

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gizem FINDIKKIRAN

**1,3-SİKLOHEKZADİON VE ÇEŞİTLİ ALDEHİTLERDEN SÜPER KRİTİK
ETER ORTAMINDA KSANTAN SENTEZİ**

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA, 2014

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**1,3-SİKLOHEKZADİON VE ÇEŞİTLİ ALDEHİTLERDEN SÜPER
KRİTİK ETER ORTAMINDA KSANTAN SENTEZİ**

Gizem FINDIKKIRAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu Tez 05/09/2014 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından
Oybirliği/Oyçokluğu ile Kabul Edilmiştir.

.....
Prof. Dr. E. Sultan GİRAY
DANIŞMAN

.....
Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL
ÜYE

.....
Prof. Dr. Ramazan ESEN
ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında Hazırlanmıştır.

Kod No:

**Prof. Dr. Mustafa GÖK
Enstitü Müdürü**

**Bu Çalışma Ç. Ü. Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No:FEF2013YL41**

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 Sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu'ndaki hükümlere tabidir.

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

1,3-SİKLOHEKZADİON VE ÇEŞİTLİ ALDEHİTLERDEN SÜPER KRİTİK ETER ORTAMINDA KSANTAN SENTEZİ

Gizem FINDIKKIRAN

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman : Prof. Dr. E. Sultan GİRAY
Yıl 2014, Sayfa: 67
Jüri : Prof. Dr. E. Sultan GİRAY
: Prof. Dr. Ramazan ESEN
: Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL

Süperkritik akışkan ortamında organik sentez çalışmaları son yıllarda oldukça dikkat çekmeye başlamıştır. Süper kritik koşullarında çözücülerin sıcaklık ve basınca bağlı olarak çözücülerin artan çözme gücü, azalan viskozitesi bunların organik sentez ortamı olarak kullanılmasına çok büyük olanak sağlamaktadır. Pek çok çalışmada süperkritik CO₂ kullanılmıştır. Ancak CO₂ in sınırlı çözme gücü nedeniyle kullanımı kısıtlanmaktadır. Öte yandan subkritik ve süper kritik su ortamında da pek çok çalışma gerçekleştirilmiştir. Süper kritik eter ortamında organik sentez çalışmaları ise literatürde yer almamıştır. Bu çalışmada süperkritik dietil eter ortamında, 1,3-sikloheksadion **1** ve çeşitli benzaldehit **2** türevlerinden ksantan **3** sentezlenmiştir. Reaksiyon 200 °C ve 40-50 atm de 60dakika süreyle gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonunda ürünün saflaştırılması çalışmalarına ihtiyaç olmamıştır. Dolayısıyla çalışma yeşil kimya konseptine oldukça uygun Ksantan sentezi için yeni bir yöntemdir

Anahtar Kelimeler: Ksantan, aldehit, 1,3sikloheksadion, süperkritik eter

ABSTRACT

MSc THESIS

SYNTHESIS OF XANTHENES USING 1,3 CYCLOHEXADIONE AND ALDEHYDES IN SUPERCRITICAL ETHER

Gizem FINDIKKIRAN

**ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

Supervisor : Prof. Dr. E. Sultan GİRAY
Year 2014, Pages: 67
Jury : Prof. Dr. E. Sultan GİRAY
: Prof. Dr. Ramazan ESEN
: Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL

Nowadays supercritical fluid is an importance for organic synthesis studies. In supercritical conditions solvents allow using as synthesis area owing to increasing solving power and decreasing viscosity that are connecting with temperature and pressure. But using of CO₂ is limited because of inadequate solving power of CO₂[1]. On the other hand, there are many studies in the subcritical and supercritical water. There are rare studies about organic synthesis studies in supercritical diethyl ether in articles. In this study, Xanthene derivatives **3** were synthesized using 1,3-cyclohexadione **1** and several aldehydes **2** in supercritical diethyl ether. This reaction takes 60 min at 200 °C and 40-50 atm. There is no need any purification of the reaction product. So, this study suits to green chemistry for synthesis of xanthenes which is a new method.

Key words: xanthene , aldehyde, 1,3cyclohexadione, supercritical ether

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimime başladığım andan itibaren danışmalığımı üstlenen, her zaman yanımda yer alarak beni destekleyen, çalışmalarım sırasında aydınlatıcı ve yönlendirici bilgilerini esirgemeyen sayın hocam Prof. Dr. E. Sultan GİRAY 'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım esnasında desteklerini ve bilgilerini esirgemeyen Hocam Dr. Onur DEMİRKOL, Arş. Gör. Dilek AKBAŐLAR, M. Burak KOCA, Burcu BOZDOĞAN, Emine AYDIN ve tüm organik grup arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Bugüne kadar gösterdikleri maddi, manevi fedakârlıklarla beni her daim destekleyen, ayakta tutan, yönlendiren, sabır gösteren ve varlıklarıyla beni her zaman onurlandıran aileme; annem Neslihan FINDIKKIRAN, babam Murat FINDIKKIRAN , abim Onur FINDIKKIRAN , kardeşim M. Eren FINDIKKIRAN'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Yüksek lisans eğitimimim boyunca yardımcı olan ve benden manevi desteğini esirgemeyen değerli nişanlım H. Anıl KALKAN' a teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VIII
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	XII
1. GİRİŞ	1
1.1. Süperkritik Akışkan (SKA) Nedir?.....	5
1.1.1. Süperkritik Akışkanların Temel Fiziksel Özellikleri	6
1.1.2. Süperkritik Akışkan Ortamlarda Organik Sentez	8
1.1.3. Subkritik Su.....	9
1.1.4. Neden Su?	10
1.2. Suyun Özellikleri	11
1.2.1. Suyun Makroskopik Özellikleri	11
1.3. Ksantan ve benzoksantanlar	12
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	13
3. MATERYAL VE METOT	21
3.1. Materyal	21
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar	21
3.1.2. Kullanılan Araç ve Gereçler.....	22
3.2. Metot	23
3.2.1. 9-phenyl-3,4,5,6,7,9-hexahydro-1H-xanthene-1,8(2H)-dione(3a)	24
3.2.2. 9-(2-hydroxyphenyl)-3,4,5,6,7,9-hexahydro-1H-xanthene-1,8(2H)- dione (3b)	24
3.2.3. 9-(p-tolyl)-3,4,5,6,7,9-hexahydro-1H-xanthene-1,8(2H)-dione	26
3.2.4. 9-(4-chlorophenyl)-3,4,5,6,7,9-hexahydro-1H-xanthene-1,8(2H)- dione (3d).	27

3.2.5. 9-(3-chlorophenyl)-3,4,5,6,7,9-hexahydro-1H-xanthene-1,8(2H)- dioneokzobutanoat (3e).....	28
3.2.6. 9-(4-methoxyphenyl)-3,4,5,6,7,9-hexahydro-1H-xanthene-1,8(2H)- dione (3f).....	29
3.2.7. 9-methyl-3,4,5,6,7,9-hexahydro-1H-xanthene-1,8(2H)-dione (3g).....	30
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	31
4.1. Süperkritik Dietileter Ortamında Sentez.....	32
4.1.1. Reaksiyon Süresinin Verim Üzerine Etkisi.....	32
4.1.2. Reaksiyon Sıcaklığının Verim Üzerine Etkisi	33
4.2.Sentezlenen Diğer Ksantan Bileşikleri.....	37
4.3.Subkritik Su Ortamında Sentez.....	37
4.4.Su Ortamında Sentez.....	37
4.5.Yapısal Analizler.....	38
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	43
KAYNAKLAR	45
ÖZGEÇMİŞ	47
EKLER.....	48

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 1.1. Gazların, Sıvıların Ve Kritik ve Süperkritik Sıvıların Fiziksel Özelliklerinin Karşılaştırılması(Brunner,1987)	6
Çizelge 1.2. Bazı Süperkritik Akışkanların Kritik Sıcaklık, Basınç Değerleri Ve Dielektrik Sabitleri.	7
Çizelge 4.1. Süperkritik eter ortamında gerçekleştirilen ksantan tepkimeleri	36

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.1. SKA'ların Üçlü Faz Diyagramı.....	5
Şekil 1.2. Suyun yüksek sıcaklık ve basınçlarda seçilmiş bazı özellikleri (Anastas ve Warner 1998).....	10
Şekil 2.1. Shirini ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen reaksiyon.....	15
Şekil 2.2. Nandi ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen reaksiyon.....	16
Şekil 2.3. Allameh ve Davoodni tarafından gerçekleştirilen reaksiyon	16
Şekil 2.4. Kumar ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen reaksiyon	17
Şekil 2.5. Zarei ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen reaksiyon	18
Şekil 2.6. Das ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen reaksiyon	18
Şekil 2.7. Hong ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen reaksiyon.....	19
Şekil 2.8. Dabiri ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen reaksiyon	19
Şekil 3.1. Deneyde Kullanılan Reaktör ve Isıtma-Soğutma Sistemi	23
Şekil 4.1. Reaksiyon süresinin 9-fenil 3,4,5,6,7,9hekzahidro1H-ksantan- 1,8(2H)-dion (3a) verimi üzerine etkisi	33
Şekil 4.2. Reaksiyon sıcaklığının 9-fenil 3,4,5,6,7,9hekzahidro1H-ksantan- 1,8(2H)-dion (3a) verimi üzerine etkisi	33
Şekil 4.3. Genel ksantan oluşum mekanizması	34
Şekil 4.4. Çeşitli aldehitlerle (2a-g) ile 1,3-sikloheksadion arasında gerçekleşen tepkime ve ürünleri	35
Şekil 4.5. 9-fenil-3,4,5,6,7,9-hekzahidro-1H-ksantan-1,8(2H)-dion (3a) ürününe ait FT-IR spektrumu	39
Şekil 4.6. 9-fenil-3,4,5,6,7,9-hekzahidro-1H-ksantan-1,8(2H)-dion (3a) ürününe ait GC kromatogram ve Mass spektrumu	40
Şekil 4.7. 9-fenil-3,4,5,6,7,9-hekzahidro-1H-ksantan-1,8(2H)-dion (3a) bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	41
Şekil 4.8. 9-fenil-3,4,5,6,7,9-hekzahidro-1H-ksantan-1,8(2H)-dion (3a) bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	42

SIMGELER VE KISALTMALAR

RNA	: Ribonükleikasit
DNA	: Deoksiriboznükleikasit
TRI	: Toxics release Inventory
EPA	: Çevre Koruma örgütü
SKA	: Süper Kritik Akışkan
SkCO ₂	: Süper Kritik Karbondoksit
FDA	: Gıda ve ilaç yönetimi
Tk	: Kritik sıcaklık
Pk	: Kritik basınç
T	: Sıcaklık
P	: Basınç
SkSu	: Süper Kritik Su
IP	: İyonlaşma Sabiti
E	: Dielektrik Sabiti
ρ	: Yoğunluk
THF	: Tetrahidrofur
ρ_k	: Kritik yoğunluk
NSPVPC	: N-sülfonikasitpoli(4vinipiridinyum)klorür
ICl ₃	: İndiyum (III) klorür
H ₄ [SiW ₁₂ O ₄₀]	: Silikotungstikasit
P ₂ O ₅	: Difosfopentaoksit
Al ₂ Cl ₃	: Alüminyumoksit
I ₂	: İyot
Sc[N(SO ₂ C ₈ F ₁₇) ₂] ₃	: Skandiyumbis(perflorooktasülfonil)imit
KAl(SO ₄) ₂ .12H ₂ O	: Potasyum alüminyumsülfatdodekanhidrat
EI	: Elektron çarpma
DMSO	: Dimetilsülfoksit
KBr	: Potasyum bromür
H ₂ O ₂	: Hidrojen peroksit

ScEtO ₂	: Süperkritikdiötiler
E.N	: Erime noktası
Farmasötik	: İlaçla, eczacılıkla ilgili
TLC	: Thin Layer Chromatography (İnce Tabaka Kromatografisi)
TMS	: Tetrametilsilan
FT-IR	: Infra-Red
MS	: Kütle Spektroskopisi
GC	: Gaz kromatografisi
¹ H-NMR	: Hidrojen NMR
¹³ C-NMR	: Karbon NMR

1.GİRİŞ

Kimyasallar ve kimya sanayi , çevre ve insan sağlığını tehdit eden başlıca unsurlardan biri olarak görülmesine karşın, hem dünyada yaşamın varlığı hem de evrende yaşam olasılığı açısından bakıldığında kimya ve kimya sanayi yaşamın kalbidir. Bir canlının, doğumundan ölümüne ve hatta doğada var olan gerekli bileşenlerin bir araya gelmesi ile oluşmuş bedeninin öldükten sonra tekrar doğaya dönmesine kadar geçen süreç bir organik tepkimeler dizisidir. Saç, cilt ve kasları meydana getiren RNA ve DNA organik moleküllerden oluşmuştur. Tüm bu nedenlerden dolayı organik kimya değerini ve kapsama alanını her geçen gün arttırmaktadır.

Biz sadece, başlıca organik moleküllerden oluşmuş, onlardan türemiş ve onlarla beslenen insanlar olmakla kalmıyoruz, aynı zamanda organik kimya çağında yaşıyoruz. Organik kimya; polimerler, yakıtlar, tarım kimyasalları, boyarmaddeler, sabunlar, patlayıcılar, parfümler, ilaçlar ve daha saymakla bitmeyecek olan birçok maddenin yapımında başrol oynamaktadır. Başka bir deyişle, organik moleküller beslenmemize, giyinmemize, sağlıklı kalmamıza, hastalıkta iyileşmemize yani yaşamımızı sürdürmemize yardımcı olan en önemli etkenlerdir. Kısacası organik kimyanın geçmiş, şimdiki ve gelecekteki faydaları saymakla bitmeyecek kadar fazladır.

Yapılan bilimsel araştırmalar da bilim aslında çeşitli sınırlarla çevrilidir. Bu sınırlamaların başında maliyet ve zaman gelmektedir. Bu sebeple organik kimyacılar yeni sentez tekniklerini keşfetmeye başlamıştır.

Günümüzde kimyasal araştırmaların birçoğu yeni bileşiklerin sentezlenmesi ve biyolojik aktivitelerinin ölçülmesi yönünde yapılmaktadır.

Son 200 yıldır gelişen bilim ve teknolojiyle birlikte, modern organik ve inorganik kimya alanında önemli gelişmeler kaydedilmiştir. Bu gelişmeler tıbbi ve zirai ilaç endüstrileri gibi birçok sektörde etkisini olumlu şekilde göstermiştir. Bu endüstrilerde kullanılan kimyasalların büyük bir bölümünün sentezi organik çözücüler içerisinde gerçekleştirilmektedir. Kullanılan bu çözücülerin sentez ürünlerinden uzaklaştırılmasında karşılaşılan zorlukların yanı sıra bu çözücülerin

kullanılmasına bağılı olarak artan çevresel kirlilikler insan sağılığında önemli tehditler oluşturmaktadır.

Hem Küresel ısınmanın etkilerini minimize etmek hem de kullanılan kimyasallardan ağığa çıkan atıkların azaltılması adına uluslararası önlemler artırmıştır. Bu önlemlerden birisi, 1986 yılında kurulan “ *Toxics Release Inventory (TRI)* ” endüstri, tarafından çevreye salınan kimyasalları sınıflandırarak kayıt altına almıştır (Steeper, 1996).

Bir diğeri ise EPA tarafından 1991 yılında, yeni bir alan üzerinde araştırmacıların odaklanmasını sağılayacak için dünya da “Yeşil Kimya” (Green Chemistry) araştırmalarının başlatılmasını sağıladı. Yeşil kimya, mevcut kirlilik sorunlarını ortadan kaldıracak çözümleri içine alan, yeni bir akımdır. Yeşil sentezin stratejisini; toksik olmayan kimyasalların, çevresel ılımlı çözücülerin ve yenilenebilir materyallerin kullanılması oluşturmaktadır (Combes, 1994).Çevre koruma örgütü (EPA) tarafından yeşil kimya tanımı ise; “kimyasalların dizaynı, üretimi ve kullanımı sırasında ve sonrasına ortaya çıkacak kirlilikleri elimine eden veya azaltan yenilikli teknolojileri teşvik etmektir.”(P.T. Anastas, J. C. Warner)

Bu konuda rehber olacak 12 prensip geliştirmişlerdir. Bu prensipler şöyle sıralanabilir:

- i. Atık önleme: Atık oluşumunu önleyecek, atık oluşturmayacak veya atık temizleme işlemleri gerektirmeyen kimyasal sentez tasarlamak.
- ii. Daha güvenli kimyasallar ve ürünler tasarlamak: Etkin ancak toksik olmayan kimyasallar sentezlemek.
- iii. Daha az zararlı kimyasallar sentezlemeyi tasarlamak: İnsan ve çevre sağılığını tehlikeye atmayacak maddelerin kullanılacağı ve üretileceği sentezler tasarlamak.
- iv. Yenilenebilir hammaddeler kullanmak: Tarımsal ürünlerden ağığa çıkan atıklarından yararlanmak.
- v. Stokiyometrik reaktifler yerine katalizör kullanmak: Defalarca kullanmaya uygun katalizörler saptamak.

- vi. Kimyasal türevlerden sakınmak: Bloke eden veya koruyucu grupların kullanılması, fazladan reaktif kullanmak demektir ve atık oluşturur; bunlardan kaçınmak.
- vii. Maksimum ekonomi: Başlangıç maddelerinin tamamının ürüne dönüşmesini sağlayacak şekilde sentez tasarlamak.
- viii. Güvenilir çözücü ve reaksiyon koşulları kullanmak: Çözücü, ayırma reaktifleri ve diğer kimyasalları kullanmaktan kaçınmak. Eğer bu kimyasalları kullanmak zorunluysa en zararsızlarını kullanmak.
- ix. Enerjiyi etkin kullanmak: mümkün olduğunca oda koşullarında gerçekleşen tepkimeleri seçmek.
- x. Kullandıktan sonra kimyasalları parçalamak: reaksiyon sonrası açığa çıkan reaktifleri parçalayacak işlemler tasarlamak.
- xi. Kirliliği önlemek için gerçekçi bir analiz süreci: Tehlikeli maddelerin oluşumundan önce üretim sürecinin sürekli izlenmesine ve kontrol edilmesine olanak sağlayacak ileri analitik yöntemlerinin geliştirilmesine çalışmak.
- xii. Kazaları önlemeye çalışmak: Patlama, yangın gibi kazaların önüne geçebilmek için ürünleri ve onların formlarını (katı, sıvı, gaz) tasarlamak.

Özetlemek gerekirse, çevreyi korumaya yönelik kimyasal yöntemlerin ve maddelerin geliştirilmesini ön plana çıkarmayı amaçlayan bilim dalı olan “yeşil kimya”, üretim maliyetini azaltarak ekonomik fayda sağlayıp enerji tasarrufunu gerçeğe dönüştürür.

Son yıllarda da bilim adamları bu koşullara uyan farklı çalışmalar yapmaya başlamıştır. Bu farklı çalışma ortamlarından birisi de sub/süperkritik koşulların çözücü olarak kullanıldığı çalışmalardır.

Süper kritik akışkanların(SKA) tercih edilmesinin başlıca sebepleri vardır. Bunlardan bazıları;

- i. Saflaştırma ve homojenize edilmesi kolaydır.(ileri yönde ki tepkimeyi arttırır.)

- ii. Difüzyon hızı kontrolüne bakılınca; çok hızlı difüzyonla, hızla gerçekleşen reaksiyonlar gerçekleşir.
- iii. Sıcaklık ve basınç kontrolü yapılarak reaksiyonun ilerleyişi ve reaksiyon yönünü kontrol altına almak mümkündür.
- iv. Çevre açısından avantajlı bir yöntemdir.

Organik sentezlerin SKA ortamında sentezlenmesinin en büyük gereçesi sıcaklık ve basıncın değiştirilmesi sonucu oluşan faz davranışının kontrol edilmesidir.

Bu istenildiğinde reaktif veya ürünlerin tek fazda ya da iki fazda (ayrılmış olarak) bulunmasını sağlayabilmektedir. Bu da H_2 ve O_2 gibi hafif gazların büyük miktarda reaksiyon ortamında çözünebilmesi demektir. (Poliakoff ve ark. 2002)

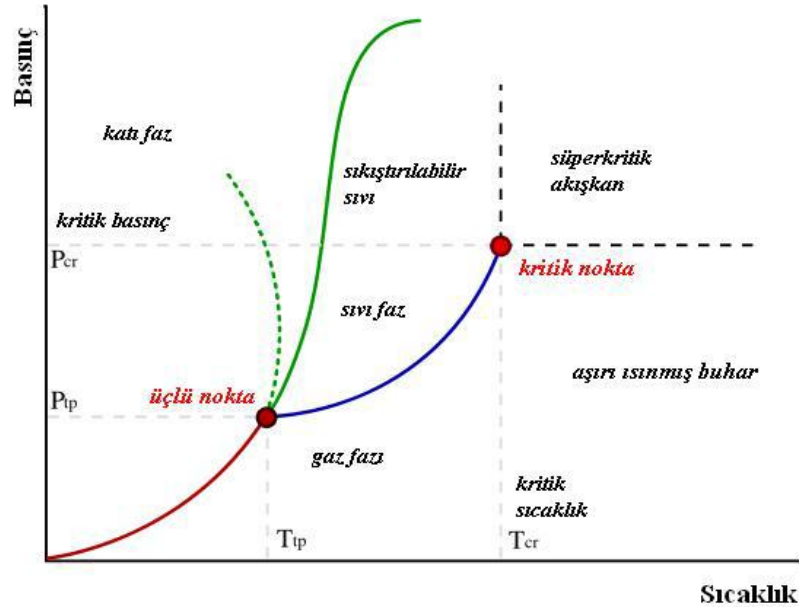
Maddeler için kritik nokta ilk kez Baron Cagniardde'la Tour tarafından 1882 yılında gözlenmiştir. Ağzı sıkıca kapalı bir cam kap içerisinde kuru bir maddenin sıcaklığını arttırarak süperkritik fazın görünüşünü tespit etmişlerdir. Bu olay iki ayrı gaz ve sıvı fazın kaybolup tek görünümlü bir halin oluşması durumunda gerçekleşmiştir. Döneminde yapılan bu keşif ilk olarak SKA olarak adlandırılmıştır. Metal halojenürler gibi katıların süperkritik metanol ve karbontetraklorür de çözüldüğü Hannay ve arkadaşları tarafından 1879 da rapor edilmiştir. 1954'de yayımlanan bir makalede 261 tane farklı bileşiğin $ScCO_2$ de çözüldüğü belirtilmiştir. Süperkritik sıvıların analitik kimyada ki uygulamalarına 1980'lerden sonra hız kazanılmıştır. Bir çok endüstriyel alanda süperkritik çalışmaları devam etmiştir. EPA ve Gıda ve İlaç yönetimi (FDA) süperkritik akışkan ekstraksiyon metotlarının gelişimi için çaba göstermektedir.

