

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MONO VE DİKATYONİK FAZ TRANSFER
KATALİZÖRLERİNİN ORGANİK
REAKSİYONLARDAKİ ETKİNLİĞİNİN
İNCELENMESİ**

Kimyager Aytek ÖGE

**FBE Kimya Anabilim Dalı Organik Kimya Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Çiğdem YOLAÇAN (YTÜ)

İSTANBUL, 2009

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
KISALTMA LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÇİZELGE LİSTESİ	viii
ÖNSÖZ	ix
ÖZET	x
ABSTRACT	xi
1. YEŞİL KİMYA	1
2. FAZ TRANSFER KATALİZÖRLERİ (PTC)	4
2.1 Yaygın Olarak Kullanılan Faz Transfer Katalizörleri	6
2.2 Faz Transfer Katalizörlerinin Temel Prensipleri	8
2.3 Faz Transfer Katalizörlü Reaksiyonların Sınıflandırılması ve Mekanizmaları	12
2.3.1 Çözünebilir PTC	13
2.3.1.1 Sıvı-Sıvı Faz Transfer Katalizörlü Reaksiyon Mekanizmaları	13
2.3.1.2 Katı-Sıvı Faz Transfer Katalizörlü Reaksiyonların Mekanizması	18
2.3.1.3 Gaz-Sıvı Faz Transfer Katalizörlü Reaksiyonların Mekanizması	21
2.3.2 Çözünmeyen PTC	21
2.3.2.1 Hareketsiz Duruma Getirilmiş Faz Transfer Katalizörleri (Üç Faz Katalizör)	22
2.4 Faz Transfer Katalizörlerinin Pratikteki Uygulamaları	23
3. SONOKİMYA	33
3.1 Sonokimyanın Tarihsel Gelişimi	33
3.2 Ultrason Ses Dalgalarının Frekans Aralıkları	33
3.3 Ultrasonik Enerjinin Eldesi	34
3.3.1 Gaz Sürücülü Dönüştürücüler	34
3.3.2 Sıvı Sürücülü Dönüştürücüler	34
3.3.3 Elektromekanik Dönüştürücüler	35
3.3.3.1 Magnetostriktif Dönüştürücüler	35
3.3.3.2 Piezoelektrik Dönüştürücüler	35
3.4 Sonokimyada Ultrasonik Enerjinin Gücü ve Kaviteasyon	36
3.5 Kaviteasyonu Etkileyen Faktörler	37
3.5.1 Frekans	37
3.5.2 Çözücü Viskozitesi	38
3.5.3 Çözücünün Yüzey Gerilimi	38
3.5.4 Çözeltinin Buhar Basıncı	38
3.5.5 Sıcaklık	38
3.5.6 Gaz Baloncukları	38
3.5.7 Uygulanan Dış Basınç	39
3.5.8 Sonikasyon Yoğunluğu	39
3.5.9 Sesin Yavaşlaması	39
3.6 Sonokimyada Kullanılan Cihazlar	39

3.6.1	Ultrasonik Yıkama Banyosu	39
3.6.2	Ultrasonik Prob	40
3.7	Sonokimyasal Aktiviteyi Yöneten Kurallar	41
3.7.1	Homojen Sıvı Fazlı Reaksiyonlar	42
3.7.2	Heterojen Sistemler	45
3.7.2.1	Katı-sıvı Heterojen Sistemler	45
3.7.2.2	Sıvı-sıvı Heterojen Sistemler	46
4.	FAZ TRANSFER KATALİZÖRLÜ MİCHAEL REAKSIYONLARI	48
5.	DENEYSEL ÇALIŞMA	52
5.1	Kullanılan Kimyasal Maddeler	52
5.2	Kullanılan Cihazlar ve Yardımcı Gereçler	53
5.2.1	Kuru Etanol Hazırlanması	53
5.2.2	Anisaldehit Belirtecinin Hazırlanması	54
5.2.3	Fosfomolibdik Asit Belirtecinin Hazırlanması	54
5.3	Dikasyonik Amonyum Tuzlarının Hazırlanması	56
5.3.1	Dikasyonik Amonyum Tuzlarının Hazırlanmasında Kullanılan Genel Yöntem ...	56
5.3.2	1,4-Bis(N,N-dimetildodesilamino)butan Dibromür Sentezi (Bileşik 1, C ₃₂ H ₇₀ N ₂ Br ₂)	56
5.3.2.1	Bileşik 1'in Spektroskopik Analiz Verileri	57
5.3.3	1,4-Bis(N,N-dimetildodesilamino)hekzan Dibromür Sentezi (Bileşik 2, C ₃₄ H ₇₄ N ₂ Br ₂)	62
5.3.3.1	Bileşik 2'nin Spektroskopik Analiz Verileri	62
5.3.4	1,4-Bis(N,N-dimetildodesilamino)dodekan Dibromür Sentezi (Bileşik 3, C ₄₀ H ₈₆ N ₂ Br ₂)	66
5.3.4.1	Bileşik 3'ün Spektroskopik Analiz Verileri	66
5.3.5	Michael Katılma Ürünlerinin Elde Edilmesi	71
5.3.5.1	Michael Katılma Ürünlerinin Eldesinde Kullanılan Genel Yöntem	71
5.3.6	Dietil (3-oksosikloheksil)propandionat Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 4, C ₁₃ H ₂₀ O ₅)	71
5.3.6.1	Bileşik 4'ün Spektroskopik Analiz Verileri	72
5.3.7	Etil-3-okso-2-(3-oksosikloheksil)butanoat Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 5, C ₁₂ H ₁₈ O ₄)	78
5.3.7.1	Bileşik 5'in Spektroskopik Analiz Verileri	78
5.3.8	3-(3-Oksosikloheksil)pentan-2,4-dion Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 6, C ₁₁ H ₁₆ O ₃)	84
5.3.8.1	Bileşik 6'nın Spektroskopik Analiz Verileri	84
5.3.9	(3-Oksosikloheksil)(fenil)asetonitril Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 7, C ₁₄ H ₁₅ NO)	90
5.3.9.1	Bileşik 7'nin Spektroskopik Analiz Verileri	90
5.3.10	2-(3-Oksosikloheksil)-1,3-difenilpropan-1,3-dion Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 8, C ₂₁ H ₂₀ O ₃)	96
5.3.10.1	Bileşik 8'in Spektroskopik Analiz Verileri	96
5.3.11	1,1'-Bi(sikloheksil)-2,3'-dion Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 9, C ₁₂ H ₁₈ O ₂)	102
5.3.11.1	Bileşik 9'un Spektroskopik Analiz Verileri	102
5.3.12	2-(3-Oksosikloheksil)-1H-indan-1,3(2H)-dion Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 10, C ₁₅ H ₁₄ O ₃)	108
5.3.12.1	Bileşik 10'un Spektroskopik Analiz Verileri	108

6.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	114
	KAYNAKLAR	121
	ÖZGEÇMİŞ	125

KISALTMA LİSTESİ

DMSO	Dimetil sülfoksit
DMF	Dimetil formamid
FTIR	Fourier Transformu Kırmızı Ötesi Spektroskopisi
GC	Gaz Kromatografisi
MS	Kütle Spektroskopisi
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
THF	Tetrahidrofur
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi
TAA	Tetraalkilamonyum
PEG	Polietilen Glikol
DMC	Dimetilkarbonat
DVB	Divinilbenzen
TBAB	Tetrabutilamonyum bromür
TEBA	Trietilbenzilamonyum klorür
TBAI	Tetrabutilamonyum iyodür
TBAHS	Tetrabutilamonyum hidrojen sülfat
TBAC	Tetrabutilamonyum klorür
ADP	Amonyum Dihidrojen Fosfat

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Yaygın olarak kullanılan faz transfer katalizörleri	7
Şekil 2.2	PTC reaksiyonlarının sınıflandırılması	12
Şekil 2.3	Sıvı-sıvı PTC reaksiyon mekanizması	14
Şekil 2.4	Birbiriyle karışmayan iki faz arasındaki interfasyal bölgenin gösterilmesi	15
Şekil 2.5	Katı-sıvı PTC mekanizması (Homojen çözündürme)	18
Şekil 2.6	Katı-sıvı PTC mekanizması (Heterojen çözündürme)	19
Şekil 2.7	Üç faz katalizör reaksiyonunun şematik gösterimi	23
Şekil 3.1	Ultrasonik ses dalgalarının frekans aralığı	34
Şekil 3.2	Sıvı içinde sesin yayılmasıyla kaviteyon balonunun oluşumu ve sönmesi	36
Şekil 3.3	Ultrasonik yıkama banyosunun basit gösterimi	40
Şekil 3.4	Ultrasonik prob sisteminin basit gösterimi	40
Şekil 3.5	Birbirine yaklaşan ve birbirinden uzaklaşan yöntemlerin şematik gösterimi	42
Şekil 3.6	Homojen sıvıdaki kaviteyon	43
Şekil 3.7	Sonokimyasal reaksiyonların meydana gelişinin şematik gösterimi	44
Şekil 3.8	Katı yüzey yakınındaki kaviteyon	45
Şekil 3.9	Katı yüzey yakınında balonun çökmesi sırasında oluşan mikro jet	46
Şekil 3.10	Katı yüzey üzerinde kaviteyonel erozyon	46
Şekil 3.11	Sıvı-sıvı heterojen sistemlerdeki kaviteyon	47
Şekil 5.1	Dikasyonik faz transfer katalizörlerinin hazırlanması ve reaksiyon ürünlerinin toplu gösterimi	55
Şekil 5.2	N,N-Dimetildodesilamin'in FTIR (ATR) spektrumu	58
Şekil 5.3	1,4-Dibrombütan'ın FTIR (ATR) spektrumu	59
Şekil 5.4	Bileşik 1'in FTIR (ATR) spektrumu	60
Şekil 5.5	Bileşik 1' in ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃)	61
Şekil 5.6	1,6- Dibromheksan'ın FTIR (ATR) spektrumu	63
Şekil 5.7	Bileşik 2'nin FTIR (ATR) spektrumu	64
Şekil 5.8	Bileşik 2'nin ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃)	65
Şekil 5.9	1,12- Dibromdodekan'ın FTIR (ATR) spektrumu	67
Şekil 5.10	Bileşik 3'ün FTIR (ATR) spektrumu	68
Şekil 5.11	Bileşik 3'ün ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃)	69
Şekil 5.12	Michael katılma reaksiyon ürünlerinin toplu gösterimi	70
Şekil 5.13	2-Sikloheksen-1-on'un FTIR (ATR) spektrumu	73
Şekil 5.14	Dietilmalonat'ın FTIR (ATR) spektrumu	74
Şekil 5.15	Bileşik 4'ün FTIR (ATR) spektrumu	75
Şekil 5.16	Bileşik 4'ün ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃)	76
Şekil 5.17	Bileşik 4'ün GC-MS spektrumu	77
Şekil 5.18	Etilasetoasetat Bileşiğinin FTIR (ATR) spektrumu	80
Şekil 5.19	Bileşik 5'in FTIR (ATR) spektrumu	81
Şekil 5.20	Bileşik 5'in ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃)	82
Şekil 5.21	Bileşik 5'in GC-MS spektrumu	83
Şekil 5.22	Asetilaseton Bileşiğinin FTIR (ATR) spektrumu	86
Şekil 5.23	Bileşik 6'nın FTIR (ATR) spektrumu	87
Şekil 5.24	Bileşik 6'nın ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃)	88
Şekil 5.25	Bileşik 6'nın GC-MS spektrumu	89
Şekil 5.26	Benzilsiyaniür'ün FTIR (ATR) spektrumu	92
Şekil 5.27	Bileşik 7'nin FTIR (ATR) spektrumu	93
Şekil 5.28	Bileşik 7'nin ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃)	94
Şekil 5.29	Bileşik 7'nin GC-MS spektrumu	95

Şekil 5.30	1,3-Difenilpropan-1,3-dion bileşiğinin FTIR (ATR) spektrumu.....	98
Şekil 5.31	Bileşik 8'in FTIR (ATR) spektrumu.....	99
Şekil 5.32	Bileşik 8'in ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃).....	100
Şekil 5.33	Bileşik 8'in GC-MS spektrumu	101
Şekil 5.34	Sikloheksanon bileşiğinin FTIR (ATR) spektrumu.....	104
Şekil 5.35	Bileşik 9'un FTIR (ATR) spektrumu.....	105
Şekil 5.36	Bileşik 9'un ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃).....	106
Şekil 5.37	Bileşik 9'un GC-MS spektrumu	107
Şekil 5.38	1,3- İndandion bileşiğinin FTIR (ATR) spektrumu.....	110
Şekil 5.39	Bileşik 10'un FTIR (ATR) spektrumu.....	111
Şekil 5.40	Bileşik 10'un ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃).....	112
Şekil 5.41	Bileşik 10'un GC-MS spektrumu	113
Şekil 6.1	2-Siklohekzen-1-on ve Bileşik 4'ün ¹ H NMR spektrumu	118
Şekil 6.2	Bileşik 10'un MS spektrumu.....	119
Şekil 6.3	Bileşik 7'nin GC-MS spektrumu	119

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 Yaygın olarak kullanılan faz transfer katalizörleri ve özellikleri	6
Çizelge 3.1 Sonokimyada kullanılan sistemlerin avantaj ve dezavantajları	41
Çizelge 4.1 2-Fenilsikloheksanon bileşiğinin reaksiyon koşulları ve sonuçları	50
Çizelge 4.2 Chalcone ile aldehit reaksiyonu sonucunda oluşan ürünler ve verimler	51
Çizelge 5.1 Kullanılan kimyasal maddeler	52
Çizelge 6.1 Reaksiyon ürünlerinin verimleri ve süreleri	117

ÖNSÖZ

Kimya bilimine olan ilgimin odak noktasını oluşturan organik kimya alanında yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmamı derin bilgi ve deneyimiyle şekillendiren, her aşamasıyla sabır ve titizlikle ilgilenen, sadece organik kimya ile bilgi dağarcığıma değil insanlık olarak da karakterime çok önemli katkısı olduğuna inandığım ve her daim örnek alacağım Sayın Doç. Dr. Çiğdem YOLAÇAN'a gönülden sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım süresince, önemli desteklerini esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Feray AYDOĞAN ve yardımını her daim sunmaktan çekinmeyen Sayın Prof. Dr. Nüket ÖCAL ve Sayın Prof. Dr. Zuhur TURGUT'a kıymetli katkıları için müteşekkirim. Ayrıca, sıcak bir çalışma ortamı sağlayan tüm çalışma arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin yazım aşamasında yardımlarını esirgemeyen Yener KESKİN'e teşekkürlerimi sunarım.

Sadece okul hayatım değil tüm yaşantım boyunca yanımda olduklarını hissettiren aileme saygı ve sevgilerimi sunmayı bir borç bilirim.

Yıldız Teknik Üniversitesi, Bilimsel Araştırmalar Projeleri Koordinatörlüğü'ne (Proje No: 28-01-02-02) çalışmamıza sağladığı maddi destekten dolayı teşekkür ederiz.

ÖZET

Faz transfer katalizörleri (PTC), organik sentezlerde, organik bileşikler ile diğer inorganik ve organik anyonların ya da diğer aktif türlerin reaksiyonlarına uygulanabilen en iyi metotlardan biridir. Ayrıca PTC, sentetik organik reaksiyonlarda basit reaksiyon prosedürü, ılımlı reaksiyon şartları, ucuz ve çevre dostu reaktifler kullanılması ve büyük ölçekli reaksiyonlara uygulanabilirliğinden dolayı çok önemli ve kullanışlı bir yöntemdir.

Aktive edilmiş π sistemlerine β -dikarbonil bileşiklerinin konjuge katılması organik sentezlerde çok kullanışlı bir C-C bağ oluşumu metodudur. Geleneksel olarak bu reaksiyonlar alkali metal alkoksitler ya da hidroksitler ile katalizlenmekte, bu da rekabet halindeki yan reaksiyonlardan dolayı istenmeyen ürünlerin oluşumuna neden olabilmektedir.

Son yıllarda çevresel ve ekonomik sebeplerden dolayı, çözücüsüz şartlarda katalitik reaksiyonlara odaklanılmıştır. Çözücüsüz teknikler net, ekonomik, etkili ve güvenli prosedürler sağlamaktadır. Örneğin, katı-faz Michael katılmaları da son yıllarda oldukça çalışılan reaksiyonlar arasında yer almaktadır. Bu reaksiyonlar, ultrason ve mikrodalga içeren klasik olmayan metodlar ile birleştirildiğinde daha etkili olabilmektedir. Organik dönüşümlerde ultrasonun kullanımının reaksiyonların hızını, verimini ve selektivitesini arttırdığı çok iyi bilinmektedir.

Bu çalışmada, ilk olarak N,N-dimetildodesilaminin, 1,4-dibrombutan, 1,6-dibromhekzan ve 1,12-dibromdodekan bileşikleriyle reaksiyonları gerçekleştirilmiş ve Michael katılma reaksiyonunda faz transfer katalizörü olarak kullanılacak farklı zincir uzunluklarına sahip literatürde sıklıkla rastlanmayan dikatyonik amonyum tuzları elde edilmiştir.

İkinci aşamada ise 2-siklohekzen-1-on ile çeşitli aktif metilen grubu içeren bileşiklerin katı-faz Michael katılma reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlar sentezlenen dikatyonik amonyum tuzları varlığında, çözücüsüz ortamda, oda sıcaklığında ve ultrason etkisi altında yapılmıştır. Ayrıca, bu reaksiyonlar aynı şartlar altında monokatyonik tuz TBAB ile de denenmiştir.

Dikatyonik tuzların, monokatyonik tuz TBAB'dan daha etkin katalizörler olduğu bulunmuştur.

Sonuç olarak, ultrason ve iki merkezli PTC'nin çözücüsüz şartlar altında birleştirilmesi, bu sentezde çok etkili ve çevre dostu bir yöntem sağlamıştır, kısa reaksiyon sürelerinde iyi verimler elde edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Faz transfer katalizörleri, dikatyonik amonyum tuzları, ultrason, katı-faz Michael katılma reaksiyonları

ABSTRACT

Investigations of Efficiency of Mono- and Dicationic Phase Transfer Catalysis in Organic Reactions

Phase-transfer catalysis (PTC) is now well established method in organic synthesis applicable to reactions of inorganic and organic anions and other active species with organic compounds. PTC is one of the most important and useful methods in synthetic organic reactions because of its simple reaction procedure, mild conditions, inexpensive and environmentally friendly reagents and the ease in scaling up the reactions.

The conjugate addition of β -dicarbonyl compounds to activated π - systems is one of the most useful C-C bond forming methods in organic synthesis. Traditionally, these reactions have been catalyzed by bases such as alkali metal alkoxides or hydroxides that may generate by products due to competing side reactions.

Recently, for environmental and economic reasons, attention has focused on catalytic reactions under solvent-free conditions. Solventless techniques represent clean, economical, efficient and safe procedure. For example, the solid state Michael additions have performed well recently. This techniques are more effective when they are coupled to nonclassical methods of activation including ultrasound and microwaves. The use of ultrasound in organic transformations is well known as it can enhance the rate, yield and selectivity of the reactions.

In this work, firstly the reactions of N,N-dimethyldodecylamine with 1,4-dibromobutane, 1,6- dibromohexane, 1,12-dibromododecane were carried out and the cationic ammonium salts with different chain length, which were used in Michael addition reactions as phase transfer catalyst and which are not in the literature widely, were obtained.

In the second step, the solid-state Michael addition reactions of 2-cyclohexen-1-one with various active methylene compounds were carried out. The reactions were done in solvent free medium at room temperature under ultrasonic effect in the presence of synthesized dicationic ammonium salts. Besides, these reactions were also tried with monocationic salts TBAB under the same condition.

It was found that the cationic salts were more effective catalysts than monocationic salt TBAB.

As a result, the combination of ultrasound and two centered PTC under solvent free conditions has been provided a very efficient and environmentally friendly method for this synthesis. The products were obtained in good yields at short reaction times.

Keywords: Phase transfer catalysis, dicationic ammonium salts, ultrasound, solid-state Michael addition reactions

1. YEŞİL KİMYA

Günümüzde modern organik ve inorganik kimyada önemli gelişmeler kaydedilmiş ve bu gelişmeler tıbbi ve zirai ilaç endüstrileri gibi birçok sektörde etkisini olumlu şekilde göstermiştir. Bu endüstrilerde kullanılan kimyasalların büyük bir bölümünün sentezi organik çözücüler içerisinde gerçekleştirilmiştir. Kullanılan bu çözücülerin sentez ürünlerinden uzaklaştırılmasında büyük güçlüklerle karşılaşılması bir yana, bu çözücülerin kullanılmasına bağlı olarak artan çevresel kirlilikler insan sağlığında oldukça önemli tehditler oluşturmaya başlamıştır. Sentetik organik kimya araştırmaları yapanların gelecekte karşılaşacakları en önemli problemlerden biri: ya geleneksel yöntemlerle yapılan sentezlerde doğrudan doğaya salınan zehirli atıklar veya dolaylı olarak, evrensel ısınma ya da ozon tabakasındaki incelmeler gibi önemli çevre problemlerindeki artıştan sorumlu olacaktır. Bu sebeple organik çözücülerin kullanımına karşı çevresel baskılar artmış ve birçok endüstri kuruluşu yüksek tazminatlar ödemek zorunda bırakılmıştır. Bütün bunlar araştırmacıları, alternatif sentez ve çözücü kullanımı yönünde araştırma çalışmaları yapmaya itmiştir.

1991 yılında EPA (Environmental Protection Agency), yeni bir alan üzerinde araştırmacıların odaklanmasını sağlayacak bir öneri ile dünyada “Yeşil Kimya” (Green Chemistry) araştırmalarının başlatılmasını sağlamıştır (Yıldız, 2007).

Yeşil kimya, çevresel kirliliğin önlenmesi için kimyanın etkili bir şekilde kullanımı yani tehlikeli maddelerin tüketimini ve üretimini azaltmak ya da tamamen ortadan kaldırmak için yeni kimyasal ürünlerin tasarlanmasıdır. Yeşil kimya, endüstriyel işlemlerde sık sık kullanılan tehlikeli kimyasal ve proseslere çevreye daha az zararlı alternatifler sunarak kirliliğin önlenmesine katkıda bulunur. Yeşil kimyanın odaklandığı alanlar;

- alternatif sentez yollarının kullanımı,
- alternatif reaksiyon koşullarının kullanımı,
- daha az toksik ve kaza riski en az, güvenli kimyasalların geliştirilmesidir.

Kimyasal süreçlerin hangisinin çevresel olarak diğerlerinden daha uygun ya da daha "yeşil" olduğunu değerlendirmek amacıyla akademik çevreler ve endüstri tarafından kabul gören 12 temel ilke vardır (Anastas ve Warner, 2000). Bu ilkeler:

Atık Önleme: Bir atığın oluşumunu önlemek, atık oluşuktan sonra onun arıtılması ve temizlenmesinden daha uygundur. Bu nedenle, atık ortaya çıktıktan sonra onu nasıl daha az zararlı duruma getireceğimizi düşünmektense en başta atık çıkmasını engellemek en kestirme yoldur ve maliyeti düşüktür.

Atom Ekonomisi: Üretim sürecine giren tüm malzemelerin, son ürün içindeki miktarını, enerjisini maksimize edecek üretim süreçleri tasarlanmalıdır. Bu da ancak minimum yan ürün ve atığın olduğu süreçler ile olanaklıdır. Atom optimizasyonunu sağlamak, hammaddelerin tam anlamıyla verimli kullanılmasını sağlar. Boşa gitmeyen her bir atom hem çevre hem üretici için yararlıdır.

Tehlikeli Kimyasalların Azaltılması: Çevre ve insan sağlığına etkisi çok az olan veya tehlikesiz maddelerin kullanımını ve üretilmesini temin edecek üretim süreçleri tasarlanmalıdır.

Güvenli Kimyasalların Tasarımı: Kimyasal süreçler, o ürünlerden beklenen performansı koruyarak zehir (toksik) etkilerini en aza düşürecek şekilde tasarlanmalıdır. Çevre ve insan sağlığına zararlı olduğu bilinen kimyasal maddeler üretilmemelidir. Onların zehir etkilerini en aza düşürecek tasarım çalışmaları yapılmalıdır. Yani yapılan işin kalitesini değiştirmeden aynı işi görecektir ve çevreye daha az zararı dokunacak madde sentez yolları aranmalıdır.

Güvenli Çözücüler ve Yardımcı Maddeler Kullanımı: Üretim esnasında yardımcı maddelerin (örneğin çözücüler, ayırma maddeleri vb.) mümkünse kullanılmaması veya kullanılmak zorunda kalırsa en tehlikesizi seçilmelidir.

Enerji Tasarrufu: Kimyasal süreçlerin enerji gereksinimleri, çevresel ve ekonomik etkileri göz önüne alınarak belirlenmeli ve minimize edilmelidir. Üretim şartları, enerji tasarrufunun en üst seviyede tutulacağı koşullara göre düzenlenmelidir.

Yenilenebilir Besin Kaynaklarının Kullanımı: Teknik ve ekonomik olarak mümkün olduğu takdirde tükenen kaynaklar yerine yenilenebilir ham madde ve besin kaynakları tercih edilmelidir.

Yan Ürünlerin Azaltılması: Gereksiz işlemler (gereksiz engelleyici grupların kullanımı, koruma/ korumanın kaldırılması, kimyasal/fiziksel süreçlerin geçici olarak değiştirilmesi gibi)

mümkün olduğunca azaltılmalı veya kullanılmamalıdır. Çünkü bu işlemlerin her birinde gereksiz maddeler kullanılır ve atık oluşabilir.

Katalizler: Üretim sürecinde katalizörler kullanılarak verim artırılabilir. Yüksek sıcaklık ya da basınç gibi enerji külfeti ağır olan reaksiyonların daha makul koşullar altında gerçekleşmesine olanak sağlamaları bakımından katalizörler önem arz ederler. Ayrıca reaksiyon hızını arttırarak daha hızlı gerçekleşmesini sağlarlar.

Bozunmanın Tasarımı: Kimyasal ürünler, ömrünü tamamladıklarında, doğada atık olarak kalmayıp çevreye zararlı olmayacak bozunma ürünleri vererek parçalanabilecek şekilde tasarlanmalıdır.

Kirliliği Önlemenin İzlenmesi ve Çözümlemesi: Tehlikeli maddelerin oluşumundan önce üretim sürecinin sürekli izlenmesine ve kontrol edilmesine olanak sağlayacak ileri analitik yöntemlerinin geliştirilmesine çalışılmalıdır.

Kazaların Önlenmesi İçin Daha Güvenli Kimya: Bir kimyasal süreçte kullanılacak maddeler ve bu maddelerin fiziksel formu, yangın, patlama veya sızıntı gibi kimyasal kaza risklerini en aza indirecek şekilde seçilmelidir.

Yeşil Kimya kurallarına göre çevresel olarak kabul gören yollarla minimum enerji ve hammadde tüketerek, ürünler geliştirilmelidir. Bu süreçlerin mümkün olduğu kadar ekolojik dengeye uygun olmaları gerekir. Bu ürünler kullanım süresi boyunca insanlara zarar vermeden ve çevreyi kirletmeden kullanılmalıdır.

2. FAZ TRANSFER KATALİZÖRLERİ (PTC)

Reaksiyonların ilerlemesi için moleküller ve iyonlar gibi reaktif türlerin kimyasal reaksiyonlarda yakın olarak etkileşmeleri zorunludur. Bu türler, reaksiyonların gerçekleşmesi için doğal olarak homojen ortamlara eğilimlidirler. Bundan dolayı, çözücü reaksiyona girecek maddeleri tamamen ya da en azından kısmen çözebilmelidir. Çoğu zaman homojen ortamı yakalamak oldukça güçtür. Özellikle apolar organik bileşikler ile iyonik reaktanların reaksiyonlarında bu sorun oluşur, fakat faz transfer katalizörleri (PTC) bu problemi basit ve etkili şekilde çözer.

PTC yönteminin prensipleri Reuben ve Sjöberg tarafından geliştirilmiştir. Reaktanların birbirine eriştirilememesinden dolayı birçok arzu edilen reaksiyon meydana getirilememiştir. Genel olarak organik bileşiğin sudaki ve aynı şekilde reaktifin organik çözücüdeki düşük çözünürlüğü reaksiyonu yavaş hale getirmektedir. Bu problem, katyonu solvatize edebilen aprotik polar solventler (DMF ve DMSO gibi) kullanılarak aşılabilir. Ancak bu tarz solventlerin dezavantajı pahalı, maddeden ayrılması zor ve çevreye zararlı kimyasallar olmasıdır. Birçok reaksiyonda güçlü baz kullanımına ihtiyaç duyulur ki bu güçlü bazların varlığı bazı problemlerin ve istenmeyen yan ürünlerin oluşumuna zemin hazırlamaktadır. Bu tip problemlerin üstesinden hem organik fazda hem de sulu fazda çözünebilir faz transfer katalizörleri ile gelinebilir (Ahluwalia ve Aggerwal, 2001; Doraiswamy, 2001).

Çeşitli reaksiyonlarda PTC uygulamaları bulunmaktadır. İlk uygulamalar, nükleofilik yer değiştirme reaksiyonları ve baz varlığında, ılımlı ve zayıf asidik organik bileşiklerin deprotonasyonu reaksiyonları üzerinde olmuştur. Daha sonrasında indirgenme, yükseltgenme, polimerizasyon reaksiyonlarında, geçiş metallerinin katalizörlü reaksiyonlarında, karbenlerin sentezi ve diğer reaksiyonlarında, katılma reaksiyonlarında, kondenzasyonlarda ve buna benzer birçok reaksiyonda PTC kullanımı başarıyla kullanılmıştır. Asidik organik bileşiklerin (pKa 15-24) alkilasyonu zayıf şekilde gerçekleşir. Bu da PTC, K_2CO_3 ve NaOH gibi daha ucuz ve kolaylıkla bulunabilen alternatif materyallerin kullanımına olanak sağlar. Böylece, pahalı solventlere, tehlikeli bazlara (örneğin; organometalik belirteçler, metal hidrürler) ve susuz ortama olan şiddetli ihtiyaç giderilmiş olur. Bu reaksiyonlar, bifazik sistemlerde PT katalizörü varlığında oluşturulduğunda, basit, ucuz, NaOH ve K_2CO_3 gibi ılımlı bazlar toksik metal alkoksitler, amidler ve hidrürlerin yerine kullanılabilir. Örneğin, aktive edilmiş benzil nitriller, hidrokarbonlar ve ketonlar gibi aktif metilen bileşiklerinin C-alkilasyonu

Makosza tarafından PTC/OH⁻ koşulları altında gerçekleştirilmiştir ve bu reaksiyonlar bundan sonraki reaksiyonlara öncü olmuştur. Bu reaksiyonların diğer bir avantajı da bazı durumlarda selektiviteyi arttırmasıdır. Örneğin, %50 NaOH varlığına karben reaksiyonlarında organik substratın hidrolizi faz ayrımından dolayı engellenmektedir (Naik ve Doraiswamy, 1998).

Homojen ortamlarda gerçekleştirilen kimyasal reaksiyonlara zıt olarak PTC temelli reaksiyonlar iki fazlı heterojen sistemlerde gerçekleşmektedir. Reaksiyona girecek anyonlar ya da organik anyonları oluşturacak bazlar birinci fazda yer alırken ikinci faz olan organik fazda ise organik reaktanlar ve katalizörler (lipofilik katyonların kaynağı) bulunmaktadır. Anyonların, lipofilik katyonlarla iyon çiftleri halinde organik faza sürekli transferi katalizörler tarafından sağlanmaktadır. Genellikle bu amaç için tetraalkilamonyum (TAA) katyonları tercih edilmektedir.

Son çeyrek yüzyılda faz transfer katalizörünün endüstrideki kullanılabilirliği ve başarısı gelişme göstermiştir. Az miktarlarda katalizör kullanılarak, sulu faz ya da katı fazdaki reaktif anyonlar organik faz içerisine taşınmış ve reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Böylece PTC yönteminin, heterojen sistemlerdeki faz sınırının aşılması anlamında ne kadar önemli olduğunu kanıtlanmıştır. PTC, organik kimyasal türlerinin sentezlenmesinde ekonomik kazanç sağlamanın yanısıra çevre dostu bir davranışta sergilemiştir. Bundan dolayı endüstrideki kullanımı yaygınlaşmıştır. Ayrıca, faz transfer katalizörleri, hızı artırıcı diğer teknikler olan sonokimya, mikrodalga, elektroorganik bileşim ve fotokimya gibi tekniklerle kombine edildiğinde daha başarılı sonuçlar elde edilmektedir.

Günümüzde PTC'nin kullanıldığı yüzlerce farklı organik sentez uygulaması vardır. Bu teknoloji daima daha az enerji ve yatırım gerektirir ve bu benzerlerine göre daha az endüstriyel atık oluşturur. Ne ölçüde olursa olsun enerji ve kaynak tasarrufu nedeniyle çevreye doğrudan ve dolaylı faydası olduğu çok açıktır. Direkt etkisi olarak en önemli olanı düşük oranda atık üretmesidir. PTC'nin endüstriyel ve laboratuvar uygulamalarında kullanılmasının başlıca nedenleri aşağıdaki gibi listelenebilir (Liotta vd., 1997);

- Organik çözücülerin eliminasyonu
- NaH, NaNH₂, t-BuOK, R₂NLi gibi tehlikeli, rahatsız edici ya da pahalı maddelerin eliminasyonu
- Aktif parçaların yüksek reaksiyon kabiliyeti ve seçiciliği

- Ürünlerin yüksek verim ve saflığı
- Uygulama basitliği
- Düşük yatırım maliyeti
- Düşük enerji gereksinimi
- Çok az endüstriyel atık üretmesi

PTC'nin bu çok sayıda ve önemli avantajları genel kabul gören örneklerdir. Yeni bir sentez yöntemi geliştirilirken ilk önce PTC yöntemi göz önünde bulundurulmalıdır. Spesifik özellikleri ve faydalarından dolayı, PTC en etkili ve genel yeşil teknoloji olarak düşünülebilir.

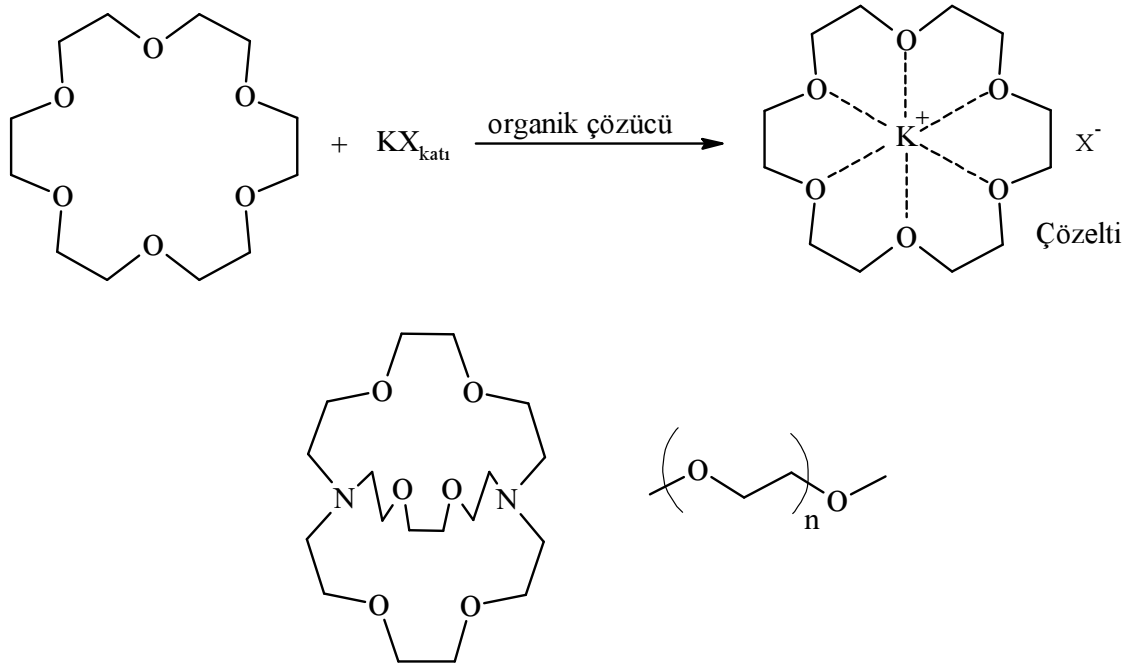
2.1 Yaygın Olarak Kullanılan Faz Transfer Katalizörleri

Faz transfer katalizörleri olarak onyüm tuzları (amonyum ve fosfonyum tuzları), makrosiklik polietilerler (crown eterleri), aza-makrobisiklik eterler (kriptandlar), açık zincirli polietilerler (polietilen glikol, PEG'ler ve onların dimetil eterleri) kullanılmaktadır. Çizelge 2.1'de genellikle kullanılan bu faz transfer katalizörlerinin özellikleri yer almaktadır;

Çizelge 2.1 Yaygın olarak kullanılan PT katalizörleri ve özellikleri

Katalizör	Fiyat	Dayanıklılık ve Aktivite	Kullanımı ve Geri Kazanımı
Amonyum tuzları	Ucuz	Bazik şartlar altında 100°C'ye kadar kısmen kararlı. Bazik şartlarda, Hoffmann eliminasyonu ile bozunur. Kısmen aktiftir.	Kullanımı yaygın, geri kazanımı zordur.
Fosfonyum tuzları	Amonyum tuzlarına kıyasla pahalı	Termal kararlılığı amonyum tuzundan fazladır, fakat bazik şartlar altında daha dayanıksızdır.	Kullanımı yaygın, geri kazanımı zordur.
Crown eterler	Pahalı	Bazik şartlar ve yüksek sıcaklıklarda (150-200°C) kararlı ve yüksek aktiviteye sahip katalizörlerdir.	Kullanımı sık, geri kazanımı zordur. Toksik olduklarından çevresel sorunlar doğurmaktadır.
Kriptandlar	Pahalı	Güçlü asitlerin kullanıldığı durumlar dışında yüksek reaktivite ve kararlılık gösterirler.	Yüksek reaktivitelerine rağmen pahalı ve toksik oluşlarından dolayı sık kullanılmazlar.
PEG	Çok ucuz	Kuaterner amonyum tuzlarından daha kararlıdır, fakat aktivitesi düşüktür.	Sık kullanılır, geri kazanımı kolaydır.

Kuaterner onyum tuzları (genellikle kuatlar olarak adlandırılır) endüstriyel olarak da uygun amonyum ve fosfonyum tuzlu PT katalizörleri olarak kullanılmaktadır. Bir kuaterner amonyum tuzu, PT belirteci olarak tersiyer aminler kullanılması durumunda reaksiyon ortamında da oluşturulabilmektedir. Crown eterler ve kriptandlar gibi makrosiklik ve makrobisiklik polidentat ligandlar özellikle katı-sıvı sistemlerde metal katyonunu çözebilme ve kompleks oluşturabilme yeteneklerinden dolayı PT katalizörü olarak geniş kullanım alanına sahiptirler. Bunun yanısıra, PT katalizörü olarak yüksek aktiviteye sahip olmalarına rağmen, crown eterler ve kriptandlar yüksek fiyatları ve toksiditeleri nedeniyle endüstriyel uygulamalarda uygun değildirler. Polietilen glikoller (PEG's) ve türevleri gibi açık zincirli polieterlerde PT katalizörü olarak sıklıkla kullanılmaktadır. Kuaterner amonyum tuzlarından ve crown eterlerden daha az aktif olmalarına rağmen, ucuz olmaları, çevre dostu olmaları, dönüşüm kolaylığı, nontoksik olmaları, kolaylıkla biyobozundurulmaları ve kolay bulunabilmeleri bu katalizörleri daha cazip hale getirmektedir (Naik ve Doraiswamy, 1998; Makosza ve Fedorynski, 2003), (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 Yaygın olarak kullanılan faz transfer katalizörleri

2.2 Faz Transfer Katalizörlerinin Temel Prensipleri

PTC'nin temel prensibi, organik sentezin yaygın olarak kullanılan tekniklerinden farklı olarak, heterojen iki fazlı sistemde meydana gelmesidir. PTC yönteminde reaksiyonlar iki ana grupta değerlendirilebilir;

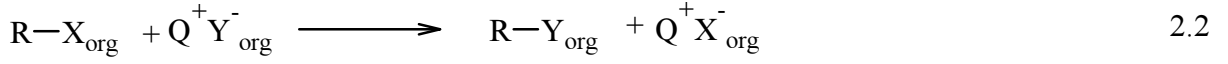
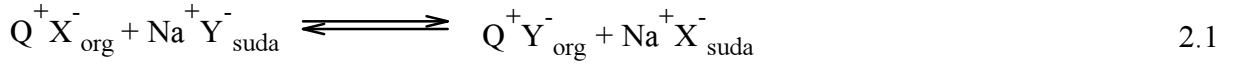
a) Reaksiyona girecek anyonlar, sodyum ya da potasyum tuzları formunda olmalıdırlar. Örneğin; NaCN, KN₃, KMnO₄, CH₃COONa. Böylelikle katalizörün lipofilik katyonları, anyonların organik faz içerisine lipofilik iyon çiftleri halinde transferini kolaylaştırır ve sürekli iyon değişimiyle reaksiyon yürür.

b) Reaksiyona girecek anyonlar, karşılık gelen bileşikten reaksiyon ortamında hazırlanabilir. Örneğin; CH, OH, NH ve SH asitleri inorganik fazda bulunan bazın etkisiyle aktive edilebilirler. Burada katalizör reaksiyona girecek anyonun oluşmasında ve organik faza taşınmasında katkı sağlar.

Faz transfer katalizörlü reaksiyonlar birbiri içinde çözünmeyen iki fazlı heterojen sistemlerde uygulanmaktadır. Bu sistemin yaygın olarak uygulanan iki tip örneği vardır. Bunlar sıvı-sıvı ve katı-sıvı PT katalizörlü reaksiyonlardır. Sıvı-sıvı sistemlerde, saf ya da organik çözücülerde çözülmüş organik bileşikler organik fazı oluşturur ki, bu faz, sulu baz çözeltisiyle; sık olarak konsantre sodyum ya da potasyum hidroksit çözeltisi kullanılır ya da arzulanan anyonları içeren tuzun sulu çözeltisiyle karışmadan temas halinde bulunmaktadır. Katalizör sulu çözeltiden inorganik anyonları transfer etmekte ya da organik faz içerisinde uygun bileşiğin deprotonlanmasıyla organik anyonlar oluşturulmaktadır. Sıvı-katı sistemlerde ise katı, toz halindeki inorganik tuzlar ya da baz (K₂CO₃, NaOH vb.), organik fazda askıda kalır ve katalizör katı tuzun yüzeyinden inorganik anyonları transfer eder ya da katı bazın yüzeyinde oluşturulmuş organik anyonları organik faza taşır.

Faz transfer katalizörlü reaksiyonlarda en önemli özellik, organik fazda reaksiyona girecek anyonun konsantrasyonunun katalizörün konsantrasyonunu aşmamasıdır. Bu sebeple, faz transfer katalizörlü reaksiyonların çoğu organik başlatıcı materyaller sıvı olmak şartıyla çözücüsüz gerçekleştirilebilmektedir. Organik fazda reaksiyona giren anyonlar, yaygın olarak kullanılan Li⁺, Na⁺ ya da K⁺ formunda değildirler ama TAA tuzlarında anyonlarla katyonlar arasındaki kısmı kovalent bağlanma ve koordinasyon ihmal edilebilir. Sonuç olarak, bu

anyonlar oldukça aktif formdadır. Bundan dolayı, hız sabitlerinin genellikle yüksek ve reaksiyona giren türlerin düşük konsantrasyonuna rağmen faz transfer katalizörlü işlemlerinin ortalama hızları memnuniyet vericidir, çünkü ikinci reaktanın yüksek konsantrasyonu hatta saf kullanılması reaktan anyonların düşük konsantrasyonunu dengelemektedir. Ayrıca, PT katalizörlü reaksiyonların etkisi, reaksiyona giren türlerin aktivitesine ve onların organik fazdaki konsantrasyonlarına bağlıdır. Örneğin, inorganik anyonlar varlığında, haloalkanların nükleofilik substitusyon reaksiyonlarındaki iyon değişim dengesi denklem 2.1 ve 2.2’de gösterilmektedir (Makosza ve Fedorynski, 1997).



PT katalizörlü reaksiyonlarda substitusyonun gözlemlenen hızı, kimyasal reaksiyonun hız sabiti ve organik fazdaki Y⁻’nin konsantrasyonuyla belirlenmektedir. Y⁻’nin konsantrasyonu ise aşağıdaki denklem 2.3’de basitleştirilmiş şekilde gösterildiği gibi iyon değişim dengesine bağlıdır (2.1).



Kritik denge durumu (2.3) organik ya da sulu fazlardaki X⁻ ve Y⁻ anyonlarının hidrasyon ve solvasyon enerjileri ilişkilendirilerek belirlenmektedir. İnorganik anyonların hidrasyon enerjisi daha yüksek olduğundan dolayı bu dengeyi belirleyen faktördür. Bu nedenle hidrasyon enerjisi yüksek iyonlar tercihen sulu fazda kalır. Sonuç olarak, organik fazda sağ tarafa yerleşmiş iyonların konsantrasyonları her zaman sol taraftaki eşlerinden daha fazla olacaktır.

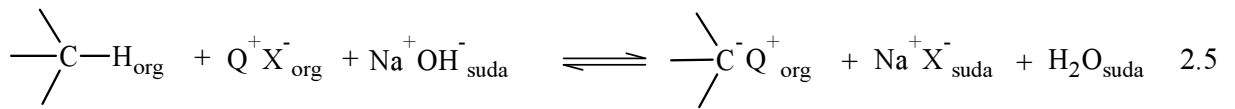


Reaksiyon sırasında anyonlar oluştuğunda [X⁻, (2.2)], başlangıç şartlarına göre Y⁻ ortam daha hidrofilik (2.4) hale gelir bu da PTC’ yi daha etkili kılmaktadır. Aksi takdirde, organik fazda Y⁻ anyonunun konsantrasyonu denge 2.1 ya da 2.3’e göre ihmal edilebilir ve katalitik proses sınırlandırılmış olur ve reaksiyon oluşmaz. Bu durum, çeşitli alkil halojenürlerin PT katalizörlü siyanolandırılması reaksiyonu ile örneklendirilebilir. Proses alkil klorürler ile

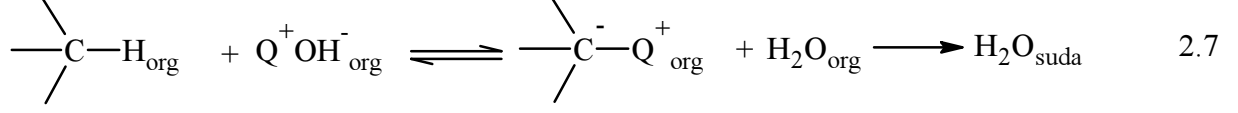
etkili, alkil bromürler ile daha az etkilidir. Alkil iyodürler ile reaksiyon meydana gelmez. Böylece, bu yöntemin alkil halojenürlerin gerçek aktiflikleri tarafından kontrol edilmediği ama organik fazdaki Q^+CN^- konsantrasyonunun önemli olduğu, iyon dönüşüm dengesinin onun konsantrasyonuna bağlı olarak sınırlandırıldığı görülmektedir. 2.3'de gösterildiği üzere Y^- , CN^- ve X^- ise Cl^- , Br^- ve I^- dür. Fakat daha öncede söylendiği üzere bu yöntem iyot formulu alkil bileşiklerinde başarısız olduğundan iyotlu durumda organik fazdaki Q^+CN^- konsantrasyon dengesi ihmal edilebilir.

Sıvı-sıvı sistemlerde inorganik anyonlar sulu fazdan organik faza hidrat formunda transfer edilmektedir. Bu yüzden onların aktiflikleri hidratasyon ile modifiyeleştirilmiş formlarına bağlıdır. Transfer edilen anyonların hidratasyon derecesi ve onların bu nedenle aktiflikleri belli bir dereceye kadar sulu fazdaki inorganik tuzun konsantrasyonu tarafından kontrol edilebilir (Dario vd., 2001). Diğer taraftan, PT katalizli reaksiyonlarda sıvı-katı sistemlerde anyonlar katıdan organik faza transfer edilebilir. Bu şartlar özellikle zayıf nükleofilik özellikli anyonlar ile az aktif alkil halojenürlerin reaksiyonlarına oldukça uygundur. Fakat, katı faz ve çözelti arasındaki geçişin etkinliği iki sıvı faz arasındakinden daha azdır. Bunun sebebi katı fazın yüzey alanının transferi sınırlaması ile alakalıdır.

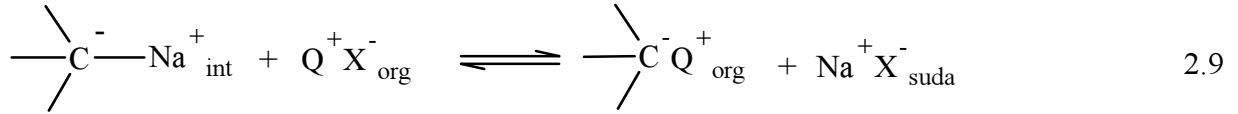
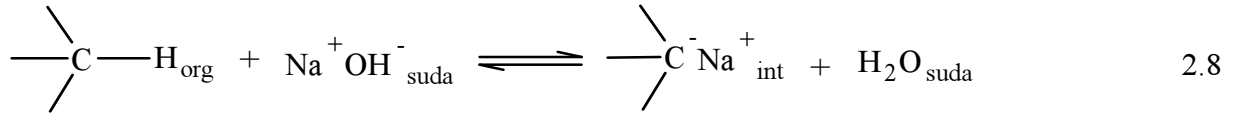
PTC, organik anyonlu (örneğin; karbanyonlar, alkoksitler vb.) reaksiyonlarda özellikle başvurulan bir yöntemdir. Bazı reaksiyonlarda organik anyon öncülleri organik faza yerleştirilir ve reaksiyona girecek anyonlar reaksiyon ortamında üretilir ve daha sonra katalizör katyonlar ile lipofilik iyon çiftleri oluşturularak organik faz içerisine giriş yaparlar. İyon çiftleri sürekli olarak, sıvı fazdaki bir baz ile anyon öncüllerinin etkileşimiyle üretilmektedir. Karbanyon oluşumu için tüm denge aşağıdaki denklemde gösterilmiştir.



Bu denge iki ana prosesin etkisi altındadır. Bu prosesler, karbanyon öncüllerinin deprotonasyonu ve katalizörün katyonları ile lipofilik iyon çiftlerinin oluşumudur. Bu proses için olası yollardan biri, inorganik iyon dönüşümüyle organik fazda çözünebilen güçlü bir baz Q^+OH^- üretimini içermektedir. Bunu organik fazdaki karbonyon öncüsünün deprotonasyonu takip etmektedir.



