

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Serkan Faruk ALPMAN

**SUB KRİTİK SU ORTAMINDA *N*-ARİL VE *N*-ALKİL SÜBSTİTUE
SÜKSİNİMİT SENTEZİNİN ARAŞTIRILMASI**

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA, 2012

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Sub KRİTİK SU ORTAMINDA *N*-ARİL ve *N*-ALKİL SÜBSTİTUE
SÜKSİNİMİT SENTEZİNİN ARAŞTIRILMASI**

Serkan Faruk ALPMAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu Tez 02/01/2012 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından
Oybirliği/Oyçokluğu ile Kabul Edilmiştir.

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

.....
Prof.Dr.Bilgehan GÜZEL
ÜYE

.....
Prof.Dr.Mesut BAŞIBÜYÜK
ÜYE

Bu tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında Hazırlanmıştır.
Kod No:

Prof. Dr. İlhami YEĞİNGİL
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma Ç. Ü. Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: FEF2011YL15

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve fotoğrafların
kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere
tabidir.

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**SUB KRİTİK SU ORTAMINDA *N*-ARİL ve *N*-ALKİL SÜBSTİTUE
SÜKSİNİMİT SENTEZİNİN ARAŞTIRILMASI**

Serkan Faruk ALPMAN

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Danışman : Prof. Dr. E. Sultan GİRAY

Yıl: 2012, Sayfa :78

Jüri : Prof. Dr. E. Sultan GİRAY

: Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL

: Prof. Dr. Mesut BAŞIBÜYÜK

Bu çalışmada, kısa reaksiyon sürelerinde sub-kritik su kullanarak hızlı ve temiz bir alternatif yöntem öneriyoruz. Alifatik aminlerin reaksiyonlarının daha fazla araştırılmasına ihtiyaç olmasına rağmen, reaksiyonun alifatik ve aromatik aminler için genel ve uygulanabilir olduğunu söylemek mümkündür. Literatürde sub-kritik su ortamında süksinimidlerin sentezlenmesine ilişkin herhangi bir örnekten bahsedilmemektedir. Son olarak, organik çözücüler içerisinde başlangıç maddesi olarak süksinik anhidridin kullanılmasıyla süksinik anhidriden hedef ürün olan süksinimidin eldesi iki basamakta gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Süksinimitler, Sub Kritik Su ve Süper Kritik Su

ABSTRACT

MSc Thesis

CLEAN AND EFFICIENT SYNTHESIS OF <i>N</i>-ARYL AND <i>N</i>-ALKYL SUCCINIMIDES IN SUB-CRITICAL WATER
--

Serkan Faruk ALPMAN

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

Supervisor : Prof. Dr. E. Sultan GİRAY

Year: 2012, Pages : 78

Jury : Prof. Dr. E. Sultan GİRAY

: Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL

: Prof. Dr. Mesut BAŞIBÜYÜK

In this study, we propose an alternative, fast and clean method using sub-critical water with short reaction times. Although reaction of aliphatic amines needs more investigation, it's possible to say that the reaction is general and applicable to aliphatic amines and aromatic amines. The literature doesn't mention any example of succinimide synthesis in sub-critical water. Once again, other examples of synthesis of succinimides in organic solvents, uses succinic anhydride as starting material and with two steps to obtain target succinimide from succinic anhydride.

Key words: Succinimid, Sub and Supercritical Water,

TEŞEKKÜR

Öncelikle yüksek lisans dönemim boyunca gerek ders aşamasında gerekse deneysel kısımda bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım danışman hocam Prof. Dr. E. Sultan GİRAY' a teşekkürlerimi sunarım. Sayın hocam Prof. Dr. Hunay EVLİYA' ya da teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca deneysel çalışmalarım esnasında bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım Arş. Görevlisi Murat TÜRK' e, değerli bilgilerini benden esirgemeyen Uzman Serkan KARACA' ya, Dr. Arif HESENOV' a, yüksek lisans dönemimin vazgeçilmez araştırma arkadaşlarım İlker ÖZTÜRK, Serkan KOLDAŞ, Hatice KINIK, Gökçen ERDOĞAN PULİ ve Tayfun HÜYÜKPINAR' a, çalışma ortamımı birlikte paylaştığım Dilek AKBAŞLAR, Onur DEMİRKOL, Mecit ÖZDEMİR, Serkan KOLDAŞ ve Zeynep TUNALI' ya ve bana destek olan ve varlıklarını yanımda hissettiğim tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
TABLOLAR DİZİNİ.....	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VII
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	IX
1.GİRİŞ.....	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	5
2.1. Yeşil Kimya Oluşumu.....	5
2.2. Yeşil Kimya Nedir?.....	6
2.3. Alternatif Çözücüler.....	8
2.3.1. İyonik Sıvılar.....	10
2.3.2. Florlu Çözücüler.....	11
2.3.3. Sub ve Süperkritik Akışkanlar.....	12
2.3.3.1. Aşırı Isıtılmış Sıkıştırılmış Su.....	14
2.4. Sub-, Süperkritik Su İçerisinde Gerçekleştirilen Tepkimeler.....	17
2.4.1. Hidroliz Tepkimeleri.....	17
2.4.2. Kondensasyon Tepkimeleri.....	17
2.4.3. Diels-Alder Tepkimeleri.....	17
2.4.4. Organometalik Tepkimeler.....	18
2.5. Yeşil Kimya Çerçevesinde gerçekleştirilen İmit Sentez Çalışmaları.....	18
3. MATERYAL ve METOD.....	25
3.1. Materyal.....	25
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar.....	25
3.1.2. Kullanılan Araç ve Gereçler.....	25
3.1.3. Örneklerin GC-MS ile Analizleri.....	26
3.2. Metod.....	26
3.2.1. Örneklerin Nicel Analizi.....	26

3.2.2. Kolon kromatografisi İle Sentezlenen Ürünlerin İzolasyonu:	
Çözücü Karışımı.....	27
3.2.3. FT-IR Spektroskopisi İle İzole Edilen Saf Ürünlerin	
Spektrumlarının Belirlenmesi.....	27
4. BULGULAR ve TARTIŞMALAR.....	29
4.1. <i>N</i> -Alkil Aminlerle Süksinik Asit Arasındaki Tepkimelerinin	
İncelenmesi.....	30
4.1.1. Etil Amin İle Süksinik Asit Arasındaki Tepkimelerinin	
İncelenmesi.....	30
4.1.2. Propan-1-Amin İle Süksinik Asit Arasındaki	
Tepkimelerinin İncelenmesi.....	32
4.1.3. Bütan-1-amin İle Süksinik Asit Arasındaki	
Tepkimelerinin İncelenmesi.....	33
4.1.4. Hegzan-1-Amin İle Süksinik Asit Arasındaki	
Tepkimelerinin İncelenmesi.....	35
4.2. <i>N</i> -Aril Aminlerle Süksinik Asit Arasındaki Tepkimelerinin İncelenmesi ...	38
4.2.1. Anilin İle Süksinik Asit Arasındaki Tepkimelerinin	
İncelenmesi.....	38
4.2.2. 2-metoksi-5-nitroanilin İle Süksinik Asit Arasındaki	
Tepkimelerinin İncelenmesi.....	40
4.2.3. 2,5-dikloroanilin İle Süksinik Asit Arasındaki	
Tepkimelerinin İncelenmesi.....	43
4.2.4. 2-nitroanilin İle Süksinik Asit Arasındaki Tepkimelerinin	
İncelenmesi.....	44
4.2.5. 4-nitroanilin İle Süksinik Asit Arasındaki Tepkimelerinin	
İncelenmesi.....	45
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	51
KAYNAKLAR.....	53
ÖZGEÇMİŞ.....	59
EKLER(Sentezlenen Bileşiklere Ait GC-MS ve IR Spektrumları).....	60

TABLolar DİZİNİ**SAYFA**

Tablo 4.1.	Etilamin ve Süksinik asit arasında 275-375 °C deki tepkimesinin su miktarına ve reaksiyon süresine bağlı olarak oluşan reaksiyon ortamındaki basınç değerleri.....	30
Tablo 4.2.	Propan-1-amin ve Süksinik asit arasında 275-375 °C deki tepkimesinin su miktarına ve reaksiyon süresine bağlı olarak oluşan reaksiyon ortamındaki basınç değerleri.....	32
Tablo 4.3.	Bütan-1-amin ve süksinik asit arasında 275-375 °C deki tepkimesinin su miktarına ve reaksiyon süresine bağlı olarak oluşan reaksiyon ortamındaki basınç değerleri.....	34
Tablo 4.4.	Hegzan-1-amin ve süksinik asit arasında 275-375 °C deki tepkimesinin su miktarına ve reaksiyon süresine bağlı olarak oluşan reaksiyon ortamındaki basınç değerleri.....	36
Tablo 4.5.	Anilin ve süksinik asit arasında 275-375°C deki tepkimesinin su miktarına ve reaksiyon süresine bağlı olarak oluşan reaksiyon ortamındaki basınç değerleri.....	39
Tablo 4.6.	2-metoksi-5-nitroanilin ve süksinik asit arasında 275-375 °C deki tepkimesinin su miktarına ve reaksiyon süresine bağlı olarak oluşan reaksiyon ortamındaki basınç değerleri.....	41
Tablo 4.7.	2,5-dikloroanilin ve süksinik asit arasında 275-375 °C deki tepkimesinin su miktarına ve reaksiyon süresine bağlı olarak oluşan reaksiyon ortamındaki basınç değerleri.....	43
Tablo 4.8.	2-Nitroanilin ve süksinik asit arasında 275-375 °C deki tepkimesinin su miktarına ve reaksiyon süresine bağlı olarak oluşan reaksiyon ortamındaki basınç değerleri.....	45
Tablo 4.9.	4-Nitroanilin ve süksinik asit arasında 275-375 °C deki tepkimesinin su miktarına ve reaksiyon süresine bağlı olarak oluşan reaksiyon ortamındaki basınç değerleri.....	46
Tablo 4.10.	N-Substitue imit verimlerinin çalışma sıcaklığına bağlı olarak değişimi.....	47

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 2.1. Geçiş Hali Teorisinin şematik gösterimi.....	9
Şekil 2.2. İyonik sıvı sentezinde en çok kullanılan gruplar.....	11
Şekil 2.3. Üçlü faz diyagramı.....	13
Şekil 2.4. Suyun ayrışma sabitinin sıcaklıkla değişimi.....	15
Şekil 2.5. Suyun dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi.....	16
Şekil 2.6. Su/siklohegzan karışımında sıcaklık artışı ile faz değişimi.....	16
Şekil 2.7. N- sübstitüe imit türevleri.....	19
Şekil 2.8. Dikarboksilik asitlerle farklı fonkfiyonel gruplara sahip aminlerden arasındaki reaksiyon.....	20
Şekil 2.9. Ftalimit, 1,8-naftalimit, maleimit ve süksinimit türevlerinin sentez reaksiyonları.....	21
Şekil 2.10. DMAP varlığında mikrodalga ışınları ortamında Unsubstitue...	22
Şekil 2.11. Reddy ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği reaksiyon.....	22
Şekil 2.12. Chandrasekhar ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği reaksiyon.....	23
Şekil 3.1. Deneylerde kullanılan reaktör ve ısıtma-soğutma sistemi.....	25
Şekil 4.1. Etilamin ile süksinik asit arasındaki reaksiyon.....	30
Şekil 4.1.(a) Etilamin ile süksinik asit arasındaki reaksiyon ürününün GC/MS spektrumuna ait Kütle-fragmentleri analizi.....	31
Şekil 4.2. Propan-1-amin ile süksinik asit arasındaki reaksiyon.....	32
Şekil 4.2.(a) Propan-1-amin ile süksinik asit arasındaki reaksiyon ürününün GC/MS spektrumuna ait Kütle-fragmentleri analizi.....	33
Şekil 4.3. Bütan-1-amin ile süksinik asit arasındaki reaksiyon.....	33
Şekil 4.3.(a) Bütan-1-amin ile süksinik asit arasındaki reaksiyon ürününün GC/MS spektrumuna ait Kütle-fragmentleri analizi.....	35
Şekil 4.4. Hegzan-1-amin ile süksinik asit arasındaki reaksiyon.....	35
Şekil 4.4.(a) Hegzan-1-amin ile süksinik asit arasındaki reaksiyon ürününün GC/MS spektrumuna ait Kütle-fragmentleri analizi.....	38
Şekil 4.5. Anilin ile süksinik asit arasındaki reaksiyon.....	38

Şekil 4.5.(a) Anilin ile süksinik asit arasındaki reaksiyon ürününün GC/MS spektrumuna ait Kütle-fragmentleri analizi.....	40
Şekil 4.6. 2-metoksi-5-nitroanilin ile süksinik asit arasındaki reaksiyon....	40
Şekil 4.6.(a) 2-metoksi-5-nitroanilin ile süksinik asit arasındaki reaksiyon sonucu oluşan esterleşme ürünü.....	41
Şekil 4.6.(b) 2-metoksi-5-nitroanilin ile süksinik asit arasındaki reaksiyon ürününün GC/MS spektrumuna ait Kütle-fragmentleri analizi...	42
Şekil 4.7. 2,5 dikloro anilin ile süksinik asit arasındaki reaksiyon.....	43
Şekil 4.7.(a) 2,5 dikloro anilin ile süksinik asit arasındaki reaksiyon ürününün GC/MS spektrumuna ait Kütle-fragmentleri analizi....	44
Şekil 4.8. 2-nitroanilin ile süksinik asit arasındaki reaksiyon.....	44
Şekil 4.9. 4-nitroanilin ile süksinik asit arasındaki reaksiyon.....	45

SİMGELER VE KISALTMALAR

°C	: Santigrad Derece
mL	: Mililitre
IR	: Infra-Red
MS	: Kütle Spektrometresi
e ⁻	: Elektron
AIS	: Aşırı Isıtılmış Su
EPA	: A.B.D. Çevre Koruma Ajansı
SKSu	: Süper Kritik Su
G.B.	: Göreceli Bolluk
SubKSu	: Sub Kritik Su

1. GİRİŞ

20 yy'ın ideali olan “Sürdürülebilir gelişme”, 21 yy 'da ideal olarak taşınmıştır ve bu amaç doğrultusunda kimyacıları, çevre ve sosyal kaygılar nedeniyle, kaynakların optimum kullanılması ve zararsız koşullarda üretilmiş, zararsız ürünlerin tüketiciye ulaştırılması gibi konular beklemektedir. Bu bağlamda; organik çözücüler oldukça önemlidir. Çünkü bunlar proseslerde çok büyük miktarlarda kullanılmakta ve pek çoğu ekolojik olarak zararlıdır. Bunların kullanımın en aza indirilmesi hatta hiç kullanılmaması da organik kimyacılar tarafından istenen bir diğer konudur.