1.1. Süperkritik Akışkan (SKA) Nedir?

Bir maddenin ,basınç-sıcaklık faz diyagramında (Şekil 1.1), gaz-sıvı denge eğrisi ileriye doğru hareket ettirilirse ,sıcaklık ve basınç artar. Sıvının yoğunluğu ısıl genişmeden dolayı azalırken; gazın yoğunluğu basıncın artmasından dolayı artar.İki fazın yoğunluğu gitgide birbirine yaklaşır ve gaz ile sıvı arasındaki farklar kaybolup eğri kritik bir noktaya gelir. Bu noktada madde “akışkan” olarak adlandırılabilir.

Bu noktada maddenin sıcaklığı kritik sıcaklığın (T_k), basıncı ise kritik basıncın (P_k) üzerine çıkartıldığında katı, sıvı ve gaz fazlarından farklı yeni bir bölge oluşur. Bu bölge de ki akışkan “süperkritik akışkan” olarak tanımlanır. Bir katının yüksek basınçta ki gazda çözüldüğü, basıncında düşürüldüğüne çöktüğü 1879 da Hannay ve arkadaşları tarafından çalışılmıştır. Krukonis ve ark. tarafından biyokimya alanında uzun yıllar süren çalışmalar sonucunda model bileşik olarak naftalinin $SkCO_2$ içindeki çözünürlüğü 1998 yılında ölçülmüştür.

SKA’ların fizikokimyasal özellikleri sıvı ve gazın özellikleri arasındadır. Bu özellikte SKA’ların etkin bir çözücü olmasına olanak sağlamaktadır.



Şekil 1.1. SKA’ların Üçlü Faz Diyagramı

Şekil 1.1’de üçlü faz diyagramı verilmiştir. Kritik nokta, sıvı ve gaz fazın ayırt edilemediği sıcaklık ve basınçtır. Bu noktada sıvı ve buharın tüm fiziksel özellikleri aynıdır. Katı, sıvı ve buhar fazlarını ayıran çizgiler faz sınırlarıdır. Bu çizgiler faz içine değişimi gösterir ve iki faz dengededir. SKA, kritik sıcaklığın üstünde ve basıncın altındadır. Üçlü noktada ise madde üç fazın birleşkesi halinde bulunur.

1.1.1. Süperkritik Akışkanların Temel Fiziksel Özellikleri

SKA ‘ların yoğunlukları sıvıların, viskozite ve yayınlıkları ise gazlarınkine benzemektedir. Yoğunluğun artması ile SKA’ları çözme güçleri artmakta ve gazlara göre daha fazla madde çözebilmektedir. Yayınlığın artması ve viskozitenin azalması ile SKA, katı yapıdaki gözeneklerde gazlar gibi kolayca yayınlabilmekte ve çözme güçleri artmaktadır. SKA’nın fiziksel özellikleri sıcaklık ve basınca bağlı olarak geniş bir skala da değişmektedir. Fakat genellikle bu özellikler sıvıların ve gazlarda ki değerlerin arasında bir yerdedir.(Jessop ve ark. 1999)

Çizelge 1.1. Gazların, Sıvıların Ve Kritik ve Süperkritik Sıvıların Fiziksel Özelliklerinin Karşılaştırılması(Brunner,1987)

Çözücü	Yoğunluk(p/gcm ⁻³)	Viskozite(h/Pa s)	Difüzyon(D/cm ² s ⁻¹)
Gaz ^a	6.10 ⁻⁴ -2.10 ⁻³	1.10 ⁻⁵ -3. 10 ⁻⁵	0,1-0,4
Sıvı ^b	0,2-0,5	1.10 ⁻⁵ -3. 10 ⁻⁵	7. 10 ⁻³
SKA ^c	0,4-0,9	3.10 ⁻⁵ -9.10 ⁻⁵	2. 10 ⁻³
Kritik sıvı ^b	0,6-1,6	2. 10 ⁻⁴ -3. 10 ⁻³	2-10 ⁻⁶ -2.10 ⁻⁵

^a p0 1 bar, T=25oC, b p= pc, T=Tc, c p=4Pc, T □ Tc

Melez karakter özelliği gösteren bu sıvılar kritik noktada sıvı ve gaz fazın kaynaşmasıyla ne sıvı ne de gaz fazın özelliğini taşıyan tek fazlı bir şekle dönüşürler. Çizelge 1.1 sıvı maddenin, sıvı halinin, gaz halinin ve süper kritik sıcaklığındaki yoğunluğu, viskozitesi ve difüzyon değişimleri gösterilmiştir. Maddenin süper kritik sıcaklıktaki yoğunluğu, sıvı halinin yoğunluğundan daha düşükken, gaz halindeki yoğunluğundan daha yüksektir. Viskozitesi sıvı

fazındakinden daha küçük ama gaz fazındakinden daha büyüktür. Dizüzyon hızı ise, hem gaz fazından hem de sıvı fazındaki hızından daha büyüktür.

Çizelge 1.2. Bazı Süperkritik Akışkanların Kritik Sıcaklık, Basınç Değerleri Ve Dielektrik Sabitleri.

Çözücü	Tc(K)	Pc(MPa)	P(kg.m ⁻³)
Etilen	282.5	5.0	220
Kardondioksit	304.3	7.4	470
Metan	190.6	4.6	162
Klorometan	302	3.92	579
Piridin	620	5.63	312
Dietileter	467.7	3.64	265
Propilen	365	4.62	233
Aseton	508.1	4.7	278
Etan	305.4	4.9	200
Propan	369.9	4.3	220
Amonyak	405.4	11.3	240
n-pentan	469.6	3.4	240
Metanol	512.7	8.1	270
Toluen	591.8	4.1	290
su	647.7	22.1	320

Çizelge 1.2 'de yaygın olarak kullanılan bazı süper kritik akışkanları ve özellikleri verilmiştir, yüksek çözme gücü CO₂ ve H₂O gibi SKA (süper kritik akışkan) akışkanların ayarlanabilir yoğunluğu, onların endüstriyel çözücü ve toksik olmayan reaksiyon ortamı olarak kullanılmasını sağlar. Toksik olmayan çözücüler; toksik çözücülerin, daha büyük maliyete ihtiyaç duymalarından dolayı daha çok tercih edilirler. SKA arasında en çok tercih edilen süper kritik karbondioksit (sK CO₂)'dir . Fakat su da, SKA arasında çok geniş yer tutar. Su her geçen gün kullanımı yaygın bir çözücü olmakla birlikte süperkritik su (sKsu) daha iyi bir çözücüdür. Ayrıca; su reaksiyon başlatma etkisine sahiptir ve kontrol altında tutulan basınç

reaktörleriyle de çözücü gücünün artırılması başarılmıştır. Böylece SKsu çok basamaklı organik reaksiyonlarda da kullanılmaya başlanmıştır. SKA; ayarlanabilir yoğunlukları, çözünürlük özellikleri ve artan yayılabilme özellikleri ile reaksiyon ortamı olarak kullanılabilirler (High-Temperature Aqueous Solutions, 1992). SKA teknolojisindeki gelişmeler tahmin edilenden daha uzun sürede gerçekleşmiştir. Bu, yüksek sıcaklık ve basınçta deney yapmanın zorluğundan kaynaklanır. SK CO₂ 1869' da Andrews tarafından araştırılmıştır. 1880 yılında ise Hanay ve Hogard tarafından akışkanların gösterdiği ilginç çözünürlük gücü kanıtlanmıştır. Daha sonra Van der Waals SKA termodinamiğini araştırmayı sürdürmüştür. SKA' ların doğal fiziksel etkileri ilk araştırmacılar tarafından bilinmesine rağmen, bu alanda hızlı gelişmeler son 30 yılda artmıştır (Gao ve ark.1993).

1.1.2. Süperkritik Akışkan Ortamlarda Organik Sentez

Kimyasal reaksiyonlar, birkaç sebepten dolayı SKA ortamlar da daha avantajlı olmaktadır. Bunlar; (www.criticalprocesses.com)

1. Ürünün saflaştırılması ve homojenize edilmesi daha kolaydır. (Bu aynı zamanda dengenin ileri yönde olmasını sağlar.)
2. Difüzyon hızı kontrol edildiğinde; çok hızlı difüzyonla, hızla gerçekleşen reaksiyonlar meydana gelir.
3. Sıcaklığı ve basıncı kontrol ederek reaksiyonun yönünü ve ürünleri kontrol etmek mümkündür.
4. Çevre açısından avantajlıdır (Organic-Chemical Drug and Their Synonyms, Extensively Enlarged 9 th ed. 2007).

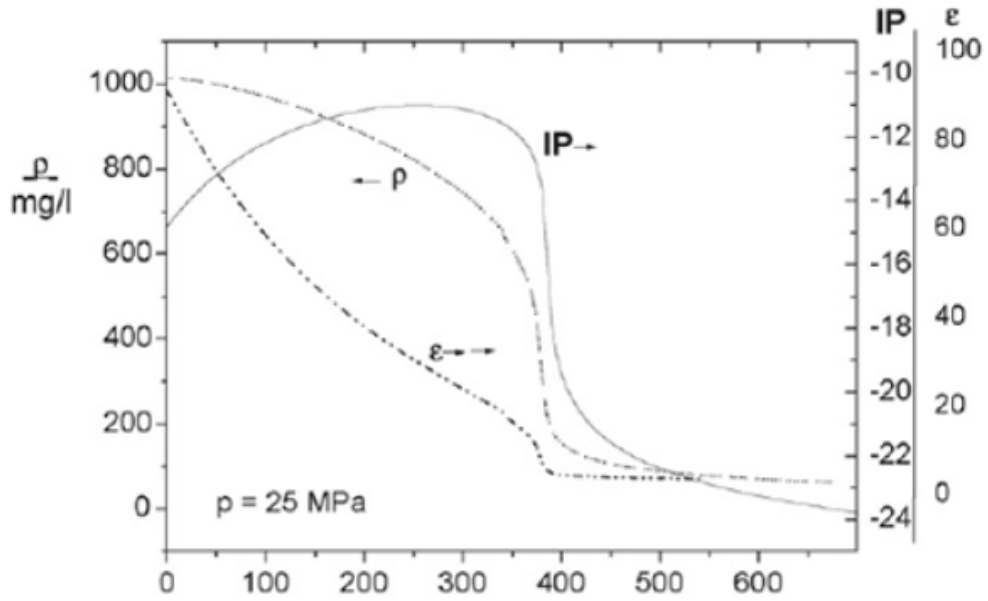
Bu alandaki pek çok çalışma hala araştırma aşamasındadır. Ancak bunun yanı sıra Japonya' da 40.000 ton/yıl kapasiteyle metil etil keton üretimi yapılmaktadır. Organik sentezlerin SK (Süper Kritik) akışkan ortamında yapılması için yukarıda verilen gerekçeler içinden en fazla göz önünde bulundurulan sıcaklık ve basıncın

değiştirilmesiyle faz davranışının kontrol edilmesidir. Bu istenildiğinde reaktif veya ürünlerin tek fazda veya iki fazda (ayrılmış olarak) bulunmasını sağlayabilmektedir.

Tek faz veya faz homojenasyonu, normalde heterojen olacak karışımların homojen olması demektir. Bu da H₂ ve O₂ gibi hafif gazların büyük miktarda reaksiyon ortamında çözünebilmesi demektir. Aril-aril bağ oluşumu modern organik sentezlerin önemli bir parçasıdır. Bu bağlar sıklıkla doğal ürünlerin örneğin; alkaloidler gibi biyolojik aktiviteleri yüksek, ilaç kullanımında ve tarım da kullanılan kimyasalların verimini artıran ürünlerde bulunur. Bazı ticari boyaların içeriğinde poliaromatiklerin, birkaç aromatik halkayla sarılmış, sahip olduğu fiziksel özellikler, iletkenler ve yarı iletken organiklerin uygulanmasında yol gösterici olarak kullanılır. Di ya da tri aromatik halkaların önemli etkileri, asimetrik katalizörlü ligandların bel kemiğini oluştururlar.

1.1.3. Subkritik Su

Yüksek sıcaklıkta sıkıştırılmış su (Sub kritik su burada suyun sıcaklığı 200 °C derecenin üzerinde) çok ilginç özelliklere sahiptir. Sıcak sıkıştırılmış suyun özelliklerine dair (Franck, 1961) yapılan çalışmalar ve Subkritik suyun karma davranışı bu sıra dışı özelliklerini kimyasal reaksiyonlar için kullanmada önemli fırsatlara olanak sağlayabileceğini göstermiştir. Subkritik suyun özellikleri sıcaklık ve basınçla değişir. Bunun anlamı; reaksiyonların doğasının ,suyun kritik sıcaklığının altında ve yüksek basınçta yapılan en küçük değişimlerle değişebilmesidir. Bunlardan biri iyonik yapısındaki değişimlerdir. Subkritik suyun iyon derişimi normal şartlardaki suyun yaklaşık üç katıdır.



Şekil 1.2. Suyun yüksek sıcaklık ve basınçlarda seçilmiş bazı özellikleri (Anastas ve Warner 1998).

Şekil 1.3 'te suyun basıncının $p=25$ MPa olduğu ve suyun yüksek sıcaklıktaki değişimine bağlı olarak suyun dielektirik(E) sabitindeki, iyonlaşma sabitindeki (IP) ve yoğunluğundaki (ρ) değişimlerini göstermektedir. Sıcaklığın artmasıyla birlikte, suyun dielektirik sabitinde azalma gözlenmektedir. Bu azalış suyun süper kritik sıcaklığa ulaşmasıyla, dielektirik sabitinin hızı azalışıyla birlikte, dielektirik sabiti alabileceği en küçük değeri almıştır. Aynı etki suyun yoğunluğunda da gözlenmektedir. Suyun yoğunluğun sıcaklığın artmasıyla dielektirik sabitine oranla daha doğrusal bir azalış göstermiş fakat süper kritik sıcaklığına ulaşmasıyla birlikte ani bir azalış gözlenmektedir. Suyun yoğunluğundaki ve dielektirik sabitindeki düzenli azalmanın yanı sıra iyonlaşma sabitinde dalgalanmalar görülmektedir. Süper kritik sıcaklıkta IP en yüksek değerine ulaşırken sıcaklığın artmaya devam etmesiyle birlikte ani bir azalma görülmüştür.

1.1.4. Neden Su?

Çok yakın zamanlarda su organik reaksiyonlarda, reaksiyon ortamı olarak kullanılmaya başlandı ve THF, toluen veya metilen klorür gibi çözücülerde

gerçekleştirilen reaksiyonların, su içinde gerçekleştirilmesi için bir “ Yeniden Keşfediş “ yapılmaktadır. Suyun bu çözücülerin yerini alması için çok önemli birkaç sebep vardır. Bunlardan ilki maliyet (bu çözücülerin hiçbiri sudan ucuz değil),ikincisi ise güvenlidir (organik kimya laboratuvarında kullanılan pek çok organik çözücü, alev alıcı, patlayıcı ve kanserejenik vb. riskler taşımaktadır) . Kimya sanayi, çevre kirliliğinin ana sorumlularından biri olarak kabul edilmektedir. Bu nedenle organik çözücülerin yerine “zararsız” alternatif çözücüler kullanılmalıdır. Ancak ortada bir de gerçek var ki su pek çok organik bileşik için iyi bir çözücü değildir. Bu nedenle de sub kritik su ve süperkritik su ortamındaki reaksiyonlarda araştırılmaktadır (Gajewski, 1997) .

1.2. Suyun Özellikleri

1.2.1. Suyun Makroskopik Özellikleri

Su doğanın her yerinde bulunan çevre açısından güvenli ve tehlikesiz bir maddedir. Kritik noktanın altında buhar basınç eğrisi, sıvı fazı gaz fazından ayırır. Ne zamanki kritik noktaya yaklaşıldığında(T_k (kritik sıcaklığı)=374 °C, P_k (kritik basıncı)= 22.1 MPa, ρ_k (kritik yoğunluğu) =320 kg/m³), bu iki fazın özellikleri artan bir şekilde birbirine benzer ve sonunda kritik noktada özdeşleşirler. Kritik noktanın ötesinde süper kritik suyun yoğunluğu devamlı bir şekilde sıvıya benzer halde gaz halindeki benzer değerlere herhangi bir faz dönüşümü olmaksızın geniş bir alana yayılan skalada değişir (Franck, 1968).

- Karışabilirlik
- Dielektrik sabit
- İyonik ürün
- Taşıma özellikleri
- Hidrojen bağları
- Kimyasal Reaksiyonlar Üzerine Etkisi gibi özelliklere sahiptir.

1.3. Ksantan ve benzoksanlar

Ksantan ve benzoksanlar;

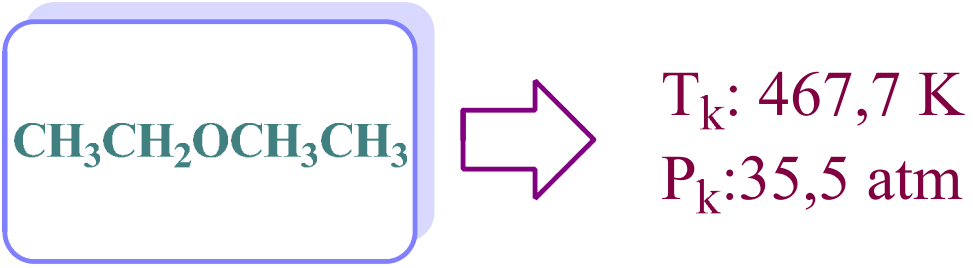
1. Ariloksimagnezyum halojenürlerin trietilortoformat ile reaksiyonu
2. Siklodehidrasyon
3. Benzenin fenollerle tepkimesi
4. benzaldehitler ve asetofenonların molekül içi fenil karbonil eşleşme reaksiyonları
5. Polisiklik ariltriflat esterlerinin halkalaşması
6. 2-hidroksi aromatik aldehit ve 2-tetralon arasında siklo kondensasyon tepkimeleri gibi çeşitli yöntemler kullanılarak hazırlanabilirler.
7. Ksantan iskelete sahip birkaç polisiklik bileşikleri de doğal kaynaklardan elde edilmiştir.

Ayrıca 14-H-dibenzo (a,j) ksantanlar ve analogları, 2-naftol-1-metanol ile 2-naftolformamit, CO, aldehitler ve aldehit asetalleri reaksiyonuyla hazırlanmaktadır. Fakat, bu yöntemlerin pek çoğu;

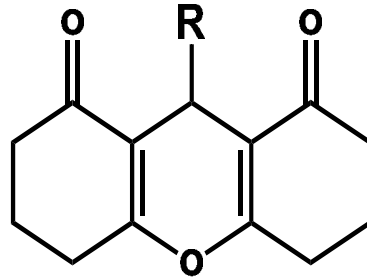
- Uzun reaksiyon süreleri
- Düşük reaksiyon verimi
- Sert reaksiyon koşulları
- Aynı zamanda reaktif ve katalizörü aşırısının kullanılması zorunluluğu gibi dezavantajlara sahiptir.

Bu nedenle, bu çalışmada temiz çözücüler olarak kabul edilen süper kritik akışkan ortamında ksantan sentezi gerçekleştirilecektir.

Çalışmamız da süperkritik akışkan olarak sub kritik veya süper kritik dietileter ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$) kullanılacaktır.



Ksantanlar ve benzoksantanlar, antibakteriyel, antiinflamatuvar özelliklerinin yanı sıra antiviral özelliklere de sahip biyolojik açıdan önemli biyoaktif heterosiklik bileşiklerdir.



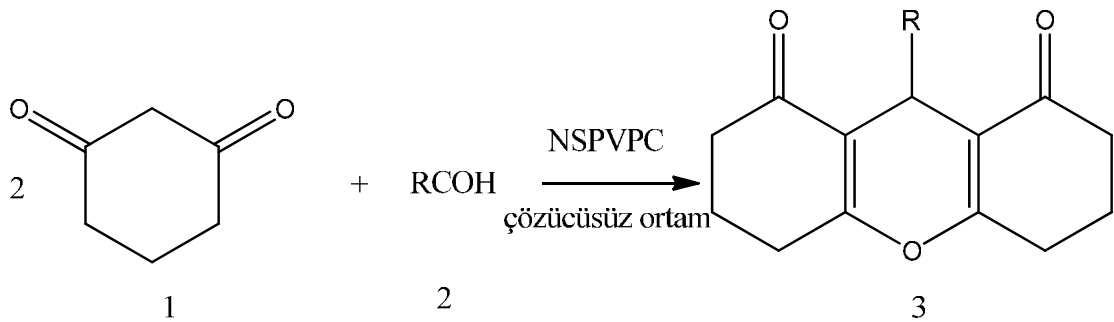
Aynı zamanda, bu bileşikler; zoksazolaminin hareketini etkisiz hale getirmek ve fotodinamik tedavisinde antagonistler olarak kullanılmaktadır. Bu heterosiklik bileşiklerin diğer faydalı uygulamaları; Boyar madde olarak, Biyomoleküllerin görüntülenmesi için floresan maddeler olarak, Lazer teknolojilerinde kullanılabilirler.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

14-aril-14-H-dibenzo(a,j) ksantan, dioksooktahidroksantan ve tetrahidrobenzo(a) ksantan-11-on'un hazırlanmasında basit ve verimli bir başka işlemde N-sülfonikasıtpoli(4vinilpiridinyum) klorür (NSPVPC) gibi bir heterojen katalizör kullanarak çözücüsüz ortamda Shirini ve arkadaşları tarafından (2013) sentezlenmiştir. Bu yöntemin avantajları;

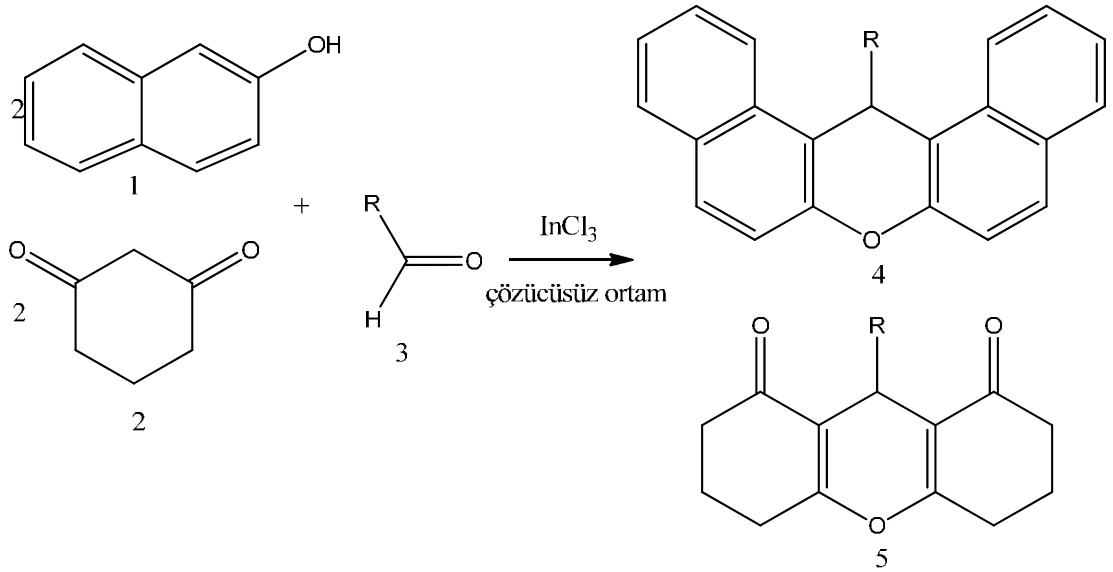
- kolay saflaştırılması
- kolay hazırlanması
- mükemmel verim
- ve kısa reaksiyon süresidir.

