

**BAZI OKSOHALOKROMATLARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU,
ÇEŞİTLİ ORGANİK BİLEŞİKLERİN FARKLI ORTAMLARDA
YÜKSELTGENME VE BROMLANMA TEPKİMELERİNİN İNCELENMESİ**

Fethiye ÖKSÜZOĞLU

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HAZİRAN 2006
ANKARA**

**BAZI OKSOHALOKROMATLARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU,
ÇEŞİTLİ ORGANİK BİLEŞİKLERİN FARKLI ORTAMLARDA
YÜKSELTGENME VE BROMLANMA TEPKİMELERİNİN İNCELENMESİ**

Fethiye ÖKSÜZOĞLU

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HAZİRAN 2006
ANKARA**

Fethiye ÖKSÜZOĞLU tarafından hazırlanan BAZI OKSOHALOKROMATLARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU, ÇEŞİTLİ ORGANİK BİLEŞİKLERİN FARKLI ORTAMLARDA YÜKSELTGENME VE BROMLANMA TEPKİMELERİNİN İNCELENMESİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof.Dr. Beytiye ÖZGÜN
Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında Yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof.Dr. Tahsin UYAR

Üye : Prof.Dr. Beytiye ÖZGÜN

Üye : Prof.Dr. Nermin ERTAN

Üye : Prof.Dr. Süleyman PATIR

Üye : Prof.Dr. Atilla ÖKTEMER

Tarih : 14/ 06/ 2006

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Fethiye ÖKSÜZOĞLU

**BAZI OKSOHALOKROMATLARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU,
ÇEŞİTLİ ORGANİK BİLEŞİKLERİN FARKLI ORTAMLARDA
YÜKSELTGENME VE BROMLANMA TEPKİMELERİNİN İNCELENMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

Fethiye ÖKSÜZOĞLU

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Haziran 2006**

ÖZET

Bu çalışmada yeni bileşikler olan 4-Benzilpiridinyum klorokromat (4-BPCC), 4-Benzilpiridinyum bromokromat (4-BPBC), sentezlendi ve yapıları aydınlatıldı. Erime noktası, çözünürlük, pH ve iletkenlik gibi bazı fiziksel özellikleri incelendi. Yeni yükseltgen sistemler olarak; 4-BPCC/Alümina, 4-BPBC/Alümina ve 4-BPDC/Alümina hazırlandı. Bu bileşiklerle, çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışımaya altında çeşitli organik bileşiklerin yükseltgenme ve deoksimlenme tepkimeleri yapıldı. 4-BPBC kullanılarak bazı aromatik bileşikler bromlandı.

Bilim Kodu : 201.1.112
**Anahtar Kelimeler : Halokromat, Yükseltgeme, Deoksimlenme,
Bromlama, Mikrodalga**
Sayfa Adedi : 91
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Beytiye ÖZGÜN

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SOME
OXOHALOCHROMATES, INVESTIGATION OF OXIDATION REACTIONS
OF VARIOUS ORGANIC COMPOUNDS IN DIFFERENT MEDIA AND
BROMINATION OF SOME AROMATIC COMPOUNDS**

(M.Sc. Thesis)

Fethiye ÖKSÜZOĞLU

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

June 2006

ABSTRACT

In this study new reagents 4-Benzylpyridinium chlorochromate (4-BPCC), 4-Benzylpyridinium bromochromate (4-BPBC), were synthesized and their structures were determined. The physical properties such as melting point, solubility, pH, and conductivity were examined. The new oxidative systems namely; 4-BPCC/Alumina, 4-BPBC/Alumina and 4-BPDC/Alumina were prepared. The oxidation and deoximation reactions of various organic compounds were carried out by these reagents in solvent-free medium and under microwave irradiation respectively. Some aromatic compounds were brominated by using 4-benzylpyridinium bromochromate.

Science Code : 201.1.112
**Key Words : Halochromate, Oxidation, Deoximation, Bromination
Microwave**
Page Number : 91
Adviser : Prof. Dr. Beytiye ÖZGÜN

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca bilgi ve görüşlerini benden esirgemeyen saygıdeğer Hocam Sayın Prof. Dr. Beytiye ÖZGÜN'e çok teşekkür ederim.

Ayrıca her türlü desteğini yanımda hissettiğim sevgili Hocam Dr. Kıvılcım ŞENDİL'e teşekkürü borç bilirim.

Yüksek lisans eğitimim esnasında tanıştığım bütün arkadaşlarıma ve Araş. Gör. tüm hocalarıma bana verdikleri manevi destekten dolayı çok teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan ve her türlü desteklerini benden esirgemeyen aileme, çalışmalarım boyunca her kademesinde benimle heyecanlanan canım anneme, ablama ve nişanlım Tunç'a özellikle sabırları için sonsuz teşekkürler. İyi varsınız.....

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	3
2.1. Organik Bileşiklerin Yükseltgenmesi.....	3
2.2. Alkollerin ve oksimlerin çeşitli inorganik yükseltgenlerle yükseltgenmesi.....	4
2.2.1. Krom trioksit ile alkollerin yükseltgenmesi.....	4
2.2.2. Stronsiyum permanganat ile alkollerin yükseltgenmesi.....	5
2.2.3. Potasyum permanganat ile alkollerin yükseltgenmesi.....	5
2.2.4. Sodyum dikromat ile alkollerin yükseltgenmesi.....	6
2.2.5. Potasyum dikromat ile alkollerin yükseltgenmesi.....	9
2.2.6. Demir (III) dikromat ile alkollerin yükseltgenmesi.....	10
2.2.7. Silika destekli krom trioksit ile oksimlerin deoksimlenmesi.....	11
2.2.8. Potasyum klorokromat (KCC) ile alkollerin yükseltgenmesi.....	12
2.2.9. Çinko klorokromat (ZCC) ile alkollerin yükseltgenmesi.....	12
2.2.10. Silika ve alümina destekli potasyum klorokromat ile alkollerin yükseltgenmesi.....	13

Sayfa

2.2.11. Alümina destekli amonyum klorokromat ile alkollerin yükseltgenmesi.....	13
2.2.12. Silika destekli amonyum klorokromat ile alkollerin yükseltgenmesi ve oksimlerinde oksimlenmesi.....	13
2.3. Oksokrom(VI) Amin Bileşikleri.....	14
2.3.1. Collins ve Sarett bileşikleri.....	15
2.3.2. Piridinyum klorokromat (PCC).....	16
2.3.3. Piridinyum florokromat (PFC).....	19
2.3.4. 4-(Dimetilamino)piridinyum klorokromat (DMAPCC).....	21
2.3.5. Piridinyum dikromat (PDC).....	23
2.3.6. Kinaldinyum klorokromat (QnCC).....	24
2.5.7. Alümina destekli kinaldinyum klorokromat (QnCC/Alümina).....	25
2.3.8. İmidazolyum dikromat (IDC).....	25
2.3.9. 4-Benzilpiridinyum dikromat (4-BPDC).....	26
2.3.10. Piridinyum bromokromat (PBC).....	26
2.3.11. Kinolinyum bromokromat (QBC).....	27
2.3.12. Benzimidazolyum bromokromat (BIBC).....	28
2.3.13. Kinaldinyum bromokromat (QnBC).....	28
2.3.14. Kinoksalinyum bromokromat (QxBC).....	29
2.3.15. Alümina destekli kinaldinyum bromokromat (QnBC/Alümina).....	30
2.3.16. 4-(Dimetilamino)piridinyum bromokromat (DMAPBC).....	30
2.3.17. Kinoksalinyum florokromat (QxFC).....	31

	Sayfa
2.3.18. 4-Benzilpiridinyum florokromat (4-BPFC).....	32
2.3.19. γ - Pikolinyum bromokromat (γ -PBC).....	32
3. ARAÇ, GEREÇ VE YÖNTEM.....	34
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Çözeltiler.....	34
3.1.1. Alkoller ve oksimler.....	34
3.1.2. Kullanılan çözücüler.....	34
3.1.3. Kullanılan diğer kimyasal maddeler.....	34
3.1.4. 2,4-Dinitrofenilhidrazin çözeltisi.....	35
3.2. Ölçümler ve Cihazlar.....	35
3.2.1. Element analizi.....	35
3.2.2. FT-IR spektrumları.....	35
3.2.3. Ultraviyole spektrumları.....	35
3.2.4. ¹ H-Nükleer Magnetik Rezonans Spektrumu.....	35
3.2.5. İletkenlik ölçümleri.....	35
3.2.6. pH ölçümleri.....	36
3.2.7. Erime noktası tayini.....	36
3.2.8. Mikrodalga fırın.....	36
3.2.9. Gouy terazisi ile magnetik duyarlılık ölçümü.....	36
3.3. Yükseltgenlerin Sentezi ve Yükseltgenme İçin Genel Yöntemler.....	36
3.3.1. Yükseltgenlerin sentezi.....	36
3.3.2. Yükseltgenme yöntemleri.....	38
3.3.3. Mikrodalga ışımaya altında bromlama yöntemi.....	39
4. DENEYSEL KISIM.....	40

	Sayfa
4.1. Bileşiklerin Sentezi.....	40
4.1.1. 4-Benzilpiridinyum klorokromatın sentezi (4-BPCC).....	40
4.1.2. Alümina destekli 4-benzilpiridinyum klorokromatın sentezi (4-BPCC/Alümina).....	40
4.1.3. 4-Benzilpiridinyum bromokromatın sentezi (4-BPBC).....	40
4.1.4. Alümina destekli 4-benzilpiridinyum bromokromatın sentezi (4-BPBC/Alümina).....	41
4.1.5. 4-Benzilpiridinyum dikromatın sentezi (4-BPDC).....	41
4.1.6. Alümina destekli 4-benzilpiridinyum dikromatın sentezi (4-BPDC/Alümina).....	41
4.2. Çözücüsüz ortamda yapılan tepkimeler.....	42
4.2.1. Alkollerin yükseltgenme tepkimeleri.....	42
4.2.2. Benzoinin yükseltgenme tepkimesi.....	42
4.2.3. Oksimlerin deoksimlenme tepkimeleri.....	42
4.3. Mikrodalga ışımada yapılan tepkimeler.....	43
4.3.1. Alkollerin yükseltgenme tepkimeleri.....	43
4.3.2. Oksimlerin deoksimlenme tepkimeleri.....	43
4.3.3. 4-Benzilpiridinyum bromokromat ile bromlama tepkimleri.....	44
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	45
5.1. Bileşiklerin Yapılarının Aydınlatılması.....	45
5.1.1. 4-Benzilpiridinyum klorokromatın yapısı.....	45
5.1.2. 4-Benzilpiridinyum bromokromatın yapısı.....	49
5.2. Bileşiklerin Özellikleri.....	53
5.2.1. 4- Benzilpiridinyum klorokromatın özellikleri.....	53

	Sayfa
5.2.2. 4-Benzilpiridinyum bromokromatin özellikleri.....	54
5.3. Bileşiklerle Yapılan Tepkimeler.....	55
5.3.1. 4-BPCC ile yapılan yükseltgenme tepkimeleri.....	55
5.3.2. Alümina desteklenmiş 4-BPCC ile yapılan yükseltgenme tepkimeleri.....	59
5.3.3. 4-BPDC ile yapılan yükseltgenme tepkimeleri.....	63
5.3.4. Alümina desteklenmiş 4-BPDC ile yapılan yükseltgenme tepkimeleri.....	66
5.3.5. 4-BPBC ile yapılan yükseltgenme tepkimeleri.....	69
5.3.6. Alümina desteklenmiş 4-BPBC ile yapılan yükseltgenme tepkimeleri.....	72
5.3.7. 4-BPBC ile yapılan bromlama tepkimeleri.....	76
5.4. Sonuçların Değerlendirilmesi.....	77
KAYNAKLAR.....	82
EKLER.....	87
EK-1 Bromlanan bileşiklerin FT-IR spektrumları.....	88
ÖZGEÇMİŞ.....	91

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 5.1. Bileşiklerin FT-IR spektrumuna ait değerler.....	52
Çizelge 5.2. Bileşiklerin absorpsiyon spektrum değerleri.....	52
Çizelge 5.3. Bileşiklerin element analizi sonuçları.....	53
Çizelge 5.4. Elektrolit tipine göre molar iletkenlik değerleri.....	54
Çizelge 5.5. Benzil alkolün 4-BPCC ile farklı mol oranlarında yükseltgenme verimleri.....	55
Çizelge 5.6. 4-BPCC ile yükseltgenme verimi üzerine depolama süresinin etkisi.....	56
Çizelge 5.7. 4-BPCC ile çeşitli alkollerin çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışımada yükseltgenmesi.....	58
Çizelge 5.8. 4-BPCC ile oksimlerin çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışımada deoksimlenmesi.....	59
Çizelge 5.9. 4-BPCC/Alümina ile yükseltgenme verimi üzerine depolama süresinin etkisi.....	60
Çizelge 5.10. 4-BPCC ve 4-BPCC/Alümina ile yükseltgenme verimi üzerine depolama süresinin etkisi.....	60
Çizelge 5.11. 4-BPCC/Alümina ile çeşitli alkollerin çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışımada yükseltgenmesi	62
Çizelge 5.12. 4-BPCC/Alümina ile oksimlerin çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışımada deoksimlenmesi.....	63
Çizelge 5.13. Benzil alkolün 4-BPDC ile farklı mol oranlarında yükseltgenme verimleri.....	63
Çizelge 5.14. 4-BPDC ile çeşitli alkollerin çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışımada yükseltgenmesi.....	65
Çizelge 5.15. 4-BPDC ile oksimlerin çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışımada deoksimlenmesi.....	66

Çizelge	Sayfa
Çizelge 5.16. 4-BPDC/Alümina ile çeşitli alkollerin çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışımada altında yükseltgenme.....	68
Çizelge 5.17. 4-BPDC/Alümina ile oksimlerin çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışımada altında deoksimlenmesi.....	69
Çizelge 5.18. Benzil alkolün 4-BPBC ile farklı mol oranlarında yükseltgenme verimleri.....	69
Çizelge 5.19. 4-BPBC ile yükseltgenme verimi üzerine depolama süresinin etkisi.....	70
Çizelge 5.20. 4-BPBC ile çeşitli alkollerin çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışımada altında yükseltgenmesi	72
Çizelge 5.21. 4-BPBC/Alümina ile yükseltgenme verimi üzerine depolama süresinin etkisi.....	73
Çizelge 5.22. 4-BPBC ve 4-BPBC/Alümina ile yükseltgenme verimi üzerine depolama süresinin etkisi.....	74
Çizelge 5.23. 4-BPBC/Alümina ile çeşitli alkollerin çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışımada altında yükseltgenmesi.....	75
Çizelge 5.24. 4-BPBC ile aromatik bileşiklerin mikrodalga ışımada altında bromlanması.....	76
Çizelge 5.25. Çözücüsüz ortamda bileşiklerin yükseltgenme tepkimelerindeki etkinlikleri.....	78
Çizelge 5.26. Çözücüsüz ortamda bileşiklerin deoksimleme tepkimelerindeki etkinlikleri.....	79
Çizelge 5.27. 4-BPCC ve PCC'ın çözücüsüz ortamda bazı alkoller ve oksimlerle oda sıcaklığında verdikleri tepkimelerdeki etkinliklerinin karşılaştırılması.....	80
Çizelge 5.28. Aromatik bileşiklerin çeşitli bileşiklerle bromlanması.....	81

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Kromik asit ile yapılan yükseltgenme tepkimelerinin mekanizması.....	8
Şekil 5.1. 4-Benzilpiridinyum klorokromatın FT-IR spektrumu (KBr).....	46
Şekil 5.2. 4-Benzilpiridinyum klorokromatın ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)...	47
Şekil 5.3. 4-Benzilpiridin'in UV/görünür bölge absorpsiyon spektrumu (DMSO).....	48
Şekil 5.4. 4-Benzilpiridinyum klorokromatın UV/görünür bölge absorpsiyon spektrumu(DMSO).....	48
Şekil 5.5. 4-Benzilpiridinyum bromokromatın FT-IR spektrumu (KBr).....	50
Şekil 5.6. 4-Benzilpiridinyum bromokromatın ¹ H-NMR spektrumu (DMSO-d ₆).....	50
Şekil 5.7. 4-Benzilpiridinyum bromokromatın UV/görünür bölge absorpsiyon spektrumu(DMSO).....	51

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
CH₂Cl₂	Diklormetan
CHCl₃	Kloroform
CH₃CN	Asetonitril
CCl₄	Karbon tetraklorür
CrO₃	Krom(VI) oksit
g	Gram
nm	Nanometre
cm⁻¹	Dalga sayısı birimi
e.n.	Erime noktası
Kısaltmalar	Açıklamalar
4-BPDC	4-Benzilpiridinyum dikromat
4-BPCC	4-Benzilpiridinyum klorokromat
4-BPBC	4-Benzilpiridinyum bromokromat
4-BPDC/Alümina	Alümina destekli 4-Benzilpiridinyum dikromat
4-BPCC/Alümina	Alümina destekli 4-Benzilpiridinyum klorokromat
4-BPBC/Alümina	Alümina destekli 4-Benzilpiridinyum bromokromat
DMF	Dimetil formamit
DMSO	Dimetil sülfoksit
2,4-DNP	2,4-Dinitrofenilhidrazon türevi
İTK	İnce tabaka kromatografisi

Kısaltmalar**¹H-NMR****FT-IR****UV****Açıklamalar**

Proton nükleer magnetik rezonans

Infrared spektrofotometresi

Ultraviyole spektrofotometresi

1. GİRİŞ

Organik bileşiklerin ılımlı ve nötral koşullar altında yükseltgenmesi için yeni yöntemler geliştirilmiş ve çok sayıda yükseltgen bileşik sentezlenmiştir. Çoğu oksokrom(VI)-amin bileşikleri, alkollerin, oksimlerin, hidrazonların, aromatik hidrokarbonların yükseltgenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Amin bileşeni kromun elektrot potansiyelini azalttığı için ılımlı ve seçimli oksokrom(VI)-amin bileşiklerinin sentezi önem kazanmıştır [1]. Oksokrom(VI)-amin bileşiklerinin özellikleri ve etkinlikleri bileşiğin yapısındaki amin bileşenine göre değişebilmektedir [2].

Alkollerin karbonil bileşiklerine yükseltgenmesinde kullanılan ilk oksokrom(VI)-amin bileşikleri Sarett (1961) ve Collins (1968) bileşikleridir. Bu bileşiklerle birincil alkoller ileri bir yükseltgenme olmaksızın aldehit basamağına kadar yükseltgenmiştir. Ancak, eşdeğer miktardan altı kat ya da daha fazla miktarda yükseltgen kullanılması ve ürün yanında reçinemi indirgenmiş krom bileşiklerinin oluşması gibi olumsuzluklar görülmüştür [3, 4].

Corey ve Suggs (1975) tarafından sentezlenen piridinyum klorokromat'ın (PCC) Collins reaktifine göre üstünlükleri, kolay hazırlanması, kararlılığı ve etkinliğidir. Ancak PCC ile yapılan yükseltgenme tepkimelerinde, yükseltgenme ürünü yanında reçinemi indirgenmiş krom ürünlerinin oluşmasının ürün ayrılmasını zorlaştırdığı görülmüştür [5].

PCC'in sentezinden bu yana çok fazla sayıda oksokrom(VI)-amin bileşiği sentezlenmekle birlikte bu bileşiklerin ya özellikleri ya da etkinlikleri açısından bazı olumsuzlukları görüldüğü için yeni yükseltgenlerin sentezine gereksinim duyulmaktadır.

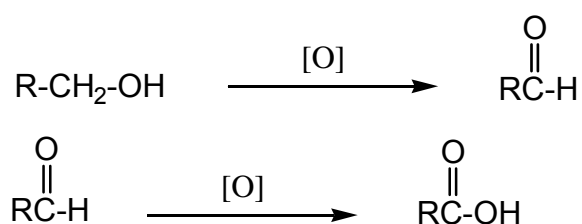
Bu amaçla, bu çalışmada yeni yükseltgen bileşikler 4-benzilpiridinyum bromokromat (4-BPBC) ve 4-benzilpiridinyum klorokromat (4-BPCC)

sentezlendi, yapıları aydınlatıldı ve özellikleri incelendi. Çeşitli alkollerin çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışıma altında 4-BPCC ve 4-BPBC ile yükseltgenme tepkimeleri; 4-BPCC ile çeşitli oksimlerin deoksimlenme tepkimeleri yapıldı. Alümina destekli 4-benzilpiridinyum klorokromat (4-BPCC/alümina), alümina destekli 4-benzilpiridinyum bromokromat (4-BPBC/alümina) ve alümina destekli 4-benzilpiridinyum dikromat (4-BPDC/alümina) sentezlendi. Bu yükseltgen sistemler ve 4-benzilpiridinyum dikromat (4-BPDC) ile çeşitli alkollerin ve oksimlerin çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışıma altında yükseltgenme ve deoksimlenme tepkimeleri yapıldı. Ayrıca, bromlama işlevi de göz önüne alınarak 4-BPBC ile çeşitli aromatik bileşiklerin mikrodalga ışıma altında bromlama tepkimeleri yapıldı.

2. GENEL BİLGİLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Organik Bileşiklerin Yükseltgenmesi

Organik sentezlerde yükseltgenme tepkimelerinin önemli bir yeri vardır. Organik bileşiklerin yükseltgenmesinde bileşik hem oksijen kazanır hem de hidrojen kaybedebilir.



Yükseltgen maddeler çoğu kez inorganik bileşiklerdir. Organik bileşiklerin yükseltgenmelerinde yaygın olarak kullanılan inorganik yükseltgenlere örnek olarak $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , H_2O_2 , NaClO_4 , HIO_4 , OsO_4 , CrO_3 , CrO_2Cl_2 ve HNO_3 verilebilir [6].

Organik bileşiklerin geçiş metal kompleksleri ile yükseltgenme tepkimeleri sentetik organik kimyada önemli bir yer tutmaktadır. Bunların başında özellikle birincil ve ikincil alkollerin Cr(VI) içeren yükseltgenlerle karbonil bileşiklerine yükseltgenme tepkimeleri gelmektedir. Bununla birlikte aldehit ve ketonların saflaştırılmasında ve karbonil bileşikleri için koruyucu grup işlevini tamamladıktan sonra oksimlerin deoksimlenme tepkimelerinde, antrasen ve fenantren gibi polisiklik aromatik hidrokarbonların yükseltgenmesi tepkimelerinde de Cr(VI) içeren yükseltgenler kullanılmaktadır.

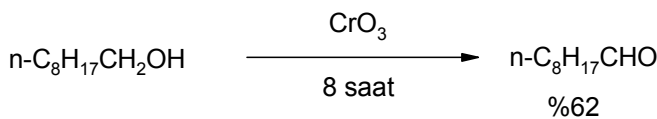
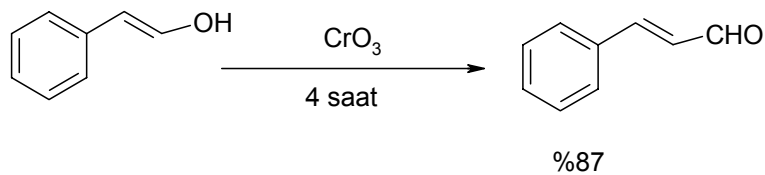
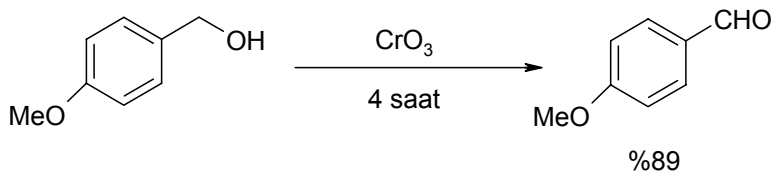
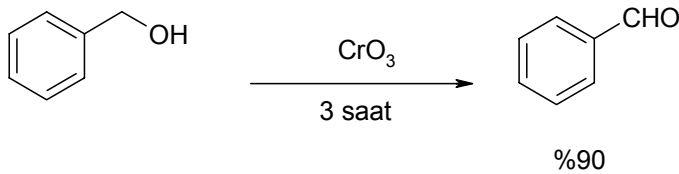
Yükseltgenme tepkimeleri bir çözücü ortamında yapılabildiği gibi bir çözücü kullanılmadan da yapılabilir. Çözücüsüz ortamda yapılan yükseltgenme tepkimeleri çevredostu tepkimeler olarak nitelenebilir ve çözücülü ortamda yapılan tepkimelerle karşılaştırıldığında ürünün ortamdaki kolaylıkla ayrılması, tepkime veriminin yüksek olması, tepkime süresinin daha kısa olması gibi

üstünlükleri olduğu görülür. Diğer yandan yükseltgenme tepkimesinin çözücüsüz ortamda mikrodalga ışıma altında yapılması ile çok daha kısa sürelerde kantitatif verimlere ulaşmak olanaklı hale gelmiştir.

