

22134

T.C.
CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

BENZİLİK METİL VE METİLEN GRUPLARININ
DEĞİŞİK TEPKİME KOŞULLARINDA POTASYUM PERMANGANATLA
YÜKSELTGENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NURTEN TEZER


S İ V A S

EYLÜL-1992

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE ;

Bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof.Dr. Refik ÜZKAN



Üye : Prof.Dr. Süleyman DURMAZ



Üye : Doç.Dr. Cemal KAYA



Onay :

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

9 / 11 / 1992

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MÜDÜRÜ

Prof.Dr. İbrahim GÜMÜŞSUYU



TEŐEKKÖR

Tez konusunun seçiminden sonuçlandırılmasına değin, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım danışman hocam Sayın Prof.Dr. Refik ÖZKAN'a,

Tezimi yazan Kimya Bölümü Sekreteri Nursel TUTAR'a ,

Ayrıca bilgi ve becerilerinden yararlandığım hocalarıma ve arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Nurten TEZER

İÇİNDEKİLER

1.	GİRİŞ.....	1
	1.1. Çalışmanın Amacı.....	1
	1.2. Daha Önce Yapılmış Çalışmalar.....	3
	1.3. Kuramsal Bilgiler.....	8
2.	DENEYLER.....	16
	2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	16
	2.2. DeneYlerin Yapılışı.....	17
	2.3. Analizler.....	20
3.	BULGULAR.....	21
4.	TARTIŞMA VE SONUÇ.....	39
5.	ÖZET.....	44
6.	KAYNAKLAR.....	46

1. GİRİŞ

1.1. ÇALIŞMANIN AMACI

Yükseltgenme reaksiyonları organik kimyanın çok fazla uygulama alanı olan reaksiyonlarından biridir. Potasyum permanganat da yaygın olarak kullanılan bir yükseltgendir. Bu çalışmada potasyum permanganatla aromatik yan zincirlerinin yükseltgenmesi incelenmiştir. Kullanılan aromatik yan zincirli bileşikler toluen, etilbenzen, benzilalkoldür.

Yan zincir içeren bir aromatik halkada, yan zincirin aromatik halkaya doğrudan bağlı karbon atomu benzilik karbon atomu olarak adlandırılır. Benzilik karbon atomu üç, iki ve bir hidrojen içeriyorsa sırasıyla benzilik metil, metilen ve metin grubu adını alır. Bu grupların yükseltgenmesinde etkin karbon atomu benzilik karbon atomudur. Benzilik metin grubu hariç yükseltgenme ürünleri aromatik aldehit, keton veya karboksilli asitlerden biri olabilir. Hangi ürünün oluşacağını reaksiyon koşulları belirler. Özellikle aldehitleri, karboksilli asitlere yükseltgenmeyi durdurmadan sentezlemek kolay değildir. Çünkü, aldehitlerin yükseltgenmesi çok daha kolaydır ve basit koşulları gerektirir.

Yükseltgenme reaksiyonlarının hızı kullanılacak başlangıç maddeleri ve katalizöre göre değişik boyutlarda olur. Saatler bazan da günlerce süren reaksiyonlar vardır. Benzilik karbon atomunu daha kararlı hale getiren elektron verici gruplar bağlı olmadığında yükseltgenme kolaylığı ve verim düşer. Uygun ortamlar oluştu-

rularak reaksiyon hızı ve kolaylığı arttırılabilir. Bu da uygun yükseltgen, katalizör ve çözücü sistemlerinin kullanılmasıyla gerçekleştirilebilir.

Bu çalışmada reaksiyon koşulları değiştirilerek daha elverişli koşulların bulunması amaçlanmıştır. Reaksiyonlarda baz, katalizör ve sıcaklık gibi etkenler değiştirilerek oluşan ürünlerin oran ve verimlerindeki farklılaşmalar incelenmiştir.



1.2. DAHA ÖNCE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

Potasyum permanganat kuvvetli bir yükseltgen olmasına rağmen çözünürlüğünün az olması nedeniyle organik sentezlerde kullanımı oldukça sınırlıdır. Faz transfer katalizörlerin de birlikte kullanılmasıyla potasyum permanganat organik sentezlerde daha işe yarar hale gelmiştir. Özellikle aromatik yan zincirlerin yükseltgenmesinde potasyum permanganatın yaygın olarak kullanıldığı çok sayıda çalışma yapılmıştır.

1989 yılında When-Shan Li, Lilian Kao Liu (1) benzilik grupların yükseltgenmesi için $\text{KMnO}_4/\text{Et}_3\text{N}$ sistemi ile kullanışlı ve çok yönlü bir yöntem geliştirmişlerdir. Bu yöntemle yardımcı katalizörler veya herhangi bir faz transfer maddesi kullanmaksızın basit organik çözücüler içinde benzilik metil, metilen ve metin gruplarının sırasıyla benzilik aldehitler, ketonlar ve tersiyer alkollere iyi bir verimle yükseltgendiği öne sürülmüştür.

Bu çalışmada benzilik metil gruplarının yükseltgenmesi ile uygun benzaldehitler yanında benzoik asitlerin de oluştuğu, halkada kloro(-Cl) veya karboksilat (-COOH) gibi elektron çekici gruplar bulunduğu karboksilli asitlere bir üst yükseltgenmenin geciktiği görülmüştür.

1974 yılında Arthur W. Herriott ve Donald Picker (2) tarafından yapılan çalışmada, 0,02 M potasyum permanganat ve eşit miktarda benzen bir ayırma hunisinde

iyice çalkalandığında benzen fazının tamamen renksiz kaldığı, tetrabutilamonyum bromürün az bir miktarının eklenmesiyle organik fazın hemen renklendiği gözlenmiştir. Değişik faz transfer maddelerini kullanarak yaptıkları çalışmada, organik fazdaki potasyum permanganatın derişimini korumak için quaterner amonyum iyonunun yalnızca katalitik bir miktarının yeterli olduğu ve faz transfer yönteminin permanganat yükseltgenmeleri için seçkin bir yöntem olması gerektiği öne sürülmüştür. Benzilic gruplarla yapılan çalışmada benzil alkolden % 92 oranında benzoik asit elde edilmiştir.

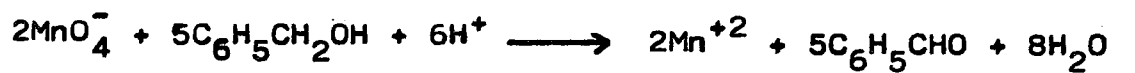
Faz transfer katalizörleri ile diğer bir çalışma 1970 yılında Charles M. Starks (3) tarafından yapılmıştır. Faz ayrılmasından dolayı engellenen sulu bir fazdaki inorganik anyonlar ile organik bir fazdaki alkil halojenürlerin yerdeğiştirme reaksiyonlarının organik fazda çözünebilen tetraalkilamonyum veya tetraalkilfosfonyum tuzlarının az bir miktarı eklenerek kuvvetlice katalizlenebileceği öne sürülmüştür. Bu tuzların iki faz içeren bir çok reaksiyonu katalizleyebileceği belirtilmiştir.

Alexander Mc Killop ve Lester S. Mills (4) potasyum permanganat ve Tris [2-(2-metoksietoksi) etil] amin (TDA-1) ile yaptıkları çalışmada arilmetanollerin yükseltgenmesiyle iyi bir verimde benzaldehitler elde edilmiştir. TDA-1 in stokiyometrik bir miktarı kullanıldığında organik faz içine permanganat tuzunun tamamının trans-

feri kolaylıkla gerekleŖtiđi ve sonuçta kompleksin mangandioksit vermek üzere oldukça hızlı bir Ŗekilde bozunmaya uğradığı grlmŖtr.

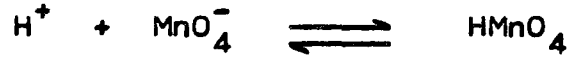
Yine aynı alıŖmada faz transfer maddelerinin birlikte kullanımıyla belli fonksiyonel grupların kontrollü yükseltgenmesi için basit ve etkili bir sistem oluŖtuđu ne srlmŖtr. Örneğin diğer faz transfer katalizörlü potasyum permanganat sistemleriyle arilmetanollerin yükseltgenmesinde yan reaksiyon olarak benzoik asitlerin oluŖması kaınılmazken, bu yöntemle arilmetanollerin pürüzsüz olarak uygun benzaldehitlere yükseltgendiği grlmŖtr. DeđiŖik aril (-Ar) grupları içeren ArCH₂OH (arilmetanol) ler ile yapılan alıŖmada % 51-91 arasında deđiŖen arilaldehitler (ArCHO) elde edilmiŖtir.

1968 yılında K.K. Banerji ve P. Nath (5) tarafından yapılan bir alıŖma benzil alkollerin yükseltgenmesinin kinetiği üzerine olmuŖtur. Benzil alkollerin asit permanganatla yükseltgenmesi sonucu ana ürün olarak benzaldehitler elde edilmiŖtir. OluŖan benzaldehit miktarı 2,4-dinitrofenilhidrazon olarak gravimetrik yöntemle belirlenmiŖ ve benzaldehit yüzdesi aŖađıdaki reaksiyon denkliğine göre % 85 dolayında hesaplanmıŖtır.



Reaksiyon hızının permanganat iyonu deřiŖimi ile deđiŖmediđi fakat benzil alkol deřiŖimi ile doğru orantılı olarak deđiŖtiđi bulunmuŖtur. Hidrojen iyonu deřiŖimi

etkisi incelenerek yine reaksiyon hızının hidrojen iyonu derişimi ile doğru orantılı olarak arttığı bulunmuştur. Bu sonucun permanganat anyonunun protonlanması ile oluşan permanganik asitin daha kuvvetli bir yükseltgen olduğunu açıkladığı ifade edilmiştir.

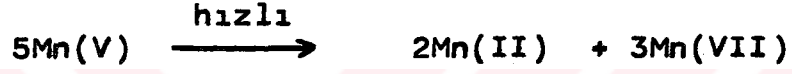
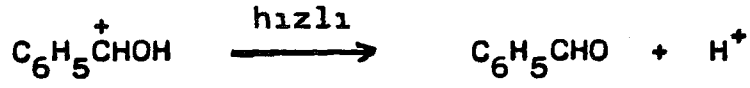


Ortama Mn(II) iyonlarının eklenmesiyle reaksiyon hızında sezilebilir bir değişim olmadığı görülmüştür. Mn(II) nin yükseltgenme hızına etkisi olmadığı, benzil alkollerin Mn(VII) ile yükseltgendiği öne sürülmüştür. Yine bu reaksiyonlarda sıcaklığın yükseltgenme hızı üzerinde etkili olduğu görülmüştür. Aktivasyon entropileri ve aktivasyon ısıları incelenerek hız belirleyen basamakta bir C-H bağının kırıldığı sonucuna varılmıştır. Hidrojenin, ya hidrojen atomu ya da hidrür iyonu şeklinde yükseltgen olarak davrandığı ifade edilmiştir.

