

DİSİKLOHEKSİL [18]CROWN-6 KATALİZÖRLÜ-
GÜNDE KATI-SIVI FAZ TRANSFER KATALİZE
YÜKSELTGENME REAKSİYONLARI

Mustafa SARAÇ

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Ana Bilim Dalı

1991

DISIKLOHEKSİL [18] CROWN-6 KATALİZÖRLÜĞÜNDE
KATI-SIVI FAZ TRANSFER KATALİZE
YUKSELTGENME REAKSIYONLARI

Mustafa SARAÇ /

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Anabilim Dalı
Organik Kimya Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman : Prof. Dr. D. Lâle ZOR

Şubat-1991

Mustafa SARAÇ'ın YUKSEK LISANS tezi olarak hazırladığı " Disikloheksil [18] Crown-6 Katalizörlüğünde Katı-Sıvı Faz Transfer Katalize Yükseltgenme Reaksiyonları" başlıklı bu çalışma, jürimizce Lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

.13 / 3. / 1991

Prof. Dr. LÖLE ZOR

Uye :

Prof. Dr. Cemil ÖĞRETİR

Uye :

Yard. Doç. Dr. Hayrettin TÜRK

Uye :

Fen Bilimler Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...13. MART 1991...gün ve 270-22 sayılı
kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. RUSTEM KAYA
Enstitü Müdürü

TEŞEKKUR

Katı-sıvı PTC koşullarında alkollerin, alkenlerin ve aromatik alkil gruplarının KMnO_4 ile yükseltgenmeleri konusundaki bu çalışma Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde, Prof. Dr. D. Lâle ZOR'un danışmanlığında yapılmıştır.

Çalışmamda, yakın ilgi ve yardımlarını esirgemeyen ve çalışmalarımda titizlikle ilgilenen Danışman Hocam Prof. Dr. D. Lâle ZOR'a minnet ve şükranlarımı sunarım.

Bu çalışmada laboratuvar imkanlarından yararlanmamı sağlayan, başta Sayın Dekanımız Prof. Dr. Ersoy CANKUYER'e, teorik ve deneysel bölümlerde büyük yardımlarını gördüğüm Bölüm Başkanımız Sayın Prof. Dr. Cemil ÜĞRETİR'e teşekkürlerimi sunarım.

Çevirilerimde ve çizimlerimde büyük yardımlarını gördüğüm Öğretim Görevlileri Sayın Erol AÇIKKALP'e, Sayın Necmettin CANER'e ve Kimya Bölümündeki Sayın Hocalarıma ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Mustafa SARAÇ

UZET

Altmışlı yılların sonunda faz transfer kataliz olarak adlandırılan yeni bir genel teknik geliştirilmiştir. Faz transfer kataliz (PTC), hem çok ucuz hem de çok basit olma avantajlarını içeren ve bu nedenle preparatif organik kimyanın yanısıra, endüstride de büyük çaplı kabul görmüş bir tekniktir.

Klasik PTC koşullarında (sıvı-sıvı PTC) reaksiyonlar, birbirlerini çözmeyen iki fazlı (sulu faz ve organik faz) sistemlerde yürütülürler. Sulu fazda iyonik maddeler, organik fazda ise substrat çözünür. Üte yandan katı-sıvı PTC sistemlerinde ise, iyonik maddeler organik ortamda bir katı süspansiyon olarak bulunurlar. İyonik maddelerin sulu veya katı fazdan reaksiyonun gerçekleştiği organik faza transferi ise katalitik miktar faz transfer ajanı ile sağlanır. Genellikle faz transfer ajanı olarak kuaterner onyum tuzlarının ve DCH[18]C-6 gibi lipofilik taç eterlerin kullanımı yaygındır.

Bu çalışmada çeşitli alifatik alkollerin, alkenlerin, arenlerin hem klasik yöntemlerle hem de katı-sıvı PTC koşullarında permanganat ile yükseltgenmeleri incelenmiş ve sonuçlar kıyaslanmıştır. Faz transfer kataliz koşullarında gerçekleştirilen yükseltgenmeler oda sıcaklığında yürütülmüş olup; faz transfer ajanı olarak DCH[18]C-6 ve organik faz olarak benzen kullanılmıştır. Yükseltgenme ürünlerinin tanısı i.r. ve u.v. spektrumları yardımıyla gerçekleştirilmiştir.

SUMMARY

Dating from the late sixties, a new general technique, named phase-transfer catalysis was developed phase-transfer catalysis (PTC) has the advantages of being extremely simple and economical and so met with immediate acceptance in industrial applications as well as in preparative Organic Chemistry.

Under Classic PTC Conditions (liquid-liquid PTC), reactions are conducted in two-phase system consisting of mutually insoluble aqueous and organic layers. Ionic reagents are dissolved in the aqueous phase, the substrate in the organic one. Alternatively, ionic reagents can be used in the solid state as a suspension in the organic medium (solid-liquid PTC). The transport of the ionic reagents from the aqueous or solid phase to the organic one (in which the reactions occurs), is ensured by catalytic amounts of phase transfer agents. Usually quaternary onium salts and lipophilic crown ethers such as DCH[18]C-6 are used as phase transfer agents

In this work permanganate oxidations of various aliphatic alcohols, alkenes and arenes are investigated both with classic methods and under solid-liquid PTC conditions and the results are compared. For oxidations carried out under PTC conditions at room temperature, DCH[18]C-6 is used as phase transfer agent and benzen is used as organic phase. The identification of oxidation products are realised with the help of their I.R. and U.V. spectra.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	v
SUMMARY.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiii
1. TAÇ ETER VE BENZERİ BİLEŞİKLER.....	1
1.1. Genel Bilgiler.....	1
1.2. Taç ve Benzeri Bileşiklerin Özellikleri.....	10
1.2.1. Polarite ve çözünürlük.....	10
1.2.2. Metal katyonları ile kompleks oluşumu....	11
1.2.2.1. Ligand boşluğu ile katyon büyüklüğü arasındaki ilişki.....	13
1.2.2.2. Donör atomlarının tipleri.....	17
1.2.2.3. Katyonların yükleri ve tipleri	18
1.2.2.4. Çözücü etkisi	19
1.2.2.5. Ligand yapısının kompleks oluşumuna katkısı	20
1.3. Taç ve Benzeri Bileşiklerin Metal Katyonlar Dışındaki maddelerle Kompleks Oluşturulması	21
1.4. Taç Bileşiklerinin Uygulama Alanları	23
1.4.1. Sentez kimyasında taç ve benzeri bileşiklerin kullanımı	23
1.4.2. Kimyasal analizde taç bileşikleri	27
2. FAZ TRANSFER KATALİZE REAKSİYONLAR	33
2.1. Genel Bilgiler	33
2.2. Faz Transfer Kataliz Tekniğinin Genel Prensipileri Ve Mekanizması	35
2.2.1. Genel prensipler	35
2.2.2. Anyonun veya iyon çiftinin sulu veya organik fazdaki hidrolizleri	36

IÇİNDEKİLER (Devam)

	Sayfa
2.2.3. Katyonun lipofilliği	38
2.2.4. Anyonun etkisi	40
2.2.5. Çözücünün etkisi	41
2.2.6. Tuz etkisi	42
2.3. PTC Koşullarında Anyonik Reaktifler	42
2.4. Katı-Sıvı ve Katı-Gaz Faz Transfer Kataliz	45
2.5. Faz Transfer Kataliz Tekniğinin Uygulandığı Temel Reaksiyonlar	46
2.5.1. Yer değiştirme reaksiyonları (alifatik ve aromatik nükleofilik substitüsyon reaksiyonları)	46
2.5.2. Alkilleme reaksiyonları	48
2.5.3. Eliminasyon reaksiyonları	50
2.5.4. α -Eliminasyonları (karben oluşumu)	51
2.5.5. Baz varlığında gerçekleşen diğer reaksiyonlar (izomerizasyonlar, H/D değişimleri, nükleofilik katılmalar, kondenzasyonlar	53
2.5.6. Yükseltgenme reaksiyonları	55
2.5.6.1. Permanganat	55
2.5.6.2. Kromat	55
2.5.6.3. Hipoklorit.....	55
2.5.7. İndirgenme reaksiyonları	57
3. DENEL BÜLÜM	58
3.1. Giriş ve Amaç	58
3.2. Çalışma Koşulları	61
3.2.1. Yükseltgenmeleri gerçekleştirilen substratlar	61
3.2.2. Fiziksel verilerin saptanması	63
3.3. Yükseltgenme Reaksiyonları	63
3.3.1. Benzil alkolün yükseltgenme reaksiyonları.	64
3.3.2. 1-Butanol'un yükseltgenme reaksiyonları	65

IÇİNDEKİLER (Devam)

	Sayfa
3.3.3. 1-Propanol'un yükseltgenme reaksiyonları	66
3.3.4. 1-Pentanol'un yükseltgenme reaksiyonları	67
3.3.5. 1-Oktanol'un yükseltgenme reaksiyonları	68
3.3.6. 2-Propanol'un yükseltgenme reaksiyonları	69
3.3.7. 2-Butanol'un yükseltgenme reaksiyonları.	70
3.3.8. Sikloheksanol'un yükseltgenme reaksiyonları	70
3.3.9. Sikloheksen'in yükseltgenme reaksiyonları	71
3.3.10. Stiren'in yükseltgenme reaksiyonları....	73
3.3.11. Toluen'in yükseltgenme reaksiyonları....	74
4. TARTIŞMA VE YORUM	86
5. KAYNAKLAR DİZİNİ.....	92

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1. Pedersen tarafından sentezlenen bazı taç eterler.....	3
Şekil 1.2. Taç eter ve benzeri bileşikler.....	4
Şekil 1.3. Organik nötral ligandların topolojik olarak sınıflandırılmaları.....	6
Şekil 1.4. [18]C-6(7)'nin hidrofili/lipofili dengesi..	11
Şekil 1.5. Taç eter-metal komplekslerinde halka büyüklüğünün etkisi.....	15
Şekil 1.6. a) [18]C-6'nın K ⁺ kompleksi..... b) B[15]C-6'in K ⁺ kompleksi	16
Şekil 1.7. Sodyum ve potasyum iyonu ile çeşitli taç eterlerin oluşturduğu komplekslere ilişkin yapının gösterilişi	17
Şekil 1.8. Donör atomlarının kompleks kararlılığı üzerindeki etkisi	18
Şekil 1.9. Ammonyum iyonunun taç eter ve benzeri bileşiklerle yaptığı kompleksler	21
Şekil 1.10. Sentetik kimyada temel taç eter etkisi	24
Şekil 1.11. Anyon aktivasyonu-asetobromoglukozun reaksiyonunda ligand kontrolü.....	25
Şekil 1.12. "Çıplak florür" anyonunun nükleofilik ve baz olarak kullanımı	26
Şekil 1.13. DB[18]C-6 (4) ile gerçekleştirilen faz transferinde taşınım sıralaması.....	28
Şekil 1.14. LiSCN, NaSCN, KSCN tuz karışımının poli-DB[18]C-7(48) varlığında ayırımı	30
Şekil 3.1. Benzoik asitin(61) (benzil alkolden) U.V. spektrumu.....	75
Şekil 3.2. Butanoik asitin (62) U.V. spektrumu.....	76
Şekil 3.3. Propiyonik asitin (63) U.V. spektrumu.....	77
Şekil 3.4. Pentanoik asitin (64) U.V. spektrumu.....	78

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

	Sayfa
Şekil 3.5. Oktanoik asitin (65) U.V. spektrumu.....	79
Şekil 3.6. Asetonun (66) U.V. spektrumu.....	80
Şekil 3.7. Butanonun (67) U.V. spektrumu.....	81
Şekil 3.8. Siklohekzanonun (68) U.V. spektrumu.....	82
Şekil 3.9. Adipik asitin (69) U.V. spektrumu.....	83
Şekil 3.10. Benzoik asitin (61) (stirenden) U.V. spektrumu	84
Şekil 3.11. Benzoik asitin (61) (toluenden) U.V. spektrumu	85

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 1.1. Çeşitli katyonlar ve taç eterler için çap uzunlukları.....	14
Çizelge 1.2. Ligand yapısının kompleks kararlılığına etkisi.....	20
Çizelge 2.1. PTC katalizörü olarak kullanılan başlıca bileşikler.....	39
Çizelge 2.2. $C_{16}H_{33}P^+Bu_3X^-$ Yapısının değişik çözücülerdeki hidratizasyon sayıları	41
Çizelge 2.3. Kuaterner katyon yapısının anyon reaktivitesi (reaksiyon hızı) üstündeki etkisi	44
Çizelge 2.4. PTC koşullarındaki nükleofilik substitüsyon örnekleri.....	47
Çizelge 2.5. PTC koşullarında C-alkilleme reaksiyonları	49
Çizelge 2.6. PTC koşullarında eliminasyon reaksiyonları	50
Çizelge 2.7. PTC koşullarında tipik karben reaksiyonları	51
Çizelge 2.8. PTC koşullarında baz gerektiren reaksiyonlara örnekler	54
Çizelge 2.9. PTC koşullarında yükseltgenme reaksiyonları	56
Çizelge 3.1. Yükseltgenme reaksiyonlarında kullanılan substratlar.....	62
Çizelge 4.1. Yükseltgenme reaksiyonları gerçekleştirilen substratlar, oluşan ürünler ve verim yüzdeleri	87

SIMGELER

Simgeler	Açıklama
nm	Nanometre
cm^{-1}	Dalga sayısı birimi
λ	Dalga boyu
$\bar{\nu}$	Dalga sayısı
E1	Birinci dereceden eliminasyon reaksiyonu

KISALTMALAR

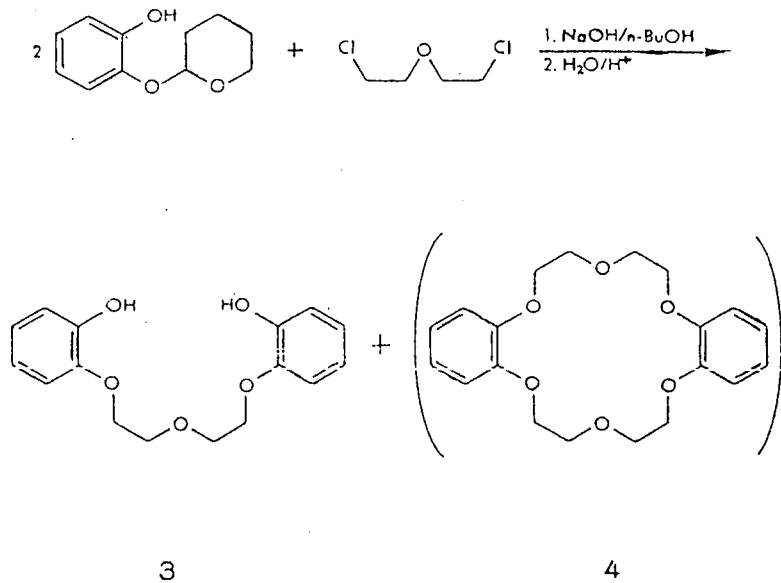
U.V.	Ultraviyole
I.R.	Infrared
I.T.K.	İnce Tabaka Kromatografisi
PTC	Faz Transfer Kataliz
SS	Sıvı-Sıvı
KS	Katı-Sıvı
TE	Taç Eter
K	Kriptand
DCH	Disikloheksil
DB	Dibenzo

1. TAÇ ETER VE BENZERİ BİLEŞİKLER

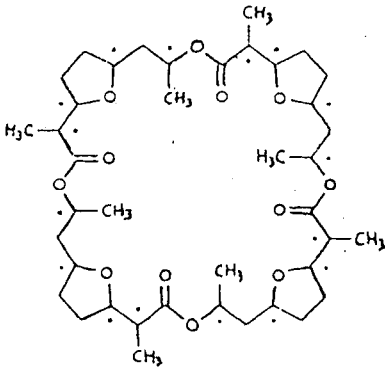
1.1. Genel Bilgiler

Taç bileşikleri olarak bilinen makrosiklik oligo-eterler son derece ilginç kompleksleşme ve çözünürlük özelliklerine sahip bileşiklerdir. Taç eterler hem polar hem de nonpolar ortamda çözünebilmelerinin yanısıra, kompleksleşme yatkınlıkları yok varsayılan alkali ve toprak alkali metal iyonları ile de kompleksler oluşturan bileşiklerdir.

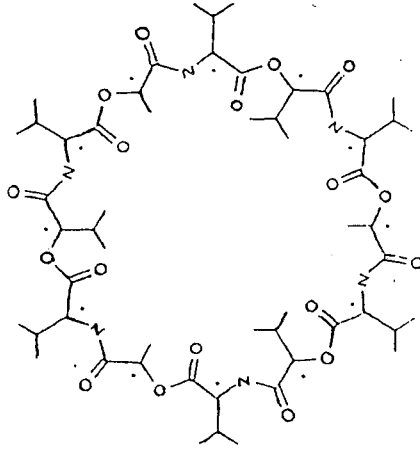
Taç bileşiklerinin ilk olarak sentezi Pedersen (1967) tarafından gerçekleştirilmiş olmasına karşın, bu durum butünüyle bir tesadüfe bağlıdır. Bilim dünyasında örneklerine sıkça rastlandığı gibi Pedersen, bileşik (3)'ü sentezi sırasında oluşan yan ürünün (4) tipik özelliklerini ilginç bularak, bu bileşiğin yapı analizini gerçekleştirmiş ve makrosiklik bir oligoeter elde ettiğini kavramıştır. Bu bileşiğin (4) çok kolay kristallenebilen ve oldukça beklenmedik çözünürlük özellikleri göstermesini dikkate alan Pedersen (1967), bu bileşiği incelemeye değer bulmuştur.



Bileşik (4)'un su ve alkol gibi polar çözücülerin yanı sıra benzen gibi nonpolar organik çözücülerde de kolayca çözünmesi ve sodyum, potasyum tuzlarının ilavesiyle çözünürlüğün daha da artması Pedersen'i çok şaşırtmıştır. Ancak 1960'lı yıllarda doğal makrosiklik bileşiklerin, alkali metal iyonları ile kompleks yaptıklarını gösteren bazı kanıtlar bulunmuştur. Ürneğin nonaktin (5) ve Valinomisin (6) olarak bilinen doğal makrosiklik bileşiklerin, alkali metal kationlarını (K^+ , Na^+) yapılarına bağlayarak, biyolojik sistemlerden taşıdıkları anlaşılmıştı (Presmann, et. al. 1967).



5

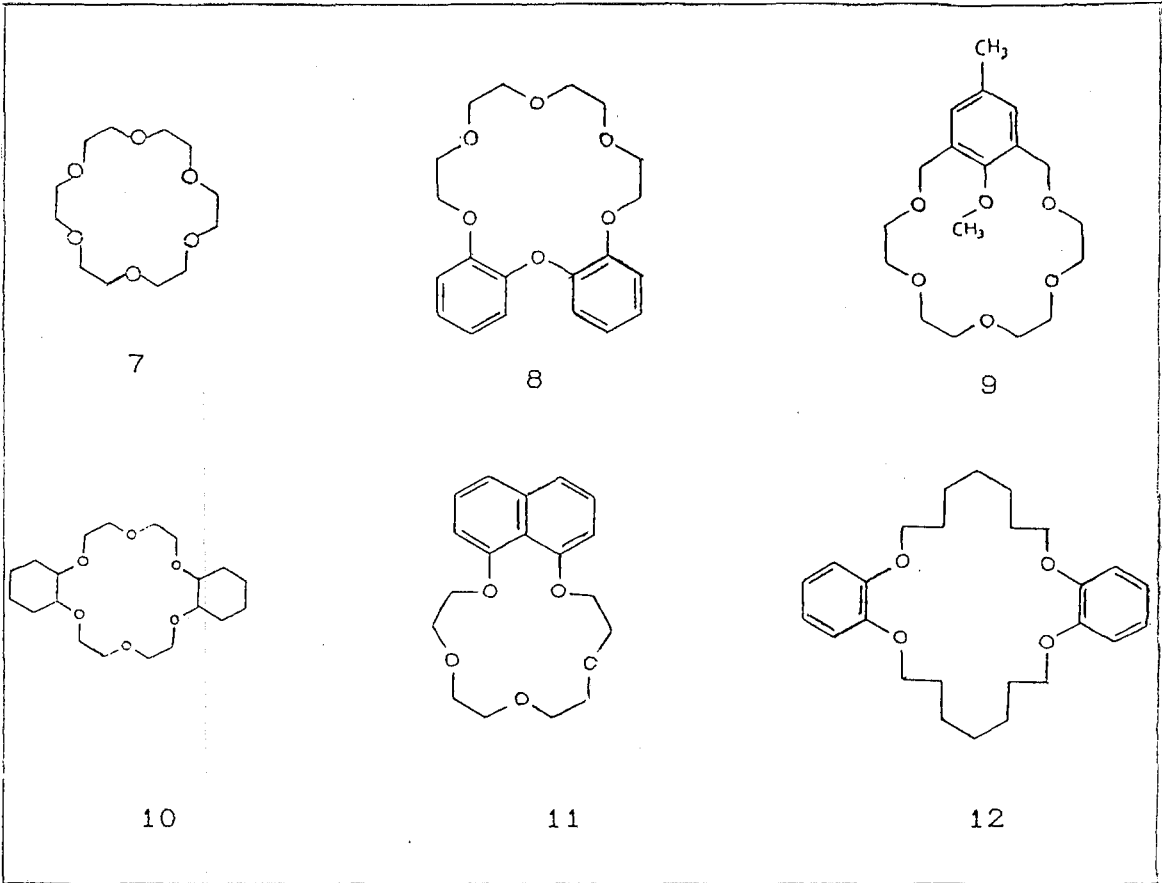


6

Bileşik (4)'un özellikleriyle nonaktin (5) ve valinomisin (6) özellikleri arasında gözardı edilmeyecek bir paralellik olması, Pedersen'in bileşik (4)'un alkali metal kationları ile kompleks oluşturabilen sentetik bir ligand olduğunu kavramasına neden olmuştur. Bu atmosfer içinde Pedersen, elde ettiği tesadüfi bileşiğin ne denli özel bir bileşik olduğunun bilincine vararak, araştırmalarını hemen bu yöne kaydırmıştır. Kısa sürede 50'ye yakın farklı makrosiklik oligoeter sentezlemiş, ve bu bileşiklerin tümünde de yaklaşık aynı ilginç özellikleri saptamıştır. İki boyutlu yapısal formüllerinin birer taçı andırması nedeniyle Pedersen, sentezlediği bu sentetik makrosiklik bileşiklere "taç

bileşikleri" adını vermiştir.

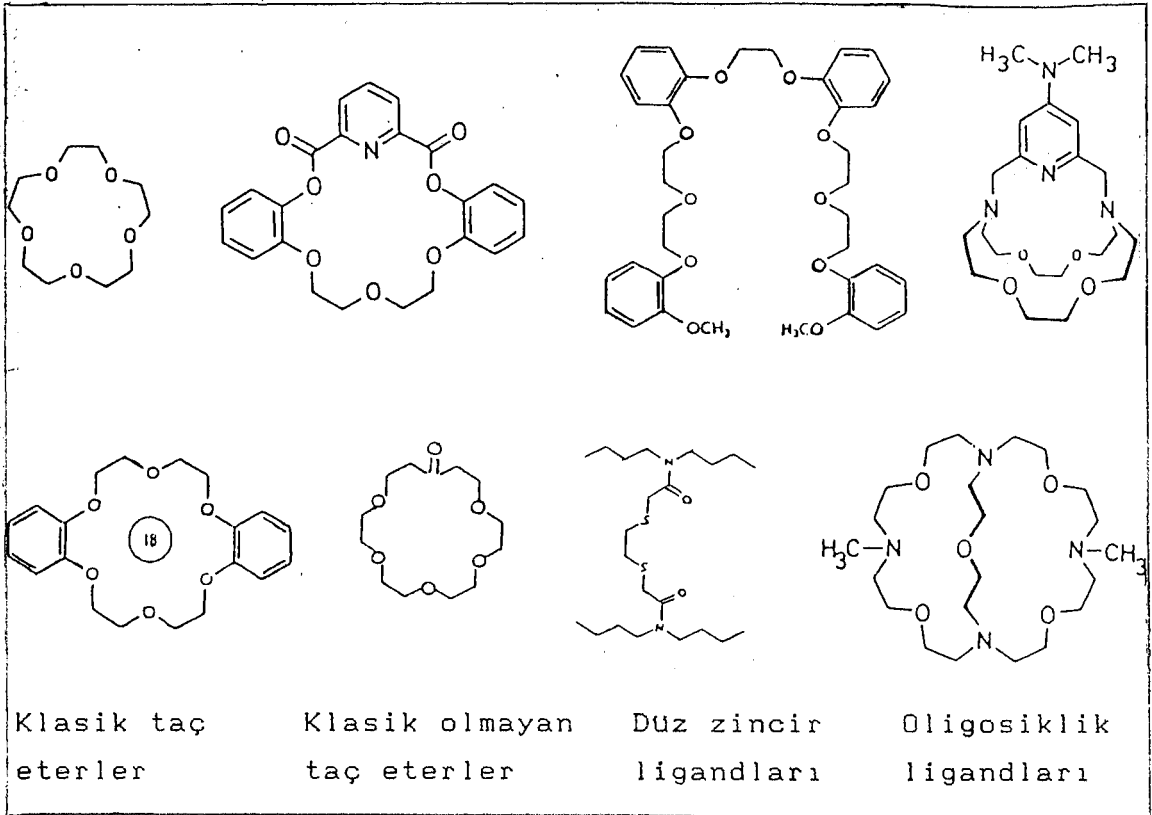
Pedersen 1967'de yayınlandığı Unlu makalesi ile kimya literatüründe çok yankı uyandırmış ve yeni bir çığırın (sentetik makrosiklik çığır) açılmasına neden olmuştur. Bu makalesinde Pedersen, sentezlediği 50'ye yakın taç bileşiğinin genel hatlarıyla ortak özelliklere sahip olduklarını; yani hem nonpolar hem de polar ortamda çözünebilirlerinin yanısıra, alkali (Na^+ , K^+ , Li^+ , Cs^+) ve toprak alkali (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}) kanyonları ile seçici bir tarzda kompleks oluşturabildiklerini açıklamıştır. Şekil 1.1'de Pedersen'in sentezlediği bazı tipik taç eterler verilmektedir.



Şekil 1.1. Pedersen tarafından sentezlenen bazı taç eterler.

Pedersen'in kimya literatüründe yankı uyandıran bu makalesi sentetik makrosiklik ligardlara karşı büyük bir ilginin odaklanmasına neden olarak, bu alanda yoğun bir araştırmayı

başlatmıştır. Böylece Pedersen tarafından sentezlenen klasik taç eterlerin yanısıra yeni taç bileşikler ve taç benzeri bileşikler sentezlenmiştir. Şekil 1.2' de bazı klasik taç eterler ve klasik anlamda taç eter olmalarına karşın taç eter benzeri özellikler sergileyen bazı açık zincir ve makro oligosiklik bileşiklere örnekler verilmektedir.

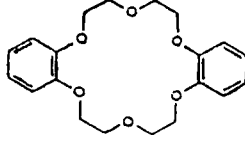


Şekil 1.2. Taç eter ve benzeri bileşikler

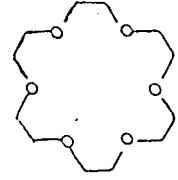
Taç ve benzeri bileşikler topolojik açıdan sınıflandırmadan önce taç bileşiklerinin isimlendirmeleri hakkında kısa bilgi verilmesi yararlı olacaktır.

Önceleri bir şaka olarak kabul edilen "taç" sözcüğü, kısa sürede bu tür bileşiklere duyulan yoğun ilgi nedeniyle bileşik aile adı olarak benimsenmiştir. Uzun ve kullanımları çok zor olan IUPAC sistematik isimlendirilmesine kıyasla, Pedersen (1967) tarafından ortaya atılan ve taç bileşiklerine özgü kabul edilen isimlendirme çok yaygın olarak kullanılmıştır. Hatta bu isimlendirme daha da kısaltılarak rumuzlar halinde belirtilmiştir. Bileşik (4) ve (7)'nin her iki

sisteme göre isimlendirilmeleri aşağıda verilmiştir.



4



7

PEDERSEN

Dibenzo [18] Crown-6

[18] Crown-6

İsimplendirmesi

DB [18]) C-6

[18] C-6

IUPAC

2,5,8,15,18,21-Heksatrisiklo

1,4,7,10,

İsimplendirmesi

(20.4.0.0^{9.14}) heksakosa 1(22)

13,16-Heksaok

9,11,13,23,25.heksaen

sasiklookta

dekan

Örneklerden de anlaşılacağı gibi taç bileşiklerin kısaltılmış isimlendirilmelerinde önce köşeli parantez içinde halka büyüklüğü verilmektedir. Parantezden sonra taç kelimesinin İngilizce karşılığı olan "Crown" ile bileşiğin bir taç eter olduğu belirtmekte ve bu sözcüğün hemen sağında ise, donör atomların sayısı verilmektedir. Halkalı oligoeter yapısında yer alan substituent veya kondenzasyon merkezleri (disiklo, dibenzo gibi) ise köşeli parantezden önce belirtilmektedir.

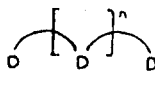
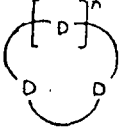
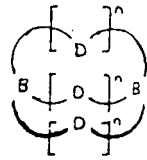
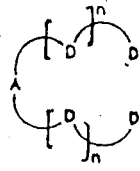
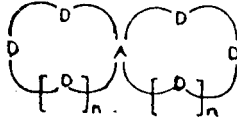
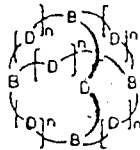
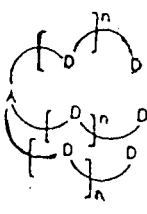
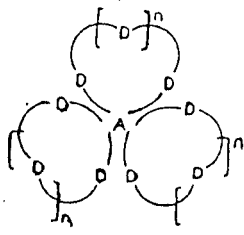
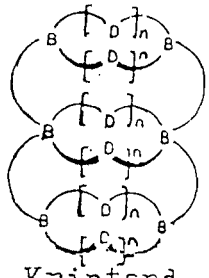
Günümüzde taç eterler ve benzeri grubuna giren binlerce sentetik ligand bilinmektedir. Bu bileşiklerin çoğunda heteroatom olarak oksijen olmasına karşın, bazılarında S,N,P,As gibi heteroatomların varlığı söz konusudur. Bu nedenle geniş bir aile oluşturan taç eterler ve benzeri bileşikler yapılarına göre uç temel sınıfta yer alırlar. Bu sınıflamaya göre O,S,N,P,As gibi heteroatom içeren ve

- (i) açık zincir yapısı gösteren sentetik ligandlar "podand",

(ii) tek halkalı ligandlar "koronand",

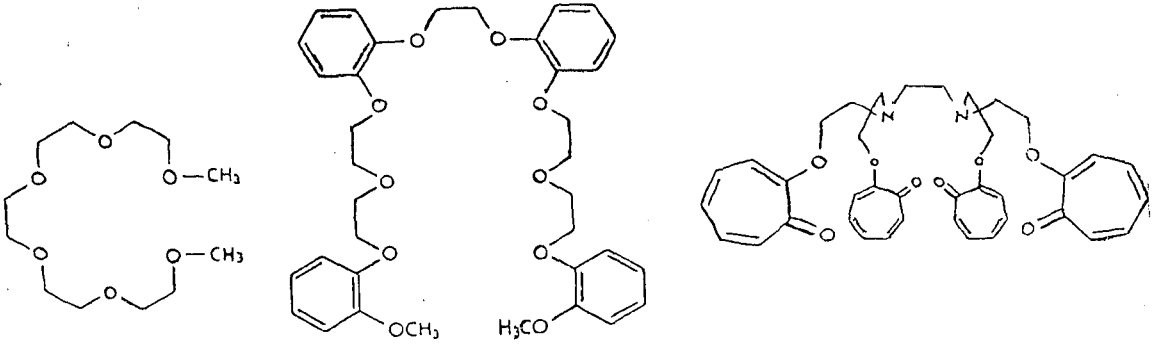
(iii) oligosiklik ligandlar "kriptand"

olarak kabul edilirler (Weber and Vögle, 1980). Belirtilmesi gereken bir nokta da bu yapıların yaptıkları komplekslerin isimlendirilmelerinde grup adlarının sonuna "at" eki getirilmesidir. Buna göre podand kompleksleri "podat", koronand kompleksleri "koronat" ve kriptand kompleksleri "kriptat" olarak isimlendirilirler. Şekil 1.3'de taç ve benzeri bileşiklerin, sınıflandırılmaları, şematik olarak verilmiştir.