2.2. Alkollerin ve oksimlerin çeşitli inorganik yükseltgenlerle yükseltgenmesi

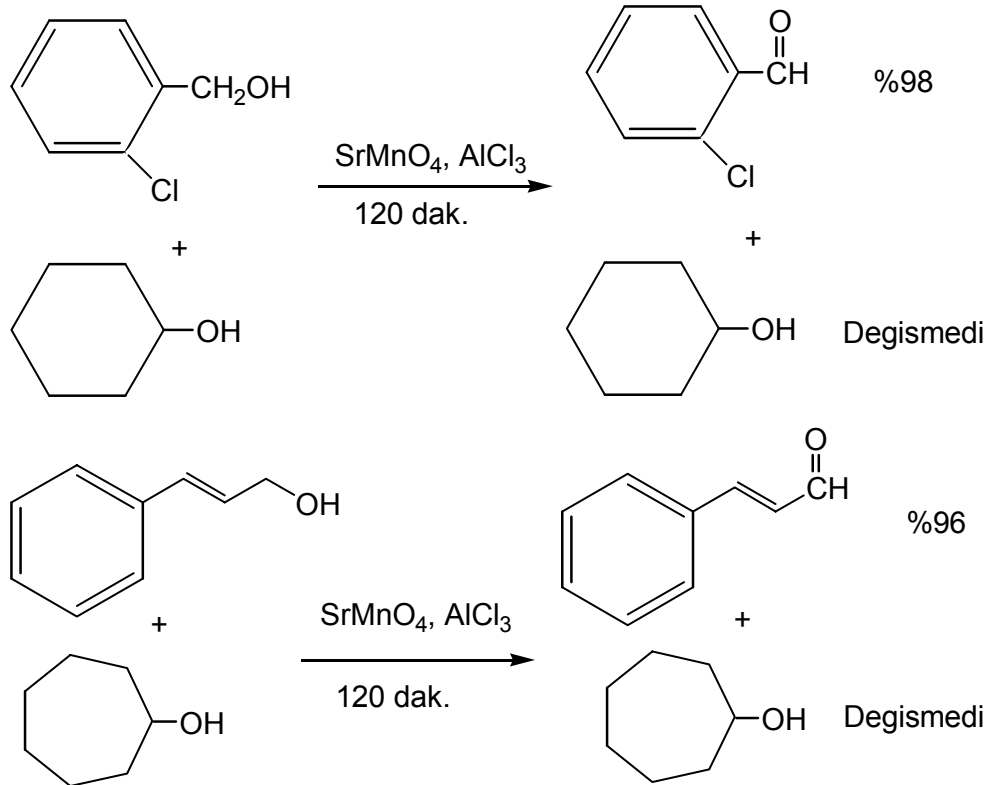
2.2.1. Krom trioksit ile alkollerin yükseltgenmesi

Lou ve Xu (2002) çözücüsüz ortamda krom trioksit ile çeşitli birincil alkoller karşılık gelen karbonil bileşiklerine yükseltgemişlerdir [7]. Yükseltgenme alkol:yükseltgen mol oranı 1:1-1,5 olacak şekilde oda sıcaklığında yapıldığı gibi katı alkollerin erime noktasına yakın sıcaklıklarda da yapılmış ve karşılık gelen aldehitlerin %60-90 arasında değişen verimlerle oluştuğu, tepkime sürelerinin oldukça uzun olduğu görülmüştür.



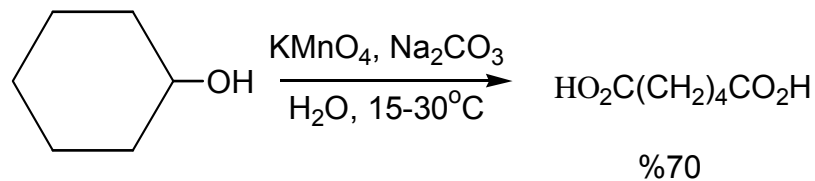
2.2.2. Stronsuyum permanganat ile alkollerin yükseltgenmesi

Alkol:SrMnO₄:AlCl₃ mol oranı 1:1:0,75 alınarak CH₃CN'nin kaynama sıcaklığında AlCl₃ Lewis asidi katalizörü kullanılmasıyla gerçekleştirilen yükseltgeme tepkimelerinde 10-90 dakika sürelerle %30-99 arasında değişen verimlerle; çözücüsüz ortamda 60-120 dakika sürelerde %30-98 arasında değişen verimlerle karbonil bileşikleri elde edilmiştir. SrMnO₄'ün benzilik alkollerini birincil veya ikincil alifatik alkollerin varlığında, alilik alkollerini ise ikincil alifatik alkollerin varlığında seçimli olarak yükselttiği gözlenmiştir [8].

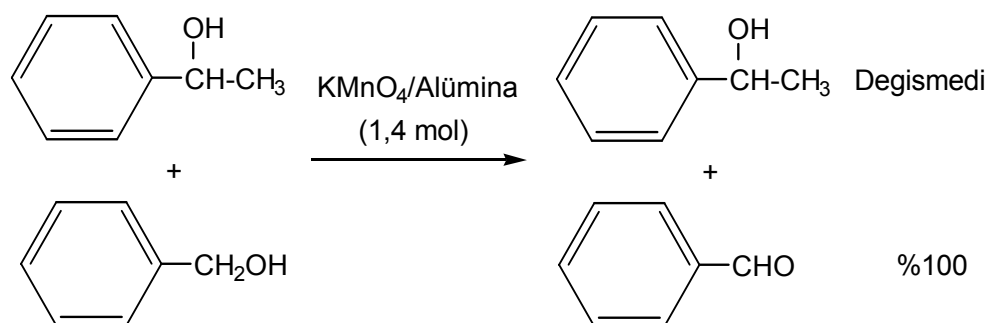


2.2.3. Potasyum permanganat ile alkollerin yükseltgenmesi

Geleneksel yükseltgeme yöntemlerinde birincil alkollerin sulu bazik ortamda KMnO₄ ile karboksilli asitlere, ikincil alkollerin ılımlı koşullar altında bile (15-30°C) karboksilli asitlere yükselttiği, doymamış alkollerin KMnO₄ ile tepkimelerinin ikili bağın parçalanması ile sonuçlandığı bulunmuştur [9].



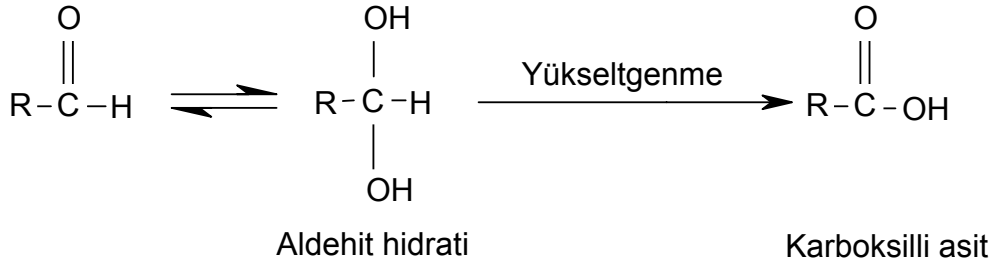
Alümina destekli KMnO_4 ($\text{KMnO}_4/\text{Alümina}$) Hajipour ve arkadaşları tarafından sentezlenmiş ve çözücüsüz ortamda çeşitli alkollerin yükseltgenme tepkimelerinde kullanılmıştır. $\text{KMnO}_4/\text{Alümina}$ ile gerçekleştirilen yükseltgeme tepkimelerinde çeşitli alkoller, alkol:yükseltgen mol oranı 1:1,4 alınarak 0,5-10 dakika sürelerde %91-99 arasında değişen oldukça yüksek verimlerle karşılık gelen karbonil bileşiklerine yükseltgenmiştir. $\text{KMnO}_4/\text{Alümina}$ 'nın birincil alkollerini ikincil alkollerin varlığında seçimli olarak yükseltmediği gözlenmiştir [10].



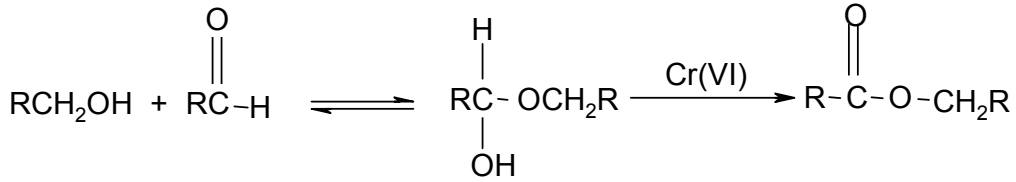
2.2.4. Sodyum dikromat ile alkollerin yükseltgenmesi

Dikromatlarla sulu ortamda yapılan yükseltgenme tepkimeleri ortamın pH değerine bağlı olup genellikle asidik koşullarda yapılmaktadır. Suda çözünebilen, molekül kütlesi düşük alkollerin yükseltgenmesi için asit varlığında sodyum dikromatın sulu çözeltisi kullanılabilir.

Bu yöntem birincil alkollerden aldehitleri sentezlemek için her zaman uygun değildir, oluşan aldehitin, ortamdaki su ile hidrat oluşumu üzerinden, daha ileri bir yükseltgenme tepkimesi ile karboksilli aside dönüşmesi olasılığı vardır.



Bu yöntem kaynama noktası düşük olan aldehitlerin sentezinde elverişlidir ve oluşan aldehit tepkime karışımından damıtılarak alınabilir. Bununla birlikte aldehit bileşiği ortamdaki tepkimeye girmemiş alkolle etkileşerek bir yarı asetal oluşumu üzerinden ester bileşiğine de dönüşebilir [11].

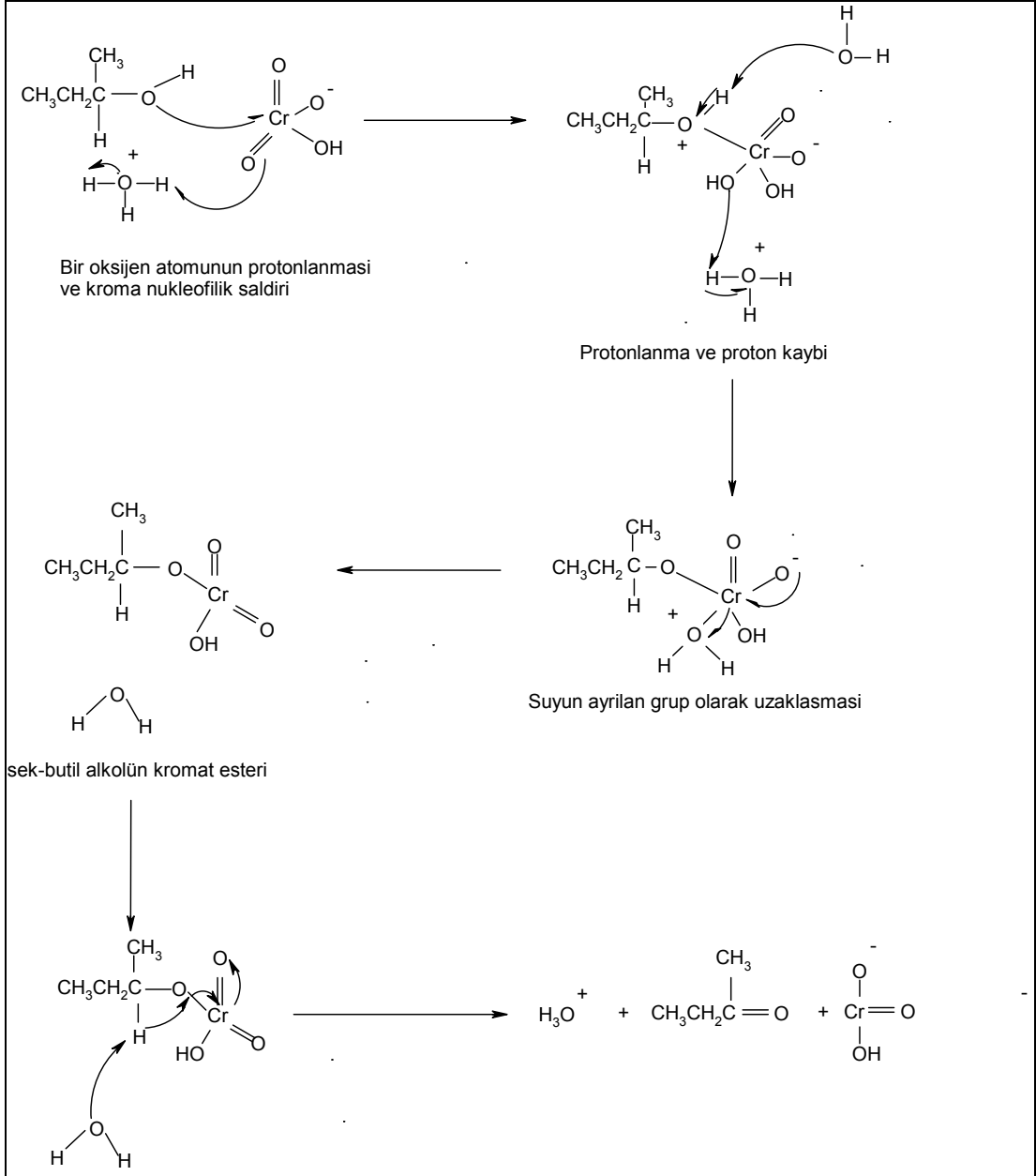


İkincil alkoller asidik ortamda sodyum dikromatla ketona yükseltgenirler. Bir ketonun yükseltgenmesi ise ancak karbon-karbon bağının kırılması ile mümkün olur.

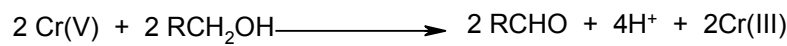
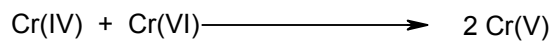
Üçüncül alkoller, asidik dikromat çözeltisi ile yükseltgenemez. Bu alkolde hidroksil grubunu taşıyan karbona hidrojen atomu bağlı değildir. Bu durumda ancak çok etkin koşullarda karbon-karbon bağları kırılarak bir yükseltgenme olabilir.

Kromik asit ile yapılan yükseltgenme tepkimelerinde önce alkol ve kromik asit arasında bir kompleks oluşur. Bu kompleks üzerinden, protonlanma ve proton kaybı basamakları sonunda, kompleksten iyi bir ayrılan grup olan su ayrılır ve alkolün kromat esterini oluşturur. Karbon ve kromun yükseltgenme basamağı kromat esterinin oluşması sırasında değişmez. Hidroksil grubunu taşıyan karbon atomundan hidrojen atomunun uzaklaşması tepkimenin

yükseltgenme-indirgenme basamağıdır. Krom (IV) bu basamakta oluşur ve sonuçta krom(III)'e dönüşür.

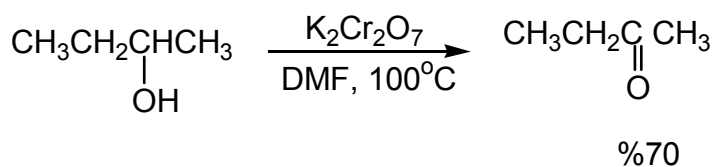
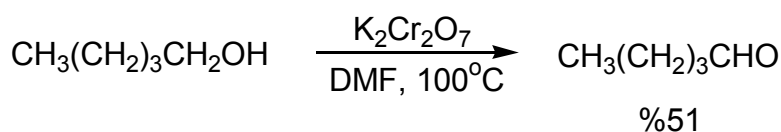


Şekil 2.1. Kromik asit ile yapılan yükseltgenme tepkimelerinin mekanizması

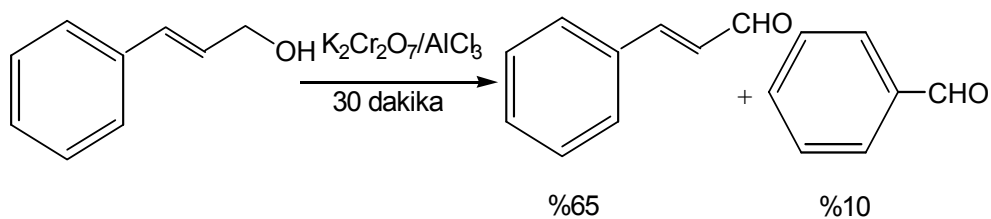
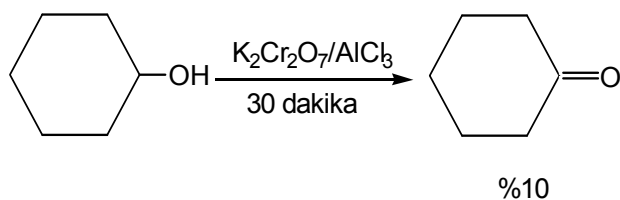


2.2.5. Potasyum dikromat ile alkollerin yükseltgenmesi

Lou ve Lu alkol:yükseltgen mol oranı 1:1 alınarak çeşitli alkollerle $K_2Cr_2O_7$ ile DMF içerisinde $100^\circ C$ 'de gerçekleştirdikleri yükseltgeme tepkimelerinde %51-91 arasında değişen verimlerle karbonil bileşiklerini elde etmişlerdir [12].



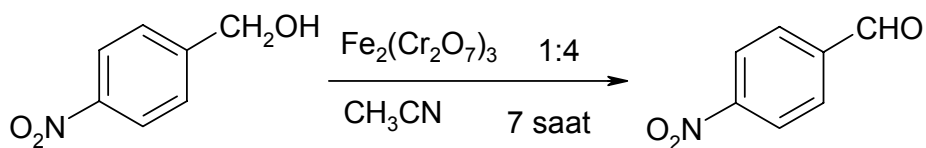
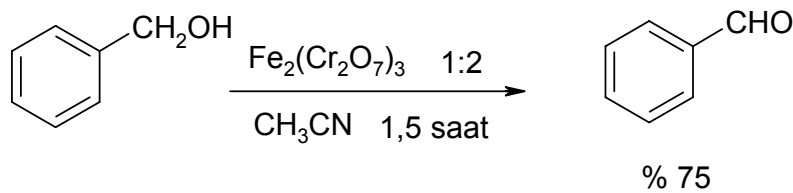
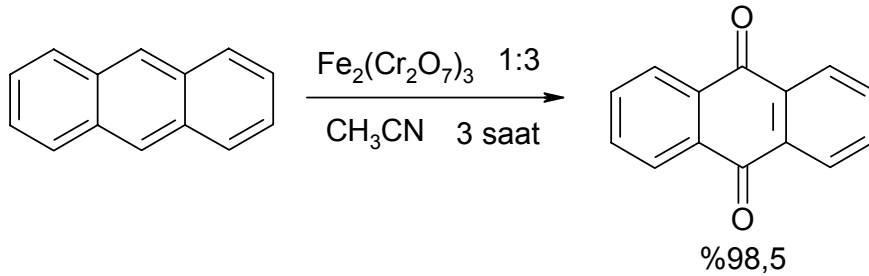
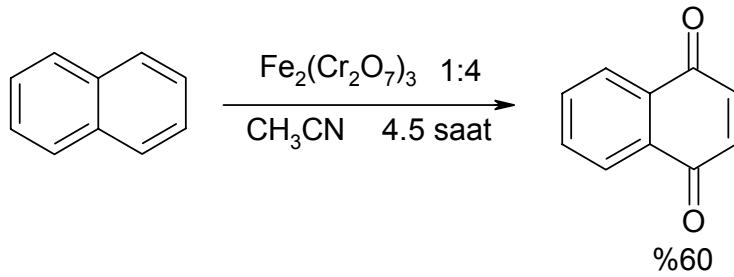
Baltrok ve arkadaşları $K_2Cr_2O_7$ ile çeşitli alkoller, $AlCl_3$ katalizörlüğünde çözücüsüz ortamda alkol:yükseltgen: $AlCl_3$ oranı 1:1:1-2 olacak şekilde 2-30 dakikada ve %10-98 arasında değişen verimlerle yükseltgemişlerdir [13].



2.2.6. Demir (III) dikromat ile alkollerin yükseltgenmesi

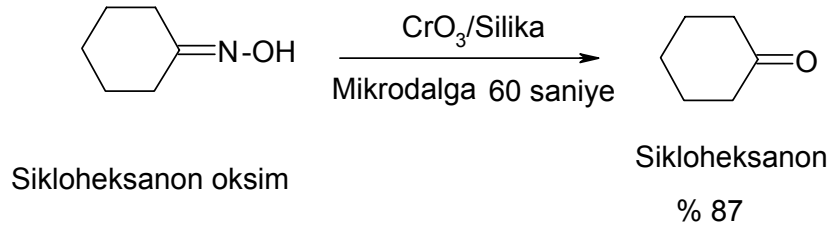
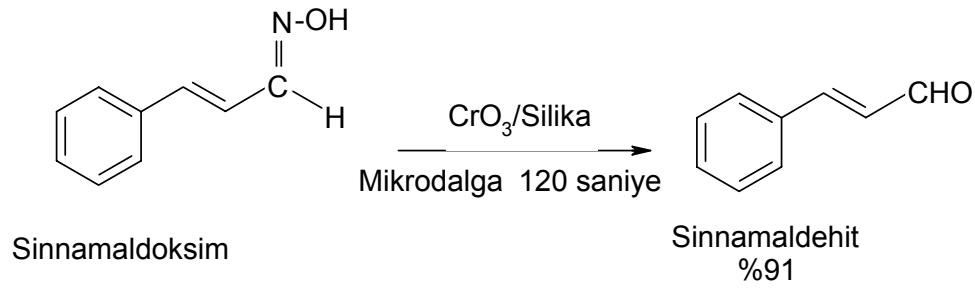
Demir (III) dikromat, CrO_3 ve $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 'den %90 verimle Firouzabadi ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir [14].

$\text{Fe}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3$ 'ün 0,01 M sulu çözeltisinin pH değeri 2,19 olarak bulunmuştur. Birincil ve ikincil alkollerin alkol:yükseltgen mol oranı 1:0,6-4 olacak şekilde asetonitril ortamında kısa sürelerde ve oldukça iyi verimlerle yükselttikleri karşılık gelen karbonil bileşiklerine, antrasen ve naftalinin karşılık gelen hidrokinonlara yükselttiği görülmüştür.



2.2.7. Silika destekli krom trioksit ile oksimlerin deoksimlenmesi

Bendale ve Khadilkar (1998) CrO_3 /Silika kullanarak mikrodalga ışımada altında çeşitli oksimleri karşılık gelen karbonil bileşiklerine yükseltmişlerdir [15]. Oksim:yükseltgen mol oranı 1:1 olacak şekilde CH_2Cl_2 ortamında 750 watt mikrodalga ışımada altında çeşitli oksimlerin 45-120 saniye arasında değişen sürelerde aldehit ve ketonlara %57-97 gibi verimlerle yükseltgindikleri görülmüştür.

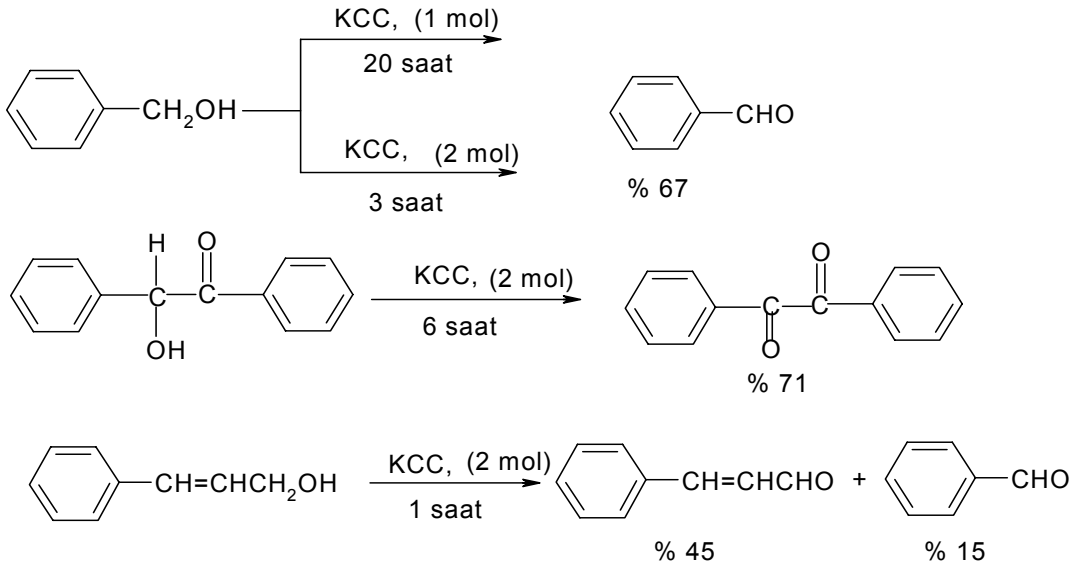


Bendale ve Khadilkar (2000) CrO_3 /Silika ile çeşitli oksimleri çözücülü ortamda karşılık gelen karbonil bileşiklerine yükseltmişlerdir [16]. CrO_3 /Silika kullanılarak oksimler $72-75^\circ\text{C}$ 'de toluen ortamında 2-5 saat arasında değişen sürelerde %67-97 gibi verimlerle deoksimlenmişlerdir.

2.2.8. Potasyum klorokromat (KCC) ile alkollerin yükseltgenmesi

Potasyum klorokromat, Braeden ve Carles tarafından $K_2Cr_2O_7$ ve HCl 'den sentezlenmiştir [17]. KCC'nin; aseton, asetonitril, etilasetat, dimetil sülfoksit ve N,N'-dimetilformamit de çok iyi çözüldüğü, CH_2Cl_2 , benzen ve heksanda ise çözünmediği görülmüştür.

Çeşitli alkoller, alkol:yükseltgen mol oranı 1:2 veya 1:3 olacak şekilde aseton ortamında geri soğutucu altında iyi verimlerle karbonil bileşiklerine yükseltgenmişlerdir. 1:1 mol oranında tepkimeler yapılmış fakat tepkime sürelerinin oldukça uzun olduğu görülmüştür. Sinnamil alkol parçalanma ile yükseltgenmiştir.



2.2.9. Çinko klorokromat (ZCC) ile alkollerin yükseltgenmesi

Firouzabadi ve Sharifi tarafından (1999) $ZnCl_2$ 'ün sulu çözeltisine CrO_3 eklenerek, $Zn(ClCrO_3)_2 \cdot 9H_2O$ %100 verimle elde edilmiştir. $Zn(ClCrO_3)_2 \cdot 9H_2O$, kırmızı-portakal renkli kristal görünümündedir. $Zn(ClCrO_3)_2 \cdot 9H_2O$ ile birincil ve ikincil alkollerin alkol:yükseltgen mol oranı 1:0,5-4 olacak şekilde 0,1-6 saat arasında değişen sürelerde karşılık gelen

karbonil bileşiklerine %30-97 arasında verimlerle yükseltgendiği gözlenmiştir [18].

2.2.10. Silika ve alümina destekli potasyum klorokromat ile alkollerin yükseltgenmesi

Carlsen ve arkadaşları (1989) silika ve alümina desteklenmiş potasyum klorokromat sentezlemişlerdir [19]. Katı desteklenmiş KCC, KCC'nin asetondaki çözeltisine alümina ya da silika eklenerek sentezlenmiştir.

KCC/Al₂O₃ ve KCC/SiO₂'ın ikincil alkoller için etkin bir yükseltgen olduğu, birincil alkollerle tepkime sürelerinin uzun olduğu (23-70 saat) tepkime verimlerinin %62-81 olduğu görülmüştür.