Süper kritik koşullar altında gerçekleştirilen endüstriyel işlemler 20.yy. dan beri mevcut olmakla beraber, süper kritik akışkanların kompleks organik bileşiklerin sentezinde kullanılması göreceli olarak oldukça yeni bir alandır. Bir organik sentez sırasında kullanılan çözücünün anlamı, reaktiflerin birbiriyle etkileşimini sağlayacak şekilde onların çözünürlüğüne yardımcı olmaktır. Ancak bir dezavantajı vardır; süper kritik su son derece korozyiftir ve özel malzeme ile hazırlanmış reaktörler kullanılması zorunludur. Ayrıca, çalışma sıcaklığına ($T_c = 374\text{ }^{\circ}\text{C}$) bağlı olarak basıncının yüksek olması ($\sim 22\text{MPa}$) da dezavantajdır.

Su kolay temin edilebilen, ucuz ve çok güvenli bir çözücü olmasının yanı sıra, sıcaklık ve basıncın değiştirilmesiyle sağlanan olağanüstü fizikokimyasal özellikleri sayesinde, süper kritik akışkan olarak, bilinen pek çok organik reaksiyonun katalizör kullanılmadan gerçekleştirilebildiği bir ortam olabilmektedir. Suyun bu özel koşullarında çalışmanın bir başka önemli avantajı ise, reaktör soğutulduğu zaman reaksiyon ortamında su normal koşullarına döndüğü için özellikle su da çözünmeyen ürünlerin ayrıca bir saflaştırma işlemine gerek kalmadan reaksiyon ortamında uzaklaştırılabilmesidir.

Su, CO_2 gibi “doğa dostu bir çözücü” dür. Ayrıca, hemen ve ucuz olarak temin edilebilmesi, güvenli olması ve daha da önemlisi toksik olmaması da diğer avantajlarıdır. Geçen yüzyılın son çeyreğinde süper kritik Su oksidasyon, hidrojenasyon, dehidrojenasyon, eliminasyon ve özellikle organik atıkların parçalanması çalışmalarında başarıyla kullanılmıştır. (Chandler ve ark., 1997)

Ancak; CO₂'in aksine su “doğal” haliyle, çok polar olması nedeniyle pek çok organik bileşik için uygun bir çözücü değildir. Ama süper kritik koşulları altında kullanılırsa iyiden mükemmele doğru değişen bir çözücü olabilmektedir. Normal koşullarda suyun dielektrik sabiti $\epsilon = 80$ dir. Süper kritik Su (SKSu) ise çok düşük dielektrik sabitine sahiptir ve dolayısıyla pek çok organik madde için mükemmel bir çözücü olabilir. Daha önce yapılan çalışmalar 250-325⁰C aralığında, suyun dielektrik sabitinin, basıncın da artmasıyla, organik maddeler için mükemmel bir çözücü olmasına imkan veren bir aralığa düştüğünü göstermektedir. (Chandler ve ark., 1998) Sub-kritik su (SubKSu) ise (100⁰C<T<374⁰C) hem daha düşük sıcaklık ve basıncı nedeniyle hem de normal koşullardaki suya kıyasla 103 kez fazla olan iyonlaşma sabiti nedeniyle hem iyi bir çözücü hem de asit ve baz katalizör özelliği gösterebilmektedir.

SubKSu ortamında gerçekleştirilen bazı reaksiyonlar; Friedel-Crafts alkilleme (Ikushima, Nagai ve ark., 2000, 2004) ve açilleme tepkimeleri (Ghandi ve ark., 2003), siklohekzanon oksimin o-kaprolaktam’a Beckman yeniden düzenlenmesi ve pinakol’ün pinakolon’a yeniden düzenlenmesi (Ikushima ve ark., 2000) , Diels-Alder reaksiyonları (Breslow, Kumar ve ark., 1983,2005) alkol ve diollerin (Comisar, Sasaki ve ark., 2004, 2005) dehidrasyonu. Bu alanda pek çok çalışma hala araştırma aşamasında olmasına karşın, Japonya’ da 40.000 ton/yıl kapasiteyle süper kritik akışkan ortamında metil etil keton üretimini yapılmaktadır.

Suksinimit ve maleimidler oldukça geniş bir alanda biyolojik aktivite gösteren bileşikler oldukları için oldukça önemlidirler (Aftab ve ark.. 1995) Bunun yanı sıra halkalı imitler, doğal ve doğal olmayan bileşiklerin sentezi için de önemli olan başlangıç bileşikleridir. Mesela maleimidler peptit-konjuge haptenler, immun konjugatlar ve enzim inhibitörleri olarak kullanılırlar (Kamranve ark., 2009) imitlerin bu yaygın kullanım alanlarına karşın, halkalı imidlerin yüksek verimle ve pahalı olmayan yöntemlerle sentezi sınırlıdır.

Kolayca bulunabilen reaktiflerden, yaygın olarak kullanılan organik bileşikler için basit ve genel sentetik yolların geliştirilmesi, organik sentezdeki büyük zorluklardan biridir. İmit türevleri, biyoloji ve sentetik kimyadaki birçok

uygulamaları ile organik bileşiklerin bu türleri arasındadır (Da Settimo, Ohkubo ve ark., 1996) Bu yüzden, *N*-aril ve *N*-alkil süksinimitlerden potansiyel mantar ilacı olarak, özellikle *N*-(3,5-diklorofenil) süksinimit incelenmiştir.(Seijas ve ark., 1999). 3-hidroksi türevlerinden bazıları aminopeptidaz *N* inhibitörleri olarak faaliyet göstermektedir. 3-hidroksi türevlerinin geniş uygulanabilirliğine rağmen, imit türevlerinin sentezi için mevcut yollar sınırlıdır. Bu sentezler genellikle anhidritten başlar ve asidik koşullar altında halka kapanması tarafından takip edilen uygun amik asidi verir. (Walker ve ark., 1995)

Yeşil ve sürdürülebilir kimya, 1990'lı yılların başında ortaya çıkan yeni bir kavramdır. Yeşil ve sürdürülebilir kimya, “geleneksel” kimyasal reaksiyonların yaptığından daha az çevre emisyonu ve az miktarda atık oluşturarak daha etkili(verimli) kimyasal reaksiyonlarla sonuçlanan teknolojilerin ve proseslerin geliştirilmesiyle ilgilenmektedir. Organik reaksiyonlar için çözücü olarak suyun kullanımı çözücü toksisitesi ve tasarruf sorunu için en iyi çözümlerden biridir. Doğal sistemlerdeki(biyokimyasal reaksiyonlar) kimya su üzerine dayandırılmaktadır. Sentetik kimya için çözücü olarak suyun kullanımı, daha ucuz ve daha az tehlikeli kimyasalların üretimi açısından gelecek için büyük umut vadetmektedir. Bu alandaki araştırmacılar, organik reaksiyonlardaki mükemmel seçiciliği, dolayısıyla görülmemiş bir şeyi başarmayı ve hidrofobik etkileşimleri en iyi şekilde kullanan elverişli geçiş bölgeleri için sudaki reaksiyonların uygun hale getirilebilir olduğunu ortaya koymuşlardır.(Sijbren ve ark., 2003)

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Yeşil Kimya Oluşumu

Kimyasal üretim neden sürdürülemez hale gelmektedir? Bunun için iki ana neden vardır. İlki, parfümlerden plastiklere ve ilaçlara kadar birçok kimyasal ürünün temeli karbondur ve karbon şu anda dünyanın sınırlı petrol kaynaklarından sağlanmaktadır. Bununla beraber alternatif karbon kaynakları bulunmaktadır. Mesela petrolden önce kömür kimyasal üretim için temel hammadde idi ve bu alanda yeniden kullanılabilir. Ancak şu anki kullanılabilir kömür kaynakları da sınırlıdır ve kömürü daha uygun kimyasallara dönüştürmek metal içeren katalizörler gerektirir ki bu metaller de nadir elementlerdir. İkinci neden ise aynı derecede baskı uygulayan bir sorun olan atıklardır. Genelde endüstriyel kimyasal işlemler, güvenli olarak bertaraf edilmesi çevre konusunda ağır sorumluluklar yükleyen büyük miktarlarda atık meydana getirmektedir (Poliakoff ve ark., 2007)

Maalesef şu anki teknoloji ile bu gibi problemler çözüme kavuşturulamazlar. Kimyasal endüstri kendi süreçlerinin etkinliğinde büyük düzeltmeler-gelişmeler sağlamıştır, ancak sınırlı doğal kaynaklar, artan küresel nüfus için kimyasal ürün üretme yeteneğimizi kaçınılmaz derecede sınırlandırmaktadır. En sonunda eğer köklü bir yenilik olmazsa endüstri şu anki tüketicilerin ihtiyaçlarını karşılamak hususunda bile sorunlar yaşayacaktır. Hem akademi hem de endüstri çevreleri için Yeşil Kimya serüveni artan nüfusun kimyasal ürün ihtiyacını karşılayacak güçlendirilebilir stratejiler tasarlamak içindir (Poliakoff ve ark., 2007)

Endüstriyel işlemlerle yapılacak ilk iş, yenilenebilir hammaddeleri tanımlamaktır. Şu an önde gelen fabrikalar beslemesiz tarzda olanlardır ki kimyacı tüm işletmeyi kullanılabilir ürünlere dönüştürmek için etkili yollar bulmalıdır. Ardından kimyasal ürün oluşturma aşamasında tepkimeler çevresel etkileri en aza indirgeyecek şekilde tasarlanmalıdır.

Örneğin birçok geleneksel katalizör, zehirli veya nadir bulunan metaller içerir; bu nedenle metalik olmayan, kullanışlı tepkimeler gerçekleştirmek üzere ayarlanmış organik bileşik (organokatalizör) veya enzim bazlı katalizörler

geliştirilmelidir. Mühendislik kısmı da ayrıca önemlidir; etkinliği arttırıcı ve atıkları azaltıcı endüstriyel işlemler ve reaktörler geliştirilmelidir. (Poliakoff ve ark., 2007)

2.2. Yeşil Kimya Nedir?

Yeşil kimya, kimyasal ürün ve işlemlerin, insan sağlığına ve çevreye zararlı maddelerin kullanımını ve üretimini azaltmak veya elimine etmek üzere tasarlanması, geliştirilmesi ve uygulanmasıdır (Anastas ve ark., 1998). Kirlilik önleme için düzenleyici zorunlulukların tersine Yeşil Kimya sürdürülebilirlik hususunda yenilikçi, düzenleyici olmayan ve ekonomik olarak yönlendirilen bir yaklaşımdır. Yeşil Kimya, kimyasal bir işlemin tüm yaşam döngüsünü yenilik tasarlamak hususunda bir fırsat olarak ele alır. Yeşil kimya risk ve tehlikeleri kontrol etmek üzere düzenleyici sınırlamalar getirmek yerine girişimcileri madde ve enerjiyi; bir yandan insan sağlığı ve çevreyi korurken diğer yandan verimi ve önemi arttırıcı bir yolda tasarlamak ve faydalanmak hususunda cesaretlendirir (Manley ve ark., 2008)

Yeşil Kimya felsefesinin temeli dünya üzerinde birlikte çalışmak zorunda olduğumuz şeyin madde ve enerji olduğunun doğrulanmasıdır. Yeşil kimya toplumumuzun ve ekonomimizin temeli olan yeni nesil maddenin tasarımı ve icadı için uğraşmaktadır ki böylece insan sağlığına ve çevreye zararlı sonuçları en aza indirgeyecektir (Manley ve ark., 2008).

Yeşil Kimyanın On İki Kuralı (Anastas ve ark., 1998);

1. Atık Önleme: Atık oluşumunu önlemek, işlenecek veya temizlenecek atık bırakmamak üzere kimyasal sentezler tasarlamak.
2. Daha Güvenli Kimyasallar ve Ürünler Tasarlamak: Tamamen etkin, çok az veya hiç zehirliliği olmayan kimyasal ürünler tasarlamak.
3. Daha Az Zararlı Kimyasal Sentezler Tasarlamak: İnsan sağlığına ve çevreye az zararlı veya hiç zararı olmayan maddeler kullanacak ve oluşturacak sentezler tasarlamak.

4. Yenilenebilir Hammaddeler Kullanmak: Tükenebilecek hammadde kaynakları yerine yenilenebilir kaynaklar kullanmak. Yenilenebilir hammaddeler genellikle tarımsal ürünlerden veya diğer işlemlerin atıklarından, tükenbilir hammaddeler fosil yakıtlar (petrol, doğal gaz veya kömür) veya madenlerden elde edilmektedir.
5. Stokiyometrik Reaktifler Yerine Katalizör Kullanmak: Katalitik tepkimeler kullanarak atıkları en aza indirmek. Katalizörler küçük miktarlarda kullanılmaktadırlar ve tek bir tepkimede birçok defa kullanılabilirler. Bunlar, aşırı miktarlarda ve sadece bir kez kullanılan stokiyometrik reaktiflere tercih edilirler.
6. Kimyasal Türevlerden Kaçınmak: Eğer mümkünse engelleyici veya koruyucu grupların kullanımından veya geçici düzenlemelerden kaçınmak. Türevler ek reaktifler kullanırlar ve atık üretirler.
7. Atom Ekonomisini En Yüksek Yapmak: Son ürünün başlangıç maddesinin en yüksek oranını içerdiği sentezler tasarlamak. Mümkünse çok az atık atom olmalıdır.
8. Daha Güvenli Çözücüler ve Tepkime Koşulları Kullanmak: Çözücü, ayırma gereçleri veya diğer yardımcı kimyasalların kullanımından kaçınmak. Eğer bunlar gerekli ise tehlikesiz kimyasallar kullanmak.
9. Enerji Etkinliğini Arttırmak: Kimyasal tepkimeleri mümkün olduğunda ortam sıcaklığı ve basıncında gerçekleştirmek.
10. Kullanımından Sonra Yıkıma Uğrayabilecek Kimyasallar ve Ürünler Tasarlamak: Kullanımından sonra daha az zararlı maddelere yıkılabilecek ve böylece çevrede toplanmayacak kimyasal ürünler tasarlamak.
11. Kirliliği Önlemek İçin Gerçek Zamanlı Analiz Etmek: Sentez esnasında yan ürünlerin oluşumunu en aza indirmek veya ortadan kaldırmak için işlem içinde gerçek zamanlı görüntüleme içermek.
12. Kaza Potansiyelini En Aza İndirmek: Patlama, yangın ve çevreye yayılma gibi kimyasal kaza potansiyelini en aza indirmek için kimyasallar ve bunların formlarını (katı, sıvı veya gaz) tasarlamak.

