

ESTERLERİN SODYUM BOROHİDRÜR İLE İNDİRGENMESİ

Hüseyin BERBER

Anadolu Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca  
Kimya Anabilim Dalı  
Organik Kimya Bilim Dalında  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Olarak Hazırlanmıştır.

**T. C.**  
**Yükseköğretim Kurulu**  
**Dokümantasyon Merkezi**

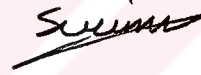
Danışman : Prof. Dr. Sevim BİLGİÇ

Şubat-1991

Huseyin BERBER'in YUKSEK LISANS tezi olarak hazırladığı  
" Esterlerin  $\text{NaBH}_4$  ile indirgenmesi" başlıklı bu çalışma,  
jürimizce Lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarın-  
ca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

12 / 3 / 1991

Uye : Prof. Dr. Sevin Bilgiç



Uye : Prof. Dr. Cemil Öğretir



Uye : Doc. Dr. Orhan Bilgiç



Fen Bilimler Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun  
**20** MART 1991...gun ve **271-7** sayılı  
kararıyla onaylanmıştır.



Prof. Dr. Rüstem KAYA  
Enstitu Müdürü

## TEŞEKKÜR

Esterlerin  $\text{NaBH}_4$  ile indirgenmesi konusundaki bu deneysel çalışma, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde, Prof. Dr. Sevim BİLGİÇ'in danışmanlığında yürütülmüştür.

Bu çalışmada, değerli vakitlerini ayırıp, yakın ilgi ve yardımlarını esirgemeyen, çalışmalarımı yönlendiren Danışman Hocam Prof. Dr. Sevim BİLGİÇ'e minnet ve şükranlarımı sunarım.

Ayrıca deneysel ve teorik çalışmalarımda, büyük yardımlarını gördüğüm Değerli Hocam Doç. Dr. Orhan Bilgiç'e teşekkür ederim. Yine deneysel çalışmalarım sırasında Kimya Bölümü laboratuvar imkanlarından yararlanmamı sağlayan başta sayın Dekanımız Prof. Dr. Ersoy CANKUYER olmak üzere, Bölüm Başkanımız Sayın Prof. Dr. Cemil ÜĞRETİR'e teşekkürü borç bilirim

Bu çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Hüseyin BERBER

## UZET

Sodyum borohidrürün ester grubunu indirgemediği keton, aldehit ve asit klorürleri indirgediği bilinmektedir. Çalışmamızda tipik doymamış alifatik, aromatik esterleri sentezleyip  $\text{NaBH}_4$  ile indirgenme reaksiyonlarını araştırdık.

Etilasetoasetatın oda sıcaklığında sadece keton grubunun indirgenmediği, yüksek sıcaklıkta ise ester grubunun da indirgenmediği i.r. spektrumundan anlaşıldı.

Metilbenzoatın oda sıcaklığında indirgenmediği, fakat etanolün kaynama noktasında ve fazla  $\text{NaBH}_4$  ile yavaş indirgenmediği anlaşıldı.

o-, m-, p-Klorometilbenzoat esterlerinin indirgenme kolaylığının o- > m- > p-klorometilbenzoat şeklinde olduğu anlaşıldı.

Asetilsalisilik asit ve m-, p-nitrometilbenzoatın indirgenmesi incelendi. İndirgenme kolaylığı asetilsalisilik asit > p- > m-nitrometilbenzoat sırasında olduğu anlaşıldı.

Ayrıca 3,5-dinitrometilbenzoat indirgenme reaksiyonu araştırıldı, 3,5-dinitrometilbenzoat en kolay indirgenen ester olduğu gözlemlendi.

## SUMMARY

It is known that sodium borohydride doesn't reduce ester group but it reduces the ketone, aldehyde and acid chlorides. In our study we were synthesized typical unsaturated aromatic esters and were investigated the reduction reaction of these substances with  $\text{NaBH}_4$ .

It was understood from i.r. spectra that only ketone group of ethylacetoacetate reduced at room temperature, but the ester group of ethylacetoacetate was reduced at high temperature.

The methylbenzoate was not reduced at room temperature but reduced slowly at the boiling point of ethanol by using an excess amount of  $\text{NaBH}_4$ .

It was understood that the easiness of the reduction of o-, m-, and p-chloromethylbenzoates were in the order of o- > m- > p-chloromethylbenzoate.

Acetylsalicylic acid and m-, p-nitromethylbenzoates reductions were also investigated. It was understood that the easiness of reduction was in the order of acetylsalicylic acid > p- > m-nitromethylbenzoate.

Besides reduction reaction of 3,5-dinitromethylbenzoate were also investigated and were observed that 3,5-dinitromethylbenzoate was the most easily reduced ester.

## IÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
UZET.....	v
SUMMARY.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xv
1.KARBONİL GRUBUNUN REAKTİVİTESİ .....	1
1.1. Karbonil Grubunun Polaritesi .....	1
1.2. Karbonil Grubunun Elektrofilik ve Nükleofilik Reaktivitesi .....	3
1.3. Elektronik ve Sterik Faktörler .....	5
2.KARBOKSİL ASİT VE TÜREVLERİNİN REAKTİVİTESİ.....	9
2.1. Çıkarıcı Grupların Doğası .....	10
3. İNDİRGEME .....	13
3.1. Katalitik Hidrojenlendirme .....	16
3.2. Hidrojenoliziz .....	16
3.3. Aldehit ve Ketonların indirgenmesi .....	17
3.3.1. Hidrokarbonlara indirgenmesi .....	17
3.3.1.1. Clemmensen yöntemi.....	18
3.3.1.2. Wolf-Kishner yöntemi .....	18
3.3.1.3. Mazingo yöntemi .....	19
3.3.1.4. Lityum alüminyumhidrür .....	20
3.3.2. Alkollere indirgeme .....	20
3.3.2.1. Hidrür transferi .....	20
3.4. Karboksilik Asit ve Türevlerinin indirgenmesi ..	30
3.4.1. Amidlerin aldehitlere indirgenmesi .....	30
3.4.2. Amidlerin amine indirgenmesi .....	31
3.4.3. Nitrillerin aldehite indirgenmesi .....	31
3.4.4. Anhidritlerin indirgenmesi .....	32
3.4.5. Esterlerin alkollere indirgenmesi .....	33
3.5. İndirgenmenin Seçiciliği .....	33

## İÇİNDEKİLER (Devam)

	<u>Sayfa</u>
4. AMAÇ .....	38
5. DENEYSEL BÖLÜM .....	39
5.1. Kullanılan Çözücüler ve Kimyasallar .....	39
5.2. Reaksiyon Düzenegi .....	39
5.3. Maddelerin Fiziksel Verilerinin Saptanması.....	39
6. DENEYSEL ÇALIŞMA .....	40
6.1. Esterlerin Sentezi .....	40
6.1.1. Etilasetoasetatın sentezi .....	40
6.1.2. Metilbenzoatın sentezi .....	41
6.1.3. orto-Klorometilbenzoatın sentezi .....	41
6.1.4. meta-Klorometilbenzoatın sentezi .....	42
6.1.5. para-Klorometilbenzoatın sentezi .....	42
6.1.6. meta-Nitrometilbenzoatın sentezi .....	43
6.1.7. para-Nitrometilbenzoatın sentezi .....	43
6.1.8. 3,5-Dinitrometilbenzoatın sentezi .....	44
6.2. Esterlerin İndirgenmesi .....	45
6.2.1. Etilasetoasetatın indirgenmesi .....	45
6.2.1.1. Oda sıcaklığında .....	45
6.2.2. 3-Hidroksibütanoatın indirgenmesi .....	45
6.2.2.1. Oda sıcaklığında .....	45
6.2.2.2. Etanolün kaynama noktasında .....	46
6.2.3. Metilbenzoatın indirgenmesi .....	46
6.2.3.1. Oda sıcaklığında .....	46
6.2.3.2. Etanolün kaynama noktasında .....	46
6.2.4. ort-Klorometilbenzoatın indirgenmesi ..	47
6.2.4.1. Oda sıcaklığında .....	47
6.2.4.2. Etanolün kaynama noktasında .....	48
6.2.5. meta-Klorometilbenzoatın indirgenmesi .	48
6.2.5.1. Oda sıcaklığında .....	48
6.2.5.2. Etanolün kaynama noktasında .....	49
6.2.6. para-Klorometilbenzoatın indirgenmesi ..	49
6.2.6.1. Oda sıcaklığında .....	49
6.2.6.2. Etanolün kaynama noktasında .....	50

## IÇİNDEKİLER (Devam)

	<u>Sayfa</u>
6.2.7. meta-Nitrometilbenzoatın indirgenmesi...	50
6.2.7.1. Oda sıcaklığında .....	50
6.2.7.2. Etanolün kaynama noktasında .....	51
6.2.8. para-Nitrometilbenzoatın indirgenmesi ..	51
6.2.8.1. Oda sıcaklığında .....	51
6.2.9. 3,5-Dinitrometilbenzoatın indirgenmesi	52
6.2.9.1. Oda sıcaklığında .....	52
6.2.10. Asetilsalisilikasidin indirgenmesi .....	53
6.2.10.1. Oda sıcaklığında .....	53
7. TARTIŞMA .....	89
7.1. Sonuç .....	100
KAYNAKLAR DİZİNİ .....	104



## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Karbonil grubuna ilişkin moleküler orbital diyagramı .....	3
1.2. Karbonil grubunun (a) Nukleofilik katılması (b) Elektrofilik katılması .....	4
6.1. Etilasetoasetatın i.r. spektrumu .....	54
6.2. 3-Hidroksietilbutanoatın i.r. spektrumu .....	55
6.3. 1,3-Dihidroksibutanolün i.r. spektrumu .....	56
6.4. Benzoikasitin i.r. spektrumu .....	57
6.5. Metilbenzoatın i.r. spektrumu .....	58
6.6. Benzilalkolün i.r. spektrumu .....	59
6.7. orto-Klorobenzoik asitin i.r. spektrumu .....	60
6.8. orto-Klorometilbenzoatın i.r. spektrumu .....	61
6.9. orto-Klorobenzil alkolün i.r. spektrumu .....	62
6.10. meta-Klorobenzoik asitin i.r. spektrumu .....	63
6.11. meta-Klorometilbenzoatın i.r. spektrumu .....	64
6.12. meta-Klorobenzil alkolün i.r. spektrumu .....	65
6.13. para-Klorobenzoik asitin i.r. spektrumu .....	66
6.14. para-Klorometilbenzoatın i.r. spektrumu .....	67
6.15. para-Klorobenzil alkolün i.r. spektrumu .....	68
6.16. meta-Nitrobenzoik asitin i.r. spektrumu .....	69
6.17. meta-Nitrometilbenzoatın i.r. spektrumu .....	70
6.18. meta-Nitrobenzilalkolün i.r. spektrumu .....	71
6.19. para-Nitrobenzoik asitin i.r. spektrumu .....	72
6.20. para-Nitrometilbenzoatın i.r. spektrumu .....	73
6.21. para-Nitrobenzil alkolün i.r. spektrumu .....	74
6.22. 3,5-Dinitrobenzoik asitin i.r. spektrumu .....	75
6.23. 3,5-Dinitrometilbenzoatın i.r. spektrumu .....	76
6.24. 3,5-Dinitrobenzil alkolün i.r. spektrumu .....	77
6.25. Asetilsalisilik asitin i.r. spektrumu .....	78
6.26. Salisilik asitin i.r. spektrumu .....	79


<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.27. (a) Etilasetatın (b) etilasetoasetatın (c) 1,3-dihidroksibütanolün , u.v. spektrumu ....	80
6.28. (a) Benzoik asitin (b) metilbenzoatın (c) benzil alkolün u.v. spektrumu .....	81
6.29. (a) orto-Klorobenzil alkolün (b) orto-klorometilbenzoatın (c) orto-klorobenzoik asitin u.v. spektrumu .....	82
6.30. (a) meta-Klorobenzoik asit (b) meta-klorometilbenzoatın (c) meta-klorobenzil alkolün, u.v. spektrumu ....	83
6.31. (a) para-Klorobenzoik asitin (b) para-klorometilbenzoatın (c) para-klorobenzil alkolün, u.v. spektrumu ....	84
6.32. (a) meta-Nitrobenzil alkolün (b) meta-nitrometilbenzoatın (c) meta-nitrobenzoik asitin u.v. spektrumu ...	85
6.33. (a) para-Nitrobenzil alkolün (b) para-nitrometilbenzoatın (c) para-nitrobenzoik asitin, u.v. spektrumu ..	86
6.34. (a) 3,5-Dinitrobenzil alkolün (b) 3,5-dinitrometilbenzoatın (c) 3,5-dinitrobenzoik asitin, u.v. spektrumu ..	87
6.35. (a) Salisilik asitin (b) asetilsalisilik asitin , u.v. spektrumu .....	88

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Karboksilik asit ailesinin göreceli reaktivitesi	10
3.1. Katalitik hidrojenlenmeye karşı değişik fonksiyonel grupların indirgenme kolaylığı .....	34 14
3.2. Değişik grupların eter içindeki $LiAlH_4$ ile indirgenme kolaylığı .....	35
3.3. Boranla değişik fonksiyonel grupların indirgenme kolaylığı .....	36
3.4. Bazı metal hidrürleri ve katalitik hidrojenlenmeye karşı değişik fonksiyonel grupların reaktiviteleri	37
7.1. Sodyum borohidrürle esterlerin indirgenme ürünleri	
7.2. Değişik esterlerin $NaBH_4$ ile indirgenme reaksiyon şartları ve ürünleri .....	92 107

## SIMGELER VE KISALTMALAR DIZINI

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
cm <sup>-1</sup>	Dalga sayısı
nm	Nanometre
I.T.K.	İnce Tabaka Kromatografisi
U.V.	Ultraviyole
I.R.	Infrared

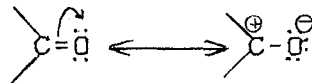


## 1. KARBONİL GRUBUNUN REAKTİVİTESİ

Bilindiği gibi doymamış fonksiyonel grup içeren bileşiklerin temel reaksiyonları « katılma » reaksiyonlarıdır. Katılma reaksiyonlarının koşulları ve mekanizmaları ise, doymamışlık yapıdaki fonksiyonel grupların polar veya nonpolar olmalarına bağlıdır. Nonpolar karakterdeki karbon-karbon çiftli ve uçlu bağlar içeren alkenler ve alkinler verilebilir, bu bileşikler nükleofillere duyarlıdırlar. Polar karakterdeki karbonil grubu içeren karbonil bileşiklerinin hem elektrofillere hem de nükleofillere duyarlı olmaları doğaldır. Çoklu bağlar (C=C, C≡C) veya C≡X (X=heteroatom) olmak üzere iki türüdür. İkincisinde heteroatom karbondan daha elektronegatif olan oksijen veya azottur. Bu bileşikler nonpolar ve polar fonksiyonel gruplara örnek olarak verilebilirler.

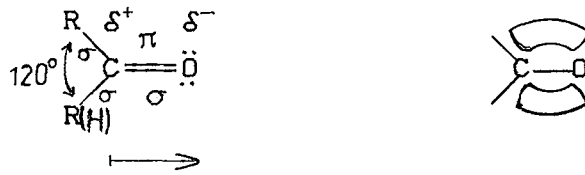
### 1.1. Karbonil Grubunun Polaritesi

Karbonil grubunun en önemli özelliği grubun elektronik yapısının incelenmesi ile açıklanabilir. Karbonil grubunda karbon ve oksijen atomu arasında biri  $\sigma$  diğeri  $\pi$  bağı olmak üzere iki bağlanma gerçekleşmektedir. Karbon atomu ile karşılaştığında oksijen atomunun elektronegativitesinin çok yüksek olması nedeniyle, karbonil grubunun polar bir grup olduğunu söyleyebiliriz. Buna rağmen karbon ile oksijen atomu arasındaki bu elektron yoğunluğu eşitsizliğin aşağıdaki rezonans sınır formları ile ifade edilmesi ve karbonil bileşiklerinin yapılarının bu rezonans formlarının bir hibriti olarak tasarlanması uygun olacaktır.



Karbonil bileşiklerinin fiziksel özelliklerini yönlendiren temel unsurun polar karbonil grubu olduğunu söyleyebiliriz. Diğer taraftan bu bileşiklerin kimyasal değişim eğilimlerinin yani reaktivitelerinin de yine karbonil grubundan kaynaklandığını belirtmeliyiz.

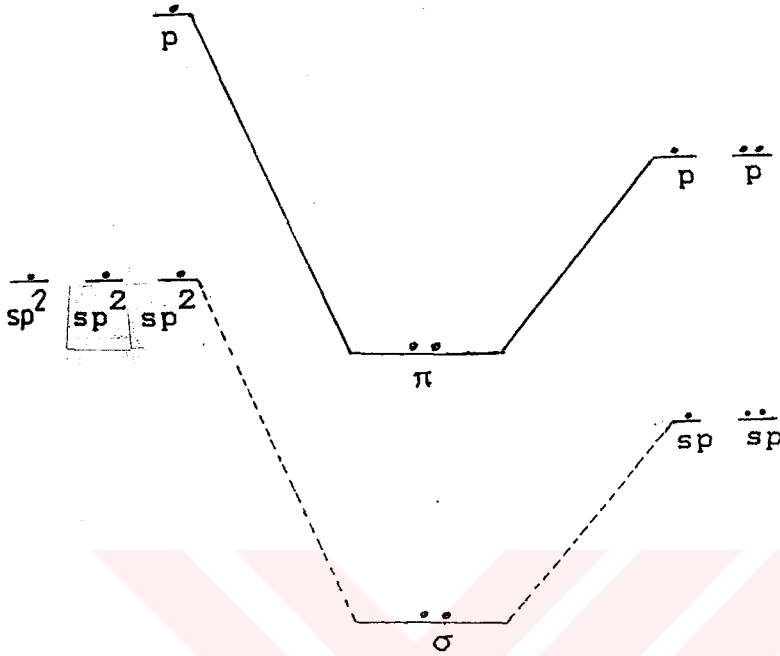
Karbonil bileşiklerinin reaksiyonlarını incelemeden önce karbonil grubunun yapısını ve geometrisini biraz daha yakından tanıyalım.



Karbonil grubundaki karbon-oksijen çift bağının oluşumu, karbonun  $sp^2$  ve p orbitalleri ile oksijenin sp ve p orbitallerinin örtüşmesinden kaynaklanmaktadır. Buna göre karbonil karbonunun  $sp^2$  hibritleşmesi gösterdiğini ve oksijen atomunun ise sp hibritleşmesi gösterdiğini belirtmeliyiz. Oksijen sp hibrit orbitali ile karbonil karbonun  $sp^2$  hibrit orbitalinin örtüşmeleri, karbon-oksijen  $\sigma$ -bağını; her iki atomun p orbitallerinin paralel örtüşmeleri ise, karbon-oksijen  $\pi$ -bağını oluşturmaktadır. Bu durumda oksijenin ortaklanmamış elektronlarından bir çiftinin sp hibrit orbitalinde; ikinci çiftinin ise  $\pi$ -bağına  $90^\circ$  lik bir açı yapan p orbitalinde yer aldığı belirtilebilir. Şekil 1.1.'de bu durumu açıklamak üzere moleküller orbital diyagramı verilmiştir.

Karbona ilişkin  
atomik orbitaller

oksijene ilişkin  
atomik orbitaller



Şekil 1.1. Karbonil grubuna ilişkin moleküller orbital diyagramı

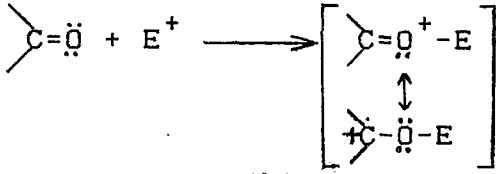
Üzette verilen açıklamaların ışığında, karbonil karbonu; oksijen atomu ve karbonil karbonunun bağlı olduğu diğer atomların (H,C,O,Cl,N) düzlemsel konumlandıklarını ve bağ açılarının  $120^\circ\text{C}$  civarında olduğunu, yani karbonil bileşiklerinin trigonal geometride olduklarını belirtebiliriz.

## 1.2. Karbonil Grubunun Elektrofilik Ve Nükleofilik Reaktivitesi

Karbonil grubunun polar karakterde olması yani karbonil karbonunun  $\delta^+$ , oksijenin  $\delta^-$  olması karbonil grubunun iki olası reaksiyonunun olabileceğini gösterir. Elektronca zayıf yani (+) yük karakterindeki karbonil karbonu nükleofillerle, elektronca zengin oksijen atomunda elektrofillerle reaksiyona girmesi sözkonusudur.



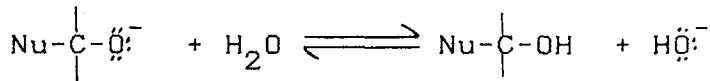
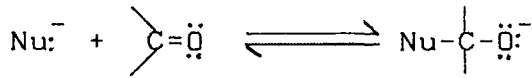
(a)



(b)

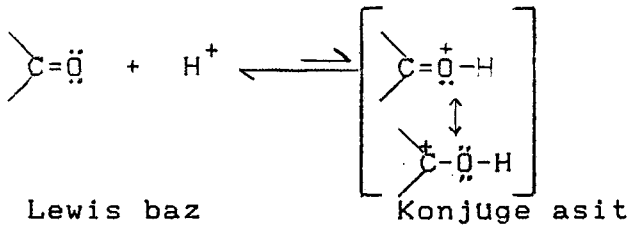
Şekil 1.2. Karbonil grubunun (a) Nükleofilik katılması, (b) Elektrofilik katılması

Aldehit ve ketonların katılma reaksiyonları iki basamağı da içerir. Reaksiyonları nükleofilik katılma reaksiyonları olarak belirtebiliriz. Çünkü karbonil karbon atomuna bağ oluşumu, elektronca zengin nükleofillerle oluşur. Reaksiyonun derecesi reaktifin doğasına ve reaksiyonun şartlarına bağlıdır. Bazık şartlarda nükleofil normal olarak önce karbonil karbonuna katılır (Şekil 1.2.a). Oksijen atomunun ekstra elektron çiftinin kendi üzerinde bulundurmâ yeteneğinden karbon atomuna saldırıyı kolaylaştırır. Genelde reaksiyon çözücuden proton (elektrofil) alınmasıyla tamamlanır.



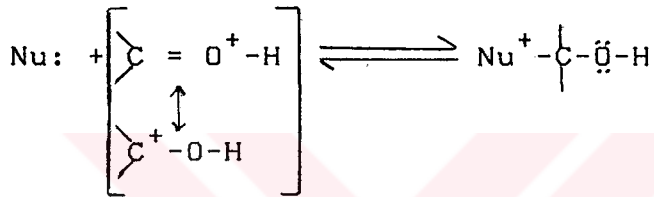
Pek çok karbonil katılma reaksiyonu asit katalizörlüğünde olur. Karbonil maddeleri oksijen atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftlerinden dolayı Lewis bazlarıdır. Asit çözeltisinde çok az miktarda protanlanmış karbonil grubu (konjüge asit) bulunur.





Konjüge asit nötür karbonil maddesinden daha elektrofildir. Reaktivitesi düşük olan nükleofillerle bile katılma reaksiyonu verirler. Reaktivitesi düşük olan nükleofil elektrikselsel olarak nötraldir ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{RNH}_2$ ,  $\text{R}_2\text{NH}$ ,  $\text{R}_3\text{N}$ ).

Katılma reaksiyonu ařđıda gösterildiği gibi yazılabilir.



Yani karbonil maddelerinin nükleofillerle katılmaları asidik veya bazik şartlarda gerçekleşir.

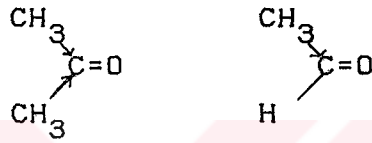
Karbonil grubunun polarkarakterini tartıştığık ve karbonil bileşiklerinin reaktivitesini bu grubun yönlendirdiğini vurguladığık. şimdi de karbonil bileşiklerinin reaktivitelerinin karbonil oksijeninin eksi yk kazanabilme yeteneğinden veya başka bir anlatımla yapısında bir çift fazladan elektrona yer verebilme yeteneğinden kaynaklandığını da belirtmiştik. Bilindiği gibi bir karbonil bileşiğinin (aldehit ve ketonun) bir diğerinden farklı olması, karbonil karbonuna bağlı gruplardan birinin veya her ikisinin farklı olmasını gerektirmektedir.

Bu durumda karbonil bileşiklerinin farklı reaktivite göstermelerinin nedeni karbonil karbonuna bağlı grupların (veya atomların) substituent etkilerinden ve sterik etkilerden kaynaklandığını belirtebiliriz.

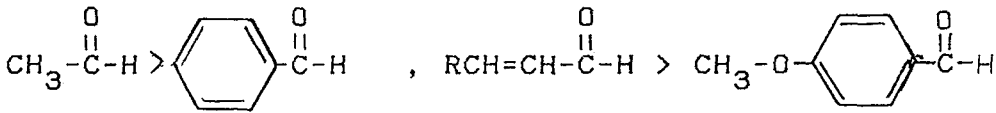
### 1.3. Elektronik ve Sterik faktörler

Aldehitler nükleofillere karşı ketonlardan daha reaktiflerdir. Bu deneysel sonucun nedeni elektronik ve

sterik faktörlerin etkilerinden dolayıdır. Alkil grubu hidrojene göre zayıf elektron vericidir. Ketonun karbonil karbonu iki elektron verici içerirken aldehid karbonil karbonu ise bir elektron verici içerir. Böylece keton karbonil karbon atomu nükleofile karşı daha az eğilimlidir. Yani aldehid karbonil karbonu, keton karbonil karbonundan daha elektrofiliktir. Aseton ve aset aldehiti karşılaştırdığımızda asetaldehitin karbonil karbonu asetonunkinden daha elektropozitifdir.



Substituent etkiler elektronik ve sterik etkiler olmak üzere iki ana gruba ayrılırlar ve substitüentlere ilişkin en önemli elektronik etkiler induktif ve mezomerik etkilerdir. Induktif veya mezomerik olarak karbonil grubuna elektron iten grupların reaktiviteyi azaltacağını; elektron çeken grupların ise, reaktiviteyi arttıracığını özellikle vurgulamalıyız. Aşağıda mezomerik ve induktif etkilerin reaktivite üzerindeki rolü örneklerle açıklanmaktadır.

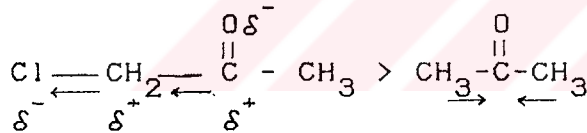


Azalan karbonil reaktivitesi

Verilen örneklerde karbonil grubunun metil, fenil, alkenil ve para metoksifenil grubuna bağlı olduğu aldehitlerin reaktiviteleri kıyaslanmaktadır. Metil grubunun mezomerik etkisi olmamasına karşın zayıf elektron itici induktif etkisi vardır. Diğer taraftan fenil, alkenil ve p-metoksife-

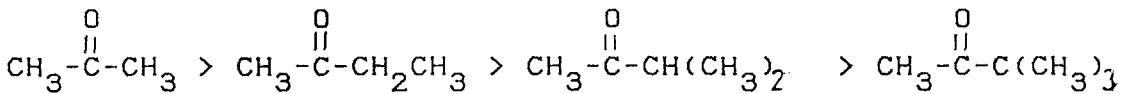
nil gruplarının elektron iten mezomerik etkileri ve elektron çeken induktif etkileri vardır. Substituentlerin toplam elektronik etkilerinin induktif ve mezomerik etkilerinin net sonuçları açısından mezomerik etkinin çoğu kez induktif etkiyi bastıran bir etki olduğunu belirtebiliriz. Mezomerik ve induktif etkilerini gösteren doymamış yapıdaki bu substituentlerin net sonuçları açısından elektron itici olduklarını kavrarız. Yani fenil alkenil ve p-metoksifenil gruplarından karbonile doğru elektron delokalizasyonu söz konusudur. Bu delokalizasyon karbonil karbonunun elektrofilik karakterinin azalmasına neden olacaktır.

Induktif olarak elektron çeken grupların veya atomların  $\alpha$ -karbonu üzerinde yer almaları,  $\alpha$ -karbonuna kısmi artı yük kazandıracaktır. Bu durumda ise kısmi artı yük içeren iki karbon ( $\alpha$ -karbonu ve karbonil karbonu) birbirine bağlı olduklarından, aralarında dipol-dipol itme etkileşimi oluşacaktır, ve bu etkileşim hem karbonil grubunun reaktivitesini hem de  $\alpha$ -hidrojenin asitliğini arttırır. Aşağıda bu durumu açıklayıcı örnek verilmektedir.



Örnekten anlaşılacağı gibi propanona kıyasla kloropropanonun asitliği ve karbonil reaktivitesi daha yüksektir. Bu durum klor atomunun induktif olarak kuvvetli elektron çeken bir atom olmasından kaynaklanmaktadır.

Sterik etki (sterik engellenme) karbonil etrafına kalabalık substituentlerin varlığında reaktivite azalır. Aşağıda sterik etkinin reaktivite üzerindeki rolü örneklerle açıklanmaktadır.

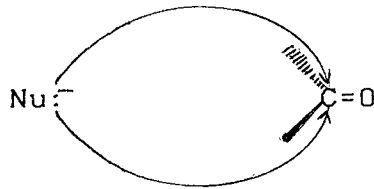


→  
Azalan reaktivite

Kıyaslanan örneklerde karbonile bağlı olarak alkil gruplarının mezomerik etkileri yoktur ve elektron itici indüktif etkileri de yaklaşık aynıdır. Hal böyle iken bu ketonlar arasındaki reaktivite farkının büyük ölçüde sterik etkiden kaynaklandığı açıktır.

Karbonil grubunun karbonil bileşiklerinin kimyasal özelliklerini yönlendirmesi iki şekilde gerçekleşir. Bunlardan ilki karbonil grubunun nükleofilik katılma reaksiyonları için reaktif bir merkez sağlaması, ikincisi ise bu grubun  $\alpha$ -karbonları üzerindeki hidrojenlerin asitliğini arttırmaktadır. Buna göre karbonil bileşiklerinin reaksiyonlarını; nükleofilik katılma reaksiyonlarında substrat olmalarına ilişkin reaksiyonları, asit-baz ve enolizasyon reaksiyonları, indirgenme-yükseltgenme reaksiyonları ve substitüsyon reaksiyonları olmak üzere dört temel sınıfta inceleyebiliriz (Stanley, H. Pine, James B. Hendricksson; Donald J. Cram, George S. Hammond).

Aldehit ve ketonların göreceli reaktivitelerine sterik faktörler de etki eder. Karbonil bileşiklerinin trigonal yapıda olduğunu daha önce belirtmiştik. Nükleofil karbonil karbonuna moleküller düzlemin iki tarafından da eşit olasılıklarda saldırır.



Yeni bağın oluşumu karbon atomunun konfigürasyonunu trigonalden tetrahedral yapıya çevirir. Bu durumda karbon atomu daha kalabalık grup içerir. Keton karbonili iki alkil veya aril grubu, aldehit karbon atomu bir alkil veya aril grubu içerdiğinden; ketona katılma geçiş halini aldehite katılmadaki geçiş halinden daha kalabalık yapar. Sonuç olarak reaksiyonun hızı ketona katılmada daha yavaştır.

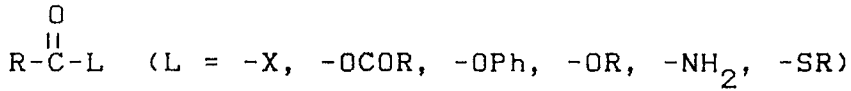
## 2. KARBOKSİLİK ASİT VE TÜREVLERİNİN REAKTİVİTESİ

Karbonil bileşiklerinde olduğu gibi karboksilik asit türevlerinde hem fiziksel hemde kimyasal özelliklerini büyük ölçüde karbonil grubu yönlendirilir. Karbonil bileşiklerine nukleofilik katılma reaksiyonu tersinir bir süreçtir. Reaksiyonun tamamlanması kararlı ürünün oluşumuna bağlıdır. Karboksilik asit ve türevlerinde ise nukleofilin karbonil karbonuna katılması, karbonil bileşiklerine nukleofilin katılmasının ilk basamağı ile aynıdır. Ancak ikinci basamakta, karbonil grubu korunurken katılan nukleofilin dışında bir grup çıkar. Toplam reaksiyon katılma-eliminasyon, yani substitüsyondur.



Karbonil grubuna substitüsyon "açillenme reaksiyonu" olarak bilinir.

Karboksilik asit türevlerinde karbonil grubu organik bir grup ile heteroatom içeren bir grup arasında yer alır. Buna göre nitriller dışındaki karboksilik asit türevlerinin



genel formulu ile ifade edildikleri belirtilmiştir.

Karboksilik asit ailesinde yer alan bileşikler için aynen aldehit ve ketonlarda olduğu gibi iki temel reaktivite ön plandadır. Bilindiği gibi polar karbonil grubu içeren bileşiklerin hem nukleofillere karşı substrat olmaları; hem de  $\alpha$ -karbonlarına bağlı hidrojenlerinin asitlikleri söz konusudur.

Çizelge 2.1.'de karboksilik asit türevlerinin reaktivite sıralamaları verilmiştir.

Çizelge 2.1. Karboksilik asit ailesinin göreceli reaktivitesi

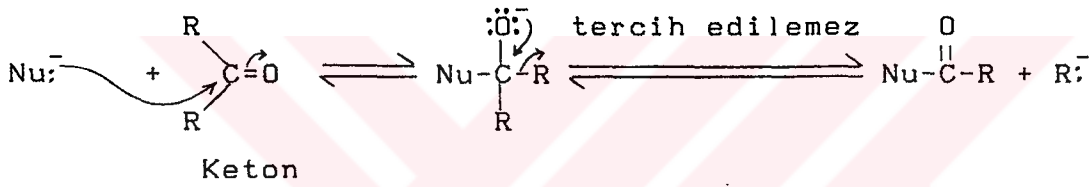
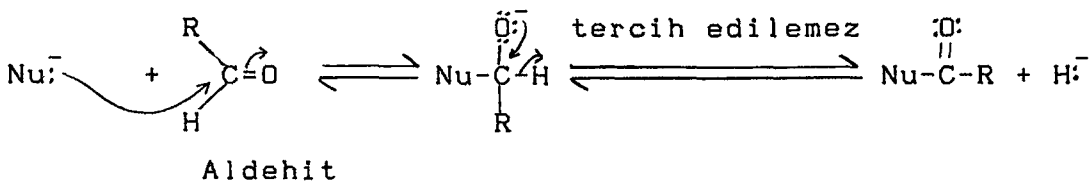
Bileşik	Yapı $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{L} \end{array}$	Çıkıcı grup $\text{L}^-:$	PKb $\text{L}^-:$	PKa LH	Reaktivite
Asit klorür	R-CO-Cl	$\text{Cl}^-$	21	-7	Azalan
Asitanhidrit	R-CO-OCOR	$\text{R-COO}^-$	9-9.5	4,5-5	Reaktivite
Fenilester	R-CO-OPh	$\text{PhO}^-$	4	10	↓
Alkilester	R-CO-OR'	$\text{R'O}^-$	-2	16	
Karboksilik asit	R-CO-OH	$\text{HO}^-$	-1,7	15.7	
Amid	R-CO-NH <sub>2</sub>	$\text{H}_2\text{N}^-$	-22	36	
Karboksilat anyonu	R-CO-O <sup>-</sup>				

Çizelge 2.1.'de aynı hidrokarbon grubunu içeren karboksilik asit ailesi üyelerinin reaktiviteleri karşılaştırılmaktadır. Nükleofilik asit substitüsyon reaksiyonlarında karboksilik asit ailesinin en reaktif üyesinin asit klorür, en az reaktif üyesinin ise, karboksilat anyonu olduğu görülmektedir. Bu reaktivite sıralamasında çıkıcı grubun bazlığının yanısıra, substitüent etkilerinin de etken olduğu özellikle vurgulanmaktadır.

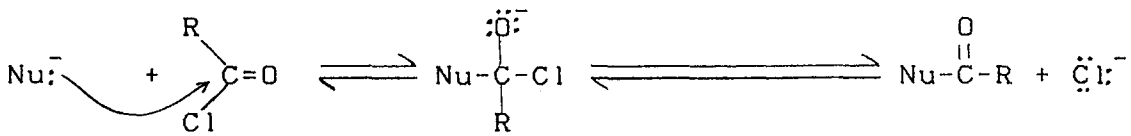
### 2.1. Çıkıcı Grupların Doğası

Karbonil grubuna nükleofilik substitüsyon reaksiyonu, sisteme giren nükleofilden daha farklı bir grubun çıkması demektir. Çıkıcı grup (L) karbonil grubuna bağlandığı elektronlarıyla birlikte ayrılır. Çıkıcı grubun kararlılığı

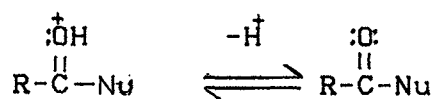
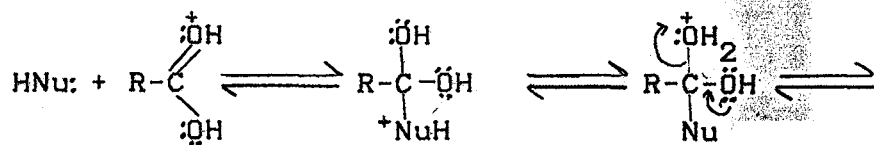
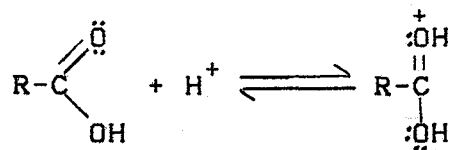
o grubun bazikliği ile ilişkilidir. Zayıf bazlar (kuvvetli asitlerin konjuge bazları) iyi çıkıcı grupturlar. Aldehit veya keton grubu substitüsyon reaksiyonu göstermiş olsaydı, çıkıcı grup hidrür veya karbanyonlar olacaktı. Bu anyonlar, zayıf asitlerin konjuge bazları olduklarından oldukça kararlıydılar.



Tersine karboksilik asit ve türevleri daha iyi çıkıcı grup içerirler. Bazı durumlarda çıkıcı grup oldukça kararlı bir anyondur. Örnek olarak kuvvetli asit HCl'nin konjuge bazı  $\text{Cl}^-$  verilebilir.



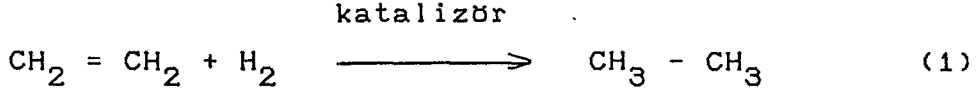
Diğer örneklerde ise protonlama, çıkıcı grubun ayrılmasını kolaylaştırır.



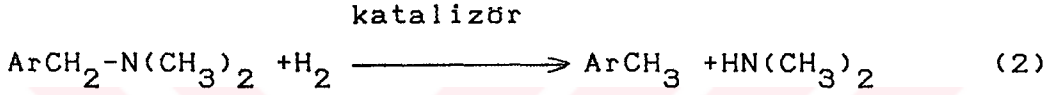


### 3. İNDİRGENME

İndirgenme süreci üç katogoride incelenir. Oksijen çıkarılması, hidrür katılması ve elektron kazanma. Hidrür katılması da ikiye ayrılır, birincisi doymamış sisteme hidrür katılması olarak bilinir. İkincisi ise hidrojenolizis reaksiyonudur.

