

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

EBRU ÜSTÜN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HAZİRAN 2006
ANKARA**

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

EBRU ÜSTÜN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HAZİRAN 2006
ANKARA**

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

Prof. Dr. Beytiye Özgün
Tez Yöneticisi

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

Başkan : Prof. Dr. Tahsin UYAR

Üye : Prof. Dr. Beytiye ÖZGÜN

Üye : Prof. Dr. Nermin ERTAN

Üye : Prof. Dr. Süleyman PATIR

Üye : Prof. Dr. Atilla ÖKTEMER

Tarih :14/06/2006

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

TEZ BİLDİRİMİ

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

Ebru ÜSTÜN

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

Ebru ÜSTÜN

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Haziran 2006**

ÖZET

Bu çalışmada yeni bileşikler olan 1,1,3,3-tetrametilguanidinyum florokromat (TMGFC), 1,1,3,3-tetrametilguanidinyum klorokromat (TMGCC) ve 1,1,3,3-tetrametilguanidinyum bromokromat (TMGBC) sentezlendi ve yapıları aydınlatıldı. Erime noktası, çözünürlük, pH ve iletkenlik gibi bazı fiziksel özellikleri incelendi. Yeni yükseltgen sistemler olarak TMGFC/Alümina, TMGCC/Alümina, TMGBC/Alümina ve TMGDC/Alümina hazırlandı. Bu bileşiklerle çözücülü, çözücüsüz ortamlarda ve mikrodalga ışıma altında çeşitli alkollerin ve antrasenin yükseltgenme tepkimeleri, çeşitli oksimlerin deoksimleme tepkimeleri yapıldı. 1,1,3,3-Tetrametilguanidinyum bromokromat kullanılarak bazı aromatik bileşikler bromlandı.

Bilim Kodu	: 201.1.112
Anahtar Kelimeler	:Halokromat, Yükseltgenme, Deoksimleme, Bromlama, Mikrodalga
Sayfa Adedi	: 102
Tez Yöneticisi	: Prof. Dr. Beytiye ÖZGÜN

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SOME ALIPHATIC
OXOHALOCHROMATES, INVESTIGATION OF OXIDATION REACTIONS
OF VARIOUS ORGANIC COMPOUNDS IN DIFFERENT MEDIA AND
BROMINATION OF SOME AROMATIC COMPOUNDS
(M.Sc. Thesis)**

Ebru ÜSTÜN

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
Haziran 2006**

ABSTRACT

In this study new reagents 1,1,3,3-tetramethylguanidinium fluorochromate (TMGFC), 1,1,3,3-tetramethylguanidinium chlorochromate (TMGCC) and 1,1,3,3-tetramethylguanidinium bromochromate (TMGBC) were synthesized and their structures were determined. The physical properties such as melting point, solubility, pH and conductivity were examined. The new oxidative systems namely; TMGFC/Alümina, TMGCC/Alümina, TMGBC/Alümina and TMGDC/Alümina were prepared. The oxidation and deoximation reactions of various organic compounds were carried out by these reagents in solution, solvent-free medium and under microwave irradiation respectively. Some aromatic compounds were brominated by using 1,1,3,3-tetramethylguanidinium bromochromate.

Science Code : 201.1.112
Key Words : Halochromates, Oxidation, Deoximation,
Bromination, Microwave
Page Number : 102
Adviser : Prof. Dr. Beytiye ÖZGÜN

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli bilgilerinden yararlandığım saygıdeğer hocam sayın Prof. Dr. Beytiye ÖZGÜN'e çok teşekkür ederim.

Ayrıca her türlü desteğinden dolayı sevgili hocam Dr. Kıvılcım ŞENDİL'e teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca çalışmalarım sırasında benden desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen canım annem, babam, kardeşime ve anlayışıyla her zaman yanımda olan sevgili eşim Sertaç'a çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvii
1.GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	3
2.1. Organik Bileşiklerin Yükseltgenmesi.....	3
2.2. İnorganik Yükseltgenlerle Yükseltgenme Tepkimeleri.....	4
2.2.1. Potasyum permanganat ile alkollerin yükseltgenmesi.....	4
2.2.2. Sodyum dikromat ile alkollerin yükseltgenmesi.....	5
2.2.3. Potasyum dikromat ile alkollerin yükseltgenmesi.....	8
2.2.4. Potasyum klorokromat ile alkollerin yükseltgenmesi.....	9
2.3. Oksokrom(VI) Amin Bileşikleri.....	10
2.3.1. Collins ve Sarett bileşikleri.....	11
2.3.2. Piridinyum klorokromat (PCC).....	11
2.3.3. Kinaldinyum klorokromat (QnCC).....	14
2.3.4. Piridinyum dikromat (PDC).....	15
2.3.5. Piridinyum florokromat (PFC).....	16

Sayfa

2.3.6. Pirazinyum klorokromat (PzCC).....	17
2.3.7. Piridinyum bromokromat (PBC).....	17
2.3.8. (1,1,3,3)-Tetrametilguanidinyum dikromat (TMDC).....	18
2.3.9. Trimetilamonyum klorokromat (TMACC).....	18
2.3.10. Tetrametilamonyum florokromat (TMAFC).....	19
2.3.11. Tripropilamonyum florokromat (TriPAFC).....	19
2.3.12. Tetrabütilamonyum florokromat (TBAFC).....	20
2.3.13. İmidazolyum dikromat (IDC).....	20
2.3.14. Kinolinyum klorokromat (QCC).....	21
2.3.15. Kinolinyum bromokromat (QBC).....	22
2.3.16. Pirazinyum dikromat (PzDC).....	22
2.3.17. Benimidazolyum bromokromat (BIBC).....	23
2.3.18. 3,5-Dimetilpirazolyum florokromat (DmpzHFC).....	23
2.3.19. Kinaldinyum florokromat (QnFC).....	24
2.3.20. Kinaldinyum dikromat (QnDC).....	24
2.3.21. Kinaldinyum bromokromat (QnBC).....	26
2.3.22. Kinoksalinyum bromokromat (QxBC).....	26
2.3.23. Kinoksalinyum florokromat (QxFC).....	27
2.3.24. Alümina destekli kinaldinyum klorokromat (QnCC/Alümina).....	27
2.3.25. Alümina destekli kinaldinyum bromokromat (QnBC/Alümina).....	28
2.3.26. Alümina destekli piridinyum klorokromat (PCC/Alümina).....	28

Sayfa

2.3.27. Alümina destekli kinolinyum florokromat (QFC/Alümina).....	30
2.3.28. γ -Pikolinyum klorokromat (γ -PCC).....	30
2.3.29. Alümina destekli N-metilpiperidinyum klorokromat (MPPC).....	31
2.3.30 1-Metimidazolyum klorokromat (MCC).....	32
2.3.31. Kinoksalinyum dikromat (QxDC).....	32
2.5.32. γ -Pikolinyum bromokromat (γ -PBC).....	33
3. ARAÇ, GEREÇ VE YÖNTEM.....	34
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Çözeltiler.....	34
3.1.1. Alkoller ve oksimler.....	34
3.1.2. Çözücüler.....	34
3.1.3. Diğer kimyasal maddeler.....	34
3.1.4. 2,4-Dinitrofenilhidrazin çözeltisi.....	35
3.2. Ölçümler ve Cihazlar.....	35
3.2.1. Mikro element analizi.....	35
3.2.2. FT-IR spektrumları.....	35
3.2.3. Ultraviyole spektrumları.....	35
3.2.4. ^1H Nükleer magnetik rezonans spektrumu.....	35
3.2.5. İletkenlik ölçümleri.....	36
3.2.6. pH ölçümleri.....	36
3.2.7. Erime noktası tayini.....	36
3.2.8. Mikrodalga fırın.....	36

Sayfa

3.2.9. Gouy terazisi ile magnetik duyarlılık ölçümü.....	36
3.3. Yöntem.....	37
3.3.1. Yükseltgenlerin sentezi ve yükseltgenme için genel yöntemler.....	37
3.3.2. Yükseltgeme yöntemleri.....	39
3.3.3. Mikrodalga ışıma altında bromlama yöntemi.....	40
4. DENEYSEL KISIM.....	41
4.1. Bileşiklerin Sentezi.....	41
4.1.1. (1,1,3,3)-Tetrametilguanidinyum florokromatın sentezi (TMGFC).....	41
4.1.2. Alümina destekli 1,1,3,3-tetrametilguanidinyum florokromatın sentezi (TMGFC/Alümina).....	41
4.1.3. (1,1,3,3)-Tetrametilguanidinyum klorokromatın sentezi (TMGCC).....	41
4.1.4. Alümina destekli 1,1,3,3-tetrametilguanidinyum klorokromatın sentezi (TMGFC/Alümina).....	42
4.1.5. (1,1,3,3)Tetrametilguanidinyum bromokromatın sentezi (TMGBC).....	42
4.1.6. Alümina destekli 1,1,3,3-tetrametilguanidinyum bromokromatın sentezi (TMGBC/Alümina).....	42
4.1.7. (1,1,3,3)-Tetrametilguanidinyum dikromatın sentezi (TMGDC).....	43
4.1.8. Alümina destekli (1,1,3,3)-tetrametilguanidinyum dikromatın sentezi (TMGBC/Alümina).....	43
4.2. Çözücülü Ortamda Yapılan Tepkimeler.....	43
4.3. Çözücüsüz Ortamda Yapılan Tepkimeler.....	44
4.3.1. Alkollerin yükseltgenme tepkimeleri.....	44

	Sayfa
4.3.2. Benzoinin yükseltgenme tepkimesi.....	44
4.4.3. Oksimlerin deoksimlenme tepkimeleri.....	45
4.4. Mikrodalga Işıma Altında Yapılan Tepkimeler.....	45
4.4.1. Alkollerin yükseltgenme tepkimeleri.....	45
4.4.2. Oksimlerin deoksimlenme tepkimeleri.....	46
4.4.3. (1,1,3,3)-Tetrametilguanidin bromokromat ile bromlama tepkimesi.....	46
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	47
5.1. Bileşiklerin Yapılarının Aydınlanması.....	47
5.1.1. (1,1,3,3)-Tetrametilguanidinyum florokromatın yapısı.....	47
5.1.2. (1,1,3,3)-Tetrametilguanidinyum klorokromatın yapısı.....	50
5.1.3. (1,1,3,3)-Tetrametilguanidinyum bromokromatın yapısı.....	53
5.2. Bileşiklerin Özellikleri.....	58
5.2.1. (1,1,3,3)-Tetrametilguanidinyum florokromatın özellikleri.....	58
5.2.2. (1,1,3,3)-Tetrametilguanidinyum klorokromatın özellikleri.....	59
5.2.3. (1,1,3,3)-Tetrametilguanidinyum bromokromatın özellikleri.....	59
5.3. Yükseltgenme Tepkimeleri.....	60
5.3.1. TMGFC ile yapılan yükseltgenme tepkimeleri.....	60
5.3.2. Alümina destekli TMGFC ile yapılan yükseltgenme tepkimleri.....	66
5.3.3. TMGDC ile yapılan yükseltgenme tepkimeleri.....	70

Sayfa

5.3.4. Alümina destekli TMGDC ile yapılan yükseltgemeler.....	72
5.3.5. TMGCC ile yapılan yükseltgenme tepkimeleri.....	74
5.3.6. Alümina destekli TMGCC ile yapılan yükseltgemeler.....	78
5.3.7. TMGBC ile yapılan yükseltgenme tepkimeleri.....	82
5.3.8. Alümina destekli TMGBC ile yapılan yükseltgenme tepkimleri.....	86
5.4. Bromlanma Tepkimeleri.....	89
5.4.1. TMGBC ile aromatik bileşiklerin bromlanması.....	89
5.5. Sonuçların Değerlendirilmesi.....	90
KAYNAKLAR.....	93
EKLER.....	98
EK-1 Bromlanmış bileşiklerin FT-IR spektrumları.....	99
ÖZGEÇMİŞ.....	102

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 5.1. Bileşiklerin FT-IR spektrumuna ait değerler.....	57
Çizelge 5.2. Bileşiklerin absorpsiyon spektrum değerleri.....	57
Çizelge 5.3. Bileşiklerin element analizi sonuçları.....	57
Çizelge 5.4. Elektrolit tipine göre molar iletkenlik değerleri.....	58
Çizelge 5.5. Benzil alkolün farklı mol oranlarında TMGFC ile yükseltgenmesi.....	60
Çizelge 5.6. TMGFC ile yükseltgenme verimi üzerine depolama süresinin etkisi	61
Çizelge 5.7. TMGFC ile yükseltgenme verimine çözücünün etkisi.....	62
Çizelge 5.8. TMGFC ile çeşitli alkollerin çözücülü ortamda yükseltgenmesi.....	62
Çizelge 5.9. TMGFC ile çeşitli alkollerin çözücüsüz ortamda ve mikrodalga altında yükseltgenmesi	64
Çizelge 5.10. TMGFC ile oksimlerin çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışıma altında deoksimlenmesi.....	65
Çizelge 5.11. TMGFC/Alümina ile yükseltgenme verimi üzerine depolama süresinin etkisi	65
Çizelge 5.12. TMGFC ve TMGFC/Alümina ile yükseltgenme verimi üzerine depolama süresinin etkisi.....	66
Çizelge 5.13. TMGFC/Alümina ile çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışıma altında yapılan yükseltgemeler	68
Çizelge.5.14. TMGFC/Alümina ile oksimlerin çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışıma altında deoksimlenmesi.....	69
Çizelge 5.15. TMGDC ile çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışıma altında yapılan yükseltgemeler.....	70

Çizelge	Sayfa
Çizelge. 5. 16. TMGDC ile oksimlerin çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışıma altında deoksimlenmesi.....	71
Çizelge 5.17. TMGDC/Alümina ile çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışıma altında yapılan yükseltgemeler.....	72
Çizelge. 5.18. TMGDC/Alümina ile oksimlerin çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışıma altında deoksimlenmesi.....	73
Çizelge 5.19. Benzil alkolün farklı mol oranlarında TMGCC altında yükseltgenmesi.....	74
Çizelge 5.20. TMGCC ile yükseltgenme verimi üzerine depolama süresinin etkisi.....	74
Çizelge 5.21. TMGCC ile çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışıma altında yapılan yükseltgemeler.....	76
Çizelge 5.22. TMGCC ile oksimlerin çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışıma altında deoksimlenmesi.....	77
Çizelge 5.23. TMGCC/Alümina ile yükseltgenme verimi üzerine depolama süresinin etkisi.....	78
Çizelge 5.24. TMGCC ve TMGCC/Alümina ile yükseltgenme verimi üzerine depolama süresinin etkisi	78
Çizelge 5. 25. TMGCC/Alümina ile çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışıma altında yapılan yükseltgemeler.....	80
Çizelge 5.26. TMGCC/Alümina ile oksimlerin çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışıma altında deoksimlenmesi.....	81
Çizelge 5.27. Benzil alkolün farklı mol oranlarında TMGBC ile Yükseltgenmesi.....	82
Çizelge 5.28. TMGBC ile yükseltgenme verimi üzerine depolama süresine etkisi.....	83
Çizelge 5. 29. TMGBC ile çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışıma altında yapılan yükseltgemeler.....	84
Çizelge 5.30. TMGBC/Alümina ile yükseltgenme verimi üzerine depolama süresinin etkisi.....	85

Çizelge	Sayfa
Çizelge 5.31. TMGBC ve TMGBC/Alümina ile yükseltgenme verimi üzerine depolama süresinin etkisi.....	86
Çizelge 5.32. TMGBC/Alümina ile çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışıma altında yapılan yükseltgemeler.....	87
Çizelge 5.33. TMGBC ile aromatik bileşiklerin bromlanması.....	88
Çizelge 5.34. Çözücüsüz ortamda bileşiklerin yükseltgeme etkinlikleri	90
Çizelge 5.35. Çözücüsüz ortamda bileşiklerin deoksimleme etkinlikleri.....	91
Çizelge 5.36. Aromatik bileşiklerin çeşitli bileşiklerle bromlanması.....	91

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Kromik asit ile yapılan yükseltgenme tepkimesinin mekanizması.....	7
Şekil 5.1. TMGFC'ın KBr içindeki FT-IR spektrumu	48
Şekil 5.2. TMGFC'ın ^1H NMR spektrumu.....	48
Şekil 5.3. TMG'in DMSO'daki absorpsiyon spektrumu	49
Şekil 5.4. TMGFC'ın DMSO'daki absorpsiyon spektrumu.....	50
Şekil 5.5. TMGCC'ın KBr içindeki FT-IR spektrumu.....	51
Şekil 5.6. TMGCC'ın ^1H NMR spektrumu.....	52
Şekil 5.7. TMGCC'ın DMSO'daki absorpsiyon spektrumu.....	53
Şekil 5.8. TMGBC'ın KBr içindeki FT-IR spektrumu.....	54
Şekil 5.9. TMGBC'ın ^1H NMR spektrumu.....	55
Şekil 5.10. TMGBC'ın DMSO'daki absorpsiyon spektrumu.....	56

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

Açıklamalar

g	Gram
nm	Nanometre
cm⁻¹	Dalga sayısı birimi
e.n.	Erime noktası
CH₂Cl₂	Diklormetan
CHCl₃	Kloroform
CH₃CN	Asetonitril
CCl₄	Karbon tetraklorür
CrO₃	Krom(VI) oksit

Kısaltmalar

Açıklamalar

TMGFC	1,1,3,3-Tetrametilguanidinyum florokromat
TMGCC	1,1,3,3-Tetrametilguanidinyum klorokromat
TMGBC	1,1,3,3-Tetrametilguanidinyum bromokromat
TMGDC	1,1,3,3-Tetrametilguanidinyum dikromat
TMGFC/Alümina	Alümina destekli TMGFC
TMGCC/Alümina	Alümina destekli TMGCC
TMGBC/Alümina	Alümina destekli TMGBC
TMGDC/Alümina	Alümina destekli TMGDC
DMF	Dimetil formamit

Kısaltmalar**DMS****2,4-DNP****İTK****¹H NMR****FT-IR****UV****Açıklamalar**

Dimetil sülfoksit

2,4-Dinitrofenilhidrazon türevi

İnce tabaka kromatografisi

Proton nükleer magnetik rezonans

Infrared spektrofotometresi

Ultraviyole spektrofotometresi

1.GİRİŞ

Ilımlı ve nötral koşullar altında çeşitli organik bileşiklerin yükseltgenme tepkimeleri organik sentezlerde önemli bir yer tutar. Bu yükseltgenlerin çoğu oksokrom(VI)-amin bileşikleridir ve bu amaçla birçok yükseltgen sentezlenmiştir.

Alkollerin karbonil bileşiklerine yükseltgenmesinde kullanılan ilk oksokrom(VI)-amin bileşikler Sarett (1961) ve Collins (1968) bileşikleridir. Bu bileşiklerle birincil alkoller ileri bir yükseltgenme olmaksızın aldehit basamağına kadar yükseltgenmiştir. Ancak, eşdeğer miktardan altı kat ya da daha fazla miktarda yükseltgen kullanılması ve ürün yanında reçinensi indirgenmiş krom bileşiklerinin oluşması gibi olumsuzluklar görülmüştür [1,2].

Corey ve Suggs (1975) tarafından sentezlenen piridinyum klorokromat'ın (PCC) Collins reaktifine göre üstünlükleri, kolay hazırlanması, kararlılığı ve etkinliğidir. Ancak PCC ile yapılan yükseltgenme tepkimelerinde, yükseltgenme ürünü yanında reçinensi indirgenmiş krom ürünlerin de oluşması ürün ayrılmasını zorlaştırdığı görülmüştür [3].

PCC'in sentezinden bu yana çok sayıda oksokrom(VI)-amin bileşiği sentezlenmekle birlikte bu bileşiklerin de çözünürlük, pH, kararlılık, ışığa duyarlılık gibi özellikleri, etkinlikleri, eşdeğer miktardan daha fazla miktarda yükseltgen kullanılması ve ürün yanında reçinensi indirgenmiş krom bileşiklerinin oluşması gibi bazı olumsuzluklar görüldüğü için yeni yükseltgenlerin sentezine gereksinim duyulmaktadır.

Bu amaçla, bu çalışmada yeni yükseltgen bileşikler olarak 1,1,3,3-tetrametilguanidinyum florokromat (TMGFC), 1,1,3,3-tetrametilguanidinyum klorokromat (TMGCC) ve 1,1,3,3-tetrametilguanidinyum bromokromat (TMGBC) sentezlenerek özellikleri incelendi ve yapıları aydınlatıldı. TMGFC, TMGCC ve TMGBC ile çeşitli alkollerin çözücülü, çözücüsüz ortamlarda ve

mikrodalga ışıma altında yükseltgenme tepkimeleri ve TMGFC ve TMGCC ile çeşitli oksimlerin deoksimlenme tepkimeleri yapıldı. Yeni yükseltgen sistemler olarak alümina destekli 1,1,3,3-tetrametilguanidinyum florokromat (TMGFC/Alümina), 1,1,3,3-tetrametilguanidinyum klorokromat (TMGCC/Alümina), 1,1,3,3-tetrametilguanidinyum bromokromat (TMGBC/Alümina) ve 1,1,3,3-tetrametilguanidinyum dikromat (TMGDC/Alümina) sentezlendi. 1,1,3,3-Tetrametilguanidinyum dikromat ve bu yükseltgen sistemler ile çeşitli alkoller ve oksimlerin çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışıma altında yükseltgenme ve deoksimlenme tepkimeleri yapıldı. Ayrıca bromlama işlevi de göz önüne alınarak TMGBC ile çeşitli aromatik bileşiklerin mikrodalga ışıma altında bromlama tepkimeleri yapıldı.

2. GENEL BİLGİLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Organik Bileşiklerin Yükseltgenmesi

Organik sentezlerde yükseltgenme tepkimelerinin önemli bir yeri vardır. Organik bileşiklerin yükseltgenmesinde bileşik hem oksijen kazanır hem de hidrojen kaybeder. Bununla birlikte bunların bir arada gerçekleştiği tepkimelerde vardır. Kuşkusuz yükseltgenme ve indirgenme birlikte olur. Organik kimyada tepkimeler yükseltgenme ya da indirgenme tepkimeleri olarak sınıflandırılırken bileşiğin yükseltgenmesi ya da indirgenmesi söz konusudur. Bazı durumlarda bir organik bileşik hem yükseltgenip hem de indirgenebilir.

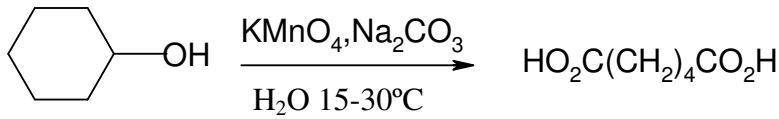
Yükseltgen maddeler çoğu kez inorganik bileşiklerdir. Organik bileşiklerin yükseltgenmelerinde yaygın olarak kullanılan inorganik yükseltgenlere örnek olarak $K_2Cr_2O_7$, $Na_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, H_2O_2 , $NaClO_4$, HIO_4 , OsO_4 , CrO_3 , CrO_2Cl_2 ve HNO_3 verilebilir [4].

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

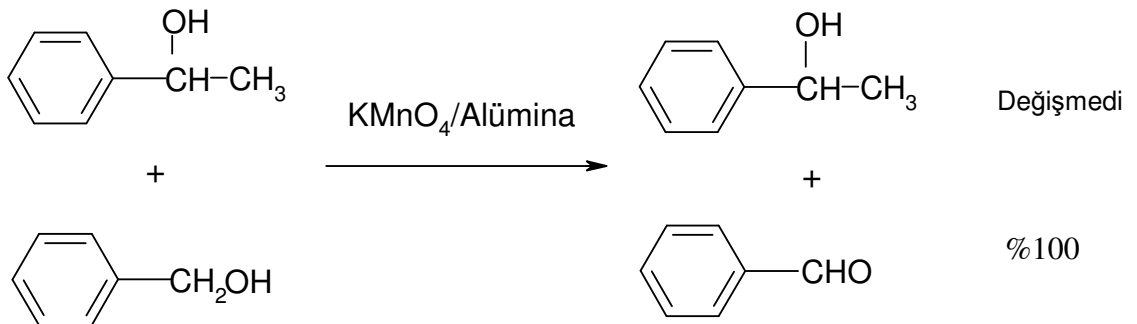
2.2. İnorganik Yükseltgenlerle Yükseltgenme Tepkimeleri

2.2.1. Potasyum permanganat ile alkollerin yükseltgenmesi

Geleneksel yükseltgeme tepkimelerinde birincil alkoller sulu bazik ortamda KMnO_4 ile karboksilli asitlere, ikincil alkoller ılımlı koşullar altında bile (15-30°C) karboksilli asitlere yükseltgenmektedirler, doymamış alkollerin KMnO_4 ile tepkimeleri ikili bağın parçalanması ile sonuçlanır [5].

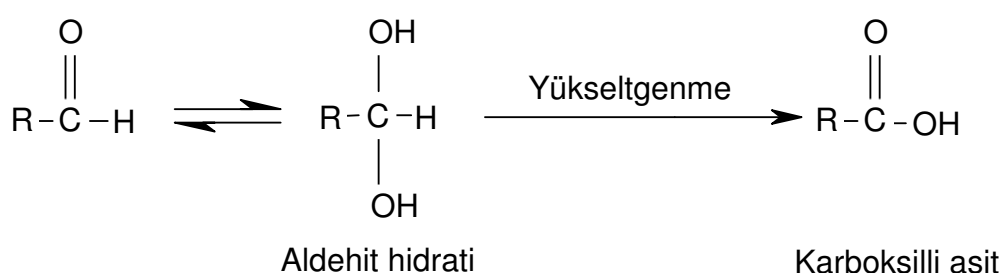


Alümina destekli KMnO_4 ($\text{KMnO}_4/\text{Alümina}$) Hajipour ve arkadaşları tarafından sentezlenmiş ve çözücüsüz ortamda çeşitli alkollerin yükseltgenme tepkimelerinde kullanılmıştır. $\text{KMnO}_4/\text{Alümina}$ ile gerçekleştirilen yükseltgeme tepkimelerinde çeşitli alkoller, alkol:yükseltgen mol oranı 1:1,4 alınarak 0,5-10 dakika sürelerde %91-99 arasında değişen oldukça yüksek verimlerle karşılık gelen karbonil bileşiklerine yükseltgenmiştir. $\text{KMnO}_4/\text{Alümina}$ 'nın birincil alkollerini ikincil alkoller varlığında seçimli olarak yükseltgediği gözlenmiştir [6].

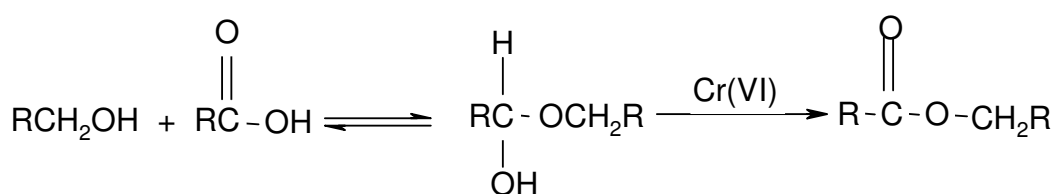


2.2.2. Sodyum dikromat ile alkollerin yükseltgenmesi

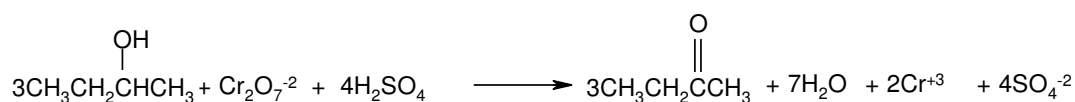
Suda çözünebilen, molekül kütlesi düşük alkollerin yükseltgenmesi için asit varlığında sodyum dikromatın sulu çözeltisi kullanılır. Bu yöntem birincil alkollerden aldehytleri sentezlemek için her zaman uygun değildir, oluşan aldehytin, ortamdaki su ile hidrat oluşumu üzerinden, daha ileri bir yükseltgenme tepkimesi ile karboksilli aside dönüşmesi olasılığı vardır.



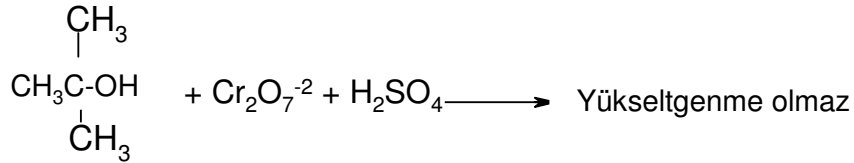
Bu yöntem kaynama noktası düşük olan aldehytlerin sentezinde elverişlidir ve oluşan aldehyt tepkime karışımından damıtılarak alınabilir. Bununla birlikte aldehyt bileşiği ortamdaki tepkimeye girmemiş alkolle etkileşerek bir yarı asetal oluşumu üzerinden ester bileşiğine de dönüşebilir [7].



İkincil alkoller asidik ortamda sodyum dikromatla ketona yükseltgenirler. Bir ketonun yükseltgenmesi ise ancak karbon-karbon bağının kırılması ile olanaklıdır. Örneğin, sek-bütıl alkol asidik ortamda sodyum dikromatla 2-bütanon'a yükseltgenir.

