

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Serkan KOLDAŞ

**TERMİNAL ALKİNLERİN SÜPER VE SUBKRİTİK SU ORTAMINDA
TEPKİMELERİNİN İNCELENMESİ**

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA, 2010

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TERMİNAL ALKİNLERİN SÜPER VE SUBKRİTİK SU
ORTAMINDA TEPKİMELERİNİN İNCELENMESİ

Serkan KOLDAŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu Tez .././2010 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oy Birliği/Çokluğu ile Kabul Edilmiştir.

İmza.....
Prof.Dr. E. Sultan GİRAY
DANIŞMAN

İmza.....
Prof.Dr.Hunay EVLİYA
ÜYE

İmza.....
Doç.Dr.Mesut BAŞIBÜYÜK
ÜYE

Bu tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında Hazırlanmıştır.

Kod No:

Prof. Dr. İlhami YEĞİNGİL
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma Ç. Ü. Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: FEF2009YL19

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

**TERMİNAL ALKİNLERİN SÜPER VE SUBKRİTİK SU
ORTAMINDA TEPKİMELERİNİN İNCELENMESİ**

Serkan KOLDAŞ

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman : Prof. Dr. E. Sultan GİRAY

Yıl: 2010, Sayfa :63

Jüri : Prof. Dr. E. Sultan GİRAY

: Prof. Dr. Hunay EVLİYA

: Doç. Dr. Mesut BAŞIBÜYÜK

Bu çalışmada bazı uç alkinlerin subkritik su ortamındaki davranışları incelenmiştir. Deneyler için subkritik su ortamının seçilmesinin başlıca nedenleri; suyun subkritik koşullarda iyi bir çözücü olarak davranabilmesi ve geleneksel olarak asit/baz katalizörlüğünde gerçekleştirilebilen organik sentez tepkimelerinin, suyun bu koşullardaki yüksek ayrışma sabitinden faydalanılarak gerçekleştirilebilir olmasıdır. Yapılan deneyler sonucunda subkritik su koşullarında alkin dönüşümlerinin oldukça yüksek olduğu ve hidrasyon/dimerleşme tepkimelerinin kullanılan alkine bağlı olarak yarışmalı olarak ilerlediği veya hidrasyon tepkimesinin baskın olduğu bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Terminal Alkinler, Hidrasyon, Uç Alkinlerin Dimerleşmesi, Sub ve Süperkritik Su, Üçlü Bağlar.

ABSTRACT

MSc Thesis

INVESTIGATION OF THE REACTIONS OF TERMINAL ALKYNES IN SUB- AND SUPERCRITICAL WATER

Serkan KOLDAŞ

**DEPARTMENT OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
UNIVERSITY OF CUKUROVA**

Supervisor : Prof. Dr. E. Sultan GİRAY

Year: 2010, Pages : 63

Jury : Prof. Dr. E. Sultan GİRAY

: Prof. Dr. Hunay EVLİYA

: Assoc. Prof. Dr. Mesut BAŞIBÜYÜK

In this research work, reactions of some terminal alkynes with subcritical water were investigated. The main reason to choose subcritical water as the reaction medium for the experiments is that water is a good solvent for organics under subcritical conditions and the reactions which are carried out in traditional procedures by using acid/base catalysis can be carried out easily in subcritical conditions just because of high dissociation constant of subcritical water. The experimental results showed that alkyne conversions are fairly high and hydration/dimerization reactions compete with each other or hydration reactions are dominant over dimerization reactions under subcritical conditions depending on the nature of compounds.

Key words: Terminal Alkynes, Hydration, Dimerization of Terminal Alkynes, Sub and Supercritical Water, Triple Bonds.

TEŞEKKÜR

Öncelikle yüksek lisans dönemim boyunca gerek ders aşamasında gerekse deneysel kısımda bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım danışman hocam Prof. Dr. E. Sultan GİRAY' a teşekkürlerimi sunarım. Sayın hocam Prof. Dr. Hunay EVLİYA' ya da teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca deneysel çalışmalarım esnasında bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım Arş. Görevlisi Murat TÜRK' e, Uzman Serkan KARACA' ya, Dr. Arif HESENOV' a, yüksek lisans dönemimin vazgeçilmez yoldaşları İlker ÖZTÜRK, Oğuz Y. SARIBIYIK, Serkan F. ALPMAN ve tabii ki Tayfun HÜYÜKPINAR' a, çalışma ortamımı birlikte paylaştığım Dilek AKBAŞLAR, Onur DEMİRKOL, Özlem Ş. BİÇAN ve Zeynep TUNALI' ya ve bana destek olan ve varlıklarını yanımda hissettiğim tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Son olarak en büyük teşekkürü aileme yolluyorum; iyi ki varlar...

İÇİNDEKİLER	SAYFA
ÖZ.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
TABLolar DİZİNİ.....	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VII
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	IX
1. GİRİŞ.....	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	3
2.1. Yeşil Kimya Oluşumu.....	3
2.2. Yeşil Kimya Nedir?.....	4
2.3. Alternatif Çözücüler.....	6
2.3.1. İyonik Sıvılar.....	8
2.3.2. Florlu Çözücüler.....	10
2.3.3. Sub ve Süperkritik Akışkanlar.....	11
2.3.3.1. Aşırı Isıtılmış Sıkıştırılmış Su.....	12
2.4. Sub-, Süperkritik Su İçerisinde Gerçekleştirilen Tepkimeler.....	15
2.4.1. Hidroliz Tepkimeleri.....	15
2.4.2. Kondensasyon Tepkimeleri.....	16
2.4.3. Diels-Alder Tepkimeleri.....	16
2.4.4. Organometalik Tepkimeler.....	16
2.5. Organik Kimyada C-C Bağ Oluşumu Tepkimeleri.....	17
2.5.1. Alkinlerin Tepkimeleri.....	18
2.5.1.1. Uç Alkinlerin Bazı Tepkimeleri.....	18
2.5.1.2. Stereomerkeze Sahip Alkinlerin Önemi.....	20
2.6. Sub/Süperkritik Akışkan Ortamında Yapılan Sentez Çalışmaları.....	21
2.7. Geleneksel Yöntemlerle Yapılan Çalışmalar.....	22
2.7.1. Alkinlerin Hidrasyonu ile İlgili Çalışmalar.....	23

3. MATERYAL ve METOD.....	25
3.1. Materyal.....	25
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar.....	25
3.1.2. Kullanılan Araç ve Gereçler.....	25
3.1.3. Örneklerin GC-MS ile Analizleri.....	26
3.2. Metod.....	26
3.2.1. Örneklerin Nicel Analizi.....	27
4. BULGULAR ve TARTIŞMALAR.....	29
4.1. <i>a-b</i> Doymamış Uç Alkinlerin Tepkimelerinin İncelenmesi.....	34
4.1.1. Fenilasetilen ile Yapılan Deneylerin Sonuçları.....	34
4.1.2. 4-Etiniltoluen ile Yapılan Deneylerin Sonuçları.....	39
4.1.3. 1-Etinilsiklohekzen ile Yapılan Deney Sonuçları.....	41
4.2. <i>a-b</i> Doymamış Bağa Sahip Olmayan Uç Alkinlerin Tepkimelerinin İncelenmesi.....	43
4.2.1. Siklopentilasetilen ile Yapılan Deney Sonuçları.....	43
4.2.2. 1,6-Heptadiin ile Yapılan Deneylerin Sonuçları.....	44
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	49
KAYNAKLAR.....	51
ÖZGEÇMİŞ.....	55
EKLER(Sentezlenen Bileşiklere Ait GC-MS ve IR Spektrumları).....	56

TABLolar DİZİNİ**SAYFA**

Tablo 4.1. Fenilasetilenin 250 °C deki tepkimesinin su miktarına bağlı olarak değişen dönüşümü ve toplam dönüşümün ürünlere göre dağılımı.....	35
Tablo 4.2. Fenilasetilenin 280 °C deki tepkimesinin su miktarına bağlı olarak değişen dönüşümü ve toplam dönüşümün ürünlere göre dağılımı.....	36
Tablo 4.3. 4-etiniltoluenin 250 °C deki tepkimesinin su miktarına bağlı olarak değişen dönüşümü ve toplam dönüşümün ürünlere göre dağılımı.....	39
Tablo 4.4. 4-etiniltoluenin 280 °C deki tepkimesinin su miktarına bağlı olarak değişen dönüşümü ve toplam dönüşümün ürünlere göre dağılımı.....	40
Tablo 4.5. 1-Etinilsiklohekzenin 250 °C deki tepkimesinin su miktarına bağlı olarak değişen dönüşümü ve toplam dönüşümün ürünlere göre dağılımı.....	41
Tablo 4.6. 1-Etinilsiklohekzenin 280 °C deki tepkimesinin su miktarına bağlı olarak değişen dönüşümü ve toplam dönüşümün ürünlere göre dağılımı.....	42
Tablo 4.7. Siklopentilasetilenin 250 ve 280 °C de subkritik su daki tepkimelerinin su miktarına bağlı olarak değişen dönüşümleri.....	43
Tablo 4.8. 1,6-heptadiin 5 in 250 ve 280 °C de subkritik su içindeki tepkimelerinin su miktarına bağlı olarak değişen dönüşümleri.....	44

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 2.1. Geçiş Hali Teorisinin şematik gösterimi.....	7
Şekil 2.2. İyonik sıvı sentezinde en çok kullanılan gruplar.....	10
Şekil 2.3. Üçlü faz diyagramı.....	11
Şekil 2.4. Suyun ayrışma sabitinin sıcaklıkla değişimi.....	13
Şekil 2.5. Suyun dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi.....	14
Şekil 2.6. Suyun yoğunluğunun sıcaklıkla değişim grafiği.....	15
Şekil 2.7. Sub-, süperkritik su içerisinde gerçekleştirilen sentez tepkimleri.....	17
Şekil 2.8. Fenilasetilenin Palladyum asetat katalizörlüğünde 1-iyodoheks-1-in ile tepkimesi.....	19
Şekil 2.9. Alkinlerin $RuCl_3$ ve $In(OAc)_3$ katalizörlüğünde aldehitlere Katılması.....	19
Şekil 2.10. Petrosinol bileşiğinin moleküler yapısı.....	20
Şekil 3.1. Deneylerde kullanılan reaktör ve ısıtma-soğutma sistemi.....	26
Şekil 4.1. Alkinlerin asidik ortamda ve $HgSO_4$ katalizörlüğünde hidrasyonu tepkimesinin mekanizması.....	30
Şekil 4.2. $PtCl_4-CO$ katalizörü varlığında alkinlerin hidrasyonu tepkimesi için önerilen mekanizma (Israelsohn ve ark. 2004).....	31
Şekil 4.3. Alkinlerin subkritik su ortamında verdikleri hidrasyon tepkimesi için önerilen mekanizma.....	33
Şekil 4.4. <i>a</i> , <i>b</i> -doymamış uç alkinlerin subkritik su içerisinde oluşturdukları ürünler.....	34
Şekil 4.5. Fenilasetilen ve 1b nin Diels-Alder tipi tepkime ile allenik ara ürün üzerinden halkalaşması (Katritzky ve ark. 1990).....	37
Şekil 4.6. α - β doymamış uç alkinlerdeki π bağlarının hareketi ile oluşan rezonans yapısının gösterimi.....	45

Şekil 4.7. Birinci grup uç alkinlerin subkritik su ortamındaki dimerleşme tepkimesi için önerilen mekanizma.....	46
Şekil 4.8. Birinci grup uç alkinlerin subkritik su ortamındaki trimerleşme tepkimesi için önerilen mekanizma.....	47

SİMGELER VE KISALTMALAR

°C	: Santigrad Derece
mL	: Mililitre
IR	: Infra-Red
MS	: Kütle Spektrometresi
e ⁻	: Elektron
AIS	: Aşırı Isıtılmış Su
EPA	: A.B.D. Çevre Koruma Ajansı
SCW	: Süper Kritik Su
TPPTS	:3,3',3''-fosfinidintris(benzensülfonikasit)trisodyum tuzu
CpCo(CO) ₂	: Siklopentadienilkobaltkarbonil

1. GİRİŞ

Günümüz dünyasının şekillenmesinde, organik kimya tartışmasız bir role sahiptir. Bu süreçte iyileştirilmiş malzemeler, ilaçlar ve teknolojiler geliştirilmiştir. Ancak zamanla yeni sorunlar ortaya çıkmıştır. Bu sorunlardan en önemlisi, kimyacıların çevre ile uyumlu sentetik yöntemler geliştirmek zorunda kalmasıdır. Zehirli ve zararlı kimyasalların imha edilmesi, modern organik kimya için belirgin bir sorun olmuştur. Dahası halojenli çözücülerin kullanılmasını sınırlandırmak zorunda kalınmış ve dolayısıyla yeni yöntemlerin arayışı gündeme gelmiştir.

20. Yüzyılın ideali olan “Sürdürülebilir Gelişme”, 21. Yüzyıla da ideal olarak taşınmıştır ve bu amaç doğrultusunda kimyacıları, çevre ve sosyal kaygılar nedeniyle, kaynakların en iyi şekilde kullanılması ve zararsız koşullarda üretilmiş ürünlerin tüketiciye ulaştırılması gibi önemli görevler beklemektedir. Bu bağlamda; organik çözücüler oldukça önemlidir. Çünkü bunlar proseslerde çok büyük miktarlarda kullanılmaktadır ve pek çoğu ekolojik olarak zararlıdır. Bunların kullanımının en aza indirilmesi ve hatta hiç kullanılmaması da organik kimyacıardan istenen bir diğer konudur.

Hem “küresel iklim değişikliğine” duyulan hassasiyetin artması hem de kimyasal bileşiklerin üretiminden ve kullanımından ortaya çıkan atık ürünlerin zararlarının anlaşılması bu konularda alınan uluslararası önlemleri artırmıştır. Bunlardan birisi, 1986 yılında kurulan “Zararlı Madde Envanteri (*Toxics Release Inventory, TRI*)”, endüstri tarafından doğaya salınan kimyasalları sınıflandırarak kayıt altına almıştır (*Toxics Release Inventory, EPA-745-R-96-002, p.34, 1994*). 1991 yılında ise EPA, yeni bir alan üzerinde araştırmacıların odaklanmasını sağlayacak bir öneri ile dünyada “Yeşil Kimya” (*Green Chemistry*) araştırmalarının başlatılmasını sağlamıştır. Yeşil Kimya, organik sentez sırasında zararlı atıkların ve buna bağlı risklerin azaltılması temeli üzerine kurulmuştur (Steeper ve ark., 1996). Tüm bunlar, organik kimya ile ilgilenen bilim insanlarını kendi çalışma koşullarını gözden geçirmeye yöneltmiştir.

Endüstriyel veya laboratuvar ölçekli sentez işlemlerinde kullanılan gerek metal kompleksi bazlı ve gerekse zayıf/güçlü asit/bazların kullanımları sonucu aşırı miktarda doğaya zararlı kimyasal atık (asit/baz nötürleşme tuzları, metal tuzları vs.) meydana gelmektedir. Bunu önlemenin bir yolu tekrar kullanılabilme özelliği kazandırılmış yeni nesil katalizörlerin üretilmesi iken diğer yolu da bu katalizörlerin kullanımını minimuma indirmektir. Organik kimyada tartışmasız bir öneme sahip olan uç alkin türevlerinin tepkimelerinde, karbon karbon üçlü bağlarının aktifleştirilmesi için geçiş metali kompleksleri (çevreye zararlı Hg^{+2} tuzları da dahil olmak üzere) veya güçlü asitler kullanılmaktadır. Bizim bu çalışmadaki amacımız tepkime esnasında kullanılan bu yardımcı kimyasalların kullanımını azaltmak üzere kullanılabilir yeni bir tepkime ortamı olarak ortaya çıkan çevreci bir çözücü *Subkritik Su* içerisinde bu bileşiklerin tepkimelerini incelemektir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Yeşil Kimya Oluşumu

Kimyasal üretim neden sürdürülemez hale gelmektedir? Bunun için iki ana neden vardır. İlki, parfümlerden plastiklere ve ilaçlara kadar birçok kimyasal ürünün temeli karbondur ve karbon şu anda dünyanın sınırlı petrol kaynaklarından sağlanmaktadır. Bununla beraber alternatif karbon kaynakları bulunmaktadır. Mesela petrolden önce kömür kimyasal üretim için temel hammadde idi ve bu alanda yeniden kullanılabilir. Ancak şu anki kullanılabilir kömür kaynakları da sınırlıdır ve kömürü daha uygun kimyasallara dönüştürmek metal içeren katalizörler gerektirir ki bu metaller de nadir elementlerdir. İkinci neden ise aynı derecede baskı uygulayan bir sorun olan atıklardır. Genelde endüstriyel kimyasal işlemler, güvenli olarak bertaraf edilmesi çevre konusunda ağır sorumluluklar yükleyen büyük miktarlarda atık meydana getirmektedir (Poliakoff ve Licence, 2007).

Maalesef şu anki teknoloji ile bu gibi problemler çözüme kavuşturulamazlar. Kimyasal endüstri kendi süreçlerinin etkinliğinde büyük düzelmeler-gelişmeler sağlamıştır, ancak sınırlı doğal kaynaklar, artan küresel nüfus için kimyasal ürün üretme yeteneğimizi kaçınılmaz derecede sınırlandırmaktadır. En sonunda eğer köklü bir yenilik olmazsa endüstri şu anki tüketicilerin ihtiyaçlarını karşılamak hususunda bile sorunlar yaşayacaktır. Hem akademi hem de endüstri çevreleri için Yeşil Kimya serüveni artan nüfusun kimyasal ürün ihtiyacını karşılayacak güçlendirilebilir stratejiler tasarlamak içindir (Poliakoff ve Licence, 2007).

Endüstriyel işlemlerle yapılacak ilk iş, yenilenebilir hammaddeleri tanımlamaktır. Şu an önde gelen fabrikalar beslemesiz tarzda olanlardır ki kimyacı tüm işletmeyi kullanılabilir ürünlere dönüştürmek için etkili yollar bulmalıdır. Ardından kimyasal ürün oluşturma aşamasında tepkimeler çevresel etkileri en aza indirgeyecek şekilde tasarlanmalıdır.

Örneğin birçok geleneksel katalizör, zehirli veya nadir bulunan metaller içerir; bu nedenle metalik olmayan, kullanışlı tepkimeler gerçekleştirmek üzere ayarlanmış organik bileşik (organokatalizör) veya enzim bazlı katalizörler geliştirilmelidir. Mühendislik kısmı da ayrıca önemlidir; etkinliği arttırıcı ve atıkları azaltıcı endüstriyel işlemler ve reaktörler geliştirilmelidir. (Poliakoff ve Licence, 2007).

2.2. Yeşil Kimya Nedir?

Yeşil kimya, kimyasal ürün ve işlemlerin, insan sağlığına ve çevreye zararlı maddelerin kullanımını ve üretimini azaltmak veya elimine etmek üzere tasarlanması, geliştirilmesi ve uygulanmasıdır (Anastas ve ark., 1998). Kirlilik önleme için düzenleyici zorunlulukların tersine Yeşil Kimya sürdürülebilirlik hususunda yenilikçi, düzenleyici olmayan ve ekonomik olarak yönlendirilen bir yaklaşımdır. Yeşil Kimya, kimyasal bir işlemin tüm yaşam döngüsünü yenilik tasarlamak hususunda bir fırsat olarak ele alır. Yeşil kimya risk ve tehlikeleri kontrol etmek üzere düzenleyici sınırlamalar getirmek yerine girişimcileri madde ve enerjiyi; bir yandan insan sağlığı ve çevreyi korurken diğer yandan verimi ve önemi arttırıcı bir yolda tasarlamak ve faydalanmak hususunda cesaretlendirir (Manley ve ark., 2008).

Yeşil Kimya felsefesinin temeli dünya üzerinde birlikte çalışmak zorunda olduğumuz şeyin madde ve enerji olduğunun doğrulanmasıdır. Yeşil kimya toplumumuzun ve ekonomimizin temeli olan yeni nesil maddenin tasarımı ve icadı için uğraşmaktadır ki böylece insan sağlığına ve çevreye zararlı sonuçları en aza indirgeyecektir (Manley ve ark., 2008).

Yeşil Kimyanın On İki Kuralı (Anastas ve ark., 1998);

- 1. Atık Önleme:** Atık oluşumunu önlemek, işlenecek veya temizlenecek atık bırakmamak üzere kimyasal sentezler tasarlamak.
- 2. Daha Güvenli Kimyasallar ve Ürünler Tasarlamak:** Tamamen etkin, çok az veya hiç zehirliliği olmayan kimyasal ürünler tasarlamak.

