



**İMİDAZOL TÜREVİ BİLEŞİKLER KULLANARAK BAZI
ALDEHİTLERİN, KETONLARIN ELDESİ VE AROMATİK
BİLEŞİKLERİN BROMLANMASI**

Miray ERYAPRAK

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

HAZİRAN 2017

Miray ERYAPRAK tarafından hazırlanan “İMİDAZOL TÜREVİ BİLEŞİKLER KULLANARAK BAZI ALDEHİTLERİN, KETONLARIN ELDESİ VE AROMATİK BİLEŞİKLERİN BROMLANMASI” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Nebahat DEĞİRMENBAŞI

Kimya, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Başkan: Doç. Dr. Mükerrrem ŞAHİN

Enerji Sistemleri Mühendisliği, Yıldırım Beyazıt Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye: Yrd. Doç. Dr. Fatma EROL

Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Tez Savunma Tarihi: 14/06/2017

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Hadi GÖKÇEN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Miray ERYAPRAK

14 / 06 / 2017

İMİDAZOL TÜREVİ BİLEŞİKLER KULLANARAK BAZI ALDEHİTLERİN, KETONLARIN ELDESİ VE AROMATİK BİLEŞİKLERİN BROMLANMASI

(Yüksek Lisans Tezi)

Miray ERYAPRAK

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Haziran 2017

ÖZET

Son yıllarda organik sentezlerde moleküler bromun kullanılmasının dezavantajlarından dolayı çevre dostu bromlu organik bileşiklerin kullanımının önemi giderek artmaktadır. Alkollerin karbonil bileşiklerine ılımlı ve nötral koşullar altında oksidasyonu için çevreci yeni yöntemler geliştirilmektedir. Ayrıca organik tepkimelerde ultrasonik dalga kullanımı ile ilgili çalışmalar önem kazanmıştır. Bu çalışmada yeni bir bromlu organik bileşik olan 2-metilimidazolyum bromokromat (2-MIBC) ve alümina destekli 2-metilimidazolyum bromokromat (2-MIBC/alümina) bileşikler sentezlendi. 2-MIBC'nin yapısı aydınlatıldı. Erime noktası, çözünürlük, pH ve iletkenlik özellikleri incelendi. Bazı alkoller ve oksimler 2-MIBC ve 2-MIBC/alümina bileşikler ile geri soğutucu altında ve ultrasonik destekli ortamda yükseltgenerek karbonil bileşikler elde edildi. 2-MIBC ile geri soğutucu altında ve ultrasonik destekli ortamda bazı aromatik bileşikler bromlandı. Ayrıca, tepkime koşullarını optimize etmek amacıyla 2-MIBC'nin depolama süresi, substrat:2-MIBC oranı ve farklı çözücülerin etkileri incelendi. 2-MIBC'nin oldukça yüksek verimle elde edilen, çalışılması rahat, hazırlanması kolay, nem çekici özelliği olmayan, etkinliğini uzun süre koruyan ve asidik olmayan kararlı bir bileşik olduğu gözlenmiştir. Bu çalışmada literatürde ilk kez yeni bir alümina destekli bromokromat bileşiği ultrasonik dalga kullanılarak sentezlendi. Ayrıca bu reaktif ile alkollerin ve oksimlerin karbonil bileşiklerine dönüştürülmesi alümina/ultrasonik destekli ortamda ilk kez yapıldı. Alüminalı 2-MIBC'nin yükseltgenme tepkimesinde ve 2-MIBC'nin bromlama tepkimesinde ultrasonik dalga kullanılması ile elde edilen sonuçlar literatürle karşılaştırıldığında reaktifin mevcut halojenli krom reaktiflerine kıyasla avantajlı olduğu görülmüştür.

Bilim Kodu : 20114

Anahtar Kelimeler : Metilimidazolyum bromokromat, bromlama, yükseltgenme, ultrasonik

Sayfa Adedi : 63

Danışman : Prof. Dr. Nebahat DEĞİRMENBAŞI

SYNTHESIS OF SOME ALDEHYDES, KETONES AND BROMINATION OF
AROMATIC COMPOUNDS USING OF IMIDAZOLE DERIVATIVE COMPOUNDS

(M. Sc. Thesis)

Miray ERYAPRAK

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

June 2017

ABSTRACT

In recent years, due to the disadvantages of using molecular bromine in organic synthesis, the importance of using environmentally friendly brominated organic compounds have been increasing. New environmentally friendly methods are being developed for oxidation of alcohols to carbonyl compounds under neutral and mild conditions. In addition, studies on the use of ultrasonic waves in organic reactions have gained importance. In this study, a new bromo-organic compound, 2-methylimidazolium bromochromate (2-MIBC) and alumina supported 2-methylimidazolium bromochromate (2-MIBC/alumina) were synthesized. The structure of 2-MIBC was elucidated. Properties such as melting point, solubility, pH and conductivity were investigated. Some alcohols were oxidized to carbonyl compounds with 2-MIBC and 2-MIBC/alumina under reflux in ultrasonically supported medium. Some aromatic compounds were also brominated with 2-MIBC under reflux in ultrasonically supported medium. Furthermore, in order to optimize the reaction conditions, the storage time of 2-MIBC, substrate: 2-MIBC ratio and effect of different solvent were investigated. It has been observed that 2-MIBC was obtained with a very high yield and it was found to be non-acidic, stable, easy to work with, easy to prepare, non hygroscopic and long lasting its activity. In this work, a new alumina-supported bromochromate compound was synthesized by using ultrasonic wave for the first time in the literature. In addition, conversion of alcohols/oximes to carbonyl compounds with this reagent was done for the first time in an alumina/ ultrasonically assisted environment. The results obtained with the use of ultrasonic waves in the oxidation reaction of alumina supported 2-MIBC and in the bromination reaction of 2-MIBC were found to be advantageous compared to the results obtained with halogenated chromium reagents in the present literature.

Science Code : 20114

Key Words : 2-Methylimidazolium bromochromate, bromination, oxidation, ultrasonic

Page Number : 63

Supervisor : Prof. Dr. Nebahat Değirmenbaşı

TEŞEKKÜR

Değerli bilgilerinden faydalandığım ve her konuda yardımcı olan danışman hocam Prof. Dr. Nebahat DEĞİRMENBAŞI'na çok teşekkür ederim.

Deneylerimizi yaptığımız Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Laboratuvar olanaklarını sağlayan Kimya Bölüm Başkanlığı'na teşekkür ederim. Kimyasal yapı tayininde kullandığımız ^1H -NMR, ATR-FTIR gibi analizler için Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümüne, Gazi Üniversitesi Kimya Bölümüne ve ODTÜ Merkezi Laboratuvarına teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarım sırasında manevi desteklerini her zaman yanımda hissettiğim aileme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1.GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. Krom İçeren Reaktifler	3
2.1.1.Jones reaktifi	3
2.1.2.Collins reaktifi	5
2.1.3. Piridinyum dikromat (PDC).....	7
2.1.4. Piridinyum klorokromat (PCC).....	8
2.1.5. Sodyum ve potasyum dikromat tuzları	10
2.2. Bromlama Tepkimeleri	11
2.2.1. Moleküler brom kullanarak bromalama.....	11
2.2.2. Bromo-Organik bileşikler ile bromlama	14
2.2.3. Diğer bromo-organik bileşikler ile bromlama.....	15
3. ARAÇ, GEREÇ VE YÖNTEM.....	23
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Çözeltiler	23
3.1.1.Alkoller ve oksimler	23
3.1.2. Kullanılan çözücüler	23

	Sayfa
3.1.3. Kullanılan diğerk kimyasal maddeler	24
3.1.4. 2,4-Dinitrofenilhidrazin çözültisi	25
3.2. Ölçümler ve Cihazlar	25
3.2.1. Elementel analizi.....	25
3.2.2. ATR-IR spektrumları	26
3.2.3. ¹ H-Nükleer magnetik rezonans spektrumları	26
3.2.4. Gouy terazisi ile magnetik duyarlılık	26
3.2.5. İletkenlik ölçümleri	26
3.2.6. pH ölçümleri	26
3.2.7. Ultrasonik banyo	26
3.2.8. Erime noktası tayini.....	26
3.3. Yöntem.....	27
3.3.1. Halojen içeren krom bileiklerinin sentez yöntemi	27
3.3.2. Alümina destekli halojen içeren krom bileşiklerinin sentez yöntemi.....	27
3.3.3. Yükseltgenme yöntemi.....	28
3.3.4. Bromlama yöntemi.....	28
4. DENEYSEL KISIM	29
4.1. 2-Metilimidazolyum Bromokromatın Sentezi.....	29
4.2. Alümina Destekli 2-Metilimidazolyum Bromokromatın Sentezi (2-MIBC/Alümina).....	29
4.3. Alkollerin ve Oksimlerin Yükseltgenmesi için Genel Yöntem.....	30
4.4. Bromlama Deneyi İçin Genel Yöntem.....	31
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	33
5.1. 2-MIBC'nin Yapısının Aydınlatılması	33

	Sayfa
5.1.1. 2-MIBC'nin eldesi ve yapısı	33
5.2. Karbonil Bileşiklerinin Eldesi	38
5.2.1. Farklı mol oranlarının karbonil bileşiği verimine etkisi.....	38
5.2.2. Depolama süresinin karbonil bileşiği verimine etkisi	40
5.2.3. Çözücünün karbonil bileşiği verimine etkisi.....	41
5.2.4. 2-MIBC ve 2-MIBC/alümina ile alkollerin/oksimlerin yükseltgenmesi.	42
5.2.5. Bromlanma tepkimeleri	48
5.3. Sonuçların Değerlendirilmesi.....	51
KAYNAKLAR	55
EKLER.....	57
EK-1. FT-IR ve ¹ H-NMR spektrumları	58
ÖZGEÇMİŞ	63

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. Kullanılan alkoller ve oksimler.....	23
Çizelge 3.2. Kullanılan çözeltiler.....	24
Çizelge 3.3. Kullanılan diğer kimyasal maddeler.....	25
Çizelge 5.1. Elektrolit tipine göre molar iletkenlik değerleri.....	38
Çizelge 5.2. Geri soğutucu altında 2-MIBC'nin farklı mol oranının verim üzerine etkisi.....	39
Çizelge 5.3. Geri soğutucu altında 2-MIBC'nin depolama süresinin karbonil bileşiği verimine etkisi.....	41
Çizelge 5.4. 2-MIBC ile karbonil bileşiği verimine çözücünün etkisi	42
Çizelge 5.5. 2-MIBC ile geri soğutucu altında alkollerin ve oksimlerin yükseltgenmesi.....	44
Çizelge 5.6. 2-MIBC ile ultrasonik banyoda alkollerin ve oksimlerin yükseltgenmesi.....	45
Çizelge 5.7. 2-MIBC/alümina ile ultrasonik ortamda alkollerin ve oksimlerin yükseltgenme sonuçları	46
Çizelge 5.8. 2-MIBC ile geri soğutucu altında, ultrasonik banyoda ve 2-MIBC/alümina ultrasonik ortamda alkollerin/oksimlerin yükseltgenme verimlerinin karşılaştırılması	47
Çizelge 5.9. 2-MIBC ile geri soğutucu altında aromatik bileşiklerin bromlanması	50
Çizelge 5.10. 2-MIBC ile ultrasonik banyoda aromatik bileşiklerin bromlanması	50
Çizelge 5.11. 2-MIBC ile geri soğutucu (reflux) altında ve ultrasonik banyoda aromatik bileşiklerin bromlanması	51
Çizelge 5.12. 2-MIBC bileşiği ile yapılan yükseltgeme tepkimelerinin sonuçlarının literatürlerle karşılaştırılması	53
Çizelge 5.13. 2-MIBC bileşiği ile yapılan bromlama tepkimelerinin sonuçlarının literatürle karşılaştırılması	54

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Krom trioksit suda çözündüğünde oluşan bileşenler	3
Şekil 2.2. Jones reaktifi ile alkollerin yükseltgenme tepkimesi	4
Şekil 2.3. Aldehit elde edildiğinde ortamdaki su ile tepkimesi	4
Şekil 2.4. Jones reaktifi kullanılarak ikincil alkollerin ketona yükseltgenmesi.....	4
Şekil 2.5. İkincil alkollerin ketona yükseltgenme tepkimesinde yan reaksiyonlar.....	5
Şekil 2.6. Jones reaktifi ile alkollerin yükseltgenme tepkimelerinde oluşan yan ürünler	5
Şekil 2.7. Collins reaktifi kullanılarak elde edilen tepkimelerden bazı örnekler	6
Şekil 2.8. Collins yükseltgenmesinde yan reaksiyonlar.....	6
Şekil 2.9. Piridinyum dikromat.....	7
Şekil 2.10. Piridinyum dikromat ile bazı alkollerin yükseltgenme tepkimeleri	8
Şekil 2.11. Piridinyum dikromat ile yükseltgenmede yan reaksiyonlar	8
Şekil 2.12. Piridinyum klorokromat.....	8
Şekil 2.13. Piridinyum klorokromat ile bazı alkollerin yükseltgenme tepkimelerine örnekler	9
Şekil 2.14. Piridinyum klorokromat ile yükseltgenmede yan reaksiyonlar	10
Şekil 2.15. Piridinyum klorokromat ile yükseltgenmede yan reaksiyonlar	10
Şekil 2.16. Sodyum dikromat ya da potasyum dikromat ile yapılan tepkimelere bazı örnekler	11
Şekil 2.17. Elementel brom kullanarak fenolden karbon disülfürlü ortamda p-bromofenol bileşiği eldesi	12
Şekil 2.18. 2,6-dibromo-1,5-dihidroksinaftalin bileşiği sentezi	12
Şekil 2.19. Fenolün orto bromlanması.....	12
Şekil 2.20. Toluen, fenol, fenil asetat ve klorobenzenin bromlanması.....	13
Şekil 2.21. 2,2'-(azo-2-fenoksipropan) bileşiğinin bromlanma tepkimesi.....	13

Şekil	Sayfa
Şekil 2.22. 7-Hidroksi-2-metilkromon bileşiğinin bromlanma reaksiyonu.....	13
Şekil 2.23. Kinolin bileşiğinin bromlanma reaksiyonu	14
Şekil 2.24. Tiyazol bileşiğinin bromlanma reaksiyonu	14
Şekil 2.25. 3,4-dimetoksi toluen CCl ₄ içinde NBS ile bromlanma tepkimesi	14
Şekil 2.26. p-ksilenin ultrasonik dalga ve mikrodalga yardımıyla NBS kullanarak bromlama tepkimesi.....	15
Şekil 2.27. Benzenin bromonitrometan ile bromlanma tepkimesi.....	15
Şekil 2.28. Piridinyum hidrobromür perbromür	15
Şekil 2.29. Piridinyum hidrobromür perbromür ile aril propanonun α -bromlanması	16
Şekil 2.30. Pridinyum bromokromat.....	16
Şekil 2.31. Pridinyum bromokromat kullanarak 4-bromo-N-fenilbenzamid sentezi	16
Şekil 2.32. Benzimidazolyum bromokromat	17
Şekil 2.33. Benzimidazolyum bromokromat ile fluren bromlanarak 9-bromofluren eldesi	17
Şekil 2.34. Pridinyum diklorobromat eldesi	17
Şekil 2.35. Piridinyum diklorobromat varlığında bazı aromatik bileşiklerin sentezi	18
Şekil 2.36. İzokinolinyum bromokromat	18
Şekil 2.37. İzokinolinyum bromokromat ile bromlanma tepkimeleri.....	19
Şekil 2.38. Guanidinyum klorokromat varlığında yükseltgenme tepkimesi.....	19
Şekil 2.39. 1,2-etilenbis(trifenilfosfonyum) klorokromat (EBTPPCC) ile yükseltgenme tepkimesi.....	20
Şekil 2.40. 1,2-etilenbis(trifenilfosfonyum) klorokromat (EBTPPCC) ile geri soğutucu altında yükseltgenme tepkimesi	20
Şekil 2.41. Kollidinyum klorokromat sentez tepkimesi.....	20
Şekil 2.42. Oksimlerin karbonil bileşiklerine dönüşmesine örnek bir tepkime.....	21
Şekil 2.43. Tripropilamonyum florokromat varlığında yükseltgenme tepkimesi.....	21

Şekil	Sayfa
Şekil 2.44. Benzimidazolyum florokromat (BIFC) ile metoksi benzaldehitlerin yükseltgenme tepkimesi.....	21
Şekil 2.45. İzokinolinyum dikromat ve izokinolinyum klorokromat bileşikleri	22
Şekil 2.46. IQDC/KI ve IQCC/KBr reaktifleri ile reflux ve ultrasonik destekli ortamda bazı aromatik bileşiklerin tepkimesi.....	22
Şekil 3.1. Halojen içeren oksohalokromatların sentezi.....	27
Şekil 3.2. Alümina destekli oksohalokromatların sentezi.....	27
Şekil 3.3. Oksohalokromat bileşiği ile yükseltgenme tepkimesi	28
Şekil 3.4. Oksohalokromat bileşiği ile bromlama tepkimesi	28
Şekil 4.1. 2-Metilimidazolyum bromokromat	29
Şekil 4.2. Alümina destekli 2-Metilimidazolyum bromokromat	30
Şekil 4.3. Alkollerin ve oksimlerin yükseltgenme tepkimesi	30
Şekil 4.4. Bromlama deneyi için genel yöntem	31
Şekil 5.1. 2-MIBC'nin eldesi ve yapısı.....	34
Şekil 5.2. 2-Metilimidazol bileşiğinin ATR-IR spektrum	35
Şekil 5.3. 2-Metilimidazolyum bromokromat bileşiğinin ATR-IR spektrumu	35
Şekil 5.4. 2-Metilimidazol bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	36
Şekil 5.5. 2-Metilimidazolyum bromokromat bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	37
Şekil 5.6. 2-Metilimidazol ve 2-metilimidazolyum bromokromat bileşiklerinin ¹ H NMR spektrumlarının karşılaştırılması	37
Şekil 5.7. Diklorometan varlığında yükseltgenme tepkimesi	39
Şekil 5.8. Tepkime mekanizması.....	40
Şekil 5.9. Tepkime mekanizması.....	49

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklamalar
AcOH	Asetik asit
AlCl₃	Alüminyum klorür
BIBC	Benzimidazolyum bromokromat
BIFC	Benzimidazolyum florokromat
BrCH₂NO₂	Bromonitrometan
CCl₄	Karbon tetraklorür
CH₂Cl₂	Metilen diklorür
CHCl₃	Kloroform
CH₃COOH	Asetik asit
CH₃CN	Asetonitril
COCC	Kollindinyum klorokromat
CrO₃	Krom trioksit
CrO₃.2Py	Krom trioksit piridin
CS₂	Karbon disülfür
DMF	Dimetilformamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
EtOAc	Etilen Asetat
EBTPPCC	1,2-etilenbisklorokromat
Fe₂(Cr₂O₇)₃	Demir (III) dikromat
GCC	Guanidinyum klorokromat
H₂SO₄	Sülfürik asit
H₂O	Su
HCl	Hidroklorik asit
IQBC	İzokinolinyum bromokromat
IQCC	İzokinolinyum klorokromat
IQDC	İzokinolinyum dikromat
KBr	Potasyum bromür

Simgeler**Açıklamalar****K₂Cr₂O₇**

Potasyum dikromat

KHSO₄

Potasyum bisülfat

KI

Potasyum iyodür

MeCN

Asetonitril

NaOAc

Sodyum asetat

Na₂Cr₂O₇

Sodyum dikromat

NBS

N-Bromosüksinimit

PBC

Piridin bromokromat

PCC

Piridin klorokromat

PDC

Piridin dikromat

PFC

Piridin florokromat

Py

Piridin

PyHBrCl₂

Piridinyum diklorobromat

TriPAFC

Tripropilamonyum florokromat

ZnCr₂O₇

Çinko dikromat

2MIBC

2-Metilimidazolyum bromokromat

2,4-DNP

2,4-Dinitrofenilhidrazin

1. GİRİŞ

Organik sentezlerde çevresel açıdan güvenli ve ekonomik olarak uygulanabilir yöntemlerin geliştirilmesi giderek yaygınlık kazanmaktadır. Ultrasonik (ses ötesi) destekli organik sentezler son yıllarda oldukça önem kazanmıştır. Çevre dostu bir yaklaşım olarak ultrasonik destekli organik sentezler tepkimeleri hızlandırmak için uygulanan etkin bir yöntemdir [1, 2].

Elektrofilik aromatik yer değiştirme tepkimelerinde aromatik bileşiklerin halojenlenmesi kimyagerlerin ilgilendiği alanlardan biridir. Çünkü organik halojenürler basit kimyasal dönüşümler ile diğer fonksiyonel gruplara etkili biçimde dönüştürülebilmektedir. Yıllardır çok sayıda halojenli aromatik bileşikler, alev geciktiricilerde, benzin katkı maddelerinde, zirai kimyasallarda, boyalarda, ilaç ve biyoaktif molekül sentezinde kullanılmaktadır.

Elementel brom, sanayi ve tarımda kullanılan çok çeşitli bromo bileşiklerinin eldesinde kullanılmaktadır. Fakat elementel brom çok tehlikeli, tahriş edici, toksik, korozyon ve çevre kirliliğine neden olmaktadır. Düşük konsantrasyondaki brom buharı bile solunum sistemine çok zarar vermektedir.

Aromatik bileşiklerin klasik bromlama reaksiyonunun diğer bir dezavantajı da bromun ortamdan hidrojen bromür olarak uzaklaşarak brom kaybına neden olmaktadır ve verim düşmektedir. Bu durum büyük ölçekli sentezlerde üretim maliyetini artırmaktadır [3].

