

1.GİRİŞ

Oksidasyon reaksiyonları hem laboratuvar araştırmaları hem de sanayi dalları için önemli reaksiyonlardır. Çoğu zaman oksidasyon ürünü olan bileşik ara madde olarak değerlendirilir ve yeni bileşiklerin sentezinde kullanılır. Böylelikle kullanım alanı genişlemiş olur. Oksidasyon reaksiyonları üzerine olan çalışmalar, genellikle oda koşullarında daha yüksek verim elde etmek için uygun oksitleyicileri bulma yönündedir.

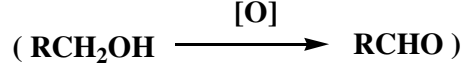
Alkollerin oksidasyonuna organik kimyada büyük bir önem verilmiştir. Bunun için pek çok oksitleyici bulunmuştur. Bunlardan en çok bilinenler H_2CrO_4 , PCC, MnO_2 ve NiO_2 'dir. Son yıllarda iyodun farklı değerlikler olarak daha aktif hale geldiği bileşikler oluşturulmuştur. Periyodik asit ve PIFA'dan sonra IBX de bu oksitleyicilere katılmıştır.

Bu çalışmada; seçici olarak alkolleri oksitleyen, inert atmosfer koşulları gerektirmeden çalışılabilen ve reaksiyon ortamından kolayca uzaklaştırılabilen IBX ile, primer alkollerin aminlerle reaksiyonlarını tek basamakta gerçekeştirerek, imin türevi bileşikler elde edilmeye çalışılmıştır.

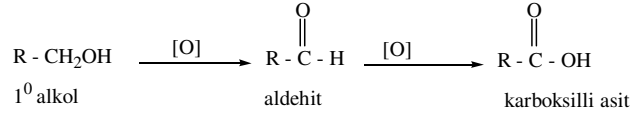
2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. ALKOLLERİN OKSİDASYONU

2.1.1. Primer Alkollerin Oksidasyonu

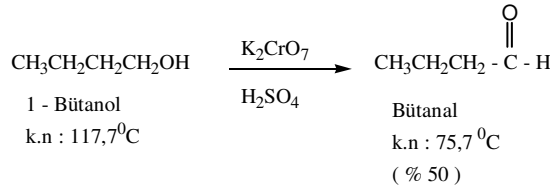


Primer alkoller, aldehit ve karboksilli asitlere oksitlenebilirler.



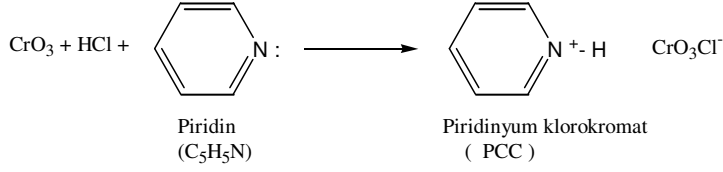
Denklem 2.1: Primer alkollerin oksitlenme reaksiyonu

Primer alkoller önce aldehitlere oksitlenirler ama oksidasyonu bu basamakta durdurmak zordur. Çünkü sulu çözeltilerde aldehitler, alkollerden daha kolay oksitlenmektedirler. Bu nedenle, oksidasyon karboksilli asit oluşana kadar devam eder. Eğer oluşan aldehitin kaynama noktası düşükse, karboksilli aside oksitlenmeden önce destilasyonla uzaklaştırılabilir. Ancak verim genellikle düşük olur. (Solomons1992)



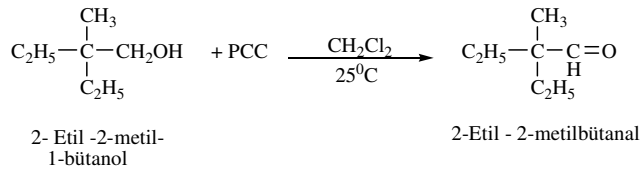
Denklem 2.2: Alkolden aldehit sentezi

Bu prosedür, aldehit eldesinde pek önemli değildir. Laboratuarda hazırlanacak özel oksitleyicilerle alkollerden aldehitler hazırlanabilir. Bunun için CrO_3 'ü, HCl'de çözüp, pridinle karıştırarak uygun bir oksitleyici hazırlanabilir. (Solomons1992)



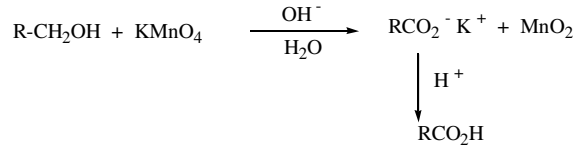
Denklem 2.3: Piridinyum klorokromat sentezi

Piridinyum klorokromat (PCC), CH₂Cl₂'de çözüldüğünde primer alkoller aldehitlere dönüştürülüp, reaksiyon bu basamakta durdurulabilir. Böylece karboksilli asitlere oksitlenmesi engellenir.



Denklem 2.4: PCC ile alkollerin oksitlenme reaksiyonu

Primer alkoller, potasyum permanganat (KMnO₄) kullanıldığında, karboksilli asitlere kadar oksitlenebilir. (Solomons 1992)

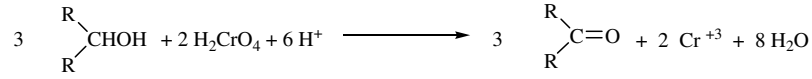


Denklem 2.5: KMnO₄ ile alkollerin oksitlenme reaksiyonu

2.1.2. Sekonder Alkollerin Ketonlara Oksidasyonu

Sekonder alkoller, standart oksitleyiciler kullanılarak iyi bir verimle ketonlara oksitlenebilir. Genellikle reaksiyon keton basamağında durur. Çünkü ileri oksidasyon karbon – karbon bağının kopmasını gerektirir.

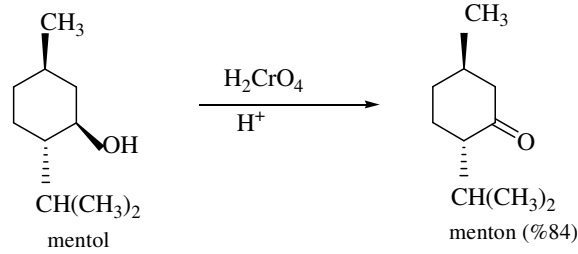
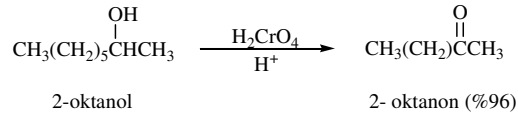
Cr(VI) içerikli çeşitli oksitleyiciler, sekonder alkolleri ketonlara çevirmek için kullanılabilir. Genellikle kromik asit (H₂CrO₄) kullanılır. Kromik asit, Cr(VI) oksit (CrO₃) veya sodyum dikromata (Na₂CrO₇) sulu sülfürik asit eklenerek hazırlanır. Sekonder alkollerin oksidasyonu aseton veya asetik asit çözeltilerinde uygulanır. (Solomons 1992)



Denklem 2.6: Alkollerin kromik asit ile ketonlara oksitlenme reaksiyonu

Oksitlenme genellikle asidik ortamda yapılır, bazik ortamda oksitlenme daha ileriye gidebilir.

Kromik asit sekonder alkollerini ketonlara oksitlerken; Cr⁺⁶, Cr⁺³'e indirgenir. Kromik asit oksidasyonlarında ısı kontrol edilirse iyi verimle keton elde edilir.

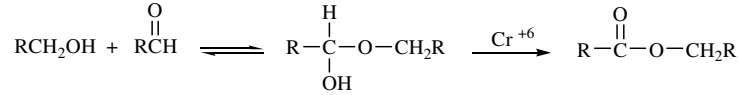


Denklem 2.7: Sekonder alkollerin kromik asit ile ketonlara oksitlenme reaksiyonu

2.2. ALKOLLERİN OKSİTLENMESİNDE KULLANILAN OKSİTLEYİCİ MADDELER

2.2.1. Cr (VI) Bileşikleri

Geçiş metallerini içeren oksitleyiciler arasında en yaygın olarak kullanılanlar Cr (VI) bileşikleridir. Cr (VI)'nın sulu çözeltide nasıl bulunacağı, konsantrasyonunun pH'na bağlı olarak değişir. Primer alkoller Cr (VI) bileşikleri tarafından aldehitlere ve oradan bir üst oksitlenme ürünü olan karboksilli asitlere oksitlenir. Ayrıca aldehitler reaksiyona girmemiş alkoller ile yan ürün olarak hemiasetal üzerinden esterleri oluştururlar (Mijs 1986).

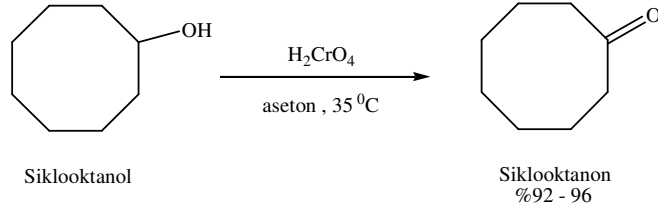


Denklem 2.8: Alkol ve aldehitin esterlere reaksiyonu.

Sekonder alkoller, kromik asit oksidasyonu ile ketona dönüşürken yarımlar meydana gelebilir.

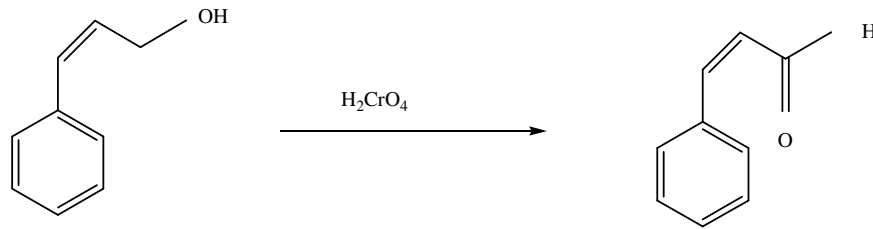
2.2.1.1. Jones Reaktifi

Sekonder alkoller oda sıcaklığında kromik asit ile ketona oksitlenirler. Kromik asit ve sülfürik asit karışımının sudaki çözeltisi Jones Reaktifi olarak bilinir. Sekonder alkoller asetonda çözünüp Jones Reaktifiyle reaksiyona sokulduğunda, hızlı ve yüksek bir verimle ketonları oluştururlar. Bu yöntemle ikili veya üçlü bağ varlığında bile doymamış bölgeler etkilenmeden primer ve sekonder alkoller oksitlenebilir. (Solomons 1992, March 1992).



Denklem 2.9: H_2CrO_4 ile keton sentezi

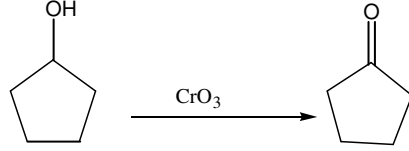
Jones Reaktifi, primer allilik alkollerini çift bağı etkilemeksizin aldehite oksitler. (Mijs ve De Jonge 1986)



Denklem 2.10: Jones Reaktifi ile primer allilik alkollerin aldehite oksitlenme reaksiyonu

2.2.1.2. Krom (VI) oksit (Collins Reaktifi)

Diklorometan ve dietil eter (3:1) çözücü ortamında, Cr (VI) oksit ve piridin karışımı alkolleri karbonil bileşiklerine oksitler.



Denklem 2.11:Cr (VI) oksit ile alkollerin ketonlara oksitlenme reaksiyonu

2.2.1.3. Kromik Asit

Sulu kromik asit ve dietil eter karışımı, sekonder alkollerin ketonlara oksitlenmesinde kullanılan uygun bir yöntemdir. Yüksek saflıkta, %85-97 verimle ürün elde edilir.

2.2.1.4. Kromil klorür

Kromil klorür ve 3 ekivalent piridin, diklorometan içerisinde, -78 °C'de primer doymuş alkolleri aldehitlere dönüştürür. Basit doymuş pirimer alkollerin oksidasyonu için uygundur. Allilik alkol oksidasyonu için kullanılan Collins Reaktifi'nden daha az etkilidir. SiO₂-Al₂O₃'e absorblanmış kromil klorür alkollerin karbonil bileşiklerine yükseltgenmesi için kullanılabilir. Verim diğer oksidantlara göre biraz düşüktür, fakat diğer reaktiflerin gösterdiği uyuma sahiptir.

2.2.1.5. Tersiyer bütül kromat

Bu oksitleyici pirimer alkolleri petrol eteri içerisinde çok iyi bir verimle aldehitlere oksitler. Sekonder alkollerin oksidasyonu da iyi bir verimle oluşmaktadır.

2.2.1.6. Krom (VI) oksit-piridin kompleksi (Sarett Reaktifi)

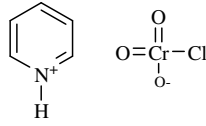
Kullanılması tehlikeli olsa da diğer fonksiyonel grupları etkilemeden alkollerin çok iyi verimle karbonil bileşiklerine oksitlenmesini sağlar.

2.2.1.7. Cornforth Reaktifi (Cr (VI) oksit-piridin-su)

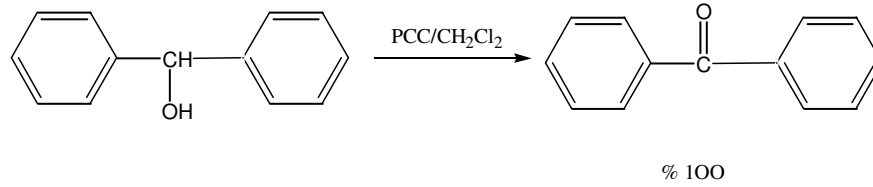
Sarett Reaktifi'ne göre hazırlanması daha zordur ve alkollerin karbonil bileşiklerine dönüştürülmesinde kullanılır.

2.2.1.8. Piridinyum klorokromat (Corey Reaktifi-PCC)

Piridinyum klorokromat (PCC), diklorometan çözültüsü içerisinde alkolleri yüksek verimle karbonil bileşiklerine oksitleyebilir. Bu reaktif Collins Reaktifi'ne göre daha ekonomik ve de kullanışlıdır.

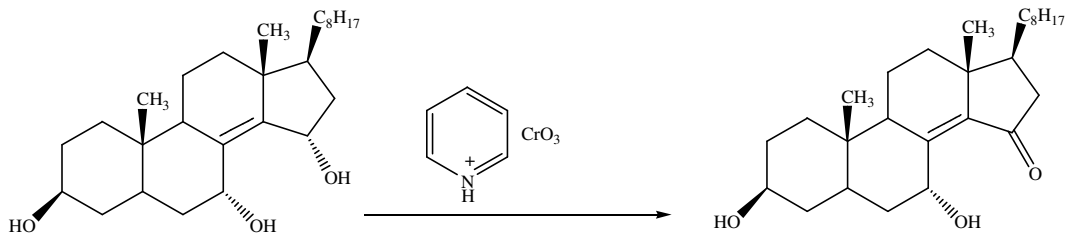


Denklem 2.12: Piridinyum klorokromat Reaktifi



Denklem 2.13: PCC ile alkolün ketona oksitlenme reaksiyonu.

%2 piridin içeren diklorometanda ve 2⁰C'de PCC, steroidleri seçici olarak ketonlara oksitler. Eğer deney koşulları çok iyi kontrol edilirse, bu yöntem yaygın olarak kullanılan MgO yönteminden daha iyidir.



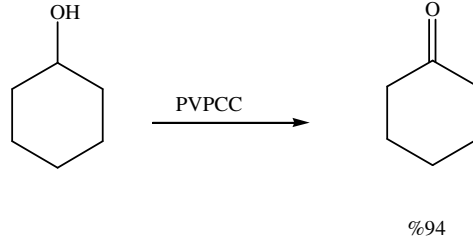
Denklem 2.14: PCC ile steroidlerin seçici olarak ketona oksitlenme reaksiyonu.

PCC'nin hafif asidik karakterde olması nedeniyle aside karşı duyarlı grupların varlığında, toz haldeki sodyum asetat ile kullanılır.

Alüminaya absorblanmış PCC, alkolleri aldehit ve ketona oksitleyen uygun bir reaktiftir. Bu reaktif ile yapılan çalışma PCC'ye göre biraz daha zordur. Fakat aldehit ve keton verimleri yüksektir.

2.2.1.9. Polivinil piridinyum klorokromat (PVPCC)

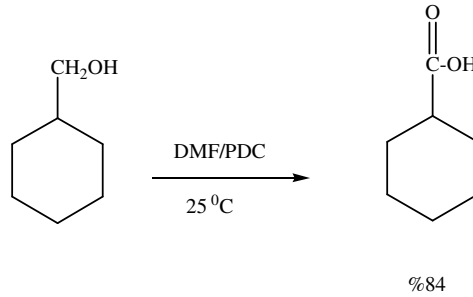
Çözünmeyen poli[vinil(piridinyum klorokromat)] alkollerin karbonil bileşiklerine yükseltgenmesinde kullanılır. Yüksek verim sağlayan bir oksitleyici olmasının yanında, çözülmemesi ve tekrar kullanılabilmesi gibi avantajları vardır. Bir çok kullanım sonunda bile başlangıçtaki gibi reaktif kalır. Bu oksitleyici pek çok alkol türüne etki eder: Allilik, benzilik, pirimer veya sekonder alkoller gibi.



Denklem 2.15: PVPCC ile keton sentezi

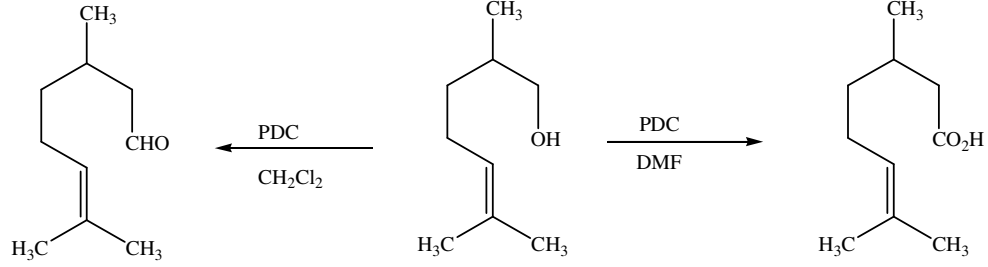
2.2.1.10. Piridinyum dikromat (PDC)

Aside duyarlı bileşiklerde, zayıf asit karakterli PCC yerine daha nötr olan PDC kullanılır. PDC, alkolleri karbonil bileşiklerine, bazı durumlarda da karboksilli asitlere oksitler.



Denklem 2.16: PDC ile alkolün karboksilli asite oksitlenme reaksiyonu.

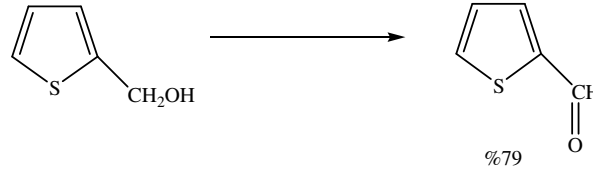
PDC, diklorometanla veya dimetil formamit ile kullanılabilir. Çözücüye göre aşağıdaki sonuçları gözlemleyebiliriz:



Denklem 2.17: Alkolün PDC ile CH₂Cl₂ veya DMF içerisinde oksitlenme reaksiyonları.

2.2.1.11. 2,2` Bipiridinyum-klorokromat

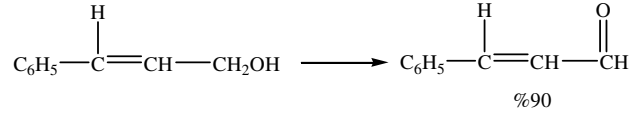
Diklorometan veya aseton varlığında aşırı 2,2`-bipiridinyum klorokromat kompleksi pirimer veya sekonder alkollerin uygun karbonil bileşiklerini verir. Ayrıca suda çözünebilen krom kristalleri içeren bir yan ürün oluşur. Bu yan ürünün tamamen uzaklaştırılması ise celite pad filtrasyonu ile olur.