Dahası kullanılacak katalizörün etkinliğinde herhangi bir azalma olmadan tekrar tekrar kullanılabilir.



Şekil 2.1. Shirini ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen reaksiyon

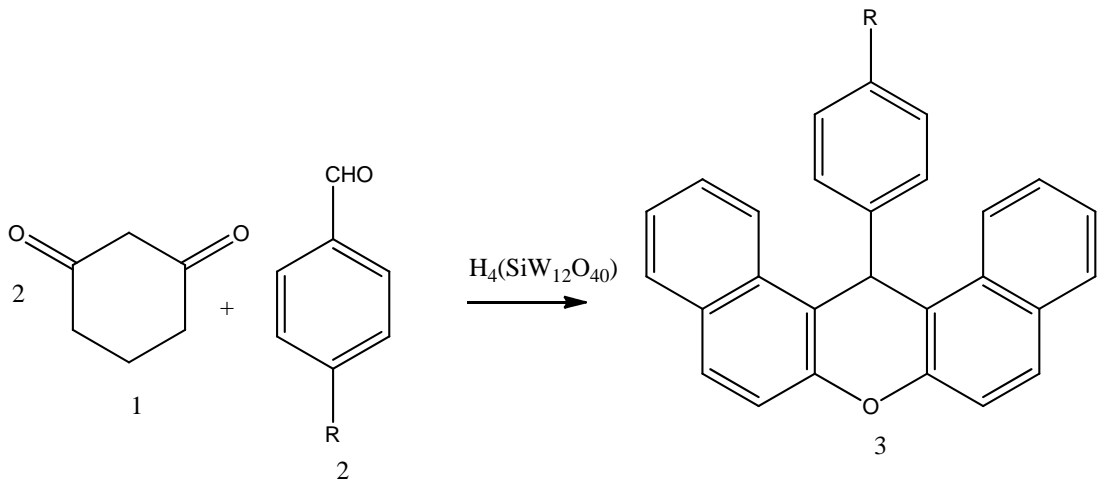
12-aril/alkil-8,9,10,12-tetrahidrobenzo(a)ksantan-11-on ve 8,10-dimetil-12-aril-8,12-dihidro-7-okso-8,10diazobenzo(a)antresen-9,11-dionun tek kap içerisinde indiyum(III)klorür katalizörü varlığında aldehitlerin üç bileşenli siklokondensasyon, β -naftol ve siklik1,3dikarbonil tarafından çözücüsüz ortamda yüksek verimde Nandi ve arkadaşları tarafından (2009) sentezlenmiştir.



Şekil 2.2. Nandi ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen reaksiyon

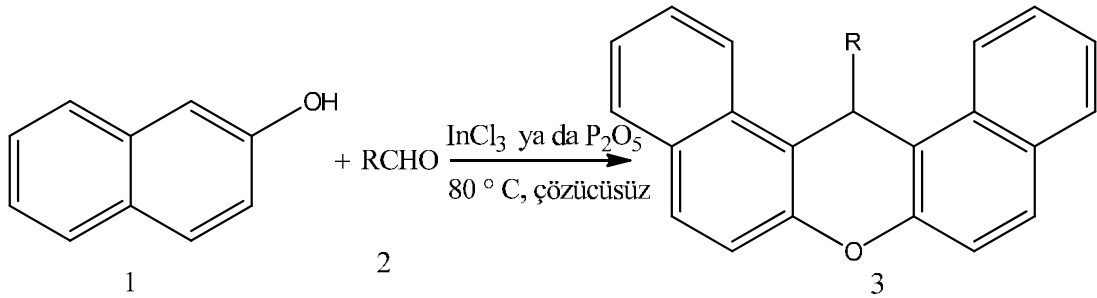
β -naftol ve aril aldehit silikotungstik asidin($H_4[SiW_{12}O_{40}]$) tek kap yoluyla 14-aril-14-H-dibenzo(a,j)ksantan sentezi için basit ve verimli bir yöntemle katalitik olarak sentezi Allameh ve Davoodni (2011) tarafından gerçekleştirilmiştir

Bu yöntem; kısa tepkime süreleri, yüksek verim, katalizörün geri kazanılabilmesi ve yeniden kullanılabilirliği, ılımlı tepkime şartları ve kolay saflaştırma işlemleri gibi birçok avantaj sunmaktadır.



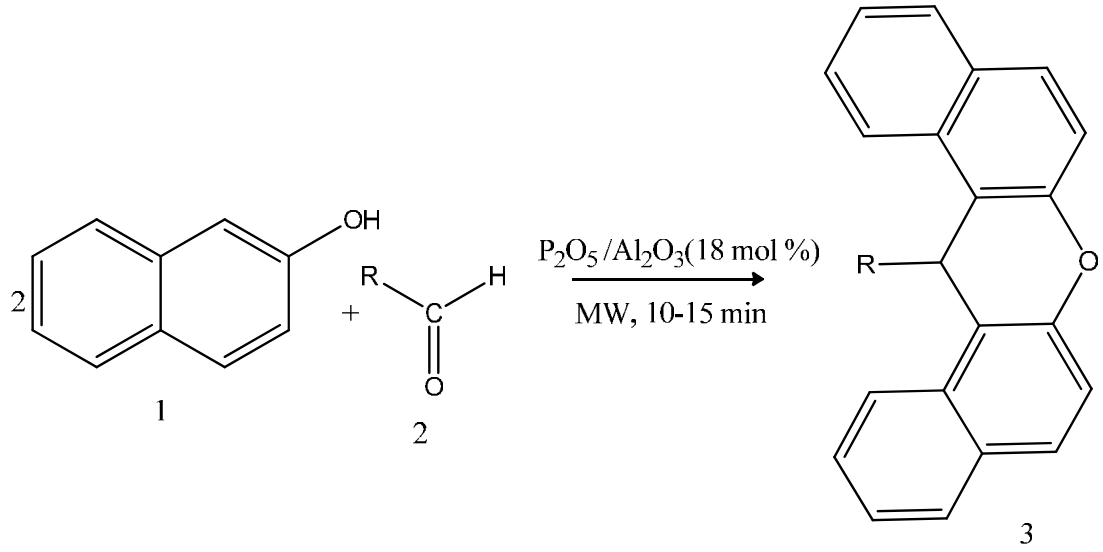
Şekil 2.3. Allameh ve Davoodni tarafından gerçekleştirilen reaksiyon

14 aril ya da alkil-14-dibenzola(a,j) ksantanlar sentezi için,basit,verimli ve çevre dostu bir diğer yöntemde, çözücüsüz koşullar altında,alifatik ve aromatik aldehitler ile 2-naftolun tek kap kondensasyonu ile P_2O_5 veya $InCl_3$ katalizörler varlığında Kumar ve ark (2010) tarafından sentezlenmiştir. Bu yaklaşım temiz bir tepkime, basit bir yöntem, kısa reaksiyon süresi, yüksek verim ,kolay saflaştırılması ve katalizörün ekonomik uygunluğu gibi avantajlar sunmaktadır.



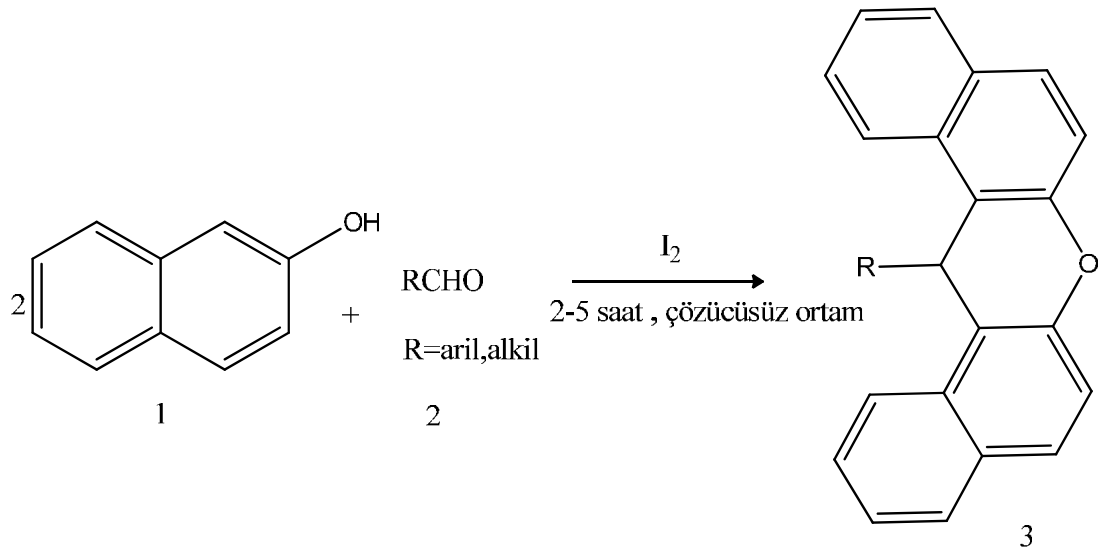
Şekil 2.4. Kumar ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen reaksiyon

P_2O_5 / Al_2O_3 varlığında 2-naftol ve aldehitler kondensasyonu ile 14-aril ya da alkil 14-H-dibenzo(a,j) ksantan sentezi için uygun ve verimli bir yöntem Zarei ve ark (2010) tarafından gerçekleştirilmiştir. Hem aromatik hem de alifatik aldehitler mikrodalga ışını altında 14-aril veya alkil-14-H-dibenzola(a,j) ksantanlar kolayca tepkime vermiştir. Bu reaksiyon farklı koşullar altında, çeşitli çözücüler varlığında incelenmiştir. Bu reaksiyonun reaksiyon süresi ve verimi açısından mikrodalga ışınması altında gerçekleştirildiğinde optimum şartların elde edildiği belirtilmiştir.



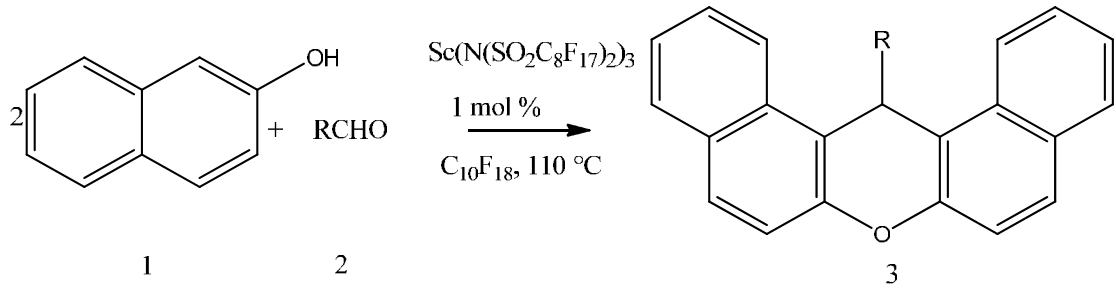
Şekil 2.5. Zarei ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen reaksiyon

14-aril ya da alkil-H-dibenzo(a,j) ksantanın sentezi için bir başka çalışma basit bir yöntemle katalizör olarak moleküler iyot kullanılarak temiz koşullar altında aril veya alkil aldehytlerle 2-naftolun tepkimesinden Das ve ark. tarafından gerçekleştirilmiştir.



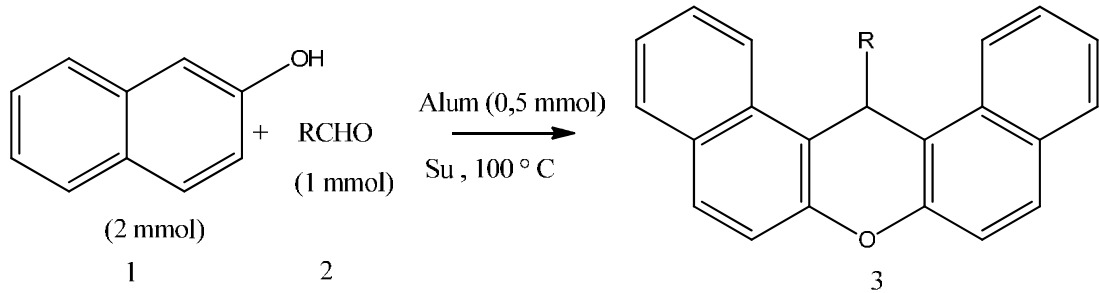
Şekil 2.6. Das ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen reaksiyon

14-substitüe-14H-dibenzo(a,j)ksantannın bir başka basit sentezi skandiumbis(perflorooktasulfonil)imit ($\text{Sc}[\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_8\text{F}_{17})_2]_3$)kompleksi gibi bir katalizör varlığında ve perflorodekalin gibi bir tek çözücü kullanılarak β -naftol ile aril ve alkil aldehytlerin kondensasyonu ile tek bir ürün Hong ve ark. tarafından elde edilmiştir.



Şekil 2.7. Hong ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen reaksiyon

Alkil ya da aril-14H-dibenzo(a,j)ksantan türevleri 100°C 'de sulu ortam koşullarında $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 'nın varlığında aromatik ve alifatik aldehytle β -naftol'un reaksiyonuyla etkili bir şekilde Dabiri ve ark. tarafından sentezlenmiştir. Alifatik ve aromatik aldehytlerin farklı yapıları reaksiyonda kullanılabilmiş ve bütün ürün türleri başarılı bir şekilde sentezlenmiştir.



Şekil 2.8.Dabiri ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen reaksiyon

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

Deneylerde kullanılan tüm kimyasallar Merck ve Sigma-Aldrich firmalarından temin edilmiştir. Bu kimyasallar deneylerde herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanılmıştır.

- Benzaldehit
- Salisilaldehit
- 4-metil benzaldehit
- 4-klor benzaldehit
- 3-klor benzaldehit
- 4-metoksi benzaldehit
- Asetaldehit
- 2-klor benzaldehit
- 2-metoksi benzaldehit
- Dietileter
- Su
- Aseton
- n- hegzan
- Etilasetat
- Toluen
- Sodyum sülfat

3.1.2. Kullanılan Araç ve Gereçler

Erime Noktası Tayini: Elde edilen bileşiklerin erime noktalarının saptanması, toz haline getirilmiş maddenin bir ucu açık kapiler borulara $1/2$ cm kadar doldurularak Elektrotermal 9100 erime noktası cihazında yapılmış ve bulunan değerler düzeltilmemiştir.

IR Spektroskopi ile Analiz: Elde edilen bileşiklerin IR spektrumları, KBr içinde madde miktarının yaklaşık % 1 oranında olduğu karışımla hazırlanan tabletler kullanılarak bir Perkin Elmer 55148 Spektrofotometre’de alınmıştır.

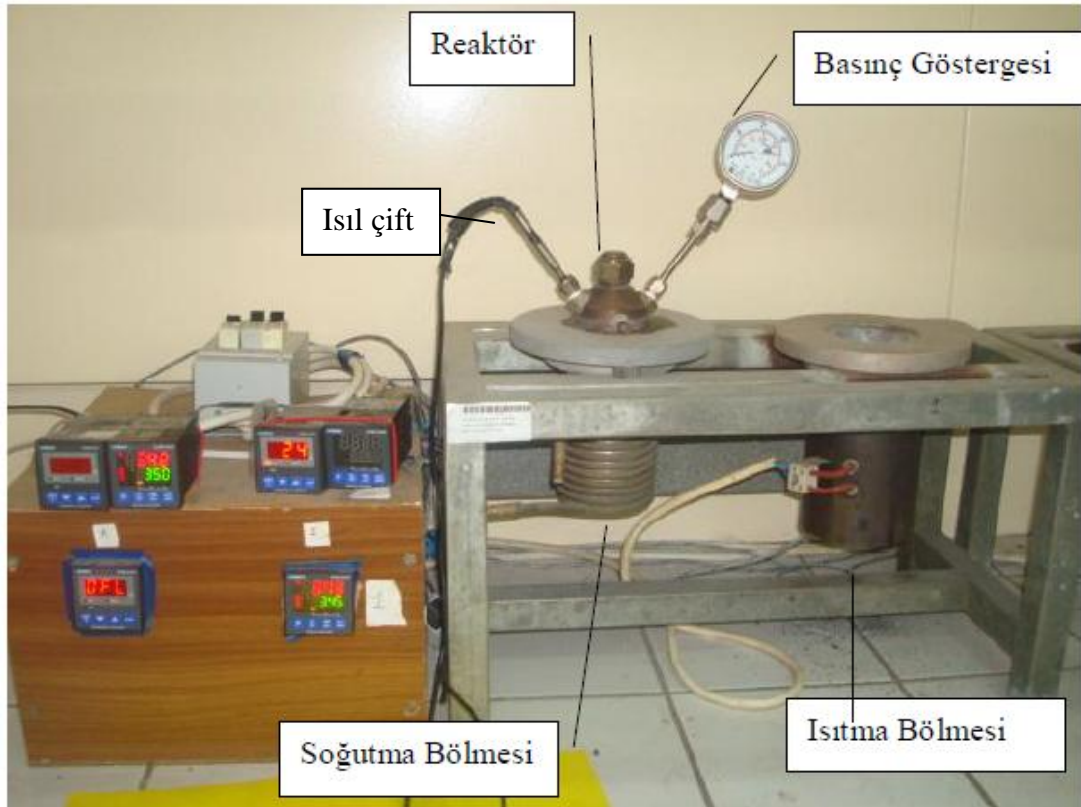
Elementel Analiz: Sentezlenen bileşiklerin elementel analizleri Thermo Flash 2000 marka organik elementel analiz cihazıyla yapılmıştır.

^1H ve ^{13}C NMR: NMR spektrumları İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezinde bulunan Bruker 300 Mhz Ultrashield marka NMR cihazıyla yapılmıştır (^1H 600 Mhz , ^{13}C 150 Mhz çözücü olarak DMSO($2,50(5);39,51(7)$)).

GC-MS: Elde edilen örneklerin GC-MS analizleri Termo-Finnigan Trace-Mass kütle spektroskopisi kullanılarak yapılmıştır. Moleküllerin iyonlaştırılması elektron çarpma (EI) yöntemi kullanılarak sağlanmıştır (70 eV). Analizler $60\text{m} \times 0,25\text{mm} \times 0,25\mu\text{m}$, %5 fenil polisiloksan (TR-X 5MS) kolonda gerçekleştirilmiştir. Kullanılan GC-MS sıcaklık metodu: Başlangıç sıcaklığı 50°C , burada 1 dakika beklenir. Dakikada 15°C lik artışlarla 280°C ye ulaşılır. Burada 5 dk beklenir. Enjeksiyon split modunda yapılmış ve split oranı 10 olarak seçilmiştir.

3.2. Metot

Reaktör: 20 ml hacminde SS-316 malzemeden yapılmış olan kesikli tip reaktör ısı çift ve basınç ölçerle donatılmıştır. Reaktörde oksitlenmeyi önlemek için önceden %3 lük H₂O₂ çözeltisi ile 10 saat 285 °C de bekletilerek oksitlenmiştir.



Şekil 3.1. Deneyde Kullanılan Reaktör ve Isıtma-Soğutma Sistemi

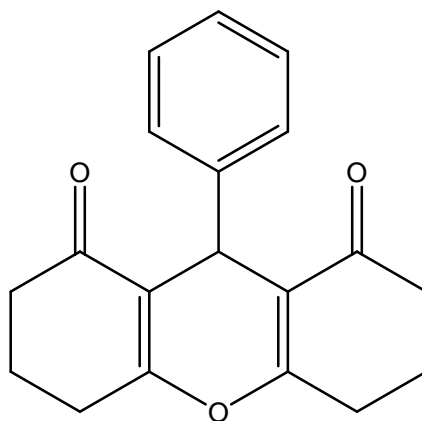
3.2. Metot

Oksitlenmiş ve eter, toluen gibi farklı çözücülerle temizlenmiş reaktörün içine 10:20 mmol oranlarında aldehit ile 1,3 sikloheksadion ve 15 ml eter ile birlikte reaktörün ısıtma bölümüne konulmuştur. 200 ° C de 60 dak. süreyle ısıtılmıştır. Çalışma basıncı kullanılan reaktiflere bağlı olarak 800-1000 psi arasında değişmiştir. Sıcaklık 200 ° C ye geldiğinde 1 saat süre başlatılmıştır. 1 saat sonunda reaktör yaklaşık 45 dakika da soğuması sağlanmıştır. Reaktör açılıp içerisinden madde 100 ml lik bir behere alınmıştır.. Reaktörde kalan madde ise eter ile tekrardan ağız

kapatılarak 150° C ye kadar 2 kez ısıtılmış ve böylece manometre ve termocouple kısmında kalan maddelerde eterle alınmıştır. Organik faz evaporatörde çözücüsü tamamen uzaklaştırıldıktan sonra belirli oranlarda seyreltilerek GC-MS ile analiz edilmiştir.