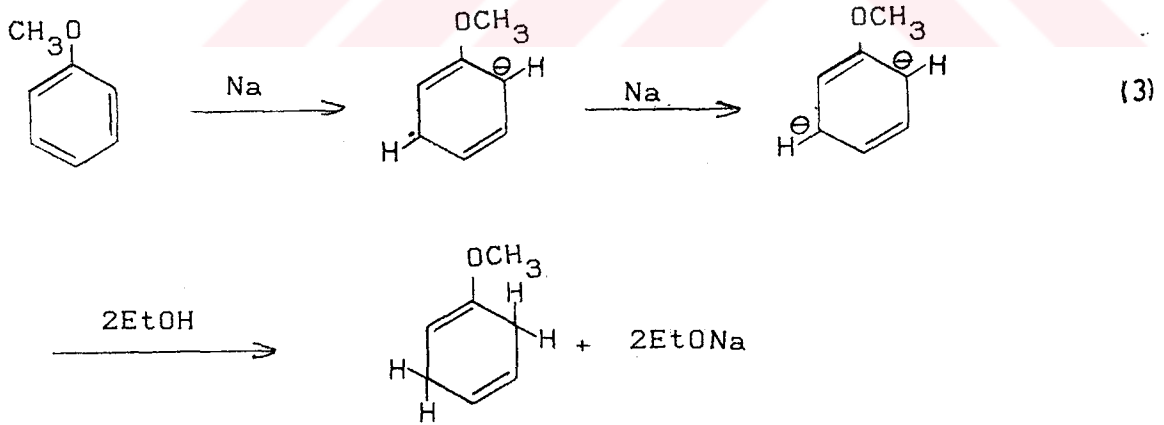


Hidrojenolizis, bağın kırılmasıyla hidrojen kazanılmasıdır.

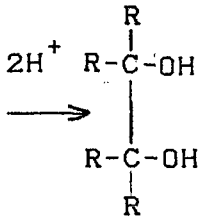
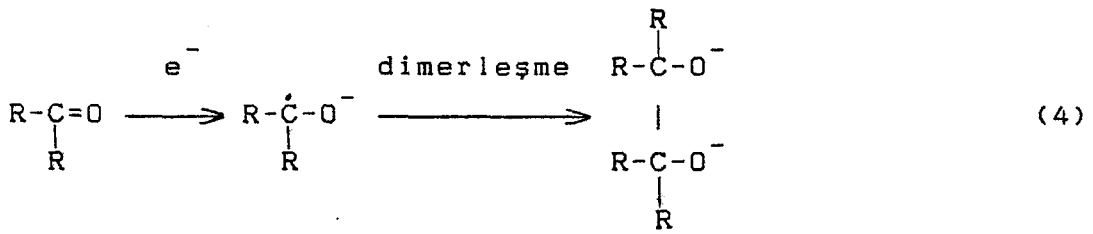


İndirgeme için üç mekanistik yol bilinir.

i. Elektronların katılması, elektronların katılmasını ya proton alınması izler örnek olarak anisolün etanol içeren sıvı amonyak içindeki sodyumla indirgenmesini verebiliriz.

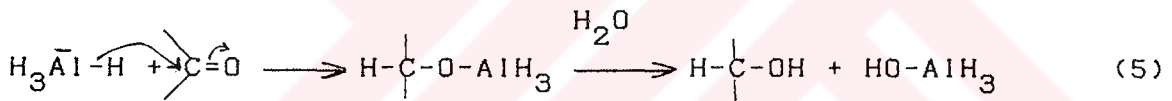


yada ketonların pinakole indirgenmesinde olduğu gibi eşleme reaksiyonu izler.

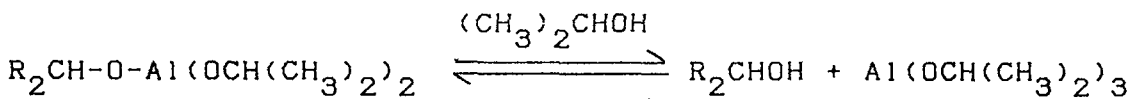
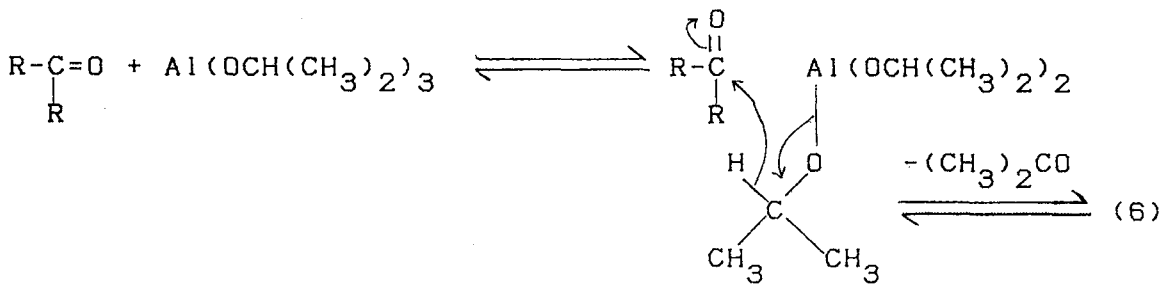


Elektron transferi ile indirgenme elektrolitik olarak katotda da gerçekleştirilebilir.

ii. Hidrür iyon transferiyle, lityum alüminyum hidrürle karbonil gruplarının indirgenmesinden olduğu gibidir.

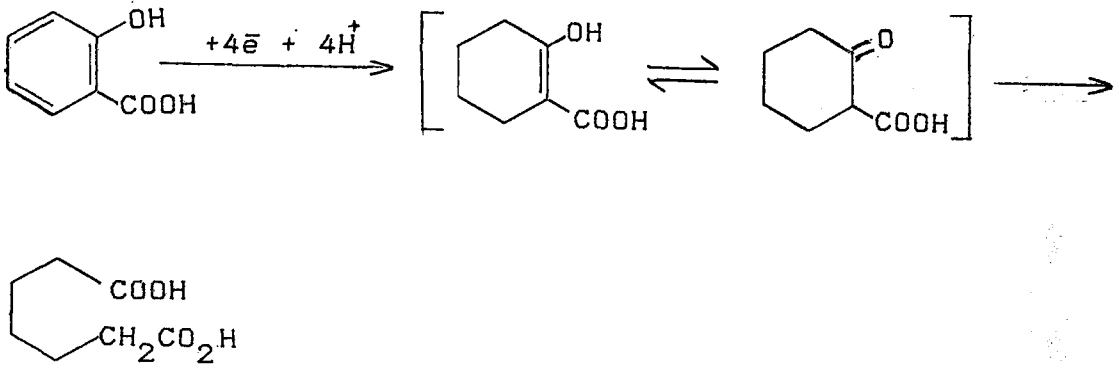


böyle hidrür transferleri Meerwein-Ponndorf-Werley indirgenmesinde olduğu gibi aynı molekül içinde gerçekleşebilir.

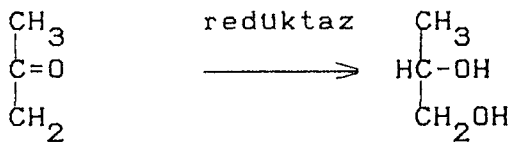


iii. Katalizlenmiş moleküler hidrojen katılması, olefinlerin indirgenmesinde olduğu gibi Pd, Ni, Pt, gibi metallerin

katalizörlüğünde gerçekleşir. İndirgenme işleminde C-C bağının kırılması yaygın değildir. Bazı örnekler bilinmektedir, örneğin pimelik asit, salisilik asitin Na ile izoamil alkol içinde sekiz saat geri soğutucu altında ısıtılması sonunda % 45 verimle elde edilebilir.



Yakın geçmişte indirgeyici yöntemlerde oldukça fazla gelişme oluşmuştur. Elektron -transferi içeren eski yöntemler elektron kaynağı olarak davranırlar. Örnek olarak alkol içinde sodyum, çinko ve asetik asit verilebilir (metal elektron kaynağı olarak davranır, ROH, RCOOH maddeleri proton verici görevini yapar). Hidrür transfer edici ajanlar, örneğin formik asit seçiciliği çok yüksek olan kompleks hidrürlerle tamamlanır. Katalitik yöntemlerde ise daha aktif katalizör kullanılarak geliştirilebilir. Enzimlerle indirgenmesinde ise enzimlerin izole edilme sistemleri geliştirilmelidir. Enzimatik indirgenmeler, stereospesifiktir. Böylece inaktif reaktiflerden optikçe aktif maddeler elde edilebilir. Örneğin hidroksi aseton, redütaz enzimi ile 32°C'de uç gün inkübe edilerek 1-propilen glikole indirgenir (8).

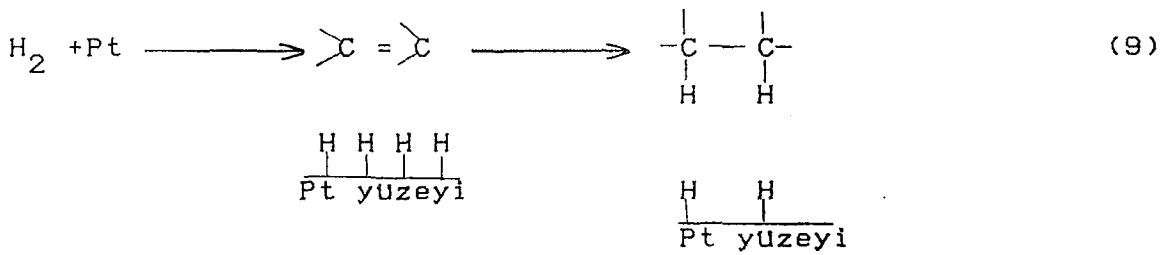


(8)

### 3.1. Katalitik Hidrojenlendirme

Alkenlerin ve alkollerin katalitik hidrojenlendirmeleri yaklaşık % 100 bir verimle alkanları verir.

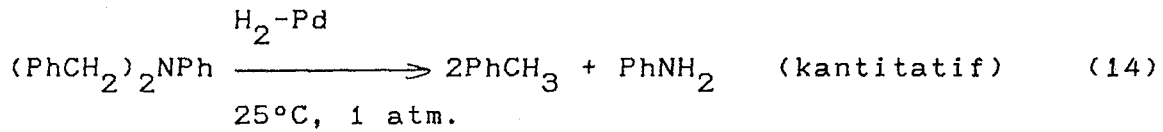
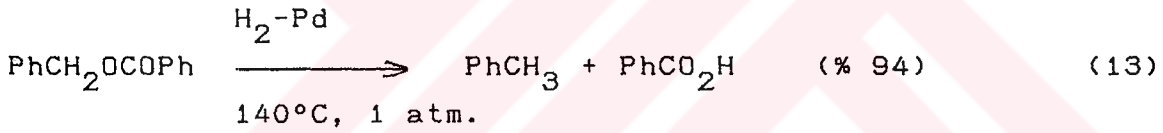
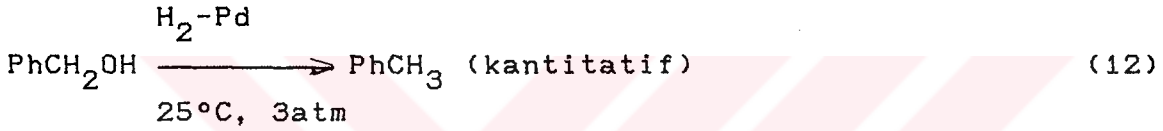
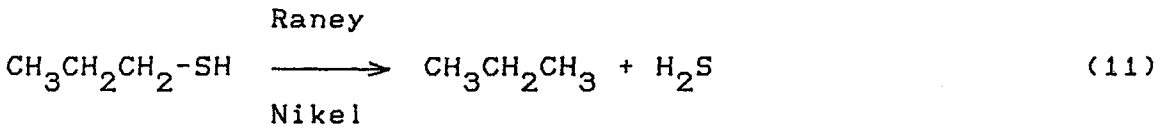
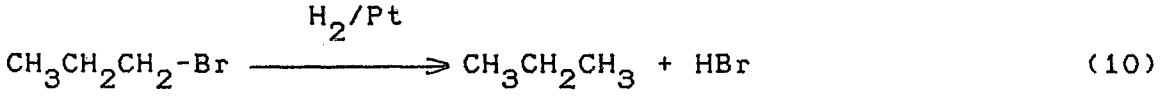
Çok ince öğütülmüş metal tozları varlığında doymamışlık içeren bileşiklerin hidrojenlendirilmesine "katalitik hidrojenlendirme" denir. Katalitik indirgenmede kullanılan başlıca metallere, platin, paladyum ve nikel dir, ayrıca özel olarak hazırlanmış bir çok katalizörlerde mevcuttur. Örneğin Bakır kromit ( $\text{CuO} \cdot \text{CuCr}_2\text{O}_4$ ), Raney-nikel katalizörleri verebilir. Katalitik hidrojenlendirme reaksiyonlarının mekanizması oldukça kompleks olmasına karşın, basit olarak şu şekilde yorumlanabilir. Hidrojen, öncelikle katalizör durumundaki metal yüzeylerine bağlanarak,  $\pi$ -bağlarına saldırıya hazır, aktif bir durum kazanır. Doymamışlık içeren bir organik molekülün, hidrojenlere yaklaşması esnasında hidrojen atomları metal yüzeyinden  $\pi$  sistemine transfer olurlar ve böylece indirgenme olayı gerçekleşmiş olur. Reaksiyon (9)'da gösterildiği gibi doymamış bileşik metal yüzeyindeki hidrojenlere daha az substitüent içeren yuzu ile yaklaşarak, katalizörün yüzeyinde tutunan hidrojenleri transfer eder. Katalitik hidrojenlendirme bir sis katılmasıdır.



### 3.2. Hidrojenoliz

Karbon ile hetero atomlar arasındaki tekli bağların katalitik hidrojenlendirmelerine "hidrojenoliz" denir. Hidrojenoliz OH, OR, OCOR,  $\text{NR}_2$ , SR, ve halojenleri içeren özellikle alkil, benzil halojenürler ve sülfür bağları, içeren bileşiklerle rahatça yürür. Alkil, aril, hetero atomlu bileşiklerde sülfürler hariç, hidrojenlendirmeleri

platin ve paladyum katalizörlüğünde; sülfürlü bileşiklerin hidrojenlendirmeleri ise, sadece Reney-nikel katalizörlüğünde gerçekleşir.



### 3.3. Aldehit ve Ketonların İndirgenmesi

Aldehit ve ketonlar hidrokarbonlara, alkollere ve pinakollere (1,2-dioller veya glikoller) indirgenir.

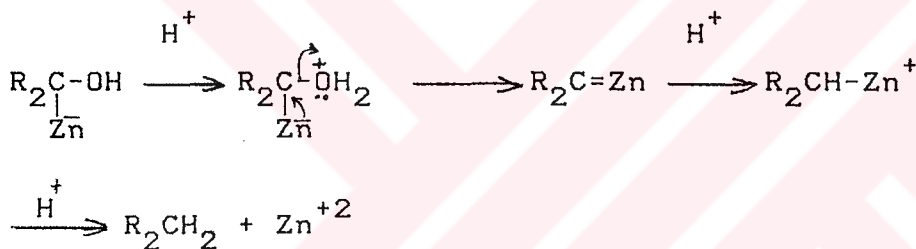
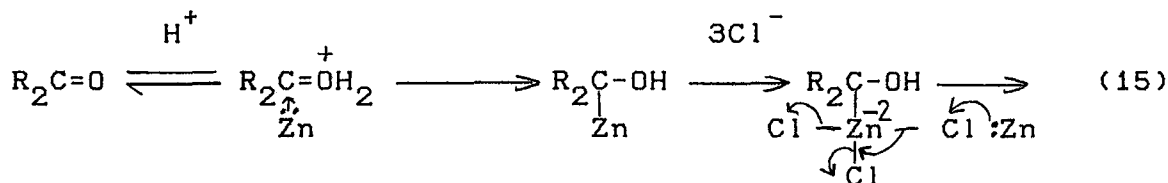
#### 3.3.1. Hidrokarbonlara indirgenmesi

Fonksiyonel grupların uygun şartlarda indirgenmesinde dört metod vardır.

## 3.3.1.1. Clemmensen yöntemi

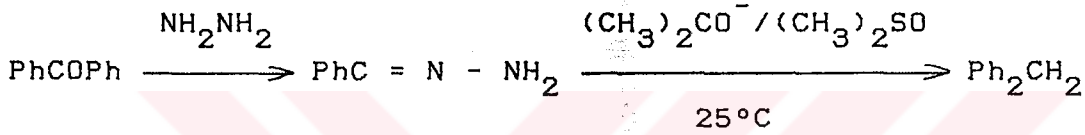
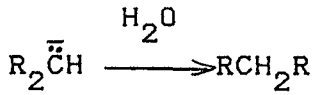
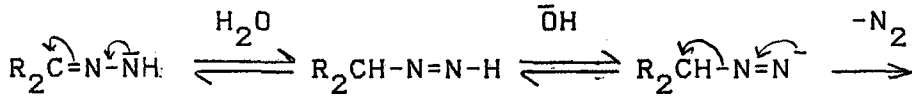
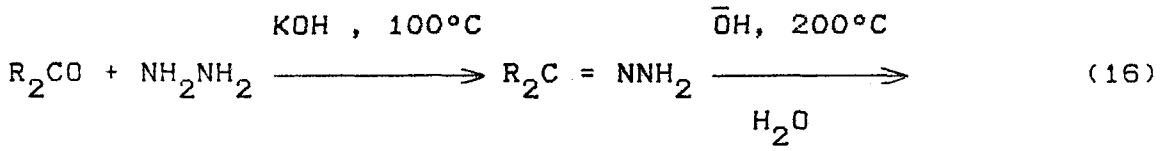
Aldehit ve ketonların karbonil grupları derişik hidroklorik asit ve çinko ile metilen grubuna indirgenirler. Bu reaksiyon "Clemmensenindirgenmesi" olarak bilinir.

Mekanizması aşağıdaki gibidir.



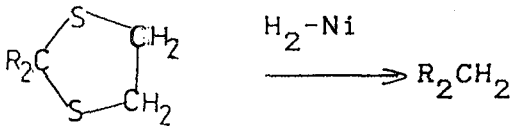
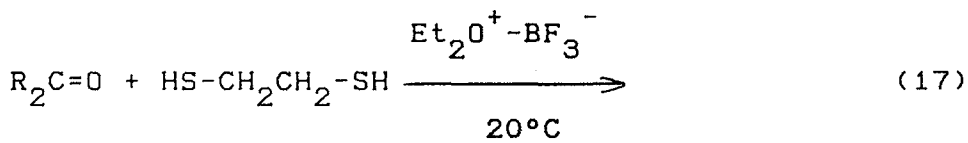
## 3.3.1.2. Wolf-Kishner yöntemi

Bu reaksiyonda önce bazik ortamda aldehit ve ketonların hidrazin ile ısıtılmasıyla hidrazon oluşur. Sıcaklık biraz daha yükselerek hidrazonun baz katalizörliğinde tautomerine dönüşümü ve ardından bir molekül azot çıkarılarak karbonyon oluşumu gerçekleşir. Karbonyonun bir proton almasıyla indirgenme sonuçlanmış olur.



### 3.3.1.3. Mazingo yöntemi

Karbonil bileşikleri ditio asetal veya ketaller, etilen ditiol içinde Lewis asitiyle ve Raney-nikel katalizörlüğünde hidrolizasyonla indirgenirler.

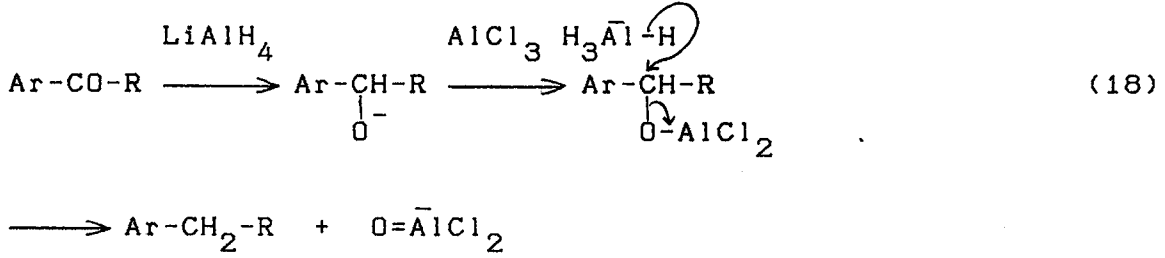


Alternatif olarak, halkalı, ditio bileşiği 100-200°C'de hidrojenin, hidrojen-transferiyle de indirgenir.

Mazingo reaksiyonu mineral asit ve bazlarla hassas olan karbonil bileşikleri indirgenir. Clemensen ve Wolff-Kishner metodları Mazingo metodu kadar kullanışlı değildir.

### 3.3.1.4. Lityum aluminyumhidrür

Aromatik ketonlar lityum aluminyumhidrürle,  $\text{AlCl}_3$ 'lu ortamda indirgenirler. Reaksiyon alkol'e indirgenmesiyle olur. Bunu benzilik sistemin Lewis asiti katalizörlüğünde hidrojenolizis izler.



### 3.3.2. Alkollere indirgenme

Karbonil bileşiklerinin değişik reaktantlarla alkollere indirgenir. İndirgenme uç genel sınıfa ayrılır. Katalitik hidrojenasyon, hidrür-transferi ve elektron-transfer ajanlarıyla.

#### 3.3.2.1. Hidrür transferi

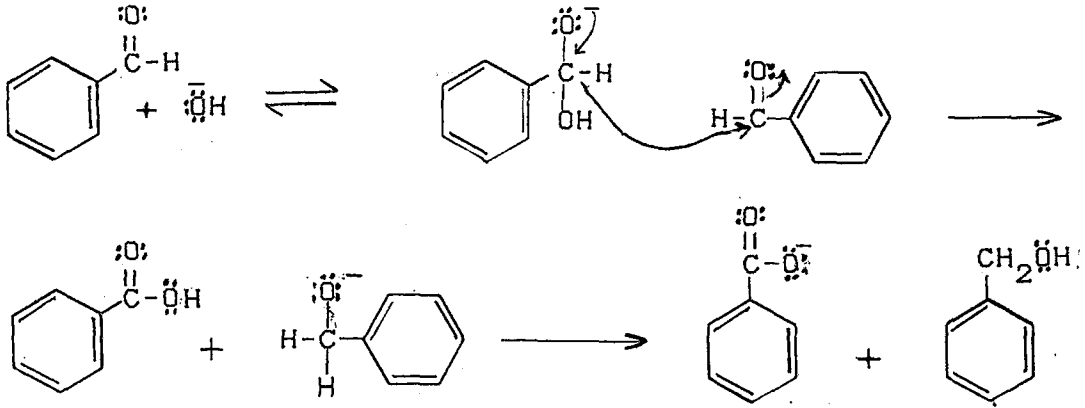
Sodyum hidrür gibi alkali metal hidrürleri organik çözücülerde çözünmediklerinden ve katalizör olarak baz katalizlenmiş kondenzasyonlarda çok kuvvetli etkilerinden dolayı uygun indirgeyici ajan değildirler. En yaygın kullanılan hidrür indirgeyici ajanlar  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{NaBH}_4$  veya  $\text{KBH}_4$  ve  $\text{LiBH}_4$ 'dur.

#### i. Cannizzaro reaksiyonu

Bu reaksiyon  $\alpha$ -hidrojeni içermeyen alifatik ve aromatik aldehytlerin bazik ortamda yüksek verimle gerçekleştirdikleri bir reaksiyondur. Reaksiyonda bir aldehyt molekulu hidrür kaynağı, bir diğer aldehyt molekulu ise, substrat



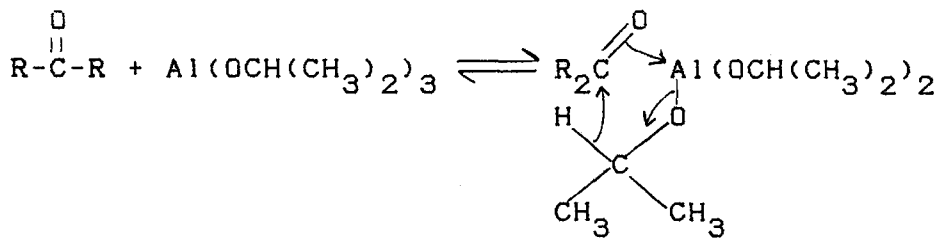
görevini üstlenirler. Cannizzaro reaksiyonunun mekanizması aşağıda benzaldehit örneği ile gösterilmiştir.



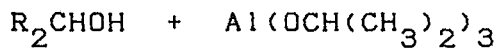
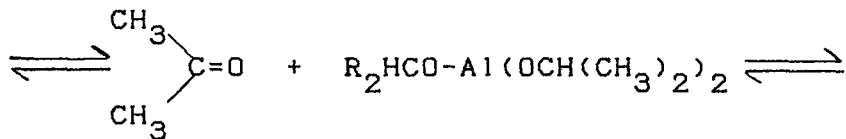
## ii. Meerwein-Ponndorf-Verley Reaksiyonu

Birincil ve ikincil alkollerin metal tuzlarının karbonil bileşiklerine hidrür aktarmasıyla alkoller elde edilirler. Özellikle alüminyum alkoksitler kullanıldığında, aldehyitlerin ve ketonların alkollere dönüşmeleri, yüksek verimle gerçekleşir.

Bu reaksiyonlarda genellikle hidrür kaynağı olarak izopropoksit kullanılır. Fakat alkollerle alkoksitlerin hızla proton değiş-tirmeleri nedeniyle alüminyum izopropoksitin yerine izopropanol (2-propanol) ve katalitik miktarda alüminyum izopropoksit kullanılabilir. Bu durumda izopropanolün hidrür kaynağı görevini üstlenen bileşik olduğunu, reaksiyon sonunda asetona dönüşerek karbonil bileşiğinin alkole indirgenmesini sağlar.

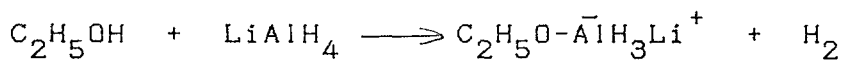


(20)

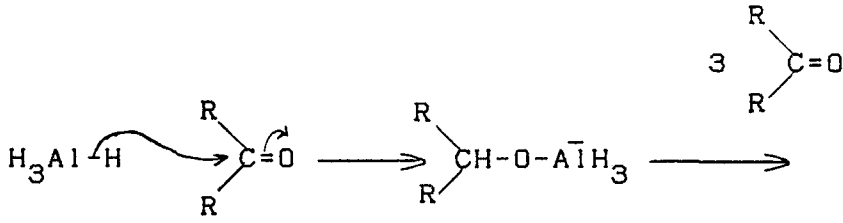


### iii. Lityum aluminyum hidrür ile indirgeme

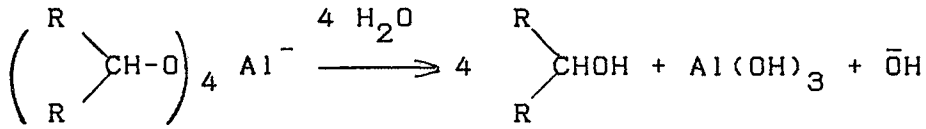
Lityum aluminyumhidrürün eter içindeki  $AlCl_3$ 'le reaksiyonundan elde edilir. Genelde susuz eter veya THF. kullanılır. Çünkü bütün hidroksil-, amino-, ve tiyol- içeren maddelerle hidrojen açığa çıkarır. Örneğin etil alkolle olan reaksiyonu aşağıda gösterilmiştir.



Lityum aluminyumhidrürdeki dört hidrojen atomu hidrür transferinde kullanılır.



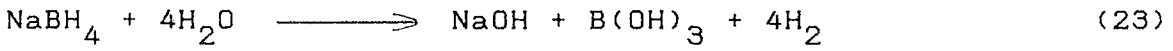
(22)



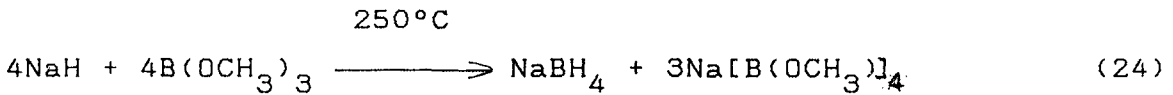
Her basamak bir öncekinden daha yavaş gerçekleşir. Alüminyumhidrür anyonunun üç veya iki hidrojen atomunun alkoksi grubuyla yer değiştirmesi daha az reaktif ve daha çok seçici ajan oluşturur. Sonuçta alüminyum alkoksitin hidrolizi alkolü verir.

#### iv. Sodyum borohidrür ile indirgenmesi

Sodyum borohidrür daha az reaktiftir. Alkolik çözücülerde hatta suda bile görülebilir, kararlı hale geldikten sonra bazik çözeltide dekompoze olur.



Sodyum borohidrürün THF. içinde trimetil boratla basınç altında ısıtılmasından elde edilir.



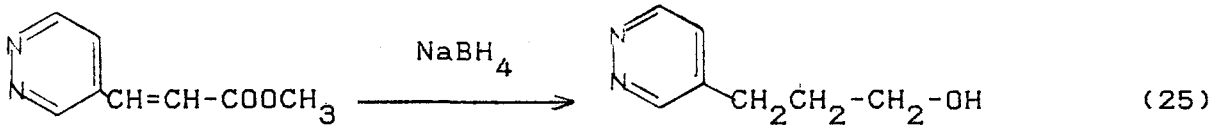
Beyaz uçucu olmayan kristal yapısında bir maddedir. Eterde çözünmez THF'da, polieterde çözünür.

Sodyum borohidrür diboranın sentezinde kullanılır. Sod-

yum borohidrür organo merkürü maddelerini ( $R-H_2X$ ,  $R_2Hg$ ) indirger (Makarova, 1970). Reaksiyonun serbest radikalik mekanizma üzerinden yürüdüğünü belirten deliller vardır (Pasto ve Gontarz, 1969; Grey ve Jackson, 1969).

Sodyum borohidrür (Chaikin ve Brawn, (1949), ve lityum alüminyum hidrür (Johnson ve Rickborn, 1970),  $C=C-C=O$  sistemindeki  $C=O$ 'yu indirgerler.  $NaBH_4$ 'un konjuge aldehit ve ketonların indirgenmesi sonunda tamamen doymuş alkollere indirgendiği gösterilmiştir. (Johnson ve Rickborn, 1970). İzopropil alkol içindeki  $NaBH_4$  (Brown, Wheeler ve Ichikawa, 1957), sodyum asetoksi borohidrür (Gribble ve Ferguson, 1975), aldehitleri ketonlardan daha çabuk indirgendiği gösterilmiştir.  $NaBH_4$  kalabalık olmayan halkalı ketonları ya hiç stereoseçicilik göstermeden veya çok az stereoseçicilik göstererek indirger veya kararlı izomeri verir.

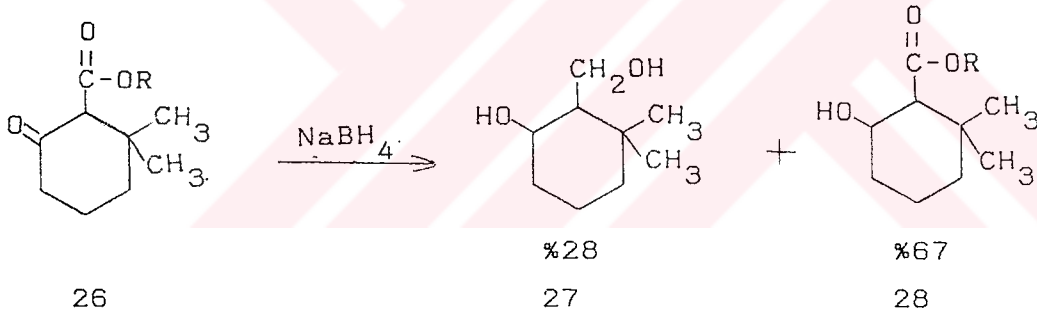
Aldehit ve ketonlar için çok kuvvetli indirgeyici ajan olan  $NaBH_4$ 'un karboksilik asit esterlerini indirgemediği genel olarak kabul edilmiştir. Ancak kaynaklarda esterlerin primer alkollere indirgendiği rapor edilmiştir (Schenker). Ayrıca kompleks borohidrürlerin organik kimyada kullanım alanlarını ayrıntılı olarak incelenmiştir.  $NaBH_4$ 'e dirençli oldukları bilinen laktonların ve  $C=C$  bağlarının indirgenmelerine de örnekler verilmiştir. Bu tip anormal indirgenmeye uğrayan maddelerin pek çoğu komşu fonksiyonel gruplar içermektedir (Boekelheide ve Windgassen, 1954; Barnett ve Kent, 1963). Shenker bu grupların herhangi bir yolla indirgenmeye etkili olduklarını ancak bu etkinin mekanizmaya katkısı hakkında hiç bir öneri yapılmamıştır. Brow ve Rapoport basit heteroksiklik, aromatik ve alifatik asitlerin, metanol içinde fazla  $NaBH_4$  ile belli bir derecede indirgenmediğini belirtmişlerdir (1968). Böylece esterlerin  $NaBH_4$ 'le indirgenmesine karşı dirençli olmadıkları ancak indirgenme hızının aldehit ve ketonun indirgenme hızından çok yavaş olduğu sonucuna varılmıştır. 10 katı fazla  $NaBH_4$  kullanarak metil 3-(4-primidil) propenoat (25) karşı geldiği propanole indirgenmediği bildirilmiştir.



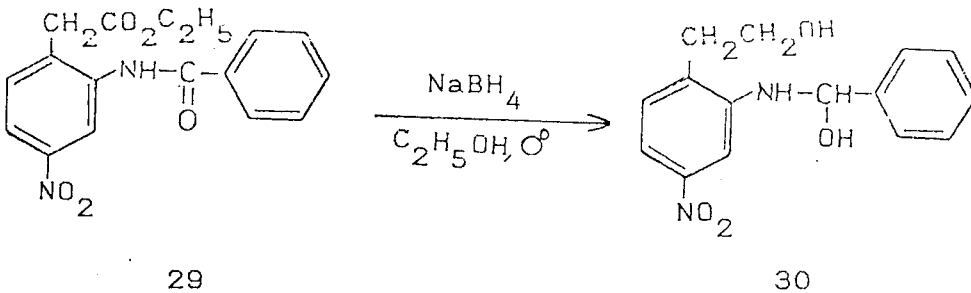
Chaikin ve Brown aldehit, keton ve asit klorürlerin  $\text{NaBH}_4$  ile indirgenmesini incelemiştir. Alüminyum (Schlesinger ve arkadaşları, 1940); galyum (Schlesinger ve arkadaşları, 1943); berilyum (Burg ve Schlesinger, 1940); lityum (Schlesinger ve Brown, 1940) ve sodyum (Schlesinger, 1946), borohidrürleri açıklanmıştır. Bunların arasında  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{LiAlH}_4$ 'den daha ucuz ve daha kolay sentezlendiği için pratikte daha yaygın kullanılan borohidrürdür.  $\text{NaBH}_4$  indirgeyici ajanı olarak başlangıçta Schlesinger, Schaeffer tarafından inorganik ve analitik kimyaya uygulanmasına karşın daha sonraları organik sentezler için uygun olduğu anlaşılmıştır. Aldehit ve ketonların  $\text{NaBH}_4$  ile indirgenmesi  $\text{LiAlH}_4$  ile indirgenmeye benzer şekilde gerçekleşir, reaksiyon oda sıcaklığında bazan ısıtmayla, yüksek verimle karşı geldiği alkolü oluşturur. Doymamış aldehit ve ketonların indirgenmesi sonunda doymamış alkollerin elde edildiği bildirilmiştir, bu deneyde deneysel teknikler  $\text{LiAlH}_4$ 'den oldukça farklı gerçekleştirilmiştir.  $\text{LiAlH}_4$ 'le indirgenme reaksiyonu hidroksilik grup içermeyen çözücüler içinde yapılırken,  $\text{NaBH}_4$  ile indirgenmesi su veya metanol içinde gerçekleştirilmiştir. Bu sonuçta  $\text{LiAlH}_4$  ile indirgenmesi, borohidrürün düşük reaktivitesi seçici indirgeme özelliğinden dolayı avantajlıdır. Ayrıca çözücü de indirgenme hızına etki eder, etil bütirat veya etilfenilasetatin, dioksan veya dietil karbitol içinde  $\text{NaBH}_4$  ile 1 saat ısıtılması sonunda hiçbir indirgenme belirtisi rastlanmadığı belirtilmiştir. (Chaikin ve Brown, 1949). Etilbenzoat'ın izopropil alkol içindeki  $\text{NaBH}_4$  ile  $75^\circ\text{C}$ 'de 6 saat indirgenmesi sonunda aktif hidrojenin % 12 sinin, diglim için aynı şartlarda 20 saat sonra % 10'dan az aktif hidrojenin kullanıldığı anlaşılmıştır. Aldehit ve ketonların bile bu çözücüler içinde, su, metanol veya etanol içindekinden daha yavaş indir-

gendiği bilinmektedir (Brown, Mead ve Subba Rao, 1955).

Barnett ve Kent 2-,3- ve 4-okso esterlerin hidroksi esterlere ve karşı geldikleri diollere indirgenmesini incelemiştirlerdir. Eşit miktarlarda keton ve  $\text{NaBH}_4$  kullanılarak alkol içinde  $20^\circ\text{C}$ 'de indirgenmeyi gerçekleştirmişlerdir. Metil piruvatın indirgenmesi sonunda metil ( $\pm$ )-laktat (%15) ve ( $\pm$ )-2-hidroksipropan -1-ol (%30) karışımı elde edilmiştir. Benzer sonuçlara hetero siklik 2-okso esterlerin indirgenmesinde de rastlanmıştır (Roberts ve arkadaşları, 1955; Boekhiede ve Windgassen, 1959). Daessle ve Schinz ise etil 2,2-dimetil-6-okso siklokarboksilat'ın (26) 0,28 mol  $\text{NaBH}_4$  ile oda sıcaklığında 4 saat indirgenmesi sonucunda %28 verimle diolun (27), % 67 verimle de hidroksi esterin(28) oluştuğunu belirtmişlerdir (1957).

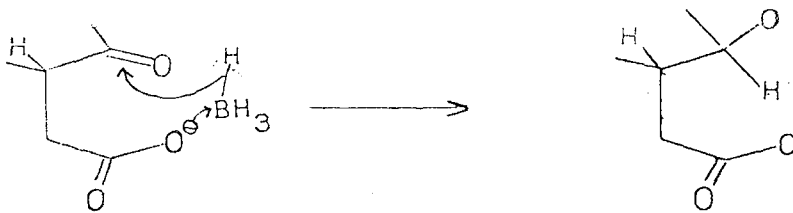
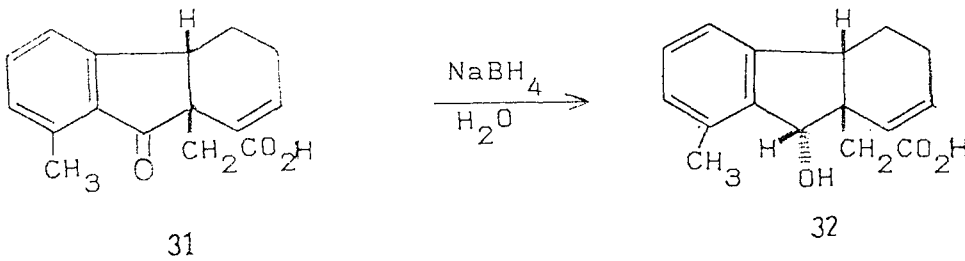


Diolun verimini arttırmak için etil  $\alpha$ -(o-karboksibenzamid)-p-nitrobenzoilasetat'ın (29) etanol içindeki 4 mol  $\text{NaBH}_4$  ile  $0^\circ\text{C}$ 'de 11 saat indirgenmesi sonunda diolun (30) verimi % 75'e çıkmıştır (Levai ve Ristvay-Emandity, 1959).