Denklem 2.18: 2,2`-bipiridinyum klorokromat kompleksi ile aldehit sentezi.

2.2.1.12. Tetra -n- bütilyamonyum kromat

Primer ve sekonder alkollerin bu reaktif ile değişik koşullarda oksilenmeleri sonucu ilginç ürünler ortaya çıkar. Bu tuz kolay hazırlanır, kloroform ve diklorometanda iyi çözünür. Tetrahidrofuran da (THF) kullanılabilir fakat benzen ve eterde asla kullanılamaz.



Denklem 2.19: Tetra n-bütülamonyum kromat ile alkolün aldehite oksitlenme reaksiyonu.

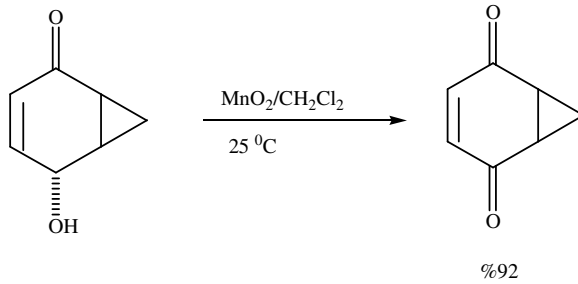
2.2.1.13. Tetra n-bütülamonyum dikromat (TBADC)

Organik çözücülerde de çözünebilen bir oksitleyiciye ihtiyaç duyulduktan sonra nötral bis-tetra-n-bütülamonyum dikromat bileşiği bulunmuştur.

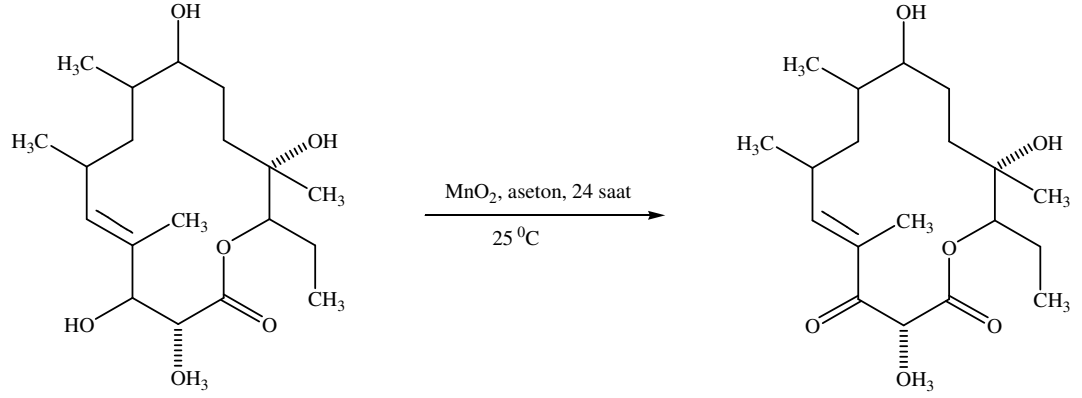
2.2.2. Aktif Mangan (IV) dioksit (MnO₂) ile Oksidasyon

2.2.2.1. α, β Etilenik Primer ve Sekonder Alkoller

Basit etilenik primer ve sekonder alkollerin aldehit ve ketonlara dönüşmesi yüksek verimle olur. Bu da hidrosil grubuna göre α-pozisyonundaki çift bağı reaksiyonun oluşması için yeterli bir aktivasyon sağladığını gösterir. Bu oksidasyon doymamış kısım bir alkinik, aromatik, alisiklik veya karbonil sistemde olduğunda gerçekleşir.



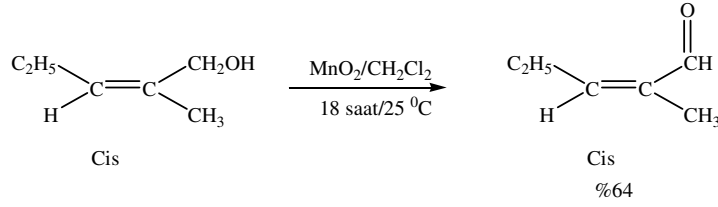
Denklem 2.20: MnO₂ ile α,β etilenik alkolün oksitlenme reaksiyonu.



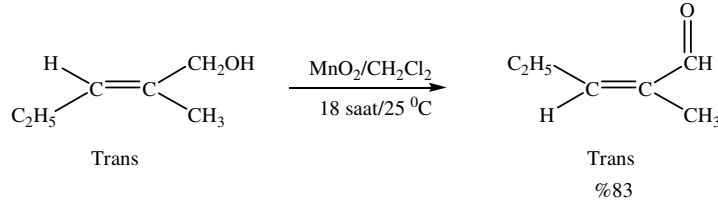
Denklem 2.21: MnO_2 ile sekonder allilik alkollerin oksitlenme reaksiyonu

2.2.2.2. Cis-Trans Doymamış Alkoller

Cis ve trans halleriyle dengede bulunan doymamış alkoller, aktif MnO_2 ile yaklaşık olarak aynı oranda oksidasyona uğrarlar. Genellikle izomerler halinde ürün vermemesi reaktifin çok kuvvetli olmadığını gösterir.



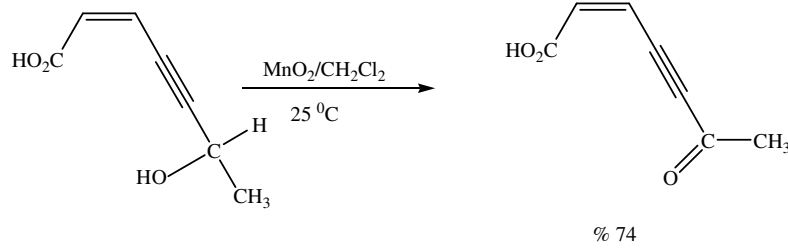
Denklem 2.22: MnO_2 ile cis primer alkollerin aldehitlere oksitlenme reaksiyonu



Denklem 2.23: MnO_2 ile trans primer alkollerin aldehitlere oksitlenme reaksiyonu

Aynı anda etilenik ve asetilenik olan bir alkolün ketona dönüşmesi için çok zayıf bir oksitleyiciye gereksinim vardır, bu reaksiyon için en uygun reaktif de aktif MnO_2 dir.

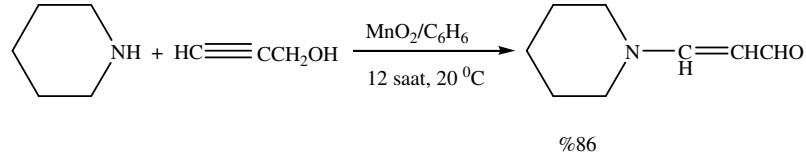
MnO_2 , CH_2Cl_2 , $25^0 C$ oksitleyicisinin zayıf olması asetilenik ve diasetilenik alkollerin de uygun ketonlarına dönüştürülmesinde kullanılmıştır.



Denklem 2.24: MnO_2 ile asetilenik alkollerin oksitlenme reaksiyonu

2.2.2.3. Amin Varlığında Asetilenik Alkollerin Oksidasyonu

2-Asetilen alkolden organik baz varlığında β -alkil (aril) amino akrolein eldesi çok ilginç bir prosedürdür. Örneğin proparjil alkolün oda koşullarında piperidin varlığında aktif MnO_2 ile β -piperidino akril aldehite dönüşmesi %86 verimle gerçekleşir.

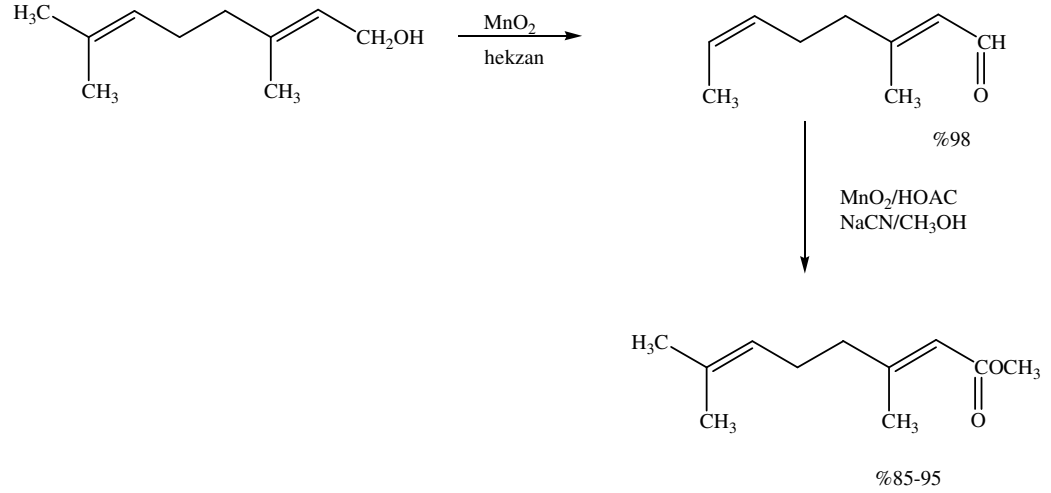


Denklem 2.25: MnO_2 -piperidin varlığında proparjil alkolden β -piperidino akril aldehit sentezi

Farklı organik bazlarda; RH [$R=(C_2H_3)_2N$, $(C_2H_5)_2N$, morfolino, $C_6H_5NCH_3$, CH_3NH , C_2H_5NH , $i-C_3H_7NH$, $i-C_9H_9NH$, C_6H_5NH] uygun amino akroleinler ($RCH=CHCHO$) %46-%86'lık verimle elde edilirler.

2.2.2.4 Stereospesifik Corey Esterifikasyonu

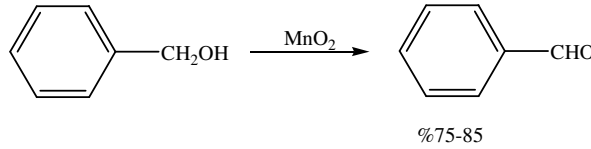
α,β -doymamış primer alkollerin aldehitler üzerinden stereospesifik olarak karboksilli asit esterlerine dönüşmesi de MnO_2 oksidasyonu ile olur. Önce hekzan kullanılır ve aldehit meydana gelir. Daha sonra metanol içerisinde CN^- iyonlarıyla ürün yani konjuge karboksilli asit esteri meydana gelir. Genellikle yüksek verimlidir ve α,β -doymamış çift bağda cis veya trans izomerasyonu oluşmaz.



Denklem 2.26: MnO_2 ile $\alpha\beta$ -doymamış primer alkollerin aldehit ve esterlere oksitlenme reaksiyonu

2.2.2.5. Benzil Alkollerin Oksidasyonu

Benzil alkol türevlerinin MnO_2 ile oksidasyonlarını Pratt ve Van der Castle incelemiştir. Öncelikle Dean-Stark reaktif benzenle reflüks edilir. Sonra alkol eklenir ve kapana su gelişi bitene kadar reflüksa devam edilir.



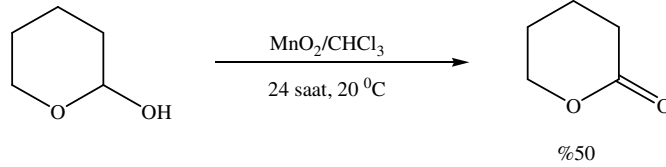
Denklem 2.27: MnO_2 ile benzil alkollerin oksitlenme reaksiyonu

Çalışmalarında $C_6H_5-CHR-OH$ ($R=H$, alkil) α -süstitüe alkollerin oksidasyonundaki verimlerin farklı olmasını süstitüentlerin sterik etkilerine bağlayarak açıklamışlardır. Sterik engeli fazla olan süstitüentler MnO_2 üzerindeki alkolün hızlı adsorbsiyonunu engeller. Diğer bir etki de oksidasyonun birinci basamağında oluşan serbest radikallerin stabilize olmasıdır.

2.2.2.6. Heterosiklik Alkoller

Heterosiklik alkoller ve $-OH$ grupları heteroaromatik konjugasyonla aktive edilmiş primer ve sekonder alkoller MnO_2 tarafından seçici olarak oksitlenebilirler. Doğal

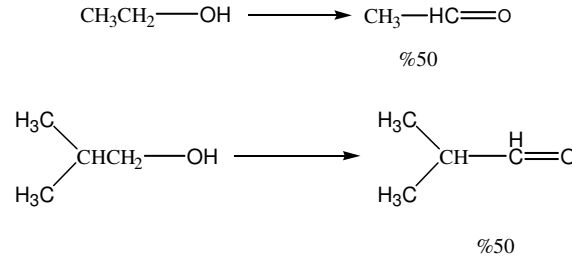
olarak bulunan ve benzilik –OH grupları içeren alkoller MnO_2 ile başarılı bir şekilde okside olurlar. Örneğin indol alkaloidler, kodein ve türevleri, likorenin ve benzilik veya heteroaromatik alkollerdir.



Denklem 2.28: Heterosiklik alkollerin oksitlenme reaksiyonu

2.2.2.7. Doymuş Alifatik Alkoller

Doymuş primer ve sekonder alkollerin MnO_2 ile oksidasyonunda taze reaktif, uygun çözücü ve yeterli zaman gereklidir. Bu alkollerin oksidasyonu benzilik veya allilik alkollerle karşılaştırıldığında daha düşük oranda olur. Sebebi ise doymamış alkollerdeki C-H bağının yarılmasıyla ortaya çıkan kolaylıktır.



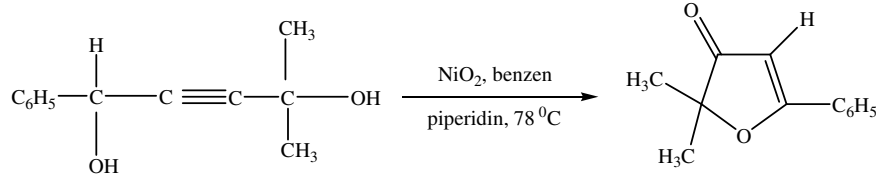
Denklem 2.29: Doymuş alifatik alkollerin MnO_2 ile oksitlenme reaksiyonu

2.2.3. Nikel (IV) dioksit ile Oksidasyon

2.2.3.1. Organik Çözücülerde NiO_2 'nin Oksidasyonu

Benzen ve petrol eteri gibi organik çözücülerde, alkoller, NiO_2 ile kolayca karbonil türevlerine dönüşürler. Doymuş alifatik alkollerin oksidasyonunda, eşdeğer miktarda oksidant ve alkol kullanıldığında düşük oranda ürün oluşur. Oksidantta mevcut olan oksijenin büyük kısmı oksijen olarak ayrılır. Benzilik alkoller ve onların α -süstitüe analogları uygun gelen karbonil türevlerine oksitlenmişlerdir. Ilıman yapısından dolayı NiO_2 , furfural alkol gibi heterosiklik alkollerini iyi bir

verimle uygun aldehitlerine dönüştürür. Asetilenik alkoller ve α -ketoalkollerin NiO_2 ile muamelesi sonunda uygun karbonil bileşikleri, hatta halkalı ürünler oluşmaktadır.

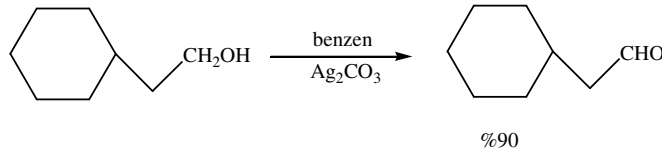
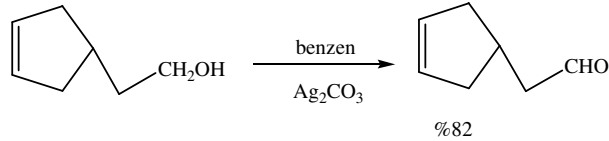


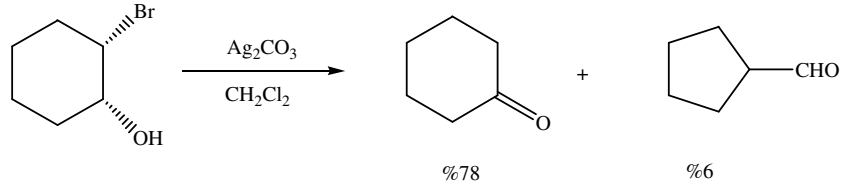
Denklem 2.30: NiO_2 ile asetilenik alkollerin oksitlenme reaksiyonu

2.2.4. Selit Üzerinde Ag_2CO_3 Oksidasyonu

Primer ve sekonder alkoller selit üzerinde Ag_2CO_3 ile aldehit ve ketona oksitlenir. Ürünlerin verimi yüksektir. Primer alkoller sekonder alkollerden daha yavaş reaksiyon verirler. Reaksiyonu hızlandırmak için Ag_2CO_3 miktarını arttırmak gerekir. Allilik ve benzilik alkoller doymuş alkollere göre daha hızlı reaksiyon verirler.

Apolar çözücülerde özellikle benzen, daha sık olarak da toluen ve heksanda Ag_2CO_3 'den 3-6 mole karşı 1 mol sekonder alkol kullanılır. Ortam nötralleşirken asit ve baza duyarlı olan fonksiyonel gruplar genellikle etkilenmez.

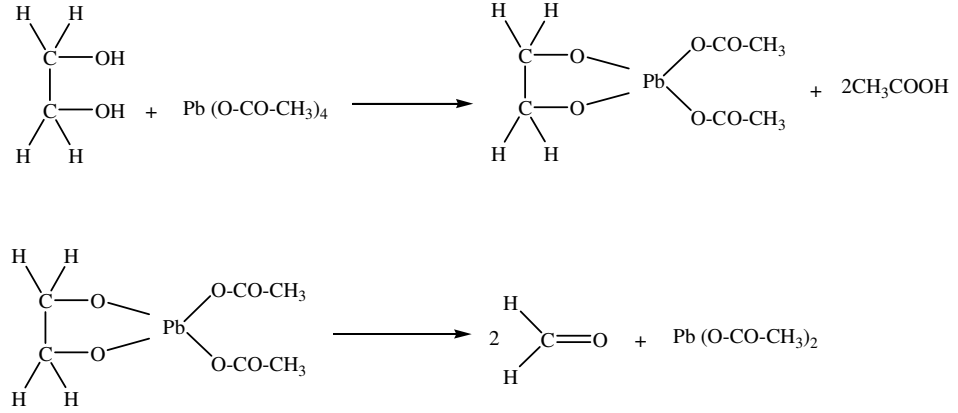




Denklem 2.31: Ag₂CO₃ ile alkollerin oksitlenme reaksiyonları

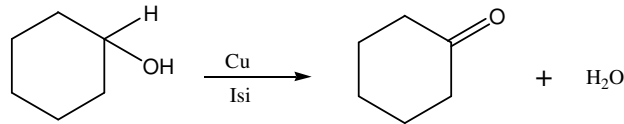
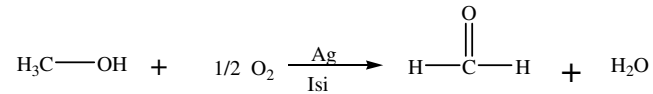
2.2.5. Kurşun Tetra Asetat İle Oksitleme

1,2-dioller kurşun tetra asetat ile oksitlenerek aldehit ve ketonlara dönüşür. Reaksiyonlar halkalı ara ürün üzerinden yürür.