3.3. Sentezlenen Moleküllere Ait Veriler

3.2.1. 9-phenyl-3,4,5,6,7,9-hexahydro-1H-xanthene-1,8(2H)-dione(3a)



Beyaz katı; E.N:218-219° C;

Verim;

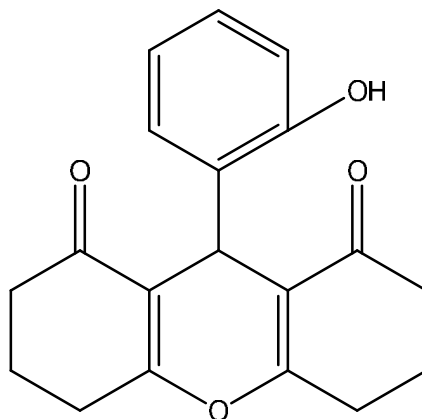
sbEt ₂ O	0,562 g (%97)
SbH ₂ O	0.295 g (%51)
H ₂ O(100° C)	0.428 g (%74)

ν_{\max} (KBr)/cm⁻¹: 3100 (k, C=H), 2989 (k, C-H), 1650.82(k, C=O) , 1617 (k, C=C), 1202 (k, C-O-C).

¹H NMR (600 MHz, DMSO) δ ppm: 7.20-6.86 (m, 5 H), 3.33 (s, 1H), 2.68-2.60 (m, 1H), 2.39-2.233 (m, 2H), 2.16-2.084 (m , 1H) , 1.95-1.84 (m, 1H)

¹³C NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ ppm: 196.78, 165.31, 145.027, 128.45, 126.58, 125.60, 116.00, 36.86, 31.35, 26.912, 20.32.

3.2.2. 9-(2-hydroxyphenyl)-3,4,5,6,7,9-hexahydro-1H-xanthene-1,8 (2H)-dione (3b)



Sarı kristal; E.N. 239-240 °C;

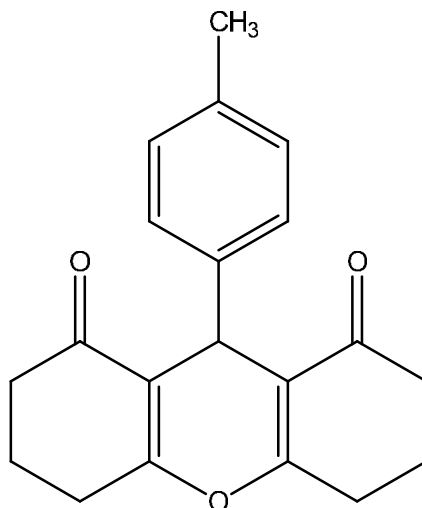
Verim;

sbEt ₂ O	0,232 g (%75)
SbH ₂ O	0,120g (%39)
H ₂ O(100° C)	0.272 g (%88)

ν_{\max} (KBr)/cm⁻¹: 2950 (k, C-H), 2499(k, O-H), 1640 (k, C=O) ,1578 (k, C=C), 1367 (k, C-O), 1235 (k, C-O-C).

¹H NMR (600MHz, DMSO)d ppm: 7.12-7.08 (m, 1H), 7.02-6.87 (m, 3H), 5.09 (s, 1H), 3.38 (s, 1H), 2.26-2.22 (m, 2H), 1.95-1.91 (m, 1H), 1.84- 1.79 (m ,1H), 1.725-1.683 (m, 2H)

¹³C NMR (150 MHz, DMSOd₆) d ppm: 204.567, 150.057, 128.883, 127.295, 126.203, 124.694, 115.707, 101.238, 48.52, 37.13 , 27.73, 20.860, 18.7.

3.2.3. 9-(p-tolyl)-3,4,5,6,7,9-hexahydro-1H-xanthene-1,8(2H)-dione (3c)

Beyaz katı; E.N.193-194 °C;

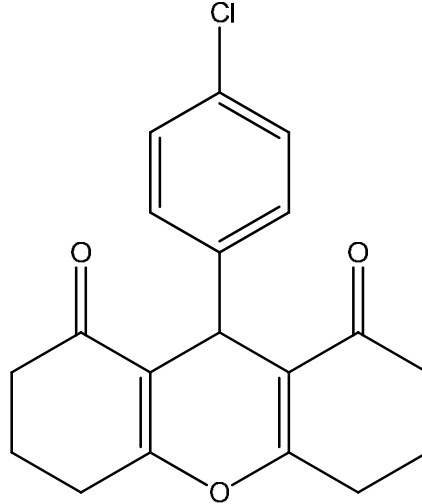
Verim ;

sbEt ₂ O	0,267 g (%87)
SbH ₂ O	0.240g (%78)
H ₂ O(100° C)	0.249 g (%81)

¹H NMR (600 MHz, DMSO) d ppm: 7.074-6.766 (m, 4 H) , 2.481-2.402 (m, 1H), 2.373-2.316 (m, 1H), 2.254-2.046 (m , 4H) , 1.944-1.772 (m, 2H) , 1.663-1.626 (m, 1H).

¹³C NMR (150 MHz, DMSO-d₆) d ppm: 195.815, 167.657, 142.605 , 134.405, 128.723, 128.445, 116.395, 39.309, 37.131, 29.064, 21.195 , 20.195.

3.2.4. 9-(4-chlorophenyl)-3,4,5,6,7,9-hexahydro-1H-xanthene-1,8(2H)-dione (3d)



Beyaz katı; E.N. 220-221 °C;

Verim;

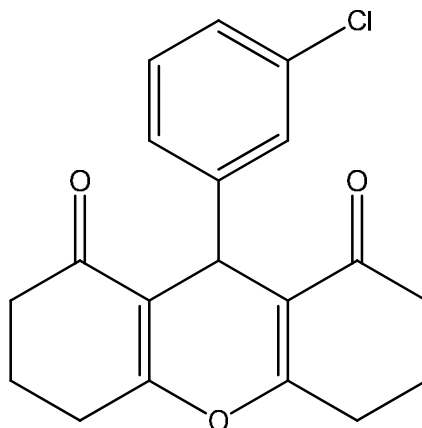
sbEt ₂ O	0,278 g (%85)
SbH ₂ O	0.118 g(%36)
H ₂ O(100° C)	0.268 g (%82)

ν_{\max} (KBr)/cm⁻¹: 3049 (k, C=O), 2872 (k, C-H), 1630(k, C=O) ,1601(k, C=C), 1228 (k , C-O-C), 524(k, C-Cl) .

¹H NMR (600 MHz, DMSO) d ppm: 7.26-6.887 (m, 4H), 3.002 (s, 1H), 2.493-2.352 (m , 2H), 2.177-2.069 (m, 2H), 1.879-1.794 (m, 2H).

¹³C NMR(150 MHz, DMSOd₆) d ppm: 195.91, 165.45, 144.63, 131.2, 130.77, 127.71, 115.75 , 39.97, 37.040, 29.05, 20.88.

3.2.5. 9-(3-chlorophenyl)-3,4,5,6,7,9-hexahydro-1H-xanthene-1,8(2H)-dioneokzobutanoat (3e)



Beyaz katı; E.N.207-208 °C;

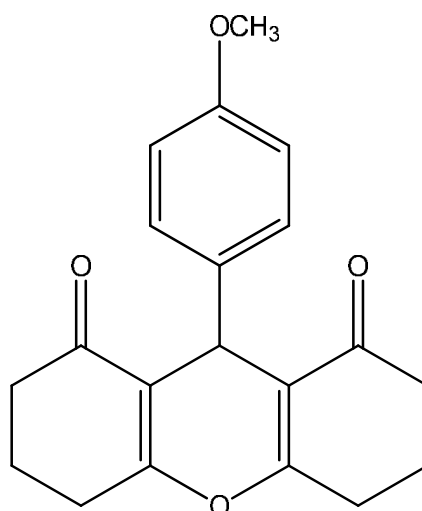
Verim;

sbEt ₂ O	0,308g (%94)
SbH ₂ O	0.243g (%70)
H ₂ O(100° C)	0.255 g (%78)

ν_{\max} (KBr)/cm⁻¹: 3064 (k, C=O), 2947 (k, C-H), 1596(k, C=O) ,1596 (k, C=C), 1227 (k , C-O-C), 687(k, C-Cl) .

¹H NMR (600 MHz, DMSO)d ppm: 7.250-6.906 (m , 4H), 3.33 (s, 1H), 2.42-2.35 (m, 1H), 2.309-2.27(m , 1H), 2.187-2.07 (m, 2H), 1.97-1.93 (m , 1H), 1.89-1.79(m, 1H).

¹³C NMR (150 MHz, DMSO_d₆) dppm: 195.941, 165.659, 148.194 , 132.323, 129.649, 127.094, 125.695, 115.52, 37.014, 35.225, 26.913 , 20.864.

3.2.6. 9-(4-methoxyphenyl)-3,4,5,6,7,9-hexahydro-1H-xanthene-1,8(2H)-dione (3f)

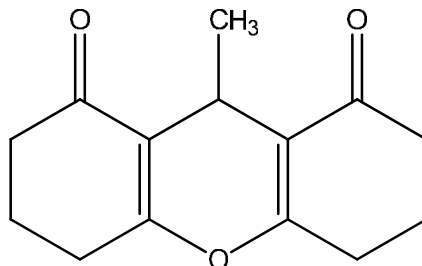
Sarı kristal; E.N.183-184 °C;

Verim;

sbEt ₂ O	0.167 g (%51)
SbH ₂ O	0.167 g (%51)
H ₂ O(100° C)	0.147 g (%45)

¹H NMR (600 MHz, *DMSO*)d ppm: 7.09-6.69 (m, 4H), 3.66 (s, 3H), 3.33 (s, 1H), 2.42-2.29 (m, 2H), 2.16-2.057 (m, 2H), 1.95-1.81 (m, 2H).

¹³C NMR (150 MHz, *DMSO*_d) dppm: 198.79, 165.05, 157.0, 137.20, 129.40, 116.23, 113.26, 55.30, 39.99, 36.90, 29.05, 20.37.

3.2.7. 9-methyl-3,4,5,6,7,9-hexahydro-1H-xanthene-1,8(2H)-dione (3g)

Beyaz katı; E.N. 210-211 °C;

Verim;

sbEt ₂ O	0.206g (%89)
SbH ₂ O	0.04g (%20)
H ₂ O(100° C)	0.05 g (%21)

¹H NMR (600 MHz, *DMSO*)d ppm: 3.89-3.87 (q, 1H), 3.703-2.626 (m, 2H), 2.30-2.16 (m, 2H), 1.99-1.94 (m, 2H), 1.568-1.546(d, *J*= 13.2 Hz, 3H).

¹³C NMR (150 MHz, *DMSO**d*₆)dppm: 195.952, 168.47, 110.85 , 35.22, 29.075, 21.056, 20.86, 20.42.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Günlük yaşantımızda doğrudan ya da dolaylı olarak ilaç, temizlik ve gıda sektöründe yer alan kimyasallar ile yaşamımız oldukça kolaylaşmıştır. Kimya endüstrisinin toplum önünde kötü ününe sahip olmasının başında gerçekleştirilen reaksiyonların büyük bir kısmının organik çözücüler içerisinde gerçekleştirilmesidir. Bu çözücülerin sentez ürünlerinden uzaklaştırılmasındaki zorluklardan ve toksik özelliklerinden ötürü insan sağlığı üzerinde ciddi tehditler oluşturmaktadır.

1990'lı yıllarda EPA tarafından ilk olarak ortaya çıkarılan yeni terim Yeşil Kimya, mevcut kirlilik kaynağını azaltacak ve ya yok edecek önlemlere odaklanmıştır. Kimya endüstrisinde kullanılan ve petrol türevi olan çözücüler oldukça fazladır ve birçok kimyasal endüstrinin yüksek E-faktörlere sahip üretim yapmasının nedenlerinin başında gelmektedir (Org. İlaç endüstrisi). Bu konuda yeşil kimya kavramı içinde yer alan bir diğer uygulama da reaksiyonların süperkritik akışkanlar ortamında gerçekleştirilmesidir. 1990'ların başında yeşil kimyanın keşfi ile süperkritik akışkanların kullanımı artmıştır.(Byrappa ve ark. 2008)

Süperkritik akışkanların organik sentez ortamı olarak kullanımı, sıcaklık ve basınçlarda yapılan küçük değişikliklerle ayarlanabilen özellikleri nedeniyle oldukça uygundur. Süperkritik akışkanların çözme gücü, basınç ve sıcaklığın değiştirilmesiyle ayarlanabilen yoğunluğa bağlıdır. Basınç arttıkça, akışkanın yoğunluğu artar. Süperkritik akışkanın çözme gücünün kontrolü sıvı çözücülere göre daha kolaydır.(Subramaniam ve ark. 1977, Sihvonen ve ark. 1999, Kakumanu ve ark. 2005).

Literatürde en sık rastlanılan süperkritik akışkanların başında süperkritik karbondioksit ve süperkritik su gelmektedir. Literatürde yer alan birçok çalışmanın aksine bu tez çalışmasında süperkritik dietleer ortamında sentez denemiştir. Bu çalışmalar ışığında elde edilen sonuçlara göre süperkritik akışkanlarla hem kısa reaksiyon süresi hem de yüksek verimlerle ve çoğu kez katalizör kullanılmadan çalışılabilmesi büyük avantajdır.

Bu tez kapsamında yeşil kimya kavramına uygun olan su, subkritik ve süperkritik dietiler ortamında ksantan türevlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir..

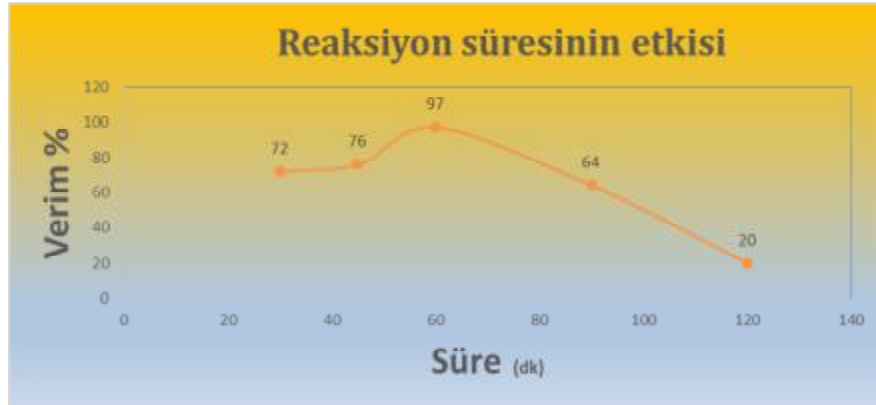
4.1. Süperkritik Dietiler Eter Ortamında Sentez

SkEt₂O ortamında ksantan sentezlerinin mümkün olup olmadığını görmek için model çalışma olarak 1,3-sikloheksadion (20mmol) (1) ve benzaldehitin (10mmol) (2) 15 ml eter içerisinde reaktörde 60 dakika, 200 ° C ve 800-1000 psi basınç aralığında tepkimesi gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyon sonucunda %97 verimle 9-fenil 3,4,5,6,7,9hekzahidro1H-ksantan-1,8(2H)-dion (3a) sentezlenmiştir.

Sonucun bu kadar iyi olması üzerine yine aynı model bileşik üzerinden optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla reaksiyon süresi ve reaksiyon sıcaklığının etkileri araştırılmıştır.

4.1.1. Reaksiyon Süresinin Verim Üzerine Etkisi

Reaksiyon süresinin reaksiyon verimi üzerine etkisini incelemek için, 30-120 dk. arasında denemeler yapılmıştır. Reaksiyon süresini 30 dakikadan 60 dakikaya doğru arttırınca 9-fenil 3,4,5,6,7,9hekzahidro1H-ksantan-1,8(2H)-dion (3a) verimin %72 den %97'ye çıktığı gözlenmiştir. Ancak reaksiyon süresinin daha fazla arttırılmasıyla verimin azaldığı görülmüştür. Bu azalma reaksiyon süresi arttıkça açığa çıkan su ile hidroliz sonucu başlangıç bileşiklerine geri dönüşümlerin olduğu düşünülmüştür.

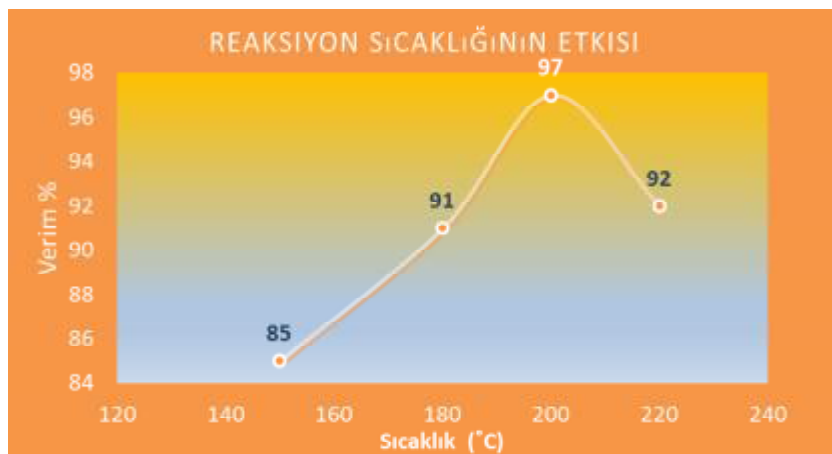


Şekil 4.1. Reaksiyon süresinin 9-fenil 3,4,5,6,7,9hekzahidro1H-ksantan-1,8(2H)-dion (3a) verimi üzerine etkisi

4.1.2.Reaksiyon Sıcaklığın Verim Üzerine Etkisi

Sıcaklık ortam koşullarını (basınç,süperkritik akışkanın yoğunluğu) değiştirdiğinden dolayı reaksiyon verimi üzerinde büyük etkiye sahiptir.

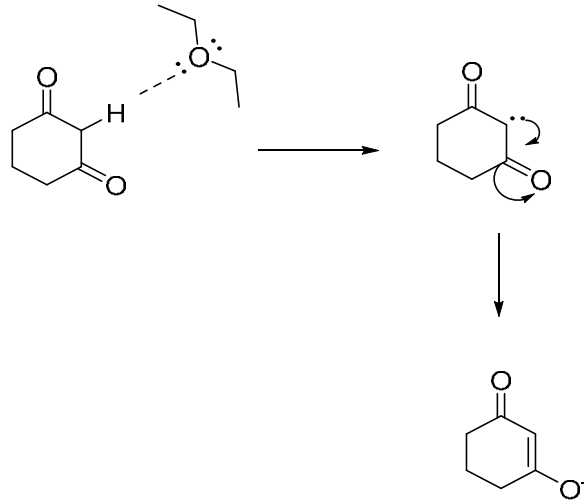
Reaksiyon sıcaklığının verim üzerine etkisini belirlemek için SkEt₂O ile 150-220 °C sıcaklıklar da deneyler gerçekleştirilmiştir. 150 °C de %51, 180 °C de %91 , 200 °C de % 97 verim elde edilmiştir.220 de ise verimin %92'ye gerilediği görülmüştür(Şekil4.2.). Bu sonuçlar üzerine diğer denemelerde 200 °C ve 60 dakika reaksiyon koşulları uygulanmasına karar verilmiştir.



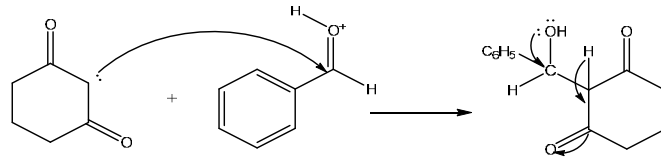
Şekil 4.2. Reaksiyon sıcaklığının 9-fenil 3,4,5,6,7,9hekzahidro1H-ksantan-1,8(2H)-dion (3a) verimi üzerine etkisi

Yukarıda verilen optimizasyon çalışmaları sonunda tahmin edilen tepkime mekanizması Şekil 4.3. 'de verilmiştir.

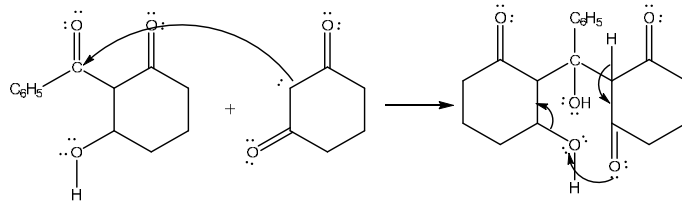
1)Et₂O'nin α-H ile etkileşmesiyle enolat oluşumu



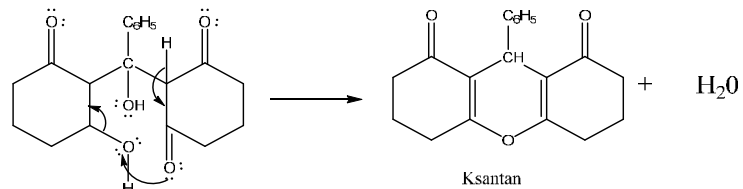
2)Enolatın aldehite nükleofilik atağı



3)2. Enolatın aldehite nükleofilik atağı



4)Dehidrasyon ve Halkalaşma



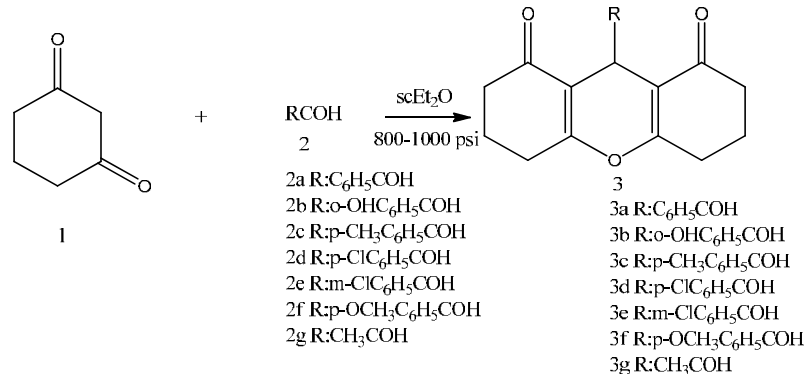
Şekil 4.3.Genel ksantan oluşum mekanizması

Sıcaklığın artmasıyla eter molekülleri arasındaki dipol-dipol etkileşimleri azalır böylece oksijen üzerindeki elektron çiftleri β-diketon bileşiğindeki α- hidrojen

ile etkileşerek proton uzaklaştırılır. Böylece oluşan enolat üzerinde ksantan bileşiklerinin oluştuğunu düşünülmektedir. Reaksiyon karışımının GC-MS ve TLC ile yapılan analizlerinde herhangi bir yan ürüne rastlanılmaması üzerine reaksiyon mekanizmasının şekil4.3. 'de önerildiği gibi olduğu düşünülmektedir.

4.2.Sentezlenen Diğer Ksantan Bileşikleri

Optimizasyon çalışmaları tamamlandıktan sonra süperkritik eter ortamında 200 °C'de 60 dakika ve 15 ml eter içerisinde gerçekleştirilen tepkimeler ve ürünleri Şekil4.4.' de verilmiştir.



