

T. C.  
CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

ALLİL KLORÜRE FRIEDEL-CRAFTS REAKSİYONU  
İLE BAZI AROMATİK AÇİL KLORÜRLERİN KATILMASININ  
İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HÜLYA ATILLA

S İ V A S  
OCAK-1989

T. C.  
Yükseköğretim Kurulu  
Dokümantasyon Merkezi

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ NE;

İş bu çalışma, Jürimiz tarafından Kimya anabilim dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Doç.Dr. Refik ÜZKAN

*Refik Üzkan*

Üye : Doç.Dr. Salih CENGİZ

*Salih Cengiz*

Üye : Doç.Dr. Cemal KAYA

*Cemal Kaya*

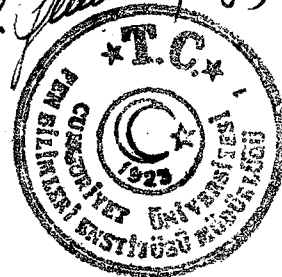
ONAY :

Yukarıdaki imzaların adı geçen Öğretim Üyelerine ait olduğunu onaylarım.

23 / 01 / 1989

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
MÜDÜRÜ

Prof. Dr. İbrahim GÜMÜSSUYU



## TEŐEKKÜR

Bu alıŐma sűresince bilgi ve deneyimlerinden faydalandıđım danıŐman hocam. Savın Doç.Dr. Refik ŐZKAN'a ve ayrıca; ilgilerinden dolayı C.Ū.F.E.F. akademik ve idari personeline teŐekkűr ederim.

Hűlya ATILLA.

## İÇİNDEKİLER

1.	GİRİŞ.....	1
	1.1. Çalışmanın Amacı.....	1
	1.2. Bu Konuda Daha Önce Yapılmış Çalışmalar... 1	
	1.3. Kuramsal Bilgiler.....	3
2.	DENEYLER.....	14
	2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	14
	2.2. Kullanılan Aromatik Açıl Klorürler ve Elde Edilen Katılma Ürünlerinin Açık Formülleri.....	15
	2.3. Deneylerin Yapılışı.....	16
	2.4. Analizler.....	23
3.	BULGULAR.....	24
4.	TARTISMA ve SONUÇ.....	31
5.	ÖZET.....	38
6.	KAYNAKLAR.....	40

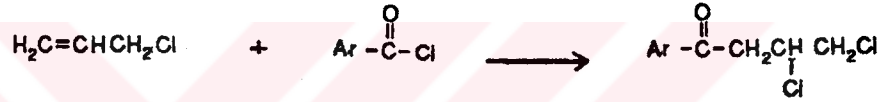
GC KROMATOGRAMLARI

## 1.GİRİŞ

### 1.1. ÇALIŞMANIN AMACI

Bu çalışmada, Friedel-Crafts reaksiyonları ile allil klorüre aromatik açıl klorürlerin farklı sıcaklık ve çözücülü ortamda katılmasının incelenmesi ve ürün dağılımının kromatografik ve spektroskopik olarak belirlenmesi amaçlanmıştır.

Friedel-Crafts reaksiyonları aromatik bileşiklere uygulandığında süstitüsyon, alifatik bileşiklerden allil klorüre uygulandığında ise katılma olur.



Allil  
klorür

Açıl  
klorür

$\beta,\delta$ -Dihaloketon

Açıl bileşiğinin allil klorüre katılması ile oluşan ürün  $\beta,\delta$  - dihaloketondur. Alifatik bileşik olarak alken seçilirse elde edilen ürün  $\beta$ - haloketon olacaktır.

Bu çalışmada, açilleme bileşiği olarak; benzoil klorür, 2-klorobenzoil klorür, 3-klorobenzoil klorür, 4-klorobenzoil klorür ve 4-metilbenzoil klorür, katalizör olarak da susuz  $\text{AlCl}_3$  kullanılmıştır. Deneyler  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$  ve  $\text{CCl}_4$  olmak üzere üç farklı çözücüde, oda sıcaklığında ve soğukta (1/3 tuz-buz karışımı) olmak üzere iki farklı sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.

### 1.2. BU KONUDA DAHA ÖNCE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

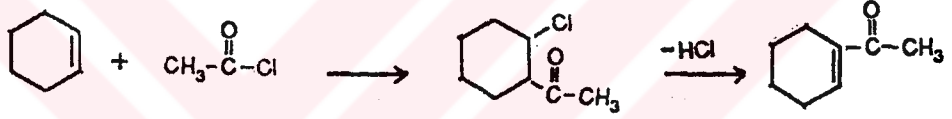
Friedel-Crafts reaksiyonları aromatik bileşiklerin hazırlanmasında kullanılan reaksiyonlardır. Bu reaksiyonların önemli uygulama alanlarından birisi de alifatik bileşiklerin açilasyonudur. Alifatik bileşiklerin açillenmesi konusunda bugüne kadar çok sayıda çalışma yapılmıştır.

T. C.

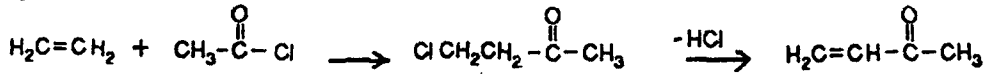
Yükseköğretim Kurulu  
Diyarbakır İktisadi ve İdari Bilimler  
Enstitüsü Araştırma ve Uygulama Merkezi

1892 yılında, I.L. Kondakov (1) ve 1910 yılında, G.Darzens (2) tarafından yapılan çalışmalarda olefin ve sikloolefinlerin  $AlCl_3$  katalizörlüğünde açıl halojenürler ile olan reaksiyonlarında doymamış ketonların olduğu ve burada olefinik gruptaki bir hidrojen atomu ile açıl grubunun yer değiştirdiği görülmüştür.

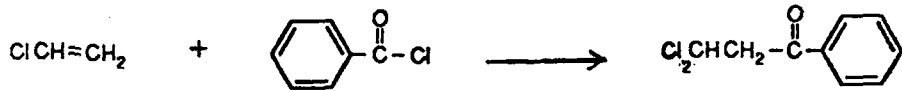
1922 yılında, H. Wieland ve L. Bettag yaptıkları bir çalışmada;  $AlCl_3$  katalizörlüğünde sikloheksen ve asetil klorürün reaksiyonu sonucu doymuş kloroketonları ara ürün olarak elde etmişlerdir. Doymuş kloroketonların HCl eliminasyonu ile doymamış ketonlara dönüştüğü görülmüştür.



Bu çalışmanın devamında  $0^\circ\text{C}$  ya da daha düşük sıcaklıklarda karbon disülfür ( $CS_2$ )'e olefin, açıl klorür ve alüminyum klorür aynı anda eklendiği zaman doymuş kloroketonların elde edilebileceği ancak bu koşullar altında bile doymuş kloroketonların HCl eliminasyonu ile doymamış ketonlara dönüştüğü görülmüştür(3).



1932 yılında, I.G. Farbenindustrie, A.G. tarafından  $CCl_4$ 'ün çözücü olarak kullanıldığı bir reaksiyonda, alkenil halojenürlerin açılasyonundan doymuş kloroketonlar elde edilmiştir(4).



Oluşan dihaloketon çok kolay bir şekilde HCl kaybettiğinden; ürün indirgenmiş basınçta destilasyon ile izole edilmiştir.

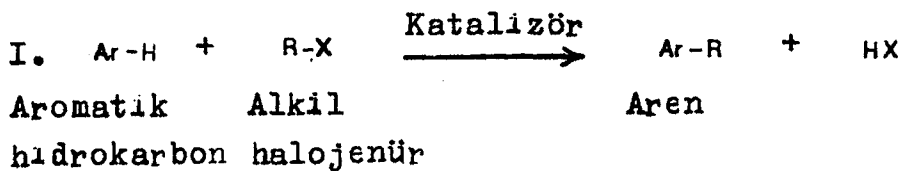
Bu çalışmayı yönlendiren asıl çalışma ise 1985 yılında, O.G. Kulinkovich, I.G. Tischenko, V.L. Soro-

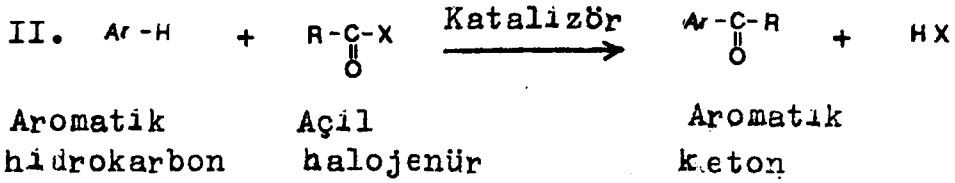
kin tarafından alifatik açıl bileşikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir(5). Yapılan çalışmada, 0,2 mol allil klorür ve 0,1 mol asit klorürün 100ml diklorometandaki çözeltisine 0.12 mol susuz  $AlCl_3$  ilk 20 dk içinde belirli aralıklarla ilave edilmiştir. Karışım 2 saat  $-5^{\circ}C$  ile  $0^{\circ}C$  arasında, 1 saat de oda sıcaklığında karıştırılmış, daha sonra da 100 gr buz üzerine dökülerek organik tabaka ayrılmış ve kurutulmuştur. Elde edilen katılma ürünü  $\gamma$ - ketoaldehitlerin sentezinde kullanılmıştır.

### 1.3. KURAMSAL BİLGİLER

Organik kimyada bir çok reaksiyona bu reaksiyonu bulan kişilerin isimleri verilmiştir. Bu reaksiyonlardan birisi de Charles Friedel ve James Mason Crafts'ın isimleriyle bilinen "Friedel-Crafts Reaksiyonları" dır. 1877 yılında, Fransız kimyacı Charles Friedel ve Amerikalı kimyacı James Mason Crafts tarafından alkil ve açıl benzenlerin elde edilmesinde yeni bir yöntem geliştirilmiş ve bu reaksiyonlara "Friedel-Crafts Reaksiyonları" adı verilmiştir(6).

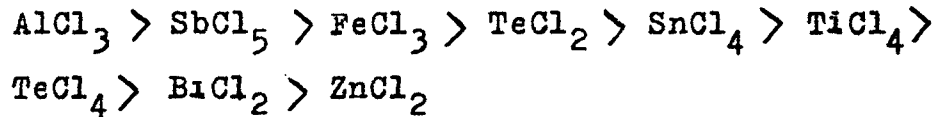
Friedel-Crafts reaksiyonları ile aromatik halkalara alkil ve açıl gruplarının katılması aşağıda gösterildiği gibi genelleştirilebilir.



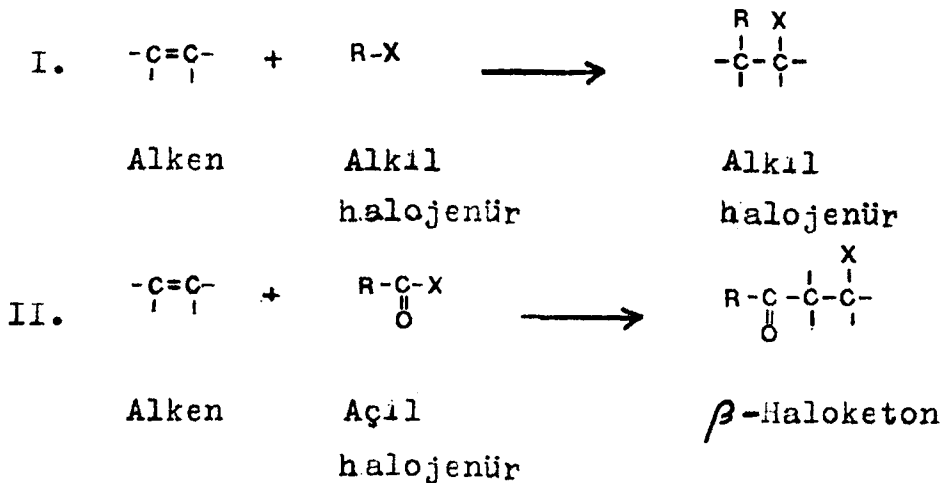


Bu reaksiyonların her ikisinde süstitüsyon reaksiyonu olup; birincisiyle alkillenmiş, ikincisiyle de açillenmiş aromatik bileşikler elde edilir. Alkilleme reaksiyonları, halkaya birden fazla alkil grubunun bağlanabilmesi, halkadaki alkil grupları arasında düzenlenmelerin olması, halkada halkayı deaktive eden grupların olması halinde bu reaksiyonların olması v.b etkenler nedeniyle sentetik açıdan kullanışlı değildir.

Aromatik halkalara alkil ve açıl gruplarının bağlanması reaksiyonlarında, susuz  $\text{AlCl}_3$  gibi Lewis asitleri ve sülfürik asit gibi proton asitleri katalizör olarak kullanılabilir. Aromatik bileşiklerin alkillenmesi ve açillennesi reaksiyonlarında metal halojenürlerin katalitik etkileri şu şekilde değişmektedir:



Friedel-Crafts reaksiyonları alifatik bileşiklerden alkenlere uygulandığında süstitüsyon yerine katılma olur.





Alkenlerin alkillenmesi reaksiyonları, özellikle petrokimya alanında önemli olan reaksiyonlardır. Bu reaksiyonlar yoluyla bir çok polimerin elde edilmesi mümkündür. Alkenlerin alkillenmesi reaksiyonlarında  $-30^{\circ}\text{C}$  ile  $0^{\circ}\text{C}$  arasındaki sıcaklıklarda  $\text{AlCl}_3$  gibi aktif katalizörler,  $100^{\circ}\text{C}$  gibi yüksek sıcaklıklarda ise  $\text{ZnCl}_2$  gibi daha az reaktif olan katalizörler kullanılabilir. Katalizörler seçilirken reaksiyona giren her bir maddenin özellikleri de göz önünde tutulmalıdır.

Alkilleme reaksiyonlarında polimerizasyon ve izomerizasyon gibi bir takım karışık yan reaksiyonlar oluşmaktadır. Alkilasyon ürünlerinin izomerizasyonu ve yeni alkil halojenürün alken ile daha ileri derecedeki reaksiyonu alkilasyon reaksiyonlarını daha karışık bir hale getirir.

Açıl bileşiklerinin alkene katılması ile oluşan ürün  $\beta$ -haloketondur. Bu tip reaksiyonlarda doymuş kloroketonların saf olarak elde edilmesi oldukça güçtür. Çünkü bu bileşikler çok kolay bir şekilde  $\text{HCl}$  kaybederek doymamış ketonlara dönüşürler. Bu nedenle düşük sıcaklıklarda çalışılmalı ve bu ürünlerin izolesi indirgenmiş basınçta destilasyon ile gerçekleştirilmelidir.

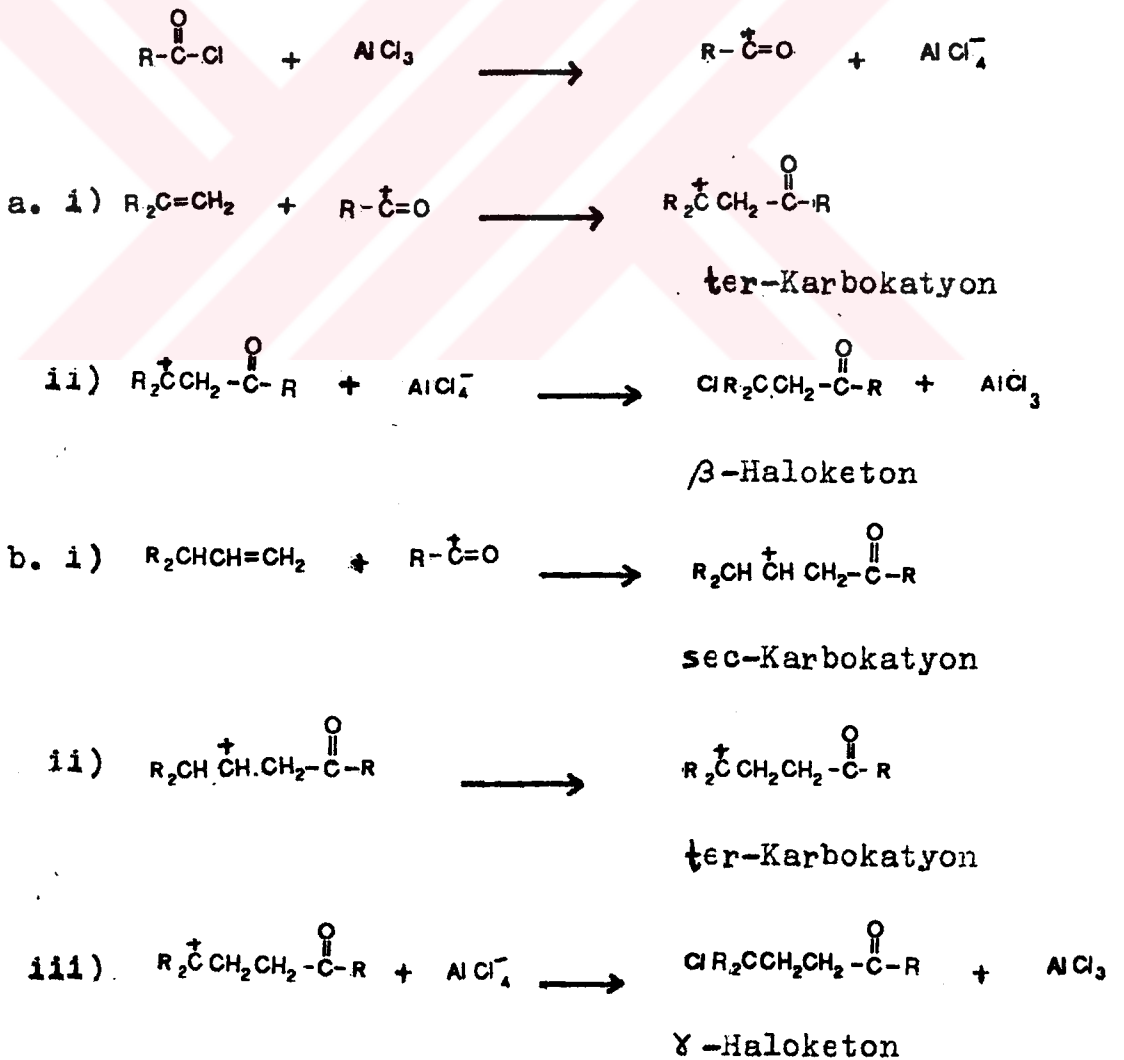
Açıl halojenürlerin olefinler ile olan reaksiyonları aromatik hidrokarbonlar ile olan reaksiyonlarına göre daha zor bir şekilde gerçekleşir. Bundan dolayı ürün verimi oldukça düşüktür. Metilen ya da etilen klorürün çözücü olarak kullanılması durumunda açıl halojenür-alyuminyum halojenür kompleksinin alkene katılması oldukça kolaylaşmaktadır. Açıl halojenürün fazlasının yada nitrometanin çözücü olarak kullanılması halinde de reaksiyon verimi oldukça artmaktadır.

Olefinlerin açillenmesi reaksiyonlarında, açıl grubu daha az sayıda alkil grubu içeren etilenik karbon atomuna bağlanır ve karbokasyon oluşur. Bu durumda;

a) Oluşan karbokatyona açıl bileşiğinden gelen klor iyonunun bağlanması ile  $\beta$ - kloroketon elde edilebilir.

b) Yapıda, açıl grubunun daha az sayıda alkil grubu içeren etilenik karbon atomuna bağlanması ile oluşan karbokatyondan daha kararlı bir karbokatyonun oluşma ihtimali var ise hidrit iyonu transferi ile bu karbokatyon oluşur ve açıl bileşiğinden gelen klor iyonu bu yeni karbokatyona bağlanır. Ya da;

c) Bir proton kaybı ile doymamış keton oluşur.



Friedel-Crafts reaksiyonlarında açilleme bileşikleri, alkilleme bileşiklerinden daha reaktif olduğundan genellikle açilleme reaksiyonları alkilleme reaksiyonlarına göre daha hızlı bir şekilde gerçekleşir. 1937 yılında, Calloway alkil ve açil halojenürlerin farklı aktivitelere sahip olduğunu ve  $AlCl_3$  katalizörlüğünde benzenin açillenmesi reaksiyonunda asetil halojenürlerin reaktivitelerinin aşağıdaki gibi değiştiğini göstermiştir(7).



Daha sonraki yıllarda, Yamase tarafından yapılan bir çalışmada ise bu sıralamanın yalnızca mesitoil ve asetil halojenürler için geçerli olduğu, maksimum aktiviteye açil bromür ve açil klorürlerin sahip olduğu öne sürülmüştür(8). Diğer taraftan açil iyodürler ve açil florürler için elde yeterli bilgi olmamasına rağmen bor halojenürler katalizörlüğünde açil florürlerin de tam bir aktivite gösterdiği belirlenmiştir(9). Bu durumda aktiflik sıralaması ;



şeklinde olmaktadır.

Yukarıda adı geçen (7) nolu çalışmada benzenin  $AlCl_3$  katalizörlüğünde t-butil halojenürler ile olan reaksiyonlarında alkil halojenürlerin aktiflik sıralamasının;

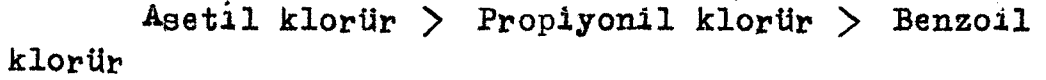


şeklinde olduğu bulunmuştur.

C.E. Entermann ve J.R. Johnson`a göre benzoil halojenürlerin aktiflik sıralaması şu şekildedir(10):



Görüldüğü gibi benzoil halojenürlerin aktiflik sıralaması alifatik açıl halojenürlerin aktiflik sıralamasının tam tersidir. D.P.N. Satchell`e göre ise farklı tipteki açıl halojenürlerin reaktiflik sıralaması şu şekildedir (11):



Yukarıda adı geçen alkil ve açıl halojenürlerin seçicilikleri ile ilgili olarak yapılan bu çalışmalar hassas analitik yöntemlerin olmadığı bir dönemde gerçekleştirildiğinden bu çalışmalar üzerinde yeniden durulmalıdır.

Friedel-Crafts reaksiyon sistemi genel olarak asit-baz sistemi olarak düşünülebilir. Katalizörün asitlik kuvveti açıl klorürün bazlık kuvvetine hemen hemen eşit kabul edilmektedir. Alkilleme reaksiyonlarında katalizörün katalitik etkisine gereksinim vardır. Ancak açılleme reaksiyonları ile keton sentezinde, kullanılan katalizör oranına bağlı olarak keton sentezlendiğinden katalizörün fazlasının kullanılması ile reaksiyonun tamamlanması sağlanmış olur. Keton sentezinde katalizörün 1 molar fazlasını kullanmak yeterlidir. Aksi takdirde fazla miktarda kullanılan katalizör de ürün verimini düşürür. Aynı zamanda fazla miktarda katranimsı maddelerin oluşmasına neden olur.

Açılleme reaksiyonlarında açıl bileşiği ile  $\text{AlCl}_3$  1:1 oranında katılma bileşiği verir. Katalizörün az kullanılması halinde açılleme bileşiğinin tamamı kullanılmıyacağından ürün verimi düşer. Katalizör içinde safsızlıkların da olabileceği göz önünde tutularak, teorik olarak alınması gereken miktarın %5-10 kadar fazlasının alınması gerekir.

Friedel-Crafts reaksiyonları başlangıçta susuz

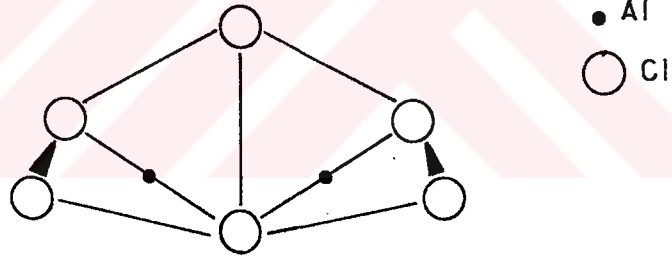
$AlCl_3$  kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bundan Sonra yapılan çalışmalarda çinko ve demir klorür gibi metal halojenürlerin de susuz  $AlCl_3$  gibi katalizör olarak aktif rol oynadıkları; fakat antimon, cıva, bakır, kobalt ve magnezyum klorürlerin etkisiz oldukları görülmüştür. Daha sonraki yıllarda ise Lewis asiti tipindeki katalizörlerin yanısıra; hidrojen florür, fosforik asit ve sülfürik asit gibi proton asitlerinin de aynı tür reaksiyonların katalizinde kullanılabileceği görülmüştür.