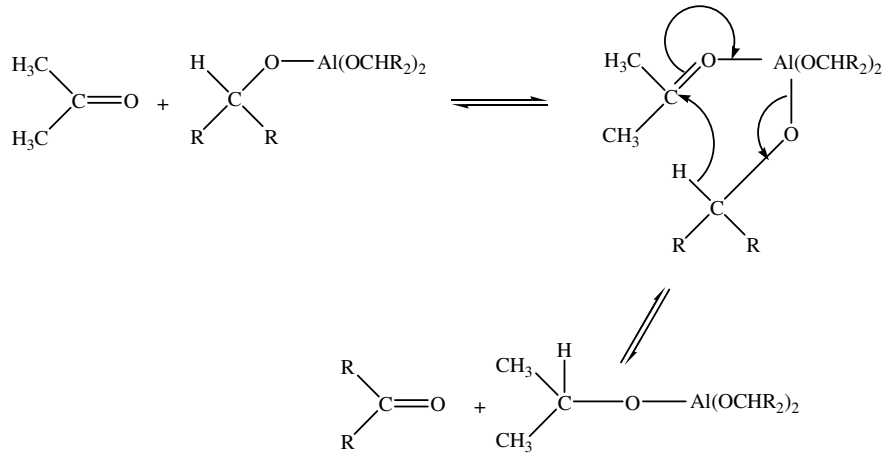
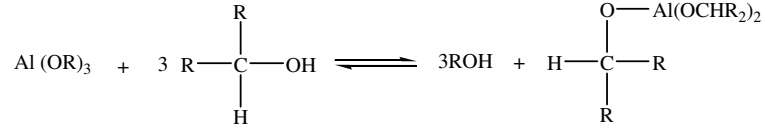
Denklem 2.32: Kurşun tetra asetat ile diollerin oksitlenme reaksiyonu.

2.2.6. Alkollerin Dehidrojenasyonu İle Oksidasyonu



Denklem 2.33: Ag ve Cu katalizörlüğünde alkollerin dehidrojenasyon ile oksitlenmeleri

2.2.7. Organoalüminyum Bileşiği İle Oksitlenme



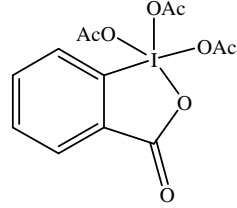
Denklem 2.34: Organoalüminyum bileşiği ile alkollerin oksitlenme reaksiyonları

2.3. YÜKSEK DEĞERLİKLİ İYOT BİLEŞİKLERİ

Son yıllarda yüksek değerlikli (polivalent) iyot bileşikleri ile yapılan çalışmalarda büyük bir artış yaşanmaktadır. Bu artışın temelinde polivalent iyot bileşiklerinin çok kolay değerlik kaybetmesi ve bu arada karşısındaki maddeyi de oksitlemesi yatmaktadır. Bu bileşiklerle alkollerin, aminlerin ve kükürtlü bileşiklerin yükseltgenme reaksiyonları gerçekleştirilebilmektedir. Bu maddelerin başında DMP, +3 değerlikli PIDA, onun türevi PIFA ve +5 değerlikli IBX gelmektedir.

2.3.1. DMP (Dess-Martin Periodinam)

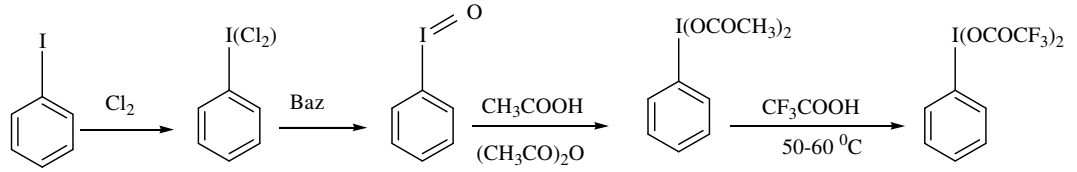
1983 yılında D.B.Dess ve J.C.Martin, +5 değerlikli iyot bileşiği olan IBX ile bazı denemeler yapmışlar. Fakat IBX'in çözünürlük probleminden dolayı onunla pek ilgilenmemişler. Dess ve Martin kendi isimleriyle anılan periodinanlarını geliştirmişler.



Denklem 2.35: Dess-Martin Periodinanı

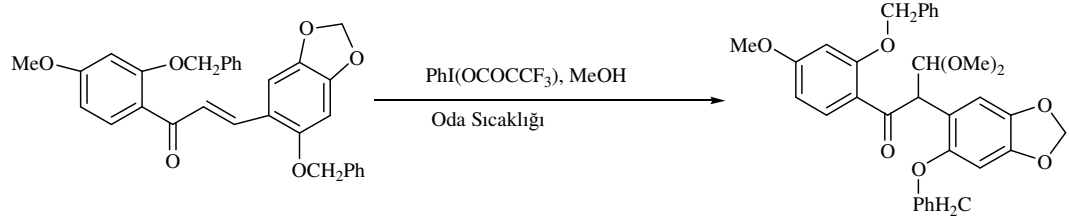
2.3.2. PIFA (Fenilyodo (III) bis trifloroasetat)

Dess ve Martin'in çalışmalarının dışında, 1990'lı yılların başlarında PIDA (Fenilyodo (III) diasetat) ve onun türevi PIFA (Fenilyodo (III) bis trifloroasetat) oksidant olarak geliştirildi. + 3 değerlikli iyot bileşiklerinin içinde son yıllarda en çok dikkat çeken oksidant olan PIFA, PIDA'nın trifloroasetik asitle reaksiyonundan elde edilmektedir. Son yıllarda PIFA ile yapılan bazı reaksiyonlar aşağıdaki gibi sıralanabilir.

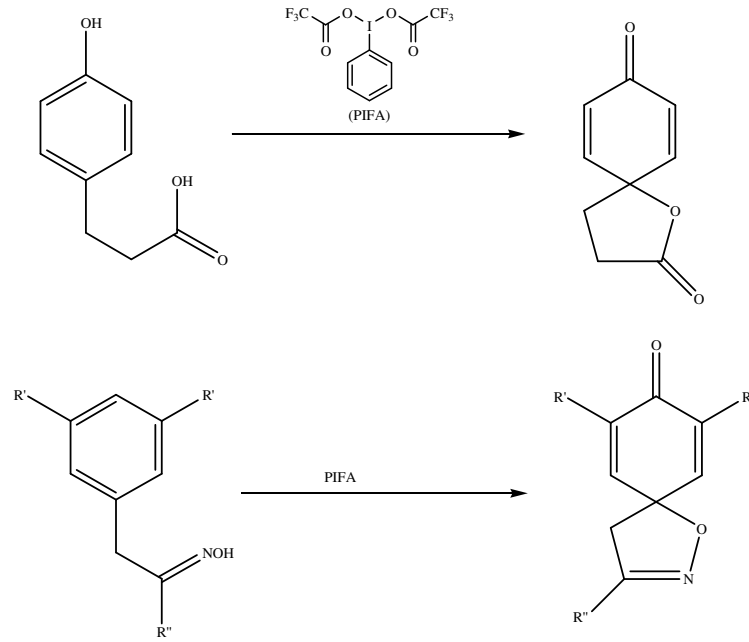


Denklem 2.36 : PIFA'nın eldesi

Çift bağlarda PIFA, karbokatyonik çevirim ile oksidatif bir ürün verir. Buna örnek olarak pentaalkoksi kalkonun PIFA ile reaksiyonu verilebilir (Zhdankin ve Stang 2002).

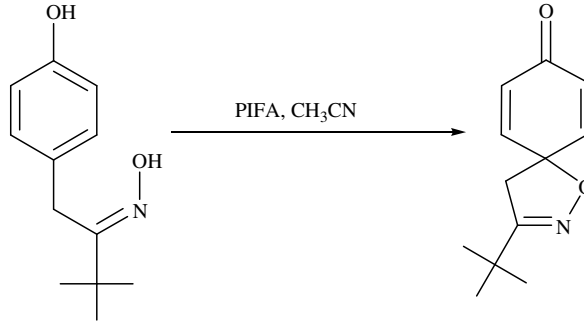


Denklem 2.37 : Pentaalkoksi kalkonun PIFA ile reaksiyonu



Denklem 2.38: PIFA ile oksidatif halka kapanmaları

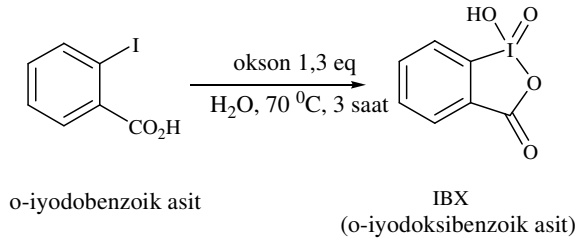
Fenolik oksimlerin asetonitril ortamında 0 °C de PIFA ile reaksiyonundan çok iyi verimle (%93) spiroizoksazolin elde edilmektedir. Fenolik oksimlerin intramoleküler siklizasyonu için kullanılan reaktifler kıyaslandığında en iyi ve en kısa sürede gerçekleşen reaksiyonların PIFA ile yapılanlar olduğu görülmektedir (Kaçan M., 1993).



Denklem 2.39 : Fenolik oksimlerin PIFA ile reaksiyonu

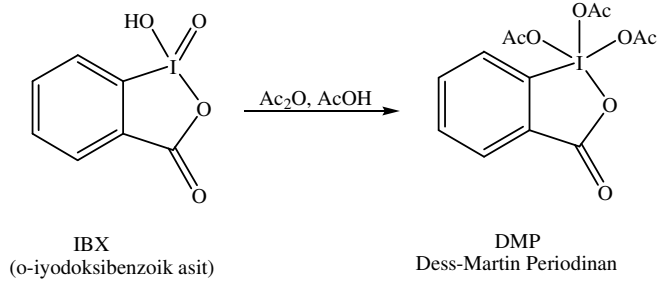
2.3.3. IBX (o-iyodoksibenzoik asit)

IBX, iyotun +5 değerlikli, seçici oksitleme özelliği olan organometalik bir bileşiktir. İlk olarak 1893'te bulunmasına rağmen organik çözücülerdeki çözünmezliği yüzünden organik sentezlerde kullanılmadı. IBX, o-iyodobenzoik asitten sentezlenir.



Denklem 2.40: IBX eldesi

1983 yılında Dess ve Martin IBX'ten DMP'yi (Dess-Martin Periodinan) sentezlediler. DMP alkollerin karbonil bileşiklerine oksitlenmesinde kullanılmış.



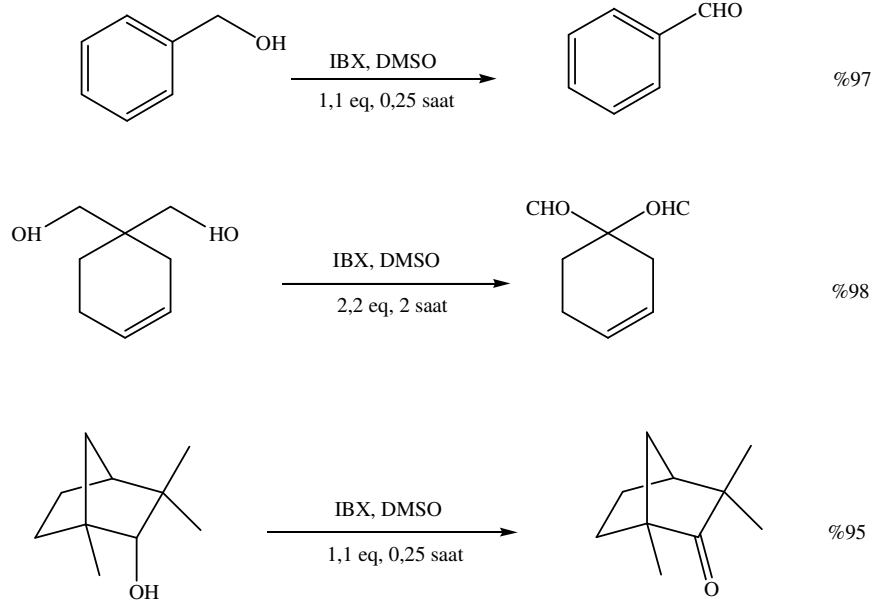
Denklem 2.41: DMP eldesi

1990'lı yıllarda IBX'in DMSO içerisinde çözüldüğünün anlaşılmasından sonra IBX, alkoller için değerli bir oksidant olmuştur. IBX, primer ve sekonder alkolleri aldehit ve ketonlara, ketonları α - β doymamış aldehit ve ketonlara yükseltir. 1,4-diollerin γ -laktollere oksidasyonunu seçici bir şekilde gerçekleştirir. 1,2-diolleri ekivalent miktarına göre α -ketollere veya α -diketonlara oksidasyonunu sağlar. IBX bu reaksiyonları gerçekleştirirken herhangi bir C-C bağı koparmadan oldukça ılıman şartlarda oksitlenme ürünleri verir.

IBX bu reaksiyonlar sırasında okside olacak molekülün oksijeni ile bir yardımcı molekül gibi bağ oluşturarak seçicilik sağlar. Fakat o, bu reaksiyonlarda bir katalizör değil, reaktandır. Reaksiyon sonunda IBX iyodu +5 değerliğini kaybederek +3 değerliğine düşer ve başlangıçtan tamamen farklı bir iyot bileşiği açığa çıkar

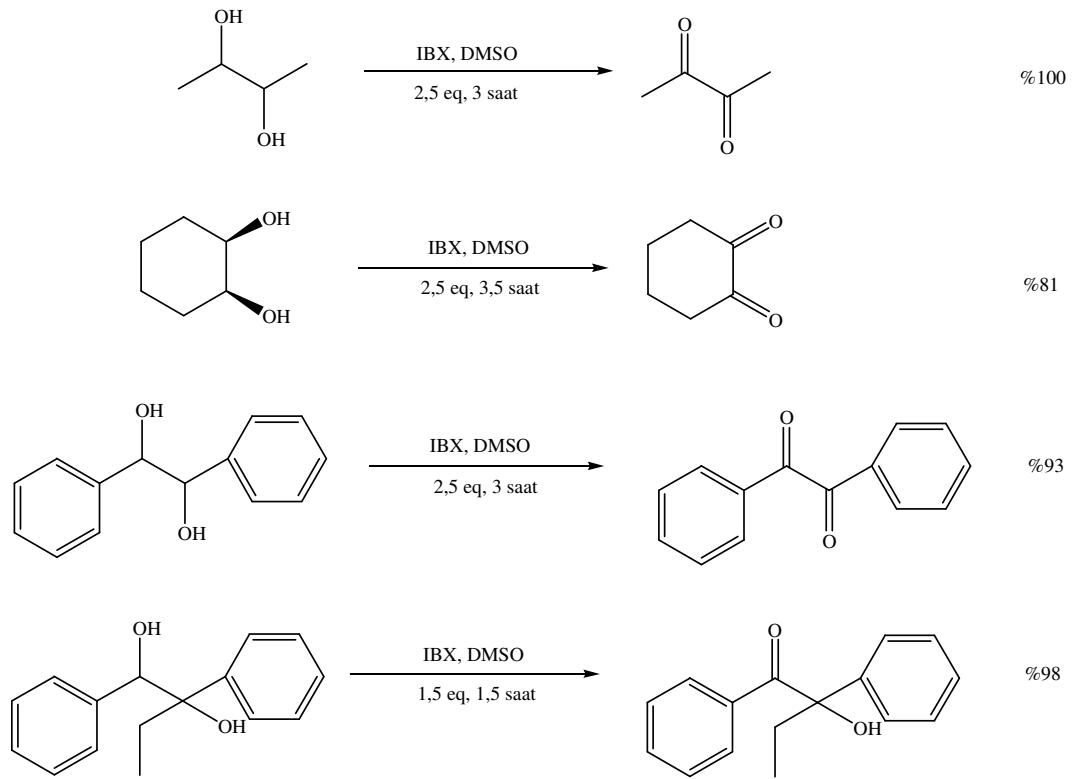
2.3.3.1. IBX İle Yapılan Çalışmalar

IBX ile primer alkoller aldehitlere, sekonder alkoller ketonlara oksitlenir. IBX'in ekivalent miktarı değiştirildiğinde birden fazla alkölü oksitleme olanağı da vardır. (Frigerio ve Santagostino 1994)



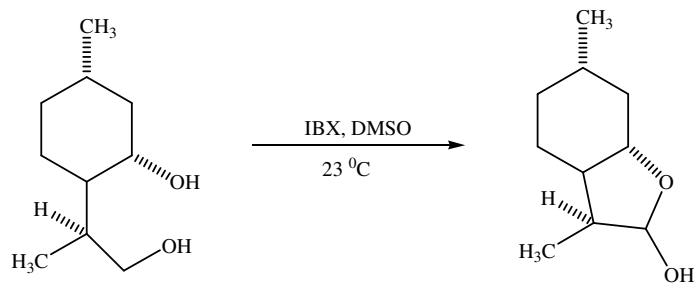
Denklem 2.43: Alkollerin IBX ile oksitlenme reaksiyonları

IBX, 1,2-diolleri α -ketonlara veya α -diketonlara oksitler. DMSO da çözünen IBX, bu oksidasyonları oda sıcaklığında ve yüksek verimle gerçekleştirir. (Frigerio ve Santagostino 1994)



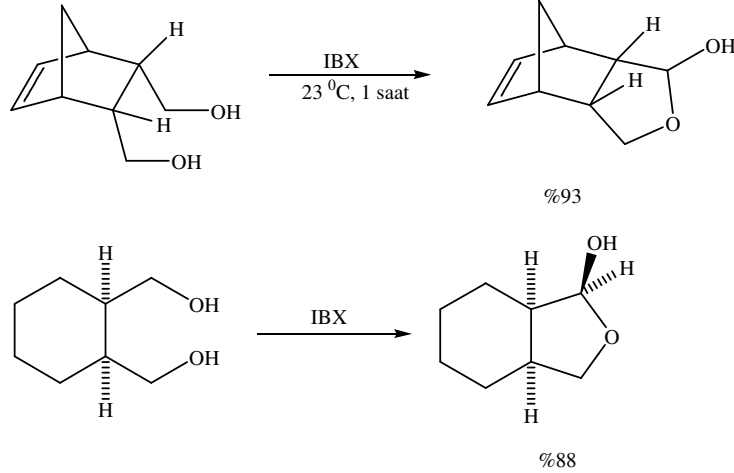
Denklem 2.44: 1,2-Diollerin IBX ile oksitlenme reaksiyonları

Primer - sekonder 1,4-diollerin DMSO içinde IBX ile reaksiyonundan γ -laktoller elde edilir. (Corey ve Palani 1995)



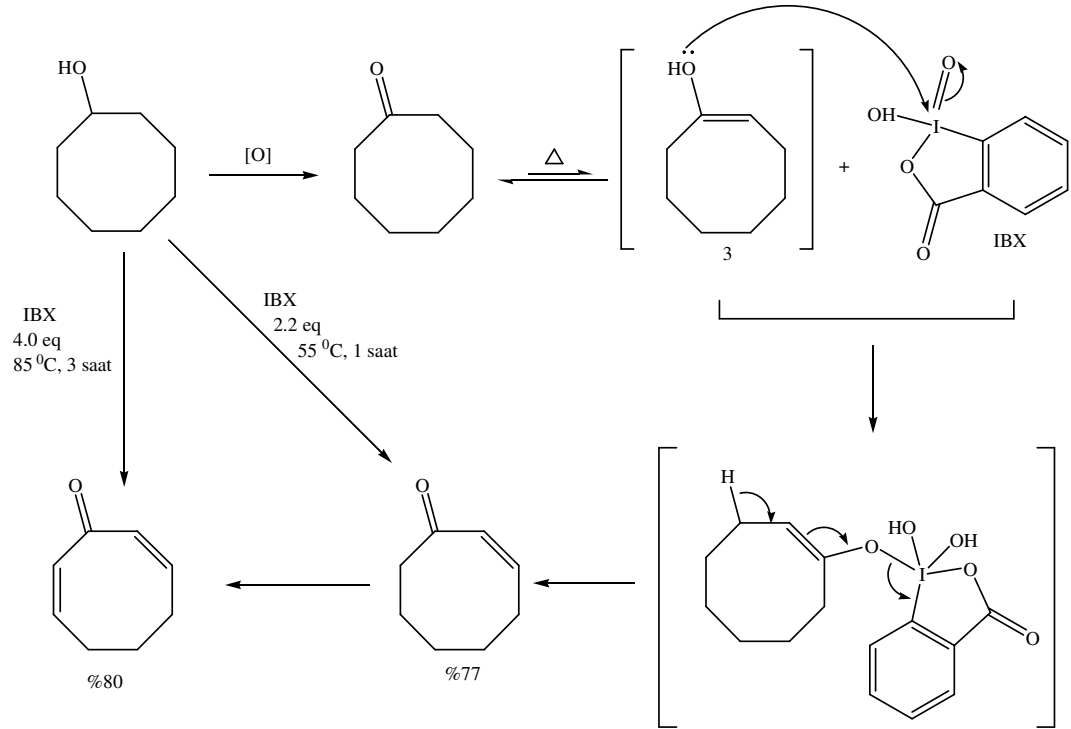
Denklem 2.45: 1,4-Diollerin γ laktollere oksitlenme reaksiyonu

1,4-Diollerin γ laktollere oksidasyonu diğ er substrat çeşitleriyle denenmiş ve iyi sonuçlar elde edilmiş.