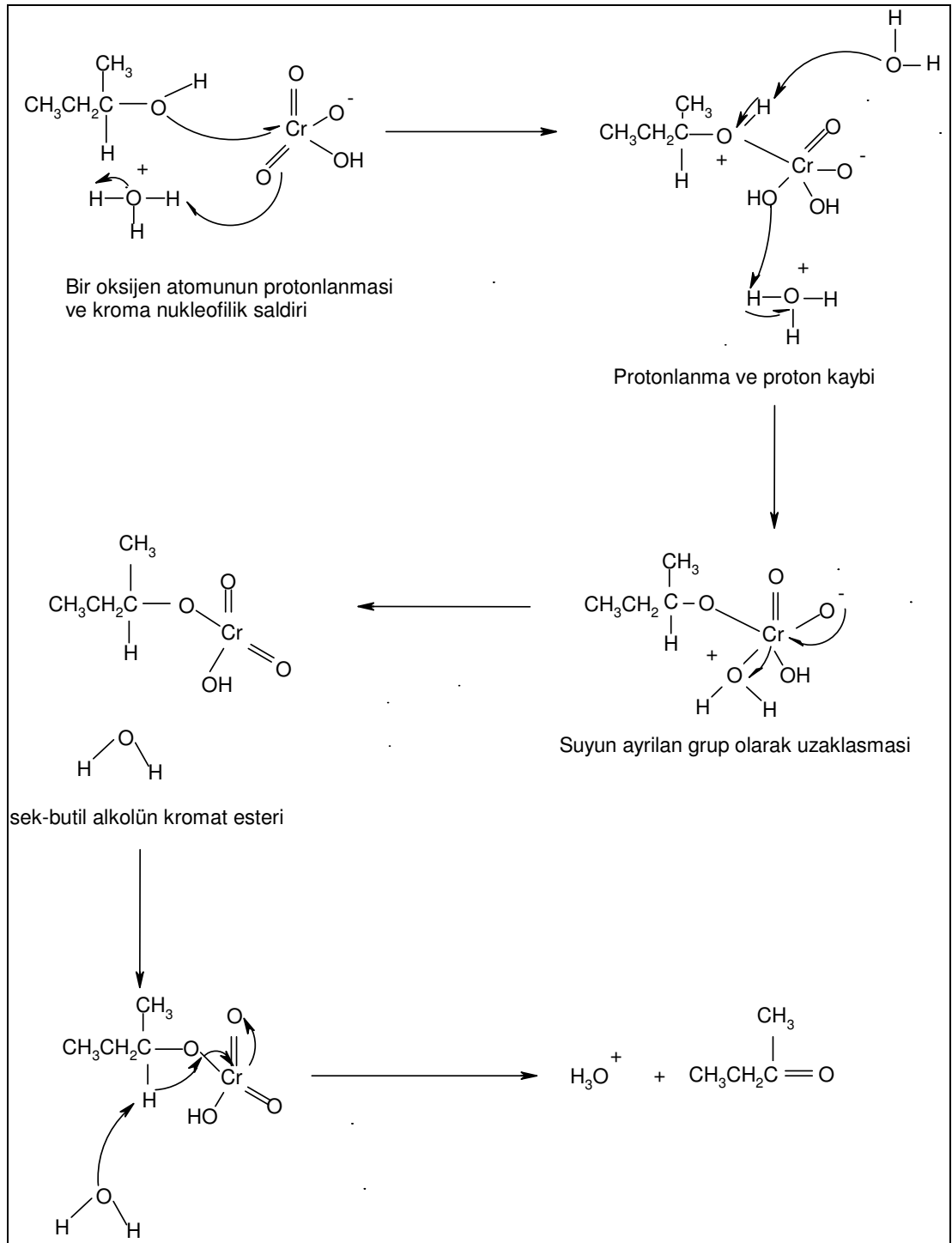


Bir üçüncül alkol olan, ter-bütil alkol, asidik dikromat çözeltisi ile yükseltgenemez. Bu alkolde hidroksil grubunu taşıyan karbona hidrojen atomu bağlı değildir. Bu durumda ancak çok etkin koşullarda karbon-karbon bağları kırılarak bir yükseltgenme olabilir.

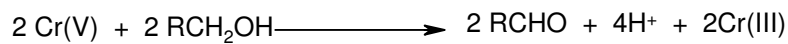
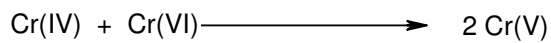


Sodyum dikromatın asidik çözeltisi dengede birkaç çeşit iyon içerir. Bu iyonların en önemlisi, asit kromat iyonudur. Dikromat ve asit kromat iyonlarında bulunan yükseltgen tür krom(VI)dır. Krom(VI) birkaç basamakta indirgenir ve ortamda krom(III), krom(IV) bazende krom(V) bulunur.

Kromik asit ile yapılan yükseltgenme tepkimelerinde önce alkol ve kromik asit arasında bir kompleks oluşur. Bu kompleks üzerinden, protonlanma ve proton kaybı basamakları sonunda, kompleksten iyi bir ayrılan grup olan su ayrılır ve alkolün kromat esteri oluşur. Karbon ve kromun yükseltgenme basamağı kromat esterinin oluşması sırasında değişmez. Hidroksil grubunu taşıyan karbon atomundan hidrojen atomunun uzaklaşması tepkimenin yükseltgenme-indirgenme basamağıdır. Krom (IV) bu basamakta oluşur ve sonuçta krom(III)'e dönüşür.



Şekil 2.1. Kromik asit ile yapılan yükseltgenme tepkimesinin mekanizması



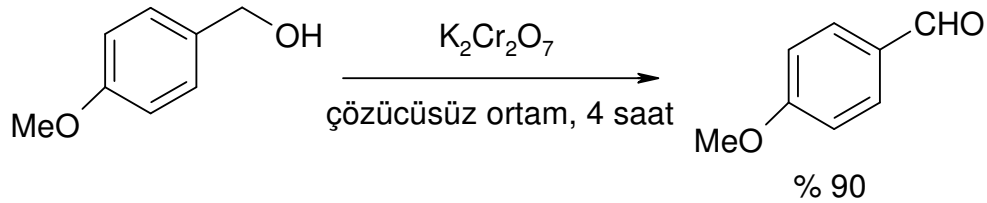
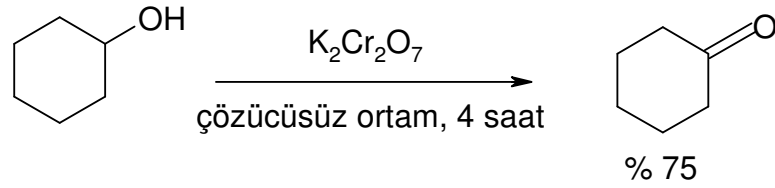
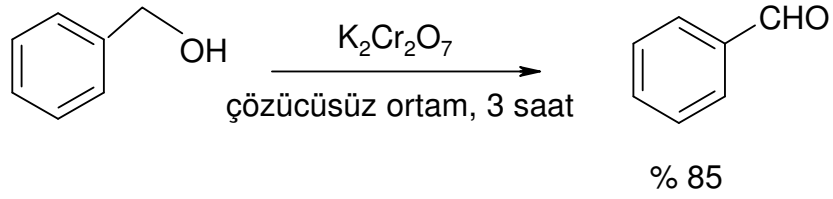
2.2.3. Potasyum dikromat ile alkollerin yükseltgenmesi

Lou (1997), benzen-su sisteminde $K_2Cr_2O_7$ ile birincil ve ikincil alkollerini aldehit ve ketonlara yükseltmiştir [8]. Sulu $K_2Cr_2O_7$ ile benzende çözülmüş alkol çözeltisi $70-75^\circ C$ 'de 30 dakika karıştırılmış, 8 saat sonunda benzen tabakasının ayrılması ile tepkime sonlandırılmıştır. Alkol:yükseltgen mol oranı 1:1 alınarak çeşitli alkoller karşılık gelen karbonil bileşiklerine %68-92 arasında değişen verimlerle yükseltgenmişlerdir.

Lou ve Lu (1997), DMF ortamında potasyum dikromat ile çeşitli alkollerini karşılık gelen karbonil bileşiklerine yükseltmişlerdir [9]. Alkol:yükseltgen mol oranı 1:1 olacak şekilde $100^\circ C$ 'de $K_2Cr_2O_7$ -DMF çözeltisi ile çeşitli alkoller 2 saat süre ile %51-91 arasında değişen verimlerle yükseltgenmiştir.

Baltrok ve arkadaşları $K_2Cr_2O_7$ ile $AlCl_3$, $BiCl_3$, $FeCl_3$, $NiCl_2$, $CeCl_3$ gibi çeşitli Lewis asitleri varlığında benzhidrol'den benzofenon elde etmişlerdir. Benzhidrol'den benzofenon eldesinde $AlCl_3$ katalizli tepkime hızı ve tepkime verimi en yüksek olduğu için, çeşitli alkollerin çözücüsüz ortamda $AlCl_3$ varlığında yükseltgenme tepkimeleri yapılmıştır [10]. Alkol: $AlCl_3$:yükseltgen oranı 1:1:1-2 olacak şekilde 2-30 dakika sürelerle %10-98 verimlerle karbonil bileşikleri elde edilmiştir.

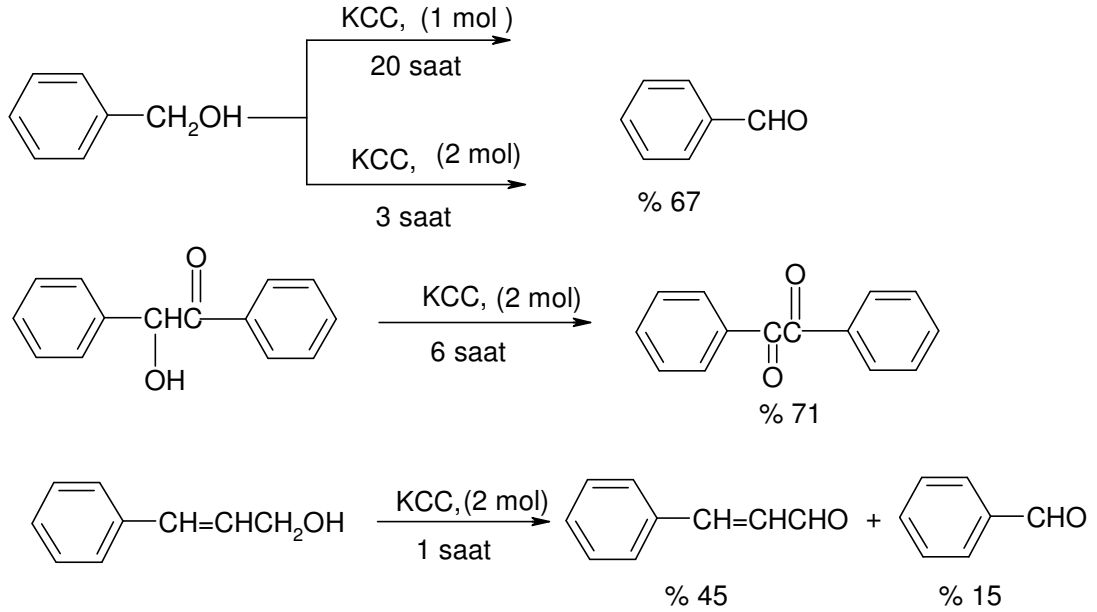
Lou ve Xu (2002), $K_2Cr_2O_7$ ile çeşitli alkollerini çözücüsüz ortamda yükseltmişlerdir [11]. Alkol:yükseltgen oranı 1:1 olacak şekilde 3-5 saat gibi sürelerde alkoller karbonil bileşiklerine %65-95 arasında değişen verimlerle yükseltgenmiştir.



2.2.4. Potasyum klorokromat (KCC) ile alkollerin yükseltgenmesi

Potasyum klorokromat, Braeden ve Carles tarafından $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ve HCl 'den sentezlenmiştir [12]. KCC'ın; aseton, asetonitril, etilasetat, dimetil sülfoksit ve $\text{N,N'$ -dimetilformamit de çok iyi çözüldüğü, CH_2Cl_2 , benzen ve heksanda ise çözünmediği görülmüştür.

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



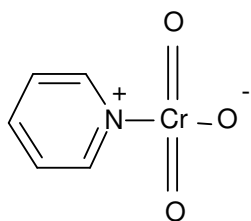
2.3. Oksokrom(VI) Amin Bileşikleri

Bazı alkollerin suda çözünmemesi, aldehit basamağına seçimli yükseltgenmenin sağlanamaması ve birden fazla işlevsel grup taşıyan bileşiklerle asidik ortamda aldehitten başka yükseltgenme ürünlerinin de oluşması gibi nedenlerle alkollerin karbonil bileşiklerine yükseltgenmesi için ılımlı ve seçimli oksokrom(VI)-amin bileşiklerinin sentezleri önem kazanmıştır.

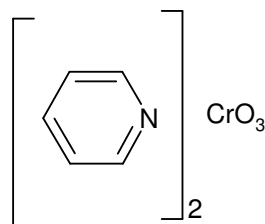
Bu nedenle daha ılımlı ve daha seçimli oksokrom(VI) amin bileşiklerinin sentezleri önem kazanmıştır. Bu bileşiklerin raf ömürlerinin daha uzun ve organik çözücülerde çözünürlüklerinin daha fazla olması gibi üstünlükleri vardır. Bu bileşiklerin sentezleri kolay ve güvenli olmalıdır. Bu bileşikler ışığa duyarlı ve nem çekici olmamalı, kararlı olmalı, aside duyarlı bileşiklerin yükseltgenmesinde de kullanılabilmesi için asidik olmamalıdır. Ayrıca bu bileşiklerin tepkimelerdeki etkinliklerinin yüksek ve tepkime karışımından ürün ayırma işleminin kolay olması da önemlidir. Bu bileşiklerle yapılan tepkimelerde substrat:yükseltgen mol oranı da düşük olmalıdır.

2.3.1. Collins ve Sarett bileşikleri

Alkollerin karbonil bileşiklerine dönüşmesinde Collins bileşiği [2] ile Sarett [1] tarafından sentezlenen krom trioksit-piridin kompleksi yaygın olarak kullanılmıştır.



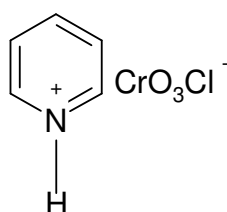
Sarett bileşiği



Collins bileşiği

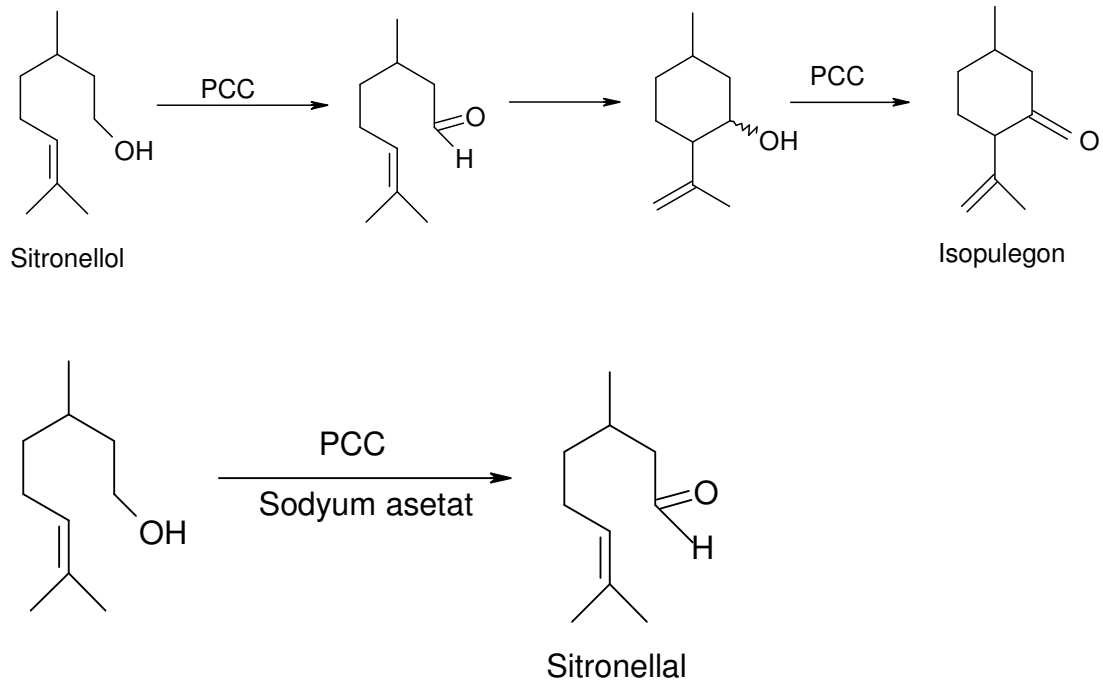
Ancak bu bileşiklerle yapılan tepkimelerde aşırı miktarda yükseltgen kullanılması gerektiği ve reçinemsiz ürünlerin oluşması gibi olumsuzluklar görülmüştür.

2.3.2. Piridinyum klorokromat (PCC)



Corey ve Suggs (1975) alkollerin karbonil bileşiklerine dönüşmesi için ılımlı ve etkin bir oksokrom(VI) amin yükseltgeni olan piridinyum klorokromatı sentezlemişlerdir [3]. PCC, piridin, 6M HCl ve CrO₃'ten % 84 verimle hazırlanmıştır. Portakal renkli bir bileşik olan PCC, ışığa duyarlı ve nem çekicidir. PCC asetonitril, aseton gibi polar çözücülerde çözünmektedir.

PCC ile alkol:PCC mol oranı 1:1,5 olmak üzere birincil alkoller aldehitlere ve ikincil alkoller ketonlara oldukça iyi verimlerle yükseltgenmişlerdir. Ancak asidik bir yükseltgen olan PCC (pH=1,75) ile sitronellol gibi aside duyarlı bileşiklerin yükseltgenmesinde ortama tampon eklenmesi gerektiği görülmüştür.

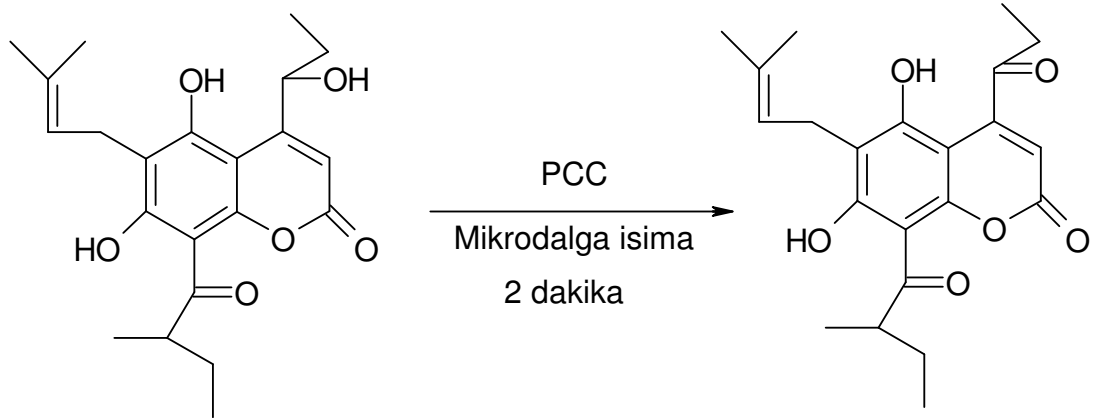


PCC ile yapılan tepkimelerde reçinemi indirgenmiş krom bileşiklerinin oluştuğu ve bununda ürün ayrılmasını zorlaştırdığı görülmüştür.

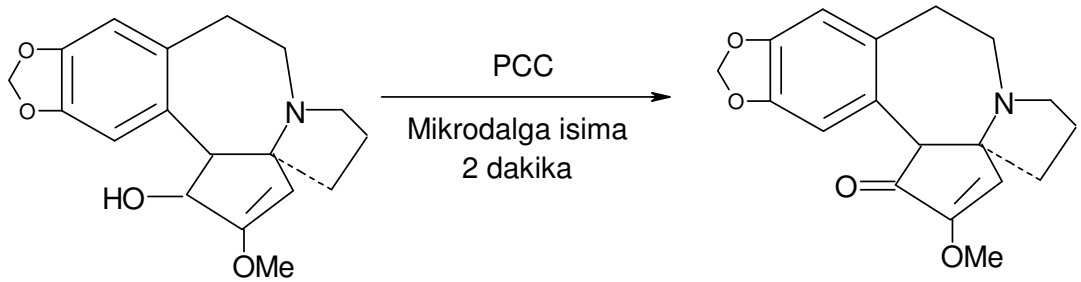
Salehi ve arkadaşları (2001) PCC ile çözücüsüz ortamda substrat:PCC mol oranı 1:1-5 olmak üzere alkoller, oksimler, aldehitler ve halkalı asetallerin karşılık gelen karbonil bileşiklerine oldukça iyi verimlerle ve çok kısa sürelerde yükseltgendiğini görmüşlerdir [13].

Chakraborty ve Bordoloi (1999) PCC ile 200 W mikrodalga ışıma altında alkol:yükseltgen mol oranı 1:1,5 olacak şekilde CH_2Cl_2 ortamında assamein, sefalotaksin, diosjenin ve şeker türevi olan α -D-glikofuranoz gibi hidroksil grubu içeren doğal ürünleri karşılık gelen ketonlara yükseltgemişlerdir [14].

Yükseltgenme süresinin çok kısa ve verimlerin oldukça yüksek olduğu görülmüştür. Aynı alkoller çözüsüz ortamda da aynı verimlerle yükseltgenmiş, fenolik OH ve ikili bağların etkilenmediği görülmüştür.



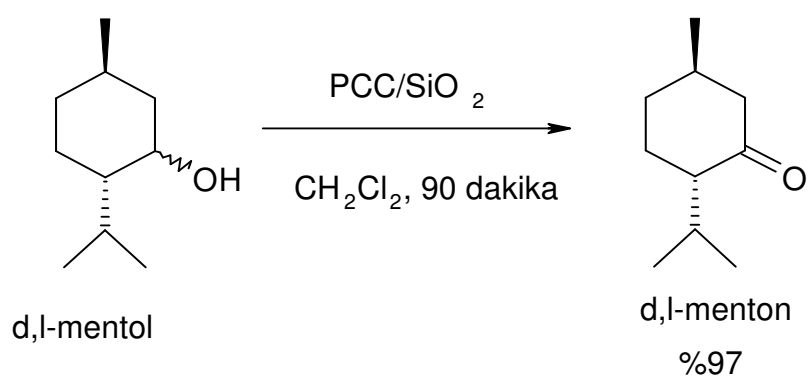
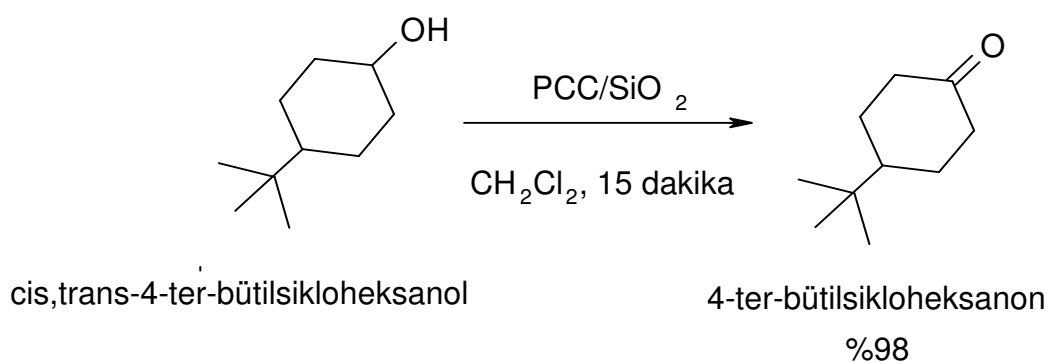
Assemein

14-oksoassemein
%95

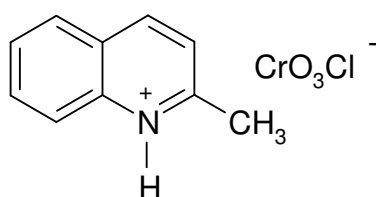
Sefalotaksin

%95
Sefalotaksinon

Luzzio ve arkadaşları (1999) silika desteklenmiş PCC ile cis/trans-4-ter-bütilsikloheksanol (alkol:yükseltgen mol oranı 1:2) ve d,l-mentolü (alkol:yükseltgen mol oranı 1:1,5) karşılık gelen ketonlara kısa sürelerde ve yüksek verimlerle yükseltmişlerdir [15].



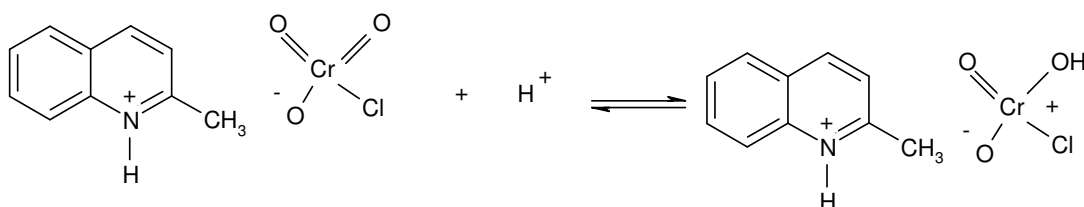
2.3.3. Kinaldinyum klorokromat (QnCC)



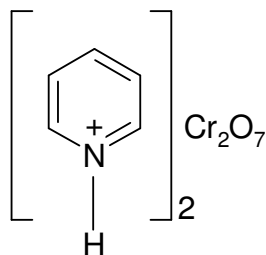
Değirmenbaşı ve Özgün tarafından CrO_3 , 6M HCl ve kinaldinden %72 verimle hazırlanmıştır [16]. QnCC turuncu renkli oda sıcaklığında kararlı amorf yapıda bir katıdır. 0,01 M sulu çözeltisinin pH değeri 3,79 olarak bulunmuştur. QnCC'ın CCl_4 , benzen, toluen ve eterde çözünmediği; CHCl_3 ve CH_2Cl_2 'da çok az çözündüğü; CH_3CN ve suda az çözündüğü; DMSO ve DMF'de ise tamamen çözündüğü görülmüştür.

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

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

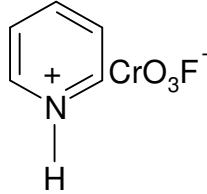


2.3.4. Piridinyum dikromat (PDC)



Piridinyum dikromat, Corey ve Schmidt tarafından CrO_3 'ün sulu çözeltisi ve piridinden %68 verimle hazırlanmıştır [17]. PDC, parlak turuncu renkli ve kararlı bir bileşiktir. PDC, su, DMF, DMSO ve dimetilasetamit gibi polar çözücülerde çözünerek kararlı çözeltiler vermektedir. PDC'ın, diklormetan ve asetonda çok az çözündüğü, heksan, toluen, eter ve etil asetatla çözünmediği görülmüştür. PDC ile alkol:PDC oranı 1:1,5 olmak üzere çeşitli alifatik ve benzilik alkoller 20 ile 24 saat arasında değişen sürelerde %83 ile %98 arasında değişen verimlerle yükseltgenmiştir.

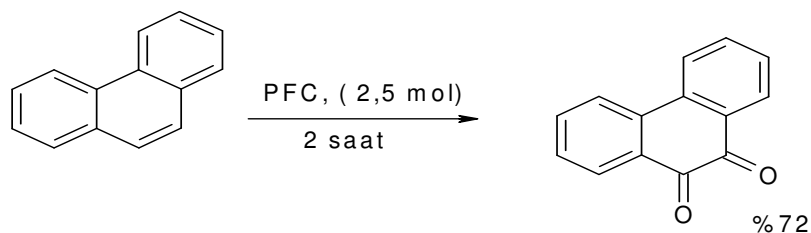
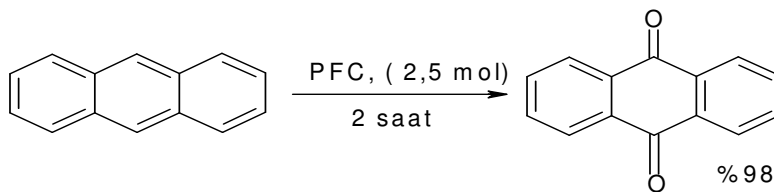
2.3.5. Piridinyum florokromat (PFC)



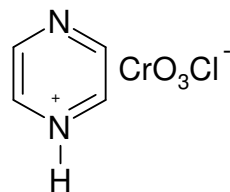
Pirindinyum florokromat, Chaudhuri ve arkadaşları tarafından piridin, %40'lık HF ve krom(VI) oksitten %93 verimle hazırlanmıştır [18]. Portakal renkli kararlı bir bileşiktir. PFC'nin, aseton, dimetilformamit ve suda çözündüğü, diklormetanda az çözündüğü, benzen, karbon tetraklorür, kloroform ve heksanda ise oldukça az çözündüğü görülmüştür.

PFC ile alkol:PFC oranı 1:1,25-1,5 olmak üzere çeşitli alifatik ve benzilik alkollerin oda sıcaklığında diklormetan ortamında 45 dakika ile 3,5 saat arasında değişen sürelerde %52 ile %98 arasında değişen verimlerle yükseltgendiği görülmüştür.

PFC ile asetik asit ortamında antrasen ve fenantren karşılık gelen kinonlara sırasıyla %98 ve %72 verimlerle yükseltgenmiştir.