Podandlar	Koronandlar	Kriptandlar
 <p>(1) Podand (Monopodand)</p>	 <p>(1) Koronand (Monokoronand)</p>	 <p>(2) Kriptand</p>
 <p>(2) Podant (Dipodand)</p>	 <p>(2) Koronand (Dikoronand)</p>	 <p>(3) Kriptand (Trikriptand)</p>
 <p>(3) Podand (Tripodand)</p>	 <p>(3) Koronand (Trikoronand)</p>	 <p>(4) Kriptand (Tetrakriptand)</p>

Şekil 1.3. Organik nötral ligandların topolojik olarak sınıflandırılmaları.

Şekil 1.3'den de görüldüğü gibi podand grubuna giren bileşiklerde halka ve körü yapıları gözlenmez. Bu bileşikler uzun yıllardan beri bilinmektedir (örneğin : pentoglyme, 13) (Smid, 1972). Ancak bu bileşiklerin sentezleri için yapılan esaslı çalışmalar taç eterlerin keşfinden sonra hız kazanmıştır. Özellikle donör uçlu gruplara sahip podandların (14) sentezi son yıllarda artmıştır (Vögtle and Weber, 1979). Bununla birlikte günümüzde podand topolojisi geliştirilerek "açık zincir kriptandlar" olarak da isimlendirilen iki-uç kollu podandlar sentezlenmiştir (15) (Vögtle and Weber, 1979).



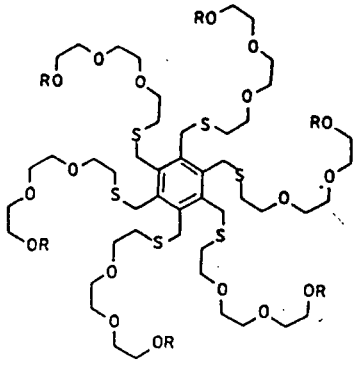
Pentaglyme

13

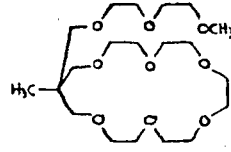
14

15

Ahtapotun kollarını andırmasından dolayı çok kollu podandlar "ahtapot bileşikleri" olarak adlandırılmıştır (16) (Vögtle and Weber, 1979,1974; Fornasier, et.al, 1976). Yine Podand/Koronand hibrit yapısı gösteren ve takma adı "larial eter" olan ilginç bileşikler de sentezlenmiştir (17) (Gokel et.al., 1980).

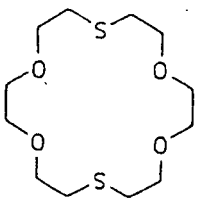


16

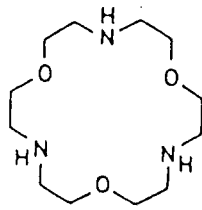


17

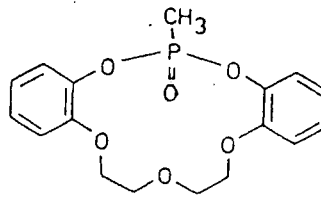
Taç eterlerin (donör atom olarak sadece oksijen atomu içeren bileşikler klasik taç eterler olarak bilinirler) donör atomların farklı olmasının (N,P,As v.b. gibi) yaratacağı sonuçların ilginç olacağı düşünülmüş ve bunun sonunda "koronand"lar ailesi oluşmuştur. Bilindiği gibi donör atomlarının farklı olması durumunda, donör merkezlerinin kimyasal özelliklerinin farklılık göstermesi beklenir. Yapılarında oksijen heteroatomu taşıyan taç eterlerin yanısıra; sülfür, azot, arsenik, fosfor içeren taç eterlerin sentezleri de artarak sürmektedir. Bunun yanısıra donör merkezlerinin ester, amid, keton yapısında olduğu koronand bileşikleride mevcuttur. Aşağıda bu bileşiklere ait örnekler verilmiştir.



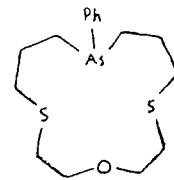
18



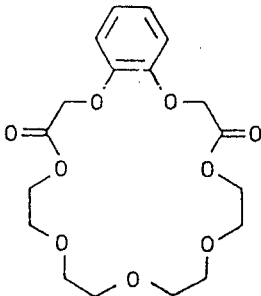
19



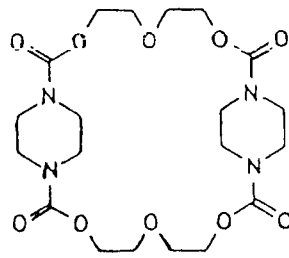
20



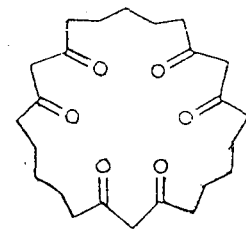
21



22

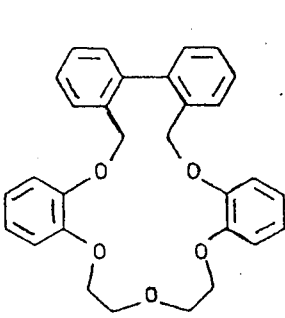


23

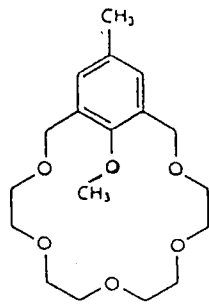


24

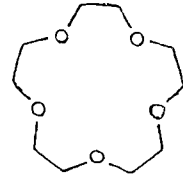
Şimdiye kadar heteroatomların aynı veya farklı olduğu fakat halka büyüklüğünün değişmediği koronand bileşikleri incelenmiştir. Oysa koronandlarda eter oksijenin makrosiklik yapı içinde farklı düzenlerde yerleşmeleri ve alifatik veya aromatik köprü gruplarının değişik olmaları söz konusudur (25,26). Ayrıca halka yapısının büyümesi sonucu donör atomların sayısında artış olmaktadır. Halka büyümesine ilişkin örneklere 27,28,29,30 nolu bileşikler verilebilir (Gokel and Karzeniowski, 1982).



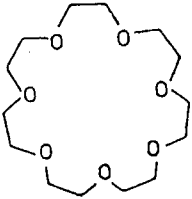
25



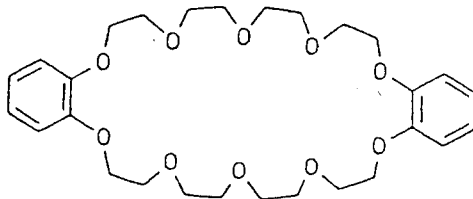
26



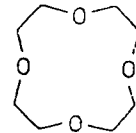
27



28



29

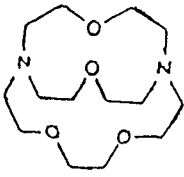


30

Özellikleri iyice kavranan taç bileşiklerin çeşitli parametreleri değiştirilerek yeni bileşikler sentezlenmiştir. Koronandların ligand zinciri ile birbirlerine köprü atomları aracılığı ile bağlı olduğu bileşikler elde edilmiştir. 1970'li yılların başlarında Lehn tarafından keşfedilen bu tür oligosiklik taç bileşikleri "kriptandlar" olarak adlandırılırlar (Lehn, 1978). Küresel yapıda moleküllere sahip olan kriptandlar; içerdikleri halka boşluğuna göre (i) makrobisiklik, (ii) makrotrisiklik, (iii) makrotetrasiklik olarak sınıflandırılırlar (şekil 1.2.). Sentezleri oldukça zor olan kriptandlarda köprü başı atomları azot veya karbonur (Coxon,1977; Parson, 1978). Ayrıca değişik donör merkez-

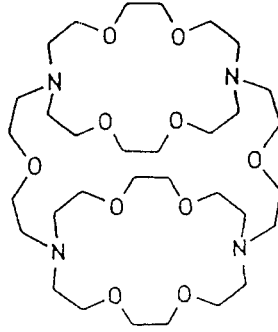
lerin ve substituentlerin yer aldığı, bir çok kriptand sentezlenmiş, günümüzde de hâlâ sentezlenmektedir (Lehn, ,1977, 1978; Dietrich, 1984).

Kriptandların isimlendirilmelerinde de tıpkı taç eterlerde olduğu gibi kısaltmalar yapılır. Çünkü kriptandlar için yarı sistematik kısaltmalar bile, çok uzun ve zor olmaktadır. Kısaltmalarda, hidrokarbon kollarının her biri üzerindeki heteroatom dağılma sayılarında ve halka sayısını belirten sayılardan faydalanılır (Dietrich et.al., 1973). Yapı (31) bisiklik kriptandlara, (32) ise trisiklik kriptandlara örnek olarak verilebilir.



31

[2,1,1] Kriptand



32

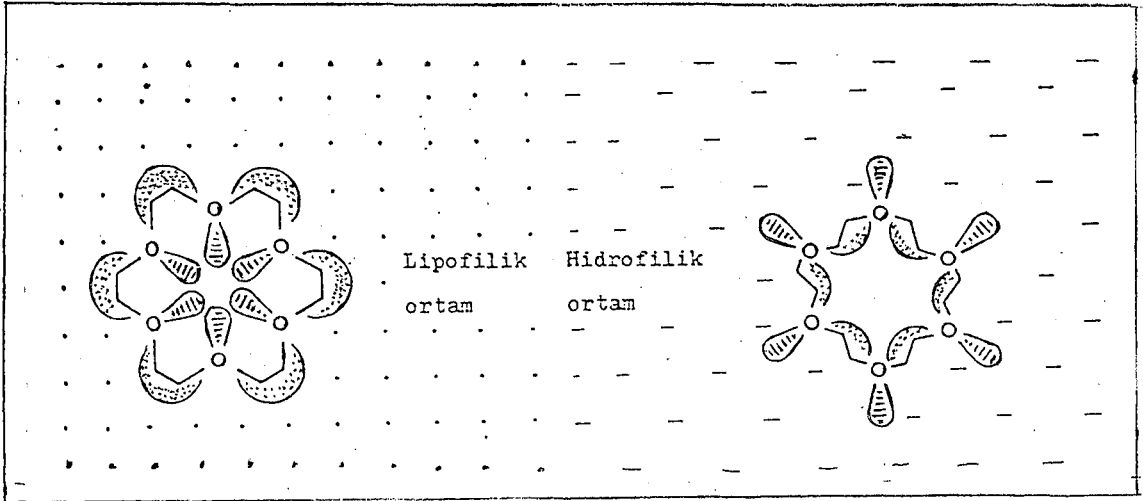
[2,2,2,2,1,1] Kriptand.

1.2. Taç ve Benzeri Bileşiklerin Özellikleri

1.2.1. Polarite ve çözünürlük

Klasik taç eterler, bağ simetrisi ve polarite açısından oldukça ilginç bileşiklerdir. Lipofilik (su sevmeyen) etilen grupları, her iki uçtan hidrofilik (su seven) oksijene bağlıdır. Hansch'ın lipofili gösterge tablosuna göre taç bileşiklerinin değeri sıfırdır. (Leo et.al., 1971). Bu durum taç bileşiklerinde, lipofilik ve hidrofilik özelliklerinin ideal olarak dengelenmediğini açıkça belirtmektedir. Kuşkusuz bu durum taç bileşiklerin kullanımlarına

ilişkin büyük kolaylıklar sağlamaktadır. İşte bu nedenle, taç bileşiklerinin çoğu universal çözünürlük özelliği gösterirler. Örneğin [18] C-6(7) ve bir çok eter, su ve alkol gibi hidrofilik ortamın yanısıra benzen ve kloroform gibi lipofilik ortamda da çok kolay çözünürlükler. Bu durumun daha iyi kavranabilmesi için taç bileşiklerinin hidrofilik ve lipofilik yapıları Şekil 1.4'de verilmektedir.



Şekil 1.4. [18] C-6'nın (7) hidrofilili/lipofilili dengesi.

Şekil 1.4'de görüldüğü gibi hidrofilik ortamda polar oksijen atomlarının dışarıya doğru yönelmeleri söz konusudur. Bu durumda halka yapısı içinde hidrokarbon boşluğu oluşmaktadır. Lipofilik ortamda ise molekülün polaritesi diğerine göre tam terstir. Zira lipofilik ortamda polar oksijen atomlarının halka içine, etilen gruplarının halka dışına yönelmeleri gerçekleşir. Bundan dolayı halka içinde elektonegatif bir boşluk oluşması doğaldır. Belirtmesi gereken en önemli nokta oluşan bu elektronegatif boşluğun, katyonların, yerleşmesi için uygun olmasıdır.

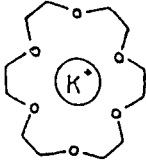
1.2.2. Metal katyonları ile kompleks oluşumu

Taç eterlerin keşfinden önce kimyacılar arasında alkali ve toprak alkali metal iyonların kompleks oluşturma eğilimlerinin olmadığı inancı yaygındı. Bu düşüncelerden hareketle, geçiş metal komplekslerinin çözelti içinde ger-

çekleştirilen araştırmalarında, ortam şiddetini ayarlamak için alkali ve toprak alkali metal tuzarını kullanmışlardır. Ancak Pedersen'in (1967), DB [18] C-6 (4) bileşiğini sentezleyip bu bileşiğin kompleksleşme özelliklerini saptaması bu gürüşün temelden sarsılmasında büyük rol oynamıştır. Pedersen'in (1967), DB [18] C-6(4) ve benzeri taç eterler ile gerçekteşirdiği çalışmalar, alkali ve toprak alkali metal iyonlarının bu tür sentetik ligandlarla kompleks oluşturma eğilimlerinin olduğu anlaşılmıştır. Bu çalışmalar, geçiş metal katyonlarına oldukça ciddi birer rakip olabileceklerini sergileyen doğrultudadır.

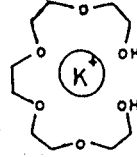
Taç bileşiklerinin oluşturduğu bu tür komplekslerde özellikle iki önemli nokta dikkatleri çekmektedir. Bu özellikler; (i) bu komplekslerin beklenilenden fazla kararlı olması, (ii) bazı katyonlara karşı özel bir seçicilik göstermeleridir.

Taç bileşiklerin alkali ve toprak alkali metallerle oluşturdukları komplekslerin beklenilenden daha kararlı olmaları şu şekilde açıklanabilir. Taç bileşiklerin kompleks oluşturma yatkinlıklarının anlaşılmasından sonra, bu bileşiklerin açık zincir benzerleri olan oligoeterlerin de kompleks oluşturma yatkinlıkları araştırılmıştır. Bu araştırmalar sonucu, halkalı oligoeterlere kıyasla düz zincir benzerlerinin alkali ve toprak alkali metal iyonları ile oluşturdukları komplekslerin daha az kararlı oldukları anlaşılmıştır. Taç eterlerin düz zincir benzerlerinden daha kararlı kompleksler oluşturmaları "makrosiklik etki" olarak bilinmektedir. Bileşik (7) ile (33)'un potasyum iyonu ile metanol içinde yaptıkları komplekslerin kompleks oluşturma sabitleri arasındaki fark bu olayı açıklamaktadır.



Log K = 6,05

7



Log K = 2,5

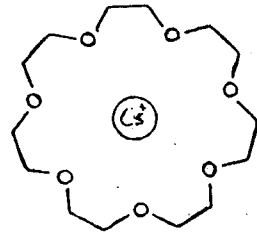
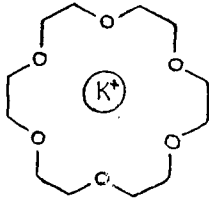
33

Kompleks oluşumunda katyon-ligand etkileşimine etki eden faktörler ile bu faktörlerin kompleks kararlılığına ve katyon seçiciliğine olan etkileri şöyle sıralanabilir (De Jong and Reinhoudt, 1981; Vögtle and Weber, 1981; Izatt et.al., 1985). (i) Ligand boşluğu ile katyon büyüklüğü arasındaki ilişki, (ii) liganddaki donör atomların türü, (iii) katyonun yuku ve tipi, (iv) çözücüler ve (v) ligand topolojisi.

1.2.2.1. Ligand boşluğu ile katyon büyüklüğü arasındaki ilişki

Makrosiklik ligand ile metal iyonu arasında 1:1 kompleks oluşması için, ligand boşluğu ile katyon büyüklüğü arasında belli bir uyumun olması gereklidir (Vögtle and Weber, 1981). Ligand boşluğunun katyon büyüklüğünden fazla olması durumunda katyon, ligand boşluğundan karşıya geçerek düşer. Ligand boşluğunun katyon büyüklüğünden küçük olması durumunda ise katyon semere oturur bir durum alır.

Ligand boşluğu ile katyon büyüklüğünün orantılı olduğu komplekslere örnek olarak [18] C-6 (7)'nin potasyum kompleksi ile [21] C-7 (28)'nin sezyum iyonu ile yaptığı kompleksler örnek olarak verilmektedir.



[18] C-6'nin potasyum kompleksi [21] C-7 nin sezyum kompleksi

7

28

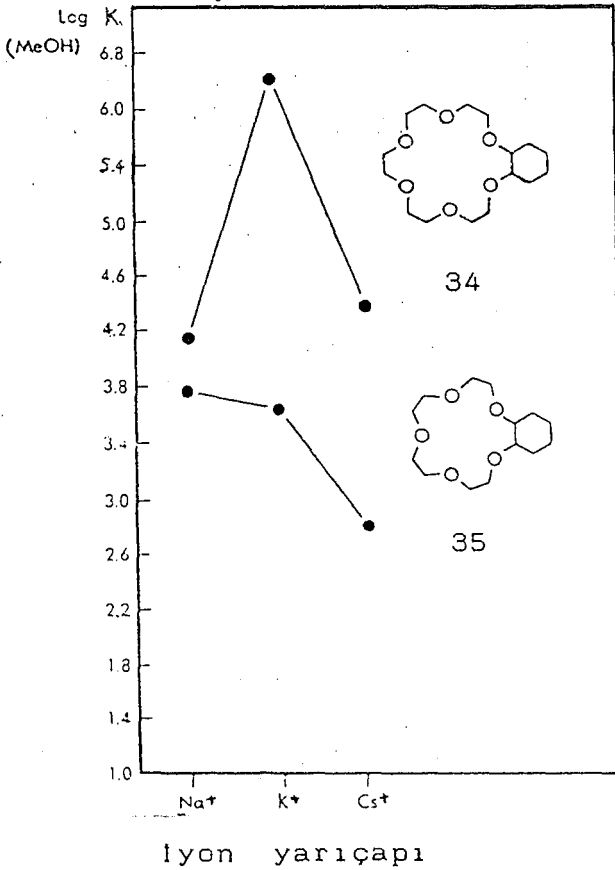
Örneklerde anlaşılacağı gibi potasyum iyonun boyutları için [18]C-6 (7)'nin çok uygun bir boşluk sağlaması, bu taç eter ile potasyum iyonunun kararlı kompleks oluşturmasına neden olur. Benzer şekilde [21]C-7 (28)'de sezyum iyonu için çok uygundur (Vögtle and Weber, 1981). Çizelge 1.1'de alkali metal iyonları ile [12]C-4 (21), [15]C-5 (27), [18]C-6(7), [21]C-7 (28)'nin ligand boşluğu boyutları verilmektedir (Vögtle and Neumann, 1973; Vögtle and Weber, 1981).

Katyon	Katyon Çap uzunluğu (Å°)	Taç eter Çap uzunluğu (Å°)	Taç eter
Li ⁺	1.36	1.2-1.5	[12]C-4
Na ⁺	1.90	1.7-2.2	[15]C-5
K ⁺	2.66	2.6-3.2	[18]C-6
Cs ⁺	3.38	3.4-4.3	[21]C-7

Çizelge 1.1. Çeşitli katyonlar ve taç eterler için çap uzunlukları

İyon yarıçaplarının ligand boşluğu ile kompleks kararlılığına etkisi Şekil 1.5'de incelenmiştir (Izatt et.al., 1985). Şekil 1.5 dikkatle incelendiğinde CH[18]C-6 (34) için uygun katyonun potasyum iyonu olduğu görülür. CH [18]C-6(34)'nin potasyum iyonuyla gerçekleştirdiği kompleks; aynı taç eterin sodyum ve sezyum iyonlarıyla gerçekleştirdiği komplekslerden daha karardır. Çünkü

CH[18]C-6 (34)'nın ligand boşluğu sodyum iyonu için büyük, sezyum iyonu içinse küçüktür. Bu ifadeyle CH[18]C-6(34) nın, potasyum iyonu için seçicilik gösterdiğini belirtebiliriz (Vögtle and Weber, 1981). Şekil 1.5'den de görülebileceği gibi bu tür seçiciliğe "pik seçiciliği" denir. Pik seçiciliğinden başka "plato seçiciliği"nden de bahsedilebilir. Örneğin CH[15]C-5(35)'in sodyum iyonu için bir seçicilik göstermesine karşın potasyum iyonu için de oldukça uygun bir liganddır. Oysa CH[15]C-5(35), sezyum iyonu için uygun bir ligand değildir.

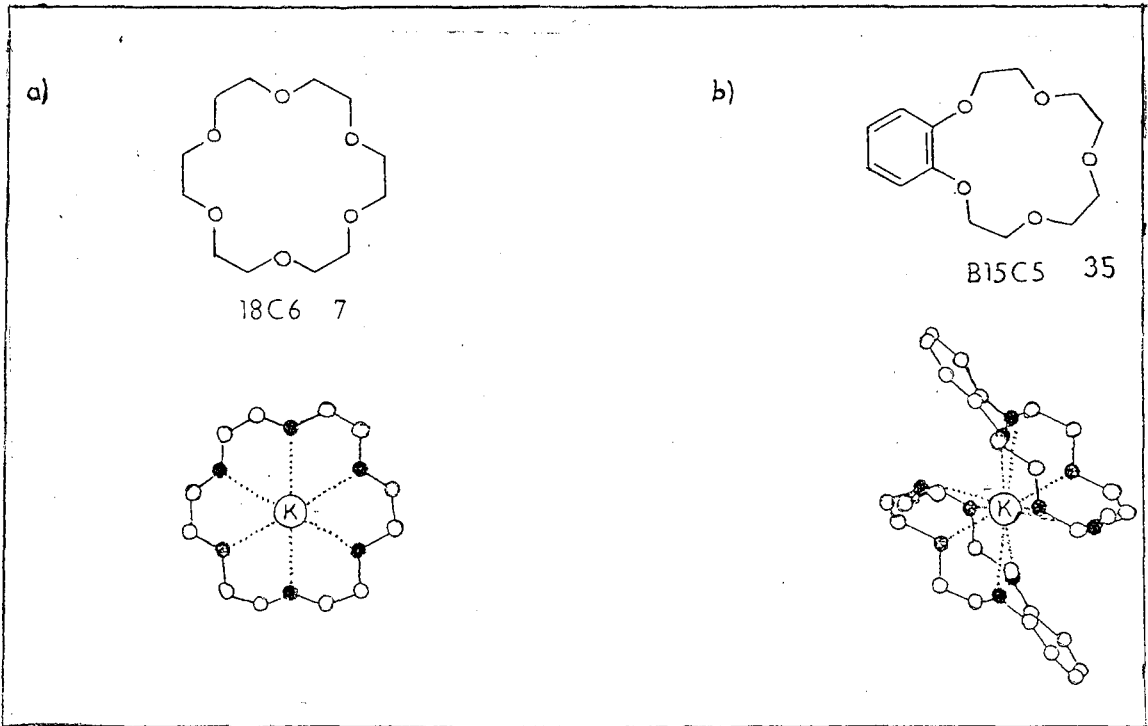


Şekil 1.5. Taç eter-metal komplekslerinde halka büyüklüğünün etkisi

Komplekslerin kristal yapıları, ligand boşluğu ile katyon çapı arasındaki ilişkiyi doğrulamaktadır (Truter, 1977, Goldberg 1980). Taç eterlerin metal iyonlarının büyük bir kısmı ile 1:1 taç eter metal kompleksleri oluşturmalarının

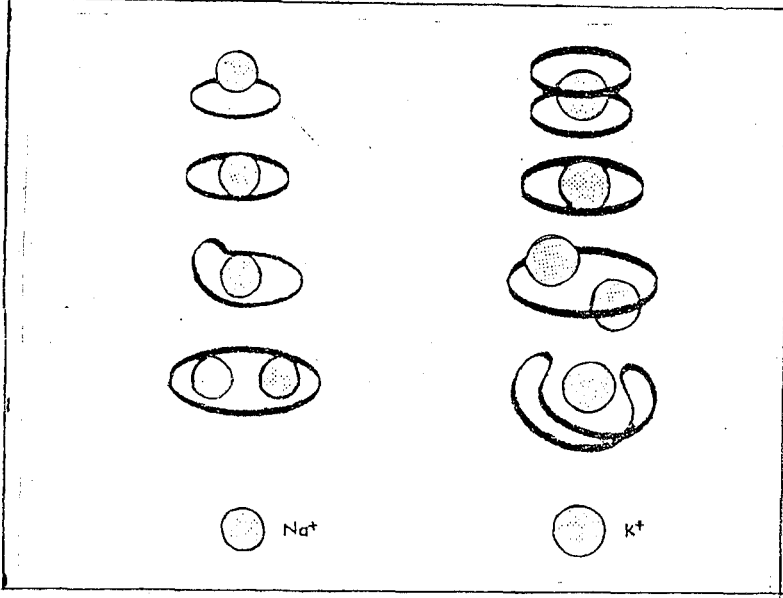
yanısına (Pedersen, 1967, 1968; Izatt et.al., 1969,1971), ligand boşluğu ile metal iyonu büyüklüğü arasındaki oranın 2:1 ve 3:2 olduğu kompleksler de bilinmektedir (Pedersen, 1970).

Ligand boşluğu potasyum için çok uygun olan [18]C6(7)'nin kompleksi incelendiğinde, potasyum iyonunun halkanın tam ortasına konumlandığı anlaşılmıştır. Bunun yanında halka boşluğu potasyum iyonu için küçük olan B[15]C-5(36)'in potasyum kompleksinin sandviç tipi bir yapısı olduğu anlaşılmıştır. Bu komplekslerin yapısı Şekil 1.6'da gösterilmektedir.



Şekil 1.6 a) [18]C-6'nın K⁺ kompleksi
b) B[15]C-5'in K⁺ kompleksi

Ayrıca halka genişliği çok büyük olan taç eter ligandları, iki küçük katyon bağlama eğilimi gösterirler. DB[30]C-10(29)'un sodyum iyonuyla oluşturduğu disodyum kompleksi bu duruma örnek verebilir (Şekil 1.7). Bu tür komplekslere "bi-nükleer kompleksler" denir (Poonia, 1979).

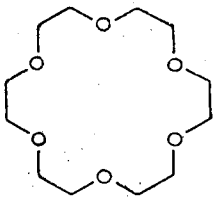
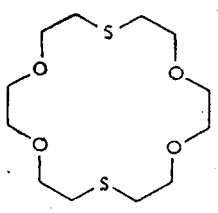
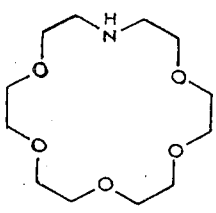
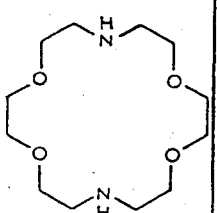


Şekil 1.7. Sodyum ve potasyum iyonu ile taç eterlerin oluşturduğu koplekslere ilişkin yapının gösterilişi (halka genişliği yukarıdan aşağıya doğru artmaktadır).

Bütün bu örneklerden de anlaşılabilceği gibi taç bileşiklerinin katyonlarla oluşturdukları komplekslerde, kompleks kararlılığının büyük ölçüde kristal yapısına bağımlı olduğu açıktır. Özellikle küçük ligand boşluğuna sahip taç eterlerin oluşturdukları sandviç tipi komplekslerde, uzaysal koşullar kompleks kararlılıkları üzerinde etkindir.

1.2.2.2. Donör atomlarının tipleri

Donör atomlarının oksijenden başka heteroatom olması durumunda, taç bileşiklerinin katyonlarla yaptıkları komplekslerin özelliklerinin değişmesi gerekir. Şekil 1.8 donör atomlarının kompleks kararlılığına olan etkisini iki ayrı çözücude açıklamaktadır. Taç eter yapısındaki eter oksijenlerinin bazılarının azot veya kükürt atomlarıyla yer değiştirmesi sonucunda ligandın alkali metallerle kompleks oluşturma yatkınlıkları azalmaktadır. Fakat geçiş metal iyonları ile kompleks oluşturma yatkınlıkları artmaktadır (Izatt et.al., 1977; Vögtle and Weber, 1981).

				
	7	18	37	38
K ⁺ [a]	6.10	1.15	3.90	2.04
Ag ⁺ [b]	1.60	4.34	3.30	7.80
	[a] Metanolde; [b] Suda			

Şekil 1.8. Donör atomlarının kompleks kararlılığı üzerindeki etkisi

Şekil 1.8'de verilen kompleks kararlılıkları "yumuşak bazlar yumuşak asitleri, sert bazlar sert asitleri tercih ederler" ilkesiyle uyumludur. Yapısında sadece oksijen heteroatomu içeren [18]C-6(7)'nin alkali metal katyonları ile kararlı kompleks oluşturması, ligandın ve alkali metal katyonlarının sert özelliklere sahip olmalarıyla açıklanır. Ayrıca yapılarında oksijene göre daha yumuşak kükürt ve azot atomları içeren ligandların ise, alkali metal katyonlarına göre daha yumuşak özellikteki geçiş metal katyonlarıyla kararlı kompleks oluşturmaları normal bir durumdur (Ho, 1977).

1.2.2.3. Katyonların yükleri ve türleri

Alkali ve toprak alkali metal katyonlarının taç eter ligandlarıyla olan bağların elektrostatik etkileşimlerden kaynaklandığı belirtilebilir (Frensdorff, 1971).

Alkali ve toprak alkali metal iyonlarının büyüklüklerinin kompleksleşmedeki etkileri bilinmektedir. Zira Li⁺ gibi küçük katyonlar çok solvatize olmaları nedeniyle, çok büyük katyonlar ise kuvvetli elektrostatik etkileşimleri engelleyecek denli büyük olmaları nedeniyle ligandlarla kararlı

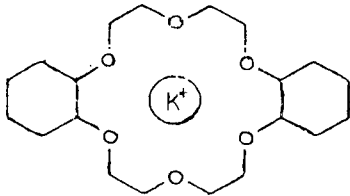
kompleks oluşturmazlar. Oysa bu iki etki orta büyüklükteki katyonlarda normal düzeyde olduğu için, orta büyüklükteki katyonların kompleks oluşturma yatkınlıkları diğer ikisine göre daha fazladır (Izatt, 1976).