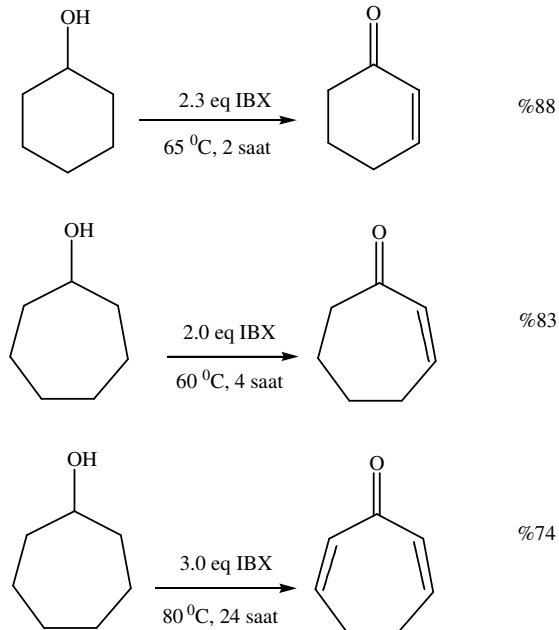


Denklem 2.46: 1,4 Diollerin laktollere oksitlenme reaksiyonları

α,β -Doymamış karbonil bileşikleri organik kimyada ne kadar önemli ve kullanışlı olsalar da , onların sentezi son derece zordur. Bundan önceki yöntemler; iki adımda gerçekleşen, yüksek toksik özellikli selenyum tuzlarının kullanıldığı prosesler ve karbonil bileşiklerinden elde edilen enol-eterlerin palladyum katalizörü ile gerçekleştirilen reaksiyonlardır. Karbonil sistemlerdeki bilinen keto-enol tautomerik form, uygun ve dayanıklı oksidantlarla yakalanırsa, selektif yerleşmeye yatkın yeni α,β -doymamış sistemlerin sentezinde kullanılabilir. Son çalışmalar bu dönüşüm için uygun, ucuz ve toksik olmayan oksidantın IBX olduğunu göstermektedir. Bu metot hızlı ve yüksek verimli alkol oksidasyonunu, bundan sonra aynı ortamda oluşan aldehit ve ketonların α,β -doymamış karbonil bileşiklerine dönüşümünü içermektedir. (Nicalaou vd. 2000)

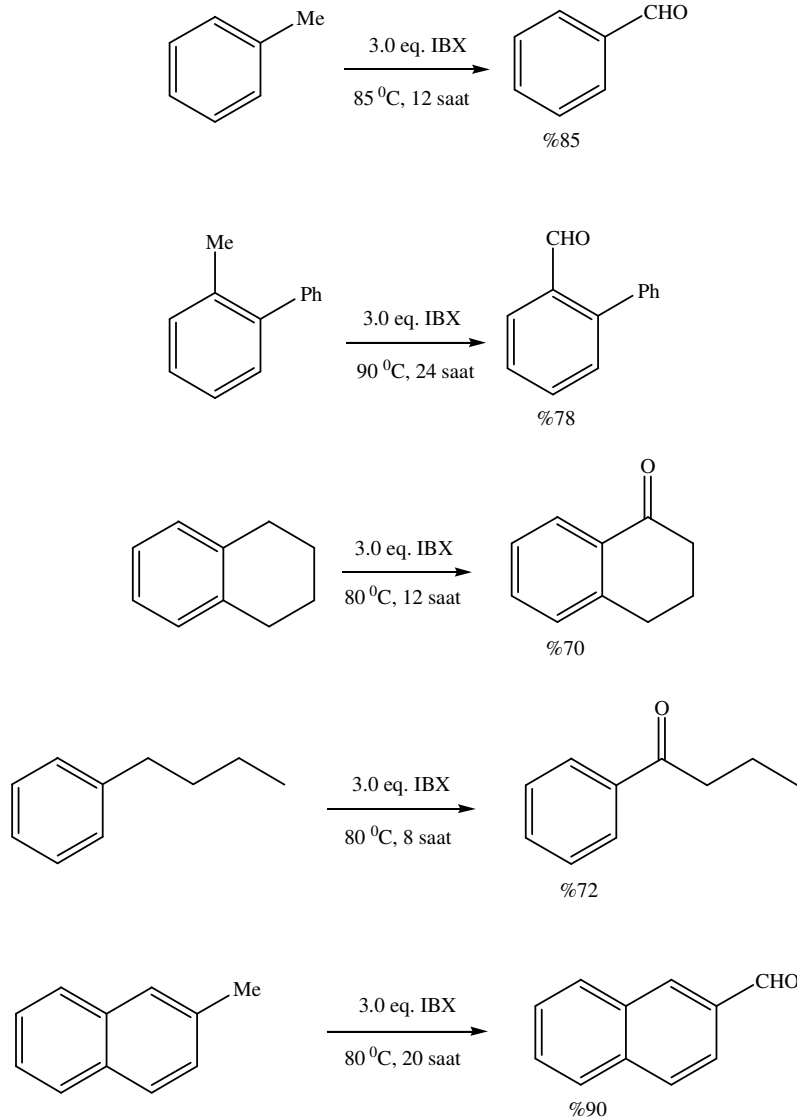


Denklem 2.47: Farklı ekivalenlerde kullanılan α,β -doymamış karbonil bileşiklerinin IBX ile sentezi



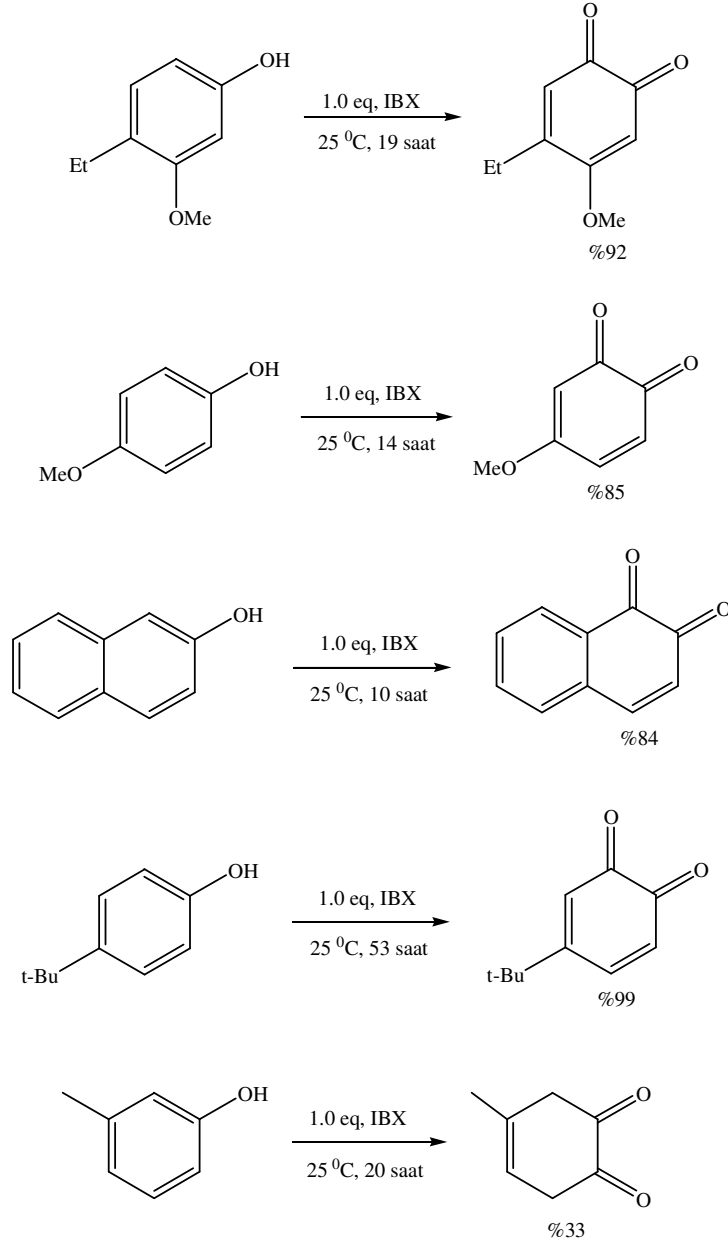
Denklem 2.48: Alkollerden α,β -doymamış karbonil bileşiklerinin sentezi

Karbonil bileşiklerinin IBX ile oksidasyonunun, elektronca zengin enol tautomeri üzerinden ilerlediği düşünülmektedir. Buradan yola çıkarak, aromatik halkanın benzilik pozisyonunda olduğu gibi, diğer elektronca zengin bölgelere de bu oksidasyonun uygulanabileceği yapılan deneylerle ispatlanmıştır (Nicalaou vd. 2002).



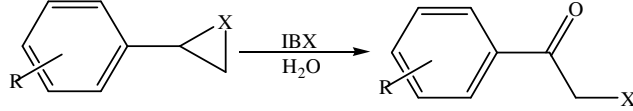
Denklem 2.49: IBX ile benzilik karbon merkezlerinde oksitlenme reaksiyonları

Fenollerin IBX (1 eq) ile oda koşullarında reaksiyonları incelenmiş ve kinon türevi bileşikler elde edilmiştir. Çözücünün polaritesi ve fenolün içerdiği gruplara bağlı olarak reaksiyonlar 6-53 saat arasında gerçekleşmektedir. (Magdziak vd. 2002)



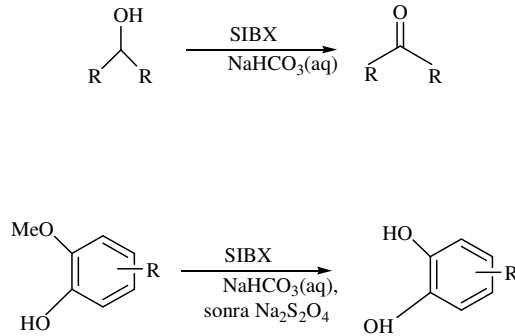
Denklem 2.50: Fenollerin IBX ile oksitlenme reaksiyonları

IBX in su içinde çeşitli epoksitlerin ve aziridinlerin β -siklodekstrin kompleksleri ile sırasıyla α -hidroksiketonları ve α -aminoketonları kararlı bir şekilde verirler. (Surenda K, 2003)



Denklem 2.51 : IBX'in β -siklodekstrin katalizörlüğünde, epoksitler ile reaksiyonu

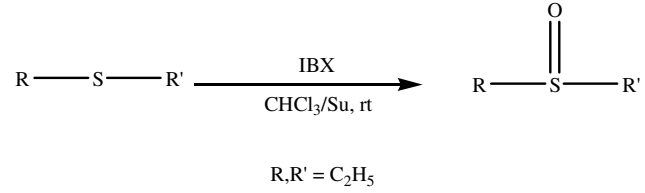
IBX'in bir formu da SIBX'tir. SIBX, %22 benzoik asit, %29 izoftalik asit ve %49 IBX karışımından oluşturulmuştur. IBX'in kararlı ve patlamayan formudur. SIBX, EtOAc ve THF gibi çeşitli organik çözücülerin kullanımına imkan sağlamıştır. Bu şekilde SIBX kullanılarak alkoller aldehitlere ve ketonlara yükseltgenmiştir. Sıcak THF içinde alilik ve benzik alkoller yükseltgenmiştir. Verimler IBX veya DMP'nin kullanımındakilerle karşılaştırılabilir düzeydedir. SIBX ayrıca 2-metoksiarenollerin o-kinonlara ve katekollere olan oksidatif demetilasyonu da gerçekleştirebilir. (Ozanne A, 2003)



Denklem 2.52 : 2-metoksiarenollerin ve alkollerin SIBX ile reaksiyonu

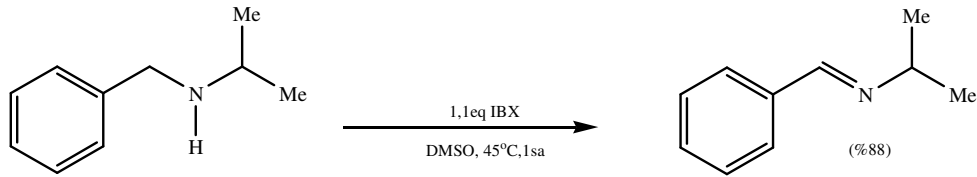
Sülfidlerin, IBX ile tetraetilamonyumbromür kullanılarak, çeşitli çözücüler içindeki reaksiyonu, orta seçicilikle ve yüksek verimlerle sülfoksitleri verir.

Reaksiyonun kısa zamanda gerçekleşmesi ve sulfonyllara ileri oksidasyonun olmaması en önemli avantajlardandır. (Shukla GV, 2003)



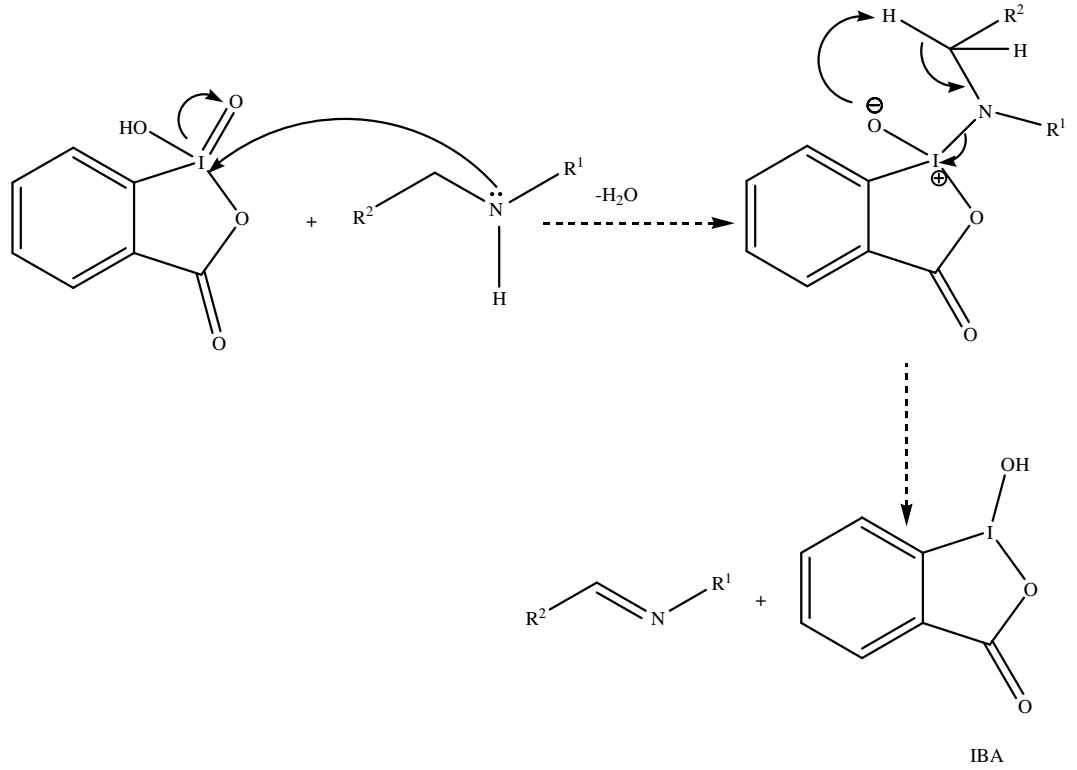
Denklem 2.53 : Sülfidlerin IBX ile oksitlenmesi

Aminlerin IBX ile oksidasyonu sonucu yüksek verimlerde iminler elde edilir. Çalışmalarda sekonder aminler kullanılmış ve iyi sonuçlar elde edilmiştir. Primer aminlerle yapılan çalışmalarda ise; izole edilemeyen ürün karışımları elde edilmiştir. (Nicolou K.C., 2004)



Denklem 2.54 : Sekonder aminlerin IBX ile reaksiyonu

Reaksiyonun önerilen mekanizması aşağıda gösterildiği gibidir.

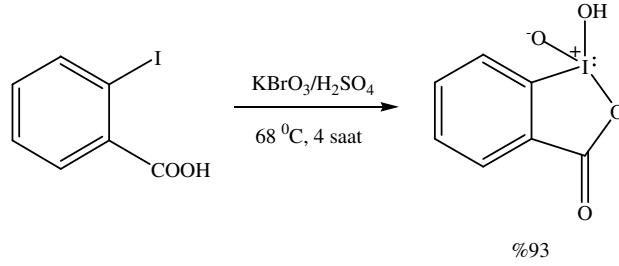


Denklemler 2.55 : Aminlerin IBX ile reaksiyon mekanizması

2.3.3.2. IBX Eldesi

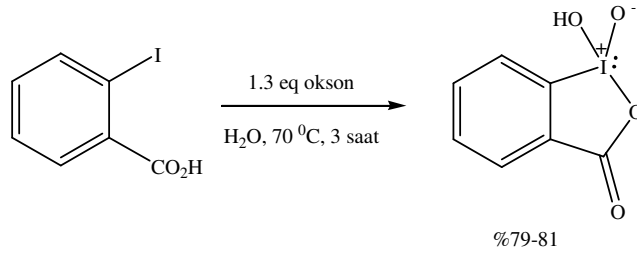
IBX eldesi için bilinen iki yöntem vardır:

İlk yöntemde; 2-iyodo benzoikasit, H₂SO₄ çözeltisinde KBrO₃ ile reaksiyona sokularak, %93 verimle IBX elde edilmiştir. Fakat bu reaksiyonda kullanılan KBrO₃'ün karsinojen olması ve reaksiyon sırasında açığa çıkan brom buharlarının çalışan kişiye ve çevreye zararlı olmasından dolayı araştırmacıları yeni yöntemler bulmaya yöneltmiştir (Frigerio vd. 1999)



Denklem 2.56: Greenbaum prosedürü ile IBX eldesi

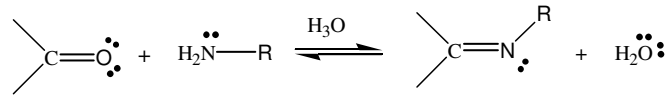
İkinci yöntemde IBX, okson ($2\text{KHSO}_5\text{-KHSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$) kullanılarak $70\text{-}75\text{ }^{\circ}\text{C}$ suda 3 saat reaksiyona sokularak elde edilmektedir. Bu yöntemle IBX %79-81 verimle ve %95 saflıkla elde edilmektedir.



Denklem 2.57: IBX eldesi

2.4. İMİNLER

Aldehitler ve ketonlar, primer aminler ile imin (RCH=NR veya $\text{R}_2\text{C=NR}$) diye adlandırılan karbon-azot çift bağına sahip bileşikler oluştururlar. Tepkime asitle katalizlenir ve ürün (E) ve (Z) izomerlerinin bir karışımı olarak oluşabilir.