Metal halojenür tipindeki Lewis asitleri genellikle Friedel-Crafts katalizörleri olarak bilinirler. Bu tip reaksiyonlarda çok sık olarak kullanılan  $AlCl_3$  ve  $AlBr_3$ 'ün yanı sıra kullanılan diğer metal halojenürler şunlardır:  $BeCl_2$ ,  $CdCl_2$ ,  $ZnCl_2$ ,  $BF_3$ ,  $BCl_3$ ,  $BBr_3$ ,  $GaCl_3$ ,  $GaBr_3$ ,  $TiCl_4$ ,  $TiBr_4$ ,  $ZrCl_4$ ,  $SnCl_4$ ,  $SnBr_4$ ,  $SbCl_5$ ,  $SbCl_3$ ,  $BiCl_3$ ,  $FeCl_3$  ve  $UCl_4$  dür. Adı geçen metal halojenürlerin genel özelliği elektron eksikliği olan merkezi metal atomlarınınin bazik olan bileşiklerden elektron alma eğilimlerinin olmasıdır.

Kullanılan metal halojenürler genellikle metal-lerin klorür ve bromürleridir. Metal iyodürler iyi bir katalitik etkiye sahip olmalarına rağmen bu halojenürlerin kolay bozunmaları nedeniyle kullanım alanları sınırlıdır. Bor florür gibi florürler de çok aktif katalizörlerdir. Ancak bor dışındaki diğer elementlerin oluşturduğu metal florürler bu florürlerin yüksek

iyonik karakterinden dolayı kullanışlı değildir. Bu çalışmada kullanılan katalizör ise susuz  $AlCl_3$  dür.

Bilindiği gibi susuz  $AlCl_3$ , renksiz, kristal bir bileşiktir. Suya karşı olan aşırı ilgisi nedeniyle su ile hızlı bir şekilde reaksiyon verir. Bu bileşiğin havadan nem kapması sonucu HCl açığa çıkar ve yapısı bozulur. Bu nedenle kuru olarak saklanmasına özen gösterilmelidir.  $AlCl_3$   $183^{\circ}C$ 'de süblimleşir. İndirgenmiş basınçta e.n.  $-192,6^{\circ}C$  dir. Adi sıcaklıklarda  $Al_2Cl_6$  şeklinde yani dimer olarak bulunur.  $440^{\circ}C$  ile  $800^{\circ}C$  arasında monomer ve dimer halinin dengede olduğu bir karışım mevcuttur.  $800^{\circ}C$  ile  $1000^{\circ}C$  arasında monomer hali daha baskındır.  $1000^{\circ}C$ 'nin üstündeki sıcaklıklarda ise iyonik parçalanma olur. Alüminyum klorürün elektron difraksiyon yöntemi ile belirlenen dimer hali Şekil-1'de gösterilmiştir.



Sekil-1

Friedel-Crafts reaksiyonlarında kullanılan  $AlCl_3$ 'ün susuz olması gerekir. Ancak son zamanlarda  $AlCl_3$ 'de bulunan az miktardaki nemin reaksiyonu engellemesinden ziyade hızlandırdığı bulunmuştur. Özellikle olefinik çift bağa katılma reaksiyonlarında ortamda bulunan nemin oynadığı role dikkat etmek gerekir. Ortamda bulunan çok az miktardaki su reaksiyonun başlamasında etkili olur. reaksiyon ortamında bulunan az miktardaki nem,  $AlCl_3$ 'ün çözünürlüğünü arttırması nedeniyle reaksiyonu kolaylaştırır. Böylece reaksiyona giren madde ile katalizörün etkileşmesi hızlanmaktadır. Bununla birlikte ortamda bulunan



suyun fazlasının katalizörün yapısını bozabileceği de göz önünde tutulmalıdır. Ayrıca açıl halojenürler gibi çok kolay bir şekilde hidrolizlenebilen maddelerle çalışıldığında susuz koşullarda çalışmaya dikkat edilmelidir.

Yapılan bazı çalışmalarda Friedel-Crafts reaksiyonlarının başlatılmasında yeni süblime edilmiş susuz, saf  $AlCl_3$ 'ün etkili olmadığı ortaya çıkmıştır. Örneğin; Ipatieff ve Grossetarafından 1936 yılında yapılan bir çalışmada, olefinlerin Friedel-Crafts reaksiyonu ile polimerleştirilmesinde saf ve susuz Lewis asit halojenürlerinin inaktif oldukları ve katalizör olarak kullanılan susuz  $AlCl_3$ 'ün etilen ile reaksiyon vermediği görülmüştür(12).

Kullanılan  $AlCl_3$ 'ün katalitik etkisi bu bileşiğin elde edilme metoduna ve fiziksel durumuna bağlıdır. Örneğin; hidrojen klorür ve alüminyumun reaksiyonu ile hazırlanan  $AlCl_3$  katalizörlüğünde, benzen ve asetilenin reaksiyonunun oldukça yavaş bir şekilde olduğu, buna karşılık klor ve alüminyumun reaksiyonu ile elde edilen  $AlCl_3$  katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyonun daha hızlı bir şekilde olduğu bulunmuştur(13). Yine aynı reaksiyon için yeni süblime edilmiş  $AlCl_3$ 'ün daha aktif olduğu ve aktivitesinin farklı zaman aralıklarında değiştiği görülmüştür(14).

$AlCl_3$  tarafından katalizlenen reaksiyonlarda safsızlıklar reaksiyonun yönü ve ürün verimi üzerinde oldukça etkilidir.  $AlCl_3$ 'de bulunan safsızlık genellikle demir klorürdür. Örneğin;  $CCl_4$ 'lü ortamda benzenin açıl klorürler ile olan reaksiyonunda ortamda bulunan demir klorür miktarına bağlı olarak ürün veriminin de düştüğü belirlenmiştir(15). Bütün bunlara rağmen ortamda çok az miktarda bulunan safsızlıkların  $AlCl_3$ 'ün katalitik etkisi üzerinde olumlu sonuçlar verdiği de görülmüştür.

$AlCl_3$  ve diğeri Lewis asitlerinin hidrokarbonlardaki çözünlükleri sınırlıdır.  $AlCl_3$ , hidrokarbonlarda çok az, alkil ve açil halojenürlerde kompleks oluşumu nedeniyle çok çözünür. Çözücüde oksijen, kükürt ve halojen gibi polar grupların olması halinde çözünlük artar. Katalizör aktivitesi, katalizör yüzeyine de bağlıdır. Toz haline getirilmiş  $AlCl_3$ , iri parçalar halindeki  $AlCl_3$ 'den daha fazla katalitik etkiye sahiptir. Her zaman için toz halindeki  $AlCl_3$  etkili olmayabilir. İri parçalar halindeki  $AlCl_3$ 'ün de etkili olduğu durumlar vardır.

Friedel-Crafts reaksiyonlarında çözücü etkisi önemli bir faktördür. Bu reaksiyonlarda çözücülerin kullanımını üzerine yapılan çalışmalar, randıman oranı yüksek olan çözücülerin yüksek ürün saflığı ve yüksek ürün verimine neden olduğunu göstermiştir. Bununla birlikte çözücü etkisi, uygulanan reaksiyon koşullarına ve kullanılan bileşiklere göre değişir.

Friedel-Crafts tipi reaksiyonlarda genellikle inert bir çözücü olması nedeniyle  $CS_2$  kullanılır. Çok sık olarak kullanılan bir diğeri çözücü ise petrol eteridir. Etilen ve metilen klorür de sık olarak kullanılan çözücüler arasındadır. Ancak yüksek sıcaklıklarda bu bileşiklerin katalizörün de yardımı ile kendi kendilerine reaksiyon vermesi bu tür çözücülerin kullanım alanını sınırlar. Friedel-Crafts reaksiyonları ile keton sentezinde genellikle süstitüsyona uğrayan hidrokarbonun fazlası çözücü olarak kullanılır. Böylece keton verimi büyük ölçüde arttırılmış olur. Ayrıca nitrobenzen ve nitroalkanlar da dielektrik sabitleri yüksek olduğundan alkilleme ve açilleme reaksiyonlarında çözücü olarak kullanılabilirler. Bu çözücüler  $AlCl_3$  ve diğeri metal halojenürler ile katılma reaksiyonu vererek katalizörün aktifliğini arttırırlar.

Organik tepkimelerde sıcaklığın genel etkisi tepkime hızının artması şeklindedir. Buna rağmen he-



men hemen tüm Friedel-Crafts tepkimelerinde aşırı ısıtma fazla miktarda yağmsı veya reçine kütleli maddelerin oluşmasına neden olur.  $AlCl_3$  ile katalizlenmiş tepkimeler genellikle ısının arttırılması ile hızla ilerler. Bununla birlikte bozunmanın olduğu noktada sıcaklığın yükselmesi önlenmelidir. Bu, tepkime kabının dıştan soğutulması ya da katalizör veya tepkenin kuvvetli karıştırma ile tepkime ortamına eklenmesi şeklinde olabilir. Hızlı reaksiyon veren tepkenler ile çalışıldığı zaman bozunmanın veya katranlaşmanın olduğu aşamada bu önlemlerin tümü veya bazıları kullanılabilir. Diğer taraftan etkin olmayan maddelerle çalışıldığında genellikle tepkime kabını dıştan ısıtmak gerekir. Ancak burada aşırıya gidilmemeli ve ortamın sıcaklığı, tepkime hızı ile uygunluk göstermelidir.

Yüksek sıcaklıklarda Friedel-Crafts reaksiyonları katalizör olmadan da gerçekleştirilebilir. Örneğin; 9-benzoil antrasen iyi bir verimle  $-10^{\circ}C$  de nitrobenzen çözücülü ortamda ve  $AlCl_3$  katalizörlüğünde benzoil klorür ve antrasenden elde edilmiştir(16). Aynı mezo-ke-ton, Nenitzescu tarafından  $\sim 200^{\circ}C$  civarında katalizörsüz olarak elde edilmiştir(17).

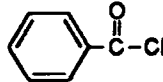
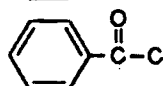
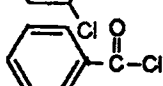
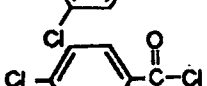
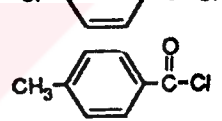
## 2. DENEYLER

### 2.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

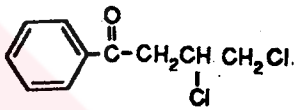
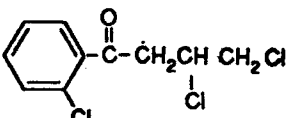
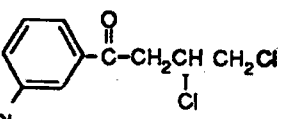
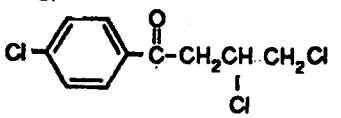
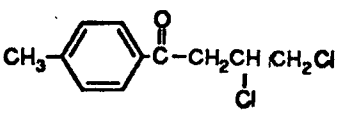
Benzoil klorür	: E.Merck, saf
2- Klorobenzoik asit	: Fluka, saf
3- Klorobenzoik asit	: Fluka, saf
4- Klorobenzoik asit	: Fluka, saf
4- Metilbenzoik asit	: Fluka, saf
2- Klorobenzoil klorür	: Bu çalışmada sentezlendi.
3- Klorobenzoil klorür	: Bu çalışmada sentezlendi.
4- Klorobenzoil klorür	: Bu çalışmada sentezlendi.
4- Metilbenzoil klorür	: Bu çalışmada sentezlendi.
Diklorometan	: E.Merck, saf
Kloroform	: E.Merck, saf
Karbontetraklorür	: E.Merck, saf
Allil klorür	: Fluka, saf
Susuz alüminyum klorür	: Fluka, saf
Piridin	: E.Merck, saf
Tiyonil klorür	: E.Merck, saf

2.2. KULLANILAN AROMATİK AÇIL KLORÜRLER ve  
ELDE EDİLEN KATILMA ÜRÜNLERİNİN AÇIK FORMÜLLERİ

2.2.1. AROMATİK AÇIL KLORÜRLERİN FORMÜLLERİ

- (A) Benzoil klorür : 
- (B) 2- Klorobenzoil klorür : 
- (C) 3- Klorobenzoil klorür : 
- (D) 4- Klorobenzoil klorür : 
- (E) 4- Metilbenzoil klorür : 

2.2.2.  $\beta,\gamma$ - DİKLOROKETON FORMÜLLERİ

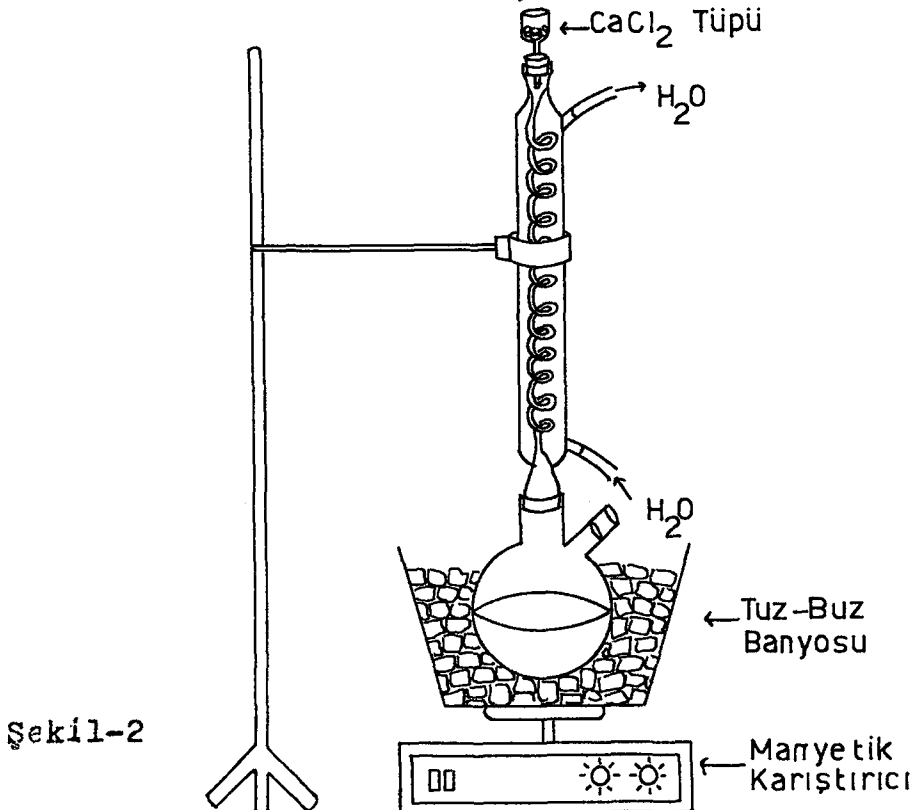
- (1) Fenil  $\beta,\gamma$ - dikloropropil keton : 
- (2) 2- Klorofenil  $\beta,\gamma$ -dikloropropil keton : 
- (3) 3- Klorofenil  $\beta,\gamma$ -dikloropropil keton : 
- (4) 4- Klorofenil  $\beta,\gamma$ -dikloropropil keton : 
- (5) 4- Metilfenil  $\beta,\gamma$ -dikloropropil keton : 

## 2.3. DENEYLERİN YAPILIŞI

### 2.3.A. $\beta,\gamma$ - DİKLOROKETONLARIN DÜŞÜK SICAKLIKTA ELDE EDİLiŞİ

(A.1) FENİL  $\beta,\gamma$ - DİKLOROPROPİL KETON: İçinde, 1/3 oranında tuz-buz karışımı bulunan bir kabın içine 250ml'lik dibi yuvarlak, iki boyunlu bir balon yerleştirildi. Bu balonun bir boynuna geri soğutucu takıldı. Diğer boynu ise madde koymak için bir kapakla kapatıldı. Balonun içine 50ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 0,1 mol alil klorür ve 0,05 mol benzoil klorür konduktan sonra manyetik karıştırıcı ile karıştırılan bu karışıma, katalizör olarak kullanılan 8,0gr susuz  $\text{AlCl}_3$  belirli aralıklarla ilave edildi. Karışım 2 saat  $0^\circ\text{C}$  nin altındaki tuz-buz karışımında, 1 saat de oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra bu karışım 50gr buz üzerine dökülerek organik tabaka ayrıldı ve susuz magnezyum sülfatla kurutulularak süzüldü.

Deney düzeneği Şekil-2'de gösterilmiştir.



(A.2) FENİL  $\beta,\gamma$ - DİKİLOROPROPİL KETON: 50ml  $\text{CHCl}_3$ ,

0,1mol allil klorür, 0,05mol benzoil klorür ve 8,0gr susuz  $\text{AlCl}_3$  kullanılarak (A.1) deneyinde olduğu gibi elde edilmiştir.

(A.3) FENİL  $\beta,\gamma$ - DİKİLOROPROPİL KETON: 50ml  $\text{CCl}_4$ ,

0,1mol allil klorür, 0,05mol benzoil klorür ve 8,0gr susuz  $\text{AlCl}_3$  kullanılarak (A.1) deneyinde olduğu gibi elde edilmiştir.

(A.4) 2- KİLOROFENİL  $\beta,\gamma$ - DİKİLOROPROPİL KETON:

50ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 0,1mol allil klorür, 0,05mol 2-klorobenzoil klorür ve 8,0gr susuz  $\text{AlCl}_3$  kullanılarak (A.1) deneyinde olduğu gibi elde edilmiştir.

(A.5) 2- KİLOROFENİL  $\beta,\gamma$ - DİKİLOROPROPİL KETON:

50ml  $\text{CHCl}_3$ , 0,1mol allil klorür, 0,05mol 2-klorobenzoil klorür ve 8,0gr susuz  $\text{AlCl}_3$  kullanılarak (A.1) deneyinde olduğu gibi elde edilmiştir.

(A.6) 2- KİLOROFENİL  $\beta,\gamma$ - DİKİLOROPROPİL KETON:

50ml  $\text{CCl}_4$ , 0,1mol allil klorür, 0,05mol 2-klorobenzoil ve 8,0gr susuz  $\text{AlCl}_3$  kullanılarak (A.1) deneyinde olduğu gibi elde edilmiştir.

(A.7) 3- KİLOROFENİL  $\beta,\gamma$ - DİKİLOROPROPİL KETON:

50ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 0,1mol allil klorür, 0,05mol 3-klorobenzoil klorür ve 8,0 gr susuz  $\text{AlCl}_3$  kullanılarak (A.1) deneyinde olduğu gibi elde edilmiştir.

(A.8) 3-KİLOROFENİL  $\beta,\gamma$ - DİKİLOROPROPİL KETON:

50ml  $\text{CHCl}_3$ , 0,1mol allil klorür, 0,05mol 3-klorobenzoil klorür ve 8,0gr susuz  $\text{AlCl}_3$  kullanılarak (A.1) deneyinde olduğu gibi elde edilmiştir.

(A.9) 3- KLOROFENİL  $\beta,\gamma$ - DİKLOROPROPİL KETON:

50ml  $CCl_4$ , 0,1mol allil klorür, 0,05mol 3-klorobenzoil klorür ve 8,0gr susuz  $AlCl_3$  kullanılarak (A.1) deneyinde olduğu gibi elde edilmiştir.

(A.10) 4- KLOROFENİL  $\beta,\gamma$ - DİKLOROPROPİL KETON:

50ml  $CH_2Cl_2$ , 0,1mol allil klorür, 0,05mol 4-klorobenzoil klorür ve 8,0gr susuz  $AlCl_3$  kullanılarak (A.1) deneyinde olduğu gibi elde edilmiştir.

(A.11) 4- KLOROFENİL  $\beta,\gamma$ - DİKLOROPROPİL KETON:

50ml  $CHCl_3$ , 0,1mol allil klorür, 0,05mol 4-klorobenzoil klorür ve 8,0gr susuz  $AlCl_3$  kullanılarak (A.1) deneyinde olduğu gibi elde edilmiştir.

(A.12) 4- KLOROFENİL  $\beta,\gamma$ - DİKLOROPROPİL KETON:

50ml  $CCl_4$ , 0,1mol allil klorür, 0,05mol 4-klorobenzoil klorür ve 8,0gr susuz  $AlCl_3$  kullanılarak (A.1) deneyinde olduğu gibi elde edilmiştir.

(A.13) 4- METİLFENİL  $\beta,\gamma$ - DİKLOROPROPİL KETON:

50ml  $CH_2Cl_2$ , 0,1mol allil klorür, 0,05mol 4-metilbenzoil klorür ve 8,0gr susuz  $AlCl_3$  kullanılarak (A.1) deneyinde olduğu gibi elde edilmiştir.

(A.14) 4- METİLFENİL  $\beta,\gamma$ - DİKLOROPROPİL KETON:

50ml  $CHCl_3$ , 0,1mol allil klorür, 0,05mol 4-metilbenzoil klorür ve 8,0gr susuz  $AlCl_3$  kullanılarak (A.1) deneyinde olduğu gibi elde edilmiştir.

(A.15) 4- METİLFENİL  $\beta,\gamma$ -DİKLOROPROPİL KETON:

50ml  $CCl_4$ , 0,1mol allil klorür, 0,05mol 4-metilbenzoil klorür ve 8,0gr susuz  $AlCl_3$  kullanılarak (A.1) deneyinde olduğu gibi elde edilmiştir.

2.3.B.  $\beta,\gamma$ - DİKLOROKETONLARIN ODA SICAKLIĞINDA  
ELDE EDİLiŞİ

(B.1) FENİL  $\beta,\gamma$ - DİKLOROPROPİL KETON: Manyetik

karıştırıcı üzerine 250ml`lik dibi yuvarlak iki boyunlu bir balon yerleştirildi. Bu balonun bir boynuna geri soğutucu takıldı. Diğer boynu ise madde koymak için bir kapakla kapatıldı. Balonun içine 50ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 0,1mol allil klorür ve 0,05mol benzoil klorür konduktan sonra; bu karışıma katalizör olarak kullanılan 8,0gr susuz  $\text{AlCl}_3$  belirli aralıklarla ilave edildi. Karışım 3 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra 50gr buz üzerine dökülerek organik tabaka ayrıldı ve susuz magnezyum sülfatla kurutularak süzüldü.

(B.2) FENİL  $\beta,\gamma$ - DİKLOROPROPİL KETON: 50ml  $\text{CHCl}_3$ ,

0,1mol allil klorür, 0,05mol benzoil klorür ve 8,0gr susuz  $\text{AlCl}_3$  kullanılarak (B.1) deneyinde olduğu gibi elde edilmiştir.

(B.3) FENİL  $\beta,\gamma$ - DİKLOROPROPİL KETON: 50ml  $\text{CCl}_4$ ,

0,1mol allil klorür, 0,05mol benzoil klorür ve 8,0gr susuz  $\text{AlCl}_3$  kullanılarak (B.1) deneyinde olduğu gibi elde edilmiştir.

(B.4) 2- KLOROFENİL  $\beta,\gamma$ - DİKLOROPROPİL KETON:

50ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 0,1mol allil klorür, 0,05mol 2-klorobenzoil klorür ve 8,0gr susuz  $\text{AlCl}_3$  kullanılarak (B.1) deneyinde olduğu gibi elde edilmiştir.

(B.5) 2- KLOROFENİL  $\beta,\gamma$ - DİKLOROPROPİL KETON:

50ml  $\text{CHCl}_3$ , 0,1mol allil klorür, 0,05mol 2-klorobenzoil klorür ve 8,0gr susuz  $\text{AlCl}_3$  kullanılarak (B.1) deneyinde olduğu gibi elde edilmiştir.

(B.6) 2- KLOROFENİL  $\beta,\gamma$ - DİKLOROPROPİL KETON:

50ml  $\text{CCl}_4$ , 0,1mol allil klorür, 0,05mol 2-klorobenzoil klorür ve 8,0gr susuz  $\text{AlCl}_3$  kullanılarak (B.1) deneyinde olduğu gibi elde edilmiştir.

(B.7) 3- KLOROFENİL  $\beta,\gamma$ - DİKLOROPROPİL KETON:

50ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 0,1mol allil klorür, 0,05mol 3-klorobenzoil klorür ve 8,0gr susuz  $\text{AlCl}_3$  kullanılarak (B.1) deneyinde olduğu gibi elde edilmiştir.

(B.8) 3- KLOROFENİL  $\beta,\gamma$ - DİKLOROPROPİL KETON:

50ml  $\text{CHCl}_3$ , 0,1mol allil klorür, 0,05mol 3-klorobenzoil klorür ve 8,0gr susuz  $\text{AlCl}_3$  kullanılarak (B.1) deneyinde olduğu gibi elde edilmiştir.

(B.9) 3- KLOROFENİL  $\beta,\gamma$ - DİKLOROPROPİL KETON:

50ml  $\text{CCl}_4$ , 0,1mol allil klorür, 0,05mol 3-klorobenzoil klorür ve 8,0gr susuz  $\text{AlCl}_3$  kullanılarak (B.1) deneyinde olduğu gibi elde edilmiştir.

(B.10) 4- KLOROFENİL  $\beta,\gamma$ - DİKLOROPROPİL KETON:

50ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 0,1mol allil klorür, 0,05mol 4-klorobenzoil klorür ve 8,0gr susuz  $\text{AlCl}_3$  kullanılarak (B.1) deneyinde olduğu gibi elde edilmiştir.