Kompleks kararlılığına katyon büyüklüğünden başka katyonun yuku de etki eder. Örneğin iyon yarıçapları yaklaşık aynı olan potasyum iyonu ile baryum iyonlarının [18]C-6(7) ile oluşturdukları komplekslerin kararlılıkları farklıdır. Ligand boşluğu her iki iyon içinde çok uygun olan [18]C-6'nın baryum iyonu ile oluşturdukları kompleksin oluşum sabiti yaklaşık 10.000 ($\log K = 4$) iken aynı ligandın potasyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin oluşum sabiti 100 ($\log K = 2$) dür. Baryum iyonunun oluşturduğu kompleksin diğerine göre 100 kez daha kararlı olması katyon yükünün artmasından kaynaklanmaktadır. Bu durum, artan katyon yükünün kompleks kararlılığını arttırdığını göstermektedir.

1.2.2.4. Çözücü etkisi

Makrosiklik ligandların metal katyonları ile kompleks oluşumu polar veya apolar çözücüler içinde gerçekleşmektedir. Bu durumda ligandların, katyonları bağlama kabiliyetinin çözücünün türüne göre değişik olması doğaldır.

Özellikle taç eter benzeri bileşiklerin metal katyonlarla kompleks oluşturmaları, polar ortama kıyasla nonpolar ortamda daha kolaydır. Örnek olarak DCH[18]C-6(10)'nın potasyum iyonu ile su içinde oluşturduğu kompleksin oluşum sabiti $K = 10^2$ dir. Oysa metanol içindeki kompleks oluşum sabiti $K = 10^6$ dir (Vögtle and Weber, 1981).



DCH[18]C-6

10

$$K = 10^2 \text{ (suda)}$$

$$K = 10^6 \text{ (metanolde)}$$

1.2.2.5. Ligand yapısının kompleks oluşumuna etkisi

Kompleks oluşturma yatkınlığını büyük ölçüde etkileyen faktörlerden birisi de ligand yapısıdır. Kriptandların kompleks oluşturma yatkınlıklarının podand ve koronand gruplarına göre yüksek olması, kriptandların yapılarından kaynaklanmaktadır (Dietrich et.al. ,1973; Lehn, 1978).

Kriptandlarda katyonların ligand boşluğu içinde uç boyutlu olarak konumlanabilmeleri (topolojik perdeleme) nedeniyle, genel olarak monosiklik koronandlara kıyasla kriptandlar katyonlarla daha kararlı kompleks oluştururlar (Vögtle and Weber, 1981; Dietrich, 1984). Kriptandlarda deforme olma yatkınlıklarının az olması, bu bileşiklerin katyon seçiciliklerinin yüksek olmasına neden olur.

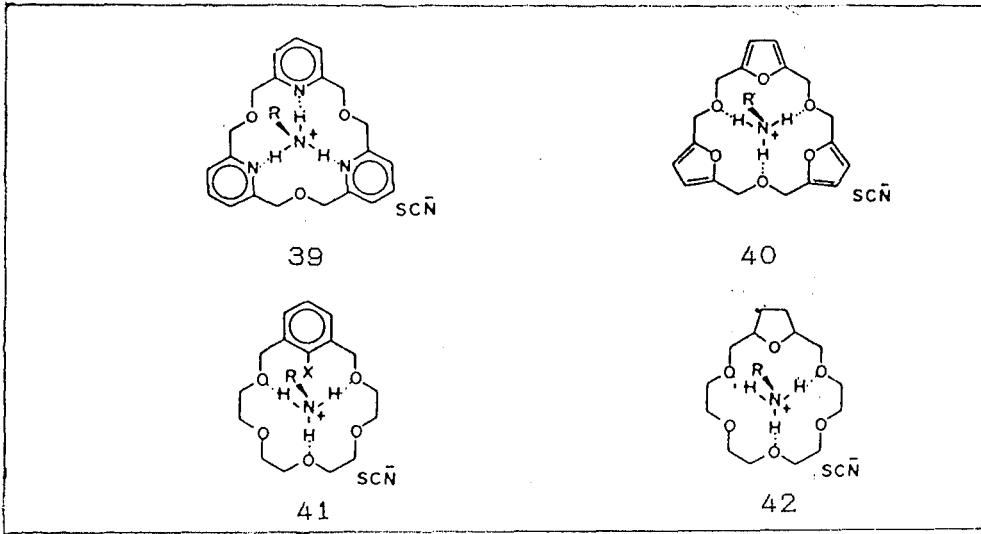
Podand, koronand ve kriptandların alkali ve toprak alkali metal iyonları ile kompleks oluşturma yatkınlıkları kıyaslandığında, podandlara oranla koronandların ve koronandlara oranla kriptandların daha kararlı kompleksler oluşturmaları gerçeği ortaya çıkar. Çizelge 2.2'de podandların katyonlarla kompleksleşme yeteneklerinin "kelat etkisinden", koronandların kompleksleşme yeteneklerinin "makrosiklik etkiden", kriptandların kompleksleşme yeteneklerinin ise "makrobisiklik etkiden" kaynaklandığı verilmektedir.

Kompleks türü	K	Etki
Podat	10^2-10^4	Kelat etkisi
Koronat	10^4-10^6	Makrosiklik etki
Kriptat	10^6-10^8	Makrobisiklik etki

Çizelge 1.2. Ligand yapısının kompleks kararlılığına etkisi.

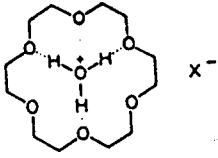
1.3. Taç ve Benzeri Bileşiklerin Metal Katyonları Dışındaki Maddelerle Kompleks Oluşturması

Taç ve benzeri bileşiklerin alkali ve toprak alkali metal katyonların yanısıra, ligandın yapısındaki merkezlerin uygun geometrik düzende olmaları halinde moleküler kâtyonlarla da kompleks yapabildikleri belirtilmelidir (Cram, 1976,1978,; Lehn, 1978; Coxon et.al., 1979; Stoddart, 1980). Şekil 1.9'da ammonyum iyonunun taç ve benzeri bileşiklerle yaptığı kompleksler verilmiştir.

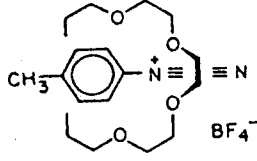


Şekil 1.9. Ammonyum iyonunun taç ve benzeri bileşiklerle yaptığı kompleksler.

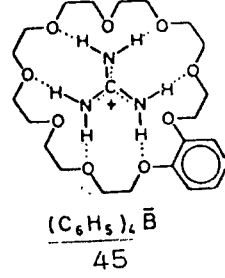
Şekil 1.9'dan görüldüğü gibi ammonyum tuzlarının taç eterlerle kompleksleşmeler, saç ayağı biçiminde uç hidrojen bağlanması ile açıklanmaktadır. Azota bağlı organik gruplar ise (R); ortalama düzleme dik konumlanmaktadır. Benzer şekilde taç eterlerin (özellikle [18]C-6(7) ve benzerlerinin) hidronyum tuzu kompleksleri, aril diazonyum tuzu kompleksleri ve guanidinyum tuzu kompleksleri oluştururlar. Aşağıda bu durum 43,44, ve 45 bileşikleriyle örneklendirilmiştir.



43

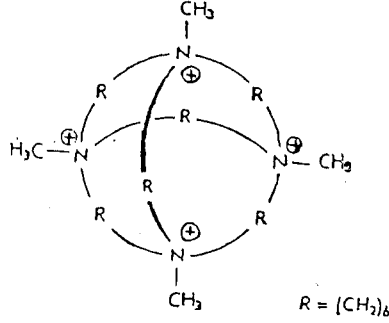


44



45

Ayrıca çok özel yapıdaki bazı taç eterlerin anyonlarla ve yüksüz organik moleküllerle de kompleks oluşturdukları bilinmektedir. Bu alandaki çalışmaların oldukça yavaş yürüdüğünü ve bunun da özel yapıdaki ligandların sentezlerinin zor olmasından kaynaklandığı belirtilebilir. Yanlız bu tip komplekslerin katyonlarla oluşturulan komplekslerden daha az kararlı oldukları söylenebilir (Dietrich, 1984). Aşağıda anyonlarla kompleks yapabilen taç benzeri bileşik (46) verilmektedir.



46

Taç eter ve benzeri bileşiklerle kompleks yapabilen yüksüz bileşikler ise şu şekilde sınıflandırılabilir.

- (i) Polar N-H bağları içeren Üre, tioure ve benzeri bileşikler (Pedersen, 1971).
- (ii) Oynak C-H bağları içeren asetonitril, nitrometan v.b. gibi bileşikler (Vögtle et.al., 1980; Mc Lachland, 1974).
- (iii) Substitue hidrazinler (Vögtle and Muller, 1980).
- (iv) Aromatik aminler ve fenoller (Vögtle and Muller, 1981).

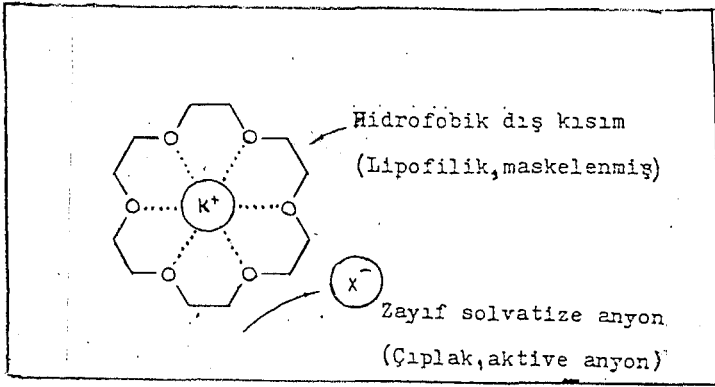
- (v) Su ve alkoller (Hughes and Wingfield, 1977; Goldberg, 1978; Newkome et.al., 1981; Frensch and Vögtle, 1979; Weber and Vögtle, 1980).

1.4. Taç Bileşiklerinin Uygulanma Alanları

Günümüzde taç ve benzeri bileşikler için sentez kimyası ve analitik kimyadaki kullanımları olmak üzere iki temel uygulama alanı sözkonusudur. Sentez kimyası ve analitik kimyaya taç ve benzeri bileşiklerin katkısı yoğun bir tempo ile araştırılmaktadır.

1.4.1. Sentez kimyasında taç ve benzeri bileşiklerin kullanımı

Bilindiği gibi taç eterlerle katyonlar kompleks oluştururlar. Kompleks oluşumundan dolayı, katyonların organik çözücüler içinde çözünmeleri gerçekleşir. Diğer taraftan elektronötürlüğün sağlanması bakımından, organik fazda ligandlarla kompleks yapabilen her katyonun yanısıra bir anyonun da çözünmesi gerçekleşecektir. Anyon, kompleks oluşumuna katkıda bulunmaz, bu nedenle organik fazda zayıf solvasyon gösterir. Bundan dolayı organik fazda anyonun bütünüyle çıplak olması söz konusudur. Özellikle kriptand komplekslerinde katyonun ligand içindeki özel konumu nedeniyle, katyon ile anyonun her türlü etkileşimi önlendiği için anyon aktivitesi çok yüksektir. Kriptand komplekslerinin aksine podand ve koronand komplekslerinde aktivite çok yüksek değildir. Çünkü podat ve koronatlarda anyon ile katyon etkileşimleri biraz daha kuvvetlidir. Sonuç olarak inorganik tuzların organik fazlarda çözünmeleri taç eterler aracılığı ile gerçekleşir. Kompleks oluşumu ile katyonun aktivitesinin maskeleylenmesine karşın, anyonun aktivitesi artacaktır. Bu durum Şekil 1.10'da şematik olarak açıklanmaktadır (Knipe, 1976; Vögtle and Weber, 1977; Gokel and Weber, 1978).



Şekil 1.10. Sentetik kimyada temel taç eter etkisi

Sentetik kimyada taç bileşiklerinin çok yönlü bir kullanım alanına sahip olduğunu ve bu durumun aşağıdaki üç temel nedenden kaynaklandığını belirtmeliyiz.

- i.) İnorganik tuzların organik çözücülerde çözünemesi;
- ii.) Organik fazda taç kompleksleri halinde bulunan katyonların, nisbeten inaktif olmaları;
- iii.) Organik fazda yer alan anyonların, oldukça reaktif olmaları.

Bu durumun gerçekleri üzerinde kısa bir açıklama yapılırsa, şunları söyleyebiliriz.

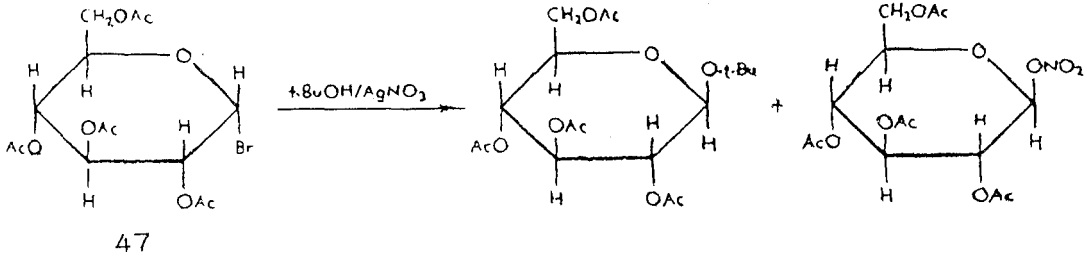
Bu durum renkli anyonların kullanılması halinde basit deneylerle kolayca gözlenebilir (Weber and Vögtle, 1976). Örneğin sulu potasyum pikrat çözeltisine kloroform ve taç eter ilave edilip çalkalanılırsa, potasyum pikratın sulu fazdan organik faza taşınması gözlenebilir. Bu deneyde sıvı-sıvı faz transferi gerçekleştirilmiş olup, faz transfer ajanı görevini taç eter üstlenmiştir.

Taç bileşiklerinin faz transfer ajanları olarak kullanılabilmelerinin sentetik kimya açısından önemi çok büyüktür. Bu bileşikler sayesinde ortak bir çözücünde çözünmeleri mümkün olmayan reaktantların, aynı ortamda yer almaları sağlanabilmektedir. Taç bileşiklerinin faz transfer ajanları olarak kullanılabilmelerine ilişkin açıklayıcı örnekler

bölüm 2'de ayrıntılarıyla verilecektir.

Prensip olarak iyonların veya iyonik ara ürünlerin söz konusu olduğu tüm kimyasal reaksiyonlarda taç bileşiklerinin kullanımı ile sentezin modifiye edilmesi veya daha verimli hale getirilmesi mümkündür. Birçok temel reaksiyonun yanı sıra, nukleofilik substitüsyonlar, karbanyonlarla gerçekleşen reaksiyonlar, C-C bağ oluşumuna ilişkin reaksiyonlar, katılmalar, eliminasyonlar, karben oluşumuna ilişkin reaksiyonlar, gaz çıkışı reaksiyonları, yükseltgenme-indirgenme reaksiyonları taç bileşiklerinin kullanılması halinde modifiye edilebilir reaksiyonların başlıcalarına örnek olarak verilebilir (Gokel and Durst, 1976,1977; Knipe, 1976; Weber and Vögtle, 1977, Weber, 1982,1983; Gokel and Weber, 1978; Kogo, 1975; Dehmlow, 1977; Liotta, 1978, 1980).

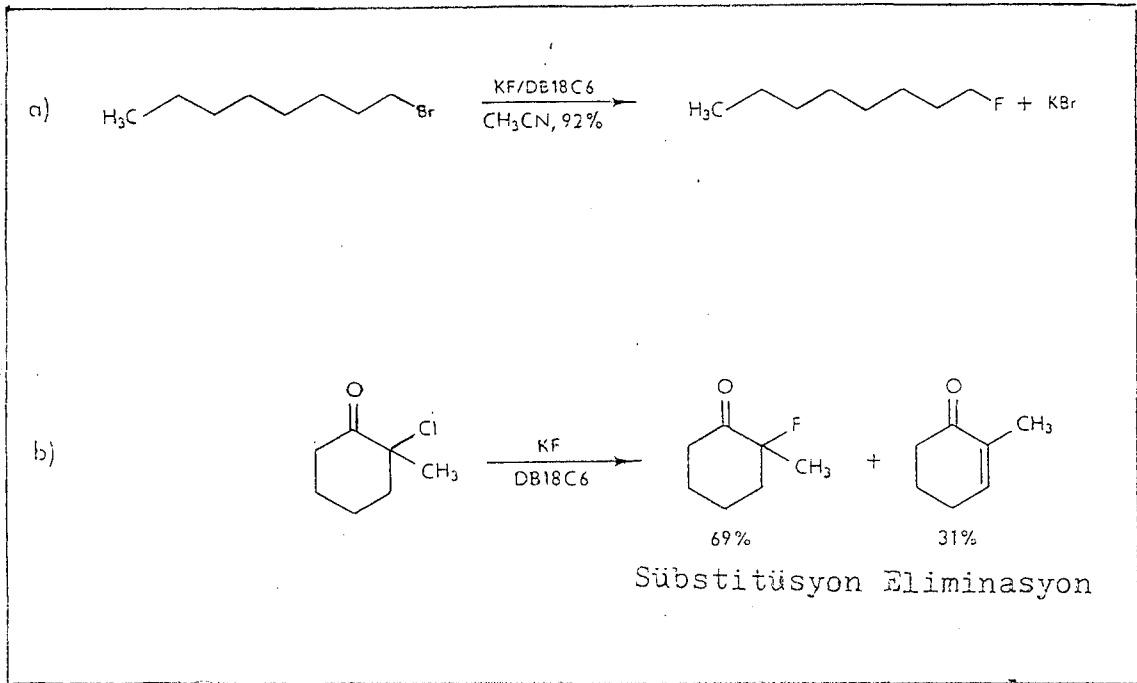
Örnek olarak Şekil 1.11'de verilen reaksiyonda aseto bromoglukozun (46), AgNO_3 varlığında t-BuOH ile reaksiyona girerek asetol oluşturulması söz konusudur. bu reaksiyon çeşitli ligandlar varlığında incelenmiştir (Knöchel, 1974).



Şekil 1.11. Anyon aktivasyonu-Asetobromoglukozun reaksiyonunda ligand kontrolü.

Taç eterler yokluğunda gerçekleştirilen reaksiyonda sadece β - glikosidin elde edilmiş olmasına karşın, taç eterler varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda nitrik asidin β -esteri de elde edilmiştir. Bu durum normalde aktif bir anyon olmayan NO_3^- anyonunun, taç eter varlığında düşük polariteli ortamda aktif bir anyon olarak davranabilmesinin doğal bir sonucudur.

Aynı şekilde florür anyonları nükleofilik substitüsyon reaksiyonları için son derece uygunsuz nükleofillerdir. Zira florür anyonlarının çözücü molekülleri ile solvatize olması söz konusudur. Oysa taç bileşiklerinin kullanımı ile nonpolar ortamda "çıplak florür" anyonu oluşturabilir. Bu durum alkil florürlerin nükleofilik substitüsyon reaksiyonları ile elde edilmelerini sağlamaktadır. Bununla birlikte nonpolar ortamda çıplak florür anyonlarının kuvvetli nükleofilikliklerinin yanısıra, kuvvetli bir baz olarak da davranabildiği saptanmıştır. Kuşkusuz bu durumda florür anyonunun eliminasyon ürünlerine yol açması da doğaldır (Liotta and Morris, 1974). Şekil 1.12'de florür anyonunun nükleofilik ve bazik aktivitesinin artmasına ilişkin örnekler verilmelidir.



Şekil 1.12. "Çıplak Florür" anyonunun nükleofil ve baz olarak kullanımı

Daha önce de belirtildiği gibi taç eterler ve benzeri bileşiklerin varlığında anyonların aktivasyonunun aksine, kationların işlevleri maskelenmektedir. Bu nedenle kation yardımı ile ilerleyen reaksiyonların, taç bileşikleri varlığında engellenmeleri durumu söz konusudur (Lehn, 1980).

Bu tür etkiler özellikle karbonil bileşiklerinin kompleks metal hidrürlerle indirgenme reaksiyonlarında gözlenmektedir. Örneğin LiAlH_4 veya NaBH_4 ile gerçekleşen karbonil indirgenme reaksiyonlarında ortama kriptand ilave edilmesi halinde reaksiyonun bütünüyle engellenmesi veya reaksiyonun hızının azalması gözlenmiştir (Handel and Pierre, 1975).

Özellikle taç ve benzeri bileşiklerin, iyonik bileşiklerin organik çözücülerde çözünmelerinde yardımcı olduklarını ve bu ortamda katyonların deaktive olmalarına karşın anyonların çok reaktif olduklarını ve bu nedenle iyonik maddelerin rol aldığı birçok klasik sentezin, homojen düşük polariteli ortamda farklı sonuçlar verdiğini belirtebiliriz.

Taç ve benzeri bileşikler varlığında düşük polariteli homojen ortamlarda gerçekleştirilen bu tür reaksiyonlara ilişkin sonuçlar kısaca şu şekilde özetlenebilir. Katyonların elektrofilik katalizör görevini üstlendiği reaksiyonların, taç ve benzeri bileşiklerin eşliğinde gerçekleştirilmeleri halinde (maskelenmiş katyon aktivitesi nedeniyle) daha yavaş ilerledikleri saptanmıştır. Üte yandan anyonların baz veya nükleofil görevi üstlendiği reaksiyonların, taç ve benzeri bileşiklerin eşliğinde gerçekleştirilmeleri halinde ise, (çıplak anyon etkisi nedeniyle) daha hızlı ilerledikleri saptanmıştır.

Taç benzeri bileşiklerin, çok fazlı sistemlerde faz transfer ajanı ve katalizörü olarak kullanılmaları da oldukça yaygındır. Bu durum 2. bölümde ayrıntılı olarak ayrıca ele alınacaktır.

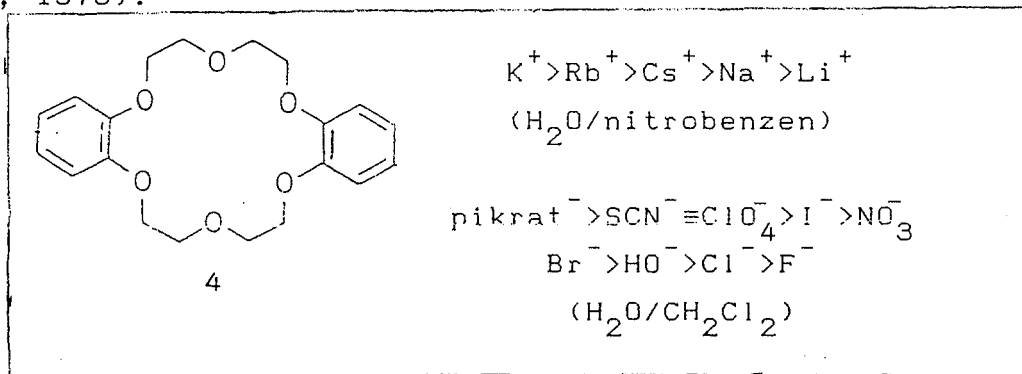
1.4.2. Kimyasal analizde taç bileşikleri

Kimyasal sentezde taç eter kompleksinin anyonik kısmı baş roldedir. Diğer taraftan kimyasal analizde ise, katyon başrol oynar. Bilindiği gibi, taç eterlerin yapısına göre katyonların kompleksleşme yatkınlıkları farklılıklar gösterir. Bundan yararlanılarak çeşitli katyonların varlığında uygun taç eter kullanılmasıyla istenilen kompleksin seçimli olarak oluşturulması gerçekleştirilir. Bu durum

ise analitik kimyada derişim tayini, ayırma, zenginleştirme başta olmak üzere bir çok alanda uygun tekniklerin gerçekleştirilmesinde taç eterlerin kullanılmasını olası kılar (Weber and Vögtle, 1978; Weber, 1984; Irwing, 1978; Koltholff, 1979; Blasius and Janzen, 1985).

Ekstraksiyon tekniğinde katyonların seçici olarak kompleksleşmelerinin yanı sıra, kompleksleşmiş tuzların faz transferleri de söz konusudur. Çeşitli tuzları içeren bir sulu çözelti uygun bir taç eter içeren organik çözücü ile çalkalandığı takdirde, belirli bir tuzun sulu fazdan organik faza taşınabilmesi tuzu oluşturan iyonların ekstraksiyon sabitlerine (E_{KA}) bağlıdır. Ekstraksiyon sabitleri ise, kompleks kararlılık sabitleri (K) ve oluşan kompleksin organik ve sulu faz arasındaki dağılım katsayısının (D) bir fonksiyonudur ($E_{KA}=f(K,D)$). İyon seçiciliğinin arttırılmasında, seçilen organik çözücünün de önemli bir rolü olduğunu belirtmeliyiz. Bu durumda bir tuzun kompleks kararlılığı ve lipofilik özelliği arttıkça organik faza transferi o denli kolay olacaktır (Takeda, 1984).

Lipofilik özellik sadece katyon ile kısıtlı olmayıp anyon için de geçerlidir. Şekil 1.13'de aynı katyona ilişkin farklı tuzların DB[18]C-6(4) aracılığıyla su/nitrobenzen fazları arasındaki taşınım sıralaması anyonlara bağımlı olarak verilmiştir. Verilen sıralamadan da görüldüğü gibi anyonun lipofilik karakteri ne denli fazla ise faz transferi o denli verimli olmaktadır (Danesi et. al., 1975).

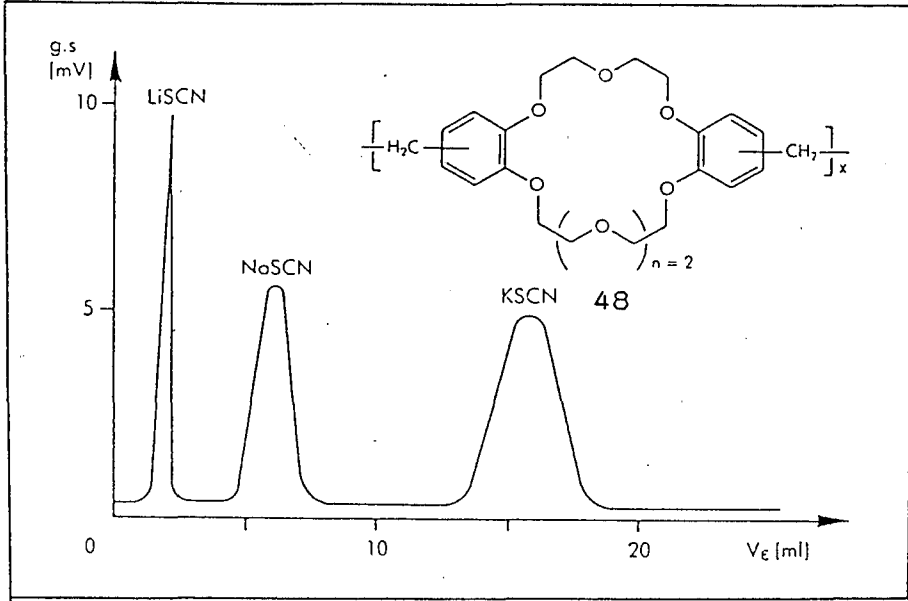


Şekil 1.13. DB[18]C-6(4) ile gerçekleştirilen faz transferinde taşınım sıralaması.

Şekil 1.13'de verilen tüm katyon ve anyonların varlığında DB[18]C-6(4) içeren organik bir çözücü ile su fazının çalkalanması halinde, organik fazda potasyum pikratın taşınacağı belirtilebilir. Bu sonucun iki yararlı uygulaması söz konusudur. Anyon ve katyonların ayırımları ve zenginleştirilmeleri mümkündür. Sonuç olarak hem katyon hem de anyonun seçici olarak taşınması gerçekleştiğinden bu olaya "iyon çifti ekstraksiyonu" da denir (Weber, 1984).

Ekstraksiyonla ayırma kıyasla iyon kromatografisinin, iki ana avantajı olduğu belirtilebilir. Bu avantajlardan ilki ayırım sürecinin çoğul olması, ikincisi ise fazın taç bileşiğinden ayrılma zorunluluğunun olmaması olarak belirtilebilir. Bu amaçla yüksek molekül ağırlıklı taç bileşikleri veya kriptandlar kullanılır.

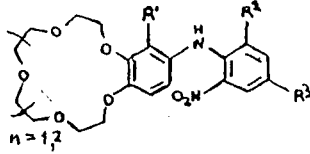
Ayırım sürecinin prensibi şu şekilde açıklanabilir. Polimerik taç eter katkılı bir kolon üzerine tuz karışımı ilave edildiğinde, katyonların farklı kararlılıkta kompleksler oluşturmaları söz konusudur. Katyon komplekslerinin kararlılıklarına göre kolondan ilerleyeceklerini belirtebiliriz. Bu durumda kolondan ilk gelen katyonun en kararsız kompleks oluşturduğunu, en son gelen katyonun ise, en kararlı kompleks oluşturduğunu belirtebiliriz. Şekil 1.14'de bir tuz karışımının ayırım şeması verilmektedir (Blasius et. al., 1977).



Şekil 1.14. LiSCN, NaSCN, KSCN tuz karışımının poli-DBI[21]C-7(48) varlığında ayırımı.

Taç bileşiklerinin kationlarla kation seçici bir tarzda kompleks oluşturabilmeleri, bu bileşiklerin iyon seçici elektrodların geliştirilmelerinde de kullanılabilmelerini olası kılar. Özellikle Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} , Sr^+ , Ba^{+2} , Cd^{+2} , ClO_2^{+2} ve NH_4^+ kationları için uygun taç benzeri bileşiklerin kullanılmasıyla iyon seçici elektrodlar geliştirilmiştir (Weber, 1984). Ammonyum bileşikleri için enantiomer seçici elektrodların geliştirildiği de bir gerçektir.

Kromoiyonoforlar boyarmadde benzeri taç bileşikleri olarak tanımlanabilirler. Kromoiyonofor özelliği gösteren taç bileşikleri ile, alkali ve toprak alkali iyonlarının kolorimetrik tayini gerçekleştirilebilir. Ürneğin bileşik (49), K^+ iyonu için seçicilik gösterdiğinden, bu iyonun çok hassas bir şekilde saptanmasını sağlar.



49

(R' = H , NO₂ , Br)

(R'' = NO₂ , CF₃)

(R''' = NO₂ , CN , CF₃)

Floresans aktif gruplar içeren taç bileşiklerinin kullanılması ile floroanyonofor prensibi geliştirilebilir. Bileşik (49), bu prensibe de örnek olarak verilebilir.

Taç bileşiklerinin analitik kimyadaki kullanımlarının en önemlilerinden biri de sıvı zarlardaki taşıyıcılıklarıdır. Sıvı zar sistemleri, prensip olarak donör faz diye adlandırılan bir ikinci sulu faza tuzların taşınımını gerçekleştiren sistemlerdir (Weber, 1984; Schmidtchen, 1977). Bu prensipte taşıyıcı görevini taç bileşikleri üstlenmektedir. Fazlar arası taşınmayı sağlayan itici kuvvetin derişim farklılığından kaynaklandığı basit zar sistemleri "pasif taşıma zar sistemleri" olarak bilinir. Bu zar sistemlerinde taşınım, derişik fazdan seyreltik faza doğrudur. Temel işleyiş diffüzyon ile sağlanmaktadır. Sıvı zar sistemlerindeki taşınma süreci derişim değişiminin aksi yönde de gerçekleştirilebilir. Yani bir bileşik veya tuz, seyreltik fazdan derişik faza taşınabilir. Bu tip zarlar "aktif taşıma sistemleri" olarak bilinirler. Sistemin işleyişi için enerji girdisi gereklidir.

