

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AKTİF METİLEN BİLEŞİKLERİNİN ALKİLASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hamdiye ECE

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

ARALIK 2015

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AKTİF METİLEN BİLEŞİKLERİNİN ALKİLASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Hamdiye ECE
(509131041)**

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Naciye TALINLI

ARALIK 2015

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509131041 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Hamdiye ECE, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “Aktif Metilen Bileşiklerinin Alkilasyonu” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Naciye TALINLI**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri: **Prof. Dr. Keriman Günaydın**

İstanbul Üniversitesi

Doç. Dr. Özkan SEZER

İstanbul Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **26 Kasım 2015**
Savunma Tarihi : **21 Aralık 2015**

Her daim yanımda olan aileme,

ÖNSÖZ

Çalışmalarımın gerçekleşmesinde her an yardımını hissettiğim, engin bilgileri ile bilgime bilgi katan ve bana meslek öğretene değerli hocam ve tez danışmanım Sayın Prof. Dr. E. Naciye TALINLI'ya teşekkürlerimi sunarım.

Gerek deney yapım ve tez yazım aşamalarında olsun, gerekse hayata dair konularda her yardıma ihtiyaç duyduğum anda yanımda yardıma hazır bulduğum kıymetli hocam Doç. Dr. Volkan KUMBARACI'ya teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvarda çalışmaya başladığımdan itibaren yanımda olan ve her türlü sorunda bana bilgileri ve tecrübeleriyle katkıda bulunan Hande GÜNDÜZ, Biyanka GÜLER, Semra ÖZDEMİR ve Müge CİVELEKOĞLU ODABAŞ'a teşekkürlerimi sunarım.

Lise günlerimden beri yanımda olan, dosttan öte kardeş gibi olduğum Tuğba KARAKAYA, Gülderen DURNA, Selda UYKULU, Esra UYKULU ve Yeliz SELÇUK'a yüksek lisansa başladığımdan itibaren her an yanımda oldukları için teşekkür ederim. Lisans eğitimi boyunca birlikte olduğum ve her sıkıntıyı beraber karşıladığımız Ela BATUR, Cansu İLHAN, Tuğba ALTAŞ, Zeki Kaan TULUN, Şükriye BİLİR, Anıl Ayşe YEŞİLDAĞ, Bilge ÖZBAY, Burcu SAYINLI ve Dilek KAÇMAZ'a teşekkür ederim. Bana hayallerimde yeni ufuklar açan Junto OHKİ, Neslihan SOYCAN, Jülide GÜL, Göktuğ GENİŞOL, Dilek AKÇELİK, Emine KAYA, Şeyma KIZILKAYA, Chris KABAYEL, Abdurrahman YÜZBAŞIOĞLU ve Damla SEÇKİN'e yanımda oldukları için teşekkür ederim. Bir hocadan daha fazlası olan, kimyager adını almam noktasında ilk adımı atmamı sağlayan İdil Çavga BAŞARAN'a beni cesaretlendirdiği ve son ana kadar yanımda olduğu için teşekkür ederim. Ailemin yanımda olmadığında eksikliklerini ellerinden geldiğince gidermeye çalışan LEE İnyoung ve SHİN Jong Gwuon'a teşekkür ederim.

Bugüne gelmemi sağlayan, her türlü başarımda katkıları olan, hayallerime ulaşmam için ellerinden geleni yapan aileme; bunun yanında artık aileden saydığım ve çocukluğumdan beri yanımda olan Semiha DEVECİ, Mehmet DEVECİ ve Gudrun MERMERCİ'ye sonsuz teşekkürler.

Kasım 2015

Hamdiye ECE
(Kimyager)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vi
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xviii
SUMMARY	xx
1.GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
2.GENEL BİLGİLER	3
2.1 Alkollerle Yapılan Alkilasyonlar	3
2.1.1 β -Diketon ve diesterlerin alkollerle alkilasyonu	3
2.1.2 β -keto esterlerin alkollerle alkilasyonu	7
2.2 sp^3 C ile Yapılan Alkilasyon Reaksiyonları	10
2.3 Amberlyst-15 Katalizörü ve Özellikleri	12
3.DENEYSEL KISIM	15
3.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler.....	15
3.2 Kullanılan Teknik ve Cihazlar	15
3.2.1 İnce tabaka kromatografisi	15
3.2.2 Kolon kromatografisi	16
3.2.3 FT-IR spektrofotometresi	16
3.2.4 NMR spektroskopisi	16
3.2.5 Erime noktası tayini	16
3.3 Yapılan Sentezler	16
3.3.1 1-fenil etanol sentezi	16
3.3.2 Asetilaseton reaksiyonları	17
3.3.2.1 1-fenil etanol ile reaksiyonu	17
3.3.2.2 Benzalaseton ile reaksiyonu	18
3.3.2.3 2-siklohekzen-1-on ile reaksiyonu	19
3.3.2.4 2-siklopenten-1-on ile reaksiyonu	19
3.3.3 Dibenzoilmetan Reaksiyonları	20
3.3.3.1 1-fenil etanol ile reaksiyonu	20
3.3.3.2 Benzhidrol ile reaksiyonu.....	20
3.3.3.3 2-siklohekzen-1-on ile reaksiyonu	21
3.3.3.4 2-siklopenten-1-on ile reaksiyonu	21
3.3.3.5 Benzalaseton ile reaksiyonu	22
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR.....	23
5. KAYNAKLAR.....	51
ÖZGEÇMİŞ.....	55

KISALTMALAR

[Bmim] [PF6]:	1-Bütil-3-metil-imadazolyum-hegzaflorofosfat
¹³C-NMR	: Karbon Atomu Nükleer Manyetik Rezonans
DBM	: Dibenzoilmetan
DCM	: Diklorometan
DDQ	: 2,3-dikloro-5,6-disiyanobenzokinon
FT-IR	: Infrared Spektroskopisi
GC	: Gaz Kromatografisi
¹H-NMR	: Hidrojen Atomu Nükleer Manyetik Rezonans
MS	: Kütle Spektroskopisi
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
P-TLC	: Preparatif İnce Tabaka Kromatografisi
TMS	: Tetrametilsilan
UV	: Ultraviyole

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1: FeCl ₃ katalizörlüğünde alkilasyon reaksiyonunda çözücü etkisi.	4
Çizelge 2.2: FeCl ₃ katalizörlüğünde aktif metilen bileşiklerinin alkilasyonu.	5
Çizelge 2.3: Benzilik alkol ile alkilasyon reaksiyonun koşullarının optimizasyonu... 8	
Çizelge 2.4: DBM DDQ katalizörlüğünde sp ³ C bileşikleriyle reaksiyonu.....	11
Çizelge 4.1: FeCl ₃ katalizörlüğünde alkilasyon reaksiyonunda çözücü etkisi.	23
Çizelge 4.2: Amberlyst- 15 katalizörlüğünde çözücü etkisiyle değişen verimleri. ...	25
Çizelge 4.3: Çalışmada elde edilen ürünlerin verimleri ve süreleri.....	47

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Aktif metilen bileşiği ile alkil halojenürlerle alkilasyonu.....	1
Şekil 2.1: β -diketon ile benzhidrolün alkilasyonu.....	4
Şekil 2.2: 2,4-pentadionun 1-feniletanol ile alkilasyonu	4
Şekil 2.3: Dietilmalonatın FeCl_3 varlığında benzhidrol ile alkilasyonu	4
Şekil 2.4: Dimetilmalonatın benzhidrol ile InCl_3 varlığında alkilasyonu.....	5
Şekil 2.5: Asetilaseton ve DBM'in $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ katalizörlüğündeki alkilasyonu.	6
Şekil 2.6: Asetonun keto-enol tautomerisi.....	6
Şekil 2.7: Keto-enol tautomerleşme mekanizması.	6
Şekil 2.8: Asit katalizli keto-enol tautomerisi	7
Şekil 2.9: Baz katalizli keto-enol tautomerisi.....	7
Şekil 2.10: Dibenzoilmetanın asit katalizörlü alkilasyonu.	7
Şekil 2.11: Benzilik alkol ile etil asetoasetatın alkilasyon reaksiyonu.....	8
Şekil 2.12: Asetoasetat içeren halkanın siklizasyon mekanizması.....	9
Şekil 2.13: Ester türevi bileşiğin molekül içi halkalaşma reaksiyonu	9
Şekil 2.14: Ester türevi bileşiğin molekül içi halkalaşma reaksiyonu.....	9
Şekil 2.15: Metil-3-fenilpropanoatın TfOH katalizörlüğünde halkalaşması	10
Şekil 2.16 sp^3 C-H bağıyla benzilik/ sp^3 C-H bağı içeren bileşiklerle reaksiyonu	11
Şekil 2.17: DDQ katalizörlüğünde C-C bağının kurulma reaksiyonu	11
Şekil 2.18: Amberlyst-15 katalizörünün kimyasal formülü.	12
Şekil 2.19: Amberlyst-15 katalizörlüğünde olan Michael katılması	13
Şekil 2.20: Amberlyst-15 katalizörlüğünde Michael katılması	13
Şekil 2.21: Amberlyst-15 katalizörlüğünde yapılan Friedel Crafts alkilasyonu	13
Şekil 2.22: Amberlyst-15 katalizörlüğünde Friedel Crafts açılme reaksiyonu	13
Şekil 2.23: β -dikarbonil bileşiğinin iyonik ortamda benzilasyonu.....	14
Şekil 3.1: 1-fenil etanol sentez reaksiyonu.....	16
Şekil 3.2: 1-fenil etanol ve asetilasetonun reaksiyonu.....	17
Şekil 3.3: Asetilasetonun benzhidrol ile reaksiyonu.....	17
Şekil 3.4: Asetilaseton ve benzaletonun reaksiyonu.	18
Şekil 3.5: Asetilaseton ve 2-siklohekzen-1-onun reaksiyonu.....	19
Şekil 3.6: Asetilaseton ve 2-siklopenten-1-onun reaksiyonu.	19
Şekil 3.7: Dibenzoilmetan ve 1-fenil etanolün reaksiyonu.....	20
Şekil 3.8: Benzhidrol ve DBM reaksiyonu.....	20
Şekil 3.9: Dibenzoilmetan ve 2-siklohekzen-1-onun reaksiyonu.	21
Şekil 3.10: Dibenzoilmetan ve 2-siklopenten-1-onun reaksiyonu.....	21
Şekil 3.11: Dibenzoilmetan ve benzaletonun reaksiyonu.	22
Şekil 4.1: β -diketon ile benzhidrolün alkilasyonu	23
Şekil 4.2: Benzhidrol ile dimetilmalonatın InCl_3 varlığında alkilasyonu.....	24
Şekil 4.3: β -dikarbonil bileşiğinin benzilasyonu	24
Şekil 4.4: Oda sıcaklığında Amberlyst-15 katalizörlüğündeki reaksiyonu	25
Şekil 4.5: β -dikarbonil bileşiğinin hidroalkilasyonu	25
Şekil 4.6: 1-fenil etanol ve asetilasetonun reaksiyonu.....	25
Şekil 4.7: (1) numaralı ürüne ait ^1H -NMR sonucu.....	26
Şekil 4.8: (1) numaralı ürüne ait GC sonucu.	26
Şekil 4.9: (1) numaralı ürüne ait MS sonucu.....	27

Şekil 4.10: (1) numaralı ürüne ait FT-IR sonucu.....	27
Şekil 4.11: Asetilaseton ve benzhidrol reaksiyonu.....	27
Şekil 4.12: 2 numaralı ürüne ait ¹ H-NMR sonucu.....	28
Şekil 4.13: Dibenzoilmetan ve 1-fenil etanolün reaksiyonu.....	28
Şekil 4.14: (7) numaralı ürünün ¹ H-NMR sonucu.....	29
Şekil 4.15: (7) numaralı ürünün FT-IR sonucu.	29
Şekil 4.16: (7) numaralı ürünün MS sonucu.....	30
Şekil 4.17: Benzhidrol ve DBM Amberlyst-15 katalizörlüğündeki reaksiyonu.....	30
Şekil 4.18: Dibenzoilmetanın DDQ katalizörlüğünde difenilmetanla reaksiyonu ...	30
Şekil 4.19: (8) numaralı ürünün ¹ H-NMR sonucu.....	31
Şekil 4.20: (8) numaralı ürünün FT-IR sonucu.	31
Şekil 4.21: Dibenzoilmetan ve 2-siklohekzen-1-onun reaksiyonu.	32
Şekil 4.22: (9) numaralı ürünün ¹ H-NMR sonucu.....	32
Şekil 4.23: (9) numaralı ürünün GC sonucu.....	33
Şekil 4.24: (9) numaralı ürünün MS sonucu.....	33
Şekil 4.25: (9) numaralı ürünün FT-IR sonucu.	33
Şekil 4.26: Dibenzoilmetan ve 2-siklopenten-1-onun reaksiyonu.....	34
Şekil 4.27: (10) numaralı ürünün ¹ H-NMR sonucu.....	34
Şekil 4.28: (10) numaralı ürünün GC sonucu.....	35
Şekil 4.29: (10) numaralı ürünün MS sonucu.....	35
Şekil 4.30: (10) numaralı ürünün FT-IR sonucu.	35
Şekil 4.31: Dibenzoilmetan ve benزالasetonun reaksiyonu.	36
Şekil 4.32: (11) numaralı ürünün ¹ H-NMR sonucu.	36
Şekil 4.33: (11) numaralı ürünün MS sonucu.....	37
Şekil 4.34: (11) numaralı ürünün FT-IR sonucu.	37
Şekil 4.35: Asetilaseton ve 2-siklohekzen-1-onun reaksiyonu.....	37
Şekil 4.36: (4) numaralı ürünün ¹ H-NMR sonucu.....	38
Şekil 4.37: (4) numaralı ürünün GC sonucu.....	38
Şekil 4.38: (4) numaralı ürünün MS sonucu.....	39
Şekil 4.39: Asit katalizli keto halka kapanması	39
Şekil 4.40: Ester türevi bileşiğin molekül içi halkalaşma reaksiyonu	39
Şekil 4.41: Metil-3-fenilpropanoatın TfOH katalizörlüğünde halkalaşması	40
Şekil 4.42: Benzilik alkol ile etil asetilasetonun alkilasyon reaksiyonu	40
Şekil 4.43: TfOH katalizörlüğünde molekül içi halka kapanma mekanizması	40
Şekil 4.44: Asetilaseton ve 2-siklopenten-1-onun reaksiyonu.	41
Şekil 4.45: (5) ve (6) numaralı ürünlerin GC sonucu.....	41
Şekil 4.46: (5) numaralı ürüne ait MS sonucu.....	42
Şekil 4.47: (6) numaralı ürüne ait MS sonucu.....	42
Şekil 4.48: (5) ve (6) numaralı ürünlere ait ¹ H-NMR spektrumu.....	43
Şekil 4.49: Asetilaseton ve benزالasetonun reaksiyonu.	43
Şekil 4.50: (2) ve (3) numaralı ürünlere ait GC sonucu.	44
Şekil 4.51: (2) numaralı ürüne ait MS sonucu.....	44
Şekil 4.52: (3) numaralı ürüne ait MS sonucu.....	45
Şekil 4.53: (2) ve (3) numaralı ürünün FT-IR sonucu.....	45
Şekil 4.54: (2) ve (3) numaralı ürünün ¹ H-NMR sonucu.	46

AKTİF METİLEN BİLEŞİKLERİNİN ALKİLASYONU

ÖZET

Yapılan çalışmada 1,3-dikarbonil bileşiklerinden asetilasetonun ve dibenzoilmetanın enon ve alkol türevi bileşikleriyle asit karakterli Amberlyst-15 katalizörlüğünde alkilasyon reaksiyonları incelenmiş ve elde edilen ürünlerin saflaştırma işlemlerinden sonra yapı tayin analizleri yapılmıştır.

Dikarbonil bileşiklerinin alkilasyon reaksiyonlarında genel olarak alkil halojenürler kullanılmaktadır. Halojenli bileşiklerin çevre etkisi düşünüldüğünde alkil halojenürler yerine alkoller de kullanılabilir. Benzilik ve allilik alkol türevlerinin alkilasyonu sırasında belirli zorluklarla karşılaştığı bilinmektedir. Hidroksil grubunun zor ayrılan grup olmasından kaynaklanan sorunlar literatürde türevlendirme ile çözülmeye çalışılmıştır. Ancak bu türevlendirme sonucunda elde edilen molekülün reaksiyonları incelendiği vakit yüksek sıcaklıkta gerçekleştirildiği görülmüştür. Yüksek sıcaklık katalizör kullanımını doğurmuş ve Lewis asitlerinin tercih edildiği görülmüştür. Ancak Lewis asitlerinin kullanılması allilik alkol türevlerinde verimli bir şekilde istenilen ürün elde edilirken benzilik alkol türevlerinde sorunlarla karşılaşmıştır. Bunun yanında Lewis asitlerinin kullanılması hem reaksiyon sırasında hem de reaksiyon sonrası saflaştırma basamaklarında dikkatli çalışmayı gerektirdiğinden reaksiyon süresini uzatmıştır.

Literatür çalışmaları sonucunda asit karakterli Amberlyst-15'in reaksiyon ortamından kolayca uzaklaştırılabildiği, literatürde kullanılan diğer katalizörlerle aynı etkinliğe sahip olduğu, reaksiyon sırasında yüksek sıcaklığa ihtiyaç duymadığı ve saflaştırma basamaklarını kısalttığı anlaşıldığından aktif metilen bileşikleri ve çeşitli benzilik veya allilik alkollerin deneyleri sırasında kullanılmıştır.

Çalışma sırasında ilk başta literatürde de bulunan asetilasetonun 1-fenil etanol ve benzhidrol bileşikleriyle Amberlyst-15 katalizörlüğünde reaksiyonları denenmiş ve istenilen alkilasyon ürünü elde edilmiştir. Bu deney sırasında ortam şartları belirlenerek daha sonraki deneysel çalışmalara temel oluşturmuştur.

Asetilaseton ile olan denemelerden sonra 1,3-dikarbonil bileşiği değiştirilerek dibenzoilmetan seçilmiştir. Dibenzoilmetanın 1-feniletanol ve benzhidrol bileşikleriyle Amberlyst-15 katalizörlüğünde reaksiyonu yapılmış ve beklenen ürünler elde edilmiştir.

Alkol türevleriyle olan reaksiyonlardan sonra reaktif olarak enon türevlerinden benzalaseton, 2-siklopenten-1-on ve 2-siklohekzen-1-on bileşikleri seçilerek aynı ortam şartlarında Amberlyst-15 katalizörlüğünde dibenzoilmetan ve asetilaseton ile reaksiyonları denenmiştir. Dibenzoilmetan denemelerinde beklenen alkilasyon ürünleri verimli bir şekilde gerçekleşmiştir. Enon türevi olarak benzalaseton ve 2-siklopenten-1-on seçilerek asetilaseton ile yapılan denemeler sonucunda alkilasyon ürünüyle beraber molekül içi halkalaşma ürününün de olduğu yapılan yapı analizleri sonucunda anlaşılmıştır. Analizler sonucunda ise 2-siklohekzen-1-on ile yapılan denemede ise beklenen alkilasyon ürünü yerine sadece molekül içi halkalaşma ürünü sentezlenmiştir.

Sonuç olarak bu çalışmada literatürde ilk kez enonlar kullanılarak 1,3-dikarbonil bileşiklerinin alkilasyonu gerçekleştirilmiştir. Amberlyst-15 kullanılarak hem geri kazanılabilen çevreye duyarlı bir katalizör kullanılmış hem de deneysel işlemler kolaylaştırılmıştır.

ALKYLATION OF ACTIVE METHYLENE COMPOUNDS

SUMMARY

In this study, alkylation reactions between 1,3-dicarbonyl compounds and benzylic alcohols or enone derivatives in the presence of acidic catalyst Amberlyst-15 were studied.

The alkylation of 1,3-dicarbonyl compounds is a useful transformation involving C-C bond formation. Generally, these reactions are carried out in the presence of base. Because of some significant drawbacks of these procedures, new synthetic methods are developed especially without using halides. Instead of halides, benzylic and allylic C-H bonds or allylic/benzylic alcohols or diene/triene and cyclic enol ethers were preferred for alkylation. Oxidative coupling of benzylic and allylic C-H bonds with 1,3- dicarbonyl compounds were carried out using sulfonic acid-oxygene, $\text{Cu}(\text{ClO}_4)$ or DDQ as catalysts. Also, FeCl_3 -catalysed direct alkylation with benzylic/allylic alcohols have also been developed.

In principle, direct nucleophilic substitution of the hydroxy group in alcohols with nucleophiles generally requires preactivation of the alcohol because of its poor leaving ability. Therefore, hydroxyl groups are generally converted into some appropriate groups, which can easily leave from compounds. However, transforming hydroxyl group requires high temperatures or usage of catalyst. In most cases, Lewis acids are chosen as a catalyst during the reactions. Most of Lewis acids works well only with allylic alcohols but not with benzylic alcohols. Because of requiring, the harsh conditions, long reaction times, high temperatures, and use of expensive, toxic and moisture sensitive reagents in most of the above methods, the practical utility in organic synthesis has been limited. Besides that, DDQ is soluble in the water. Because of this, when DDQ is chosen as a catalyst, it has reaction with water and hydrogen cyanide which is environmentally harmful is occurred in short time.

In addition to this, direct carbon-carbon bond formation between active methylene compound with Amberlyst-15 catalyst in ionic liquid has been reported. The alykalated products were obtained with high yield. Ionic liquid is a solution from anions and cations which allows not using solvents during reactions. The ionic liquid is environmentally friendly and does not have any harmful impact on reactants or catalyst. Unfortunately, it is economically expensive.

Herein, we report Amberlyst-15 as an acidic catalyst for direct carbon-carbon bond formation between active methylene compounds and various benzylic alcohols in organic solvents. Commercially available Amberlyst-15 has played an important role in organic synthesis and versatile synthetic applications of Amberlyst-15 in different chemical transformations. Reactions include esterification, transesterification, Michael addition, aza-Michael addition, Prins cyclization, Friedel-Crafts alkylation, acylation, metal free hydroarylation, hydroalkylation, halogenation, protection of carbonyls, amines, deprotection of acetals, acetates, Boc-protected amines, cleavage of epoxides, crossed-aldol condensation, synthesis of quinolines, pyrazolines, indolinones, acridines, calix[4]pyrroles, xanthenes, coumarins, benzopyrans

theaspirane, furans, and substituted phosphonates. The catalysts can be regenerated and recycled.

