

BAZI ORGANİK BİLEŞİKLERİN SeO_2 İLE OKSİDASYONLARI

Mustafa KEPEZ

E.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi, KAYSERİ

ÖZET

SeO_2 ile oksidasyon metodu, bazı organik bileşiklerin sentezinden kullanılmaktadır. Bu alanda son otuz yıldan beri birçok çalışmalar yapılmıştır. SeO_2 'in diğer oksidanlara ($KMnO_4$, CrO_3 , MnO_2 v.b.) önemli bir üstünüğü seçimli özelliğe sahip oluşudur. Bu bakımdan bu metod ile daha ziyade karbonil grubu bulunduran bileşiklerin sentezi yapılmaktadır. Bu metod, heterosiklik aldehyd ve dialdehydlerin sentezinde bir kademeli bir reaksiyon olması bakımından önemlidir.

Bu makalede, SeO_2 ile oksidasyon metodu tanıtılmakta, ayrıca bazı organik bileşiklerin SeO_2 ile oksidasyon reaksiyonları verilerek, ürünler ve verimler üzerinde etki eden etkenler incelenmektedir.

OKSYDATIONEN MIT SeO_2 VON EINIGEN ORGANISCHEN VERBINDUNGEN

ZUSAMMENFASSUNG:

Die Methode der Oxydation mit SeO_2 verwendet man bei der Synthese einiger organischen Verbindungen. Seit 30 Jahren wurden einige Arbeiten in diesem Gebiet durchgeführt. SeO_2 ist ein wichtiges selektives Oxydationsmittel, im Gegensatz zu $KMnO_4$, CrO_3 , MnO_2 usw. Deswegen führt man mit dieser Methode die Synthese der Carbonyl-Verbindungen durch. Um eine Einschrıt - Reaktion zu erzielen ist diese Methode sehr wichtig.

Bei dieser Arbeit wurde die Oxydationsmethode mit SeO_2 beschrieben. Ausserdem wurden die über die Ausbeuten und die Produkten einwirkenden Faktoren genau untersucht.

1- GİRİŞ

SeO_2 'in oksidasyon vasıtası olarak ilk pratik uygulanılışı 1930 yılında I.G.Farben Endüstri'nin patentinde belirtildiği gibi, 2-metil benzant-rondan benzantron-2-aldehyd sentezindedir [1]. 1932 de H.L.Riley ve J.F.Morley, SeO_2 ile oksidasyonla ilgili sistematik bir çalışma yapmışlardır [2]. Zamanla SeO_2 'in kullanılma alanı o kadar genişlemiştir

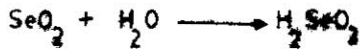
ki SeO_2 , oksitleyiciler sınıfına konulabilir hale gelmiştir. Türkiye'de SeO_2 ile oksidasyon çalışmaları, Prof.Dr.Muvaffak Seyhan [3] ve yöntemindeki doktora öğrencileri tarafından yapılmıştır [4,5] .

SeO_2 'nin oksidasyon vasıtası olarak en önemli özelliği seçimli oksitleyici olmasıdır. Örneğin, kinoldinin KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ v.b. oksidasyon vasıtaları ile oksidasyonundan kinolin karboksilli asid (2) elde edilirken [6] , aynı bileşiğin SeO_2 ile oksidasyonundan aldehid (2) ele geçmiştir [7].

SeO_2 'in seçimli oksidasyon vasıtası olarak bir üstünlüğü olmasına karşılık, çalışanlar üzerinde bazı etkiler de yapabilmektedir. N.R.Sax, "Selen bileşiklerinin özellikleri bazı arsenik bileşiklerine benzer. Organo-selen bileşikleri, diğer bazı organo-metalik bileşikler gibi toksik özellik gösterirler. Anorganik-selen bileşikleri bile dermatitlere yol açabilir. Selenli bileşiklerle çalışanlarda sinirlilik, depresyon v.b. rahatsızlıklar görülebilir" demiştir [8]. Ciltle temas eden SeO_2 ve çözeltisi derhal yıkanarak uzaklaştırılmalıdır. Çalışmalarda ellere eldiven takılması ve kapalı ocakların kullanılması gerekir.

SeO_2 'nin Özellikleri ve Hazırlanışı:

SeO_2 , kapalı bir tüp içinde 340°C de eriyen beyaz, kristalize, katı bir maddedir. 1 atm. baskıda 317°C dolaylarında süblime olur. Suda kolayca çözünür, (20°C de 100 g. suda 70 g. SeO_2 çözünür) selenik asit oluşur.



Metanol, etanol, aseton, asetik asit v.b; birçok organik çözücülerde sınırlı çözünürlük gösterir. % 4 su bulunduran 1,4-dioxanda tam çözünür.