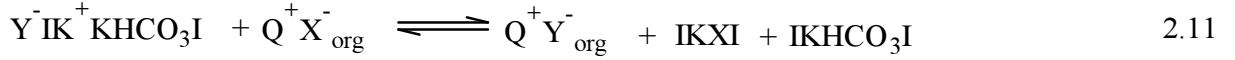
Hidroksit iyonlarının yüksek hidrofilitik özelliğinden dolayı sayısız gözlem sonucunda iyon dönüşüm dengesi 2.6'nın favori olmadığı görülmüştür. Genel olarak, denklem 2.5, 2.6 ve 2.7 oluşum yöntemlerinin bu reaksiyonların ilerlemesini sağlayamadığı kabul görmüş ve iki proses önerilmiştir. Bunlar, faz sınırında karbanyon öncüsünün deprotonlanması ve bunu takiben faz sınırında bulunan karbanyon ile katalizör arasında iyon değişimidir.



int → interfacial bölge

Faz sınırında karbanyon öncüsünün deprotonlanma derecesi -asit baz dengesi (2.8)- onun asitliğinin bir fonksiyonudur. İyon değişimiyle oluşan (2.9) lipofilitik iyon çifti faz sınırından ayrılırken dengenin bileşenleri denge durumundan ayrılır. Bundan dolayı denge sağa kayar. Bu etki, düşük asidik organik bileşiklere fazlasıyla tesir etmektedir. Bu yüzden, pKa değeri 24'e kadar olan karbanyon öncüleri (alkoller ve N-H asitleri gibi) karşılık gelen anyona kolaylıkla dönüştürülmekte ve sonrasında umulan reaksiyona girmek için organik faza transfer olabilmektedir. Suyun pKa değeri yaklaşık olarak 15.7 olarak alınırsa, PT katalizörlü reaksiyonlarda baz olarak NaOH'ın yaygın bir şekilde uygulanabilirliği bu sistemlerde önemli derecede hiperbazik etki gözlenmesine neden olmaktadır. NaOH, suda iyi iyonlaşabilmesi sayesinde karbonyonlar ve diğer organik anyonların reaksiyonlarında genelde kullanılan güçlü bazların (NaNH₂, NaH, t-BuOK vb.) yerini almaktadır.

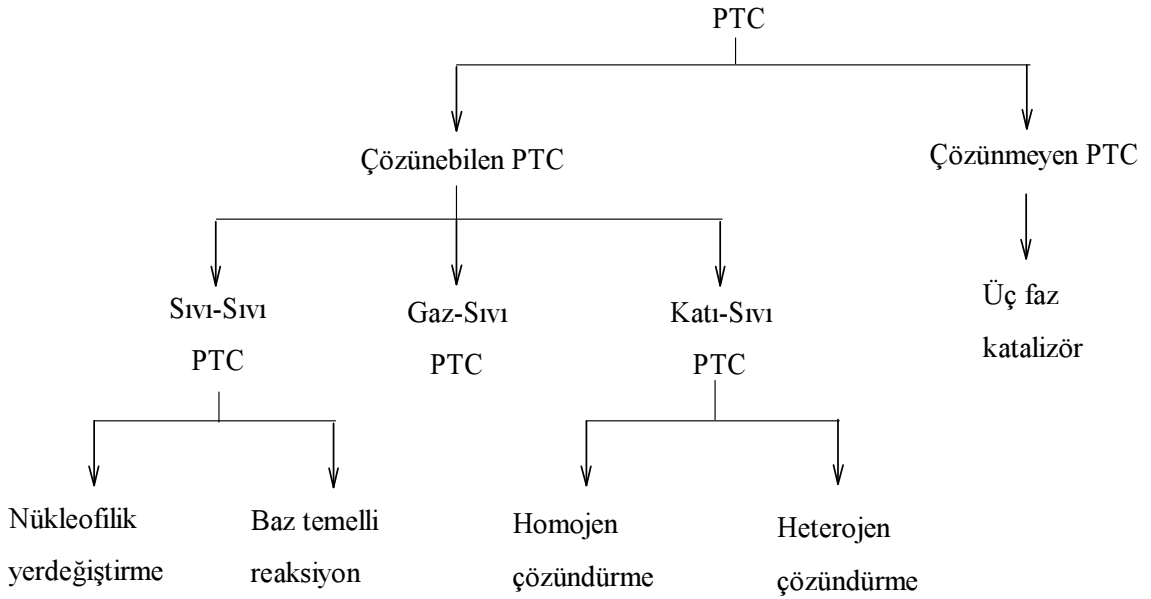
Katı-sıvı sistemlerdeki organik anyonların faz transfer katalizli oluşumu için baz olarak susuz K_2CO_3 ya da toz halinde NaOH ve KOH kullanılır ya da bu hidroksitlerle K_2CO_3 karışımı da tercih edilebilir. Bu konu ile ilgili yayınlanmış bazı makalelerde ise bu amaç için NaH kullanıldığı da görülmüştür. Çoğu durumda anyon öncülerinin, (Y-H) deprotonasyonu katı faz yüzeyinde meydana gelir, adsorblanmış durumda Y^- 'nin, K^+ ve Na^+ tuzları (2.10) oluşur. Daha sonrasında Q^+X^- ile oluşan bu Y^- formu arasında sürekli iyon değişimi ile çözelti içerisinde lipofilik Q^+Y^- iyon parçaları (2.11) meydana gelmektedir (Makosza ve Fedoryski, 2003).



I I → Katı faz

2.3 Faz Transfer Katalizörlü Reaksiyonların Sınıflandırılması ve Mekanizmaları

Faz transfer katalizörlü reaksiyonlar çözünebilir PTC ve çözünemeyen PTC olarak iki ana grupta toplanabilir. Her grup kendi içinde içerdiği fazlara göre bir kez daha gruplandırılabilir. Reaksiyonlar sıvı-sıvı PTC (LLPTC), katı-sıvı PTC (SLPTC) ve gaz-sıvı PTC (GLPTC) olarak sınıflandırılabilir.



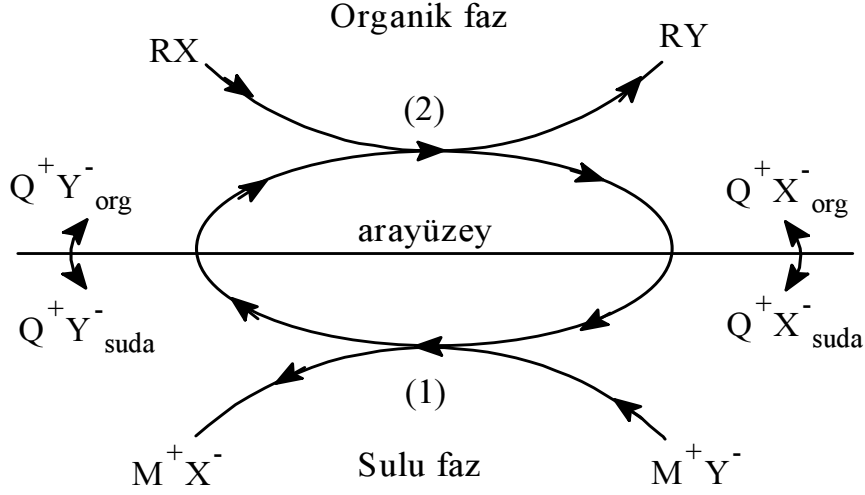
Şekil 2.2 PTC reaksiyonlarının sınıflandırılması

Sıvı-sıvı PTC’de, nükleofil (M^+Y^-) sulu fazda çözülmüş iken, katı-sıvı PTC de katı süspanse halde organik fazda yer almaktadır. Geleneksel olarak, sıvı-sıvı sistemlerle ilgili yayınlar daha fazla olmasına rağmen, bazı reaksiyonlarda katı-sıvı sistemin farklı avantajları kullanılmıştır. Çünkü bazı reaksiyonlarda sıvı fazdaki eliminasyonundan dolayı iyon çiftinin hidrasyon derecesi düşer ki onun reaktivitesindeki artışın ana sebebi budur. Böylece, bazen sıvı-sıvı (sulu-organik) sisteme kıyasla katı-sıvı sistemde reaksiyon daha yüksek seçicilik ve verimle gerçekleşebilir. GLPTC, gaz-sıvı-katı sistemlerde kullanılan PTC’leri kapsamaktadır. Burada organik substrat gaz formda olup, inorganik reaktanlar ya da bazı diğer katı reaktan/ko-katalizör (genellikle, katı K_2CO_3) meydana getirdiği sabitleştirilmiş katı formdan tabakaya geçer ya da inert inorganik destek üzerinden geçer. Bu üç fazlı bir sistem olmasına rağmen bundan geleneksel olarak GLPTC şeklinde bahsedilmektedir. GLPTC’ nin avantajları, akış işlemi (katı tabaka üzerine gaz fazındaki reaktanın akışı) devamlılığı ve adaptasyonunun kolaylığı, organik solvent yokluğunda gaz formdaki organik substrat geçişi ve PT katalizörünün işlemler sonucunda kolaylıkla geri kazanımı ve bazı durumlarda sıvı-sıvı PTC’ ye göre daha iyi seçicilik sağlamasıdır. GLPTC şartları altında başarıya ulaşabilen reaksiyon türleri genellikle dialkil karbonatların kullanıldığı özel sınıftaki reaksiyonlardır. En çok bilinen ve kullanılan tipik dialkil karbonat dimetil karbonattır (DMC). Metilen aktive bileşiklerde, DMC ilk karboksimetil aracı olarak rol alır, aktif metilen türevlerinin korunmasına ve DMC’nin diğer molekül ile nükleofilik yer değiştirmesini olanak sağlar. Primer alkollerden, primer alkil halojenürlerin sentezi, Horner ve Wittig reaksiyonları, trans halojenasyonlar, alkilasyonlar, izomerizasyonlar, eterifikasyonlar, esterifikasyonlar, halojen değişimleri GLPTC kullanılan ve başarıya ulaşmış diğer reaksiyonlar arasında yer almaktadırlar (Naik ve Doraiswamy, 1998).

2.3.1 Çözünbilen PTC

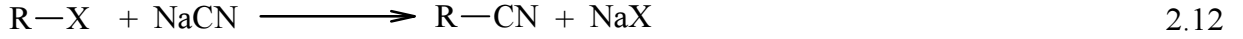
2.3.1.1 Sıvı-Sıvı Faz Transfer Katalizörlü Reaksiyon Mekanizmaları

Normal şartlar altında nükleofilik substitusyon içeren tipik sıvı-sıvı PTC çevriminin mekanizması Şekil 2.3’de görülmektedir.

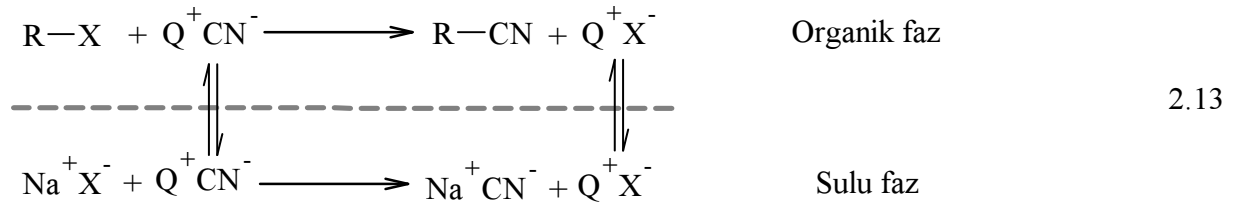


Şekil 2.3 Sıvı-sıvı PTC reaksiyon mekanizması

Bu yöntem genellikle siyanür anyonuyla nükleofilik substitusyonun bir örneği kullanılarak uygun şekilde açıklanabilir.

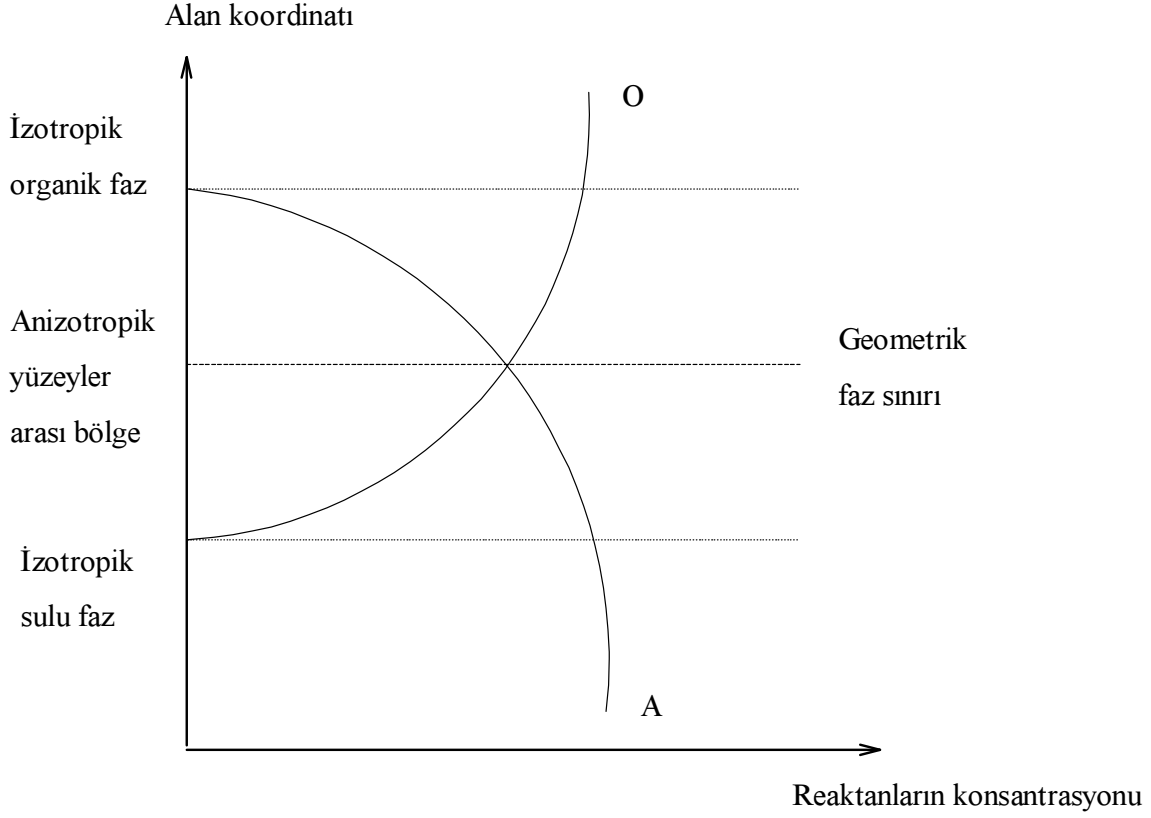


Sodyum siyanürün sulu çözeltisi ile susuz saf alkil klorürün karıştırılması sonucunda yerdeğiştirme reaksiyonu gerçekleşmez çünkü reaktanlar birbiriyle karışmayan iki ayrı fazda olduklarından yakın etkileşime giremezler. Fakat az miktarda lipofilik TAA tuzu ilave edildiğinde siyanür iyonları organik faz içerisine Q^+CN^- halinde geçer. Bu katalitik etkileşim en basit şekilde aşağıdaki gibi gösterilebilir.



Bu gösterime göre, kritik iyon değişiminin meydana geldiği sulu faza Q^+X^- nin göçüyle, siyanür anyonlarıyla lipofilik iyon çiftleri oluşturmaktadır. Organik fazda çözünmeyen yüksek derecede hidrofilik TAA tuzları, PT katalizörü olarak rol oynayamaz. Bununla birlikte, açıkça görülmektedir ki suda çözünmeyen lipofilik TAA tuzlarının iyon değiştirici etkisi yoktur. Bu da onun PT katalizörü olarak inaktif olduğunu göstermektedir. İyon değişimi için sulu faza TAA tuzlarının göçünün gerekli olmadığı kanıtlanmıştır, faz sınırında da olay gerçekleşebilmektedir.

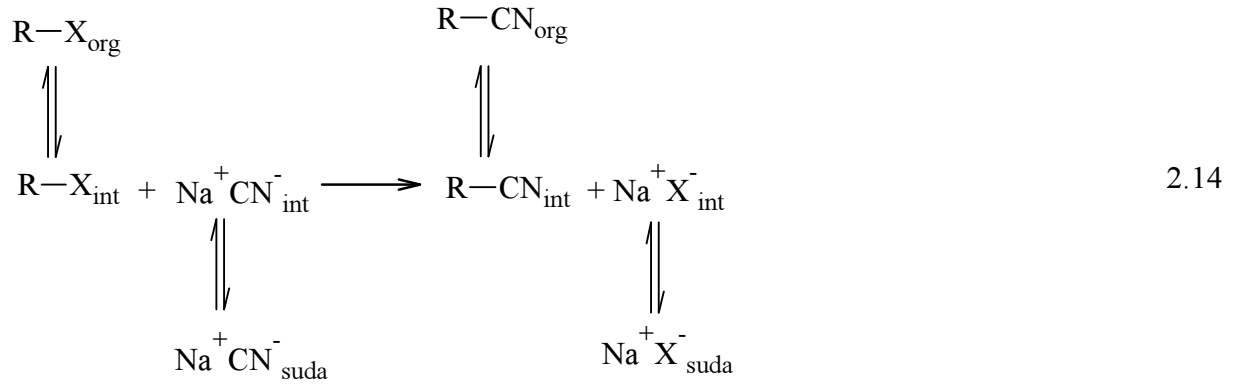
İki faz arasındaki faz sınırı arayüz (interfasial bölge) olarak tanımlanmaktadır ve moleküler hareketlerden dolayı birbiriyle çözünmeyen iki fazın etkileşime girdiği bölgedir. Bu iki fazı oluşturan bileşenlerin konsantrasyonundaki değişim grafikte gösterilmiştir.



Şekil 2.4 Birbiriyle karışmayan iki faz arasındaki interfasial bölgenin gösterilmesi
(O ve A eğrileri organik ve sulu fazdaki bileşenlerin konsantrasyonunu göstermektedir)

Bu bölgede alkil halojenür ve siyanür anyonları arasında bir etkileşim olmasına rağmen, onların çok küçük hacimlerinden dolayı, kovalent bağ kırılmasıyla ilerleyen reaksiyonun hız sabiti orta derecedir ve bu bölgede gözlemlenen substitusyon hızı ihmal edilebilir.

Diğer taraftan, difüzyon kontrollü hızla ilerleyen iyon değişimi, lipofilik iyon çiftinin hızla oluşumuna olanak sağlar. Bu mekanizma genel olarak aşağıdaki şekilde gösterilebilir:

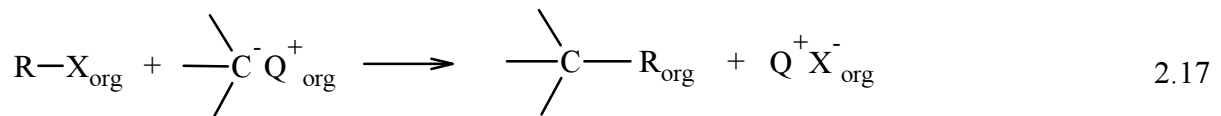
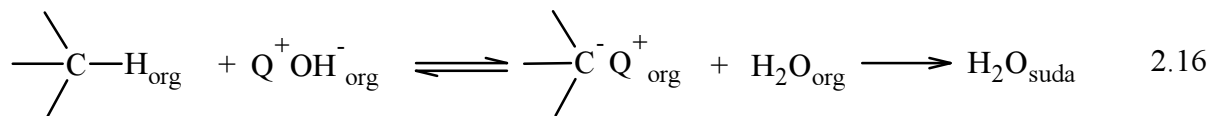
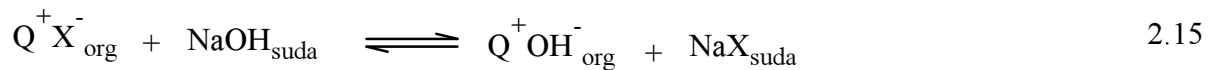


Sözü edilen iyon değişim dengesi iyonların hidrasyon ve çözünme enerjilerinin farkı tarafından kontrol edilir. Her iki fazdaki bu iyonların serbest enerjileri (ΔG) kesinlikle çok farklıdır. PT katalizörlü reaksiyonlarda gözlemlenen en önemli karakteristik özellik $V = k[\text{R-X}][\text{Y}^-]$ olması yani reaksiyon hızının organik fazdaki reaksiyona giren türlerin konsantrasyonuna bağlı olmasıdır.

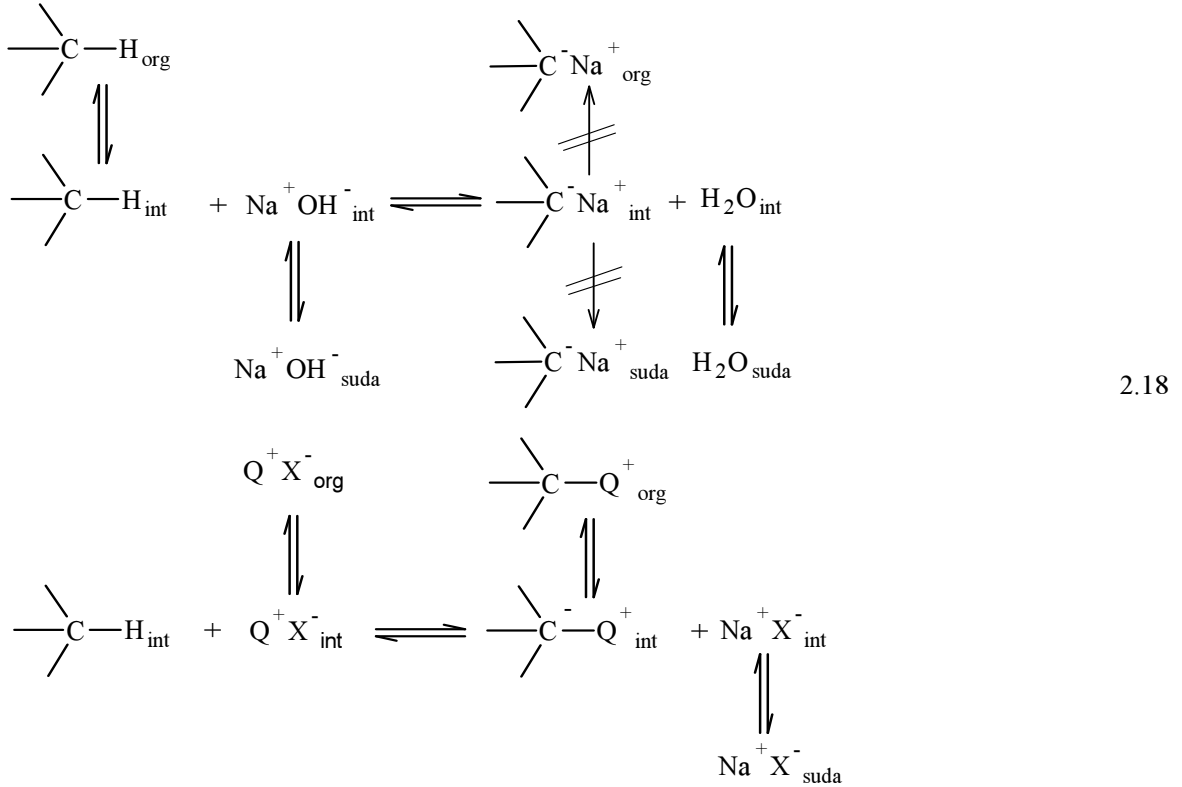
Sıvı-sıvı PTC sistemlerinde reaksiyon ortamında oluşan anyonların kullanımıyla da bu reaksiyon gerçekleştirilebilir.

Bu reaksiyonlar, mekanistik olarak anyon varlığında gerçekleştirilen PT katalizörlü reaksiyonlardan çok daha karışıktır. Çünkü, bu sistemlerde ilk basamak olarak anyon öncülerinin deprotonlanması mevcuttur. Bu reaksiyonun açıklanmasında, konsantre sulu NaOH varlığında karbanyonların alkilasyonu model olarak kullanılacaktır.

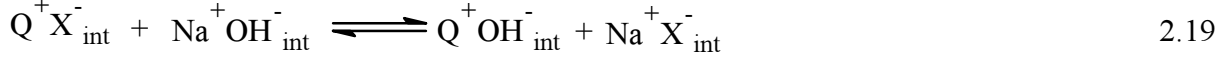
Bu sistemlerde, TAA katyonu ile karbanyonların iyon çiftini oluşturmanın en basit yolu TAA halojenür ile NaOH'in iyon değişimidir. Böylece, organik fazda baz olarak rol oynayacak olan Q^+OH^- elde edilmiş olacaktır.



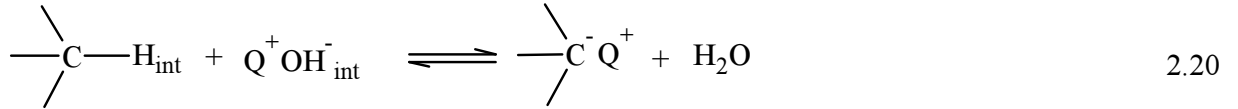
İyon değişimi dengesinde hidroksit iyonlarının yüksek hidrofilliğinden dolayı denge sola kayar (2.15) ve organik fazdaki Q^+OH^- 'nin konsantrasyonu ihmal edilir. Çünkü reaksiyon sırasında X^- anyonları oluşmaktadır. İyon değişim dengesinin pozisyonundan dolayı Q^+OH^- oluşumu favori değildir. Çünkü diğer çalışmalarda bu ekstra aktif mekanizmanın çalışmadığı meydana çıkmıştır ve bundan dolayı alternatif bir mekanizma ile CH asitlerinin deprotonasyonu için NaOH ile karbanyon öncüsünün ara yüzeyde direk reaksiyonu önerilmiştir. Konsantre sulu NaOH çözeltisinin güçlü dış tuz etkisinden dolayı yüzeyde üretilmiş olan karbanyonlar sulu faz içerisine geçemezler. Organik faz içine de geçemezler, sodyum katyonları karbanyonlarla beraber organik faza hareket için sulu fazdan ayrılamazlar. Ara yüzeyde karbanyonlar apolar reaktanlarla güçlükle etkileşebilir, düşük aktivite gösterirler ve en önemlisi ise ara yüzeyin hacmi çok küçük olduğundan karbanyonların ortalama konsantrasyonu organik faz için ihmal edilebilir. TAA tuzu varlığında, iyon değişimi organik faza göç edecek lipofilik iyon çiftini oluşturmak için meydana gelirken NaX sulu faza geçmektedir. Ara yüzeyde karbanyonların konsantrasyonları ve aktiflikleri düşük olmasına rağmen, difüzyon kontrollü iyon değişimi iyi hızlarda ilerlemektedir. TAA katyonları ile karbanyonların lipofilik iyon çiftlerinin oluşumu için meydana gelen karbanyon oluşumu ve iyon değişimi aşağıdaki denklemdeki gibi gösterilebilir (Naik ve Doraiswamy, 1998; Makosza ve Fedoryski, 2003).



İyon değişimi ara yüzeyde de meydana gelebilmektedir.

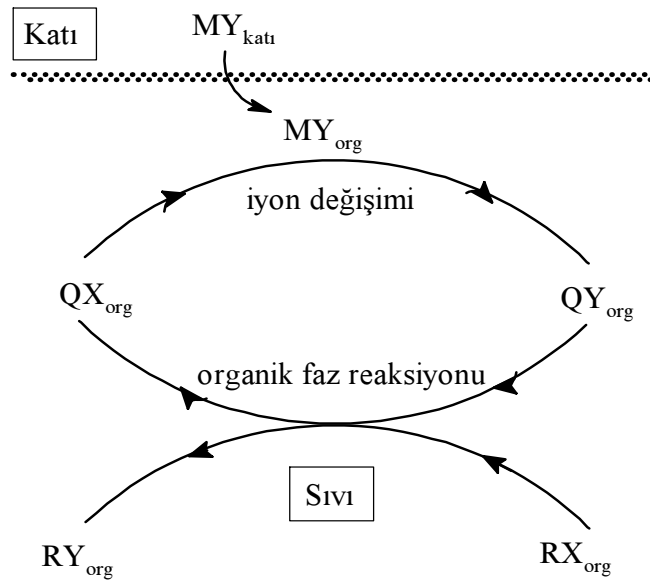


Q^+OH^- iyon çifti organik faza gçmemesine rağmen direkt reaksiyonla lipofilik iyon çifti $\rightarrow C^-Q^+$ oluşturulabilir.

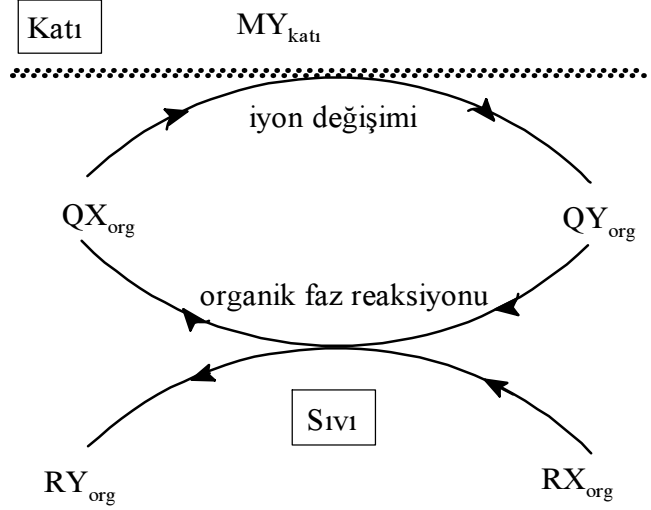


2.3.1.2 Katı-Sıvı Faz Transfer Katalizörlü Reaksiyonların Mekanizması

Katı-sıvı PTC, organik sentezlerde oldukça sık başvurulan bir yöntem olmasına rağmen bu katı-sıvı PTC çevriminin kinetiği ve mekanizması ile ilgili literatür sayısı sınırlıdır. Katı-sıvı sistemi, yer değiştirme reaksiyonlarında oldukça başarılıdır. Katı, katı yüzeyine yaklaşır ve katı nükleofilik tuz ile iyon değişimini orada ya da katı ara yüzeyine yakın bir noktada Q^+Y^- biçimde gerçekleştirir ve bunu takiben organik substrat RX ile Q^+Y^- 'nin reaksiyonu gerçekleşir. Bu organik reaksiyon sadece sıvı (organik) fazda meydana gelir. İyon değişim reaksiyonuna ve organik fazdaki katının znrlğine bağlı olarak katı-sıvı PTC için iki genel mekanizma önerilmektedir. Bunlar, homojen (şekil 2.5) ve heterojen (şekil 2.6) znebilirlik mekanizmalarıdır (Naik ve Doraiswamy, 1998).



şekil 2.5 Katı-sıvı PTC mekanizması (Homojen zndrme)



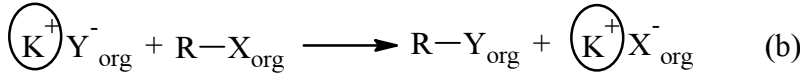
Şekil 2.6 Katı-sıvı PTC mekanizması (Heterojen çözündürme)

Homojen çözündürme, nükleofilik katının organik fazda sınırlı çözünmesini ve inorganik tuzun organik fazda çözünmesini gerektirmektedir. Bunu, çözülmüş MY ile sıvı fazdaki kuat'ın iyon değişimi takip eder. Faz transfer katalizörü katı yüzeyi ile direkt etkileşmez, ama organik fazda çözülmüş M^+Y^- ile anyonları yer değiştirir ve sonrasında Y^- nin büyük kısmı organik faza Q^+Y^- formunda geçer.

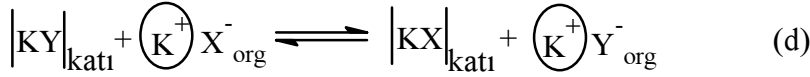
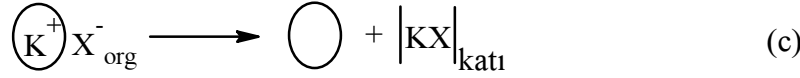
Heterojen çözündürme, katı kristal örgünün yüzeyinden PT katalizörü ile organik faza nükleofilik anyonun transferiyle gerçekleşir. Kuant katının yüzeyinde (bazı durumlarda katının içinde) katı ile reaksiyona girer, nükleofilik anyonlu (Y^-) çiftler Q^+Y^- sonunda organik faza taşınırlar. Sıvı fazda Q^+Y^- ve RX arasında organik reaksiyon meydana gelir.

Katı-sıvı sistemlerin temeli, dibenzo-18-crown-6 gibi, crown eterlerin sodyum ve potasyum katyonlarıyla kararlı kompleksleri oluşturabilme yeteneğine de dayanmaktadır, bu yolla polar olmayan ya da orta derecede polar çözücülerde çözünebilen inorganik tuzlar oluşturabilmektedirler. Bu çözeltilerdeki inorganik anyonlar hidrate olmaz ve sadece zayıf olarak solvate olmuşlardır ve bundan dolayı çok yüksek kimyasal aktivite sergilerler. Bu alandaki en önemli gelişme, crown eterlerin stokiometrik miktarlardan daha düşük miktarlarda kullanıldığı zamanda bu reaksiyonları desteklediğinin bulunması olmuştur. Böylelikle katalizör olarak kullanılacakları bulunmuştur. Bu katalitik etki, sıvı-sıvı sistemlerdeki tipik PT katalizörlü proseslerdeki gibi, kompleksleşmiş potasyum katyonu ile lipofilik iyon çiftini oluşturabilmek için anyonların sürekli olarak organik faza transferini

içermektedir. Bunun yanısıra, katı ve sıvı fazlar arasındaki iyon değişimi sıvı-sıvı sistemlere göre daha karışıktır. Çünkü fazların kısmen karışabileceği ara yüzey yoktur. Lipofilik iyon çiftinin sürekli oluşumu, katı fazın yüzeyinde crown eterlerin K^+ katyonlarını adsorbsiyonuyla ilerler ve lipofilik iyon çifti meydana gelir. Böylelikle katalitik proses şeklinde (2.21a,b,c) gösterildiği şekilde ilerler. Diğer taraftan, katı yüzeyinde direkt iyon değişimi de olasıdır (2.21d). Bu konsept, lipofilik TAA tuzlarıyla katalizlenen sıvı-katı sistemlerdeki inorganik anyonların PTC reaksiyonlarındaki gözlemler ile desteklenmektedir.



2.21

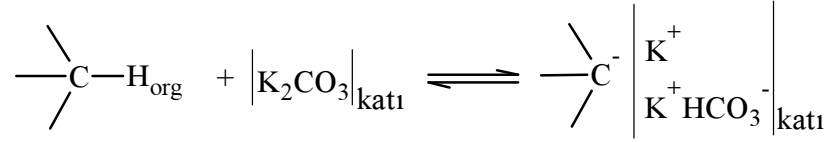


Katı-sıvı PTC sistemlerinde reaksiyon ortamında oluşturulan anyonların kullanımıyla da reaksiyon gerçekleştirilebilir.

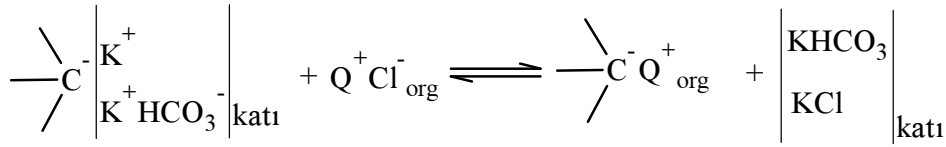
Katı-sıvı PT katalizörlü sistemlerde, diğer organik anyonların ve karbanyonların üretilmesi için susuz katı K_2CO_3 kullanılması belirli avantajlar sunmaktadır. Susuz K_2CO_3 genel düşüncenin aksine nispeten güçlü bir bazdır. Aynı zamanda hidroliz gibi yan reaksiyonları desteklemez.

Katı-sıvı PT katalizörlü sistemlerde güçlü baz olarak katı NaOH, KOH ya da NaH de kullanılabilir. Alkali hidroksitler deprotonasyon reaksiyonlarında oluşan su ile genellikle topaklanmaktadır. Bu nedenle daha sonraki reaksiyonlar mekanistik olarak engellenmektedir. Pratik sonuç için toz halinde K_2CO_3 ve öğütülmüş NaOH karışımı kullanılması önerilmektedir. Katı-sıvı sistemlerde PTC'nin uygulamasının mekanistik özellikleri K_2CO_3 'üne benzemektedir. Karbanyon öncülerinden proton koparılması katı yüzeyinde meydana gelmektedir. Ayrıca organik fazda çözünmeyen Q^+X^- katalizörü aracılığı ile iyon değişimi yüzeyde devam eder ve çözünebilir $\rightarrow C^-Q^+$ iyon çifti meydana gelir. Katı fazda NaX depolanır. Bu yeni faz ana yüzeye ulaşılabilirliği azaltmaktadır.

Karbanyon öncüsü/ K_2CO_3 sisteminde organik faza bazın (karbanyonun potasyum tuzu) transferi gerçekleşmez. Sadece karbanyon öncüsü bir PT katalizörü TAA tuzu varlığında K_2CO_3 ile muamele edildiği zaman, karbanyonlar organik faza transfer olabilirler (Makosza ve Fedoryski, 2003).



2.22



2.3.1.3 Gaz-Sıvı Faz Transfer Katalizörlü Reaksiyonların Mekanizması

Gaz-sıvı faz transfer katalizörünün mekanizması katı-sıvı ve sıvı-sıvı faz transfer katalizörlerinin geleneksel mekanizmalarından farklıdır. Gaz-sıvı faz transferin önerilmiş bir mekanizması yoktur, çünkü farklı türdeki reaksiyonları kapsamaktadır. Ama PT katalizörünün eritilmesiyle elde edilen sıvı film üzerinden gaz reaktanları kolayca difüze olabilir ve aynı zamanda katalizör ile difüze olan parçacıklar arasında reaksiyon meydana gelir. Katı reaktifin katalitik faz içerisine transferinin mekanizmasının gerekçesi ve gaz reaktan ile reaksiyonu özellikle gaz fazında bulunan organik ve nükleofilik reaktanlar ile katı reaktanın K_2CO_3 gibi baz olduğu zaman iyi şekilde anlaşılamamıştır (Naik ve Doraiswamy, 1998).

2.3.2 Çözünmeyen PTC

Faz transfer katalizörlerinin genellikle çözücü olan organik fazdan alınması ve geri kazanılması, gerektirdiğinden çok pahalı ve zor bir işlem olabilir. Eğer PT katalizörü çözünmeyen üçüncü bir fazla sınırlandırılabilirse, ayırma işlemi çok kolayca gerçekleşebilir. Ayrıca üçüncü katalizör fazının olması yeni difüzyon ve yüzeyler arası transfer sınırlamaları oluşturur. Örneğin, yapılan çalışmaların büyük çoğunluğu katı bir destek (trifaz katalizörü) üzerine PT katalizörünün immobilizasyonu ile ilgilidir. Ancak, yayılma ile ilgili sınırlamalar

nedeniyle oluşan yüksek maliyetler, düşük kararlılık ve düşük reaksiyona girme kabiliyeti üç fazlı katalizlerin endüstriyel alanda uygulanabilirliğini azaltmaktadır (Tomoi ve Ford., 1981).

2.3.2.1 Hareketsiz Duruma Getirilmiş Faz Transfer Katalizörleri (Üç Faz Katalizör)

Bu katalizörlerin önemli işlemleri kolaylaştırılması mümkündür. Eğer katı destekte ve hareket edemiyorsa sadece süzme ile katalizörün geri kazanımı ve ayrılması gerçekleşir. Katı fazla desteklenmiş sabit faz transfer katalizörünün kullanıldığı literatür çalışmaları bulunmaktadır. Kuat'lar, crown eterleri, kriptandlar ve PEG'ler, çeşitli polimer, alumina, silikajel, kil ve zeolitler üzerine sabitlenmişlerdir. Hareketsiz katalizörlerin düşük aktiviteleri, yayılma hızları ve yüksek fiyatları onların dezavantajlarını oluşturmaktadır. Bu yüzden endüstriyel kullanımı günümüzde düşüktür.

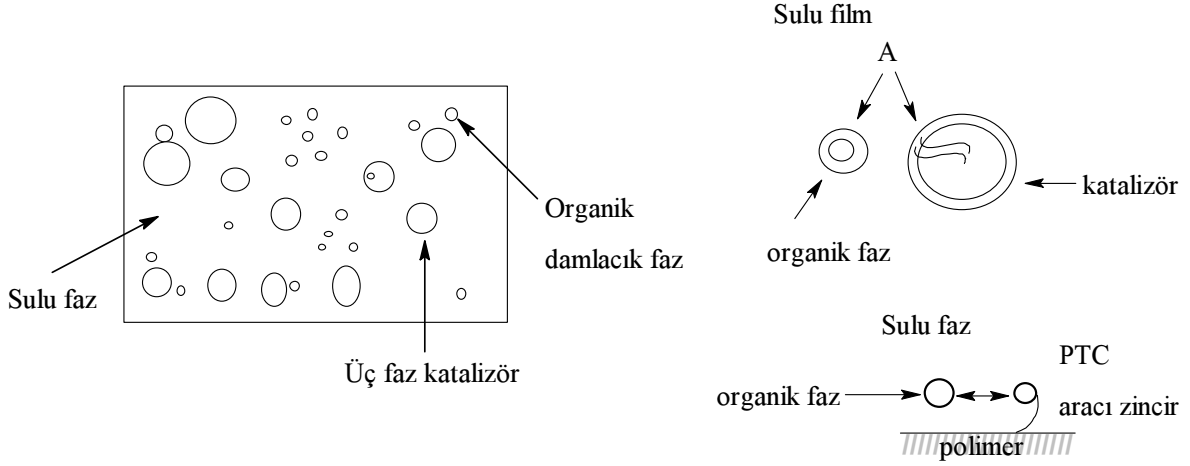
Polistirenler (DVB' li çapraz bağlı) organik destek olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Polivinilpiridin reçineleri, ticari iyon değiştirici reçineler, modifiye edilmiş dekstron anyon reçineleri kullanılan diğer polimerik katalizörlerdir. Alumina, silikajel, silika ve killer kuarternner amonyum tuzlarına destek için kullanılan inorganik katılardır. Silika, silikajel, alumina ve zeolitler kuaterner tuzlara emdirilir ve gaz fazda halojen değişim reaksiyonlarında kullanılır. Metal oksit yüzeylere immobilize edilen PEG' lerde yerdeğiştirme ve oksidasyon reaksiyonlarında etkili bir şekilde uygulanmaktadır.

Regan tarafından geliştirildiği üzere, üç faz katalizörlü reaksiyon, sıvı (organik)-katı (katalizör)-sıvı (sulu) üç fazda gerçekleştirilmiştir. Katı katalizör genelde polimer bir desteğin üzerinde yer alır ve suda ya da organik çözücüde çözünmez.

Gözenekli bir katı pellet içerisinde trifaz katalizörüyle iki çözünmeyen reaktan arasında reaksiyon,

- a) Çözeltiden reaktanın katalizör peletin yüzeyine transferini
- b) Porlar aracılığıyla katalizör peletin içine reaktanın difüzyonunu
- c) Katalizörün aktif bölgeleriyle reaktanın yüzeyel ya da gerçek reaksiyonu
- d) Porlardan katalizörün dışına doğru, ürünlerin dışa difüzyonunu
- e) Katalitik peletin yüzeyinden çözeltiye, ürünün kütle transferini içermektedir.

Reçine-bağlı PTC katalizörlü reaksiyonları içeren temel basamaklar, iki faz sıvı-sıvı PTC reaksiyonlarından farklıdır. Sıvı-sıvı PTC reaksiyonları, sadece bir reaktifin bulunduğu fazdan ikinci reaktifin fazına transferini gerektirirken, katı destekli katalizörlerin kullanımı her iki reaktifinde katalizör yüzeyi üzerindeki aktif PTC bölgelerine difüzyonunu gerektirmektedir. Üç faz katalizörün şematik gösterimi Şekil 2.7’de yer almaktadır (Ling., 2001; Doraiswamy vd., 1998).

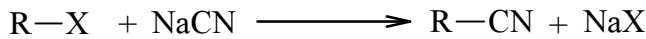


Şekil 2.7 Üç faz katalizörlü reaksiyonunun şematik gösterimi

2.4 Faz Transfer Katalizörlerinin Pratikteki Uygulamaları

Bu gruba ait önemli reaksiyonlar arasında, alifatik ve aromatik sistemlerde, nükleofugal grupların nükleofilik substitusyonu, elektronca eksik C=O, C=N ve C=C bağlarına anyonların katılması, oksidasyon ve indirgenme reaksiyonları yer almaktadır.

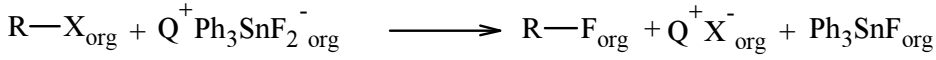
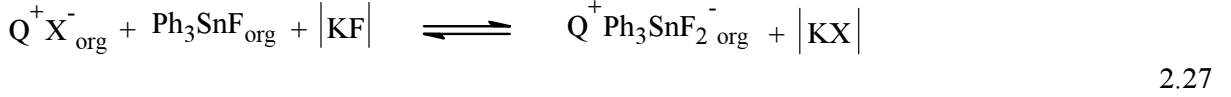
En önemli ve en tipik nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonu olarak alkil halojenürlerin siyanürlenmesi gösterilebilir ki PTC bu reaksiyonda oldukça başarılıdır.



2.23

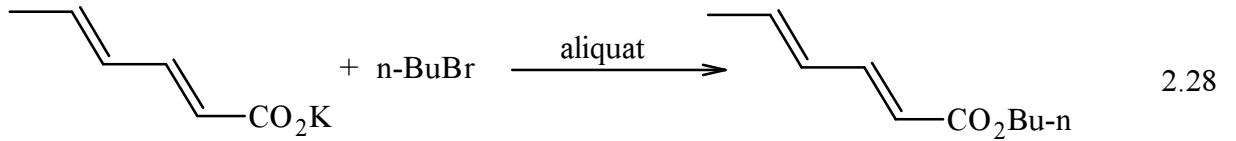
PT katalizörlü siyanürleme işlemi sadece alkil klorürler ile çok etkilidir. Alkil bromürlerde daha az etkili olurken alkil iyodür bu reaksiyonlar için uygun değildir. Bu durum Br⁻ ve özellikle I⁻ iyonlarının CN⁻ iyonlarından daha lipofilik olması ile açıklanabilir. Ayrıca I⁻ iyonları güçlü inhibisyon etkisi göstermektedir. Alkil halojenürlerin siyanürlenmesi örneğindeki gibi pratikteki uygulamalarda sorunlar yaşanmaktadır. Alkil halojenürün alkil

örnek verilen anyonların PTC reaksiyonları için katı-sıvı sistemler daha çok tercih edilir ve iyi sonuçlar verir. Fluorür anyonlarının yüksek bazikliği ve zorlu reaksiyon şartlarından dolayı, bu reaksiyonlar sık olarak başlangıç alkil halojenürünün β -eliminasyonu ile sonuçlanmakta ya da Hofmann tipi bozunmayla TAA katalizörünün bozunması meydana gelmektedir. PT katalizörlü alkil halojenürlerin fluorlandırılması reaksiyonlarında bu problem kalaytrifenil halojenürün yardımcı katalizör olarak kullanılmasıyla çözülebilmektedir (Makosza ve Bujok, 2002).

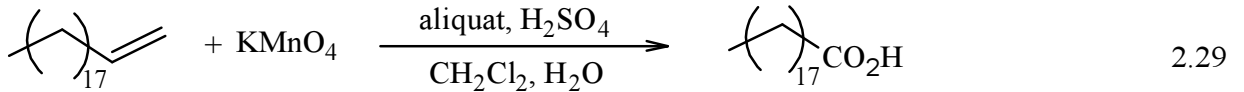


Katalitik miktarda Q^+X^- ve trifenilfluorür aprotik solvent içerisinde KF süspansiyonuna eklendiği zaman hipervalent kompleks $Ph_3SnF_2^-$ anyonu oluşur. Bu anyon ılımlıdır, non-bazik fluorür anyonu kaynağıdır. Bu durumda substitusyon 2.27'ye göre yürümektedir. Substitusyon prosesi sırasında oluşan Ph_3SnF diğer hipervalent kompleks anyonunu oluşturur. Böylece kalay bileşiği ve TAA katyonu birlikte katalizör olarak rol oynarlar.

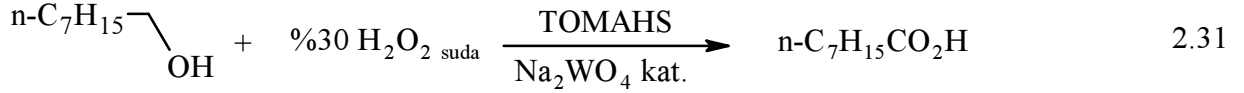
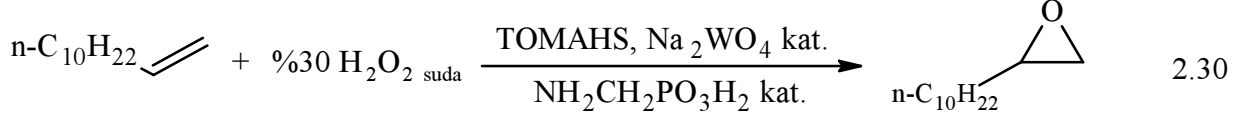
Sıvı-katı sistemlerde PTC, alkil halojenürler ile katı karboksilik asitlerin sodyum ya da potasyum tuzlarından esterlerin sentezlenmesi için yaygın olarak kullanılmaktadır. Sıvı-sıvı sistemler de bu amaç için uygulanabilmektedir.



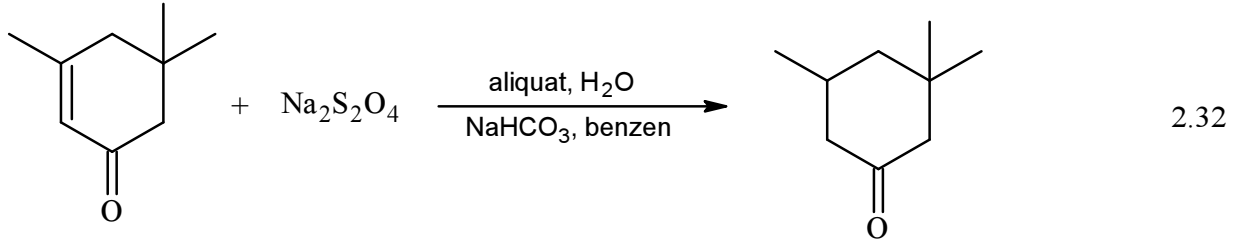
Anyonik yükseltgenler ile organik bileşiklerin yükseltgenmesinde PTC yöntemi etkin şekilde kullanılmaktadır. Özellikle $KMnO_4$ bu teknik için çok uygundur, çünkü MnO_4^- anyonları yüksek lipofilik özelliğe sahiptirler.



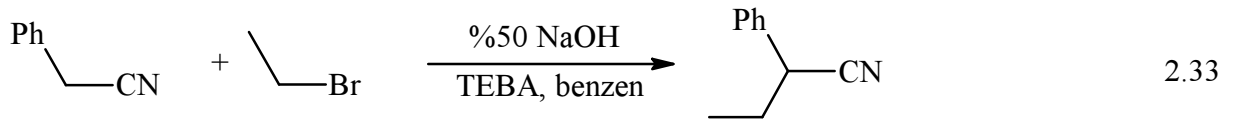
V,W ve Mo' nun oksijen türevleri gibi kokatalizörler varlığında hidrojen peroksit ile PTC oksidasyonu önemli bir yer teşkil etmektedir. Bu gibi sistemler ile, alkenler oksiranlara, alkoller karbonil bileşiklerine ya da karboksilli asitlere yükseltgenebilmektedir (Sato vd., 1996; Sato vd., 1997).