Bu nedenle bromlama tepkimelerinde bromun doğrudan kullanılmasını önlemek amacıyla bromlamayı etkili ve seçici hale getirebilmek için yeni bromlama reaktiflerinin sentezine ihtiyaç duyulmaktadır. Halojenli kromatlar olan piridinyum klorokromat (PCC) [4], piridinyum florokromat (PFC) [5] ve piridinyum bromokromat (PBC) [6] alkollerin karbonil bileşiklerine dönüştürülmesinde kullanılmaktadır. Bu reaktif bileşiklerin ya özellikleri ya da etkinlikleri açısından incelendiğinde dezavantajları bulunmaktadır. PCC'nin nem çekici özelliğinin olmasından dolayı uzun süre etkinliğini koruyamamaktadır. PCC'nin asidik olması nedeniyle aside duyarlı bileşiklerin yükseltgenmesinde tampon çözelti kullanılması gerekmektedir. Piridin ile çalışma zorluğundan dolayı bileşiğin kolay hazırlanamaması gibi bazı olumsuzlukları da

bulunmaktadır. Halojenli krom bileşiklerinin; asidik karakterde olması, nem çekici olması, ışığa duyarlı olması, kararsız olması, kolay hazırlanamaması, çalışma zorluğu olması, reaksiyon karışımının ayrılması külfetli ve uzun zamanda olması ayrıca ekonomik olmaması gibi dezavantajları bulunmaktadır. Bu nedenle, gerek karbonil bileşiklerinin eldesinde gerekse bromlama tepkimelerinde brom içeren krom bileşiklerinin geliştirilmesine olan ilgi devam etmektedir.

Bu amaçla, bu çalışmada yeni bir imidazol türevi olan 2-metilimidazolyum bromokromat (2-MIBC) ve alümina destekli ultrasonik dalga ortamında 2-metilimidazolyum bromokromat (2-MIBC/alümina) reaktifleri sentezlendi. 2-MIBC'nin erime noktası, çözünürlük, pH ve iletkenlik özellikleri incelendi. Bu çalışma iki aşamadan oluşmaktadır.

Birinci aşamada 2-MIBC ve 2-MIBC/alümina reaktiflerini kullanarak geri soğutucu altındave 40 kHz frekansa sahip ultrasonik banyoda ultrases destekli ortamda 1-oktanol, sikloheksanol, benzil alkol, 4-metoksibenzil alkol, 4-metilbenzil alkol, 4-nitrobenzil alkol, benzhidrol, sikloheksanon oksim ve benzaldoksim bileşikleri yükseltgenerek karbonil bileşikleri elde edildi. 2-MIBC ve 2-MIBC/alümina reaktifleri ile geri soğutucu altında ve ultrasonik destekli ortamda yapılan yükseltgenme deneylerinin sonuçları literatürle karşılaştırıldı.

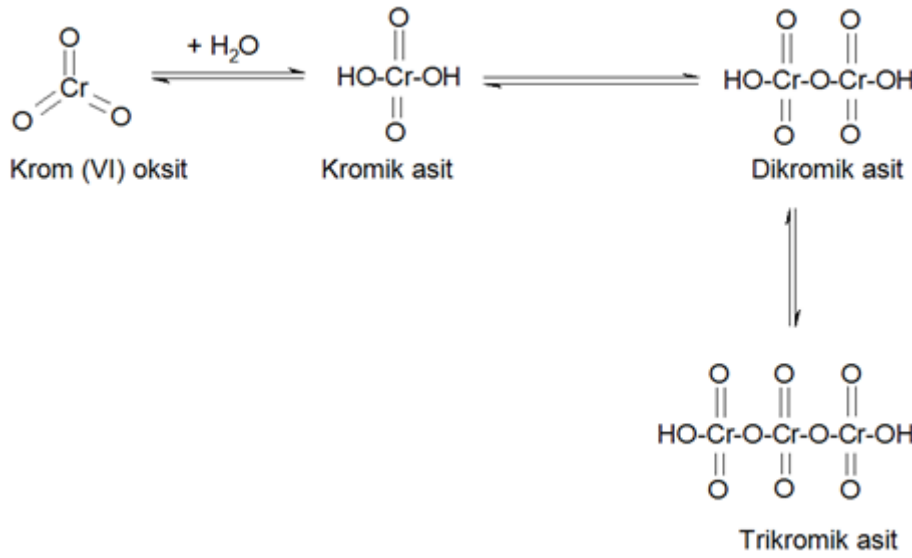
İkinci aşamada, 2-MIBCKullanarak geri soğutucu altında ve ultrasonik destekli ortamda anisol, asetanilit, benzanilit ve asetofenon gibi aromatik bileşikler bromlandı. Ayrıca, tepkime koşullarını optimize etmek için 2-MIBC'nin depolama süresi, substrat:2-MIBC oranı, ve farklı çözücüler kullanarak optimum sentez koşulları elde edildi.

Alümina ve ultrasonik destekli ortamda yapılan alkollerin/oksimlerin yükseltgenmesive aromatik bileşiklerin bromlanması deneylerinin sonuçları verim açısından ve süre açısından literatürle karşılaştırıldığında mevcut brom içerikli krom bileşiklerine kıyasla 2-MIBC'nin daha üstün olduğu görülmüştür. Hem yükseltgenme hem de bromlama tepkimesinin olası mekanizmaları literatür taramaları sonucuna göre önerilmiştir.

2.GENEL BİLGİLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Krom İçeren Reaktifler

Krom içeren reaktiflerden krom trioksit (CrO_3) güçlü bir yükseltgendir. Nem çekici özellikte koyu kırmızı kristal yapıdadır. Krom trioksit suda çözündüğünde kromik asit, dikromik asit ve trikromik asit oluşabilir (Şekil 2.1) [7].

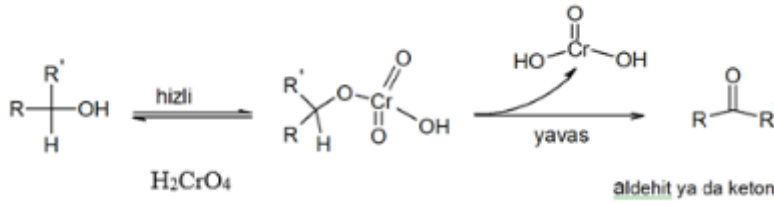


Şekil 2.1. Krom trioksit suda çözündüğünde oluşan bileşikler

2.1.1. Jones reaktifi

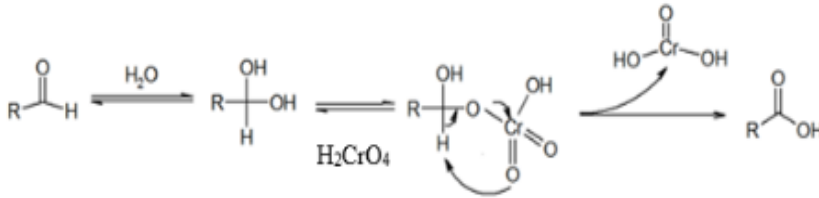
Krom trioksit, sınırlı sayıda organik çözücülerde (ter-bütıl alkol, piridin, asetik anhidrit gibi) çözünmektedir. Bu çözücülerin sınırlı olmasının en önemli sebebi, elde edilen çözeltilerin patlama eğilimi göstermeleridir. İlk kez Jones tarafından, CrO_3 'ün seyreltik H_2SO_4 'teki çözeltisine aseton eklenerek bir yükseltgen reaktif elde edilmiştir. Bu yükseltgenin adı Jones reaktifi olarak anılmaktadır. Bu yöntem alkollerin yükseltgenmesinde en çok kullanılan yöntemlerden biri olmuştur [7].

Jones reaktifi ile alkollerin yükseltgenme tepkimesi Şekil 2.2'de verildiği şekilde önerilmiştir [7].



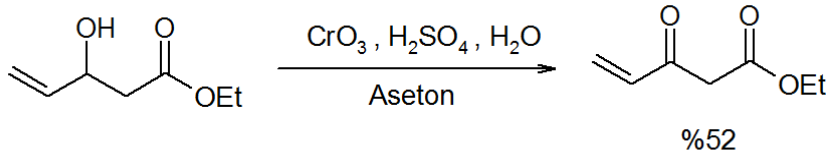
Şekil 2.2. Jones reaktifi ile alkollerin yükseltgenme tepkimesi

İkincil alkollerin ketona yükseltgenmesinde Jones reaktifi oldukça kullanışlı bir yöntemdir. Fakat birincil alkollerin aldehite yükseltgenmesinde, reaksiyonun aldehit basamağında durdurulmasında problem çıkmaktadır. Alkol, kromik asit esterine dönüşürken reaksiyon sonunda aldehit ya da keton elde edilmektedir. Aldehit elde edildiğinde, ortamdaki su ile reaksiyonu sonunda son ürün olarak karboksilik asit elde edilmektedir (Şekil 2.3) [7].



Şekil 2.3. Aldehit elde edildiğinde ortamdaki su ile tepkimesi

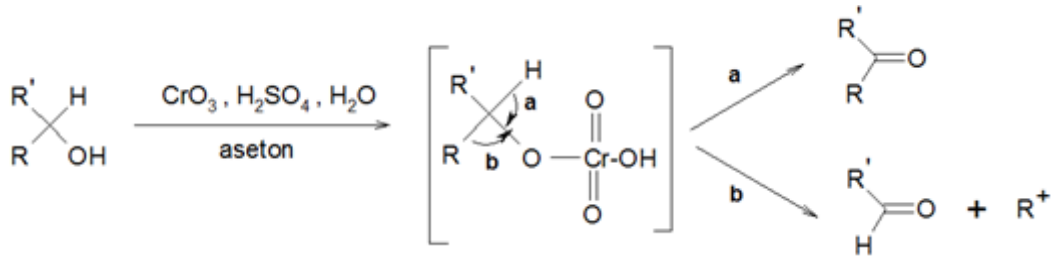
Asit hassasiyeti olan fonksiyonel grupları içeren bileşiklerde, Jones yükseltgenmesi uygun değildir. Bu durumlarda sülfürik asit konsantrasyonu düşürülebilir. Konsantrasyonun düşürülmesi de reaktifin gücünü olumsuz etkilemektedir. Jones reaktifi kullanılarak, ikincil alkollerin ketona yükseltgenmesine bir örnek Şekil 2.4’de verilmiştir [7].



Şekil 2.4. Jones reaktifi kullanılarak ikincil alkollerin ketona yükseltgenmesi

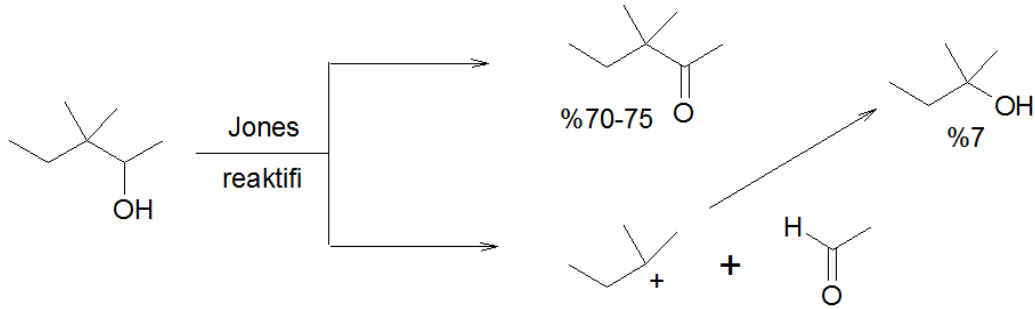
Jones yükseltgenmesinde yan reaksiyonlar

İkincil alkoller, Jones reaktifi ile tepkimeye sokulduğunda, β pozisyonundaki karbon-karbon bağı kırılarak, şekildeki b yolu izlenerek bir aldehit ve bir karbokatyon elde edilir. Normal dönüşümde ise a yolu izlenerek ketona yükseltgenme görülür (Şekil 2.5) [7].



Şekil 2.5. İkincil alkollerin ketona yükseltgenme tepkimesinde yan reaksiyonlar

Jones reaktifi ile alkollerin yükseltgenme tepkimelerinde yan ürün veren tepkime Şekil 2.6'da verilmiştir. Karbon-karbon bağının kırılması ile üçüncül karbokasyon oluşmaktadır. Üçüncül karbokasyonun su ile tepkimeye girmesi ile düşük verimle de olsa yan ürün olarak çıkış bileşiğinden farklı bir alkol oluşmaktadır [7].

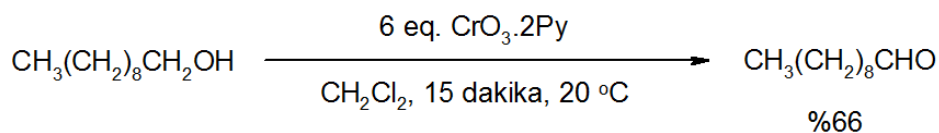


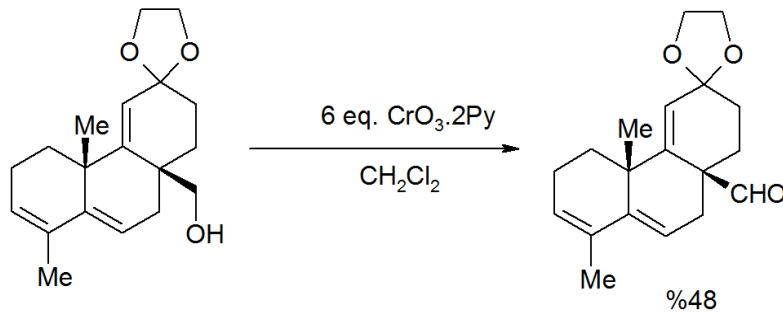
Şekil 2.6. Jones reaktifi ile alkollerin yükseltgenme tepkimelerinde oluşan yan ürünler

2.1.2. Collins reaktifi

CrO_3 ile piridin (Py) ekzotermik reaksiyonu sonucunda organik çözücülerde çözünebilen krom trioksit piridin ($CrO_3 \cdot 2Py$) kompleksi meydana gelmektedir.

Bu reaktif oldukça kullanışlıdır. İkincil alkollerin ketona yükseltgenmesinde aynı zamanda birincil alkollerin suyun olmadığı ortamlarda aldehite yükseltgenmesinde de kullanılmaktadır. Şekil 2.7'de Collins reaktifi kullanılarak elde edilen tepkimelerden bazı örnekler verilmiştir [7].

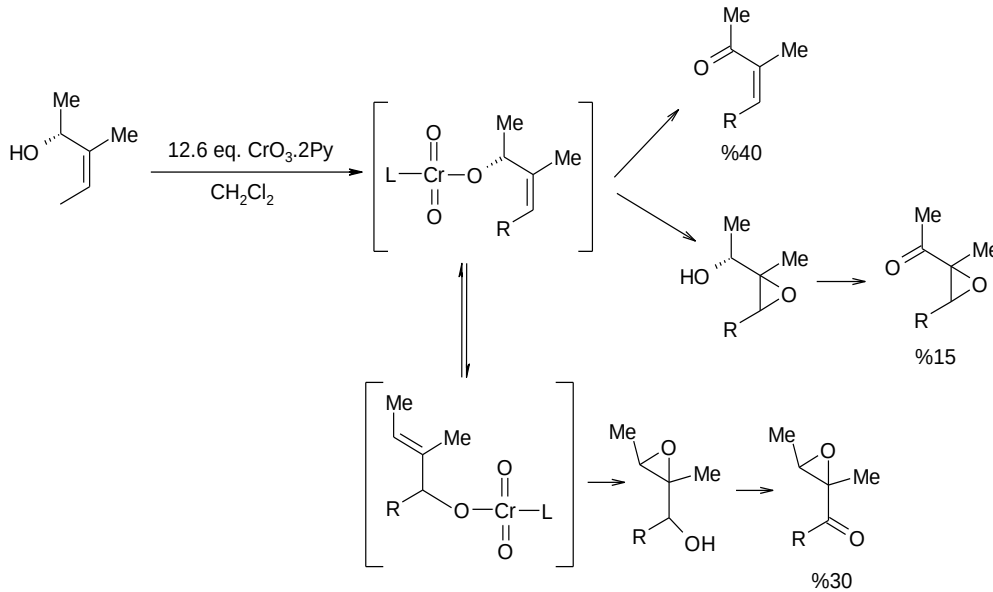




Şekil 2.7. Collins reaktifi kullanılarak elde edilen tepkimelerden bazı örnekler

Collins yükseltgenmesinde yan reaksiyonlar

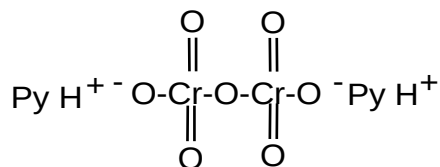
Collins reaktifi ile yapılan yükseltgenme reaksiyonlarında da yan reaksiyonlar oluşmaktadır. Bu da allilik alkollerin epoksidasyonu olarak gözlenir. Bu allilik alkoller oldukça sınırlıdır; genellikle uygun enonlara yükseltgenme reaksiyonu sorunsuzca gerçekleşmektedir. Şekil 2.8’de verilen tepkimede oluşan enon %40 verimle elde edilmiştir. %15 verimle ikinci ürün oluşmuştur. Üçüncü ürün ise, %30 verimle epoksi keton olarak elde edilmiştir [7].



Şekil 2.8. Collins yükseltgenmesinde yan reaksiyonlar

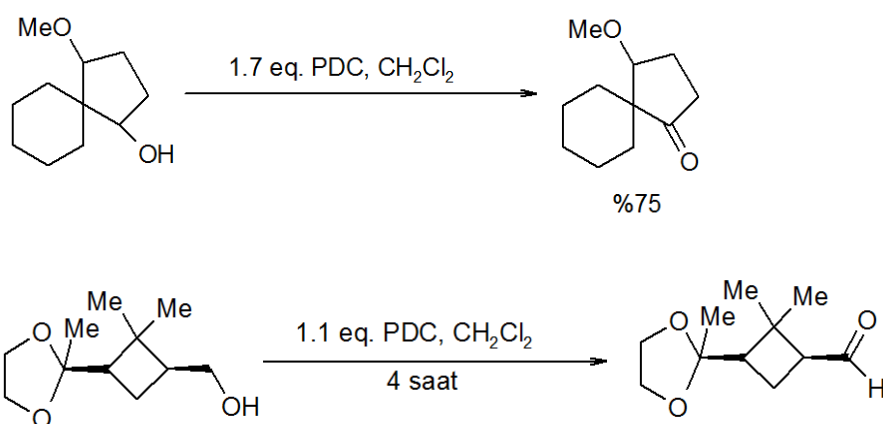
2.1.3. Piridinyum dikromat (PDC)

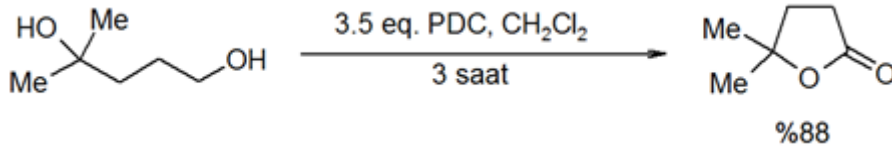
Krom trioksitin sulu çözeltisine piridin eklendiğinde, dikromik asidin piridinyum tuzu elde edilmektedir. Bu tuz piridinyum dikromat olarak adlandırılmaktadır (Şekil 2.9) [8].



Şekil 2.9. Piridinyum dikromat

Piridinyum dikromat, parlak turuncu renkli, katı yapıda ve bazı organik çözücülerde çözünebilir bir yükseltgendir. PDC'nin elde edilmesi sırasında, konsantre CrO_3 çözeltisindeki CrO_3 'ün oda sıcaklığında tamamen çözünmesi gerekir. Aksi takdirde patlama gerçekleşebilmektedir. Hidrofilik olmayışından dolayı kolay muhafaza edilebilmektedir. PDC, alkollerin yüksek verimle aldehit ve ketonlara yükseltgenmesinde etkilidir. Reaksiyon ortamında suyun olmayışı, aldehitlerin karboksilik asitlere yükseltgenmesini önlemektedir. Alkollerin yükseltgenmesi sırasında genellikle CH_2Cl_2 ile PDC'nin süspansiyonu kullanılır. Çözücü olarak EtOAc, MeCN, CHCl_3 ve benzende kullanılmaktadır. Şekil 2.10'da PDC ile bazı alkollerin yükseltgenme tepkimeleri gösterilmiştir [7].

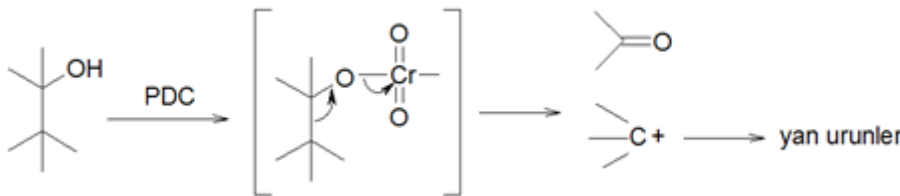




Şekil 2.10. Piridinyum dikromat ile bazı alkollerin yükseltgenme tepkimeleri

Piridinyum dikromat ile yükseltgenmede yan reaksiyonlar

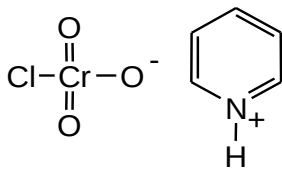
Piridinyum dikromat ile alkollerin yükseltgenmelerinde de diğer krom içeren yükseltgenlerde gözlendiği türde yan reaksiyonlar gözlenmektedir. Krom esterindeki C-C bağının kırılması ile oluşan kararlı karbokatyon üzerinden yan ürünler oluşabilmektedir (Şekil 2.11) [7].