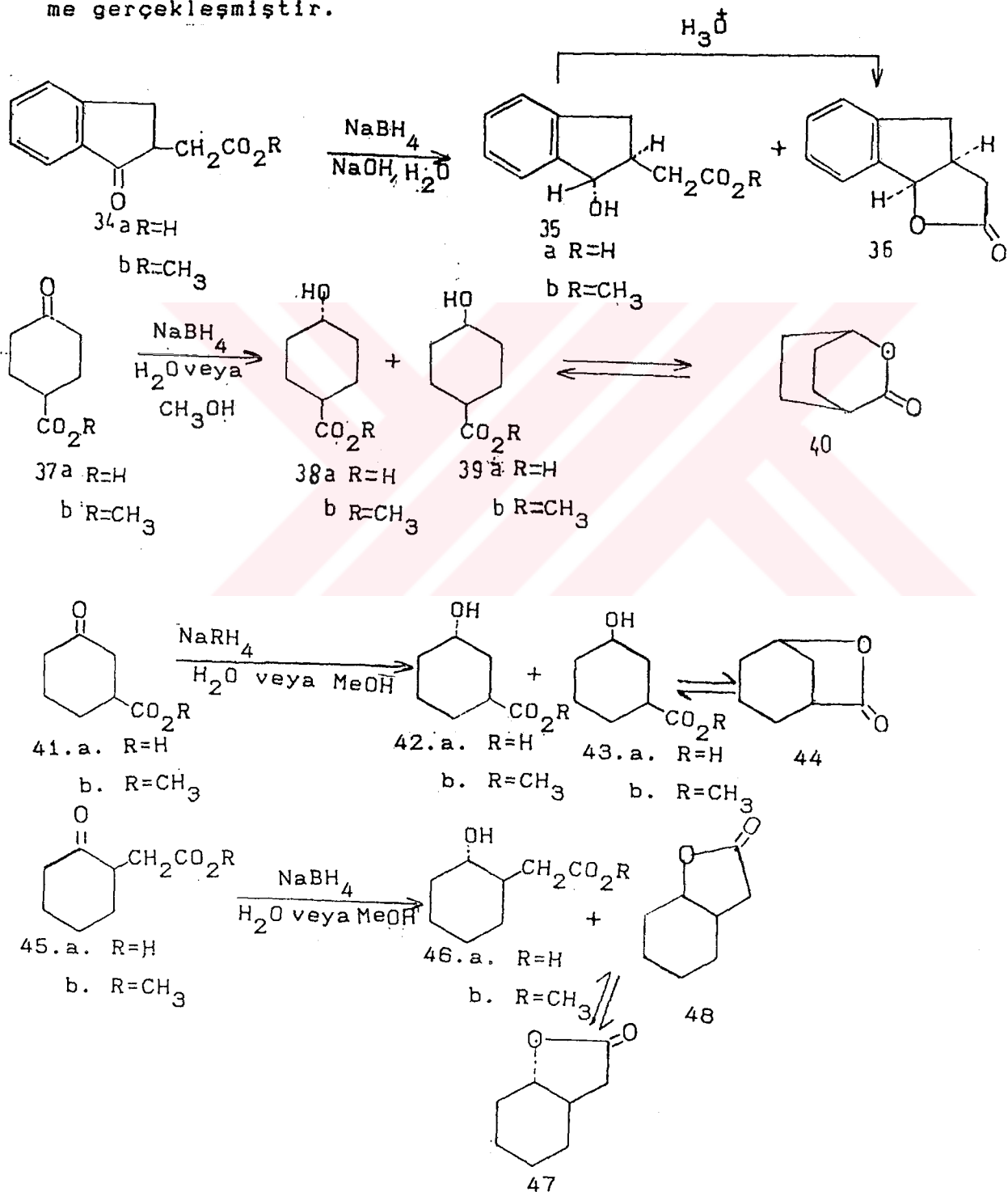


Metil piruvat, etilasetoasetat, metillevulat, 1 ve 2- molar oranlarda etanol içindeki  $\text{NaBH}_4$  ile  $0^\circ\text{C}$ ,  $20^\circ\text{C}$  ve  $75^\circ\text{C}$ 'de 2, 5 ve 6 saatlik sürelerde indirgenmiştir. Etanol, metanol'e indirgeyici ajanın metanol içindeki dekompozisyonu üstünlüğünden dolayı tercih edilmiştir (Sholesinger ve arkadaşları, 1953; Brown ve arkadaşları, 1955). Reaktiflerin birbirine karıştırılması  $0^\circ\text{C}$ 'de olmuştur.  $0^\circ\text{C}$ 'ye indirgenmesi sonunda hemen hemen tamamen hidroksi ester izole edilmiştir. Reaksiyon sıcaklığının artması ile diolün de oluştuğu anlaşılmıştır. Hidroksi esterlerinin  $\text{KBH}_4$  ile oda sıcaklığında indirgenmeleri de rapor edilmiştir (Wolfrom ve Anno, 1952; Weissman ve Meyer, 1954; Davidsan ve Meyer, 1955). Şartlardaki farklılıkların indirgenmede seçiciliğe neden olduğu bilinmektedir. Hidroksilik çözücülerin belirli avantajları oldukları da anlaşılmıştır. Okso grubunun ester grubundan uzaklaşmasıyla ester grubunun indirgenmesinin de yavaşladığı anlaşılmıştır. Ürneğin 4-oksoesterlerin  $70^\circ\text{C}$ 'de kısmen indirgendiği gözlenmiştir.

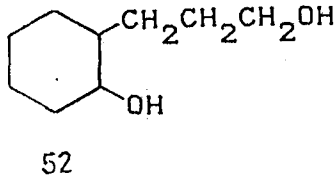
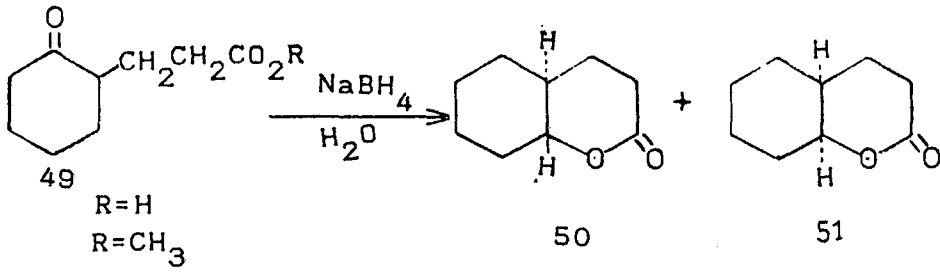
Daha önceki gözlemlerimizde (31) asidinin sodyum tuzu  $\text{NaBH}_4$  ile indirgenmesi, hidroksi asiti daha fazla miktarda oluşturduğunu, borohidrürün molekül içi solvasyonundan kaynaklanabilir. Bu durum (33)'de özetlenmiştir. Ester fonksiyonu da aynı şekilde davranabilir.



Bu sonuç (31-32)'ye dönüşüm için uygun değildir. Borohidrür anyonun karboksilat anyonuna molekülün zıt tarafından saldırılmasının önemli bir nedeni de elektrostatik perdeleme faktörü olabilir. Bu faktörlerin önemini açıklayabilmek için, basit sistemler seçilerek indirgenme incelenmiştir. (34a, 37a, 41a, b, 45a, b) gibi maddelerle indirgenme gerçekleşmiştir.

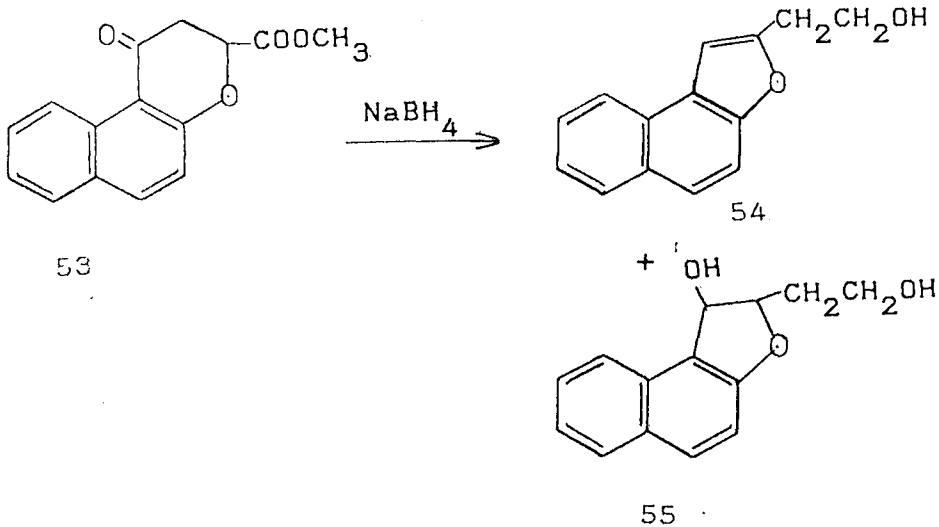




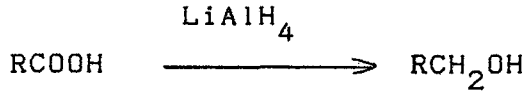


Keto esterlerin indirgenmesinde stereo izomerik diol karışımı olan,  $\beta$ -(2-sikloheksanon) propanik asit esterlerinin (49)  $\text{NaBH}_4$  ile indirgenmesi sonunda iki stereo izomerik diol karışımı olduğu anlaşılmıştır. Bu sonuçdan başlangıçta oluşan hidroksi esterin, lakton (50) ve (51) ye dönüştüğü ve daha sonra yeniden indirgendiği sonucuna varılmıştır. Yani keto esterlerinin  $\text{NaBH}_4$  ile indirgenmesinde ne elektrostatik perdelenenin ne de kalabalık grup etkisinin izomer oluşumuna neden olmadığı sonucuna varılmıştır.

Young ve Bilgiç metil benzo-5,6-kroman-2-karboksilatın (53)  $\text{NaBH}_4$  ile indirgenme sırasında alkol (54) ve diolun (55) oluştuğunu bildirmişlerdir.



### 3.4. Karboksilik Asit ve Türevlerinin İndirgenmesi

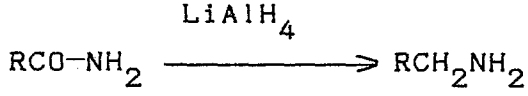


Karboksilik asitler  $\text{LiAlH}_4$  ile primer alkole indirgenirler (Witkop ve Patrick, 1952). Reaksiyon aldehit basamağında durmaz, reaksiyon şartları ılımlıdır. İndirgeme oda sıcaklığında gerçekleşir.  $\text{NaBH}_4$  dışında diğer hidrürler de kullanılır (Çizelge 3.1.). Katalitik hidrojenlendirme de etkisizdir. Boran hidroksi grubu için oldukça iyidir ve seçici indirgenmeye izin verir (Hirsch ve Cross, 1971). Ancak çift bağların indirgenmesinde aynı hızda olur (Brown ve Kroytnyk 1960). Aluminyumhidrür aynı moleküldeki C-X bağını etkilemeden karboksilik asidi indirger. Oldukça ılımlı karboksilik asit indirgeme yöntemi karboksilik asitin N-etil-5-fenil izooksazolyum-3-sülfanat ile reaksiyona girdirip, sonra sulu  $\text{NaBH}_4$  ile indirgemedir (Hall ve Perfetti, 1974).

#### 3.4.1. Amidlerin aldehidlere indirgenmesi

N,N-Disubstitue amidler, aminlere ve aldehitlere de  $\text{LiAlH}_4$ 'le indirgenmeleri (Adrisano ve arkadaşları, 1967). Amidin fazla kullanılması ile amin yerine aldehiti verirler. Bazan bir sonraki indirgemeyi engellemek mümkün olmaz ve aldehit yerine primer alkol elde edilir. Aldehiti veren diğer reaktifler  $(\text{iso-Bu})_2\text{AlH}$  (Zakharkin ve Kharlina, 1959),  $\text{LiAlH}(\text{O-t-Bu})_3$ ,  $\text{LiAlH}_4\text{-EtOH}$  (Brown, Tsukamoto, 1964),  $\text{NaAlH}_4$  (Gavrilenko, Zakkarkin, 1968), diamino aluminyum hidrür (Muraki, Mukaiyama, 1975) dur.

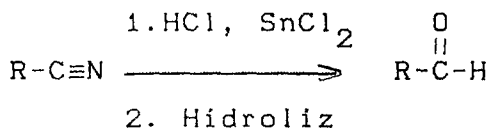
### 3.4.2. Amidlerin amine indirgenmesi



Amidler  $\text{LiAlH}_4$  veya katalitik hidrojenlenme ile (yüksek sıcaklık ve basınç) amine indirgenebilirler (Witkop ve Pattrick, 1952).  $\text{LiAlH}_4$ 'le bile indirgenme diğer fonksiyonların indirgenmesinden daha zordur.  $\text{NaBH}_4$  aminleri indirgeyemez.  $\text{CaCl}_2$ 'lu ortamda (Sato ve arkadaşları, 1969) veya karboksilik asitin asetik asit veya  $\text{CF}_3\text{COOH}$ 'li ortamda indirgenmesi mümkündür (1967).

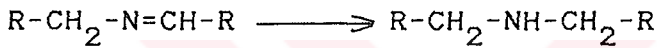
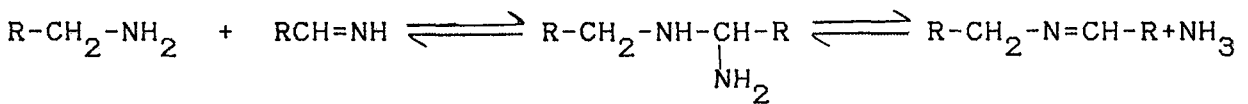
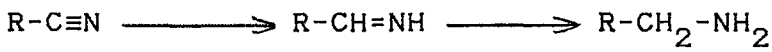
Benzer şekilde substitue amidlerde indirgenebilirler. Uç tip amid için boran iyi bir indirgeyici ajandır (Brown ve Heim, 1973). Mono ve disubstitue amidlerin yüksek verimle indirgenmesi için başka bir yöntem şudur.  $\text{Et}_3\text{OBF}_4$  (trietyl oksonyumfloroborat)'la indirgeyerek iminoeterfloroboratu ( $\text{RC(OEt)=NR}_2\text{BF}_4^-$ ) elde etmek ve daha sonra etanol içindeki  $\text{NaBH}_4$  ile indirgemektir (Richard, 1968). Bir başka reaktif de triklorosilandır ( $\text{SiCl}_3$ ). Bazı disubstitue amidler  $\text{LiAlH}_4$ 'le indirgenirken kırılma olur, aldehit veya alkol elde edilir. Tiyoamidler hidrojen ve Raneynikel ile indirgenebilir (Pettit ve Van Tamelen, 1962). Laktamlar halkalı amine  $\text{LiAlH}_4$ 'le yüksek verimle dönüştürülebilirler. Ancak bazan bağ kırılması olabilir. İmidler her iki taraftanda indirgenebilir. Bazan indirgenme reaksiyonu bir taraftan gerçekleştiği zaman durdurmak mümkündür. Halkalı ve halkasız imidler bu şekilde indirgenir. Halkasız imidlerde sık sık kırılmaya rastlanır (Witkop ve Pattrick, 1952).

### 3.4.3. Nitrillerin aldehite indirgenmesi

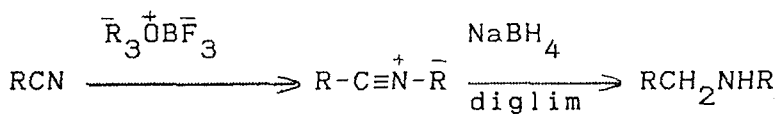


Nitriller pek çok indirgeyici ajan ile

( $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{BH}_3$ -THF, NaOEt,  $\text{H}_2$ -katalizör) primer aminlere indirgenirler (Freidlin ve Sladkova, 1964).  $\text{NaBH}_4$  genelde nitrilleri indirgeyemez. Ancak kobalt klorürün katalizör olarak eklendiği alkolik çözeltilerde (Sato ve Suzuki, 1967) ve Raney-nikel katalizörlüğünde indirger. Yani ürün olarak sekonder aminler de aşağıda reaksiyonlara göre elde edilirler.



Bu yan ürünler, primer amini oluşturur oluşturmaz, ortamdaki uzaklaştırmak üzere asetik anhidrit eklenmesiyle (Gould ve arkadaşları, 1960) veya dengeyi sola çevirmek için fazla  $\text{NH}_3$  eklenmesiyle (Freifelder, 1960) engellenebilir. 1 mol  $\text{H}_2$  eklenmesiyle, nitrili imine çevirmek mümkün değildir. N-alkilnitrilyum iyonları  $\text{NaBH}_4$  ile sekonder amine indirgenir (Borch, 1968).



#### 3.4.4. Anhidritlerin indirgenmesi

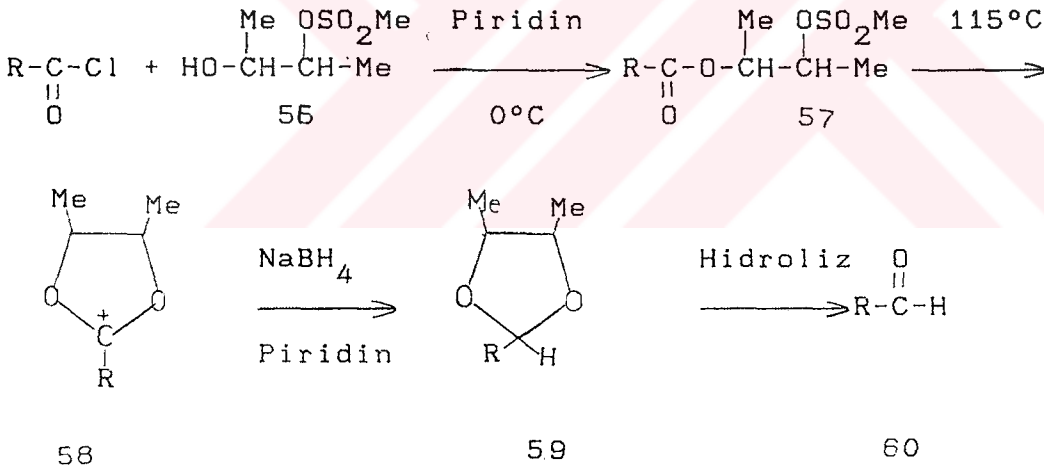
Anhidretler, alifetik veya aromatik aldehitlere disodyum tetrakarbonilferrat ( $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ ) (Yoshihisa ve arkadaşları, 1975) ile indirgenirler.

### 3.4. Esterlerin alkollere indirgenmesi

$\text{NaBH}_4$  esterleri belirli maddelerin bulunduğu ortamda indirger. Örneğin,  $\text{NaBH}_4$  diglim içinde  $\text{LiCl}$ 'lu ortamda esterleri alkollere indirger.  $\text{NaBH}(\text{OMe})_3$  reaktifi ile sekonder ester fonksiyonunu tersiyer ester fonksiyonlu ortamda indirgemek mümkündür (Bell ve Gravestock, 1969).

Esterler  $\text{Cu-Cr}$ 'mit katalizörlüğünde hidrojenasyonla da indirgenebilirler.  $\text{NaBH}_4$  elektron çekici grup içeren fenolik esterleri indirger (Takahashi ve Cohen, 1970). Ancak diğer esterlerle reaksiyon çok yavaştır (Brown ve Rapport, 1963).

Açıl halojenürlerin ester üzerinden (2, 3-butandiol monomesilat esteri (56) esterin indirgenmesi ile esterin piridin içinde  $\text{NaBH}_4$  ile  $115^\circ\text{C}$ 'de indirgenmesiyle asetal (57) verir, bunun da hidroliziyle aldehiti verir (60).

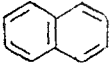
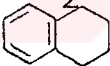




### 3.5. Indirgenmenin Seçiciliği

Sık sık organik moleküllerdeki bir başka grubu indirgemeden istenilen grubu indirgemek gereklidir. Bunun için de uygun indirgeyici seçilmelidir. Indirgeyici özelliği geniş olan ajanlar metal hidrürleri (Brown, Borones in Organik Chem.) ve hidrojenidir (katalizörlü). Molekülde istenilene indirgeyip başka grubu etkilemeyen farklı metal hidrür

sistemleri ve hidrojenasyon katalizörleri araştırılır. Çizelge 3.1 , 2 ve 3 değişik fonksiyonel grupların katalitik hidrojenlendirme ,  $\text{LiAlH}_4$  ve  $\text{BH}_3$ 'e karşı reaktivitesinin listesini göstermektedir.

Çizelge 3.1. Katalitik hidrojenlenmeye karşı değişik fonksiyonel grupların indirgenme kolaylığı (sıralama en kolaydan en zora doğru yapılmıştır)

Substrat	Ürün	Reaksiyon
$\text{RCOCl}$	$\text{RCHO}$	$\text{H}_2$ (Katalizör) en kolay
$\text{RNO}_2$	$\text{RNH}_2$	
$\text{RC}\equiv\text{CR}$	$\text{RCH=CHR}$	
$\text{RCHO}$	$\text{RCH}_2\text{OH}$	
$\text{RCH=CHR}$	$\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{R}$	
$\text{RCOR}$	$\text{RCHOHR}$	
$\text{ArCH}_2\text{OR}$	$\text{ArCH}_3 + \text{ROH}$	
$\text{RC}\equiv\text{N}$	$\text{RCH}_2\text{NH}_2$	
		
$\text{RCOOR}$	$\text{RCH}_2\text{OH} + \text{R-OH}$	
$\text{RCONHR}$	$\text{RCH}_2\text{NHR}$	
		en zor
$\text{RCOO}^-$		inört.

Çizelge 3.2. Değişik grupların eter içindeki,  $\text{LiAlH}_4$  ile indirgenme kolaylığı

Substrat	UrUn	Reaksiyon
RCHO	$\text{RCH}_2\text{OH}$	$\text{LiAlH}_4$ en kolay
RCOR	RCHOHR	
RCOCl	$\text{RCH}_2\text{OH}$	
Lakton	Diol	
$\text{RCH} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \end{array} \text{CHR}$	$\text{RCH}_2\text{CHOHR}$	
RCOOR	$\text{RCH}_2\text{OH} + \text{R-OH}$	
RCOOH	$\text{RCH}_2\text{OH}$	
$\text{RCOO}^-$	$\text{RCH}_2\text{OH}$	
$\text{RCONR}_2$	$\text{RCH}_2\text{NR}_2$	
$\text{RC}\equiv\text{N}$	$\text{RCH}_2\text{NH}_2$	
$\text{RNO}_2$	$\text{RNH}_2$	En zor inört
$\text{ArNO}_2$	$\text{ArN=NAr}$	
$\text{RCH=CHR}$		

Ancak bu çizelgeler tam olarak alınmamalıdır. Çünkü R'nin doğası ve reaksiyon şartları reaktiviteyi etkiler. Bununla beraber çizelgeler hangi reaktifin hangi maddeyi indirgeyebileceğine dair oldukça faydalı güvenilir bilgiler verir.  $\text{LiAlH}_4$  oldukça kuvvetli ve seçici olmayan bir reaktiftir. Bunun neticesinde seçiciliği olan metal hidrürler kullanılmalıdır.  $\text{LiAlH}_4$ 'den daha az reaktif yani daha seçici olan reaktifler,  $\text{LiAlH}_4$ 'deki hidrojenlerin alkoksi grubu ile yerdeğiştirmesiyle elde edilirler (Malek ve Cerny, 1972) ( $\text{LiAlH}_4 + \text{ROH}$ ). Metal hidrürlerin pek çoğu nükleofilik reaktiflere, karbon hetero atom tek bağına veya çoklu bağındaki karbona saldırırlar. Bununla beraber  $\text{BH}_3$  (Brown ve arkadaşları, 1970) ve  $\text{AlH}_3$  (Brown ve Yoon, 1966) elektrofildirler (Lewis asidirlere), hetero atoma saldırırlar.

Çizelge 3.3. Boranla değişik fonksiyonel grupların indirgenme kolaylığı.

Substrat	Urun	Reaksiyon
RCOOH RCH=CHR RCOR RCN $\begin{array}{c} \text{RCH} \text{---} \text{CHR} \\ \diagdown \quad / \\ \text{O} \end{array}$ RCOOR RCOCl	RCH <sub>2</sub> OH (RCH <sub>2</sub> CHR) <sub>3</sub> B RCHOHR RCH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> RCH <sub>2</sub> CHOHR  RCH <sub>2</sub> OH+R-OH	BH <sub>3</sub> en kolay       en zor inort

Çizelge 3.3 değişik metal hidrürleri ve katalitik olarak indirgenen madde gruplarını göstermektedir. Bu reaksiyonlarda önce hidrür ile substrat arasında bir nükleofilik substitüsyon gerçekleşir. Nükleofilik substitüsyon ürünleri olan aldehitlerin de hidrürle nükleofilik katılma reaksiyonları gerçekleştirmeleri söz konusu olduğundan reaksiyon sonunda birincil alkoller elde edilir.



Çizelge 3.4. Bazı metal hidrürleri ve katalitik hidrojenlenmeye karşı değişik fonksiyonel grupların reaktiviteleri.

	$\text{NaBH}_4$ , EtOH'da	$\text{NaBH}_4 + \text{LiCl}$ , Diglim'de	$\text{NaBH}_4 + \text{AlCl}_3$ , Diglim'de	$\text{NaBH}_4 + \text{BF}_3$ , Diglim'de	$\text{BH}_3$ -THF	BIS-3-metil-2-butil boran (disiamilboran), THF'da	$\text{LiAlH}(\text{O}-t\text{-Bu})_3$ , THF'da	$\text{LiAlH}(\text{OMe})_3$ , THF'da	$\text{LiAlH}_4$ , eter'de	$\text{AlH}_3$ , THF'da	Katalitik hidrojenasyon
$\text{RCHO} \longrightarrow \text{RCH}_2\text{OH}$	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
$\text{RCOR} \longrightarrow \text{RCHOHR}$	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
$\text{RCOCl} \begin{matrix} \nearrow \text{RCHO} \\ \searrow \text{RCH}_2\text{OH} \end{matrix}$	+	+	+	+	-	-	+	+	+	+	+
Lakton $\longrightarrow$ diol	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Epoksit $\longrightarrow$ alkol	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
$\text{RCOOR} \longrightarrow \text{RCH}_2\text{OH} + \text{ROH}$	-	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+
$\text{RCOOH} \longrightarrow \text{RCH}_2\text{OH}$	-	-	+	+	+	-	-	+	+	+	-
$\text{RCOO} \longrightarrow \text{RCH}_2\text{OH}$	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	-
$\text{RCONR} \begin{matrix} \nearrow \text{RCH}_2 \\ \searrow \text{RCHO} \end{matrix}$	-	-	+	+	+	+	-	+	+	+	+
$\text{RC}\equiv\text{N} \longrightarrow \text{RCH}_2\text{NH}_2$	-	-	+	+	+	-	-	+	+	+	+
$\text{RNO}_2 \begin{matrix} \nearrow \text{RNH}_2 \\ \searrow \text{RN}=\text{NR} \end{matrix}$	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-	+
$\text{RCH}=\text{CHR} \longrightarrow \text{RCH}_2\text{CH}_2\text{R}$	-	-	+	+	+	+	-	-	-	-	+

#### 4. AMAÇ

Giriş kısmında da belirtildiği gibi  $\text{NaBH}_4$ 'un aldehit ve ketonu kolaylıkla indirgediği bilinmektedir. Esterleri de hidroksil ve okso grupları, bulunduğu zaman indirgediği, diğer durumlarda ise zorlayıcı şartlarda bile çok az indirgediği saptanmıştır.

Doymamış pirimidin, doymuş ve doymamış grup içeren piridin ve aromatik halka içeren esterlerin indirgenmeleri araştırılmıştır. Aromatik halkada substituent içermeyen aromatik esterlerin indirgenmesi araştırılmıştır. Substituent etkisi göz önünde bulundurulmamıştır. İndirgenmeye etki eden faktörler ayrıntılı olarak tartışılmamıştır (Brown ve Rapoport, 1963).

Daha sonraları Young ve Bilgiç'in esterleri (53)  $\text{NaBH}_4$  ile indirgeyerek alkol ve diol karışımını elde etmişlerdir.

$\text{NaBH}_4$  ile esterlerin indirgenme reaksiyonlarına fazla rastlanmadığı için, bu çalışmada:

- i. Alifatik grup içeren keto asit esterleri,
- ii. Substituent içermeyen aromatik esterler,
- iii. Halkada elektron veren ve elektron çeken substituentleri içeren aromatik esterlerin  $\text{NaBH}_4$  ile indirgenme reaksiyonları incelenmek istenmiştir.

## 5. DENEL BÖLÜM

### 5.1. Kullanılan Çözücüler ve Kimyasallar

Metanol ve etanol, metalik sodyum çekilmiş ve damıtılmıştır.

Kloroform, eter, aseton, merck olarak kullanılmıştır.

NaOH, KOH, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>, CaCl<sub>2</sub>, NaBH<sub>4</sub>, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
Merck olarak kullanılmıştır.

### 5.2. Reaksiyon Düzenegi

### 5.3. Maddelerin Fiziksel Verilerinin Saptanması

U.V. Spektrumu : 150-20 Hitachi spektrofotometer  
(Anadolu Üniversitesi Fen-Ed. Fakültesi ile alınmıştır.

IR. Spektrumları : 270-30 Hitachi spektrofotometer  
(Anadolu Üniversitesi Fen-Ed.Fak.) ile alınmıştır.

İnce tabaka kromatografisi için Merck Kieselgel (GF. 254.60) tipi kullanılmıştır. Analitik çalışmalar için, plaka kalınlığı 0.25 mm. alınmıştır.

## 6. DENEYSEL ÇALIŞMA

### 6.1. Esterlerin Sentezi

Başlangıç maddeleri olan esterler olmadığından esterler sentezlenmiştir.

#### 6.1.1. Etilasetoasetat'ın sentezi

Reaksiyon reçetesi Vogel'den alınarak yapıldı (Vogel, 1978).

1 lt'lik dibi yuvarlak bir balona etilasetat (250 g, 277 ml, 2,84 mol) ve metalik sodyum (23 g. 1 mol) kondu su banyosunda reaksiyonu başlatmak üzere yavaşça ısıtıldı. Reaksiyon başlar başlamaz şiddetleneceğinden soğutucudan etilasetat kaybını önlemek üzere reaksiyon kabı dışarıdan soğutuldu. Şiddetli reaksiyon bittiğinde sodyumun tamamının çözünmesi için reaksiyon karışımı su banyosunda yaklaşık 1,5 saat ısıtıldı. Oluşan kırmızı berrak çözelti soğutuldu ve % 50'lik asetik asitten 125 ml. eklenerek çözelti asitlendirildi. Sıvı, tuz (NaCl) ile doymuş hale getirildikten sonra üstteki ester tabakası ayrıldı ve susuz  $\text{CaCl}_2$  ile kurutuldu. Basınç altında fraksiyonlu damıtma ile etilasetoasetat 78-80°C/19 mmHg. basınçta damıtıldı. Elde edilen maddenin İTK'sı ( $\text{SiO}_2, \text{CHCl}_3$ ) tek madde varlığını (Rf: 0.809) gösterdi.

Verim : 50 g. % 38'dir.

Kaynama noktası : 176°C (kaynak : 180°C 1760 mm Hg) (Handbook).

IR. Spektrumu (saf sıvı),  $\sqrt{\nu}_{\text{max}}$  : 3450  $\text{cm}^{-1}$  (enol-OH) ; 2990  $\text{cm}^{-1}$  (=C-H) ; 1750  $\text{cm}^{-1}$  (esterin karbonil piki); 1723  $\text{cm}^{-1}$  (ketonun karbonil piki) ; 1648  $\text{cm}^{-1}$  (enol çift bağı); 1048  $\text{cm}^{-1}$  (esterin eteri).

UV. Spektrumu (MeOH),  $\lambda_{\text{max}}$  : 242nm

### 6.1.2. Metilbenzoat'ın sentezi

Metil benzoat Fisher yöntemine göre sentezlenmiştir.

250 ml'lik dibi yuvarlak bir balona benzoik asit (12,22 g, 0,1 mol) alındı. Bunun üzerine 100ml. susuz metanol ve 40 ml. derişik (% 37, d:1,19) HCl ilave edildi. Reaksiyon su banyosunda geri soğutucu altında 64°C'de 8 saat refluks edildi. Elde edilen çözelti turnusola göre bazik yapıldı. Ester kloroformla özütlendi ve CaCl<sub>2</sub> ile kurutuldu kloroformun vakum altında uçurulmasından sonra elde edilen sıvının İTK'sı (SiO<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>) tek madde varlığını (R<sub>f</sub> : 0.905) gösterdi.

Verim : 7,85 ml. (8,55 g) % 70

IR. Spektrumu (saf sıvı),  $\bar{\nu}_{\max}$  : 3075,3040 cm<sup>-1</sup> (aromatik C-H); 2960,2910,2850 cm<sup>-1</sup> (alifatik C-H); 1725 cm<sup>-1</sup> esterin karbonil piki); 1030 cm<sup>-1</sup> (esterin C-O piki); 750 ve 710 (mono substitüe benzen piki).

UV. Spektrumu (MeOH),  $\lambda_{\max}$  : 271 nm; 226,8, 200,4nm.

### 6.1.3. orto-Klorometilbenzoat'ın sentezi

150 ml'lik dibi yuvarlak bir balona orto-kloro benzoik asit (7,825 g , 0,05 mol). Bunun içine 70 ml metanol ve 20 ml derişik (% 37 , d:1,19) HCl alındı. Su banyosunda 66°C'de 10 saat refluks edildi. % 50'lik NaOH çözeltisi ile turnusola göre bazik yapıldı. Orto-klorometilbenzoat sıvı olarak ayırma hunisi ile ayrıldı. Elde edilen sıvının İTK'sı (SiO<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>) tek madde varlığının (R<sub>f</sub>:0,90) gösterdi.

Verim : 6,3533 g. % 74,5255

Kaynama noktası : 230°C (kaynak:234°C) (Vogel, 1978).

IR. spektrumu (saf sıvı)  $\bar{\nu}_{\max}$  : 3070,3000 cm<sup>-1</sup> (aromatik C-H); 2950, 2900, 2840 cm<sup>-1</sup> (alifatik C-H) ; 1730 cm<sup>-1</sup> (esterin karbonik piki); 1055 cm<sup>-1</sup> (esterin eter piki); 745 cm<sup>-1</sup> (1,2-disubstitüe benzen piki).

UV spektrumu (MeOH),  $\lambda_{\max}$  : 278 nm, 210 nm

#### 6.1.4. meta-Klorometilbenzoat'ın sentezi

Dibi yuvarlak 100 ml'lik iki boyunlu bir balona meta-klotobenzoik asit (4,695 g , 0,03 mol) alındı. Uzerine  $\text{SOCl}_2$  (taze damıtılmış) (16,5 ml., 0,21 mol) bir damlatma hunisi ile damla damla ilave edildi. Balon manyetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında tiyonil klorürün tamamı ilave edilinceye kadar karıştırıldı. Karışım su banyosunda  $80^\circ\text{C}$ 'ye kadar ısıtıldı. 30 dk. sonra gaz çıkışı bitti. Balon soğutulularak reaksiyon karışımı  $\text{SOCl}_2$  fazlası su banyosunda damıtılarak uzaklaştırıldı. Distillenen meta-klorobenzoil-klorür , 100 ml'lik bir balona alındı. Uzerine 50 ml susuz metanol ilave edildi. Su banyosunda 2 saat refluks edildi, 0,2 N KOH ile bazik yapıldı. Ayrılan ester ayırma hunisi ile ayrıldı. Ester susuz  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ile kurutuldu. Elde edilen meta-klorometilbenzoat'ın İTK'sı ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ) tek madde varlığını ( $R_f:0,8214$ ) gösterdi.

Erime noktası :  $16^\circ\text{C}$  (kaynak :  $21-20^\circ\text{C}$ ) (Handbook).

Kaynama noktası :  $97-95^\circ\text{C}$  (kaynak:  $101-99^\circ\text{C}$ ) (Handbook).

Verim : 4,462 gr. %87,25.

IR. spektrumu (saf sıvı),  $\sqrt{\nu}_{\text{max}}$  :  $3080,3000\text{ cm}^{-1}$  (aromatik C-H);  $2960, 2900, 2850\text{ cm}^{-1}$  (alifatik C-H);  $1735\text{ cm}^{-1}$  (esterin karbonil piki);  $1090\text{ cm}^{-1}$  (esterin eter piki); 905 (orta), 850 (şiddetli), 815 (orta şiddette)  $\text{cm}^{-1}$  (1,3-disubstitue benzen piki).

UV. spektrumu (MeOH),  $\lambda_{\text{max}}$ : 287,6 nm; 280,4 nm; 228,4 , 208 nm.

#### 6.1.5. para-Klorometilbenzoatın sentezi

Dibi yuvarlak 100 ml'lik bir balona para-klorobenzoikasit (7,825 g. , 0,05 mol) alındı. 70 ml susuz metanol ve 20 ml derişik (%98, d:1,84)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ilave edildi. Yağ banyosunda  $110^\circ\text{C}$ 'de 11 saat refluks edildi. Çözelti % 50 NaOH ile tunusola göre bazik yapıldı. Çöken ester süzülde. Vakumda kurutuldu. Elde edilen para-klorometilbenzoat'ın İTK'sı ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ) tek madde varlığın ( $R_f:0,7071$ ) göster-

di.

Erime noktası: 35-36°C (kaynak:42-44°C) (Handbook).

Verim:6,7276 g. %98,645.

IR. spektrumu (KBr),  $\bar{\nu}_{\max}$  : 3095 , 3005  $\text{cm}^{-1}$  (aromatik C-H) ; 2960, 2890, 2840  $\text{cm}^{-1}$  (alifatik C-H), çok zayıf); 1725  $\text{cm}^{-1}$  (esterin karbonil piki); 1015  $\text{cm}^{-1}$  (esterin eter piki); 765  $\text{cm}^{-1}$  (1,4-disubstitue benzen piki).

UV spektrumu (MeOH),  $\lambda_{\max}$ :241,6 nm; 237,2 nm; 229,2 , 208,2 nm

#### 6.1.6. meta-Nitrometilbenzoat'ın sentezi

Dibi yuvarlak 100 ml'lik bir balona meta-nitrobenzoik asit alındı. 70 ml susuz metanol ve 20 ml (% 37, d:1,19) HCl ilave edildi. Su banyosunda geri soğutucu altında 17 saat refluk edildi. Elde edilen çözelti % 50 NaOH çözeltisiyle turnusola göre bazik yapıldı. Kloroformla özütlendi, kloroform susuz  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 'la kurutuldu. Kloroform vakum altında uçurulmasından sonra elde edilen kristallerin İTK'sı ( $\text{SiO}_2$  ,  $\text{CHCl}_3$ ) tek madde varlığını ( $R_f$ :0,596) gösterdi.

Erime noktası :65-66°C (kaynak:79°C) (Handbook).

Verim : 6,697 g % 74.

IR. spektrumu (KBr),  $\bar{\nu}_{\max}$ :3200, 3010  $\text{cm}^{-1}$  (aromatik C-H); 3960, 3900, 3870  $\text{cm}^{-1}$  (alifatik C-H) (çok zayıf). 1730  $\text{cm}^{-1}$  (esterin karbonil piki); 1535  $\text{cm}^{-1}$  (asimetrik  $-\text{NO}_2$  gerilim titreşimi), 1355  $\text{cm}^{-1}$  (esterin eter piki); 930 (orta) , 830 (şiddetli), 775 (orta şiddetle)  $\text{cm}^{-1}$  (1,3-disubstitue benzen piki).

