

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**AMONYUM TUZLARININ ÇEŞİTLİ ORGANİK
REAKSİYONLARDA FAZ TRANSFER KATALİZÖRÜ
OLARAK KULLANILMASI**

Kimyager İlker ESEN

**FBE Kimya Anabilim Dalı Organik Kimya Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Feray AYDOĞAN (YTÜ)

İSTANBUL, 2009

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	v
KISALTIMA LİSTESİ.....	vi
ŞEKİL LİSTESİ.....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ	x
ÖNSÖZ	xi
ÖZET	xii
ABSTRACT	xiii
1. YEŞİL KİMYA	1
1.1 Giriş	1
1.2 Yeşil Kimyanın Prensipleri	2
2. ORGANİK SENTEZDE ULTRASON.....	6
2.1 Giriş	6
2.2 Ultrasonik Enerjinin Eldesi	8
2.2.1 Gaz Sürücülü Transduserler	8
2.2.2 Sıvı Sürücülü Transduserler	8
2.2.3 Elektromekanik Transduserler	9
2.2.4 Laboratuar Cihazları	10
2.2.4.1 Ultrasonik Banyo	10
2.2.4.2 Ultrasonik Prob.....	11
2.2.4.3 Cup Horn Sistemler	12
2.3 Fiziksel Yönleri/Akustik Kaviteasyon.....	12
2.4 Ultrasonik Sistemleri Etkileyen Faktörler.....	15
2.4.1 Frekans	15
2.4.2 Çözücü Viskozitesi	15
2.4.3 Çözeltilinin Yüzey Gerilimi	16
2.4.4 Çözeltilinin Buhar Basıncı	16
2.4.5 Sıcaklık.....	16
2.4.6 Gaz Baloncukları	16
2.4.7 Uygulanan Dış Basınç.....	16
2.4.8 Sonikasyon Yoğunluğu	17
2.4.9 Sesin Zayıflaması	17
2.5 Ultrasonik Güçten Etkilenen Kimyasal Sistemler	17
2.5.1 Homojen Sıvı Fazlı Reaksiyonlar	18
2.5.1.1 Baloncuk İçindeki Reaksiyonlar.....	18
2.5.1.2 Baloncuk-Sıvı Ara Yüzeyinde ya da Yakınındaki Reaksiyonlar	20
2.5.1.3 Baloncuğun Dışındaki Sıvıdaki Reaksiyonlar.....	20
2.5.2 Heterojen Sistemler.....	21

2.5.2.1	Katı-Sıvı Heterojen Sistemler	21
2.5.2.1.1	Büyük Bir Katı Yüzeyin Yakınındaki Kaviteasyon	21
2.5.2.1.2	Asılı Katılar Varlığında Kaviteasyon	22
2.5.2.2	Sıvı-Sıvı Heterojen Sistemler	23
2.6	Ultrason Etkisi Altında Gerçekleştirilen Reaksiyonlara Örnekler	25
3.	FAZ TRANSFER KATALİZÖRLERİ (PTC)	28
3.1	Giriş	28
3.2	Faz-Transfer Katalizörlü Reaksiyonların Mekanizması	35
3.2.1	Faz Transfer Katalizörlü Reaksiyonların Basamakları	36
3.2.2	Anyon Transferi ve Anyon Aktivasyonu	38
3.2.2.1	Basit Transfer	38
3.2.2.2	Arayüzden Basit Transfer	39
3.2.2.3	Ters Misel Tarafından Transfer	40
3.2.2.4	Ara Yüzde Katalizörsüz Anyon Oluşturma	41
3.2.2.5	Üç Fazın Oluşumu	41
3.2.2.6	Molekülün Tamamının Transferi	41
3.2.2.7	Reaktif PTC ve Ters Reaktif PTC	42
3.3	Baz ile Başlatılan Faz Transfer Katalizörlü Reaksiyonların Mekanizması	43
3.4	Transfer ve Genel Hıza Reaksiyon Değişkenlerinin Etkisi	44
3.4.1	Katalizör Yapısı	46
3.4.2	Karıştırma	47
3.4.3	Reaktif Konsantrasyonu ve Cinsi	47
3.4.4	Eğer Varsa Organik Solventlerin Türü ve Miktarı	48
3.4.5	Sıcaklık	49
3.4.6	Kokatalizörler	50
3.5	Faz Transfer Katalizörü Olarak Kullanılan Bileşiklerin Genel Sınıflandırılması .	50
3.5.1	Çözülebilir Katalizörler	51
3.5.2	Çözülmeyen Katalizörler	53
3.5.3	Buhar Fazı Reaksiyonları İçin Katalizörler	53
3.6	Kuaterner Amonyum Tuzlarının Sentezi	53
3.7	Faz Transfer Katalizörlü Reaksiyonlara Örnekler	55
3.8	Ultrason Etkisi Altında Faz Transfer Katalizörlü Ortamda Gerçekleştirilen Reaksiyonlar	57
4.	MATERYAL VE YÖNTEM	62
4.1	Kullanılan Kimyasal Maddeler	62
4.2	Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler	63
4.3	Kuru Etanol Hazırlanması	63
5.	DENEYSEL ÇALIŞMA VE BULGULAR	64
5.1	Genel Bilgi	64
5.2	Amonyum Tuzlarının Hazırlanmasında Kullanılan Genel Yöntem	66
5.2.1	1,3-Bis(dodesildimetilamino)propan Dibromür Bileşiğinin Hazırlanması, (Bileşik 1, C ₃₁ H ₆₈ N ₂ Br ₂)	66
5.2.1.1	Bileşik 1'in Spektroskopik Analiz Verileri	66
5.2.2	1,6-Bis(dodesildimetilamino)hekzan Dibromür Bileşiğinin Hazırlanması, (Bileşik 2, C ₃₄ H ₇₄ N ₂ Br ₂)	69
5.2.2.1	Bileşik 2'nin Spektroskopik Analiz Verileri	69
5.2.3	1,12-Bis(dodesildimetilamino)dodekan Dibromür Bileşiğinin Hazırlanması, (Bileşik 3, C ₄₀ H ₈₆ N ₂ Br ₂)	72
5.2.3.1	Bileşik 3'ün Spektroskopik Analiz Verileri	72

5.3	Benzil Siyanür İle Aldehitlerin Optimum Koşullardaki Kondenzasyonu İçin Genel Yöntem.....	76
5.3.1	2,3-Difenilakrilonitril Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 4, C ₁₅ H ₁₁ N).....	76
5.3.1.1	Bileşik 4'ün Spektroskopik Analiz Verileri	76
5.3.2	2-Fenil-3-(4-florofenil)akrilonitril Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 5, C ₁₅ H ₁₀ FN).....	79
5.3.2.1	Bileşik 5'in Spektroskopik Analiz Verileri.....	79
5.3.3	2-Fenil-3-(4-metilfenil)akrilonitril Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 6, C ₁₆ H ₁₃ N).....	82
5.3.3.1	Bileşik 6'nın Spektroskopik Analiz Verileri.....	82
5.3.4	2-Fenil-3-(4-metoksifenil)akrilonitril Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 7, C ₁₆ H ₁₃ NO).....	85
5.3.4.1	Bileşik 7'nin Spektroskopik Analiz Verileri.....	85
5.3.5	2-Fenil-3-(2-tiyenil)akrilonitril Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 8, C ₁₃ H ₉ NS).....	88
5.3.5.1	Bileşik 8'in Spektroskopik Analiz Verileri.....	88
5.3.6	2-Fenil-3-(5-metil-2-furil)akrilonitril Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 9, C ₁₄ H ₁₁ NO).....	91
5.3.6.1	Bileşik 9'un Spektroskopik Analiz Verileri.....	91
5.4	Ketonlar İle Aldehitlerin Optimum Koşullardaki Kondenzasyonu İçin Genel Yöntem.....	96
5.4.1	(E)-1-Fenil-4,4-dimetilpent-1-en-3-on Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 10, C ₁₃ H ₁₆ O).....	96
5.4.1.1	Bileşik 10'un Spektroskopik Analiz Verileri	96
5.4.2	(E)-1-(4-Florofenil)-4,4-dimetilpent-1-en-3-on Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 11, C ₁₃ H ₁₅ FO)	99
5.4.2.1	Bileşik 11'in Spektroskopik Analiz Verileri.....	99
5.4.3	(E)-1-(4-Metilfenil)-4,4-dimetilpent-1-en-3-on Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 12, C ₁₄ H ₁₈ O).....	102
5.4.3.1	Bileşik 12'nin Spektroskopik Analiz Verileri.....	102
5.4.4	(E)-4,4-Dimetil-1-(2-tiyenil)pent-1-en-3-on Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 13, C ₁₁ H ₁₄ OS).....	105
5.4.4.1	Bileşik 13'ün Spektroskopik Analiz Verileri	105
5.4.5	(E)-4,4-Dimetil-1-(5-metil-2-furil)pent-1-en-3-on Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 14, C ₁₂ H ₁₆ O ₂).....	108
5.4.5.1	Bileşik 14'ün Spektroskopik Analiz Verileri	108
6.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	111
	KAYNAKLAR.....	118
	ÖZGEÇMİŞ.....	122

SİMGE LİSTESİ

dk	Dakika
kHz	Kilohertz
MHz	Megahertz
s	Saniye
°C	Santigrat
))))	Ultrason
%	Yüzde

KISALTMA LİSTESİ

Adogen 464	Metiltrialkil (C ₈ -C ₁₀) Amonyum Klorür
Aliquat 336	Trikaprilmetilamonyum Klorür
CTABr	Setiltrimetilamonyum Bromür
EPA	Çevre Koruma Topluluğu
FTIR	Fourier Transformu Kırmızı Ötesi Spektroskopisi
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
PEG	Polietilenglikol
PTC	Faz Transfer Katalizörü
THAB	Tetraheksilamonyum Benzoat
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi
UHP	Üre-Hidrojen peroksit

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Ultrason ses dalgasının frekans aralıkları	6
Şekil 2.2	Ultrasonik banyo	11
Şekil 2.3	Ultrasonik prob.....	11
Şekil 2.4	Sıvı içinde sesin yayılmasıyla kavitasyon balonunun oluşumu ve sönmesi	13
Şekil 2.5	Homojen sıvıdaki kavitasyon.....	18
Şekil 2.6	Suyun ultrason etkisi altındaki davranışı.....	19
Şekil 2.7	Katı yüzey yakınındaki kavitasyon	21
Şekil 2.8	Tanecikli ortamdaki kavitasyon	23
Şekil 2.9	Sıvı-sıvı heterojen sistemlerdeki kavitasyon	23
Şekil 2.10	Benzoat esterlerinin hidrolizi	24
Şekil 3.1	Faz transfer katalizörlü reaksiyonların genel gösterimi	29
Şekil 3.2	Fenilasetonitrilin faz transfer katalizörlü alkilasyonu	29
Şekil 3.3	İndolün N-alkilasyonu	30
Şekil 3.4	Faz transfer katalizörü varlığında dikloro karben üretilmesi ve reaksiyonu	30
Şekil 3.5	Haloalkanların kokatalizör varlığında eliminasyonu.....	31
Şekil 3.6	Alkilhalojenürlerin PTC'li yerdeğiştirme reaksiyonunun şematik gösterimi	35
Şekil 3.7	PTC reaksiyonlarında hız.....	37
Şekil 3.8	Fazlar arası basit transfer	38
Şekil 3.9	Arayüzden basit transfer	39
Şekil 3.10	Organik faza transferi sağlayan ters misel.....	40
Şekil 3.11	18-Crown-6 ile siyanür transferi	42
Şekil 3.12	PTC reaksiyon matrisine bağlı olarak bazı faz transfer katalizörlerinin seçimi .	47
Şekil 3.13	Çözünebilir polimerlere bağlı diğer protonsuz dipolar fonksiyonel gruplar	53

Şekil 3.14	Çözülebilir amonyum katalizörler.....	55
Şekil 5.1	Amonyum tuzlarının şematik gösterimi	65
Şekil 5.2	Bileşik 1'in FTIR (Atr) spektrumu.....	67
Şekil 5.3	Bileşik 1'in ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃).....	68
Şekil 5.4	Bileşik 2'nin FTIR (Atr) spektrumu.....	70
Şekil 5.5	Bileşik 2'nin ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃).....	71
Şekil 5.6	Bileşik 3'ün FTIR (Atr) spektrumu.....	73
Şekil 5.7	Bileşik 3'ün ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃)	74
Şekil 5.8	Benzil siyanürün kondenzasyonu ile elde edilen ürünler	75
Şekil 5.9	Bileşik 4'ün FTIR (Atr) spektrumu	77
Şekil 5.10	Bileşik 4'ün ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃).....	78
Şekil 5.11	Bileşik 5'in FTIR (Atr) spektrumu.....	80
Şekil 5.12	Bileşik 5'in ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃).....	81
Şekil 5.13	Bileşik 6'nın FTIR (Atr) spektrumu.....	83
Şekil 5.14	Bileşik 6'nın ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃).....	84
Şekil 5.15	Bileşik 7'nin FTIR (Atr) spektrumu.....	86
Şekil 5.16	Bileşik 7'nin ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃).....	87
Şekil 5.17	Bileşik 8'in FTIR (Atr) spektrumu.....	89
Şekil 5.18	Bileşik 8'in ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃).....	90
Şekil 5.19	Bileşik 9'un FTIR (Atr) spektrumu.....	92
Şekil 5.20	Bileşik 9'un ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃).....	93
Şekil 5.21	Bileşik 9'un ¹³ C NMR spectrumu (CDCl ₃).....	94
Şekil 5.22	3,3-Dimetilbütan-2-onun kondenzasyonu ile elde edilen ürünler.....	95
Şekil 5.23	Bileşik 10'un FTIR (Atr) spektrumu.....	97
Şekil 5.24	Bileşik 10'un ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃).....	98
Şekil 5.25	Bileşik 11'in FTIR (Atr) spektrumu.....	100

Şekil 5.26	Bileşik 11'in ^1H NMR spektrumu (CDCl_3)	101
Şekil 5.27	Bileşik 12'nin FTIR (Atr) spektrumu	103
Şekil 5.28	Bileşik 12'nin ^1H NMR spektrumu (CDCl_3)	104
Şekil 5.29	Bileşik 13'ün FTIR (Atr) spektrumu	106
Şekil 5.30	Bileşik 13'ün ^1H NMR spektrumu (CDCl_3)	107
Şekil 5.31	Bileşik 14'ün FTIR (Atr) spektrumu	109
Şekil 5.32	Bileşik 14'ün ^1H NMR spektrumu (CDCl_3)	110

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1	Ultrasonik enerjinin kullanım alanları.....	7
Çizelge 2.2	Grignard reaksiyonunda sonikasyonun etkisi	22
Çizelge 3.1	Faz transfer reaksiyonlarının bazı türleri	34
Çizelge 3.2	PTC reaksiyonlarına reaksiyon değişkenlerinin genel etkisi	45
Çizelge 3.3	Anyon transfer hızı	48
Çizelge 3.4	Çözünebilir faz transfer katalizörleri.....	51
Çizelge 3.5	PTC için özel kuaterner tuz örnekleri.....	52
Çizelge 4.1	Kullanılan kimyasal maddeler.....	62
Çizelge 6.1	Tuzların etkinliğinin karşılaştırılması.....	113
Çizelge 6.2	Ultrason etkisi altında tuzların etkinliğinin karşılaştırılması	114
Çizelge 6.3	Sentezlenen akrilonitril bileşikleri.....	115
Çizelge 6.4	Çözünebilir faz transfer katalizörleri.....	116

ÖNSÖZ

Hayat kalitemizin artması ve gereksinimlerimize cevap vermek için teknoloji, sürekli gelişmektedir. Bu gelişim beraberinde çevre için olumsuz sonuçlarda doğurmaktadır. Bu nedenle bilim dünyası, daha duyarlı koşullar, ürünler ve yöntemler geliştirmeye çalışmaktadır. Bu çalışmaların en önemlilerinden biri de reaksiyon koşulları ve sonuçları açısından sonokimya ve faz transfer katalizörleridir.

Kimyaya ve çevreye olan ilgimin doruk noktasını teşkil eden organik kimya alanında yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmamı derin bilgi birikimi ve tecrübesi ışığında, ihtimamla yönlendiren, her konuda yakın ilgi ve samimi yardımlarını esirgemeyen, tüm övgülere layık Sayın Doç. Dr. Feray AYDOĞAN'a gönülden sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarımı yürütürken manevi destek veren ve her konuda yardımlarını esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Çiğdem YOLAÇAN'a da teşekkürlerimi bildiririm.

Laboratuvar çalışmalarım süresince, önemli desteklerini esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Nüket ÖCAL'a, Sayın Prof. Dr. Zuhâl TURGUT'a ve emeği geçen tüm hocalarıma teşekkür ederim.

Tezimin yazım aşamasında yardımlarını esirgemeyen Derya İNGÖR, Melih COŞKUN ve Ubeydullah KISACIK'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Okul hayatım ve tüm yaşantım boyunca maddi ve manevi desteğini benden esirgemeyen, her zaman yanımda olduklarını hissettiren aileme saygı ve sevgilerimi sunmayı bir borç bilirim.

Ayrıca Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne (Proje No: 28-01-02-02) çalışmamıza sağladığı maddi destekten dolayı teşekkür ederiz.

ÖZET

Günümüzde, teknoloji ve kimya endüstrisinin hızlı gelişimi, çevresel sorunları da beraberinde getirmektedir. Bu nedenle bilim adamları, son yıllarda çevreye ve topluma daha duyarlı, yöntem ve kimyasalların geliştirilmesine yönelmektedir. Özellikle son yıllarda geliştirilen katalizörlerin kullanımıyla reaksiyon süreleri oldukça kısaltılmış, zararlı atık miktarları azaltılmış ve reaksiyonların seçiciliği artırılmıştır. Bu katalizörler arasında yer alan faz transfer katalizörleri farklı fazlarda çözünen reaktiflerin reaksiyona girmesini kolaylaştırmaları, yüksek verimli temiz reaksiyonlar ve kısa reaksiyon süreleri sağlamaları nedeniyle oldukça dikkat çekmekte ve her geçen gün yeni katalizörlerin geliştirilmesi için çalışmalar yapılmaktadır.

Bu çalışmada literatürde faz transfer katalizörü olarak kullanımlarına rastlanılmamış olan düz zincirli dikatyonik üç farklı amonyum tuzunun organik sentez açısından oldukça önemli olan C-C bağı oluşumu reaksiyonlarında PTC olarak etkinliği incelenmiştir. Bu amaçla 1,3-dibromopropan, 1,6-dibromohexan ve 1,12-dibromododekan bileşiklerinin N,N-dimetildodesilamin ile reaksiyonu ile üç farklı amonyum tuzunun sentezi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra bu tuzların faz transfer katalizörü olarak benzil siyanür ve t-butil metil ketonun çeşitli aldehitlerle kondenzasyon reaksiyonlarındaki etkisi araştırılmıştır.

Yapılan çalışmalar sonucunda uzun ara zincir içeren dikatyonik tuzun kısa zincirli dikatyonik ve monokatyonik tuzlardan daha etkin olduğu görülmüştür. Reaksiyonlar sulu ortamda ve ultrason etkisi altında yapılarak aril substitue akrilonitriller ve α,β -doymamış ketonların sentezi çevreci bir yaklaşımla yüksek verimlerle gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Faz transfer katalizörü, dikatyonik amonyum tuzu, sonokimya, arilsubstitue akrilonitril, α,β -doymamış keton.

ABSTRACT

Using of Ammonium Salts in Various Organic Reactions as Phase Transfer Catalyst

Nowadays, fast development of technology and chemical industry causes environmental problems. In this fact, scientists aimed to produce safer chemicals and processes for human and environment. Reaction times and waste amounts have been reduced and the selectivity of reactions have been developed by using the new catalysts. Among these catalysts, phase transfer catalysts are very attractive since they provide high yielded clean reactions and short reaction time for the reaction of the reagents dissolved in different phases.

In this study, the effect of three different dicationic ammonium salt having long aliphatic chains that are not used as phase transfer catalyst in the literature have been investigated on the C-C bond formation reactions which are very important for organic synthesis. But the uses of these catalysts as phase transfer catalysts is not in the literature. By this aim, three different ammonium salts have been synthesized by the reaction of 1,3-dibromopropane, 1,6-dibromohexane and 1,12-dibromododecane with N,N-dimethyldodecylamine. Then, the effect of these salts as phase transfer catalyst on the condensation reactions of benzyl cyanide and t-butyl methyl ketone with various aldehydes have been studied.

As a result of this study, it was investigated that the dicationic salt which have the longest chain between the two cationic center is more effective than the dicationic and monocationic salts with short aliphatic chains. Aryl substituted acrylonitriles and α,β -unsaturated ketones have been synthesized in high yields by the environmentally friendly reactions in water under ultrasound.

Keywords: Phase transfer catalyst, dicationic ammonium salt, sonochemistry, arylsubstituted acrylonitrile, α,β -unsaturated ketone.

1. YEŞİL KİMYA

1.1 Giriş (Sanghi, 2000)

Toplum, hayatın genel standartlarını sürdürmek, yaşam kalitesini geliştirmek ve kimya yoluyla daha iyi bir yaşam sağlamak için kimyasal endüstriye her yönden bağımlıdır. Geçen 20-30 yıl kimya için başarılı bir dönemdir. Suların arıtılması, atıkların elden çıkarılma yöntemleri, tarım ilaçları ve fungusitler, polimerler, materyal bilimi, deterjanlar, petrol katkıları ve daha pek çok alandaki gelişmelerin yaşam kalitemizi arttırmada payı vardır. Maalesef bütün bu gelişmelerin bedeli, kirlilik olarak ortaya çıkmaktadır. Bugün çevresel duyarlılığın artmasıyla birlikte sürekli gelişime ihtiyaç duyan endüstri, akademi ve genel kurumlar, çalışma alışkanlıklarını değiştirmeleri ve daha duyarlı alternatifler bulmaları için artan bir baskı altındadırlar. Kimya dünyası ve endüstri alanındaki bilim adamları ve mühendisler, yeşil kimyanın temel araçlarını daha kapsamlı kullanarak, yöntem biliminin gelişimi ve daha duyarlı ürünlerle kirlilik sorunlarına doğru çözümler bulmak için çaba harcamaktadırlar. Yeşil kimya, isminin de ima ettiği gibi toplumun, çevre için tehlikesiz ve uygun kimyasallara, özellikle sentetik organik kimyasallara olan yaklaşımını arttırmak için faaliyet göstermektedir.

Daha iyi bir yaşam için ihtiyaç duyulanlar:

- Endüstride atıkların azaltılması ve atom tasarrufu gibi konuların önemine olan duyarlılığın artması.
- Yönetimlerin, kaynakların kullanımı ve atıkların daha verimli elden çıkarılmasını etkin şekilde kontrol etmeleri.
- Sentetik kimyanın kavram ve uygulamalarında, kimyasalların kullanımında genel prensipler kadar diğer esasların da kullanılması.

Yeşil kimya terimi, kirlenme ve önlenmesi hakkındaki araştırma alanını tanımlamaktadır. Bu terim, Çevre Koruma Topluluğu'nda (EPA) Paul Anastas tarafından ortaya atılmış ve çevresel olumsuzlukları ortaya çıkaran kimyasal yöntemlerin, kirliliği azaltacak ya da tamamen ortadan kaldıracak şekilde kullanılmasını vurgulamıştır. Yeşil kimya kimyasal sentezlerle, yöntemlerle ve kimyasalların kullanımıyla toplum ve çevreye karşı oluşabilecek riskleri azaltma yaklaşımındadır. Daha açıkçası, çevre ve toplum için tehlikeli, zararlı ve zehirli maddelerin üretimini ya da kullanımını azaltmak veya tamamen ortadan kaldırmak için yeni kimyasal ürünlerin kullanımı ve yöntemlerin tasarlanmasıdır. Yeşil kimya, tüketici ve

endüstriyel uygulamalarda sık sık kullanılan zararlı kimyasallar ve yöntemler için yeni alternatiflerin geliştirilmesine yardımcı olur.

Yeşil kimyanın odaklandığı alanlar:

- Çevreci alternatif sentez yöntemlerinin kullanılması.
- Alternatif reaksiyon koşullarının kullanılması.
- Daha az toksik alternatif kimyasalların ve kaza riskine karşı daha güvenli kimyasalların geliştirilmesi.
- Bilinen endüstriyel yöntemlere gelişmiş teknolojinin uygulanması.
- Çevreci kimyasal ve materyallerin kullanılması.
- Biyoteknolojik alternatiflerin kullanılması.
- Çevre etkisini değerlendirmek için yöntem bilim ve araçlarının kullanılması.

1.2 Yeşil kimyanın prensipleri (Anastas ve Warner, 1998)

Yeşil kimya, çevresel sorunları çözmek suretiyle kimyasal sentezlerin yeniden tasarlanmasını ve kirlenmenin önüne geçen kimyasal ürünlerin geliştirilmesini kapsamaktadır. Anastas ve Warner, topluma ve çevreye daha duyarlı, daha az zararlı kimyasal maddelerin ve yöntemlerin kullanılmasında, bu konuda bir kaniya sahip olunmasında rehber olarak yeşil kimyanın konusunu açıklayan 12 prensip geliştirilmiştir. Bu prensipler şöyle sıralanabilir:

1) Atıkların önlenmesi: Temizlenecek atık miktarını azaltacak ya da hiç atık oluşturmayacak kimyasal sentezlerin geliştirilmesi hedeflenmektedir.

2) Daha güvenli kimyasallar ve ürünlerin planlanması: Tamamen etkili, çok az toksik ya da hiç toksik olmayan kimyasal ürünlerin tasarlanması amaçlanmaktadır.

3) Daha az zararlı kimyasal sentezlerin planlanması: Topluma ve çevreye çok az zararlı ya da tamamen zararsız maddelerin kullanıldığı ya da üretildiği sentezlerin planlanmasını amaçlanmaktadır.

4) Geri dönüşümü olan hammaddelerin kullanılması: Tüketilebilenden ziyade geri dönüşümü olan hammaddeler kullanılması amaçlanmaktadır. Geri dönüşümü olan maddeler çoğunlukla tarımsal ürünler ya da diğer yöntemlerden kaynaklanan atıklardır. Tüketilen hammaddeler fosil yakıtları ya da maden ürünleridir.

5) Stokiyometrik belirteç yerine katalizör kullanılması: Katalizör kullanarak atıkların en az seviyeye indirilmesi amaçlanmaktadır. Katalizörler, reaksiyonların yürütülmesinde az

miktarda ve defalarca kullanılabilir. Çok fazla ve bir kere kullanılabilen stokiyometrik belirteçler yerine katalizörler tercih edilmelidir.

6) Kimyasal türevlerden kaçınılması: Engelleyici, koruyucu gruplar ya da geçici değişikliklerden mümkün olduğunca kaçınılmalıdır. Bu tip ara basamaklarda ek belirteçlere ihtiyaç duyulur ve atık miktarını artırır.

7) Atom ekonomisinin artırılması: Son ürünlerinde, en yüksek oranda başlangıç maddesi içeren sentezlerin planlanarak, atık atom sayısının azaltılması amaçlanmaktadır.

8) Daha güvenli çözücüler ve reaksiyon koşullarının kullanılması: Çözücülerin, ayırıcı vasıtaların veya diğer yardımcı kimyasalların kullanımından kaçınılmalıdır. Eğer bu kimyasallar gerekliyse, zararsız kimyasallar kullanılmalıdır.

9) Enerji veriminin arttırılması: Oda sıcaklığında ve basıncında reaksiyonların gerçekleştirilmesine çalışılmalıdır.

10) Kullanıldıktan sonra bozulan kimyasal ve ürünlerin planlanması: Kullanıldıktan sonra doğada birikmeyen, zararsız maddelere parçalanan kimyasal ürünlerin planlanması hedeflenmektedir.

11) Eş zamanlı analizle atıkların önlenmesi: Yan ürünlerin oluşumunu, en aza indirmek ya da tamamen gidermek için sentez esnasında yöntemin gerçek zamanlı görüntüleme ve kontrol edilmesi gerekmektedir.

12) Kaza riskinin en aza indirilmesi: Kimyasalların patlama, yangın ve çevreye salıverilmesini içeren kimyasal kazaların riskini en aza indirmek için kimyasallar ve biçimlerinin (katı, sıvı ya da gaz) planlanmasıdır.

Birçok kimyasal reaksiyonda en önemli bileşen çözücüdür. Dikkat edilmesi gereken hızlı ve verimli reaksiyonların desteğiyle ve ürünlerin saflaştırılmasının kolaylaştırılması yoluyla seçilen çözücünün atık miktarının azaltılmasıdır. Son günlerde çevre üzerinde zararlı etkileri olan organik çözücüler yerini hızla alternatif reaksiyon ortamlarına bırakmaktadır. Çözücülere olan talep, çevre ile ilgili endişeler ve sert yasalar sonucu geçen on yıl içerisinde azalmıştır. Eğilim klorlu çözücülerden oksijenli çözücülere doğru değişmektedir. Kritik akışkanların kullanıldığı sentetik olanakların keşfi ve üretim yöntemlerinde daha çevreci koşulların oluşturulması yeni fırsatlar sunmaktadır. Bu tip akışkanlar, organik çözücülerden doğabilecek yangınlık, zehirlenme ve giderilmesindeki maliyetler gibi birçok sorunu önlemektedir.

Günümüzde kritik akışkan yöntemlerinin bir çoğunda düşük maliyeti, cazip kritik sabitleri ve reaktif olmaması nedeniyle süper kritik karbon dioksitten yararlanılmaktadır.

Son yıllarda suyun çözücü olarak kullanımı da büyük önem kazanmıştır. Su toksik ve yanıcı olmayan, kolay bulunan ve ucuz bir çözücüdür. Bunun yanı sıra yüksek polar karakteri nedeniyle özellikle organometalik katalizörlü reaksiyonlarda ilginç reaktivite ve seçicilik gözlenmektedir. Ayrıca reaksiyonların sulu iki fazlı sistemlerde gerçekleştirilmesiyle sulu fazda kalan katalizör basit bir faz ayırımı ile uzaklaştırılabilmekte ve yeniden kullanılabilir (Sheldon vd., 2008).

Organik sentezlerde stokiometrik reaktiflerin yerine daha temiz katalizörlerin kullanımı da çevre açısından büyük önem taşımaktadır. Katalitik hidrojenasyon, oksidasyon ve karbonilasyon yüksek atom ekonomisi ve düşük atıklı prosesler için güzel örneklerdir. Faz transfer katalizörleri ise reaktiflerin farklı fazlarda bulunduğu reaksiyonların gerçekleştirilmesinde oldukça önemli bir yere sahiptir. Bu katalizörler zararlı organik çözücülerin ve tehlikeli reaktanların eliminasyonu, düşük enerji sarfiyatı, atıkların azaltılması, yüksek verim ve saflıkta ürün oluşumu özellikleri ile yeşil kimya açısından çevre dostu katalizörler olarak düşünülebilir.

Kimyasal reaksiyonların gerçekleştirilmesi için ultrasonun kullanıldığı sonokimya da yeşil kimyanın amaçlarına uygunluk göstermektedir. Bu yöntemde tehlikeli kimyasallar ve çözücülerin kullanımı azalmakta, enerji tüketimi düşürülmekte ve ürün seçiciliğinde artış gözlenmektedir. Bu nedenle son yıllarda ultrason yararlı birçok organik reaksiyonun hızlandırılmasında kullanım alanı bulmaktadır (Cella ve Stefani, 2009).

Gelecek yirmi yıl içerisinde çevre korumasına yönelik olarak yapılması gerekenler:

- Polimer üretiminde atık oranı hemen hemen % 100 azaltılmalı.
- Çevreye zararlı etkileri olan tüm çözücüler ve asit-baz katalizörler yerlerini çevreci katılara ya da alternatiflere bırakmalı.
- Atıkların % 30- 40 azaltılması hedeflenmeli.
- Doğadaki atık plastiklerin miktarı % 50'den daha aşağı indirilmeli.

Yeşil kimyanın prensiplerinin göz önünde bulundurulmasıyla çevre ve insan sağlığı için tehlikeli maddelerin üretiminin ya da kullanımının azaltılması veya tamamen ortadan kaldırılması ile ilgili çalışmalar hızlı bir şekilde gerçekleştirilmektedir.

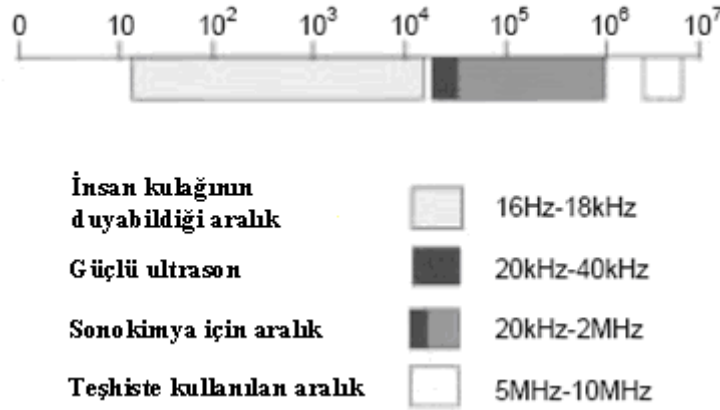
Bu alışmalar kapsamında enerji kaynaklarının ekonomik kullanımı, atom ekonomisinin sağlanması ve çözücü seçimiyle ilgili çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerin ayrı ayrı ya da birbirleriyle kombineli olarak kullanımıyla evre korunmasına katkıda bulunacak yeni yöntemlerin endüstriyel alanda da kullanımı ön plana çıkmaktadır.

2. ORGANİK SENTEZDE ULTRASON

2.1. Giriş (Mason, 1997)

Ultrason 1950'den beri insanlığa hizmet için kullanılmaktadır. Hayvanların iletişiminde (yarasalar, köpek ısıkları... vb), medikal teşhislerde (ceninin görüntülenmesi), materyallerin test edilmesinde (akış detektörü), su altında (derinlik ölçümleri) ve temizlikte (ultrasonik banyolar) ultrason ses dalgasıyla karşılaşmaktayız (Ahluwalia ve Aggarwal, 2001).

Ultrason insan kulağının duyamayacağı bir ses frekansı olarak tanımlanmaktadır. Normal duyma aralığı yaklaşık 16 Hz ve 18 kHz arasındadır ve ultrasonun genel olarak 20 kHz'den başlayarak 100 MHz den daha uzak bir aralıkta olduğu düşünülmektedir. Kimyada kullanılan ultrason tipleri temel olarak ikiye ayrılır: Güçlü ultrason 20 ve 100 kHz arasındadır. Bu alan genel laboratuvar ekipmanlarında kullanılır. Temizlikte, plastik kaynakta ve kimyasal reaktiviteyi etkilemede kullanılır. Yüksek frekanslı ultrason ise 2 ve 10 MHz arasındadır. Metal taramasında, kimyasal analizlerde, relaksasyon olayıyla ilgili çalışmalarda, medikal alanda kullanılır. Güçlü ultrason kimyasal reaktivitenin modifikasyonu için, normalde kullanılan farklı olan, bir enerji formu sağlar (Şekil 2.1) (Mason, 1999).



Şekil 2.1 Ultrason ses dalgasının frekans aralıkları

Uzun seneler boyunca ultrason mühendislikte, bilimde ve tıpta çok geniş bir kullanım alanı bulmuştur. Örneğin; sentezler, çevresel koruma (biyolojik ve kimyasal kirleticilerin yıkımı) ve proses mühendisliği (ekstraksiyon, kristalizasyon, elektrokaplama ve polimer teknolojisindeki yeni metodların geliştirilmesi). Çizelge 2.1'de ultrasonik enerjinin kullanıldığı alanlar gösterilmiştir. Ancak kimyadaki uygulamaları yakın bir zamanda dikkati çekmiştir. Ultrasonun kimyada kullanımı, sentetik kimyacılar için geniş bir uygulama alanına sahip ve ucuz ekipmanların kullanıldığı bir kimyasal aktivasyon yöntemi sunmaktadır.

Ultrasonun geleneksel yöntemlere göre, ürün veriminin ve reaksiyon hızlarının artırılmasında, farklı alternatifler sağladığı da görülmektedir. Bazı durumlarda da yeni sentetik yollar sağlamaktadır.

Çizelge 2.1 Ultrasonik enerjinin kullanım alanları

UYGULAMA SAHASI	KULLANILDIĞI İŞLEMLER
Biyoloji ve Biyokimya	Hücresin iç yapısı üzerinde çalışmak için hücre duvarlarının parçalanmasında.
Mühendislik	Delme, öğütme ve kesme işlemlerine yardımcı olarak. Özellikle cam, seramik gibi sert ve kırılğan malzemelerin işlenmesinde çok yararlıdır.
Dişçilik	Dişlerin oyulmasında ve temizlenmesinde kullanılır.
Jeografi ve Jeoloji	Deniz ve okyanus diplerindeki mineral ve petrol yığıntılarının yerinin tesbitinde.
Endüstri	Pigmentlerin ve katıların, boya, mürekkep ve reçinelerin içerisinde kolay dispers olmalarını sağlar. Ultrasonik banyoda mühendislik malzemelerinin temizlenmesinde kullanılır.
Tıp	İmajın ortaya çıkarılması, ultrasonik enerjiyle 2-10 MHz arasında yapılır.
Plastikler ve Polimerler	Güçlü ultrasonik enerjinin kullanılması ile, termoplastiklere uygulanan kaynak işlemleri kolaylıkla yapılır. Polimerizasyon başlatılması ve polimerin bozunumu etkileri için kullanılır.
Kimya	a) Ses hızındaki değişimin değerlendirilmesiyle 1- Reaksiyon gelişiminin gözlenmesinde 2-Kalite kontrol 3- Konformasyonel enerji değişimlerinin hesaplanmasında b) Puls/Eko tekniğinin kullanıldığı yerler 1- Tekneler için malzemenin hacminin ölçülmesi 2- Heterojen ara fazına olan uzaklığın ölçülmesi 3- Biomoleküllerin şekillerinin sınıflandırılabilmesi için farklı frekanslardaki sesin absorblanmasındaki değişikliklerden yararlanılarak kullanılmaktadır.

Ultrasonik ses dalgalarının kimyasal reaktiviteye etkilerini tanımlamak için ‘sonokimya’ terimi kullanılmaktadır. Sonokimya başlığı altında; yüksek-güçlü ultrasonun geniş bir kimyasal ve fiziksel etkiler dizisine sebep olduğu, sıvı içinde kavitasyon oluşturarak ve bu kavitasyon nedeniyle sağlanan enerji kaynağının, çok çeşitli kimyasal reaksiyonların gerçekleştirilmesinde kullanıldığını görmekteyiz. Sonokimya için yürütücü güç kavitasyondur ve bu yüzden reaksiyon karışımındaki fazlardan en az birinin sıvı olması gerekmektedir. Sonokimya alanında laboratuvar çalışmaları başladığında özellikle metalik ya da katı reaktiflerin aktivasyonuna bağlı olarak reaksiyonların başlatıldığı bir yöntem olarak düşünülmekteydi. Ancak çalışmalar sonokimyanın daha geniş bir uygulama alanı olduğunu ve altındaki fiziksel olayın (akustik kavitasyon) anlaşılmasının önemli bir bilimsel gelişme olduğunu göstermiştir. Sonokimyanın sentezlerdeki sürekli artan uygulama alanları, bu konuyu birçok araştırmacı için çekici kılmıştır ve konuya ilgi akademik laboratuvarlardan öteye endüstri ve kimya mühendisliğine kadar yayılmıştır.

2.2 Ultrasonik Enerjinin Eldesi (Öner, 2002)

Sonokimyada, araştırma için ilk gereksinim bir ultrasonik kaynaktır. Ticari cihazın tipi ne olursa olsun enerji, bir ultrasonik transduser yardımıyla üretilmektedir. Bu cihaz, elektrik enerjisini ses enerjisine dönüştürmektedir. Ultrasonik transduserlerin üç temel tipi mevcuttur ve her birinin orjini 20. yüzyılın başlarına dayanmaktadır.

2.2.1 Gaz Sürücülü Transduserler

Bunlar, basit olarak, yüksek frekanslı çıkışlara sahip düdüklüdür. Yüksek hızdaki gaz akışını ultrasonik enerjiye dönüştürürler. İlk örneklerinden biri Galton Düdüğü (1883)’dür. Galton Düdüğü, iç çapı yaklaşık 2 mm olan piriç bir borudur. Transduserlerin bu tipinin, kimyasal işlemler için bir önemi yoktur, çünkü bu metot ile yeterince yüksek yoğunlukta ultrasonik ses dalgaları elde etmek mümkün değildir.

2.2.2 Sıvı Sürücülü Transduserler

Transduserlerin bu tipinin esası sıvı içeren düdük olmalarıdır. Bunlarda ultrason, su sayesinde konvansiyonel bir pervane kanadının hızlı hareketi sonucunda üretilmektedir. Bu prensip ile çalışan ekipmanlar, son 40 yıldır mevcuttur. Bu ekipmanlar, yiyecek endüstrisinde birbiri

içinde karışmayan sıvıların homojenize edilmesinde (mayonez veya domates ketçabı gibi) uzun zamandır kullanılmaktadır. Yakın zamanda kimyacılar bu cihazın polimerizasyon için uygun emülsiyonların hazırlanmasında ve hidrolizin arttırılmasında kullanılabileceğini ortaya çıkarmışlardır.

2.2.3 Elektromekanik Transduserler

Elektromekanik transduserlerin, piezoelektrik veya magnetostriktif etkilere bağlı olmak üzere iki ana tipi vardır. Genelde en fazla kullanılan piezoelektrik transduserlerin banyo ve prob tipi güç sonikatör sistemleri mevcuttur. Mekanik transduserlerden pahalı olmasına rağmen, çok daha uygun olanları elektromekanik transduserlerdir.

a) Magnetostriktif Transduserler

Magnetostriksiyon, bir magnetik alandaki uygulama ile uygun ferromagnetik materyalin (örneğin; nikel veya nikel alaşımları) boyutundaki değişime ait bir olaydır. Bu transduserler çok yüksek sürüş kuvveti oluştururlar, çok sağlam yapıdırlar ve 180°C'a kadar olan sıcaklıklara rutin işlemlere dayanabilirler. Bunlar, maden cevheri ekstraksiyonu ve metal kristalizasyonu gibi kontinü yüksek güç gerekliliği olan işlemlerde hala kullanılmaktadır. Bununla beraber, bu transduserlerin genel dezavantajı 100 kHz'in üzerindeki frekanslarda kullanılamamasıdır.

b) Piezoelektrik Transduserler

Elektrik enerjisini, ses enerjisine dönüştürürler. Bunlar, genellikle, 1889 yılında Curie'ler tarafından keşfedilmiş olan piezoelektrik olayına dayanarak çalışırlar. Piezoelektrik materyaller komplementer iki özelliğe sahiptirler:

- Direkt Etki: Bir kesitin geniş yüzeyleri boyunca basınç uygulandığında, her bir yüzde eşit boylarda fakat ters işaretlerde bir yük oluşturulmaktadır. Eğer gerilim, yüzeyler boyunca uygulanırsa bu polarite ters çevrilmektedir.
- Ters Etki: Eğer bir yük kesitin bir yüzüne eşit uygulandığında ve diğer yüzüne karşı yükte fakat eşit olarak uygulandığında kristalin tüm kesiti uygulanan yükün polaritesine bağlı olarak, ya genişleyecektir veya daralacaktır.

Böylece bir piezoelektrik materyale zıt yüklerin hızlı bir şekilde uygulanmasıyla boyutlarda değişimler meydana gelecektir. Bu etki kristal kesitinin temas halinde bulunduğu herhangi bir ortam içerisinde ultrasonik titreşimleri iletmesine olanak sağlayabilecektir.

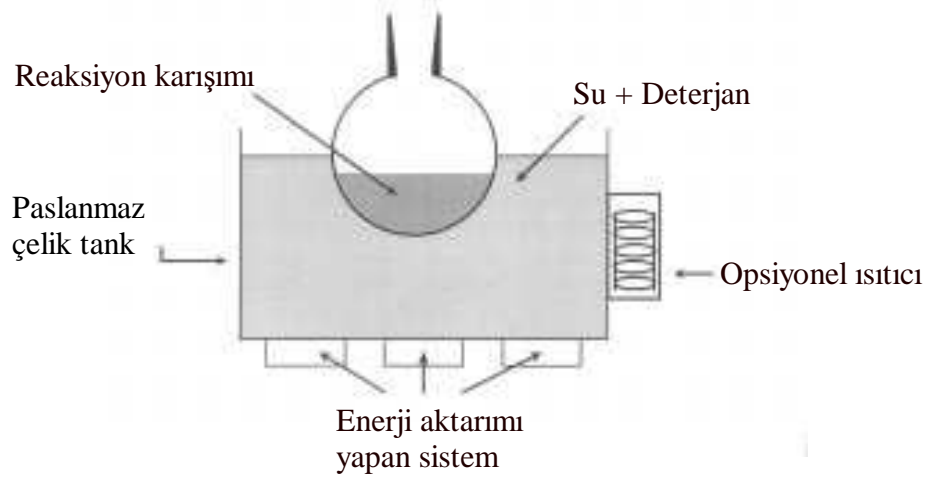
İlk piezoelektrik üniteler kuvars transduserlere dayanmaktaydı. Fakat mekanik özelliklerinden dolayı kuvars bu amaç için özellikle iyi bir malzeme değildir. Kuvars, kırılğan bir malzemeydi ve cihazlarda kullanılması zordu. Yaygın olarak kullanılan üç malzeme; baryum titanat ($BaTiO_3$), kurşun metaniobat ($PbNb_2O_6$) ve karışım kristal kurşunzirkonattitanat'tır. Bu malzemeler büyük çapta tek kristal parça olarak elde edilemezler ve bunun için bağlayıcı maddelerle birlikte öğütülürler, $1000^\circ C$ 'ın üzerinde basınç altında sinterizasyona uğratarak seramik gibi tek parça olarak oluştururlar.

2.2.4 Laboratuvar Cihazları (Mason, 1997; Ahluwalia ve Aggarwal, 2001)

Laboratuvar sonokimyasında en çok kullanılan üç ultrason kaynağı vardır. Bunlar; ultrasonik banyo, ultrasonik prob ve cup horn sistemleridir. Bunlar genellikle sırasıyla 40 ve 20 kHz frekanslarında güvenilir olarak işlem görürler.

2.2.4.1 Ultrasonik Banyo

Basit bir ultrasonik banyo, kimya laboratuvarı için en uygun ve ucuz ultrasonik radyasyon kaynağıdır. Ultrasonik banyonun kendisini reaksiyon kabı olarak kullanmak mümkün olmasına rağmen nadiren uygulanır, çünkü banyo duvarlarının korozyonunun ve reaksiyon çözültisinin içerdiği herhangi bir gaz ya da buharın dağılmasının sebep olduğu problemler görülebilmektedir. Bu yüzden normal kullanımı standart cam reaksiyon kabını banyonun içine daldırmakla olmaktadır, bu durumda da enerji oldukça düzgün bir şekilde reaksiyon ortamına aktarılmaktadır (Şekil 2.2).