Şekil 2.11. Piridinyum dikromat ile yükseltgenmede yan reaksiyonlar

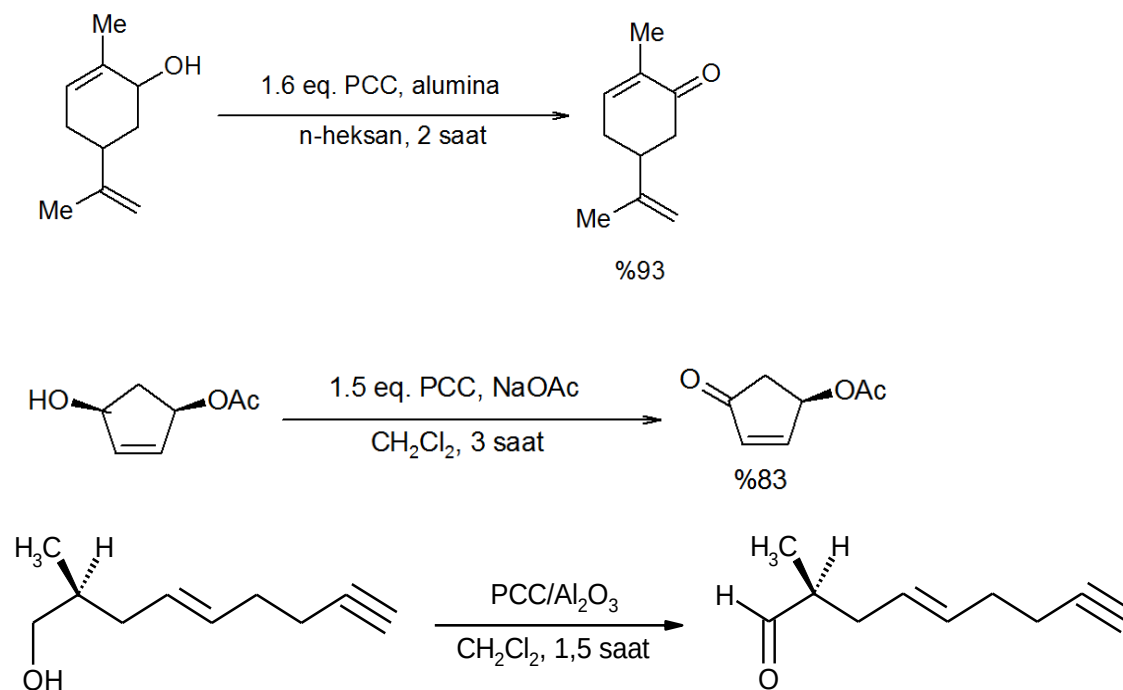
2.1.4. Piridinyum klorokromat (PCC)

CrO₃ ile hidroklorik asidin reaksiyonu sonucunda klorokromik asit elde edilir. Ortama piridin de eklendiğinde klorokromik asidin piridinli tuzu elde edilir. Bu tuz piridinyum klorokromat olarak adlandırılır. PCC için Corey ve Suggs reaktifi de denmektedir (Şekil 2.12) [4].



Şekil 2.12. Piridinyum klorokromat

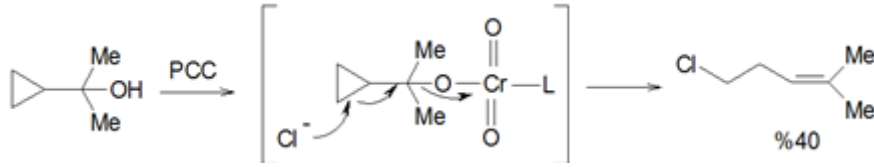
PCC, sarı-turuncu renkli bir katıdır fakat nem çekici özelliği bulunmaktadır. Bu yüzden uzun süre bozunmadan saklanamamaktadır. Yapılan çalışmalarda yeni hazırlanmış reaktifle daha yüksek verim elde edildiği gözlenmiştir. PCC'nin pH değeri 1,75'dir. PCC asidik karaktere sahip olduğu için aside duyarlı bileşiklerin tepkimesinde reaksiyon karışımına NaOAc tamponunun eklenmesi gerekmektedir. PCC ile yükseltgenme reaksiyonlarında genellikle çözücü olarak CH_2Cl_2 kullanılmaktadır. Bazen bunun dışında benzen, tetrahidrofuran, asetonitril, kloroform, aseton, toluen gibi çözücüler de kullanılmıştır. Bazı maddeler için bu çözücülerin kullanılması daha avantajlı olabilmektedir. Şekil 2.13'de PCC ile bazı alkollerin yükseltgenme tepkimelerine örnekler verilmiştir [7].



Şekil 2. 13. Piridinyum klorokromat ile bazı alkollerin yükseltgenme tepkimelerine örnekler

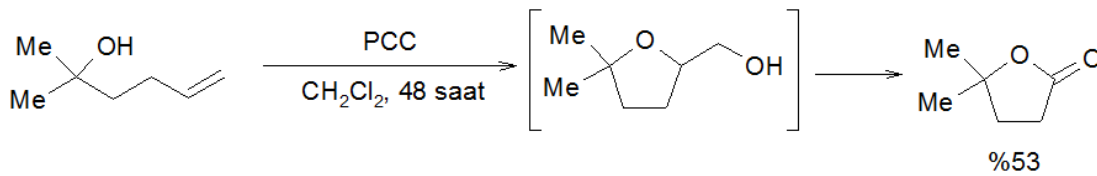
Piridinyum klorokromat ile yükseltgenmede yan reaksiyonlar

Şekil 2.14'de verildiği gibi bazen kromat esterleri kolay ayrılan grup olarak davrandığında yan reaksiyonlar meydana gelmektedir. Bu durumda yükseltgenme olmamaktadır [7].



Şekil 2.14. Piridinyum klorokromat ile yükseltgenmede yan reaksiyonlar

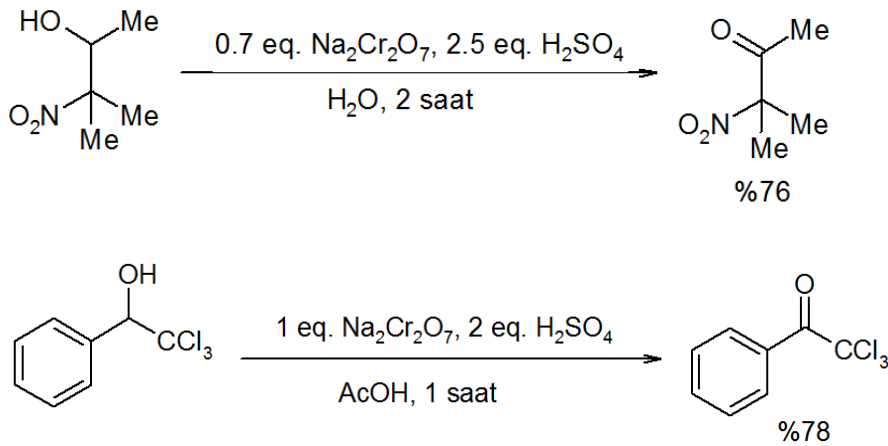
Başka bir örnekte kromat esterinin oluşumunu takiben klor anyonun saldırısı ile siklopropan halkası açılır ve kromat anyonu ayrılmaktadır. Hidroksimetiltetrahidrofuran oluşuktan sonra γ -lakton oluşmuştur (Şekil 2.15) [7].

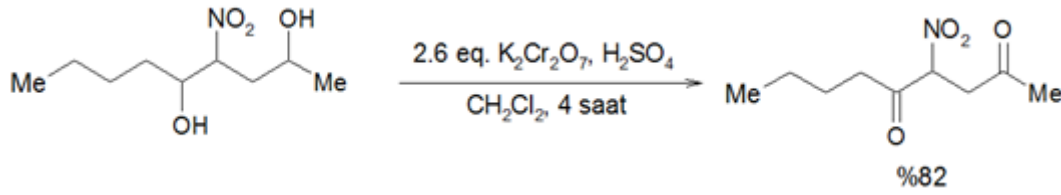


Şekil 2.15. Piridinyum klorokromat ile yükseltgenmede yan reaksiyonlar

2.1.5. Sodyum ve potasyum dikromat tuzları

Sodyum dikromat ya da potasyum dikromat güçlü bir asit varlığında kromik asit yükseltgenini oluşturur. Alkollerin yükseltgenmesinde en genel yükseltgen reaktifleri olarak bilinmektedir. Şekil 2.16'da sodyum dikromat ya da potasyum dikromat ile yapılan tepkimelere bazı örnekler verilmiştir [7].





Şekil 2. 16. Sodyum dikromat ya da potasyum dikromat ile yapılan tepkimelere bazı örnekler

Alkollerin sodyum ya da potasyum dikromat ile yükseltgenmelerinde genellikle aseton, asetik asit, dietileter, diklorometan gibi çözücüler kullanılmıştır. Literatürde yükseltgenme tepkimesinde çözücü olarak etil asetat, benzen, klorobenzen, dioksan ve dimetil sülfoksit nadiren kullanılmıştır. Sodyum ve potasyum dikromat tuzları oldukça ucuz olmalarının yanında birçok organik çözücüde çözünmemesi etkinliklerinin azalmasına neden olmaktadır. Alkollerin yükseltgenmesinde metal dikromatlarda ($\text{ZnCr}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Fe}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3$) kullanılmaktadır [7].

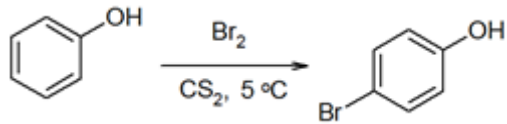
2.2. Bromlama Tepkimeleri

2.2.1. Moleküler brom kullanarak bromlama

Elementel brom çok yönlü bir bromlama reaktifidir. Genellikle bromlama tepkimeleri katılma reaksiyonları ve yer değiştirme tepkimeleri ile gerçekleşmektedir. Brom alkenlerin çift bağlarına elektrofilik olarak katılır ve aromatik bileşiklere elektrofilik yer değiştirme tepkimesine göre bağlanmaktadır [9].

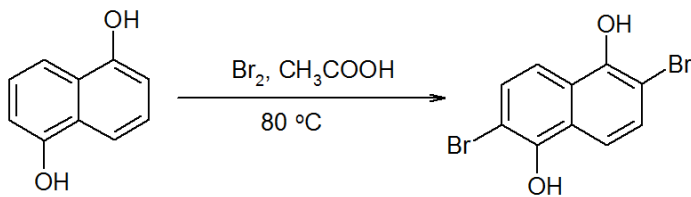
Aromatik halkanın bromlanması

Elementel brom kullanarak fenolden karbon disülfürlü ortamda p-bromofenol bileşiği elde edilmiştir (Şekil 2.17). Reaksiyon seçicidir ve p-bromofenol yüksek verimle elde edilmiştir [9].



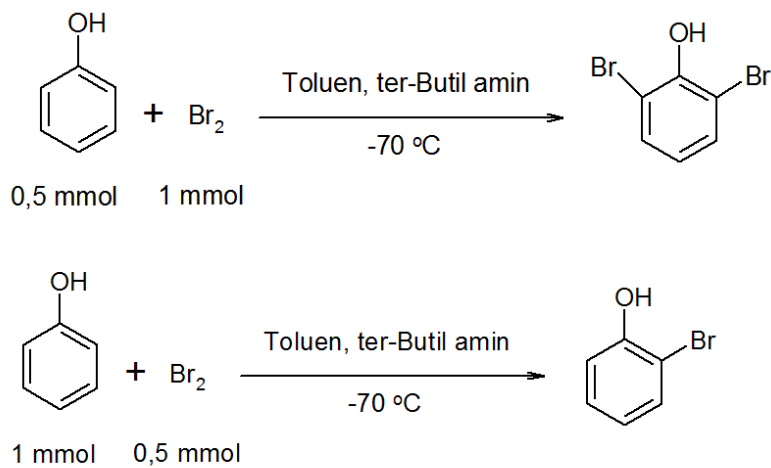
Şekil 2.17. Elementel brom kullanarak fenolden karbon disülfürlü ortamda p-bromofenol bileşiğinin eldesi

1,5-dihidroksinaftalin, 80°C'de asetik asit içinde 2 mol brom ile etkileştirildiğinde %76 verimle 2,6-dibromo-1,5-dihidroksinaftalin bileşiği sentezlenmiştir (Şekil 2.18) [9].



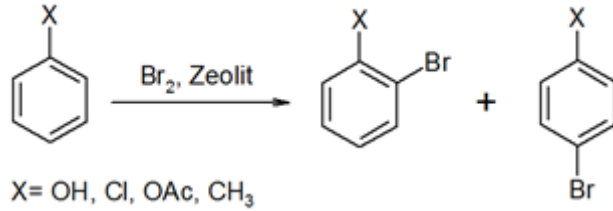
Şekil 2.18. 2,6-dibromo-1,5-dihidroksinaftalin bileşiğinin sentezi

Kullanılan brom miktarına bağlı olarak farklı bromlu ürünler de elde edilmiştir. Fenolün orto bromlanması, -70°C'de toluen içerisinde ter-bütilamin varlığında yüksek verimle elde edilmiştir. Bu prosedür kullanılarak bromun miktarına bağlı olarak mono veya dibromlu ürünler elde edilebilmektedir (Şekil 2.19) [9].



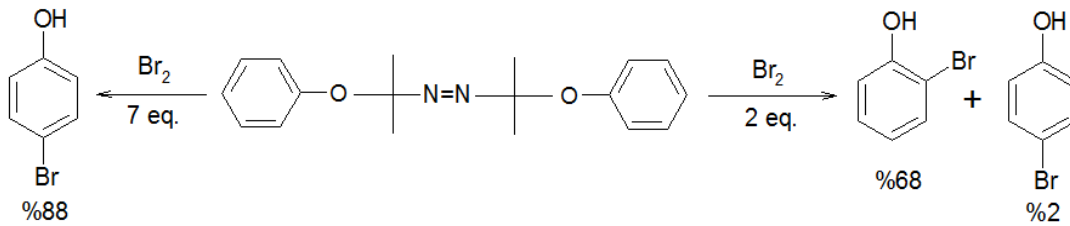
Şekil 2.19. Fenolün orto bromlanması

Bromlama reaksiyonlarında zeolit de katalizör olarak kullanılmıştır. Toluen, fenol, fenil asetat ve klorobenzenin bromlanması sonucunda p-bromo türevleri yüksek verimle elde edilmiştir (Şekil 2.20) [9].



Şekil 2.20. Toluen, fenol, fenil asetat ve klorobenzenin bromlanması

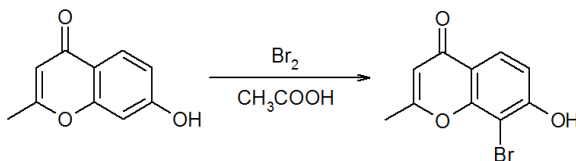
2,2'-(azo-2-fenoksipropan) bileşiğinin 1:2 mol oranında brom ile reaksiyonu sonucunda, %68 o-bromofenol ve %2 p-bromofenol elde edilmiştir. 1:7 mol oranında brom ile reaksiyonunda ise %88 verimle p-bromofenol elde edilmiştir (Şekil 2.21) [9].



Şekil 2.21. 2,2'-(azo-2-fenoksipropan) bileşiğinin bromlanma tepkimesi

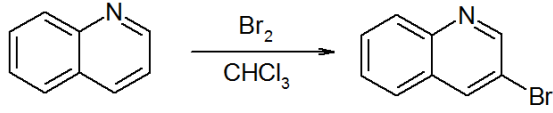
Heterosiklik bileşiklerin bromlanması

7-Hidroksi-2-metilkromon bileşiğinin sıcak asetik asit içerisinde brom ile oda sıcaklığında 5 saat süre ile reaksiyona girmesi sonucunda 8-bromo türevi elde edilmiştir (Şekil 2.22) [9].



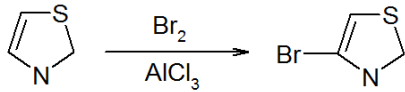
Şekil 2.22. 7-Hidroksi-2-metilkromon bileşiğinin bromlanma reaksiyonu

Kinolin bileşiği geri soğutucu altında kloroform varlığında karanlıkta yüksek verimle bromlanmıştır (Şekil 2.23) [9].



Şekil 2.23. Kinolin bileşiğinin bromlanma reaksiyonu

Tiyazol bileşiğinin AlCl_3 varlığında yüksek verimle bromlanması tepkimesi Şekil 2.24’de verilmiştir [9].

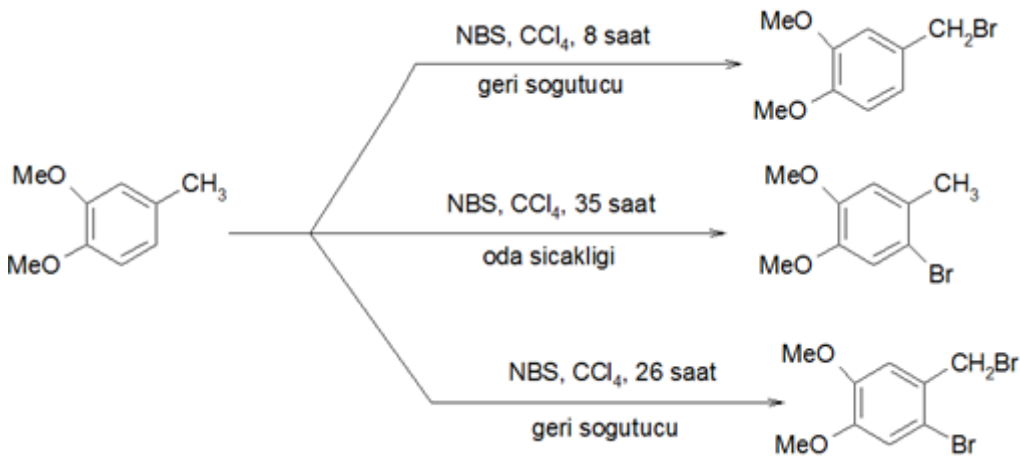


Şekil 2.24. Tiyazol bileşiğinin bromlanma reaksiyonu

2.2.2. Bromo-Organik bileşikler ile bromlama

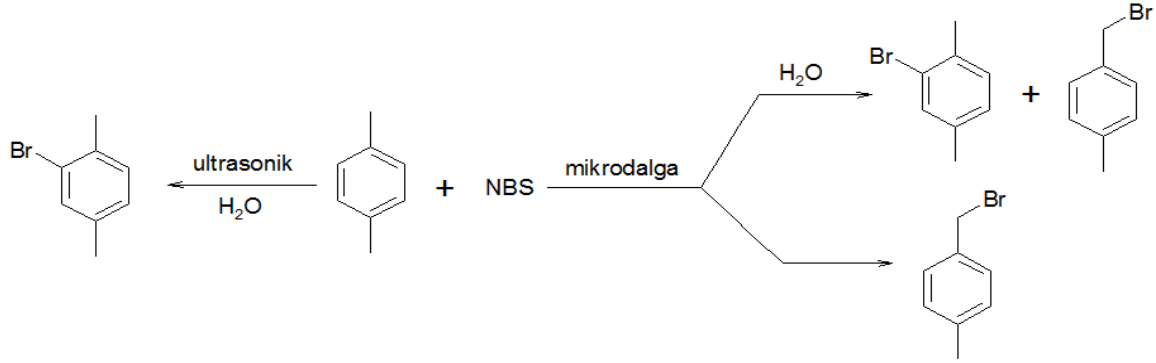
N-Bromosüksinimit (NBS) ile bromlama

N-Bromosüksinimit çok iyi bir bromlama reaktifidir. Ziegler tarafından keşfedilen bu reaktif ile, aromatik bileşiklere allilik ya da benzik konumlara brom bağlanabilmektedir. 3,4-dimetoksi tolüen CCl_4 içinde NBS ile bromlandığında, farklı reaksiyon koşulları altında üç farklı ürün elde edilmiştir (Şekil 2.25) [9].



Şekil 2.25. 3,4-dimetoksi tolüenin CCl_4 içinde NBS ile bromlanma tepkimesi

Heropoulos ve diğerleri, p-ksileni ultrasonik dalga ve mikrodalga yardımıyla NBS kullanarak bromlamıştır. Su içerisinde ultrasonik dalga ile halka süstitasyonu olurken, mikrodalga ışınları ile hem α yan zincir bromlanması hem de halka süstitasyonu olmuştur. Su yokken, mikrodalga yardımcı reaksiyonda α -yan zincir bromlaması görülmüştür (Şekil 2.26) [10].

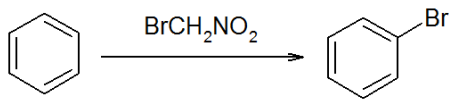


Şekil 2. 26. p - ksilenin ultrasonik dalga ve mikrodalga yardımıyla NBS kullanarak bromlama tepkimeleri

2.2.3. Diğer bromo-organik bileşikler ile bromlama

Bromonitrometan ile bromlama

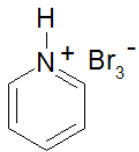
Benzen bromonitrometan ile BrCH_2NO_2 yüksek verimle bromlanmıştır (Şekil 2.27) [9].



Şekil 2.27. Benzenin bromonitrometan ile bromlanma tepkimesi

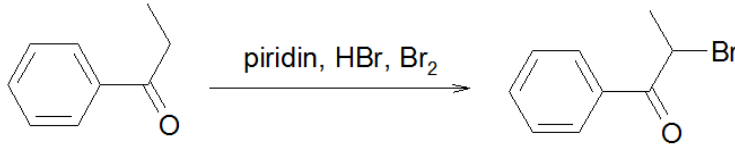
Piridinyum hidrobromür perbromür ile bromlama

Piridinyum hidrobromür perbromür Şekil 2.28’de verilmiştir.



Şekil 2.28. Piridinyum hidrobromür perbromür

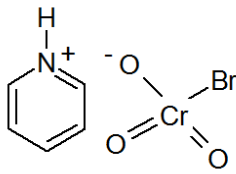
Aril propanonun α -bromlanması piridinyum hidrobromür perbromür kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.29) [9].



Şekil 2.29. Piridinyum hidrobromür perbromür ile aril propanonun α -bromlanması

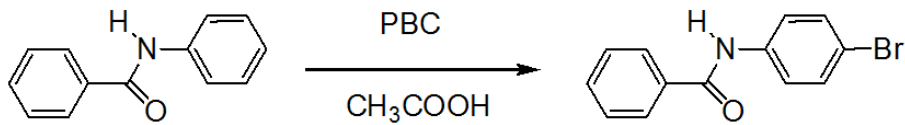
Pridinyum bromokromat (PBC) ile bromlama

Pridinyum bromokromat Şekil 2.30’da verilmiştir.