(B.11) 4- KLOROFENİL  $\beta,\gamma$ - DİKLOROPROPİL KETON:

50ml  $\text{CHCl}_3$ , 0,1mol allil klorür, 0,05 mol 4- klorobenzoil klorür ve 8,0gr susuz  $\text{AlCl}_3$  kullanılarak (B.1) deneyinde olduğu gibi elde edilmiştir.

(B.12) 4- KLOROFENİL  $\beta,\gamma$ - DİKLOROPROPİL KETON:

50ml  $\text{CCl}_4$ , 0,1mol allil klorür, 0,05mol 4- klorobenzoil klorür ve 8,0gr susuz  $\text{AlCl}_3$  kullanılarak (B.1) deneyinde olduğu gibi elde edilmiştir.



(B.13) 4- METİLFENİL  $\beta$ , $\gamma$ - DİKLOROPROPİL KETON:

50ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 0,1mol alil klorür, 0,05mol 4- metilbenzoil klorür ve 8,0gr susuz  $\text{AlCl}_3$  kullanılarak (B.1) deneyinde olduğu gibi elde edilmiştir.

(B.14) 4- METİLFENİL  $\beta$ , $\gamma$ - DİKLOROPROPİL KETON:

50ml  $\text{CHCl}_3$ , 0,1mol alil klorür, 0,05mol 4- metilbenzoil klorür ve 8,0gr susuz  $\text{AlCl}_3$  kullanılarak (B.1) deneyinde olduğu gibi elde edilmiştir.

(B.15) 4- METİLFENİL  $\beta$ , $\gamma$ - DİKLOROPROPİL KETON:

50ml  $\text{CCl}_4$ , 0,1mol alil klorür, 0,05mol 4- metilbenzoil klorür ve 8,0gr susuz  $\text{AlCl}_3$  kullanılarak (B.1) deneyinde olduğu gibi elde edilmiştir.

2.3.C. AÇIL KLORÜRLERİN ELDE EDİLiŞİ

0,05mol karboksilli asit, su banyosu üzerine yerleştirilmiş 250ml`lik dibi yuvarlak iki boyunlu bir balona kondu. Balonun bir boynuna geri soğutucu takıldı, diğer boynu ise bir kapakla kapatılarak madde koymak için kullanıldı. Geri soğutucunun ağzına takılan bir boru vasıtasıyla çıkan gazlar önce NaOH çözeltisinden geçirildi, daha sonra çeker ocağa verildi. Balondaki karboksilli asit üzerine 2 damla piridin, sonra da 12ml  $\text{SOCl}_2$  ilave edildi ve karboksilli asit 20 dakika su banyosu üzerinde klorürlendirildi. Geri soğutucu balondan çıkarıldı ve iki boyunlu balonun bu bölümü kapatılarak diğer boynundan vakuma bağlandı. Böylece ortamdaki fazla  $\text{SOCl}_2$  uzaklaştırıldı.

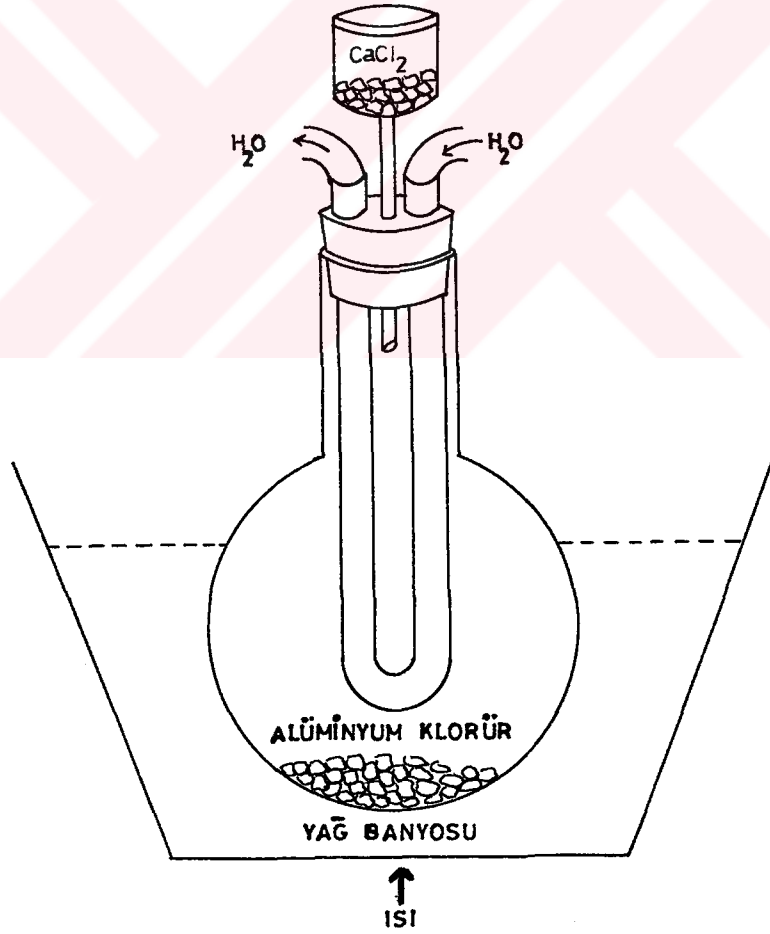
Benzoil klorür dışındaki açıl klorürler, karboksilli asitlerden yukarıda anlatılan yöntemle elde edildi.

2.3.D. ALÜMİNYUM KLORÜRÜN SÜBLİME EDİLMESİ

içinde  $\text{AlCl}_3$  bulunan, dibi yuvarlak cam bir balonun ağzına, üzerinde "U" şeklinde kıvrılmış cam bir boru

ve kurutucu olarak kullanılan  $\text{CaCl}_2$  tüpünün bulunduğu mantar tıpa takılarak sistem yağ banyosu içine yerleştirildi. Süblime olan  $\text{AlCl}_3$ 'ün "U" borusu üzerinde yoğunlaşarak toplanmasını sağlamak için bu boru içinden soğuk su geçirildi. Bu boru üzerinde toplanmış olan süblime  $\text{AlCl}_3$  sistem soğutulduktan sonra başka bir kaba alınarak desikatörde saklandı.

$\text{AlCl}_3$ 'ün süblime edilmesinde Şekil-3`de gösterilmiş olan sistem kullanıldı.



Şekil-3

## 2.4. ANALİZLER

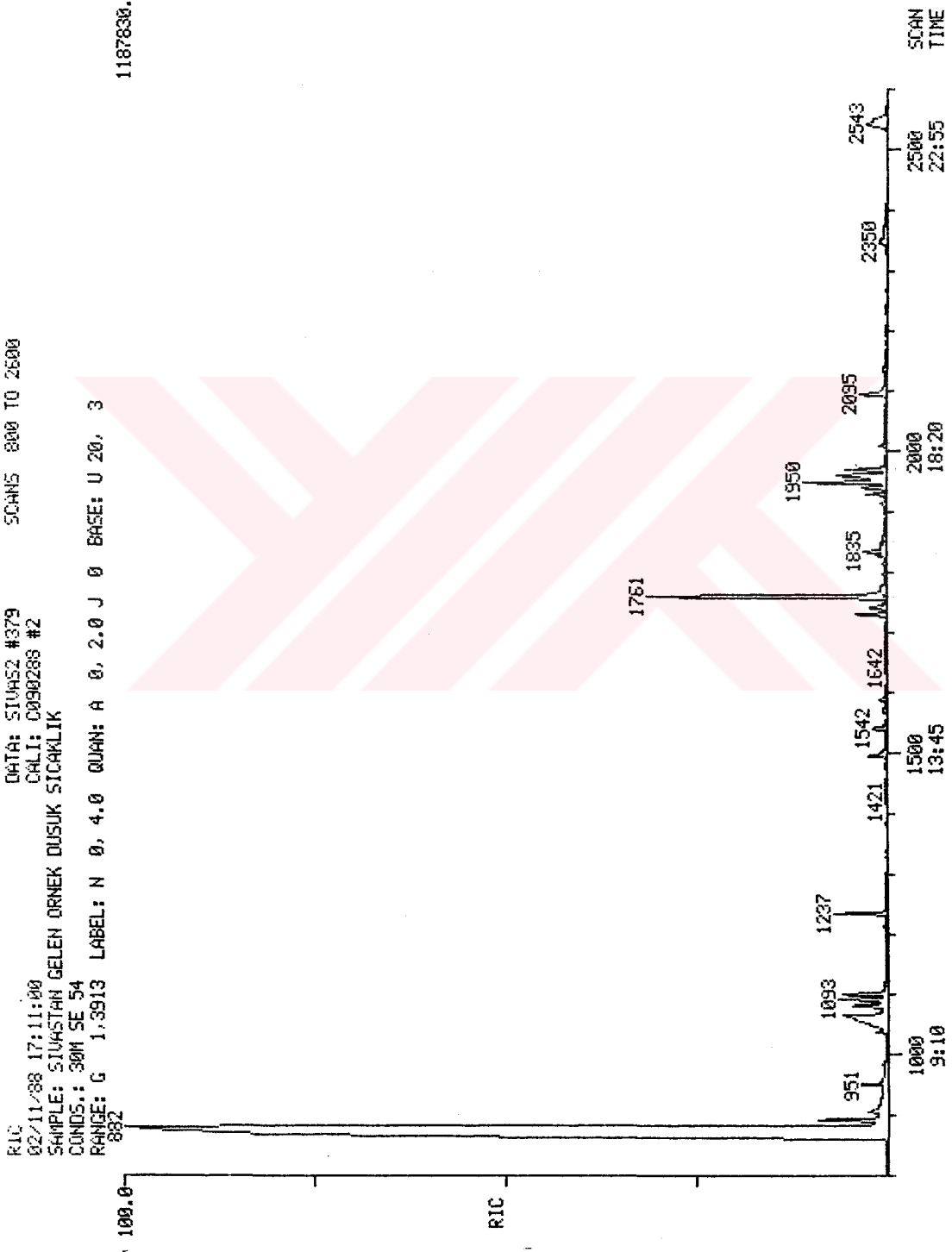
GC/MS spektrumu karakteristik olması nedeniyle sadece (A.1) deneyindeki örnek için "Ankara, Polis Koleji Lab."`ında; GC kromatogramları ise her bir örnek için aşağıda belirtilen alet koşullarında alınmıştır.

Aletin Modeli : Pacard 439  
Dedektör : FID  
Kolon : %3 SE-30

### ÇALIŞMA ŞARTLARI

Dedektör Sıcaklığı (°C) : 280  
Enjeksiyon Sıcaklığı(°C) : 230  
Fırın Sıcaklığı(°C) : 260  
Başlama Sıcaklığı(°C) : 100  
Son Sıcaklık (°C) : 260  
Artış (°C/dk) : 5  
İlk Sıcaklıkta Bekleme Zamanı (dk) : 3  
Son Sıcaklıkta Bekleme Zamanı (dk) : 3  
Örnek Miktarı (µl) : 0,5

### 3. BULGULAR

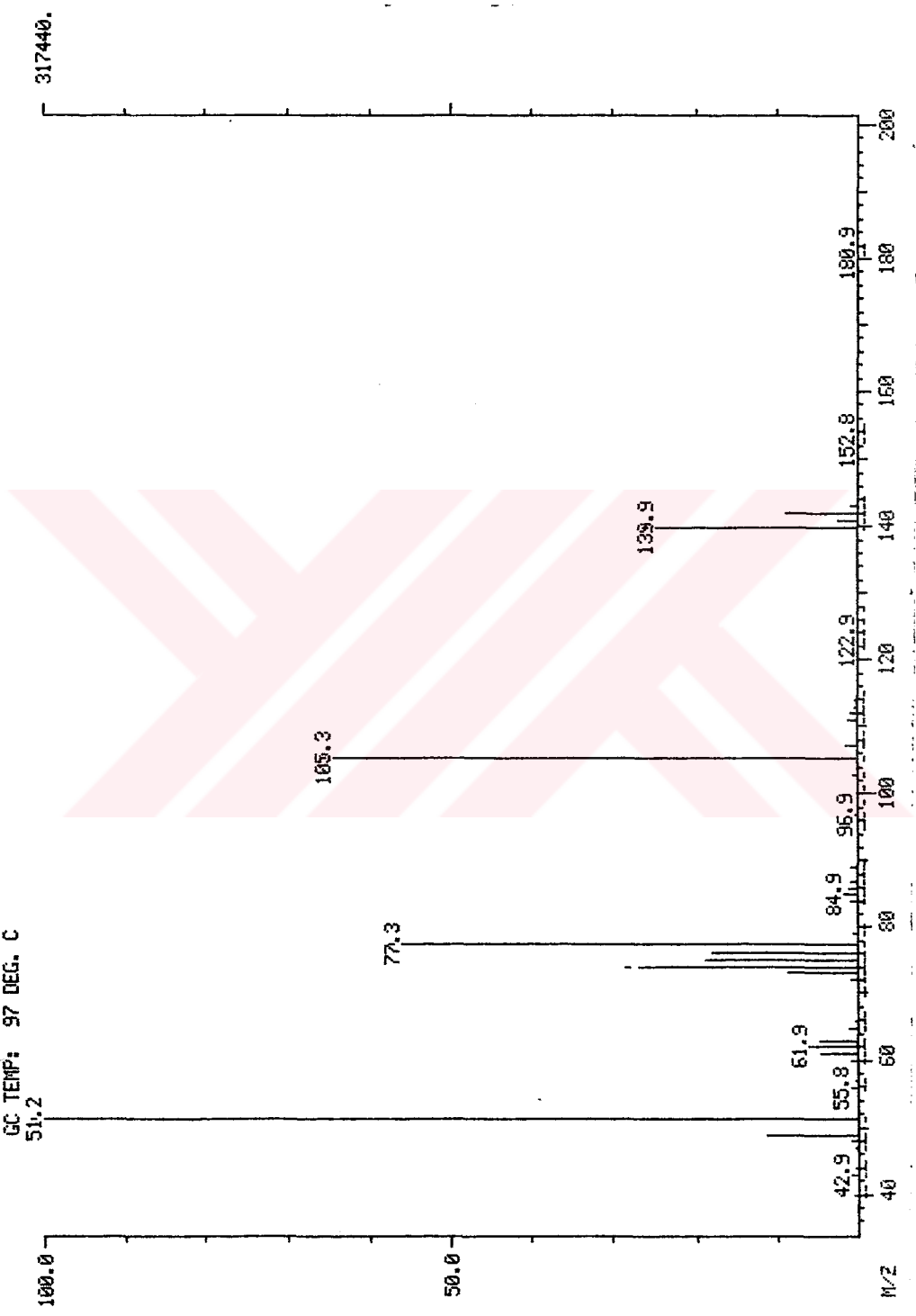


Şekil-4 (A.1) deneyi için GC kromatogramı

DATA: SIVAS2 #882  
CALI: 0890288 #2

BASE M/Z: 51  
RIC: 1181690.

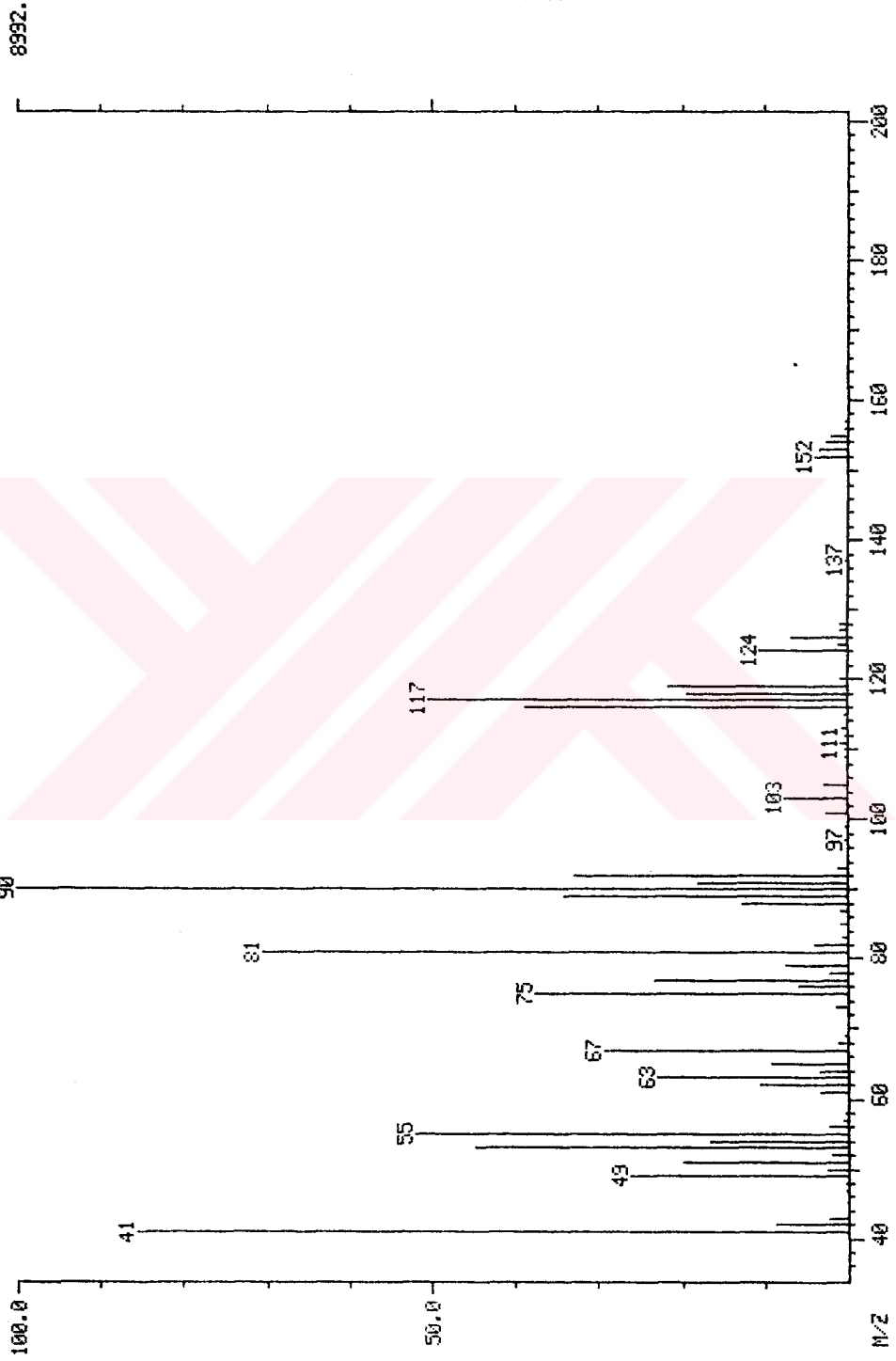
MASS SPECTRUM  
02/11/88 17:11:00 + 8:05  
SAMPLE: SIVASTAN GELEN ORNEK DUSUK SICAKLIK  
CONDS.: 30M SE 54  
GC TEMP: 97 DEG. C  
51.2



Şekil-5 882 Tarama nolu pik için kütle spektrumu  
Bileşik: Benzol Klorür

DATA: SIUAS2 #1237  
CALI: 0090288 #2  
BASE M/Z: 90  
RIC: 78848.

MASS SPECTRUM  
02/11/88 17:11:00 + 11:20  
SAMPLE: SIUASTAN CELEN ORNEK DUSUK SICAKLIK  
COND5.: 30M SE 54  
GC TEMP: 128 DEG. C  
ENHANCED (S 15B 2N 0T)

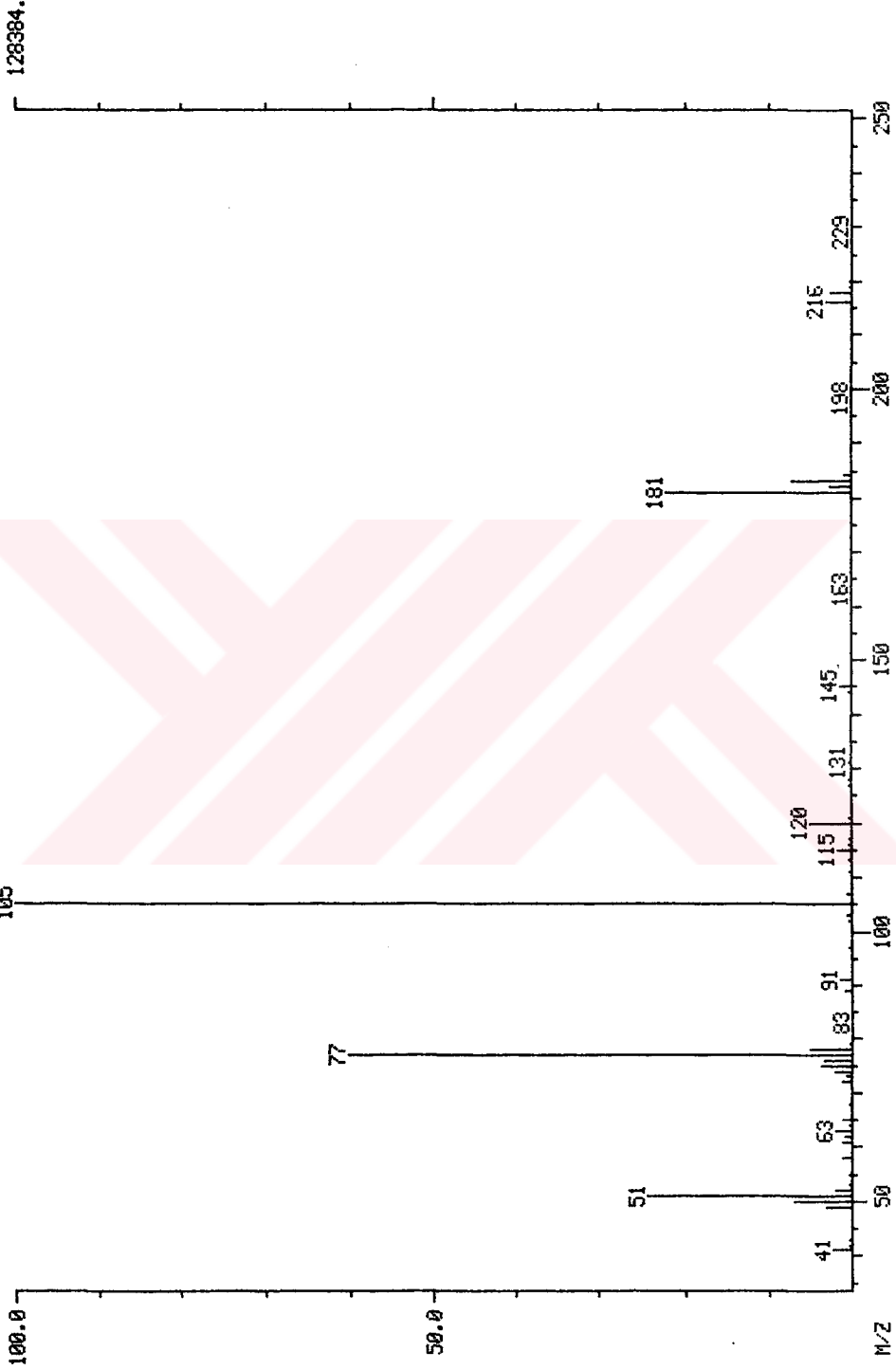


Şekil-6 1237 Tarama nolu pik için kütle spektrumu  
Bileşik: 5,6-Dikloro-1-hekzen

MASS SPECTRUM  
02/11/88 17:11:00 + 16:09  
SAMPLE: SIVASTAN GELEN ORNEK DUSUK SICAKLIK  
CONDS.: 30M SE 54  
GC TEMP: 173 DEG. C  
ENHANCED (S 15B 2N 0T)

BASE M/Z: 105  
RIC: 355840.

