oksidasyonu

$\text{KMnO}_4$   
Peroksisitler

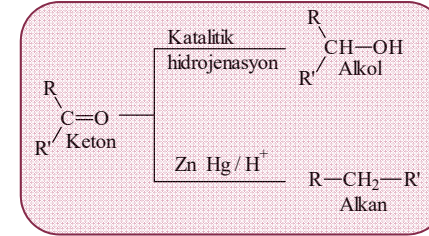


## Redüksiyon Reaksiyonları



## Redüksiyon Reaktifleri

Redüklenecek maddeye ve redüksiyon derecesine göre birçok redüksiyon reaktifi vardır.



**Katalitik hidrojenasyon:**  $\text{H}_2 + \text{Pt, Pd}$  veya  $\text{Ni}$

**Hidrürler:**  $\text{LiAlH}_4, \text{AlH}_3, \text{NaBH}_4, \text{BH}_3, \text{R}_2\text{BH}$

**Metaller:**  $\text{Li, Na, K, Zn, Mg}$

**Diğerleri:**  $\text{NH}_2\text{NH}_2, \text{R}_3\text{P:}, \text{SO}_3^{-2}, \text{SnCl}_2, \text{FeCl}_2$

## Laboratuvarda en çok uygulanan Redüksiyon Reaksiyonları

- ▶ Hidrojen ( $\text{H}_2$ );  $\text{Pt, Pd, Ni}$  gibi metalik katalizörler eşliğinde alken ve alkinlerdeki (=) ve ( $\equiv$ ) bağları, karbonil gruplarının ( $\text{C}=\text{O}$ ) doymamış bağlarını ve  $-\text{NO}_2$  grubunu indirgeyebilir.
- ▶  $\text{LiAlH}_4, \text{NaBH}_4$  gibi nükleofilik hidrür vericiler, etilenik doymamış bağları etkilemeksizin, daha çok karbonil türevlerini redükleyen bileşiklerdir.
- ▶ Kalay, demir, çinko metallerinin  $\text{HCl}$ 'li çözeltileri, genellikle  $-\text{NO}_2$  grubunun  $-\text{NH}_2$  grubuna redüksiyonu için kullanılır.
- ▶ Etanol/ $\text{Na}$  ve 2-propanol/ $\text{Al}$  karışımları ile de redüksiyon yapılabilir.

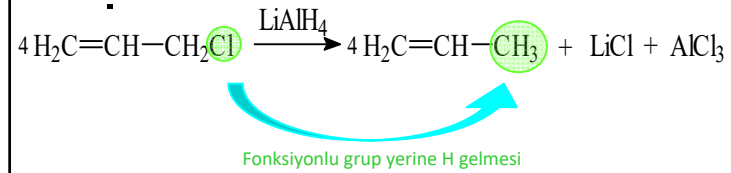
## $\text{LiAlH}_4$ ile Alkil Halojenürlerin, Karboksilik Asit ve Türevlerinin Redüksiyonu

$\text{LiAlH}_4$ , kuvvetli bir indirgeme reaktifidir. İzole karbon-karbon çifte ve üçlü bağları dışında birçok fonksiyonel grup indirgenmesinde kullanılır. Bir hidrür ( $\text{H}^-$ ) kaynağıdır.

$\text{LiAlH}_4$ , her türlü asidik proton ile birleşir ve  $\text{H}_2 \uparrow$  çıkışına sebep olur. Suyun protonu ile de  $\text{H}_2 \uparrow$  çıkışına sebep olduğundan solvan olarak kuru eter veya tetrahidrofuran (THF) kullanılır.

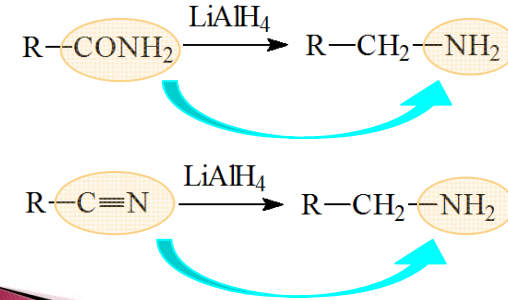
## LiAlH<sub>4</sub> ile Alkil Halojenürlerin, Karboksilik asit ve Türevlerinin Redüksiyonu

Halojenli Türevlerden Hidrokarbonların Hazırlanışı:



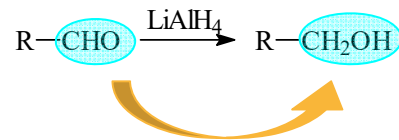
## LiAlH<sub>4</sub> ile Alkil Halojenürlerin, Karboksilik asit ve Türevlerinin Redüksiyonu

Amidler ve Nitrillerden Hareketle Primer Aminlerin Hazırlanışı:

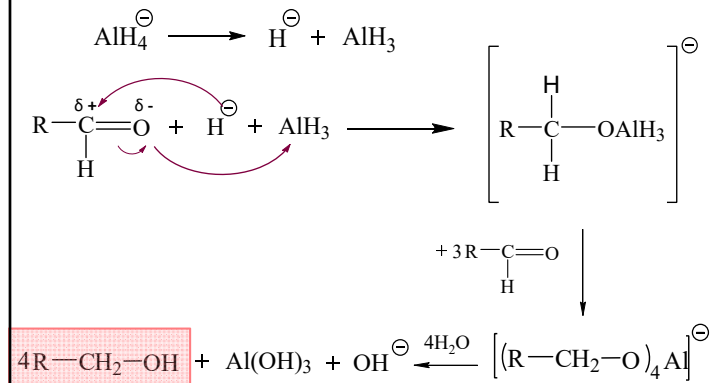


## LiAlH<sub>4</sub> ile Alkil Halojenürlerin, Karboksilik asit ve Türevlerinin Redüksiyonu

LiAlH<sub>4</sub>; R-CHO, R<sub>2</sub>C=O, R-COOH, RCOOR, RCOCl, moleküllerini indirgeyerek alkollere dönüştürür.



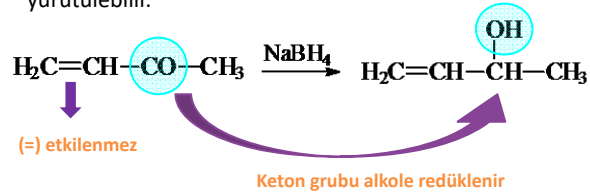
## LiAlH<sub>4</sub>'ün Reaksiyon Mekanizması





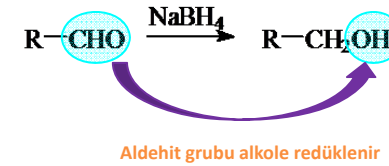
## NaBH<sub>4</sub> ile Karbonil Türevlerinin Redüksiyonu

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.



## 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.

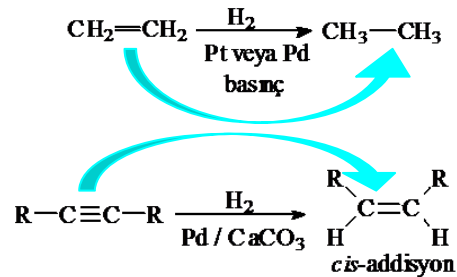


## Katalitik Redüksiyon (Hidrojenolizis)

Etilenik ve asetilenik doymamış yapıların veya karbon ve heteroatom arasındaki bağın, hidrojen ve bir metal katalizör yardımıyla açılmasına "**hidrojenolizis**" denir.

Bu metaller;

Platin (Pt),  
Rutenyum (Ru),  
Palladyum (Pd)  
Nikel (Ni)

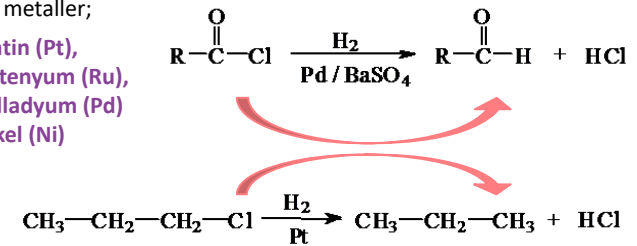


## Katalitik Redüksiyon (Hidrojenolizis)

Etilenik ve asetilenik doymamış yapıların veya karbon ve heteroatom arasındaki bağın, hidrojen ve bir metal katalizör yardımıyla açılmasına "**hidrojenolizis**" denir.