Şekil 2.30. Pridinyum bromokromat

Pridinyum bromokromat kahverengi bir katıdır. PBC aromatik bileşikler için bromlama reaktifi olarak kullanılmıştır. N-fenilbenzamidin asetik asit içinde PBC ile tepkimesinden yüksek verimle 4-bromo-N-fenilbenzamid sentezlenmiştir (Şekil 2.31) [6].

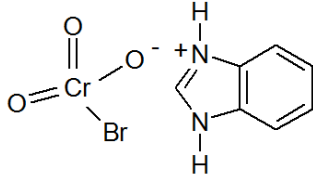


Şekil 2.31. Pridinyum bromokromat kullanarak 4-bromo-N-fenilbenzamid sentezi

Bromlama reaksiyonlarında substrat oranına göre daha fazla brom içeren reaktif kullanılmaktadır. PBC:substrat oranının 2:1 alınması durumunda bromlamanın daha etkili olduğu, oranın daha fazlasında dibromlu ürünlerin elde edildiği gözlenmiştir [9].

Benzimidazolyum bromokromat (BIBC) ile bromlama

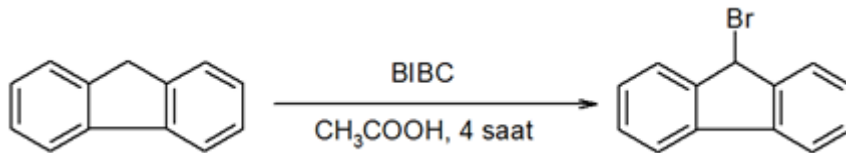
Benzimidazolyum bromokromat bileşiği Şekil 2.32’de verilmiştir.



Şekil 2.32. Benzimidazolyum bromokromat

Kromtrioksidin sulu çözeltisine benzimidazol eklenmesiyle %70 verimle hazırlanmıştır. BIBC’nin 0,01 M sulu çözeltisinin pH değeri 3,57’dir.

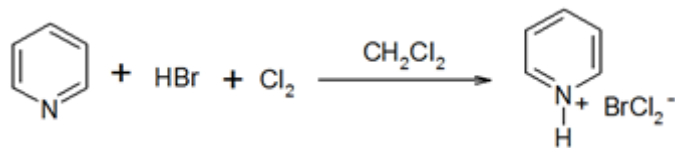
Benzimidazolyum bromokromatın etkinliği hem aromatik bileşiklerin bromlanması hem de alkollerin karbonil bileşiklerine dönüştürülmesinde araştırılmıştır [11]. Bromlama reaksiyonu asetik asit içerisinde gerçekleştirilmiştir. BIBC ile fluren bromlanarak 4 saatte %64 verimle 9-Bromofluren elde edilmiştir (Şekil 2.33) [9].



Şekil 2.33. Benzimidazolyum bromokromat ile fluren bromlanarak 9-Bromofluren eldesi

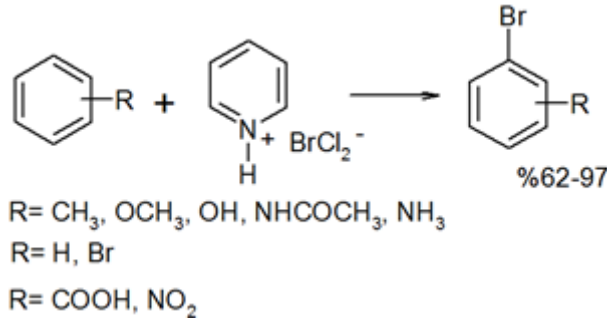
Piridinyum diklorobromat ile bromlama

Piridinyum diklorobromat (PyHBrCl₂), hidrojen bromür varlığında klor ve piridin kullanılarak %96 verimle sentezlenmiştir (Şekil 2.34)[9].



Şekil 2.34. Piridinyum diklorobromat eldesi

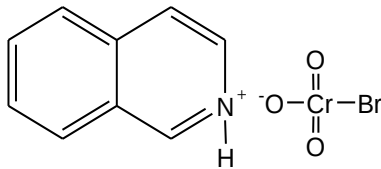
Bazı aromatik bileşikler piridinyum diklorobromat varlığında %62 ile %97 arasında değişen verimlerle bromlanmıştır (Şekil 2.35) [9].



Şekil 2.35. Piridinyum diklorobromat varlığında bazı aromatik bileşiklerin sentezi

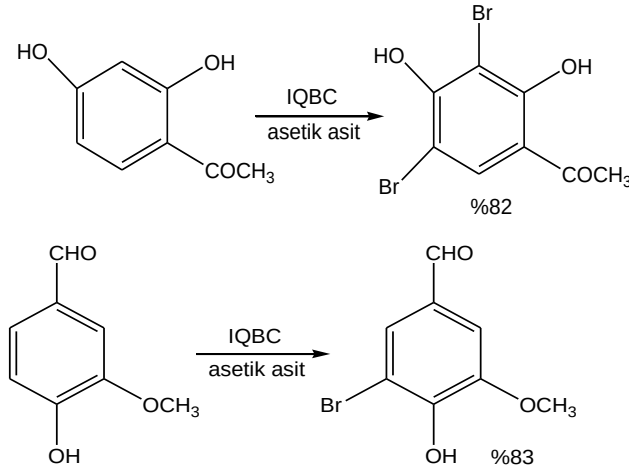
Son yıllarda halojenli krom içeren reaktiflerle bromlama ve karbonil bileşiklerinin eldesi konusunda yapılan çalışmalardan bazıları aşağıda verilmiştir.

2009 yılında, Vibhute ve diğeri tarafından yapılan çalışmada izokinolinyum bromokromat (IQBC) hazırlanmıştır (Şekil 2.36) [12].



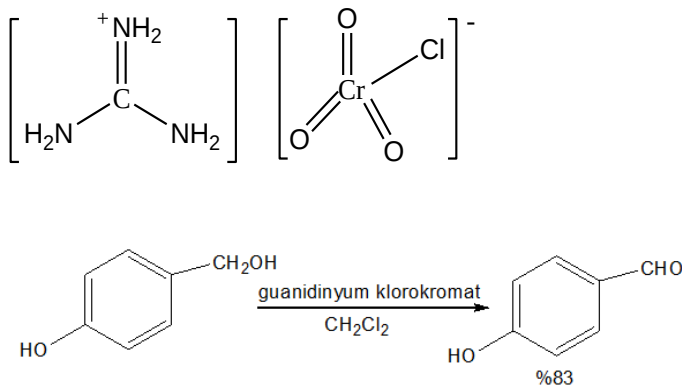
Şekil 2.36. İzokinolinyum bromokromat

IQBC reaktifinin, asetik asit, diklorometan, asetonitril ve kloroformda çözündüğü ve benzen, toluen, nitrobenzene ve etil asetatı ise çözünmediği gözlenmiştir. Hidroksil içeren bazı aromatik bileşiklerin bromlandığı ve alkollerin karbonil bileşiklerine dönüştürülmesinde etkin bir yükseltgenme reaktifi olduğu görülmüştür. Şekil 2.37’de bu çalışmada IQBC ile bromlanan bileşiklerin tepkimeleri verilmiştir [12].



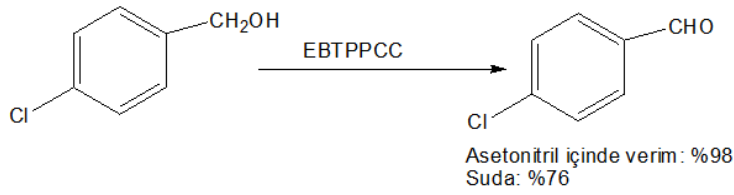
Şekil 2.37. İzokinolinyum bromokromat ile bromlanma tepkimeleri

2011 yılında Kar ve diğerleri tarafından sentezlenen guanidinyum klorokromat (GCC) ile organik çözücülerde bir faz transfer katalizörü varlığında benzilik, alifatik ve aromatik alkoller karbonil bileşiklerine ve kinonlara yükseltgenmiştir (Şekil 2.38). GCC'nin sulu çözeltisi ikincil alkollerin yükseltgenmesinde oldukça etkilidir. Bununla birlikte, propanol ve bütanol gibi küçük zincirli birincil alkollerin, sulu ortamda asitlere dönüştüğü gözlenmiştir. Çözücü olarak diklorometan kullanıldığında, 1-bütanolün, bütanale yüksek verimle yükseltgendiği bulunmuştur. Ancak reaktifin, uzun zincirli doymuş alkollerin yükseltgenmesinde uygun olmadığı belirtilmiştir [13].



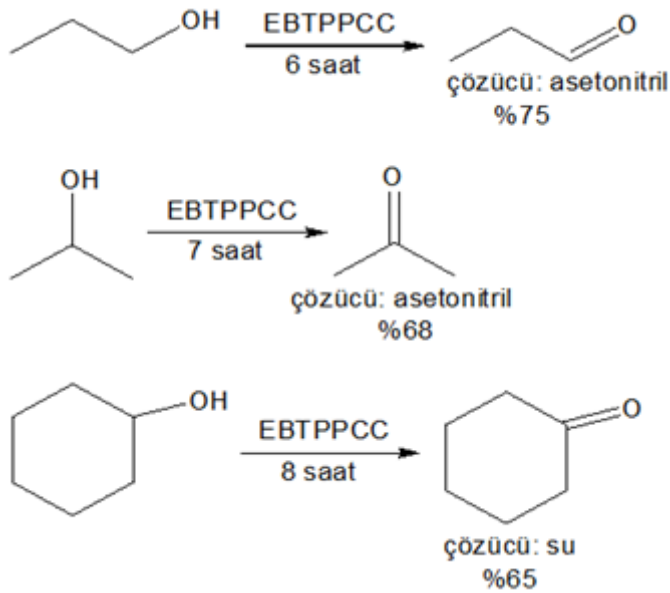
Şekil 2.38. Guanidinyum klorokromat varlığında yükseltgenme tepkimesi

2014 yılında Gholizadeh ve diğerleri tarafından sentezlenen 1,2-etilenbis(trifenilfosfonyum) klorokromat (EBTPPCC) ile bazı benzilik ve alifatik alkoller karbonil bileşiklerine yükseltgenmiştir (Şekil 2.39) [14].



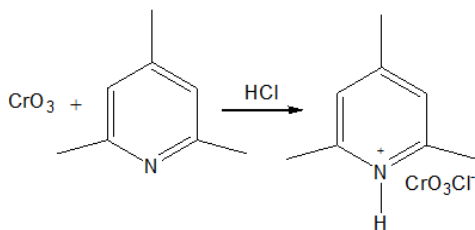
Şekil 2.39. 1,2 - etilenbis (trifenilfosfonyum) klorokromat (EBTPPCC) ile yükseltgenme tepkimesi

Yükseltgenme reaksiyonları, geri soğutucu altında 1-propanol, 2-propanol ve sikloheksanolün EBTPPCC ile etkileştirilmesiyle 6-8 saat süre sonunda karbonil bileşiklerine yükseltgendiği gözlenmiştir (Şekil 2.40) [14].



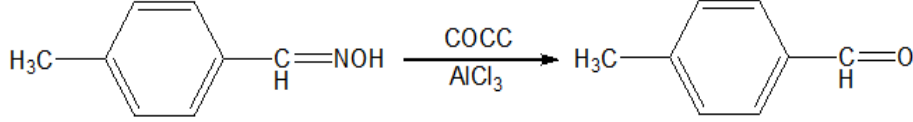
Şekil 2.40. 1,2- etilenbis (trifenilfosfonyum) klorokromat (EBTPPCC) ile geri soğutucu altında yükseltgenme tepkimesi

2014 yılında Shiri ve diğerleri tarafından sentezlenen kollidinyum klorokromat (COCC), alüminyum klorür varlığında oksimlerin yükseltgenmesi için yeni, hızlı ve kullanışlı bir reaktif olduğu gözlenmiştir (Şekil 2.41) [15].



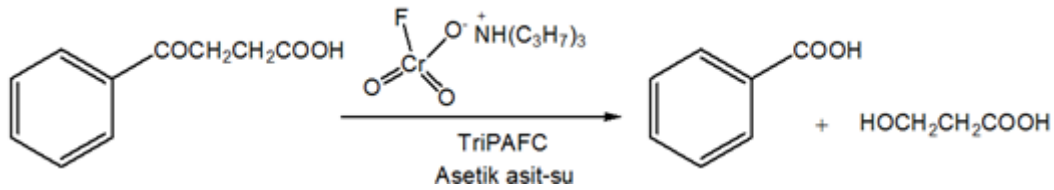
Şekil 2.41. Kollidinyum klorokromatın sentez tepkimesi

Ayrıca, bu çalışmada hem elektron çekici hem de elektron verici gruplara sahip oksimlerin, karbonil bileşiklerine dönüştüğü gözlenmiştir (Şekil 2.42) [15].



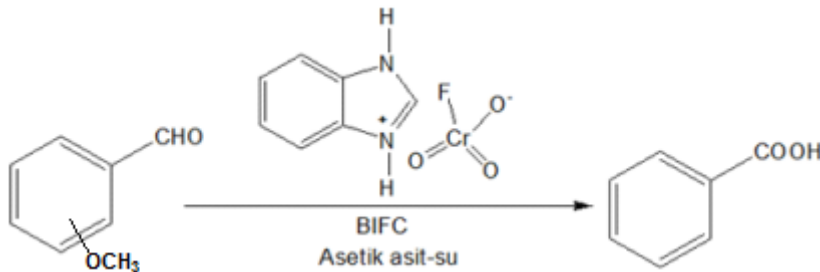
Şekil 2.42. Oksimlerin karbonil bileşiklerine dönüşmesine örnek bir tepkime

2015 yılında Mansoor ve diğerleri tripropilamonyum florokromat (TriPAFC) bileşiğini sentezleyerek asetik asit-su ortamında 4-okso-4-fenil bütanoik asidin perklorik asit varlığında yükseltgenme kinetiği ve mekanizması incelenmiştir. Gözlenen kinetik sonuçlarından uygun bir mekanizma önerilmiştir (Şekil 2.43) [16].



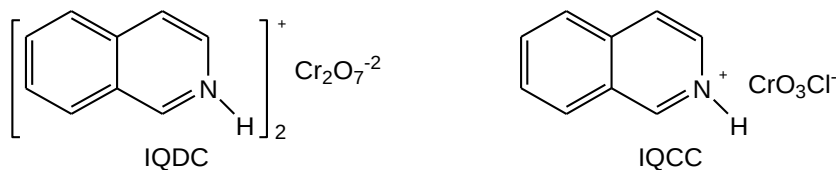
Şekil 2.43. Tripropilamonyum florokromat varlığında yükseltgenme tepkimesi

2016 yılında asetik asit-su varlığında benzimidazolyum florokromat (BIFC) ile metoksi benzaldehitlerin yükseltgenme kinetiği ve mekanizması üzerine çalışma yapılmıştır (Şekil 2.44). Reaksiyon dört farklı sıcaklıkta incelenerek termodinamik parametreleri bulunmuştur. Gözlenen kinetik çalışma temel alınarak uygun bir mekanizma önerilmiştir [17].



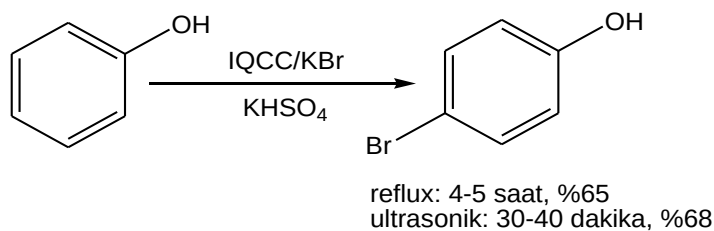
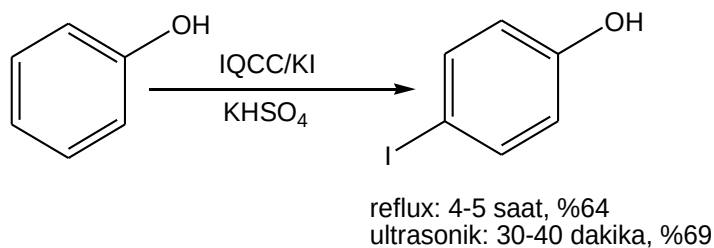
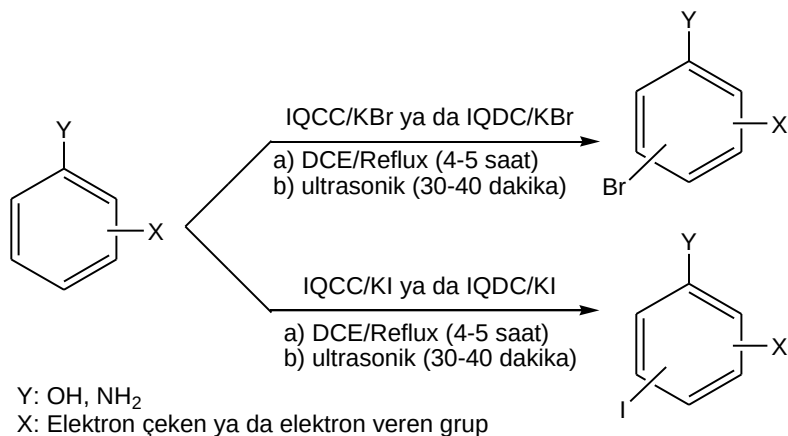
Şekil 2.44. Benzimidazolyum florokromat (BIFC) ile metoksi benzaldehitleri yükseltgeme tepkimesi

2016 yılında Rajanna ve diğerleri izokinolinyum dikromat (IQDC) ve izokinolinyum klorokromat (IQCC) bileşiklerini sentezlemişlerdir (Şekil 2.45) [3].



Şekil 2.45. İzokinolinyum dikromat ve izokinolinyum klorokromat bileşikleri

IQDC/KI ve IQCC/KBr reaktiflerini kullanarak, KHSO_4 varlığında reflux ve ultrasonik destekli ortamda bazı aromatik bileşiklere, bromun ve iyodun bağlandığını gözlemlemişlerdir (Şekil 2.46). Bromlama ve iyotlama tepkimeleri 4-5 saat sürerken ultrasonik destekli ortamda reaksiyon 30-40 dakikada gerçekleşmiştir. Ultrasonik ortamda reaksiyon süresi önemli ölçüde düşmüştür [3].



Şekil 2.46. IQDC/KI ve IQCC/KBr reaktifleri ile reflux ve ultrasonik destekli ortamda bazı aromatik bileşiklerin tepkimesi

3. ARAÇ, GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Çözeltiler

3.1.1. Alkoller ve oksimler

Bu çalışmada kullanılan alkoller ve oksimler Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kullanılan alkoller ve oksimler

Kimyasal adı	Saflık	Satın alınan kaynak
1-Oktanol	% 99,5	Sigma-Aldrich
Sikloheksanol	% 99	Sigma-Aldrich
Benzil alkol	% 99,8	Sigma-Aldrich
4-Metoksibenzil alkol	% 98	Aldrich
4-Metilbenzil alkol	% 98	Aldrich
4-Nitrobenzil alkol	% 99	Aldrich
Benzhidrol	% 99	Aldrich
Sikloheksanon oksim	% 97	Aldrich
Syn-Benzaldoksim	% 97	Aldrich

3.1.2. Kullanılan çözücüler

Kullanılan çözücüler Çizelge 3.2’de listelenmiştir.

Çizelge 3.2. Kullanılan çözeltiler

Kimyasal adı	Safılık	Satın alınan kaynak
Diklorometan	%99	Aldrich
Aseton	%99,8	Aldrich
Asetonitril	%99,9	Aldrich
Dimetilsülfoksit	%99,9	Aldrich
Asetik asit	glacial	Merck
Heksan	%95	Aldrich
Etil asetat	%99,5	Aldrich
Eter	%99,8	Carlo Erba
Metanol	%99,9	Carlo Erba
Etanol	%99,8	Riedel
Karbon tetraklorür	%99	Merck
Dimetilformamit	%99	Merck
Benzen	%99,5	Aldrich
Kloroform	%99	Merck

3.1.3. Kullanılan diğer kimyasal maddeler

Kullanılan diğer kimyasal maddeler Çizelge 3.3’de listelenmiştir.

Çizelge 3.3. Kullanılan diğer kimyasal maddeler

Kimyasal adı	Saflık	Satın alınan kaynak
Krom (VI) oksit	-	Sigma-Aldrich
Hidrobromik asit	%47	Aldrich
Anisol	%99	Aldrich
Asetanilit	%97	Aldrich
Benzanilit	%98	Aldrich
Asetofenon	%98	Aldrich
2,4-Dinitrofenilhidrazin	%98	Sigma-Aldrich
Sülfürik asit	%99,8	Merck
Alümina	nötral	Brockmann II-III
Sodyum tiyosülfat	%99	Sigma-Aldrich
Potasyum iyodür	%99	Sigma-Aldrich

3.1.4. 2,4-Dinitrofenilhidrazin çözeltisi

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

3.2. Ölçümler ve Cihazlar

3.2.1.Element analizi

C, H ve N analizi ODTÜ Merkez laboratuvarında yapıldı.

3.2.2. ATR-IR spektrumları

ATR-IR spektrum ölçümleri Perkin Elmer Spectrumone, Nicolet 520 spektrofotometresi kullanılarak Hacettepe Üniversitesi Kimya bölümünde yapıldı.

3.2.3. ¹H-Nükleer magnetik rezonans spektrumları

¹H-NMR spektrumları Gazi Üniversitesi Kimya bölümündeki Bruker Ultrashield 300 MHz ve Hacettepe Üniversitesi Kimya laboratuvarındaki Bruker-Spectrospin Avance DPX 400 Ultrashield cihazları kullanılarak alındı.