DATA: SIVAS2 #1761  
CALI: C090288 #2

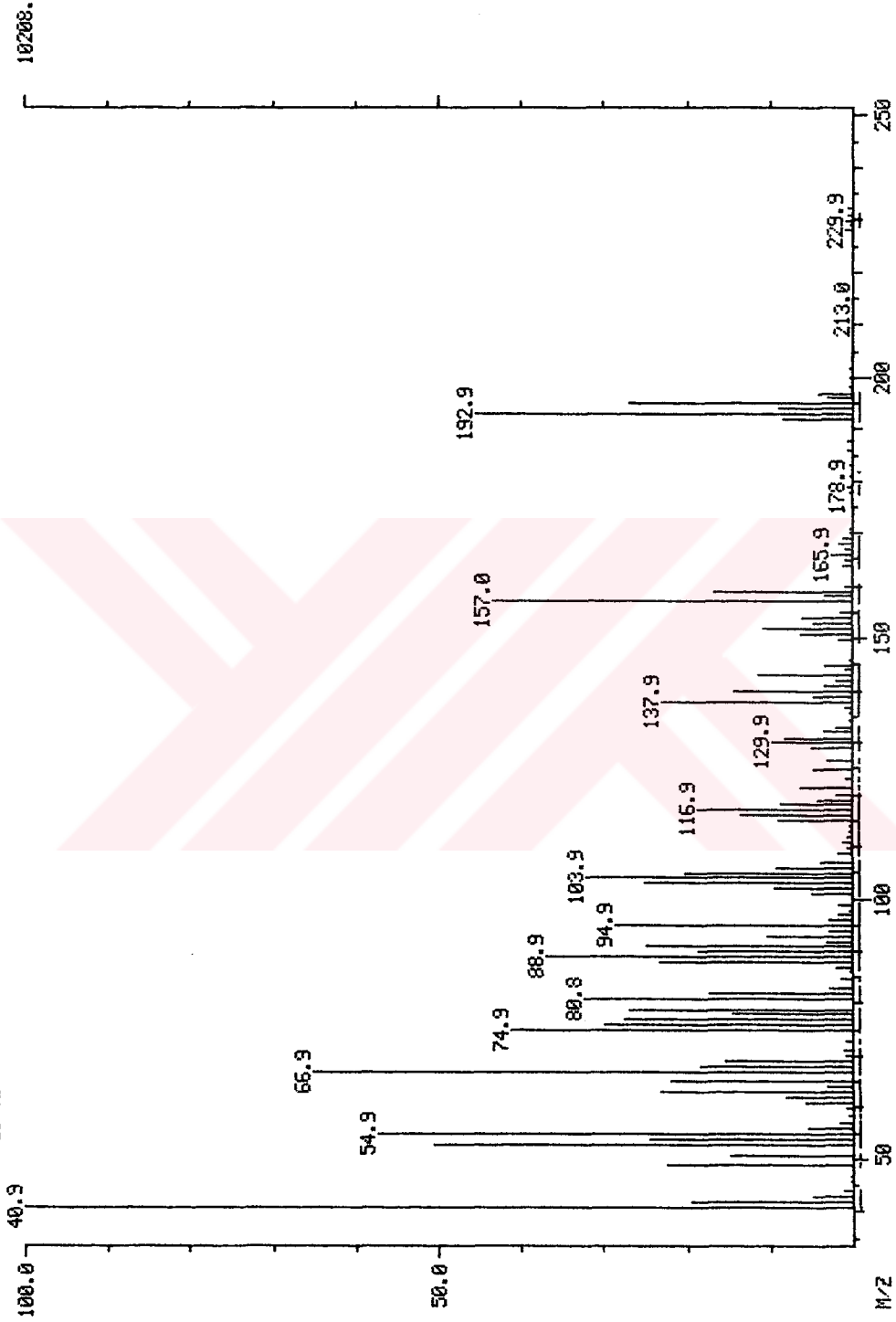


Şekil-7 1761 Tarama nolu pik için kütle spektrumu  
Bileşik: Fenil  $\beta,\gamma$ - dikloropropil keton

MASS SPECTRUM  
02/11/88 17:11:00 + 17:52  
SAMPLE: SIVASTAN GELEN ORNEK DUSUK SICAKLIK  
CONDS.: 30N SE 54  
GC TEMP: 190 DEG. C

BASE M/Z: 41  
RIC: 131840.

DATA: SIVAS2 #1956  
CALI: C090288 #2



Şekil-8 1950 Tarama nolu pik için kütle spektrumu  
Bileşik: 5,8,9-Trikloro-1-nonen



**TABLO-1 DÜŞÜK SICAKLIKTAKİ  $\beta$ , $\gamma$ -DİHALOKETONLARIN (%)PİK ALANLARI**

<u>No</u>	<u>(%)Pik Alanı</u>	<u>t (dk)</u>	<u>Çözücü</u>	<u>Açıl Klorür</u>
A.1	0,1139	17,97	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Benzoil klorür
A.2	0,3107	18,43	CHCl <sub>3</sub>	Benzoil klorür
A.3	1,226	17,80	CCl <sub>4</sub>	Benzoil klorür
A.4	0,3038	20,54	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2- Klorobenzoil klorür
A.5	0,0098	20,53	CHCl <sub>3</sub>	2- Klorobenzoil klorür
A.6	3,0506	20,73	CCl <sub>4</sub>	2- Klorobenzoil klorür
A.7	1,1301	21,12	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3- Klorobenzoil klorür
A.8	0,3352	21,04	CHCl <sub>3</sub>	3- Klorobenzoil klorür
A.9	0,8096	21,16	CCl <sub>4</sub>	3- Klorobenzoil klorür
A.10	0,675	21,00	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	4- Klorobenzoil klorür
A.11	0,4527	21,00	CHCl <sub>3</sub>	4- Klorobenzoil klorür
A.12	0,3621	21,12	CCl <sub>4</sub>	4- Klorobenzoil klorür
A.13	0,4937	20,85	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	4- Metilbenzoil klorür
A.14	0,2871	21,19	CHCl <sub>3</sub>	4- Metilbenzoil klorür
A.15	0,7324	21,20	CCl <sub>4</sub>	4- Metilbenzoil klorür

**TABLO-2 ODA SICAKLIĞINDAKİ  $\beta$ , $\delta$ -DİHALOKETONLARIN (%)PİK ALANLARI**

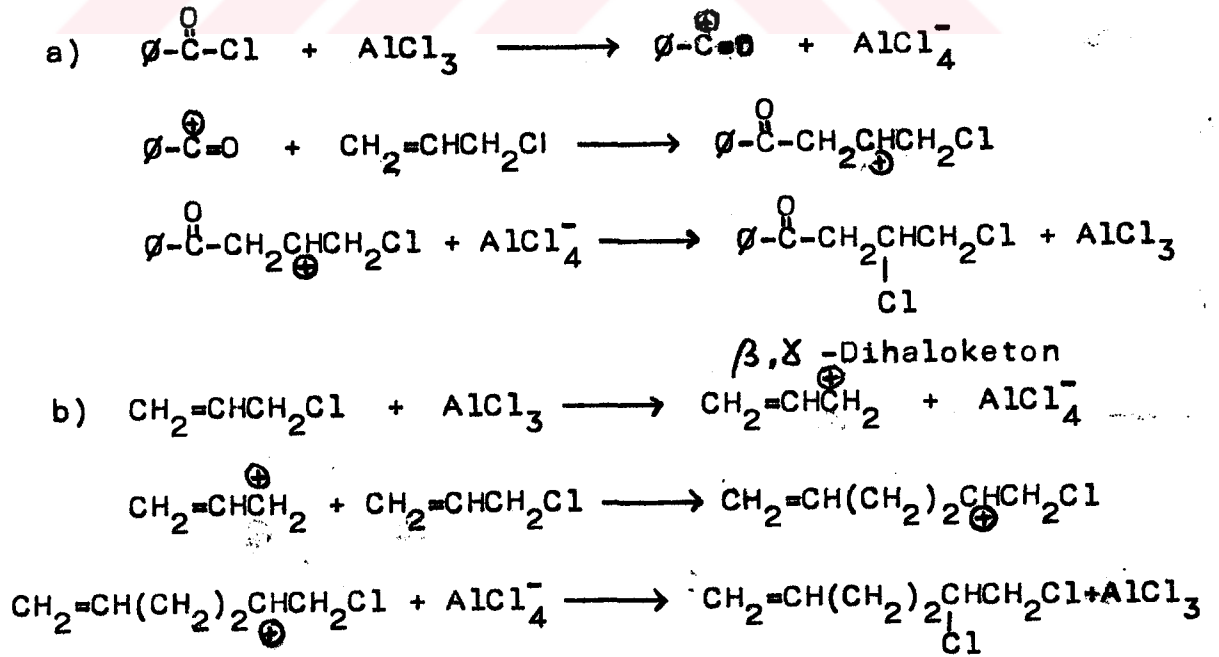
<u>No</u>	<u>(%)Pik Alanı</u>	<u>t(dk)</u>	<u>Çözücü</u>	<u>Açıl Klorür</u>
B.1	6,1833	18.07	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Benzoil klorür
B.2	0,6004	17,89	CHCl <sub>3</sub>	Benzoil klorür
B.3	7,7848	17,90	CCl <sub>4</sub>	Benzoil klorür
B.4	3,7493	20,42	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2- Klorobenzoil klorür
B.5	0,6447	20,53	CHCl <sub>3</sub>	2- Klorobenzoil klorür
B.6	5,526	20,79	CCl <sub>4</sub>	2- Klorobenzoil klorür
B.7	0,5042	21,69	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3- Klorobenzoil klorür
B.8	0,0394	21.37	CHCl <sub>3</sub>	3- Klorobenzoil klorür
B.9	0,8309	21.74	CCl <sub>4</sub>	3- Klorobenzoil klorür
B.10	0,6561	21.82	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	4- Klorobenzoil klorür
B.11	1,4545	20,70	CHCl <sub>3</sub>	4- Klorobenzoil klorür
B.12	2,1265	21.85	CCl <sub>4</sub>	4- Klorobenzoil klorür
B.13	6,4896	20,70	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	4- Metilbenzoil klorür
B.14	3,2695	20,85	CHCl <sub>3</sub>	4- Metilbenzoil klorür
B.15	2,1157	20,87	CCl <sub>4</sub>	4- Metilbenzoil klorür

#### 4. TARTIŞMA VE SONUÇ

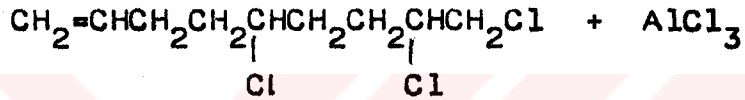
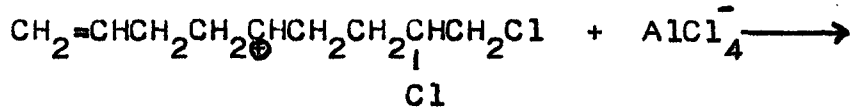
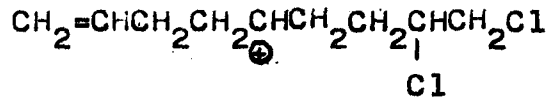
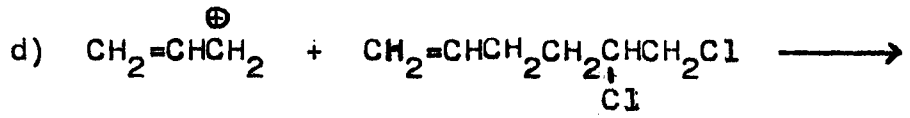
Bu çalışmada, allil klorüre farklı sıcaklık ve farklı çözücülü ortamda, Friedel-Crafts reaksiyonuyla bazı aromatik klorürlerin katılması, spektroskopik ve kromatografik olarak incelenmiştir.

Karakteristik olması nedeniyle, önce (A.1) deneyinde elde edilen örnek için GC/MS spektrumu alınmış ve oluşan başlıca ürünler bu spektrumun değerlendirilmesi ile belirlenmiştir. Daha sonra ise her bir örnek için GC kromatogramları alınarak  $\beta, \delta$ -dihaloketonların (katılma ürünü), (%) pik alanları saptanmıştır. Düşük sıcaklıkta ve oda sıcaklığındaki, katılma ürünü (%) pik alanları tablo-1 ve tablo-2'de, kütle spektrumlarının değerlendirilmesi ise tablo-3'de verilmiştir.

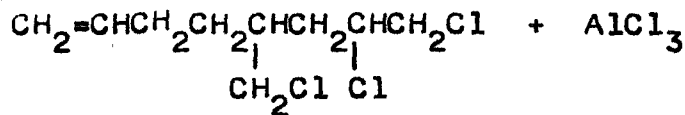
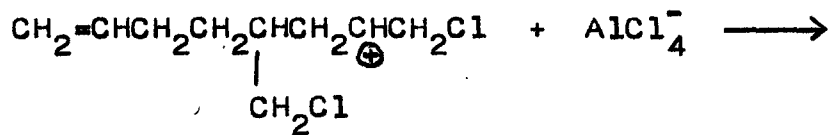
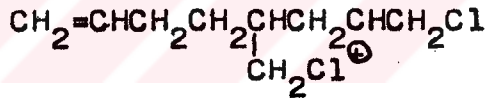
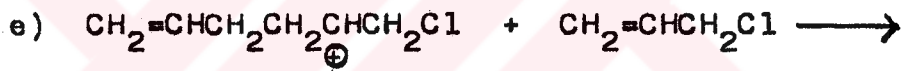
$AlCl_3$  katalizörlüğünde, allil klorür ve benzoil klorürün tepkimesi sonucu, GC/MS spektrumundan belirlenen ürünlerin oluşum mekanizmaları aşağıda gösterilmiştir.



5,6-Dikloro-1-hekzen



5,8,9-Trikloro-1-nonen



7,8-Dikloro-5-klorometil-1-okten

(d) ve (e) reaksiyonları sonucu oligomerleşme olabilmektedir. Yukarıdaki ürünler bu tepkime için oluşması beklenen ürünlerdir. Bu çalışmada, GC/MS spektrumunun değerlendirilmesi sonucu bu ürünlerden  $\beta$ ,  $\gamma$ -dihaloketon, 5,6-dikloro-1-hekzen ve 5,8,9-trikloro-1-nonenin oluştuğu görülmüştür. Ayrıca (d) ve (e) reaksiyonları sonucu oluş-

şan ürünler birbirinin izomeri olduğundan sf. 24'deki GC kromatogramında, (d) reaksiyonunda oluşan bileşiğe karşılık gelen 1950 tarama nolu pikte bir çatallaşma vardır. Bu da bize (e) reaksiyonu sonucu oluşan ürünün de ortamda bulunabileceğini göstermektedir. Oluşan bu ürünlerin kütle spektrumlarının değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.

**TABLO-3 KÜTLE SPEKTRUMLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ**

882 Tarama nolu pik. Sf.25

Bileşik: Benzoil Klorür:  $\phi$ -COCl

<u>m/e</u>	<u>Oluşan iyon</u>
139,9	M(Moleküler iyon piki)
105,3	$\phi$ -C=O <sup>+</sup>
77.3	$\phi$ <sup>+</sup>
51.2	$C_4H_3^+$

1237 Tarama nolu pik. Sf. 26

Bileşik: 5,6-Dikloro-1-hekzen:  $CH_2=CHCH_2CH_2CHClCH_2Cl$

<u>m/e</u>	<u>Oluşan iyon</u>
152	M-1 piki
117	$(CH_2=CHCH_2CH=CHCH_2Cl)^+$
103	$(CH_2=CHCH_2CH_2CHCl)^+$
90	$(CH_2CH=CHCH_2Cl)^+$
81	$(CH_2=CHCH_2CHCH=CH_2)^+$

75	$(\text{CHCHCH}_2\text{Cl})^+$
67	$(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH})^+$
55	$(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2)^+$
41	$(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)^+$

1761 Tarama nolu pik. Sf.27

Bileşik: Fenil  $\beta,\gamma$ - dikloropropil keton  
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COCH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$

<u>m/e</u>	<u>Oluşan iyon</u>
216	M-1 piki
181	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{-COCH}=\text{CHCH}_2\text{Cl})^+$
145	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{-COCH}=\text{CHCH}_2)^+$
131	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{-COCHCH})^+$
105	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{O}^+$
77	$\text{C}_6\text{H}_5^+$
51	$\text{C}_4\text{H}_3^+$

1950 Tarama nolu pik. Sf.28

Bileşik: 5,8,9-Trikloro-1-nonen  
 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$

<u>m/e</u>	<u>Oluşan iyon</u>
229,9	M(Moleküler iyon piki)

192,9	$(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl})^+$
157	$(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}_2\text{Cl})^+$
116,9	$(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_2)^+$
103,9	$(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CHCl})^+$
94,9	$(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2)^+$
74,9	$(\text{CHCHCH}_2\text{Cl})^+$
66,9	$(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH})^+$
54,9	$(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2)^+$
40,9	$(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)^+$

Bu tepkimelere çözücü açısından bakıldığında;  $\text{CCl}_4$ 'ün çözücü olarak kullanıldığı deneylerde, katılma ürünü ve allil klorürün ikili ve üçlü polimerleri dışında, hem düşük sıcaklıkta hem de oda sıcaklığında diğer çözücülere göre daha az miktarda farklı ürün oluşmaktadır.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 'in çözücü olarak kullanıldığı deneylerde ise farklı türde oluşan ürün sayısı,  $\text{CHCl}_3$  ve  $\text{CCl}_4$ 'ün çözücü olarak kullanıldığı deneylerdekine göre daha fazladır. Bunun nedeni ise  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 'in,  $\text{CHCl}_3$  ve  $\text{CCl}_4$ 'e göre  $\text{AlCl}_3$  ile daha kolay etkileşmesidir. Bir başka deyişle  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 'in en az non-iyonize olma özelliğine sahip olmasıdır. Bu nedenle de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 'in çözücü olarak kullanıldığı deneylerde farklı türdeki ürün sayısı diğer çözücülerdekine göre daha fazladır.

Tablo-1 ve tablo-2'deki sonuçlardan  $\text{CCl}_4$ 'ün çözücü olarak kullanıldığı deneylerde  $\beta, \delta$ -dihaloketon veriminin diğer çözücülerdeki  $\beta, \delta$ -dihaloketon veriminden daha yüksek olduğu görülmektedir. Ürün veriminin genelde düşük olmasının nedeni ise; açıl halojenürlerin olefinler ile olan reaksiyonlarının, aromatik hidrokarbonlarla olan reaksiyonlarına göre daha zor olmasıdır.



Sıcaklığın organik tepkimeler üzerindeki genel etkisi, reaksiyon hızının artması şeklindedir. Sıcaklık artışı ile tepkime vermek için gerekli enerjiye sahip moleküllerin sayısı artacağından ürün veriminde artması beklenir, GC kromatogramlarından da görüldüğü gibi, katılma ürünü bakımından oda sıcaklığında yapılan deneylerdeki verimin, düşük sıcaklıkta yapılan deneylerdeki verimden daha yüksek olduğu görülmektedir. Oda sıcaklığında, sıcaklığın yüksek olması nedeniyle katılma bileşiği vermek üzere reaksiyona giren madde miktarı, düşük sıcaklıkta katılma bileşiği vermek üzere reaksiyona giren madde miktarına oranla daha fazla olduğundan oda sıcaklığındaki ürün verimi, düşük sıcaklıktaki ürün veriminden daha fazladır.

Friedel-Crafts tepkimelerinde ısının genel etkisi fazla miktarda yağimsı ve reçine kütleli maddelerin oluşması şeklindedir. GC kromatogramlarına bakıldığında oda sıcaklığındaki polimer madde miktarının, düşük sıcaklıktaki polimer madde miktarından daha fazla olduğu görülmektedir. Reaksiyonda, yukarıda açıklandığı gibi sıcaklık artışı ile ürün verimi artmakla birlikte reaksiyona girmeyen maddenin polimerleşme olasılığında artmaktadır. Düşük sıcaklıkta ise reaksiyona girmeyen maddenin polimerleşme olasılığı daha azdır. Kısaca; düşük sıcaklıkta hem katılma ürünü miktarı hem de polimer madde miktarı azdır. Oda sıcaklığında ise katılma ürünü miktarı yüksek olmakla birlikte polimerleşen madde miktarıda fazladır.

Bu deneylerde katalizör olarak, hazır susuz  $AlCl_3$  kullanılmıştır.  $AlCl_3$  deney 2.3.D`de anlatıldığı gibi süblime edilmiş ve bu çalışmada kullanılmıştır. Ancak sonucun farklı olmadığı görülmüştür.

Sonuç olarak şunları söyleyebiliriz: Oda sıcaklığında yapılan deneylerde katılma ürünü miktarı ile birlikte reaksiyona girmeyen maddenin polimerleşme olasılığı, düşük sıcaklıkta yapılan deneylerdeki polimerleşme olasılı-



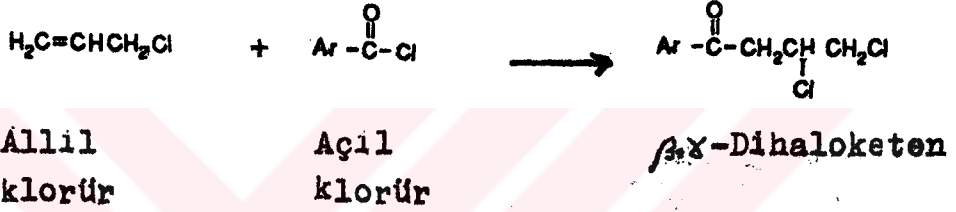
ğına göre daha fazladır. Dolayısıyla sıcaklık artışı ile katılma ürünü miktarında artış sağlamak çözüm yolu değildir. Ayrıca; bu tip tepkimeler için farklı türdeki ürün sayısının az olması ve katılma ürünü veriminin yüksek olması nedeniyle  $CCl_4$ , hem  $CHCl_3$ 'a hem de  $CH_2Cl_2$ 'a göre daha uygun bir çözücüdür.



## 5. ÖZET

Bu çalışmada, allil klorüre Friedel-Crafts reaksiyonuyla aromatik açıl klorürlerin katılması, farklı sıcaklık ve farklı çözücülü ortamda spektroskopik ve kromatografik olarak incelenmiştir.

Her seferinde sıcaklık, çözücü ve açıl klorür faktörlerinden birisi değiştirilerek;



tepkimesine göre 30 örnek hazırlanmış ve  $\beta,\gamma$ -dihaloketon (%) pik alanları GC kromatogramlarından belirlenmiştir.

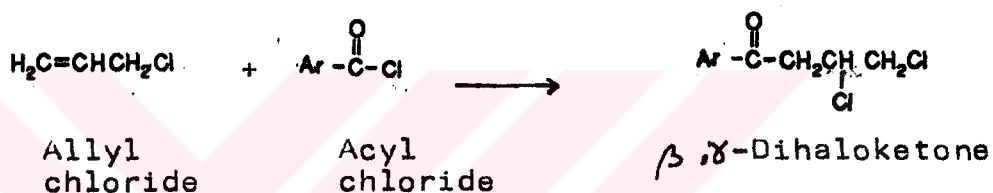
Çözücü olarak;  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ve  $\text{CHCl}_3$ , açılleme bileşiği olarak da; benzoil klorür, 2-klorobenzoil klorür, 3-klorobenzoil klorür, 4-klorobenzoil klorür ve 4-metilbenzoil klorür kullanılmıştır. Deneyler oda sıcaklığı ve  $0^\circ\text{C}$ 'nin altında olmak üzere iki farklı sıcaklıkta yapılmıştır.

Sonuç olarak; sıcaklık artışı ile hem ürün veriminin hemde polimer madde miktarının arttığı ve aromatik açıl klorürlerin  $\beta,\gamma$ -dihaloketon sentezi için ürün verimi bakımından kullanışlı bileşikler olmadığı görülmüştür.

### SUMMARY

In this study, additions of aromatic acyl chlorides to allyl chloride with Friedel-Crafts reaction at different temperatures and solvents were investigated by spectroscopic and chromatographic methods.

In each occasion by changing one reaction parameter such as temperature, solvent or acyl chloride 30 different reactions were carried out and the peak areas (%) of  $\beta, \gamma$ -dihaloketones of these reactions were determined by GC.



$\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$  and  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  were used as solvents and benzoyl chloride, 2-chlorobenzoyl chloride, 3-chlorobenzoyl chloride, 4-chlorobenzoyl chloride and 4-methylbenzoyl chloride were used as acyl chlorides. In this study experiments were made at room temperature and below  $0^\circ\text{C}$ .


As a result, the yield of addition product and amount of polymer was increased with the increasing temperature. Aromatic acyl chlorides do not convenient for the synthesis of  $\beta, \gamma$ -dihaloketones.