1936 yılında Barter ve Littler (6) aynı konuda yaptıkları çalışmada, fonksiyonel grup taşıyan karbon atomundan yükseltgene bir hidrür iyonu transfer edildiği ve alkollerin asit permanganatla yükseltgenmesinin iki elektronlu bir mekanizma içerdiğini göstermişlerdir. Benzil alkollerin yükseltgenmesinde aktivasyon entropi ve enerji değerlerinin metanol ve etanoldekine benzer oluşundan dolayı aynı mekanizmayla yükseltgeniyor olabileceğini öne sürmüşlerdir.

Bu iki çalışmanın sonucu olarak (5,6) K.K.

Banerji ve P. Nath tarafından öngörülen benzil alkollerin asit permanganatla yükseltgenme reaksiyonu mekanizması şöyledir.

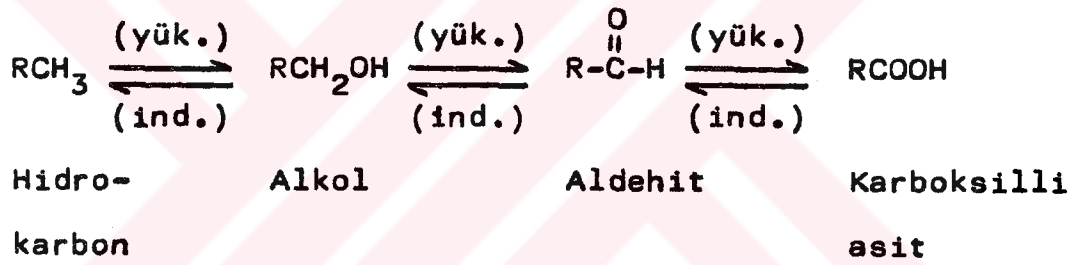


Kalyan ve K. Banerji (7) tarafından benzil alkollerin benzaldehitlere yükseltgenme mekanizması ve kinetiği üzerine yapılan çalışmada da öngörülen mekanizma alkol karbonundan yükseltgene bir hidrür iyonu transferi içerir.

1.3. KURAMSAL BİLGİLER

Organik kimyada yükseltgenme reaksiyonları "Organik bir molekülün oksijen sayısının artması veya hidrojen sayısının azalması" şeklinde tanımlanır. Genel olarak organik bir bileşiğin yükseltgenmesi, onun karbondan daha elektronegatif herhangi bir atomunun sayısının azaldığı bir reaksiyon olarak daha geniş tanımlanabilir. Tersini indirgenme için doğrudur.

Yükseltgenme-indirgenme reaksiyonları bir hidrokarbon üzerinden aşağıdaki şekilde özetlenebilir.



Yükseltgen ve indirgen maddeler genellikle inorganiktir. Yükseltgen maddeler genel olarak üç sınıfta toplanırlar: Metal bileşikleri; oksijen, ozon ve peroksitler; diğer yükseltgen maddeler (8).

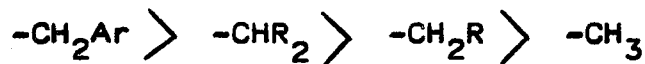
Hidrokarbonların yükseltgenmesi üzerine seçimli katalitik yükseltgenme süreçlerinin gelişimi için birçok çalışma yapılmış ancak birkaçında ekonomik öneme ulaşılmıştır. Hidrokarbonlar veya diğer bileşiklerin yükseltgenme girişimlerinde istenen saldırı konumunu aktive edici bir grup olmadığında güçlüklerle karşı karşıya kalınmıştır. Kuvvetli geçiş metal yükseltgen-

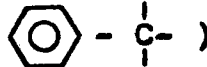
lerle ilk yükseltgenme ürünleri, başlangıç maddelerinden yükseltgenmeye karşı daha yatkındırlar. Düşünülen en akla yatkın yol, alkol ya da karbonil araların art arda aralıksız yükseltgenerek zincir bölünmesiyle bir karboksilli asitin oluşturuluyor olmasıdır (8). Ençok bilinen ve kullanışlı hidrokarbon yükseltgenmesi, aromatik yan zincirlerin yükseltgenmesidir (9).




Aromatik halka üzerinde bulunan yan zincirler (-R) permanganat, nitrik asit veya dikromat içeren yükseltgeyici maddelerle -COOH (karboksil) gruplarına yükseltgenebilirler. Yöntem sıklıkla alkil gruplarına uygulanır. Daha uzun yan zincirler bölünmeye uğrayabilirler. Tersiyer alkil grupları ise yükseltgenmeye karşı dirençlidirler, yükseltgendikleri zaman halka bölünmesi de olur (10). Zincir üzerinde herhangi bir yerde fonksiyonel gruplar bulunabilir ve eğer α - konumunda iseler, yükseltgenme kolaylığı oldukça artar.

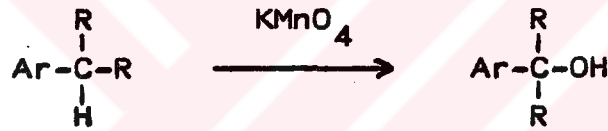
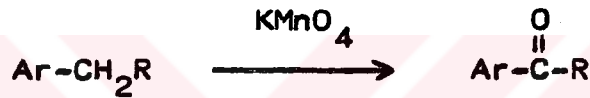
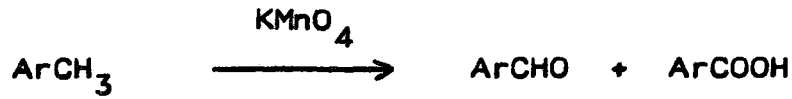
Çoğu yükseltgen maddelere karşı alkil gruplarının azalan reaktiflik sırası şöyledir (11).



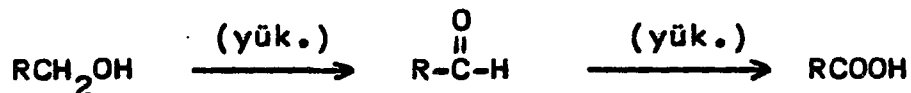
Yan zincir yükseltgenmesinin önemli bir karakteristiği benzilik karbon atomunda () meydana gelen yükseltgenmedir ve bu nedenle metilden

daha uzun alkil gruplu alkil benzenler (-R) benzoik asitlere yükseltgenirler.

Permanganat ile benzilik metilen gruplarının ketonlara, benzilik metin gruplarının alkollere yükseltgenmesi üzerine çok sayıda bilgiler olmasına karşın, benzilik metil gruplarının benzoik asitleri vermesi kaçınılmazdır (1).

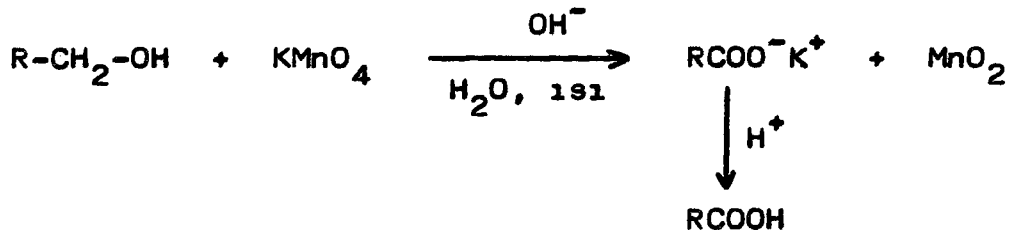


Ketonlara ve karboksilli asitlere yükseltgenmeyi başarmak nisbeten daha kolaydır. Potasyum permanganatla çoğu zaman benzoik asitlere üst yükseltgenme daima problem olmuştur. Aldehitlerin karboksilli asitlere yükseltgenmesi, primer alkollerin aldehitlere yükseltgenmesine oranla daha ılımlı koşullar gerektirdiğinden aldehit basamağında yükseltgenmeyi durdurmak zordur.



Potasyum permanganatla aromatik yan zincirlerin yükseltgenmesinde verimler genellikle yüksek değildir. Kuvvetli yükseltgen maddelerin kullanılmasına rağmen yüksek verim elde edilmesinde iki faktör rol oynar : Bunlardan birincisi, benzilik konum yükseltgenmeye karşı aktive edilir; hem radikal, hem de karbonyum aralar rezonans kararlılığına ulaşarak kolayca oluşturulur. İkincisi, aromatik halkanın alkil yan zincirlerine saldıran Mn(VII) gibi yükseltgenlere karşı dirençli olmasıdır. Bazik ve nötr koşullar altında halka yükseltgenmesi engellenebilir (8).

Bazik veya asidik ortamlarda permanganat iyonu primer alkolleri aldehitlere veya asitlere, sekonder alkolleri ketonlara yükseltger. (Primer alkoller genellikle bazik sulu çözeltilerde yükseltgenirler ve nötr permanganat çözeltisine karşı inerttirler.) Reaksiyon oluştukça MnO₂ dibe çöker. Yükseltgenme tamamlandıktan sonra süzülerek MnO₂(mangandioksit) in ayrılması sağlanır. Süzüntünün asitlendirilmesi karboksilli asitleri verir (12,13).

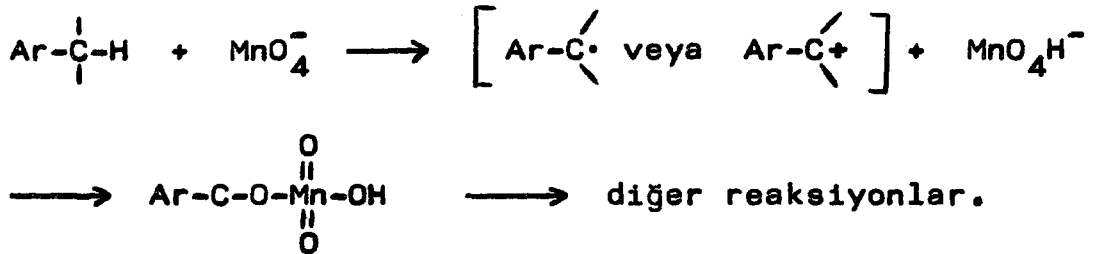


İndirgenme-yükseltgenme reaksiyonlarının mekanizmalarını belli sınıflarda ele almak mümkün olmamıştır.

Ana nedenlerden biri, mekanizmaların çok muhtelif ve bağ değişimlerinin nedeninin çok farklı olmasıdır. İkinci bir neden, indirgenme-yükseltgenme reaksiyon mekanizmalarının kullanılan yükseltgen veya indirgen maddelere göre sık sık değişir olmasıdır (9).

Permanganat iyonu ile olan yükseltgenme reaksiyonları için de genel bir mekanizma yazmak mümkün değildir. Yükseltgenme reaksiyonları kullanılan bileşiğin doğasına bağlı olarak asidik, bazik veya nötr ortamlarda gerçekleştirilir. Hemen hemen reaksiyonların hepsi oda sıcaklığında veya yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Permanganat iyonu ile olan yükseltgenme reaksiyonlarının mekanizmaları ester bir aranın oluşumunu içerir. Ester araların oluşumu ya radikal ya da karbonyum iyonları üzerinden yürür. Reaksiyon, yükseltgenmeye tabi karbon veya ilgili atomun oksitlenmesiyle son bulur.

Aromatik yan zincirlerin permanganatla yükseltgenmesi durumunda düşünülen mekanizma genel olarak şöyledir (8).