UV spektrumu (MeOH),  $\lambda_{\max}$  : 254,4 nm; 216,4 nm

#### 6.1.7. para-Nitrometilbenzoat'ın sentezi

Dibi yuvarlak 100 ml'lik bir balona para-nitrobenzoik asit (8,35 g , 0,05 mol) alındı. 70 ml susuz metanol ve 20 ml derişik ( %37, d:1,19) HCl ilave edildi. Su banyosunda geri soğutucu altında 13 saat refluks edildi. Elde edilen çözelti % 50'lik NaOH çözeltisiyle turnusola göre

bazık yapıldı. Çöken ester süzülde, vakumda kurutuldu. Paranitrometilbenzoat'ın İTK'sı ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ) tek madde varlığını ( $R_f:0,606$ ) gösterdi.

Erime noktası :82-83°C (kaynak:96°C) (Handbook).

Verim : 7,1474 g. % 79.

İR. spektrumu (KBr)  $\bar{\nu}_{\text{max}}$  : 3120, 3090  $\text{cm}^{-1}$  (aromatik C-H); 2960, 2855  $\text{cm}^{-1}$  (alifatik C-H) (zayıf); 1720  $\text{cm}^{-1}$  (karbonil piki); 1530  $\text{cm}^{-1}$  (simetrik  $-\text{NO}_2$  gerilim titreşimi); 1350  $\text{cm}^{-1}$  (asimetrik  $-\text{NO}_2$  gerilim titreşimi); 730  $\text{cm}^{-1}$  (1,4-disubstitue benzen piki).

UV spektrumu (MeOH),  $\lambda_{\text{max}}$ :257,6 nm ; 201,6 nm.

### 6.1.8. 3,5-Dinitrometilbenzoat'ın sentezi

Dibi yuvarlak 100 ml'lik bir balona , 3,5-dinitrobenzoik asit (10,6 g. , 0,05 mol) alındı. 100 ml metanol ve 37 ml derişik (%37, d:1,19) HCl ilave edildi. Yağ banyosunda 115°C'de 10 saat refluks edildi. Elde edilen çözelti % 50'lik NaOH çözeltisi ile turnusolagöre bazık yapıldı. Çöken ester kristalleri süzülde, vakumda kurutuldu. Elde edilen esterin İTK'sı ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ) tek madde varlığını ( $R_f:0,6875$ ) gösterdi.

Erime noktası :96-97°C (kaynak:108°C) (Handbook).

Verim:7,342 g. %69,264.

İR. spektrumu (KBr),  $\bar{\nu}_{\text{max}}$ :3075  $\text{cm}^{-1}$  (aromatik C-H); 2960, 2880  $\text{cm}^{-1}$  (alifatik C-H, zayıf); 1730  $\text{cm}^{-1}$  (esterin karbonil piki); 1550, 1535  $\text{cm}^{-1}$  (asimetrik iki  $-\text{NO}_2$  gerilim titreşimi); 1345, 1330  $\text{cm}^{-1}$  (simetrik iki  $-\text{NO}_2$  gerilim titreşimi); 810, 715  $\text{cm}^{-1}$  (1,3,5-trisubstitue benzen piki).

UV. spektrumu (MeOH),  $\lambda_{\text{max}}$ :206,4 nm.



## 6.2. Esterlerin indirgenmesi

### 6.2.1. Etilasetoasetat'ın indirgenmesi

#### 6.2.1.1. Oda Sıcaklığında

100 ml'lik dibi yuvarlak bir balona  $\text{NaBH}_4$  10,057 g 1,5 mmol alındı. 10 ml susuz etanolde süspansiyon haline getirildi. Bir damlatma hunisine etilasetoasetat 10,26028 g. , 0,26 ml , 2 mmol) alındı, 10 ml susuz etanolde çözüldü. Buz banyosunda karıştırılarak etilasetoasetat çözeltisi damla damla ilave edildi. Etilasetoasetat ilavesi sona erdiğinde buz banyosu çıkarıldı ve oda sıcaklığında 20 saat karıştırıldı. Çözelti saf su ile hidroliz edildi, kloroform ile özütlendi. Kloroform  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ile kurutuldu. Kloroform vakum altında kurutulmasından sonra elde edilen sıvının IR. spektrumu alındı. Keton pikinin yok olduğu görüldü. Böylece ketonun indirgendiği 3-hidroksietilbutanoat elde edildiği anlaşıldı.

### 6.2.2. 3-Hidroksietilbutanoat'ın indirgenmesi

#### 6.2.2.1. Oda sıcaklığında :

100 ml'lik dibi yuvarlak bir balona,  $\text{NaBH}_4$  10,5675 g. (15m mol) alındı 10 ml. susuz etanolde süspansiyon haline getirildi. Etilasetoasetat'ın indirgenmesinden elde edilen 3-hidroksietilbutanoat 10 ml. susuz etanolde çözüldü. Buz banyosunda karıştırılarak 3-hidroksietilbutanoat damla damla ilave edildi. 3-Hidroksietilbutanoat ilavesi sona erdiğinde buz banyosu çıkarıldı. Oda sıcaklığında 19 saat karıştırıldı Ham Uründen alınan bir miktar örnek saflaştırılarak IR. spektrumu alındı, esterin tamamı indirgenmediği anlaşıldı.

### 6.2.2.2. Etanolün kaynama noktasında :

3-Hidroksietilbutanoat oda sıcaklığında tamami indirgenmediğinden düzenek su banyosuna alındı. Geri soğutucu altında 10 saat refluks edildi. Reaksiyon saf su ile hidroliz edildi, kloroformla özütlendi. Kloroform fazı susuz  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 'la kurutuldu, süzülde kloroform vakum altında uçuruldu. Elde edilen maddenin IR. spektrumu alındı, esterin tamamı indirgendiği anlaşıldı. İTK'sı ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ) tek madde varlığını ( $R_f$  : 0,01) gösterdi.

Kaynama noktası : 198°C (kaynak : 204°C)(Handbook).

Verim : 0,18 g, 0,179 ml. % 100

IR. spektrumu (saf sıvı),  $\sqrt{\text{max}}$ ,  $3400\text{cm}^{-1}$  (yayvan -OH piki);  $1130\text{ cm}^{-1}$  (sekonder alkol C-O gerilimi);  $1010\text{ cm}^{-1}$  (primer alkol C-O gerilimi).

UV. spektrumu (MeOH),  $\lambda_{\text{max}}$  : 222, 201,6 nm.

### 6.2.3. Metilbenzoat'ın indirgenmesi

#### 6.2.3.1. Oda sıcaklığında :

Dibi yuvarlak 100 ml'lik bir balona  $\text{NaBH}_4$  (0,5675 g 40 mmol) alındı . 15 ml. susuz etanolde süspansiyon haline getirildi. Bir damlatma hunisine, metilbenzoat (10,272 g, 0,26 ml, 2 mmol) alınarak, 15 ml. susuz etanolde çözüldü. Buz banyosunda karıştırılarak, metilbenzoat damla damla ilave edildi Metilbenzoat ilavesi bittiğinde buz banyosu çıkarıldı, oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımından bir miktar alındı, saflaştırıldıktan sonra IR. spektrumu alındı, esterin tamamı indirgenmediği anlaşıldı.

#### 6.2.3.2. Etanolün kaynama noktasında :

Oda sıcaklığında indirgenmeyen, metilbenzoat çözeltisi, su banyosuna alındı, 10 saat refluks edildi. Reaksiyon karışımından bir miktar örnek alınıp, saflaştırıl-

dıktan sonra IR. spektrumu alınarak, metilbenzoat'ın tamamı indirgenmediği görüldü. Bunun üzerine  $\text{NaBH}_4$  (0,3783 g; 10 mmol) alınarak 15 ml. susuz etanolde süspansiyon haline getirildi. Metilbenzoat karışımına ilave edildi, 24 saat reflüks edildi. Reaksiyon çözeltisi saf su ile hidroliz edildi. Kloroform ile özütlenerek kloroform fazı susuz  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ile kurutuldu, süzüldü. Kloroform vakum altında uçuruldu. Elde edilen maddenin IR. spektrumu alındı, ester pikinin yok olduğu görüldü. Elde edilen madde benzil alkol olduğu anlaşıldı. İTK'sı ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ) tek madde varlığını ( $R_f$  : 0,62) gösterdi.

Verim : 0,216 g., 0,206ml. % 100.

IR. Spektrumu (saf sıvı),  $\sqrt{\nu}_{\text{max}}$  :  $3340\text{cm}^{-1}$  (yayvan -OH piki);  $3090$ ,  $3010\text{cm}^{-1}$  (aromatik C-H);  $2925$ ,  $2875\text{cm}^{-1}$  (etilen piki);  $1495$ ,  $1460\text{cm}^{-1}$  (aromatik C=C piki);  $1020\text{cm}^{-1}$  (primer alkol C-O piki);  $730$ ,  $700\text{cm}^{-1}$  (mono-substitüe benzen piki).

UV. spektrumu (MeOH),  $\lambda_{\text{max}}$  : 258nm, 252,4nm, 215,6 nm.

#### 6.2.4. Orto-Klorometilbenzoat'ın indirgenmesi :

##### 6.2.4.1. Oda sıcaklığında :

Dibi yuvarlak 100 ml'lik bir balona  $\text{NaBH}_4$  (0,567 g., 15 mmol) alındı. Susuz etanolde süspansiyon haline getirildi. Orto-Klorometilbenzoat (0,1705 g., 1 mmol), 15 ml. susuz etanolde çözüldü. Buz banyosunda karıştırılarak, orto-klorometilbenzoat çözeltisi damla damla ilave edildi. Orto-klorometilbenzoat çözeltisinin ilavesi bittiginde, buz banyosu çıkarıldı, oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımından bir miktar örnek alındı, saflaştırıldıktan sonra IR. spektrumu alındı esterin tamamının indirgenmediği görüldü.

#### 6.2.4.2. Etanolun kaynama noktasında :

Oda sıcaklığında indirgenmeyen orto-klorometilbenzoat, su banyosuna alındı, 6,5 saat refluks edildi. Reaksiyon çözeltisi saf su ile hidroliz edildi. Kloroform ile özütlenerek, kloroform fazı susuz  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ile kurutuldu, suz oldu kloroform vakumda uçuruldu. Elde edilen maddenin ı.r. spektrumu alındığında ester pikinin yok olduğu görüldü. İTK'sı ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ) tek madde varlığını ( $R_f : 0,42$ ) gösterdi. İndirgenen maddenin orto-klorobenzil alkol olduğu anlaşıldı.

Erime noktası :  $68^\circ\text{C}$ , (kaynak:  $72^\circ\text{C}$ ) (Handbook).

Verim : 0,1425 g. % 100

IR. spektrumu (KBr),  $\sqrt{\nu}_{\text{max}} : 3450 \text{ cm}^{-1}$  (-OH piki); 3320, 3230  $\text{cm}^{-1}$  (aromatik C-H); 2920, 2860  $\text{cm}^{-1}$  (etilen piki); 1470, 1455  $\text{cm}^{-1}$  (aromatik C=C); 1035  $\text{cm}^{-1}$  (primer alkol C-O piki); 750, 700  $\text{cm}^{-1}$  (mono substitue benzen piki).

UV. spektrumu (MeOH),  $\lambda_{\text{max}} : 263,6 \text{ nm}$ ; 217,2 nm.

#### 6.2.5. meta-Klorometilbenzoat'ın indirgenmesi

##### 6.2.5.1. Oda sıcaklığında :

Dibi yuvarlak 100ml'lik bir balona  $\text{NaBH}_4$  (0,5566 g., 20 mmol) alındı. 10ml. susuz etanolde, süspansiyon haline getirildi. Bir damlatma hunisine meta-klorometilbenzoat (0,266 ml., 0,341 g., 2 mmol) alındı 10 ml. susuz etanolde çözüldü. Buz banyosunda karıştırılarak, meta-klorometilbenzoat çözeltisi, damla damla ilave edildi, ester ilavesi bittiğinde, buz banyosundan çıkarıldı. Oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımından bir miktar örnek alınarak saflaştırıldıktan sonra ı.r. spektrumu alındı, esterin tamamı indirgenmediği görüldü.

### 6.2.5.2. Etanolün kaynama noktasıda

Oda sıcaklığında indirgenmeyen meta-klorometilbenzoat su banyosuna alınarak 23 saat refluks edildi. Reaksiyon çözeltisi saf su ile hidroliz edilerek kloroform ile özütlendi. Kloroform fazı susuz  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ile kurutulurak suzultu, kloroform vakumda uçuruldu, elde edilen maddenin i.r. spektrumu alınarak ester pikinin yok olduğu görüldü. İTK'sı ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ) tek madde varlığını ( $R_f$  : 0,314) gösterdi. İndirgenen maddenin meta-klorobenzilalkol olduğu anlaşıldı.

Erime noktası :  $16^\circ\text{C}$ , (kaynak  $20^\circ\text{C}$ ) (Handbook).

Kaynama noktası :  $229^\circ\text{C}$ , (kaynak:  $234^\circ\text{C}$ ) (Handbook).

Verim; 0,285 g. % 100

IR. spektrumu (saf sıvı);  $\sqrt{\nu_{\text{max}}}$   $3340\text{cm}^{-1}$  (yayvan-OH piki);  $2920, 2850\text{cm}^{-1}$  (etilen piki);  $1480, 1430\text{cm}^{-1}$  (aromatik C=C);  $1030\text{cm}^{-1}$  (primer alkol C-O);  $870$  (orta),  $780$  (şiddetli),  $705$  (orta) $\text{cm}^{-1}$  (1,3-disubstitue benzen pikleri).

UV. spektrumu (MeOH),  $\lambda_{\text{max}}$  :  $274,4\text{ nm}$ ;  $266,8\text{ nm}$ ;  $222,4\text{ nm}$ .

### 6.2.6. Para-klorometilbenzoatın indirgenmesi

#### 6.2.6.1. Oda sıcaklığında

Dibi yuvarlak 100ml'lik balona  $\text{NaBH}_4$  (0,189 g, 5 mmol) alındı. 10 ml susuz etanolde süspansiyon haline getirildi. Bir damlatma hunisine para-klorometilbenzoat (0,1705 g, 1 mmol) alınarak, 10 ml etanolde çözülde. Buz banyosunda karıştırılarak, para-klorometilbenzoat çözeltisi damla damla ilave edildi. Ester ilavesi bittikten sonra buz banyosundan çıkarıldı. Oda sıcaklığında 55 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımından bir miktar örnek alınarak saflaştırıldı. IR. spektrumu alındığında esterin tamamının indirgenmediği anlaşıldı.

### 6.2.6.2. Etanol'un kaynama noktasında

Oda sıcaklığında indirgenmeyen para-klorometil benzoat çözeltisine (0,3783 g 10 mmol) daha  $\text{NaBH}_4$  ilave edildi. Çözelti su banyosuna alınarak 34 saat reflüks edildi. Reaksiyon çözeltisi saf su ile hidroliz edilerek kloroform ile özütlendi. Kloroform fazı susuz  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ile kurutulularak suzultu. Kloroform vakumda uçuruldu. Elde edilen maddenin i.r. spektrumu alındığında ester pikinin yok olduğu görüldü. İTK'sı ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ) tek madde varlığını ( $R_f$  : 0,228) gösterdi. İndirgenen maddenin para-klorobenzil alkol olduğu anlaşıldı.

Erime noktası :  $70^\circ\text{C}$ , (kaynak: $75^\circ\text{C}$ ) (Handbook).

Verim : 0,14258 g. % 100

IR. spektrumu (KBr),  $\sqrt{\nu}_{\text{max}} = 3300 \text{ cm}^{-1}$  (yayvan -OH piki); 3025, 2960  $\text{cm}^{-1}$  (etilen piki); 1490, 1455  $\text{cm}^{-1}$  (aromatik C=C piki); 1015  $\text{cm}^{-1}$  (primer alkol C-O piki); 800  $\text{cm}^{-1}$  (1,4-disubstitue benzen piki).

UV. spektrumu (MeOH),  $\lambda_{\text{max}}$  : 220,4nm; 200nm.

### 6.2.7. meta-Nitrometilbenzoat'ın indirgenmesi

#### 6.2.7.1. Oda sıcaklığında

Dibi yuvarlak 100 ml'lik bir balona  $\text{NaBH}_4$  (0,5675 g, 15 mmol) alındı 15 ml susuz etanolde suspansiyon haline getirildi. Bir damlatma hunisine meta-nitrometilbenzoat (0,181 g, 1 mmol) alınarak, 15 ml etanolde çözüldü. Buz banyosunda balon sürekli karıştırılarak, meta-nitrometilbenzoat çözeltisi damla damla ilave edildi. Ester ilavesi bittikten sonra balon buz banyosundan çıkarılarak, oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımından bir miktar örnek alınarak saflaştırıldı. I.R. spektrumu alındığında esterin tamamının indirgenmediği anlaşıldı.

### 6.2.7.2. Etanolün kaynama noktasında

Oda sıcaklığında indirgenmeyen meta-nitro-metilbenzoat çözeltisi su banyosuna alınarak 5,5 saat refluks edildi. Reaksiyon çözeltisi saf su ile hidroliz edilerek, kloroformla özütlendi kloroform fazı susuz  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ile kurutulurak süzülde kloroform vakumda uçuruldu. Elde edilen maddenin IR. spektrumu alındığında ester pikinin yok olduğu görüldü. İTK'sı ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ) tek madde varlığını ( $R_f$  : 0,19) gösterdi. İndirgenen maddenin meta-nitrobenzilalkol olduğu anlaşıldı.

Erime noktası : 17°C (kaynak :27°C) (Handbook)

Kaynama noktası : 165°C (kaynak : 180°C) (Handbook).

Verim : 0,153 g. % 100

IR. Spektrumu (saf sıvı)  $\nu_{\text{max}}$  : 3400  $\text{cm}^{-1}$  (yayvan -OH piki); 2930-2860  $\text{cm}^{-1}$  (etilen piki); 1530, 1480, 1460  $\text{cm}^{-1}$  (aromatik C=C piki); 1040  $\text{cm}^{-1}$  (primer alkol (C-O piki); 915 (orta), 810 (şiddetli), 735(orta)  $\text{cm}^{-1}$  (1,3-disubstitue benzen piki)

UV. spektrumu (MeOH),  $\lambda_{\text{max}}$  : 263,2nm;204nm.

### 6.2.8. para-Nitrobenzilbenzoat'ın indirgenmesi

#### 6.2.8.1. Oda sıcaklığında

Dibi yuvarlak 100 ml'lik bir balona  $\text{NaBH}_4$  (0,567 g, 15 mmol) alındı.15 ml susuz etanolde süsüpansiyon halina getirildi. Damlatma hunisine para-nitrometilbenzoat (0,181 g, 1 mmol) alınarak, 15 ml etanolde çözüldü. Buz banyosundaki karışıma, para-nitrometilbenzoat çözeltisi damla damla ilave edildi. Ester ilavesi bittikten sonra balon buz banyosundan çıkarılarak, oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımından bir miktar örnek alınarak saflaştırıldı. IR. spektrumu alındığında esterin tamamının indirgendiği anlaşıldı. İTK'sı ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ) tek madde varlığını ( $R_f$  : 0,228) gösterdi. İndirgenen maddenin para-nitrobenzilalkol olduğu anlaşıldı.

Erime noktası : 86°C (kaynak : 93°C) (Handbook)

Verim : 0,153 g. % 100

IR spektrumu (KBr),  $\sqrt{\nu}_{\max}$  : 3530  $\text{cm}^{-1}$  (-OH piki) ; 3140, 3090  $\text{cm}^{-1}$  (aromatik C-H piki); 2940,2890  $\text{cm}^{-1}$  (etilen piki); 1520, 1470  $\text{cm}^{-1}$  (aromatik C=C piki); 1070  $\text{cm}^{-1}$  (primer alkol C-O piki); 750  $\text{cm}^{-1}$  (1,4-disubstitue benzen piki).

UV.spektrumu (MeOH),  $\lambda_{\max}$  : 269,2 nm; 202,4 nm.

### 6.2.9. 3,5-Dinitrometilbenzoat'ın indirgenmesi

#### 6.2.9.1 Oda sıcaklığında

Dibi yuvarlak 100 ml'lik balona  $\text{NaBH}_4$  (0,567 g, 15 mmol) alındı. 15 ml susuz etanolde süspansiyon haline getirildi. Damlatma hunisine 3,5-dinitrometilbenzoat (0,226 gr, 1 mmol) alınarak; 15 ml etanolde çözüldü. Buz banyosundaki karışıma, 3,5-dimetilbenzoat damlalar halinde ilave edildi. Ester ilavesi bittikten sonra balon, buz banyosundan çıkarılarak oda sıcaklığında 19 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımından bir miktar örnek alınarak saflaştırıldı. IR. spektrumu alındığında esterin tamamının indirgendiği anlaşıldı. İTK'sı ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ) tek madde varlığını ( $R_f$ ; 0,171) gösterdi. İndirgenen maddenin 3,5-dinitrobenzilalkol olduğu anlaşıldı.

Erime noktası : 80-85°C (kaynak : 88-91°C) (Handbook).

Verim : 0,198 g. % 100

I.R. spektrumu (KBr),  $\sqrt{\nu}_{\max}$  : 3320  $\text{cm}^{-1}$  (-OH piki); 1615, 1540  $\text{cm}^{-1}$  (iki tane  $-\text{NO}_2$ , asimetric gerilim titreşimi); 1315, 1305  $\text{cm}^{-1}$  (çok zayıf simetric  $-\text{NO}_2$  gerilim titreşimi); 1115  $\text{cm}^{-1}$  (primer alkol C-O piki); 890,780  $\text{cm}^{-1}$  (1,3,5,-trisubstitue benzen).

U.V. spektrumu (MeOH),  $\lambda_{\max}$  : 201,6 nm.



## 6.2.10. Asetilsalisilikasidin indirgenmesi

### 6.2.10.1. Oda sıcaklığında

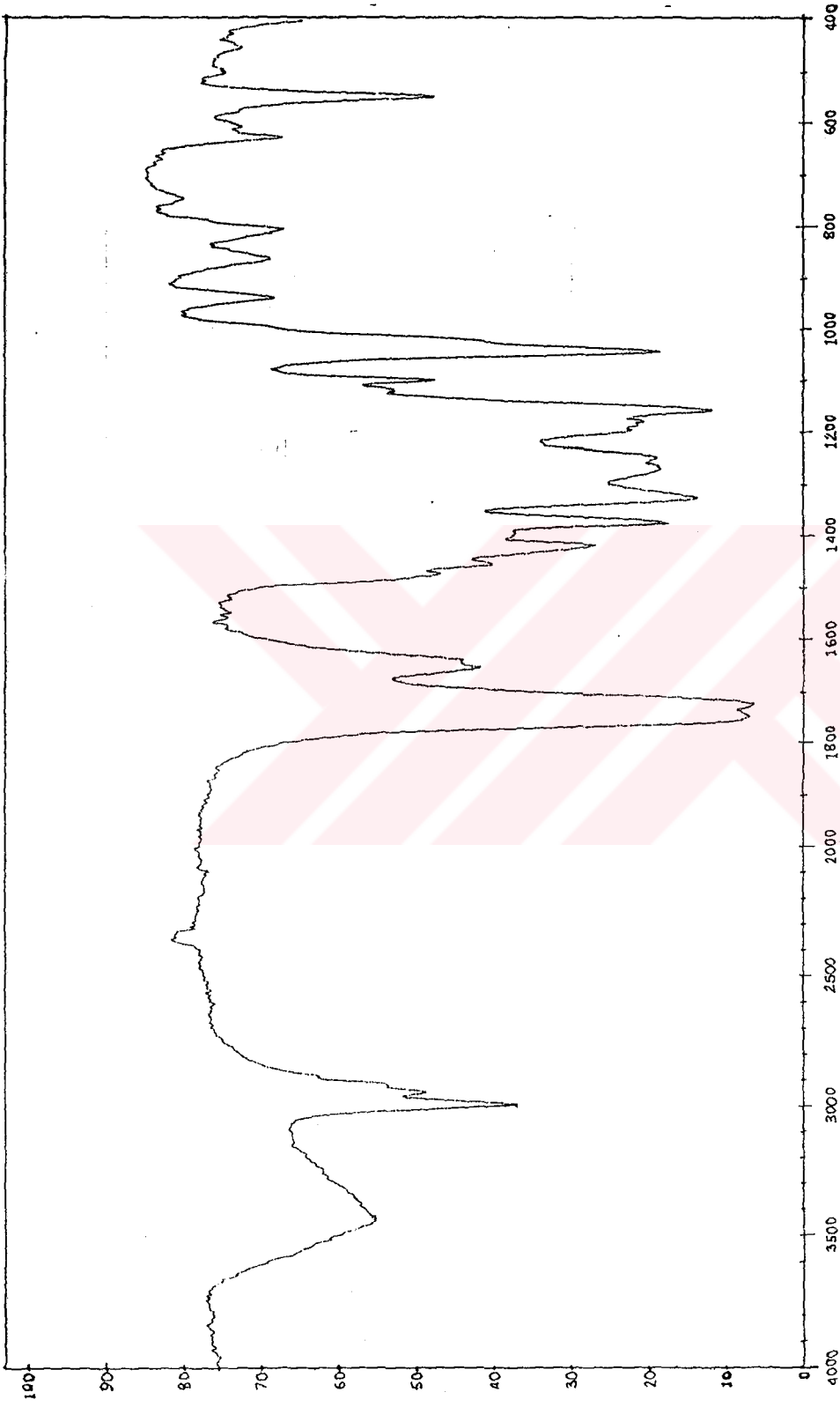
Dibi yuvarlak 100 ml'lik balona  $\text{NaBH}_4$  (0,5675 g, 15 mmol) alındı 15 ml susuz etanolde süspansiyon haline getirildi. Damlatma hunisine asetilsalisilikasit (0,1805 g, 1 mmol) alınarak, 15 ml susuz etanolde çözüldü. Buz banyosundaki karışıma, asetilsalisilikasit çözeltisi damla damla ilave edildi. Ester ilavesi sona erdiğinde balon buz banyosunda çıkarılıp oda sıcaklığında 20 saat karıştırıldı. Bu karışım seyreltik HCl ile turnusola göre asidik yapıldı. Kloroform ile özütlenerek kloroform fazı susuz  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ile kurutuldu. Kloroform vakumda uçuruldu. Elde edilen kristal maddenin IR'si alındı. Esterin tamamının indirgendiği anlaşıldı. İTK'sı ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ) tek madde varlığını ( $R_f$  : 0,0857) gösterdi. İndirgenen maddenin salisilikasit olduğu anlaşıldı.

Erime noktası :  $148^\circ\text{C}$  (kaynak :  $159^\circ\text{C}$ ) (Handbook).

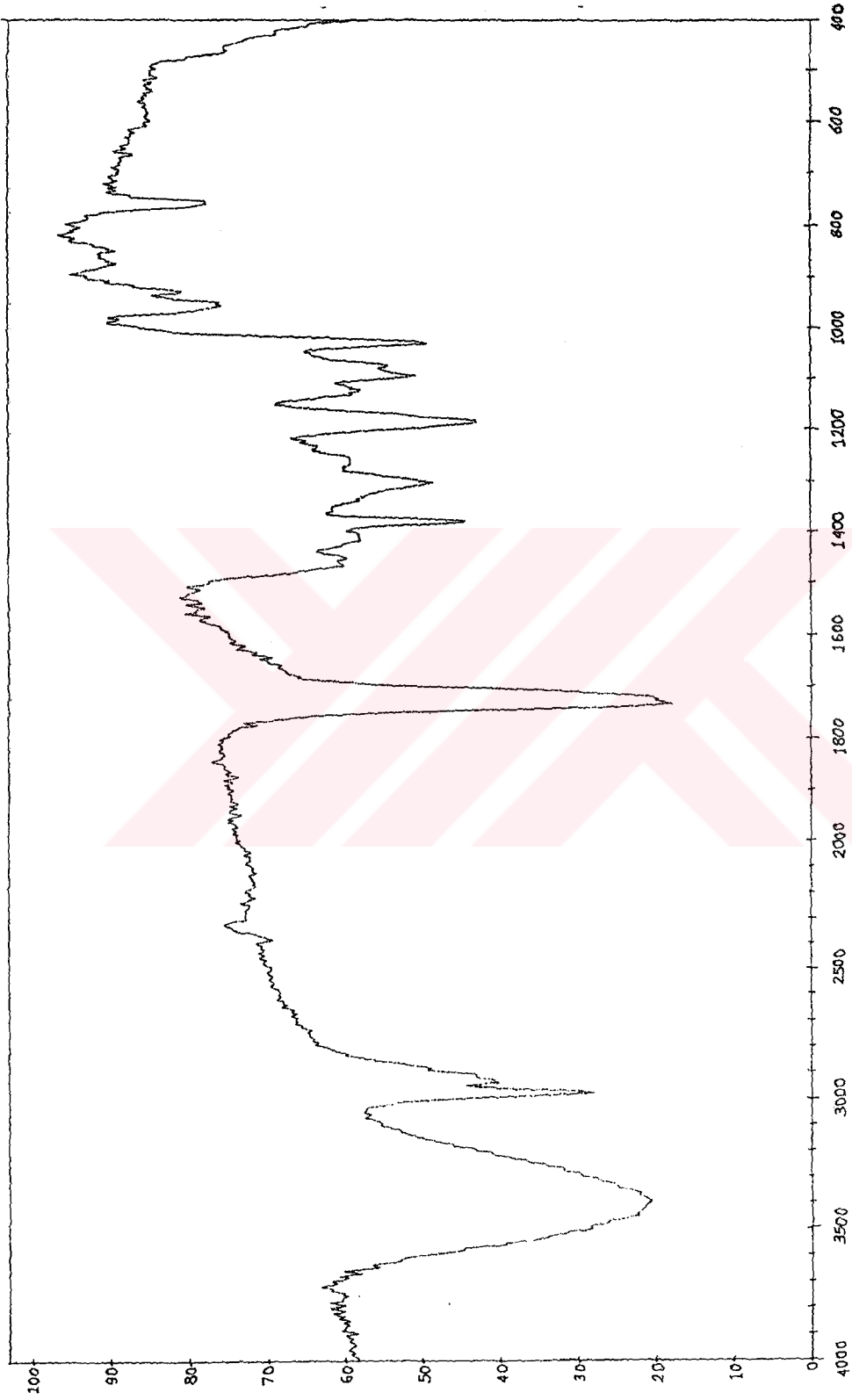
Verim : 0,13812 g. % 100

I.R. spektrumu (KBr),  $\bar{\nu}_{\text{max}}$  : 3250, 2600  $\text{cm}^{-1}$  (karboksilik asitin -OH piki ve fenolün -OH piki); 1660  $\text{cm}^{-1}$  (karboksilik asitin karbonil piki); 1490, 1470, 1450  $\text{cm}^{-1}$  (aromatik C=C piki); 760  $\text{cm}^{-1}$  (1,2-disubstituebenzen piki).

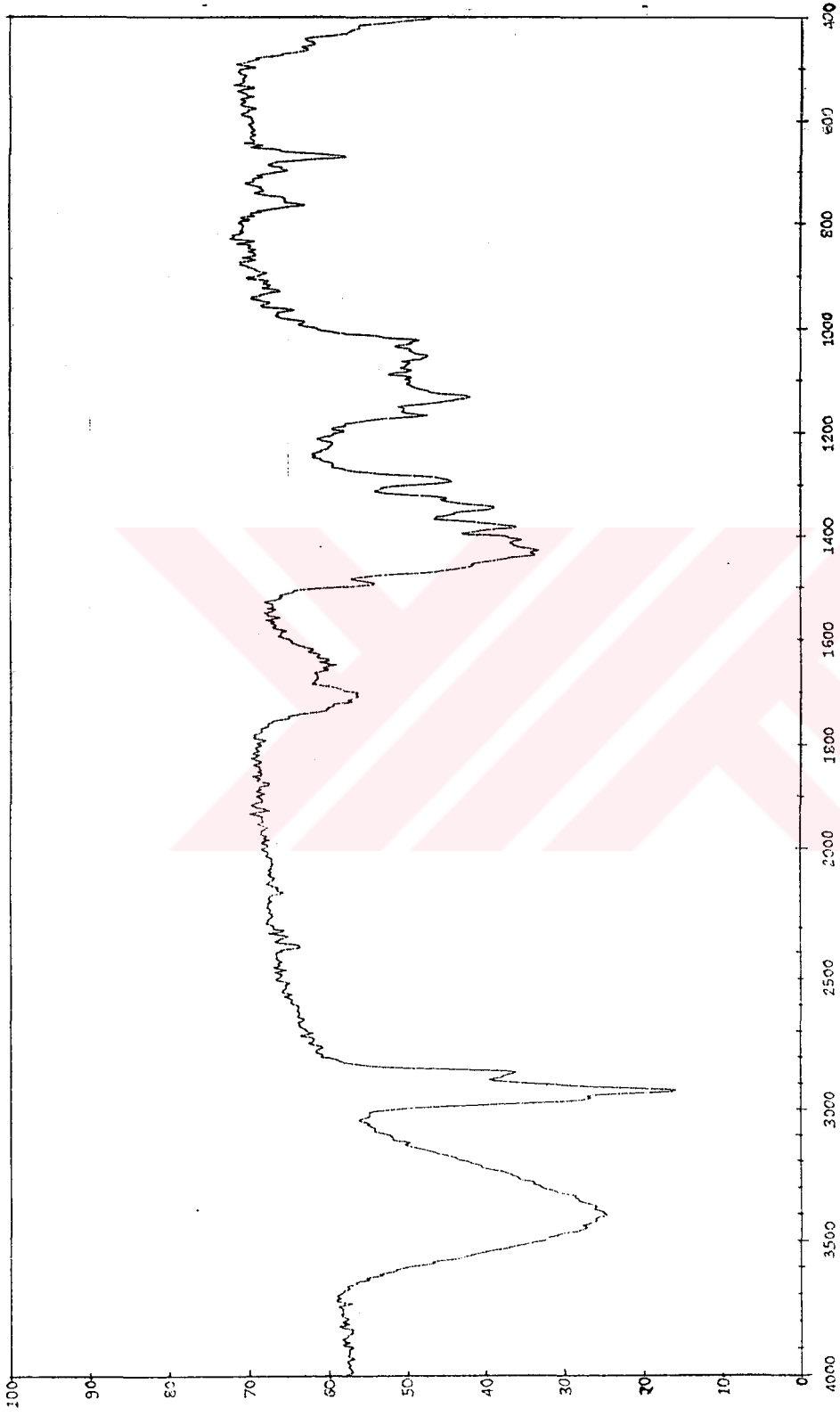
U.V. spektrumu (MeOH),  $\lambda_{\text{max}}$ : 233,2 nm; 205,6 nm.