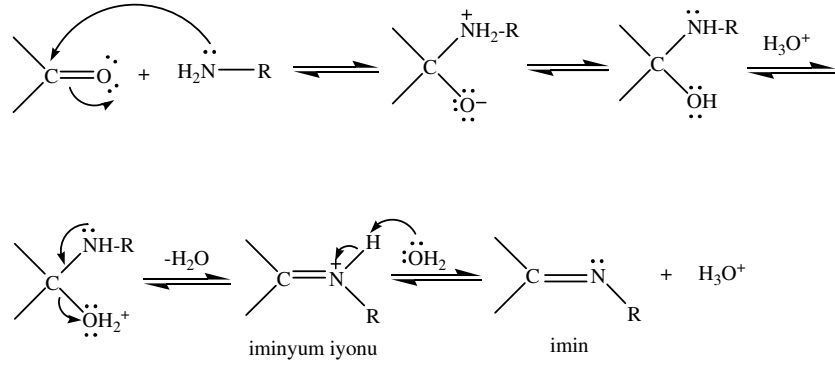


Denklem 2.58: İmin oluşumu reaksiyonu

İmin oluşumu, çok düşük veya çok yüksek pH'de yavaştır ve genel olarak pH 4 ve 5 arasında en hızlı gerçekleşir. Eğer imin oluşumu için önerilen mekanizma dikkate alınırsa neden asit katalizörün gerekli olduğunu anlayabiliriz. Önemli basamak, protonlanmış alkolün bir su molekülü kaybederek iminyum iyonu haline

geldiği basamaktır. Asit, alkol grubunu protonlayarak, zayıf ayrılan bir grubu (-OH grubu) iyi ayrılan gruba (-OH₂⁺ grubu) çevirir.

Tepkime için mekanizma:



Denklem 2.59: İmin oluşum mekanizması

Mekanizmada; amin, karbonil grubuna katılarak düzgün dört yüzlü dipolar bir ara ürün oluşturur. Bu basamak yavaş gerçekleşir. Oluşan dipolar ara üründe azottan oksijene molekül içi proton aktarımı ile amino alkol oluşur. Bunun ardından oksijenin protonlanması ile iyi ayrılan bir grup oluşur. Reaksiyonun bu aşaması hızlı gerçekleşir. Bir su molekülünün kaybı iminyum iyonunu verir. İminyum iyonundan bir protonun suya aktarılması imini oluşturur ve katalitik iyonu yeniden ortaya çıkarır.

Eğer hidronyum iyonun derişimi çok yüksekse tepkime daha yavaş ilerler. Çünkü aminin kendisi önemli oranda protonlanmış olur ve bu da ilk basamakta gerekli olan nükleofil derişimini azaltacak bir etkendir. Hidronyum iyon derişimi çok az ise, tepkime yine yavaş ilerler. Çünkü, protonlanmış amino alkolün derişimi azalmıştır. Bu reaksiyon için en uygun pH 4 ve 5 aralığıdır. (Solomons 1992)

RR`C=NR`` yapısındaki bileşiklerin imin olarak adlandırıldığı daha önce belirtilmişti. Bu bileşiklerde R grubunun alkil veya aril ve R` grubunun hidrojen olması durumunda bileşik aldimin, R ve R` grubunun ikisinin de alkil veya aril olması durumunda bileşik ketimin olarak adlandırılır.

Bazı özel iminlerin adlandırılmasına şu örnekleri verebiliriz:

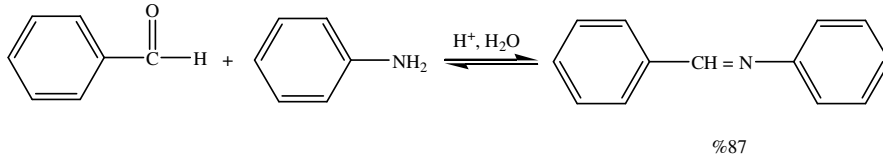
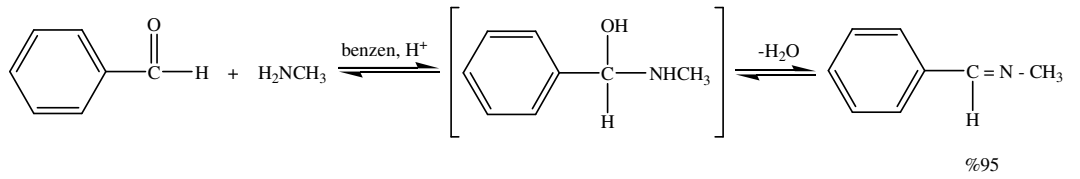
N-benzilidenanilin ($C_6H_5CH=NC_6H_5$),

N-2- (4-metilheptiliden) etilamin ($CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2C(CH_3)=NC_2H_5$)

R` grubu hidrojen atomu ise, bileşik imin adı alır. Örneğin;

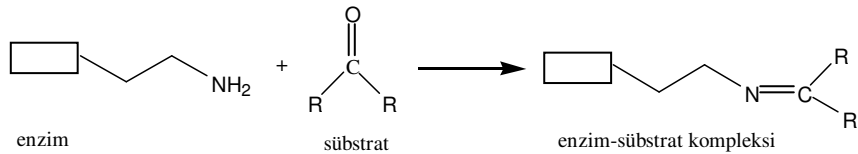
Etilidenimin ($CH_3CH=NH$) (Layer 1962)

Aldehit veya ketonların NH_3 ile reaksiyonundan elde edilen iminler kararlı bileşikler değildir ve bekletildiğinde polimerleşirler. Ancak amonyak yerine primer aminler kullanıldığında daha kararlı olan süstitüe iminler (bazen Schiff bazı da denir) meydana gelir. Aromatik aldehitler ve aril aminler de dayanıklı iminleri oluşturmaktadır. Fakat diğer aldehit ve ketonlar da primer aminlerle kullanılabilir.



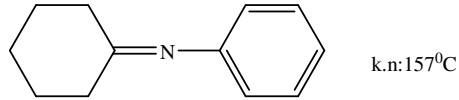
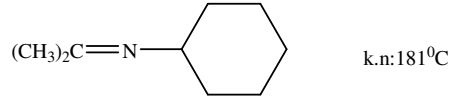
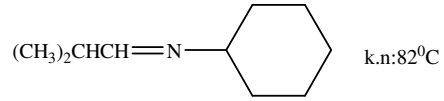
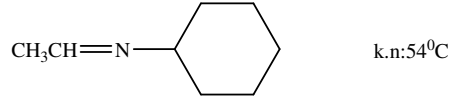
Denklem 2.60: İmin oluşum reaksiyonları

İmin oluşumu birçok biyokimyasal tepkimede meydana gelir, çünkü enzimler genellikle bir aldehit veya keton ile olan reaksiyonlarında $-NH_2$ gruplarını kullanırlar.

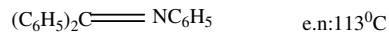
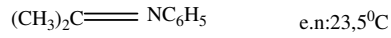
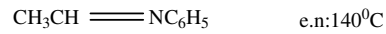


Denklem 2.61: Biyokimyasal tepkimelerde imin oluşumu

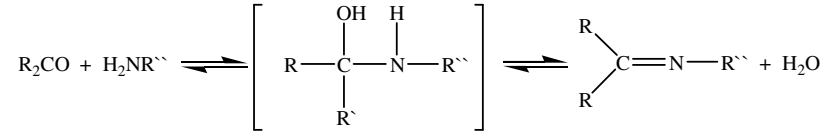
İminler katı veya sıvı halde bulunabilirler. Bazı iminlerin kaynama noktaları şöyledir:



Bazı iminlerin erime noktaları şöyledir:



İminlerin hazırlanmasında kullanılan en yaygın metot aldehit veya ketonların aminlerle reaksiyonudur. Bu reaksiyon ilk olarak Schiff tarafından keşfedildiğinden iminlere Schiff bazı da denmektedir.



Denklem 2.62: İmin oluşumu reaksiyonu

Reaksiyon asit katalizlidir ve genellikle karbonil bileşiği ve aminin reflüks edilmesiyle oluşur. Eğer gerekliyse bir azeotrop yardımcı bileşik kullanılabilir ve su ayrılır. (Layer 1962)

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Etil asetat	Atabay
Hekzan	Atabay
Dietil eter	Merck
Dimetil sülfoksit	Merck
Metanol	Atabay
Etanol	Atabay
Kalsiyum klorür	Teknik
Sodyum sülfat	Aldrich
Sodyum bikarbonat	Teknik
Aseton	Teknik
Toluen	Merck
Tetra hidrofuran	Merck
Petrol eteri (40-60)	Merck
Kloroform	Atabay
Dikloro metan	Atabay
2-iyodobenzoik asit	Aldrich
Okson	Aldrich
IBX	Sentez
Sikloheptanol	Aldrich
Sikloheksilamin	Aldrich
Sikloheksilmetanol	Aldrich
1,2 diaminosikloheksan	Aldrich
Sikloheptanon	Aldrich
1,2 fenilendiamin	Aldrich
Trans-1,2 sikloheksandiol	Aldrich
Sikloheksilamin 2-ol	Aldrich
Sikloheksilmetanal	Sentez
Kiesegel 60 (0,063-0,200 mm)	Merck
Silikajel GF ₂₅₄	Fluka
Alüminyum TLC plakası	Merck

3.2. Kullanılan Gereçler

1. ETÜV: Mido /2/ Al marka 0-240⁰C arası, termostatlı.
2. CEKETLİ ISITICI: Electrothermal marka maksimum 450⁰C'lik termostatlı ısıtıcı.
3. FIRIN: SFL Advanced HighTemperature maksimum 1200⁰C'lik termostatlı fırın.
4. VAKUM ETÜVÜ: Nüve EV 018 (-760mmHg) Vakumetre (250⁰C)
5. VAKUM POMPASI: Edwards E2M2 iki kademeli yüksek vakum pompası. BS 2212
6. VAKUM DESİKATÖRÜ: Sanplatec Corp. Marka vakum desikatörü.
7. ISITICILI MANYETİK KARIŞTIRICI: Chittern Scientific fireması yapımı, 4 kademeli sıcaklık, 10 kademeli hız ayarı.
8. ISITMALI MANYETİK KARIŞTIRICI SEPETİ
9. SU BANYOSU: Clifton marka over temperature termostatlı su banyosu.
10. UV LAMBA: Min UVIS 254/366 nm.
11. TERAZİ: Gec Avery virgülden sonra dört haneli maksimum 330 gramlık hassas terazi.
12. IR SPEKTROMETRESİ: Shimatzu IR-470 Infraret Spectrophotometer.
13. ROTEVAPORATÖR: Buchi Laboratoriums technic AGCH 9200
14. NMR SPEKTROMETRESİ: Varian marka 400 MHz, Varian marka 300 MHz ve Bruker marka 250 MHz.

3.3. Çalışmalarda Kullanılan Yöntemler

3.3.1. Destilasyon

Deney sürecinde gerek ekstraksiyonda, gerekse kolon kromatografisinde gerekli olacak çözücüler önceden destile edildi. Bunun için basit destilasyon düzeneği kullanıldı.

Çalışılan sikloheksil amin, sikloheptanol gibi kimyasal maddeler de reaksiyon öncesinde destile edildi.

3.3.2. Ekstraksiyon

Reaksiyon sonucunda oluşan organik maddelerin reaksiyon kabından ayrılması amacıyla kullanıldı. Çözücü olarak genellikle etil asetat, dietil eter, hekzan ve kloroform kullanıldı. Toplanan organik fazların çözücüleri rotevaporatörde uçuruldu.

3.3.3. TLC İçin Kullanılan Çözücünün Tayini

TLC için birçok polar ve apolar çözücü veya çözücü karışımları denendi, bunlardan en uygun olanları arasından seçim yapıldı. Bu denemeler sonunda genellikle değişik oranlarda hekzan-etil asetat çözücü karışımlarının uygun olduğu saptandı.

3.3.4. Kolon Kromatografisi

Ekstraksiyon sonucunda ele geçen ekstrenin fraksiyonlandırılarak ayrılması amacıyla kullanıldı. Bu amaçla, ayrılacak olan maddenin miktarına bağlı olarak, belirli bir yükseklik ve çapta seçilen, alt ucunda musluk bulunan cam boru (kolon) kullanıldı. Adsorban olarak Merck firmasının silikajel (Kiesegel 60) dolgu maddesi kullanıldı. Kolona koyulacak silikajel miktarı, ayrılacak madde miktarının yaklaşık 50 katı olarak alındı. Kolon kromatografisiyle ayırma işleminden önce, alüminyum TLC plakaları kullanılarak, ayrımı yapılacak olan organik karışım için en iyi çözücü sistemi tayin edildi.

Ayrımı yapılacak olan karışım için, çözücü sistemi tayin edildikten sonra kolonu doldurma işlemine geçildi. Kolonun alt kısmına cam pamuğu yerleştirildi ve bunun üzerine yüzeyin düz olmasını sağlamak için bir miktar kum kondu. Dolgu maddesi olarak seçilen silikajel çözücü sistemi ile homojen bir şekilde karıştırılarak kolonun üstünden, kolona dolduruldu ve alttan musluk açılarak çözücünün akması sağlandı. Silikajeli kolona muntazam bir şekilde yerleştirmek için, silikajel-çözücü karışımı kolona tamamen boşaltıldıktan sonra, silikajelin çökmesi beklendi. Silikajelin üstüne tekrar bir miktar kum tabakası kondu. Ardından ayrımı yapılacak olan madde karışımı bir pipetle kolona ekildi. Ekim işleminden sonra seçilen çözücü sistemi kolondan geçirilerek fraksiyonların yavaş yavaş aşağıya inmesi sağlandı ve fraksiyonlar çözücüyle beraber test tüplerde toplandı. Toplanan fraksiyonların çözücüleri rotevaporatörde buharlaştırıldı.

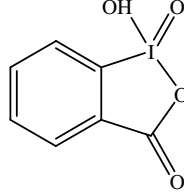
3.3.5. İnce Tabaka Kromatografisi (TLC)

İnce tabaka kromatografisi için, 20 x 20 cm boyutlarındaki cam plakaların üzeri, 5 g silikajel (Kiesegel GF₂₅₄-Fluka) adsorbantı ve 15 mL destile su ile karıştırılarak hazırlanan homojen karışım ile kaplandı. Oda ısısında kurutulan cam plaka 110 °C lık etüvde aktive edildi. Ayrımı yapılacak madde için uygun çözücü sistemi belirlendi. Madde plakaya ekilip, yaklaşık 40 mL çözücü karışımı bulunan cam kromatografi tankına kondu. Daha önceden işaretlenen seviyeye kadar çözücünün yürümesi bittikten sonra, plaka kromatografi tankından çıkartılarak kurutuldu. Ayrılan fraksiyonların yerini belirlemek için UV ışık kullanıldı ve kazınarak ayrıldı.

4. BULGULAR

4.1. Deneysel Bölüm

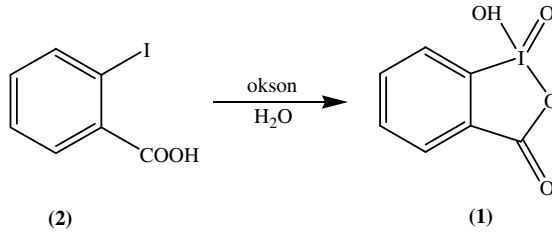
Deney 1 : IBX



500 mL lik üç boyunlu balonun orta kısmına mekanik karıştırıcı, yan boyunlarından birine geri soğutucu takıldı. Balona 54,3 g (88,3 mmol) oksan konulup, 300 mL destile suda çözüldü. Bu çözeltiliye 22,5 g (90,7 mmol) 2-iyodobenzoik asit ilave edilerek, su banyosunda 70-75 °C ısı aralığında 3 saat karıştırıldı. Sonra su banyosu yavaş yavaş soğutularak, ısının 5 °C ye düşmesi sağlandı. 5 °C de 1,5 saat daha karıştırıldı. Bu süre sonunda elde edilen beyaz kristaller süzülerek, önce 6 kez 30 mL su ile, daha sonra da 2 kez 30 mL asetonla yıkandı. Ele geçen beyaz kristaller 18 saat süreyle vakum etüvünde kurutuldu. Bu reaksiyon sonunda IBX ; %83 verimle, 21,2 g (75,7 mmol) olarak elde edildi.

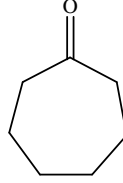
Not: IBX, 200 °C de patlayıcıdır.

IR (nujol) cm⁻¹; 1750 (C=O)



Denklem 4.1: IBX eldesi

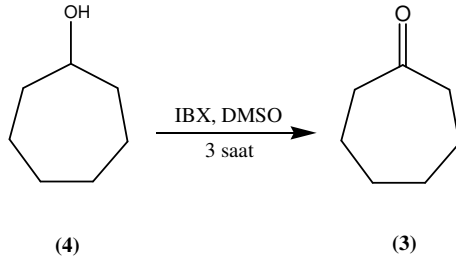
Deney 2 : Sikloheptanon



(3)

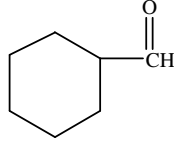
100 mL lik balona 3,1 g (11 mmol) IBX ve 27,5 mL DMSO konularak, magnetik karıştırıcıyla IBX çözününceye kadar, yaklaşık 25 dakika, karıştırıldı. Çözünme işlemi tamamlanıp, berrak bir çözelti gözlenince 1,14 g (10 mmol) sikloheptanol ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 3 saat karıştırıldı. 3 saat sonunda reaksiyon kabına 30 mL su ilave edilerek 2-iyodobenzoik asit kristallerinin tamamen çökmesi sağlandı. Çöken kristaller süzüldü. Süzüntüdeki organik kısım etilasetat ile alınıp, %5 lik NaHCO₃ çözeltisiyle yıkandı. Etilasetat ile ekstrakte edilen madde, Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu. Etilasetat : Hekzan (2:1) sisteminde TLC si alınan maddenin tek spot olduğu gözlemlendi. 0,97 g (8,5 mmol) sikloheptanon %85 verimle elde edildi.

$IR\ cm^{-1}; 1696\ (C=O)$



Denklem 4.2: Sikloheptanolden IBX ile sikloheptanon eldesi

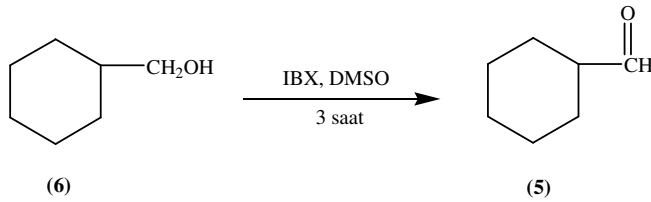
Deney 3 : Sikloheksil metanal



(5)

100 ml lik balona 3,1 g (11 mmol) IBX ve 27,5 ml DMSO konularak, magnetik karıştırıcıyla IBX çözününceye kadar karıştırıldı (yaklaşık 30 dakika). Çözünme olayı tamamlanınca, 1,14 g (10 mmol) sikloheksilmetanol bu çözeltiliye ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 3 saat karıştırıldı. 3 saat sonunda reaksiyon kabına 30ml soğuk su eklenerek, 2-iyodobenzoik asit (beyaz) kristallerinin tamamen çökmesi sağlandı. Çöken kristaller süzülerek uzaklaştırıldı. Organik kısım etilasetat ile alınıp, 10 ml, %5 lik NaHCO₃ çözeltisiyle yıkandı. Etilasetat ile ekstrakte edilen organik kısım Na₂SO₄ ile kurutuldu. Kurutucu süzgeç kağıdıyla ayrıldı ve çözücü etilasetat rotevaporatörde uzaklaştırıldı. Etilasetat : hekzan (2:1) çözücü karışımında TLC si alınan organik kısmın tek spot olduğu gözlemlendi. 0,97 g (8,5 mmol) sikloheksilmetanal %85 verimle elde edildi.