- 3. Daha Az Zararlı Kimyasal Sentezler Tasarlamak:** İnsan sağlığına ve çevreye az zararlı veya hiç zararı olmayan maddeler kullanacak ve oluşturacak sentezler tasarlamak.
- 4. Yenilenebilir Hammaddeler Kullanmak:** Tükenebilecek hammadde kaynakları yerine yenilenebilir kaynaklar kullanmak. Yenilenebilir hammaddeler genellikle tarımsal ürünlerden veya diğer işlemlerin atıklarından, tükenbilir hammaddeler fosil yakıtlar (petrol, doğal gaz veya kömür) veya madenlerden elde edilmektedir.
- 5. Stokiyometrik Reaktifler Yerine Katalizör Kullanmak:** Katalitik tepkimeler kullanarak atıkları en aza indirmek. Katalizörler küçük miktarlarda kullanılmaktadırlar ve tek bir tepkimede birçok defa kullanılabilirler. Bunlar, aşırı miktarlarda ve sadece bir kez kullanılan stokiyometrik reaktiflere tercih edilirler.
- 6. Kimyasal Türevlerden Kaçınmak:** Eğer mümkünse engelleyici veya koruyucu grupların kullanımından veya geçici düzenlemelerden kaçınmak. Türevler ek reaktifler kullanırlar ve atık üretirler.
- 7. Atom Ekonomisini En Yüksek Yapmak:** Son ürünün başlangıç maddesinin en yüksek oranını içerdiği sentezler tasarlamak. Mümkünse çok az atık atom olmalıdır.
- 8. Daha Güvenli Çözücüler ve Tepkime Koşulları Kullanmak:** Çözücü, ayırma gereçleri veya diğer yardımcı kimyasalların kullanımından kaçınmak. Eğer bunlar gerekli ise tehlikesiz kimyasallar kullanmak.
- 9. Enerji Etkinliğini Arttırmak:** Kimyasal tepkimeleri mümkün olduğunda ortam sıcaklığı ve basıncında gerçekleştirmek.
- 10. Kullanımından Sonra Yıkıma Uğrayabilecek Kimyasallar ve Ürünler Tasarlamak:** Kullanımından sonra daha az zararlı maddelere yıkılabilecek ve böylece çevrede toplanmayacak kimyasal ürünler tasarlamak.

11. Kirliliği Önlemek İçin Gerçek Zamanlı Analiz Etmek: Sentez esnasında yan ürünlerin oluşumunu en aza indirmek veya ortadan kaldırmak için işlem içinde gerçek zamanlı görüntüleme içermek.

12. Kaza Potansiyelini En Aza İndirmek: Patlama, yangın ve çevreye yayılma gibi kimyasal kaza potansiyelini en aza indirmek için kimyasallar ve bunların formlarını (katı, sıvı veya gaz) tasarlamak.

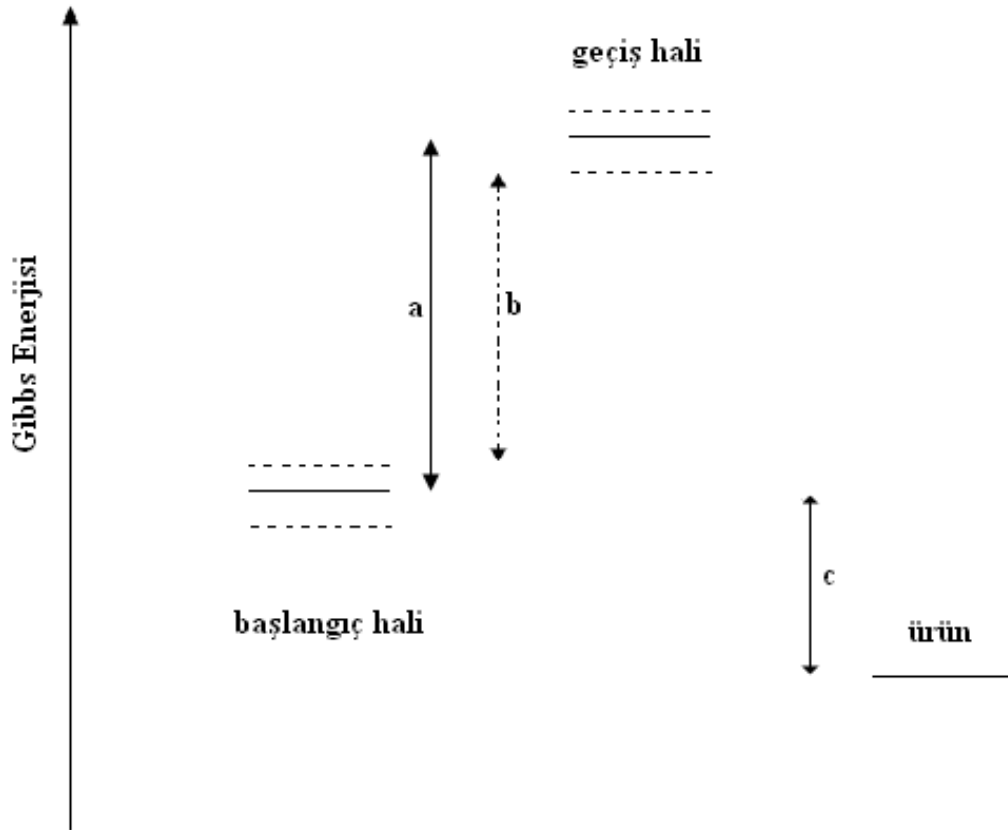
Yeni kimyasal işlemlerin her zaman bu on iki kuralı yerine getirmesi beklenmemektedir, fakat bu liste bir işlemin diğerine göre daha “yeşil” olup olmadığı konusunda kabaca bir fikir sağlamaktadır (Poliakoff ve Licence, 2007).

2.3. Alternatif Çözümler

Yeni kimyasallar üretirken atık miktarının azaltılmasında ilginç ve yaygın olarak kullanılma ihtimali olan uygulamalardan biri homojen ve heterojen katalizörlerin kullanılması olmuştur. Bunun yanı sıra çevre dostu çözümlerin kullanılması önemli bir seçenek oluşturmakta ve özellikle suyun kimyasal reaksiyonlarda çözücü olarak kullanılması aktif bir araştırma alanı oluşturmaktadır (Breslow, 1991).

Çözümler sadece reaktiflerin bir araya gelerek tepkimeye girmelerini sağlamaz, aynı zamanda organik tepkimeyi yönlendirir ve dolayısıyla sentezin başarısını da belirler (Reichardt, 1990). Çözümlerin kimyasal reaksiyonlar üzerindeki etkisi genellikle geçiş hali teorisi ile açıklanır. Bu teoriye göre reaktifler ve geçiş ürünleri arasında bir yarı denge söz konusudur (Şekil 1). Reaksiyon hızı Gibbs aktivasyon enerjisi ile açıklanır ve bu enerji reaktiflerin Gibbs enerjisi ile geçiş ürünün Gibbs enerjisi arasındaki farka eşittir. Çözümlerin tepkime sistemi üzerindeki etkileri çeşitli yollarla olur. Örneğin indüklenmiş dipol-dipol, hidrojen bağı ve solvofobik etkileşimler gibi. Reaktifler ve ara ürünler çözümlerle farklı şekillerde etkileşirler. Bu da reaksiyon hızını değiştirir.

Eğer reaksiyon başlangıç halinin dengesi bozulursa veya ara ürün daha kararlı hale gelirse reaksiyon hızı artar (Şekil 1’de $\Delta G^\circ = b$). Ters etki ise reaksiyon hızını azaltır. Reaktif ve ürünlerin Gibbs enerjileri arasındaki fark reaksiyonun Gibbs enerjisini verir ($\Delta G^\circ = c$). Çözücü ve reaktifler arasındaki etkileşim çözücü etkisini tahmin edebilmek ve açıklayabilmek için çok önemlidir.



Şekil 2.1. Geçiş Hali Teorisinin şematik gösterimi

Kullanılabilecek en iyi yöntem hiçbir çözücünün yer almadığı yöntemdir. Kimyacılar çözücülerini genelde tepkime ortamı olarak ve ayırma/saflaştırma işlemlerinde kullanırlar. Tepkimelerin ve kimyasal işlemlerin kalite ve uygunluğu büyük oranda kullanılan çözücülere bağlıdır. Tepkimelerde ve diğer alanlarda kullanılan çözücülerin çevreye ve insan sağlığına olan etkileri dolayısıyla bilim adamlarının bunların kullanımı konusundaki dikkatleri gün geçtikçe artmaktadır.

Çözücü seçiminde buların çevre ve insan sağlığı üzerine olabilecek etkileri göz önünde bulundurulmalıdır. Dünya çapında her yıl yaklaşık olarak on beş milyon ton kadar ve beş milyar dolar değerinde halojen içeren organik çözücü kullanıldığı tahmin edilmektedir.

Yeşil Kimyanın beşinci ilkesine göre çözücü, ayırma maddeleri, vs. gibi yardımcı kimyasalların kullanımı mümkün olduğunca elimine edilmeli veya kullanıldığında zararları en aza indirgenmelidir (Anastas, 1998). Çözücü kullanımında ayrıca şu hususlar göz önünde bulundurulmalıdır;

- Mümkün olan en düşük absorpsiyona sahip olmalı,
- Zararlı etkileri anlaşılmalı,
- Doğadaki ömrü hakkında bilgi sahibi olunmalı (Anastas ve Williamson, 1998).

Tüm bu etkiler kimyacıları geleneksel petrokimyasal çözücülerle yer değiştirebilecek alternatif çözücüler aramaya itmiştir. Bu konuda en fazla araştırılan ve kullanılan çözücüler şunlardır (Tanaka, 2004);

- i. İyonik Sıvılar
- ii. Florlu çözücüler
- iii. Süperkritik akışkanlar

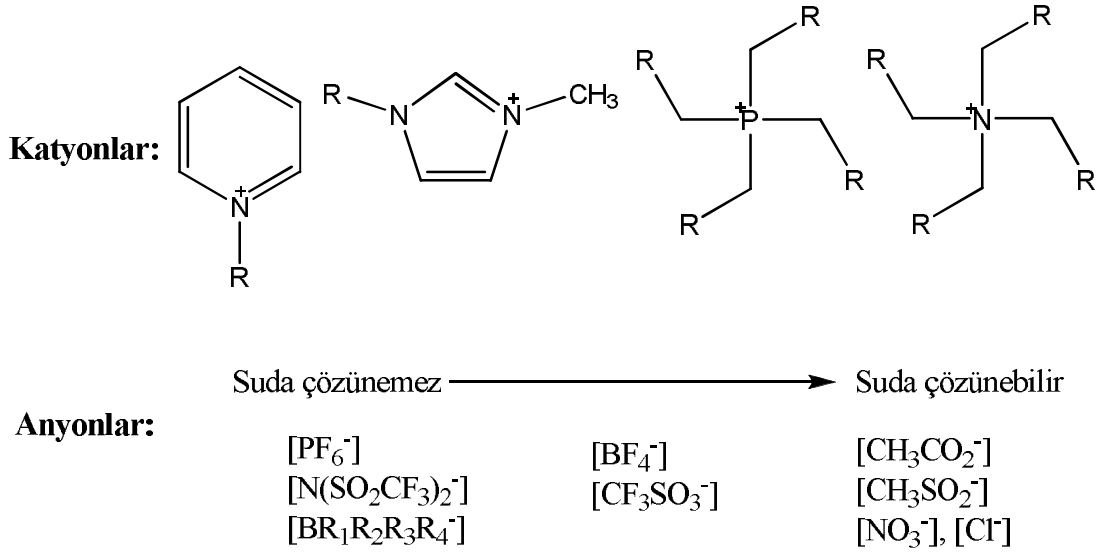
2.3.1. İyonik Sıvılar

İyonik sıvılar anyon ve katyonların uyumsuz birleşmelerinden oluşan tuzlardır. Tuzların oda sıcaklığında genellikle katı oldukları ve çok yüksek sıcaklıklarda eridikleri kabul edilmektedir; örneğin sodyum klorürü, NaCl, sıvı hale getirebilmek için 803 °C ye kadar ısıtmak gerekmektedir.

Ancak belirli anyon ve katyonların eşleşmeleri sonucu oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda sıvı halde bulunan tuzlar meydana gelebilmektedir. İyonik sıvı olarak adlandırılan bu bileşikler bazı özelliklere sahiptirler (Mikami, K., 2005);

- Ø İyonik sıvıların buhar basınçları çok düşüktür, hatta bu bileşiklerin buhar basıncı olmadıkları kabul edilebilir. Bu bileşikler tuz olmaları nedeniyle buharlaşamazlar. Bu nedenle de atmosfere karışamazlar ve yeşil kimya alında kullanılacak uygun tepkime ortamlarıdır. Tepkime ürünleri basitçe destile edilerek ayrılabilir.
- Ø İyonik sıvılar oldukça iyi çözücüdürler. Bunlar çok geniş bir yelpazede birçok organik, organometalik, inorganik, ve polimerik bileşiği çözebilir. Reaktif ve katalizörlerin iyonik sıvılardaki yüksek çözünürlükleri sayesinde derişik çözeltiler ve küçük reaktörler kullanılabilir. Ek olarak gazlar iyonik sıvılarda organik çözücülere kıyasla daha fazla çözünmektedirler.
- Ø Yüksek sıcaklıklarda bile kararlıdır. Bu bileşikler 300 °C üzerinde bile sıvı halde bulunabilirler ve erime noktaları -96 °C ye kadar inebilir. Geleneksel organik çözücülere ve suya kıyasla bu ortamlarda daha çok kinetik kontrol sağlanabilir.
- Ø Birçok organik çözücü ile karışmazlar. Bu karışmazlık bu bileşiklerin iki fazlı sistemlerde kullanılabilmelerini sağlar. Dahası bu özellik katalitik tepkimeler için oldukça değerlidir çünkü ürünler organik bir çözücü kullanılarak iyonik sıvıdan ekstrakte edilebilir ve katalizör iyonik sıvı içinde kalır ve geri dönüştürülerek tekrardan kullanılabilir.
- Ø Sentezleri kolay ve görece ucuz yollardan gerçekleştirilebilir.

Tüm bu nedenlerden dolayı iyonik sıvılar hem akademik hem de endüstriyel çevrelerce artan bir ilgi ile karşılaşmaktadır. Şekil 2.2. de bir dizi iyonik sıvı anyon ve katyon grupları halinde gösterilmiştir.



En çok kullanılan alkil zincirleri: Etil, bütil, heksil, oktil, dekil

Şekil 2.2. İyonik sıvı sentezinde en çok kullanılan gruplar

2.3.2. Florlu Çözücüler

Perflorokarbonlar, bu ortamda nefes alabilen fare ile ilgili bir açıklama nedeniyle 1960 lardan itibaren bilinir hale gelmiştir. Gazları çözebilmeleri yanında perflorokarbonlar hidrokarbon analoglarından ayrılabilmeleri gibi önemli bir özelliğe sahiptirler. Bu nedenle perflorokarbonlar gaz/sıvı tepkimeleri, sıvı/sıvı iki fazlı ayrılmalar ve ürün ve katalizörlerin saflaştırılmaları için kullanılacak çözücüler olarak düşünülmektedirler.

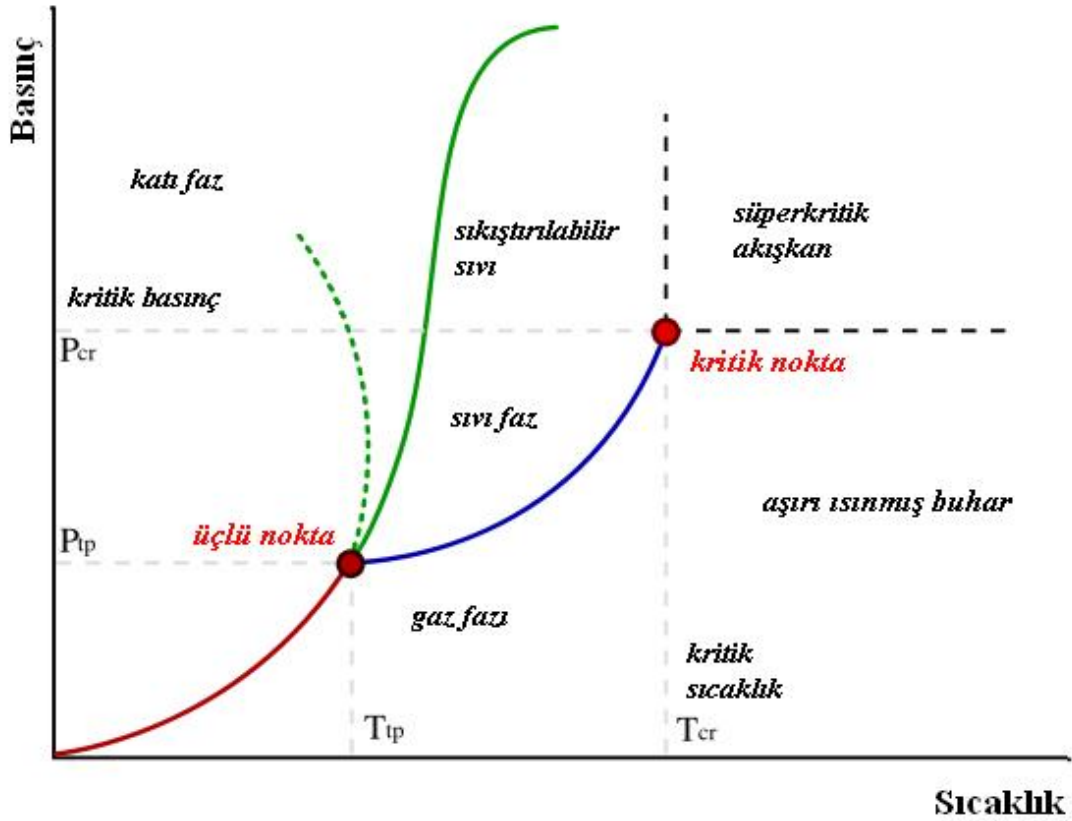
Bu bileşiklerin kullanışlı kılan bir dizi özellik şöyledir (Mikami, K., 2005);

- Ø Gazlar florlu çözücülerde yüksek çözünürlüğe sahiptirler,
- Ø Perflorokarbonlar birçok organik çözücü ile karışmazlar,
- Ø Kimyasal olarak kararlıdır. Geleneksel organik çözücülere kıyasla florlu ortamlar yaygın tepkime koşullarında inerttirler,
- Ø Düşük viskoziteye sahiptirler,

- Ø Toksik değildir, ozon tabakasına zarar verme potansiyelleri yoktur ve çok düşük sera gazı etkisine sahiptirler.

2.3.3. Sub ve Süperkritik Akışkanlar

Süper kritik akışkan hali, maddenin sıcaklığının kendi kritik sıcaklığının üzerinde ve basıncının da kritik basıncının üzerinde ancak katılma basıncının altında bulunan ortamdaki halidir. Subkritik akışkan ise kritik bölgenin aşağısında bulunan akışkandır.



Şekil 2.3. Üçlü faz diyagramı

Süper kritik koşullar altında gerçekleştirilen endüstriyel işlemler 20.yüzyıldan beri mevcut olmakla beraber, süper kritik akışkanların (SKA) kompleks organik bileşiklerin sentezinde kullanılması göreceli olarak oldukça yeni bir alandır.

Bir organik sentez sırasında kullanılan çözücünün anlamı, reaktiflerin birbirleriyle etkileşimini sağlayacak şekilde onların çözünürlüğüne yardımcı olmaktır. Bu anlamda H₂O ve CO₂, tepkime ortamı olarak çok nadir olarak seçilmektedir.

Fakat son yıllarda organik kimyacılar bu iki maddeyi, organik reaksiyonlarda çözücü olarak kullanma olanaklarını araştırmaya başlamışlardır.

Kimyasal reaksiyonlar, birkaç sebepten dolayı süper kritik akışkan (SKA) ortamlarda daha avantajlı olmaktadır. Bunlar;

1. Ürünün saflaştırılması ve homojenize edilmesi daha kolaydır.
2. Difüzyon hızı kontrol edildiğinde; çok hızlı difüzyonla, hızla gerçekleşen reaksiyonlar mümkündür.
3. Sıcaklığı ve basıncı kontrol ederek reaksiyonun yönünü ve ürünleri kontrol etmek mümkündür (Tanko ve ark., 1994).

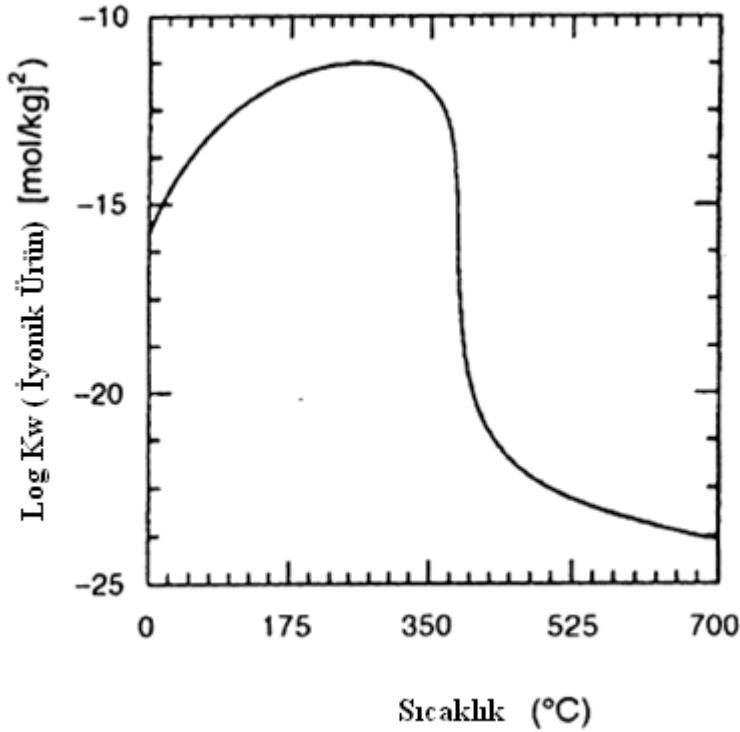
Organik sentezlerde organik çözücü yerine süper kritik CO₂'in kullanıldığı pek çok araştırmaya literatürde rastlamak mümkündür. Bunlar, Diels-Alder tepkimeleri, Heck tepkimesi, Baylis-Hilman tepkimesi, Fridel-Crafts alkilleme tepkimesi, hidroformülleme, polimerleşme, hidrojenleme tepkimeleri olarak özetlenebilir.