Şekil 4.4. Çeşitli aldehitlerle (2a-g) ile 1,3-sikloheksadion arasında gerçekleşen tepkime ve ürünleri

Çizelge4.1.Süperkritik eter ortamında gerçekleştirilen ksantan tepkimeleri

Deney no	R	Ortam	Ürün	Verim%
1	C ₆ H ₅	SkEt ₂ O	3a	97
2	C ₆ H ₅	SubH ₂ O	3a	51
3	C ₆ H ₅	H ₂ O	3a	74
4	<i>o</i> -OHC ₆ H ₅	SkEt ₂ O	3b	75
5	<i>o</i> -OHC ₆ H ₅	SubH ₂ O	3b	39
6	<i>o</i> -OHC ₆ H ₅	H ₂ O	3b	88
7	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₅	SkEt ₂ O	3c	87
8	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₅	SubH ₂ O	3c	78
9	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₅	H ₂ O	3c	81
10	<i>p</i> -ClC ₆ H ₅	SkEt ₂ O	3d	85
11	<i>p</i> -ClC ₆ H ₅	SubH ₂ O	3d	36
12	<i>p</i> -ClC ₆ H ₅	H ₂ O	3d	82
13	<i>m</i> -ClC ₆ H ₅	SkEt ₂ O	3e	94
14	<i>m</i> -ClC ₆ H ₅	SubH ₂ O	3e	70
15	<i>m</i> -ClC ₆ H ₅	H ₂ O	3e	78
16	<i>p</i> -OCH ₃ C ₆ H ₅	SkEt ₂ O	3f	51
17	<i>p</i> -OCH ₃ C ₆ H ₅	SubH ₂ O	3f	51
18	<i>p</i> -OCH ₃ C ₆ H ₅	H ₂ O	3f	45
19	CH ₃ COH	SkEt ₂ O	3g	89
20	CH ₃ COH	SubH ₂ O	3g	20
21	CH ₃ COH	H ₂ O	3g	21
22	C ₅ H ₇ O ₂	SkEt ₂ O	3h	Reax. yok
23	C ₆ H ₁₃ COH	SkEt ₂ O	3i	Reax. yok
24	C ₅ H ₁₁ COH	SkEt ₂ O	3j	Reax. yok

Benzaldehit türevleri kullanılan deneylerde halkada bulunan substituentlerin verim üzerine etkisi olduğu gözlemlenmiştir. Elektron çeken substituent taşıyan benzaldehit bileşikleri (*p*-klorbenzaldehit, *m*-klorbenzaldehit) ile yapılan deneylerde verimin elektron sağlayan substituentlere sahip türevlere (*o*-hidroksibenzaldehit ve *p*-metoksibenzaldehit) kıyasla daha yüksek verimler elde edilmiştir.(Çizelge 4.1. deney no 4,7,10,13,16).

Bunları dışında furfural, hekzanal, pentanal ve asetaldehit ile de tepkime gerçekleştirilmiştir. Alkil aldehitlerle yapılan denemelerde kullanılan reaksiyon

koşullarının ksantan sentezine uygun olmadığı görülmüştür. Asetaldehit gibi aldehit ileşikleri ile 1,3-sikloheksadionun reaksiyonu %89 verimle gerçekleşmiştir.(Çizelge 4.1. deney no 1, 19). Bunun yanı sıra bütanal, pentanal, hekzanal gibi karbon sayısı 2 den daha yüksek olan düz zincirli aldehitlerle 1,3-sikloheksadion arasındaksantan oluşumu çok az gerçekleşmiştir. Aldol tepkimesi ürünleri ana ürünü oluşmuştur.

4.3. Subkritik Su Ortamında Sentez

Model çalışma olarak SbK_2H_2O ortamında 1,3-sikloheksadion (**1**) ve benzaldehit (**2a**) arasında 15 ml su içerisinde reaktörde 60 dakikada $250\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ve 800-1000 psi basınç aralığında tepkime gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyon sonucunda %51 verimle 9-fenil 3,4,5,6,7,9hekzahidro1H-ksantan-1,8(2H)-dion (**3a**) sentezlenmiştir.(Çizelge 4.1. deney no 2)

Subkritiksu ile yapılan deneylerde çok sayıda aldol tepkimesi ürünü olan yan ürünler oluşmuştur. Genel olarak $SkEt_2O$ yerine SbK_2H_2O kullanıldığı zaman verimin daha az olduğu gözlenmiştir. (Çizelge 4.1. deney no 2,5,8,11,14,17,20)

Benzaldehit trevleriyle yapılan deneylerde elektron çeken substituent taşıyan benzaldehit bileşiklerinin (*m*-klorbenzaldehit) elektron sağlayan substituent taşıyan türevlerin ürüne dönüşümüne (p-metoksibenzaldehit) göre daha yüksek verimler elde edilmiştir.(Çizelge 4.1. deney no 14,17)

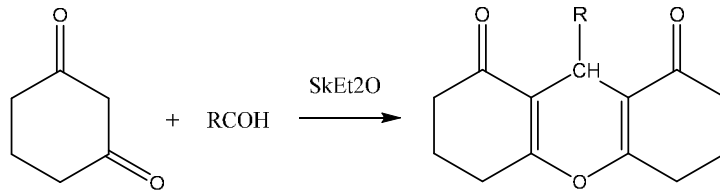
4.4.Su Ortamında Sentez

Su ortamında 1,3-sikloheksadion (**1**) ve benzaldehit (**2a**) arasında 15 ml su içerisinde geri soğutucu altında 60 dakikada $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'de tepkimeye girmiştir. Bu reaksiyon sonucunda %74 verimle 9-fenil 3,4,5,6,7,9hekzahidro1H-ksantan-1,8(2H)-dion (**3a**) sentezlenmiştir.(Çizelge 4.1. deney no 3)

Su ile yapılan deneylerde çok sayıda aldol tepkimesi ürünü olan yan ürünler oluşmuştur.(Çizelge 4.1. deney no 3,6,9,12) $SkEt_2O$ yerine H_2O kullanıldığı zaman verimin azaldığı gözlenmiştir.(Çizelge4.1. deney no 3,6,9,12) Benzaldehit trevleriyle yapılan deneylerde elektron çeken substituent taşıyan benzaldehit bileşiklerinin (*m*-

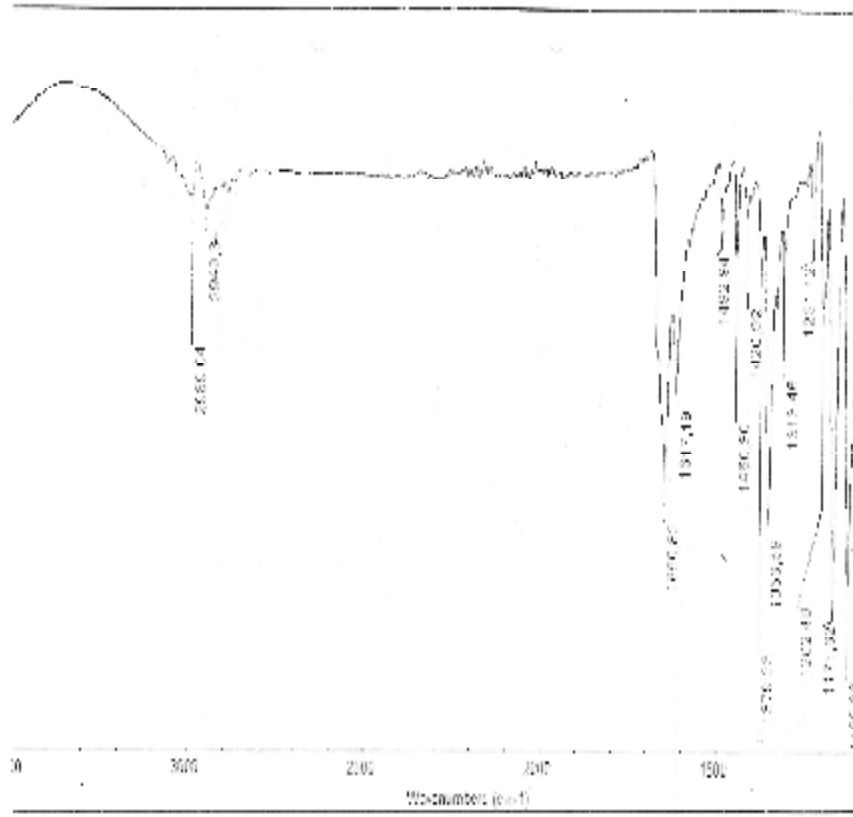
klorbenzaldehit) elektron sağlayan substituent taşıyan türevlerin ürüne dönüşümüne (p-metoksibenzaldehit) göre daha yüksek verimler elde edilmiştir(Çizelge4.1. deney no 15,18)

4.5.Yapısal Analizler



Kromatografik çalışmalar sonucunda tamamıyla saf olduğu gözlenen bileşiklerin yapıları FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve GC-MS verileriyle aydınlatılmıştır.

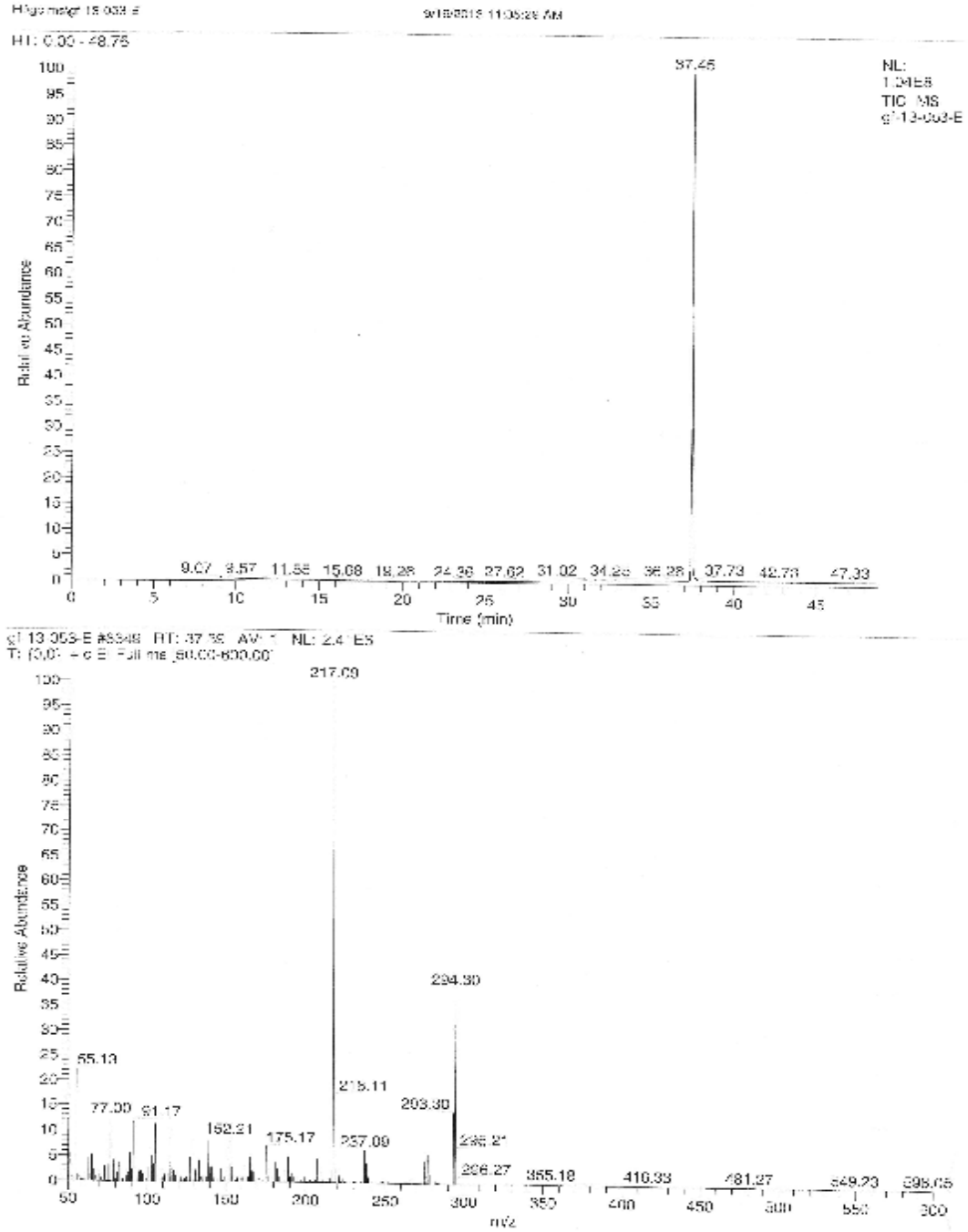
Elde edilen bileşiklerin FT-IR spektrumları incelendiğinde; aromatik sp² C-H gerilme, alifatik sp³ C-H gerilme, C=O gerilme, aromatik C=C gerilme alifatik C-C gerilme, C-O-C gerilme, C-O gerilme, Cl gerilme, OH gerilme ve bükülme titreşimleri kendileri için belirgin olan bölgelerde gözlenilmektedir. Örneğin 9-fenil-3,4,5,6,7,9-hekzahidro-1H-ksantan-1,8(2H)-dion (**3a**) bileşiğinin IR spektrumu Şekil 4.3.'de görülmektedir. Şekil 4.3 incelendiğinde; aromatik sp² C-H gerilme piki 3010 cm⁻¹ de yer almaktadır. Aynı şekilde alifatik sp³ C-H gerilme piki de 2989 cm⁻¹ de görülmektedir. Bileşiğin 1,3,sikloheksadiona ait C=O gerilme piki de 1650 cm⁻¹ de görülmektedir. Aromatik halkaya ait C=C gerilime piki 1492 cm⁻¹ de görülürken etere ait C-O-C gerilime piki de 1202 cm⁻¹ e görülmektedir.



Şekil 4.5. 9-fenil-3,4,5,6,7,9-hekzahidro-1H-ksantan-1,8(2H)-dion (3a) ürününe ait FT-IR spektrumu

Oluşan 9-fenil-3,4,5,6,7,9-hekzahidro-1H-ksantan-1,8(2H)-dion (3a) ürününe ait GC-MS sonuçları aşağıda verilmiştir:

9-fenil-3,4,5,6,7,9-hekzahidro-1H-ksantan-1,8(2H)-dion: m/z 294.30 (40) $[M^+]$, 217.09 (100), 77 (15), 55.13 (22).

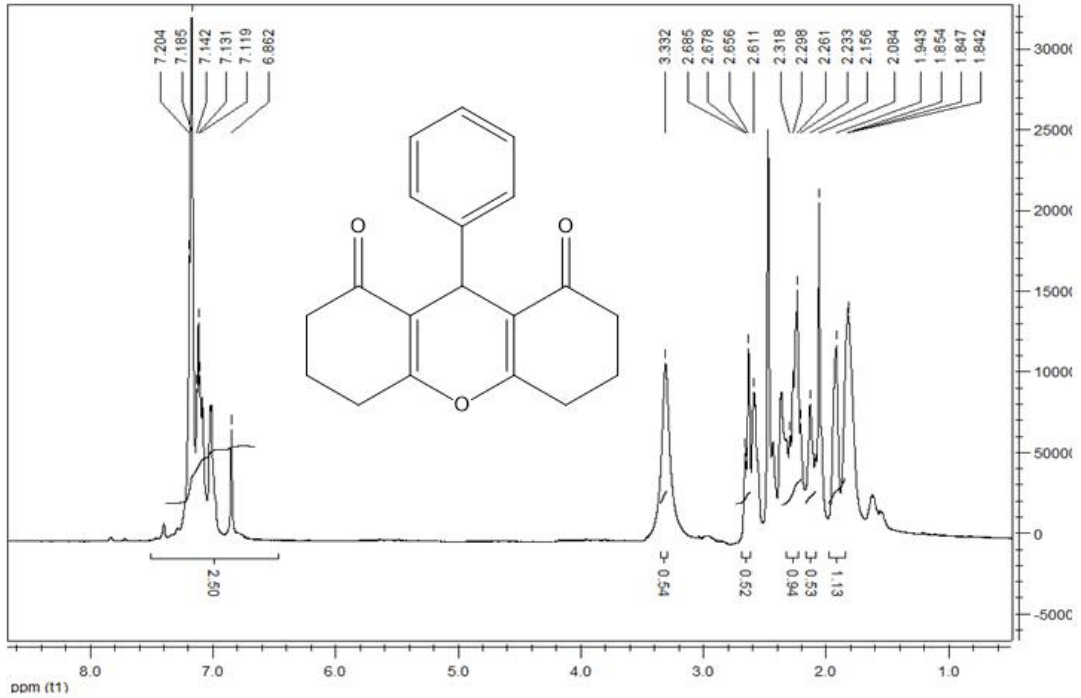


Şekil 4.6. 9-fenil-3,4,5,6,7,9-hekzahidro-1H-ksantan-1,8(2H)-dion (3a) ürününe ait GC kromatogram ve Mass spektrumu

Ürünlerin yapılarının aydınlatılmasının üçüncü aşamasında, bileşiklerin ^1H -NMR spektrumları DMSO- d_6 da çözülerek TMS standardına göre alınmıştır. Şekil 4.4. ' de verilen 9-fenil-3,4,5,6,7,9-hekzahidro-1H-ksantan-1,8(2H)-dion(3a) bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu incelenildiğinde başlangıç reaktifi olarak kullanılan

benzaldehitin aromatik kısımlarını oluşturan protonlara ait olan pikler $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda aromatik bölgede $\delta 7.20-6.86$ (5H) multiyet yarıma , halkalaşmanın gerçekleştiği ve benzaldehitin bağlandığı karbona bağlı protona ait pik $\delta 3.33$ (1H) singlet yarıma göstermiştir. 1,3sikloheksadionun karbonil karbonuna koşu olan karbondaki protonlara ait pikler $\delta 2.68-2.60$ (1H) multiyet ve $\delta 2.16-2.084$ (1H) multiyet olarak gözlenmiştir. Halkada ki eter grubuna komşu karbonun protonuna ait pik $\delta 1.95-1.84$ (2H) multiyet diğer protona ait pik $\delta 2.39-2.23$ (2H) multiyet olarak gözlemlenmiştir.

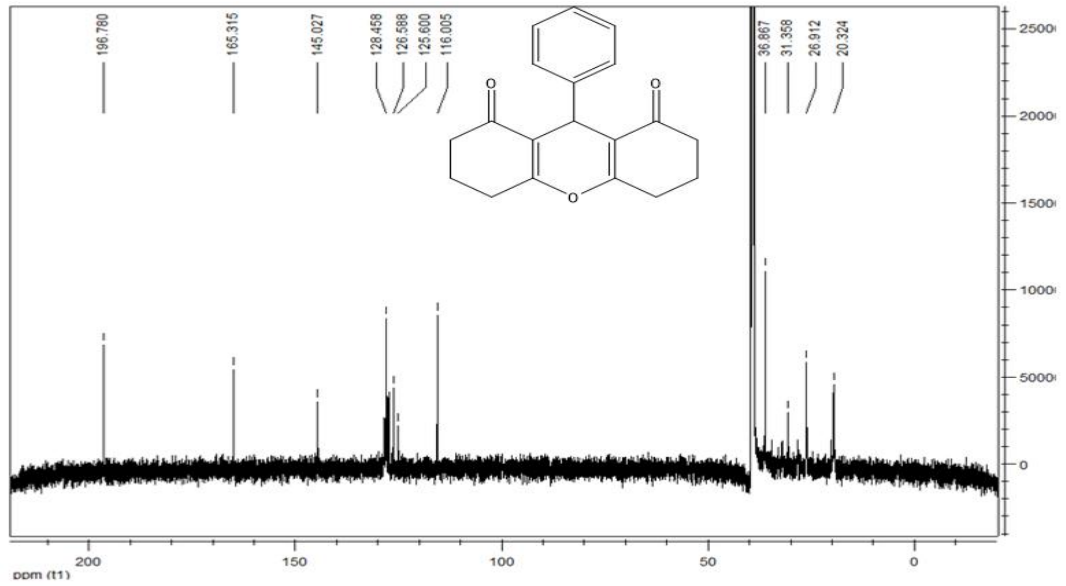
Bu yarımlar bileşiğin yapısını kanıtlamaktadır.



Şekil 4.7. 9-fenil-3,4,5,6,7,9-hekzahidro-1H-ksantan-1,8(2H)-dion (**3a**) bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

Ürünlerin yapılarının aydınlatılmasının son basamağında , bileşiklerin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları $\text{DMSO-}d_6$ da çözülerek TMS standardına göre alınmıştır. Şekil 4.5. 'de verilen 9-fenil-3,4,5,6,7,9-hekzahidro-1H-ksantan-1,8(2H)-dion (**3a**) bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde; 1,3sikloheksadionun karbonil grubuna ait quaterner karbonil karbonları $\delta 196.78$ ppm de görülmektedir. Eter grubuna ait karbonlar $\delta 165.31$ ppm de görülmektedir. Aromatik karbonlar $\delta 145.027$

ile $\delta 125.60$ ppm arasında görülmektedir. Karbonil grubuna komşu halkalaşmanın gerçekleştiği bölgede ki karbonlar $\delta 116.00$ ppm de görülmektedir. Aromatik halka ile halkalaşmanın gerçekleştiği karbona ait pik $\delta 36.86$ ppm de görülmektedir. Bu pik reaksiyonun gerçekleştiğinin kanıtıdır. 1,3 sikloheksadionun karbonları ise $\delta 31.35$, $\delta 26.912$, $\delta 20.32$ ppm de görülmektedir. Diğer sentezlenen bileşiklerin yapısını aydınlatmak için IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları Ek'te yer almaktadır.



Şekil 4.8. 9-fenil-3,4,5,6,7,9-hekzahidro-1H-ksantan-1,8(2H)-dion (**3a**) bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada çeşitli ksantan türevlerinin sentezi süperkritik eter ortamında 800-1000 psi basınç aralığında 60 dakika sürede çeşitli aldehit türevleri ile 1,3 sikloheksadion arasında gerçekleştirilmiştir.

Literatür çalışmalarında benzoksantan ve ksantan türevlerinin sentezi çeşitli organik çözücüler ve katalizör yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada literatürün aksine yeşil kimya için önemli olan ve çevreye zararlı olmayan süperkritik eter ile ksantan sentezi reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. çözücü olarak süperkritik eter kullanılması ile asit ya da baz katalizörü kullanılmaya gerek kalmadan süperkritik eterin o sıcaklıkta ki bazik özelliğinden faydalanılmıştır. bu şartlar yeşil kiya adına yeni bir metod geliştirmesine katkıda bulunmuştur. Ayrıca bu sentezlenen bileşiklerin farmakoloji, polimer ve boyar madde üretiminde, lazer tedavisi gibi alanlarda yararları vardır.