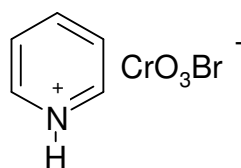
2.3.6. Pirazinyum klorokromat (PzCC)



Pirazinyum klorokromat pirazin, CrO_3 ve 6M HCl 'den %80 verimle hazırlanmıştır [19]. PzCC portakal renkli ve kararlı bir bileşiktir. Koyu renkli kapta bir ay süre ile bozunmadan saklanabildiği görülmüştür. PzCC'ın, diklormetan ve karbon tetraklorürde çözünmediği, su ve asetonitrilde çözündüğü gözlenmiştir.

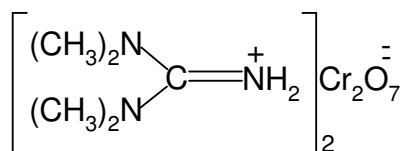
PzCC ile alkol:yükseltgen mol oranı 1:2 olmak üzere çeşitli alifatik ve benzilik alkollerin oda sıcaklığında diklormetan ortamında 3-8 saat arasında değişen sürelerde %50-65 verimlerle yükseltgendiği görülmüştür.

2.3.7. Piridinyum bromokromat (PBC)



Piridinyum bromokromat, piridin, %47'lik HBr ve CrO_3 'ten %53 verimle hazırlanmıştır [20]. PBC kahve renkli amorf katıdır. Işığa duyarlı olup nem çekici özelliği yoktur. PBC ile alkol:yükseltgen mol oranı 1:1,2 olmak üzere CHCl_3 ortamında, benzil alkol, 2-klorbenzil alkol, difenil karbinol, floren-9-ol, benzoin ve benzpinakol gibi alkollerin %70 ile %95 oranında değişen verimlerle yükseltgendiği görülmüştür. PBC ile ayrıca anisol, asetanilit, asetofenon ve 4-bromasetofenon gibi bileşiklerin bromlama tepkimeleri yapılmıştır.

2.3.8. (1,1,3,3)-Tetrametilguanidinyum dikromat (TMGDC)



Sunggak Kim ve arkadaşları tarafından 1,1,3,3-tetrametilguanidinyum dikromat, eşdeğer miktarlarda tetrametilguanidin ve CrO_3 kullanılarak %85 verimle sentezlenmiştir. TMGDC ile alkol:yükseltgen oranı 1:2 olacak şekilde benzhidrolün yükseltgenmesi 24 saat gibi oldukça uzun bir sürede gerçekleşmiştir. Bu nedenle tepkimede piridinyum p-toluensüfonat katalizör olarak kullanılmıştır. Çeşitli benzilik alkoller CH_2Cl_2 ortamında oda sıcaklığında yüksek verimlerle karbonil bileşiklerine yükseltgenmiştir [21].

Alifatik ikincil alkoller; 2-oktanol, sikloheptanol ve 2-t-bütillsikloheksanol benzilik ve alilik alkollere göre oldukça uzun sürelerde yükseltgenmiştir.

2.3.9. Trimetilamonyum klorokromat (TMACC)

Trimetilamonyum klorokromat; Acharya ve arkadaşları (1990) tarafından iki farklı yöntemle sentezlenmiştir [22].

Birinci yöntemde CrO_3 , HCl ve $\text{Me}_3\text{N.HCl}$ 'den %86 verimle, ikinci yöntem de ise $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, HCl ve $\text{Me}_3\text{N.HCl}$ 'den %80 verimle sentezlenmiştir.

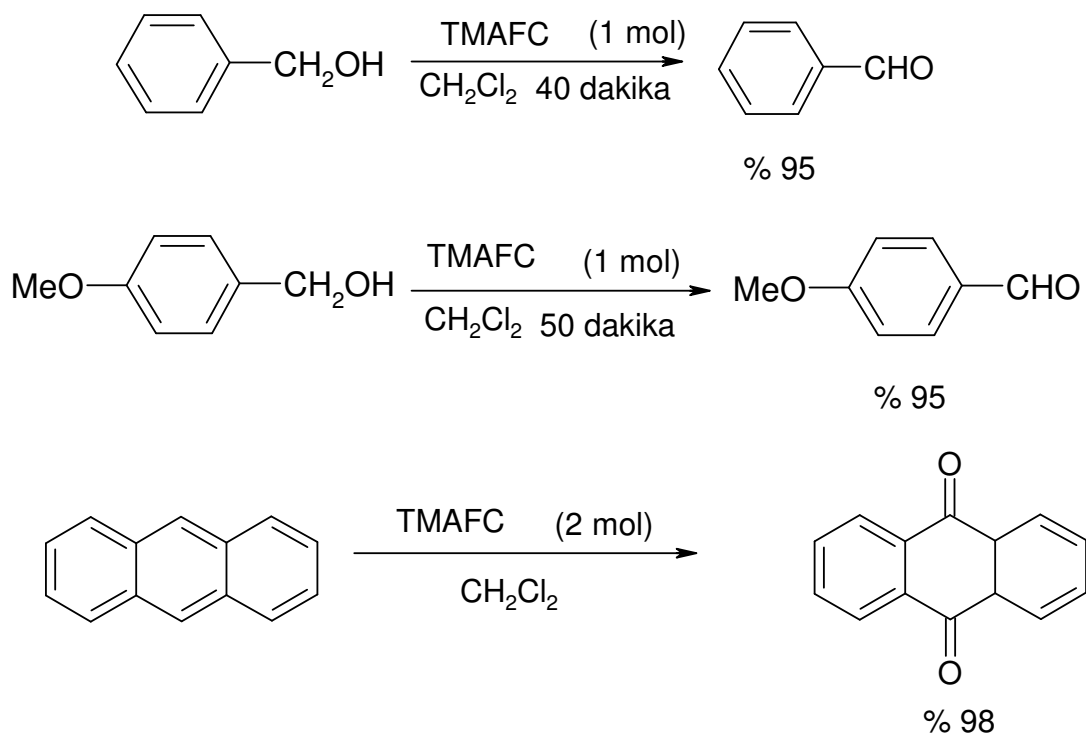
TMACC'nin 0,01 M sulu çözeltisinin pH değeri 2,2 olup, sarı-portakal renkli, nem çekici özelliği olmayan bir bileşiktir. Çeşitli alkollerle CH_2Cl_2 veya 1,2-dikloreten ortamında oda sıcaklığında yapılan tepkimeler iyi verimlerle sonuçlanmış ve katalizör olarak asetik asit kullanıldığında tepkimelerin daha kısa sürede tamamlandığı görülmüştür.

2.3.10. Tetrametilamonyum florokromat (TMAFC)

TMAFC Mahjoub ve arkadaşları (2003) tarafından CrO_3 ve tetrametilamonyum florür'den hazırlanmıştır [23].

TMAFC ile alkol:TMAFC oranı 1:1 olmak üzere birincil ve ikincil alkoller CH_2Cl_2 ortamında %90 ile %98 arasında değişen verimlerle yükseltgenmiştir.

TMAFC ile antrasen diklormetan ortamında %98 verimle antrakinona yükseltgenmiştir.



2.3.11. Tripropilamonyum florokromat (TriPAFC)

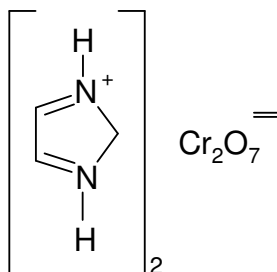
TriPAFC, S. Ghammany ve A. Hashemzadeh tarafından (2004) tripropilamonyum, %40'lık HF ve CrO_3 'ten %95 verimle sentezlenmiştir [24]. TriPAFC ile alkol:yükseltgen mol oranı 1:1 olmak üzere CH_2Cl_2 ortamında birincil ve ikincil alkoller karşılık gelen aldehit ya da ketonlara %90 ile %94

arasında değişen verimlerle yükseltgenmiştir. TriPAFC ile CH_2Cl_2 ortamında antrasen ve fenantren %70 ve %65 verimlerle antrakınon ve fenantrakınona yükseltgenmiştir.

2.3.12. Tetrabütilamonyum florokromat (TBAFC)

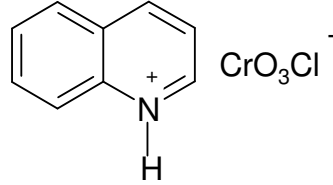
TBAFC, S. Ghammami ve arkadaşları tarafından (2005) tetrabütilamonyum florür ve CrO_3 'ten %80 verimle sentezlenmiştir [25]. TBAFC ile alkol:yükseltgen mol oranı 1:1 olmak üzere CH_2Cl_2 ortamında birincil ve ikincil alkoller karşılık gelen aldehit ya da ketonlara %85 ve %94 arasında değişen verimlerle yükseltgenmiştir. TBAFC ile CH_2Cl_2 ortamında antrasen ve fenantren %95 ve %98 verimlerle antrakınon ve fenantrakınona yükseltgenmiştir.

2.3.13. İmidazolyum dikromat (IDC)



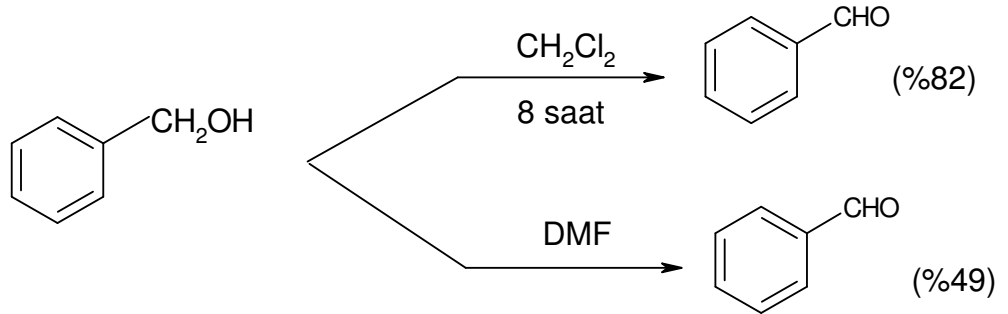
İmidazolyum dikromat, Sunggak ve Dong (1986) tarafından yapılan çalışmada CrO_3 'ün sulu çözeltisine imidazol eklenmesiyle %80 verimle hazırlanmıştır [26]. IDC sarı renkli, nem çekici olmayan kararlı bir bileşiktir. IDC'nin, DMF ve DMSO'de çözündüğü CH_2Cl_2 , CHCl_3 ve asetonda çok az çözündüğü görülmüştür. IDC ile alkol:IDC mol oranı 1:2 olmak üzere çeşitli alilik ve benzilik alkoller oda sıcaklığında DMF ortamında 6-12 saat gibi sürelerde %58 ile %94 arasında değişen verimlerle yükseltgenmiştir.

2.3.14. Kinolinyum klorokromat (QCC)



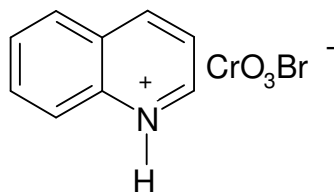
Balasubramanian ve arkadaşları (1996) tarafından yapılan çalışmada kinolinyum klorokromat; kinolin, CrO_3 ve 6M HCl 'den %83 verimle hazırlanmıştır [27]. QCC portakal renkli kararlı bir bileşiktir. QCC'ın su, DMSO, DMF'de çözündüğü CH_2Cl_2 , CHCl_3 'da çok az çözündüğü, eter, etil asetat, toluen, heptan gibi çözücülerde ise çözünmediği gözlenmiştir.

QCC ile alkollerin yükseltgenme tepkimesi CH_2Cl_2 ve DMF ortamlarında yapılmış ve DMF içinde yapılan yükseltgenme tepkimesinin veriminin daha düşük olduğu bulunmuştur.



1-oktanol, sikloheksanol, benzil alkol, difenilkarbinol ve benzoinin CH_2Cl_2 ortamında %58 ile %82 arasında değişen verimlerle yükseltgendikleri görülmüştür.

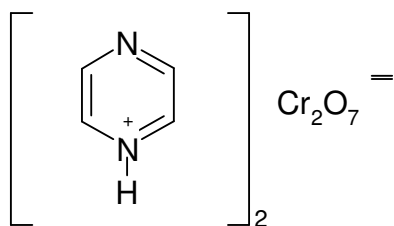
2.3.15. Kinolinyum bromokromat (QBC)



Kinolinyum bromokromat, Özgün ve Değirmenbaşı'nın yaptıkları çalışmada (1996) kinolin, %47'lik HBr ve CrO₃'ten %84 verimle sentezlenmiştir [28]. QBC hardal renkli, nem çekici olmayan kararlı bir bileşiktir. QBC ile çeşitli alifatik, benzilik ve allilik alkoller CH₂Cl₂ ortamında alkol:yükseltgen mol oranı 1:1,5 olmak üzere %56 ve %83 arasında değişen verimlerle yükseltgenmiştir.

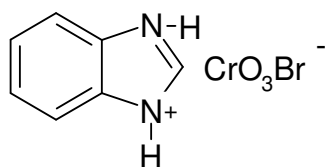
Ayrıca, QBC ile asetik asit ortamında, anisol ve asetanilitin %87 ve %79 gibi yüksek verimlerle bromlandığı görülmüştür.

2.3.16. Pirazinyum dikromat (PzDC)



Pirazinyum dikromat, pirazin ve CrO₃'ün sulu çözeltisinden %78 verimle sentezlenmiştir [29]. PzDC portakal sarısı renginde, ışığa duyarlı bir katıdır. PzDC ile çeşitli alifatik, benzilik ve allilik alkollerin ve antrasenin yükseltgenme tepkimeleri substrat:yükseltgen mol oranı 1:1,2 olmak üzere CH₂Cl₂ ortamında, oda sıcaklığında yapılmış ve %38 ile %74 arasında değişen verimlerle karşılık gelen karbonil bileşikler elde edilmiştir.

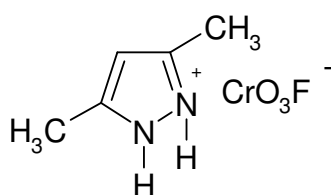
2.3.17. Benzimidazolyum bromokromat (BIBC)



Benzimidazolyum bromokromat, Özgün ve Değirmenbaşı tarafından yapılan çalışmada, benzimidazol, %47'lik HBr ve krom(VI) oksitten %70 verimle sentezlenmiştir [30]. BIBC, hardal sarısı renginde, nem çekici olmayan kararlı bir bileşiktir. BIBC ile alkol:yükseltgen mol oranı 1:1,5 olmak üzere çeşitli alkoller CH_2Cl_2 ortamında %36 ve %67 arasında değişen verimlerle yükseltgenmiştir.

BIBC ile anisol, asetanilit, benzanilit, asetofenon, 4-nitroasetofenon ve 4-bromoasetofenon gibi bileşiklerin %54-%90 arasında değişen verimlerle bromlama tepkimeleri yapılmıştır.

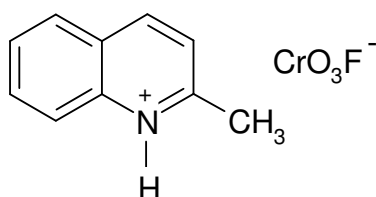
2.3.18. 3,5-Dimetilpirazolyum florokromat (DmpzHFC)



3,5-Dimetilpirazolyum florokromat Chaudhuri ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada (2001); 3,5-dimetilpirazol, %40'lık HF ve CrO_3 'ten %92 verimle hazırlanmıştır [31]. DmpzHFC'in aseton, metanol, etanol, kloroform, asetonitril ve diklormetanda çözündüğü görülmüştür.

DmpzHFC ile CH_2Cl_2 ortamında oda sıcaklığında çeşitli alkollerin ve antrasenin yükseltgenme tepkimeleri yapılmış ve %35 ile %95 arasında değişen verimlerle karşılık gelen karbonil bileşikleri elde edilmiştir.

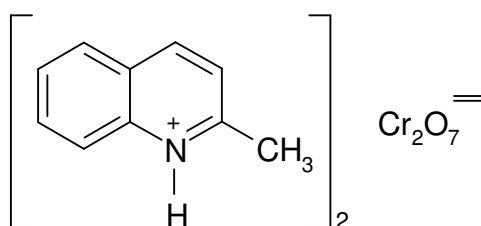
2.3.19. Kinaldinyum florokromat (QnFC)



Kinaldinyum florokromat; Değirmenbaşı ve Özgün tarafından [32], kinaldin, %40'lık HF ve CrO_3 'ten % 85 verimle sentezlenmiştir. QnFC sarı renkli, nem çekici özelliği olmayan oda sıcaklığında kararlı, kristal yapıda bir bileşiktir. 0,01 M sulu çözeltisinin pH değeri 3,92 olarak bulunmuştur. QnFC'ın CCl_4 , benzen, toluen ve eterde çözünmediği; CHCl_3 ve CH_2Cl_2 'da çok az çözündüğü ve CH_3CN ve suda az çözündüğü; DMSO ve DMF'de ise tamamen çözündüğü görülmüştür.

QnFC'ın alkollerin ve antrasenin yükseltgenmesinde çok etkin bir bileşik olduğu görülmüştür. Benzoin ve benzhidrol gibi ikincil benzilik alkoller oldukça iyi verimlerle (%82 ve 84) karşılık gelen ketonlara yükseltgenmiştir.

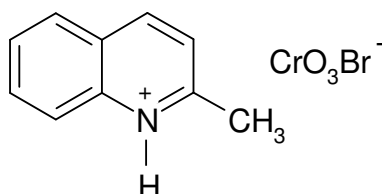
2.3.20. Kinaldinyum dikromat (QnDC)



Kinaldinyum dikromat; kinaldin ve CrO_3 'ün sulu çözeltisinden %88 verimle sentezlenmiştir [33]. QnDC, sarı renkli, nem çekici özelliği olmayan oda sıcaklığında kararlı, kristal yapıda bir bileşiktir. 0,01 M sulu çözeltisinin pH değeri 3,80 olarak bulunmuştur. QnDC'nin CCl_4 , benzen, toluen ve eterde çözünmediği; CHCl_3 ve CH_2Cl_2 'da çok az çözündüğü ve CH_3CN ve suda az çözündüğü; DMSO ve DMF'de ise tamamen çözündüğü görülmüştür.

QnDC ile alkollerin ve antrasenin yükseltgenme verimlerinin %62-%77 olduğu görülmüştür. Aromatik halkada metoksi ve metil grupları gibi elektron veren gruplar taşıyan benzilik alkollerin benzil alkol, 4-klorbenzil alkol ve 4-nitrobenzil alkole göre daha yüksek verimlerle yükseltgendikleri görülmüştür.

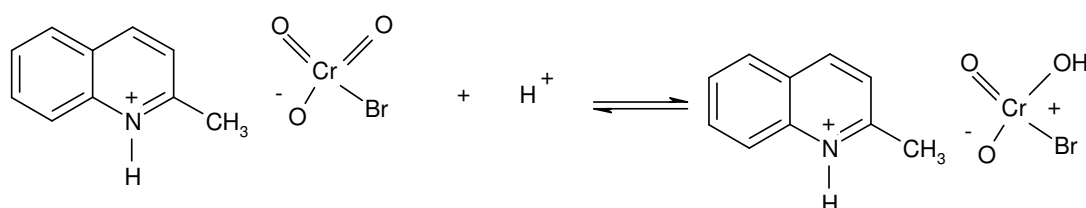
2.3.21. Kinaldinyum bromokromat (QnBC)



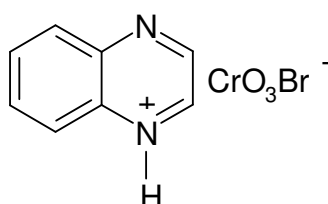
Kinaldinyum bromokromat, kinaldin, %47'lik HBr ve krom(VI) oksitten %75 verimle sentezlenmiştir [33]. QnBC, hardal sarısı renginde, oda sıcaklığında kararlı bir bileşiktir. Nem çekici özelliği olmadığı ancak ışığa duyarlı olduğu görülmüştür. 0,01 M sulu çözeltisinin pH değeri 2,65 olarak bulunmuştur. QnBC'nin CCl_4 , benzen, toluen ve eterde çözünmediği; CHCl_3 ve CH_2Cl_2 'da çok az çözündüğü; CH_3CN ve suda az çözündüğü; DMSO ve DMF'de ise tamamen çözündüğü görülmüştür.

QnBC ile alkollerin ve antrasenin yükseltgenme tepkimeleri asit katalizör varlığında ve katalizör kullanılmadan yapılmıştır. Yükseltgenme verimleri genel olarak çok yüksek olmamakla (%27-76) birlikte benzil alkol, 4-metoksibenzil alkol, 4-metilbenzil alkol ve 4-klorbenzil alkol gibi birincil

benzilik alkollerin nisbeten iyi verimlerle yükseltgendiği görülmüştür. Alkollerin QnBC ile asit katalizör varlığında yapılan yükseltgenme tepkimelerinin verimlerinde önemli bir artış olmadığı (%34-78), ancak tepkime süresinin hemen hemen yarıya indiği gözlenmiştir. Tepkime hızındaki bu artış QnBC'ın protonlanmasına bağlı olarak kromun elektrofilliğinin arttığını, dolayısıyla da protonlanmış QnBC'ın yükseltgenme gücünün arttığını göstermiştir.



2.3.22. Kinoksalinyum bromokromat (QxBC)

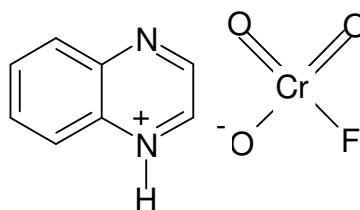


Kinoksalinyum bromokromat; CrO_3 , %47'lik HBr ve kinoksalinden %83 verimle sentezlenmiştir [33]. QxBC, hardal sarısı renginde, oda sıcaklığında kararlı bir bileşiktir. QxBC'ın nem çekici özelliği olmadığı ancak ışığa duyarlı olduğu görülmüştür. QxBC'ın 0,01 M sulu çözeltisinin pH değeri 2,18 olarak bulunmuş, CCl_4 , benzen, toluen ve eterde çözünmediği; CHCl_3 ve CH_2Cl_2 'de çok az çözündüğü ve CH_3CN ve suda az çözündüğü; DMSO ve DMF'de ise tamamen çözündüğü görülmüştür.

Alkollerin ve antrasenin yükseltgenmesinde QxBC'ın etkinliğinin çok yüksek olmadığı (%42-73) görülmüştür. Benzil alkol, 4-metoksi benzil alkol, 4-metil benzil alkol gibi birincil benzilik ve benzoin ve benzhidrol gibi ikincil benzilik

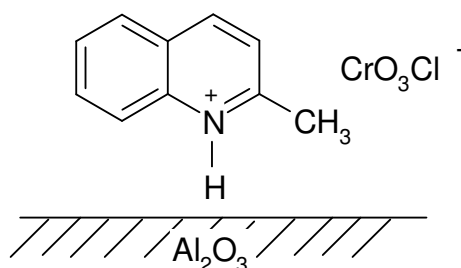
alkollerin yükseltgenme verimlerinin diğer alkollerin ve antrasenin yükseltgenme verimlerine göre daha yüksek olduğu görülmüştür.

2.3.23. Kinoksalinyum florokromat (QxFC)



Kinoksalinyum florokromat; Şendil ve Özgün tarafından kinoksalin, %40'lık HF ve CrO_3 'ten % 95 verimle sentezlenmiştir [34]. QxFC sarı renkli, nem çekici özelliği olmayan oda sıcaklığında kararlı, kristal yapıda bir bileşiktir. QxFC'ın 0,01 M sulu çözeltisinin pH değeri 2,76 olarak bulunmuştur. QxFC'ın benzen, eter ve toluende çözünmediği; CH_2Cl_2 , CH_3CN , CHCl_3 , etil asetat ve asetonunda az çözündüğü; DMF, DMSO ve suda ise tamamen çözündüğü görülmüştür. QxFC'ın oldukça etkin bir yükseltgen olduğu ve çeşitli bileşiklerin yükseltgenme verimlerinin %57 ve %98 arasında değiştiği görülmüştür.

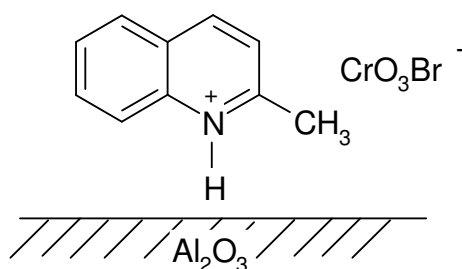
2.3.24. Alümina destekli kinaldinyum klorokromat (QnCC/Alümina)



Değirmenbaşı ve Özgün tarafından alümina destekli QnCC ile alkollerin ve antrasenin yükseltgenme tepkimeleri yapılmıştır [35]. Alümina destekli QnCC ile yapılan yükseltgenme tepkimelerinde QnCC'a göre yükseltgenme

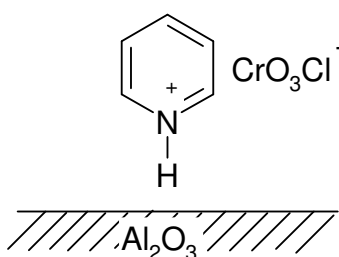
verimlerinde genel olarak bir artış olduğu ve tepkime sürelerinin yarıya indiği görülmüştür.

2.3.25. Alümina destekli kinaldinyum bromokromat (QnBC/Alümina)

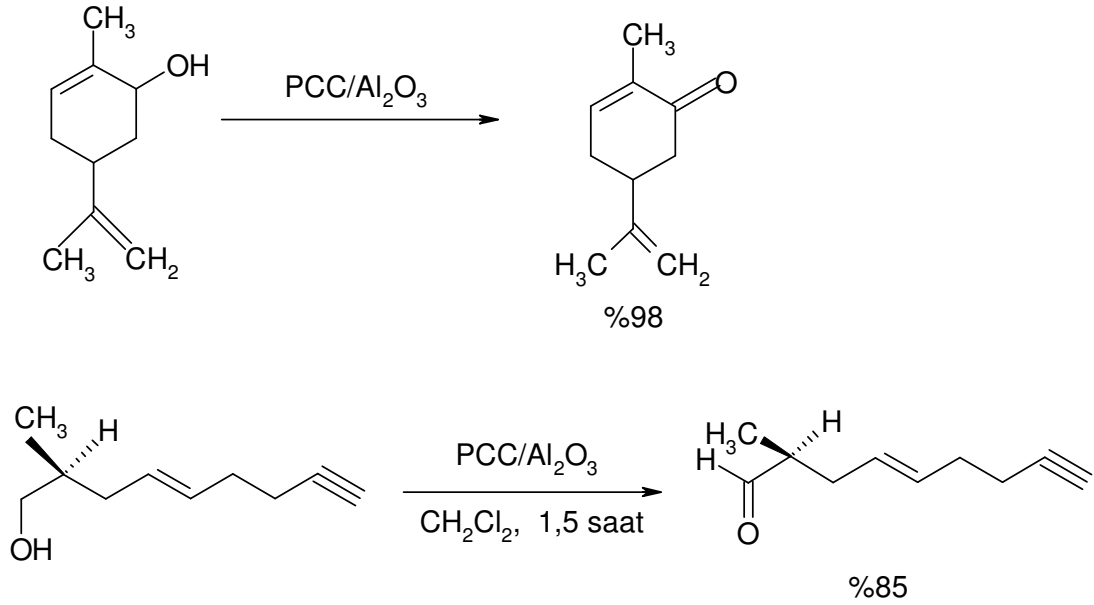


CrO_3 , %47'lik HBr , alümina ve kinaldinden sentezlenmiştir [33]. Alümina destekli QnBC ile alkollerin ve antrasenin yükseltgenme tepkimeleri yapılmıştır. Bu sonuçlar QnBC ile yapılan yükseltgenme tepkimelerinin sonuçları ile karşılaştırıldığında QnBC/Alümina'nın daha etkin bir yükseltgen sistem olduğu görülmüştür.

2.3.26. Alümina destekli piridinyum klorokromat (PCC/Alümina)



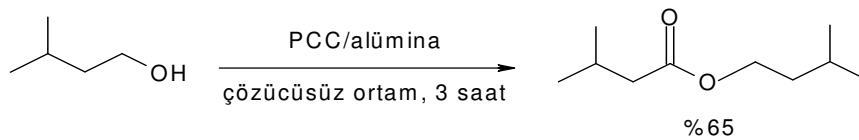
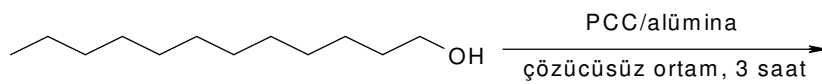
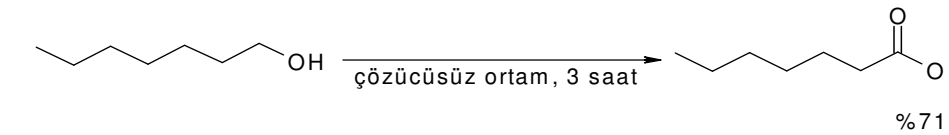
Alümina destekli PCC'ın, alkollerin karşılık gelen karbonil bileşiklerine yükseltgenmesinde, elverişli bir yükseltgen sistem olduğu görülmüştür [36].