α , β -Doymamış aldehit ve ketonlarda, konjuge çifte bağların indirgenmesi, PTC şartlarında sodyum ditiyonatin kullanılmasıyla yüksek selektivite ile ilerlemektedir (Camps vd., 1986).

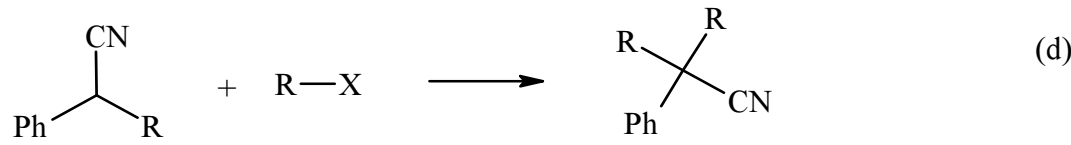
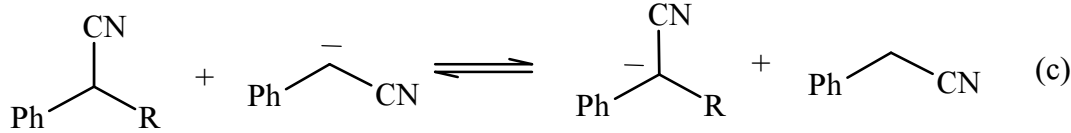
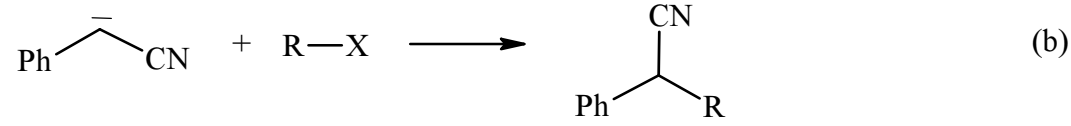
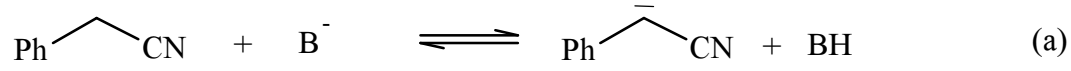


İki fazlı sistemlerde reaksiyon ortamında oluşturulan karbanyon, oksijen, azot ve kükürt türevli anyonların katılmasıyla ilerleyen prosesler bu grup içerisinde geniş bir yer kaplamaktadır. Organik sentezlerde, PTC' nin uygulandığı ilk örnek, sulu NaOH varlığında arilasetonitrillerin karbanyonlarının alkilasyonudur. Bu reaksiyonlar çok ayrıntılı çalışılmıştır, çünkü çoğu farmasötik bileşik arilasetik asit formu içermektedir. Primer alkil bromürler ile alkilasyon ile yüksek verimlerde monoalkilasyon ürünleri elde edilmiştir.



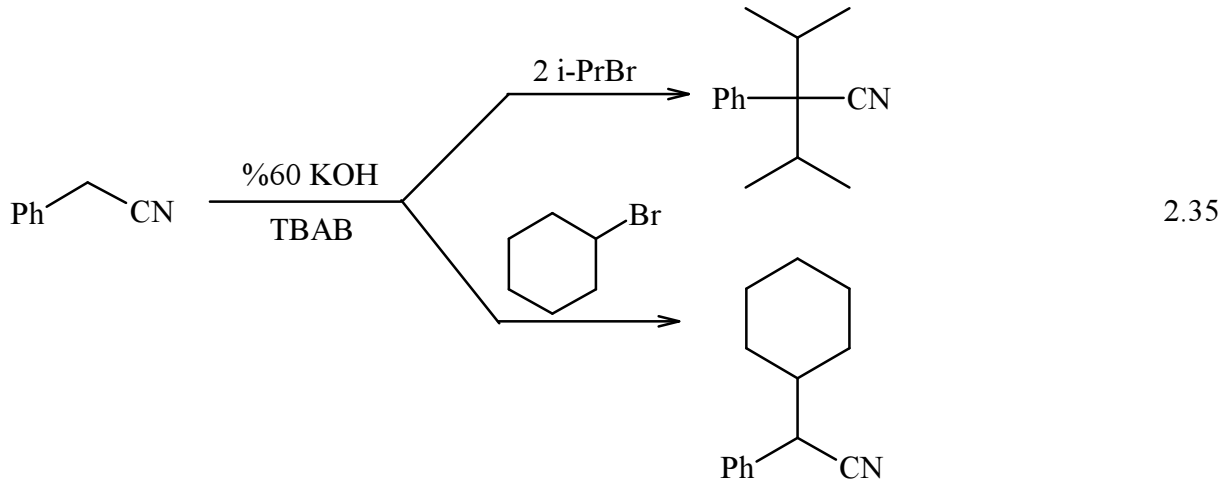
Metilenik karbanyon durumunda, monoalkilasyona karşı dialkilasyon seçicilik problemi vardır. Fenilasetonitrilin alkilasyonu örnek olarak verilmiştir. R, alkil grubu olduğunda, alkilenmiş ürünler genellikle daha zayıf CH asitliğine sahiptirler. Bu yüzden denge (2.34c) sola kayar. Böylelikle metilenik karbanyonun konsantrasyonu düşüktür. Diğer taraftan, bu

karbanyonlar metilenik olanlardan daha nükleofiliktir ve alkil halojenürler ile daha hızlı reaksiyon verir (Barbosiewicz vd., 2006).

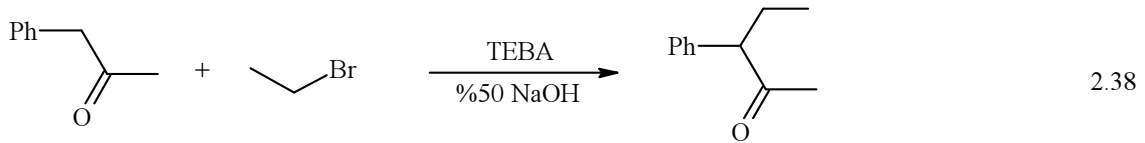
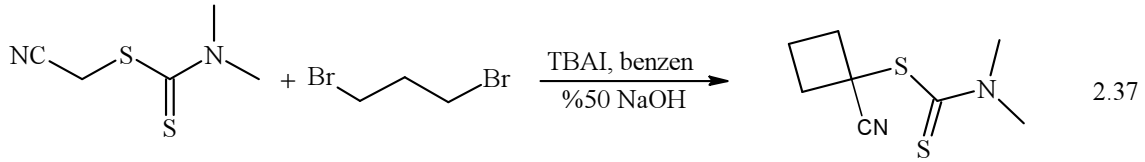
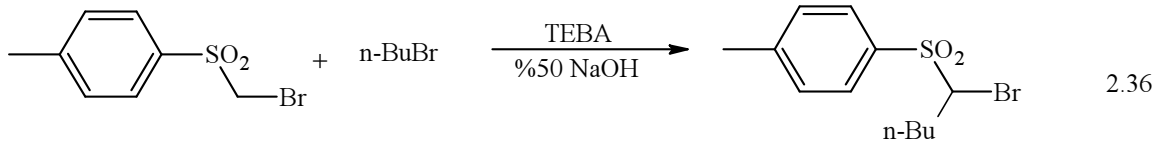


2.34

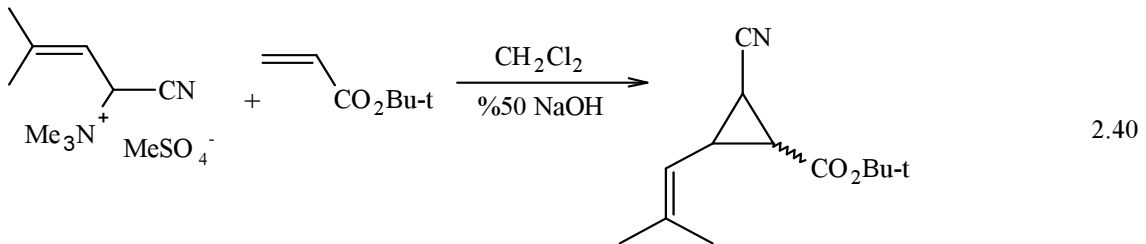
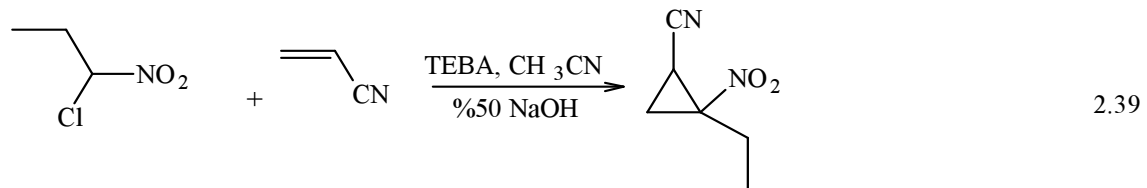
Bazı durumlarda dialkilasyon oluşabilir. Dialkilasyon ya da sekonder alkil grubunun yapıya girmesi için sulu %60' lık KOH ve katalizör olarak tetrabutilamonyumbromür (TBAB) kullanılmıştır.



Aldehit, asidik hidrokarbon, sülfon, keton, ester ve nitril karbanyonlarının alkilasyonu için PTC günümüzde yaygın olarak kullanılan bir metoddur. C-H asidlerinin pKa değeri üst limitte ise karbanyon oluşmayabilir ve PTC şartlarında alkilasyon pKa 24 civarında meydana gelmektedir. Karbanyon ile alkil iyodürlerin alkilasyonunda iyot anyonlarının inhibitör etkisi gözlenmektedir. Benzer durum inorganik anyonların reaksiyonlarında da geçerlidir.

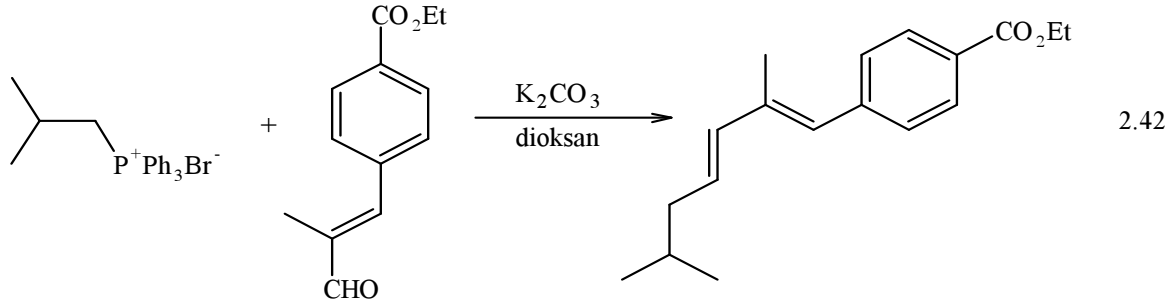
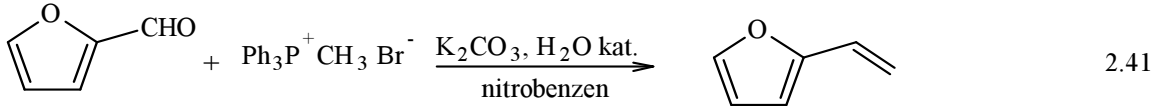


α -Klorokarbanyonların ya da sülfonyum ve amonyum ilidlerin elektronca zayıf alkenler ile PT-katalizörlü kondenzasyonu, Michael tipi katılmayı takiben intramoleküler substitusyon ile ilerler ve bu metot substitue siklopropanların sentezi için çok etkili bir yöntemdir.

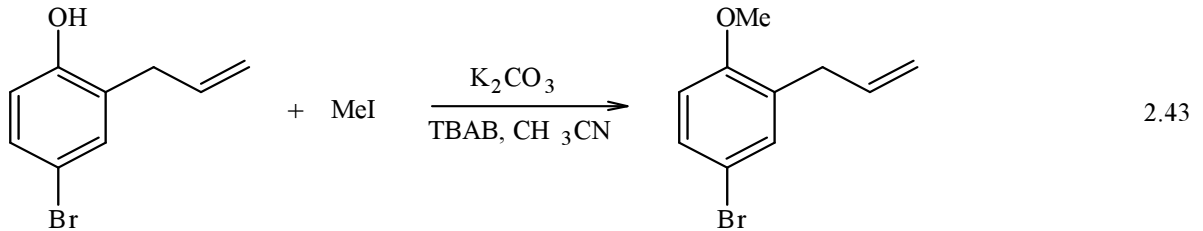


İki fazlı katı-sıvı ya da sıvı-sıvı sistemler alkiltripenilfosfonyum tuzlarından fosfonyum ilidlerin oluşumu için sıklıkla kullanılmaktadır. Sonrasında aldehitler ile reaksiyon vererek alkenlerin (Wittig reaksiyonu) oluşumuna olanak sağlamaktadır. Genellikle PT katalizörü bu reaksiyon için gerekli değildir. Karbanyonlar ile yüksek derecede elektrophilik arenlerdeki (çoğunlukla nitroarenler) halojen atomlarının nükleofilik substitusyonu PTC şartları altında etkili bir şekilde ilerlemektedir. Ürünlerin asidik hidrojene sahip olmadığı durumlarda katalitik proses sadece metinik karbanyonlar ile meydana gelmektedir. Metilik karbanyon

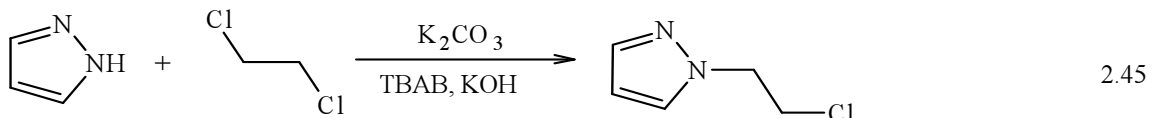
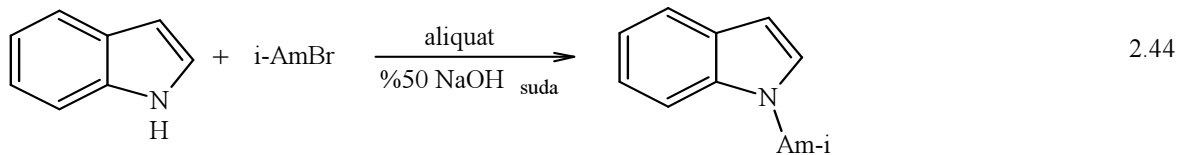
durumunda nitroaril substituentine bağlanma, daha güçlü C-H asitliğine sahip ürünleri vermektedir.



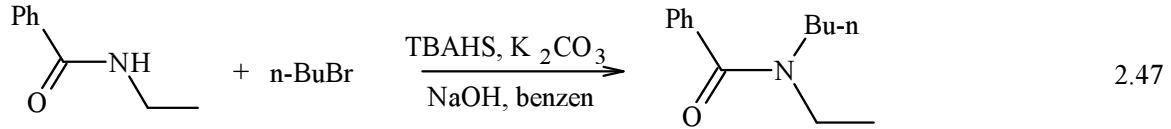
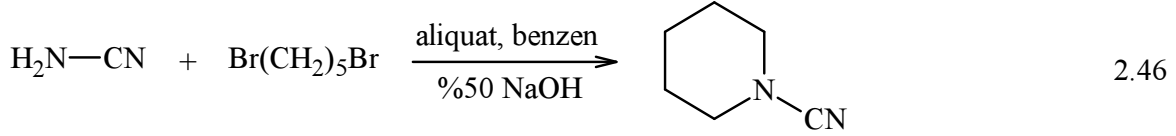
Organik oksijen, azot ya da sülfür anyonlarının alkilasyonu ya da diğer reaksiyonların oluşumu PTC yönteminin kullanılmasıyla başarıyla gerçekleştirilmiştir. Kullanılacak baz ve sistemin türü başlangıç maddesinin aktivitesine bağlıdır. Fenoller, katı-sıvı sistemlerde K_2CO_3 varlığında kolaylıkla O-alkilasyona uğrarken, alifatik alkoller için daha güçlü baz olan konsantre sulu NaOH ' e ihtiyaç duyulmaktadır.



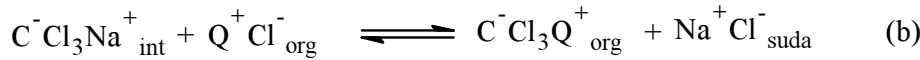
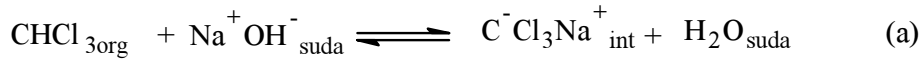
Piroller, indoller, pirazoller gibi azot içeren heterosiklik bileşiklerin N-alkilasyonu organik sentez ve endüstri için önemli bir prosestir ve PTC şartları altında genellikle yüksek verimlerle ilerlemektedir.



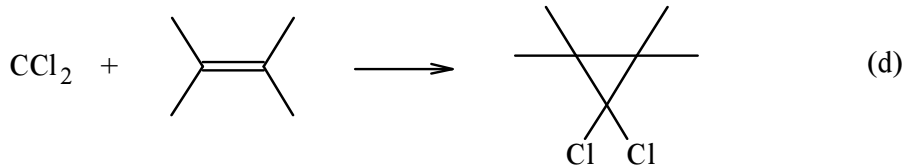
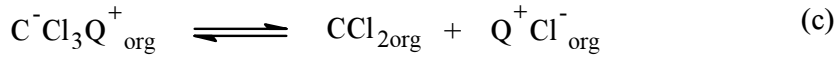
Bununla bağlantılı olarak güçlü NH asitliğine sahip sülfonamid, imid ya da siyanamid gibi bileşikler ile daha zayıf asitliğe sahip diarilamin ve amidlerin N-alkilasyonu da PTC şartları altında gerçekleştirilebilmektedir (Ling ve Wei, 2006).



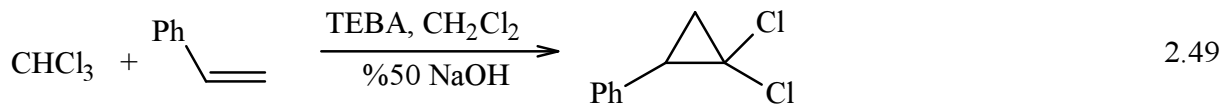
PTC'nin önemli ve yaygın uygulama alanları, α -eliminasyonuyla diklorokarbonların oluşumunu ve çeşitli partnerler ile onların reaksiyonunu baz almaktadır. Kloroform ile alken PT katalizörü varlığında konsantre sulu NaOH ile muamele edildiğinde diklorosiklopropanın hızlı oluşumu meydana gelmektedir.



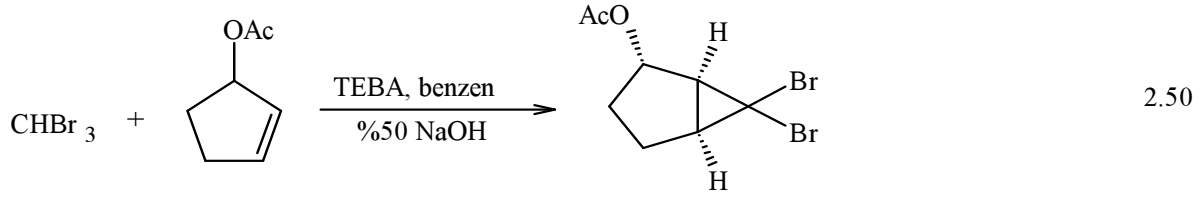
2.48



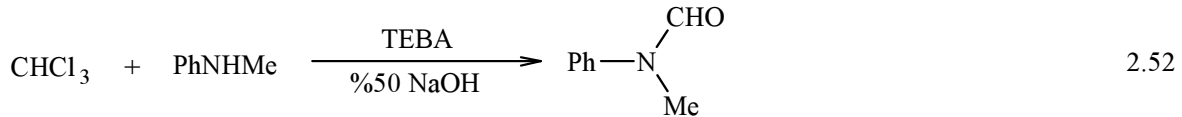
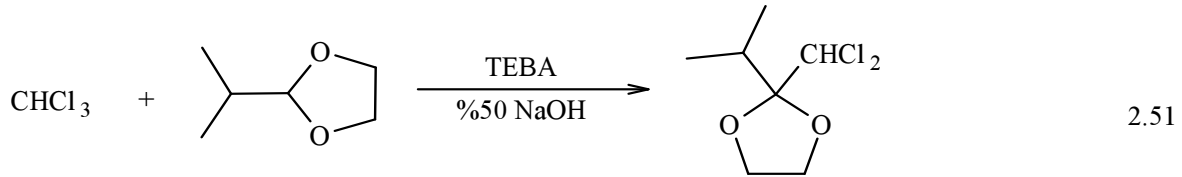
Genellikle, diklorosiklopropanın verimi oldukça yüksektir. Oysa OH^- ve su ile reaksiyon hızı çok yüksek olmasına rağmen diklorokarbonların hidrolizinde aynı verimler gözlenememektedir.



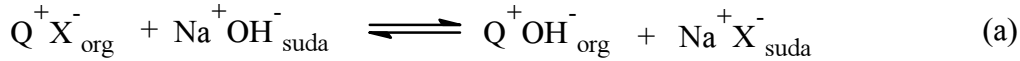
Bu metot, haloformlardan hidrojen halojenürün α -eliminasyonuyla diğer dihalokarbonların oluşumu için kullanılan genel bir metottur ve diğer karbonlarda baz içeren α -eliminasyonuyla oluşturulabilmektedir (Banwell vd., 2000).



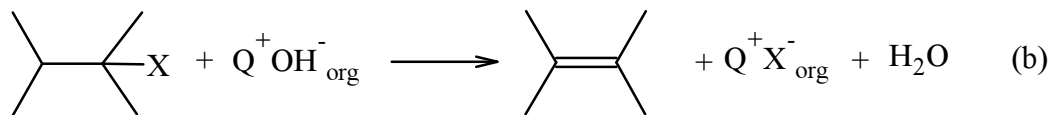
Dihalokarbenlerin en önemli reaksiyonu çifte bağlara katılarak dihalosiklopropan türevlerini oluşturmasıdır. Bu aktif elektrofilik türlerin PTC şartlarındaki diğer önemli reaksiyonları ise C-H bağına yerleşme, primer ve sekonder aminler ile çoğu diğer nükleofillerle reaksiyonlarıdır.



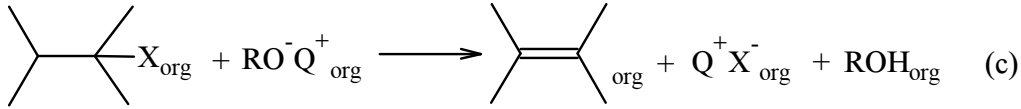
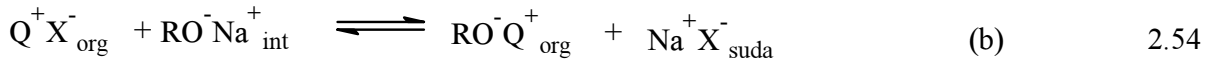
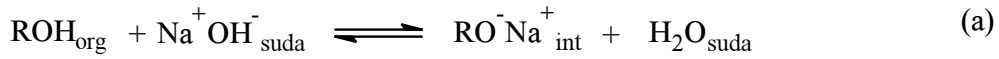
Haloalkanlardan hidrojen halojenür eliminasyonu ile alken eldesi endüstri ve organik sentezlerde önemli bir prosestir. Bu reaksiyonların PTC şartlarında gerçekleşebilmesi için organik faz içerisinde bazın (OH^- anyonlarının) transferinin devamlılığı gereklidir.



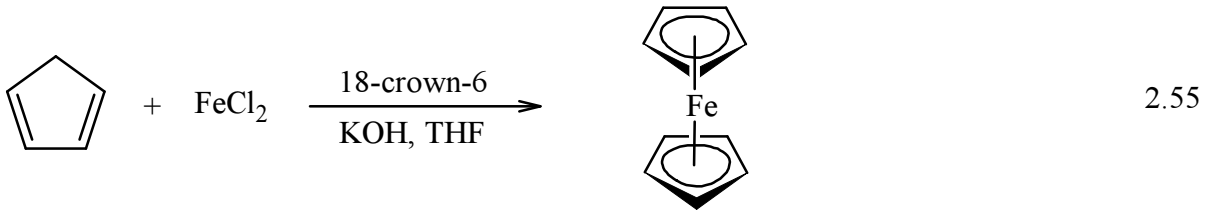
2.53



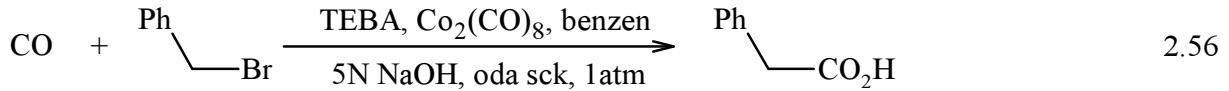
Denge (2.53a) sola kaydığından, organik fazda OH^- konsantrasyonu düşüktür. PTC, β -eliminasyonu için etkili bir ortam sağlar. Bu prosesin başarılı olduğu birçok örnek bulunmaktadır. Kokatalizör kullanıldığı zaman β -eliminasyon reaksiyonları için PTC'nin etkinliği daha da artmaktadır. Kokatalizör olarak çoğunlukla benzil alkol, 2,2,2-trifluoro etanol ya da mesitol kullanılır. Bunlar ara yüzeyde deprotonlanır ve alkoksit anyonları oluşturur. Katalizörün lipofilik katyonu organik faza girer ve bazik etki gösterir (Makosza ve Alexey, 2000).



PTC, organometalik kimyada ve organometalik bileşikler ve kompleksler tarafından katalizlenen reaksiyonlarda geniş bir uygulama alanına sahiptir.



Organik halojenürlerin geçiş metali katalizörlü karbonilasyonu karboksilli asitlerin üretilmesinde genel ve etkili bir yöntemdir.



Aril halojenürlerin PT katalizörlü vinilasyonu (Heck reaksiyonu) organik sentez için önemli bir reaksiyondur. Bu reaksiyon homojen ortamlarda başarılı bir şekilde uygulanırken, çoğu durumda heterojenik sistemlerde PTC' nin uygulanması verim, selektivite ve prosedürler açısından önemli avantajlar sağlamaktadır.



3. SONOKİMYA

Ultrasonik ses dalgalarının kimyasal reaktiviteye etkilerini tanımlamak için 'sonokimya' terimi kullanılmaktadır.

3.1 Sonokimyanın Tarihsel Gelişimi

Paul Langevin, ultrasonik enerjinin mucidi olarak bilinir. Langevin, ilk defa 1917 yılında ses dalgasının deniz suyunda iletimini tespit etmiştir. Yüksek elektrik iletkenliğine sahip elektromagnetik dalgaların, deniz suyunda etkin olmamalarından dolayı, akustik dalgaların kullanımını ortaya koymuş ve su altında çalışan ilk dönüştürücüleri imal ederken kuvars kristallerdeki piezoelektrik etkiyi kullanmıştır.

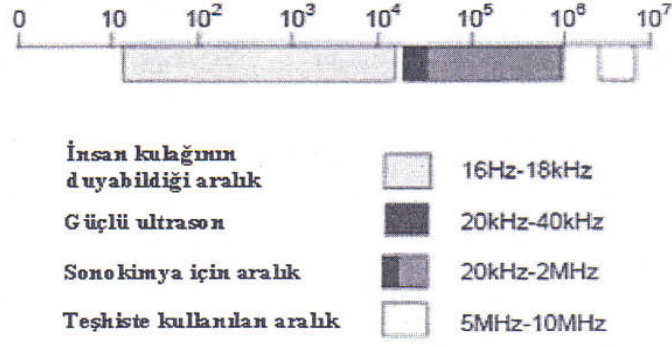
Ultrasonik dalgaların oluşturulmasında, Langevin, Pierre ve Jacques Curie tarafından keşfedilen piezoelektrik etkiye bağlı kalınmıştır. Curie'ler, SiO_2 'e bir gerilim uygulandığında elektrik yükünün oluştuğunu bulmuşlardır. Dolayısıyla, kristalin yüzeyine uygulanan elektrikselsel yük, boyutsal bir değişimi meydana getirmektedir. Böylece, gerilim uygulanan kristal orta şiddette ses dalgaları meydana getirmektedir.

II.Dünya Savaşı esnasında yeni piezoelektrik materyaller yapımı üzerine yapılan kapsamlı çalışmalarda dihidrojen fosfat'ın (ADP) SiO_2 'den daha uygun olduğu bulunmuştur.

1945'de büyük bir ilerleme kaydedilerek seramik formundaki, ferroelektrikler yapılmıştır. Başlangıçta baryum titanat kullanılmış, fakat günümüzde piezoelektrik materyaller kurşun titanat/kurşun zirkonat katı çözeltileri ve kurşun niobata dayanmaktadır (Öner, 2002).

3.2 Ultrason Ses Dalgalarının Frekans Aralıkları

Ultrasonik ses dalgalarının 20kHz-500MHz arasındaki frekanslara sahip olduğu bilinmektedir. İnsanın duyma sınırının 16Hz-18kHz arasında olduğu düşünüldüğünde ultrasonik ses dalgalarının insanın duyma eşiğinin dışında olduğu söylenebilir. Sonokimyada kullanılan ultrasonik ses dalgalarının frekansı 20kHz-2MHz aralığındadır. Tanısal tıpta kullanılan ultrason dalgalarının frekansı 5MHz-10MHz aralığındadır. Daha yüksek frekanslar ses sonarlarında uzaklık belirlemede kullanılmaktadır (Mason, 1997; Ahluwalia ve Aggerwal, 2001).



Şekil 3.1 Ultrasonik ses dalgalarının frekans aralığı

3.3 Ultrasonik Enerjinin Eldesi

Sonokimyada araştırma için ilk gereksinim bir ultrason kaynağıdır. Ticari cihazın tipi önem arz etmemektedir. Zira önemli olan enerjinin bir ultrasonik transduser (dönüştürücü) yardımıyla üretilmesidir. Ultrasonik dönüştürücülerin üç temel tipi mevcuttur ki herbirinin temelleri 20.yy başlarında atılmıştır (Öner, 2002; Mason, 2000).

3.3.1 Gaz Sürücülü Dönüştürücüler

Bunlar basit olarak yüksek frekanslı çıkışlara sahip düdüklüdür. Yüksek hızdaki gaz akışını ultrasonik enerjiye dönüştürürler. Transduserlerin bu tipi kimyasal işlemler için önem arz etmemektedir. Çünkü bu metot ile yeterince yüksek yoğunlukta ultrasonik ses dalgaları elde edilememektedir.

3.3.2 Sıvı Sürücülü Dönüştürücüler

Bu ekipmanlar, yiyecek endüstrisinde birbiri içinde karışmayan sıvıların homojenize edilmesinde kullanılmaktadır. Yakın zamanda kimyacılar bu cihazın polimerizasyon için uygun emülsiyonların hazırlanmasında ve hidrolizin artırılmasında kullanılabileceğini ortaya çıkarmışlardır.

3.3.3 Elektromekanik Dönüştürücüler

Elektromekanik dönüştürücülerin, magnetostriktif ve piezoelektrik olmak üzere iki türü mevcuttur. Bunlardan piezoelektrik dönüştürücülerin banyo ve prob tipi güç sonikatör sistemleri daha fazla tercih edilmektedir.

3.3.3.1 Magnetostriktif Dönüştürücüler

Magnetostriksiyon, bir magnetik alandaki uygulama ile uygun ferromagnetik materyalin (örneğin; nikel yada nikel alaşımları) boyutundaki değişime ait bir olay olup bu tipteki dönüştürücüler çok yüksek sürüş kuvveti oluştururlar ve çok sağlam yapıdadırlar. 180° C' ye kadar olan sıcaklıklardaki rutin işlemlere dayanabilir. Bunlar, metal kristalizasyonu ve maden cevheri ekstraksiyonu gibi sürekli yüksek güç gerektiren işlemlerde halen kullanılmaktadır. Fakat bu dönüştürücü tiplerinin dezavantajı, 100 kHz üzerindeki frekanslarda kullanılamamalarıdır.

3.3.3.2 Piezoelektrik Dönüştürücüler

Bunlar, genellikle, 1889 yılında Curie' ler tarafından keşfedilen piezoelektrik olayına dayanarak çalışırlar ve elektrik enerjisini ses enerjisine dönüştürürler. Piezoelektrik materyaller komplementer iki özelliğe sahiptirler:

Direkt Etki : Bir kesitin geniş yüzeyleri boyunca basınç uygulandığında, her bir yüzde eşit boylarda fakat ters işaretlerde bir yük oluşturmaktadır. Eğer gerilim, yüzeyler boyunca uygulanırsa bu polarite ters çevrilmektedir.

Ters Etki : Eğer bir yük kesitin bir yüzüne eşit uygulandığında ve diğer yüzüne karşı yükte fakat eşit olarak uygulandığında kristalin tüm kesiti uygulanan yükün polaritesine bağlı olarak ya genişleyecektir ya da daralacaktır.

Böylece bir piezoelektrik materyale zıt yüklerin hızlı bir şekilde uygulanmasıyla boyutlarda değişimler meydana gelecektir. Bu etki kristal kesitinin temas halinde bulunduğu herhangi bir ortam içerisinde ultrasonik titreşimleri iletmesine olanak sağlayabilecektir.

3.4 Sonokimyada Ultrasonik Enerjinin Gücü ve Kaviteasyon

Ultrasonik enerjinin kimyasal gücü, 'kaviteasyon' olayı yoluyla ortaya çıkmaktadır. Kaviteasyon, sıvıya bir negatif basıncın uygulanması sonucunda, sıvı içinde mikro baloncukların oluşması olayıdır. Bu baloncuklar birbirleriyle sürekli olarak çarpışarak kuvvetli bir lokal enerji ortaya çıkarırlar. Bütün ses dalgaları gibi ultrasonik ses dalgaları da sıvı içinde dalgalar halinde ilerlemektedir ve bu dalgalar içinden geçtiği ortamın moleküler yapısında sıkışma ve gevşemelere neden olabilir. Böylece bir sıvı içindeki moleküller arasındaki mesafe, salınım yapıldıkça değişir. Eğer yeterli miktarda negatif basınç sıvıya uygulanırsa, sıvı bütünlüğünü bir arada tutmak için gerekli olan kritik mesafe aşılacaktır. Sıvıda parçalanma gözlenecek, boşluklar oluşacaktır. Bu boşluklara 'kaviteasyon baloncukları' denilmektedir. Bu boşluklar sönerken kimyasal ve mekanik etkiler için enerji üretmektedir.



Şekil 3.2 Sıvı içinde sesin yayılmasıyla kaviteasyon balonunun oluşumu ve sönməsi

Bu olay, sonokimyasal etkiden kaynaklanan sinüsoidal alanda salınırken bazı kaviteasyon balonlarının sonlanmasıdır. Kaviteasyon olayında kararlı ve kararsız olmak üzere iki tür baloncuk vardır. 'Kararlı Baloncuklar' birden fazla akustik çevrimde kararlıdırlar. 'Kararsız Baloncuklar' ise ortamda genellikle bir akustik çevrimden daha uzun süre kalamazlar. Önceleri kaviteasyon etkisinin yalnızca kararsız baloncukların çarpışmalarından dolayı ortaya çıktığı düşünülmekteydi. Fakat günümüzde, kararlı baloncuk çarpışmalarının sonokimyasal etkinin tümüne önemli bir katkı sağladığına inanılmaktadır.

Birbirini takip eden sıkıştırma evrelerinde bu baloncuklar birbirine çarparak büyük miktarda enerji açığa çıkarırlar. 'Sıcak Nokta Teorisi' bu çarpışma boyunca 5000 K lik sıcaklık,

yaklaşık 1000 atm basınç ve 10^{10} K/s ısınma ve soğuma hızlarına sahip olan yerleşik reaktör gibi davranır. Buna alternatif olan ‘Elektriksel Teori’ daha düşük sıcaklıkların ve basınçların bu olayda yer aldığına fakat elektriksel deşarjın, çarpışmanın hemen ardından meydana geldiğini iddaa etmektedir. Hangi teori doğru olursa olsun sonokimyanın esasını, kavitasyon olayının teşkil ettiği gerçeğini değiştiremez. Çünkü ultrasonik enerjiye bağlı olarak ortaya çıkan değişimler sadece kavitasyon olayının başlamasıyla oluşmaktadır.

Sönen balonun kendi içinde ve yakın çevresinde mekanik ve kimyasal etkiler gözlemlenir. Balon içindeki yüksek sıcaklık varlığı radikal üretimi ve sonolüminesansın temelini oluşturmaktadır. Ayrıca kavitasyon balonunun çevresindeki ara yüzey bölgesi çok geniş sıcaklık, basınç ve muhtemel elektrik alan değişimlerine sahiptir. Bu çevredeki sıvı hareketi ayrıca çok geniş makaslama ve germe değişimleri üretir; bunlara, sönme esnasında yayılan şiddetli şok dalgaları gibi, kavitasyon balonu çevresindeki çözücü moleküllerinin çok hızlı akışı sebep olur (Suslich ve Price, 1999; Ahluwalia ve Aggerwal, 2001; Alippi vd., 1992).

3.5 Kavitasyonu Etkileyen Faktörler

Sonokimya alanında yayınlanmış olan literatür çok fazladır, ancak çok azı reaksiyonlarda oluşan etkiler üzerinedir. Kavitasyon üzerine dış faktörlerin önemli bir etkisi olduğu bilinmektedir. Sonokimyasal reaksiyonların başlatılması için gerekli olan kavitasyonu etkileyen faktörlerin bilinmesi de çok önemlidir. Görüleceği gibi kavitasyonu etkileyecek değişken faktörlerin tümü optimum bir değere sahip olabilmektedir. Bu optimum değerler çok hassas olarak tespit edilebilmektedir. Buna göre, sonokimyasal bir işlemin optimize edilmesinde aşağıdaki hususlar mutlaka göz önünde tutulmalıdır (Löninga vd., 2002; Ahluwalia ve Aggerwal, 2001; Öner, 2002; Peshkovsky ve Peshkovsky 2007).

3.5.1 Frekans

Sistemde kavitasyonun eşdeğer miktarını oluşturabilmek için radyasyonun gücünü arttırmak gerekir. Diğer bir ifade ile, eğer aynı kavitasyonu oluşturacaksa, daha yüksek frekansta daha fazla güç gerektirir. Ultrasonik frekans mHz bölgesine doğru artırıldığında, sıvıdaki kavitasyonun oluşturulması kolaylaştırılacaktır. Bu olayın kantitatif ifadelerle en basit açıklaması, birçok frekanstaki bu durumlarda genleşme, sıkışma döngülerinin ise oldukça kısalmasıdır.

3.5.2 Çözücü Viskozitesi

Kavitasyonun eldesi, genişleme bölgesindeki negatif basıncın, sıvı içindeki doğal kohezyon kuvvetlerine üstün gelmesini gerekli kılmaktadır. Bu yüzden böyle kuvvetlerin büyük olduğu viskoz sıvılarda kavitasyonun elde edilmesi daha zor olacaktır.

3.5.3 Çözücünün Yüzey Gerilimi

Düşük yüzey gerilimine sahip olan sıvılar kullanıldığında, kavitasyonun başlatılmasında bir azalma olacağı beklenebilir. Bu durum basit bir bağıntı değildir, fakat sulu çözeltiler söz konusu olduğunda, yüzey aktif bir maddenin katılımı yardımcı olmaktadır.

3.5.4 Çözeltinin Buhar Basıncı

Düşük bir buhar basıncına sahip olan bir çözücüde kavitasyonu başlatmak daha zordur. Kavitasyonun kolaylıkla oluşturulabilmesi için çözücünün daha uçucu olması gereklidir. Bu durumda ise daha fazla buharın baloncuklar içine girmesi söz konusudur ve bu nedenle çarpışmadaki şiddet azalmaktadır.

3.5.5 Sıcaklık

Ortamın sıcaklığının artırılması ile buhar basıncı artacaktır ve daha önce anlatıldığı şekilde, kavitasyon daha kolay elde edilecektir ve çarpışma şiddeti azalacaktır. Diğer bir faktör ise, kaynama sıcaklığında baloncukların artacağı ve kavitasyon baloncuklarının ses iletimine bir engel teşkil edecekleridir. Sonuç olarak, bir sıvı kaynama noktasında sonikasyona tabi tutulursa çok iyi bir sonokimyasal etki elde edilmektedir.

3.5.6 Gaz Baloncukları

Ultrasonik enerji, bir sıvı içindeki gazın atılması içinde kullanılmaktadır. Böylece sonikasyonda, kavitasyon relatif olarak daha kolay olacaktır. Fakat gaz uzaklaştırıldığında kavitasyonun oluşturulması güçleşecektir.

3.5.7 Uygulanan Dış Basınç

Dış basıncın arttırılması, kavitasyonun başlaması için daha büyük bir ultrasonik enerjiye ihtiyaç olduğunu gösterir. Daha önemli nokta ise, dış basıncın arttırılması halinde, çarpışma şiddetinin artması ve bunun sonucunda sonokimyasal etkinin yükselmesidir.

3.5.8 Sonikasyon Yoğunluğu

Sisteme giren ultrasonik enerji arttırılamamaktadır. Bunun en önemli sebebi; yüksek miktarda ultrasonik güç sisteme uygulandığında, çözelti içinde çok fazla sayıda kavitasyon baloncuğu oluşmaktadır. Bu baloncukların büyük bir çoğunluğu birleşecek ve daha kararlı baloncukları oluşturacaktır. Bunlar sıvı içinde ses enerjisinin geçişini yavaşlatabilecek ve sonokimyasal etkiyi vermek üzere çarpışacak olan daha küçük baloncukların çoğunu uzaklaştırabileceklerdir.

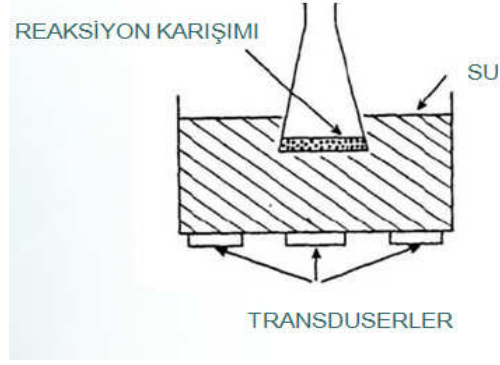
3.5.9 Sesin Yavaşlaması

Çeşitli nedenlerden dolayı, ortam içinden geçerken sesin şiddeti azalacaktır. Bu enerjinin bir kısmı ısı şekline dönüşür. Bununla beraber, sonikasyon süresince ortamda oluşan ısınma çok az olmaktadır. Sesin zayıflama derecesi, frekansla ters orantılıdır. 118 kHz deki sesin şiddeti 1km uzunluğundaki su kütlesinden geçirildiğinde, 20 kHz sesin şiddeti ise yaklaşık 90 km su kütlesinden geçirildiğinde yarıya inmektedir.

3.6 Sonokimyada Kullanılan Cihazlar

3.6.1 Ultrasonik Yıkama Banyosu

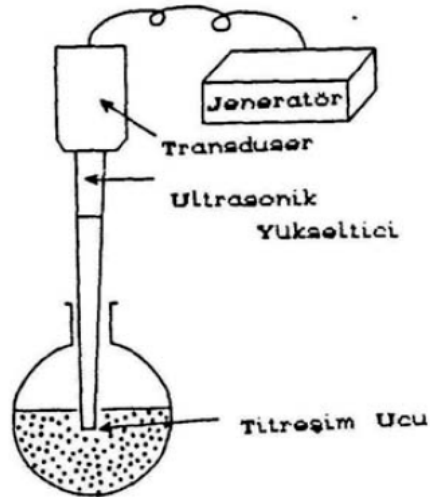
Kimya laboratuvarları için ultrasonik enerji kaynağı olarak en fazla mevcut olan ve en ucuz cihaz ultrasonik yıkama banyosudur. Yapısı oldukça basit olup genel olarak dikdörtgen kesiti paslanmaz çelik bir tank ve tankın altına yerleştirilmiş transduserlerden ibarettir.



Şekil 3.3 Ultrasonik yıkama banyosunun basit gösterimi

3.6.2 Ultrasonik Prob

Bu sistem, reaksiyon kabının çeperleri ve tankın içindeki suya enerji transferinin aksine direk enerji sunmaktadır. Bu basit metot, reaksiyon çözeltisi içerisine, ultrasonik titreşim transduserlerinin bulunduğu ucun daldırılması şeklindedir. Ne yazık ki, genellikle transduserlerin toplam maksimum gücü (titreşim genliği) çok geniş değildir ve çok fazla elektrik gücü piezoseramiği kırmaktadır. Titreşim genliği özel tasarımlarla yükseltilebilir. Ultrasonik prob sistemlerinde, transduserler kimyasal reaksiyonlardan etkilenmemesi için korunmuşlardır. Şekilde görüldüğü gibi ultrasonik prob, metal bir çubuk ve çubuğun sonundaki transduserlerden ibarettir.



Şekil 3.4 Ultrasonik prob sisteminin basit gösterimi

Çizelge 3.1 Sonokimyada kullanılan sistemlerin avantaj ve dezavantajları

Sistem	Avantajlar	Dezavantajlar
Yıkama Banyosu	-Düşük sonikasyon gücü için en yaygın elde edilebilir kaynak olması. -Reaksiyon kapları için adaptasyona gerek kalmaması.	-Reaksiyon kabının çeperlerinde kayıplar. -Sabit frekans -Zayıf sıcaklık kontrolü -Reaksiyon kabının pozisyonunun sonikasyon şiddetini etkilemesi.
Prob	-Yüksek güç eldesi ve kap duvarlarından kayıp olmaması. -Farklı güçlerde ultrason elde edilebilmesi.	-Reaksiyon kabında sıcaklık kontrolü gerekir. -Probun ucunda erozyon olması, metal parçacıklarıyla kirlenmeye neden olur.

3.7 Sonokimyasal Aktiviteyi Yöneten Kurallar

Sonokimya ile ilgili ilk genel görüş, özellikle katı reaktif içeren reaksiyonların gerçekleşmesinde başarılı olduğu yönündedir, ancak bu doğru değildir. Pek çok araştırma grubu, sonikasyonun hangi tip reaksiyonlarda başarılı olabileceğini anlamak için sonokimyanın temelindeki prensibe ulaşmaya çalışmıştır. Bu çalışmaların sonucunda bazı başlıklar tanımlanmıştır. Sonokimyasal reaksiyonlar, sadece kavitasyonun sebep olduğu kimyasal etkiler göz önüne alınarak J.L Luche tarafından üç gruba ayrılmıştır. Kavitasyon balonunun sönmesinin diğer etkileri (mekanik etkiler, örneğin emülsifikasyon) kimyasaldan çok fiziksel etki olarak görülmekte ve ‘yanlış’ sonokimya olarak kabul edilmektedir. Bu yanlış etkiler çoğu zaman önemli olmakta ve sonokimyasal olarak gerçekleştirilen aşağıdaki üç tip reaksiyonun içinde de yer almaktadır.

1. Tip: Radikal-iyon ara ürünleri ya da radikal yoluyla ilerleyen homojen sistemler.

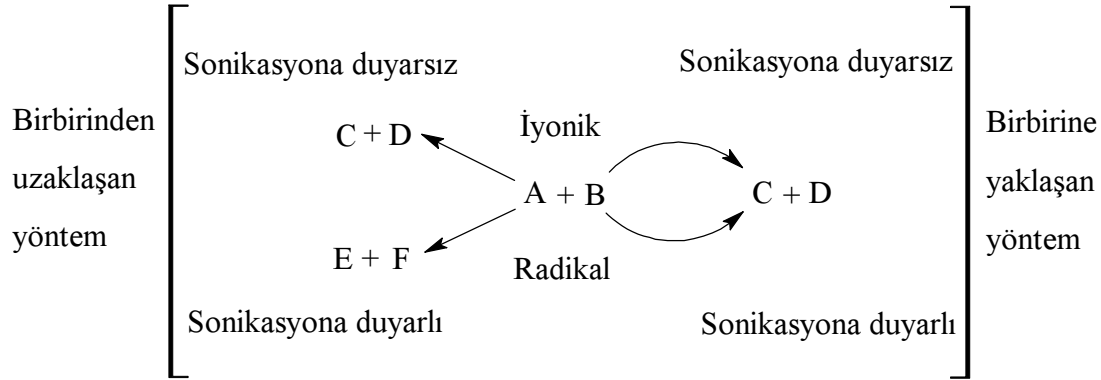
Ardışık elektron transferini ve radikal oluşumunu çözeltilinin sonikasyonu destekler. Homojen iyonik reaksiyonları sonikasyon ile etkilemek mümkün değildir. Ayrıca, geçiş metal kompleksleri aynı derecede doymamış türler vererek metal-ligand bağı yarılmasına uğrarlar.

2.Tip: İyonik ara ürünler yoluyla ilerleyen heterojen sistemler.

Kavitasyonun mekanik etkileri, sistemin karakterine bağlı olarak, heterojen sıvı-sıvı ya da katı-sıvı polar reaksiyonların ürün verimini ve oranını büyük ölçüde etkiler. Sistemin karakterini ise yoğunluk, yüzey gerilimi, sıcaklık ya da fazların durumu belirler. Burada reaksiyon, yanlış sonokimyanın sonucu olarak, yüzey temizliği, parça hacminin indirgenmesi ve kütle iyileştirilmesinde olduğu gibi birinci olarak kavitasyonun mekanik etkilerinden etkilenir.

3.Tip: Radikal yollar ya da radikal ve iyonik mekanizmalar içeren heterojen reaksiyonlar.

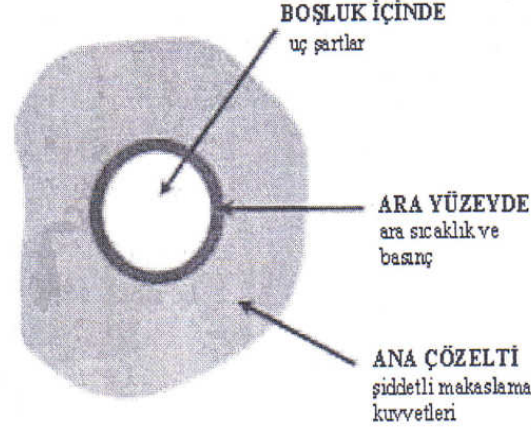
Heterojen sistemlerde aşağıda gösterilen iki mekanistik yolu içeren iki durum meydana gelebilir. Eğer iki mekanizmada aynı ürün ile sonlanıyorsa reaksiyonda sadece ürün artışı gözlenir ki bu yöntem birbirine yaklaşan yöntem adı verilir. Eğer radikal ve iyonik mekanizmalar farklı ürünlerle sonlanırsa, ultrason radikal yolu seçebilir ve sonikasyonla ürünlerin yapısı değiştirilebilir. Bu yöntem ise birbirinden uzaklaşan yöntem adı verilir.