2.3.3.1. Aşırı Isıtılmış Sıkıştırılmış Su

Dünya yüzeyinin yaklaşık olarak %70'i (~ 1.36*10¹⁸ ton) sudan oluşmuştur ki bu durum suyu kimyasal işlemlerde kullanılmak üzere bulunabilecek en bol çözücü haline getirmektedir. Su sadece düşük maliyetlerde elde edilebilir değildir, aynı zamanda temiz işlemler ve kirlilik koruması konusunda da çevresel fırsatlar sunmaktadır (Shane ve ark., 2003).

Aşırı ısıtılmış sıkıştırılmış su (AIS) sıcaklığı $100 \leq T \leq 400$ °C ve yeterli basınçtaki su için kullanılır. Daha dar bir sıcaklık aralığında - 250-350 °C - doymuş sıvı suyun normal koşullardaki aseton ile kıyaslanabilecek çözücü özelliklerine (yoğunluk ve dielektrik sabiti) sahip olduğu bulunmuştur ki bu özelliklerinden dolayı bu sıcaklık aralığındaki AIS hem organik hem de iyonik türler için uygun bir çözücü olarak davranabilir (Shane ve ark., 2003).

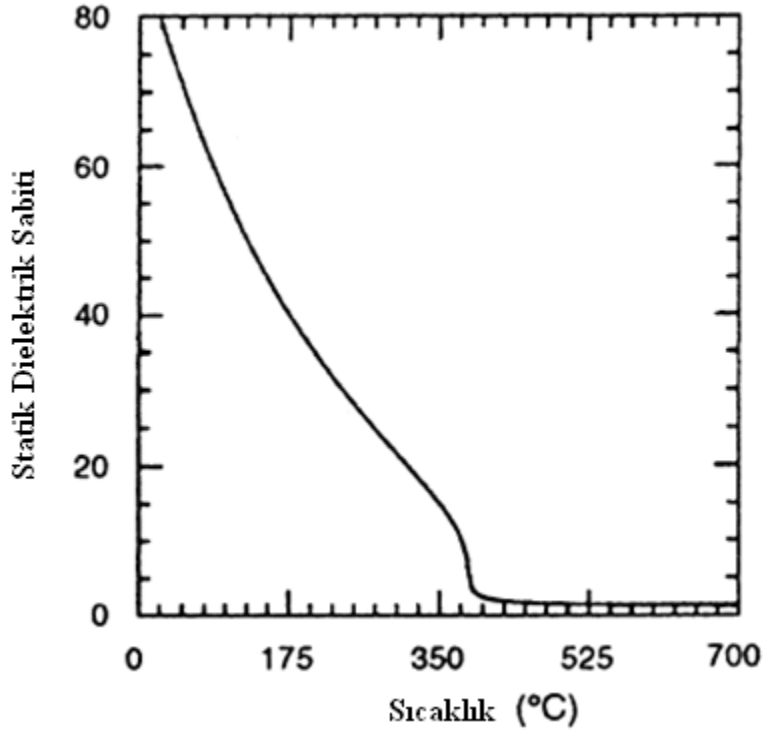
Franck tarafından AIS' nin özellikleri üzerine yapılan önemli çalışmalar bu olağandışı özelliklerin kullanımı konusunda bir fırsat yaratmıştır. AIS' nin özellikleri sıcaklık ve basınçla birlikte değişmektedir. Bunun anlamı artan sıcaklıkla birlikte AIS ortamında gerçekleştirilen tepkimelerin doğasının değişeceği: 200-300 °C aralığında iyonik ürün miktarı sıcaklıkla birlikte $1 \cdot 10^{-11}$ değerine kadar çıkmaktadır. Kritik sıcaklığın üzerinde iyonik ürün miktarı şiddetli bir şekilde azalmakta, artan basınçla birlikte ise artmaktadır. Bu, bu bölgedeki AIS' nin bir asit-baz katalizörü olarak kullanılabilceğini göstermektedir (Kruse ve Dinjus, 2007).



Şekil 2.4. Suyun Ayrışma Sabitinin Sıcaklıkla Değişimi

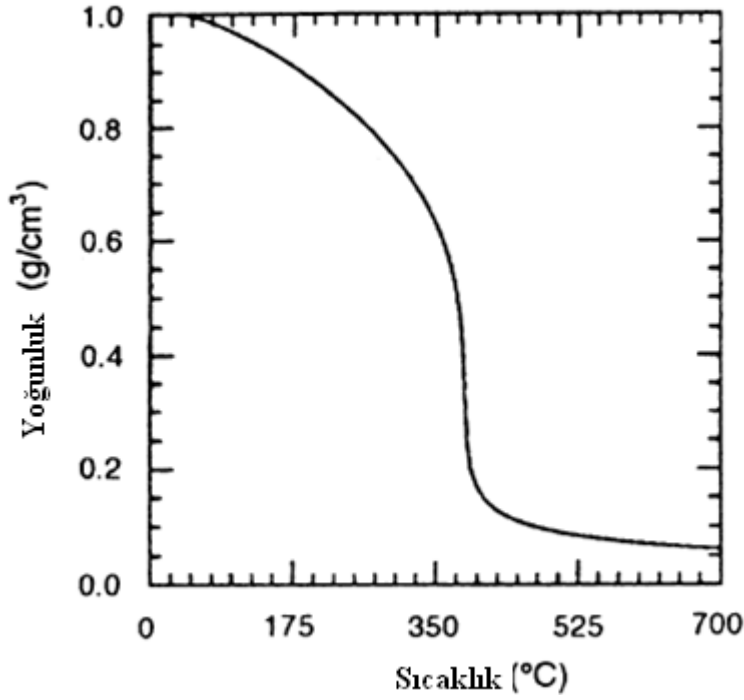
Dahası düşük olmayan dielektrik sabiti ile AIS iyonik tepkimeleri destekler bir nitelik taşımaktadır. Suyun bu bölgesi sentez tepkimeleri ve biyokütle sıvılaştırılmasını da içeren bir dizi tepkime için kullanılabilir. Süperkritik aralıkta AIS polar olmayan bir çözücünün özelliklerini göstermektedir.

Daha önce yapılan çalışmalar 250-325 °C aralığında, suyun dielektrik sabitinin, basıncın da artmasıyla, organik maddeler için mükemmel bir çözücü olmasına imkân veren bir aralığa düştüğünü göstermektedir (Chandler ve ark., 1998).



Şekil 2.5. Suyun Dielektrik Sabitinin Sıcaklıkla Değişimi

Kritik bölgenin altında ($T_c = 374$ °C, $p_c = 22.1$ MPa, $\rho_c = 329$ kg/m³) buhar basıncı eğrisi sıvı hali gaz fazından ayırmaktadır. Kritik noktaya yaklaşırken her iki fazın da özellikleri artan bir şekilde benzer hale gelmektedir ve nihayetinde kritik noktada aynı özelliği kazanırlar. Kritik bölgenin ötesinde süperkritik suyun yoğunluğu herhangi bir faz değişimi olmadan sıvı benzeri bir halden gaz benzeri bir hale değiştirilebilir (Kruse ve Dinjus, 2007).



Şekil 2.6. Suyun yoğunluğunun sıcaklıkla değişim grafiği

2.4. Sub-, Süperkritik Su İçerisinde Gerçekleştirilen Tepkimeler

Sub-, ve süperkritik suyun pek çok tepkimeyi etkileyen kendine özgü özellikleri vardır. Bu tepkimeler verilebilecek bazı örnekler şöyledir.

2.4.1. Hidroliz Tepkimeleri

Sub-, süperkritik sudaki hidroliz tepkimeleri çalışma gruplarının özel bir ilgisini çekmektedir. Burada su aynı anda hem çözücü hem reaktif ve hem de kendi ayrışması üzerinden katalizör öncülü olarak davranmaktadır. İstenmeyen yan ürünlerin oluşumunu engellemek için sıklıkla başka katalizörlerin, genellikle asit veya bazlar, eklenmesi gereklidir (Kruse, A., Dinjus, E., 2007).

İncelenen tepkimelerin bazıları; aminlerin hidrolizi (Brill, T. B., 2000), amitlerin hidrolizi (Kieke ve ark., 1996), nitro bileşiklerinin hidrolizi (Wang ve ark., 1995), esterlerin hidrolizi (Krammer ve ark., 2000) ve alkil halojenürlerin hidrolizi tepkimeleridir (Marrone ve ark., 1998).

2.4.2. Kondensasyon Tepkimeleri

Büyük ilgi ile karşılaşılan bir diğer tepkime aşırı ısıtılmış sıkıştırılmış su içerisindeki kondensasyon tepkimeleridir. Burada su ürün olduğu gibi çözücüdür ve H^+ iyonlarının kaynağı olarak kabul edilmektedir. Suyun yüksek yoğunluklardaki yüksek ayrışma derecesi alkollerden su ayrılması ve çift bağ oluşumu konusunda suya katalitik özellikler kazandırmaktadır ki bu çift bağların oluşumu yüksek sıcaklıklarda termodinamik olarak tercih edilmektedir. Bu konuda yapılan çalışmalar literatürde oldukça fazladır (Kruse, A., Dinjus, E., 2007).

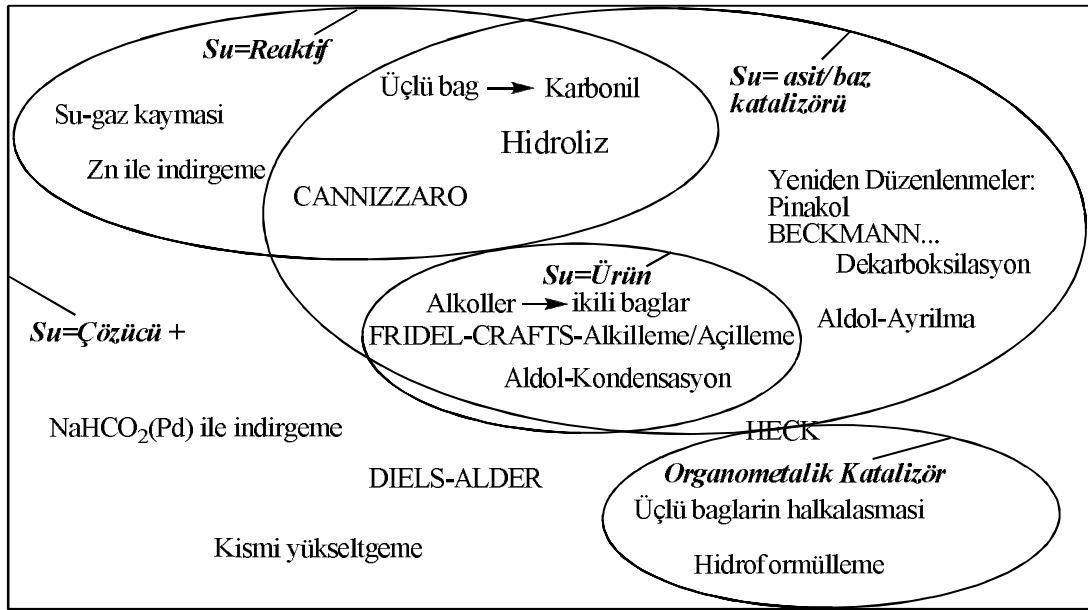
2.4.3. Diels-Alder Tepkimeleri

Normal koşullardaki su içerisinde Diels-Alder tepkimeleri uzun zamandan bu yana incelenmektedir. Normal koşullardaki suyun aksine pek çok dienofil ve dien SCW içerisinde tamamen çözünebilmektedir ki bu özellik SCW ya organik tepkimeler için uygun bir çözücü ortamı özelliği kazandırmaktadır (Kruse, A., Dinjus, e., 2007).

2.4.4. Organometalik Tepkimeler

Genellikle organometalik komplekslerin yüksek sıcaklarda daha az kararlı oldukları kabul edilmektedir. Ancak literatürde SCW içerisinde gerçekleştirilmiş ve organometalik bileşikleri içeren pek çok çalışma mevcuttur (Kruse, A., Dinjus, E., 2007).

Bilindiği gibi süper- ve subkritik koşullar altındaki suyu ilginç kılan bir özelliği, normal koşullardaki sudan farklı olarak pek çok organik molekül için çok iyi bir çözücü olarak davranabilmesidir. Böylece normal koşullara getirilen su ile tepkime bileşenlerinin faz ayrımı daha kolay gerçekleşebilmektedir. Bu özelliği süper- ve subkritik suya organometalik tepkimelerde kullanımı açısından önemli bir yer kazandırmaktadır.



Şekil 2.7. Sub-, süperkritik su içerisinde gerçekleştirilen sentez tepkimeleri.

2.5. Organik Kimyada C-C Bağ Oluşumu Tepkimeleri

Organik sentezler iki temel reaksiyon üzerinden gerçekleştirilir. Bunlardan biri C-C bağı oluşumu diğeri ise fonksiyonel grup transferidir. Organik sentezlerin esasını C-C bağı oluşumu reaksiyonları oluşturur ve basit bir başlangıç maddesinden karmaşık bir ürüne geçişi sağlar.

Doğal ortamlarda enzimatik reaksiyonların sulu ortamlarda gerçekleşiyor olmasına rağmen su pek çok organik reaksiyon için sakınılan bir ortamdır.

Breslow' un gerçekleştirdiği öncü reaksiyon (Diels-Alder reaksiyonu) suyun alternatif bir ortam olabileceğini göstermiştir. Bundan sonrada organik çözücü yerine suyun bir alternatif ve zaman zaman avantaj olarak kullanılabilceği reaksiyonlar literatürde yer almaya başlamıştır.

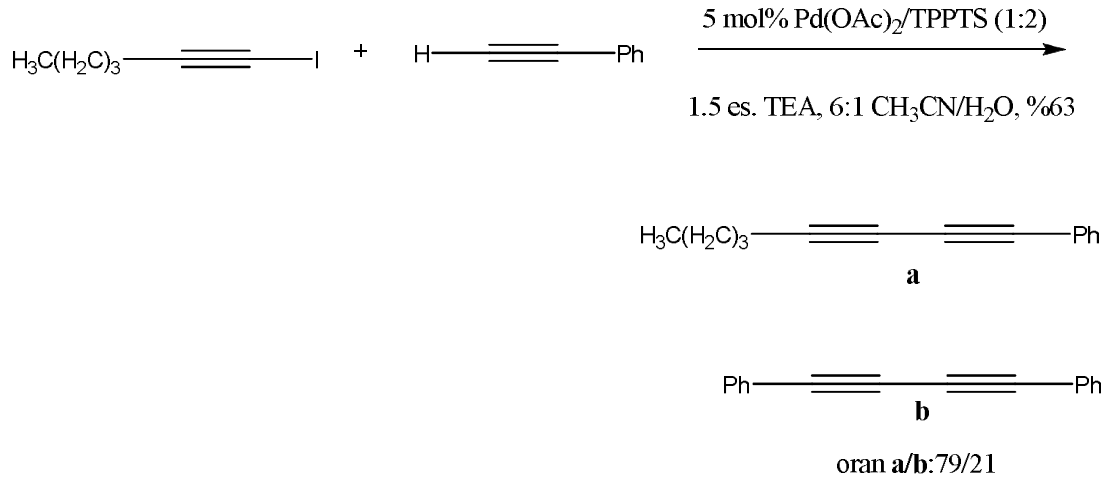
2.5.1. Alkinlerin Tepkimeleri

Alkinlerin karbon-karbon bağı oluşum tepkimeleri iki kategoride sınıflandırılabilir: Bunlar uç C-H bağının tepkimeleri ve karbon-karbon üçlü bağının tepkimeleridir.

2.5.1.1. Uç Alkinlerin Bazı Tepkimeleri

- Yükseltgen Alkin Dimerleşmesi

Uç alkinlerin dimerleşmeleri organik sentezdeki temel dönüşümlerden biridir. Bu tepkime genellikle karmaşık organik moleküllerin sentezinde kullanışlıdır (Anderson ve ark., 1996). Örneğin suda çözünebilen konjuge [3]-rotaksanlar ve moleküler “halter” benzeri bileşikler rotaksan oluşumuna yönlendirici sudaki hidrofobik etkileşimler kullanılarak sentezlenmekteydi(Cadiot ve Chodkiewicz, 1969). Bu gibi eşleşme tepkimelerinde çoğunlukla bakır kullanılmasına rağmen bazı geçiş metali katalizörleri de bu eşleşmelerde etkinlik göstermektedir. Örnekler suda çözülebilir Pd/TPPTS ile katalizlenmiş yüksek verimli diin bileşikler sağlayan eşleşme tepkimesini de içermektedir(Şekil 2.8) (Amatore ve ark., 1995.).



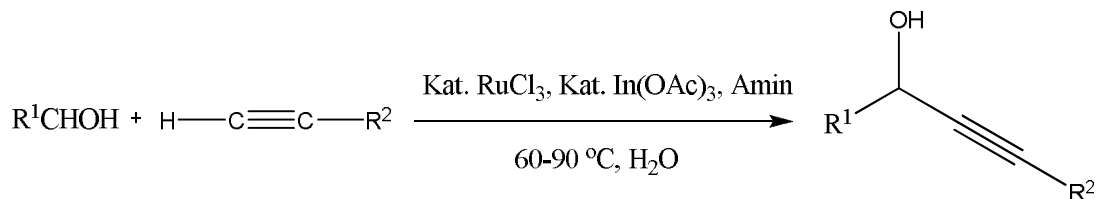
Şekil 2.8. Fenilasetilenin Palladyum asetat katalizörlüğünde 1-iyodohekz-1-in ile tepkimesi.

- Alkinlerin Dimerleşmesi

Uç alkinlerin bakır ile katalizlenen eşleşme tepkimeleri Strauss eşleşmesi olarak bilinen klasik bir tepkimedir. Klasik koşullar altında regio-izomerlerin bir karışımı elde edilmektedir (Strauss, 1905). Son zamanlarda alkinlerin rodyum katalizli homopolimerleşmesi ve dimerleşmesi literatürde yer almıştır (Baidossi ve ark., 1993.). Trost, dikloroetan içinde katalitik miktarda Pd(OAc)₂ ve trifenilfosfin kullanılmasının uç alkinlerin yüksek verimle homoeşleşme tepkimesi ile sonuçlandığını bulmuştur (Trost ve ark., 1987).

- Alkinlerin Karbonil Bileşikleriyle Olan Tepkimeleri

Li ve arkadaşları uç alkinlerin rutenyum-indiyum çift katalizör sistemi kullanarak su ortamında aldehitlere doğrudan katıldıkları doğrudan bir katılma tepkimesi geliştirmiştir (Wei ve Li, 2002).

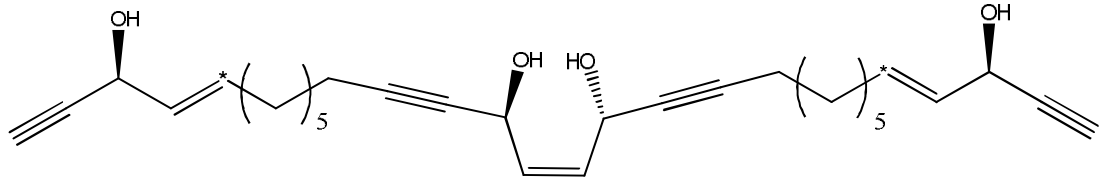


Şekil 2.9. Alkinlerin RuCl₃ ve In(OAc)₃ katalizörlüğünde aldehitlere katılması.

Asimetrik karbon-karbon bağ oluşumu organik kimyada önemli bir araştırma alanıdır. Asimetrik karbon-karbon bağlarının oluşturulması için en çok kullanılan yöntemlerden birisi organometalik reaktiflerin aldehitlere veya ketonlara asimetrik katalitik katılmasıdır. Son yıllarda terminal alkinlerin aldehitlere asimetrik katalitik katılma tepkimelerine büyük bir ilgi oluşmuştur. Terminal alkinil protonunun asitliği, iyi bir işlevsel karbon nükleofili olarak alkin-metal reaktifleri hazırlamayı kolaylaştırmaktadır ki oluşan kiral propargil alkoller pek çok kiral organik bileşik için önemli öncüllerdir (Zhaoging ve ark., 2006).