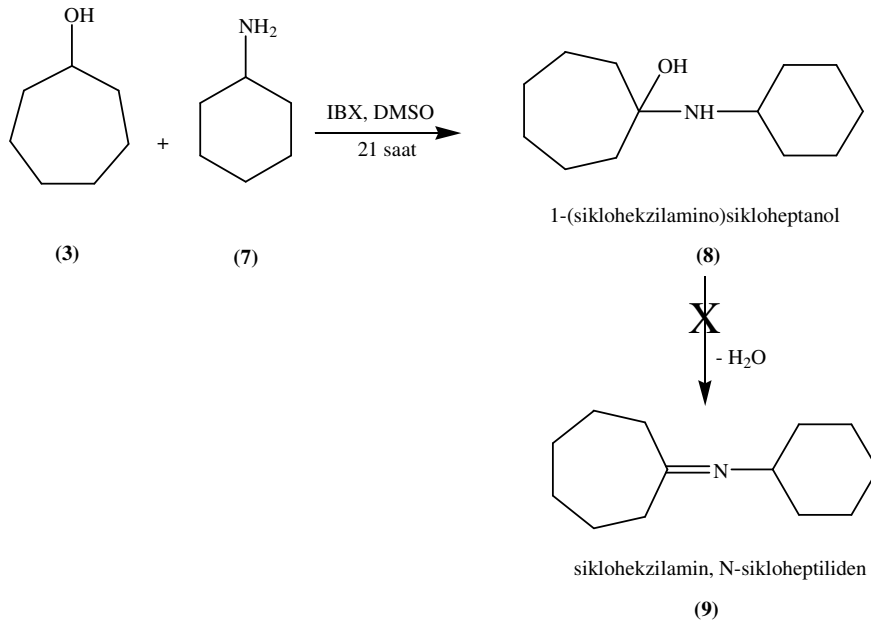
IR cm⁻¹; 1715 (C=O)



Denklem 4.3: Sikloheksilmetanolden IBX ile sikloheksilmetanal eldesi.

DENEY 4 : Sikloheksil amin, N-sikloheptiliden

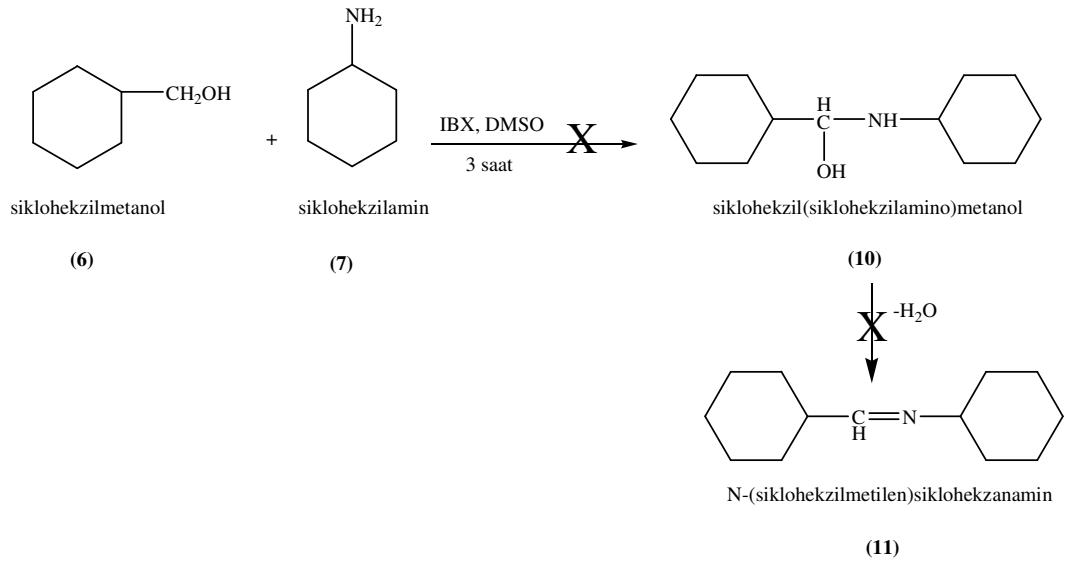
100 mL lik balona 3,08 g (11 mmol) IBX ve 27,5 mL DMSO konularak, IBX çözününceye kadar (yaklaşık 30 dakika) karıştırıldı. Ardından 1,14 g (10 mmol) sikloheptanol ve 0,99 g (10 mmol) sikloheksil amin eklendi. Karışım 21 saat magnetik karıştırıcıyla oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra 30 mL soğuk su reaksiyon kabına eklenerek, 30 dakika daha magnetik karıştırıcıyla karıştırıldı. Böylece 2-iyodobenzoik asit kristallerinin çökmesi sağlandı. Karışım süzülerek organik kısım etilasetat ile ekstrakte edildi. Organik kısım 10 mL %10 luk NaHCO₃ ile yıkandı. Etilasetatla ekstrakte edilen organik faz, Na₂SO₄ ile kurutuldu, etilasetat rotevaporatörde buharlaştırıldı. Etilasetat : hekzan (1:1) çözücü sisteminde TLC si alınan ham ürünün dört spot olduğu gözlemlendi. 1,47 g ham ürün elde edildi ve saflaştırmak için etilasetat : hekzan (1:1) çözücü sistemi ile kolon kromatografisi uygulandı. Kolondan 0,24 g (1,19 mmol), açık sarı renkli, sıvı 1-(sikloheksilamino)sikloheptanol bileşiği %12 verimle elde edildi.



Denklem 4.4: Sikloheksil amin, N-sikloheptiliden eldesi

DENEY 5 : Sikloheksil amin, N-sikloheksilmetilen

100 mL lik balona 3,08 g (11 mmol) IBX ve 27,5 mL DMSO konularak, çözününceye kadar magnetik karıştırıcıyla karıştırıldı. Çözünme olayı tamamlanınca 1,14 g (10 mmol) sikloheksil metanol ve 0,99 (10 mmol) sikloheksil amin bu çözeltiye eklendi. Karışım oda sıcaklığında, 3 saat magnetik karıştırıcıyla karıştırıldı. 3 saat sonunda reaksiyon kabına 30 mL soğuk su eklenerek tekrar karıştırıldı. Karışım süzüldü, organik faz kloroform ile alındı ve 30 mL %10 luk NaHCO_3 ile yıkandı. Organik kısım çekilerek, çözücüsü rotevaporatörde uzaklaştırıldı. Ele geçen ham ürünün hekzan :etilasetat (4:1) çözücü sisteminde TLC si alındığında üç spot olduğu gözlemlendi. Bu çözücü sistemiyle kolon kromatografisi uygulandı. Kolondan elde edilen bileşiklerde sentezlemek istediğimiz imin türevi bileşiğe rastlanmadı.

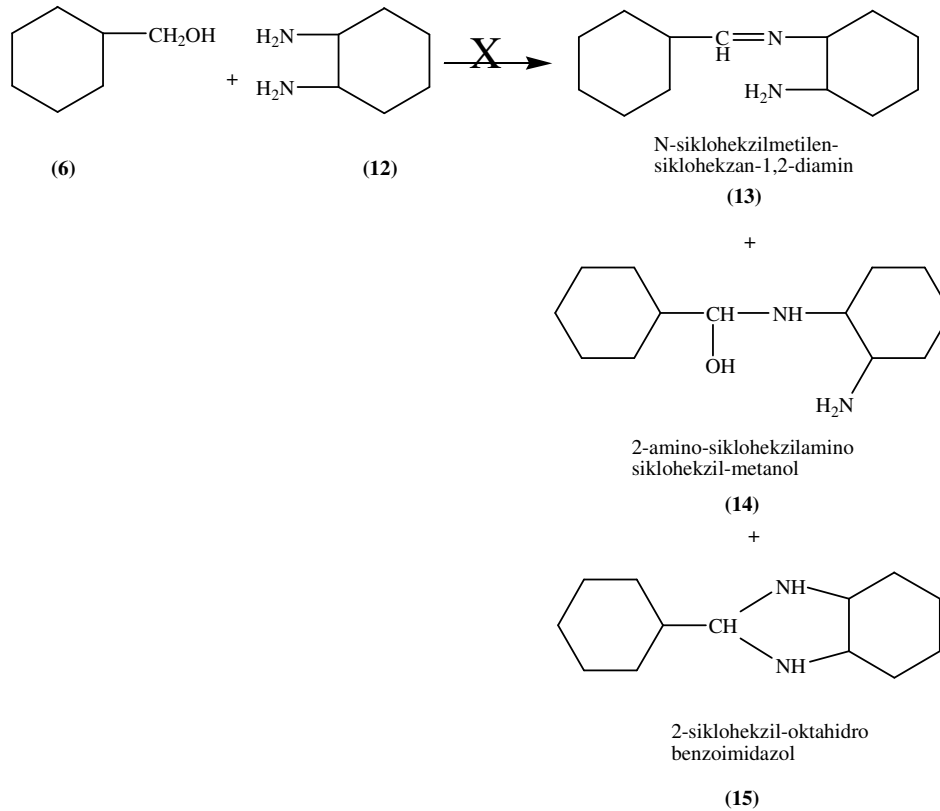


Denklem 4.5: Sikloheksil amin, N-sikloheksil metilen eldesi

Deney 6 : 2 – Sikloheksil-oktahidro benzoimidazol

100 mL lik balonda 27,5 mL DMSO içinde 3,1 g (11 mmol) IBX çözününceye kadar magnetik karıştırıcıyla karıştırıldı. IBX çözüldükten sonra reaksiyon kabına 1,14 g (10 mmol) sikloheksil metanol ve 1,14 g (10 mmol) 1,2-diaminosiklo heksan ilave edildi. 3 saat oda koşullarında reaksiyon sürdürüldükten sonra 30 ml soğuk su ilave edilerek reaksiyon sonlandırıldı. Karışım süzülüp, süzüntüye diklorometan ilave edildi. Organik kısım alındı. 30 mL %5 lik NaHCO₃ ile yıkandı ve organik kısım Na₂SO₄ ile kurutuldu. Metanol ile kristallendirilmeye çalışıldı ama kristaller oluşmadı. Aynı deney reaksiyon sürecinde ısı verilerek de tekrarlandı. Hekzan : etilasetat (2:1) çözücü sistemiyle TLC alındığında her iki reaksiyon ortamında da aynı spotların gözlemlendiği görüldü. Bu spotlar kolon kromatografisiyle ve preparatif TLC uygulamalarıyla ayrılıp, saflaştırılmadı.

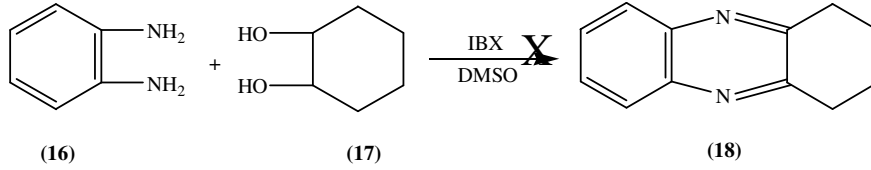
Reaksiyon süreci sonunda oluşması muhtemel ürünler aşağıdaki gibidir.



Denklem 4.6:Primer alkol ve diaminin IBX ile reaksiyonunun incelenmesi

Deney 7 : 1,2,3,4 - Tetrahidrofenazin

100 mL lik balon içinde 1,57 g (5,5 mmol) IBX, 13,75 mL DMSO ile çözüldükten sonra 0,58 g (5 mmol) trans-1,2 sikloheksandiol eklendi. Karışımın rengi sarımsak oldu. Sonra damla damla 0,54 g (5 mmol) 1,2 fenilendiamin ilave edildi. Karışımın rengi koyu kahverengi oldu. 2 saat sonra reaksiyon 30 ml soğuk su eklenerek sonlandırıldı. Etilasetat ile organik faz alınarak %10 luk 10 ml NaHCO₃ yıkandı, etilasetat rotevaporatörde buharlaştırıldı. 1,05 g ham ürün elde edildi. Ürün etanolden kristallendirilmek istendi ama kristaller oluşmadı. Etanol fazı ayırma hunisine alındı, hekzan ile ekstrakte edildi. Ayrılan hekzan fazından alınan IR spektrumunda imin piklerine rastlanmadı. Maddenin etanol fazında olduğu düşünüldü. Etanol fazı aktif kömürle yıkandı, petrol eteri ile çekildi. Petrol eteri fazında da ilgili piklere rastlanmadı. Etanol fazından alınan etilasetat : hekzan (1:1) çözücü sistemindeki TLC de 2 spot gözlemlendi. Alınan 3. spot tekrar preparatif yapıldı, 2 spot gözlemlendi. Bunların birbiriyle izomer oldukları düşünüldü, NMR alındı ama beklenen sonuç gözlenemedi.

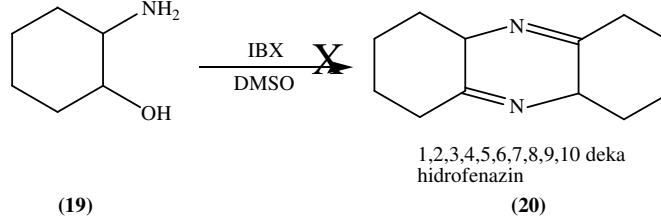


Denklem 4.7: Diol ve diamin bileşiklerinin IBX ile reaksiyonunun incelenmesi

DENEY 8 : 1,2,3,4,5,6,7,8,9,10 dekahidrofenazin

100 mL lik balon içinde 2,464 g (8,8 mmol) IBX, 22 mL DMSO ile çözüncüye kadar magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Karışıma 1,25 g (8 mmol) 2-aminosikloheksanol ilave edildi. 7 saat oda koşullarında devam eden reaksiyon 30 mL soğuk su ilavesiyle sonlandırıldı. Etilasetat ile ekstrakte edildi, %5 lik 10 mL NaHCO₃ ile yıkandı. Etilasetat rotevaporatörde buharlaştırıldı. 1,58 g ham ürün elde edildi. Hekzan : etilasetat (3:1) çözücü sisteminde 3 spot gözlenen maddenin 1,48 g

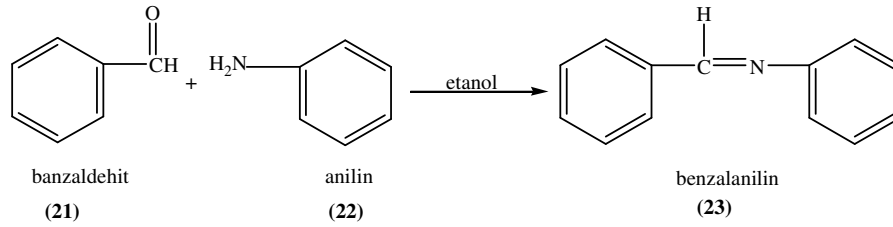
miktarına kolon kromatografisi uygulandı. Kolondan alınan tek spot, beyaz kristal formundaki maddenin NMR sonuçları alındığında umulan ürün olmadığı anlaşıldı.



Denklem 4.8: 1,2,3,4,5,6,7,8,9,10 dekahidrofenazin eldesi.

DENEY 9 : Benzalanilin (Anilin, N-benziliden)

50 ml. lik balona 10 mmol (1,06 g) benzaldehit ve 10 mmol (0,93 g) anilin konuldu. Magnetik karıştırıcı ile kısa bir süre karıştırıldı. Birkaç dakika sonra reaksiyon kabında ısı gözlemlendi ve su ayrıldı. 15 dakika reaksiyonu bekletip 2 ml etanol hızlıca karıştırılarak eklendi. Reaksiyon 15 dakika oda koşullarında bekletilip 1 saat buz banyosunda tutulması sonucunda kahverengi benzalanilin kristalleri %85 verimle elde edildi.

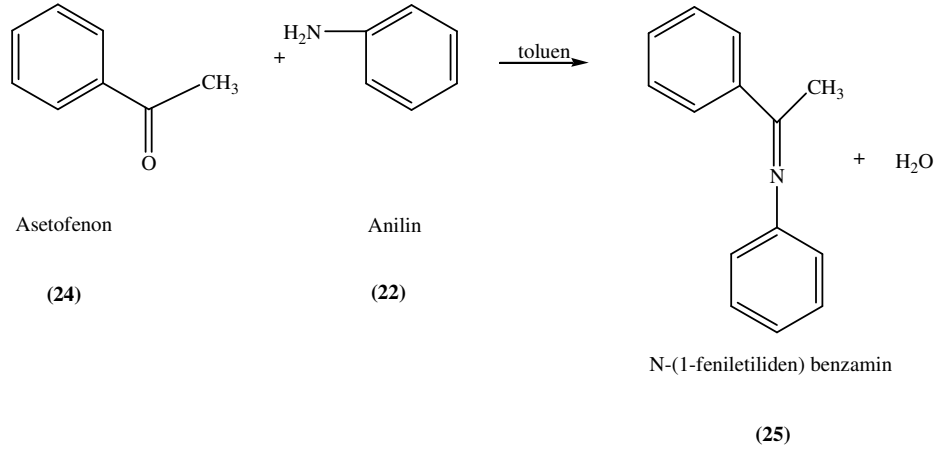


Denklem 4.9: Benzalanilin (Anilin, N-benziliden) eldesi

DENEY 10 : N-(1-feniletilden) benzamin

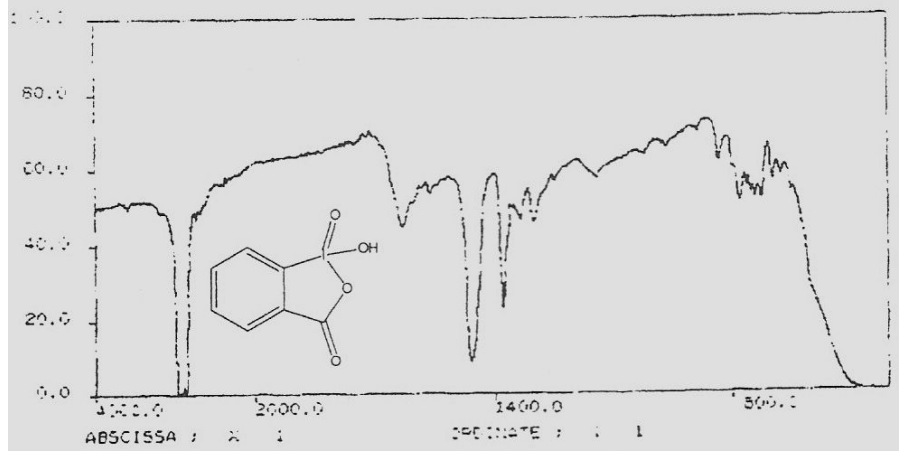
250 ml lik bir balona 0,2 mol (24 g) asetofenon, 0,2 mol (18,6 g) anilin konuldu. Yaklaşık 100 ml toluen eklendi. Reaksiyon kabına Dean-Stark kapağı yerleştirildi.

Kapana da 10ml toluen konularak refluks yapıldı. Reaksiyon 120 saat devam ettirildiğinde kapanda 3,6 ml su toplandığı gözlemlendi ve reaksiyon sonlandırıldı. Reaksiyon kabındaki toluen rotevaporatörde uçuruldu. Ele geçen ürünün küçük bir miktarına kolon kromatografisi uygulandı. Kolondan alınan fraksiyonlarda ele geçen kristal formdaki maddenin aradığımız N-(1-feniletilden) benzamin olduğu görüldü. Verim %10 olarak tespit edildi.

