

ESTERLERIN SODYUM BOROHIDRUR ILE
INDIRGENMESI

Huseyin BERBER

Yuksele Lisans Tezi

Kimya Ana Bilim Dalı

1991

ESTERLERİN SODYUM BOROHİDRÜR İLE İNDİRGENMESİ

Huseyin BERBER

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

Danışman : Prof. Dr. Sevim BİLGİÇ

Şubat-1991

Huseyin BERBER'in YUKSEK LISANS tezi olarak hazırladığı
" Esterlerin 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.. gün ve .271-7 sayılı
kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Rüstem KAYA
Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Esterlerin NaBH_4 ile indirgenmesi konusundaki bu deneysel çalışma, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde, Prof. Dr. Sevim BILGIÇ'in danışmanlığında yürütülmüştür.

Bu çalışmada, değerli vakitlerini ayırıp, yakın ilgi ve yardımlarını esirgemeyen, çalışmalarımı yönlendiren Danışman Hocam Prof. Dr. Sevim BILGIÇ'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 ÜGRETİR'e teşekkürü borç bilirim

Bu çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Hüseyin BERBER

ÖZET

Sodyum borohidrürün ester grubunu indirgemediği keton, aldehit ve asit klorürleri indirgediği bilinmektedir. Çalışmamızda tipik doymamış alifatik, aromatik esterleri sentezleyip 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 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 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 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.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	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. Çıkıcı Grupların Doğası	10
3. İNDİRGEME	13
3.1. Katalitik Hidrojenlendirme	16
3.2. Hidrojenoliziz	16
3.3. Aldehit ve Ketonların İndirgenmesi	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 İndirgenmesi ..	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-Hidroksibutanoatın 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

İÇİNDEKİLER (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) Nükleofilik katılması (b) Elektrofilik katılması	4
6.1. Etilasetoasetatın ı.r. spektrumu	54
6.2. 3-Hidroksietilbutanoatın ı.r. spektrumu	55
6.3. 1,3-Dihidroksibutanolün ı.r. spektrumu	56
6.4. Benzoikasitin ı.r. spektrumu	57
6.5. Metilbenzoatın ı.r. spektrumu	58
6.6. Benzilalkolün ı.r. spektrumu	59
6.7. orto-Klorobenzoik asitin ı.r. spektrumu	60
6.8. orto-Klorometilbenzoatın ı.r. spektrumu	61
6.9. orto-Klorobenzil alkolün ı.r. spektrumu	62
6.10. meta-Klorobenzoik asitin ı.r. spektrumu	63
6.11. meta-Klorometilbenzoatın ı.r. spektrumu	64
6.12. meta-Klorobenzil alkolün ı.r. spektrumu	65
6.13. para-Klorobenzoik asitin ı.r. spektrumu	66
6.14. para-Klorometilbenzoatın ı.r. spektrumu	67
6.15. para-Klorobenzil alkolün ı.r. spektrumu	68
6.16. meta-Nitrobenzoik asitin ı.r. spektrumu	69
6.17. meta-Nitrometilbezoatın ı.r. spektrumu	70
6.18. meta-Nitrobenzilalkolün ı.r. spektrumu	71
6.19. para-Nitrobenzoik asitin ı.r. spektrumu	72
6.20. para-Nitrometilbenzoatın ı.r. spektrumu	73
6.21. para-Nitrobenzil alkolün ı.r. spektrumu	74
6.22. 3,5-Dinitrobenzoik asitin ı.r. spektrumu	75
6.23. 3,5-Dinitrometilbenzoatın ı.r. spektrumu	76
6.24. 3,5-Dinitrobenzil alkolün ı.r. spektrumu	77
6.25. Asetilsalisilik asitin ı.r. spektrumu	78
6.26. Salisilik asitin ı.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 DİZİNİ

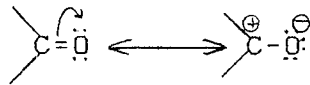
<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
cm ⁻¹	Dalga sayısı
nm	Nanometre
I.T.K.	İnce Tabaka Kromatografisi
U.V.	Ultraviyole
I.R.	Infrared

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 duyarlıdır. Polar karakterdeki karbonil grubu içeren karbonil bileşiklerinin hem elektrofille hem de nükleofille duyarlı olmaları doğaldır. Çoklu bağlar ($C=C$, $C\equiv C$) veya $C\equiv X$ (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.

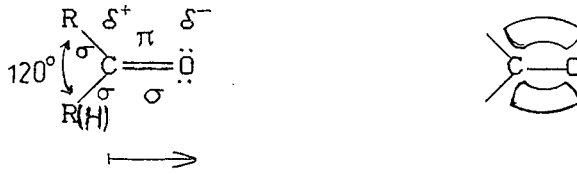
1.1. Karbonil Grubunun Polaritesi

Karbonil grubunun en önemli özelliği grubun elektronik yapısının incelenmesi ile açıklanabilir. Karbonil grubunda karbon ve oksijen atomu arasında biri σ diğeri π 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.

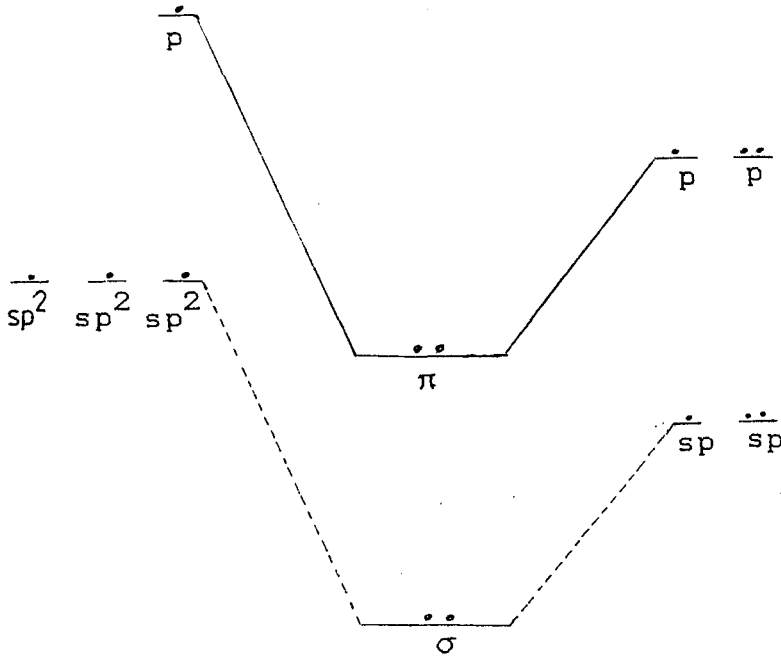
Karbonil bileşiklerinin reaksiyonlarını incelemeden önce karbonil grubunun yapısını ve geometrisini biraz daha yakından tanıyalım.



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 σ -bağını; her iki atomun p orbitallerinin paralel örtüşmeleri ise, karbon-oksijen π -bağını oluşturmaktadır. Bu durumda oksijenin ortaklanmamış elektronlarından bir çiftinin sp hibrit orbitalinde; ikinci çiftinin ise π -bağına 90° 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

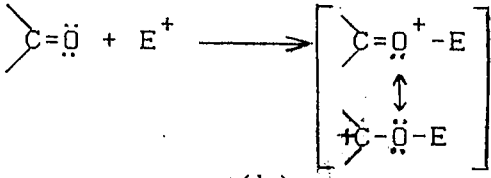
Üzette verilen açıklamaların ışığında, karbonil karbonu; oksijen atomu ve karbonil karbonunun bağlı olduğu diğer atomların (H,C,O,Cl,N) düzlemsel konumlandıklarını ve bağ açılarının 120°C civarında olduğunu, yani karbonil bileşiklerinin trigonal geometride olduklarını belirtebiliriz.

1.2. Karbonil Grubunun Elektrofilik Ve Nükleofilik Reaktivitesi

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



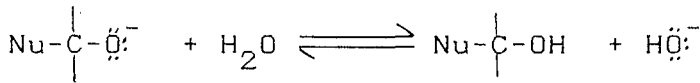
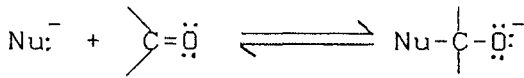
(a)



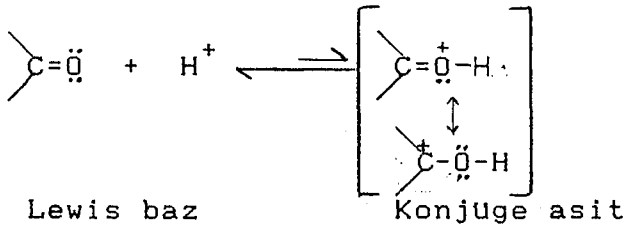
(b)

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. Bazik şartlarda nükleofil normal olarak önce karbonil karbonuna katılır (Şekil 1.2.a). Oksijen atomunun ekstra elektron çiftinin kendi üzerinde bulundurma yeteneğinden karbon atomuna saldırıyı kolaylaştırır. Genelde reaksiyon çözücüden proton (elektrofil) alınmasıyla tamamlanır.

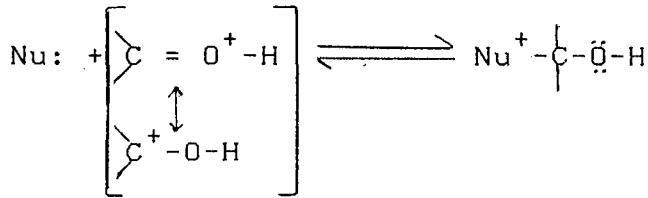


Pek çok karbonil katılma reaksiyonu asit katalizörlüğünde olur. Karbonil maddeleri oksijen atomu üzerindeki ortaklaşmamış elektron çiftlerinden dolayı Lewis bazlarıdır. Asit çözeltisinde çok az miktarda protonlanmış karbonil grubu (konjüge asit) bulunur.



Konjüge asit nÖtür karbonil maddesinden daha elektrofildir. Reaktivitesi düşük olan nükleofillerle bile katılma reaksiyonu verirler. Reaktivitesi düşük olan nükleofil elektriksel olarak nötraldir (NH_3 , RNH_2 , R_2NH , R_3N).

Katılma reaksiyonu aşğıda gösterildiği gibi yazılabilir.



Yani karbonil maddelerinin nükleofillerle katılmaları asidik veya bazik şartlarda gerçekleşir.

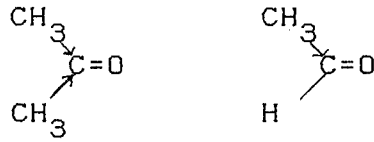
Karbonil grubunun polarkarakterini tartıştık ve karbonil bileşiklerinin reaktivitesini bu grubun yönlendirdiğini vurguladık. şimdi de karbonil bileşiklerinin reaktivitelerinin karbonil oksijeninin eksi yük kazanabilme yeteneğinden veya başka bir anlatımla yapısında bir çift fazladan elektrona yer verebilme 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.

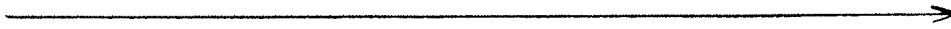
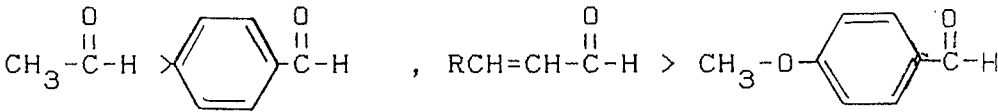
1.3. Elektronik ve Sterik faktÖrler

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 elektrofilitir. 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 indüktif ve mezomerik etkilerdir. İndüktif veya mezomerik olarak karbonil grubuna elektron iten grupların reaktiviteyi azaltacağını; elektron çeken grupların ise, reaktiviteyi arttıracığını özellikle vurgulamalıyız. Aşağıda mezomerik ve indüktif etkilerin reaktivite üzerindeki rolü örneklerle açıklanmaktadır.

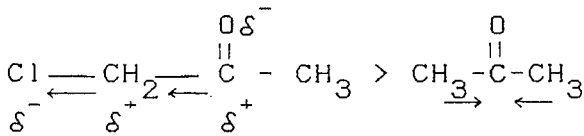


Azalan karbonil reaktivitesi

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 indüktif etkisi vardır. Diğer taraftan fenil, alkenil ve p-metoksife-

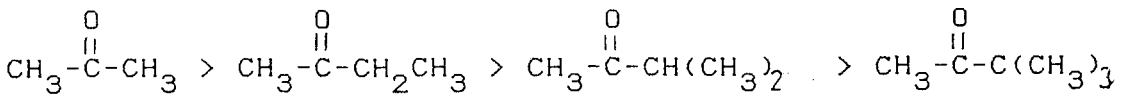
nil gruplarının elektron iten mezomerik etkileri ve elektron çeken indüktif etkileri vardır. Substituentlerin toplam elektronik etkilerinin indüktif ve mezomerik etkilerinin net sonuçları açısından mezomerik etkinin çoğu kez indüktif etkiyi bastıran bir etki olduğunu belirtebiliriz. Mezomerik ve indüktif 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.


İndüktif olarak elektron çeken grupların veya atomların α -karbonu üzerinde yer almaları, α -karbonuna kısmi artı yük kazandıracaktır. Bu durumda ise kısmi artı yük içeren iki karbon (α -karbonu ve karbonil karbonu) birbirine bağlı olduklarından, aralarında dipol-dipol itme etkileşimi oluşacaktır, ve bu etkileşim hem karbonil grubunun reaktivitesini hem de α -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 indüktif 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.

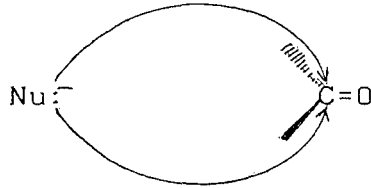



 Azalan reaktivite

Kıyaslanan örneklerde karbonile bağlı olarak alkil gruplarının mezomerik etkileri yoktur ve elektron itici induktif 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 α -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).

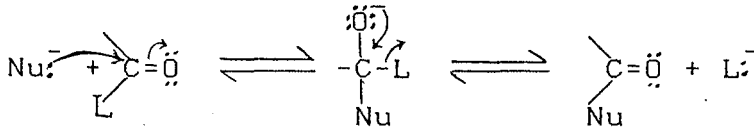
Aldehit ve ketonların göreceli reaktivitelerine sterik faktörler de etki eder. Karbonil bileşiklerinin trigonal yapıda olduğunu daha önce belirtmiştik. Nükleofil karbonil karbonuna moleküller düzlemin iki tarafından da eşit olasılıklarda saldırır.



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.

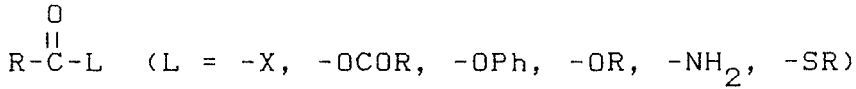
2. KARBOKSİLİK ASİT VE TÜREVLERİNİN REAKTİVİTESİ

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



Karbonil grubuna substitusyon "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 nükleofillere karşı substrat olmaları; hem de α -karbonlarına bağlı hidrojenlerinin asitlikleri söz konusudur.

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

Çizelge 2.1. Karboksilik asit ailesinin göreceli reaktivitesi

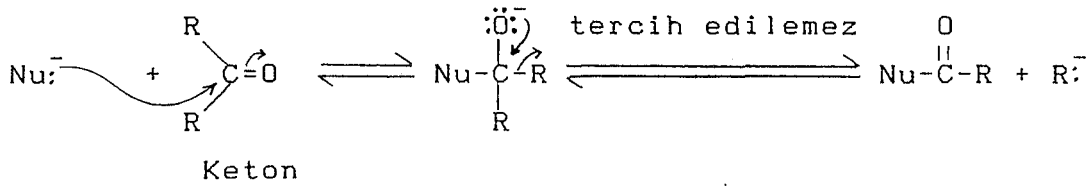
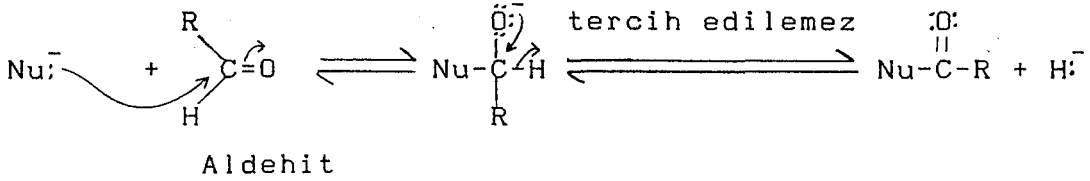
Bileşik	Yapı R-C(=O)-L	Çıkıcı grup L ⁻ :	PKb L ⁻	PKa LH	Reaktivite
Asit klorür	R-CO-Cl	Cl ⁻	21	-7	Azalan
Asitanhidrit	R-CO-OCOR	R-COO ⁻	9-9.5	4,5-5	Reaktivite
Fenilester	R-CO-OPh	PhO ⁻	4	10	↓
Alkilester	R-CO-OR'	RO ⁻	-2	16	
Karboksilik asit	R-CO-OH	HO ⁻	-1,7	15.7	
Amid	R-CO-NH ₂	H ₂ N ⁻	-22	36	
Karboksilat anyonu	R-CO-O ⁻				

Çizelge 2.1.'de aynı hidrokarbon grubunu içeren karboksilik asit ailesi üyelerinin reaktiviteleri karşılaştırılmaktadır. Nükleofilik asit substitusyon 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, substituent etkilerinin de etken olduğu özellikle vurgulanmaktadır.

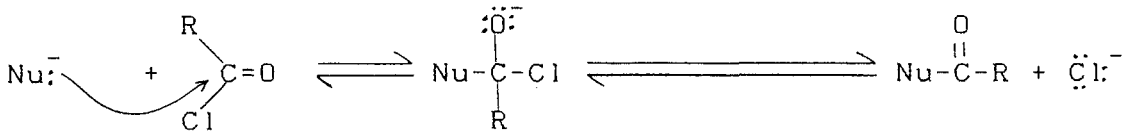
2.1. Çıkıcı Grupların Doğası

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

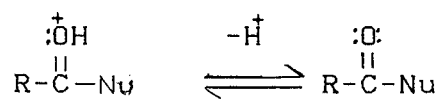
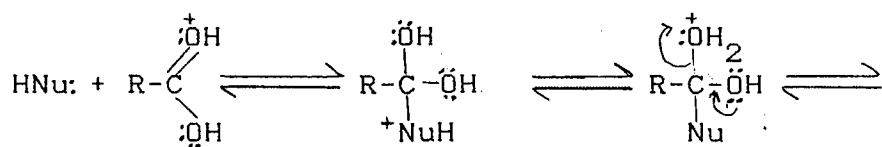
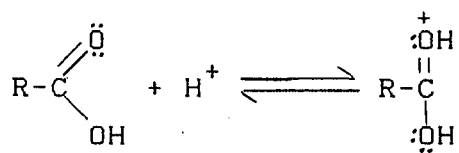
o grubun bazikliği ile ilişkilidir. Zayıf bazlar (kuvvetli asitlerin konjüge bazları) iyi çıkıcı grupturlar. Aldehit veya keton grubu süstitüsyon reaksiyonu göstermiş olsaydı, çıkıcı grup hidrür veya karbanyonlar olacaktı. Bu anyonlar, zayıf asitlerin konjüge bazları olduklarından oldukça karar-sızdırlar.



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

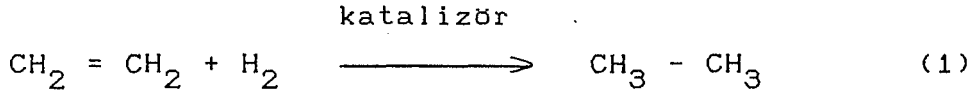


Diğer örneklerde ise protonlama, çıkıcı grubun ayrılmasını kolaylaştırır.

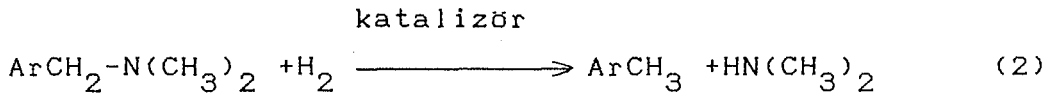


3. İNDİRGENME

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.

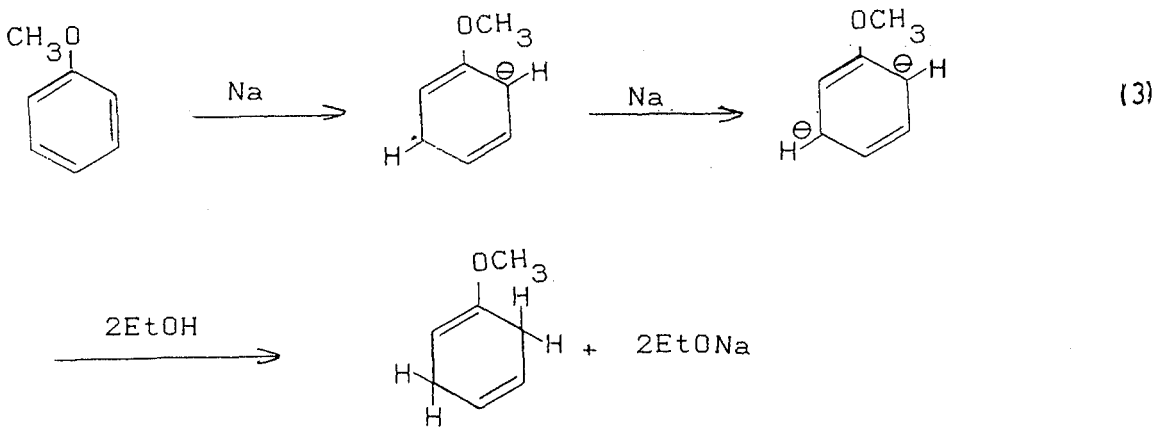


Hidrojenolizis, bağın kırılmasıyla hidrojen kazanılmasıdır.

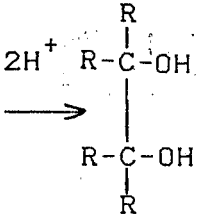
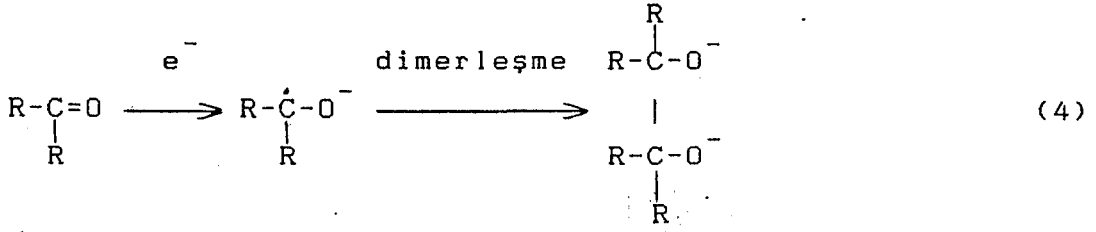


İndirgeme için üç mekanistik yol bilinir.

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

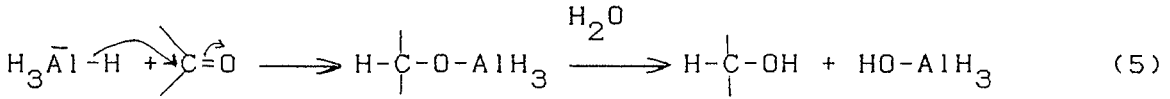


yada ketonların pinakole indirgenmesinde olduğu gibi eşleme reaksiyonu izler.

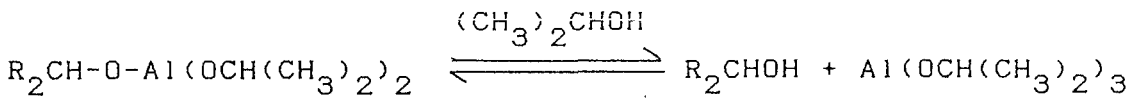
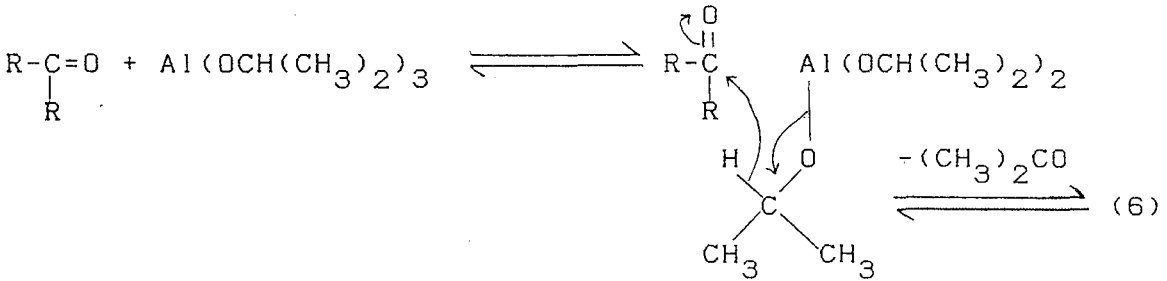


Elektron transferi ile indirgenme elektrolitik olarak katotda da gerçekleştirilebilir.

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

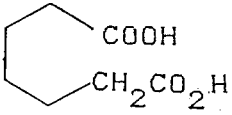
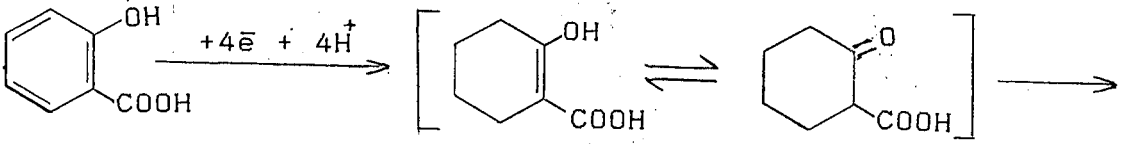


böyle hidrür transferleri Meerwein-Ponndorf-Werley indirgenmesinde olduğu gibi aynı molekül içinde gerçekleşebilir.

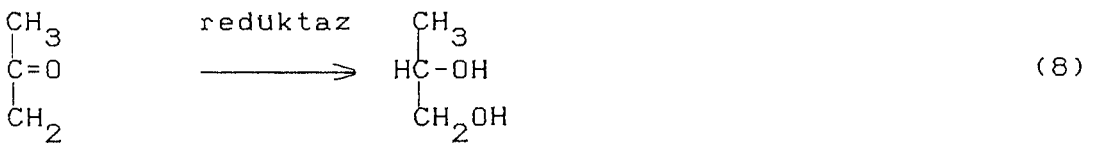


iii. Katalizlenmiş moleküler hidrojen katılması, olefinlerin indirgenmesinde olduğu gibi Pd, Ni, Pt, gibi metallerin

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.



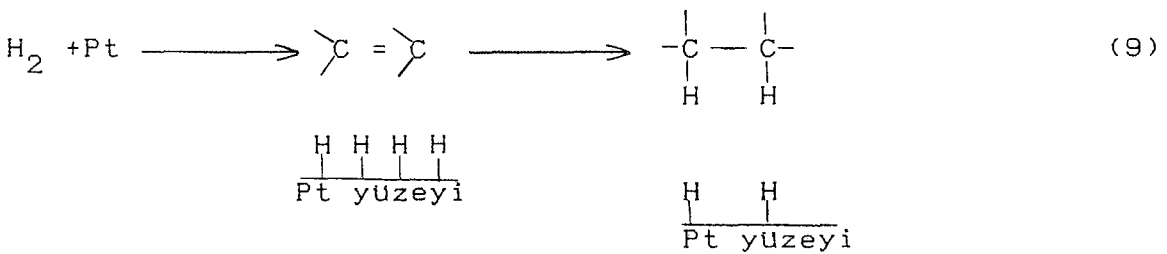
Yakın geçmişte indirgeyici yöntemlerde oldukça fazla gelişme oluşmuştur. Elektron -transferi içeren eski yöntemler elektron kaynağı olarak davranırlar. Örnek olarak alkol içinde sodyum, çinko ve asetik asit verilebilir (metal elektron kaynağı olarak davranır, ROH, RCOOH maddeleri proton verici görevini 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 gun inkübe edilerek 1-propilen glikole indirgenir (8).