For our initial studies, we chose alkylation reactions between acetylacetone with 1-phenylethanol and benzhydrol in the presence of Amberlyst-15 catalyst. Firstly, for reactions with acetylacetone and dibenzoylmethane, we studied synthesis of 1-phenylethanol. We obtained 1-phenylethanol from acetophenone in methanol medium. Secondly, we tried alkylation reaction between acetylacetone and 1-phenylethanol in the presence of Amberlyst-15 catalyst. The alkylated products were obtained in short time and with high yield. After getting product from first alkylation reaction, we studied reaction between acetylacetone and benzhydrol with Amberlyst-15 catalyst in chloroform medium. The alkylated products were obtained with high yield and in short time. We tried to optimize the reaction conditions, such as time, heat and solvent type. Chloroform was the best solvent and most of the reaction was run for 24 hours.

In addition to this, we chose dibenzoylmethane as an active methylene compounds and examined alkylation reaction in the presence of Amberlyst-15 catalyst. We tried alkylation reaction between acetylacetone and 1-phenylethanol in the presence of Amberlyst-15 catalyst. The alkylated products were obtained in short time and with high yield. After getting product from this reaction, we studied reaction between acetylacetone and benzhydrol with Amberlyst-15 catalyst in dichloromethane medium. The alkylated products were obtained with high yield and in short time. We tried to optimize the reaction conditions, such as time, heat and solvent type. Dichloromethane was the best solvent and most of the reaction was run for 5 hours.

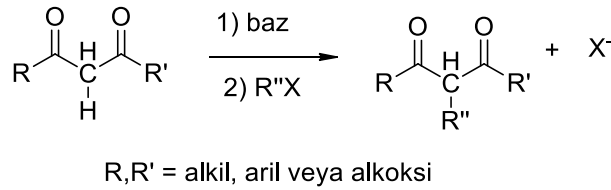
After reactions with alcohol derivatives, we preferred to study alkylation reaction with enone derivatives. Dibenzoylmethane and acetylacetone reacted with these compounds in presence of Amberlyst-15. Firstly we studied, alkylation reaction between dibenzoylmethane and 2-cyclo-hexen-1-one in the presence of Amberlyst-15 catalyst in dichloromethane medium. After analyzing the structure of product, we studied alkylation reaction between dibenzoylmethane and 2-cyclo-penten-1-one in the presence of Amberlyst-15 in dichloromethane medium. After this, we tried alkylation reaction between dibenzoylmethane and benzalacetone in the presence of Amberlyst-15 catalyst in dichloromethane medium. After analyzing the structure of products, it was observed the alkylated products in short time with high yields. We tried to optimize the reaction conditions, such as time, heat and solvent type. Dichloromethane was the best solvent and most of the reaction was run for 5 hours.

After successfully accomplishing direct carbon-carbon bond formation between dibenzoylmethane and enone derivatives, we studied alkylation reaction with acetylacetone in the presence of Amberlyst-15 catalyst. we studied, alkylation reaction between acetylacetone and 2-cyclo-hexen-1-one in the presence of Amberlyst-15 catalyst in dichloromethane medium. After analyzing the structure of product, we studied alkylation reaction between dibenzoylmethane and 2-cyclo-penten-1-one in the presence of Amberlyst-15 in dichloromethane medium. After this, we tried alkylation reaction between dibenzoylmethane and benzalacetone in the presence of Amberlyst-15 catalyst in dichloromethane medium. After analyzing the structure of products, it was observed the alkylated products in short time and that not only alkylation products but also ring closure products were obtained.

In this study, first time the alkylation of 1,3-dicarbonyl compounds with enone derivatives has been accomplished by Amberlyst-15. In addition, by using Amberlyst-15, recyclable and environmentally friendly catalyst was used and the experimental procedure has been shortened and became much more easier.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Organik kimyada β -diketonlar, β -ketoesterler ve malonik esterler gibi aktif metilen bileşiklerinin alkilasyonu önemli bir reaksiyondur [35,7]. Genellikle bu reaksiyonlar baz varlığında alkil halojenürler kullanılarak yapılır [15] (Şekil 1.1). Bu metodun çok iyi işlediği bilinmesine rağmen halojenli substratın kullanışlı olmaması veya toksik olması gibi bazı önemli dezavantajları vardır. Bu nedenle C-C bağ oluşumu için pratik ve ekonomik, daha çevreci bir yöntem geliştirilmeye ihtiyaç duyulmuştur. Bu amaçla, aktif metilen ile alkol arasında C-C tekli bağ oluşumu incelenmiştir [1,25]. Hidroksil grubunun zor ayrılan bir grup olmasından dolayı C-C bağ oluşumu zor bir reaksiyondur. Bundan dolayı da *in situ* reaksiyonların C-C tekli bağ oluşumu için katalizör kullanımı gerekmektedir.



Şekil 1.1: Aktif metilen bileşiği ile alkil halojenürlerle alkilasyonu.

Alkoller ve aktif metilen bileşiklerinin reaksiyonu için literatürde çeşitli metodlar kullanılır. Bu reaksiyonun gerçekleştirilmesi için ilk başta hidroksil grubu kolay ayrılan grup haline getirilmek istenmiş ve bunun içinde türevlendirme yoluna başvurulmuştur. Türevlendirme işleminde hidroksil grubu halojenür, karboksilat, karbonat veya fosfonat grubuna ortam şartlarına bağlı olarak dönüştürülmektedir. Bu durum ise sitokiyometrik olarak fazla miktarda tuz atığının reaksiyon sonunda ortaya çıkmasına sebep olmuştur. Bütün bu metodlar ek bir saflaştırma prosesi veya fazladan reaktif kullanılması gerektirmektedir.

Yapılan çalışmada organik sentezlerde sıklıkla kullanılan aktif metilen bileşiklerinin alkilasyonunun benzilik alkol ve enon türevleriyle asit karakterli Amberlyst-15 katalizörlüğünde gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır. Çünkü Amberlyst-15 reaksiyon ortamından süzülerek kolayca ayrılabilir ve ürün izolasyonu için daha fazla işleme gerek duyulmamaktadır.

Asıl hedeflenen ise literatürde bulunan metodlara alternatif oluşturacak bir yöntem belirlenerek reaksiyonların daha çevreci ve yumuşak şartlarda istenilen alkilasyon ürünlerine ulaşmaktır. Bu amaç doğrultusunda β -diketonlardan asetilasetonun ve dibenzoilmetanın belirtilen reaktiflerle olan reaksiyonları Amberlyst-15 katalizörlüğünde incelenerek yapı tayin analizleri yapılmasına karar verilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

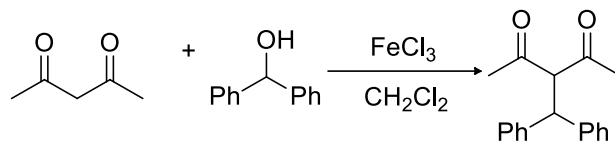
2.1 Alkollerle Yapılan Alkilasyonlar

β -diketonlar, β -diesterler ve malonik esterler gibi aktif metilen bileşiklerinin alkilasyonu organik sentez olarak önemli bir reaksiyondur [13,7]. β -dikarbonil bileşiklerinin alkilasyonu için alkil halojenürler, alkoller ve sp^3 hibritleşmiş karbon bileşikleri kullanılır. Genellikle benzilik/ allilik halojenürlerle yapılan alkilasyon bazik katalizörler kullanılarak yapılır [35]. Bu metodun çok iyi işlediği bilinmesine rağmen, halojenli substratın kullanışlı olmaması veya toksik olması gibi bazı önemli dezavantajları vardır. Bu nedenle alkilasyonu için alkil halojenürlerden farklı olarak alkoller ve sp^3 hibritleşmiş karbon bileşikleri kullanılması gündeme gelmiştir.

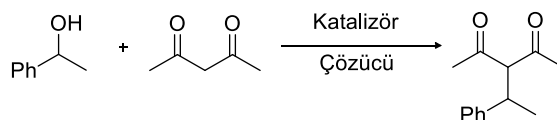
2.1.1 β -Diketon ve diesterlerin alkollerle alkilasyonu

Aktif metilen bileşiklerinde yeni C-C bağ oluşumu için pratik ve ekonomik bir proses geliştirilmiştir. Aktif metilen bileşiği ile alkol arasında C-C tekli bağ oluşumu olur ve su çıkışı gözlenir [24, 12]. Prensip olarak hidroksil grubu zor ayrılan bir grup olduğu için C-C bağ oluşumu zor bir reaksiyondur. Bu yüzden, *in situ* reaksiyonlarında C-C tekli bağ oluşumu için katalizör gerekir. Alkoller ve aktif metilen bileşiklerin reaksiyonu için çeşitli metodlar kullanılır. Bunlardan biri de baz veya asit varlığında eşit molarda bakır (I) ve bakır metali tuzları ile paladyum gibi geçiş metallerin kullanılmasıdır. Bu metodların çoğu allilik alkoller için geçerlidir, fakat benzilik alkoller için uygun değildir. Son zamanlarda Lewis asidi ve protik asitlerin katalizör olarak kullanıldığı metodlar rapor edilmiştir [39]. Ancak bu reaksiyonlar için sert koşullar, uzun reaksiyon zamanı, yüksek sıcaklık, pahalı, toksik ve neme duyarlı ajanlar gereklidir. Bu yüzden alkollerin alkilasyon için yüksek istekle reaksiyona girebilmesini sağlamak amacı ile çok daha pratik ve ekonomik metod arayışlarına girilmiştir. Son yıllarda yapılan bir çalışmada demir (III) klorür güçlü bir Lewis asit katalizörü olarak kullanılmış ve ılımlı koşullar altında reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Buna ek olarak, demir tuzları ucuzdur, kullanışlıdır [19, 25]. Ancak $FeCl_3$ kullanımı saflaştırma basamaklarında dikkatli çalışmayı gerektirdiğinden dolayı saf ürün eldesi için yapılan işlemleri artırmış ve bundan dolayı reaksiyon süresi uzatmıştır. Bu dezavantajla beraber metal katalizörün kullanılması zararlı atık oluşumuna sebep olduğundan dolayı insan sağlığına ve çevreye olan etkisi göz önüne alındığında kullanımı önerilmemektedir.

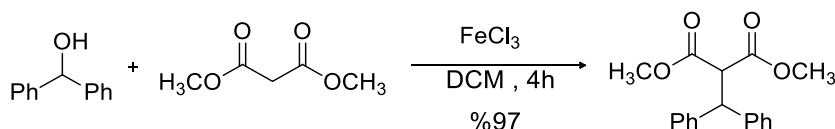
FeCl_3 ün kullanıldığı çalışmada asetilasetonun benzhidrol ile alkilasyonu için susuz FeCl_3 katalizörü seçilmiş, aşağıdaki reaksiyon yapılmıştır[15] (Şekil 2.1, Şekil 2.2, Şekil 2.3).



Şekil 2.1: β -diketon ile benzhidrolün alkilasyonu.



Şekil 2.2: 2,4-pentadionun 1-feniletanol ile alkilasyonu.



Şekil 2.3: Dietilmalonatın FeCl_3 varlığında benzhidrol ile alkilasyonu.

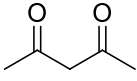
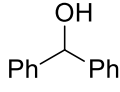
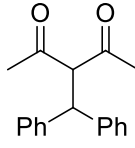
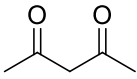
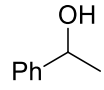
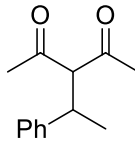
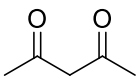
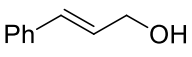
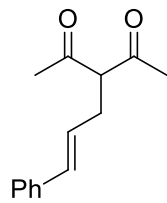
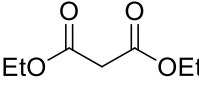
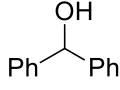
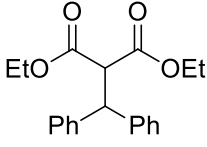
FeCl_3 katalizörlüğünde benzilik ve allilik alkol türevleri ve 1,3-dikarbonil bileşikleri olarak seçilen asetilaseton, dimetil malonat ve asetoasetik esterle ile yüksek verimle, ılımlı koşullar altında C-C bağı oluşturmuştur. Reaksiyonlar susuz FeCl_3 (10 mol %) katalizörü ve diklorometan varlığında, reflux altında gerçekleştirilmiştir. Alkilenmiş ürün yüksek verim ile ılımlı koşullarda, nemsiz ve havasız ortamda elde edilmiştir. Reaksiyon verimi, kullanılan çözücüye bağlıdır (Çizelge 2.1).

Çizelge 2.1: FeCl_3 katalizörlüğünde alkilasyon reaksiyonunda çözücü etkisi.

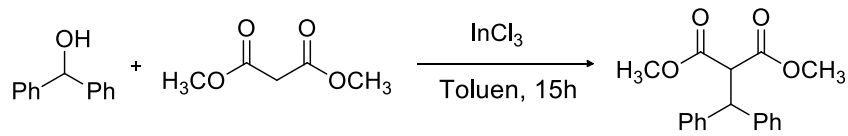
Çözücü	Zaman	Ürün
Diklorometan	3	98
Dikloroetan	3	95
Toluen	9	90
Tetrahidrofuran	15	<10

Reaksiyon koşullarına karar verilirken, aktif metilen bileşiklerinden bir β -diketon, ve β -diesterlerin benzilik alkoller ile alkilasyonuna bakıldığında genel olarak, kısa zaman içerisinde yüksek verimli reaksiyon elde edilmiştir. Sonuçlar Çizelge 2.2’de.

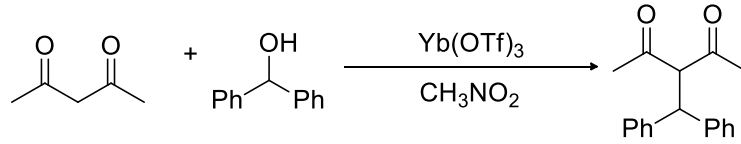
Çizelge 2.2: FeCl₃ katalizörlüğünde aktif metilen bileşiklerinin alkilasyonu.

Nükleofil	Elektrofil	Ürün	Zaman	Verim (%)
			3	98
			5	93
			12	58
			4	97

FeCl₃ ile yapılan reaksiyonlarda karşılaşılan saflaştırma sorunlarından dolayı indinyum (III) klorür (InCl₃), itterbiyum triflat (Yb(OTf)₃), silika destekli sodyum hidrojen sülfat (NaHSO₄.SiO₂), triflorometansulfonik asit (TfOH) gibi katalizörler alkilasyon denemeleri yapılmıştır (Şekil 2.4, Şekil 2.5). Alkoller ile dibenzoilmetan gibi (DBM) aktif metilenler, alkoksiketonlar, bu katalizörler yardımıyla katalizlenerek doğrudan alkilasyon tepkimesini verirler [34].



Şekil 2.4: Dimetilmalonatın benzhidrol ile InCl₃ varlığında alkilasyonu.



Şekil 2.5: Asetilaseton ve DBM $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ katalizörlüğündeki alkilasyonu.

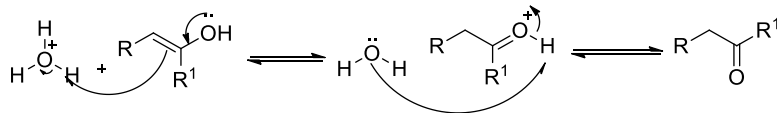
Alkollerle yapılan alkilasyon reaksiyonları için kullanılan diğer bir asit katalizör Amberlyst - 15 dir. Bu katalizör kuvvetli asit iyon değiştiricisidir. Alkilasyon mekanizması aynı proton asitlerinin verdiği şekildedir. Bilindiği gibi karbonil bileşiklerinin keto ve enol şekilleri özel tipte yapı izomerleridir. Çok az asit veya baz varlığında birbirine kolayca dönüştükleri için, kimyacılar bu tür yapı izomerlerini tanımlayan özel bir terim kullanırlar. Birbirine dönüşebilen keto ve enol hallerine tautomerler ve bu dönüşüme tautomerleşme adı verilmektedir [6] (Şekil 2.6).



Şekil 2.6: Asetonun keto-enol tautomerisi.

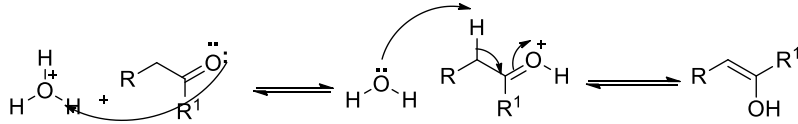
Çoğu şartlar altında, denge halindeki keto-enol tautomerlerine rastlanmaktadır. Asetaldehit ve aseton gibi basit, tek karbonilli bileşiklerinin dengedeki enol hallerinin miktarı çok azdır. Asetonda % 1'in çok altındadır, asetasetilde ise enol derişimi belirlenemeyecek kadar azdır. Tek karbonilli bileşiklerinin keto formunun daha kararlı olması C-C bağının π -bağının kuvvetinin C-O π -bağ kuvvetinden daha düşük olduğu görülmektedir [6].

Moleküllerindeki karbonil grupları bir CH_2 grubu ile ayrılmış bileşiklerde dengede var olan enol miktarı oldukça yüksektir. β -dikarbonil bileşiklerinin enol hallerinin daha kararlı olması ise konjuge ikili bağların rezonans kararlılığı ve halka halindeki hidrojen bağından kazanılan kararlılık ile ilişkilendirilmektedir (Şekil 2.7).

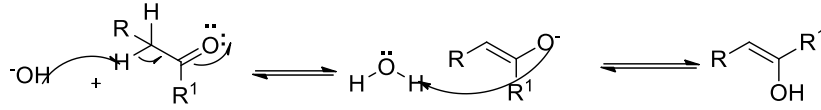


Şekil 2.7: Keto-enol tautomerleşme mekanizması.

Keto-enol tautomerleşmesi asit ve baz katalizli olarak iki farklı şekilde gerçekleşmektedir [38] (Şekil 2.8, Şekil 2.9).

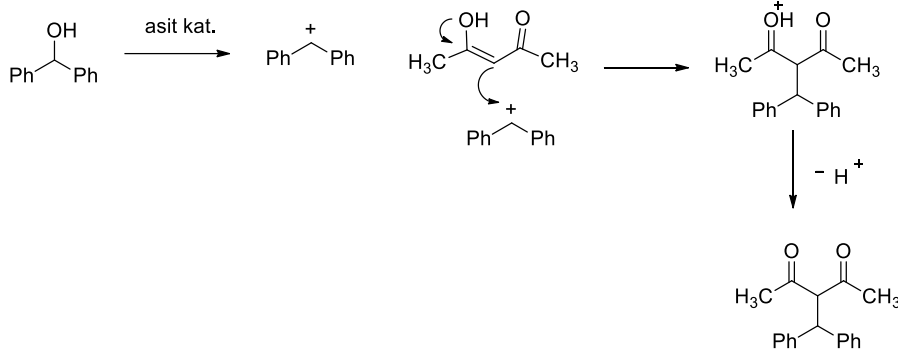


Şekil 2.8: Asit katalizli keto-enol mekanizması.



Şekil 2.9: Baz katalizli keto-enol mekanizması.

Dikarbonil bileşiklerinin alkollerle proton asitleri varlığındaki alkilasyonu aşağıdaki mekanizma ile yürümektedir (Şekil 2.10).



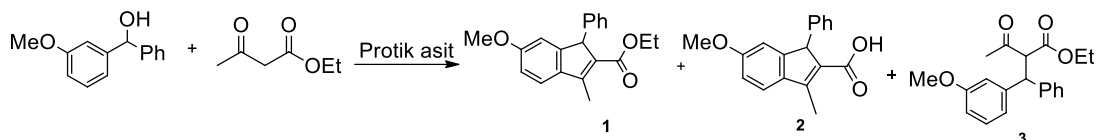
Şekil 2.10: Dibenzoilmetanın asit katalizörlü keto-enol mekanizması ile alkilasyonu.

2.1.2 β -keto esterlerin alkollerle alkilasyonu

β -keto esterlerin FeCl_3 ve InCl_3 katalizörlüğünde alkollerle yapılan alkilasyon reaksiyonlarında beklenen ürün elde edilmediği 2.1.1 de belirtilmişti. Ancak, TfOH katalizörlüğünde β -ketoesterler kullanılarak yapılan alkilasyon reaksiyonu sonucunda farklı ürünler elde edilmiştir. Alkilasyon reaksiyonu ile ilgili ilk olarak benzilik alkol ile etil asetoasetat ile yapılmıştır. Ürün analizleri yapıldığında beklenen ürünün yanında halka kapanması sonucu oluşan ürünler (indenler) de elde edilmiştir.

İnden, kimyasal formülü C_9H_8 olan ve parlayıcı polisiklik hidrokarbondur. Benzen halkası ile birleşik siklopenten yapısına sahiptir. Bu yapı sıvı haldedir ve soluk sarı renklidir. İnden iskeleti; birçok molekülün örneğin ilaçların ve doğal ürünlerin önemli biyolojik aktivitelerinde sık sık görülmektedir [26]. Buna ek olarak inden iskeleti kapsamlı bir şekilde organometallerde özellikle 4 ve 10 metallocen grupları için olefin polimerizasyonunun katalizinde ligand olarak kullanılır [39, 21]. Ayrıca inden türevleri, fonksiyonel materyallerin uygulamaları için önemli

rol oynamaktadır. Sonuç olarak inden halka sistemleri oluşumu için çeşitli metotlar bulunmaktadır. Pek çok yöntem inden yapısı sentezlemek için oluşturulmuş olmasına benzilik alkol ve 1,3-dikarbonil arasındaki Bronsted asit katalizör ile yapılan siklo kondenzasyonun alkilasyon ürünleri, inden türevlerinin sentezinde nadir rastlanır. Benzilik alkol ile 1,3-dikarbonillerin TfOH katalizörlü alkilasyon tepkimesi, 2-benzil-1,3-dikarbonil sentezi ve metil-3-benzilasetoasetat siklo kondenzasyonu için basit ve etkili bir metottur [40] (Şekil 2.11). Sonuçlar çizelge 2.3’de gösterildiği gibidir.