Farklı benzaldehit türevleri ve karbonil grubu bulunan aromatik bileşiklerle yeni ürünler sentezlenebilir. Bu yeni ürünlerin farmakolojik özellikleri araştırılabilir. Tıp ve ilaç endüstrisine katkıda bulunabilir.

KAYNAKLAR

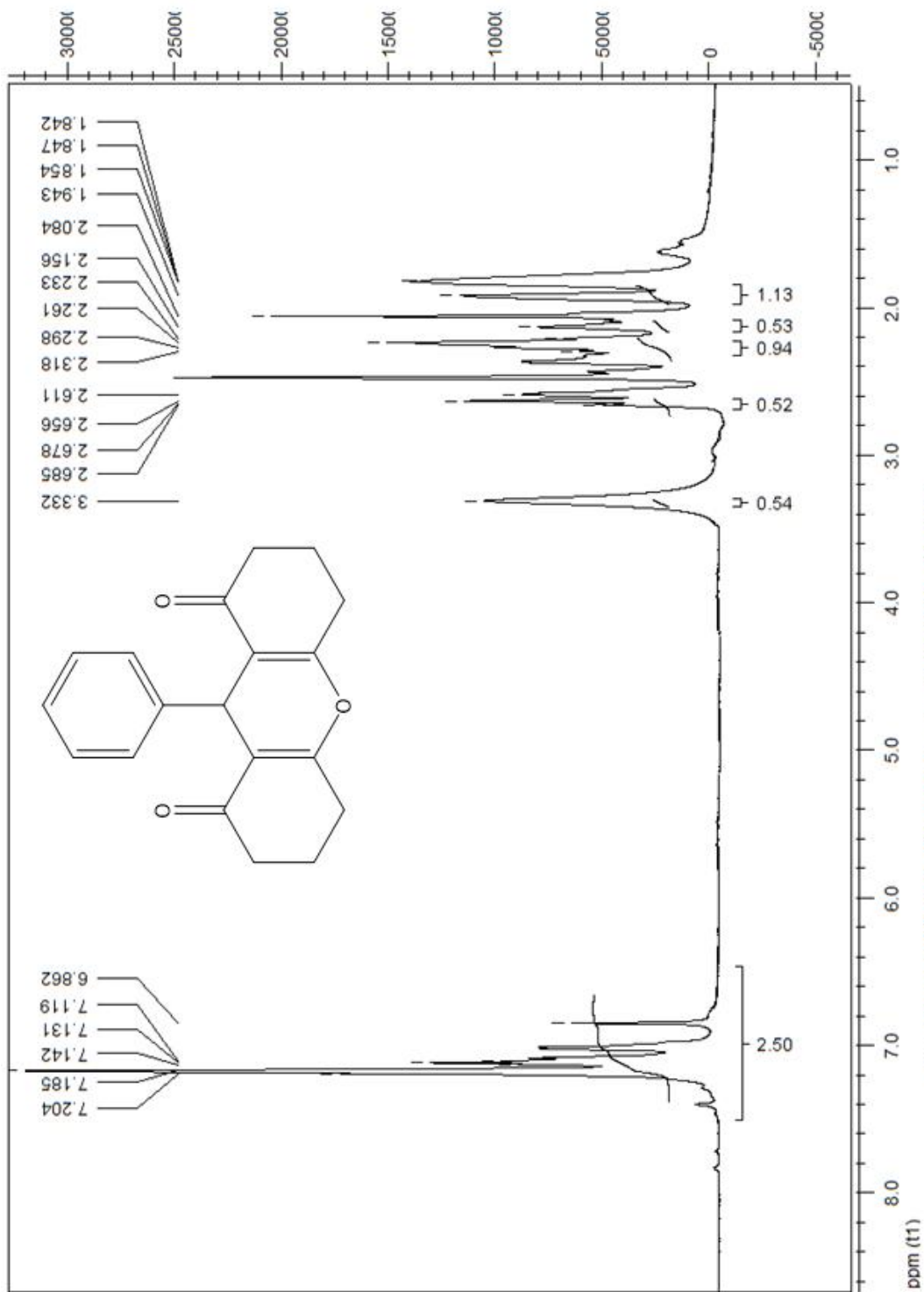
- ALLAMEH S., DAVOODNIA A., KHOJASTEHNESHAD A., 2011. *Chinese Chemical Letters*
- ANASTAS, P. T., WARNER, J. C. 1998. *Green Chemistry: Theory and Practise*. Oxford University, New York.
- AREND, M., WESTER, B., RISH, N., 1998. *Angew. Chem. Int. Ed.* , 37: 1044.
- ASINGER, F., OFFERMANN, H., KÖHLER, H.D., 1967. Ketonisomerisierung Mit Schwefel und Amenen Unter Milden Bedingungen, *Tetrahedron Letters*, 8(7): 631-635.
- BECK, B., DÖMLING, A., HESS, S., 2000. One-pot synthesis and biological evaluation of aspergillamides and analogues. *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, 10(15):1701-1705.
- BLICKE, F.F., ADAMS, R., 1942. *In Organic Reactions*. Wiley:New York, 1: 303.
- COMBES, J.R., GUAN, J.M., DE SIMONE, J.M., 1994. *Macromolecules*, 27: 895.
- DABIRI M., BAGHBANZADEH M., NIKCHEH S.M., ARZROOMCHILAR E., 2007. *Bioorganic and medical chemistry letters* 18 (2008)436-438
- DAS. B., RAVIKANTH B., RAMU R., LAXMINARAYANA K., RAO B. V., 2006. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 255 (2006)74-77
- DIMMOCK, J.R., SIDHU, K.K., CHEN, M., REID, R.S., ALLEN, T.M., KAO, G.Y., TRUITT, G.A., 1993. *Eur. J. Med. Chem.*, 28:313.
- GIRAY, E.S., CHIAPPE, C., TUNALI, Z., RAJAMANI, S., 2011. Effect of several ionic liquids on the synthesis of 1,3-diphenyl-3-(phenylamino)propan-1-one in supercritical carbondioxide. *RSC Advances*, 1:761-764.
- GONG K., FANG D., WANG H., ZHOU X., LIU Z., 2009. *Dyes and pigments* 80 (2009) 30-33
- HONG M., CAI C., 2009. *Journal of fluorine chemistry* 130 (2009) 989-992
- KUMAR R., NANDI G., VERMA R. K., SING M. S., 2010. *Tetrahedron letters* 51 (2010) 442-445
- LACKE, O., WEBER, L., 1996, *New Reactions for Combinatorial Chemistry*, *Chimia*, 50: 445-447.

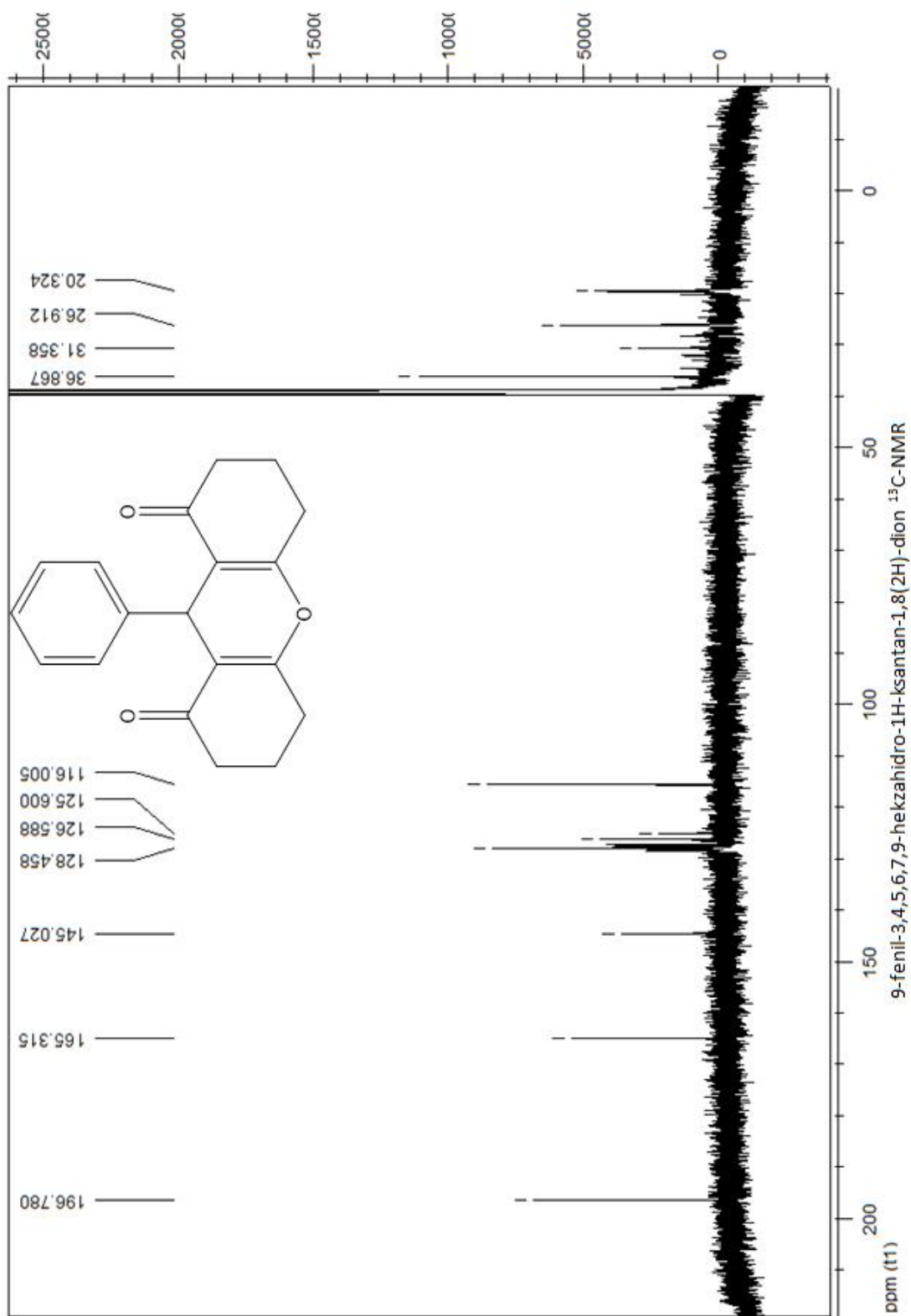
- MANNICH, C., 1917. *Arch. Pharm.*, 255:261 ; 1917. *J.Chem. Soc.*, Abstr., 112:i634.
- MAREK, I., 2005. Multicomponent Reactions, *Tetrahedron*, 61:11309.
- NANDI G.C., SAMAI S., KUMAR R., SINGH M. S., 2009. *Tetrahedron* 65(2009) 7129-7134
- RYAN, E. T., XIANG, T., JOHNSTON, K. P., FOX, M. A., 1996. *J. Phys. Chem.*100, 9365.
- SHIRINI F., ABEDINI R., POURHASAN R., 2013. *Dyes and pigments* 99 (2013) 250-255
- STEEPER R. R., RICE S. F., KENNEDY I. M., AIKEN J. D., 1996. *J. Phys. Chem.*, 100:184.
- UGI, I., DÖMLING, A., HÖRL, W., 1994. Multicomponent Reactions in Organic- chemistry. *Endeavour*, 18(3): 115-122.
- UGI, I., DEMHARTER, A., HÖRL, A., SCHMID, T., 1996. Ugi Reaction with Trifunctional
- UGI, I., WISHOFER, E., 1962. *Chem. Ber.*, 85: 136.
- VAN MARLE, C.M., TOLLENS, B., 1903. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* (presently part of *Eur. J. Inorg. Chem.*) 36:1351.
- WENDER, P.A., HANDY, S.T., WRIGHT, D.L., 1997. Towards The Ideal Synthesis, *Chemistry&Industry*, 19: 765.
- ZAREI A., HAJIPOUR A. R., KHAZDOOZ L., 2010. *Dyes and pigments* 85 (2010) 133-138

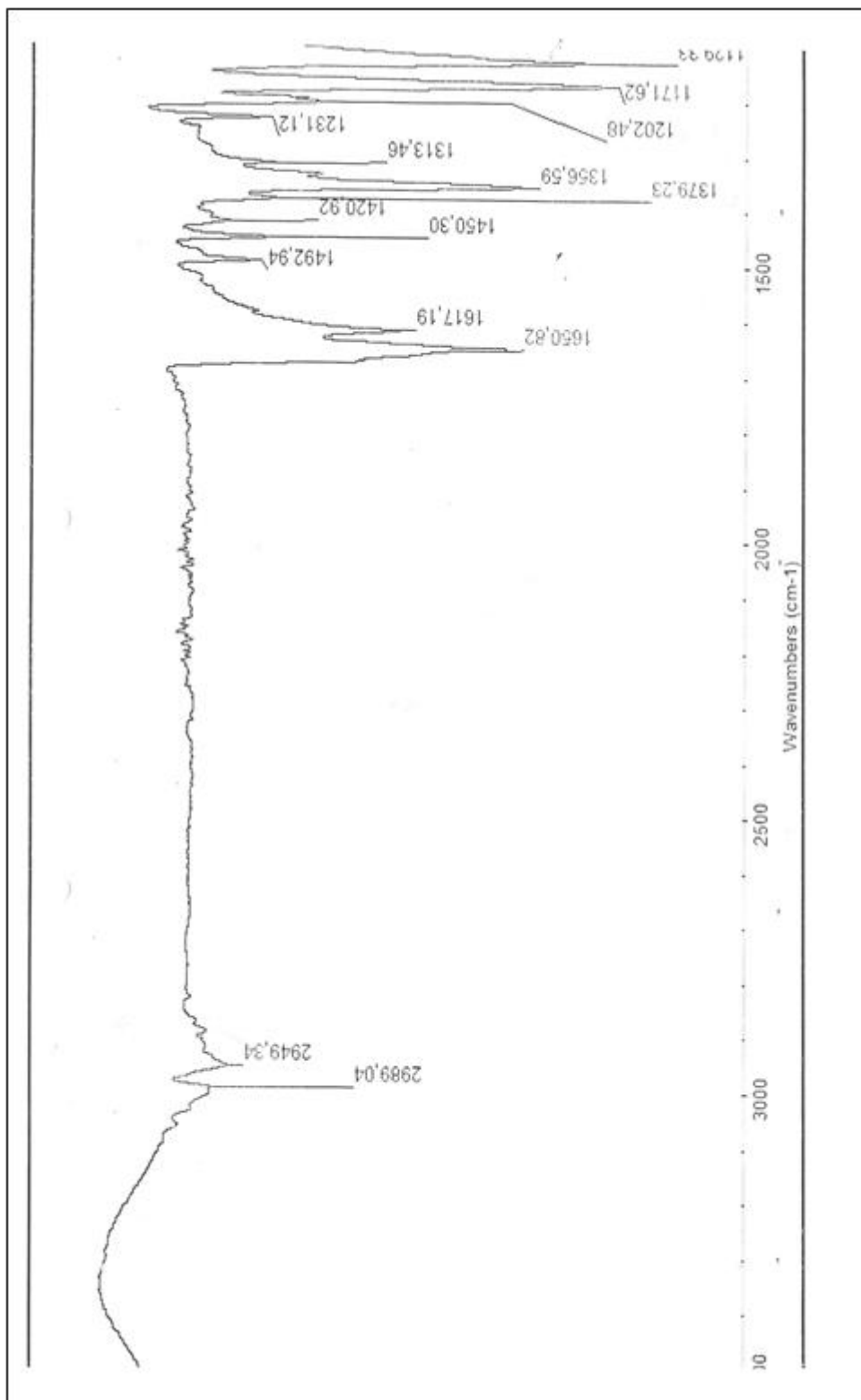
ÖZGEÇMİŞ

1989 yılında Adana'da doğdu. İlk , orta ve lise öğrenimini Adana'da tamamladı. 2008 yılında Çukurova Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde başladığı eğitimini 2012 yılında tamamladı. 2013 yılında Çukurova Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Organik Kimya Bölümü'nde yüksek lisans eğitimine başladı.