3.1. Katalitik Hidrojenlendirme

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

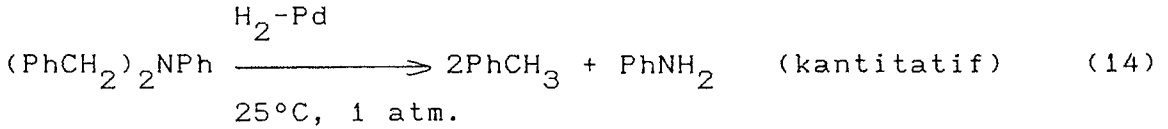
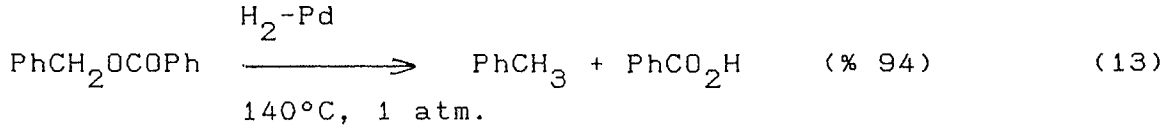
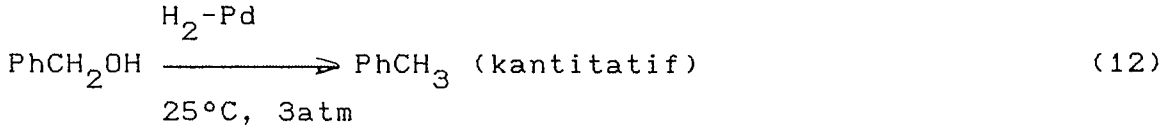
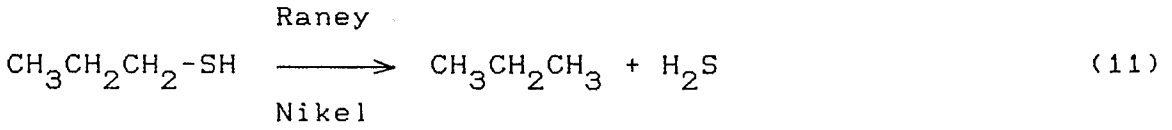
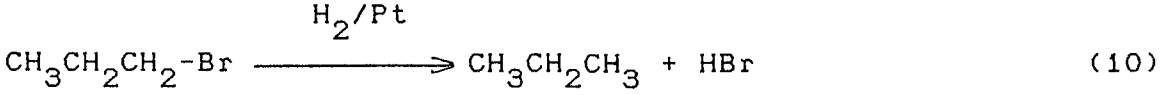
Çok ince öğütülmüş metal tozları varlığında doymamışlık içeren bileşiklerin hidrojenlendirilmesine "katalitik hidrojenlendirme" denir. Katalitik indirgenmede kullanılan başlıca metaller, platin, paladyum ve nikel dir, ayrıca özel olarak hazırlanmış bir çok katalizörlerde mevcuttur. Ürneğin Bakır kromit ($\text{CuO CuCr}_2\text{O}_4$), Raney-nikel katalizörleri verebilir. Katalitik hidrojenlendirme reaksiyonlarının mekanizması oldukça kompleks olmasına karşın, basit olarak şu şekilde yorumlanabilir. Hidrojen, öncelikle katalizör durumundaki metal yüzeylerine bağlanarak, π -bağlarına saldırıya hazır, aktif bir durum kazanır. Doymamışlık içeren bir organik molekülün, hidrojenlere yaklaşması esnasında hidrojen atomları metal yüzeyinden π sistemine transfer olurlar ve böylece indirgenme olayı gerçekleşmiş olur. Reaksiyon (9)'da gösterildiği gibi doymamış bileşik metal yüzeyindeki hidrojenlere daha az substitüent içeren yüzü 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, 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; sulfurlu bileşiklerin hidrojenlendirmeleri ise, sadece Reney-nikel katalizörlüğünde gerçekleşir.

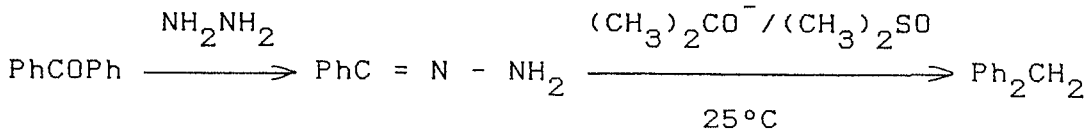
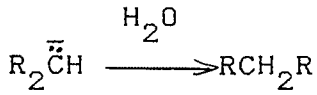
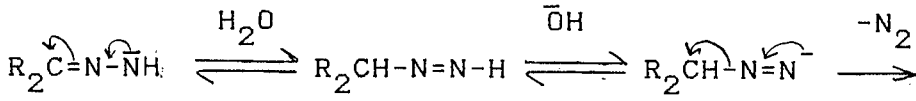
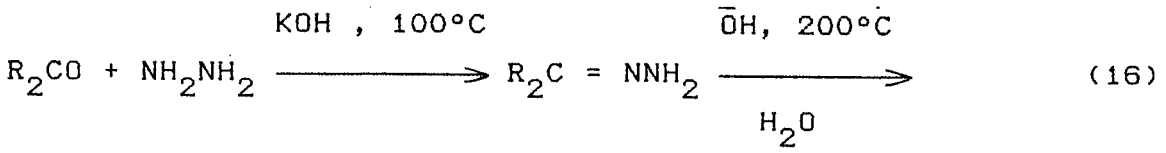


3.3. Aldehit ve Ketonların İndirgenmesi

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

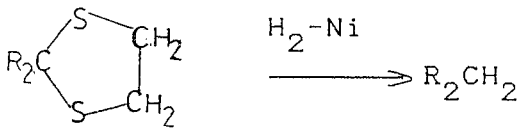
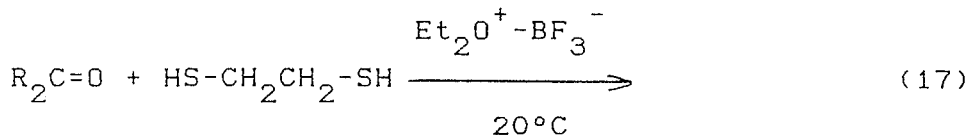
3.3.1. Hidrokarbonlara indirgenmesi

Fonksiyonel grupların uygun şartlarda indirgenmesinde dört metod vardır.



3.3.1.3. Mazingo yöntemi

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

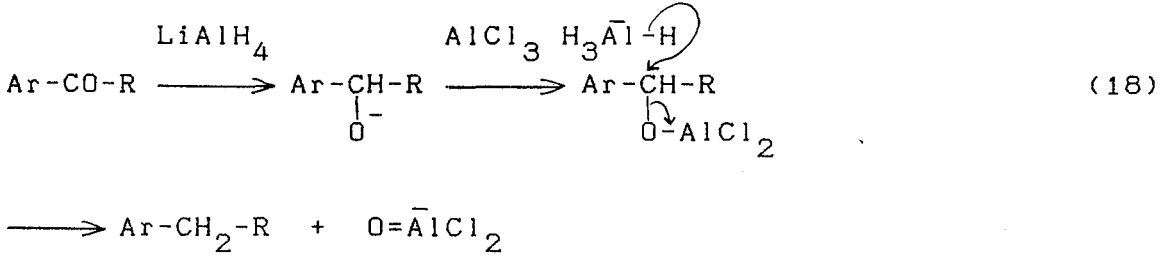


Alternatif olarak, halkalı, ditio bileşiği 100-200°C'de hidrojenin, hidrojen-transferiyle de indirgenir.

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, 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.

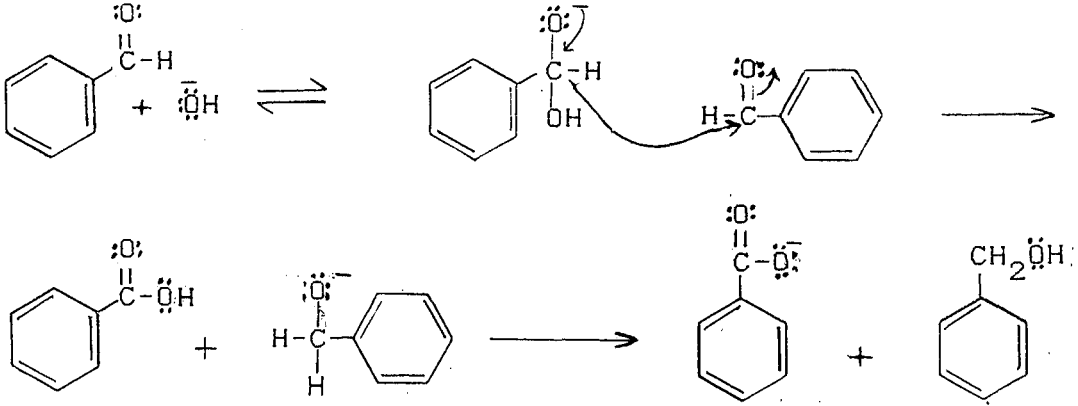
3.3.2.1. Hidrür transferi

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 LiAlH_4 , NaBH_4 veya KBH_4 ve LiBH_4 'dür.

i. Cannizzaro reaksiyonu

Bu reaksiyon α -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

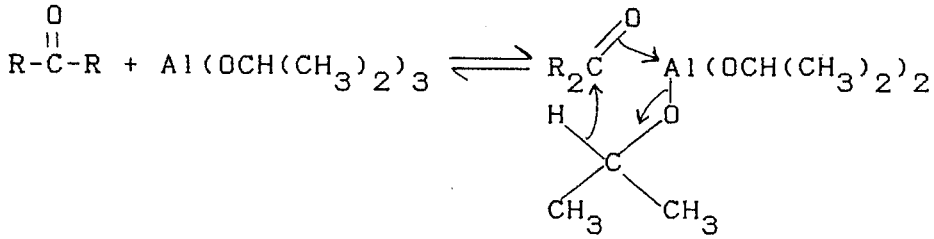
görevini üstlenirler. Cannizzaro reaksiyonunun mekanizması aşağıda benzaldehit örneği ile gösterilmiştir.



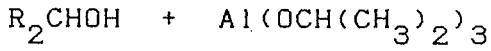
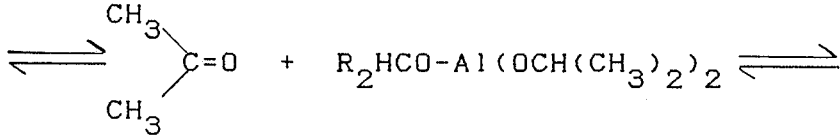
ii. Meerwein-Ponndorf-Verley Reaksiyonu

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.

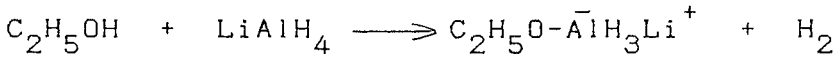


(20)

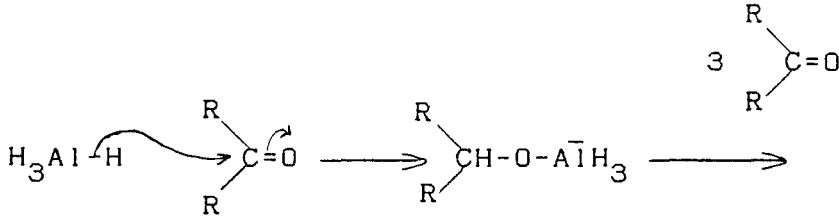


iii. Lityum alüminyum hidrür ile indirgeme

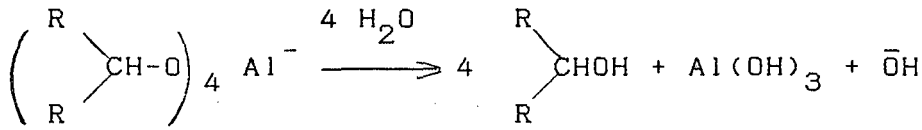
Lityum alüminyumhidrürün eter içindeki $AlCl_3$ 'le reaksiyonundan elde edilir. Genelde susuz eter veya THF kullanılır. Çünkü bütün hidroksil-, amino-, ve tiyol- içeren maddelerle hidrojen açığa çıkarır. Örneğin etil alkolle olan reaksiyonu aşağıda gösterilmiştir.



Lityum alüminyumhidrürdeki dört hidrojen atomu hidrür transferinde kullanılır.



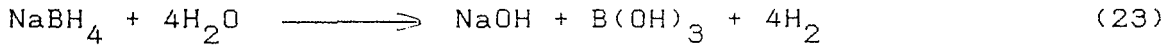
(22)



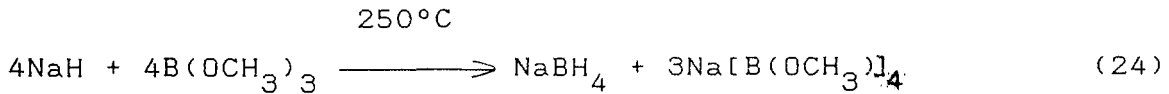
Her basamak bir öncekinden daha yavaş gerçekleşir. Alüminyumhidrür anyonunun uç veya iki hidrojen atomunun alkoksi grubuyla yer değiştirmesi daha az reaktif ve daha çok seçici ajan oluşturur. Sonuçta alüminyum alkoksitin hidrolizi alkolü verir.

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.



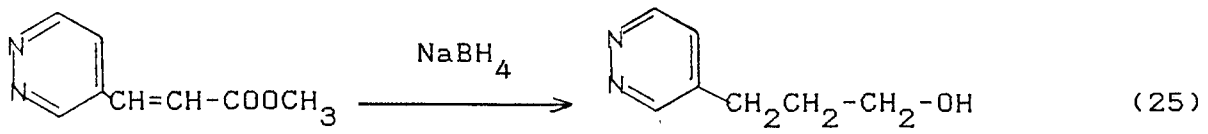
Beyaz uçucu olmayan kristal yapısında bir maddedir. Eterde çözünmez THF'da, polieterde çözünür.

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. $NaBH_4$ 'ün 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.

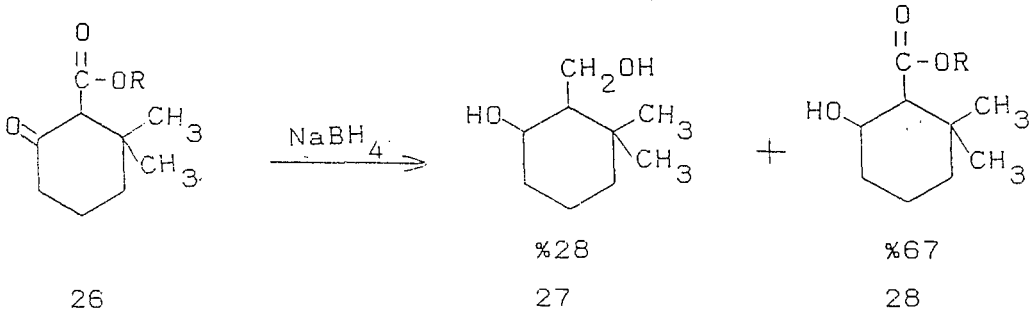
Aldehit ve ketonlar için çok kuvvetli indirgeyici ajan olan $NaBH_4$ 'ün karboksilik asit esterlerini indirgemediği genel olarak kabul edilmiştir. Ancak kaynaklarda esterlerin primer alkollere indirgendiği rapor edilmiştir (Schenker). Ayrıca kompleks borohidrürlerin organik kimyada kullanım alanlarını 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 indirgendiğini 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 indirgendiği bildirilmiştir.



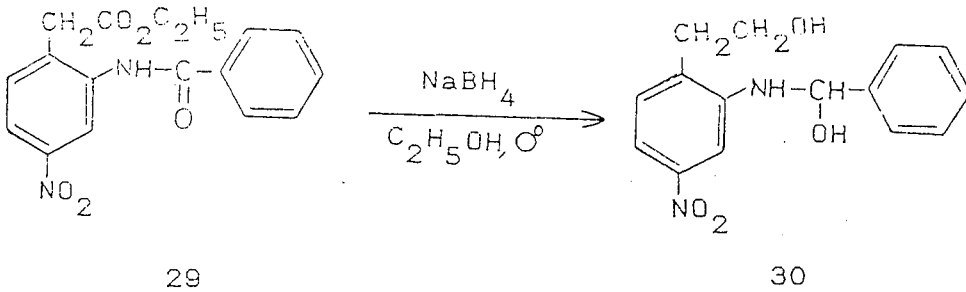
Chaikin ve Brown aldehit, keton ve asit klorürlerin NaBH_4 ile indirgenmesini incelemiştir. Alüminyum (Schlesinger ve arkadaşları, 1940); galyum (Schlesinger ve arkadaşları, 1943); berilyum (Burg ve Schlesinger, 1940); lityum (Schlesinger ve Brown, 1940) ve sodyum (Schlesinger, 1946), borohidrürleri açıklanmıştır. Bunların arasında NaBH_4 , LiAlH_4 'den daha ucuz ve daha kolay sentezlendiği için pratikte daha yaygın kullanılan borohidrürdür. 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 NaBH_4 ile indirgenmesi LiAlH_4 ile indirgenmeye benzer şekilde gerçekleşir, reaksiyon oda sıcaklığında bazen ısıtmayla, yüksek verimle karşı geldiği alkolü oluşturur. Doymamış aldehit ve ketonların indirgenmesi sonunda doymamış alkollerin elde edildiği bildirilmiştir, bu deneyde deneysel teknikler LiAlH_4 'den oldukça farklı gerçekleştirilmiştir. LiAlH_4 'le indirgenme reaksiyonu hidroksilik grup içermeyen çözücüler içinde yapılırken, NaBH_4 ile indirgenmesi su veya metanol içinde gerçekleştirilmiştir. Bu sonuçta LiAlH_4 ile indirgenmesi, borohidrürün düşük reaktivitesi seçici indirgeme özelliğinden dolayı avantajlıdır. Ayrıca çözücü de indirgenme hızına etki eder, etil butirat veya etilfenilasetatın, dioksan veya dietil karbitol içinde NaBH_4 ile 1 saat ısıtılması sonunda hiçbir indirgenme belirtisi rastlanmadığı belirtilmiştir. (Chaikin ve Brown, 1949). Etilbenzoat'ın izopropil alkol içindeki NaBH_4 ile 75°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 incelemişlerdir. Eşit miktarlarda keton ve NaBH_4 kullanılarak alkol içinde 20°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 NaBH_4 ile oda sıcaklığında 4 saat indirgenmesi sonucunda %28 verimle diolün (27), % 67 verimle de hidroksi esterin(28) oluştuğunu belirtmişlerdir (1957).

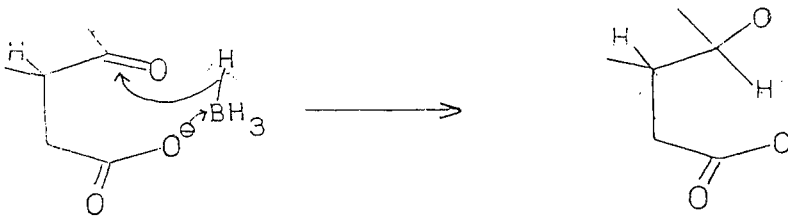
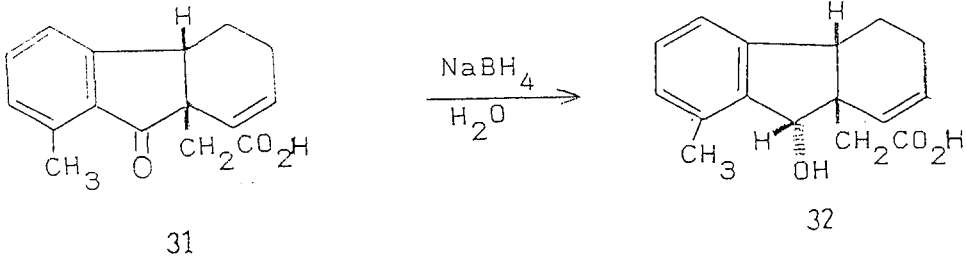


Diolün verimini arttırmak için etil α -(o-karboksibenzamid)-p-nitrobenzoilasetat'ın (29) etanol içindeki 4 mol NaBH_4 ile 0°C 'de 11 saat indirgenmesi sonunda diolün (30) verimi % 75'e çıkmıştır (Levai ve Ristvay-Emandity, 1959).

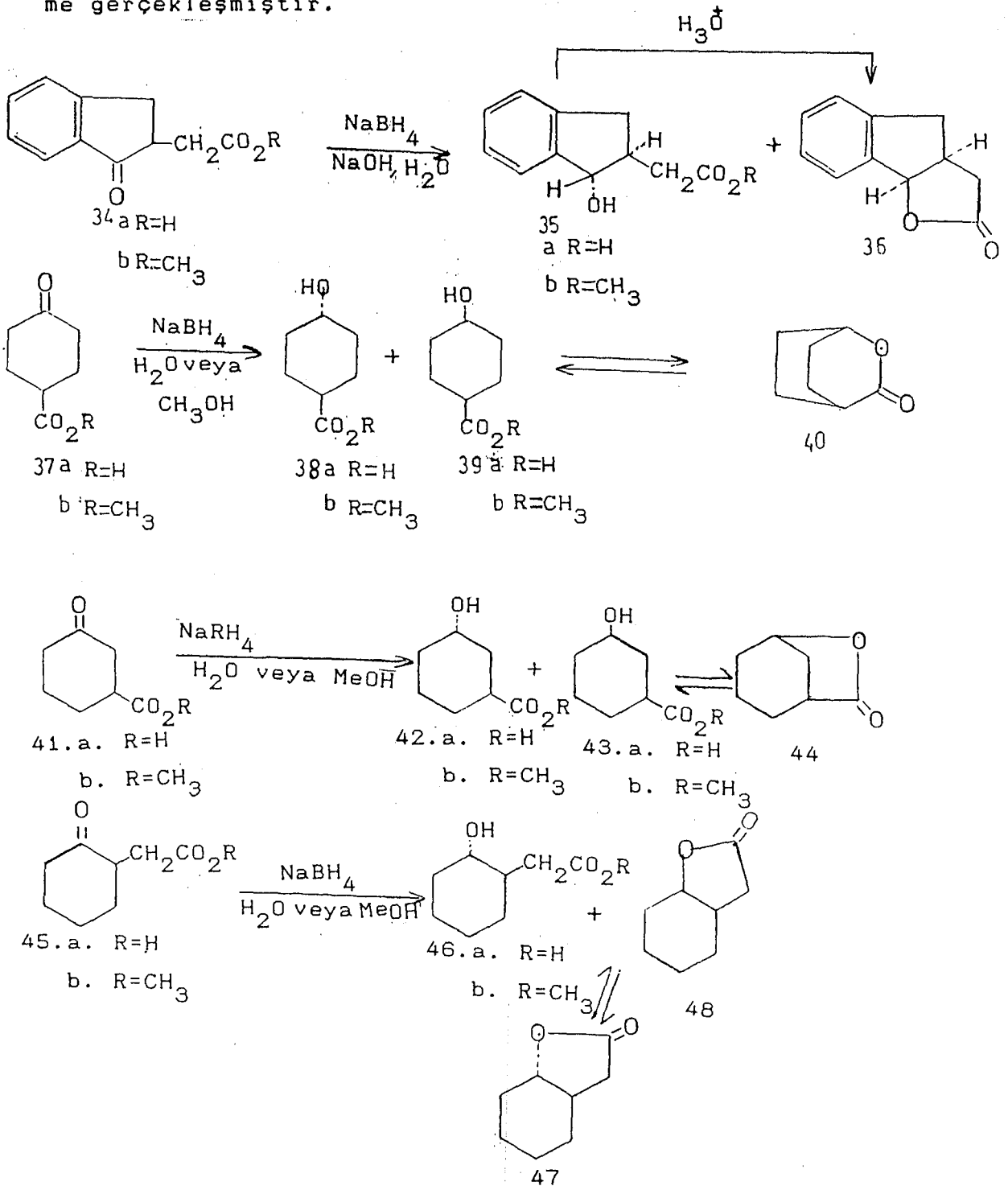


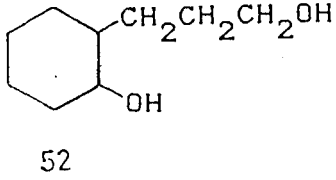
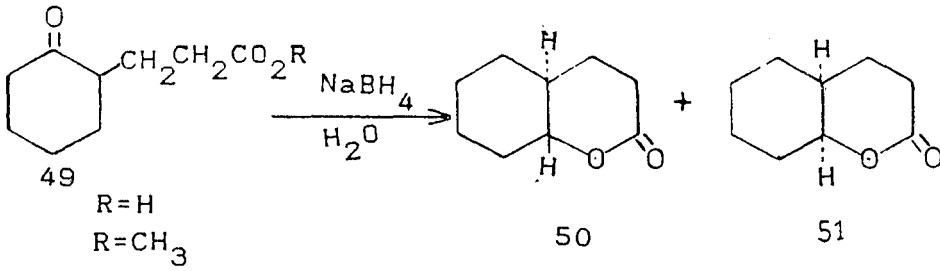
Metil piruvat, etilasetoasetat, metillevulat, 1 ve 2- molar oranlarda etanol içindeki NaBH_4 ile 0°C , 20°C ve 75°C 'de 2, 5 ve 6 saatlik sürelerde indirgenmiştir. Etanol, metanol'e indirgeyici ajanın metanol içindeki dekompozisyonu üstünlüğünden dolayı tercih edilmiştir (Shclesinger ve arkadaşları, 1953; Brown ve arkadaşları, 1955). Reaktiflerin birbirine karıştırılması 0°C 'de olmuştur. 0°C 'ye indirgenmesi sonunda hemen hemen tamamen hidroksi ester izole edilmiştir. Reaksiyon sıcaklığının artması ile diolun de oluştuğu anlaşılmıştır. Hidroksi esterlerinin 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°C 'de kısmen indirgendiği gözlenmiştir.

Daha önceki gözlemlerimizde (31) asidinin sodyum tuzu 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.



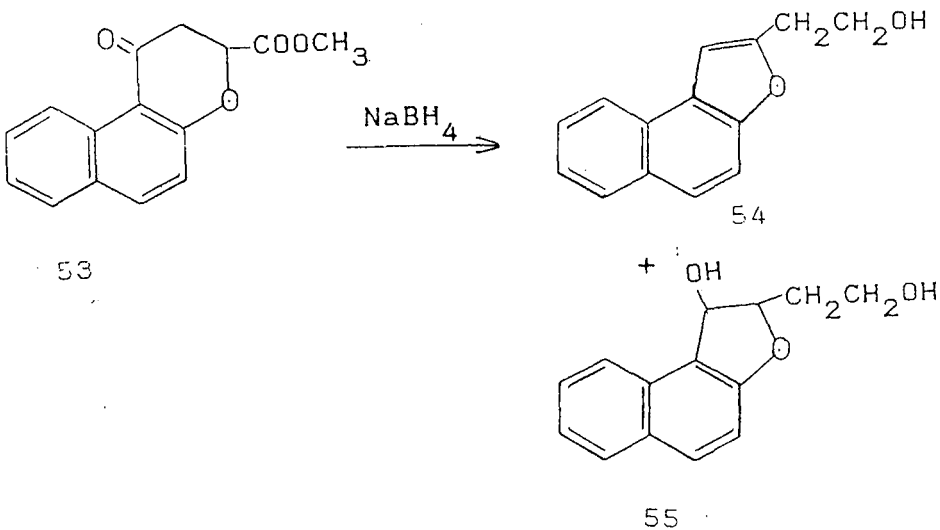
Bu sonuç (31-32)'ye dönüşüm için uygun değildir. Borohidür anyonun karboksilat anyonuna molekülün zıt tarafından saldırılmasının önemli bir nedeni de elektrostatik perdeleme faktörü olabilir. Bu faktörlerin önemini açıklayabilmek için, basit sistemler seçilerek indirgenme incelenmiştir. (34a, 37a, 41a,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



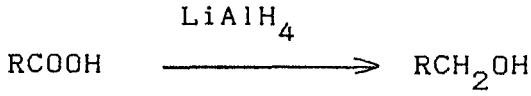


Keto esterlerin indirgenmesinde stereo izomerik diol karışımı olan, β -(2-sikloheksanon) propanik asit esterlerinin (49) NaBH_4 ile indirgenmesi sonunda iki stereo izomerik diol karışımı olduğu anlaşılmıştır. Bu sonuçdan başlangıçta oluşan hidroksi esterin, lakton (50) ve (51) ye dönüştüğü ve daha sonra yeniden indirgendiği sonucuna varılmıştır. Yani keto esterlerinin 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) NaBH_4 ile indirgenme sırasında alkol (54) ve diolun (55) oluştuğunu bildirmişlerdir.



3.4. Karboksilik Asit ve Turevlerinin İndirgenmesi

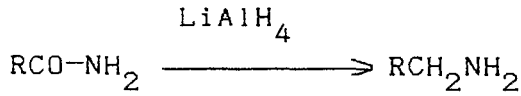


Karboksilik asitler LiAlH_4 ile primer alkole indirgenirler (Witkop ve Patrick, 1952). Reaksiyon aldehit basamağında durmaz, reaksiyon şartları ılımlıdır. İndirgeme oda sıcaklığında gerçekleşir. NaBH_4 dışında diğer hidrürler de kullanılır (Çizelge 3.1.). Katalitik hidrojenlendirme de etkisizdir. Boran hidroksi grubu için oldukça iyidir ve seçici indirgenmeye izin verir (Hirsch ve Cross, 1971). Ancak çift başların 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-sulfanat ile reaksiyona girdirip, sonra sulu NaBH_4 ile indirgemedir (Hall ve Perfetti, 1974).

3.4.1. Amidlerin aldehidlere indirgenmesi

N,N-Disubstitue amidler, aminlere ve aldehitlere de 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), NaAlH_4 (Gavrilenko, Zakkarkin, 1968), diamino aluminyum hidrür (Muraki, Mukaiyama, 1975) dur.

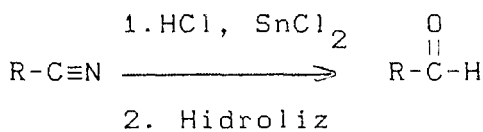
3.4.2. Amidlerin amine indirgenmesi



Amidler LiAlH_4 veya katalitik hidrojenlenme ile (yüksek sıcaklık ve basınç) amine indirgenebilirler (Witkop ve Pattrick, 1952). LiAlH_4 'le bile indirgenme diğer fonksiyonların indirgenmesinden daha zordur. NaBH_4 aminleri indirgeyemez. CaCl_2 'li ortamda (Sato ve arkadaşları, 1969) veya karboksilik asitin asetik asit veya CF_3COOH 'li ortamda indirgenmesi mümkündür (1967).

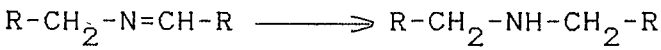
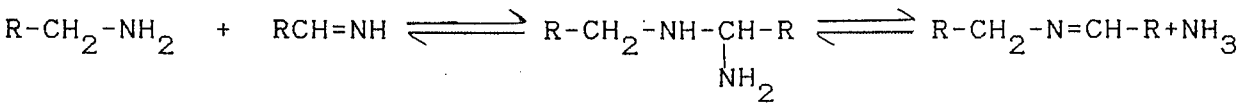
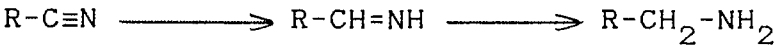
Benzer şekilde substitue amidlerde indirgenebilirler. Uç tip amid için boran iyi bir indirgeyici ajandır (Brown ve Heim, 1973). Mono ve disubstitue amidlerin yüksek verimle indirgenmesi için başka bir yöntem şudur. Et_3OBF_4 (trietyl oksonyumfloroborat)'la indirgeyerek iminoeterfloroboratu ($\text{RC(OEt)=NR}_2^+\text{BF}_4^-$) elde etmek ve daha sonra etanol içindeki NaBH_4 ile indirgemektir (Richard, 1968). Bir başka reaktif de triklorosilandır (SiCl_3). Bazı disubstitue amidler 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 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 Patrick, 1952).