## 6. KAYNAKLAR

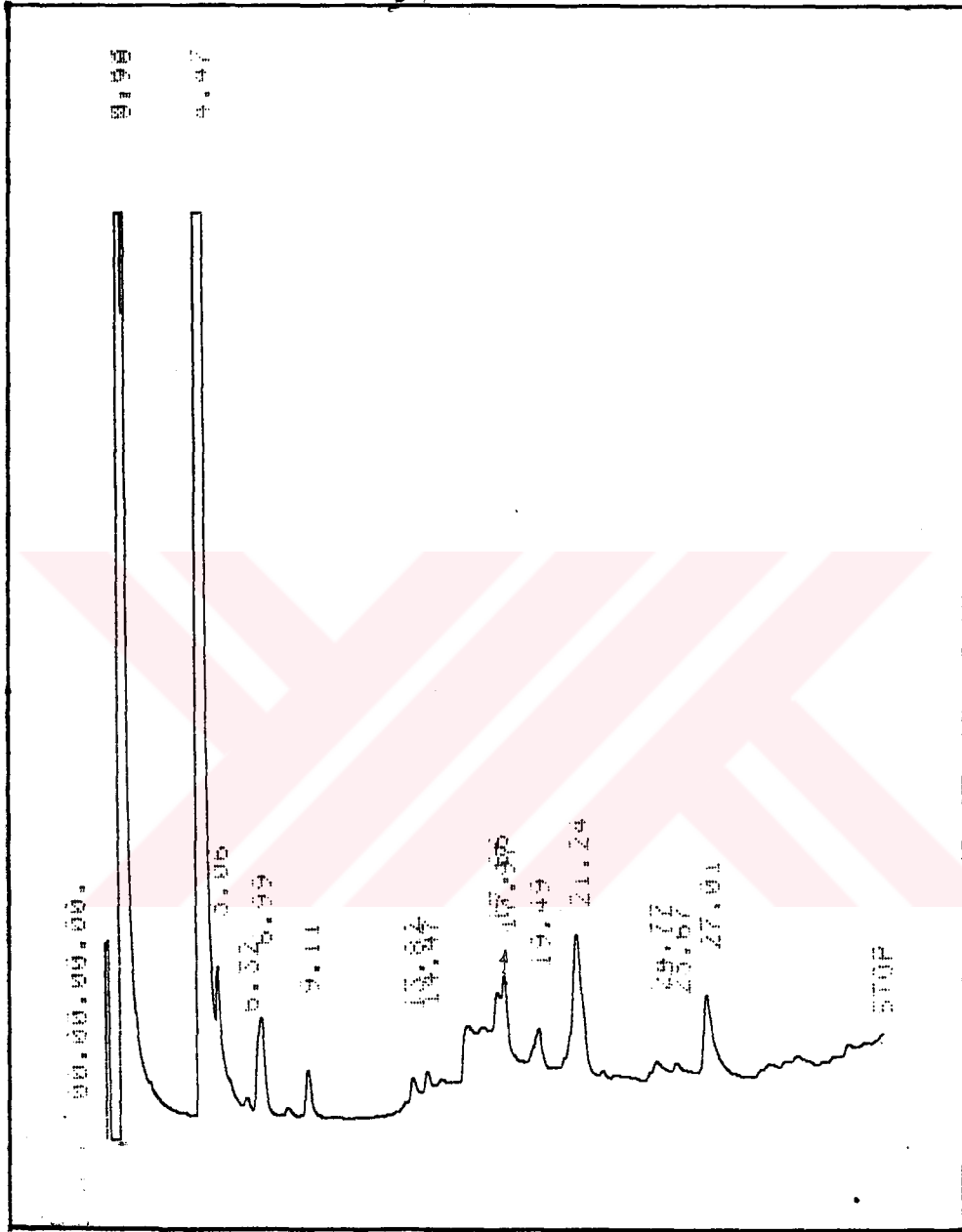
- (1) KONDAKOV, I.L., "Bull.Soc.Chim.France", (3)7,576 (1892)
- (2) DARZENS, G., "Compt.rend.", 150,707 (1910)
- (3) WIELAND, H., and L. Rettig, "Ber.", 55,2246 (1922)
- (4) I.G.FARBENINDUSTRIE, A.G., Brit.Pat.466,891 (1937) "C.A.", 31,7881
- (5) KULINKOVICH, O.G., Tishchenco, I.G., Sorokin, V.L., "Syntesis" (11), 1058-9 (1985)
- (6) FRIEDEL, C., and J.M.Crafts, "Compt.rend.", 84,1392 (1877)
- (7) CALLOWAY, N.O., "J. Am. Chem. Soc.", 59,1474 (1937)
- (8) YAMASE, Y., "Bull. Chem. Soc. Japan", 34,480,484 (1961)
- (9) OLAH, G., and S.J. Kuhn. Unpublished.
- (10) ENTERMANN, C.E., Jr., and J.R. Johnson, "J. Am. Chem. Soc.", 55,2900 (1933)
- (11) SATCHELL, D.P.N., "J. Chem. Soc.", 1752 (1960)
- (12) IPATIEFF, V.N., and A.V. Grosse, "J. Am. Chem. Soc." 58,915 (1936)
- (13) BOESEKEN, J., and A.A. Adler, "Rec. Trav. Chim.", 48,474 (1929)

- (14) COOK, O.W., and V.J. Chamber. "J. Am. Chem. Soc." 43, 334 (1921)
- (15) RIDDELL, W.A., and C.R. Noller. "J. Am. Chem. Soc." 52, 4365 (1930)
- (16) KROLLPFEIFFER, F., "Ber.", 56, 2360 (1923)
- (17) NENITZESCU, C.D., D.A. Isacescu, and C.N. Ionescu. "Ann.", 491, 189, 210 (1931)
- (18) OLAH, G.A., "Friedel-Crafts Chemistry" John Wiley and sons, Inc. 1973

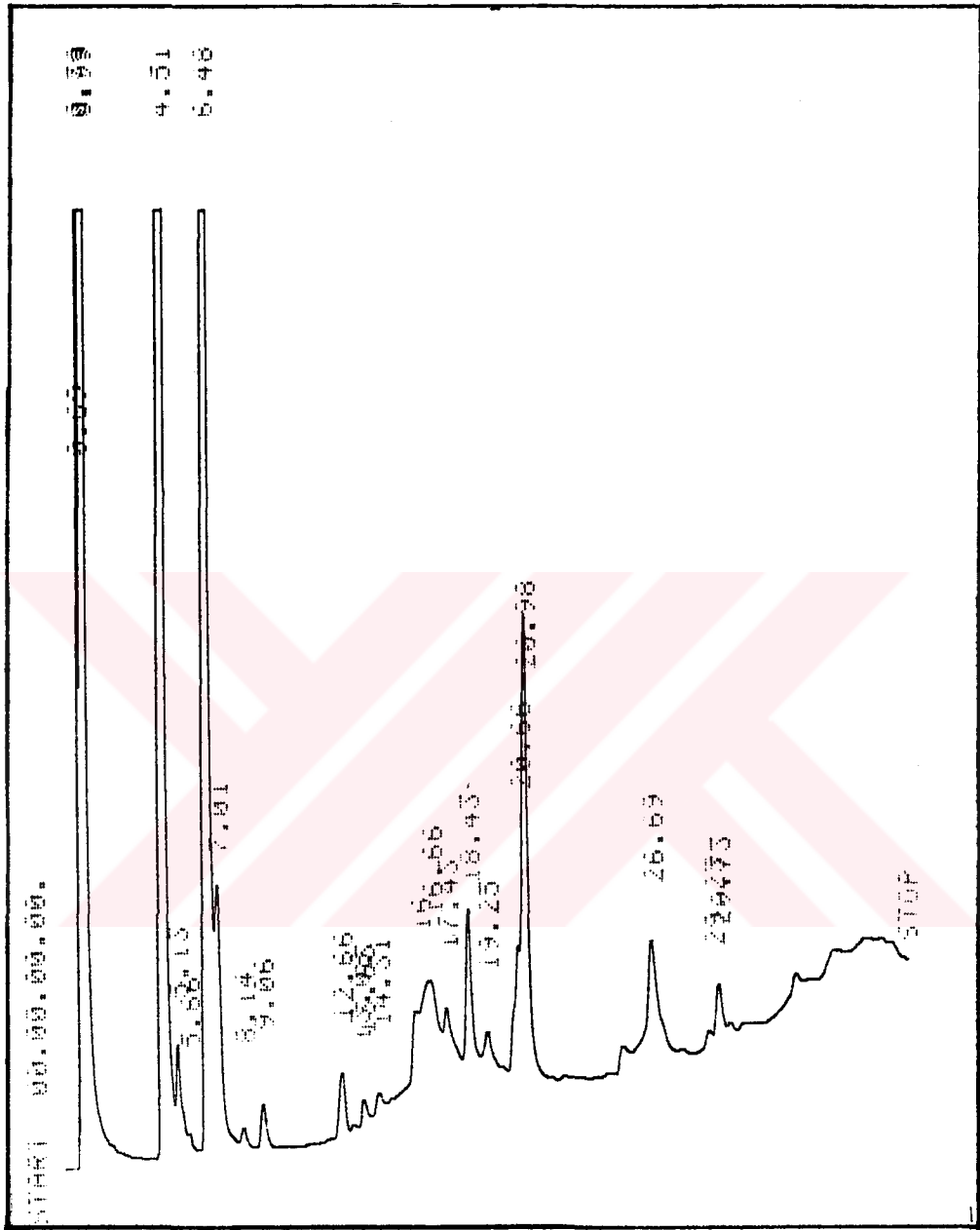
**Y. C.**  
Yükseköğretim Kurulu  
Dokümantasyon Merkezi

A decorative graphic consisting of a series of parallel diagonal stripes in a light pink color, forming a wide, horizontal band across the center of the page. The stripes are arranged in a pattern that creates a sense of depth and movement.

G C K R O M A T O G R A M L A R I

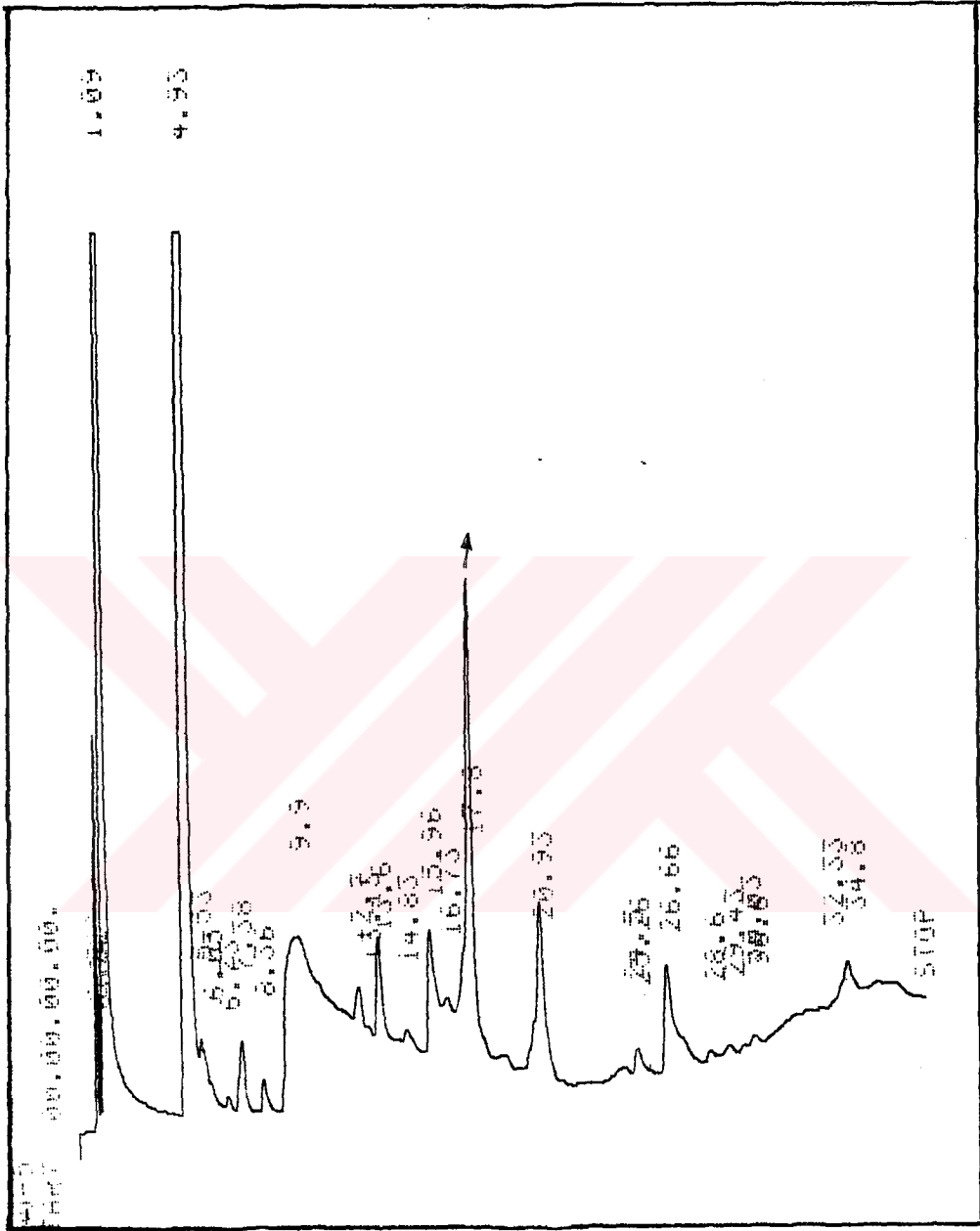


Şekil-9. Deney no: (A.1)

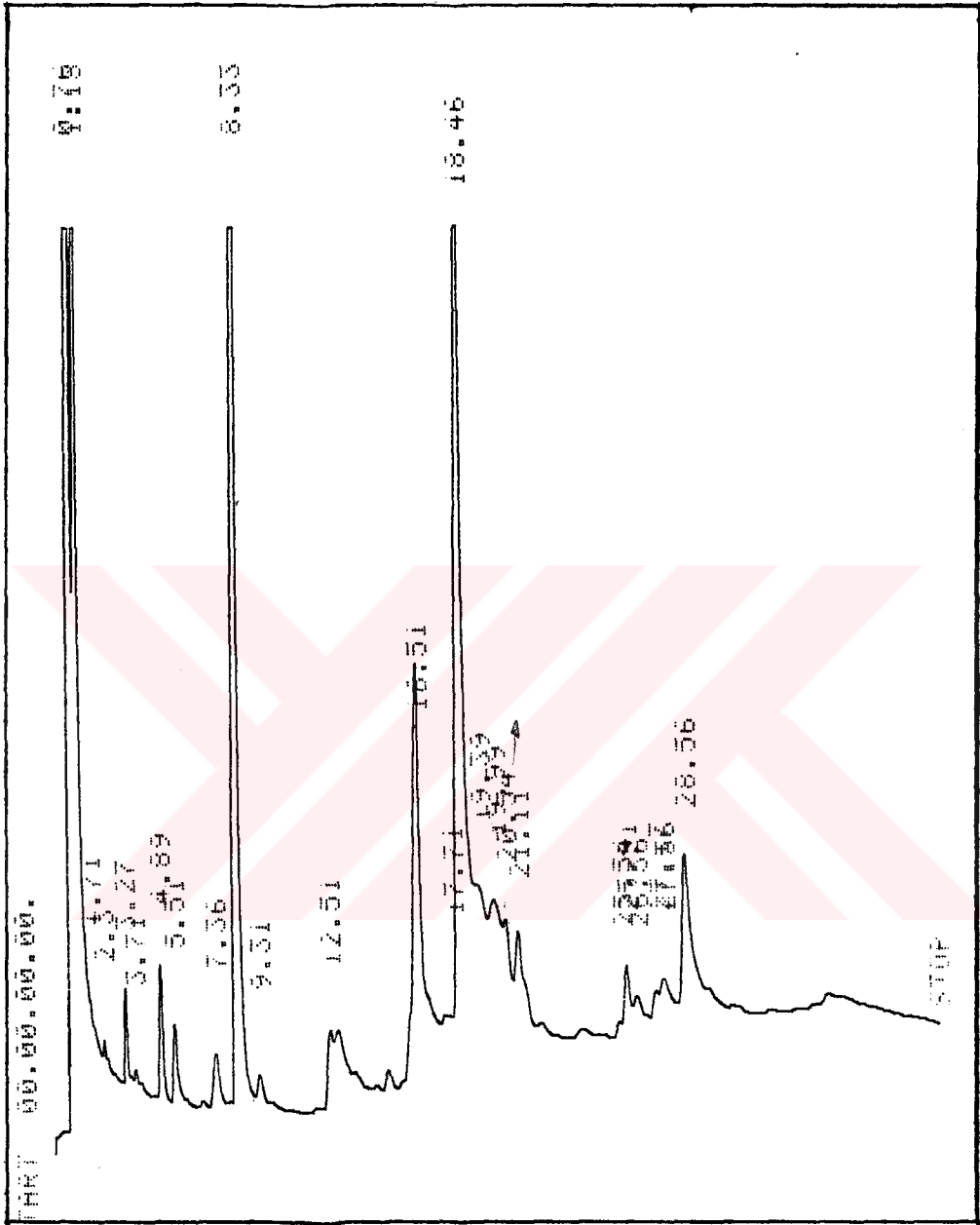


Şekil-10. Deney no: (A.2)

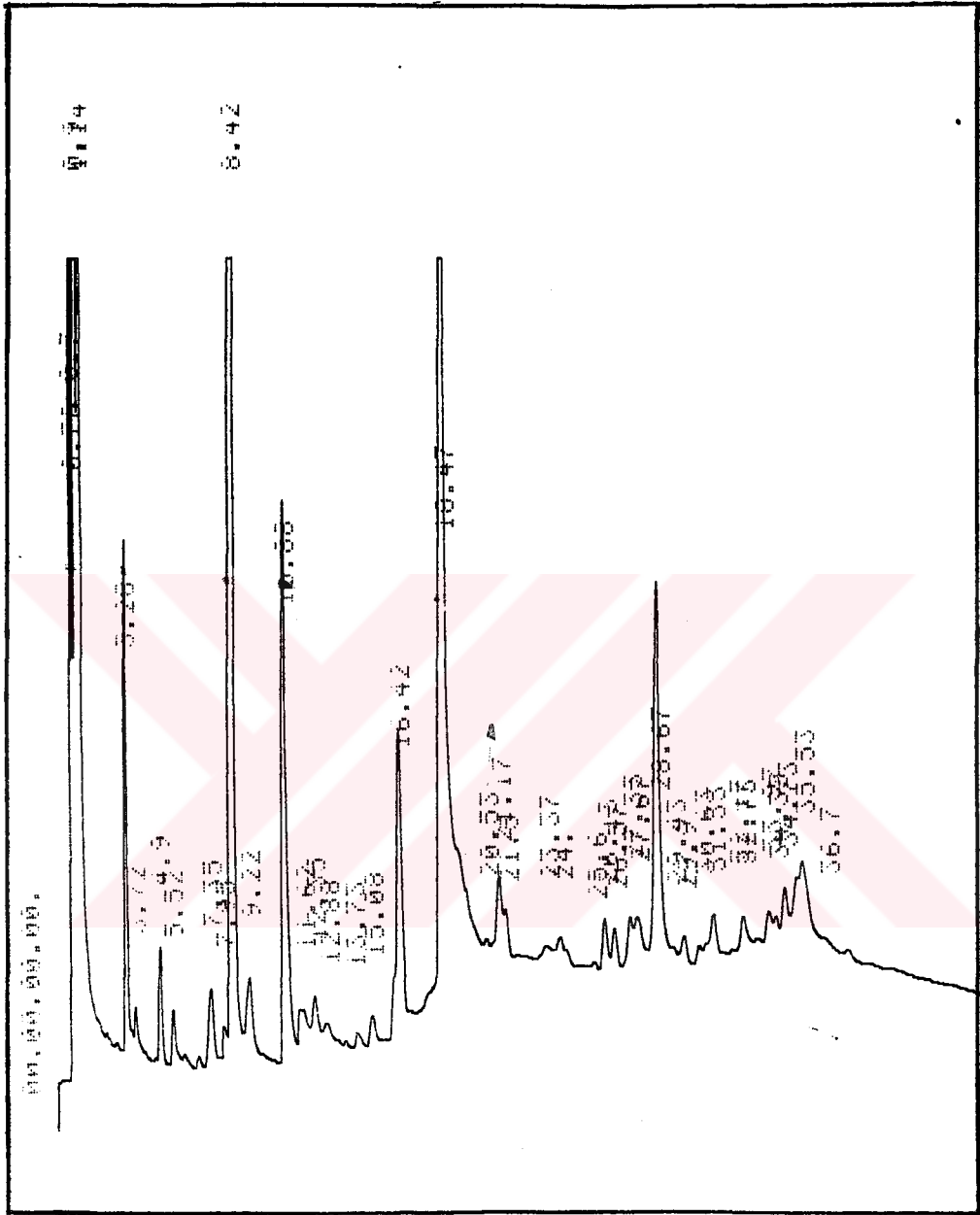




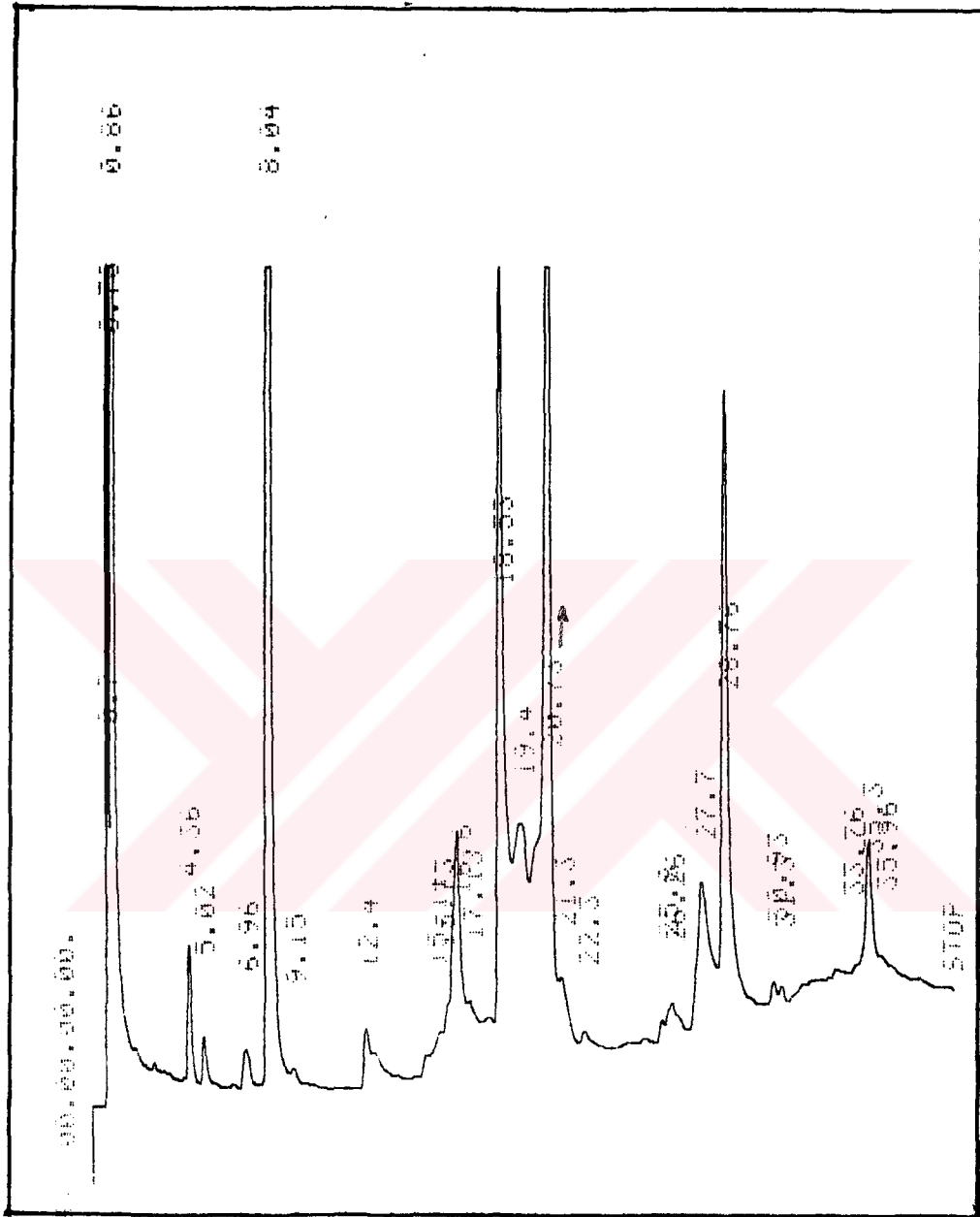
Şekil-11. Deney no: (A.3)



Şekil-12. Deney no: (A.4)