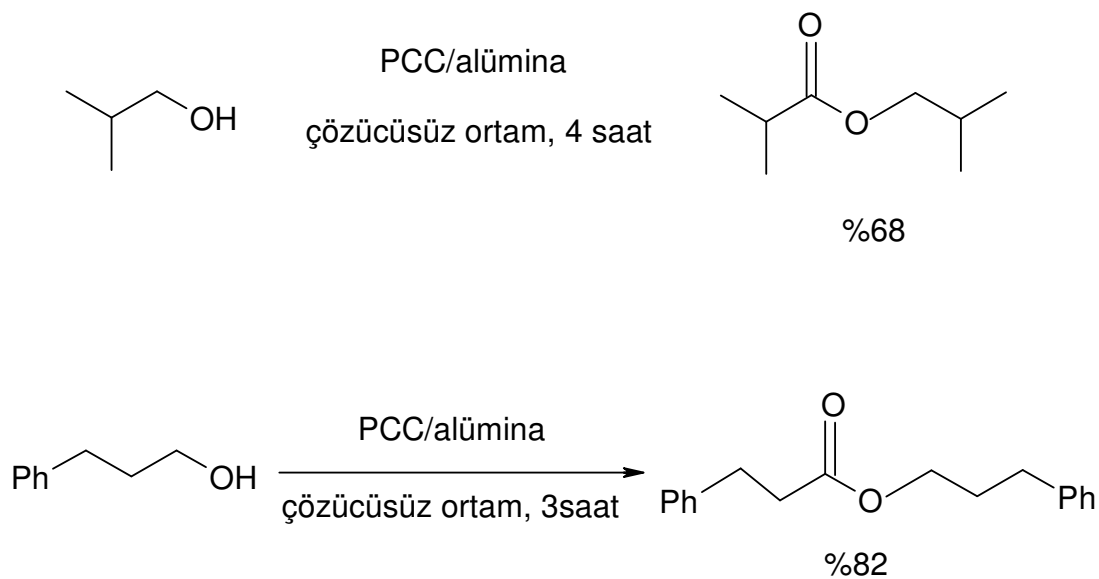


Bhar ve Chaudhuri (2003) alümina destekli piridinyum klorokromatı; PCC'ın sudaki çözeltisine alümina ekleyerek sentezlemişlerdir [37].

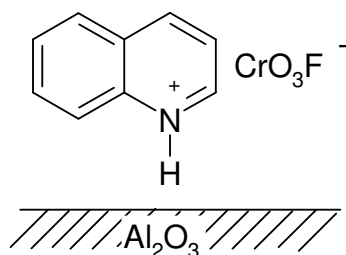
PCC/Alümina ile çeşitli alkoller alkol:yükseltgen mol oranı 1:1,5 alınarak 1-36 saat arasında değişen sürelerle %56-93 verimlerle yükseltgenmiştir.

PCC/Alümina ile çözücüsüz ortamda benzilik alkoller karşılık gelen karbonil bileşiklerine yükseltgenirken, alifatik birincil alkoller alkilalkanoatlara yükselgenmiştir.



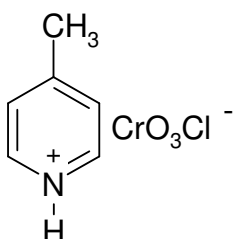


2.3.27. Alümina destekli kinolinyum florokromat (QFC/Alümina)



Alümina üzerine desteklenmiş QFC Murugesan ve arkadaşları tarafından (1999) sentezlenmiş [38] ve bu yükseltgen sistemle alifatik birincil ve ikincil alkoller, çeşitli benzilik alkoller karşılık gelen karbonil bileşiklerine %57 ile %91 arasında değişen verimlerle yükseltgenmiştir.

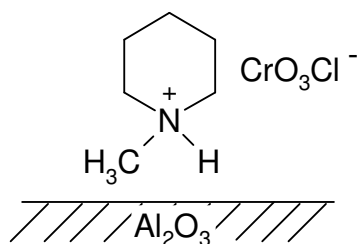
2.3.28. γ -Pikolinyum klorokromat (γ -PCC)



γ -PCC; CrO_3 , 6M HCl ve γ -pikolinden Khodaie ve arkadaşları (2001) tarafından %90 verimle sentezlenmiştir [39]. γ -pikolinyum klorokromat (4-metilpiridinyum klorokromat) ile birincil ve ikincil alkollerin karşılık gelen karbonil bileşiklerine alkol:yükseltgen mol oranı 1:1 olmak üzere oda sıcaklığında CH_2Cl_2 ortamında oldukça kısa sürelerde %65-82 arasında değişen verimlerle yükseltgendikleri görülmüştür.

Aynı çalışma (2002) grubu γ -pikolinyum klorokromat ile aldoksim ve ketoksimlerin oksim:yükseltgen mol oranı 1:1,5 olmak üzere oda sıcaklığında CH_2Cl_2 ortamında deoksimleme tepkimelerinin %80-92 verimlerle sonuçlandığını bulmuşlardır [40].

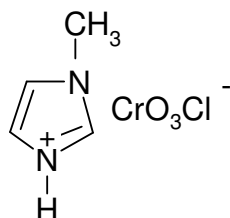
2.3.29. Alümina destekli N-metilpiperidinyum klorokromat (MPPC)



MPPC; CrO_3 , HCl, N-metilpiperidin ve alüminadan Tajbakhsh ve arkadaşları (2000) tarafından sentezlenmiştir [41]. Alümina destekli N-metilpiperidinyum klorokromat ile alkol:yükseltgen mol oranı 1:2 olmak üzere çeşitli benzilik alkollerin oda sıcaklığında dioksan ortamında çok kısa sürelerde ve oldukça yüksek verimlerle (%82-93) yükseltgendiği görülmüştür.

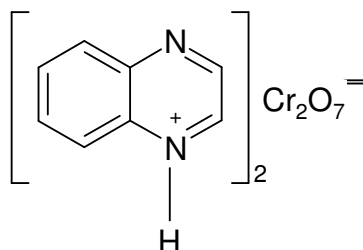
Aynı çalışma grubu (2001) tarafından alümina destekli N-metilpiperidinyum klorokromat ile oksim:yükseltgen mol oranı 1:1 alınarak dioksan ortamında çeşitli oksimlerin deoksimlenme tepkimeleri yapılmış ve tepkimelerin %79-89 arasında değişen verimlerle sonuçlandığı görülmüştür [42].

2.3.30. 1-Metilimidazolyum klorokromat (MCC)



MCC; Tiwari ve Sharma (1992) tarafından CrO_3 , 6M HCl ve metilimidazol'den %91 verimle sentezlenmiştir [43]. MCC ile bazı birincil ve ikincil alkoller asit katalizli ortamda ve katalizör kullanmadan kloroform ortamında yükseltgenmişlerdir.

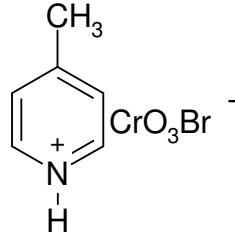
2.3.31. Kinoksalinyum dikromat (QxDC)



Değirmenbaşı ve Özgün tarafından CrO_3 ve kinoksalinden %78 verimle sentezlenmiştir [44]. QxDC sarı renkli, oda sıcaklığında kararlı bir bileşiktir. 0,01 M sulu çözeltisinin pH değeri 2,30 olarak bulunmuştur. QxDC'in CCl_4 , benzen, toluen, nitrobenzen, etilasetat ve eterde çözünmediği; CHCl_3 , asetonitril ve CH_2Cl_2 'da çok az çözündüğü; DMSO ve DMF'de ise tamamen çözündüğü görülmüştür.

QxDC ile alkollerin ve antrasenin yükseltgenme tepkimeleri asit katalizör varlığında ve katalizör kullanılmadan yapılmıştır. Alkollerin QxDC ile asit katalizör varlığında yapılan yükseltgenme tepkimelerinin verimlerinin %62-95 arasında değiştiği ve tepkime süresinin yarıya indiği gözlenmiştir.

2.5.32. γ -Pikolinyum bromokromat (γ -PBC)



S.Mamaghani ve arkadaşları (2003) tarafından, %47'lik HBr ve CrO_3 'ten %88 verimle sentezlenmiştir [45]. γ -PBC koyu kahve renkli nem çekici olmayan kararlı bir bileşiktir. γ -PBC ile fenol, toluen, asetofenon ve asetanilit 2,5 -5,5 saat arasında değişen sürelerle %70'in üzerinde verimlerle bromlanmıştır. Ayrıca asetanilit asetik asit ortamında mikrodalga ışıma altında 8 dakikada %85 verimle bromlanmıştır.

3. ARAÇ, GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Çözeltiler

3.1.1. Alkoller ve oksimler

4-Metoksibenzil alkol (%98 Aldrich), 4-metilbenzil alkol (%98 Aldrich), 4-klor benzil alkol (%99 Aldrich), 4-nitrobenzil alkol (%98 Merck), benzhidrol (%99 Aldrich), benzoin (%99 Fluka), benzil alkol (%99,8 Aldrich), sikloheksanol (%99 Aldrich), 1-oktanol (%99 Aldrich), cis, trans-4-ter-bütilsikloheksanoller (%99,8 Aldrich), sinnamil alkol (>97 Fluka), $\pm$ mentol (%99 Aldrich), α -benzoinoksim (%99 Fluka), sikloheksanon oksim (>98 Merck) ve siklopentanon oksim (%97 Aldrich).

3.1.2. Çözücüler

Aseton (%98 Aldrich), etil asetat (%99,5 Aldrich), buzlu asetik asit (%99,9, Merck), diklormetan (%99 Merck), dimetilsülfoksit (%99,9 Aldrich), eter (%99,8 Carlo Erba), metanol (%99,9 Carlo Erba), karbon tetraklorür (%99 Merck), etanol (%99,8 Riedel), dimetilformamit (%99 Merck), asetonitril (%99,9 Aldrich), benzen (%99 Aldrich), toluen (%99,5 Aldrich), kloroform (%99 Merck) ve n-heksan (%95 Aldrich).

3.1.3. Diğer kimyasal maddeler

Krom(VI) oksit (Merck), sülfürik asit (%98 Merck), sodyum hidroksit (Aldrich), alümina (nötral Brockmann II-III), sodyum tiyosülfat (%99 Aldrich), potasyum iyodür (%99 Aldrich), hidroklorik asit (%37 Aldrich), hidroflorik asit (%40 Aldrich), hidrobromik asit(%47 Aldrich), antrasen (%99 Aldrich), 2,4-dinitrofenilhidrazin, (Merck), tetrametilguanidin (%99 Aldrich), silikajel G60 ile kaplanmış alüminyum levha (Merck), asetanilit (%97 Aldrich), benzanilit (%98

Aldrich), 4'-nitroasetofenon (%98 Aldrich), 4'-bromasetofenon (%98 Aldrich), 2-naftol (%99 Aldrich), NaHCO₃ (%99 Merck), Na₂SO₄ (%99 Aldrich).

3.1.4. 2,4-Dinitrofenilhidrazin çözeltisi

2,4-Dinitrofenilhidrazin 5 mL derişik sülfürik asitte çözölür ve üzerine yavaş yavaş 50 mL metanol karıştırılarak eklenir.

3.2. Ölçümler ve Cihazlar

3.2.1. Mikro element analizi

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

3.2.2. FT-IR spektrumları

FT-IR spektrumları Mattson-1000 Model FT-IR spektrofotometresi ile KBr 4000-400 cm⁻¹ aralığında alındı.

3.2.3. Ultraviyole spektrumları

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

3.2.4. ¹H Nükleer magnetik rezonans spektrumu

¹H NMR spektrumu, BRUKER, 300 MHz cihaz kullanılarak alındı.

3.2.5. İletkenlik ölçümleri

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

3.2.6. pH ölçümleri

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

3.2.7. Erime noktası tayini

Bileşiklerin erime noktası, Electrothermal 9200 cihazı kullanılarak bulundu.

3.2.8. Mikrodalga fırın

Mikrodalga ortam için Milestone START laboratuvar tipi mikrodalga fırın kullanıldı.

3.2.9. Gouy terazisi ile magnetik duyarlılık ölçümü

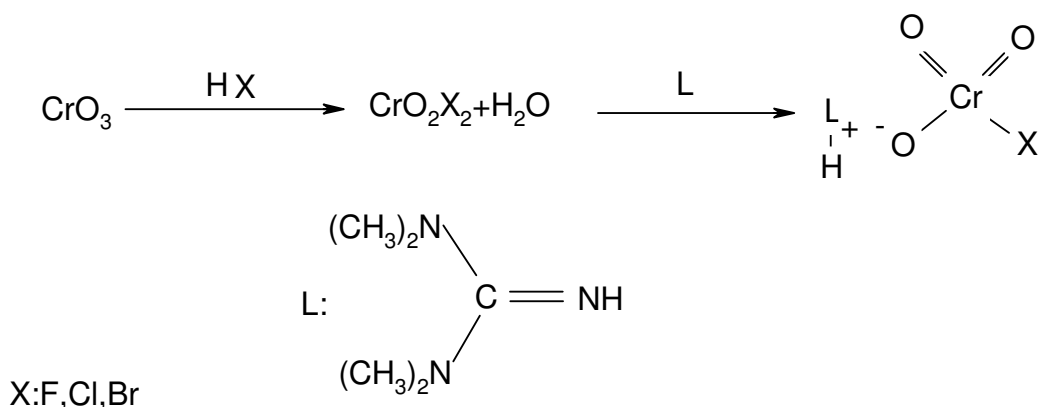
Bileşiklerin magnetik duyarlılık ölçümleri 3 mm çapındaki cam tüplerde, örnek yüksekliği 1,5 cm'den az olmamak üzere, Sherwood Scientific MKI model Gouy terazisi ile yapıldı. Standart madde olarak $[\text{Hg}(\text{NCS})_4]$ kullanıldı.

3.3. Yöntem

3.3.1. Yükseltgenlerin sentezi ve yükseltgenme için genel yöntemler

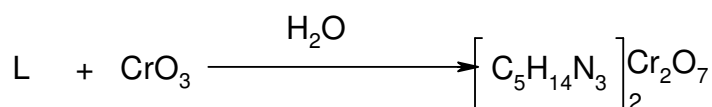
Oksokrom(VI) halokromat bileşiklerinin sentezi

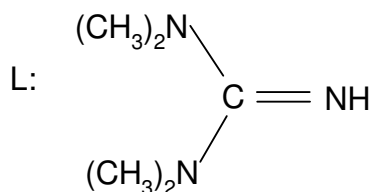
Bu bileşiklerin sentezi Corey yöntemi ile PCC sentezine benzer şekilde yapılır [3]. Bu yöntemde göre mol oranları 1:1 olacak şekilde önce CrO_3 , HX çözeltisi ile etkileştirilir. Daha sonra bu çözeltiye eşdeğer miktarda bir 1,1,3,3,-tetrametilguanidin bileşiği eklenerek oksohalokromat bileşiği sentezlenir.



1,1,3,3-Tetrametilguanidinyum dikromat (TMGDC) sentezi

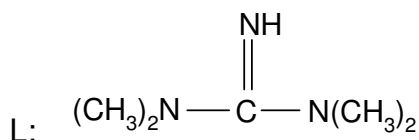
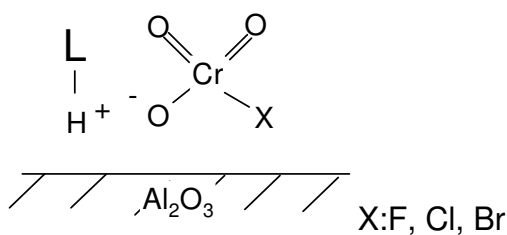
Bu bileşiğin sentezinde PDC'in sentez yöntemi uygulanır [17]. CrO_3 az miktarda suda çözülür. Bu çözeltiye CrO_3 'e eşdeğer miktarda 1,1,3,3,-tetrametilguanidin bileşiği eklenmesiyle TMGDC bileşiği elde edilir.





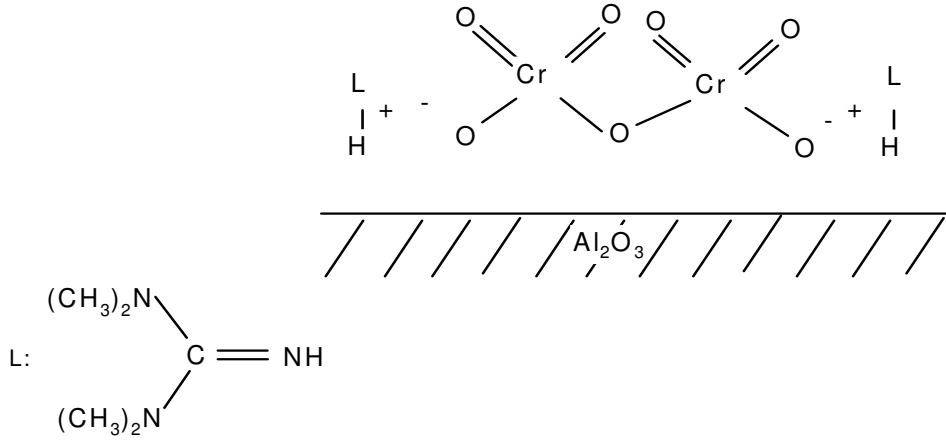
Alümina destekli oksokrom(VI) halokromat bileşiğinin sentezi

Bu bileşiğin sentezinde QFC/Alümina'nın sentez yöntemi uygulanır [38]. Eşdeğer miktarda CrO_3 ve HX etkileştirilmesiyle oluşan çözeltiye alümina eklenir. Bu karışıma eşdeğer miktarda 1,1,3,3-tetrametilguanidin bileşiği eklenerek alümina destekli 1,1,3,3-tetrametilguanidinyumhalokromat sentezlenir.



Alümina destekli oksokrom (VI) dikromat bileşiğinin sentezi

Bu bileşiğin sentezinde QFC/Alümina'nın sentez yöntemi uygulanır [38]. CrO_3 suda çözülür ve bu çözeltiye alümina eklenir. Bu karışıma CrO_3 'e eşdeğer miktarda 1,1,3,3-tetrametilguanidin bileşiği eklenerek alümina destekli oksokrom(VI)dikromat sentezlenir.



3.3.2. Yükseltgeme yöntemleri

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

- Çözücülü ortam
- Çözücüsüz ortam
- Mikrodalga ortamı

Çözücülü ortam: Yükseltgen ve organik bileşik uygun bir çözücü ortamında belirli bir sıcaklıkta sürekli karıştırma ile tepkimeye sokuldu. Belirli sürelerle tepkimenin gidişi İTK ile izlendi. Tepkimenin sonunda oluşan yükseltgenme ürünü uygun bir yöntemle ortamdaki alınıp saflaştırıldı.

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

Mikrodalga ortamı: Yükseltgen ve organik bileşik karışımının çözücüsüz ortamda mikrodalga ışıma altında yükseltgenme tepkimesi yapıldı.

Tepkimenin sonunda oluşan yükseltgenme ürünü uygun bir yöntemle ortamdan alınarak saflaştırıldı.

3.3.3. Mikrodalga ışıma altında bromlama yöntemi

Oksokrom(VI) bromokromat bileşikleri ile bromlama tepkimeleri, asetik asit içerisinde yapılır [28]. Oksokrom(VI) bromokromat bileşiği ve aromatik bileşik 95°C’de mikrodalga ışıma altında tepkimeye sokulur. Tepkimenin sonunda oluşan bromlama ürünü uygun bir yöntemle ortamdan alınarak saflaştırılır.

4. DENEYSEL KISIM

4.1. Bileşiklerin Sentezi

4.1.1. (1,1,3,3)-Tetrametilguanidinyum florokromatin sentezi (TMGFC)

CrO_3 (0,2 mol, 20 g) 15 ml suda oda sıcaklığında, polietilen bir kaptaki çözöldü. Bu karışıma %40'lık hidroflorik asit (0,23 mol, 11 ml) azar azar karıştırılarak eklendi. Oluşan turuncu renkli çözelti -10°C 'ye soğutuldu ve çözeltiye 1,1,3,3-tetrametilguanidin (0,2 mol, 25 ml) 15 dakika içinde eklendi. Karışım 1 saat süre ile -10°C 'de bekletildi. Oluşan turuncu renkli katı n-heksan ile yıkandı ve vakum etüvünde kurutuldu. Erime noktası: $130-131^\circ\text{C}$, verim: %85 (40,0 g).

4.1.2. Alümina destekli 1,1,3,3-tetrametilguanidinyum florokromatin sentezi (TMGFC/Alümina)

CrO_3 (0,2 mol, 20g) 15 ml suda oda sıcaklığında, polietilen bir kaptaki çözöldü. Bu karışıma %40'lık hidroflorik asit (0,23 mol, 11 ml) azar azar karıştırılarak eklendi. Oluşan turuncu renkli çözelti -10°C 'ye soğutuldu ve çözeltiye 60 g alümina karıştırılarak eklendi. Bu karışıma 1,1,3,3-tetrametilguanidin (0,2 mol, 25 ml) 15 dakika içinde eklendi. Karışım 1 saat süre ile -10°C 'de bekletildi. Oluşan turuncu renkli katı n-heksan ile yıkandı ve vakum etüvünde kurutuldu. Yükseltgenin alümina üzerine tutunma kapasitesi iyodometrik yöntem ile bulundu (1mmol TMGFC/0,64 g TMGFC/Alümina).

4.1.3. (1,1,3,3)-Tetrametilguanidinyum klorokromatin sentezi (TMGCC)

CrO_3 (0,2 mol, 20g) 6M hidroklorik asit (0,2 mol, 36,0 ml) içinde çözöldü. Oluşan turuncu renkli çözelti -10°C 'ye soğutuldu ve çözeltiye 1,1,3,3-tetrametilguanidin (0,2 mol, 25 ml) 15 dakika içinde eklendi. Karışım 1 saat

süre ile -10°C 'de bekletildi. Oluşan turuncu renkli katı su ile yıkandı ve vakum etüvünde kurutuldu. Erime noktası: $136-137^{\circ}\text{C}$, verim: %75 (38,0 g)

4.1.4. Alümina destekli 1,1,3,3-tetrametilguanidinyum klorokromatın sentezi (TMGCC/Alümina)

CrO_3 (0,2 mol, 20g) 6M hidroklorik asit (0,2 mol, 36,0 ml) içinde çözüldü. Oluşan turuncu renkli çözelti -10°C 'ye soğutuldu ve çözeltiye 60 g alümina karıştırılarak eklendi. Bu karışıma 1,1,3,3-tetrametilguanidin (0,1 mol, 25 ml) 15 dakika içinde eklendi. Karışım 1 saat süre ile -10°C 'de bekletildi. Oluşan turuncu renkli katı su ile yıkandı ve vakum etüvünde kurutuldu. Yükseltgenin alümina üzerine tutunma kapasitesi iyodometrik yöntem ile bulundu (1mmol TMGCC/0,74g TMGCC/Alümina).

4.1.5. (1,1,3,3)-Tetrametilguanidinyum bromokromatın sentezi (TMGBC)

CrO_3 (0,2 mol, 20g) 15 ml suda oda sıcaklığında çözüldü. Bu karışıma %47'lik HBr (0,2 mol, 23,5 ml) azar azar karıştırılarak eklendi. Oluşan kahve renkli çözelti -10°C 'ye soğutuldu ve çözeltiye 1,1,3,3-tetrametilguanidin (0,2 mol, 25 ml) 15 dakika içinde eklendi. Karışım 1 saat süre ile -10°C 'de bekletildi. Oluşan kahve renkli katı su ile yıkandı ve vakum etüvünde kurutuldu. Erime noktası: $137-138^{\circ}\text{C}$, verim: %72 (43,0 g)

4.1.6. Alümina Destekli 1,1,3,3-tetrametilguanidinyum bromokromatın sentezi (TMGBC/Alümina)

CrO_3 (0,2 mol, 20g) 15 ml suda oda sıcaklığında çözüldü. Bu karışıma %47'lik HBr (0,2 ml, 23,5 ml) azar azar karıştırılarak eklendi. Oluşan kahve renkli çözelti -10°C 'ye soğutuldu ve çözeltiye 60 g alümina karıştırılarak eklendi. Bu karışıma 1,1,3,3-tetrametilguanidin (0,2 mol, 25 ml) 15 dakika içinde eklendi. Karışım 1 saat süre ile -10°C 'de bekletildi. Oluşan turuncu renkli katı su ile yıkandı ve vakum etüvünde kurutuldu. Yükseltgenin alümina

üzerine tutunma kapasitesi iyodometrik yöntem ile bulundu (1mmol TMGBC/0,96g TMGBC/Alümina).

4.1.7. (1,1,3,3)-Tetrametilguanidinyum dikromatın sentezi (TMGDC)

CrO₃ (0,2 mol, 20g) 15 ml suda oda sıcaklığında çözöldü. Bu karışım -10°C'ye soğutuldu ve çözeltiye 1,1,3,3-tetrametilguanidin (0,1 mol, 25 ml) 15 dakika içinde eklendi. Karışım 1 saat süre ile -10°C'de bekletildi. Oluşan turuncu renkli katı n-heksan ile yıkandı ve vakum etüvünde kurutuldu. Erime noktası: 158-159 °C, verim: %85 (76,0 g)

4.1.8. Alümina destekli 1,1,3,3-tetrametilguanidinyum dikromatın sentezi (TMGDC/Alümina)

CrO₃ (0,2 mol, 20g) 15 ml suda oda sıcaklığında çözöldü. Bu karışım -10°C'ye soğutuldu ve çözeltiye 60 g alümina karıştırılarak eklendi. Bu karışıma 1,1,3,3-tetrametilguanidin (0,2 mol, 25 ml) 15 dakika içinde eklendi. Karışım 1 saat süre ile -10°C'de bekletildi. Oluşan turuncu renkli katı n-heksan ile yıkandı ve vakum etüvünde kurutuldu. Yükseltgenin alümina üzerine tutunma kapasitesi iyodometrik yöntem ile bulundu (1mmol TMGBC/0,72g TMGDC/Alümina).

4.2. Çözöcölü Ortamda Yapılan Tepkimeler

Substrat 10 mL CH₂Cl₂ içerisinde çözölür. Subtrat:yükseltgen mol oranı 1:2 olacak şekilde karışıma uygun miktarda yükseltgen eklenir. Işık etkisinden korumak amacıyla tepkime balonu alüminyum folyo ile sarılır. Tepkimeye geri soğutucu altında, oda sıcaklığında magnetik karıştırma ile değışik sürelerle devam edilir. Tepkimenin gidişı, ITK ile (90:10 benzen:etilasetat, hacimce) izlenir. Tepkime tamamlandıktan sonra karışım süzölür ve oluşan ürün dietileter ile ortamdan alınır. Eter uzaklaştırıldıktan sonra kalan kısma 2,4-dinitrofenilhidrazin çözeltisinin aşırısı eklenir ve oluşan hidrazon türevinin tam

olarak çökmesi için karışım 24 saat buzdolabında bekletilir. Bu süre sonunda oluşan 2,4-dinitrofenilhidrazon (2,4-DNP) türevi, gooche krozesinden süzülerek ayrılır ve metanol ile yıkanır. 2,4-DNP türevi buzlu asetik asitten veya etil alkolden kristallendirilerek saflaştırılır. Tepkime verimi oluşan saf 2,4-DNP türevi üzerinden hesaplanarak bulunur.

4.3. Çözücüsüz Ortamda Yapılan Tepkimeler

4.3.1. Alkollerin yükseltgenme tepkimeleri

Porselen bir kapsülde substrat:yükseltgen mol oranı 1:1,5-2 olacak şekilde alkol:yükseltgen karışımı hazırlanır. Bu karışım oda sıcaklığında düzenli olarak karıştırılır ve tepkimenin gidişi İTK ile (90:10 benzen:etilasetat, hacimce) izlenir. Oluşan ürün dietileter ile ortamdan alınır. Eter uzaklaştırıldıktan sonra kalan kısma 2,4-dinitrofenilhidrazin çözeltisinin aşırısı eklenir ve oluşan hidrazon türevinin tam olarak çökmesi için karışım 24 saat buzdolabında bekletilir. Bu süre sonunda oluşan 2,4-DNP türevi, gooche krozesinden süzülerek ayrılır ve metanol ile yıkanır. 2,4-DNP türevi buzlu asetik asitten veya etil alkolden kristallendirilerek saflaştırılır. Tepkime verimi oluşan saf 2,4-DNP türevi üzerinden hesaplanarak bulunur.

4.3.2. Benzoinin yükseltgenme tepkimesi

Porselen bir kapsülde substrat:yükseltgen mol oranı 1:1,5-2 olacak şekilde benzoin:yükseltgen karışımı hazırlanır. Tepkime karışımı 70°C'de etüvde bekletilir ve tepkimenin gidişi İTK (90:10 benzen:etilasetat, hacimce) ile izlenir. Bu karışım oda sıcaklığında düzenli olarak karıştırılır ve tepkimenin gidişi İTK ile izlenir. Oluşan ürün dietileter ile ortamdan alınır. Eter uzaklaştırıldıktan sonra benzoinin yükseltgenmesiyle oluşan benzil bileşiği etanolden kristallendirilerek saflaştırılır, verim saf ürün üzerinden hesaplanarak bulunur.

4.3.3. Oksimlerin deoksimlenme tepkimeleri

Porselen bir kapsülde substrat:yükseltgen mol oranı 1:2 olacak şekilde oksim:yükseltgen karışımı hazırlanır. Bu karışım oda sıcaklığında düzenli olarak karıştırılır ve tepkimenin gidişi İTK ile (90:10 benzen:etilasetat, hacimce) izlenir. Oluşan ürün dietileter ile ortamdan alınır. Eter uzaklaştırıldıktan sonra kalan kısma 2,4-dinitrofenilhidrazin çözeltisinin aşırısı eklenir ve oluşan hidrazon türevinin tam olarak çökmesi için karışım 24 saat buzdolabında bekletilir. Bu süre sonunda oluşan 2,4-DNP türevi, gooche krozesinden süzülerek ayrılır ve metanol ile yıkanır. 2,4-DNP türevi buzlu asetik asitten veya etil alkolden kristallendirilerek saflaştırılır. Tepkime verimi oluşan saf 2,4-DNP türevi üzerinden hesaplanarak bulunur.