3.4.3. Nitrillerin aldehite indirgenmesi

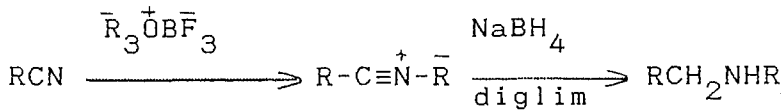


Nitriller pek çok indirgeyici ajan ile

(LiAlH₄, BH₃-THF, NaOEt, H₂-katalizör) primer aminlere indirgenirler (Freidlin ve Sladkova, 1964). NaBH₄ 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, ortamdan uzaklaştırmak üzere asetik anhidrit eklenmesiyle (Gould ve arkadaşları, 1960) veya dengeyi sola çevirmek için fazla NH₃ eklenmesiyle (Freifelder, 1960) engellenebilir. 1 mol H₂ eklenmesiyle, nitrili imine çevirmek mümkün değildir. N-alkilnitrilyum iyonları NaBH₄ ile sekonder amine indirgenir (Borch, 1968).



3.4.4. Anhidritlerin indirgenmesi

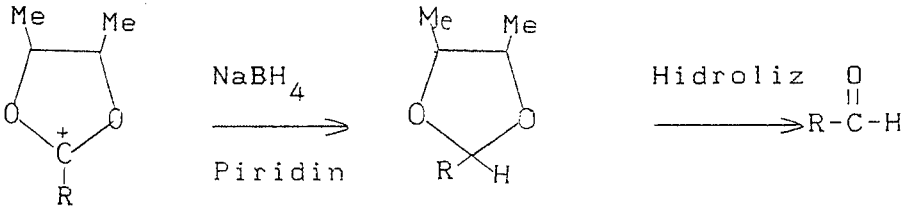
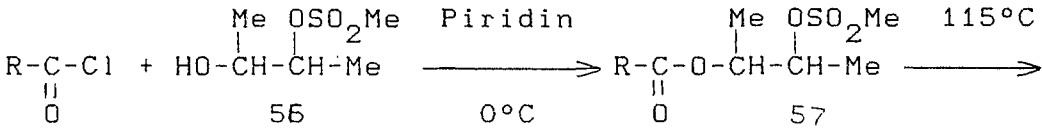
Anhidretler, alifetik veya aromatik aldehitlere disodyum tetrakarbonilferrat (Na₂Fe(CO)₄) (Yoshihisa ve arkadaşları, 1975) ile indirgenirler.

3.4. Esterlerin alkollere indirgenmesi

NaBH_4 esterleri belirli maddelerin bulunduğu ortamda indirger. Örneğin, NaBH_4 diglim içinde 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 Cu-Cr 'mit katalizörlüğünde hidrojenasyonla da indirgenebilirler. 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) ester indirgenmesi ile esterin piridin içinde NaBH_4 ile 115°C 'de indirgenmesiyle asetali (59) verir, bunun da hidroliziyle aldehiti verir (60).



58

59

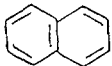
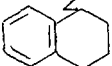


60

3.5. İndirgenmenin Seçiciliği

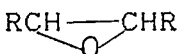
Sık sık organik moleküllerdeki bir başka grubu indirgmeden istenilen grubu indirgemek gereklidir. Bunun için de uygun indirgeyici seçilmelidir. İndirgeyici özelliği geniş olan ajanlar metal hidrürleri (Brown, Borones in Organik Chem.) ve hidrojenidir (katalizörlü). Molekülde istenileni indirgeyip başka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

sistemleri ve hidrojenasyon katalizörleri araştırılır. Çizelge 3.1 , 2 ve 3 değişik fonksiyonel grupların katalitik hidrojenlendirme , LiAlH_4 ve 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	Urun	Reaksiyon	
RCOCl	RCHO	H_2 (Katalizör) en kolay	
RNO_2	RNH_2		
$\text{RC}\equiv\text{CR}$	$\text{RCH}=\text{CHR}$		
RCHO	RCH_2OH		
$\text{RCH}=\text{CHR}$	$\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{R}$		
RCOR	RCHOHR		
ArCH_2OR	$\text{ArCH}_3 + \text{ROH}$		
$\text{RC}\equiv\text{N}$	RCH_2NH_2		
			
RCOOR	$\text{RCH}_2\text{OH} + \text{R-OH}$		
RCONHR	RCH_2NHR		
			en zor inört.
RCOO^-			

Çizelge 3.2. Değişik grupların eter içindeki, LiAlH_4 ile indirgenme kolaylığı

Substrat	Ürün	Reaksiyon	
RCHO	RCH_2OH	LiAlH_4 en kolay	
RCOR	RCHOHR		
RCOCl	RCH_2OH		
Lakton	Diol		
	RCH_2CHOHR		
RCOOR	$\text{RCH}_2\text{OH} + \text{R-OH}$		
RCOOH	RCH_2OH		
RCOO^-	RCH_2OH		
RCONR_2	RCH_2NR_2		
$\text{RC}\equiv\text{N}$	RCH_2NH_2		
RNO_2	RNH_2		
ArNO_2	$\text{ArN}=\text{NAr}$		En zor inört
$\text{RCH}=\text{CHR}$			

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. LiAlH_4 oldukça kuvvetli ve seçici olmayan bir reaktiftir. Bunun neticesinde seçiciliği olan metal hidrürler kullanılmalıdır. LiAlH_4 'den daha az reaktif yani daha seçici olan reaktifler, LiAlH_4 'deki hidrojenlerin alkoksi grubu ile yer değiştirmesiyle 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 BH_3 (Brown ve arkadaşları, 1970) ve AlH_3 (Brown ve Yoon, 1966) elektrofildirler (Lewis asidirler), hetero atoma saldırırlar.

Çizelge 3.3. Boranla değişik fonksiyonel grupların indirgenme kolaylığı.

Substrat	Urun	Reaksiyon
RCOOH	RCH ₂ OH	BH ₃ en kolay
RCH=CHR	(RCH ₂ CHR) ₃ B	
RCOR	RCHOHR	
RCN	RCH ₂ NH ₂	
RCH—CHR O	RCH ₂ CHOHR	
RCOOR	RCH ₂ OH+R-OH	en zor
RCOCl		inort

Çizelge 3.3 değişik metal hidrürleri ve katalitik olarak indirgenen madde gruplarını göstermektedir. Bu reaksiyonlarda önce hidrür ile substrat arasında bir nükleofilik substitusyon gerçekleşir. Nükleofilik substitusyon 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.

RCO —→ RCHO	+	NaBH ₄ , EtOH'da
RCOR —→ RCHOHR	+	NaBH ₄ +LiCl, Diglim'de
RCOCI —→ RCHO —→ RCH ₂ OH	+	NaBH ₄ +AlCl ₃ , Diglim'de
	+	NaBH ₄ +BF ₃ , Diglim'de
	+	BH ₃ -THF
	+	BiS-3-metil-2-butil boran(disiamilboran), THF'da
	+	LiAlH(O-t-Bu) ₃ , THF'da
	+	LiAlH(OMe) ₃ , THF'da
	+	LiAlH ₄ , eter'de
	+	AlH ₃ , THF'da
	+	Katalitik hidrojenasyon
RCHO —→ RCH ₂ OH	-	
RCOR —→ RCHOHR	-	
RCOCI —→ RCHO —→ RCH ₂ OH	-	
Lakton —→ diol	-	
Epoksit —→ alkol	-	
RCOOR —→ RCH ₂ OH+ROH	-	
RCOOH —→ RCH ₂ OH	-	
RCOO —→ RCH ₂ OH	-	
RCONR —→ RCH ₂ OH —→ RCHO	-	
RCEN —→ RCH ₂ NH ₂	-	
RNO ₂ —→ RNH ₂ —→ RN=NR	-	
RCH=CHR —→ RCH ₂ CH ₂ R	-	

4. AMAÇ

Giriş kısmında da belirtildiği gibi 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 substitüent içermeyen aromatik esterlerin indirgenmesi araştırılmıştır. Substitüent etkisi göz önünde bulundurulmamıştır. İndirgenmeye etki eden faktörler ayrıntılı olarak tartışılmamıştır (Brown ve Rapoport, 1963).

Daha sonraları Young ve Bilgiç'in esterleri (53) NaBH_4 ile indirgeyerek alkol ve diol karışımını elde etmişlerdir.

NaBH_4 ile esterlerin indirgenme reaksiyonlarına fazla rastlanmadığı için, bu çalışmada:

- i. Alifatik grup içeren keto asit esterleri,
- ii. Substitüent içermeyen aromatik esterler,
- iii. Halkada elektron veren ve elektron çeken substitüentleri içeren aromatik esterlerin 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_2SO_4 , MgSO_4 , CaCl_2 , NaBH_4 , HCl, H_2SO_4
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 Vogelden 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 şiddetleneyeceğinden 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 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), $\bar{\nu}_{\text{max}}$: 3450 cm^{-1} (enol-OH) ; 2990 cm^{-1} (=C-H) ; 1750 cm^{-1} (esterin karbonil piki); 1723 cm^{-1} (ketonun karbonil piki) ; 1648 cm^{-1} (enol çift bağı); 1048 cm^{-1} (esterin eteri).

UV. Spektrumu (MeOH), λ_{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 CaCl₂ ile kurutuldu kloroformun vakum altında uçurulmasından sonra elde edilen sıvının İTK'sı (SiO₂, CHCl₃) tek madde varlığını (R_f : 0.905) gösterdi.

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

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

UV. Spektrumu (MeOH), λ_{\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 (SiO₂, CHCl₃) tek madde varlığınının (R_f:0,90) gösterdi.

Verim : 6,3533 g. % 74,5255

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

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

UV spektrumu (MeOH), λ_{\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 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°C 'ye kadar ısıtıldı. 30 dk. sonra gaz çıkışı bitti. Balon soğutulularak reaksiyon karışımı 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 Na_2SO_4 ile kurutuldu. Elde edilen meta-klorometilbenzoat'ın İTK'sı (SiO_2 , CHCl_3) tek madde varlığını ($R_f:0,8214$) gösterdi.

Erime noktası : 16°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 cm^{-1} (esterin karbonil piki); 1090 cm^{-1} (esterin eter piki); 905 (orta), 850 (şiddetli), 815 (orta şiddette) cm^{-1} (1,3-disubstitue benzen piki).

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

6.1.5. para-Klorometilbenzoatın sentezi

Dibi yuvarlak 100 ml'lik bir balona para-kloro benzoikasit (7,825 g , 0,05 mol) alındı. 70 ml susuz metanol ve 20 ml derişik (%98, d:1,84) H_2SO_4 ilave edildi. Yağ banyosunda 110°C 'de 11 saat refluks edildi. Çözelti % 50 NaOH ile tunusola göre bazik yapıldı. Çöken ester suzıldı. Vakumda kurutuldu. Elde edilen para-klorometilbenzoat'ın İTK'sı (SiO_2 , 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), $\sqrt{\nu}_{\max}$: 3095 , 3005 cm^{-1} (aromatik C-H) ; 2960, 2890, 2840 cm^{-1} (alifatik C-H), çok zayıf); 1725 cm^{-1} (esterin karbonil piki); 1015 cm^{-1} (esterin eter piki); 765 cm^{-1} (1,4-disubstitue benzen piki).

UV spektrumu (MeOH), λ_{\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 Na_2SO_4 'la kurutuldu. Kloroform vakum altında uçurulmasından sonra elde edilen kristallerin İTK'sı (SiO_2 , 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), $\sqrt{\nu}_{\max}$:3200, 3010 cm^{-1} (aromatik C-H); 3960, 3900, 3870 cm^{-1} (alifatik C-H) (çok zayıf).

1730 cm^{-1} (esterin karbonil piki); 1535 cm^{-1} (asimetrik $-\text{NO}_2$ gerilim titreşimi), 1355 cm^{-1} (esterin eter piki); 930 (orta) , 830 (şiddetli), 775 (orta şiddetle) cm^{-1} (1,3-disubstitue benzen piki).

UV spektrumu (MeOH), λ_{\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 süzöldü, vakumda kurutuldu. Para-nitrometilbenzoat'ın İTK'sı (SiO_2 , 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) $\sqrt{\nu}_{\text{max}}$: 3120, 3090 cm^{-1} (aromatik C-H); 2960, 2855 cm^{-1} (alifatik C-H) (zayıf); 1720 cm^{-1} (karbonil piki); 1530 cm^{-1} (simetrik $-\text{NO}_2$ gerilim titreşimi); 1350 cm^{-1} (asimetrik $-\text{NO}_2$ gerilim titreşimi); 730 cm^{-1} (1,4-disubstitue benzen piki).

UV spektrumu (MeOH), λ_{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 süzöldü, vakumda kurutuldu. Elde edilen esterin İTK'sı (SiO_2 , 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), $\sqrt{\nu}_{\text{max}}$:3075 cm^{-1} (aromatik C-H); 2960, 2880 cm^{-1} (alifatik C-H, zayıf); 1730 cm^{-1} (esterin karbonil piki); 1550, 1535 cm^{-1} (asimetrik iki $-\text{NO}_2$ gerilim titreşimi); 1345, 1330 cm^{-1} (simetrik iki $-\text{NO}_2$ gerilim titreşimi); 810, 715 cm^{-1} (1,3,5-trisubstitue benzen piki).

UV. spektrumu (MeOH), λ_{max} :206,4 nm.

6.2. Esterlerin İndirgenmesi

6.2.1. Etilasetoasetat'ın indirgenmesi

6.2.1.1. Oda Sıcaklığında

100 ml'lik dibi yuvarlak bir balona 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 Na_2SO_4 ile kurutuldu. Kloroform vakum altında kurutulmasından sonra elde edilen sıvının IR. spektrumu alındı. Keton pikinin yok olduğu görüldü. Böylece ketonun indirgenmediği 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, 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 Na_2SO_4 'la kurutuldu, suzıldı kloroform vakum altında uçuruldu. Elde edilen maddenin IR. spektrumu alındı, esterin tamamı indirgendiği anlaşıldı. İTK'sı (SiO_2 , 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), $\sqrt{\nu}_{\text{max}}$, 3400cm^{-1} (yayvan -OH piki); 1130cm^{-1} (sekonder alkol C-O gerilimi); 1010cm^{-1} (primer alkol C-O gerilimi).

UV. spektrumu (MeOH), λ_{max} : 222, 201,6 nm.

6.2.3. Metilbenzoat'ın indirgenmesi

6.2.3.1. Oda sıcaklığında :

Dibi yuvarlak 100 ml'lik bir balona 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 Metil benzoat 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 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 Na_2SO_4 ile kurutuldu, süzülde. Kloroform vakum altında uçuruldu. Elde edilen maddenin IR. spektrumu alındı, ester pikinin yok olduğu görüldü. Elde edilen madde benzil alkol olduğu anlaşıldı. İTK'sı (SiO_2 , CHCl_3) tek madde varlığını (R_f : 0,62) gösterdi.

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

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

UV. spektrumu (MeOH), λ_{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 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 bittiğinde, buz banyosu çıkarıldı, oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımından bir miktar örnek alındı, saflaştırıldıktan sonra i.r. 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 Na_2SO_4 ile kurutuldu, süzülde kloroform vakumda uçuruldu. Elde edilen maddenin i.r. spektrumu alındığında ester pikinin yok olduğu görüldü. İTK'sı (SiO_2 , CHCl_3) tek madde varlığını (R_f : 0,42) gösterdi. İndirgenen maddenin orto-klorobenzil alkol olduğu anlaşıldı.

Erime noktası : 68°C , (kaynak: 72°C) (Handbook).

Verim : 0,1425 g. % 100

IR. spektrumu (KBr), $\sqrt{\nu}_{\text{max}}$: 3450 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 cm^{-1} (primer alkol C-O piki); $750, 700\text{ cm}^{-1}$ (mono substitue benzen piki).

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

6.2.5. meta-Klorometilbenzoat'ın indirgenmesi

6.2.5.1. Oda sıcaklığında :

Dibi yuvarlak 100ml'lik bir balona 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 i.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 Na_2SO_4 ile kurutulularak süzüldü, kloroform vakumda uçuruldu, elde edilen maddenin i.r. spektrumu alınarak ester pikinin yok olduğu görüldü. İTK'sı (SiO_2 , CHCl_3) tek madde varlığını (R_f : 0,314) gösterdi. İndirgenen maddenin meta-klorobenzilalkol olduğu anlaşıldı.

Erime noktası : 16°C , (kaynak 20°C) (Handbook).

Kaynama noktası : 229°C , (kaynak: 234°C) (Handbook).

Verim; 0,285 g. % 100

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

UV. spektrumu (MeOH), λ_{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 NaBH_4 (0,189 g, 5 mmol) alındı. 10 ml susuz etanolde suspansiyon haline getirildi. Bir damlatma hunisine para-klorometilbenzoat (0,1705 g, 1 mmol) alınarak, 10 ml etanolde çözüldü. 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 NaBH_4 ilave edildi. Çözelti su banyosuna alınarak 34 saat refluks edildi. Reaksiyon çözeltisi saf su ile hidroliz edilerek kloroform ile özütlendi. Kloroform fazı susuz Na_2SO_4 ile kurutulularak süzülde. Kloroform vakumda uçuruldu. Elde edilen maddenin i.r. spektrumu alındığında ester pikinin yok olduğu görüldü. İTK'sı (SiO_2 , CHCl_3) tek madde varlığını (R_f : 0,228) gösterdi. İndirgenen maddenin para-klorobenzil alkol olduğu anlaşıldı.

Erime noktası : 70°C , (kaynak: 75°C) (Handbook).

Verim : 0,14258 g. % 100

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

UV. spektrumu (MeOH), λ_{max} : 220,4nm; 200nm.

6.2.7. meta-Nitrometilbenzoat'ın indirgenmesi

6.2.7.1. Oda sıcaklığında

Dibi yuvarlak 100 ml'lik bir balona NaBH_4 (0,5675 g, 15 mmol) alındı 15 ml susuz etanolde süspansiyon 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. Etanolun kaynama noktasında

Oda sıcaklığında indirgenmeyen meta-nitro-metilbenzoat çözeltisi su banyosuna alınarak 5,5 saat ref-luks edildi. Reaksiyon çözeltisi saf su ile hidroliz edile-rek, kloroformla özütlendi kloroform fazı susuz Na_2SO_4 ile kurutularak süzülde kloroform vakumda uçuruldu. Elde edi-len maddenin IR. spektrumu alındığında ester pikinin yok olduğu görüldü. İTK'sı (SiO_2 , 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) $\sqrt{\nu}_{\text{max}}$: 3400 cm^{-1} (yayvan -OH piki); $2930\text{-}2860\text{ cm}^{-1}$ (etilen piki); 1530 , 1480 , 1460 cm^{-1} (aromatik C=C piki); 1040 cm^{-1} (primer alkol (C-O piki); 915 (orta), 810 (şiddetli), 735 (orta) cm^{-1} (1,3-disubstitue benzen piki)

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

6.2.8. para-Nitrobetilbenzoat'ın indirgenmesi

6.2.8.1. Oda sıcaklığında

Dibi yuvarlak 100 ml'lik bir balona 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 alına-rak saflaştırıldı. IR. spektrumu alındığında esterin tamamı-nın indirgendiği anlaşıldı. İTK'sı (SiO_2 , 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), $\bar{\nu}_{\max}$: 3530 cm^{-1} (-OH piki) ; 3140, 3090 cm^{-1} (aromatik C-H piki); 2940,2890 cm^{-1} (etilen piki); 1520, 1470 cm^{-1} (aromatik C=C piki); 1070 cm^{-1} (primer alkol C-O piki); 750 cm^{-1} (1,4-disubstitue benzen piki).

UV. spektrumu (MeOH), λ_{\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 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 (SiO_2 , 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), $\bar{\nu}_{\max}$: 3320 cm^{-1} (-OH piki); 1615, 1540 cm^{-1} (iki tane $-\text{NO}_2$, asimetric gerilim titreşimi); 1315, 1305 cm^{-1} (çok zayıf simetric $-\text{NO}_2$ gerilim titreşimi); 1115 cm^{-1} (primer alkol C-O piki); 890,780 cm^{-1} (1,3,5,-trisubstitue benzen).

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

6.2.10. Asetilsalisilikasidin indirgenmesi

6.2.10.1. Oda sıcaklığında

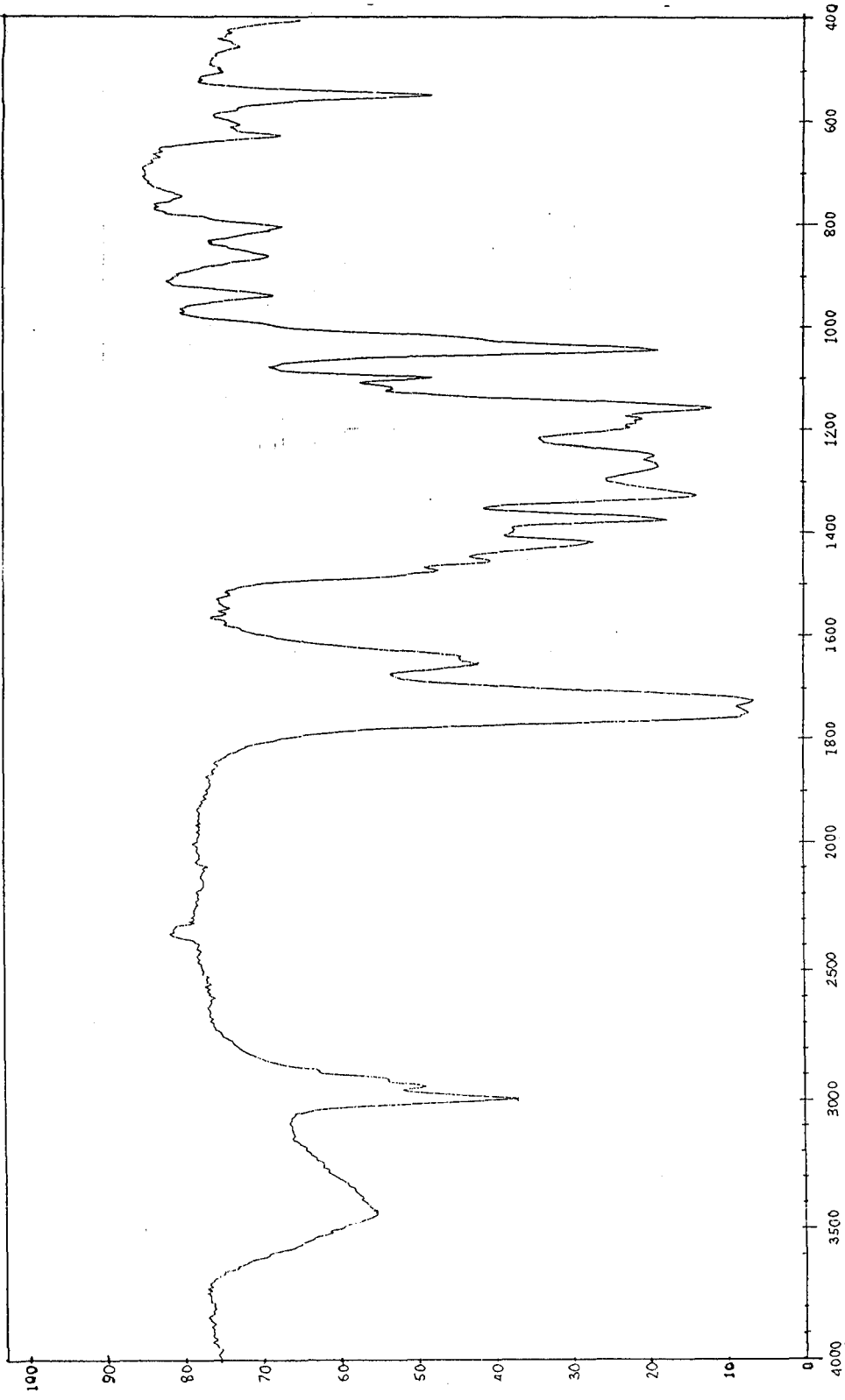
Dibi yuvarlak 100 ml'lik balona NaBH_4 (0,5675 g, 15 mmol) alındı 15 ml susuz etanolde süspansiyon haline getirildi. Damlatma hunisine asetilsalisilikasit (0,1805 g, 1 mmol) alınarak, 15 ml susuz etanolde çözüldü. Buz banyosundaki karışıma, asetilsalisilikasit çözeltisi damla damla ilave edildi. Ester 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 Na_2SO_4 ile kurutuldu. Kloroform vakumda uçuruldu. Elde edilen kristal maddenin IR'si alındı. Esterin tamamının indirgendiği anlaşıldı. İTK'sı (SiO_2 , CHCl_3) tek madde varlığını (R_f : 0,0857) gösterdi. İndirgenen maddenin salisilikasit olduğu anlaşıldı.

Erime noktası : 148°C (kaynak : 159°C) (Handbook).

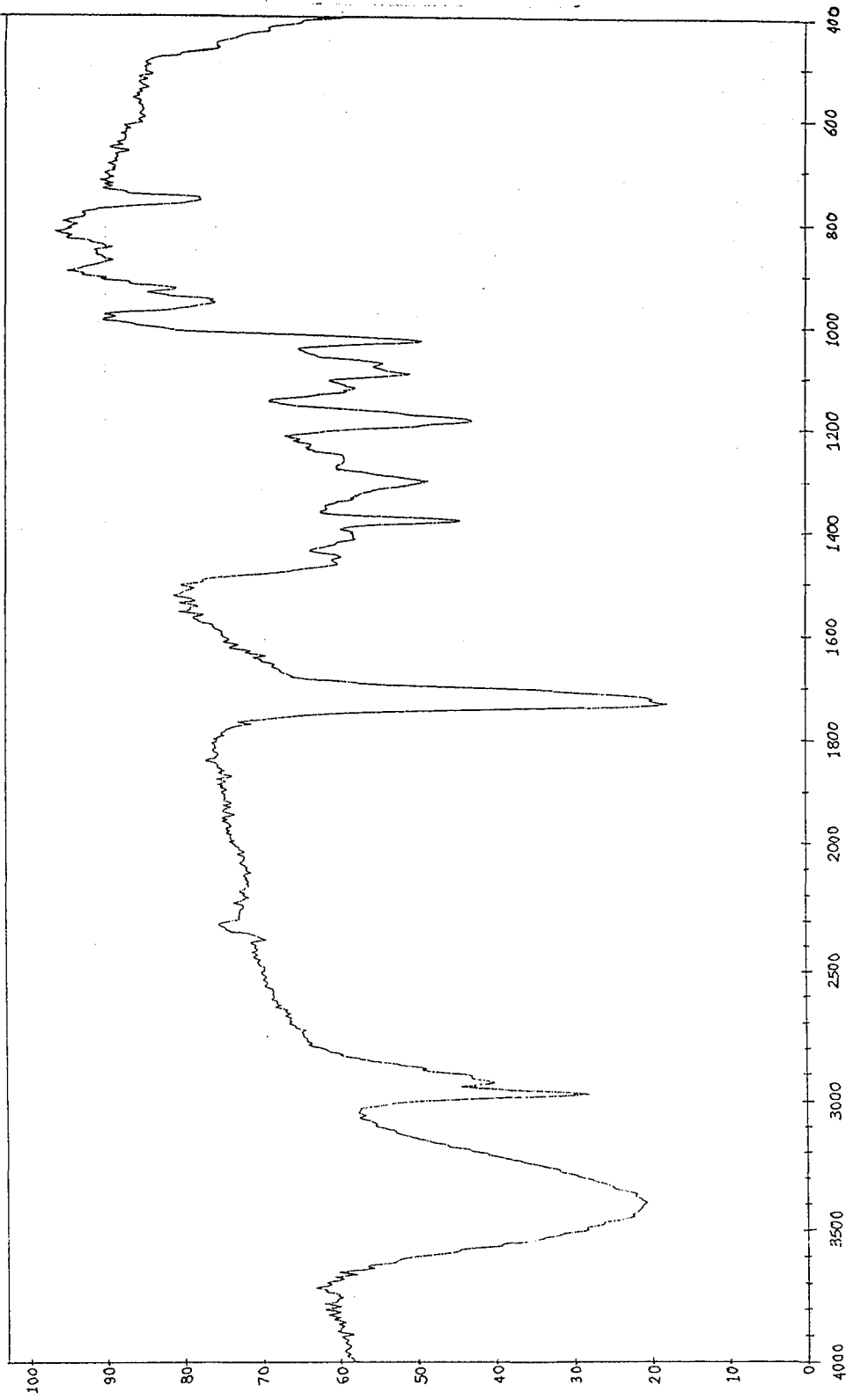
Verim : 0,13812 g. % 100

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

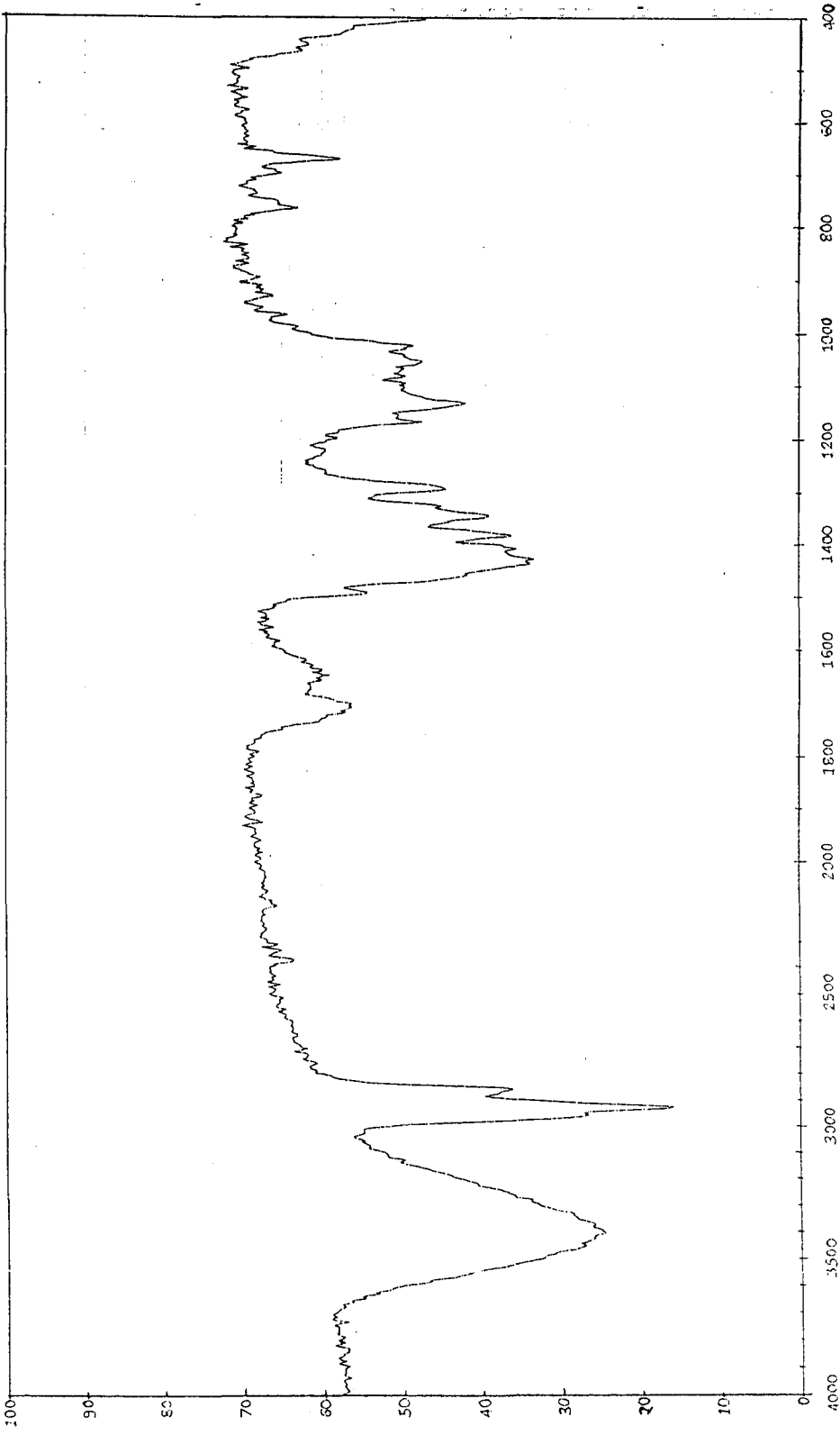
U.V. spektrumu (MeOH), λ_{max} : 233,2 nm; 205,6 nm.