2.5.1.1. Stereomerkeze Sahip Alkinlerin Önemi

Enantiyo zenginleştirilmiş propargilik alkoller asimetrik sentezde kullanışlı ve çok yönlü yapı taşıdırlar. Birçok doğal maddenin yapısında bulunurlar. Doğal bir madde olan petrosinol bir HIV geri transkriptaz inhibitörüdür ve bu madde deniz süngeri *Petrosia*'dan izole edilir, dört adet propargilik alkol birimi taşımaktadır.



Şekil 2.10. Petrosinol bileşiğinin moleküler yapısı

Optikçe aktif alkinoller geniş bir kiral materyal serisi için öncü madde olarak kullanılabilirler; alkol ve alkin gruplarının her ikisi de ileri dönüşümlerde görev alırlar.

2.6. Sub/Süperkritik Akışkan Ortamında Yapılan Sentez Çalışmaları

Nolen ve ark. (2003), geleneksel asit veya baz katalizörlü tepkimelerin herhangi bir katalizör eklemeksizin subkritik su kullanılarak gerçekleştirilebileceğini göstermek için benzaldehit ve 2-bütanonun Claisen-Schmidt kondensasyon tepkimesini incelemişlerdir. 1-fenil-1-penten-3-on ve 4-fenil-3-metil-3-büten-2-on bileşiklerinin her ikisi de oluşan ürünlerdir. Bunlardan ilki ana ürün olarak oluşmaktadır ve bu ürünlerin her ikisi de geleneksel asit/baz katalizli tepkimelerden oluşan ürünlerdir.

An ve ark. (1997), 300 °C ye kadarki sıcaklık aralıklarında bir dizi organik sentez tepkimesini incelemişlerdir. Bu çalışmalar kapsamında fenilasetilen, 1-fenilprop-1-in ve 1-heptin bileşiklerinin sırasıyla 0,5 M, 0,1 M ve 0,5 M H₂SO₄ katalizörlü ortamdaki hidrasyon tepkimelerini incelemişlerdir. Her üç bileşik için de deney koşulları 280 °C ve 60 dakikadır. Tepkime verimlerini sırasıyla %90, %80 ve %78 olarak bulmuşlardır.

Katritzky ve ark. (1990), süstitüe olmamış veya α-oksijenlenmiş iki karbon atomlu yan zincire sahip benzen türevlerinin yüksek sıcaklıkta su ve sikloheksanda verdikleri tepkimeleri incelemişlerdir. Fenilasetilenin sulu çözeltide 150 °C ve altı saatte % 8 inin; 250 °C ve 5 günde ise % 100 ünün dönüşüme uğradığını görmüşlerdir. Ana dönüşüm ürünü asetofenondur ancak önemli miktarda fenil naftalen ve trifenil benzen izomerleri saptamışlardır.

Jerome ve ark. (1993), süperkritik su koşullarında katalizör olarak kobalt(1) kompleksi CpCo(CO)₂ yi kullanarak 1-hekzin, fenilasetilen ve 2-bütünin halkalı trimerleşme tepkimelerini incelemişlerdir. Bu grup 374 °C de katalizörsüz ortamda alkin halkalaşmasının oluşmadığını ve aynı sıcaklıkta katalizörün etkinliğini koruyarak alkinlerin karşılık gelen benzen türevlerini oluşturacak şekilde halkalaştıklarını bulmuşlardır. 374 °C de su içinde ve CpCo(CO)₂ katalizörü varlığında 1-hekzin, fenilasetilen ve 2-bütünin dönüşümlerini sırası ile % 95, % 95 ve % 40, 140 °C de 1-hekzinin dönüşümünü ise sadece % 33 olarak bulmuşlar ve bu sonucun süperkritik suyun halkalaşma için sıcak sudan daha iyi bir ortam olduğunu gösterdiğini öne sürmüşlerdir.

Hoffmann ve ark. (1996), süperkritik suyun hidrojen bağı etkileşimlerini göstermek için bir dizi NMR çalışması gerçekleştirmişlerdir. Su için NMR kimyasal kayma değerlerini 25 °C den 600 °C ye olan sıcaklıklarda ve 1 bardan 400 bara kadar olan basınçlarda ölçmüşlerdir ki bu koşullar suyun kritik noktasının ötesindedir. Referans olarak seyreltik çözünenler kullanmışlardır. ¹H NMR kimyasal kayma değerlerindeki büyük değişikliklerin (4.1 ppm) H bağı ağındaki değişikliklerden kaynaklandığını, çünkü diğer moleküller arası etkileşimlerin daha küçük etkiler gösterdiğini savunmuşlardır. ¹H NMR kimyasal kayma değerleri ve H bağı sayısı arasında doğrusal bir ilişki kurarak ¹H NMR sonuçlarının suyun oda koşullarına kıyasla 400 °C ve 400 barda ($\rho=0,52 \text{ g/cm}^3$) % 29 oranında H bağına sahip olduğunu öne sürmüşlerdir.

Matubayasi ve ark. (1996), süper ve subkritik koşullar altındaki suyun yapısını incelemek üzere NMR çalışmaları yapmışlardır. Suyun ¹H NMR kimyasal kayma değerlerini 400 °C ve 0,19, 0,41, 0,49 ve 0,60 g/cm³ yoğunluklarında ölçmüşlerdir. Suyun yüksek sıcaklıktaki akışkanlar içindeki kimyasal kayma değerlerinin normal koşullardaki organik çözücülerdekilerle kıyaslanmasının süperkritik suda H bağının halen bulunduğunu öne sürmüşlerdir. Her bir yoğunlukta H bağı kuvvetinin yüksek sıcaklıklarda üst bir değere ulaştığını da öne sürmüşlerdir.

2.7. Geleneksel Yöntemlerle Yapılan Çalışmalar

Dhondi ve ark. (2007), 2-(di-tert-butilfosfino)bifenil ve dikarbonilasetonato Rodyum(I) karışımının alkinlerin aldehit ve aktive edilmiş ketonlara katılımındaki katalitik etkilerini incelemişler ve yaygın olarak çinko metalinin kullanıldığı birçok çalışmanın aksine rodyum metalinin etkin katalitik özelliğinin olduğunu bulmuşlardır.

Wei ve ark. (2002), sulu ortamda fenil asetilen ile aldehitlerin reaksiyonlarını bimetalik yapıları katalizör olarak kullanarak incelemişler ve sonuçta bimetalik yapıların birinin reaksiyonda katalitik etki gösterirken diğerinin karbonili aktive ettiğini bulmuşlardır. Ayrıca yapılan çalışmada, suyun ortamda Lewis asidi etkisi gösterdiği ve karbonili aktive ettiği sonucuna ulaşmışlardır.

Baba ve ark. (2000), alkinlerle ketonların reaksiyonlarından 1-alkinil alkollerini sentezlemek için KNH_2 yüklenmiş Al_2O_3 'ü katalizör olarak kullanıp fenil asetilen ile sikloheksanonun reaksiyonundan 1-(feniletinil)sikloheksan-1-ol'u % 87 verimle sentezlemişlerdir.

Tzalis ve ark. (2000), yaptıkları çalışmada sezyum hidroksitini, aldehit ve ketonların alkinlenmesinde, daha önceki çalışmalarda rastlanmayan yüksek nükleofilik etki gösteren ve kârlı bir organometalik madde olduğunu bulunmuştur. Çalışmalarında fenilasetilen ve sikloheksanın reaksiyonunu THF'yi çözücü ve $\text{Cs}(\text{OH})\text{H}_2\text{O}$ katalizör olarak kullanıp incelemişler ve reaksiyonun % 88 verimle gerçekleştiğini bulmuşlardır.

2.7.1. Alkinlerin Hidrasyonu ile İlgili Çalışmalar

Israelsohn ve ark. (2004), alkinlerin hidrasyonuna organik çözücünün, su miktarının, substrat üzerindeki elektronik ve sterik yapıların, karbonilin, ve Platin metalinin tuzu gibi faktörlerin etkilerini incelemişlerdir.

Marion ve ark. (2008), alkinlerin hidrasyonunda $[(\text{NHC})\text{Au}^1]$ 'ün katalitik etkilerini araştırmışlar ve 50-100 ppm ve daha -az özellikle 10 ppm- $[(\text{NHC})\text{Au}^1]$ katalizör olarak kullanıldığında asit kullanmadan yüksek verimde reaksiyonun gerçekleştiğini bulmuşlardır.

Ji ve ark. (2004), propargilik alkolün sentezini, çözücüsüz ortamda ve ultrasonik dalgalar eşliğinde, potasyum tert-bütoksit i katalizör olarak kullanarak gerçekleştirmişlerdir(Şekil 2.8.).

Leyva ve ark. 2009, bir dizi alkinin karşılık gelen ketonları oluşturacak hidrasyon tepkimelerini oda sıcaklığında ek katalizör kullanmadan altın(1)-fosfin kompleksleri katalizörlüğünde yüksek verimle gerçekleştirmiştir. Alkil ve aril uç alkinler, eninler, iç alkinler ve propargilik alkoller –enantiyo saf şekillerini içerenler de dahil olmak üzere- ketonlarına dönüştürmüşlerdir.

3. MATERYAL ve METOD

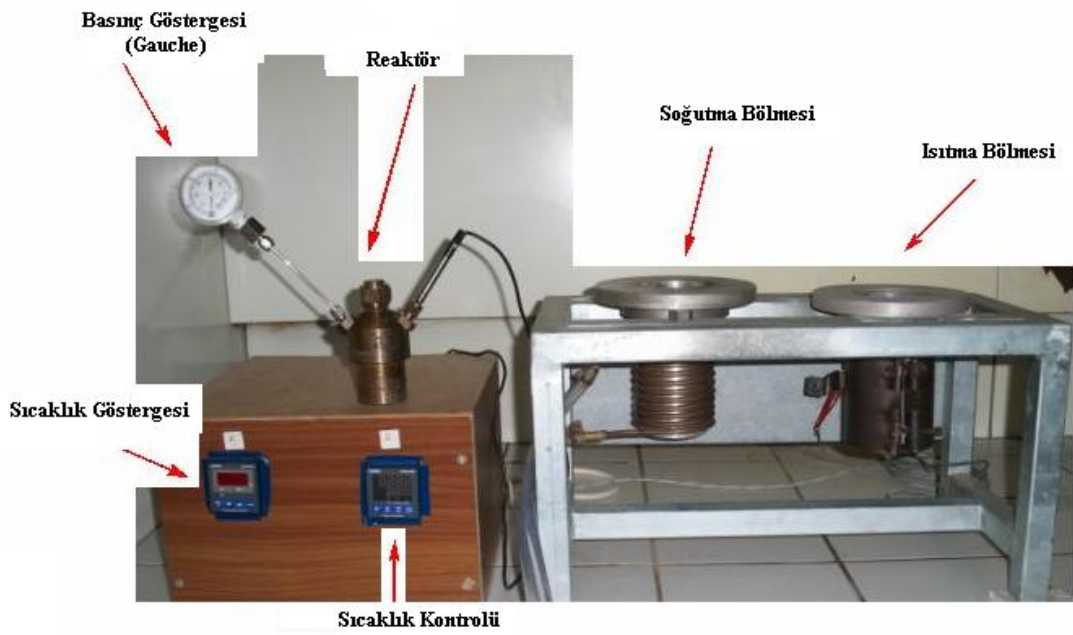
3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

Fenilasetilen(Merck), 1-etinilsiklohekzen(Aldrich), 4-etiniltoluen(Sigma-Aldrich), siklopentilasetilen(Sigma-Aldrich), 1,6-heptadiin(Sigma-Aldrich), n-heptan(Merck), toluen(Merck), metilsiklohekzan(Merck), benzaldehit(Merck), izobütilmetilketon(Merck), asetofenon(Merck), aseton(Carlo Erba), hekzanal(Merck), dietileter(Merck), sodyumsülfat(Merck), sodyum sülfat(Merck) firmalarından temin edilmiştir. Bu kimyasallar deneylerde herhangi bir önışlem uygulanmadan, temin edildikleri şekilde kullanılmıştır.

3.1.2. Kullanılan Araç ve Gereçler

Reaktör: 20 ml hacminde SS-316 malzemedden yapılmış olan kesikli tip reaktör, oksitlenmeyi önlemek için önceden %3 lük H₂O₂ çözeltisi ile 10 saat 280 °C de bekletilerek oksitlenmiştir.



Şekil 3.1. Deneylerde kullanılan reaktör ve ısıtma-soğutma sistemi

3.1.3. Örneklerin GC-MS ile Analizleri

Elde edilen örneklerin GC-MS analizleri Termo-Finnigan Trace-Mass kütle spektrometresi kullanılarak yapılmıştır. Moleküllerin iyonlaştırılması elektron çarpma(EI) yöntemi kullanılarak sağlanmıştır (70 eV). Analizler 60 m x 0,25 mm x 0,25 µm, %5 fenil polisiloksan (TR-X 5MS) kolonda gerçekleştirilmiştir. Kullanılan GC-MS sıcaklık metodu aşağıda verilmiştir.

- Ø Başlangıç sıcaklığı 50 °C, burada 1 dakika beklenir. Dakikada 10 °C ik artışlarla 280 °C ye ulaşır ve burada 10 dakika beklenir. Enjeksiyon Split modunda yapılmış ve split oranı 30 olarak seçilmiştir.

3.2. Metod

Deneylerde kullanılacak kimyasallar ve su tek defada reaktöre konulmuştur. Çalışmalarda alkin miktarı her denemede sabittir ve 1 mmol olarak belirlenmiştir.

Su miktarı ise hacimsel olarak değiştirilmiş olup 5, 7,5, 10 ve 12,5 er mL olarak belirlenmiştir. Reaktör ısıtıcı bölmesine bırakıldıktan yaklaşık olarak 15 dakikada istenilen sıcaklığa (250/280 °C) ulaşmıştır. Deney süresi, reaktör iç sıcaklığı çalışma sıcaklığına ulaştıktan sonraki süredir. Deney sonunda reaktör soğutma bölmesine alınmış ve oda sıcaklığına soğuması sağlanmıştır.

Reaksiyon sonunda reaktörün içindekiler dietileter kullanılarak alınmıştır. Reaktör daha sonra iki kez 10 ar ml dietileter konularak 100 °C ye ısıtılmış ve oda sıcaklığına soğuduktan sonra bu dietileter fazları da ilk alınan karışımla birleştirilmiştir. Karışımda organik faz ve sulu faz ayrıldıktan sonra sulu faz iki kez dietileter ile ekstrakte edilmiş ve eter fazları birleştirildikten sonra sodyum sülfat üzerinde kurutularak GC-MS analizleri için hazır hale getirilmiştir.

3.2.1. Örneklerin Nicel Analizi

Tepkime dönüşümleri örneklerin Thermo-Finnigan GC-FID cihazı ile analiz edilmesiyle hesaplanmıştır. Analizlerde 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm, %5 fenil polisiloksan (ZB-5) kolon kullanılmıştır. Dönüşüm hesaplamalarında *iç standart* yöntemi kullanılmış, dönüşümler başlangıç bileşiğinin tükenen miktarı üzerinden hesaplanmıştır. İç standart olarak fenilasetilen, 4-etiniltoluen ve 1-etinilsiklohekzen için toluen; siklopentilasetilen için metilsiklohekzan; 1,6-heptadiin için ise n-heptan seçilmiştir.

GC-FID de kullanılan sıcaklık programları:

Ø Fenilasetilen, 4-etiniltoluen ve 1-etinilsiklohekzen için;

40 °C başlangıç sıcaklığında 3 dk. beklenir. Dakikada 15 °C artışlarla 290 °C ye ulaşır ve burada 1 dk. beklenir. İnlet sıcaklığı 240 °C, FID-Dedektör sıcaklığı 240 °C, split oranı 60 ve akış hızı 0,5 ml/dk. dir.

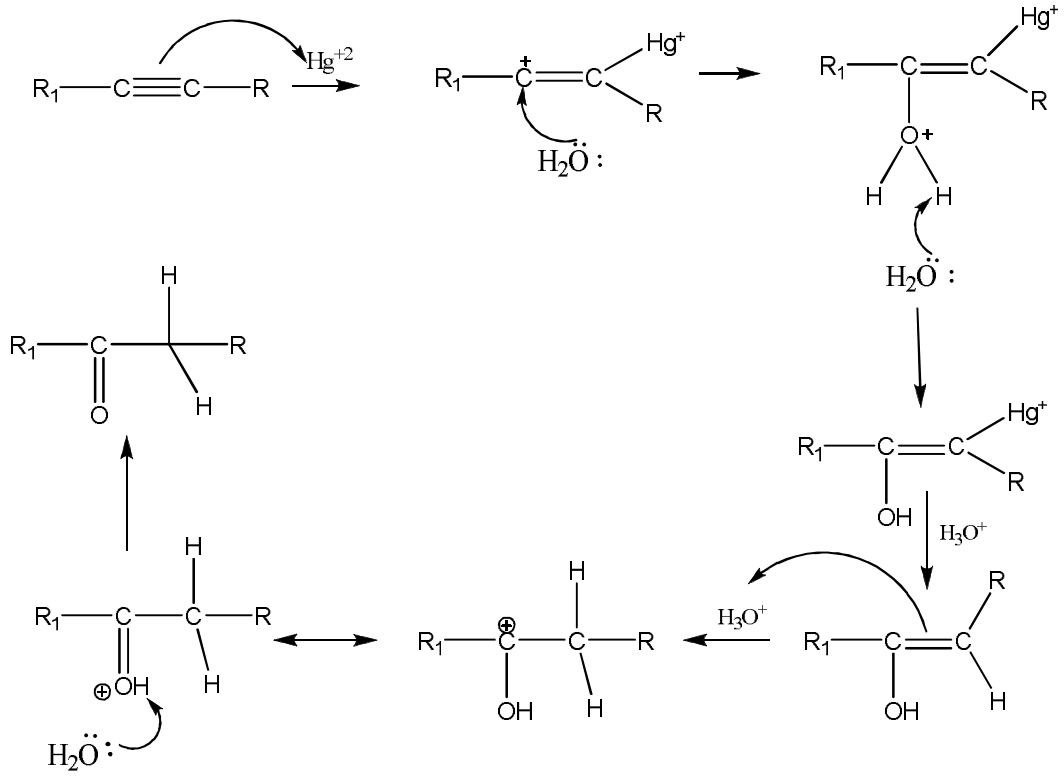
Ø Siklopentilasetilen ve 1,6-heptadiin için;

35 °C başlangıç sıcaklığında 7 dk. beklenir. Dakikada 15 °C artışlarla 290 °C ye ulaşır ve burada 1 dk. beklenir. İnlet sıcaklığı 240 °C, FID-Dedektör sıcaklığı 240 °C, split oranı 100 ve akış hızı 0,3 ml/dk. dir.

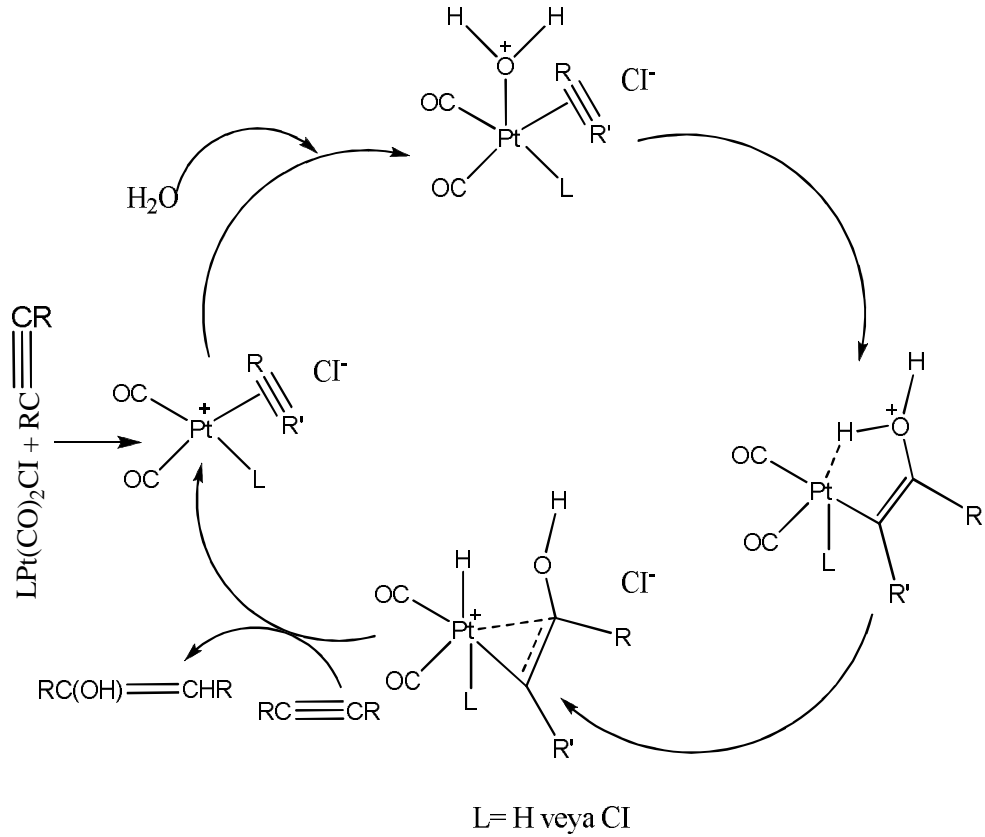
4. BULGULAR ve TARTIŞMA

Alkinil substratlarının geniş çaplı bir yelpazede mevcut olmaları ve karbonil gruplarının organik kimyadaki temel önemi göz önüne alındığında karbonil türevlerinin oluşumu ile sonuçlanan *alkinlerin hidrasyonu tepkimesi* organik kimyada büyük bir öneme sahiptir. Ana yapıya bir su molekülünün katılması temeline dayanan bu tepkime avantaj olarak hem atom ekonomisinin hem de çevresel olarak ılımlı sentetik bir metodun öne çıkan bir örneği olarak düşünülebilir. Alkinlerin hidrasyonu tepkimesi 1881 lere kadar uzanan bir geçmişe sahiptir. Kucherov' un çalışmaları sonucu bu alanda kullanılacak geniş bir metal bazlı katalizör yelpazesi ortaya çıkmıştır. Bunlar arasında altın bileşikleri önemli bir yere sahiptir. Zira bu katalizörlerin ortaya çıkmasıyla zehirli Hg(II) tuzlarının kullanımı da azalmıştır(Norman ve ark. 1976).