3.2.4. Gouy terazisi ile magnetik duyarlık

İndirgenmiş krom bileşiklerinin ölçümleri Sherwood Scientific Gouy terazisi ile yapıldı.

3.2.5. İletkenlik ölçümleri

2-Metilimidazolyum bromokromat bileşiğinin iletkenlik ölçümleri Siemens Conductivity meter CD-2004 cihazı ile oda sıcaklığında asetonitril içinde 10⁻³ M'lık çözeltileri kullanılarak yapıldı.

3.2.6. pH ölçümleri

Bileşiklerin pH ölçümleri HANNA instruments HI2202 cihazı ile 0.01 M'lık sulu çözeltileri kullanılarak yapıldı.

3.2.7. Ultrasonik banyo

Selecta JP Ultrasons marka ultrasonik banyo kullanıldı.

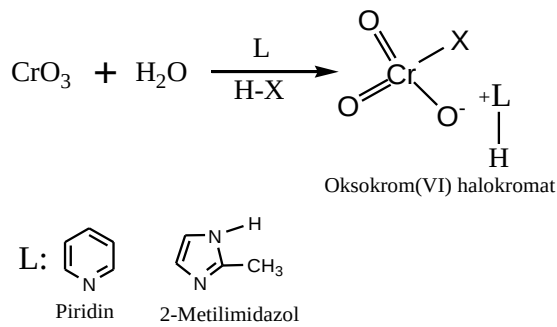
3.2.8. Erime noktası tayini

Bileşiklerin erime noktası Electrothermal 9200 cihazı kullanılarak bulundu.

3.3. Yöntem

3.3.1. Halojen içeren krom bileşiklerinin sentez yöntemi

Halojen içeren krom bileşiği PCC sentezine benzer şekilde yapılır [4]. Bu yöntemde önce CrO_3 'ün sulu çözeltisi hazırlanır. Daha sonra bu çözeltiye heteroaromatik aminbileşiği eklenerek oksokrom (VI) halokromat bileşiği elde edilir (Şekil 3.1).

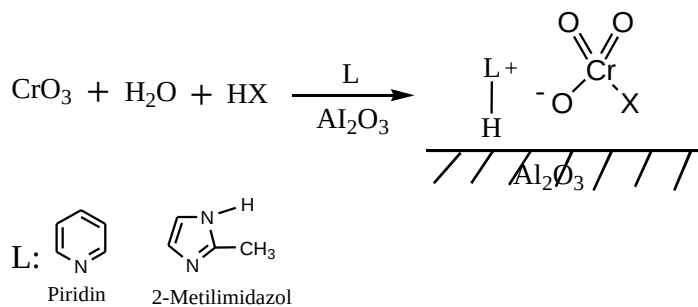


Şekil 3.1. Halojen içeren oksohalokromatların sentezi

Bu tez çalışmasında bu yöntemde göre hazırlanan ve literatürde olmayan yeni bir oksokrom(VI) bromokromat bileşiği sentezlenmiştir.

3.3.2. Alümina destekli halojen içeren krom bileşiklerinin sentez yöntemi

Cheng ve diğerlerinin yapmış olduğu yöntemde göre alümina destekli halojen içeren krom bileşiklerihazırlanır[18]. Bu yöntemde göre CrO_3 'ün sulu çözeltisine HX eklenmesiyle oluşan karışıma alümina eklenir. Bu karışıma uygun oksokrom (VI) halokromat bileşiği eklenerek alümina destekli oksohalokromatlar sentezlenir (Şekil 3.2).

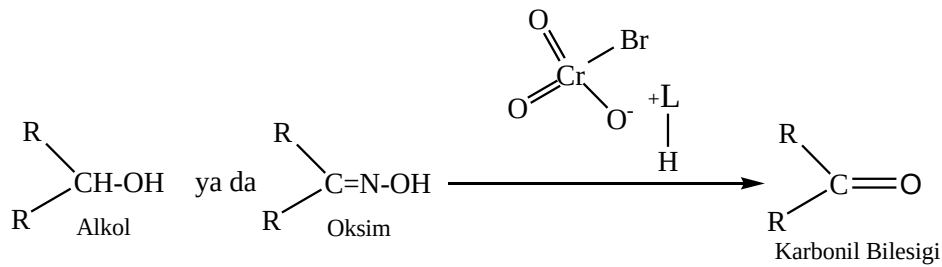


Şekil 3.2. Alümina destekli oksohalokromatların sentezi

Bu tez çalışmasında literatürden farklı olarak ilk kez yeni bir alümina destekli oksokrom (VI) bromokromat bileşiğinin sentezinde ultrasonik dalga kullanılmıştır.

3.3.3. Yükseltgenme yöntemi

Oksohalokromat bileşiği ile yükseltgenme tepkimeleri uygun bir çözücü ortamında geri soğutucu altında yapılır (Şekil 3.3). Belli sürelerle tepkimenin gidişi İTK ile izlenir. Tepkimenin sonunda oluşan yükseltgenme ürünü uygun bir yöntemle ortamdan alınarak saflaştırılır [4, 18].

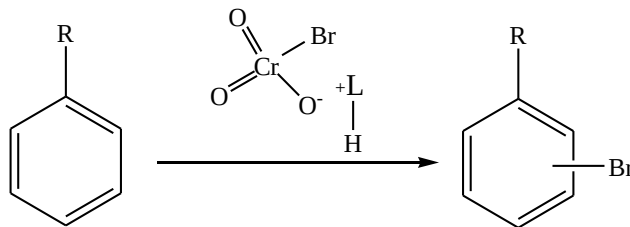


Şekil 3.3. Oksohalokromat bileşiği ile yükseltgenme tepkimesi

Bu tez çalışmasında ilk kez alümina/ultrasonik destekli bir ortamda oksokrom(VI) bromokromat bileşiği ile bazı alkoller ve oksimler yükseltgendi.

3.3.4. Bromlama yöntemi

Oksohalokromat bileşiği ile bromlama tepkimeleri asetik asit içerisinde su banyosunda ve ultrasonik banyoda yapılır (Şekil 3.4). Tepkimenin sonunda oluşan bromlanma ürünü uygun bir yöntemle ortamdan alınarak saflaştırılır [3, 6].



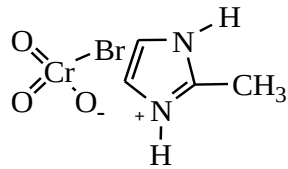
R: OH, OCH₃, NHCOCH₃, COCH₃ gibi

Şekil 3.4. Oksohalokromat bileşiği ile bromlama tepkimesi

4. DENEYSEL KISIM

4.1. 2-Metilimidazolyum Bromokromatın Sentezi

10 g CrO_3 (0,1 mol) 15 mL suda çözülerek 0°C 'ye soğutuldu. Bu çözeltiye 11,56 mL %47'lik HBr (0,1mol) etkin bir karıştırma ile yavaş yavaş eklendi. Bu karışıma 8,13 g 2-metilimidazol (0,1 mol) eklendi. Karışım 1 saat süre ile 0°C 'de soğutuldu. Oluşan hardal renkli çökelek süzülerek eter ile yıkandı ve vakumda kurutuldu. Sentezlenen 2-Metilimidazolyum Bromokromat Şekil 4.1'de verilmiştir.



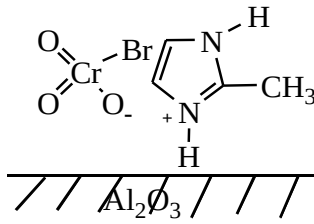
Verim: %85 (22,36 g)

Erime noktası: $187-189^\circ\text{C}$

Şekil 4.1. 2-Metilimidazolyum Bromokromat

4.2. Alümina Destekli 2 - Metilimidazolyum Bromokromatın Sentezi (2- MIBC / Alümina)

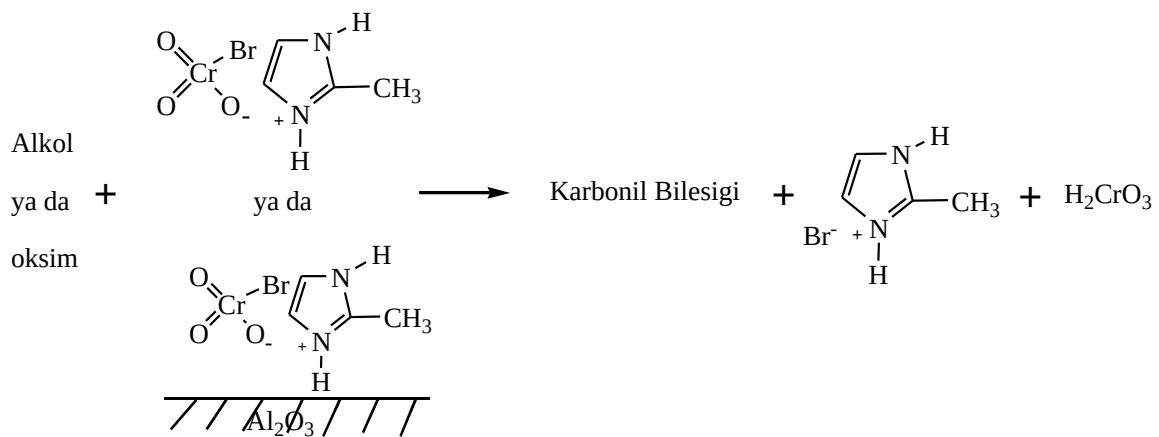
10 g CrO_3 (0,1 mol) 15 mL suda çözülerek 0°C 'ye soğutuldu. Bu çözeltiye 11,56 mL %47'lik HBr (0,1mol) etkin bir karıştırma ile yavaş yavaş eklendi. Bu karışıma 20 g nötral alümina etkin bir karıştırma ile eklenerek karışım ultrasonik banyoda 1 saat bekletildi. Daha sonra bu karışıma 8,13 g 2-metilimidazol (0,1 mol) eklendi. Karışım 1 saat süre ile 0°C 'de soğutuldu. Oluşan hardal renkli çökelek süzülerek eter ile yıkandı ve vakumda kurutuldu. Yükseltgenin alümina üzerine tutunma kapasitesi iyodometrik yöntem ile bulundu (1,65 mmol 2-MIBC /1 gram 2-MIBC/Alümina). Alümina destekli 2-Metilimidazolyum bromokromatın sentez mekanizması Şekil 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.2. Alümina destekli 2-Metilimidazolyum bromokromat

4.3. Alkollerin Ve Oksimlerin Yükseltgenmesi İçin Genel Yöntem

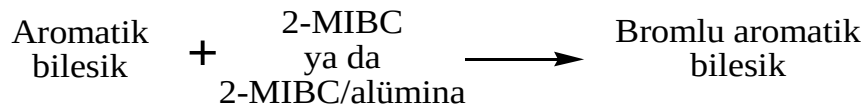
0,004 mol 2-MIBC ya da 2-MIBC/alümina bileşiğinin 15 mL CH_2Cl_2 içindeki karışımına 0,002 mol alkol ya da oksim eklendi ve tepkime geri soğutucu altında ya da ultrasonik banyoda gerçekleştirildi. Tepkimenin gidişi n-heksan/etil asetat (3:2) çözücü sistemi ile ince tabaka kromatografisi (İTK) ile izlendi. Tepkime tamamlandıktan sonra ortama 10 mL eter eklenerek karışım Gooch krozesinden süzüldü. Süzüntüdeki CH_2Cl_2 ve eter uzaklaştırıldıktan sonra kalan kısım üzerine aşırı miktarda 2,4-DNP çözeltisi eklenerek karışım 24 saat buzdolabında bekletildi. Oluşan renkli 2,4-DNP türevi, Gooch krozesinden süzüldü ve metanol ile yıkandı. Daha sonra oda sıcaklığında kurutuldu. 2,4-DNP türevi buzlu asetik asitten veya etil alkolden kristallendirilerek saflaştırıldı. Oluşan 2,4-DNP türevi üzerinden verim hesabı yapıldı. Alkollerin ve oksimlerin yükseltgenme mekanizması Şekil 4.3’de verilmiştir.



Şekil 4.3. Alkollerin ve oksimlerin yükseltgenme tepkimesi

4.4. Bromlama Deneyi İçin Genel Yöntem

0,004 mol 2-MIBC bileşiğinin 15 mL asetik asit içindeki karışımına 0,002 mol substrat eklendi ve karışım geri soğutucu altında su banyosunda ya da ultrasonik banyoda 80 °C’de gerçekleştirildi. Karışım 50 mL soğuk suya dökülerek eterle ekstrakte edildi. Eterli ekstrakt bir kaç kez su ile yıkandı. Daha sonra eter uzaklaştırılarak elde edilen ürün uygun bir yöntemle saflaştırıldı (Şekil 4.4).



Şekil 4.4. Bromlama deneyi için genel yöntem

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada sentezlenen 2-metilimidazolyum bromokromat bileşiğinin yapısı ^1H NMR, ATR-IR, element analizi ve molar iletkenliği ölçülerek karakterize edildi. 2-MIBC bileşiğinin erime noktası, çözünürlük, asitlik özellikleri incelendi. 2-MIBC bileşiği ile çeşitli alkollerin/oksimlerin yükseltgenme tepkimeleri ve bazı aromatik bileşiklerin bromlanma tepkimeleri geri soğutucu altında ve ultrasonik banyoda yapıldı. Yükseltgenme ve bromlanma tepkimelerinin sonuçları literatürle karşılaştırmalı olarak verildi ve yorumlandı.

5.1. 2-MIBC'nin Yapısının Aydınlatılması

Bu bölümde 2-MIBC'nin aydınlatılmasında yararlanılan spektrumlar ve bunların yorumları, element analizi sonucu ve molar iletkenliği verilmektedir.

5.1.1. 2-MIBC'nin eldesi ve yapısı

2-metilimidazolyum bromokromatın sentezi PCC sentezine benzer şekilde sentezlendi [4]. Bu yöntemle göre önce CrO_3 'ün sudaki çözeltisi hazırlandı. Bu çözeltiye yavaş yavaş %47'lik HBr 'den eklendi. Tuz-buz banyosunda soğutularak, oluşan bu çözeltiye belli miktardaki 2-metilimidazol bileşiği eklenmesi ile oksobromokromat bileşiği elde edildi. 2-MIBC'nin olası sentez mekanizması literatürde ayrıntılı verilmemiştir, Şekil 5.1'de verildiği gibi olabileceği düşünülmektedir [4].

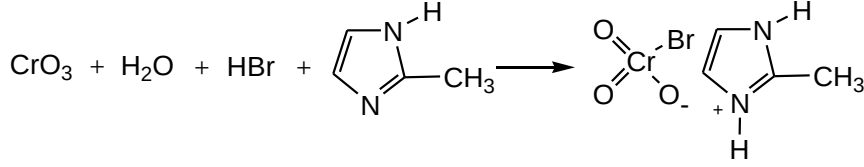
2-MIBC, hardal sarısı renginde, oda sıcaklığında kararlı bir katıdır. Nem çekici bir özelliği yoktur. Mevcut bromlu krom bileşiklerine göre kolay hazırlanmakta ve çıkış reaktifleriyle çalışma zorluğu bulunmamaktadır.

2-MIBC'nin 0,01 M sulu çözeltisinin pH değeri 3,98 olarak bulundu. Aside duyarlı bileşiklerin tepkimesinde uygun bir yükseltgen reaktifidir.

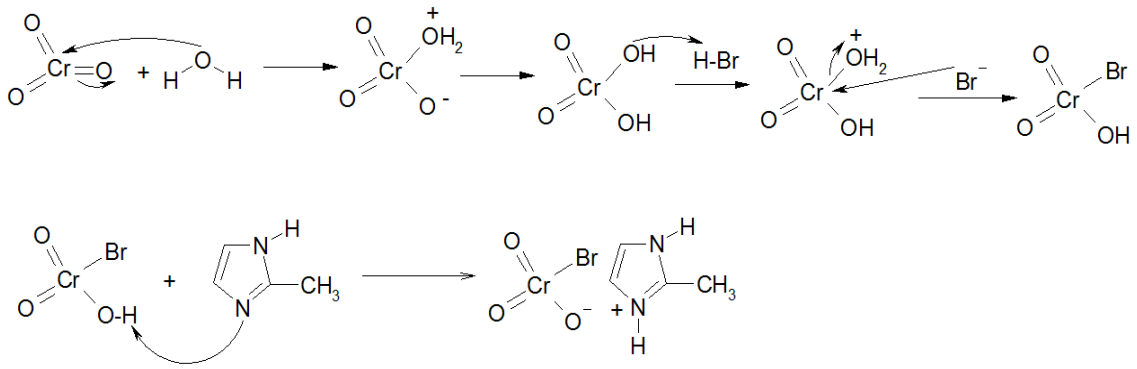
2-MIBC'nin CCl_4 , benzen, heksan ve eterde çözünmediği; CHCl_3 ve CH_2Cl_2 'de çok az çözündüğü ; aseton, CH_3CN ve suda az çözündüğü ; DMSO ve DMF' de ise tamamen

çözündüğü görüldü.

Genel Tepkime :



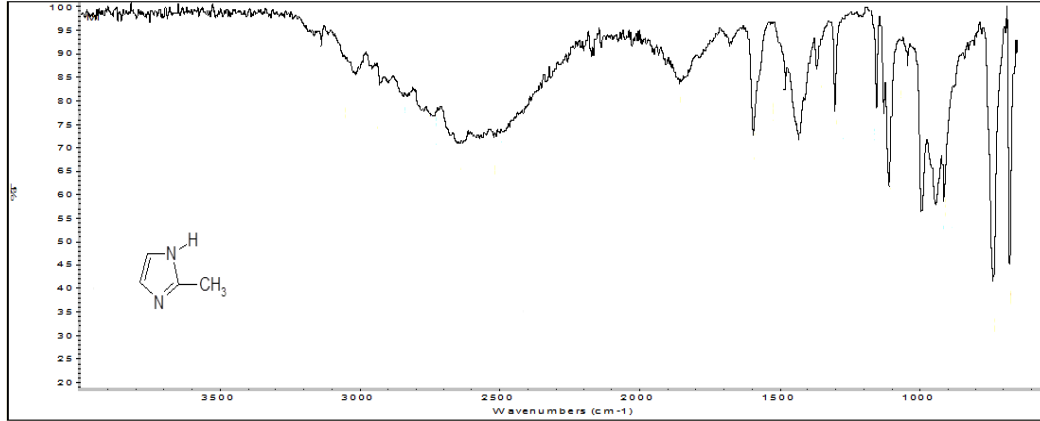
Mekanizma:



Şekil 5.1. 2-MIBCB'nin eldesi ve yapısı

2-Metilimidazol bileşiğinin ATR-IR spektrumunda (Şekil 5.2.);

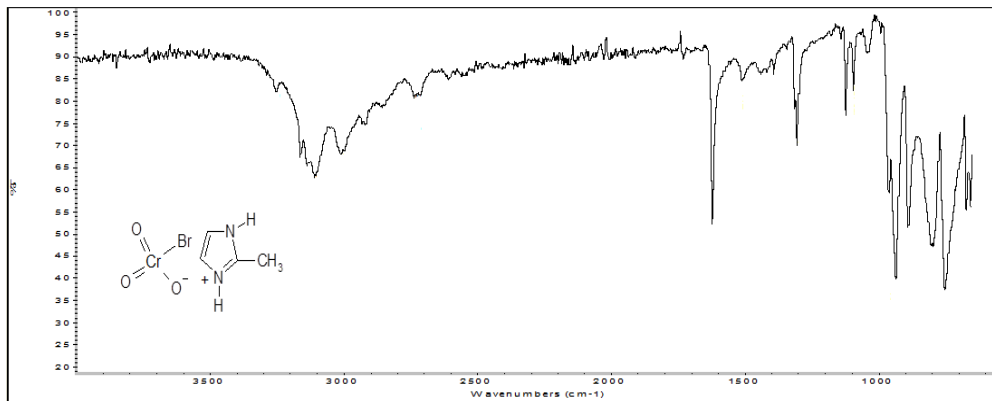
3257 cm^{-1} 'deki zayıf şiddetli band asimetric N-H gerilme titreşiminden, 3015 cm^{-1} 'deki zayıf şiddetli band aromatik C-H gerilme titreşiminden, 2924 ve 2831 cm^{-1} 'deki zayıf şiddetli band alifatik C-H gerilme titreşiminden, 1598 cm^{-1} 'deki orta şiddetli band $\text{C}=\text{N}^+-\text{H}$ katyonuna ait $\text{C}=\text{N}$ gerilme titreşiminden, 1490 ve 1430 cm^{-1} 'deki zayıf şiddetli band aromatik $\text{C}=\text{C}$ gerilme titreşiminden, 1365 cm^{-1} 'deki zayıf şiddetli band alifatik C-H düzlem içi eğilmesinden, 1041 cm^{-1} 'deki zayıf şiddetli band C-N gerilme titreşiminden, 736 cm^{-1} 'deki şiddetli şiddetli band düzlem içi eğilmesinden N-H gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.