4.4. Mikrodalga Işıma Altında Yapılan Tepkimeler

4.4.1. Alkollerin yükseltgenme tepkimeleri

Mikrodalga fırın için özel olarak hazırlanmış bir tüp içerisinde alkol:yükseltgen mol oranı 1:1 olacak şekilde karışım hazırlanır. Bu karışıma tepkime tamamlanıncaya kadar 1000 watt mikrodalga ışıma uygulanır. Oluşan ürün dietileter ile ortamdan alınır. Eter uzaklaştırıldıktan sonra kalan kısma 2,4-dinitrofenilhidrazin çözeltisinin aşırısı eklenir ve oluşan hidrazon türevinin tam olarak çökmesi için karışım 24 saat buzdolabında bekletilir. Bu süre sonunda oluşan 2,4-DNP türevi, gooche krozesinden süzülerek ayrılır ve metanol ile yıkanır. 2,4-DNP türevi buzlu asetik asitten veya etil alkolden kristallendirilerek saflaştırılır. Tepkime verimi oluşan saf 2,4-DNP türevi üzerinden hesaplanarak bulunur. Benzoinin yükseltgenmesiyle oluşan benzil bileşiği etanolden kristallendirilerek saflaştırılır ve verimler saf ürünler üzerinden hesaplanarak bulunur.

4.4.2. Oksimlerin deoksimlenme tepkimeleri

Mikrodalga fırın için özel olarak hazırlanmış bir tüp içerisinde oksim:yükseltgen mol oranı 1:1 olacak şekilde karışım hazırlanır. Bu karışıma tepkime tamamlanıncaya kadar 1000 watt mikrodalga ışıma uygulanır. Oluşan ürün dietileter ile ortamdan alınır. Eter uzaklaştırıldıktan sonra kalan kısma 2,4-dinitrofenilhidrazin çözeltisinin aşırısı eklenir ve oluşan hidrazon türevinin tam olarak çökmesi için karışım 24 saat buzdolabında bekletilir. Bu süre sonunda oluşan 2,4-DNP türevi, gooche krozesinden süzülerek ayrılır ve metanol ile yıkanır. 2,4-DNP türevi buzlu asetik asitten veya etil alkolden kristallendirilerek saflaştırılır. Tepkime verimi oluşan saf 2,4-DNP türevi üzerinden hesaplanarak bulunur.

4.4.3. (1,1,3,3)-Tetrametilguanidin bromokromat ile bromlama tepkimesi

0,006 mol 1,1,3,3-tetrametilguanidin bromokromat bileşiğinin 20 ml asetik asit içindeki karışımı hazırlanır. Bu karışıma 0,003 mol substrat eklenir ve karışım mikrodalga fırında geri soğutucu altında 95°C'de belli süre ile ısıtılır. Tepkime tamamlandıktan sonra karışım 75 ml suya dökülür. Eterle ekstrakte edilir. Eterli ekstrakt NaHCO_3 çözeltisi ve su ile yıkanır, Na_2SO_4 ile kurutulduktan sonra süzülür, eter uzaklaştırılır. Oluşan ürün uygun yöntemle saflaştırılır.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

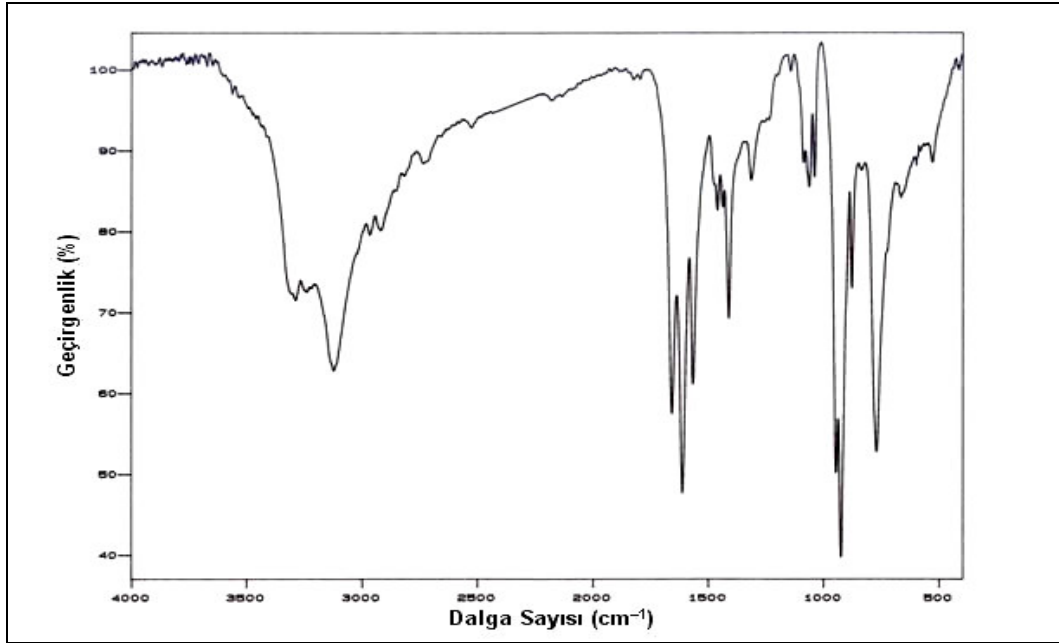
Bu çalışmada; yeni yükseltgen bileşikler olan 1,1,3,3-tetrametilguanidinyum florokromat (TMGFC), 1,1,3,3-tetrametilguanidinyum klorokromat (TMGCC) ve 1,1,3,3-tetrametilguanidinyum bromokromat (TMGBC) ile yeni yükseltgen sistemler olan alümina destekli 1,1,3,3-tetrametilguanidinyum florokromat (TMGFC/Alümina), 1,1,3,3-tetrametilguanidinyum klorokromat (TMGCC/Alümina), 1,1,3,3-tetrametilguanidinyum bromokromat (TMGBC/Alümina) ve 1,1,3,3-tetrametilguanidinyum dikromat (TMGDC/Alümina) sentezlendi. TMGFC, TMGCC ve TMGBC bileşiklerinin yapıları FT-IR, ^1H NMR, UV spektrumları ve element analiz sonuçları ile aydınlatıldı. Bu bileşiklerin erime noktası, manyetik özelliği, çözünürlük, asitlik, kararlılık, ışığa duyarlılık, iletkenlik gibi özellikleri incelendi. Bu yükseltgenlerle çeşitli alkollerin yükseltgenme ve oksimlerin deoksimlenme tepkimeleri çözücülü, çözücüsüz ortamlarda ve mikrodalga ışıma altında yapıldı. Tepkimelerin sonuçları karşılaştırılmalı olarak verildi ve yorumlandı.

5.1. Bileşiklerin Yapılarının Aydınlatılması

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

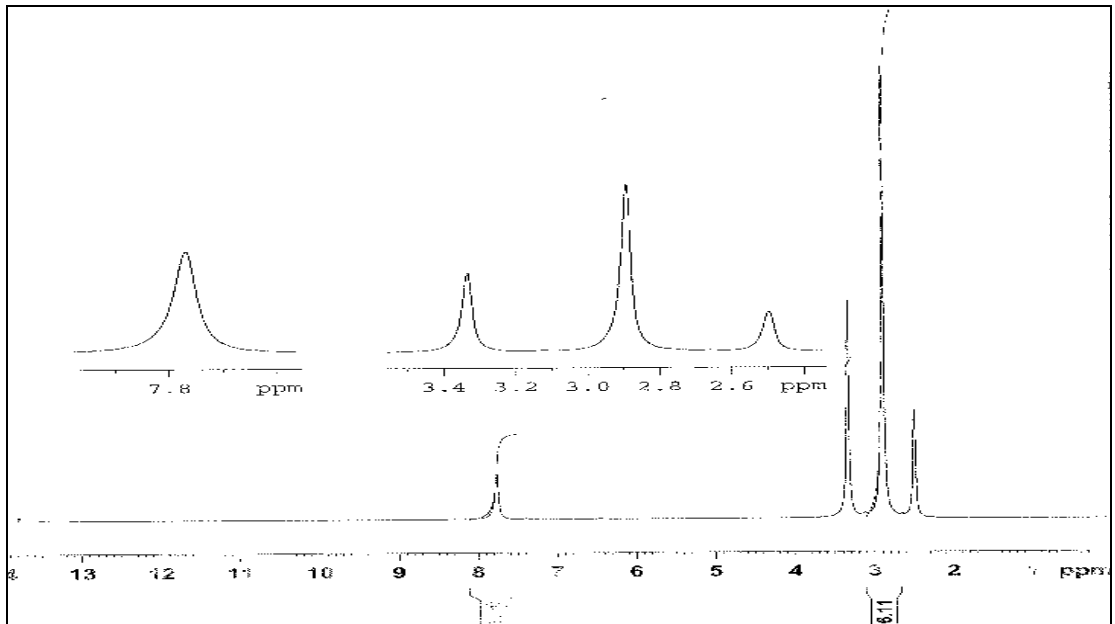
5.1.1. (1,1,3,3)- Tetrametilguanidinyum florokromat'ın yapısı

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 951 cm^{-1} deki şiddetli band simetrik Cr-O gerilme titreşiminden, 771 cm^{-1} deki şiddetli band Cr=O gerilme titreşiminden ve 539 cm^{-1} deki şiddetli band Cr-F gerilme titreşiminden, $3300\text{--}3130\text{ cm}^{-1}$ deki zayıf şiddetli band N-H gerilme titreşiminden, 2973 cm^{-1} deki orta şiddetli band alifatik C-H gerilme titreşiminden, 1618 cm^{-1} deki orta şiddetli band C=N gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır (Şekil 5.1).



Şekil 5.1. TMGFC'ın KBr içindeki FT-IR spektrumu

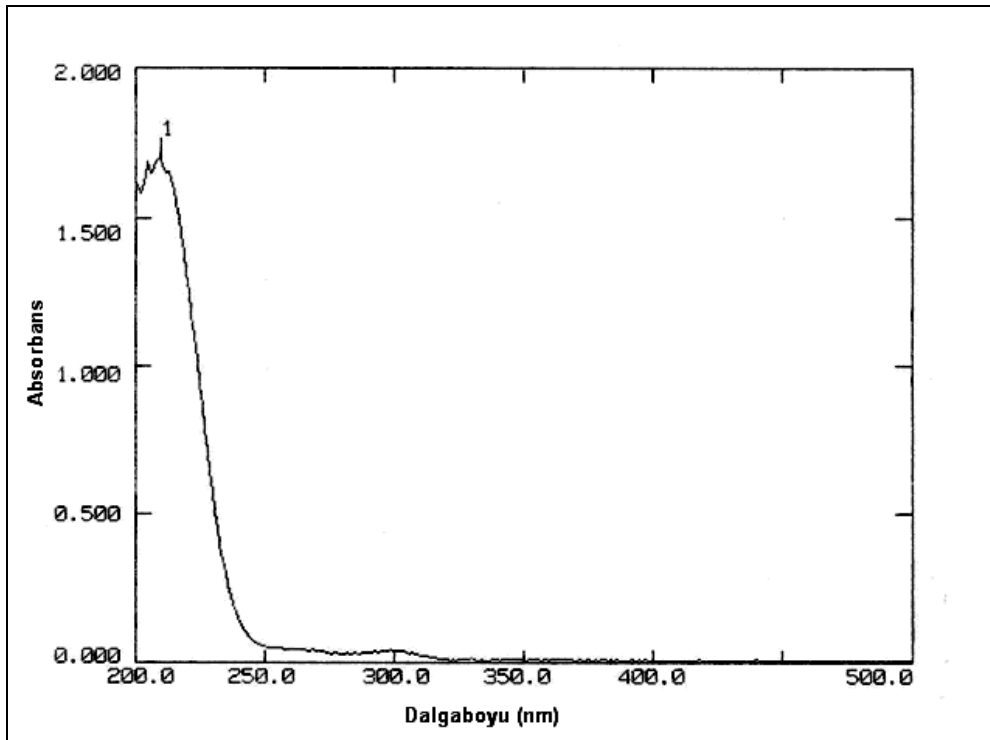
TMGFC'ın DMSO-d₆ içerisinde alınan ¹H NMR spektrumunda $\delta=2,9$ ppm'deki tekli pik metil, $\delta=7,78$ ppm'deki tekli pik =N⁺H₂ protonlarına aittir (Şekil 5.2).



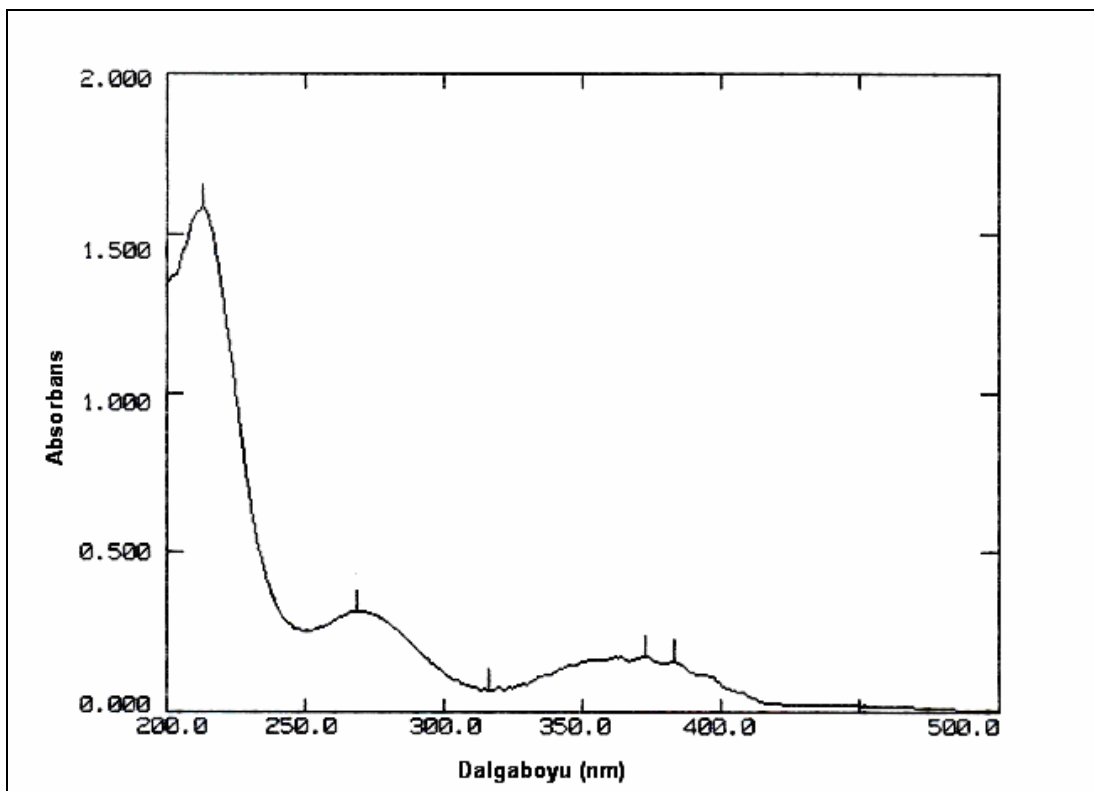
Şekil 5.2. TMGFC'ın ¹H NMR spektrumu (DMSO-d₆)

TMG ve TMGFC'nin DMSO içindeki soğurma spektrumları Şekil 5.3. ve Şekil 5.4.'de gösterilmiştir.

Bileşiğin soğurma spektrumunda 213 nm ve 269 nm'deki soğurma pikleri sırasıyla $\pi-\pi^*$ ve $n-\pi^*$ geçişlerine karşılık gelmektedir (Şekil 5.4). 316 nm'nin üzerinde CrO_3 grubundaki simetrik gerilme modunun uyarılmasından kaynaklanan kısmen yarılmış titreşim hareketi gösteren geniş soğurma bandı CrO_3F^- anyonunun varlığını doğrulamaktadır.

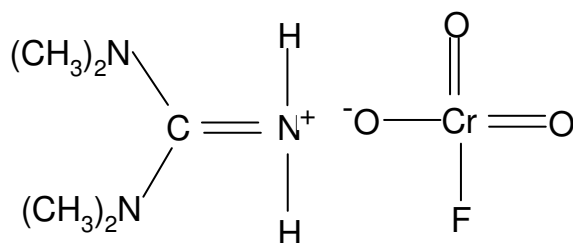


Şekil 5.3. TMG'in DMSO'daki absorpsiyon spektrumu



Şekil 5.4. TMGFC'in DMSO'daki absorpsiyon spektrumu

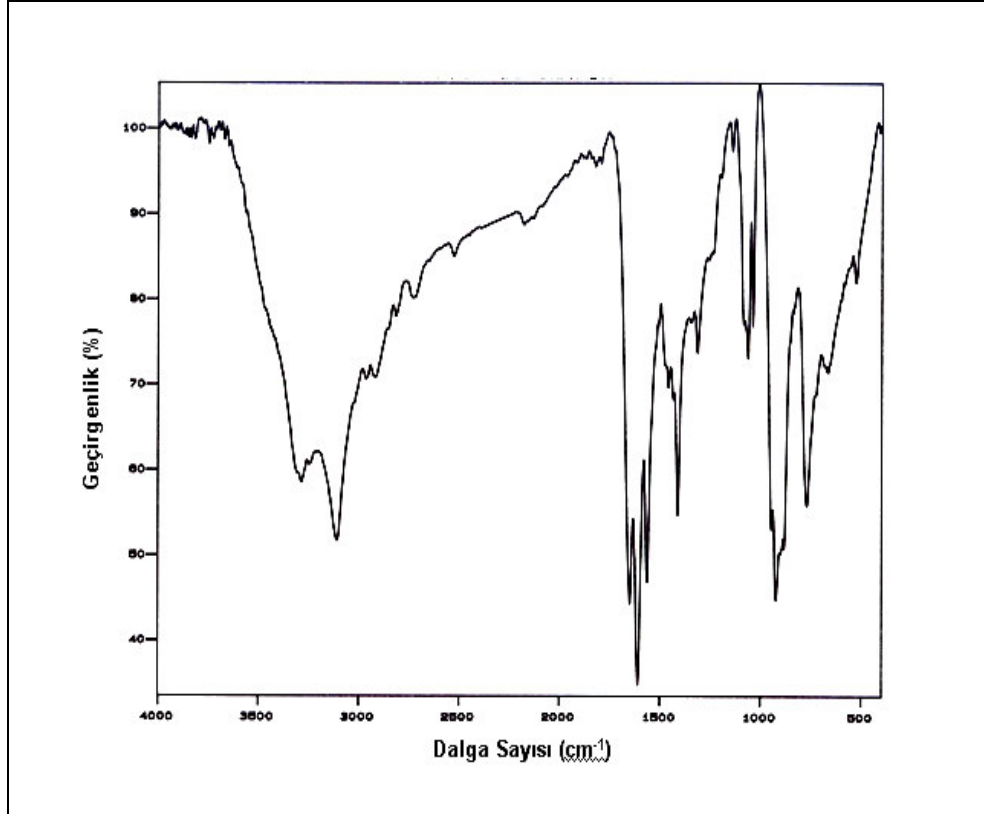
Bileşiğin bulunan (%C:26,16 %H: 6,49, %N: 18,14, %Cr: 22,94) ve hesaplanan (%C:25,53, %H: 5,96, %N: 17,94, %Cr: 22,12) element analizi sonuçları da (C₅N₃H₁₄CrO₃F) formülünü doğrulamaktadır. Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



5.1.2. (1,1,3,3)- Tetrametilguanidinyum klorokromat'ın yapısı

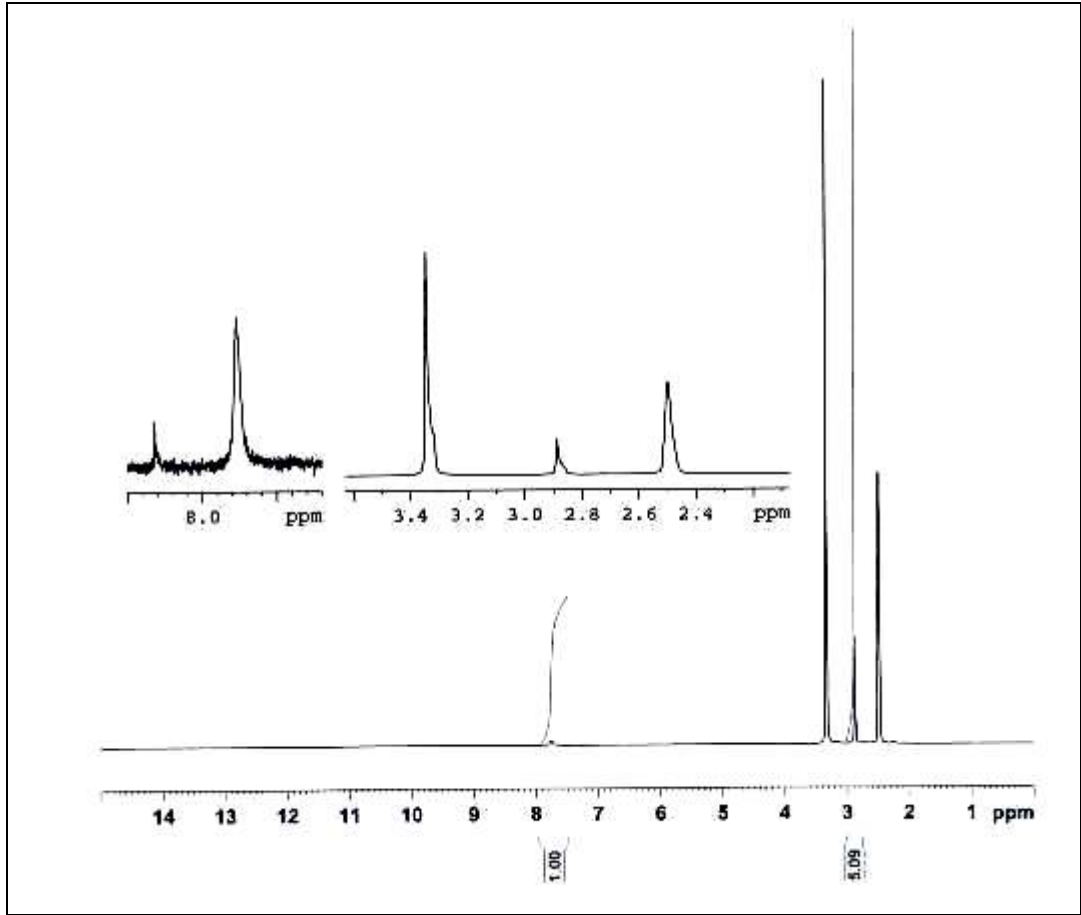
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 951 cm⁻¹ deki şiddetli band simetrik Cr-O gerilme titreşiminden, 778 cm⁻¹ deki şiddetli band Cr=O gerilme

titreşiminden, 458 cm^{-1} 'de görülen band Cr-Cl gerilme titreşiminden $3295\text{--}3110\text{ cm}^{-1}$ deki zayıf şiddetli bandlar N-H gerilme titreşiminden, 2921 cm^{-1} deki orta şiddetli band alifatik C-H gerilme titreşiminden, 1625 cm^{-1} deki şiddetli band C=N gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır (Şekil 5.5).



Şekil 5.5. TMGCC'ın KBr içindeki FT-IR spektrumu

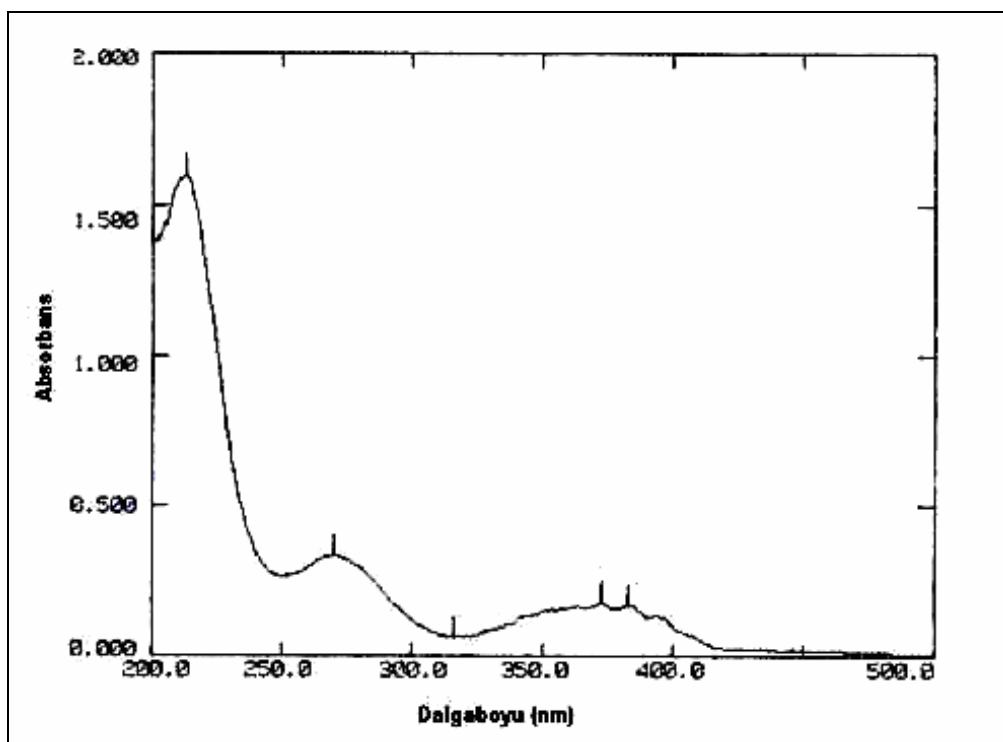
TMGCC'ın DMSO- d_6 içerisinde alınan ^1H NMR spektrumunda $\delta=2,9$ ppm'deki tekli pik metil, $\delta=7,75$ ppm'deki tekli pik $=\text{N}^+\text{H}_2$ protonlarına aittir (Şekil 5.6).



Şekil 5.6. TMGCC'ın ¹H NMR spektrumu (DMSO-d₆)

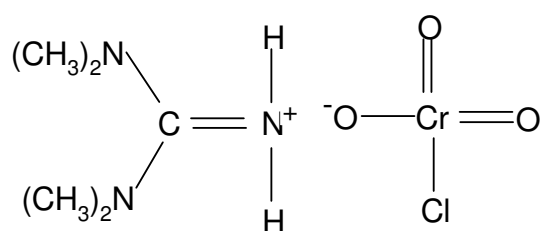
TMGCC'ın DMSO içindeki soğurma spektrumları Şekil 5.7'de gösterilmiştir.

Bileşiğin soğurma spektrumunda 213 nm ve 270 nm'deki soğurma pikleri sırasıyla π - π^* ve n- π^* geçişlerine karşılık gelmektedir. 316 nm'nin üzerinde CrO₃ grubundaki simetrik gerilme modunun uyarılmasından kaynaklanan kısmen yarılmış titreşim hareketi gösteren geniş soğurma bandı CrO₃Cl⁻ anyonunun varlığını doğrulamaktadır.