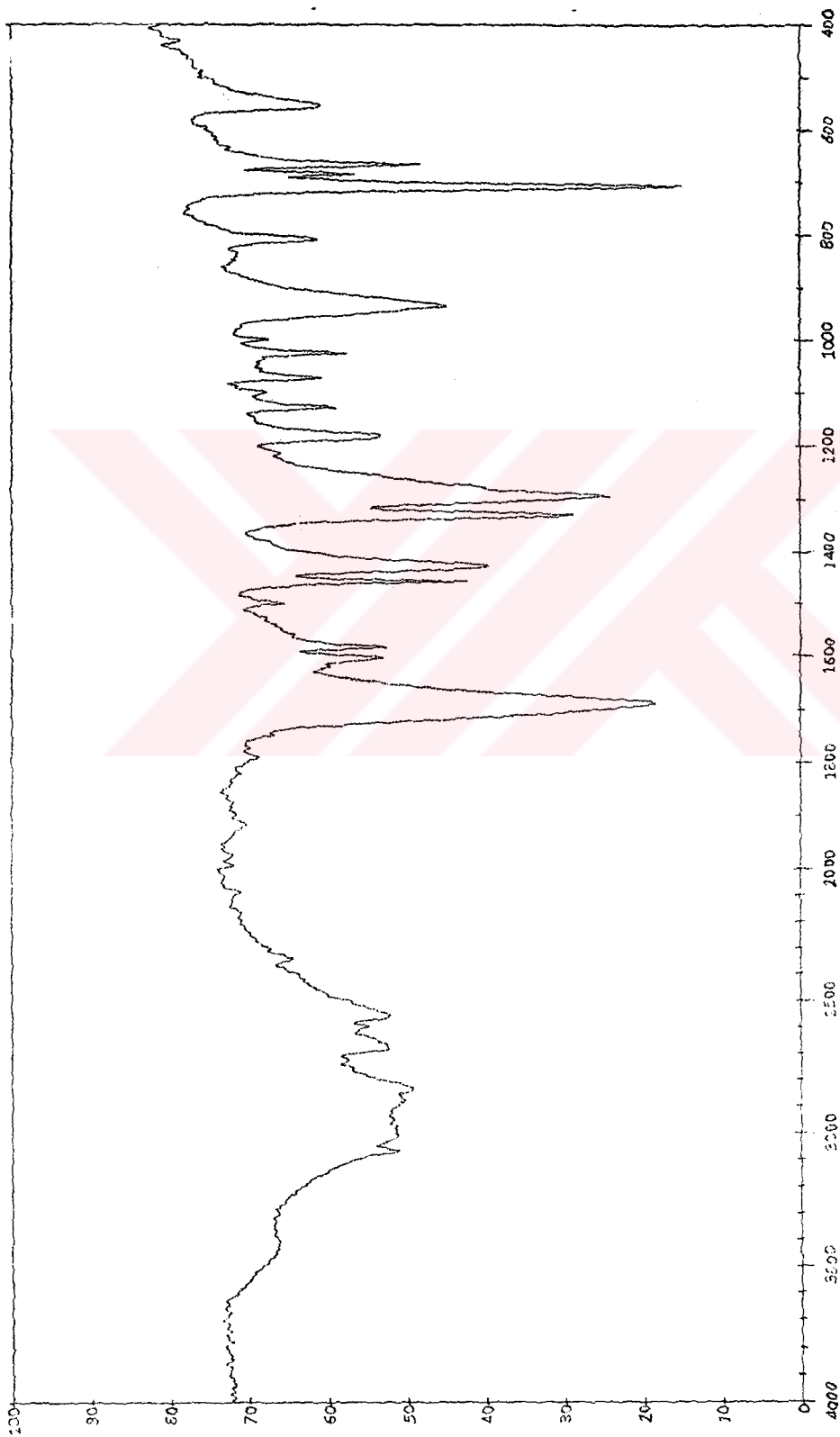
Şekil 6.1. Etilasetoasetatin i.r. spektrumu



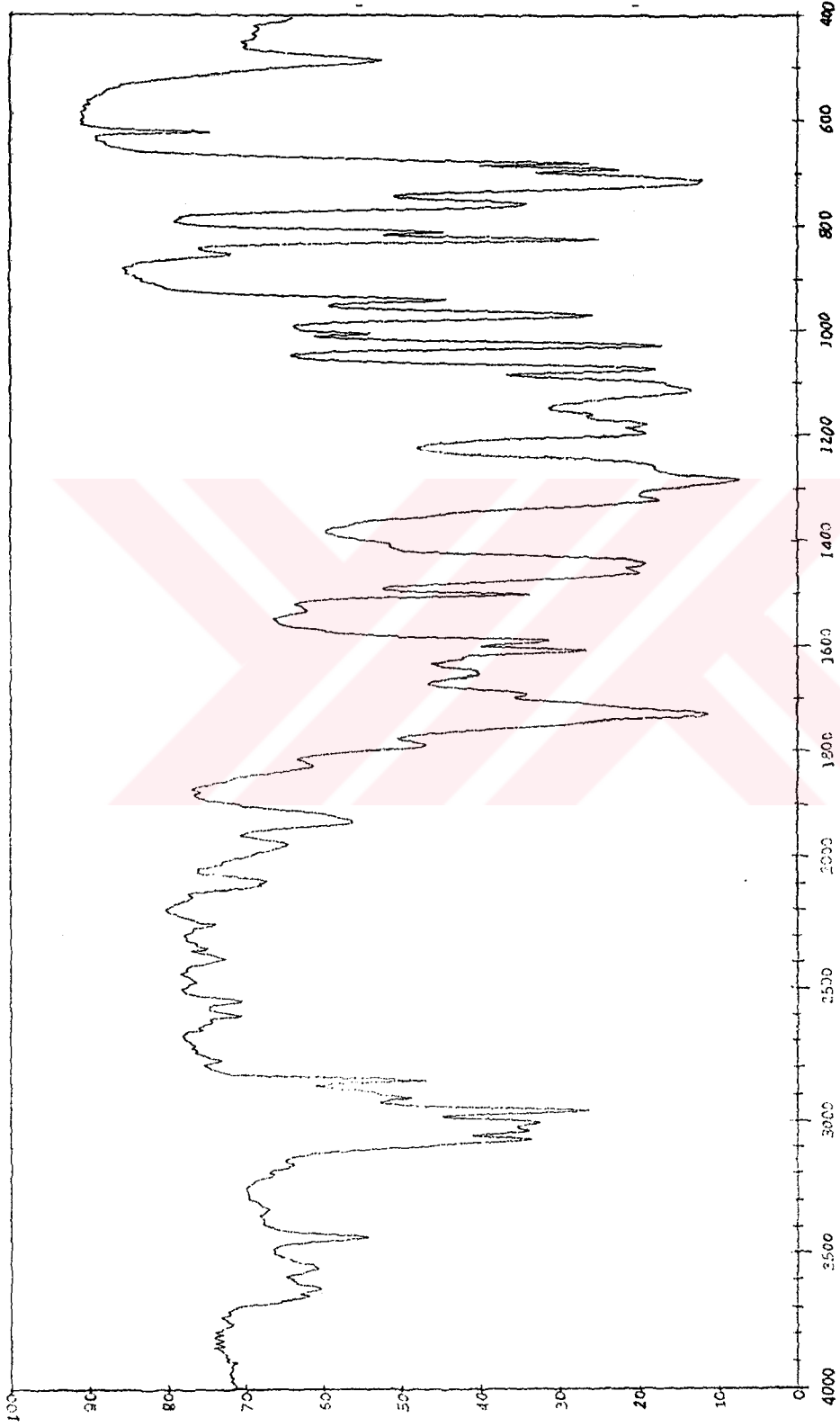
Şekil 6.2. 3-Hidroksietilbutanoatın i.r. spektrumu



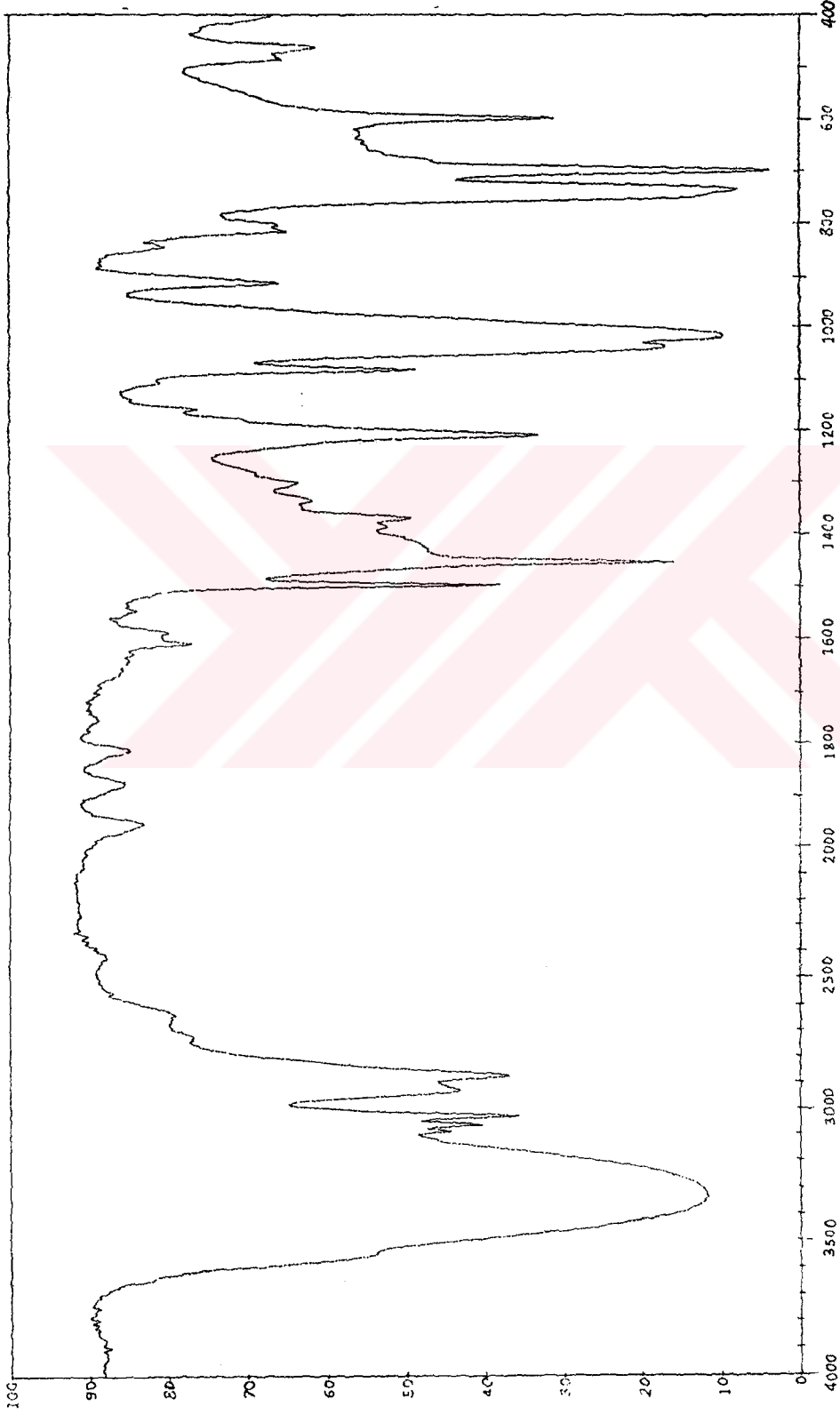
Şekil 6.3. 1,3-Dihidroksibutanolün i.r. spektrumu



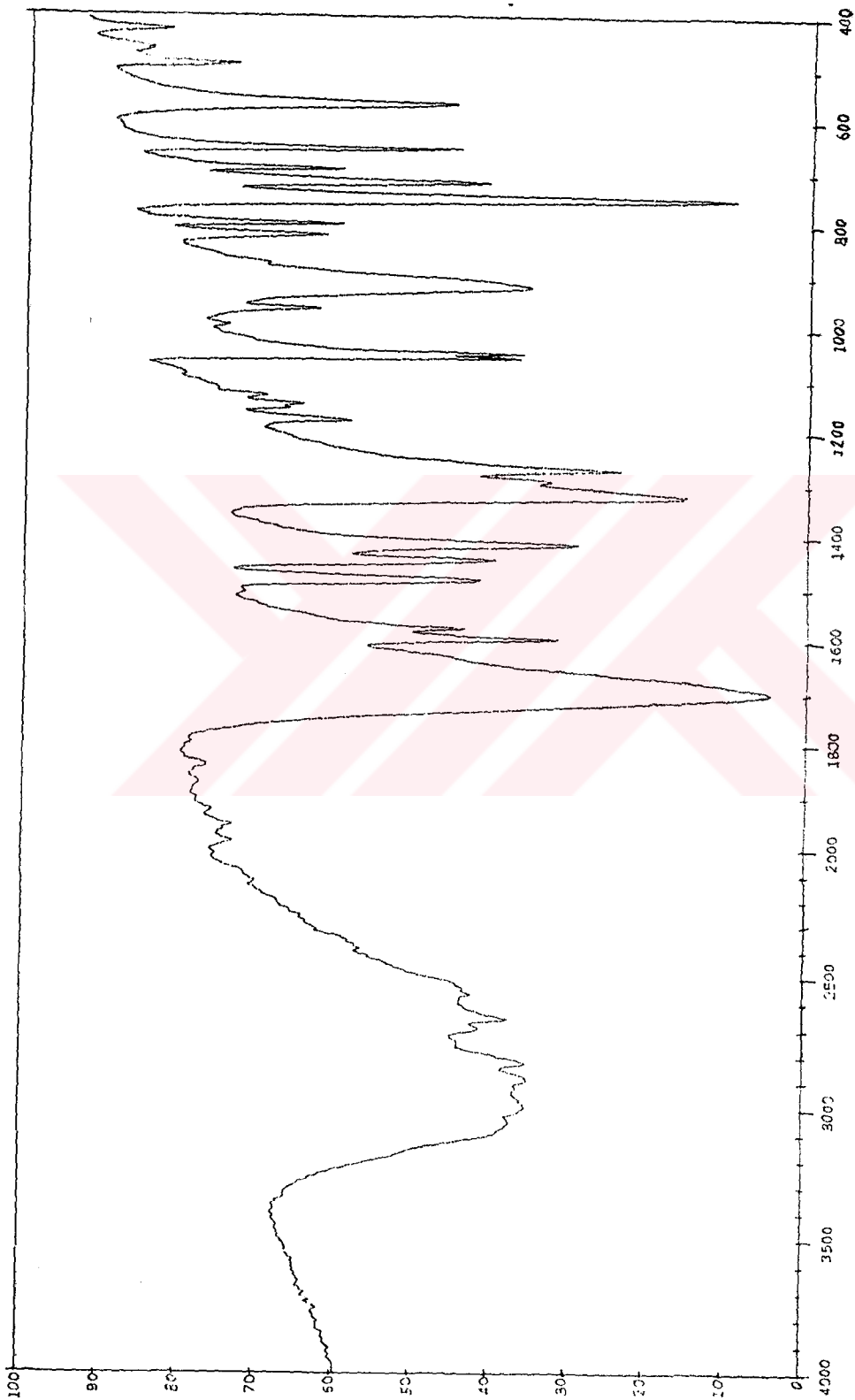
Şekil 6.4. Benzoik asit'in i.r. spektrumu



Şekil 6.5. Metilbenzoatın i.r. spektrumu

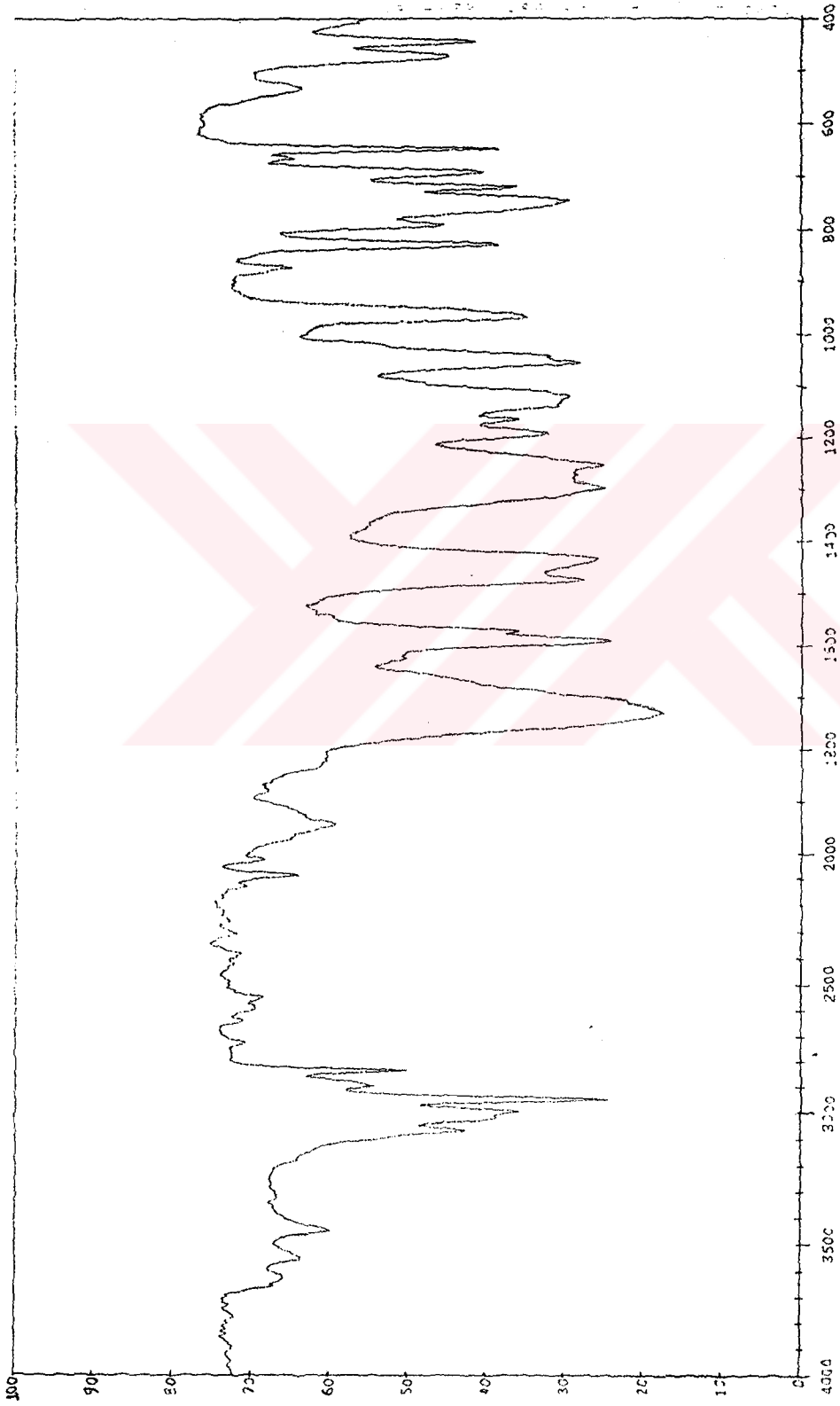


Şekil 6.6. Benzilalkolun i.r. spektrumu

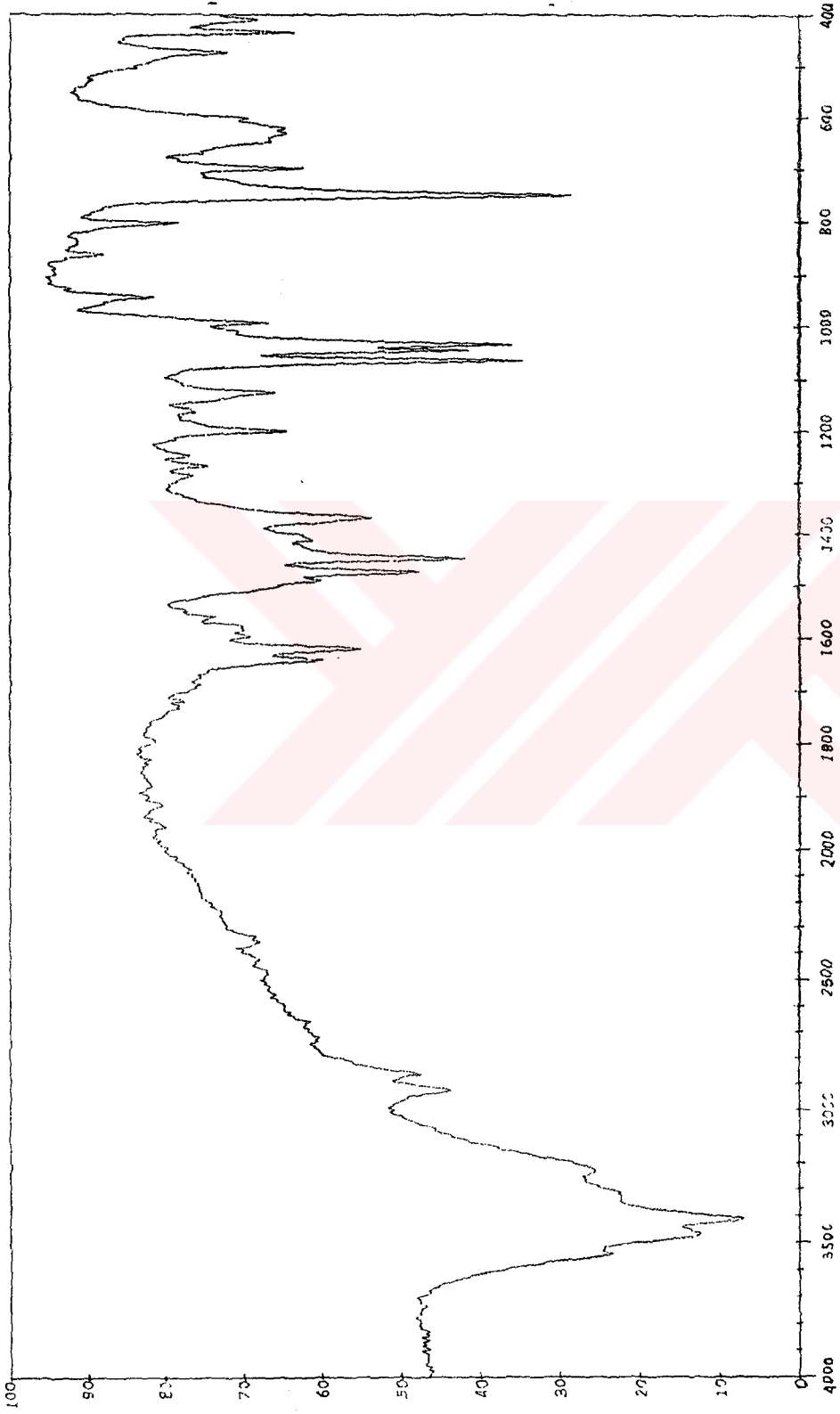


Sekil 6.7. orto-Klorobenzoik asitin i.r. spektrumu

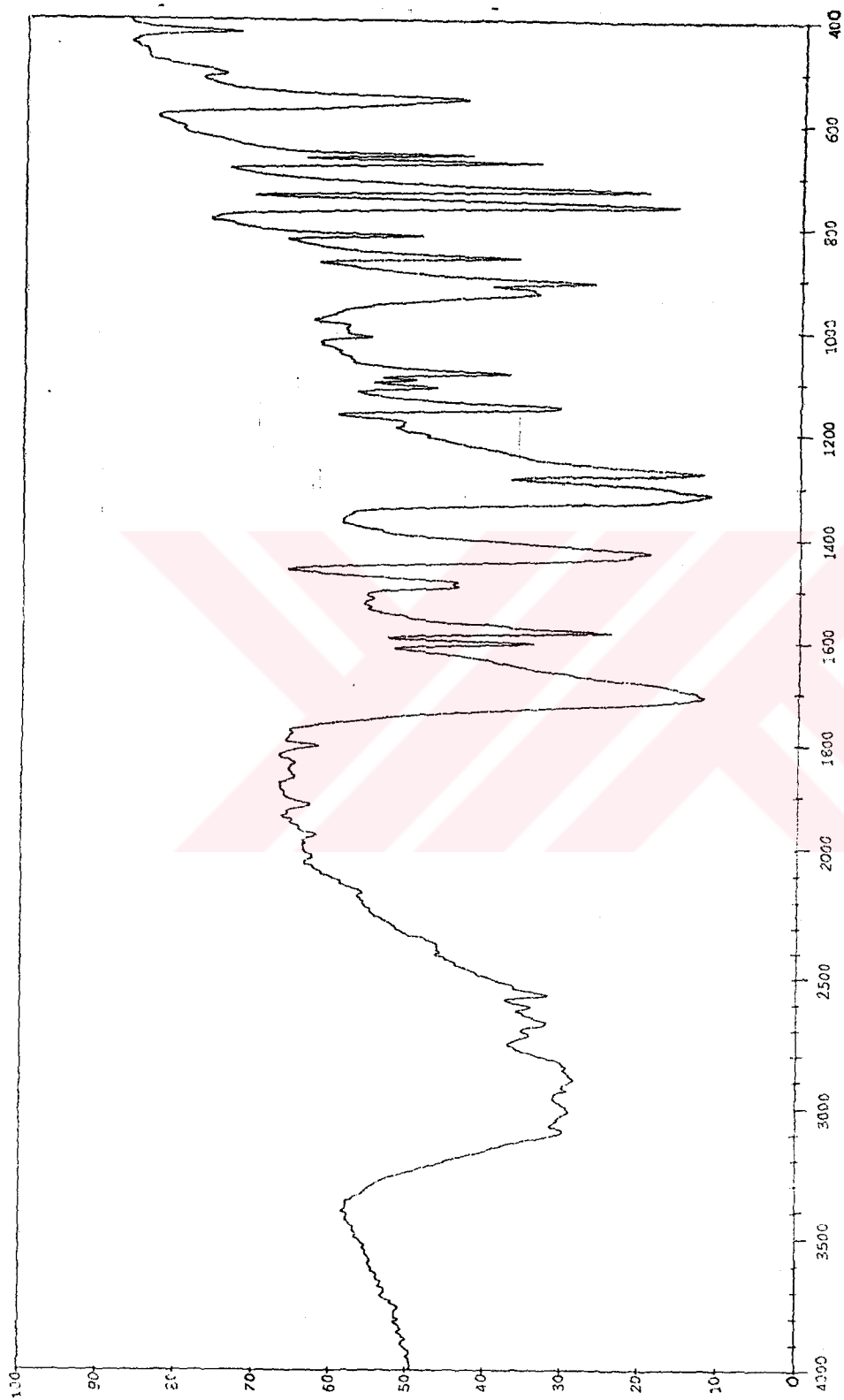




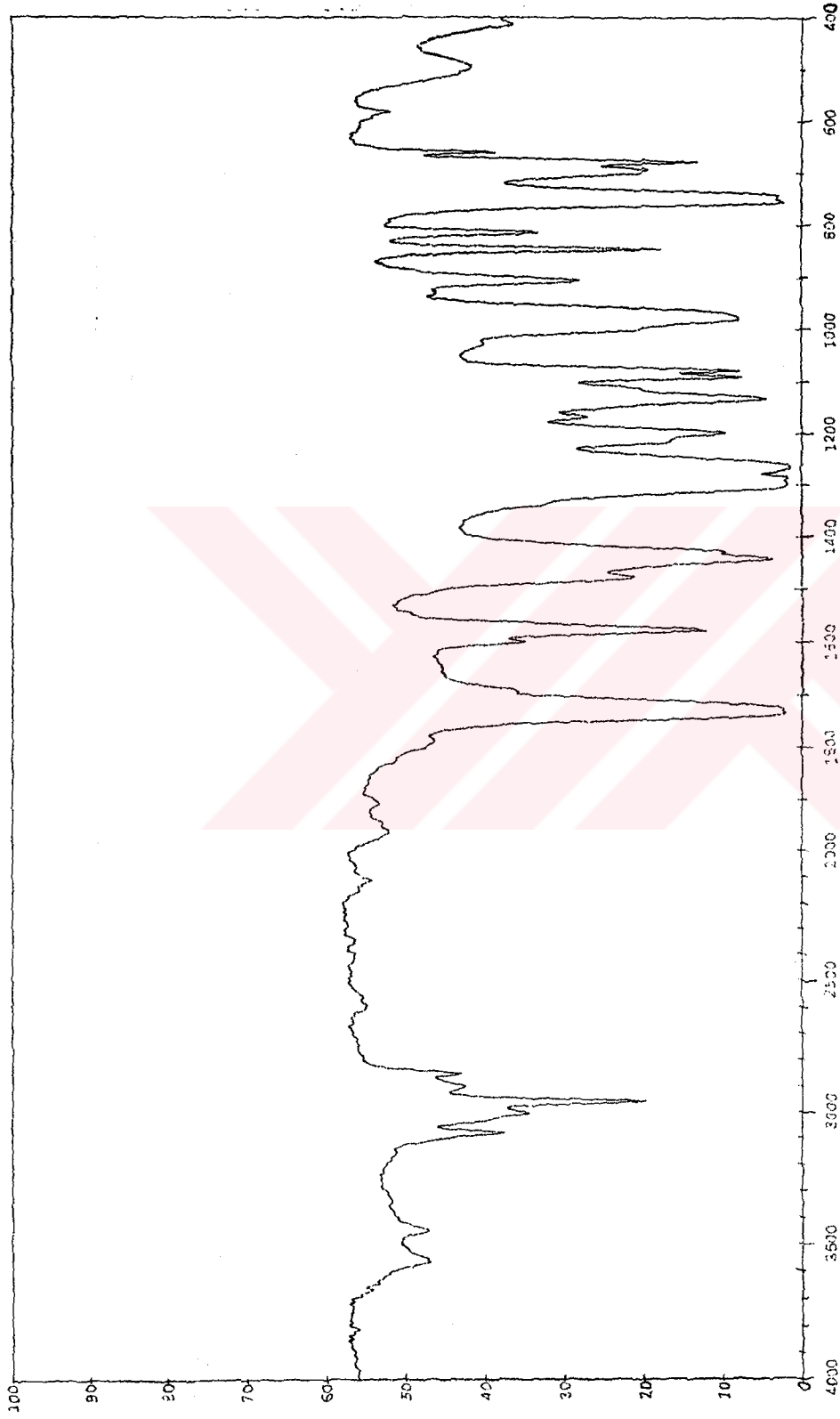
Şekil 6.8. orto-Klorometilbenzoatın i.r. spektrumu



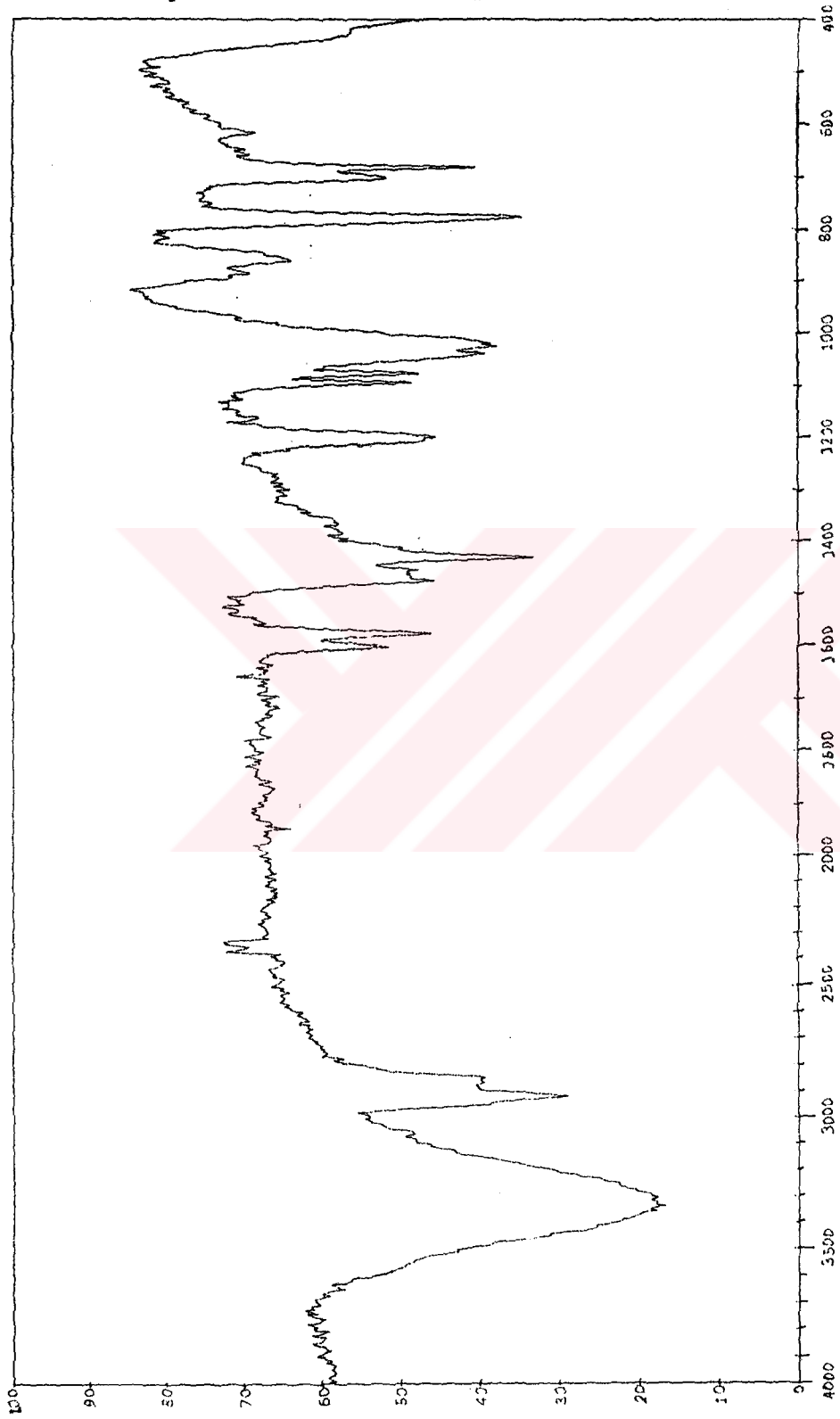
Şekil 6.9. orto-Klorobenzil alkolün i.r. spektrumu



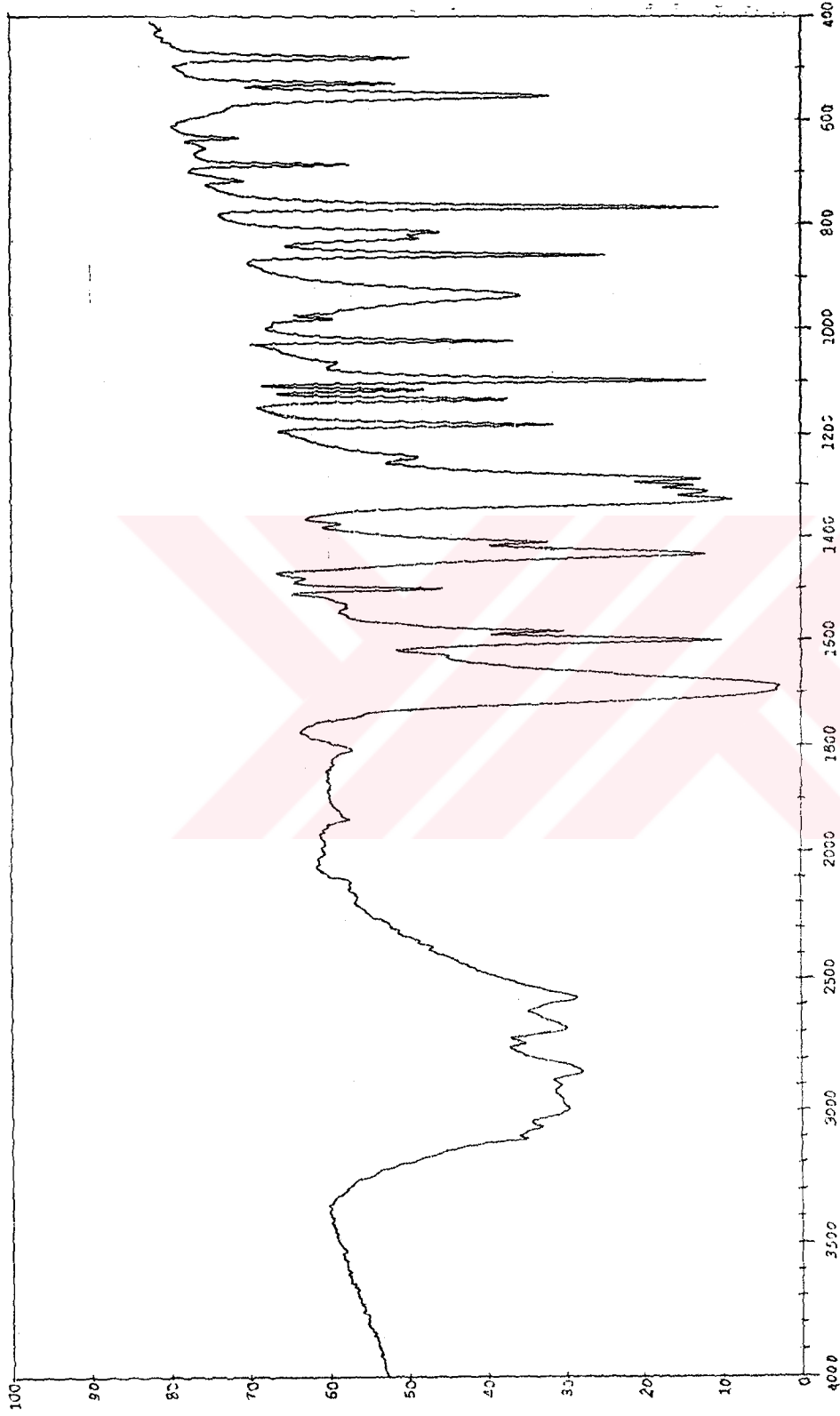
Şekil 6.10. meta-Klorobenzoik asitin i.r. spektrumu



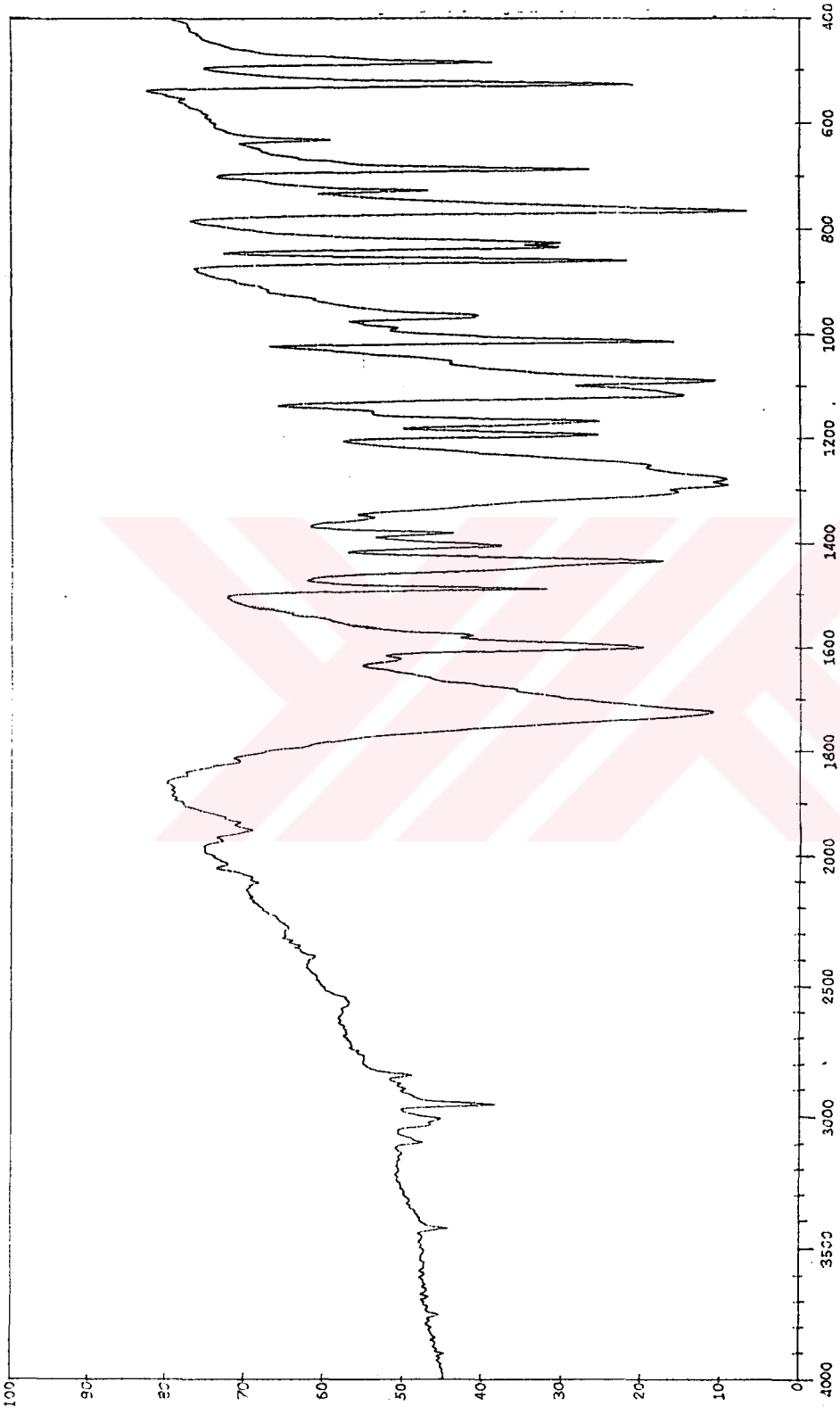
Şekil 6.11. meta-Klorometilbenzoatın i.r. spektrumu



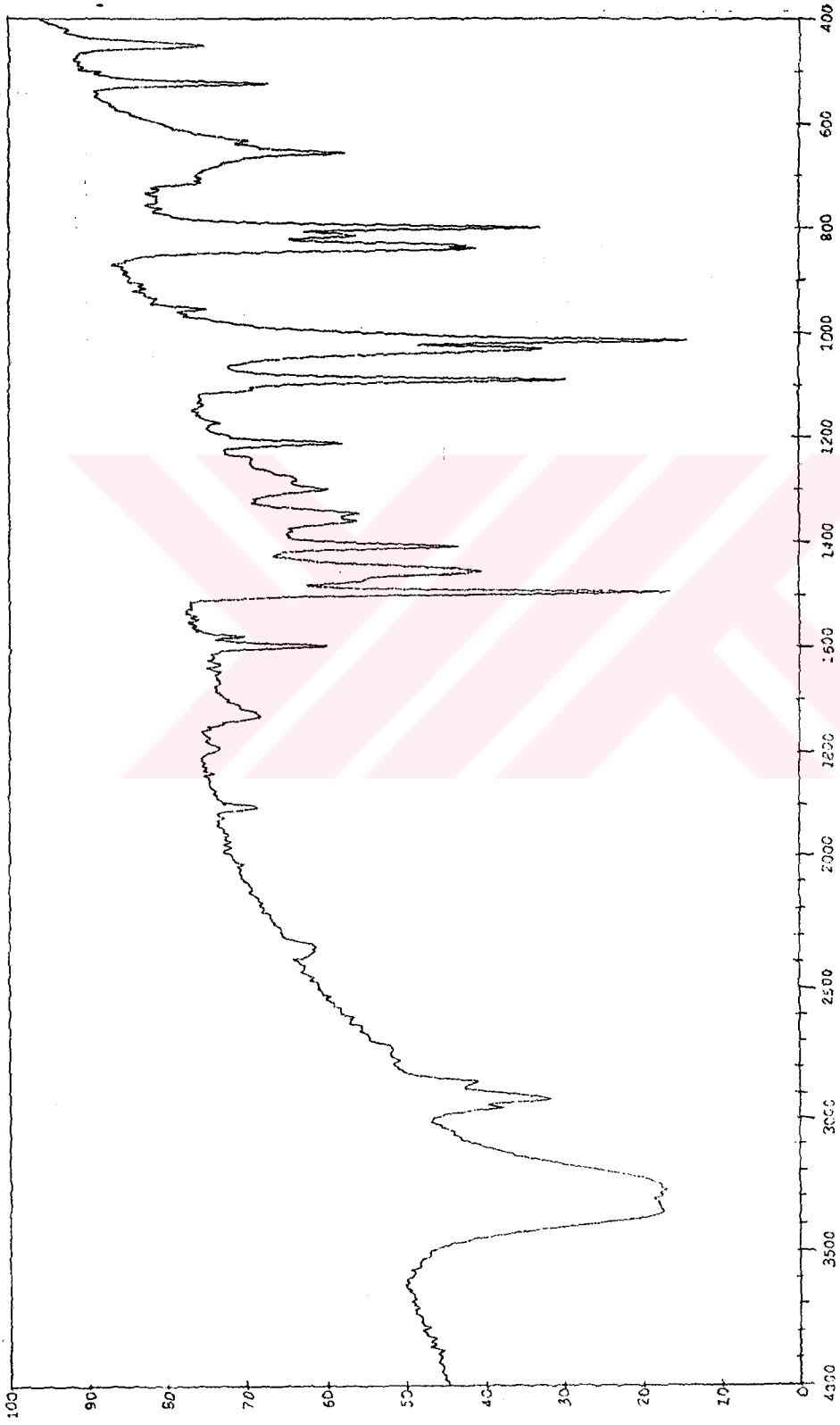
Şekil 6.12. meta-Klorobenzil alkolün i.r. spektrumu