İlgili atom karbon atomu olduğunda ürün aldehit, keton, alkol veya karboksilli asitlerden biridir.



gibi bir radikal ya da $Ar_2CH_2 \longrightarrow Ar_2\overset{+}{C}H$ gibi bir karbokasyon üzerinden olduğu döteryum izotop etkisiyle açıklanmıştır. Her iki yol neden tersiyer grupların -COOH (karboksil) grubuna dönüştürülemediğini (yükseltgenmediğini) ve neden reaktiflik sırasının ikincil > birincil > metil karbonları şeklinde verildiğini açıklar. Çünkü, hem radikaller hem de karbokasyonlar için kararlılık sırası yukarıda verilen sırayla aynıdır. Henüz serbest radikal veya karbonyum iyonlarının ester bir ara oluşturmasından başka, ürüne nasıl devam ettiği bilinmemektedir (9).

Organik sentezlerde sulu permanganatın kullanımı suda kısmen çözünen organik bileşikleri yükseltgemekle sınırlıdır. Eğer çözünürlük çok düşük ise, ara yüzeyde indirgen madde ile yükseltgen madde arasında yeterli temas olmaz ve reaksiyon hızı oldukça azalır. Bu nedenle sulu permanganat, enazından suda kısmen çözünmesini sağlayan polar gruplar içeren organik bileşiklerin yükseltgenmesinde en geniş uygulama alanı bulmuştur. Eastman ve Quinn'in (14) çalışmaları bu konuya açıklık getirmiştir.

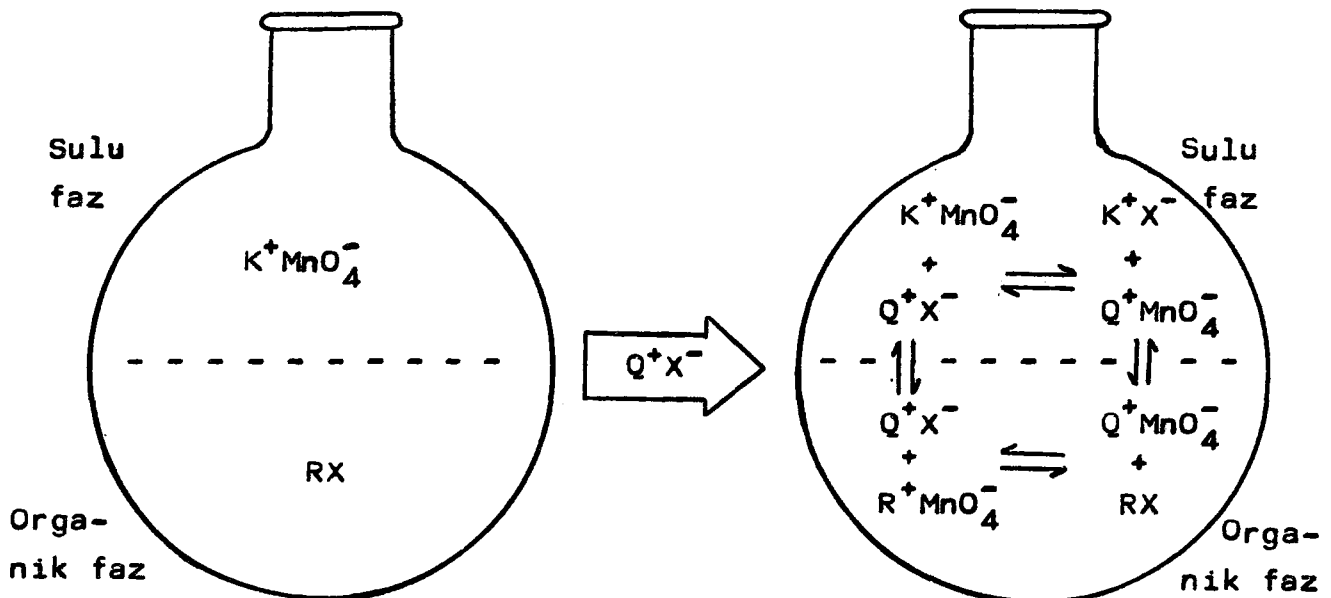
Yükseltgen ve indirgen madde arasında yeterli teması sağlamada, her iki tepkenin de çözünebileceği polar organik çözücü sistemler kullanılarak bu sorunun çözümlenmesi amaçlanmıştır. Yaygın olarak kullanılan çözücüler etanol, ter-butil alkol, aseton, piridin, asetik asit, asetik anhidrit, trifloroasetik asittir.

Organik çözücü sistemlerin kullanımı özellikle çözücü ile olandan çok permanganat iyonu ile daha kolaylıkla tepkiyen bileşiklerin yükseltgenmesi ile sınırlanır.

Daha yakın zamanlarda olan bir yaklaşım tetrabutilamonyum permanganat ($(\text{Bu})_4\text{N}^+\text{MnO}_4^-$) (15) veya benziltriethylamonyum permanganat (16) gibi tuzların kullanımını içerir ki bu tuzlar organik yapıda quaterner amonyum katyonlar olduklarından polar olmayan çözücülerde çözünebilirler. Bu tuzlar potasyum permanganat çözeltisine uygun quaterner amonyum halojenürler eklenerek kolaylıkla hazırlanabilirler. Quaterner amonyum halojenür ve potasyum permanganat arası anyon değiş tokuşu sonucu polar olmayan organik çözücülerde çözünebilir bir quaterner amonyum iyon çifti oluşur (17).



Bir faz transfer kataliz yöntemi aşağıdaki şekilde şematize edilebilir (13).



Kullanılan faz transfer katalizörler genellikle bir quaterneramonium halojenürlerdir, $R_4N^+X^-$ gibi.

Faz transfer katalizörler, anyonu organik faz içine bir iyon çifti olarak ($Q^+MnO_4^-$) transfer ederler. Organik fazdaki iyon çiftinin anyonu (MnO_4^-), organik substrat RX ile etkileşir. Katyon Q^+ , o zaman sulu faza tekrar geçer. Bu olay anyon ya da organik substratın tamamı reaksiyona girinceye kadar devam eder.

Bu faz transfer yöntemi, yükseltgenme reaksiyonlarına ek olarak değişik sentetik yöntemlere de uygulanmıştır. Faz transfer maddeleri olarak halkalı ve halkalı olmayan polieterler, quaternerfosfonyum ve quaternerarseniyum tuzları da kullanılmıştır. MnO_4^- yükseltgenmelerinde herhangi bir faz transfer sisteminin geçerliliği organik fazdaki çözelti içine permanganat iyonunu taşımadaki sistemin gücüne bağlıdır. Şartlara göre çoğu reaksiyonlar susuz fazdaki permanganat derişimi yüksek olduğunda daha etkilidir. Bazı seçimli yükseltgenmeler ise düşük bir derişimi gerektirir. Susuz faz içinde bulunabilen permanganat iyon çifti derişimi enazından üç etkene bağlı olacaktır. Bunlar organik katyonun yapısı, organik fazın polarlığı ve içerilen anyonların doğasıdır (17).

2. DENEYLER

2.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

Toluen	: Merck
Benzil alkol	: Merck
Etilbenzen	: Merck
Trietilamin	: Fluka
Tris [2-(2-metoksietoksi) etil] amin	: Merck
Potasyum permanganat	: Merck
Sülfürik asit	: Merck
Kloroform	: Merck
Diklormetan	: Merck
Tetrabutylamonyum bromür	: Bu çalışmada sentez- lendi.
n-Butil bromür	: Merck
Tributilamin	: Merck

2.2. DENEYLERİN YAPILIŞI

(2.2.1.) Manyetik karıştırıcı üzerinde içinde 1/3 oranında su-buz karışımı bulunan bir kabın içine 250 mL lik dibi yuvarlak bir balon yerleştirildi. Balonun içine önce 0,012 mol trietilamin (Et_3N) bunun üzerine de 0,019 mol potasyum permanganat yavaş yavaş eklendi. 4 mL saf su ve 50 mL kloroform ilave edildi. 0,019 mol benzil alkol konduktan sonra reaksiyon karışımına damla damla 24 mL 6 M H_2SO_4 ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 1,5 saat karıştırıldıktan sonra bir ayırma hunisine alınarak iki tabakanın (su-kloroform) ayrılması sağlandı. Organik faz (alt tabaka) asitliği giderilinceye kadar su ile yıkandı ve kalsiyum sülfat ile kurutularak süzüldü. Sulu faz (üst tabaka) içinde benzoik asit olabileceği için önce MnO_2 nin ayrılması için süzüldü. Kıskık bek alevinde çözelti hacmi yarıya ininceye kadar suyu buharlaştırıldı ve buz banyosu üzerinde soğutuldu.

(2.2.2.) 0,012 mol Et_3N , 0,019 mol KMnO_4 , 4 mL saf su, 50 mL CHCl_3 , 0,019 mol etilbenzen ve 12 mL 6 M H_2SO_4 kullanılarak (2.2.1.) deneyinde olduğu gibi çalışıldı.

(2.2.3.) 0,012 mol Et_3N , 0,039 mol KMnO_4 , 4 mL saf su, 50 mL CHCl_3 , 0,016 mol toluen, faz transfer maddesi olarak 0,5 gram tetrabutylamonyum bromür ve 24 mL 6 M H_2SO_4 kullanılarak (2.2.1.) deneyinde olduğu gibi çalışıldı.

(2.2.4.) 0,012 mol Et_3N , 0,019 mol KMnO_4 , 4 mL saf su, 50 mL CHCl_3 , 0,019 mol benzil alkol, 0,5 gram tetrabutylamonyum bromür ve 40 mL 1,8 M H_2SO_4 kullanılarak (2.2.1.) deneyinde olduğu gibi çalışıldı.

(2.2.5.) 0°C de (2.2.4.) deneyi tekrarlandı.

(2.2.6.) 0,012 mol Et_3N , 0,039 mol KMnO_4 , 50 mL CHCl_3 , 0,5 gram tetrabutylamonyum bromür, 0,016 mol toluen ve 40 mL saf su kullanılarak (2.2.1.) deneyinde olduğu gibi çalışıldı. Sulu faz derişik HCl ile asitlendirildi.

(2.2.7.) 0,012 mol Et_3N , 0,019 mol KMnO_4 , 50 mL CHCl_3 , 0,5 gram tetrabutylamonyum bromür, 0,019 mol benzil alkol ve 40 mL saf su kullanılarak (2.2.6.) deneyinde olduğu gibi çalışıldı.

(2.2.8.) 0,012 mol Et_3N , 0,019 mol KMnO_4 , 50 mL CHCl_3 , 0,5 gram tetrabutylamonyum bromür, 0,019 mol etilbenzen ve 40 mL saf su kullanılarak (2.2.6.) deneyinde olduğu gibi çalışıldı.

(2.2.9.) 0,0016 mol tris [2-(2-metoksietoksi) etil] amin (TDA-1), 0,039 mol KMnO_4 , 4 mL saf su, 40 mL diklormetan (CH_2Cl_2), 0,016 mol toluen kullanılarak (2.2.1.) deneyinde olduğu gibi çalışıldı. Bu reaksiyonda süre iki katına çıkarıldı.