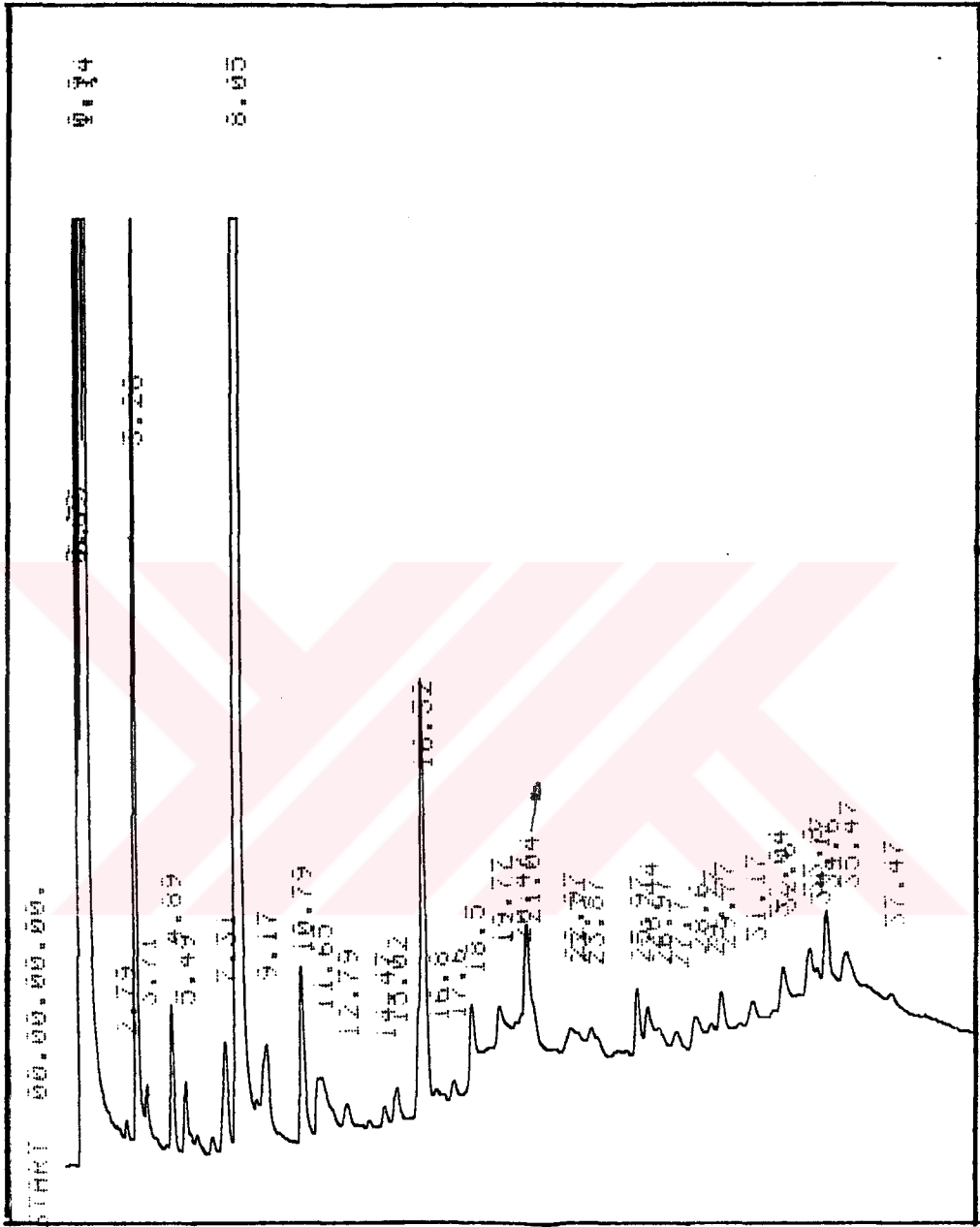


Şekil-13. Deney no: (A.5)



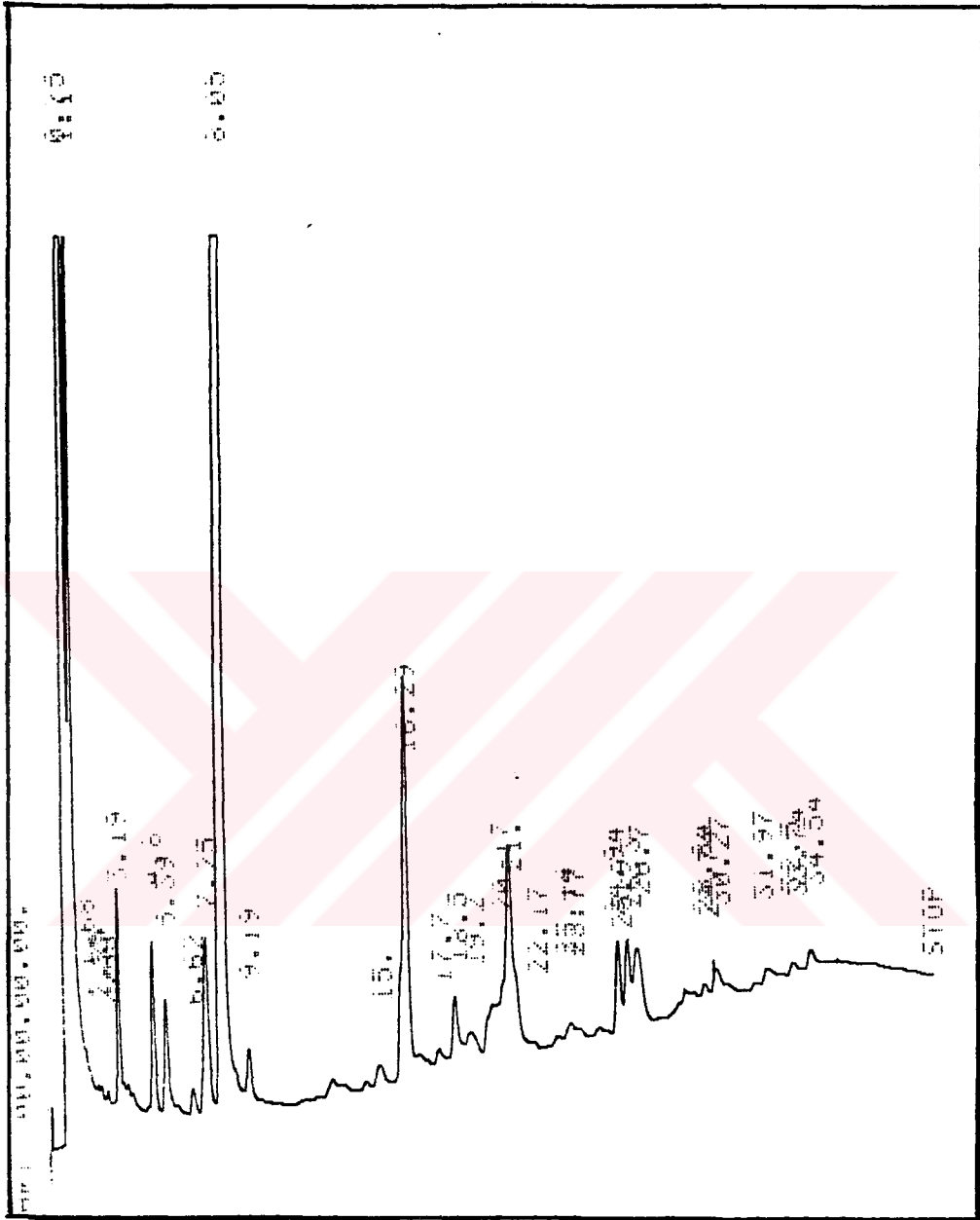
Şekil-14. Deney no: (A.6)





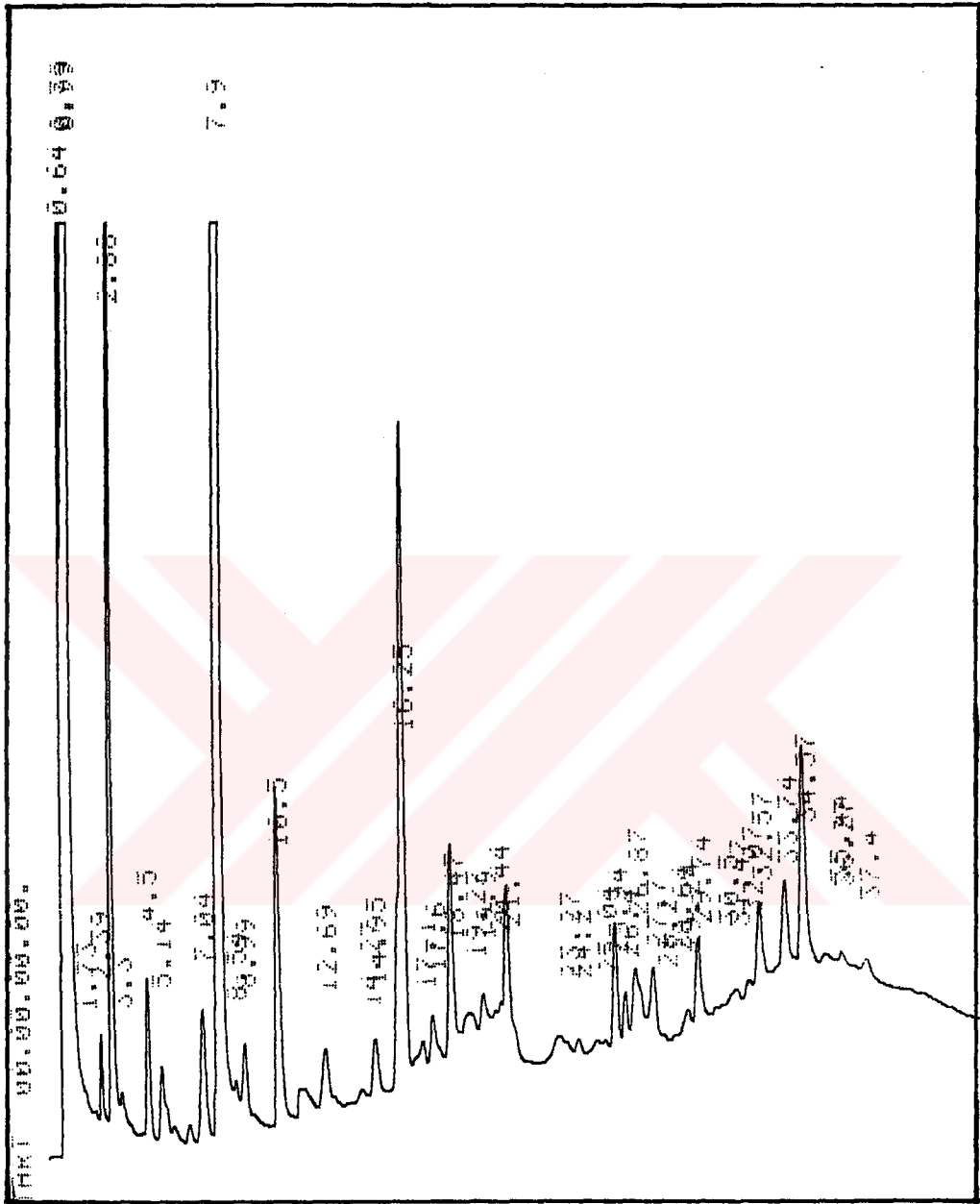
Şekil-16. Deney no: (A.8)



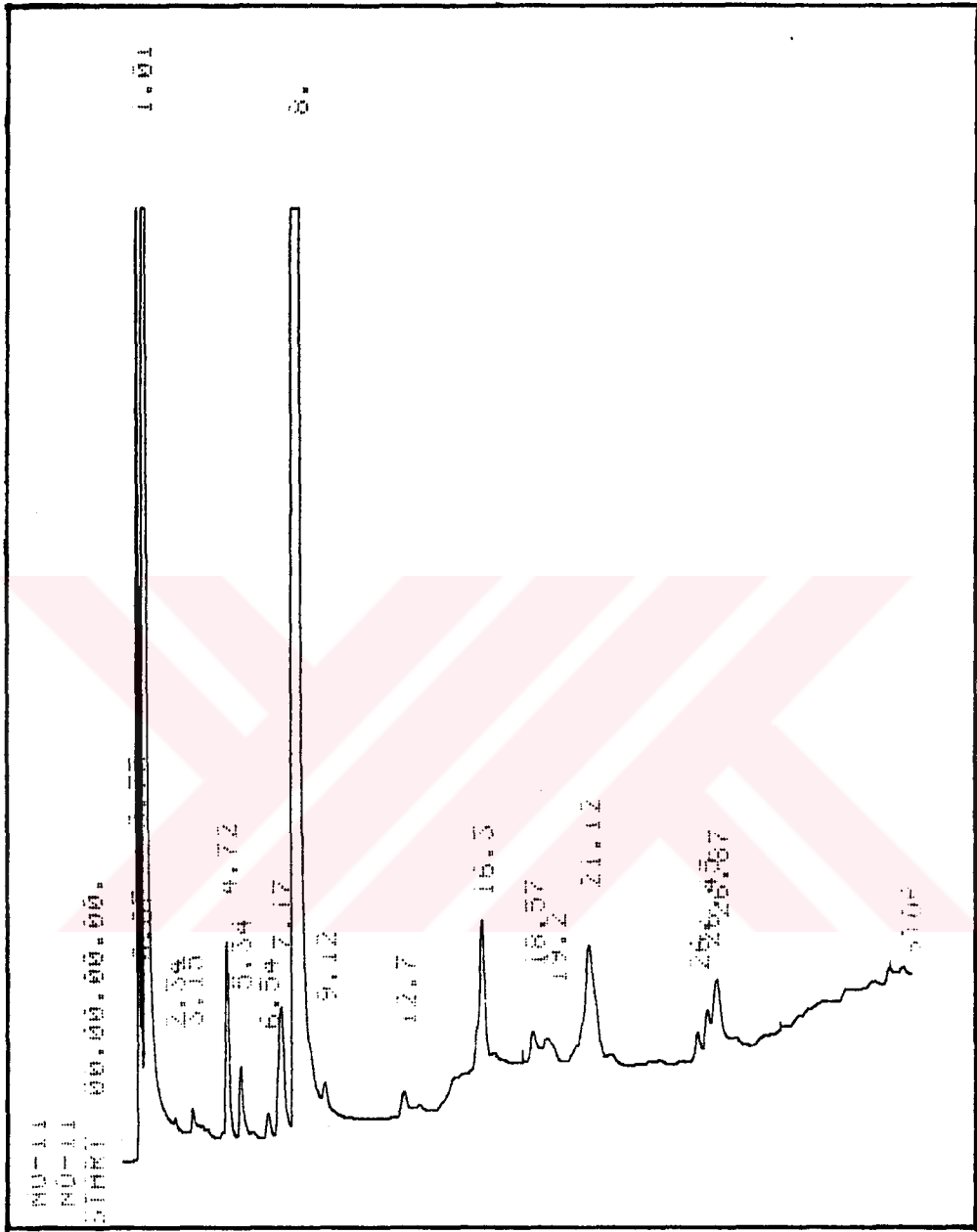


Şekil-18. Deney no: (A.10)

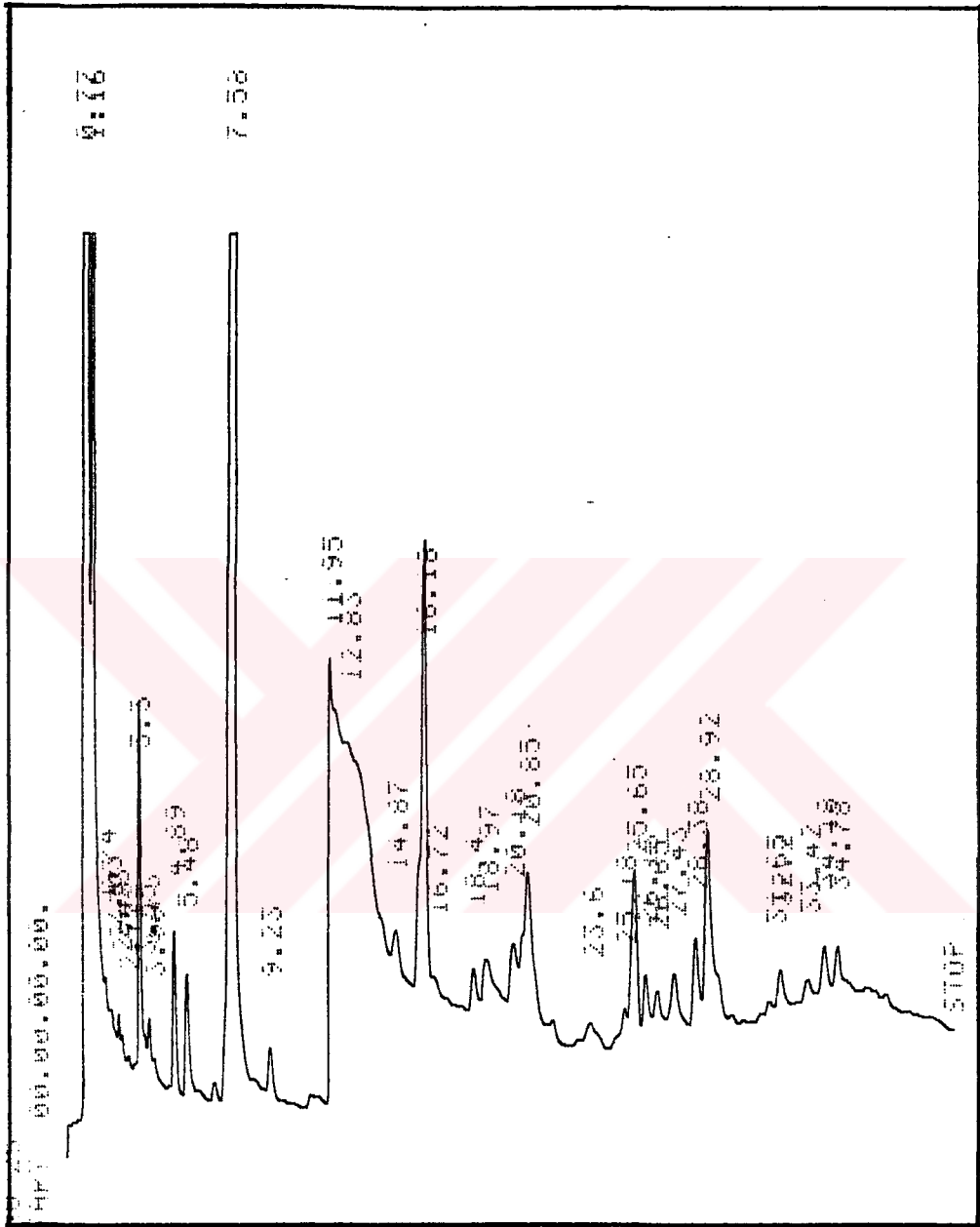




Şekil-19. Deney no: (A.11)

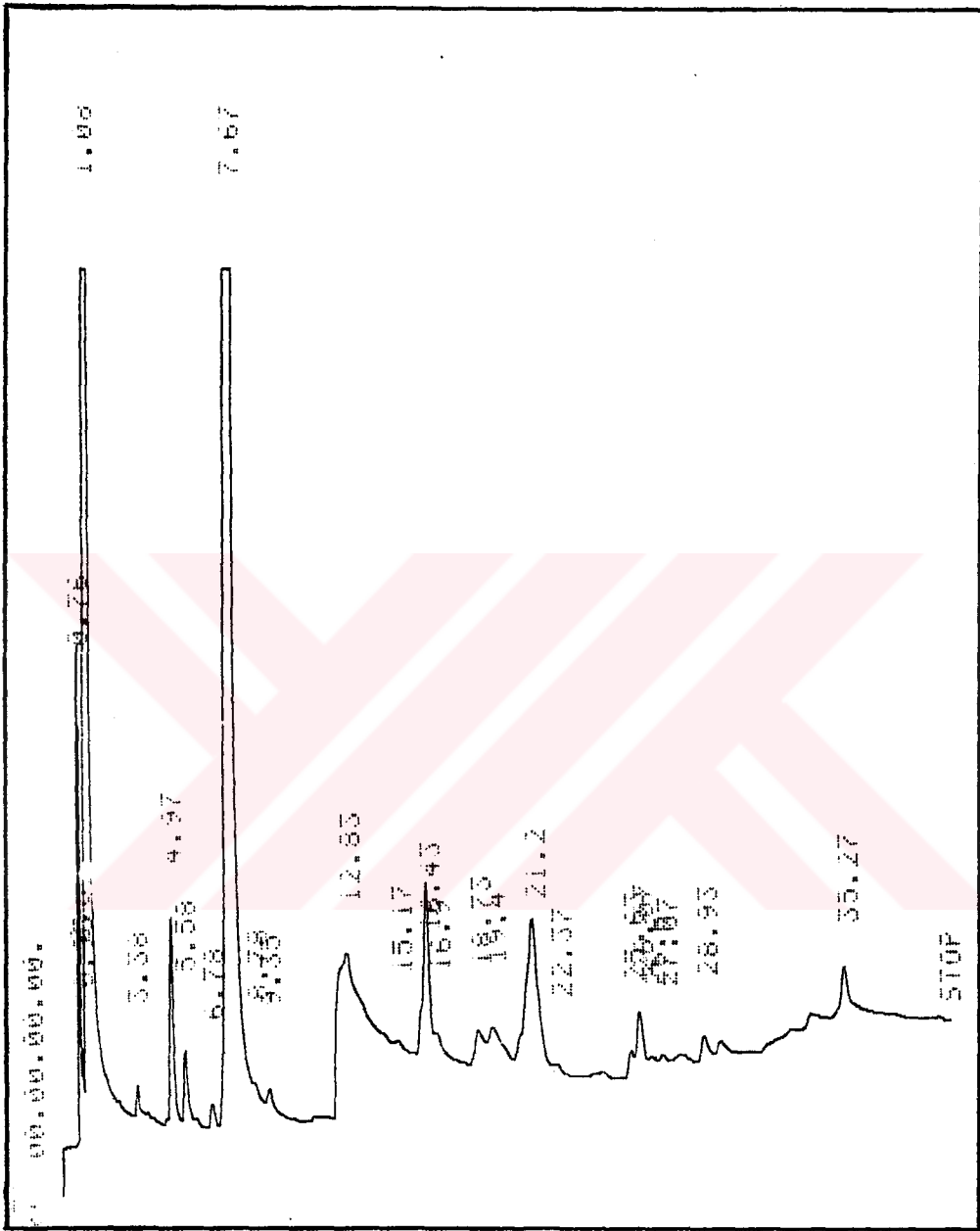


Şekil-20. Deney no: (A.12)

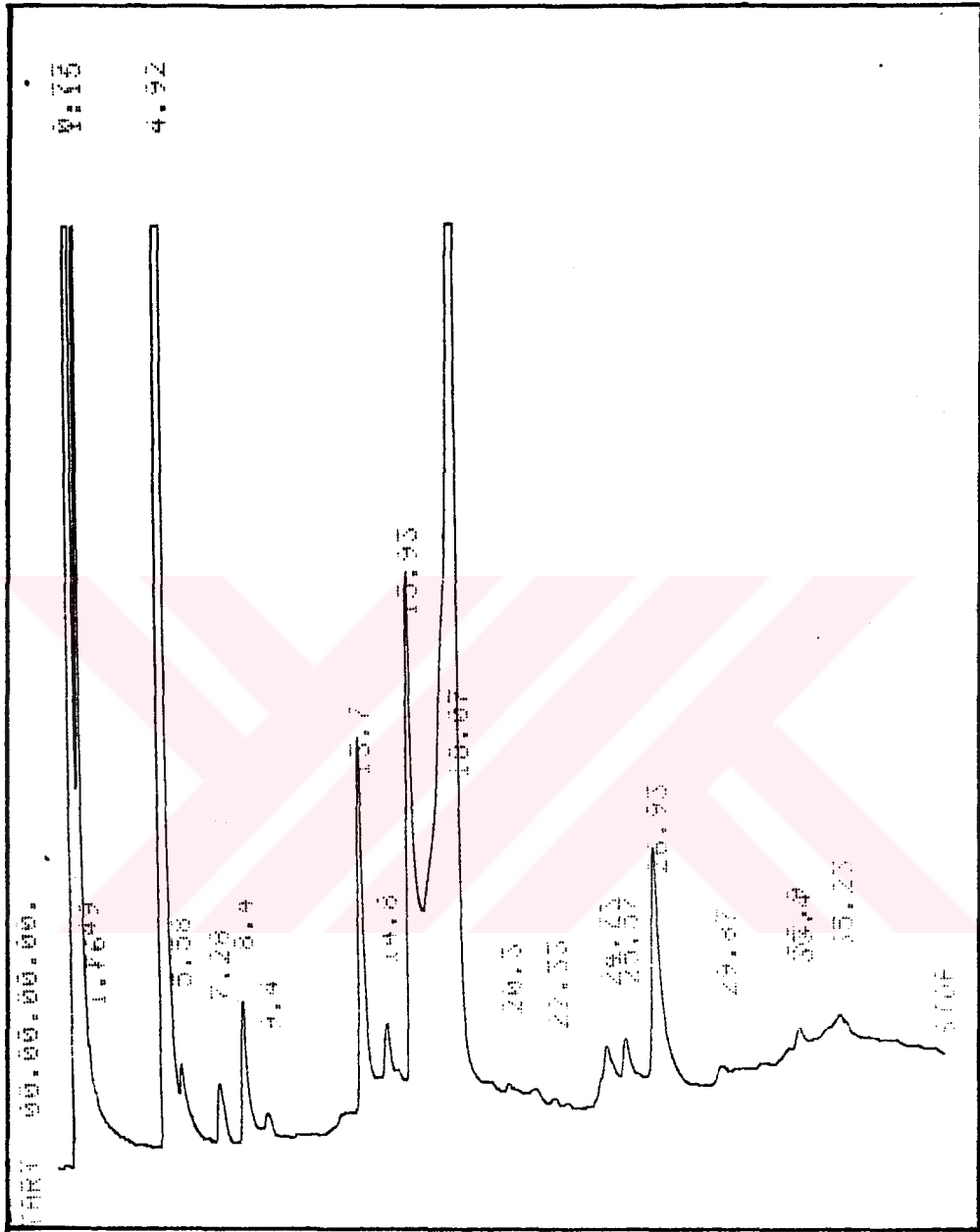


Şekil-21. Deney no: (A.13)