SeO_2 'in hazırlanması, değişik metodlarla yapılmaktadır. Bunlar:

1- İnce toz edilmiş metalik selenin derişik HNO_3 asidi ile hafif ısı-

tılarak oksidasyonundan,

2- Selenin O_2 ve NO_2 içinde yanmasından,

3- $Cr_2O_7^{-2}$, MnO_4^{-1} gibi kuvvetli oksidleyiciler, sulu çözeltide seleni oksitlerler. Selenin MnO_2 ile H_2SO_4 bulunan sulu çözeltilerde okside edilmesi şeklinde çalışmalar yapılmıştır [9].

SeO_2 , süblimasyonla saflaştırılır.

SeO_2 ile Oksidasyonun Uygulanışı:

SeO_2 ile oksidasyon işlemlerinde, çözücüsüz ve çözücülü çalışmak şekillerinde iki yöntem sözkonusudur. Çözücüsüz olarak yapılan oksidasyon çalışmalarında, oksidasyonu yapılacak madde katı ise SeO_2 ile iyice karıştırılarak mümkün mertebe homogen bir katı karışım hazırlanır, katı maddenin bozunma temperaturuna çıkmadan yüksek sıcaklıklarda çalışılabilir. Oksidasyonu yapılacak madde sıvı halde ise, içerisine doğrudan SeO_2 katılır, tercihen karıştırılarak sıvı haldeki maddenin bozunma temperaturu altında, kaynama noktasına yakın sıcaklıkta oksidasyon işlemi yapılır.

Çözücü kullanılarak yapılan oksidasyon çalışmalarında tercih edilen husus, hem oksidasyonu yapılacak maddenin hem de SeO_2 ' in kullanılan çözücüde çözünebilir olmasıdır. Ancak SeO_2 , suda ve %4 su bulunduran 1,4-dioxanda tam çözünür. Fakat suyun ve 1,4-dioxanın kaynama noktaları birbirine yakın olup N.Ş.A. da $100^{\circ}C$ ve $102^{\circ}C$ dir. İleride inceleneceği üzere bu sıcaklıkta çalışmak her zaman yeterli olmayabilir. Bu takdirde SeO_2 'in sınırlı çözünürlük gösterdiği diğer çözücüler kullanılması gerekir ki, böyle çalışmalarda oksidasyonu yapılacak bileşiğin çözücüde çözünmesi ve karıştırma yapılması uygun olacaktır.

Çözücü olarak daha çok dioxan, o, m, p- ksilenler, tetrahidrofuran, piridin, asetik asit, asetik asit anhidridi, benzen, karbontetraklorür, nitrobenzen, n, t-butil alkol, su, dimetilformamid gibi çözücüler kullanılır. Bunların bazı karışımları da örneğin; t-butilalkol+piridin, dioxan-asetik asit, benzen+etanol karışımları kullanılabilir.

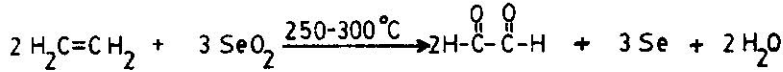
2- SeO₂ İLE OKSİDASYON UYGULAMALARI

1930 yılındanberi birçok bileşiğin SeO₂ ile oksidasyonu yapılmıştır. Bizim çalışmalarımızda, amacımız heterosiklik aldehid ve dialdehid sentezleri idi. Ancak, literatürde yer almış olan birçok çalışmada değişik ürünler elde edilmiş olduğunu görürüz. Bu metodun uygulanışından ele geçen ürünler ve bu ürünlerin verimleri incelendiğinde, bazı etkenlerin etkili olduğu görülür. Bu etkenler, okside edilen bileşiğin sınıfı ve yapısı, oksidasyonda kullanılan SeO₂'in taze veya eski oluşu, stokiometrik oransızlık, kullanılan çözücü, çalışma temperaturu, ortama mineral asidlerinin katılması, reaksiyon süresidir. Bu etkenlerin ne şekilde etkidiklerini literatürden bazı çalışmalarını örnek göstererek inceleyelim.

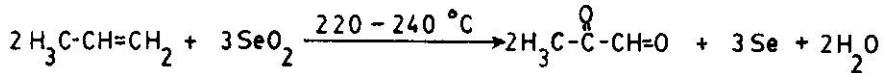
A- Okside Edilen Bileşiğin Sınıf ve Yapısının Etkisi:

a- Substitue olmamış olefinler ile mono ve disubstitue olefinlerin SeO₂'le yüksek temperature kadar ısıtılmasından dikarbonil bileşik-leri ele geçer.