Şekil 5.2. 2-Metilimidazol bileşiğinin ATR-IR spektrum

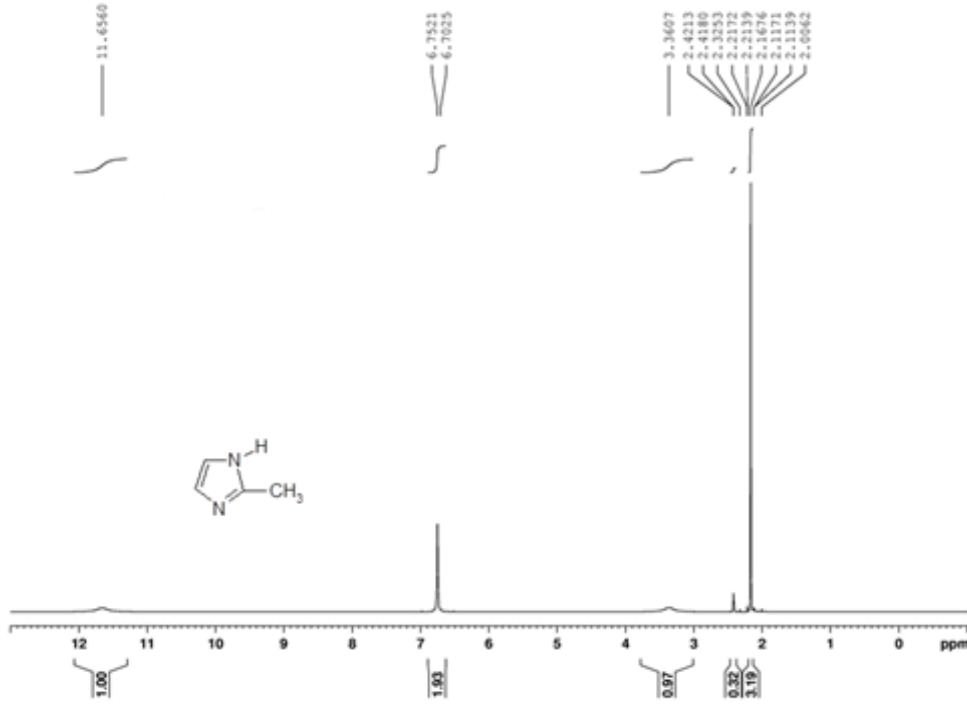
2-MIBC bileşiğinin ATR-IR spektrumunda (Şekil 5.3.);

3298 cm^{-1} 'deki zayıf şiddetli band asimetrik N-H gerilme titreşiminden, 3010 cm^{-1} 'deki zayıf şiddetli band aromatik C-H gerilme titreşiminden, 2916 ve 2855 cm^{-1} 'deki zayıf şiddetli band alifatik C-H gerilme titreşiminden, 1622 cm^{-1} 'deki orta şiddetli band $\text{C}=\text{N}^+$ -H katyonuna ait C=N gerilme titreşiminden, 1511 ve 1440 cm^{-1} 'deki zayıf şiddetli band aromatik C=C gerilme titreşiminden, 1392 cm^{-1} 'deki zayıf şiddetli band alifatik C-H düzlem içi eğilmesinden, 1044 cm^{-1} 'deki zayıf şiddetli band C-N gerilme titreşiminden, 961 cm^{-1} 'deki şiddetli band asimetrik Cr-O gerilme titreşiminden, 889 cm^{-1} 'deki orta şiddetli band simetrik Cr-O gerilme titreşiminden 795 cm^{-1} 'deki orta şiddetli band Cr=O gerilme titreşiminden, 752 cm^{-1} 'deki şiddetli şiddetli band düzlem içi eğilmesinden N-H gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.



Şekil 5.3. 2-Metilimidazolyum bromokromat bileşiğinin ATR-IR spektrumu

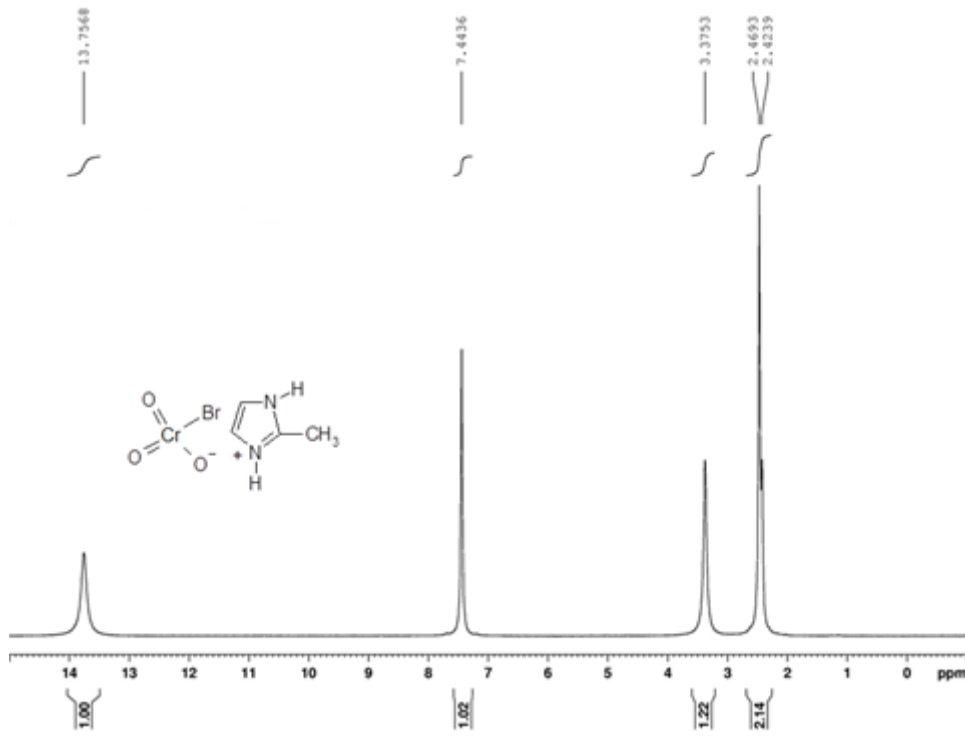
2-Metilimidazol bileşığının DMSO-d₆ içerisinde alınan ¹H NMR spektrumunda δ=2,15 ppm'deki tekli pik metil, δ=6,75 ppm'deki tekli pik imidazol halkasındaki iki protona, δ=11,65 ppm'deki yayvan pik N-H protonuna aittir (Şekil 5.4.).



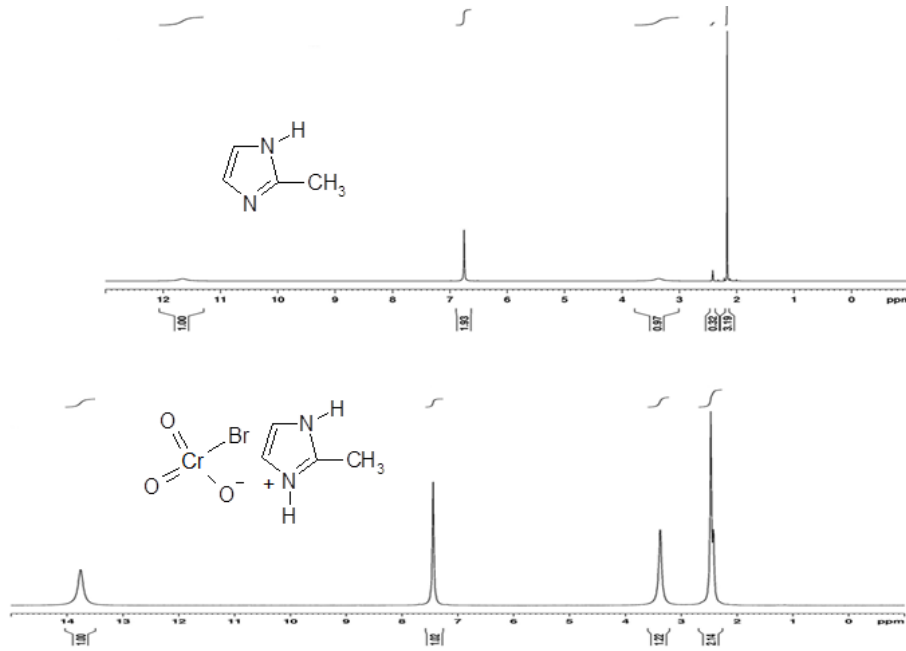
Şekil 5.4. 2-Metilimidazol bileşığının ¹H NMR spektrumu

2-Metilimidazolyum bromokromat bileşığının DMSO-d₆ içerisinde alınan ¹H NMR spektrumunda δ=2,45 ppm'deki tekli pik metil, δ=7,50 ppm'deki tekli pik imidazol halkasındaki iki protona, δ=13,80 ppm'deki yayvan pik N-H protonlarına aittir (Şekil 5.5.).

2-Metilimidazol ve 2-Metilimidazolyum bromokromat bileşiklerinin ¹H NMR spektrumları karşılaştırmalı olarak Şekil 5.6.'de verilmiştir. Brom içeren kromlu grup elektron çekici olduğu için 2-MIBC bileşigindeki protonların kimyasal değerleri düşük alana kaymıştır.



Şekil 5.5. 2-Metilimidazolyum bromokromat bileşiğinin ^1H NMR spektrumu



Şekil 5.6. 2-Metilimidazol ve 2-metilimidazolyum bromokromat bileşiklerinin ^1H NMR spektrumlarının karşılaştırılması

25°C’de ve asetonitril içinde yapılan iletkenlik ölçüm sonuçlarına göre hesaplanan molar iletkenlik değerleri ile elektrolit tipi arasındaki bağıntı Çizelge 5.1’de görülmektedir.

Bileşiğin elektrolit tipini bulmak amacıyla asetonitrildeki 1.10^{-3} M'lık çözeltisinin iletkenliği oda sıcaklığında ölçüldü. Ölçülen bu iletkenlik değerinden bileşiğin molar iletkenlik değeri hesaplandı [19] ve $124 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ olarak bulundu. Bu sonuca göre 2-metilimidazolyum bromokromatin 1:1 tipinde bir elektrolit olduğu bulundu [20].

Çizelge 5.1. Elektrolit tipine göre molar iletkenlik değerleri

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

2-Metilimidazolyum bromokromat bileşiğinin, hesaplanan (%C: 18,25; %H: 2,66; %N: 10,65) ve bulunan (%C: 18,52; %H: 2,93; %N: 11,02) element analizi sonucu ($\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{CrO}_3\text{Br}$) formülünü doğrulamaktadır.

5.2. Karbonil Bileşiklerinin Eldesi

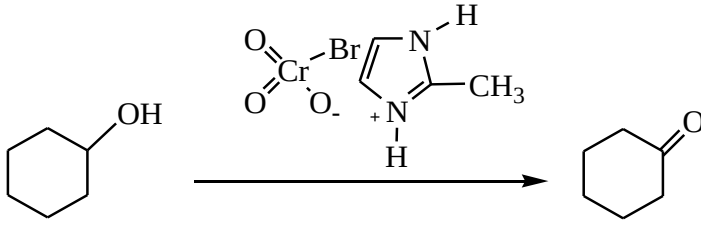
2-MIBC ve 2-MIBC/alümina bileşikleri ile 1-oktanol, sikloheksanol, benzil alkol, 4-metoksibenzil alkol, 4-metilbenzil alkol, 4-nitrobenzil alkol, benzhidrol, sikloheksanon oksim ve benzaldoksimin yükseltgenme tepkimeleri iki farklı ortamda yapıldı.

- Geri soğutucu altında
- Ultrasonik banyoda (40 kHz frekansa sahip ultrases)

5.2.1. Farklı mol oranının karbonil bileşiği verimine etkisi

Sikloheksanolün farklı mol oranlarında 2-MIBC ile farklı sürelerle geri soğutucu altında diklorometan varlığında yükseltgenme tepkimesi yapıldı. Karbonil bileşiğinin verimi oluşan sikloheksanonun 2,4-DNP türevi üzerinden hesaplandı. Deneyler en az üç kez

tekrarlandı ve ortalaması alınarak verim hesabı yapıldı (Şekil 5.6). Sonuçlar Çizelge 5.2’de görülmektedir.



Şekil 5.7. Diklorometan varlığında yükseltgenme tepkimesi

2-MIBC bileşiğinin mol oranı arttıkça verimin arttığı gözlenmektedir. Reaktifin mol oranı 3 olduğunda verimdeki artışın çok az olduğu ancak mol oranı 2 olduğunda verimdeki artışın fazla olması nedeniyle mol oranı 2 olarak seçilmiştir.

Çizelge 5.2. Geri soğutucu altında 2-MIBC’nin farklı mol oranının verim üzerine etkisi

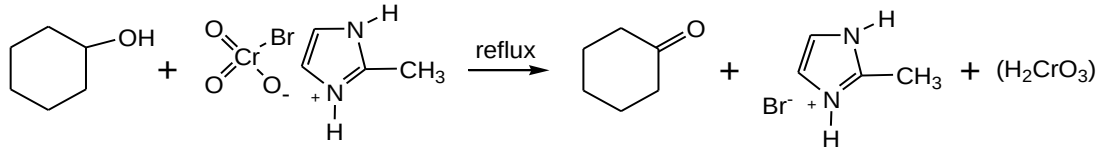
Sikloheksanol: 2-MIBC mol oranı	Süre (Saat) / % Verim					
	1	2	3	4	5	6
1:1	45	53	59	63	66	67
1:1,5	52	62	70	72	73	75
1:2	60	71	77	83	83	84
1:3	62	72	79	84	84	84

Sikloheksanolden sikloheksanon elde edildikten sonra kahverenkli indirgenmiş krom bileşiklerinin oluştuğu gözlemlendi. Bu indirgenmiş krom bileşiklerinin manyetik duyarlılıkları ölçüldü. Bu manyetik duyarlılıklardan etkin manyetik moment değerleri hesaplandı ve 2,74-2,93 BM arasında değişen değerler bulundu.

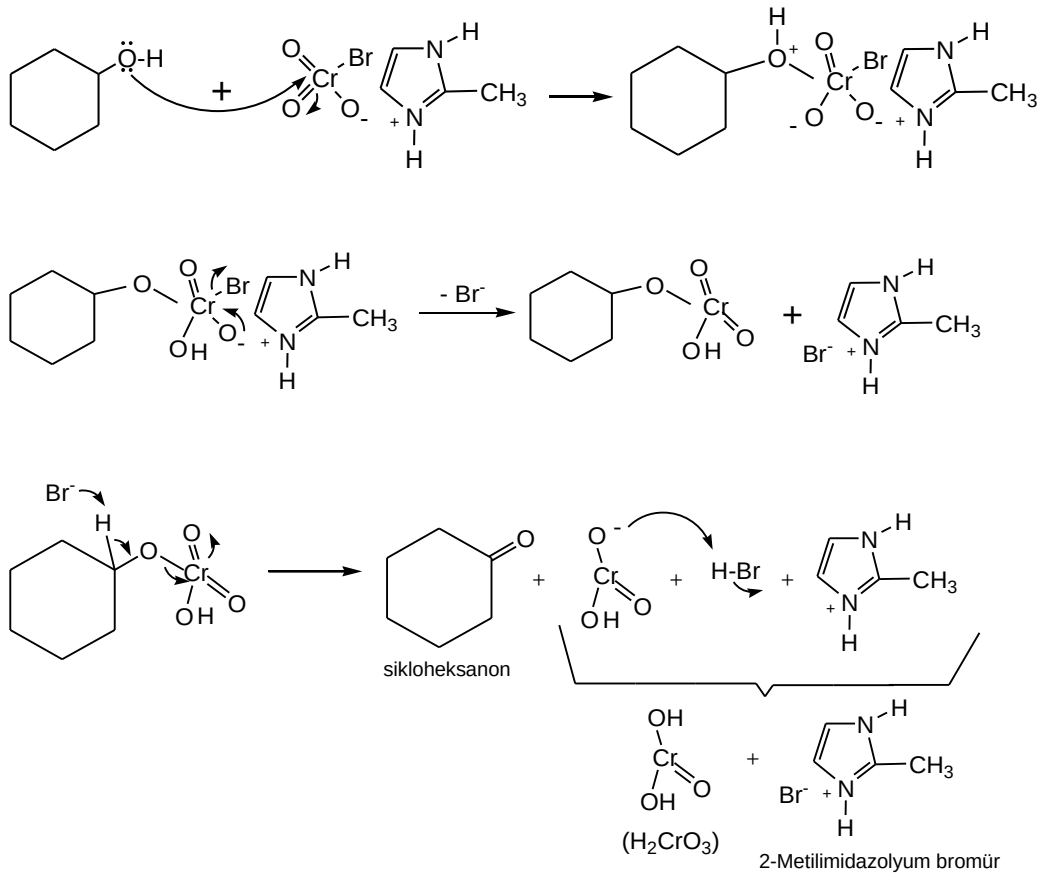
Bu manyetik moment değerleri indirgenmiş bileşikteki kromun ortaklanmamış iki elektrona sahip olduğunu bunun da krom (IV)’ün d^2 konfigürasyonunda olduğunu

göstermektedir [22]. Literatür taramalarına göre tepkimenin olası mekanizması aşağıdaki gibi olabileceği düşünülmektedir (Şekil 5.8) [12, 16, 17, 23].

Genel Tepkime:



Mekanizma:



Şekil 5.8. Tepkime mekanizması

5.2.2. Depolama süresinin karbonil bileşiği verimine etkisi

2-MIBC yaklaşık 1 hafta, 3 hafta, 6 hafta, 9 hafta ve 12 hafta sürelerle saklandı ve sikloheksanolün yükseltgenme tepkimesi geri soğutucu altında diklorometan varlığında

yapıldı. Tüm yükseltgenme deneyleri en az üç kere tekrarlandı ve sonuçların ortalaması alınarak verim hesaplandı. Deney sonuçları Çizelge 5.3’de görülmektedir.

Deney sonuçlarına göre 2-MIBC bileşiği ile elde edilen sikloheksanonun 2,4-DNP türevi verimlerinin hemen hemen aynı olduğu görülmektedir. Bu sonuç 2-MIBC’nin 3 ay boyunca etkinliğini koruduğunu göstermektedir.

Çizelge 5.3. Geri soğutucu altında 2 - MIBC’nin depolama süresinin karbonil bileşiği verimine etkisi

Yükseltgen	Depolama süresi (hafta)	Alkol:Yükseltgen (mol oranı)	Reaksiyon süresi(saat)	Verim (%)
2-MIBC	1	1:2	4	83
	3	1:2	4	81
	6	1:2	4	80
	9	1:2	4	79
	12	1:2	4	80

5.2.3. Çözücünün karbonil bileşiği verimine etkisi

Sikloheksanolün 2-MIBC ile heksan, diklorometan, aseton, asetonitril ve dimetilsülfoksit ortamında tepkime süresi sabit tutularak yükseltgenme verimleri bulundu ve sonuçlar Çizelge 5.4’de verildi.

Çözücünün dielektrik sabiti arttığında karbonil bileşiğinin verimi azalmıştır. Bu sonuç iyonik karakterde olan yükseltgenin polar çözücülerde daha çok çözünmesi ve ortamdaki iyonik türlerin çözücü molekülleriyle iyon-dipol etkileşimi ile sarılması sonucu, tepkime hızının azalmasıyla açıklanabilir. Literatürde oksokrom(VI) bileşikleri ile karbonil bileşiklerinin eldesinde çözücü olarak genellikle apolar çözücüler tercih edilmiştir. Bu çalışmada kaynama noktası düşük olan diklorometan, tepkime sonunda ortamdaki kolay uzaklaştırılabildiği için seçilmiştir [24].

Çizelge 5.4. 2-MIBC ile karbonil bileşiği verimine çözücünün etkisi

Çözücü	Çözücünün Dielektrik Sabit (25°C)	<u>Alkol:Yükseltgen</u> (mol oranı)	<u>Reaksiyon</u> <u>Süresi</u> (saat)	<u>Verim</u> (%)
Heksan	1,90	1:2	4	91
Diklorometan	8,93	1:2	4	83
Aseton	20,70	1:2	4	79
Asetonitril	37,50	1:2	4	72
Dimetilsülfoksit	46,68	1:2	4	69

5.2.4. 2-MIBC ve 2-MIBC/alümina ile alkollerin/oksimlerin yükseltgenmesi

2-MIBC ve 2-MIBC/alümina bileşikleri kullanılarak çeşitli alkollerin ve oksimlerin yükseltgenme tepkimeleri geri soğutucu altında (Çizelge 5.5), ultrasonik banyoda (Çizelge 5.6) ve alümina/ultrasonik ortamda (Çizelge 5.7) yapıldı. Tüm sonuçlar karşılaştırmalı olarak Çizelge 5.8’de gösterildi.

Çizelge 5.5’de görüldüğü gibi 2-MIBC reaktif ile geri soğutucu altında 1-oktanol (5 saat, %71), sikloheksanol (4 saat, %83), benzil alkol (2 saat, %86), 4-metoksibenzil alkol (2 saat, %80), 4-metilbenzil alkol (3 saat, %73), 4-nitrobenzil alkol (4 saat, %68), benzhidrol (2 saat, %70), sikloheksanon oksim (3 saat, %67) ve benzaldoksim (2 saat, %72) ilgili karbonil bileşiklerine yükseltgenmiştir.

2-MIBC ile ultrasonik banyoda, 1-oktanol (3 saat, %76), sikloheksanol (2 saat, %84), benzil alkol (1 saat, %89), 4-metoksibenzil alkol (1 saat, %81), 4-metilbenzil alkol (2

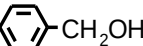
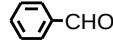
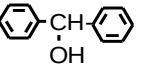
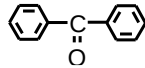
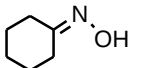
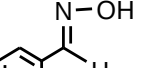
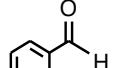
saat, %74), 4-nitrobenzil alkol (2 saat, %70), benzhidrol (1 saat, %77), sikloheksanon oksim (1 saat, %72) ve benzaldoksim (1 saat, %75) ilgili karbonil bileşiklerine yükseltgenmiştir. Sonuçlar Çizelge 5.6'da verilmiştir.

2-MIBC/alümina reaktifi ile ultrasonik banyoda 1-oktanol (1 saat, %85), sikloheksanol (0,5 saat, %90), benzil alkol (0,5 saat, %94), 4-metoksibenzil alkol (0,5 saat, %89), 4-metilbenzil alkol (1 saat, %83), 4-nitrobenzil alkol (1 saat, %74), benzhidrol (0,5 saat, %84), sikloheksanon oksim (0,5 saat, %80) ve benzaldoksim (0,5 saat, %87) ilgili karbonil bileşiklerine yükseltgenme sonuçları Çizelge 5.7'de verilmiştir.