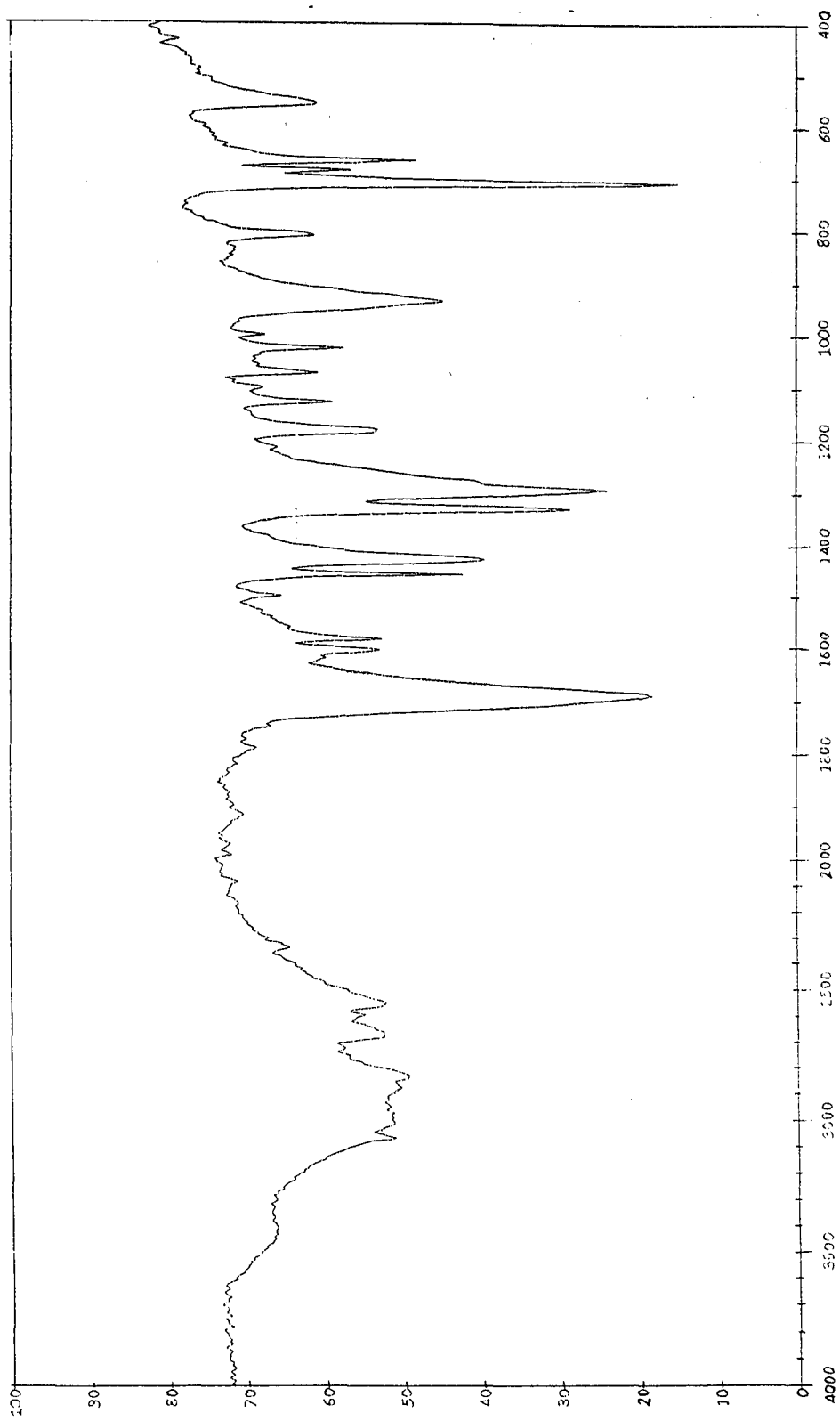
Şekil 6.1. Etilasetoasetatın i.r. spektrumu



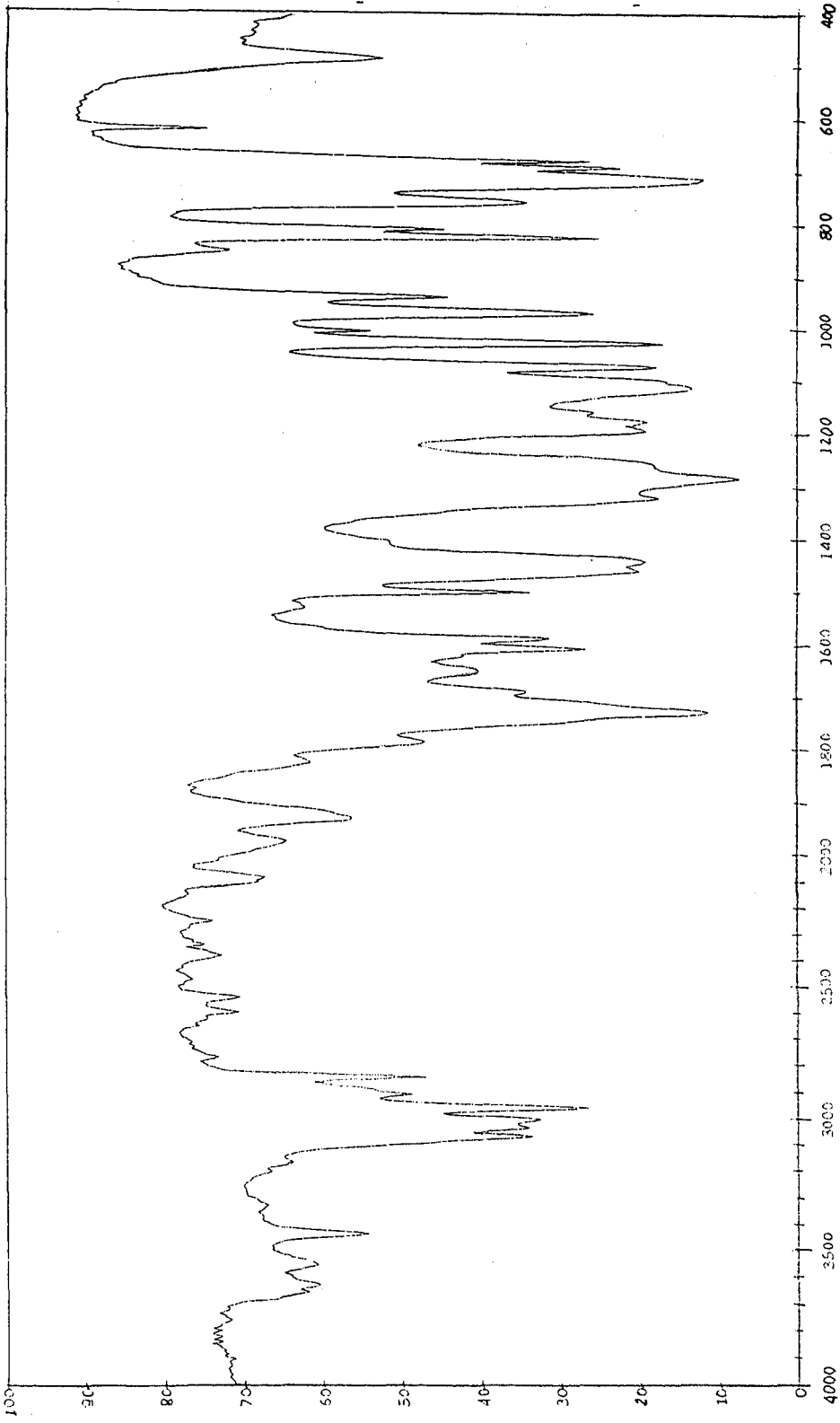
Şekil 6.2. 3-Hidroksietilbutanoatın i.r. spektrumu



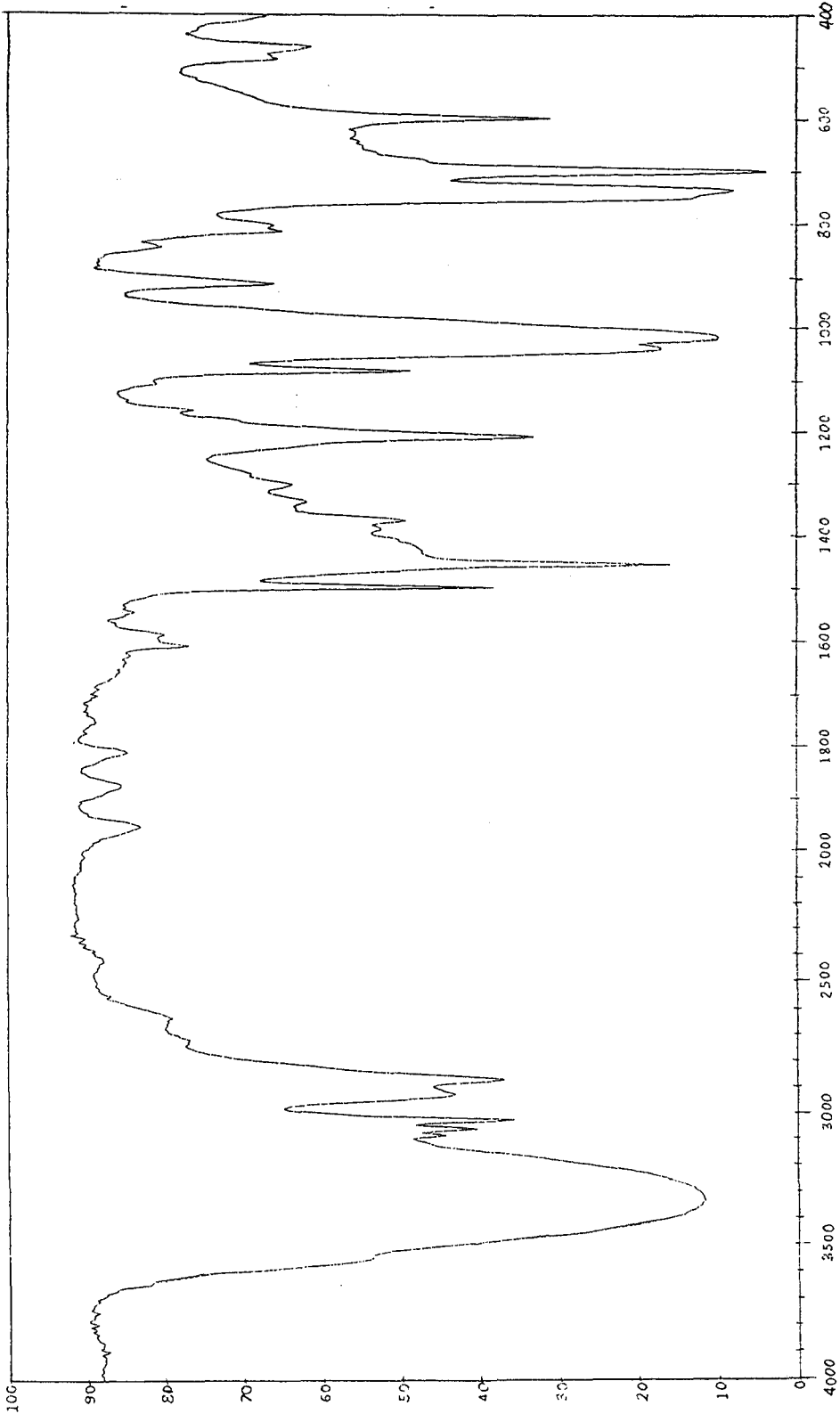
Şekil 6.3. 1,3-Dihidroksibutanolün i.r. spektrumu



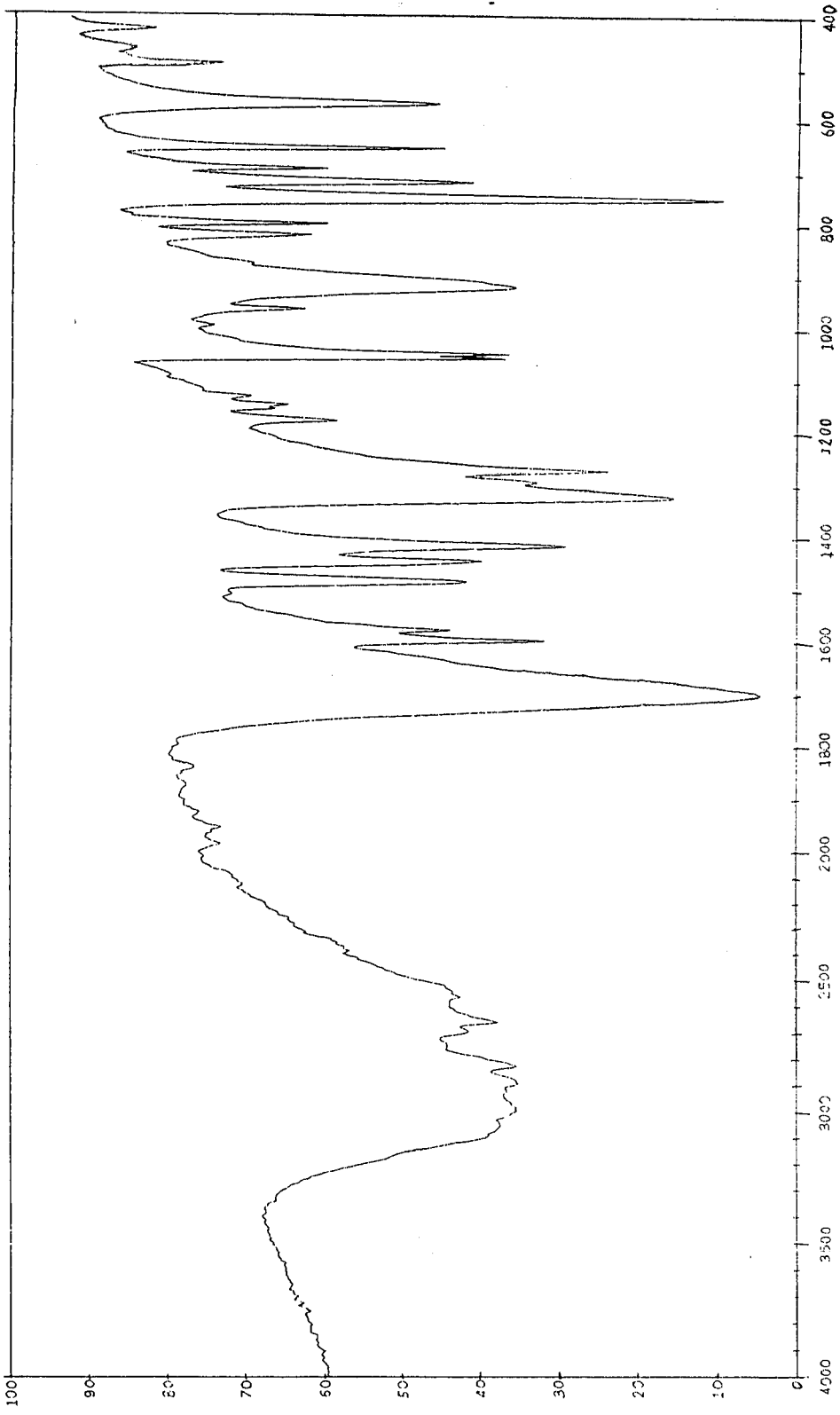
Şekil 6.4. Benzoikasıitin i.r. spektrumu



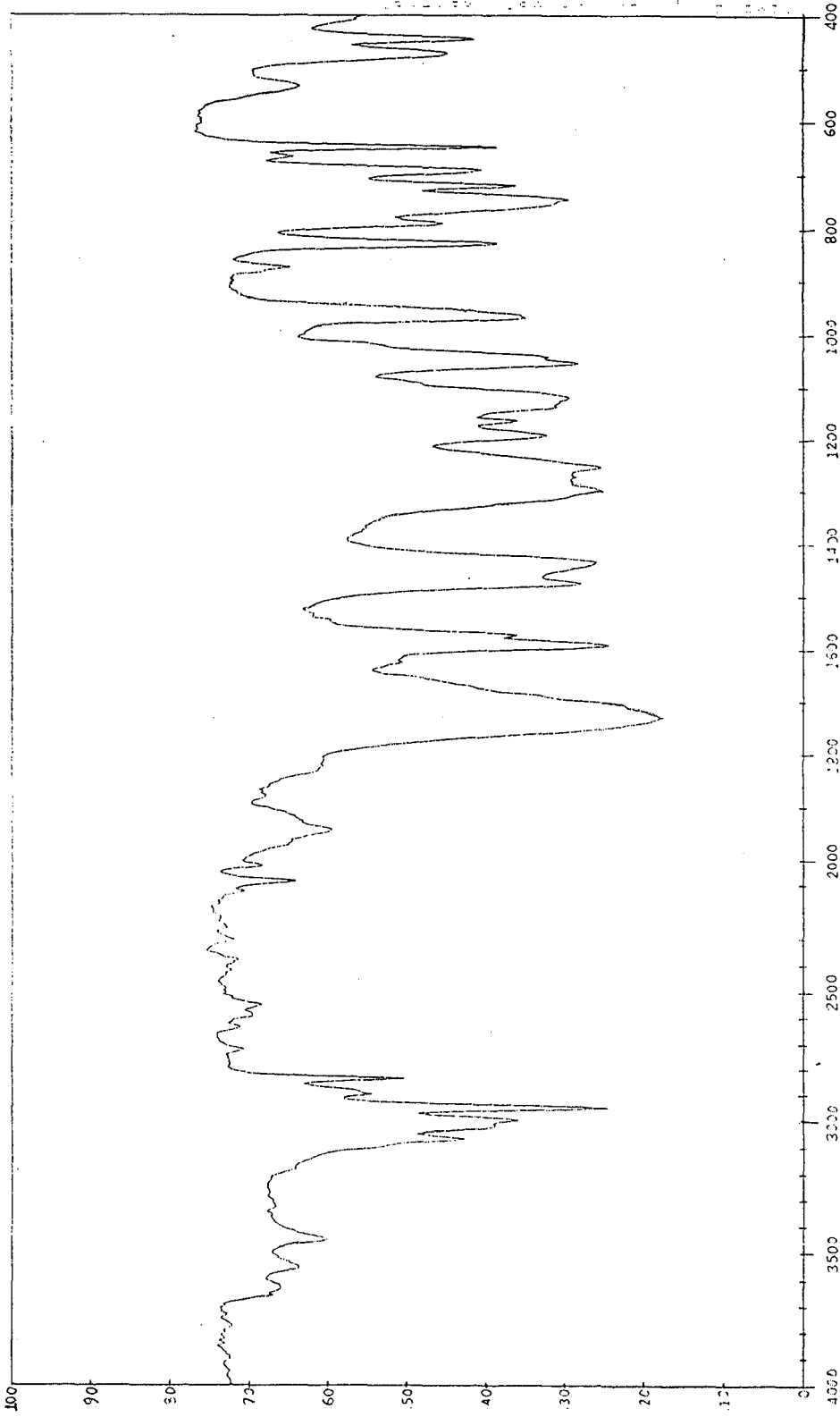
Şekil 6.5. Metilbenzoatın i.r. spektrumu



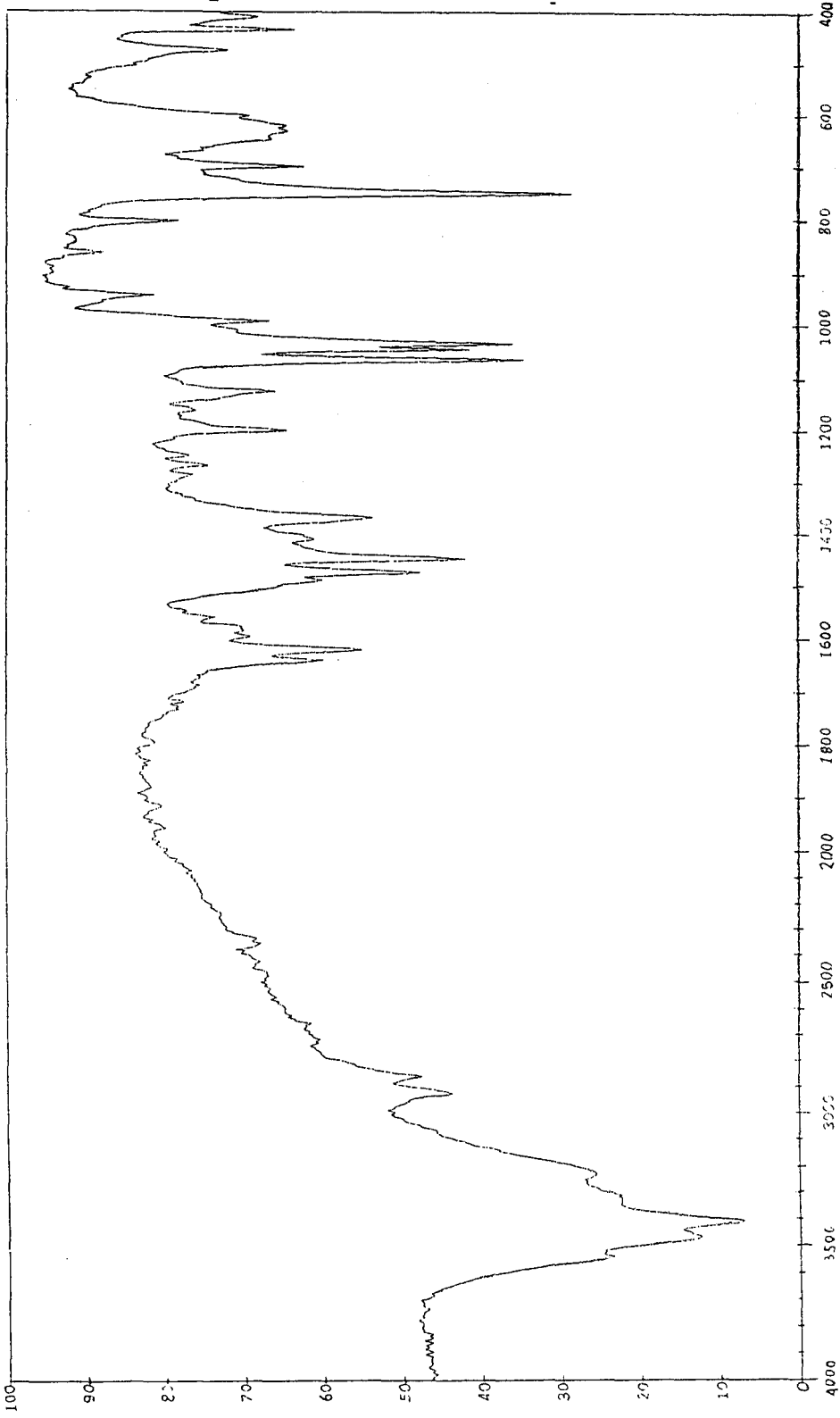
Şekil 6.6. Benzilalkolün i.r. spektrumu



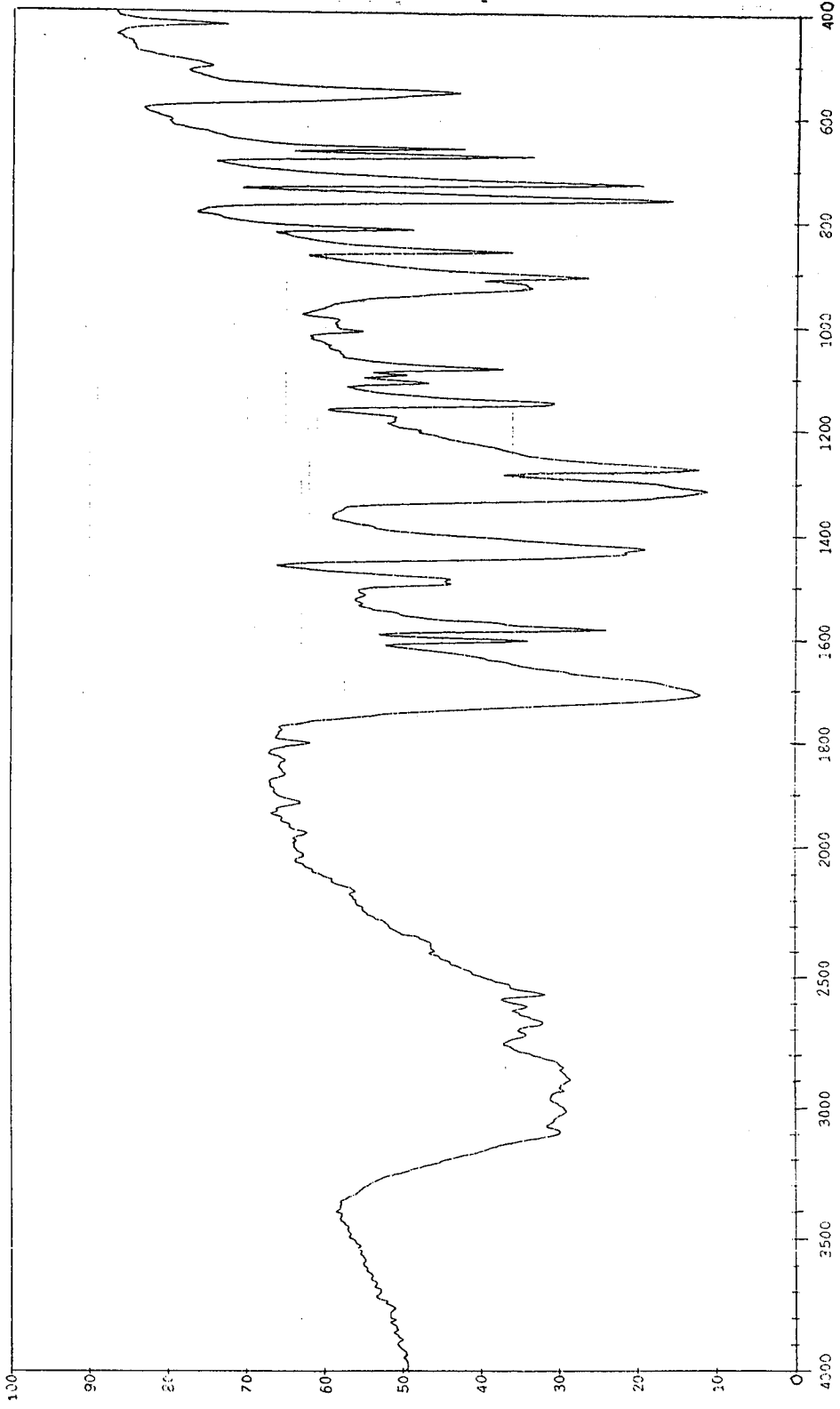
Şekil 6.7. orto-Klorobenzoik asitin i.r. spektrumu