2.2.11. Alümina destekli amonyum klorokromat (ACC/Al₂O₃) ile alkollerin yükseltgenmesi

Zhang ve arkadaşları (1997) alümina destekli amonyum klorokromatı, CrO₃'ün sulu çözeltisine amonyumklorür ve alümina ekleyerek hazırlamış, çeşitli alkoller ve benzoinleri karşılık gelen karbonil bileşiklerine yükseltmişlerdir [20]. Alümina destekli amonyum klorokromat, oda sıcaklığında kararlı portakal renkli bir katıdır. Alkol:yükseltgen mol oranı 1:2-3 olacak şekilde çeşitli alkoller sikloheksanda %70-97 verimlerle yükseltgenmiştir.

2.2.12. Silika destekli amonyum klorokromat (ACC/Silika) ile alkollerin yükseltgenmesi ve oksimlerin deoksimlenmesi

Silika destekli amonyum klorokromat, Zhang ve arkadaşları (1997) tarafından CrO₃'ün sulu çözeltisine amonyum klorür ve silika eklenerek hazırlanmış ve çeşitli alkoller ile benzoinlerin yükseltgenmesinde kullanılmıştır [21]. Silika destekli amonyum klorokromat, oda sıcaklığında kararlı portakal renkli bir

katıdır. Alkol:yükseltgen mol oranı 1:2-3 olacak şekilde çeşitli alkollerin sikloheksanda %70-95 verimlerle yükseltgindikleri görülmüştür.

Hevari ve arkadaşları (2001) ACC/Silika'yı kromtrioksit çözeltisine 40°C'de amonyum klorür ilave edilerek hazırlamış ve çeşitli alkollerini çözücüsüz ortamda karbonil bileşiklerine yükseltgemişlerdir [22]. Portakal renkli bir katı olan ACC/Silika ile alkol:yükseltgen mol oranı 1:1-1,5 olacak şekilde çeşitli alkollerden çok kısa sürelerde (1-2 dakika) oldukça yüksek verimlerle (%80-92) karşılık gelen aldehit ve ketonlar elde edilmiştir. Sikloheksanol, 2-metil sikloheksanol , (-) mentol ve sinnamil alkol mikrodalga ışıma ile 2 dakikada %80-96 verimlerle yükseltgenmiştir.

Zhang ve arkadaşları (2001) ACC/Silika ile çeşitli oksimlerini çözücüsüz ortamda karşılık gelen karbonil bileşiklerine yükseltgemişlerdir [23]. Çeşitli oksimler oksim: yükseltgen oranı 1:1,5 olacak şekilde 38-40°C'de CH₂Cl₂:eter veya eter ortamında 0,25 - 5 saat gibi sürelerle yükseltgendiğinde %36,5-85 arasında değişen verimlerle aldehit ve ketonlar elde edilmiştir.

2.3. Oksokrom(VI) Amin Bileşikleri

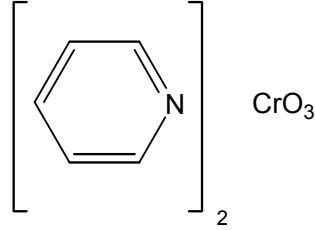
Amin bileşeni kromun elektrot potansiyelini azalttığı için ılımlı ve seçimli oksokrom(VI)-amin bileşiklerinin sentezi önem kazanmıştır [1]. Bu bileşikler ışığa duyarlı ve nem çekici olmamalı, kararlı olmalı, aside duyarlı bileşiklerin yükseltgenmesinde de kullanılabilmesi için asidik olmamalıdır. Ayrıca bu bileşiklerin tepkimelerindeki etkinliklerinin yüksek olması ve tepkime karışımından ürün ayırma işleminin kolay olması gerekir.

Oksokrom(VI)-amin bileşiklerinin özellikleri ve etkinlikleri bileşiğin yapısındaki amin bileşenine göre değişebilmektedir [2].

2.3.1. Collins ve Sarett bileşikleri



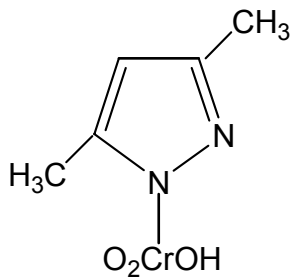
Sarett Bileşiği



Collins Bileşiği

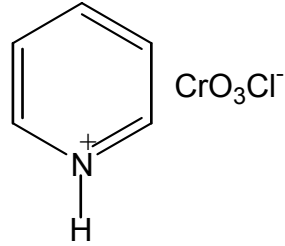
Alkollerin karbonil bileşiklerine yükseltgenmesinde Collins ve Sarett bileşikleri 1975 yılına kadar yaygın olarak kullanılmıştır. Bu bileşiklerle birincil alkoller seçimli olarak aldehit basamağına kadar yükseltgenmiş ancak yükseltgemedi bileşiğın aşırısının kullanılması ve ürün yanında reçinemi krom içeren yan ürünlerin oluşması gibi olumsuzluklar görülmüştür [3,4].

Carey ve Fleet, CH_2Cl_2 ortamında CrO_3 ve 3,5-dimetilpirazol'den oksokrom-amin kompleksini sentezlemişlerdir. Bu bileşik ile alkol:yükseltgen mol oranı 1:2,5 olmak üzere çeşitli alkoller karşılık gelen karbonil bileşiklerine %70-100 arasında değişen verimlerle yükseltgenmiştir [24].

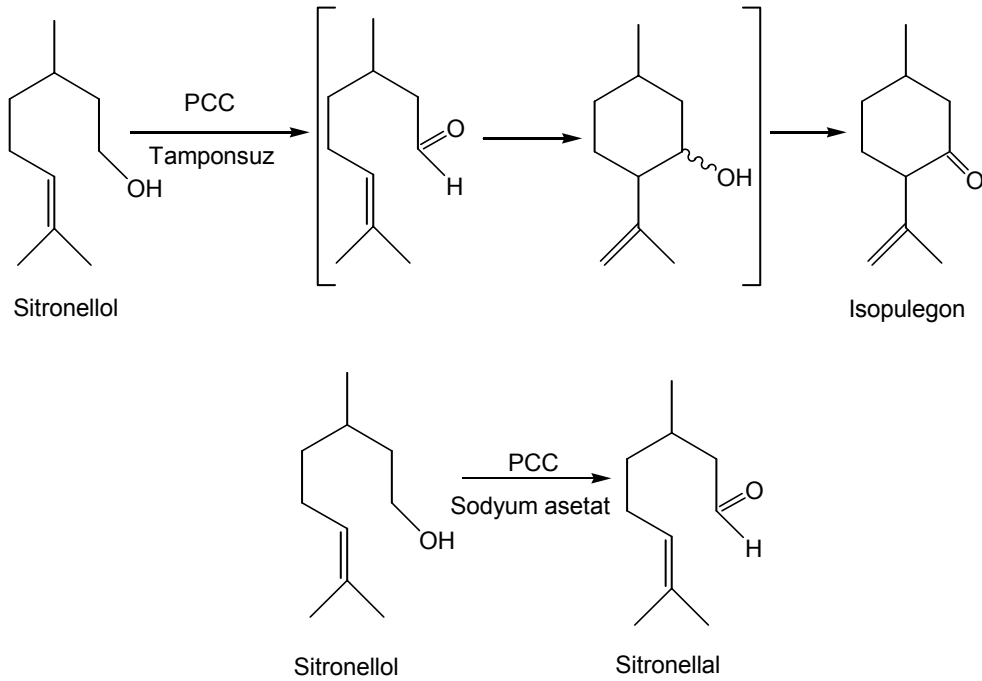


Oksokrom-amin kompleksi

2.3.2. Piridinyum klorokromat (PCC)

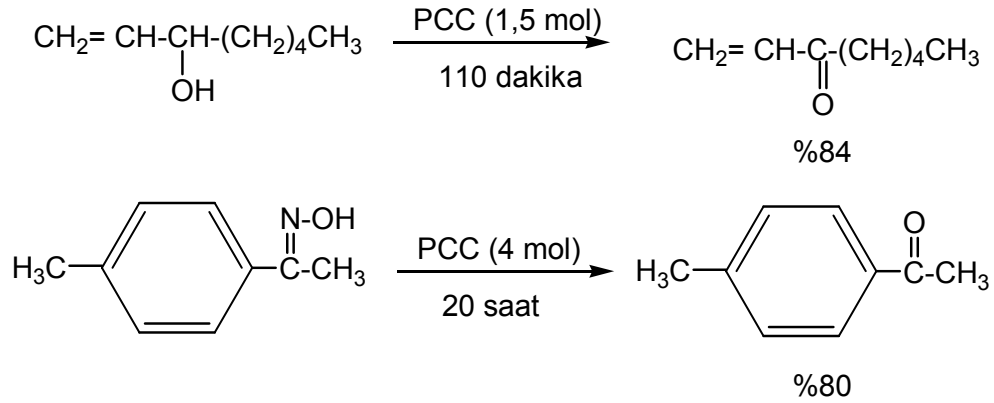


Corey ve Suggs piridinyum klorokromat'ı, piridin, 6M HCl ve CrO₃'ten %84 verimle hazırlamışlardır. Alkollerin karbonil bileşiklerine dönüşümü için ılımlı ve etkin bir oksokrom(VI)-amin bileşiği olan PCC, kolaylıkla hazırlanabilen ve kararlı bir bileşik olmasına karşın ışığa duyarlı olup nem çekicidir. PCC ile yapılan yükseltgeme tepkimelerinde indirgenmiş reçinemsiz krom bileşiklerinin oluşumu ürün ayrılmasını zorlaştırmaktadır. Asidik bir yükseltgen olan PCC (pH=1,75) ile aside duyarlı bileşiklerin yükseltgenmesinde tampon kullanılması gerektiği belirlenmiştir [5].



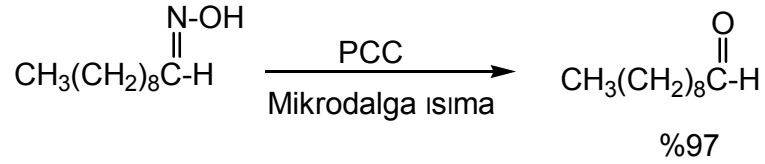
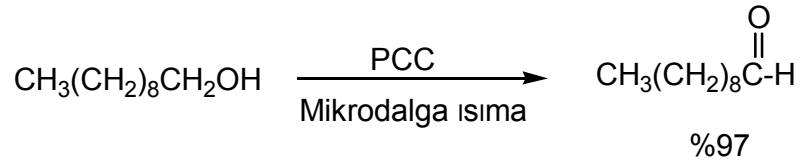
PCC ile alkol:yükseltgen oranı 1:1,5 olacak şekilde alkoller 1-2 saat süre ile karşılık gelen karbonil bileşiklerine oldukça iyi verimlerle (%68-100) yükseltgenmişlerdir.

Salehi ve arkadaşları PCC ile çeşitli alkoller, oksimleri, aldehitleri ve halkalı asetalleri çözücüsüz ortamda yükseltgemişlerdir. Alkol:yükseltgen mol oranı 1:1-2,5 alınarak 1-150 dakika süre ile yapılan yükseltgeme tepkimeleri sonucu %84-96 arasında değişen verimlerle karbonil bileşikleri elde edilmiştir [25]. Aynı çalışmada çeşitli oksimler PCC ile oda sıcaklığında çözücüsüz ortamda oksim:yükseltgen mol oranı 1:1-5 alınarak 1,5-20 saat arasında değişen sürelerle ve %79-93 arasında değişen verimlerle karbonil bileşiklerine deoksimlenmiştir [25].

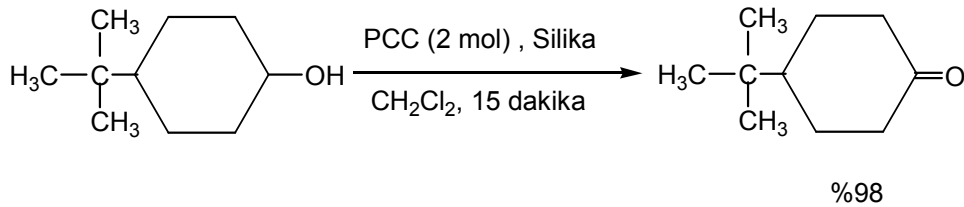
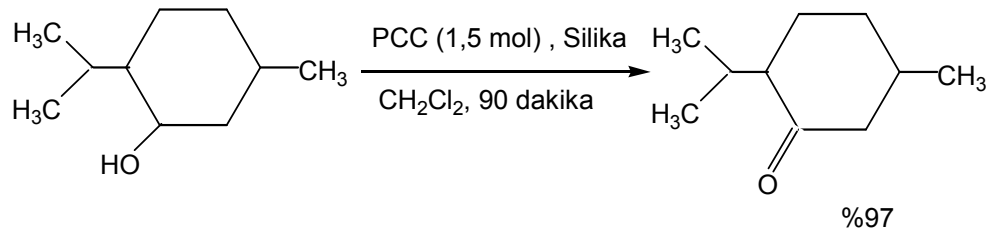


Chakraborty ve Bordoli çeşitli alkoller, mikrodalga ışıma altında PCC ile karşılık gelen karbonil bileşiklerine yükseltgemişlerdir. Alkol:PCC mol oranı 1:1,5 alınarak alkoller, 2 dakika süre ile 200 Watt mikrodalga ışıma altında %70-97 verimlerle karbonil bileşiklerine yükseltgenmişlerdir [26].

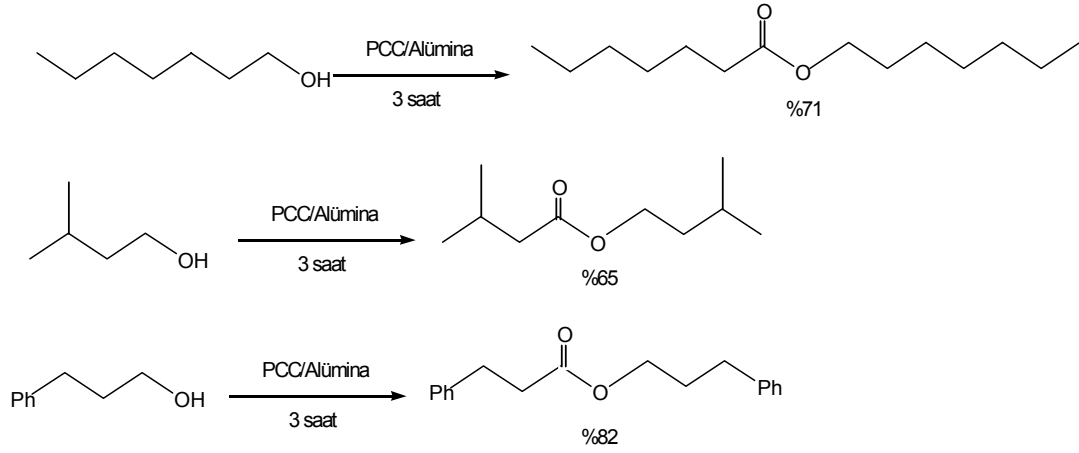
Aynı çalışma grubu çeşitli oksimleri mikrodalga ışıma altında PCC ile deoksimlenmişlerdir. Oksimler oksim:PCC mol oranı 1:1,5 alınarak 2 dakika süre ile 200 Watt mikrodalga ışıma altında %90-97 arasında değişen verimlerle karbonil bileşiklerine yükseltgemişlerdir [27].



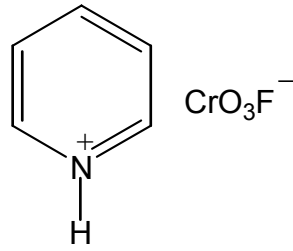
Luzzio ve arkadaşları PCC ve silika karışımı ile cis,trans-4-terbütilsikloheksanol ve d,l-mentolü CH_2Cl_2 ortamında karşılık gelen karbonil bileşiklerine yükseltmişlerdir [28].



Bhar ve Chaudhuri tarafından sentezlenen alümina destekli piridinyum klorokromat, PCC çözeltisine alümina eklenmesiyle elde edilmiştir. PCC/Alümina ile alkol:yükseltgen mol oranı 1:1,5 alınarak çeşitli alkoller 1-36 saat arasında değişen sürelerle %56-93 verimle yükseltgenmişlerdir. Benzilic alkoller, karşılık gelen karbonil bileşiklerine yükseltgenirken alifatik birincil alkollerin beklenenden farklı olarak alkilalkanoatlara dönüştüğü ve az miktarda da aldehit oluştuğu gözlenmiştir [29].



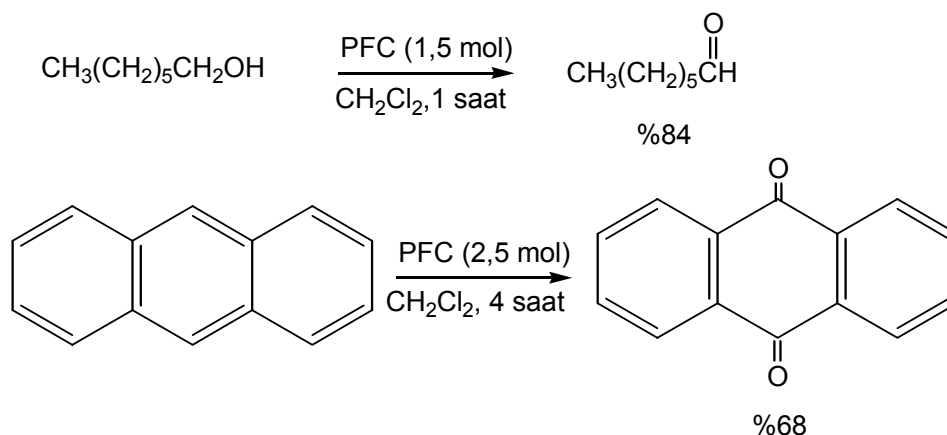
2.3.3. Piridinyum florokromat (PFC)



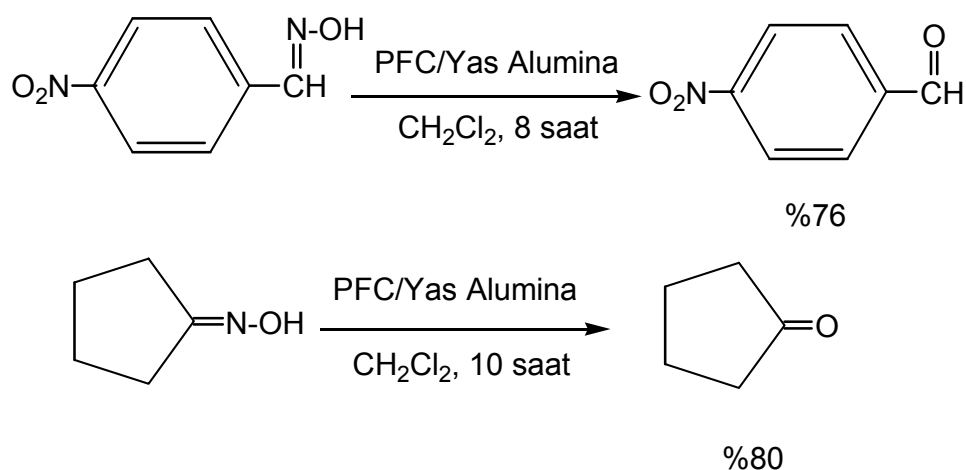
Kararlı bir bileşik olan piridinyum florokromat, Chaudhuri ve arkadaşları tarafından piridin, %40'lık HF ve CrO_3 'ten %93 verimle hazırlanmıştır. 0,01 M sulu çözeltisinin pH değeri 2,45 olarak bulunmuştur [30].

PFC ile alkol:PFC mol oranı 1:1,25-2,5 alınarak çeşitli alifatik ve benzilik alkollerin oda sıcaklığında CH_2Cl_2 ortamında 45 dakika ile 3,5 saat arasında değişen sürelerle %52-98 arasında değişen verimlerle yükseltgendiği görülmüştür.

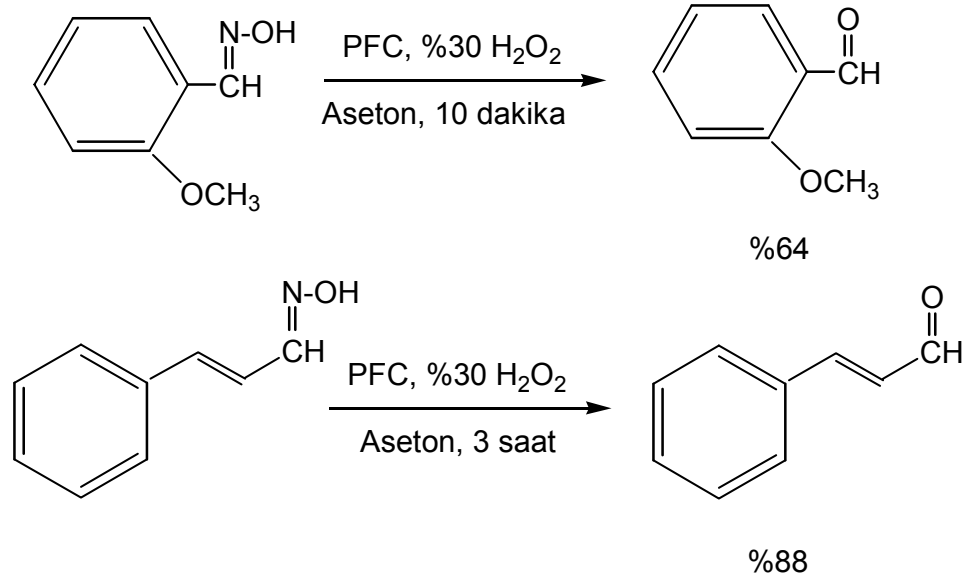
PFC ile asetik asit ortamında antrasen %98 verimle antrakinaona, fenantren %72 verimle fenantrakinaona yükseltgenmiştir.



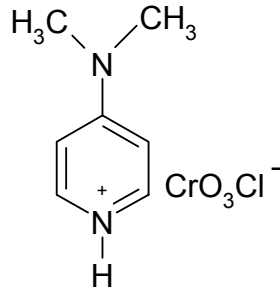
Gongly ve arkadaşları, aktifleştirilmiş alümina ile az miktarda suda çözülmüş PFC'nin karıştırılıp kurutulması sonucu yaş alümina destekli PFC'ı elde etmişlerdir. Yaş alümina destekli PFC ile, CH_2Cl_2 ortamında oksim:yükseltgen mol oranı 1:2 alınarak aldoksim ve ketoksimler 10 dakika ile 10 saat arasında değişen sürelerle %76-98 verimlerle karşılık gelen karbonil bileşiklerine deoksimlenmiştir [31].



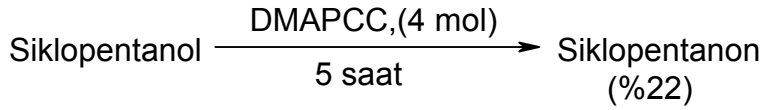
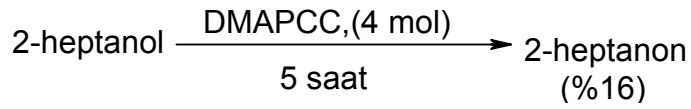
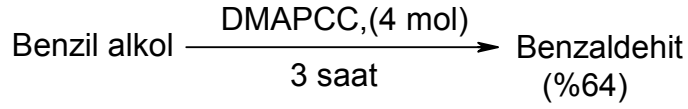
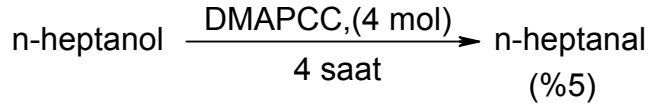
Yine aynı çalışma grubu H_2O_2 varlığında, çeşitli aldoksim ve ketoksimleri, aseton ortamında -10°C 'de PFC ile oksim:yükseltgen mol oranı 1:2 alınarak 10 dak. ile 30 saat arasında değişen sürelerde %54-98 verimlerle karşılık gelen karbonil bileşiklerini elde etmiştir [32].



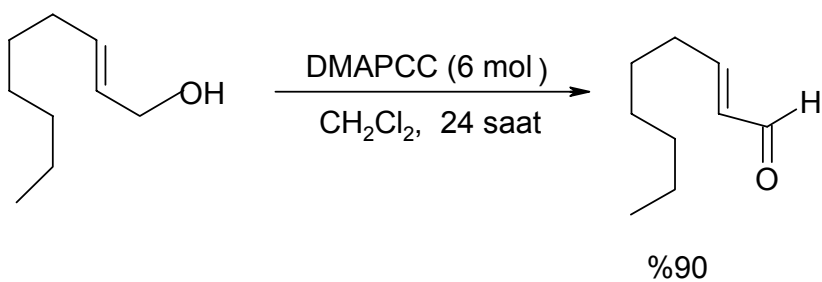
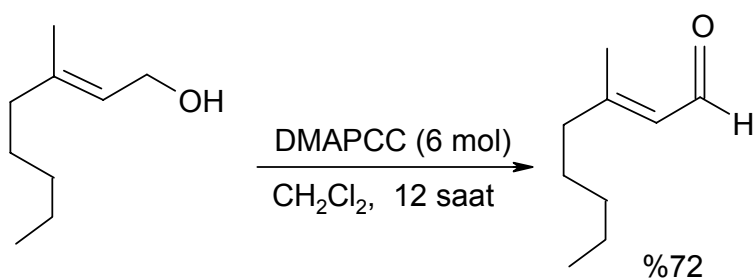
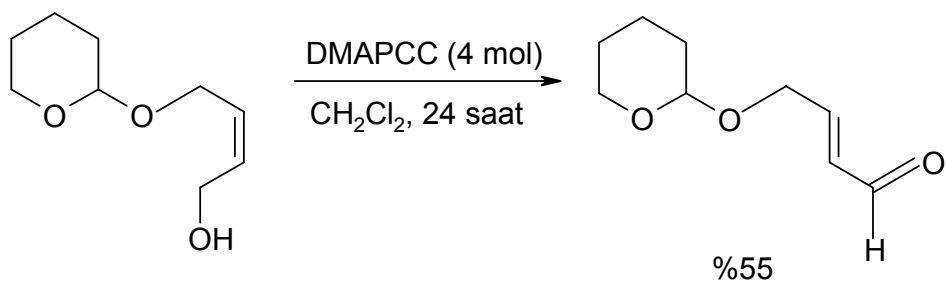
2.3.4. 4-(Dimetilamino)piridinyum klorokromat (DMAPCC)



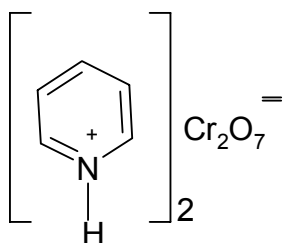
DMAPCC, Guziec tarafından 4-dimetilaminopiridin, CrO₃ ve 1,65 M HCl kullanılarak %90 verimle hazırlanmıştır [2]. 4-DMAPCC, allilik ve benzilik alkollerin karşılık gelen karbonil bileşiklerine yükseltgenmesinde çok etkin bir bileşiktir. DMAPCC ile diklormetan ortamında birincil alkollerin, allilik ve benzilik alkollere göre oldukça yavaş yükseltgendiği bulunmuştur.



