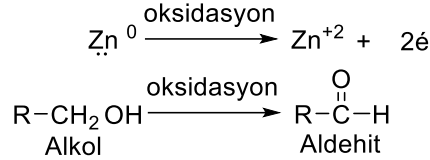


1.1.1. Oksidasyon ve Redüksiyon Reaksiyonları

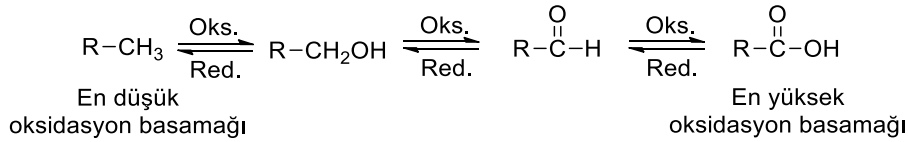
1.1.1.1. Oksidasyon Reaksiyonları

Bir organik molekülün oksidasyonu, oksijen miktarının artışı veya hidrojen miktarının azalması olarak tanımlanabilir. Başka bir deyişle oksidasyon, atom veya iyonun elektron miktarındaki azalmadır veya bir fonksiyonel grubun değerliğinin daha fazlasına yükselmesi de bir oksidasyon reaksiyonudur (fonksiyonel grubun değeri, karbona bağlı olan hidrojenlerin süstitüsüonu ile bulunur). Oksidasyon olayının tersi redüksiyon olarak bilinir.



Oksidasyon ve redüksiyon tabirleri inorganik (anorganik) kimyada atom veya iyonların sırası ile elektron kaybetmesi veya kazanmasını ifade eder. Tüm elementlerin oksidasyon derecesi sıfır olarak kabul edilir. Bir element n sayıda elektron kaybederse +n değeri ile oksidasyona uğramış, kazanırsa -n değeri ile redüklenmiş sayılır. Organik moleküllerde de "C" atomlarının 4 bağı için her bir "H" -1 her bir "C" 0 her bir heteroatom +1 değeri ele alınarak "C" atomlarının oksidasyon dereceleri hesaplanabilir.

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



Tablo. 1. Organik bileşiklerde "C" atomunun oksidasyon dereceleri

Oksidasyon basamağı	Primer	Sekonder	Tersiyer	Kuaterner
-4	CH ₄			
-3		RCH ₃		
-2	CH ₃ 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	HCOO H		R ₂ CO	
+3		RCOOH		
+4	CO ₂			

Endüstride ve laboratuvarlarda uygulanan oksidasyon yöntemleri aşağıdaki gibi özetlenebilir:

• Havada veya saf oksijen ile oksidasyon. (Bu reaksiyonlar biyolojik yolla, homojen veya heterojen katalizörler varlığında gerçekleşebilirler)

• Yüksek sıcaklıkta katalitik deshidrojenasyon.

Oksijen dışındaki bazı inorganik maddelerle oksidasyon. (Burada en çok kullanılan reaktifler: Sodyum dikromat + H₂SO₄ (sülfokromik karışım), nötr, bazik veya asidik ortamda KMnO₄, konsantre nitrik asit, hidrojen peroksit, ozon, bazı metalik oksit ve peroksitler, bazı oksijenli tuzlar)

• Peroksit ve perasit gibi bazı organik maddelerle oksidasyon.

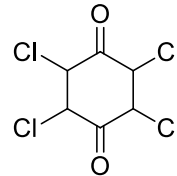
Bütün bu yöntemlerde kullanılan belli başlı reaktifler şu şekilde verilebilir:

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
<i>t</i> -Bu-O-OH	H ₂ NCl		NBS	Pb(OAc) ₄	CrO ₂ Cl ₂
R-CO-O-OH	H ₃ N ⁺ -OSO ₃ ⁻		<i>t</i> -Bu-O-Cl	FeCl ₃	OsO ₄
	R ₃ N ⁺ -O ⁻			Fe(CN) ₆ ⁻³	IO ₄ ⁻