Şekil 3.5 Birbirine yaklaşan ve birbirinden uzaklaşan yöntemlerin şematik gösterimi

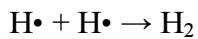
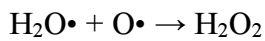
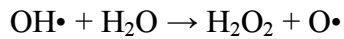
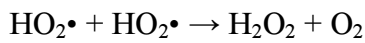
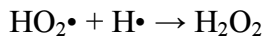
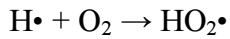
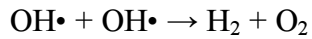
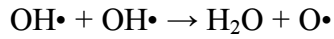
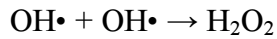
3.7.1 Homojen Sıvı Fazlı Reaksiyonlar

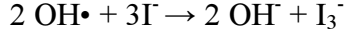
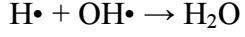
Homojen şartlar altında yürütülen reaksiyonlara kavitasyonun etkisinin az olduğu ileri sürülmüştür. Yapılan bazı araştırmalar, sonokimyasal etkilerin genellikle ya ekstrem şartların olduğu çöken balonun içinde, ya şartların daha az ekstrem olduğu esas sıvı ile boşluk arasındaki ara yüzeyde, ya da baskın etkilerin mekanik olduğu balonu doğrudan saran sıvı içinde meydana geldiğini göstermektedir.



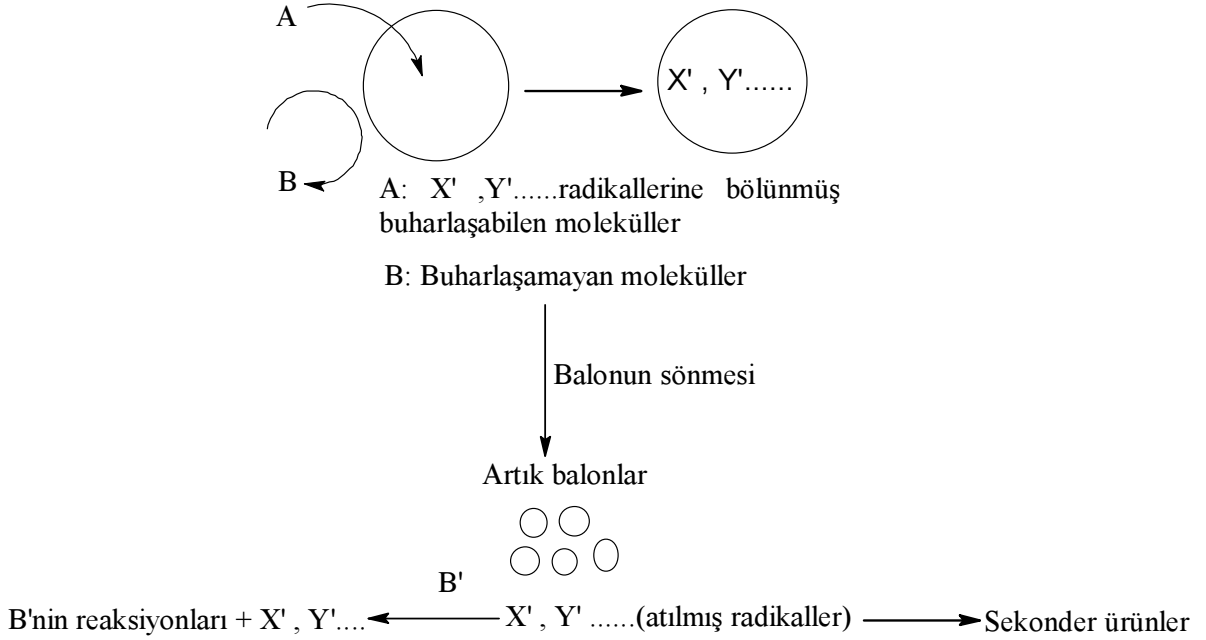
Şekil 3.6 Homojen sıvıdaki kavitasyon

Reaksiyona girecek madde çökme sırasında kavitasyon balonunun içinde meydana gelen ekstrem şartlara maruz kalmak için kimyasal balonun içine girmeli ve orada buharlaşabilir olmalıdır. Kimyasal verimin azlığının sebebi, geleneksel laboratuvar ekipmanları ile sonikasyonla üretilen kavitasyon baloncuklarının konsantrasyonunun düşük olmasıdır. Kavitasyonel patlama çeşitli çözücülerden radikaller meydana getirir. Bu çözücü su ise sonikasyon sırasında balonun içinde küçük miktarda $\text{OH}\cdot$ ve $\text{H}\cdot$ radikalleri meydana gelir. Yüksek oranda oksitlenmiş bu radikaller balon içindeki diğer küçük parçalarla reaksiyona girebileceği gibi sadece geçici bir süre bulunacakları ana çözeltiliye geçerek diğer maddelerle de reaksiyona girebilir. Bu reaksiyonlarda sekonder indirgenme ve yükseltgenme gözlemlenebilir ki buna örnek olarak triiyodür gösterilebilir. İyodür sonokimyasal olarak $\text{OH}\cdot$ ile yükseltgenir. Ayrıca $\text{OH}\cdot$ radikalleri kendi aralarında reaksiyona girerek H_2O_2 yi oluşturabilir. Bu ve buna benzer örnekler aşağıdaki şemada gösterilmiştir.





Homojen reaksiyonlar için buhar basıncı, çözücünün buhar basıncı ve çevreleyen gaz gibi deneysel parametreler, sonokimyasal hızı belirlemektedir. Yüksek sonokimyasal verimliliğin sağlanması için, öncüler oldukça buharlaşabilir olmalıdır. Çünkü birincil sonokimyasal reaksiyon alanı kavitasyon balonu içindeki buhardır. Fakat aynı zamanda çözücünün buhar basıncı sonikasyon sıcaklığında düşük olmalıdır, çünkü balon içinde aşırı çözücü buharı bulunması balon sönmesinin verimliliğini azaltır. Organik çözücülerin kaynama noktaları düşük olduğundan buhar basınçları yüksektir. Etkili kavitasyon için organik çözücüler kullanıldığında düşük sıcaklık gereklidir. Şekil 3.7 sonokimyasal reaksiyonların nasıl meydana geldiği hakkında bir öngörü oluşturmaktadır:



Şekil 3.7 Sonokimyasal reaksiyonların meydana gelişinin şematik gösterimi

Buharlaşabilen molekül balonun içine girer ve sönme boyunca olgunlaşan şartlar bağları homolitik olarak kırmaya yeter. Sönme sonucu radikaller oda sıcaklığında reaksiyona girecekleri ana çözeltiliye geçerler.

3.7.2 Heterojen Sistemler

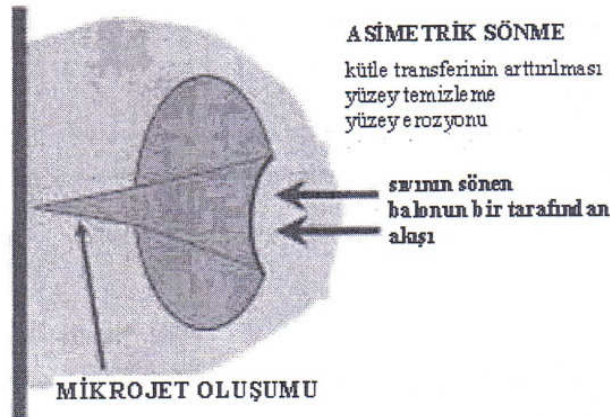
Heterojen sistemde sıvı fazda meydana gelen kavitasyon yukarıda homojen reaksiyonlar için tanımlanan koşulların etkisi altında olmaktadır. Fakat balonlar herhangi bir ara yüzeyde ya da yüzey yanında sönerken bir farklılık olacaktır. Bu fark fazların içerikleriyle ilgilidir. Heterojen sistemlerde sonokimyasal aktivasyon, kavitasyonun mekanik etkilerinin bir sonucudur.

3.7.2.1 Katı-Sıvı Heterojen Sistemler

Sıvı-katı sistemlerde ultrasonik kavitasyon yüksek enerji üretir. Fiziksel etkiler öncelikle;

- Şok dalgaları ve mikrojetlerle katı-sıvı ara yüzeyinde yüzey hasarının meydana getirilmesini,
- Çalkantılı karıştırma ve akustik akıştan kütle transferinin düzeltilmesi,
- Bulamaçlarda yüksek hızdaki tanecikler arası çarpışmanın meydana getirilmesi,
- Yüzey alanını arttırmak için kolay ufalanabilir katıların parçalanmasını içeren bazı gelişmelerden sorumludur.

Katı yüzeyinde ya da katı yüzeyin yanında oluşan kavitasyon balonlarının çökmesi simetrik olmayacaktır. Geniş katı yüzey, kendi etrafındaki sıvı hareketini engellediğinden dolayı sıvı, çöken balonun diğer tarafından balonun içine dolar. Böylece sıvı jeti oluşur. Bu sıvı jeti 100 m/s' yi aşan hızlarla yüzeyi hedef alır. Kullanılabilir enerjinin büyük kısmı balon duvarından çok hızlanan jete transfer olur ki, bu yüzeyde şok dalgasının tahribatını oluşturur.

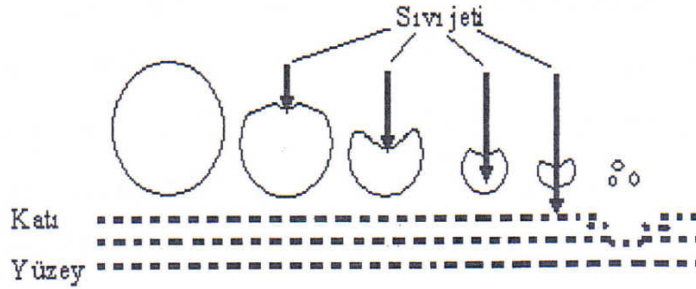


Şekil 3.8 Katı yüzey yakınındaki kavitasyon



Şekil 3.9 Katı yüzey yakınında balonun çökmesi sırasında oluşan mikro jet

Sıvı içinde çöken boşlukça oluşturulan şok dalgaları kolay kırılan maddelerin parçalanmasına ve yüzey hasarına sebep olmaktadır. Mikro-jet ve şok dalgalarının yüzeye çarpması ultrasonik temizlemeden ve heterojen reaksiyonlar üzerinde sonokimyanın birçok etkisinden sorumlu olan yerel erozyonlar oluşturmaktadır. Katı yüzeyindeki kavitsiyonel erozyon Şekil 3.10'da gösterildiği gibidir:

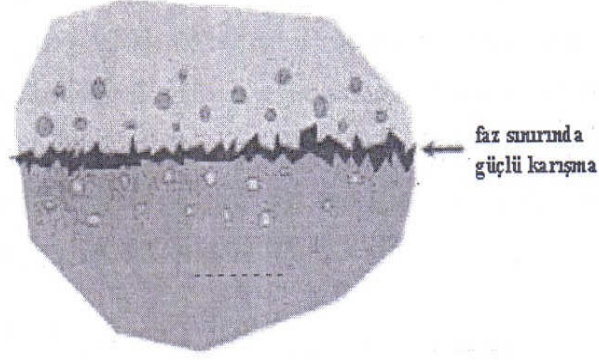


Şekil 3.10 Katı yüzey üzerinde kavitsiyonel erozyon

Bu güçlü jetin kullanım koşullarına bağlı olarak katalitik maddenin gözenekli destek içine hücumunu sağlayabilir, katalizör yüzeyini aktive edebilir ve genellikle ara yüzey sınır tabakasının engellenmesiyle yüzeye doğru kütle ve ısı transferini arttırabilir.

3.7.2.2 Sıvı-Sıvı Heterojen Sistemler

Birbiri ile karışmayan sıvıların ara yüzeyinde ya da ara yüzeyin yakınında kavitsiyon baloncuklarının çökmesi, bozulmaya ve karışmaya sebep olacağından çok geniş temas yüzeyine sahip ince yapıli emülsiyonların oluşmasını sağlar.

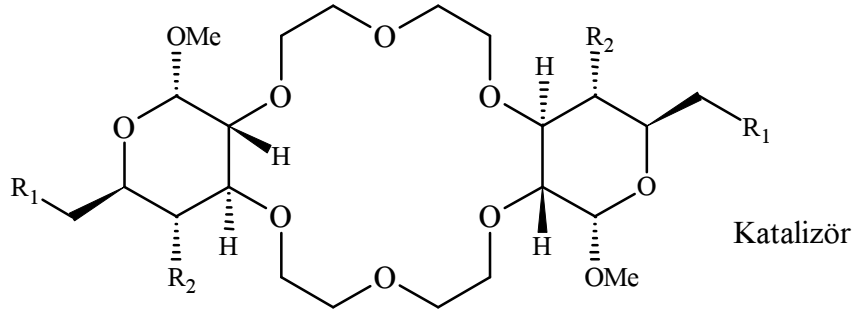
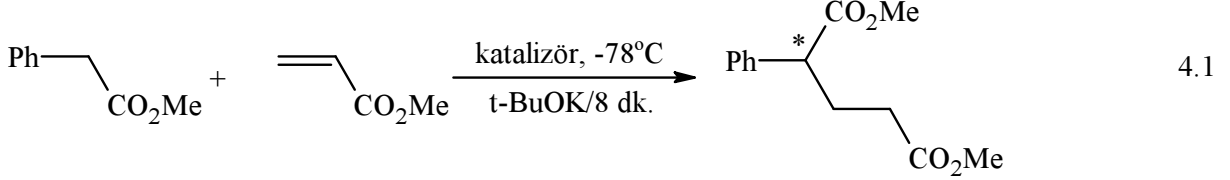


Şekil 3.11 Sıvı-sıvı heterojen sistemlerdeki kavitasyon

Sonuç olarak ayrı sıvılarda çözülmüş türler arasındaki reaktivitede çok büyük bir artış olur. Böylece faz transfer durumuna göre hızlı tepkimeyi sağlayabilir. Bazı durumlarda faz transfer katalizörleri ile sonikasyon bir arada uygulanır ki bu durum her ikisinin ayrı ayrı uygulanmasından daha etkili olmaktadır. (Mason, 1997; Suslick ve Price, 1999; Ahluwalia ve Aggerwal, 2001; Doraiswamy, 2001).

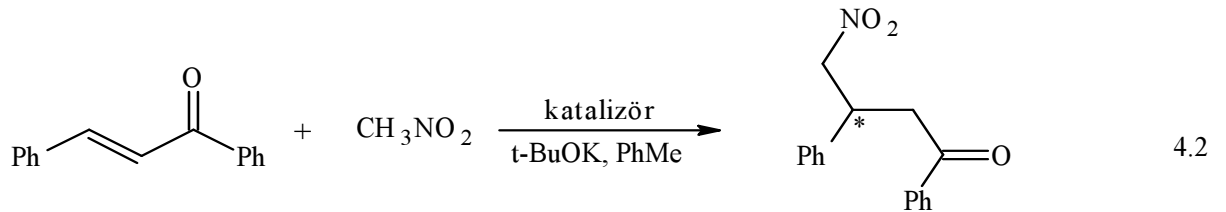
4. FAZ TRANSFER KATALİZÖRLÜ MICHAEL REAKSİYONLARI

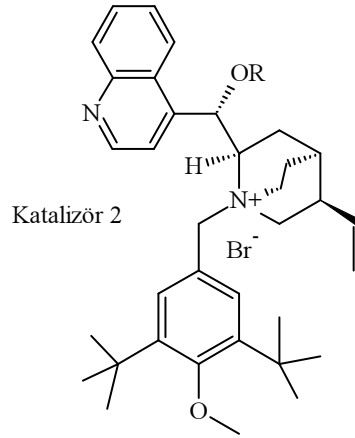
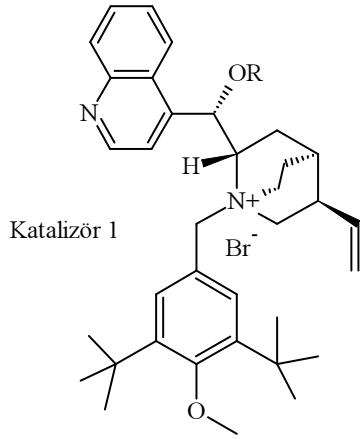
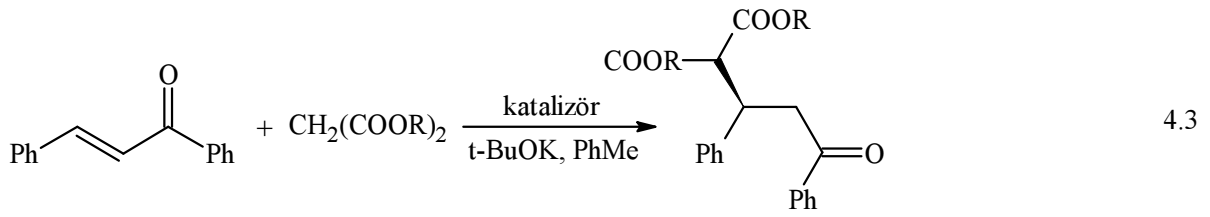
Töke ve çalışma arkadaşları, metil fenilasetatın, metil akrilata enantiyoselektif Michael katılmasında katalizör olarak glukoz birimleri içeren Crown eterleri kullanmışlardır. Yüksek kimyasal verimlere ve %84'e varan ee'lere (enantiyomerik excess) ulaşmışlardır (Töke vd., 1998).



Kim ve Sun (2001) tarafından yapılan çalışmada, katalitik enantiyoselektif Michael reaksiyonları, faz transfer katalizörü olarak cinchonidin'den türeyen kuaterner amonyum tuzları tarafından desteklenmiştir. İlimli reaksiyon şartları altında chalcone türevleri ile nitroalkanların reaksiyonları gerçekleştirilmiş, oluşan ürünler iyi verimler ile ve orta derecede ee'ler ile elde edilmiştir.

Kim ve çalışma arkadaşları (2001) tarafından yapılan diğer bir çalışmada, cinchonidin'den türeyen kuaterner amonyum tuzları chalcone türevleri ve malonatın reaksiyonunda faz transfer katalizörü olarak kullanılmıştır. Ürünler iyi verimler ve ee'ler ile elde edilmiştir.

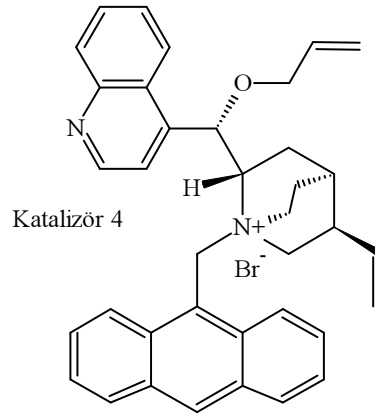
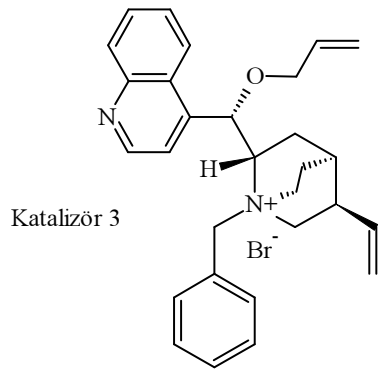




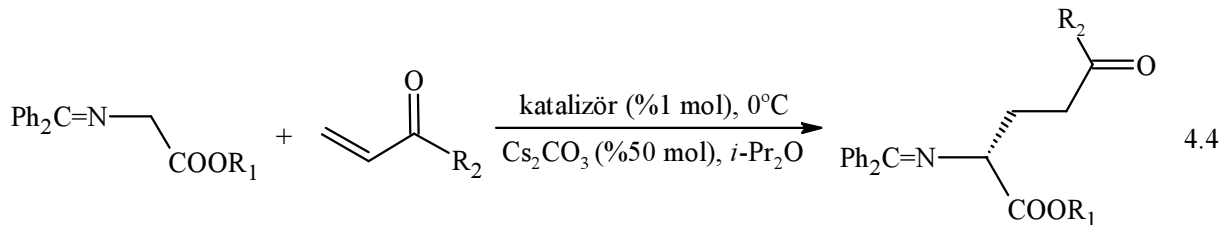
a, R=H

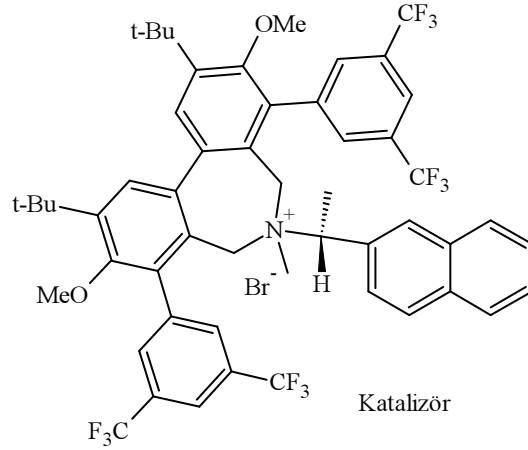
b, allil

c, benzil



Diğer bir çalışmada ise, PTC varlığında, glisin imin esterlerinin α , β -doymamış ketonlara asimetrik Michael katılmasını incelenmiştir. α -Metil naftilaminden türeyen kiral kuarterner amonyum tuzu Cs_2CO_3 ile birlikte kullanılmıştır. Basit alkil vinilketonları içeren konjuge katılmalarda yüksek enantioselektiviter elde edilmiştir (Lygo vd., 2005).

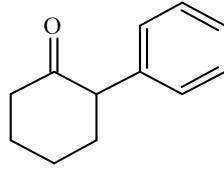


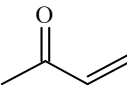
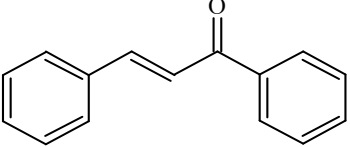
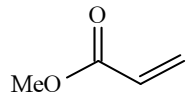
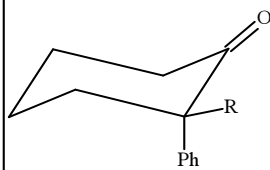
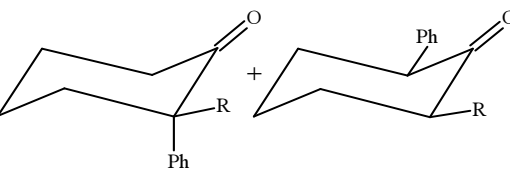
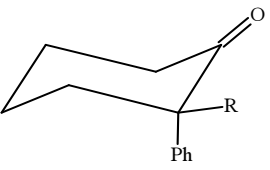


Diez-Barra ve grubu (1998), metil vinil keton, chalcone ve metil akrilata çeşitli enolatların Michael katılmasında çözücüsüz ve sıvı-sıvı PTC koşullarını kullanmışlardır. Çözücüsüz teknik yüksek verimler sağlarken, sıvı-sıvı prosedürün daha az etkili olduğu bulunmuş, ancak enantioselektif reaksiyonlar meydana gelmiştir.

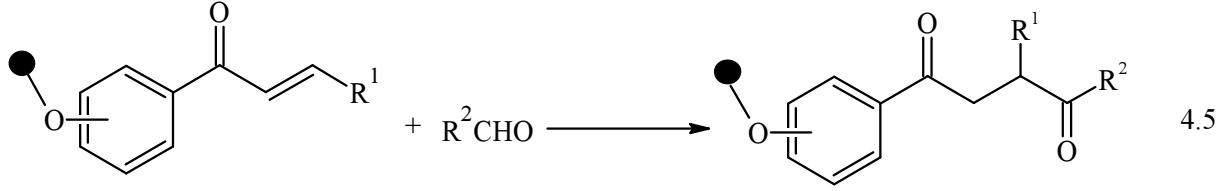
Katı-sıvı sistemde katalizör olarak (-)-N-benzil, N-metilefedrinium bromür, sıvı-sıvı sistemde ise N-(4-trifluorometilbenzil)chinchonyum bromür kullanıldı.

Çizelge 4.1 2-Fenilsikloheksanon bileşiğinin reaksiyon koşulları ve sonuçları



PTC koşulları			
Çözücüsüz (katı-sıvı)	 rasemik %95	 rasemik %41	 rasemik %92
Sıvı-sıvı	e.e %46 verim: %95	e.e %14 verim %31	e.e %20 verim %13

Radhavan ve Anuradha (2002), katı faz üzerinde aldehydlerin chalcon türevine tiyazyolum tuzu destekli Michael katılmasını incelemiştir. Ürünler, iyi verimler ve yüksek saflıkta elde edilmiştir.



Çizelge 4.2 Chalcone ile aldehyd reaksiyonu sonucunda oluşan ürünler ve verimler

Kalkon	Aldehyd	1,4-Diketon	Verim(%)
			70
			55
			65
			75

5. DENEYSEL ÇALIŞMA

5.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çizelge 5.1 Kullanılan kimyasal maddeler

Madde Adı	Firma Adı	Katalog No
1,12-Dibromdodekan	Merck	801969
1,3-Difenilpropan-1,3-dion	Fluka	33570
1,3-İndandion	Fluka	56860
1,4-Dibrombütan	Alfa Aesar	A-11669
1,6-Dibromhekzan	Alfa Aesar	A-13417
2-Siklohekzen-1-on	Fluka	92509
Asetilaseton	Fluka	00900
Benzilsiyaniür	Fluka	13300
Dietilmalonat	Fluka	63320
Diklorometan	Merck	106049
Etanol	Merck	100983
Etil asetat	Merck	100864
Etilasetoasetat	Fluka	00410
Kalsiyum klorür	Merck	102083
Kalsiyum oksit	Merck	102109
Kloroform	Alfa Aesar	32614
Magnezyum sülfat	Teknik	-
Metanol	Merck	106008
N,N-Dimetildodesilamin	Fluka	39149
n-Hekzan	Merck	104368
Potasyum hidroksit	Merck	105012
Siklohekzanon	Fluka	02482
Silikajel 60	Merck	107734
Sodyum hidroksit	Merck	106482
Sodyum sülfat	Fluka	71962
Tetrabütilyamonyum bromür	Fluka	86836

5.2 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler

Bileşiklerin elde edilmesi ve kolondan ayırma işlemi sırasında çözücülerin uzaklaştırılması için 'IKA marka RV 05 ST 1BP model' döner buharlaştırıcı kullanıldı.

İzole edilen saf maddelerin erime noktaları "Gallenkamp" dijital termometreli erime noktası cihazında açık kapiler tüplerle tayin edildi; termometre düzeltilmesi yapılmadı.

Kolon kromatografisinde 'Merck Silikajel 60' (70-230 mesh), ince tabaka kromatografisinde (TLC) fluoresans indikatörlü Merck 5554 silikajel tabakalar kullanıldı. Belirteç çözeltileri olarak anisaldehit ve fosfomolibdik asit çözeltileri kullanıldı. Camag 254/366 nm UV lambası kullanıldı.

Infrared spektrumları Yıldız Teknik Üniversitesi Enstrümantel Analiz Laboratuvarı'nda "Perkin Elmer, FTIR" spektrofotometresinde alındı.

Nükleer magnetik rezonans spektrumları (¹H NMR) Boğaziçi Üniversitesi İleri Teknolojiler AR-GE Merkez Laboratuvarında 'Mercury-VX 400 MHz NMR' cihazıyla ve İstanbul Üniversitesi İleri Analizler Laboratuvarında 'Varian-INOVA-500 MHz NMR' cihazıyla CDCl₃ içerisinde alındı.

Kütle spektrumları Yıldız Teknik Üniversitesi Enstrümantel Analiz Laboratuvarı'nda "Agilent 6890N GC System-5973 MSD" kütle spektrofotometre cihazıyla çekildi.

Reaksiyonlarda ultrasonik etkiyi oluşturmak amacıyla 320W'lık 'Bandelin marka U 230 model' ultrasonik banyo kullanıldı.

5.2.1 Kuru Etanol Hazırlanması

Mutlak etanol % 99.5 oranında olup bu saflık pek çok uygulama için yeterlidir. Ticari alkol genellikle % 95.6'lık olarak satılmaktadır ve başta metanol olmak üzere çeşitli toksik maddeler katılarak denatüre edilmektedir. Etanol aşağıdaki gibi kurutulabilir:

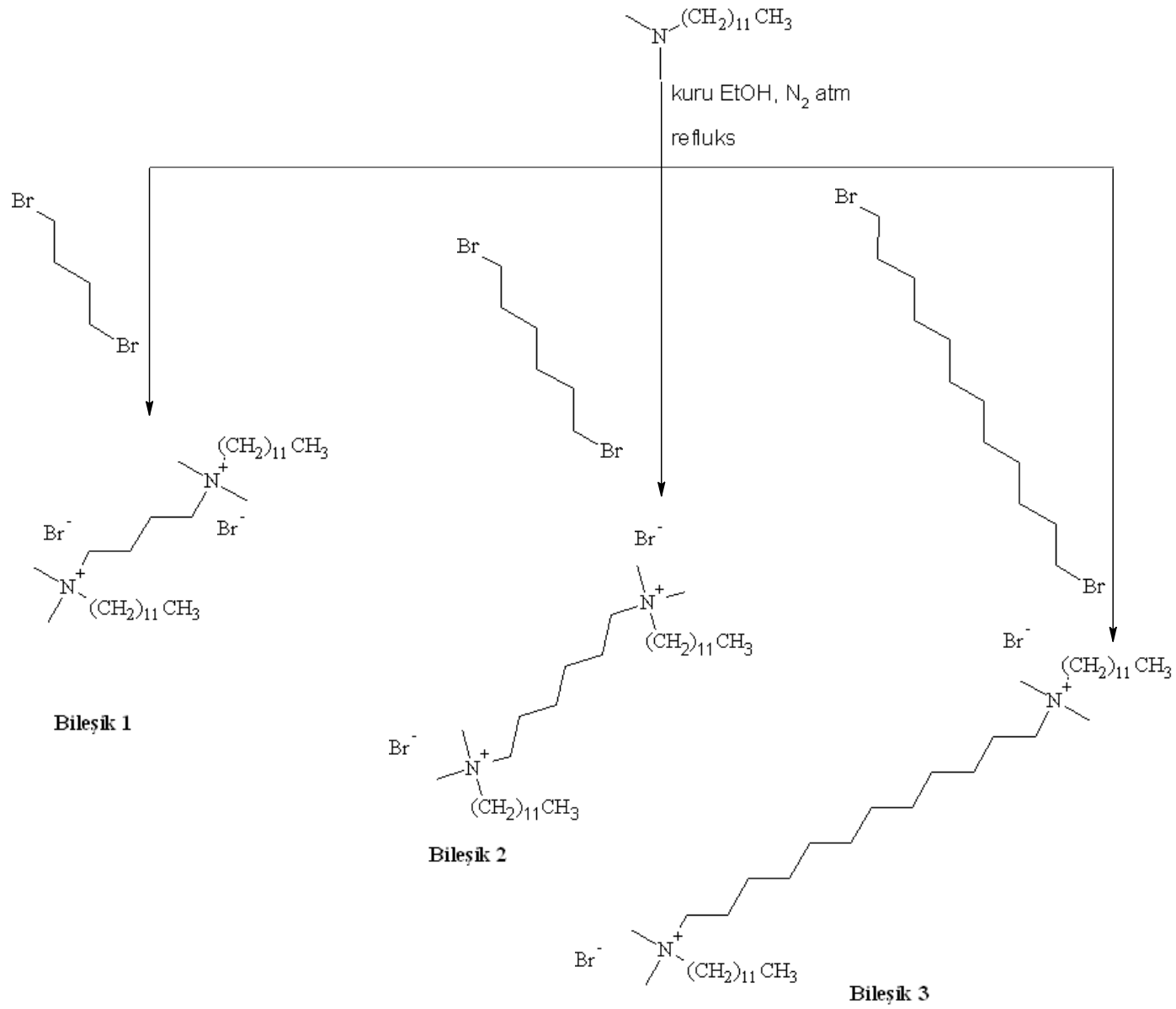
3L'lik balona 2- 2,25 L etanol konur, içerisine fırında yeni kurutulup desikatörde soğutulmuş 500 g kalsiyum oksit eklenir. Üzerine kalsiyum klorürlü bir kurutma başlığı takılmış geri soğutucu altında 6 saat kaynatıldıktan sonra bir gece bekletilir. Soğutucuya bir sıçrama başlığı takılarak etanol destillenir, bu sırada sistemin çıkışına kurutma başlığı takılmalıdır. İlk 20 mL'si atılarak toplanan destilat ağzı sıkı kapanan şişede saklanmalıdır (Perrin vd., 1980).

5.2.2 Anisaldehit Belirtecinin Hazırlanması

Anisaldehit belirteci, 8 mL derişik sülfirik asit ile 0.5 mL anisaldehit karışımının buzlu suda soğutulmakta olan 85 mL metanol ve 10 mL glasial asetik asit çözeltisine yavaş yavaş katılmasıyla hazırlanır (Öcal ve Aydoğan, 2004).

5.2.3 Fosfomolibdik Asit Belirtecinin Hazırlanması

Fosfomolibdik asit belirteci, 20 g fosfomolibdik asitin 100 mL etanol ya da izopropil alkol-metanol (70:30) karışımında çözülmesi ile hazırlanır (Öcal ve Aydoğan, 2004).



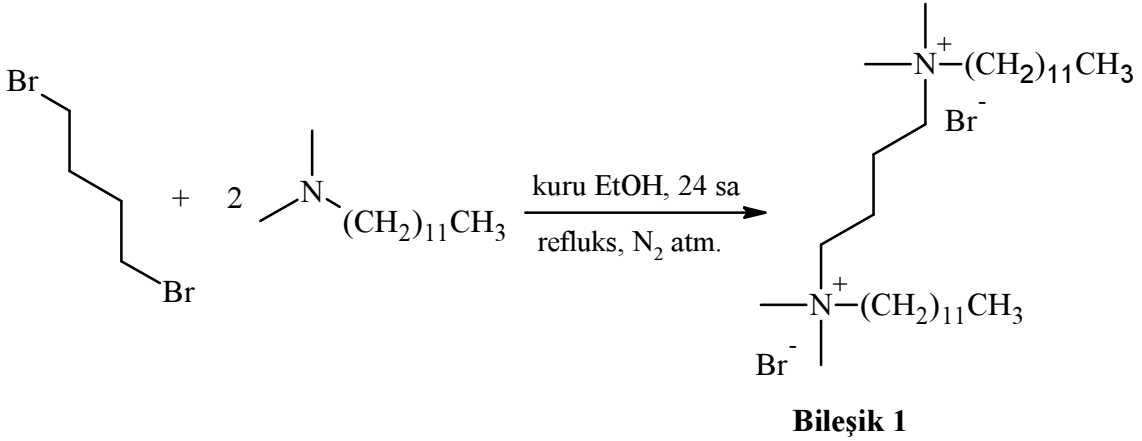
Şekil 5.1 Dikatyonik faz transfer katalizörlerinin hazırlanması ve reaksiyon ürünlerinin toplu gösterimi

5.3 Dikatyonik Amonyum Tuzlarının Hazırlanması

5.3.1 Dikatyonik Amonyum Tuzlarının Hazırlanmasında Kullanılan Genel Yöntem

N,N-Dimetildodesilamin ile uygun dihaloalkan (1,4-dibrombutan, 1,6-dibromhekzan, 1,12-dibromdodekan) bileşiğinin iki boyunlu balonda azot atmosferi altında susuz etanol içerisinde refluks edilmesiyle dikatyonik amonyum tuzlarının sentezi gerçekleştirildi. Reaksiyonların ilerleyişi TLC yöntemi ile kontrol edildi (etil asetat/n-hekzan 2:1). Karışımdan çözücünün uzaklaştırılması ile ham ürünler 24 saatte elde edildi. Tüm ham ürünler dietileter-etanol (2:1)'den kristallendirildi.

5.3.2 1,4-Bis(N,N-dimetildodesilamino)butan Dibromür Sentezi (Bileşik 1, $C_{32}H_{70}N_2Br_2$)



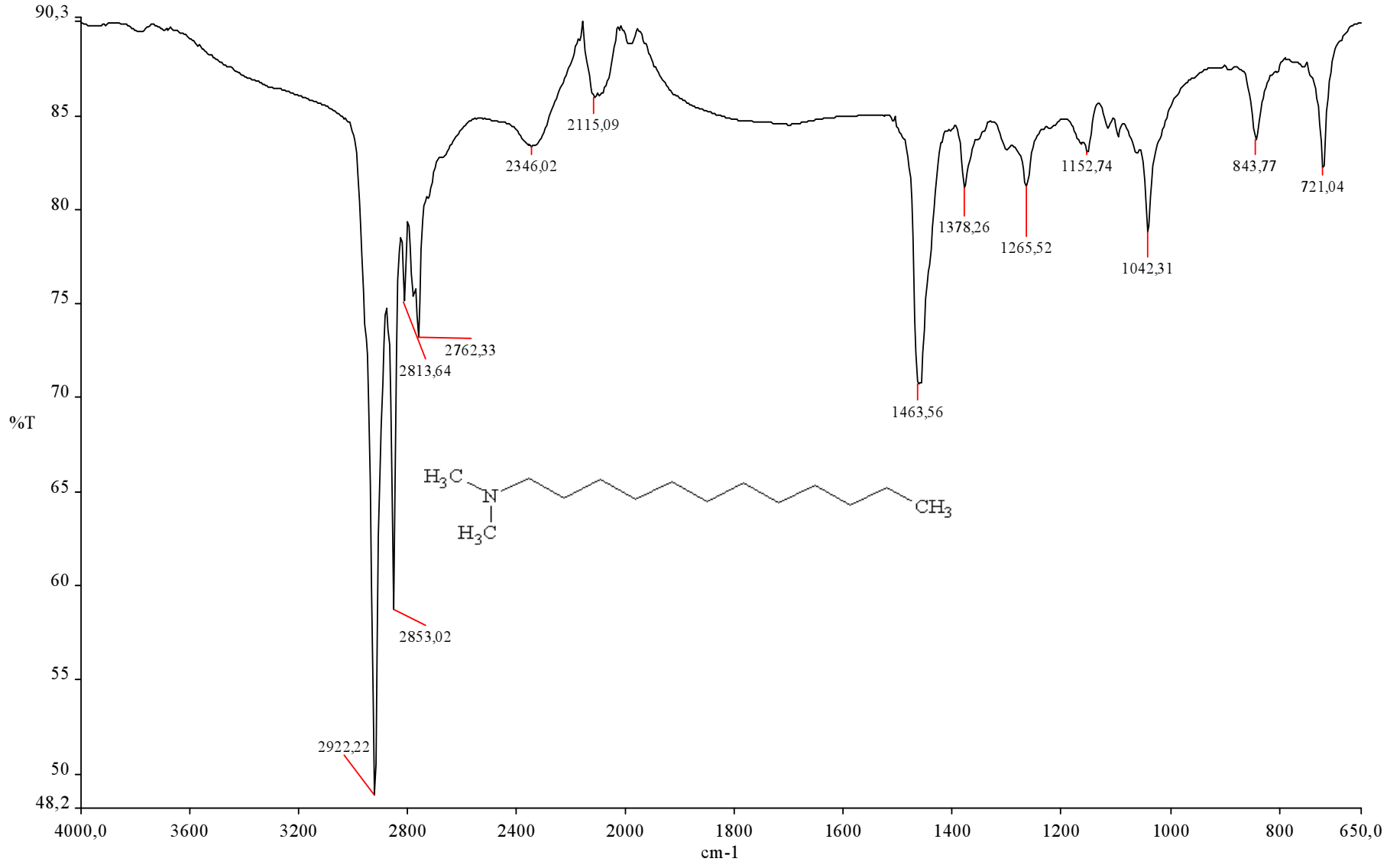
Bileşik 1'in sentezi, N,N-dimetildodesilamin (2 g, 9.39 mmol) ile 1,4-dibrombütan (1.011 g, 4.69 mmol) bileşiklerinden dikatyonik tuzların sentezlenmesinde kullanılan genel yöntem (sayfa 56) göre gerçekleştirildi. Reaksiyonun tamamlandığı TLC kontrolü ile tespit edildi.

Verim: % 98, beyaz katı, e.n.: 220-223°C (lit. 223-224°C, Ikeda vd., 2001).

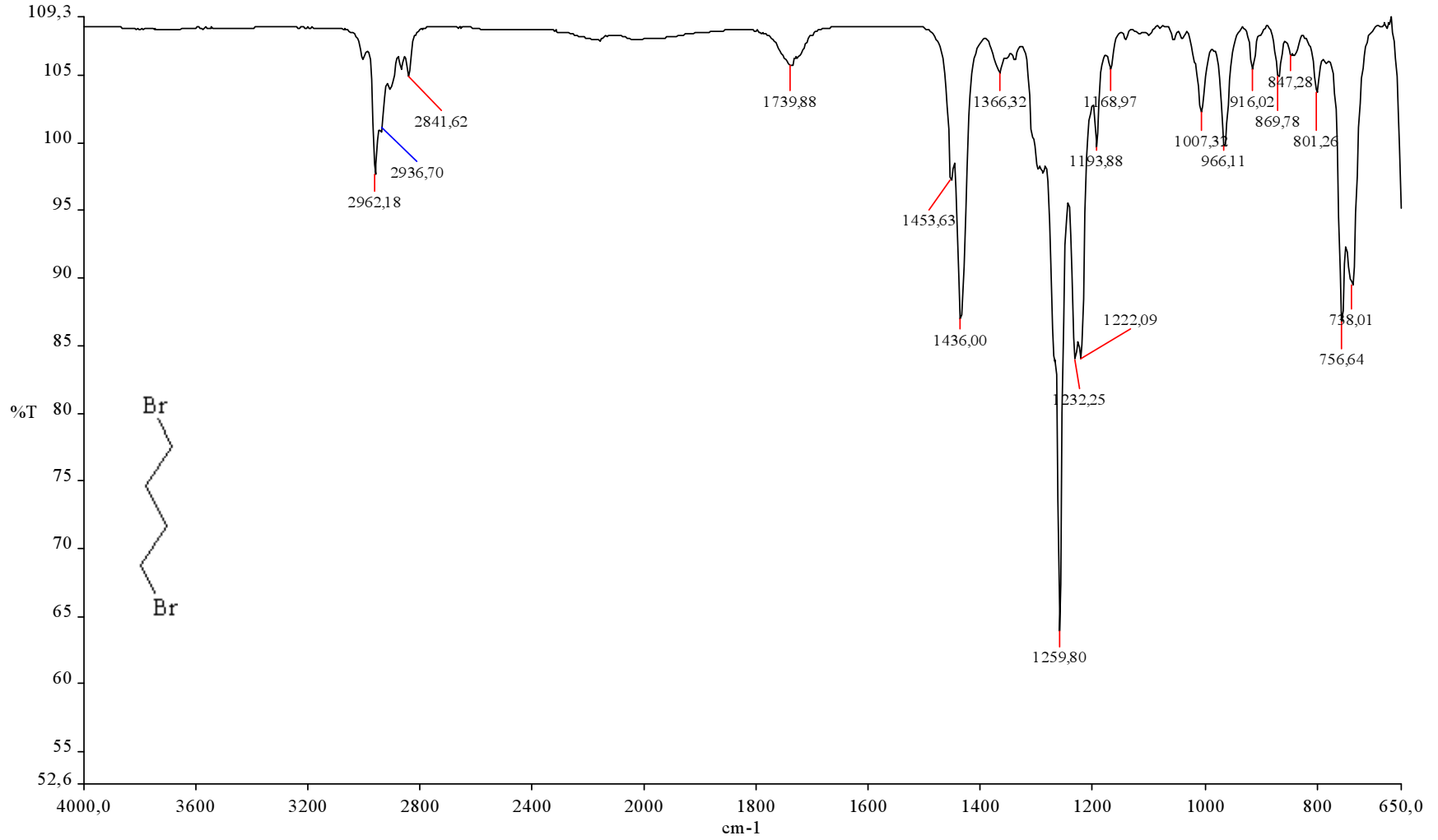
5.3.2.1 Bileşik 1'in Spektroskopik Analiz Verileri

FTIR (ATR): $\nu = 2915$ ve 2849 (alifatik, C-H gerilimleri), 1470 (alifatik, düzlem içi C-H eğilimi) cm^{-1} .

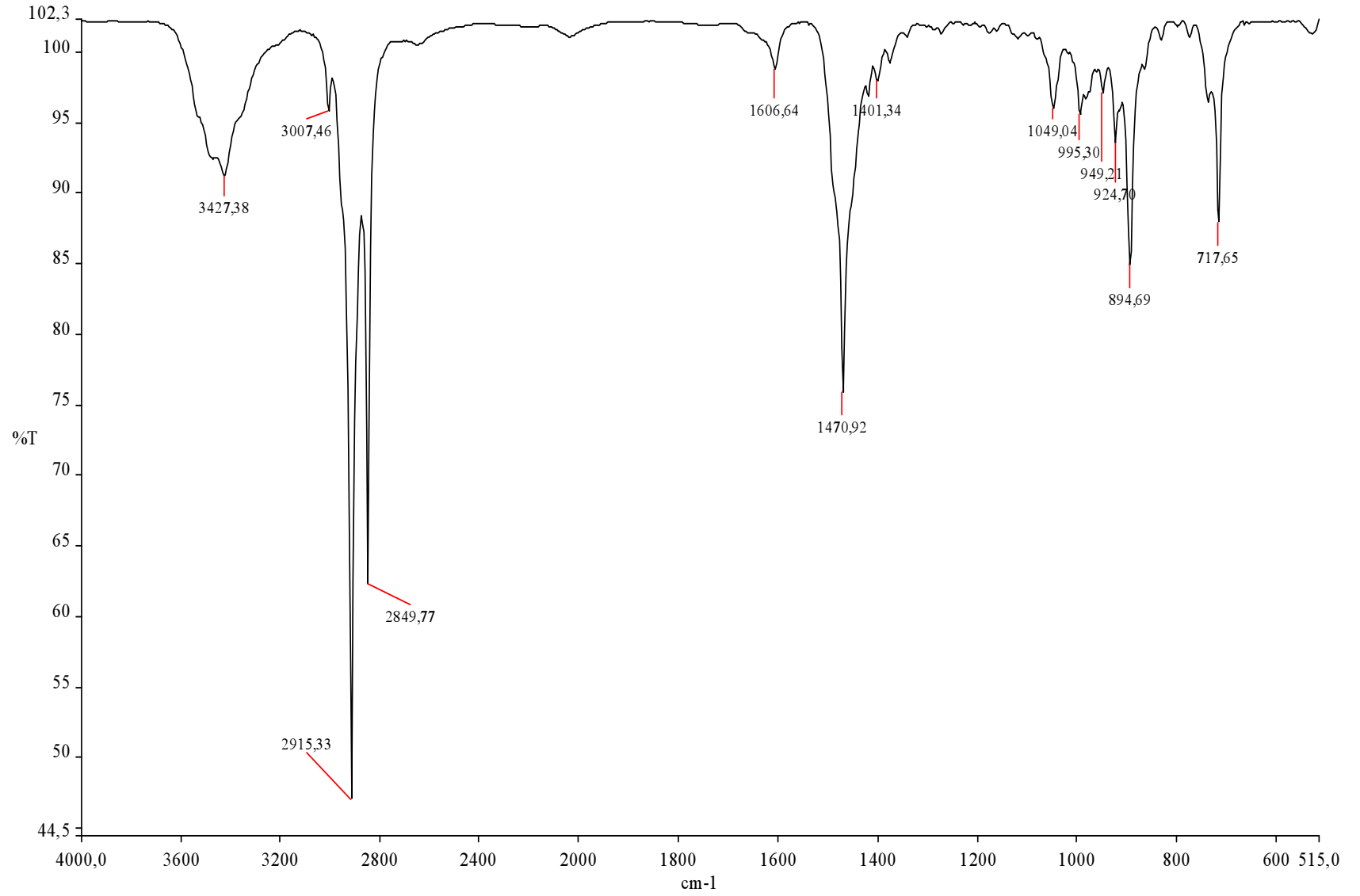
^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): 0.82 (t, $J = 6.8$ Hz, 6H, CH_3), 1.21 (m, 28H, CH_2), 1.30 (brs, 8H, CH_2), 1.71 (brs, 4H, CH_2), 2.05 (brs, 4H, CH_2), 3.28 (s, 12H, N- CH_3), 3.41 (m, 4H, N- CH_2), 3.87 (brs, 4H, N- CH_2) ppm.