(2.2.10.) 0,0016 mol TDA-1, 0,019 mol KMnO_4 , 4 mL saf su, 40 mL CH_2Cl_2 , 0,019 mol benzil alkol kullanılarak (2.2.9.) deneyinde olduğu gibi çalışıldı.

(2.2.11.) 0,0016 mol TDA-1, 0,019 mol KMnO_4 , 4 mL saf su, 40 mL CH_2Cl_2 , 0,019 mol etilbenzen kullanılarak (2.2.9.) deneyinde olduğu gibi çalışıldı.

(2.2.12.) (2.2.1.) deneyindeki düzenek kurularak 50 mL saf su 0,030 mol KMnO_4 ile 10 dakika karıştırıldı. 50 mL kloroform, 0,5 gram tetrabutylamonyum bromür ve 0,015 mol toluen ilave edilerek karışım 4 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Bir ayırma hunisinde organik faz ile sulu faz birbirinden ayrıldı. Organik faz katı kalsiyum sülfat ile kurutuldu ve süzüldü. Sulu faz katı MnO_2 nin ayrılması için süzüldü ve çözelti hacmi yarıya ininceye kadar suyu buharlaştırıldı. Soğutulduktan sonra derişik HCl ile asitlendirildi.

(2.2.13.) 50 mL saf su, 0,030 mol KMnO_4 , 0,5 gram tetrabutylamonyum bromür ve 0,030 mol benzil alkol kullanılarak (2.2.12.) deneyinde olduğu gibi çalışıldı.

(2.2.14.) 50 mL saf su, 0,030 mol KMnO_4 , 0,5 gram tetrabutylamonyum bromür ve 0,030 mol etilbenzen kullanılarak (2.2.12.) deneyinde olduğu gibi çalışıldı.

(2.2.15.) TETRABUTİLAMONYUM BROMÜRÜN ELDE EDİLiŞİ

500 mL lik dibi yuvarlak bir balon içinde 1/4 mol oranında tributilamin / n-butyl bromür ve 200 mL saf su karıştırıldı. Balonun tepesine geri soğutucu takılarak bek alevinde 4 gün kaynatıldı. Bu karışım bir ayırma hunisine alınarak reaksiyona girmemiş n-butyl bromür ve tributilamin karışımının ayrılması sağlandı. Geriye kalan çözelti, suyu tamamen gidinceye kadar bir beher içerisinde ısıtılarak buharlaştırıldı ve soğutuldu.

2.3. ANALİZLER

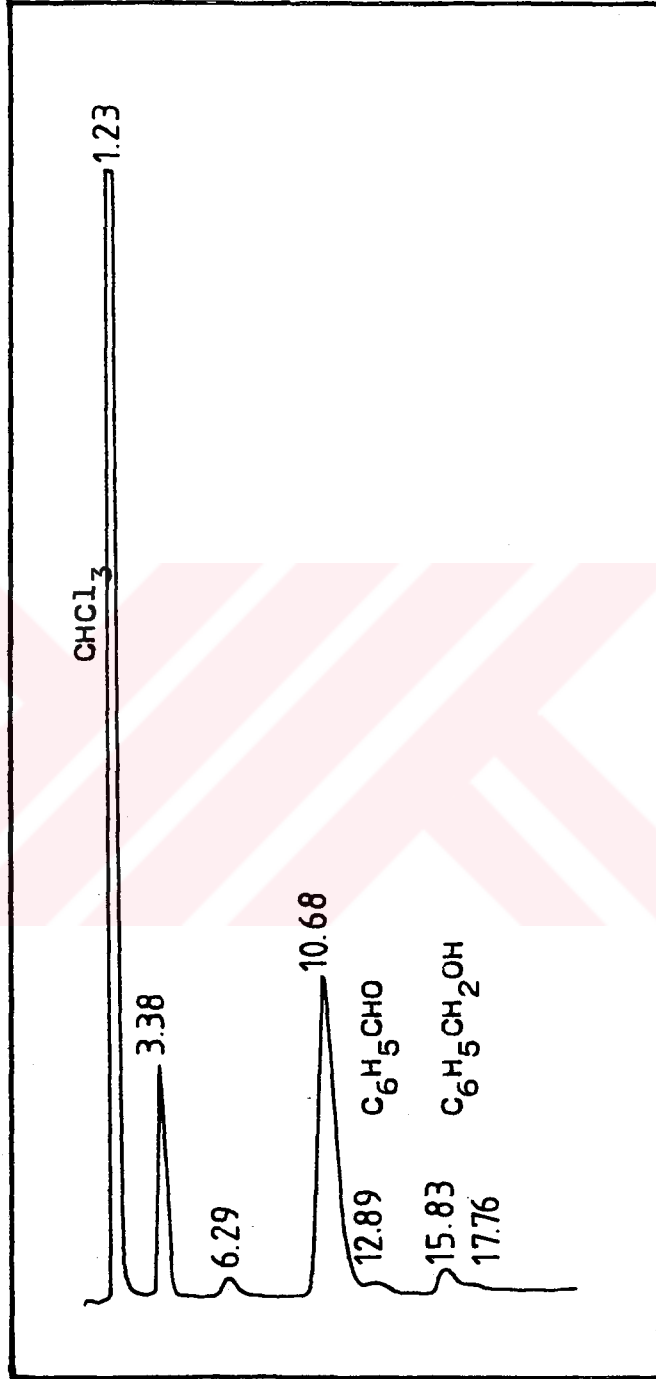
Gaz kromatogramları TUBİTAK "Marmara Araştırma Enstitüsü" Kimya Bölümü Enstrümental Analiz laboratuvarında ; her bir örnek için aşağıda belirtilen alet koşullarında alınmıştır.

Aletin Modeli : Pacard 439
Dedektör : FID
Kolon : % 10 Apiezon L

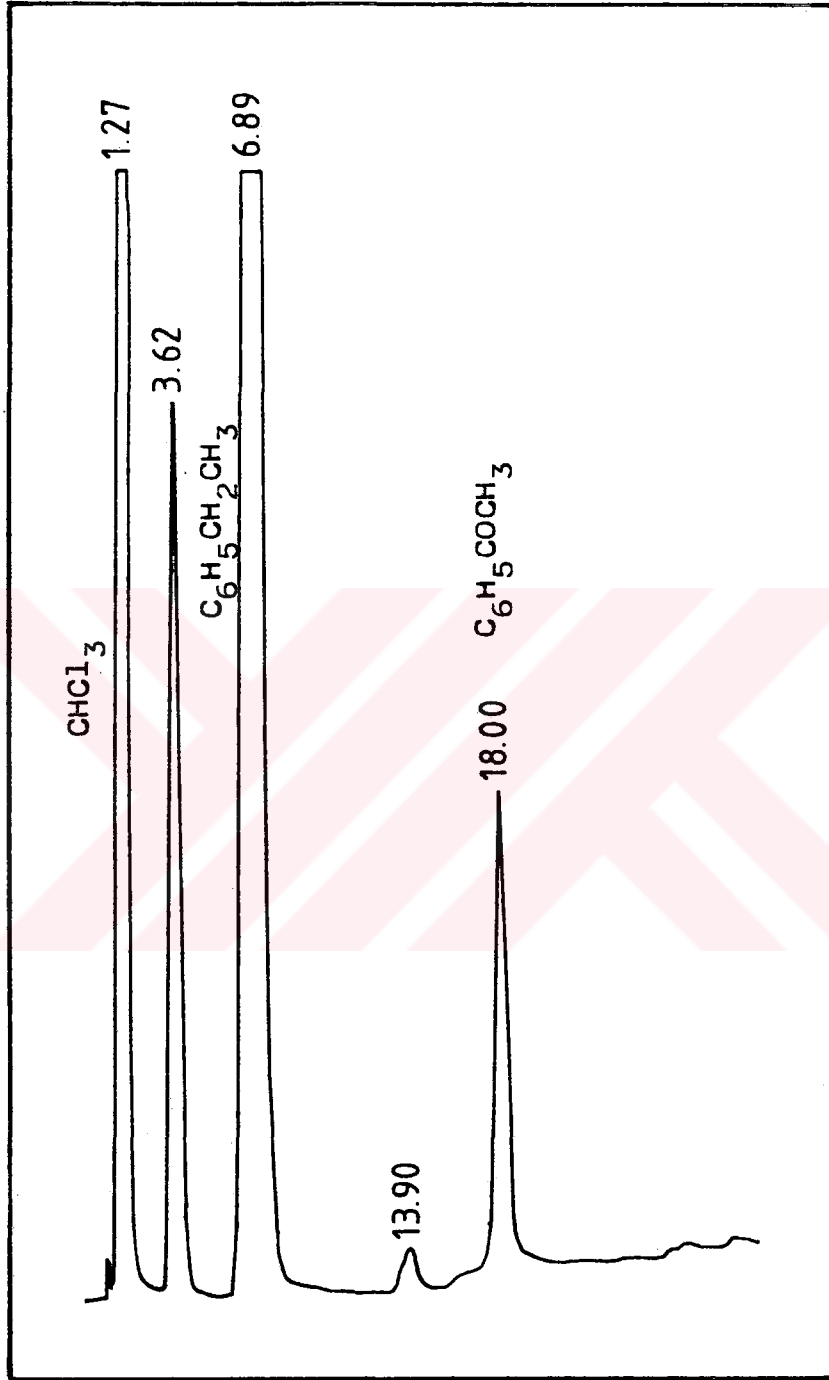
ÇALIŞMA ŞARTLARI

Dedektör Sıcaklığı (°C) : 250
Enjeksiyon Sıcaklığı (°C) : 240
Başlama Sıcaklığı (°C) : 70
Son Sıcaklık (°C) : 200
Artış (°C/dk) : 6
Örnek Miktarı (µl) : 0,3