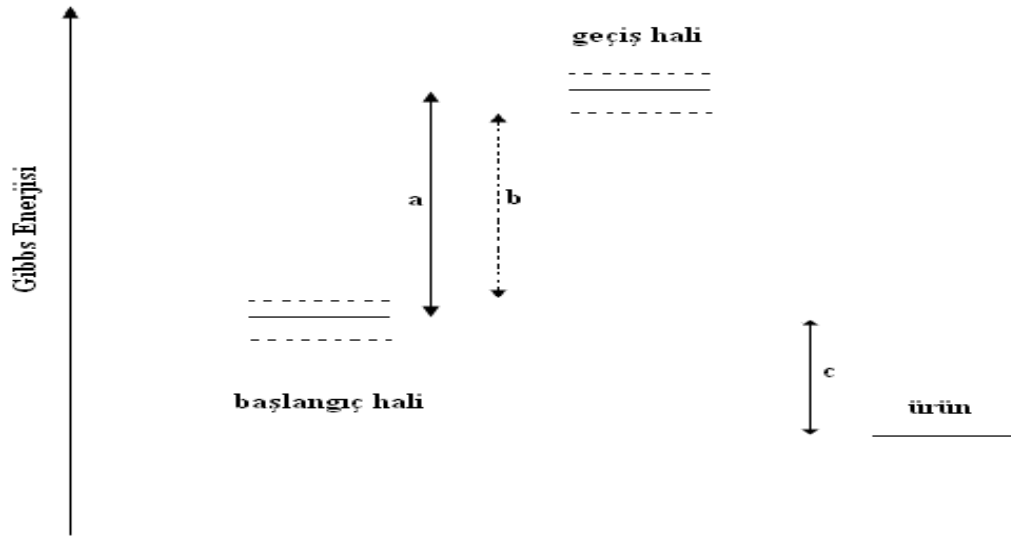
Yeni kimyasal işlemlerin her zaman bu on iki kuralı yerine getirmesi beklenmemektedir, fakat bu liste bir işlemin diğerine göre daha “yeşil” olup olmadığı konusunda kabaca bir fikir sağlamaktadır. (Poliakoff ve ark., 2007)

2.3. Alternatif Çözücüler

Yeni kimyasallar üretirken atık miktarının azaltılmasında ilginç ve yaygın olarak kullanılma ihtimali olan uygulamalardan biri homojen ve heterojen katalizörlerin kullanılması olmuştur. Bunun yanı sıra çevre dostu çözücülerin kullanılması önemli bir seçenek oluşturmakta ve özellikle suyun kimyasal reaksiyonlarda çözücü olarak kullanılması aktif bir araştırma alanı oluşturmaktadır. (Breslow ve ark., 1991)

Çözücüler sadece reaktiflerin bir araya gelerek tepkimeye girmelerini sağlamaz, aynı zamanda organik tepkimeyi yönlendirir ve dolayısıyla sentezin başarısını da belirler. (Reichardt ve ark., 1990) Çözücülerin kimyasal reaksiyonlar üzerindeki etkisi genellikle geçiş hali teorisi ile açıklanır. Bu teoriye göre reaktifler ve geçiş ürünleri arasında bir yarı denge söz konusudur (Şekil 1). Reaksiyon hızı Gibbs aktivasyon enerjisi ile açıklanır ve bu enerji reaktiflerin Gibbs enerjisi ile geçiş ürününün Gibbs enerjisi arasındaki farka eşittir. Çözücülerin tepkime sistemi üzerindeki etkileri çeşitli yollarla olur. Örneğin indüklenmiş dipol-dipol, hidrojen bağı ve solvofobik etkileşimler gibi. Reaktifler ve ara ürünler çözücülerle farklı şekillerde etkileşirler. Bu da reaksiyon hızını değiştirir.

Geçiş hali teorisi Şekil 2.1. dede anlatıldığı gibi Eğer reaksiyon başlangıç halinin dengesi bozulursa veya ara ürün daha kararlı hale gelirse reaksiyon hızı artar ($\Delta G^\circ = b$) Ters etki ise reaksiyon hızını azaltır. Reaktif ve ürünlerin Gibbs enerjileri arasındaki fark reaksiyonun Gibbs enerjisini verir ($\Delta G^\circ = c$). Çözücü ve reaktifler arasındaki etkileşim çözücü etkisini tahmin edebilmek ve açıklayabilmek için çok önemlidir.



Şekil 2.1. Geçiş Hali Teorisinin şematik gösterimi

Kullanılabilecek en iyi yöntem hiçbir çözücünün yer almadığı yöntemdir. Kimyacılar çözücülerini genelde tepkime ortamı olarak ve ayırma/saflaştırma işlemlerinde kullanırlar. Tepkimelerin ve kimyasal işlemlerin kalite ve uygunluğu büyük oranda kullanılan çözücülere bağlıdır. Tepkimelerde ve diğer alanlarda kullanılan çözücülerin çevreye ve insan sağlığına olan etkileri dolayısı ile bilim adamlarının bunların kullanımı konusundaki dikkatleri gün geçtikçe artmaktadır. Çözücü seçiminde bunların çevre ve insan sağlığı üzerine olabilecek etkileri göz önünde bulundurulmalıdır. Dünya çapında her yıl yaklaşık olarak on beş milyon ton kadar ve beş milyar dolar değerinde halojen içeren organik çözücü kullanıldığı tahmin edilmektedir.

Yeşil Kimyanın beşinci ilkesine göre çözücü, ayırma maddeleri, vs. gibi yardımcı kimyasalların kullanımı mümkün olduğunca elimine edilmeli veya kullanıldığında zararları en aza indirgenmelidir (Anastas, 1998). Çözücü kullanımında ayrıca şu hususlar göz önünde bulundurulmalıdır;

- Mümkün olan en düşük absorpsiyona sahip olmalı,
- Zararlı etkileri anlaşılmalı,
- Doğadaki ömrü hakkında bilgi sahibi olunmalı. (Anastas ve ark., 1998)

Tüm bu etkiler kimyacıları geleneksel petrokimyasal çözücülerle yer değiştirebilecek alternatif çözücüler aramaya itmiştir. Bu konuda en fazla araştırılan ve kullanılan çözücüler şunlardır (Tanaka ve ark., 2004)

- i. Süperkritik akışkanlar
- ii. İyonik Sıvılar
- iii. Florlu çözücüler

2.3.1. İyonik Sıvılar

İyonik sıvılar anyon ve katyonların uyumsuz birleşmelerinden oluşan tuzlardır. Tuzların oda sıcaklığında genellikle katı oldukları ve çok yüksek sıcaklıklarda eridikleri kabul edilmektedir; örneğin sodyum klorürü, NaCl, sıvı hale getirebilmek için 803 °C ye kadar ısıtmak gerekmektedir.

Ancak belirli anyon ve katyonların eşleşmeleri sonucu oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda sıvı halde bulunan tuzlar meydana gelebilmektedir. İyonik sıvı olarak adlandırılan bu bileşikler bazı özelliklere sahiptirler (Mikami ve ark., 2005)

Ø İyonik sıvıların buhar basınçları çok düşüktür, hatta bu bileşiklerin buhar basıncı olmadıkları kabul edilebilir. Bu bileşikler tuz olmaları nedeniyle buharlaşamazlar. Bu nedenle de atmosfere karışamazlar ve yeşil kimya alanında kullanılabilir uygun tepkime ortamlarıdır. Tepkime ürünleri basitçe destile edilerek ayrılabilir.

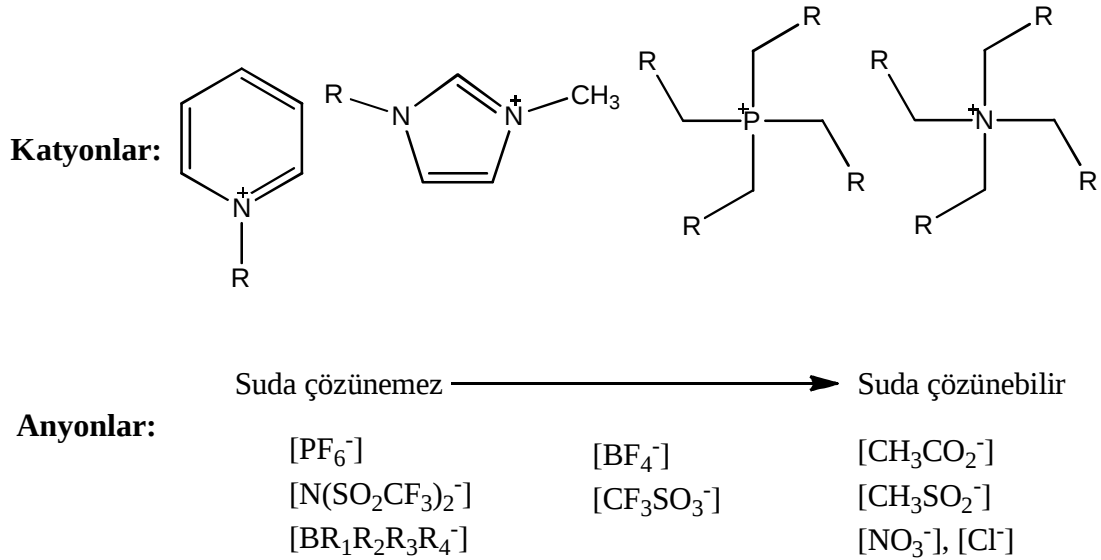
Ø İyonik sıvılar oldukça iyi çözücüdürler. Bunlar çok geniş bir yelpazede birçok organik, organometalik, inorganik, ve polimerik bileşiği çözebilir. Reaktif ve katalizörlerin iyonik sıvılardaki yüksek çözünürlükleri sayesinde derişik çözeltiler ve küçük reaktörler kullanılabilir. Ek olarak gazlar iyonik sıvılarda organik çözücülere kıyasla daha fazla çözünmektedirler.

Ø Yüksek sıcaklıklarda bile kararlıdır. Bu bileşikler 300 °C üzerinde bile sıvı halde bulunabilirler ve erime noktaları -96 °C ye kadar inebilir. Geleneksel organik çözücülere ve suya kıyasla bu ortamlarda daha çok kinetik kontrol sağlanabilir.

Ø Birçok organik çözücü ile karışmazlar. Bu karışmazlık bu bileşiklerin iki fazlı sistemlerde kullanılabilmelerini sağlar. Dahası bu özellik katalitik tepkimeler için oldukça değerlidir çünkü ürünler organik bir çözücü kullanılarak iyonik sıvıdan ekstrakte edilebilir ve katalizör iyonik sıvı içinde kalır ve geri dönüştürülerek tekrardan kullanılabilir.

Ø Sentezleri kolay ve görece ucuz yollardan gerçekleştirilebilir.

Tüm bu nedenlerden dolayı iyonik sıvılar hem akademik hem de endüstriyel çevrelerce artan bir ilgi ile karşılaşmaktadır. Şekil 2.2. de bir dizi iyonik sıvı anyon ve katyon grupları halinde gösterilmiştir.



En çok kullanılan alkil zincirleri: Etil, bütül, hekzil, oktil, dekil
Şekil 2.2. İyonik sıvı sentezinde en çok kullanılan gruplar

2.3.2. Florlu Çözücüler

Perflorokarbonlar, bu ortamda nefes alabilen fare ile ilgili bir açıklama nedeniyle 1960 lardan itibaren bilinir hale gelmiştir. Gazları çözebilmeleri yanında perflorokarbonlar hidrokarbon analoglarından ayrılabilmeleri gibi önemli bir özelliğe sahiptirler. Bu nedenle perflorokarbonlar gaz/sıvı tepkimeleri, sıvı/sıvı iki fazlı

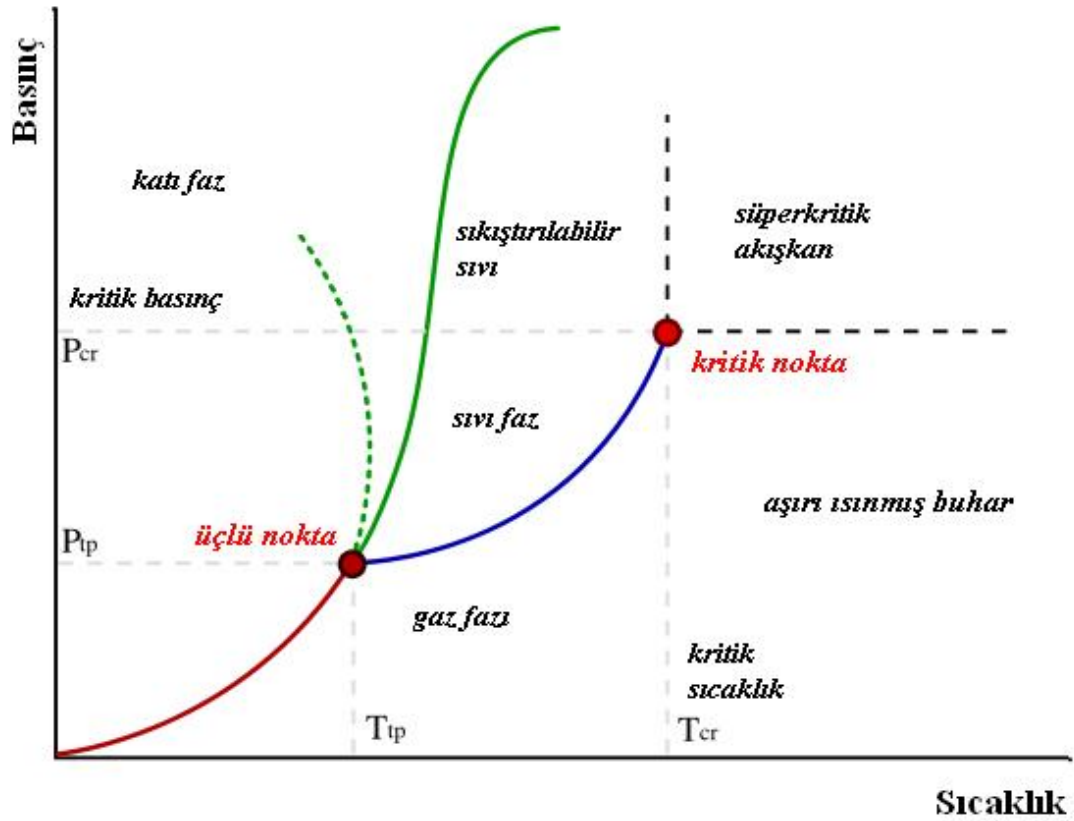
ayrılmalar ve ürün ve katalizörlerin saflaştırılmaları için kullanılabilecek çözücüler olarak düşünülmektedirler.