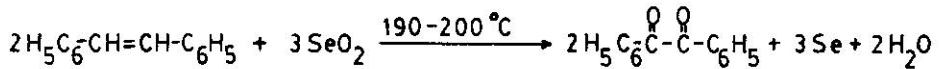
Süstitue olmamış olefinlerde [10],



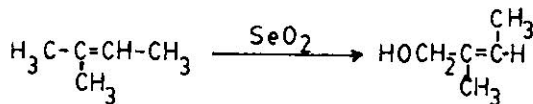
Mono süstitue olefinlerde [11],



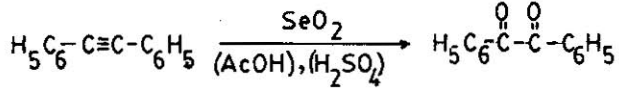
Disüstitue olefinlerde [12],



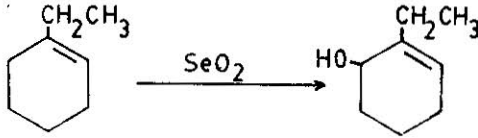
Trisüstitue olefinlerde ise oksidasyon, primer alkol basamağında kalır [13].



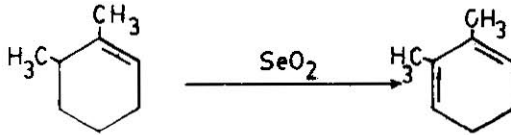
b- Alkinlerin oksidasyonundan da dikarbonil türevleri oluşur [14].



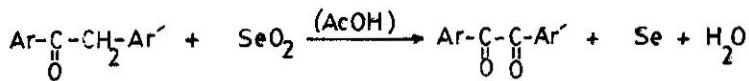
c- Siklik hidrokarbonlarda, süstitüe olduğu yere göre α -durumunda oksidasyon olur ve sekonder alkol teşekkül eder.



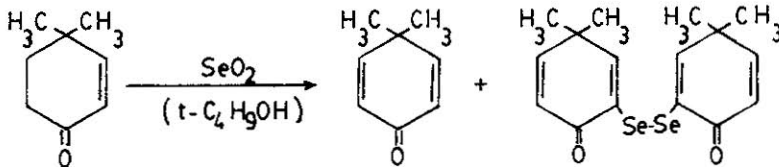
Oksidasyonun olduğu yer süstitüe olmuş ise reaksiyon, dehidrogenasyon şeklinde yürür [15] .



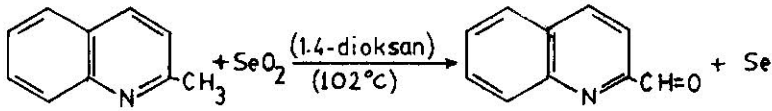
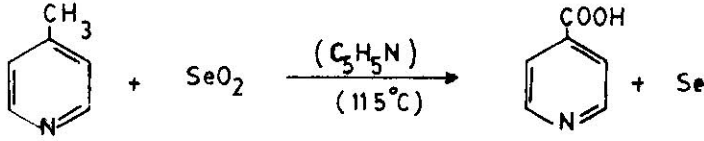
d- Aromatik karbonil bileşiklerinin oksidasyonunda reaksiyon, % 70'lik asetik asitli ortamda gerçekleştirilerek dikarbonil bileşiği oluşur [16].



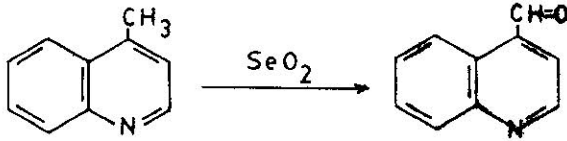
e- Siklik yapılı ve karbonil grublu bileşiklerin oksidasyonu, örneğin; 4,4-dimetil, 2-siklohexen-1-on, dien türevi ve % 14 verimle diselenid bileşiği verirler [17] .



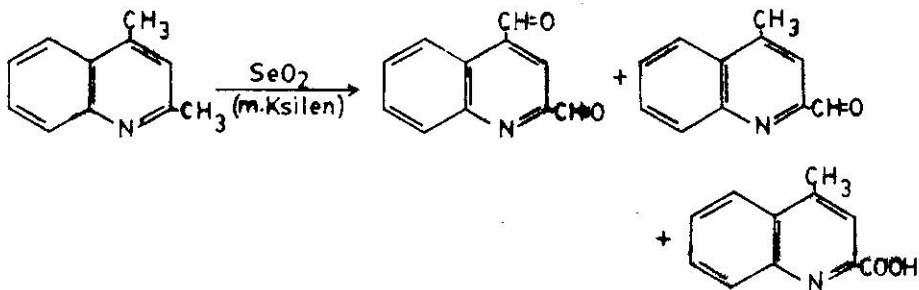
f- Heterosiklik yapıları ve metil grubu taşıyan bileşiklerin oksidasyonundan, örneğin; 4-metil piridin oksidasyonundan %87 verimle piridin-4-karboksilli asit [18], kinaldinin dioxanlı ortamda oksidasyonundan da % 50 verimle kinolin aldehid (2) ele geçer [7].