Deshidrojenasyon (-2H): Pt, Pd, S, Se ve ısı

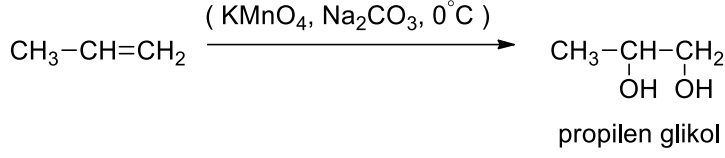
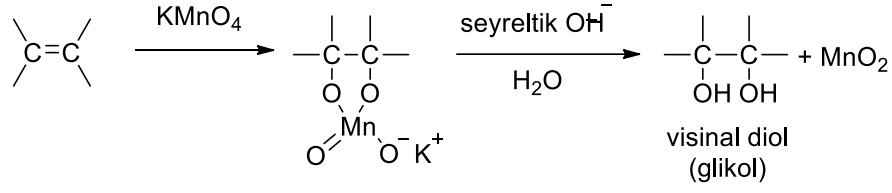
Süstitüe kinonlar (Örn. *p*-Kloranil)



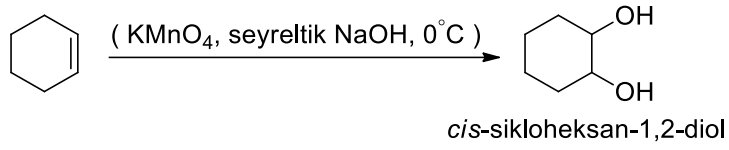
Oksidasyon reaksiyonları çok sayıda ve türdedir. Burada birkaç örnek verilecektir.

KMnO₄ ile Etilenik Çifte Bağ ve Aromatik Yan Zincir Oksidasyonu

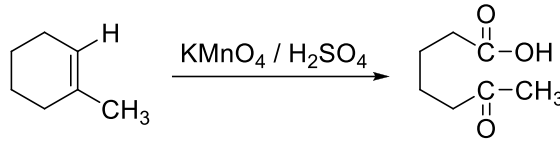
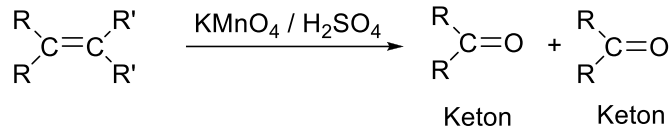
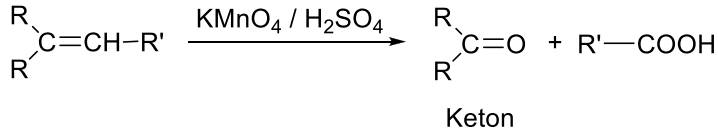
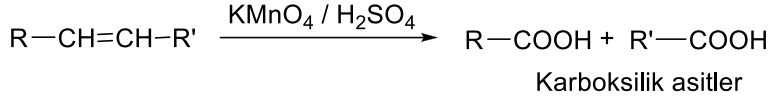
KMnO₄, seyreltik bazik ortamda ve soğukta (0-5°C), çifte bağı dihidroksilleyecek şekilde etkir ve glikoller (1,2-dioller) meydana gelir.



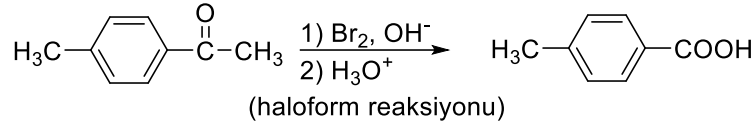
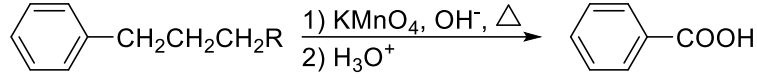
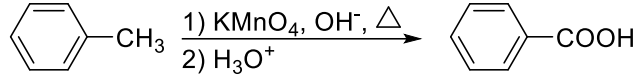
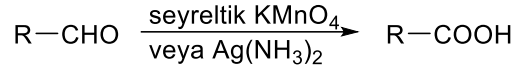
Yukarıdaki dihidroksilleme reaksiyonu, stereokimya bakımından *cis*-katılma şeklinde meydana gelir. Örneğin; sikloheksenden *cis*-sikloheksan-1,2-diol oluşur.