Bu metaller;

Platin (Pt),  
Rutenyum (Ru),  
Palladyum (Pd)  
Nikel (Ni)



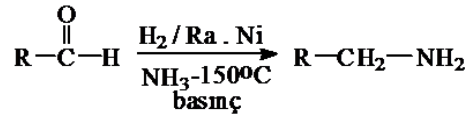


### Katalitik Redüksiyon (Hidrojenolizis)

Etilenik ve asetlenik doymamış yapıların veya karbon ve heteroatom arasındaki bağın, hidrojen ve bir metal katalizör yardımıyla açılmasına "hidrojenolizis" denir.

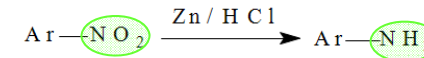
Bu metallere;

Platin (Pt),  
Rutenyum (Ru),  
Palladyum (Pd)  
Nikel (Ni)



### Metal / Asit Sistemi Kullanılarak Yapılan Redüksiyonlar

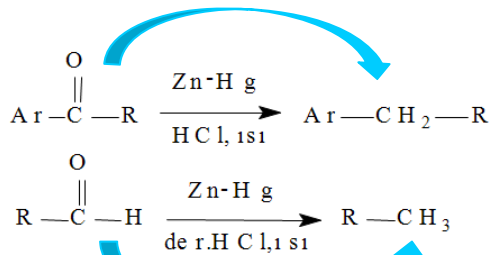
Zn, Fe, Sn / HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve SnCl<sub>2</sub>, FeSO<sub>4</sub> kullanılır.  
Metal asitle muamele edildiği zaman hidrojen gazı meydana gelir.



Nitronun amine redüksiyonu

### Metal / Asit Sistemi Kullanılarak Yapılan Redüksiyonlar

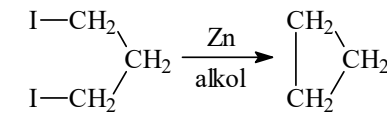
Zn, Fe, Sn / HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve SnCl<sub>2</sub>, FeSO<sub>4</sub> kullanılır.  
Metal asitle muamele edildiği zaman hidrojen gazı meydana gelir.



### Metal / Asit Sistemi Kullanılarak Yapılan Redüksiyonlar

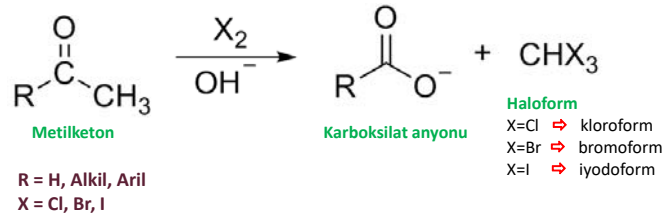
Zn, Fe, Sn / HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve SnCl<sub>2</sub>, FeSO<sub>4</sub> kullanılır.  
Metal asitle muamele edildiği zaman hidrojen gazı meydana gelir.

Zn, sulu ve alkollü ortamda da redüksiyon işlemi yapar.



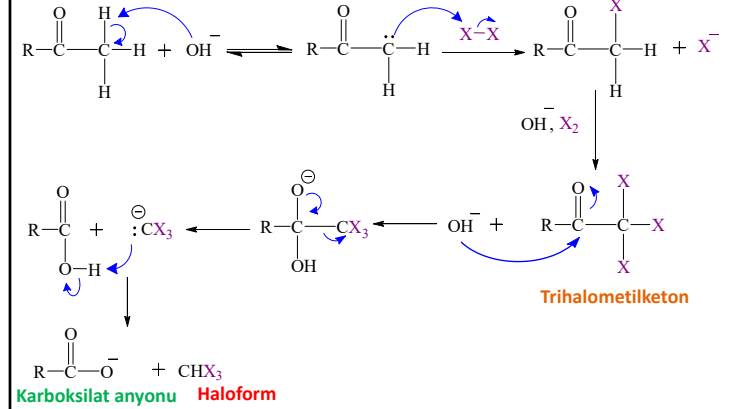
## Haloform Reaksiyonu

Metilketonların güçlü bazik ortamda halojenlerle etkileşmesi sonucunda **karboksilat anyonu** ve **haloform** bileşiğinin ortaya çıktığı reaksiyonlara **haloform reaksiyonu** denir.