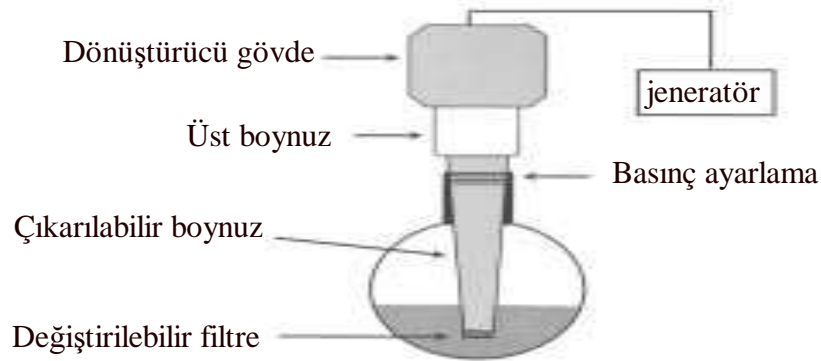


Şekil 2.2 Ultrasonik banyo

Reaksiyon kabı herhangi bir özel adaptasyona gerek duymadan banyonun içine yerleştirilebilir, böylece inert atmosfer ya da basınç sonokimyasal reaksiyonun her yerinde korunabilir. Kabın duvarlarından reaksiyon ortamına geçen enerji miktarı düşüktür ve genellikle $1-5 \text{ W/cm}^2$ arasındadır. Reaksiyon kabına ulaşan enerji banyonun büyüklüğüne ve reaksiyon kabının tipine bağlıdır. Ticari banyolarda ısı kontrolü genellikle zayıftır ve bu yüzden bu sistemler ek bir termostat kontrolü gerektirebilir. Sonuçların tekrarlanabilir olması için her seferinde reaksiyon kabının banyoya aynı konumda yerleştirilmesi gerekmektedir.

2.2.4.2 Ultrasonik Prob

Akustik enerjinin reaksiyon kabı duvarından veya bir tanktaki su yoluyla transferi yerine bu aparat enerjinin direkt olarak reaksiyon sistemiyle karşılaşmasına olanak sağlar (Şekil 2.3).



Şekil 2.3 Ultrasonik prob

Bu sistemin avantajı daha yüksek ultrasonik gücün reaksiyon ortamına iletilmesidir. Ultrasonik banyoda enerji banyo ortamında ve reaksiyon hücre duvarlarında kaybolurken, bu sistemde enerji kaybı yoktur. Böyle sistemlerin güçleri kontrol edilebilir ve maksimum birkaç yüz W/cm^2 kadar olabilmektedir. Prob sistemi banyoya göre daha pahalıdır ve kullanım açısından daha az elverişlidir, çünkü reaksiyon sırasında kaynatma yapılacaksa, inert atmosfer ya da yüksek veya düşük basınç gerekirse sistemin özel olarak kapatılması gerekir. Böyle sistemlerde sıcaklık kontrolünde ve sabit frekansta çalışmada zorluklar yaşanabilmektedir. Ayrıca direkt sonikasyon, çözücü içindeki prob ucunun hareketi yoluyla, radikal türlerin üretilmesiyle sonuçlanmaktadır.

2.2.4.3 Cup Horn Sistemler

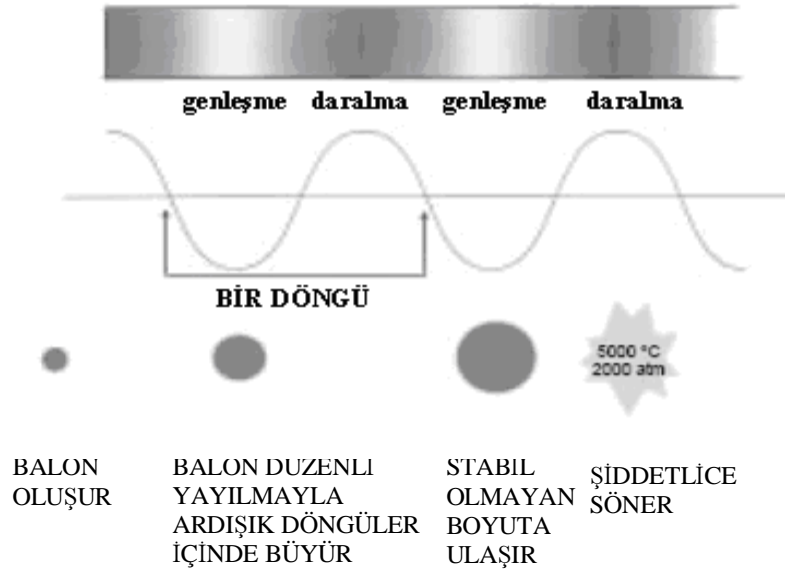
Bu cihaz bütün bozulma reaksiyonları için tasarlanmıştır, fakat sıcaklık ve güç açısından ultrasonik banyoya göre daha kontrol edilebilir ve ultrasonik proba göre hareket açısından daha rahattır. Böyle bir sistem kantitatif ve tekrarlanabilir çalışmalara izin vermektedir. Frekans sabitleştirilip güç ayarlanabilir.

2.3 Fiziksel Yönleri/Akustik Kaviteasyon (Mason, 1997; Suslick ve Price, 1999; Ahluwalia ve Aggerwal, 2001)

Ultrason, katı, sıvı, gaz gibi herhangi bir maddenin içinden geçirilen bir ses dalgası olup, elastik özellikleri bulunmaktadır. Yüksek yoğunluklu ultrasonun kimyasal etkileri akustik dalgaların (ultrason) birbirini etkilemesinden ve molekülün elektronik, dönme ve titreşim enerjilerini değiştirmesinden meydana gelmemektedir. Sıvıların yüksek yoğunluklu ultrasona maruz kalmasına karşılık olarak, akustik kaviteasyon (balonun oluşması, gelişmesi ve sönməsi) sonokimyasal etkiler için birincil mekanizmayı sağlar.

Bütün ses enerjileri gibi, bir seri sıkışan ve genişleyen dalgalar yoluyla yayılan ultrason, içinden geçtiği ortamda bulunan moleküllerin içinde elektrik akımı üretir. Yeterli güçteki genişleme devri sıvı moleküller arasındaki çekim kuvvetlerini (Örneğin; van der Waals kuvvetlerini) yenebilir ve kaviteasyon balonları oluşur. Bu balonlar birkaç devir boyunca ortamdaki buhar ya da gaz olarak denge hacmine kadar büyürler (düzenli yayılma), bu denge uygulanan ses frekansı ile balon rezonans frekansının eşleştiği andır. Balon tarafından alınan akustik alan, çevrede oluşan ve hareket eden diğer balonlar nedeniyle stabil değildir ve ömürleri kısadır.

Sonuç olarak bazı balonlar ani genişleme nedeniyle stabil olmayan bir hacme gelir ve şiddetlice söner ve şiddetli yerel ısınmaya ve yüksek basınca sebep olur. Bu boşluklar sönerken kimyasal ve mekanik etkiler için enerji üretmektedir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4 Sıvı içinde sesin yayılmasıyla kaviteyon balonunun oluşumu ve sönmesi

Transduser dizaynındaki kayda değer gelişmeyle birlikte kaviteyonun ardındaki olayın anlaşılmasından sonra ultrasonun kimyasal yöntemlerde uygulanmasında hızlı bir artış olmuştur. Bu olay, sonokimyasal etkiden kaynaklanan sinüsoidal alanda salınırken bazı kaviteyon balonlarının sonlanmasıdır. Kaviteyonun iki formu vardır; bunlar kararlı ve geçici formlardır. Kararlı balonlar çoğunlukla doğrusal olmayarak salınır ve bazı denge boyutlarında birkaç devir boyunca ömürlerini sürdürebilir. Ayrıca bu balonlar geçici forma dönüştürülmeye yatkındır. Diğer taraftan, geçici boşluklar, genellikle tek akustik döngüden daha kısa süre var olurlar. Bu sürede; yüzlerce atmosfer basınç ve binlerce derece sıcaklık içeren yüksek enerjiler oluşturan daha küçük balonlara doğru sönmeden önce ilk hacimlerinin en az iki katına kadar genişlerler. Bu yaklaşım kaviteyonun içerdiği enerjinin salınımını açıklayan ilerletilmiş birkaç teörinin arasında en anlaşılabilir olan “sıcak nokta” yaklaşımıdır. Her kaviteyon balonu, sulu sistemde, $\approx 5000^\circ\text{C}$ sıcaklığa, ≈ 1000 atm basınca ve 10^{10} K/s ısınma ve soğuma hızlarına sahip olan yerleşik mikro reaktör gibi davranır. Balon içindeki bu çok yüksek sıcaklığın varlığı radikal üretimin ve sonoluminesansın temelini oluşturmaktadır. Diğer taraftan, bir şok dalgası olarak salınan basınç, kimyasal reaktivite (moleküler çarpışmanın artışından dolayı) ve polimer bozunmasının artışını açıklamak için kullanılan bir faktördür. Böylece kaviteyon, çözünmüş ve genellikle buharlaşabilen öncülerden alışılmamış

malzemeler üretmek için sesin enerjisini yoğunlaştırma aracı olarak yardım eder. Genellikle katılar ya da katı-gaz sistemlerinde ultrasonik etki altında kimyasal reaksiyonlar görülmez.

Ek olarak, kavitasyon balonunun çevresindeki ara yüzey bölgesi çok geniş sıcaklık, basınç ve muhtemel elektrik alan değişimlerine sahiptir. Bu çevredeki sıvı hareketi ayrıca çok geniş makaslama ve germe değişimleri üretir; bunlara, sönme esnasında yayılan şiddetli şok dalgaları gibi, kavitasyon balonu çevresindeki çözücü moleküllerinin çok hızlı akışı sebep olur. Bu fiziksel etkiler polimer sonokimyasında özel bir öneme sahiptir. Ayrıca bu balonların sentezdeki diğer önemleri; sıvının hızlı bir biçimde degaze edilmesi (genleşme devrinde yeni oluşan balonlar gaz ile dolarak sıvıdan uzaklaştırılır) ve hızlı kristalizasyondur (iç patlama esnasında asıl çekirdek üretimi yoluyla meydana gelmektedir).

Ultrasonun kullanımı iki alana bölünebilir. İlki; dalga üzerindeki ortamın etkileri ile ilgili olan düşük genlik (yüksek frekans) yayılımı. Genellikle düşük genlikli dalgalar ortamdaki dalgaların hızı ve absorpsiyon katsayılarını ölçmede kullanılır. İkincisi; ortamdaki dalganın etkileri ile ilgili olan yüksek enerji (düşük frekans) yayılımı. İkinci tipe örnek olarak ultrasonik temizleme, delme, lehimleme, kimyasal bileşenlerin emülsiyonlaştırılması verilebilir. Bu yöntemler ya dalganın sebep olduğu mekanik çalkalamanın ya da sıvı içinde üretilen kavitasyonun (küçük balonlar) bir sonucudur.

Sönen balonun mekanik ve kimyasal etkileri iki farklı bölgede hissedilecektir:

(a) yüksek sıcaklık ve basınç mikro reaktörü olarak düşünülen balonun kendi içinde. Balon içindeki bu çok yüksek sıcaklığın varlığı radikal üretiminin (homojen sonokimya) ve sonolüminesansın temelini oluşturmaktadır.

(b) basıncın salınmasının sonucu olarak çökmede üretilen şok dalgalarının bulunduğu balonun en yakın çevresinde. Bu şok dalgasının moleküler çarpışmanın artışından dolayı artan kimyasal reaktivitenin sebebi olduğuna inanılmaktadır (heterojen sonokimya). Kavitasyon olayı yerel çevreye bağlıdır ve frekans, çözücünün cinsi, sistemin buhar basıncı ve bununla ilgili olarak sıcaklık ve basınçtan etkilenir.

2.4 Ultrasonik Sistemleri Etkileyen Faktörler (Öner, 2002)

Sonokimya alanında yayınlanmış olan literatür çok fazladır, ancak bunların çok azı reaksiyonlarda oluşan etkiler üzerinedir. Kavitasyon üzerine dış faktörlerin önemli bir etkisi olduğu bilinmektedir. Sonokimyasal reaksiyonların başlatılması için gerekli olan kavitasyonu etkileyen faktörlerin bilinmesi de çok önemlidir. Görüleceği gibi kavitasyonu etkileyecek değişken faktörlerin tümü optimum bir değere sahip olabilmektedir. Bu optimum değerler çok hassas olarak tesbit edilebilmektedir. Buna göre, sonokimyasal bir işlemin optimize edilmesinde aşağıdaki hususlar mutlaka göz önünde tutulmalıdır.

2.4.1 Frekans

Frekansın artırılması şu iki sonucu ortaya çıkarmaktadır:

- Sistemde kavitasyonun eşdeğer miktarını oluşturabilmek için radyasyonun gücünü artırmak gerekir. Diğer bir ifadeyle, eğer aynı kavitasyonu oluşturacaksa, daha yüksek bir frekansta daha fazla bir güç gerekli olacaktır. Bunun sonucu olarak, temizleme ve plastik kaynak işlemi için seçilen frekanslar 20-40 kHz arasındadır. Ayrıca, sonokimya için de bu frekanslar kullanılmaktadır.
- Ultrasonik frekans MHz bölgesine bölgesine doğru artırıldığında, sıvılardaki kavitasyonun oluşturulması azalacaktır. Bu olayın kalitatif ifadeler ile en basit açıklaması, bir çok frekanstaki bu durumlarda genleşme sıkıştırma döngülerinin oldukça kısalmasıdır.

Genleşme döngüsü için gerekli süre, moleküllerin birbirlerinden yeterli miktarda uzaklaşmasıyla bir baloncuğun oluşmasına imkan veremeyecek kadar kısadır. Ayrıca, yüksek frekanslarda çalışan transduserlerin çok yüksek ultrasonik gücü üretebilecek mekanik kapasiteye sahip olmadıkları unutulmamalıdır.

2.4.2 Çözücü Viskozitesi

Kavitasyonun eldesi, genleşme bölgesindeki negatif basıncın, sıvı içindeki doğal kohezyon kuvvetlerine üstün gelmesini gerekli kılmaktadır. Bu yüzden böyle kuvvetlerin büyük olduğu viskoz sıvılarda kavitasyonun elde edilmesi daha zor olacaktır.

2.4.3 Çözeltinin Yüzey Gerilimi

Düşük yüzey gerilimine sahip sıvılar kullanıldığında, kavitasyonun başlatılmasında bir azalma olacağı beklenebilir. Bu durum basit bir bağıntı değildir, fakat sulu çözeltiler söz konusu olduğunda, yüzeyaktif bir maddenin katılımı yardımcı olmaktadır.

2.4.4 Çözeltinin Buhar Basıncı

Düşük bir buhar basıncına sahip olan bir çözücüde kavitasyonu başlatmak daha zordur. Kavitasyonun kolaylıkla oluşturulabilmesi için çözücünün daha uçucu olması gereklidir. Bu durumda ise, daha fazla buharın baloncuklar içine girmesi söz konusudur ve bu nedenle çarpışmadaki şiddet azalmaktadır.

2.4.5 Sıcaklık

Ortamın sıcaklığının artırılması ile buhar basıncı artacaktır ve daha önce anlatıldığı şekilde, kavitasyon daha kolay elde edilecektir ve çarpışma şiddeti azalacaktır. Diğer bir faktör ise kaynama sıcaklığında baloncukların artacağı ve bu kavitasyon baloncuklarının ses iletimine bir engel teşkil edeceklerdir. Sonuç olarak, bir sıvı kaynama noktasında sonikasyona tabi tutulursa, çok iyi bir sonokimyasal etki elde edilmemektedir.

2.4.6 Gaz Baloncukları

Ultrasonik enerji, bir sıvı içindeki gazın atılması için de kullanılmaktadır. Böylece sonikasyonda, kavitasyon relatif olarak daha kolay olacaktır. Fakat gaz uzaklaştırıldıkça kavitasyonun oluşturulması güçleşecektir. Üniform bir kavitasyonun oluşturulabilmesi için sonokimyasal bir reaksiyonun içinden gaz baloncukları geçirilebilir.

2.4.7 Uygulanan Dış Basıncı

Dış basıncın artırılması, kavitasyonun başlatılması için daha büyük bir ultrasonik enerjiye ihtiyaç olduğunu ifade eder. Daha önemli nokta ise, dış basıncın artırılması halinde, çarpışma şiddetinin artması ve bunun sonucunda sonokimyasal etkinin yükselmesidir.

2.4.8 Sonikasyon Yoğunluğu

Sonikasyon şiddeti, direkt olarak ultrasonik kaynağın vibrasyon genliğiyle bağıntılıdır. Genel olarak, şiddetteki bir artış, sonokimyasal etkide de bir artışa yol açacaktır. Fakat sisteme giren ultrasonik enerji üç nedenden dolayı kesin olarak artırılamamaktadır. Bu nedenler şunlardır:

- Sonikatörde kullanılan transduserin boyut değişiminin artırılması, malzemeyi çatlatarak bozunmaya neden olacaktır.
- Yüksek vibrasyonel genlikte ultrasonik enerji kaynağı, tam bir çevrim boyunca sıvı ile temasa giremeyecektir. Bu durum teknik olarak “Yeniden Birleşme” olarak bilinmektedir ve enerji kaynağından ortama gücün transferinde büyük bir verim kaybına sebep olmaktadır.
- Büyük miktardaki ultrasonik güç sisteme uygulandığında, çözelti içinde çok fazla sayıda kavitasyon baloncucu oluşmaktadır. Bu baloncukların büyük bir çoğunluğu birleşecek ve daha kararlı baloncuklar oluşturacaklardır. Bunlar sıvı içinde ses enerjisinin geçişini yavaşlatabilecek ve sonokimyasal etkiyi vermek üzere çarpışacak olan daha küçük baloncukların çoğunu uzaklaştırabileceklerdir.

2.4.9 Sesin Zayıflaması

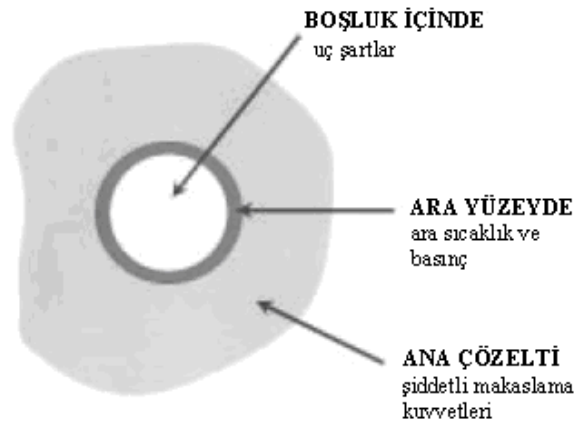
Çeşitli nedenlerden dolayı, ortam içinden geçerken sesin şiddeti azalacaktır. Bu enerjinin bir kısmı ısı şekline dönüşür. Bununla beraber, sonikasyon süresince ortamda oluşan ısınma çok az olmaktadır. Sesin zayıflama derecesi, frekansla ters orantılıdır. 118 kHz'deki sesin şiddeti 1 km uzunluğundaki su kütlesi içinden geçirilmesiyle yarıya inmektedir. 20 kHz'lik sesin şiddetinin yarıya indirilmesi için gerekli mesafe ise çok daha fazladır ve yaklaşık 90 km kadardır. Bu hesaplamalar belirli bir mesafede aynı şiddetlerin elde edilebilmesi için, daha yüksek başlangıç gücünün kullanımı gerekli olacağını açıkça göstermektedir.

2.5 Ultrasonik Güçten Etkilenen Kimyasal Sistemler (Mason, 1999)

Sonokimya genellikle, içerisinde kavitasyona neden olabilecek sıvı bir bileşen içeren reaksiyonlar ile ilgilidir, fakat bu neredeyse bütün kimyasal durumlarda mümkün olduğundan dolayı, sonokimya çok geniş uygulamalara sahiptir.

2.5.1 Homojen Sıvı Fazlı Reaksiyonlar

İçinde balonların oluştuğu homojen sıvı içeren herhangi bir sistem tam manasıyla homojen değildir, fakat sonokimyada ultrasonun uygulandığı sistemin durumunu göz önünde bulundurmak gerekir. Homojen şartlar altındaki sonokimyasal sentezler yaygın olarak rapor edilmemiştir. Bu şartlar altında yürütülen reaksiyonlara kavitasyonun etkisinin az olduğu ileri sürülmüştür. Yapılan bazı araştırmalar, sonokimyasal etkilerin genellikle ya ekstrem şartların oluştuğu çöken balonun içinde, ya şartların çok daha az ekstrem olduğu esas sıvı ile boşluk arasındaki ara yüzeyde ya da baskın etkilerin mekanik olduğu balonu doğrudan saran sıvı içinde meydana geldiğini göstermektedir (Şekil 2.5).

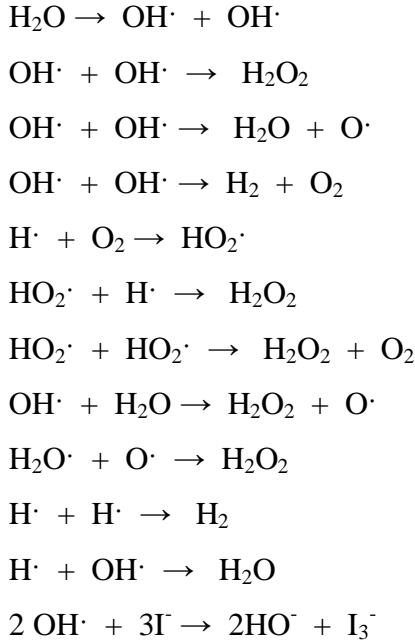


Şekil 2.5 Homojen sıvıdaki kavitasyon

2.5.1.1 Baloncuk İçindeki Reaksiyonlar

Reaksiyona girecek madde çökme sırasında kavitasyon balonunun içinde meydana gelen ekstrem şartlara maruz kalmak için kimyasal balonun içine girmeli ve bunun için de buharlaşabilir olmalıdır. Geleneksel laboratuvar ekipmanlarını kullanarak sonikasyonla üretilen kavitasyon balonlarının konsantrasyonu çok küçüktür ve bu yüzden bu reaksiyon tipinde elde edilen kimyasal verim azdır. Kavitasyonel patlama çeşitli çözücülerden radikaller meydana getirir. Bu çözücü su olduğunda, sonikasyonu sırasında balonun içinde küçük miktarlarda $\text{OH}\cdot$ ve $\text{H}\cdot$ radikalleri meydana gelir (Şekil 2.6). Yüksek derecede oksitlenmiş bu radikaller balon içindeki diğer küçük parçalarla reaksiyona girebilir ya da sadece geçici bir süre bulunacakları ana çözeltilere göç ederek diğer maddelerle reaksiyona girebilir ve sekonder yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarına sebep olurlar. Örneğin; iyodür sonokimyasal olarak $\text{OH}\cdot$ radikalleriyle triiyodüre yükseltgenir. Ayrıca $\text{OH}\cdot$ radikalleri reaksiyona girerek

H₂O₂'yi oluşturur. Böyle radikaller sulu çözeltilerdeki biyolojik ve kimyasal türlerin üzerinde önemli bir etkiye sahip olabilir ve kimyasal olarak ölçülebilir.



Şekil 2.6 Suyun ultrason etkisi altındaki davranışı

Ayrıca organik çözücüler sonikasyonla yavaşça ayrışabilir, ancak çözücü ayrışmasının ortamda yer alan herhangi bir sonokimyasal reaksiyona normal olarak sadece ufak bir yardımı vardır. Homojen reaksiyonlar için sonokimyasal hızlar, öncülerin buhar basıncı, çözücünün buhar basıncı ve çevreleyen gaz gibi deneysel parametrelere bağlıdır. Yüksek sonokimyasal verimi sağlamak için, öncüler oldukça buharlaşabilir olmalıdır; çünkü birincil sonokimyasal reaksiyon alanı kavite balonu içindeki buhardır. Buna karşılık çözücünün buhar basıncı sonikasyon sıcaklığında düşük olmalıdır, çünkü balon içindeki kayda değer çözücü buharı balon sönmesinin verimliliğini azaltır.

Buharlaşabilen molekül balonun içine girer ve sönme boyunca olgunlaşan şartlar bağları homolitik olarak kırmaya yeter. Sönme sonucu radikaller oda sıcaklığında reaksiyona girecekleri ana çözeltilere geçerler.

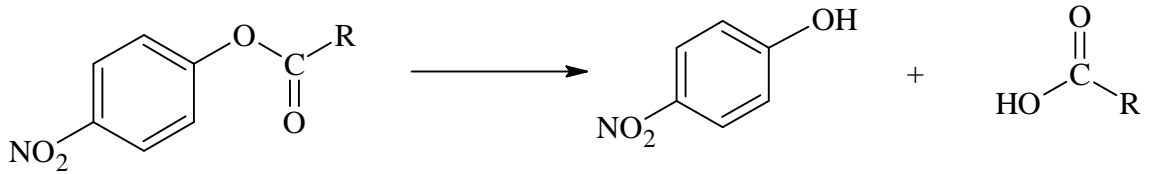
2.5.1.2 Baloncuk-Sıvı Ara Yüzeyinde ya da Yakınındaki Reaksiyonlar

Balonun içine girememiş meteryaller üzerinde sonokimyanın bir etkisi yokmuş gibi düşünülmektedir. Ancak pekçok reaksiyonda baloncuk içinde oluşan çok kısa ömürlü radikaller arayüze ve ana çözeltiliye çıkarılarak burada ana çözeltide çözünmüş uçucu olmayan bileşiklerle reaksiyona girmektedir.

2.5.1.3 Baloncuğun Dışındaki Sıvıdaki Reaksiyonlar

Balonun sönmesi çevreleyen sıvı içinde çok büyük bir makaslama kuvveti üretir ve bu da sıvıda çözünmüş polimerik maddenin kimyasal bağlarının kırılmasına yol açabilir. Oluşan bu yeni makro radikal parçacıklar çözeltiliye katılan başka bir monomer ile reaksiyona girebilir.

Karboksilik asitlerin çeşitli esterlerinin asit katalizli hidrolizinin hızında yüzde 4-15 arasında küçük bir hız değişimi bulunmuştur. Metil etanoat olduğu takdirde, 23 kHz'deki bu etki, balonun sönmesi ile meydana gelen basınç değişimiyle uyarılmış moleküllerin kinetik enerjisinin artmasına yorumlanabilir. Benzer şekilde birçok alifatik karboksilik asidin 4-nitrofenil esterlerinin 35°C deki hidrolizi 20 kHz'lik ultrasonik etki ile indüklenmiş ve hızı % 14-15 fazlalaştırmıştır:



Herbir substratın hidrolizi için aktivasyon enerjisi, karboksilik asitteki alkil substituentler ile oldukça değişkendir (R=Me, Et, i-Pr, t-Bu), ve böylece hızdaki aynı şekilde artış kaviteasyonun ısısal etkisi ile ilişkilendirilemez. Burada yine ılımlı sonokimyasal etki mekanik etkilerin bir sonucu olarak dikkate alınmıştır.

2.5.2. Heterojen Sistemler

2.5.2.1 Katı-Sıvı Heterojen Sistemler

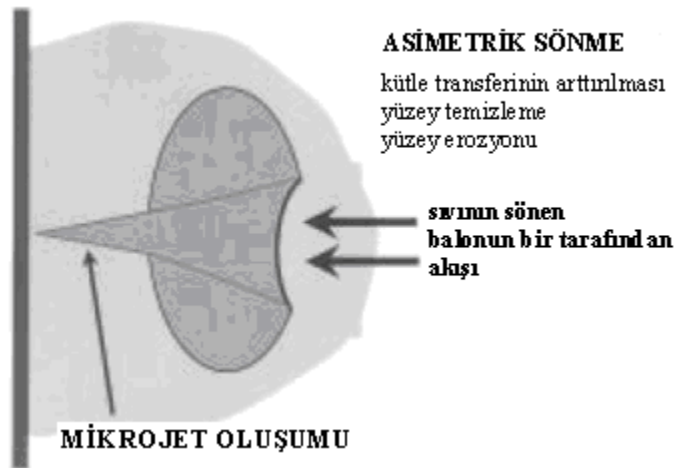
Katı/sıvı heterojen sistemler iki tip reaksiyon içerir;

- (i) katı bir reaktiftir ve reaksiyon içinde tüketilir.
- (ii) Katı-genellikle metal-katalizör gibi davranır.

Herhangi bir heterojen sistemde sıvı fazda meydana gelen kavitasyon yukarıda homojen reaksiyonlar için tanımlanan koşulların etkisi altında olmaktadır. Fakat balonlar herhangi bir ara yüzeyde ya da ara yüzey yanında sönerken bir farklılık olacaktır ve bu fark fazların içeriğine bağlıdır. Heterojen sistemlerde sonokimyasal aktivasyon kavitasyonun mekanik etkilerinin bir sonucudur.

2.5.2.1.1 Büyük Bir Katı Yüzeyin Yakınındaki Kavitasyon

Eğer kavitasyon balonları herhangi bir katı yüzeyde ya da katı yüzeyin yanında oluşuyorsa, balonun çökmesi simetrik olmayacaktır. Geniş katı yüzey kendi tarafındaki sıvı hareketini engellemektedir ve bu yüzden asıl sıvı çöken balonun diğer tarafından balonun içine doğru akmaktadır. Bunun sonucunda 100 m/s'yi geçen hızlarla yüzeyi hedef alan sıvı jeti oluşmaktadır (Şekil 2.7).



Şekil 2.7 Katı yüzey yakınındaki kavitasyon

Bunun mekanik etkisi yüksek basınçlı jete eşittir ve bu jet ultrasonun temizlikte etkili olmasının nedenidir. Elektron mikroskobu ile incelendiğinde, ultrasonik ışına maruz kalan metal yüzeyinde çukurlar gözlenir. Bu çukurlar reaksiyon için yeni yüzey alanı ortaya çıkarır

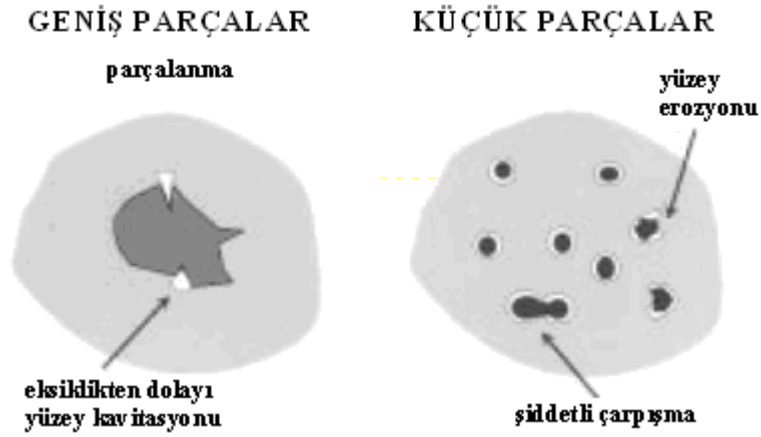
ve reaksiyon için etki alanını artırır. Bu durum özellikle organometalik ara ürünün hazırlanması için önemlidir. Bunlar, çoğunlukla metal ve organik bileşik arasında direk reaksiyon ile hazırlanmıştır. Bu tür reaksiyonlarda genel problem, nem varlığında metal yüzeyin kolayca zehirlenmesi ve diğer safsızlıkların reaksiyonu zorlaştırmasıdır. Bu nedenle reaktifler saf ve kuru olmalı, metalin yüzeyi temiz ve oksitsiz olmalıdır. Sonuç olarak bu sentezlerde özel tedbirler alınmalıdır. Ultrasonik dalgalar klasik metotlarda hiç duyulmamış şartlarda teknik saflıktaki kimyasallar ile organometalik bazı reaktiflerin hazırlanmasını mümkün hale getirir. Bu endüstri için büyük ekonomik öneme sahiptir. Buna bir örnek olarak teknik dietil eter içinde Grignard reaktiflerinin hazırlanmasında ultrason kullanımı verilebilir. Magnezyum ve 2-bromobütan arasındaki reaksiyon ultrasonik destek altında 5 dakikada gerçekleşirken geleneksel karıştırma ile 3 saat sürer (Çizelge 2.2).

Çizelge 2.2 Grignard reaksiyonunda sonikasyonun etkisi

Eter tipi	Karıştırma metodu	Sonuç zamanı
Saf ve kuru	Karıştırma Sonikasyon	6 dakika 10 saniyeden az
Reaktif derecesinde	Karıştırma Sonikasyon	3 saatten fazla 4 dakika

2.5.2.1.2 Asılı Katılar Varlığında Kavitasyon

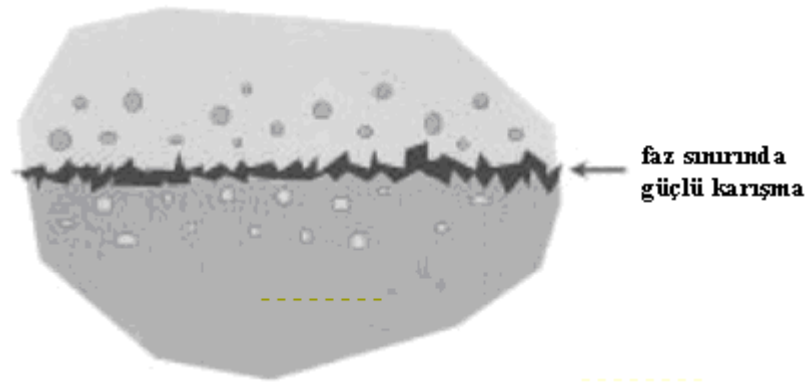
Ortamda bir katı partikül halinde olduğu zaman kavitasyon, maddenin boyut ve tipine bağlı olarak çeşitli etkilere neden olabilmektedir (Şekil 2.8). Bu etkiler mekanik deagregasyon ve gevşek tutulmuş grupların dağılımı, aşınma yoluyla yüzey kaplamasının kaldırılması ve yüzeye doğru kütle transferinin geliştirilmesini içermektedir. Sıvı-toz bulamaçlarının ultrasonik radyasyonu sırasında, kavitasyon ve şok dalgaları katı parçaların yüksek hızlara ulaştırılabilmesine sebep olmaktadır. Partiküllerin çarpışması yüzey yapısında, bileşiminde ve reaktivitesinde dikkat çekici değişiklikler yapabilir. Mekanik parçalama kullanışlı bir yardımcı yöntemdir ve sonikasyonun banyodaki sudaki titanyum dioksit pigmentleri üzerindeki etkisi ile örneklendirilebilir. Suda toplanan toz örnek başlangıçta yığınlardan oluşmaktadır (çap 19 μm), hızlıca (< 30 s) boyutu 1,6 μm olan partiküllere parçalandığı görülmüştür. Ayrıca sonikasyona uğramış örnek 24 saatlik bir süre bekletilmesine rağmen tekrar toplanma eğilimi göstermez.



Şekil 2.8 Tanecikli ortamdaki kavitasyon

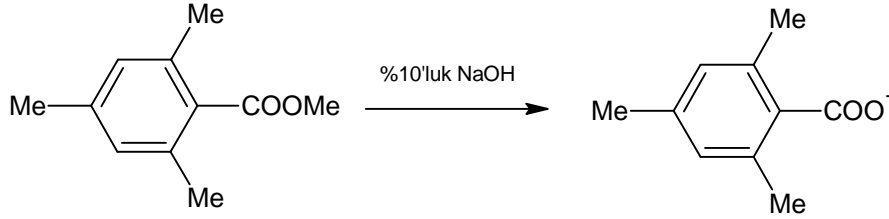
2.5.2.2 Sıvı-Sıvı Heterojen Sistemler

Kavitasyon balonlarının birbirini ile karışmayan sıvıların ara yüzeyinde ya da ara yüzeyin yakınında çökmesi bozulmaya ve karışmaya sebep olarak, çok geniş bir temas yüzeyi olan, çok ince yapıllı emülsiyonların oluşumuyla sonuçlanır (Şekil 2.9). Sonuç; ayrı sıvılar içinde çözülmüş türler arasındaki reaktivitede çok yüksek bir artışın olmasıdır. Böylece geleneksel faz-transfer durumuna göre daha hızlı tepkimeye girebilmektedir. Bazı durumlarda sonikasyon ve faz transfer katalizörlerinin bir arada uygulanmasının, bu iki yöntemin ayrı ayrı uygulanmasından, daha kapsamlı etkilerinin olduğu görülmüştür. Aslında bu bir mekanik etkidir, fakat emülsiyonun bir prob sistemiyle üretildiği benzoat esterlerinin hidrolizinde bu etkiden yararlanılmaktadır.



Şekil 2.9 Sıvı-sıvı heterojen sistemlerdeki kavitasyon

% 10'luk NaOH'ın kullanımıyla geri soğutucu altında benzoat esterlerinin geleneksel hidrolizi (Şekil 2.10) 90 dakika sonunda düşük verimle meydana gelmektedir, fakat oda sıcaklığındaki sonikasyonun 1 saat içinde neredeyse tamamen hidrolizi sağlamaya gücü yetmektedir.



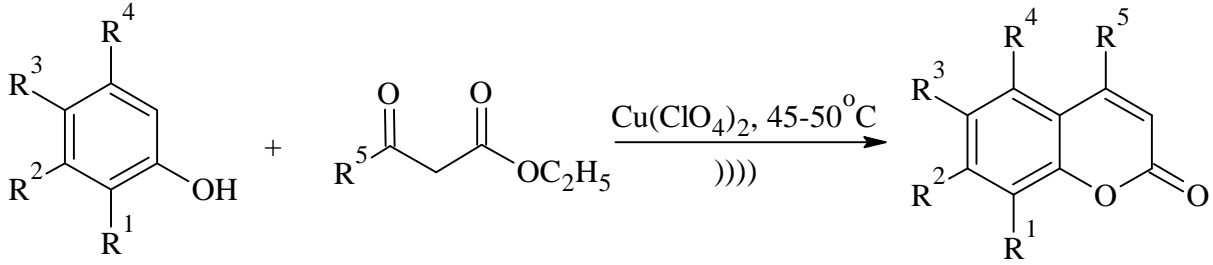
Şekil 2.10 Benzoat esterlerinin hidrolizi

Kimya için çeşitli uygulamalar, sentezlerde karşılaşılan durumlar yukarıda anlatılmıştır. Özet olarak, birçok reaksiyon için ultrason kullanımında bir ya da daha çok faydalı etkinin sağlanması beklenmektedir. Kimyasal reaksiyonlarda sonikasyonun faydalı etkileri aşağıdaki gibi sıralanabilir.

- Reaksiyonu hızlandırır.
- Daha az zorlanmış şartların kullanılmasına izin verir.
- Basit reaktiflerin kullanılması ile prosesi daha ekonomik yapar.
- Reaktivitenin geliştirilmesi ile eski atık teknolojilerine canlılık kazandırır.
- Gerekli basamak sayısını azaltır.
- Direçli reaksiyonları başlatır.
- Başlama süresini azaltır.
- Katalizör verimini fazlalaştırır.
- Radikal reaksiyonları fazlalaştırır.

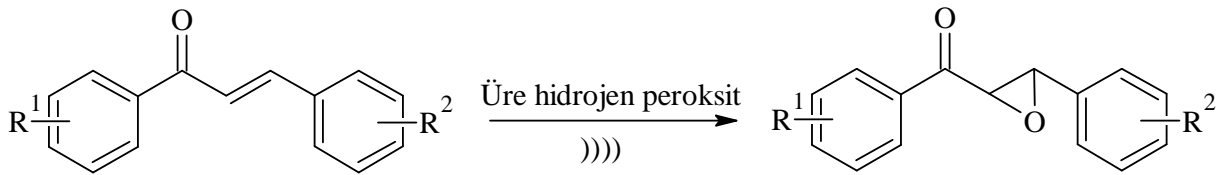
2.6 Ultrason Etkisi Altında Gerçekleştirilen Reaksiyonlara Örnekler

Puri ve çalışma arkadaşları, ultrason dalgaları kullanılarak solventsiz ortamda β -keto esterler ve substitue fenollerin kondenzasyonu ile 4-substitue 2*H*-kromen-2-on'ların sentezi mükemmel verimlerle etkili bir şekilde gerçekleştirmiştir. Reaksiyonda bakır perklorat etkili bir heterojen katalizör olarak kullanılmıştır (Puri vd., 2009).

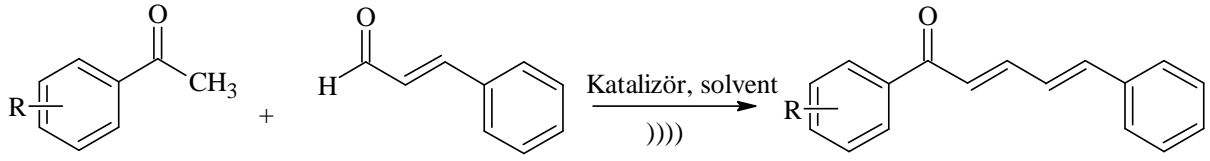


Cu(ClO ₄) ₂ mol%	Sonikasyon ile		Sonikasyonsuz	
	Verim	Süre	Verim	Süre
5	10	60	7	240
20	95	30	30	200

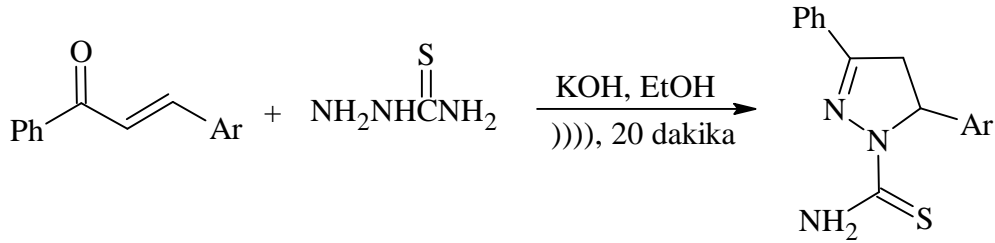
Hou ve ekibi, ultrasonik dalgalar etkisinde üre-hidrojen peroksit (UHP) ile kalkonların epoksidasyonunu % 78-93 verimle gerçekleştirmiştir. Klasik metotlar ile karşılaştırıldığında yöntem, daha emniyetli oksitleyici kullanılması, ılımlı koşullar, toksik solvent kullanılmaması ve kısa reaksiyon süresi gibi birçok avantaja sahiptir (Hou vd., 2009).



Hou ve çalışma arkadaşları başka bir çalışmalarında değişik substitue asetofenonlar ile sinamaldehytin KF-Al₂O₃ ile katalizlendiği ultrason etkisi altındaki Claisen-Schmit kondenzasyonu sonucunda kalkonoid bileşikleri, (2*E*,4*E*)-1,5-diarilpenta-2,4-dien-1-onları 5-60 dakika içinde % 67-92 verimle elde etmiştir. Klasik yöntemlere göre reaksiyon süreleri kısaltılmış, daha yüksek verimler elde edilmiş, deneysel işlemler daha basit hale getirilmiştir (Hou vd., 2008).

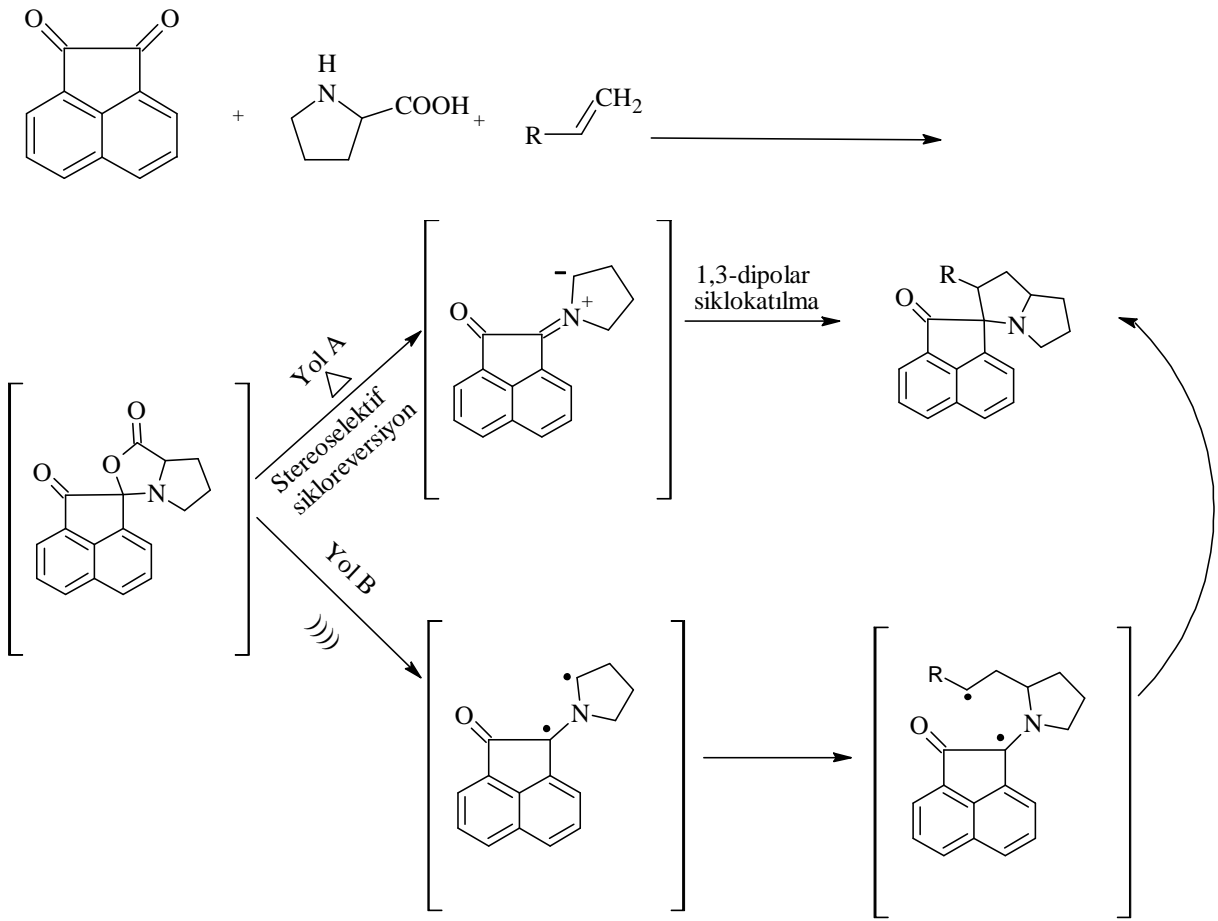


Pereira ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği bir çalışmada kalkonlar ile tiyosemikarbazitin KOH ile etanol içinde ultrason etkisindeki kondenzasyonundan tiyokarbamoil-3,5-diaril-4,5-dihidro-1*H*-pirazoller yüksek verimle, kısa reaksiyon süresinde elde edilmiştir (Pizzuti vd., 2009).