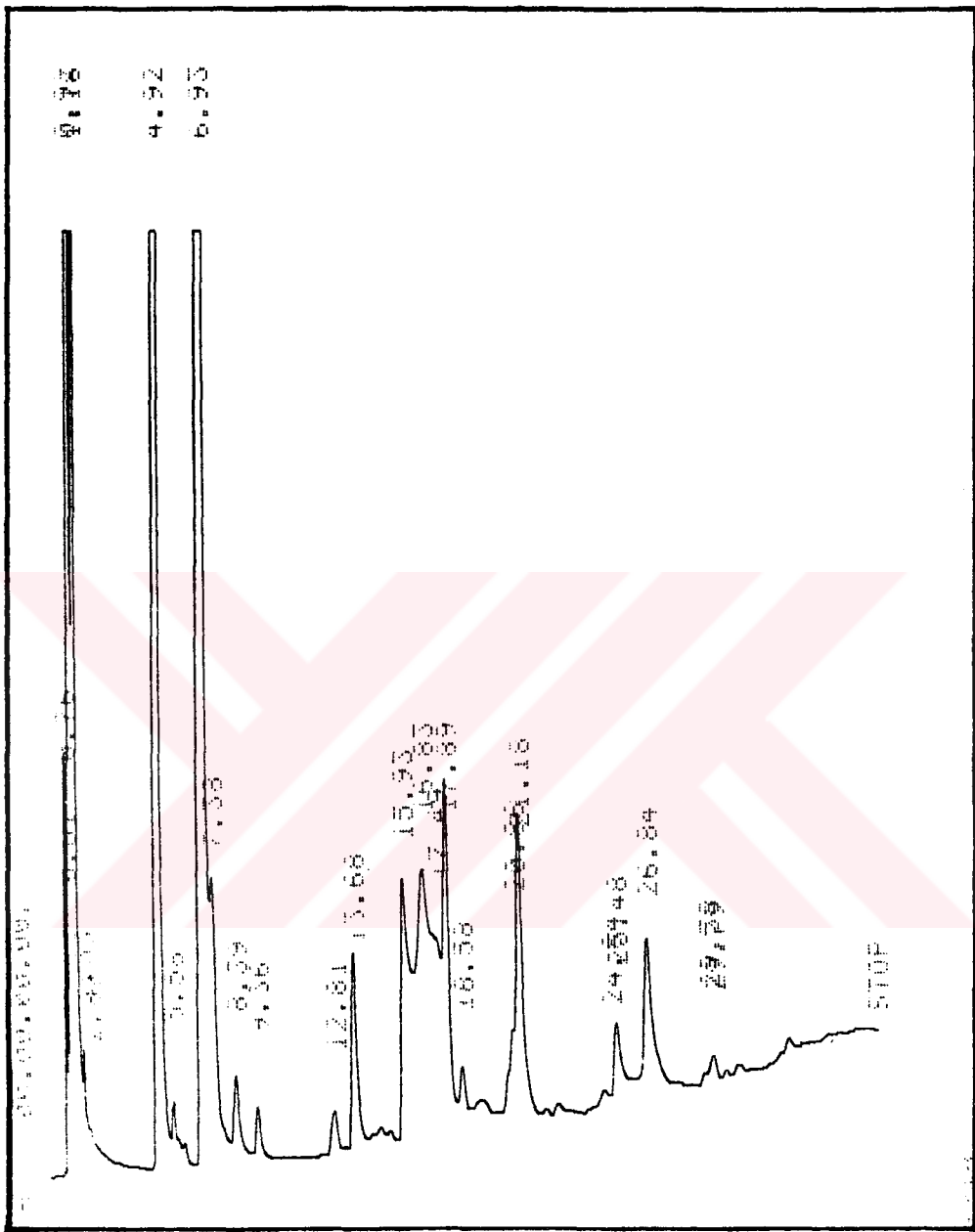




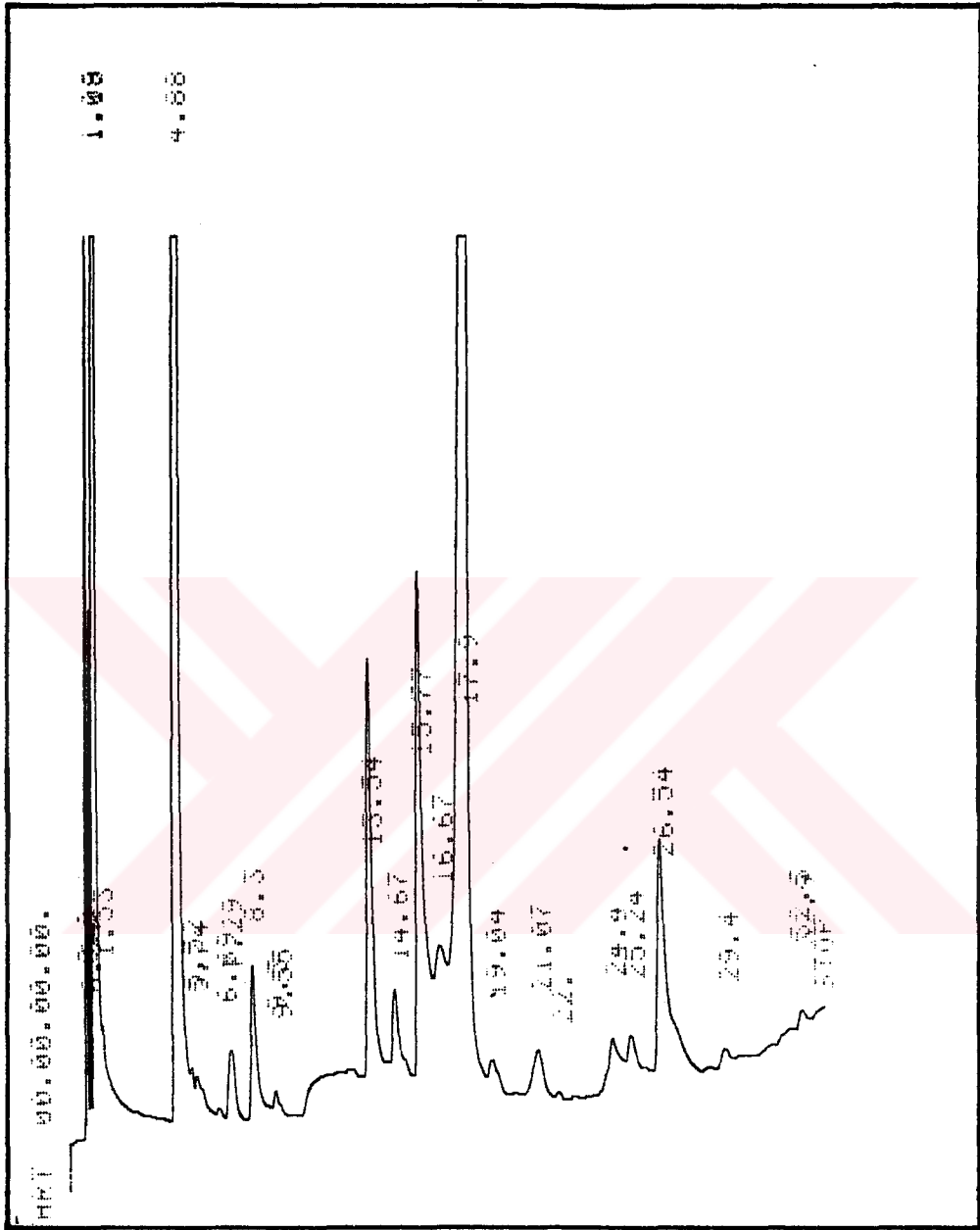
Şekil-23. Dency no: (A.15)



Şekil-24. Deney no: (B.1)

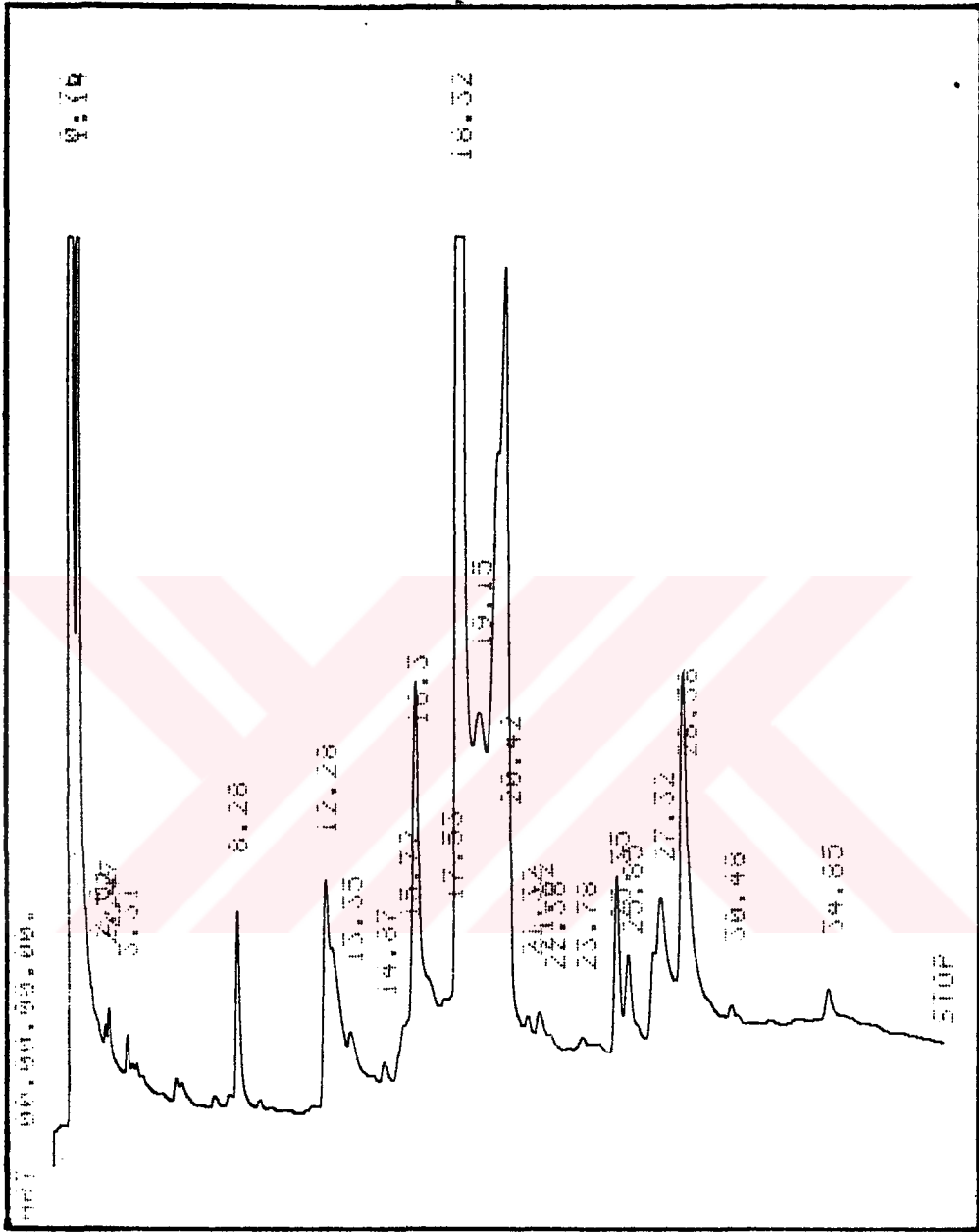


Şekil-25. Deney no: (B.2)

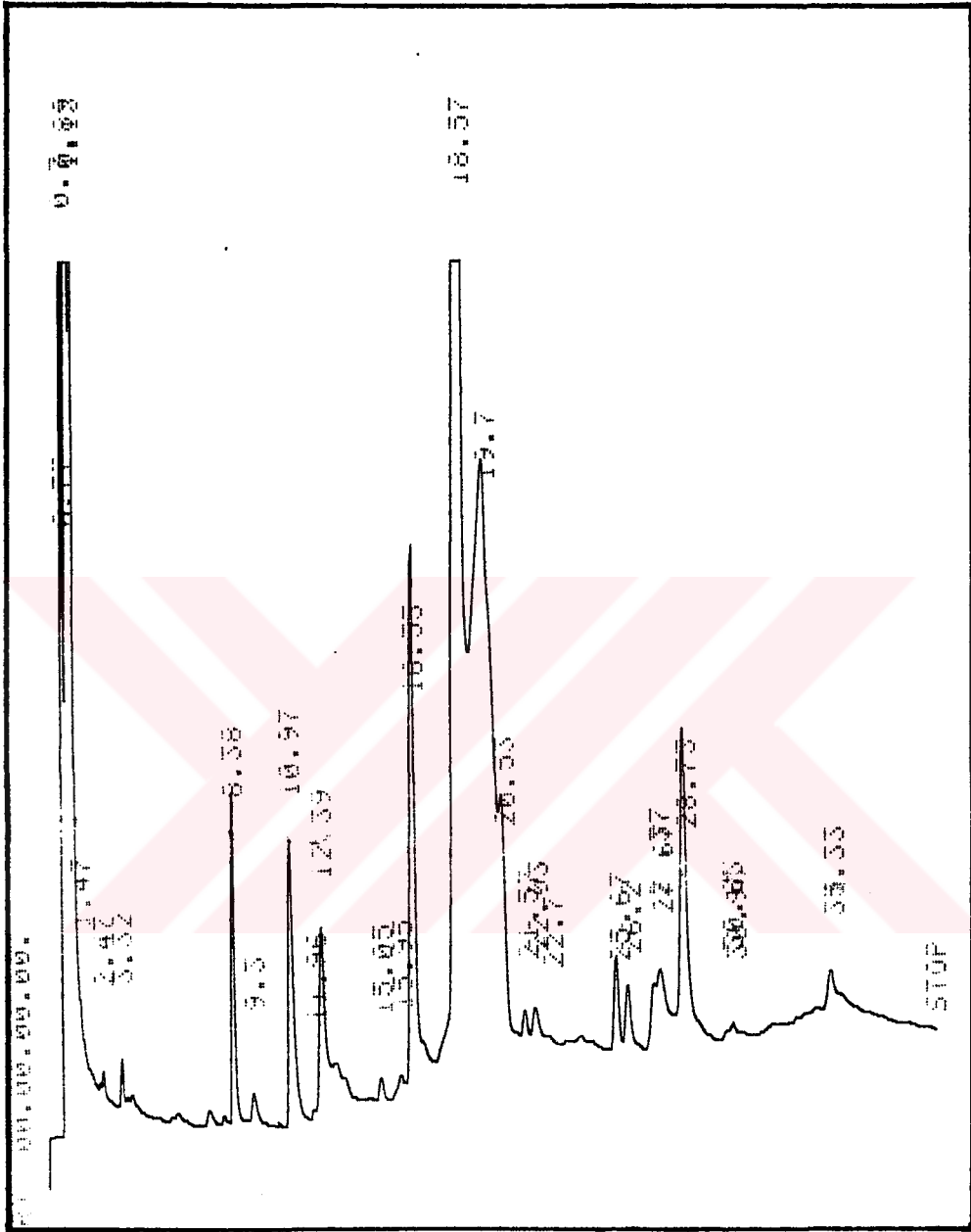


Şekil-26. Deney no: (B.3)

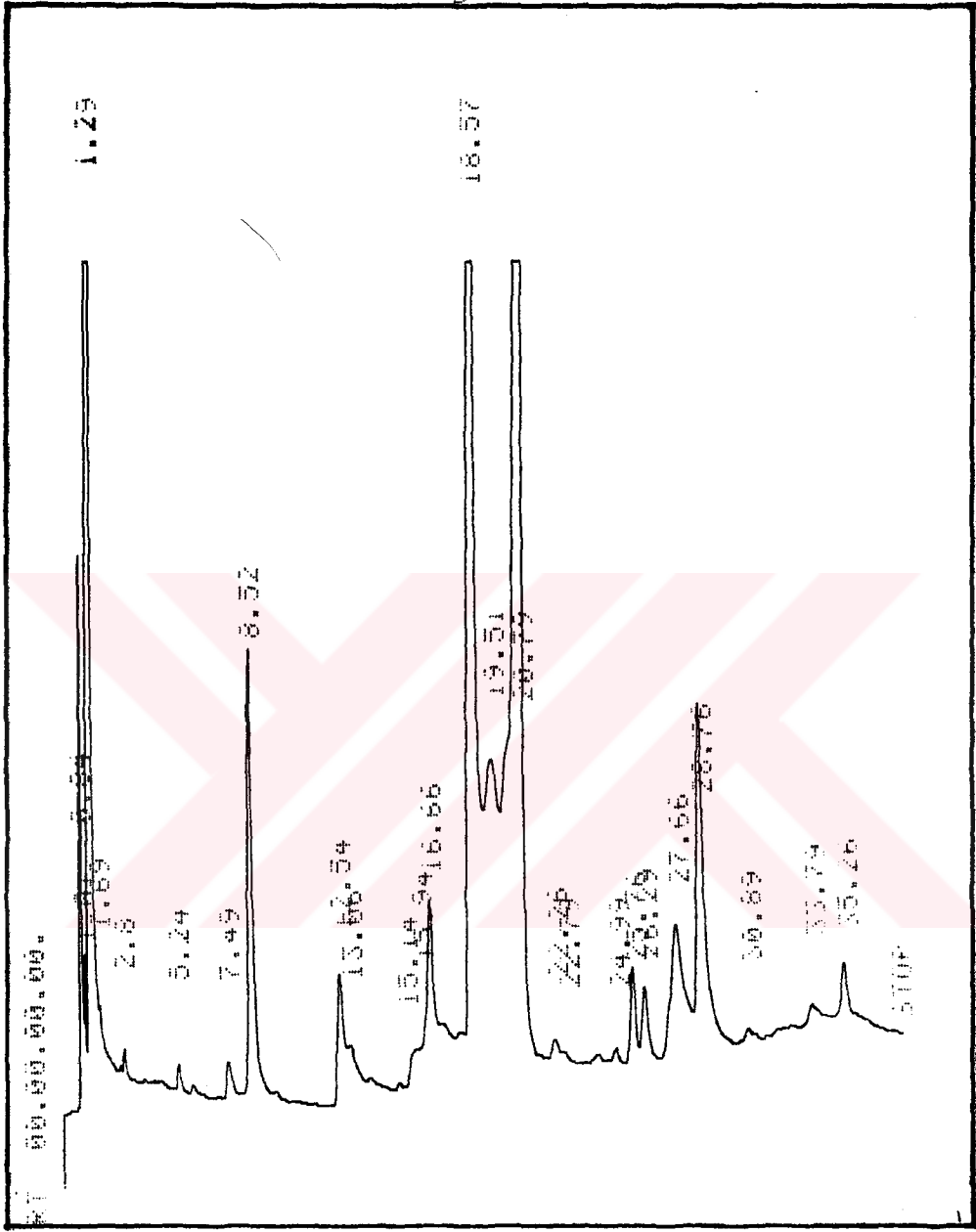




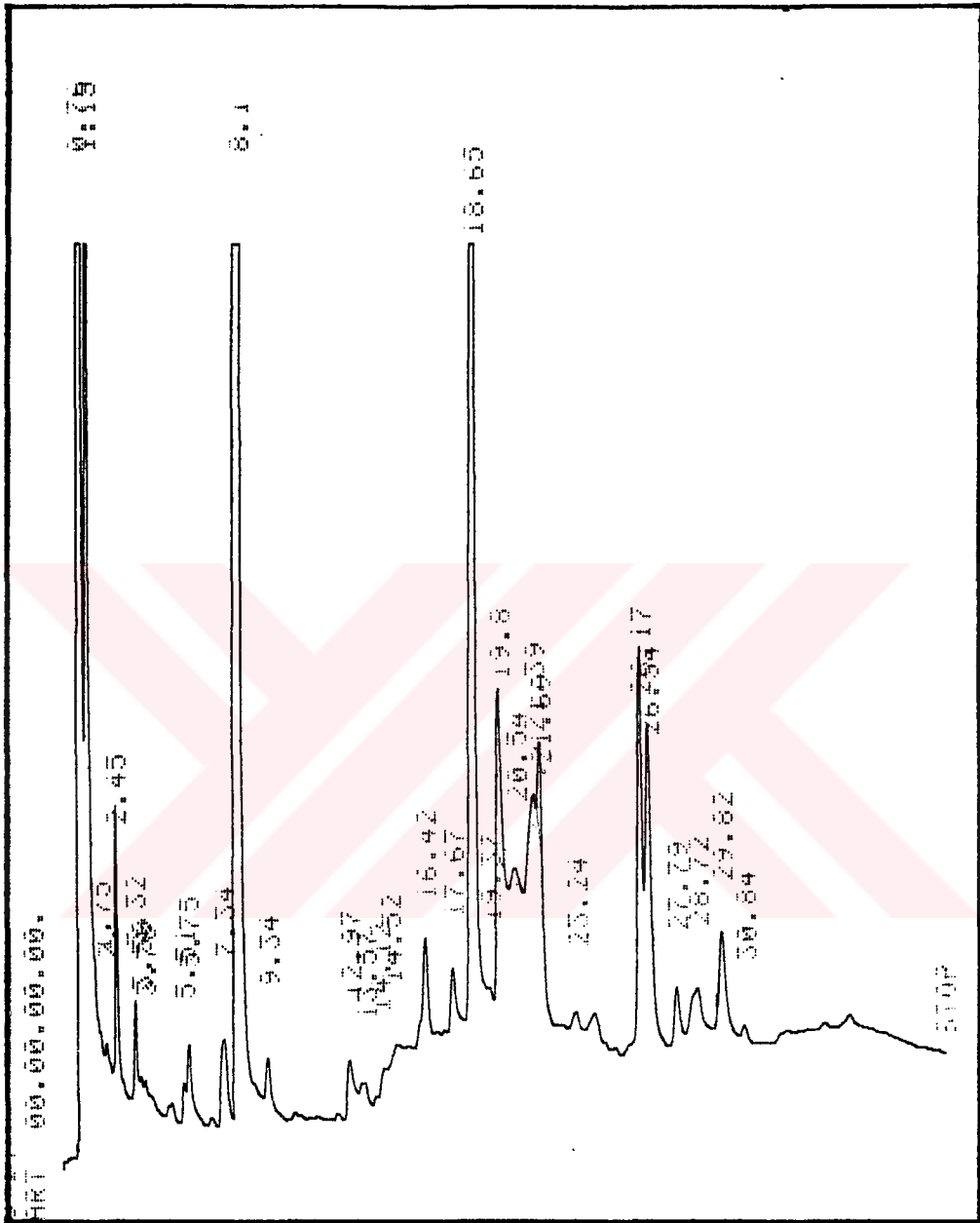
Şekil-27. Deney no: (B.4)