Taç bileşiklerinin kimyasal sentez ve analizdeki kullanımlarının yanısıra biyoloji, tıp, eczacılık, biyokimya gibi canlı organizmalara ilişkin alanlarda kullanılmaktadır. Ayrıca yüzey aktif maddeleri, deterjanlar, kozmetikler, organik iletkenler, korozyon önlenmesi, enerji stoklanması ve fotoğrafçılık gibi alanlarda da taç ve benzeri bileşikler kullanılmaktadır (Weber, 1983 a, 1983 b; Fujimoto et.al.,

1982; Matsuoka et. al., 1982; Haller et. al., 1973; Horner, 1978; Turro et. al., 1980).

Butun bu bilgiler ışığında taç bileşiklerinin oldukça fazla uygulama alanları olduğunu ve her geçen gün yepyeni ufukların keşfedileceğini özellikle vurgulamalıyız.

2. FAZ TRANSFER KATALIZE REAKSIYONLARI

2.1. Genel Bilgiler

Inorganik reaksiyonlara kıyasla organik reaksiyonların daha uzun sürelerde gerçekleşmeleri, araştırmacıları organik reaksiyonları hızlandırıcı yeni katalizörler ve teknikler arama yönüne itmiştir. Bu çabanın bir sonucu olarak kısaca PTC olarak bilinen faz transfer kataliz tekniği ortaya çıkmıştır.

Faz transfer tekniği yaklaşık eşzamanlı olarak ve birbirinden bağımsız çalışan Uç araştırma grubunun ortaya koyduğu bir tekniktir. Bu gruplar Polonya'lı M.Makosza (Makosza and Seratin, 1965 ; Makosza, 1975), İsveç'li A.Brändstrom (Brändstrom and Gustavii, 1969; Brändstrom, 1974) ve Amerika'lı C.M.Starks'ın (Starks and Napier, 1968, 1969, 1970, 1971 ; Starks ,1971 ; Starks and Owens, 1973) araştırma gruplarıdır. Bunlar arasında özellikle Starks'ın PTC olgusuna katkısı çok büyüktür. Zira Starks'ın faz transfer katalize reaksiyonların genel prensiplerini ve mekanizmasını ortaya koymasıyla; PTC koşullarının genel bir teknik olarak benimsenmesinde çok büyük katkısı olmuştur. Starks aynı zamanda PTC teriminin de isim babasıdır.

Faz transfer katalize reaksiyonlar iki fazlı sistemlerde gerçekleştirilir. Klasik faz transfer reaksiyonlarında fazlardan biri, içinde iyonik maddelerin (asitler, bazlar, tuzlar) bulunduğu sulu fazdır. İkinci faz ise, içinde reaktantların bulunduğu suyla karışmayan organik bir çözücüdür. Sulu fazdaki anyonların, sulu fazdan reaksiyonun gerçekleştiği faz olan organik faza taşınması, katalitik miktar lipofilik bir faz transfer ajanı tarafından sağlanır. Bu tekniğe "klasik PTC tekniği veya sıvı-sıvı PTC tekniği" denir.

Öte yandan günümüzde PTC koşulları daha da genişleyerek, katı-sıvı ve katı-gaz PTC koşullarında da bazı reaksiyonların başarıyla yürütülmeleri gerçekleştirilmiştir. Katı-sıvı PTC tekniğinde kristal halindeki iyonik maddele-

rin, organik çözücü içinde bir süspansiyon oluşturmaları sözkonusudur. Bu koşullarda faz transfer katalizörünün (ajanının) görevi, kristal yüzeyinden yüklendiği anyonu, substratın yer aldığı organik faza transfer etmektir. PTC tekniğinin bir diğer varyasyonu ise, katı-gaz faz transfer kataliz yöntemidir. Bu teknikte reaksiyona girecek iyonik maddeyi ve katalizörü içeren bir katı yatak üzerinden, gaz halindeki substratın sürekli olarak geçirilmesi sözkonusudur.

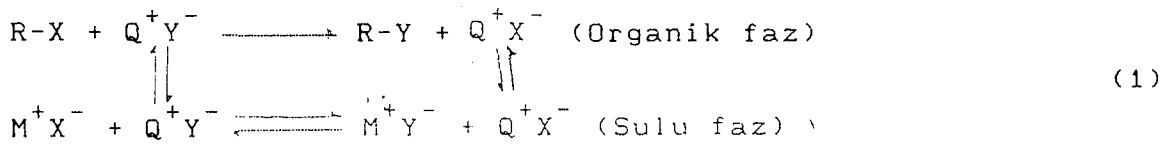
Kuaterner ammonyum ($R_4N^+X^-$) ve kuaterner fosfonyum ($R_4P^+X^-$) tuzları, PTC koşullarında en yoğun olarak kullanılan faz transfer katalizörleridir. Kuaterner ammonyum tuzlarına kıyasla fosfonyum tuzlarının ısıya dayanıklılıkları (150 - 170°C kadar) biraz daha fazladır. Bu nedenle 110°C üzerindeki PTC reaksiyonlarında fosfonyum tuzları tercih edilir. Bunların yanısıra taç eterlerin, kriptandların ve hatta podandların faz transfer ajanı olarak kullanımları da oldukça yaygındır. Taç eterler özellikle katı-sıvı PTC reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılırlar (Gokel and Durst, 1976; Knipe, 1976; Izatt and Christensen, 1978; Bradshaw and Stott, 1980; Weber and Vögtle, 1977; Weber and Vögtle, 1977; Weber and Vögtle, 1978; Vögtle and Weber, 1980). Kullanılan katalizör veya PTC tekniği ne olursa olsun, hepsinin temel amacı aynıdır. Bu amaç, iyonik maddenin düşük polariteli organik faz içinde çözünmesini ve bu ortamda anyonun çok reaktif olması nedeniyle, reaksiyonun klasik sentezlere kıyasla daha yumuşak koşullarda gerçekleşmesini sağlamak olarak özetlenebilir. Bu nedenle PTC tekniği hem preparatif organik kimyada hem de endüstride geniş yankılar uyandırmış ve kısa zamanda büyük bir uygulama odağı haline gelmiştir (Weber and Gokel, 1977; Starks and Liotta, 1978; Dehmlow and Dehmlow, 1980; Gokel and Durst, 1976; Knipe, 1976; Izatt and Christensen, 1978; Lehn, 1978; Lehn, 1980; Bradshaw and Stott, 1980; Weber and Vögtle, 1977; Weber and Vögtle, 1977; Weber and Vögtle, 1978; Vögtle et.al., 1980). Özellikle preparatif organik kimyada, anyon aracılığı ile gerçekleşen tüm reaksiyonların (nükleofilik substitusyonlar,

eliminasyonlar, nukleofilik katılmalar, yükseltgenmeler, indirgenmeler vs.), PTC tekniği ile daha kolay ve çabuk gerçekleştirilebilme olasılığı, araştırmaların ivme kazanmasına neden olmuştur. Üte yandan endüstrinin bu tekniğe olan ilgisi ise, reaksiyonların hızlandırılmalarının yanısıra, maliyetin de azalması faktöründen kaynaklanmaktadır. Zira çoğu kez PTC koşullarında substratın veya ürünün sıvı olmaları nedeniyle, organik çözücü kullanmaya dahi gerek yoktur.

2.2. Faz Transfer Kataliz Tekniğinin Genel Prensipleri Ve Mekanizması

2.2.1. Genel prensipler

Basit bir alifatik nukleofilik substitusyon reaksiyonunu ele alalım. Bu reaksiyonun su/organik çift fazlı bir sistemde katalitik miktar faz transfer ajanı eşliğinde gerçekleştiğini varsayalım. Ürneğin kullanılan katalizörün kватerner ammonyum veya fosfonyum tuzu olduğunu varsayarak, katalizörü Q^+Y^- ile sembolize edelim. Bu durumda Starke's'ın orjinal çalışmasında belirttiği mekanizma aşağıdaki şekilde (1) özetlenebilir.



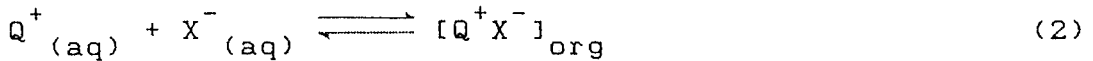
Bu ifadede R-X substratı, R-Y ürünü, M^+ inorganik katyonu, Q^+ katalitik miktardaki faz transfer ajanı durumundaki katyonu, X^- ise çıkıcı grubu simgelemektedir. Böyle bir reaksiyonda faz transfer kataliz olayının gerçekleşmesi için bazı faktörlerin mutlaka olması gereklidir. Bu faktörleri kısaca özetleyebiliriz:

- i. Faz transfer ajanının (kватerner tuzları, taç ve benzeri bileşikler vs.) organik fazla sulu faz arasındaki dağılımı,
- ii. Anyonların organik ve sulu faz arasındaki dağılımı,

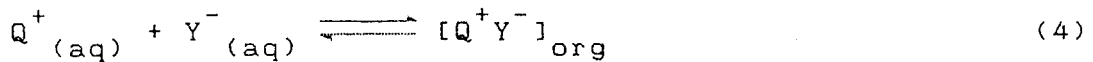
- iii. Faz transfer ajanının yapısı,
- iv. Organik faza taşınan iyon çiftinin, düşük polariteli ortamdaki reaktivitesi,
- v. Reaksiyon kinetiği,
- vi. Anyonların organik fazdaki hidratize durumları.

2.2.2. Anyonun veya iyon çiftinin sulu ve organik faz arasında dağılımı

Örnek olarak aldığımız genel mekanizmayı belirten reaksiyonu (1) ele alarak, bu durumu açıklamaya çalışalım. Faz transferini sağlayan katyon (Q^+), organik fazda Q^+Y^- iyon çifti veya Q^+X^- iyon çifti olarak bulunabilir. Bu anyonlardan hangisinin daha fazla miktarda organik fazda yer alacağı, Q^+Y^- ve Q^+X^- iyon çiftlerine ilişkin ekstraksiyon sabitlerine bağlıdır.



$$E_{QX} = \frac{[Q^+X^-]_{org}}{[Q^+]_{aq} [X^-]_{aq}} \quad (3)$$

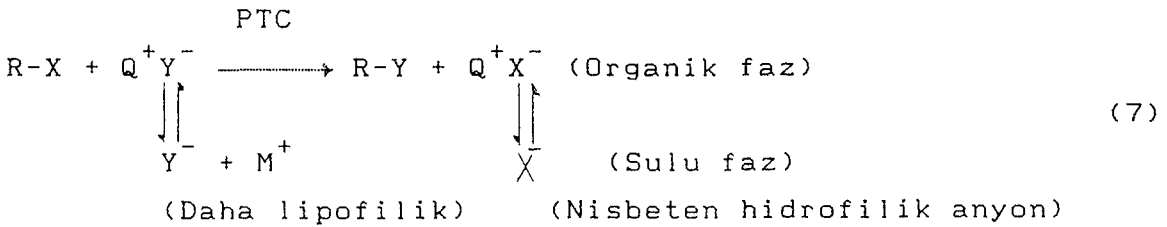


$$E_{QY} = \frac{[Q^+Y^-]_{org}}{[Q^+]_{aq} [Y^-]_{aq}} \quad (5)$$

Örnek reaksiyonda faz transferini sağlayan katyonun (Q^+) yaklaşık bütünüyle organik fazda yer aldığını varsayalım. Bu durumda organik fazda yer alan Q^+Y^- ve Q^+X^- oranları, ekstraksiyon sabitlerinden yararlanarak hesap edilebilir. Zira ekstraksiyon sabitlerinin birbirlerine oranı, anyon seçiciliğine ilişkin katsayıyı verecektir.

$$K = \frac{E_{QY}}{E_{QX}} = \frac{[Q^+Y^-]_{org} [X^-]_{aq}}{[Q^+X^-]_{org} [Y^-]_{aq}} \quad (6)$$

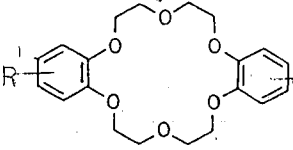
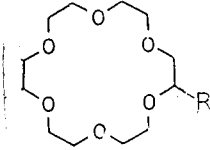
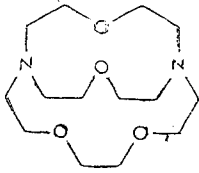
Bu reaksiyonda PTC koşullarının sağlanması için, iyon seçiciliğinin Y^- lehine olması gereklidir. Yani $E_{QY} > E_{QX}$ veya $K^{seç} > 1$ olmalıdır. Zira şayet $E_{QY} < E_{QX}$ olursa, Y^- anyonuna kıyasla, çıkıcı grup anyonun (X^-) organik fazda yer alma oranı daha fazla olacaktır. Bu durum ise reaksiyonun yavaşlaması veya tamamen durması gibi bir sonuç yaratır. Halbuki gerçek bir PTC reaksiyonunda, harcanan Y^- yerine sulu fazdan daima eş miktarda Y^- anyonunun transferi söz konusudur ve bu durumda organik fazdaki Q^+Y^- miktarı fazdan sulu faza transfer olmaktadır. Üzette PTC koşullarında fazların elektronötürlüklerinin sağlanması için, fazlar arasında anyon transferinin gerçekleştiğini ve PTC koşullarında çıkıcı gruba kıyasla (X^-) reaktant durumundaki anyonun (Y^-) daha lipofilik bir anyon olması gerektiğini belirtebiliriz. Bu durumu vurgulamak üzere denklem (1)'de verilen PTC mekanizmasını biraz farklı bir yorumla, şöyle ifade edebiliriz.



Bu mekanizmaya göre faz transfer ajanı reaktif anyonu (Y^-) sulu fazdan alarak reaksiyonun gerçekleştiği organik faza taşımakta ve çıkıcı grubu (X^-) ise organik fazdan sulu faza taşımaktadır. Mekanizma (1) ve (7) aynı prensibi temsil etmektedir. Ancak suda nisbeten çözünebilen faz transfer ajanları için mekanizma (1); öte yandan suda hiç çözünmeyen çok lipofilik faz transferi ajanları içinse mekanizma (7)'nin daha uygun olduğunu belirtebiliriz.

2.2.3. Katyonun lipofilliği

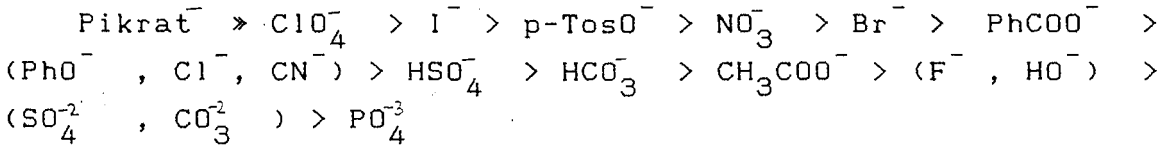
Tartışmamızın şimdiye kadar yürütülen bölümünde; faz transfer katyonunun, fazlar arasındaki dağılımının organik fazın lehinde olduğunu ($\approx 100\%$) varsaymıştık. Acaba bu durumu hangi faktörler etkiler sorusunu ise, henüz yanıtlamamıştık. Faz transfer katyonunun lipofilliği ne denli fazla ise, organik faza transfer yatkınlığı o denli fazladır. Üte yandan lipofillik ise karbon sayısına bağlıdır. Ürneğin kuaterner ammonyum ve fosfonyum lipofillikleri, alkil veya aril gruplarının büyüklüklerine ve sayılarına bağlıdır. Bu durumda $\text{Et}_4\text{N}^+\text{X}^-$ gibi kuaterner ammonyum tuzlarının yeteri kadar lipofilik olmadıklarını ve bu nedenle faz transfer katalizörü olarak kullanılmadıklarını belirtebiliriz. Benzer şekilde [15]C-5(33), [18]C-6(7) gibi oldukça hidrofilik taç eterlerin katalizör görevi üstlenebilmeleri uygun değildir. Ancak DB[18]C-6(7), DCH[18]C-6(10) veya lipofilik gruplarla substitue [18]C-6(7) bileşiklerinin PTC olarak kullanımları yaygındır (Gokel and Durst, 1976; Knipe, 1976; Izatt and Christensen, 1978; Bradshaw and Stott, 1980; Weber and Vögtle, 1977, 1978; Vögtle et. al., 1980). Çizelge 2.1'de PTC katalizörü olarak kullanılan başlıca bileşiklere yer verilmiştir.

Ammonyum tuzları	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{OH}^-$ $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2)_4\text{N}^+\text{Br}^-$ $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}^+\text{Cl}^-$
Fosfonyum tuzları	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{P}^+\text{Br}^-$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{P}^+(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{Br}^-$ $\text{C}_4\text{H}_9\text{P}^+(\text{Ph})_3\text{Cl}^-$
Taç Eterler	 <p>R=H, alkil</p>  <p>R=C₁₄H_{19-n}</p>
Kriptandlar	

Çizelge 2.1. PTC katalizörü olarak kullanılan başlıca bileşikler

2.2.4. Anyonun etkisi

Daha önce de belirtildiği gibi anyonların organik faza transfer yetkinlikleri farklılıklar gösterir. Bu durum anyonun doğasından kaynaklanan bazı faktörlere (anyon yükü, elektronegativitesi, büyüklüğü, yapısı vs.) bağlıdır. Esasında anyondan kaynaklanan bu faktörlerden başka kation yapısı, çözücünün nitelikleri, sulu fazın şiddetinin de anyon transferine etki etmesi söz konusudur. Ancak tüm bu faktörlerin eşit olduğu koşullarda anyonların transfer yetkinliklerinin saptanması sonunda ortaya şöyle bir sıralama çıkmaktadır (Dehmlow et. al., 1980; Gordon and Kutina, 1977).



Bu sıralamaya dayanarak aşağıdaki genellemeleri yapabiliriz.

i. Bir grup içinde yukarıdan aşağıya inildikçe (polarizabilite ve büyüklük arttıkça) lipofillik de artar ($\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$).

ii. Anyonların yükü arttıkça lipofillikleri azalır ($\text{HSO}_4^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{PO}_4^{3-}$).

iii. İyodür (I^-) ve tosilat (p-ToSO^-) anyonlarının kolayca ekstre edilebilir olmaları, alkil iyodürlerin ve alkil tosilatların PTC koşullarında çalışılabilen substratlar olmalarını engellemektedir. Bu anyonların substratlardan ayrılır ayrılmaz, PTC kationu ile iyon çifti oluşturmaları, katalitik miktardaki kationu hemen bağlayarak sulu fazdan anyon transferini durdurmaktadır. Bu tür anyonların çıkıcı grup olmaları durumundaki substratlar için, stokiyometrik miktarda faz transfer ajanının kullanılması gereklidir (Brändstrom and Gustavii, 1969).

PTC koşullarında organik faza transfer edilen anyonlar hakkında belirtilmesi gereken bir diğer nokta ise, bu anyonların çoğu kez hidratize olduklarıdır. Yani organik fazdaki

iyon çiftinin $Q^+X^-nH_2O$ halinde olduğunu ve bir çok anyon için "n" in 1-5 arasında bir sayı olduğunu belirtebiliriz. Öte yandan anyonların "n" değerleri, daha ziyade anyonun yapısına ve organik çözücünün özelliklerine göre değişkendir (Starks and Owens, 1973; Kheifets et. al., 1973). Çizelge 2.2'de $C_{16}H_{33}P^+Bu_3X^-$ yapılarına ilişkin hidratizasyon sayıları verilmektedir.

X	$C_{16}H_{33}P^+Bu_3X^-$ C_6H_5Cl içinde	$C_{16}H_{33}P^+Bu_3X^-$ 1-siyanoktan içinde
N_3	3.0	-
CN	5.0	5.0
Cl	3.4	4.0
Br	2.1	-
I	1.0	-
SCN	2.0	-
NO_3	-	0.4
SO_4	-	-

Çizelge 2.2. $C_{16}H_{33}P^+Bu_3X^-$ yapısının değişik çözücülerdeki hidratizasyon sayıları.

2.2.5. Çözücünün etkisi

Suyla karışmayan aprotik çözücüler, ideal PTC çözücüleridir. Çözücünün polaritesi ise, üzerinde dikkatle durulması gereken hassas bir konudur. Bir yandan çözücü

polaritesini arttırmanın, tuzların ekstraksiyonunu arttırıcı avantajı söz konusudur (Brandstrom, 1977). Ancak çözücünün polaritesini arttırmanın sakıncası ise, çözücü-anyon etkileşimi nedeniyle anyonun reaktivitesinin azalmasıdır. Bu nedenle PTC koşullarında amaç, optimum çözücü kullanmaktır. Genellikle PTC reaksiyonlarında CHCl_3 , CH_2Cl_2 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ gibi klorlu çözücülerin kullanımı yaygındır.

2.2.6. Tuz etkisi

Literatürde belirtilen ekstraksiyon sabitlerinin anlamlı olması için, bu sabitlerin aynı iyon şiddetine sahip sulu fazlarda saptanmaları gerekmez. Zira sulu fazda inorganik tuzların derişimi arttıkça, tuz etkisi oluşmakta ve organik faza transfer olan iyon çifti miktarında bir artış olmaktadır (Antoine et. al., 1980; Herriott and Picker, 1975).

Ürneğin $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ ve $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Br}^-$ 'un $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{su}$ sistemindeki ekstraksiyon sabitleri, sulu faza 2 mol/litre K_2CO_3 ilave edilmesiyle 1000 misli artmaktadır. Bu etkinin bilinçli şekilde kullanılmasıyla, organik faza çok zor transfer edilebilen HO^- , F^- gibi hidrofilik anyonların dahi taşınması olasıdır. Ancak böyle durumlarda iyon şiddetini arttırmak için sulu faza ilave edilen tuzların HO^- veya F^- anyonlarından daha az lipofilik olmaları ön koşuldur.

2.3. PTC Koşullarında Anyonik Reaktivite

PTC koşullarında organik faza taşınan iyon (Q^+Y^-) çifti arasındaki etkileşim ne denli fazla ise, anyon reaktivitesi (Y^-) o denli azalmış olur. Coulomb yasasına göre herhangi bir çözücü içinde anyon ile katyon arasındaki etkileşim enerjisi denklem (8) yardımı ile hesaplanabilir. Bu ifadede e elektron yükünü, ϵ dielektrik sabitini, N Avagadro sayısını ve r anyonik ve katyonik merkez arasındaki mesafeyi belirtmektedir.

$$E = \frac{e^2 N}{\epsilon r} = \frac{33.18}{\epsilon r} = \text{kkal/mol} \quad (8)$$

Görüldüğü gibi çözücünün dielektrik sabiti arttıkça ve artı ile eksi yük merkezleri arasındaki mesafe arttıkça, etkileşim azalmaktadır. Örneğin K^+Br^- ve $Bu_4N^+Br^-$ iyon çiftlerinin dioksan ($\epsilon=2.2$) içindeki etkileşim enerjileri sırasıyla 4.5 ve 2.4 kkal/mol olmasına karşın, dielektrik sabiti yüksek bir çözücü olan CH_3CN ($\epsilon=39$) içindeki etkileşim enerjileri sırasıyla 0.26 ve 0.13 kkal/mol'dur. Bu nedenle K^+ ve Bu_4N^+ tuzlarının dioksan gibi bir çözücü içinde iyon çifti halinde bulunmalarına karşın, asetontril gibi bir çözücü içinde ayrılmış iyonlar halinde bulunacaklarını belirtebiliriz (Bhattacharyya at. al., 1965).

Öte yandan K^+ ve Bu_4N^+ tuzlarına ilişkin organik reaktiviteyi kıyaslarsak, katyon ne denli küçükse reaktivite o denli az olur diyebiliriz. Zira katyon yarıçapı azaldıkça, anyon ve katyonun arasındaki etkileşim artmaktadır. Bilindiği gibi taç eter ve benzeri bileşiklerde, katyon ile ligand molekülünün kompleksleşmeleri sözkonusudur. Bu durumda hem katyonun yükü perdelenmekte hem de artı yük merkezi ile eksi yük merkezi arasındaki mesafe artmaktadır. Bu durumun doğal bir sonucu olarak, taç eterler ve benzeri bileşiklerin oldukça etkin faz transfer ajanları olduklarını ve anyonik reaktivitenin oldukça yüksek olduğunu belirtebiliriz.

Verilen bu açıklamaların ışığında aşağıdaki genellemeleri yapabiliriz:

i. PTC koşullarında ideal anyon reaktivitesini sağlamak için, iyon çiftini mümkün olduğu kadar apolar organik çözücü içine transfer etmelidir. Faz transfer katyonunun lipofillliği arttırıldıkça, iyon çiftinin düşük polariteli (düşük dielektrik sabitine sahip) çözücülerde dahi çözünmesi sağlanabilir. Bu amaçla kullanılan kuaterner amonyum tuzlarının, en az bir tane uzun alkil grubuna sahip olması gerekir.

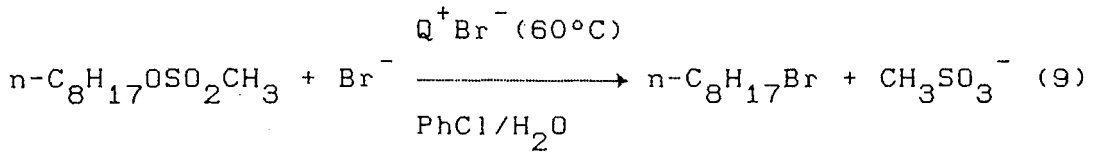
Özetle anyonik reaktivite katyonun lipofilligine orantılı

olarak artar diyebiliriz.

ii. PTC koşullarında sistemin karıştırma hızı çok önemlidir. Genellikle 250-300 rpm uygun bir karıştırma hızıdır (Starks, 1971; Starks and Owens, 1973).

iii. PTC koşullarında kullanılan katalizör miktarı substrata kıyasla % 1-5 oranında olmalıdır.

iv. PTC koşullarındaki reaksiyon hız sabitleri, katalizör miktarına bağlıdır. Bu nedenle reaksiyonların hızı, katalizörün organik faza ekstraksiyon verimine göre değişebilir. Örneğin n-oktilmetansülfonatin PTC koşullarındaki bromür ile gerçekleştirdiği nükleofilik substitüsyon reaksiyonların hızı, katalizör katyonun yapısına göre değişmektedir (Landini et. al., 1978, 1977).



$$\text{hız} = \text{kgöz} [\text{n-oktilmetansülfonat}] ; \text{kgöz} = k_2 (\text{Q}^+\text{Br}^-)_{\text{org}}$$

Çizelge 2.3'de kuaterner katyon yapısının reaksiyon hızına etkisini vermektedir.

Q ⁺	Organik fazdaki katalizör %	kgöz*10 ⁵ (s ⁻¹)	k ₂ *10 ³ (mol ⁻¹ s ⁻¹)
(C ₈ H ₁₇) ₄ N ⁺	100	20.4	5.1
Bu ₄ N ⁺	83	12	3.6
PhCH ₂ N ⁺ Bu ₃	95	8.2	2.1
Bu ₄ P ⁺	97	10.4	2.7
Pr ₄ N ⁺	2.5	0.2	2.4

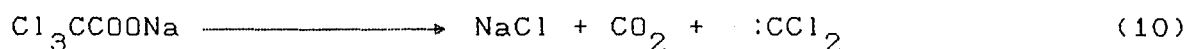
Çizelge 2.3. Kuaterner katyon yapısının anyon reaktivitesi (reaksiyon hızı) üstündeki etkisi

2.4. Katı-Sıvı Ve Katı-Gaz Faz Transfer Kataliz

Daha önce de belirtildiği gibi klasik (sıvı-sıvı) PTC koşullarında, anyonun sulu fazdan organik faza PTC ajanı tarafından taşınması söz konusudur. Ancak bu koşullarda organik faza taşınan anyonun hidratize bir anyon olması, hem yan ürünlerinin oluşumuna neden olur hem de reaktivitesi bir ölçüde kısıtlıdır.

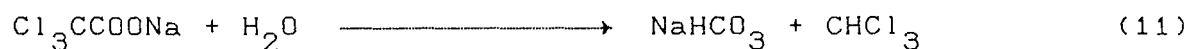
Bu sakıncalar katı-sıvı PTC tekniği ile bir ölçüde ortadan kalkar. Zira katı-sıvı PTC tekniğinde anyonik katı, susuz bir organik çözücü içinde suspansiyon halinde yer alır. Bu koşullarda PTC ajanı anyonu katıdan organik faza transfer eder. Tipik bir örnek olarak $\text{Cl}_3\text{C-COONa}$ 'nın termal dekompozisyonundan diklorokarben oluşumunu verebiliriz (Dehmlow, 1976; Dehmlow and Remmler, 1977).

katı-sıvı PTC

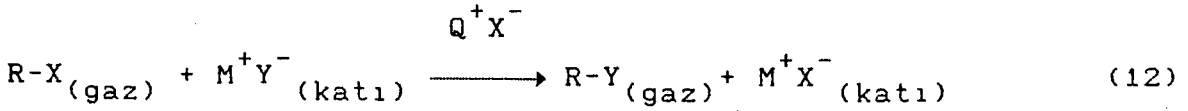


Bu reaksiyonun sıvı-sıvı PTC koşullarında gerçekleştirilmesi halinde, ortamdaki H_2O nedeniyle CHCl_3 ve NaHCO_3 elde edilmektedir.

sıvı-sıvı PTC



Katı-gaz PTC tekniğinde ise substrat gaz halindedir ve katalizörle iyonik maddeyi yapısında bir katı yatak üzerinden gaz, sürekli olarak geçirilir. Bu teknikte kullanılan faz transfer ajanının ısıya dayanıklı olması ve substratın gaz haline getirilebilen bir bileşik olması gereklidir. Katı-gaz PTC tekniği ile daha ziyade basit nukleofilik substitüsyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir (Angeletti et. al., 1980).



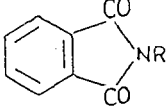
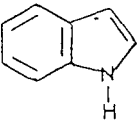
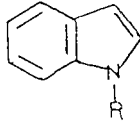
X = Cl , Br ; Y = Br , I , RCO₂

2.5. Faz Transfer Kataliz Tekniğinin Uygulandığı Temel Reaksiyonlar

Weber ve Gokel (Weber and Gokel, 1977), Starks ve Liotta (Starks and Liotta, 1978) ve Dehmlow ve Dehmlow (Dehmlow and Dehmlow, 1980)'in PTC tekniği uygulamalarına ilişkin çok ayrıntılı review makaleleri vardır. Ayrıca Fluka şirketi (Keller, 1979) PTC sentezlerinin yaklaşık tümünü birkaç çift halinde yayınlamıştır. Burada çok kısa bir özetle, PTC tekniğinin uygulandığı temel reaksiyonların tanıtılması yapılacaktır.

2.5.1. Yer değiştirme reaksiyonları (alifatik ve aromatik nükleofilik substitüsyon reaksiyonları)

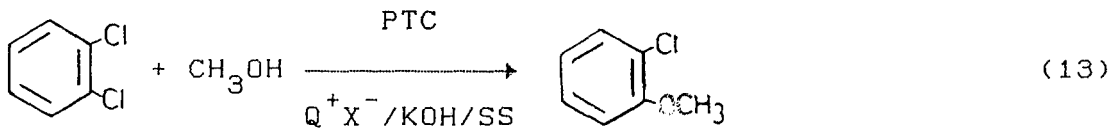
Alifatik substitüsyon reaksiyonları hem sıvı-sıvı hem de katı-sıvı PTC tekniğiyle denenmiştir. Bu reaksiyonlarda halojenür anyonları, alkoksitler, fenoksitler, tiyofenoksitler gibi klasik sentez koşullarında nükleofilik anyonlarından başka; karboksilatlar, nitratlar, nitritler ve hidroperoksitler gibi klasik sentez koşullarında nükleofilik aktivitesi yok varsayılan anyonların da başarılı oldukları saptanmıştır. Reaksiyonların S_N2 mekanizmasına uygun gerçekleştiğini ve bu nedenle genellikle birincil substratlarla substitüsyon, ikincil substratla substitüsyonunun yanısıra eliminasyon ve üçüncül substratlarla sadece eliminasyon ürünleri elde edildiğini belirtebiliriz. Çizelge 2.4.'de bazı tipik örnekler verilmektedir (Keller, 1979; Weber and Gokel, 1977; Starks and Liotta, 1978; Dehmlow, 1980).