Bu bileşikleri kullanışlı kılan bir dizi özellik şöyledir; (Mikami ve ark.,2005)

- Ø Gazlar florlu çözücülerde yüksek çözünürlüğe sahiptirler,
- Ø Perflorokarbonlar birçok organik çözücü ile karışmazlar,
- Ø Kimyasal olarak kararlıdır. Geleneksel organik çözücülere kıyasla florlu ortamlar yaygın tepkime koşullarında inerttirler,
- Ø Düşük viskoziteye sahiptirler,
- Ø Toksik değildir, ozon tabakasına zarar verme potansiyelleri yoktur ve çok düşük sera gazı etkisine sahiptirler.

2.3.3. Sub ve Süperkritik Akışkanlar

Süper kritik akışkan hali, Şekil 2.3 de görülebildiği gibi maddenin sıcaklığının kendi kritik sıcaklığının üzerinde ve basıncının da kritik basıncının üzerinde ancak katılaşma basıncının altında bulunan ortamdaki halidir. Subkritik akışkan ise kritik bölgenin aşağısında bulunan akışkandır.



Şekil 2.3.Üçlü faz diyagramı

Süper kritik koşullar altında gerçekleştirilen endüstriyel işlemler 20.yüzyıldan beri mevcut olmakla beraber, süper kritik akışkanların (SKA) kompleks organik bileşiklerin sentezinde kullanılması göreceli olarak oldukça yeni bir alandır. Bir organik sentez sırasında kullanılan çözücünün anlamı, reaktiflerin birbirleriyle etkileşimini sağlayacak şekilde onların çözünürlüğüne yardımcı olmaktır. Bu anlamda H₂O ve CO₂, tepkime ortamı olarak çok nadir olarak seçilmektedir.

Fakat son yıllarda organik kimyacılar bu iki maddeyi, organik reaksiyonlarda çözücü olarak kullanma olanaklarını araştırmaya başlamışlardır.

Kimyasal reaksiyonlar, birkaç sebepten dolayı süper kritik akışkan (SKA) ortamlarda daha avantajlı olmaktadır. Bunlar;

1. Ürünün saflaştırılması ve homojenize edilmesi daha kolaydır.
2. Difüzyon hızı kontrol edildiğinde; çok hızlı difüzyonla, hızla gerçekleşen reaksiyonlar mümkündür.

3. Sıcaklığı ve basıncı kontrol ederek reaksiyonun yönünü ve ürünleri kontrol etmek mümkündür.(Tanko ve ark., 1994)

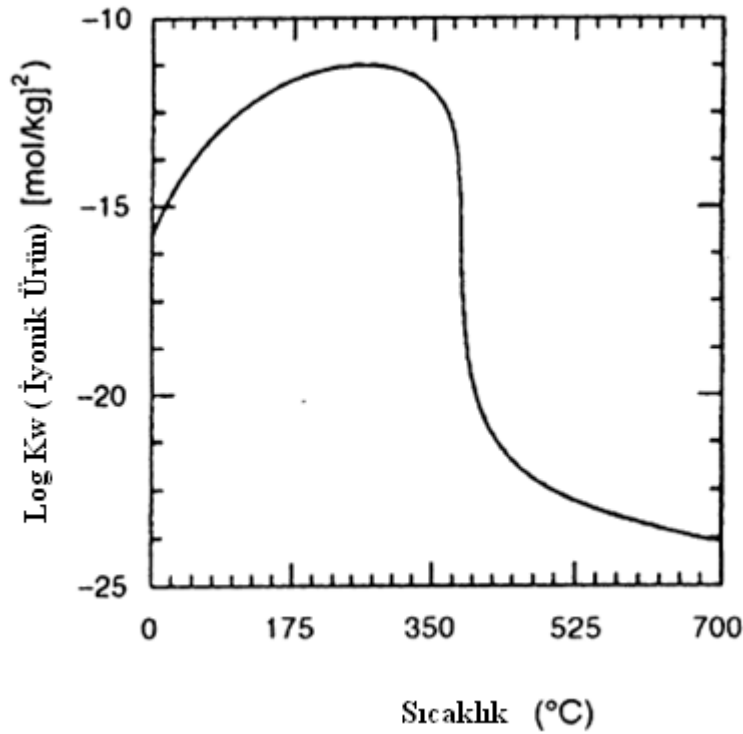
Organik sentezlerde organik çözücü yerine süper kritik CO₂'in kullanıldığı pek çok araştırmaya literatürde rastlamak mümkündür. Bunlar, Diels-Alder tepkimeleri, Heck tepkimesi, Baylis-Hilman tepkimesi, Fridel-Crafts alkilleme tepkimesi, hidroformülleme, polimerleşme, hidrojenlemetepkimeleri olarak özetlenebilir.

2.3.3.1. Aşırı Isıtılmış Sıkıştırılmış Su

Dünya yüzeyinin yaklaşık olarak %70'i sudan oluşmuştur ki bu durum suyu kimyasal işlemlerde kullanılmak üzere bulunabilecek en bol çözücü haline getirmektedir. Su sadece düşük maliyetlerde elde edilebilir değildir, aynı zamanda temiz işlemler ve kirlilik koruması konusunda da çevresel fırsatlar sunmaktadır. (Shane ve ark., 2003)

Aşırı ısıtılmış sıkıştırılmış su (AIS) sıcaklığı $100 \leq T \leq 400$ °C ve yeterli basınçtaki su için kullanılır. Daha dar bir sıcaklık aralığında (250-350 °C) doymuş sıvı suyun normal koşullardaki aseton ile kıyaslanabilecek çözücü özelliklerine (yoğunluk ve dielektrik sabiti) sahip olduğu bulunmuştur ki bu özelliklerinden dolayı bu sıcaklık aralığındaki AIS hem organik hem de iyonik türler için uygun bir çözücü olarak davranabilir. (Shane ve ark., 2003)

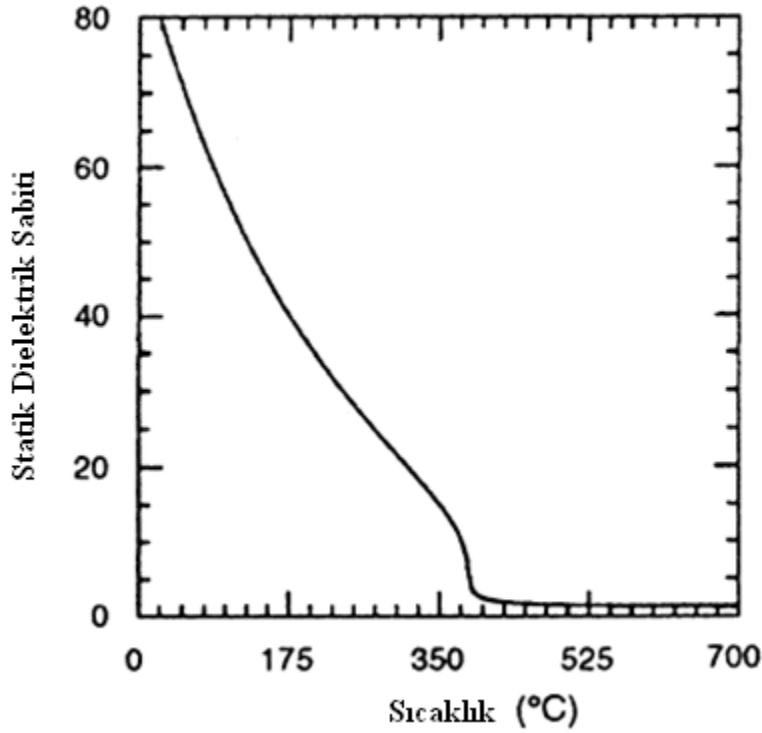
Franck tarafından AIS' nin özellikleri üzerine yapılan önemli çalışmalar bu olağandışı özelliklerin kullanımı konusunda bir fırsat yaratmıştır. AIS' nin özellikleri sıcaklık ve basınçla birlikte değişmektedir. Bunun anlamı artan sıcaklıkla birlikte AIS ortamında gerçekleştirilen tepkimelerin doğasının değişeceğidir: 200-300 °C aralığında iyonik ürün miktarı Şekil 2.4. de gösterildiği gibi sıcaklıkla birlikte 1×10^{-11} değerine kadar çıkmaktadır. Kritik sıcaklığın üzerinde iyonik ürün miktarı şiddetli bir şekilde azalmakta, artan basınçla birlikte ise artmaktadır. Bu, bu bölgedeki AIS' nin bir asit-baz katalizörü olarak kullanılabileceğini göstermektedir. (Kruse ve ark., 2007)



Şekil 2.4. Suyun Ayrışma Sabitinin Sıcaklıkla Değişimi

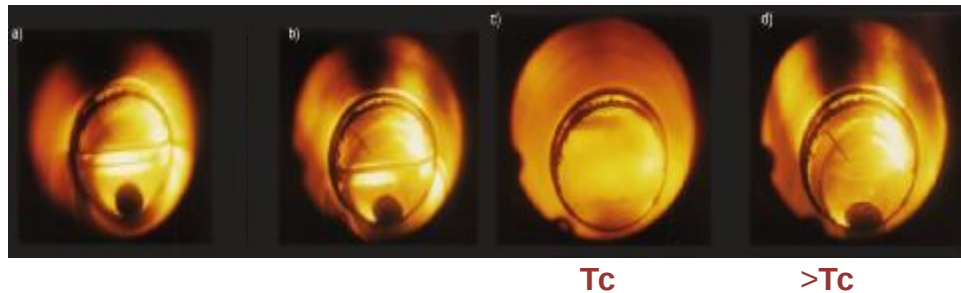
Dahası düşük olmayan dielektrik sabiti ile AIS iyonik tepkimeleri destekler bir nitelik taşımaktadır. Suyun bu bölgesisentez tepkimeleri ve biyokütle sıvılaştırılmasını da içeren bir dizi tepkime için kullanılabilir. Süperkritik aralıkta AIS polar olmayan bir çözücünün özelliklerini göstermektedir.

Daha önce yapılan çalışmalar 250-325 °C aralığında, Şekil 2.5. de görüldüğü gibi sıcaklıkla suyun dielektrik sabitinin, basıncın da artmasıyla, organik maddeler için mükemmel bir çözücü olmasına imkân veren bir aralığa düştüğünü göstermektedir. (Chandler ve ark.,1998)



Şekil 2.5. Suyun Dielektrik Sabitinin Sıcaklıkla Değişimi

Şekil 2.6. da görüldüğü gibi Kritik bölgenin altında ($T_c = 374\text{ °C}$, $p_c = 22.1\text{ MPa}$, $\rho_c = 329\text{ kg/m}^3$) buhar basıncı eğrisi sıvı hali gaz fazından ayırmaktadır. Kritik noktaya yaklaşırken her iki fazın da özellikleri artan bir şekilde benzer hale gelmektedir ve nihayetinde kritik noktada aynı özelliği kazanırlar. Kritik bölgenin ötesinde süperkritik suyun yoğunluğu herhangi bir faz değişimi olmadan sıvı benzeri bir halden gaz benzeri bir hale değiştirilebilir. (Kruse ve ark., 2007) Şekil 2.7. de gösterildiği gibi suyun yoğunluğu kritik noktaya yaklaşıldıkça azalır ve en düşük değerini alır.



Şekil 2.6. 80/20 ağırlık hegzan (80/20 wt %) karışımında sıcaklık artışı ile faz değişim

2.4. Sub-, Süperkritik Su İçerisinde Gerçekleştirilen Tepkimeler

Sub-, ve süperkritik suyun pek çok tepkimeyi etkileyen kendine özgü özellikleri vardır. Bu tepkimeler verilebilecek bazı örnekler şöyledir.

2.4.1. Hidroliz Tepkimeleri

Sub-, süperkritik sudaki hidroliz tepkimeleri çalışma gruplarının özel bir ilgisini çekmektedir. Burada su aynı anda hem çözücü hem reaktif ve hem de kendi ayrışması üzerinden katalizör öncülü olarak davranmaktadır. İstenmeyen yan ürünlerin oluşumunu engellemek için sıklıkla başka katalizörlerin, genellikle asit veya bazlar, eklenmesi gereklidir. (Kruse ve ark., 2007)

İncelenen tepkimelerin bazıları; aminlerin hidrolizi (Brill ve ark., 2000), amitlerin hidrolizi (Kieke ve ark., 1996), nitro bileşiklerinin hidrolizi (Wang ve ark., 1995), esterlerin hidrolizi (Krammer ve ark., 2000) ve alkil halojenürlerin hidrolizi tepkimeleridir (Marrone ve ark., 1998).