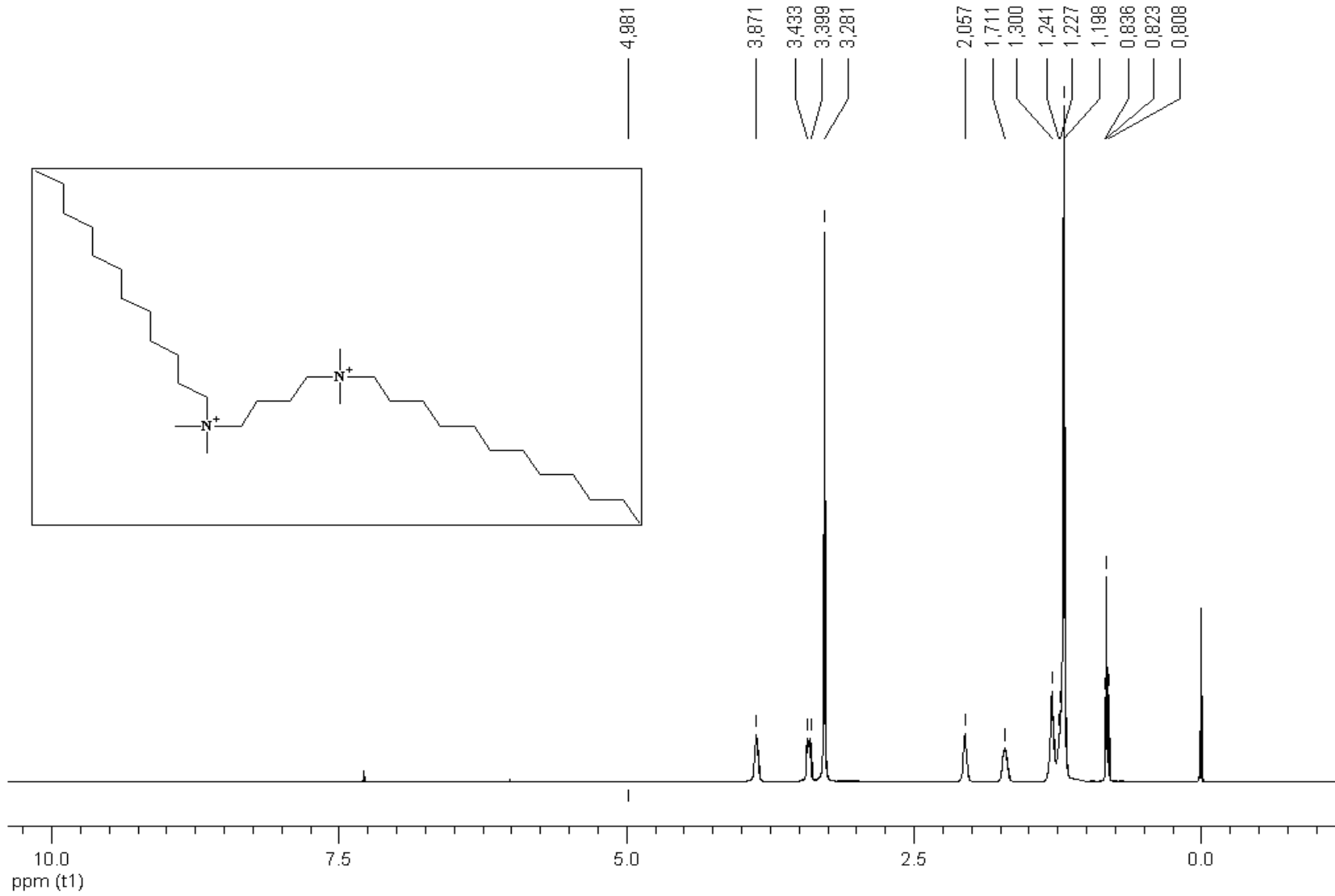
Şekil 5.2 N,N-Dimetildodesilamin'in FTIR (ATR) spektrumu



Şekil 5.3 1,4-Dibrombütan'ın FTIR (ATR) spektrumu

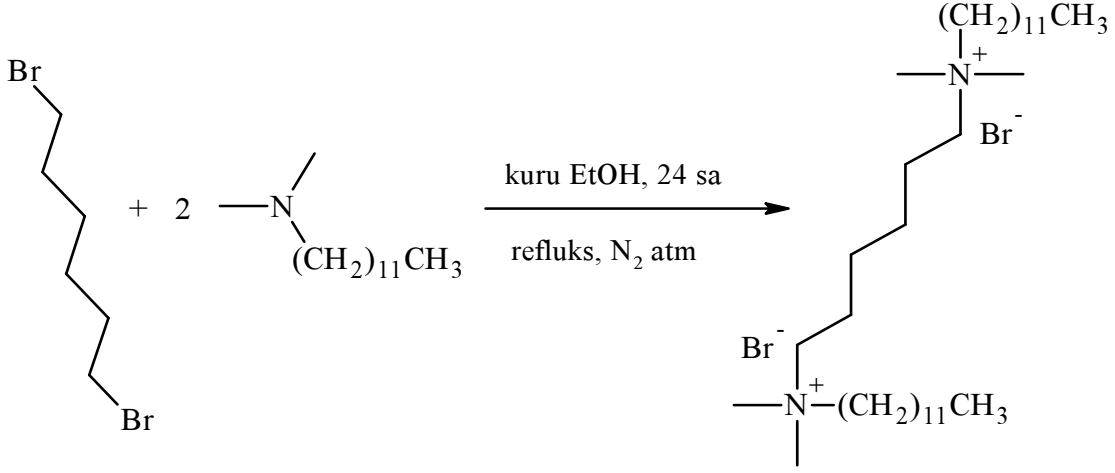


Şekil 5.4 Bileşik 1'in FTIR (ATR) spektrumu



Şekil 5.5 Bileşik 1'in ^1H NMR spektrumu (CDCl_3)

5.3.3 1,4-Bis(N,N-dimetildodesilamino)hekzan Dibromür Sentezi (Bileşik 2, $C_{34}H_{74}N_2Br_2$)



Bileşik 2

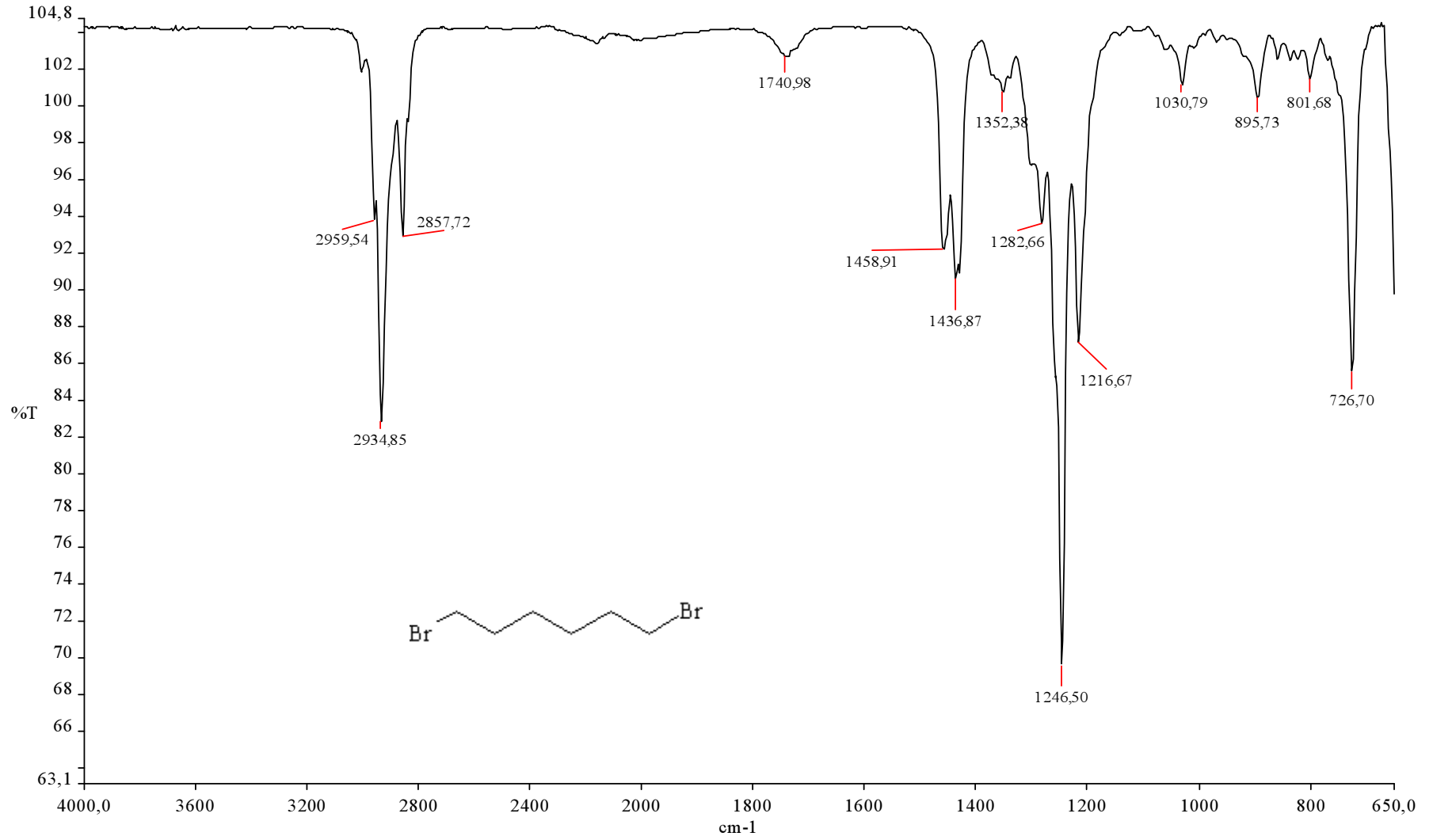
Bileşik 2, N,N-dimetildodesilamin (2.0 g, 9.39 mmol) ile 1,6-dibromhekzan (1.14 g, 4.69 mmol) bileşiklerinden dikatyonik tuzların sentezlenmesinde uygulanan genel yöntem (sayfa 56) göre sentezlendi. Reaksiyonun TLC kontrolü ile tamamlandığı tespit edildi.

Verim: % 98, beyaz katı, e.n.: 225°C (boz.)

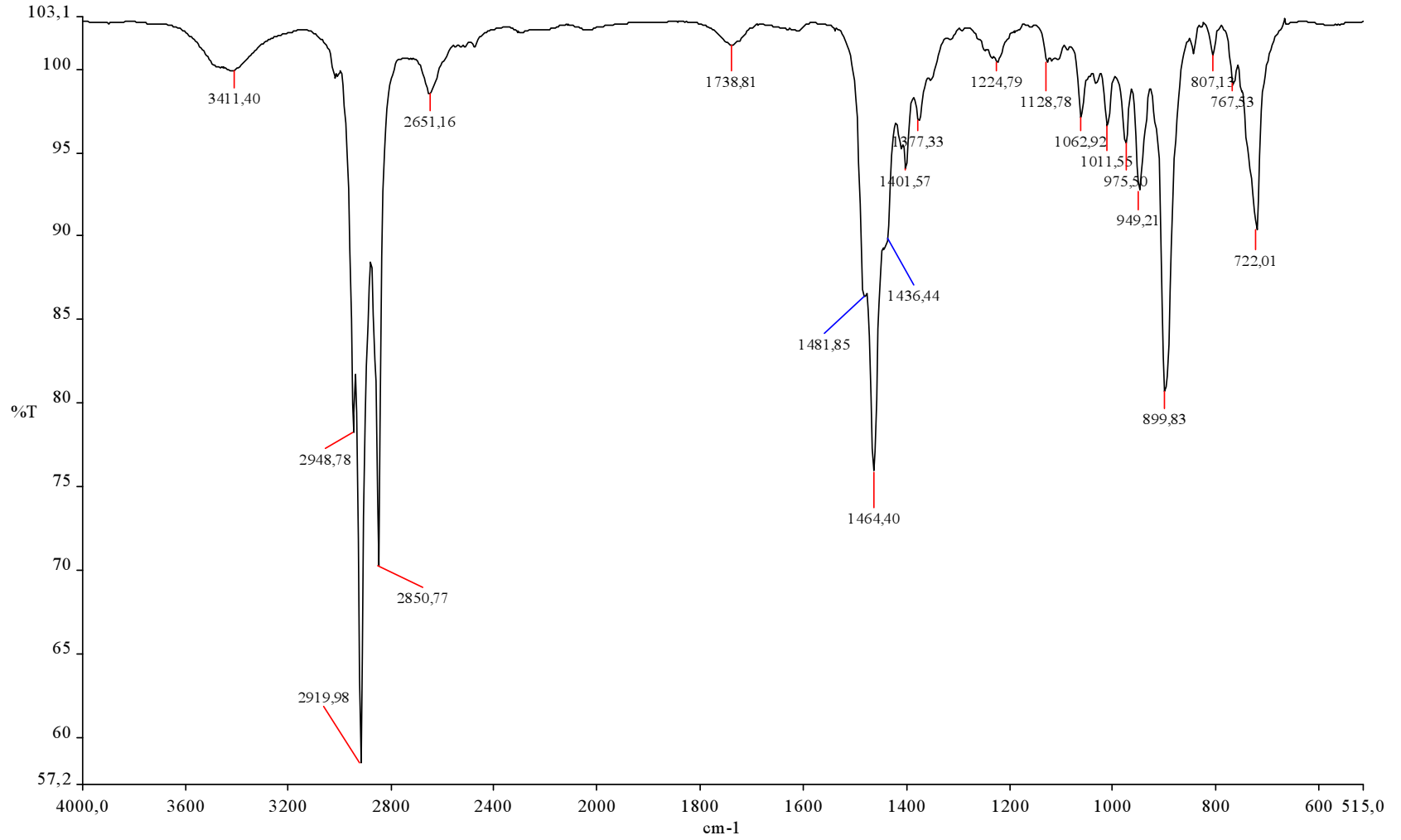
5.3.3.1. Bileşik 2'nin Spektroskopik Analiz Verileri

FTIR (ATR): $\nu = 2948, 2919$ ve 2850 (alifatik, C-H gerilimleri), $1481, 1464, 1401$ ve 1377 (alifatik, düzlem içi C-H eğilimleri) cm^{-1} .

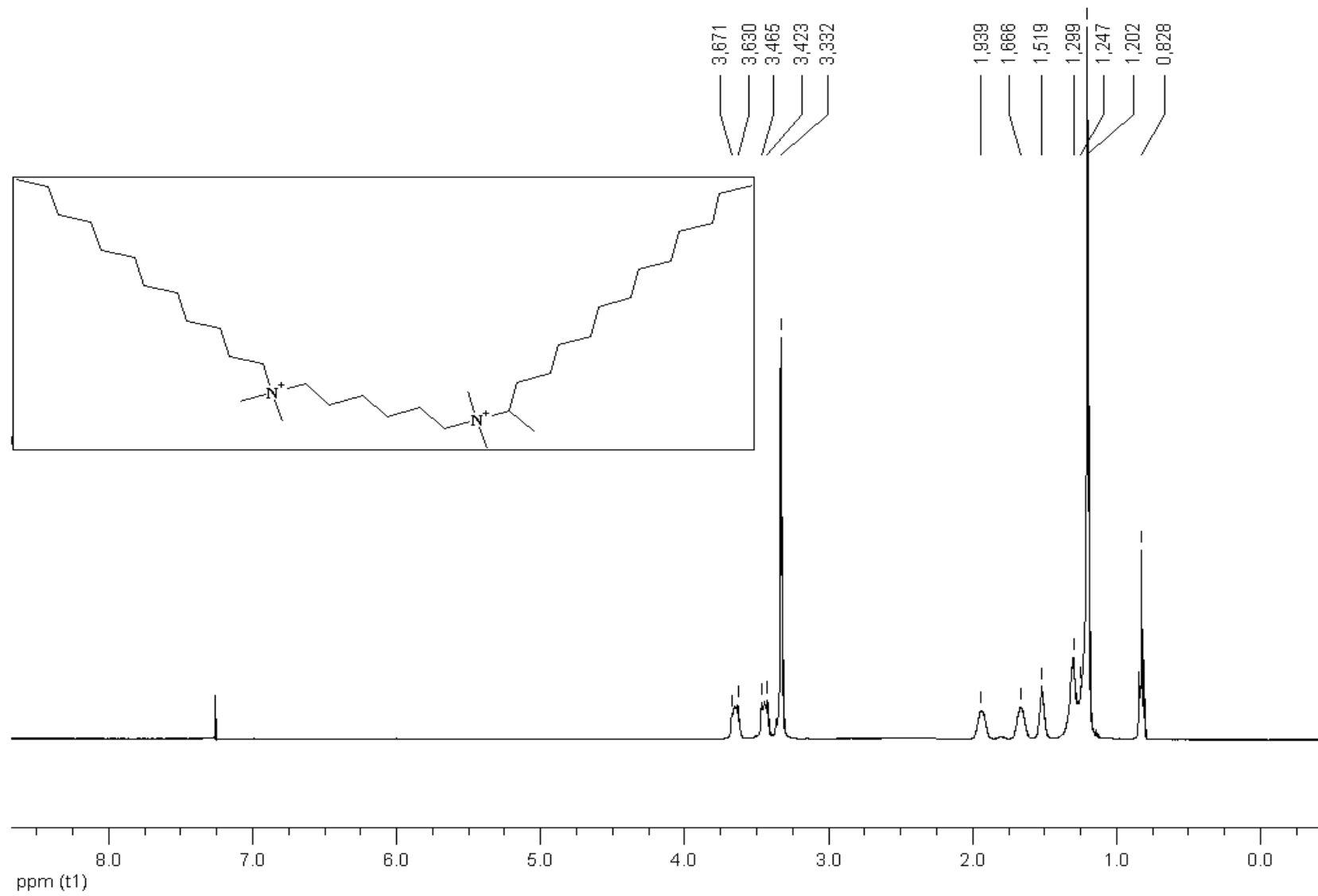
$^1\text{H NMR (CDCl}_3, 400 \text{ MHz):}$ 0.82 (t, $J = 6.8$ Hz, 6H, CH_3), 1.22 (m, 28H, CH_2), 1.29 (brs, 8H, CH_2), 1.51 (brs, 4H, CH_2), 1.66 (brs, 4H, CH_2), 1.93 (brs, 4H, CH_2), 3.33 (s, 12H, N- CH_3), 3.44 (m, 4H, N- CH_2), 3.65 (brs, 4H, N- CH_2) ppm.



Şekil 5.6 1,6- Dibromheksan'ın FTIR (ATR) spektrumu

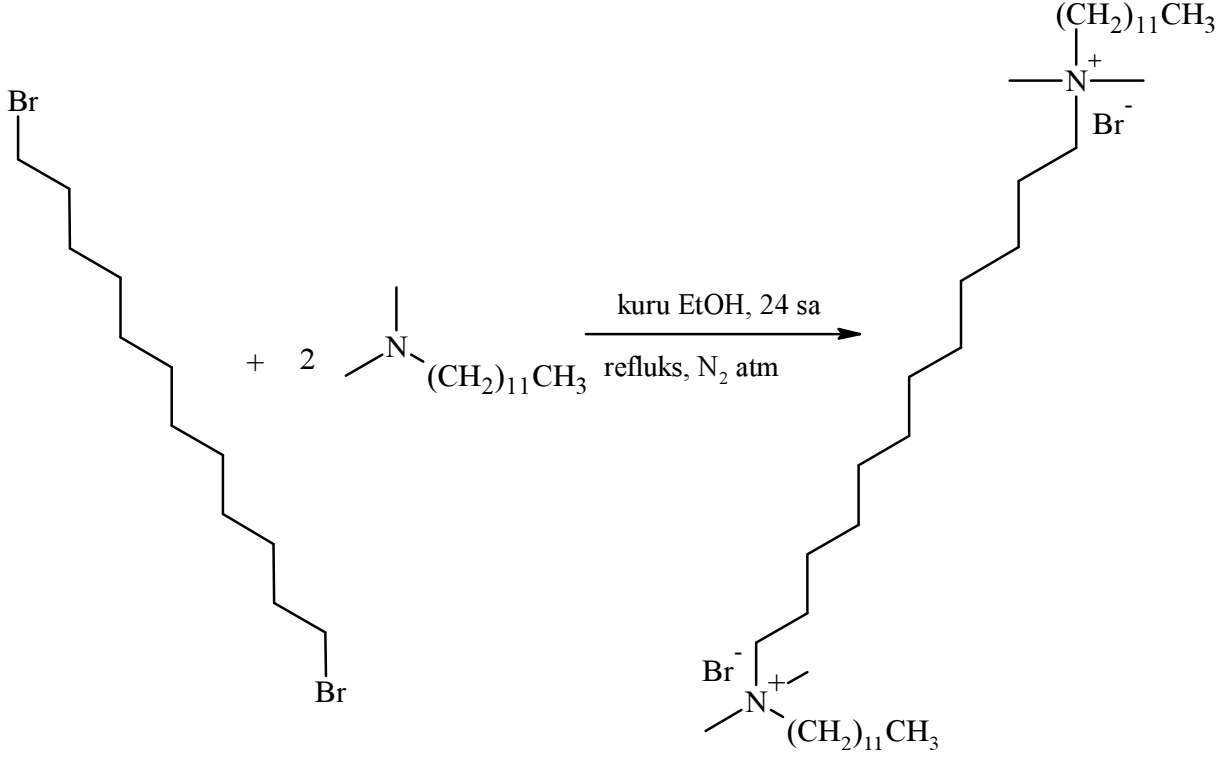


Şekil 5.7 Bileşik 2'nin FTIR (ATR) spektrumu



Şekil 5.8 Bileşik 2'nin ^1H NMR spektrumu (CDCl_3)

5.3.4 1,4-Bis(N,N-dimetildodesilamino)dodekan Dibromür Sentezi (Bileşik 3, C₄₀H₈₆N₂Br₂)



Bileşik 3

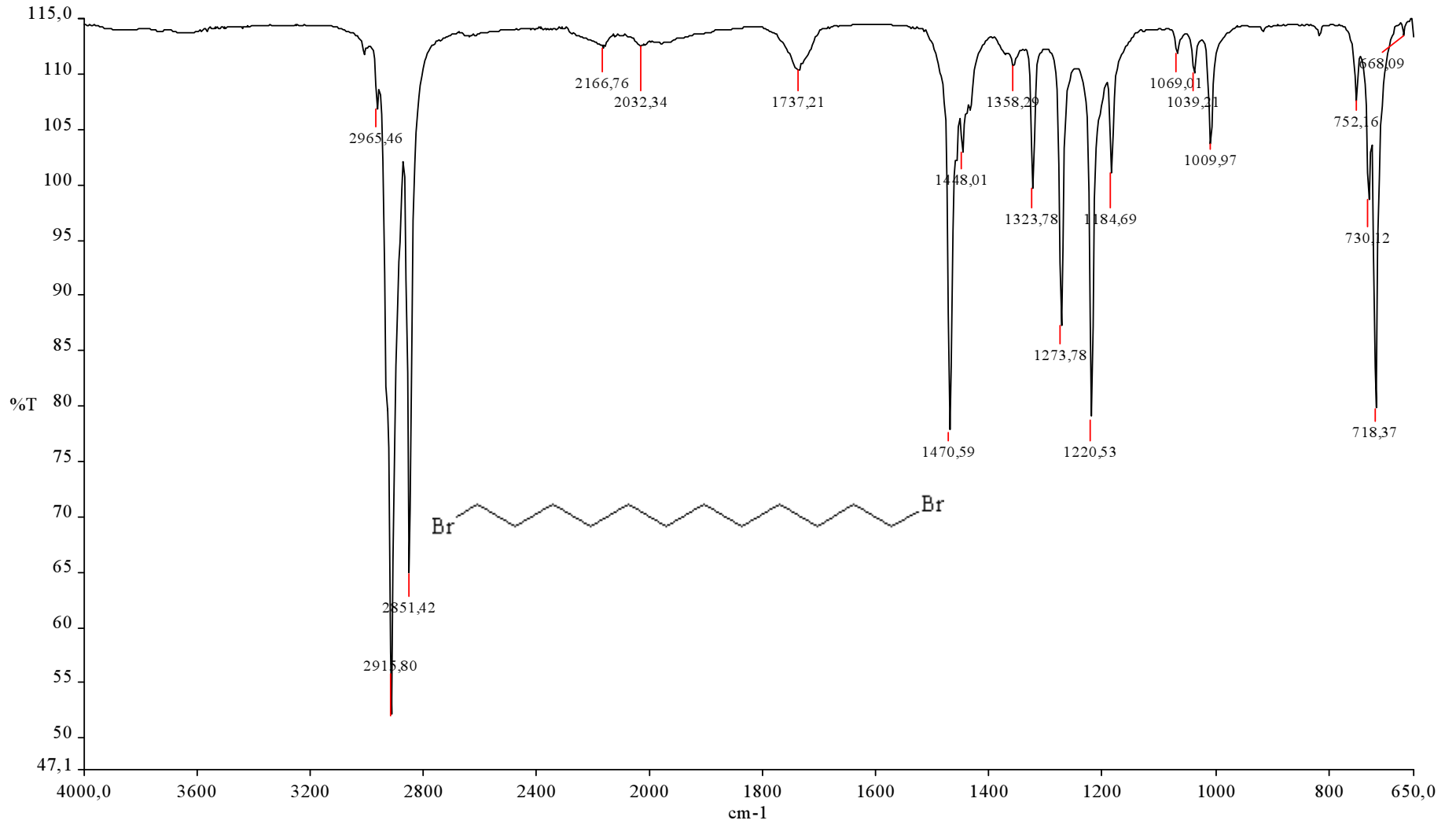
Bileşik 3'ün sentezi, N,N-dimetildodesilamin (2 g, 9.39 mmol) ile 1,12-dibromdodekan'ın (1.54 g, 4.69 mmol) genel yöntemde (sayfa 56) belirtildiği üzere reaksiyona sokulmasıyla gerçekleştirildi. Reaksiyonun ilerleyişi TLC yöntemiyle takip edildi.

Verim: % 98, beyaz katı, e. n. : 55-56 °C

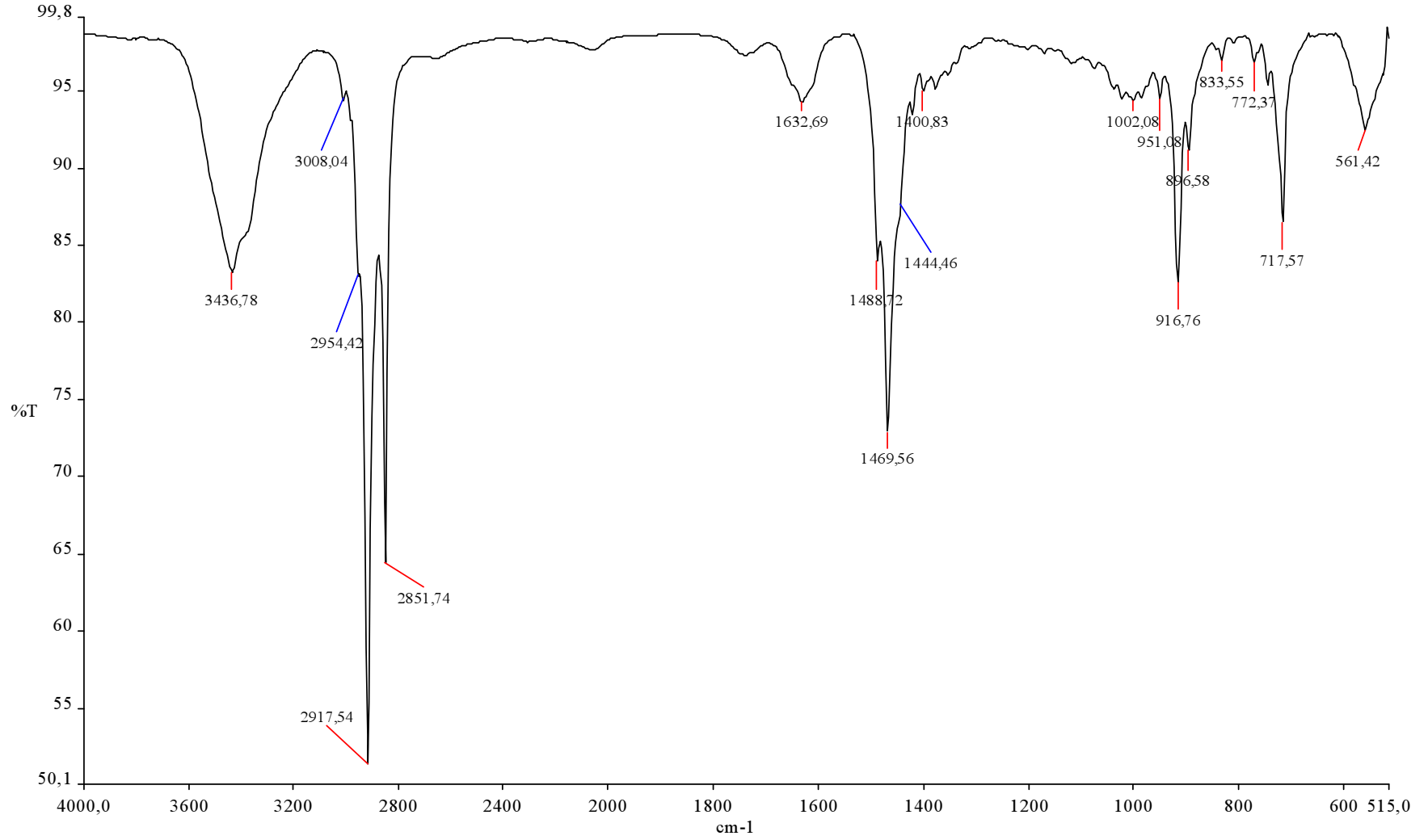
5.3.4.1 Bileşik 3'ün Spektroskopik Analiz Verileri

FTIR (ATR): $\nu = 2917$ ve 2851 (alifatik, C-H gerilimleri), 1488 ve 1469 (alifatik, düzlem içi C-H eğilimleri) cm^{-1} .

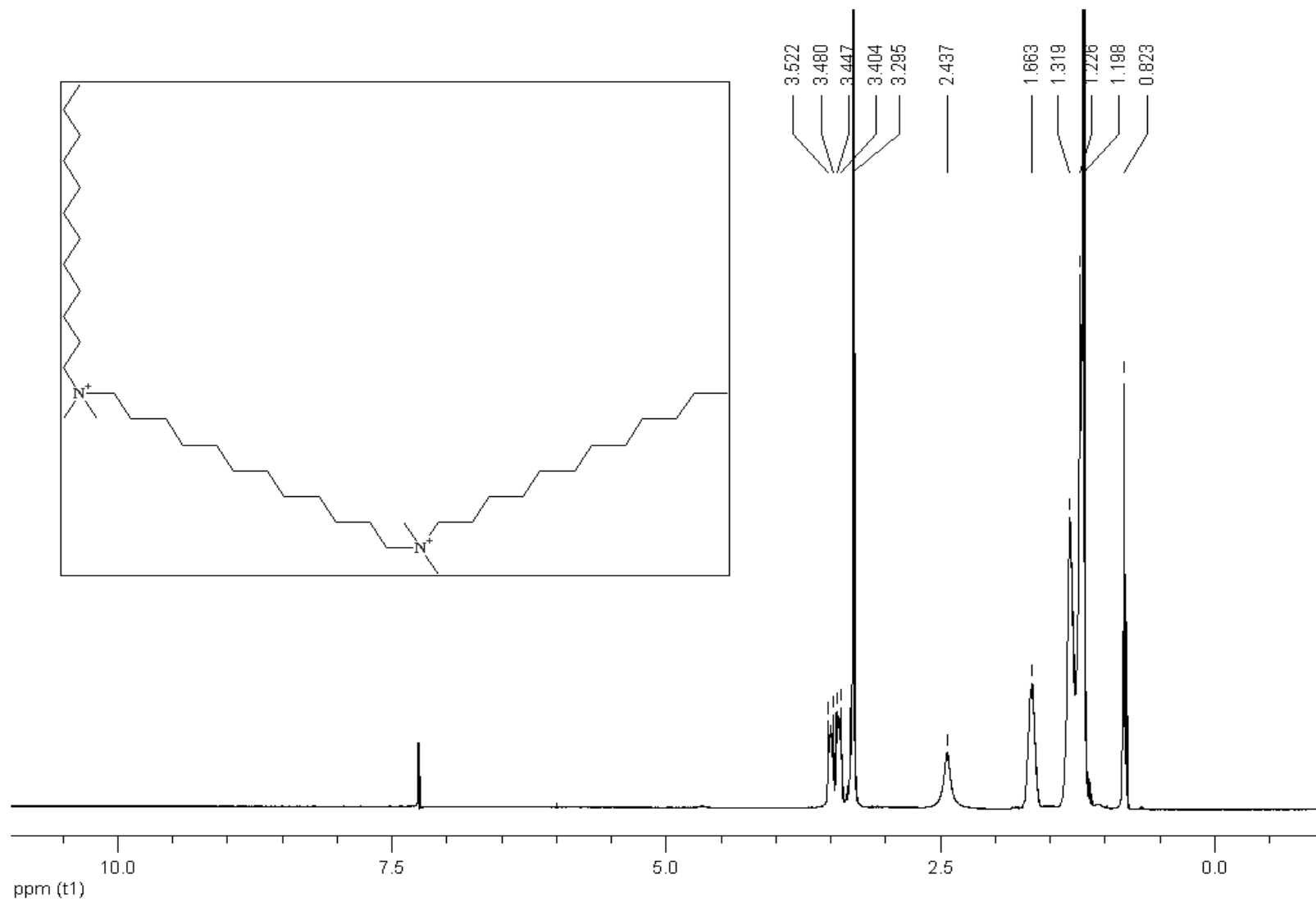
¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): 0.82 (t, $J = 6.8$ Hz, 6H, CH₃), 1.21 (m, 40H, CH₂), 1.32 (brs, 8H, CH₂), 1.66 (brs, 8H, CH₂), 2.43 (brs, 4H, CH₂), 3.29 (s, 12H, N-CH₃), 3.42 (m, 4H, N-CH₂), 3.50 (brs, 4H, N-CH₂) ppm.



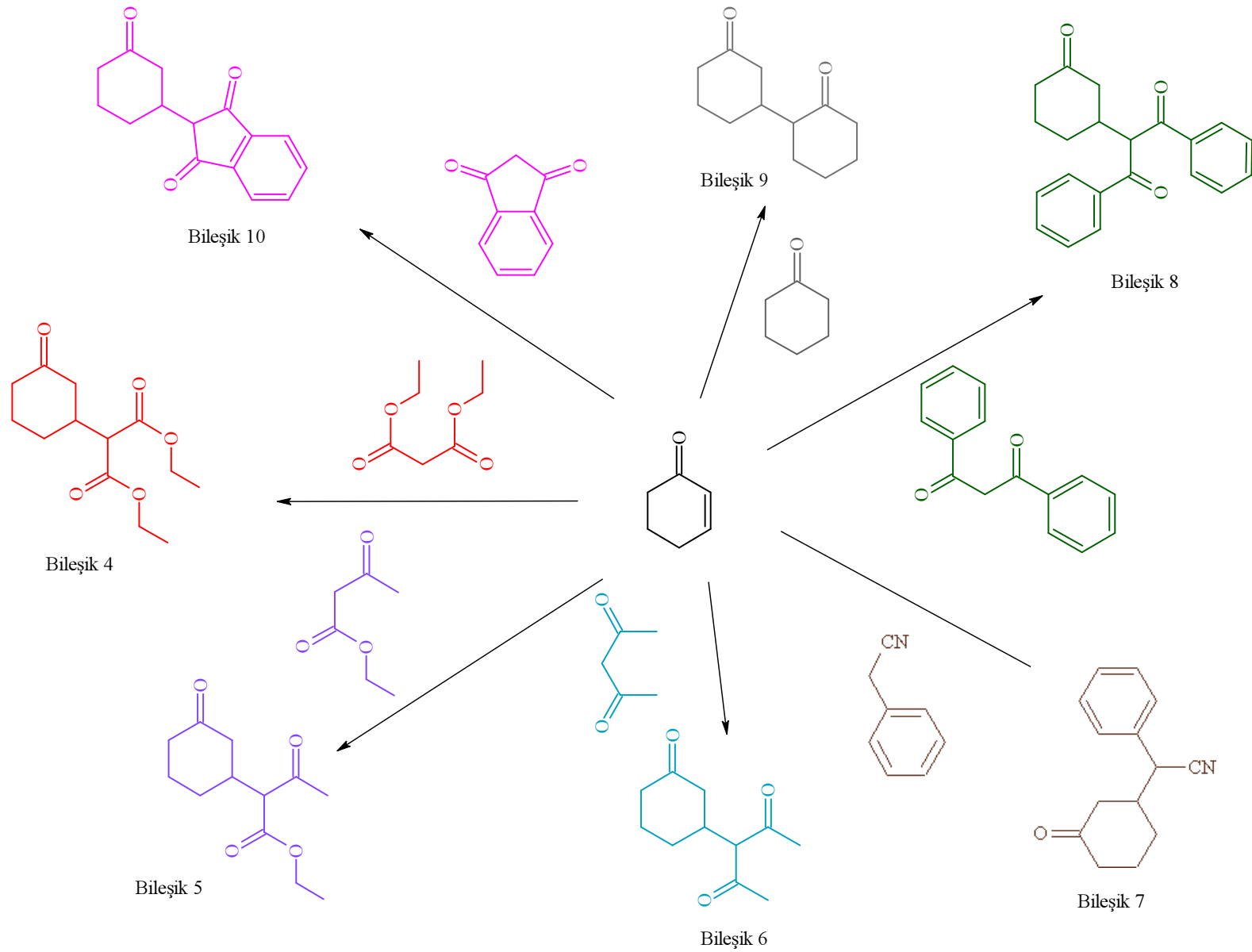
Şekil 5.9 1,12- Dibromdodekan'ın FTIR (ATR) spektrumu



Şekil 5.10 Bileşik 3'ün FTIR (ATR) spektrumu



Şekil 5.11 Bileşik 3'ün ^1H NMR spektrumu (CDCl_3)



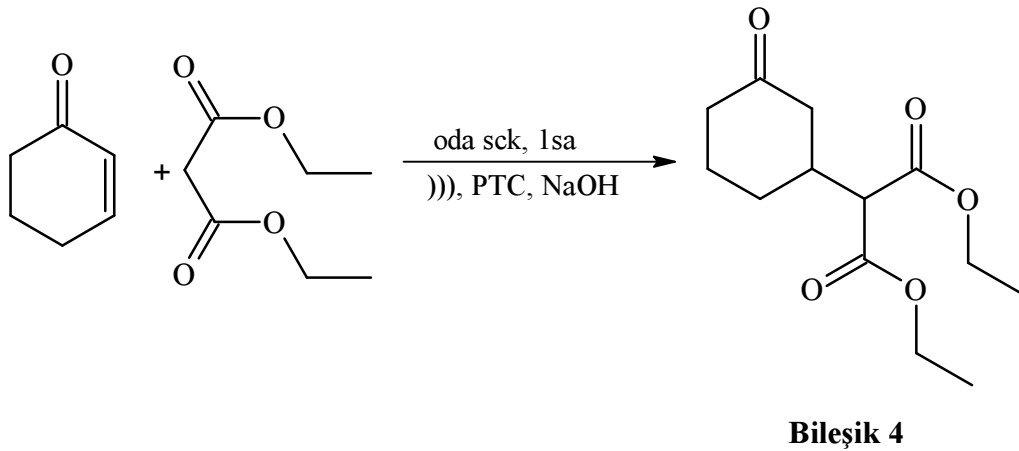
Şekil 5.12 Michael katılma reaksiyon ürünlerinin toplu gösterimi

5.3.5. Michael Katılma Ürünlerinin Elde Edilmesi

5.3.5.1 Michael Katılma Ürünlerinin Eldesinde Kullanılan Genel Yöntem

α , β -Doymamış karbonil bileşiği olarak 2-siklohekzen-1-on (1 mmol), uygun Michael vericisi (2 mmol, dietilmalonat, etilasetoasetat, asetilaseton, benzilsiyaniür, 1,3-difenilpropan-1,3-dion, siklohekzanon ya da 1,3-indandion), NaOH (0.6 mmol), faz transfer katalizörü (0.6 mmol, TBAB, Bileşik 1, Bileşik 2 ya da Bileşik 3) çözücüsüz ortamda ve oda sıcaklığında ultrasonik banyoda reaksiyona sokuldu. Reaksiyonun ilerleyişi TLC uygulamasıyla kontrol edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışıma kloroform (2 x 25 mL) ile ekstraksiyon uygulandı, ayrılan organik faz Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu, süzüldü, çözücüsü uzaklaştırıldı ve elde edilen ham ürünler uygun çözücü karışımları kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırıldı.

5.3.6 Dietil (3-oksosiklohekzil)propandionat Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 4, $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_5$)



Dietilmalonat (0.303 mL, 2 mmol), 2-siklohekzen-1-on (0.096 mL, 1 mmol), NaOH ve faz transfer katalizörü genel yöntemde (sayfa 71) belirtildiği üzere reaksiyona sokuldu. Reaksiyonun TLC (etil asetat/n-hekzan 1:2) kontrolü sonucunda 1 saatte tamamlandığı tespit edildi. Elde edilen ham ürüne kolon kromatografisi uygulandı (etil asetat/n-hekzan 1:2) ve **Bileşik 4** renksiz yağ (Li vd., 2009) olarak elde edildi.

PTC	Verim (%)
TBAB	80
Bileşik 1	94
Bileşik 2	94
Bileşik 3	87

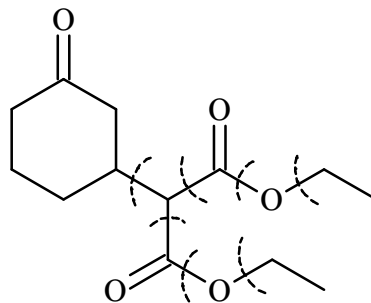
5.3.6.1 Bileşik 4'ün Spektroskopik Analiz Verileri

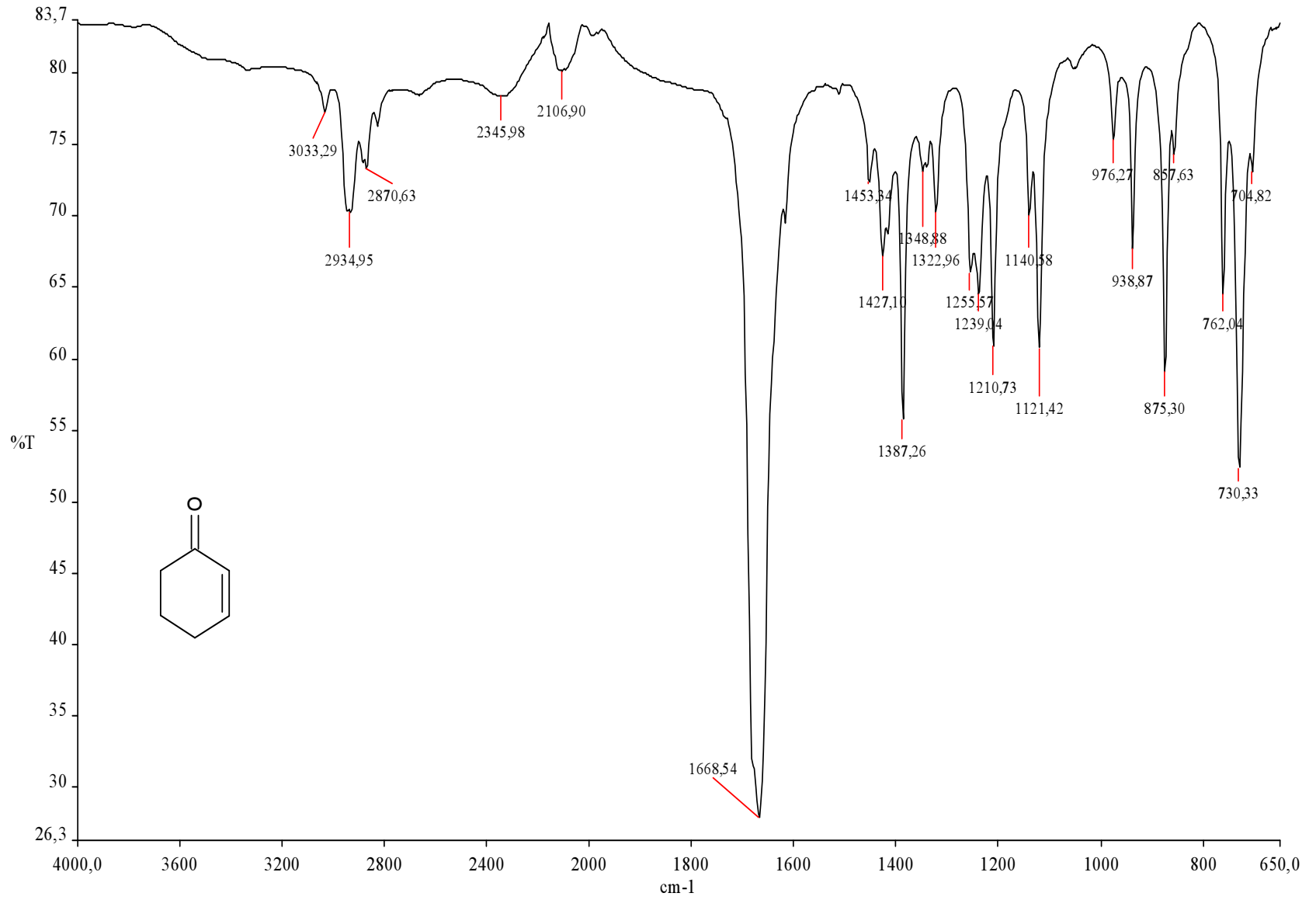
FTIR (ATR): $\nu = 2977$ ve 2941 (alifatik, C-H gerilimleri) 1744 , 1726 ve 1713 (C=O gerilimleri), 1447 , 1423 ve 1368 (alifatik, düzlem içi C-H eğilimleri), 1254 , 1227 ve 1151 (C-O gerilimleri) cm^{-1} .

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 1.23$ (t, $J = 7.2$ Hz, 3H, CH_3), 1.24 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H, CH_3), 1.42 - 1.52 (m, 1H, CH_2), 1.59 - 1.71 (m, 1H, CH_2), 1.89 - 1.95 (m, 1H, CH_2), 2.00 - 2.08 (m, 1H, CH_2), 2.18 - 2.27 (m, 2H, CH_2), 2.34 - 2.44 (m, 2H, CH_2), 2.45 - 2.55 (m, 1H, CH CH_2), 3.26 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$), 4.14 - 4.19 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H, CH_2CH_3), 4.15 - 4.20 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H, CH_2CH_3) ppm.

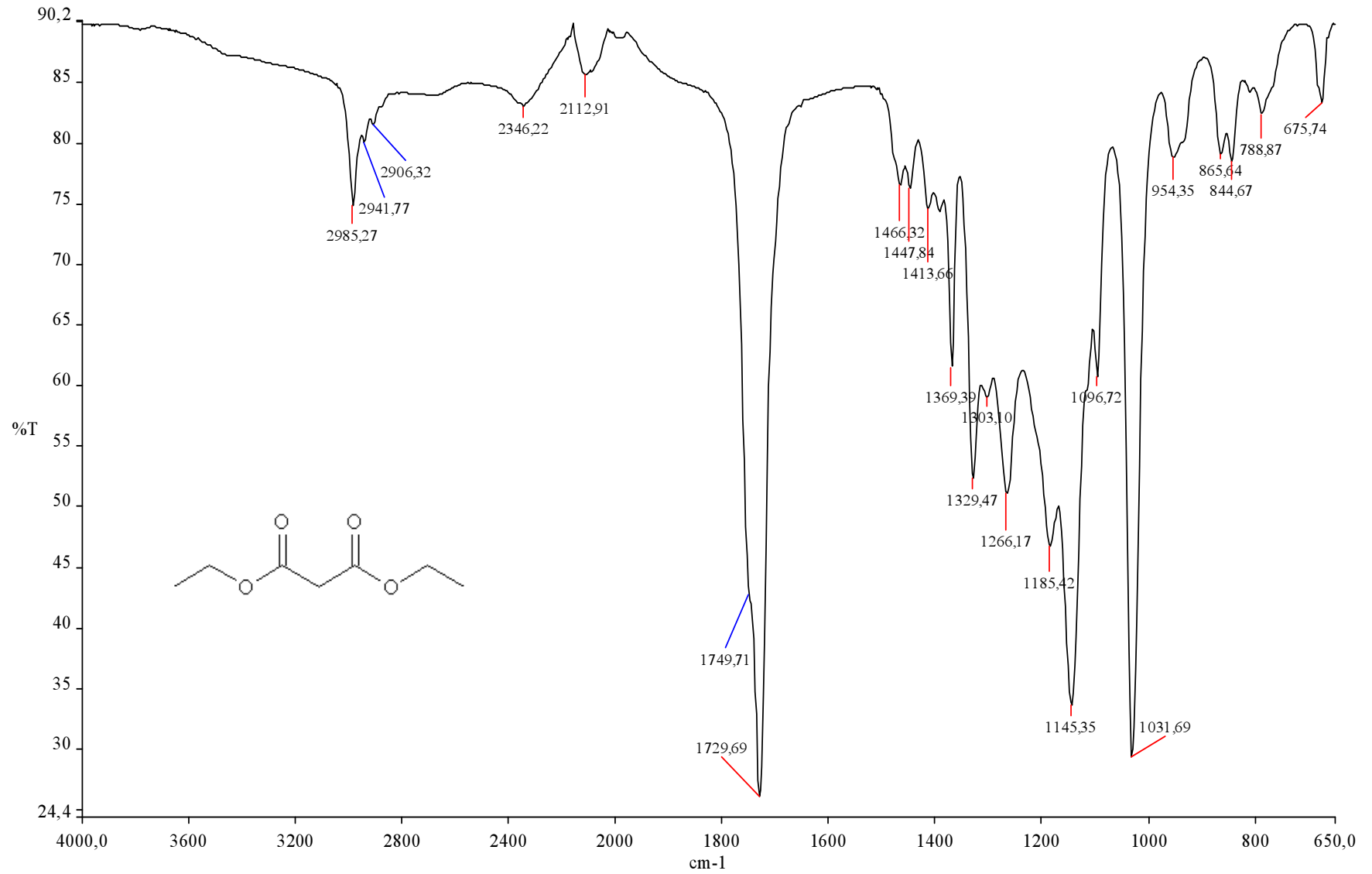
GC-MS: 23.33 dakika

MS (EI, 70 eV) m/z : 256 (M^+), 228 ($\text{M}^+ - 1 - \text{C}_2\text{H}_5$), 211 ($\text{M}^+ - \text{OC}_2\text{H}_5$), 183 ($\text{M}^+ - \text{COOC}_2\text{H}_5$), 160 ($\text{M}^+ - 1 - \text{C}_6\text{H}_9\text{O}$), 110 ($\text{M}^+ - 2\text{COOC}_2\text{H}_5$), 97 ($\text{M}^+ - \text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$).