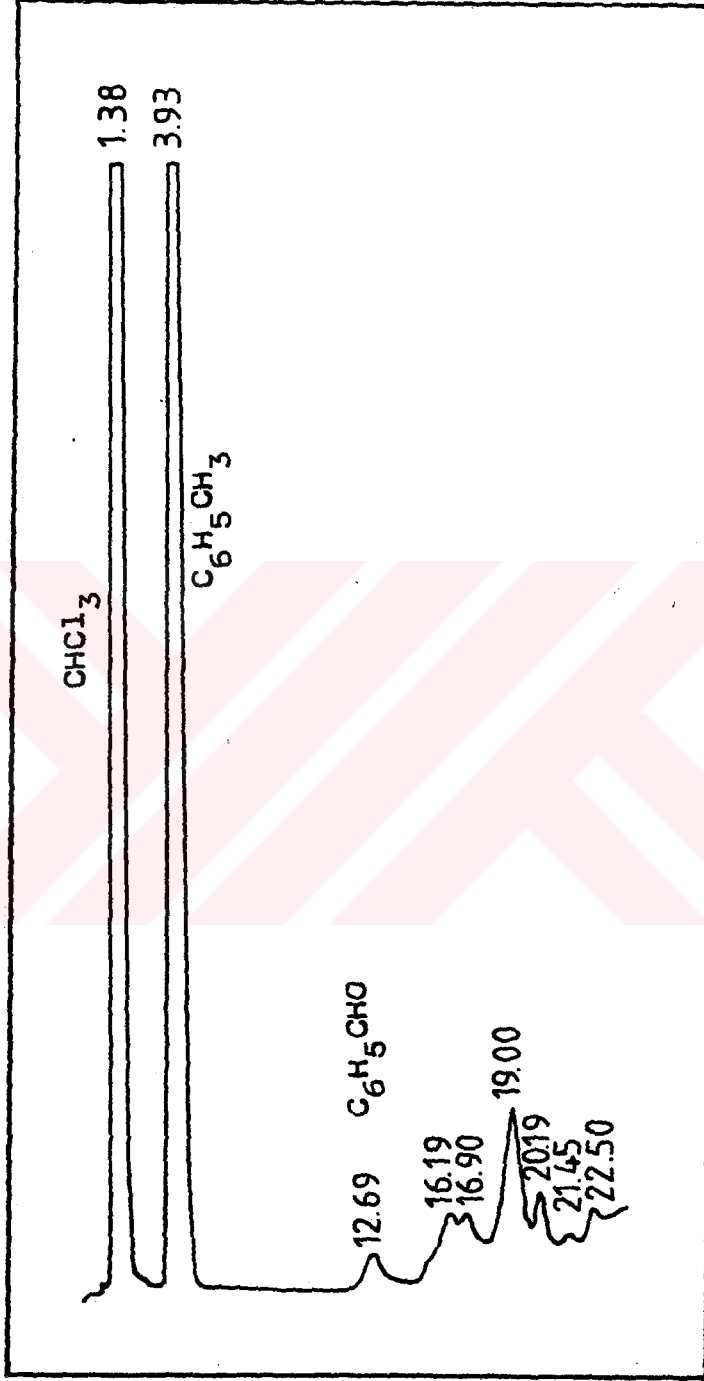
3. BULGULAR



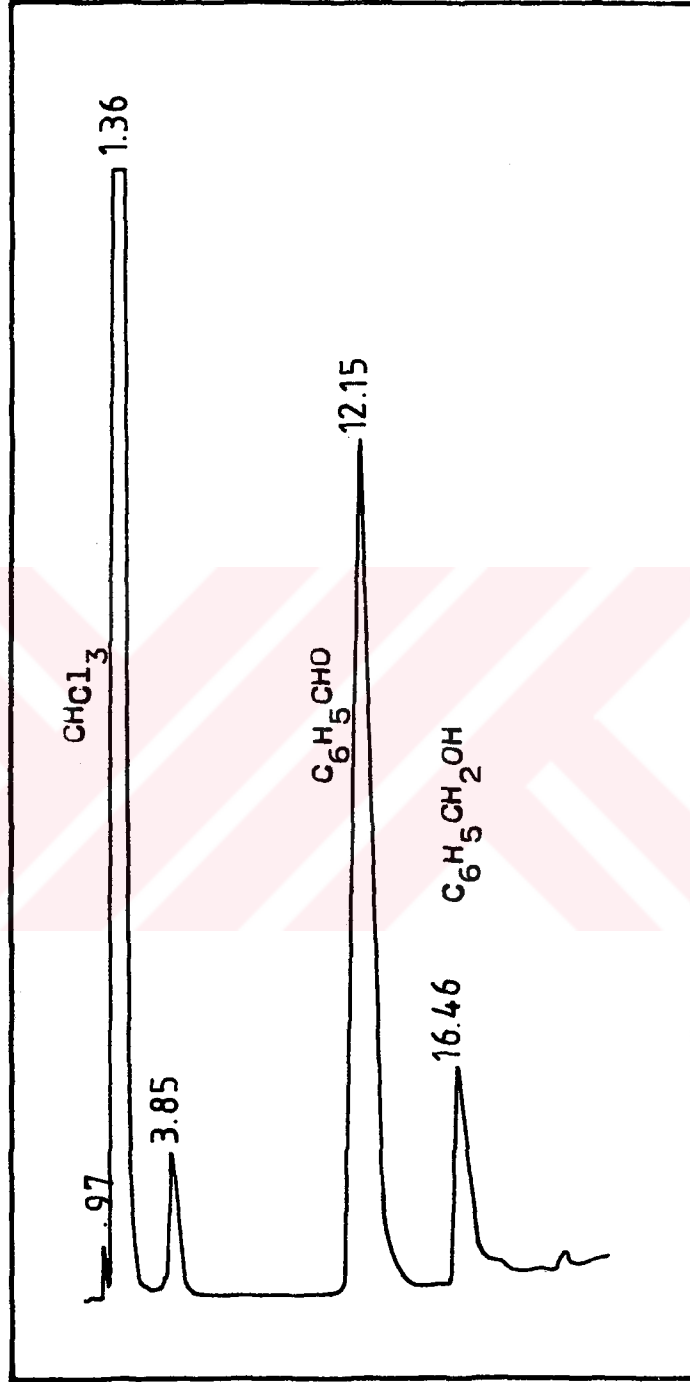
Şekil-1 Deney 2.2.1 de benzilalkolün yükseltgenmesi reaksiyonuna ait gaz kromatogramı.



Şekil-2 Deney 2.2.2 de etilbenzenin yükseltgenmesi reaksiyonuna ait gaz kromatogramı.



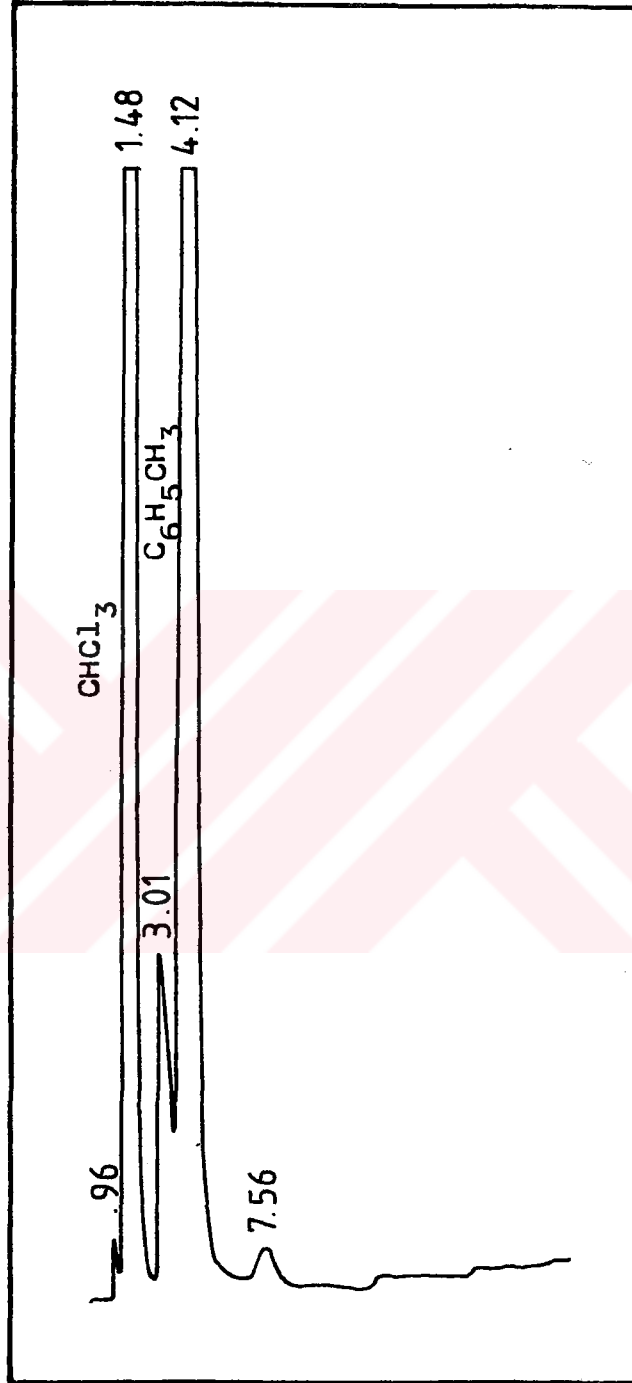
Şekil-3 Deney 2.2.3 de toluenin yükseltgenmesi reaksiyonuna ait gaz kromatogramı.



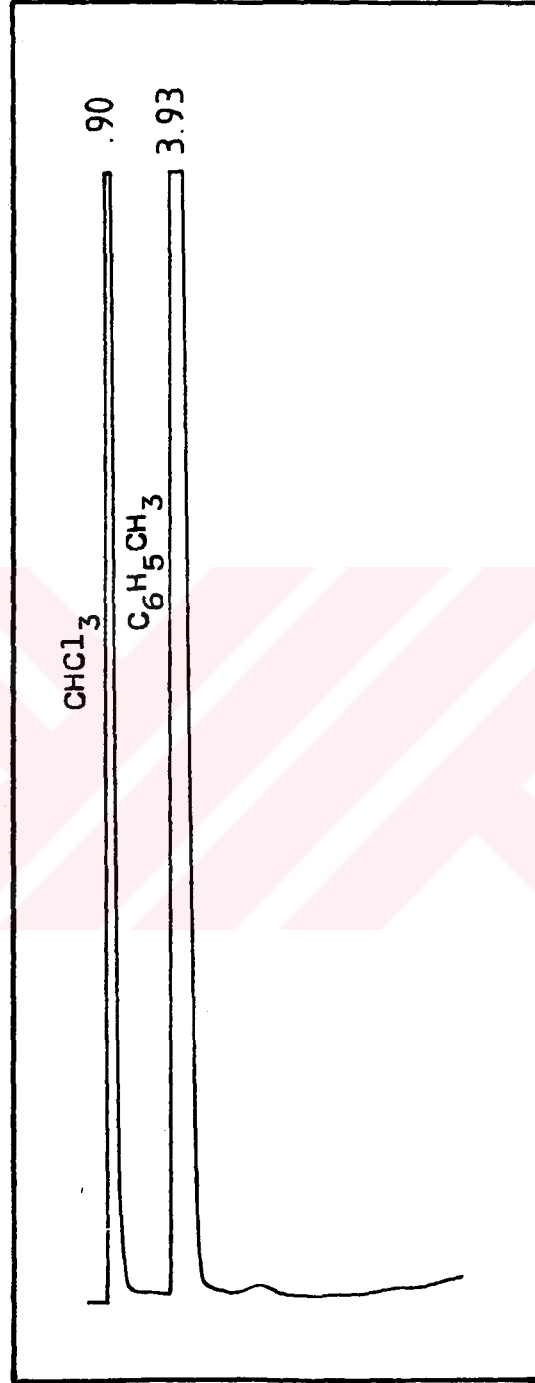
Şekil-4 Deney 2.2.4 de benzilalkolün yükseltgenmesi reaksiyonuna ait gaz kromatogramı.



Şekil-5 Deney 2.2.5 de benzilalkolün 0°C de yükseltgenmesi reaksiyonuna ait gaz kromatogramı.