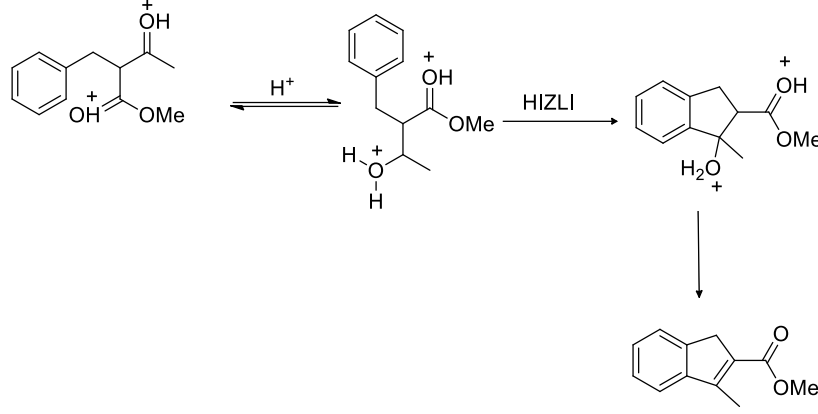


Şekil 2.11: Benzilik alkol ile etil asetoasetatın alkilasyon reaksiyonu.

Çizelge 2.3: Benzilik alkol ile alkilasyon reaksiyonun koşullarının optimizasyonu.

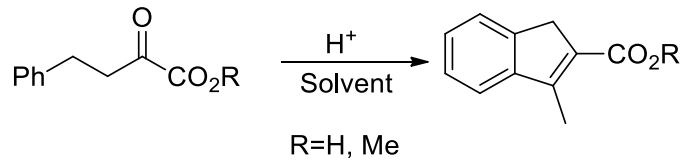
Çözücü	Asit	Zaman (sa)	T (°C)	Ürün	Verim (%)
CH ₂ Cl ₂	2 Equiv TiCl ₄	12	0-os	3	32
CH ₂ Cl ₂	2 Equiv SnCl ₄	12	0-ots	1+3	40+10
CH ₂ Cl ₂	0.5 Equiv TfOH	12	0-os	3	55
CH ₂ Cl ₂	2.0 Equiv TfOH	2	0-os	1	65
CH ₂ Cl ₂	1.0 Equiv TfOH	25	0-os	1+2	13+20
CH ₃ CN	2.0 Equiv TfOH	12	0-os	3	40
DCE	2.0 Equiv TfOH	12	0-os	Kompleks	-

Yukarıdaki çizelgede görüldüğü üzere, sadece triflorometansulfonik asit (TfOH) ile oda sıcaklığında(os) ana ürün olan istenilen ürünü vermiştir. En iyi verim 2 ekivalent TfOH ile diklorometan (DCM) kombinasyonu ile alınmıştır. Diğer koşullarda ise istenilen ürün ve diğer ürünler düşük verimde elde edilmiştir [40] (Şekil 2.12).

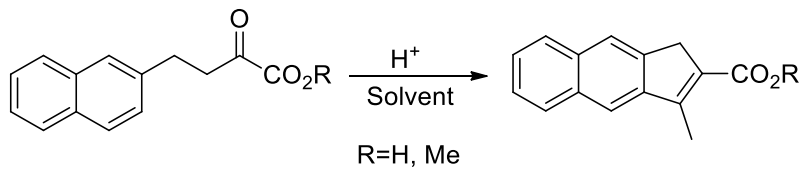


Şekil 2.12: Asetoasetat içeren halkanın siklizasyon mekanizması.

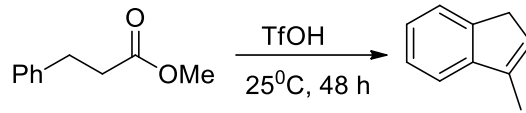
İnden türevi bileşiklerin asit ortam koşullarında yapılan reaksiyonlarında halka kapanması ürünü verdiği bilinmektedir. Özellikle 5 karbonlu halka kapanmasının gerçekleştiği yapılan çalışmalarla kanıtlanmış olmasına rağmen aromatik halkaların hidroksil veya alkoksi gibi güçlü elektron verici grup içermesinden dolayı zor gerçekleşmektedir. Mekanizmanın keto veya ester halkalaşması olarak gerçekleştiği düşünülse de halkalaşma ürününün mekanizması tam olarak aydınlatılamamıştır. Keto halkalaşma mekanizmasının ester halkalaşmasına göre seçicilik olarak daha kolay olduğu düşünülmektedir [17]. 1,3-dikarbonil bileşiklerinin süperasit ortamında halkalaşması reaksiyonlar uzun süredir çalışılmakta olup başarılı bir şekilde beklenen ürünler elde edilmiştir [3, 27, 18, 20, 4] (Şekil 2.13, Şekil 2.14, Şekil 2.15).



Şekil 2.13: Ester türevi bileşiğin molekül içi halkalaşma reaksiyonu.



Şekil 2.14: Ester türevi bileşiğin molekül içi halkalaşma reaksiyonu.



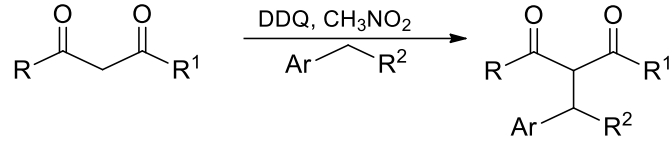
Şekil 2.15: Metil-3-fenilpropanoatın TfOH katalizörlüğünde halkalaşması.

2.2 sp^3 C ile Yapılan Alkilasyon Reaksiyonları

Organik sentezlerde ve kompleks bileşiklerin oluşumlarında C-C bağı çok önemli yer tutmaktadır. Bunun için en uygun metodun geçiş metallerinin katalizör olarak kullanıldığı coupling reaksiyonlarının olduğu bilinmektedir [9]. Son yıllarda ise C-C bağının direkt olarak türevlendirilmiş C-H bileşiklerinden sentezlenmesi daha ilgi çekici olmuştur. Bu metod sayesinde C-H bağını içeren bileşiğin değişikliğe uğramadan kullanılması ve sentezin daha kısa sürede gerçekleşmesi sağlanmıştır [11]. Bu yöntem sayesinde allilik ve benzilik yapıların sp^3 C-H bağıyla C-C bağı oluşturmada daha önemli olmuştur. sp^3 C-H bağının cross-coupling reaksiyonları α -hetero aromatik bileşiklerle sınırlandırılmış veya karben, direkt grup ve stokiometrik metal reaktantı ihtiyacı duyulmuştur [32]. Bunun yanında birkaç metod C-C bağının oluşumunda 2 farklı C-H bağını içeren bileşiklerin kullanıldığı rapor edilmiştir [34]. Bu yöntemlere göre C-C bağı oluşumu allilik sp^3 C-H bağı içeren bileşiklerden 2 aşamayla elde edilmektedir [36]. Son gelişmelerle ise doğrudan aktif metilenik sp^3 C-H bağını içeren bileşiklerle basit allilik sp^3 C-H bağı içeren bileşiklerin bakır (I) bromür (CuBr)/ kobalt klorür (CoCl₂)/ tersiyer butil alkol (^tBuOH) katalizör sistemiyle gerçekleştiği görülmektedir [24]. Aynı şekilde basit benzilik sp^3 C-H bağını içeren bileşiklerle demir (II) klorür (FeCl₂)/ tersiyer butil peroksit (^tBuOO^tBu) katalizör sistemi ve bakır (I) perklorat (Cu(ClO₄)₂)/^tBuOOBt/batofenantrolin ligand sistemiyle gerçekleştirilmiştir [22, 2].

Avantajlarına rağmen bir veya iki geçiş metalinin bu reaksiyonlarda kullanılması ve peroksitlerin yükseltgenme reaktantı olarak ısıtma durumunda olması yöntemin sınırlamalarını oluşturmaktadır. Bunun yanında metal katalizörlü reaksiyonların dezavantajı olan katalizörün pahalı olması ve hazırlanışının zorluğu; bunların yanında doğaya ve insan vücuduna zehir etkisi yapan metal atıklarının ortaya çıkması sorunlara sebep olmaktadır.

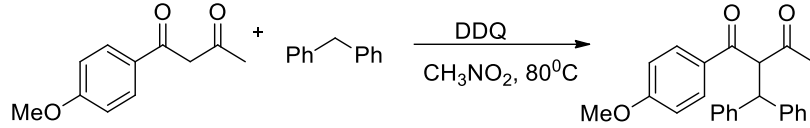
Geçiş metallerinin katalizör olarak kullanılmasıyla beraber C-C bağı oluşumun oksidatif kenetlenme reaksiyonuyla sp^3 C-H bağı içeren bileşikler arasında da gerçekleştiği rapor edilmiştir. Uygulanan metoda göre allilik ve benzilik sp^3 C-H bağı içeren bileşiklerle 2,3-dikloro-5,6-disiyanobenzokinon (DDQ) katalizörlüğünde C-C bağının gerçekleştiği anlaşılmıştır [31] (Şekil 2.16, Şekil 2.17).



R = CH₃, C₆H₅, 4-CH₃OC₆H₅, 4-BrC₆H₄, 2-tienil, 1-naftil

R¹, R² = Alkil, Aril

Şekil 2.16: sp³ C-H bağıyla benzilik/sp³ C-H bağı içeren bileşiklerle reaksiyonu.



Şekil 2.17: Difenilmetan DDQ katalizörlüğünde C-C bağının kurulma reaksiyonu.

Çizelge 2.4: DBM DDQ katalizörlüğünde sp³ C bileşikleriyle reaksiyonu.

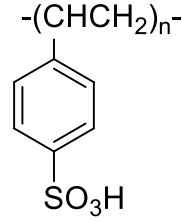
Reaktant 1	Reaktant 2	Ürün	Zaman	Verim
			6	64
			6	63
			6	79
			6	60

Çizelge 2.4’de görüldüğü gibi DDQ’nün katalizör olarak kullanılması reaksiyonda herhangi bir metal reaktantı veya fazladan ligand kullanımı olmadan alilik ve benzilik sp³ C-H bağı içeren

bileşiklerinden C-C bağının oksidatif kenetlenme reaksiyonu ile rahatlıkla C-C bağı oluşumunu verimli bir şekilde gerçekleştirmiştir [31].

DDQ bu reaksiyonları vermesine rağmen çevreye zararlı olduğu düşünülmektedir. Çünkü DDQ bileşiği suyla rahatlıkla etkileşime girer ve bunun sonucunda da çok zehirli bir etkiye sahip olan hidrojen siyanürün oluşmasına sebep olmaktadır.

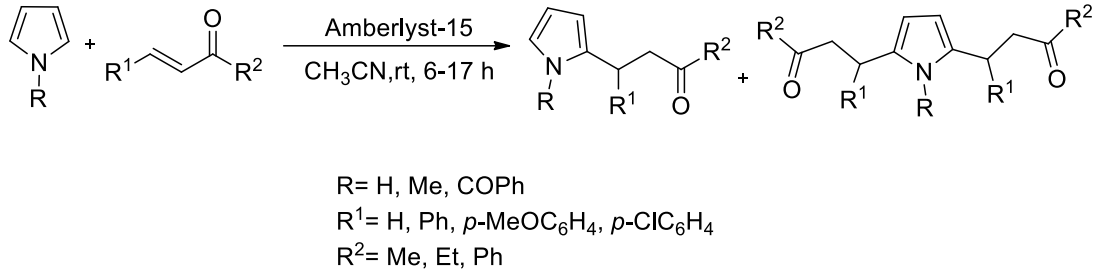
2.3 Amberlyst-15 Katalizörü Ve Özellikleri



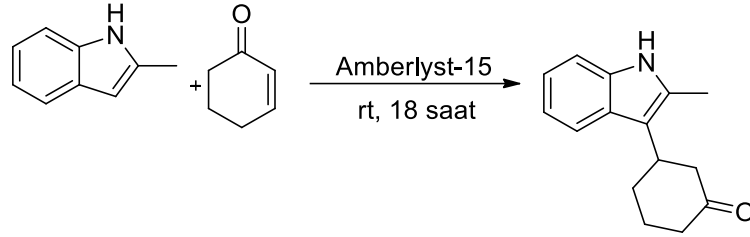
Şekil 2.18: Amberlyst-15 katalizörünün kimyasal formülü.

Amberlyst-15; kahverengi-gri olup polistiren bazlı güçlü sülfonik grubuna sahip olan bir iyon değişim reçinesi olarak görev yapar[14] (Şekil 2.18). Kullanımı kolay olup reaksiyon ortamından rahatlıkla uzaklaştırılabilir ve tekrar kullanılabilir. Nem tutma kapasitesi %52-57 arasında değişmektedir. Kütlesi 770 g/L'dir. En yüksek çalıştığı sıcaklık 120°C 'dedir. Geçmiş yıllarda Amberlyst-15 kimyası düzenli bir şekilde gelişme göstermiştir. Bu gelişim Amberlyst-15'in yüksek seçici özelliklerinin yanında çevresel karakteri ve ekonomik olarak ucuz olmasından dolayı gerçekleşmiştir. Şu anda ise asit karakterli olan Amberlyst-15 organik reaksiyonlarda heterojen katalizör olarak kullanılmaktadır. Bu reaksiyonun sonucunda basit veya kompleks moleküller rahatlıkla ve yüksek verimle gerçekleşmektedir [30, 28].

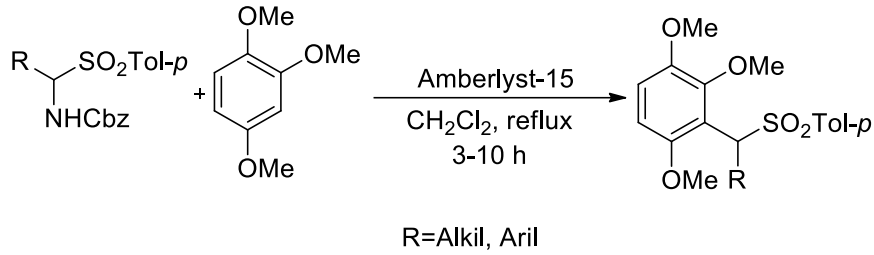
Amberlyst-15 katalizörü sayesinde esterifikasyon ve transferikasyon reaksiyonları [8], α,β -doymamış ketonların pirol ile olan Michael katılması [32], Friedel Crafts reaksiyonları [16] gibi organik kimya da çok büyük yer kaplayan reaksiyonlarda yüksek verimle istenilen ürünlerin oluştuğu görülmüştür [28,29] (Şekil 2.19, Şekil 2.20, Şekil 2.21, Şekil 2.22).



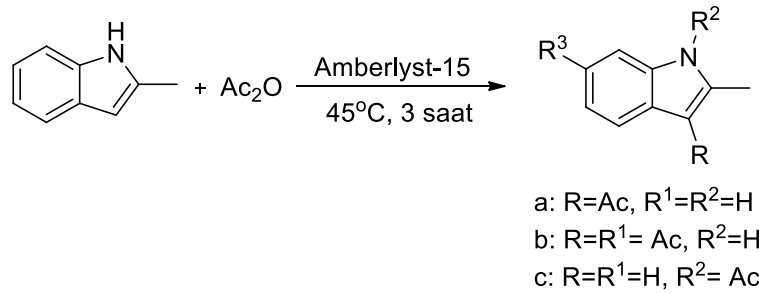
Şekil 2.19: α,β -doymamış ketonların Amberlyst-15 katalizörlüğünde olan Michael katılması.



Şekil 2.20: α,β -doymamış ketonların Amberlyst-15 katalizörlüğünde olan Michael katılması.



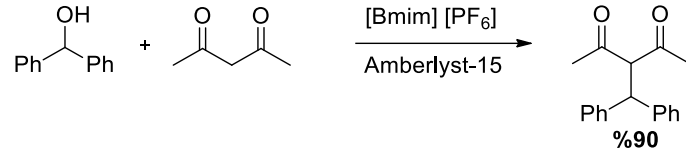
Şekil 2.21: Amberlyst-15 katalizörlüğünde yapılan Friedel Crafts alkilasyonu.



Şekil 2.22: Amberlyst-15 katalizörlüğünde Friedel Crafts açılme reaksiyonu.

Yapılan bu reaksiyonların yanında Amberlyst-15'in iyonik ortam reaksiyonlarında da etkin bir şekilde kullanıldığı bilinmektedir [30]. İyonik ortamda yapılan reaksiyonlar çevreye daha az zararlıdır ve bunun yanında katalizörün veya reaktantın yapısına zarar vermeden geri kazanımı sağlanmaktadır [35]. Katyon ve anyonların uygun miktarlarda karıştırılmasıyla oluşturulan iyonik ortam reaksiyon için ihtiyaç duyulan çözücü özelliklerini sağlar ve ayrı olarak çözücü kullanımına gerek kalmamaktadır[5]. Bu yöntemin asit katalizli ve geçiş metallerinin

kullanıldığı reaksiyonlarda çok iyi çalıştığı rapor edilmiştir [30]. Buna göre iyonik ortam, β -dikarbonil bileşiklerinin benzilasyon ve hidroalkilasyon için kullanıldığında rahatlıkla istenilen ürün elde edilmektedir [30] (Şekil 2.23).



Şekil 2.23: β -dikarbonil bileşiğinin iyonik ortamda benzilasyonu.

3. DENEYSEL KISIM

3.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Dibenzoilmetan (Sigma Aldrich)

Asetilaseton (Sigma Aldrich) [39]

1-Fenil etanol

Asetofenon (Sigma Aldrich)

Benzhidrol (Sigma Aldrich)

2-Siklopenten-1-on (Fluka)

2-Siklohekzen-1-on (Fluka) [39]

Etilasetat (Lab-Scan)

Metanol (Lab-Scan)

n-Hegzan (Lab-Scan)

Benzalaseton (Merck) [39]

Kloroform (J.T.Baker)

Diklorometan (Lab-Scan)

CDCl_3 (Merck)

NaBH_4 (Sigma Aldrich)

Na_2SO_4 (Merck)

NaOH (Merck)

Amberlyst-15(Alfa Aesar)

Ticari olarak alınan kimyasallar reaksiyona konulmadan önce saflaştırılmıştır [39].

3.2 Kullanılan Teknik Ve Cihazlar

3.2.1 İnce tabaka kromatografisi

Ürünlerin ayrımı ve tanımı için ince tabaka kromatografisinden yararlanılmıştır. Belirleyici olarak da ultraviyole (UV) ışık kullanılmıştır. Plakalar etüvde 120 °C’de 1 saat bekletilmiştir.

3.2.2 Kolon kromatografisi

Ürünlerin ayrımı ve saflaştırılması için kolon kromatografisinden yararlanılmış ve 25 cm uzunluğunda ve 2,5 cm çapında 254 nm UV ışığı altında görünür floresans indikatörlü silikajel dolgulu kolon kullanılmıştır.

3.2.3 FT-IR spektrofotometresi

FT-IR spektrumları Perkin-Elmer FT-IR Spektrum One B spektrometre cihazıyla kaydedilmiştir.

3.2.4 NMR spektroskopisi

¹H-NMR spektrumları VARIAN 500 MHz cihazda, uygun çözücü içinde kimyasal kaymalar tetrametilsilan (Si(CH₃)₄) iç standardına göre δ(ppm) cinsinden kaydedilmiştir. ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları ise üniversitemizde bulunan VARIAN (300 MHz) uygun çözücü içinde kaydedilmiştir.

3.2.5 GC-MS spektroskopisi

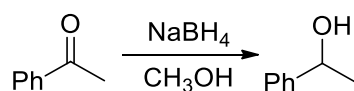
GC-MS analizleri Thermo Finnigan Trace cihazda TR-5MS kapiler kolunda (%5 fenil polisilfenilensiloksan) 15⁰C ısıtma hızıyla 100⁰C başlayarak 300⁰C'ye kadar ısıtılarak yapılmıştır.

3.2.6 Erime noktası tayini

Erime noktası tayinleri BÜCHI Melting Point B-540 cihazında yapılmıştır.

3.3 Yapılan Sentezler

3.3.1 1-fenil etanol sentezi



Şekil 3.1:1-fenil etanol sentez reaksiyonu.

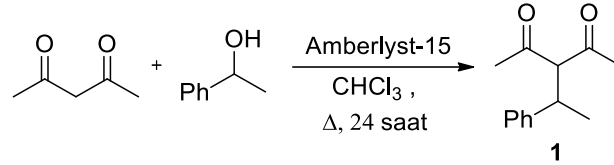
5 ml (0,04 mol) asetofenon ve 30 ml methanol reaksiyon balonuna alınır. Reaksiyon 10⁰C'de gerçekleştirilir (Şekil 3.1). Reaksiyon sırasında oluşabilecek olan sudan kaçınmak için balona daha önceden Na₂SO₄ eklenir. 30 dakika sonra her 10 dakikada bir orta boy spatülle toplamda

4 spatül NaBH₄ eklenir. Oluşan şiddetli reaksiyonun sonlanmasından sonra balonu oda sıcaklığında 2 saat boyunca karıştırılmaya bırakılır. Reaksiyon sonucunda elde edilen ürün daha önceden hazırlanmış olan 0,1 M 100 ml NaOH çözeltisi ile karıştırılır. Karışım ekstraksiyon balonuna alınarak üzerine 50 ml etilasetat eklenir. Ekstraksiyon işlemi organik faza birkaç kere tekrarlanır. Daha sonrasında organik faz Na₂SO₄ eklenerek kurutulur, süzülür ve çözücüsü uçurulur.

3.3.2 Asetilaseton reaksiyonları

Asetilaseton; 1-fenil etanol, benzhidrol, benzalaseton, 2-siklopenten-1-on ve 2-siklohekzen-1-on ile reaksiyona konulmuştur

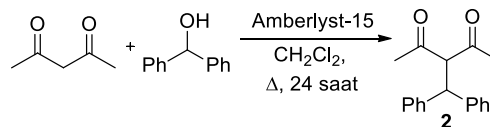
3.3.2.1 1-Fenil etanol ile reaksiyonu



Şekil 3.2: 1-fenil etanol ve asetilasetonun reaksiyonu.

0,65 g (0,005 mol) 1-fenil etanol ile 0,36 g (0,005 mol) asetilaseton 20 ml kloroform ortamında Amberlyst-15 katalizörlüğünde 55⁰C de reaksiyon gece boyu devam ettirilir (Şekil 3.2). Elde edilen ham karışım süzülür ve çözücüsü uçurulur. Çözücü uçurulduktan sonra ürüne 20/80 (Etilasetat/Hegzan) kolon yapılır. Elde edilen ürünün erime noktası 50-50,5⁰C olarak ölçülmüştür. Ürün % 30 verimle beyaz bir katı olarak elde edilmiştir. ¹H-NMR (CDCl₃) : 7.31-7.18 (m, 5H, Ar), 4.05 (d, J=11,7 1H, CH), 3,59 (m, 1H, CH), 2,27 (s, 3H, CH₃), 1,83 (s, 3H, CH₃), 1,21 (d, J=7,34, 3H, CH₃). MS (EI) m/z (%): 186,1 (10), 162,1 (14), 161 (100), 147 (38), 143 (30), 129 (16), 105 (79), 77 (26). FT-IR (cm⁻¹): 3457, 2970, 2950, 2574, 2123, 1737, 1685, 1594, 1578, 1446, 1365, 1291, 1229, 1082, 1000, 980, 908.