2.4.2. Kondensasyon Tepkimeleri

Büyük ilgi ile karşılaşılan bir diğer tepkime aşırı ısıtılmış sıkıştırılmış su içerisindeki kondensasyon tepkimeleridir. Burada su ürün olduğu gibi çözücüdür ve H^+ iyonlarının kaynağı olarak kabul edilmektedir. Suyun yüksek yoğunluklardaki yüksek ayrışma derecesi alkollerden su ayrılması ve çift bağ oluşumu konusunda suya katalitik özellikler kazandırmaktadır ki bu çift bağların oluşumu yüksek sıcaklıklarda termodinamik olarak tercih edilmektedir. Bu konuda yapılan çalışmalar literatürde oldukça fazladır. (Kruse ve ark., 2007)

2.4.3. Diels-Alder Tepkimeleri

Normal koşullardaki su içerisinde Diels-Alder tepkimeleri uzun zamandan bu yana incelenmektedir. Normal koşullardaki suyun aksine pek çok dienofil ve dien

SCW içerisinde tamamen çözünmektedir ki bu özellik SCW ya organik tepkimeler için uygun bir çözücü ortamı özelliği kazandırmaktadır. (Kruse, ve ark., 2007)

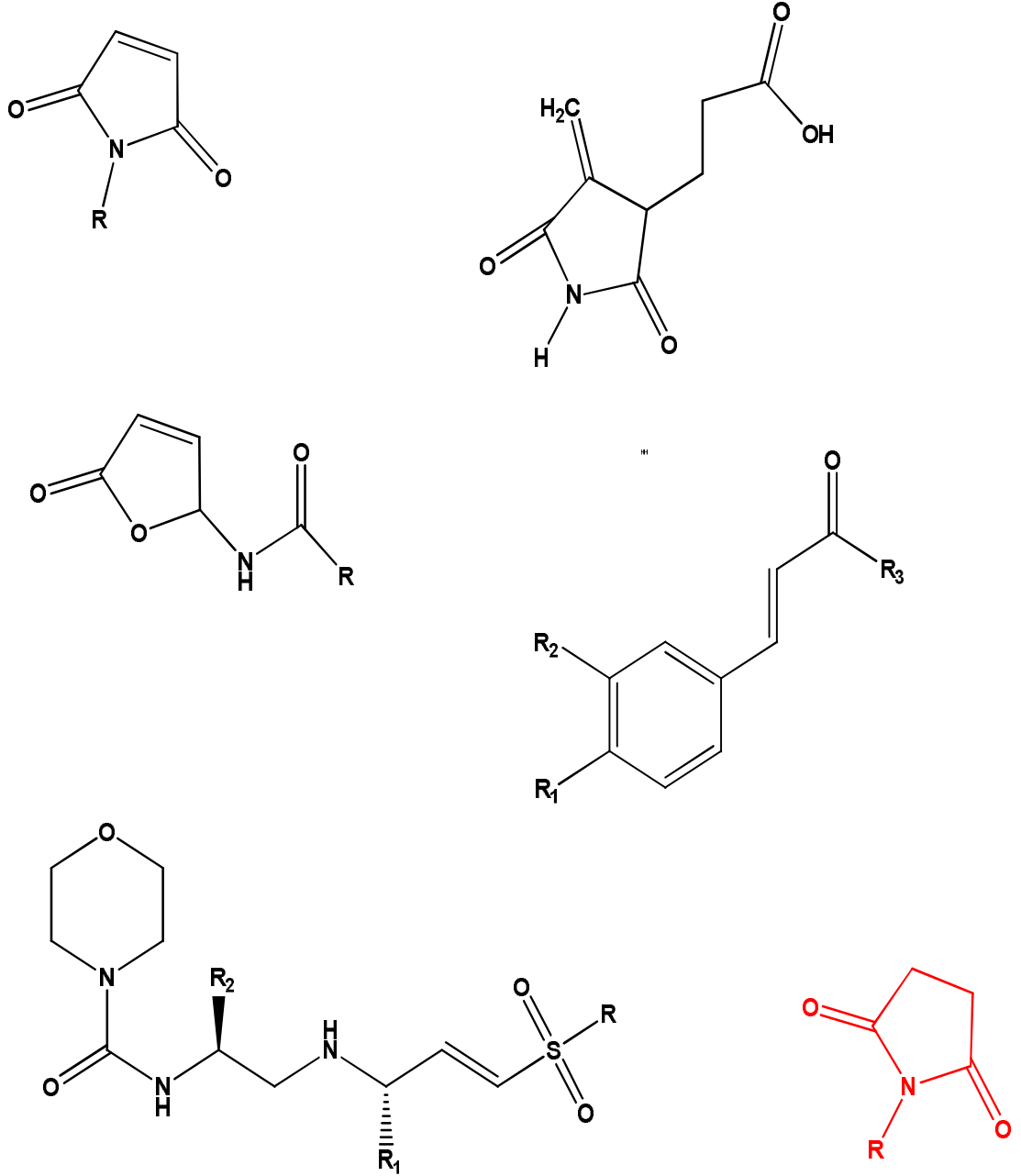
2.4.4 Organometalik Tepkimeler

Genellikle organometalikkomplekslerin yüksek sıcaklarda daha az kararlı oldukları kabul edilmektedir. Ancak literatürde SCW içerisinde gerçekleştirilmiş ve organometalik bileşikleri içeren pek çok çalışma mevcuttur. (Kruse ve ark., 2007)

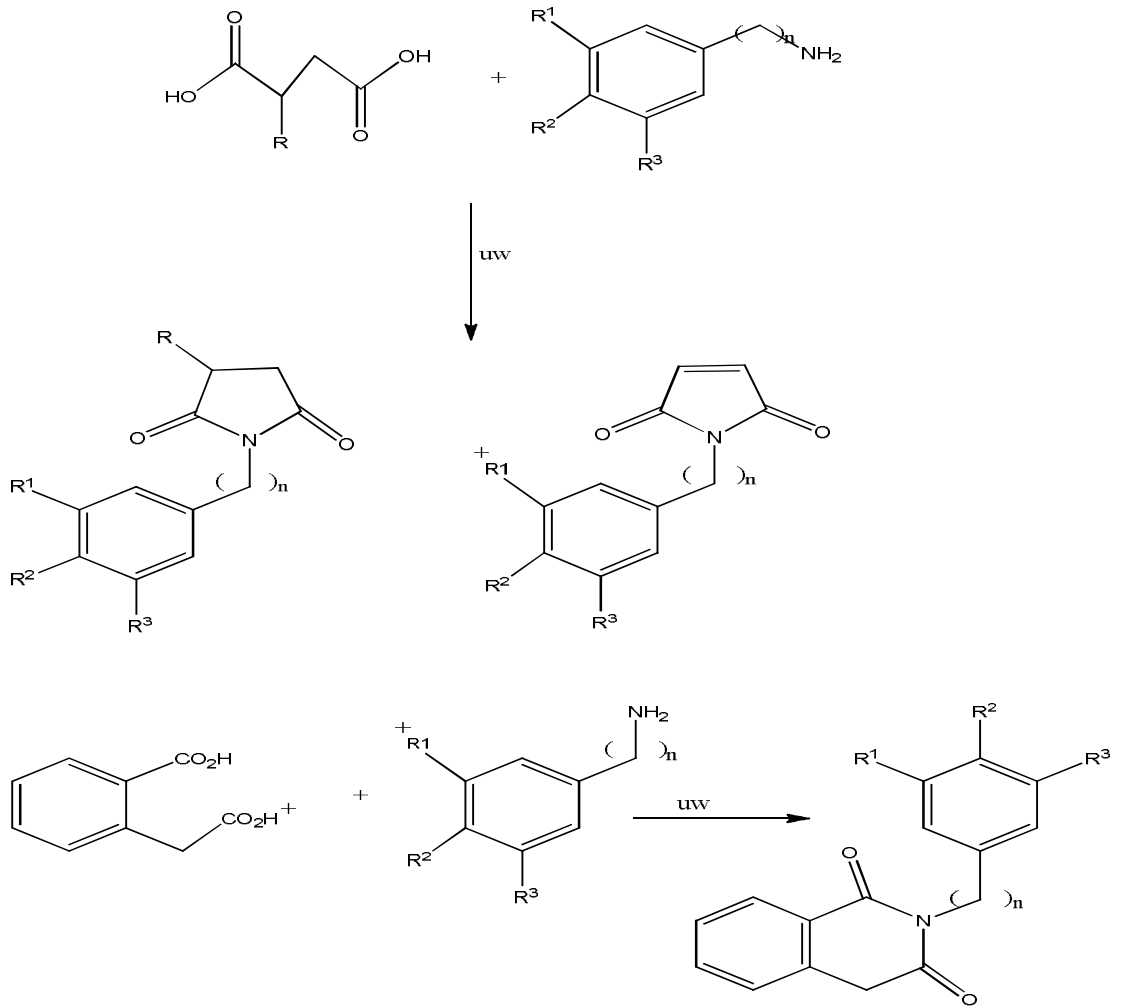
Bilindiği gibi süper- ve subkritik koşullar altındaki suyu ilginç kılan bir özelliği, normal koşullardaki sudan farklı olarak pek çok organik molekül için çok iyi bir çözücü olarak davranabilmesidir. Böylece normal koşullara getirilen su ile tepkime bileşenlerinin faz ayrımı daha kolay gerçekleşebilmektedir. Bu özelliği süper- ve subkritik suya organometalik tepkimelerde kullanımı açısından önemli bir yer kazandırmaktadır.

2.5.Yeşil Kimya Çerçevesinde gerçekleştirilen İmit Sentez Çalışmaları:

Zentz ve Arkadaşları Şekil 2.8. da molekül yapıları verilenN-süstitüe imit türevlerini organik çözücü ortamında sentezleyerek bu maddelerin antimikrobiyal aktivitelerini incelemişlerdir. (Zentz ve ark., 2002)

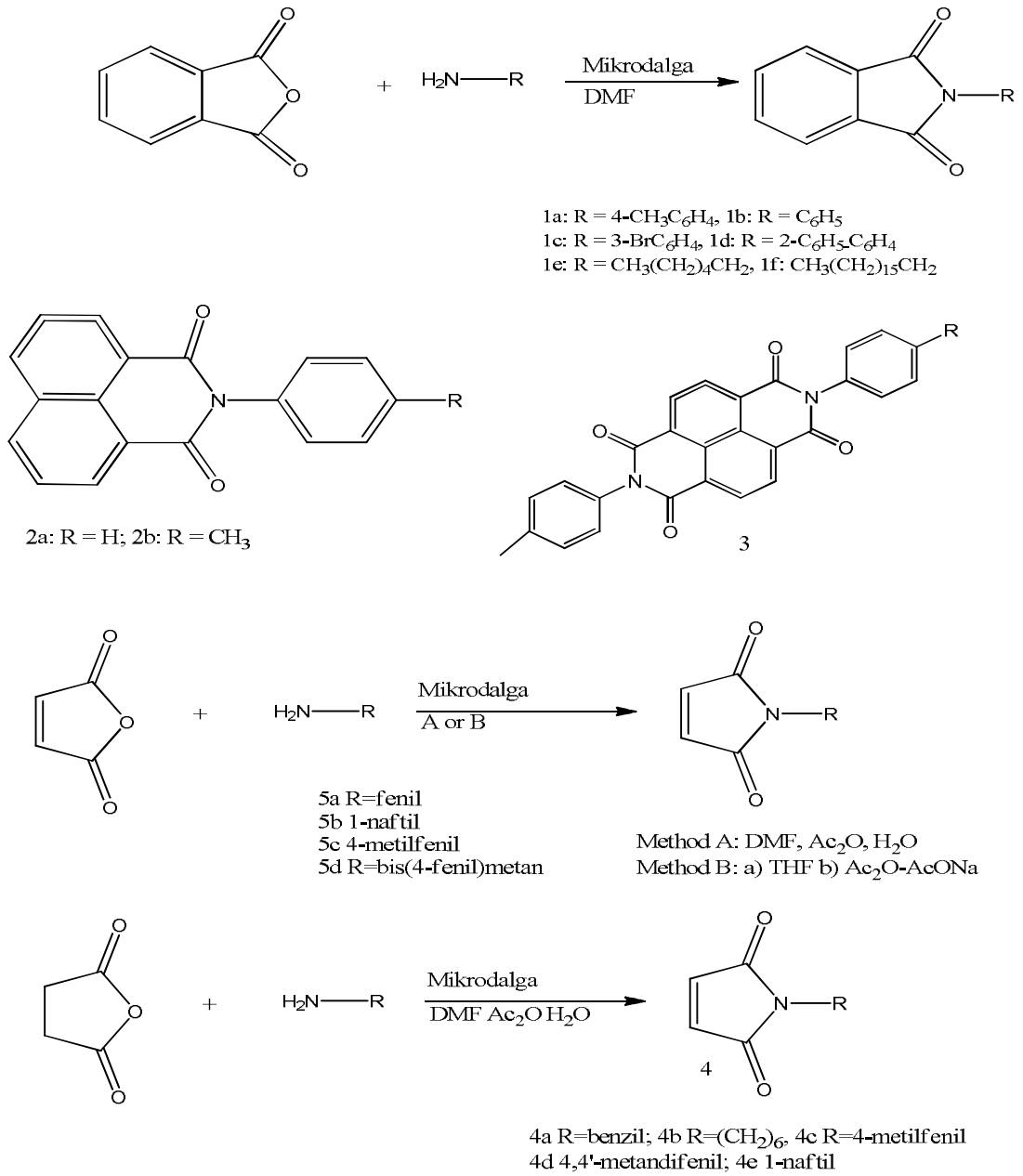
Şekil 2.7. *N*- sübstitüe imit türevleri

Seijas, ve arkadaşları mikro dalga ortamı kullanarak 1,4- ve 1,5-Dikarboksilik asitlerle farklı fonksiyonel gruplara sahip aminler kullanarak süksinimit türevleri sentezlemişlerdir. (Seijas ve ark., , 1999) Bu çalışmaya ilişkin veriler Şekil 2.9 da ayrıntıları ile verilmiştir.



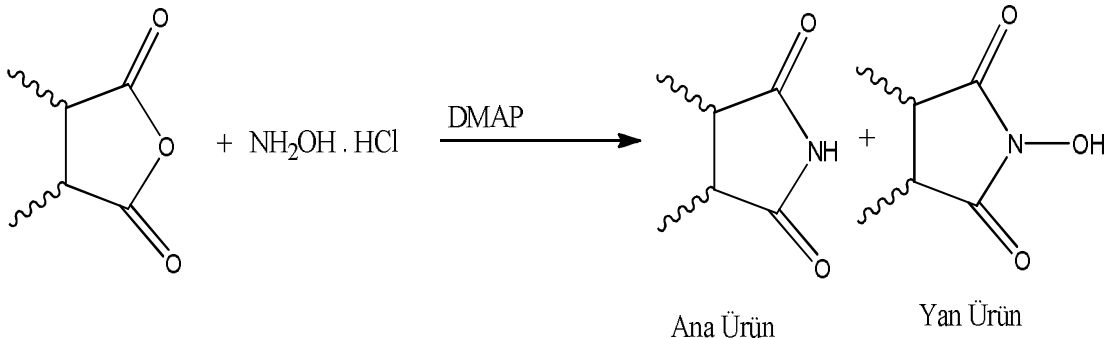
Şekil 2.8. Dikarboksilik asitlerle farklı fonksiyonel gruplara sahip aminlerden arasındaki reaksiyon.

Upadhyay ve arkadaşları ftalimit, 1,8-naftalimit, maleimit ve süksinimit türevlerinin sentezinde geleneksel yöntemler ile mikro dalga destekli yöntemler arasındaki ilişkiyi incelemişlerdir. Bu iki yöntem arasındaki reaksiyon verimleri incelenmiştir. (Upadhyay ve ark., 2010) Şekil 2.10. de bu çalışmaya ait reaksiyon koşulları ayrıntılı olarak verilmiştir.