Şekil 5.7. TMGCC'ın DMSO'daki absorpsiyon spektrumu

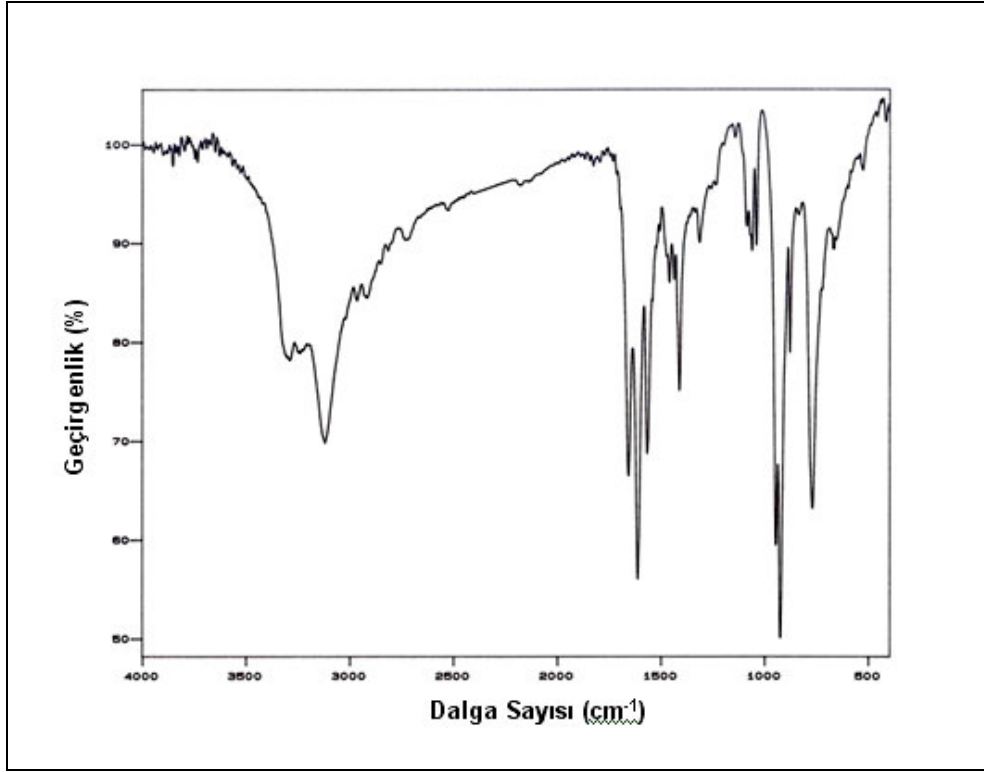
Bileşiğin bulunan (%C:24,99, %H: 5,79, %N: 17,05, %Cr: 20,03) ve hesaplanan (%C:23,90, %H: 5,58, %N: 16,73, %Cr: 20,72) element analizi sonuçları da $(C_5N_3H_{14}CrO_3Cl)$ formülünü doğrulamaktadır. Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



5.1.3. (1,1,3,3)- Tetrametilguanidinyum bromokromat'ın yapısı

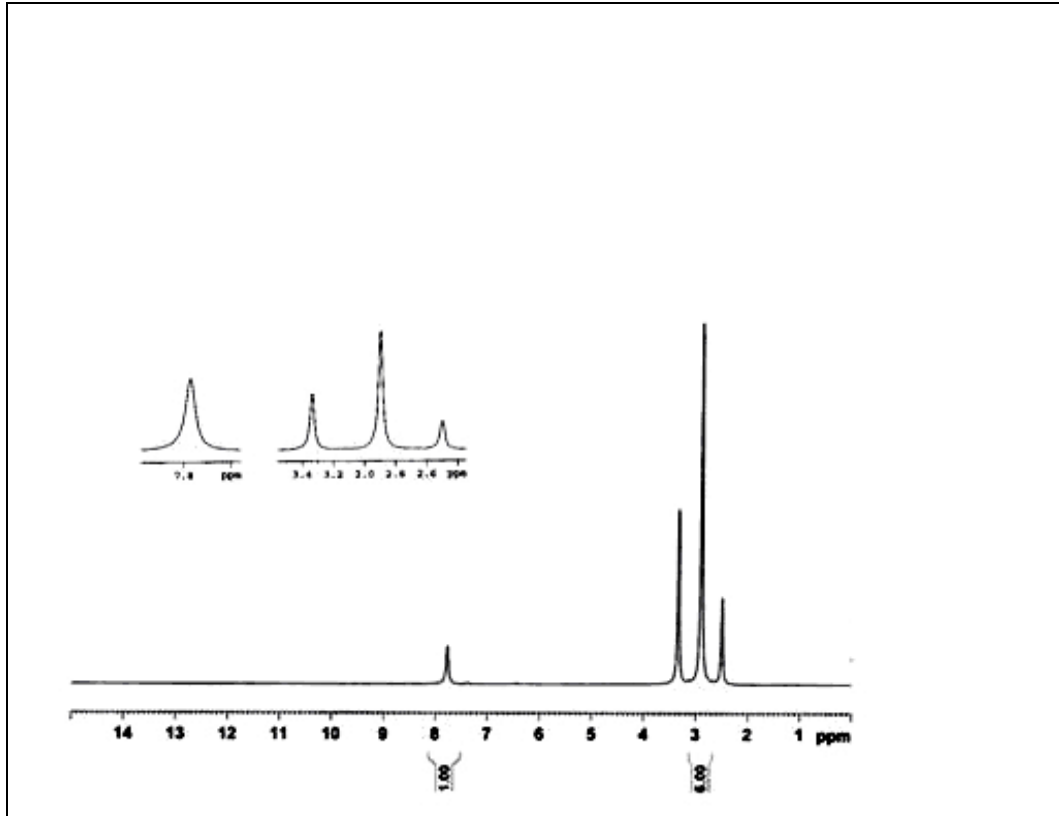
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 944 cm^{-1} deki şiddetli band simetrik Cr-O gerilme titreşiminden, 778 cm^{-1} deki şiddetli band Cr=O gerilme titreşiminden, $3294\text{-}3108\text{ cm}^{-1}$ deki zayıf şiddetli bandlar N-H gerilme

titreşiminden, 2966 cm^{-1} deki zayıf şiddetli band alifatik C-H gerilme titreşiminden, 1618 cm^{-1} deki orta şiddetli band C=N gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır (Şekil 5.8).



Şekil 5.8. TMGBC'ın KBr içindeki FT-IR spektrumu

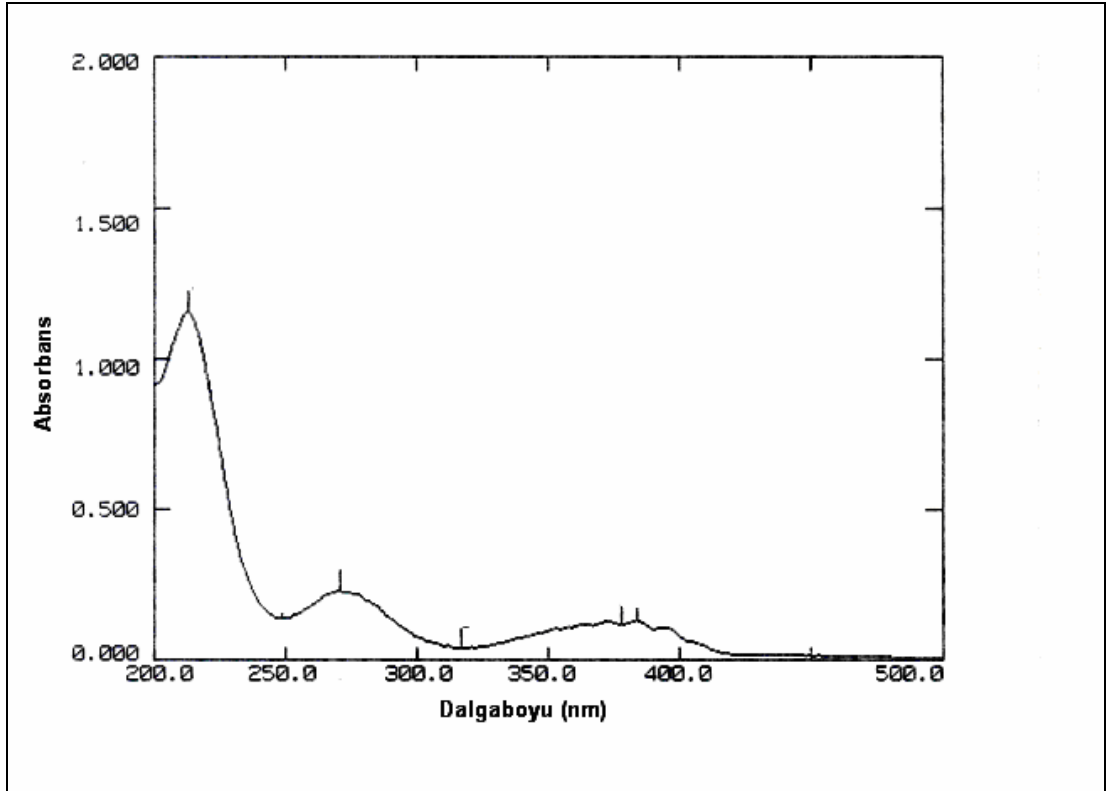
TMGBC'ın DMSO- d_6 içerisinde alınan ^1H NMR spektrumunda $\delta=2,9$ ppm'deki tekli pik metil, $\delta=7,78$ ppm'deki tekli pik $=\text{N}^+\text{H}_2$ protonlarına aittir (Şekil 5.9).



Şekil 5.9. TMGBC'in ^1H NMR spektrumu (DMSO-d_6)

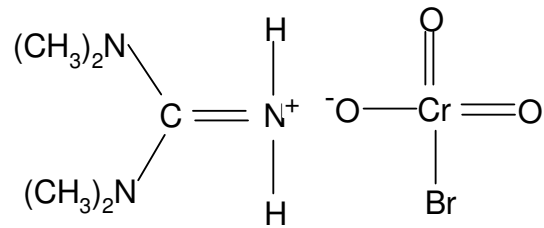
TMGBC'in DMSO içindeki soğurma spektrumları Şekil 5.10'da gösterilmiştir.

Bileşiğin soğurma spektrumunda 213 nm ve 270 nm'deki soğurma pikleri sırasıyla $\pi-\pi^*$ ve $n-\pi^*$ geçişlerine karşılık gelmektedir. 317 nm'nin üzerinde CrO_3 grubundaki simetrik gerilme modunun uyarılmasından kaynaklanan kısmen yarılmış titreşim hareketi gösteren geniş soğurma bandı CrO_3Br^- anyonunun varlığını doğrulamaktadır.



Şekil 5.10. TMGBC'in DMSO'daki absorpsiyon spektrumu

Bileşiğin bulunan (%C:23,44, %H: 5,46, %N: 14,24, %Cr: 17,23) ve hesaplanan (%C:20,27, %H: 4,73, %N: 14,19, %Cr: 17,57) element analizi sonuçları da (C₅N₃H₁₄CrO₃Br) formülünü doğrulamaktadır. Bu verilere göre bileşik için aşağıdaki yapısal formül önerilir.



Çizelge 5.1. Bileşiklerin FT-IR spektrumuna ait değerler

Bileşik	ν_{N-H}	ν_{C-H}	$\nu_{C=N}$	ν_{Cr-O} (sim)	$\nu_{Cr=O}$	ν_{Cr-X}
TMGFC	3300,3130	2973	1648	951	771	539
TMGCC	3295,3110	2921	1625	951	778	458
TMGBC	3294,3108	2966	1618	944	778	-

Çizelge 5.2. Bileşiklerin absorpsiyon spektrum değerleri

Bileşik	λ (nm)
TMGFC	213, 269, 316, 373, 383
TMGCC	213, 270, 316, 373, 383
TMGBC	213, 271, 317, 378, 384

Çizelge 5.3. Bileşiklerin element analizi sonuçları

Bileşik	Kapalı Formül (Mol Kütlesi) (g/mol)	% Bulunan/ (Hesaplanan)			
		C	H	N	Cr
TMGFC	$C_5N_3H_{14}CrO_3F$ (235)	26,16 (25,53)	6,49 (5,96)	18,14 (17,94)	22,94 (22,12)
TMGCC	$C_5N_3H_{14}CrO_3Cl$ (251)	24,99 (23,90)	5,79 (5,58)	17,05 (16,73)	20,03 (20,72)
TMGBC	$C_5N_3H_{14}CrO_3Br$ (296)	23,44 (20,27)	5,46 (4,73)	14,24 (14,19)	17,23 (17,57)

5.2. Bileşiklerin özellikleri

5.2.1. (1,1,3,3)-Tetrametilguanidinyum florokromatin özellikleri

TMGFC, turuncu renkli oda sıcaklığında kararlı amorf yapıda bir katıdır. Nem çekici özelliği yoktur. Ancak ışığa duyarlıdır. Bu nedenle gerek kullanılması ve gerekse saklanması sırasında ışıkla temasından kaçınılmalı ve koyu renkli kaplarda saklanılmalıdır.

TMGFC'nin 0,01 M sulu çözeltisinin pH değeri 3,79 olarak bulundu, ve aside duyarlı bileşiklerin yükseltgenmesinde uygun bir yükseltgen olabileceği görüldü.

TMGFC, benzen, toluen, eter, kloroformda, çözünmediği; CH_3CN ve CH_2Cl_2 da az çözündüğü; DMSO, DMF, ve suda ise tamamen çözündüğü görüldü.

TMGFC'nin manyetik duyarlılık ölçümü yapıldı ve paramanyetik olduğu bulundu.

25°C'de asetonitril içinde yapılan iletkenlik ölçüm sonuçlarına göre hesaplanan molar iletkenlik değerleri ile elektrolit tipi arasındaki ilişki Çizelge 5.4'de görüldü. TMGFC'nin elektrolit tipini bulmak amacıyla asetonitrildeki 1.10^{-3} M'lık çözeltisinin 25°C'deki iletkenlik değeri $140 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ olarak bulundu. Bu sonuca göre bileşiğin 1:1 elektrolit olduğu görüldü [46,47].

Çizelge 5.4. Elektrolit tipine göre molar iletkenlik değerleri

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

5.2.2. (1,1,3,3)-Tetrametilguanidinyum klorokromatin özellikleri

TMGCC, turuncu renkli oda sıcaklığında kararlı amorf yapıda bir katıdır. Nem çekici özelliği yoktur. Ancak ışığa duyarlıdır. Bu nedenle gerek kullanılması ve gerekse saklanması sırasında ışıkla temasından kaçınılmalı ve koyu renkli kaplarda saklanılmalıdır.

TMGCC'nin 0,01 M sulu çözeltisinin pH değeri 3,89 olarak bulundu ve aside duyarlı bileşiklerin yükseltgenmesinde uygun bir yükseltgen olabileceği görüldü.

TMGCC, benzen, toluen, kloroform ve eterde çözünmediği, CH_3CN , CH_2Cl_2 ve suda az çözündüğü; DMSO, DMF'de ise tamamen çözündüğü görüldü.

TMGCC'in manyetik duyarlılık ölçümü yapıldı ve diamanyetik olduğu bulundu.

TMGCC'in asetonitrildeki 1.10^{-3} M'lık çözeltisinin 25°C'deki iletkenlik değeri $150 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ olarak bulundu. Bu sonuca göre bileşiğin 1:1 elektrolit olduğu görüldü (Çizelge 5.4).

5.2.3. (1,1,3,3)-Tetrametilguanidinyum bromokromatin özellikleri

TMGBC, kahve renkli oda sıcaklığında kararlı amorf yapıda bir katıdır. Nem çekici özelliği yoktur. Ancak ışığa duyarlıdır. Bu nedenle gerek kullanılması ve gerekse saklanması sırasında ışıkla temasından kaçınılmalı ve koyu renkli kaplarda saklanılmalıdır.

TMGBC'nin 0,01 M sulu çözeltisinin pH değeri 3,90 olarak bulundu ve aside duyarlı bileşiklerin yükseltgenmesinde uygun bir yükseltgen olabileceği görüldü.

TMGBC benzen, toluen, kloroform ve eterde çözünmediği; CH_3CN , CH_2Cl_2 ve suda az çözündüğü; DMSO, DMF'de çözündüğü görüldü.

TMGBC'nin manyetik duyarlılık ölçümü yapıldı ve diamanyetik olduğu bulundu.

TMGBC'nin asetonitrildeki 1.10^{-3} M'lık çözeltisinin 25°C 'deki iletkenlik değeri $145 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ olarak bulundu. Bu sonuca göre bileşiğin 1:1 elektrolit olduğu görüldü (Çizelge 5.4).

5.3. Yükseltgenme Tepkimeleri

5.3.1. TMGFC ile yapılan yükseltgenme tepkimeleri

TMGFC ile katalizör kullanmadan tepkimenin gerçekleşmediği görüldü. Bu nedenle yükseltgenme tepkimelerinde katalizör olarak yükseltgene eşdeğer miktarda p-toluen sülfonik asit kullanıldı.

Yükseltgenme tepkimeleri için uygun alkol:yükseltgen mol oranının bulunması amacıyla bu oran 1:1; 1:1,25; 1:1,5; 1:2 alınarak 30 dakika süre ile benzil alkolün TMGFC ile çözücüsüz ortamda yükseltgenme tepkimeleri incelendi (Çizelge 5.5). 1:1,5 ve 1:2 mol oranlarında kantitatif verimler elde edildiği görüldü. Bu nedenle alkol:yükseltgen mol oranı 1:2 alınarak tepkimeler gerçekleştirildi.

Çizelge 5.5. Benzil alkolün farklı mol oranlarında TMGFC ile yükseltgenmesi

Süre(dakika)	%Verim			
	Mol oranı 1:1	Mol oranı 1:1,25	Mol oranı 1:1,5	Mol oranı 1:2
30	75	78	85	90

TMGFC bileşiğinin saklama süresine bağlı olarak kararlılık ve etkinliğindeki değişimi incelemek amacıyla değişik sürelerle saklanan TMGFC ile çözücüsüz ortamda benzil alkolün yükseltgenme tepkimeleri yapıldı. Sonuçlar Çizelge 5.6'da verildi. Bu sonuçlara göre altı hafta süre ile saklanan TMGFC'in etkinliğini saklama süresince koruduğu ve kararlı bir bileşik olduğu görüldü.

Çizelge 5.6. TMGFC ile yükseltgenme verimi üzerine depolama süresinin etkisi

Depolama süresi (hafta)	Alkol:Yükseltgen (mol oranı)	Tepkime süresi (dakika)	%Verim
1	1:2	30	90
2	1:2	30	89
3	1:2	30	89
4	1:2	30	87
6	1:2	30	87

TMGFC ile çözücülü, çözücüsüz ortamlarda ve mikrodalga ısıma altında yapılan tepkimeler

TMGFC'ın çeşitli bileşiklerle çözücülü ortamda yapılan yükseltgenme tepkimelerinde, yükseltgenme verimine çözücü etkisini incelemek ve uygun çözücüyü bulmak amacıyla oda sıcaklığında benzil alkolün TMGFC ile, CH_2Cl_2 , aseton ve DMF gibi çözücülerde aynı bir süre için yükseltgenme verimleri bulundu (Çizelge 5.7).

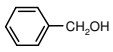
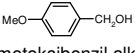
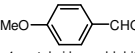
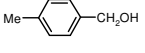
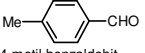
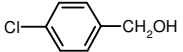
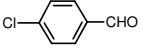
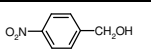
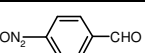
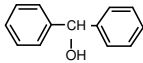
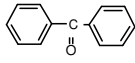
Çözücü polarlığı arttıkça yükseltgenme verimlerinin azaldığı görüldü. Bu sonuç iyonik nitelikte olan yükseltgenin polar çözücülerde çok çözünmesi ve ortamdaki iyonik türlerin çözücü molekülleriyle iyon-dipol etkileşimi ile sarılması sonucu tepkime hızının azalmasıyla açıklanabilir. Bu nedenle yükseltgenme tepkimeleri CH_2Cl_2 ortamında yapıldı.

Çizelge 5.7. TMGFC ile yükseltgenme verimine çözücünün etkisi

Çözücü	Alkol:Yükseltgen (mol oranı)	Tepkime Süresi (Saat)	%Verim
CH_2Cl_2	1:2	2	88
Aseton	1:2	2	70
DMF	1:2	2	65

CH_2Cl_2 içinde TMGFC ile çeşitli alkollerin yükseltgenme tepkimeleri alkol:yükseltgen mol oranı 1:2 alınarak yapıldı. Sonuçlara göre birincil ve ikincil benzilik alkollerin birincil ve ikincil alifatik alkollere göre çok daha kısa sürelerde ve oldukça yüksek verimlerde yükseltgendiği görüldü (Çizelge5.8).

Çizelge 5.8. TMGFC ile çeşitli alkollerin çözücülü ortamda yükseltgenmesi

Başlangıç bileşiği	Ürün	Çözücülü ortam %Verim (saat)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$ 1-oktanol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CHO}$ oktanal	70 (18)
 Sikloheksanol	 Sikloheksanon	68 (16)
 Benzil alkol	 Benzilaldehit	88 (2)
 4-metoksibenzil alkol	 4-metoksi benzaldehit	87 (2)
 4-metilbenzil alkol	 4-metil benzaldehit	73 (4)
 4-klorbenzil alkol	 4-klor benzilaldehit	83 (2)
 4-nitrobenzil alkol	 4-nitro benzilaldehit	75 (4)
 benzhidrol	 benzofenon	85 (3)

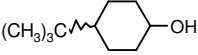
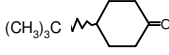
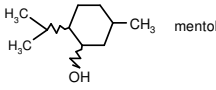
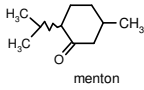
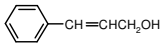
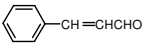
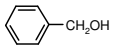
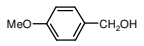
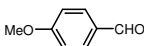
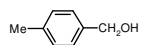
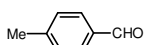
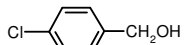
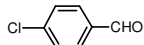
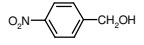
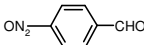
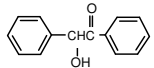
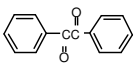
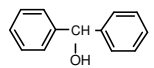
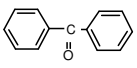
TMGFC ile alkollerin ve oksimlerin çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışıma altında substrat:yükseltgen mol oranı 1:1-2 alınarak yükseltgenme ve deoksimlenme tepkimeleri yapıldı ve tepkimelerin çözücülü ortama göre çok daha kısa sürelerde gerçekleştiği görüldü (Çizelge 5.9 ve Çizelge 5.10). Yükseltgeme tepkimelerinde birincil ve ikincil benzilik alkollerin birincil ve ikincil alifatik alkollere göre çok daha kısa sürelerde ve oldukça yüksek verimlerde yükseltgendiği görüldü.

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

Antrasen ve fenantren gibi polisiklik aromatik hidrokarbonların TMGFC ile substrat:yükseltgen mol oranı 1:3 alınarak çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışıma altında yükseltgenme tepkimeleri yapıldı ancak yükseltgenme ürünleri oluşumu gözlenmedi.

Alifatik oksimler olan sikloheksanon oksim ve siklopentanon oksimin aromatik bir oksim olan benzoin oksime göre daha iyi verimlerle, karşılık gelen karbonil bileşiklerine dönüştüğü görüldü (Çizelge 5.10).

Çizelge 5.9. TMGFC ile çeşitli alkollerin çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışıma altında yükseltgenmesi

Başlangıç bileşiği	Ürün	Çözücüsüz ortam %Verim (saat)	Mikrodalga ışıma % Verim (saniye)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$ 1-oktanol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CHO}$ oktanal	76 (4)	77 (10)
 4-ter-bütill sikloheksanol	 4-terbütilsikloheksanon	70 (4)	75 (13)
 Sikloheksanol	 Sikloheksanon	75 (3,5)	75 (13)
 mentol	 menton	70 (4)	75 (10)
 Sinnamil alkol	 Sinnamaldehyt	85 (0,5)	90 (5)
 Benzil alkol	 Benzilaldehit	90 (0,5)	92 (4)
 4-metoksibenzil alkol	 4-metoksi benzaldehit	90 (1)	93 (7)
 4-metilbenzil alkol	 4-metil benzaldehit	85 (1)	89 (8)
 4-klorbenzil alkol	 4-klor benzilaldehit	86 (1)	92 (9)
 4-nitrobenzil alkol	 4-nitro benzilaldehit	87 (1,25)	88 (10)
 benzoin	 benzil	42 (4,5) (70°C)	60 (10)
 benzhidrol	 benzofenon	85 (1)	85 (8)

Çizelge 5.10. TMGFC ile oksimlerin çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ısıma altında deoksimlenmesi

Oksim	Ürün	Çözücüsüz ortam %Verim (saat)	Mikrodalga ısıma %Verim (saniye)
Benzoin oksim	Benzoin	55 (8)	58 (10)
Sikloheksanon oksim	Sikloheksanon	70 (4)	75 (20)
Siklopentanon oksim	Siklopentanon	70 (7)	78 (10)

5.3.2. Alümina destekli TMGFC ile yapılan yükseltgenme tepkimeleri

TMGFC/Alümina ile katalizör kullanmadan tepkimenin gerçekleşmediği görüldü. Bu nedenle yükseltgenme tepkimelerinde katalizör olarak yükseltgene eşdeğer miktarda p-toluen sülfonik asit kullanıldı.

TMGFC/Alümina bileşiğinin saklama süresine bağlı olarak kararlılık ve etkinliğindeki değişimi incelemek amacıyla değişik sürelerle saklanan TMGFC/Alümina ile çözücüsüz ortamda benzil alkolün yükseltgenme tepkimeleri yapıldı. Sonuçlar Çizelge 5.11’de verildi. Bu sonuçlara göre altı hafta süre ile saklanan TMGFC/Alümina’nın etkinliğinin değişmediği görüldü.

Çizelge 5.11. TMGFC/Alümina ile yükseltgenme verimi üzerine depolama süresinin etkisi

Depolama süresi (hafta)	Alkol:Yükseltgen (mol oranı)	Tepkime süresi (dakika)	%Verim
1	1:2	15	94
2	1:2	15	94
3	1:2	15	93
4	1:2	15	92
6	1:2	15	92

TMGFC/Alümina ve TMGFC'in saklama sürelerine göre kararlılık ve etkinlikleri karşılaştırmalı olarak Çizelge 5.12'de verildi. Her iki bileşiğinde raf ömürlerinin yaklaşık olarak aynı olduğu görüldü.

Çizelge 5.12. TMGFC ve TMGFC/Alümina ile yükseltgenme verimi üzerine depolama süresinin etkisi

Yükseltgen	Depolama süresi (hafta)	Alkol:Yükseltgen (mol oranı)	Tepkime süresi (dakika)	%Verim
TMGFC	1	1:2	30	90
	2	1:2	30	89
	3	1:2	30	89
	4	1:2	30	87
	6	1:2	30	87
TMGFC/Alümina	1	1:2	15	94
	2	1:2	15	94
	3	1:2	15	93
	4	1:2	15	92
	6	1:2	15	92

Alümina destekli TMGFC/Alümina ile çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışıma altında yapılan tepkimeler

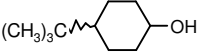
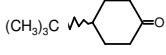
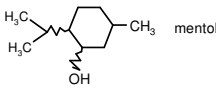
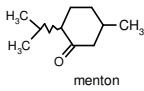
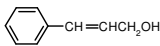
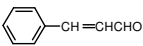
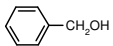
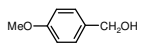
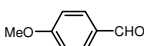
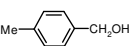
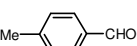
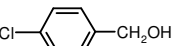
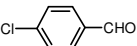
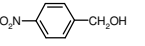
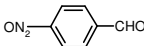
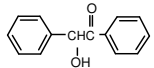
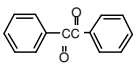
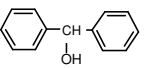
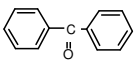
Alümina destekli TMGFC ile alkollerin ve oksimlerin çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışıma altında substrat:yükseltgen mol oranı 1:1-2 alınarak yükseltgenme ve deoksimlenme tepkimeleri yapıldı (Çizelge 5.13 ve Çizelge 5.14). TMGFC/Alümina ile bileşiklerin yükseltgenme verimlerinde, TMGFC ile bulunan yükseltgenme verimlerine göre genel olarak bir artış olduğu görüldü (Çizelge 5.9).

TMGFC/Alümina ile yükseltgenme tepkimelerinin daha kısa sürelerde ve daha yüksek verimlerle sonuçlanması alüminanın etkin yüzey alanını arttırması ile açıklanabilir.

Antrasen ve fenantren gibi polisiklik aromatik hidrokarbonların TMGFC/Alümina ile substrat:yükseltgen mol oranı 1:3 alınarak çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışıma altında yükseltgenme tepkimeleri yapıldı ve yükseltgenme ürünleri oluşumu gözlenmedi.

Alifatik oksimler olan sikloheksanon oksim ve siklopentanon oksimin aromatik bir oksim olan benzoin oksime göre daha iyi verimlerle, karşılık gelen karbonil bileşiklerine dönüştüğü görüldü (Çizelge 5.14).

Çizelge 5.13. TMGFC/Alümina ile çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışıma altında yapılan yükseltgemeler

Başlangıç bileşiği	Ürün	Çözücüsüz ortam %Verim (saat)	Mikrodalga ışıma % Verim (saniye)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$ 1-oktanol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CHO}$ oktanal	78 (3)	79 (10)
 4-ter-bütill sikloheksanol	 4-terbütilsikloheksanon	72 (2,5)	75 (12)
 Sikloheksanol	 Sikloheksanon	73 (2)	78 (10)
 mentol	 menton	72 (3,5)	79 (10)
 Sinnamill alkol	 Sinnamaldehit	90 (0,33)	91 (5)
 Benzil alkol	 Benzilaldehit	92 (0,25)	94 (4)
 4-metoksibenzil alkol	 4-metoksi benzaldehit	90 (0,25)	92 (6)
 4-metilbenzil alkol	 4-metil benzaldehit	85 (0,83)	88 (7)
 4-klorbenzil alkol	 4-klor benzilaldehit	90 (0,75)	90 (8)
 4-nitrobenzil alkol	 4-nitro benzilaldehit	82 (0,5)	90 (10)
 benzoin	 benzil	50 (4) (70°C)	68 (10)
 benzhidrol	 benzofenon	85 (0,5)	87 (8)

Çizelge.5.14. TMGFC/Alümina ile oksimlerin çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışıma altında deoksimlenmesi

Oksim	Ürün	Çözücüsüz ortam %Verim (saat)	Mikrodalga ışıma %Verim (saniye)
Benzoin oksim	Benzoin	60 (7)	60 (10)
Sikloheksanon oksim	Sikloheksanon	75 (3,5)	76 (18)
Siklopentanon oksim	Siklopentanon	70 (6)	73 (10)

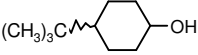
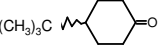
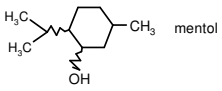
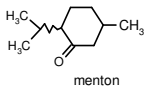
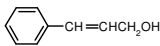
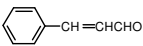
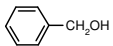
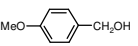
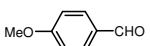
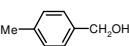
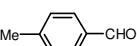
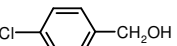
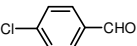
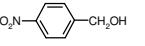
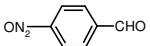
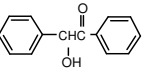
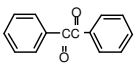
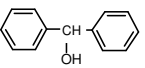
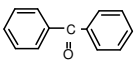
5.3.3. TMGDC ile yapılan yükseltgenme tepkimeleri

TMGDC ile alkollerin çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışıma altında yükseltgenme tepkimeleri yapıldı ve sonuçlar Çizelge 5.15'de verildi. TMGDC'nin yükseltgenme tepkimelerinde mikrodalga ışıma altında yapılan tepkimelerin çözücüsüz ortama göre çok daha kısa sürede gerçekleştiği görüldü.