Alkinlerin hidrasyonu tepkimeleri iki ana mekanizma üzerinden yürümektedir. Bunlardan birincisi asidik koşullar altında karbon-karbon üçlü bağının Hg^{+2} gibi bir metal ile etkileşmesi sonucu karbokasyon oluşumu üzerinden ilerleyen mekanizma; diğeri ise karbon-karbon üçlü bağının bir metal kompleksi katalizörlüğünde aktifleştirilmesi üzerinden ilerleyen mekanizmadır. Her iki mekanizmaya sırasıyla Şekil 4.1. ve Şekil 4.2. de yer verilmiştir.



Şekil 4.1. Alkinlerin asidik ortamda ve $HgSO_4$ katalizörlüğünde hidrasyonu tepkimesinin mekanizması.



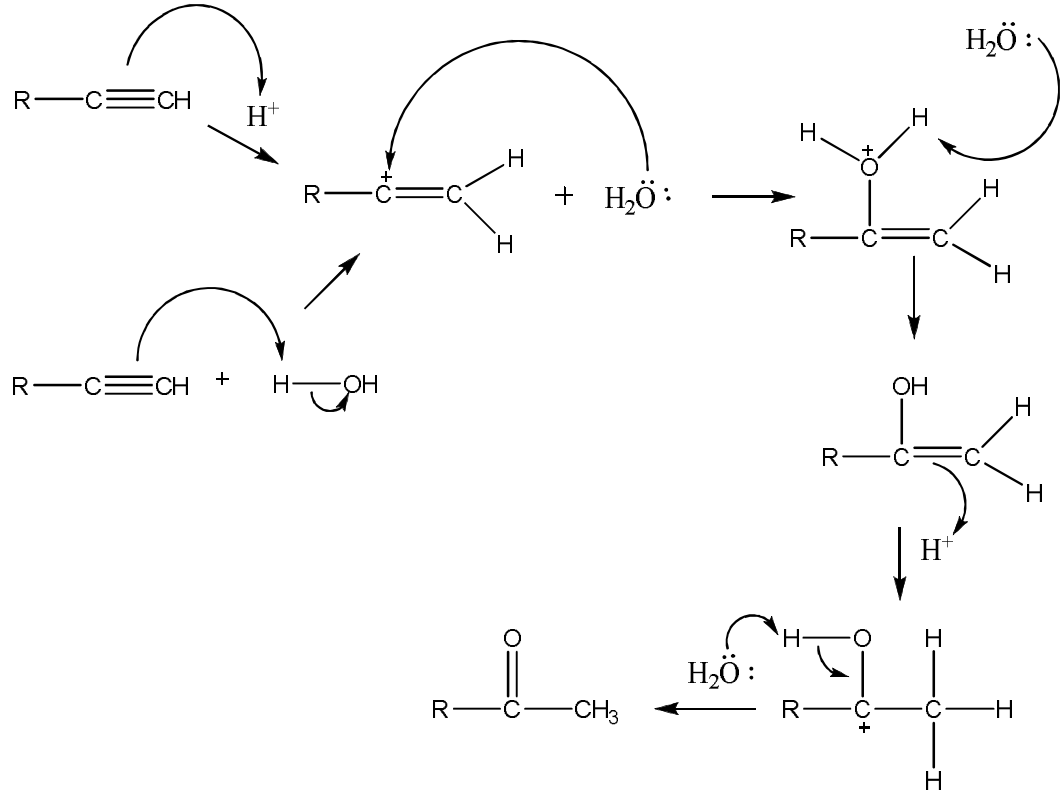
Şekil 4.2. PtCl₄-CO katalizörü varlığında alkinlerin hidrasyonu tepkimesi için önerilen mekanizma (Israelsohn ve ark. 2004).

Önerilen her iki mekanizmadan da görülmektedir ki su molekülü alkin karbonuna nükleofil olarak atakta bulunur. Ve *sp* hibritleşmiş alkin karbonlarının elektrofil haline gelmesi bir metal kompleksi katalizörü ile veya bir Hg⁺² iyonu ile sağlanmaktadır.

Yaptığımız çalışmada alkinlerin hidrasyonu tepkimesi subkritik su ortamında, 250 °C ve 280 °C de, herhangi bir katalizör kullanmadan sadece suyun bu koşullardaki yüksek ayrışma sabitinden kaynaklanan asidik özelliğinden faydalanılarak gerçekleştirilmeye çalışılmıştır. Suyun bu koşullar altında iyonlarına ayrışma sabiti, normal koşullar altındaki suyunkinden yaklaşık olarak 10³ kat kadar daha fazladır (Kruse ve Dinjus, 2007). Bu koşullarda H⁺ ve OH⁻ iyonlarının derişimi de normal koşullar altındaki suya göre daha fazladır.

Burada H^+ ve OH^- iyonlarının aynı ortamda bulunması bu iki tür arasında bir nütürleşme tepkimesinin meydana gelmesi gerektiğini akla getirebilir. Ancak geleneksel olarak asit/baz katalizörü varlığında gerçekleştirilen ve subkritik su ortamında da gerçekleştirilebilen tepkimelerin çalışıldığı literatür verileri de göstermektedir ki her iyon (H^+ ve OH^-) kendi varlığını koruyabilmektedir (Nolen ve ark. 2003, Ikushima ve ark. 2001).

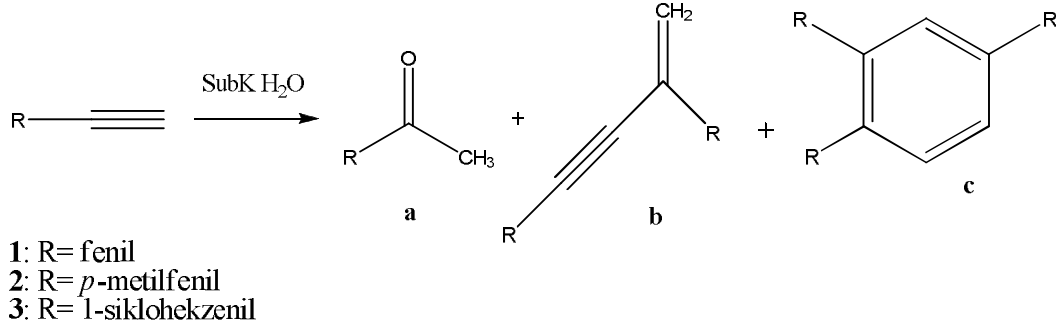
Suyun, subkritik koşullar altındaki yüksek iyonlaşma/ayırışma sabitine sahip olmasına başka bir açıklamada bu koşullardaki su moleküllerinden oluşan ağ yapısının veya moleküller arası etkileşimin irdelenmesi ile getirilebilir. Hoffmann ve ark. (1996) ve Matubayasi ve ark. (1996) nın sub-, süperkritik su ile yaptıkları 1H NMR çalışmaları göstermektedir ki bu koşullarda suyun kimyasal kayma değerleri oldukça fazla miktarda (4.1 ppm e varan değerlerde) aşağı alana kaymaktadır. Bu bilgiler ışığında subkritik su koşullarında su molekülleri arasındaki H bağının azaldığı ve su moleküllerinin ağ yapısı şeklinde değil de birbirleri ile normal ortam koşullarındaki suya kıyasla daha az etkileşir şekilde bulunduğu söylenebilir. Bunun sonucu tek bir su molekülündeki bağlar daha kolay polarize olabilir ve su molekülü iyonlarına kolayca ayrışabilir. Ancak subkritik su ortamında katalizörsüz olarak gerçekleşen geleneksel asit/baz katalizli tepkimelerin mekanizmalarında serbest haldeki H^+ ve OH^- iyonlarının mı yoksa yukarıda bahsedildiği şekliyle kolayca polarize edilebilen bağlara sahip su moleküllerinin mi yer aldığı konusunda kesin bir şey söyleyememekteyiz. Subkritik su koşullarında alkinlerin hidrasyonu tepkimesi için önerilen ve yukarıda bahsedilen her iki yöntemi de (serbest H^+ iyonları veya kolay polarize olabilen H-OH bağı içeren su molekülleri) göz önünde bulunduran bir mekanizma Şekil 4.3. de verilmiştir.



Şekil 4.3. Alkinlerin subkritik su ortamında verdikleri hidrasyon tepkimesi için önerilen mekanizma.

Bazı uç alkinlerin subkritik su ortamındaki tepkimelerinin incelendiği bu çalışmada, çalışma sıcaklığı 250 °C ve 280 °C, deney süresi ise 30 dakika olarak seçilmiştir. Deney süresi, reaktörün iç sıcaklığının çalışma sıcaklığına ulaştığı andan itibaren geçen süredir ve reaktörün soğuması için geçen süreyi kapsamamaktadır. Çalışma sıcaklıkları olan 250 °C ve 280 °C de reaktörün iç basıncı sırasıyla 40-50 bar ve 70-80 bar olarak ölçülmüştür. Reaktöre konulan organik madde miktarı su miktarının yanında çok az olduğu için kimyasal türünün değişiminin toplam basınca olan etkisi suyun etkisinin yanında çok azdır çünkü her iki sıcaklıkta da kullanılan reaktiflerin farklı olduğu durumlarda basıncın değişmediği gözlemlenmiştir. Reaktörün çalışma sıcaklığına ulaşması yaklaşık olarak 15 dakika, oda sıcaklığına soğuması ise yaklaşık 30 dakika sürmüştür.

4.1. *a-b* Doymamış Uç Alkinlerin Tepkimelerinin İncelenmesi



Şekil 4.4. *a, b*-doymamış uç alkinlerin subkritik su içerisinde oluşturdukları ürünler

4.1.1. Fenilasetilen ile Yapılan Deneyle Sonuçları

Fenilasetilenin **1** subkritik su koşullarındaki hidrasyon tepkimesini incelemek üzere dokuz farklı deney yapılmıştır. 250 °C ve 280 °C de yapılan deneylerde alkinlerin % dönüşüm miktarları ve oluşan ürünlerin (asetofenon **1a** ve 1,3-difenilbut-3-en-1-in' in **1b**) GC kromatogramlarındaki göreceli bolluklarına göre toplam dönüşümün bunlar üzerine dağılımının % mol cinsinden alkin/su (A/S) oranıyla değişimi sırasıyla Tablo 4.1. ve Tablo 4.2. de verilmiştir (Bundan sonraki kısımda % mol alkin/su oranı A/S olarak sayısal değer cinsinden gösterilecektir.).

Tablo 4.1. Fenilasetilenin 250 °C deki tepkimesinin su miktarına bağı olarak değişen dönüşümü ve toplam dönüşümün ürünlere göre dağılımı.

Alkin/(%mol)	% Dönüşüm	% Dönüşümün Ürünlere Göre Dağılımı	
		1a	1b
0,36	73,5	29,5	44,0
0,24	72,1	47,2	24,9
0,18	70,8	54,3	16,5
0,15	77,3	61,3	16,0
0,36, 0,1 M HCl	55,2	55,2	-

Tablo 4.2. Fenilasetilenin 280 °C deki tepkimesinin su miktarına bağlı olarak değişen dönüşümü ve toplam dönüşümün ürünlere göre dağılımı.

Alkin/Su (%mol)	% Dönüşüm	% Dönüşümün Ürünlere Göre Dağılımı	
		1a	1b
0,36	68,7	54,5	14,2
0,24	70,8	63,8	7,0
0,18	73,7	67,8	5,9
0,15	68,6	66,1	1,9

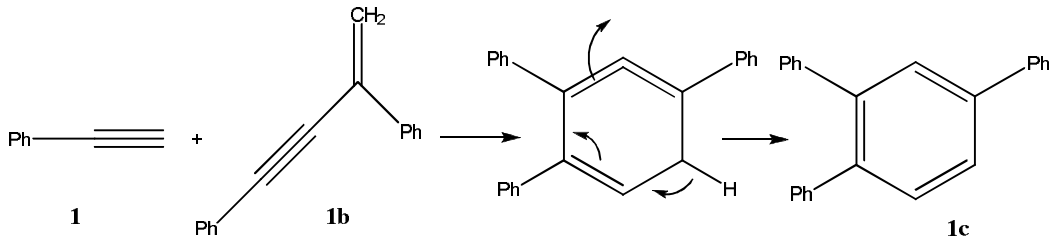
Fenilasetilenin subkritik su koşullarındaki tepkimesi incelendiğinde bu bileşiğin hidroliz ürünü asetofenon **1a**, kafa-kuyruk dimerleşme ürünü büt-1-in-1,3-difenil-3-en **1b** ve çok az miktarda da uç sp hibritleşmiş karbon atomlarının benzen halkası oluşturacak şekilde halkalaşması sonucu oluşan trimerleşme ürünü 1,2,5-trifenilbenzen' i **1c** oluşturduğu bulunmuştur (Şekil 4.5.). Her üç bileşiğe ait GC-MS spektrumları EK 1 de verilmiştir. En yüksek alkin dönüşümü 250 °C de ve 0,15 A/S oranında ve % 77,3 verimle gerçekleşmiştir. Değişen sıcaklık ve A/S oranına bağlı olarak **1a** ve **1b** arasındaki oranın da değiştiği bulunmuştur.

An ve ark. (1997), fenilasetilenin subkritik su koşullarında hidrasyonu için değişik derişimlerde sülfürik asit çözeltisi kullanmışlardır. Elde etikleri en iyi verim 280 °C ve 60 dakikada 0,5 M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde % 90 asetofenon oluşumudur. Bu grup yaptıkları çalışmanın sonuçlarında herhangi bir dimerleşme/trimerleşme ürünü bildirmemişlerdir. Bu sonuç asidik koşullarda karbon-karbon üçlü bağının bir protona Markovnikov kuralına göre atak yaptığının bir göstergesidir.

Ancak hiçbir katalizör kullanmadan yaptığımız çalışmada sadece subkritik suyun ürün dağılımı üzerine olan etkisi incelendiğinde tepkimenin su katılması ve dimerleşme üzerinden yarışmalı olarak ilerlediği görülmektedir. En yüksek verimin elde edildiği koşullar olan 250 °C ve 0,15 A/S oranında ürün dağılımı % 61,3 **1a** ve % 16 **1b** olarak bulunmuştur.

Katritzky ve ark. (1990), sulu çözeltide 150 °C ve 6 saatte fenilasetilenin %8 inin tepkimeye girdiğini ancak 250 °C ve beş günde dönüşümün %100 olduğunu bildirmişlerdir. Bizim çalışma koşullarımızda 30 dakikada elde ettiğimiz % 77,3 dönüşümle kıyaslandığında beş günlük süre oldukça uzundur. Bu verim 250 °C de elde edilmiştir. Bu çalışmada ana ürün olarak asetofenon elde etmişlerdir ki bu bileşik suyun üçlü bağa iyonik olarak katılması sonucu oluşur. Katritzky ve ark. (1990) asetofenon ürününün yanı sıra trifenilbenzen oluşumu da gözlemlemişlerdir. Yaptığımız çalışmada daha uzun tepkime sürelerinde ortamdaki dimer ürününün ve tepkimeye girmeden kalan fenilasetilenin daha ileriki trimerleşme tepkimeleri vererek toplam dönüşümü arttırmaları olasıdır.

Yine Katritzky ve ark. (1990) trifenilbenzenin fenilasetilen ve **1b** nin allenik ara ürün üzerinden Diels-Alder tipi tepkime ile oluştuğunu öne sürmüşlerdir(Şekil 4.5.).



Şekil 4.5. Fenilasetilen ve **1b** nin Diels-Alder tipi tepkime ile allenik ara ürün üzerinden halkalaşması (Katritzky ve ark. 1990).

Alkin dönüşümünün ürünlere göre dağılımı incelendiğinde 250 ve 280 °C de artan su miktarı ile hidrasyon ürününün oluşumunda artış, dimerleşme ürününün oluşumunda ise azalış gözlenmektedir. Hidrasyon tepkimesinin mekanizmasına bakacak olursak ilk basamakta allilik bir karbokatyon oluşmaktadır.

Azalan A/S oranı ile ortamda nükleofil olarak davranacak olan (hidrasyon tepkimeleri için) su molekülleri derişimi de artacağından **1a** ürününün oluşumunun su miktarı ile doğrusal olarak artması olası görünmektedir. Aynı zamanda **1** molekülünün derişiminin artan su miktarı ile azalmasıyla allilik karbokatyona *sp* hibritleşmiş uç alkin tarafından nükleofilik atak yapıma olasılığının azalması artan su miktarı ile dimerleşme ürünü **1b** nin oluşumunun azalmasını açıklayabilir. Bu sonuçlar hidrasyon ve dimerleşme tepkimelerinin yarışmalı olarak ilerlediğine bir kanıttır.

0,1 M HCl çözeltisi kullanılarak(0,36) 250 °C de yapılan deneyin sonucunda % 55,2 dönüşümle sadece **1a** bileşiği oluşmuştur. Bu dönüşüm aynı sıcaklıkta 0,36 A/S oranı kullanılarak yapılan deneyde elde edilen % dönüşümün hemen hemen iki katıdır ve dimer/trimer ürünü oluşmamıştır. Bu sonuç göstermektedir ki su ortamında hidrasyon/dimerleşme üzerinden yarışmalı olarak ilerleyen tepkime asidik ortamda sadece hidrasyon üzerinden ilerlemektedir. Bu sonuç asidik koşullarda daha fazla alkin bileşiğinin protonlanması ve nükleofilik atakta bulunacak alkin bileşiğinin miktarının azalarak dimerleşme ürününün oluşmasının zorlaştığı görüşü ile açıklanabilir.

Bu çalışmada elde edilen ürünlerin MS ve IR sonuçları aşağıda verilmiştir.

Asetofenon: m/z 120 [C₈H₈O⁺, (M⁺)]; 105 [PhC=O⁺, % 100]; 91 [C₇H₇⁺].

1,3-difenilbut-3-en-1-in: m/z 204 [M⁺]; 203 [M-H, % 100]; 190 [M⁺-CH₂]; 126 [M⁺-C₆H₆]; 101 [PhC≡C⁺] (Bu bileşiğin MS sonucu Dash ve Eisen, 2000, ın bulguları ile uyumludur.).

1,2,5-trifenilbenzen: m/z 306 [M⁺, % 100].

Asetofenon (IR): cm⁻¹ 3063-3005:Ar-C-H; 2923: -CH₂-H; 1688: R₂C=O; 1449-1360: Ar C=C; 1266: C-(C=O)-C.

4.1.2. 4-Etiniltoluen ile Yapılan Deneylerin Sonuçları

4-etiniltoluen **2** ile yapılan çalışmaların sonuçları Tablo 4.3. ve Tablo 4.4. te verilmiştir.

Tablo 4.3. 4-etiniltoluenin 250 °C deki tepkimesinin su miktarına bağlı olarak değişen dönüşümü ve toplam dönüşümün ürünlere göre dağılımı.

Alkin/Su (%mol)	% Dönüşüm	% Dönüşümün Ürünlere Göre Dağılımı	
		2a	2b
0,36	94,1	89,8	4,3
0,24	64,0	64,0	0
0,18	59,2	59,2	0
0,15	56,0	42,3	12,0

Tablo 4.4. 4-etiniltoluenin 280 °C deki tepkimesinin su miktarına bağlı olarak değişen dönüşümü ve toplam dönüşümün ürünlere göre dağılımı.