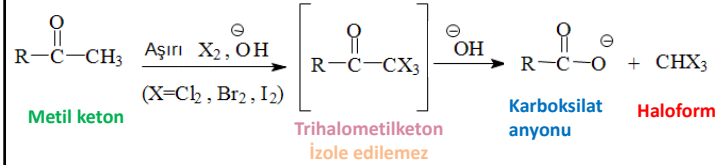
## Reaksiyon Mekanizması

Halojenin elektron çekici özelliği nedeniyle asidite artar, böylece H<sup>+</sup> daha kolay ayrılır.

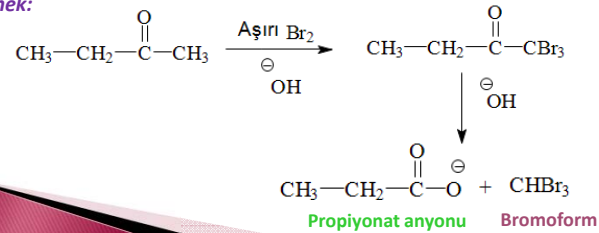


## Haloform Reaksiyonu

Genel reaksiyon Denklemi

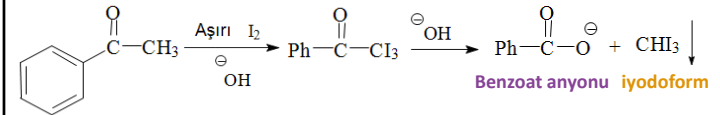


Örnek:



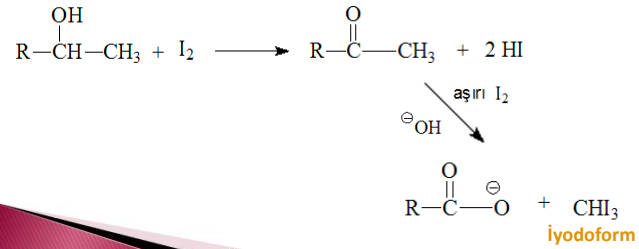
## Haloform Reaksiyonu

Halojen I<sub>2</sub> 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.

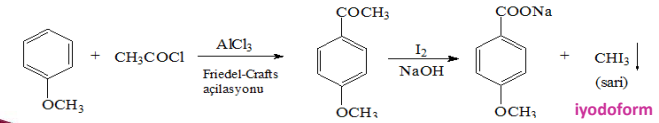
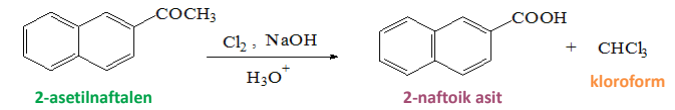
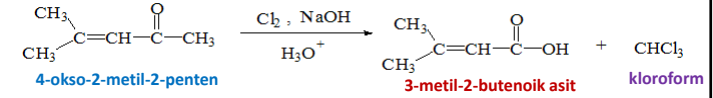