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



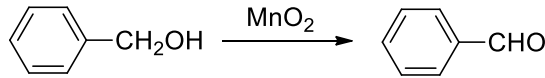
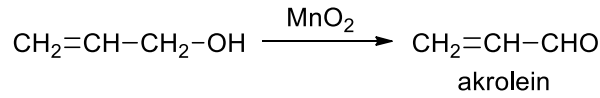
Yan zincir oksidasyonunda oksidasyon, benzik karbonunda gerçekleşir. Birden çok karbon içeren alkil grupları da olsa her zaman benzoik aside parçalanır.



MnO₂ ile Ilımlı Oksidasyon

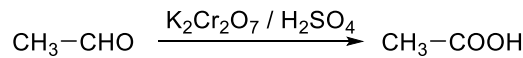
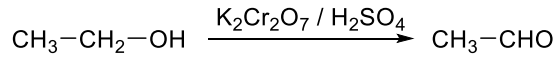
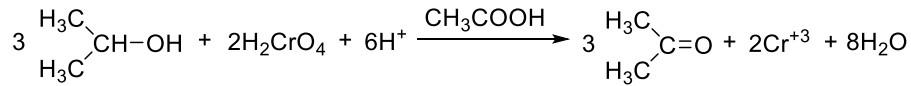
Allilik ve benzilik alkollerin bir basamak oksitlenmesinde taze hazırlanmış MnO₂ kullanılır.

MnO₂ → Mn⁺⁺'e indirgenir ve daha ileri basamaklara oksitlenme olmaz.



Kromik Asit ile Sekonder Alkollerin Oksidasyonu (Aseton Eldesi)

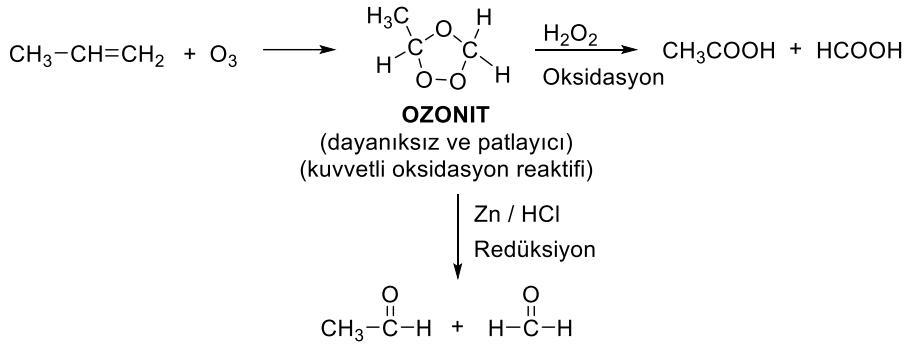
Kromik asit (H₂CrO₄), CrO₃ veya Na₂Cr₂O₇'ın, H₂SO₄'e ilavesi ile elde edilmektedir. Cr⁺⁶, Cr⁺³ oksidasyon basamağına indirgenirken ilgili organik bileşik oksidasyona uğrar.



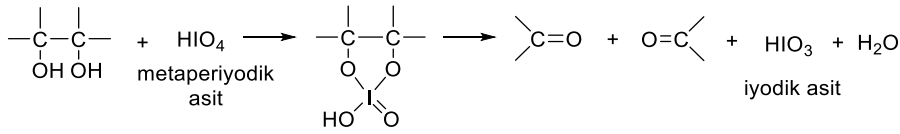
Cr (VI) içeren diğer oksidasyon reaktifleri

Na₂Cr₂O₇ (sodyum bikromat), Na₂CrO₄ (sodyum kromat), H₂CrO₄ (kromik asit), CrO₃ (kromik oksit), CrO₂Cl₂ (kromil klorür)

O₃ ile Etilenik Bileşiklerin Oksidasyonu (Ozonoliz)