DMAPCC, kolay hazırlanan kararlı bir bileşiktir. PCC ile yapılan yükseltgenme tepkimelerinde reçinemsiz indirgenmiş ürün oluşurken DMAPCC ile indirgenmiş krom türlerinin tanecikli halde oluştuğu ve kolaylıkla ayrıldığı görülmüştür. Ancak DMAPCC ile alkollerin yükseltgenmesinde eşdeğer miktardan dört ya da altı kat daha fazla miktarda DMAPCC kullanılması gerektiği ve tepkime süresinin uzun olduğu görülmüştür.



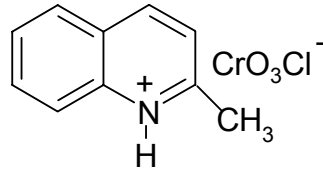
2.3.5. Piridinyum dikromat (PDC)



Piridinyum dikromat, Corey ve Schmidt tarafından CrO_3 'in sulu çözeltisi ve piridinden %68 verimle hazırlanmıştır [33]. PDC, parlak turuncu renkli ve

kararlı bir bileşiktir. PDC, su, DMF, DMSO ve dimetilasetamit gibi polar çözücülerde çözünerek kararlı çözeltiler vermektedir. PDC'in, diklormetan ve asetonda çok az çözüldüğü, heksan, toluen, eter ve etil asetatta çözünmediği görülmüştür. PDC ile alkol:PDC oranı 1:1,5 olmak üzere çeşitli alifatik ve benzilik alkoller 20 ile 24 saat arasında değişen sürelerde %83 ile %98 arasında değişen verimlerle yükseltgenmiştir.

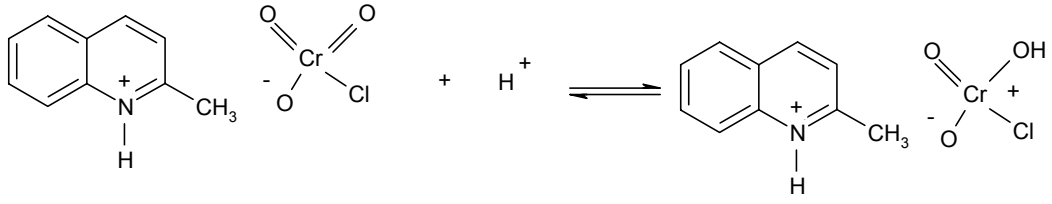
2.3.6. Kinaldinyum klorokromat (QnCC)



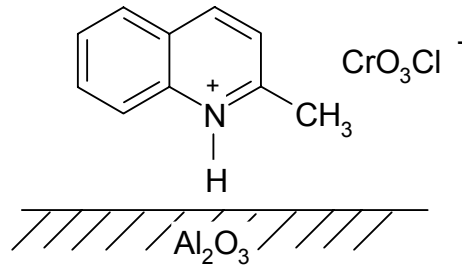
Değirmenbaşı ve Özgün tarafından CrO_3 , 6M HCl ve kinaldinden %72 verimle hazırlanmıştır [34]. QnCC turuncu renkli oda sıcaklığında kararlı amorf yapıda bir katıdır. 0,01 M sulu çözeltisinin pH değeri 3,79 olarak bulunmuştur. QnCC'in CCl_4 , benzen, toluen ve eterde çözünmediği; CHCl_3 ve CH_2Cl_2 'da çok az çözüldüğü ; CH_3CN ve suda az çözüldüğü; DMSO ve DMF'de ise tamamen çözüldüğü görülmüştür.

1-oktanol, 4-ter-bütilsikloheksanol ve 4-nitrobenzil alkolün yükselgenme verimlerinin oldukça düşük olduğu, diğer alkollerin ve antrasenin bu bileşiklere göre daha iyi verimlerle yükseltgendiği görülmüştür.

Alkollerin asit katalizör kullanılarak yapılan yükseltgenme tepkimelerinin daha hızlı ve yükseltgenme verimlerinin nispeten daha yüksek olduğu görülmüştür. Tepkime hızındaki bu artış QnCC'in protonlanmasına bağlı olarak kromun elektrofiliğinin arttığını, dolayısıyla da protonlanmış QnCC'in yükseltgenme gücünün arttığını göstermiştir.

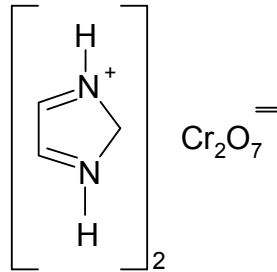


2.5.7. Alümina destekli kinaldinyum klorokromat (QnCC/Alümina)



Değirmenbaşı ve Özgün tarafından alümina destekli QnCC ile alkollerin ve antrasenin yükseltgenme tepkimeleri yapılmıştır [34]. Alümina destekli QnCC ile yapılan yükseltgenme tepkimelerinde QnCC'a göre yükseltgenme verimlerinde genel olarak bir artış olduğu ve tepkime sürelerinin yarıya indiği görülmüştür.

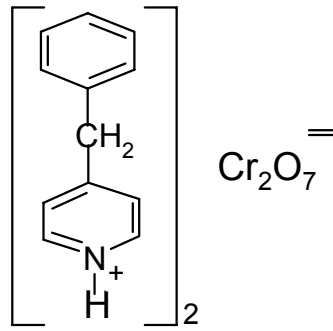
2.3.8. İmidazolyum dikromat (IDC)



İmidazolyum dikromat, Sunggak ve Dong (1986) tarafından yapılan çalışmada CrO_3 'ün sulu çözeltisine imidazol eklenmesiyle %80 verimle hazırlanmıştır [35]. IDC sarı renkli, nem çekici olmayan kararlı bir bileşiktir.

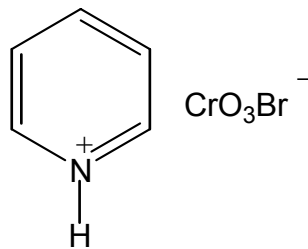
IDC'ın, DMF ve DMSO'de çözüldüğü CH_2Cl_2 , CHCl_3 ve asetonda çok az çözüldüğü görülmüştür. IDC ile alkol:IDC mol oranı 1:2 olmak üzere çeşitli allilik ve benzilik alkoller oda sıcaklığında DMF ortamında 6-12 saat gibi sürelerde %58 ile %94 arasında değişen verimlerle yükseltgenmiştir.

2.3.9. 4-Benzilpiridinyum dikromat (4-BPDC)



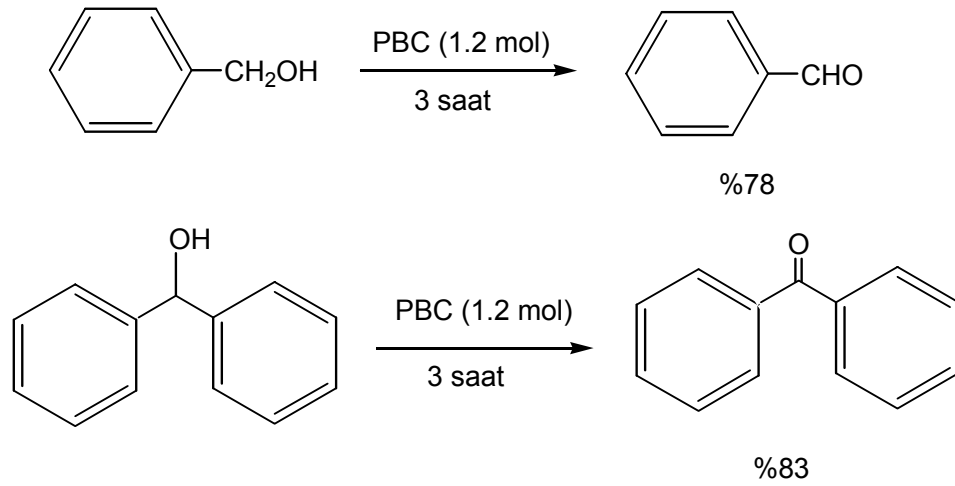
4-benzilpiridinyum dikromat, Akamanchi, Iyer ve Meenakshi (1991) tarafından yapılan çalışmada 0°C 'de CrO_3 'ün sulu çözeltisine 4-benzilpiridin eklenmesiyle hazırlanmıştır [36]. 4-BPDC parlak sarı renkli, nem çekici olmayan kararlı bir bileşiktir. 4-BPDC'in DMF ve DMSO'de oldukça iyi çözüldüğü; suda çözünmediği için kolaylıkla sentezlendiği görülmüştür. 4-BPDC ile alkol:4-BPDC mol oranı 1:1,5 olmak üzere çeşitli allilik ve benzilik alkoller oda sıcaklığında CH_2Cl_2 ortamında 0,5-7 saat gibi sürelerde %80 ile %94 arasında değişen verimlerle yükseltgenmiştir.

2.3.10. Piridinyum bromokromat (PBC)

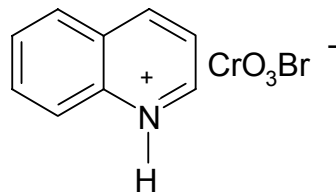


Piridinyum bromokromat, Narayanan ve Balasubramanian tarafından piridin, %47'lik HBr ve CrO_3 'ten %53 verimle sentezlenmiştir. PBC ışığa duyarlı, nem çekici özelliği olmayan amorf bir katıdır. PBC ile çeşitli alkoller CHCl_3 ortamında alkol:yükseltgen mol oranı 1:1,2 alınarak %70-97 arasında değişen verimlerle yükseltgenmiştir.

Ayrıca PBC ile anisol, asetanilit, asetofenon, 4-bromasetofenon gibi bileşiklerin bromlama tepkimeleri yapılmıştır [37].



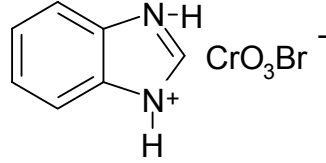
2.3.11. Kinolinyum bromokromat (QBC)



Kinolinyum bromokromat, Özgün ve Değirmenbaşı'nın yaptıkları çalışmada (1996) kinolin, %47'lik HBr ve CrO_3 'ten %84 verimle sentezlenmiştir [38]. QBC hardal renkli, nem çekici olmayan kararlı bir bileşiktir. QBC ile çeşitli alifatik, benzilik ve alilik alkoller CH_2Cl_2 ortamında alkol:yükseltgen mol oranı 1:1,5 olmak üzere %56 ve %83 arasında değişen verimlerle yükseltgenmiştir.

Ayrıca, QBC ile asetik asit ortamında, anisol ve asetanilitin %87 ve %79 gibi yüksek verimlerle bromlandığı görölmüştür.

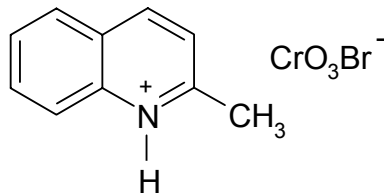
2.3.12. Benzimidazolyum bromokromat (BIBC)



Benzimidazolyum bromokromat, Özgün ve Değirmenbaşı tarafından yapılan çalışmada, benzimidazol, %47'lik HBr ve krom(VI) oksitten %70 verimle sentezlenmiştir [39]. BIBC, hardal sarısı renginde, nem çekici olmayan kararlı bir bileşiktir. BIBC ile alkol:yükseltgen mol oranı 1:1,5 olmak üzere çeşitli alkoller CH_2Cl_2 ortamında %36 ve %67 arasında değişen verimlerle yükseltgenmiştir.

BIBC ile anisol, asetanilit, benzanilit, asetofenon, 4-nitroasetofenon ve 4-bromoasetofenon gibi bileşiklerin bromlama tepkimeleri yapılmıştır.

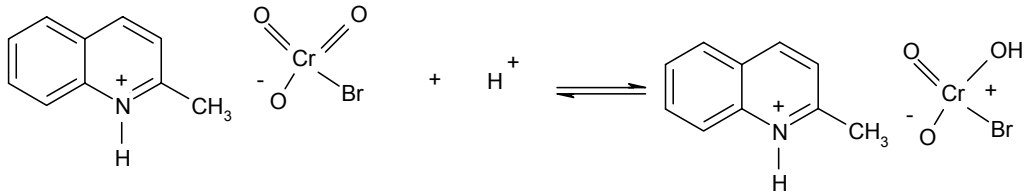
2.3.13. Kinaldinyum bromokromat (QnBC)



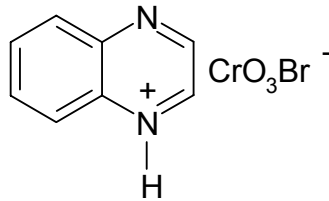
Kinaldinyum bromokromat, kinaldin, %47'lik HBr ve krom(VI) oksitten %75 verimle sentezlenmiştir [40]. QnBC, hardal sarısı renginde, oda sıcaklığında kararlı bir bileşiktir. Nem çekici özelliği olmadığı ancak ışığa duyarlı olduğu görölmüştür. 0,01 M sulu çözeltisinin pH değeri 2,65 olarak bulunmuştur. QnBC'ın CCl_4 , benzen, toluen ve eterde çözünmediği; CHCl_3 ve CH_2Cl_2 'da

çok az çözündüğü ve CH₃CN ve suda az çözündüğü; DMSO ve DMF’de ise tamamen çözündüğü görülmüştür.

QnBC ile alkollerin ve antrasenin yükseltgenme tepkimeleri asit katalizör varlığında ve katalizör kullanılmadan yapılmıştır. Yükseltgenme verimleri genel olarak çok yüksek olmamakla (%27-76) birlikte benzil alkol, 4-metoksibenzil alkol, 4-metilbenzil alkol ve 4-klorbenzil alkol gibi birincil benzilik alkollerin nisbeten iyi verimlerle yükseltgendiği görülmüştür. Alkollerin QnBC ile asit katalizör varlığında yapılan yükseltgenme tepkimelerinin verimlerinde önemli bir artış olmadığı (%34-78), ancak tepkime süresinin hemen hemen yarıya indiği gözlenmiştir. Tepkime hızındaki bu artış QnBC’in protonlanmasına bağlı olarak kromun elektrofilliğinin arttığını, dolayısıyla da protonlanmış QnBC’in yükseltgenme gücünün arttığını göstermiştir.



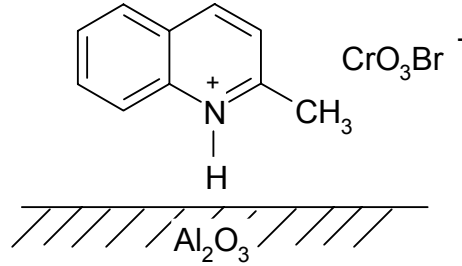
2.3.14. Kinoksalinyum bromokromat (QxBC)



Kinoksalinyum bromokromat; CrO₃, %47’lik HBr ve kinoksalinden %83 verimle sentezlenmiştir [40]. QxBC, hardal sarısı renginde, oda sıcaklığında kararlı bir bileşiktir. QxBC’in nem çekici özelliği olmadığı ancak ışığa duyarlı olduğu görülmüştür. QxBC’in 0,01 M sulu çözeltisinin pH değeri 2,18 olarak bulunmuş, CCl₄, benzen, toluen ve eterde çözünmediği; CHCl₃ ve CH₂Cl₂’da

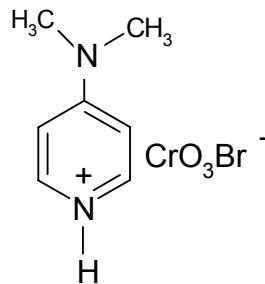
çok az çözündüğü ve CH_3CN ve suda az çözündüğü; DMSO ve DMF’de ise tamamen çözündüğü görülmüştür. Alkollerin ve antrasenin yükseltgenmesinde QxBC’in etkinliğinin çok yüksek olmadığı (%42-73), benzil alkol, 4-metoksibenzil alkol, 4-metilbenzil alkol gibi birincil benzilik ve benzoin ve benzhidrol gibi ikincil benzilik alkollerin yükseltgenme verimlerinin diğer alkollerin ve antrasenin yükseltgenme verimlerine göre daha yüksek olduğu görülmüştür.

2.3.15. Alümina destekli kinaldinyum bromokromat (QnBC/Alümina)



CrO_3 , %47’lik HBr, alümina ve kinaldinden sentezlenmiştir [40]. Alümina destekli QnBC ile alkollerin ve antrasenin yükseltgenme tepkimeleri yapılmış, QnBC/Alümina ‘nın daha etkin bir yükseltgen sistem olduğu görülmüştür.

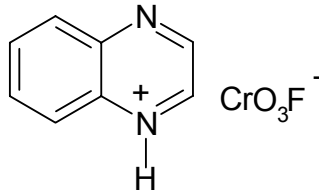
2.3.16. 4-(Dimetilamino)piridinyum bromokromat (DMAPBC)



4-(Dimetilamino)piridinyum bromokromat; CrO_3 , %47’lik HBr ve 4-(dimetilamino)piridinden %80 verimle sentezlenmiştir [40]. DMAPBC hardal

sarısı renginde, oda sıcaklığında kararlı, amorf bir katıdır. Nem çekici özelliği olmadığı ancak ışığa duyarlı olduğu görülmüştür. DMAPBC'ın 0,01 M sulu çözeltisinin pH değeri 2,54 olarak bulunmuştur. DMAPBC'ın CCl₄, benzen, toluen ve eterde çözünmediği; CHCl₃ ve CH₂Cl₂'da çok az çözüldüğü ve CH₃CN ve suda az çözüldüğü; DMSO ve DMF'de ise tamamen çözüldüğü görülmüştür. DMAPBC ile alkollerin ve antrasenin yükseltgenme tepkimeleri yapılmış ve yükseltgenme verimlerinin genel olarak çok yüksek olmadığı (%40-75), ancak benzil alkol, 4-metoksibenzil alkol ve 4-metilbenzil alkol gibi birincil benzilic alkollerle benzoin, benzhidrol gibi ikincil benzilic alkollerin, 1-oktanol ve sikloheksanol gibi alifatik alkollere göre daha yüksek verimlerle yükseltgendiği görülmüştür.

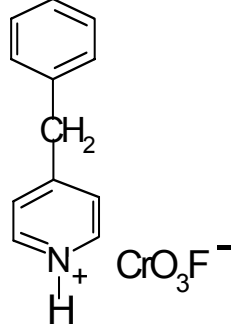
2.3.17. Kinoksalinyum florokromat (QxFC)



Kinoksalinyum florokromat; CrO₃, %40'lık HF ve kinoksalinden %95 verimle sentezlenmiştir [41]. QxFC hardal sarısı renginde, oda sıcaklığında kararlı, kristal yapıda bir katıdır. Nem çekici özelliği olmadığı ancak ışığa duyarlı olduğu görülmüştür. QxFC'ın 0,01 M sulu çözeltisinin pH değeri 2,76 olarak bulunmuştur. QxFC'ın benzen, toluen ve eterde çözünmediği; CHCl₃, CH₃CN, CH₂Cl₂, etil asetat ve asetonda az çözüldüğü; DMSO, DMF ve suda ise tamamen çözüldüğü görülmüştür.

QxFC ile alkollerin ve antrasenin çözücülü, çözücüsüz ortamlarda ve mikrodalga ışımaya ile yükseltgenme tepkimeleri yapılmış ve yükseltgenme verimlerinin genel olarak yüksek olduğu (%57-98) görülmüştür.

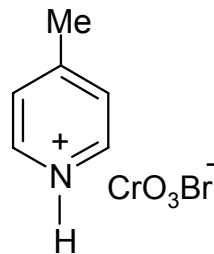
2.3.18. 4-Benzilpiridinyum florokromat (4-BPFC)



4-Benzilpiridinyum florokromat; Yaylaoğlu tarafından yapılan çalışmada, CrO₃, %40'lık HF ve 4-benzilpiridinden %86 verimle sentezlenmiştir [42]. 4-BPFC portakal renkli oda sıcaklığında kararlı, kristal yapıda bir katıdır. Nem çekici özelliği olmadığı ancak ışığa duyarlı olduğu görülmüştür. 4-BPFC'in 0,01 M sulu zeltisinin pH değeri 3,15 olarak bulunmuştur. 4-BPFC'in, CCl₄, benzen, dietiler ve CHCl₃'de znmediği; toluen, CH₂Cl₂, CH₃CN ve suda az zndğ; DMSO ve DMF'de ise tamamen zndğ görülmüştür.

4-BPFC ile alkollerin zcl, zcsz ortamlarda ve mikrodalga ışımada altında yükseltgenme tepkimeleri yapılmış ve yükseltgenme verimlerinin genel olarak yüksek olduğu (%70-96) görülmüştür.

2.3.19. -Pikolinyum bromokromat (-PBC)



-Pikolinyum bromokromat; Yazdanbakhsh, Mamaghani ve Sarhandi yapılan bu çalışmada, CrO₃, %47'lik HBr ve -pikolinden %88 verimle sentezlenmiştir [43]. -PBC koyu kahve renkli, ışığa duyarlı ve amorf bir katıdır. -PBC'in

0,01 M sulu çözeltilisinin pH değeri 3,37 olarak bulunmuştur. γ -PBC'ın THF, Et₂O, benzen, toluen, nitrobenzen, etil asetat ve asetonda çözümediği; CHCl₃ ve suda az çözüdüğü; DMF ve DMSO ise tamamen çözüdüğü görölmüştür. γ -PBC ile asetik asit ortamında çeşitli aromatik bileşikler yüksek verimlerle (%70-86) bromlanmıştır.

Ayrıca; p-bromasetanilit, asetik asit ortamında, mikrodalga ışımada altında %85 verimle elde edilmiştir.

3. ARAÇ, GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Çözeltiler

3.1.1. Alkoller ve oksimler

4-Metoksibenzil alkol (%98 Aldrich), 4-metilbenzil alkol (%98 Aldrich), benzil alkol (%99,8 Aldrich), 4-klorbenzil alkol (%99 Aldrich), 4-nitrobenzil alkol (%98 Merck), benzoin (%99 Fluka), sikloheksanol (%99 Aldrich), 1-oktanol (%99 Aldrich), sinnamil alkol (>97 Fluka), \pm mentol (%99 Aldrich), benzaldoksim (%97 Aldrich), α -benzoin oksim (%99 Fluka), sikloheksanon oksim (>98 Merck) ve siklopentanon oksim (%97 Aldrich).

3.1.2. Kullanılan çözücüler

Eter (%99,8 Carlo Erba), benzen (%99 Aldrich), etil asetat (%99,5 Aldrich), buzlu asetik asit (%99,9 Merck), diklormetan (%99 Merck), metanol (%99,9 Carlo Erba), etanol (%99,8 Riedel), dimetilformamit (%99 Merck), dimetilsülfoksit (%99,9 Aldrich), karbon tetraklorür (%99 Merck), asetonitril (%99,9 Aldrich), aseton (%98 Aldrich) ve kloroform (%99 Merck).

3.1.3. Kullanılan diğer kimyasal maddeler

Krom(VI) oksit (Merck), hidroklorik asit (%37 Aldrich), hidrobromik asit (%47 Aldrich), 4-benzilpiridin (%98 Aldrich), kinaldin (%98 Merck), sülfürik asit (%98 Merck), alümina (nötral Brockmann II-III), silika (Sigma chromatography, type I), sodyum tiyosülfat (%99 Aldrich), sodyumbikarbonat (%99 Merck), sodyum sülfat (%99 Merck), potasyum iyodür (%99 Aldrich), antrasen (%99 Aldrich), fenantren (%98 Aldrich), 2,4-dinitrofenilhidrazin (%97 Aldrich), asetanilit (%97 Aldrich), benzanilit (%98 Aldrich), asetofenon (%99 Aldrich) 4'-bromasetofenon (%98 Aldrich), 4'-nitroasetofenon (%98 Aldrich), 2-naftol (%98 Aldrich).

3.1.4. 2,4-Dinitrofenilhidrazin çözeltisi

3 g 2,4-dinitrofenilhidrazin 5,6 mL derişik sülfürik asitte çözüldü ve üzerine yavaş yavaş 56 mL metanol eklendi.

3.2. Ölçümler ve Cihazlar

3.2.1. Element analizi

C, H ve N analizi, LECO-CHNS-9320 Model element analizi cihazı ile TÜBİTAK Mikro Analiz Laboratuvarlarında yapıldı. Sentezlenen bileşiklerin krom analizi iyodometrik yöntem ile yapıldı.

3.2.2. FT-IR spektrumları

FT-IR spektrumları Mattson-1000 Model FT-IR spektrofotometresi ile KBr kullanılarak 4000-400 cm^{-1} aralığında alındı.

3.2.3. Ultraviyole spektrumları

Bileşiklerin UV spektrumları Unicam-UV 2-100 model spektrofotometresi ile 800-200 nm aralığında, DMSO içinde 10^{-4} M'lük çözeltileri kullanılarak alındı.

3.2.4. ^1H -Nükleer Magnetik Rezonans Spektrumu

^1H NMR spektrumu, Bruker, 300 MHz cihaz kullanılarak alındı.

3.2.5. İletkenlik ölçümleri

Bileşiklerin iletkenlik ölçümleri Siemens WPA CM 35 iletkenlik cihazı ile 25 °C'de asetonitril içinde 10^{-3} M'lük çözeltileri kullanılarak yapıldı.

3.2.6. pH ölçümleri

Bileşiklerin pH ölçümleri, HANNA Instruments HI 8521 cihazı ile 0,01 M'lık sulu çözeltileri kullanılarak yapıldı.