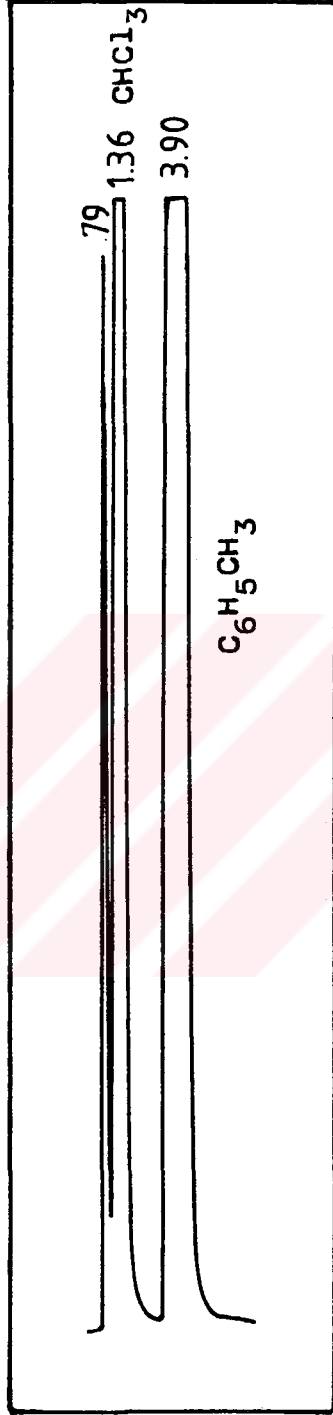
Şekil-6 Deney 2.2.6 da toluenin yükseltgenmesi reaksiyonuna ait gaz kromatogramı.



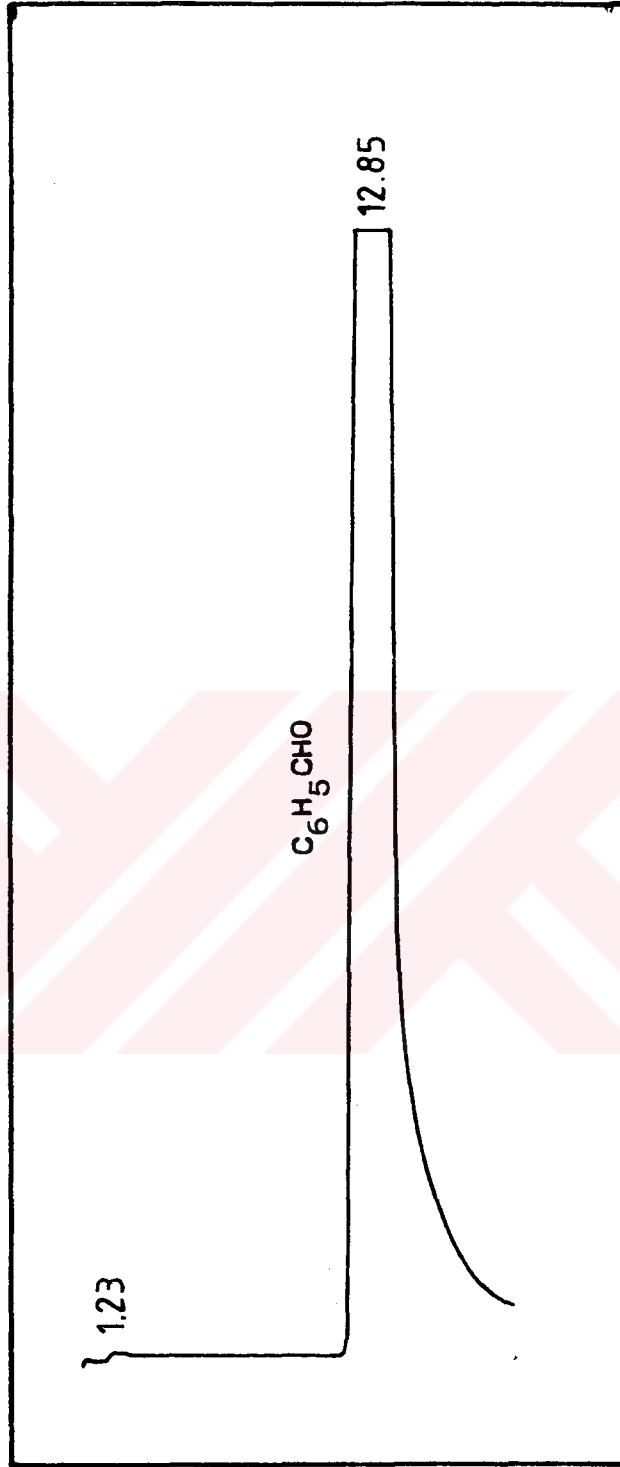
Şekil-7 Deneş 2.2.9.da toluenin yükseltgenmesi reaksiyonuna ait gaz kromatogramı.



Şekil-8 % 20 benzaldehit, % 5 toluen, % 2 etilbenzen, % 4 asetofenon, % 2 benzilalkol içeren kloroform çözeltilisine ait gaz kromatogramı.



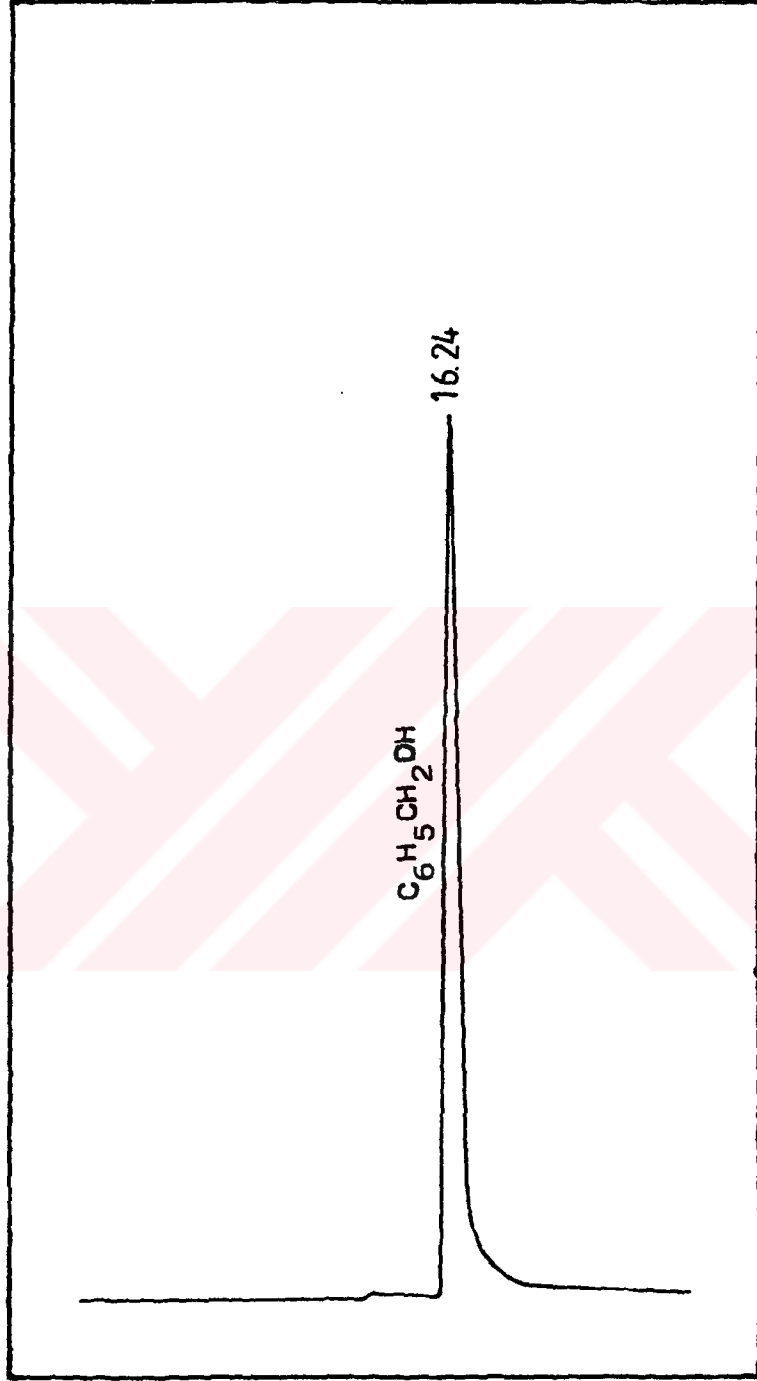
Şekil-9 % 20 tolüen içeren kloroform gözeltisine ait gaz kromatogramı.



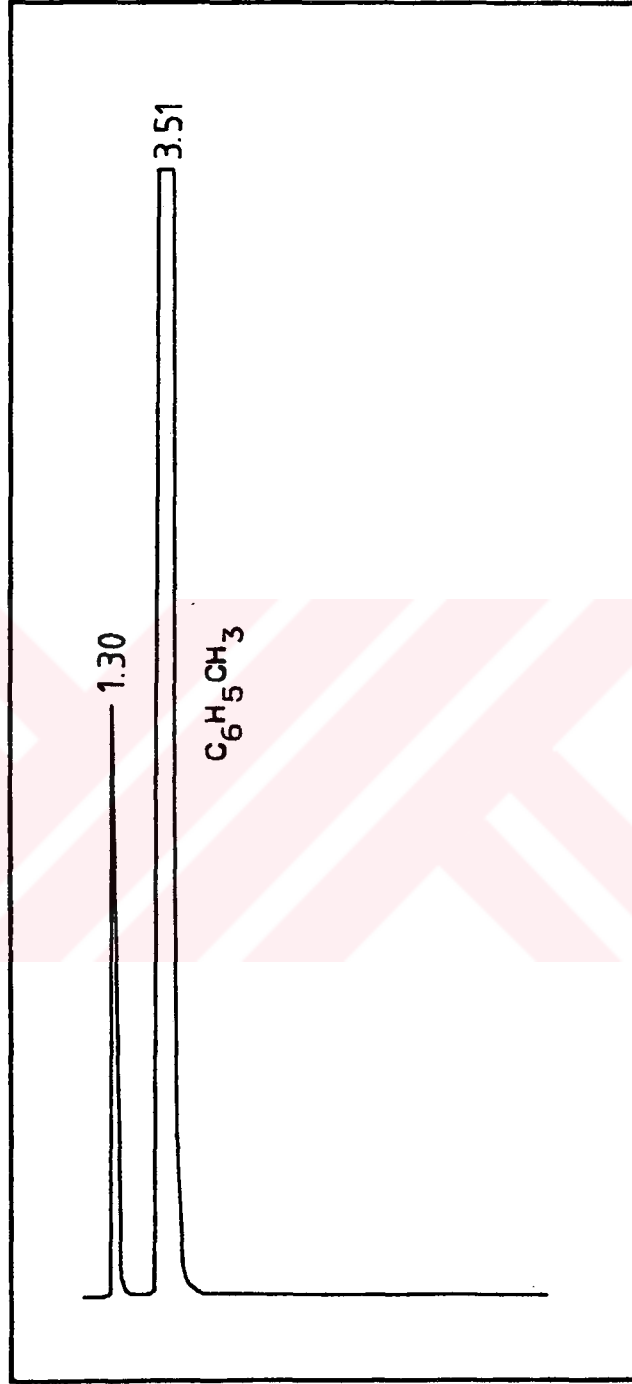
Şekil-10 Saf benzaldehit için gaz kromatogramı.