Alkin/Su (%mol)	% Dönüşüm	% Dönüşümün Ürünlere Göre Dağılımı	
		2a	2b
0,36	71,0	59,0	12,1
0,24	60,2	50,2	10,2
0,18	65,2	56,2	9,0
0,15	60,3	56,0	4,3

4-etiniltoluen **2** ile yapılan deney sonuçları Tablo 4.3. ve Tablo 4.4. de görülmektedir. Bu bileşik ile elde edilen en yüksek verim 250 °C ve 5 mL su ile, %94,1 olarak belirlenmiştir; ürün dönüşümü %89,8 *p*-metilasetofenon **2a** ve %4,3 1,3-di(*p*-metilfenil)but-3-en-1-in **2b** dir. Ürün oluşumu **1a** ve **1b** bileşiği ile aynı yöndedir. 250 °C de 7,5 ve 10 mL su ile yapılan çalışmalarda sadece hidrasyon ürünü **2a** oluşmuştur. Tepkimenin en çok seçici davrandığı koşullar 250 °C de 0,24 ve 0,18 A/S oranında, en az seçici davrandığı koşul 280 °C ve 0,36 A/S oranıdır. **1** bileşiği ile aynı yönde, sp hibritleşmiş karbon atomlarının halkalaşması sonucu az bir dönüşümle 1,2,5-tris(*p*-metilfenil)benzen **2c** de oluşmuştur.

Yine **2a** bileşiğinin 250 °C deki oluşumu azalan A/S oranı ile azalış gösterirken 280 °C de hemen hemen sabit kalmıştır. **2b** ürününün oluşumu ise her iki sıcaklıkta da azalan A/S oranı ile azalış göstermektedir ki **1b** bileşiği konusunda karşılaşılan olgu burada da ortaya çıkmaktadır.

Elde edilen ürünlerin MS ve IR sonuçları aşağıda verilmiştir.

p-metilasetofenon: m/z 134 [CH₃PhCOCH₃⁺]; 119 [CH₃PhC=O⁺, (M⁺)]; 105 [PhC=O⁺]; 90,7 [C₇H₇⁺].

1,3-di(p-metilfenil)but-3-en-1-in: m/z 232 [CH₂=C(MePh)C≡C(MePh)⁺, M⁺, % 100]; 217 [CH₂=C(MePh)C≡C(MePh)⁺-CH₃]; 202 [CH₂=CPhC≡C(MePh)⁺-CH₂]; 189 [CH₂=CPhC≡CPh⁺-CH₂]; 114 [CPhC≡CPh⁺-Ph].

1,3,5-tri(p-metilfenil)benzen: m/z 348 [M⁺, % 100].

p-metilasetofenon (IR): cm⁻¹: 3030-3003: Ar-C-H; 2922-2870: -CH₂-H; 1681: R₂C=O; 1429-1406: Ar-C=C; 1267: C-(C=O)-C.

4.1.3. 1-Etinilsiklohekzen ile Yapılan Deney Sonuçları

1-Etinilsiklohekzen ile yapılan çalışmaların sonuçları Tablo 4.5. ve Tablo 4.6. da verilmiştir.

Tablo 4.5. 1-Etinilsiklohekzenin 250 °C deki tepkimesinin su miktarına bağlı olarak değişen dönüşümü ve toplam dönüşümün ürünlere göre dağılımı.

Alkin/Su (%mol)	% Dönüşüm	% Dönüşümün Ürünlere Göre Dağılımı	
		3a	3b
0,36	67,7	58,0	9,7
0,24	79,7	63,6	16,1
0,18	88,0	73,8	14,2
0,15	95,0	91,2	3,8

Tablo 4.6. 1-Etinilsiklohekzenin 280 °C deki tepkimesinin su miktarına bağlı olarak değişen dönüşümü ve toplam dönüşümün ürünlere göre dağılımı.

Alkin/Su (%mol)	% Dönüşüm	% Dönüşümün Ürünlere Göre Dağılımı	
		3a	3b
0,36	85,3	78,5	6,8
0,24	89,6	80,4	9,2
0,18	91,0	82,5	8,5
0,15	95,8	86,3	9,5

1-Etinilsiklohekzen ile yapılan deneyler sonucunda en yüksek verimin 280 °C ve 0,15 A/S oranında elde edildiği görülmektedir. Tepkime sonucunda oluşan ürünler hidrasyon ürünü 1-siklohekzeniletanon **3a**, dimerleşme ürünü **3b** 1,3-bis(1-siklohekzenil)but-3-en-1-in ve az miktarda da trimerleşme ürünü **3c** 1,2,5-tris(1-siklohekzenil)benzendir. Tepkimenin en çok seçici davrandığı koşullar 0,15 A/S oranında %95,0 dönüşümle ve **3a** dönüşümünün %91,2; **3b** dönüşümünün ise %3,8 olduğu belirlenmiştir. Tepkimenin en az seçici davrandığı koşul ise 250 °C ve 0,24 A/S oranında % 79,7 verimle %63,6 **3a**: % 16,1 **3b** olarak belirlenmiştir.

3a ürününün oluşumu **1a** bileşiğinin oluşumu ile aynı rotayı izlemektedir. **3b** ürününün oluşumu 280 °C de hemen hemen değişmezken 250 °C de 0,15 A/S oranında en az iken 0,24 A/S oranında en fazladır.

Oluşan ürünlere ait MS sonuçları aşağıda verilmiştir.

1-Siklohekzeniletanon: m/z 124 [M^+]; 109 [$M+-CH_3$]; 82 [$C_7H_9O^+-OH$].

1,3-bis(1-siklohekzenil)but-3-en-1-in: m/z 212 [M^+].

1,3,5-tris(1-siklohekzenil)benzen: m/z 318 [M^+].

1-siklohekzeniletanon (IR): cm^{-1} : 2933-2860: $-CH_2-H$; 1667: $R_2C=O$.

4.2. a-b Doymamış Bağa Sahip Olmayan Uç Alkinlerin Tepkimelerinin İncelenmesi

4.2.1. Siklopentilasetilen ile Yapılan Deney Sonuçları

Siklopentilasetilen 4 bileşiği ile 250 ve 280 °C de yapılan deney sonuçları Tablo 4.7. de verilmiştir.

Tablo 4.7. Siklopentilasetilenin 250 ve 280 °C de subkritik su daki tepkimelerinin su miktarına bağlı olarak değişen dönüşümleri.

Alkin/Su (%mol)	% Dönüşüm	
	250 °C	280 °C
0,36	83,6	75,0
0,24	80,1	65,9
0,18	76,5	70,0
0,15	75,0	77,9

Silopentilasetilen **4** bileşiği ile yapılan deney sonuçlarının GC-MS analizleri göstermektedir ki bu bileşik subkritik su koşullarında sadece hidrasyon ürünü siklopentiletanon **4a'** yı oluşturmaktadır.

Tepkimelerin % dönüşümleri her iki sıcaklık için de hemen hemen aynı iken azalan A/S oranının dönüşüm üzerine etkisinin olmadığı gözlemlenmiştir. Oluşan ürüne ait MS sonucu aşağıda verilmiştir.

Siklopentiletanon: m/z 112 [M⁺]; 97 [M⁺-CH₃]; 69 [C₆H₉O⁺ - C=O, % 100].

4.2.2. 1,6-Heptadiin ile Yapılan Deneylerin Sonuçları

1-6-heptadiin **5** bileşiği ile yapılan deneylerin sonuçları Tablo 4.8 de verilmiştir.

Tablo 4.8. 1,6-heptadiin **5** in 250 ve 280 °C de subkritik su içindeki tepkimelerinin su miktarına bağlı olarak değişen dönüşümleri.

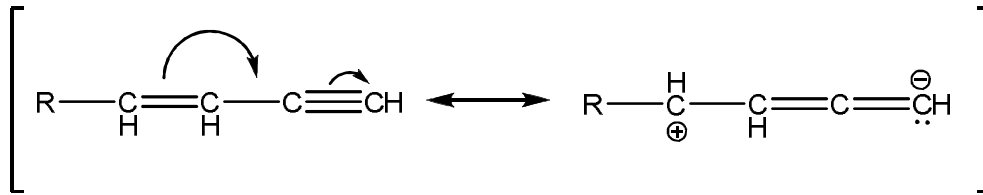
<u>Alkin/Su (%mol)</u>	<u>% Dönüşüm</u>	
	<u>250 °C</u>	<u>280 °C</u>
0,36	91,3	100
0,24	92,5	95,0
0,18	89,9	95,4
0,15	94,1	79,8

1,6-heptadiin **5** bileşiği de siklopentilasetilen **4** bileşiğine benzer bir davranış göstermiştir ve **5'** in subkritik su içerisindeki tepkimesi sonucu sadece hidrasyon ürünü 1-heptin-6-on **5a** oluşmuştur. Tablo 4.8 den de görülebileceği gibi dönüşüm miktarları oldukça iyidir ve değişen A/S oranı ile fazla bir değişiklik göstermemiştir.

Oluşan ürüne ait MS sonucu aşağıda verilmiştir.

1-heptin-6-on: m/z 109 [$C_7H_{10}O^+$, M^+]; 95 [$C_7H_{10}O^+-CH_3$]; 67 [$C_6H_7O^+-C=O$]; 58 [$M^+-C_4H_4$; %100].

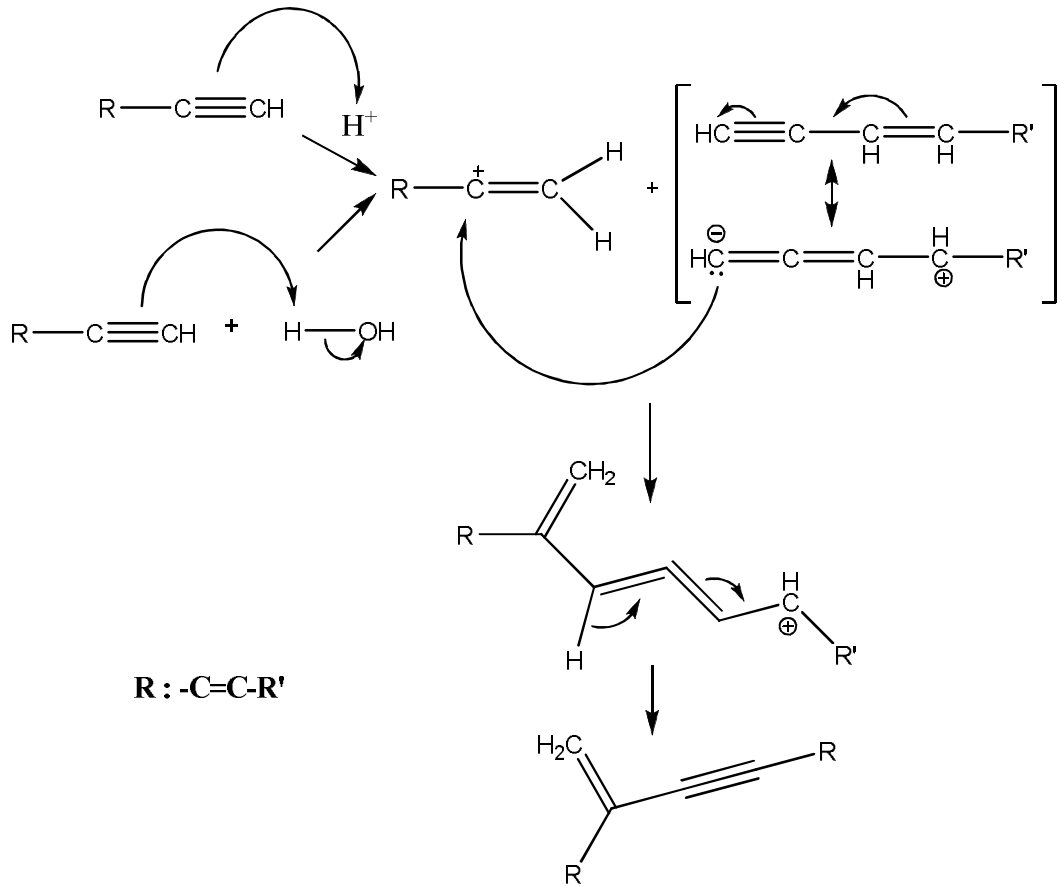
Deneyleerde kullanılan farklı uç alkin bileşikleri ile elde edilen ürünleri kıyasladığımızda önemli bir sonuçla karşılaşmaktayız. Kullanılan alkinleri α - β doymamış bağa sahip olanlar (1. Grup bileşikler) ve olmayanlar (2. Grup bileşikler) şeklinde iki gruba ayırdığımızda her iki gruptaki alkinlerden oluşan ürünlerin farklılık gösterdiğini görmekteyiz; 2. Grup bileşikler sadece hidrasyon ürünü ketonları oluştururlarken 1. Grup bileşikler hidrasyon ürünlerinin yanı sıra dimerleşme ve az miktarda da trimerleşme ürünü oluşturmaktadırlar. Bunu 1. Grup bileşiklerde söz konusu olan π bağlarının yer değiştirmesi sonucu oluşan rezonans yapıları ile açıklamak mümkündür. Rezonans yapıları Şekil 4.6 da gösterilmiştir.



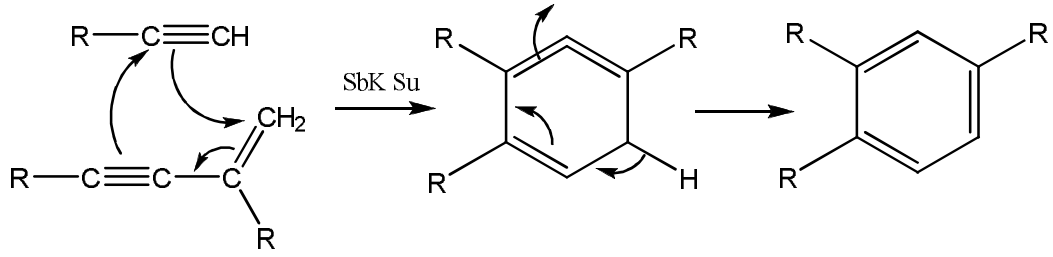
Şekil 4.6. α - β doymamış uç alkinlerdeki π bağlarının hareketi ile oluşan rezonans yapısının gösterimi.

Hem hidrasyon hem de dimerleşme tepkime mekanizmasının ilk basamağı sp hibritleşmiş uç alkinin Markovnikov kuralına uygun olarak protonlanması ve karbokatyon ara ürünü oluşturmasıdır. İkinci basamakta ise oluşan karbokatyon nükleofilik atağa uğramaktadır: Hidrasyon tepkimelerinde nükleofil su molekülü; dimerleşme tepkimelerinde ise ikinci bir uç alkin molekülüdür. 1. Grup bileşiklerin rezonans yapısından da görülebileceği gibi sp hibritleşmiş uç karbon atomu üzerinde ortaklaşmamış bir e^- çifti bulunmaktadır ve bu e^- çifti bu moleküle iyi bir nükleofilik özellik kazandırmaktadır. Ve onun karbokatyona atak yapmasını sağlamaktadır. Bu durum 2. Grup bileşiklerde söz konusu olmadığından bunların tepkimeleri sonucu sadece hidrasyon ürünleri oluşmaktadır.

Daha sonraki katılmalar sonucu trimer yapıların gözlenmesi de bu teorimizi güçlendirmektedir. Dimerleşme ve trimerleşme tepkimelerine ait mekanizmalara sırasıyla Şekil 4.7 ve 4.8 de yer verilmiştir.



Şekil 4.7. Birinci grup uç alkinlerin subkritik su ortamındaki dimerleşme tepkimesi için önerilen mekanizma.



R: $R'-C=C-$

Şekil 4.8. Birinci grup uç alkinlerin subkritik su ortamındaki trimerleşme tepkimesi için önerilen mekanizma.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bazı uç alkinlerin subkritik su içerisindeki tepkimelerinin incelendiği bu yüksek lisans tezinde fenilasetilen, 4-etiniltoluen, 1-etinilsiklohekzen, siklopentilasetilen ve 1,6-heptadiin bileşiklerinin suyun subkritik bölgesinde, 250 ve 280 °C, farklı alkin/su oranları kullanılarak yapılan deneyler sonucunda suyun bu koşullarda uç alkinlerin hidrasyonu için hem iyi bir reaktif hem de temiz bir tepkime ortamı oluşturduğu görülmüştür. % 95,5 e varan oranlarda (1-etinilsiklohekzen bileşiği için) alkin dönüşümleri elde edilmiştir. Analiz sonuçları göstermektedir ki α - β doymamış bağa sahip olan uç alkinler bu koşullarda sadece hidrasyon tepkimesi değil aynı zamanda dimerleşme/trimerleşme tepkimesi de vermektedirler. 0,1 M HCl çözeltisi kullanarak yaptığımız deney göstermektedir ki asidik koşullarda tek ürün hidrasyon ürünüdür ve hidrasyon tepkimeleri asit katalizli mekanizmayı takip etmektedir. Ayrıca geleneksel yöntemlerde Hg^{+2} , güçlü asit ve metal bazlı komplekslerin kullanılarak gerçekleştirildiği bu tepkimeler subkritik su koşullarında atık oluşturabilecek herhangi bir katalizör kullanılmadan gerçekleştirilmiş, *Yeşil Kimya* felsefesine uygun bir çalışma ortaya çıkarılmıştır. Dahası dünya üzerinde en bol bulunan, çevreye zararsız ve ucuz olan suyun subkritik koşullar altında bir dizi organik tepkime için uygun bir çözücü olduğu da bu çalışma sonucu elde edilen bilgiler arasındadır.

Bu çalışmanın ortaya çıkardığı veriler ışığında subkritik su koşullarında uç alkinlere elektrofilik katılma ve uç alkinlerin nükleofil olarak katılma tepkimelerinin ve tepkime mekanizmalarının incelenmesi daha ileriki çalışma konuları için bir öneri olarak verilebilir.

KAYNAKLAR

- ACKERMANN, L., and KASPAR, L.T., 2007, TiCl₄-Catalyzed Indirect Anti-Markovnikov Hydration of Alkynes: Application to the Synthesis of Benzo[b]furans. *J. Org. Chem.*, 72:6149-6153.
- AMATORE, C., BLART, E., GENET, J. P., JUTAND, A., LEMAIRE-AUDOIRE, S., SAVIGNAC, M., 1995, New synthetic applications of water-soluble acetate Pd/TPPTS catalyst generated in Situ. evidence for a true Pd(0) species intermediate. *J. Org. Chem.*, 60:6829-6839.
- AN, J., BAGNELL, L., CABLEWSKI, T., STRAUSS, C., R., and TRAINOR, R. W., 1997, Applications of High-Temperature Aqueous Media for Synthetic Organic Reactions, *J. Org. Chem.*, 62:2505-2511.
- ANASTAS, P.T., and WARNER, J.C., 1998, *Green Chemistry: Theory and Practice*. Oxford University Press, New York.
- ANASTAS, P.T., and WILLIAMSON, T.C., 1998, *Green Chemistry: Designing Chemistry for Environment*, Washington.
- ANDERSON, S., ANDERSON, H.L., 1996, Synthesis of a Water-Soluble Conjugated [3]Rotaxane. *Angew.Chem., Int. Ed. Engl.*, 35:1956-1959.
- BABA, T., KIZUKA, H., HANDA, H., ONO, Y., 2000, Reaction of ketones or aldehydes with 1-alkynes over solid-base catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 194:203–211.
- BAIDOSSI, W., GOREN, N., BLUM, J., SCHUMANN, H., HEMLING, H., 1993, Homogeneous and biphasic oligomerization of terminal alkynes by some water soluble rhodium catalysts. *J. Mol. Catal.*, 85:153-162.
- BRESLOW, R., 1991, Hydrophobic effects on simple organic reactions in water. *Acc. Chem. Res.*, 24(6):159-164.
- CADIOT, P., CHODKIEVICZ, W., 1969, In *Chemistry of Acetylenes*. Viehe, H. G., Ed., p 59.