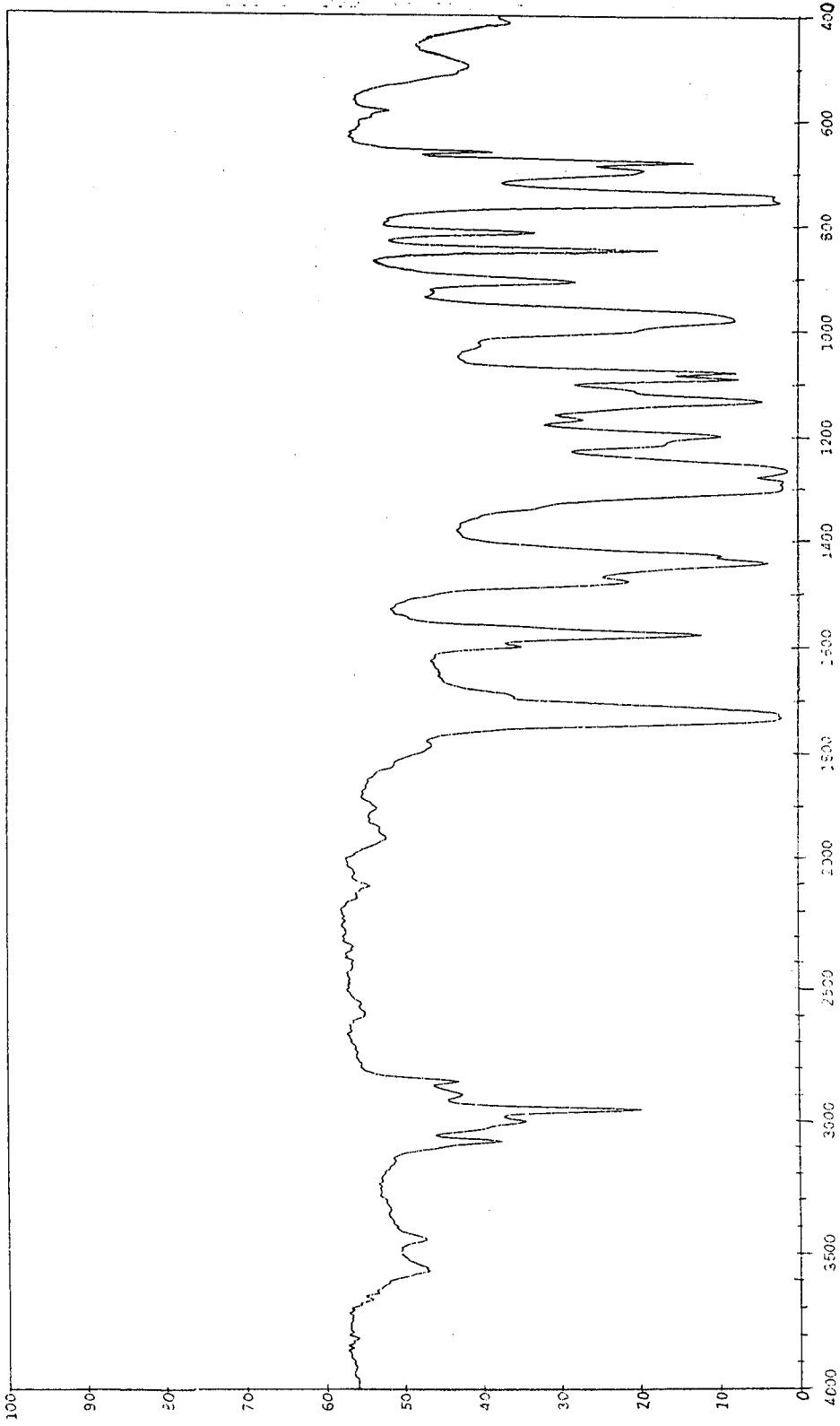
Şekil 6.8. orto-Klorometilbenzoatın i.r. spektrumu



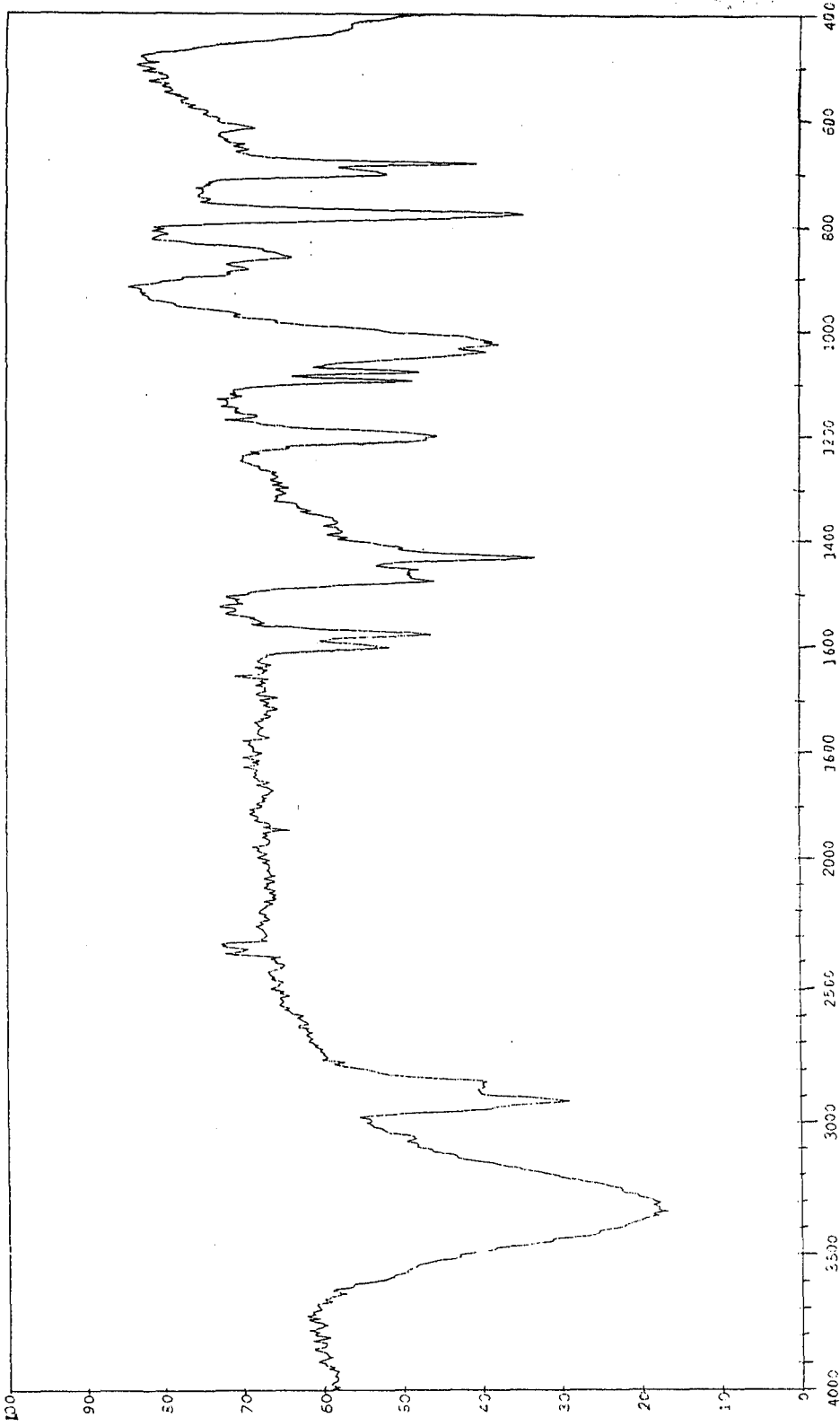
Şekil 6.9. orto-Klorobenzil alkolün i.r. spektrumu



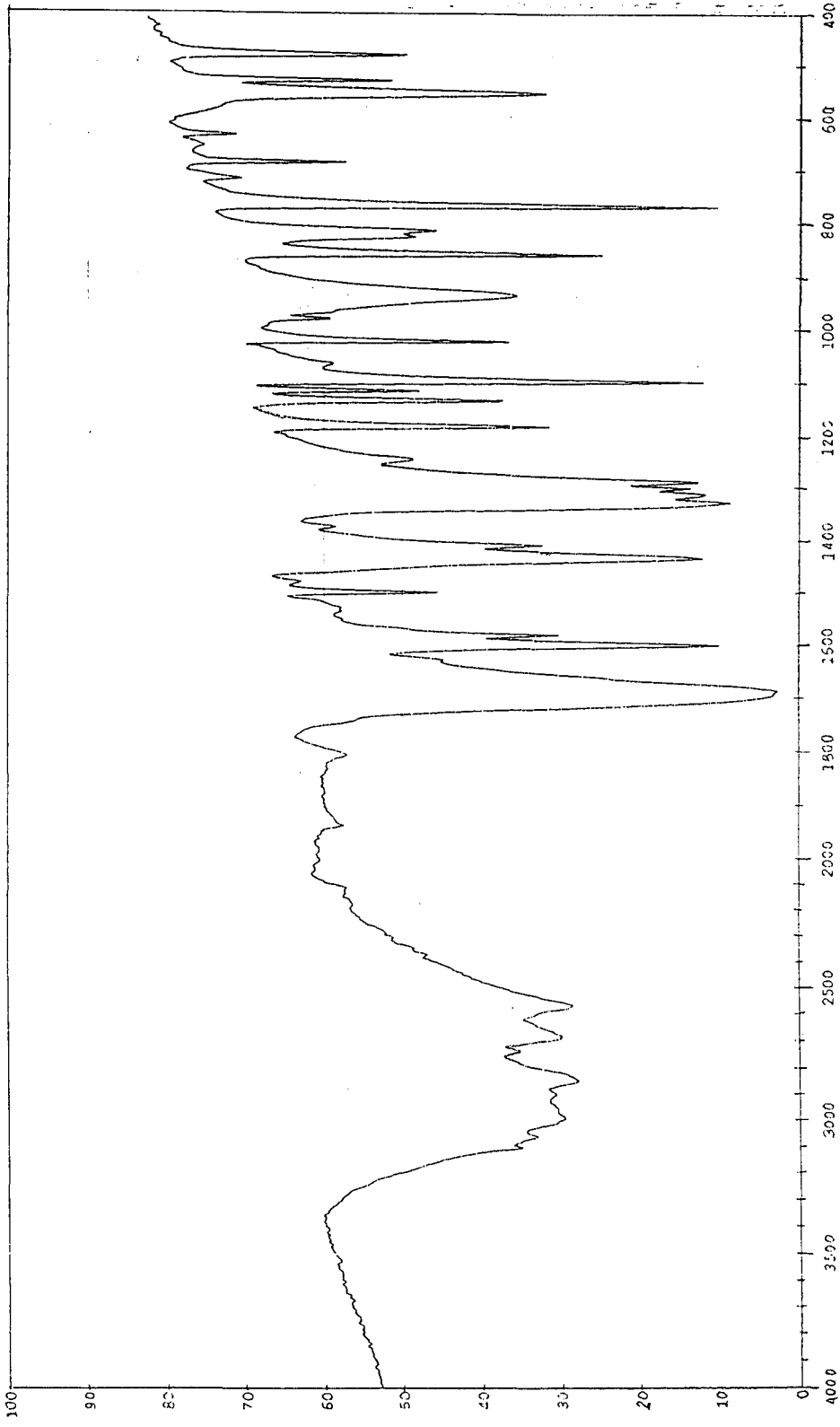
Şekil 6.10. meta-Klorobenzoik asitin i.r. spektrumu



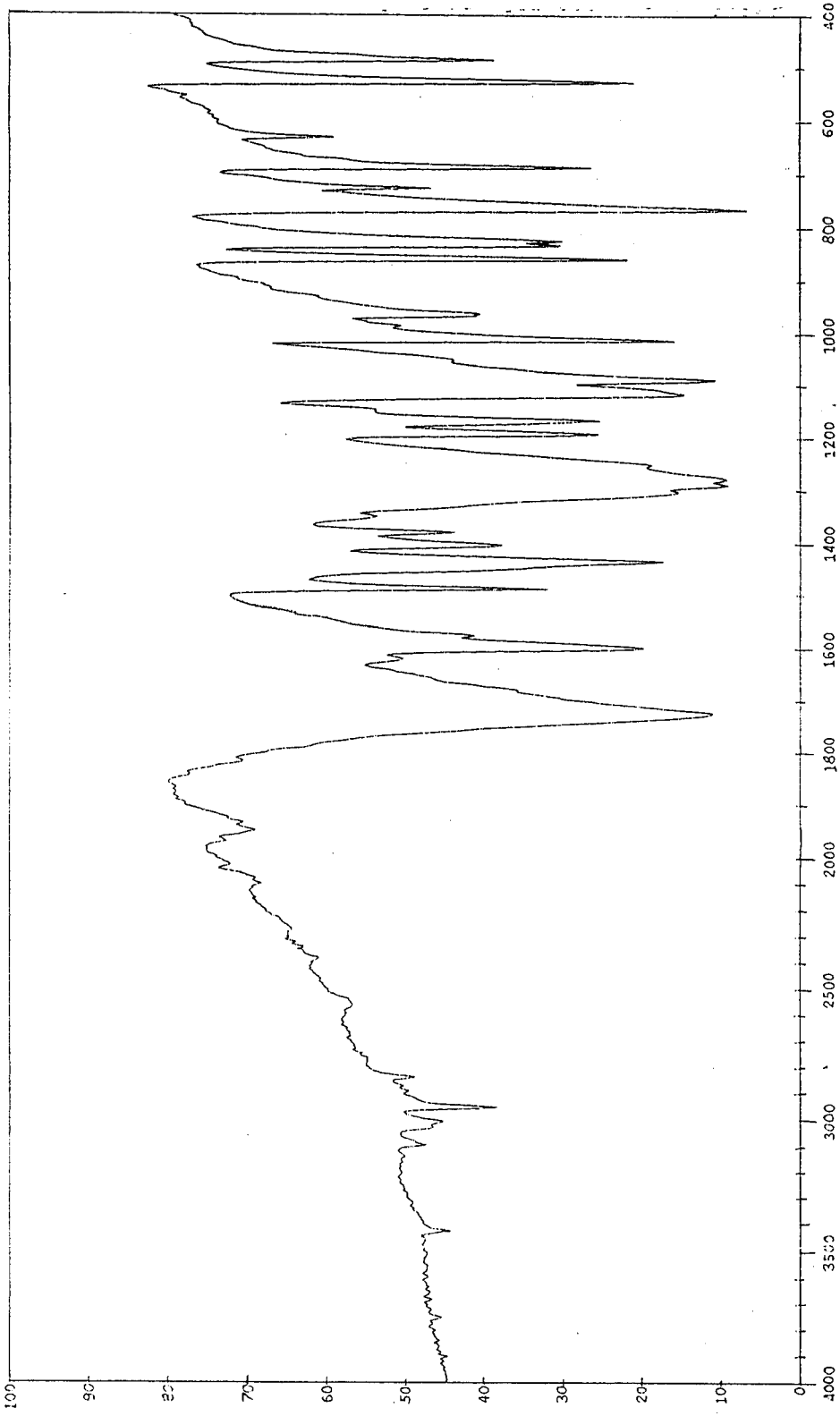
Şekil 6.11. meta-Klorometilbenzoatın i.r. spektrumu



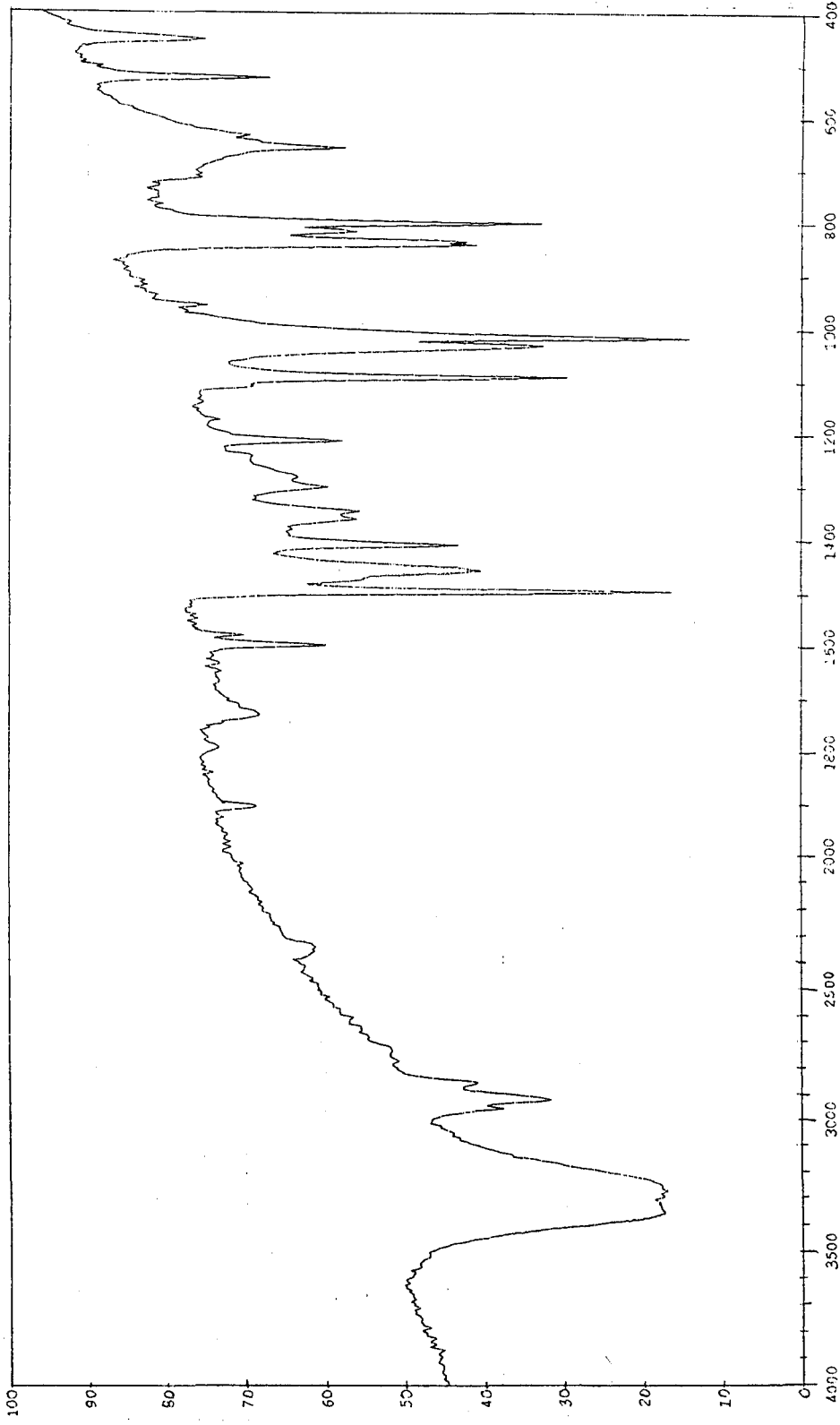
Şekil 6.12. meta-Klorobenzil alkolün i.r. spektrumu



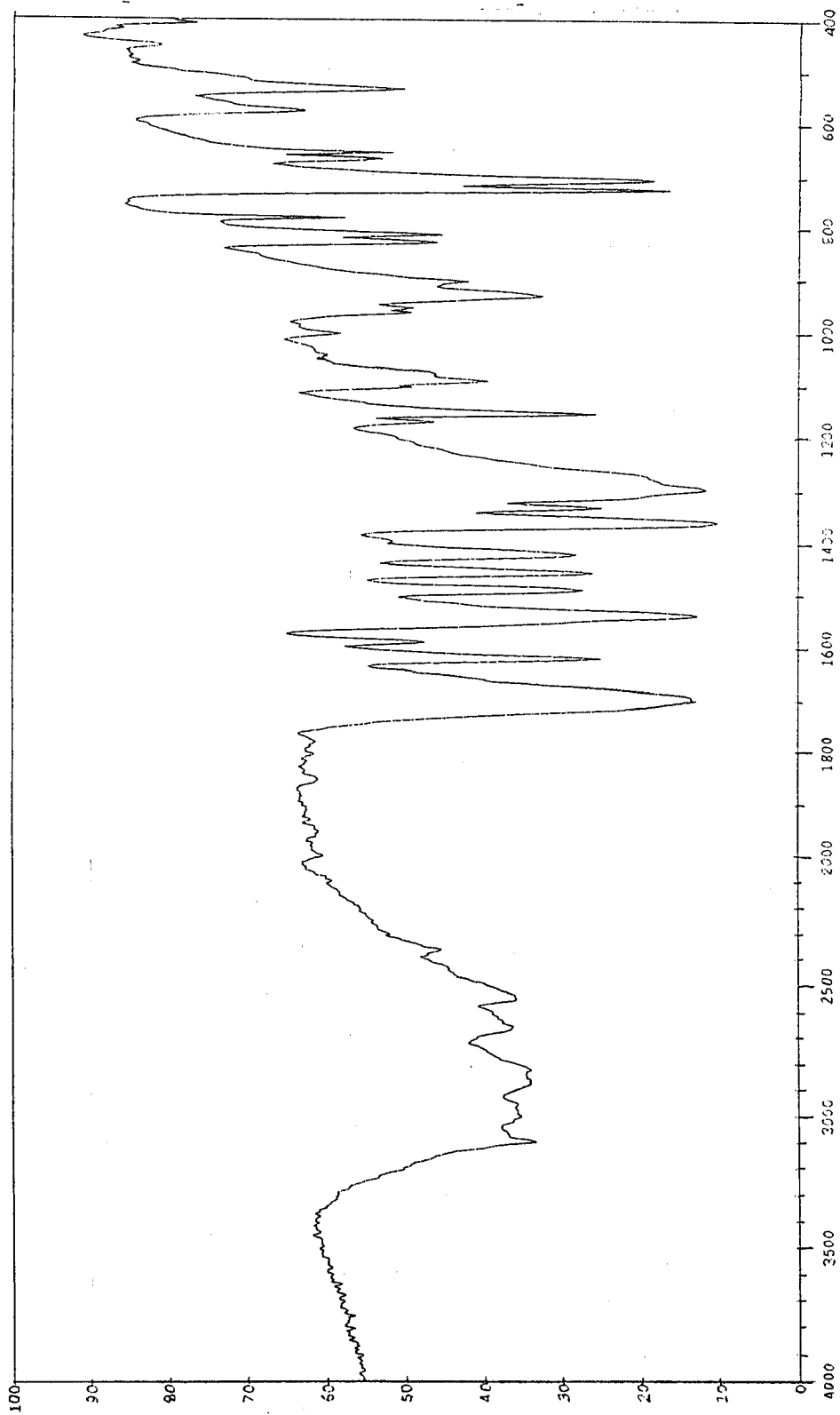
Şekil 6.13. para-Klorobenzoik asitin i.r. spektrumu



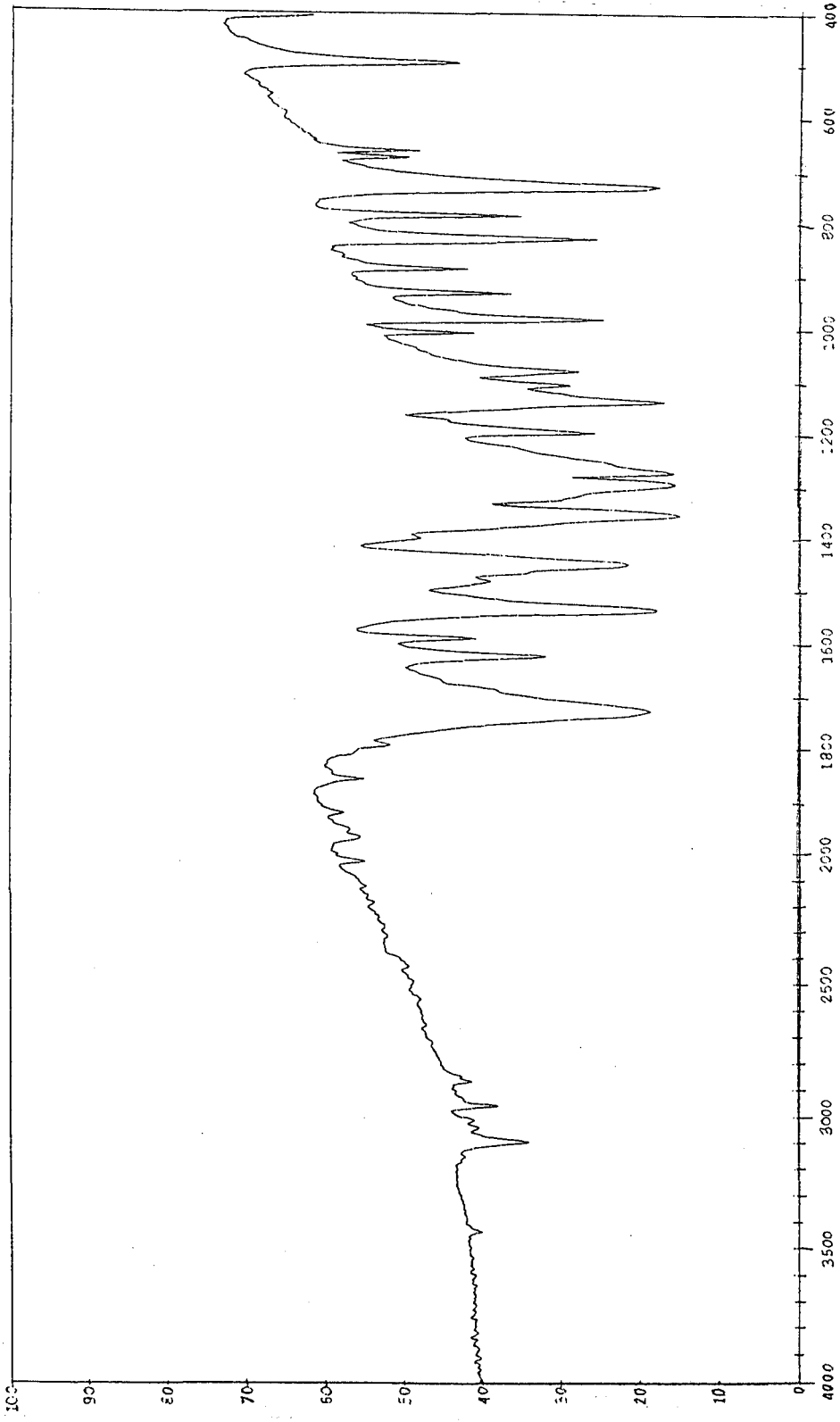
Şekil 6.14. para-Klorometilbenzoatın i.r. spektrumu



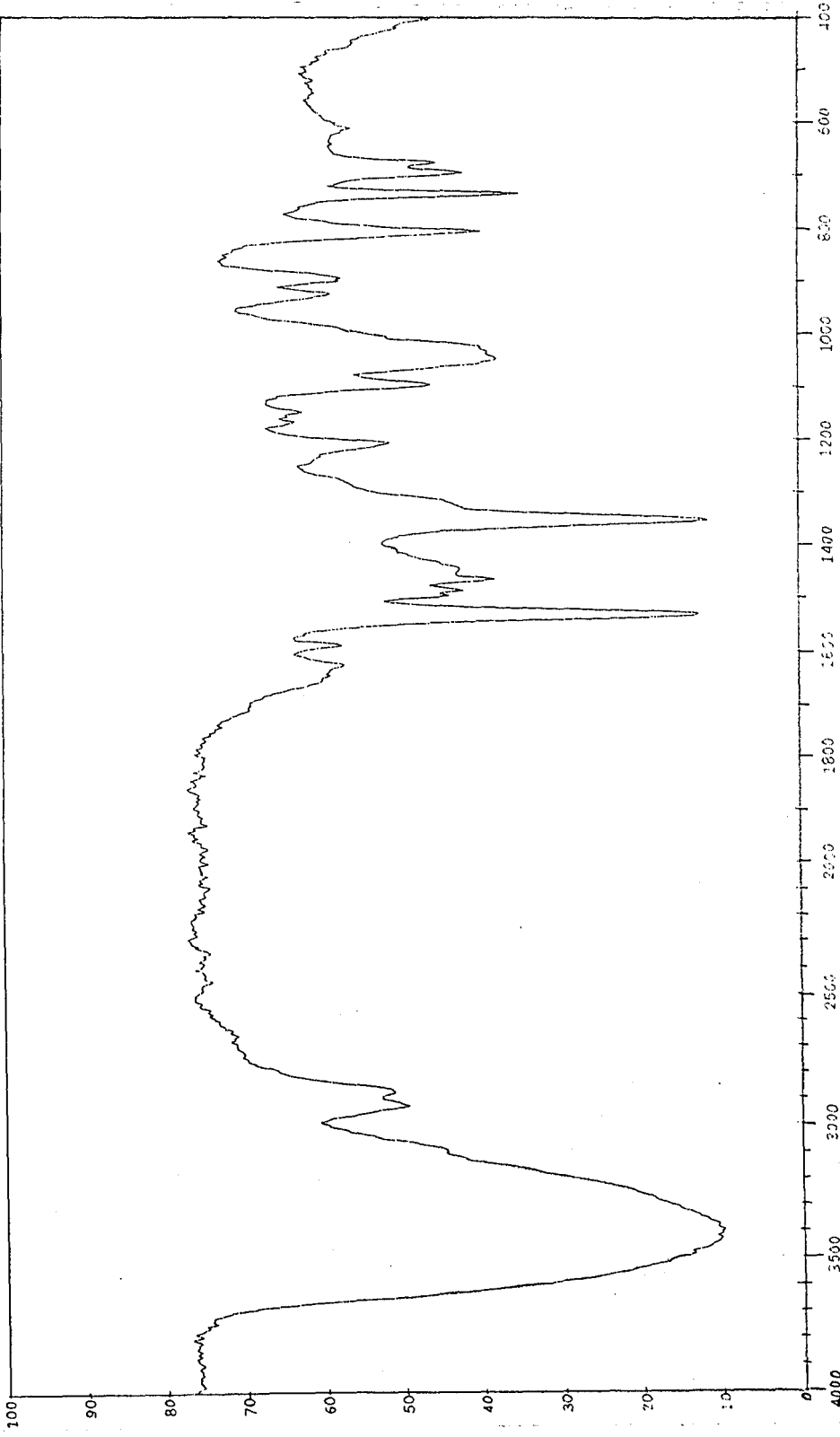
Şekil 6.15. para-Klorobenzil alkolün i.r. spektrumu