Jadidi ve arkadaşları tarafından yeni piazolidinler, dipolarofil ve azometin ilidlerin 1,3-dipolar siklokatılmasından sentezlenmiştir. Reaksiyon yüksek diastereoselektivite ve regioselektiviteye sahiptir ve refluks altında, oda sıcaklığında ultrasonik şartlarda gerçekleştirilmiştir. Ultrason kullanıldığında reaksiyon süresinin kısaldığı görülmüştür (Jadidi vd., 2008).

R	Klasik ısıtma		Ultrason	
	Verim	Süre	Verim	Süre
-COOMe	90	91	60	92
-COOEt	120	85	60	85
-COOBu	150	90	70	90
-Ph	300	78	120	82
-CN	90	80	60	82



3. FAZ TRANSFER KATALİZÖRLERİ (PTC)

3.1 Giriş (Makosza, 2000)

Organik sentez, eczacılık, bitki koruma kimyasalları, boyalar, fotografik kimya, monomerler, gibi uygulamada yeri olan kimyasal ürünleri üretmede ana yoldur. Başlangıç metaryellerinin arzu edilen son ürünlere dönüşümü için ekstra reaktifler, katalizörler, çözücüler vb. kullanımını gerektiren çeşitli kimyasal işlemlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenle sentezlerde arzu edilen ürünün yanında çok sayıda yan ürün oluşmaktadır. Çünkü ana ürünlerin ürüne dönüşümleri, bu eklenen bileşenlerin kullanımlarından dolayı, seçici ve kantitatif değildir. Bu atıkların dönüştürülmesi veya bertaraf edilmesi için çok enerji sarf edilmesi çevre üzerinde ağır bir yük yaratmaktadır. Bunun için, problemleri minimize edecek sentetik metotların kullanılması ve geliştirilmesi çok önemlidir. Belki de bu gerekliliği yerine getirecek en genel ve etkili metod faz transfer katalizörleridir.

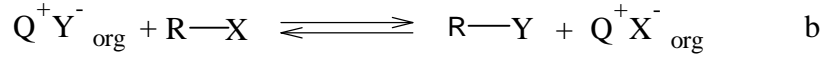
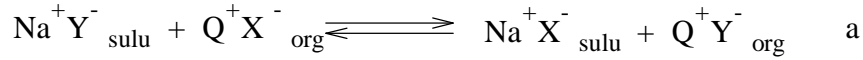
Bu metod, inorganik ve organik anyonlar ve karbenlerin organik substratlar ile reaksiyonunda olduğu gibi çok çeşitli reaksiyonlarda uygulanabilir. Yöntem heterojen iki faz sistemine dayanır, fazlardan biri organik anyonların üretimi için gerekli bazları içerir, diğer faz ise organik reaktanlar ve katalizörleri (lipofilik katyonların kaynağı) içerir. Tepkimeye giren anyonlar, katalizör tarafından sağlanan lipofilik katyonlar ile lipofilik iyon çiftleri şeklinde organik faza geçer. Bu amaçla genellikle tetraalkilamonyum katyonları kullanışlıdır.

PTC ile reaksiyonların uygulanması iki ana kategoriye ayrılabilir:

1. Tuz olarak kullanılan anyonların reaksiyonları. Örneğin sodyum siyanür, sodyum azit, sodyum asetat, vb.
2. Reaksiyon ortamında meydana gelen anyonların reaksiyonları. Örneğin alkoksit, fenolatlar, amidlerin veya heterosiklik bileşiklerin N-anyonları ve karbanyonlar.

Eskiden tuzlar, sulu çözelti olarak veya katı formu şeklinde kullanılmaktaydı. Halbuki organik reaktanlar, saf halde (sıvı olduğunda) veya uygun solvent içinde organik fazda yer alır. Bu durumda fazlar karışmaz ve reaksiyon katalizör olmadan ilerlemez. Genellikle bu amaçla tetraalkilamonyum tuzu, Q^+X^- , kullanılır. Katalizör, iyon değişim dengesine uygun meydana getirilmiş lipofilik iyon çiftleri şeklinde organik faza reaksiyona girecek anyonları taşır. (Şekil 3.1 a) Böylece daha fazla etki eder. Örneğin alkil halojenürler ile nükleofilik süstitüsyon meydana gelir. (Şekil 3.1 b)

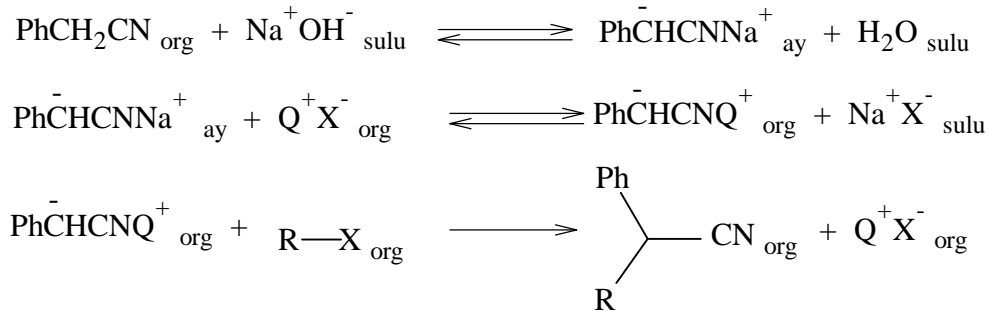
Katılma, indirgeme, oksidasyon... gibi çeşitli reaksiyonların inorganik anyonların katılması ile verimli biçimde tamamlanmasında bu metot kullanılmaktadır.



Şekil 3.1 Faz transfer katalizörlü reaksiyonların genel gösterimi

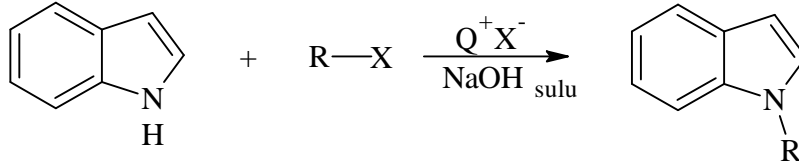
Organik anyonların faz transfer katalizli reaksiyonlarının mekanizması daha komplikedir. Bu durumda inorganik faz sıvı baz ya da katı halde NaOH, KOH veya K₂CO₃ içerir. Oysa organik faz anyon öncüsü, elektrofilik reaktant ve son olarak bir çözücü içerir. Alkil halojenür ile karbanyonun reaksiyonu ile fenilasetonitrilin alkilasyonu bu metodun uygulanmasına örnek oluşturur ve sistemin nasıl yürüdüğünü tanımlamamızda yardım eder.

Fenilasetonitril, alkil halojenür ve sulu %50 NaOH karışımı şiddetle karıştırılırsa reaksiyon meydana gelmez. Genellikle %1 gibi katalitik miktardaki tetraalkilamonyum halojenür katılmasıyla ekzotermik reaksiyonla fenilalkilasetonitril oluşturulur. Reaksiyon Şekil 3.2 deki gibi devam eder, alt simgeler, org, sulu, ay, organik fazı, su fazı ve ara yüz bölgesini belirtilir.



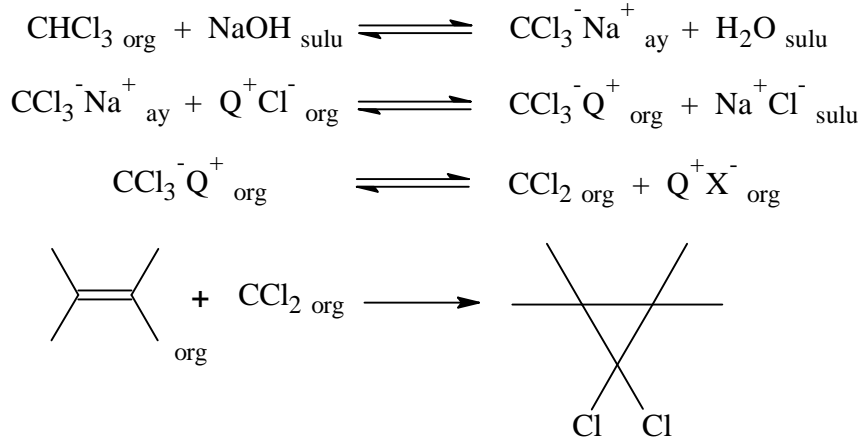
Şekil 3.2 Fenilasetonitrilin faz transfer katalizörlü alkilasyonu

Aynı yol ile çok sayıda diğer CH asitleri, alkoller ve NH asitleri etkin bir şekilde alkillenir. Şekil 3.3'te indolün N- alkilasyonu örnek olarak verilmiştir.



Şekil 3.3 İndolün N-Alkilasyonu

Benzer şartlar altında dihalokarbenler ve bazı diğer karbenler, α -eliminasyon yolu ile üretilebilir ve çeşitli reaksiyonlarda kullanılabilir (Şekil 3.4).

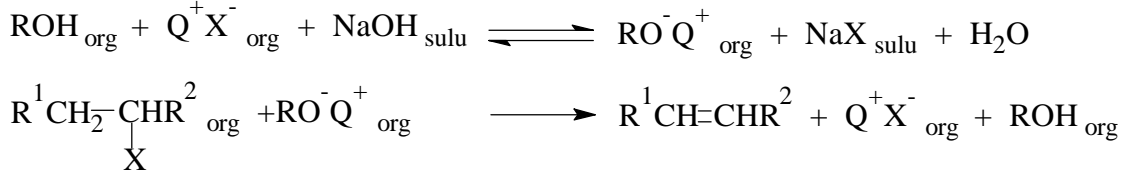


Şekil 3.4 Faz transfer katalizörü varlığında dikloro karben üretilmesi ve reaksiyonu

Faz transfer katalizörlerinin benzer aktif araürünler üretimi için en etkili yol olduğu bir çok kaynakta anlatılmıştır. Bu metot, sülfonyum ilidlerin reaksiyonları ve oluşumu, Michael, Wittig ve Darzens reaksiyonları gibi karbanyon ve organik anyonların baz ile oluşturulduğu reaksiyonlarında oldukça etkili biçimde uygulanabilir.

Karbanyon ve diğer organik anyonların üretiminin doğrudan organik faza iyon aktarımı ile ilerlemediği vurgulanmaktadır. Çünkü $\text{X}^- = \text{Cl}^-$ ve Br^- daha sağlam iyon çifti oluşturur ve bundan dolayı organik fazdaki Q^+OH^- nin konsantrasyonu önemsizdir. İlgili öncülerin deprotonununun faz sınırında gerçekleştiğine ilişkin ayrıntılı bilgiler bulunmaktadır. (Solaro vd., 1980; Makosza ve Kryłowa, 1999)

Halojen anyonu varlığında OH^- anyonları Q^+OH^- olarak organik faz içine sürekli transfer edilemediğinden, özellikle kokatalizör olarak alkol veya fenol olarak kullanıldığında PTC, haloalkanlardan HX 'in baz destekli β -eliminasyonu için kullanılabilir (Şekil 3.5) (Makosza ve Chesnokov, 2000).



Şekil 3.5 Haloalkanların kokatalizör varlığında eliminasyonu

Başlangıç maddeleri ve ürünler sıvı olduğunda solvent olarak rol oynayarak organik fazı oluştururlar. Reaksiyon verecek anyonlar katalizör tarafından bu organik faza aktarılır. Katalizörün %1 molar kullanıldığı gözönüne alınırsa solvent kullanılmadığından, reaksiyon, reaksiyon anyonları açısından seyreltilmiş sistem içinde ilerler. Anyonlar tetraalkilamonyum katyonları ile birleştiğinde yüksek aktivite gösterirler ve anyonlar ile reaksiyona girecek moleküllerin yüksek konsantrasyonundan dolayı, reaksiyonların hızı yüksektir. Bu şartlardan dolayı, PTC reaksiyonları genellikle yüksek verim ve seçicilik içinde; ve düşük miktarda istenilmeyen yan ürünler oluşumu ile ilerler.

PTC uygulamaları, organik sentezin endüstriyel prosesleri için geleneksel teknolojiler yerine çevre için önemli avantajlar sağlar.

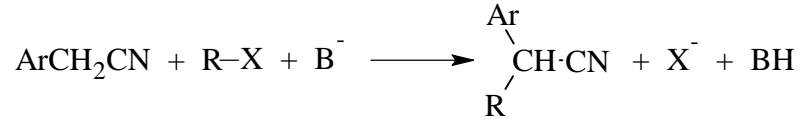
Nitrilleri elde etmenin en iyi yolu alkil klorürlerin siyanürlenmesidir.



R-Cl ve NaCN birbirine karışmadığından reaksiyonun ilerleyebilmesi için sistemin homojenleştirilmesi amacıyla geleneksel çözücülerin kullanılması zorunludur. Proseste genellikle alkol-su karışımları uygulanmaktadır, bu karışımda anyonların solvasyonları nedeniyle reaksiyon oldukça yavaştır ve uzun süre ısıtmayı gerektirir. Ürünün solventten ayrılması ve oluşan çok miktardaki atığın yok edilmesi gerekir. Reaksiyon DMF veya DMSO gibi dipolar aprotik solventler içinde daha hızlı gerçekleşir. Fakat ürünün izolasyonu ve solventin geri kazanılması çok zordur.

PTC metotunda yaklaşık % 1 molar katalizör içeren alkil klorür NaCN'nin doymuş sulu çözeltisi ile karıştırılır. Reaksiyon bitiminde saf ürün içeren organik faz ayrılır ve ürün kolayca saflaştırılabilir veya diğer basamaklarda kullanılabilir. Sulu faz, kalan NaCl ayrıldığında, NaCN ilavesiyle yeniden kullanılabilir, bu durumda tek atık NaCl' dir.

α -Arilalkannitrillerin oluşumu için arilasetonitrillerin alkilasyonu ilaç endüstrisi için önemlidir:



Bu dönüşüm için geleneksel teknolojiler çok adımlı işlemlerdir. İlk olarak, başlangıç nitrili toluen gibi susuz bir çözücü içinde çözülür. Karbanyonun Na^+ tuzu olan ara ürünü elde etmek için NaNH_2 veya NaH gibi kuvvetli bazlar ile tepkimeye sokulur. Bu sodyum türevi uygun alkil halojenür ile son ürünü vermek üzere tepkimeye sokulur. Ürünün izolasyonu için su ile karıştırılması ve solventin uzaklaştırılması işlemlerine ihtiyaç duyulur. Proses genel olarak büyük yatırım gerektirir. NaNH_2 veya NaH ile çalışılmasından dolayı güvenlik önlemleri alınmalıdır, susuz koşulların korunması için çok enerji tüketilir ve büyük miktarda atık üretilir.

Aynı proses PTC teknolojisi kullanılarak susuz ArCH_2CN ve % 50 sulu NaOH ile R-X ve % 1 molar katalizör kullanılarak yapılmıştır. Reaksiyon ılımlı ekzotermik etki ile ilerler, ürün fazların basitçe ayrıştırılması ile kolaylıkla izole edilir. Bu metot daha az yatırım gerektirir, daha az enerji tüketilir ve az derecede atık üretilir. Reaksiyon daha seçici olduğundan ürün geleneksel metota göre çok daha yüksek verimde oluşur.

Nitrilin alkilasyonu için bu yeşil teknolojinin ilk endüstriyel uygulaması 1960'larda bir Polonya eczacılık fabrikasında kullanılmıştır.

PTC'nin endüstriyel uygulamalarında gösterilen bu iki örnek geleneksel teknoloji ile karşılaştırıldığında tatmin edici avantajlarını açıklar. Çeşitli organik sentezler için, PTC'nin daha yüzlerce endüstriyel uygulamaları vardır. Geleneksel olan ile karşılaştırıldığında genellikle bu teknoloji, daha az para, daha az enerji, daha az endüstriyel atık meydana getirir. Yöntemin enerji ile parayı direk ve indirek olarak koruduğu ve çevre için yararları açıkça ortadadır. En önemli olarak etkisi daha küçük ölçüde atıklar meydana getirmesidir. PTC'nin endüstriyel uygulamalardaki başlıca avantajları aşağıda listelenmiştir:

- Organik çözücünün eliminasyonu
- Tehlikeli ve pahalı reaktanların eliminasyonu (NaH, NaNH₂, t-BuOK, R₂NLi yerine NaOH, KOH, K₂CO₃ vb.)
- Aktif ara ürünlerin yüksek reaktivite ve seçiciliği
- Üründeki yüksek verim ve saflık
- Prosedürün basitliği
- Düşük yatırım maliyeti
- Düşük enerji sarfiyatı
- Endüstriyel atıkların minimize edilmesi

PTC' nin bu sayısız ve önemli avantajları verilen örnekler ile kolayca görülmektedir.

PTC organik kimya için genel bir tekniktir ve yüzlerce reaksiyon için kullanılmıştır. Çizelge 3.1'de anyonların transferini içeren reaksiyonlardan bazıları gösterilmiştir. Bir çok yayın, çoğunlukla sulu veya katı fazdan organik faza anyon transferi reaksiyonları ile ilgilidir, çünkü en pratik PTC organik reaksiyonları bu şekilde yürümektedir.

Çizelge 3.1 Faz transfer reaksiyonlarının bazı türleri

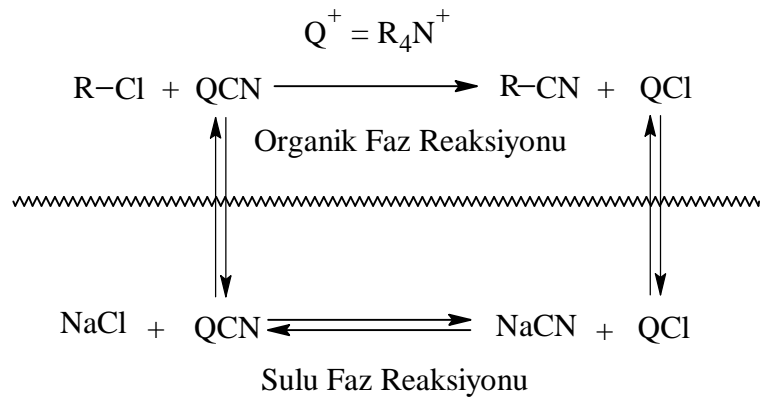
-
- Alkil halojenürler ve anyonlar ile S_N2 yerdeğiştirme reaksiyonları:
CN⁻, SCN⁻, CNO⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, N₃⁻,
SH⁻, HSO₃⁻, RS⁻, RO⁻, ArO⁻, RCO₂⁻, v.s.
 - NaOH_(sulu) ve alkil halojenürler kullanılarak alkilasyon reaksiyonları:
 - C-Alkilasyon için
Aktive edilmiş nitriller, ketonlar, esterler, nitro bileşikleri, siklopentadienler, diğer asidik C-H bileşikleri ile
 - N-Alkilasyon için
İmidler, amidler, sulfoamidler, heterosiklik N- bileşikleri ile
 - S-alkilasyon için
 - Olefinler ve asetilenlerin oluşturduğu eliminasyon reaksiyonları
 - İnorganik yükseltgenler kullanarak birçok bileşiğin oksidasyon reaksiyonları:
MnO₄⁻, OCl⁻, H₂O₂, O₂, IO₄⁻, HNO₃, v.s.
 - Birçok bileşiğin indirgenme reaksiyonları:
BH₄⁻, AlH₄⁻, HCO₂⁻, v.s.
 - Polimerizasyon reaksiyonları ve polimer modifikasyonları
 - Kokatalizör olarak geçiş metalleri içeren reaksiyonlar:
Karbonilasyon, karboksilasyon, hidrojenasyon
 - Döteryum deřiřtirme reaksiyonları
-

3.2 Faz – Transfer Katalizörlü Reaksiyonların Mekanizması (Starks vd., 1994)

Faz transfer katalizörü, kimyanın birçok alanında etkili bir araçtır. PTC, reaktanlar kolayca bir araya gelemediği için reaksiyon gerçekleşmediği zaman, iki veya daha fazla faz içindeki iki veya daha fazla reaktif arasındaki reaksiyonları yürütmek için bir tekniktir. Faz transfer reaktifi, reaktiflerden birini, diğer reaktif ile uygun ve hızlı reaksiyon verebileceği yere transfer etmek için kullanılır. Transfer edilen tür transfer edildiğinde, yüksek aktiviteye sahip olması gereklidir; aksi takdirde çok miktarda faz transfer katalizörü kullanılacaktır.

PTC' nin basit ve klasik bir örneği olan sulu NaCN ve 1-klorooktan'ın reaksiyonu Şekil 3.6 da gösterilmiştir. Katalizör kullanılmadan, bu iki fazlı karışımın bir veya iki gün kuvvetli karıştırılarak geri soğutucu altında ısıtılması ile reaksiyon gerçekleşmez, bunun yanı sıra NaCN'ün amonyak ve sodyum formata hidroliz olma olasılığı vardır. Oysaki $(C_6H_{13})_4N^+Cl^-$ gibi uygun bir kuaterner amonyum tuzu % 1 oranında eklenirse, yer değiştirme reaksiyonu sonucunda % 100 seçicilik ve % 100 dönüşüm ile 2-3 saat içinde hızlı bir şekilde 1-siyanooktan meydana gelir. Kuaterner amonyum katyonu:

- (1) Siyanür anyonunu organik faza taşır.
- (2) 1-Klorooktan ile reaksiyonu için transfer edilen siyanür aktive edilir ve yer değişimi hızlıca 1-siyanooktan ve QCl, meydana getirir.
- (3) Ardından klorür anyonu, yeni bir katalitik döngünün başlaması için su fazına transfer edilir.



Şekil 3.6 Alkilhalojenürlerin PTC'li yerdeğiştirme reaksiyonunun şematik gösterimi

3.2.1 Faz Transfer Katalizörlü Reaksiyonların Basamakları

Şekil 3.6'da gösterilen siyanürün yer değiştirme tepkimesi göz önüne alındığında katalizörlü çevrimde en az iki genel basamağın yer aldığı görülmektedir.

Basamak 1: Anyon transferi veya anyonun sulu fazdan organik faza aktarımı:

Siyanür anyonun organik faza aktarıldığı transfer basamağı üç eşitlikle gösterilebilir.

(1) Kuaterner amonyum klorürün organik fazdan sulu faza transferi.

(2) Sulu fazdaki siyanür anyonun klorür ile yer değiştirmesi.

(3) Kuaterner amonyum siyanürün sulu fazdan organik faza transferi.

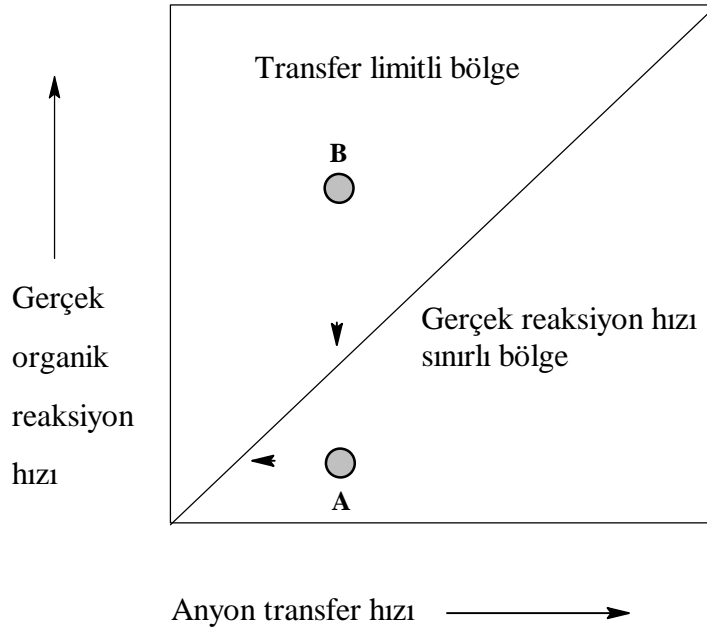
Transfer hızının, siyanürün organik faza geçişindeki net hız olduğu unutulmamalıdır. Siyanürün sulu fazdan, organik faza taşınması basitçe bir fiziksel proses hızı değildir.

Basamak 2: Gerçek reaksiyon veya organik fazda yer değiştirme reaksiyonu basamağı:

Organik faz içindeki reaksiyon, anyon transferi ile başlar; ürün oluşumu ile sonuçlanır ve gerçek reaksiyon veya daha yaygın olarak organik faz reaksiyonu olarak bilinir. Şekil 3.6'da, bu basamak kuaterner amonyum siyanür ile 1-klorooktan arasında yer değiştirme reaksiyonu ile 1-siyanoaktan elde edilmişinden oluşmaktadır. Başka reaksiyonlarda, gerçek organik faz reaksiyonu adımı birden fazla kimyasal reaksiyon içerebilir.

Bu iki basamağın içeriğini anlamak ve ayırt etmek önemlidir. Bazı değişkenler, PTC reaksiyonlarını kuvvetli bir şekilde etkiler. Bu değişkenler; katalizör miktarı ve tipi, karıştırma, sulu fazdaki su miktarı, sıcaklık, çözücü ve diğerleridir. Bazı değişkenler bir adımda diğer adıma göre çok daha fazla etkilidir. Örneğin karıştırmak transfer adımında son derece önemliken, organik faz reaksiyonu adımında daha az önemlidir. Bu nedenle, maksimum genel sonuçları elde etmek için, bütün faz-transfer sisteminin çok iyi anlaşılması ve reaktivite faktörlerinin gerekli olan yerlerde en iyi desteği sağlayacağı şekilde sistemin dizayn edilmesi önemlidir. Siyanürün yer değiştirme örneğinde, organik fazdaki reaksiyon basamağı yavaştır, bu nedenle genel olarak hızı arttırmak için, transfer adımından daha çok, siyanürün yer değiştirme reaksiyonunun hızını arttırmak için reaksiyon değişkenlerinin düzenlenmesi gerekir.

İyi bir PTC prosesi için her iki basamakta da yüksek hızlara ulaşılması gerektiği ve her iki basamağın kinetiklerinin katalizörün etkisiyle ilişkili olduğu göz önüne alındığında toplam reaktivitenin transfer basamağı ve gerçek reaksiyon hızlarının eşit olduğu durumda kararlı bir seviyede olacağı anlaşılabilir. Kararlı hale ulaşmadan önce basamaklardan hiçbiri, reaksiyonun başlangıcındaki geçici durumlar dışında, diğerinden önemli ölçüde hızlı değildir. Bu hız eşitliği Şekil 3.7’de gösterilmiştir.



Şekil 3.7 PTC reaksiyonlarında hız

Şekil 3.7’de, diagonal doğru üzerinde gösterilen bir nokta, siyanürün organik faza aktarım hızının, ürün oluşumuna yol açan yer değiştirme reaksiyonu içinde tüketilme hızına eşit olduğu yerdeki bir PTC reaksiyonunu gösterir. Gerçekte sadece birkaç reaksiyonun diagonalin üzerine rastlaması beklenir; bir çok reaksiyon ise diagonalin altında veya üstünde olacaktır. Eğer transfer, gerçek reaksiyondan daha hızlı olursa, reaksiyon hızını gösteren nokta diagonalin altında olacaktır, ve bütün prosesin genel hızı, resimde A noktası için gösterildiği gibi olacak ve gerçek reaksiyon hızının organik faz reaksiyon hızı tarafından sınırlandırıldığı anlaşılacaktır. Diğer taraftan, gerçek reaksiyon transferden daha hızlı ise; B noktası için gösterildiği gibi, toplam hız noktadan inilen dik çizginin diagonal ile kesiştiği noktaya eşit olacaktır.

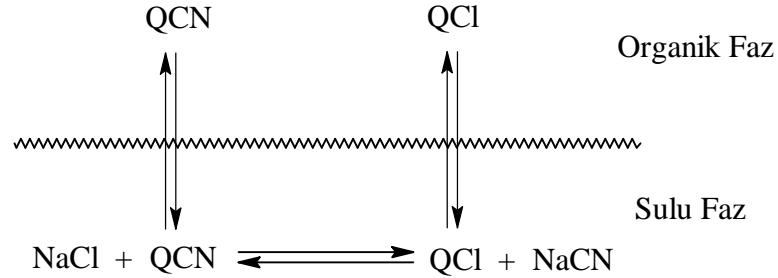
Hidroksit ve belli bazı anyonların transferi zordur, bu PTC hidroksit reaksiyonlarının yavaş transfer basamağı vardır. Hidroksit ile, en uygun katalizör türü $C_{16}H_{33}N^+Me_3Cl^-$ veya $PhCH_2N^+Et_3Cl^-$ 'dür ve 1-klorooktan ile siyanürün yer değiştirme tepkimesi için en kullanışlı olan hacimli katalizörlerden daha hızlı anyon transferi sağlarlar. Bu yüzden hidroksit transferi içeren PTC reaksiyonlarının hızını geliştirmek için, sulu fazdan organik faza veya organik-su arayüzüne hidroksit transferini hızlandıracak yollar aranması gerekmektedir.

3.2.2 Anyon Transferi ve Anyon Aktivasyonu (Starks vd., 1994)

Bu bölümde, kuaterner amonyum tuzlarının, anyonları organik faza nasıl transfer ettiği kuaterner katyonların anyonları nasıl aktive ettiği ile ilgili bazı basit kavramlar ele alınmıştır.

3.2.2.1 Basit Transfer

Siyanürün yer değiştirme tepkimesinde Şekil 3.6'da gösterilen siyanürün transferi Şekil 3.8'de gösterildiği gibi kuaterner tuzun su-organik faz arayüzünde ileri geri hareketi ile olmaktadır.



Şekil 3.8 Fazlar arası basit transfer

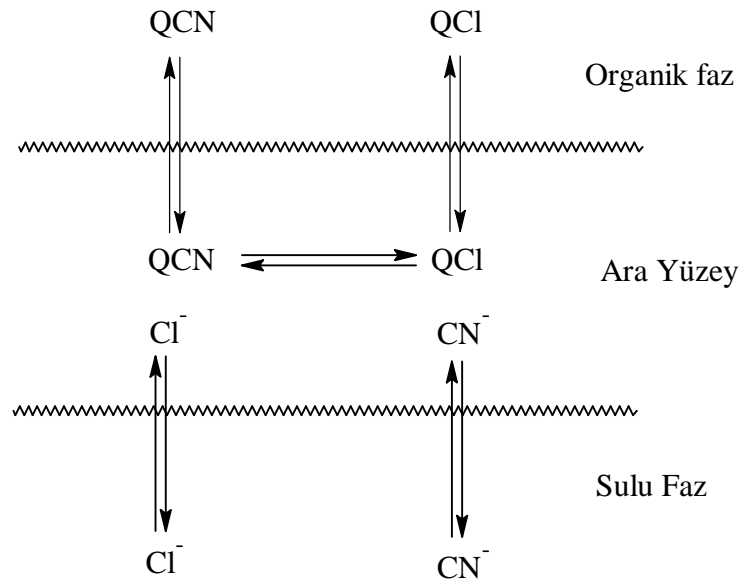
Bu davranış kuaterner tuz küçük olduğu zaman mümkün olabilmektedir. Örneğin kuaterner katyon $Me_4N^+CN^-$ gibi çok küçükse, sulu faza büyük bölümü dağılır ve organik fazda az miktarda kalan siyanür iyonunun 1-siyanoooktanı oluşturması hızı çok yavaştır.

Tetraetil, tetrapropil veya tetrabutül gibi daha büyük kuaterner tuzlar kullanıldığında, daha fazla kuaterner amonyum siyanür organik reaksiyonun gerçekleşeceği organik fazda çözünür. Kuaterner katyon tetrapentil, tetraheksil veya tetraoktil'e doğru büyütülürse, % 95 veya daha fazla kuaterner tuzun organik faza dağılmasına neden olur ve maksimum dönüşüm meydana gelir. Çok polar organik çözücüler, küçük hacimli kuaterner tuzların organik faza daha

başarılı bir şekilde ayrılmasını sağlar. Tetraalkil kuaterner tuzun zincir uzunluğunun daha fazla artırılması, katalitik aktivitenin artmasına yardımcı olmaz. Belli bir noktadan sonra (örneğin tetradesil) katalizör aktivitesi düşer. Bu aktivite kaybı, sulu faz ile kuaterner tuzun yetersiz etkileşiminden dolayı, anyon transferinin yavaşlaması nedeniyledir.

3.2.2.2 Arayüzden Basit Transfer

Anyon transferi için ikinci bir mekanizma Şekil 3.9'da gösterildiği gibi arayüzde basit anyon değişimidir.

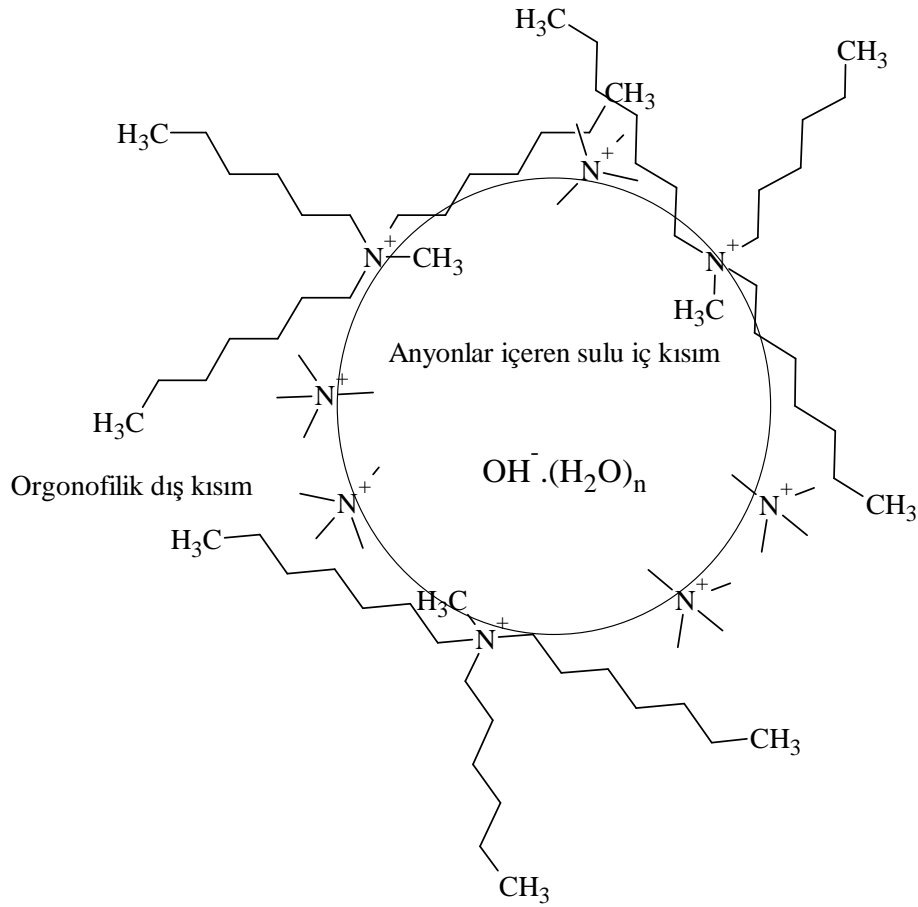


Şekil 3.9 Arayüzden basit transfer

Bu mekanizmada, katalizör organik fazdan ayrılmaz ancak ara yüzey organik fazın bir bölümü gibi düşünülür, fakat ara yüzeyde baskın bir şekilde kuaterner tuzu gerekir. Tetrahekzil- veya trioktilmetil amonyum tuzları gibi suda çözünebilen büyük hacimli kuaterner tuzlar, organik fazda % 99 dan daha çok çözünür ve ara yüzeyde anyon transferini sağlayan katalizörler olarak davranırlar. Ancak kuaterner katyon çok büyükse, katyonlar ara yüzeyde bulunmayacaktır ve reaksiyon hızı transfer hızıyla sınırlandırılacaktır. Diğer taraftan $C_{16}H_{13}NMe_3^+Cl^-$ gibi kuaterner tuzlar iyi yüzey aktif maddelerdir ve genellikle ara yüzey bölgesinde bulunurlar. Bu kuaterner tuzlar ara yüzeyde anyon transferi için yüksek bir oran sağlarlar.

3.2.2.3 Ters Misel Tarafından Transfer

Yüksek hidrasyon derecesine sahip monovalent anyonlar ve iki değerli iyonların transferi için üçüncü mekanizma ters misellerin oluşumuyla gerçekleşir. Örneğin seyreltik (örn. % 10) sodyum hidroksit, florür, sülfat vb. çözeltilerinde anyonlar anyon başına 10 veya daha fazla su molekülüyle hidrate olmuştur. Bu yüksek hidrasyonun derecesi anyonları sulu faza kuvvetlice bağlar. Transfere karşı bu engelin aşılması Şekil 3.10'da olduğu gibi sulu fazın içeride organik kısmın dışarıda olduğu ters misellerin oluşumuyla gerçekleşir.



Şekil 3.10 Organik faza transferi sağlayan ters misel

Kuaterner kationlar ters miselin oluşumu için organofilik dış yüzeyi oluştururlar ve miseli organik faza taşırlar. Kuaterner kationa bağlı uzun alkil zincirleri organik reaktifin misel merkezindeki hidrokside yaklaşması için organofilik bir yardımcı rolü oynar. Bu tür transferle ilgili kanıtlar kuaterner tuzların organik solventlerde çözünmesi ile ilgili bilgilerden elde edilmektedir. Aynı şekilde organik faz misellerin içinde dağılmış olabilir ve reaksiyon için sulu faza transfer edilebilir.

3.2.2.4 Ara Yüzde Katalizörsüz Anyon Oluşturma

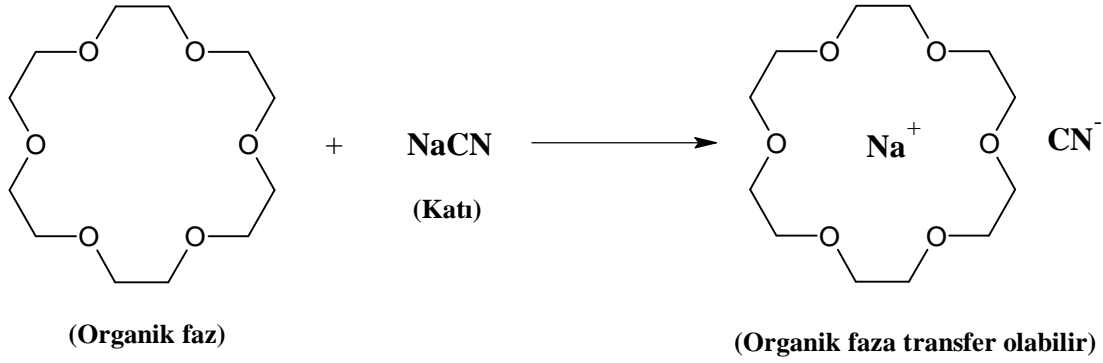
Ara yüzey mekanizması olarak bilinen sodyum hidroksidin varlığında belli asidik organik faz reaktanları ile işleyen dördüncü transfer mekanizması, PTC'nin yardımı olmadan ara yüzeyde organik anyonların oluşumu şeklinde önerilebilir. Ara yüzeyde oluşan organik anyon ile uygun kuaterner katyonun birleşmesi ile meydana gelen iyon çifti ileriki reaksiyon için ara yüzeyden uzağa ve organik faz içine transfer edilebilir. Örneğin sulu sodyum hidroksit içinde fenilasetonitril ile 1-bromobutanın alkilasyonunda, fenilasetonitrilin sulu ara yüzeye göçtüğü ve burada katalizörün yardımı olmadan OH^- ile reaksiyona girerek ara yüzün diğer tarafında PhHC^-CN anyonu oluştuğu varsayılmaktadır. Bu oluşan anyon ara yüzeyde veya su fazındaki Q^+ ile birleşir ve $\text{Q}^+\text{PhHC}^-\text{CN}$ iyon çifti ara yüzeyden yer değiştirme tepkimesinin meydana geleceği organik faza göç eder. Bu mekanizmanın sadece birkaç özel durum için doğru olduğu düşünülmektedir.

3.2.2.5 Üç Fazın Oluşumu

Beşinci tip transfer mekanizması kuaterner tuz katalizörün sulu ve organik fazda çözünmediği ancak üçüncü bir faz oluşturduğu durumlarda gözlenir. Örneğin, tetrabutylamonyum tuzu, derişik sulu çözeltilerde ve organik faz için solvent olarak toluen varlığında, üçüncü bir faz oluşturur. Böyle durumlarda, reaksiyonun çoğu gerçekte bu üçüncü faz içinde, sulu ve organik reaktiflerin dönüşüm için bu faza transferi ile meydana gelir. Bu tipteki üç-faz reaksiyonları basit PTC reaksiyonlarından daha hızlı olabilir. Üçüncü fazın oluşumu katalizörün uzaklaştırılmasını ve geri kazanımını kolaylaştırır ve üçüncü-faz katalizörü ticari işlemler için çok caziptir.

3.2.2.6 Molekülün Tamamının Transferi

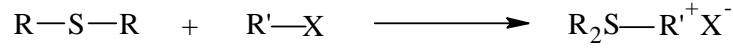
Katalizör olarak taç eter, kriptand, polietilenglikol (PEG) ve türevleri ile diğer noniyonik faz transfer katalizörleri kullanıldığında altıncı tip mekanizma meydana gelir. Faz transfer katalizörü ile inorganik katyonların kompleksleri anyon ile beraber organik faza transfer edilebilir. Örneğin sodyum siyanür için bir faz transfer aracı olarak 18-Crown-6 kullanımı buna en güzel örnektir (Şekil 3.11).



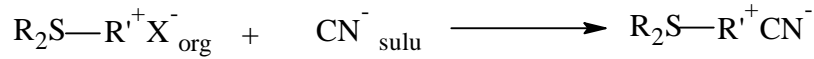
Şekil 3.11 18-Crown-6 ile siyanür transferi

3.2.2.7 Reaktif PTC ve Ters Reaktif PTC

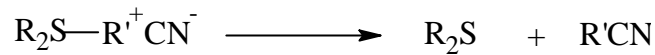
Dialkil veya diaril sülfürler tarafından katalizlenen bazı PTC reaksiyonlarında yüksek reaktiviteye sahip alkil halojenür reaktanlardan biri ise, PTC'nin başka bir tipi meydana gelir. Örneğin aşağıda alkilhalojenür sülfonyum tuzunu üretmek için sülfür ile reaksiyona sokulmuştur.



Sülfonyum tuzu ara yüzeyde siyanür ile anyonlarını değiştirir.



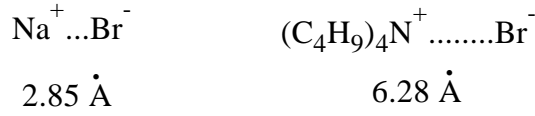
Sonra sülfonyumsiyanoür termal olarak bozunur, siyanoalkan ve yeniden sülfür meydana gelir.



Bu proses reaktif PTC olarak adlandırılabilir; çünkü aktif katalizör- reaktan bileşeninin sürekli oluşumu ve bozulması gerçekleşir. Dietil sülfür gibi küçük alkil sülfürler kullanılırsa, sülfonyum tuzu anyon değişiminin gerçekleştiği ve sülfonyum tuzunun parçalandığı sulu faz içinde çok çözünür. Böyle bir durumda proses ters reaktif PTC olarak adlandırılır.

Başarılı bir PTC için, anyonlar sadece organik faza transfer edilmez, aynı zamanda son derece reaktif şekilde bulunur. Bazı organik-faz reaksiyonları çok hızlı olduğu için transfer edilen iyon az veya hiç aktivasyon içermez, sadece organik faza iletilir. Diğer reaksiyonlarda yararlı ve pratik reaksiyon hızlarına ulaşılabilmesi için anyon aktivasyonu gerekebilir. Kuaterner amonyum tuzları ile anyon aktivasyonu en çok gerçekleştirilir. Çünkü bu tuzlarda, sodyum veya potasyum tuzlarına kıyasla anyon-kasyon uzaklığı daha fazladır. Örneğin sodyum

bromür ve tetrabutilamonyum bromür iyon çiftleri kıyaslandığında bu fark açıkça görülmektedir.



İkinci bir mekanizmaya göre PTC sistemi içinde aktarılan anyonlar etrafında daha az hidrasyon suyu yer alır. Anyon içeren pek çok organik faz reaksiyonunda anyon etrafındaki hidrasyon suyu ne kadar azsa anyon o kadar reaktiftir. Bu nedenle, en iyi PTC sonuçları çoğu kez az miktarda su ile elde edilir.

3.3 Baz İle Başlatılan Faz Transfer Katalizörlü Reaksiyonların Mekanizması (Jones, 2001)

Sulu hidroksit anyonunun organik faz içinde katalizör ile transferi zordur. Bazın konsantrasyonunun artırılması transferi azaltır. Ancak beklenmedik bir şekilde, organik faza aktarılan hidroksid iyonunun protona olan ilgisi artar. Doğru olarak ölçmesi zor olan, düşük dağılma katsayısına sahip olmasına rağmen, ester hidrolizleri, benzil klorürün benzil alkole dönüşümü ve haloalkanların dehidrohalojenasyonu gibi bazla başlatılan reaksiyonlar için lipofilik katalizörlerin kullanıldığı bir ekstraksiyon mekanizmasını destekleyen kinetik veriler vardır (Halpern vd., 1983, 1984).

Kuaterner amonyum katyonları tarafından aktarılma sırası: $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{OH}^- > \text{SO}_4^{2-}$ şeklindedir. Bu nedenle hidroksit anyonların organik faza transferi için tetra-n-bütillamonyum hidrojen sülfat, halojenürlerinden daha iyi bir katalizördür; iyodürler ise klorürden daha zayıftır, ancak dehidrohalojenasyon reaksiyonunda serbest hâle geçen halojen iyonlarının zararlı etkisini önlemek için eşdeğer miktardaki katalizör gereklidir.

Bazik iki fazlı sisteme bir alkolün eklenmesi, organik faz içine bazın ekstraksiyonunu önemli ölçüde artırır; fakat genel olarak transfer edilenin alkoksit anyonu olduğu kabul edilir (Wang ve Wu, 1990). Bu ko-katalitik etki için optimum şartlar, sulu fazda veya ara fazda son derece lipofilik ve bazik alkoksit anyonlarının oluşumunu gerektirir.

Ara yüzey mekanizması, tetra-n-butillamonyum tuzları, Aliquat 336 ve Adogen 464 gibi çok daha fazla lipofilik kuaterner amonyum tuzlarının, substratın başlangıçta deprotonasyonunu içeren baz ile başlatılmış nükleofilik substitüsyon reaksiyonlarının çoğundaki etkileri için kabul edilebilir bir açıklama sağlanmıştır.