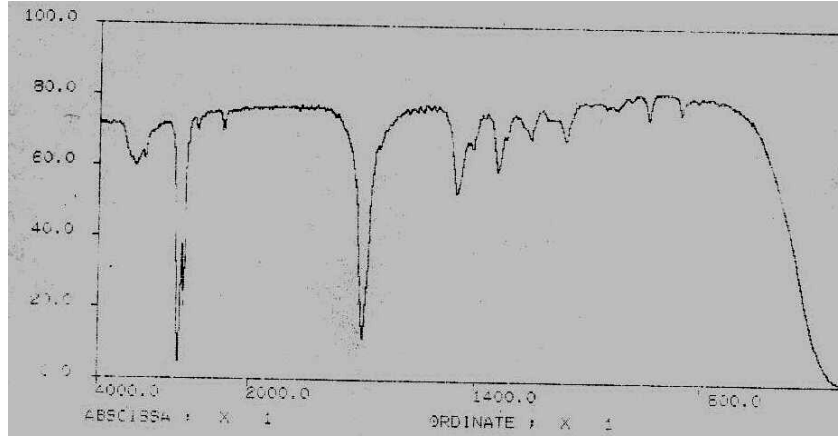


Denklem 4.10: N-(1-feniletilden) benzamin eldesi

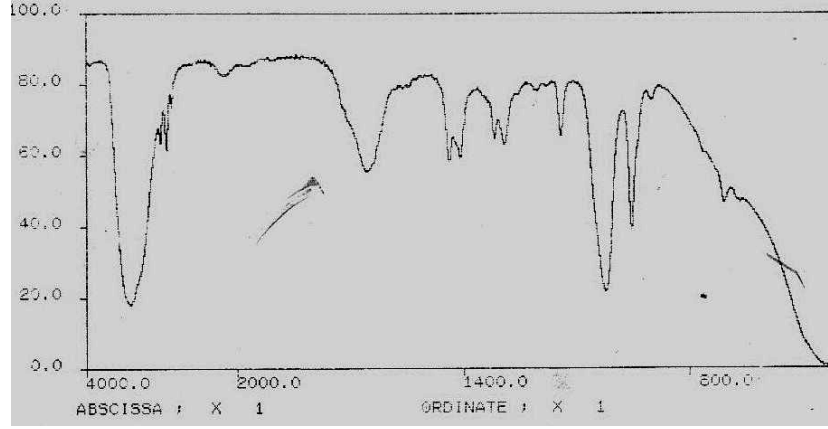
4.2. IR ve NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi



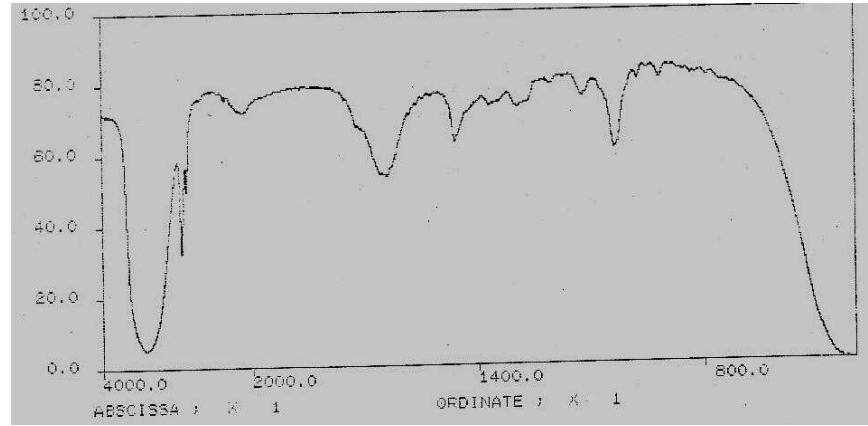
Şekil 1: IBX'e ait IR spektrumu



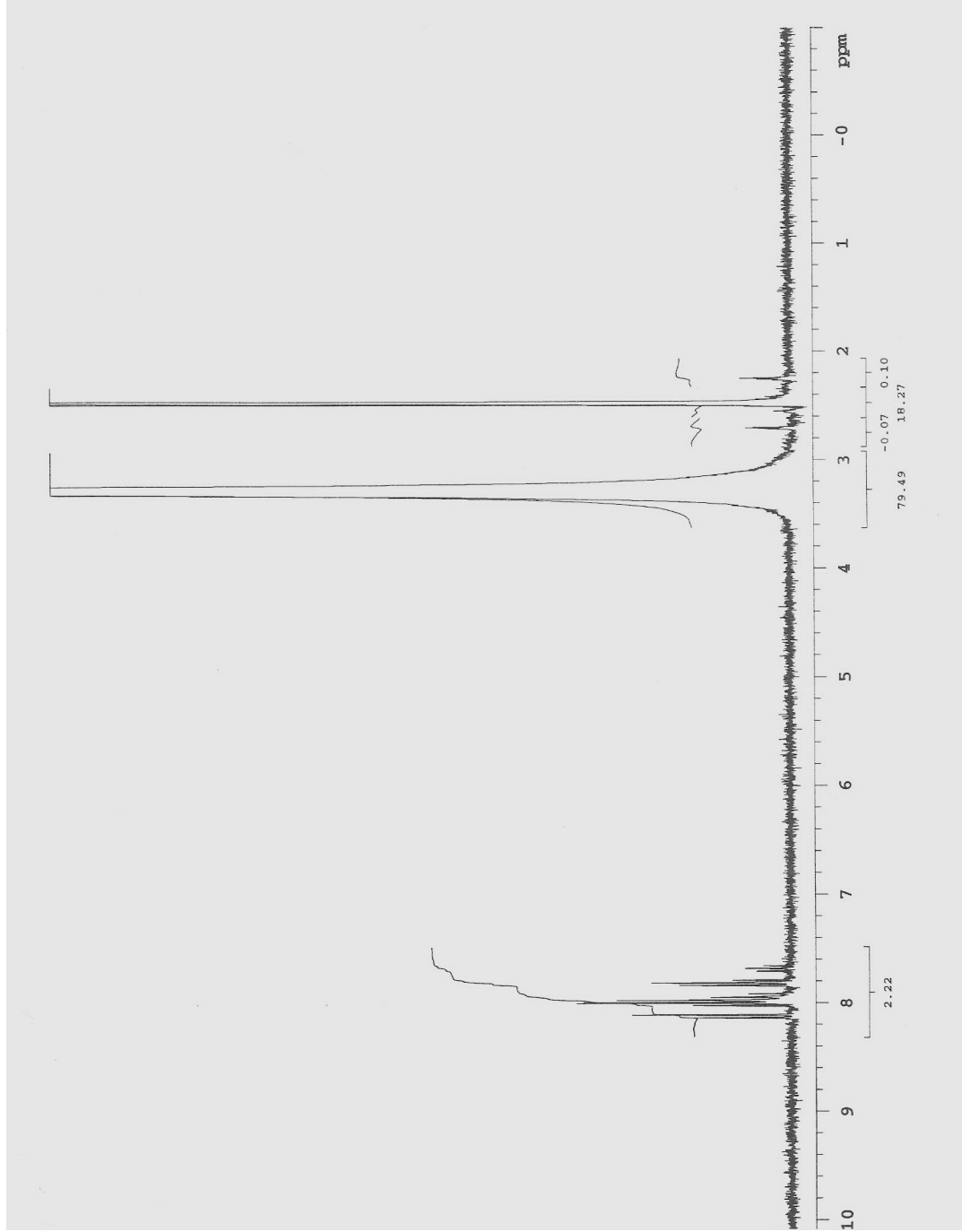
Şekil 2: Sikloheptanona ait IR spektrumu



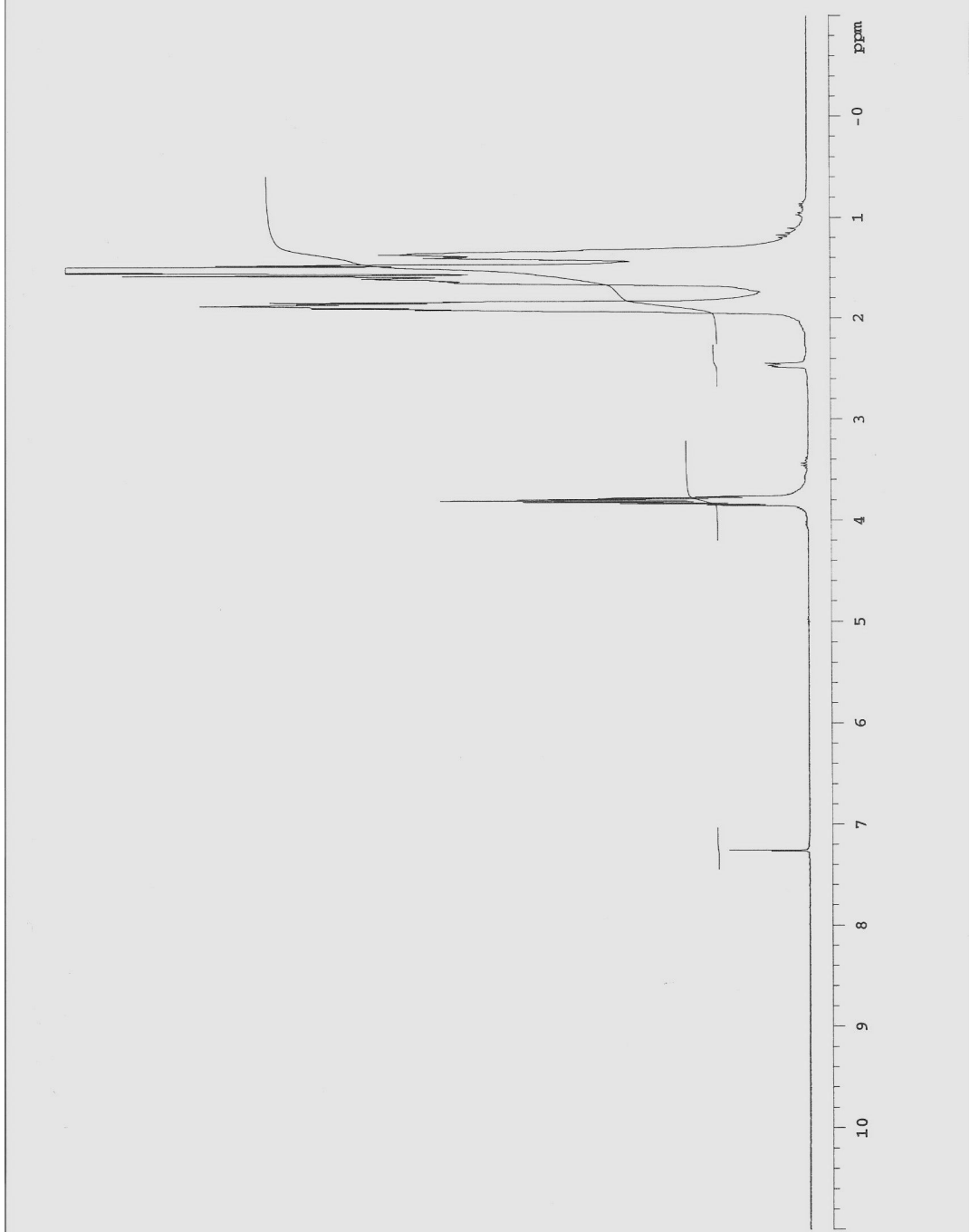
Şekil 3: Siklohekzil metanale ait IR spektrumu



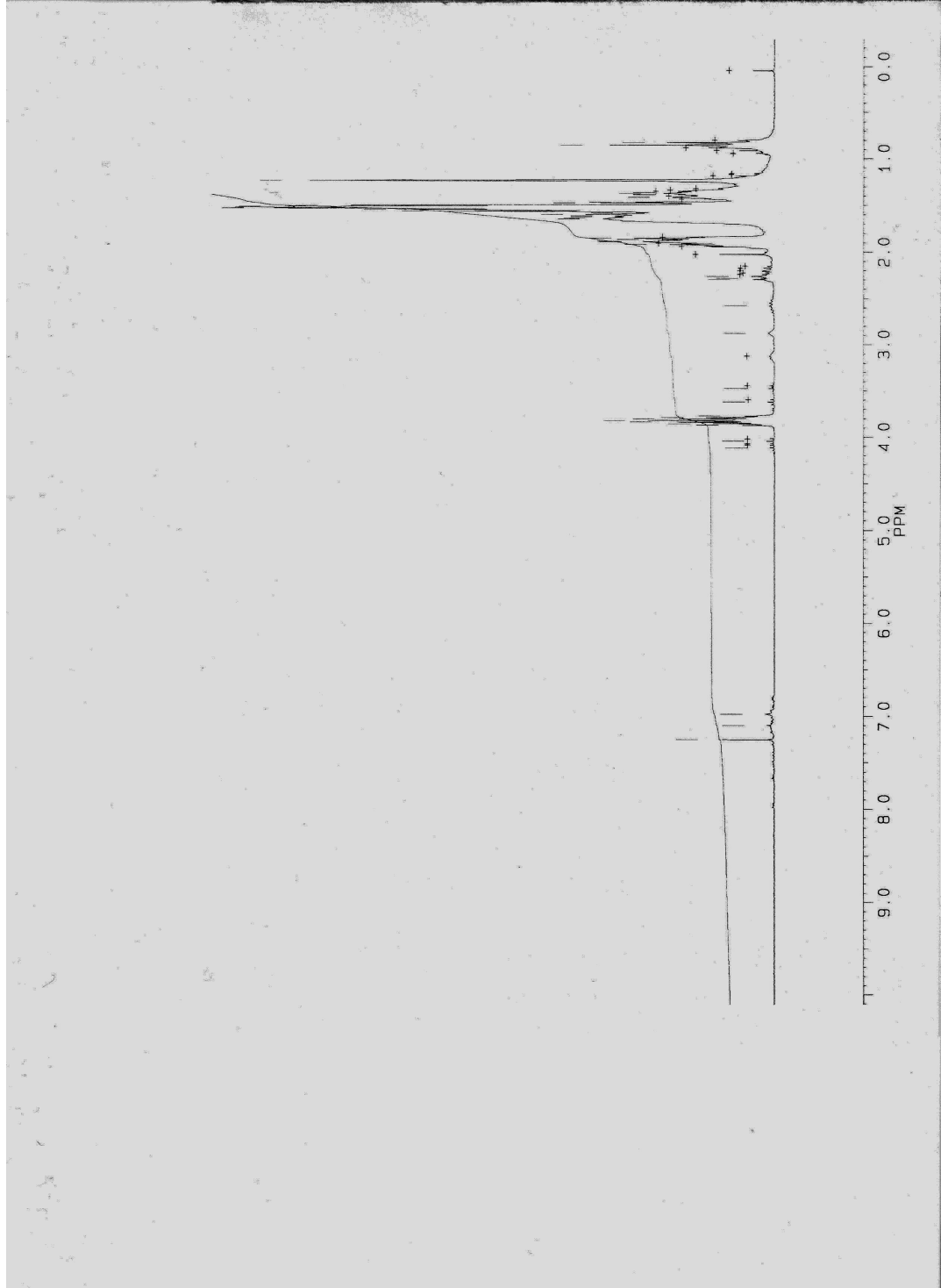
Şekil 4:1-(siklohekzilamino)sikloheptanole ait IR spektrumu



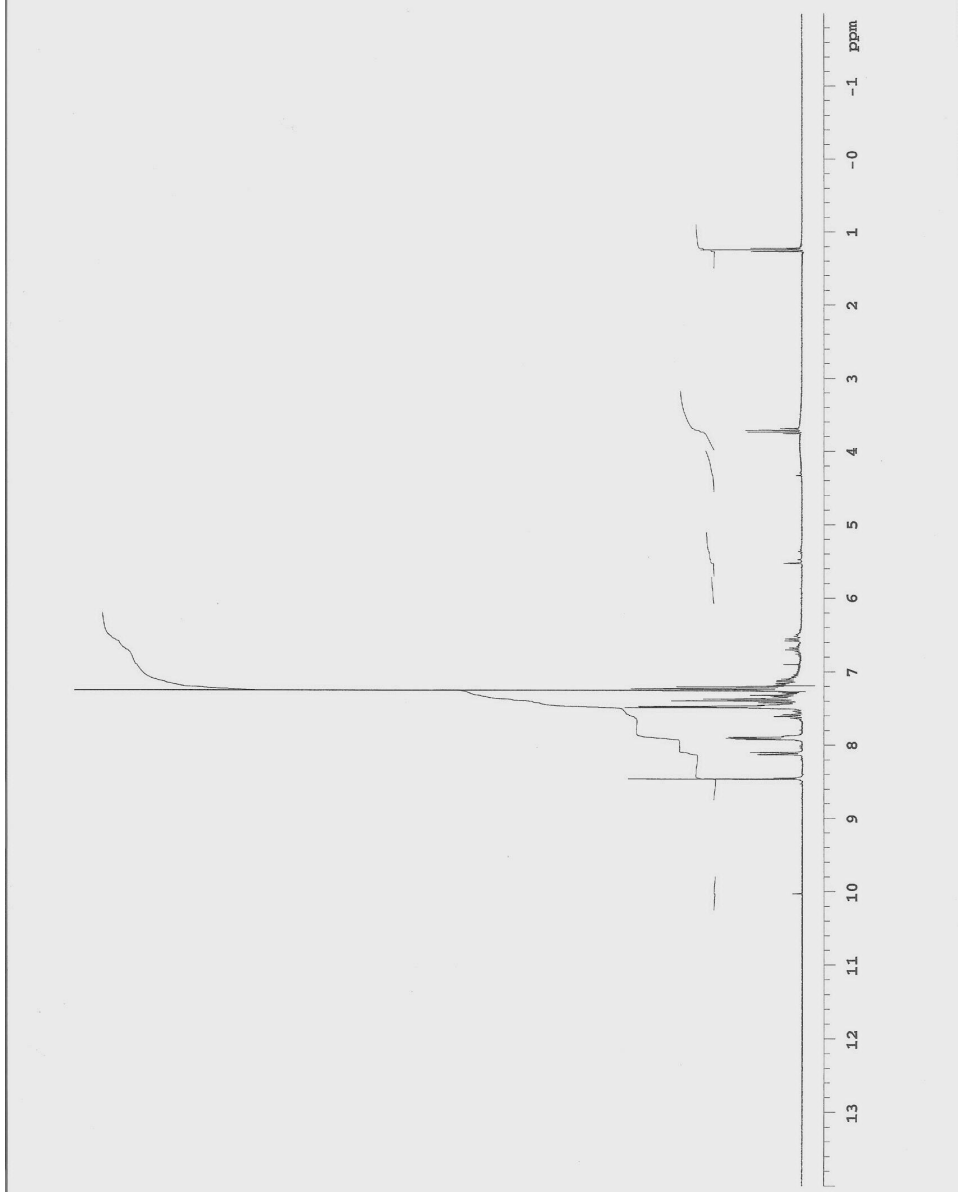
Şekil 5: IBX'e ait NMR spektrumu



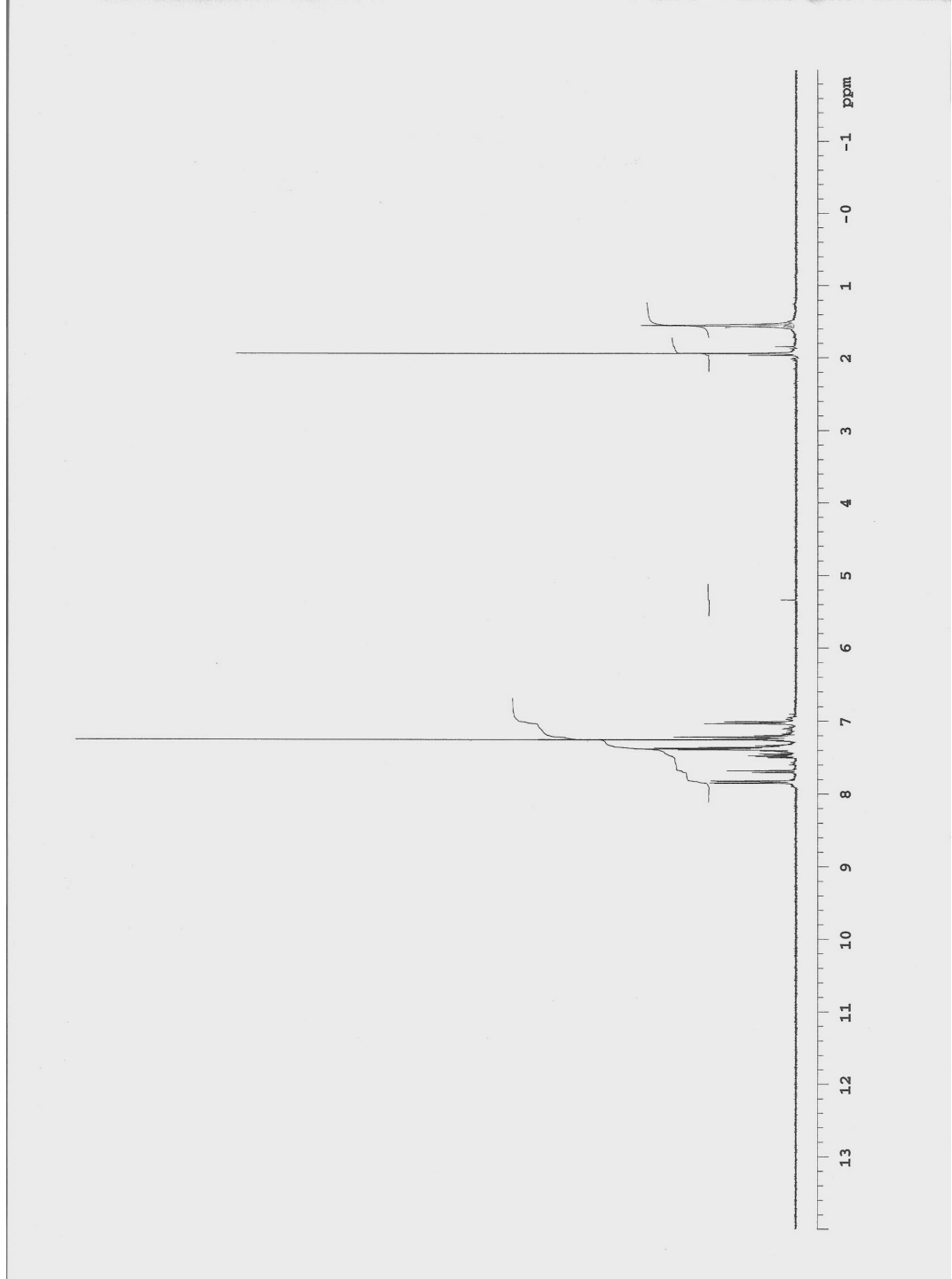
Şekil6: Sikloheptanona ait NMR spektrumu



Şekil 7: 1-(sikloheksilamino)sikloheptanole ait NMR spektrumu



Şekil 8: Benzalaniline ait NMR spektrumu



Şekil 9: *N*-(1-feniletilden) benzamine ait NMR spektrumu

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

IBX ile yükseltgendiklerinde primer ve sekonder alkollerin kolayca ve yüksek verimle aldehit ve ketonlara dönüştüğü bilinmektedir. Biz de IBX kullanılarak alkollerin ve aminlerin tek basamakta reaksiyona girmelerinde neler olabileceğini araştırmak istedik. Bu reaksiyonlar sırasında karşılaşılan en büyük problem; reaksiyonlar sonucunda birçok maddenin oluşması ve bunların saf olarak elde edilememesidir.