Şekil 6.13. para-Klorobenzoik asitin i.r. spektrumu

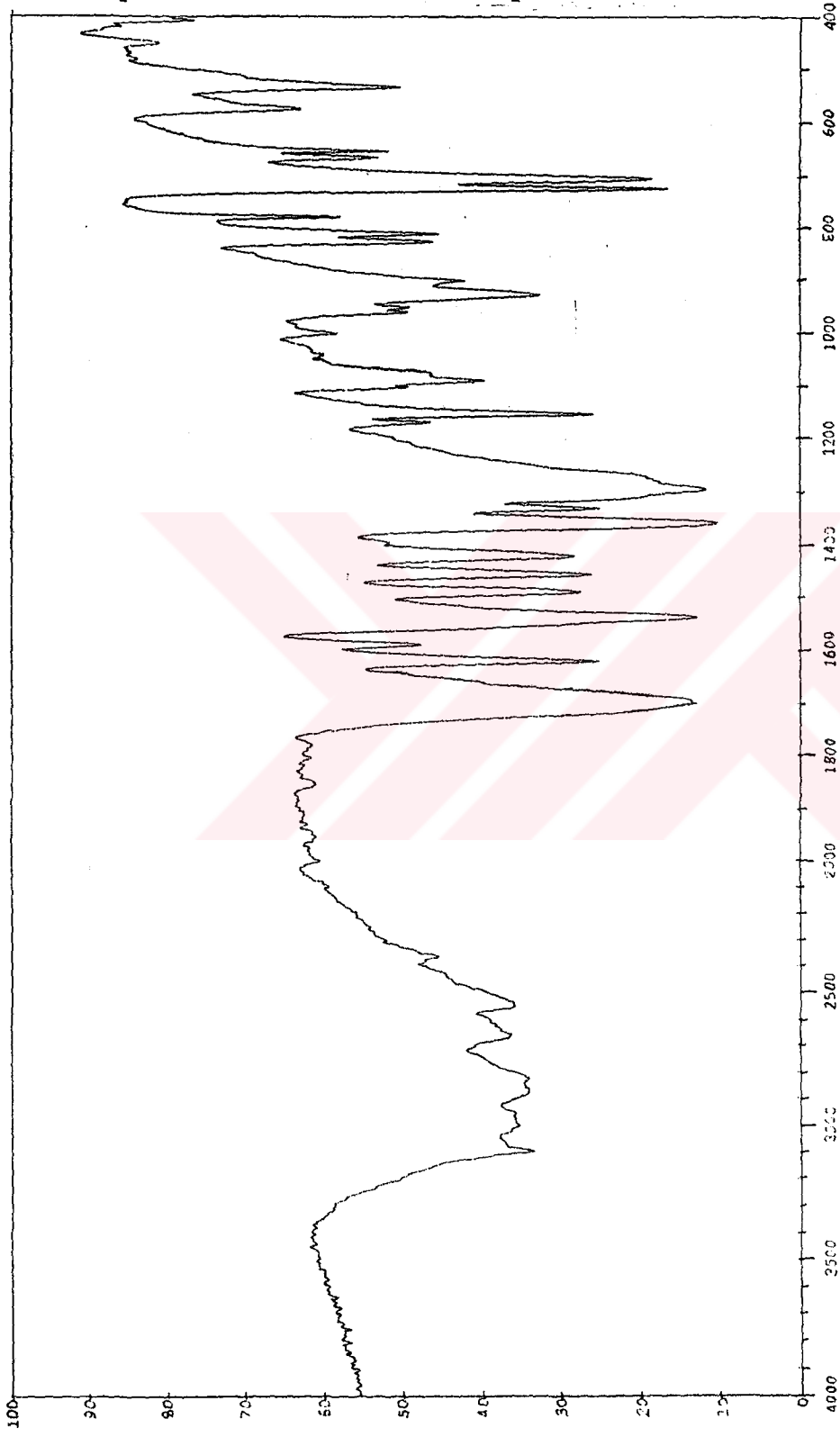


Şekil 6.14. para-Klorometilbenzoatın i.r. spektrumu

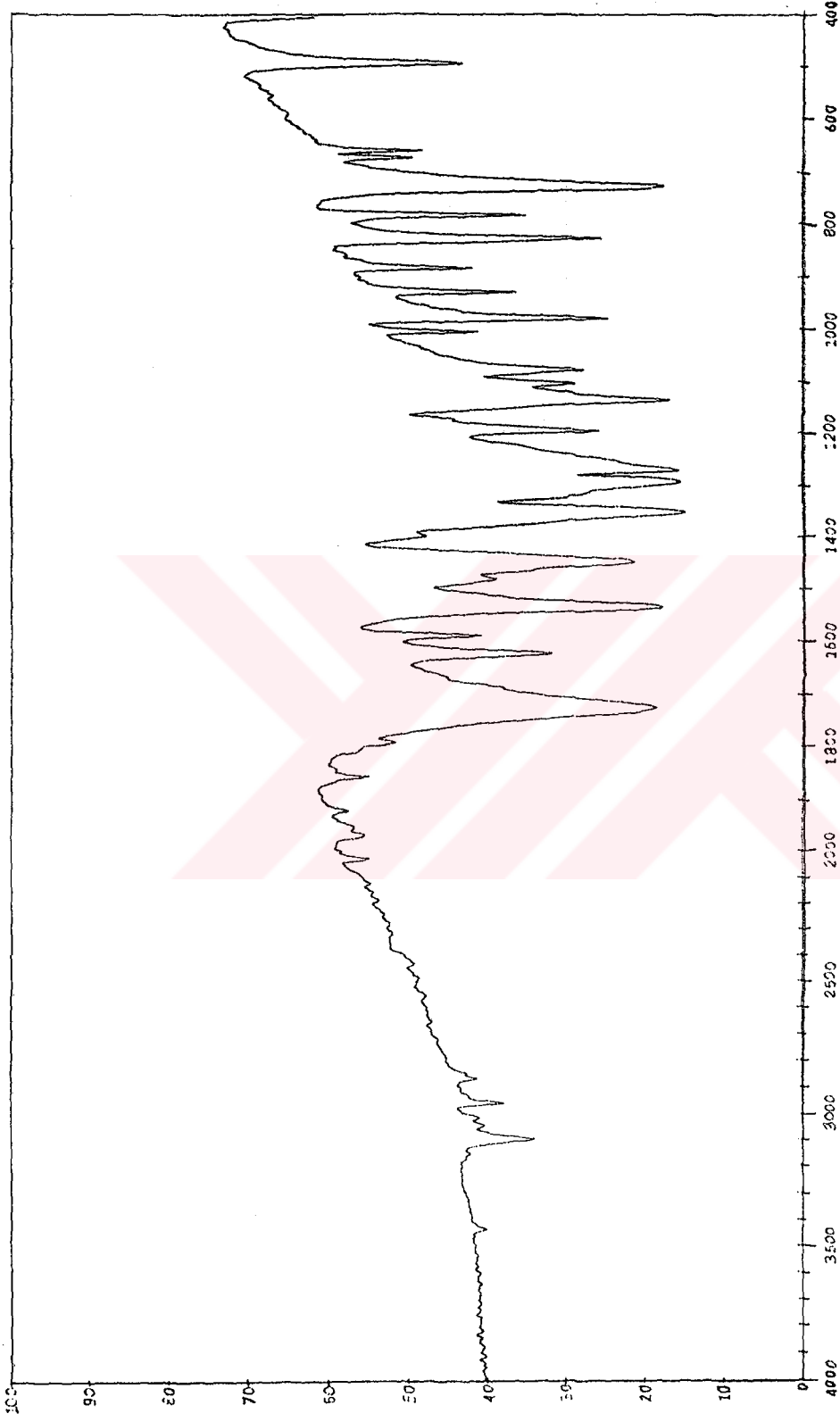


Şekil 6.15. para-Klorobenzil alkolün i.r. spektrumu

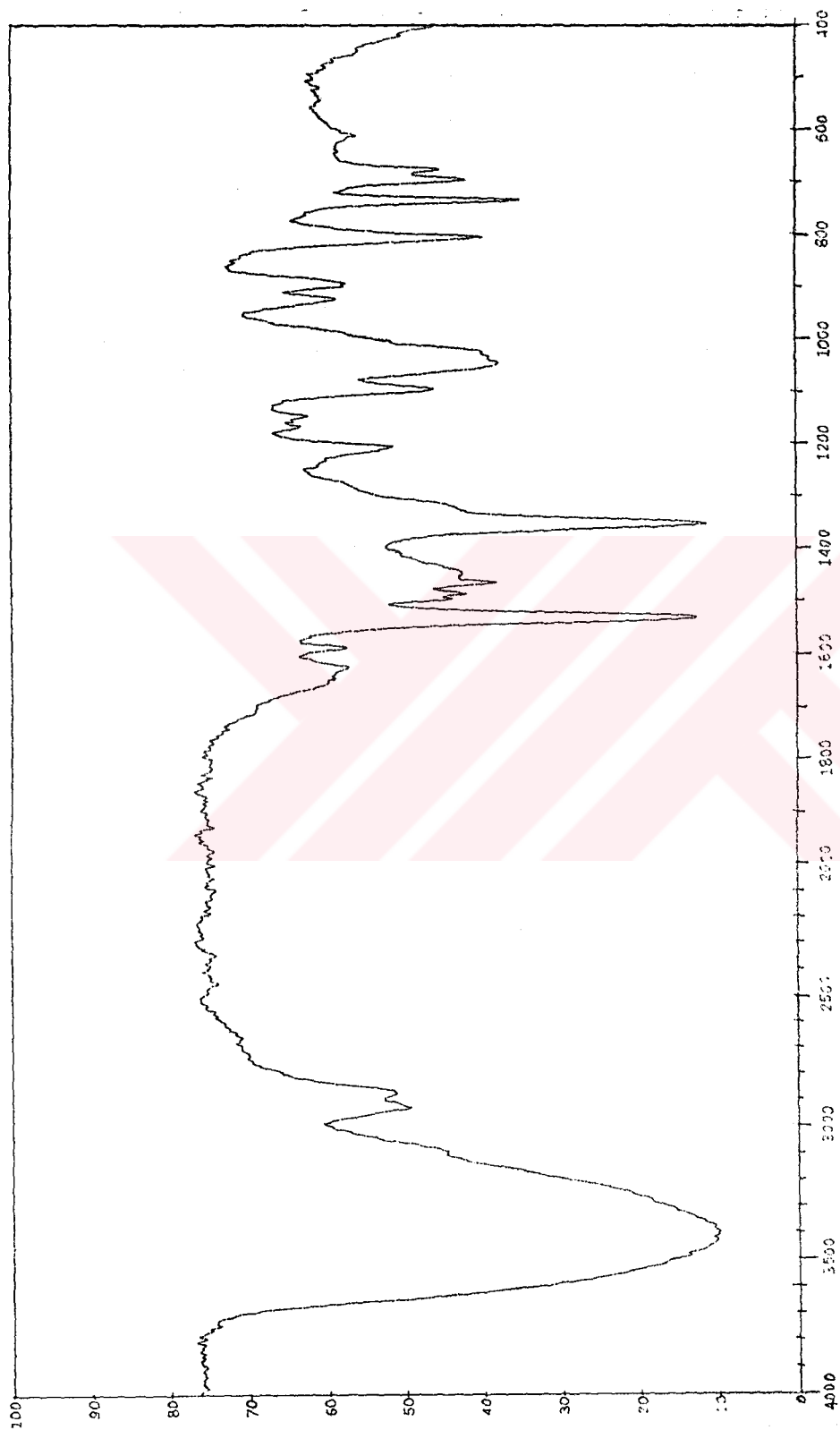




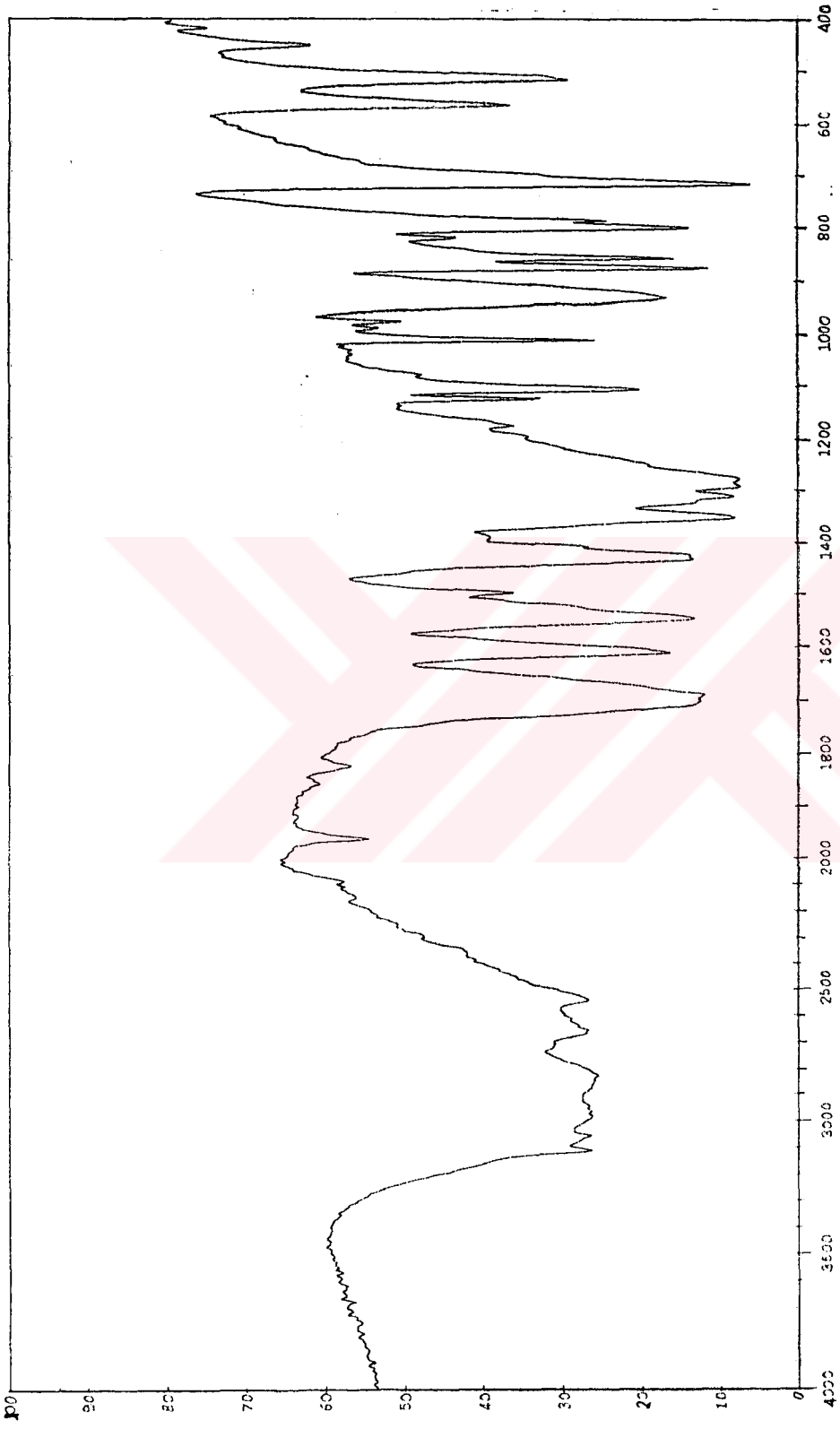
Şekil 6.16. meta-Nitrobenzoik asitin i.r. spektrumu



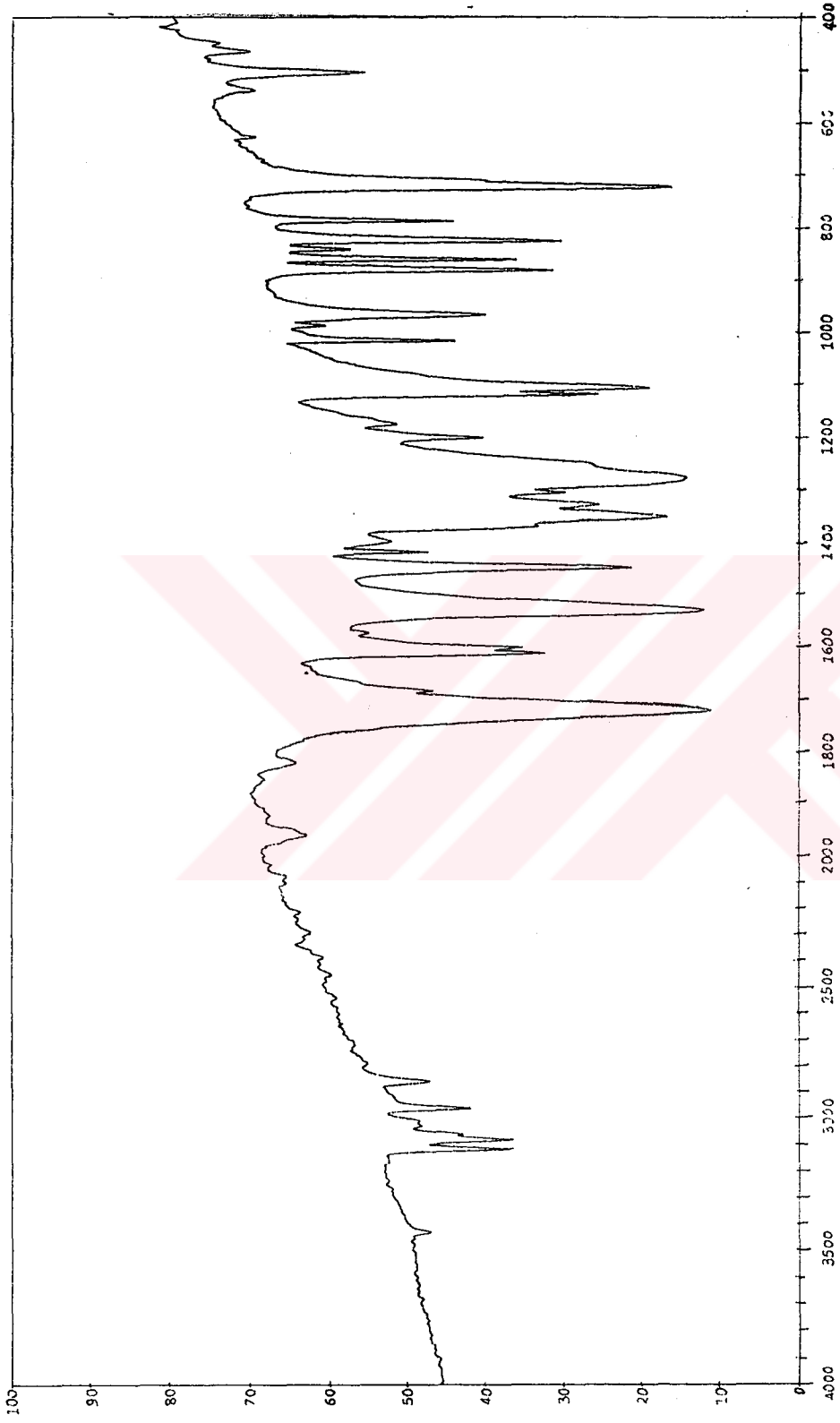
Şekil 6.17. meta-Nitrometilbezoatın i.r. spektrumu



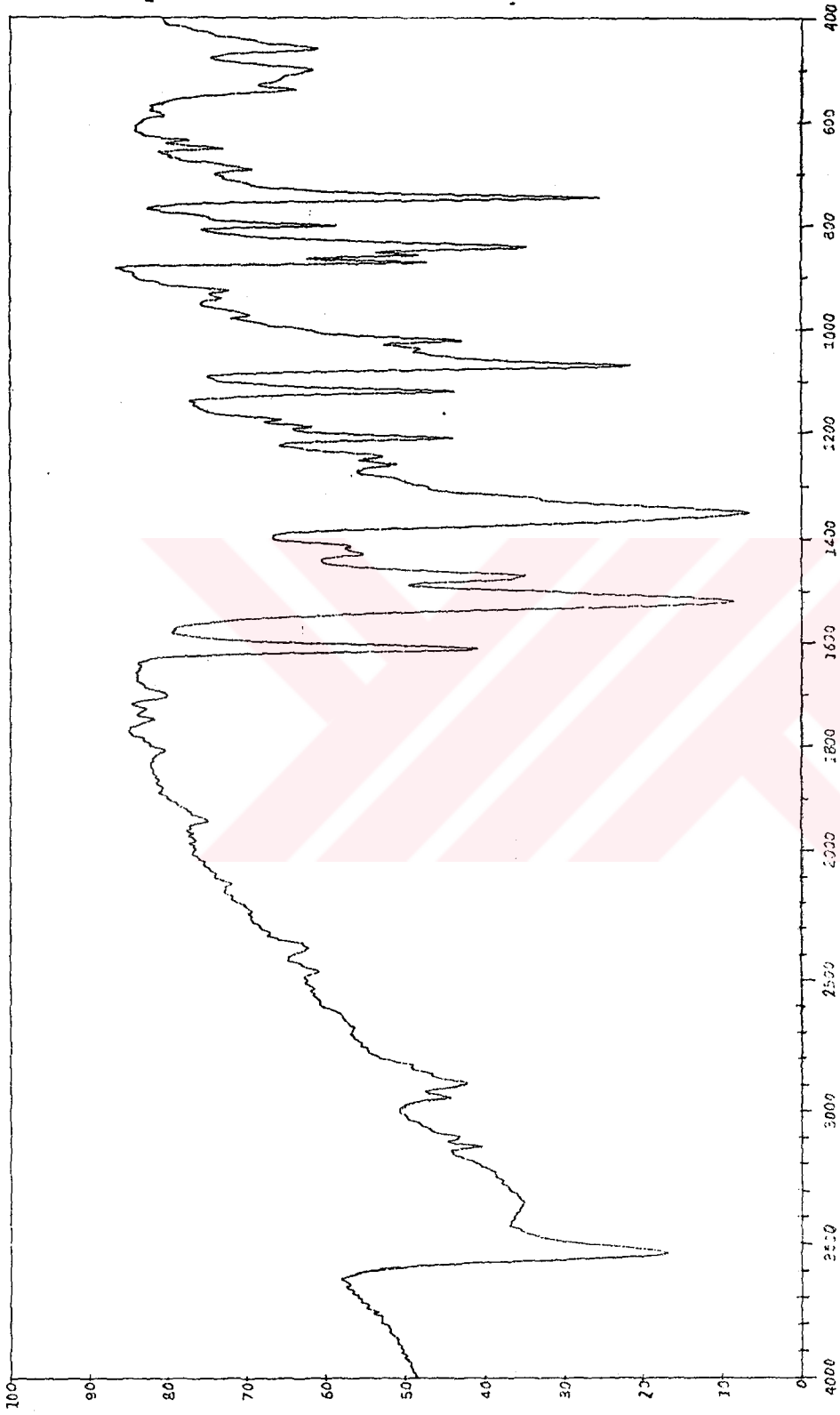
Şekil 6.18. meta-Nitrobenzylalcoholün i.r. spektrumu



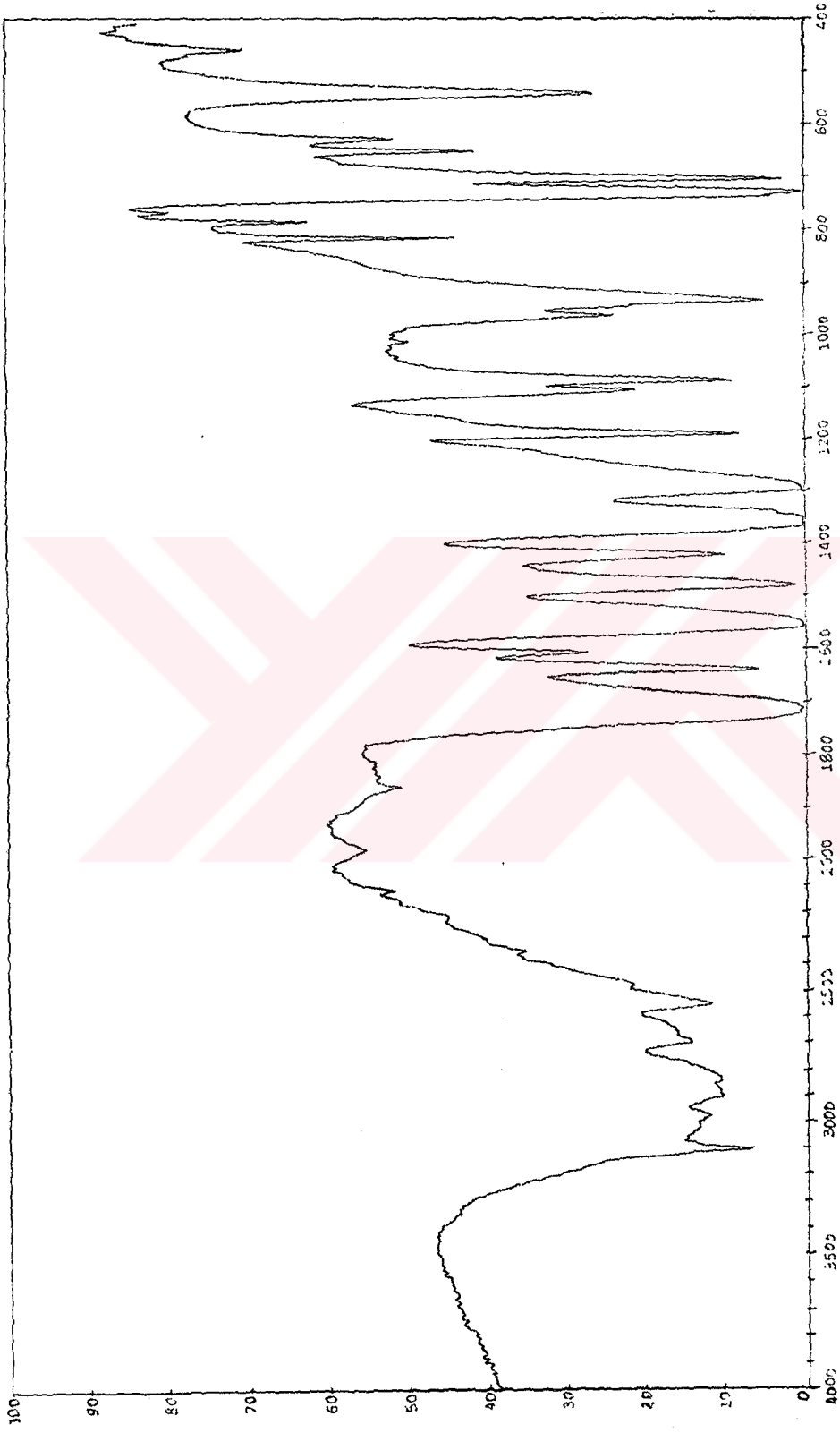
Şekil 6.19. para-Nitrobenzoik asitin i.r. spektrumu



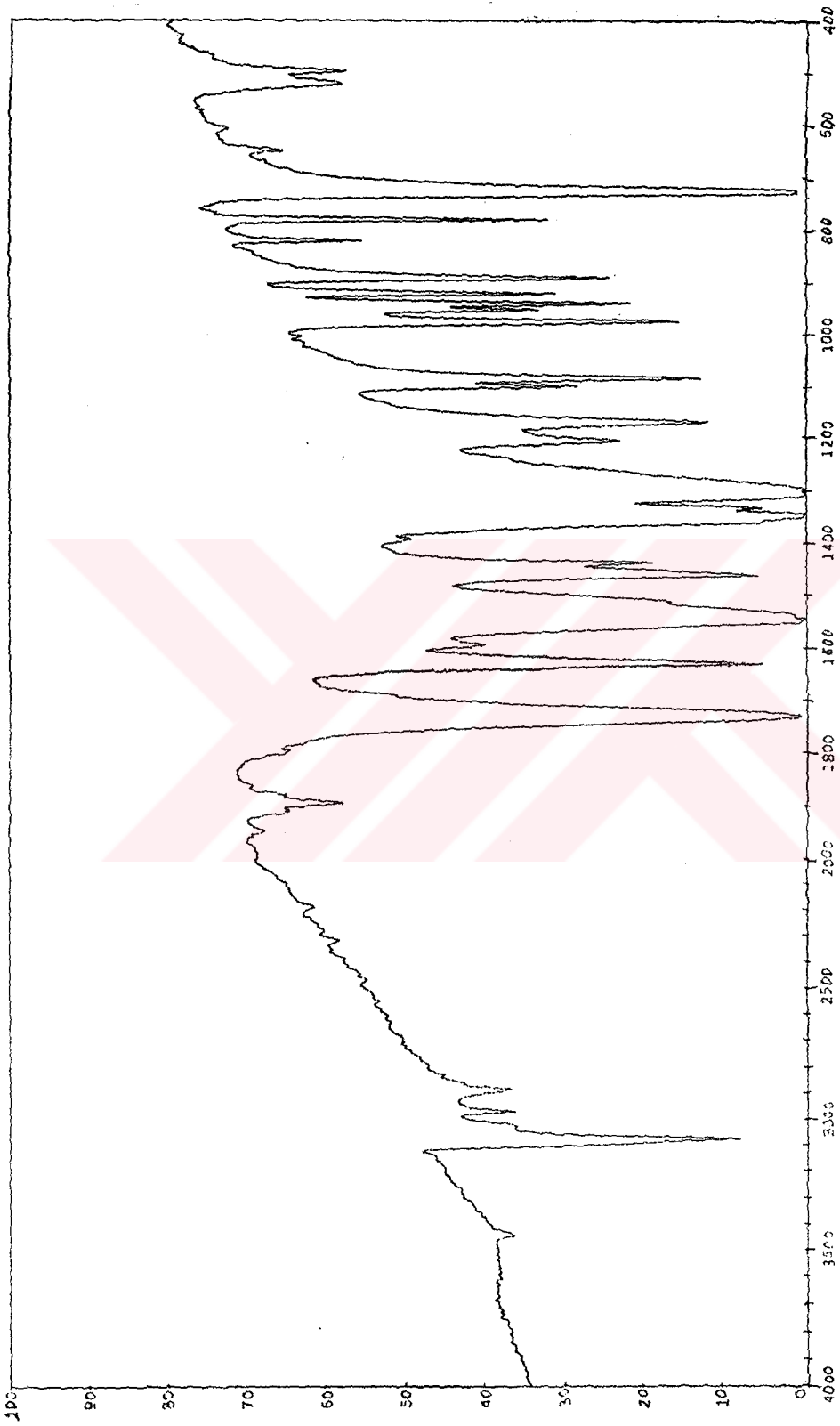
Şekil 6.20. para-Nitrometilbenzoatın i.r. spektrumu