Alkilleme Ajanı	Nukleofil	Urun	Katalizör ve reaksiyon ortamı	% Verim
RHal	ArO^-	ROAr	$\text{Q}^+ \text{X}^- / \text{SS}$	70-100
Me_2SO_4	ROH	ROME	$\text{Q}^+ \text{X}^- / \text{NaOH} / \text{SS}$	73-91
RX (X=Hal, MeSO_3)	CN^-	RCN	$\text{Q}^+ \text{X}^-$ veya TE veya K/SS	85-98
RX (X=Hal, MeSO_3)	Hal	RHal	$\text{Q}^+ \text{X}^-$ veya TE veya K/SS	77-100
RHal	S^-	R_2S	$\text{Q}^+ \text{X}^- / \text{SS}$	81-94
RX (X=Hal, MeSO_3)	K-Phthalimide		$\text{Q}^+ \text{X}^- / \text{KS}$	85-99
RHal veya R_2SO_4			$\text{Q}^+ \text{X}^- / \text{NaOH} / \text{SS}$	78-98
RHal	N_3^-	RN_3	$\text{Q}^+ \text{X}^- / \text{SS}$	75-80
RBr	KO_2	ROOR [+ROH +Alken]	TE/KS	42-77

Çizelge 2.4. PTC koşullarında nukleofilik substitusyon örnekleri

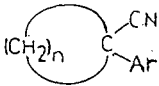
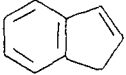
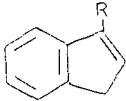
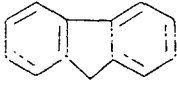
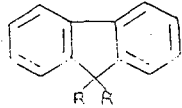
PTC koşullarında incelenen aromatik nükleofilik substitüsyon reaksiyonlarının sayısı, alifatik nükleofilik substitüsyon reaksiyonlarından daha azdır (Makosza, 1969; Makosza, 1974; Gokel et.al., 1977; Karzeniowski and Gokel, 1977; Markezich, 1977; Quan and Korn, 1977; Reeves et.al., 1980, Montanari et.al., Wilczynski et.al., 1977; Jawdosiuk et.al., 1978; Serio Duggar et.al., 1980).

Ancak incelenen reaksiyonlarda, reaksiyon koşullarının oldukça yumuşak olduğunu belirtebiliriz. Aşağıda PTC koşullarında gerçekleşen tipik bir aromatik nükleofilik substitüsyon reaksiyonu örnek olarak verilmiştir (Sam and Simmons, 1974).



2.5.2. Alkilleme reaksiyonları

PTC koşullarındaki alkilleme reaksiyonları, genellikle NaOH ve KOH (%30-50) varlığında gerçekleştirilir. Bazların görevi fazlar arasındaki ara yüzeyde (interfaz) karbanyon oluşumunu sağlamaktır. Daha sonra katalizör (taç eter veya kuaterner tuzları) lipofilik karakterdeki karbanyonların organik faza transferini sağlarlar. Bu yöntemin avantajı HO^- anyonunun organik faza taşınmaması nedeniyle, organik fazda HO^- anyonunun yer almamasıdır. Bu durumda HO^- anyonunun neden olacağı yan ürünler sorunu da önlemiş olur. Çizelge 2.5'de bazı tipik C-alkilleme örnekleri verilmektedir.

Substrat	Alkilleme Ajantı	Ürün	Katalizör ve reaksiyon ortamı	% Verim
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{ArCHCN} \\ (\text{R}=\text{H}, \text{alkil}, \text{aril}) \end{array}$	$\text{R}'\text{Hal}$ $(\text{R}'=\text{alkil}, \text{aril})$ $\text{CH}_2\text{COOR}'$, CH_2CN , etc.)	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{ArCCN} \\ \\ \text{R}' \end{array}$	$\text{Q}^+\text{X}^-/\text{NaOH}/\text{SS}$	26-95
ArCH_2CN	$\text{Br}(\text{CH}_2)_n\text{Br}$ ($n=3-5$)		$\text{Q}^+\text{X}^-/\text{NaOH}/\text{SS}$	26-88
$\begin{array}{c} \text{RCHCN} \\ \\ \text{X} \\ (\text{R}=\text{Ph}, \text{Phs}; \\ \text{X}=\text{NHCl}_2, \text{O alkil}) \end{array}$	$\text{R}'\text{Hal}$ $(\text{R}'=\text{alkil})$	$\begin{array}{c} \text{R}' \\ \\ \text{RCCN} \\ \\ \text{X} \end{array}$	$\text{Q}^+\text{X}^-/\text{NaOH}/\text{SS}$	12-82
$(\text{CN})\text{CH}_2\text{COOBu}^t$	RBr ($\text{R}=\text{alkil}$)	$\begin{array}{c} (\text{CN})\text{CHCOOBu}^t \\ \\ \text{R} \end{array}$	$\text{Q}^+\text{X}^-/\text{NaOH}/\text{SS}$	67-87
$\text{CH}_2(\text{COOEt})_2$	RHal ($\text{R}=\text{alkil}$)	$\text{RCH}(\text{COOEt})_2$	Q^+X^- veya $\text{TE}/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{KS}$	93-94
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{PhCHCOR}' \\ (\text{R}=\text{H}, \text{alkil}; \\ \text{R}'=\text{alkil}, \text{Ph}) \end{array}$	$\text{R}''\text{Hal}$ $(\text{R}''=\text{alkil})$	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{PhCCOR}' \\ \\ \text{R}'' \end{array}$	$\text{Q}^+\text{X}^-/\text{NaOH}/\text{SS}$	40-90
$\text{RR}'\text{CHCHO}$ $(\text{R}, \text{R}'=\text{alkil})$	$\text{R}''\text{Hal}$ $(\text{R}''=\text{alkil})$	$\text{RR}'\text{R}''\text{CCHO}$	$\text{Q}^+\text{X}^-/\text{NaOH}/\text{SS}$	15-85
	RBr ($\text{R}=\text{alkil}$)		$\text{Q}^+\text{X}^-/\text{NaOH}/\text{SS}$	45-73
	RBr ($\text{R}=\text{alkil}$)		$\text{Q}^+\text{X}^-/\text{NaOH}/\text{SS}$	80-83

Çizelge 2.5. PTC koşullarında C- alkilleme reaksiyonları.

2.5.3. Eliminasyon reaksiyonları


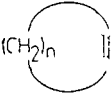
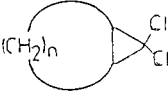
PTC koşullarında, uygun çıkıcı gruplara sahip ikincil substratların önemli ölçüde eliminasyon ürünleri verdiklerini daha önce belirtmiştik. Üte yandan üçüncül substratların kullanılması halinde ise, alkenlerin yegane ürünler olduklarını belirtebiliriz. Katı-sıvı PTC koşullarında florür anyonunun dahi baz olarak görev yaptıkları anlaşılmıştır (Naso and Ronzini , 1974; Chollet et. al. , 1979). Çizelge 2.6'da bazı tipik eliminasyon reaksiyonlarına ilişkin örnekler verilmektedir.

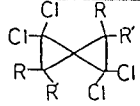
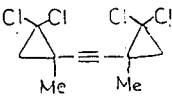

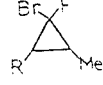


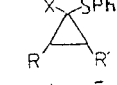
Substrat	Ürün	Katalizör ve reaksiyon ortamı	% verim
$\begin{array}{c} R & C & H & C & H & R' \\ & & & & & \\ & Br & & Br & & \end{array}$ (R, R' =alkil, aril, H)	RCH = CHR'	$Q^+X^- / Na_2S_2O_3, I^- kat/SS$	84-95
RCH_2CH_2Hal	RCH = CH ₂	TE/Bu ⁺ -OK/KS	73-97
$PhCH_2CH_2Br$	PhCH = CH ₂	$Q^+X^- / NaOH/SS$	100
$\begin{array}{c} R & C & H & C & H & R \\ & & & & & \\ & Hal & & Hal & & \end{array}$ (R, R' =H, alkil)	RC ≡ CR'	TE/Bu ⁺ -OK/KS	66-98
ArCH = CXR (R=H, Me ; X=Cl, Br)	ArC ≡ CR	TE/KF/KS	15-80

Çizelge 2.6. PTC koşullarında eliminasyon reaksiyonları

2.5.4. α -Eliminasyonları (karben oluşumu)

PTC tekniğinin en fazla kullanıldığı alan karben oluşumudur (özellikle dihalokarben oluşumu) (Dehmlow and Dehmlow, 1980). Karben oluşumu için katalitik miktar PTC ajanı varlığında (TE, Q^+X^- vs) haloform/bazik sulu faz sistemi kullanılır. Sulu fazdaki KOH veya NaOH derişimi yaklaşık % 50'dir. Aynen alkilleme reaksiyonlarında olduğu gibi bazların görevi interfazda $^-CX_3$ anyonunu oluşturmaktadır. Daha sonra katalizör tarafından organik faza taşınan $^-CX_3$ anyonunun yapısından halojenür anyonunun ayrılmasıyla, karben oluşur. Bu koşullarda HO^- anyonunun organik faza taşınmaması nedeniyle, oluşan karbenlerin hidrolitik yan ürünler vermeleri olası değildir. Bu şekilde organik fazdaki karben, bu fazda yer alan substratlarla tipik karben reaksiyonları (katılma, araya yerleşme vs.) verir. Çizelge 2.7'de bazı tipik karben reaksiyonlarına ilişkin örnekler verilmektedir (Keller, 1979; Weber and Gokel, 1977; Starks and Liotta, 1978; Dehmlow and Dehmlow, 1980).

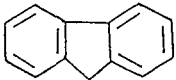
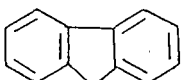
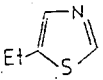
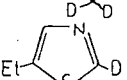
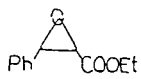

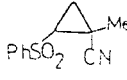


Substrat	Karben Kaynağı	Ürün	Katalizör ve reaksiyon ortamı	% Verim
$PhCH=CH_2$	$CHCl_3$		$Q^+X^-/NaOH/SS$	80-95
	CCl_3COONa		Q^+X^-/KS	80-98
(n=3, 5, 6, 8)				

Substrat	Karben Kaynağı	UrUn	Katalizör ve reaksiyon ortamı	% Verim
$RR'C=C=CRR'$ (R, R'=H, Me)	$CHCl_3$		$Q^+X^-/NaOH/SS$	34-90
$CH_2C(Me)C\equiv$ $\equiv CC(Me)=CH_2$	$CHCl_3$		$Q^+X^-/NaOH/SS$	62
$RCH=CHR'$ (R, R'=H, alkil)	$CHClBr_2$		$TE//NaOH/SS$	80-95
$RCH=CHMe$ (R=alkil, Ph)	$CHBr_2F$		$Q^+X^-/NaOH/SS$	69-88
$RCH=CH_2$ (R=alkil)	$CHBr_3$		$Q^+X^-/NaOH/SS$	78
$ArRC=CH_2$ (R=H, alkil)	CHI_3		$Q^+X^-/NaOH/SS$	20-59
$RCH=CHR'$ (R, R'=H, alkil, Ph) (X=H, Cl)	$PhSCHClX$		$Q^+X^-/NaOH/SS$	63-79

Çizelge 2.7. PTC koşullarında tipik karben reaksiyonları

2.5.5. Baz varlığında gerçekleşen diğer reaksiyonlar (izomerizasyonlar, H/D değişimleri, nükleofilik katılımlar, kondenzasyonlar)

PTC koşullarında oluşan karbanyonların nükleofilik substitüsyon reaksiyonları gerçekleştirdiklerini belirtmiştik. Benzer şekilde, baz varlığında gerçekleşen birçok diğer reaksiyonun da (asetilen ve alkenlerin izomerizasyonları, H/D değişimleri, konjüge katılmalar, aldol kondenzasyonlar, Michael reaksiyonu, Darzen reaksiyonu vs.) PTC koşullarında rahatça gerçekleştiğini belirtebiliriz (Keller, 1979; Weber and Gokel, 1977; Starks and Liotta, 1978; Dehmlow and Dehmlow, 1980). Çizelge 2.8'de bu duruma ilişkin tipik örnekler verilmektedir.

Substrat	Ürün	Katalizör ve Reaksiyon Ortamı	% Verim
$\text{PhRCHC}\equiv\text{CPh}$	$\text{PhRC}=\text{C}=\text{CHPh}$	$\text{Q}^+\text{X}^-/\text{KOH}/\text{KS}$	100
$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{COCH}_3$	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{CD}_2\text{COD}_3$	$\text{Q}^+\text{X}^-/\text{NaOD}, \text{D}_2\text{O}/\text{SS}$	99
		$\text{Q}^+\text{X}^-/\text{NaOD}, \text{D}_2\text{O}/\text{SS}$	98
		$\text{Q}^+\text{X}^-/\text{NaOD}, \text{D}_2\text{O}/\text{SS}$	90
$\text{PhC}\equiv\text{CH}$	$(\text{PhCH}=\text{CH})_2\text{S}$	$\text{TE}/\text{Na}_2\text{S}/\text{SS}$	40
PhCHO		$\text{TE}/\text{K}_2\text{CO}_3, \text{ClCH}_2\text{COOEt}/\text{KS}$	72
RCOR' (R, R'=H, alkil, Ph)		$\text{Q}^+\text{X}^-/\text{NaOH}, \text{ClCH}_2\text{CN}/\text{SS}$	10-80
$\text{PhSO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$		$\text{Q}^+\text{X}^-, \text{NaOH}, \text{MeCHClCN}/\text{SS}$	7-75
$\text{R}_2\text{C}=\text{CHCHO}$ (R=H, alkil, Ph)	$\text{R}_2\text{C}=\text{CHCH}=\text{C}(\text{Z})\text{COOR}'$ (Z=MeCO, EtOCO, CN)	$\text{Q}^+\text{X}^-/\text{ZCH}_2\text{COOR}', \text{K}_2\text{CO}_3/\text{KS}$	14-91
PhCHO	PhCOCHOHPh	$\text{Q}^+\text{CN}^-/\text{SS}$	70
ArCHO	ArCHOHCOOH	$\text{Q}^+\text{X}^-/\text{CHCl}_3, \text{NaOH}/\text{SS}$	75-83
ArCHO	$\text{ArCHNH}_2\text{COOH}$	$\text{Q}^+\text{X}^-/\text{CHCl}_3, \text{LiCl}, \text{NH}_3, \text{KOH}/\text{SS}$	29-81
		Q^+X^- veya $\text{TE}/\text{I}_2, \text{KX}/\text{SS}$	43-50

Çizelge 2.8. PTC koşullarında baz gerektiren reaksiyonlara örnekler

2.5.6. Yükseltgenme Reaksiyonları

2.5.6.1. Permanganat


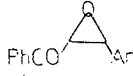
Permanganat anyonunun benzen gibi nanopolar bir ortama taşınması hem sıvı-sıvı hem de katı-sıvı PTC koşullarında gerçekleştirilmiştir (Starks, 1971; Gibson and Hosking, 1965; Sam and Simmons, 1972). Bu yönremlerde MnO_4^- anyonunun, klasik permanganat yükseltgenme koşullarına göre çok daha reaktif olması sözkonusudur. Bu yöntemlerle alkol-ler, olefinler, arenler vs gibi bileşiklerin yükseltgenmele-ri oldukça yumuşak koşullarda gerçekleştirilmiştir. Ancak sıvı-sıvı PTC koşullarında reaksiyonun sulu ortamdaki PH^+ 'a çok bağımlıdır (Weber and Shepherd, 1972; Okimoto and Swern, 1972). Bu nedenle katı-sıvı PTC koşulları daha uygundur denilebilir.

2.5.6.2. Kromat

Benzilik ve allilik alkoller kromat anyonu ile (PTC koşullarında) aldehit ve ketonlara yükseltgenirler (Landini et.al., 1972). Bu yöntemde özellikle birincil al-kollerin, yan ürünler sorunu olmaksızın aldehitlere yükselt-genmeleri söz konusudur.

2.5.6.3. Hipoklorit

Çok ucuz bir yükseltgen olan hipoklorite PTC koşullarında, benzilik ve allilik alkollerin aldehit ve ketonlara yükseltgenmeleri söz konusudur. Ayrıca hipoklorit ile α -monosubstitue ve α, α' -disubstitue birincil aminlerin nitrilleri, aldehitleri ve ketonları verdikleri anlaşılmiştir (Lee and Freedman, 1976). Çizelge 2.9'da PTC koşullarında permanganat, kromat ve hipoklorit yükseltgenme reaksiyonlarına ilişkin örnekler verilmektedir (Keller, 1979; Weber and Gokel, 1977; Starks and Liotta, 1978; Dehmlow and Dehmlow, 1980).

Substrat	Ürün	Katalizör ve Reaksiyon Ortamı	% Verim
$RCH=CH_2$	$RCOOH$	$Q^+X^-/KMnO_4/SS$	81-91
	$HOOC(CH_2)_4COOH$	$TE/KMnO_4/KS$	100
$PhCH=CHPh$	$PhCOOH$	$Q^+X^-/KMnO_4/SS$	95
$RCH=CHR'$	$RCHOHCHOHR'$	$Q^+X^-/KMnO_4, NaOH/SS$	40-80
$RC\equiv CH$	$RCOOH$	$Q^+X^-/KMnO_4/KS$	61-90
$ArMe$	$ArCOOH$	$TE/KMnO_4/KS$	78-100
$PhCH_2CN$	$PhCOOH$	$Q^+X^-/KMnO_4/SS$	86
RCH_2OH (R=alkil, aril)	$RCHO$	$Q^+X^-/K_2Cr_2O_7, H_2SO_4/SS$	78-98
$ArCH_2OH$	$ArCHO$	$Q^+X^-/NaOCl/SS$	47-100
$RR'CHNH_2$ (R, R'=alkil)	$RR'CO$	$Q^+X^-/NaOCl/SS$	84-98
RCH_2NH_2	RCN	$Q^+X^-/NaOCl/SS$	60-76
$PhCOCH=CHAr$		$Q^+X^-/NaOCl/SS$	66-100
$RCONH_2$	$RNCO$	$Q^+X^-/NaOCl/SS$	16-87

Çizelge 2.9. PTC koşullarında yükseltgenme reaksiyonları

2.5.7. İndirgenme Reaksiyonları

Suda dayanıklılığı nedeniyle, PTC koşullarında en uygun indirgenme ajanının NaBH_4 olduğunu belirtebiliriz. BH_4 anyonunun organik faza taşınmasında hem taç eter ve benzeri katalizörler hem de kuaterner tuzları kullanılabilirler (Landini et.al., 1974; Landini et.al., 1975; Cinguini et. al., 1975; Cinguini et.al., 1977). Ancak indirgenme reaksiyonlarında taç eter ve kriptandların katalizör olarak kullanılmalarında, reaksiyon hızının oldukça azaldığı gözlenmiştir (Pierre and Handel, 1974; Pierre et.al., 1975; Handel and Pierre, 1975; Loupy et.al., 1976).

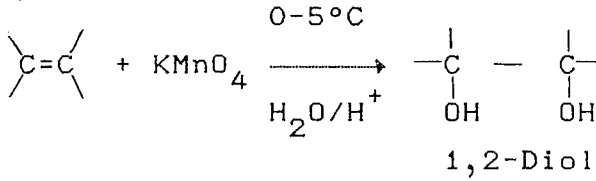
Bu durumun ligandla kompleks yapan Li^+ , Na^+ katyonlarının elektrofilik aktivasyon kabiliyetlerinin azalmasından kaynaklandığı anlaşılmıştır. Üte yandan kuaterner ammonyum tuzlarının katalizör olmaları durumunda da benzer bir hız azalması saptanmıştır (Starks, 1971). Bu etki β -hidroksi alkil grubu içeren kuaterner ammonyum tuzlarının katalizör olmaları ile, bir ölçüde önlenmiştir.

3. DENEL BÜLÜM

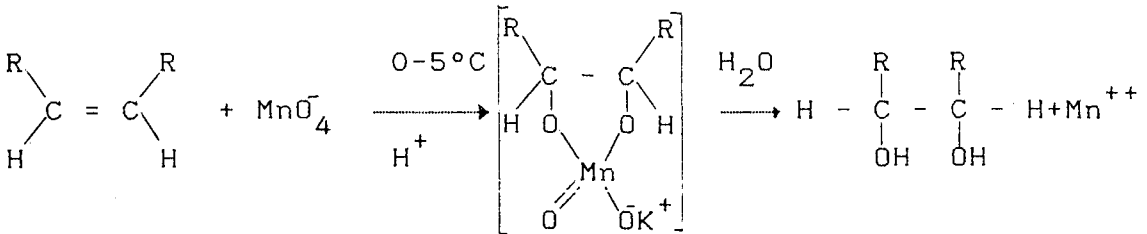
3.1. Giriş ve Amaç

Organik bileşiklerin yükseltgenmeleri ve yükseltgenme sonucu oluşan ürünler, hem kullanılan yükseltgenlere hem de substratlara göre farklılık gösterirler. Bilindiği gibi doymuş hidrokarbonlar yükseltgenmeye duyarsızdırlar. Bunlar ancak hava veya oksijen gazı içinde yanarak CO_2 , H_2O ve ısı verirler.

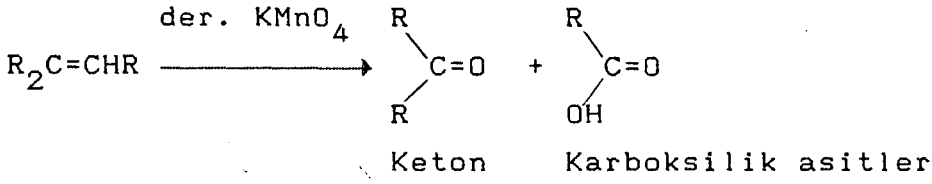
Alkenler de hava veya oksijen varlığında yanarak CO_2 ve H_2O verirler. Ayrıca bazı yükseltgenlerle yükseltgenerek yapılarına göre çeşitli ürünler vermeleri söz konusudur. Özellikle alkenlerin yükseltgenmeye karşı duyarlı olduklarını belirtebiliriz. Örneğin alkenlerin KMnO_4 ile yükseltgenmeleri, iki ayrı ortamda farklı şekilde olur. Bunlardan ilki KMnO_4 'un seyreltik olması ve reaksiyon sıcaklığının $0-5^\circ\text{C}$ arasında olması durumunda diollerin oluşumudur.



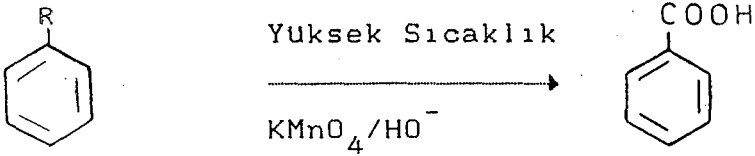
Potasyum permanganatın alkenlere katılmasının mekanizması oldukça karmaşıktır. Yine de mekanizmanın halkalı bir ara ürünle yürüdüğünü; katılmanın bir sis katılması olduğunu ve ara ürünün hidrolizle diole dönüştüğünü belirtebiliriz.



Yükseltgenme koşullarının biraz daha kuvvetli olması durumunda, çiftli bağ kırılır ve alkenler aldehitlere, ketonlara, karboksilik asitlere dönüşürler. Kısaca derişik ılık KMnO_4 çözeltisi ile alkenler yükseltgendiğinde,

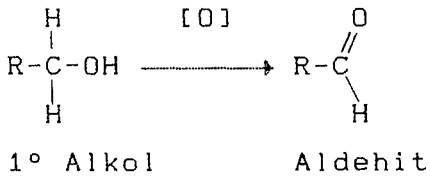


Aromatik bileşiklerin yükseltgenmeye karşı dayanıklı olmalarına karşın, aromatik halkalara bağlı alkil gruplarının yükseltgenmeye karşı duyarlı oldukları bilinmektedir. Yan zincire ilişkin yükseltgenme reaksiyonları sıcak bazik permanganat çözeltisi ile veya yüksek sıcaklıklarda çeşitli katalizörler eşliğinde gerçekleştirilebilir.

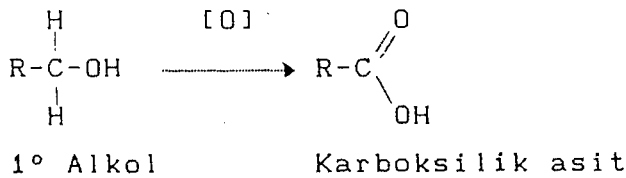


(R = Me , Et)

Alkollerin yükseltgenmeleri sonucunda oluşan ürünler, α -hidrojenlerinin sayısına bağlı olarak değişir. Buna göre iki adet α -hidrojeni içeren birincil alkollerin yükseltgenmeleri sonucunda,



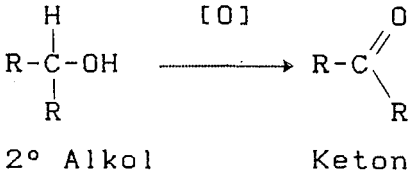
aldehitler veya



karboksilik asitler oluşur. Zira birincil alkollerin yükseltgenme ürünleri olan aldehitlerin yükseltgenmeye karşı

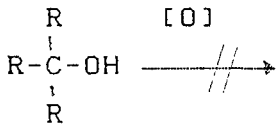
duyarlı olmalarından dolayı birincil alkoller, aldehit aşamasında kalmayarak karboksilik asitlere kadar yükseltgenirler. Eğer aldehit aşamasında kalmak istenirse yükseltgen özenle seçilmelidir.

İkincil alkoller ise, yegane α -hidrojenlerini kaybederek



ketonlara yükseltgenirler.

α -Hidrojeni olmayan uçuncül alkoller ise yükseltgenmeye karşı dayanıklıdırlar.



Fakat asidik bir yükseltgen kullanılırsa uçuncül alkoller dehidre olarak alkenlere dönüşürler ve bu durumda alkenlerin yükseltgenmesi gerçekleşir.

Görüldüğü gibi genelde yükseltgenme reaksiyonları yüksek sıcaklık ve katalizörler gerektirmektedir. Yukarıda adı geçen tüm gruplar için KMnO_4 'un uygun bir yükseltgen olduğunu belirtebiliriz. Ancak çoğu kez verimin düşük olduğu bilinmektedir. Örneğin alkenlerin KMnO_4 ile yükseltgenmesinde verimin çok düşük olduğunu, bundan dolayı adı geçen reaksiyonun sentetik değerinin olmadığını ancak yapı analizinde kullanıldığını belirtmeliyiz.

Klasik yöntemle yapılan yükseltgenme reaksiyonların yanısıra, PTC koşullarında gerçekleştirilen yükseltgenmelerde hem koşulların yumuşak tutulması hem de verimde belirgin bir artışın söz konusu olduğu anlaşılmıştır (Sam and Simmons, 1972). Özellikle katı-sıvı PTC koşullarında gerçekleştirilen yükseltgenme reaksiyonlarında, PTC ajanı olarak kuarterner amonyum ve fosfonyum tuzlarının yanısıra bazı

tipik taç eterlerin kullanılmasının sonunda başarılı sonuçlar elde edildiği görülmüştür. PTC ajanı olarak DCH [18] C-6(10) bileşiğini kullanarak yükseltgenme reaksiyonlarını inceleyen Sam ve Simmons adlı araştırmacıların buldukları sonuçlar oldukça şaşırtıcıdır.

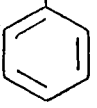
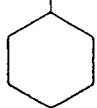
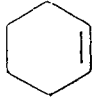
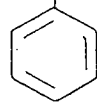
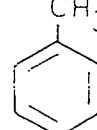
Bu çalışmanın amacı, yükseltgenmeye duyarlı çeşitli substratların (alkoller, alkenler ve arenler), hem klasik yöntemlerle hem de katı-sıvı PTC koşullarında yükseltgenme reaksiyonlarının incelenmesi ve her iki yöntemin sonuçlarının preparatif açıdan kıyaslanmasıdır. Bu amaca yönelik olarak, potasyum permanganatın yükseltgenliğinde, PTC ajanı olarak DCH[18]C-6(10) kullanılmış ve yükseltgenmeler oda sıcaklığında katı-sıvı PTC tekniği ile gerçekleştirilmiştir.

3.2. Çalışma Koşulları

Bu çalışmada izlenen genel teknik, tüm substratlar için yaklaşık aynıdır. Üzletlenecek olursa, apolar bir çözücü içinde (benzen) çözünen substrata, katalitik miktar DCH[18]C-6(10) varlığında katı potasyum permanganatın oda sıcaklığında ilave edilerek; sabit bir karıştırma altında karıştırılması şeklinde açıklayabiliriz. Tüm deneylerde permanganat renginin kaybolması, reaksiyonun bittiğine ilişkin kanıt olarak alınmış ve reaksiyon süresi buna göre tesbit edilmiştir.

3.2.1. Yükseltgenmeleri gerçekleştirilen substratlar

Bu çalışmada bazı alifatik ve aromatik birincil alkollerin, alifatik ikincil alkollerin, alkenlerin ve toluenin yükseltgenmeleri hem PTC hem de klasik koşullarda gerçekleştirilmiş ve sonuçlar kıyaslanmıştır. Bu substratlardan sikloheksen laboratuvarında sentezlenmiş, diğerleri ise piyasadan hazır preparatlar olarak (Merck-Schuchardt) temin edilmişlerdir. Çizelge 3.1'de bu çalışmada yükseltgenmeleri gerçekleştirilen substratların dökümü verilmektedir.

Bileşik No	Substrat adı	Substrat yapısı
50	1-Propanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
51	1-Butanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
52	1-Pentanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
53	1-Oktanol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$
54	Benzil alkol	CH_2OH 
55	2-Propanol	$\text{CH}_3\overset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$
56	2-Butanol	$\text{CH}_3\overset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{CH}_3$
57	Sikloheksanol	OH 
58	Sikloheksen	
59	Stiren	$\text{CH}=\text{CH}_2$ 
60	Toluen	CH_3 

Çizelge.3.2. Yükseltgenme Reaksiyonlarında Kullanılan Substratlar

3.2.2. Fiziksel Verilerin Saptanması

Yapı analizleri için U.V. ve I.R. spektrometreleri, saflık tayini için ince tabaka kromatografisi kullanılmıştır. Ayırma işleminde kristallendirme, ekstraksiyonla ayırma ve damıtma yöntemleri kullanılmıştır.

I.R. spektrumları : 270-30 Hitachi spektrofotometer (Anadolu Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi) ile alınmıştır.

U.V. spektrumları : 150-20 Hitachi spektrofotometr (Anadolu Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi) ile alınmıştır.

İnce tabaka kromatografisi için Merck Kieselgel (GF.254.60) tipi kullanılmıştır. İnce tabaka kromatografisinde, analitik çalışma yapıldığı için plaka kalınlığı 0.25 mm olarak alınmıştır.

3.3. Yükseltgenme Reaksiyonları

Çizelge 3.1'de verilen tüm substratların yükseltgenmelerinde katı-sıvı PTC yöntemi, literatür yöntemleri ve katı-sıvı PTC koşullarında faz transfer ajanı olmaksızın yükseltgeme yöntemleri kullanılmıştır. Çalışılan birincil alkollerde yükseltgenmeye çok duyarlı olan benzil alkol ile duyarlılığı daha az olan butanolün yükseltgenmeleri literatür ve katı-sıvı PTC yöntemlerinin yanısıra, katı-sıvı PTC koşullarında faz transfer ajanı olmaksızın gerçekleştirilmiştir.