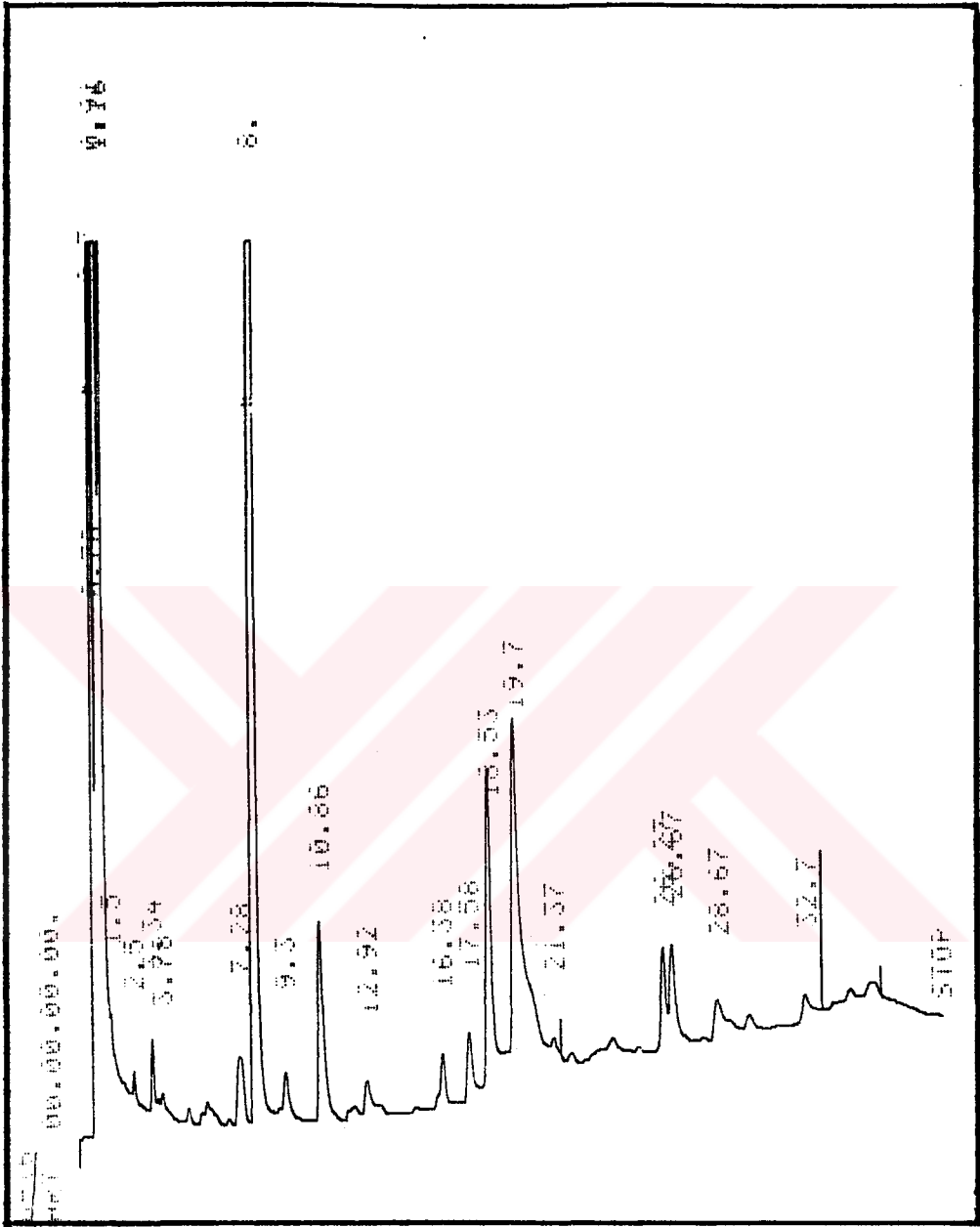
Şekil-28. Deney no: (B.5)



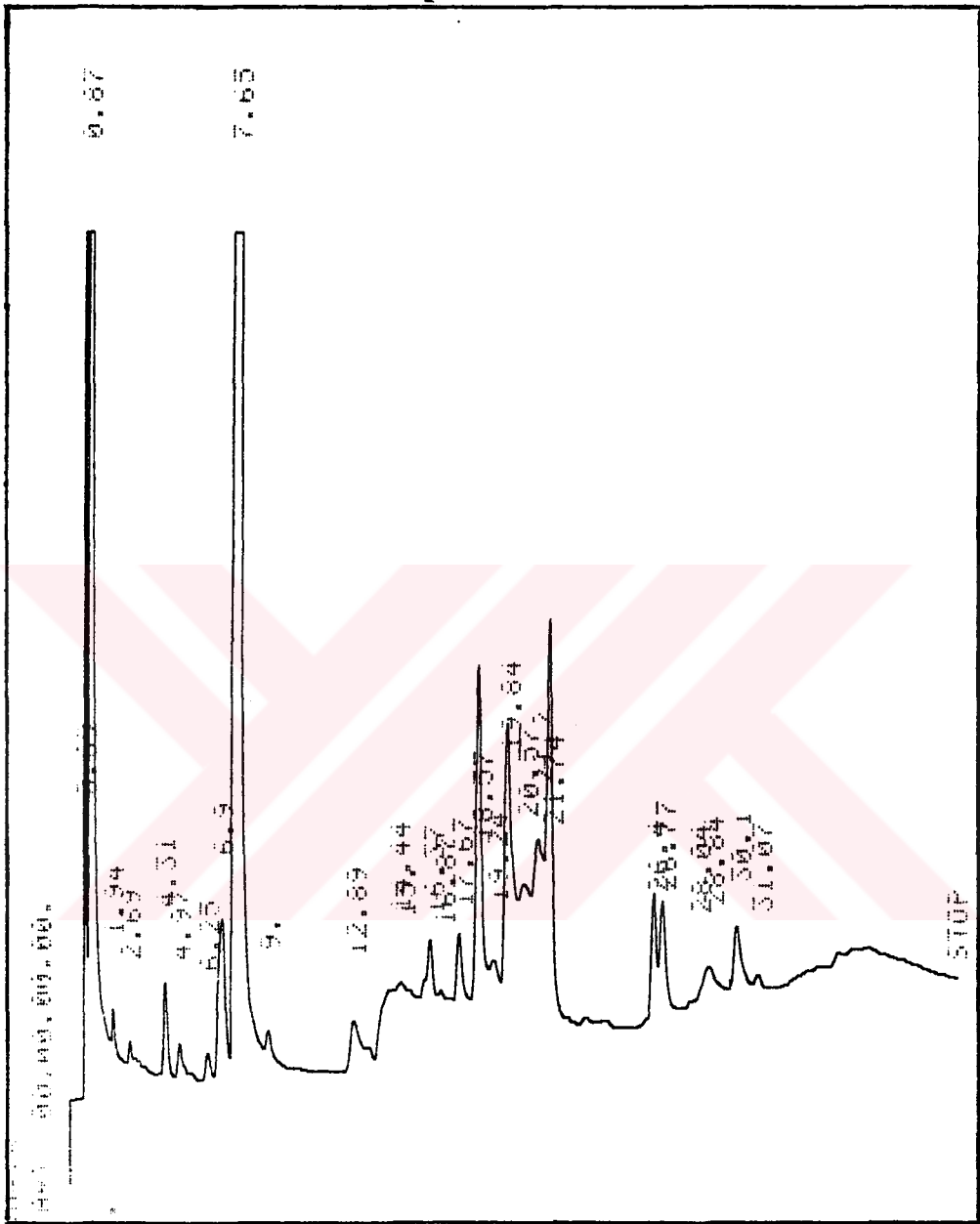
Şekil-29. Deney no: (B.6)



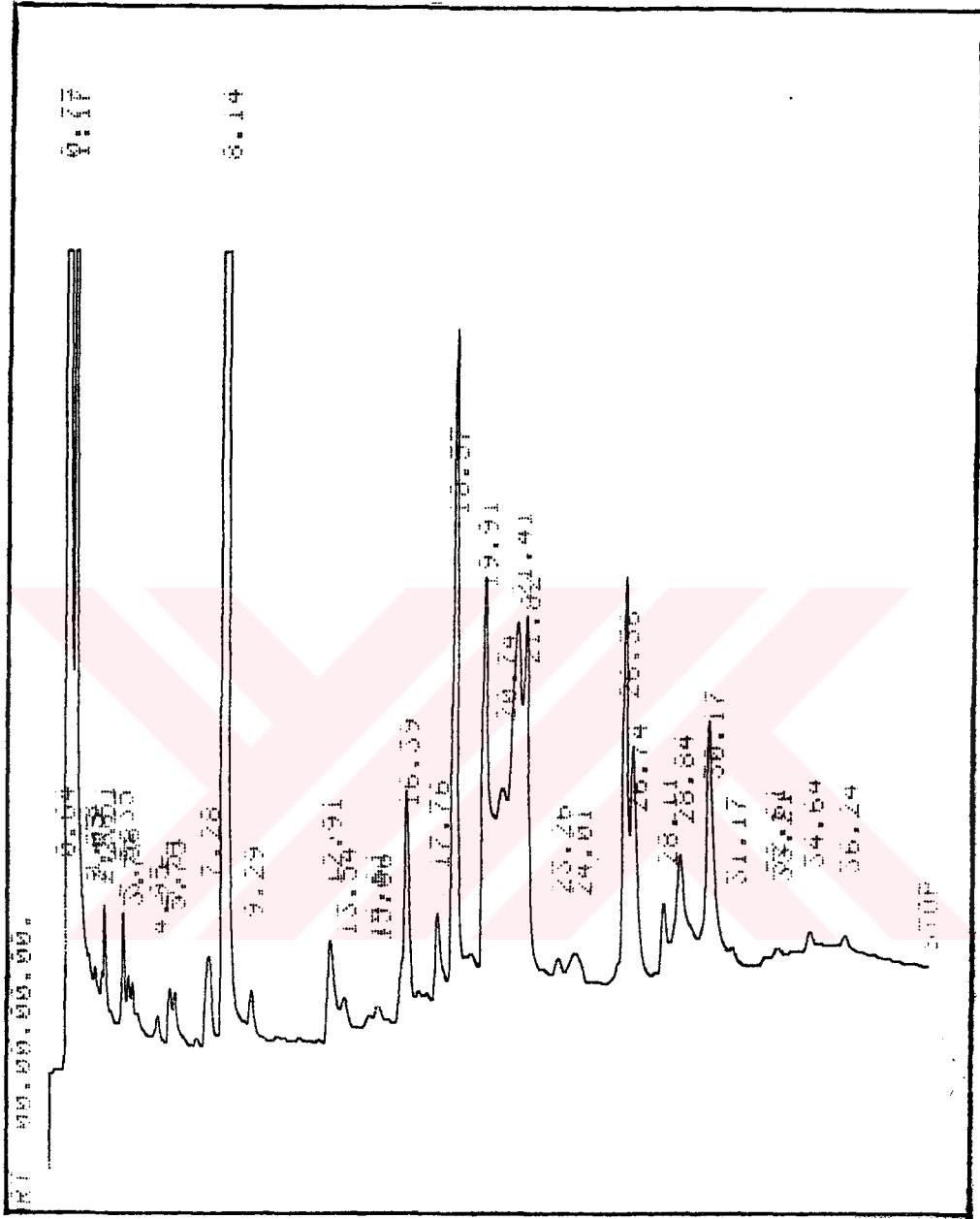
Şekil-30. Deney no: (B.7)



Şekil-31. Deney no: (B.8)



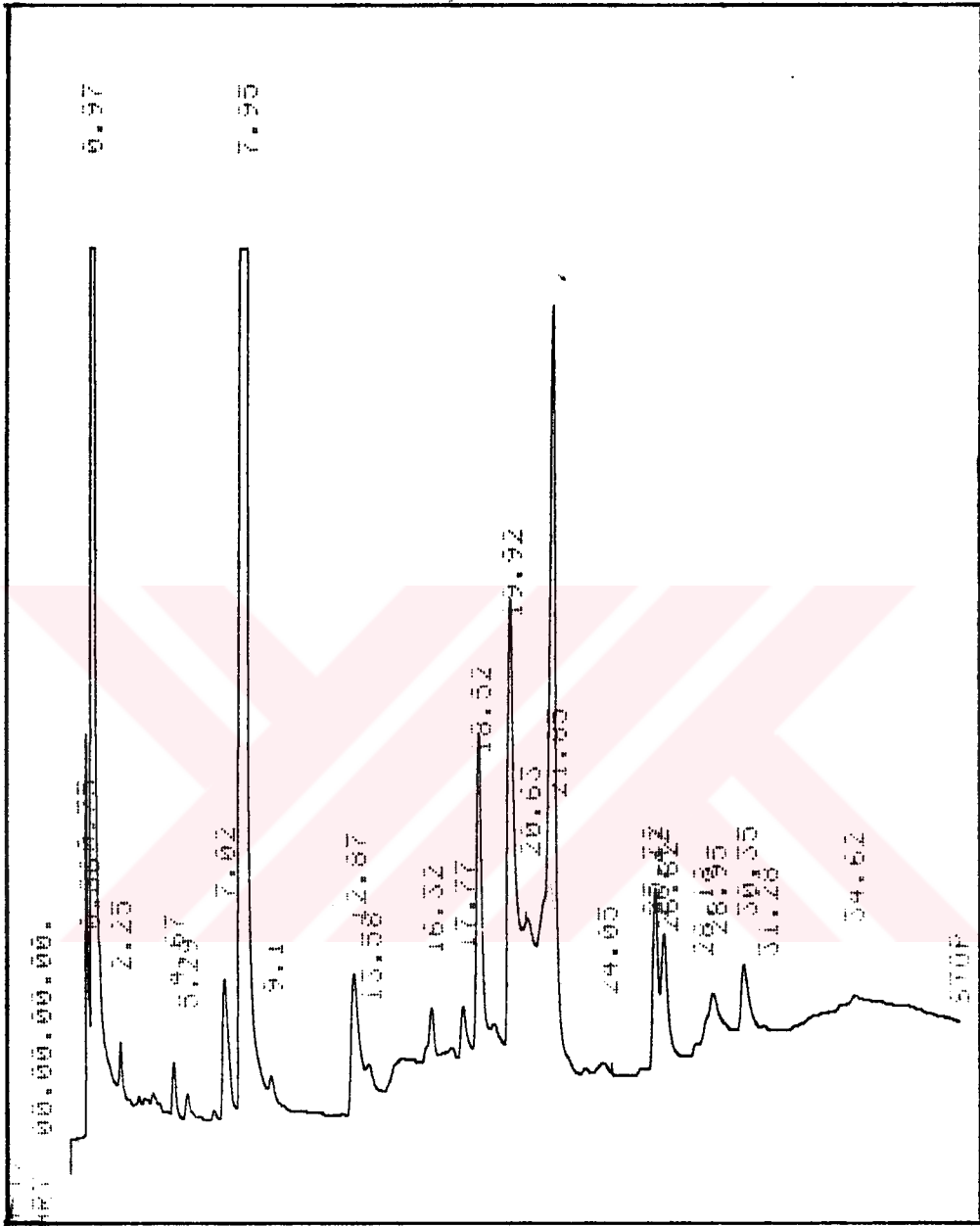
Şekil-32. Deney no: (B.9)



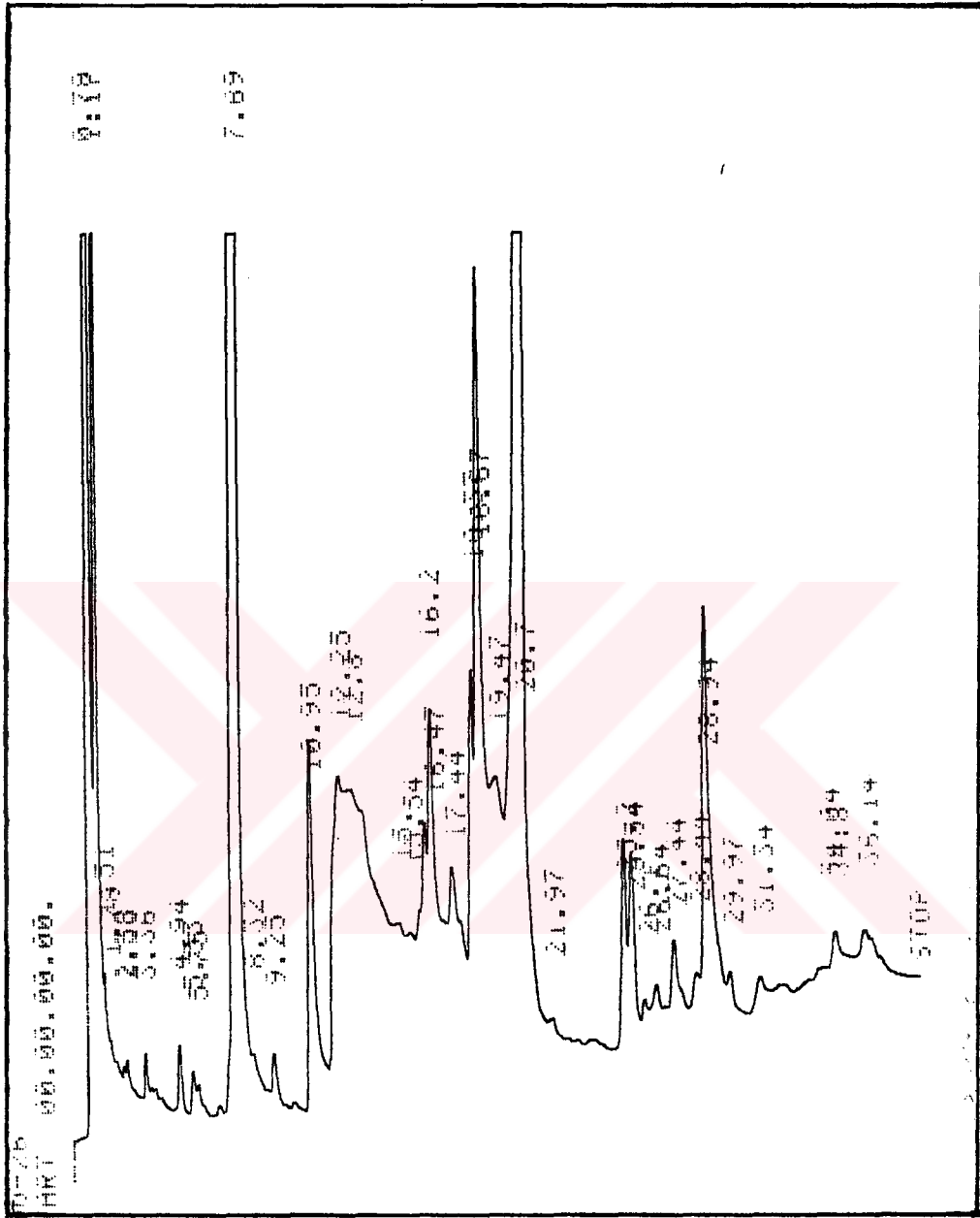
Şekil-33. Deney no: (B.10)



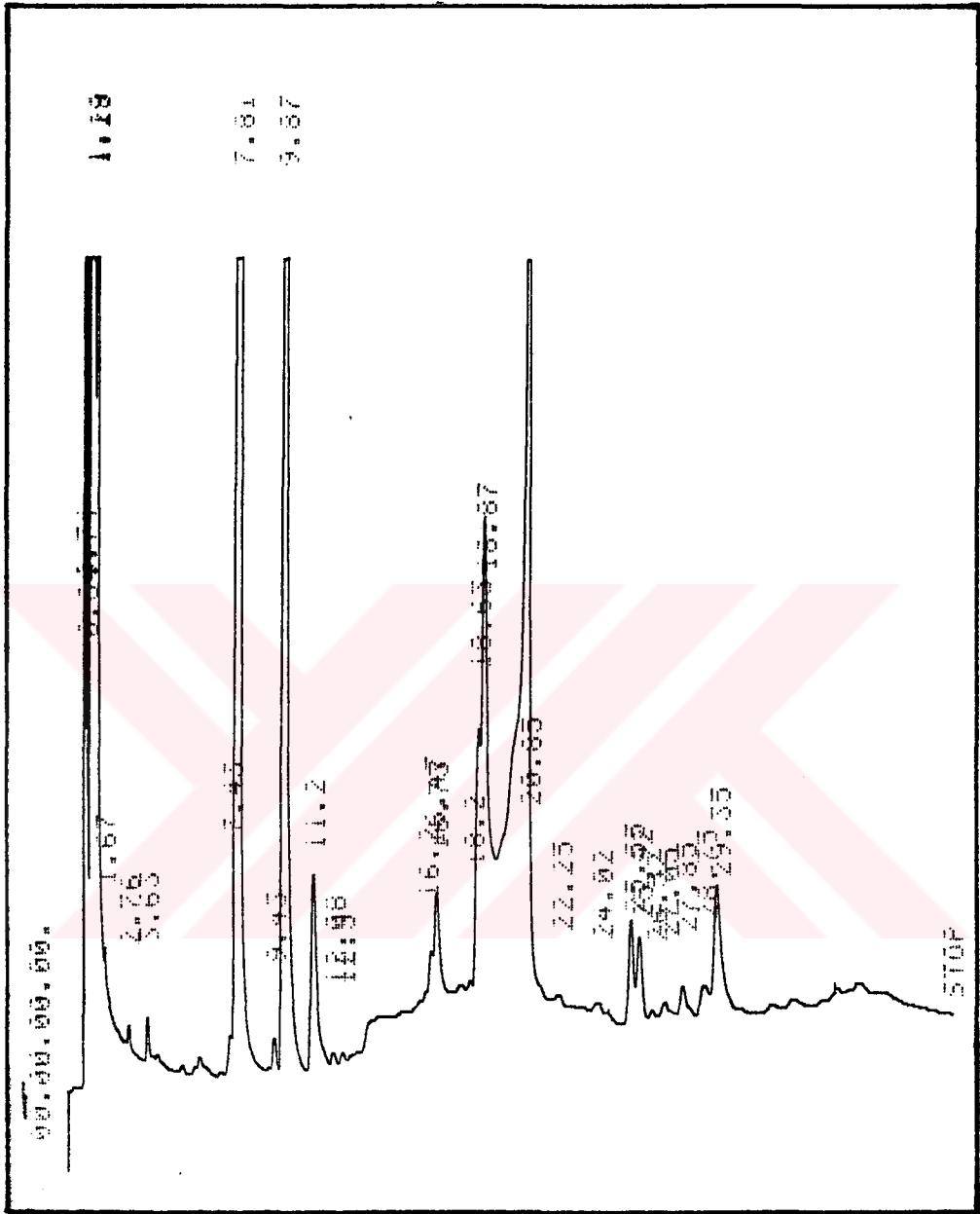




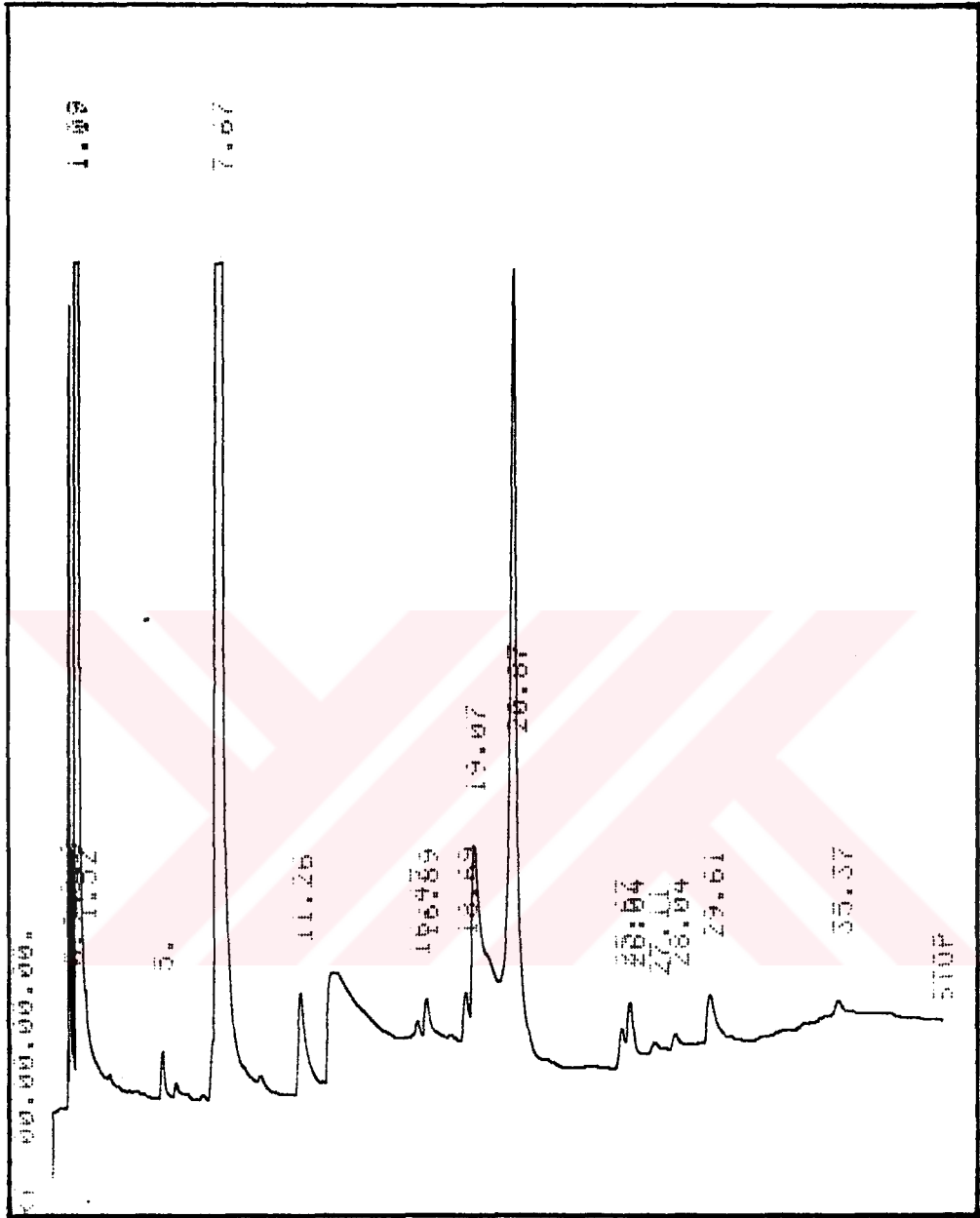
Şekil-35. Deney no: (B.12)



Şekil-36. Deney no: (B.13)



Şekil-37. Deney no: (B.14)



Şekil-38. Deney no: (B.15)

**T. C.**  
Yükseköğretim Kurulu  
Dokümantasyon Merkezi