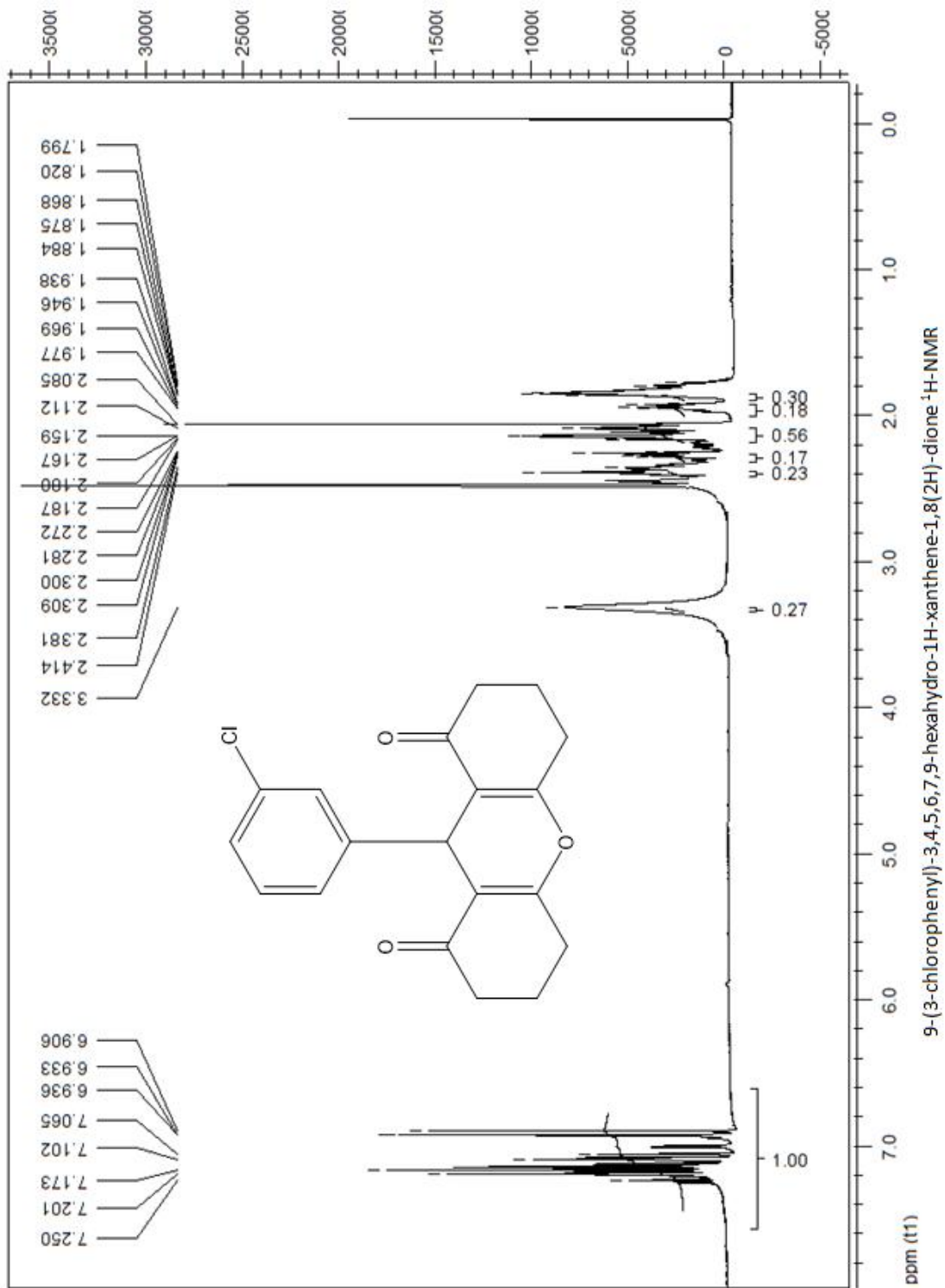
EKLER

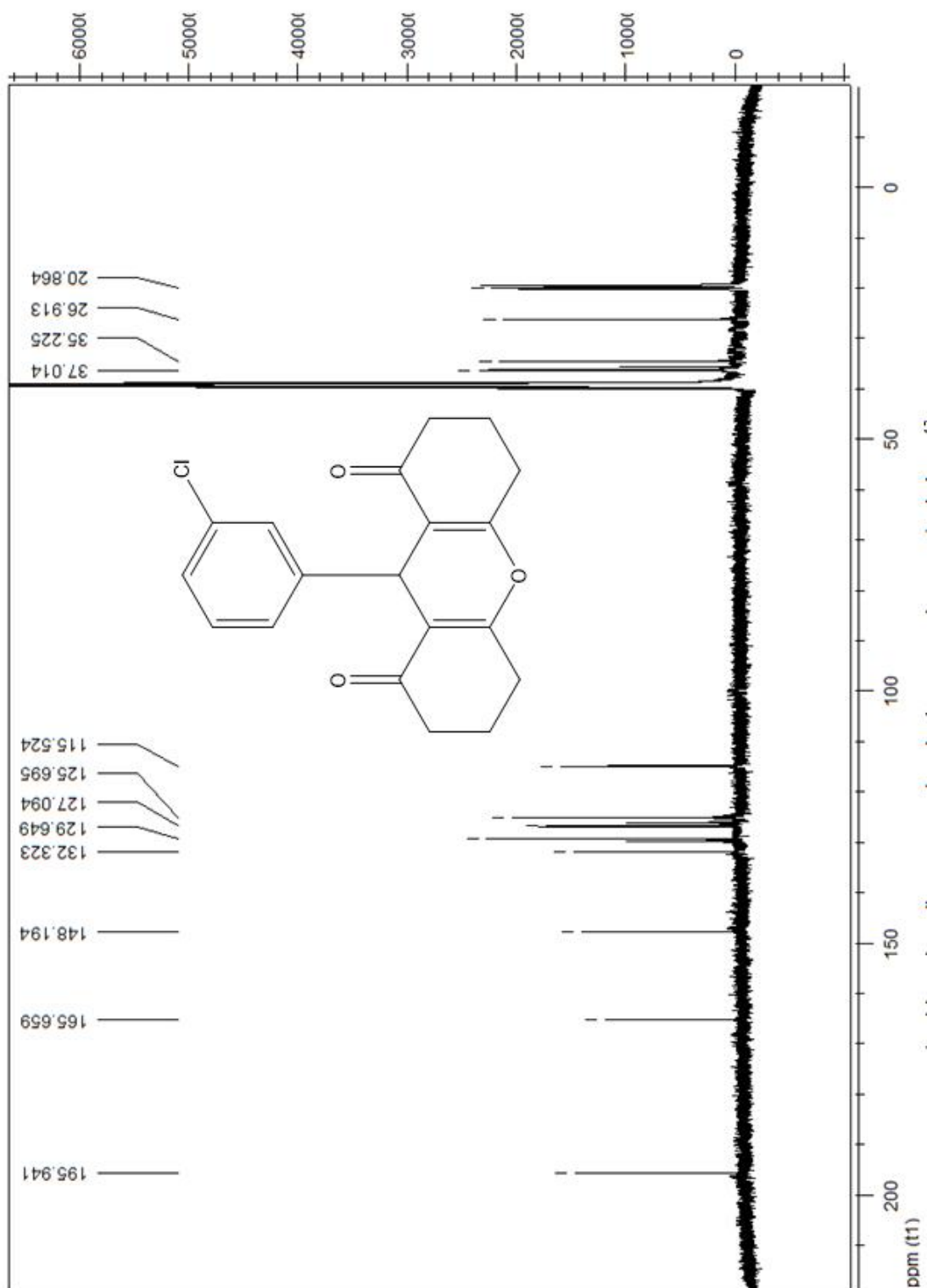


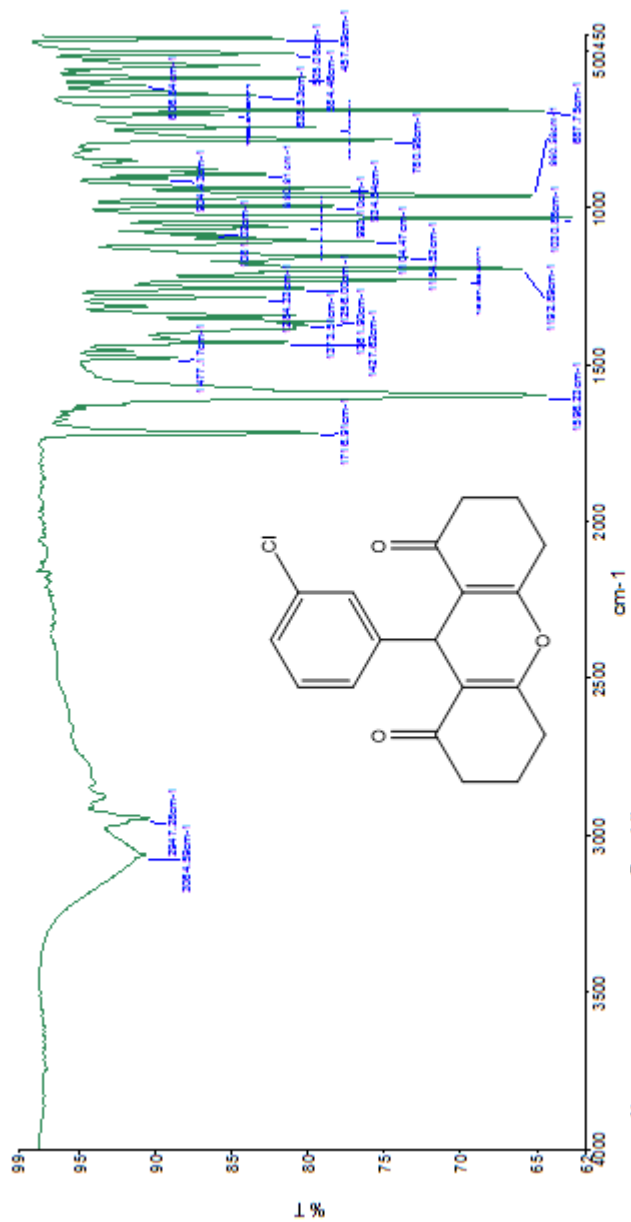




9-fenil-3,4,5,6,7,9-hekzahidro-1H-ksantan-1,8(2H)-dion FT-IR spektrumu

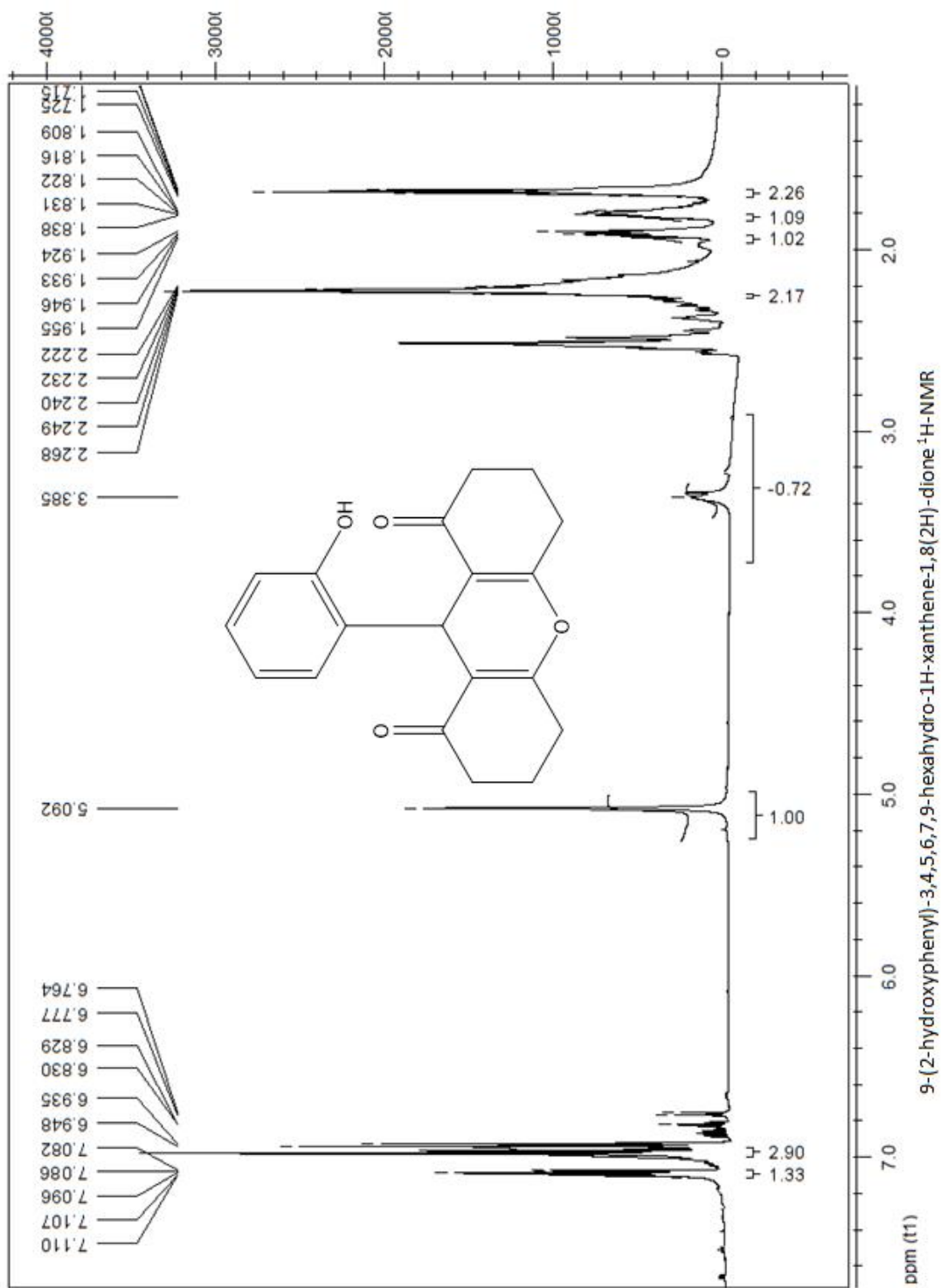


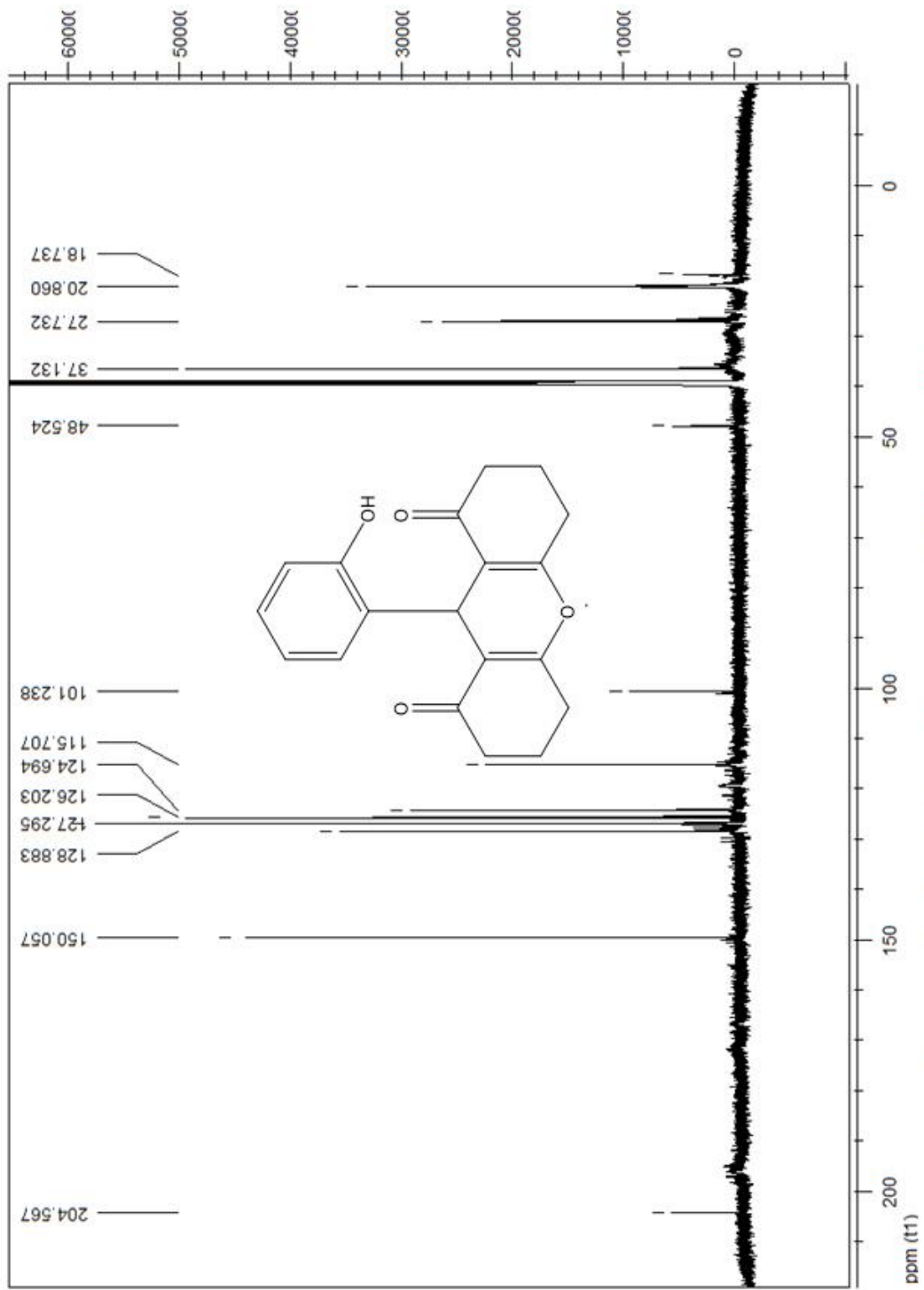


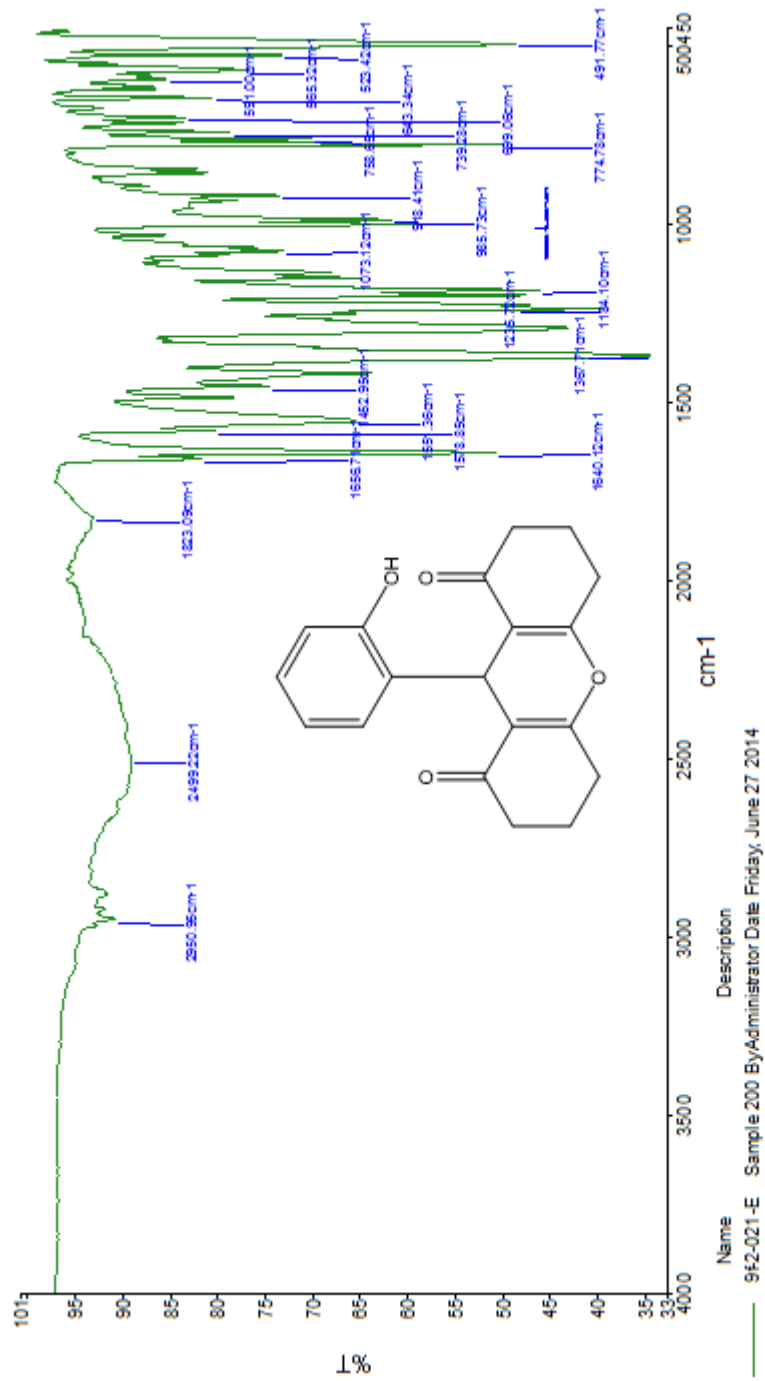


Name: 9F-13-042-E
 Description: Sample 211 By Administrator Date Friday, June 27 2014

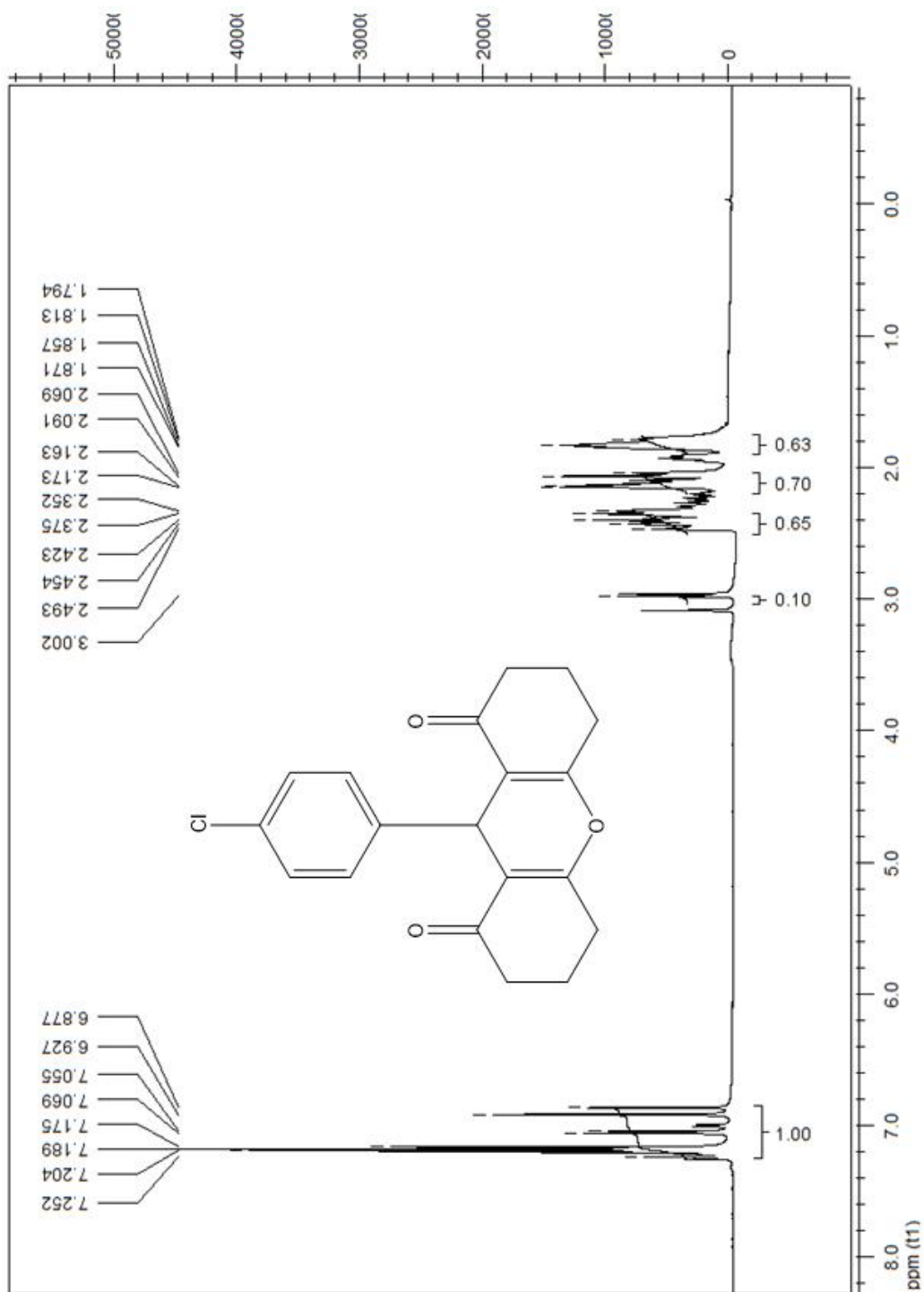
9-(3-chlorophenyl)-3,4,5,6,7,9-hexahydro-1H-xanthene-1,8(2H)-dione