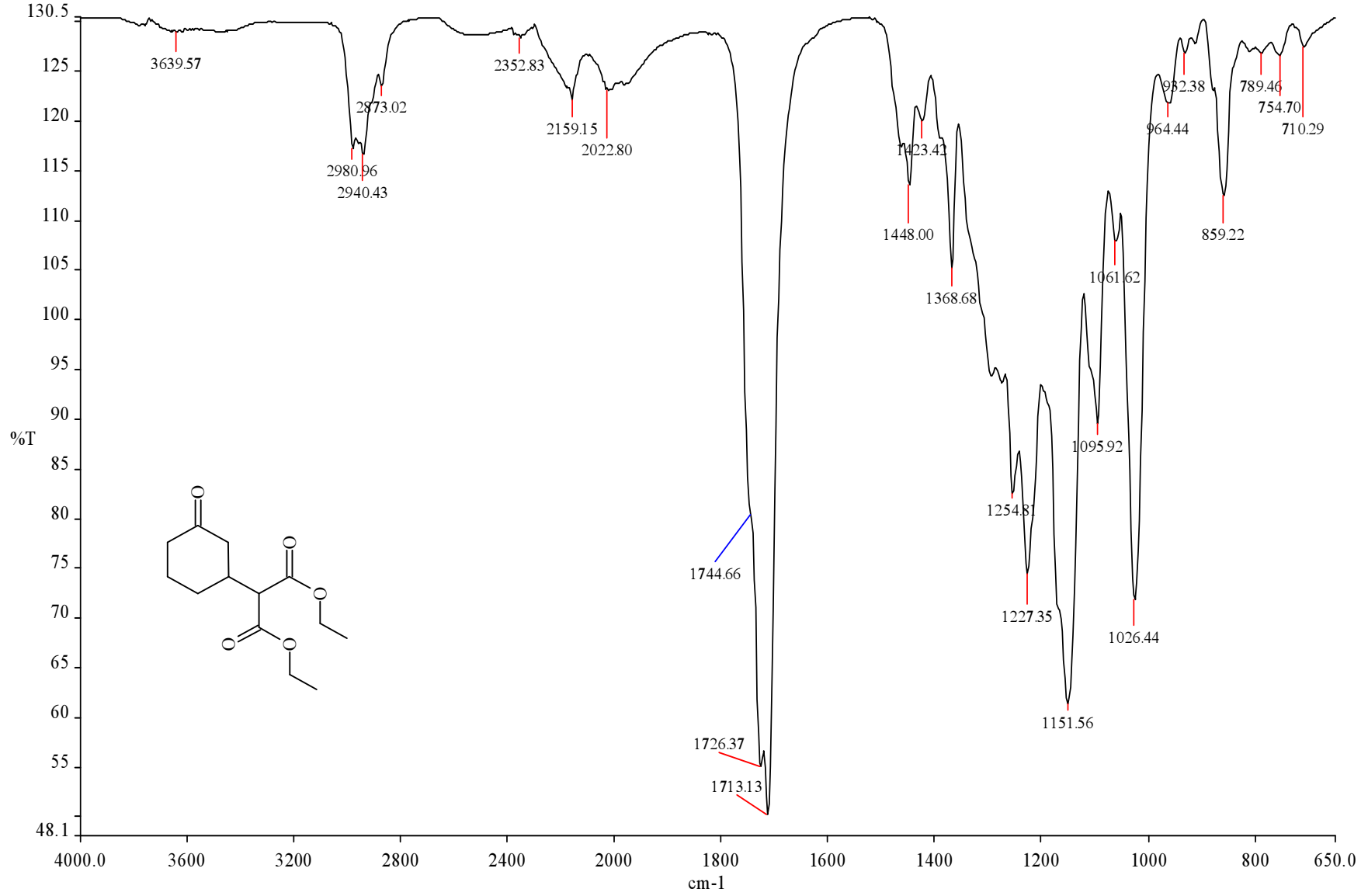




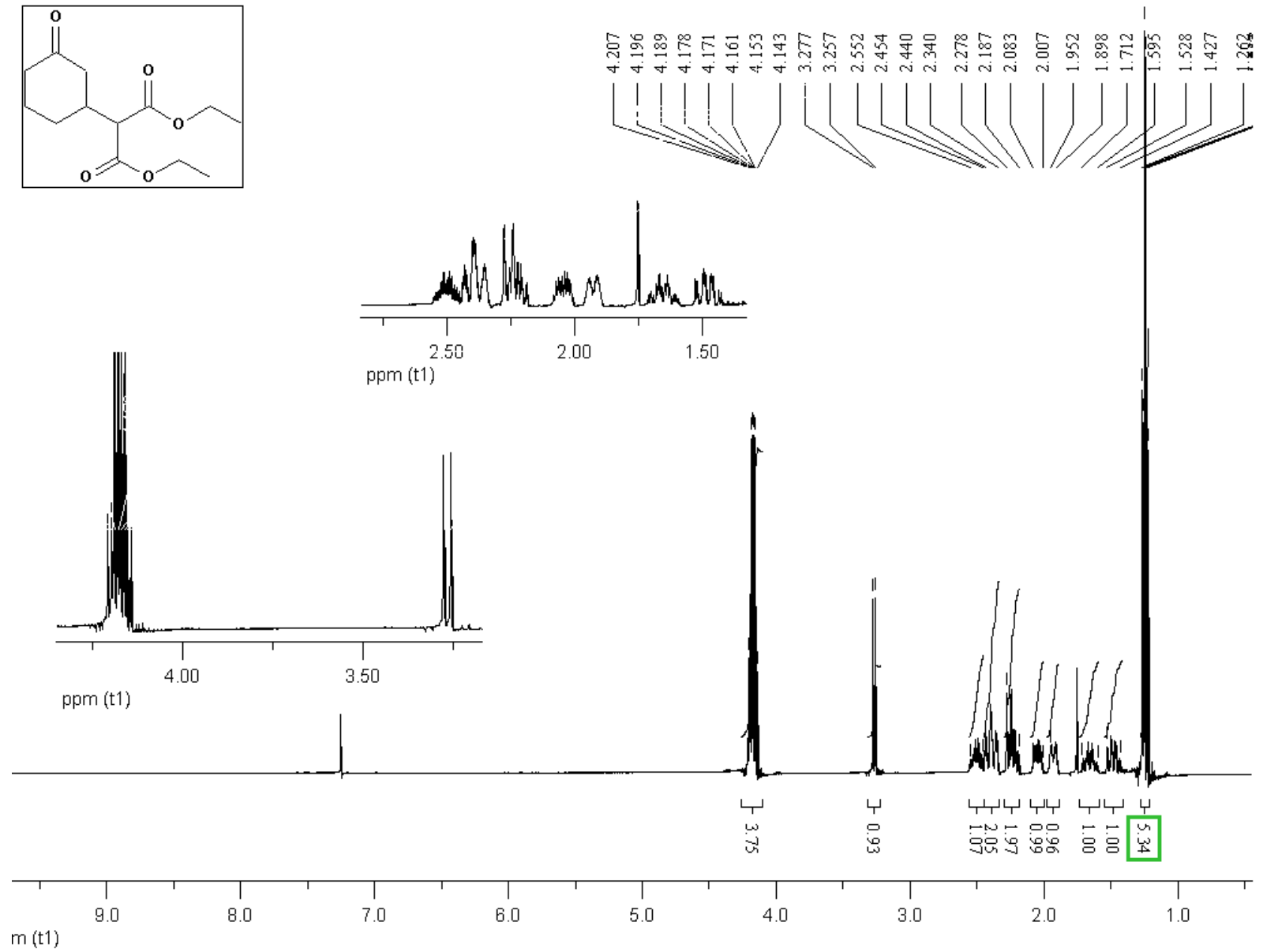
Şekil 5.13 2-Siklohekzen-1-on'un FTIR (ATR) spektrumu



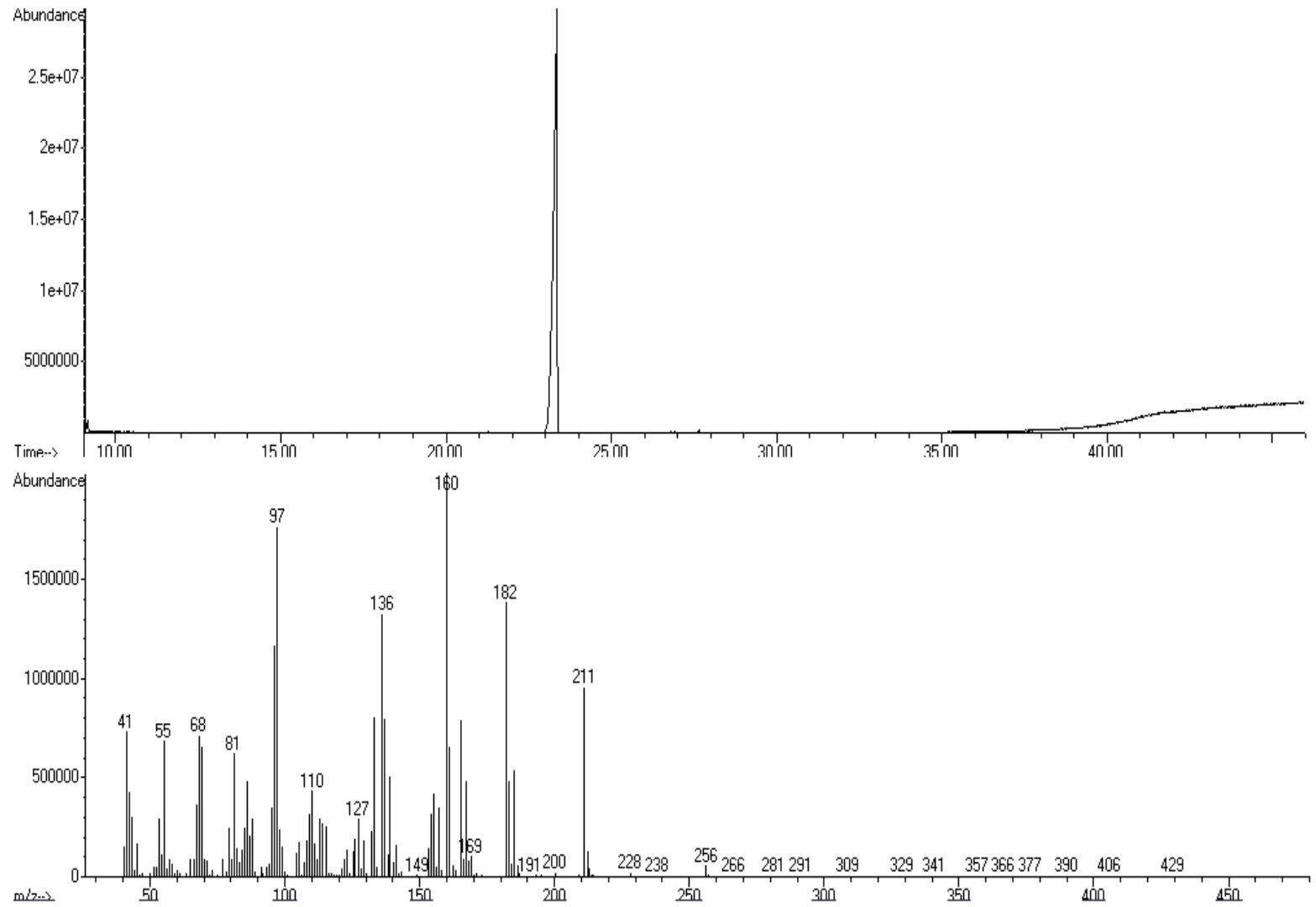
Şekil 5.14 Dietilmalonat'ın FTIR (ATR) spektrumu



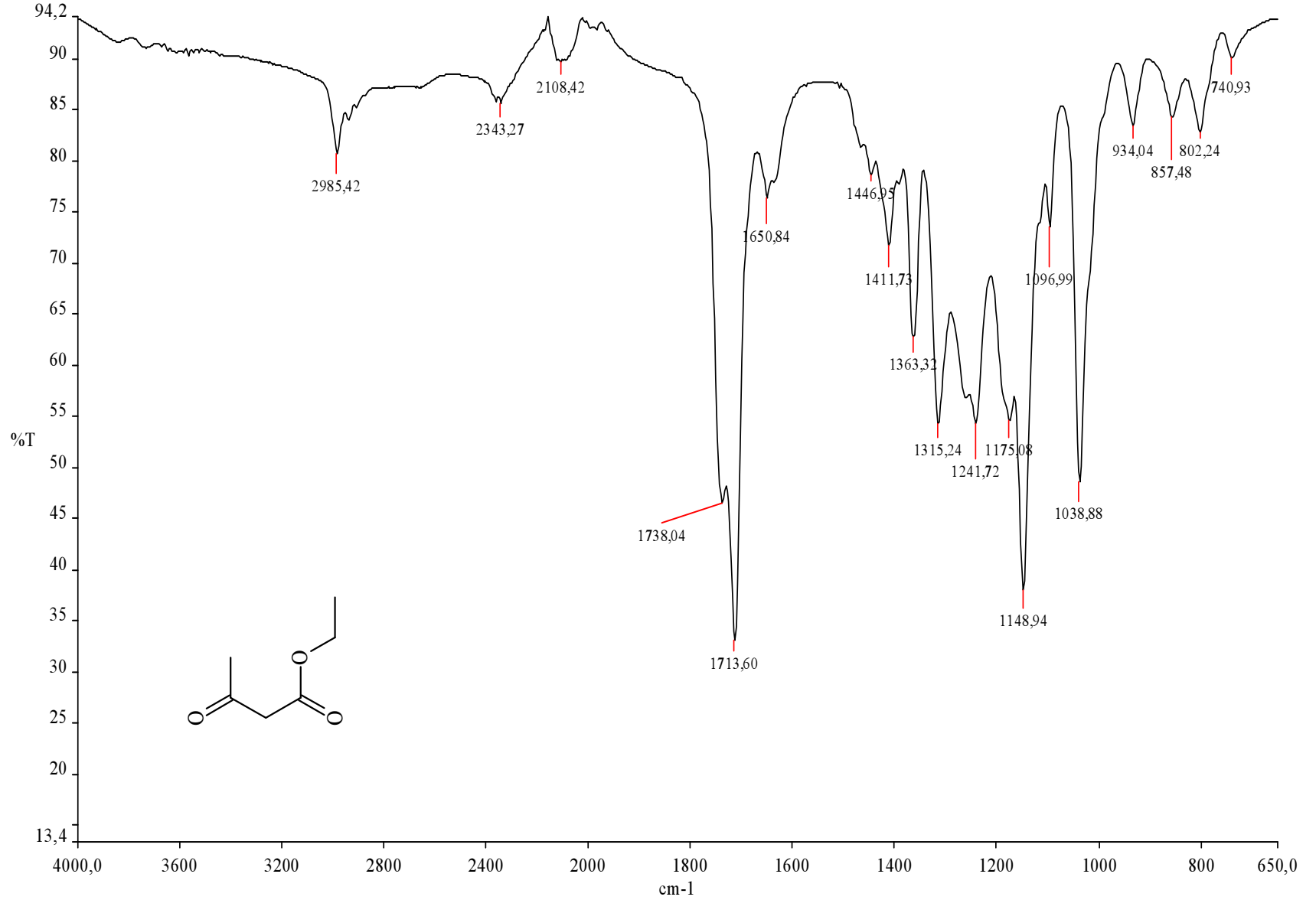
Şekil 5.15 Bileşik 4'ün FTIR (ATR) spektrumu



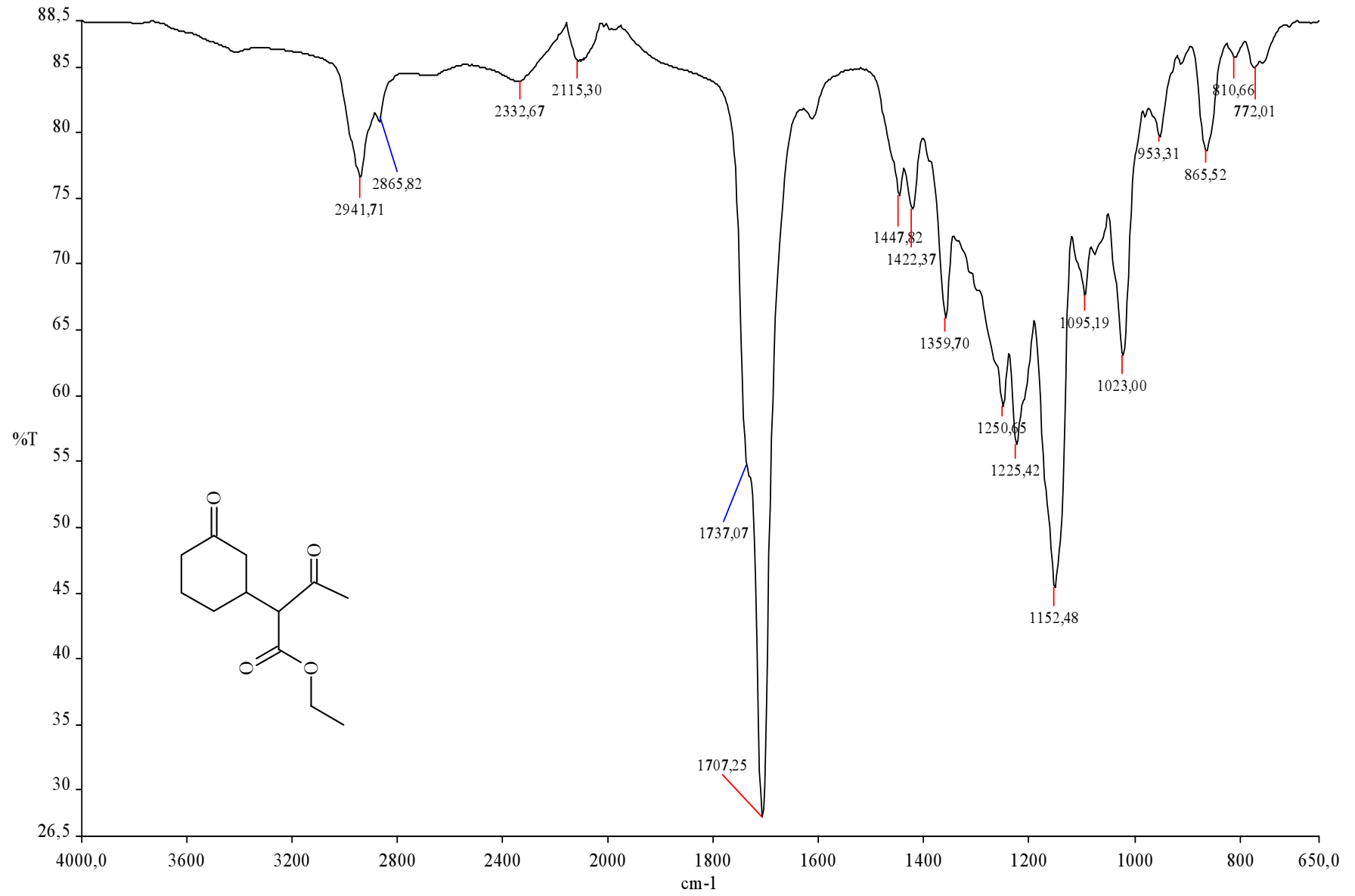
Şekil 5.16 Bileşik 4'ün ¹H NMR spektrumu (CDCl₃)



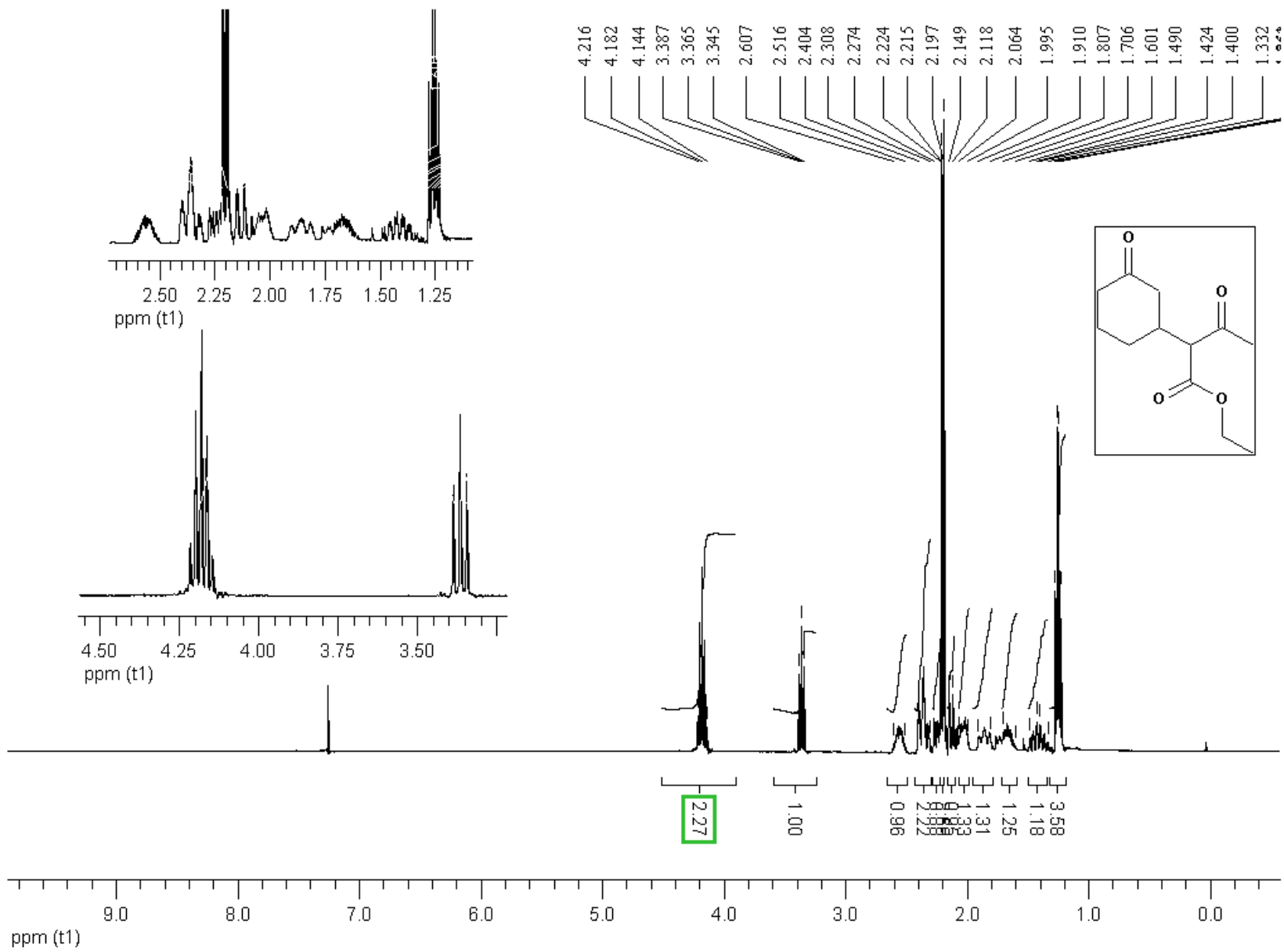
Şekil 5.17 Bileşik 4'ün GC-MS spektrumu



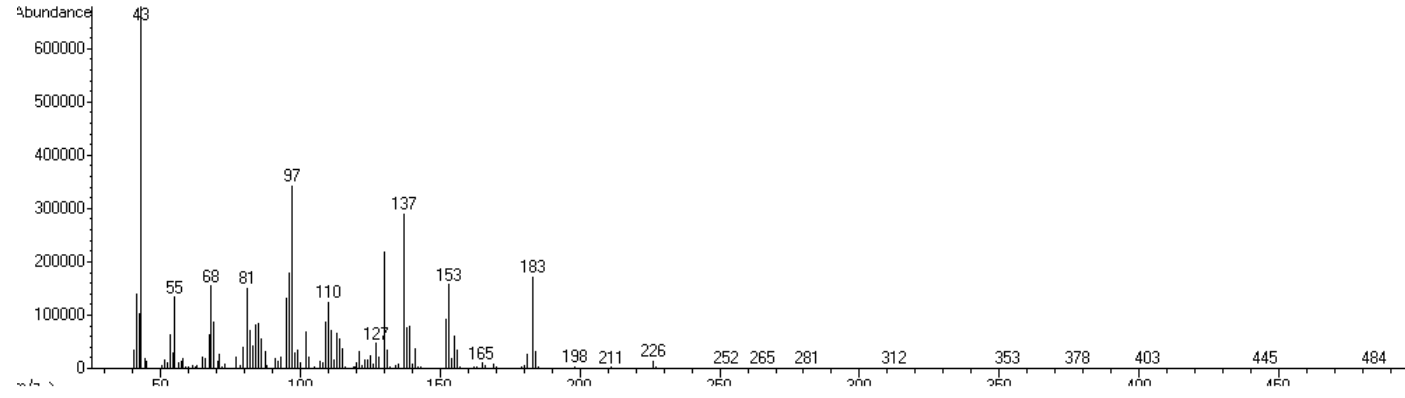
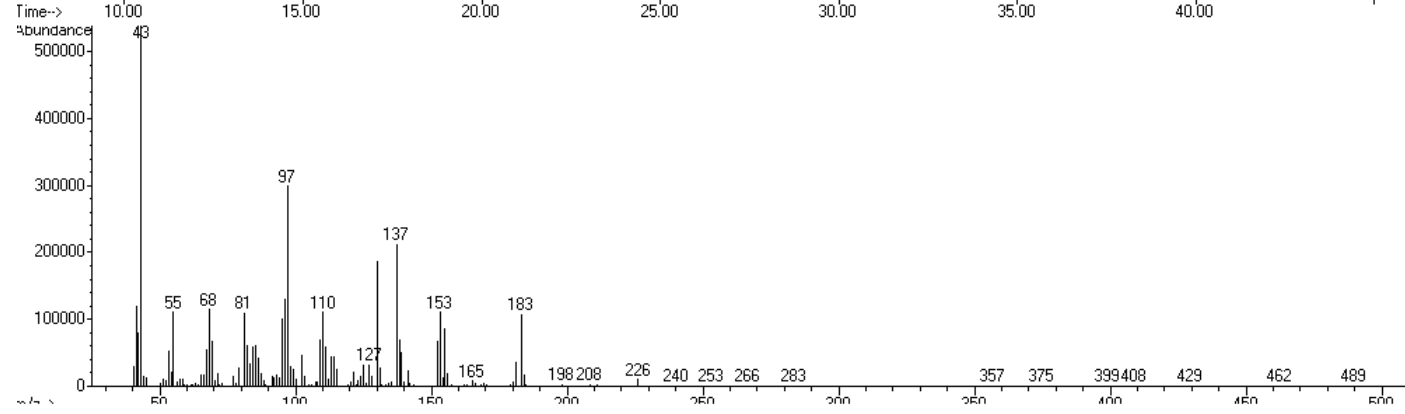
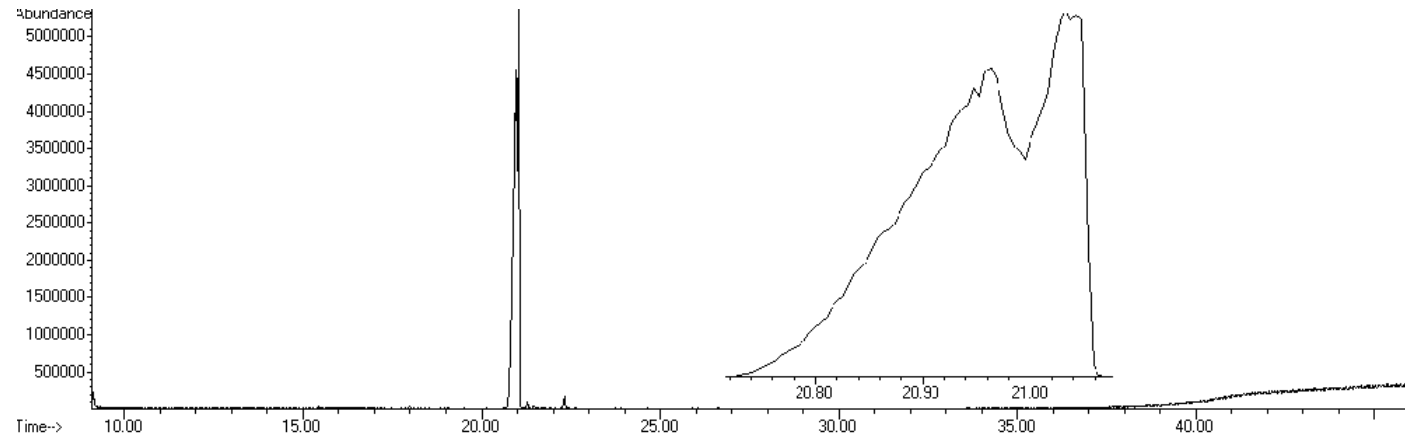
Şekil 5.18 Etilasetoasetat Bileşiğinin FTIR (ATR) spektrumu



Şekil 5.19 Bileşik 5'in FTIR (ATR) spektrumu

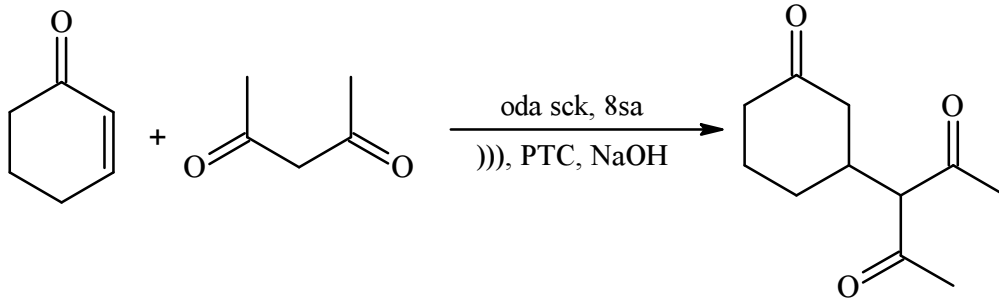


Şekil 5.20 Bileşik 5'in ¹H NMR spektrumu (CDCl₃)



Şekil 5.21 Bileşik 5'in GC-MS spektrumu

5.3.8 3-(3-Oksosikloheksil)pentan-2,4-dion Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 6, C₁₁ H₁₆ O₃)



Bileşik 6

Bileşik 6, asetilaseton (0.206 mL, 2 mmol) ile 2-siklohekzen-1-on (0.096 mL, 1 mmol), NaOH ve faz transfer katalizörü bileşiklerinden genel yöntem (sayfa 71) göre hazırlandı. Reaksiyonun ilerleyişi TLC kontrolüyle takip edildi (etil asetat/n-hekzan 1:1). Reaksiyonun 8 saat sonunda tamamlandığı tespit edildi. Ham ürüne kolon kromatografisi (etil asetat/n-hekzan 1:1) yapıldı ve **Bileşik 6** sarı katı halinde elde edildi.

e.n: 53-55°C (lit. 53-54°C, Aplander vd., 2007).

PTC	Verim (%)
TBAB	62
Bileşik 1	72
Bileşik 2	80
Bileşik 3	70

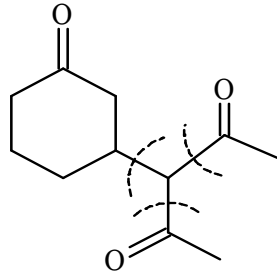
5.3.8.1 Bileşik 6'nın Spektroskopik Analiz Verileri

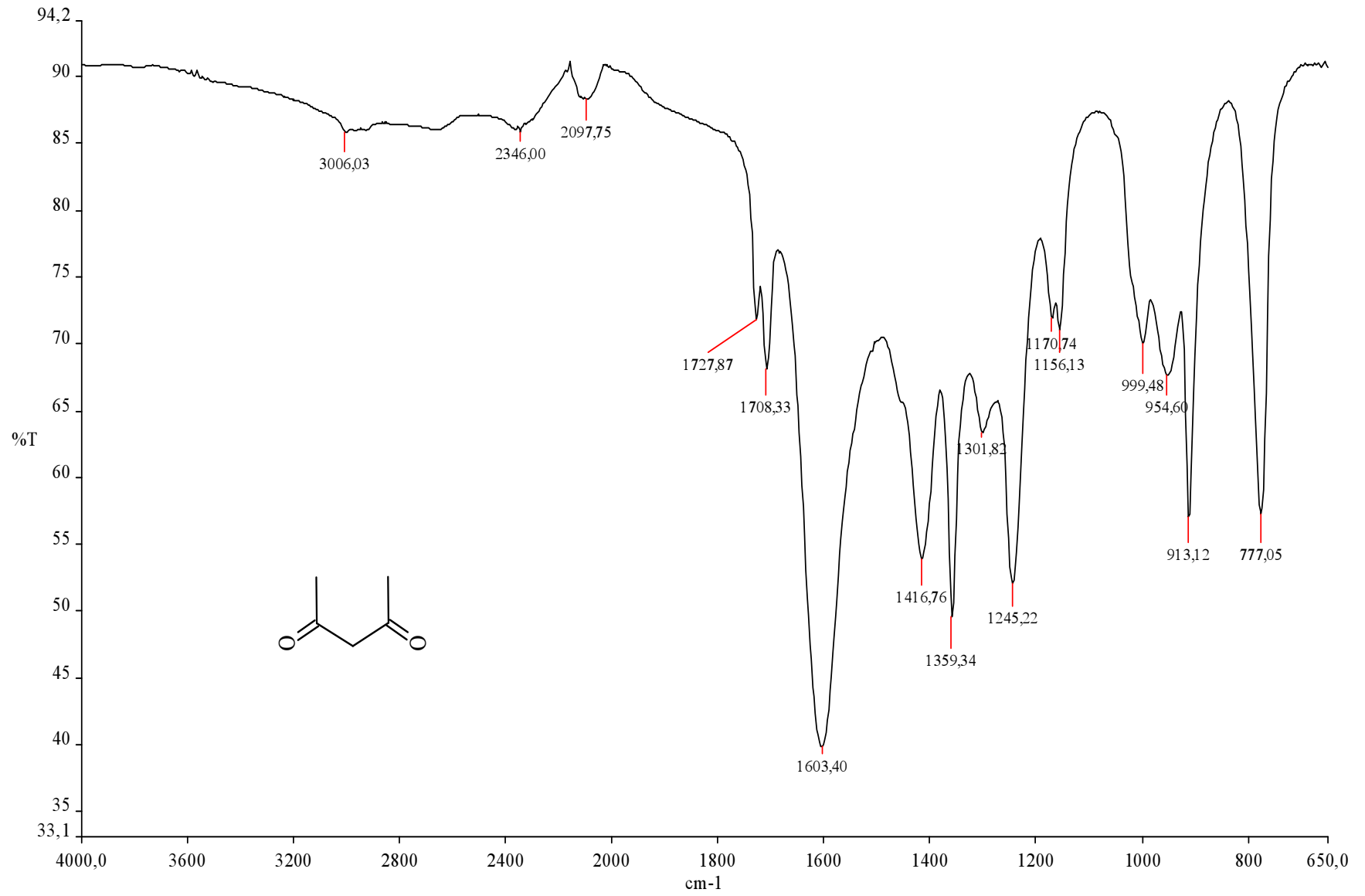
FTIR (ATR): $\nu = 2939$ ve 2865 (alifatik C-H gerilimleri), 1711 ve 1695 (C=O gerilimleri), 1448 , 1421 ve 1358 (alifatik düzlem içi, C-H eğilimleri), 1152 (C-O gerilimi) cm^{-1} .

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): $\delta = 1.30$ - 1.40 (m, 1H, CH₂), 1.62 - 1.74 (m, 1H, CH₂), 1.75 - 1.82 (m, 1H, CH₂), 1.98 - 2.06 (m, 2H, CH₂), 2.14 (s, 3H, CH₃), 2.16 (s, 3H, CH₃), 2.20 - 2.31 (m, 2H, CH₂), 2.35 - 2.41 (m, 1H, CH₂), 2.61 - 2.71 (m, 1H, CHCH₂), 3.61 (d, $J = 10.4$ Hz, 1H, CH(COCH₃)₂) ppm.

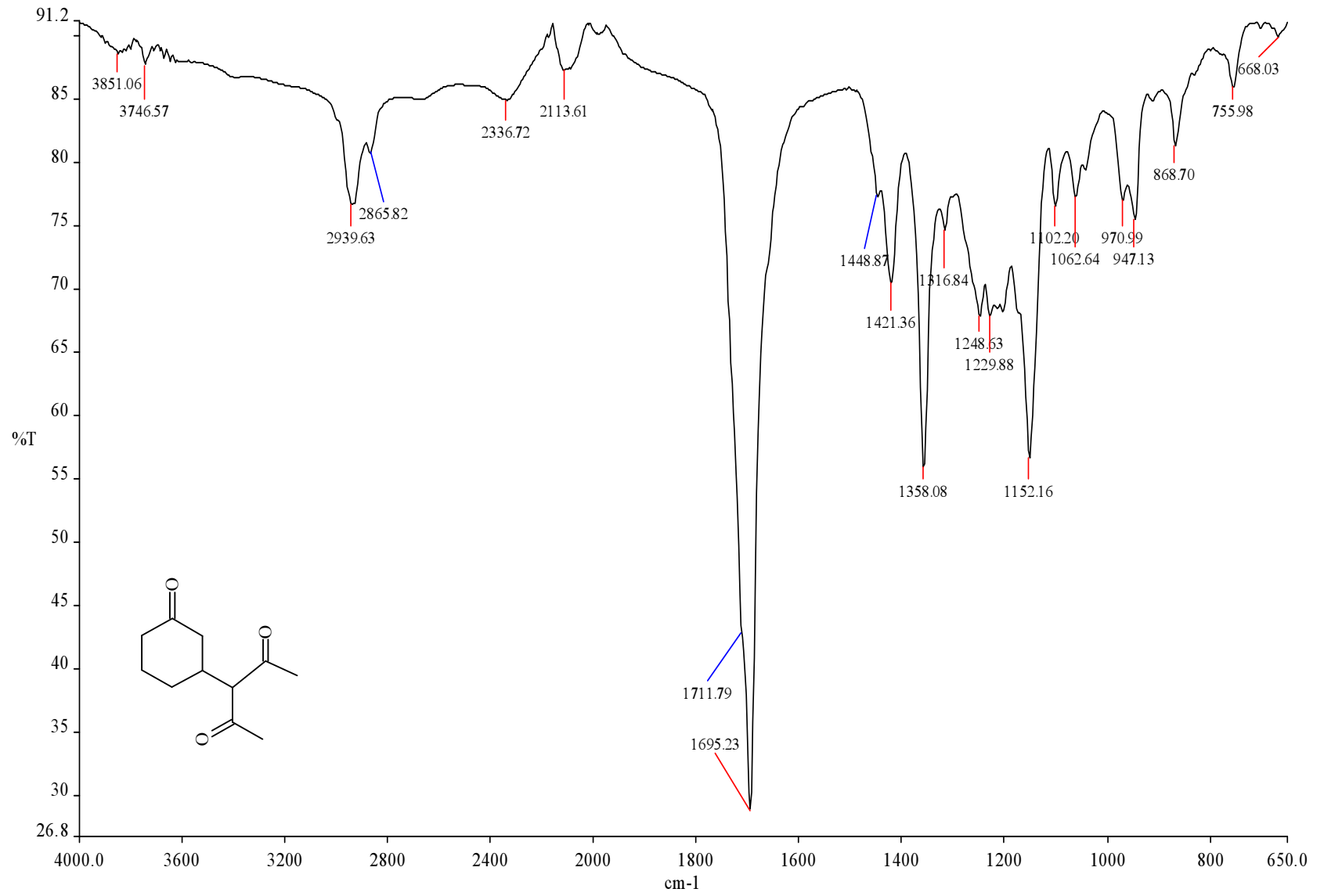
GC-MS: 18.08 dakika

MS (EI, 70 eV) m/z : 196 (M^+), 153 ($M^+ - C_2H_3O$), 111 ($M^+ - C_4H_6O_2$), 97 (C_6H_9O), 43 (C_2H_3O).

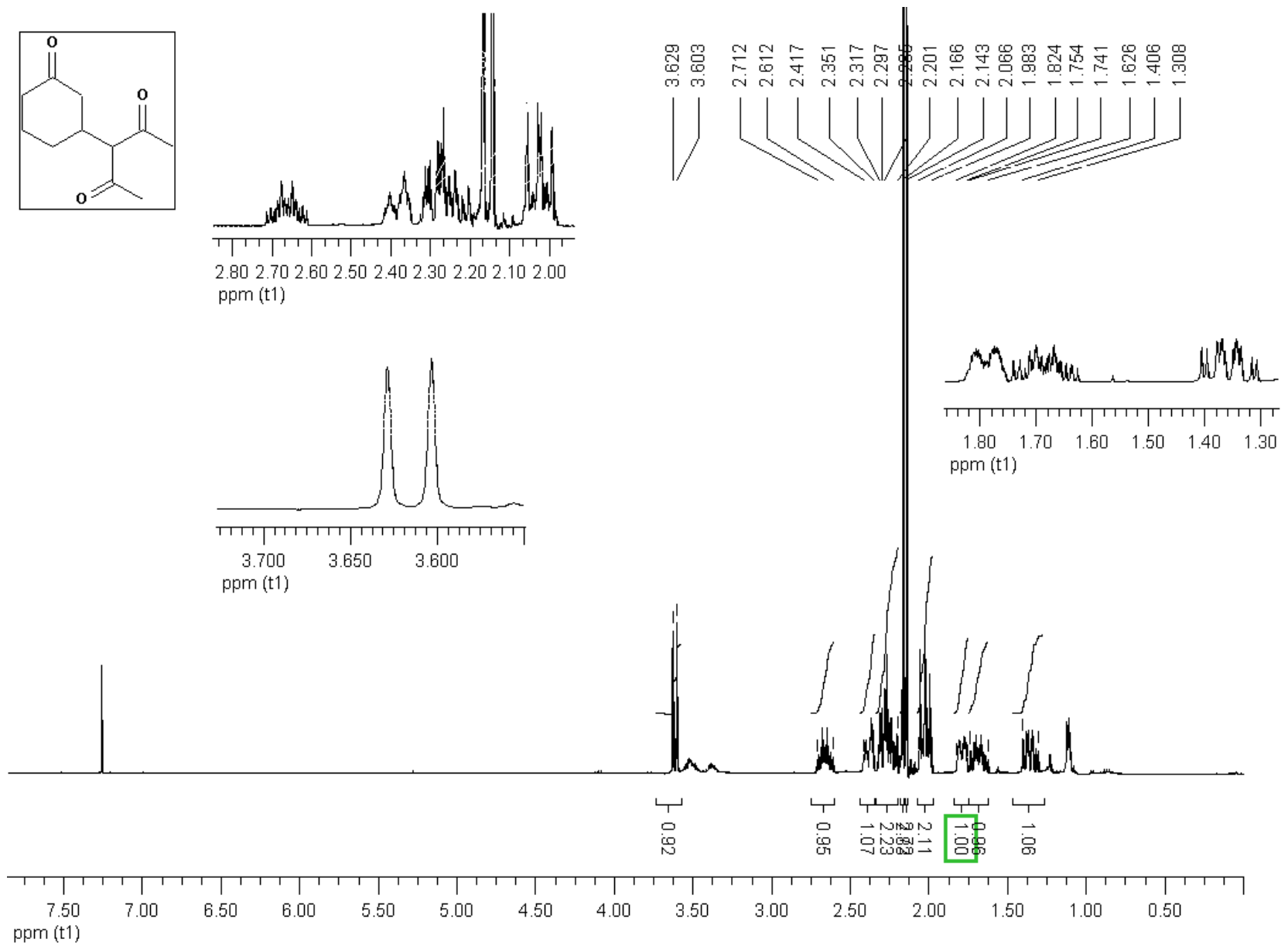




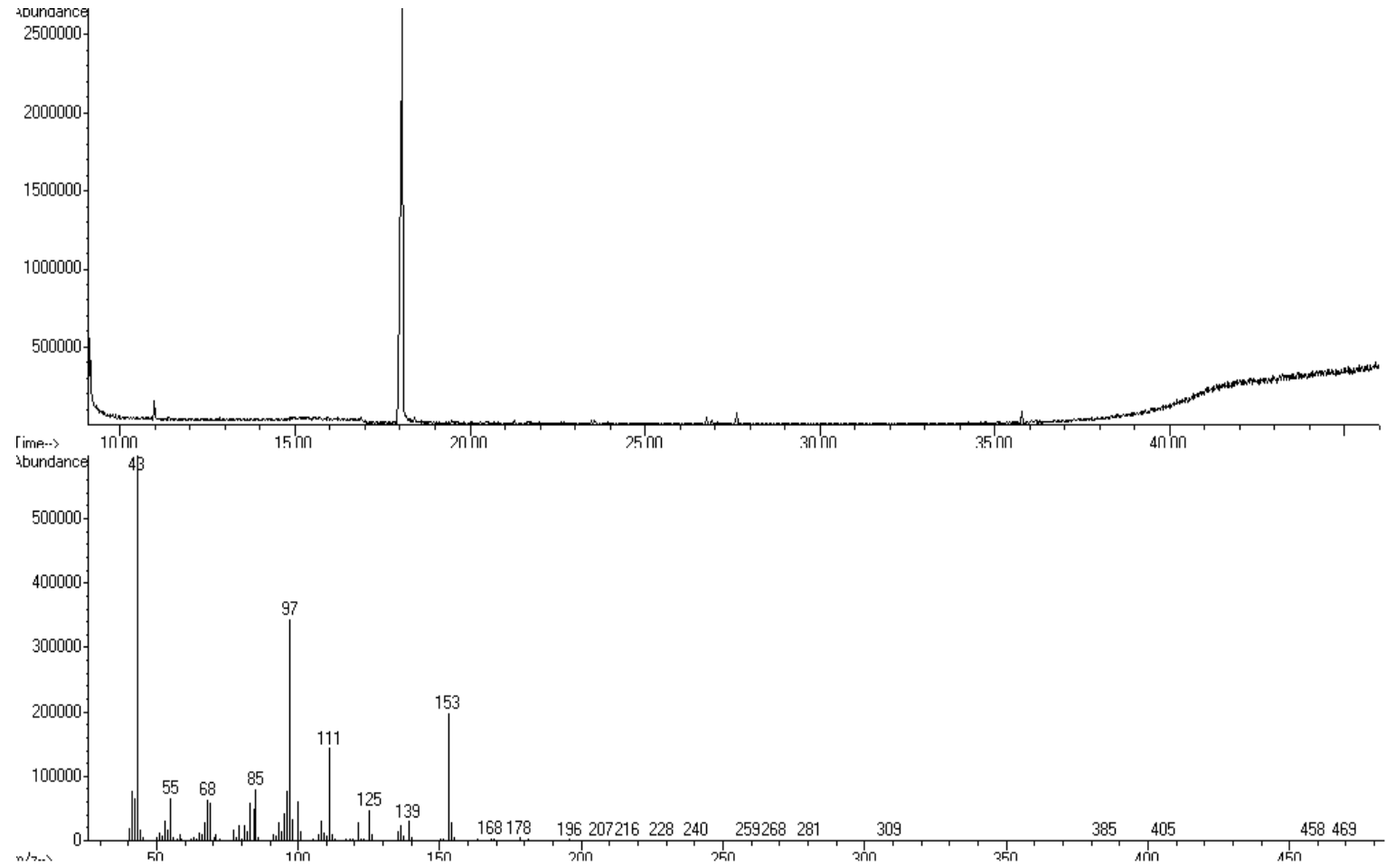
Şekil 5.22 Asetilaseton Bileşiğinin FTIR (ATR) spektrumu



Şekil 5.23 Bileşik 6'nın FTIR (ATR) spektrumu

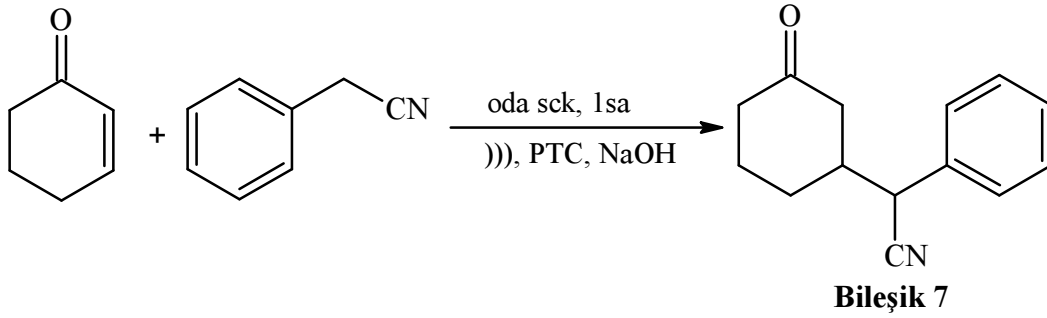


Şekil 5.24 Bileşik 6'nın ¹H NMR spektrumu (CDCl₃)



Şekil 5.25 Bileşik 6'nın GC-MS spektrumu

5.3.9 (3-Oksosikloheksil)(fenil)asetonitril Bileşiminin Sentezi (Bileşik 7, C₁₄H₁₅NO)



Benzilsiyaniür (0.23 mL, 2 mmol) ile 2-sikloheksen-1-on (0.096 mL, 1 mmol), NaOH ve faz transfer katalizörü kullanılmasıyla **Bileşik 7** genel yöntemde (sayfa 71) belirtildiği şekilde elde edildi. Reaksiyonun ilerleyişi TLC kontrolüyle takip edildi (etil asetat/n-hekzan 1:2). 1 saatlik süre sonunda reaksiyonun tamamlandığı görüldü. Ham ürüne kolon kromatografisi (etil asetat/n-hekzan 1:2) uygulandı ve **Bileşik 7** sarı yağimsı diastereomer karışımı (1:1) halinde elde edildi.

PTC	Verim (%)
TBAB	83
Bileşik 1	94
Bileşik 2	97
Bileşik 3	92

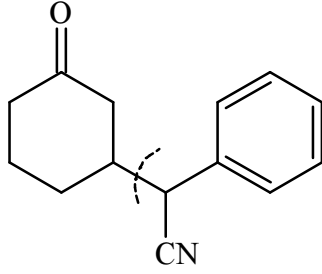
5.3.9.1 Bileşik 7'nin Spektroskopik Analiz Verileri

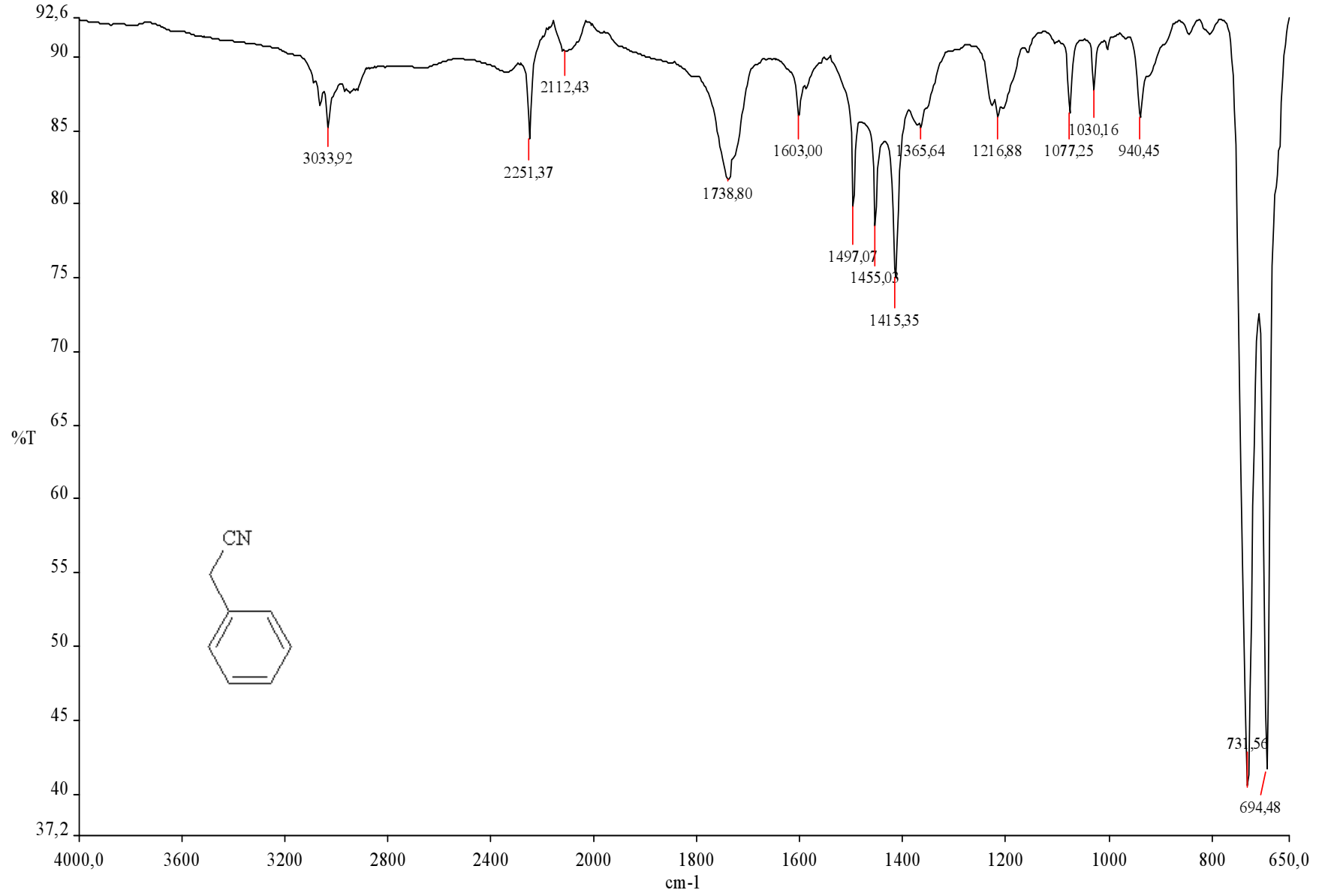
FTIR (ATR): $\nu = 3032$ (aromatik, =C-H gerilimi), 2944 (alifatik, C-H gerilimi), 2240 (C≡N gerilimi), 1708 (C=O gerilimi), 1494 (aromatik, C=C gerilimi), 1453 , 1422 ve 1368 (alifatik, düzlem içi C-H eğilimleri), 760 ve 699 (monosubstitue halka, düzlem dışı C-H eğilimleri) cm^{-1} .