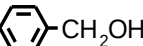
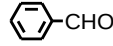
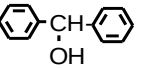
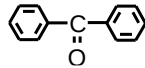
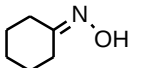
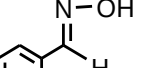
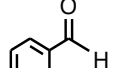
Ultrasonik banyo ile yapılan yükseltgenme tepkimelerinin geri soğutucu altında yapılan tepkime sonuçları ile karşılaştırıldığında (Çizelge 5.8) tepkimenin daha kısa sürede gerçekleştiği ve verimin de çok az arttığı görülmektedir. Bunun nedeni, ultrasonik dalgaların mekanik etkileri sayesinde reaktifin yüzey alanını arttırarak kimyasal tepkimenin hızını arttırdığı ve kütle aktarımını da hızlandırdığı bilinmektedir. Ultrasonik dalga bir tür katalizör görevi yapmaktadır [25].

Ultrasonik dalgalar ilaveten alüminanın gözeneklerini açarak 2-MIBC reaktifinin yüzeyde tutunma kapasitesini arttırmıştır. Alümina da tıpkı ultrasonik dalgadaki gibi reaktifin yüzey alanını genişleterek katalitik etki yapmıştır. Böylece, 2-MIBC/alümina/ultrasonik dalga varlığında yükseltgenme tepkimesinin daha kısa sürede ve daha yüksek verimle gerçekleşmesini sağlamıştır. 2-MIBC'nin etkinliği hem alümina hem de ultrasonik dalga ile artmıştır.

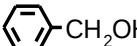
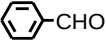
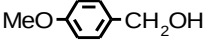
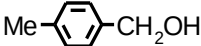
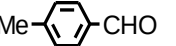
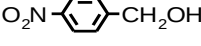
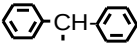
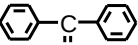
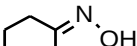
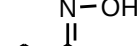
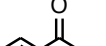
Çizelge 5.5. 2-MIBC ile geri soğutucu altında alkollerin ve oksimlerin yükseltgenmesi

Substrat	Ürün	2,4-DNP türevi Erime Noktası (°C)		%Verim (saat)
		Bilinen	Bulunan	2-MIBC (reflux)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$ 1-oktanol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CHO}$ oktanal	104-106	105-106	71 (5)
 sikloheksanol	 sikloheksanon	160-162	160-162	83 (4)
 benzil alkol	 benzaldehit	235-237	235-237	86 (2)
$\text{MeO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{OH}$ 4-metoksibenzil alkol	$\text{MeO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$ 4-metoksi benzaldehit	252-254	252-254	80 (2)
$\text{Me}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{OH}$ 4-metilbenzil alkol	$\text{Me}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$ 4-metil benzaldehit	263-265	263-265	73 (3)
$\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{OH}$ 4-nitrobenzil alkol	$\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$ 4-nitro benzaldehit	318-320	318-320	68 (4)
 benzhidrol	 benzofenon	236-238	237-238	70 (2)
 sikloheksanon oksim	 sikloheksanon	160-162	161-162	67 (3)
 benzaldoksim	 benzaldehit	235-237	236-237	72 (2)

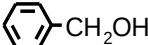
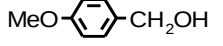
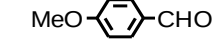
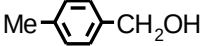
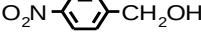
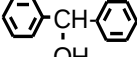
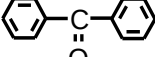
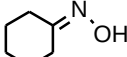
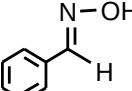
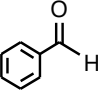
Çizelge 5.6. 2-MIBC ile ultrasonik banyoda alkollerin ve oksimlerin yükseltgenmesi

Substrat	Ürün	2,4-DNP türevi Erime Noktası (°C)		%Verim (saat)
		Bilinen	Bulunan	2-MIBC (ultrasonik)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$ 1-oktanol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CHO}$ oktanal	104-106	104-106	76 (3)
 sikloheksanol	 sikloheksanon	160-162	160-162	84 (2)
 benzil alkol	 benzaldehit	235-237	236-237	89 (1)
$\text{MeO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{OH}$ 4-metoksibenzil alkol	$\text{MeO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$ 4-metoksi benzaldehit	252-254	252-254	81 (1)
$\text{Me}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{OH}$ 4-metilbenzil alkol	$\text{Me}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$ 4-metil benzaldehit	263-265	264-265	74 (2)
$\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{OH}$ 4-nitrobenzil alkol	$\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$ 4-nitro benzaldehit	318-320	318-320	70 (2)
 benzhidrol	 benzofenon	236-238	236-238	77 (1)
 sikloheksanon oksim	 sikloheksanon	160-162	160-162	72 (1)
 benzaldoksim	 benzaldehit	235-237	235-236	75 (1)

Çizelge 5.7. 2-MIBC/alümina ile ultrasonik ortamda alkollerin ve oksimlerin yükseltgenme sonuçları

Substrat	Ürün	2,4-DNP türevi Erime Noktası (°C)		%Verim (saat)
		Bilinen	Bulunan	2-MIBC/alümina (ultrasonik)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$ 1-oktanol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CHO}$ oktanal	104-106	105-106	85 (1)
 sikloheksanol	 sikloheksanon	160-162	160-162	90 (0,5)
 benzil alkol	 benzaldehit	235-237	235-237	94 (0,5)
 4-metoksibenzil alkol	 4-metoksi benzaldehit	252-254	253-254	89 (0,5)
 4-metilbenzil alkol	 4-metil benzaldehit	263-265	263-265	83 (1)
 4-nitrobenzil alkol	 4-nitro benzaldehit	318-320	319-320	74 (1)
 benzhidrol	 benzofenon	236-238	236-237	84 (0,5)
 sikloheksanon oksim	 sikloheksanon	160-162	160-162	80 (0,5)
 benzaldoksim	 benzaldehit	235-237	235-237	87 (0,5)

Çizelge 5.8. 2-MIBC ile geri soğutucu altında, ultrasonik banyoda ve 2-MIBC/alümina ile ultrasonik ortamda alkollerin / oksimlerin yükseltgenme verim sonuçlarının karşılaştırılması

Substrat	Ürün	%Verim (saat)		
		<u>2-MIBC</u> (reflux)	<u>2-MIBC</u> (ultrasonik)	<u>2-MIBC/alümina</u> (ultrasonik)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$ 1-oktanol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CHO}$ oktanal	71 (5)	76 (3)	85 (1)
 sikloheksanol	 sikloheksanon	83 (4)	84 (2)	90 (0,5)
 benzil alkol	 benzaldehit	86 (2)	89 (1)	94 (0,5)
 4-metoksibenzil alkol	 4-metoksi benzaldehit	80 (2)	81 (1)	89 (0,5)
 4-metilbenzil alkol	 4-metil benzaldehit	73 (3)	74 (2)	83 (1)
 4-nitrobenzil alkol	 4-nitro benzaldehit	68 (4)	70 (2)	74 (1)
 benzhidrol	 benzofenon	70 (2)	77 (1)	84 (0,5)
 sikloheksanon oksim	 sikloheksanon	67 (3)	72 (1)	80 (0,5)
 benzaldoksim	 benzaldehit	72 (2)	75 (1)	87 (0,5)

5.2.5. Bromlanma tepkimeleri

Moleküler bromlamanın daha önce bahsedilen dezavantajlarından dolayı 2-MIBC'nin bromlama etkinliği de araştırılmıştır. 2-Metilimidazolyum bromokromat bileşiği ile anisol, asetanilit, benzanilit ve asetofenon bileşiklerinin bromlanma tepkimeleri asetik asit varlığında iki farklı ortamda yapıldı.

- a) Geri soğutucu altında
- b) Ultrasonik banyoda

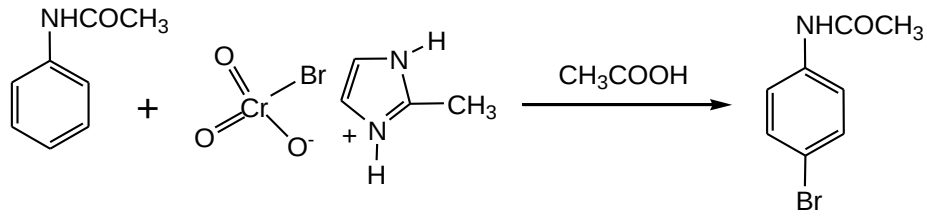
2-MIBC ile aromatik bileşiklerin bromlanması

2-MIBC ile çeşitli aromatik bileşiklerin asetik asit ortamında bromlanma tepkimeleri geri soğutucu altında (Çizelge 5.9) ve ultrasonik banyoda (Çizelge 5.10) yapıldı. Çizelge 5.11'de geri soğutucu altında ve ultrasonik banyoda yapılan bromlama tepkimesinin verimleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Geri soğutucu altında, anisolden 3 saatte %80 verimle 4-bromoanisole; asetanilitten 3 saatte %71 verimle 4-bromoasetanilit; benzanilitten 4 saatte %65 verimle 4-bromobenzanilit ve asetofenondan 5 saatte %42 verimle 2-bromoasetofenon elde edilmiştir (Çizelge 5.9). Ultrasonik banyoda anisolden 1 saatte %82 verimle 4-bromoanisole; asetanilitten 1 saatte %80 verimle 4-bromoasetanilit; benzanilitten 2 saatte %72 verimle 4-bromobenzanilit ve asetofenondan 2 saatte %50 verimle 2-bromoasetofenon elde edilmiştir (Çizelge 5.10).

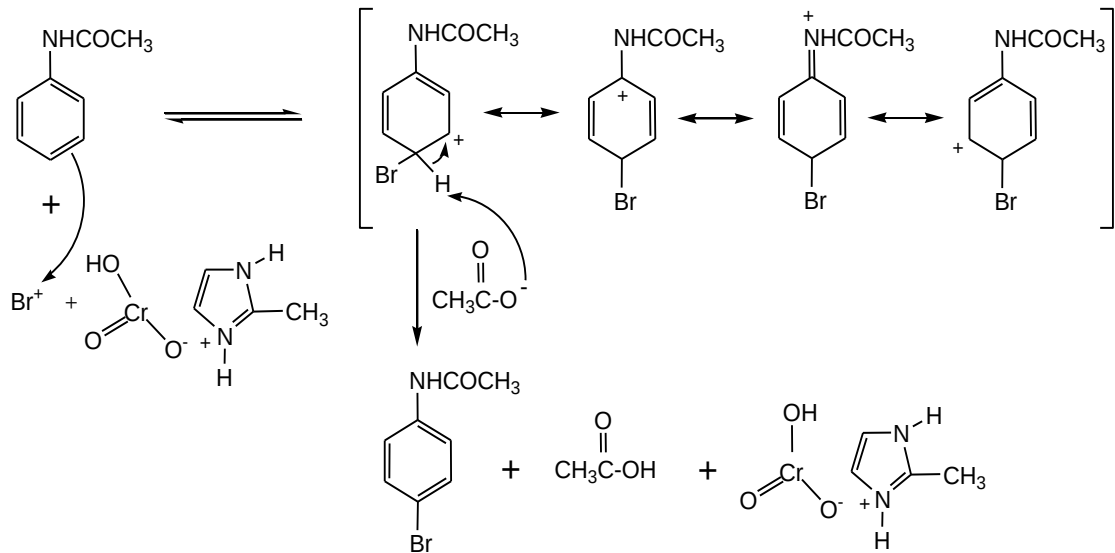
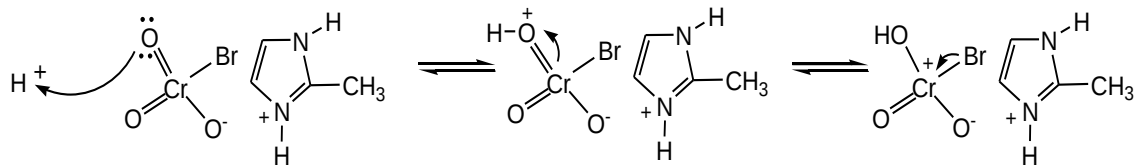
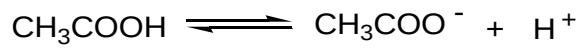
Geri soğutucu ve ultrasonik banyoda yapılan bromlama tepkimesinin verimleri karşılaştırıldığında, sonikasyon yöntemi ile yapılan bromlama tepkimesinin daha kısa sürede ve biraz daha yüksek verimlerle gerçekleştiği görülmüştür. Yükseltgenme tepkimesinde olduğu gibi ultrases dalgalarının, 2-MIBC'nin yüzey alanını genişleterek çıkış bileşikleriyle daha çok temas kurmasını sağladığından reaksiyon süresinin azalmasına ve bromlama veriminin artmasına neden olmuştur (Çizelge 5.11).

Literatür taramasına göre önerilen mekanizma Şekil 5.9'da verilmiştir [3, 12].

Genel Tepkime:

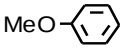
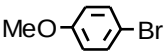
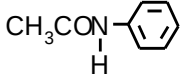
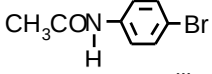
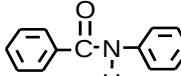
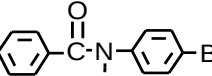
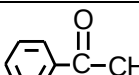
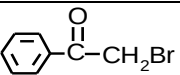


Mekanizma:

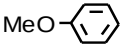
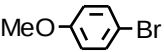
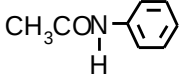
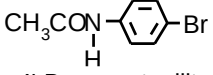
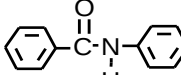
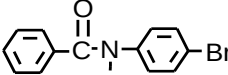
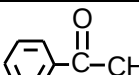
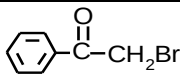


Şekil 5.9. Tepkime mekanizması

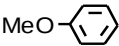
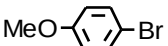
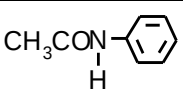
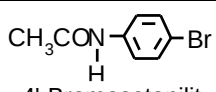
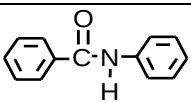
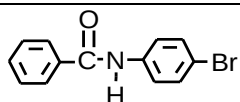
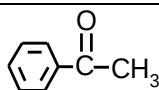
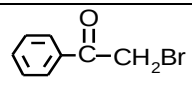
Çizelge 5.9. 2-MIBC ile geri soğutucu altında aromatik bileşiklerin bromlanması

Substrat	Ürün	Bilinen e.n./k.n (°C)	Bulunan e.n./k.n (°C)	%Verim (saat)
				2-MIBC (reflux)
 Anisol	 4-Bromanisol	223	221	80 (3)
 Asetanilit	 4'-Bromasetanilit	167-169	166-168	71 (3)
 Benzanilit	 4'-Brombenzanilit	200-202	199-201	65 (4)
 Asetofenon	 2-Bromasetofenon	49-51	49-50	42 (5)

Çizelge 5.10. 2-MIBC ile ultrasonik banyoda aromatik bileşiklerin bromlanması

Substrat	Ürün	Bilinen e.n./k.n (°C)	Bulunan e.n./k.n (°C)	%Verim (saat)
				2-MIBC (ultrasonik)
 Anisol	 4-Bromanisol	223	222	82 (1)
 Asetanilit	 4'-Bromasetanilit	167-169	168-169	80 (1)
 Benzanilit	 4'-Brombenzanilit	200-202	201-202	72 (2)
 Asetofenon	 2-Bromasetofenon	49-51	49-51	50 (2)

Çizelge 5.11. 2-MIBC ile geri soğutucu (reflux) altında ve ultrasonik banyoda aromatik bileşiklerin bromlanması

Substrat	Ürün	%Verim (saat)	%Verim (saat)
		2-MIBC (reflux)	2-MIBC (ultrasonik)
 Anisol	 4-Bromanisol	80 (3)	82 (1)
 Asetanilit	 4'-Bromasetanilit	71 (3)	80 (1)
 Benzanilit	 4'-Brombenzanilit	65 (4)	72 (2)
 Asetofenon	 2-Bromasetofenon	42 (5)	50 (2)

5.3. Sonuçların Değerlendirilmesi

Son yıllarda, organik sentezlerin pek çoğunda reaksiyonun uzun sürmesi, reaksiyon şartlarının zorluğu ve düşük verimlerin elde edilmesi nedeniyle sonikasyon yönteminin kullanımı giderek artmaktadır.

Halojen içeren kromlu bileşiklerle yükseltgenme ve bromlanma tepkimelerinin uzun reaksiyon süresine sahip olması nedeniyle bu tepkimeler, geleneksel geri soğutucu altında kaynatmalı yöntem ve ultrasonik yöntem kullanarak gerçekleştirildi ve bu iki sistemin karşılaştırılması yapılmıştır.

Yeni bir bileşik olan 2-metilimidazolyum bromokromat kolaylıkla %85 verimle sentezlendi.

2-MIBC'nin özellikleri ve avantajları:

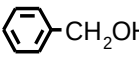
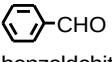
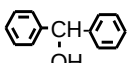
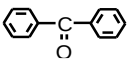
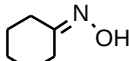
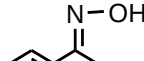
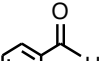
- * Oda sıcaklığında kararlıdır.
- * Işığa karşı duyarlı olduğu için koyu renkli kapta saklanmalıdır.
- * Nem çekici değildir.
- * pH değeri PCC ve PBC'ye göre yüksek olduğu için aside duyarlı bileşiklerin yükseltgenmesinde elverişli olabilir.
- * Alkollerin yükseltgenmesinde ve aromatik bileşiklerin bromlanması tepkime karışımından ayrılması külfetsiz ve kısa zamanda olmaktadır.
- * PCC'nin hazırlanmasında çıkış bileşiği olan piridinle çalışma zorluğu bulunurken, 2-MIBC sentezinde 2-metilimidazol ile çalışmak daha kolaydır.

2-MIBC'nin mevcut halojen içeren kromlu bileşiklere göre daha fazla avantajlara sahip olduğu görülmektedir.

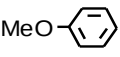
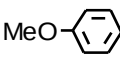
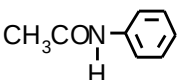
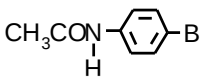
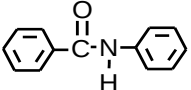
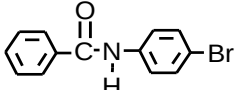
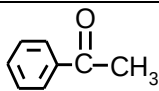
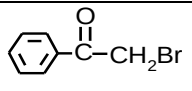
2-MIBC ve 2-MIBC/alümina bileşiklerinin alkollerin ve oksimlerin yükseltgenme tepkimesindeki etkinliğini karşılaştırmak amacıyla literatürdeki PCC [24] ve BIBC [11] ile yapılan yükseltgenme tepkimelerinin sonuçları Çizelge 5.12'de verildi. Sonuçlar yükseltgenme ve bromlama tepkimelerinde 2-MIBC ile hem ultrasonik dalga hem de alümina kullanımının gerek süre bakımından gerekse verim açısından PCC ve BIBC'ye göre daha üstün olduğunu göstermektedir.

2-MIBC'nin aromatik bileşiklerin bromlanması tepkimesindeki etkinliğini karşılaştırmak amacıyla literatürdeki PBC [6] ve BIBC [11] ile aromatik bileşiklerin bromlanması verimleri Çizelge 5.13'de verildi. Sonuçlar, 2-MIBC ile aromatik bileşiklerin bromlanmasında geleneksel yöntem ve ultrasonik dalga kullanımının verim açısından ve süre açısından PBC ve BIBC'ye göre bir üstünlüğü görülmedi. Ancak, 2-MIBC bileşiğinin bazı özellikleri PBC ve BIBC'ye göre daha elverişlidir. 2-MIBCliteratürde varolan başka halojenli oksokrom bileşiklerine alternatif olabilir.