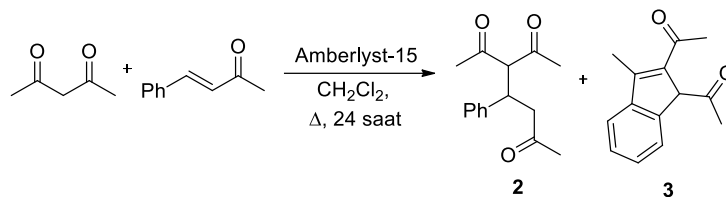
3.3.2.2 Benzhidrol ile Reaksiyonu



Şekil 3.3: Asetilasetonun benzhidrol ile reaksiyonu.

3,56 g (0,019 mol) benzihirdol ile 0,975 g (0,005 mol) asetilaseton 20 ml diklorometan ortamında Amberlyst-15 katalizörlüğünde 40°C de reaksiyon gece boyu devam ettirilir (Şekil 3.3). Elde edilen ham karışım süzülür ve çözücüsü uçurulur. Ham karışıma ait ¹H-NMR (CDCl₃) : 7,83-7,19 (m, 10H, Ar), 4,81 (d, J=10 1H, CH), 3,59 (d, J=10, 1H, CH), 2,01 (s, 6H, CH₃).

3.3.2.3 Benzalaseton ile reaksiyonu



Şekil 3.4: Asetilaseton ve benzalasetonun reaksiyonu.

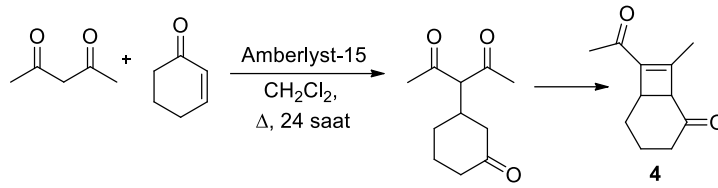
1,46 g (0,015 mol) asetilaseton ile 2,85 g (0,019 mol) benzalaseton 20 ml diklorometan (CH₂Cl₂) ortamında Amberlyst-15 40°C de katalizörlüğünde 40°C de reaksiyon gece boyu devam ettirilir (Şekil 3.4). Elde edilen ham ürün süzülür ve çözücüsü uçurulur. Çözücüsü uçurulduktan sonra ham ürüne 20/80 (Etilasetat/Hegzan) kolon yapılır. Karışım halinde olduğu anlaşılan ürüne preparatif ince tabaka kromatografisi (P-TLC) yapılarak ürünler ayrılmaya çalışılır. Karışım halinde olan ürün % 28 verimle sarı-beyaz renkli bir katı olarak elde edilmiştir ve erime noktası 85,3-86,6°C olarak ölçülmüştür.

2 ve 3 numaralı ürünlere ait veriler karışım halinde olan ürüne yapılan GC ve ¹H-NMR analizleri sonucunda elde edilen verilerden hazırlanmıştır.

2 numaralı ürün için ¹H-NMR (CDCl₃) : 7,31-7,18 (m, 5H, Ar), 2,05 (s, 3H, CH₃), 2,02 (s, 3H, CH₃), 1,92 (d, 3H, CH₃). MS (EI) m/z (%): 228,01 (4), 200 (3), 185 (100), 170,99 (74), 152,99 (13), 128,99 (14), 114,97 (16), 108,99 (22), 90,96 (33), 76,97 (17), 64,98 (6), 53 (10). FT-IR (cm⁻¹): 3435, 3031, 2919, 1689, 1603, 1494, 1417, 1355, 1238, 1156, 1022, 949, 868, 735.

3 numaralı ürün için ¹H-NMR (CDCl₃) : 7,31-7,18 (m, 5H, Ar), 4,19 (d, J=11,25, 1H, CH), 4,02 (m, 1H, CH), 2,79 (s, 2H, CH₂), 2,24 (s, 3H, CH₃), 1,98 (s, 3H, CH₃), 1,87 (s, 3H, CH₃). MS (EI) m/z (%): 202,98 (100), 184,98 (16), 160,95 (45), 146,99 (75), 152,99 (13), 128,98 (20), 102,98 (20), 90,97 (11), 76,96 (14), 64,99 (4), 50,98 (5). FT-IR (cm⁻¹): 3435, 3031, 2919, 1689, 1603, 1494, 1417, 1355, 1238, 1156, 1022, 949, 868, 735.

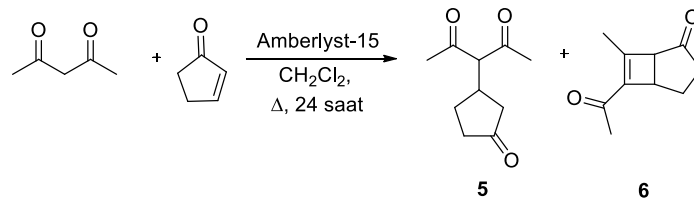
3.3.2.4 2-sikloheksen-1-on ile reaksiyonu



Şekil 3.5: Asetilaseton ve 2-sikloheksen-1-onun reaksiyonu.

0.517 g (0,0005 mol) asetilaseton ile 0.993 g (0,01 mol) sikloheksen-1-on ile 20 ml CH_2Cl_2 ortamında Amberlyst-15 katalizörlüğünde 40°C de reaksiyon gece boyu devam ettirilir (Şekil 3.5). Elde edilen ürün süzülür ve çözücüsü uçurulur. Çözücü uçurulduktan sonra ham ürüne 20/80 (Etilasetat/Hegzan) kolon yapılır. Ürün % 9 verimle sıvı olarak elde edilmiştir. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 3,51 (t, $J=5,38$, 1H, CH), 3,09 (t, $J=5,38$ 1H, CH), 2,33 (s, 3H, CH_3), 2,17 (s, 3H, CH_3), 2,06 (s, 2H, CH_2), 1,92 (m, 2H, CH_2), 1,64 (m, 1H, CH_2), 1,57 (m, 1H, CH_2). MS (EI) m/z (%): 177,95 (45), 135,99 (58), 120,93 (100), 107 (5), 94 (15), 92,99 (53), 90,94 (48), 76,93 (29), 64,98 (10).

3.3.2.5 2-siklopenten-1-on ile reaksiyonu



Şekil 3.6: Asetilaseton ve 2-siklopenten-1-onun reaksiyonu.

0,02 g (0,0002 mol) asetilaseton ile 0,034 g (0,00041 mol) 2-siklopenten-1-on 20 ml CH_2Cl_2 ortamında Amberlyst-15 katalizörlüğünde 40°C de reaksiyon gece boyu devam ettirilir (Şekil 3.6). Reaksiyon sonunda elde edilen ham karışım süzülür ve çözücüsü uçurulur. Çözücüsü uçurulduktan sonra P-TLC ile ürünün saflaştırılması sağlanır. Karışım halinde olan ürün % 10 verimle elde edilmiştir. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 3,63 (d, $J=10,27$, 1H, CH), 2,96 (m, 1H, CH), 2,43-2,27 (m, 6H, CH_2), 2,24 (s, 3H, CH_3), 2,20 (s, 3H, CH_3).

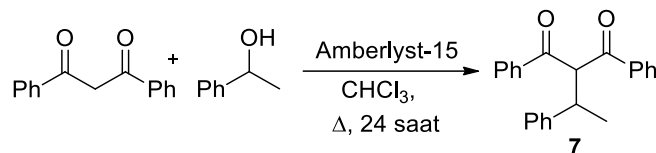
5 numaralı ürün için MS (EI) m/z (%): 139,08 (5), 99,96 (50), 83 (100), 82 (58), 68,89 (18), 58,98 (27).

6 numaralı ürün için MS (EI) m/z (%): 164,10 (4), 107,01 (12), 83,01 (48), 81,99 (100), 79,01 (14), 76,98 (6), 54,98 (16).

3.3.3 Dibenzoilmetan Reaksiyonları

Dibenzoilmetan; 1-fenil etanol, benzhidrol, benzalaseton, 2-siklopenten-1-on ve 2-sikloheksen-1-on ile reaksiyonu konulmuştur.

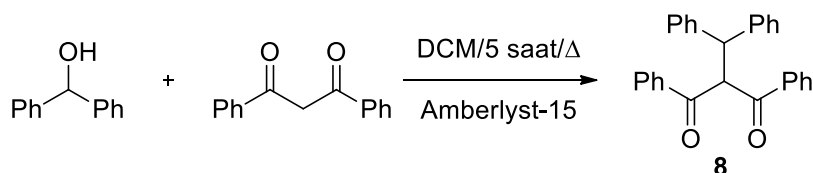
3.3.3.1 1-fenil etanol ile reaksiyonu



Şekil 3.7: Dibenzoilmetan ve 1-fenil etanolün reaksiyonu.

1 g (0,0045 mol) dibenzoilmetan ile 0,8 g (0,0065 mol) 1-fenil etanol 20 ml CHCl₃ ortamında Amberlyst-15 katalizörlüğünde 55°C de reaksiyon gece boyu devam ettirilir (Şekil 3.7). Reaksiyon sonunda elde edilen karışım süzülür ve çözücüsü uçurulur. Çözücü uçurulduktan sonra ham ürüne 20/80 (Etilasetat/Hegzan) kolon yapılır. Ürün % 45 verimle beyaz bir katı olarak elde edilmiştir. Ürünün erime noktası 73,6-75,3°C olarak ölçülmüştür. ¹H-NMR (CDCl₃) : 8,02-7,50 (m, 15H, Ar), 5,60 (d, *J*=10,1H, CH), 4,09 (m, 1H, CH) , 1,20 (d, *J*=5, 3H, CH₃). FT-IR (cm⁻¹): 3456, 2970, 2575, 1738, 1691, 1594, 1446, 1365, 1266, 1217, 1057, 971, 911, 833.

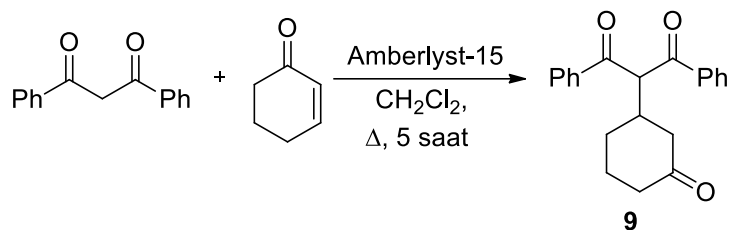
3.3.3.2 Benzhidrol ile reaksiyonu



Şekil 3.8: Benzhidrol ve DBM reaksiyonu.

0,3 g (0,013 mol) dibenzoilmetan ve 0,25 g (0,014 mol) benzhidrol 20 ml CH₂Cl₂ ortamında Amberlyst-15 katalizörlüğünde 40°C de 5 saat süreyle reaksiyona konulur. Reaksiyon sonunda ham karışım süzülür ve çözücüsü uçurulur (Şekil 3.8). Çözücüsü uçurulduktan sonra ürüne herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmamıştır. Ürün % 95 verimle beyaz bir katı olarak elde edilmiştir. Erime noktası 222-225°C olarak ölçülmüştür. ¹H-NMR (CDCl₃) : 7,83-7,06 (m, 20H, Ar), 6,88 (d, *J*=10, 1H, CH), 5,33 (d, *J*=10, 1H, CH). MS(EI) *m/z* (%): 312,2 (10), 207,1 (22), 193 (86), 114,9 (100), 105 (84), 76,9 (28). FT-IR (cm⁻¹): 3060, 3027, 1686, 1660, 1594, 1495, 1447, 1261, 1199, 1093, 964, 925, 841.

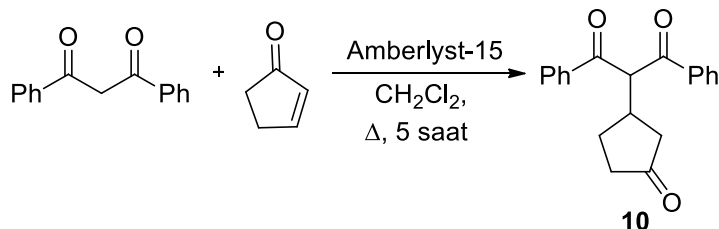
3.3.3.3 2-siklohekzen-1-on ile reaksiyonu



Şekil 3.9: Dibenzoilmetan ve 2-siklohekzen-1-onun reaksiyonu.

0,993 g (0,01 mol) 2-siklohekzen-1-on ile 1,1 g (0,005 mol) dibenzoilmetan 20 ml CH₂Cl₂ ortamında Amberlyst-15 katalizörlüğünde reaksiyon 40°C de 5 saat devam ettirilir (Şekil 3.9). Reaksiyon sonunda ham ürünü süzülür ve çözücüsü uçurulur. Çözücüsü uçurulduktan sonra ham ürüne 20/80 (Etilasetat/Hegzan) kolon yapılır. Ürün % 45 verimle viskoz sıvı olarak elde edilmiştir. ¹H-NMR (CDCl₃) : 7,99-7,39 (m,10H, Ar), 5,28 (d, J=10, 1H, CH), 3,02 (m, 1H, CH), 2,41 (m, 4H, CH₂, CO), 2,21 (m, 4H, CH₂, CO), 1,93-1,25 (m, 4H, CH₂). MS (EI) m/z (%): 265,02 (14), 223,01 (5), 104,96 (100), 77,98 (4) , 76,92 (27). FT-IR (cm⁻¹): 3457, 2970, 2574, 1737, 1661, 1594, 1446, 1365, 1291, 1216, 1138, 1092, 979, 943, 871.

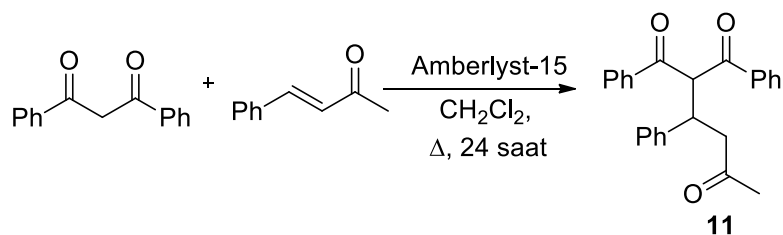
3.3.3.4 2-siklopenten-1-on ile reaksiyonu



Şekil 3.10: Dibenzoilmetan ve 2-siklopenten-1-onun reaksiyonu.

0,98 g (0,01 mol) 2-sikpenten-1-on ile 1,3 g (0,006 mol) dibenzoilmetan 20 ml CH₂Cl₂ ortamında Amberlyst-15 katalizörlüğünde 40°C de reaksiyon 5 saat devam ettirilir (Şekil 3.10). Reaksiyon sonunda ham ürünü süzülür ve çözücüsü uçurulur. Çözücüsü uçurulduktan sonra ham ürüne 20/80 (Etilasetat/Hegzan) kolon yapılır.. Ürün % 42 verimle beyaz bir katı olarak elde edilmiştir. Erime noktası ise 117,4-118,90C olarak ölçülmüştür. ¹H-NMR (CDCl₃) : 7,44-7,03 (m, 10H, Ar), 5,19 (d, J=10, 1H, CH), 3,32 (m, 1H, CH), 2,53-1,66 (m, 4H, CH₂). MS (EI) m/z (%): 223,99 (4), 185,98 (6), 104,94 (100), 77,98 (4) , 76,95 (32), 54,97 (3), 50,98 (4). FT-IR (cm⁻¹): 3066, 2952, 2574, 1737, 1685, 1661, 1594, 1446, 1357, 1290, 1200, 1165, 1000, 981, 819.

3.3.3.5 Benzalaseton ile reaksiyonu



Şekil 3.11: Dibenzoilmetan ve benzalasetonun reaksiyonu.

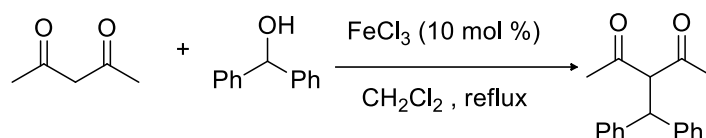
1 g (0,007 mol) benzalaseton ile 0,77 g (0,003 mol) dibenzoilmetan 20 ml CH₂Cl₂ ortamında Amberlyst-15 katalizörlüğünde reaksiyon 40°C de 5 saat devam ettirilir (Şekil 3.11). Reaksiyon sonunda ham ürünü süzülür ve çözücüsü uçurulur. Çözücüsü uçurulduktan sonra ham ürüne 20/80 (Etilasetat/Hegzan) kolon yapılır.. Ürün % 10 verimle sarı bir katı olarak elde edilir. Erime noktası 122,8-123,5⁰C olarak ölçülmüştür. ¹H-NMR (CDCl₃) : 7,95-7,07 (m, 15H, Ar), 5,81 (d, *J*=10, 1H, CH), 4,39 (m, 1H, CH), 2,18 (s, 2H, CH₂), 2,09 (s, 2H, CH₂), 2,03 (s, 3H, CH₃). MS (EI) *m/z* (%): 223,99 (19), 215 (12), 104,93 (100), 77,96 (4) , 76,91 (34). FT-IR (cm⁻¹): 3027, 2922, 1717, 1688, 1655, 1595, 1580, 1494, 1448, 1419, 1327, 1287, 1257, 1158, 998.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

β -diketonlar, diketoesterler ve malonik esterler gibi aktif metilen bileşiklerinin alkilasyonu organik kimyada yeni C-C bağı oluşturan reaksiyonlardan biri olarak oldukça önem taşır [21,40]. Genellikle bu reaksiyonlar baz varlığında alkil halojenürler kullanılarak yapılır [34]. Bu metodun çok iyi işlendiği bilinmesine rağmen, halojenli substratın kullanışlı olmaması veya toksik olması gibi bazı önemli dezavantajları vardır. Bu nedenle C-C bağ oluşumu için pratik ve ekonomik daha çevreci bir proses geliştirilmeye ihtiyaç duyulmuştur. Bu amaçla, aktif metilen bileşiği ile alkol arasında C-C tekli bağ oluşumu incelenmiştir [38, 24]. Hidroksil grubu zor ayrılan bir grup olduğu için C-C bağ oluşumu zor bir reaksiyondur. Bu yüzden, *in situ* reaksiyonlarında C-C tekli bağ oluşumu için katalizör gerekir.

Alkoller ve aktif metilen bileşiklerin reaksiyonu için çeşitli metodlar kullanılır. Bunlardan biri de baz veya asit varlığında eşit molarda bakır (I) ve kobalt metali tuzları ile paladyum gibi geçiş metallerin kullanılmasıdır. Bu metodların çoğu allilik alkoller için geçerlidir, fakat benzilik alkoller için uygun değildir. Son zamanlarda Lewis asit ve protik asit katalizörlü metodlar rapor edilmiştir. Ancak, bu reaksiyonlar için sert koşullar, uzun reaksiyon zamanı, yüksek sıcaklık, pahalı, toksik ve neme duyarlı kimyasal maddeler gereklidir. Bu nedenle, alkollerle alkilasyon için çok daha pratik ve ekonomik bir metod geliştirilmiştir. Alkollerle alkilasyon için demir (III) klorür güçlü bir Lewis asit katalizörü olarak kullanılmıştır. [38, 12].

Bu aşamada, FeCl_3 'ün aktif metilen bileşikleriyle çeşitli benzilik ve allilik alkoller arasında tam bir seçicilik ve yüksek verimle, ılımlı koşullar altında C-C bağı oluşumu sağladığını söyleyebiliriz [15] (Şekil 4.1).



Şekil 4.1: β -diketon ile benzhidrolün alkilasyonu.

Reaksiyon verimi, kullanılan çözücüye bağlıdır (Çizelge 4.1.).

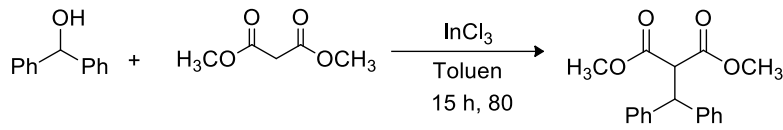
Çizelge 4.1: FeCl_3 katalizörlüğünde alkilasyon reaksiyonunda çözücü etkisi.

Çözücü	Zaman	Ürün (%)
Diklorometan	3	98

Dikloroetan	3	95
Toluen	9	90
Tetrahidrofuran	15	<10
Asetonitril	10	25

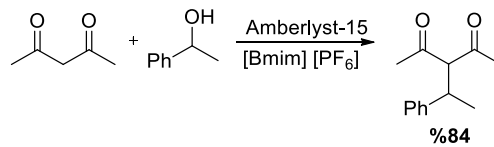
FeCl_3 katalizörlüğünde alkollerle β -diketon, β -diketoester ve β -diesterlerle yapılan reaksiyonlarda yüksek verimle alkilasyon ürünü elde edilmektedir [15].

Başka bir çalışmada ise alkollerle aktif metilen bileşikleri arasında yapılan alkilasyon reaksiyonunda kullanılan katalizör InCl_3 'dür [37] (Şekil 4.2).

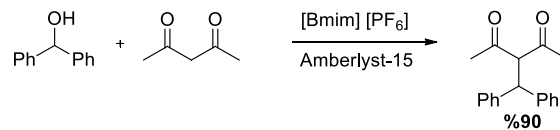


Şekil 4.2: Benzhidrol ile dimetilmalonatın InCl_3 varlığında alkilasyonu.