Düşük lipofiliklerine rağmen tetraetilamonyum ve benziltriethylamonyum klorür gibi düşük moleküler ağırlığa sahip kuaterner amonyum tuzlarının baz ile başlatılmış reaksiyonlardaki katalitik etkisi substrattan türeyen anyon ile iyon çifti oluşumu için daha fazla pozitif yük oluşturma yeteneği ile ilgilidir. Tetrametilamonyum tuzları organik fazda çözülemeyecek kadar hidrofildir. Benziltriethylamonyum klorür, dihalokarbenlerin baz katalizli oluşumu için ve aktive edilmiş metilen bileşiklerinin alkilasyonu için çoğunlukla seçilen bir katalizördür; kinetik data bu reaksiyonlar için ara yüzey mekanizmasını kuvvetli bir şekilde desteklemiştir. Aynı şekilde, kuaterner amonyum tuzlarının varlığında ve yokluğunda Darzen reaksiyonundaki ürünlerin stereokimyası ve baz-katalizli siklopropan oluşumu, organik faz içine bazın ekstraksiyonundan daha çok ara yüzey deprotonasyon mekanizmasını desteklemiştir.

Kuaterner amonyum katyonunun anyona bağlı ulaşılabilirliğinin metilen ketonların C- ve O-alkilasyonunu kontrol ettiği kanıtlanmıştır. Küçük amonyum katyonları ile C-alkile edilmiş ürünün verimi yüksektir. Çünkü substrat anyonun güçlü oksijen merkezi ile güçlü amonyum katyonu arasındaki kuvvetli etkileşim oksijen atomuna nükleofilik atağa engel olur. Diğer taraftan, hacimli amonyum iyonları ile oksijen alkil edilmiş ürün, yüksek verimde meydana gelir. O-Alkile ürünlerin C- alkile olanlara oranı organik faza transfer edilen su miktarı tarafından da kontrol edilmektedir. Suyun transfer edilmediği % 50 sulu sodyum hidroksit ile oran 1.37:1'dir. Oysa daha seyreltik baz (% 20) ve suyun organik faza daha çok transfer ile oran 1.1:1 olmaktadır. Susuz katı-sıvı şartlar altında ise O:C oranı 1.46:1 olarak gözlenmiştir. Bu gözlemler suyun hidrojen bağları ile oksijen atomuna bağlandığını ve alkilasyondan koruduğunu göstermektedir.

3.4 Transfer ve Genel Hıza Reaksiyon Değişkenlerinin Etkisi (Starks vd., 1994)

PTC reaksiyonlarının temelini anlaşılması ve önceden tahmin edilebilmesi için transfer ve gerçek organik reaksiyonun hızları hakkında bazı bilgiler gereklidir. Daha önceden incelenmemiş reaksiyonlar için bu tür bilgilerin edinilmesi zordur. Yeni sistemler için bilinen sistemlere dayanarak organik faz reaksiyonlarının bağlı hızı ve anyon transfer kolaylığı ile ilgili bazı tahminler yapılabilir.

Organik sistemlerin içine bir çok anyonun transferinin kolay veya zor olabileceği aynı veya benzer anyonlarda kullanılmış benzer PTC reaksiyonlarının incelenerek tahmin edilebilir.

Genel organik-faz reaksiyonlarının hızı, bütün reaktanların çözeltinin içinde olduğu reaksiyonların yer aldığı literatürlerin incelenmesiyle tahmin edilebilir. Eğer reaksiyon oda sıcaklığında organik çözücü içinde hızlıca ilerliyorsa, PTC sistemleri içinde de hızlı olacaktır. Eğer reaksiyon çözücü içinde yüksek sıcaklıklarda bile zor ve yavaş ise, genel organik reaksiyon aynı şekilde yavaş olur. Ancak reaktan anyonların hidrasyonu nedeniyle organik solvent içindeki homojen reaksiyonlar ve sıvı-sıvı PTC koşulları altında sonuçların farklılaşacağı unutulmamalıdır.

Literatürdeki verilerin PTC reaksiyonlarının herhangi bir reaksiyon için başarılı olduğunu gösterdiği göz önüne alınarak maksimum hız, düşük maliyet, kolay proses işlemleri için ve genel olarak prosesi optimize etmek için reaksiyon değişkenlerinin nasıl düzenleneceği önemlidir. Bu değişkenler, transfer ve genel reaksiyonu eşit şekilde etkilemediği için her adımın bu değişkenler tarafından nasıl etkilendiğinin belirlenmesi uygun olacaktır. Bazı genel niteliksel karşılaştırmalar Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2 PTC reaksiyonlarına reaksiyon değişkenlerinin genel etkisi

Değişkenler	Transfer basamağına etkisi	Genel reaksiyona etkisi
Katalizör yapısı	+++	+++
Karıştırma	++++	0
İnorganik anyon türü	++++	++++
Su konsantrasyonu	++	+
Organik solvent	+	++
Sıcaklık	+	+++
Kokatalizör	++	+++
Organik reaktant yapısı	0	++++

3.4.1 Katalizör Yapısı

Faz transfer katalizörünün seçimi, faz transfer prosesinin geliştirilmesinde ve dizayn edilmesinde genellikle en önemli basamaktır.

Kuaterner tuzlar hakkında basit genellemeler aşağıda verilmiştir:

- 1) PTC reaksiyonunun etkili olması için reaksiyona girecek anyon ve katalizör katyonu organik fazda çözünmelidir. Tetrametil- ve tetraetilamonyum katyonları gibi küçük hacimli ve yüksek hidrasyonlu olan tetraalkilamonyum tuzları etkili transfer için yeterli organofilik özellik taşımamaktadır. Tetraheksil veya trioktilmetilamonyum tuzları gibi büyük kuaterner tuzlar, tek değerlikli anyonların çoğunu, birçok organik faz içine kolayca transfer eder.
- 2) Tetrabütil-, tetrapentil- veya tetraheksilamonyum tuzları gibi büyük hacimli kuaterner katyonlar anyonlar için daha çok aktivite sağlarlar ve yavaş organik faz reaksiyonlarına eğilimi olan reaksiyonlar için çok iyidirler. Bununla birlikte yüksek polariteye sahip organik solventlerin kullanılması katyon-anyon bağlarının kaybına neden olur ve böyle solventler küçük hacimli kuaterner tuzlarının başarılı olmasını sağlarlar.
- 3) Hekzadesiltrimetil-, tetraetil- veya benziltriethylamonyum gibi kuaterner katyonlar kolaylıkla ara yüze yerleşirler. Bu kuaterner tuzlar düşük ara yüzey gerilimine sahiptirler, ara yüzey alanını arttırmaları ve böylece anyonların organik faza transfer hızını arttırmaları (Mason vd., 1990). Ticari olarak üretilen kuaterner tuzlar, hidroksit, florür, hipoklorit veya iki değerli anyonlar ile reaksiyonlarda olduğu gibi yavaş anyon transferinden dolayı hızı sınırlandırılmış reaksiyonlar için iyidir. Tetrabütilamonyum tuzları, ara yüzeye yerleşerek anyon transferini arttırmaları ve anyon aktivasyonunu sağlarlar.
- 4) Transfer basamağı ve genel organik reaksiyon basamağı yavaş olduğunda, iki faz transfer katalizörü kullanımı önerilir. Bunlardan biri transfer hızını artırırken diğeri transfer edilen anyonları aktive eder. Her iki basamak da hızlıysa hemen hemen her katalizör yeterince etkilidir. Bu bağlantılar Şekil 3.12'de gösterilmiştir.

Genel organik reaksiyon hızı	yüksek	Transfer limitli bölge $C_{16}H_{33}NMe_3^+$ veya $PhCH_2NEt_3^+$	Hızlı bölge Bütün katalizörler
	orta	Yavaş bölge Belki katalizörlerin kombinasyonu	Organik faz hızı limitli bölge $(C_6H_{13})_4N^+$ $(C_8H_{17})_3NMe^+$
	düşük	düşük	orta
			yüksek
		Anyon transfer hızı	

Şekil 3.12 PTC reaksiyon matrisine bağlı olarak bazı faz transfer katalizörlerinin seçimi

3.4.2 Karıştırma

Anyonların sulu fazdan organik faza transferi karıştırmayı gerektirir. Karıştırma olmadan, PTC reaksiyonları genellikle çok yavaştır. Karıştırma organik faz ile sulu faz arasındaki temas yüzeyini artırır, reaktiflerin transferini hızlandırır ve böylece transfer hızını artırır. Yavaş transfer hızından dolayı sınırlandırılan reaksiyonlar karıştırmayla artırılması ile hızlandırılırlar. Transfer hızı, temel reaksiyonun hızını aştığında, PTC prosesi karıştırmaktan bağımsız olacaktır.

Ultrason olağanüstü etkili karıştırma olarak PTC literatürlerinde kullanılmıştır. Ultrason genellikle reaksiyon süresini azaltır ve verimi artırır.

3.4.3 Reaktif Konsantrasyonu ve Cinsi

Anyonların sulu fazdan, organik faza kolay transferi, transfer edilen anyonun türüne önemli derecede bağlıdır. Örneğin hidroksit, florür ve hipoklorit anyonları zor transfer edilir; iyodür, perklorat, permanganat ve tosilat kolay transfer edilir; klorür, siyanür, bromür ve nitrat ara yüzeyde yer alır (Çizelge 3.3). Sulu faz içindeki inorganik reaktiflerin konsantrasyonu önemlidir. Örneğin, siyanürün yer değiştirme reaksiyonunda, sulu fazda siyanür iyonunun yüksek konsantrasyonunu korumak önemlidir. Bu durum Q^+Cl^- gibi kuaterner tuzların bir

gerekli olabilir. Metilen klorür PTC çalışmalarında yaygın olarak kullanılan bir polar solventtir. Çünkü metilen klorür birçok kuaterner tuzu ve diğer faz-transfer ajanlarını kolaylıkla çözer ve polar olduğu için hem transfer hem de organik reaksiyon basamağını hızlandırır. Daha çevreci olarak kabul edilen toluen, hekzan ve heptan gibi hidrokarbonlar da PTC sistemleri için solvent olarak kullanılır. Hidrokarbonlarda polaritenin az olmasına rağmen güvenlidir, pahalı değildir ve yüksek saflıkta geri dönüştürülmeleri kolaydır.

Yüksek kaynama noktasına sahip solventler, ürünün düşük kaynama noktasına sahip olduğu reaksiyonlarda kullanılabilir. Bir solvent, üçüncü faz oluşumunu sağlamak amacıyla organik faz içindeki faz transfer katalizörlerinin çözünürlüğünü azaltmak için seçilebilir.

3.4.5 Sıcaklık

Birçok organik reaksiyon, sıcaklığın artırılması ile güçlü bir şekilde hızlandırılır. Bu nedenle, sıcaklığın artırılması yavaş reaksiyonlar için ve yavaş organik-faz hızı içeren PTC sistemleri için ilk deneysel değişkendir.

Eğer, katalizör olarak polieterler kullanılırsa, sıcaklığın artırılması tuz ile kompleks oluşumunun stabilitesini düşürür ve sıcaklığın artırılması katalizörün aktivitesini yitirmesine neden olabilir.

Kuaterner amonyum ve diğer -onyum tuzları genellikle yüksek sıcaklıklarda bozunur. Nötr tuzlar 120-150°C den daha yüksek sıcaklıklarda, derişik sodyum veya potasyum hidroksit içeren sistemler daha düşük sıcaklıklarda örneğin 50-70°C de bozunur. Polietilen glikol ve taç eterler gibi diğer katalizörler bazik şartlarda termal parçalanmaya dayanıklıdır fakat asidik şartlara duyarlıdır.

o- veya p-kloronitrobenzen ile etanolün sulu sodyum hidroksit ve faz transfer katalizörü varlığında reaksiyonun mikrodalga ışınları kullanılarak ısıtılması, reaksiyonu 144-240 kat hızlandırır. Bu kayda değer artış ısıtmanın ötesinde, mikrodalga ışınlarının enerjilerini suya transfer etmesinden kaynaklanır. Böyle özel enerji transferi bu anyonlardan suyun ayrılmasına neden olur, sonuç olarak anyon reaktivitesinde anormal bir artış oluşur.

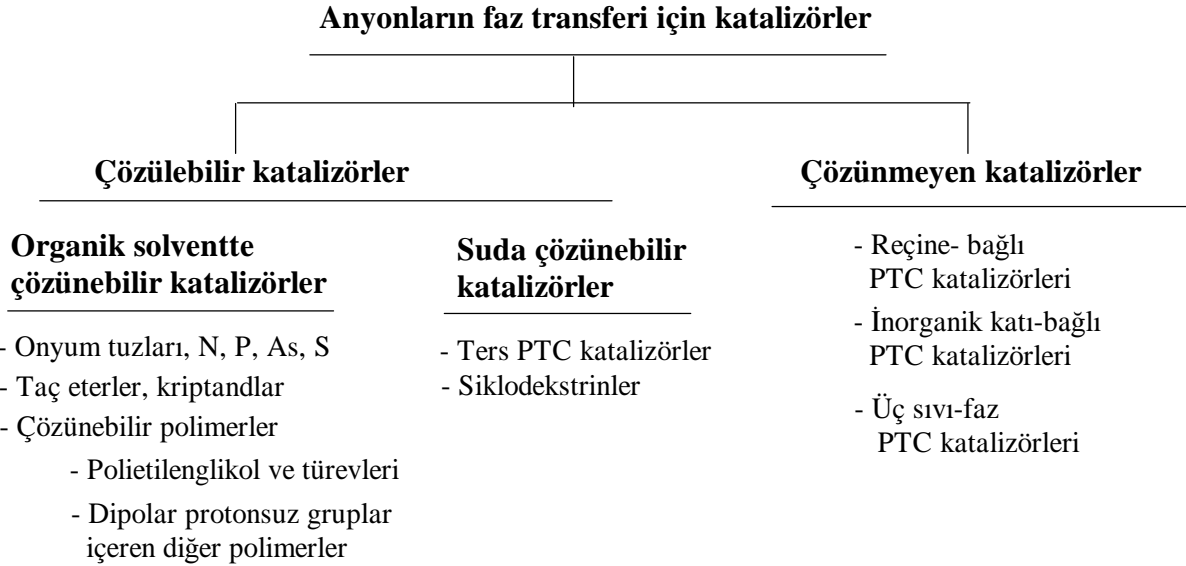
3.4.6 Kokatalizörler

Kokatalizör, ya transfer hızını yada genel organik reaksiyon hızını arttırmak için eklenebilir. Örneğin alkol ilavesi, özellikle de diol ilavesi, hidroksit anyonunun transferinin kolaylığını artırır. Birçok PTC reaksiyonu için katalizörün etkisini yok edici olarak davranmasına rağmen iyodur anyonunun eklenmesi, bazı PTC benzil klorür reaksiyonlarının hızını artırır, tungstat iyonu eklenmesi, olefinlerin hidrojen peroksit epoksidasyonu için kuaterner tuzlar ile kokatalizör olarak davranır (Furia vd., 1985; Bortolini vd., 1986).

Kokatalizörler, PTC reaksiyonlarında başta ardışık veya eş zamanlı gerçekleşen reaksiyonları arttırmak için de ilave edilir. Örneğin, alkil halojenürler ile karbon monoksidin NaOH varlığında karboksilik asit elde etmek için karbonilasyonunda kuaterner tuzlar ve geçiş metali kompleksleri kokatalizör olarak kullanılır.

3.5 Faz Transfer Katalizörü Olarak Kullanılan Bileşiklerin Genel Sınıflandırılması

PTC katalizörlerinin genel gösterimi aşağıda verilmiştir:



3.5.1 Çözünebilir Katalizörler

Birçok bileşik tipi çözünebilir faz transfer katalizörü olarak aktivite gösterir. En çok kullanılanları Çizelge 3.4'te gösterilmiştir. Bu gruptaki bileşikler, ticari olarak bulunabilen ve genellikle ucuz çok sayıda materyaller içerir.

Çizelge 3.4 Çözünebilir faz transfer katalizörleri

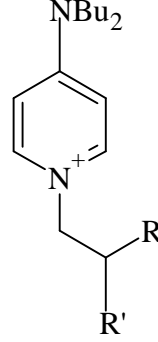
Kuaterner amonyum ve fosfonyum tuzları	
	$(C_4H_9)_4N^+Br^-$, $(C_8H_{17})_3NMe^+Cl^-$ $C_6H_5CH_2Net_3^+Cl^-$, $C_{16}H_{33}NMe_3^+Cl^-$ Kuaterner tuzların ortamda oluşumu
Polietilen glikol ve türevleri	
	$HO(CH_2CH_2O)_nH$ $n=4-600$ $RO(CH_2CH_2O)_nH$ $R=alkil$ grupları $N(CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_3)_3$
Taç eterler ve kriptandlar	
	18-crown-6, 15-crown-5 Dibenzo-18-crown-6, disikloheksano-18-crown-6
Polimerik dipolar protonsuz solventler	

Bazen, Çizelge 3.5'te gösterildiği gibi özel özelliklere sahip katalizörler arzu edilir. Örneğin, yüksek sıcaklık katalizörü $150^\circ C$ 'nin üzerinde stabildir ve p-nitroklorobenzen gibi aromatik bileşikleri aktive ederek, yer değiştirme reaksiyonlarında kullanılabilir yapar. Kiral katalizörler, optikçe inaktif olan başlangıç materyallerinden kirial ürünler elde etmede kullanılabilir. β -oksietil grupları içeren kuaterner tuzlar, hidroksit ve borhidrür anyonlarını örneğin 1,2-dikloro-3-bütenin dehidrohalojenasyonu ile kloropren eldesinde olduğu gibi sulu fazdan organik faza substituenti olmayan kuaterner tuzlardan daha kolay transfer eder. Birçok iki değerli anyonun sulu fazdan organik faza transferi zordur. Eğer bis(kuaterner tuz) yapısındaki faz transfer katalizörü kullanılırsa, transfer kolay olur. PTC'nin büyük çoğunlukla kullanılması, reaksiyonlar için anyonların sulu fazdan organik faza transferi ile ilgilidir.

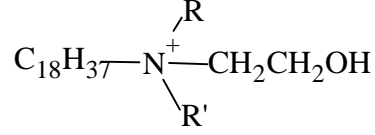
Ancak PTC'nin temel yaklaşımı, herhangi bir türün, normalde bulunamayacağı bir faza transfer edilebilmesi ve uygun reaksiyonlar için aktive edilebilmesidir.

Çizelge 3.5 PTC için özel kuaterner tuz örnekleri

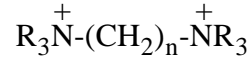
**p-Kloronitrobenzende
fenoksit substitüsyonu için
yüksek sıcaklık katalizörleri**



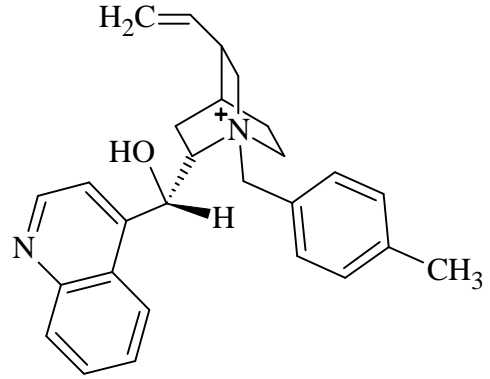
**Eliminasyon reaksiyonları için
yüksek aktiviteli hidroksit
transfer katalizörleri**



**Divalent anyonların transferi
için katalizörler**



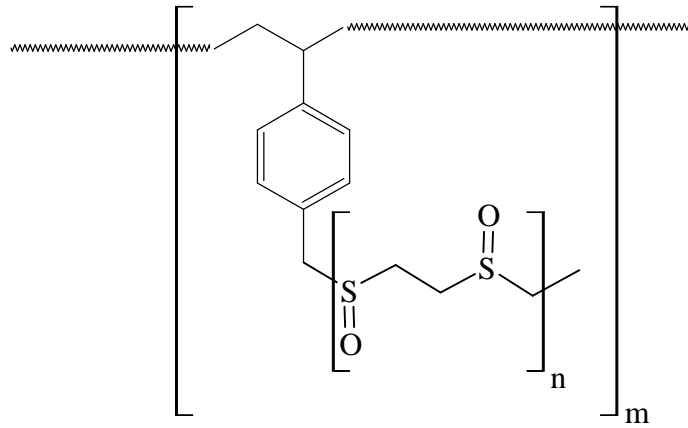
**Alkilasyon reaksiyonlarında
kiral indüklenme için
katalizörler**



3.5.2 Çözünmeyen Katalizörler

Üçlü faz katalizörleri olarak da bilinen çözünmeyen faz transfer katalizörleri, reaksiyon karışımından kolayca geri alınması ve sonraki reaksiyonlarda tekrar kullanılması gibi yararlı özelliklere sahiptirler. Çözünmeyen katalizörler terimi, katı ve sıvı katalizörleri kapsar. Katı katalizörlerde PTC fonksiyonu çözünmeyen bir polimerik reçineye ya da anorganik katıya bağlanmıştır, sıvı katalizörlerde ise PTC başlıca üçüncü bir fazda yer alır. Bu alanda yayınlanmış birçok çalışma, faz transfer fonksiyonlarının çözünmeyen reçineler veya inorganik katılara bağlı olduğu katalizörlerle ilgilidir.

Örneğin:



Şekil 3.13 Çözünebilir polimerlere bağlı diğer protonsuz dipolar fonksiyonel gruplar

3.5.3 Buhar-Fazı Reaksiyonları İçin Katalizörler

Desteklenmiş PTC ile buhar fazındaki reaktiflerin sürekli akışına dayalı bir proses geliştirilmiştir. Bu reaksiyonlar, endüstriyel boyuttaki reaksiyonlar için son derece kullanışlıdır.

3.6 Kuaterner Amonyum Tuzlarının Sentezi (Jones, 2001)

Çok sayıda amonyum tuzu ticari olarak elde edilebilir. Diğerleri ticari tuzlardan anyon değişim reaksiyonları ile ve üçüncül aminlerin basit kuaternizasyonu ile sentezlenebilir. Bir inorganik tuzun sulu çözeltisi ve bir kuaterner amonyum tuzunun organik çözeltisinin kullanıldığı sıvı-sıvı iki faz koşullarında basit anyon değişimi anyonlar ve kuaterner amonyum katyonu arasındaki iyon çiftlerinin stabilitesi ile sulu ve organik faz arasındaki iyon çiftinin dağılma katsayısına bağlıdır. Anyonların katyonu, bu şartlar altında anyon değişim

reaksiyonlarının başarısındaki kritik faktördür. Florür ve hidrojen sülfat anyonlarının yüksek hidrofilik yapısından dolayı, bunların kuaterner amonyum tuzlarının, daha hidrofilik amonyum sülfat kullanılmadıkça sıvı-sıvı iki faz koşullarında anyon değişimiyle hazırlanmaları kolay değildir. Kuaterner amonyum florür, sulu hidrojen florür ile amonyum hidroksidin titrasyonu veya katı-sıvı iki faz koşullarında doğrudan anyon değişimi ile elde edilir. Tuzlar nem çekicidir ve kristalizasyonun suyunu genellikle tutarlar. En yaygın ticari kuaterner amonyum florürler hidrat, $R_4NF.nH_2O$ olarak bulunurlar. Yüksek reaktif florür anyonu kaynağı sağlayan susuz amonyum florür elde etmek mümkün değildir. Kuaterner amonyum hidrojen sülfatları lipofilik amonyum tiyosiyonat yardımıyla en kolay hazırlanır.

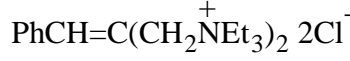
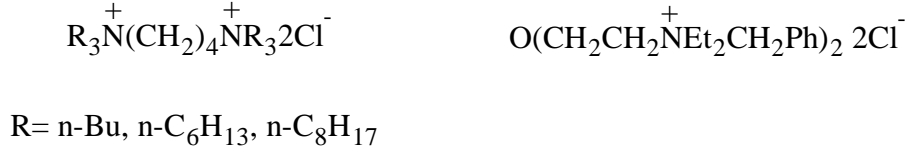
Anyon değişim reçinesi çoğu kez spesifik kuaterner amonyum tuzlarının sentezi için kullanılır.

Diğer amonyum tuzları ile kıyaslandığında, kuaterner amonyum hidroksitler yüksek lipofobik karakterlerinden dolayı, sıvı-sıvı anyon değişimi ile kolaylıkla hazırlanamazlar. Sadece kuaterner amonyum hidrojen sülfatlar ile amonyum hidroksidin organik faz transferi mümkündür ve bu prosedür en ucuz ve basit prosedürdür. Diğer metotlar, kuaterner amonyum halojenürlerin gümüş oksit ile muamelesini ve polime bağlı hidroksid kullanarak anyon değişimini içerir.

Kuaterner amonyum klorometalatlar, kuaterner amonyum klorürler ile $IrCl_3$ ve $PtCl_4$ gibi geçiş metal klorürlerinden sentezlenmiştir ve faz transfer reaksiyonları ile metal kompleksi katalizörlü reaksiyonlar için yüksek etkili katalizörlerdir.

Kuaterner hâle getirilmiş azin ve azoller potansiyel faz-transfer katalizörleri olarak araştırılmıştır. 1-Alkil-2- ve 4-dialkilaminopiridinyum tuzları aliquat ile karşılaştırılabilir katalitik aktiviteye sahiptirler ve ısıya tetra-n-butilamonyum bromürden daha dayanıklıdır.

Şekil 3.14'te, birkaç tane çözülebilir, çoklu amonyum katalizör gösterilmiştir. Bu katalizörler tekli katalizörlere göre iki değerli anyon içeren reaksiyonlar için avantaja sahiptirler ve genellikle az miktarda tuz katalitik etkiye sahiptir.



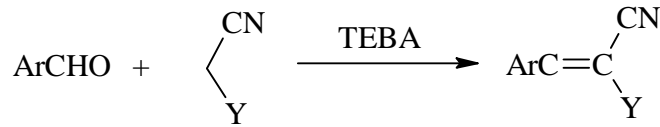
Şekil 3.14 Çözülebilir amonyum katalizörler

3.7 Faz Transfer Katalizörlü Reaksiyonlara Örnekler

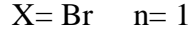
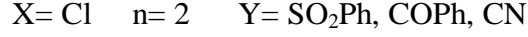
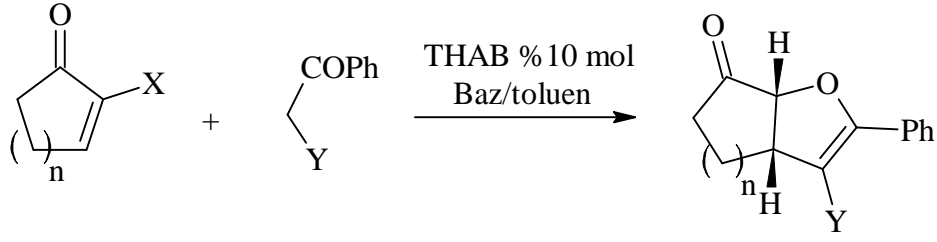
Aktif metilen sistemlerinin klasik yöntemler ile alkilasyonu mono- ve dialkilenmiş ürünleri oluştururken faz transfer katalitik reaksiyonlar daha iyi kontrol sağlar ve sadece monoalkilenmiş türevlerin elde edilmesine olanak verir. Aşırı alkilleme reaktifler ile uzun reaksiyon süreleri veya daha şiddetli karıştırma dialkilenmiş ürünleri oluşturur.

Sadece bir elektron çekici grupla aktive edilen metilen gruplarındaki düşük asidite faz transfer katalitik koşullarda daha düşük reaktiviteye neden olur. Normal olarak monoalkilasyon oluşur. Dialkilasyonun tamamlanması için daha şiddetli karıştırma veya uzun reaksiyon süreleri gerekmektedir.

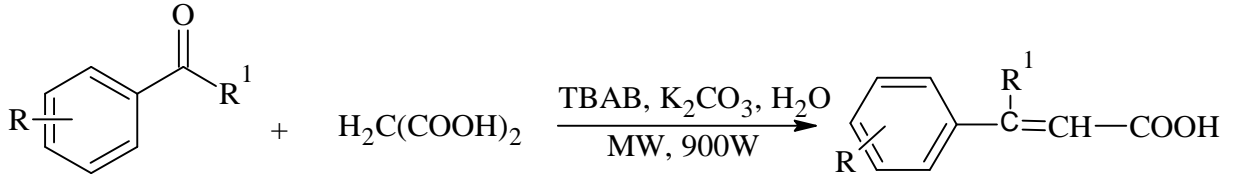
Rong ve çalışma arkadaşları aktif metilen bileşikleri ile aromatik aldehydlerin Knoevenagel kondenzasyonu ile TEBA varlığında oda sıcaklığında solventsiz olarak ariliden bileşiklerini sentezlemişlerdir. 2-Nitrobenzaldehit ve malondinitrilin 5 dakikalık karıştırma ile gerçekleştirilen reaksiyonunda % 96'lık verime ulaşılmıştır. Bu metot basit, etkili ve çevre dostudur (Rong vd., 2006)



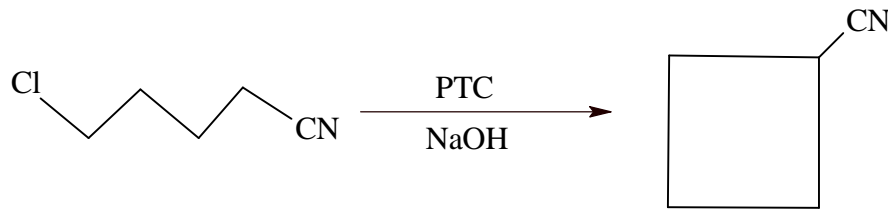
Halkalı ya da düz zincirli α -haloenonlar ile aktif metilen grubu içeren çeşitli karbon nükleofillerin reaksiyonu stereoselektif olarak iyi verimde dihidrofuraneleri oluşturmuştur (Arai vd., 1998).



Gupta ve Wakhloo suyun içinde mikrodalga ışınlar altında K_2CO_3 ve tetrabutilamonyum bromür varlığında aromatik aldehytler veya ketonlar ile malonik asit arasında Knoevenagel kondenzasyonu için çevre dostu, ılımlı ve basit bir metot geliştirmişlerdir. Ürün yüksek verim ve saflıkta meydana gelmiştir (Gupta ve Wakhloo, 2007).

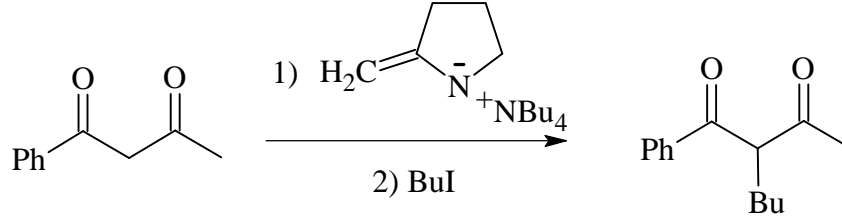


1-Kloro-4-siyanobutan, tetra-n-bütülamonyum klorürün varlığında katı:sıvı iki fazlı ortamda bazik şartlar altında yüksek verimle molekül içi halkalanmaya uğrayarak siklobütül siyanürü oluşturur. Yan ürün olarak 1-kloro-4,8-disiyanooktan oluşur (yaklaşık %10). Amonyum tuzu kullanılmazsa veya sulu sodyum hidroksit kullanılırsa siklizasyon meydana gelmez (Cohen vd., 1998).



β -Dikarbonil bileşikleri ve β -ketoesterlerinin alkilasyonu karbon atomu üzerinde meydana gelir, oysa açilleme O-açıl türevlerini oluşturur. C- veya O-alkile edilmiş ürünlerin basit haloalkanlar veya benzil halojenürler ile elde edildiği fakat sadece propargil ve allil halojenürler ile C-alkile edilmiş türevler oluşmaktadır. Di-C-alkilasyonu çoğu kez meydana

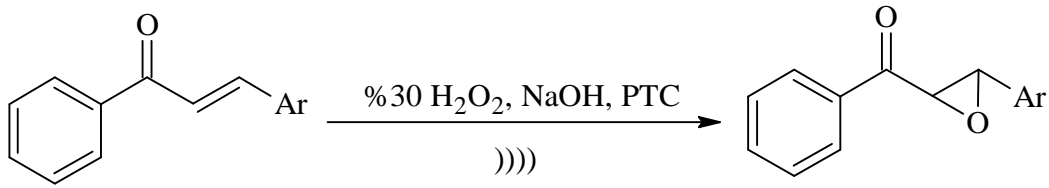
gelir ve β -dikarbonil bileşiklerinin seçici mono-C-alkilasyonu için tetraalkilamonyum-2-oksoprolidinil tuzları çok etkili katalizörlerdir (Shono vd., 1988).



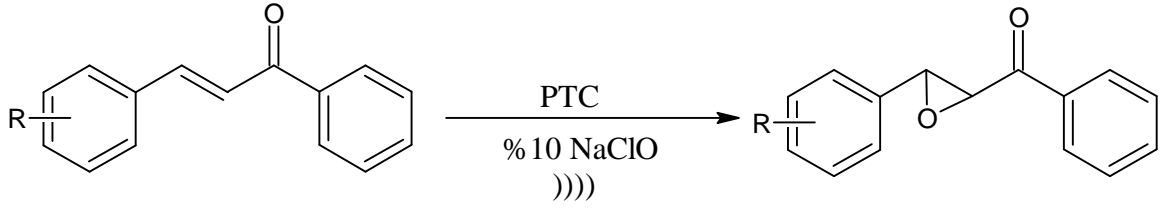
3.8 Ultrason Etkisi Altında Faz Transfer Katalizörlü Ortamda Gerçekleştirilen Reaksiyonlar

PTC reaksiyonlarında ultrasonun, mekanik karıştırma etkisi nedeniyle anyon transferini hızlandıracağı açıktır. Ancak literatürde ultrason etkisi altında gerçekleştirilen çok fazla reaksiyona rastlanmamaktadır. Bu tür çalışmalara örnekler aşağıda verilmiştir.

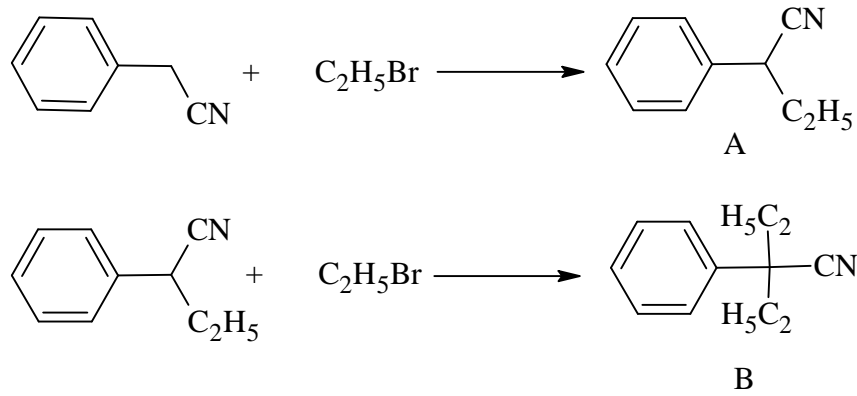
Li ve arkadaşları, 1-fenil-3-aril-2-propen-1-on bileşiklerinin epoksidasyonunu benziltrimetiltetradesilamonyum klorür ve NaOH varlığında ultrason etkisi altında % 30 H_2O_2 kullanarak % 99'a varan verimlerle gerçekleştirmişlerdir (Li vd.,2009).



Li ve Liu, chalkonun sulu sodyum hipoklorit ile epoksidasyonunu ultrason etkisinde faz transfer katalizörü olarak benzildimetiltetradesilamonyum klorür kullanarak % 62-92 verimle gerçekleştirmişlerdir. Geleneksel yöntemler ile kıyaslandığında; güvenli oksidanlar, ılıman koşullar, toksik solvent kullanılmaması ve kısa reaksiyon süresi bu yöntemin avantajlarıdır (Li ve Liu, 2008).

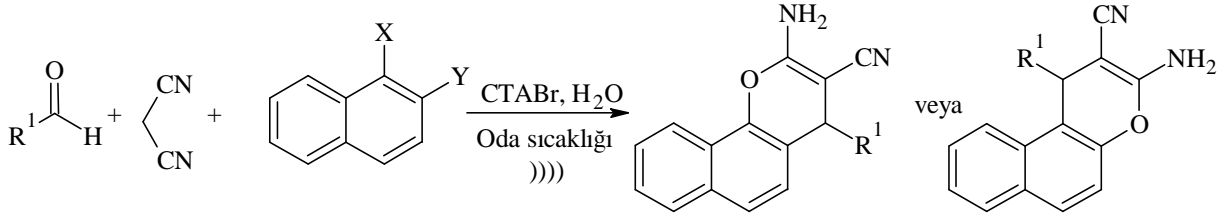


Guilet ve çalışma arkadaşları fenilasetonitrilin etil bromür ile C-alkilasyonuna ultrason gücünün etkisini katı:sıvı faz transfer katalizörü koşullarında potasyum hidroksit ve tetrabutylamonyum hidrojensülfat varlığında incelemiş ve ultrasonik gücün verime etkisi bildirilmiştir (Guilet vd., 1998).

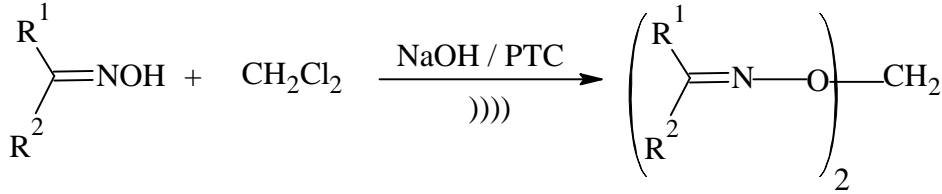


Ultrasonik güç (W)	Benzil siyanürün dönüşümü (%)	A'nın verimi (%)	B'nin verimi (%)
0	100	68	32
30	100	33	67
60	100	21	79
100	100	43	57
120	100	53	47

Jin ve arkadaşları, aromatik aldehit, malonnitril ve fenollerini kullanarak katalitik miktarda CTABr ile ultrason eşliğinde 2-amino-2-kromenlerin sentezini gerçekleştirmiştir. Reaksiyon ılımlı reaksiyon koşulları, temiz reaksiyon, yüksek verim, basit izolasyon işlemleri gibi pek çok avantaja sahiptir (Jin vd., 2004).



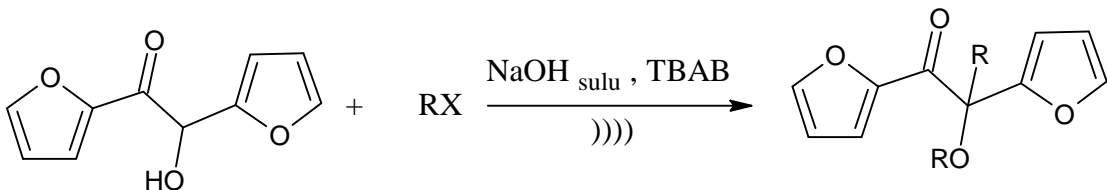
Li ve Li oximler ile diklorometanın reaksiyonu benzildimetiltetradesilamonyum klorür ve ultrason yardımıyla sodyum hidroksit varlığında 20-30 °C de 2-3,5 saatte, % 71-98 verimle gerçekleştirmiştir. Klasik yöntemler ile karşılaştırıldığında reaksiyon süresinin oldukça kısaldığı görülmüştür (Li ve Li, 2007).



Süre (saat)	PTC	Verim %
3,5	A	75
6	A	66
3,5	B	79
3,5	C	95

A: PEG-400, B: setiltrimetilamonyum bromür
C: benzildimetiltetradesilamonyum klorür

Zhang ve çalışma arkadaşları furoinin O-alkilasyonunu, katı:sıvı faz transfer katalizörü olarak TBAB kullanıldığında ultrason etkisi altında % 70'ten büyük verimlerle, 15 dakikanın altında sürede gerçekleştirmiştir. Geleneksel yöntemlerle karşılaştırıldığında kısa reaksiyon sürelerinde yüksek verimlerle elde edilmiştir (Zhang vd., 2007).

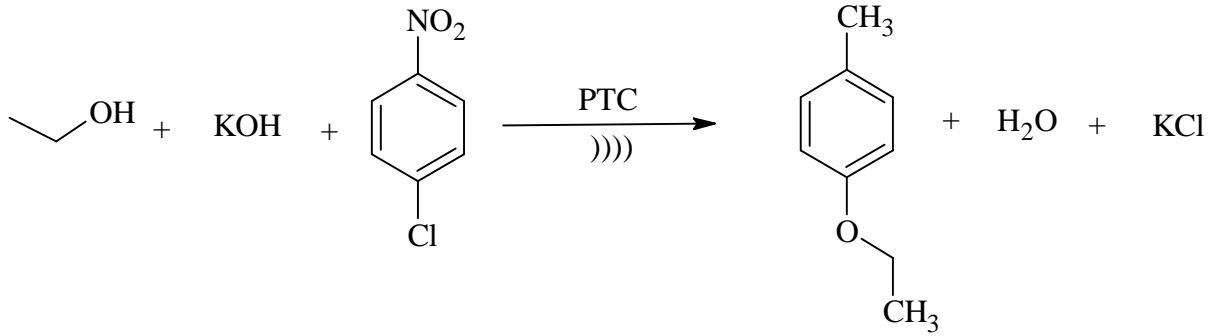
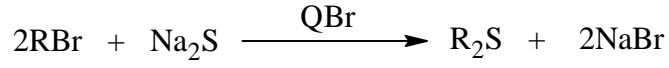


RX	Süre		Sıcaklık (°C)		Verim %	
	Klasik (s)	Ultrason (dk)	Klasik	Ultrason	Klasik	Ultrason
C ₂ H ₅ Br	3,0	10	65	50	28	74
n-C ₄ H ₉ Br	3,0	10	65	50	30	75
n -C ₆ H ₁₃ Br	3,0	10	65	50	29	76
PhCH ₂ Cl	2,5	8	65	50	20	48

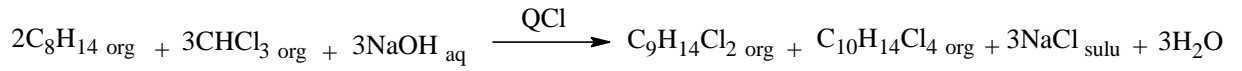
Entezari ve Shameli faz transfer katalizörlü ortamda Cannizaro reaksiyonuna ultrasonik dalgaların etkisini incelemişlerdir. Benzaldehit ile potasyum hidroksitin reaksiyonunun referans reaksiyon olarak alındığı çalışmalarda reaksiyonun kinetiği, oluşan benzoik asidin miktarı üzerinden izlenmiştir. Aldehitin türü, PTC, sıcaklık ve ultrasonik frekans gibi değişkenlerin etkisi incelenmiştir. PTC reaksiyonları iki faz arasındaki kütle transferine kuvvetli bir şekilde bağlı olduğundan ultrasonik dalgaların, bilinen karıştırma yöntemlerinden ara yüzeyin karıştırılmasında daha etkili olduğu anlaşılmıştır. Sonuç olarak 20 kHzdeki ultrason dalgaları reaksiyonu oldukça önemli oranda hızlandırmıştır (Entezari ve Shameli, 2000).

Aldehitin türü	Verim %		
	Klasik	20 kHz	900 kHz
Benzaldehit	33,3	36,2	62,9
p-Klorobenzaldehit	47,5	70,4	94,6

Alkil halojenürlerin sulu sodyum sülfür ile PTC ve ultrason etkisindeki reaksiyonları ile ilgili sülfür bileşiklerinin sentezinde ve 4-kloronitrobenzenin potasyum etoksit ile benziltriethylamonyum klorür ve ultrason etkisindeki reaksiyonlarıyla etoksi-4-nitrobenzen sentezinde, katalizör miktarı, karıştırma hızı, PTC cinsi, sodyum sülfür ve sodyum hidroksit miktarı, organik çözücü, sıcaklık, ultrason frekansı gibi koşullara bağlı reaksiyon kinetikleri ayrıntılı olarak incelenmiştir. Reaksiyon hızının karıştırma hızından bağımsız olduğu ancak sıcaklık, katalizör miktarı ve ultrason frekansının artışı ile hızlandığı görülmüştür (Wang ve Rajendran, 2006).



Wang ve Rujendran benzer kinetikleri 1,7-oktadienin NaOH'lı ortamda kloroform ile diklorosiklopropanasyonunda da incelemiştir. Karıştırma hızı arttığında reaksiyon hızının arttığı görülmüştür. Kloroform ve oktadien miktarı arttıkça dönüşüm azalmakta, NaOH ve KOH miktarının artmasıyla ise artmaktadır (Wang ve Rajendran, 2007).



4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çizelge 4.1 Kullanılan kimyasal maddeler

Madde Adı	Firma Adı	Katalog No
1,12-Dibromododekan	Merck	801969
1,3-Dibromopropan	Merck	803279
1,6-Dibromoheksan	Alfa Aesar	A-13417
3,3-Dimetil-2-bütanon	Merck	841645
4-Florobenzaldehit	Alfa Aesar	A-15383
4-Metilbenzaldehyt	Alfa Aesar	A-11384
4-Metoksibenzaldehyt	Alfa Aesar	A-15364
5-Metilfuran-2-karbaldehyt	Alfa Aesar	A-13264
Benzaldehit	Merck	801756
Benzilsiyaniir	Fluka	13300
Dietil eter	Merck	100926
Diklorometan	Merck	106049
Etanol	Merck	100983
Etilasetat	Merck	100864
Kalsiyum klorür	Merck	102083
Kalsiyum oksit	Merck	102109
Kloroform	Merck	102395
N,N-Dimetildodesilamin	Fluka	39149
n-Hekzan	Merck	104368
Silikajel 60	Merck	107734
Silikajel 60 F ₂₅₄	Merck	105554
Sodyum hidroksit	Merck	106482
Tetrabütilamonyum bromür	Fluka	86836
Tiyofen-2-karbaldehyt	Merck	808161
Toluen	Merck	108323

4.2 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler

Bileşiklerin elde edilmesi ve kolondan ayırma işlemi sırasında çözücülerin uzaklaştırılması için “IKA marka RV 05 ST 1BP model” döner buharlaştırıcı kullanıldı.

İzole edilen saf maddelerin erime noktaları “Gallenkamp” dijital termometreli erime noktası cihazında açık kapiler tüplerle tayin edildi; termometre düzeltilmesi yapılmadı.

Kolon kromatografisinde “Merck Silikajel 60” (70-230 mesh), ince tabaka kromatografisinde floresans indikatörlü Merck 5554 silikajel tabakalar ve Camag 254/366 nm UV lambası kullanıldı.

Infrared spektrumları Yıldız Teknik Üniversitesi, Enstrümantel Analiz Laboratuvarı’nda “Perkin Elmer, FT-IR” spektrofotometresinde Atr yardımıyla alındı.

Nükleer magnetik rezonans spektrumları (¹H NMR) Boğaziçi Üniversitesi İleri Teknolojiler Arge Merkez Laboratuvarında “Mercury-VX 400 MHz” ve İstanbul Üniversitesi’nde “Varian Unity-Inova 500 MHz” NMR cihazları ile kloroform-d (CDCl₃) içinde TMS standardına karşı alındı.

Reaksiyonlarda ultrasonik etkiyi yaratmak amacıyla “Bandelin Sonorex marka U 230 model (320 watt)” ultrasonik banyo kullanıldı.