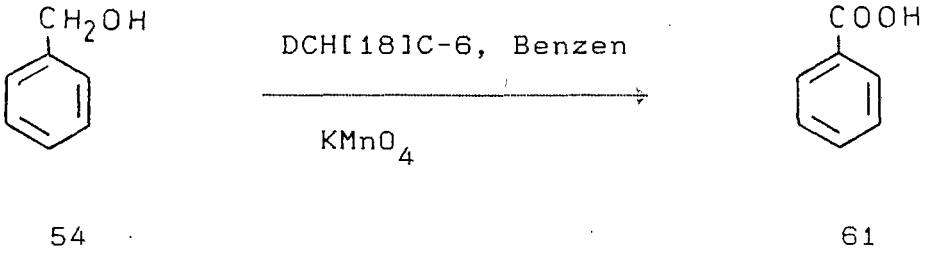
İkincil alkollerin yükseltgenmeleri, katı-sıvı PTC yöntemi ve bu alkollerin literatür yöntemleri ile yapılmıştır.

Alkenler ve arenlerin yükseltgenmelerinde ise, katı-sıvı PTC yöntemi ve katı-sıvı PTC koşullarında faz transfer ajanı olmaksızın gerçekleştirilen yöntem kullanılmıştır.

3.3.1. Benzil alkolün yükseltgenme reaksiyonları

i. Katı-sıvı PTC koşullarında yükseltgenme

Stokiyometrik miktarda benzil alkol ve KMnO_4 alınarak, benzende çözülmüş ve bu çözeltiye katalitik miktar taç eter ilave edilmiştir. Karışım oda sıcaklığında 2 saat süreli karıştırılmıştır. Bu sürenin sonunda karışım süzülerek katı kısım %5'lik KOH ile yıkanarak süzümüştür. Bu işlemden sonra çözelti, seyreltik H_2SO_4 ile asitlendirilerek dietil eterle ekstre edilmiş ve dietil eter ortamdan uzaklaştırılmıştır. Elde edilen ürün (61) su ile yeniden kristallendirilerek yapısı i.r. ve u.v. ile desteklenmiştir.



Verim : % 95

Erime noktası : 121°C (Handbook, 122°)

I.R. Spektrumu (KBr), $\bar{\nu}_{\text{max}}$: 3100-2500 cm^{-1} (OH ve aromatik C-H pikleri); 1700 cm^{-1} (aromatik C=O piki); 1450-1680 cm^{-1} (aromatik C-H gerilim pikleri) ; 690, 715 cm^{-1} (Monosubstitüsyon pikleri)

U.V. Spektrumu (MeOH), λ_{max} : 260.8; 254.2; 249.2 nm

ii. Literatür yöntemi ile yükseltgenme

Stokiyometrik olarak alınan benzil alkol üzerine 100 ml suda çözülmüş 4 gr. KMnO_4 ilave edilerek, oda sıcaklığında reaksiyon tamamlanincaya kadar karıştırılmıştır. Karışım süzülerek katı kısım seyreltik KOH ile yıkanmış ve tekrar süzümüştür. Seyreltik H_2SO_4 ile asitlendirilen çözelti eterle ekstre edilmiştir. Eteri uçurulduktan sonra geriye kalan benzoik asit kristalleri su ile yeniden kristallendi-

rilerek vakumda kurutulmuştur. Ürünün yapısı i.r. ve u.v. ile desteklenmiştir (Golendeev, 1956).

Verim : %73

Erime Noktası : 121 °C (Handbook, 122°C)

iii. Katı-sıvı PTC koşullarında faz transfer ajanı olmaksızın yükseltgenme

Katı-sıvı PTC koşullarında faz transfer ajanı olmaksızın gerçekleştirilen yükseltgenme yöntemi ile benzil alkolün yükseltgenmesi 18 saatte tamamlanmıştır. Elde edilen ürünün yapısı i.r. ve u.v. spektrumları ile kanıtlanmıştır.

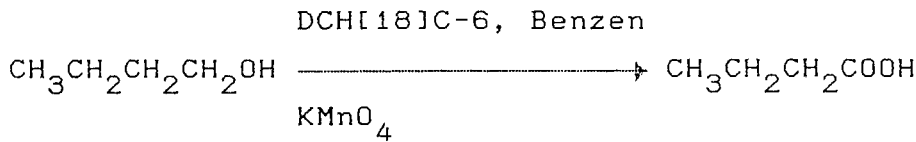
Verim : % 78

Erime Noktası : 121°C (Handbook, 122°C)

3.3.2. 1-Butanol'un yükseltgenme reaksiyonları

i. Katı-sıvı PTC koşullarında yükseltgenme

Benzil alkolün yükseltgenmesinde izlenen yöntem kullanılarak reaksiyon 10,5 saatte tamamlanmıştır. Elde edilen ürün (62) yapısı i.r. ve u.v. spektrumlarıyla desteklenmiştir.



51

62

Verim : % 88

I.R. Spektrumu (saf sıvı), $\bar{\nu}_{\text{max}}$: 3500-2500 cm^{-1} (yayvan-OH piki); 1710 cm^{-1} (alifatik C=O piki)

U.V. Spektrumu (MeOH), λ_{max} : 209.6 nm

ii. Literatür yöntemi ile yükseltgenme

Birincil ve ikincil alkollerin yükseltgenmesinde kullanılan yöntem; isobutil alkolün (2-metil propanol) KMnO_4 ile bazik ortamda yükseltgenmesi yöntemidir (Vogel, 1978).

Bu yönteme göre 111 mmol KMnO_4 100 ml suda çözülerek ayırma hunisine alınmıştır. Bir balana ise 37 mmol Na_2CO_3 ve 83 mmol 1-bütanol alınarak 50 ml suda çözünmüştür. Sürekli karıştırılan bu balanın üzerine damlatma hunisi ile KMnO_4 çözeltisi ilave edilmiş ve karışım sıcaklığı $3-4^\circ\text{C}$ civarında sabit tutulmuştur. Karışım, 4.5 saat karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığında 12 saat dinlendirilerek katı MnO_2 , karışımdan süzülerek ayrılmıştır. Çözelti 15 ml kalıncaya dek buharlaştırılıp soğutulduktan sonra seyreltik H_2SO_4 ile asitlendirilmiştir. Çözelti 25 ml'lik kısımlar halinde eterle üç kez ekstre edilip, susuz Na_2SO_4 üzerinde eter ekstresi kurutulmuştur. Eter uçurulduktan sonra kalan sıvı damıtılarak $155-158^\circ\text{C}$ arasındaki destilat alınmıştır. Elde edilen ürün, i.r. ve u.v. spektrumları ile desteklenmiştir.

Verim : % 74

Kaynama Noktası : $157-158^\circ\text{C}$ (Handbook, $163^\circ\text{C}-757$ mm Hg)

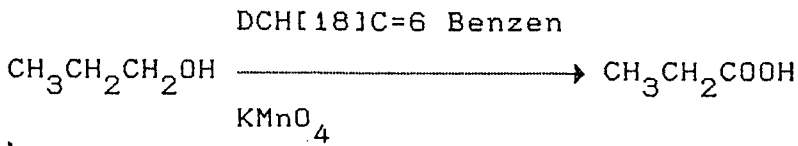
iii. Katı-sıvı PTC koşullarında faz transfer ajanı olmaksızın yükseltgenme

Taç etersiz PVC koşullarında gerçekleştirilmek istenen reaksiyon, çok uzun süre karıştırma yapılmasına rağmen tamamlanmadığı gözlenmiştir.

3.3.3. 1-Propanolün yükseltgenme reaksiyonları

i. Katı-sıvı PTC koşullarında yükseltgenme

Katı-sıvı PTC koşullarında gerçekleştirilen bu reaksiyon, 9.5 saatte sürekli karıştırılarak tamamlanmıştır. Saflaştırma sonunda elde edilen ürünün (63) yapısı i.r. ve u.v. spektrumları ile desteklenmiştir.



50

63

Verim : % 87

I.R. Spektrumu (saf sıvı), $\bar{\nu}_{\text{max}}$: 3500-2500 cm^{-1} (yayvan-OH piki), 1710 cm^{-1} (alifatik C=O).

U.V. Spektrumu (MeOH) λ_{max} : 204,8 nm

ii. Literatür yöntemi ile yükseltgenme

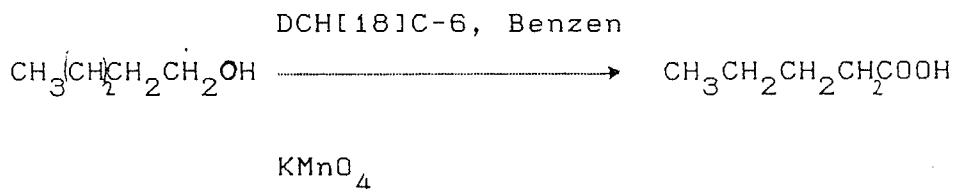
1-Propanolün literatür yöntemi ile gerçekleştirilen yükseltgenme reaksiyonunda elde edilen ürün saflaştırma işlemine tabi tutulmuştur. Ürünün yapısı i.r. ve u.v. spektrumları ile desteklenmiştir.

Verim : % 82

3.3.4. 1-Pentanolün yükseltgenme reaksiyonları

i. Katı-sıvı PTC koşullarında yükseltgenme

Katı-sıvı PTC koşullarına göre 1-pentanolün yükseltgenmesi 12 saatte tamamlanmış ve oluşan ürün saflaştırılmıştır. Ürün (64) yapısı i.r. ve u.v. spektrumları ile desteklenmiştir.



52

64

Verim : % 85

I.R. Spektrumu (saf sıvı), $\bar{\nu}_{\max}$: 3500-2500 cm^{-1} (yayvan-OH piki); 1708 cm^{-1} (alifatik C=O piki)

U.V. Spektrumu (MeOH), λ_{\max} : 210,0 nm

ii. Literatur yöntemi ile yükseltgenme

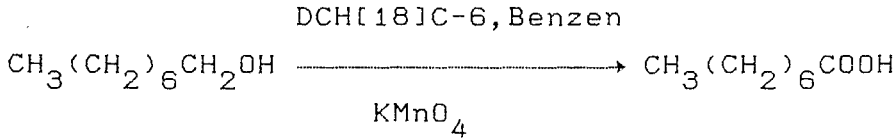
Literatüre göre gerçekleştirilen yükseltgenme reaksiyonu sonunda elde edilen pentanoik asit saflaştırılmış ve ürünün yapısı i.r. ve u.v. spektrumlarıyla desteklenmiştir.

Verim % 65

3.3.5. 1-Oktanolin yükseltgenme reaksiyonları

i. Katı-sıvı PTC koşullarında yükseltgenme

1-Oktanolin PTC koşullarına göre yükseltgenmesi 20 saatte tamamianarak ürün (65) saflaştırılmıştır. Ürünün yapısı i.r. ve u.v. spektrumlarıyla desteklenmiştir.



53

65

Verim : % 61

Erime Noktası : 15-16°C (Handbook, 16°C)

I.R. Spektrumu (CHCl_3), $\bar{\nu}_{\max}$: 3500-2500 cm^{-1} (yayvan-OH piki); 1710 cm^{-1} (alifatik C=O piki)

U.V. Spektrumu (MeOH), λ_{\max} : 204,0 nm

ii. Literatur yöntemi ile yükseltgenme

1-Oktanolin literatüre göre yükseltgenmesi sonunda elde edilen ürün, saflaştırılarak, yapısı i.r. ve u.v. spektrumları ile desteklenmiştir.

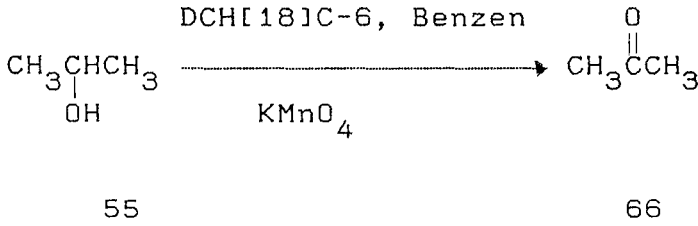
Verim : % 26

Erime Noktası : 15-16°C (Handbook, 16°C)

3.3.6. 2-Propanol'un yükseltgenme reaksiyonları

i. Katı-sıvı PTC koşullarında yükseltgenme

Urünün (66) uçuculuğu göz önüne alınarak yapılan bu çalışmada stokiyometrik olarak alınan reaktiflere katalitik miktarda DCH[18]C-6 ilave edilmiştir. Çok kısa sürede (5 dk) tamamlanan reaksiyon karışımı hiçbir işleme tabi tutulmadan fraksiyonlu damıtmayla damıtılmıştır. 53°C'deki (propanonun 1 atm'deki kaynama noktası 56°C) destilat toplanarak susuz Na_2SO_4 ile kurutulmuştur. Saflaştırılan ürünün (66) yapısı i.r. ve u.v. spektrumları ile desteklenmiştir.



Verim : % 87

I.R. Spektrumu (saf-sıvı), $\bar{\nu}_{\text{max}}$: 1714 cm^{-1} (Alifatik C=O piki); 1222, 1092 cm^{-1} (C-C-C gerilim ve deformasyon pikleri).

U.V. Spektrumu (MeOH), λ_{max} : 270,0 , 203,2 nm

ii. Literatür yöntemi ile yükseltgenme

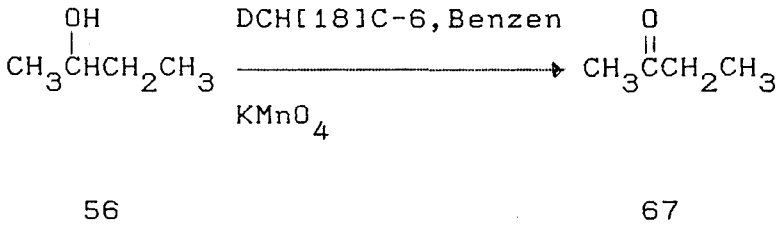
Stokiyometrik olarak alınan substratlar su içinde çözülmüş, buz banyosunda yapılan karıştırmayla reaksiyon 15 dakikada tamamlanmıştır. Fraksiyonlu damıtmayla ayrılan su-aseton karışımı buz banyosu üzerinde toplanmıştır. Susuz Na_2SO_4 ile kurutulan ürünün yapısı i.r. ve u.v. spektrumları ile desteklenmiştir (Vogel, 1978).

Verim : % 74

3.3.7. 2-Butanol'un yükseltgenme reaksiyonları

i. Katı-sıvı PTC koşullarında yükseltgenme

PTC koşullarında fakat suyun çözücü olarak kullanıldığı bu yükseltgenme reaksiyonu 5-10 dk gibi çok kısa sürede tamamlanmıştır. Yapılan saflaştırmalardan sonra elde edilen ürünün (67) yapısı i.r. ve u.v. spektrumları ile desteklenmiştir.



Verim : % 87

I.R. Spektrumu (saf sıvı), $\bar{\nu}_{\text{max}}$: 1704 cm^{-1} (Alifatik C=O piki); 1260, 1160 ve 1146 cm^{-1} (C-C-C gerilim ve deformasyon pikleri).

U.V. Spektrumu (MeOH), λ_{max} : 273,2 nm ; 203,2 nm

ii. Literatür yöntemi ile yükseltgenme

Propanon eldesindeki yöntemle gerçekleştirilen bu yükseltgenme reaksiyonu 15 dakikada tamamlanmıştır. Ürünün yapısı i.r. ve u.v. spektrumları ile desteklenmiştir.

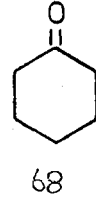
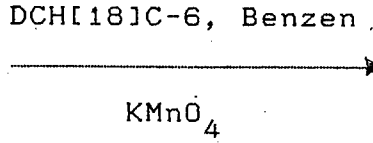
Verim : % 76

3.3.8. Sikloheksanolün yükseltgenme reaksiyonları

i. Katı-sıvı PTC koşullarında yükseltgenme

İkincil alkollerin katı-sıvı PTC koşullarındaki yükseltgenme yöntemine göre yapılan yükseltgenme reaksiyonu 1,5 saatte tamamlanmıştır. Saflaştırma işleminden sonra elde

edilen ürünün (68) yapısı i.r. ve u.v. spektrumları ile desteklenmiştir.



Verim : % 94

I.R. Spektrumu (saf sıvı) , $\bar{\nu}_{\max}$: 1708 cm⁻¹ (sıklık C=O piki); 1300-1100 cm⁻¹ (C-C-C gerilim ve deformasyon pikleri).

U.V. Spektrumu (MeOH), λ_{\max} : 281,2 nm

ii. Literatür yöntemi ile yükseltgenme

Literatür yöntemi ile 5 saatte tamamlanan bu reaksiyon sonunda elde edilen sikloheksanon saflaştırılmış, ürünün yapısı i.r. ve u.v. spektrumları ile desteklenmiştir.

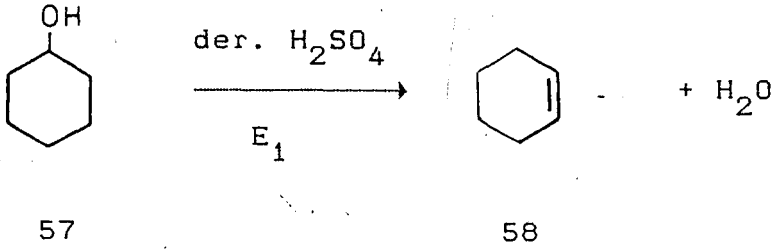
Verim : % 84

3.3.9. Sikloheksenin yükseltgenme reaksiyonları

i. Sikloheksanolden sikloheksen eldesi

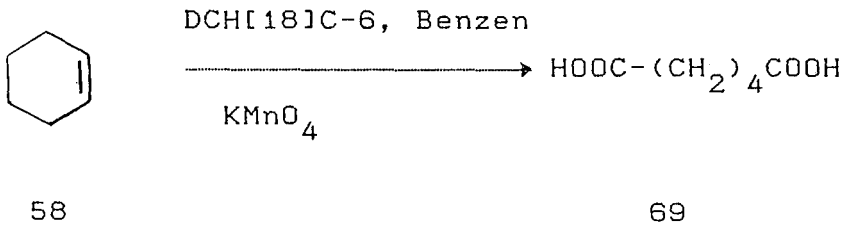
Sikloheksenin (58) yükseltgenmesini inceleyebilmek için sikloheksanolden (57) yararlanıldı.

Yaklaşık olarak 50 gr (42,33 ml) sikloheksanol alınarak 3 ml derişik H₂SO₄ ilave edilerek karıştırılmıştır. Balona fraksiyon başlığı takılarak karışım damıtılmıştır. Damıtılan sikloheksen-su karışımı % 10'luk Na₂CO₃ ile ekstre edilmiştir. Oluşan ürüne 2 gr susuz CaCl₂ ilave edilmiş, 20 dakika sonra ürün CaCl₂'den süzülerek ayrılıp yeniden damıtılmıştır.



ii. Katı-sıvı PTC koşullarında yükseltgenme

Sikloheksenin katı-sıvı PTC koşullarına göre yapılan yükseltgenme reaksiyonu 18 saatte tamamlanmıştır. Saflaştırılan ürünün (69) yapısı i.r. ve u.v. spektrumları ile desteklenmiştir.



Verim % 97

Erime Noktası : 150-153°C (Handbook, 151-153°C)

I.R. Spektrumu (CHCl₃), $\bar{\nu}_{\text{max}}$: 3500-2500 cm⁻¹ (yayvan-OH piki) ; 1694 cm⁻¹ (alifatik C=O piki).

U.V. Spektrumu (MeOH), λ_{max} : 203,6 nm

iii. Katı-sıvı PTC koşullarında faz transfer ajanı olmaksızın yükseltgenme

Taç eter kullanılmadan 30 saatte tamamlanan yükseltgenme reaksiyonu sonunda adipik asit elde edilmiştir. Saflaştırma işlemlerinden sonra alınan i.r. ve u.v. spektrumları, ürünün yapısını desteklenmiştir.

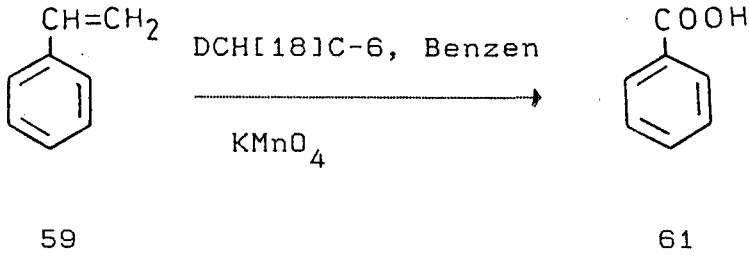
Verim : % 25

Erime Noktası : 150-153°C (Handbook, 151-153°C)

3.3.10. Stirenin yükseltgenme reaksiyonları

i. Katı-sıvı PTC koşullarında yükseltgenme

Katı-sıvı PTC koşullarında 4 saatte tamamlanan yükseltgenme reaksiyonu sonucu elde edilen benzoik asit (61) saflaştırılmış ve benzoik asit yapısı i.r. ve u.v. spektrumları ile desteklenmiştir.



Verim : %83

Erime Noktası : 121-122°C (Handbook, 122°C)

I.R. Spektrumu (CHCl₃), $\bar{\nu}_{\text{max}}$: 3100-2500 cm⁻¹ (OH ve aromatik C-H pikleri); 1700 cm⁻¹ (aromatik C=O piki); 1450-1680 cm⁻¹ (aromatik C-H gerilim pikleri); 690,715 cm⁻¹ (monosubstitüsyon pikleri).

U.V. Spektrumu (MeOH), λ_{max} : 260.8; 254.2; 249.2 nm

ii. Katı-sıvı PTC koşullarında faz transfer ajanı olmaksızın yükseltgenme

Taç eter kullanılmadan yapılan bu reaksiyon 22 saatte tamamlanmış ve ürünün saflaştırılmasından sonra alınan i.r. ve u.v. spektrumları yapıyı desteklemiştir.

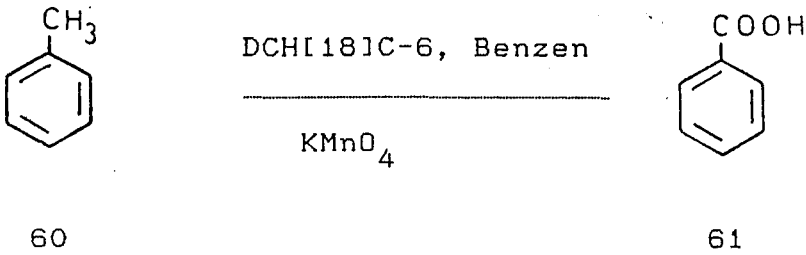
Verim : % 22

Erime Noktası : 121°C (Handbook, 122°C)

3.3.11. Toluenin yükseltgenme reaksiyonları

i. Katı-sıvı PTC koşullarında yükseltgenme

Katı-sıvı PTC koşullarında toluenin yükseltgenmesi yaklaşık 100 saatte tamamlanmıştır. Saflaştırılan ürünün (61) i.r. ve u.v. spektrumları yapıyı desteklemiştir.



Verim : % 71

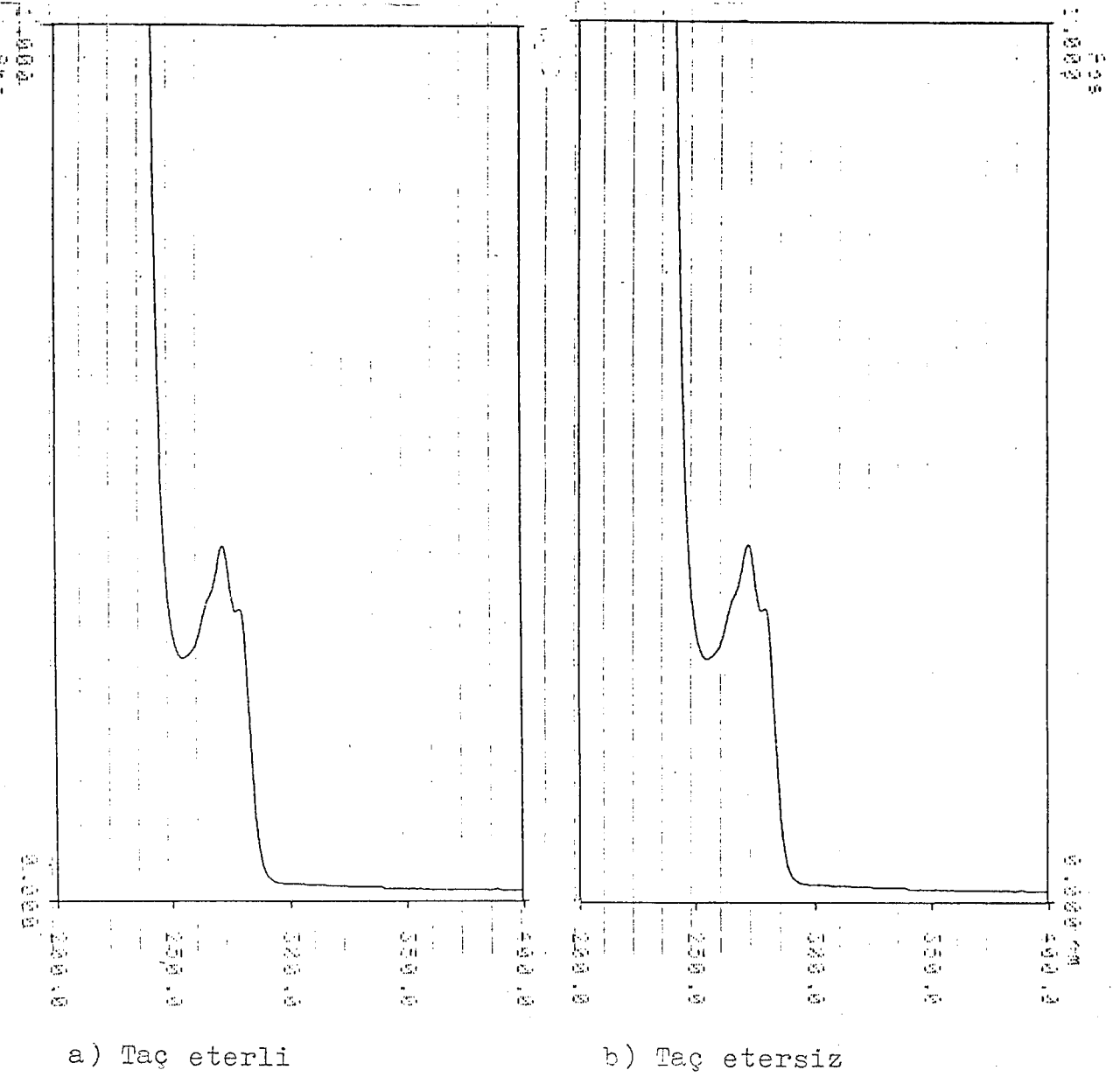
Erime Noktası : 121°C (Handbook, 122°C)

I.R. Spektrumu (CHCl₃), $\bar{\nu}_{\text{max}}$: 3100-2500 cm⁻¹ (OH ve aromatik C-H pikleri); 1700 cm⁻¹ (aromatik C=O pik); 1450-1680 cm⁻¹ (aromatik C-H gerilim pikleri); 690,715 cm⁻¹ (monosubstitusyon pikleri).

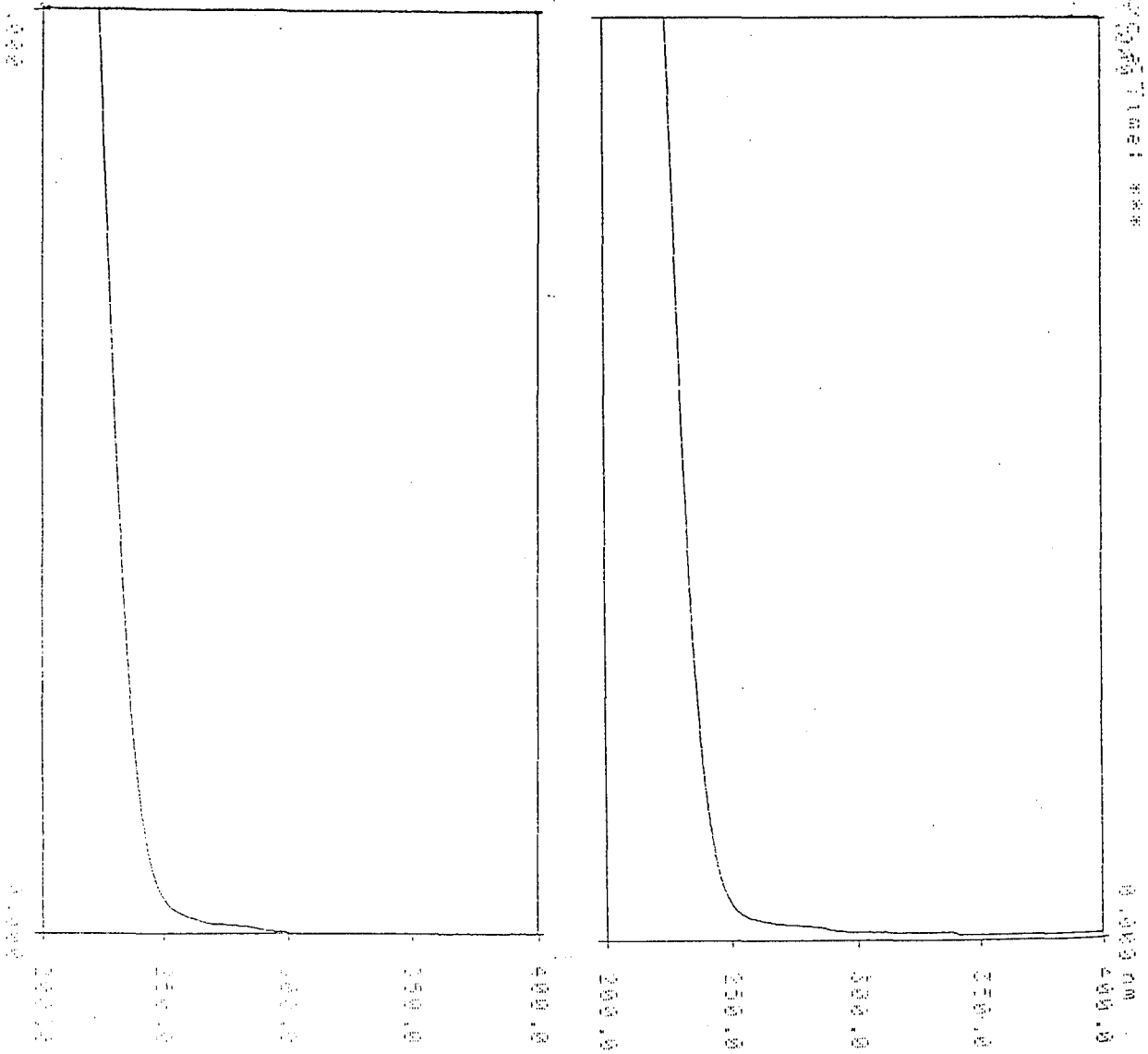
U.V. Spektrumu (MeOH), λ_{max} : 260.8; 254.2; 249.2 nm

ii. Katı-sıvı PTC koşullarında faz transfer ajanı olmaksızın yükseltgenme

Faz transfer ajanı kullanılmadan denenen toluenin yükseltgenme reaksiyonunun, çok uzun süre karıştırma işlemi yapılmasına rağmen tamamlanmadığı gözlenmiştir.