3.2.7. Erime noktası tayini

Bileşiklerin erime noktası, Electrothermal 9200 cihazı kullanılarak bulundu.

3.2.8. Mikrodalga fırın

Mikrodalga ortam tepkimeleri, Start model, Milesioni laboratuvar tipi mikrodalga fırın kullanılarak 1000 Watt'lık mikrodalga ışımada yapılmıştır.

3.2.9. Gouy terazisi ile magnetik duyarlılık ölçümü

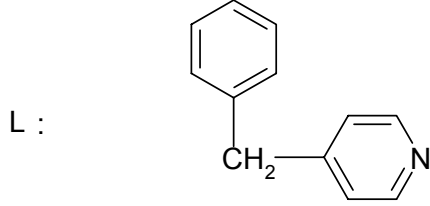
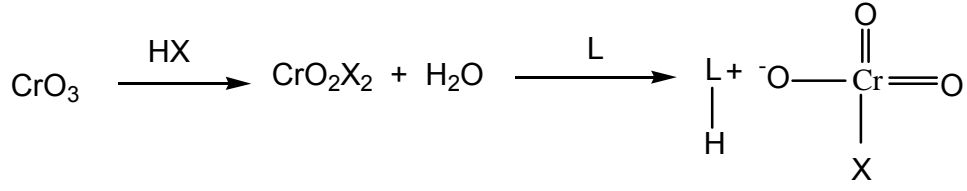
Bileşiklerin magnetik duyarlılık ölçümleri 3 mm çapındaki cam tüplerde, örnek yüksekliği 1,5 cm'den az olmamak üzere, Sherwood Scientific MKI model Gouy terazisi ile yapıldı. Standart madde olarak $[\text{Hg}(\text{NCS})_4]$ kullanıldı.

3.3. Yükseltgenlerin Sentezi ve Yükseltgenme İçin Genel Yöntemler

3.3.1. Yükseltgenlerin sentezi

Oksokrom(VI) halokromat bileşiklerinin sentez yöntemi

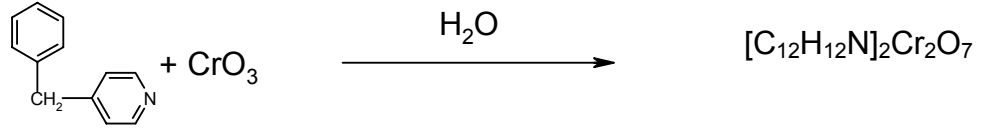
Bu bileşiklerin sentezi Corey yöntemi uygulanarak PCC sentezine benzer şekilde sentezlendi [5]. Bu yöntemde önce CrO_3 , HX çözeltisi ile etkileştirildi. Daha sonra bu çözeltiliye istenilen bir heteroaromatik amin bileşiği eklenerek oksohalokromat bileşiği sentezlendi [3].



X:Cl, Br

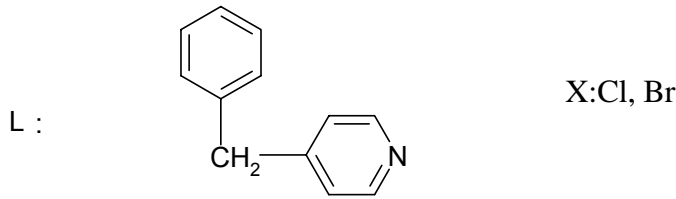
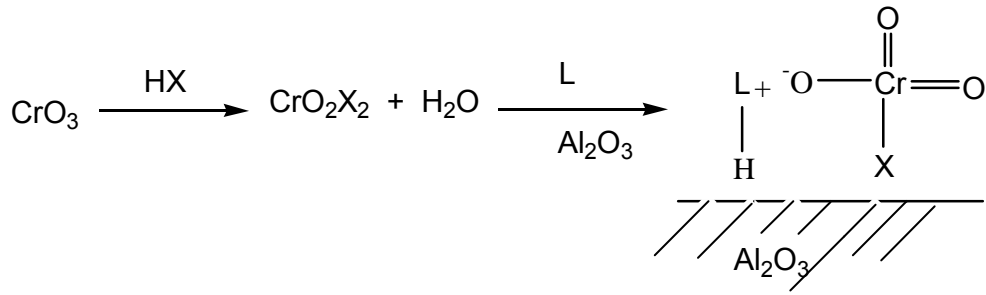
4-Benzilpiridinyum dikromat bileşiğinin sentezi

Bu bileşiğin sentezinde PDC'in sentez yöntemi uygulanır [33]. CrO_3 az miktarda suda çözülür. Bu çözeltiliye CrO_3 'e eşdeğer miktarda heteroaromatik amin bileşiği eklenmesiyle oksokrom(VI)dikromat bileşiği elde edilir.



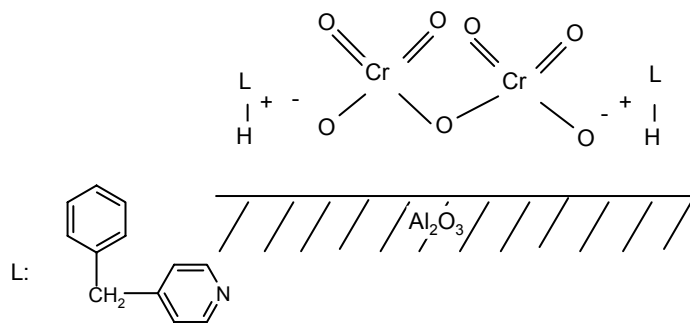
Alümina destekli oksokrom(VI)halokromat bileşiklerinin sentez yöntemi

Bu bileşiğin sentezinde QFC/Alümina'nın sentez yöntemi uygulanır [44]. CrO_3 ve HX'in etkileştirilmesiyle oluşan çözeltiliye alümina eklendi. Bu karışıma uygun heteroaromatik amin bileşiği eklenerek alümina destekli oksihalokromatlar sentezlendi .



Alümina destekli oksokrom (VI) dikromat bileşiğinin sentezi

Bu bileşiğin sentezinde QFC'ın sentez yöntemi uygulanır [44]. CrO_3 suda çözülür ve bu çözeltiliye alümina eklenir. Bu karışıma CrO_3 'e eşdeğer miktarda heteroaromatik amin bileşiği eklenerek alümina destekli oksokrom(VI)dikromat sentezlenir.



3.3.2. Yükseltgenme yöntemleri

Oksokrom(VI) halokromat bileşikleriyle yükseltgenme tepkimeleri iki farklı ortamda yapıldı.

1. Çözücüsüz ortam
2. Mikrodalga ortamı

Çözücüsüz ortam: Yükseltgen ve organik bileşik çözücüsüz ortamda düzenli aralıklarla karıştırılarak ve tepkimenin gidişi İTK ile izlenerek yükseltgenme tepkimesi yapıldı. Tepkimenin sonunda oluşan yükseltgenme ürünü uygun bir yöntemle ortamdan alınarak saflaştırıldı.

Mikrodalga ortamı: Yükseltgen ve organik bileşik karışımının çözücüsüz ortamda mikrodalga ışıma altında yükseltgenme tepkimesi yapıldı. Tepkimenin sonunda oluşan yükseltgenme ürünü uygun bir yöntemle ortamdan alınarak saflaştırıldı.

3.3.3. Mikrodalga ışıma altında bromlama yöntemi

Oksokrom (VI) bromokromat bileşiği ile bromlama tepkimeleri asetik asit içerisinde mikrodalga ışıma altında yapılır. Oksokrom (VI) bromokromat bileşiği ve aromatik bileşik 95 °C de karıştırma ile tepkimeye sokulur. Tepkimenin sonunda oluşan bromlanma ürünü uygun bir yöntemle ortamdan alınarak saflaştırılır.

4. DENEYSEL KISIM

4.1. Bileşiklerin Sentezi

4.1.1. 4-Benzilpiridinyum klorokromatın sentezi (4-BPCC)

20,0 g CrO₃ (0,2mol) ve 36,0 mL (0,2 mol) 6 M HCl içinde çözüldü. 0 °C'ye soğutulan çözeltiliye 31,9 mL 4-benzilpiridin (0,2 mol) 15 dakika içerisinde damla damla eklendi. Karışım 2 saat süre ile 0 °C'de bekletildi. Oluşan turuncu renkli katı çökelek süzüldü, su ile yıkandı ve vakumda kurutuldu. E.n. 104-105 °C, verim 52g (%85)

4.1.2. Alümina destekli 4-benzilpiridinyum klorokromatın sentezi (4-BPCC/Alümina)

20 g CrO₃ (0,2 mol) üzerine 38 mL 6M HCl (0,23 mol) karıştırılarak eklendi. Oluşan kırmızı renkli çözelti 0°C'ye soğutuldu ve çözeltiliye 60 g alümina karıştırılarak eklendi. Bu karışıma 4-benzilpiridin (0,2 mol, 31,9 ml) 15 dakika içinde karıştırılarak damla damla eklendi. Karışım 2 saat süre ile 0°C'de bekletildi. Oluşan turuncu renkli katı süzüldü, su ile yıkandı ve 1 saat boyunca vakumda kurutuldu. Yükseltgenin alümina üzerine tutunma kapasitesi iyodometrik yöntem ile bulundu (0,001 mol 4-BPCC/1,15 g 4-BPCC/Alümina).

4.1.3. 4-Benzilpiridinyum bromokromatın sentezi (4-BPBC)

20,0 g CrO₃ (0,2mol) 25 mL suda çözüldü. Bu çözeltiliye 23,5 mL %47'lik HBr (0,2 mol) etkin bir karıştırma ile yavaş yavaş eklendi. Bu karışıma 31,9 mL 4-benzilpiridin (0,2 mol) 15 dakika içerisinde damla damla eklendi. Karışım 2 saat süre ile 0 °C 'de bekletildi. Oluşan kahve renkli çökelek süzüldü, su ile yıkandı ve vakumda kurutuldu. E.n. 107-108 °C , verim 57g (%82)

4.1.4. Alümina destekli 4-benzilpiridinyum bromokromatın sentezi (4-BPBC/Alümina)

20 g CrO_3 (0,2 mol) üzerine 27 mL %47'lik HBr (0,23 mol) karıştırılarak eklendi. Oluşan kırmızı renkli çözelti 0°C 'ye soğutuldu ve çözeltiye 60 g alümina karıştırılarak eklendi. Bu karışıma 31,9 mL 4-benzilpiridin (0,2 mol) 15 dakika içinde karıştırılarak damla damla eklendi. Karışım 2 saat süre ile 0°C 'de bekletildi. Oluşan kahve renkli katı süzüldü, su ile yıkandı ve 1 saat boyunca vakumda kurutuldu. Yükseltgenin alümina üzerine tutunma kapasitesi iyodometrik yöntem ile bulundu (0,0015 mol 4-BPBC/1,06 g 4-BPBC/Alümina).

4.1.5. 4-Benzilpiridinyum dikromatın sentezi (4-BPDC)

10 g CrO_3 (0,1 mol) 50 mL saf suda çözüldü. Bu çözelti 0°C 'ye soğutuldu. Bu çözeltiye 16 mL 4-benzilpiridin (0,1 mol) damla damla karıştırılarak eklendi, karışım 30 dakika karıştırıldı. Oluşan sarı renkli katı su ile yıkandı, süzüldü ve vakum etüvünde kurutuldu E.n.= $112-114^\circ\text{C}$, verim %80

4.1.6. Alümina destekli 4-benzilpiridinyum dikromatın sentezi (4-BPDC/Alümina)

10 g CrO_3 (0,1 mol) üzerine 50 mL saf su eklendi. Hazırlanan CrO_3 çözeltilisine 30 g alümina eklendi. Bu karışıma 16 mL 4-benzilpiridin (0,1 mol) damla damla karıştırılarak eklendi, karışım 30 dakika karıştırıldı. Oluşan sarı renkli katı su ile yıkandı, süzüldü ve vakum etüvünde kurutuldu. Yükseltgenin alümina üzerine tutunma kapasitesi iyodometrik yöntemle krom tayini yapılarak bulundu (0,001 mol 4-BPDC/ 0,6g 4-BPDC/Alümina).

4.2. Çözücüsüz ortamda yapılan tepkimeler

4.2.1. Alkollerin yükseltgenme tepkimeleri

Porselen bir kapsülde alkol:yükseltgen mol oranı 1:0,65-1,5 olacak şekilde alkol ve yükseltgen karışımı hazırlandı. Bu karışım oda sıcaklığında düzenli aralıklarla karıştırılarak tepkimenin gidişi İTK (benzen:etilasetat=9:1) ile izlendi. Tepkime tamamlandıktan sonra oluşan ürün, eter ile ortamdan alındı. Eter uzaklaştırıldıktan sonra kalan kısma 2,4-dinitrofenilhidrazin çözeltisinin aşırısı eklendi ve oluşan hidrazon türevinin tam olarak çökmesi için karışım 24 saat buzdolabında bekletildi. Bu süre sonunda oluşan 2,4-dinitrofenilhidrazon (2,4-DNP) türevi, gooche krozesinden süzülerek ayrıldı ve metanol ile yıkandı. 2,4-DNP türevi buzlu asetik asit veya etil alkolden kristallendirilerek saflaştırıldı. Oluşan 2,4-DNP türevi üzerinden verim hesabı yapıldı.

4.2.2. Benzoinin yükseltgenme tepkimesi

Porselen bir kapsülde benzoin:yükseltgen mol oranı 1:0,65-1,5 olacak şekilde alkol ve yükseltgen karışımı hazırlandı. Bu karışım 70°C'de etüvde bekletildi. Tepkimenin gidişi İTK (benzen:etilasetat=9:1) ile izlendi. Tepkime tamamlandıktan sonra oluşan ürün, eter ile ortamdan alındı. Eter uzaklaştırıldı. Kalan kısım etil alkolden kristallendirilerek saflaştırıldı. Oluşan benzil üzerinden yükseltgenme verimi bulundu.

4.2.3. Oksimlerin deoksimlenme tepkimeleri

Porselen bir kapsülde oksim:yükseltgen mol oranı 1:1,5 olacak şekilde oksim ve yükseltgen karışımı hazırlandı. Bu karışım oda sıcaklığında düzenli aralıklarla karıştırılarak tepkimenin gidişi İTK (benzen:etilasetat=9:1) ile izlendi. Tepkime tamamlandıktan sonra oluşan ürün, eter ile ortamdan alındı. Eter uzaklaştırıldıktan sonra kalan kısma 2,4-dinitrofenilhidrazin çözeltisinin

aşırı eklendi ve oluşan hidrazon türevinin tam olarak çökmesi için karışım 24 saat buzdolabında bekletildi. Bu süre sonunda oluşan 2,4-DNP türevi, gooche krozesinden süzülerek ayrıldı ve metanol ile yıkandı. 2,4-DNP türevi buzlu asetik asit veya etil alkolden kristallendirilerek saflaştırıldı. Oluşan 2,4-DNP türevi üzerinden verim hesabı yapıldı. Benzoin oksimin deoksimlenmesinde oluşan benzoin bileşiği etanolden kristallendirilerek saflaştırıldı ve verimler saf ürünler üzerinden hesaplanarak bulundu.

4.3. Mikrodalga ışına altında yapılan tepkimeler

4.3.1. Alkollerin yükseltgenme tepkimeleri

Mikrodalga için uygun cam bir tüpe alkol:yükseltgen mol oranı 1:0,65-1,5 olacak şekilde karışıma uygun miktarda yükseltgen eklendi ve her türlü basınca dayanıklı kapak ile kapatıldı. Karışım mikrodalga fırında 1000 W enerji verilerek belirli sürelerle bekletildi. Tepkime tamamlandıktan sonra oluşan ürün, eter ile ortamdand alındı. Eter uzaklaştırıldıktan sonra kalan kısma 2,4-dinitrofenilhidrazin çözeltisinin aşırı eklendi ve oluşan hidrazon türevinin tam olarak çökmesi için karışım 24 saat buzdolabında bekletildi. Bu süre sonunda oluşan 2,4-DNP türevi, gooche krozesinden süzülerek ayrıldı ve metanol ile yıkandı. 2,4-DNP türevi buzlu asetik asit veya etil alkolden kristallendirilerek saflaştırıldı. Oluşan 2,4-DNP türevi üzerinden verim hesabı yapıldı. Benzoinin yükseltgenmesinde oluşan benzil bileşiği etanolden kristallendirilerek saflaştırıldı ve verimler saf ürünler üzerinden hesaplanarak bulundu.

4.3.2. Oksimlerin deoksimlenme tepkimeleri

Mikrodalga için uygun cam bir tüpe oksim:yükseltgen mol oranı 1:1,5 olacak şekilde karışıma uygun miktarda yükseltgen eklendi ve her türlü basınca dayanıklı kapak ile kapatıldı. Karışım mikrodalga fırında 1000 W enerji verilerek belirli sürelerle bekletildi. Tepkime tamamlandıktan sonra oluşan

ürün, eter ile ortamdan alındı. Eter uzaklaştırıldıktan sonra kalan kısma 2,4-dinitrofenilhidrazin çözeltisinin aşırısı eklendi ve oluşan hidrazon türevinin tam olarak çökmesi için karışım 24 saat buzdolabında bekletildi. Bu süre sonunda oluşan 2,4-DNP türevi, gooche krozesinden süzülerek ayrıldı ve metanol ile yıkandı. 2,4-DNP türevi buzlu asetik asit veya etil alkolden kristallendirilerek saflaştırıldı. Oluşan 2,4-DNP türevi üzerinden verim hesabı yapıldı. Benzoin oksimin deoksimlenmesinde oluşan benzoin bileşiği etanolden kristallendirilerek saflaştırıldı ve verimler saf ürünler üzerinden hesaplanarak bulundu.

4.3.3. 4-Benzilpiridinyum bromokromat ile bromlama tepkimeleri

0,006 mol 4-benzilpiridinyum bromokromat bileşiğinin 20 mL asetik asit içindeki karışımı hazırlandı. Bu karışıma 0,003 mol substrat eklendi ve karışım mikrodalga fırında geri soğutucu altında 95 °C de belli süre ile ısıtıldı. Karışım 75 mL suya döküldü. Eterle ekstrakte edildi. Eterli ekstrakt NaHCO_3 çözeltisi ve su ile yıkandı. Na_2SO_4 ile kurutulduktan sonra süzüldü, eter uzaklaştırıldı. Ürün uygun yöntemle saflaştırıldı.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

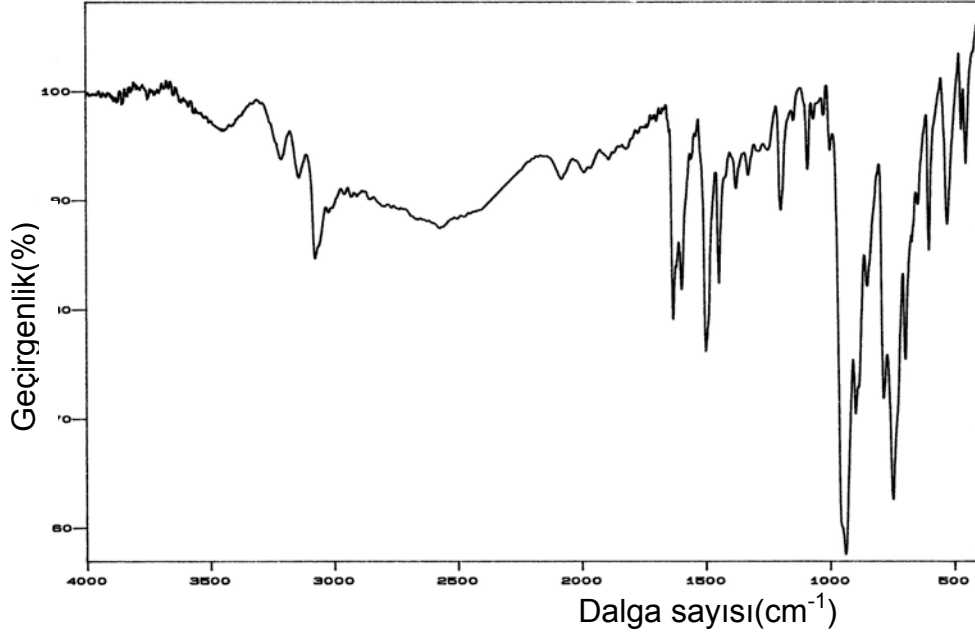
Bu çalışmada; yeni yükseltgen bileşikler olan 4-benzilpiridinyum klorokromat, 4-benzilpiridinyum bromokromat ile yeni yükseltgen sistemler olan alümina destekli 4-benzilpiridinyum klorokromat, alümina destekli 4-benzilpiridinyum bromokromat ve alümina destekli 4-benzilpiridinyum dikromat sentezlendi. 4-BPCC ve 4-BPBC bileşiklerinin yapıları FT-IR, ^1H NMR, UV spektrumları ve element analiz sonuçları ile aydınlatıldı. Bu bileşiklerin erime noktası, manyetik özelliği, çözünürlük, asitlik, kararlılık, ışığa duyarlılık, iletkenlik gibi özellikleri incelendi. Bu yükseltgenlerle çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışımada çeşitli alkollerin ve oksimlerin yükseltgenme tepkimeleri yapıldı. Ayrıca 4-BPBC ile mikrodalga ışımada bazı aromatik bileşiklerin bromlanma tepkimeleri yapıldı. Yükseltgenme tepkimelerinin sonuçları karşılaştırılmalı olarak verildi ve yorumlandı.

5.1. Bileşiklerin Yapılarının Aydınlatılması

Bu kesimde bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında yararlanılan spektrumlar ve bunların yorumları ile element analiz sonuçları verilmektedir.

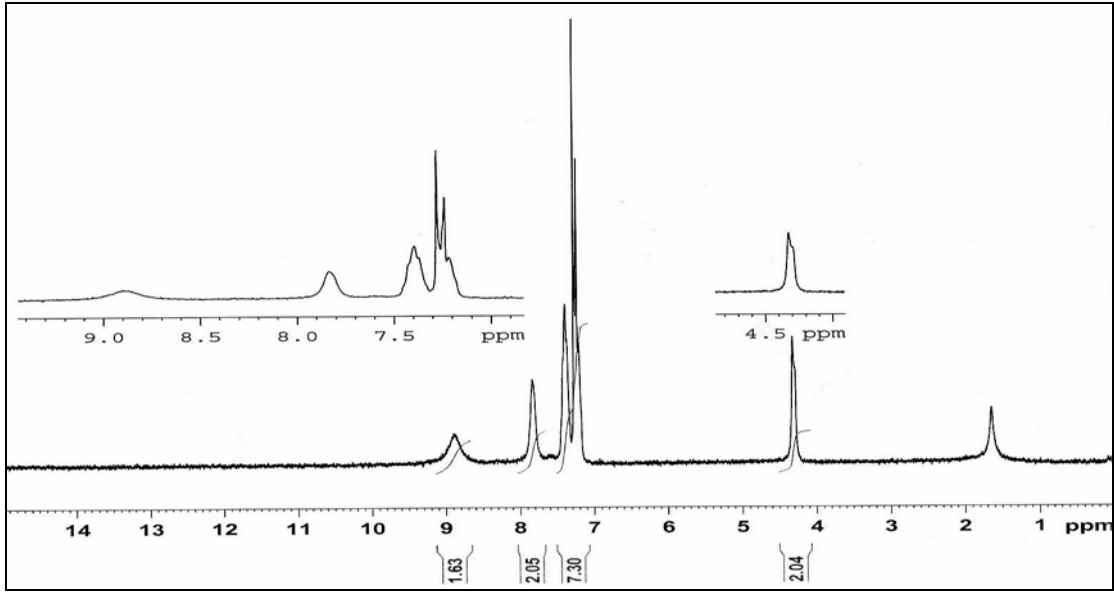
5.1.1. 4-Benzilpiridinyum klorokromatın yapısı

4-BPCC'in $4000-400\text{ cm}^{-1}$ arasında KBr içinde alınan FT-IR spektrumu Şekil 5.1'de görülmektedir. 3270 cm^{-1} deki zayıf şiddetli band asimetric N-H gerilme titreşiminden, 3070 cm^{-1} deki zayıf band aromatik C-H gerilme titreşiminden, 2915 cm^{-1} deki zayıf band alifatik C-H gerilme titreşiminden, 1637 cm^{-1} deki orta şiddetli band C=N gerilme titreşiminden, 931 cm^{-1} deki şiddetli band simetric Cr-O gerilme titreşiminden, 762 cm^{-1} deki şiddetli band Cr=O gerilme titreşiminden ve 457 cm^{-1} deki orta şiddetli band Cr-Cl gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır (Şekil 5.1).



Şekil 5.1. 4-Benzilpiridinyum klorokromatinin FT-IR spektrumu (KBr)

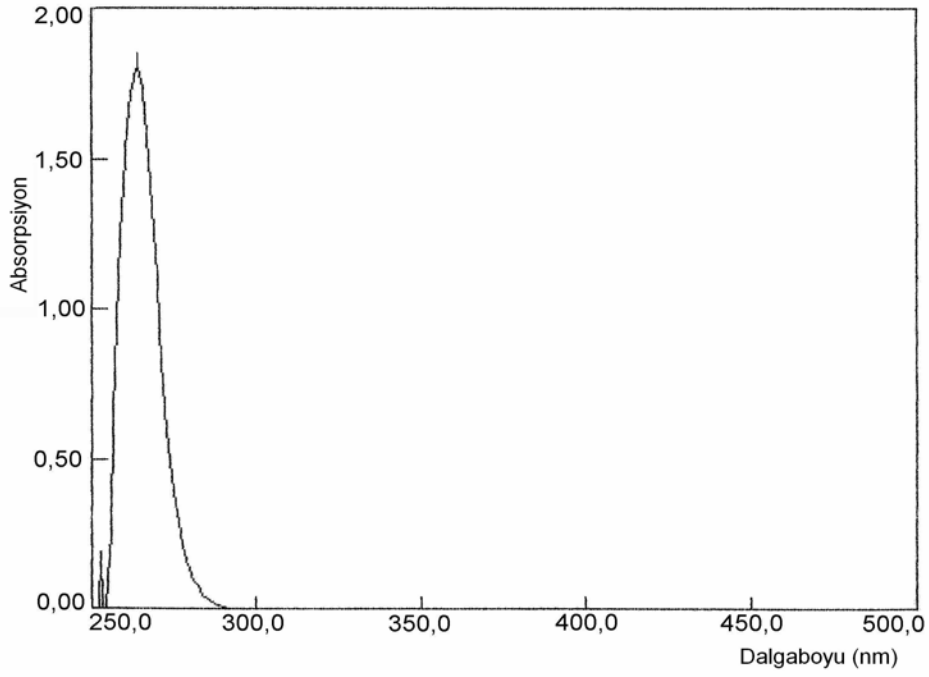
4-Benzilpiridinyum klorokromatinin CDCl_3 içerisinde alınan ^1H NMR spektrumunda $-\text{CH}_2-$ grubundaki protonlara ait $\delta=4,3$ ppm'de tekli pik, fenil grubu ve piridin protonlarına ait $\delta=7,25$ ppm'de çoklu pik, piridin protonlarına ait $\delta=7,85$ ppm'de tekli pik ve N-H protonuna ait $\delta=8,9$ ppm'de yayvan tekli pik gözlenmektedir (Şekil 5.2).