4.3 Kuru Etanol Hazırlanması

Mutlak etanol % 99.5 oranında olup bu saflık pek çok uygulama için yeterlidir. Ticari alkol genellikle % 95.6’lık olarak satılmaktadır ve başta metanol olmak üzere çeşitli toksik maddeler katılarak denatüre edilmektedir. Etanol aşağıdaki gibi kurutulmuştur:

3 L’lik balona 2 L etanol konuldu, içerisine fırında yeni kurutulup desikatörde soğutulmuş 500 g kalsiyum oksit eklendi. Üzerine kalsiyum klorürlü bir kurutma başlığı takılmış geri soğutucu altında 6 saat kaynatıldıktan sonra bir gece bekletildi. Soğutucuya bir sıçrama başlığı takılarak etanol destillendi. Bu sırada sistemin çıkışına kurutma başlığı takıldı. İlk 20 mL’si atılarak toplanan destilat ağzı sıkı kapanan şişede saklandı (Perrin vd., 1980).

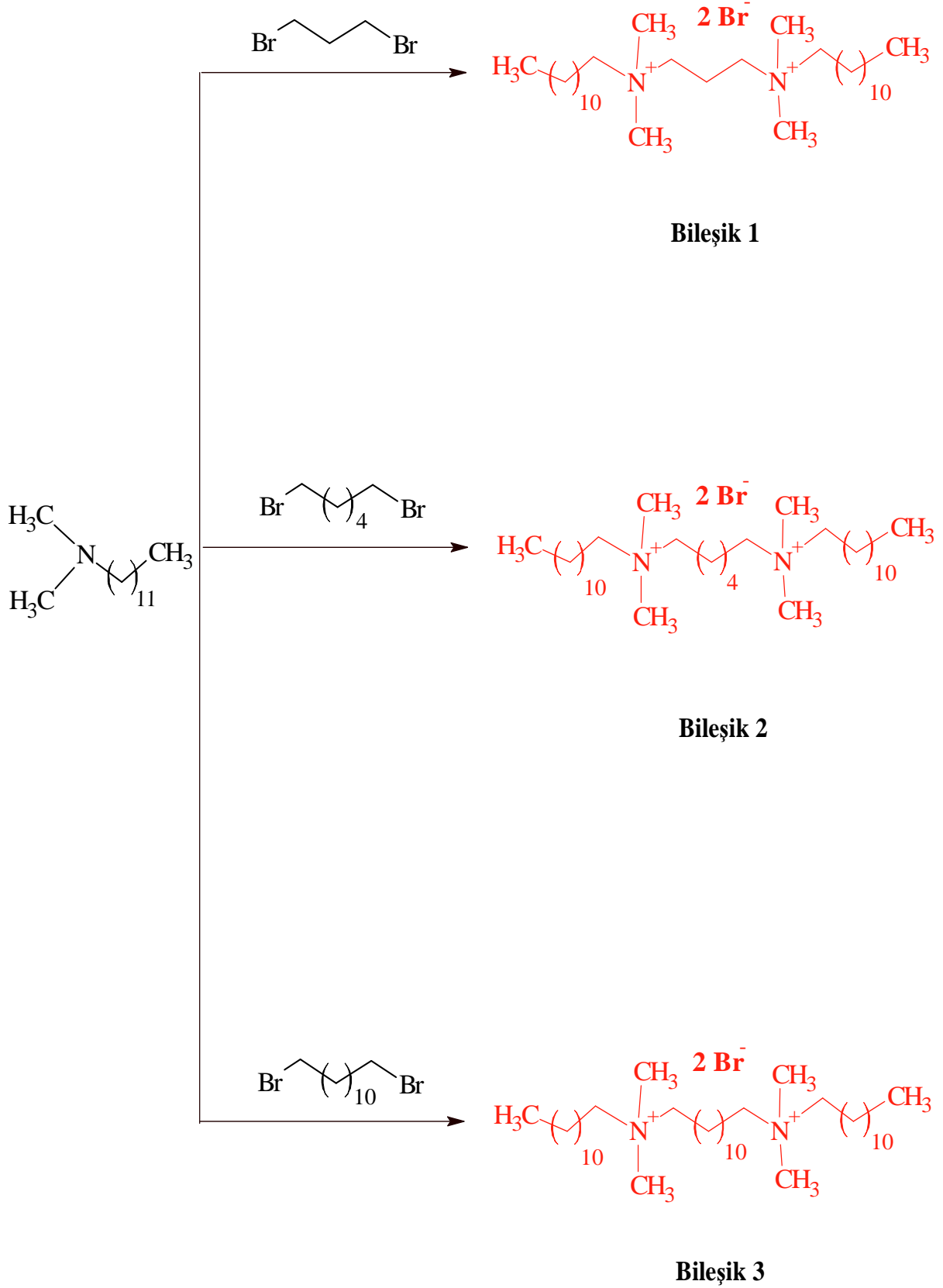
5. DENEYSEL ÇALIŞMA ve BULGULAR

5.1 Genel bilgi

Teknolojideki gelişmelerin çevre sorunlarını da beraberinde getirmesiyle birlikte, çevre dostu yöntemlerin organik sentezlerde uygulanmasının önemi giderek artmaktadır. Bu yöntemlerin geliştirilmesinde zararlı çözücülerin kullanımının, enerji tüketiminin ve atık miktarlarının azaltılması araştırmacıların başlıca hedefleri olmaktadır. Özellikle son yıllarda geliştirilen katalizörlerin kullanımıyla reaksiyon süreleri oldukça kısaltılmış zararlı atık miktarı azaltılmış ve reaksiyonların seçiciliği artırılmıştır. Bu katalizörler arasında yer alan faz transfer katalizörleri farklı fazlarda çözünen reaktiflerin reaksiyona girmesini kolaylaştırmaları, yüksek verimli temiz reaksiyonlar ve kısa reaksiyon süreleri sağlamaları nedeniyle oldukça dikkati çekmekte ve her geçen gün yeni katalizörlerin geliştirilmesi için çalışmalar yapılmaktadır.

Bu çalışmada literatürde faz transfer katalizörü olarak kullanımına rastlanmamış olan düz zincirli dikatyonik üç farklı amonyum tuzunun organik sentez açısından oldukça önemli olan C-C bağı oluşumu reaksiyonlarında PTC olarak etkinliği incelenmiştir.

Yapılan çalışmalar sonucunda uzun ara zincir içeren dikatyonik tuzun kısa zincirli dikatyonik ve monokatyonik tuzlardan daha etkin olduğu görülmüştür. Reaksiyonlar sulu ortamda ve ultrason etkisi altında yapılarak arilsubstitue akrilonitriller ve α - β -doymamış ketonların sentezi çevreci bir yaklaşımla yüksek verimlerle gerçekleştirilmiştir.

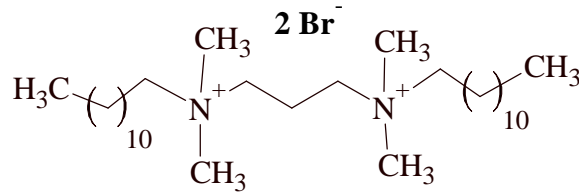
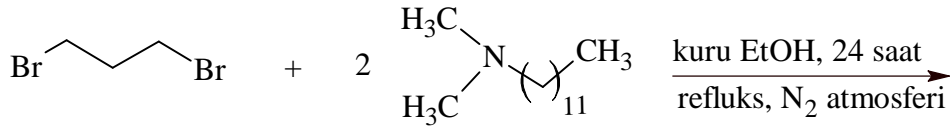


Şekil 5.1 Amonyum tuzlarının şematik gösterimi

5.2 Amonyum Tuzlarının Hazırlanmasında Kullanılan Genel Yöntem

N,N-Dimetildodesilamin (2,13g, 10 mmol) ile uygun dihaloalkan (5 mmol) bileşiği azot atmosferi altında susuz etanol (60 mL) içinde geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyonların yürüyüşü etil asetat/n-hekzan (2:1) karışımlarıyla yapılan TLC kontrolleri ile takip edildi. Reaksiyonların 24 saatte tamamlandığı görüldü. Karışımdan çözücünün uzaklaştırılmasıyla elde edilen ham ürün dietil eter/etanol (2:1) karışımından kristallendirilerek saflaştırıldı.

5.2.1 1,3-Bis(dodesildimetilamino)propan Dibromür Bileşiğinin Hazırlanması, (Bileşik 1, C₃₁H₆₈N₂Br₂)



Bileşik 1

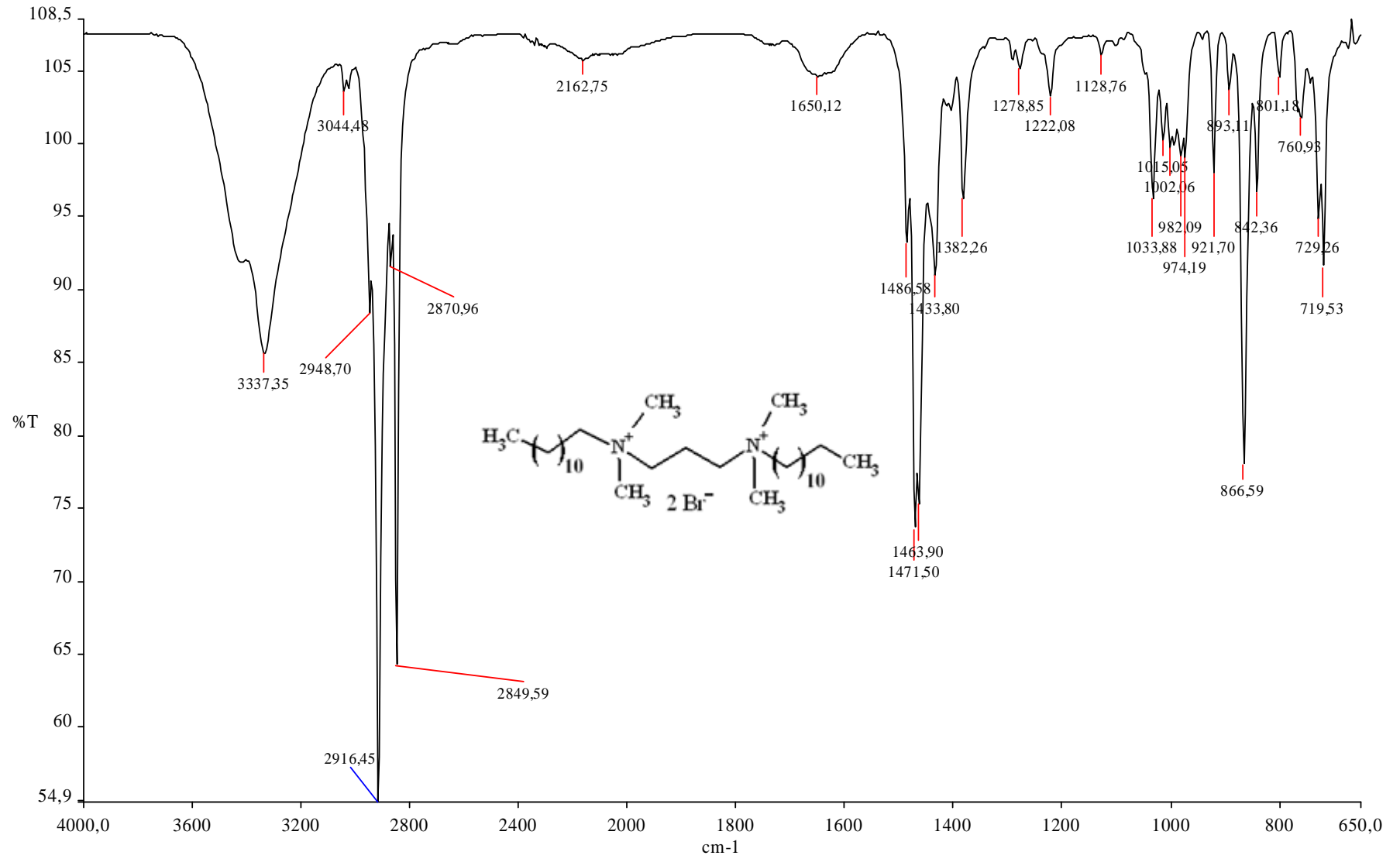
Genel yöntemde belirtildiği üzere, N,N-dimetildodesilamin ile 1,3-dibromopropanın (1.07 g) reaksiyonundan hazırlandı.

Verim % 98, beyaz katı, e.n 118°C.

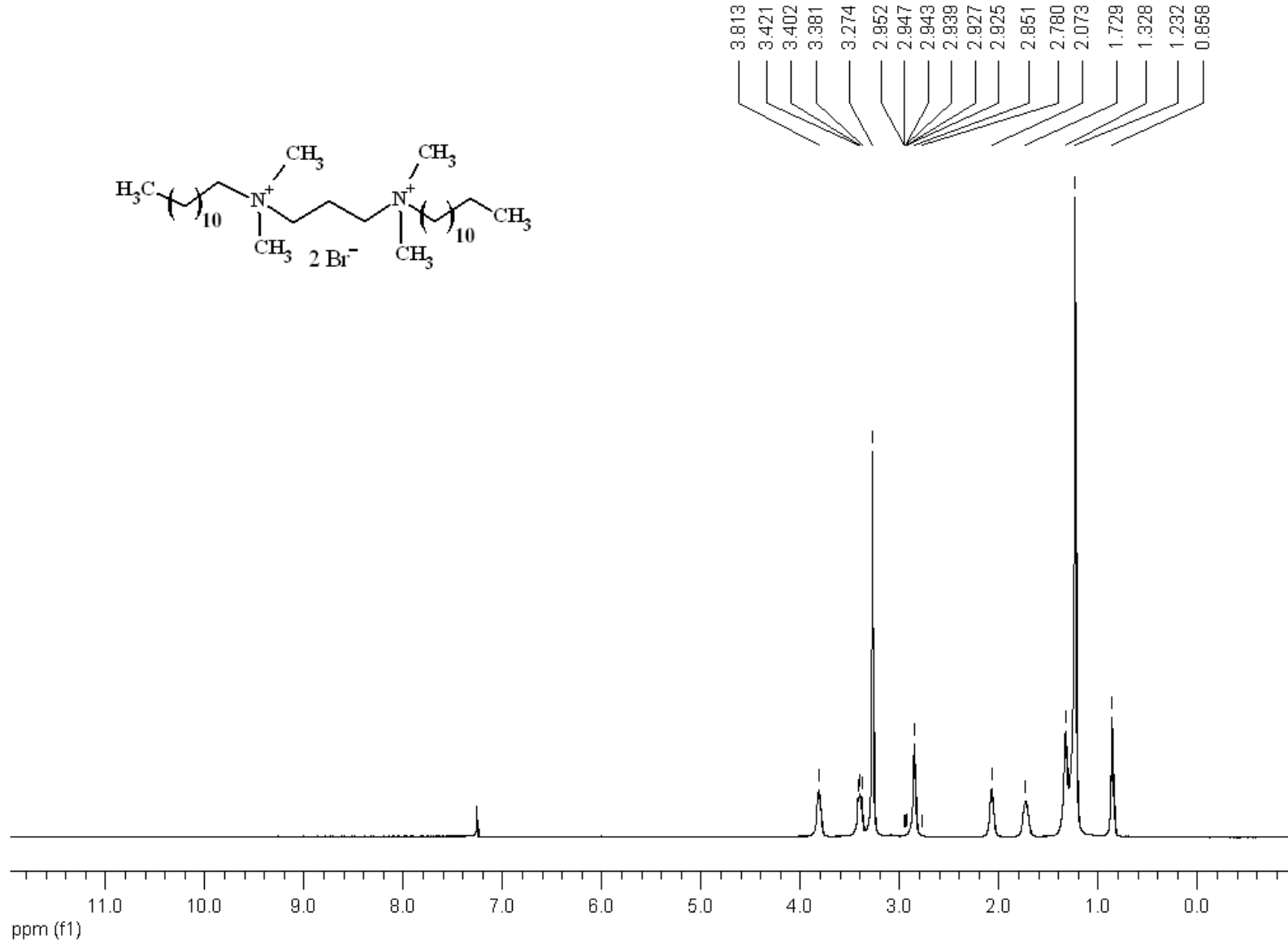
5.2.1.1 Bileşik 1'in Spektroskopik Analiz Verileri

FTIR (Atr): $\nu = 2948, 2916, 2870, 2849$ (alifatik C-H gerilimleri), 1486, 1471, 1463, 1433, 1382 (alifatik, düzlem içi C-H gerilimleri) cm^{-1} .

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): $\delta = 0.85$ (t, $J = 5.4$ Hz, 6H, CH₃), 1,23 (brs, 26H, CH₂), 1.32 (brs, 8H, CH₂), 1.72 (brs, 4H, CH₂), 2.07 (brs, 4H, CH₂), 2.85 (brs, 4H, CH₂) 3.27 (s, 12H, N-CH₃), 3.40 (m, 4H, CH₂), 3.81 (brs, 4H, CH₂) ppm.

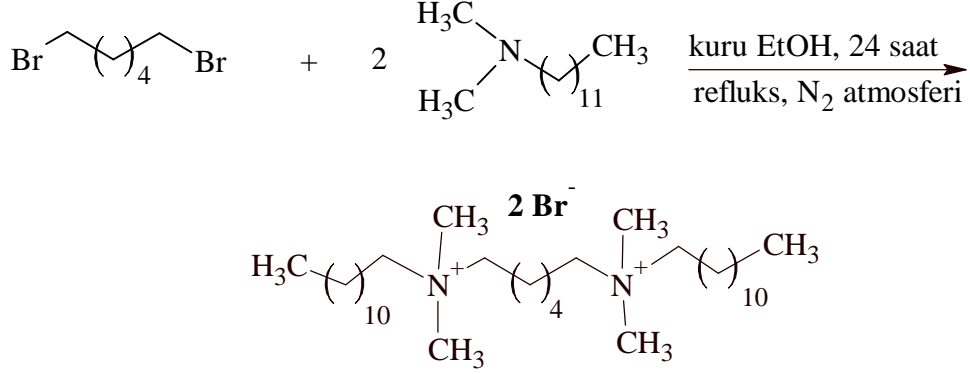


Şekil 5.2 Bileşik 1'in FTIR (Atr) spektrumu



Şekil 5.3 Bileşik 1'in $^1\text{H NMR}$ spektrumu (CDCl₃)

**5.2.2 1,6-Bis(dodesildimetilamino)hekzan Dibromür Bileşığının Hazırlanması,
(Bileşik 2, C₃₄H₇₄N₂Br₂)**



Bileşik 2

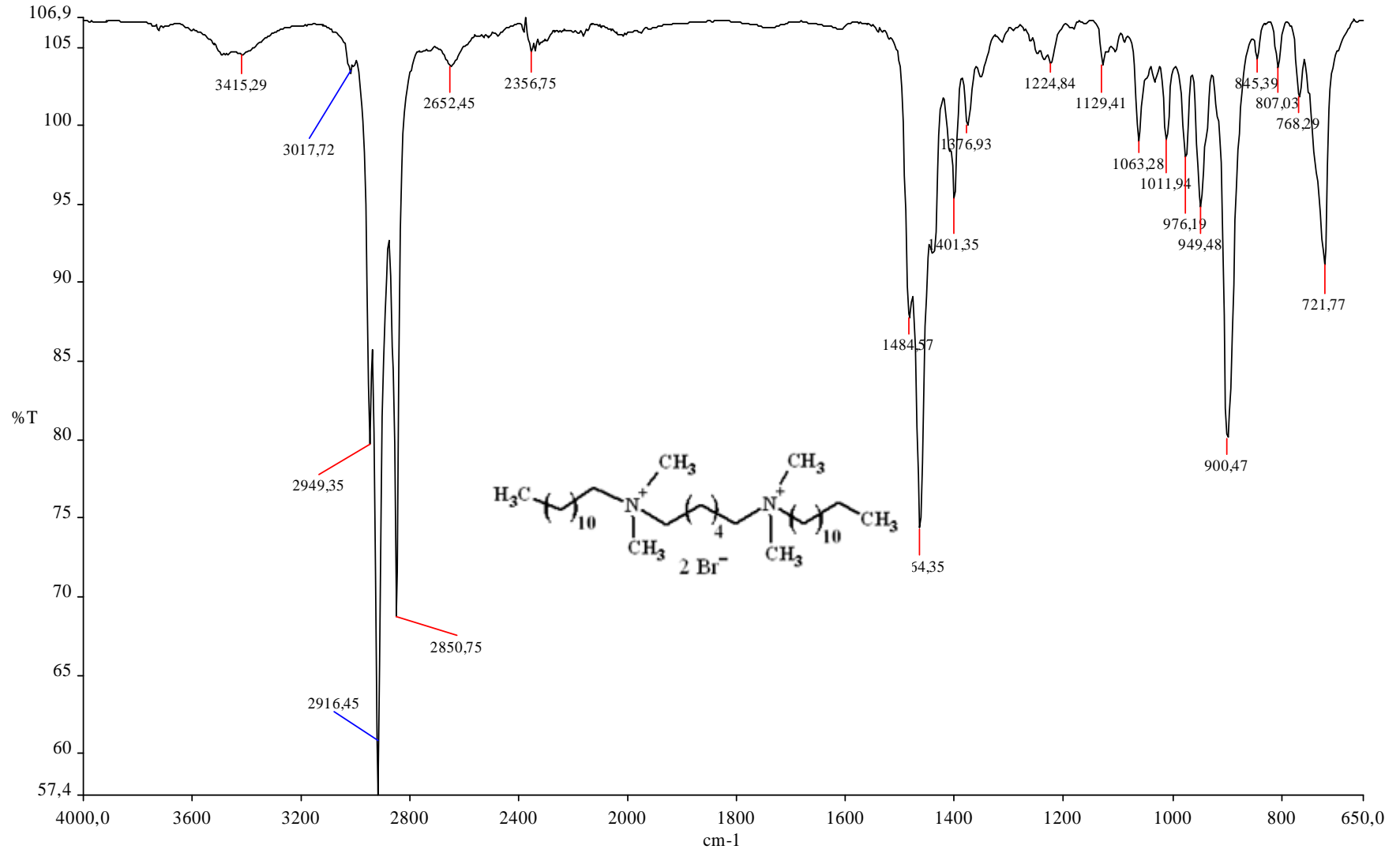
Genel yöntemde belirtildiği üzere, N,N-dimetildodesilamin ile 1,6-dibromohekzanın (1.22 g) reaksiyonundan hazırlandı.

Verim % 98, beyaz katı, e.n 225°C de bozundu.

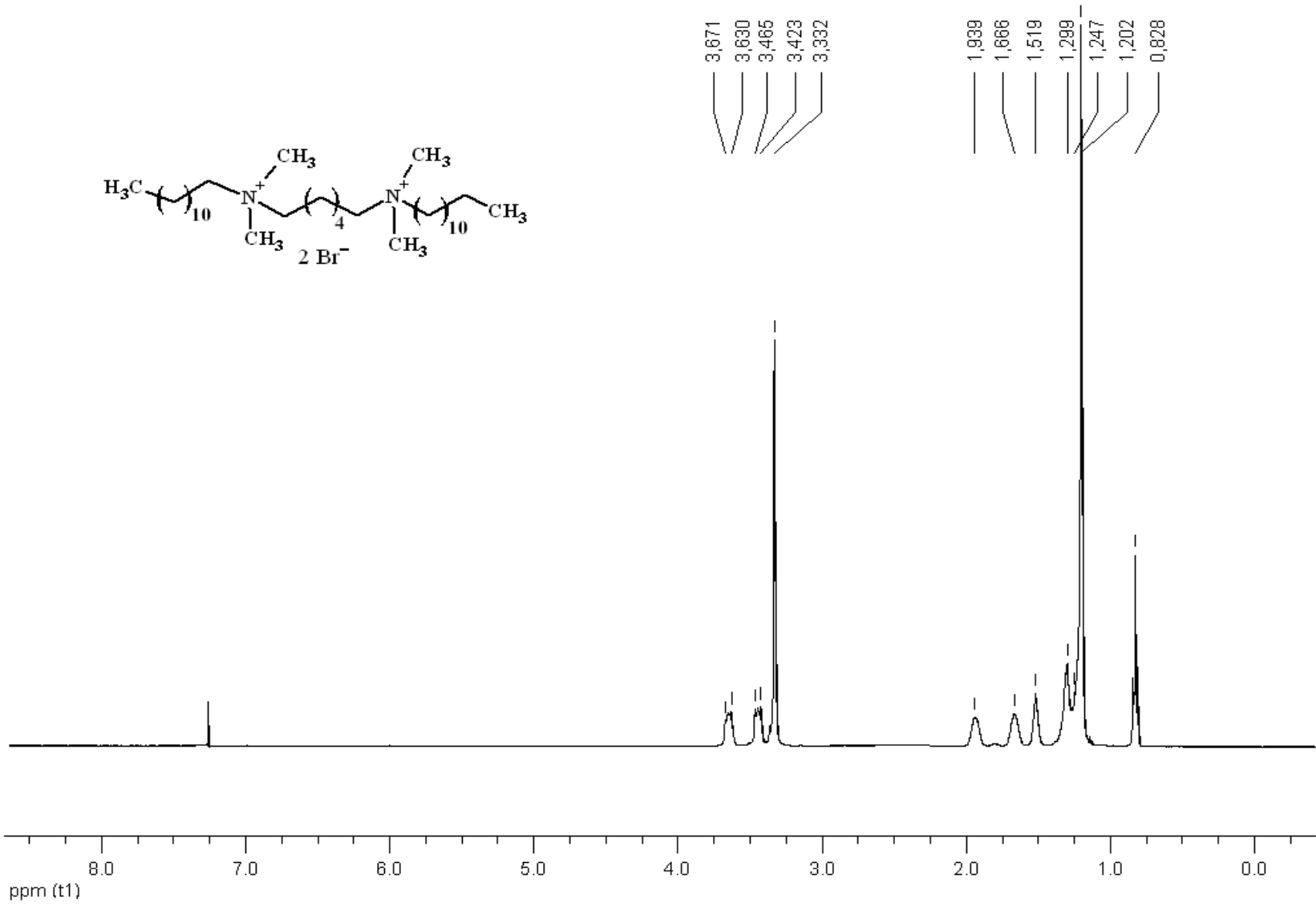
5.2.2.1 Bileşik 2'nin Spektroskopik Analiz Verileri

FTIR (Atr): $\nu = 2949, 2916, 2850$ (alifatik C-H gerilimleri), $1484, 1464, 1401, 1376$ (alifatik, düzlem içi C-H gerilimleri) cm^{-1} .

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): $\delta = 0.82$ (t, $J = 6.8$ Hz, 6H, CH₃), 1.22 (m, 28H, CH₂), 1.29 (brs, 8H, CH₂), 1.51 (brs, 4H, CH₂), 1.66 (brs, 4H, CH₂), 1.93 (brs, 4H, CH₂), 3.33 (s, 12H, N-CH₃), 3.44 (m, 4H, CH₂), 3.64 (m, 4H, CH₂) ppm.

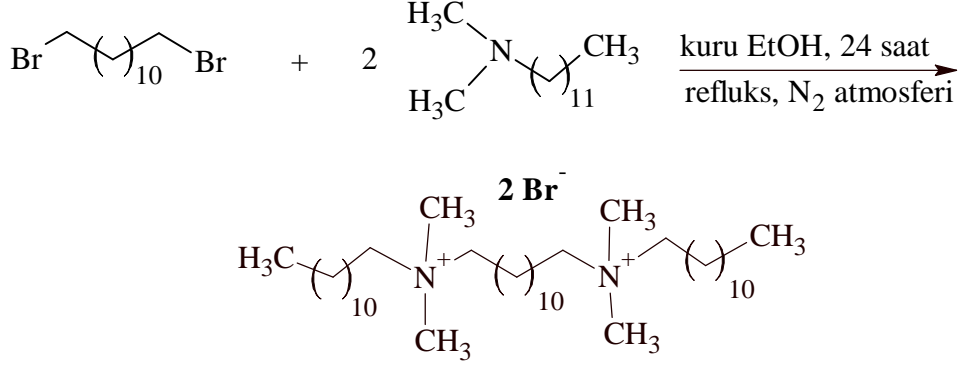


Şekil 5.4 Bileşik 2'nin FTIR (Atr) spektrumu



Şekil 5.5 Bileşik 2'nin ¹H NMR spektrumu (CDCl₃)

**5.2.3 1,12-Bis(dodesildimetilamino)dodekan Dibromür Bileşiğinin Hazırlanması,
(Bileşik 3, C₄₀H₈₆N₂Br₂)**



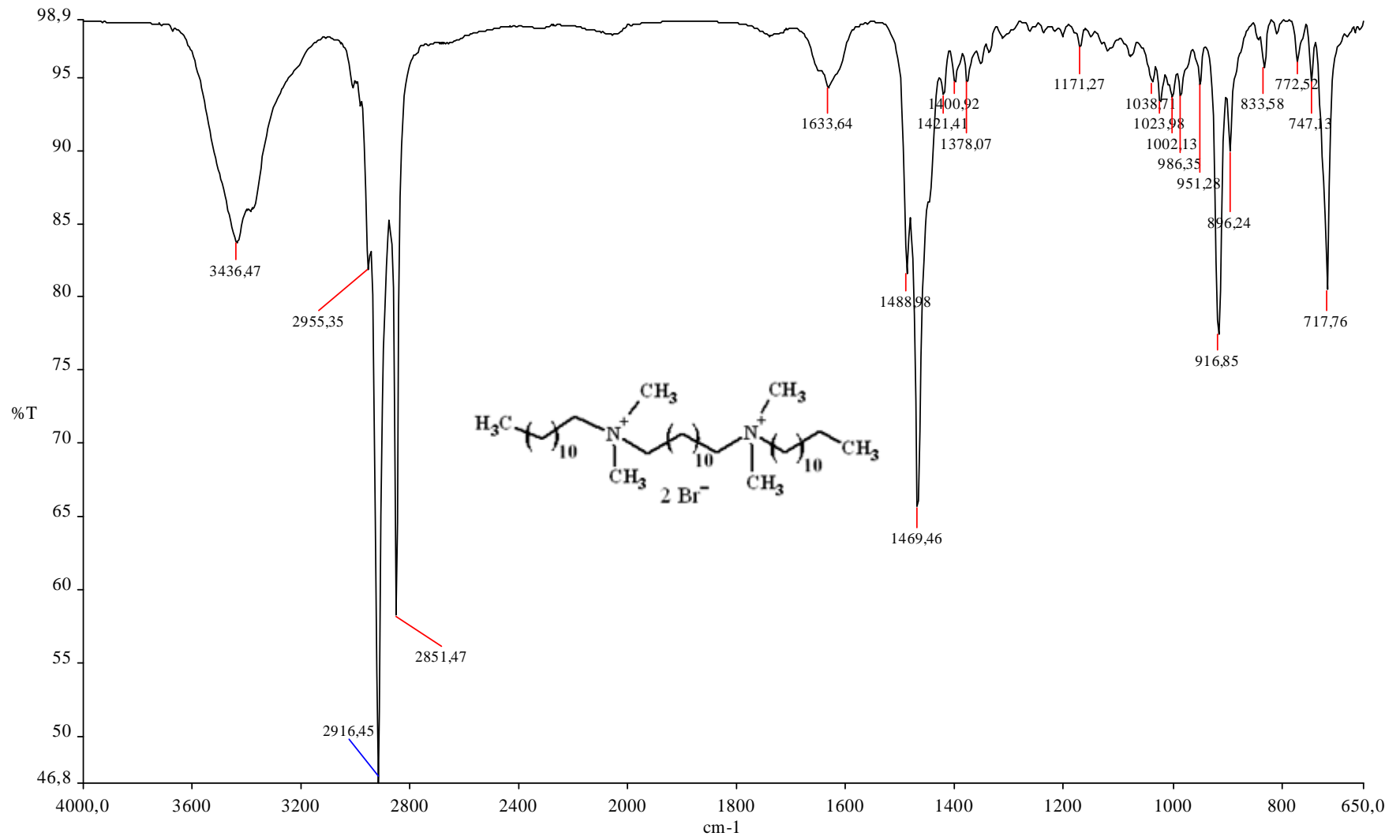
Genel yöntemde belirtildiği üzere, N,N-dimetildodesilamin ile 1,12-dibromododekanın (1.64g) reaksiyonundan hazırlandı.

Verim % 98, beyaz katı, e.n 55-56°C.

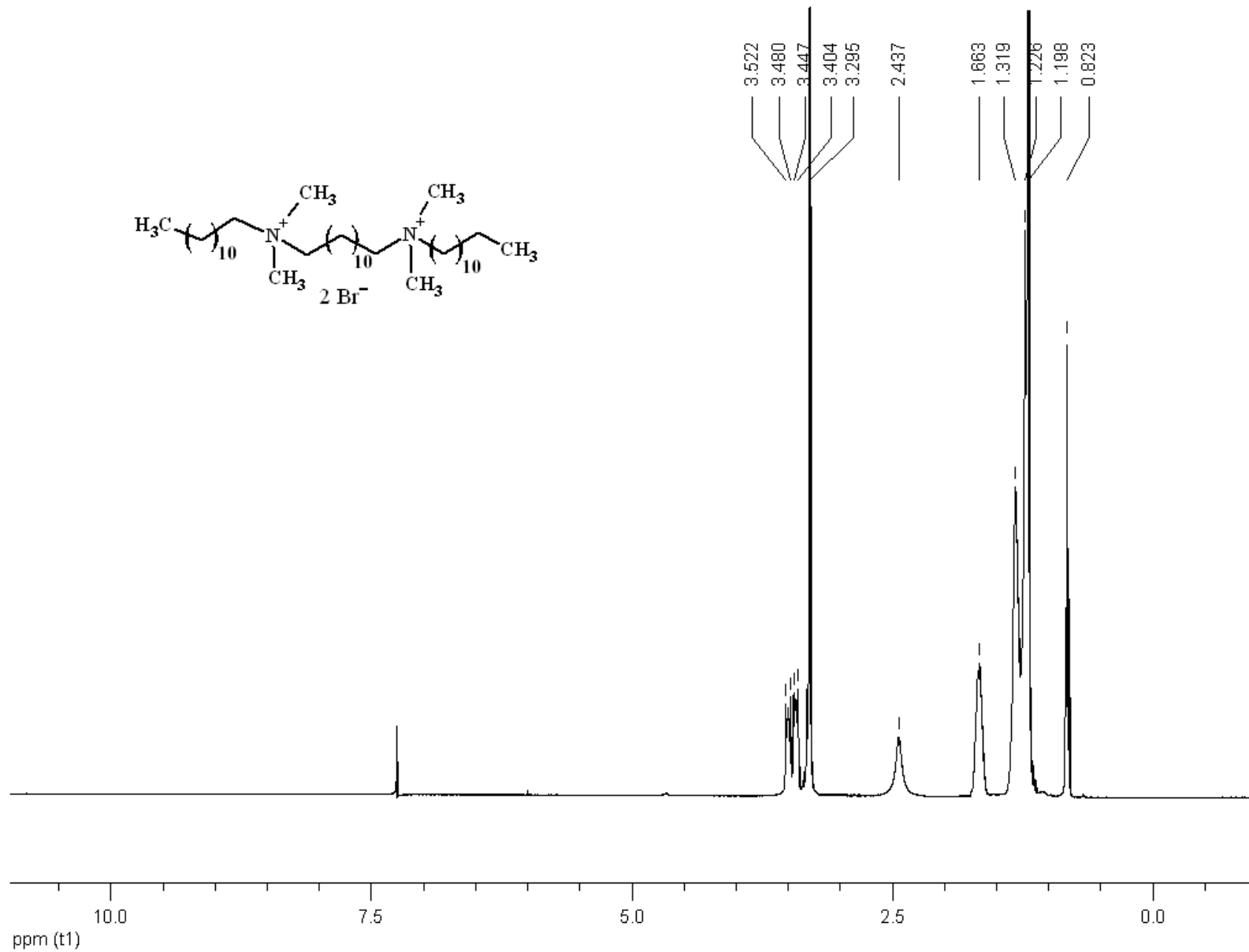
5.2.3.1 Bileşik 3'ün Spektroskopik Analiz Verileri

FTIR (Atr): $\nu = 2955, 2916, 2851$ (alifatik C-H gerilimleri), 1488, 1469, 1421, 1400, 1378 (alifatik, düzlem içi C-H gerilimleri) cm^{-1} .

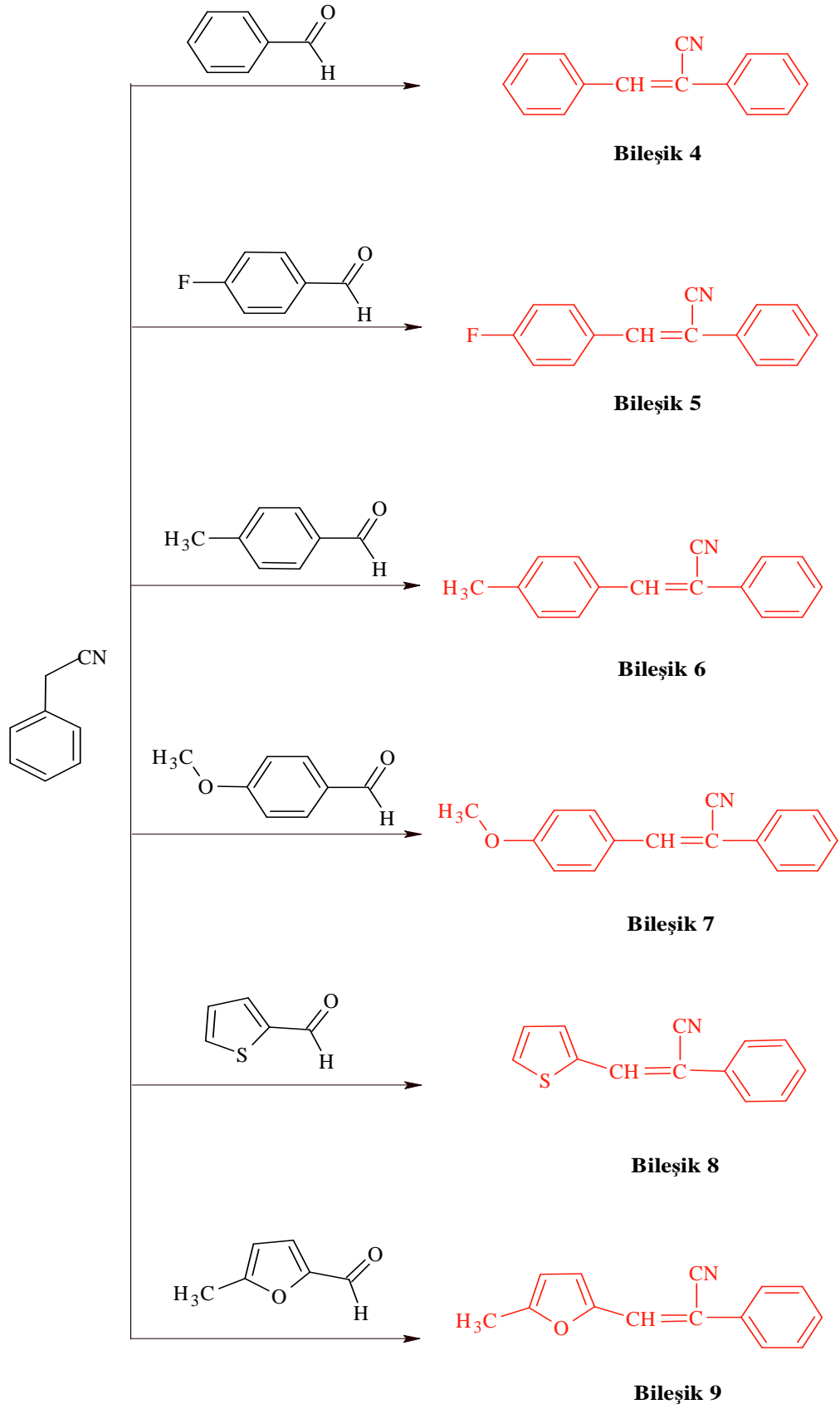
¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): $\delta = 0.82$ (t, $J = 6.8$ Hz, 6H, CH₃), 1.21 (m, 40H, CH₂), 1.32 (brs, 8H, CH₂), 1.66 (brs, 8H, CH₂), 2.43 (brs, 4H, CH₂), 3.29 (s, 12H, N-CH₃), 3.42 (m, 4H, CH₂), 3.50 (m, 4H, CH₂) ppm.



Şekil 5.6 Bileşik 3'ün FTIR (Atr) spektrumu



Şekil 5.7 Bileşik 3'ün ¹H NMR spektrumu (CDCl₃)

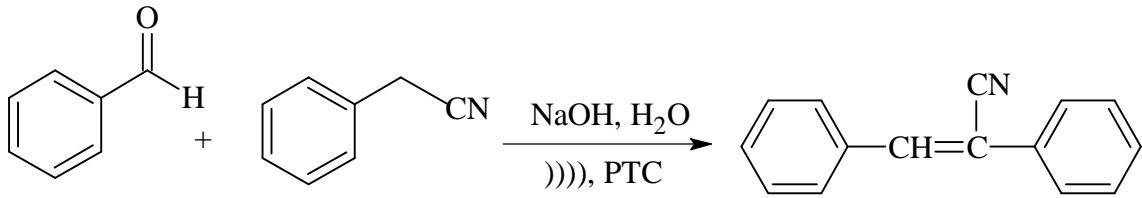


Şekil 5.8 Benzil Siyanürün Kondenzasyonu ile Elde Edilen Ürünler

5.3 Benzil Siyanür ile Aldehitlerin Optimum Koşullardaki Kondenzasyonu İçin Genel Yöntem

Sodyum hidroksit (0.04g, 1mmol) ve faz transfer katalizörü (Bileşik 3) (0.18 g, 0.025 mmol) suda (20 mL) çözüldü. Aldehit (1 mmol) ile benzil siyanür (0.11 g, 1 mmol) karışıma ilave edildi ve reaksiyon kabı ultrasonik banyoda ultrasonik şiddetin en yüksek olduğu bölgeye yerleştirilerek ultrason uygulandı. Reaksiyon sırasında ultrasonik banyonun sıcaklığı soğuk su devredilerek 20 ± 5 °C de sabit tutuldu. Reaksiyonun ilerleyişi TLC kontrolüyle takip edildi. Reaksiyon tamamlandığında oluşan katı ürün süzülerek ayrıldıktan sonra etanolden kristallendirilerek saflaştırıldı.

5.3.1 2,3-Difenilakrilonitril Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 4, C₁₅H₁₁N)



Bileşik 4

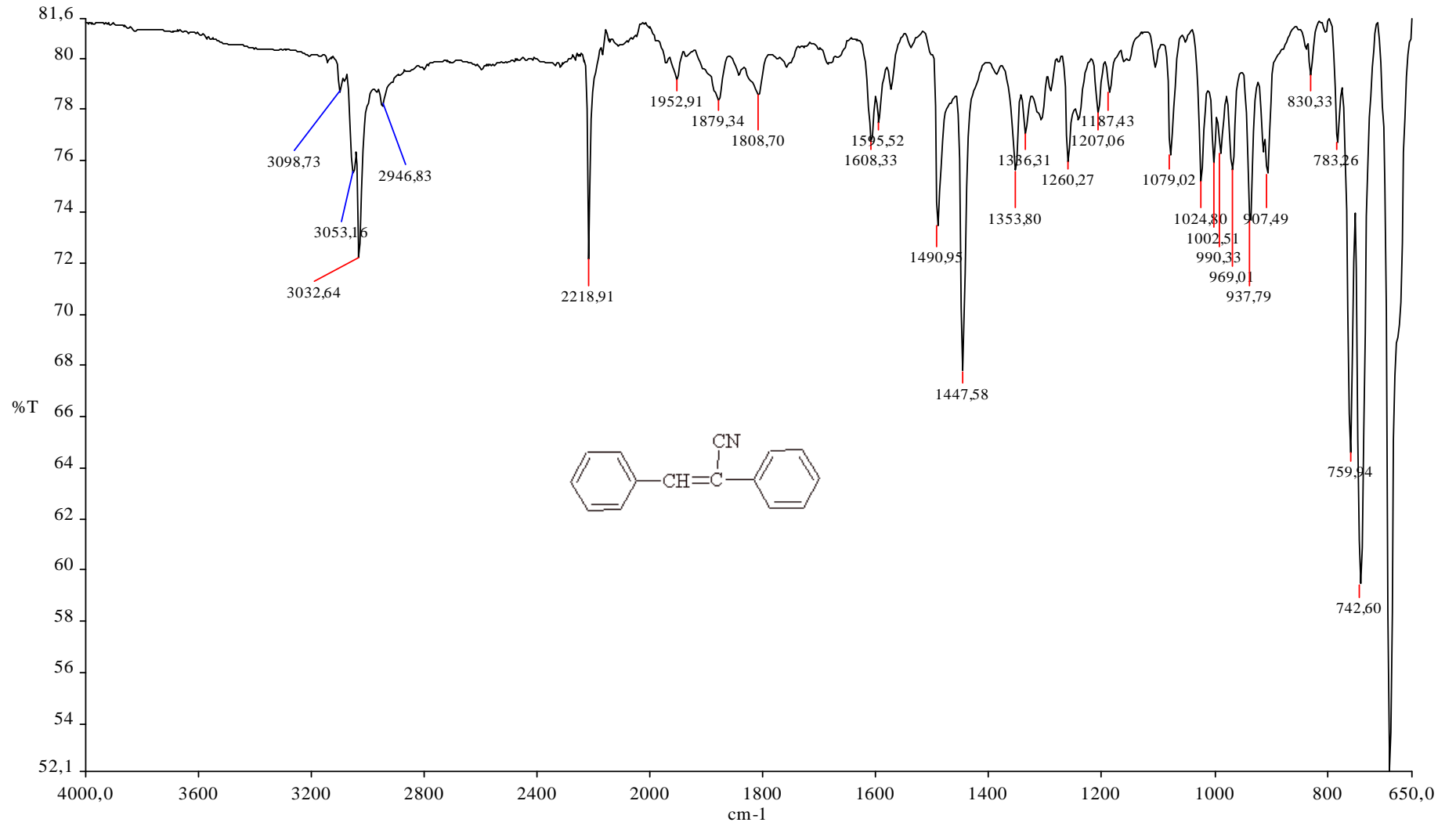
Genel yöntemde belirtildiği üzere, benzaldehit kullanılarak sentezlendi. Toluen/kloroform 1:2 karışımıyla yapılan TLC kontrolleri sonucunda reaksiyonun 10 dakikada tamamlandığı görüldü. Saflaştırma sonucunda **Bileşik 4** beyaz kristaller şeklinde elde edildi.

Verim % 99.46, e.n 87-88°C (Lit. 86-87°C, Villemin vd., 2003).