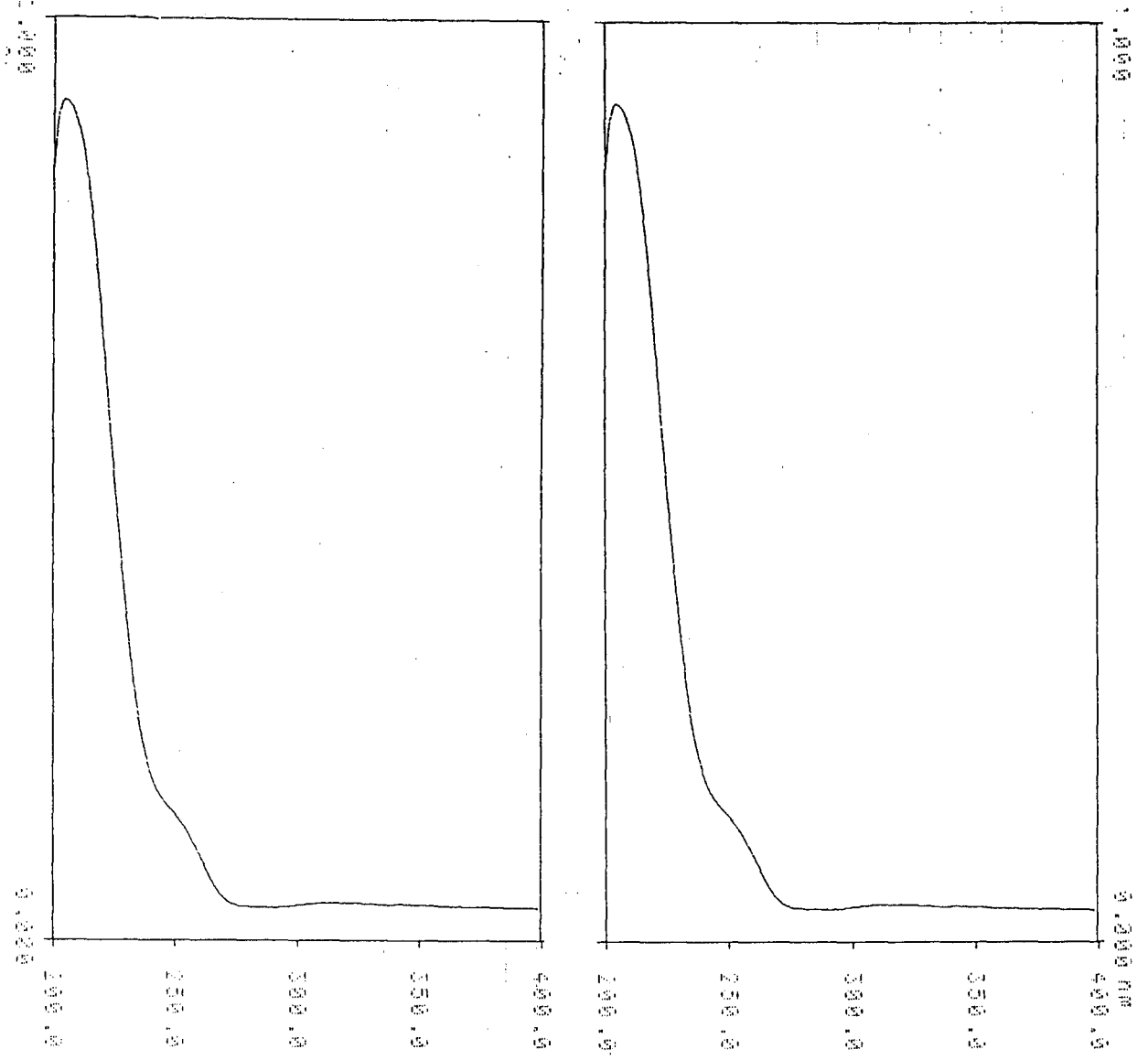
Şekil 3.1. Benzoik asitin (benzil alkolden) U.V. spektrumu
(Me OH).



a) Taç eterli

b) Taç etersiz

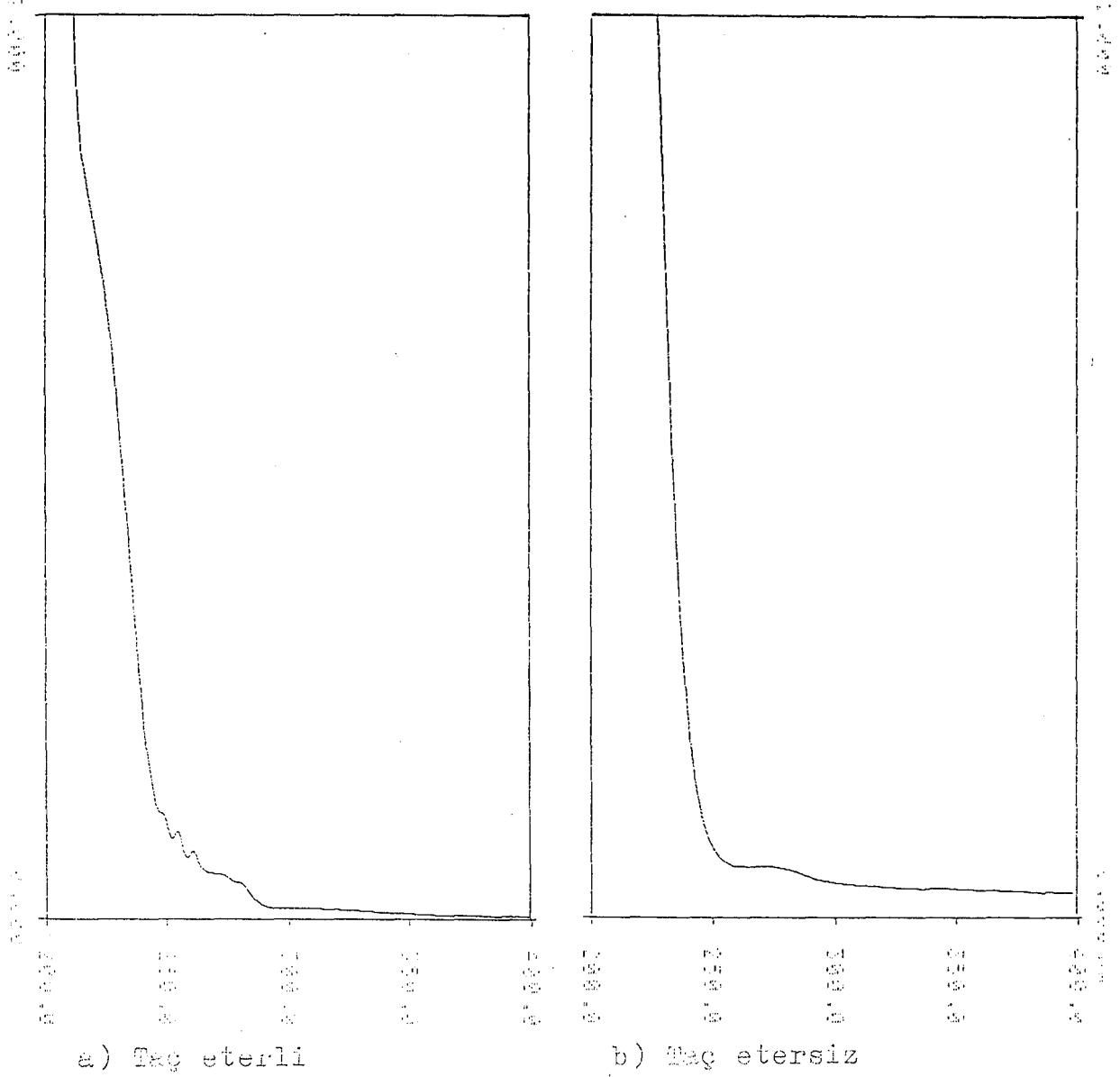
Şekil 3.2. Bütanoik asitin U.V. spektrumu (Me OH).



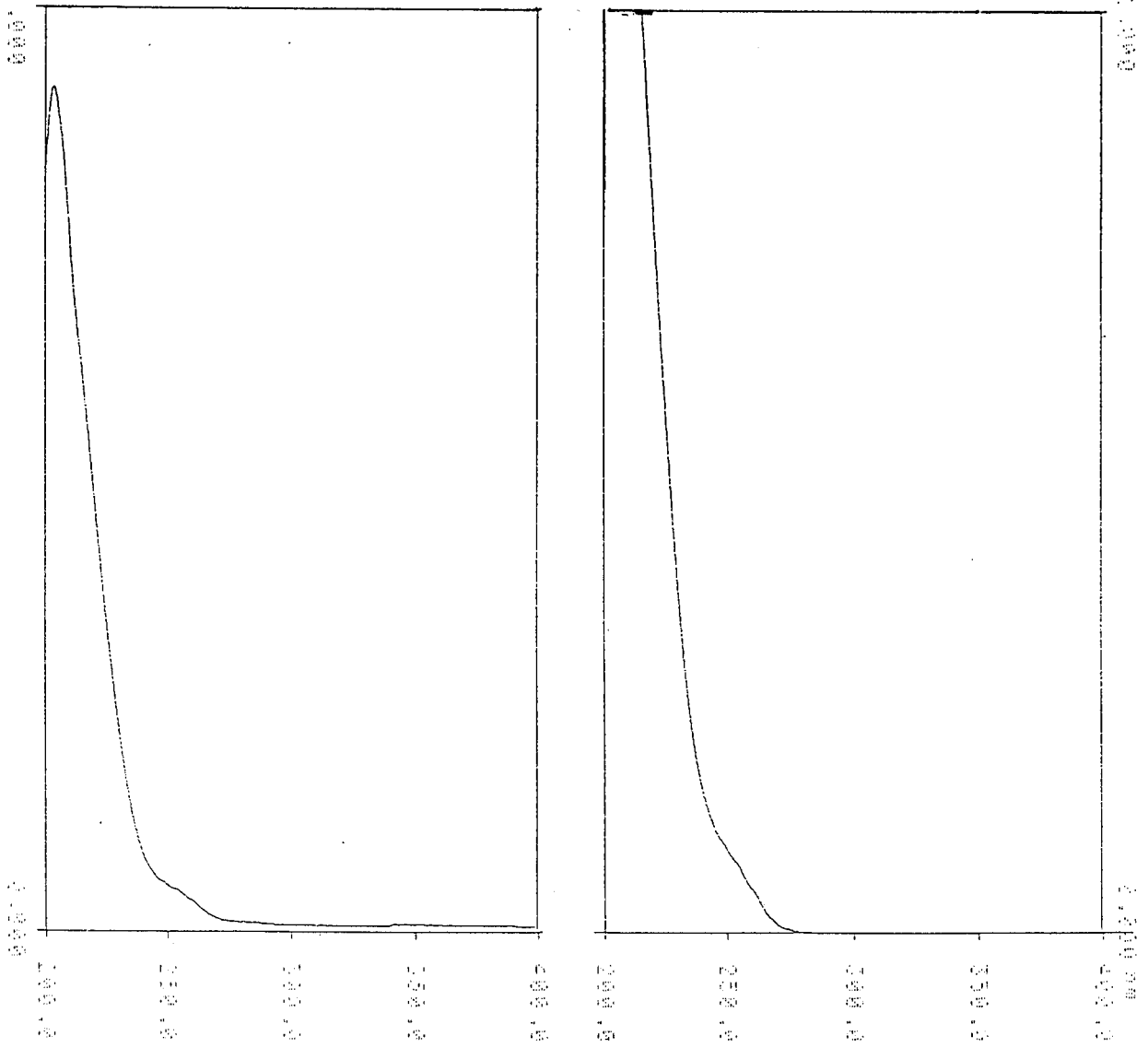
a) Taç eterli

b) Taç etersiz

Şekil 3.3. Propiyonik asitin U.V. spektrumu (Me OH).



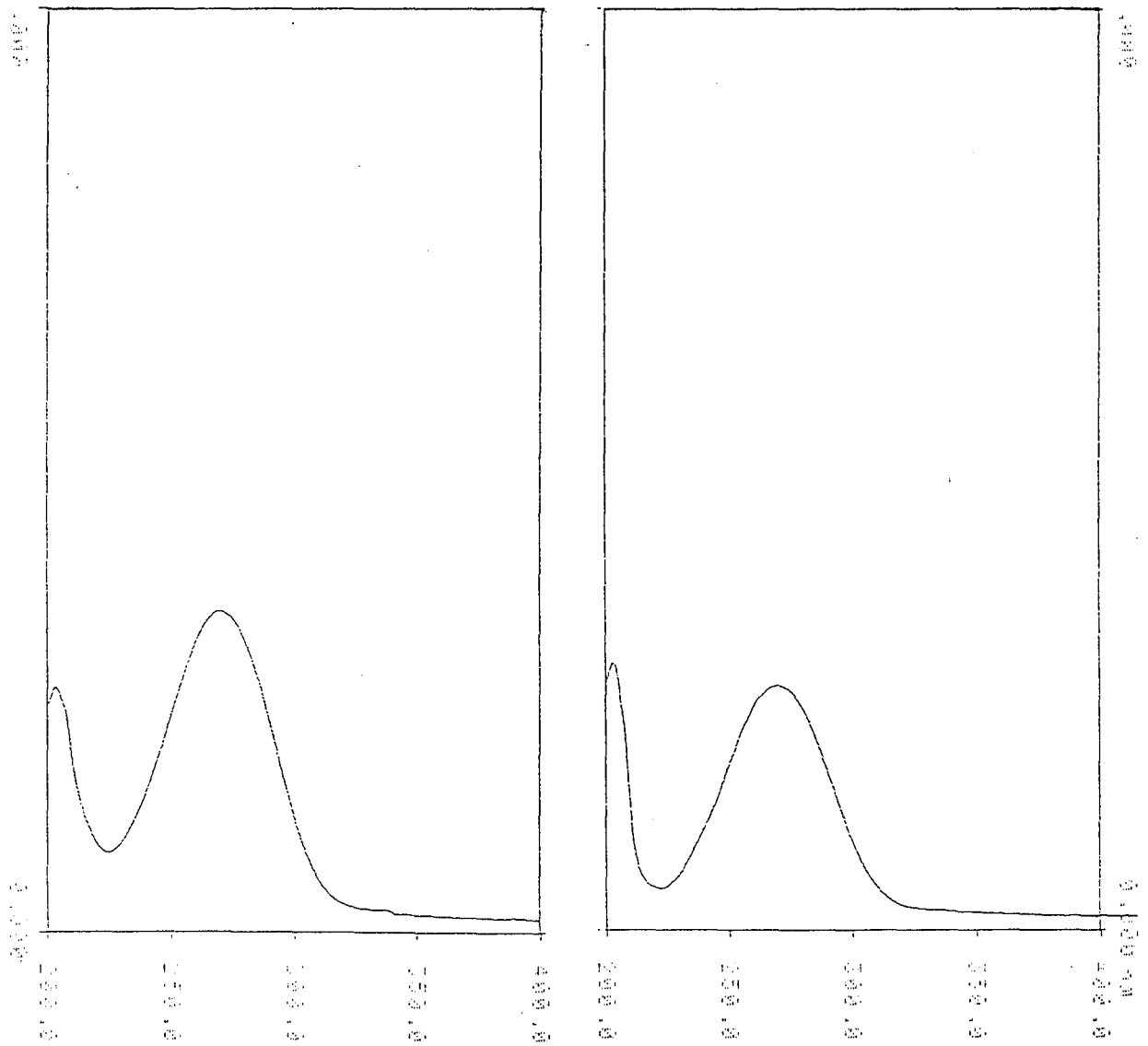
Şekil 3.4. Pentanoik asitin U.V. spektrumu (Me-OH).



a) Taç eterli

b) Taç etersiz

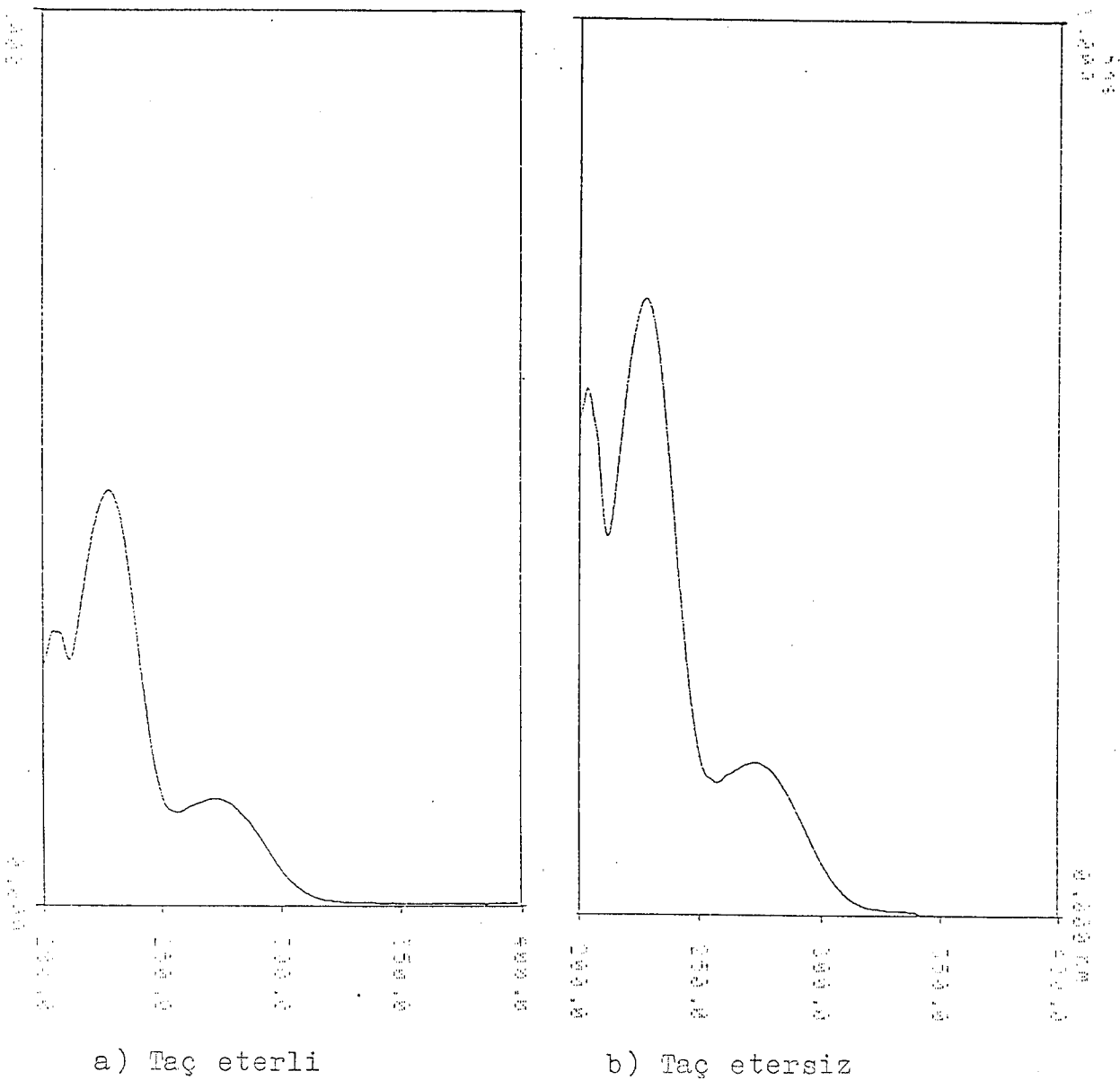
Şekil 3.5. Oktanoik asitin U.V. spektrumu (Me OH).



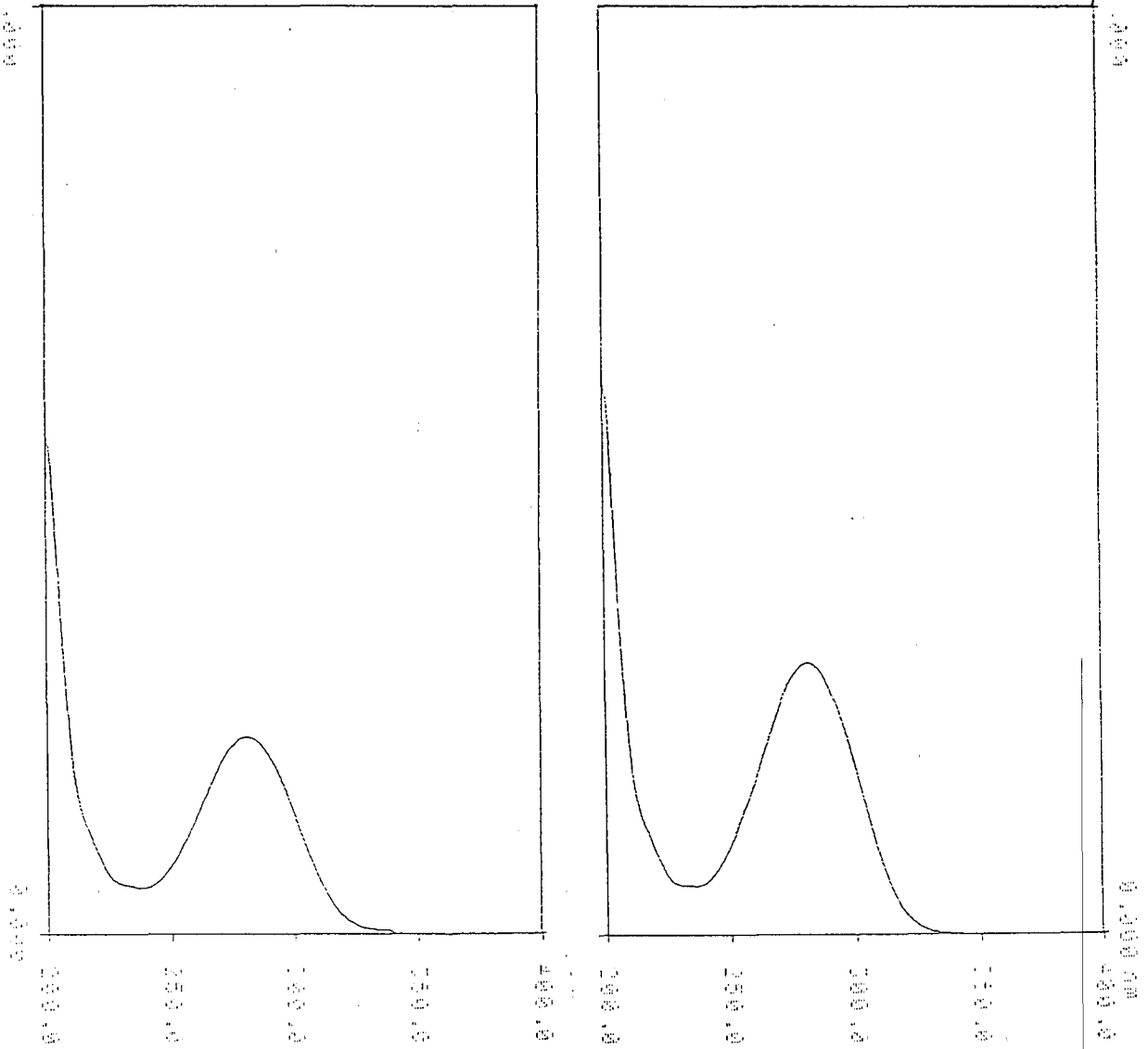
a) Taç eterli

b) Taç etersiz

Şekil 3.6. Asetonun U.V. spektrumu (Me OH).



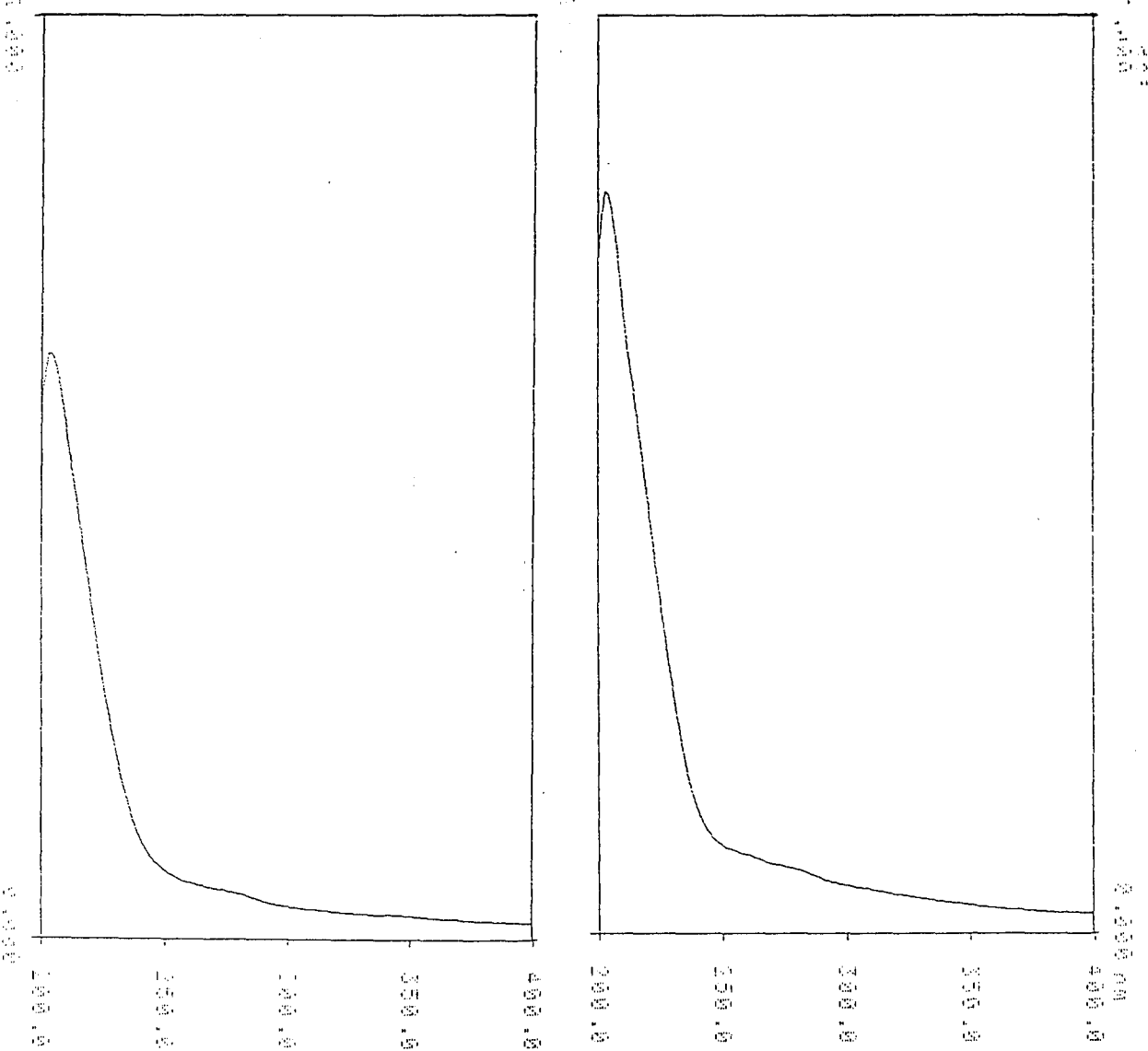
Şekil 3.7. Bütanonun U.V. spektrumu (Me:OH).



a) Taç eterli

b) Taç etersiz

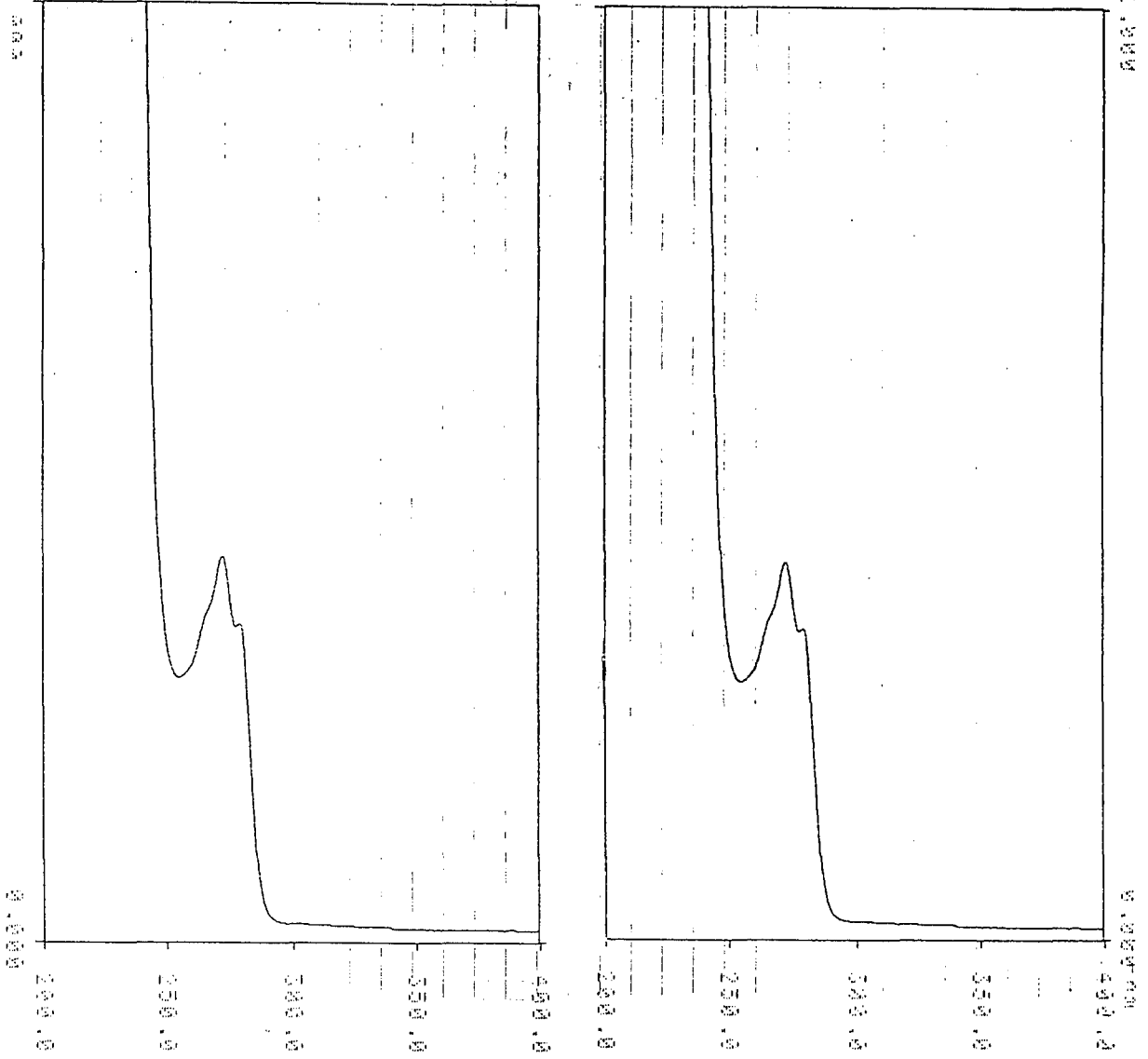
Şekil 3.8. Sikloheksanonun U.V. spektrumu (Me OH).



a) Taç eterli

b) Taç etersiz

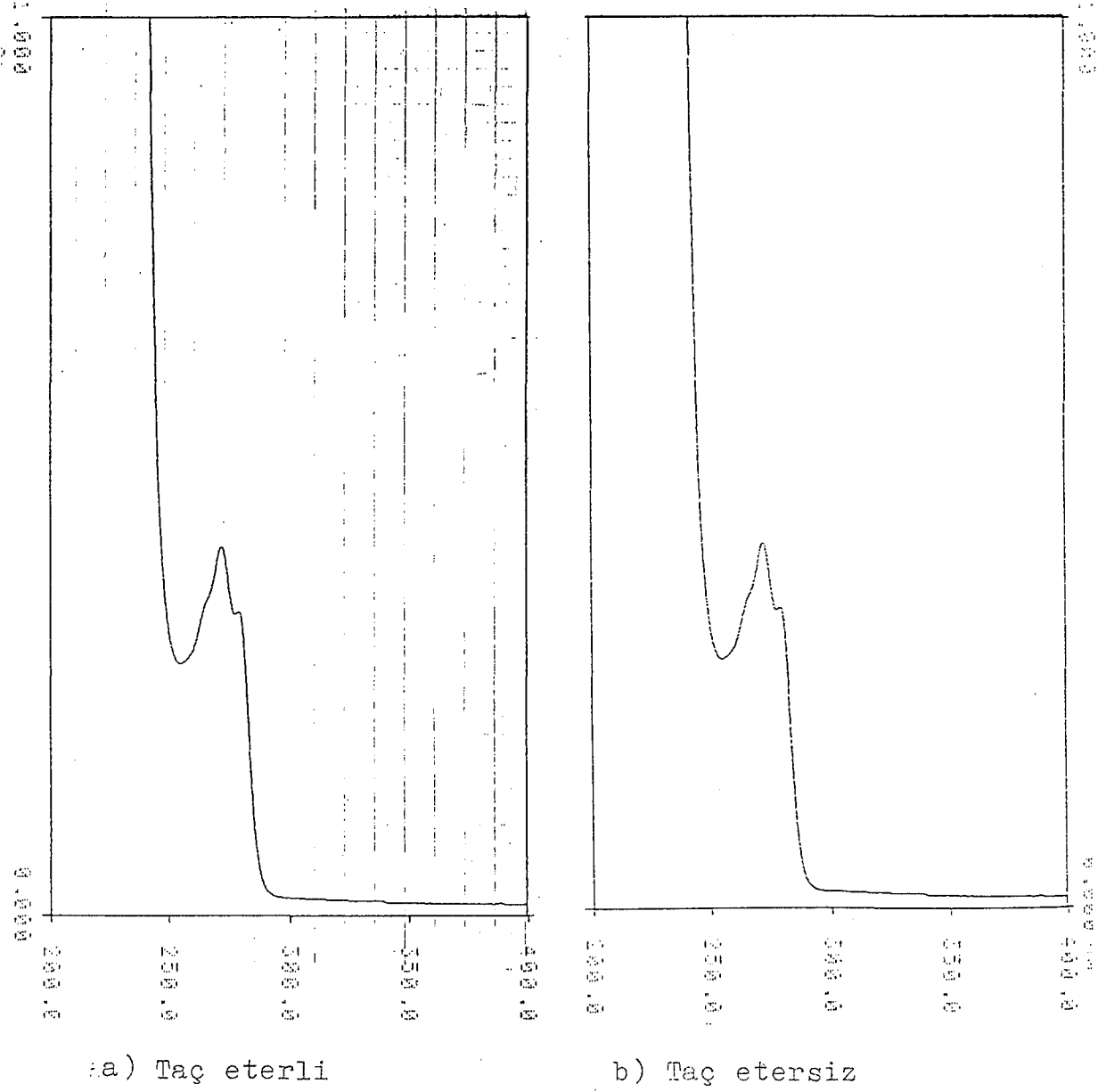
Şekil 3.9. Adipik asitin U.V. spektrumu (Me OH).



a) Taç eterli

b) Taç etersiz

Şekil 3.10. Benzoik asitin (Stirenden) U.V. spektrumu
(Me OH).