Şekil 6.21. para-Nitrobenzil alkolün i.r. spektrumu

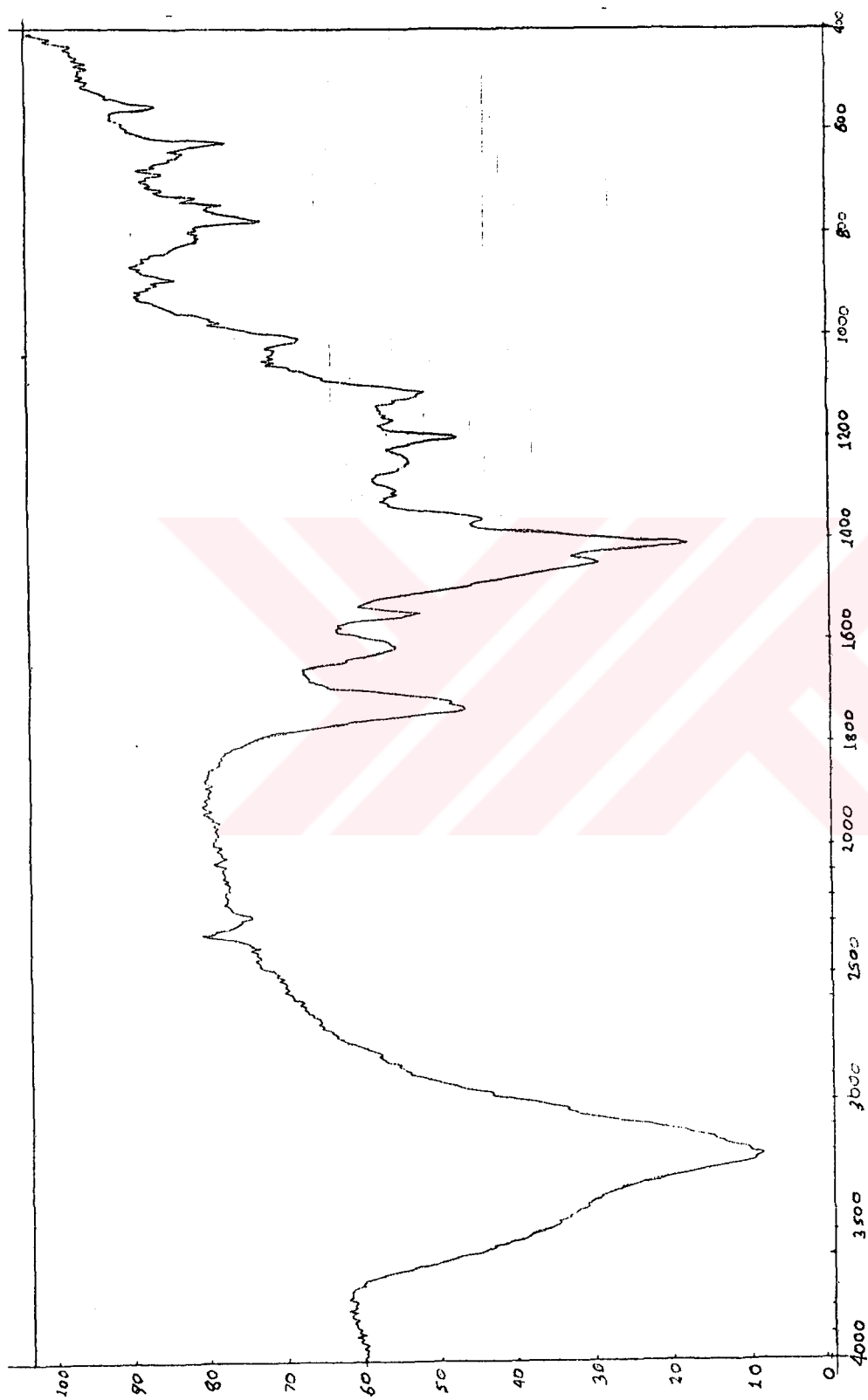


Şekil 6.22. 3,5-Dinitrobenzoik asitin i.r. spektrumu

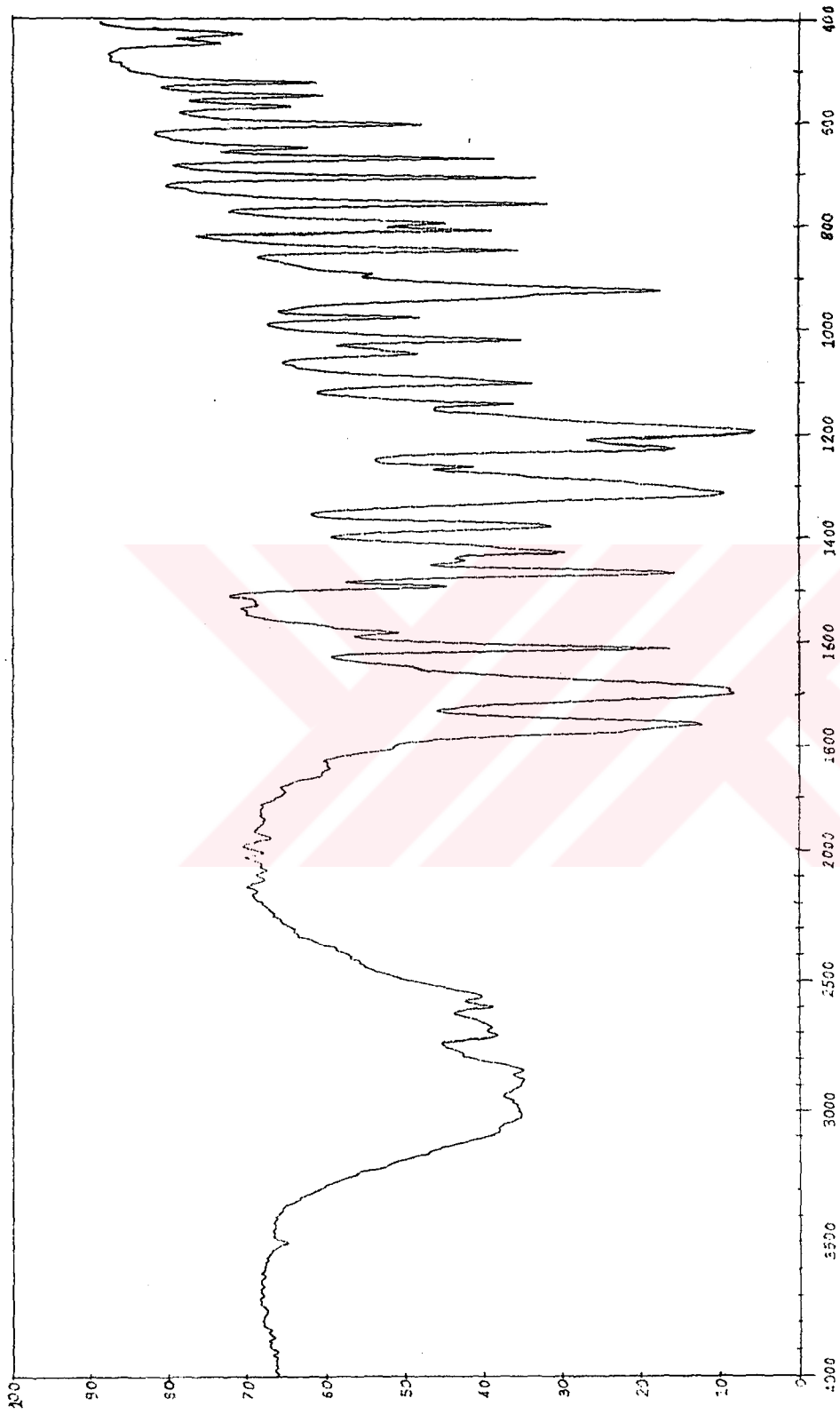


Şekil 6.23. 3,5-Dinitrometilbenzoatin i.r. spektrumu

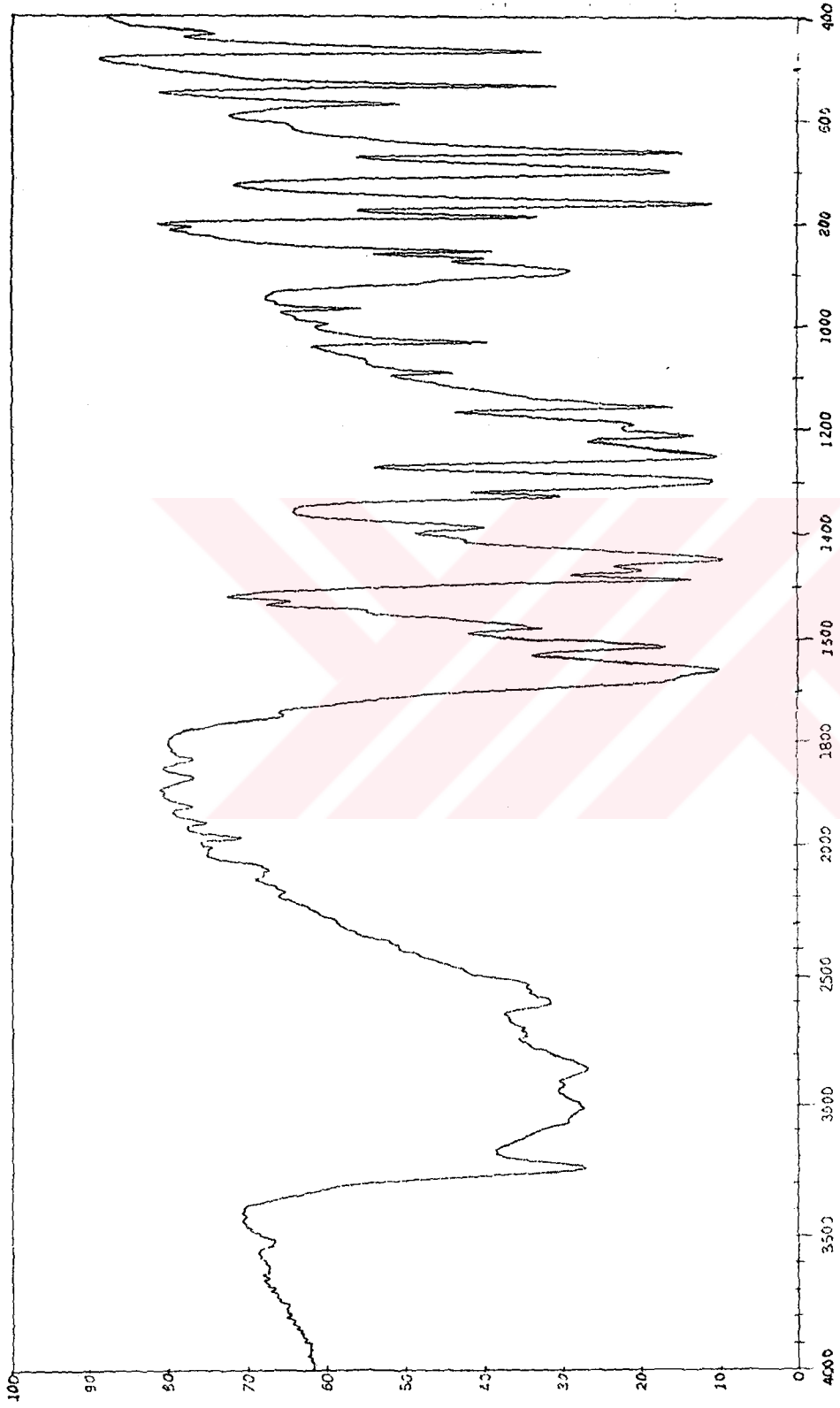




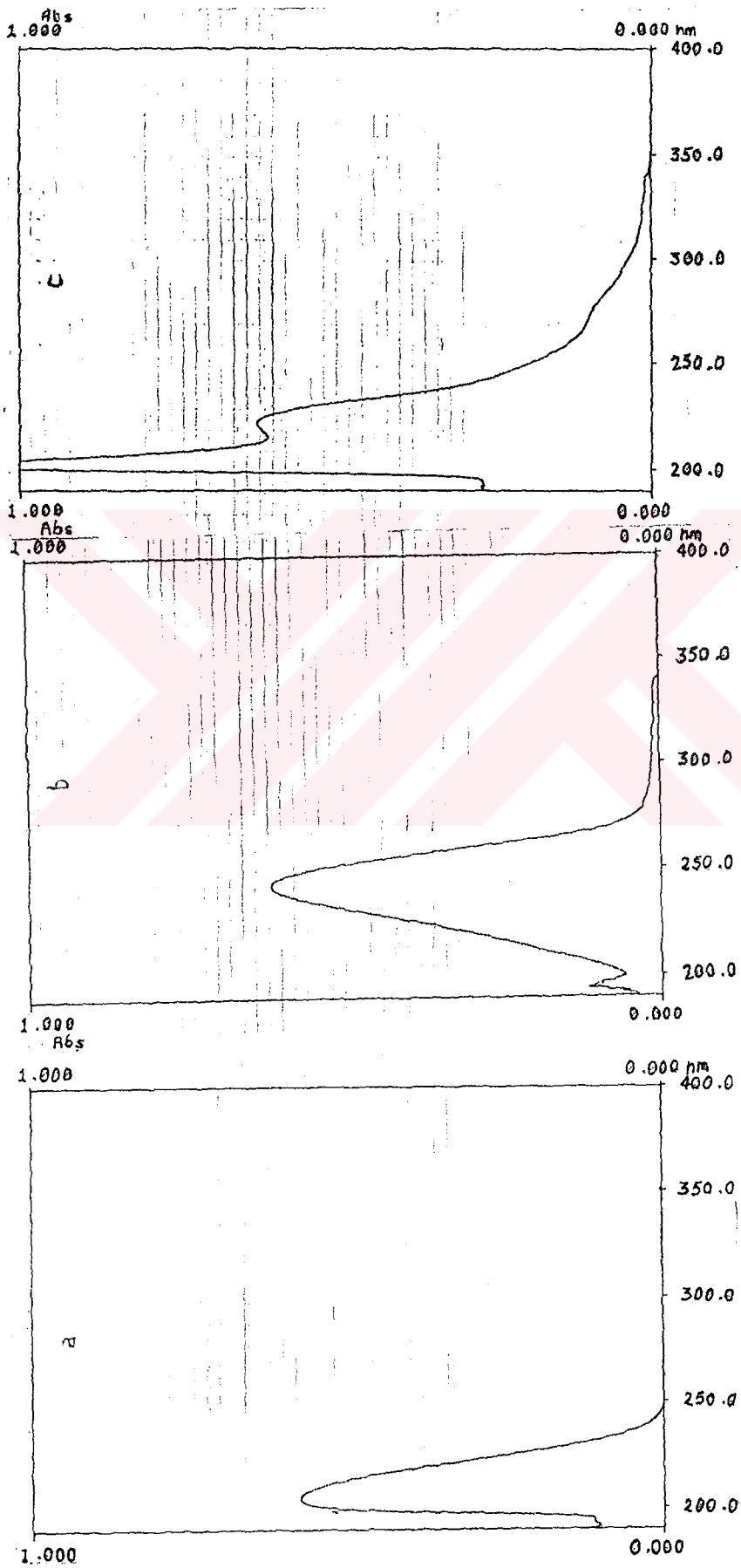
Şekil 6.24. 3,5-Dinitrobenzil alkolün 1.r. spektrumu



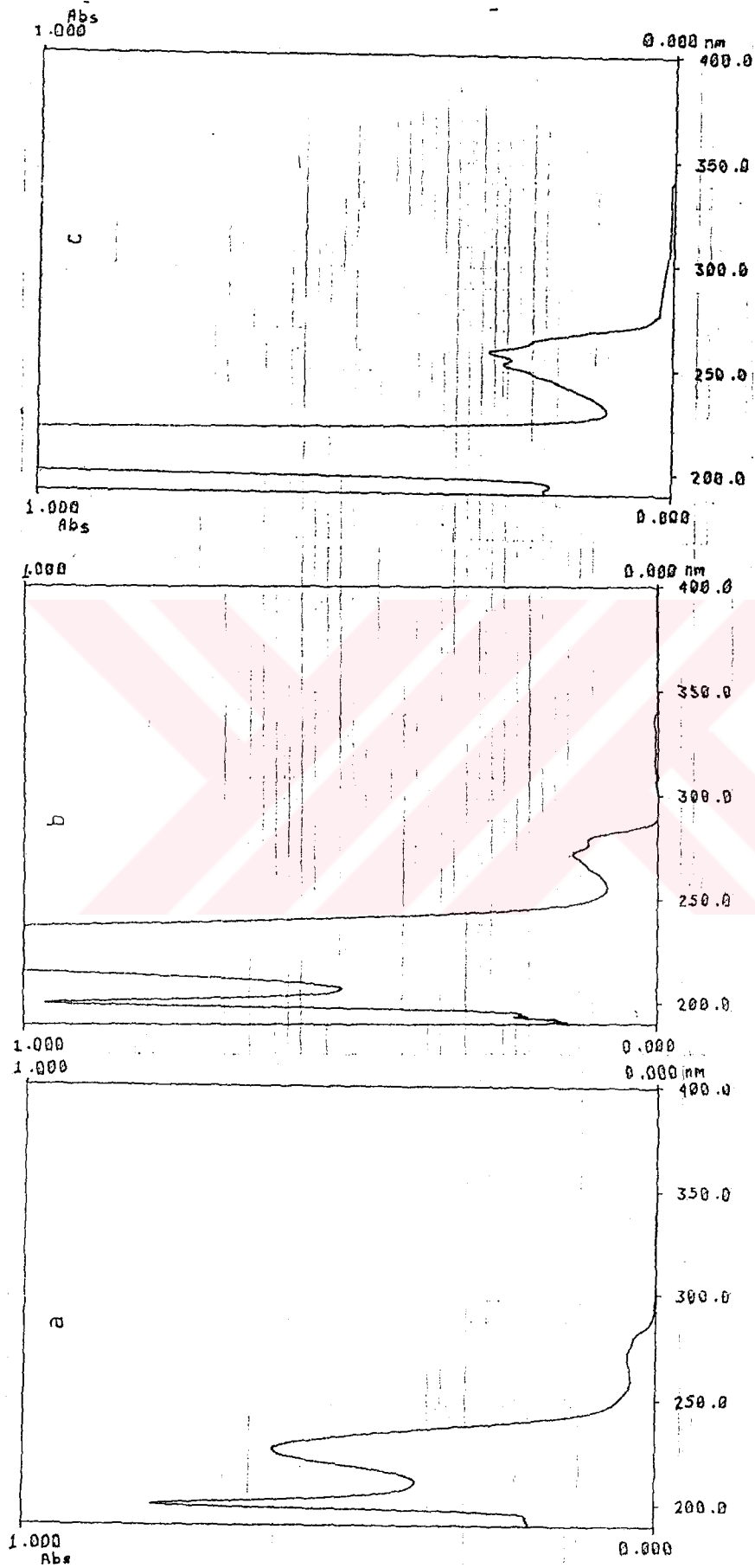
Şekil 6.25. Asetilsalisilik asitin i.r. spektrumu



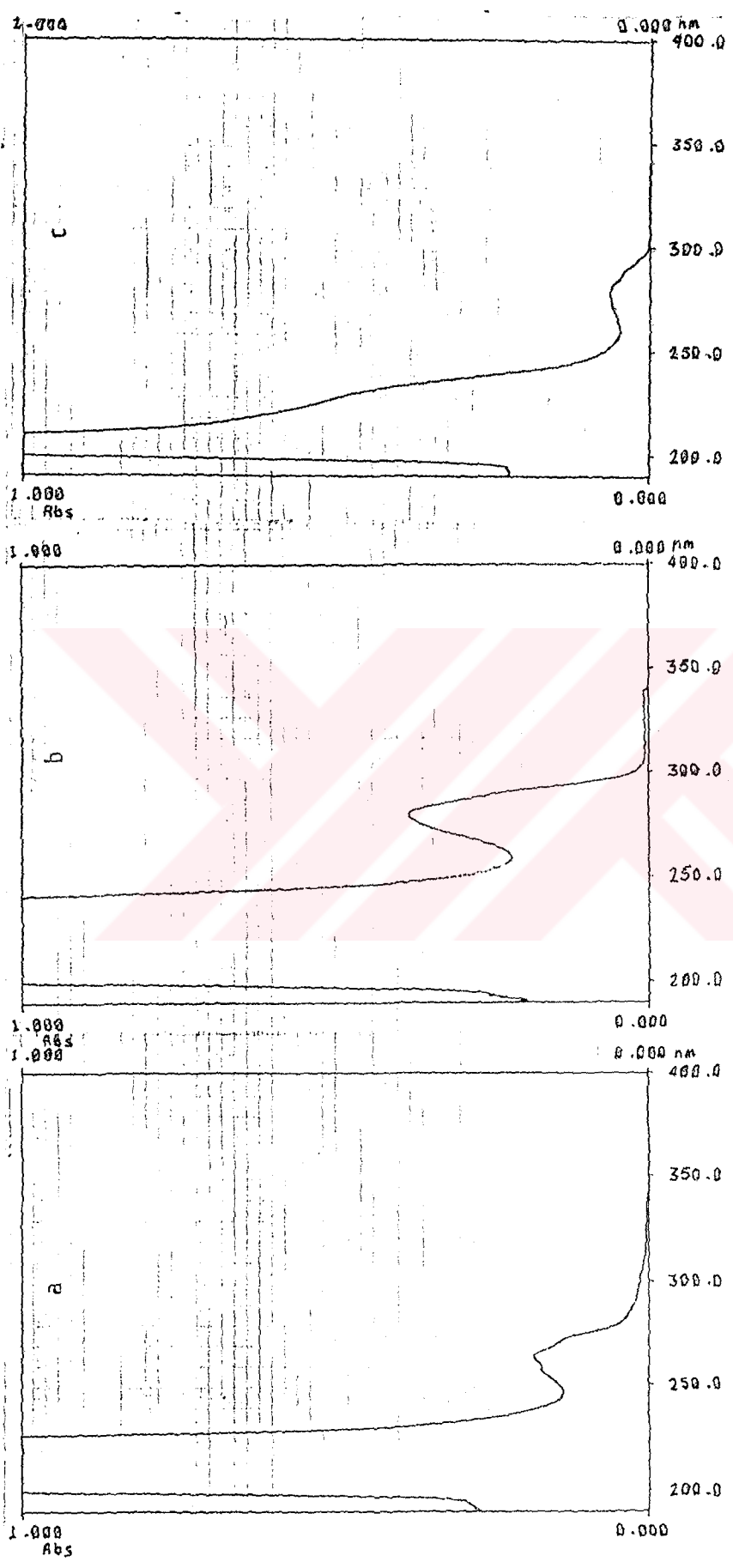
Şekil 6.26. Salisilik asitin i.r. spektrumu



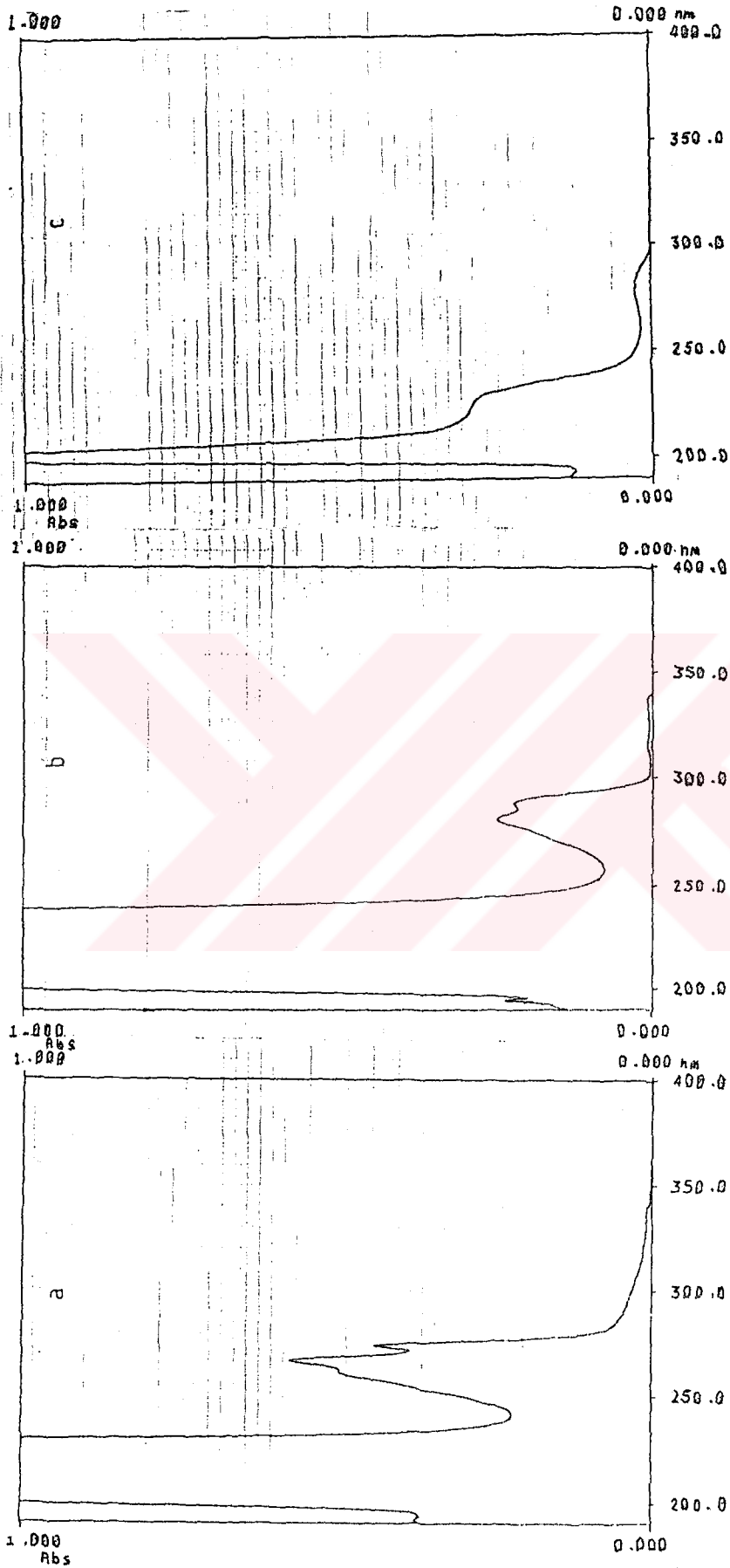
Şekil 6.27. (a) Etilasetatin (b) etilasetoasetatin (c) 1,3-dihidroksibutanolün , u.v. spektrumu



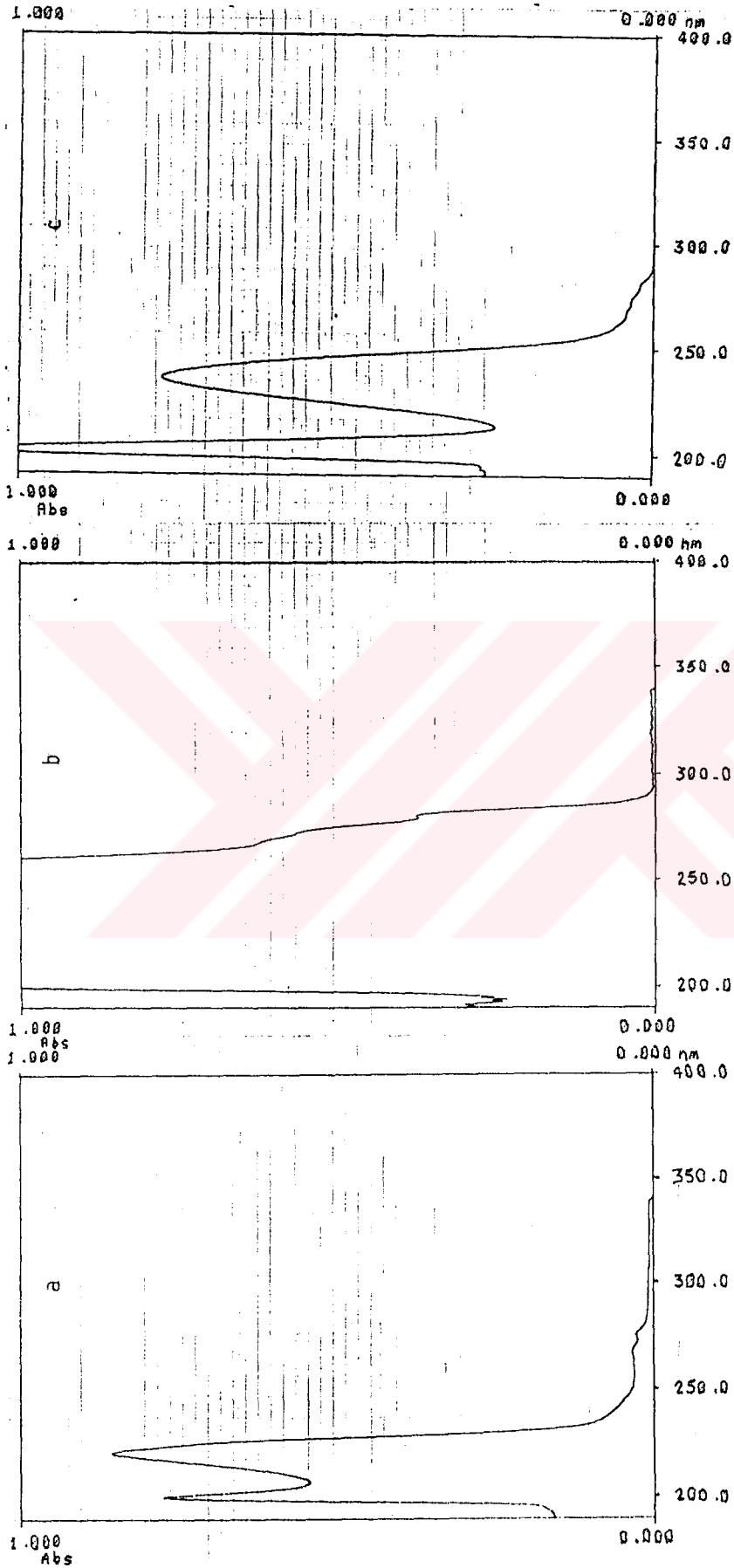
Şekil 6.28. (a) Benzoik asitin (b) metilbenzoatin (c) benzil alkolün u.v. spektrumu



Şekil 6.29. (a) orto-Klorobenzil alkolün  
(b) orto-klorometilbenzoatin  
(c) orto-klorobenzoik asitin , u.v. spektrumu

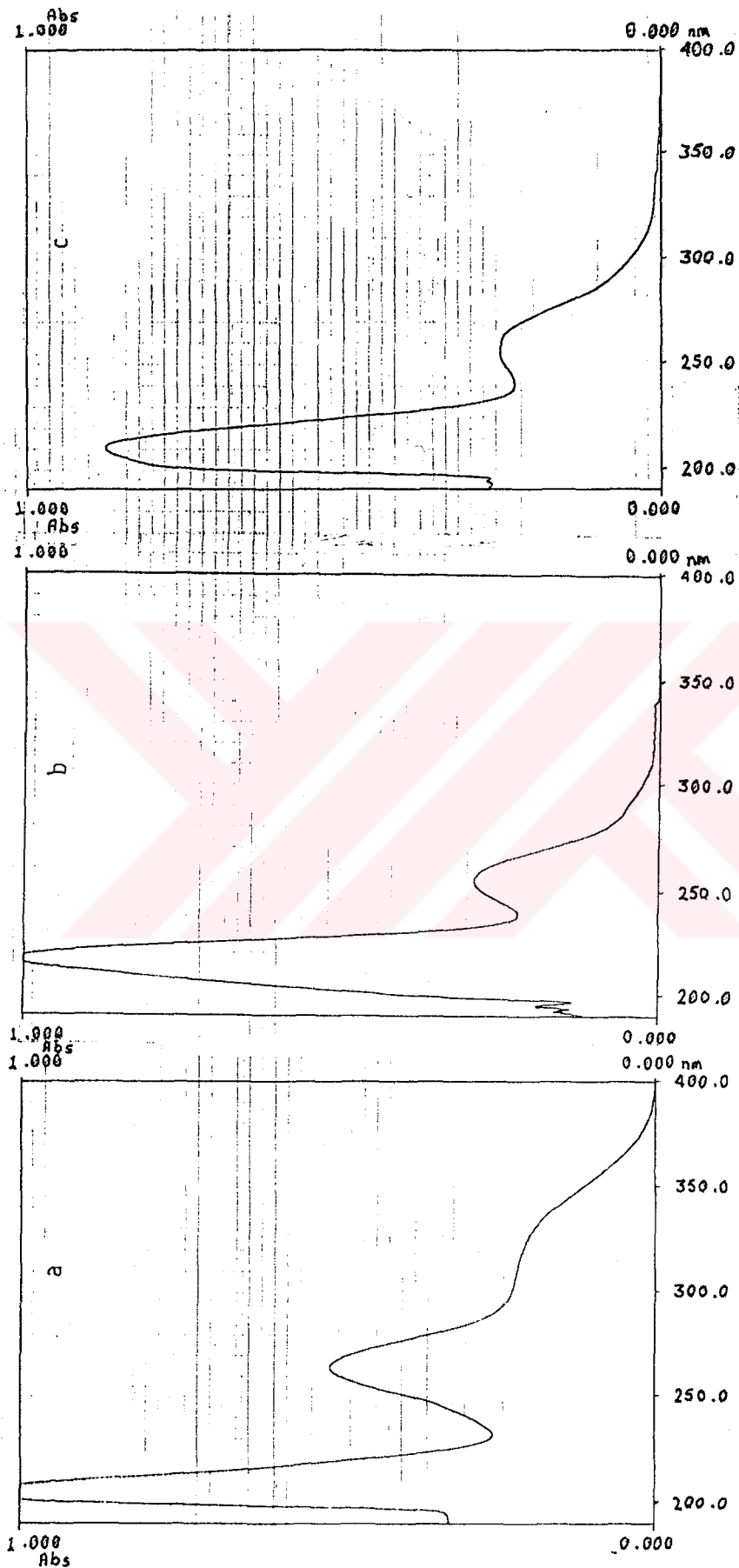


Şekil 6.30. (a) meta-Klorobenzoik asit  
 (b) meta-klorometilbenzoatin  
 (c) meta-klorobenzil alkolün, u.v. spektrumu

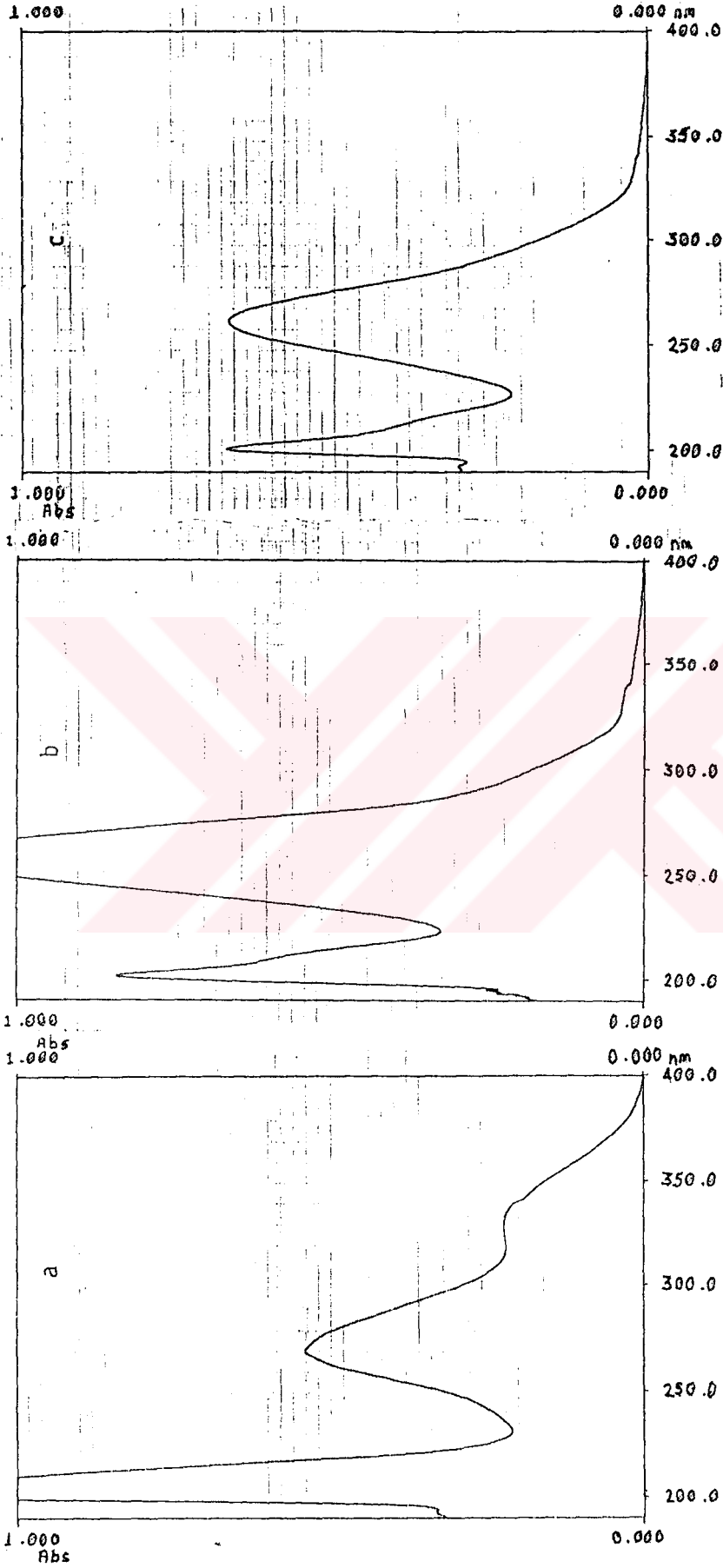


Şekil 6.31. (a) para-Klorobenzoik asitin  
 (b) para-klorometilbenzoatın  
 (c) para-klorobenzil alkolün, u.v. spektrumu

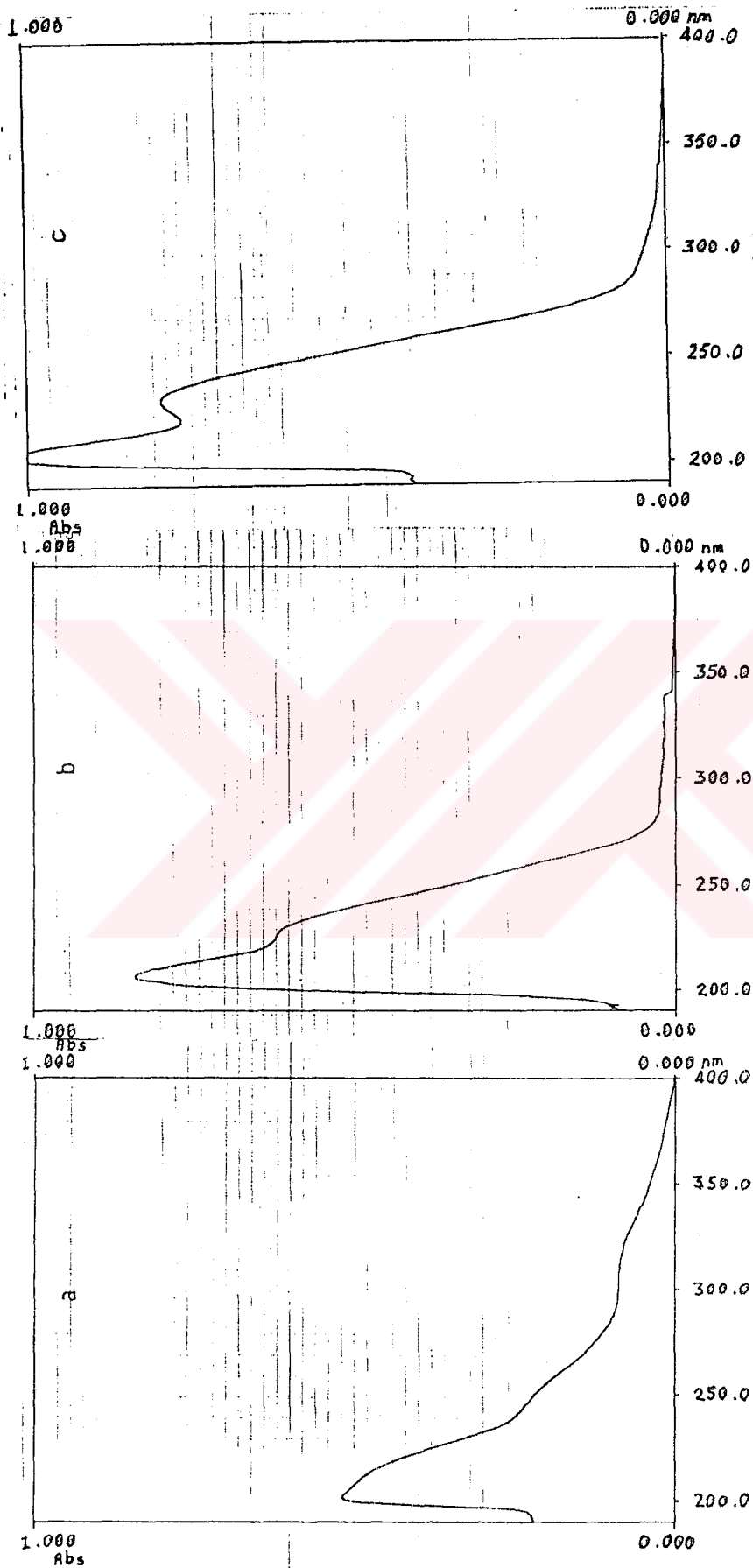




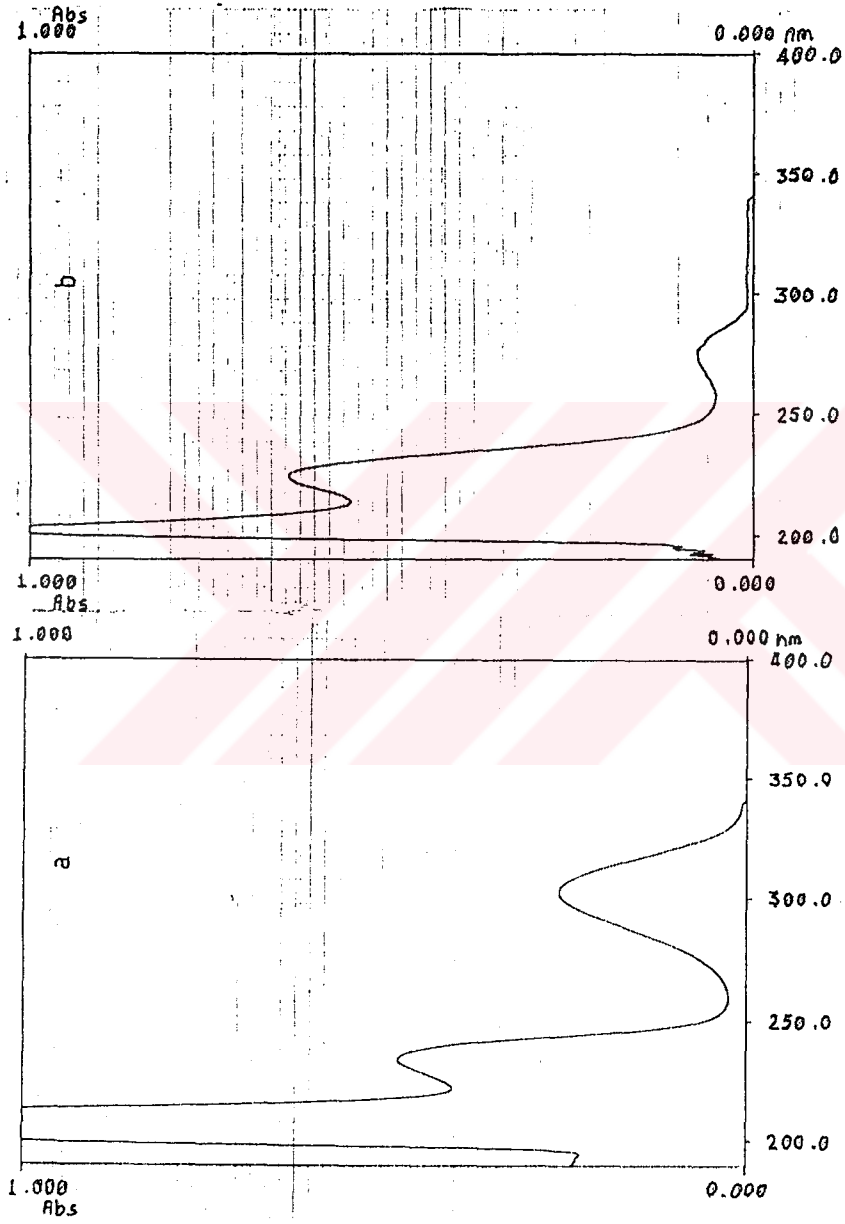
Şekil 6.32. (a) meta-Nitrobenzül alkolün  
 (b) meta-nitrometilbenzoatın  
 (c) meta-nitrobenzoik asitin u.v. spektrumu



Şekil 6.33. (a) para-Nitrobenzil alkolün  
 (b) para-nitrometilbenzoatın  
 (c) para-nitrobenzoik asitin, u.v. spektrumu



Şekil 6.34. (a) 3,5-Dinitrobenzil alkolün (b) 3,5-dinitrometilbenzoatın (c) 3,5-dinitrobenzoik asitin, u.v. spektrumu

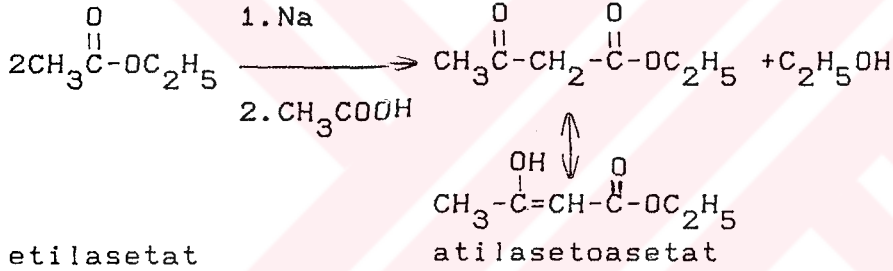


Şekil 6.35. (a) Salisilik asitin  
(b) asetilsalisilik asitin , u.v. spektrumu

## 7. TARTIŞMA

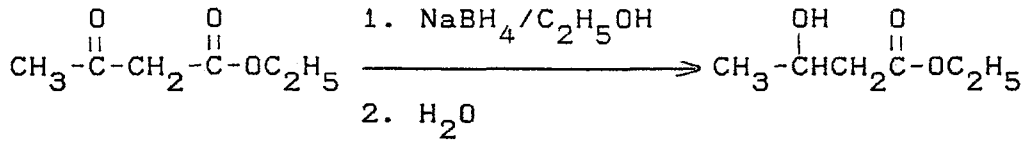
Etil asetoasetat'ın etanol içinde  $\text{KBH}_4$  ile indirgenmesi, 1 mol etilasetoasetat için 1 mol  $\text{KBH}_4$   $0^\circ\text{C}$ 'de 2,5 saat'de hidroksi ester elde edilmiş, 1 mol estere, 1 mol  $\text{KBH}_4$   $20^\circ\text{C}$ 'de 2 saat % 30 verimle diol oluşmuş, 1 mol estere, 2 mol  $\text{KBH}_4$   $70^\circ\text{C}$ 'de 5 saat ısıtıldığında ise diolün verimi % 64'e çıktığı bildirilmiştir. (Barnet ve Kent, 1963).