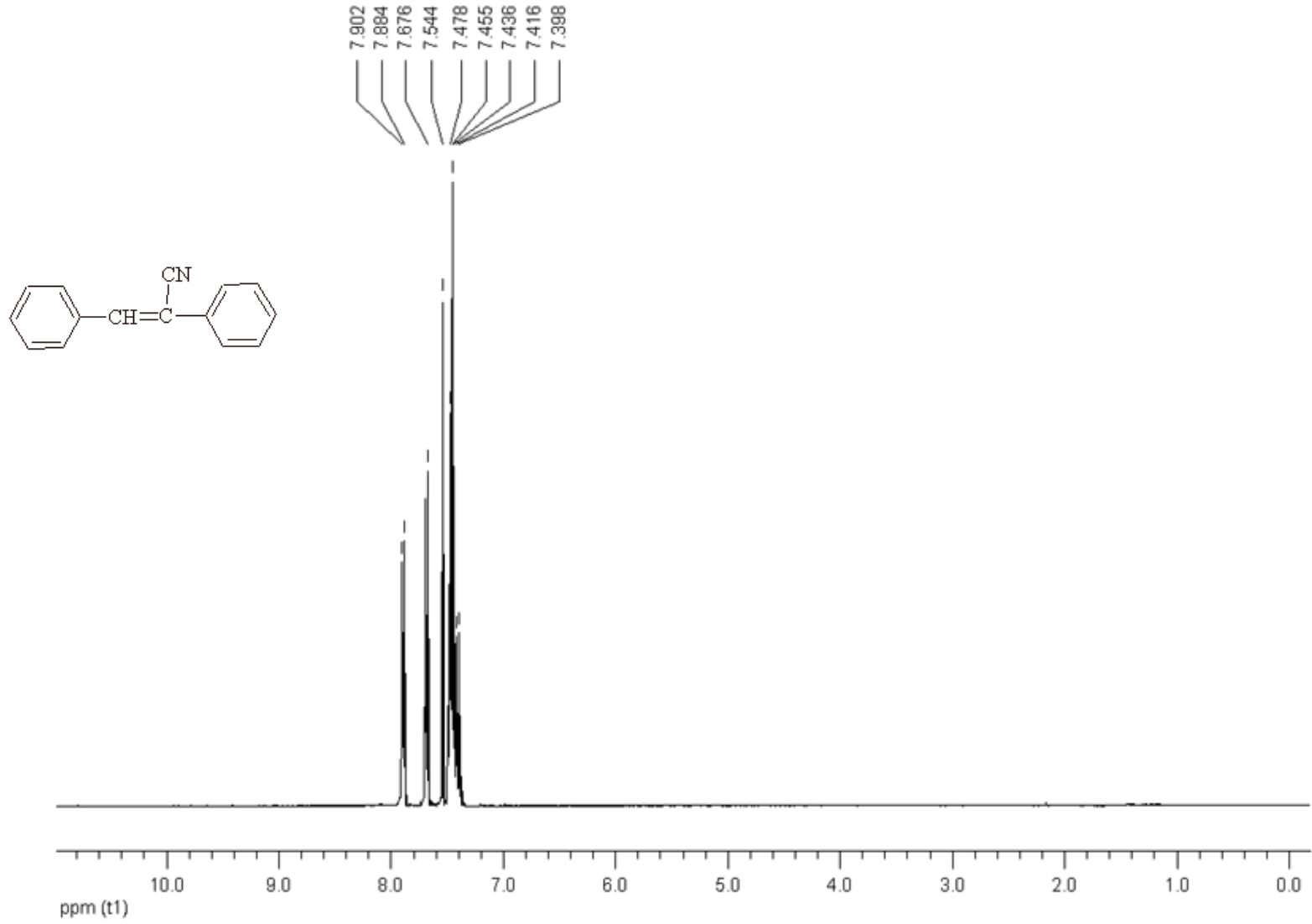
5.3.1.1 Bileşik 4 'ün Spektroskopik Analiz Verileri

FTIR (Atr): $\nu = 3098, 3053, 3032, 2946$ (aromatik =CH gerilimleri), 2218 (C \equiv N gerilimleri), $1608, 1595, 1447$ (C=C gerilimleri), $759, 742, 690$ (substitue halka düzlem dışı =CH eğilimleri) cm^{-1} .

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): $\delta = 7.43$ (m, 6H, aromatik), 7.54 (brs, 1H, =CH), 7.68 (m, 2H, aromatik), 7.88 (m, 2H, aromatik) ppm.

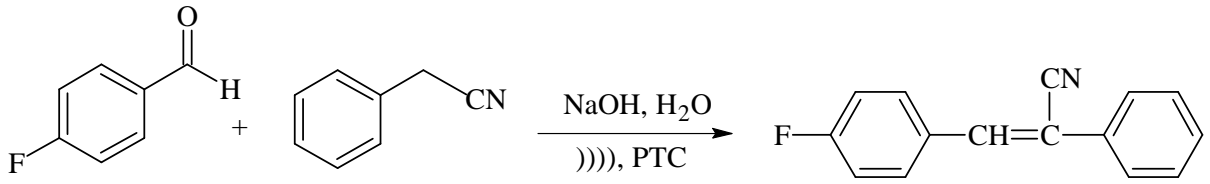


Şekil 5.9 Bileşik 4'ün FTIR (Atr) spektrumu



Şekil 5.10 Bileşik 4'ün ¹H NMR spektrumu (CDCl₃)

5.3.2 2-Fenil-3-(4-florofenil)akrilonitril Bileşiminin Sentezi (Bileşik 5, C₁₅H₁₀FN)



Bileşik 5

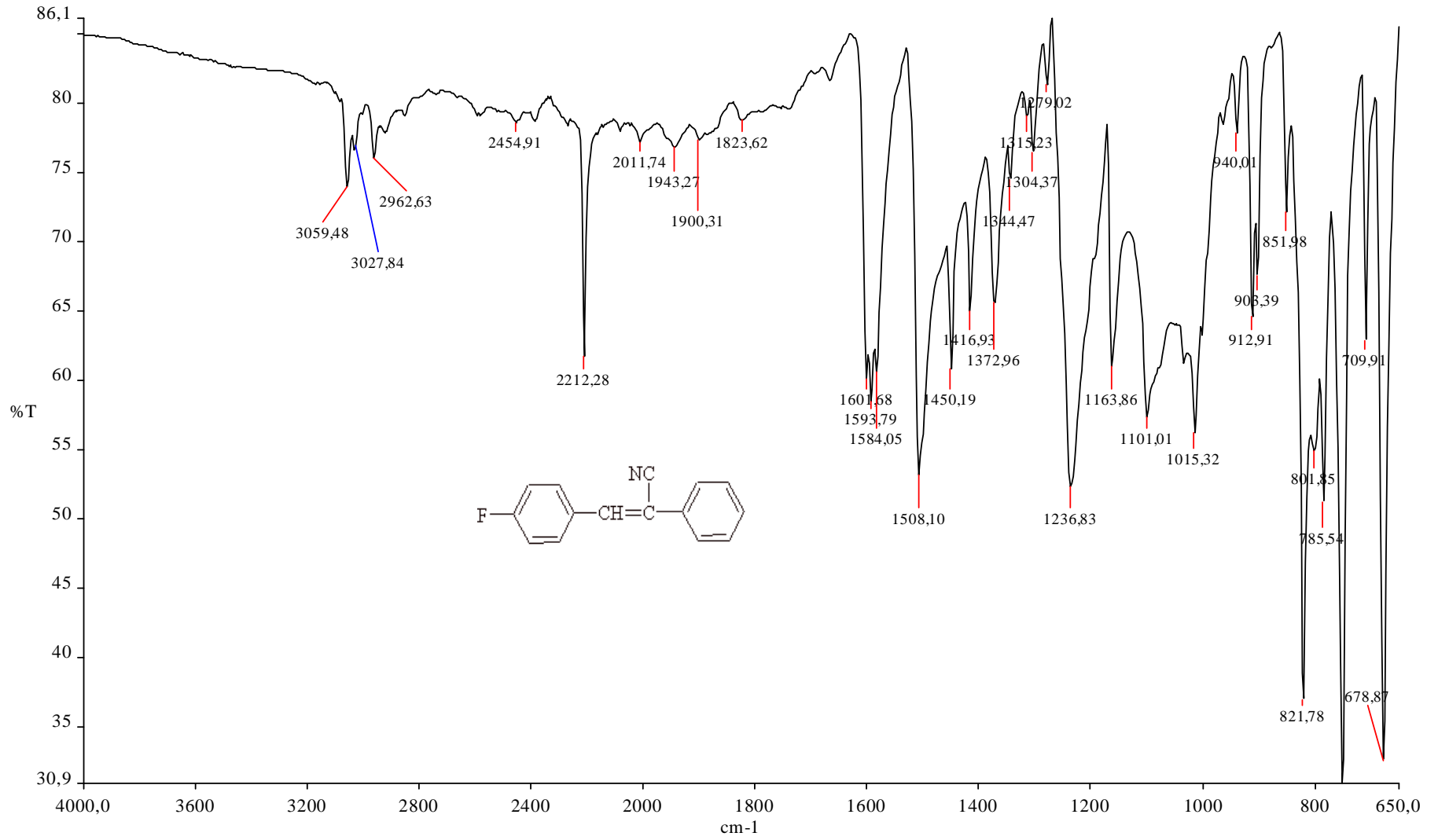
Genel yöntemde belirtildiği üzere, 4-florobenzaldehit kullanılarak sentezlendi. Toluen/kloroform 1:2 karışımıyla yapılan TLC kontrolleri sonucunda reaksiyonun 10 dakikada tamamlandığı görüldü. Saflaştırma sonucunda **Bileşik 5** beyaz kristaller şeklinde elde edildi.

Verim % 99.28, e.n 115°C.

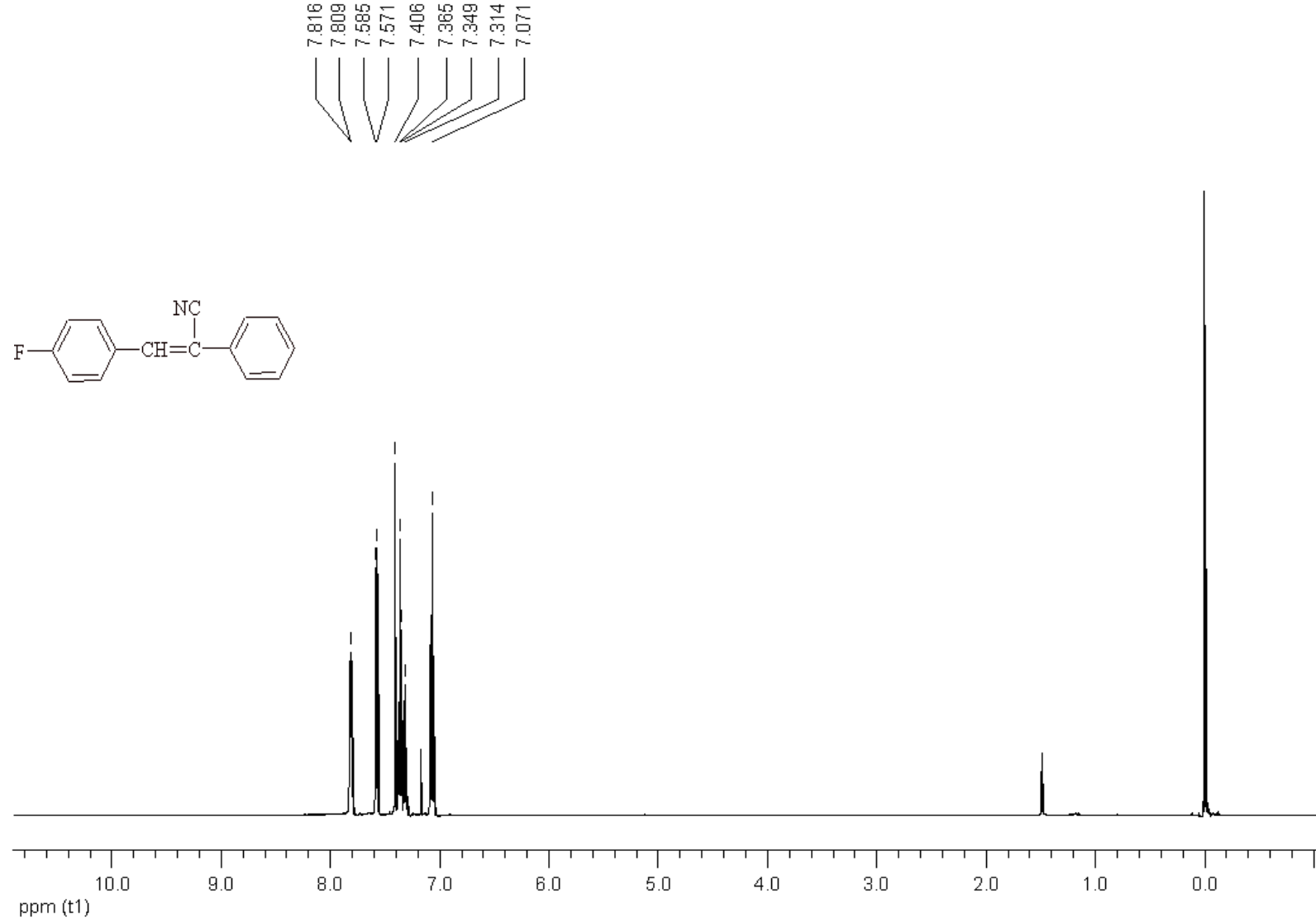
5.3.2.1 Bileşik 5 'in Spektroskopik Analiz Verileri

FTIR (Atr): $\nu = 3059, 2962$ (aromatik =CH gerilimleri), 2212 (C \equiv N gerilimleri), $1601, 1593, 1584$ (C=C gerilmesi), 1236 (aromatik C-H düzlem içi eğilmesi), $1101, 1065$ (substitue halka, düzlem içi =CH eğilimleri), 821 (alkenik =CH eğilmesi), $751, 678$ (substitue halka düzlem dışı =CH eğilimleri) cm^{-1} .

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): $\delta = 7.07$ (m, 2H, aromatik), 7.33 (m, 3H, aromatik), 7.40 (brs, 1H, =CH), 7.57 (m, 2H, aromatik), 7.81 (m, 2H, aromatik) ppm.

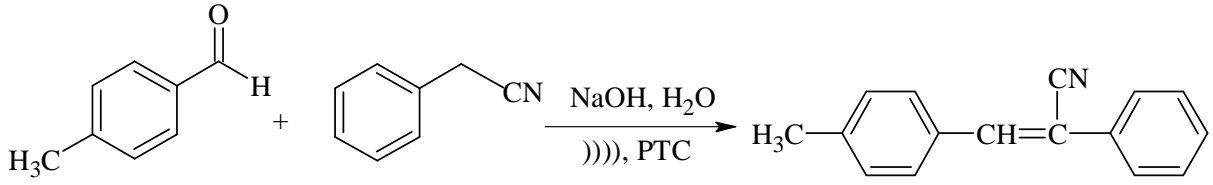


Şekil 5.11 Bileşik 5'in FTIR (Atr) spektrumu



Şekil 5.12 Bileşik 5'in ¹H NMR spektrumu (CDCl₃)

5.3.3 2-Fenil-3-(4-metilfenil)akrilonitril Bileşiminin Sentezi (Bileşik 6, C₁₆H₁₃N)



Bileşik 6

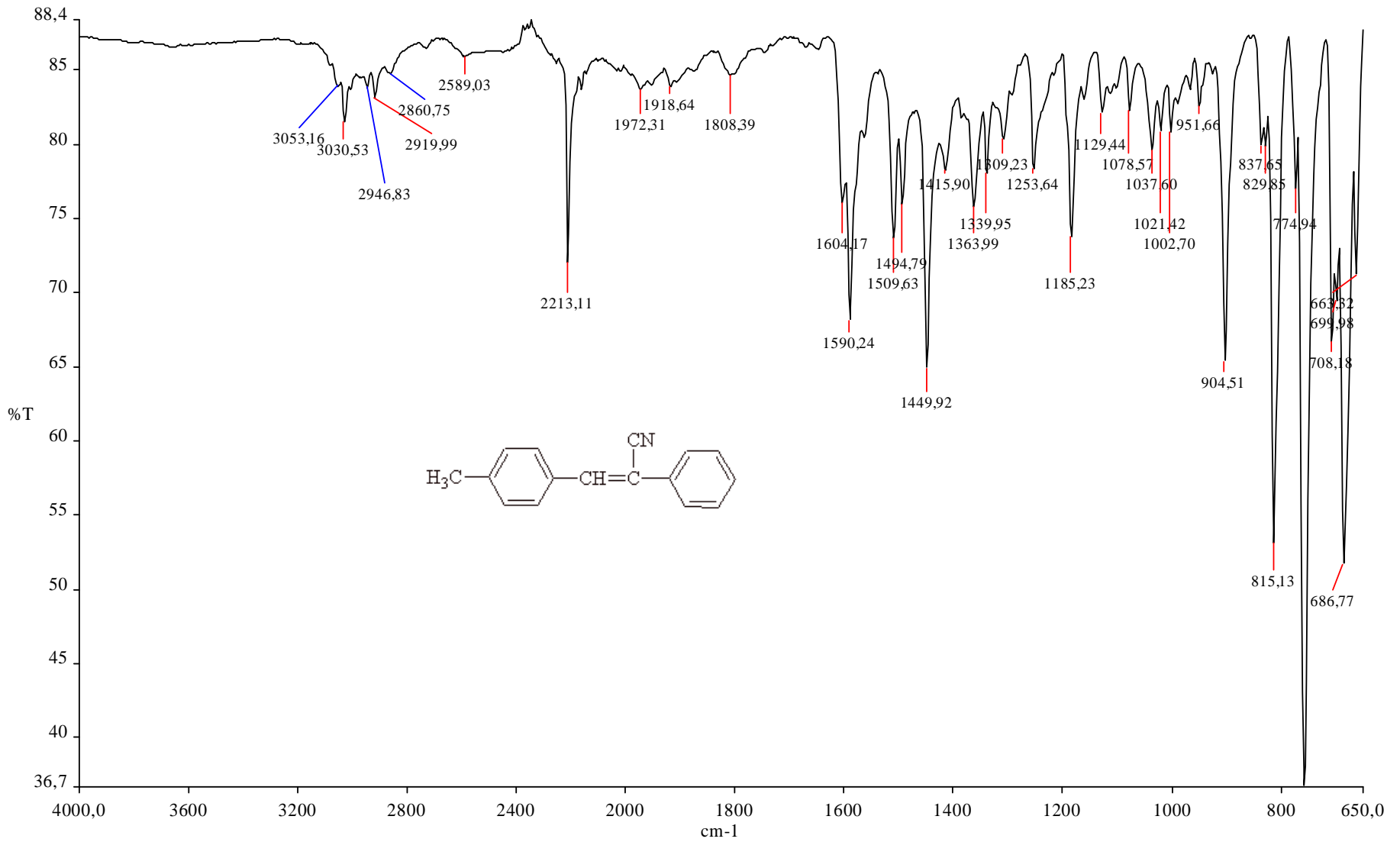
Genel yöntemde belirtildiği üzere, 4-metilbenzaldehit kullanılarak sentezlendi. Toluen/kloroform 1:2 karışımıyla yapılan TLC kontrolleri sonucunda reaksiyonun 95 dakikada tamamlandığı görüldü. Saflaştırma sonucunda **Bileşik 6** beyaz kristaller şeklinde elde edildi.

Verim % 55.16, e.n 61-62°C.

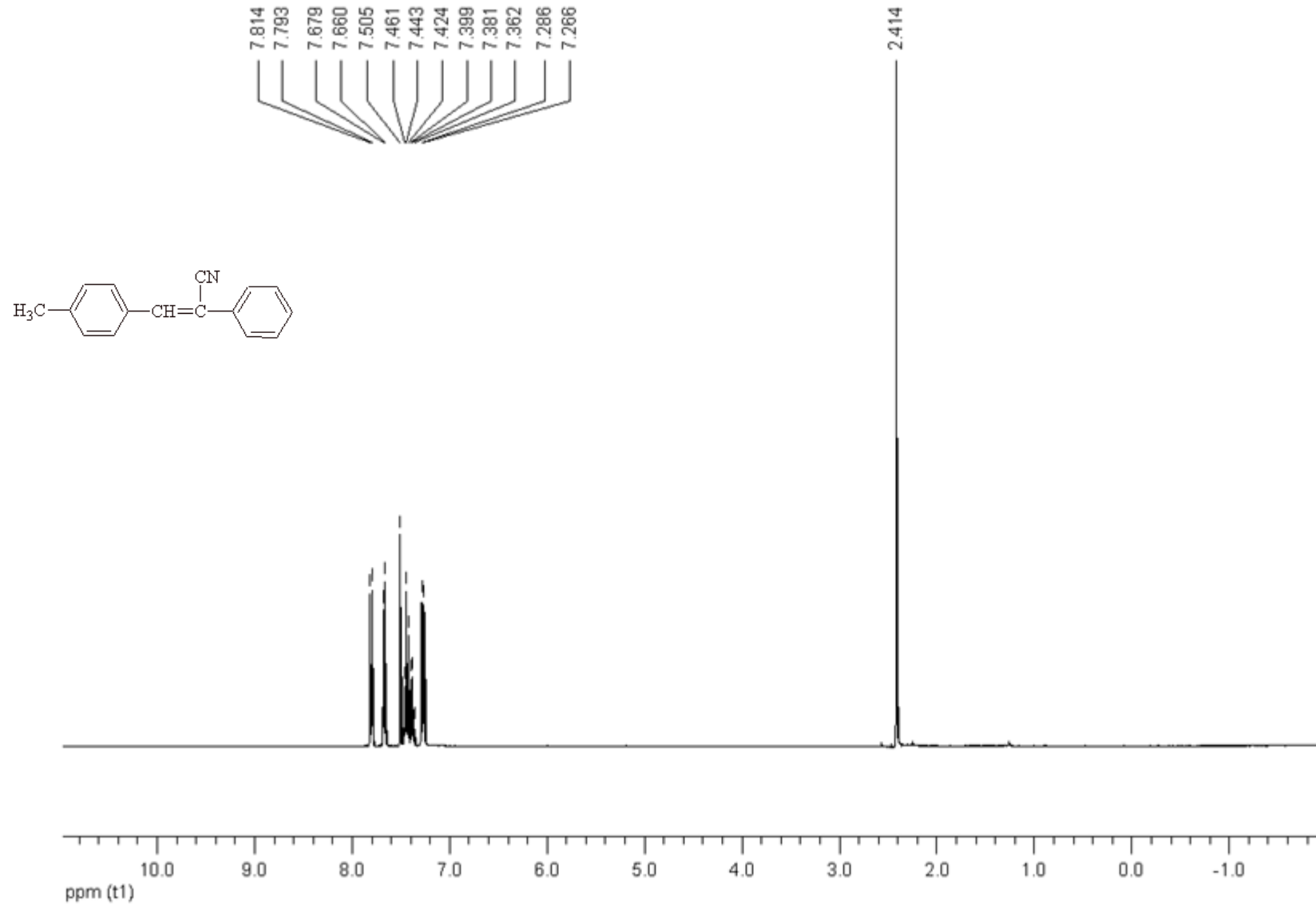
5.3.3.1 Bileşik 6'nın Spektroskopik Analiz Verileri

FTIR (Atr): $\nu = 3030$ (aromatik =CH gerilmeleri), 2213 (C \equiv N gerilimi), 1604, 1590 (C=C gerilmeleri), 1446 (alifatik C-H eğilimi), 815 (alkenik =CH eğilimi), 758, 686 (substitue halka düzlem dışı =CH eğilimleri) cm⁻¹

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): $\delta = 2.41$ (s, 3H, CH₃), 7.27 (m, 2H, aromatik), 7.41 (m, 3H, aromatik), 7.50 (brs, 1H, =CH), 7.67 (m, 2H, aromatik), 7.80 (m, 2H, aromatik) ppm.

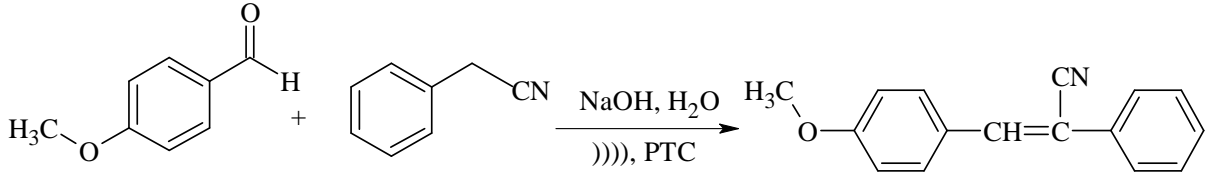


Şekil 5.13 Bileşik 6'nın FTIR (Atr) spektrumu



Şekil 5.14 Bileşik 6'nın ¹H NMR spektrumu (CDCl₃)

5.3.4 2-Fenil-3-(4-metoksifenil)akrilonitril Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 7, C₁₆H₁₃NO)



Bileşik 7

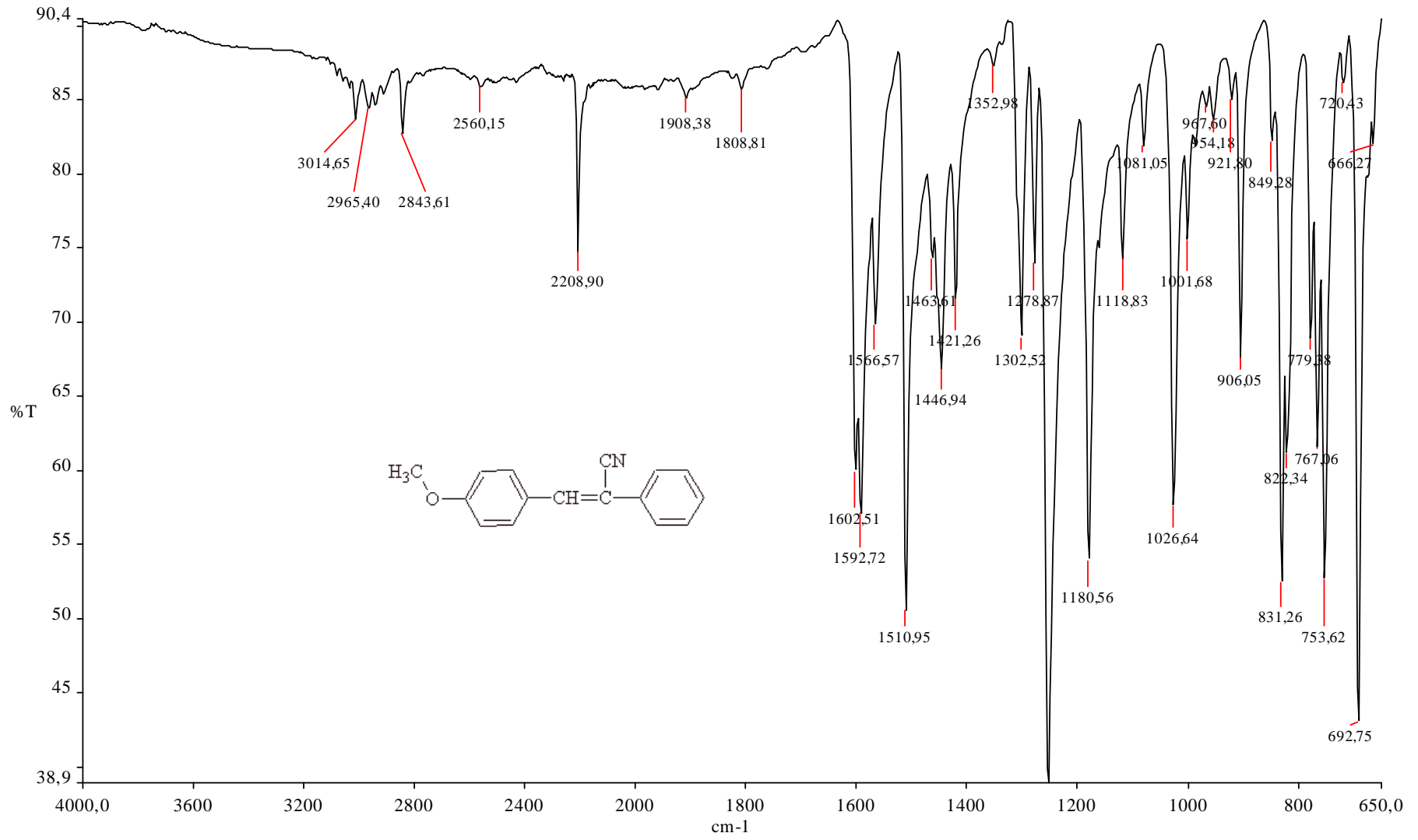
Genel yöntemde belirtildiği üzere, 4-metoksibenzaldehit kullanılarak sentezlendi. Toluen/kloroform 1:2 karışımıyla yapılan TLC kontrolleri sonucunda reaksiyonun 180 dakikada tamamlandığı görüldü. Saflaştırma sonucunda **Bileşik 7** sarı kristaller şeklinde elde edildi.

Verim % 66.86, e.n 93.5-94.5°C (Lit. 95°C, Loupy vd., 2005).

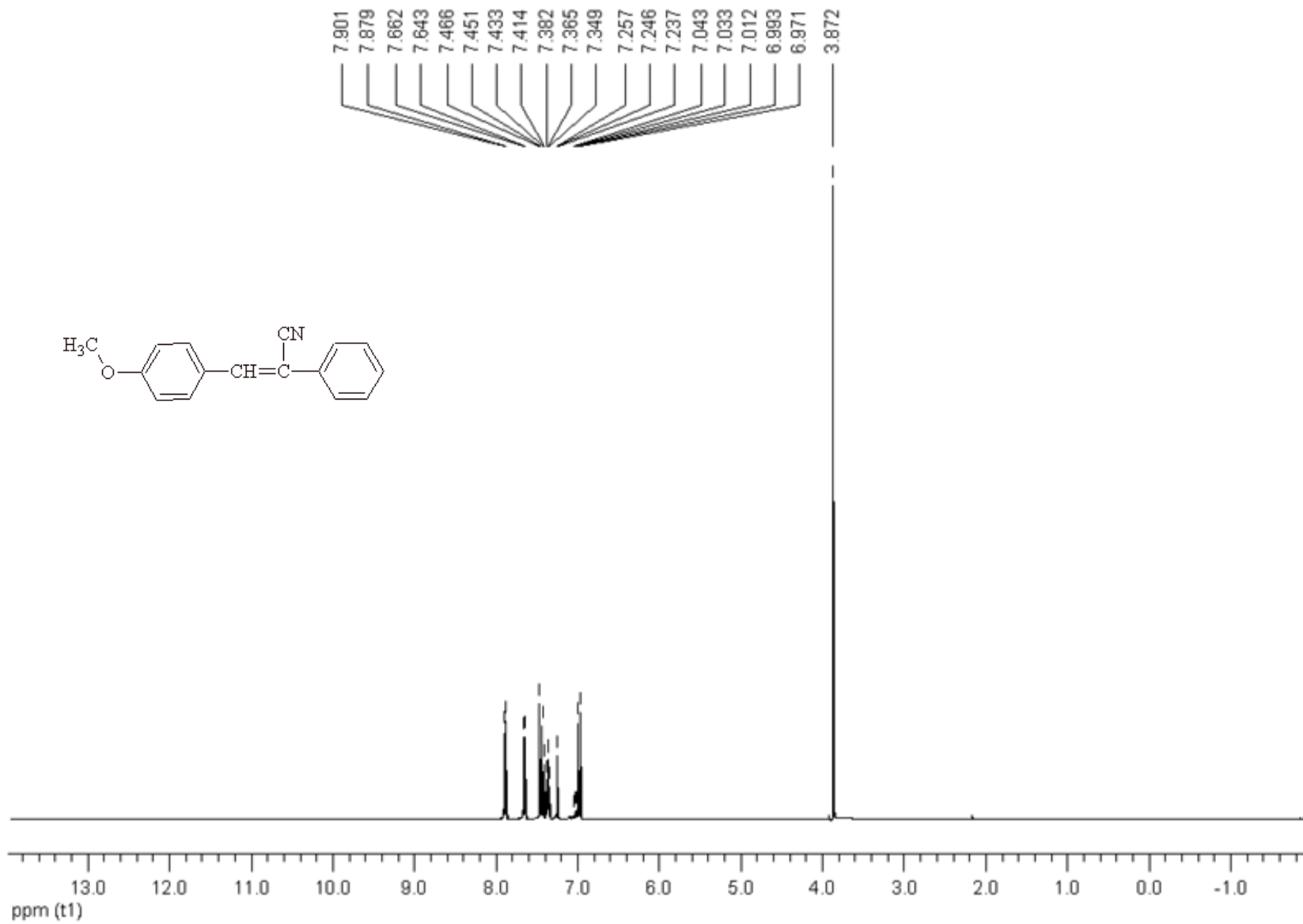
5.3.4.1 Bileşik 7 'nin Spektroskopik Analiz Verileri

FTIR (Atr): $\nu = 3014, 2965$ (aromatik =CH gerilmeleri), 2843 (Ar-O-CH₃ C-H simetrik gerilmesi), 2208 (C \equiv N gerilimi), $1602, 1592, 1510$ (C=C gerilmeleri), 1253 (C-O-C asimetrik gerilmesi), 1026 (substitue halka düzlem içi =CH eğilimi), 831 (alkenik =CH eğilmesi), $753, 692$ (substitue halka düzlem dışı =CH eğilimleri) cm⁻¹.

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): $\delta = 3.87$ (s, 3H, OCH₃), 6.98 (m, 2H, aromatik), 7.39 (m, 3H, aromatik), 7.46 (brs, 1H, =CH), 7.65 (m, 2H, aromatik), 7.88 (m, 2H, aromatik) ppm.

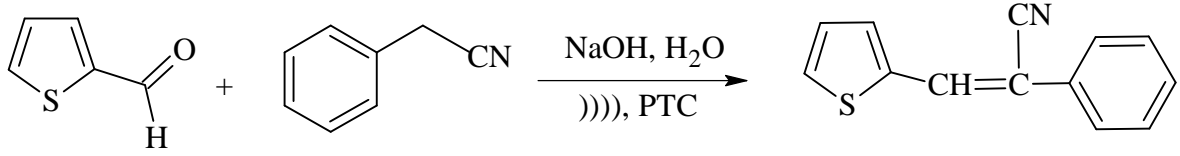


Şekil 5.15 Bileşik 7'nin FTIR (Atr) spektrumu



Şekil 5.16 Bileşik 7'nin ¹H NMR spektrumu (CDCl₃)

5.3.5 2-Fenil-3-(2-tiyenil)akrilonitril Bileşğinin Sentezi (Bileşik 8, C₁₃H₉NS)



Bileşik 8

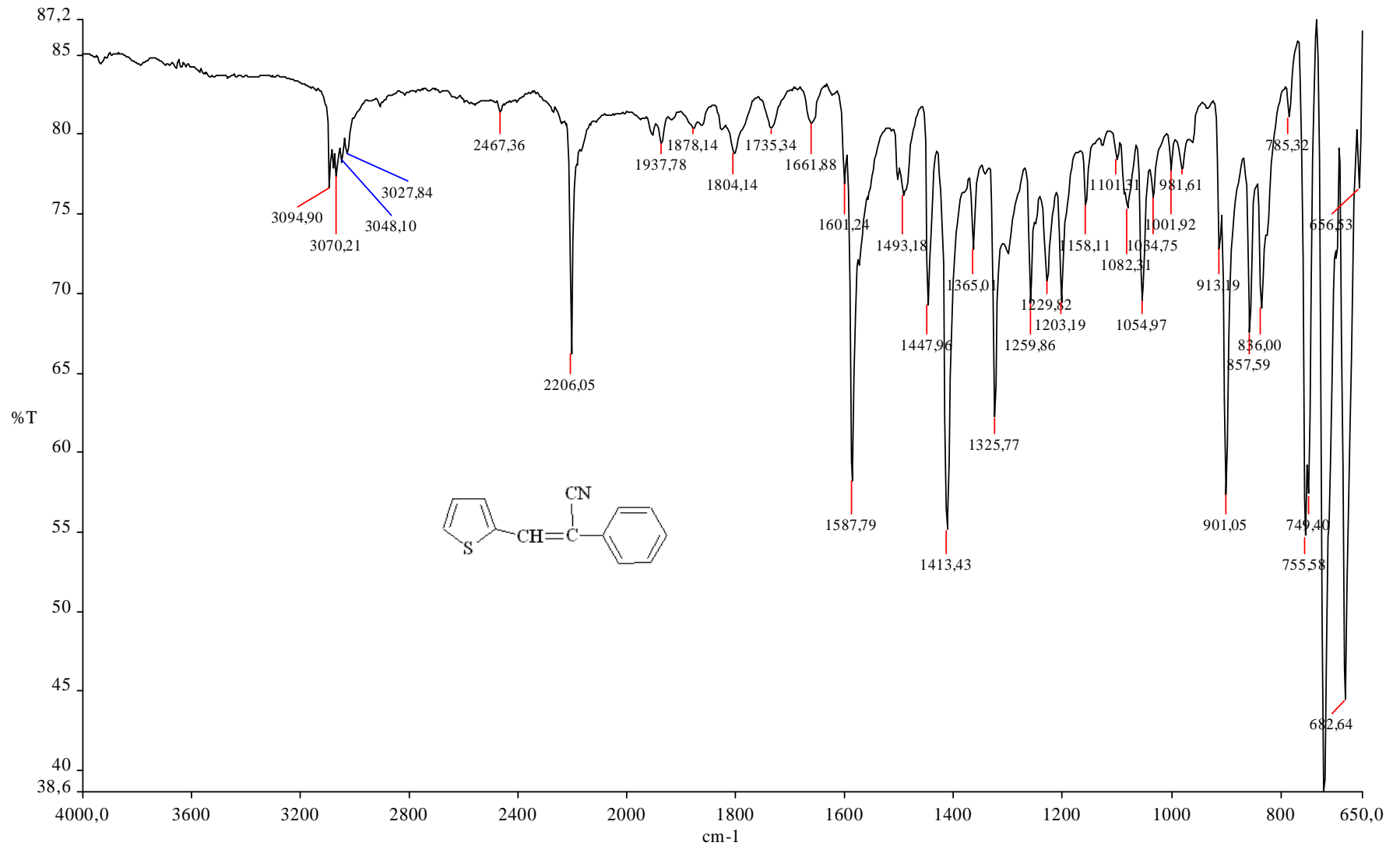
Genel yöntemde belirtildiğı üzere, tiyofen-2-karbaldehit kullanılarak sentezlendi. Toluen/kloroform 1:2 karışımıyla yapılan TLC kontrolleri sonucunda reaksiyonun 10 dakikada tamamlandığı görüldü. Safılaştırma sonucunda **Bileşik 8** sarı dikdörtgen kristaller şeklinde elde edildi.

Verim % 90.41, e.n 96-97°C.

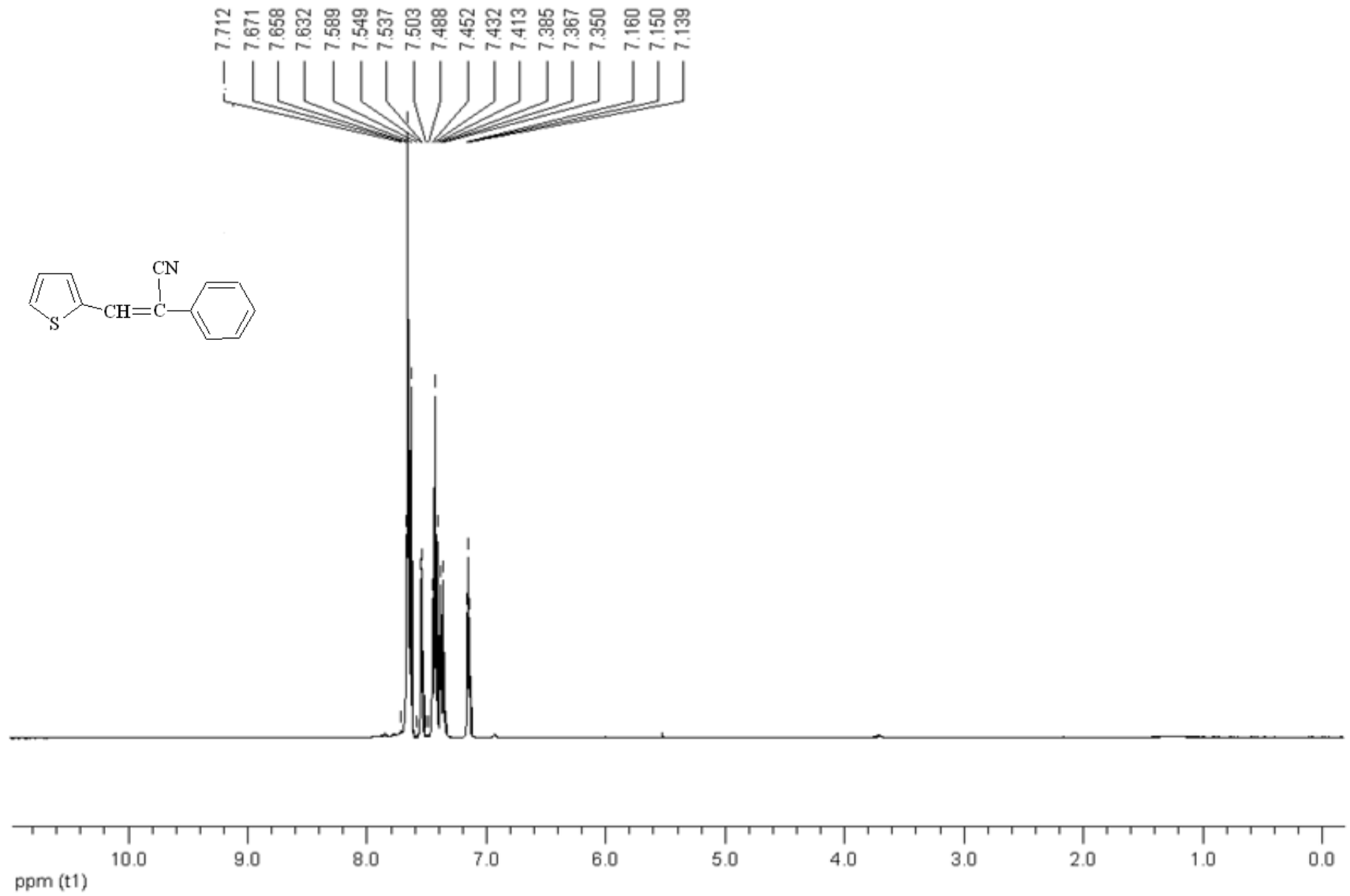
5.3.5.1 Bileşik 8 'in Spektroskopik Analiz Verileri

FTIR (Atr): $\nu = 3094, 3070, 3027$ (aromatik =CH gerilimleri), 2206 (C \equiv N gerilimi), $1587, 1447$ (C=C gerilimi), $721, 682$ (substitue halka düzlem dışı =CH eğilimleri) cm^{-1} .

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): $\delta = 7.14$ (m, 1H, tiyofen), 7.37 (brd, $J = 7.0$ Hz, 1H, tiyofen), 7.43 (m, 2H, aromatik), 7.54 (brd, $J = 4.6$ Hz, 1H, tiyofen), 7.63 (brs, 1H, =CH), 7.65 (m, 3H, aromatik) ppm.

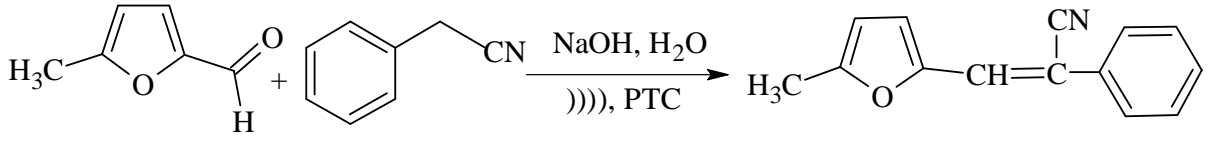


Şekil 5.17 Bileşik 8'in FTIR (Atr) spektrumu



Şekil 5.18 Bileşik 8'in ^1H NMR spektrumu (CDCl_3)

5.3.6 2-Fenil-3-(5-metil-2-furil)akrilonitril Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 9, C₁₄H₁₁NO)



Bileşik 9

Genel yöntemde belirtildiği üzere, 5-metilfuran-2-karbaldehit kullanılarak sentezlendi. Etil asetat/hekzan 1:3 karışımıyla yapılan TLC kontrolleri sonucunda reaksiyonun 40 dakikada tamamlandığı görüldü. Saflaştırma sonucunda **Bileşik 9** açık sarı kristaller şeklinde elde edildi.

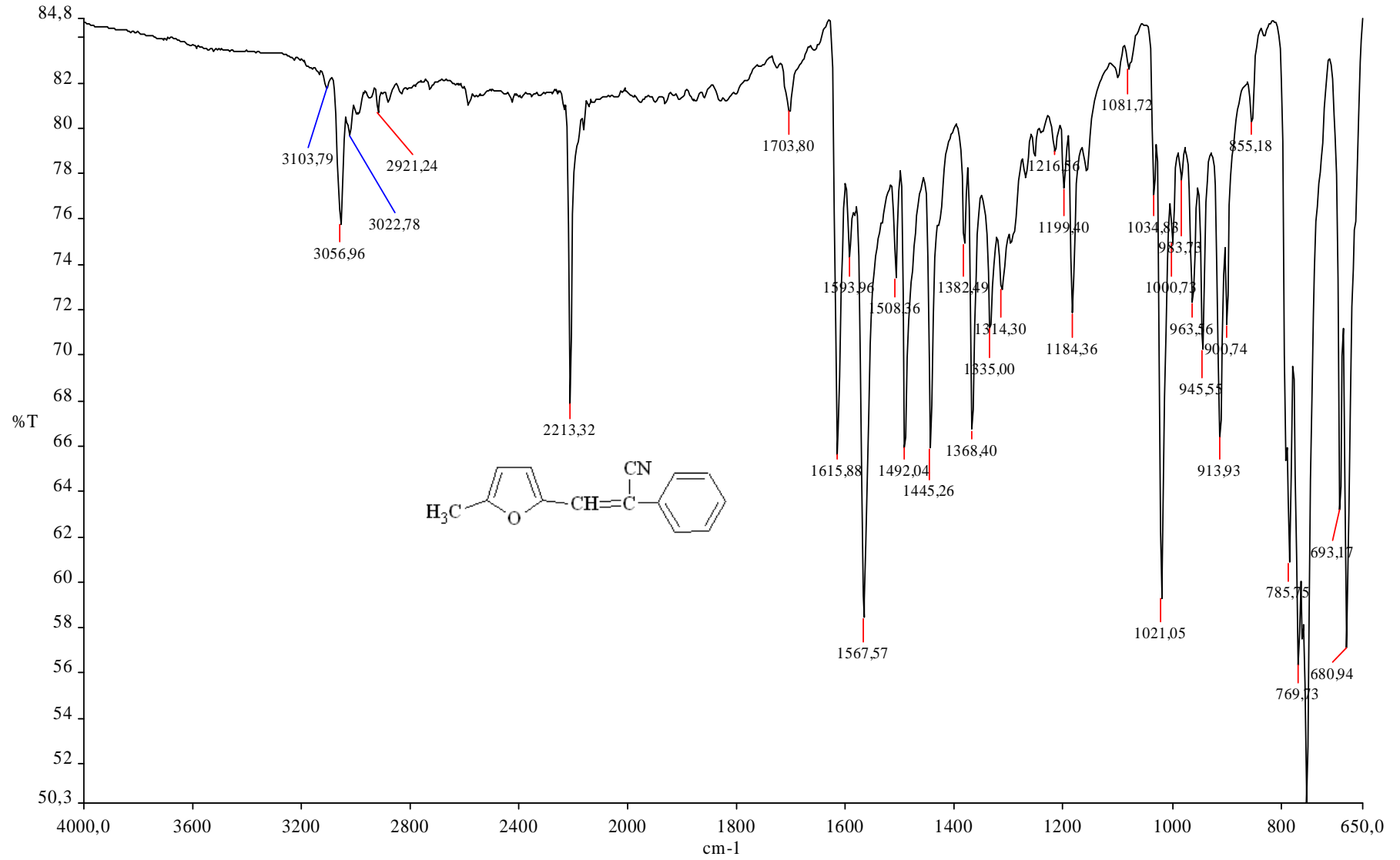
Verim % 94.84, e.n 83-84°C.