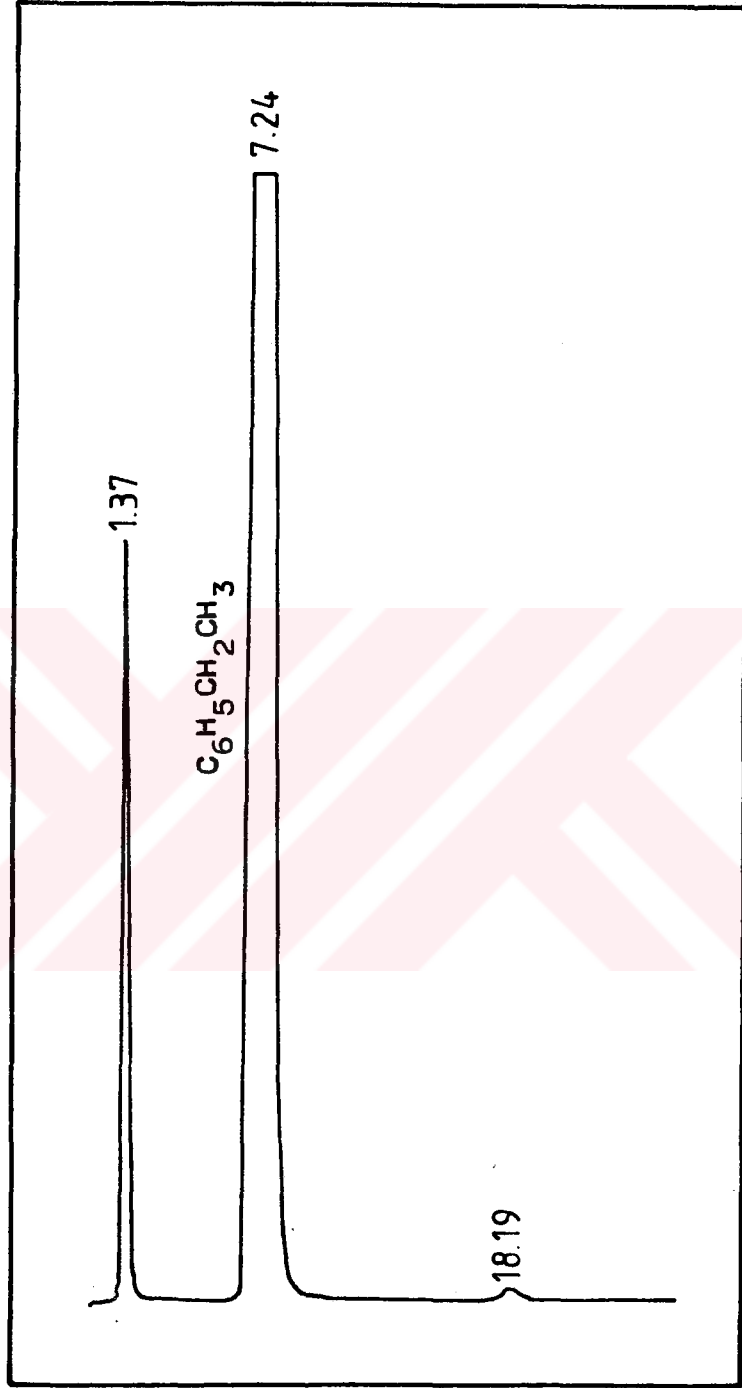
Şekil-11 Saf asetofenon için gaz kromatogramı.



Şekil-12 Saf benzilalkol için gaz kromatogramı.

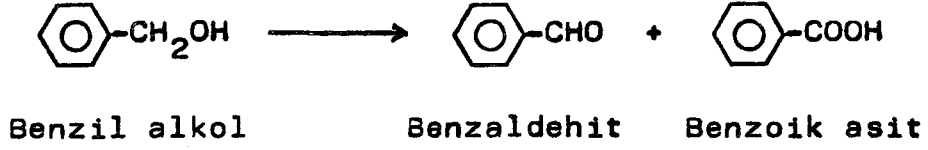
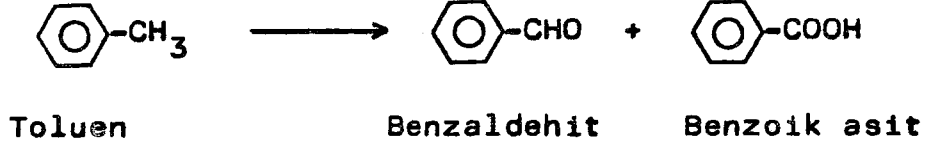


Şekil-13 Saf toluen için gaz kromatogramı.



Şekil-14 Saf etilbenzen için gaz kromatogramı.

Örneklerin içerdiği benzoik asit miktarları gravimetrik yöntem kullanılarak saptanmıştır. Benzoik asit verimleri % de olarak aşağıda verilen reaksiyon denklemlerine göre hesaplanmıştır.



Şekil-8 ve Şekil-9 kloroform içinde hacimca belirtilen yüzdelerde saf maddelerden hazırlanan karışımın gaz kromatogramlarını göstermektedir. Örneklerdeki ürün yüzdeleri hesaplanırken bu karışımdan yararlanılmıştır. Hesaplanan verimler yüzde olarak her bir örnek için tablo-1 de verilmiştir.

Potasyum permanganat sulu çözeltilerine mor renk verir. Quaterneranyum tuzu ortama katılmadan önce organik faz renksiz olarak sulu permanganatlı renkli tabakadan ayrı bir faz olarak kalmıştır. Quaterneranyum tuzunun eklenmesiyle reaksiyon karışımı homojen bir karışım halini almıştır. Yükseltgenme oluştuğunda kahverengi MnO_2 nin açığa çıktığı görülmüştür. Bazı reaksiyonlar için MnO_2 nin oluşmadığı görülmüştür. Örneğin etilbenzen ve toluen için asitsiz ortamda yapılan deneylerde potasyum permanganat hiçbir değişikliğe uğramamıştır.

Şekil-6 da verilen gaz kromatogramı da bu reaksiyonlar-
da hiçbir yükseltgenmenin olmadığını göstermiştir.

Deney Koşul- ları	Başlangıç Maddesi	Ürünler	Verim (%)
KMnO ₄ /Et ₃ N/ CHCl ₃ /H ₂ SO ₄ 25°C, 1,5 saat	Benzil alkol	Benzaldehit	6,37
		Benzoik asit	81,63
	Etilbenzen	Asetofenon	29,64
KMnO ₄ /Et ₃ N/ CHCl ₃ /H ₂ SO ₄ / Q ⁺ X ⁻ /25°C 1,5 saat 0°C	Toluen	Benzaldehit	6,15
		Benzoik asit	41,00
	Benzil alkol	Benzaldehit	(41,00) *
		Benzoik asit	28,00
	Benzil alkol	Benzaldehit	(81,54) *
Benzil alkol	Benzoik asit	16,46	
KMnO ₄ /Et ₃ N/ CHCl ₃ /Q ⁺ X ⁻ 25°C, 1,5 saat	Toluen	Benzaldehit	-
		Benzoik asit	-
	Benzil alkol	Benzaldehit	-
		Benzoik asit	-
	Etilbenzen	Asetofenon	-
KMnO ₄ /TDA-1/ CH ₂ Cl ₂ , 25°C, 3 saat	Toluen	Benzaldehit	-
		Benzoik asit	-
	Benzil alkol	Benzaldehit	-
		Benzoik asit	33,00
	Etilbenzen	Asetofenon	-
KMnO ₄ /CHCl ₃ / Q ⁺ X ⁻ , 25°C, 4 saat	Toluen	Benzaldehit	-
		Benzoik asit	-
	Benzil alkol	Benzaldehit	-
		Benzoik asit	7,00
	Etilbenzen	Asetofenon	-

Tablo-1 Örneklerin içerdiği benzoik asit ve
benzaldehit yüzdeleri. (Q⁺X⁻ : Tetrabu-
tilamonyum bromür)

(...)*Bu değerler yaklaşık değerlerdir.

Örneklerin içerdiği benzoik asit ve benzaldehit yüzdeleri Tablo-1 de verilmiş olup, parantez içindeki benzaldehit yüzdelerini gösteren sayılar yaklaşık değerlerdir. Bu deneyler için alınan gaz kromatogramlarında yüzde verimlerin beklenenin üzerinde (> 100) olduğu görülmüştür. Bu durumun deneysel hatalardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Saflaştırma ve hazırlık aşamasında çözücünün uçmasıyla derişimin değişmiş olması muhtemeldir.

Gaz kromatogramlarından elde edilen yüzde pik alanları aşağıda verilmiştir.

Şekil No	Maddeler	Alıkonma Zamanı	Yüzde pik Alanı
1	Benzilalkol	15,83	1,243
	Benzaldehit	12,89	0,539
2	Etilbenzen	6,89	29,667
	Asetofenon	18,00	3,288
3	Toluen	3,93	18,617
	Benzaldehit	12,69	0,427
4	Benzilalkol	16,46	2,561
	Benzaldehit	12,15	11,937
5	Benzilalkol	16,95	0,278
	Benzaldehit	12,39	22,019
6	Toluen	4,12	27,872
7	Toluen	3,93	33,971

Tablo-2 Herbir örnek için başlangıç maddeleri ve ürünlerin yüzde pik alan değerleri, alıkonma zamanları.

Şekil No	Maddeler	Alıkonma Zamanı	Yüzde pik Alanı
8	Benzaldehit	12,31	41,994
	Benzilalkol	16,13	4,793
	Asetofenon	18,06	9,597
	Toluen	3,98	13,387
	Etilbenzen	7,26	5,542
9	Toluen	3,90	65,150

Tablo-3 Şekil-8 % 20 benzaldehit, % 2 benzilalkol, % 4 asetofenon, % 5 tolue n, % 2 etilbenzen, Şekil-9 % 20 tolue n oranlarındaki karışımların gaz kromatogramlarına ait alıkonma zamanları ve yüzde pik alan değ erleri.

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, değişik ortamlarda etilbenzen, toluen ve benzil alkol bileşiklerinden birisi kullanılarak bu grup bileşiklerin potasyum permanganatla yükseltgenmesi deneylerinde uygun koşullar araştırılmıştır.

Elde edilen ürünlerin nitel ve nicel analizinde gaz kromatografisinden yararlanılmıştır. Oluşması beklenen ürünlerin saf haldeki bileşiklerinin ayrı ayrı kromatogramları alınarak bunların alıkonma sürelerinden örneklerin nitel analizinde yararlanılmıştır. Ürünlerin % pik alanları alete bağlı integratörle hesaplanmıştır ve bu alanlar örneklerin nicel analizinde kullanılmıştır.

Bu çalışmada yükseltgen madde olarak kullanılan potasyum permanganat inorganik bir bileşiktir ve organik çözücülerde çözünmez. Daha önce yapılmış çalışmalarda faz transfer maddeleri kullanılarak potasyum permanganatın organik faz içine taşınmasının mümkün olabileceği bulunmuştur.