4-metil kinolinin de asetik asitli ortamda SeO_2 ile oksidasyonundan kinolin aldehid (4) elde edilir [19].

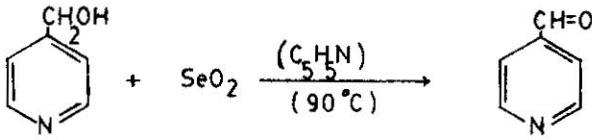


Görüldüğü gibi gerek 2-metil kinolin ve gerekse 4-metil kinolinin SeO_2 ile oksidasyonlarından nisbeten iyi verimlerle aldehid bileşikleri oluşmaktadır. 2,4-dimetilkinolinin de SeO_2 ile oksidasyonundan kinolindialdehid (2,4)'ün yine iyi bir verimle oluşması beklenir. Fakat bu hususta yapılan çalışmalarda, gerek 1,4-dioksanlı ortamda ve gerekse asetik asitli ortamda SeO_2 ile oksidasyonun kinolindialdehid (2,4) lehine gitmediği görülmüş [4], ancak m-ksilenli ortamda az verimle kinolindialdehid (2,4) elde edilmiştir [3].

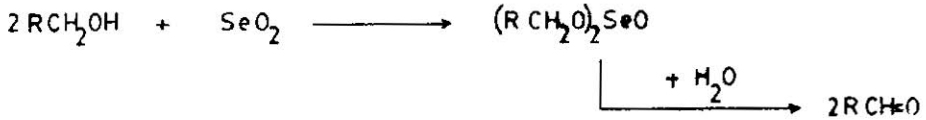


o- ve p- durumundaki metil grublarının aktif olduğu ötedenberi bilinmektedir [20]. 2-metil kinolin ve 4-metil kinolinin iyi verimlerle aldehyd oluşturmaları beklenen sonuçtur. Ancak 2,4-dimetilkinolinin çok az verimle ve değişik şartlarda kinolindialdehyd (2,4) oluştu-rusu, iki metil grubunun birbirlerinin aktifliklerini azalttığı şekilde açıklanmıştır [21].

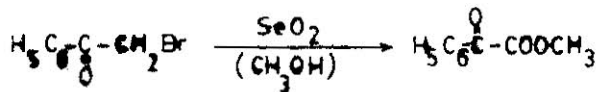
g- Heterosiklik halkaya bağlı primer alkol grubunun piridinli ortamda oksidasyonundan, %100 verimle piridin-4-aldehyd elde edilmiştir [22].



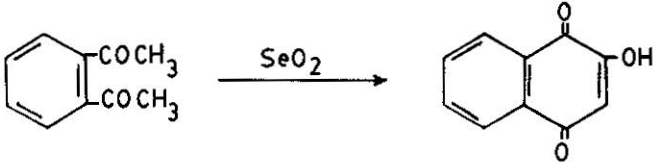
h- Alifatik primer alkollerin oksidasyonu, selenit ara ürününü ve onun su ile ısıtılarak bozunmasından aldehydi oluşturur [23].



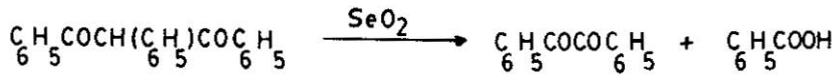
1- Ketonların örneğin α -bromoasetofenonun susuz metanollu ortamda oksidasyonundan, % 80 verimle α -keto ester elde edilir [24].



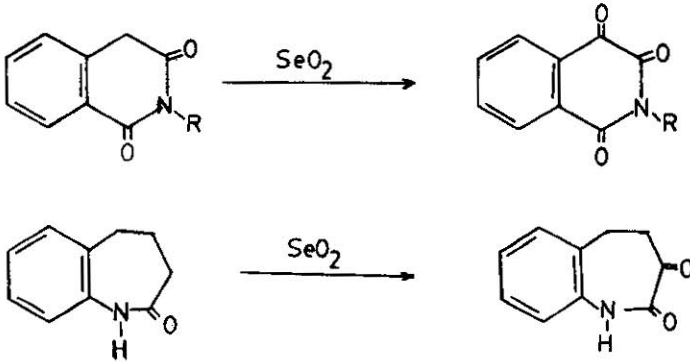
o-diasetilbenzenin SeO_2 ile oksidasyonundan halka oluşarak bir ürün ele geçer [25].