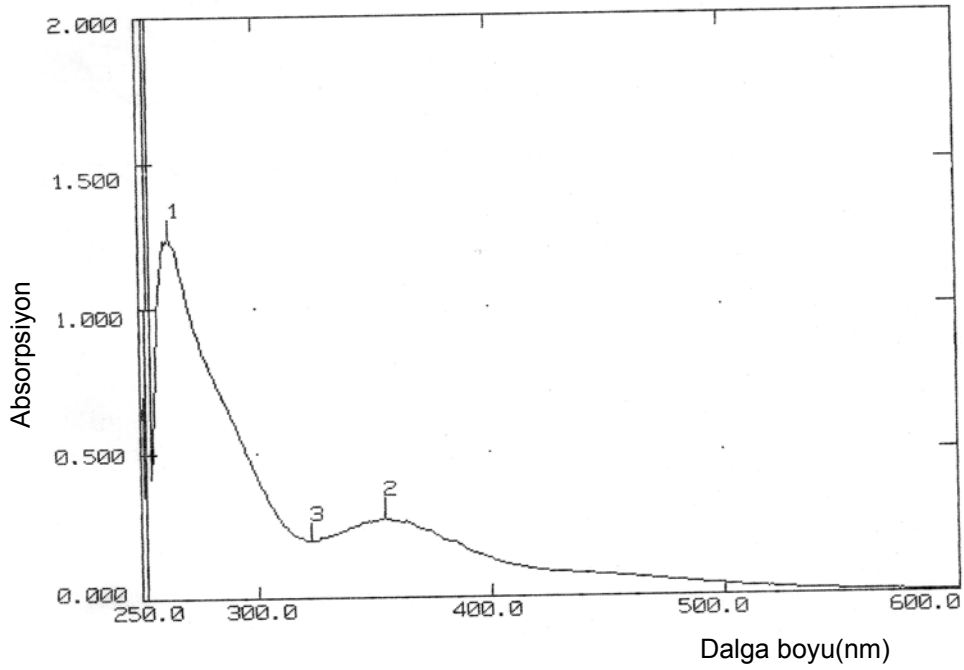
Şekil 5.2. 4-Benzilpiridinyum klorokromatinin ^1H NMR spektrumu (CDCl_3)

4-Benzilpiridin ve 4-BPCC'ın DMSO'te alınan UV/görünür bölge spektrumları Şekil 5.3 ve Şekil 5.4'de görülmektedir. 4-Benzilpiridinde ve 4-BPCC'da sırasıyla 264 ve 263 nm'de görülen soğurma pikleri π - π^* geçişlerine karşılık gelmektedir.

325 nm'nin üzerinde CrO_3 grubundaki simetrik gerilme modunun uyarılmasından kaynaklanan kısmen yarılmış titreşim hareketi gösteren geniş soğurma bandı CrO_3Cl^- anyonunun varlığını doğrulamaktadır.



Şekil 5.3. 4-Benzilpiridin'in UV/görünür bölge absorpsiyon spektrumu (DMSO)

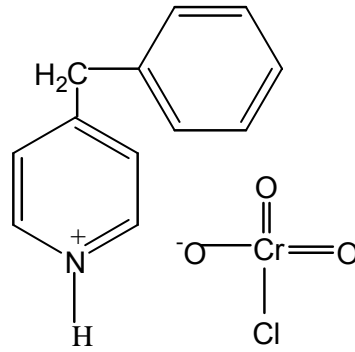


Şekil 5.4. 4-Benzilpiridinyum klorokromatın UV/görünür bölge absorpsiyon spektrumu (DMSO)

4-BPCC'ın element analizi sonuçları ($C_{12}H_{12}NCrO_3Cl$) molekül formülünü doğrulamaktadır.

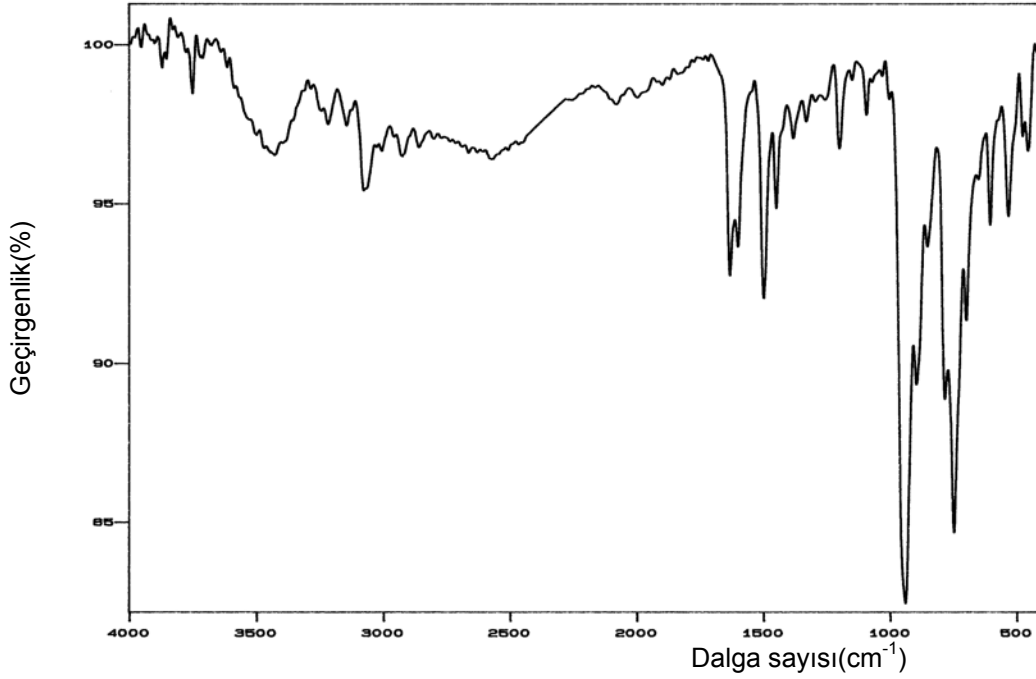
Bileşiğin bulunan (%C:50,13, %H:3,40, %N:4,97, %Cr:17,31) ve hesaplanan (%C:47,06, %H: 3,32 , %N: 4,61, %Cr: 17,07) element analizi sonuçlarıda ($C_{12}H_{12}NCrO_3Cl$) formülünü doğrulamaktadır.

Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



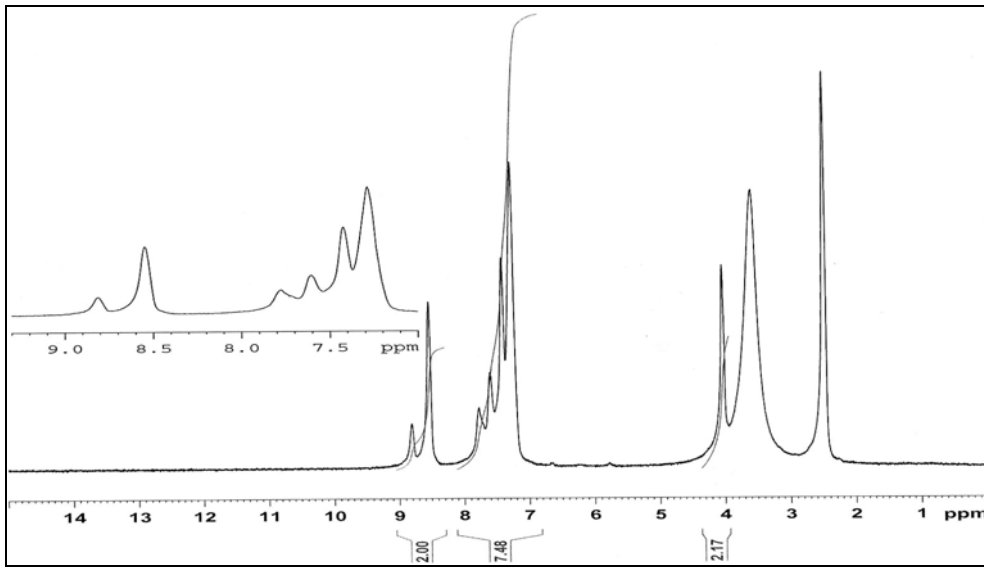
5.1.2. 4-Benzilpiridinyum bromokromatın yapısı

4-BPBC'ın $4000-400\text{ cm}^{-1}$ arasında KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda; 3270 cm^{-1} deki zayıf şiddetli band asimetric N-H gerilme titreşiminden, 3070 cm^{-1} deki zayıf band aromatik C-H gerilme titreşiminden, 2918 cm^{-1} deki zayıf band alifatik C-H gerilme titreşiminden, 1640 cm^{-1} deki orta şiddetli band C=N gerilme titreşiminden, 933 cm^{-1} deki şiddetli band simetric Cr-O gerilme titreşiminden ve 765 cm^{-1} deki şiddetli band Cr=O gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır(Şekil 5.5).



Şekil 5.5. 4-Benzilpiridinyum bromokromatinin FT-IR spektrumu (KBr)

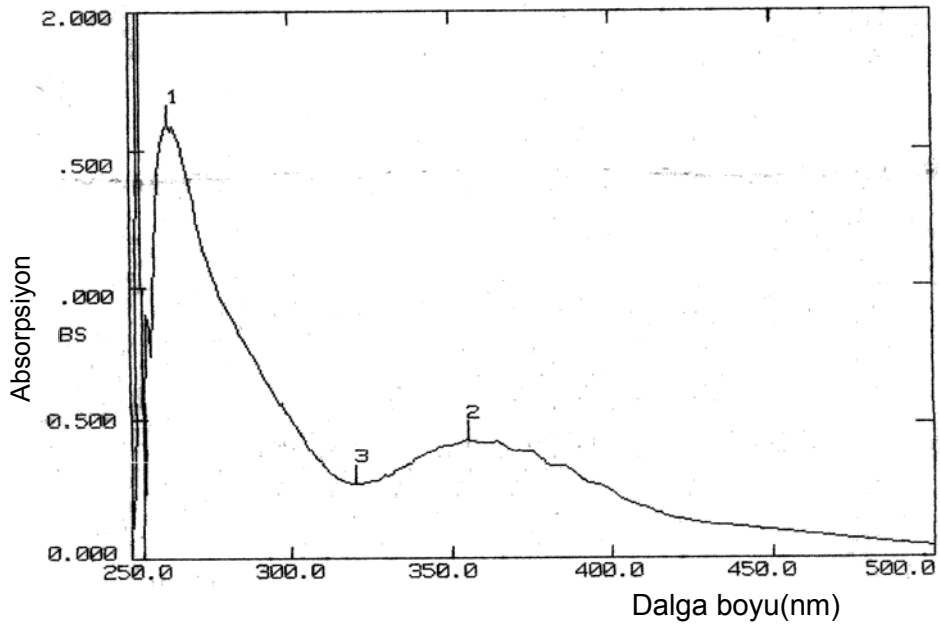
4-Benzilpiridinyum bromokromatinin DMSO-d₆ içerisinde alınan ¹H NMR spektrumunda -CH₂- grubundaki protonlara ait 4,10 ppm'de tekli pik, fenil grubu ve piridin protonlarına ait 7,50 ppm'de çoklu pik ve piridin protonlarına ait 8,70 ppm'de ikili pik gözlenmektedir (Şekil 5.6).



Şekil 5.6. 4-Benzilpiridinyum bromokromatinin ¹H NMR spektrumu (DMSO-d₆)

4-Benzilpiridin ve 4-BPBC'ın DMSO'te alınan UV/görünür bölge spektrumları Şekil 5.3 ve Şekil 5.7'de görülmektedir. 4-Benzilpiridininde ve 4-BPBC'da sırasıyla 264 ve 262 nm'de görülen soğurma pikleri π - π^* geçişlerine karşılık gelmektedir.

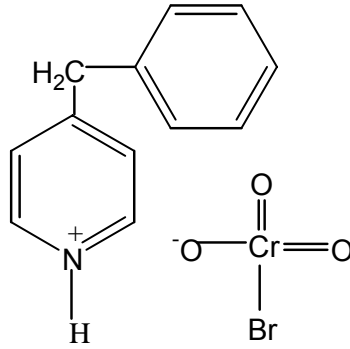
325 nm'nin üzerinde CrO_3 grubundaki simetrik gerilme modunun uyarılmasından kaynaklanan kısmen yarılmış titreşim hareketi gösteren geniş soğurma bandı CrO_3Br^- anyonunun varlığını doğrulamaktadır.



Şekil 5.7. 4-Benzilpiridinyum bromokromatın UV/görünür bölge absorpsiyon spektrumu (DMSO)

Bileşğin bulunan (%C:44,32, %H: 3,81, %N: 4,73, %Cr: 15,11) ve hesaplanan (%C:41,18, %H: 3,43, %N: 4,01, %Cr: 14,89) element analizi sonuçlarında ($C_{12}H_{12}NCrO_3Br$) formülünü doğrulamaktadır.

Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



Çizelge 5.1. Bileşiklerin FT-IR spektrumuna ait değerler

Bileşik	ν_{N-H}	ν_{Ar-H}	ν_{C-H}	$\nu_{C=N}$	ν_{Cr-O} (sim)	$\nu_{Cr=O}$	ν_{Cr-Cl} ve ν_{Cr-Br}
4-BPCC	3270	3070	2915	1637	931	762	457
4-BPBC	3270	3070	2918	1640	933	765	-

Çizelge 5.2. Bileşiklerin absorpsiyon spektrum değerleri

Bileşik	λ (nm)
4-BPCC	263, 355, 323
4-BPBC	262, 355, 320

Çizelge 5.3. Bileşiklerin element analizi sonuçları

Bileşik	Kapalı Formül (Mol Kütlesi) (g/mol)	% Bulunan/ (Hesaplanan)			
		C	H	N	Cr
4-BPCC	C ₁₂ H ₁₂ NCrO ₃ Cl (350)	50,13 (47,06)	3,40 (3,32)	4,97 (4,61)	17,31 (17,07)
4-BPBC	C ₁₂ H ₁₂ NCrO ₃ Br (305)	44,32 (41,18)	3,81 (3,43)	4,73 (4,01)	15,11 (14,89)

5.2. Bileşiklerin Özellikleri

5.2.1. 4- Benzilpiridinyum klorokromatin özellikleri

4-BPCC turuncu renkli amorf bir katıdır. Güneş ışığına duyarlı olduğu için kullanılması ve saklanması esnasında ışıkla temasından kaçınılmalı ve koyu renkli kaplarda saklanmalıdır. Oda sıcaklığında kararlıdır. Nem çekici özelliği yoktur.

4-Benzilpiridinyum klorokromatinin 0,01 M sulu çözeltisinin pH değeri 3,35 olarak bulundu.

4-BPCC'in çeşitli çözücülerdeki çözünürlüğü incelendi ve DMF, DMSO'de tamamen çözüldüğü; toluen, CH₂Cl₂, CH₃CN, CHCl₃ ve suda az çözüldüğü; CCl₄, benzen ve dietileter'de ise çözünmediği görüldü. Bu sonuçlar da 4-BPCC'in iyonik yapıda olduğunu göstermektedir.

4-BPCC'in manyetik duyarlılık ölçümü yapıldı ve diyamanyetik olduğu bulundu.

Çeşitli elektrolitlerin belirli bir çözücü içinde ve belirli bir sıcaklıkta ölçülen iletkenlik değerleri üzerinden hesaplanan molar iletkenlik değerlerinden elektrolit tipinin belirlenmesi olanaklıdır. 25°C'de asetonitril içinde yapılan iletkenlik ölçüm sonuçlarına göre hesaplanan molar iletkenlik değerleri ile

elektrolit tipi arasındaki ilişki Çizelge 5.4'de verildi. 4-BPCC'ın asetonitrildeki molar iletkenlik değeri $125 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ olarak bulundu. Bu sonuca göre bileşiğin 1:1 elektrolit olduğu görüldü [45,46] .

Çizelge 5.4. Elektrolit tipine göre molar iletkenlik değerleri

Elektrolit tipi	1:1	2:1	3:1
Molar iletkenlik, λ_M $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$	120-160	220-300	340-420

5.2.2. 4-Benzilpiridinyum bromokromatin özellikleri

4-BPBC kahve renkli amorf bir katıdır. Güneş ışığına duyarlı olduğu için kullanılması ve saklanması esnasında ışıkla temasından kaçınılmalı ve koyu renkli kaplarda saklanmalıdır. Oda sıcaklığında kararlıdır. Nem çekici özelliği yoktur.

4-Benzilpiridinyum bromokromatinin 0,01 M sulu çözeltisinin pH değeri 2,95 olarak bulundu.

4-BPBC'in çeşitli çözücülerdeki çözünürlüğü incelendi ve DMF, DMSO'de tamamen çözüldüğü; CHCl_3 'da kısmen çözüldüğü; toluen, CH_2Cl_2 , CH_3CN ve suda az çözüldüğü; CCl_4 , benzen ve dietileter'de ise çözünmediği görüldü. Bu sonuçlar da 4-BPBC'in iyonik yapıda olduğunu göstermektedir.

4-BPBC'in manyetik duyarlılık ölçümü yapıldı ve diyamanyetik olduğu bulundu.

Çeşitli elektrolitlerin belirli bir çözücü içinde ve belirli bir sıcaklıkta ölçülen iletkenlik değerleri üzerinden hesaplanan molar iletkenlik değerlerinden elektrolit tipinin belirlenmesi olanaklıdır. 25°C'de asetonitril içinde yapılan iletkenlik ölçüm sonuçlarına göre hesaplanan molar iletkenlik değerleri ile elektrolit tipi arasındaki ilişki Çizelge 5.4'de verildi. 4-BPBC'nin asetonitrildeki molar iletkenlik değeri $127 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ olarak bulundu. Bu sonuca göre bileşiğin 1:1 elektrolit olduğu görüldü.

5.3. Bileşiklerle Yapılan Tepkimeler

5.3.1. 4-BPCC ile yapılan yükseltgenme tepkimeleri

Yükseltgenme tepkimeleri için uygun alkol:yükseltgen mol oranının bulunması amacıyla bu oran 1:1, 1:1,5 ve 1:2 alınarak benzil alkolün 4-BPCC ile çözücüsüz ortamda yükseltgenme tepkimeleri incelendi (Çizelge 5.5). Bu sonuçlara göre alkol:yükseltgen mol oranı 1:1 olarak belirlendi.

Çizelge 5.5. Benzil alkolün 4-BPCC ile farklı mol oranlarında yükseltgenme verimleri

Süre(dakika)	%Verim		
	Mol oranı 1:1	Mol oranı 1:1,5	Mol oranı 1:2
5	90	93	94

4-BPCC bileşiğinin saklama süresine bağlı olarak kararlılık ve etkinliğindeki değişimi incelemek amacıyla değişik sürelerle saklanan ve 4-BPCC ile çözücüsüz ortamda benzil alkolün yükseltgenme tepkimeleri yapıldı. Sonuçlar Çizelge 5.6'da verildi. Bu sonuçlara göre 4-BPCC'nin kararlı bir bileşik olduğu görüldü.

Çizelge 5.6. 4-BPCC ile yükseltgenme verimi üzerine depolama süresinin etkisi

Yükseltgen	Depolama süresi (hafta)	Alkol:Yükseltgen (mol oranı)	Tepkime süresi (dakika)	Verim(%)
4-BPCC	1	1:1	5	90
	2	1:1	5	89
	3	1:1	5	89
	4	1:1	5	88
	6	1:1	5	85

4-BPCC ile çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışıma altında yapılan tepkimeler

Çeşitli alkoller çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışıma altında 4-BPCC ile karşılık gelen karbonil bileşiklerine yükseltgendi (Çizelge 5.7). Çözücüsüz ortamda gerçekleştirilen yükseltgenme tepkimelerinde tepkime karışımından ürün ayrılmasının kolay olduğu görüldü.

Alkollerin ve oksimlerin 4-BPCC ile mikrodalga ışıma altında yapılan yükseltgenme ve deoksimlenme tepkimelerinin çözücüsüz ortamda gerçekleştirilen tepkimelere göre çok daha kısa sürelerde gerçekleştiği görüldü.



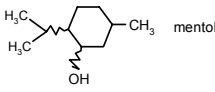
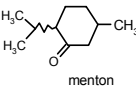
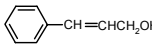
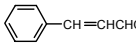
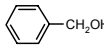

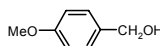
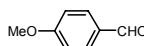
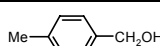
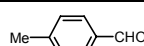
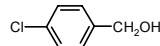
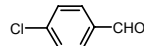
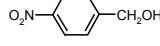
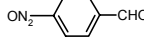
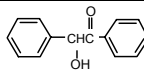
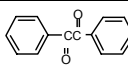
Allilik ve birincil benzilik alkollerin ikincil benzilik ve alifatik birincil ve ikincil alkollerin verdikleri tepkimelere göre çok daha kısa sürelerde ve daha yüksek verimlerle karşılık gelen karbonil bileşiklerine dönüştükleri göz önüne alınırsa allilik ve birincil benzilik alkollerin yükseltgenmesinde seçimli ve etkin bir yükseltgen olduğu görülmektedir.

Allilik birincil bir alkol olan sinnamil alkolün yapısındaki karbon- karbon ikili bağı parçalanmadan karşılık gelen aldehit bileşiğine yükseltgenmesi 4-BPCC'ın doymamış alkollerin yükseltgenmesi için seçimli bir yükseltgen olduğunu göstermektedir.

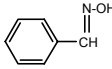

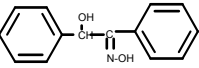
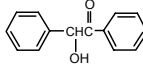




Oksimlerin çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışıma altında 4-BPCC ile oksim:yükseltgen mol oranı 1:1,5 alınarak deoksimleme tepkimeleri yapıldı (Çizelge 5.8). 4-BPCC'ın bir aldoksim olan benzaldoksimi sikloheksanon oksim ve siklopentanon oksim gibi ketoksimlere göre çok daha kısa sürede ve çok yüksek verim ile deoksimlediği göz önüne alınırsa, aldoksimlerin deoksimlenmesinde seçimli ve etkin bir yükseltgen olduğu görülmektedir.

Antrasen ve fenantrenin 4-BPCC ile substrat:yükseltgen mol oranı 1:3 alınarak çözücüsüz ortamda 48 saat süre ile yapılan yükseltgenme tepkimelerinde ürün oluşumu gözlenmedi.

Çizelge 5.7. 4-BPCC ile çeşitli alkollerin çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışıma altında yükseltgenmesi

Başlangıç bileşiği	Ürün	Çözücüsüz ortam %Verim (dakika)	Mikrodalga ortam % Verim (saniye)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$ 1-oktanol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CHO}$ oktanal	70 (200)	70 (17)
 Sikloheksanol	 Sikloheksanon	74 (90)	75 (15)
 mentol	 menton	75 (210)	77 (12)
 Sinnamil alkol	 Sinnamaldehit	87 (9)	88 (5)
 Benzil alkol	 Benzilaldehit	90 (5)	90 (4)
 4-metoksibenzil alkol	 4-metoksi benzaldehit	90 (5)	91 (5)
 4-metilbenzil alkol	 4-metil benzaldehit	82 (12)	85 (8)
 4-klorbenzil alkol	 4-klor benzilaldehit	81 (15)	82 (10)
 4-nitrobenzil alkol	 4-nitro benzilaldehit	75 (20)	76 (10)
 benzoin	 benzil	30 (210) (70°C)	38 (13)

Çizelge 5.8. 4-BPCC ile oksimlerin çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışıma altında deoksimlenmesi

Oksim	Ürün	Çözücüsüz ortam %Verim (dakika)	Mikrodalga ortam %Verim (saniye)
 Benzaldehit oksim	 Benzaldehit	95 (9)	-
 Benzoin oksim	 benzoin	28 (140)	30 (15)
 Sikloheksanon oksim	 Sikloheksanon	72 (40)	73 (10)
 Siklopentanon oksim	 Siklopentanon	72 (110)	72 (10)

5.3.2. Alümina desteklenmiş 4-BPCC ile yapılan yükseltgenme tepkimeleri

4-BPCC/Alümina bileşiğinin saklama süresine bağlı olarak kararlılık ve etkinliğindeki değişimi incelemek amacıyla değişik sürelerle saklanan 4-BPCC/Alümina ile çözücüsüz ortamda benzil alkolün yükseltgenme tepkimeleri yapıldı. Sonuçlar Çizelge 5.9'da verildi. Bu sonuçlara göre altı hafta süre ile saklanan 4-BPCC/Alümina'nın etkinliğinde önemli bir değişiklik olmadığı görüldü.

Çizelge 5.9. 4-BPCC/Alümina ile yükseltgenme verimi üzerine depolama süresinin etkisi

Yükseltgen	Depolama süresi (hafta)	Alkol:Yükseltgen (mol oranı)	Tepkime süresi (dakika)	Verim(%)
4-BPCC/Alümina	1	1:1	3	95
	2	1:1	3	94
	3	1:1	3	94
	4	1:1	3	93
	6	1:1	3	91

4-BPCC/Alümina ve 4-BPCC'in saklama sürelerine göre kararlılık ve etkinlikleri karşılaştırıldığında her ikisinin raf ömürlerinin yaklaşık aynı olduğu görüldü (Çizelge 5.10).