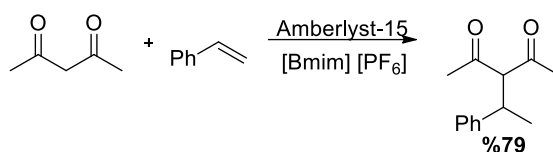
Yapılan diğer bir çalışmada Amberlyst-15 katalizörlüğünden yararlanılmıştır. Ancak çözücü olarak iyonik ortam kullanılmıştır [30]. İyonik ortamda yapılan reaksiyonların mekanizmaları çevreseldir ve bunun yanında katalizörün veya reaktantın yapısına zarar vermeden geri kazanımı sağlanmaktadır [33]. Katyon ve anyonların uygun miktarlarda karıştırılmasıyla oluşturulan iyonik ortam reaksiyon için ihtiyaç duyulan çözücü özelliklerini sağlar ve ayrı olarak çözücü kullanımına gerek kalmamaktadır. Bunun yanında iyonik ortamın yardımıyla kullanılan reaktanların birbiriyle olan etkileşimleri ve seçicilikleri çok yüksek olur [5]. Bu yöntemin asit katalizli ve geçiş metallerinin kullanıldığı reaksiyonlarda çok iyi çalıştığı rapor edilmiştir [30]. Buna göre iyonik ortam β -dikarbonil bileşiklerinin benzilasyon ve hidroalkilasyon için kullanıldığında rahatlıkla istenilen ürün elde edilmektedir [30] (Şekil 4.3, Şekil 4.4, Şekil 4.5).



Şekil 4.3: β -dikarbonil bileşiğinin benzilasyonu.



Şekil 4.4: Oda sıcaklığında Amberlyst-15 katalizörlüğündeki reaksiyon.



Şekil 4.5: β-dikarbonil bileşiğinin hidroalkilasyonu.

İyonik ortam ve Amberlyst-15 katalizörlüğünde reaksiyonlar yapıldığında ürün verimleri %79 ile %90 arasında değişmektedir. Ancak iyonik ortam olmadan çözücü ortamında aynı reaksiyonlar yapıldığı zaman verim düşmektedir.

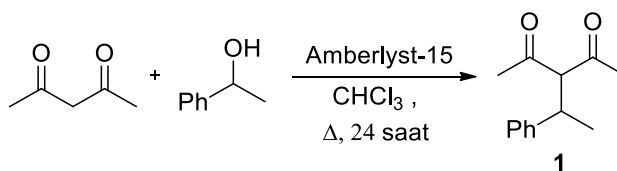
İyonik likit kullanılmadan Amberlyst-15 katalizörlüğünde yapılan alkilasyon reaksiyonuna çözücü etkisiyle değişen verimler çizelde 4.2’de gösterildiği gibidir.

Çizelge 4.2: Amberlyst- 15 katalizörlüğünde çözücü etkisiyle değişen verimleri.

Çözücü	Verim (%)
CH ₂ Cl ₂	Eser miktarda
CH ₃ CN	10
THF	-
Toluen	16

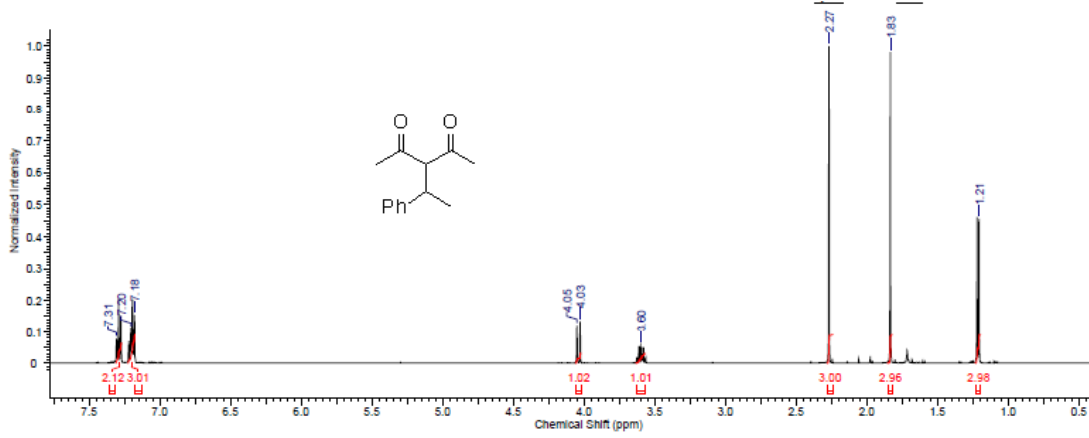
Bu çalışmanın amacı ise yine Amberlyst-15 katalizörlüğünde β-diketonların alkilasyonlarıdır. Ancak alkol yerine elektrofil kaynağı olarak enonlar seçilmiştir. Enon türevi olarak 2-siklopenten-1-on, 2-sikloheksen-1-on ve benzaleton seçilmiştir. Literatürde bu konuda yapılmış bir çalışma yoktur.

İlk olarak asetilasetonun 1-fenil etanol ile Amberlyst-15 katalizörlüğünde kloroform ortamında 24 saat süreyle reaksiyona konulmuştur. Bu reaksiyonda amaç literatür verileri ile kıyaslama yapmaktır (Şekil 4.6).



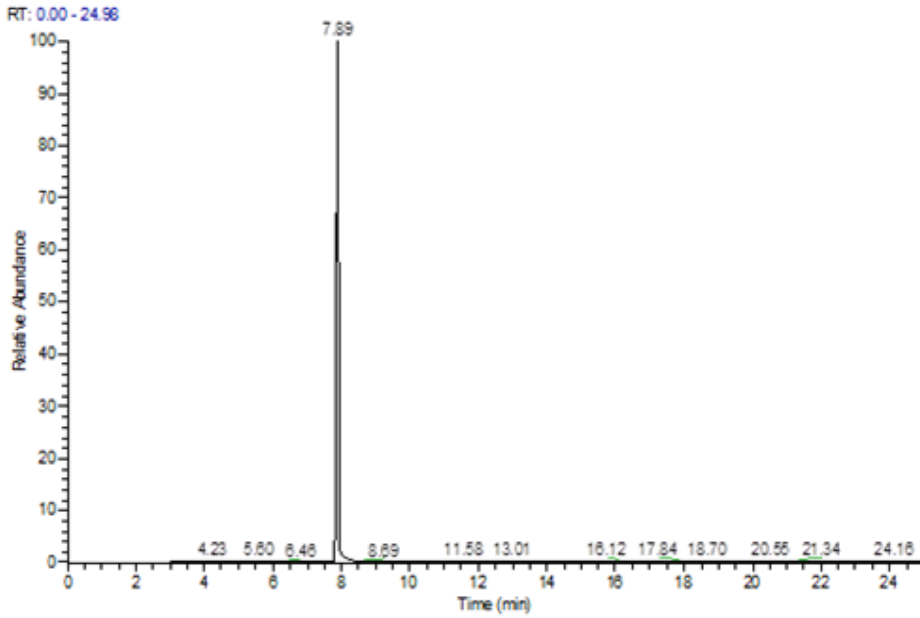
Şekil 4.6: 1-fenil etanol ve asetilasetonun reaksiyonu.

Ham ürüne kolon yapılarak saflaştırılmış ve % 30 verimle beyaz bir katı olarak elde edilmiştir. Verim iyonik likitsiz yapılan reaksiyonlardaki literatür değerinden daha yüksek çıkmıştır. ^1H -NMR, GC-MS ve FT-IR verileri aşağıdaki gibidir (Şekil 4.7, Şekil 4.8, Şekil 4.9, Şekil 4.10).

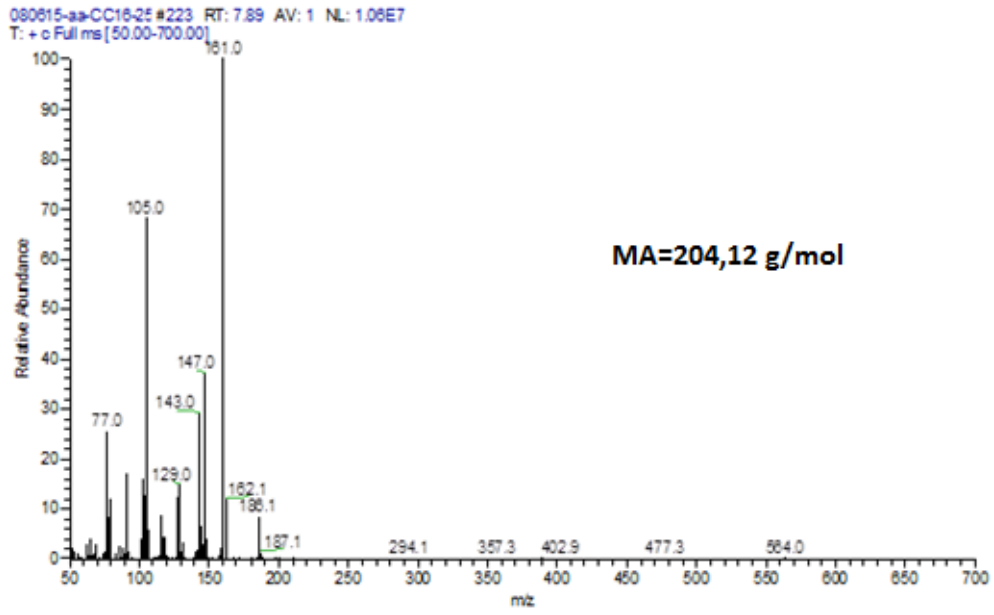


Şekil 4.7: (1) numaralı ürüne ait ^1H -NMR sonucu.

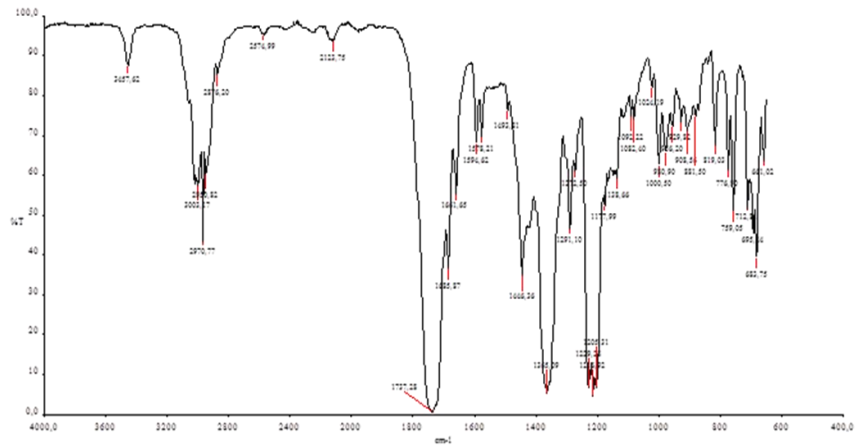
Spektrumda görülen 7,29 ve 7,19 ppm arasındaki aromatik hidrojenlerine ait pikler, 4,05 ppm'deki ($J=11.7$) dublet metin hidrojenine ait pik, 3,6 ppm'deki multipl benzilik hidrojenine ait pik, 2,27 ve 1,83 ppm'deki singletler metil protonlarına, 1,22 ppm'deki dublet ($J=7.34$) metil protonlarına ait piklerdir. Veriler literatür değerleri ile tamamen örtüşmektedir [15].



Şekil 4.8: (1) numaralı ürüne ait GC sonucu.

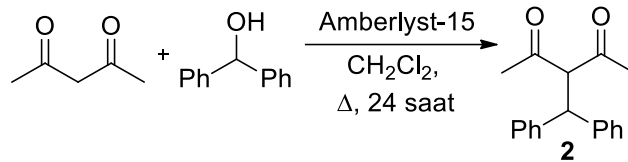


Şekil 4.9: (1) numaralı ürüne ait MS sonucu.



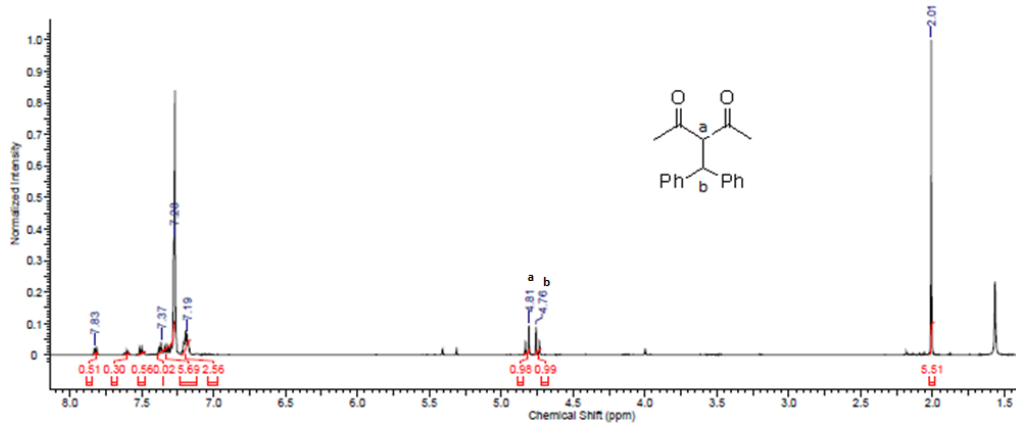
Şekil 4.10: (1) numaralı ürüne ait FT-IR sonucu.

Bu denemeden sonra benzhidrol ile 5 saat süreyle Amberlyst-15 katalizörlüğünde asetilasetonun reaksiyonu yapılmıştır (Şekil 4.11).



Şekil 4.11: Asetilaseton ve benzhidrol reaksiyonu.

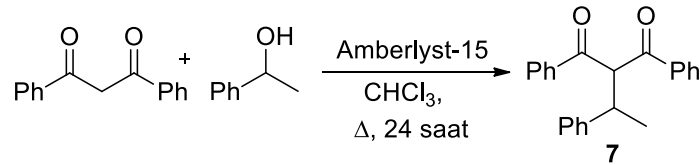
¹H-NMR verisi aşağıdaki gibidir (Şekil 4.12).



Şekil 4.12: 2 numaralı ürüne ait ^1H -NMR sonucu.

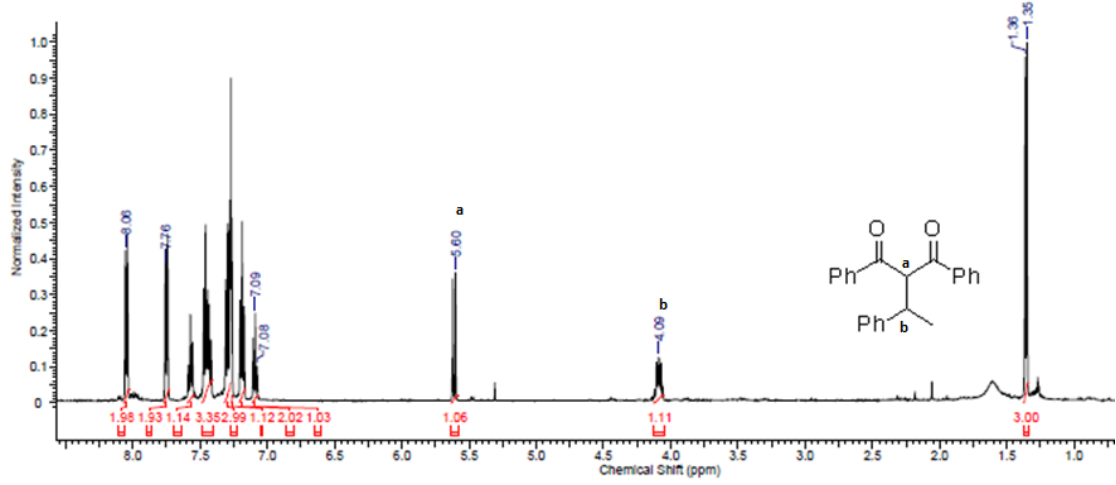
7,83 ve 7,19 ppm arasındaki aromatik hidrojenlerine ait pikler, 4,81 ppm'deki ($J=10$) dublet metin hidrojenine ait pik, 3,59 ppm'deki dublet benzilik hidrojenine ait pik ve 2,01 ppm'deki metil hidrojenine ait singlet pik yapının alkilasyon ürünü olduğunu desteklemektedir [15].

Daha sonrasında ise aktif metilen bileşiği değiştirilerek dibenzoilmetan seçilmiş ve yapılan denemeler sonucunda oluşabilecek ürünlerin dağılımı incelenmiştir. Bunun içinde ilk adım olarak dibenzoilmetanın 1-feniletanol ile olan reaksiyonu Amberlyst-15 katalizörlüğünde 24 saat süre ile reaksiyon gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.13).



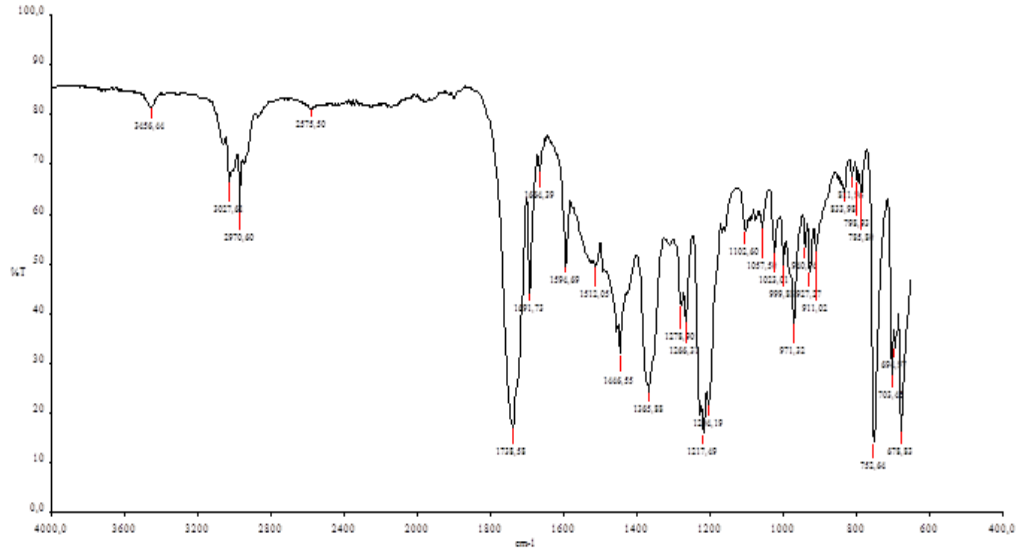
Şekil 4.13: Dibenzoilmetan ve 1-fenil etanolün reaksiyonu.

Ham ürüne kolon yapılarak saflaştırılmış ve % 45 verimle katı olarak elde edilmiştir. Amberlyst-15 ve iyonik likitle verim % 88'dir. İyonik likitsiz Amberlyst-15 ile denenmemiştir. ^1H -NMR, GC-MS ve FT-IR verileri aşağıdaki gibidir (Şekil 4.14, Şekil 4.15, Şekil 4.16).

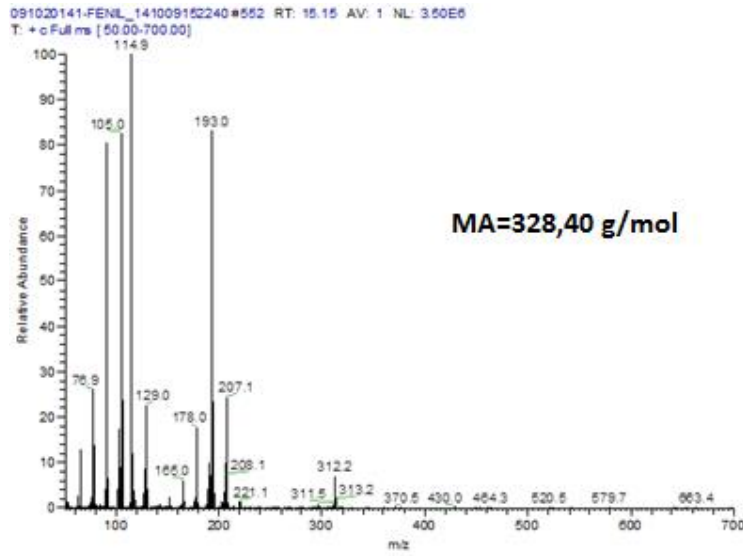


Şekil 4.14: (7) numaralı ürünün ¹H-NMR sonucu.

8,02 ve 7,50 ppm arasındaki aromatik hidrojenlerine ait pikler, 5,60 ppm'deki ($J=10$) dublet metin hidrojenine ait pik, 4,09 ppm'deki multipl benzilik hidrojenine ait pik ve 1,20 ppm'deki ($J=5$) metil hidrojenlerine ait dublet pik yapının alkilasyon ürünü olduğunu desteklemektedir.



Şekil 4.15: (7) numaralı ürünün FT-IR sonucu.

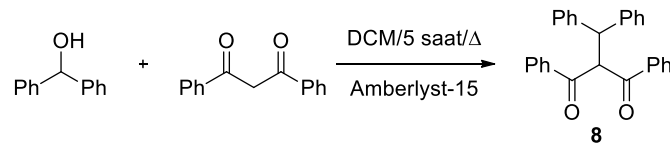


Şekil 4.16: (7) numaralı ürünün MS sonucu.

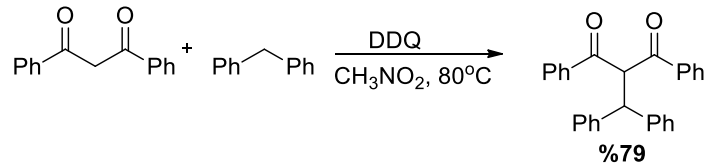
Spektrumda görülen 313'teki pik yapının bir metil grubu atmış halidir ve yapının alkilasyon ürünü olduğunu desteklemektedir.

Ürün beklenildiği gibi alkilasyon ürünü olmuştur ve yapılan yapı tayin analizleri bunu destekler niteliktedir.

Bu denemeden sonra benzhidrol ile 5 saat süreyle Amberlyst-15 katalizörlüğünde dibenzoilmetanın reaksiyonu yapılmıştır. Reaksiyon sonunda elde edilen ürünün Amberlyst-15 katalizörü süzülüp çözücüsü uçurulmuştur. % 95 verimle katı elde edilmiştir. Bu ürün Amberlyst-15 ve alkol kullanılarak ilk kez sentez edilmiştir. Literatürde bu ürün dibenzoilmetan ve difenilmetandan Cu veya DDQ ile oksidatif kenetlenme sonucu % 79 verimle elde edilmiştir [31] (Şekil 4.17, Şekil 4.18).