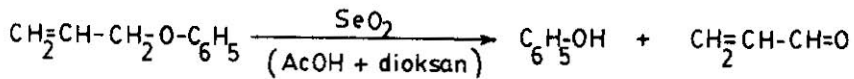
β -diketonların oksidasyonundan okside edilen bileşiğin parçalanma ürünleri ele geçmektedir [26] .



ş- İmid ve amidlerin oksidasyonu da karbonil bileşiklerini verirler [27].



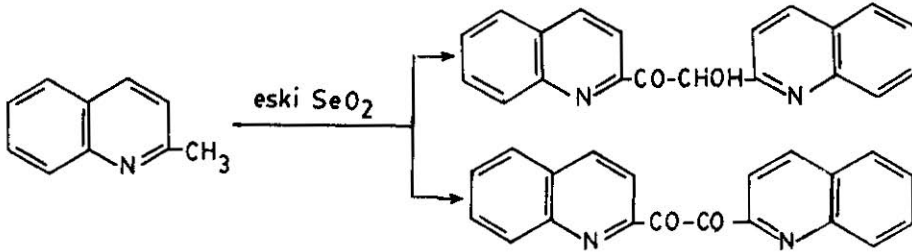
k- Allil eterlerin oksidasyonunda bölünme olur ve okside edilen bileşik iki ayrı ürüne parçalanır [28] .



B- Oksidasyonda kullanılan SeO_2 'in taze veya eski oluşunun etkisi:

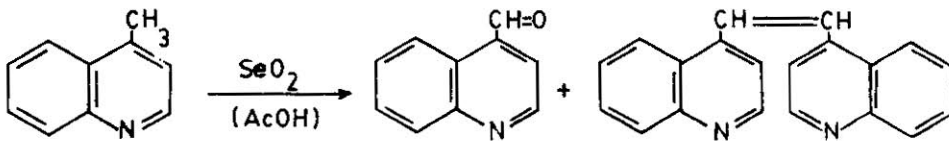
Diğer etkenler aynı kaldığı halde SeO_2 'in taze veya eski olması ile

değişik ürünler oluşmaktadır. Örneğin, kinaldinin taze hazırlanmış SeO_2 ile oksidasyonundan (% 50) verimle kinolinaldehid (2) elde edilmiş iken [7] , çalışma aynı koşullarda eski SeO_2 ile yapıldığında, aşağıda görüldüğü şekilde, karbonilli bileşikler oluşmuştur [29].



C- Stokiyometrik oransızlığın etkisi:

Oksidasyonu yapılacak organik bileşik miktarı ile SeO_2 miktarı, istenilen ürüne göre ekivalen olarak alınmalıdır. Gereken miktardan az SeO_2 alındığında bir miktar organik bileşik oksidasyona uğrayıp, örneğin aldehid oluştururken, bir kısım organik bileşik oksidasyona uğramamaktadır. Sonuçta reaksiyon ortamında bulunan oksidasyona uğramamış organik bileşik, aldehid ile reaksiyona girerek etilen türevi bir bileşik oluşturmaktadır [19] .

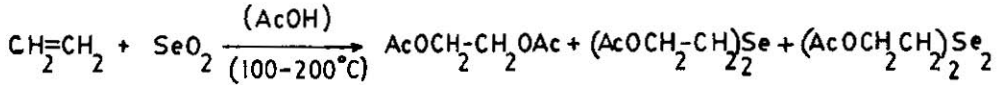


Bu durum istenilen ürün olan aldehidin verimini azaltmaktadır.

D- Kullanılan Çözücünün Etkisi:

Yukarıda olefin ve olefin türevlerinin çözücü kullanılmadan oksidasyo-

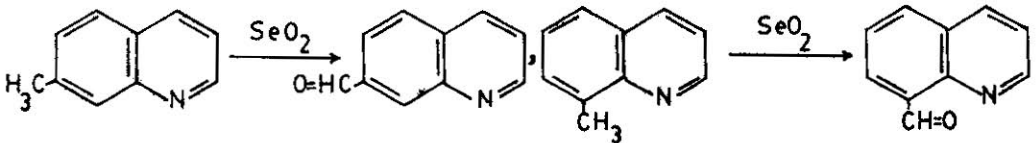
nundan dikarbonil bileşiklerinin ele geçtiği görüldü. Aynı bileşiklerin oksidasyonu çözücü kullanılarak yapıldığında değişik ürünler ele geçmektedir. Örneğin etilenin oksidasyonu asetik asitli ortamda, 100^o-200^oC da yapıldığında, selenid ve diselenid bileşikleri de oluşmaktadır [30] .