- CHANDLER, K., LIOTTA, C.L., ECKERT, C.A., SCHIRALDI, D., 1998, Tuning Alkylation Reactions with Temperature in Near-Critical Water. *AICHE J.*, 44:2080-2087.
- COZZI, P.G., 2003, Enantioselective Alkynylation of Ketones Catalyzed by Zn(Salen) Complexes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42:2895 – 2898.
- DHONDI, P.K., CARBERRY, P., CHOI, L.B., and CHISHOLM, J.D., 2007, Addition of Alkynes to Aldehydes and Activated Ketones Catalyzed by Rhodium-Phosphine Complexes. *J. Org. Chem.*, 72:9590-9596,.
- HOFFMANN, M. M., and CONRADI, M. S., 1997, Are There Hydrogen Bonds in Supercritical Water, *J. Am. Chem. Soc.*, 119:3811-3817.
- ISRAELSOHN, O., VOLLHARDT, K.P.C., BLUM, J., 2002, Further studies on hydration of alkynes by the PtCl₄-CO catalysis. *J. Of Molecular Catalysis A: Chemical*, 184:1-10.
- JEROME, K. S., and PARSONS, E. J., 1993, Metal-Catalyzed Alkyne Cyclotrimerizations in Supercritical Water, *Organometallics*, 12:2991-2993.
- JI, S., SHEN, Z., GU, D., HUANG, X., 2005, Ultrasound-promoted alkynylation of ethynylbenzene to ketones under solvent-free condition. *Ultrasonics Sonochemistry* 12:161–163.
- KATRITZKY, A. R., LUXEM, F. J., SISKIN, M., 1990, Aqueous High-Temperature Chemistry of Carbo- and Heterocycles. 6. Monosubstituted Benzenes with Two Carbon Atom Side Chains Unsubstitued or Oxygenated at the α -Position, *Energy and Fuels*, 4:518-524.
- KESKİN, S., KAYRAK-TALAY, D., AKMAN, U., HORTAÇSU, Ö., 2007, A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications, *J. of Supercritical Fluids*, 43:150–180.
- KRUSE, A., DINJUS, E., 2007, Hot compressed water as reaction medium and reactant: Properties and synthesis reactions, *J. of Supercritical Fluids*, 39:362-380.
- LEYVA, A., and CORMA, A., 2009, Isolable Gold(1) Complexes Having One Low-Coordinating Ligand as Catalaysts for the Selective Hydration of Substituted

- Alkynes at Room Temperature without Acidic Promoters. *J. Org. Chem.*, 74:2067-2074.
- LI, C. J., 2005, Organic Reactions in Aqueous Media, *Chem. Rev.*, 105/8: 3095-3165.
- MANLEY, J.B., ANASTAS, P.T., and CUE, B.W.Jr., 2008, Frontiers in Green Chemistry: meeting the grand challenges for sustainability in R&D and manufacturing. *Journal of Cleaner Production*, 16:743-750.
- MARION, N., RAMON, R.S., and NOLAN, S.P., 2009, [(NHC)Au¹]-Catalyzed Acid-Free Alkyne Hydration at Part-per-Million Catalyst Loadings. *J. Am. Chem. Soc.*, 131: 448-449.
- MATUBAYASI, N., WAKAI, C., NAKAHARA, M., 1997, NMR Study of Water Structure in Super- and Subcritical Conditions, *Physical Review Letters*, 78(13):2573-2576.
- MIKAMI, K., 2005, *Green Reaction Media in Organic Synthesis*, Blackwell Publishing, India, 187.
- NOLEN, S. A., LIOTTA, C. L., ECKERT, C. A., GLAESER, R., 2003, The Catalytic Opportunities of Near-Critical Water: A Benign Medium for Conventionally Acid and Base Catalyzed Condensations for Organic Synthesis, *Green Chemistry*, 5:663-669.
- NORMAN, R. O. C., PARR, W. J. E., THOMAS, C. B., 1976, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1:1983-1987.
- OFFICE OF POLLUTION PREVENTION AND TOXICS, 1994, Toxics Release Inventory, Public Data Release, June, EPA-745-R-96-002, p. 34, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC.
- POLIAKOFF, M., and LICENCE, P., 2007, Sustainable Technology: Green Chemistry. *Nature*, 450:810-812.
- REICHARDT, C., 1990, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*. VCH,; Cambridge.
- SCAMERON, J.F., HARWELL, J.H., 1989, *Surfactant-Based Separation Process*. Marcel Dekker, New York.

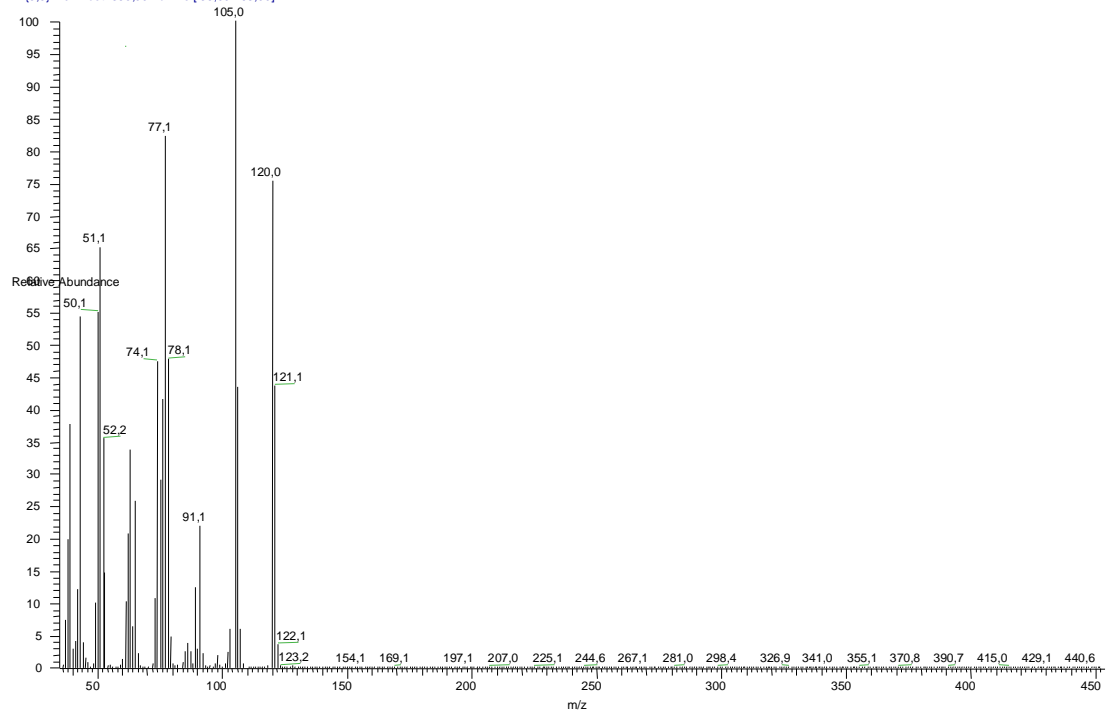
- STEEPER, R.R., RICE, S.F., KENNEDY, I.M., AIKEN, J.D., 1996, Kinetics Measurements of Methane Oxidation in Supercritical Water. *J. Phys. Chem.*, 100(1):184-189.
- STRAUSS, F., 1905, *Annalen*, 342:201.
- TANAKA, K., ED., 2004, *Solvent-Free Organic Synthesis*. Wiley-VCH Weinheim.
- TANKO, J.M., BLACKERT, J.F., 1994, Free-Radical Side-Chain Bromination of Alkylaromatics in Supercritical Carbon Dioxide. *Science*, 263: 203-205.
- TROST, B. M., CHAN, C., RUHTER, G., 1987, Metal-mediated approach to enynes. *J. Am. Chem. Soc.*, 109:3486-3487.
- TZALIS, D., and KNOCHEL, P., 1999, Cesium Hydroxide: A Superior Base for the Catalytic Alkynylation of Aldehydes and Ketones and Catalytic Alkenylation of Nitriles. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 38(10):1463-1465.
- WEI, C., and LI, C., 2002, Grignard type reaction via C-H bond activation in water., *Green Chemistry*, 4:39-41.
- XU, Z.X., LIN, L., XU, J., YAN, W., WANG, R., 2006, Asymmetric Addition of Phenylacetylene to Aldehydes Catalyzed by *p*-Sulfonamide Alcohol-Titanium Complex. *Adv. Synth. Catal.*, 348:506-514.

ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında Adana doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Adana' da tamamladı. 2001 yılında Çukurova Üniversitesi Kimya bölümünde lisans öğrenimine başladı. 2006 yılında lisans öğrenimini tamamlayıp 2007 yılı Şubat ayında yine Çukurova Üniversitesi Kimya Bölümünde tezli yüksek lisans eğitimine başladı. 2005-2006 eğitim öğretim döneminde Almanya'nın Oldenburg kentinde, Carl von Ossietzky, Oldenburg Üniversitesinde Socrates-Erasmus Öğrenim Değişimi programı faydalanıcısı olarak on bir ay eğitim aldı. Yine 2009 Eylül-Kasım döneminde İtalya'nın Pisa kentinde Pisa Üniversitesinde Socrates-Erasmus Stajyeri olarak araştırma yaptı.

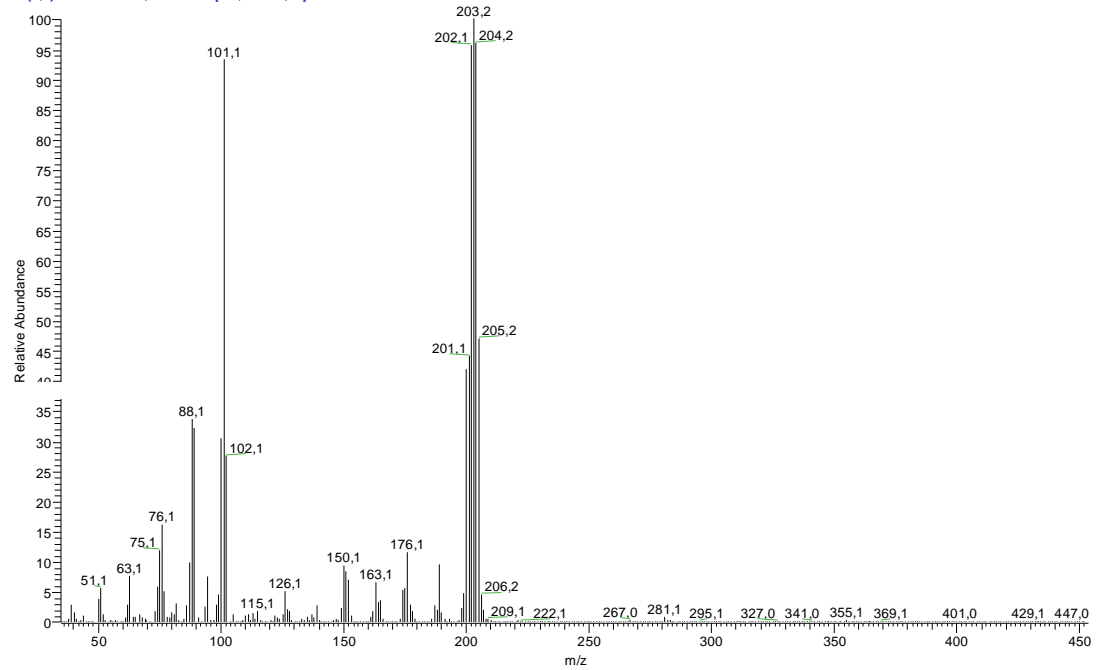
EKLER

f.asetilen hidroliz 12,5 ml su #668 RT: 11,44 AV: 1 NL: 6,11E6
T: (0:0) + c El det=350,00 Full ms [35,00-453,00]



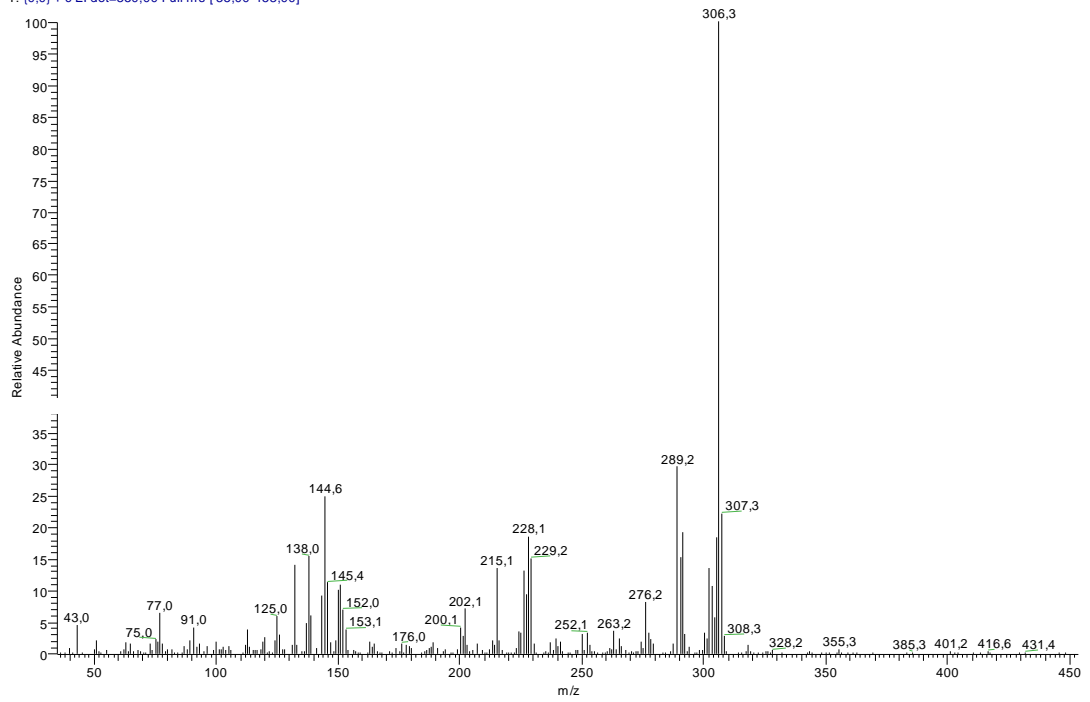
Asetofenon 1a' nin MS spektrumu

f.asetilen hidroliz 12,5 ml su #1789 RT: 18,87 AV: 1 NL: 3,81E6
T: (0:0) + c El det=350,00 Full ms [35,00-453,00]



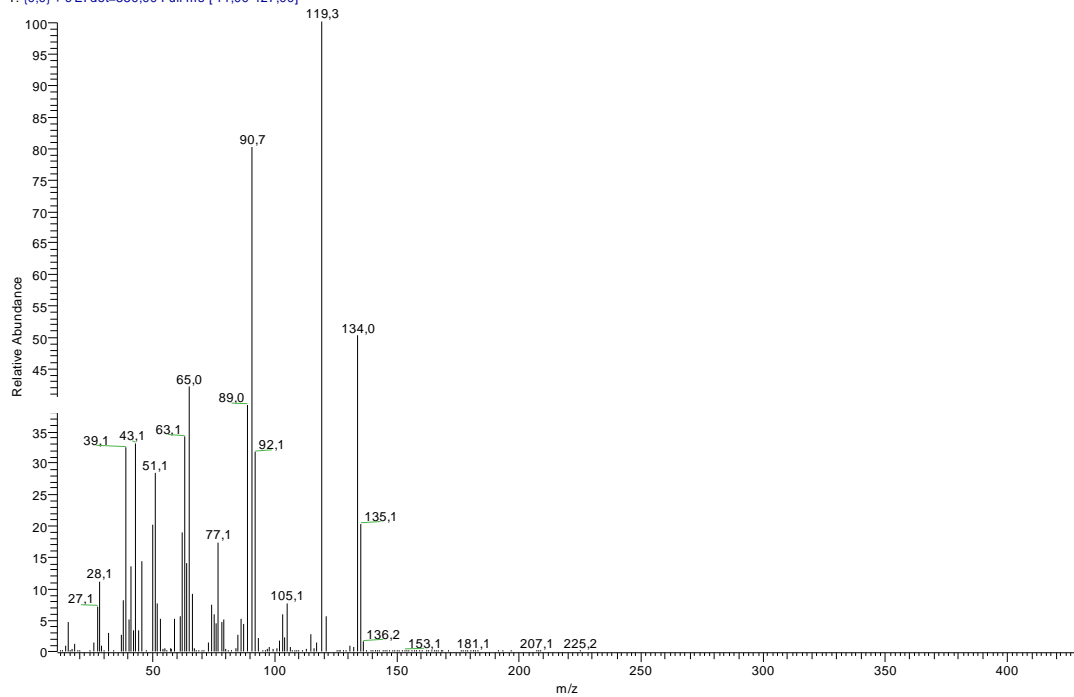
1,3-difenilbut-3-en-1-in 1b' nin MS spektrumu

A38 #3655 RT: 29.25 AV: 1 SB: 2 29.21, 29.25 NL: 2,71E4
T: (0,0) + c El det=350,00 Full ms [35,00-453,00]



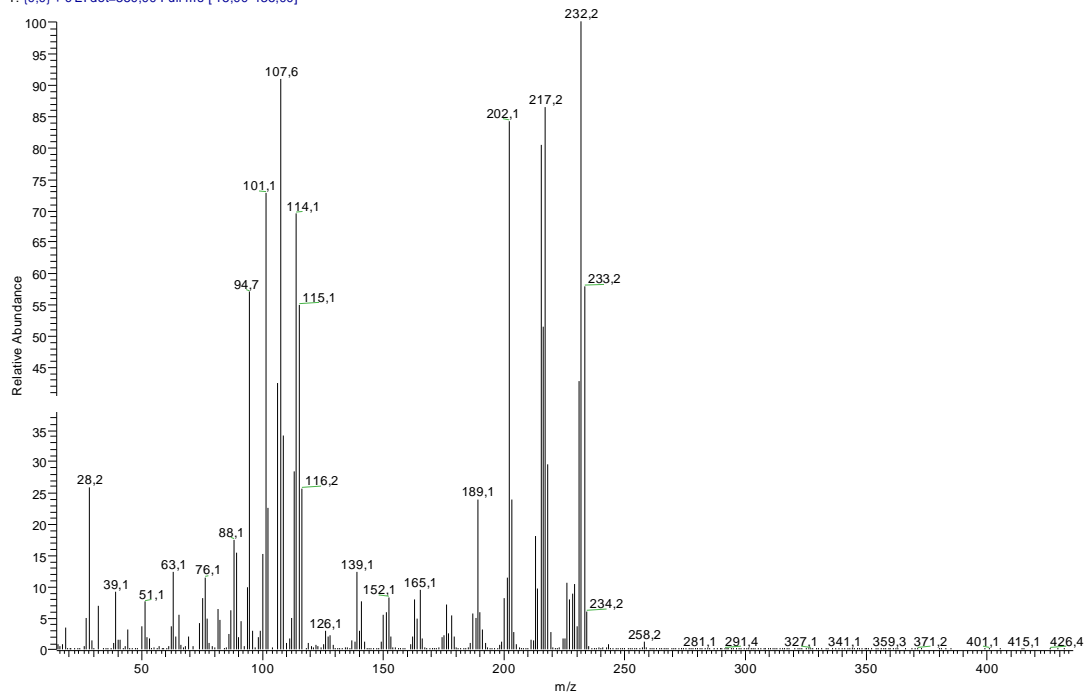
1,3,5-trifenilbenzen 1c' nin MS spektrumu

4-metilasetofenon #1342 RT: 14.88 AV: 1 NL: 1,03E7
T: (0,0) + c El det=350,00 Full ms [11,00-427,00]



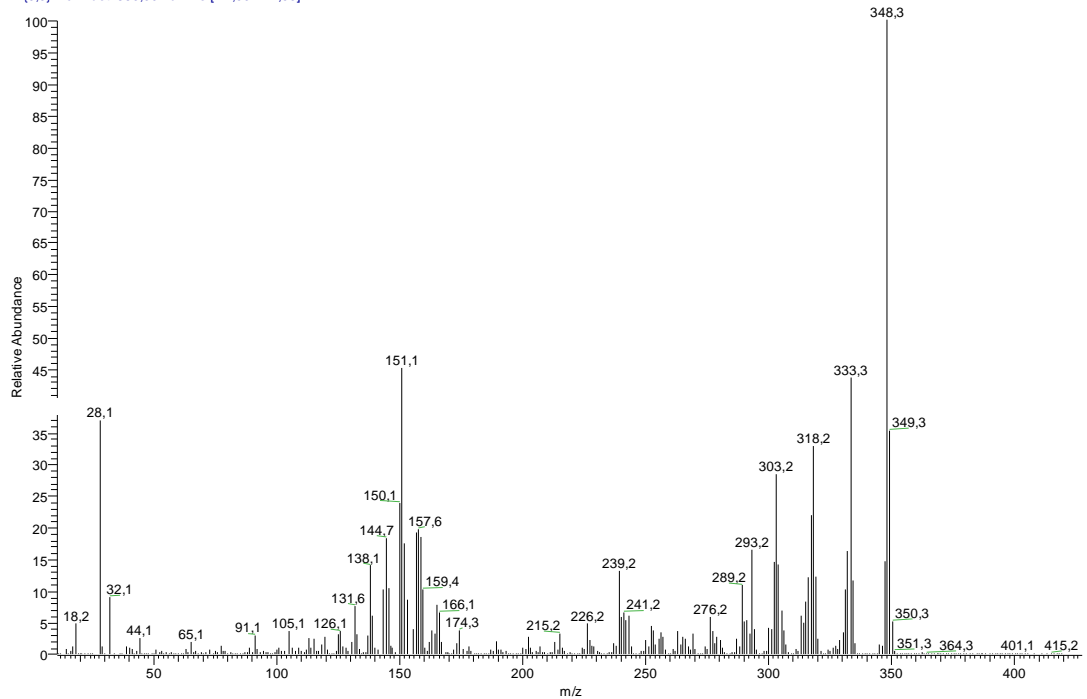
p-metilasetofenon 2a' nin MS spektrumu

G Serisi #2896 RT: 24,31 AV: 1 NL: 3,85E6
T: (0,0) + c El det=350,00 Full ms [15,00-435,00]