Çizelge 5.10. 4-BPCC ve 4-BPCC/Alümina ile yükseltgenme verimi üzerine depolama süresinin etkisi

Yükseltgen	Depolama süresi (hafta)	Alkol:Yükseltgen (mol oranı)	Tepkime süresi (dakika)	Verim(%)
4-BPCC	1	1:1	5	90
	2	1:1	5	89
	3	1:1	5	89
	4	1:1	5	88
	6	1:1	5	85
4-BPCC/Alümina	1	1:1	3	95
	2	1:1	3	94
	3	1:1	3	94
	4	1:1	3	93
	6	1:1	3	91

Alümina destekli 4-BPCC ile çözücüsüz ortam ve mikrodalga ışımada yapılan tepkimeler

Çeşitli alkoller ile çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışımada alkol:yükseltgen mol oranı 1:1 alınarak 4-BPCC/Alümina yükseltgenme tepkimeleri yapıldı (Çizelge 5.11).

Oksimlerin çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışımada 4-BPCC/Alümina ile oksim:yükseltgen mol oranı 1:1,5 alınarak deoksimleme tepkimeleri yapıldı (Çizelge 5.12).



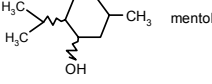
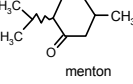
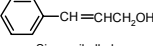
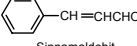
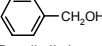

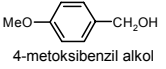
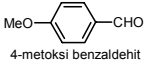
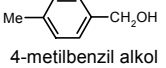
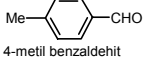
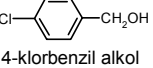
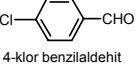
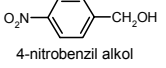
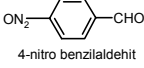
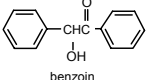
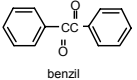
4-BPCC/Alümina ile alkollerin yükseltgenme, oksimlerin ise deoksimlenme tepkimelerinin 4-BPCC ile gerçekleştirilen tepkimelere göre çok daha kısa sürelerde gerçekleştiği görüldü. Bu sonuç alüminanın hem etkin yüzey alanını artırması hem de katalizör etkisi ile açıklanabilir.

Antrasen ve fenantrenin 4-BPCC/Alümina ile substrat:yükseltgen mol oranı 1:3 alınarak çözücüsüz ortamda 48 saat süre ile yapılan yükseltgenme tepkimelerinde ürün oluşumu gözlenmedi.

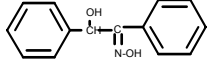
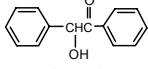




4-BPCC/Alümina ile mikrodalga ışımada yapılan yükseltgenme tepkimelerinin çözücüsüz ortamda yapılan tepkimelere göre çok daha kısa sürelerde gerçekleştiği görüldü.

Alifatik siklopentanon ve sikloheksanon gibi ketoksimlerin, aromatik bir oksim olan benzoin oksime göre daha iyi verimlerle karşılık gelen karbonil bileşiklerine dönüştükleri görüldü.

Çizelge 5.11. 4-BPCC/Alümina ile çeşitli alkollerin çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışıma altında yükseltgenmesi

Başlangıç bileşiği	Ürün	Çözücüsüz ortam %Verim (dakika)	Mikrodalga ortam % Verim (saniye)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$ 1-oktanol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CHO}$ oktanal	71 (120)	72 (12)
 Sikloheksanol	 Sikloheksanon	73 (50)	78 (13)
 mentol	 menton	75 (150)	79 (9)
 Sinnamil alkol	 Sinnamaldehit	88 (5)	89 (4)
 Benzil alkol	 Benzilaldehit	95 (3)	90 (3)
 4-metoksibenzil alkol	 4-metoksi benzaldehit	94 (3)	92 (4)
 4-metilbenzil alkol	 4-metil benzaldehit	82 (9)	87 (7)
 4-klorbenzil alkol	 4-klor benzilaldehit	88 (10)	84 (7)
 4-nitrobenzil alkol	 4-nitro benzilaldehit	75 (15)	78 (8)
 benzoil	 benzil	35 (120) (70°C)	40 (11)

Çizelge 5.12. 4-BPCC/Alümina ile oksimlerin çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışımada altında deoksimlenmesi

Oksim	Ürün	Çözücüsüz ortam %Verim (dakika)	Mikrodalga ortam %Verim (saniye)
 Benzoin oksim	 benzoin	30 (90)	32 (12)
 Sikloheksanon oksim	 Sikloheksanon	73 (20)	75 (8)
 Siklopentanon oksim	 Siklopentanon	77 (60)	78 (9)

5.3.3. 4-BPDC ile yapılan yükseltgenme tepkimeleri

Yükseltgenme tepkimeleri için uygun alkol:yükseltgen mol oranının bulunması amacıyla bu oran 1:0,5; 1:0,65; 1:1 ve 1:1,5 alınarak benzil alkolün 4-BPDC ile çözücüsüz ortamda yükseltgenme tepkimeleri incelendi (Çizelge 5.13). Bu sonuçlara göre alkol:yükseltgen mol oranı 1:0,65 olarak belirlendi.

Çizelge 5.13. Benzil alkolün 4-BPDC ile farklı mol oranlarında yükseltgenme verimleri

Süre(dakika)	%Verim			
	Mol oranı 1:0,5	Mol oranı 1:0,65	Mol oranı 1:1	Mol oranı 1:1,5
6	80	92	93	97

4-BPDC ile çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışımada yapılan tepkimeler

Alkoller çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışımada 4-BPDC ile karşılık gelen karbonil bileşiklerine yükseltgendi (Çizelge 5.14). Çözücüsüz ortamda gerçekleştirilen yükseltgenme tepkimelerinde tepkime karışımından ürün ayrılmasının kolay olduğu görüldü.

Alkollerin ve oksimlerin 4-BPDC ile mikrodalga ışımada yapılan yükseltgenme ve deoksimlenme tepkimelerinin çözücüsüz ortamda gerçekleştirilen tepkimelere göre çok daha kısa sürelerde gerçekleştiği görüldü.

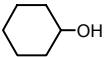
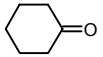
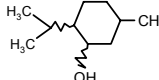
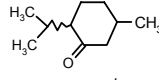
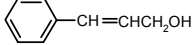
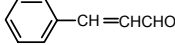
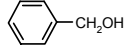
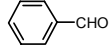
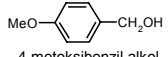
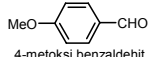
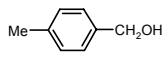
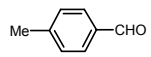
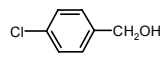
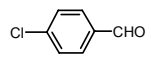
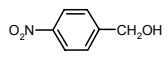
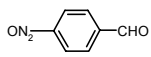
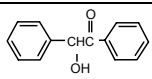
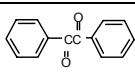
Allilik ve birincil benzilic alkollerin ikincil benzilic ve alifatik birincil ve ikincil alkollerin verdikleri tepkimelere göre çok daha kısa sürelerde ve daha yüksek verimlerle karşılık gelen karbonil bileşiklerine dönüştükleri göz önüne alındığında allilik ve birincil benzilic alkollerin yükseltgenmesinde seçimli ve etkin bir yükseltgen olduğu görülmektedir.

Allilik birincil bir alkol olan sinnamil alkolün yapısındaki karbon- karbon ikili bağı parçalanmadan karşılık gelen aldehit bileşiğine yükseltgenmesi 4-BPDC'in doymamış alkollerin yükseltgenmesi için seçimli bir yükseltgen olduğunu göstermektedir.

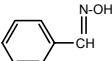

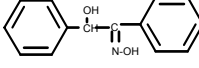
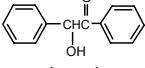




Oksimlerin çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışımada 4-BPDC ile oksim:yükseltgen mol oranı 1:1,5 alınarak deoksimleme tepkimeleri yapıldı (Çizelge 5.15). 4-BPDC'in bir aldoksim olan benzaldoksimi sikloheksanon oksim ve siklopentanon oksim gibi ketoksimlere göre çok daha kısa sürede ve çok yüksek verimle deoksimlediği göz önüne alınırsa aldoksimlerin deoksimlenmesinde seçimli ve etkin bir yükseltgen olduğu görülmektedir.

Antrasen ve fenantrenin 4-BPDC ile substrat:yükseltgen mol oranı 1:3 alınarak çözücüsüz ortamda 48 saat süre ile yapılan yükseltgenme tepkimelerinde ürün oluşumu gözlenmedi.

Çizelge 5.14. 4-BPDC ile çeşitli alkollerin çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışına altında yükseltgenmesi

Başlangıç bileşiği	Ürün	Çözücüsüz ortam %Verim (dakika)	Mikrodalga ortam % Verim (saniye)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$ 1-oktanol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CHO}$ oktanal	73 (180)	73 (15)
 Sikloheksanol	 Sikloheksanon	74 (30)	72 (11)
 mentol	 menton	81 (180)	83 (12)
 Sinnamil alkol	 Sinnamaldehit	89 (10)	90 (5)
 Benzil alkol	 Benzilaldehit	92 (6)	93 (4)
 4-metoksibenzil alkol	 4-metoksi benzaldehit	93 (6)	93 (6)
 4-metilbenzil alkol	 4-metil benzaldehit	80 (12)	81 (8)
 4-klorbenzil alkol	 4-klor benzilaldehit	88 (16)	86 (11)
 4-nitrobenzil alkol	 4-nitro benzilaldehit	85 (22)	84 (12)
 benzoin	 benzil	45 (180) (70°C)	47 (13)

Çizelge 5.15. 4-BPDC ile oksimlerin çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışıma altında deoksimlenmesi

Oksim	Ürün	Çözücüsüz ortam %Verim (dakika)	Mikrodalga ortam %Verim (saniye)
 Benzaldehit oksim	 Benzaldehit	95 (10)	-
 Benzoin oksim	 benzoin	30 (160)	33 (17)
 Sikloheksanon oksim	 Sikloheksanon	74 (45)	75 (10)
 Siklopentanon oksim	 Siklopentanon	70 (120)	71 (11)

5.3.4. Alümina desteklenmiş 4-BPDC ile yapılan yükseltgenme tepkimeleri

Alümina destekli 4-BPDC ile çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışıma altında yapılan tepkimeler

Çeşitli alkollerin 4-BPDC/Alümina ile çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışıma altında yükseltgenme tepkimeleri yapıldı (Çizelge 5.16).

Oksimlerin çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışıma altında 4-BPDC/Alümina ile oksim:yükseltgen mol oranı 1:1,5 alınarak deoksimleme tepkimeleri yapıldı (Çizelge 5.17).



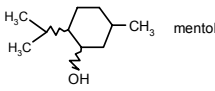
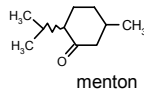
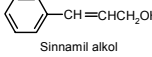
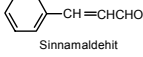
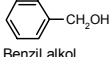

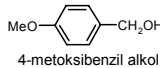
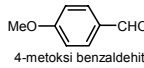
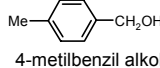
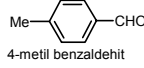
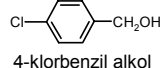
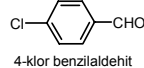
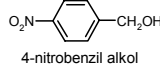
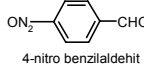
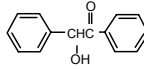
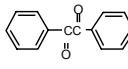
4-BPDC/Alümina ile alkollerin yükseltgenme, oksimlerin ise deoksimlenme tepkimelerinin 4-BPDC ile gerçekleştirilen tepkimelere göre çok daha kısa sürelerde gerçekleştiği görüldü. Bu sonuç alüminanın hem etkin yüzey alanını artırması hem de katalizör etkisi ile açıklanabilir.

Antrasen ve fenantrenin 4-BPDC/Alümina ile substrat:yükseltgen mol oranı 1:3 alınarak çözücüsüz ortamda 48 saat süre ile yapılan yükseltgenme tepkimelerinde ürün oluşumu gözlenmedi.

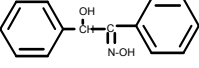
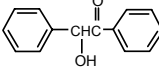




4-BPDC/Alümina ile mikrodalga ışıma altında yapılan yükseltgenme tepkimelerinin çözücüsüz ortamda gerçekleştirilen tepkimelere göre çok daha kısa sürelerde ve gerçekleştiği görüldü.

Alifatik siklopentanon ve sikloheksanon gibi ketoksimlerin, aromatik bir oksim olan benzoin oksime göre daha iyi verimlerle karşılık gelen karbonil bileşiklerine dönüştüğü görüldü.

Çizelge 5.16. 4-BPDC/Alümina ile çeşitli alkollerin çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışıma altında yükseltgenmesi

Başlangıç bileşiği	Ürün	Çözücüsüz ortam %Verim (dakika)	Mikrodalga ortam % Verim (saniye)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$ 1-oktanol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CHO}$ oktanal	70 (115)	73 (15)
 Sikloheksanol	 Sikloheksanon	76 (20)	74 (10)
 mentol	 menton	80 (150)	83 (11)
 Sinnamil alkol	 Sinnamaldehit	90 (6)	90 (4)
 Benzil alkol	 Benzilaldehit	95 (3)	93 (3)
 4-metoksibenzil alkol	 4-metoksi benzaldehit	95 (4)	94 (4)
 4-metilbenzil alkol	 4-metil benzaldehit	81 (8)	82 (8)
 4-klorbenzil alkol	 4-klor benzilaldehit	82 (10)	86 (10)
 4-nitrobenzil alkol	 4-nitro benzilaldehit	85 (14)	85 (9)
 benzoin	 benzil	45 (150) (70°C)	48 (12)

Çizelge 5.17. 4-BPDC/Alümina ile oksimlerin çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışına altında deoksimlenmesi

Oksim	Ürün	Çözücüsüz ortam %Verim (dakika)	Mikrodalga ortam %Verim (saniye)
 <p>Benzoin oksim</p>	 <p>benzoin</p>	31 (100)	34 (15)
 <p>Sikloheksanon oksim</p>	 <p>Sikloheksanon</p>	75 (25)	76 (8)
 <p>Siklopentanon oksim</p>	 <p>Siklopentanon</p>	75 (70)	73 (9)

5.3.5. 4-BPBC ile yapılan yükseltgenme tepkimeleri

Yükseltgenme tepkimeleri için uygun alkol:yükseltgen mol oranının bulunması amacıyla bu oran 1:1, 1:1,5 ve 1:2 alınarak benzil alkolün 4-BPBC ile çözücüsüz ortamda yükseltgenme tepkimeleri incelendi (Çizelge 5.18). Bu sonuçlara göre alkol:yükseltgen mol oranı 1:1,5 olarak belirlendi.

Çizelge 5.18. Benzil alkolün 4-BPBC ile farklı mol oranlarında yükseltgenme verimleri

Süre(dakika)	%Verim		
	Mol oranı 1:1	Mol oranı 1:1,5	Mol oranı 1:2
7	81	93	96

4-BPBC bileşiğinin saklama süresine bağlı olarak kararlılık ve etkinliğindeki değişimi incelemek amacıyla değişik sürelerle saklanan 4-BPBC ile çözücüsüz ortamda benzil alkolün yükseltgenme tepkimeleri yapıldı. Sonuçlar Çizelge 5.19'da verildi. Bu sonuçlara göre 4-BPBC'in kararlı bir bileşik olduğu söylenebilir.

Çizelge 5.19. 4-BPBC ile yükseltgenme verimi üzerine depolama süresinin etkisi

Yükseltgen	Depolama süresi (hafta)	Alkol:Yükseltgen (mol oranı)	Tepkime süresi (dakika)	Verim(%)
4-BPBC	1	1:1,5	7	93
	2	1:1,5	7	92
	3	1:1,5	7	92
	4	1:1,5	7	90
	6	1:1,5	7	88

4-BPBC ile çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışımada yapılan tepkimeler

Alkoller çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışımada 4-BPBC ile karşılık gelen karbonil bileşiklerine yükseltgendi. (Çizelge 5.20). Çözücüsüz ortamda gerçekleştirilen yükseltgenme tepkimelerinde tepkime karışımından ürün ayrılmasının kolay olduğu görüldü.

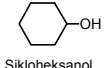

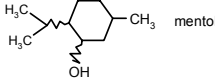
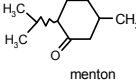
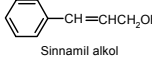
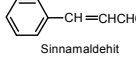
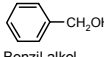

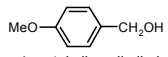
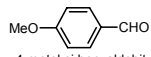
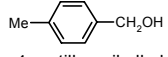
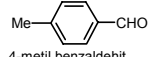
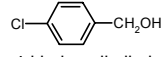
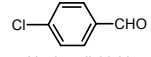
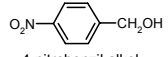
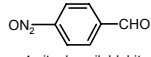
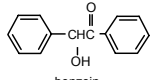
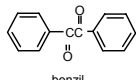
Alkollerin 4-BPBC ile mikrodalga ışımada yapılan yükseltgenme tepkimelerinin çözücüsüz ortamda gerçekleştirilen tepkimelere göre çok daha kısa sürelerde gerçekleştiği görüldü.

Allilik ve birincil benzilik alkollerin, ikincil benzilik ve alifatik birincil ve ikincil alkollerin verdikleri tepkimelere göre çok daha kısa sürelerde ve daha yüksek verimlerle karşılık gelen karbonil bileşiklerine dönüştükleri göz önüne alınırsa; allilik ve birincil benzilik alkollerin yükseltgenmesinde seçimli ve etkin bir yükseltgen olduğu görülmektedir.

Allilik birincil bir alkol olan sinnamil alkolün yapısındaki karbon- karbon ikili bağı parçalanmadan karşılık gelen aldehit bileşiğine yükseltgenmesi 4-BPBC'ın doymamış alkollerin yükseltgenmesi için seçimli bir yükseltgen olduğunu göstermektedir.

Antrasen ve fenantrenin 4-BPBC ile substrat:yükseltgen mol oranı 1:3 alınarak çözücüsüz ortamda 48 saat süre ile yapılan yükseltgenme tepkimelerinde ürün oluşumu gözlenmedi.

Çizelge 5.20. 4-BPBC ile çeşitli alkollerin çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışına altında yükseltgenmesi

Başlangıç bileşiği	Ürün	Çözücüsüz ortam %Verim (dakika)	Mikrodalga ortam % Verim (saniye)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$ 1-oktanol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CHO}$ oktanal	72 (270)	72 (17)
 Sikloheksanol	 Sikloheksanon	72 (210)	73 (16)
 mentol	 menton	73 (300)	74 (13)
 Sinnamil alkol	 Sinnamaldehit	81 (11)	85 (6)
 Benzil alkol	 Benzilaldehit	93 (7)	93 (5)
 4-metoksibenzil alkol	 4-metoksi benzaldehit	97 (6)	97 (5)
 4-metilbenzil alkol	 4-metil benzaldehit	81 (15)	82 (9)
 4-klorbenzil alkol	 4-klor benzilaldehit	81 (15)	83 (10)
 4-nitrobenzil alkol	 4-nitro benzilaldehit	80 (25)	81 (11)
 benzoin	 benzil	31 (240) (70°C)	35 (13)

5.3.6. Alümina desteklenmiş 4-BPBC ile yapılan yükseltgenme tepkimeleri

4-BPBC/Alümina bileşiğinin saklama süresine bağlı olarak kararlılık ve etkinliğindeki değişimi incelemek amacıyla değişik sürelerle saklanan ve 4-BPBC/Alümina ile çözücüsüz ortamda benzil alkolün yükseltgenme tepkimeleri yapıldı. Sonuçlar Çizelge 5.21'de verilmiştir. Bu sonuçlara göre

altı hafta süre ile saklanan 4-BPBC/Alümina'nın etkinliğinde önemli bir değişiklik olmadığı görüldü.

Çizelge 5.21. 4-BPBC/Alümina ile yükseltgenme verimi üzerine depolama süresinin etkisi

Yükseltgen	Depolama süresi (hafta)	Alkol:Yükseltgen (mol oranı)	Tepkime süresi (dakika)	Verim(%)
4-BPBC/Alümina	1	1:1,5	5	95
	2	1:1,5	5	94
	3	1:1,5	5	93
	4	1:1,5	5	93
	6	1:1,5	5	90

4-BPBC/Alümina ve 4-BPBC'in saklama sürelerine göre kararlılık ve etkinlikleri karşılaştırıldığında her ikisinin raf ömürlerinin yaklaşık aynı olduğu görüldü (Çizelge 5.22).

Çizelge 5.22. 4-BPBC ve 4-BPBC/Alümina ile yükseltgenme verimi üzerine depolama süresinin etkisi

Yükseltgen	Depolama süresi (hafta)	Alkol:Yükseltgen (mol oranı)	Tepkime süresi (dakika)	Verim(%)
4-BPBC	1	1:1,5	7	93
	2	1:1,5	7	92
	3	1:1,5	7	92
	4	1:1,5	7	90
	6	1:1,5	7	88
4-BPBC/Alümina	1	1:1,5	5	95
	2	1:1,5	5	94
	3	1:1,5	5	93
	4	1:1,5	5	93
	6	1:1,5	5	90

Alümina destekli 4-BPBC ile çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışımada yapılan tepkimeler

Çeşitli alkollerin 4-BPBC/Alümina ile çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışımada yükseltgenme tepkimeleri yapıldı (Çizelge 5.23).



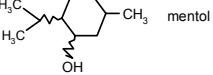
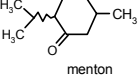
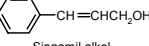
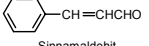
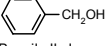

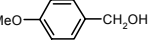
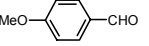
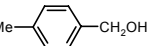
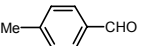
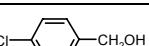
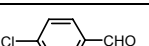
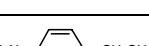
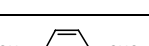
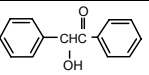
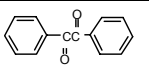
4-BPBC/Alümina ile alkollerin yükseltgenme tepkimelerinin 4-BPBC ile gerçekleştirilen tepkimelere göre çok daha kısa sürelerde gerçekleştiği görüldü. Bu sonuç alüminanın hem etkin yüzey alanını artırması hem de katalizör etkisi ile açıklanabilir.

Antrasen ve fenantrenin 4-BPBC/Alümina ile substrat:yükseltgen mol oranı 1:3 alınarak çözücüsüz ortamda 48 saat süre ile yapılan yükseltgenme tepkimelerinde ürün oluşumu gözlenmedi.

4-BPBC/Alümina ile mikrodalga ışımada yapılan yükseltgenme tepkimelerinin çözücüsüz ortamda gerçekleştirilen tepkimelere göre çok daha kısa sürelerde gerçekleştiği görüldü.

Alifatik siklopentanon ve sikloheksanon gibi ketoksimlerin, aromatik bir ketoksim olan benzoin oksime göre daha iyi verimlerle karşılık gelen karbonil bileşiklerine dönüştüğü görüldü.

Çizelge 5.23. 4-BPBC/Alümina ile çeşitli alkollerin çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışımada yükseltgenmesi

Başlangıç bileşiği	Ürün	Çözücüsüz ortam % Verim (dakika)	mikrodalga ortam % Verim (saniye)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$ 1-oktanol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CHO}$ oktanal	74 (210)	72 (10)
 Sikloheksanol	 Sikloheksanon	73 (150)	74 (10)
 mentol	 menton	72 (240)	75 (9)
 Sinnamil alkol	 Sinnamaldehit	82 (7)	86 (4)
 Benzil alkol	 Benzilaldehit	94 (5)	93 (4)
 4-metoksibenzil alkol	 4-metoksi benzaldehit	95 (4)	97 (4)
 4-metilbenzil alkol	 4-metil benzaldehit	81 (11)	83 (7)
 4-klorbenzil alkol	 4-klor benzilaldehit	83 (9)	83 (8)
 4-nitrobenzil alkol	 4-nitro benzilaldehit	82 (15)	81 (8)
 benzoin	 benzil	32 (180) (70°C)	35 (10)

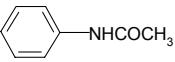
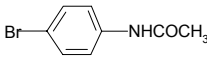
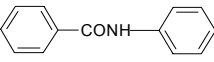
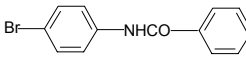
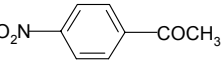
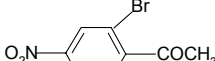
5.3.7. 4-BPBC ile yapılan bromlama tepkimeleri

Piridinyum bromokromat (PBC), benzimidazolyum bromokromat (BIBC), kinolinium bromokromat (QBC) gibi bileşiklerin yükseltgenme tepkimelerindeki etkinliklerinin yanı sıra bromlama işlevlerinin de olduğu bilinmektedir [36, 37, 38]. Bu çalışmada sentezlenen 4-BPBC bileşiğinin de bromlama işlevi olabileceği düşünülerek bazı aromatik bileşiklerin bromlama tepkimeleri yapıldı.

4-BPBC ile mikrodalga ışımada aromatik bileşiklerin bromlanması

4-BPBC ile çeşitli aromatik bileşiklerin asetik asit ortamında bromlanma tepkimeleri yapıldı. Sonuçlar Çizelge 5.24'de verildi. Asetanilit, benzanilit, 4'-nitroasetofenon, 4'-Bromasetofenon, 2-naftol, antrasen ve asetofenon'un bromlanma tepkimeleri yapıldı. Asetanilit, benzanilit ve 4'-nitroasetofenonun düşük verimlerle bromlanırken 4'-Bromasetofenon, 2-naftol, antrasen, ve asetofenonun bromlanma tepkimelerinin gerçekleşmediği görüldü.