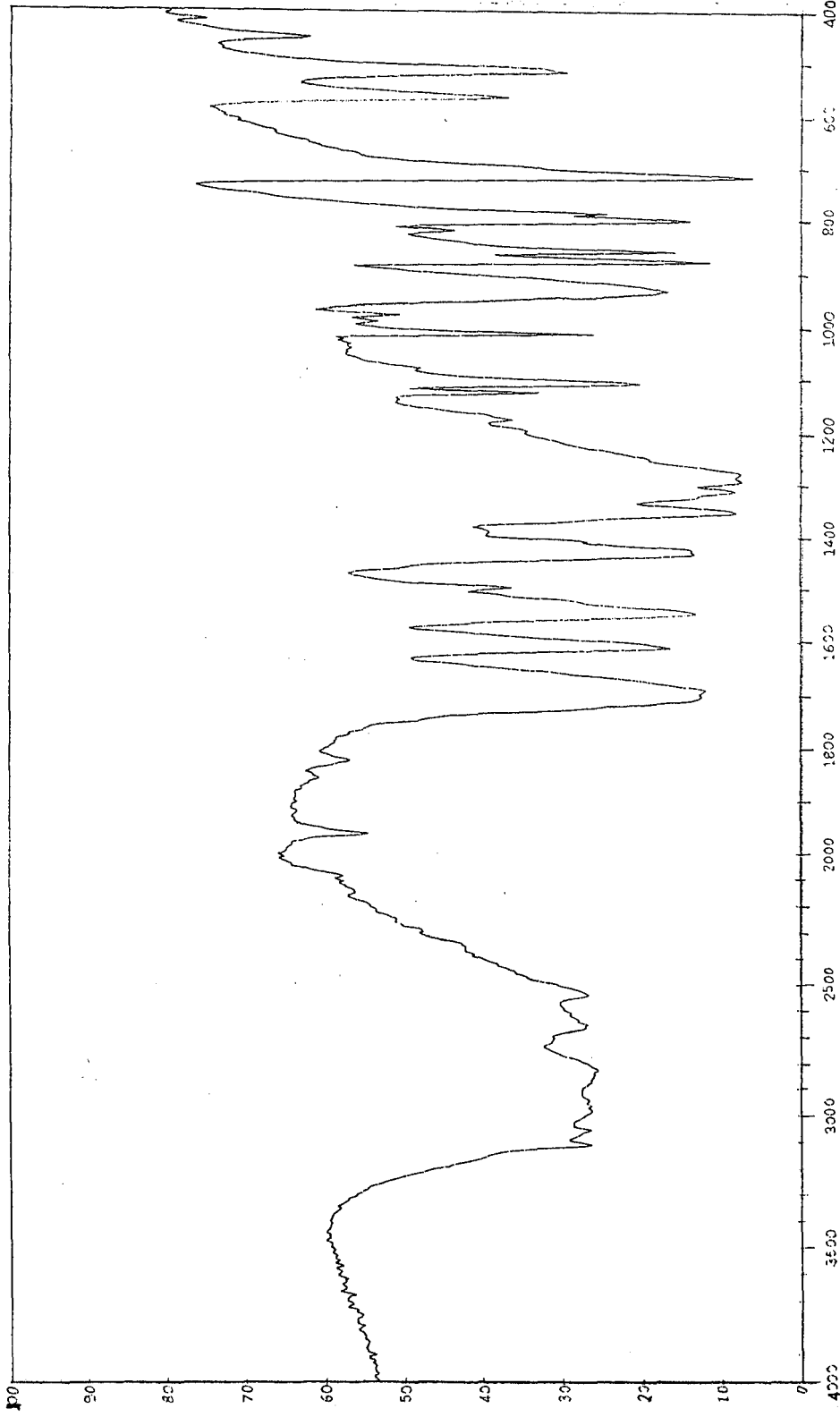
Şekil 6.16. meta-Nitrobenzoik asitin i.r. spektrumu



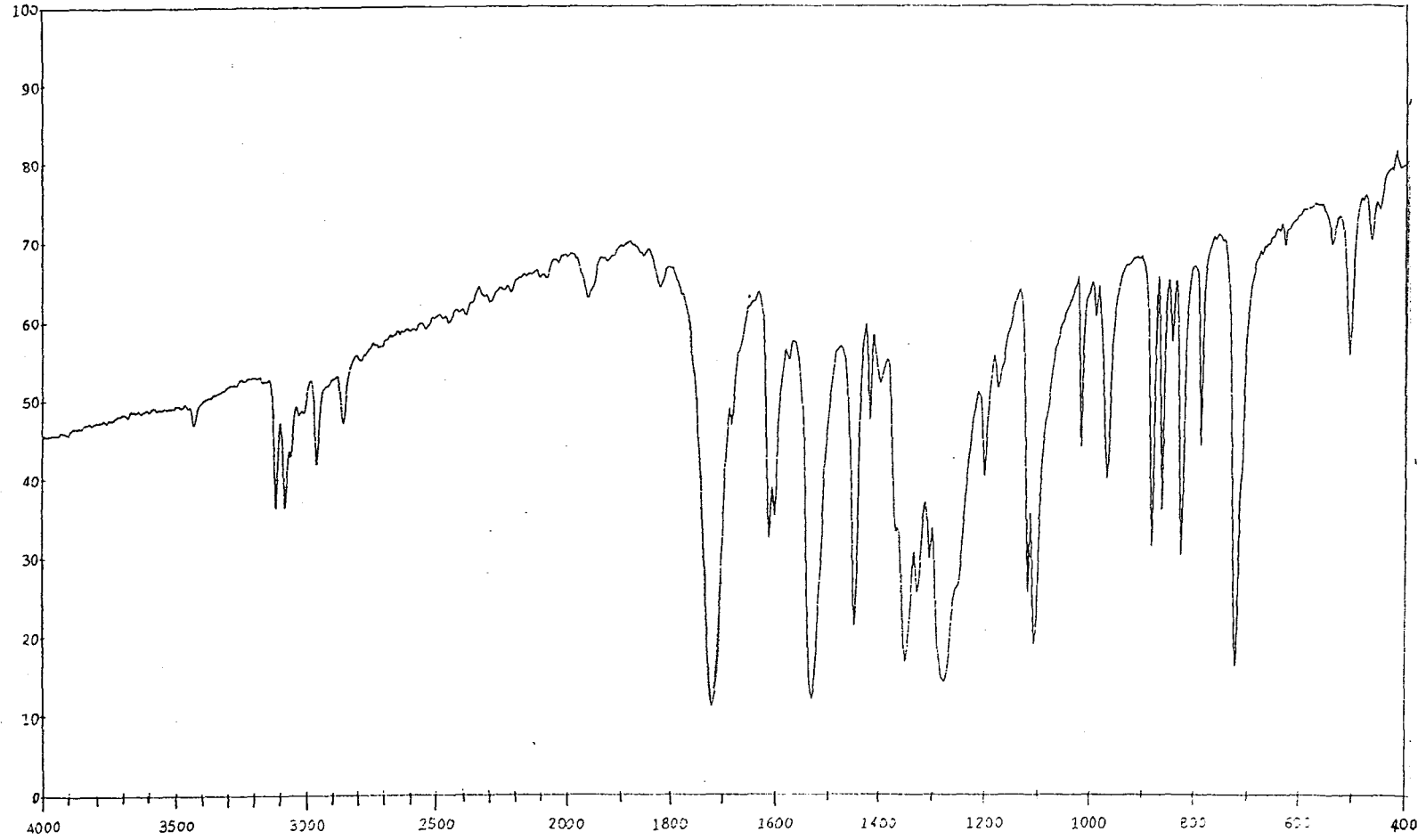
Şekil 6.17. meta-Nitrometilbezoatın i.r. spektrumu



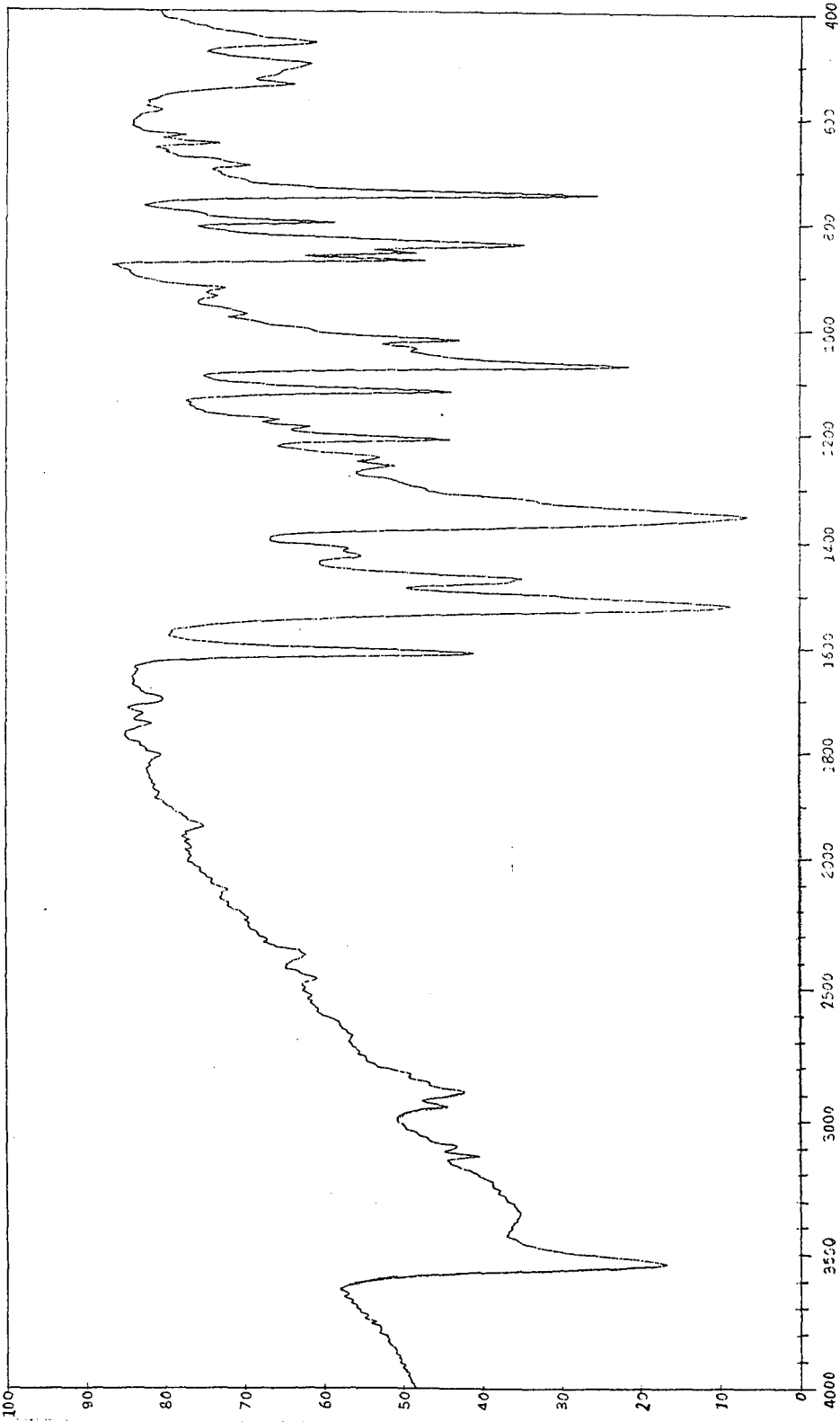
Şekil 6.18. meta-Nitrobenzylalcoholun i.r. spektrumu



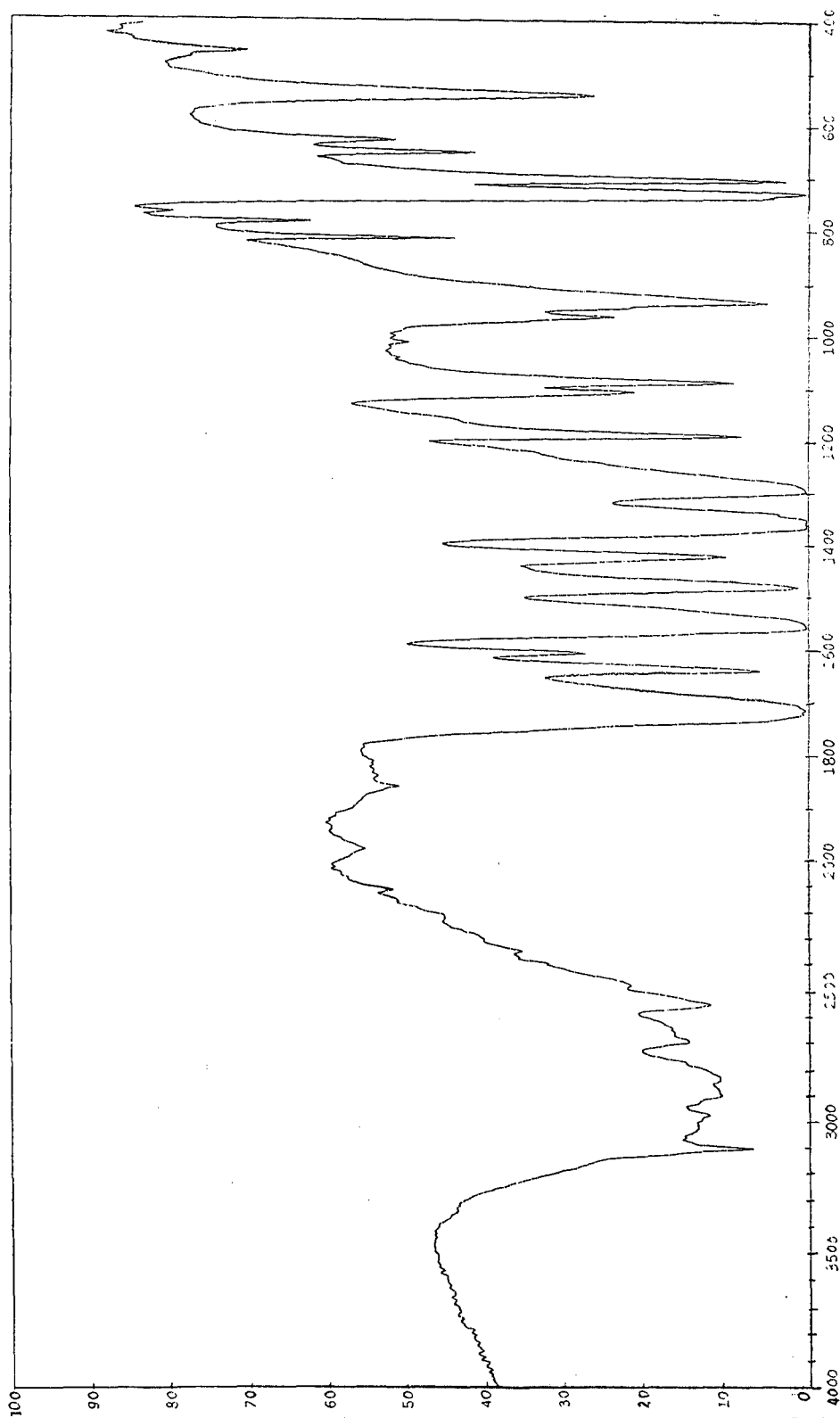
Şekil 6.19. para-Nitrobenzoik asitin i.r. spektrumu



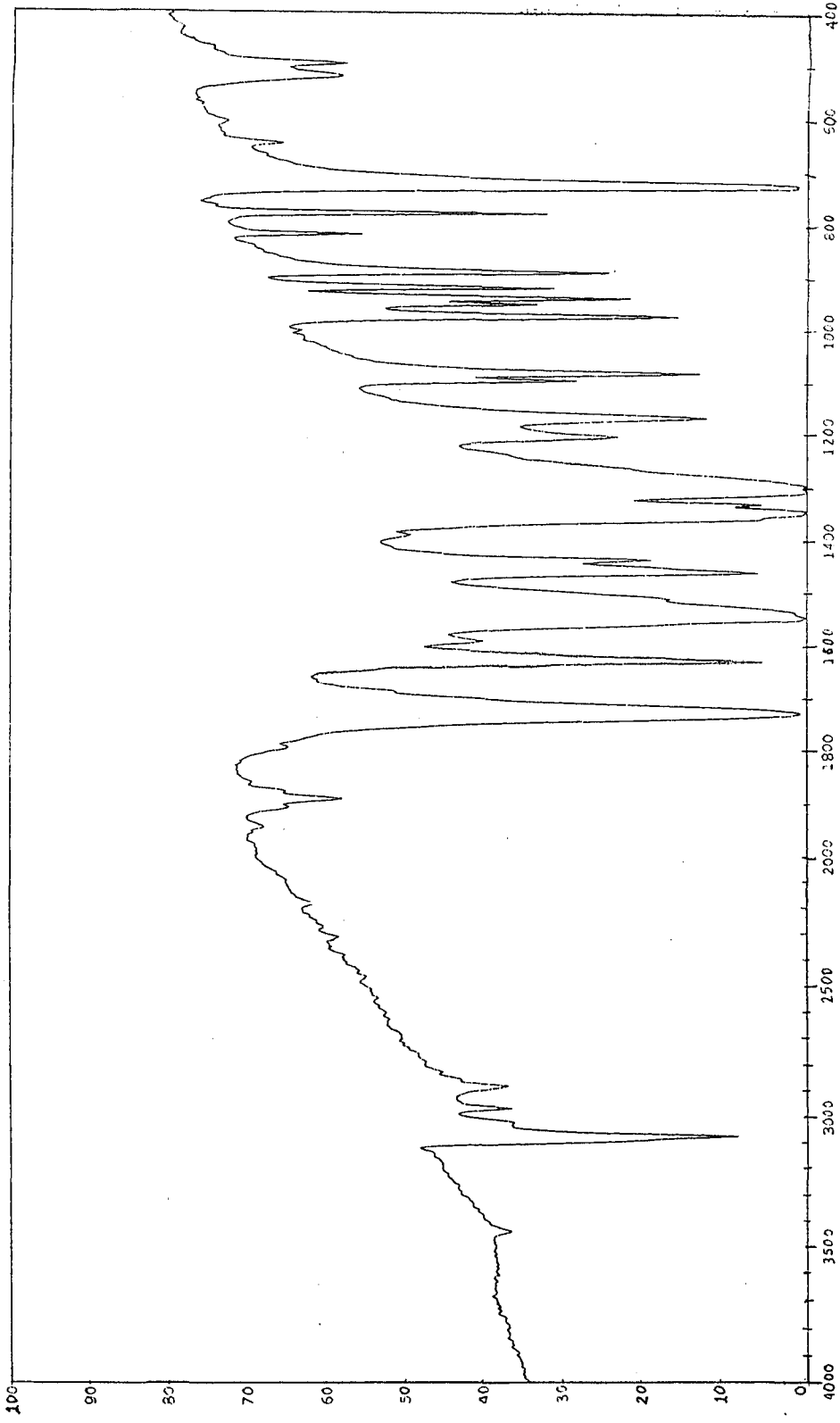
Şekil 6.20. para-Nitrometilbenzoatın i.r. spektrumu



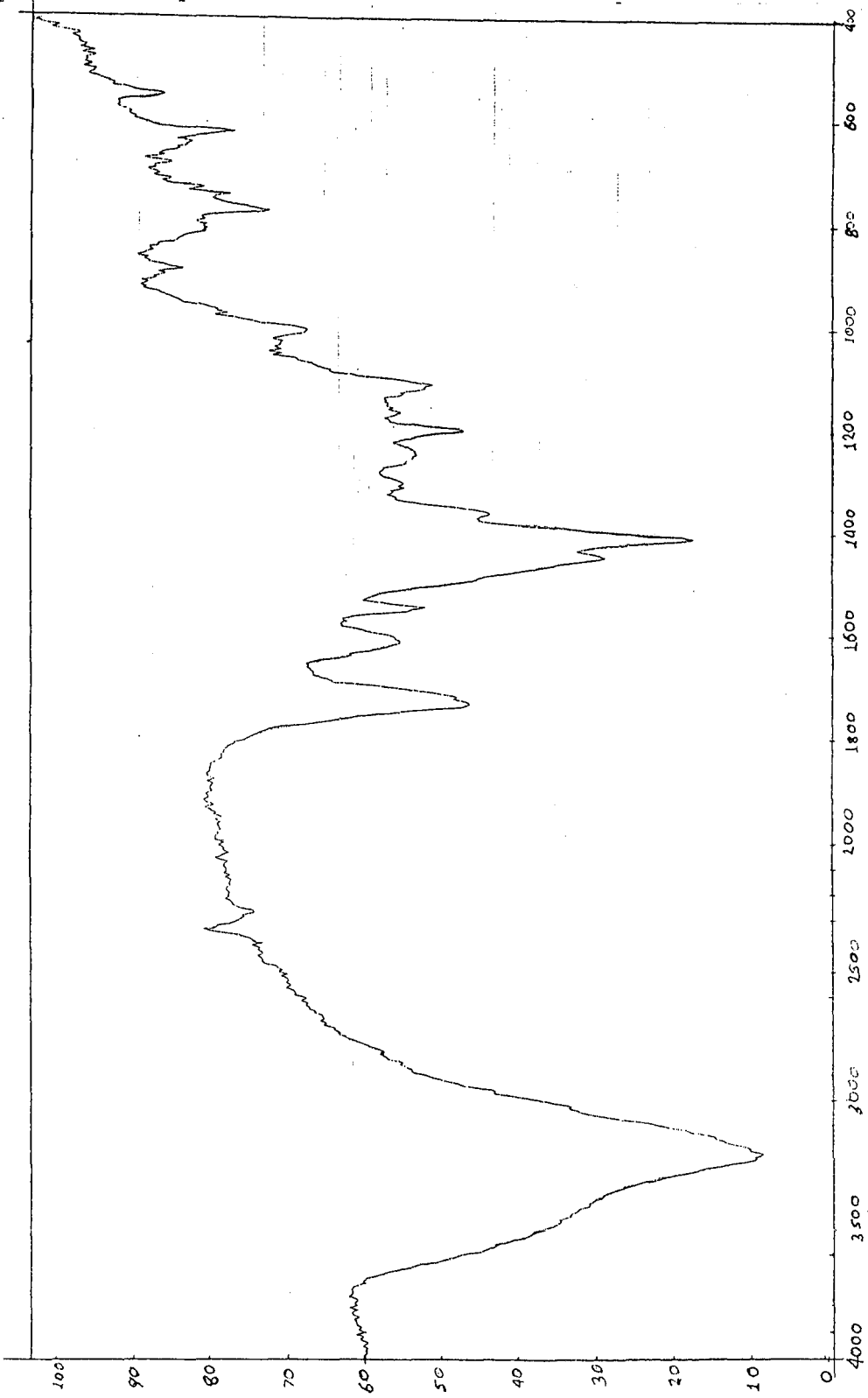
Şekil 6.21. para-Nitrobenzil alkolün i.r. spektrumu



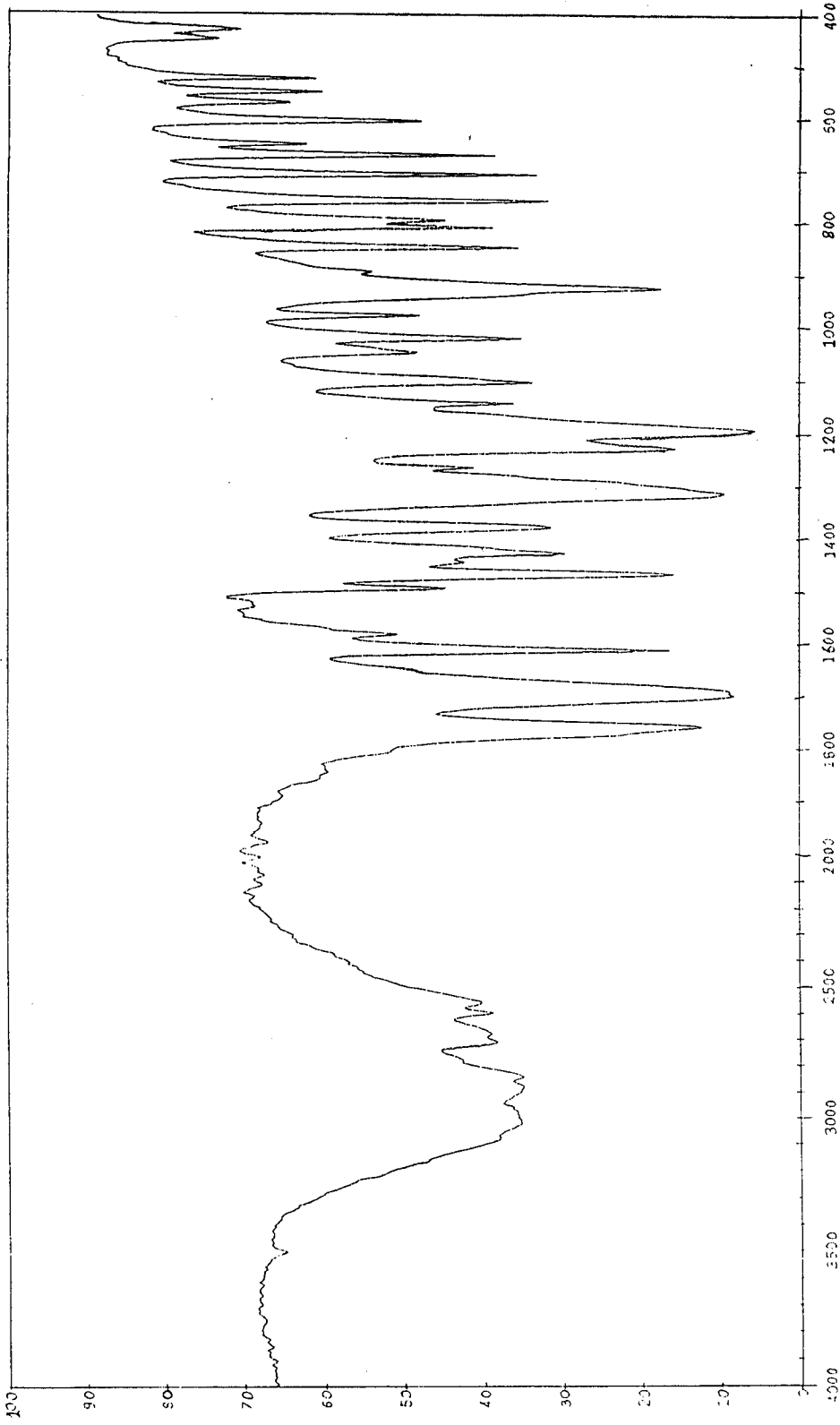
Şekil 6.22. 3,5-Dinitrobenzoik asitin i.r. spektrumu



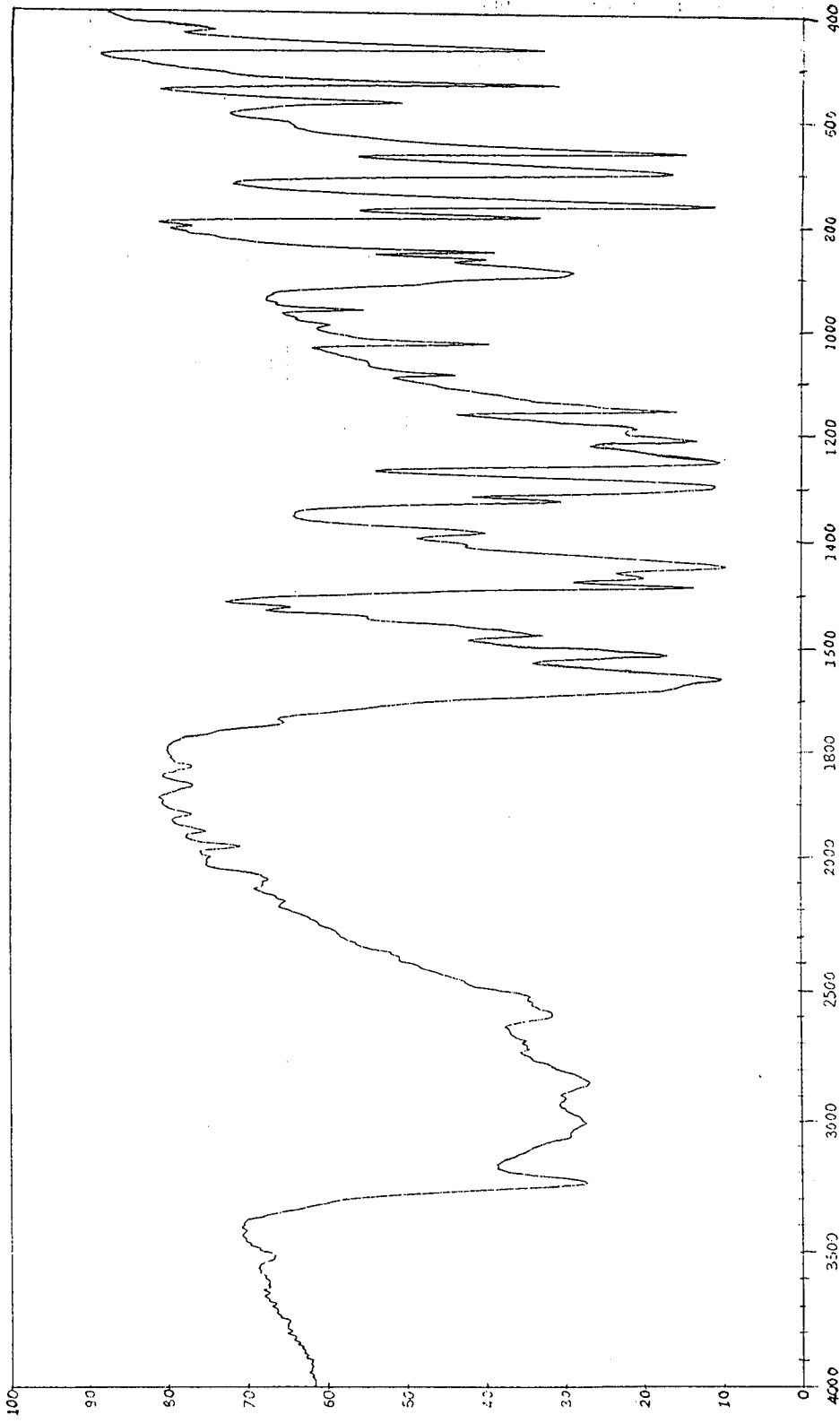
Şekil 6.23. 3,5-Dinitrometilbenzoatın i.r. spektrumu