Antrasen ve fenantren gibi polisiklik aromatik hidrokarbonların TMGDC ile substrat:yükseltgen mol oranı 1:3 alınarak çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışıma altında yükseltgenme tepkimeleri yapıldı ve yükseltgenme ürünleri oluşumu gözlenmedi.

Alifatik oksimler olan sikloheksanon oksim ve siklopentanon oksimin, aromatik bir oksim olan benzoin oksime göre daha iyi verimlerle, karşılık gelen karbonil bileşiklerine dönüştüğü görüldü (Çizelge 5.16).

Çizelge 5.15. TMGDC ile çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışıma altında yapılan yükseltgemeler

Başlangıç bileşiği	Ürün	Çözücüsüz ortam %Verim (saat)	Mikrodalga ışıma % Verim (saniye)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$ 1-oktanol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CHO}$ oktanal	73 (4,5)	76 (12)
 4-ter-bütill sikloheksanol	 4-terbütilsikloheksanon	68 (3,5)	70 (14)
 Sikloheksanol	 Sikloheksanon	79 (3)	75 (13)
 mentol	 menton	71 (5,5)	75 (11)
 Sinnamii alkol	 Sinnamaldehyt	86 (0,5)	89 (7)
 Benzil alkol	 Benzilaldehit	91 (0,5)	91 (7)
 4-metoksibenzil alkol	 4-metoksi benzaldehit	90 (1)	90 (8)
 4-metilbenzil alkol	 4-metil benzaldehit	77 (2)	86 (10)
 4-klorbenzil alkol	 4-klor benzilaldehit	89 (1)	90 (10)
 4-nitrobenzil alkol	 4-nitro benzilaldehit	75 (1,5)	88 (10)
 benzoin	 benzil	35 (5) (70°C)	55 (11)
 benzhidrol	 benzofenon	85 (1)	90 (10)

Çizelge. 5. 16. TMGDC ile oksimlerin çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışıma altında deoksimlenmesi

Oksim	Ürün	Çözücüsüz ortam %Verim (saat)	Mikrodalga ışıma %Verim (saniye)
Benzoin oksim	Benzoin	53 (9)	50 (12)
Sikloheksanon oksim	Sikloheksanon	70 (4,5)	73 (21)
Siklopentanon oksim	Siklopentanon	75 (8)	75 (10)

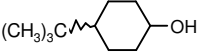
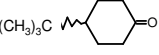
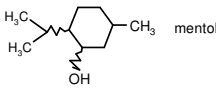
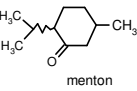
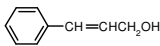
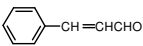
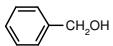
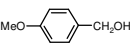
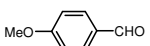
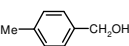
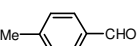
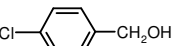
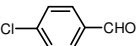
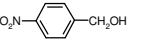
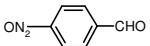
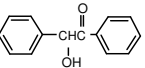
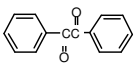
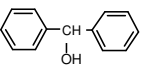
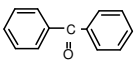
5.3.4. Alümina ile destekli TMGDC ile yapılan yükseltgenme tepkimeleri

TMGDC/Alümina ile alkollerin çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışıma altında yükseltgenme tepkimeleri yapıldı ve sonuçlar Çizelge 5.17’de verildi. TMGDC/Alümina ile bileşiklerin yükseltgenme verimlerinde, TMGDC ile bulunan yükseltgenme verimlerine göre genel olarak bir artış olduğu görüldü(Çizelge 5.15).

Antrasen ve fenantren gibi polisiklik aromatik hidrokarbonların TMGDC/Alümina ile substrat:yükseltgen mol oranı 1:3 alınarak çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışıma altında yükseltgenme tepkimeleri yapıldı ve yükseltgenme ürünleri oluşumu gözlenmedi.

Alifatik oksim olan sikloheksanon oksim ve siklopentanon oksimin, aromatik bir oksim olan benzoin oksime göre daha iyi verimlerle, karşılık gelen karbonil bileşiklerine dönüştüğü görüldü (Çizelge 5.18).

Çizelge 5.17. TMGDC/Alümina ile çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ısıma altında yapılan yükseltgemeler

Başlangıç bileşiği	Ürün	Çözücüsüz ortam %Verim (saat)	Mikrodalga ısıma % Verim (saniye)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$ 1-oktanol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CHO}$ oktanal	77 (3,5)	74 (11)
 4-ter-bütill sikloheksanol	 4-terbütilsikloheksanon	70 (3)	74 (14)
 Sikloheksanol	 Sikloheksanon	76 (2,5)	75 (10)
 mentol	 menton	73 (5)	77 (10)
 Sinnamill alkol	 Sinnamaldehit	88 (0,33)	87 (7)
 Benzil alkol	 Benzilaldehit	95 (0,33)	90 (7)
 4-metoksibenzil alkol	 4-metoksi benzaldehit	92 (0,5)	91 (8)
 4-metilbenzil alkol	 4-metil benzaldehit	80 (1,5)	87 (10)
 4-klorbenzil alkol	 4-klor benzilaldehit	90 (0,83)	90 (9)
 4-nitrobenzil alkol	 4-nitro benzilaldehit	88 (0,75)	89 (10)
 benzoin	 benzil	40 (4,5)(70 °C)	58 (10)
 benzhidrol	 benzofenon	86 (0,75)	83 (8)

Çizelge. 5.18. TMGDC/Alümina ile oksimlerin çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ısıma altında deoksimlenmesi

Oksim	Ürün	Çözücüsüz ortam %Verim (saat)	Mikrodalga ısıma %Verim (saniye)
Benzoin oksim	Benzoin	55 (8,5)	52 (11)
Sikloheksanon oksim	Sikloheksanon	75 (4)	73 (20)
Siklopentanon oksim	Siklopentanon	76 (7,5)	74 (10)

5.3.5. TMGCC ile yapılan yükseltgenme tepkimeleri

TMGCC ile katalizör kullanmadan tepkimenin gerçekleşmediği görüldü. Bu nedenle yükseltgenme tepkimelerinde katalizör olarak yükseltgene eşdeğer miktarda p-toluen sülfonik asit kullanıldı.

Yükseltgenme tepkimeleri için uygun alkol:yükseltgen mol oranının bulunması amacıyla bu oran 1:1; 1:1,25; 1:1,5; 1:2 alınarak 1 saat süre ile benzil alkolün TMGCC ile çözücüsüz ortamda yükseltgenme tepkimeleri incelendi (Çizelge 5.19). 1:1,5 ve 1:2 mol oranlarında kantitatif verimler elde edildiği görüldü. Bu nedenle alkol:yükseltgen mol oranı 1:1,5 alınarak tepkimeler gerçekleştirildi.

Çizelge 5.19. Benzil alkolün farklı mol oranlarında TMGCC ile yükseltgenmesi

Süre(dakika)	%Verim			
	Mol oranı 1:1	Mol oranı 1:1,25	Mol oranı 1:1,5	Mol oranı 1:2
60	70	74	85	90

TMGCC bileşiğinin saklama süresine bağlı olarak kararlılık ve etkinliğindeki değişimi incelemek amacıyla değişik sürelerle saklanan TMGCC ile çözücüsüz ortamda benzil alkolün yükseltgenme tepkimeleri yapıldı. Sonuçlar Çizelge 5.20’de verildi. Bu sonuçlara göre altı hafta süre ile saklanan TMGCC’nin etkinliğinde önemli bir değişiklik olmadığı görüldü.

Çizelge 5.20. TMGCC ile yükseltgenme verimi üzerine depolama süresinin etkisi

Depolama süresi (hafta)	Alkol:Yükseltgen (mol oranı)	Tepkime süresi (saat)	%Verim
1	1:1,5	1	85
2	1:1,5	1	85
3	1:1,5	1	84
4	1:1,5	1	83
6	1:1,5	1	82

TMGCC ile çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışıma altında yapılan tepkimeler

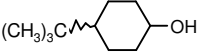
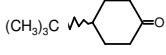
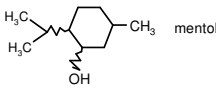
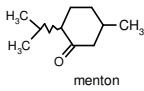
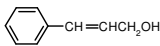
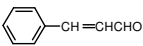
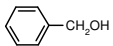
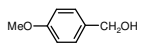
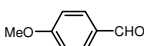
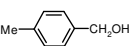
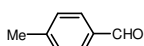
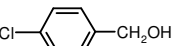
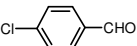
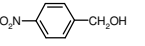
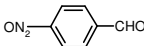
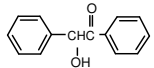
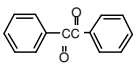
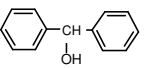
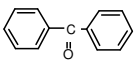
TMGCC ile alkollerin ve oksimlerin çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışıma altında substrat:yükseltgen mol oranı 1:1-2 alınarak yükseltgenme ve deoksimlenme tepkimeleri yapıldı ve mikrodalga ışıma altında yapılan tepkimelerin çok daha kısa sürelerde gerçekleştiği görüldü (Çizelge 5.21 ve Çizelge 5.22). Her iki ortamda da yapılan yükseltgeme tepkimelerinde birincil ve ikincil benzilik alkollerin birincil ve ikincil alifatik alkollere göre çok daha kısa sürelerde ve oldukça yüksek verimlerde yükseltgendiği görüldü.

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

Antrasen ve fenantren gibi polisiklik aromatik hidrokarbonların TMGCC ile substrat:yükseltgen mol oranı 1:3 alınarak çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışıma altında yükseltgenme tepkimeleri yapıldı ve yükseltgenme ürünleri oluşumu gözlenmedi.

Alifatik oksimler olan sikloheksanon oksim ve siklopentanon oksimin, aromatik bir oksim olan benzoin oksime göre daha iyi verimlerle, karşılık gelen karbonil bileşiklerine dönüştüğü görüldü (Çizelge 5.22).

Çizelge 5.21. TMGCC ile çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışıma altında yapılan yükseltgемer

Başlangıç bileşiği	Ürün	Çözücüsüz ortam %Verim (saat)	Mikrodalga ışıma % Verim (saniye)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$ 1-oktanol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CHO}$ oktanal	70 (4,5)	74 (11)
 4-ter-bütill sikloheksanol	 4-terbütilsikloheksanon	75 (4)	75 (15)
 Sikloheksanol	 Sikloheksanon	75 (3,5)	73 (14)
 mentol	 menton	72 (5)	73 (10)
 Sinnamil alkol	 Sinnamaldehit	85 (1)	87 (8)
 Benzil alkol	 Benzilaldehit	85 (1)	90 (7)
 4-metoksibenzil alkol	 4-metoksi benzaldehit	91 (1)	89 (8)
 4-metilbenzil alkol	 4-metil benzaldehit	80 (2)	85 (11)
 4-klorbenzil alkol	 4-klor benzilaldehit	85 (1,5)	84 (10)
 4-nitrobenzil alkol	 4-nitro benzilaldehit	86 (1,5)	85 (11)
 benzoin	 benzil	40 (6) (70°C)	50 (10)
 benzhidrol	 benzofenon	82 (1)	86 (10)

Çizelge 5.22. TMGCC ile oksimlerin çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışıma altında deoksimlenmesi

Oksim	Ürün	Çözücüsüz ortam %Verim (saat)	Mikrodalga ışıma %Verim (saniye)
Benzoin oksim	Benzoin	50 (9)	54 (10)
Sikloheksanon oksim	Sikloheksanon	71 (4,5)	74 (22)
Siklopentanon oksim	Siklopentanon	72 (8,5)	72 (10)

5.3.6. Alümina destekli TMGCC ile yapılan yükseltgenme tepkimeleri

TMGCC/Alümina ile katalizör kullanmadan tepkimenin gerçekleşmediği görüldü. Bu nedenle yükseltgenme tepkimelerinde katalizör olarak yükseltgene eşdeğer miktarda p-toluen sülfonik asit kullanıldı.

TMGCC/Alümina bileşiğinin saklama süresine bağlı olarak kararlılık ve etkinliğindeki değişimi incelemek amacıyla değişik sürelerle saklanan TMGCC/Alümina ile çözücüsüz ortamda benzil alkolün yükseltgenme tepkimeleri yapıldı. Sonuçlar Çizelge 5.23'de verildi. Bu sonuçlara göre altı hafta süre ile saklanan TMGCC/Alümina'nın etkinliğinde önemli bir değişiklik olmadığı görüldü.

Çizelge 5.23. TMGCC/Alümina ile yükseltgenme verimi üzerine depolama süresinin etkisi

Depolama süresi (hafta)	Alkol:Yükseltgen (mol oranı)	Tepkime süresi (dakika)	%Verim
1	1:1,5	40	91
2	1:1,5	40	91
3	1:1,5	40	90
4	1:1,5	40	90
6	1:1,5	40	89

TMGCC/Alümina ve TMGCC'ın saklama sürelerine göre kararlılık ve etkinlikleri karşılaştırmalı olarak Çizelge 5.24'de verildi. Her iki bileşiğinde raf ömürlerinin yaklaşık olarak aynı olduğu görüldü.

Çizelge 5.24. TMGCC ve TMGCC/Alümina ile yükseltgenme verimi üzerine depolama süresinin etkisi

Yükseltgen	Depolama süresi (hafta)	Alkol:Yükseltgen (mol oranı)	Tepkime süresi (dakika)	%Verim
TMGCC	1	1:1,5	60	85
	2	1:1,5	60	85
	3	1:1,5	60	84
	4	1:1,5	60	83
	6	1:1,5	60	82
TMGCC/Alümina	1	1:1,5	40	91
	2	1:1,5	40	91
	3	1:1,5	40	90
	4	1:1,5	40	90
	6	1:1,5	40	89

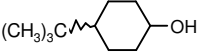
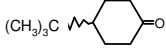
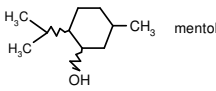
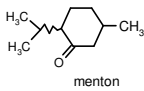
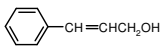
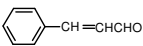
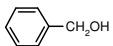
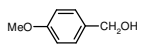
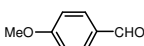
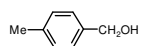
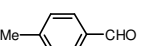
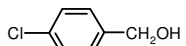
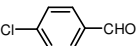
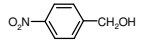
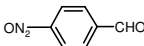
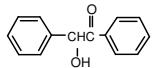
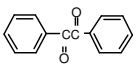
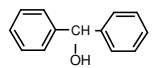
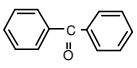
TMGCC/Alümina ile çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışıma altında yapılan tepkimeler

TMGCC/Alümina ile alkollerin çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışıma altında yükseltgenme tepkimeleri yapıldı ve sonuçlar Çizelge 5.25'de verildi. TMGCC/Alümina ile bileşiklerin yükseltgenme verimlerinde, TMGCC ile bulunan yükseltgenme verimlerine göre (Çizelge 5.21) genel olarak bir artış olduğu görüldü.

Antrasen ve fenantren gibi polisiklik aromatik hidrokarbonların TMGCC/Alümina ile substrat:yükseltgen mol oranı 1:3 alınarak çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışıma altında yükseltgenme tepkimeleri yapıldı ve yükseltgenme ürünleri oluşumu gözlenmedi.

Alifatik oksimler olan sikloheksanon oksim ve siklopentanon oksimin, aromatik bir oksim olan benzoin oksime göre daha iyi verimlerle, karşılık gelen karbonil bileşiklerine dönüştüğü görüldü (Çizelge 5.26).

Çizelge 5. 25. TMGCC/Alümina ile çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışıma altında yapılan yükseltgemeler

Başlangıç bileşiği	Ürün	Çözücüsüz ortam %Verim (saat)	Mikrodalga ışıma % Verim (saniye)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$ 1-oktanol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CHO}$ oktanal	75 (4)	73 (10)
 4-ter-bütill sikloheksanol	 4-terbütilsikloheksanon	70 (3,5)	75 (14)
 Sikloheksanol	 Sikloheksanon	75 (3)	75 (13)
 mentol	 menton	72 (4)	74 (9)
 Sinnamil alkol	 Sinnamaldehit	89 (0,75)	87 (8)
 Benzil alkol	 Benzilaldehit	91 (0,75)	90 (7)
 4-metoksibenzil alkol	 4-metoksi benzaldehit	92 (0,83)	87 (8)
 4-metilbenzil alkol	 4-metil benzaldehit	85 (1)	85 (11)
 4-klorbenzil alkol	 4-klor benzilaldehit	85 (1)	86 (10)
 4-nitrobenzil alkol	 4-nitro benzilaldehit	85 (1)	84 (10)
 benzoin	 benzil	43 (4,5) (70°C)	53 (10)
 benzhidrol	 benzofenon	83 (1)	86 (10)

Çizelge 5.26. TMGCC/Alümina ile oksimlerin çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ısıma altında deoksimlenmesi

Oksim	Ürün	Çözücüsüz ortam %Verim (saat)	Mikrodalga ısıma %Verim (saniye)
Benzoin oksim	Benzoin	52 (7,5)	55 (10)
Sikloheksanon oksim	Sikloheksanon	75 (3,5)	74 (21)
Siklopentanon oksim	Siklopentanon	73 (7,5)	73 (10)

5.3.7. TMGBC ile yapılan yükseltgenme tepkimeleri

TMGBC ile katalizör kullanmadan tepkimenin gerçekleşmediği görüldü. Bu nedenle yükseltgenme tepkimelerinde katalizör olarak yükseltgene eşdeğer miktarda p-toluen sülfonik asit kullanıldı.

Yükseltgenme tepkimeleri için uygun alkol:yükseltgen mol oranının bulunması amacıyla bu oran 1:1; 1:1,25; 1:1,5; 1:2 alınarak 1 saat süre ile benzil alkolün TMGBC ile çözücüsüz ortamda yükseltgenme tepkimeleri yapıldı (Çizelge 5.27) ve 1:1,5 ve 1:2 mol oranlarında kantitatif verimler elde edildiği görüldü. Bu nedenle alkol:yükseltgen mol oranı 1:1,5 alınarak tepkimeler gerçekleştirildi.

Çizelge 5.27. Benzil alkolün farklı mol oranlarında TMGBC ile yükseltgenmesi

Süre(dakika)	%Verim			
	Mol oranı 1:1	Mol oranı 1:1,25	Mol oranı 1:1,5	Mol oranı 1:2
60	71	73	87	89

TMGBC bileşiğinin saklama süresine bağlı olarak kararlılık ve etkinliğindeki değişimi incelemek amacıyla değişik sürelerle saklanan TMGBC ile çözücüsüz ortamda benzil alkolün yükseltgenme tepkimeleri yapıldı. Sonuçlar Çizelge 5.28’de verildi. Bu sonuçlara göre altı hafta süre ile saklanan TMGBC’nin etkinliğinde önemli bir değişiklik olmadığı görüldü.

Çizelge 5.28. TMGBC ile yükseltgenme verimi üzerine depolama süresinin etkisi

Depolama süresi (hafta)	Alkol:Yükseltgen (mol oranı)	Tepkime süresi (saat)	%Verim
1	1:1,5	1	87
2	1:1,5	1	87
3	1:1,5	1	86
4	1:1,5	1	86
6	1:1,5	1	84

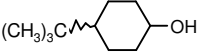
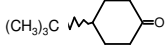
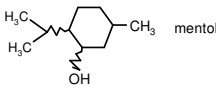
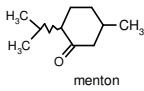
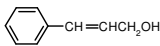
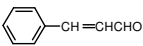
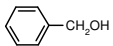
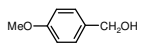
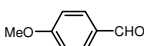
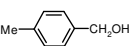
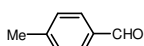
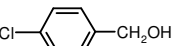
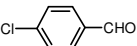
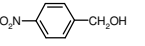
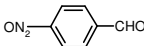
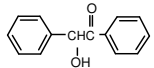
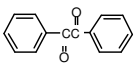
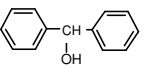
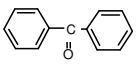
TMGBC ile çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışıma altında yapılan tepkimeler

TMGBC ile alkollerin çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışıma altında substrat:yükseltgen mol oranı 1:1-1,5 olarak yükseltgenme tepkimeleri yapıldı ve sonuçlar Çizelge 5.29’da verildi. Hem çözücüsüz ortamda hem de mikrodalga ışıma altında yapılan tepkimelerdeki yükseltgenme verimleri

hemen hemen aynı olmakla birlikte mikrodalga ışıma altında yapılan tepkimelerin çözücüsüz ortamdaki tepkimelere göre çok daha kısa sürelerde gerçekleştiği görüldü. Her iki ortamda da yapılan yükseltgeme tepkimelerinde birincil ve ikincil benzilik alkollerin birincil ve ikincil alifatik alkollere göre çok daha kısa sürelerde ve oldukça yüksek verimlerde yükseltgendiği görüldü. Allilik birincil bir alkol olan sinnamil alkol'un yapısındaki karbon-karbon ikili bağı parçalanmadan karşılık gelen aldehit bileşiğine yükseltgenmesi TMGBC'nin doymamış alkollerin yükseltgenmesi için seçimli bir yükseltgen olduğunu göstermektedir.

Antrasen ve fenantren gibi polisiklik aromatik hidrokarbonların TMGBC ile yükseltgenme tepkimeleri substrat:yükseltgen mol oranı 1:3 alınarak çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışıma altında yapıldı ve yükseltgenme ürünleri oluşumu gözlenmedi.

Çizelge 5. 29. TMGBC ile çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışıma altında yapılan yükseltgemeler

Başlangıç bileşiği	Ürün	Çözücüsüz ortam %Verim (saat)	Mikrodalga ışıma % Verim (saniye)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$ 1-oktanol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CHO}$ oktanal	72 (5)	73 (12)
 4-ter-bütül sikloheksanol	 4-terbütilsikloheksanon	65 (4,5)	75 (14)
 Sikloheksanol	 Sikloheksanon	70 (4)	70 (15)
 mentol	 menton	70 (5,5)	72 (10)
 Sinnamil alkol	 Sinnamaldehit	85 (1)	85 (9)
 Benzil alkol	 Benzilaldehit	87 (1)	85 (8)
 4-metoksibenzil alkol	 4-metoksi benzaldehit	85 (1,5)	84 (8)
 4-metilbenzil alkol	 4-metil benzaldehit	70 (2)	87 (12)
 4-klorbenzil alkol	 4-klor benzilaldehit	85 (1,5)	82 (10)
 4-nitrobenzil alkol	 4-nitro benzilaldehit	83 (1,5)	85 (10)
 benzoin	 benzil	35 (6) (70°C)	47 (12)
 benzhidrol	 benzofenon	80 (1,5)	83 (10)

5.3.8. Alümina destekli TMGBC ile yapılan yükseltgenme tepkimeleri

TMGBC/Alümina ile katalizör kullanmadan tepkimenin gerçekleşmediği görüldü. Bu nedenle yükseltgenme tepkimelerinde katalizör olarak yükseltgene eşdeğer miktarda p-toluen sülfonik asit kullanıldı.

TMGBC/Alümina bileşiğinin saklama süresine bağlı olarak kararlılık ve etkinliğindeki değişimi incelemek amacıyla değişik sürelerle saklanan TMGBC/Alümina ile çözücüsüz ortamda benzil alkolün yükseltgenme tepkimeleri yapıldı. Sonuçlar Çizelge 5.30'da verildi. Bu sonuçlara göre altı hafta süre ile saklanan TMGBC/Alümina'nın etkinliğinde önemli bir değişiklik olmadığı görüldü.

Çizelge 5.30. TMGBC/Alümina ile yükseltgenme verimi üzerine depolama süresinin etkisi

Depolama süresi (hafta)	Alkol:Yükseltgen (mol oranı)	Tepkime süresi (dakika)	%Verim
1	1:1,5	50	90
2	1:1,5	50	90
3	1:1,5	50	89
4	1:1,5	50	89
6	1:1,5	50	88

TMGBC/Alümina ve TMGBC'in saklama sürelerine göre kararlılık ve etkinlikleri karşılaştırmalı olarak Çizelge 5.24'de verildi. Her iki bileşiğinde raf ömürlerinin yaklaşık olarak aynı olduğu görüldü.

Çizelge 5.31. TMGBC ve TMGBC/Alümina ile yükseltgenme verimi üzerine depolama süresinin etkisi

Yükseltgen	Depolama süresi (hafta)	Alkol:Yükseltgen (mol oranı)	Tepkime süresi (dakika)	%Verim
TMGBC	1	1:1,5	60	87
	2	1:1,5	60	87
	3	1:1,5	60	86
	4	1:1,5	60	86
	6	1:1,5	60	84
TMGBC/Alümina	1	1:1,5	50	90
	2	1:1,5	50	90
	3	1:1,5	50	89
	4	1:1,5	50	89
	6	1:1,5	50	88

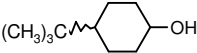
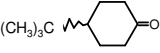
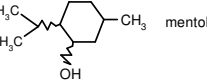
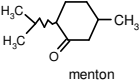
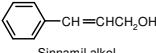
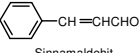
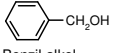
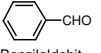
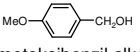
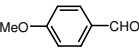
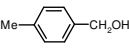
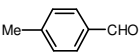
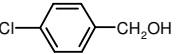
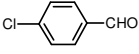
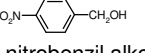
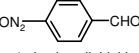
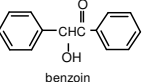
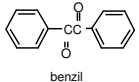
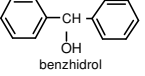
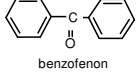
TMGBC/Alümina ile çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışıma altında yapılan tepkimeler

TMGBC/Alümina ile alkollerin çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışıma altında yükseltgenme tepkimeleri yapıldı ve sonuçlar Çizelge 5.32’de verildi. TMGBC/Alümina ile bileşiklerin yükseltgenme verimlerinde, TMGBC ile bulunan yükseltgenme verimlerine göre (Çizelge 5.29) genel olarak az bir artış olduğu görüldü. Her iki ortamda da yükseltgenme verimleri oldukça yüksek olmakla birlikte mikrodalga ışıma altında yapılan tepkimelerin çözücüsüz ortamdaki tepkimelere göre çok daha kısa sürelerde ve verimlerde artış ile sonuçlandığı ve TMGBC/Alümina’nın mikrodalga ışıma altında yapılan tepkimelerde çok etkin bir yükseltgen olduğu görüldü.

Antrasen ve fenantren gibi polisiklik aromatik hidrokarbonların TMGBC/Alümina ile substrat:yükseltgen mol oranı 1:3 alınarak çözücüsüz

ortamda ve mikrodalga ışıma altında yükseltgenme tepkimeleri yapıldı ve yükseltgenme ürünleri oluşumu gözlenmedi.

Çizelge 5.32. TMGBC/Alümina ile çözücüsüz ortamda ve mikrodalga ışıma altında yapılan yükseltgemeler

Başlangıç bileşiği	Ürün	Çözücüsüz ortam %Verim (saat)	Mikrodalga ışıma % Verim (saniye)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$ 1-oktanol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CHO}$ oktanal	75 (4,5)	75 (11)
 4-ter-bütül sikloheksanol	 4-terbütülsikloheksanon	70 (4)	75 (13)
 Sikloheksanol	 Sikloheksanon	74 (3,5)	76 (15)
 mentol	 menton	75 (5,5)	74 (10)
 Sinnamil alkol	 Sinnamaldehyt	87 (0,83)	89 (9)
 Benzil alkol	 Benzilaldehit	90 (0,83)	92 (8)
 4-metoksibenzil alkol	 4-metoksi benzaldehit	92 (1,25)	91 (8)
 4-metilbenzil alkol	 4-metil benzaldehit	75 (1,25)	85 (11)
 4-klorbenzil alkol	 4-klor benzilaldehit	85 (1,5)	86 (9)
 4-nitrobenzil alkol	 4-nitro benzilaldehit	85 (1,5)	85 (10)
 benzoin	 benzil	40 (6) (70°C)	50 (11)
 benzhidrol	 benzofenon	84 (1)	85 (9)

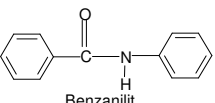
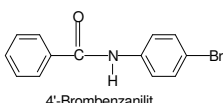
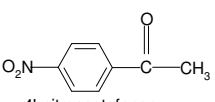
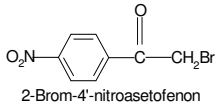
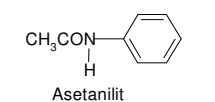
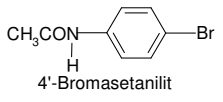
5.4. Bromlanma Tepkimeleri

Piridinyum bromokromat (PBC), benzimidazolyum bromokromat (BIBC), kinolinyum bromokromat (QBC) gibi bileşiklerin yükseltgenme tepkimelerindeki etkinliklerinin yanı sıra bromlama işlevlerinin de olduğu bilinmektedir [20, 30, 28]. Bu çalışmada sentezlenen TMGBC bileşiğinin de bromlama işlevi olabileceği düşünülerek bazı aromatik bileşiklerin bromlama tepkimeleri yapıldı.