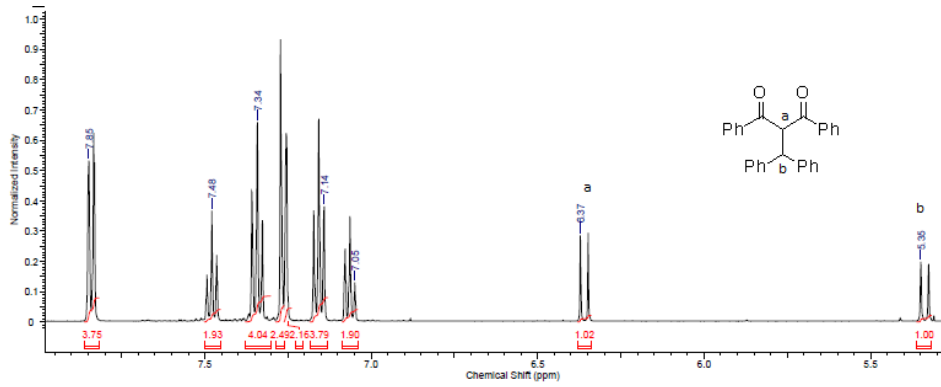


Şekil 4.17: Benzhidrol ve DBM Amberlyst-15 katalizörlüğündeki reaksiyonu.



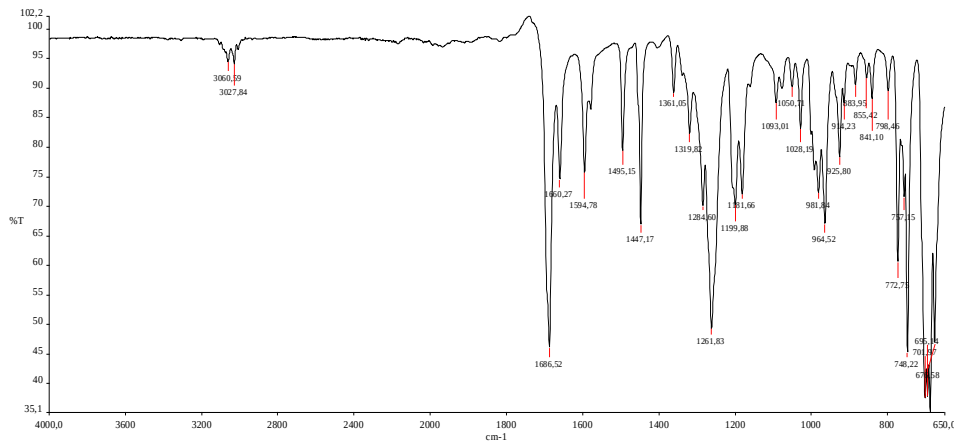
Şekil 4.18: Dibenzoilmetanın DDQ katalizörlüğünde difenilmetanla reaksiyonu.

¹H-NMR ve FT-IR verileri aşağıdaki gibidir (Şekil 4.19, Şekil 4.20).



Şekil 4.19: (8) numaralı ürünün ^1H -NMR sonucu.

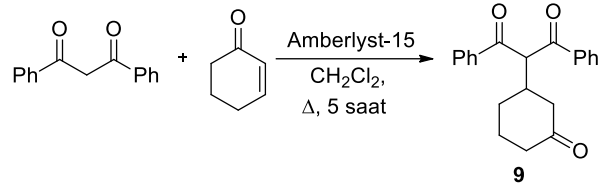
7,83 ve 7,05 ppm arasındaki aromatik hidrojenlere ait pikler, 6,37 ppm'deki ($J=10$) dublet metin hidrojenine ait pik ve 5,33 ppm'deki ($J=10$) dublet benzilik protonuna ait pik ürünün alkilasyon sonucunda olduğunu desteklemektedir.



Şekil 4.20: (8) numaralı ürünün FT-IR sonucu.

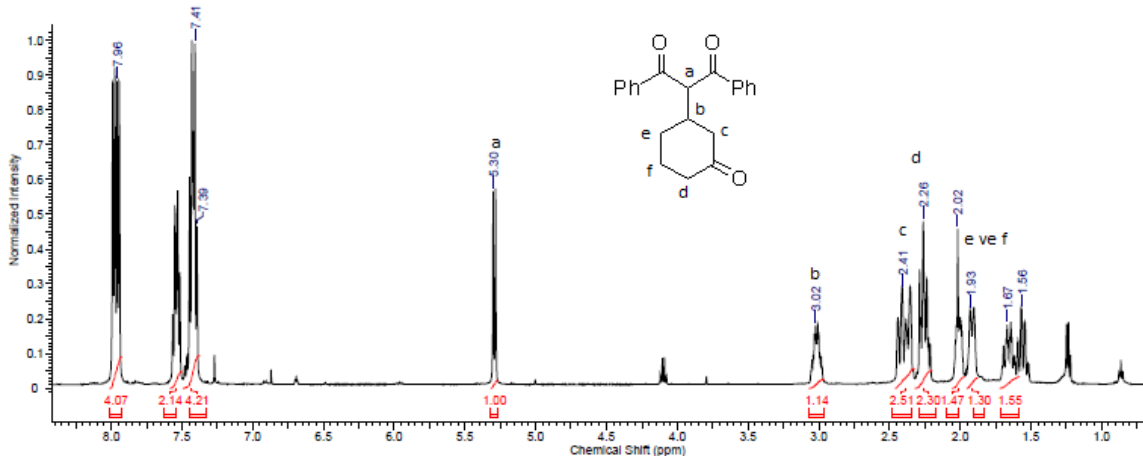
Analiz sonuçlarının asetilaseton ve dibenzoilmetanda alkilasyon ürününün oluştuğunu destekler nitelikte olması aktif metilen bileşikler ve enon türeviyle yapılacak denemelerde de benzer yapıda ürünün oluşacağı fikrini doğurmuştur.

Benzilik alkol türevleriyle olan denemeler sonuçlandırıldıktan sonra enon türevleriyle denemelere başlanmıştır. Buradaki amaç keto-enol tautomerisi üzerinden yürüyen mekanizmada yeni bir elektrofil kaynağı olarak enon türevleriyle de reaksiyon gerçekleştirilmesidir. Bunun için dibenzoilmetanın enon türevlerinden 2-siklohekzen-1-on ile olan reaksiyonu Amberlyst-15 katalizörlüğünde DCM ortamında 5 saat süreyle denenmiştir (Şekil 4.21).



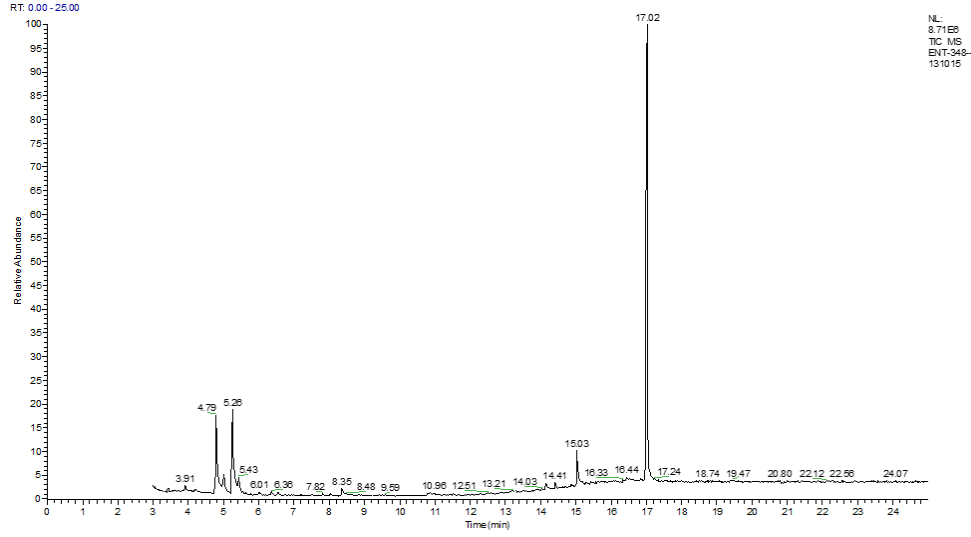
Şekil 4.21: Dibenzoilmetan ve 2-siklohekzen-1-onun reaksiyonu.

Ham ürüne kolon yapılarak saflaştırılmış ve % 45 verimle viskoz bir sıvı olarak elde edilmiştir. ¹H-NMR, GC-MS ve FT-IR verileri aşağıdaki gibidir (Şekil 4.22, Şekil 4.23, Şekil 4.24, Şekil 4.25).

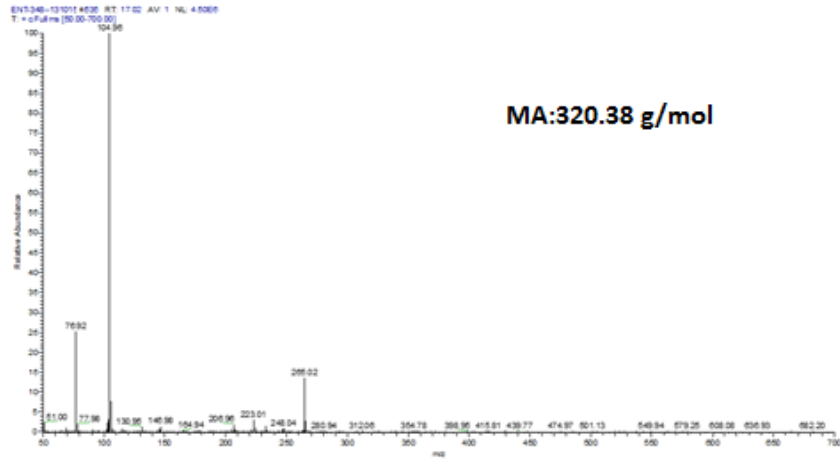


Şekil 4.22: (9) numaralı ürünün ¹H-NMR sonucu.

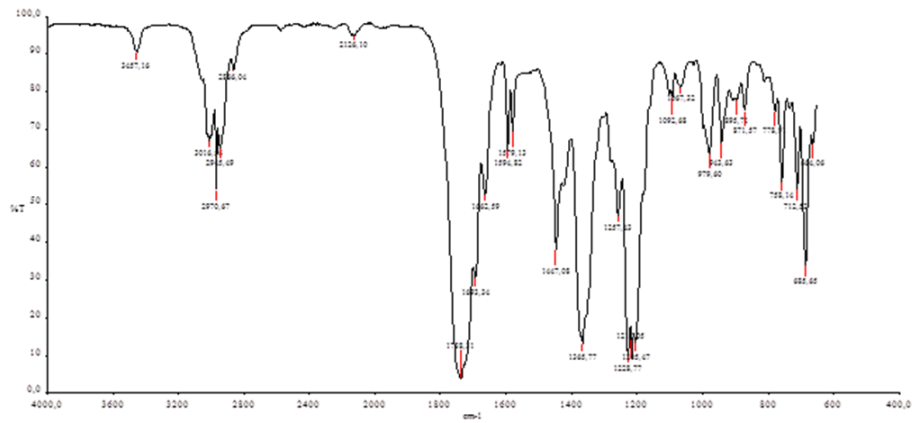
7,97 ve 7,43 ppm deki aromatik hidrojenlere ait pikler, 5,28 ppm deki (*J*=10) dublet metin hidrojenine ait pik ve 3,02 ppm deki multiyet siklohegzanon CH piki yapının alkilasyon ürünü olduğunu desteklemektedir. 2,40 ppm deki pik siklohegzanon halkasının a protonlarına, 2,24 ppm deki pikler ise b protonlarına aittir. 1,9 ve 1,68 ppm dekiler ise diğer halka protonlarına aittir.



Şekil 4.23: (9) numaralı ürünün GC sonucu.

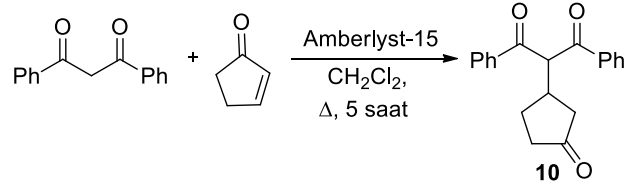


Şekil 4.24: (9) numaralı ürünün MS sonucu.



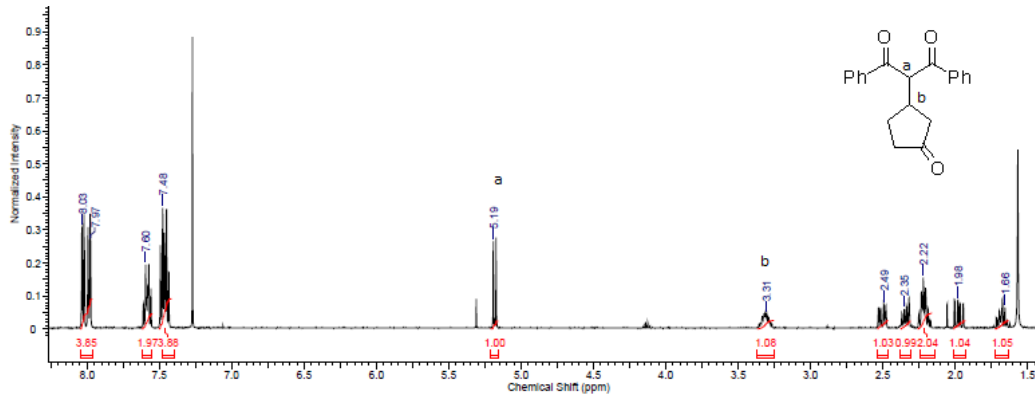
Şekil 4.25: (9) numaralı ürünün FT-IR sonucu.

Elde edilen ürün yapı analizleri sonucunda alkilasyonu ürünü olduğu anlaşılmıştır. Elde edilen ürünün alkilasyon olması diğer iki reaktif yapılacak olan denemelerde de sadece alkilasyon ürünü oluturabileceği anlaşılmıştır. Bunu destekleyebilmek için 2-siklopenten-1-on ile benzer şartlar altında reaksiyon konulmuştur (Şekil 4.26).



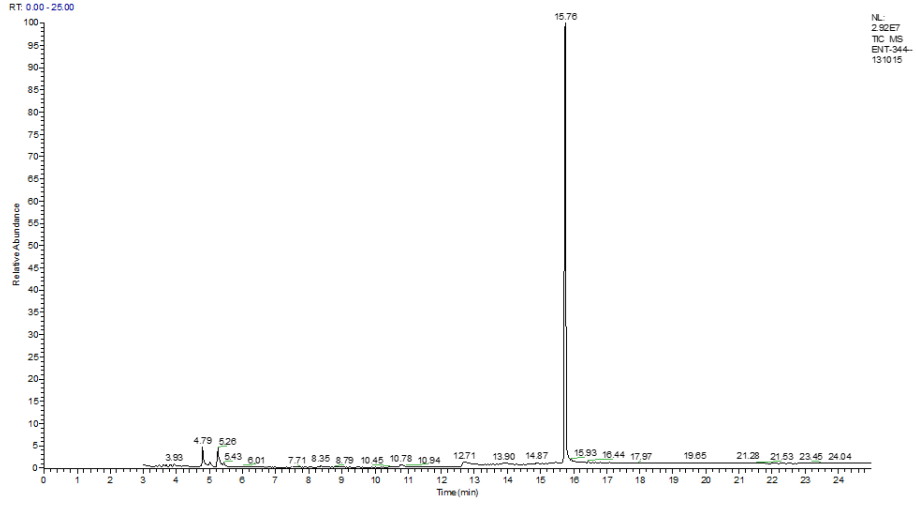
Şekil 4.26: Dibenzoilmetan ve 2-siklopenten-1-onun reaksiyonu.

Ham ürüne kolon yapılarak saflaştırılmış ve % 42 verimle beyaz katı olarak elde edilmiştir. ¹H-NMR, GC-MS ve FT-IR verileri aşağıdaki gibidir (Şekil 4.27, Şekil 4.28, Şekil 4.29, Şekil 4.30).

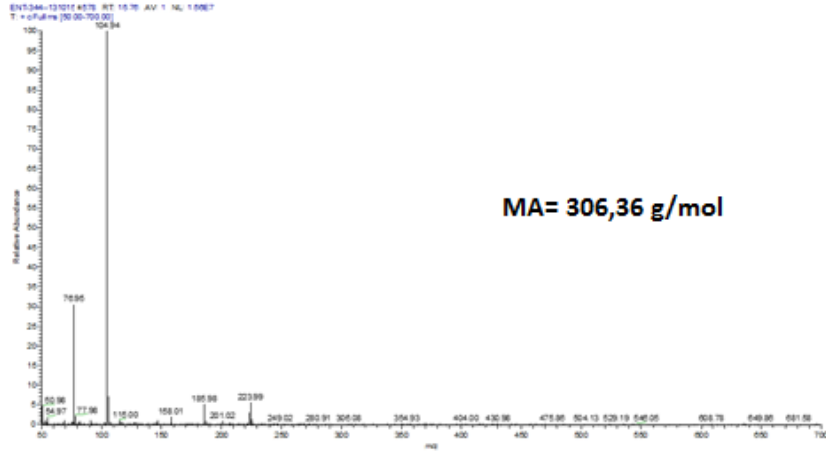


Şekil 4.27: (10) numaralı ürünün ¹H-NMR sonucu.

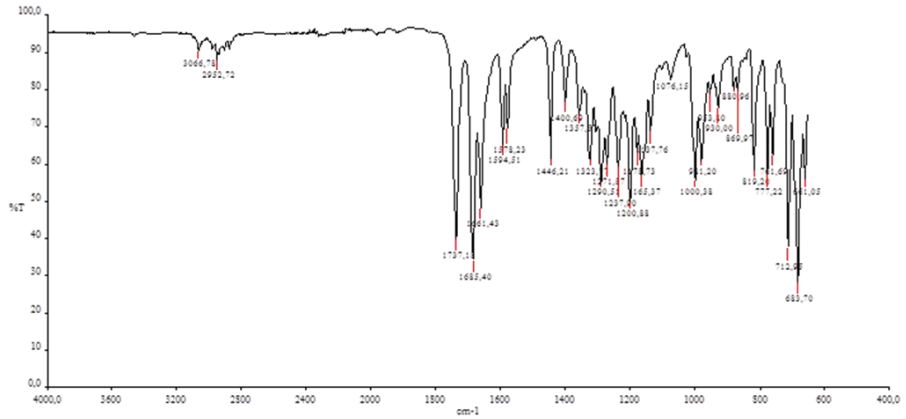
8,02 ve 7,48 ppm arasındaki aromatik hidrojenlerine ait pikler, 5,19 ppm'deki ($J=10$) dublet metin hidrojenlerine ait pik ve 3,32 ppm'deki multiplet CH hidrojenine ait pikler yapının alkilasyon ürünü olduğunu desteklemektedir.



Şekil 4.28: (10) numaralı ürünün GC sonucu.

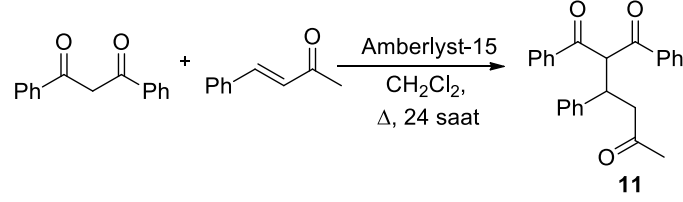


Şekil 4.29: (10) numaralı ürünün MS sonucu.



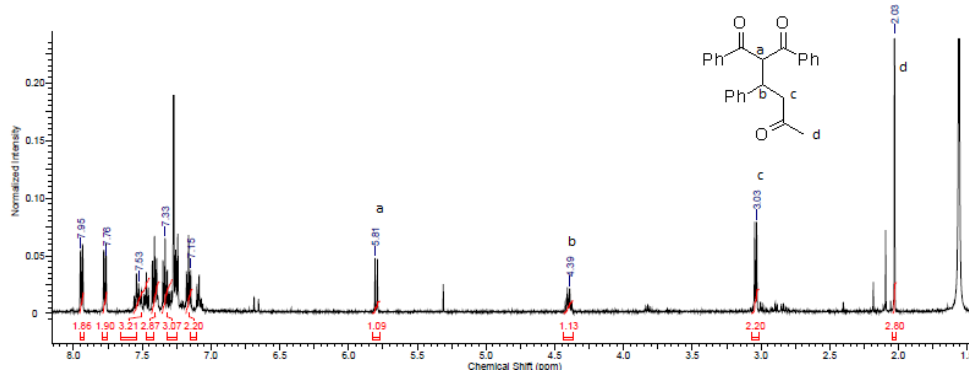
Şekil 4.30: (10) numaralı ürünün FT-IR sonucu.

Elde edilen saf ürün yapılan analizler sonucunda düşünüldüğü gibi alkilasyon ürünü olduğu anlaşılmıştır. Son olarak benzalaseton ile de benzer şartlar altında reaksiyon yapılmıştır (Şekil 4.31).



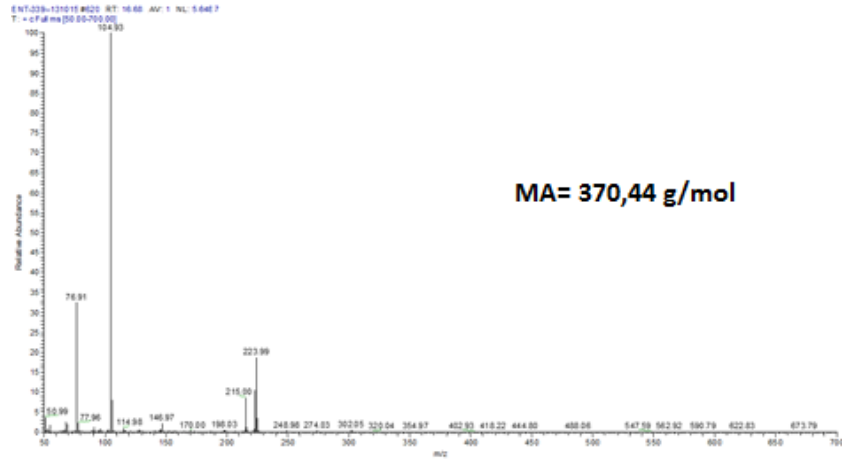
Şekil 4.31: Dibenzoilmetan ve benzalasetonun reaksiyonu.

Amberlyst-15 katalizörü süzülerek uzaklaştırılmış ve çözücüsü uçurulmuştur. Ham ürüne kolon yapılarak saflaştırılmış ve % 10 verimle sarı katı olarak elde edilmiştir. ¹H-NMR, GC-MS ve FT-IR verileri aşağıdaki gibidir (Şekil 4.32, Şekil 4.33, Şekil 4.34).