IBX'in DMSO ile hazırlanan çözeltisine önce amin eklendiğinde, reaksiyon kabında aniden renk değişimi gözlenmektedir. Bu renk değişiminin gözlenmesi basit olarak IBX'in aminlerle de reaksiyon verdiğini düşündürmektedir. Bu da reaksiyon sonunda alınan TLC lerde birbirine çok yakın hatta birbiriyle iç içe girmiş spotların varlığını açıklamaktadır. Birçok spot olması ham ürünün saflaştırma problemini gündeme getirmektedir. Tek spot olarak görülen ürünler dahi birçok fraksiyonlara ayrılmaktadır.

2004 yılında Nicolou K.C. ve arkadaşlarının yayınladıkları çalışmalarında aminlerin de IBX ile yüksek verimli ürünler oluşturduğu açıklanmıştır. Bu da bizim reaksiyonlardan sonra incelediğimiz TLClerde neden çok spotlar gördüğümüzü açıklamaktadır.

Aminlerin IBX ile reaksiyonunun bilinmesinden sonra klasik yollarla imin sentez etmeye çalıştık. Bu konudaki literatürleri incelediğimizde bir karbonil bileşiği olan aldehitlerle aminlerden kolayca imin bileşiklerinin sentezlendiğini gördük. Deney 9 da benzaldehit ve anilin çok çabuk (23) nolu benzamin bileşiğini verdiği görüldü. Aynı şekilde bir keton ve aminin reaksiyonu denendiğinde reaksiyonun kolayca gerçekleşmediği görüldü. Bu olayda imin reaksiyonlarının tersinir olmasının etkili olacağını düşündük. Reaksiyon sonunda iminle birlikte açığa çıkan suyu ortamdan uzaklaştırırsak imini elde edebileceğimizi düşündük. Reaksiyonu Dean-Stark kaparıyla tekrarladık. Çok düşük verimle olsa da (25) nolu N-(1-feniletilden)benzamin bileşini elde ettik.

Tezin amacı; yüksek değerlikli iyodik bileşiklerin oksidatif özelliklerinin incelenmesiydi. + 5 değerlikli iyot bileşiği olan IBX'in alkollerini seçici olarak yüksek verimle aldehitlere veya ketonlara yükseltmesi bilinmekteydi. Biz

alkollerle birlikte aminleri de bu reaksiyonlara dahil edip, tek basamakta imin türevlerini sentezlemeyi planlamıştık. Fakat reaksiyonların çok spotlu olması ve preparatif TLC ve kolon kromatografisiyle bileşenlerine ayıramamasından dolayı hedeflediğimiz bileşikleri saf olarak elde edemedik.

6. KAYNAKLAR

1. BIGELOW LA, EATOUGH H. Benzalaniline. S.80, 1944.[EC HORNING. Organic Syntheses Vol I. John Wiley&Sons Publishers. New York]
2. BOROWITZ IJ, WILLIAMS GJ. The syntheses of 2-methyl-7-ketoundecanolide, 8-ketoundecanolide, and 2,4,6-trimethyl-7-ketodecanolide. *J.Am.Chem.Soc.* 87:4-581-588, 1972
3. BUEHLER CA, HART H. A new method for alkylation of ketones and aldehydes: the C-alkylation of magnesium salts of N-substituted imines. *J.Org.Chem.* 85:2178-2180, 1963
4. COREY EJ, PALANI A. A mechanistic model for the selective oxidation of 1,4-diols to γ -lactols by o-iodoxybenzoic acid. *Tetrahedron Letters*, 36:44,7945-7948, 1995.
5. DESS DB, MARTIN JC. Readily accessible oxidant for the conversion of primary and secondary alcohols to aldehydes and ketones. *J.Org.Chem.* 48:4155-4156, 1993.
6. EMMONS WD. The preparation and properties of oxaziranes. *J.Am.Chem.Soc.* 79:5739-5724, 1957.
7. FRIGERIO M, SANTAGOSTINO M. A Mild oxidizing reagent for alcohols and 1,2-diols: o-iodoxybenzoic acid (IBX) in DMSO. *Tetrahedron Letters*, 35: 43,8019-8022, 1994
8. FRIGERIO M, SANTAGOSTINO M, SPATORE S. A User-friendly entry to 2-iodoxybenzoic acid (IBX). *J.Org.Chem.* 64:4537-4538, 1999.
9. FURNISS BS, HANNAFORD AJ, SMITH PWG, TATCHELLAR, Textbook of Practical Organic Chemistry, 5th edition, 1989.
10. GODEFROI EF, SIMANYI LH. Angularly arylated decahydroquinolines, hexahydroindolines and octahydropyridine. *J.Org.Chem.* 27:3882-3885, 1962.
11. HUTCHINS RO, SU WY, SIVAKUMAR R, CISTONE F, STERCHO YP. Stereoselective reductions of substituted cyclohexyl and cyclopentyl carbon-nitrogen π systems with hydride reagents. *J.Org.Chem.* 48 : 3412-3422, 1983.
12. LAYER RW. The chemistry of imines. *Chem. Rev.* 63:489-509, 1963.
13. LEONARD NJ, PAUKSTELIS JV. Direct syntheses of ternary iminium salts by combination of aldehydes or ketones with secondary amine salts. *J.Org.Chem.* 28:3021-3024, 1963.

14. MAGINNITY PM, CLOKE JB. The action of methylmagnesium iodide on substituted pyrrolines and related substances. *J. Am. Chem. Soc.* 73 : 49-51, 1951.
15. MAGINNITY PM, GAIR TJ. The reaction of azomethines with methylmagnesium iodide. *J. Am. Chem. Soc.* 74: 4958-4959, 1952.
16. MAGDZIAK D, RODRIGUEZ AA, VAN DE WATER RW, PETTUS TRR. Regioselective oxidation of phenols to o-quinones with o-iodoxybenzoic acid (IBX) *Organic Letters*, 4:2, 285-288, 2002.
17. MARCH J. *Advanced Organic Chemistry*. 40. Bask 1167, 1168, 1169, 1208-1212. John Wiley & Sons Publishers. New York, 1992.
18. MIJS WJ, DE JONGE CRHI. *Organic Syntheses by oxidation with metal compounds*. 68, 76, 130, 136, 623. S. Plenum Press. New York, 1986
19. NICALAOU KC, MONTAGNON T, BARAN PS, ZHONG YL. Iodine(V) reagents in organic syntheses. Part 4. o-iodoxybenzoic acid as a chemospecific tool for single electron-based oxidation processes. *J. Am. Chem. Soc.* 124:10, 2245-2258, 2002
20. NICALAOU KC, ZHONG YL, BARAN PS. A new method for the one-step syntheses of α,β -unsaturated carbonyl systems from saturated alcohols and carbonyl compounds. *J. Am. Chem. Soc.* 122:7596-7597, 2000
21. NICALAOU KC, ZHONG YL, BARAN PS. Selective oxidation at carbon adjacent to aromatic systems with IBX. *J. Am. Chem. Soc.* 123, 3183-3185, 2001
22. NICALAOU KC, MATHISSON JNK, MONTAGNON T. New reactions of IBX: Oxidation of nitrogen and sulfur containing substrates to afford useful synthetic intermediates. *Angew. Chem. Int.* 42:4077-4082, 2003
23. NICALAOU KC, MATHISSON JNK, MONTAGNON T. o-Iodoxybenzoic Acid (IBX) as a Viable Reagent in the Manipulation of Nitrogen- and Sulfur-Containing Substrates. *J. Am. Chem. Soc.* 126, 5192-5201, 2004
24. OZANNE A, POUYSEGU L, DEPERNET D, FRANÇOIS B, QUIDEAU S. A stabilized formulation of IBX (SIBX) for safe oxidation reactions including a new oxidative demethylation of phenolic methyl aryl ethers. *Organic Letters* 5: 16, 2903-2906, 2003
25. SHUKLA GV, SALGAONKAR DP, AKAMANCHI GK. A mild, chemoselective oxidation of sulfides to sulfoxides using o-iodoxybenzoic acid and tetraethylammonium bromide as catalyst. *J. Org. Chem.* 68: 5422-5425, 2003
26. SOLOMONS TWG. *Organic Chemistry*. 5. Bask 728-729 S. John Wiley & Sons Publishers, New York, 1992

27. SURENDA K, KRISHNAVENI SN, REDDY AM, NAGESWAR YVD, RAO RK. Highly selective oxydative cleavage of cyclodextrin-epoxide/azidrine complexes with IBX in water. *J.Org.Chem.*68:9119-9121, 2003
28. ZH DANKIN VV, STANG PJ. Recent developments in the chemistry of polyvalent iodine compounds. *Chem.Rev.*102 : 2523-2584, 2002.

EK 1: DENKLEMLER DİZİNİ

Denklem 2.1: Primer alkollerin oksitlenme reaksiyonu	2
Denklem 2.2: Alkolden aldehit sentezi	2
Denklem 2.3: Pridinyum klorokromat sentezi	3
Denklem 2.4: PCC ile alkollerin oksitlenme reaksiyonu	3
Denklem 2.5: KMnO_4 ile alkollerin oksitlenme reaksiyonu	3
Denklem 2.6: Alkollerin kromik asit ile ketonlara oksitlenme reaksiyonu	4
Denklem 2.7: Sekonder alkollerin kromik asit ile ketonlara oksitlenme reaksiyonu	4
Denklem 2.8: Alkol ve aldehitin esterlere reaksiyonu.	5
Denklem 2.9: H_2CrO_4 ile keton sentezi	5
Denklem 2.10: Jones Reaktifi ile primer allilik alkollerin aldehite oksitlenme reaksiyonu	5
Denklem 2.11: Cr(VI) oksit ile alkollerin ketonlara oksitlenme reaksiyonu	6
Denklem 2.12: Piridinyum klorokromat Reaktifi	7
Denklem 2.13: PCC ile alkolün ketona oksitlenme reaksiyonu.	7
Denklem 2.14: PCC ile steroidal alkolün seçici olarak ketona oksitlenme reaksiyonu.	7
Denklem 2.15: PVPCC ile keton sentezi	8
Denklem 2.16: PDC ile alkolün karboksilli asite oksitlenme reaksiyonu.	8
Denklem 2.17: Alkolün PDC ile CH_2Cl_2 veya DMF içerisinde oksitlenme reaksiyonları.	9
Denklem 2.18: 2,2'-bipiridinyum klorokromat kompleksi ile aldehit sentezi.	9
Denklem 2.19: Tetra n-bütülamonyum kromat ile alkolün aldehite oksitlenme reaksiyonu.	10
Denklem 2.20: MnO_2 ile α,β etilenik alkolün oksitlenme reaksiyonu.	10
Denklem 2.21: MnO_2 ile sekonder allilik alkollerin oksitlenme reaksiyonu	11
Denklem 2.22: MnO_2 ile cis primer alkollerin aldehitlere oksitlenme reaksiyonu	11
Denklem 2.23: MnO_2 ile trans primer alkollerin aldehitlere oksitlenme reaksiyonu	11
Denklem 2.24: MnO_2 ile asetilenik alkollerin oksitlenme reaksiyonu	12
Denklem 2.25: MnO_2 -piperidin varlığında proparjil alkolden β -piperidino akril aldehit sentezi	12

Denklem 2.26: MnO ₂ ile α,β -doymamış primer alkollerin aldehit ve esterlere oksitlenme reaksiyonu	13
Denklem 2.27: MnO ₂ ile benzen metanollerin oksitlenme reaksiyonu	13
Denklem 2.28: Heterosiklik alkollerin oksitlenme reaksiyonu	14
Denklem 2.29: Doymuş alifatik alkollerin MnO ₂ ile oksitlenme reaksiyonu	14
Denklem 2.30: NiO ₂ ile asetilenik alkollerin oksitlenme reaksiyonu	15
Denklem 2.31: Ag ₂ CO ₃ ile alkollerin oksitlenme reaksiyonları	16
Denklem 2.32: Kurşun tetraasetat ile diollerin oksitlenme reaksiyonu.	16
Denklem 2.33: Ag ve Cu katalizörlüğünde alkollerin dehidrojenasyon ile oksitlenmeleri	16
Denklem 2.34: Organoalüminyum bileşiği ile alkollerin oksitlenme reaksiyonları	17
Denklem 2.35: Dess-Martin Periodinani	18
Denklem 2.36: PIFA'nın eldesi	18
Denklem 2.37: Pentaalkoksi kalkanun PIFA ile reaksiyonu	19
Denklem 2.38: PIFA ile oksidatif halka kapanmaları	19
Denklem 2.39: Fenolik oksimlerin PIFA ile reaksiyonu	20
Denklem 2.40: IBX eldesi	20
Denklem 2.41: DMP eldesi	21
Denklem 2.42: IBX'in reaksiyon mekanizması	22
Denklem 2.43: Alkollerin IBX ile oksitlenme reaksiyonları	23
Denklem 2.44: 1,2-Diollerin IBX ile oksitlenme reaksiyonları	24
Denklem 2.45: 1,4-Diollerin γ laktollere oksitlenme reaksiyonu	24
Denklem 2.46: 1,4 Diollerin laktollere oksitlenme reaksiyonları	25
Denklem 2.47: Farklı ekivalentlerde kullanılan α,β -doymamış karbonil bileşiklerinin IBX ile sentezi	26
Denklem 2.48: Alkollerden α,β -doymamış karbonil bileşiklerinin sentezi	26
Denklem 2.49: IBX ile benzilik karbon merkezlerinde oksitlenme reaksiyonları	27
Denklem 2.50: Fenollerin IBX ile oksitlenme reaksiyonları	28
Denklem 2.51: IBX'in β -siklodekstrin katalizörlüğünde, epoksitler ile reaksiyonu	29
Denklem 2.52: 2-metoksiarenollerin ve alkollerin SIBX ile reaksiyonu	29
Denklem 2.53: Sülfidlerin IBX ile oksitlenmesi	30
Denklem 2.54: Aminlerin IBX ile reaksiyonu	30

Denklem 2.55: Aminlerin IBX ile reaksiyon mekanizması	31
Denklem 2.56: Greenbaum prosedürü ile IBX eldesi	32
Denklem 2.57: IBX eldesi	32
Denklem 2.58: İmin oluşumu reaksiyonu	32
Denklem 2.59: İmin oluşum mekanizması	33
Denklem 2.60: imin oluşum reaksiyonları	34
Denklem 2.61: Biyokimyasal tepkimelerde imin oluşumu	34
Denklem 2.62: İmin oluşumu reaksiyonu	36
Denklem 4.1: IBX eldesi	41
Denklem 4.2: Sikloheptanolden IBX ile sikloheptanon eldesi	42
Denklem 4.3: Sikloheksilmetanolden IBX ile sikloheksilmetanal eldesi.	43
Denklem 4.4: Sikloheksil amin, N-sikloheptiliden eldesi	44
Denklem 4.5: Sikloheksil amin, N-sikloheksil metilen eldesi	45
Denklem 4.6: Primer alkol ve diaminin IBX ile reaksiyonunun incelenmesi	46
Denklem 4.7: Diol ve diamin bileşiklerinin IBX ile reaksiyonunun incelenmesi	47
Denklem 4.8: 1,2,3,4,5,6,7,8,9,10 dekahidrofenazin eldesi.	48
Denklem 4.9: Benzalanilin(Anilin, N-benziliden) eldesi	48
Denklem 4.10: N-(1-feniletilden)benzamin eldesi	49

EK 2: ŐEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1: IBX'e ait IR spektrumu	50
Şekil 2: Sikloheptanona ait IR spektrumu	50
Şekil 3: Siklohekzil metanale ait IR spektrumu	51
Şekil 4: 1-(siklohekzilamino) sikloheptanole ait IR spektrumu	51
Şekil 5: IBX'e ait NMR spektrumu	52
Şekil 6: Sikloheptanona ait NMR spektrumu	53
Şekil 7: 1-(siklohekzilamino) sikloheptanole ait NMR spektrumu	54
Şekil 8: Benzalaniline ait NMR spektrumu	55
Şekil 9: N-(1-feniletilden)benzamine ait NMR spektrumu	56

EK 3: DENEYLER DİZİNİ

Deney 1: IBX

Deney 2: Sikloheptanon

Deney 3: Sikloheksil metanal

Deney 4: Sikloheksan amin, N-sikloheptiliden

Deney 5: Sikloheksan amin, N-sikloheksilmetilen

Deney 6: Sikloheksil-oktahidro benzoimidazol

Deney 7: 1,2,3,4-Tetrahidrofenazin

Deney 8: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 dekahidrofenazin

Deney 9: Benzanilin (Anilin, N-benziliden)

Deney 10: N-(1-feniletilden) benzamin

7. ÖZGEÇMİŞ

26.08.1977 Charleroi-Belçika doğumluyum. 1991’de Trakya Birlik İlköğretim Okulu, 1995 Edirne Anadolu Öğretmen Lisesi, 2000 yılında da Marmara Üniversitesi Atatürk Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümü’nden mezun oldum. Aynı yıl Trakya Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı’nda Organik Kimya Yüksek Lisans Programı’na kayıt oldum. Şu anda Milli Eğitim Bakanlığı’na bağlı Kırcaali İlköğretim Okulu’nda sınıf öğretmeni görevimi sürdürmekteyim.