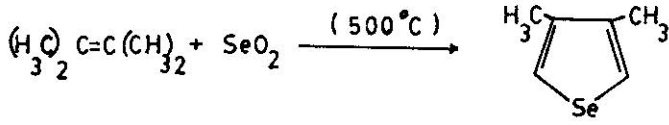
Çözücünün etkisini gösteren başka bir örnek; kinaldinin oksidasyonlarıdır. Yukarıda dioksanlı ortamda yapılan oksidasyondan % 50 verimle kinolinaldehid (2)'yi oluşturduğunu gördüğümüz kinaldinin, piridinli ortamda 115^oC de yapılan oksidasyonundan % 87 verimle kinolin karboksilli asit (2) ele geçmektedir [18] .

E- Çözünme Temperaturunun Etkisi:

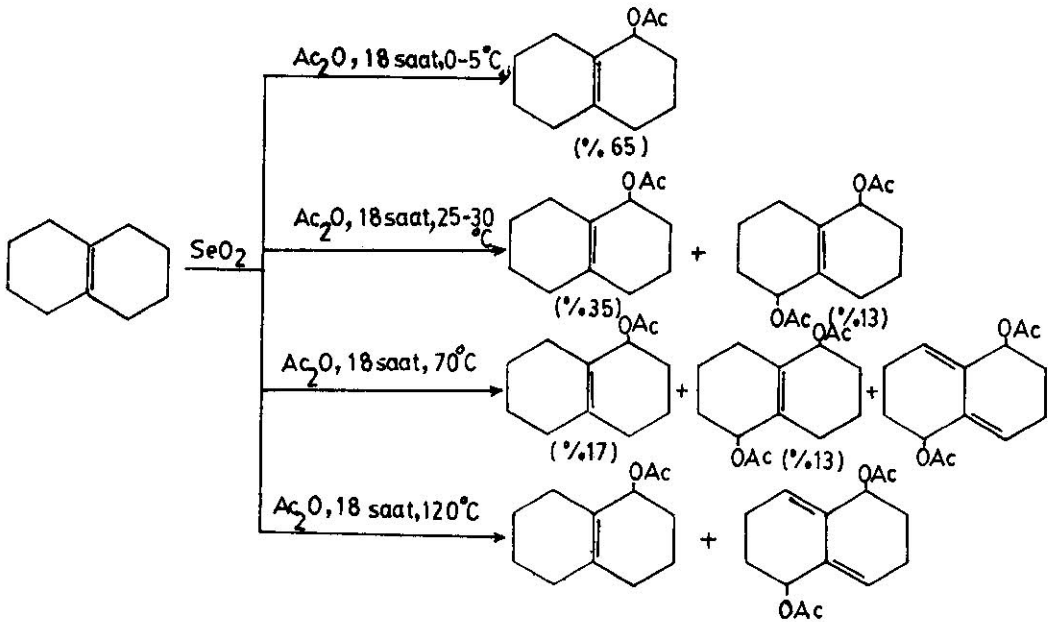
Çözücülü olarak yapılan çalışmalarda, çözücünün kaynama noktası civarında çalışılabilir. Ancak çözücsüz çalışmalarda, oksidasyonu yapılan bileşiğin bozunmadan kaldığı yüksek sıcaklıklarda çalışılabilir. Bazı bileşikler ancak böyle yüksek sıcaklıklarda ürünler vermektedirler. Örneğin, 7-metil kinolin ve 8-metil kinolinin çözücülü ortamda çalışıldığında aldehidler oluşmazken, çözücü kullanılmadan yüksek sıcaklıklarda yapılan oksidasyondan kinolin aldehid (7) ve kinolin aldehid (8) i oluşturmaktadırlar [31] .



Süstitüe alkenlerin yüksek sıcaklıkta oksidasyonundan selenofen bileşiği elde edilmiştir [32] .



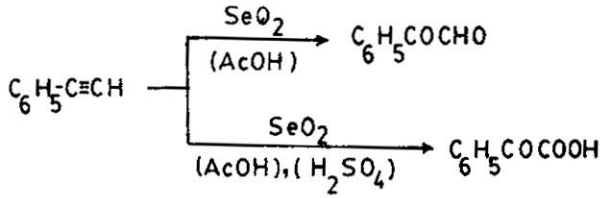
$\Delta^{9,10}$ oktalinin asetik asitli ortamda, aynı sürelerde fakat çeşitli sıcaklıklardaki reaksiyonların ürünlerinin farklılığı çalışma sıcaklığının etkisini en açık şekilde göstermektedir [33] .