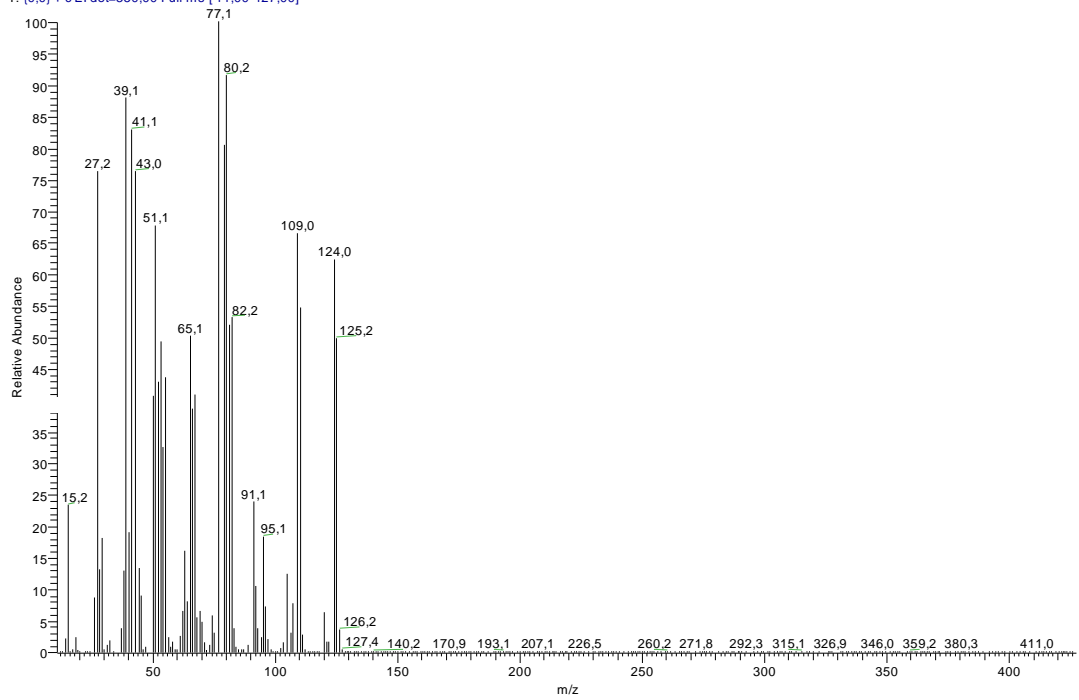
1,3-di(*p*-metilfenil)but-3-en-1-in **2b'** nin MS spektrumu

3-18 #3413 RT: 28,59 AV: 1 NL: 3,01E6
T: (0,0) + c El det=350,00 Full ms [11,00-427,00]



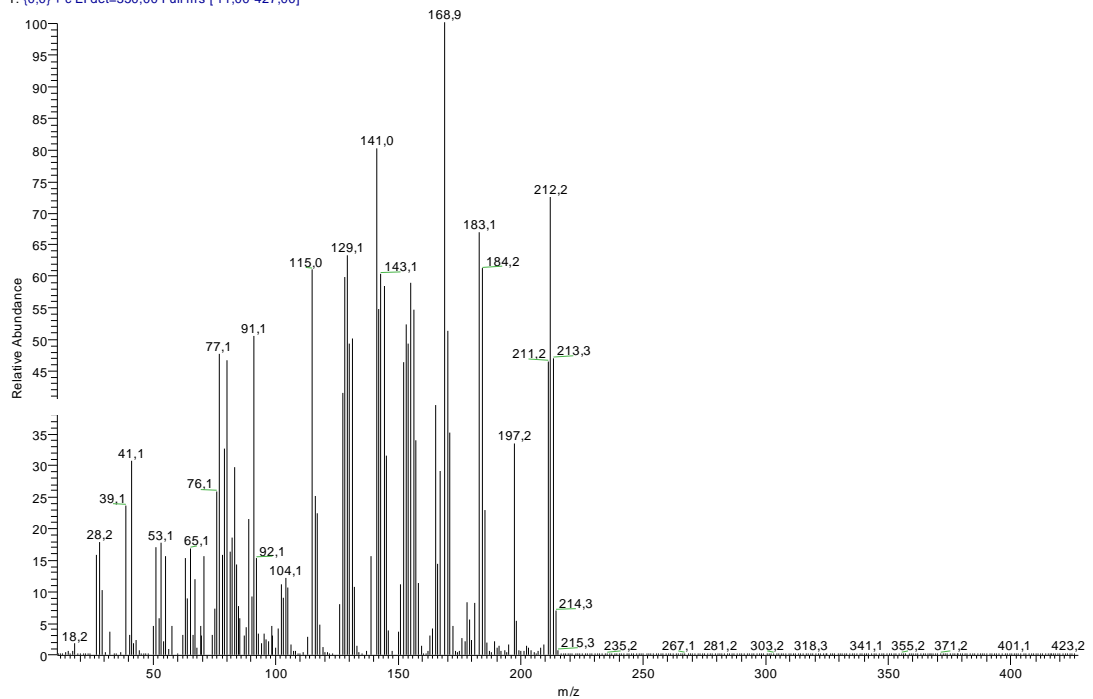
1,3,5-tris(*p*-metilfenil)benzen **2c'** nin MS spektrumu

A Serisi #1202 RT: 13,97 AV: 1 SB: 2 13,95, 13,98 NL: 8,74E5
T: {0,0} + c El det=350,00 Full ms [11,00-427,00]



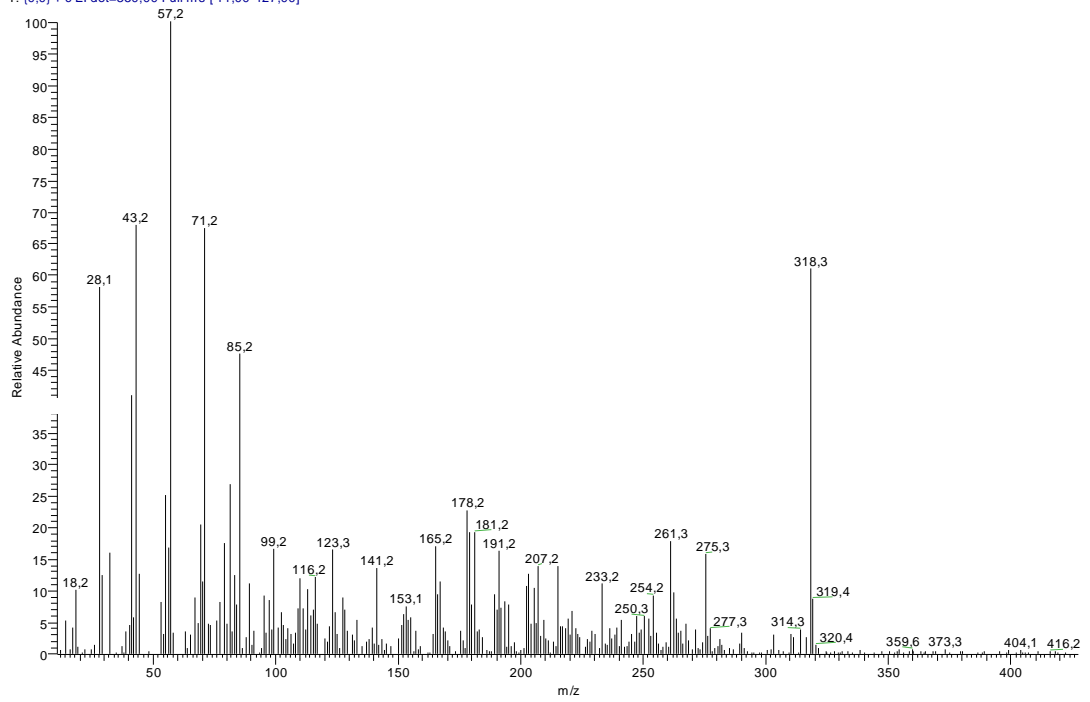
1-siklohekenziletanon **3a**'nın MS spektrumu

9-17 Arası #2175 RT: 20,39 AV: 1 NL: 6,88E6
T: {0,0} + c El det=350,00 Full ms [11,00-427,00]



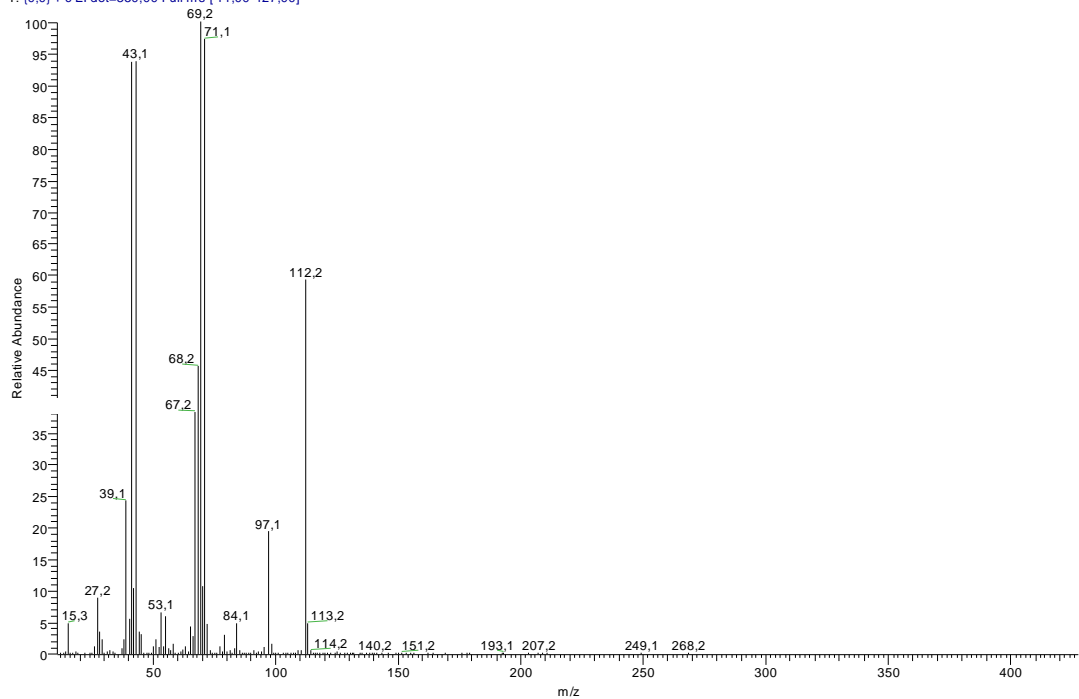
1,3-bis(1-siklohekzenil)but-3-en-1-in **3b**'nin MS spektrumu

9-17Arası#2656 RT: 23.58 AV: 1 SB: 2 23.55, 23.61 NL: 8,73E3
T: (0,0) + c El det=350,00 Full ms [11,00-427,00]



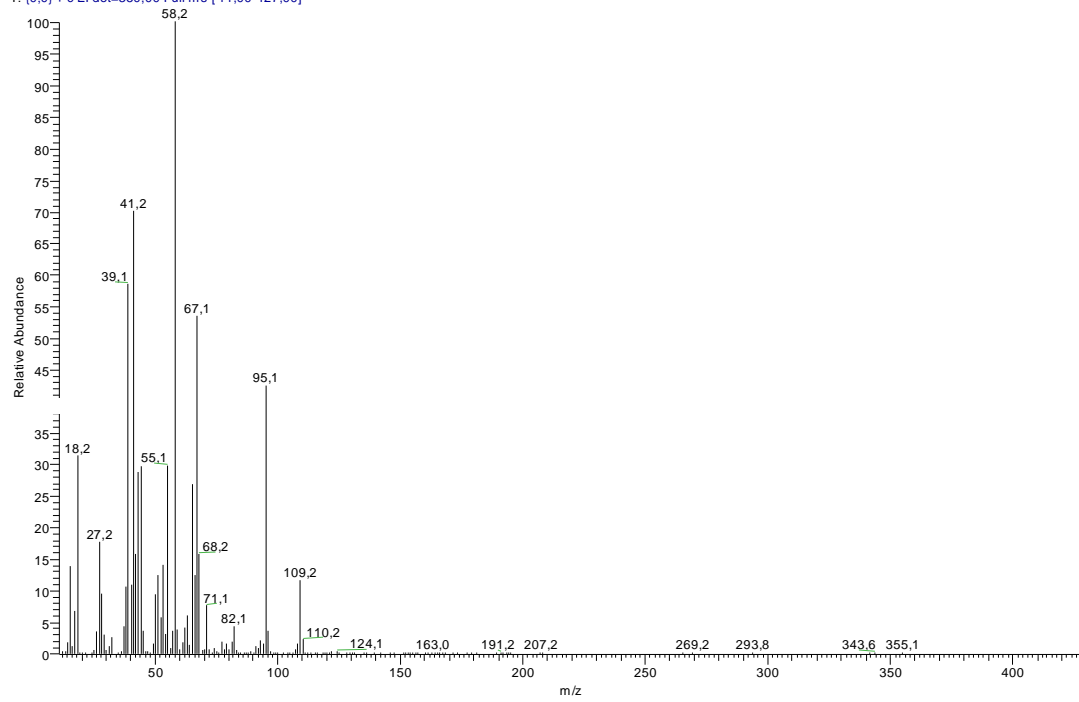
1,3,5-tris(1-siklohekzenil)benzen **3c'** nin MS spektrumu

K1_1 #844 RT: 11.59 AV: 1 SB: 2 11.57, 11.61 NL: 1,60E6
T: (0,0) + c El det=350,00 Full ms [11,00-427,00]

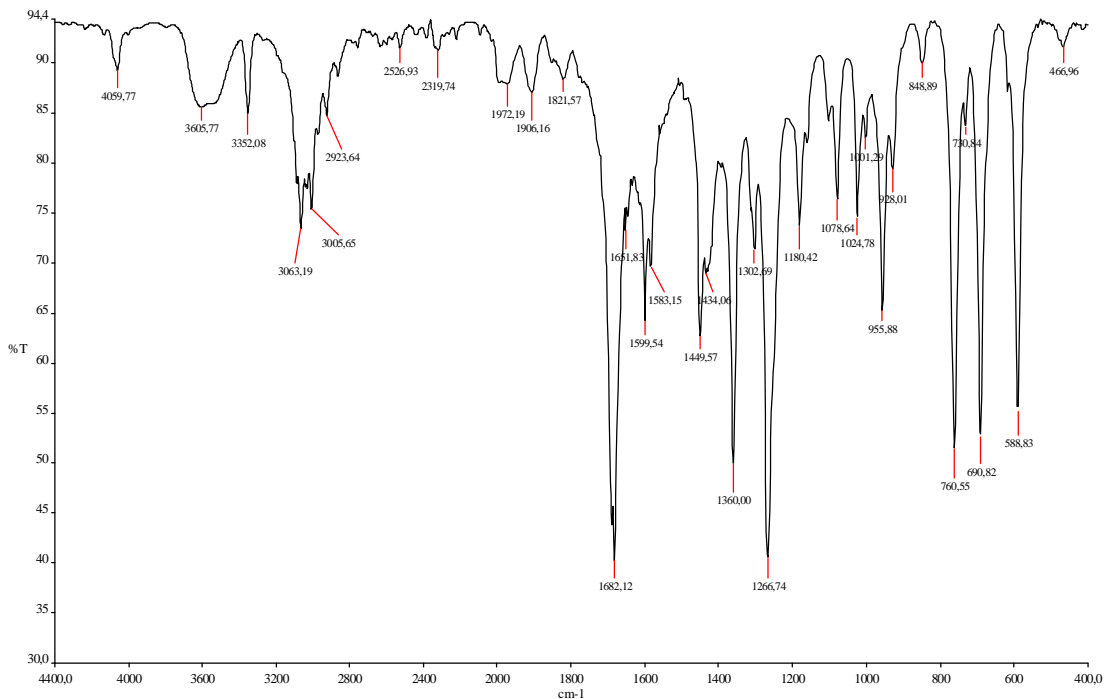


Siklopentanon **4a'** nin MS spektrumu

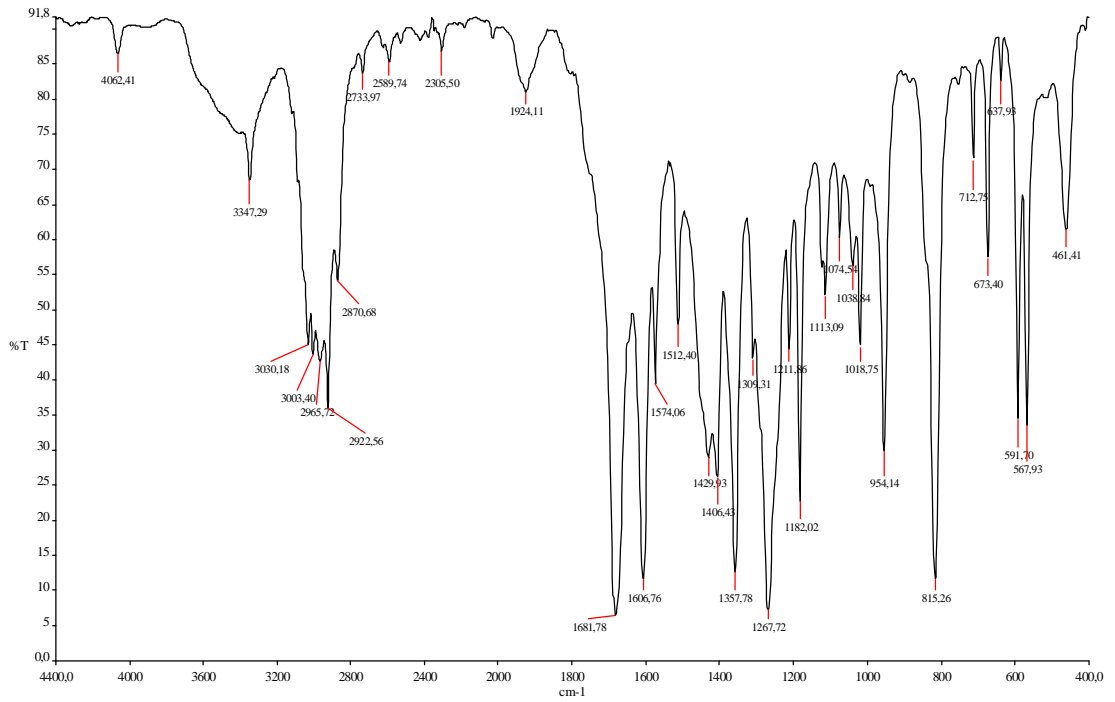
L1_1#749 RT: 10,96 AV: 1 SB: 2 10,94,10,96 NL: 3,66E5
T: {0,0} + c El det=350,00 Full ms [11,00-427,00]



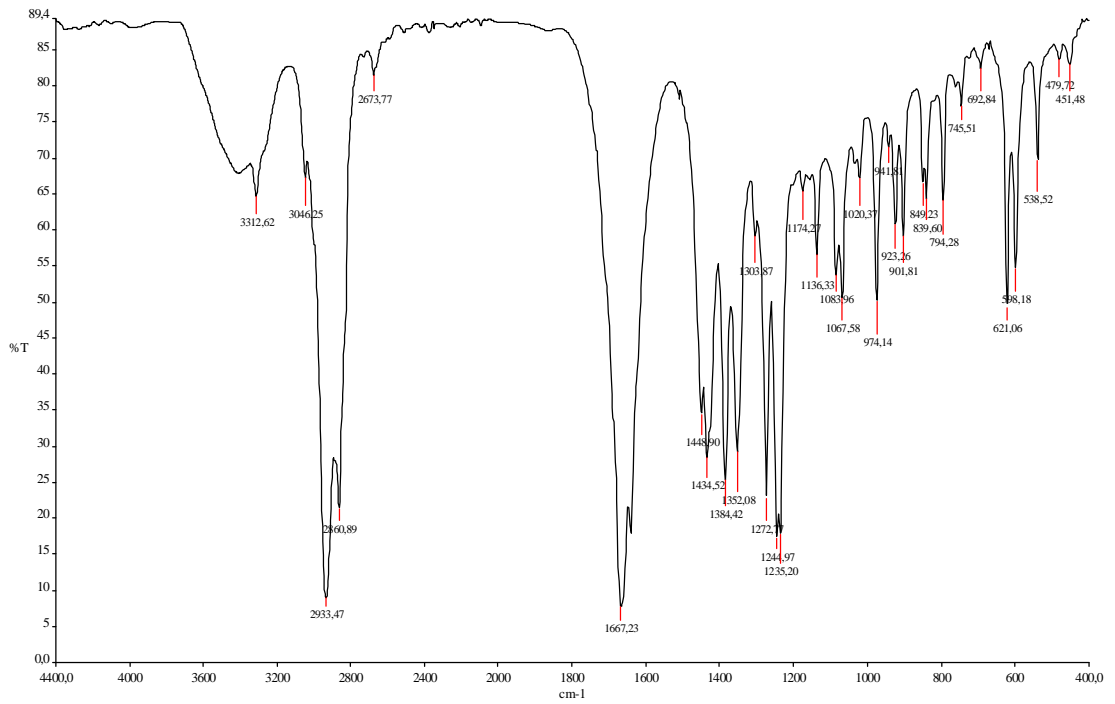
1-heptin-6-on **5a'** nin MS spektrumu



Asetofenon **1a'** nin IR spektrumu



p-metilasetofenon **2a'** nin IR spektrumu



1-siklohekzeniletanon **3a'** nin IR spektrumu