5.3.6.1 Bileşik 9 'un Spektroskopik Analiz Verileri

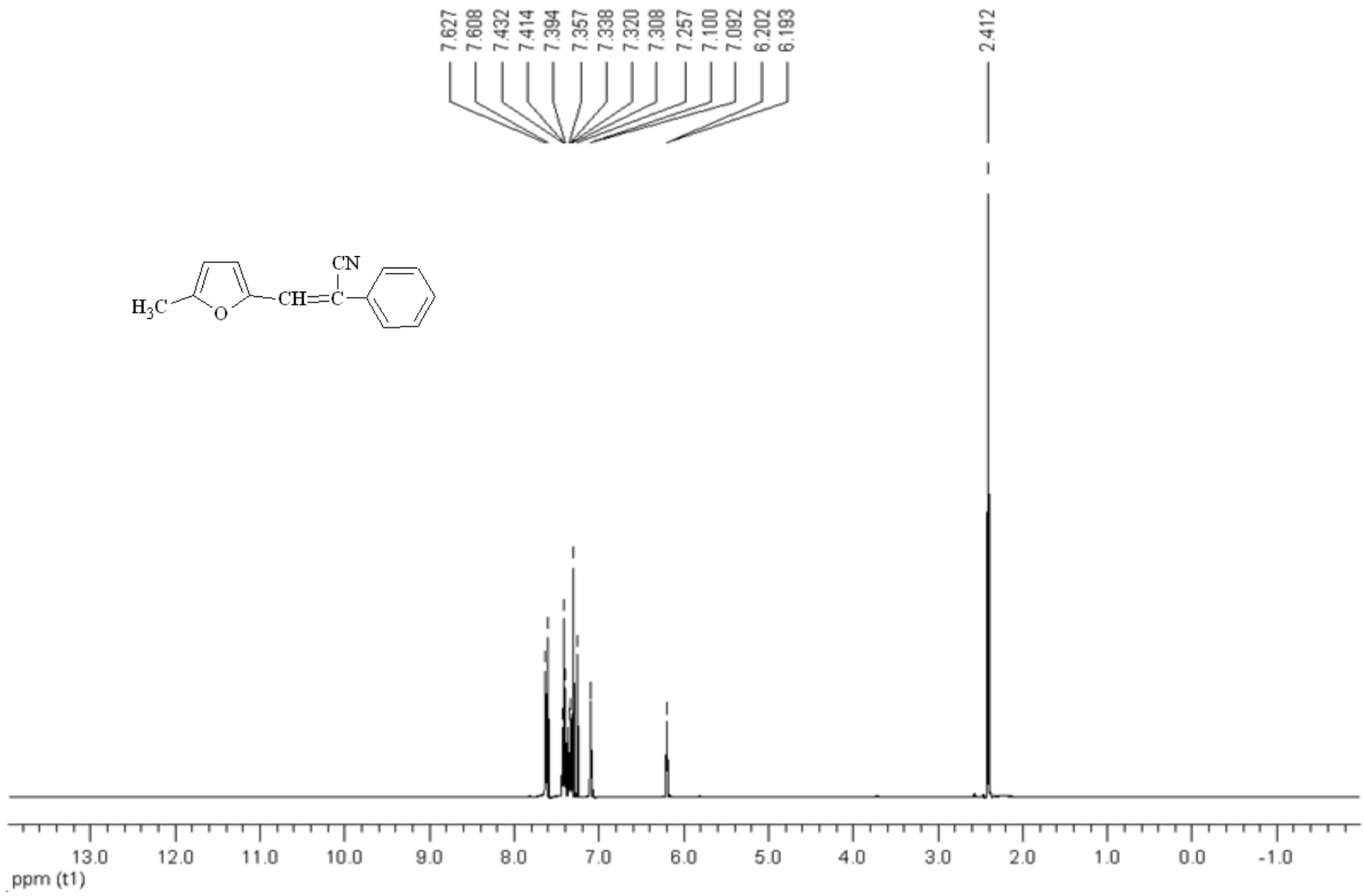
FTIR (Atr): $\nu = 3056, 3022$ (aromatik =CH gerilmeleri), 2213 (C \equiv N gerilimi), $1615, 1567$ (C=C gerilmeleri), 1445 (alifatik C-H eğilimi), 1021 (substitue halka düzlem içi =CH eğilimi), $769, 753$ (substitue halka düzlem dışı =CH eğilimleri) cm⁻¹.

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): $\delta = 2.41$ (s, 3H, CH₃), 6.19 (d, $J=3.5$ Hz, 1H, aromatik furan), 7.09 (d, $J=3.5$ Hz, 1H, aromatik furan), 7.30 (brs, 1H, =CH), 7.38 (m, 3H, aromatik), 7.61 (m, 2H, aromatik) ppm.

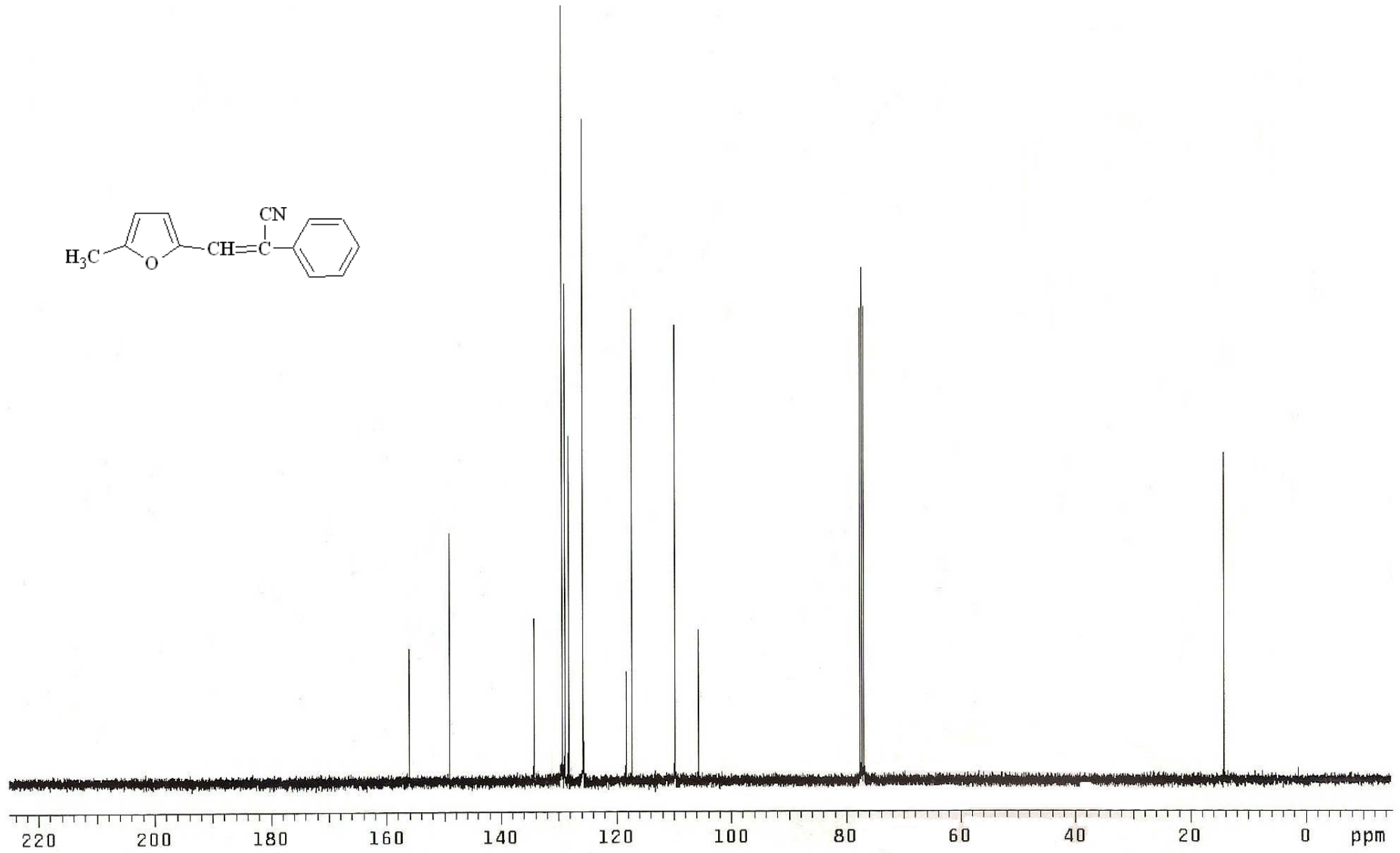
¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz): $\delta = 14$ (CH₃), 106 (=CCN), $110, 117$ (furan), 119 (CN), 126 (=CH), $128, 129, 130, 135$ (aromatik), $149, 156$ (furan).



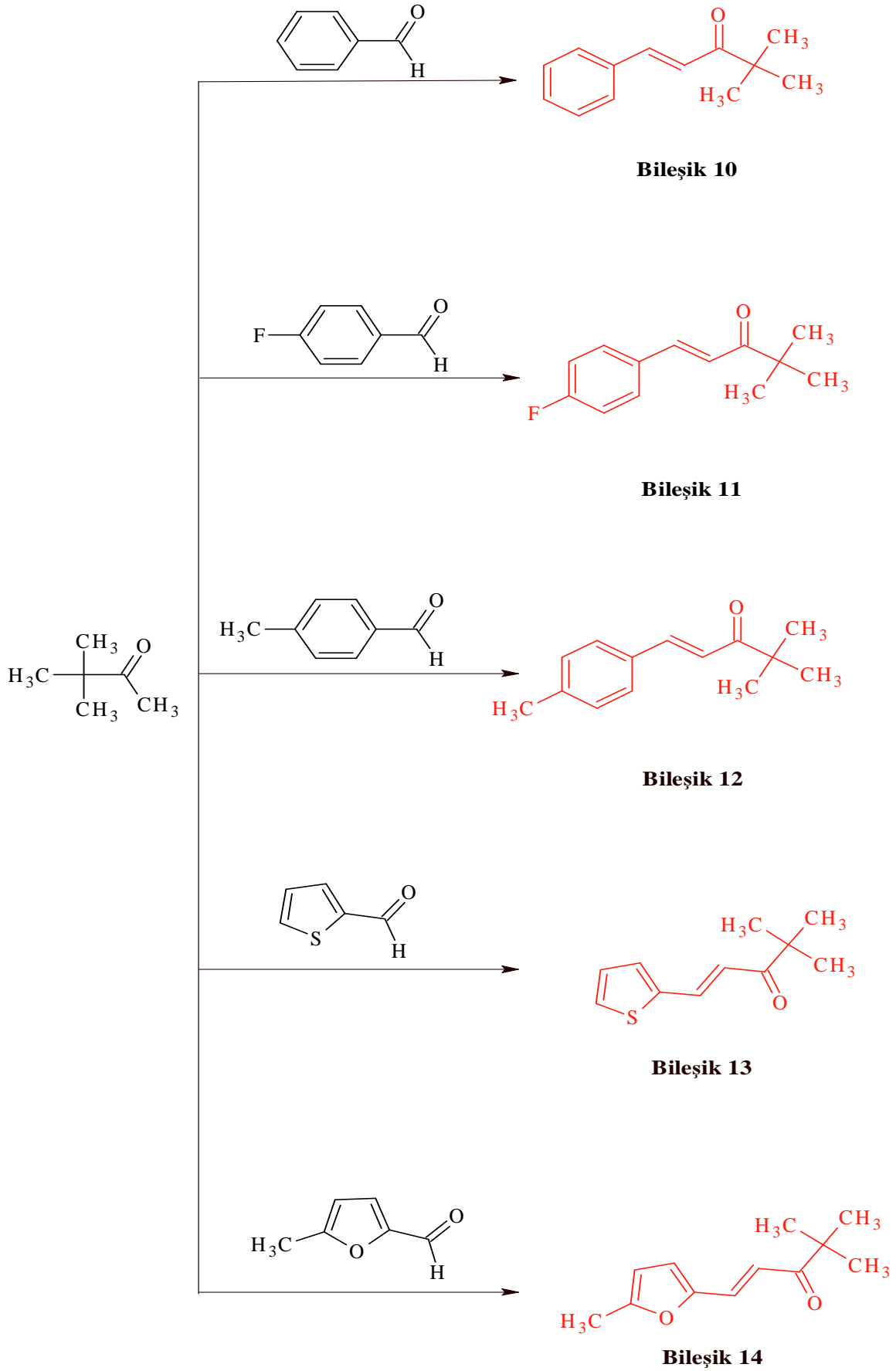
Şekil 5.19 Bileşik 9'un FTIR (Atr) spektrumu



Şekil 5.20 Bileşik 9'un ¹H NMR spektrumu (CDCl₃)



Şekil 5.21 Bileşik 9'un ^{13}C NMR spectrumu (CDCl_3)

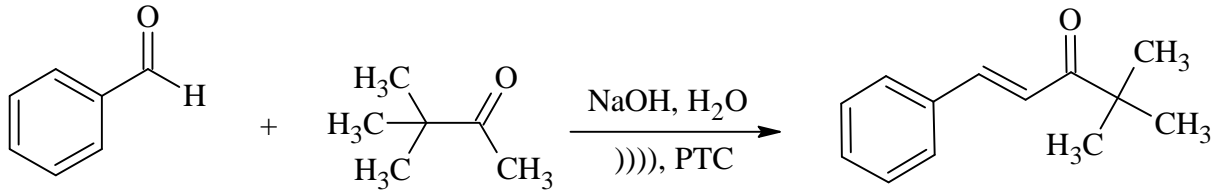


Şekil 5.22 3,3-Dimetilbütan-2-onun kondenzasyonu ile elde edilen ürünler

5.4 Ketonlar ile Aldehitlerin Optimum Koşullardaki Kondenzasyonu İçin Genel Yöntem

Sodyum hidroksit (0.04g, 1mmol) ve faz transfer katalizörü (Bileşik 3) (0.18g, 0.025mmol) suda (20 mL) çözüldü. Aldehit (1mmol) ile 3,3-dimetil-2-bütanon (0.1 g, 1mmol) karışıma ilave edildi ve reaksiyon kabı ultrasonik banyoda ultrasonik şiddetin en yüksek olduğu bölgeye yerleştirilerek ultrason uygulandı. Reaksiyon sırasında ultrasonik banyonun sıcaklığı soğuk su devredilerek 20 ± 5 °C de sabit tutuldu. Reaksiyonun ilerleyişi TLC kontrollüyle takip edildi. Reaksiyon tamamlandığında oluşan katı ürün süzülerek ayrıldıktan sonra uygun n-hekzan/etil asetat karışımı kullanılarak, kolon kromatografisi ile saflaştırıldı.

5.4.1 (E)-1-Fenil-4,4-dimetilpent-1-en-3-on Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 10, C₁₃H₁₆O)



Bileşik 10

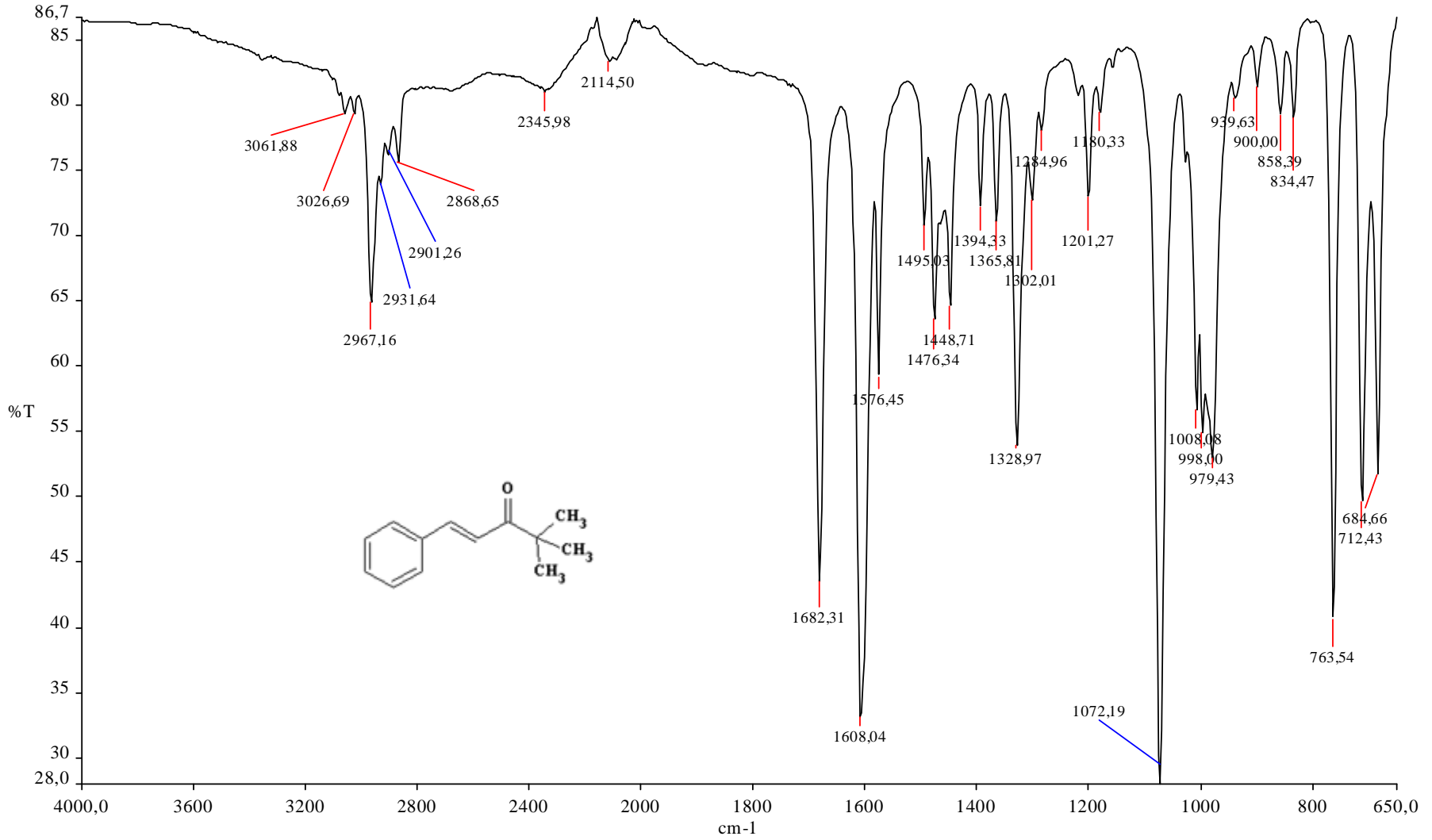
Genel yöntemde belirtildiği üzere, benzaldehit kullanılarak sentezlendi. Etil asetat/hekzan 1:6 karışımıyla yapılan TLC kontrolleri sonucunda reaksiyonun 70 dakikada tamamlandığı görüldü. Saflaştırma sonucunda **Bileşik 10** beyaz kristaller şeklinde elde edildi.

Verim % 99.42, e.n 41-42°C (Lit. 38-40°C, Peach vd., 2006).

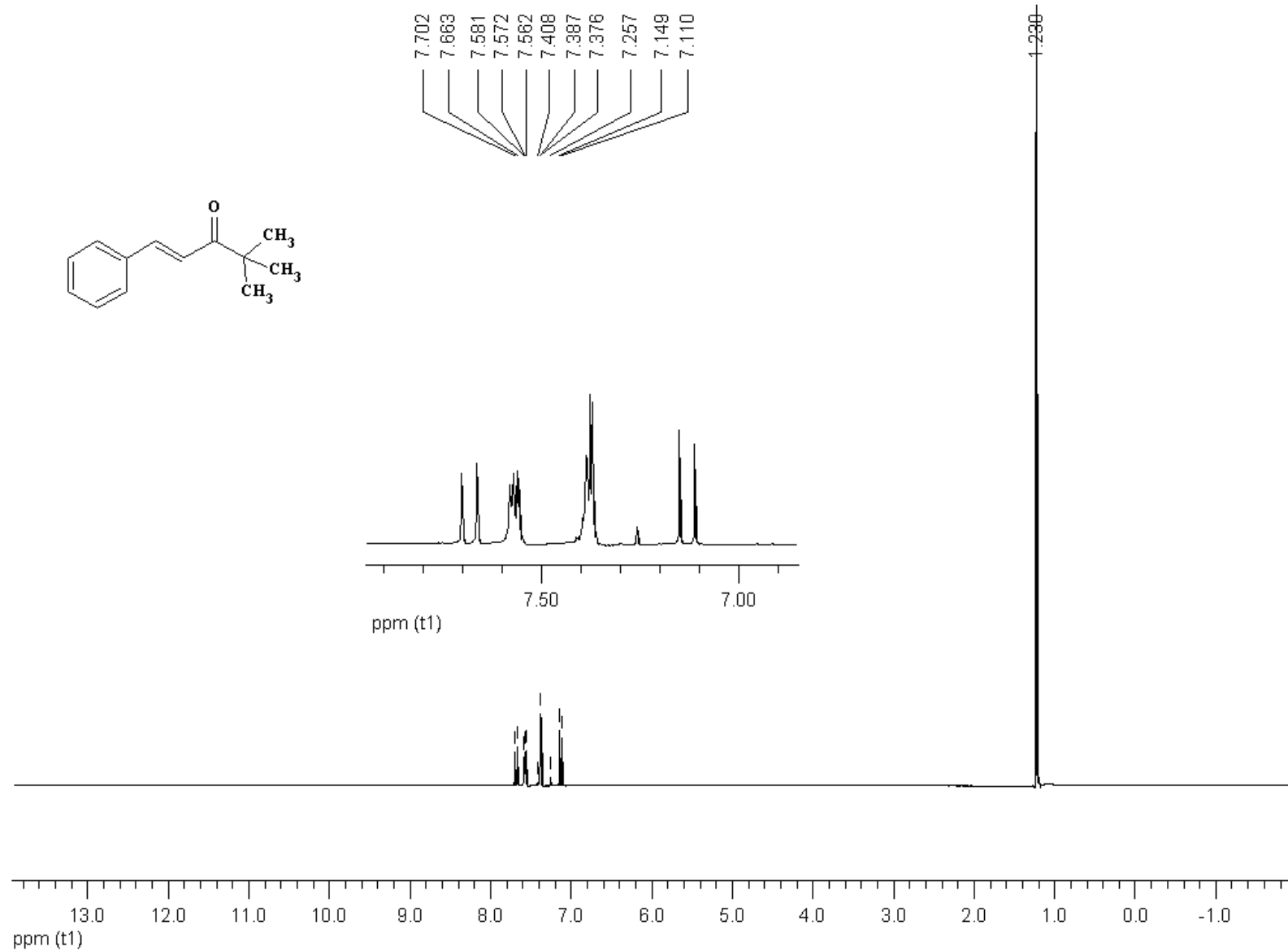
5.4.1.1 Bileşik 10 'un Spektroskopik Analiz Verileri

FTIR (Atr): $\nu = 3061, 3026$ (aromatik =CH gerilmeleri), $2967, 2868$ (alifatik C-H gerilmeleri), 1682 (α, β doymamış keton, C=O gerilimi), $1608, 1576$ (C=C gerilimi), $1476, 1448$ (alifatik C-H eğilimi), 1072 (substitue halka düzlem içi =CH eğilimi), 763 (substitue halka düzlem dışı =CH eğilimi) cm^{-1} .

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): $\delta = 1.23$ (s, 9H, CH₃), 7.12 (d, $J=15.6$ Hz, 1H, =CH), 7.37 (m, 3H, aromatik), 7.56 (m, 2H, aromatik), 7.68 (d, $J=15.6$ Hz, 1H, =CH,) ppm.

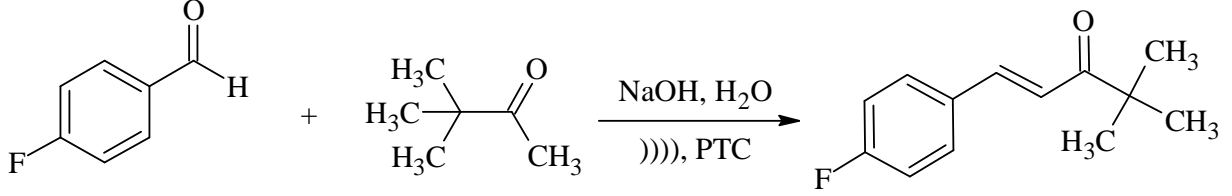


Şekil 5.23 Bileşik 10'un FTIR (Atr) spektrumu



Şekil 5.24 Bileşik 10'un ¹H NMR spektrumu (CDCl₃)

5.4.2 (E)-1-(4-Florofenil)-4,4-dimetilpent-1-en-3-on Bileşğinin Sentezi (Bileşik 11, C₁₃H₁₅FO)



Bileşik 11

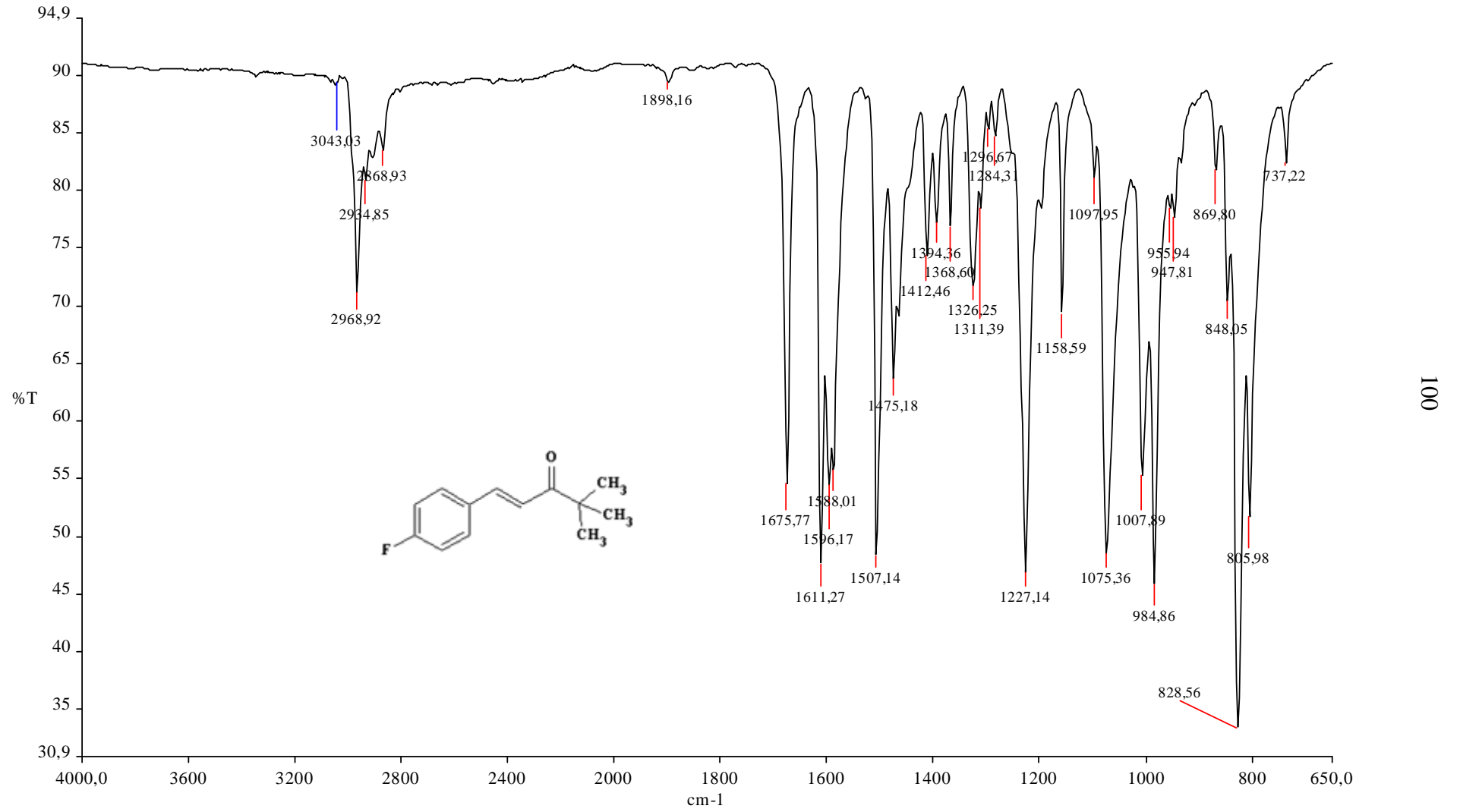
Genel yöntemde belirtildiğı üzere, 4-florobenzaldehit kullanılarak sentezlendi. Etil asetat/hekzan 1:6 karışımıyla yapılan TLC kontrolleri sonucunda reaksiyonun 90 dakikada tamamlandığı görüldü. Saflaştırma sonucunda **Bileşik 11** beyaz kristaller şeklinde elde edildi.

Verim % 94.75, e.n 50°C.

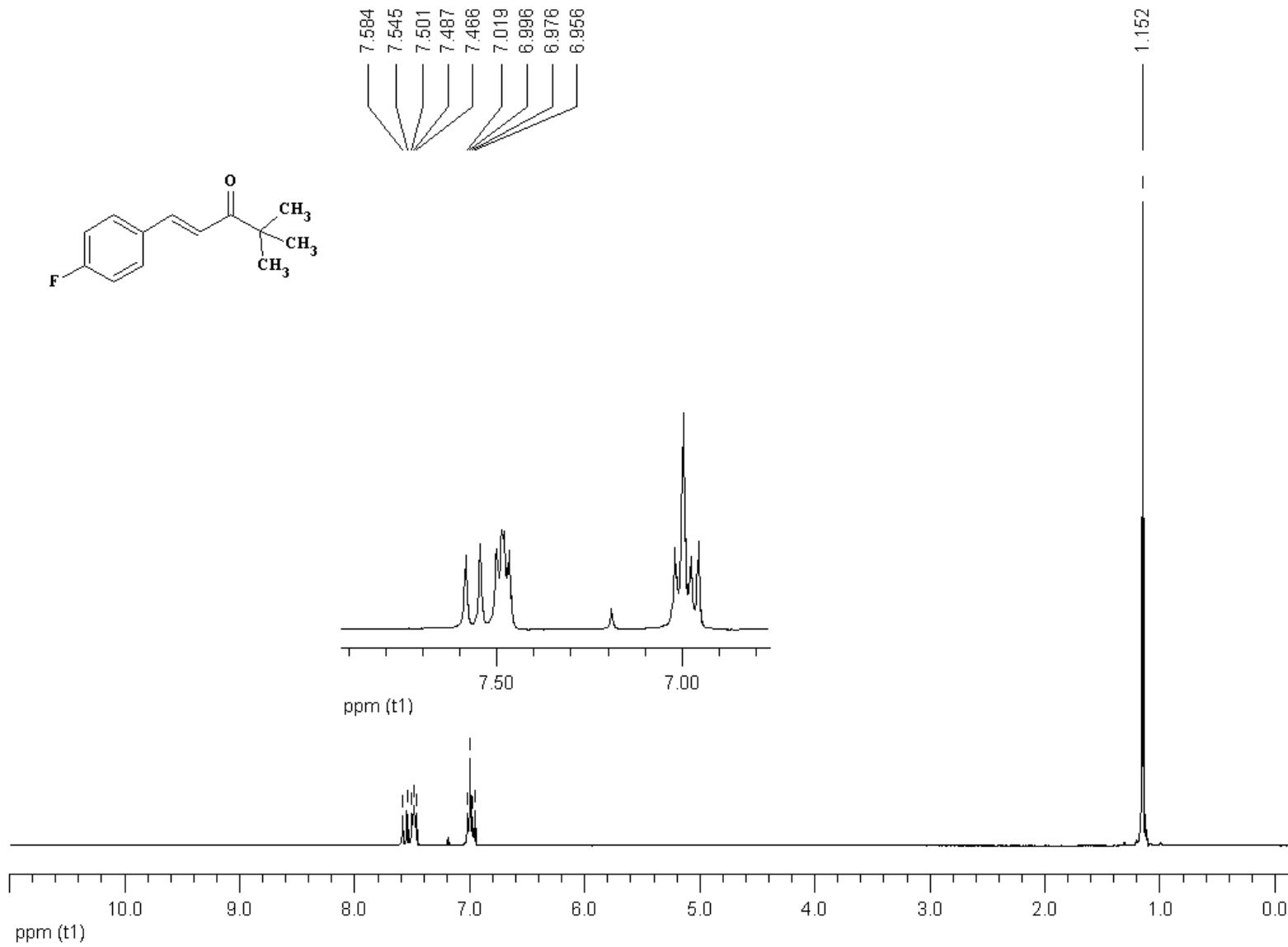
5.4.2.1 Bileşik 11 'in Spektroskopik Analiz Verileri

FTIR (Atr): $\nu = 3043$ (aromatik =CH gerilmeleri), 2968, 2934, 2868 (alifatik C-H gerilimleri), 1675 (α,β -doymamış keton, C=O gerilimi), 1611, 1596 (C=C gerilimi), 1475 (alifatik C-H eğilimi), 1075 (substitue halka düzlem içi =CH eğilimi), 828, 805 (substitue halka düzlem dışı =CH eğilimi) cm^{-1} .

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): $\delta = 1.15$ (s, 9H, CH₃), 6.98 (m, 3H, aromatik ve =CH), 7.48 (m, 2H, aromatik), 7.56 (d, $J=15.6$ Hz, 1H, =CH) ppm.

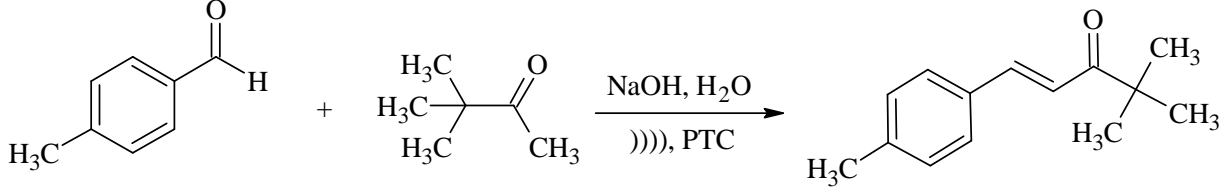


Şekil 5.23 Bileşik 11'in FTIR (Atr) spektrumu



Şekil 5.26 Bileşik 11'in ¹H NMR spektrumu (CDCl₃)

5.4.3 (E)-1-(4-metilfenil)-4,4-dimetilpent-1-en-3-on Bileşğinin Sentezi (Bileşik 12, C₁₄H₁₈O)



Bileşik 12

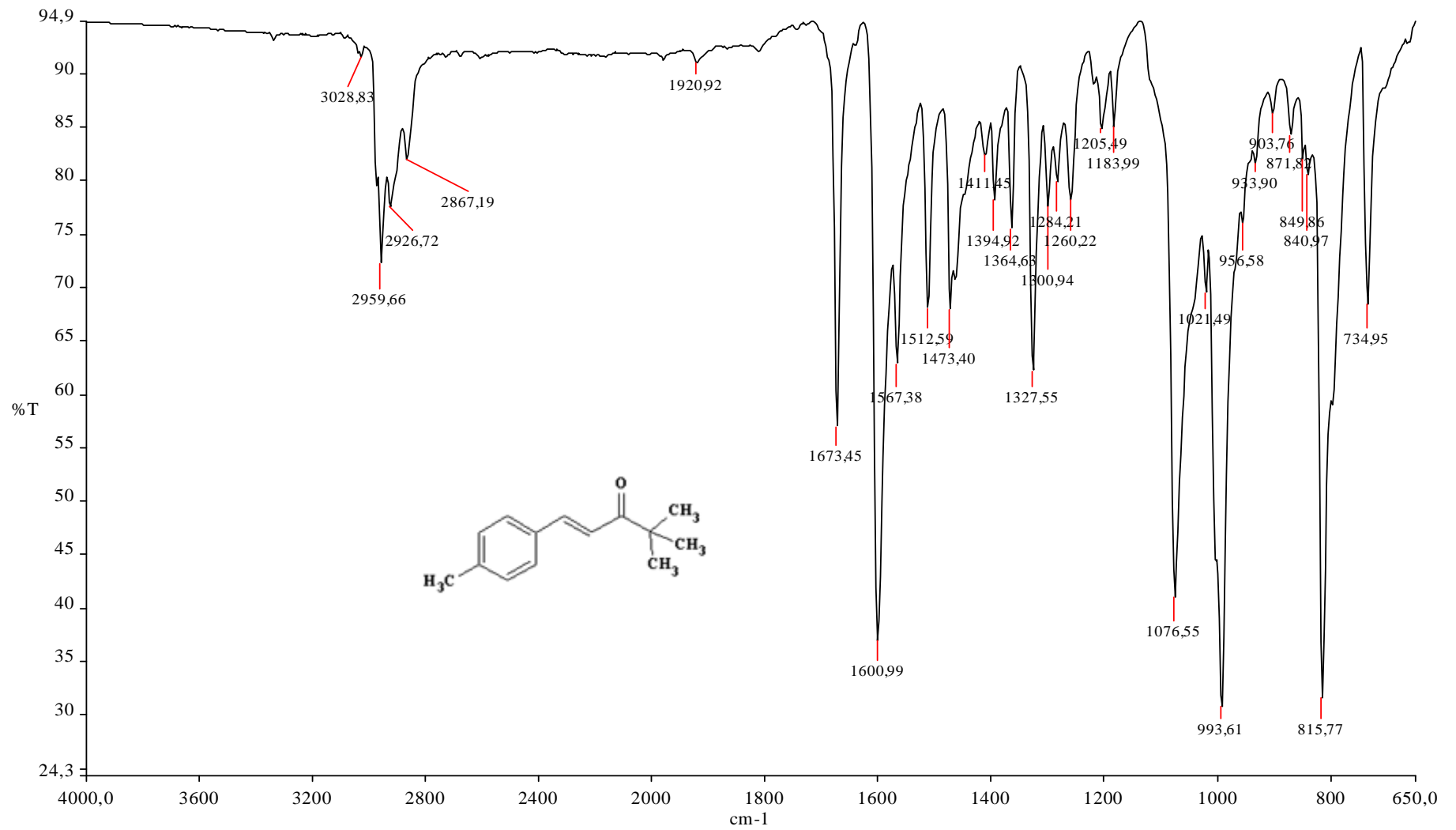
Genel yöntemde belirtildiğı üzere, 4-metilbenzaldehit kullanılarak sentezlendi. Etil asetat/hekzan 1:6 karışımıyla yapılan TLC kontrolleri sonucunda reaksiyonun 180 dakikada tamamlandığı görüldü. Saflaştırma sonucunda **Bileşik 12** sarı kristaller şeklinde elde edildi.

Verim % 40.37, e.n 79-80°C.

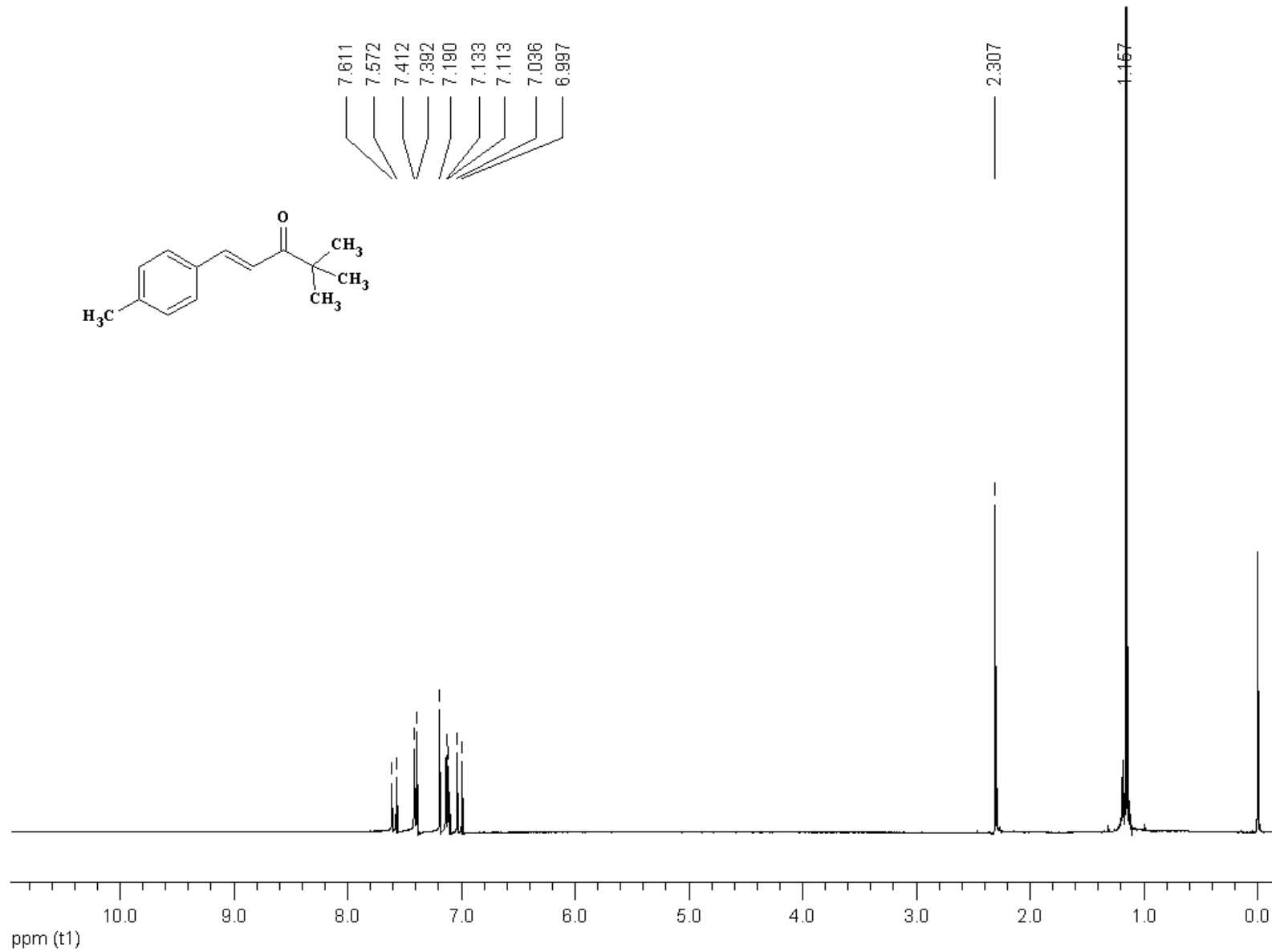
5.4.3.1 Bileşik 12 'nin Spektroskopik Analiz Verileri

FTIR (Atr): $\nu = 3028$ (aromatik =CH gerilmeleri), 2959, 2926, 2867 (alifatik C-H gerilimleri), 1673 (α,β -doymamış keton, C=O gerilimi), 1600, 1567 (C=C gerilimi), 1473 (alifatik C-H eğilimi), 1076 (substitue halka düzlem içi =CH eğilimi), 815 (substitue halka düzlem dışı =CH eğilimi) cm^{-1} .

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): $\delta = 1.15$ (s, 9H, CH₃), 2.30 (s, 3H, CH₃), 7.01 (d, $J = 15.6$ Hz, 1H, =CH), 7.12 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H, aromatik), 7.40 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H, aromatik), 7.59 (d, $J = 15.6$ Hz, 1H, =CH) ppm.