Faz transfer yöntemlerle ilgili kaynak bulgularından potasyum permanganatı organik faza taşımak için faz transfer maddesi olarak kullanılan tetrabutylamonyum bromürün kloroform ve diklormetan içinde etkili olduğu bilinmektedir(17). Bu çalışmada yapılan deneylerde de çözücü olarak kloroform ve diklormetan kullanılmıştır.

Çözücü olarak kloroformun kullanıldığı daha önce yapılmış bir çalışmada, herhangi bir faz transfer madde-

si kullanılmadan $KMnO_4/Et_3N$ sistemi ile benzilik metil, metilen ve metin gruplarının kolaylıkla yükseltgendiği ayrıca, oldukça yüksek verimler elde edildiği gösterilmiştir(1).

Aynı maddelerle, aynı şartlarda faz transfer katalizörlü ve faz transfer katalizörsüz ortamlarda yaptığımız çalışmada iki farklı durumda yükseltgenme reaksiyonlarındaki farklılaşmalar incelenmiştir. Şekil-1 ve Şekil-2 benzilalkol ve etilbenzenin faz transfer maddesi içermeyen ortamda yükseltgenmesi reaksiyonlarının gaz kromatogramlarını, Şekil-3 ve Şekil-4 toluen ve benzilalkolün faz transfer maddesi içeren ortamda yükseltgenmesi sonucu alınan gaz kromatogramlarını göstermektedir. Görüldüğü gibi faz transfer katalizörsüz ortamda yükseltgenmeler söylenildiği gibi kolay değildir ve verimler (1) literatüründe gösterildiği kadar yüksek değildir. Faz transfer katalizörün kullanıldığı durumlarda reaksiyon beklenildiği gibi çok daha kolay ve verimin yüksek olduğu gözlenmiştir.

Bulgular, iki faz içeren yükseltgenme reaksiyonlarında faz transfer katalizörlerin kullanılmasının gerekli olduğunu gösterir.

Faz transfer maddesinin kullanılmadığı $KMnO_4$ ile olan yükseltgenme reaksiyonlarında, sulu fazda bulunan $KMnO_4$ ile organik fazda bulunan substratın etkileşimi ancak çok güçlü bir karıştırma işlemiyle mümkün olabilir. Böyle bir durumda bile, birim zamanda etkileşen tanecik

sayısı ve etkileşim süresi reaksiyonun oluşması için yeterli olmayabilir. Bu nedenle bu gibi reaksiyonlarda en uygun yol, yükseltgeni organik faza taşıyarak onun indirgen madde ile doğrudan etkileşmesini sağlamaktır. Bu da faz transfer maddelerinin ortama ilave edilmesiyle gerçekleştirilir.

Alınan bu sonuçlar doğrultusunda diğer reaksiyonlar faz transfer koşullar altında gerçekleştirilmiştir.

Benzil alkolün 0°C ve 25°C deki yükseltgenme reaksiyonlarına ait Şekil-4 ve Şekil-5 deki gaz kromatogramlarından alınan bulgular 0°C de oluşan benzaldehitin 25°C dekine oranla daha fazla olduğunu göstermektedir. Benzil alkollerin yükseltgenmesi deneylerinde, ilk yükseltgenme ürünü olan benzaldehitin aynı reaksiyon ortamında kolaylıkla benzoik asite yükseltgenmesi her zaman problem olmuştur. Bu bileşikle yapılan çalışmalarda yüksek verimle elde edilen ürün benzoik asit olmuştur. Yaptığımız çalışmada bulgularımız seçimli yükseltgenmenin düşük sıcaklıklarda çalışılmasıyla mümkün olabileceğini göstermiştir.

$KMnO_4/Et_3N$ in kullanıldığı asitsiz ortamda yapılan reaksiyonlarda yükseltgenme belirtisi görülmemiştir. Şekil-6 dan da görüleceği üzere gaz kromatogramı yalnızca başlangıç maddesini göstermektedir.

Reaksiyon süresi iki katına çıkartılarak nötral ve tris [2-(2-metoksietoksi) etil] amin in kullanıldığı koşullarda yapılan deneylerde toluen ve etilbenzende

yükseltgenme olmamıştır. Benzil alkolden ise heriki durumda sırayla % 33 ve % 7 oranında benzoik asit elde edilmiştir. Yapılan bu çalışmada asitin, benzilik grupların yükseltgenmesi reaksiyonlarında reaksiyon hızını arttırıcı faktör olduğu sonucuna varılmıştır.

TDA-1 bileşiğinin Et_3N yerine kullanıldığı deneyde, bu bileşiğin potasyum permanganatı organik faza taşımak için tek başına yeterli olduğu, ortama bir damlasının bile eklenmesiyle organik fazın hemen renklendiği görülmüştür. Oysa Et_3N ile olan reaksiyonlarda faz transfer maddesi kullanılmadan potasyum permanganatın organik faza taşınması mümkün olmamıştı.

KMnO_4 ile olan yükseltgenme reaksiyonlarında TDA-1 in kullanılması iki yönden avantaj sağlayabilir. Birincisi, KMnO_4 ı organik faza taşımayı üstlendiği için ayrıca faz transfer maddesi kullanılmasını gerektirmez. İkinci bir neden, ilk nedene bağlı olarak reaksiyon oluşumundan sonra içerilen safsızlıklardan birinin indirgenmiş olmasıdır.

Bunlara rağmen TDA-1 in sterik engelli bir baz oluşu bazı bileşiklerin yükseltgenmesinde sınırlamalar getirebilir. Örneğin benzilik karbon atomunda hidrojen-den başka bağlı büyük (kalabalık) gruplar taşıyan bileşiklerde TDA-1 in benzilik karbon atomuna yaklaşması zorlaşır ve yükseltgenme kolaylığı oldukça azalabilir. Kullandığımız toluen ve etilbenzen gibi küçük gruplarda bile bu etki görülmüştür.

Metil grubundan daha uzun alkil grubu taşıyan alkil benzenler yükseltgendiklerinde alkil grupları bölünmeye uğrar ve benzoik asit oluşur. Bu çalışmada etilbenzenle yapılan tüm deneylerde ürün yalnızca asetofenondur. Hiçbir durumda benzoik asit elde edilememiştir. Bu durumda denenilen tüm koşullarda etilbenzenin yükseltgenmesi reaksiyonu için tek bir ürün yazılabilir.



Etilbenzen

Asetofenon

Toluen, etilbenzen ve benzil alkol bileşikleriyle yapılan potasyum permanganatla yükseltgenme reaksiyonları sonucunda faz transfer katalizörlerin bu reaksiyonlar için gerekli olduğu görülmüştür. Seçimli yükseltgenmenin düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebileceğini çalışmalarımızda tespit edilmiştir. Ayrıca, bu reaksiyonlarda sülfürik asitin katalizör işlevi gördüğü anlaşılmıştır.

5. ÖZET

Bu çalışmada, benzilik metil ve metilen gruplarının değişik reaksiyon koşullarında potasyum permanganatla yükseltgenmesi reaksiyonları incelenmiştir.

Bu reaksiyonlarda, faz transfer katalizörlü ve faz transfer katalizörsüz ortamlarda baz çözücü veya sıcaklık gibi faktörlerden birisi değiştirilerek oluşan ürünlerin oran ve verimlerindeki farklılaşmalar gözlenmiştir. Örneklerin gaz kromatogramlarından belirlenen başlıca ürünler benzaldehit, benzoik asit ve asetofenondur.

Çözücü olarak; CHCl_3 ve CH_2Cl_2 , benzilik gruplar olarak da toluen, etilbenzen ve benzilalkol kullanılmıştır. Deneyler oda sıcaklığında yapılmış ve bu reaksiyonlar üzerine asitin ve bazın etkisi incelenmiştir. Benzilalkol için yükseltgenme reaksiyonu iki farklı sıcaklıkta, 0°C ve 25°C , yapılmış ve oluşan benzaldehit oranındaki değişme incelenmiştir.

Sonuç olarak; benzilik grupların potasyum permanganatla yükseltgenmesi reaksiyonlarında faz transfer katalizörlerinin gerekli olduğu, düşük sıcaklıklarda seçimli yükseltgenmenin mümkün olabileceği ve sülfürik asitin bu reaksiyonların hızını arttırıcı faktör olduğu görülmüştür.

SUMMARY

In this study, the oxidation of benzylic methyl and methylen groups were investigated by potassium permanganate under different reaction conditions.

In these reactions the change of product ratios and yields were observed with and without phase-transfer catalyst by changing solvent, base and temperature. The primary product such as benzaldehyde, benzoic acid and acetophenone were identified with their gase chromatograms.

Toluene, ethylbenzene and benzyl alcohol were used as benzylic groups and CHCl_3 , CH_2Cl_2 as solvents. The effect of acids and bases on these reactions were investigated at room temperature. Benzyl alcohol was oxidated at two different temperatures, 0°C and 25°C , and the changes of ratios of benzaldehyde were investigated.

It has been concluded, phase-transfer catalysts are necessary for oxidation of benzylic groups by potassium permanganate, selective oxidation can be possible at low temperatures and reaction rates increase with sulfuric acid.

6. KAYNAKLAR

- (1) LI, Wen Shan; Liu, Lilian Kao, "Synthesis", 4, 293-95 (1989).
- (2) HARRIOT, A. W.; Picker, D., "Tetrahedron Lett.", 16, 1511-14 (1974).
- (3) STARKS, Charles M., "J. Am. Chem. Soc.", 93, 195 35,82 (1971).
- (4) MC KILLOP, Alexander and Mills, Lester S., "Synthetic Communications", 17, (6), 647-55 (1987).
- (5) BANERJĪ, K. K. and Nath, P., "Bull. Chem. Soc. Jap.", 42, (7), 2038-40 (1969).
- (6) BARTER, R. N.; Littler, J. S., "J. Chem. Soc.", (B), 205 (1967).
- (7) BANERJĪ, K. K., "J. Chem. Soc.; Perkin Trans.", 2, (4), 435-7 (1973).
- (8) FRANCIS, A. Carey and Richard, J. Sundberg, "Advanced Organic Chemistry", Part B, 481-530 (1981).
- (9) MARCH, Jerry, "Advanced Organic Chemistry : Reactions, Mechanisms and Structure", 1073-1113 (1977).
- (10) BRANDENBERGER, Maas; Dvoretzky, "J. Am. Chem. Soc." 83, 2146 (1961).

- (11) FOSTER and HICKINBOTTOM, "J. Chem. Soc.", 680 (1960).
- (12) FATIADI, A. J., "Synthesis", 2, 102-120 (1987).
- (13) SOLOMONS, T. W. Graham, "Organic Chemistry", 389-91, 683-85 (1988).
- (14) EASTMAN, R. H.; Quinn, R. A., "J. Am. Chem. Soc.", 82, 4249 (1960).
- (15) SALA, T.; Sargent, M.V., "J. Chem. Soc. Chem. Comm.", 253 (1978).
- (16) SCHMIDT, H. J.; Angew, Schafer, "Chem. Int. Ed. Engl." 18,68 (1979).
- (17) TRAHANOWSKY, Walter S., "Oxidation in Organic Chemistry", Part D (ed.) (1982).