Çizelge 5.12. 2 - MIBC bileşiği ile yapılan yükseltgeme tepkimelerinin sonuçlarının literatürle karşılaştırılması

Substrat	Ürün	%Verim (saat)				
		<u>2-MIBC</u> (Reflux)	<u>2-MIBC</u> (Ultraso nik)	<u>2-MIBC/</u> <u>alümina</u> (ultrasonik)	BIBC [11]	PCC [24]
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$ 1-oktanol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CHO}$ oktanal	71 (5)	76 (3)	85 (1)	51 (4)	73 (4)
 sikloheksanol	 sikloheksanon	83 (4)	84 (2)	90 (0,5)	47 (4)	71 (3)
 benzil alkol	 benzaldehit	86 (2)	89 (1)	94 (0,5)	64 (6)	75 (3)
$\text{MeO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{OH}$ 4-metoksibenzil alkol	$\text{MeO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$ 4-metoksi benzaldehit	80 (2)	81 (1)	89 (0,5)	46 (4)	60 (4,5)
$\text{Me}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{OH}$ 4-metilbenzil alkol	$\text{Me}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$ 4-metil benzaldehit	73 (3)	74 (2)	83 (1)	60 (4)	54 (4,5)
$\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{OH}$ 4-nitrobenzil alkol	$\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$ 4-nitro benzaldehit	68 (4)	70 (2)	74 (1)	36 (4)	51 (4,5)
 benzhidrol	 benzofenon	70 (2)	77 (1)	84 (0,5)	55 (4)	36 (4,5)
 sikloheksanon oksim	 sikloheksanon	67 (3)	72 (1)	80 (0,5)	-	-
 benzaldoksım	 benzaldehit	72 (2)	75 (1)	87 (0,5)	-	-

Çizelge 5.13. 2-MIBC bileşiği ile yapılan bromlama tepkimelerinin sonuçlarının literatürle karşılaştırılması

Substrat	Ürün	%Verim (saat)	%Verim (saat)	%Verim (saat)	%Verim (saat)
		2-MIBC (reflux)	2-MIBC (ultrasonik)	BIBC ^[11]	PBC ^[6]
 Anisol	 4-Bromanisol	80 (3)	82 (1)	95 (4)	89 (1)
 Asetanilit	 4'-Bromasetanilit	71 (3)	80 (1)	90 (4)	87 (0,5)
 Benzanilit	 4'-Brombenzanilit	65 (4)	72 (2)	76 (4)	97 (0,5)
 Asetofenon	 2-Bromasetofenon	42 (5)	50 (2)	48 (4)	40 (4)

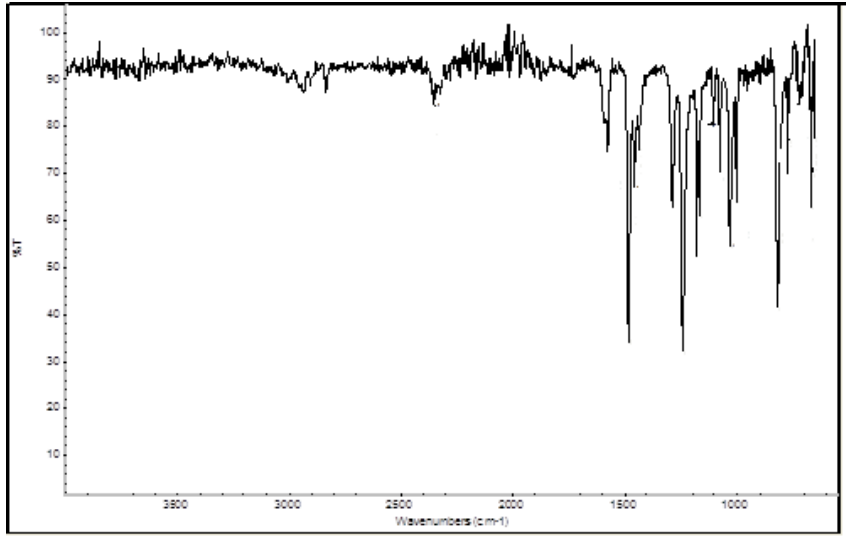
KAYNAKLAR

1. Mason, T.J., Lorimer, J.P. (2002). *Applied Sonochemistry: Uses of Power Ultrasound in Chemistry and Processing* (Birinci Baskı). Almanya: Wiley-VCH, 1-24.
2. Turgut, Z., Elmas, Ö. (2016). *Değişik Sübstitüe Heteroatom İçeren Bileşiklerin Triflat Katalizörlü ve Ultrasound Destekli Sentezler*, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
3. Sambashiva Rao, A., Rajanna, K.C., Rajendar Reddy, K., Kulkarni, S. (2014). Isoquinolinium Dichromate and Chlorochromate as Efficient Catalysts for Oxidative Halogenation of Aromatic Compounds Under Acid Free Conditions. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-organic and Nano-metal Chemistry*, 46, 832-837.
4. Corey, E.J., Suggs, J.W. (1975) Pyridinium Chlorochromate- An Efficient Reagent for Oxidation of Primary and Secondary Alcohols to Carbonyl Compounds, *Tetrahedron Letters*, 31(16), 2647.
5. Bhattacharjee, M.N., Chaudhuri, M.K., Dasgupta, H.S., Roy N., Khathing D.T. (1982). Pyridinium Fluorochromate-A New and Efficient Oxidant for Organic Substrates, *Synthesis*, 7, 588-590.
6. Narayanan, N., Balasubramanian, T. R. (1986). Pyridinium Bromochromate - A New Reagent for Bromination and Oxidation, *Indian Journal Chemistry*, 25B, 228-229.
7. Tojo, G., Ferná'ndez, M.I. (2006), *Basic Reactions in Organic Synthesis, Oxidation of Alcohols to Aldehydes and Ketones: A Guide to Current Common Practice* (Birinci Baskı), US:Springer, 1-97.
8. Corey, E.J., Schmidt, G. (1979). Useful Procedures for The Oxidation of Alcohols Involving Pyridinium Dichromate in Aprotic Media, *Tetrahedron Letters*, (5), 399-402.
9. Saikia, I., Borah, A.J., Phukan, P. (2016) Use of Bromine and Bromo-Organic Compounds in Organic Synthesis, *Chemical Review*, 116 (12), 6837-7042.
10. Heropoulos, G. A., Cravotto, G., Screttas, C. G., Steele, B. R. (2007). Contrasting Chemoselectivities in the Ultrasound and Microwave Assisted Bromination Reactions of Substituted Alkylaromatics with NBromosuccinimide, *Tetrahedron Letters*, 48, 3247-3250.
11. Özgün, B., Degirmenbaşı, N. (1999) Benzimidazolium Bromochromate-A New Reagent for Bromination and Oxidation, *Synthetic Communications*, 29, 763-766.
12. Khansole, S.V., Patwari, S.B., Vibhute, A.Y., Vibhute Y.B. (2009). Isoquinolinium Bromochromate: An Efficient and Stable Reagent for Bromination of Hydroxylated Aromatic Compounds and Oxidation of Alcohols, *Chinese Chemical Letters*, 20, 256-260.

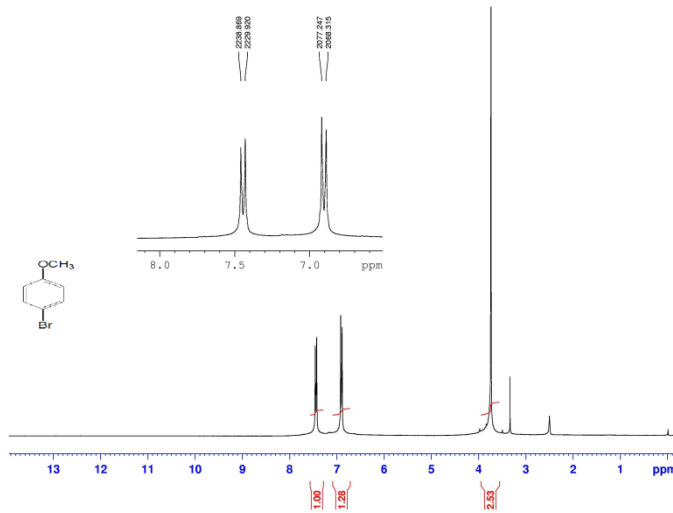
13. Goswami, S., Kar, A. (2011). Guanidinium Chlorochromate, a New, Efficient, and Mild Oxidizing Agent for Benzylic and Other Alcohols to Carbonyl Compounds in Water and Organic Solvents, *Synthetic Communications*, 41, 2500-2504.
14. Gholizadeh, M., Ebrahimpour, M., Hojati, S.F., Maleki, B. (2014). Oxidation of Benzylic and Some Aliphatic Alcohols 1,2-ethylenebis(triphenylphosphonium) Chlorochromate (EBTPPCC): As a New, an Efficient and Mild Oxidant, *Arabian Journal of Chemistry*, 7, 267-271.
15. Shiri, L., Sheikhb, D., Farajic, A.R., Sheikhid, M., Katoulie, S.A.S. (2014). Selective Oxidation of Oximes to Their Corresponding Carbonyl Compounds by sym-collidinium Chlorochromate (S-COCC) as a Efficient and Novel Oxidizing Agent and Theoretical Study of NMR Shielding Tensors and Thermochemical Parameters, *Letters in Organic Chemistry*, 11, 18-28.
16. Yogananth, A., Mansoor, S.S. (2015). Kinetic and Thermodynamic Study for the Oxidation of 4-oxo-4-phenyl Butanoic Acid by Tripropylammonium Fluorochromate in Aqueous Acetic Acid Medium, *Oriental Journal of Chemistry*, 31(1), 17-23.
17. Malik, V.S., Asghar, B.H., Mansoor, S.S. (2016) Kinetics and the Mechanism of Oxidation of Methoxy Benzaldehydes by Benzimidazolium Fluorochromate in an Aqueous Acetic Acid Medium, *Journal of Taibah University for Science*, 10, 131-138.
18. Cheng, Y.S., Liu, W.L. and Chen, S. (1980) Pyridinium Chlorochromate Adsorbed on Alumina as a Selective Oxidant for Primary and Secondary Alcohols, *Synthesis*, 3, 223-224.
19. Sarıkaya, Y. (1997). *Fizikokimya* (İkinci Baskı). Ankara: Gazi Kitabevi, 521-524.
20. Geary, W.S. (1970). The Use of Conductivity Measurements in Organic Solvents for The Characterisation of Coordination Compounds, *Coordination Chemistry*, 7, 81-122.
21. Moeller, T. (1982). *Inorganic Chemistry: A modern Introduction*, (Second Edition), John Wiley and Sons, New York: London, 165-170.
22. Cotton, F.A., Wilkinson, G. (1972) *Advanced Inorganic Chemistry*, (Üçüncü Baskı). US: John Wiley and Sons, 830-845.
23. Şendil, K., Özgün, B., Üstün E. (2016). Two New 1,1,3,3-Tetramethylguanidinium Halochromates ($C_5H_{14}N_3CrO_3X$) (X: Cl, F): Efficient Reagents for Oxidation of Organic Substrates under Solvent-Free Conditions and Microwave Irradiation, *Journal of Chemistry*, 1, 7.
24. Değirmenbaşı, N. (2003). *Bazı Oksokrom(VI) Dikromat ve Halokromat Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Aromatik Bileşiklerin Bromlanması ve Bazı Alkollerin Yükseltgenme Tepkimelerinin Sentetik Açidan İncelenmesi*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

EKLER

EK-1. FT-IR ve ^1H -NMR spektrumları



Şekil Ek. 1.1. 4-Bromanisölün FT-IR spektrumu

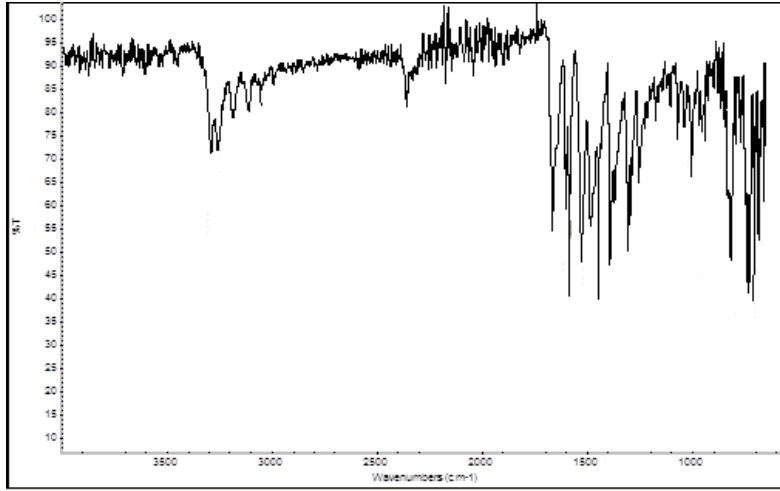


Şekil Ek. 1.2. 4-Bromoanisölün ^1H -NMR spektrumu

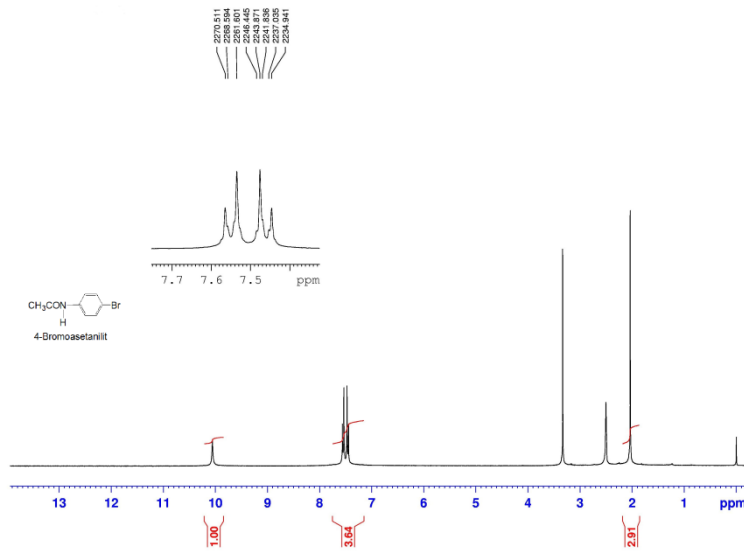
FT-IR(KBr): $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3010$ (Aromatik C-H gerilmesi); 2960 (Alifatik C-H gerilmesi); 1577 ve 1486 (Aromatik C=C gerilmesi); 1180 (OCH_3 gerilmesi); 1139 ve 1031 (C-O-C asimetrik ve simetrik gerilmesi); 819 (p-disüstitüe benzen).

^1H -NMR: $\delta(\text{ppm}) = 3,70$ (CH_3 grubuna ait tekli pik, 3H); 6,90 (Aromatik protonlara ait ikili pik, 2H); 7,45 (Aromatik protonlara ait ikili pik, 2H).

EK-1. FT-IR ve ^1H -NMR spektrumları (devam)



Şekil Ek. 1.3. 4-Bromoasetanilitin FT-IR spektrumu



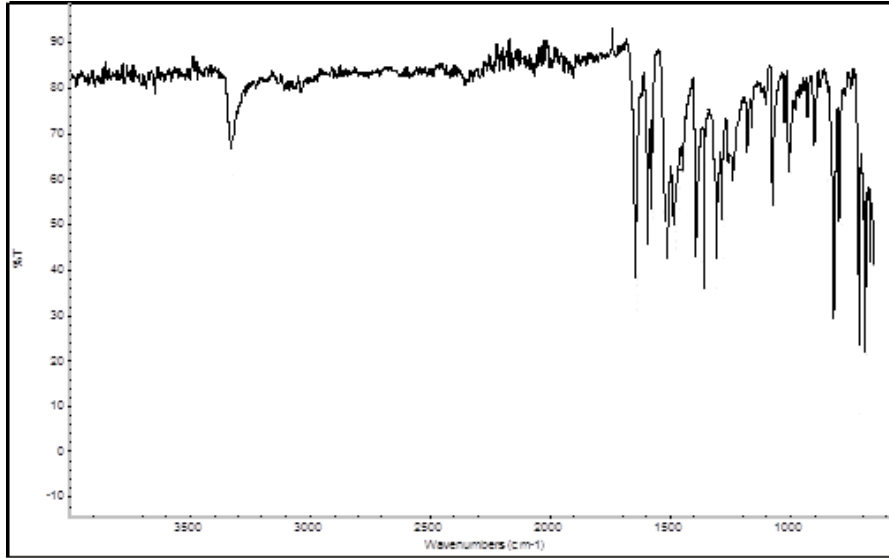
Şekil Ek. 1.4. 4-Bromoasetanilitin FT-IR spektrumu

4-Bromoasetanilitin ^1H -NMR spektrumu

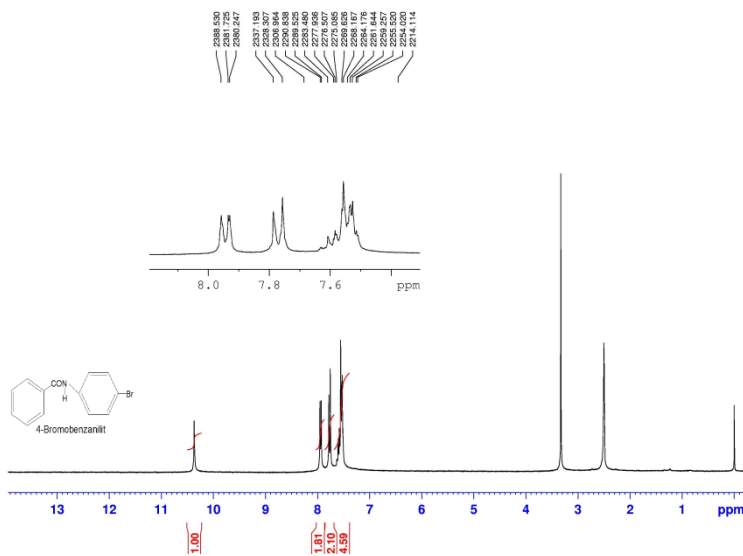
FT-IR(KBr): $\nu(\text{cm}^{-1})$ = 3289 (N-H gerilmesi); 3056 (Aromatik C-H gerilmesi); 2953 (Alifatik C-H gerilmesi); 1665 (C=O gerilmesi); 1600 ve 1496 (Aromatik C=C gerilmesi); 815 (p-disüstitüe benzen).

EK-1. FT-IR ve ^1H -NMR spektrumları (devam)

^1H -NMR(d_6 -DMSO): $\delta(\text{ppm}) = 2,00$ (CH_3 grubuna ait tekli pik, 3H); 7,40 (Aromatik protonlara ait ikili pik, 2H); 7,60 (Aromatik protonlara ait ikili pik, 2H); 10,00 (N-H grubuna ait tekli pik, 1H).



Şekil Ek. 1.5. 4-Bromobenzanilitin FT-IR spektrumu

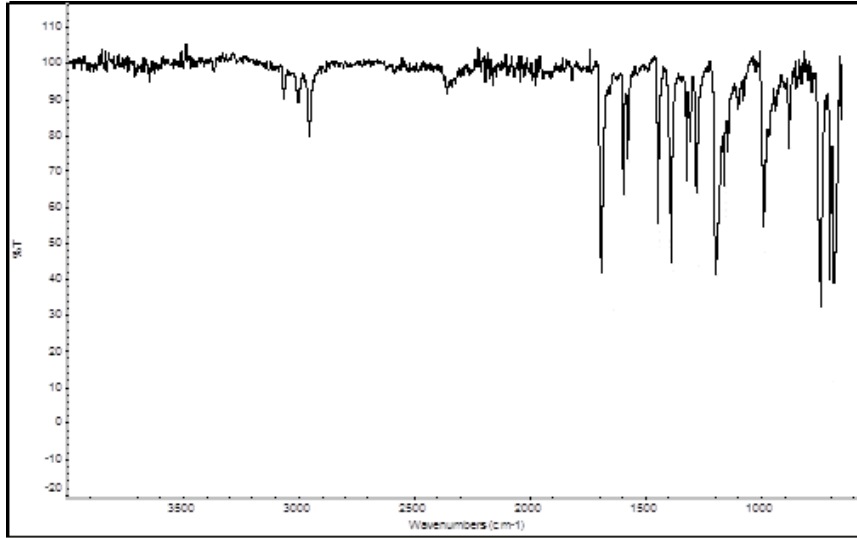


Şekil Ek. 1.6. 4-Bromobenzanilitin ^1H -NMR spektrumu

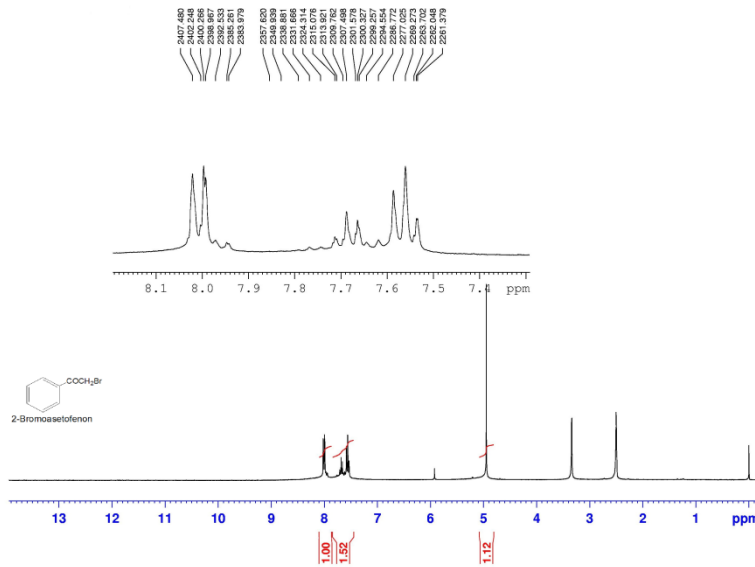
EK-1. FT-IR ve ^1H -NMR spektrumları (devam)

FT-IR(KBr): $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3330$ (N-H gerilmesi); 3014 (Aromatik C-H gerilmesi); 1644 (C=O gerilmesi); 1591 , 1486 ve 1448 (Aromatik C=C gerilmesi); 818 (p-disüstitüe benzen).

^1H -NMR(d_6 -DMSO): $\delta(\text{ppm}) = 7,50$ - $8,00$ (Aromatik protonlara ait çoklu pik, 9H); $10,40$ (N-H grubuna ait tekli pik, 1H).



Şekil Ek. 1.7. 2-Bromoasetofenonun FT-IR spektrumu



Şekil Ek. 1.8. 2-Bromoasetofenonun ^1H -NMR spektrumu

EK-1. FT-IR ve ^1H -NMR spektrumları (devam)

FT-IR(KBr): $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3012$ (Aromatik C-H gerilmesi); 2952 (Alifatik C-H gerilmesi); 1691 (C=O gerilmesi); 1594, 1510 ve 1447 (Aromatik C=C gerilmesi); 744 (monosübstitüe benzen).

^1H -NMR(d_6 -DMSO): $\delta(\text{ppm}) = 4,95$ (CH_2 grubuna ait tekli pik, 2H); 7,50-8,05 (Aromatik protonlara ait çoklu pik, 5H).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ERYAPRAK, Miray
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 02.05.1988, Kırcaali
 Medeni hali : Evli
 Telefon : 0(533)466 95 55
 e-mail : meryaprak@gmail.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya	Devam ediyor
Lisans	Hacettepe Üniversitesi / Kimya	2011
Lise	Edirne Anadolu Lisesi	2006

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2013-	T.C. Kültür ve Turizm Bakanlığı Devlet Tiyatroları Genel Müdürlüğü Dış İlişkiler ve Festivaller Birimi	Festival Koordinatörü
2012-2013	Doğuş Oto	Satış Destek Memuru
2011-2012	AB SCHOMBORG Yapı Kimyasalları A.Ş.	Kalite Kontrol Sorumlusu

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

Eryaprak M., Değirmenbaşı N. (2015, 23-28 Ağustos). *Bazı aldehit ve ketonların eldesi için imidazol türevi olan bileşiklerin sentezi.* (A-SE007), 27. Ulusal Kimya Kongresinde sunuldu, Çanakkale.



GAZİ GELECEKTİR...