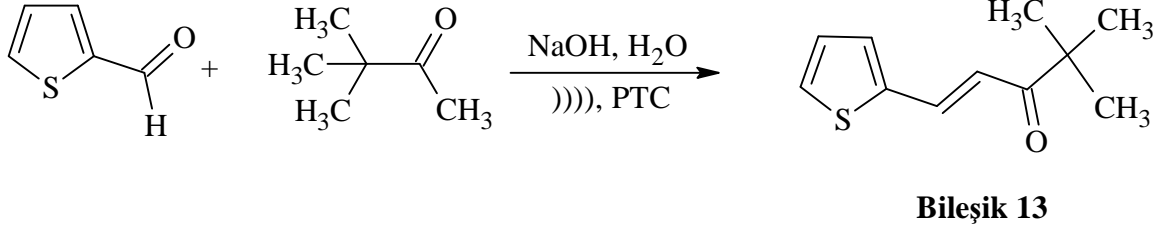


Şekil 5.27 Bileşik 12'nin FTIR (Atr) spektrumu



Şekil 5.28 Bileşik 12'nin ^1H NMR spektrumu (CDCl_3)

5.4.4 (E)-4,4-Dimetil-1-(2-tiyenil)pent-1-en-3-on Bileşğinin Sentezi (Bileşik 13, C₁₁H₁₄OS)



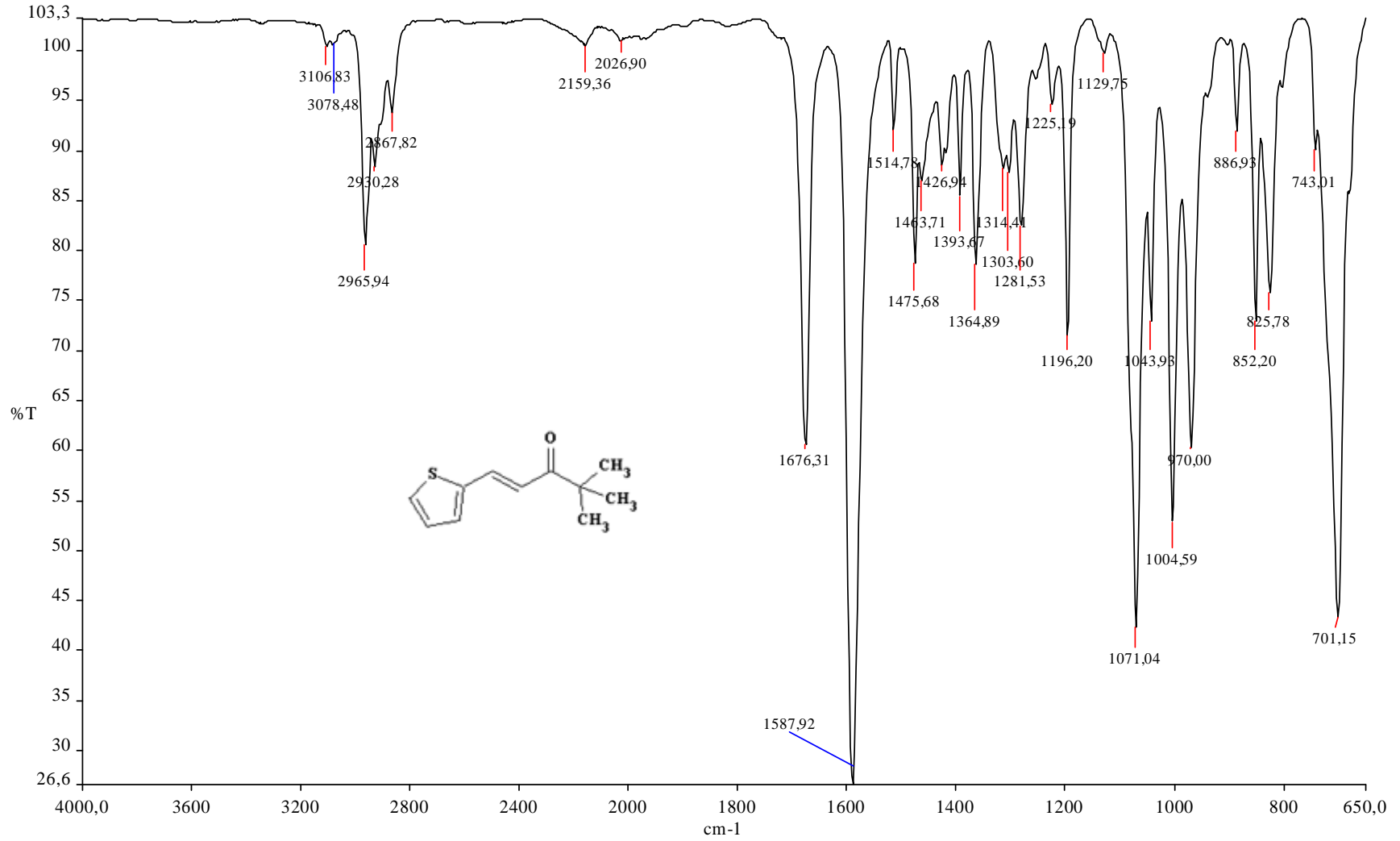
Genel yöntemde belirtildiğı üzere, tiyofen-2-karbaldehit kullanılarak sentezlendi. Etil asetat/hekzan 1:6 karışımıyla yapılan TLC kontrolleri sonucunda reaksiyonun 150 dakikada tamamlandığı görüldü. Saflaştırma sonucunda **Bileşik 13** sarı jel şeklinde elde edildi.

Verim % 93.33

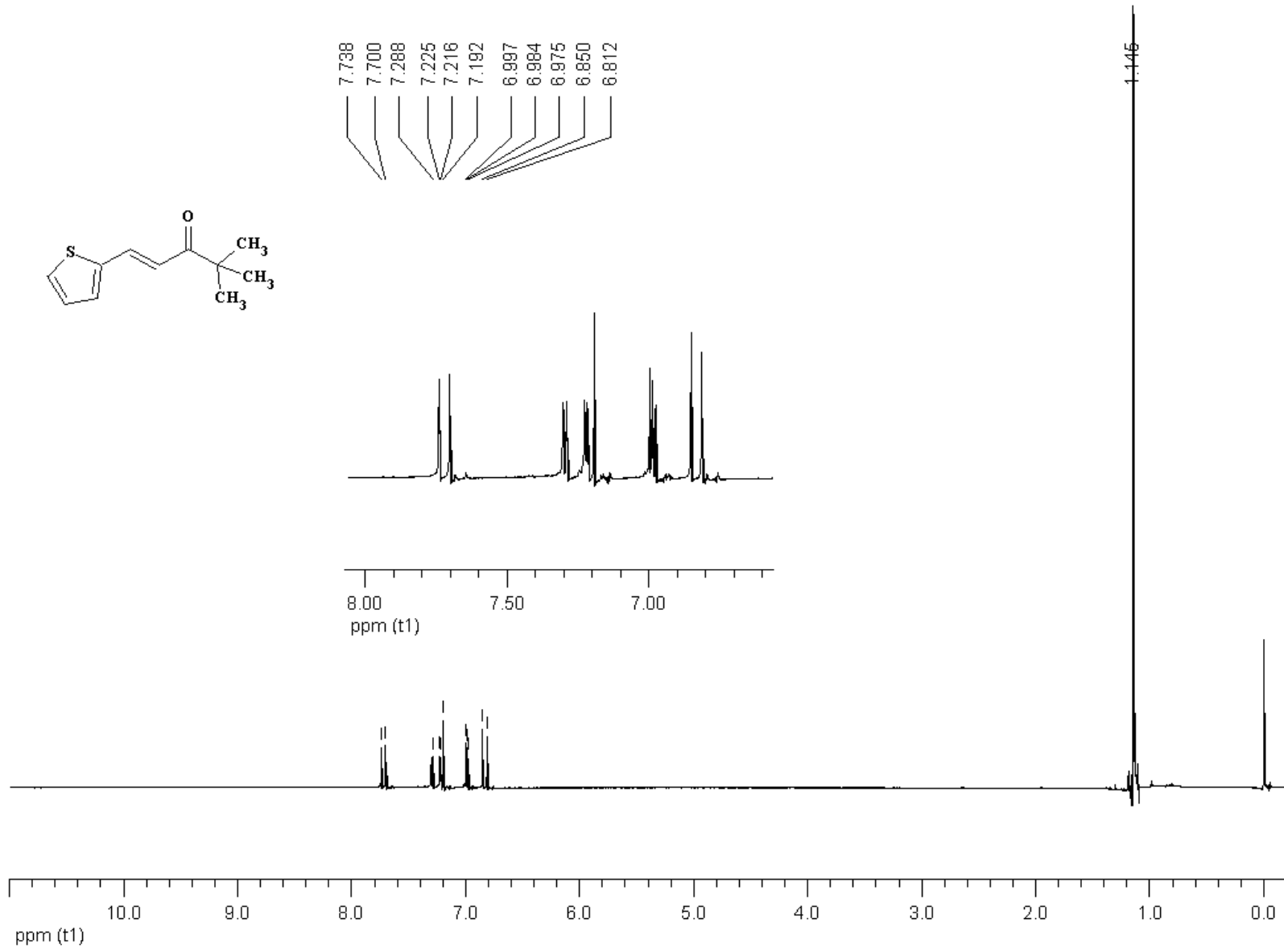
5.4.4.1 Bileşik 13 'ün Spektroskopik Analiz Verileri

FTIR (Atr): $\nu = 3106, 3078$ (aromatik =CH gerilmeleri), $2965, 2930, 2867$ (alifatik C-H gerilimleri), 1676 (α, β -doymamış keton, C=O gerilimi), 1587 (C=C gerilimi), 1475 (alifatik C-H eğilimi), 1071 (substitue halka düzlem içi =CH eğilimi), 701 (substitue halka düzlem dışı =CH eğilimi) cm^{-1} .

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): $\delta = 1.14$ (s, 9H, CH₃), 6.83 (d, $J=15.6$ Hz, 1H, =CH), 6.98 (dd, 1H, tiyofen, $J=5.0, 3.9$ Hz), 7.21 (brd, $J=3.9$ Hz, 1H, tiyofen), 7.29 (brd, $J=4.3$ Hz, 1H, tiyofen), 7.71 (d, $J=15.2$ Hz, 1H, =CH) ppm.

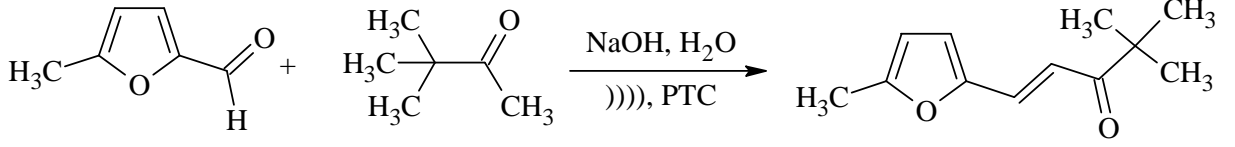


Şekil 5.29 Bileşik 13'ün FTIR (Atr) spektrumu



Şekil 5.30 Bileşik 13'ün ^1H NMR spektrumu (CDCl_3)

5.4.5 (E)-4,4-Dimetil-1-(5-metil-2-furil)pent-1-en-3-on Bileşığının Sentezi (Bileşik 14, C₁₂H₁₆O₂)



Bileşik 14

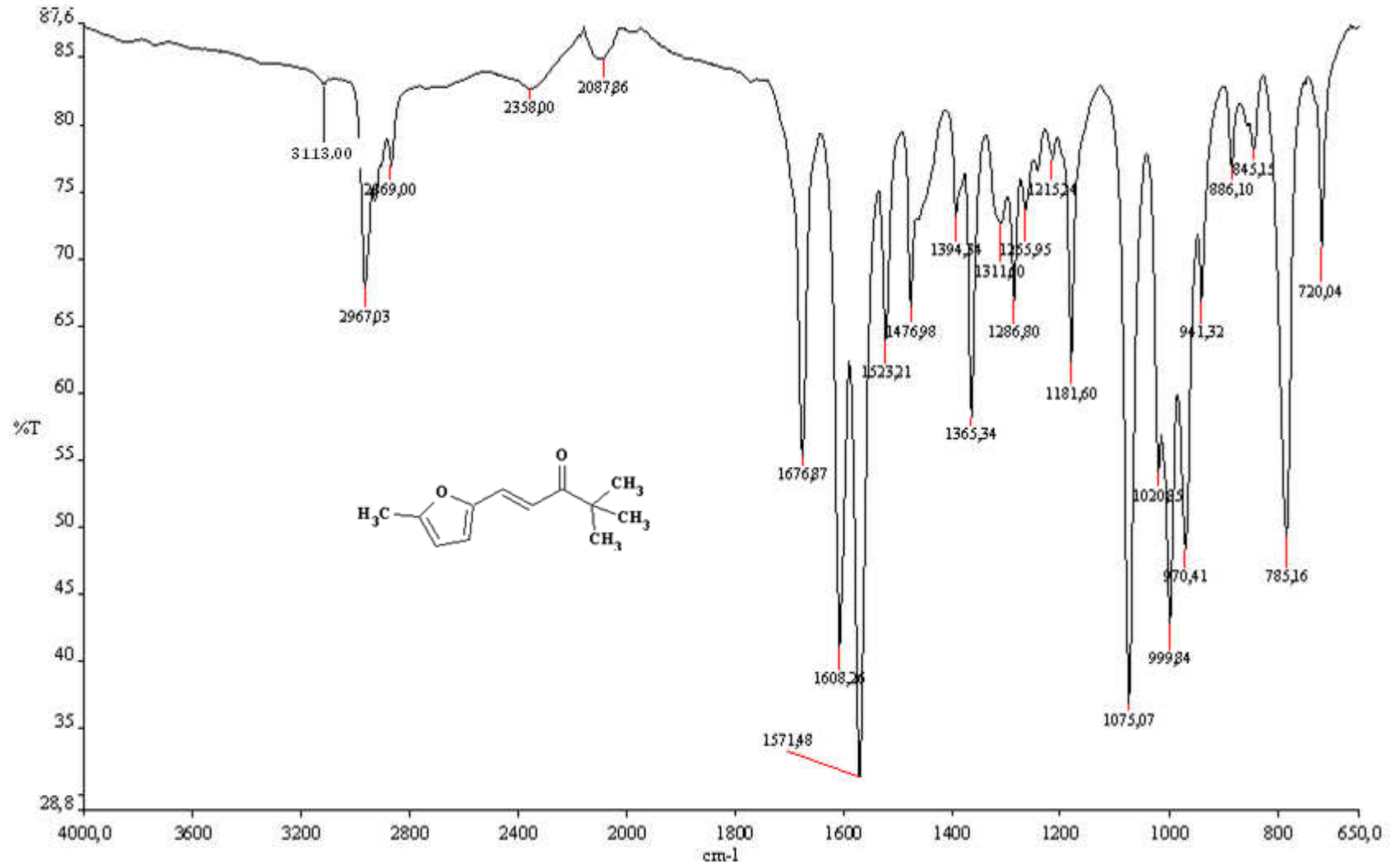
Genel yöntemde belirtildiği üzere, 5-metilfuran-2-karbaldehit kullanılarak sentezlendi. Etil asetat/hekzan 1:3 karışımıyla yapılan TLC kontrolleri sonucunda reaksiyonun 120 dakikada tamamlandığı görüldü. Saflaştırma sonucunda **Bileşik 14** sarı jel şeklinde elde edildi.

Verim % 85.46

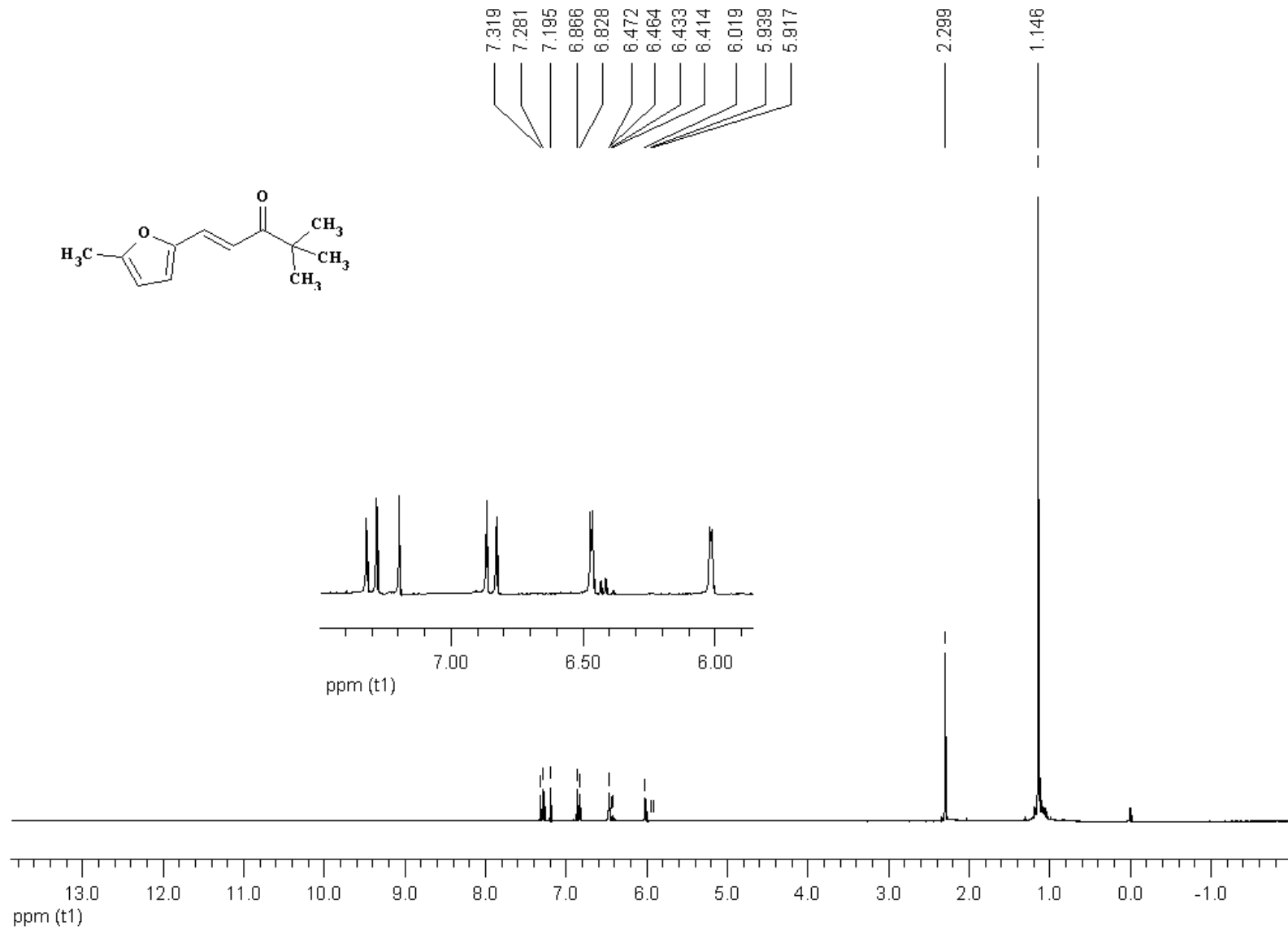
5.4.5.1 Bileşik 14 'ün Spektroskopik Analiz Verileri

FTIR (Atr): $\nu = 3113$ (aromatik =CH gerilmeleri), 2967, 2869 (alifatik C-H gerilmeleri), 1676 (α,β -doymamış keton, C=O gerilimi), 1608, 1571 (C=C gerilimi), 1476 (alifatik C-H eğilimi), 1075 (substitue halkadüzlem içi =CH eğilimi), 785 (substitue halka düzlem dışı =CH eğilimi) cm⁻¹.

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): $\delta = 1.14$ (s, 9H, CH₃), 2.29 (s, 3H, CH₃), 6.05 (dd, $J=3.5, 1.2$ Hz, 1H, furan), 6.46 (d, $J=3.5$ Hz, 1H, furan), 6.84 (d, $J=15.2$ Hz, 1H, =CH), 7.29 (d, $J=15.2$ Hz, 1H, =CH) ppm.



Şekil 5.29 Bileşik 14'ün FTIR (Atr) spektrumu



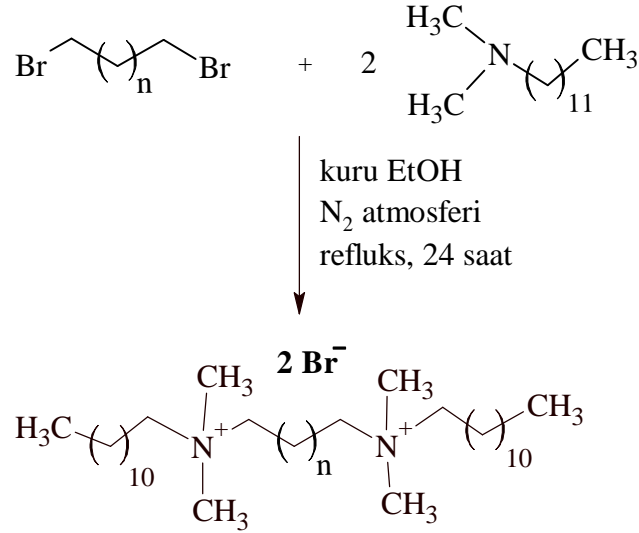
Şekil 5.32 Bileşik 14'ün ¹H NMR spektrumu (CDCl₃)

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Organik sentez pratik olarak yararlı pek çok ürünün elde edilmesinde temel bir yol oluşturmaktadır. Bu nedenle organik reaksiyonların etkin bir şekilde gerçekleştirilebilmesi için her geçen gün yeni yöntemlerin geliştirilmesi gerekliliği ortaya çıkmaktadır. Organik reaksiyonlarda sık sık karşılaşılan sorunlardan biri de organik çözücüde çözünen substratın suda çözünen iyonik reaktiflerle reaksiyonunda yaşanmaktadır. Fazların ara yüzeyinde meydana gelen bu reaksiyonlar oldukça yavaş ve düşük verimlerle yürümektedir. Bu sorunun çözülmesi için çeşitli yöntemler geliştirilmişse de en etkin yöntem faz transfer katalizörlerinin kullanımınıdır. Faz transfer katalizörleri organik çözücülerin, pahalı ve tehlikeli reaktiflerin kullanımının azaltılması, yüksek seçicilik ve reaktivite, yüksek verim, ılımlı reaksiyon koşulları, işlem kolaylığı gibi pek çok avantajı da beraberinde getirmektedir.

Yapılan literatür çalışmalarında, çok çeşitli -onyum tuzlarının faz transfer katalizörü olarak pek çok reaksiyonda etkin bir şekilde kullanıldığı görülmüştür. İki katyonik merkez içeren -onyum tuzlarının daha etkili olup olmayacağı düşüncesiyle yapılan araştırmalarda dikatyonik yapıdaki faz transfer katalizörlerinin kullanımına ilişkin literatürde az sayıda çalışmaya rastlanmıştır (Kowtoniuk vd., 2004; Kowtoniuk vd., 2005; Arai vd., 2004). Uzun alkil zincirleri içeren amonyum tuzlarının üstün yüzey aktif madde özellikleri ve analitik uygulamaları literatürde bilinmektedir (Li ve Rosen 2000; Nayak vd., 2006; Bagha vd., 2007). Bilinen yüzey aktif maddelerle karşılaştırıldığında bu bileşikler daha düşük konsantrasyonlarda daha üstün yüzey aktiviteye sahiptir (Sekhon, 2004). Bu üstün yüzey aktivite özelliğinin iki fazlı reaksiyonların ilerleyişine olumlu katkısı olup olmayacağının incelenmesi amacıyla planlanan çalışmada farklı zincir uzunluklarına sahip üç farklı dikatyonik amonyum tuzu sentezlenmiş ve bu tuzların ikili faz kondenzasyon reaksiyonlarındaki aktiviteleri incelenmiştir.

Çalışmanın ilk aşamasında literatürde bilinen yöntemlerden yararlanarak 1,3-dibromobutan, 1,6-dibromoheksan ve 1,12-dibromododekanın N,N-dimetildodesilamin ile reaksiyonundan üç farklı ara zincir uzunluğuna sahip dikatyonik amonyum tuzu (**Bileşik 1, 2 ve 3**) yüksek verimlerle sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin yapıları IR ve ¹H NMR verileriyle aydınlatılmış ve bu verilerin literatür verileriyle uyumlu olduğu görülmüştür (Bagha vd., 2007).



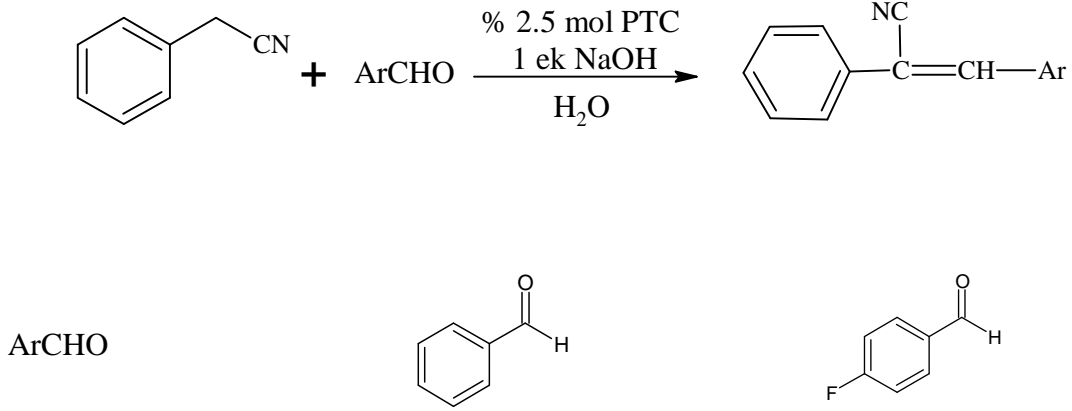
Çalışmanın daha sonraki aşamasında, model reaksiyon olarak seçilen benzil siyanürün çeşitli aromatik aldehitlerle verdiği Knoevenagel reaksiyonu üzerinde tuzların etkinliği incelenmiştir.

Teknolojideki gelişmelerin çevre sorunlarını da beraberinde getirmesiyle birlikte, çevre dostu yöntemlerin organik sentezlerde uygulanmasının önemi giderek artmaktadır. Bu yöntemlerin geliştirilmesinde zararlı çözücülerin kullanımının tamamen ortadan kaldırılması ya da en aza indirilmesi de önem kazanmaktadır. Çevre dostu çözücü alternatifleri arasında en önemli yeri ucuz, kolay bulunabilir ve güvenli olması açısından su almaktadır (Linström, 2002). Uygulanan yöntemin çevre dostu olması açısından reaksiyon öncelikle su-reaktif/substrat ikili fazında gerçekleştirilmiştir.

Optimum koşulların belirlenmesi amacıyla model reaksiyon olarak benzil siyanürün benzaldehit ile olan kondenzasyonu seçilmiştir. En uygun katalizör miktarını belirlemek için literatürde yaygın olarak önerilen % 10 mol ile çalışmalara başlanmış daha sonra % 5, 2,5 ve 1 mol oranlarında da denemeler yapılmıştır, elde edilen verimler sırasıyla % 85, 87, 92 ve 55'tir. Bu sonuçlar ışığında en uygun katalizör oranının % 2,5 mol olduğuna karar verilmiştir. Daha sonra baz olarak kullanılan sodyum hidroksidin en uygun miktarını belirlemek için yapılan çalışmalarda en iyi sonuçlar 1 ekivalent mol oranında elde edilmiştir. Bu koşullar altında üç dikatyonik tuz ile elde edilen verimler ve reaksiyon süreleri Çizelge 6.1 de verilmiştir. Bu sonuçlara bakıldığında katyonik merkezler arasında en uzun alkil zincirini içeren **Bileşik 3**'ün yüksek verimler ve kısa reaksiyon süreleriyle daha etkin olduğu görülmüştür. **Bileşik 3**'ün daha etkin olmasının nedeninin alifatik zincirin uzamasıyla organik

fazda çözünürlüğün artması ve daha fazla hidroksid anyonunun organik faza taşınması olduğu düşünülmektedir. Bunun yanı sıra her iki amonyum grubu ayrı ayrı katalizör etkisi göstermektedir.

Çizelge 6.1 Tuzların etkinliğinin karşılaştırılması



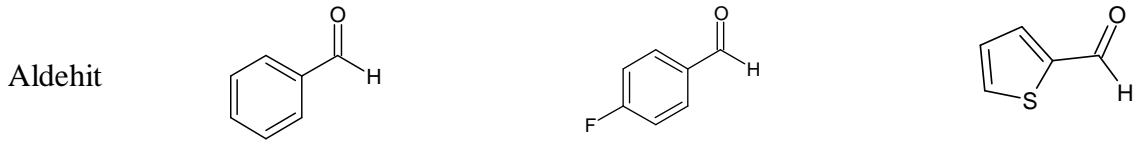
PTC	Süre (dk)	Verim (%)	Süre (dk)	Verim (%)
Bileşik 1 (12-3-12)	30	79	50	51
Bileşik 2 (12-6-12)	30	82	30	65
Bileşik 3 (12-12-12)	30	92	20	95

Ultrasonik dalgaların reaksiyonların gerçekleştirilmesinde kullanımı son yıllarda oldukça yaygınlaşmıştır. Kavitasyon baloncuklarının çökmesi sonucu açığa çıkan termal etki, geleneksel yöntemlerle karşılaştırıldığında pek çok reaksiyon için yüksek verim, kısa reaksiyon süreleri, ılımlı reaksiyon koşulları gibi avantajlar sağlamaktadır. Bu termal etkinin yanı sıra özellikle heterojen sistemlerde daha etkin olan mekanik karıştırma etkisi de reaksiyonların ilerleyişi için önemlidir. İncelenen reaksiyonlara bu etkilerin bir katkısı olup olmayacağını belirlemek için reaksiyonların ultrason etkisi altında gerçekleştirilmesine çalışılmıştır.

Ultrason etkisinde gerçekleştirilen reaksiyonlar, ultrasonik banyo kullanılarak yapılmıştır. Banyonun sıcaklığı içerisinden soğuk su devri sağlanarak $20 \pm 5^\circ\text{C}$ de sabit tutulmuştur. Bu şartlarda reaksiyon sürelerinin önemli ölçüde kısaldığı ve verimin arttığı görülmüştür (Çizelge 6.2). Yine ultrasonik etki altında ve ultrason etkisi olmadan yüksek sıcaklıklarda yapılan denemelerden de aynı sonuçların alınması, reaksiyon sırasında ultrasonun daha çok mekanik karıştırma etkisi yaptığını düşündürmektedir.

Aynı koşullarda daha kısa zincirli ve monokatyonik yapıdaki tetrabutilamonyum bromür (TBAB) ile yapılan denemeler dikasyonik uzun zincirli katalizörün daha etkin olduğunu göstermektedir.

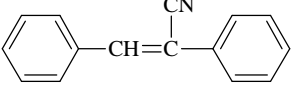
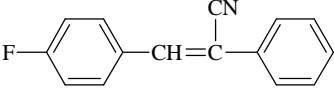
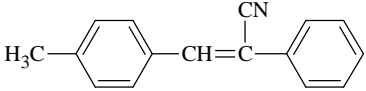
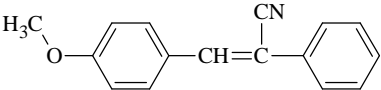
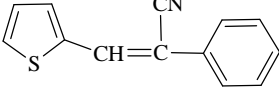
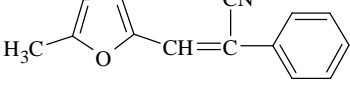
Çizelge 6.2 Ultrason etkisi altında tuzların etkinliğinin karşılaştırılması



PTC	Süre (dk)	Verim (%)	Süre (dk)	Verim (%)	Süre (dk)	Verim (%)
TBAB	20	70	-	-	-	-
Bileşik 1	20	80	20	63	45	61
Bileşik 2	10	88	20	86	45	87
Bileşik 3	10	99	10	99	10	90

Belirlenen bu optimum koşullarda çeşitli aromatik aldehitlerle gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucunda altı farklı aril substitue akrilonitrilin sentezi başarıyla gerçekleştirilmiştir (Çizelge 6.3). Bu bileşiklerden 5-metil-2-furankarbaldehit ile elde edilen **Bileşik 9** literatürde yer almayan bir akrilonitril türevidir. Elde edilen tüm bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır. Bileşiklerin infrared spektrumları incelendiğinde CN grubuna ait pikler $2206-2218\text{ cm}^{-1}$ de beklenen yerlerde görülmektedir (Crews vd., 1998). Bileşiklerin kloroform-d içinde TMS standardına karşı alınan ^1H NMR spektrumlarında =CH protonu kaynak verilerle (Lambert vd., 1998; Balcı, 2000) uyumlu olarak 7.30-7.63 ppm de, diğer gruplara ait pikler ise beklenen yerlerde gözlenmiştir.

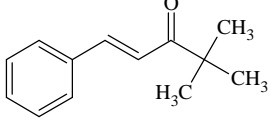
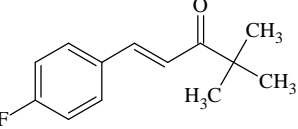
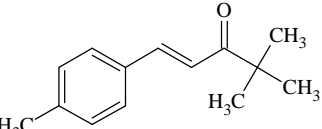
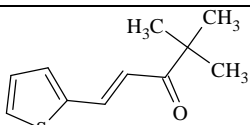
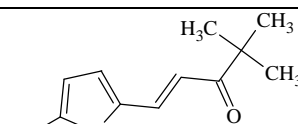
Çizelge 6.3. Sentezlenen akrilonitril bileşikleri

Ürün	Süre (dk)	Verim (%)
	10	99
	10	99
	95	55
	180	67
	10	90
	40	95

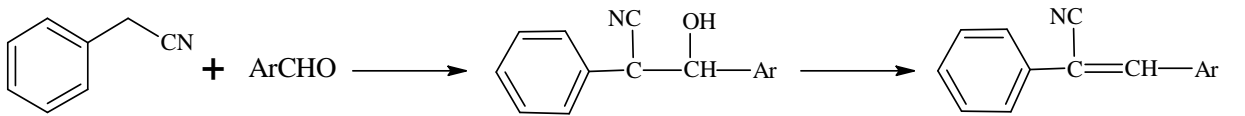
İncelenen reaksiyon koşullarının ve en iyi sonucu veren katalizörün başka kondenzasyon reaksiyonlarında da benzer sonuçları verip vermediğinin incelenmesi amacıyla, t-butil metil ketonun farklı aldehydlerle verdiği reaksiyonlar gerçekleştirilmiş yine iyi verimler ve kısa reaksiyon süreleriyle beş farklı α , β -doymamış karbonil bileşiği sentezlenmiştir (Çizelge 6.4). Kolon kromatografisi ile saflaştırılan bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır. Yine bileşiklerin infrared spektrumunda α , β -doymamış karbonil grubuna ait pikler beklenildiği gibi $1673-1682\text{ cm}^{-1}$ de gözlenmiştir.

Bileşiklerin ^1H NMR spektrumları incelendiğinde, alkenik protonlar $6.83-7.12$ ve $7.29-7.71$ ppm arasında birer dublet olarak gözlenmiştir. Bu protonların etkileşme sabitleri hesaplandığında $15,6\text{ Hz}$ olması bileşiklerin E izomeri olduğunu göstermektedir. Diğer gruplar da beklenen bölgelerde yer almaktadır.

Çizelge 6.4. Sentezlenen α,β -doymamış karbonil bileşikleri

Ürün	Süre (dk)	Verim (%)
	70	99
	90	95
	180	40
	150	93
	120	85

Reaksiyonların kondenzasyon sonucunda oluşan hidroksi bileşiklerinden, suyun eliminasyonu üzerinden ilerlediği açıktır. Reaksiyonlar sonucunda sadece doymamış bileşikler elde edilmiştir. Reaksiyonların başlangıcında ince tabaka kromatografisinde çok az da olsa gözlenen hidroksi bileşikleri reaksiyonlar tamamlandığında tamamen eliminasyona uğramıştır.



Sonuç olarak, uzun alkil zincirlerine sahip dikatyonik amonyum tuzunun daha kısa zincirli dikatyonik ve monokatyonik amonyum tuzlarından daha etkin bir faz transfer katalizörü olduğu grlmŖtir. Reaksiyonlar çok dŖk katalizör konsantrasyonu ile sulu ortamda ve ultrason etkisi altında yüksek verimler ve kısa reaksiyon süreleri ile tamamlanmıŖtır.

KAYNAKLAR

- Ahluwalia, V.K. ve Aggarwal, R., (2001), "Organic Synthesis: Special Techniques", CRC Press, UK.
- Anastas, P. T. ve Warner, J. C., (1998), Green Chemistry: Theory and Practice, Oxford University Press., New York.
- Arai, S., Nakayama, K., Suzuki, Y., Hatano, K. ve Shloiri, T., (1998), "Stereoselective Synthesis of Dihydrofurans Under Phase-Transfer Catalyzed Conditions", Tetrahedron Letters, 39: 9739-9742.
- Arai, S., Tokumaru, K. ve Aoyama, T., (2004), "Phase-Transfer Catalyzed Asymmetric Darzens Reaction Using a New Chiral Ammonium Salt", Tetrahedron Letters, 45: 1845-1848.
- Bagha, A. R., Bahrami, H., Movassagh, B., Arami, M. ve Menger, F. M., (2007), "Interactions of Gemini Cationic Surfactants with Anionic Azo Dyes and Their Inhibited Effects on Dyeability of Cotton Fabric", Dyes and Pigments, 72: 331-338.
- Balcı, M., (2000), Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi, ODTÜ Yayıncılık, Ankara.
- Bortolini, O., Conte, V., Furia, F. ve Modena, G., (1986), "Metal Catalysis in Oxidation by Peroxides. Molybdenum- and Tungsten-Catalyzed Oxidations of Alcohols by Diluted Hydrogen Peroxide under Phase-Transfer Conditions", Journal of Organic Chemistry, 51: 2661-2663.
- Cella, R. ve Stefani, H. A., (2009), "Ultrasound in Heterocycles Chemistry", Tetrahedron, 65: 2619-2641.
- Cohen, S., Rothenberg, G. ve Sasson, Y., (1998), "A New Simple Method for the Synthesis of Cyclobutyl Cyanide", Tetrahedron Letters, 39: 3093-3094.
- Crews, P., Roriquiez, J. ve Jaspars, M., (1998), Organic Structural Analysis, Oxford University Press, New York.
- Entezari, M. H. ve Shameli, A. A., (2000), "Phase-Transfer Catalysis and Ultrasonic Waves in Cannizzaro Reaction", Ultrasonics Sonochemistry, 7: 169-172.
- Furia, F., Bortolini, O., Modena, G. ve Seraglia, R., (1985), "Metal Catalysis in Oxidation by Peroxides. Sulfide Oxidation and Olefin Epoxidation by Dilute Hydrogen Peroxide Catalyzed by Molybdenum and Tungsten Derivatives Under Phase-Transfer Conditions", Journal of Organic Chemistry, 50: 2688-2690.
- Guilet, R., Berlan, J., Louisnard, O. ve Schwartzenruber, J., (1998), "Influence of Ultrasound Power on the Alkylation of Phenylacetonitrile Under Solid-Liquid Phase Transfer Catalysis Conditions", Ultrasonics Sonochemistry, 5: 21-25.
- Gupta, M. ve Wakhloo, B. P., (2007), "Tetrabutylammonium Bromide Mediated Knoevenagel Condensation in Water: Synthesis of Cinnamic Acids", Arkivoc, i: 94-98.
- Halpern, M., Yoel Sasson, Y. ve Rabinovitz, M., (1983), "Hydroxide Ion Initiated Reactions Under Phase-Transfer-Catalysis Conditions. 5. Isomerization of Allylbenzene via Hydroxide Ion Extraction", Journal of Organic Chemistry, 48: 1022-1025.

Halpern, M., Yoel Sasson, Y. ve Rabinovitz, M., (1984), "Hydroxide Ion Initiated Reactions Under Phase-Transfer Catalysis Conditions. 6. Dehydrobromination of (2-Bromoethyl)benzene via Slow Hydroxide Ion Extraction", *Journal of Organic Chemistry*, 49: 2011-2012.

Hou, T., Jin, H., Xiang, L., Wen, F., Tao, K. ve Liu, Q., (2008), "Improved Synthesis of Chalconoid-Like Compounds Under Ultrasound Irradiation", *Ultrasonic Sonochemistry*, 15: 681-683.

Hou, T., Jin, H., Zhao, H., Zhao, F., Li, S., Liu, W., Zhou, G. ve Tao, K., (2009), "Efficient Epoxidation of Chalcones with Urea-Hydrogen Peroxide Under Ultrasound Irradiation", *Ultrasonic Sonochemistry*, 16: 304-307.

Jadidi, K., Gharemanzadeh, R., Mehrdad, M., Darabi, H. R., Khavasi, H. R. ve Asgari, D., (2008), "A Facile Synthesis of Novel Pyrrolizidines Under Classical and Ultrasonic Conditions", *Ultrasonic Sonochemistry*, 15: 124-128.

Jin, T. S., Xiao, J. C., Wang, S. J. ve Li, T. S., (2004), "Ultrasound-Assisted Synthesis of 2-Amino-2-chromenes with Cetyltrimethylammonium Bromide in Aqueous Media", *Ultrasonics Sonochemistry*, 11: 393-397.

Jones, R. A., (2001), "Quaternary Ammonium Salts Their Use in Phase-Transfer Catalysis (Best Synthetic Methods)" Elsevier.

Kowtoniuk, W., MacFarland, D. K. ve Grover, G. N., (2005), "Combining Chiral Elements: A Novel Approach to Asymmetric Phase-Transfer Catalyst Design", *Tetrahedron Letters*, 46: 5703-5705.

Kowtoniuk, W., Rueffer, M. E. ve MacFarland, D. K., (2004), "Synthesis and Competency of a Novel Dicationic Phase-Transfer Catalyst", *Tetrahedron:Asymmetry*, 15: 151-154.

Lambert, J. B., Shurvell, H. F., Lightner, D. A. ve Cooks, R. G., (1998), *Organic Structural Spectroscopy*, Prentice Hall, New Jersey.

Li, F. ve Rosen, M. J., (2000), "Adsorption of Gemini and Conventional Cationic Surfactants onto Montmorillonite and the Removal of Some Pollutants by the Clay", *Journal of Colloid and Interface Science*, 224: 265-271.

Li, J. T. ve Li, X. L., (2007), "An Efficient and Practical Synthesis of Methylene Dioximes by Combination of Ultrasound and Phase Transfer Catalyst", *Ultrasonics Sonochemistry*, 14: 677-679.

Li, J. T. ve Liu, X. F., (2008), "An Efficient and Practical Synthesis of 2,3-Epoxy-1,3-diaryl-1-propanone by Combination of Phase Transfer Catalyst and Ultrasound Irradiation", *Ultrasonics Sonochemistry*, 15: 330-333.

Li, J. T., Liu, X. F., Yin, Y. ve Du, C., (2009), "Synthesis of 2,3-Epoxy-1-phenyl-3-aryl-1-propanone by Combination of Phase Transfer Catalyst and Ultrasound Irradiation", *Organic Communications*, 2:1: 1-6.

Linström, U. M., (2002), "Stereoselective Organic Reactions in Water", *Chemical Reviews*, 102: 2751-2772.

Loupy, A., Pellet, M., Petit, A. ve Vo-Thanh, G., (2005), "Solvent-Free Condensation of Phenylacetonitrile and Nonanenitrile with 4-Methoxybenzaldehyde; Optimisation and Mechanistic Studies", *Organic and Biomolecular Chemistry*, 3: 1534-1540.

Makosza, M., (2000), "Phase-Transfer Catalysis. A General Green Methodology in Organic Synthesis", *Pure and Applied Chemistry*, 72: 1399-1403.

Makosza, M. ve Chesnokov A., (2000), "Cocatalysis in Phase-Transfer Catalysed Base Induced β -Elimination. Model Studies of Dehydrobromination of Bromocyclohexane", *Tetrahedron*, 56: 3553-3558.

Mason, D., Magdassi, S. ve Sasson, Y., (1990), "Interfacial Activity of Quaternary Salts as a Guide to Catalytic Performance in Phase-Transfer Catalysis", *Journal of The Organic Chemistry*, 55: 2714-2717.

Mason, T. J., (1999), "Sonochemistry", Oxford University Press, Great Britain.

Mason, T.J., (1997), "Ultrasound in Synthetic Organic Chemistry", *Chemical Society Reviews*, 26: 443-451.

Makosza, M. ve Krylowa, I., (1999), "Remarks on the Mechanism of Phase-Transfer Catalyzed Carbanion Generation in Two-Phase Systems", *Tetrahedron*, 55: 6395-6402.

Nayak, B. B., Patel, S., Behera, P. K. ve Mishra, B. K., (2006), "A Novel Class of Zwitterionic Gemini Surfactants", *Arkivoc*, xiv: 22-27.

Öner, E., (2002), "Ultrasonik Enerjinin Tekstil Endüstrisinde Kullanımı", Marmara Üniversitesi, İstanbul.

Peach, P., Cross, D. J., Kenny, J. A., Mann, I., Houson, I., Campbell, L., Walsgrove, T. ve Willsa, M., (2006), "Asymmetric Transfer Hydrogenation of α - β -Unsaturated, α -Tosyloxy and α -Substituted Ketones", *Tetrahedron*, 62: 1864-1876.

Perrin, D. D., Armarego, W. L. F. ve Perrin, D. R., (1980), *Purification of Laboratory Chemicals*, 2nd ed., Pergamon Press, Oxford.

Pizzuti, L., Piovesan, L. A., Flores, A. F. C., Quina, F. H. ve Pereira, C. M. P., (2009), "Environmentally Friendly Sonocatalysis Promoted Preparation of 1-Thiocarbamoyl-3,5-diaryl-4,5-dihydro-1H-pyrazoles", *Ultrasonic Sonochemistry*, 16: 728-731.

Puri, S., Kaur, B., Parmar, A. ve Kumar, H., (2009), "Ultrasound-Promoted Greener Synthesis of 2H-Chromen-2-ones Catalyzed by Copper Perchlorate in Solventless Media", *Ultrasonic Sonochemistry*, 16: 705-707.

Rong, L., Li, X., Wang, H., Shi, D., Tu, S. ve Zhuang, Q., (2006), "Efficient Green Procedure for the Knoevenagel Condensation Under Solvent-Free Conditions", *Synthetic Communications*, 36: 2407-2412.

Sanghi, R., (2000), "Better Living Through Sustainable Green Chemistry", *Current Science*, 9(12): 1662-1665.

- Sasson, Y. ve Arrad, O., (1988), "Thin-Layer Phase-Transfer Catalysis in the Reaction of Alkyl Chlorides and Solid Formate Salt", *Journal of The American Chemical Society*, 110: 185-189.
- Sekhon, B. S., (2004), "Gemini (Dimeric) Surfactants", *Resonance*, 42-49.
- Sheldon, R. A., Arends, I. ve Hanefeld, U., (2008), "Green Chemistry and Catalysis", 3rd ed., Wiley-VCH Verlag, Weinheim.
- Shono, T., Kashimura, S., Sawamura, M. ve Soejima, T., (1988), "Selective C-Alkylation of β -Diketones", *Journal of Organic Chemistry*, 53: 907-910.
- Solaro, R., D'Antone, S. ve Chiellini E., (1980), "Heterogeneous Ethylation of Phenylacetonitrile", *Journal of Organic Chemistry*, 45: 4179-4183.
- Starks, C. M., Liotta, E. L. ve Halpern, M., (1994), "Phase Transfer Catalysis Fundamentals, Applications and Industrial Perspectives" Chapman & Hall, New York.
- Suslick, K.S. ve Price, G. J., (1999), "Applications of Ultrasound to Materials Chemistry", *Annual Review of Materials Science*, 29: 295-326.
- Villemin, D., Jullien, A. ve Bar, N., (2003), "Optimization of Solvent Free Parallel Synthesis Under Microwave Irradiation; Synthesis of New Arylacrylonitril", *Green Chemistry*, 5: 467-469.
- Wang, M. L. ve Rajendran, V., (2006), "A Kinetic Study of Thioether Synthesis Under Influence of Ultrasound Assisted Phase-Transfer Catalysis Conditions", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 244: 237-243.
- Wang, M. L. ve Rajendran, V., (2007), "Kinetics for Dichlorocyclopropanation of 1,7-Octadiene Under the Influence of Ultrasound Assisted Phase-Transfer Catalysis Conditions", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 273: 5-13.
- Wang, M. L. ve Wu, H. S., (1989), "Effects of Mass Transfer and Extraction of Quaternary Salts on a Substitution Reaction by Phase-Transfer Catalysis", *Journal of Organic Chemistry*, 55: 2344-2350.
- Zhang, F., Sun, J., Gao, D., Li, Y., Zhang, Y., Zhao, T. ve Chen, X., (2007), "An Efficient and Convenient Procedure for the Synthesis of 2-Alkyl-2-alkoxy-1,2-di(furan-2-yl)ethanone Under Ultrasound in the Presence of Solid-Liquid Phase Transfer Catalysis Conditions", *Ultrasonics Sonochemistry*, 14: 493-496.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 19.06.1983

Doğum yeri İnegöl / BURSA

Lise 1994-2001 İnegöl Turgutalp Anadolu Lisesi

Lisans 2001-2006 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak.
Kimya Bölümü

Yüksek Lisans 2006-2009 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı, Organik Kimya Programı