Çizelge 5.24. 4-BPBC ile aromatik bileşiklerin mikrodalga ışımada bromlanması

Başlangıç bileşiği	Ürün	Bilinen e. n.	Bulunan e.n.	%Verim (dakika)
 Asetanilit	 4'-Bromasetanilit	169	166-168	40
 Benzanilit	 4'-Brombenzanilit	202	198-200	30
 4'-nitroasetofenon	 2-Brom-4'-nitroasetofenon	101	99-100	50

5.4. Sonuçların Değerlendirilmesi

4-BPCC ve 4-BPBC kolay ve güvenli sentez yöntemleriyle, %85 ve %82 gibi oldukça iyi verimlerle sentezlendi. Yükseltgenler ışığa duyarlı olup koyu renkli kaplarda saklanması gereklidir. Nem çekici özellikleri yoktur. Polarlığı düşük çözücülerde ya çok az ya da hiç çözünmedikleri, polar çözücülerde çözüldükleri görüldü. 4-BPCC ve 4-BPBC'in pH değerleri sırasıyla 3,35 ve 2,95 olarak bulundu. pH değerleri sırasıyla 1,75; 2,45; 2,18 ve 2,65 olan PCC, PFC, QxBC ve QnBC gibi yükseltgenlerle karşılaştırıldığında 4-BPCC ve 4-BPBC'in aside duyarlı bileşiklerin yükseltgenmesinde uygun yükseltgenler olabileceği öngörüldü.

4-BPDC, 4-BPCC ve 4-BPBC'in çözücüsüz ortamda alkollerle yapılan yükseltgenme tepkimelerinin sonuçları Çizelge 5.25'de karşılaştırmalı olarak verildi. Bu tepkimelerde yükseltgen:alkol mol oranları sırasıyla 0,65; 1 ve 1,5 olarak bulundu. Bu sonuçlara göre, hem stokiyometrik orandan daha az yükseltgene gereksinim duyulması, hem de tepkime süreleri ve verimleri açısından 4-BPDC'in diğer iki yükseltgene göre daha etkin bir yükseltgen olduğu görüldü.

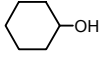
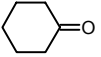
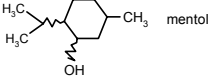
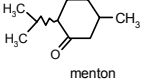
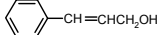
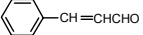
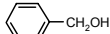
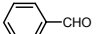
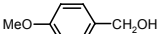
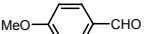
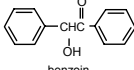
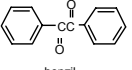
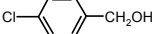
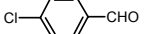
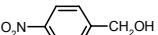
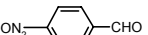
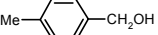
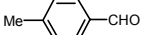
4-BPDC ve 4-BPCC'in çözücüsüz ortamda oksimlerle yapılan deoksimlenme tepkimelerinin sonuçları Çizelge 5.26'da verildi. Bu sonuçlara göre iki bileşimde deoksimleme etkinliklerinin hemen hemen aynı olduğu görüldü.

4-BPCC'in etkinliğini PCC'in etkinliği ile karşılaştırmak amacıyla her iki bileşikle çözücüsüz ortamda çeşitli benzil alkoller ve oksimlerle yapılan tepkimelerin sonuçları Çizelge 5.27'de verildi. Gerek bu sonuçlar gerekse kararlı olması, ve nem çekici olmaması, asitliğinin düşük olması, tepkimelerdeki mol oranının stokiyometrik orandan daha az olması, tepkimelerde reçinemi ürün oluşturmaması ve bunun sonucu olarak ürün

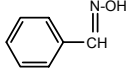

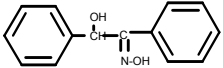
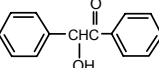
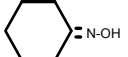



ayrılma kolaylığı gibi özellikleri göz önüne alınarak 4-BPCC'nin PCC'a göre daha üstün özelliklere sahip olduğu görüldü.

4-BPBC'nin bromlama tepkimelerindeki etkinliği QBC, BIBC ve PBC ile yapılan bromlama tepkime sonuçları ile karşılaştırmalı olarak Çizelge 5.28'de verildi. Bu sonuçlara göre 4-BPBC'nin etkin bir bromlama özelliği olmadığı ve yükseltgen bileşik olarak kullanılmasının daha uygun olacağı öngörüldü.

Çizelge 5.25. Çözücüsüz ortamda bileşiklerin yükseltgenme tepkimelerindeki etkinlikleri

Başlangıç bileşiği	Ürün	% Verim (dakika)		
		4-BPDC	4-BPCC	4-BPBC
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$ 1-oktanol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CHO}$ oktanal	73 (180)	70 (200)	72 (270)
 Sikloheksanol	 Sikloheksanon	74 (30)	74 (90)	72 (210)
 mentol	 menton	81 (180)	75 (210)	73 (300)
 Sinnamil alkol	 Sinnamaldehit	89 (10)	87 (9)	81 (11)
 Benzil alkol	 Benzilaldehit	92 (6)	90 (5)	93 (7)
 4-metoksibenzil alkol	 4-metoksi benzaldehit	93 (6)	90 (5)	97 (6)
 benzoin	 benzil	45 (180) (70°C)	30 (210) (70°C)	31 (240) (70°C)
 4-klorbenzil alkol	 4-klor benzilaldehit	88 (16)	81 (15)	81 (15)
 4-nitrobenzil alkol	 4-nitro benzilaldehit	85 (22)	75 (20)	80 (25)
 4-metilbenzil alkol	 4-metil benzilaldehit	80 (12)	82 (12)	81 (15)

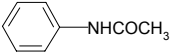
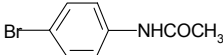
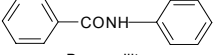
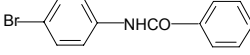
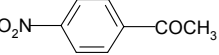
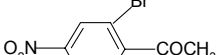
Çizelge 5.26. Çözücüsüz ortamda bileşiklerin deoksimleme tepkimelerindeki etkinlikleri

Oksim	Ürün	% Verim (dakika)	
		4-BPDC	4-BPCC
 Benzaldoksim	 Benzaldehit	95 (10)	95 (9)
 Benzoin oksim	 benzoin	30 (160)	28 (140)
 Sikloheksanon oksim	 Sikloheksanon	74 (45)	72 (40)
 Siklopentanon oksim	 Siklopentanon	70 (120)	72 (110)

Çizelge 5.27. 4-BPCC ve PCC'in çözücüsüz ortamda bazı alkoller ve oksimlerle oda sıcaklığında verdikleri tepkimelerdeki etkinliklerinin karşılaştırılması

Substrat	Yükseltgen	Yükseltgen/ Substrat (mol oranı)	Süre(dakika)	Verim(%)
Benzil alkol	4-BPCC	1	5	90
4-klor benzil alkol		1	15	81
4-metoksi benzil alkol		1	5	90
Benzoin		1	210 (70 ⁰ C)	30
Benzaldoksim		1,5	9	95
Benzoin oksim		1,5	140	28
Benzil alkol	PCC	1	15	96
4-klor benzil alkol		1	10	93
4-metoksi benzil alkol		1	5	94
Benzoin		1	1	96
Benzaldoksim		2	120	80
Benzoin oksim		2	210	80

Çizelge 5.28. Aromatik bileşiklerin çeşitli bileşiklerle bromlanması

Başlangıç bileşiği	Ürün	% Verim (saat)			
		4-BPBC (mw)	QBC ^[38]	BIBC ^[39]	PBC ^[37]
 Asetanilit	 4'-Bromasetanilit	40(0,66)	79(3)	90(4)	87(0,5)
 Benzanilit	 4'-Brombenzanilit	55(0,5)	68(3)	76(4)	97(0,5)
 4'-nitroasetofenon	 2-Brom-4'-nitroasetofenon	30(0,83)	37(9)	54(8)	51(8)

KAYNAKLAR

1. Luzzio, A. F. and Guziec, F. S. Jr., "Recent Applications of Oxochromium-amine Complexes as Oxidants in Organic Synthesis, A Review", *Organic Preparations and Procedures International*, 20(6): 533-584 (1988).
2. Guziec, F. S. Jr. and Luzzio, A. F., "4-(Dimethylamino)pyridinium Chlorochromate, A New Selective Reagent for The Oxidation of Allylic and Benzylic Alcohols", *Journal of Organic Chemistry*, 47: 1787-1789 (1982).
3. Holum, J. R., "Study of the Chromium(VI) oxide-pyridine Complex", *Journal of Organic Chemistry*, 26: 4814 (1961).
4. Collins, J. C., Hess, W. W. and Frank, F. J., "Dipyridine Chromium(VI)oxide Oxidation of Alcohols in Dichloromethane", *Tetrahedron Letters*, 30(9): 3363 (1968).
5. Corey, E. J., Suggs, J. W., "Pyridinium Chlorochromate- An Efficient Reagent for Oxidation of Primary and Secondary Alcohols to Carbonyl Compounds", *Tetrahedron Letters*, 31(6): 2647 (1975).
6. Yıldırım, İ., "Organik kimyada indirgenme-yükseltgenme reaksiyonları (organik redoks)", *Erciyes Üniversitesi Yayınları*, Kayseri, 138: 95 (2003).
7. Lou J. And Xu Z., "Selective Oxidation of Primary Alcohols with Chromium Trioxide under Solvent-Free Conditions", *Tetrahedron Letters*, 43: 6095-6097 (2002).
8. Gholizadeh, M., Mohammadpoor-Baltork, I., Kharamesh, B., "Selective Oxidation of Benzylic and Allylic Alcohols Using Strontium Manganate in the Presence of Lewis acids in Solution and Under Solvent-free Conditions", *Bull. Korean Chem. Soc.*, 25(4): 566-568 (2003).
9. Hudlicky, M., "Oxidations in Organic Chemistry", *American Chemical Society*, Washington, DC, 150 (1990).
10. Hajipour, A. R., Mallakpour, S. E., Gholamhasan, I., "Oxidation of Alcohols to Carbonyl Compounds Under Solvent-free Conditions Using Permanganate Supported on Alumina", *Chemistry Letters*, 2: 99-100 (1999).

11. Jones, M., "Organic Chemistry", **W.W. Norton and Company**, New York, London, 238 (1997).
12. Lou, J., Lu, L., "Oxidation of Alcohols With A New Neutral System of Potassium Dichromate in Dimethylformamide", **Synth. Comm.**, 27(21): 3701-3703 (1997).
13. Mohammadpoor-Baltork, I., Sadeghi, M. M., Adibi, A., "Efficient, Solvent-free Oxidation of Organic Compounds With Potassium Dichromate in the Presence of Lewis Acids", **Molecules**, 6: 900-908 (2001).
14. Firouzabadi, H., Tamami, B., Goudarzian N., "Chromium(VI) Based Oxidants III. Ferric Dichromate, Polyvinylpyridine Supported Zinc, and Ferric Dichromates as New Oxidizing Agents", **Synthetic Communications**, 21(20): 2077-2088 (1991).
15. Bendale, P. M., Khadilkar, B. M., "Microwave Promoted Regeneration of Carbonyl Compounds from Oximes Using Silica Supported Chromium Trioxide", **Tetrahedron Letters**, 39: 5867-5868 (1998).
16. Bendale, P. M., Khadilkar, B. M., "Silica gel Supported Chromium Trioxide: An Efficient Reagent for Oxidative Cleavage of Oximes to Carbonyl Compounds under Mild Conditions", **Synthetic Communications**, 30(4): 665-669 (2000).
17. Carles, P. H. J. and Braenden, J. E., "Oxidation of Alcohols with Potassium Chlorochromate", **Acta Chem. Scand.**, B41: 313-317 (1987).
18. Firouzabadi, H., Sharifi, A., "Chromium(VI) Based Oxidants; IV. Zinc Chlorochromate Nonahydrate as an Efficient and Mild Oxidizing Agent", **Synthesis**, 999-1002 (1992).
19. Carlsen, P. H. J., Husbyn, M., Braenden, J. E., Eliason R., "Potassium Chlorochromate on a Solid Support: A Convenient and Mild Reagent for the Oxidation of Alcohols", **Acta Chem. Scand.**, 43: 485-488 (1989).
20. Zhang, G., Shi, Q., Chen, M., Cai, K., "Ammonium Chlorochromate Adsorbed on Alumina: A New Reagent for the Oxidation of Alcohols and Benzoin to the Corresponding Carbonyl Compounds", **Synthetic Communications**, 27(6): 953-956 (1997).
21. Zhang, G., Shi, Q., Chen, M., Cai, K., "Ammonium Chlorochromate Adsorbed on Silica: A New Reagent for the Oxidation of Alcohols and Benzoin to the Corresponding Carbonyl Compounds", **Synthetic Communications**, 27(21): 3691-3696 (1997).

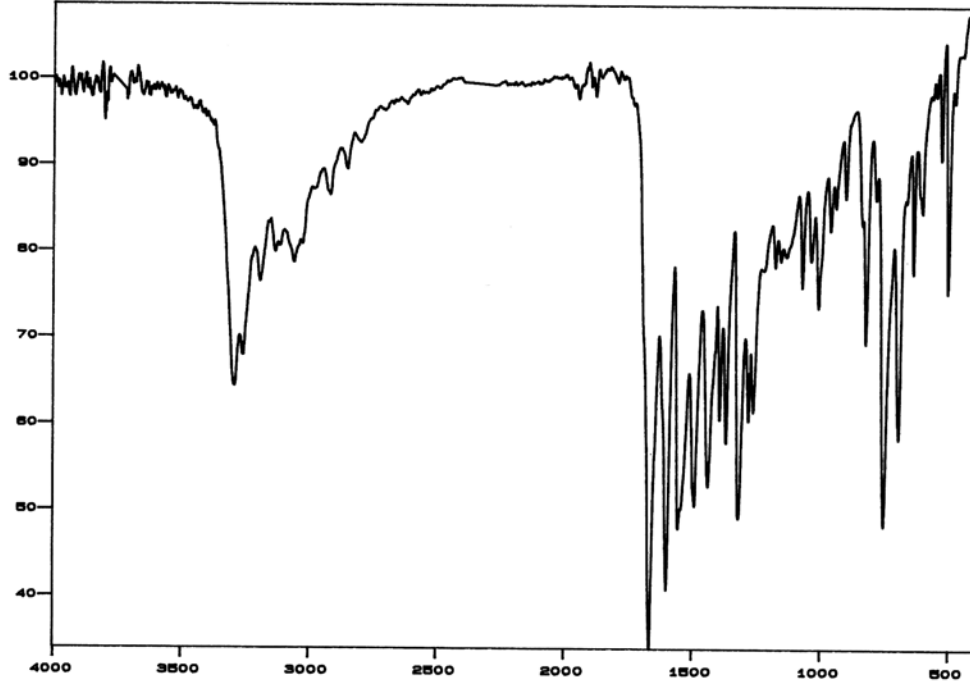
22. Hevari, M. M., Kiakojoori, R., Mojtahedi, M. M., "Oxidation of Alcohols by Silica Gel-Supported Ammonium Chlorochromate in Solventless System", *Indian Journal of Chemistry*, 40B: 329-330 (2001).
23. Zhang, G., Chai, B., "Ammonium Chlorochromate Adsorbed on Silica Gel for Cleavage of Carbon-Nitrogen Double Bonds under Non-Aqueous Condition", *Indian Journal of Chemistry*, 40B: 1264-1266 (2001).
24. Corey, E. J., Fleet, G. W. J., "Chromium trioxide 3,5-Dimethylpyrazole Complex as a Reagent for Oxidation of Alcohols to Carbonyl Compounds", *Tetrahedron Letters*, 45(14): 4499 (1973).
25. Salehi, P., Firouzabadi, H., Farrokhi, A., Gholizadeh, M., "Solvent-free Oxidations of Alcohols, Oximes, Aldehydes and Acetals by Pyridinium chlorochromate", *Synthesis*, 15: 2273-2276 (2001).
26. Chakraborty, V., Bordoli, M., "Microwave-assisted Oxidation of Alcohols by Pyridinium chlorochromate", *J. Chem. Research (S)*, 2:118-119 (1999).
27. Chakraborty, V., Bordoli, M., "Deoximation by Pyridinium chlorochromate under Microwave Irradiation", *J. Chem. Research (S)*, 2:120-121 (1999).
28. Luzzio, F. A., Fitch, R. W., Moore, W. J., Mudd, K. J., "A Facile Oxidation of Alcohols using Pyridinium chlorochromate/Silica gel", *Journal of Chemical Education*, 76 (7): 974-975 (1999).
29. Bhar, S., Chaudhuri, S. K., "Remarkable Reactivity of Pyridinium chlorochromate Adsorbed on Neutral Alumina Under Solvent-free Conditions", *Tetrahedron*, 59: 3493-3498 (2003).
30. Bhattacharjee, M.N., Chaudhuri, M. K., Dasgupta, H. S., Roy, N., "Pyridinium fluorochromate, A New and Efficient Oxidant for Organic Substrates", *Synthesis*, 588-590 (1982).
31. Ganguly, N. C., De, P., Sukai, A. K., De, S., "Pyridinium fluorochromate Supported on Wet Alumina: A Mild Convenient Reagent for the Facile Deprotection of Aldoximes", *Synth. Comm.*, 32 (1): 1-7 (2002).
32. Ganguly, N. C., Sukai, A. K., De, S., De, P., "Oxidative Deprotection of Oximes Using Pyridinium fluorochromate and Hydrogen Peroxide", *Synth. Comm.*, 31 (10): 1607-1612 (2001).
33. Corey, E. J. and Schmidt, G., "Useful Procedures for the Oxidation of Alcohols Involving Pyridinium Dichromate in Aprotic Media", *Tetrahedron Letters*, 5: 399-402 (1979).

34. Değirmenbaşı, N. and Özgün, B., "Quinaldinium Chlorochromate Supported on Alumina: A New and Efficient Reagent for the Oxidation of Alcohols", *Monatshefte Für Chemie*, 134: 1565-1569 (2003).
35. Kim, S. and Lhim, D. C., "Imidazolium Dichromate-A New Reagent for the Oxidation of Alcohols to Carbonyl Compounds", *Bulletin of Chemical Society, Japanese*, 59: 3297-3298 (1986).
36. Akamanchhi, K.G., Iyer, L.G., Meenakshi, R. "2- and 4-Benzylpyridinium Dichromates-Methylene Chloride Soluble Reagents for Efficient Oxidation of Alcohols", *Synthetic Communications*, 21(3): 419-425 (1991).
37. Narayanan, N., Balasubramanian, T. R., "Pyridinium bromochromate-A New Reagent for Bromination & Oxidation", *Indian Journal of Chemistry*, 25B: 228-229 (1986).
38. Özgün, B. and Değirmenbaşı, N., "Quinolinium Bromochromate A New Reagent for Bromination and Oxidation", *Synthetic Communications*, 26(19): 3601-3606 (1996).
39. Özgün, B. and Değirmenbaşı, N., "Benzimidazolium Bromochromate-A New Reagent for Bromination and Oxidation", *Synthetic Communications*, 29(5): 763-766 (1999).
40. Değirmenbaşı, N., "Bazı oksokrom(VI) dikromat ve Halokromat Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Aromatik Bileşiklerin Bromlanması ve Bazı Alkollerin Yükseltgenme tepkimelerinin Sentetik Açıdan İncelenmesi", Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 40-48 (2003).
41. Şendil, K., Özgün, B., "Quinoxalium Fluorochromate (Q_xFC): A New and Efficient Reagent for the Oxidation of Alcohols in Solution, Under Solvent-Free Conditions and Microwave Irradiation", *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 181: 959-964 (2006).
42. Yaylaoğlu, A., "Bazı Oksokrom(VI) Halokromatların Sentezi, Karakterizasyonu, Bazı Organik Bileşiklerin Farklı Ortamlarda Yükseltgenme Tepkimelerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 49-70 (2005).
43. Yazdanbakhsh, M., Mamaghani, M. And Sarhandi, S." Synthesis and Application of γ - Picolinium Bromochromate as a New, Mild and Regioselective Reagent for Bromination of Active Aromatic Compounds", *Bull. Korean Chem. Soc.*, 24(9): 1379-1380 (2003).

44. Rajkumar, G. A., Arabindoo, B., Murugesan, V., "Quinolinium fluorochromate (QFC) Supported on Alumina as A Selective Oxidant for Alcohols", **Synth. Comm.**, 29 (12): 2105-2114 (1999).
45. Sarıkaya, Y., "Fizikokimya", **Gazi Kitabevi**, 2.Baskı, Ankara, 521-524 (1997).
46. Geary, W. S., "The Use of Conductivity Measurements in Organic Solvents for the Characterization of Coordination Compounds" **Coordination Chemistry**, 7: 81-122 (1970).

EKLER

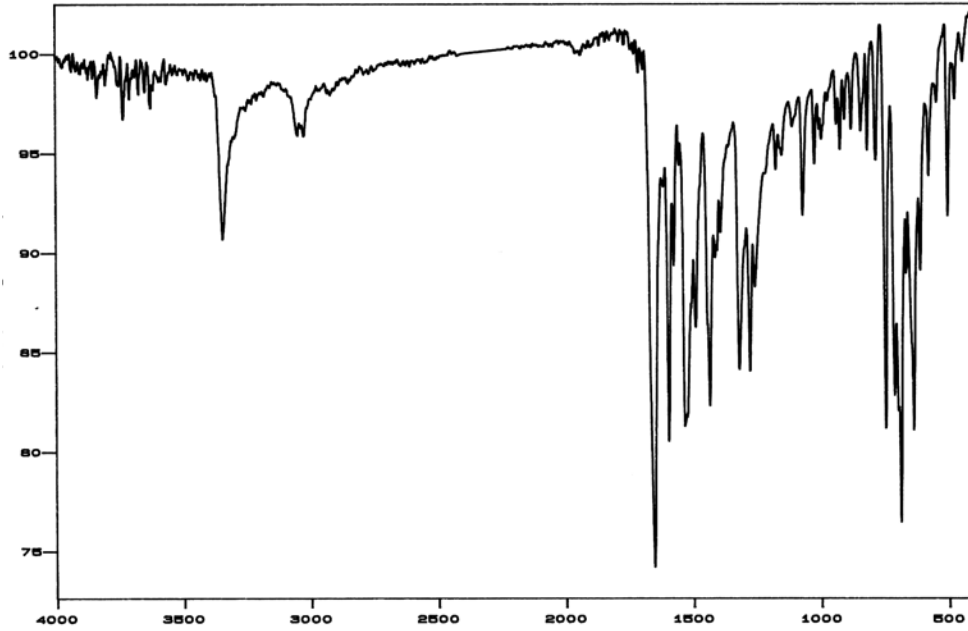
EK-1 Bromlanan bileşiklerin FT-IR spektrumları



Şekil 1.1. 4-Bromasetanilitin FT-IR spektrumu (KBr)

FT-IR (KBr): ν (cm^{-1})= 3293 (N-H gerilmesi); 3057 (Aromatik C-H gerilmesi); 2949 (Alifatik C-H gerilmesi); 1671 (C=O gerilmesi); 1600 ve 1500 (Aromatik C=C gerilmesi); 820 (p-disübstitüe benzen); 509 (C-Br gerilmesi).

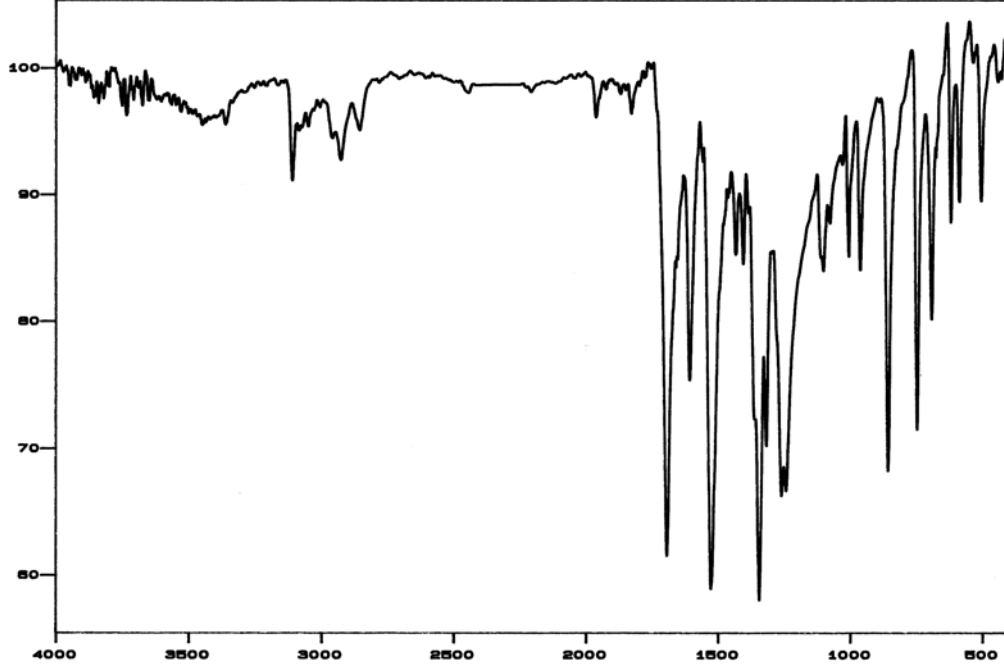
EK-1 (Devam) Bromlanan bileşiklerin FT-IR spektrumları



Şekil 1.2. 4-Brombenzanilitin FT-IR spektrumu (KBr)

FT-IR (KBr): ν (cm^{-1})= 3340 (N-H gerilmesi); 3056 (Aromatik C-H gerilmesi); 1665 (C=O gerilmesi); 1597, 1490 ve 1450 (Aromatik C=C gerilmesi); 810 (p-disübstitüe benzen); 508 (C-Br gerilmesi).

EK-1 (Devam) Bromlanan bileşiklerin FT-IR spektrumları



Şekil 5.10. 2-Brom-4'-nitroasetofenonun FT-IR spektrumu (KBr)

FT-IR (KBr): ν (cm^{-1})= 3100 (Aromatik C-H gerilmesi); 2948 (Alifatik C-H gerilmesi); 1700 (C=O gerilmesi); 1600 ve 1459 (Aromatik C=C gerilmesi); 812 (p-disübstitüe benzen); 509 (C-Br gerilmesi).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ÖKSÜZOĞLU, Fethiye
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 07.08.1982, Ankara
Medeni hali : Bekar
Telefon : 0 (312) 3587695
Faks : -
e-mail : fethiye82@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Bölümü	-
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Bölümü	2003
Lise	İncirli Lisesi	1998

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Voleybol, yüzme, müzik, sinema, tiyatro, kitap