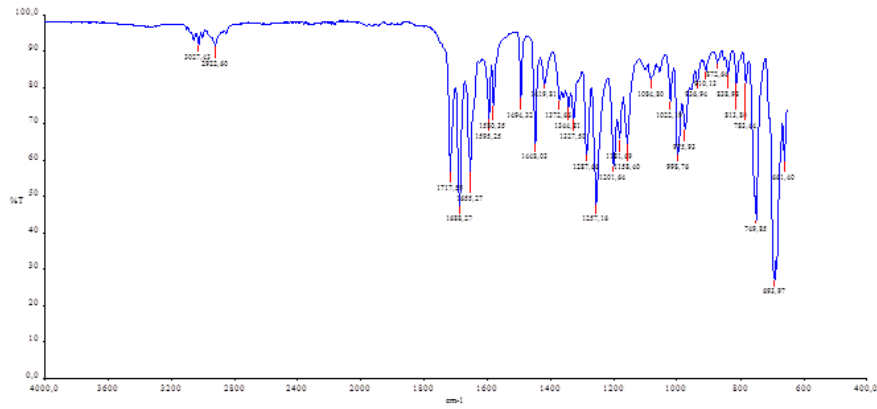


Şekil 4.32: (11) numaralı ürünün ¹H-NMR sonucu.

7,96 ve 7,06 ppm arasındaki aromatik hidrojenlere ait pikler, 5,81 ppm'deki ($J=10$) dublet metin hidrojenine ait pik ve 4,39 ppm'deki multiplet benziklik piki yapının alkilasyon ürünü olduğunu desteklemektedir. Bunun yanında 3,05 ppm'deki karbonil grubuna komşu metin hidrojenlerine ait pik ve 2,03'deki karbonil grubuna komşu metil hidrojenine ait singlet pik ürünün alkilasyon olduğunu kanıtlamaktadır.

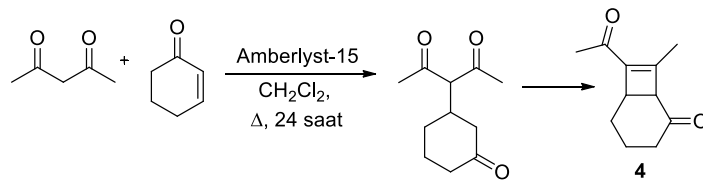


Şekil 4.33: (11) numaralı ürünün MS sonucu.



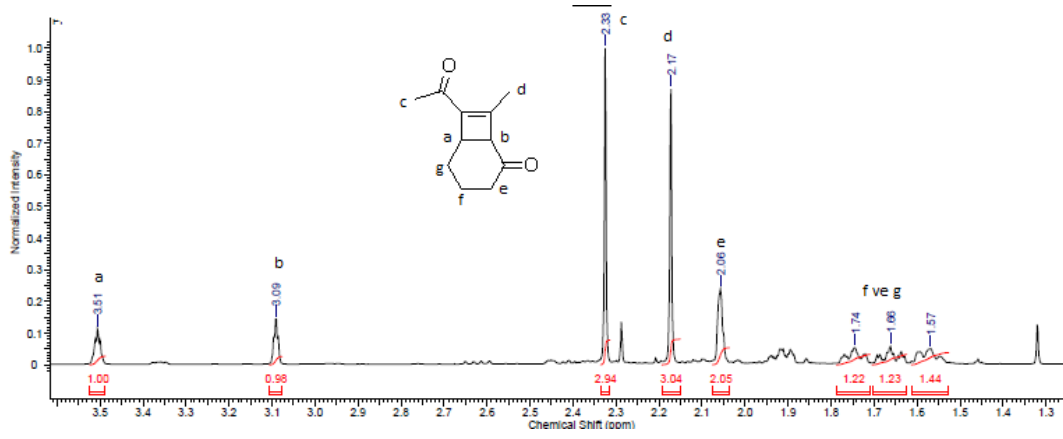
Şekil 4.34: (11) numaralı ürünün FT-IR sonucu.

Dibenzoilmetan ile enon türevlerinin reaksiyonları tamamlandıktan ve analiz sonuçlarıyla yapıların alkilasyon ürünü olduğu tayin edildikten sonra belirlenen ortam şartlarında asetilaseton ve enon türevlerinin reaksiyonları incelenmiştir. İlk olarak asetilaseton ve 2-siklohekzen-1-onun 24 saat süreyle DCM ortamında Amberlyst-15 katalizörlüğündeki reaksiyonu yapılmıştır (Şekil 4.35).



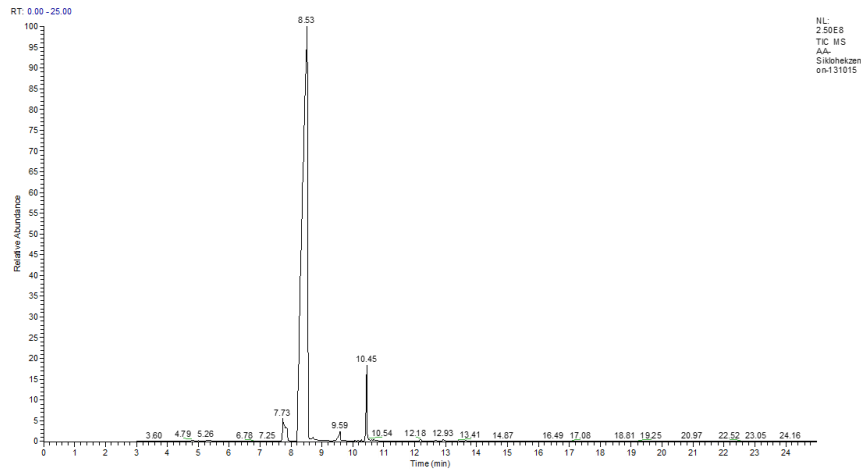
Şekil 4.35: Asetilaseton ve 2-siklohekzen-1-onun reaksiyonu.

Ham ürüne kolon yapılarak saflaştırılmış ve % 9 verimle sıvı olarak elde edilmiştir. GC-MS ve ¹H-NMR verileri aşağıdaki gibidir (Şekil 4.36, Şekil 4.37, Şekil 4.38).

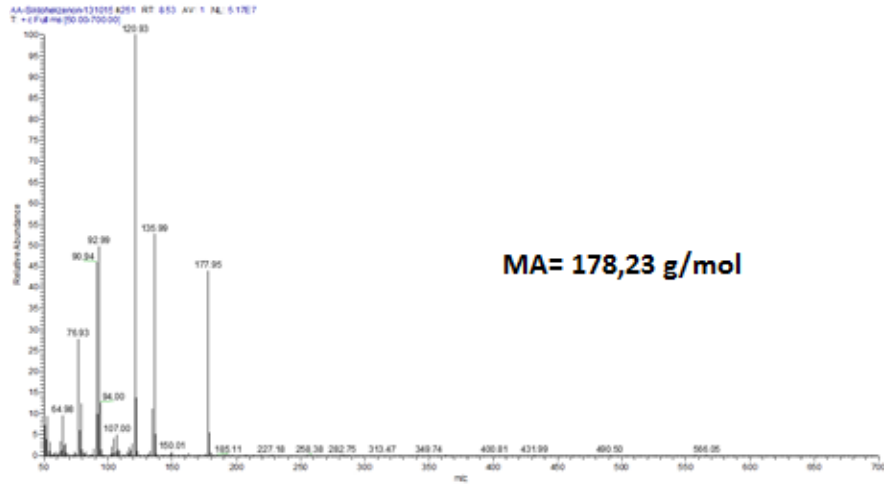


Şekil 4.36: (4) numaralı ürünün ¹H-NMR sonucu.

3,51 ppm deki triplet halkadaki CH hidrojenine ait pik, 3,09 ppm deki triplet halkadaki CH hidrojenine ait pik, 2,33 ppm deki karbonile komşu metil hidrojenlerine ait singlet pik, 2,17 ppm deki metil hidrojenlerine ait singlet pik ile 2,06, 1,92, 1,64 ve 1,57 ppm'lerde bulunan siklopentanon halkasındaki hidrojenlere ait pikler yapının molekül içi halkalaşma ürünü olduğunu göstermektedir.



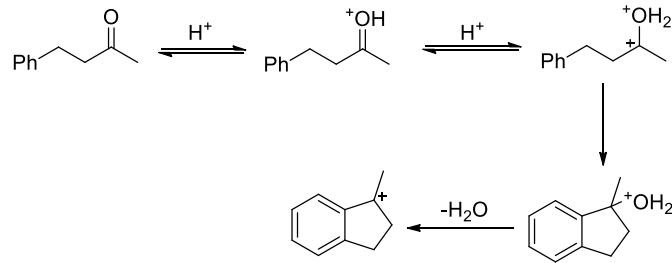
Şekil 4.37: (4) numaralı ürünün GC sonucu.



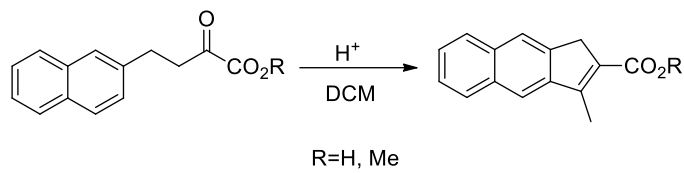
Şekil 4.38: (4) numaralı ürünün MS sonucu.

Spektrumda görülen 177,85'teki pik yapının moleküler ağırlığını göstermektedir ve yapının halkalaşma ürününe desteklemektedir.

Analizler sonucunda elde edilen ürünün molekül içi halkalaşmaya giderek beklenen alkilasyon ürününden farklı bir yapının oluştuğu görülmüştür. Bu doğrultuda yapılan literatür araştırmasında asidik ortam koşullarında ketonların keto esterlerin molekül içi halkalaşma reaksiyonlarının bulunduğu görülmüştür [18] (Şekil 4.39, Şekil 4.40, Şekil 4.41).

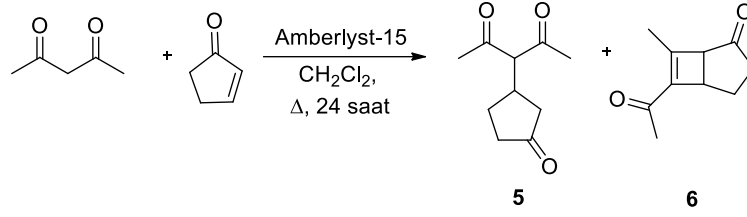


Şekil 4.39: Asit katalizli keto halka kapanması.



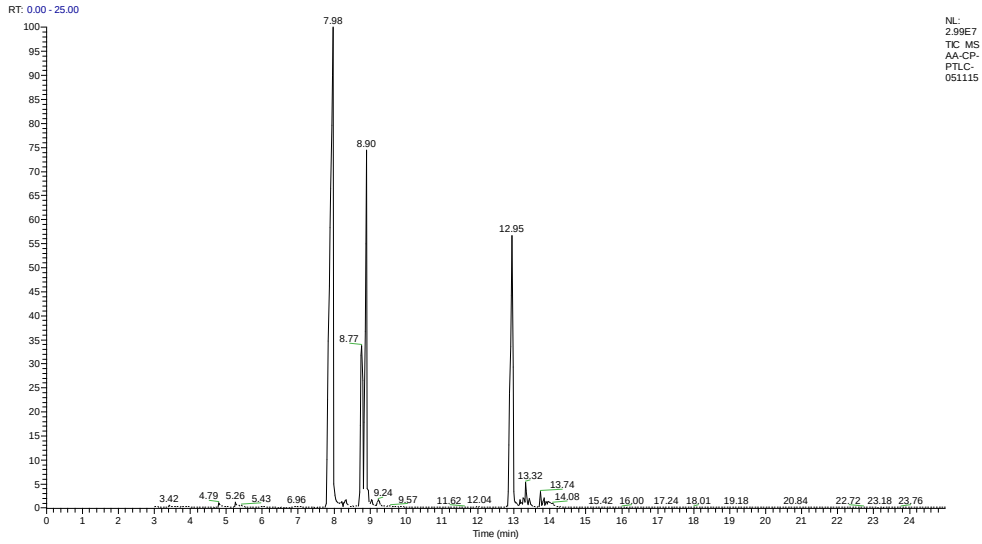
Şekil 4.40: Ester türevi bileşiğin molekül içi halkalaşma reaksiyonu.

1-on ile benzer reaksiyon şartlarında Amberlyst-15 katalizörlüğünde reaksiyona konulmuştur (Şekil 4.44).



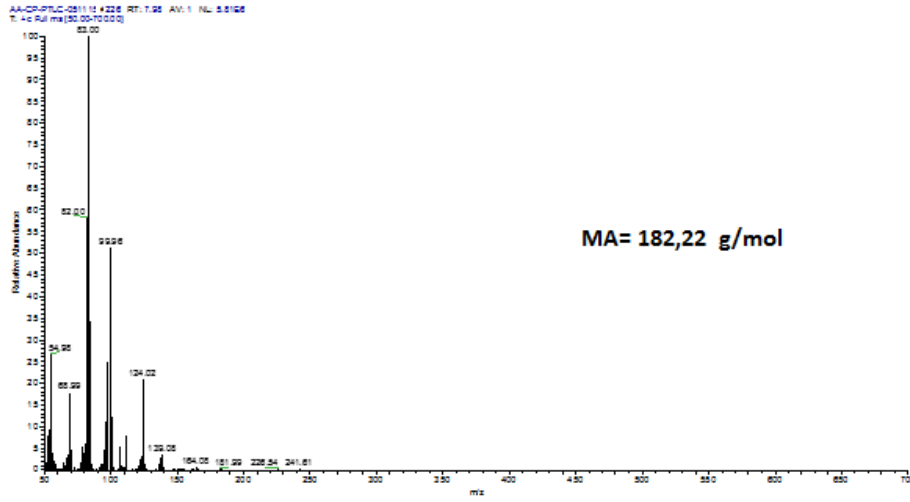
Şekil 4.44: Asetilaseton ve 2-siklopenten-1-onun reaksiyonu.

Ham ürüne kolon yapılarak saflaştırılmış ve %10 verimle sıvı olarak elde edilmiştir. ¹H-NMR, GC-MS ve FT-IR verileri aşağıdaki gibidir (Şekil 4.45, Şekil 4.46, Şekil 4.47, Şekil 4.48).



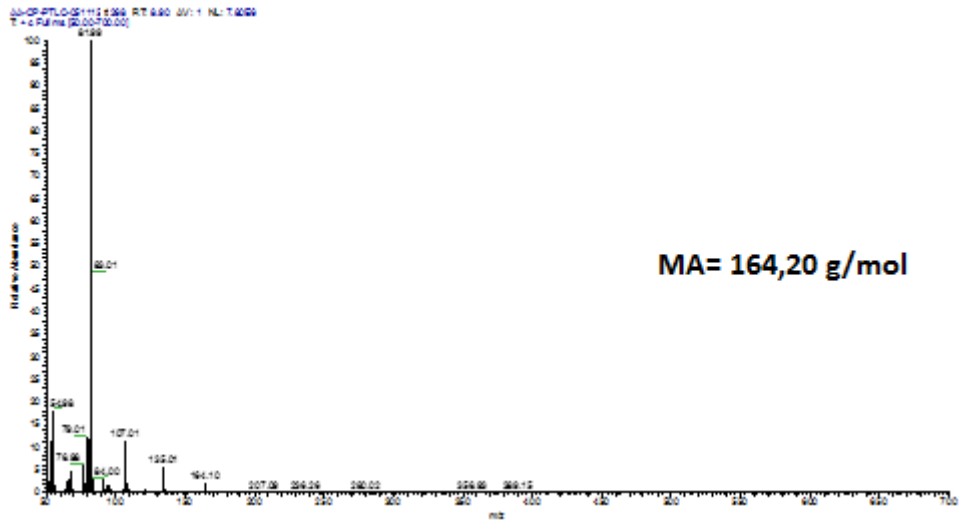
Şekil 4.45: (5) ve (6) numaralı ürünlerin GC sonucu.

Yapılan yüzey alanı hesabından sonra karışım halinde bulunan ürünün % 51 oranında alkilasyon ve % 17 oranında halkalaşma sonucu oluşan ürünler olduğu anlaşılmıştır.



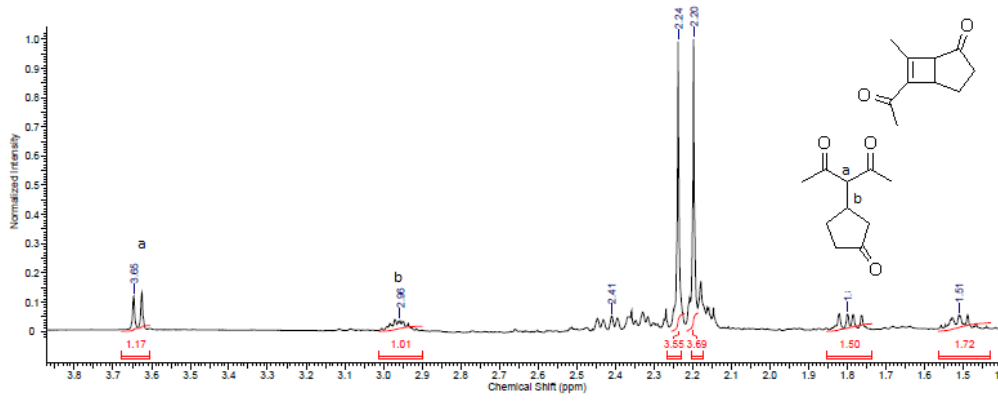
Şekil 4.46: (5) numaralı ürüne ait MS sonucu.

Spektrumda görülen 139'daki pik yapının bir asetil grubu kopmuş halidir ve alkilasyon ürününü desteklemektedir.



Şekil 4.47: (6) numaralı ürüne ait MS sonucu.

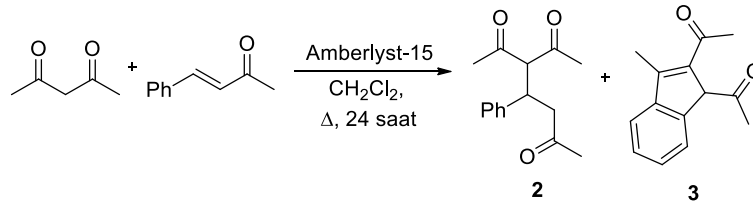
Spektrumda görülen 164'teki pik ürünün moleküler ağırlığıdır ve halkalaşma ürününü desteklemektedir.



Şekil 4.48: (5) ve (6) numaralı ürünlere ait ^1H -NMR spektrumu.

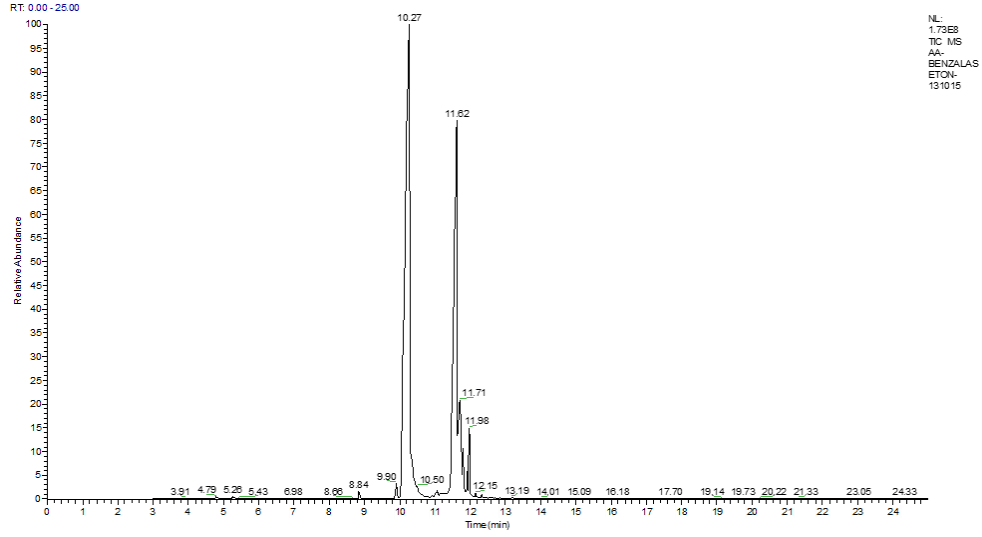
3,63 ppm deki ($J=10$) dublet metin hidrojenine ait pik, 2,96 ppm deki multiplet CH hidrojenine ait pik yapının alkilasyon ürünü olduğunu desteklemektedir. Bunun yanında 2,43 ve 2,27 ppm arasındaki pikler halka hidrojenlerine ait pikler, 2,24 ve 2,20 ppm deki karbonil gruplarına komşu metin hidrojenlerine ait singlet alkilasyon ürününü destekler niteliktedir.

2-siklopenten-1-on ile gerçekleştirilen deneme sonucunda reaksiyon ortamında hem alkilasyon hem de halkalaşma ürününün bulunduğu yapılan analizler sonucunda anlaşılmıştır. Elde edilen ürünün yapı analizlerinden sonra asetilasetonun benzalaseton ile benzer şartlar altında Amberlyst-15 katalizörlüğünde reaksiyona konulmuştur (Şekil 4.49).



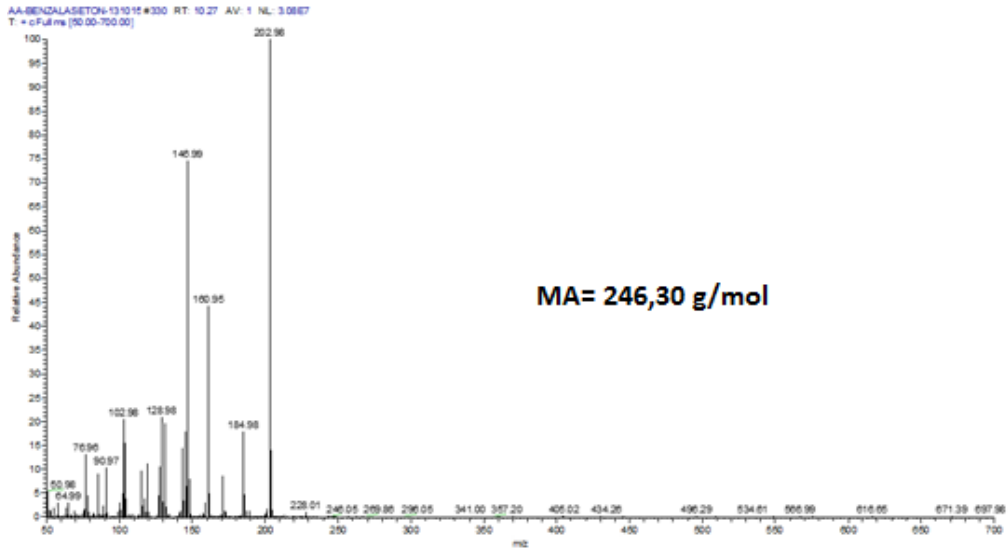
Şekil 4.49: Asetilaseton ve benzalasetonun reaksiyonu.