## Haloform Reaksiyonu

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

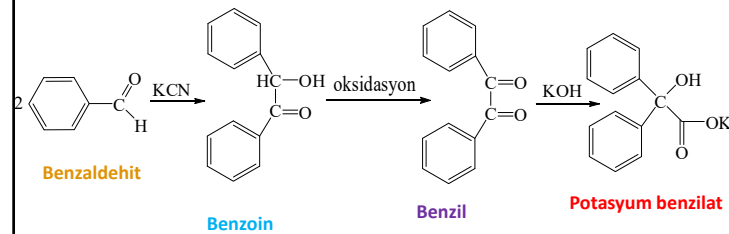


## Örnek Reaksiyonlar (Haloform R.)

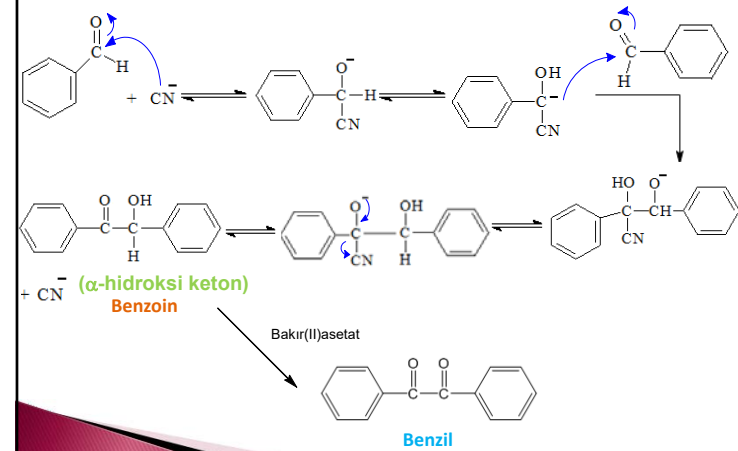


## Benzilik Asit Sentezi

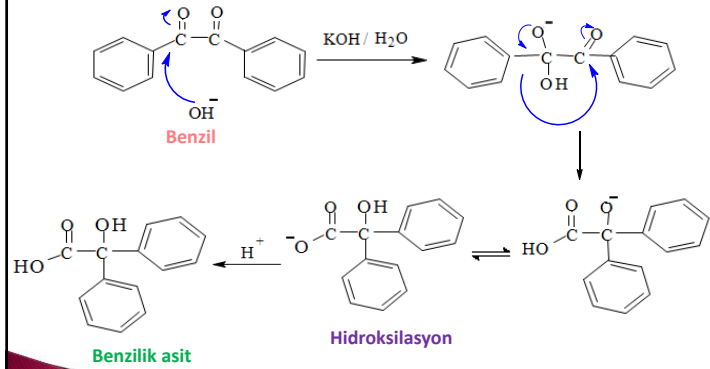
Benzilik asit sentezi,  $\alpha$ -hidroksi karboksilik asit elde etme yöntemi olarak görülebilir.



## Reaksiyon Mekanizması



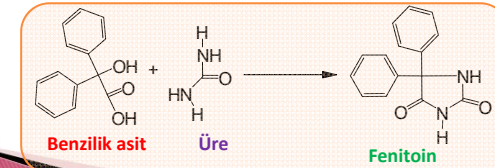
## Reaksiyon Mekanizması



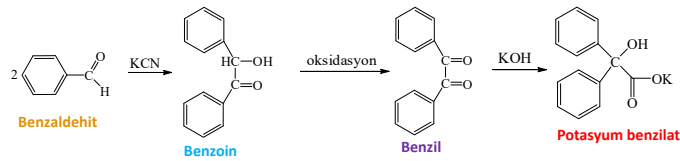
## Çevrilme Reaksiyonları

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 benzilic asit farmasötik açıdan önemli bir madde olup örneğin antikonvülzan (antiepileptik) ilaçların sentezinde kullanılır. Örneğin; Benzilic asit ile üre, fenitoin adlı antikonvülzan bir bileşiğin sentezinde kullanılır.

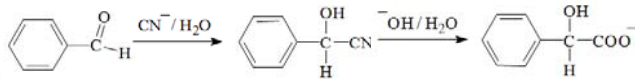


## Benzilic Asit Sentezi (özet)



Benzoin oluşurken yan ürün olarak:

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



## 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.

## Pratik verimin, teorik verimden düşük olmasının nedenleri

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

## 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.

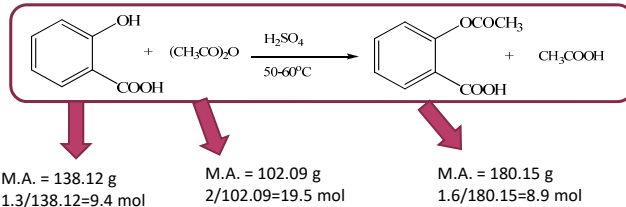
Reaksiyona tümü ile girerek tamamen harcanan (tükenen) madde

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.

## 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.



## Çözüm

9.4 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  
1.3 g salisilik asitten

180.15 g Aspirin elde edilir  
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**

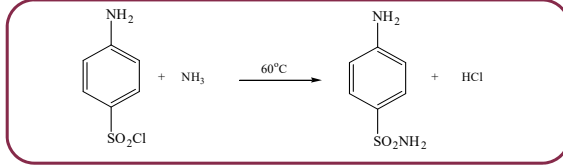
1.69 g ürün %100  
1.6 g ürün % X

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

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

**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.



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

$$191.6/191.69 = 0.9995 \text{ mol}$$

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

$$135.7/172.21 = 0.7880 \text{ mol}$$

**Çözüm**

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

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

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

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

**Laboratuvarda  
Görüşmek  
Üzere ...**