F- Reaksiyon Ortamına Mineral Asitlerin Katılmasının Etkisi:

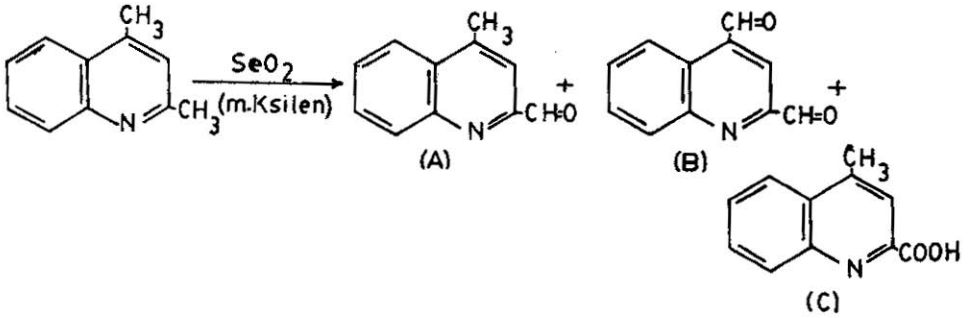
Aşağıda görüldüğü gibi, fenil asetilenin oksidasyonunda ortama mineral asitlerinin katılması halinde reaksiyon bir ileri oksidasyon basamağına

gitmektedir [14] .



G- Reaksiyon Süresinin Etkisi:

SeO₂ ile oksidasyon reaksiyonlarında, reaksiyon süresinin de ürünler üzerinde etkisi vardır. Örneğin, 2,4-dimetil kinolinin oksidasyonundan üç ayrı ürün oluşmaktadır [3] .



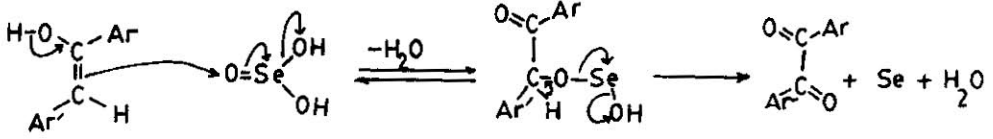
İki saatlik kaynatma süresinde (A) ürününün maksimum miktara eriştiği, daha uzun süreli kaynatmalarda ise A ürünü miktarının azaldığı, buna karşılık (C) ürünü miktarında artma olduğu görülmüştür [4] .

3- BAZI REAKSIYONLARIN REAKSIYON MEKANİZMALARI

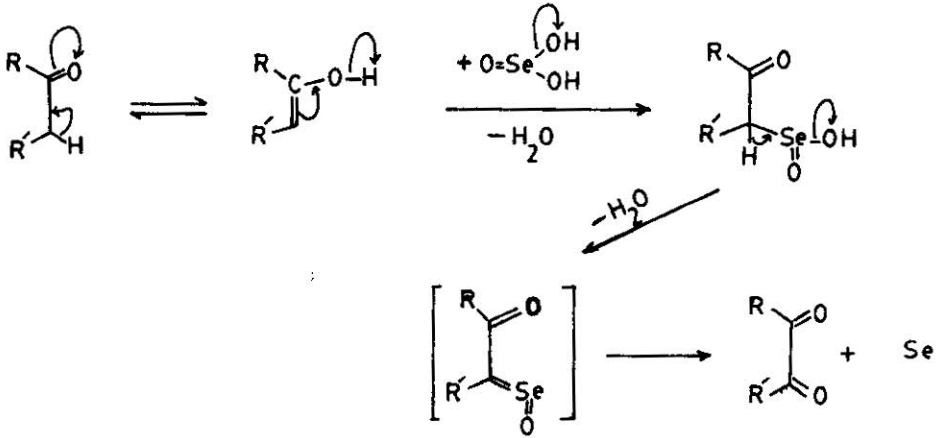
Örneklerde de görüldüğü gibi pek çok çalışmada belli ürünler için verimler hesaplanmış, diğer ürünlerin neler olacağı hususu düşünülmemiş veya açıklanmamıştır. Bazı çalışmalarda da ara ürünler belirlenmiş ve reaksiyon mekanizmaları teklif edilmiştir. Bunlardan iki örneği inceleyelim:

Örnek:1- Ketonların oksidasyonunda reaksiyonun enol form üzerinden yürüdüğü ve oluşan ara ürünün bozunmasından metalik selen ve su ayrıl-

dığı, ürün olarak diketon türevinin oluştuğu ileri sürülmüştür [34] .



Örnek:2- Alifatik karbonil bileşiklerinden dikarbonil belişğinin oluşmasına ait reaksiyon mekanizması da aşağıdaki şekilde verilmiştir [35] .