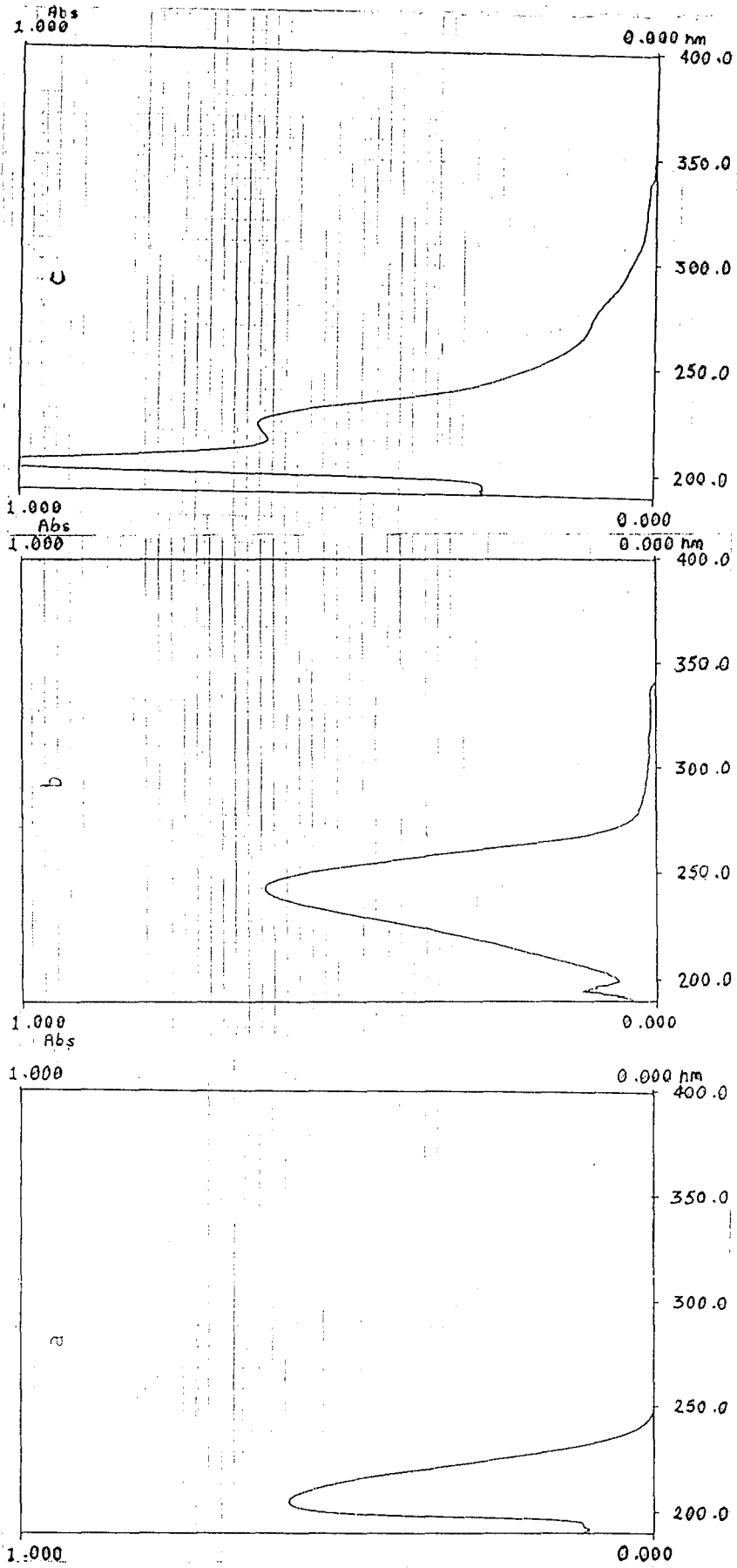
Şekil 6.24. 3,5-Dinitrobenzil alkolün i.r. spektrumu



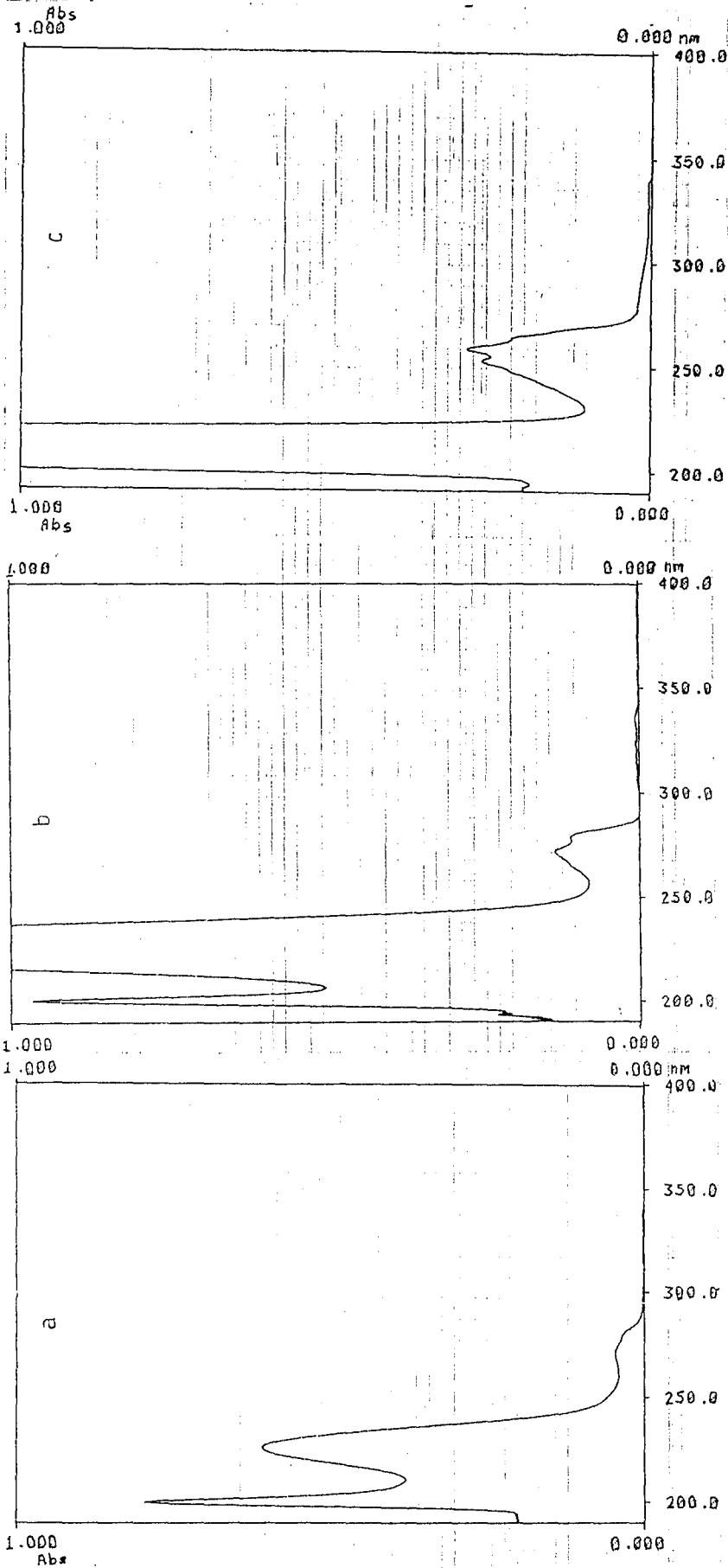
Şekil 6.25. Asetilsalisilik asitin i.r. spektrumu



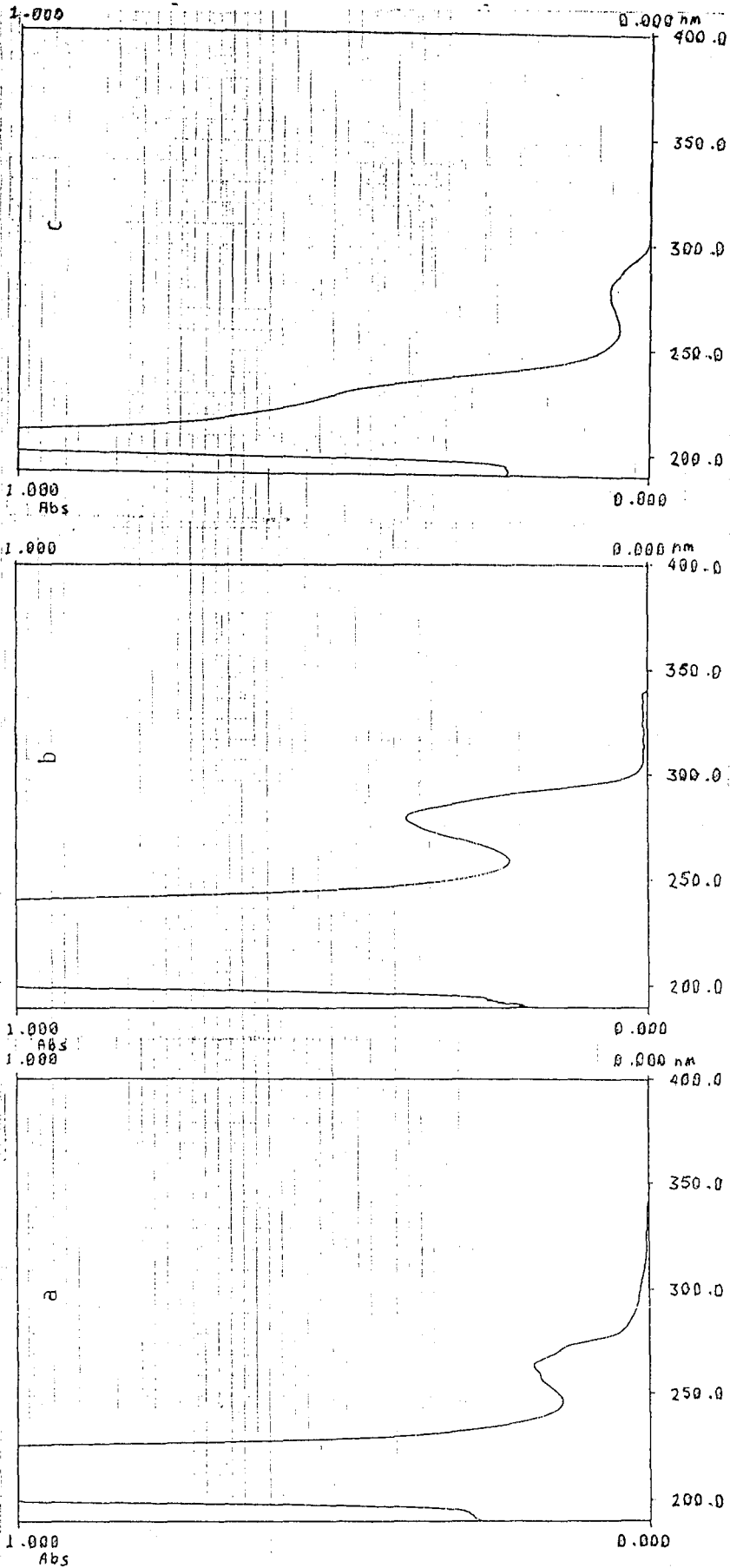
Şekil 6.26. Salisilik asitin i.r. spektrumu



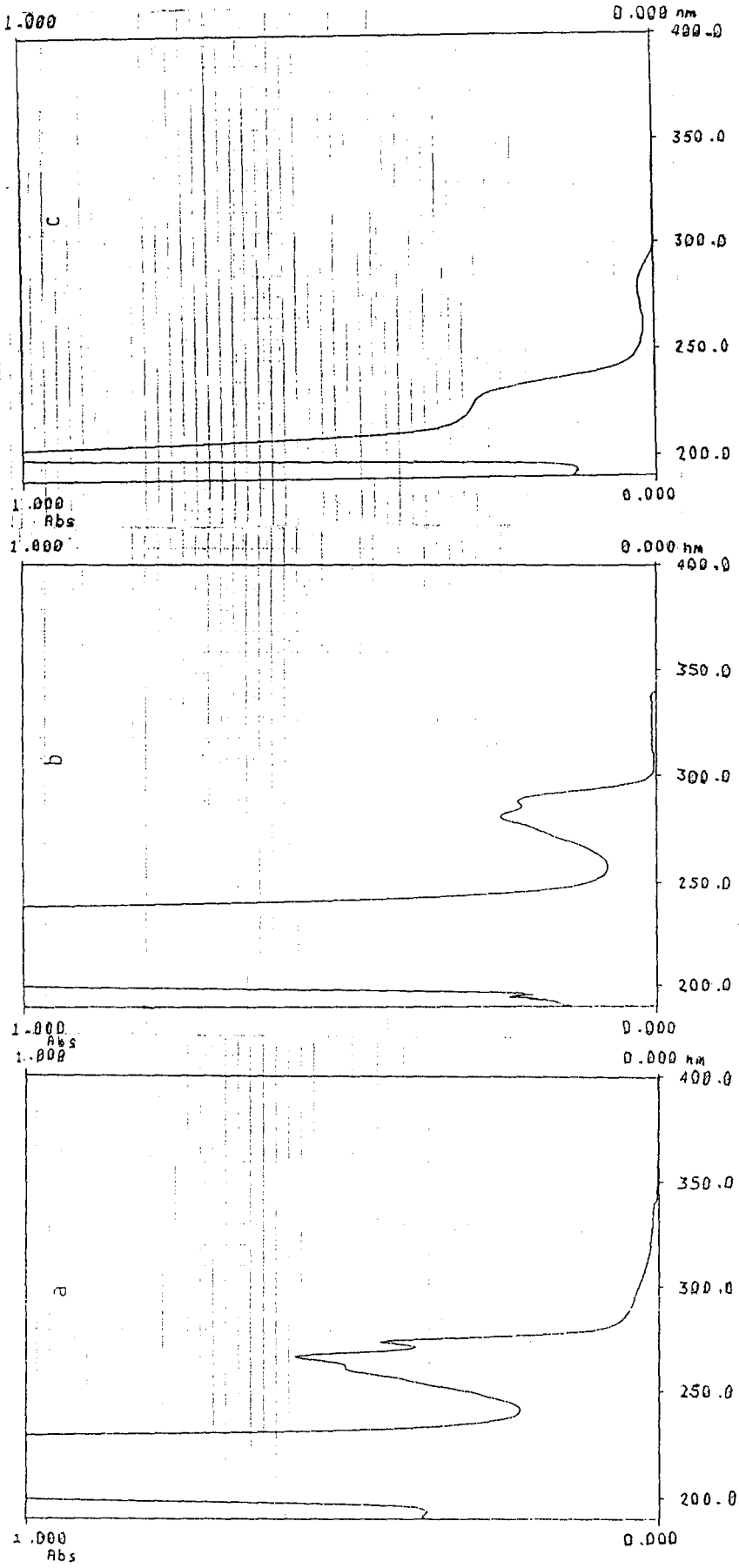
Şekil 6.27. (a) Etilasetatın (b) etilasetoasetatın (c) 1,3-dihidroksibutanolun, u.v. spektrumu



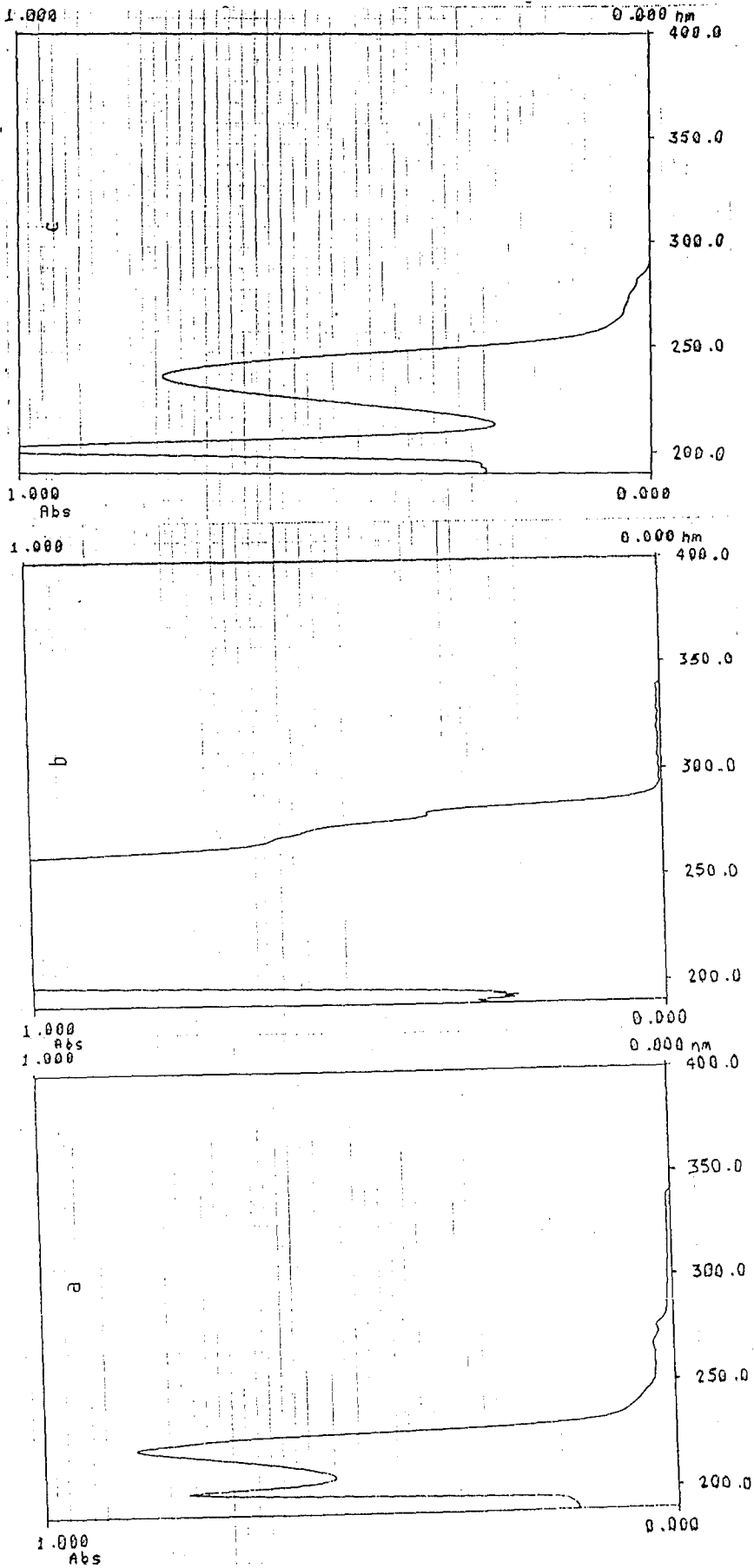
Şekil 6.28. (a) Benzoik asitin (b) metilbenzoatın
(c) benzil alkolün u.v. spektrumu



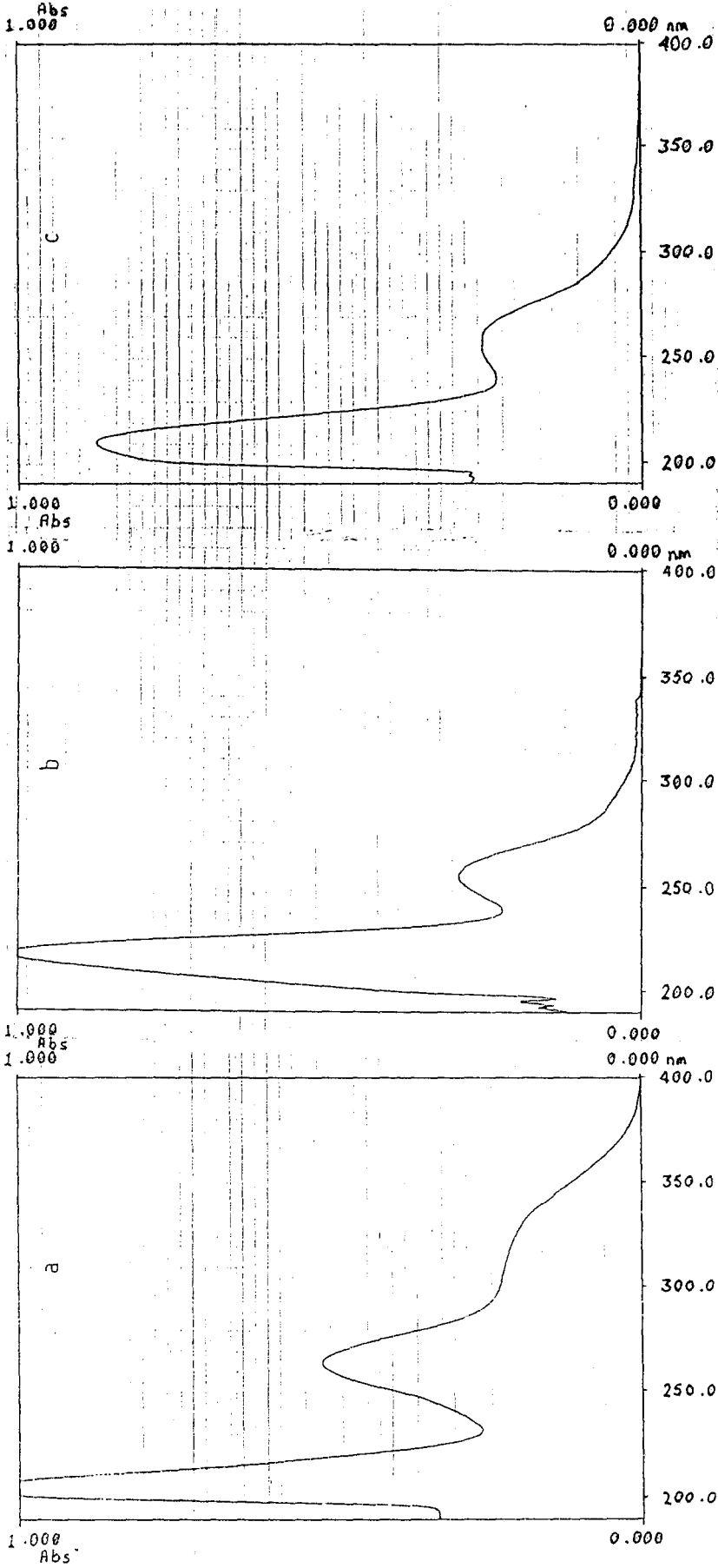
Şekil 6.29. (a) orto-Klorobenzil alkolün
 (b) orto-klorometilbenzoatın
 (c) orto-klorobenzoik asitin , u.v. spektrumu



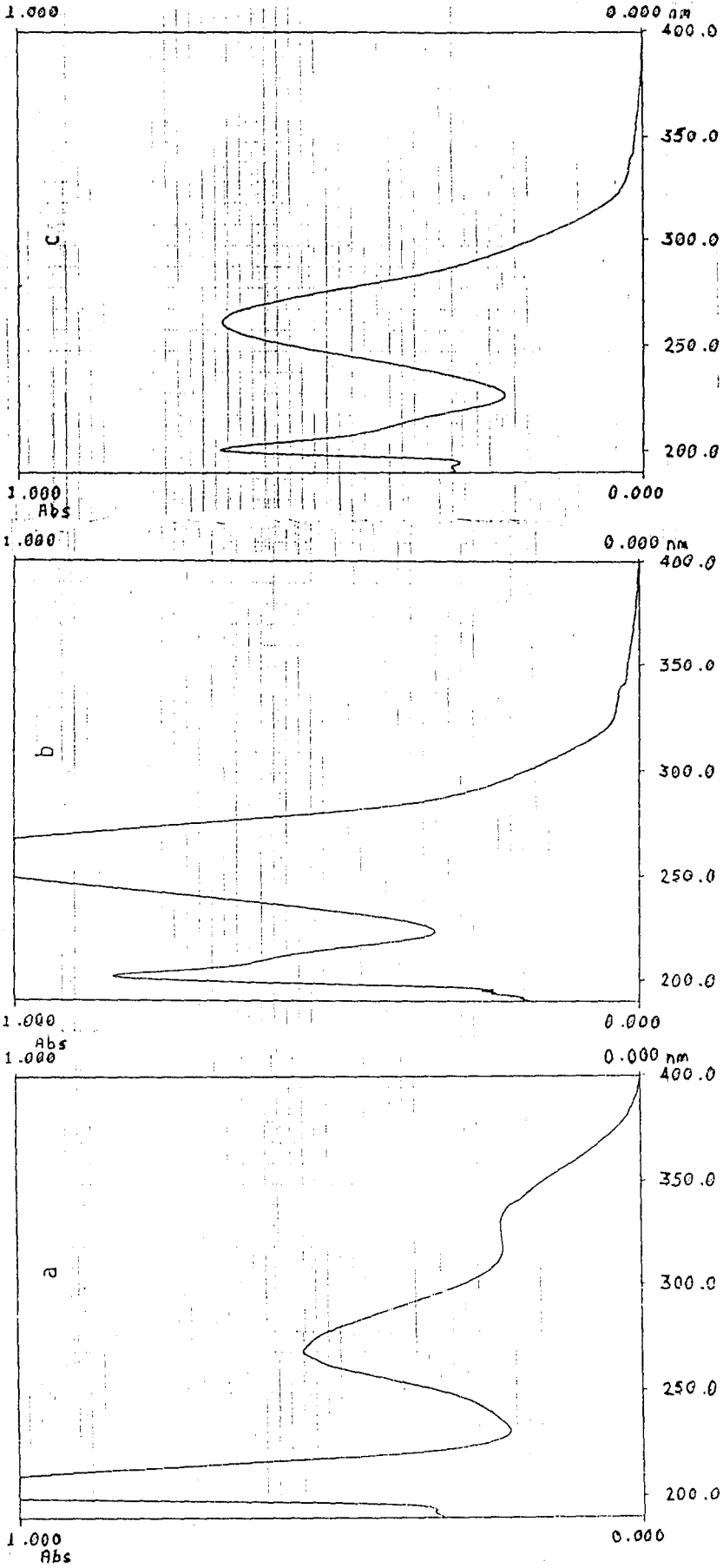
Şekil 6.30. (a) meta-Klorobenzoik asit
 (b) meta-klorometilbenzoatın
 (c) meta-klorobenzil alkolün, u.v. spektrumu



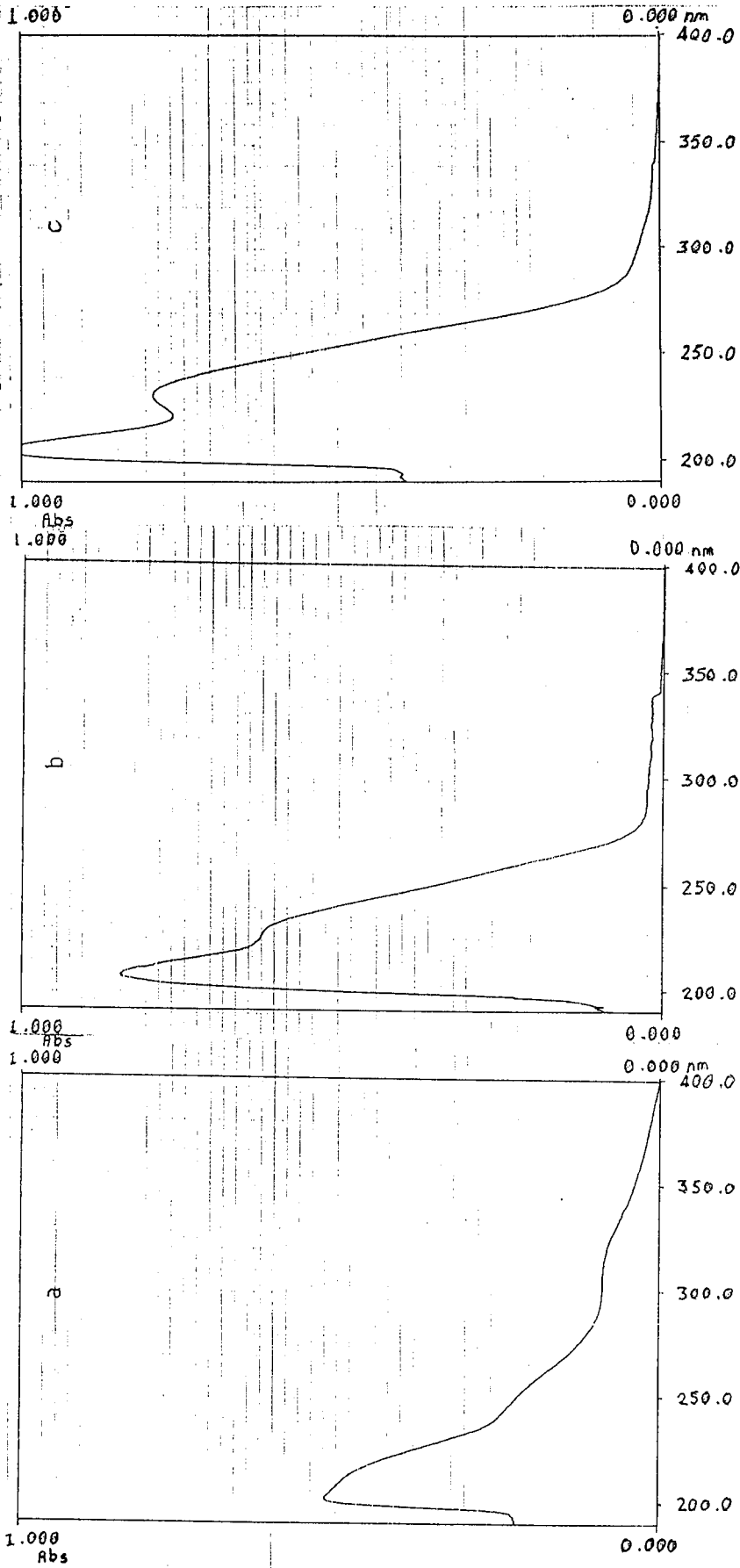
Şekil 6.31. (a) para-Klorobenzoik asitin
(b) para-klorometilbenzoatın
(c) para-klorobenzil alkolün, u.v. spektrumu