Ham ürüne kolon ve P-TLC yapılarak saflaştırılmaya çalışılmış ancak ayırım gerçekleşemediği için ürün karışımı şeklinde % 28 verimle katı olarak elde edilmiştir. ^1H -NMR, GC-MS ve FT-IR verileri aşağıdaki gibidir (Şekil 4.50, Şekil 4.51, Şekil 4.52, Şekil 4.53, Şekil 4.54).



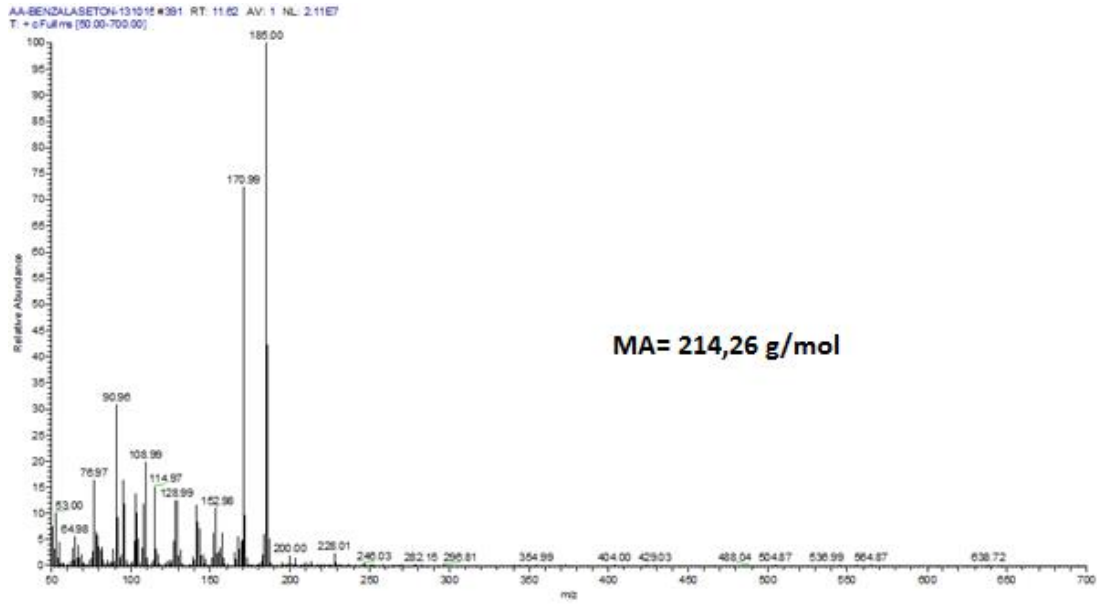
Şekil 4.50: (2) ve (3) numaralı ürünlere ait GC sonucu.

Yapılan yüzey alanı hesabından sonra karışım halinde bulunan ürünün % 63 oranında alkilasyon ve %35 oranında halkalaşma sonucu oluşan ürünler olduğu anlaşılmıştır.



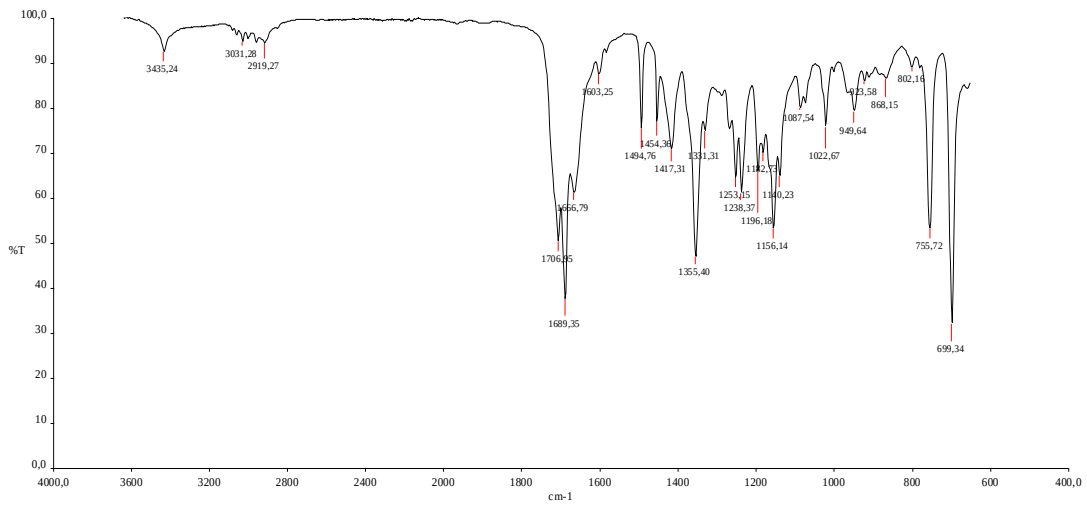
Şekil 4.51: (2) numaralı ürüne ait MS sonucu.

Spektrumda görülen 202,98'deki pik molekülün bir asetil atmış hali olup alkilasyon ürününü desteklemektedir.

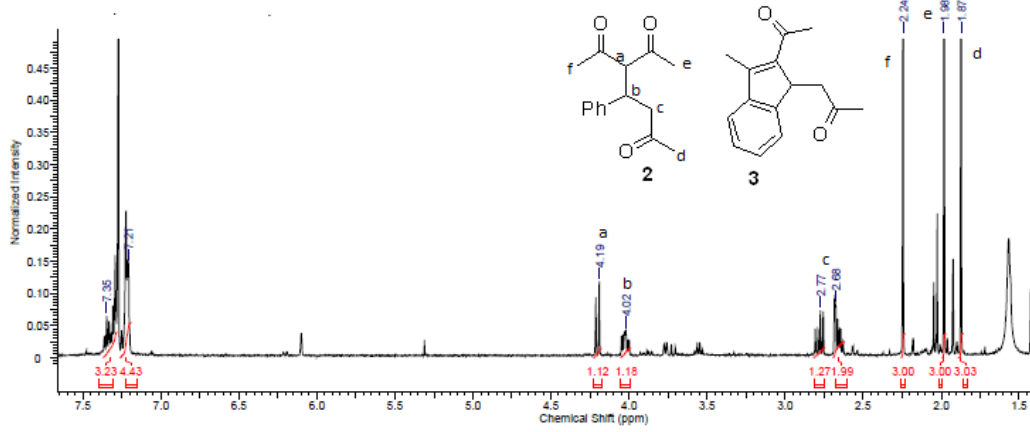


Şekil 4.52: (3) numaralı ürüne ait MS sonucu.

Spektrumda görülen 185'teki pik molekülün bir asetil grubu atmış hali olup halkalaşma ürününü desteklemektedir.



Şekil 4.53: (2) ve (3) numaralı ürünün FT-IR sonucu.



Şekil 4.54: (2) ve (3) numaralı ürünün ¹H-NMR sonucu.

7,36-7,24 ppm arasındaki aromatik halka hidrojenlerine ait pikler, 4,19 ($J=10$) ppm'deki dublet metin hidrojenine ait pik, 4,02 ppm'deki benzilik hidrojenine ait multipl pik, 2,79 ppm'deki karbonil karbonuna komşu metin hidrojenine ait pik, 2,24, 1,98 ve 1,87 ppm'deki karbonil karbonuna ait metil hidrojenlerine ait singlet pikler alkilasyon ürününü desteklemektedir.

Sonuç olarak asetilaseton ve dibenzoilmetanın farklı özelliklere sahip olan benzilik alkol ve enon türevi bileşiklerle Amberlyst-15 katalizörlüğünde reaksiyonları incelenmiştir. Daha önce benzeri çalışmalar çok kuvvetli asitler varlığında ya da FeCl_3 gibi Lewis katalizörü eşliğinde gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, yöntem diğer çalışmalara göre çok daha kolay bir şekilde yapılabilmektedir. Reaksiyon süresinde bir kısalma olmamış ama Amberlyst-15'in kolay bir şekilde ortamdan uzaklaştırılması sayesinde saflaştırma basamakları oldukça kısaltılmıştır. Reaksiyon süresi 5 saat olarak belirlenmiş ancak bu süre sonunda belirli reaksiyonlarda ince tabaka kromatografisi ile kontrol edildiğinde ürün dönüşümün yeteri kadar olmadığı görülmüştür. Bundan dolayı reaksiyon süresi uzatılmış ve 24 saat süreyle ortam şartları değiştirilmeden reaksiyon devam ettirilmiştir.

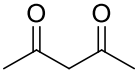
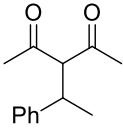
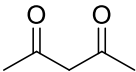
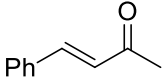
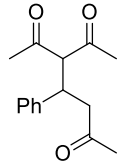
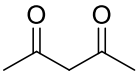
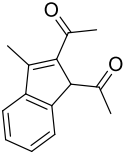
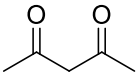
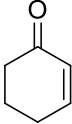
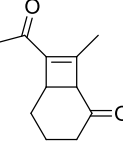
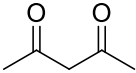
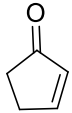
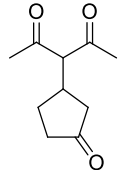
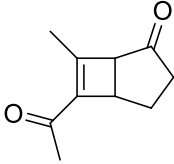
Yapılan yapı analizleri sonucunda dibenzoilmetan ile gerçekleştirilen bütün denemelerde ürünün sadece alkilasyon ürünü olduğu görülmüştür. Ancak asetilaseton ile olan denemelerde ise alkilasyon ürünü yanında belirli reaksiyonlarda molekül içi halkalaşma ürünlerinin de olduğu görülmüştür. Bu şekilde ürün dağılımı kullanılan reaktiflerin yapıları dikkate alındığında dibenzoilmetanın sterik olarak halkalaşma ürünü veremediği ancak asetilasetonun kullanılan reaktifin kimyasal yapısına bağlı olarak daha rahat halkalaşma ürünü oluşturduğu anlaşılmıştır. Bu verilere göre yapılan çalışmalarda beklenen ürünle beraber farklı yapılarda ürünlerinde elde edilebileceği anlaşılmıştır.

Sonuç olarak, çalışmada çeşitli β -dikarbonil bileşiklerinin benzilik alkol ve enonlarla Amberlyst-15 katalizörlüğünde alkilasyon ürünleri başarılı bir şekilde elde edilmiştir. Enon türevleri ile oluşan 1,4 katılması ürünleri literatürde ilk kez Amberlyst-15 varlığında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, benzhidrol ve dibenzoilmetanın alkilasyon ürünü ilk kez bu yolla yüksek verimle sentezlenmiştir. Yapılan çalışmada elde edilen ürünler çizelge 4.3’de özetlenmiştir.

Çalışmanın ileriki aşamalarında aynı reaksiyonların iyonik likit varlığında yapılarak verim artırılması çalışmaları yapılacaktır.

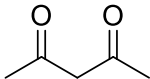
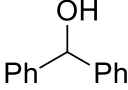
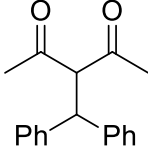
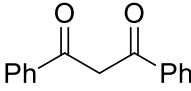
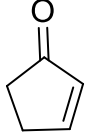
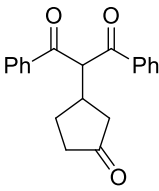
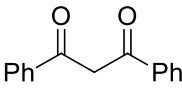
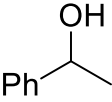
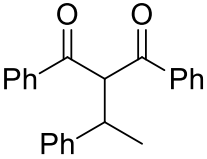
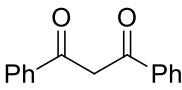
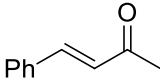
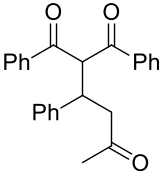
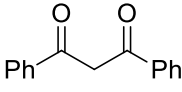
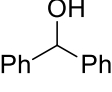
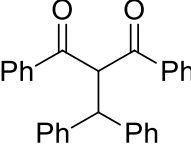
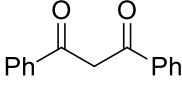
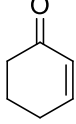
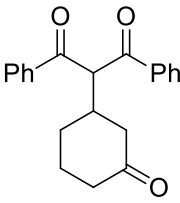
Çizelge 4.3: Çalışmada elde edilen ürünlerin verimleri ve süreleri.

Reaktant 1	Reaktant 2	Ürün(ler)	Verim	Zaman
------------	------------	-----------	-------	-------

			30	24
		 %63	28	24
		 %35		
			9	24
		 %51	10	24
		 %17		

Çizelge 4.3 (devam): Çalışmada elde edilen ürünlerin verimleri ve süreleri

Reaktant 1	Reaktant 2	Ürün(ler)	Verim (%)	Zaman (sa)
------------	------------	-----------	-----------	------------

			-	24
			42	5
			45	24
			10	24
			95	5
			45	5

5. KAYNAKLAR

- [1] **Baruah, J. B. ve Samuelson, A. G.** (1989). Copper(I) promoted C–C bond forming reactions: direct activation of allyl alcohols, *J. Organomet. Chem.*, 361, C57–C60.
- [2] **Borduas, N. ve Powell, D. A.** (2008). Copper-Catalyzed Oxidative Coupling of Benzylic C–H Bonds with 1, 3-Dicarbonyl Compounds, *J. Org. Chem.*, 73, 7822–7825.
- [3] **Brouwer, D. M.** (1968). Mono-and dicarbonium ions of β -dicarbonyl compounds (ketones, carboxylic ACIDS and esters), *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 87, 225-237.
- [4] **Bruck, D.; Dagan, A. ve Rabinovits, M.** (1978) Protonation of indane-1, 2, 3-trione: Formation of 1, 2, 3-trihydroxyindane trication-a new aromatic system, *Tetrahedron Letters*, 19, 1791-1794.
- [5] **Calo, V.; Nacci, A. ve Monopoli, A.** (2004). Design, Synthesis and Catalytic Activity of Di-N-Heterocyclic Carbene Complexes of Nickel and Palladium, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 214, 45-46.
- [6] **Cederstav, A. K. ve Novak, B. M.** (1994). Investigations into the Chemistry of Thermodynamically Unstable Species. The Direct Polymerization of Vinyl Alcohol, the Enolic Tautomer of Acetaldehyde, *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 4073–74.
- [7] **Cope, A. C., Holmes, H. L. ve House, H. O.** (1957). The alkylation of esters and nitriles, *Org. React.*, 9, 108.
- [8] **Das, B., Damodar, K. ve Chowdhury, N.** (2007). Amberlyst-15: A mild, efficient and reusable heterogeneous catalyst for Michael addition of pyrroles to α , β -unsaturated ketones, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 269, 81.
- [9] **Diederich, F. ve Stang, P. J.** (1998). *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, WILEY-VCH: New York.
- [10] **Dyker, G. A.** (1999). Comprehensive Organic Functional Group Transformations, *Chem., Int. Ed.*, 38, 1698–1712.
- [11] **Freeman, F.** (1969). *The Chemistry of Malononitrile. Int. Ed.*, 69, 591-624.
- [12] **Gullickson, G. C. ve Lewis, D. E.** (2003), *Aust. J. Chem.*, 56, 385.
- [13] **House, H. O.** (1972). *Modern Synthetic Research Vol 2*, CA, p 492.
- [14] **Izci, A. ve Hosgun, H. L.** (2007). Kinetics of Synthesis of Isobutyl Propionate over Amberlyst 15, *Turk J. Chem.*, 31, 493.
- [15] **Jana, U., Biswas, S. ve Maiti, S.** (2007). An FeCl₃-catalyzed highly C3-selective Friedel–Crafts alkylation of indoles with alcohols, *Tetrahedron Letters*, 48, 4065-4069.
- [16] **Kadam, S. T., Thirupathi, P. ve Kim, S. S.** (2009). Regioselective Arylations of α -Amido Sulfones with Electron-Rich Arenes through Friedel–Crafts Alkylations Catalyzed by Ferric Chloride Hexahydrate: Synthesis of Unsymmetrical and Bis-Symmetrical Triarylmethanes, *Tetrahedron*, 65, 10383.
- [17] **Koo, J.** (1953). Studies in Polyphosphoric Acid Cyclizations, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 1891-1895.

- [18] **Kurochi, H., Sugimoto, H., Otani, Y. ve Ohwada, T.** (2010). Cyclization of Arylacetoacetates to Indene and Dihydronaphthalene Derivatives in Strong Acids. Evidence for Involvement of Further Protonation of O,O-Diprotonated β -Ketoester, Leading to Enhancement of Cyclization, *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 807-815.
- [19] **Kuwano, R., Kondo, Y. ve Matsuyama, Y.** (2003). Palladium-Catalyzed Nucleophilic Benzylic Substitutions of Benzylic Esters, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 12104–12105.
- [20] **Larsen, J. W. ve Bouis, P. J.** (1975). Relative stabilities of dications in strong acids. Calorimetric study of dications formed from diesters, diketones, and diacid chlorides, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 6094-6102.
- [21] **Leino, R. ve Lehmus, P.** (2004). Lehtonen, A. Heteroatom-Substituted Group 4 Bis(indenyl)metallocenes, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 16, 3201-3222.
- [22] **Li, Z., Cao, L. ve Li, C.** (2007). FeCl₂-Catalyzed Selective C-C Bond Formation by Oxidative Activation of a Benzylic C-H Bond, *J. Angew. Chem., Int. Ed.*, 46, 6505–6507.
- [23] **Li, Z. ve Li, C.** (2006). Highly Efficient Direct Alkylation of Activated Methylene by Cycloalkanes, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 56–57.
- [24] **Marquet, J. ve Moreno-Manas, M.** (1981). Alkylation of Active Hydrogen Compounds with Allylic and Benzylic Alcohols Under CoCl₂ Catalysis, *Chem. Lett.*, 173–176.
- [25] **Motokura, K., Fujita, N., Mori, K., Mizugaki, T., Ebitani, K. ve Kaneda, K.** (2006). Substitution of active methylenes, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 45, 2605–2609.
- [26] **Mudhar, H. ve Witty, A.** (2010). One-pot conversion of alkyl aldehydes into substituted propanoic acids via Knoevenagel condensation with Meldrum's acid, *Tetrahedron Letters*, 51, 4972-4974.
- [27] **Olah, G. A., Ku, A. T. ve Sommer, J.** (1970). Diprotonate ketocarboxylic acids and keto esters and their cleavage to protonated ketooxocarboxonium ions in fluorosulfuric acid-antimony pentafluoride solution, *J. Org. Chem.*, 35, 2159-2164.
- [28] **Pal, R., Sarkar, T. ve Khasnobis, S.** (2012). Amberlyst-15 in organic synthesis, *ARKIVOC*, i, 570-609.
- [29] **Petrini, M., Ballini, R. ve Marcantoni, E.** (1988). Amberlyst 15: a practical catalyst for methyl esterification of carboxylic acids, *Synth. Commun.*, 18, 847.
- [30] **Qureshi, Z. S., Deshmukh, K. M., Tambade, P. J. ve Bhanage, B. M.** (2010). Amberlyst-15 in ionic liquid: an efficient and recyclable reagent for the benzylation and hydroalkylation of β -dicarbonyl compounds, *Tetrahedron Letters*, 51, 724–729.
- [31] **Ramesh, D., Ramulu, U., Rajaram, S., Prabhakar, P. ve Venkateswarlu, Y.** (2010). Metal-free oxidative C–C bond formation of active methylenic sp^3 C–H bonds with benzylic sp^3 C–H and allylic sp^3 C–H bonds mediated by DDQ *Tetrahedron Letters*, 51, 4898–4903.
- [32] **Richter, J. M., Whitefield, B. W., Maimone, T. J., Lin, D. W., Castroviejo, M. P. ve Baran, P. S.** (2007). Scope and Mechanism of Direct Indole and Pyrrole Couplings Adjacent to Carbonyl Compounds: Total Synthesis of Acremoxin A and Oxazin 3 *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 12857–12869

- [33] **Rogers, R. D. ve Seddon, K. R.** (2003). *Ionic Liquids as Green Çözücüs*: Progress and Prospects, ACS Symposium Series 856, American Chemical Society: Oxford University Press, Oxford.
- [34] **Thirupathi, P. ve Kim, S. S.** (2010). Amberlyst-15: An efficient reusable heterogeneous catalyst for the synthesis of 1, 8-dioxo-octahydroxanthenes and 1, 8-dioxo-decahydroacridines, *Tetrahedron*, 66, 2995-3003.
- [35] **Trost, B. M. ve Fleming, I.** (1991). *Comprehensive Organic Synthesis Vol. 3*; Oxford; Pergamon Press, Oxford.
- [36] **Trost, B. M., Strege, P. E., Webber, L., Fullerton, T. J. ve Dietche, T. J.** (1978). Allylic Alkylation: Preparation of p-Allylpalladium Complexes from Olefins, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 3407–3408.
- [37] **Yadav, J. S., Subba Reddy, B. V., Pandurangam, T., Raghavendra Rao, K. V., Praneeth, K., Narayana Kumar, G. G. K. S., Madavi, C. ve Kunwar, A.C.** (2008). Heteropoly Acid Catalyzed Highly Efficient Alkylation of 1,3-Dicarbonyl Compounds with Benzylic and Propargylic Alcohols, *Tetrahedron Letters*, 49, 4296–4301.
- [38] **Yasuda, M., Somyo, T. ve Baba, A.** (2006). Direct Carbon-Carbon Bond Formation from Alcohols and Active Methylenes, Alkoxyketones, or Indoles Catalyzed by Indium Trichloride, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 45, 793-796.
- [39] **Zargarian, D.** (2002). Group 10 Metal Indenyl Complexes, *Coord. Chem. Rev.*, 157, 233-234.
- [40] **Zhang, W., Dai, Y., Zhu, H., & Zhang, W.** (2013). *Tetrahedron Letters*, 54, 1747–1750.

ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : Hamdiye ECE
Doğum Tarihi ve Yeri : Mardin- 31/12/1988
E-posta : eceh@itu.edu.tr

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2014, İTÜ, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya
- **Yükseklisans** : 2015, İTÜ, Kimya

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- İ.T.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi, Polimer Araştırmaları Laboratuvarı (2010)-Laboratuvar Stajı
- Petkim Petrokimya Holding A.Ş. (2012) –Laboratuvar Stajı
- Plastay Kimya A.Ş. (2013) – İşletme Stajı
- Benzhidrolün Alkilasyonu- Lisans Bitirme Tezi (2014)