5.4.1. TMGBC ile aromatik bileşiklerin bromlanması

TMGBC ile çeşitli aromatik bileşiklerin asetik asit ortamında bromlanma tepkimeleri yapıldı. Sonuçlar Çizelge 5.33’de verildi. Asetanilit, benzanilit ve 4’-nitroasetofenonun düşük verimlerle bromlandığı ancak 4’-Bromasetofenon, 2-naftol, antrasen ve asetofenondan bromlanma ürünlerinin oluşmadığı görüldü.

Çizelge 5.33.TMGBC ile aromatik bileşiklerin bromlanması

Başlangıç bileşiği	Ürün	Bilinen e. n.	Bulunan e. n.	%Verim (saat)
 Benzanilit	 4'-Brombenzanilit	202	198-200	48 (7)
 4'-nitroasetofenon	 2-Brom-4'-nitroasetofenon	101	99-100	30 (8,5)
 Asetanilit	 4'-Bromasetanilit	169	166-168	45 (8)

5.5. Sonuçların Değerlendirilmesi

TMGFC, TMGCC ve TMGBC bileşikler kolay ve güvenli sentez yöntemleriyle %72-85 arasında değişen oldukça iyi verimlerle sentezlendi. Bileşiklerin nem çekici olmadıkları, DMSO ve DMF'de çözünerek kararlı çözeltiler oluşturdukları görüldü.

pH değerleri sırasıyla 1,75; 2,45; 2,65 ve 2,62 olan PCC, PFC, QFC, ve IFC gibi yükseltgenlerle karşılaştırıldığında, pH değerleri 3,79-3,90 arasında değişen TMGFC, TMGCC ve TMGBC bileşiklerinin aside duyarlı bileşiklerin yükseltgenmesinde uygun yükseltgenler olabilecekleri öngörüldü.

Sentezlenen bileşiklerin kararlı olması, nem çekici olmaması, asitliğinin düşük olması, tepkimelerde reçinemsiz ürün oluşturmaması ve bunun sonucu olarak ürün ayrılma kolaylığı gibi özellikleri açısından da elverişli yükseltgenler olduğu görüldü.

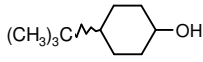
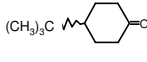
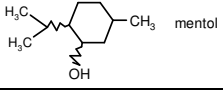
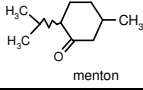
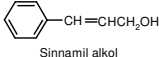
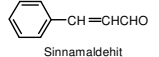
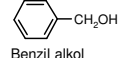
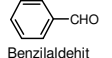
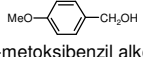
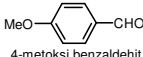
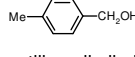
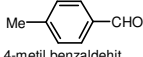
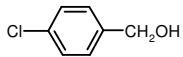
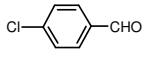
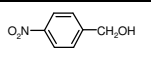
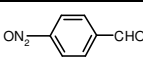
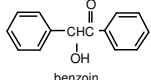
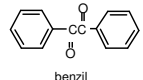
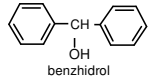
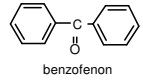
TMGFC, TMGDC, TMGCC ve TMGBC ile çözücüsüz ortamda alkollerle yapılan yükseltgenme tepkimelerinin sonuçları Çizelge 5.34'de verildi. Bu yükseltgen bileşiklerin birincil allilik ve benzilik alkollere, diğer alkollere göre daha seçimli olduğu görüldü.

TMGFC, TMGDC ve TMGCC ile oksimlerle yapılan deoksimleme tepkimelerinin sonuçları Çizelge 5.35'de verildi. Gerek tepkime süresi gerekse tepkime verimleri açısından her üç bileşiğin de deoksimleme tepkimelerindeki etkinliklerinin hemen hemen aynı olduğu görüldü.

TMGBC ile bazı aromatik bileşiklerin bromlanma tepkimelerinin sonuçları QBC, BIBC ve PBC bileşikleriyle karşılaştırmalı olarak Çizelge 5.36'da verildi. Bu bileşiğin aromatik bromlama tepkimelerinde tepkime süresi ve bromlama verimi bakımından diğer oksobromokromatlara göre etkinliğinin az olduğu

görüldü. Bu sonuçlara göre TMGBC'nin etkin bir bromlama özelliğinin olmadığı ve yükseltgen bileşik olarak kullanılmasının daha uygun olduğu öngörüldü.

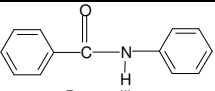
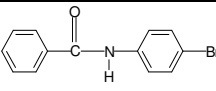
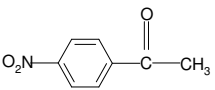
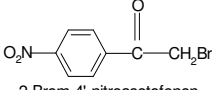
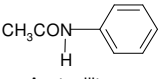
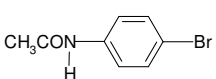
Çizelge 5.34. Çözücüsüz ortamda bileşiklerin yükseltgeme etkinlikleri

Başlangıç bileşiği	Ürün	TMGFC %Verim (saat)	TMGDC %Verim (saat)	TMGCC %Verim (saat)	TMGBC %Verim (saat)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$ 1-oktanol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CHO}$ oktanal	76 (4)	73 (4,5)	70 (4,5)	72 (5)
 4-ter-bütıl sikloheksanol	 4-ter-bütılsikloheksanon	70 (4)	68 (3,5)	75 (4)	65 (4,5)
 Sikloheksanol	 Sikloheksanon	75 (3,5)	79 (3)	75 (3,5)	70 (4)
 mentol	 menton	70 (4)	71 (5,5)	72 (5)	70 (5,5)
 Sinnamil alkol	 Sinnamaldehyt	85 (0,5)	86 (0,5)	85 (1)	85 (1)
 Benzil alkol	 Benzilaldehit	90 (0,5)	91 (0,5)	85 (1)	87 (1)
 4-metoksibenzil alkol	 4-metoksı benzaldehit	90 (1)	90 (1)	91 (1)	85 (1,5)
 4-metilbenzil alkol	 4-metil benzaldehit	85 (1)	77 (2)	80 (2)	70 (2)
 4-klorbenzil alkol	 4-klor benzilaldehit	86 (1)	89 (1)	85 (1,5)	85 (1,5)
 4-nitrobenzil alkol	 4-nitro benzilaldehit	87 (1,25)	75 (1,5)	86 (1,5)	83 (1,5)
 benzoin	 benzil	42 (4,5) (70°C)	35 (5) (70°C)	40 (6) (70°C)	35 (6) (70°C)
 benzhidrol	 benzofenon	85 (1)	85 (1)	82 (1)	80 (1,5)

Çizelge 5.35. Çözücüsüz ortamda bileşiklerin deoksimleme etkinlikleri

Oksim	Ürün	TMGFC Çözücüsüz ortam %Verim (saat)	TMGDC Çözücüsüz ortam %Verim (saat)	TMGCC Çözücüsüz ortam %Verim (saat)
Benzoin oksim	Benzoin	55 (8)	53 (9)	50 (9)
Sikloheksanon oksim	Sikloheksanon	70 (4)	70 (4,5)	71 (4,5)
Siklopentanon oksim	Siklopentanon	70 (7)	75 (8)	72 (8,5)

Çizelge 5.36. Aromatik bileşiklerin çeşitli bileşiklerle bromlanması

Başlangıç bileşiği	Ürün	%Verim(süre/saat)			
		TMGBC _(mw)	QBC ^[28]	BIBC ^[30]	PBC ^[20]
 Benzanilit	 4'-Bromobenzanilit	48(7)	68(3)	76(4)	97(0,5)
 4'-nitroasetofenon	 2-Brom-4'-nitroasetofenon	30(8,5)	37(9)	54(8)	51(8)
 Asetanilit	 4'-Bromasetanilit	45(8)	79(3)	90(4)	87(0,5)

KAYNAKLAR

1. Holum, J. R., "Study of the Chromium(VI) oxide-pyridine Complex", ***Journal of Organic Chemistry***, 26: 4814 (1961).
2. Collins, J. C., Hess, W. W. and Frank, F. J., "Dipyridine Chromium(VI)oxide Oxidation of Alcohols in Dichloromethane", ***Tetrahedron Letters***, 30(9): 3363 (1968).
3. Corey, E. J., Suggs, J. W., "Pyridinium Chlorochromate- An Efficient Reagent for Oxidation of Primary and Secondary Alcohols to Carbonyl Compounds", ***Tetrahedron Letters***, 31(6): 2647 (1975).
4. Yıldırım, İ. , "Organik kimyada indirgenme-yükseltgenme reaksiyonları (organik redoks)", ***Erciyes Üniversitesi Yayınları***, Kayseri,138: 95 (2003).
5. Hudlicky, M. , "Oxidations in organics chemistry", ***American Chemical Society***, Washington, DC, 150 (1990).
6. Hajipour, A. R. , Mallakpour, S. E. , Gholamhasan, I,"Oxdation of alcohols to carbonyl compounds under solvent-free conditions using permanganate şsupported on alümina", ***Chemistry Letters***, 2: 99-100(1999).
7. Jones, M., "Organic Chemistry", ***W.W. Norton and Company***, New York, London, 238 (1997).
8. Lou, J., "A New Procedure for the Preparation of Aldehydes and Ketones by the Oxidation of Primary and Secondary Alcohols with Potassium Dichromate in a Neutral Benzen-Water System", ***J. Chem. Research (S)***, 1997: 206 (1997).
9. Lou, J. And Lu, L., "Oxidation of Alcohols with a New Neutral System of Potassium Dichromate in Dimethylformamide", ***Synthetic Communications***, 27(21): 3701-3703 (1997).
10. Mohammadpoor-Baltork, I., Sadeghi, M. M. and Adibi, A., "Efficient, Solvent-Free Oxidation of Organic Compounds with Potassium Dichromate in the Presence of Lewis Acids", ***Molecules***, 6: 900-908 (2001).
11. Lou, J. and Xu, Z., "Selective Solvent-Free Oxidation of Alcohols with Potassium Dichromate", ***Tetrahedron Letters***, 43: 8843-8844 (2002).

12. Carles, P. H. J. and Braenden, J. E., "Oxidation of Alcohols with Potassium Chlorochromate", ***Acta Chem. Scand.***, B41: 313-317 (1987).
13. Salehi, P., Firouzabadi, H., Farrokhi, A., Gholizadeh, M., "Solvent-Free Oxidation of Alcohols, Oximes, Aldehydes and Cyclic Acetals by Pyridinium Chlorochromate", ***Synthesis***, 15: 2273-2276 (2001).
14. Chakraborty V. and Bordoloi M., "Deoximation by Pyridinium Chlorochromate under Microwave Irradiation", ***J. Chem. Research (S)***, 2: 120-121 (1999).
15. Luzzio, A. F., Fitch, R. W., Moore, W. J., Mudd, K. J., A "Facile Oxidation of Alcohols Using Pyridinium Chlorochromate/Silica Gel", ***Journal of Chemical Education***, 76(7): 974-975 (1999).
16. Değirmenbaşı, N. and Özgün, B., "Quinaldinium Chlorochromate Supported on Alumina: A New and Efficient Reagent for the Oxidation of Alcohols", ***Monatshefte Für Chemie***, 134: 1565-1569 (2003).
17. Corey, E. J. and Schmidt, G., "Useful Procedures for the Oxidation of Alcohols Involving Pyridinium Dichromate in Aprotic Media", ***Tetrahedron Letters***, 5: 399-402 (1979).
18. Bhattacharjee, M. N., Chaudhuri, M. K., Dasgupta, H. S. and Roy, N., "Pyridinium Fluorochromate; A New and Efficient Oxidant for Organic Substrates", ***Synthesis***, 588 (1982).
19. Doad, G. J. S., "Pyrazinium chlorochromate, A New Oxidizing Agent", ***Journal of Chemical Research (S)***, 34: 270 (1988).
20. Narayanan, N. and Balasubramanian, T.R., "Pyridinium Bromochromate-A New Reagent for Bromination and Oxidation", ***Indian Journal of Chemistry***, 25B: 228-229 (1986).
21. Sunggak Kim, Dong Chul Lhim, and Phil Ho Lee "1,1,3,3-Tetramethylguanidinium Dichromate. A New Mild Reagent for the Oxidation of Alcohols", ***Bull. Korean Chemical Society***, 7(1): 86-87 (1986).
22. Acharya, S. P. and Rane, R. A., "Trimethylammonium Chlorochromate (TMACC). A New, Mild, Stable, Efficient and Inexpensive Chromium(VI) Oxidation Reagent", ***Synthesis***, February, 1990: 127-128 (1990).

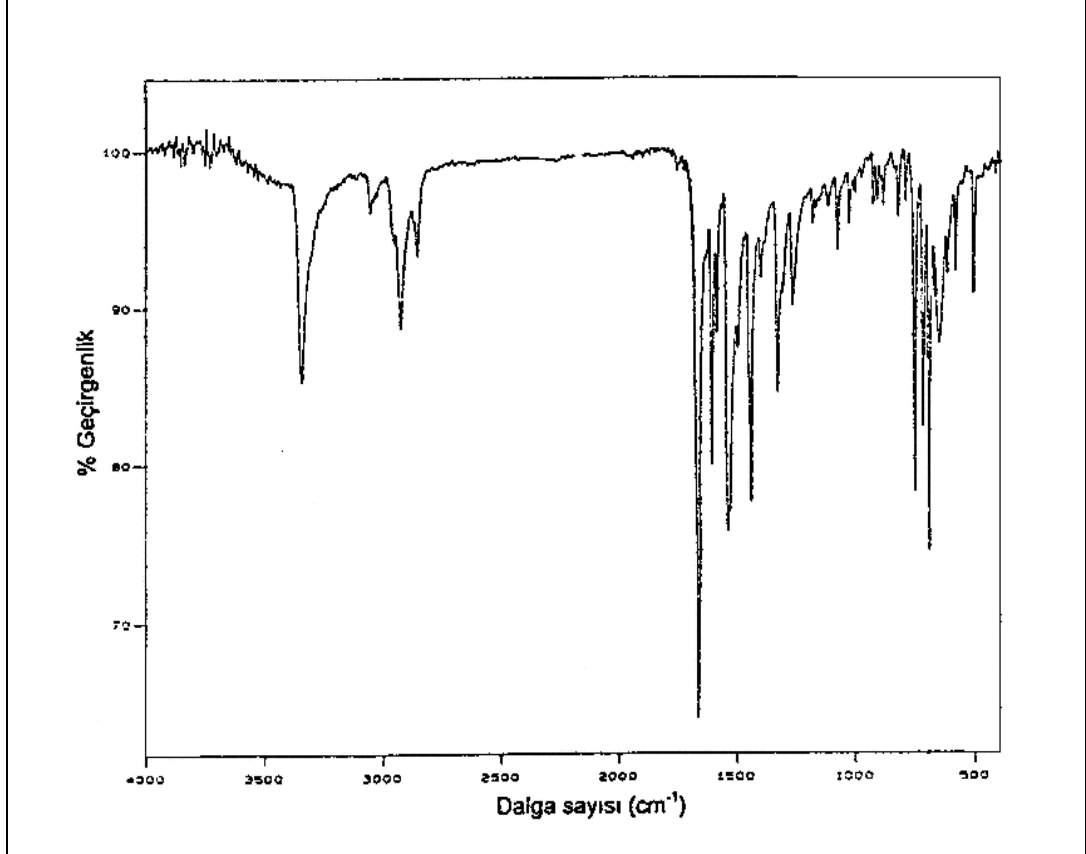
23. Mahjoub, A. R., Ghammami, S. and Kassaei, M. Z., "Tetramethylammonium Fluorochromate(VI): A New and Efficient Oxidant for Organic Substrates", **Tetrahedron Letters**, 44: 4555-4557 (2003).
24. Ghammany, S., Hashemzadeh, A., "Tripropylammonium Fluorochromate(TriPAFC): A Convenient New Reagent for Oxidation of Organic Substrates", **Bull. Korean Chemistry**, 25: 1277-1279(2004).
25. Ghammami, S., Seyed Abolfazl, S. S., "Tetrabutylammonium Fluorochromate(VI) (TBAFC): a mild and efficient reagent for oxidation of organic substrates" **J. Serb. Chemistry Society** 70(11): 1243-1245(2005)
26. Kim, S. and Lhim, D. C., "Imidazolium Dichromate-A New Reagent for the Oxidation of Alcohols to Carbonyl Compounds", **Bulletin of Chemical Society, Japanese**, 59: 3297-3298 (1986).
27. Srinivasan, R., Ramosh, C.V., Madhulatha, W. And Balasubramanian, K., "Oxidation of Alcohols by Quinolinium Chlorochromate", **Indian Journal of Chemistry**, 35B: 480-481 (1996).
28. Özgün, B. and Değirmenbaşı, N., "Quinolinium Bromochromate A New Reagent for Bromination and Oxidation", **Synthetic Communications**, 26(19): 3601-3606 (1996).
29. Aksın, M., "Alkollerin Yükseltgenmesi için Elverişli Yeni Bir Oksokrom(VI) Bileşiğinin Sentezi, Özelliklerinin İncelenmesi ve Uygulanması", Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 20-25 (1999).
30. Özgün, B. and Değirmenbaşı, N., "Benzimidazolium Bromochromate-A New Reagent for Bromination and Oxidation", **Synthetic Communications**, 29(5): 763-766 (1999).
31. Bora, U., Chaudhuri, M. K., Dey, D., Kalita, D., Kharmawphlang, W. and Mandal, G. C., "3,5-Dimethylpyrazolium Fluorochromate(VI), $C_5H_8N_2H[CrO_3F]$, (DmpzFC): A Convenient New Reagent for Oxidation of Organic Substrates", **Tetrahedron Letters**, 57(12): 2445-2448 (2001).
32. Değirmenbaşı, N., Özgün, B., "Quinaldinium fluorochromate and quinaldinium dichromate: the two new and efficient reagents for the oxidation of alcohols", **Monatsh. Für Chem.**, 35: 407-410 (2004).

33. Değirmenbaşı, N., "Bazı oksokrom(VI) dikromat ve Halokromat Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Aromatik Bileşiklerin Bromlanması ve Bazı Alkollerin Yükseltgenme tepkimelerinin Sentetik Açıdan İncelenmesi", Doktora Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 40-48 (2003).
34. Şendil, K., Özgün, B., "Quinoxalinium Fluorochromate (QxFC): A New and Efficient Reagent for the Oxidation of Alcohols in Solution, Under Solvent-Free Conditions and Microwave Irradiation", **Phosphorus, Sulfur and Silicon**, 181: 959-964 (2006)
35. Değirmenbaşı, N. and Özgün, B., "Quinaldinium Chlorochromate Supported on Alumina: A New and Efficient Reagent for the Oxidation of Alcohols", **Monatshefte Für Chemie**, 134: 1565-1569 (2003).
36. Cheng, Y. S., Liu, W. L. and Chen, S., "Pyridinium Chlorochromate Adsorbed on Alumina as a Selective Oxidant for Primary and Secondary Alcohols", **Synthesis**, 1980: 223 (1980).
37. Bhar, S. and Chaudhuri S. K., "Remarkable Reactivity of Pyridinium Chlorochromate Adsorbed on Neutral Alumina under Solvent-Free Conditions", **Tetrahedron**, 59: 3493-3498 (2003).
38. Rajkumar, G. A., Arabindoo, B. and Murugesan, V., "Quinolinium Fluorochromate (QFC) Supported on Alumina as a Selective Oxidant for Alcohols", **Synthetic Communications**, 29(12): 2105-2114 (1999).
39. Khodaie, M. M., Salehi, P. and Goodarzi, M., "γ-Picolinium Chlorochromate (γ-PCC): A New and Efficient Reagent for the Oxidation of Primary and Secondary Alcohols", **Synthetic Communications**, 31(8): 1253-1256 (2001).
40. Salehi, P., Khodaie, M. M., and Goodarzi, M., "A Mild and Selective Deoxygenation Method Using γ-Picolinium Chlorochromate (γ-PCC)", **Synthetic Communications**, 32 (8): 1259-1263 (2002).
41. Tajbakhsh, M., Ghaemi, M., Sarabi, S., Ghassemzadeh, M. and Hevari, M. M., "N-Methyl Piperidinium Chlorochromate Adsorbed on Alumina: A New and Selective Reagent for the Oxidation of Benzylic Alcohols to Their Corresponding Carbonyl Compounds", **Monatshefte Für Chemie**, 131: 1213-1216 (2000).
42. Tajbakhsh, M., Hevari, M. M., Mohanazadeh, F., Sarabi, S. and Ghassemzadeh, M., "N-Methyl Piperidinium Chlorochromate Adsorbed on Alumina: A New Deoxygenation Reagent", **Monatshefte Für Chemie**, 132: 1229-1231 (2001).

43. Tiwari, H. P. and Sharma, J. P., "1-Methylimidazolium Chlorochromate: A New Cr(VI) Oxidant and Use of Anhydrous Acetic Acid as the Catalyst for the Oxidation of Primary and Secondary Alcohols", **J. Heterocyclic Chem.**, 29: 257-258 (1992).
44. Değirmenbaşı, N., and Özgün, B., "Quinoxalinium Dichromate: A New and Efficient Reagent for the Oxidation of Organic Substrates", **Monatshefte Für Chemie**, 133(11): 1417-1421 (2002).
45. Yazdanbakhsh, M., Mamaghani, M., and Sarhandi, S., "Synthesis and Application of γ -Picolinium Bromochromate as a New, Mild and Regioselective Reagent for Bromination of Active Aromatic Compounds" **Bull. Korean Chem. Soc.**, 24: 1379-1380(2003)
46. Sarıkaya, Y., Fizikokimya, 2.Baskı, **Gazi Kitabevi**, Ankara, 521-524 (1997).
47. Geary, W. S., "The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterization of coordination compounds, **Coordination Chemistry**, 7: 81-122(1970).

EKLER

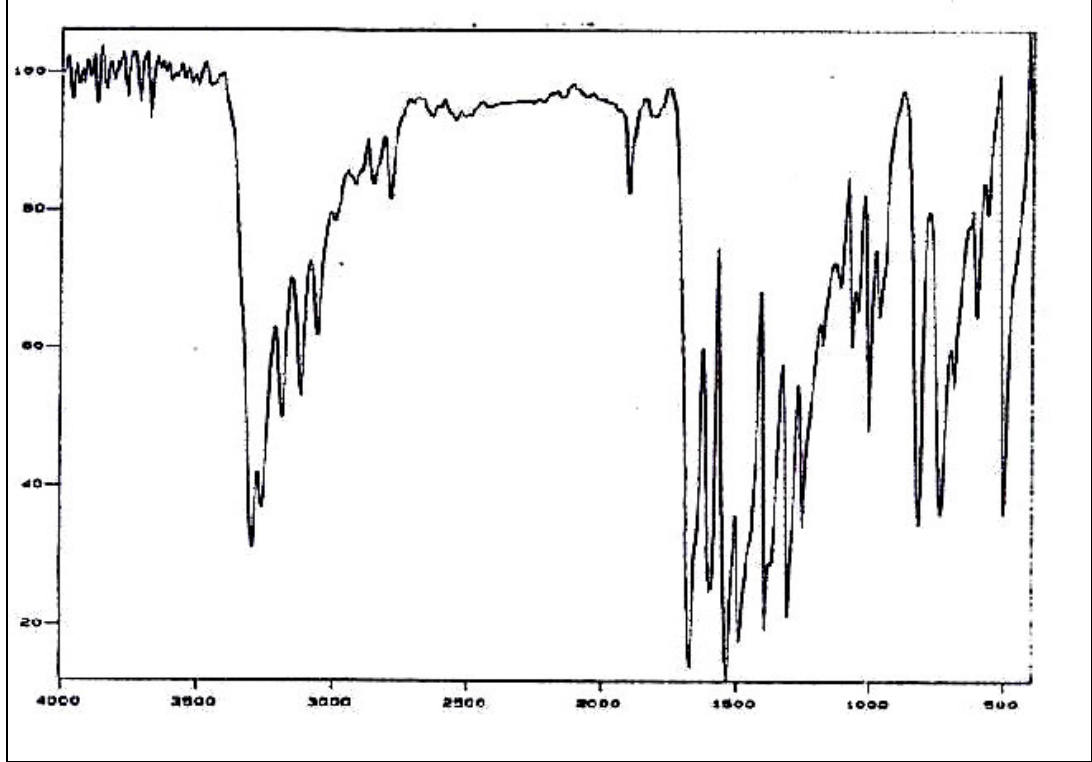
EK-1 Bromlanmış bileşiklerin FT-IR spektrumları



Şekil 1.1. 4-Brombenzanilitin FT-IR spektrumu

FT-IR(KBr): $\nu(\text{cm}^{-1})=3340(\text{N-H gerilmesi}); 3050 (\text{aromatik C-H gerilmesi}); 1662 (\text{C=O gerilmesi}); 1599, 1482 \text{ ve } 1450 (\text{Aromatik C=C gerilmesi}); 804 (\text{p-disüstitüe benzen}); 510 (\text{C-Br gerilmesi})$

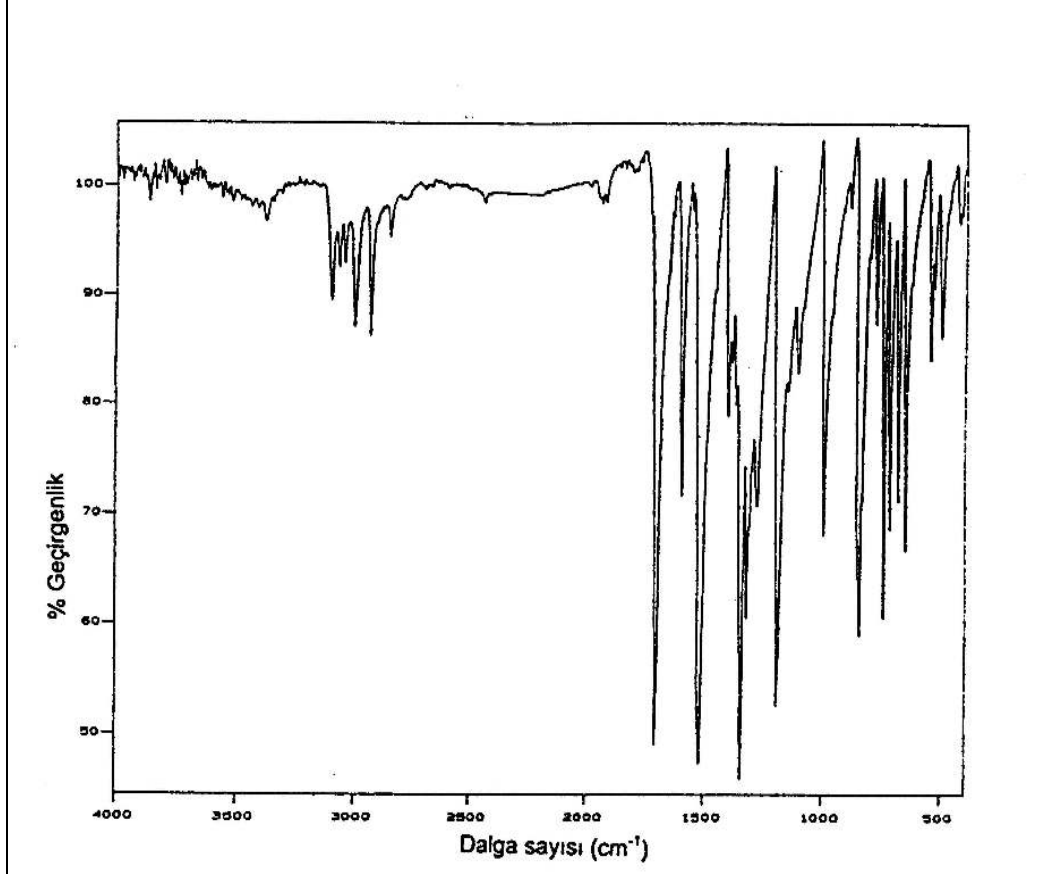
EK-1 (Devam) Bromlanmış bileşiklerin FT-IR spektrumları



Şekil 1.2. 4-Bromasetanilitin FT-IR spektrumu

FT-IR(KBr): $\nu(\text{cm}^{-1})=3293$ (N-H gerilmesi); 3100 (aromatik C-H gerilmesi); 2949 (Alifatik C-H gerilmesi); 1675 (C=O gerilmesi); 1600 ve 1500 (Aromatik C=C gerilmesi); 820 (p-disübtitüe benzen); 505(C-Br gerilmesi)

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



Şekil 1.3. 2-Brom-4'-nitroasetofenonun FT-IR spektrumu

FT-IR: $\nu(\text{cm}^{-1})=3100$ (Aromatik C-H gerilmesi); 2947 (Alifatik C-H gerilmesi); 1700 (C=O gerilmesi); 1600 ve 1458 (Aromatik C=C gerilmesi); 807 (p-disübtitüe benzen); 514 (C-Br gerilmesi)

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ÜSTÜN, Ebru
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 30.05.1982 Sivas
Medeni hali : Evli
Telefon : 0 (312) 315 07 64
Faks : -
e-mail : ebru_ustun@yahoo.com.

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Bölümü	2003
Lise	Bahçelievler Deneme Lisesi	1996

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Sinemaya gitmek, kitap okumak,