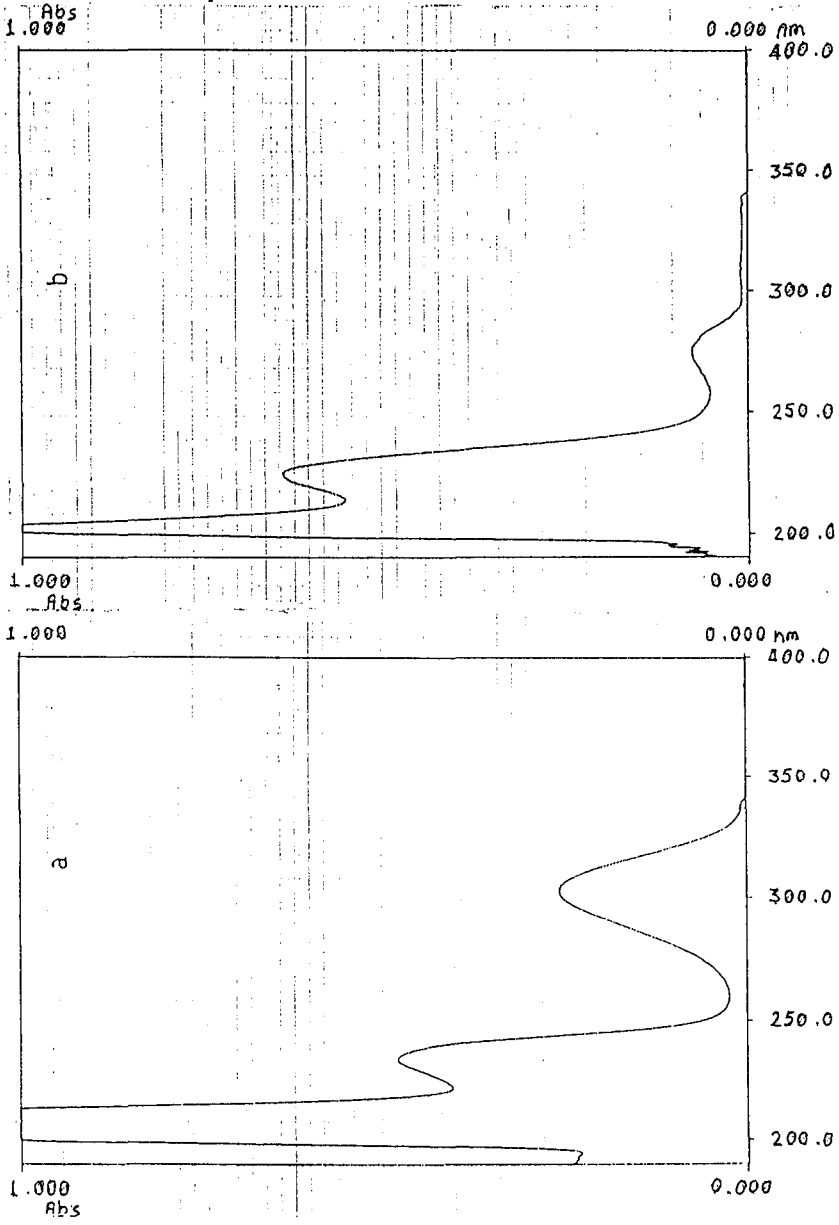
Şekil 6.32. (a) meta-Nitrobenzyl alkolün
 (b) meta-nitrometilbenzoatın
 (c) meta-nitrobenzoik asitin u.v. spektrumu



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



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



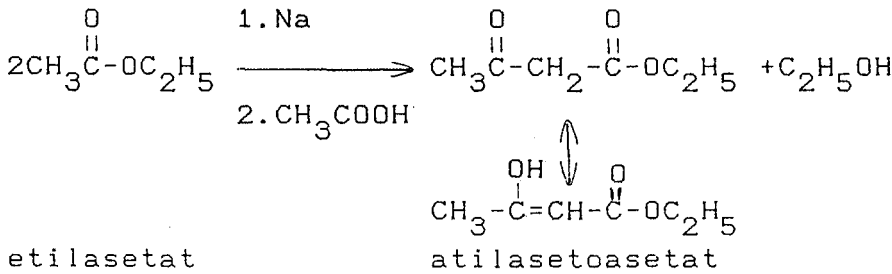
Şekil 6.35. (a) Salisilik asitin

(b) asetilsalisilik asitin , u.v. spektrumu

7. TARTIŞMA

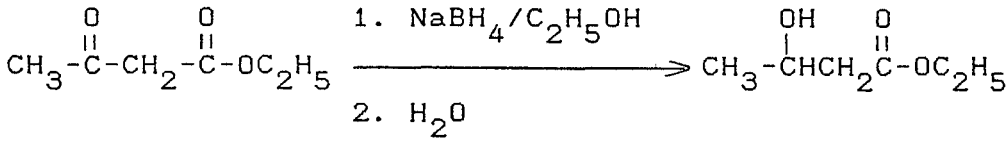
Etil asetoasetat'ın etanol içinde KBH_4 ile indirgenmesi, 1 mol etilasetoasetat için 1 mol KBH_4 0°C 'de 2,5 saat'de hidroksi ester elde edilmiş, 1 mol estere, 1 mol KBH_4 20°C 'de 2 saat % 30 verimle diol oluşmuş, 1 mol estere, 2 mol KBH_4 70°C 'de 5 saat ısıtıldığında ise diolün verimi % 64'e çıktığı bildirilmiştir. (Barnet ve Kent, 1963).

Yukarıda açıklandığı gibi etilasetoasetat, KBH_4 ile indirgenmesi incelenmiş, fakat 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.



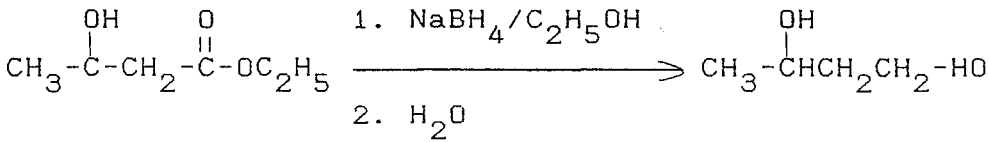
Elde edilen esterin i.r. spektrumu alındığında, esterin enolleşmesinden dolayı, 3450 cm^{-1} enolün $-\text{OH}$ piki, 2990 cm^{-1} enolün $>\text{C}=\text{C}-$ piki, keton ve ester piklerinin geldiği gözlenmiştir (Şekil 6.1). Böylece elde edilen esterin etilasetoasetat olduğu anlaşılmıştır.

Etilasetoasetat'ın indirgenmesi ise 2 mmol etilasetoasetat, 1,5 mol 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 cm^{-1} 'de yayvan $-\text{OH}$ piki ve 1730 cm^{-1} 'de ester pikinin kaldığı anlaşılmıştır (Şekil 6.1).



3-Hidroksietilbutanoat

Elde edilen 3-hidroksibutanoat etanolde, 15 katı NaBH_4 ile oda sıcaklığında, 19 saat karıştırıldı. Elde edilen indirgenme ürünü saflaştırıldıktan sonra, i.r. spektrumu alındı, spektrumda ester piki görüldüğünden, esterin tamamı indirgenmediği anlaşılmıştır. Bunun üzerine 3-hidroksiester karışımını, etanolün kaynama noktasında 10 saat reflüks edildi. 3-Hidroksibutanoat'ın tamamının indirgenmediği, indirgenme ürününün saflaştırıldıktan sonra i.r. spektrumundan anlaşıldı (Şekil.3).



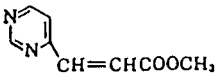
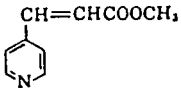
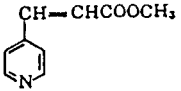
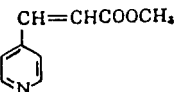
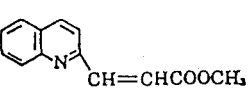
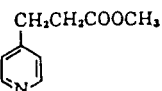
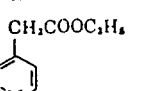
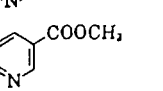
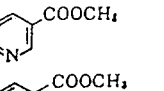
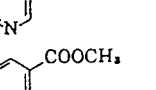
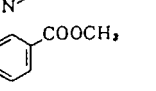
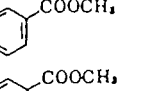
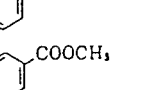
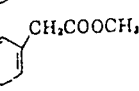
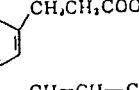
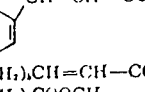
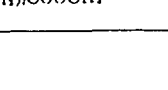

1,3-Dihidroksietilbutanol

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

Aromatik esterlerin indirgenme reaksiyonları fenil halkasında substitüent içermeyen karboksilik asit esterleriyle gerçekleştirilmiş. Farklı doymamış esterler NaBH_4 'de indirgenmişler ve sonuçları çizelge (6.1)'de rapor etmişlerdir. (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 NaBH_4 ile indirgen-

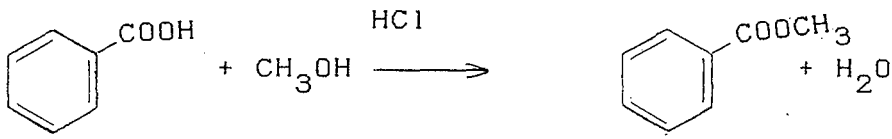
miştir. Ancak bu indirgenmeler püridin indirgenmeleri kadar iyi olmamıştır, % 10-15 civarında indirgenmemiş ester kalmıştır. Daha az NaBH_4 ile metil nikotinat'da olduğu gibi indirgenmeyen ester kalmıştır. Aynı çalışma grubu bir alifatik ester metil nonanoat'ı indirgemeye çalışmış, indirgenmenin sonunda esterinin % 57'sinin değişmeden kaldığı anlaşılmıştır. Bu sonuçlardan NaBH_4 'ün esterleri, diğer indirgeyici ajanlardan daha yavaş indirgediği sonucuna varmışlardır. Esterler de reaktivitenin alifatikten fenile, fenilden püridin esterlerine doğru arttığı anlaşılmıştır (1963).

Çizelge 7.1. Sodyum borohidürle esterlerin indirgenme Ürünleri

ester	Mol NaBH_4 Mol ester	Doymuş ester	Doymamış ester	Doymuş alkol	Doymamış alkol	Doymuş alkol % verim
 $\text{CH}=\text{CHCOOCH}_3$	10			100		77
 $\text{CH}=\text{CHCOOCH}_3$	10	1		91	8	74
 $\text{CH}=\text{CHCOOCH}_3$	5	10		54	36	
 $\text{CH}=\text{CHCOOCH}_3$	2	34	36	8	22	
 $\text{CH}=\text{CHCOOCH}_3$	16	22	7	34	37	
 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$	10			100		90
 $\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	10			100		93
 COOCH_3	10	2		98		81
 COOCH_3	5	19		81		
 COOCH_3	2.5	52		48		
 COOCH_3	1	85		15		
 COOCH_3	10	15		85		75
 COOCH_3	5	68		32		
 COOCH_3	2.5	87		13		
 COOCH_3	1	97		3		
 $\text{CH}_2\text{COOCH}_3$	10	15		85		73
 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$	10	10		90		72
 $\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$	10	13	55	15	17	
$\text{CH}_2(\text{CH}_2)\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$	10	35	30	15	20	
$\text{CH}_2(\text{CH}_2)\text{COOCH}_3$	10	57		43		

Brown ve Rapoport'un çalışmasında halkada ester fonksiyonunu dışında başka konumda substituent bulunmamaktadır. Bu çalışmada NaBH_4 ile indirgenmeye substituent etkisi araştırılmak istenmiştir. Çalışmamızda aromatik sistem olarak metil benzoat'ın etanol içinde NaBH_4 ile oda sıcaklığında ve etanolün kaynama noktasında indirgenmesi araştırılmıştır. Bunun için ester sentezlenmiştir. Benzoik asitten Fisher esterleşme yöntemiyle metilbenzoat sentezlenmiştir.

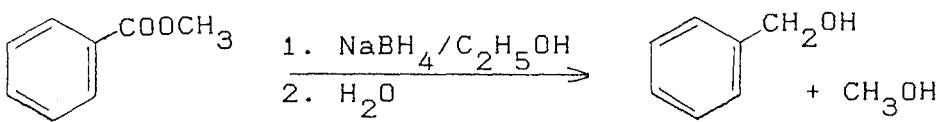
Benzoik asitin ve elde edilen esterin i.r. spektrumu (şekil 6.4, 5) olup karşılaştırıldığında, asitin -OH piki ve karboksilik asiti pikinin yok olduğu, bunun yerine esterin karbonil piki ve eter pikinin olduğu anlaşılmıştır.



Benzoik asit

Metil benzoat

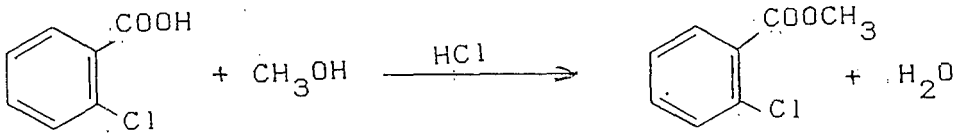
Sentezlenen ester, metilbenzoat'ın 20 katı NaBH_4 ile oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. İndirgeme ürünü saflaştırıldıktan sonra i.r. spektrumu alındı, ester pikinin görülmesi esterlin tamamı indirgenmediği anlaşılmıştır. Oda sıcaklığında indirgenmemesi üzerine deney etanolün kaynama noktasında 10 saat süreyle refluks edildi. İndirgenme ürünü saflaştırıldıktan sonra i.r. spektrumu alındı, ester pikinin görülmesi esterlin tamamı indirgenmediği anlaşılmıştır. Bunun üzerine 10 mmol daha NaBH_4 eklendi reaksiyon karışımının 24 saat refluks edilmesi sonunda esterlin tamamının indirgendiği i.r. spektrumundan anlaşılmıştır (şekil 6.6).



benzilalkol

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

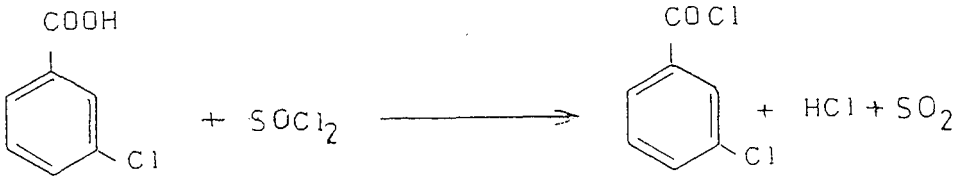
Aromatik halkada elektron itici substitüentlerin varlığında, karboksilik asit esterlerinin NaBH_4 ile indirgenmesiyle elektron itici grupların indirgenmeye etkisi araştırılmak istenmiştir. Bunun için ilk önce esterler sentezlenmiştir. orto-Kloro benzoik asitin metanol içinde derişik HCl katalizörlüğünde refluks edilmesi sonucunda orto-klorometilbenzoat sentezlenmiştir.



orto-Klorobenzoik asit

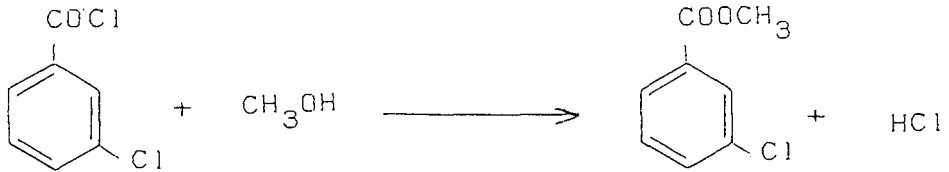
orto-Klorometilbenzoat

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



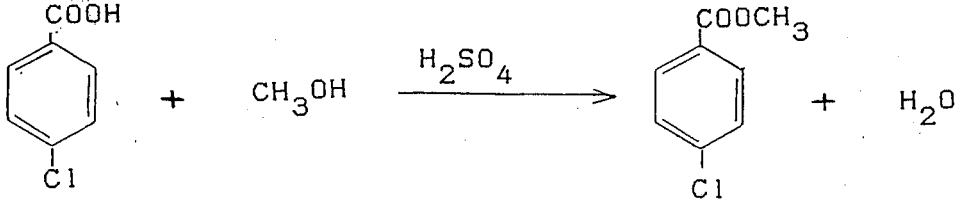
meta-Kloro benzoik asit

meta-Klorobenzilchlorür

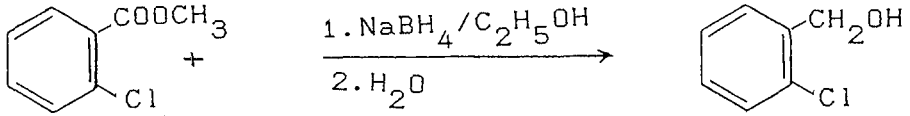


para-Klorometilbenzoat, para-klorobenzoik asitin metanol içinde derişik H_2SO_4 katalizörlüğünde refluks edilmesi sonucunda sentezlenmiştir. Benzoik asitlerin ve sentezlenen esterlerin 1.r. spektrumları alındı (Şekil 8, 11, 14). Ben-

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

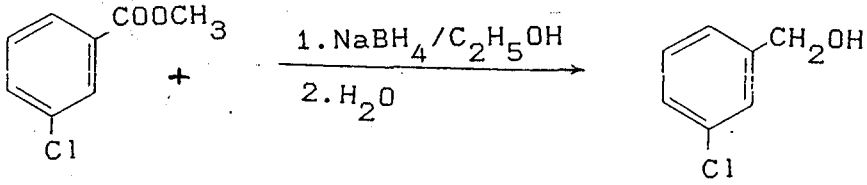


Sentezlenen esterlerin indirgenmesi aşağıda açıklandığı gibi olmuştur. orto-Klorometilbenzoat, etanol içinde 15 katı NaBH_4 ile oda sıcaklığında 24 saat karıştırılmıştır. Elde edilen indirgenme ürünü, saflaştırıldıktan sonra i.r. spektrumundan esterin tamamının indirgenmediği görülmüştür. Bunun üzerine orto-klorometilbenzoat çözeltisi, etanolün kaynama noktasında 6.5 saat süreyle reflüks edilmesinden sonra orto-klorometilbenzoatın tamamının indirgenmediği anlaşılmıştır.



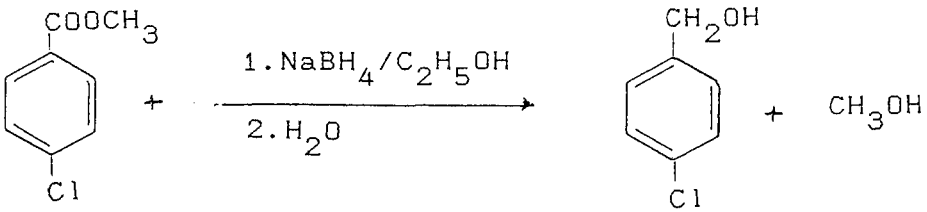
orto-klorobenzil alkol

meta-Klorometilbenzoat etanol içinde, 10 katı 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 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 NaBH_4 ilave edildi, etanolün kaynama noktasında 34 saat süreyle reflüks edildi. Bu sürenin sonunda para-klorometilbenzoatın tamamının indirgendiği anlaşılmıştır.

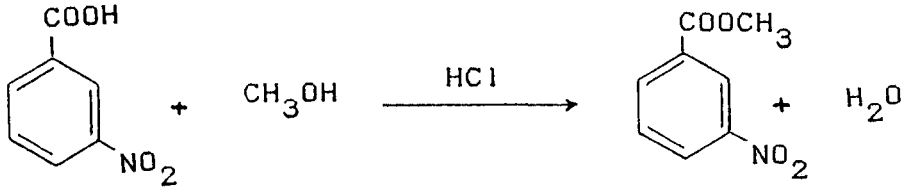


para-Klorobenzil alkol

Esterlerin indirgenmesinden sonra, indirgenme ürünleri saflaştırılıp i.r. spektrumu alınmıştır (Şekil 9, 12, 15). Esterlere ait i.r. spektrumları karşılaştırıldığında, ester piklerinin yerine, benzilalkollere ait beklenen pikler olduğu görülerek anlaşılmıştır (Şekil 10, 13, 16).

Aromatik halkada elektron çekici substituentlerin varlığında karboksilik asit esterlerinin NaBH_4 ile indirgenmesiyle elektron çekici grupların indirgenmeye etkisi araştırılmak istenmiştir. Bunun için ilk önce esterler sentezlenmiştir.

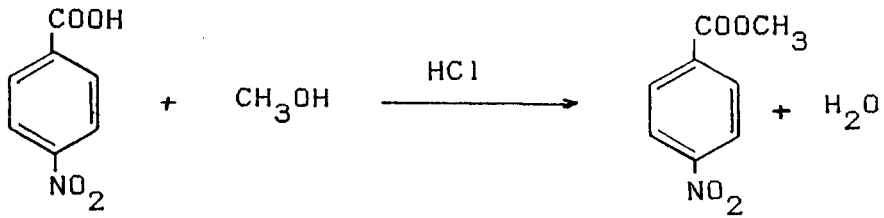
meta-Nitrometilbenzoat'ın sentezi, meta-nitrobenzoik asitin metanol içinde derişik HCl katalizörlüğünde refluks edilmesi sonucunda sentezlenmiştir.



meta-Nitrobenzoik asit

meta-Nitrometilbenzoat

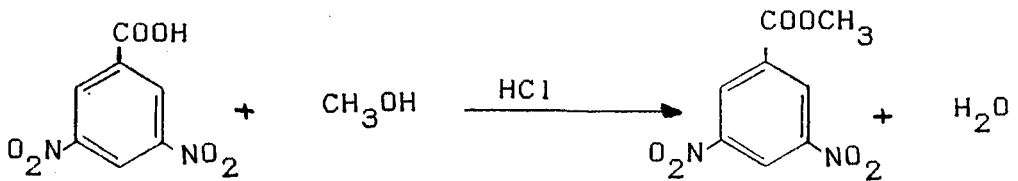
para-Nitrometilbenzoat'ın sentezi, para-nitrobenzoik asitin metanol içinde derişik HCl katalizörlüğünde refluks edilmesi sonucunda sentezlenmiştir.



para-Nitrobenzoik asit

para-Nitrometilbenzoat

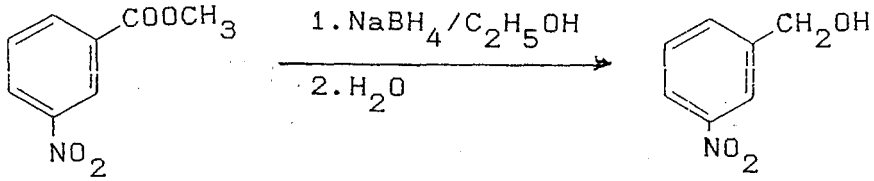
3,5-Dinitrometilbenzoat'ın sentezi, 3,5-dinitrobenzoik asit metanol içinde derişik HCl katalizörlüğünde refluks edilmesi sonucunda sentezlenmiştir. Benzoik asitlerin (Şekil 6,16, 19, 22) ve sentezlenen esterlerin i.r. spektrumları alınmıştır (Şekil 6.17,20,23). Benzoik asitlere ait -OH piki ve karboksilik asitin karbonil piklerinin yerine, esterlere ait beklenen piklerin geldiğinin görülmesiyle anlaşılmıştır.



3,5-Dinitrobenzoik asit

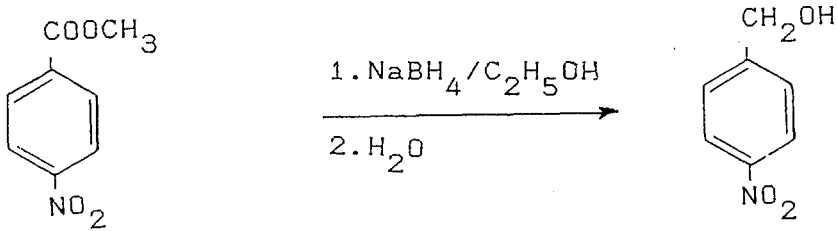
3,5-Dinitrometilbenzoat

Sentezlenen esterlerin indirgenmesi aşağıda anlatıldığı gibi olmuştur. meta-Nitrometil benzoat etanol içinde, 15 katı 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 indirgendiği anlaşılmıştır.



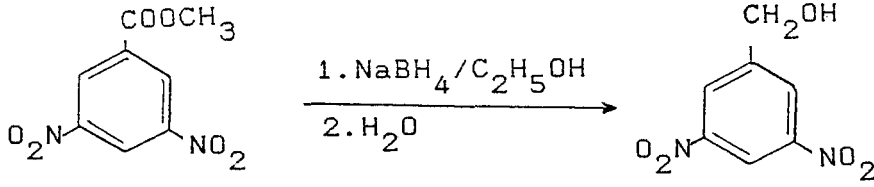
meta-Nitrobenzil alkol

para-Nitrometil benzoat etanol içinde 15 katı NaBH_4 ile oda sıcaklığında 24 saat süreyle karıştırılmıştır. Bu ortamda para-nitrometilbenzoatın tamamının indirgendiği anlaşılmıştır.



para-Nitrobenzil alkol

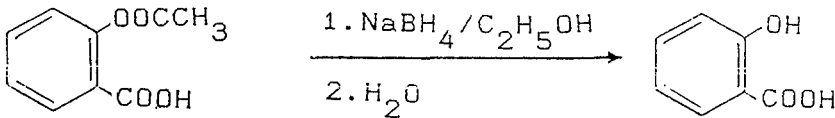
3,5-Dinitrometilbenzoat etanol içinde 15 katı NaBH_4 ile oda sıcaklığında 19 saat süreyle karşılaştırılarak 3,5-Dinitrometil benzoat'ın tamamının indirgendiği anlaşılmıştır.



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 NaBH_4 ile indirgenmesi incelenmiştir. Asetilsalisilik asitin etanol içinde 15 katı NaBH_4 ile oda sıcaklığında 20 saat süreyle karıştırılmıştır. Bu ortamda esterinin 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 NaBH_4 ile indirgenme çalışmalarına kaynaklarda fazla rastlanmamıştır. Ester grubunun, alkil >fenil>pridin şeklinde reaktivitenin arttığı bilinmektedir (Schenker, 1961; Bøekelheide ve Windgassen, 1959; Barnett ve Kent, 1963). Etilasetoasetat, KBH_4 ile etanol içinde 0°C , 20°C ve 79°C 'de indirgenmiş, 0°C 'de 2.5 saatte ester için karşı geldiği % 67 verimle hidroksi ester oluştuğu, diolün oluşmadığı, 20°C 'de 2 saatte % 71 verimle hidroksi ester, % 5 verimle diolün oluştuğu, 70°C 'de 5 saatte % 19 verimle hidroksi ester, %64 verimle diolün oluştuğu literatürde belirtilmiştir (Brown ve arkadaşları, 1955). Metilbenzoatın NaBH_4 ile metanol içinde indirgenmesi incelenmiştir (Schenker, 1961).

Çalışmamızın başlangıcında etilasetoasetat etanol içinde NaBH_4 ile oda sıcaklığında ve etanolün kaynama noktasında indirgenerek incelenmiştir. Oda sıcaklığında 0.75 mmol 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 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 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 NaBH_4 ile yani toplam 15 katı NaBH_4 ile 24 saat reflüks edilerek tekrarlanmış, i.r. spektrumundan ester için tamamının indirgendiği anlaşılmıştır (Çizelge 7.1).

Aromatik halka içeren esterlerin indirgenmesinde, hal-

kadaki substituentin indirgenme reaksiyonuna etkisi araştırılmamıştır (Schenker, 1961). Bilindiği gibi 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 elektrophilik karakterini arttırması beklenir. Elektron çekici grup olarak nitro grubu içeren meta-nitrometilbenzoat ve para-nitrometilbenzoatın indirgenmesi incelenmiştir. para-Nitrometilbenzoatın 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). Ürünün 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, NaBH_4 ile indirgenmiştir. Reaksiyon oda sıcaklığında para-nitrometilbenzoatın indirgenmesinden daha kolay olmuştur (Çizelge 7.1).

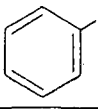
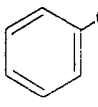
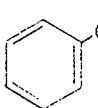
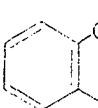
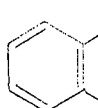
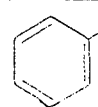
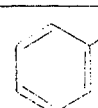
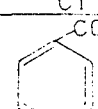
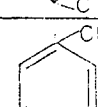
Halkada iki elektron çekici grubun indirgenmeye etkisi 3,5-dinitrometilbenzoatın NaBH_4 ile indirgenmesiyle reaksiyon oda sıcaklığında asetilsalisilik asitin indirgenmesinden daha kolay gerçekleşmiştir (Çizelge 7.1).

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).

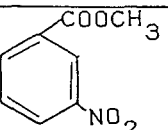
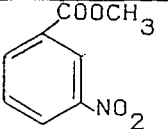
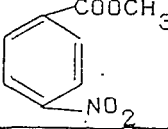
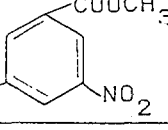
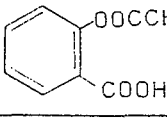
Meta-klorometilbenzoatın indirgenmesinde ise indüktif etki azaldığından rezonansa katkısı çok azdır. Bu nedenle orto-klorometilbenzoattan daha zor indirgenmiştir (Çizelge 7.1). para-Klorometilbenzoatta ise klorun mezomerik olarak elektron vermesi indüktif olarak elektron çekmesinden üstündür. para-Klorometilbenzoat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

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-substitüe esterlerin de indirgenmesi gerekmektedir.

Çizelge 7.2. Değişik esterlerin NaBH_4 ile indirgenme reaksiyon şartları ve ürünleri

	Sure (saat)	mmol NaBH_4		oda sıcaklığında	Etanolün kaynama noktasında
		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 İndirgenmiş 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 NaBH_4 ile indirgenme reaksiyon şartları ve ürünleri

	Süre (saat)	mmol NaBH_4		oda sıcaklığında	Etanolun kaynama noktasında
		mmol ester			
	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).