4- SONUÇ

Seçimli bir oksidasyon vasıtası olarak tanımladığımız SeO_2 , verilen örneklerde görüldüğü gibi daha ziyade karbonil gruplarının elde edilmişinde kullanılmaktadır. Reaksiyonlarda elde edilen ürünlerle, verimleri üzerine etkileyen faktörler çeşitli ve iç içedir. Ancak metodun uygulanışı kolaydır. Bromlandırma-hidroliz metodu, Kröhnke metodu, esterlerin reaksiyonu gibi metodlarla birkaç kademeli reaksiyonlarla elde

edilebilen heterosiklik aldehid ve dialdehidler; SeO_2 ile oksidasyon metoduyla bir kademeli reaksiyonla, daha pratik şekilde elde edilebilmektedir. Verimler genellikle azdır. Ancak bu sorununda yakın zamanda çözümleneceği, reaksiyon mekanizmaları ve ara ürünlerin ise modern spektroskopik metodlarla aydınlatılacağı, günümüzdeki çalışmalardan beklenir.

KAYNAKLAR

- 1- I.G.Farben Ind. A.G.Ger.pat.557,249 [CA.27, 304 (1933)]
- 2- H.L.Riley ve J.F.Morley, J.Chem.Soc. 1875, (1932).
- 3- M.Seyhan, Fen Fak.Mec. 16A, 252 (1951).
M.Seyhan, Chem.Ber. 84, 477 (1951)
M.Seyhan, Chem.Ber. 85, 425 (1952)
- 4- M.Kepez, Doktora Tezi, İ.Ü.Fen Fak. (1980).
- 5- M.Yalçın, Doktora Tezi, İ.Ü.Fen Fak. (1983)
- 6- W.v. Miller, Chem.Ber. 23, 2261 (1890), Hepner, Monatsh.27,1062 (1906)
- 7- Kaplan, J.Am.Chem.Soc. 63, 2654 (1941)
- 8- N.R.Sax, Reinhold Book, Copr. New-York 1086 (1968)
- 9- P.P.Tsyb ve T.D. Shulgina, Zh.Prikl.Khim. 45, 1442 (1972)
[C.A. 78, 75479 c (1973)]
- 10- K.A.Javaid, N.Sonoda ve S.Tsutsumi, Tetrahedron Lett. (1969), 4439
- 11- K.A.Javaid, N.Sonoda ve S.Tsutsumi, Ind.Eng.Chem.Prod.Res.Develop, 9, 87 (1970)
- 12- K.A.Javaid, N.Sonoda ve S.Tsutsumi, Bull.Chem.Soc.Jap.42,2056 (1969)
- 13- D.H.Olson, U.S.Pat. 3,427,348 [C.A.71,12587a (1969)]
- 14- N.Sonoda, L.Yamamoto, S.Murai. ve S. Tsutsumi, Chem Lett. (1972), 229 [C.A. 76, 126492 z (1972)]

- 15- R.L. Augustine, Ed. Marcel Dekker, New York, (1969), Bölüm 3
- 16- E.J. Corey ve J.P. Schaefer, J. Amer. Chem. Soc. 82, 918 (1960).
- 17- J.N. Marx ve L.R. Norman, Tetrahedron Lett. (1973), 2867
- 18- D. Jerchel, J. Heider ve H. Wagner, Ann. Chem. 613, 153 (1958)
- 19- A.G. Caldwell, I. Org. Chem. 2035 (1952)
- 20- F.M. Hamer, J. Chem. Soc. 123, 246 (1923)
- 21- G.M. Bennett ve G.H. Willis, J. Chem. Soc. 1928 (1960)
- 22- D. Jerchel ve H.E. Heck, Ann. Chem. 613, 180 (1958)
- 23- N. Rabjohn, Org. Reac. 5, 333 (1949)
- 24- J.P. Schaefer ve E.J. Corey, J. Org. Chem. 24, 1825 (1959)
- 25- F. Weygand, H. Weber ve E. Maekawa, Chem. Ber. 90, 1879 (1957)
- 26- R. Howe ve D. Jahson, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I (1972), 977
- 27- N.P. Buu-Hoi, G. Saint Ruf ve J.C. Bourgeade, J. Heterocycl. Chem. 5, 545 (1958), C.G. Hughes ve A.H. Rees, Chem. Ind. (1971), 1439
- 28- K. Kariyone ve H. Yazama, Tetrahedron Letter, (1970), 2885.
- 29- Linkers ve Evans, J. Am. Chem. Soc. 68, 947 (1946)
- 30- J.L. Huguet, Advan. Chem. 76, 345 (1968)
- 31- Radionov ve Berkengeim, J. Gen. Chem. U.S.S.R. 14, 330 (1930)
[Ç.A. 39, 4076 (1945)]
- 32- K.A. Javaid, N. Sonoda ve S. Tsutsumi, Bull. Chem. Soc. Jap. 43, 3475 (1970)
- 33- N. Rabjohn, Org. Reac, 5, 344 (1949)
- 34- P.A. Best, J.S. Littler ve W.A. Waters, J. Chem. Soc. (1962), 822
- 35- K.B. Shanpleess ve K.M. Gordon, J. Amer. Chem. Soc. 98, 300 (1976)