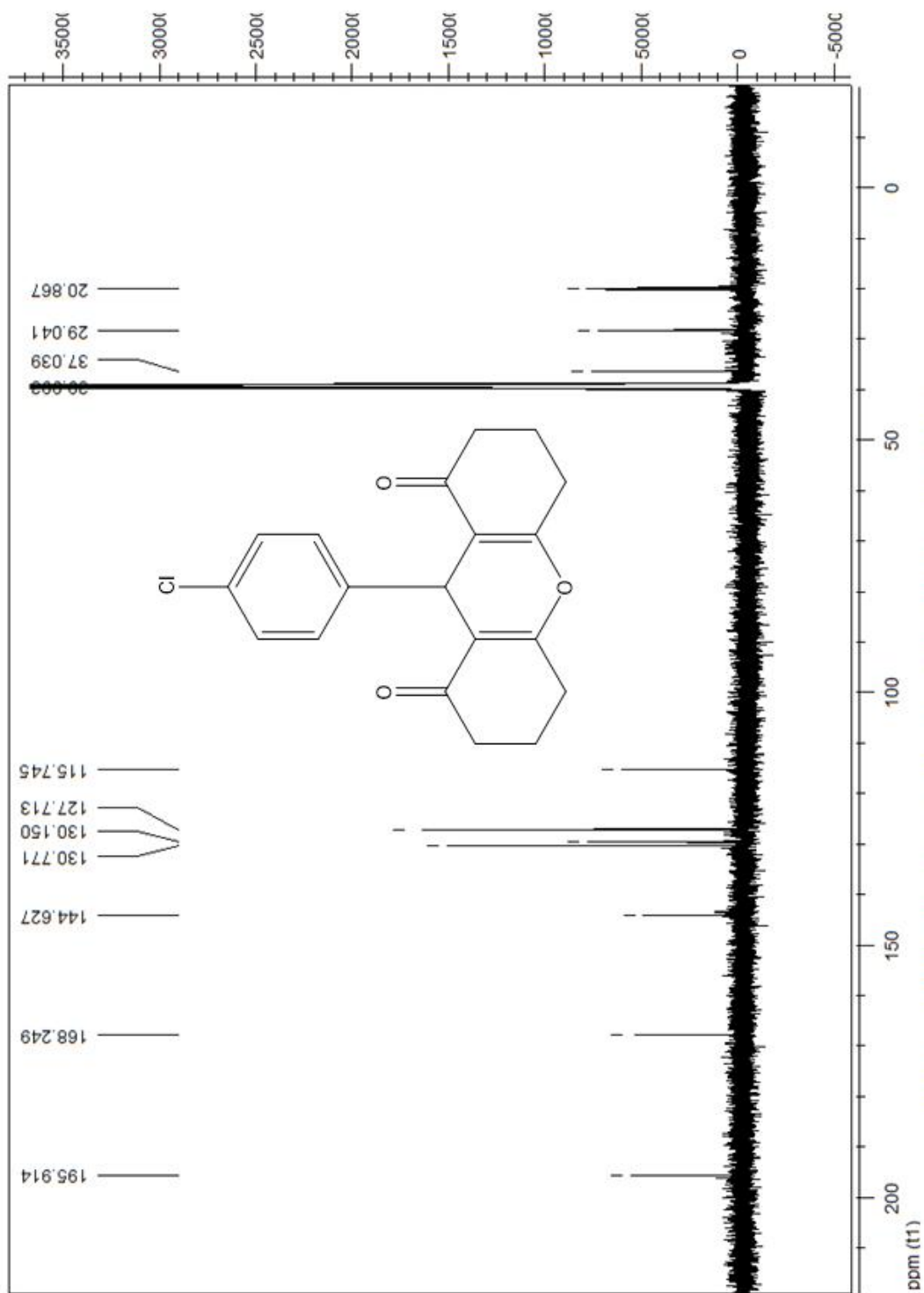




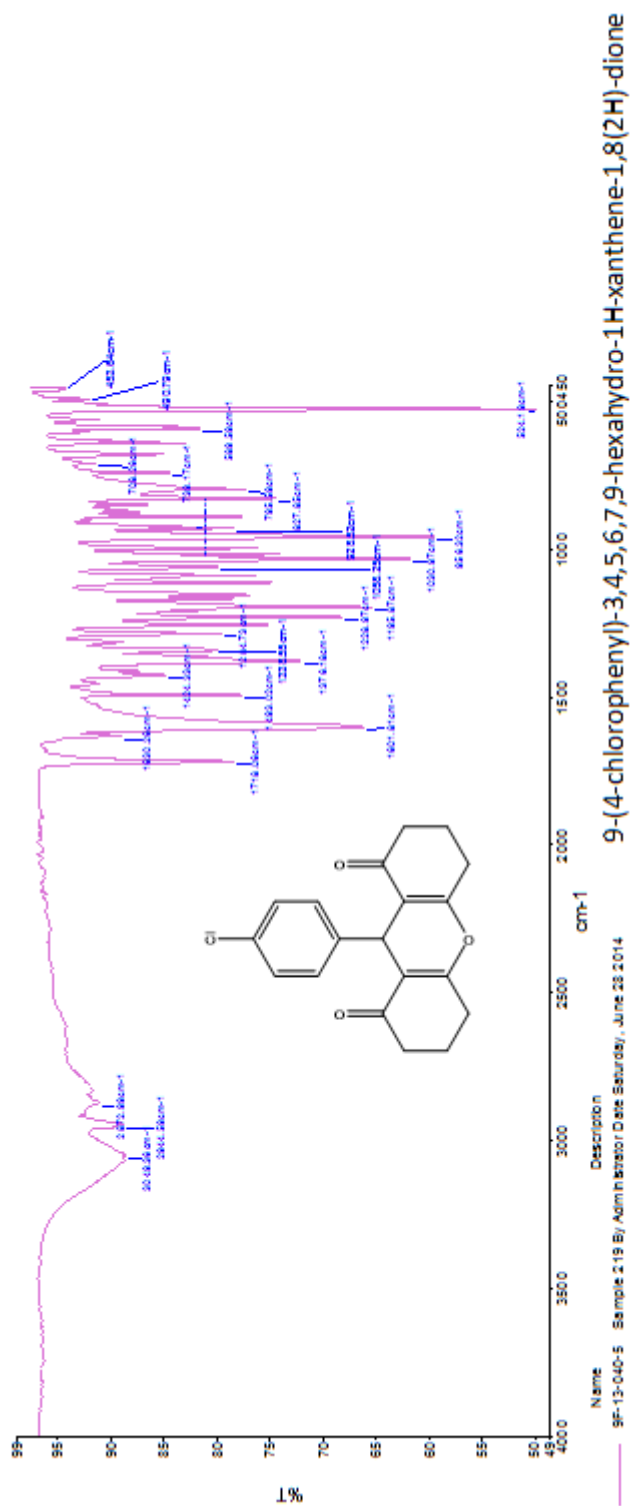


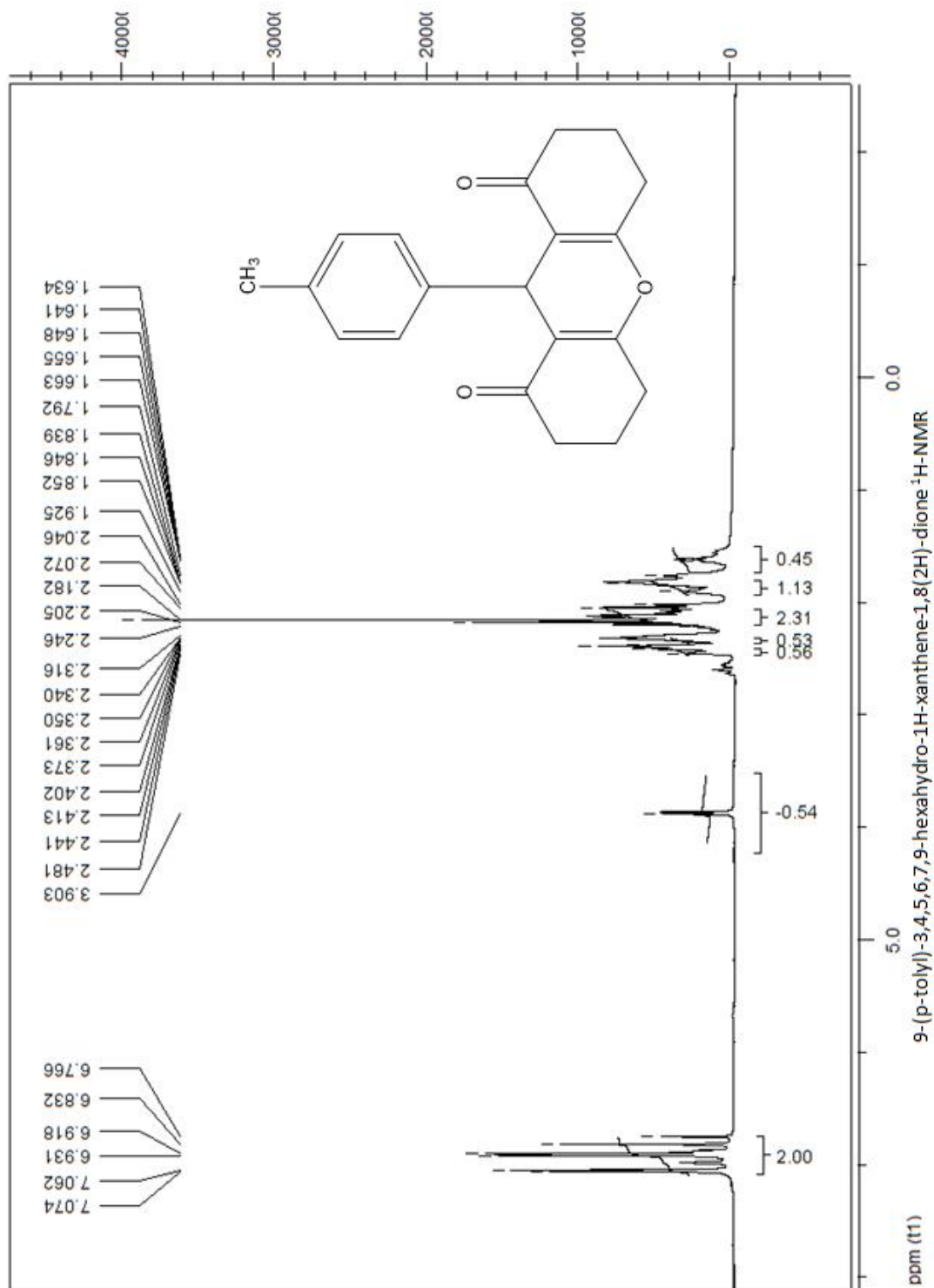
9-(2-hydroxyphenyl)-3,4,5,6,7,9-hexahydro-1H-xanthene-1,8(2H)-dione

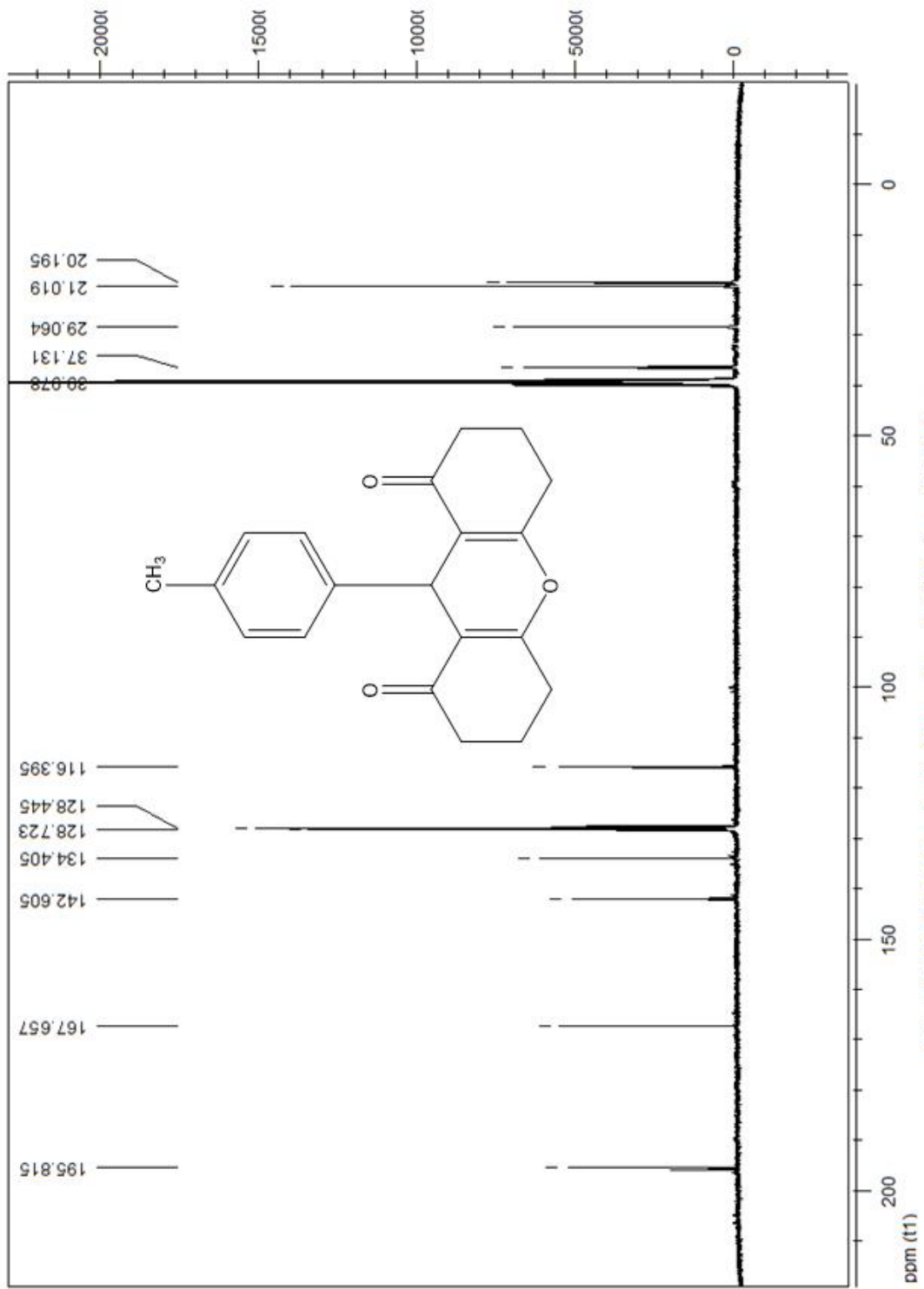


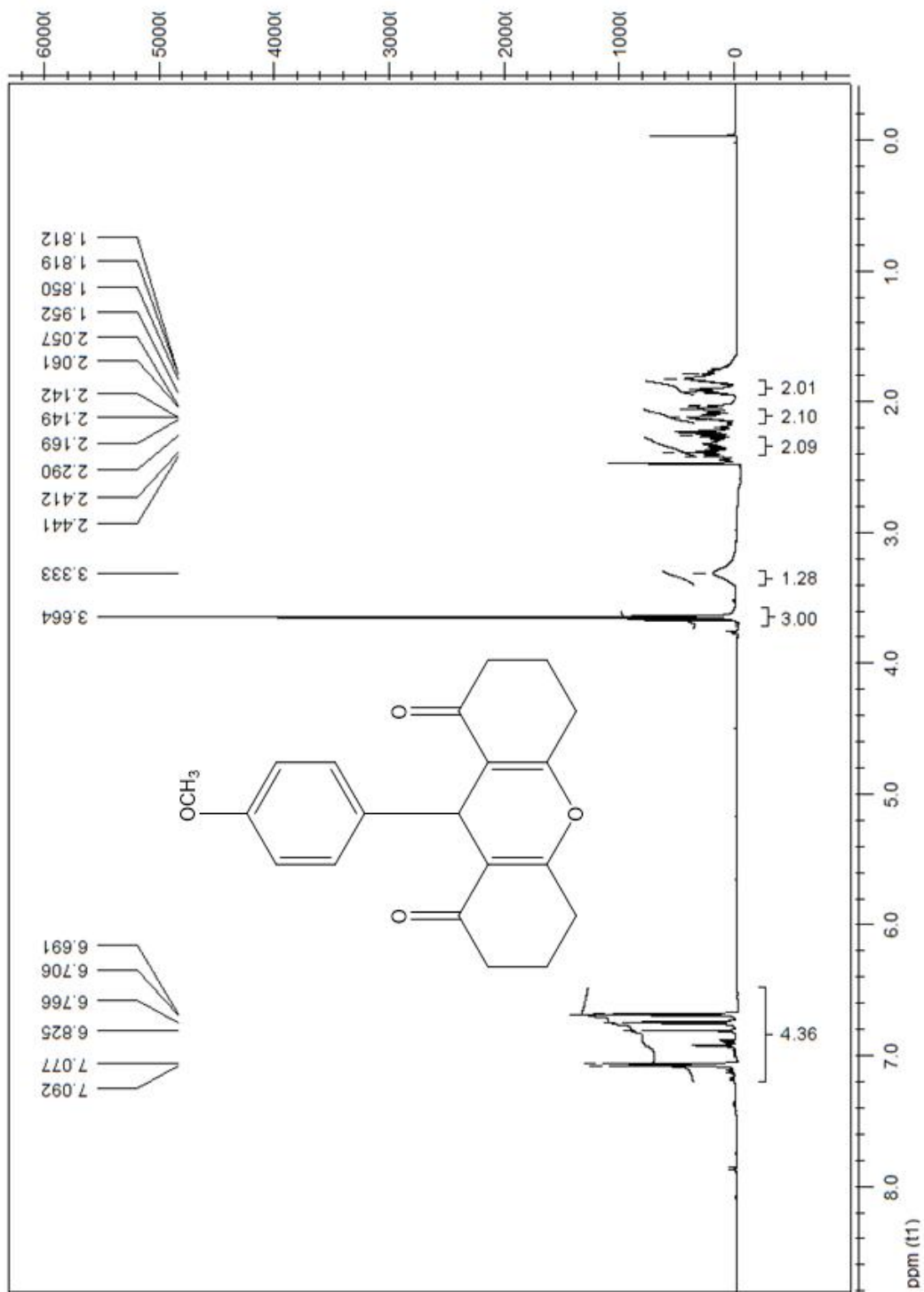


9-(4-chlorophenyl)-3,4,5,6,7,9-hexahydro-1H-xanthene-1,8(2H)-dione ¹³C-NMR

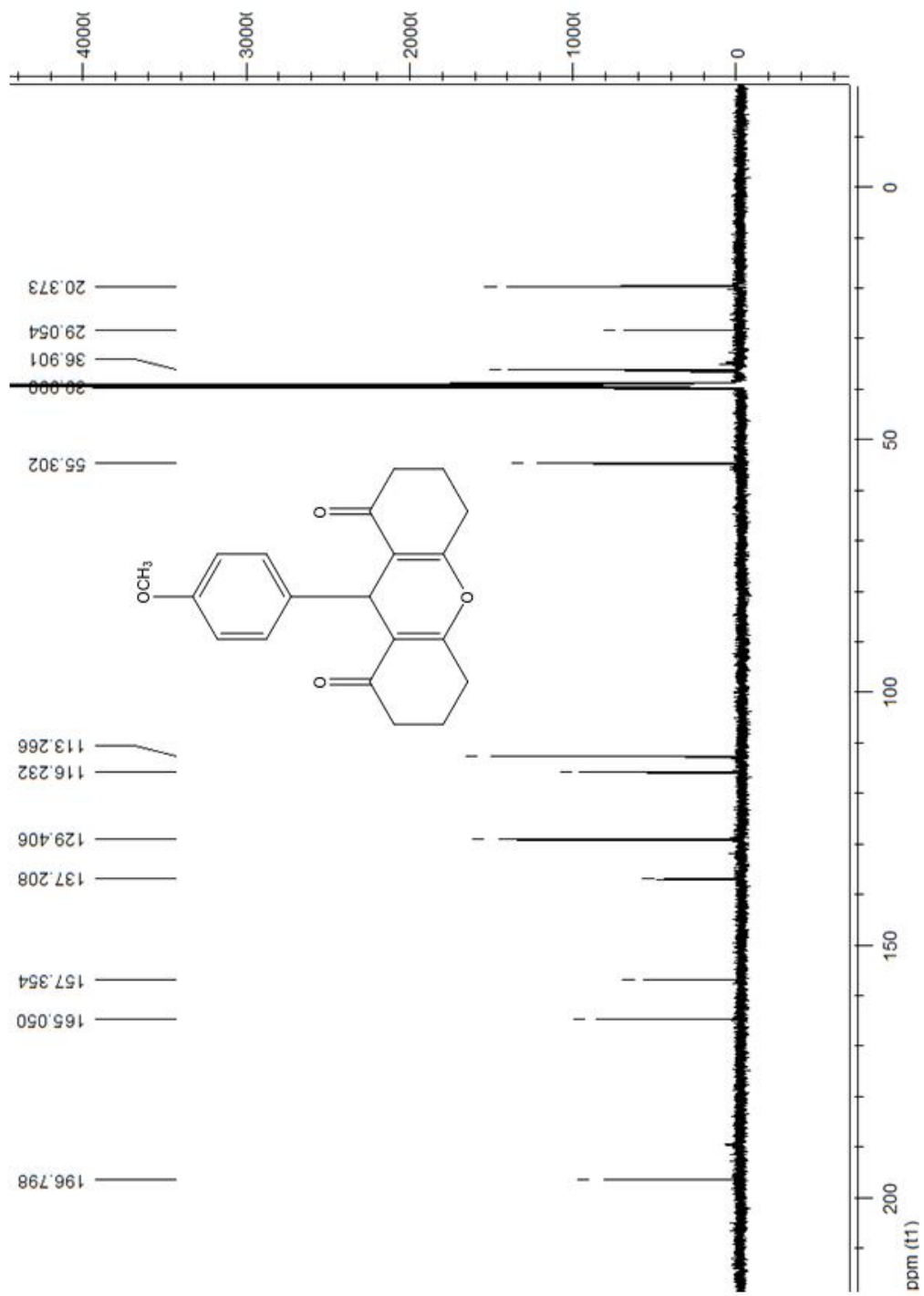




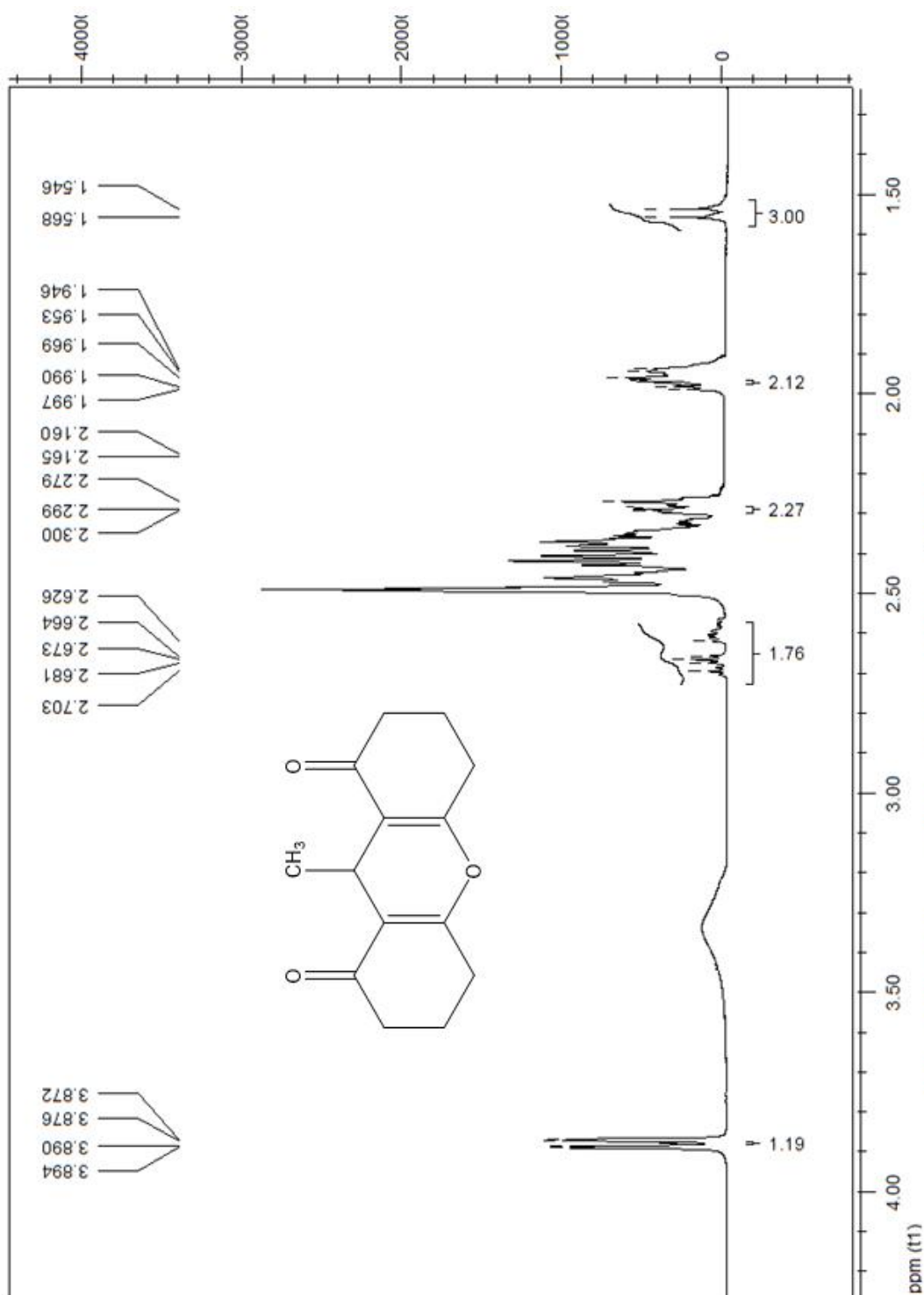




9-(4-methoxyphenyl)-3,4,5,6,7,9-hexahydro-1H-xanthene-1,8(2H)-dione ¹H-NMR



9-(4-methoxyphenyl)-3,4,5,6,7,9-hexahydro-1H-xanthene-1,8(2H)-dione ¹³C-NMR



9-methyl-3,4,5,6,7,9-hexahydro-1H-xanthene-1,8(2H)-dione ¹H-NMR