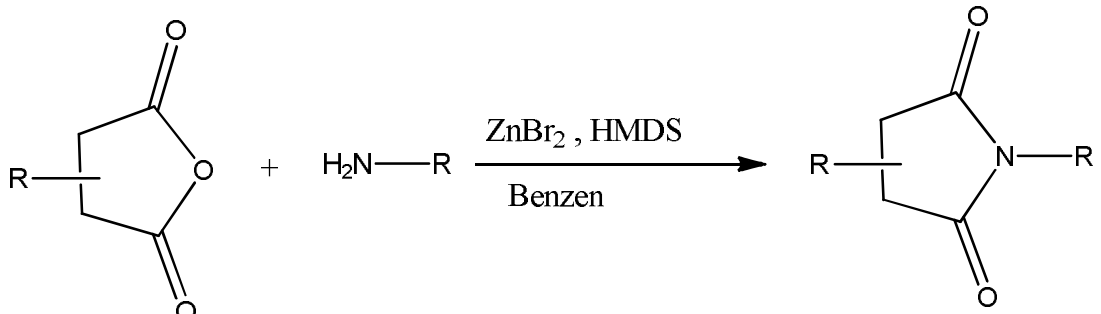
Şekil 2.9. Ftalimit, 1,8-naftalimit, maleimit ve süksinimit türevlerinin sentez reaksiyonları

Benjamin ve arkadaşları hidroksilamin kullanarak DMAP varlığında mikrodalga ışınları ortamında Unsubstitue siklik imit sentezlemiştirlerdir.(Benjamin ve ark., 2008) Şekil 2.11. de bu çalışmaya ait reaksiyon koşulları ayrıntıları ile verilmiştir.



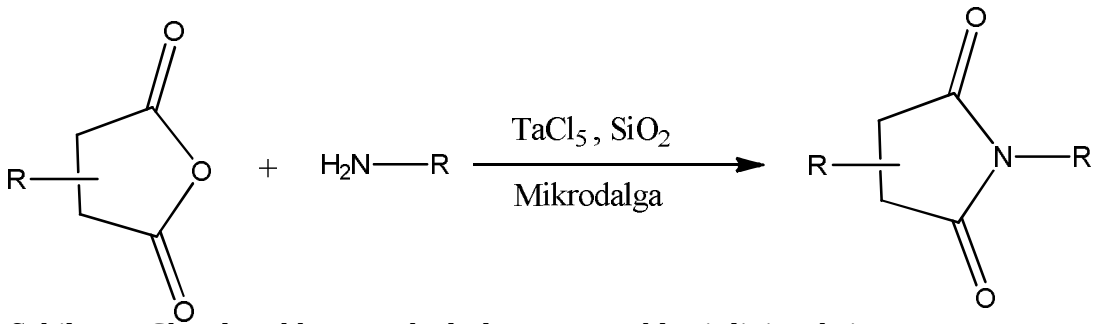
Şekil 2.10. DMAP varlığında mikrodalga ışınları ortamında Unsubstitue siklik imit sentez reaksiyonu.

Reddy ve arkadaşları benzen çözücü ortamında farklı anhidrit türevleri kullanarak hegzametil disilazen koruyucu grubu ile $ZnBr_2$ katalizörü kullanarak farklı n-aril ve n-alkil imitler sentezleyerek reaksiyon verimleri arasında karşılaştırma yapmışlardır. (Reddy ve ark., 1997) Şekil 2.11. de bu çalışmaya ait reaksiyon koşulları ayrıntılı olarak verilmiştir.



Şekil 2.11. Reddy ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği reaksiyon

Chandrasekhar ve arkadaşları, organik çözücüsüz ortamda Levis asiti ($TaCl_5$ -silica gel) varlığında başlangıç bileşiği olarak anhidrit kullanarak imit türevleri sentezleyerek reaksiyon verimlerini incelemişlerdir. (Chandrasekhar ve ark., 1997) Şekil 2.12. de bu çalışmaya ait reaksiyon koşulları ayrıntılı olarak verilmiştir.



Şekil 2.12.Chandrasekhar ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği reaksiyon

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

Propan-1-amin(Merck), bütan-1-Amin(Aldrich),hegzan-1-amin(Sigma-Aldrich), Anilin(Sigma-Aldrich), 2,5-dikloroanilin(Sigma-Aldrich), 2-metoksi-5-nitroanilin(Merck), 2-nitroanilin(Merck), 4-nitroanilin(Merck), dietileter(Merck), sodyumsülfat(Merck), toluen(Merck). Bu kimyasallardan anilin destilasyon ile saflaştırılıp saflığı GC tekniği ile analiz edilmiştir. Diğer Kimyasallar deneylerde herhangi bir önışlem uygulanmadan, temin edildikleri şekilde kullanılmıştır.

3.1.2. Kullanılan Araç ve Gereçler

Reaktör:25 ml hacminde SS-316 malzemeden yapılmış olan kesikli tip reaktördür.Reaktörün içine bir ısı çift girmektedir ve kontrol panelindeki göstergeden reaktörün iç sıcaklığı okunabilmektedir. Reaktörün ayrıca bir basınç ölçer bağlantısı bulunmaktadır.

Reaktörde oksitlenmeyi önlemek için önceden %5 lik H_2O_2 çözeltisi ile 24 saat 350 °C de bekletilerek oksitlenmiştir.



Şekil 3.1. Deneylerde kullanılan reaktör ve ısıtma-soğutma sistemi

3.1.3. Örneklerin GC-MS ile Analizleri

Elde edilen örneklerin GC-MS analizleri Thermo-Finnigan Trace-Mass kütle spektrometresi kullanılarak yapılmıştır. Moleküllerin iyonlaştırılması elektron çarpma(EI) yöntemi kullanılarak sağlanmıştır (70 eV). Analizler 60 m x 0,25 mm x 0,25 m, %5 fenilpolisiloksan (TRX-5MS) kolonda gerçekleştirilmiştir. Kullanılan GC-MS sıcaklık metodu aşağıda verilmiştir.

- Ø Başlangıç sıcaklığı 60 °C'dir, burada 5 dakika beklenir. Dakikada 5 °C lik artışlarla 270 °C ye ulaşılır ve burada 20 dakika beklenir. Enjeksiyondaki Split oranı 50 Enjeksiyon portu sıcaklığı 250 °C dir. Taşıyıcı gaz olarak He gazı kullanılmıştır ve akış hızı 1 ml/dk

3.2. Metot

Deneyde kullanılacak reaktifler ve su reaktöre konulduktan sonra kapağı sıkıca kapatılarak ısıtıcı bölmesine alınmış ve gerekli süre sonunda soğutucu bölmesine alınarak ani bir soğutma işlemi yapılmıştır. Farklı basınç değerlerine ulaşmak için farklı miktarlarda su ve en yüksek verime ulaşmak için tepkirlerin değişken oranları kullanılmıştır.

Reaksiyon sonunda reaktörde bulunan sulu ve organik faz dietileter ile bir ayırma hunisine alınmıştır. Reaktör daha sonra üç kez 15 ml dietileter konularak 100 °C ye ısıtılmış ve oda sıcaklığına soğuduktan sonra bu dietileter fazları da ilk alınan karışımla birleştirilmiştir. Karışımda organik faz ve sulu faz ayırma hunisi yardımı ile ayrıldıktan sonra sulu faz iki kez dietileter ile ekstrakte edilmiş ve eter fazları birleştirildikten sonra sodyum sülfat üzerinde kurutularak GC-MS analizleri için hazır hale getirilmiştir.

3.2.1. Örneklerin Nicel Analizi

Tepkime dönüşümleri örneklerin Thermo-Finnigan GC-FID cihazı ile analiz edilmesiyle hesaplanmıştır. Analizlerde 30 m x 0,25 mm x 0,25 m, %5

fenilpolisiloksan (ZB-5) kolon kullanılmıştır. Dönüşüm hesaplamalarında *standart* yöntemi kullanılmış, dönüşümler başlangıç bileşiğinin tükenen miktarı üzerinden hesaplanmıştır.

GC-FID de kullanılan sıcaklık programları:

- Ø Başlangıç sıcaklığı 60 °C, burada 5 dakika beklenir. Dakikada 5 °C ik artışlarla 270 °C ye ulaşır ve burada 20 dakika beklenir. Enjeksiyondaki Split oranı 50 Enjeksiyon portu sıcaklığı 250 °C dir. Taşıyıcı gaz olarak He gazı kullanılmıştır ve akış hızı 1 ml/dk'dır.

3.2.2. Kolon kromatografisi İle Sentezlenen Ürünlerin İzolasyonu

Çözücü Karışımı:Sentezlenen maddeleri içeren örnekler 3/7 Etanol/Hezgan Çözücü karışımı ile kolon kromatografisi yardımı ile 1 dakikalık zaman aralıkları ile örnekler toplanmıştır. Yukarıdaki GC-FID metodu ile analiz edilmiştir.

3.2.3. FT-IR (KBr)Spektroskopisi İle İzole Edilen Saf Ürünlerin Spektrumlarının Belirlenmesi

Çözücü Sisteminden İzole Edilen Saf Ürünler Kristallendirilerek Perkin Elmer Marka Spectrum RX-I model FT-IR cihazı ile 4000 - 400 cm^{-1} dalga boyu aralığında 4.0 cm^{-1} spektral çözünürlükte tarama yapılarak ürünlerin spectrumları alınmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Yaptığımız çalışmada *N*-aril ve *N*-Alkil Substituesüksinimitlerinsubkritik su ortamında, 250 °C de, herhangi bir katalizör ve organik çözücü kullanmadan sadece suyun bu koşullardaki yüksek ayrışma sabitinden kaynaklanan asidik özelliğinden faydalanılarak gerçekleştirilmeye çalışılmıştır. Suyun bu koşullar altında iyonlarına ayrışma sabiti, normal koşullar altındaki suyunkinden yaklaşık olarak 10^3 kat kadar daha fazladır. Bu koşullarda H^+ ve OH^- iyonlarının derişimi de normal koşullar altındaki suya göre daha fazladır.(Kruse ve Dinjus., 2007)

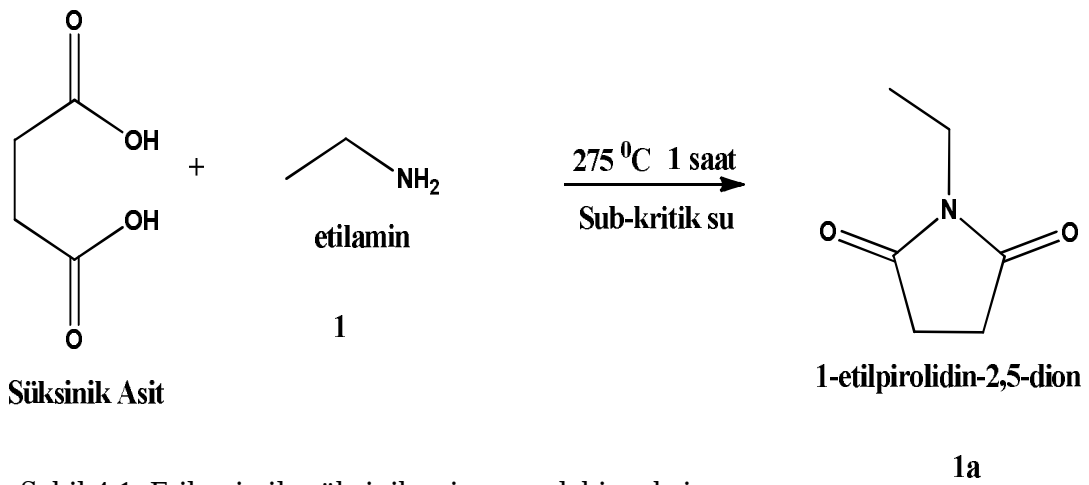
Reaksiyon ortamında H^+ ve OH^- iyonlarının aynı ortamda bulunması bu iki iyon arasında bir nötürleşme tepkimesinin meydana gelmesi olasılığını akla getirebilir. Ancak geleneksel olarak asit/baz katalizörü varlığında gerçekleştirilen ve subkritik su ortamında da gerçekleştirilebilen tepkimelerin çalışıldığı literatür verileri de göstermektedir ki her iyon (H^+ ve OH^-) kendi varlığını koruyabilmektedir. (Nolen ve ark., 2003, Ikushima ve ark., 2001)

Suyun, subkritik koşullar altındaki yüksek iyonlaşma/ayrışma sabitine sahip olmasına başka bir açıklamada bu koşullardaki su moleküllerinden oluşan ağ yapısının veya moleküller arası etkileşimin irdelenmesi ile getirilebilir. (Hoffmann ve ark., 1996) Matubayasi ve arkadaşlarının sub ve süperkritik su ile yaptıkları 1H NMR çalışmaları göstermektedir ki bu koşullarda suyun kimyasal kayma değerleri oldukça fazla miktarda (4.1 ppm e varan değerlerde) aşağı alana kaymaktadır. Bu bilgiler ışığında subkritik su koşullarında su molekülleri arasındaki H bağının azaldığı ve su moleküllerinin ağ yapısı şeklinde değil de birbirleri ile normal ortam koşullarındaki suya kıyasla daha az etkileşir şekilde bulunduğu söylenebilir. Bunun sonucu tek bir su molekülündeki bağlar daha kolay polarize olabilir ve su molekülü iyonlarına kolayca ayrışabilir. Ancak subkritik su ortamında katalizörsüz olarak gerçekleşen geleneksel asit/baz katalizli tepkimelerin mekanizmalarında serbest haldeki H^+ ve OH^- iyonlarının mı yoksa yukarıda bahsedildiği şekliyle kolayca polarize edilebilen bağlara sahip su moleküllerinin mi yer aldığı konusunda kesin bir şey söyleyememekteyiz.

Çalışmamızda gerçekleştirilen sentezlere ait koşullar ve sonuçlar Tablo 4.1 – 4.9 da verilmiştir. Ayrıca tüm deney sonuçları Tablo 4.10 da verilmiştir.

4.1. *N*- AlkilAminlerleSüksinik Asit Arasındaki Tepkimelerinin İncelenmesi

4.1.1. Etil Amin İleSüksinik Asit Arasındaki Tepkimelerinin İncelenmesi



Şekil 4.1. Etilamin ile süksinik asit arasındaki reaksiyon

Tablo 4.1 Etilamin ve süksinik asit arasında 275 °C ve 375 °C deki reaksiyon koşulları ve % verim değerlerinin karşılaştırılması

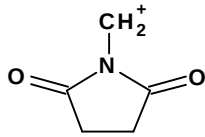
<i>Reaktifler</i>	<i>Oranlar (mmol)</i>	<i>Sıcaklık (°c)</i>	<i>Basınç (psi)</i>	<i>Su miktarı (ml)</i>	<i>Zaman (dk)</i>	<i>Verim (%)</i>
Süksinik Asit + Etilamin	40 :40	275	950	1,8	60	83
Süksinik Asit + Etilamin	40 : 40	375	2900	1,8	60	58

GC-MS Analiz Sonuçları :Oluşan ürünlere ait MS sonuçları aşağıda verilmiştir.