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): $\delta = 1.48-1.63$ (m, 4H, CH₂), $1.90-1.93$ (m, 2H, CH₂), $1.96-2.14$ (m, 2H, CH₂), $2.15-2.24$ (m, 7H, CH₂), $2.30-2.35$ (m, 3H, CH ve CH₂), 3.69 (d, $J = 4.4$ Hz, 1H, CH-CN), 3.83 (d, $J = 4.4$ Hz, 1H, CH-CN), $7.19-7.25$ (m, 4H, aromatik), $7.28-7.34$ (m, 6H, aromatik) ppm.

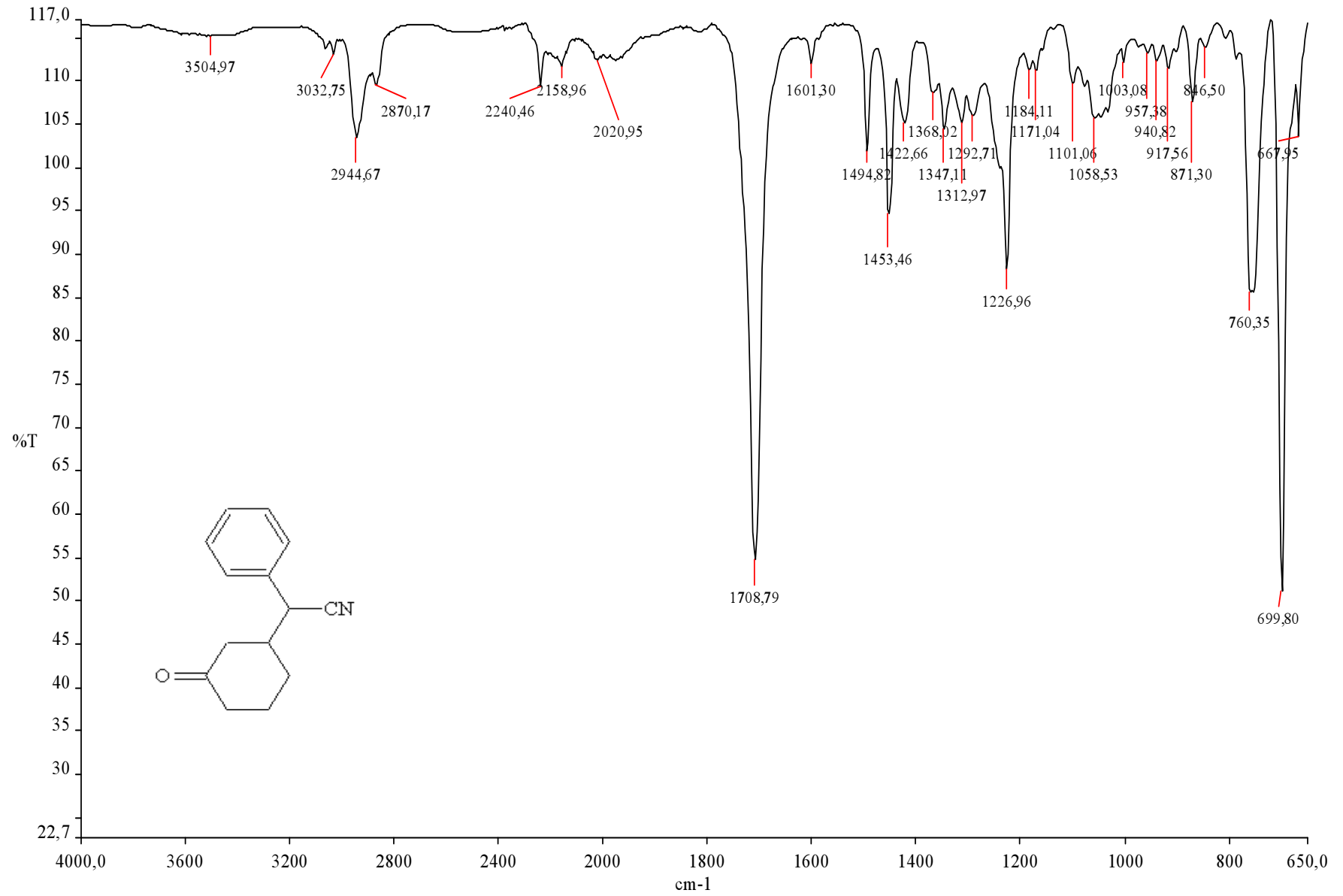
GC-MS: 25.73/26.20 dakika

MS (EI, 70 eV) m/z : 213 (M^+), 116 (PhCHCN), 97 ($M^+ - C_6H_5CN$)

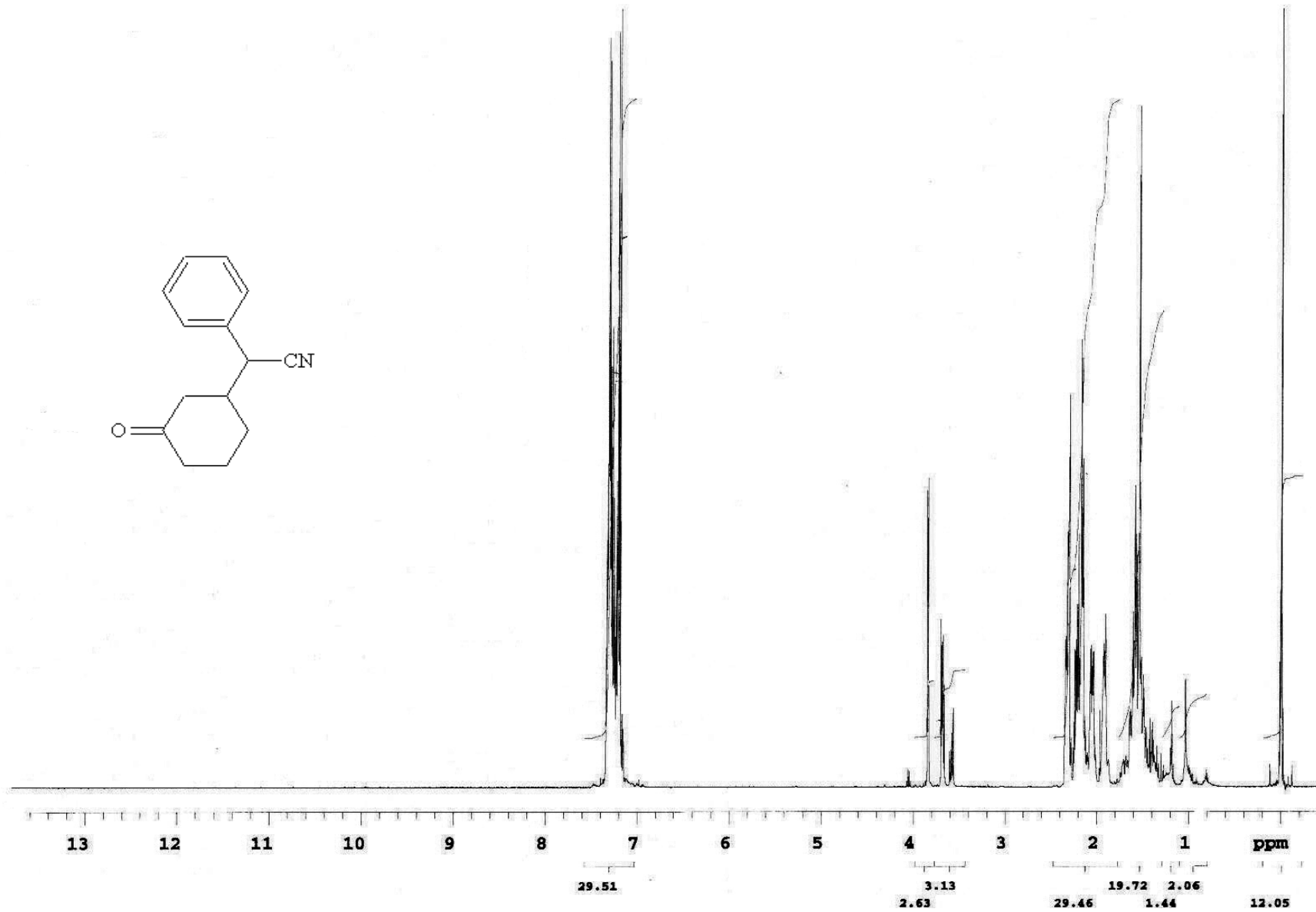




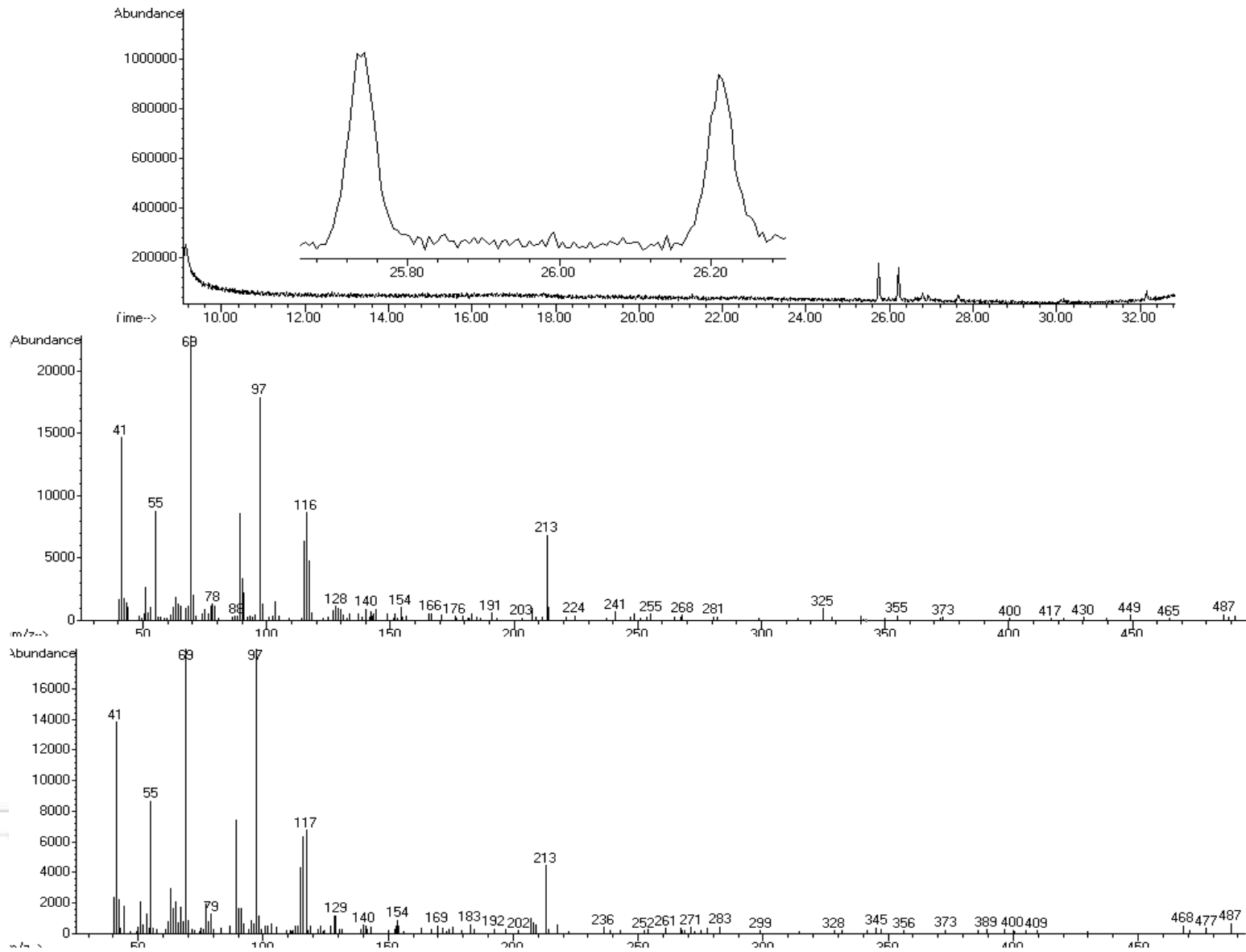
Şekil 5.26 Benzilsyanür'ün FTIR (ATR) spektrumu



Şekil 5.27 Bileşik 7'nin FTIR (ATR) spektrumu

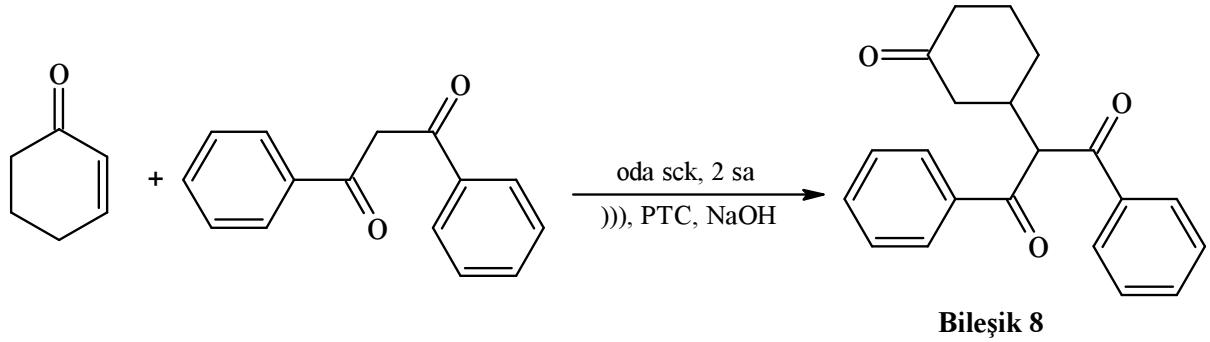


Şekil 5.28 Bileşik 7'nin ^1H NMR spektrumu (CDCl₃)



Şekil 5.29 Bileşik 7'nin GC-MS spektrumu

5.3.10 2-(3-Oksosikloheksil)-1,3-difenilpropan-1,3-dion Bileşğinin Sentezi (Bileşğ 8, C₂₁H₂₀O₃)



Bileşğ 8, 1,3-difenilpropan-1,3-dion (0.4485 g, 2 mmol) ile 2-sikloheksen-1-on (0.096 mL, 1 mmol), NaOH ve faz transfer katalizörü bileşğlerinden genel yöntemle (sayfa 71) göre sentezlendi. Reaksiyonun TLC kontrolü sonucunda 2 saatte tamamlandığı belirlendi (etil asetat/n-hekzan 1:4). **Bileşğ 8** ham ürünü kolon kromatografisi (etil asetat/n-hekzan 1:4) uygulanarak saflaştırıldı ve renksiz yağ halinde elde edildi.

PTC	Verim (%)
TBAB	35
Bileşğ 2	45

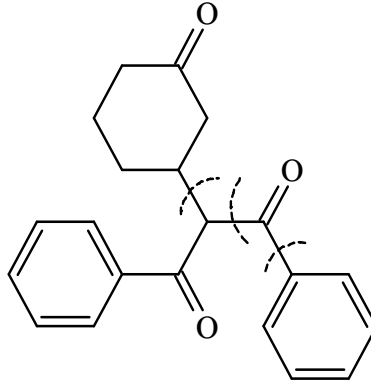
5.3.10.1 Bileşğ 8'in Spektroskopik Analiz Verileri

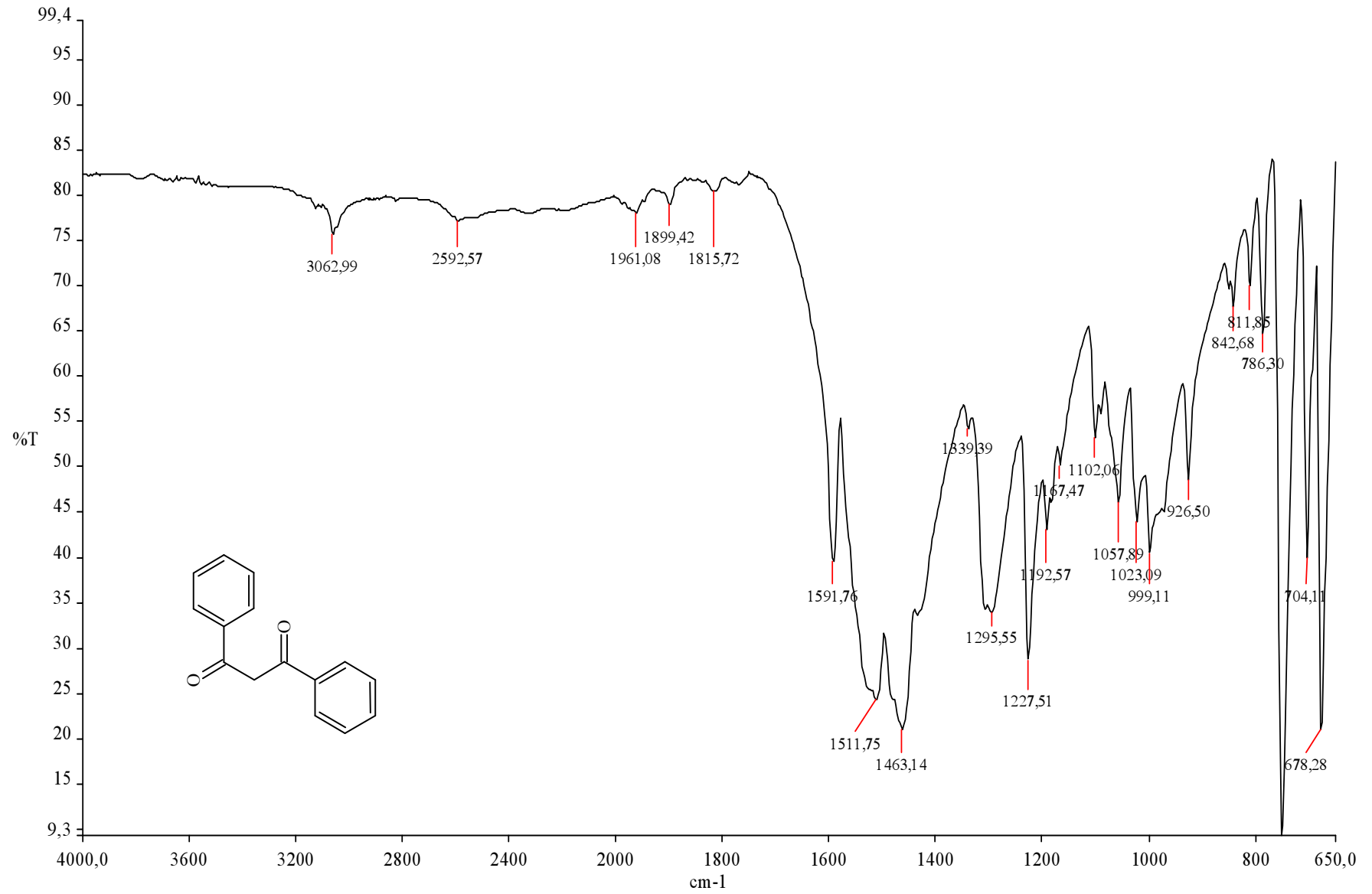
FTIR (ATR): $\nu = 3063$ (aromatik, =C-H gerilimi), 2940 (alifatik, C-H gerilimi), 1711, 1693 ve 1666 (C=O gerilimleri), 1595 ve 1579 (aromatik, C=C gerilimleri), 1447 ve 1372 (monosubstitue halka, düzlem içi C-H eğilimleri), 758 ve 686 (monosubstitue halka, düzlem dışı C-H eğilimleri) cm⁻¹.

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): $\delta = 1.44-1.54$ (m, 1H, CH₂), 1.56-1.67 (m, 1H, CH₂), 1.83-1.89 (m, 1H, CH₂), 1.93-2.00 (m, 1H, CH₂), 2.16-2.23 (m, 2H, CH₂), 2.30-2.39 (m, 2H, CH₂), 2.91-3.01 (m, 1H, CHCH₂), 5.16 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H, CH(COPh)₂), 7.34-7.42 (m, 4H, aromatik), 7.46-7.51 (m, 2H, aromatik), 7.87-7.93 (m, 4H, aromatik) ppm.

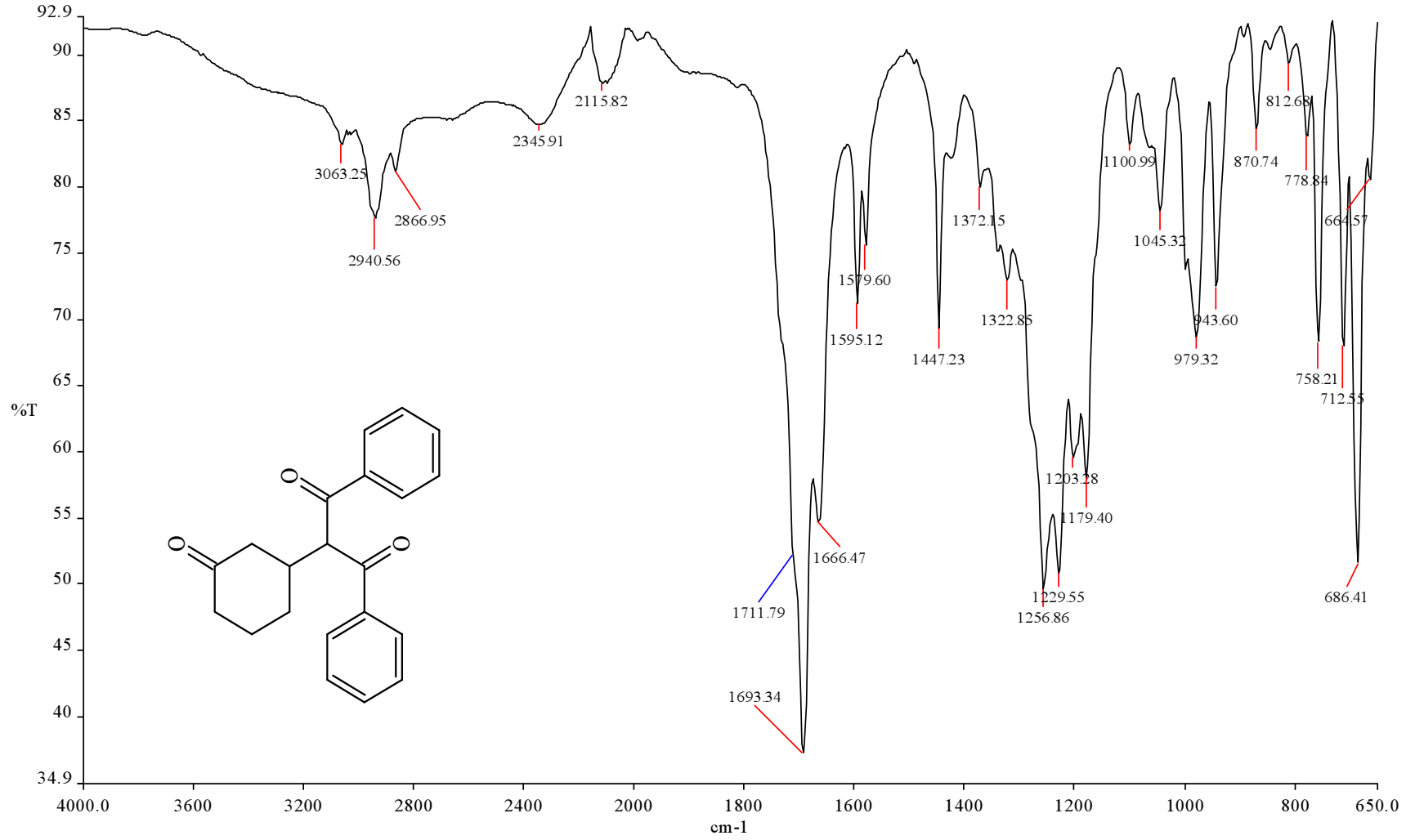
GC-MS: 27.91 dakika

MS (EI, 70 eV) m/z : 320 (M^+), 223 ($M^+ - C_6H_9O$), 105 (C_6H_5CO), 77 (C_6H_5).

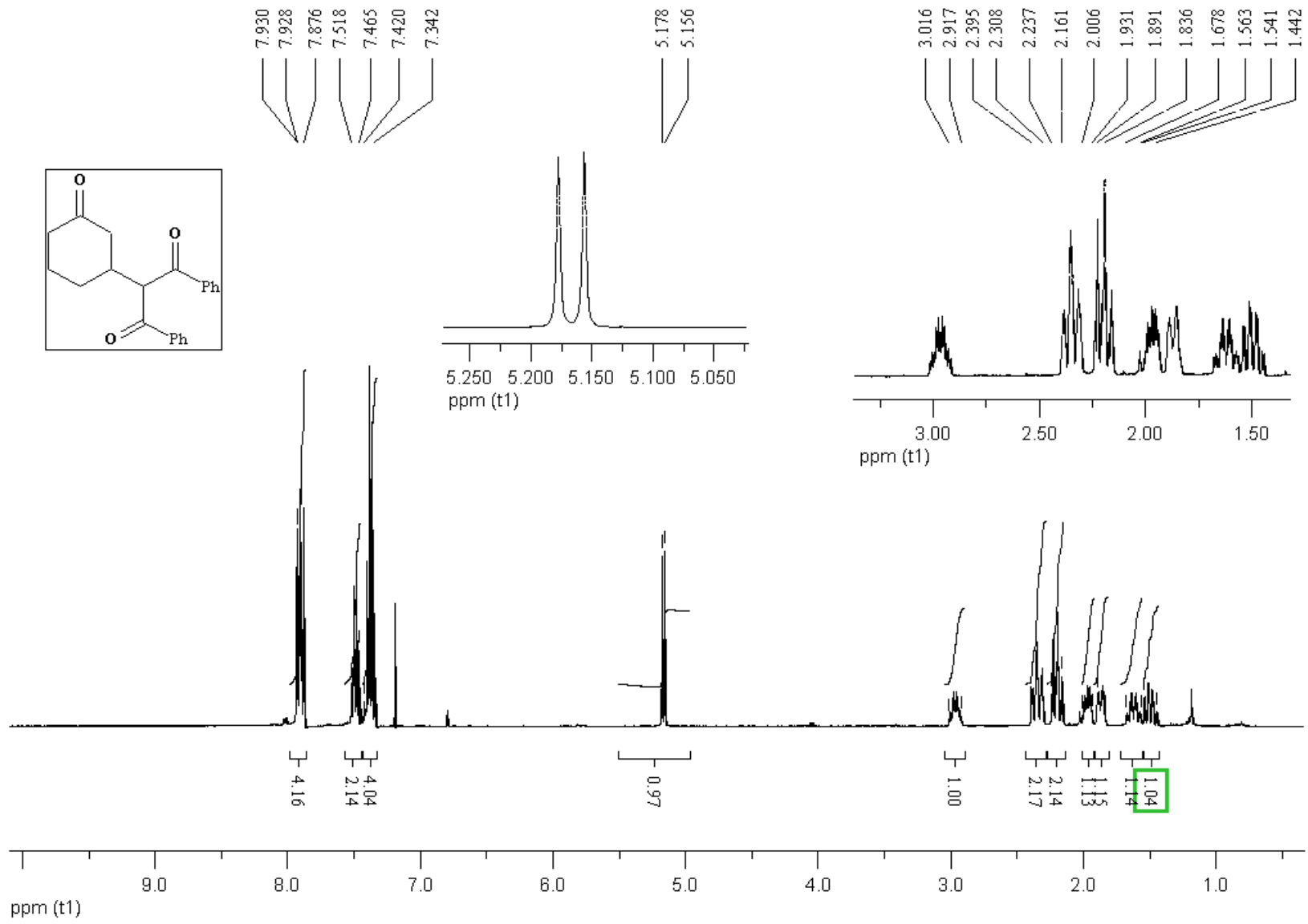




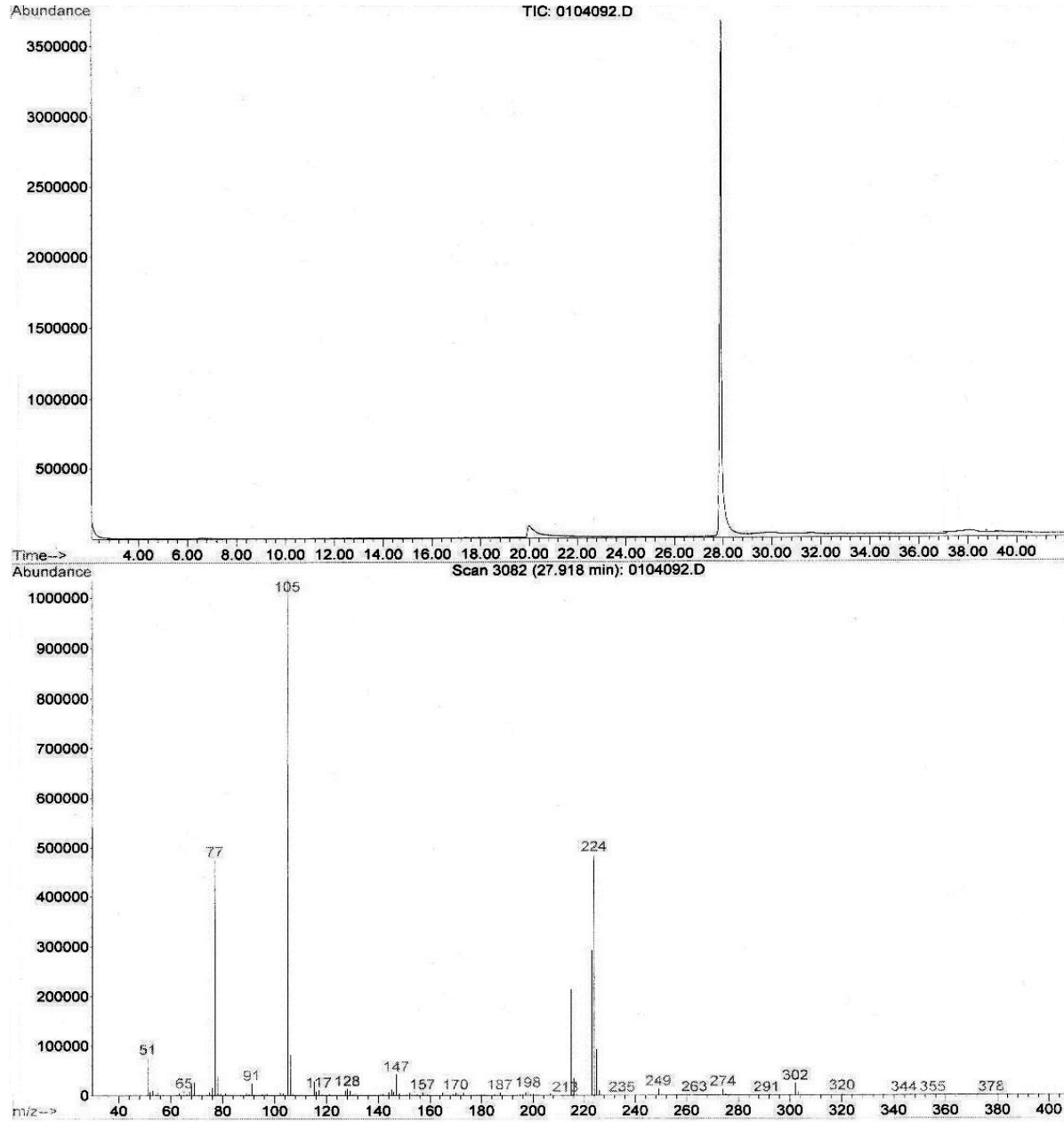
Şekil 5.30 1,3-Difenilpropan-1,3-dion Bileşiğinin FTIR (ATR) spektrumu



Şekil 5.31 Bileşik 8'in FTIR (ATR) spektrumu

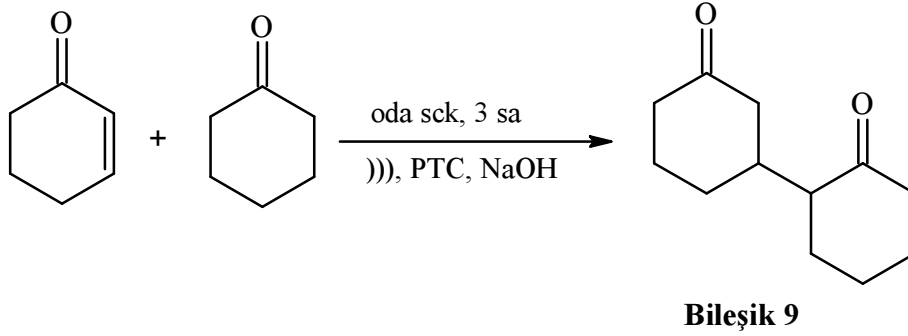


Şekil 5.32 Bileşik 8'in ¹H NMR spektrumu (CDCl₃)



Şekil 5.33 Bileşik 8'in GC-MS spektrumu

5.3.11 1,1'-Bi(sikloheksil)-2,3'-dion Bileşiminin Sentezi (Bileşik 9, C₁₂H₁₈O₂)



Bileşik 9 sentezi, sikloheksanon (0.207 mL, 2 mmol) ile 2-sikloheksen-1-on (0.096 mL, 1 mmol), NaOH ve faz transfer katalizörü kullanılarak genel yöntemle (sayfa 71) göre gerçekleştirildi. TLC kontrolü sonucunda reaksiyonun 3 saatte tamamlandığı görüldü (etil asetat/n-hekzan 1:3). Ham ürüne kolon kromatografisi (etil asetat/n-hekzan 1:3) yapıldı ve **Bileşik 9** ürünü diastereomer karışımı halinde ve renksiz yağ olarak elde edildi.

PTC	Verim (%)
TBAB	64
Bileşik 2	77

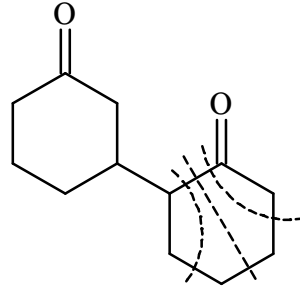
5.3.11.1 Bileşik 9'un Spektroskopik Analiz Verileri

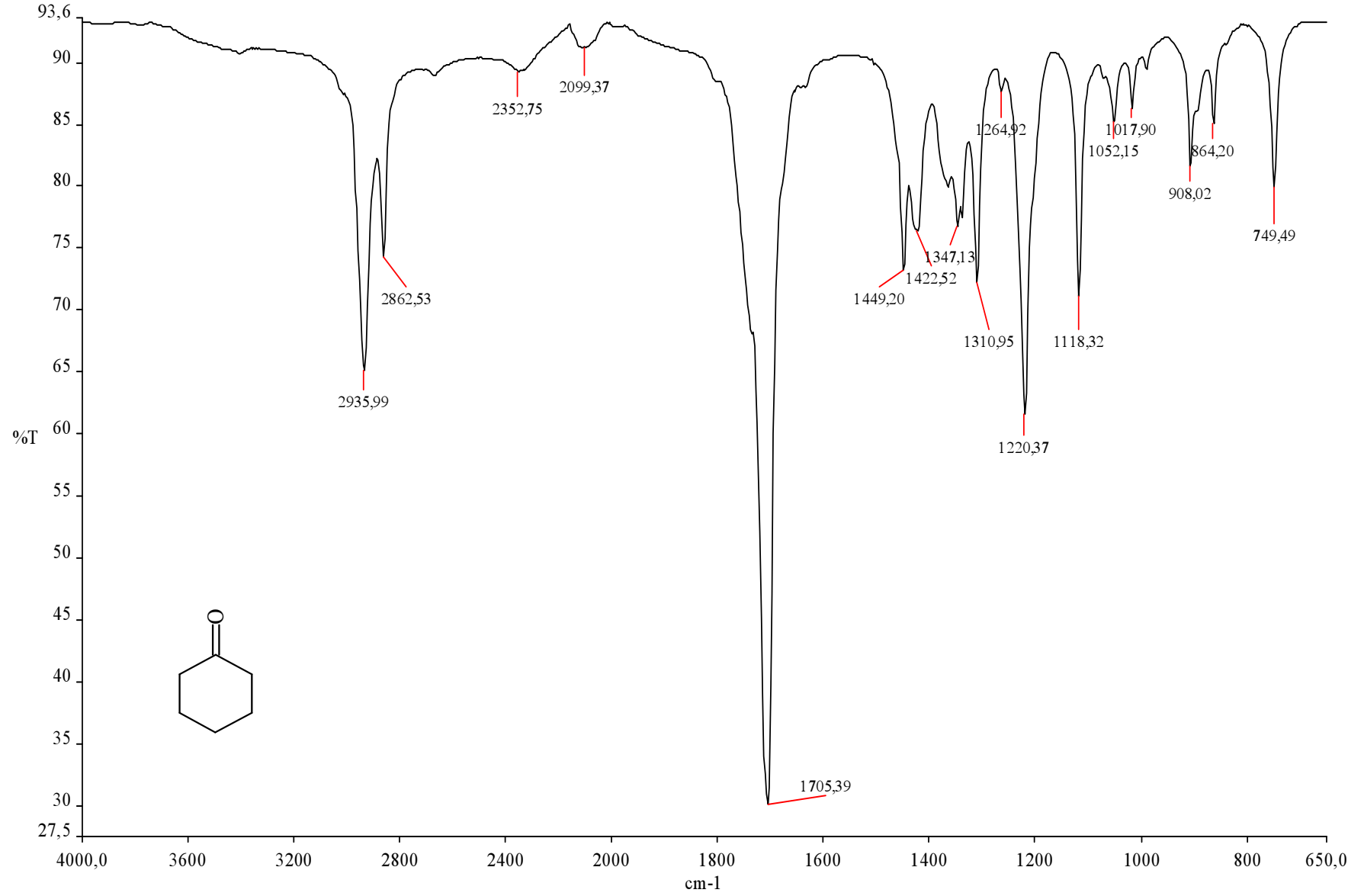
FTIR (ATR): $\nu = 2936$ ve 2863 (alifatik, C-H gerilimleri), 1736 ve 1704 (C=O gerilimleri), 1448 , 1427 ve 1372 (alifatik, düzlem içi C-H eğilimleri), 1235 (C-O gerilimi) cm^{-1} .

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): $\delta = 1.32$ - 1.50 (m, 4H, CH₂), 1.52 - 1.68 (m, 8H, CH₂), 1.74 - 1.87 (m, 4H, CH₂), 1.90 - 2.00 (m, 4H, CH₂), 2.13 - 2.38 (m, 16H, CH ve CH₂) ppm.

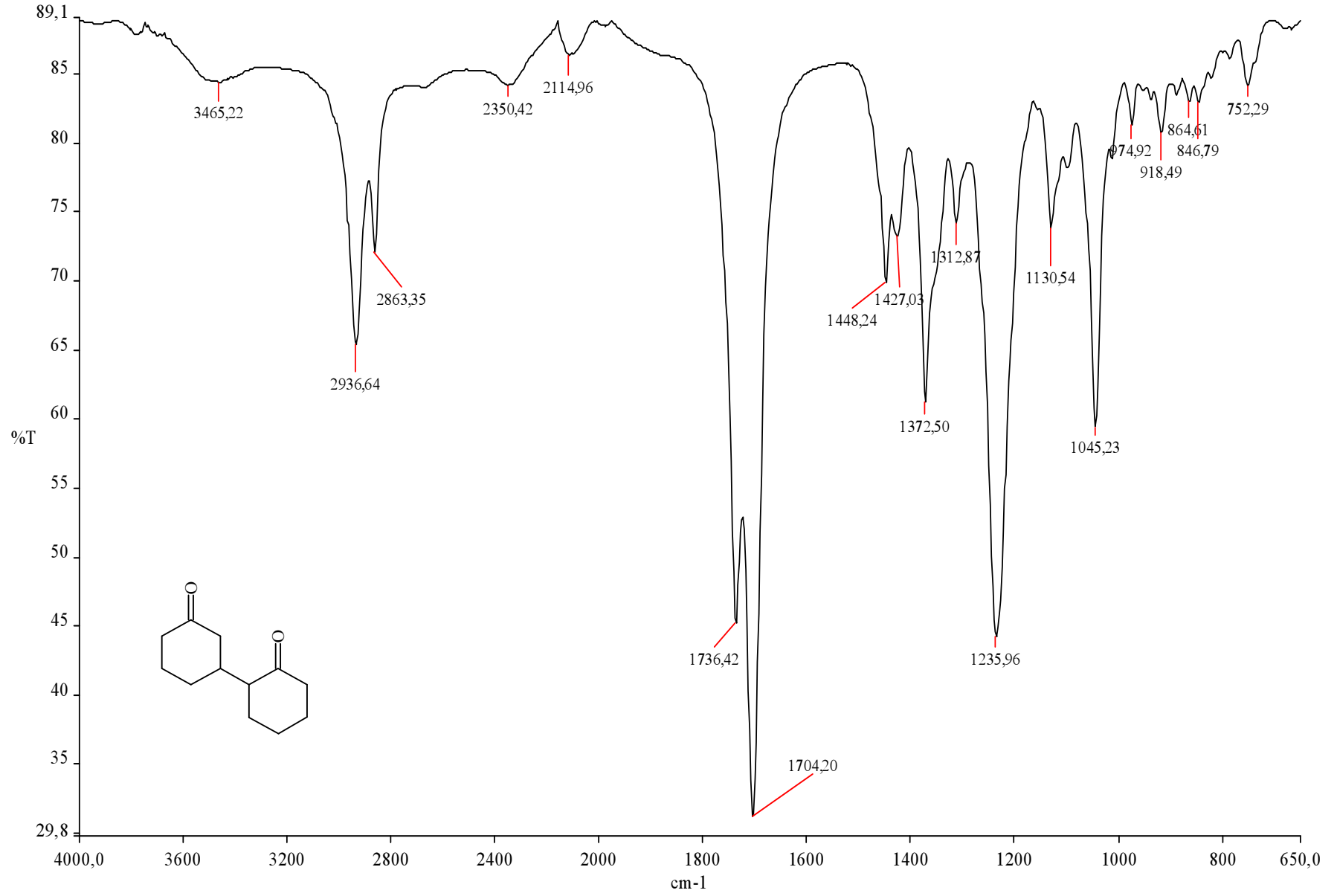
GC-MS: 22.26/22.57 dakika

MS (EI, 70 eV) m/z : 195 (M^{+1}), 194 (M^{+}), 152 ($M^{+} - C_2H_2O$), 138 ($M^{+} - C_3H_4O$), 97 (C_6H_9O).

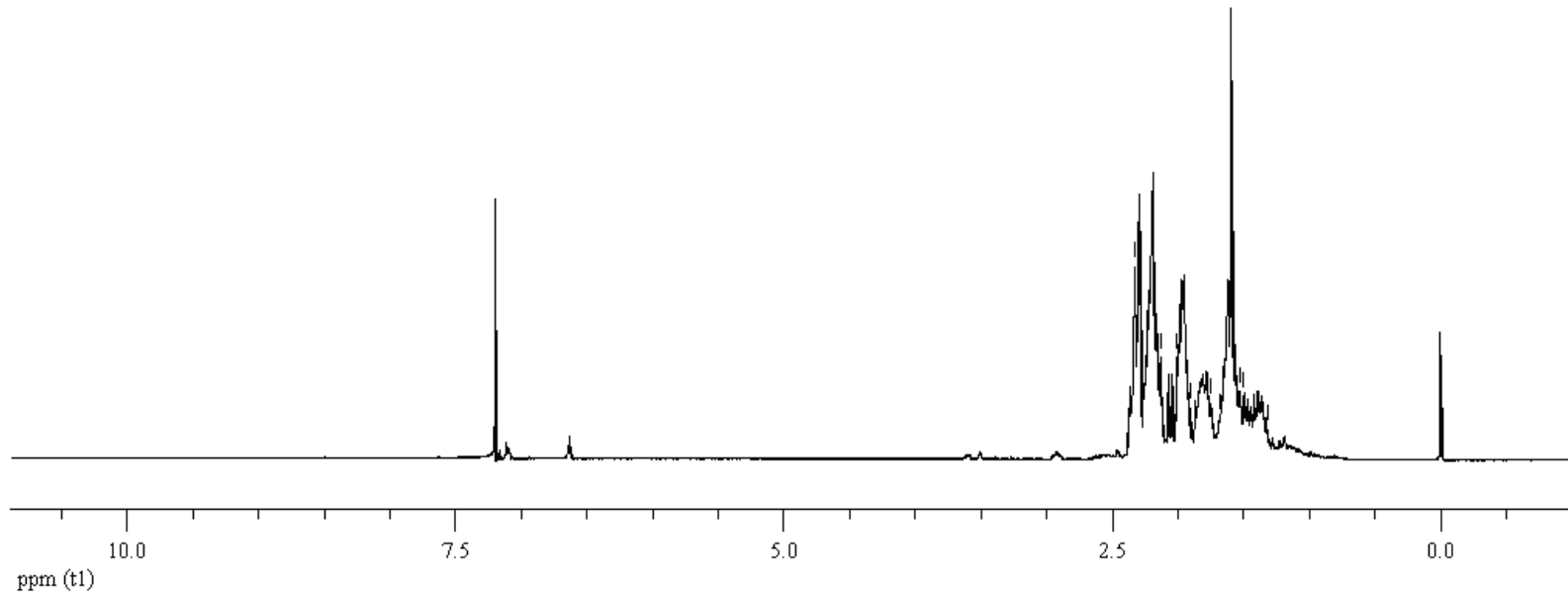
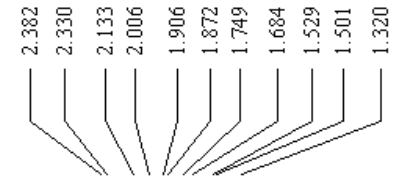
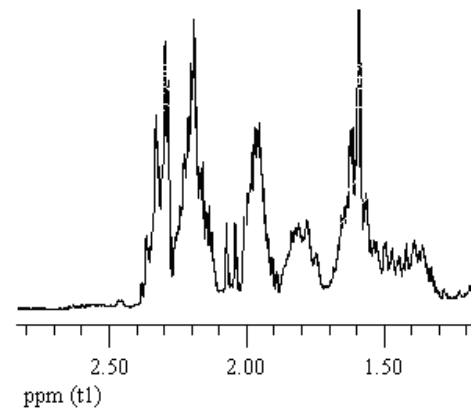
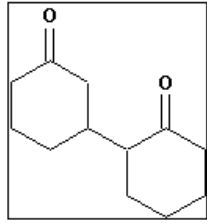




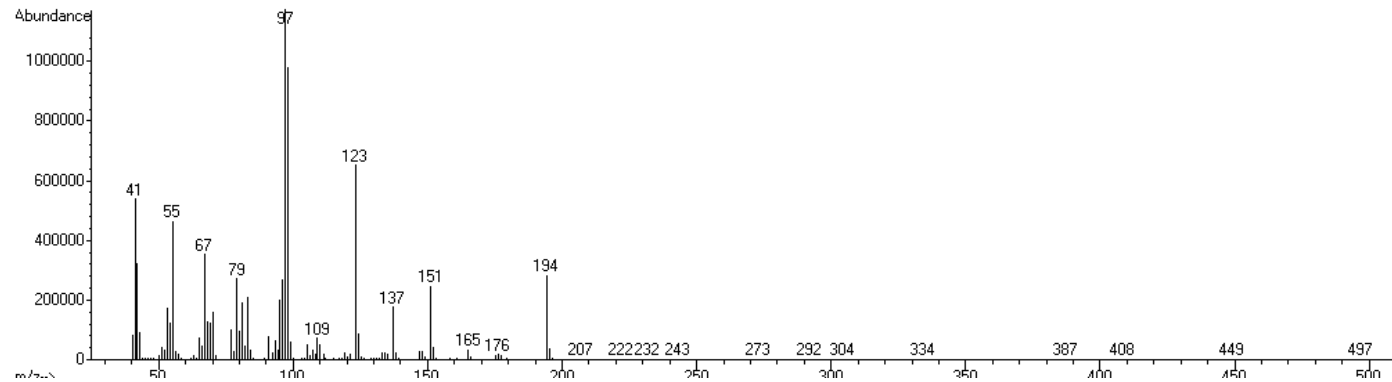
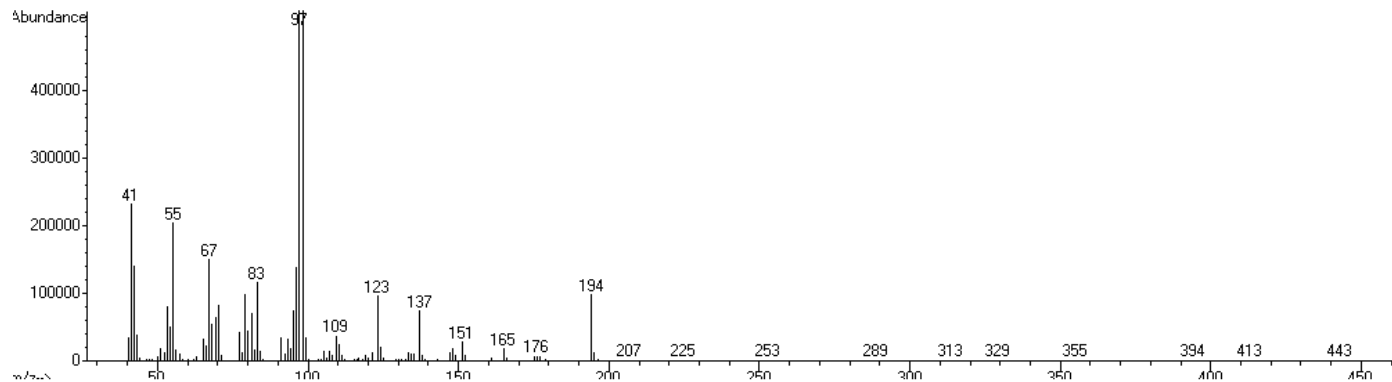
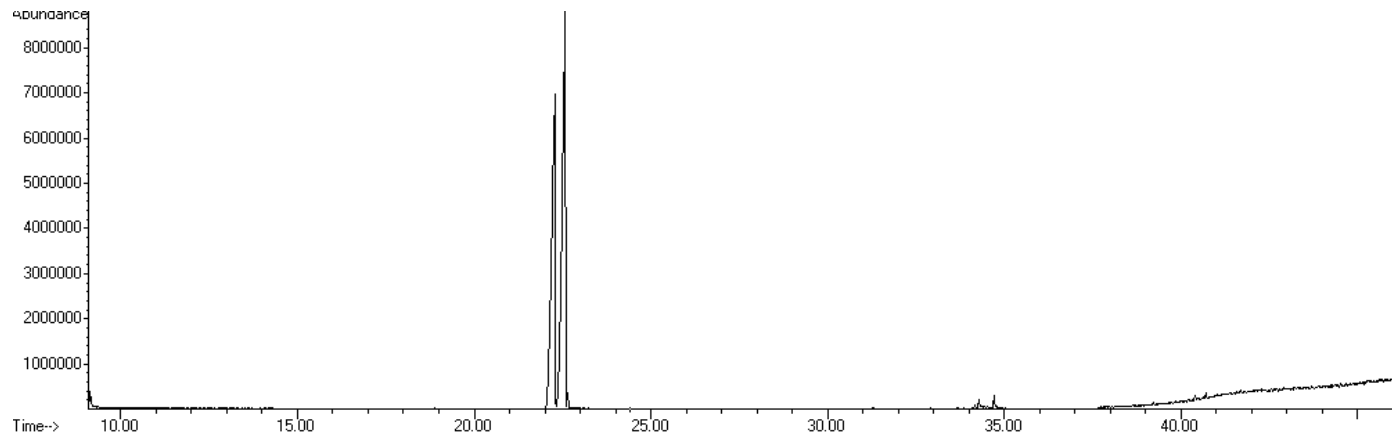
Şekil 5.34 Sikloheksanon Bileşiğinin FTIR (ATR) spektrumu



Şekil 5.35 Bileşik 9'un FTIR (ATR) spektrumu

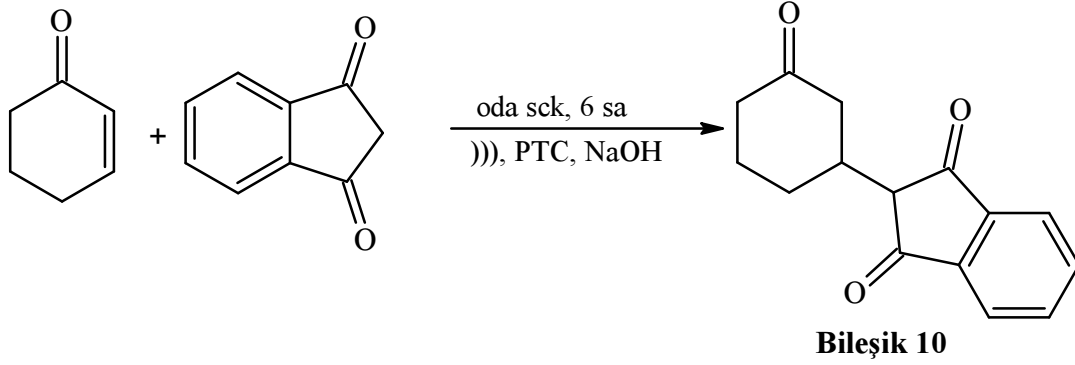


Şekil 5.36 Bileşik 9'un ^1H NMR spektrumu (CDCl_3)



Şekil 5.37 Bileşik 9'un GC-MS spektrumu

5.3.12 2-(3-Oksosiklohekzil)-1H-indan-1,3(2H)-dion Bileşğinin Sentezi (Bileşğ 10, C₁₅H₁₄O₃)



Bileşğ 10, 1,3-indandion (0.292 g, 2 mmol) ile 2-siklohekzen-1-on (0.096 mL, 1 mmol) başlangıç maddelerinin reaksiyonundan genel yöntem (sayfa 71) göre sentezlendi. Reaksiyonun ilerleyişı TLC kontrolüyle takip edildi (etil asetat/n-hekzan 1:1). 6 saat sonunda reaksiyonun tamamlandığı belirlendi. Ham ürüne kolon kromatografisi (etil asetat/n-hekzan 1:1) yapıldı ve **Bileşğ 10** kahverengi katı olarak elde edildi.

e.n.: 87-89°C, (lit. 88-90°C, Hassan vd., 2000).