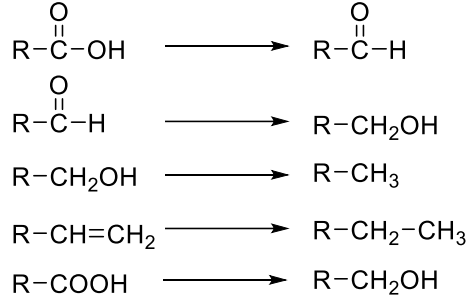


HIO₄ (Metaperiyodik Asit) ile Visinal Diollerde Oksidasyon

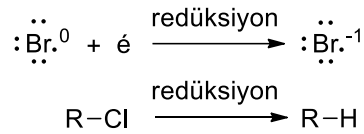


1.1.1.2. Redüksiyon Reaksiyonları

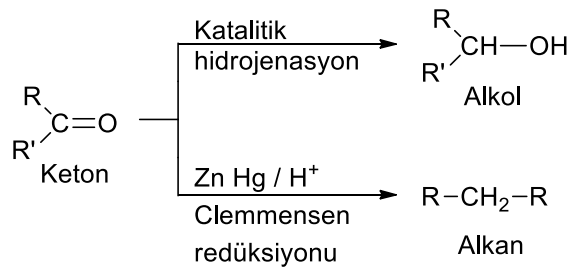
Bir organik molekülün redüksiyonu, genellikle onun hidrojen miktarındaki artış ya da oksijen miktarındaki azalma ile olur. Örneğin, bir karboksilik asidin bir aldehite dönüşmesi redüksiyondur. Çünkü, oksijen miktarı azalmıştır.



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



Redüklenecek maddeye ve redüksiyon derecesine göre birçok redüksiyon reaktifi vardır.



Laboratuvarında en çok uygulanan redüksiyon reaksiyonları

• Hidrojen (H₂), Pt, Pd ve Ni gibi metalik katalizörler eşliğinde alken ve alkinlerdeki = ve ≡ bağları, karbonil gruplarının (C=O) doymamış bağlarını ve -NO₂ grubunu indirgeyebilir.

• LiAlH₄, NaBH₄ gibi nükleofilik hidrür vericiler, etilenik doymamış bağları etkilemeksizin, daha çok karbonil türevlerini redükleyen bileşiklerdir.

• Kalay, demir, çinko metallere HCl'li çözeltileri, genellikle -NO₂ grubunun -NH₂ grubuna redüksiyonu için kullanılır.

• Etanol/Na ve 2-propanol/Al karışımları ile de redüksiyon yapılabilir.

Burada çok sayıda ve türdeki redüksiyon reaksiyonlarında kullanılan redüksiyon reaktifleri topluca aşağıdaki gibi verilebilir:

Redüksiyon reaktifleri

Katalitik hidrojenasyon: H₂ + Pt, Pd veya Ni

Hidrürler: LiAlH₄, AlH₃, NaBH₄, BH₃, R₂BH

Metaller: Li, Na, K, Zn, Mg

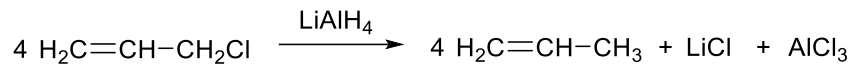
Diğerleri: NH₂NH₂, R₃P:, SO₃⁻², SnCl₂, FeCl₂

Bazı redüksiyon reaksiyonları aşağıda örnek olarak verilmiştir.

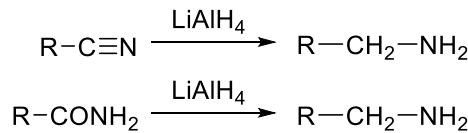
LiAlH₄ ile Alkil Halojenürlerin, Karboksilik Asit ve Türevlerinin Redüksiyonu

LiAlH₄, kuvvetli bir indirgeme reaktifidir. İzole karbon-karbon çifte ve üçlü bağları dışında birçok fonksiyonel grup indirgenmesinde kullanılır. Bir hidrür (H⁻) kaynağıdır. LiAlH₄, her türlü asidik proton ile birleşir ve H₂↑ çıkışına sebep olur. Suyun protonu ile de H₂↑ çıkışına sebep olduğundan solvan olarak kuru eter veya tetrahidrofuran (THF) kullanılır.

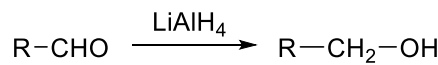
Halojenli türevlerden hidrokarbonların hazırlanışı:



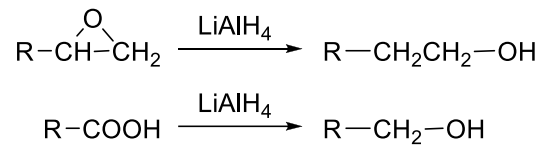
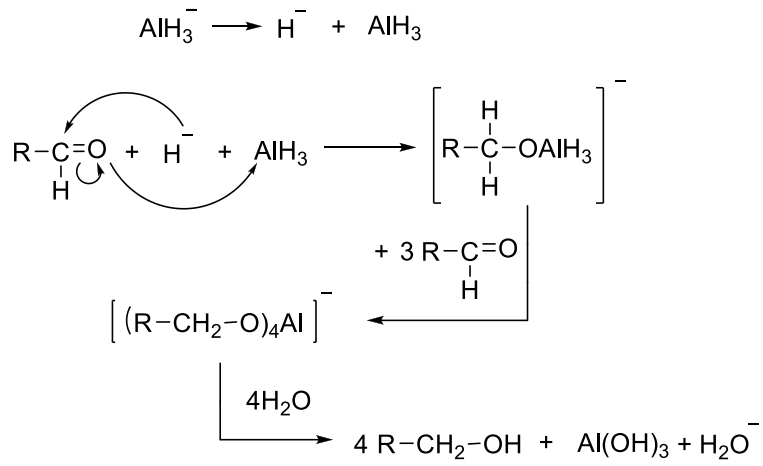
Amitler ve nitrillerden hareketle primer aminlerin hazırlanışı:



LiAlH₄; R-CHO, R₂C=O, R-COOH, RCOOR, RCOCl, R-CH(O)-CH₂ moleküllerini indirgeyerek alkollere dönüştürür.

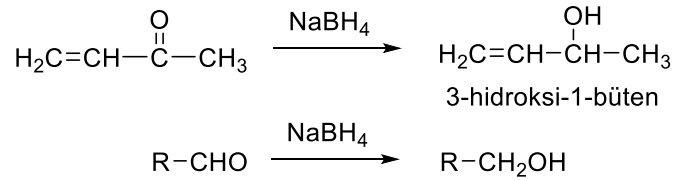


Bu reaksiyonun mekanizması aşağıdaki gibi verilebilir:



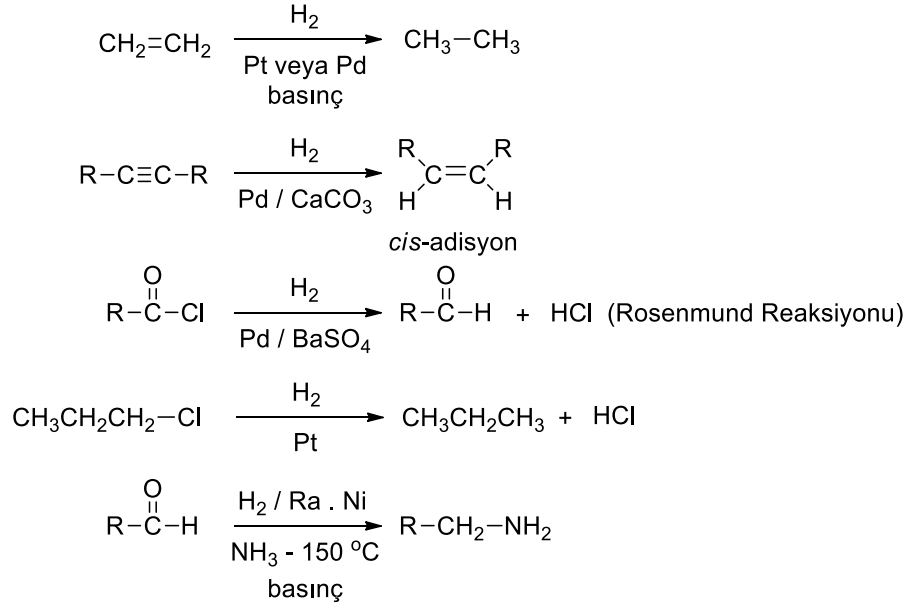
NaBH₄ ile Karbonil Türevlerinin Redüksiyonu

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



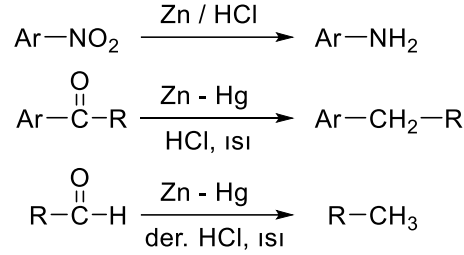
Katalitik Redüksiyon (Hidrojenoliz)

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



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 alkollü ortamda da redüksiyon işlemi yapar.