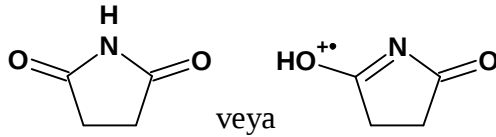
1-etilpirolidin-2,5-dion: m/z : 127 [$C_6H_9NO_2$, M^+]; 112[M^+-CH_3]; 99 [$M^+-C_2H_4$]; 84[$M^+-C_2H_3O$];70[$M^+-C_3H_5O$];56[$M^+-C_3H_5NO$]; 42[$M^+-C_4H_7NO$]

GC-MS Spectrumlarına Ait Parçalanma Ürünleri :

m/z : 112 , 112[M^+-CH_3];



m/z : 99 , 99 [$M^+-C_2H_4$];



Şekil 4.1.a Etilamin ile süksinik asit arasındaki reaksiyon ürününün GC/MS spectrumuna ait Kütle-fragmentleri analizi

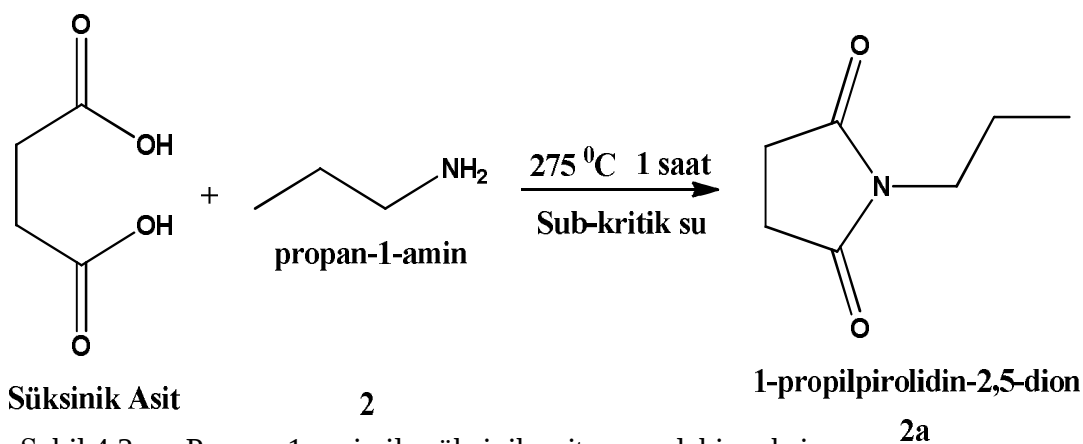
IR (KBr) : cm^{-1} Spektrumları:

3302 cm^{-1} : C-N gerilme titreşimi

1634 cm^{-1} :Siklik imit C=O gerilme titreşimi

734 cm^{-1} : Halkadaki C-H bükülme pikleri

4.1.2. Propan-1-Amin İle Süksinik Asit Arasındaki Tepkimelerinin İncelenmesi



Şekil 4.2. Propan-1-amin ile süksinik asit arasındaki reaksiyon.

Tablo 4.2. Propan-1-amin ve Süksinik asit arasında 275 °C ve 375 °C deki reaksiyon koşulları ve % verim değerlerinin karşılaştırılması

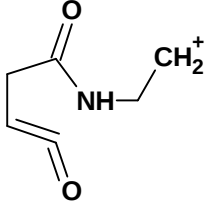
<i>Reaktifler</i>	<i>Oranlar (mmol)</i>	<i>Sıcaklık (°C)</i>	<i>Basınç (psi)</i>	<i>Sumiktarı (ml)</i>	<i>Zaman (dk)</i>	<i>Verim (%)</i>
Süksinik Asit + Propan-1-amin	40 :40	275	1100	5	60	82
Süksinik Asit + Propan-1-amin	40 : 40	375	3100	5	60	62

GC-MS Analiz Sonuçları : Oluşan ürünlere ait MS sonuçları aşağıda verilmiştir.

1-propilpirolidin-2,5-dion: m/z : 141[C₇H₁₁NO₂,M⁺]; 126[M⁺-CH₃]; 113[M⁺-CO]; 99[M⁺-C₃H₆];84 [M⁺-C₃H₅O]; 55[M⁺-C₄H₈NO]; 41[M⁺-C₅H₁₀NO]

GC-MS Spectrumlarına Ait Parçalanma Ürünleri :

m/z:126 , 126 [M⁺-CH₃];



Şekil 4.2.a Propan-1-amin ile süksinik asit arasındaki reaksiyon ürününün GC/MS spectrumuna ait Kütle-fragmentleri analizi

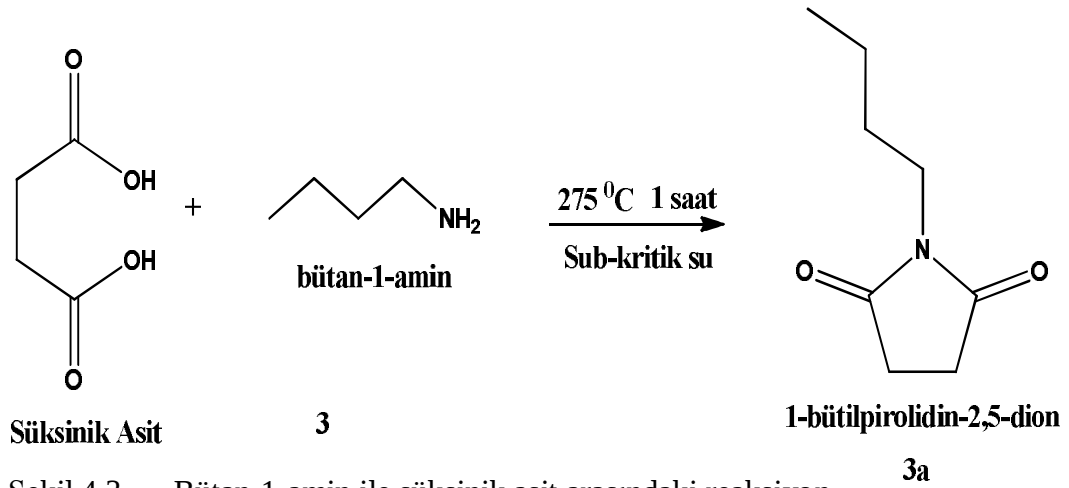
IR (KBr) : cm⁻¹ Spektrumları:

3302 cm⁻¹ : C-N gerilme titreşimi

1634 cm⁻¹ :Siklik imit C=O gerilme titreşimi

734 cm⁻¹ : Halkadaki C-H bükülme pikleri

4.1.3. Bütan-1-amin İle Süksinik Asit Arasındaki Tepkimelerinin İncelenmesi



Şekil 4.3. Bütan-1-amin ile süksinik asit arasındaki reaksiyon.

Tablo 4.3. Bütan-1-amin ve süksinik asit arasındaki 275 °C ve 375 °C deki reaksiyon koşulları ve % verim değerlerinin karşılaştırılması

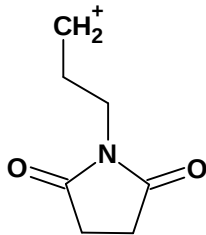
<i>Reaktifler</i>	<i>Oranlar (mmol)</i>	<i>Sıcaklık (°C)</i>	<i>Basınç (psi)</i>	<i>Su miktarı (ml)</i>	<i>Zaman (dk)</i>	<i>Verim (%)</i>
Süksinikasit + Bütan-1-amin	40 :40	275	900	5	60	83
Süksinikasit + Bütan-1-amin	40 : 40	375	3200	5	60	65

GC-MS Analiz Sonuçları :Oluşan ürünlere ait MS sonuçları aşağıda verilmiştir.

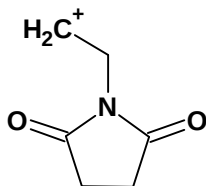
1-bütülpirolidin-2,5-dion: m/z : 155 [$C_8H_{13}NO_2, M^+$]; 140 [$M^+ - CH_3$]; 126 [$M^+ - C_2H_5$]; 112 [$M^+ - C_3H_7$]; 99 [$M^+ - C_4H_8$]; 84 [$M^+ - C_4H_7O$]; 55 [$M^+ - C_5H_{10}NO$]; 41 [$M^+ - C_5H_8NO_2$]

GC-MS Spektrumlarına Ait Parçalanma Ürünleri :

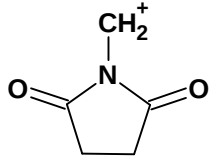
m/z:140 , 140 [$M^+ - CH_3$];



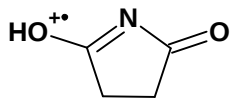
m/z:126 , 126 [$M^+ - C_2H_5$];



m/z:112 , 112[M⁺ - C₃H₇];



m/z:99, 99[M⁺ - C₄H₈];



Şekil 4.3.a Bütan-1-amin ile süksinik asit arasındaki reaksiyon ürününün GC/MS spectrumuna ait Kütle-fragmentleri analizi

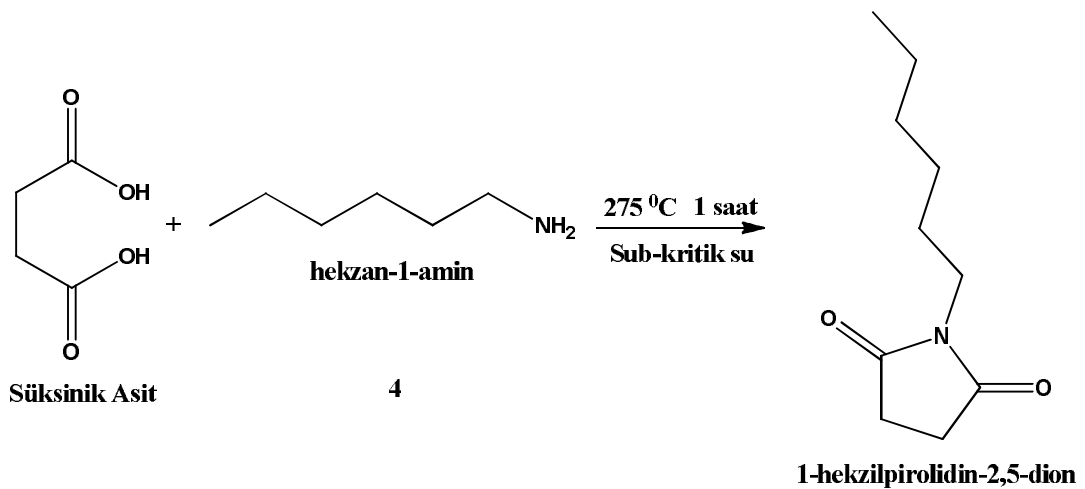
IR (KBr) : cm⁻¹ Spektrumları:

3302 cm⁻¹ : C-N gerilme titreşimi

1634 cm⁻¹ :Siklik imit C=O gerilme titreşimi

734 cm⁻¹ : Halkadaki C-H bükülme pikleri

4.1.4. Hekzan-1-Amin İle Süksinik Asit Arasındaki Tepkimelerinin İncelenmesi



Şekil 4.4. Hekzan-1-amin ile süksinik asit arasındaki reaksiyon.

4a

Tablo 4.4. Hekzan-1-amin ve süksinik asit arasında 275 °C ve 375 °C deki reaksiyon koşulları ve % verim değerlerinin karşılaştırılması

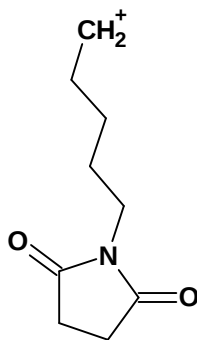
<i>Reaktifler</i>	<i>Oranlar (mmol)</i>	<i>Sıcaklık (°C)</i>	<i>Basınç (psi)</i>	<i>Su miktarı (ml)</i>	<i>Zaman (dk)</i>	<i>Verim (%)</i>
Süksinik Asit + Hekzan-1-amin	40 :40	275	950	5	60	84
Süksinik Asit + Hekzan-1-amin	40 : 40	375	3100	5	60	68

GC-MS Analiz Sonuçları : Oluşan ürünlere ait MS sonuçları aşağıda verilmiştir.

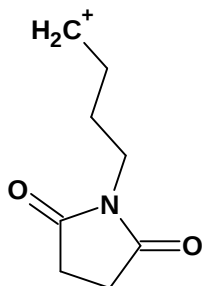
1-Hekzilpirolidin-2,5-dion: m/z : 183 [C₁₀H₁₇NO₂, M⁺]; 168 [M⁺-CH₃]; 154[M⁺-C₂H₅]; 126[M⁺-C₄H₉]; 112 [M⁺-C₄H₉];99 [M⁺-C₆H₁₂]; 84 [M⁺-C₄H₅NO₂]; 71 [M⁺-C₇H₁₂O]; 55 [M⁺-C₇H₁₄NO]; 41 [M⁺-C₈H₁₆NO];

GC-MS Spectrumlarına Ait Parçalanma Ürünleri :

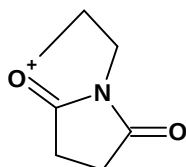
m/z:168 , 168 [M⁺ - CH₃];



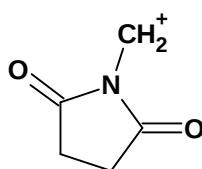
m/z:154, 154[M⁺-C₂H₅];



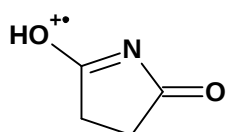
m/z:126 , 126[M⁺-C₄H₉];



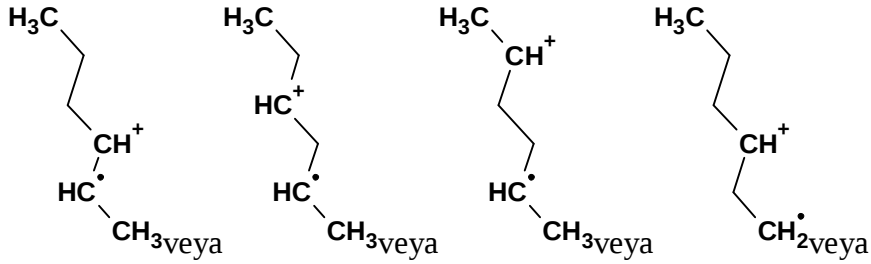
m/z:112 , 112 [M⁺ - C₄H₉];



m/z:99, 99 [M⁺ - C₆H₁₂];



m/z:84 , 84 [M⁺ - C₄H₅NO₂];



Şekil 4.4.a Hekzan-1-amin ile süksinik asit arasındaki reaksiyon ürününün GC/MS spectrumuna ait Kütle-fragmentleri analizi

IR (KBr) : cm⁻¹ Spektrumları:

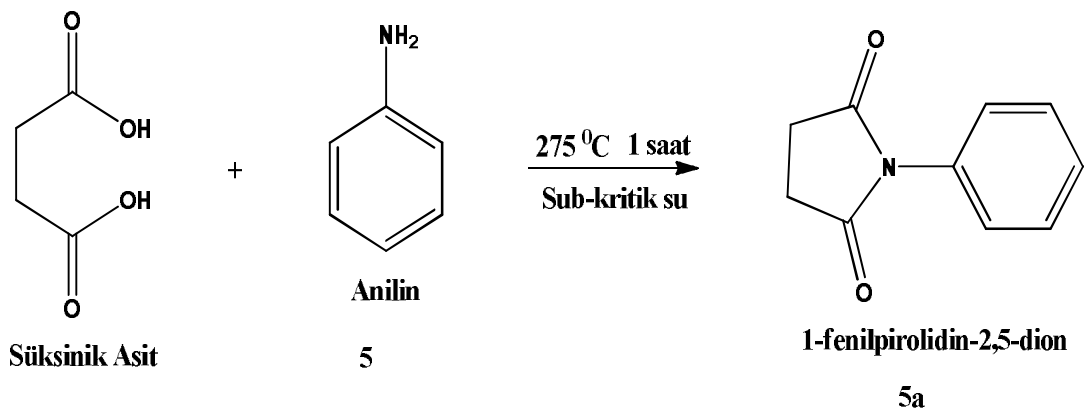
3302 cm⁻¹ : C-N gerilme titreşimi

1634 cm⁻¹ : Siklik imit C=O gerilme titreşimi

734 cm⁻¹ : Halkadaki C-H bükülme pikleri

4.2. N-ArilAminlerleSüksinik Asit Arasındaki Tepkimelerinin İncelenmesi

4.2.1. AnilinİleSüksinik Asit Arasındaki Tepkimelerinin İncelenmesi



Şekil 4.5. Anilin ile süksinik asit arasındaki reaksiyon.