PTC	Verim (%)
TBAB	60
Bileşğ 2	75

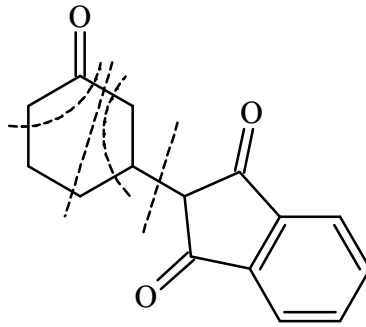
5.3.12.1 Bileşğ 10'un Spektroskopik Analiz Verileri

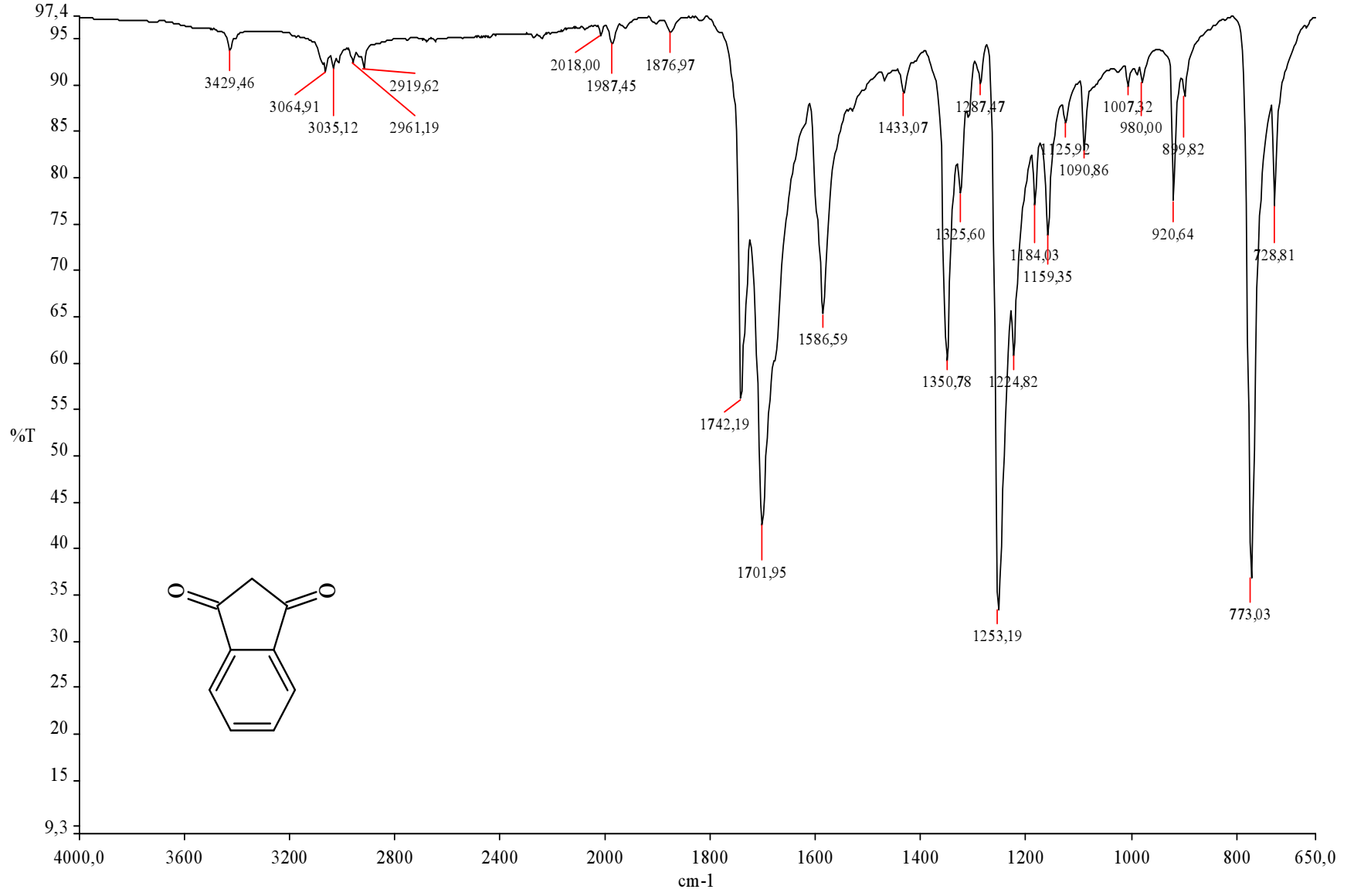
FTIR (ATR): $\nu = 3073$ ve 3032 (aromatik, =C-H gerilimleri), 2933 ve 2868 (alifatik, C-H gerilimleri), 1741 , 1703 ve 1682 (C=O gerilimleri), 1593 (aromatik, C=C gerilimi), 1450 , 1425 ve 1387 (alifatik, düzlem içi C-H eğilimleri) cm^{-1} .

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): $\delta = 1.18$ - 2.90 (m, 10H, siklohekzil-H), 7.80 (brs, 2H, aromatik) 7.92 (brs, 2H, aromatik) ppm.

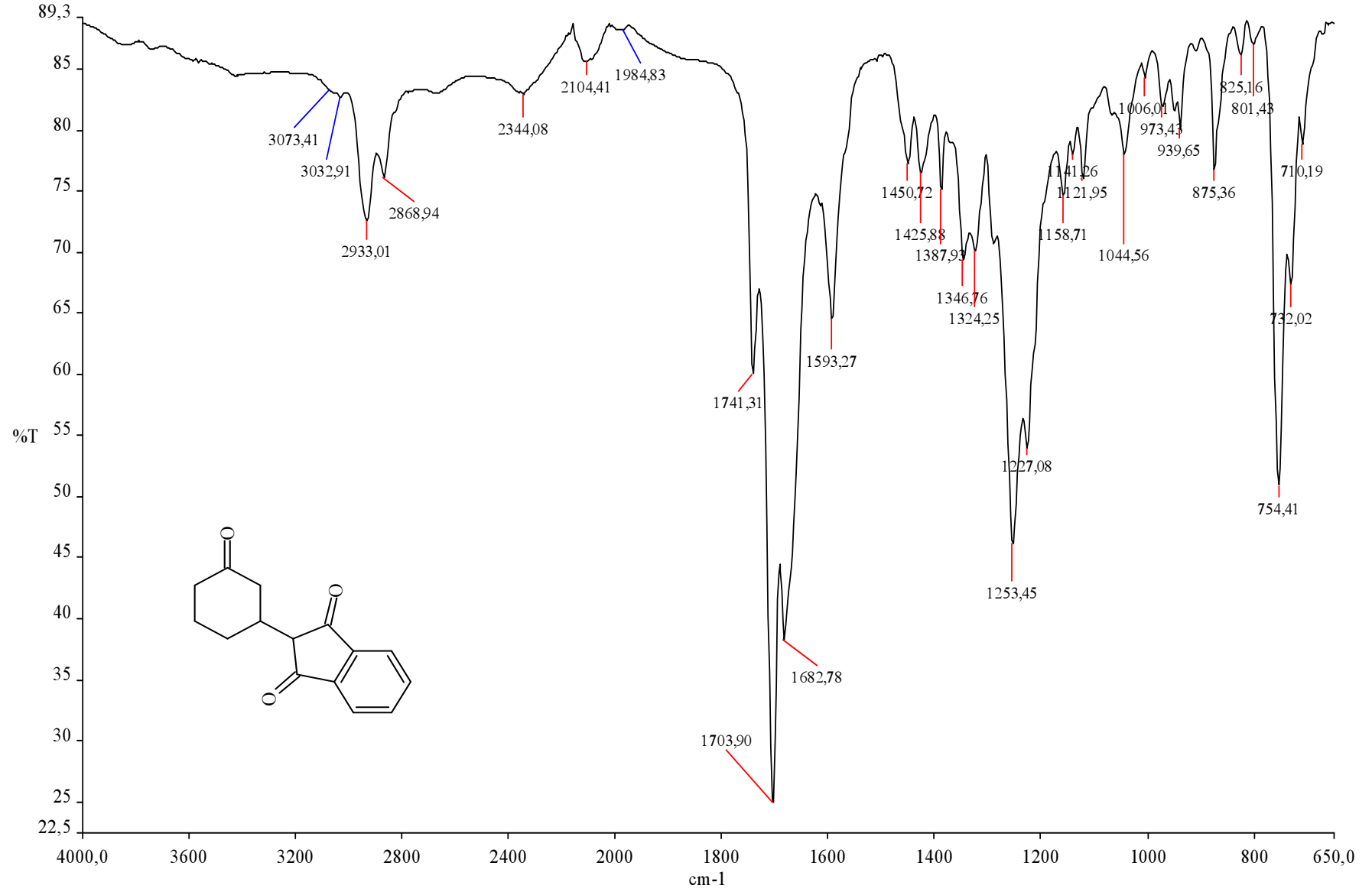
GC-MS: 31.31 dakika

MS (EI, 70 eV) m/z : 244 (M^{+2}), 243 (M^{+1}), 242 (M^{+}), 200 ($M^{+}-C_2H_2O$), 186 ($M^{+}-C_3H_4O$), 172 ($M^{+}-C_4H_6O$), 146 ($M^{+1}-C_6H_9O$), 97 (C_6H_9O), 42 (C_2H_2O).

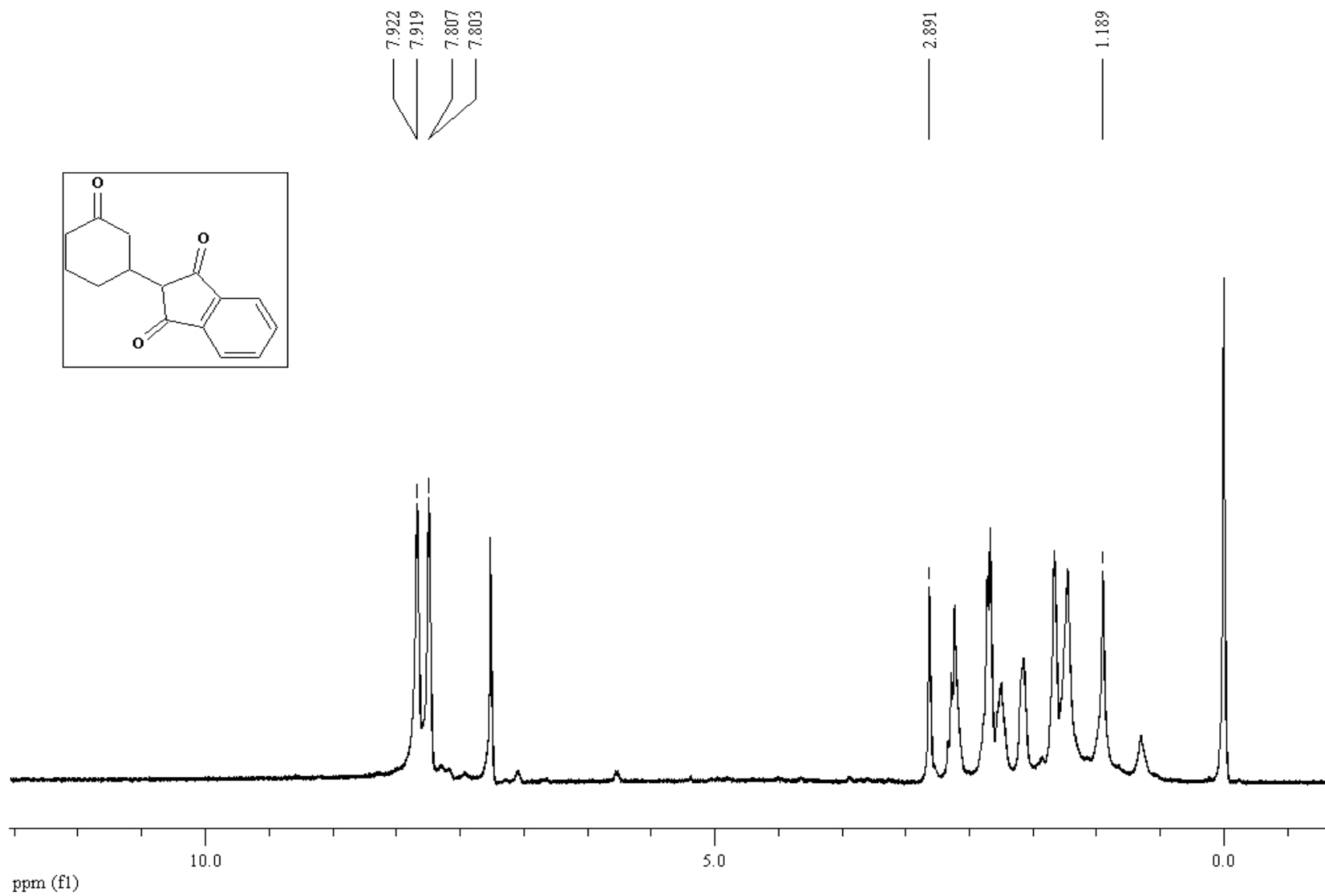




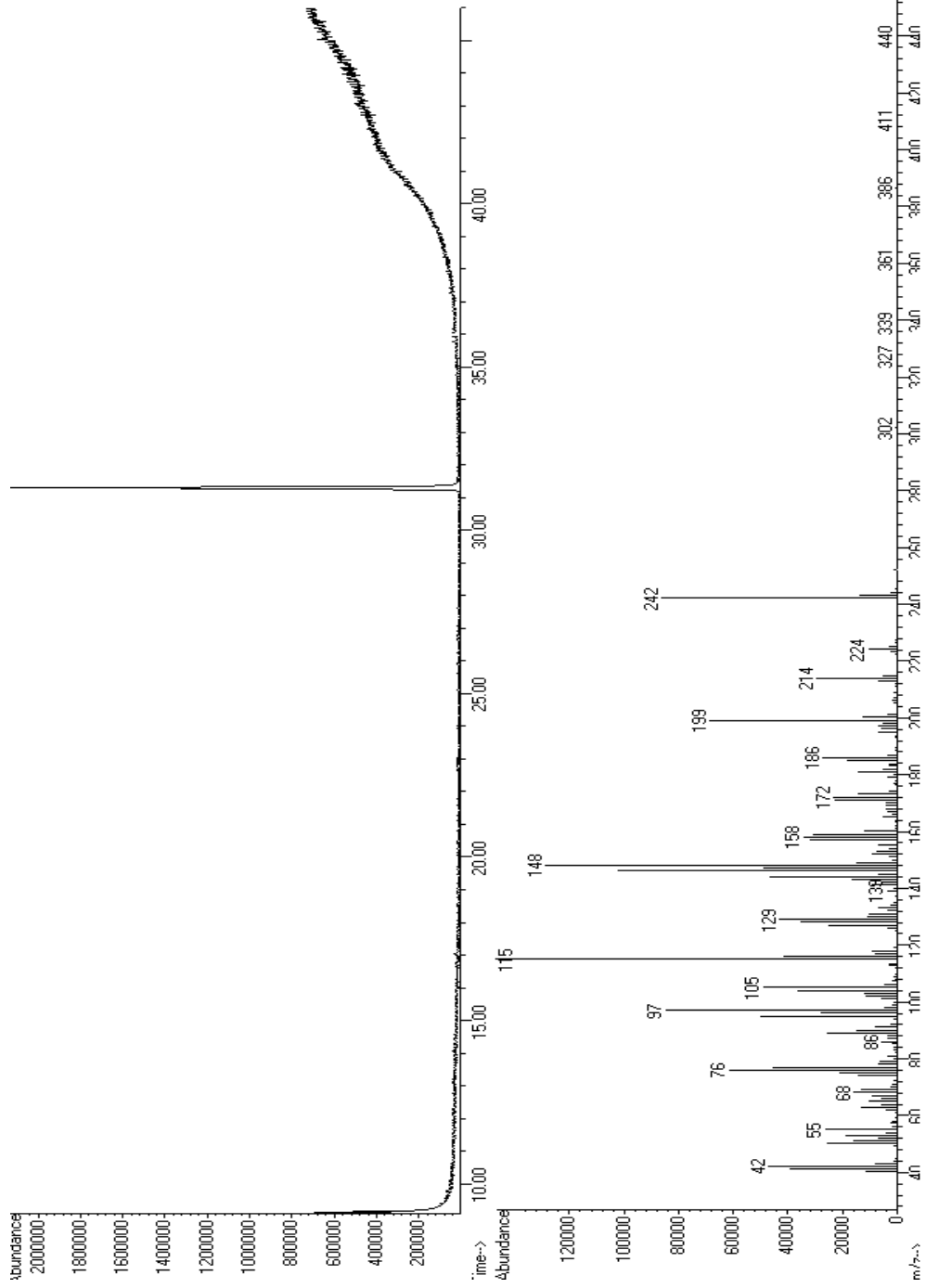
Şekil 5.38 1,3- İndandion Bileşiğinin FTIR (ATR) spektrumu



Şekil 5.39 Bileşik 10'un FTIR (ATR) spektrumu



Şekil 5.40 Bileşik 10'un ¹H NMR spektrumu (CDCl₃)



Şekil 5.41 Bileşik 10'un GC-MS spektrumu

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Faz transfer katalizörleri (PTC), sentetik organik reaksiyonlarda basit reaksiyon prosedürü, ılımlı reaksiyon koşulları, pahalı olmayan çevre dostu belirteçler ve büyük ölçekli reaksiyonlara uygulanabilme kolaylığından dolayı çok önemli ve kullanışlı metotlardan biri olarak güncelliğini korumaktadır (Siva ve Murugan, 2005).

1,3-Dikarbonil bileşiklerinin ve enonların Michael reaksiyonu C-C bağ oluşumu için çok etkili yöntemlerden biri olarak güncelliğini korumaktadır ve hem organik sentezlerde hem de biyosentezlerde geniş bir uygulama alanına sahiptir. Bu reaksiyonlar, geleneksel olarak alkali metal alkoksitler ya da hidroksitler ile katalizlenmektedir. Bununla birlikte güçlü baz varlığında self kondenzasyon, ester solvolizi, bis-katılma, çevrilme ve polimerizasyon gibi yan reaksiyonlar sık olarak meydana gelmektedir (Bartoli vd., 1999). Literatürde farklı uygulamalar da yer almaktadır. Örneğin solventsiz şartlar altında Michael reaksiyonu katalitik miktarda seryum (III) ya da demir (III) klorürlerin katılmasıyla meydana gelmektedir. Sonikasyon ya da mikrodalga gibi yeni teknolojiler de bu reaksiyonları desteklemek için yaygın olarak kullanılmaktadır (Eynde vd., 2001).

Son yıllarda ultrasonun sentetik organik kimyadaki uygulamaları çok ilgi çekici hale gelmiştir. Ultrason özellikle heterojen kimyada kullanılmaktadır. Ultrasonun sıvı-sıvı sistemlerde emülsiyon oluşturarak ya da katı partiküllerin erozyonunu, yarılmasını ve ayrılmasını sağlayarak reaksiyon hızını arttırdığı görülmüştür. Üstelik, kavitasyon yoluyla oluşan mikrokariştirme etkileri, katı partiküller ve faz sınırı etrafında kütle transferini arttırmaktadır. Sonuç olarak, çok sayıda organik reaksiyon ultrason etkisi altında daha yüksek verimlerde, daha kısa reaksiyon sürelerinde ve daha ılımlı reaksiyon şartları altında gerçekleştirilmektedir. Ayrıca, faz transfer katalizörleri (PTC) ile birleştirilmiş ultrasonikasyon uygulamaları daha etkin olmaktadır (Zhang vd., 2007; Li ve Li, 2007).

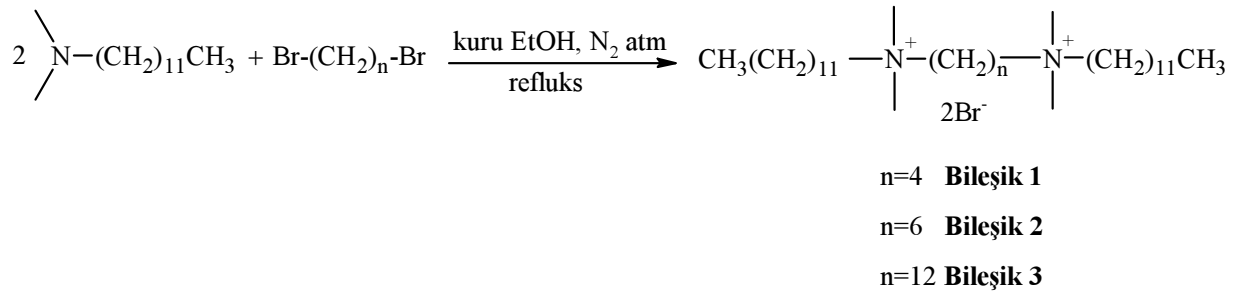
Günümüzde, çevresel ve ekonomik sebeplerden dolayı çözücüsüz şartlar altında katalitik reaksiyonlara ilgi giderek artmaktadır. Solventsiz teknikler net, ekonomik, etkili ve güvenli yöntemler sağladığı gibi ultrason ve mikrodalga gibi klasik olmayan metotlarla kullanıldığında etkinliği daha da artmaktadır (Mekonnen ve Carlson, 2006).

Bunun yanı sıra, katı-faz Michael katılmaları son yıllarda oldukça ilgi çekmektedir. Reaksiyonun,

- atıkların azaltılması
- düşük maliyet
- daha ılımlı reaksiyon şartları
- daha basit reaksiyon prosesleri

gibi ciddi avantajları bulunmaktadır (Liu vd., 2001; Ceylan ve Gezegen, 2008).

Bu nedenlerden dolayı planlanan çalışmanın ilk aşamasında, N,N-dimetildodesilamin'in çeşitli dihaloalkan (1,4-dibrombutan, 1,6-dibromhekzan, 1,12-dibromdodekan) bileşikleriyle reaksiyonu literatürde belirtildiği şekilde gerçekleştirilmiş ve yüksek verimlerde faz transfer katalizörü olarak kullanılacak farklı zincir uzunluklarına sahip dikatyonik amonyum tuzlarının sentezi gerçekleştirilmiştir (Ikeda vd., 2001).



Sentezleri gerçekleştirilen **Bileşik 1**, **Bileşik 2** ve **Bileşik 3**'ün spektral verilerinin literatürde verilen değerler ile uyum içerisinde olduğu tespit edilmiştir (Bahrami vd., 2008).

Bileşiklerin FTIR spektrumları (Şekil 5.4, 5.7, 5.10) incelendiğinde, başlangıç maddelerine göre alifatik bölgelerde kaymaların ve artışların olması tuzların oluştuğuna dair ilk kanıtlardır (Crews vd., 1998; Erdik, 1998).

Sentezlenen bileşiklerin yapılarına kesinlik kazandırmak amacıyla ^1H NMR spektrumları kloroform-d (CDCl_3) içerisinde TMS standartlarına göre alınmıştır.

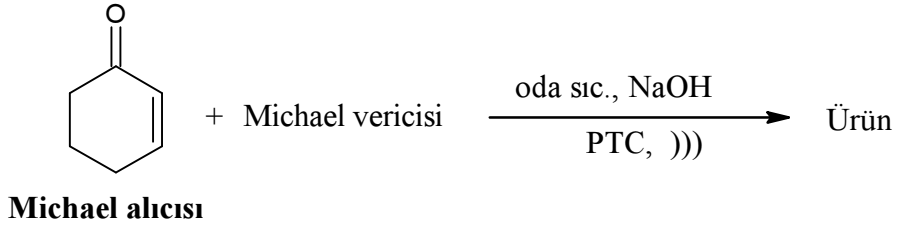
Bileşiklerin ^1H NMR spektrumları (Şekil 5.5, 5.8, 5.11) incelendiğinde, CH_3 , CH_2 , N-CH_3 ve N-CH_2 gruplarına ait yarımaların ve pik yerlerinin kaynak verilerle uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir (Lambert vd., 1998; Balcı, 2000).

Çalışmanın ikinci aşamasında ise 2-siklohekzen-1-on ile aktif metilen grubu içeren dietilmalonat, etilasetoasetat, asetilaseton, benzilsiyaniür, 1,3-difenilpropan-1,3-dion, siklohekzanon ya da 1,3-indandionun Michael katılma reaksiyonları; PTC olarak bu reaksiyonda kullanımlarına literatürde rastlanılmayan dikatyonik amonyum tuzları varlığında, (**Bileşik 1**, **Bileşik 2** ve **Bileşik 3**) çözücüsüz ortamda, oda sıcaklığında ve ultrason etkisi altında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, dikatyonik amonyum tuzlarının etkinliğini karşılaştırmak amacıyla reaksiyonlar ticari olarak bulunabilen TBAB (tetrabutilamonyum bromür) varlığında aynı şartlar altında gerçekleştirilmiştir.

Optimum koşulları belirlemek amacıyla bir seri deney yapılmış, baz olarak % 6 mol NaOH ve % 6 mol katalizör en uygun miktarlar olarak belirlenmiştir. Her bir reaksiyonda katalizörlerin etkinliğini karşılaştırmak amacıyla denemeler ilk olarak TBAB ile gerçekleştirilmiştir ve optimum süre belirlendikten sonra diğer katalizörler aynı reaksiyon sürelerinde denenmiştir. Bunun yanı sıra, reaksiyonlar ultrason etkisi olmadan denenmiş, dönüşümlerin uzun reaksiyon sürelerinde (24-36 saat) meydana geldiği TLC kontrolüyle tespit edilmiştir.

Tüm bileşikler kromatografik uygulamalar ile saflaştırılmıştır. Elde edilen bileşiklerin yapıları FTIR, ^1H NMR ve GC-MS spektroskopik yöntemlerinden faydalanılarak aydınlatılmıştır.

Çizelge 6.1 Reaksiyon ürünlerinin verimleri ve süreleri



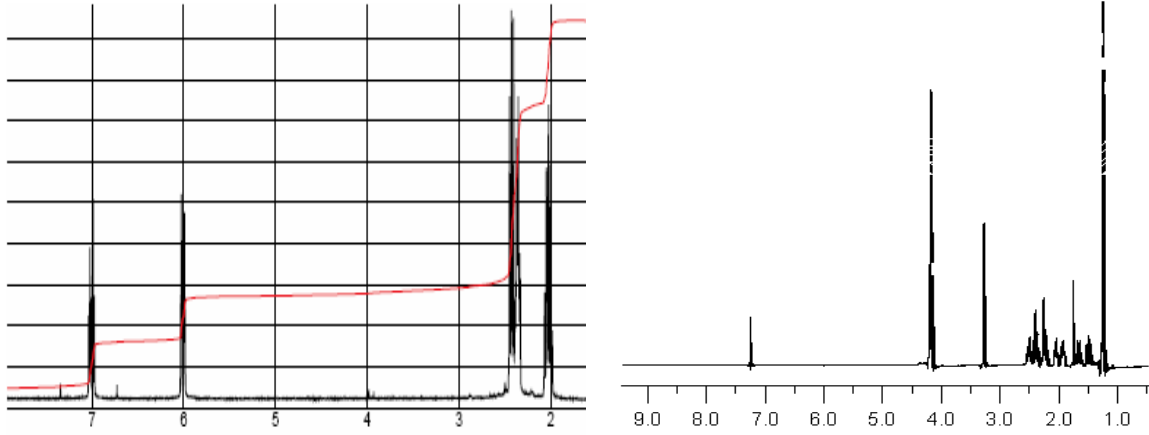
Michael vericisi	Ürün	Süre (sa)	Verim (%)			
			TBAB	Bileşik 1	Bileşik 2	Bileşik 3
Dietilmalonat	Bileşik 4	1	80	94	94	87
Etilasetoasetat	Bileşik 5	2	85	94	87	92
Asetilaseton	Bileşik 6	8	62	72	80	70
Benzilsiyanür	Bileşik 7	1	83	94	97	92
1,3-Difenilpropan-1,3-dion	Bileşik 8	2	35	-	45	-
Sikloheksanon	Bileşik 9	3	64	-	77	-
1,3-İndandion	Bileşik 10	6	60	-	75	-

Sentezlenen bileşiklerin (**Bileşik 4-10**) FTIR spektrumları (Şekil 5.15, 5.19, 5.23, 5.27, 5.31, ve 5.35) incelendiğinde, **Bileşik 4**, **Bileşik 5**, **Bileşik 6**, **Bileşik 8**, **Bileşik 9** ve **Bileşik 10**'da 2-siklohekzen-1-on bileşiğine katılan Michael akseptörlerinin etkisiyle C=O bandlarında artış ve kaymalar gözlenmiştir.

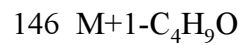
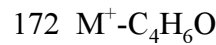
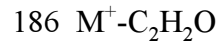
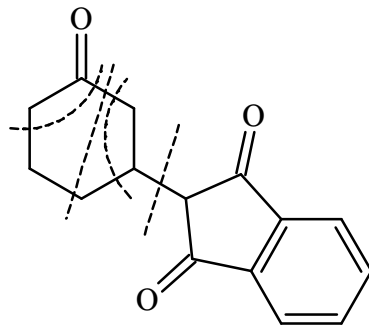
Bileşik 8 ve **Bileşik 10**'da ise, C=O gruplarının yanı sıra bileşiklerdeki fenil gruplarından dolayı aromatik bandlar gözlenmiştir. **Bileşik 7**'de ise CN grubuna ait gerilme bandının (2240 cm^{-1}) ve aromatik bandların beklenen yerde gözlenmesi bileşiklerin sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir.

Sentezlenen bileşiklerin ^1H NMR spektrumları (Şekil 5.16, 5.20, 5.24, 5.28, 5.32, 5.36 ve 5.40) incelendiğinde, başlangıç maddesi 2-sikloheksen-1-on bileşiğinde gözlemlenen etilenik protonlara ait yarımalara ürünlerde rastlanılmaması 1,4-katılmanın gerçekleştiğini göstermektedir. Sikloheksanon halkasında, katılmanın gerçekleştiği karbon atomuna ait protonun beklenen bölgelerde (2.30-2.90 ppm) rezonans olması ürünlerin oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca, **Bileşik 7**, **Bileşik 8** ve **Bileşik 9**'da aromatik halkaya ait piklerin beklenen alanlarda yer alması yapıları ile uyumluluk göstermektedir.

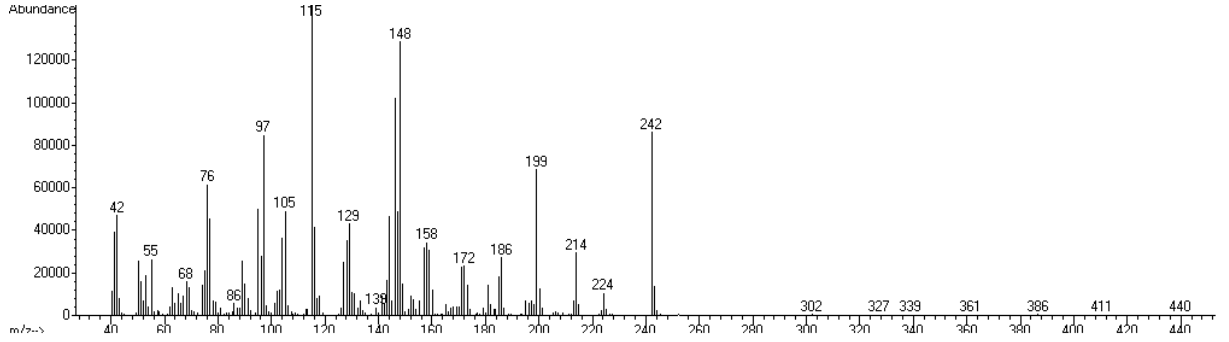
Şekil 6.1 2-Sikloheksen-1-on ve Bileşik 4'ün ^1H NMR spektrumu



Bileşik 1-10'un GC-MS spektral analizleri sonucu elde edilen kütle spektrumları (Şekil 5.17, 5.21, 5.25, 5.29, 5.33, 5.37 ve 5.41) kaynak verileri (Porter, 1985) karşılaştırıldığında, moleküler iyon piklerinin (256, 226, 196, 213, 320, 195, 242) yanısıra tüm ayrılan fragmentasyonların da yapılar ile uyum içerisinde olduğu belirlenmiştir.

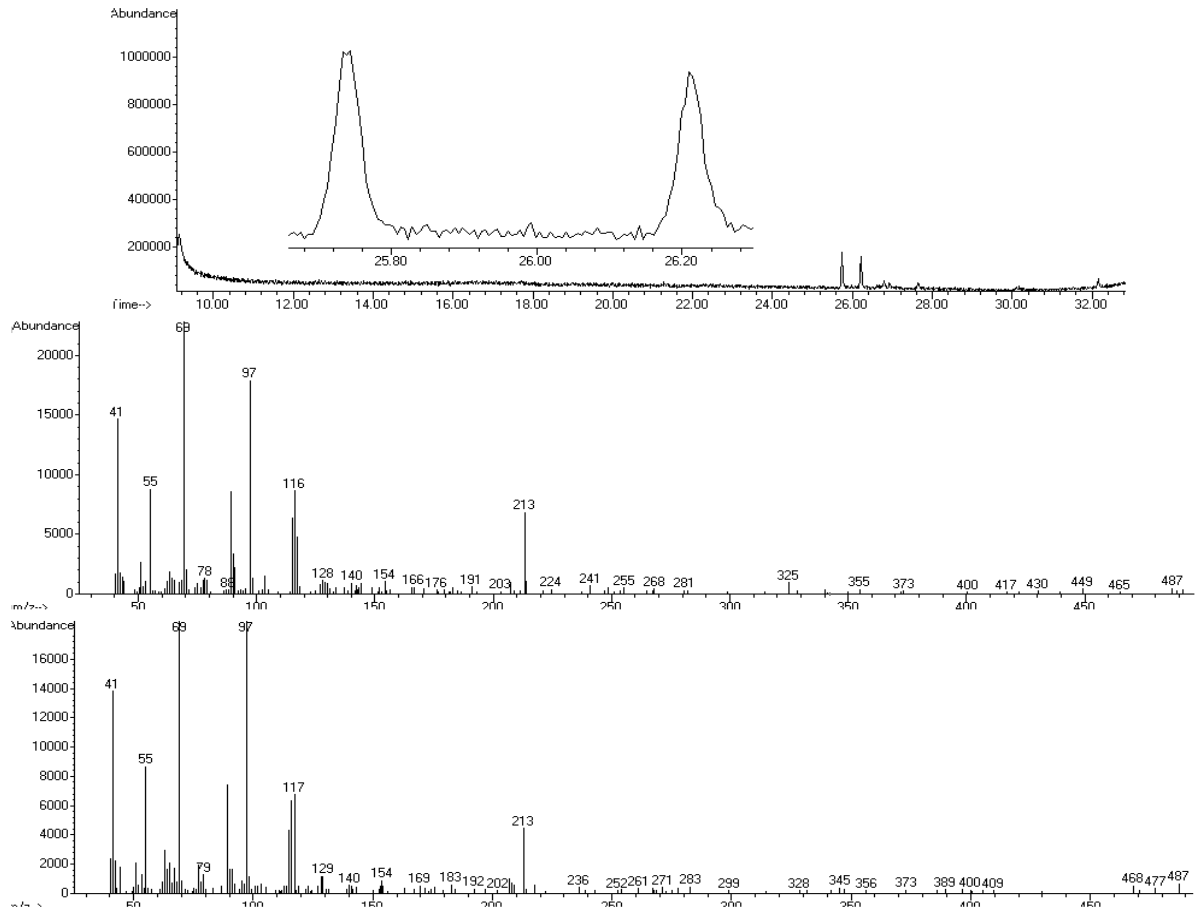


Şekil 6.2 Bileşik 10'un MS spektrumu



Ayrıca **Bileşik 5**, **Bileşik 7** ve **Bileşik 9**'ün GC-MS spektrumlarında ürünlerin beklenildiği gibi diastereomer karışımı halinde olduğu görülmektedir. Bu durum ^1H NMR spektrumlarında da gözlenmektedir.

Şekil 6.3 Bileşik 7'nin GC-MS spektrumu



Sonuç olarak, sentezlenen dikasyonik tuzların katı-faz Michael reaksiyonunda ultrason ile birlikte kullanımı literatürde yer almamaktadır. PTC ile ultrasonik etkinin birleştirilmesi, bunun yanı sıra özücüsüz şartlar altında reaksiyonların gerçekleştirilmesi çalışmanın başlıca avantajlarını oluşturmaktadır.

Sentezlenen dikasyonik tuzların bu reaksiyonlardaki etkileri monokasyonik tuz TBAB ile karşılaştırıldığında tüm bileşikler için daha iyi işlediği bulunmuştur.

Ayrıca, evresel ve ekonomik olarak düşündüğümüzde daha basit deney prosedürü, daha az atık oluşumu ve reaksiyonların iyi verimler ile gerçekleşmesi bu prosesi daha ‘yeşil’ kılmaktadır.

KAYNAKLAR

Ahluwalia, U. K. ve Aggerwal, R., (2001), "Organic Synthesis, Special Techniques" Alpha Science International Ltd., Pangbourne.

Alippi, A., Galbato, A. ve Cataldo, I., (1992), "Ultrasound Cavitation in Sonochemistry: Decomposition of Carbon Tetrachloride in Aqueous Solutions of Potassium Iodide" *Ultrasonics*, 30: 3, 148-151.

Anastas, P. ve Warner J., (2000), "Green Chemistry: Theory and Practice" Oxford University Press, UK.

Aplander, K., Rui-Ding, U., Lindström M. U., Ding, R., Schultz, S. ve Wennerberg, J., (2007), "α-Amino Acid Induced Rate Acceleration in Aqueous Biphasic Lewis Acid Catalyzed Michael Addition Reactions, 46(24): 4543-4546.

Bahrami, H., Bagha T. R. A., Movassagh, B., Arami, M. ve Menger, M. F., (2007), "Interactions of Gemini Cationic Surfactants with Anionic Azo Dyes and Their Inhibited Effects on Dyeability of Cation Fabric" *Dyes and Pigments*, 72: 331-338.

Balcı, M., (2000), "Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi" 1.Baskı, ODTÜ Yayıncılık, Ankara.

Banwell, G. M., Harvey J. E. ve David C. R., (2000), "Electrocyclic Ring-Opening/π-Allyl Cation Cyclization Reaction Sequences Involving gem-Dihalocyclopropanes as Substrates: Application to Syntheses of (±)-, (+)-, and (-)-γ-Lycorane" *J. Org. Chem.*, 65: 4241-4250.

Barbosiewicz, M., Marciniak K. ve Fedroynski M., (2006), "Phase Transfer Alkylation of Arylacetonitriles Revisited" *Tetrahedron Lett.*, 47: 3871-3874.

Bartoli, G., Basco, M., Bellucci, M. C., Marcontoni, E., Sambri, L. ve Torregrani, E., (1999), "Cerium (III) Chloride Catalyzed Michael Reaction of 1,3-Dicarbonyl Compounds and Enones in the Presence of Sodium Iodide under Solvent-Free Conditions" *Eur. J. Org. Chem.*, 617-620.

Camps, F., Coll, J. ve Guitart, J., (1986), "Regiospecific Reduction of Unsaturated Conjugated Ketones with Sodium Dithionite Under Phase Transfer Catalysis" *Tetrahedron*, 42: 4603-4609.

Ceylan, M. ve Gezegen, H., (2008), "Preparation of 1,5-Diketones by Addition of Cyclohexanone to Chalcones under Solvent-Free Phase Transfer Catalyst Condition" *Turkish J. Chem.*, 32: 55-61.

Crews, P., Rodriquez, J. ve Jaspars, M., (1998), "Organic Structural Analysis" Oxford University Press, New York.

Dario, L., Domenico, A., Maia, A. ve Penso, M., (2001), "Key Role of Water for Nucleophilic Substitutions in Phase-Transfer-Catalyzed Processes" *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40: 2396-2401.

Diez-Barra, E., Antonio, H., Sonia, M., Rodriguez, A. ve Prado, S., (1998), "A Study on the Phase Transfer Catalysed Michael Addition" *Tetrahedron*, 54: 1835-1844.

Doraiswamy L. K., (2001), "Organic Synthesis Engineering" Oxford University Press, Oxford.

Erdik, E., (1998), "Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler" Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Gazi Kitapevi, Ankara.

Eynde, J. J. V., Mutonkole, K. ve Haverbeke L. Y., (2001), "Surfactant-Assisted Organic Reactions in Water Effect of Ultrasound on Condensation Reactions between Active Methylene Compounds and Arylaldehydes" *Ultrasonics Sonochemistry*, 8: 35-39.

Hassan, M. A., Mohamed, M. M., Shiba, S. A. ve Khalil, A., (2000), 'PTC-Alkylation and Michael Addition of Indanones; Synthesis of 2-Substituted Indanones', *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 157: 95-105.

Ikeda, I., Tatsumi, T., Zhang, W., Nakatsuji, Y., Miyake, K., Matsushima, K., Tanaka, M. ve Furuta, T., (2001), "Preparation, Surface-Active Properties an Antimicrobial Activities of Bis (alkylammonium) Dichlorides Having a Butenylene or A Butynylene Spacer" *J. Surfactants and Detergents*, Vol:4, No:3, 271-277.

Kim, D. Y. ve Sun, C. H., (2001), "Enantioselective Michael Reaction of Nitroalkanes and Chalcones by Phase Transfer Catalysis Using Chiral Quaternary Ammonium Salts" *Tetrahedron*, 57: 8933-8938.

Kim, D. Y., Sun, C. H. ve Sung, M. K., (2001), "Enantioselective Michael Reaction of Malonates and Chalcones by Phase Transfer Catalysis Using Chiral Quaternary Ammonium Salt" *Tetrahedron Lett.*, 42: 6299-6301.

Lambert, J. B., Shurvell, H. F., Lighner, D. A. ve Cooks, R. G., (1998) "Organic Structural Spectroscopy" Prentice Hall, New Jersey.

Li, J. ve Li, X., (2007), "An Efficient and Practical Synthesis of Methylene Dioximes by Combination of Ultrasound and Phase Transfer Catalyst" *Ultrasonics Sonochemistry*, 14: 677-679.

Li, P., Wen, S., Yu, F., Liu, Q., Li, W., Wang, Y., Liang, X. ve Ye, J., (2009), "Enantioselective Organocatalytic Michael Addition of Malonates to α , β -Unsaturated Ketones" *Organic letters*, 11(3): 753-756.

Ling, W. M., (2001), "Triphase Catalysis" *Phases*, Issue 7: 1-6.

Ling, W. M. ve Wei, C. H., (2006), "Synthesis of N-Substituted Imides via Solid-Liquid Phase Transfer Catalytic Reaction" *React Kinet. Catal. Lett.*, 89: 2, 377-387.

Liotta, C. L., (1997), "A Brief Introduction to Phase Transfer Catalysis" *Phases*, Issue 1: 1-4.

Liu, W., Xu, Q., Liang, Y., Chen, B., Liu, W. ve Ma, Y., (2001), "Preparation of 1,5-Diketone Derivatives Containing Ferrocenyl by Michael Reaction under Solvent-Free Condition" *Journal of Organometallic Chemistry*, 637-639: 719-722.

Löninga, J., Horst, C. ve Hoffmann, U., (2002), "Investigations on the Energy Conversion in Sonochemical Processes" *Ultrasonics Sonochemistry*, 9: 169-179.

Lygo, B., Allbutt, B. ve Kirton, E. H. M., (2005), "Asymmetric Michael Addition of Glycine Imines via Quaternary Ammonium Ion Catalysis" *Tetrahedron Lett.*, 46: 4461-4464.

Makosza, M. ve Alexey, C., (2000), "Cocatalysis in Phase Transfer Catalysed Base Induced β -Elimination. Model Studies of Dehydrobromination of Bromocyclohexane" *Tetrahedron*, 56: 3553-3558.

Makosza, M. ve Bujok, R., (2002), "Cocatalysis by Tetravalent Tin Compounds in Phase Transfer Catalysed Fluorination of Alkyl Halides and Sulfonates" *Tetrahedron Lett.*, 43: 2761-2763.

Makosza, M. ve Fedorynski, M., (1997), "Phase Transfer Catalysis in the Chemistry of Carbanions" *Phases*, 1-4.

Makosza, M. ve Fedorynski, M., (2003), "Phase Transfer Catalysis" *Catalysis Reviews*, 45: 3, 321-367.

Mason, T. J., (1997), "Ultrasound in Synthetic Organic Chemistry" *Chemical Soc. Reviews*, 26: 443-451.

Mason, T. J., (2000), "Large Scale Sonochemical Processing Aspiration and Actuality" *Ultrasonics Sonochemistry*, 7: 145-149.

Mekonnen, A. ve Carlson, R., (2006), "Lewis Acid Catalyzed Conjugate Addition and the Formation of Heterocycles using Michael Acceptors under Solvent-Free Conditions" *Eur. J. Org. Chem.*, 2005-2013.

Naik, D. S. ve Doraiswamy L. K., (1998), "Phase Transfer Catalysis: Chemistry and Engineering" *Reactors, Kinetics and Catalysis*, 44: 3, 612-646.

Öcal, N. ve Aydoğan, F., (2004), "Organik Laboratuvar Teknikleri" Yıldız Teknik Üniversitesi Basım-Yayın Merkezi, İstanbul.

Öner, E., (2002), "Ultrasonik Enerjinin Tekstil Endüstrisindeki Kullanımı Ders Notları" Marmara Üniversitesi, İstanbul.

Perrin, D. D., Armarego, W. L. F. ve Perrin, D. R., (1980), "Purification of Laboratory Chemicals" Second Edition, Pergamon Press, Oxford.

Peshkovsky L. S. ve Peshkovsky A. S., (2007), "Matching a Transducer to Water at Cavitation: Acoustic Horn Design Principles" *Ultrasonics Sonochemistry*, 14: 314-322.

Porter, Q. N., (1985), "Mass Spectrometry of Heterocyclic Compound" Second Edition, John Wiley and Sons, New York.

Raghavan, S. ve Anuradha, K., (2002), "Solid Phase Synthesis of 1,4-Diketones by Thiazolium Salt Promoted Addition of Aldehydes to Chalcones" *Tetrahedron Letters*, 43: 5181-5183.

Royer, J. ve Henri-Philippe, H., (1985), "Asymmetric Synthesis. 2.¹ Practical Method for the Asymmetric Synthesis of Indolizidine Alkaloids: Total Synthesis of (-)-Monomerine I" *J. Org. Chem.*, 50: 670-673.

Sato, K., Aoki, M., Ogawo, M., Hashimoto, T. ve Nayori, R., (1996), "A Practical Method for Epoxidation of Terminal Olefins with %30 Hydrogen Peroxide under Halides-Free Conditions" *J. Org. Chem.*, 61: 8310-8311.

Sato, K. Aoki, M., Takogi, J. ve Nayori, R., (1997), "Organic Solvent and Halide-Free Oxidation of Alcohols with Aqueous Hydrogen Peroxide" *J. Am. Chem. Soc.*, 119: 12386-12387.

Siva, A. ve Murugan, E., (2005), "Syntheses of New Dimeric-Cinchona Alkaloid as a Chiral Phase Transfer Catalysts for the Alkylation of Schiff Bases" *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 241: 111-117.

Suslick, K. S. ve Price, G. J., (1999), "Applications of Ultrasound to Materials Chemistry" *Annual Reviews*, 29: 295-326.

Tomoi, M. ve Ford, W. T., (1981), "Mechanisms of Polymer-Supported Catalysis. 1. Reaction of 1-bromooctane with Aqueous Sodium Cyanide Catalyzed by Polystyrene-Bound Benzyltri-n-Butylphosphonium Ion" *J. Am. Chem. Soc.*, 103: 3821.

Töke, L., Peter, B., Györge, M. K., Melinda A. ve Laszlo, F., (1998), "Asymmetric Michael Addition and Deracemization of Enolate by Chiral Crown Ether" *Tetrahedron*, 54: 213-222.

Yıldız, R., (2007), "Aşırı Isıtılmış Su Ortamında Diels-Alder Reaksiyonlarının İncelenmesi" Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi.

Zhang, F., Sun, J., Gao, D., Li, Y., Zhang, Y., Zhao, T. ve Chen, X., (2007), "An Efficient and Convenient Procedure for the Synthesis of 2-alkyl-2-alkoxy-1,2-di(furon-2-yl)ethanone under Ultrasound in the Presence of Solid-Liquid Phase Transfer Catalysis Conditions" *Ultrasonic Sonochemistry*, 14: 493-496.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	02.08.1984	
Doğum yeri	İstanbul	
Lise	1998-2001	Bahçelievler Lisesi
Lisans	2002-2006	Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fak., Kimya Bölümü
Yüksek Lisans	2007-2009	Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Organik Kimya Programı