Yukarıda açıklandığı gibi etilasetoasetat,  $\text{KBH}_4$  ile indirgenmesi incelenmiş, fakat  $\text{NaBH}_4$  ile incelenmemiştir. Çalışmamızda etilasetoasetatın etanol içinde oda sıcaklığında ve etanolün kaynama noktasında indirgenmek istenmiştir. Bunun için etilasetoasetat, etilasetat'dan Claisen yöntemi ile sentezlenmiştir.



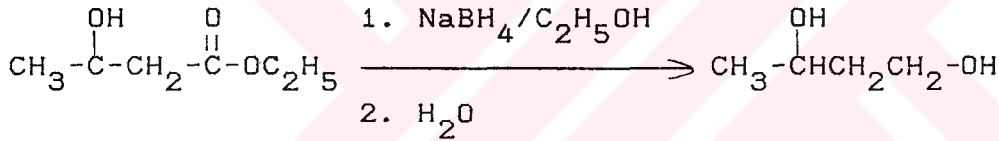
Elde edilen esterin i.r. spektrumu alındığında, esterin enolleşmesinden dolayı,  $3450\text{ cm}^{-1}$  enolün  $-\text{OH}$  piki,  $2990\text{ cm}^{-1}$  enolün  $>\text{C}=\text{C}-$  piki, keton ve ester piklerinin geldiği gözlenmiştir (Şekil 6.1). Böylece elde edilen esterin etilasetoasetat olduğu anlaşılmıştır.

Etilasetoasetat'ın indirgenmesi ise 2 mmol etilasetoasetat, 1,5 mol  $\text{NaBH}_4$  oda sıcaklığında 20 saat karıştırıldı. Esterin tamamı, esterin karşı geldiği hidroksi estere dönüştüğünü i.r. spektrumu alındığında enol pikinin,  $\text{C}=\text{C}$  ve keton pikinin yok olduğu, bunun yerine  $3400\text{ cm}^{-1}$ 'de yayvan  $-\text{OH}$  piki ve  $1730\text{ cm}^{-1}$ 'de ester pikinin kaldığı anlaşılmıştır (Şekil 6.1).



3-Hidroksietilbutanoat

Elde edilen 3-hidroksibütanoat etanolde, 15 katı  $\text{NaBH}_4$  ile oda sıcaklığında, 19 saat karıştırıldı. Elde edilen indirgenme ürünü saflaştırıldıktan sonra, i.r. spektrumu alındı, spektrumda ester piki görüldüğünden, esterin tamamı indirgendiği anlaşılmıştır. Bunun üzerine 3-hidroksiester karışımını, etanolün kaynama noktasında 10 saat reflüks edildi. 3-Hidroksibütanoat'ın tamamının indirgendiği, indirgeme ürününün saflaştırıldıktan sonra i.r. spektrumundan anlaşıldı (Şekil.3).



1,3-Dihidroksietilbutanol

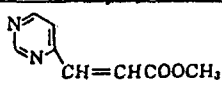
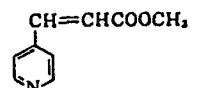
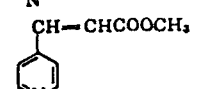
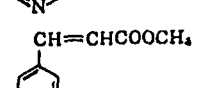
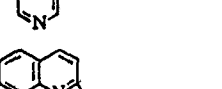
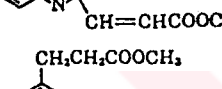
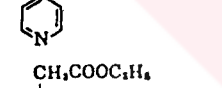

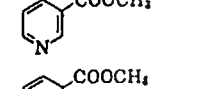
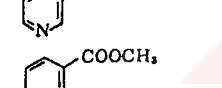
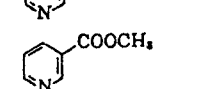
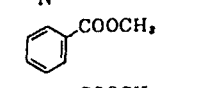
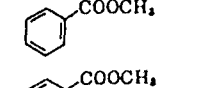
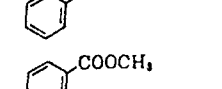
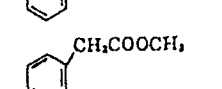
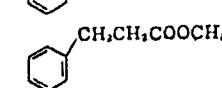
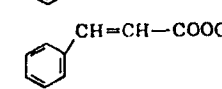
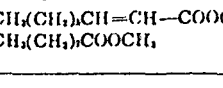
i.R. spektrumunda 3-hidroksietilbutanoat piklerinin yok olduğu, 1,3-dihidroksibütanol'e ait beklenen piklerin geldiği gözlenmiştir. Böylece etilasetoasetat'ın keton grubunun oda sıcaklığında, kolaylıkla indirgendiği, elde edilen 3-hidroksi etilbutanoat'ın zorlayıcı koşullarda indirgendiği sonucuna varıldı.

Aromatik esterlerin indirgenme reaksiyonları fenil halkasında substitüent içermeyen karboksilik asit esterleriyle gerçekleştirilmiş. Farklı doymamış esterleri  $\text{NaBH}_4$ 'de indirgenmişler ve sonuçları çizelge (6.1)'de rapor edilmişlerdir. (Brown ve Rapopard, 1963). Çizelge (6.1)'den de görüldüğü gibi değişik piridinler indirgenmeye çalışılmış ayrıca bazı; aromatik ve alifatik esterler de indirgenmiştir. Piridin esterleri metil 4-piridin propenat, etil 4-piridin asetat ve metil nikotinat, metanol içinde 20 katı  $\text{NaBH}_4$  ile indirgen-

miştir. Ancak bu indirgenmeler pîridin indirgenmeleri kadar iyi olmamıştır, % 10-15 civarında indirgenmemiş ester kalmıştır. Daha az  $\text{NaBH}_4$  ile metil nikotinat'da olduğu gibi indirgenmeyen ester kalmıştır. Aynı çalışma grubu bir alifatik ester metil nonanoat'ı indirgemeye çalışmış, indirgenmenin sonunda esterinin % 57'sinin değişmeden kaldığı anlaşılmıştır. Bu sonuçlardan  $\text{NaBH}_4$ 'un esterleri, diğer indirgeyici ajanlardan daha yavaş indirgediği sonucuna varmışlardır. Esterler de reaktivitenin alifatikten fenile, fenilden pîridin esterlerine doğru arttığı anlaşılmıştır (1963).



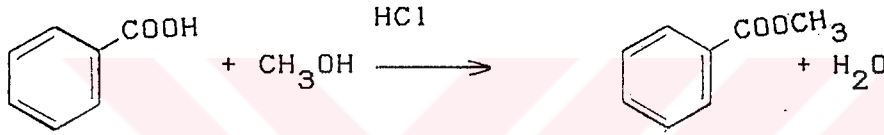
Çizelge 7.1. Sodyum borohidürle esterlerin indirgenme Ürünleri

ester	Mol NaBH <sub>4</sub> Mol ester	Doymuş ester	Doymamış ester	Doymuş alkol	Doymamış alkol	Doymuş alkol % verim
 CH=CHCOOCH <sub>3</sub>	10			100		77
 CH=CHCOOCH <sub>3</sub>	10	1		91	8	74
 CH=CHCOOCH <sub>3</sub>	5	10		54	36	
 CH=CHCOOCH <sub>3</sub>	2	34	36	8	22	
 CH=CHCOOCH <sub>3</sub>	16	22	7	34	37	
 CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	10			100		90
 CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	10			100		93
 COOCH <sub>3</sub>	10	2		98		81
 COOCH <sub>3</sub>	5	19		81		
 COOCH <sub>3</sub>	2.5	52		48		
 COOCH <sub>3</sub>	1	85		15		
 COOCH <sub>3</sub>	10	15		85		75
 COOCH <sub>3</sub>	5	68		32		
 COOCH <sub>3</sub>	2.5	87		13		
 COOCH <sub>3</sub>	1	97		3		
 CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	10	15		85		73
 CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	10	10		90		72
 CH=CH-COOCH <sub>3</sub>	10	13	55	15	17	
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH=CH-COOCH <sub>3</sub>	10	35	30	15	20	
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>	10	57		43		



Brown ve Rapoport'un çalışmasında halkada ester fonksiyonunu dışında başka konumda substituent bulunmamaktadır. Bu çalışmada  $\text{NaBH}_4$  ile indirgenmeye substituent etkisi araştırılmak istenmiştir. Çalışmamızda aromatik sistem olarak metil benzoat'ın etanol içinde  $\text{NaBH}_4$  ile oda sıcaklığında ve etanolün kaynama noktasında indirgenmesi araştırılmıştır. Bunun için ester sentezlenmiştir. Benzoik asitten Fisher esterleşme yöntemiyle metilbenzoat sentezlenmiştir.

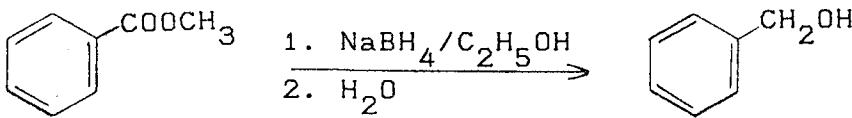
Benzoik asitin ve elde edilen esterin i.r. spektrumu (şekil 6.4, 5) olup karşılaştırıldığında, asitin  $-\text{OH}$  piki ve karboksilik asiti pikini yok olduğu, bunun yerine esterin karbonil piki ve eter pikinin olduğu anlaşılmıştır.



Benzoik asit

Metil benzoat

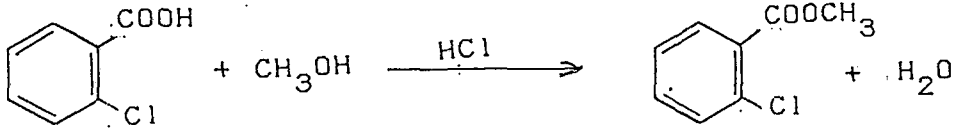
Sentezlenen ester, metilbenzoat'ın 20 katı  $\text{NaBH}_4$  ile oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. İndirgeme ürünü saflaştırıldıktan sonra i.r. spektrumu alındı, ester pikinin görülmesi esterlin tamamı indirgenmediği anlaşılmıştır. Oda sıcaklığında indirgenmemesi üzerine deney etanolün kaynama noktasında 10 saat süreyle reflüks edildi. İndirgenme ürünü saflaştırıldıktan sonra i.r. spektrumu alındı, ester pikinin görülmesi esterlin tamamı indirgenmediği anlaşılmıştır. Bunun üzerine 10 mmol daha  $\text{NaBH}_4$  eklendi reaksiyon karışımının 24 saat reflüks edilmesi sonunda esterlin tamamının indirgendiği i.r. spektrumundan anlaşılmıştır (şekil 6.6).



benzilalkol

i.r. spektrumundan ester pikinin yok olduğu, spektrumun benzil alkolde beklenen piklere ait olduğu anlaşılmıştır.

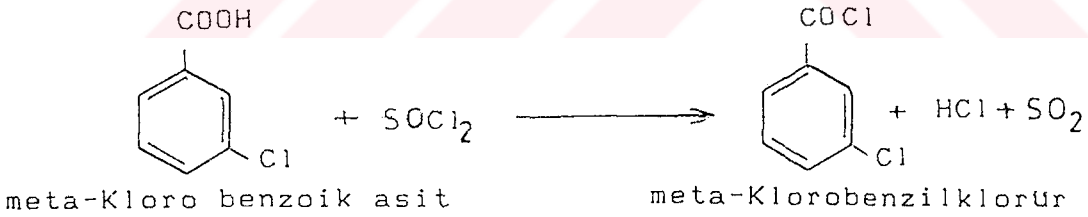
Aromatik halkada elektron itici substituentlerin varlığında, karboksilik asit esterlerinin  $\text{NaBH}_4$  ile indirgenmesiyle elektron itici grupların indirgenmeye etkisi araştırılmak istenmiştir. Bunun için ilk önce esterler sentezlenmiştir. orto-Kloro benzoik asitin metanol içinde derişik  $\text{HCl}$  katalizörlüğünde refluks edilmesi sonucunda orto-klorometilbenzoat sentezlenmiştir.



orto-Klorobenzoik asit

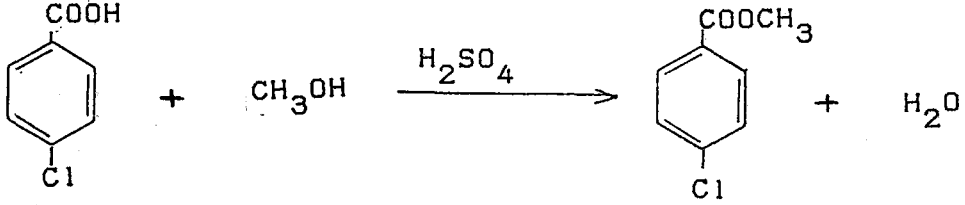
orto-Klorometilbenzoat

meta-Klorometilbenzoat ise, meta-klorobenzoik asitin tiyoniklorürle, oluşturulduğu benzil klorürden sentezlenmiştir.

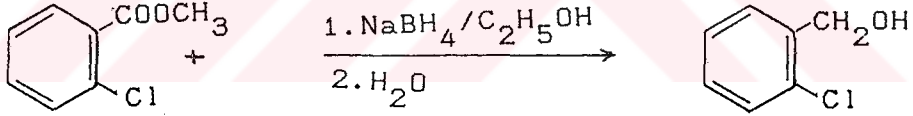


para-Klorometilbenzoat, para-klorobenzoik asitin metanol içinde derişik  $\text{H}_2\text{SO}_4$  katalizörlüğünde refluks edilmesi sonucunda sentezlenmiştir. Benzoik asitlerin ve sentezlenen esterlerin i.r. spektrumları alındı (Şekil 6.8, 11, 14). Ben-

zoik asitlere ait -OH piki ve karboksilik asitin karbonil piklerinin yerine, esterlere ait beklenen piklerin geldiği anlaşılmıştır.

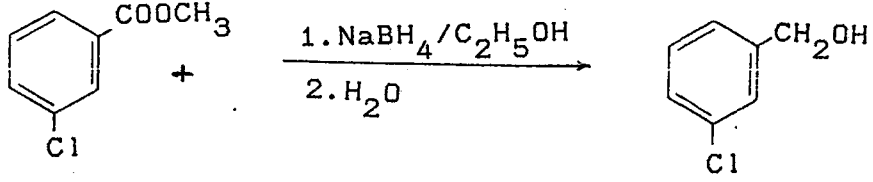


Sentezlenen esterlerin indirgenmesi aşağıda açıklandığı gibi olmuştur. orto-Klorometilbenzoat, etanol içinde 15 katı  $\text{NaBH}_4$  ile oda sıcaklığında 24 saat karıştırılmıştır. Elde edilen indirgenme ürünü, saflaştırıldıktan sonra i.r. spektrumundan esterin tamamının indirgenmediği görülmüştür. Bunun üzerine orto-klorometilbenzoat çözeltisi, etanolün kaynama noktasında 6.5 saat süreyle reflüks edilmesinden sonra orto-klorometilbenzoatın tamamının indirgenmediği anlaşılmıştır.



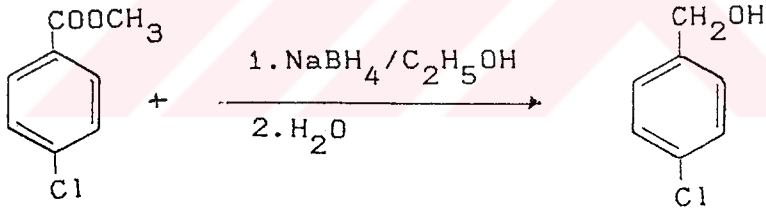
orto-klorobenzil alkol

meta-Klorometilbenzoat etanol içinde, 10 katı  $\text{NaBH}_4$  ile oda sıcaklığında 24 saat süreyle karıştırılmıştır. İndirgenme ürününün saflaştırıldıktan sonra i.r. spektrumu alındığında, ester pikinin görülmesi, esterin tamamının indirgenmediğini göstermiştir. Bunun üzerine meta-klorometilbenzoat çözeltisinin etanolün kaynama noktasında 23 saat süreyle reflüks edilmesi sonucu tamamının indirgenmediği anlaşılmıştır.



#### meta-Klorobenzil alkol

para-Klorometilbenzoat, etanol içinde 5 katı  $\text{NaBH}_4$  ile oda sıcaklığında 55 saat karıştırıldı. İndirgenme ürünü saflaştırıldıktan sonra i.r. spektrumu alındığında, esterin tamamının indirgenmediği görülmüştür. Bunun üzerine para-klorometilbenzoat çözeltisine 10 katı daha  $\text{NaBH}_4$  ilave edildi, etanolün kaynama noktasında 34 saat süreyle reflüks edildi. Bu sürenin sonunda para-klorometilbenzoatın tamamının indirgenmediği anlaşılmıştır.

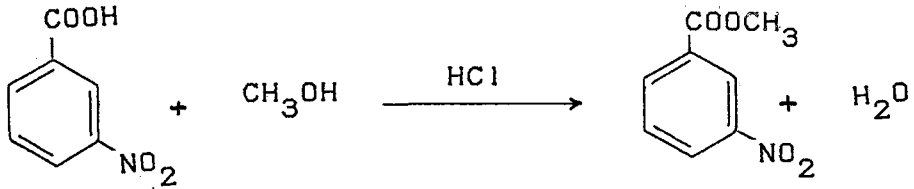


#### para-Klorobenzil alkol

Esterlerin indirgenmesinden sonra, indirgenme ürünleri saflaştırılıp i.r. spektrumu alınmıştır (Şekil 6.9, 12, 15). Esterlere ait i.r. spektrumları karşılaştırıldığında, ester piklerinin yerine, benzilalkollere ait beklenen pikler olduğu görülmüş ve anlaşılmıştır (Şekil 6.10, 13, 16).

Aromatik halkada elektron çekici substituentlerin varlığında karboksilik asit esterlerinin  $\text{NaBH}_4$  ile indirgenmesiyle elektron çekici grupların indirgenmeye etkisi araştırılmak istenmiştir. Bunun için ilk önce esterler sentezlenmiştir.

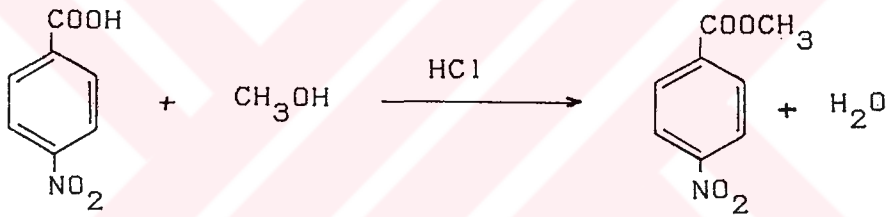
meta-Nitrometilbenzoat'ın sentezi, meta-nitrobenzoik asitin metanol içinde derişik HCl katalizörlüğünde refluks edilmesi sonucunda sentezlenmiştir.



meta-Nitrobenzoik asit

meta-Nitrometilbenzoat

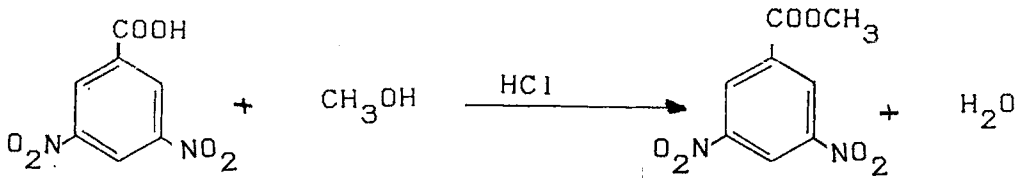
para-Nitrometilbenzoat'ın sentezi, para-nitrobenzoik asitin metanol içinde derişik HCl katalizörlüğünde refluks edilmesi sonucunda sentezlenmiştir.



para-Nitrobenzoik asit

para-Nitrometilbenzoat

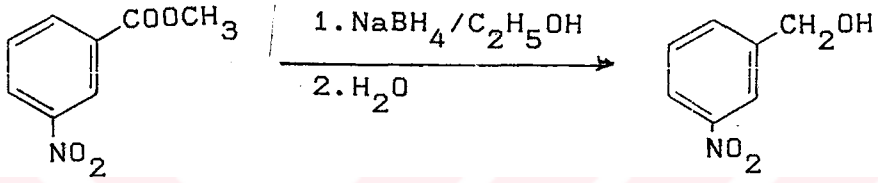
3,5-Dinitrometilbenzoat'ın sentezi, 3,5-dinitrobenzoik asit metanol içinde derişik HCl katalizörlüğünde refluks edilmesi sonucunda sentezlenmiştir. Benzoik asitlerin (Şekil 6.16, 19, 22) ve sentezlenen esterlerin ı.r. spektrumları alınmıştır (Şekil 6.17, 20, 23). Benzoik asitlere ait -OH piki ve karboksilik asitin karbonil piklerinin yerine, esterlere ait beklenen piklerin geldiğinin görülmesiyle anlaşılmıştır.



3,5-Dinitrobenzoik asit

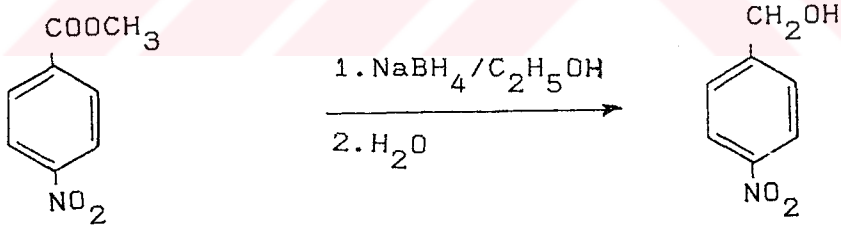
3,5-Dinitrometilbenzoat

Sentezlenen esterlerin indirgenmesi aşağıda anlatıldığı gibi olmuştur. meta-Nitrometil benzoat etanol içinde, 15 katı  $\text{NaBH}_4$  ile oda sıcaklığında 24 saat süreyle karıştırılmıştır. İndirgenme ürünü saflaştırıldıktan sonra i.r. spektrumu alındığında, ester pikinin görülmesi ile meta-nitrometilbenzoatın tamamının indirgenmediği anlaşılmıştır. Bunun üzerine meta-nitrometil benzoat etanolün kaynama noktasında 5.5 saat süreyle refluks edilmesi sonunda esterin tamamının indirgenmediği anlaşılmıştır.



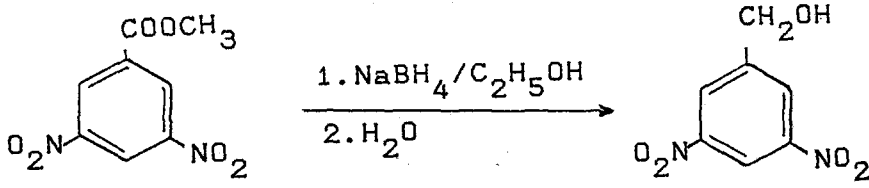
meta-Nitrobenzil alkol

para-Nitrometil benzoat etanol içinde 15 katı  $\text{NaBH}_4$  ile oda sıcaklığında 24 saat süreyle karıştırılmıştır. Bu ortamda para-nitrometilbenzoatın tamamının indirgenmediği anlaşılmıştır.



para-Nitrobenzil alkol

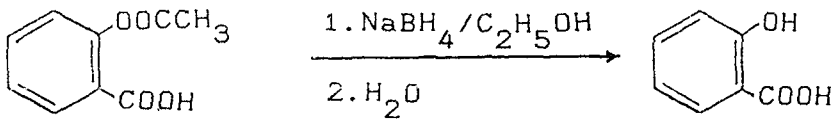
3,5-Dinitrometilbenzoat etanol içinde 15 katı  $\text{NaBH}_4$  ile oda sıcaklığında 19 saat süreyle karşılaştırılarak 3,5-Dinitrometil benzoat'ın tamamının indirgenmediği anlaşılmıştır.



3,5-Dinitro benzilalkol

Esterlerin indirgendiği, indirgeme ürünleri saflaştırıldıktan sonra, esterlerin i.r. spektrumları ile indirgenen benzil alkollerin i.r. spektrumları (Şekil 6.17, 18, 20, 21, 23, 24) karşılaştırılarak anlaşılmıştır. Esterlere ait piklerin yerine, benzil alkollerin pikleri geldiği gözlenmiştir.

orto-Nitrometilbenzoat laboratuvar şartlarında sentezlenemediğinden ve elimizde asetilsalisilik asit bulunduğundan, asetilsalisilik asitin  $\text{NaBH}_4$  ile indirgenmesi incelenmiştir. Asetilsalisilik asitin etanol içinde 15 katı  $\text{NaBH}_4$  ile oda sıcaklığında 20 saat süreyle karıştırılmıştır. Bu ortamda esterlin tamamının indirgendiği, indirgenme ürünün saflaştırıldıktan sonra i.r. spektrumundan anlaşılmıştır. (Şekil 6.26). Estere ait i.r. spektrumuyla (Şekil 6.25) karşılaştırıldığında estere ait pikin yok olduğu, bunun yerine salisilik asite ait beklenen piklerin oluştuğu anlaşılmıştır.



Asetilsalisilik asit

Salisilik asit

### 7.1. Sonuç

Esterlerin  $\text{NaBH}_4$  ile indirgenme çalışmalarına kaynaklarda fazla rastlanmamıştır. Ester grubunun, alkil >fenil>pridin şeklinde reaktivitenin arttığı bilinmektedir (Schenker, 1961; Boekelheide ve Windgassen, 1959; Barnett ve Kent, 1963). Etilasetoasetat,  $\text{KBH}_4$  ile etanol içinde  $0^\circ\text{C}$ ,  $20^\circ\text{C}$  ve  $79^\circ\text{C}$ 'de indirgenmiş,  $0^\circ\text{C}$ 'de 2.5 saatte ester için karşı geldiği % 67 verimle hidroksi ester oluştuğu, diolün oluşmadığı,  $20^\circ\text{C}$ 'de 2 saatte % 71 verimle hidroksi ester, % 5 verimle diolün oluştuğu,  $70^\circ\text{C}$ 'de 5 saatte % 19 verimle hidroksi ester, %64 verimle diolün oluştuğu literatürde belirtilmiştir (Brown ve arkadaşları, 1955). Metilbenzoatın  $\text{NaBH}_4$  ile metanol içinde indirgenmesi incelenmiştir (Schenker, 1961).

Çalışmamızın başlangıcında etilasetoasetat etanol içinde  $\text{NaBH}_4$  ile oda sıcaklığında ve etanolün kaynama noktasında indirgenerek incelenmiştir. Oda sıcaklığında 0.75 mmol  $\text{NaBH}_4$  ile 20 saat karıştırılması sonunda 3-hidroksietilbutanoat elde edilmiştir, yani sadece keton grubu indirgenmiş ester grubu indirgenmemiştir (Çizelge 7.1). Elde edilen 3-hidroksi etilbutanoat 15 katı  $\text{NaBH}_4$  ile 19 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Reaksiyon sonunda ester için tamamının indirgenmediği anlaşılmıştır (Çizelge 7.1). Bu nedenle indirgenen karıştırılmış etanolün kaynama noktasında 10 saat ısıtılmıştır. Spektropik olarak (i.r.) ham ürünün 1,3-diol olduğu sonucuna varılmıştır.

Metilbenzoatın indirgenmesinde ise 10 katı  $\text{NaBH}_4$  ile 24 saat oda sıcaklığında karıştırılması sonunda ester için bir kısmının indirgenmediği, yine i.r. spektrumundan anlaşılmıştır (Çizelge 7.1). Bunun üzerine bu karışımı etanolün kaynama noktasında 10 saat ısıtılmış yine indirgenmeyen ester için kaldığı anlaşılmıştır (Çizelge 7.1). Reaksiyon 5 katı  $\text{NaBH}_4$  ile yani toplam 15 katı  $\text{NaBH}_4$  ile 24 saat reflüks edilerek tekrarlanmış, i.r. spektrumundan ester için tamamının indirgenmediği anlaşılmıştır (Çizelge 7.1).

Aromatik halka içeren esterlerin indirgenmesinde, hal-



kadaki substituentin indirgenme reaksiyonuna etkisi araştırılmamıştır (Schenker, 1961). Bilindiği gibi  $\text{NaBH}_4$  ile indirgenme reaksiyonu karboksilik asit türevlerine nukleofilik substitusyon sonunda aldehitin elde edilmesi ve bunu izleyen nukleofilik katılma ile aldehitin primer alkole indirgenmesidir. Aromatik halkada elektron çekici bir grubun bulunmasının karbonil grubunun elektrofilik karakterini arttırması beklenir. Elektron çekici grup olarak nitro grubu içeren meta-nitrometilbenzoat ve para-nitrometilbenzoatın indirgenmesi incelenmiştir. para-Nitrometilbenzoatın  $\text{NaBH}_4$  ile indirgenmesi oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir (Çizelge 7.1). meta-Nitrometilbenzoatın ise oda sıcaklığında bir kısmı indirgenmeden kalmıştır (Çizelge 7.1). Bu nedenle indirgenme reaksiyonu, etanolün kaynama noktasında gerçekleştirilmiştir (Çizelge 7.1). Urunun i.r. spektrumundan esterin alkole indirgendiği anlaşılmıştır. Buradan para-nitro grubunun, meta-nitro grubuna göre ester karbonilini daha elektropozitif yaptığı ve bu nedenle indirgenmenin daha kolay gerçekleştirildiği sonucuna varılmıştır. Elimizde orto-nitrometilbenzoat olmadığından, orto- konumunda elektron çekici grup içeren asetilsalisilik asit,  $\text{NaBH}_4$  ile indirgenmiştir. Reaksiyon oda sıcaklığında para-nitrometilbenzoatın indirgenmesinden daha kolay olmuştur (Çizelge 7.1).

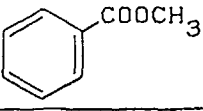
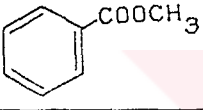
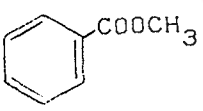
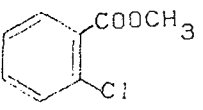
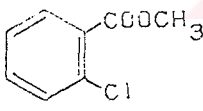
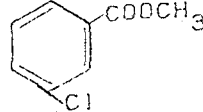
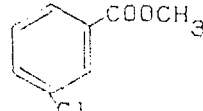
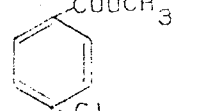
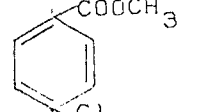
Halkada iki elektron çekici grubun indirgenmeye etkisi 3,5-dinitrometilbenzoatın  $\text{NaBH}_4$  ile indirgenmesiyle reaksiyon oda sıcaklığında asetilsalisilik asitin indirgenmesinden daha kolay gerçekleşmiştir (Çizelge 7.1).

Aromatik halkada elektron verici substituent olarak elimizde orto-, meta-, para-klorometilbenzoat olduğundan bu esterlerin indirgenmesi incelenmiştir. Bilindiği gibi klor atomu mezomerik olarak elektron vermesi induktif olarak elektron çekmesinden daha azdır. Bu nedenle orto-metilbenzoat esterinde induktif olarak elektron çekmesi ön plana çıktığından, bu esterlerin indirgenmesi diğer kloro-substitue ester analoglarından (yani meta- ve para-kloro analoglarından) daha kolay olmuştur (Çizelge 7.1).

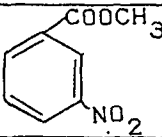
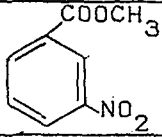
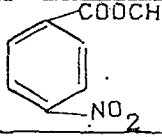
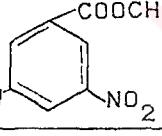
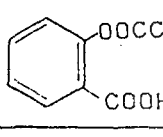
Meta-klorometilbenzoatın indirgenmesinde ise induktif etki azaldığından rezonansa katkısı çok azdır. Bu nedenle orto-klorometilbenzoattan daha zor indirgenmiştir (Çizelge 7.1). para-Klorometilbenzoatta ise klorun mezomerik olarak elektron vermesi induktif olarak elektron çekmesinden üstündür. para-Klorometilbenzoat bu nedenle orto- ve meta-klorometilbenzoattan daha zor indirgenmiştir (Çizelge 7.1).

$\text{NaBH}_4$  ile indirgenme reaksiyonlarında indirgenme ürününün n.m.r. spektrumları, aletin bozuk olması ve zamanımızın kısıtlı olması nedeniyle alınamamıştır. Ayrıca elektron verici grup içeren ( $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{OR}$  gibi) mono ve di-substitue esterlerin de indirgenmesi gerekmektedir.

Çizelge 7.2. Değişik esterlerin  $\text{NaBH}_4$  ile indirgenme reaksiyon şartları ve ürünleri

	Sure (saat)	mmol $\text{NaBH}_4$		Etanolün kaynama noktasında
		oda sıcaklığında	mmol ester	
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	20	0,75	3-hidroksi etil butanoat	
$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	19	15	3-hidroksi etil butanoat + 1,3-dihidroksi butanol	
$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	10	15		1,3 dihidroksi- butanol
	24	10	Metilbenzoat + benzilalkol	
	10	10		İndirgenmemiş ester indirgenmiş ester % fazla
	24	10 + 10		İndirgenen ester
	24	15	İndirgenmemiş ester + indirgenen ester % fazla	
	6.5	15		İndirgenen ester
	24	10	İndirgenmemiş ester + indirgenen ester, % az	
	23	10		İndirgenen ester
	55	5	İndirgenmemiş ester + indirgenen ester, % az	
	34	15		İndirgenen ester

Çizelge 7.2. Değişik esterlerin  $\text{NaBH}_4$  ile indirgenme reaksiyon şartları ve ürünleri

	Süre (saat)	mmol $\text{NaBH}_4$ mmol ester	oda sıcaklığında	Etanolün kaynama noktasında
	24	15	İndirgenmemiş ester indirgenen ester, % fazla	
	5.5	15		İndirgenen ester
	24	15	İndirgenen ester	
	19	15	İndirgenen ester	
	20	15	İndirgenen ester	

## KAYNAKLAR

- Alfred, E. G., Miller; Jean, W. Biss and Lous H. Schwartzman; 1959, 24, 627-30 p.
- Bernhard, Witkop and James, B. Patrick; 1962, J. Am. Chem. Soc. 74, 3855-60 P.
- Bernhard, Weissman and Karl, Meyer, 1954, J. Amer. Chem. Soc., 76, 1753 p.
- Borch, Richard F; 1968, Chem. Commun, (8) 442-3 p.
- Bell, Russel A.; Gravestock, M.B.; Can. J. Chem., 47 (11) 2099-102 p.
- Doleschall, Gabor.; 1975, Tetrahedron Lett. (9) 681-2 p.
- E.M., Roberts; M. D. , Gates and V., Boekheide.; 1955, J. Org. Chem., 20, 1443 P.
- Eugere, A. Dividson and Karl, Meyer; 1955. J. Am. Chem. Soc., 77, 4796 p.
- Erhard, Schenker; 1961, Angew. Chem., 73, 81-107 p.
- E.N., Zil'berman and P.S., Pyryalova; 1963, Zh. Obsch. Khim., 33 (10), 3420-5 p.
- Egli, Robert A.; 1970, Hev. Chem. Acta., 53 (1) 47-53 p.
- Francis, E. Gould; Grannis S., Johnson; And Artur, F. Ferris; 1960, J. Org. Chem., 25, 1658-60 p.
- Gribble, Gordon W.; Ferguson, Duncan C.; 1957, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (13) 535-6 p.
- George, R. Pettit; and Eugene, E. Van Temelen.; 1962, Am. Chem. Soc., 12, 356-529 p.
- Gavrilenko, V.V. ; Palei, B. A.; Zakharkin, L. I.; 1968, Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R. Ser. Khim., (4) 910-12 p.
- H.I., Sclesinger; Herbert C., Brown; H.R., Hoekstra and L.R., Rapp.; 1953, J. Amer. Chem. Soc., 75, 199 p.
- H.C. Brawn, O. H. Wheeler, and K., Ichikawa; 1957, Tetrahedron (1), 214-20 p.
- Herbert C., Brown and W. Karytnyk; 1960, J. Am. Chem. Soc. 82, 3866-9 p.
- Herbert C. Brown , and Charles J., Shoaf; 1964, J. Am. Chem. Soc., 86 (6), 1079-85 p.

- Herbert C., Brown and Akira, Tsukamoto; 1964, J. Am. Chem. Soc., 86 1089-95 p.
- Herbert C., Brown and Nig, Min, Yoon.; 1966, J. Am. Chem. Soc., 88 (7), 1464-72 p.
- Herbert Charles, Brown; Heim, Peter; Yoon, Nung, Min; 1970, J. Amer. Chem. Soc. 92 (6), 1637-46 p.
- Hirsch, Jerry A; Gross, Fredric; 1971, J. Org. Chem. 36(7), 955-60 p.
- Herbert C. , Brown; Heim, Peter; 1973, J. Org. Chem., 38 (5) 1912-16 p.
- Hall, Philip L., Perfetti, Randolph, B.; 1974, J. Org. Chem., 39 (1), 111-13 p.
- Handbook of Chemistry and Physics, Charles D. Hodgman, M. S. (1948)
- I. Makarova, L. G. 1970, Organometal. React, (1) 119-348 p.
- Johnson, M. Ross, Rickborn, Bruce; 1970, J. Org. Chem., 35 (4) 1041-5 p.
- John W.; 1970, J.Org. Chem., 35 (3), 858-61 p.
- L.R. , Rapp.; 1953, J. Amer. Chem. Soc., 75, 199 p.
- L.I. , Zakharkin and I. M., Kharlina; 1959, Izvets. Akad. Nauk. S.S.S.R. Otdel. Khim. Nauk., 550-2 p.
- Laszlo, Levai and Katalin, Ritvay- Emandity; 1954, Chem. Ber., 92, 2775-8 p.
- L. Kh., Freidlin and T.A. , Sladkova; 1964, Usp. Khim., (33) 6, 664-86 p.
- M.L. wolfrom and K., Anno; 1952, J. Amer. Chem. Soc. 74, 5583 p.
- Morris, Freifelder; 1960, J. Am. Chem. Soc., 82, 2386-9 p.
- Melancthon S., Brown and Henry, Rapoport; 1963, J. Org. Chem. 28, 3261-3 p.
- Malek. J., Cerny, M.; 1972, Synthesis, (5), 217-34 p.
- Muraki, Masayoshi; Mukaiyama, Tervaki.; 1975, Chem. Lett., (3) 215-18 p.
- Pasto, Daniel J.; Gantarz, John A.; 1969, J.Amer. Chem. Soc. 91 (3), 719-21 p.
- Richard, F. Borch; 1968, Tetrahedron Lett, (1) 61-5 p.

- Sato, Suzuki, Miyaji, and Imai; 1969, Tetrahedron Lett., 4555 p.
- San Filippo, Joseph, Jr.; Stredronski, Erwin R.; Gasey, Charles P.; 1969, J. Am. Chem. Soc., 91 (23) 6542-4 p.
- Stanley, M. Pine; Janes, B. Mendrickson; Donald, J. Cram; George, S. Hammond.; For discussions of Selectivity With Metal hydride reducing agents, See Herbert. C. Brown "Boranes in Organic Chemistry".
- Tinapp, Peter.; 1969, Chem. Ber., 102 (8), 2770-6 p.
- Takahashi, Sho; Cohen, Lovis Arthur.; 1970, J. Org. Chem., 35 (5), 1505-8 p.
- Vatanabe, Yoshihisa; Yamashita, Masakuz; Mitsudo, Takeaki; Igami, Mineo; Tomi, Kenji; Takagami, Yoshinabu; 1975, Tetrahedron, (12) 1063-4 p.
- Vogel's textbook of Pratical Organic Chemistry (1978).