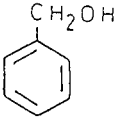
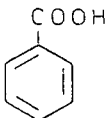


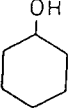
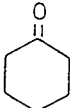

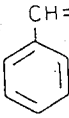
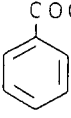
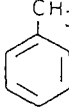
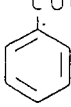
Şekil.3.11. Benzoik asitin (Toluenden) U.V. spektrumu
(Me OH).

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Çalışmanın amacında belirttiği gibi, yükseltgenmeye duyarlı çeşitli substratların yükseltgenmeleri öncelikle katı-sıvı PTC koşullarında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca bu yükseltgenmeler literatür yöntemleri ve PTC koşullarında faz transfer ajanı olmaksızın da gerçekleştirilip, deneysel sonuçlar karşılaştırılmıştır.

Bu amaçla birincil alkollerin, ikincil alkollerin, alkenlerin ve arenlerin katı-sıvı PTC ajanı olarak DCH[18]C-6 varlığında $KMnO_4$ ile yükseltgenmeleri gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.1'de bu substratların, katı-sıvı PTC yöntemi, literatür yöntemleri ve katı-sıvı PTC koşullarında faz transfer ajanı olmaksızın yürütülen deneylerdeki ürün yüzde-leri ve reaksiyon süreleri karşılaştırılmaktadır.

Substrat	Ürün	Verim (%)	Süre (Saat)	Yükseltgenme Yöntemi
		95	2	PTC koşulları
		78	18	PTC koşulları (Taç etersiz)
		73	-	Literatür yöntemi
$CH_3(CH_2)_2CH_2OH$	$CH_3(CH_2)_2COOH$	88	10.5	PTC koşulları
		Reak.yok	>100	PTC koşulları (Taç etersiz)
		74	-	Literatür yöntemi
$CH_3CH_2CH_2OH$	$CH_3(CH_2)_3COOH$	87	9.5	PTC koşulları
		82	-	Literatür yöntemi
$CH_3(CH_2)_3CH_2OH$	$CH_3(CH_2)_3COOH$	85	12	PTC koşulları
		65	-	Literatür yöntemi

Substrat	Urün	Verim (%)	Süre (Saat)	Yükseltgenme Yöntemi
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	61 26	20 -	PTC koşulları Literatür yöntemi
$\text{CH}_3\overset{\text{OH}}{\text{C}}\text{HCH}_3$	$\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_3$	87 74	0.1 0.1	PTC koşulları Literatür yöntemi
$\text{CH}_3\overset{\text{OH}}{\text{C}}\text{HCH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_2\text{CH}_3$	87 76	0.1 0.1	PTC koşulları Literatür yöntemi
		94 84	0.5 5	PTC koşulları Literatür yöntemi
	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	97 25	18 30	PTC koşulları PTC koşulları (Taç etersiz ortam)
		83 22	4 55	PTC koşulları PTC koşulları (Taç etersiz ortam)
		71 -	100 >100	PTC koşulları PTC koşulları (Taç etersiz ortam)

Çizelge.4.1. Yükseltgenme reaksiyonları gerçekleştirilen substratları, oluşan ürünler ve verim yüzdeleri

Çizelge 4.1'de de açıkça görüldüğü gibi birincil alkollerin PTC koşullarında yükseltgenmeleri çok iyi sonuçlar vermiştir. Ancak özellikle belirtilmesi gereken bir nokta ise, birincil alkollerin (RCH_2OH) ilişkin hidrokarbon gruplarının alkil veya aril olması ile alkil gruplarının karbon sayılarının yükseltgenme verimine ve süresine etki ettiği'dir. Örneğin PTC koşullarında benzil alkolün 2 saatte ve % 95'lik bir verimle benzoik asite dönüşmesine karşın, 1-prapanolün % 87'lik bir verimle ancak 9.5 saatte propanoik asite dönüştüğü saotanmıştır. Öte yandan alkil grubunun büyüklüğünün de yükseltgenme verimini ve süresini etkilediğini belirtmiştik. Bu duruma örnek olarak 1-butanolün ve 1-oktanolün yükseltgenmelerini verebiliriz. Bunlardan butanoik asitin % 88'lik bir verimle yaklaşık 11 saatte oluşmasına karşın, oktanoik asitin oluşması 20 saatlik bir sürede ve %61'lik bir verimle gerçekleşmiştir. Bu sonuçlar dikkate alındığında birincil alkollerin yükseltgenmelerine ilişkin verim ve yüzdelerinin, alkil grubunun artan büyüklüğü ile azaldığını belirtmeliyiz. Bu paralellik içinde reaksiyon sürelerinin ise, alkil gruplarının büyüklüğüyle doğru orantılı olarak arttığı anlaşılmıştır.

Birincil alkoller Çizelge 4.1'de de görüldüğü gibi PTC koşullarında yükseltgenmeye oldukça duyarlıdırlar. PTC koşullarında elde edilen sonuçlar, verim ve reaksiyon süreleri, çalışma kolaylığı vs. açılarından klasik permanganat yükseltgenmeleriyle kıyaslandığında şu genellemeleri yapabiliriz:

- i. PTC koşullarında çalışmak çok daha kolaydır.
- ii. Reaksiyon ürünlerinin ayırımı genellikle sorun yaratmamaktadır.
- iii. Reaksiyon süreleri çıkış maddelerinden saf ürünlerin elde edilişlerine kadar hesaplandığında, PTC koşullarında yürütülen yükseltgenmelerin çok daha kısa sürede sonuç verdiği gözlenmiştir.
- iv. Yüzde açısından iki yöntem kıyaslandığında şu durum ortaya çıkmıştır. Küçük alifatik alkollerde elde edilen ürün yüzdeleri her iki yöntem için de yaklaşık aynıdır. Ancak

alkil grupları buyudukçe PTC koşullarında elde edilen ürün yüzdesinin daha fazla olduğu gözlenmiştir. Ürünün 1-propa-nolün klasik koşullardaki yükseltgenme verimi % 82 iken, PTC koşullarında % 88 olmasına karşın, 1-oktanolün klasik koşullardaki yükseltgenme verimi % 26 ve PTC koşullarındaki yükseltgenme verimi % 61 olarak bulunmuştur.

v. Sonuç olarak birincil alkollerin yükseltgenmesinde PTC tekniğinin oldukça yararlı bir yöntem olduğunu ve bu yöntemin özellikle yağ alkollerini için çok uygun olduğunu belirtebiliriz.

Birincil alkollerin yükseltgenmelerinde kullanılan bu iki yöntemin yanısıra, katı-sıvı PTC koşullarında faz transfer ajanı olmaksızın gerçekleştirilebilecek bir çalışmanın ne gibi sonuçlar vereceğini merak ettiğimizden, faz transfer ajanı olmaksızın özellikle seçilen iki alkolün yükseltgenmesi incelenmiştir. Bu amaçla yükseltgenmeye oldukça duyarlı benzil alkolün yanısıra, yükseltgenmeye duyarlılığı ilkinde göre çok daha az olan 1-bütanolün yükseltgenmeleri yürütülmüştür. Sonuç olarak faz transfer ajanı olmaksızın yapılan deneylerde benzil alkolün % 78'lik bir verimle benzoik asite dönüştüğünü fakat yükseltgenme süresinin 18 saat olduğunu, bu sürenin PTC koşullarındaki reaksiyon süresi ile (2 saat) kıyaslanamayacak kadar fazla olduğunu söyleyebiliriz. Yükseltgenmeye duyarlılığı benzil alkole göre daha az olan 1-bütanolün ise bu koşullarda yükseltgenmediğini belirtebiliriz. Bu durumda katı $KMnO_4$ ile organik fazdaki substratın interfaz aracılığıyla reaksiyon verdiği açıktır. Ancak reaksiyon hızı tahmin edildiği gibi çok yavaştır. Özellikle 1-bütanolde hız yavaşlaması o denli fazladır ki, 100 saatlik bir sürede dahi, dönüşümün gerçekleşmediği saptanmıştır.

Çizelge 4.1'de de görüldüğü gibi ikincil alkoller, hem katı-sıvı PTC koşullarında hem de klasik literatur yöntemleri ile yükseltgenmiştir. Çalışmada incelenen ikincil alkollerin her iki teknikle, çok kısa sürede yükseltgendiklerini ve oldukça yüksek verimlerle ürünler verdiklerini vurgulamalıyız. Katı-sıvı PTC koşullarında yükseltgenmeleri incelenen

2-propanol ve 2-bütanolün reaksiyon sürelerinin 5-10 dk. gibi çok kısa olduğu ve yükseltgenme verimlerinin sırasıyla % 74 ve % 87 oldukları, sikloheksanolün bu koşullardaki yükseltgenmesinin 1.5 saatte tamamlandığı ve % 94'lük bir verimle ürünün olduğu saptanmıştır. Burada özellikle değinilmesi gereken bir nokta ise, ikincil alkollerin ürün yüzdelilerindeki farklılıktır. Bilindiği gibi ikincil alkollerin yükseltgenmeleri sonunda "ketonlar" oluşmaktadır. Ketonlar, birincil alkollerin yükseltgenme ürünleri olan karboksilik asitlere kıyasla fiziksel sabitleri daha düşük bileşiklerdir. Ürünlerin bu özelliklerinden dolayı uçucu olmaları, ayırma ve saflaştırma işlemleri sırasında ürün kaybına neden olmuş ve birincil alkollerde saptadığımız paralelligi ortadan kaldırmıştır. Aynı sonuç ikincil alkollerin klasik literatür yöntemlerinde de gözlenmiştir. Bu duruma ilişkin olarak propanonun %74'lük verimle , sikloheksanonun ise %84'lük verimle oluştukları gözlenmiştir. İkincil alkollerin her iki yöntemle yükseltgenme reaksiyonlarının süreleri, birincil alkollerin yükseltgenme sürelerindeki paralellik ile uyum içindedir.

İkincil alkollerin yükseltgenmeye oldukça duyarlı olduklarını ve her iki yöntemle yaklaşık aynı verimlerle ürünler verdiklerini özellikle belirtmeliyiz. Ancak literatür yöntemlerinde oldukça şiddetli tepkimeler veren 2-propanol ve 2-bütanolün PTC koşullarında ise tehlikesiz reaksiyonlar verdiklerini vurgulamalıyız. Kuşkusuz bu durum sentetik açıdan büyük bir avantajdır.

Daha önce de belirtildiği gibi klasik koşullarda alkenlerin $KMnO_4$ ile yükseltgenmelerinin sentetik değerinin olmadığı bilinmektedir. Özellikle yüksek sıcaklıklarda ve HNO_3 gibi kuvvetli yükseltgenler varlığında dahi alkenlerin yaklaşık %50 gibi düşük verimlerle yükseltgendikleri saptanmıştır (Vogel, 1978). Fakat alkenlerin oda sıcaklığında katı-sıvı PTV yöntemiyle yükseltgenmelerinin çok yüksek verimlerle gerçekleştiğini belirtebiliriz. Örneğin PTC koşullarında sikloheksenin %97'lik verimle 18 saatte yükseltgendiği, stirenin ise %83'lük verimle 4 saatte yükselt-

gendiği gözlenmiştir. Ayrıca katı-sıvı PTC koşullarında faz transfer ajanı olmadan gerçekleştirilen yükseltgenmelerde ise, sikloheksenin %25'lik verimle, stirenin %22'lik verimle ürünler verdikleri görülmüştür. Alkenlerin her iki yöntemle yükseltgenmelerindeki sonuçlar, birincil alkollerdeki genellemeler ile uyum içindedirler. Klasik koşullarda yan ürünler veren alkenlerin, PTC koşullarında yan ürün vermeden yükselttiklerini özellikle vurgulamalıyız.

Arenlerin yükseltgenmesine örnek olarak incelenen toluenin, katı-sıvı PTC koşullarındaki yükseltgenmesi uzun bir sürede (100 saat) gerçekleşmesine karşın, % 71'lik verimle benzoik asit oluşturduğunu gözledik. Bilindiği gibi arenler diğer gruplara nazaran yükseltgenmeye daha az duyarlı olup zorlayıcı koşullarda ve kuvvetli yükseltgenlerle ancak yükseltgenebilirler. Bu duruma örnek olarak 100°C'de %84'lük verimle benzoik asit oluşturdukları verilebilir (Yokoyama and Yoshio , 1964, 1969). Ancak PTC koşullarında faz transfer ajanı yokluğunda yürütülen yükseltgenme reaksiyonu sonucunda toluenin yükseltgenmediğini vurgulayabiliriz. Bu durum, arenlerin oda sıcaklığında ve nötral ortamda yükseltgenmeye bütünüyle duyarsız olmalarıyla açıklanabilir.

Özetlenecek olursa, bu tez çalışmasında katı-sıvı PTC koşullarında yürütülen yükseltgenme reaksiyonlarının avantajları araştırılmıştır. Zorlayıcı koşullarda dahi yükseltgenmeleri düşük verimlerle gerçekleşen alkenler ve arenlerin yanı sıra, büyük alkil grupları içeren birincil ve ikincil alkollerin yükseltgenmelerinin katı-sıvı PTC tekniğiyle kolayca gerçekleştiğini ve bu durumun sentetik kimya için büyük bir avantaj olduğunu belirtebiliriz.

KAYNAKLAR

- Angeletti, E. and Tundo, P., Venturello, P., 1980, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1127 p.
- Antoine, J. P. et. al., 1980, Bull. Soc. Chim. Fr., Vol.2, 207 p.
- Bhattacharyya, D. N. et. al., 1965, J. Phys. Chem., 69, 608 p.
- Blasius, E., Janzen K. P., Adrian, W. and Klautke, G., 1977, Z. Anal. Chem., 284, 337 p.
- Blasius, E. and Janzen, K. P. , 1981, 1982, Analytical Application of Crown Compounds and Cryptands, Host Guest Complex Chemistry I and II, 163 p. and 189 p.
- Bradshaw, J. S. and Stott, P. E., 1980, Tetrahedron, 36, 461 p.
- Brändström, A. and Gustavii, K., 1969, Acto Chem. Scand., 23, 1215 p.
- Brändström, A., 1974, Preparative ve Ion-Pair Extraction. Läkemedel : Apotekarsocieteten, AB Hässle.
- Brändström, A., 1977, Adv. Phys. Org. Chem., Vol.15, Fold, V (ed.), 267, 330 p.
- Chollet, A., Hagenbuch, J. P., Vogel, P., 1979, Helv. Chim. Acta, 62, 511 p.
- Cinquini, M., Montanari, F., Tundo, P., 1975, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 393 p.

- Cinquini, M., Montanari, F., Tundo, P., 1977, *Gazz. Chim. Ital.*, 11, 107 p.
- Coxon, A. C. and Stoddart, J. F., 1977, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 767 p.
- Coxon, A. C., Curtis, W. D., Laidler, D. A. and Stoddart, J. F., 1979, *Lock and Key Chemistry with Crown Compounds*, 6, 167 p.
- Cram, D. J., 1976, "Synthetic Host-Guest Chemistry", in *Application of Biochemical Synthesis in Organic Systems*, part II.
- Cram, D. J. and Cram, J. M., 1978, "Design of complexes between Synthetic Hosts and Organic Guests" *Acc. Chem. Res.*, 11, 8 p.
- Danesi, P. R., Meider-Gorcian, H. and Chiarizia, R., 1975, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 37, 1479 p.
- Dehmlow, E. V., 1976, *Tetrahedron Lett.*, 91 p.
- Dehmlow, E. V. and Remmler, T., *J. Chem. Res.* (S) 72 p., (M) 766 p.
- Dehmlow, E. V., 1977, *Fortschritte der Phasentransfer Katalyse*, *Angew. Chem.*, 89, 521 p. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 16, 493 p.
- Dehmlow, E. V. and Dehmlow, S.S., 1980, *Phase Transfer Catalysis*, Weinheim. Verlag Chemie.
- De Jong, F. and Reinhould, D. N. (Eds), 1981, *Stability and Reactivity of Crown-Ether Complex*, Wiley, New York.

- Dietrich, B., Lehn, J. M. and Sauvage, J. P., 1973, "Kryptate, makrocyclische Metallkomplexe", Chem. Ums. Zeit, 7, 120 p.
- Dietrich, B., 1984, "Cryptate complexes" Vol.2, Academic Press, London, 337 p.
- Fornasier, R., Montanari F., Podda, G. and Tundo, P., 1976, Tetrahedron Lett., 1381 p.
- Frensdorff, H.K., 1971, J. Am. Chem. Soc, 93, 600 p.
- French, K. and Vögtle, F., 1979, Liebigs Ann. Chem., 2121 p.
- Fujimoto, M., Nogami, T. and Mikawa, H., 1982, Chem. Lett., 547 p.
- Gibson, N.A., Hosking, J.W., 1965, Aust. J. Chem., 18, 123 p.
- Gokel, G.W. and Durst, H.D., 1976, Crown Ether Chemistry, Aldrichimica Acta, 9, 3 p.
- Gokel, B.W. and Durst, H.D., 1976, Synthesis, 168 p.
- Gokel, G.W., Karzeniowski, S.H., Blum, L., 1977, Tetrahedron Lett, 1633 p.
- Gokel, G. W. and Weber, G.w., 1978, Phase Transfer Catalysis, J. Chem Educ., 55, 350 p.
- Gokel, G. W., Dishong, D. M. and Diamond, C. J., 1980, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1053 p.
- Gokel, G. W. and Karzeniowski S. H. (Eds), 1987, Macrocyclic Polyether Syntheses, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.

- Goldberg, I., 1978, *Acta Crystallogr.*, B 34, 3387 p.
- Goldberg, I., 1980, *The Chemistry of the Ether Linkage*, Supplement E, part I, 175 p.
- Golendeev, V. P., 1955, *Trudy Gor'kovsk. Politekh. Inst.* V. 11, N.3, 5-12 p. ; 1956, *Referat. Zhur.*, Khim. 35763 p.
- Gordon, J. E. and Kutuna, R. E., 1977, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 3903 p.
- Haller, I., Young, W. R. and Gladstone, G. L., 1973, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 24, 249 p.
- Handel, H. and Pierra, J. L., 1975, *Tetrahedron*, 31, 2799 p.
- Handel, H. and Pierre, J.L., 1975, *Tetrahedron*, 31, 2799 p.
- Herriott, A. W. and Picker, D., 1975, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 2345 p.
- Ho (Ed), T. L., 1977, *Hard and Soft Acids and Bases Principle in Org. Chem.* Academic Press, New York.
- Horner, L. and Brich, W., 1978, *Chem. Ber.*, 111, 574 p.
- Hughes, D. L. and Wingfield, J. N., 1977, *J. Chem. Soc. Chem. Commun*, 80
- Irving, M. M. H., 1978, *Coordination Compounds in Analytical Chemistry*, *Pure Appl. Chem.*, 50, 1129 p.
- Izatt, R. M., Raytting, J. H., Melson, D. P., Haymore, B. L. and Christensen, J. J., 1969, 164, 443 p.

- Izatt, R. M., Melson, D. D., Raytting, J.H., Haymore, B.B. and Christensen, J. J., 1971, J. Am. Chem. Soc. 93, 1619 p.
- Izatt, R. M., Terry, R. E., Hoymore, B. L., Hansen, L. D., Dalley, M. K., Aundet, A. G. and Christensen, J. J., 1976, J. Am. Chem. Soc., 98, 762 p.
- Izatt, R. M., Hansen, L. D., Eathough, D. J., Bradshaw, J. S. and Christensen, J. J., Cation Selectivities Shown by Cyclic Polyethers and Their Thia derrvatives, in Metal Ligand Interactions in Organic Chem and Biochem., part I, 1977, Pullman, B., Goldblum; N.(eds.), Riedel, Dordrecht, Hollond, 337 p.
- Izatt, R. M. and Christensen, J. J., 1978, Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds, New York, Academic Press
- Izatt, R. M., Bradshaw, J. S., Nielsen, S. A., Lamb, J. D., Christensen, J. J. and Sen, D., 1985, Chem. Rev., 85, 271 p.
- Jawdosiuk, M. et. al., 1978, Pol. J. Chem., 52, 2189 p.
- Karzeniowski, S. H. and Gokel, G. W., 1977, Tetrahedron Lett., 1637 p.
- Keller, V. E., 1979, Fluka AG.
- Kheifets, V. L., Yakovleva, N. A., Krasil'schik, B. Ya. , 1983, Zh. Prikl.Khim., 46, 549p; 1973, Chem. Abstr., 79, 10505 p.
- Knipe, A. C., 1976, Crown Ethers, J. Chem. Educ., 53., 618 p.

- Knöchel, A. and Rudoph, G., 1974, Tetrahedron Lett., 3739 p.
- Koga, K., 1975, Macrocyclic Polyethers, Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi, 33, 163 p.
- Kolthoff, I.M., 1979, Application of Macrocyclic Compounds in Chemical Analysis, Anal. chem., 51, 12 p.
- Landini, D., Montanari, F., Pirisi, F. M., 1974, J. Chem Soc., Chem. Commun., 879 p.
- Landini, D. et.al., 1975, Gazz. Chim. Ital., 105, 863 p.
- Landini, D., Montanari, F., Rolla, F., 1979, Synthesis, 134 p.
- Landini, D., and Maia, A., Montanari, F., 1980, Nouv. J. Chim., 4, 723 p.
- Lee, G.A. and Freedman, H.H., 1976, Tetrahedron Lett., 1641 p.
- Lehn, J. M., 1977, Pure Appl. Chem., 49, 857 p.
- Lehn, J. M., 1978, Acc.Chem. Res. 11, 49 p.
- Lehn, J.M., 1980, Pure Appl. Chem., 52, 2303 p.
- Leo, A., Hanch, C. and Elkins, D., 1971, Chem. Rev., 71, 525 p.
- Liotta, C.L. and Harris, H. P., 1974, J.Am. Chem. Soc., 96, 2250 p.
- Liotta, C.L., 1978, Application of Macrocyclic Polydentate Ligands to Synthetic Transformations, London, 111 p.

- Liotta, C. L. 1980, *The Chemistry of Functional Groups*, Supplement E., part 1, 157 p.
- Loupy, A., Seyden-Penne, J., Tchoubar, B., 1976, *Tetrahedron Lett.*, 1677 p.
- Makosza, M., 1963, *Tetrahedron Lett.*, 673 p.
- Makosza, M., 1965. *Pure Appl. Chem.*, 43, 439 p.
- Makosza, M., Serafin, B., 1965, *Rocz. Chem*, 39, 1223 p.
- Makosza, M., et. al., 1974, *Tetrahedron* 30, 3723 p.
- Markezich, R. L. et. al., 1977, *J.Org. Chem.*, 42, 3435 p.
- Matsuoka, K., Nogami, T., Matsumdo, T. and Tanaka, H., 1982, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 55, 2015 p.
- Mclachland, R. D., 1974, *Spectrachim. Acta A* 30, 2153 p.
- Montanari, F. et. al., Unpublished results.
- Naso, F. and Ronzini, L., 1974, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.1*, 340 p.
- Newkome, G. R., Franczek, F. R. and Kohli, D. K., 1981, *J.Am. Chem. Soc.*, 103, in Press.
- Okimoto, T. and Swen, D., 1977, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 54, 867A
- Parson, D. G., 1978, *J. Chem. Soc., Perkin I.* 451 p.
- Pedersen, C.J., 1967, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 2495, 7017 p.

- Pedersen, C. J., 1968, J. Am. Chem. Soc., 92, 391 p.
- Pedersen, C. J., 1970, J. Am. Chem. Soc., 92, 391 p.
- Pedersen, C. J., 1971, Aldrichimica Acta, 3,1 p.
- Pedersen, C. J., 1971, J.Org.Chem., 36, 1690 p.
- Pierre, J. L. and Handel, H., 1974, Tetrahedron Lett.,
2317 p.
- Pierre, J. L., Handel, H., Perraud, R., 1975, Tetrahedron,
31, 2795 p.
- Poonia, N. S., 1979, Progress in Macrocyclic Chemistry, 1,
115 p.
- Presmann, B. C., Harris, H. J., Jagger, W. S. and Jonson, J.
H., 1967, Proc. nat. Acad. Sci., 58, 1948 p.
- Quan, P. M. and Korn, S.R., 1977, Germ. Offenl., 2, 634 p.,
419 p.; 1977, Chem. Abstr., 87, 52942 p.
- Reeves, W.P., Simmons, A., Keller, W., 1980, Synth.
Commun., 10, 633 p.
- Sam, D. J. and Simmons, H. E., 1972, J. Am. Chem. Soc., 94,
4024 p.
- Sam, D.J. and Simmons, H.E., 1974, J.Am. Chem. Soc., 96,
2252 p.
- Serrio Duggan, A. J., Grabowski, E. J. J., Russ, W. K.,
1980, Synthesis, 573 p.
- Schmidtchen, F. P., 1977, Angew. Chem., 89, 751 p.

- Smid, J., 1972, *Angew.Chem.*, 84,127 p.
- Starks, C. M. and Napier, D. R., 1968, *Ital. Patent*, 832, 967 p.
- Starks, C. M. and Napier, D. R., 1969, *French Patent* 1, 573, 164 p.
- Starks, C. M. and Napier, D. R., 1970, *Chem. Abstr.*, 72, 115271 p.
- Starks, C. M. and Napier, D. R., 1971, *Brit. Patent* 1, 227, 144 p.
- Starks, C. M., 1971, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 195 p.
- Starks, C. M. and Owens, R. M., 1973, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 3613 p.
- Starks, C. M. and Liotta, C., 1978, *Phase Transfer Catalysis*.
- Stoddart, J. F., 1980, *Lect. Heterocycl. chem.*, 5, 47 p.
- Takeda, V., 1984, *The Solvent Extraction of Metal Ions by Crown Compaunds, Host Guest Complex chemistry III*, *Curr. Chem.*, 121,1p.
- Truter, M. R., 1977, *Metal-Ligand Interactions in Org. Chemistry and Biochemistry*, part I, 317 p.
- Turro, N. J., Gratzel, M. and Braun, A. M., 1980, *Angew. Chem.*, 92, 712; 19, 675 p.
- Vogel's, 1978, *Textbook of Partical Org. Chemistry*, 474 p.
- Vögtle, F. and Neumann, P., 1973, *Chemiker-Ztg.*, 97, 600 p.

- Vögtle, F. and weber, E., 1974, Angew. Chem., 86, 896 p.
- Vögtle, F. and Weber, E., 1977, Kontakte, 1, 11 p.
- Vögtle, F. and Weber, E., 1979, Angew. Chem., 91, 813 p.
- Vögtle, F. and Muller, W.M., 1980, Chem. Ber., 113, 2081 p.
- Vögtle, F., Weber, E., Elben, U., 1980, Kontakte, 36 p.
- Vögtle, F., Muller, W.M. and Weber, E., 1980, Chem. Ber., 1130 p.
- Vögtle, F. and Muller, W. M., 1981, Chem. Ber., 114, in press.
- Vögtle, F. and Weber, E., 1981, The Chemistry of the Ether Linkage, Supplement E., part 1, 59 p.
- Weber, W.P. and Shepherd, J.P., 1972, Tetrahedron Lett., 4907 p.
- Weber, E. and Vögtle, F., 1976, Chem. Ber., 109, 1803 p.
- Weber, E. and Vögtle, F., 1977, Neutrale Organische Komplex Liganden und ihre alkali Komplexe II, Kontakte, 3, 36 p.
- Weber, W. P. and Gokel, G. W., 1977, Phase Transfer Catalysis in Organic Synthesis, Springer-Verlag
- Weber, E. and Vögtle, F., 1978, Neutrale Organische Komplex liganden und ihre Alkali Komplexe II, Kontakte, 2, 16 p.

- Weber, E., Vögtle, F., 1980, Inorg. Chima. Acta, 45, 165 p.
- Weber, E., 1982, Progress in Crown. Ether Chemistry (part WC), Kontakte, 1, 24 p.
- Weber, E., 1983, Angew. Chem., 95, 632 p.
- Weber, E., 1983, Liebigs Ann. Chem., 770 p.
- Weber, E., 1983, Progress in Crown Ether Chemistry, Kontakte, 1, 38 p.
- Weber, E., 1984, Progress in Crown Ether Chemistry, Kontakte, 1, 26 p.
- Wilczynski, W., Jawdosiuk, M., Makosza, M., 1977, Roz. Chem., 51, 1643 p.
- Yokoyama, Y. (Japan Distillation Apparatus Manufg. Co., Ltd.), Japan, 1969, Appl. 150 p.; 1964, 2 p.