Tablo 4.5. Anilin ve süksinik asit arasında 275 °C ve 375 °C deki reaksiyon koşulları ve % verim değerlerinin karşılaştırılması

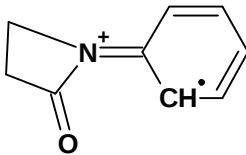
<i>Reaktifler</i>	<i>Oranlar (mmol)</i>	<i>Sıcaklık (°C)</i>	<i>Basınç (psi)</i>	<i>Su miktarı (ml)</i>	<i>Zaman (dk)</i>	<i>Verim (%)</i>
Süksinik Asit + Anilin	40 :40	275	950	5	60	68
Süksinikasit + Anilin	40 : 40	375	3100	5	60	62

GC-MS Analiz Sonuçları : Oluşan ürünlere ait MS sonuçları aşağıda verilmiştir.

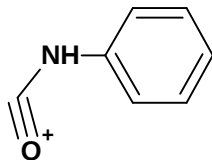
1-fenilpirolidin-2,5-dion: m/z : 175 [$C_{10}H_9NO_2$, M^+]; 147 [M^+-CHO];120 [$M^+-C_3H_3O$];77[$M^+-C_4H_4NO_2$]; 55[$M^+-C_7H_6NO$];51[$M^+-C_6H_6NO_2$];

GC-MS Spectrumlarına Ait Parçalanma Ürünleri :

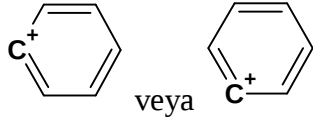
m/z: 147 , 147 [M^+-CHO];



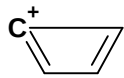
m/z:120 , 120 [$M^+-C_3H_3O$];



m/z:77 , $77[M^+ - C_4H_4NO_2]$;

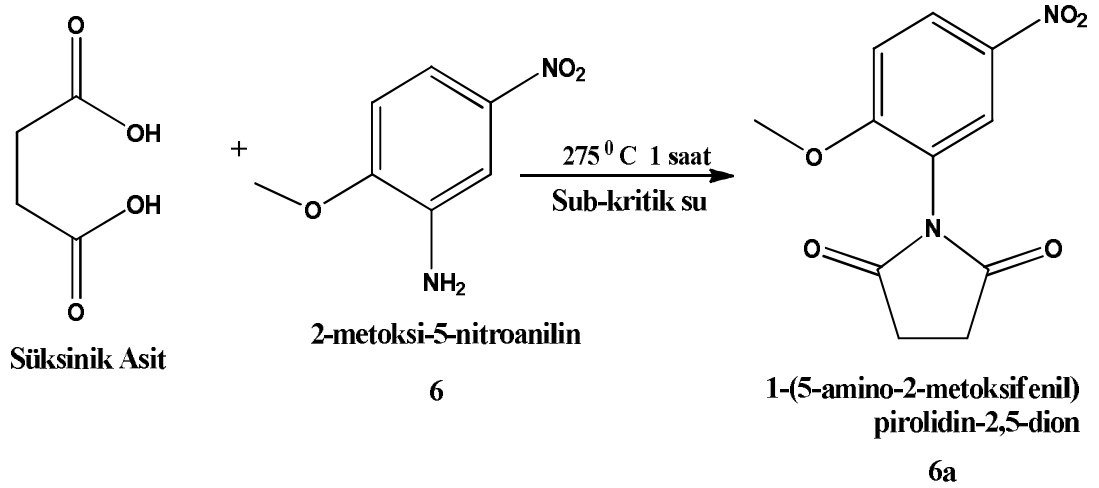


m/z:51 , $51[M^+ - C_6H_6NO_2]$;



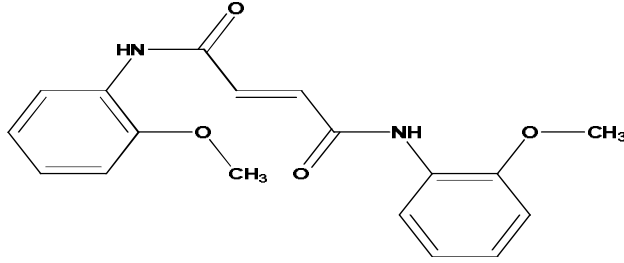
Şekil 4.5.a Anilin ile süksinik asit arasındaki reaksiyon ürününün GC/MS spectrumuna ait Kütle-fragmentleri analizi

4.2.2. 2-metoksi-5-nitroanilin ile Süksinik Asit Arasındaki Tepkimelerinin İncelenmesi



Şekil 4.6. 2-metoksi-5-nitroanilin ile süksinik asit arasındaki reaksiyon.

Oluşan reaksiyon Ürünü:



*N*¹,*N*⁴-bis(2-metoksifenil)fumaramid

Şekil 4.6.a 2-metoksi-5-nitroanilin ile süksinik asit arasındaki reaksiyon sonucu oluşan esterleşme ürünü.

Tablo 4.6. 2-metoksi-5-nitroanilin ve süksinik asit arasında 275 °C ve 375 °C deki reaksiyon koşulları ve % verim değerlerinin karşılaştırılması

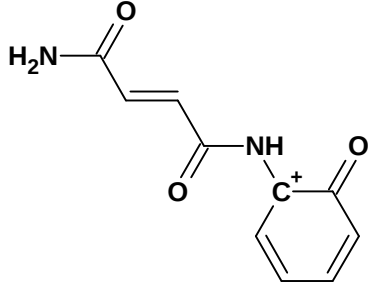
<i>Reaktifler</i>	<i>Oranlar (mmol)</i>	<i>Sıcaklık (°C)</i>	<i>Basınç (psi)</i>	<i>Su miktarı (ml)</i>	<i>Zaman (dk)</i>	<i>Verim (%)</i>
Süksinik Asit + 2-metoksi-5-nitroanilin	40 :40	275	950	1,8	60	68
Süksinik Asit + 2-metoksi-5-nitroanilin	40 : 40	375	2900	1,8	60	Ürün gözlenmemiştir.

GC-MS Analiz Sonuçları :Oluşan ürünlere ait MS sonuçları aşağıda verilmiştir.

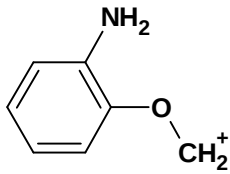
*N*₁,*N*₄-bis(2-metoksifenil)fumaramid: *m/z* : 313 [*C*₁₈*H*₁₈*N*₂*O*₄, *M*⁺];205 [*M*⁺-*C*₈*H*₉*O*];122 [*M*⁺-*C*₁₁*H*₁₀*NO*₃]; 106[*M*⁺-*C*₁₁*H*₁₂*N*₂*O*₃]; 78 [*M*⁺-*C*₁₃*H*₁₆*N*₂*O*₃]; 55 [*M*⁺-*C*₁₅*H*₁₅*N*₂*O*₃];40 [*M*⁺-*C*₁₆*H*₁₆*N*₁*O*₄];

GC-MS Spectrumlarına Ait Parçalanma Ürünleri :

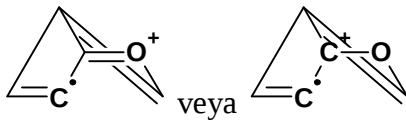
m/z:205 , 205 [$M^+ - C_8H_9O$];



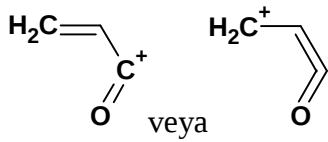
m/z:122 , 122 [$M^+ - C_{11}H_{10}NO_3$];



m/z:78 , 78 [$M^+ - C_{13}H_{16}N_2O_3$];

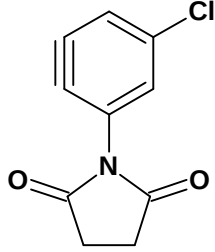


m/z:55 , 55 [$M^+ - C_{15}H_{15}N_2O_3$];

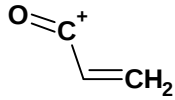


Şekil 4.6.b 2-metoksi-5-nitroanilin ile süksinik asit arasındaki reaksiyon ürününün GC/MS spectrumuna ait Kütle-fragmentleri analizi

m/z:207 , 207 [M⁺-HCl];

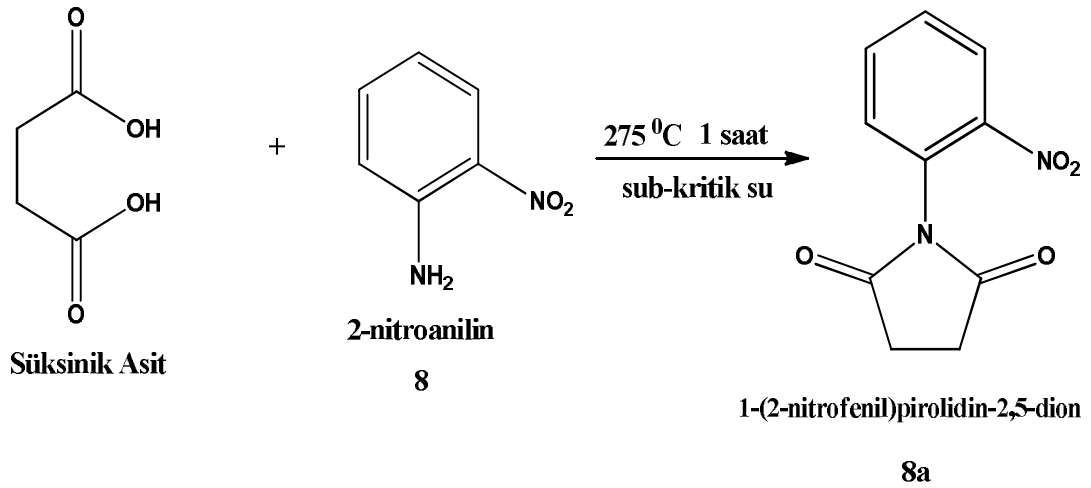


m/z:55 , 55[M⁺- C₇H₄Cl₂NO]



Şekil 4.7.a 2,5-dikloroanilin ile süksinik asit arasındaki reaksiyon ürününün GC/MS spectrumuna ait Kütle-fragmentleri analizi

4.2.4. 2-nitroanilin ile Süksinik Asit Arasındaki Tepkimelerinin İncelenmesi

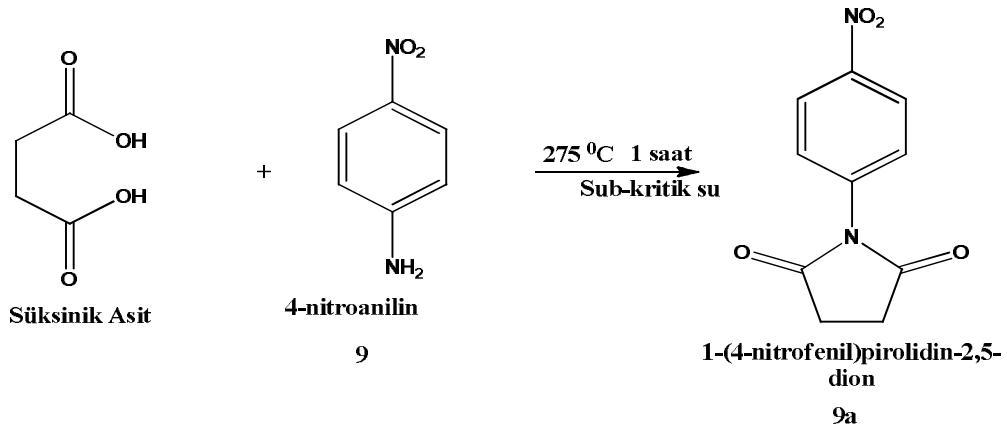


Şekil 4.8. 2-nitroanilin ile süksinik asit arasındaki reaksiyon.

Tablo 4.8. 2-Nitroanilinve süksinik asit arasında 275 °C ve 375 °C deki reaksiyon koşulları ve % verim değerlerinin karşılaştırılması

<i>Reaktifler</i>	<i>Oranlar (mmol)</i>	<i>Sıcaklık (°C)</i>	<i>Basınç (psi)</i>	<i>Su miktarı (ml)</i>	<i>Zaman (dk)</i>	<i>Verim (%)</i>
Süksinik Asit + 2-nitroanilin	40 :40	275	950	1,8	60	Ürün gözlenmemiştir
Süksinik Asit + 2-nitroanilin	40 : 40	375	2900	1,8	60	Ürün gözlenmemiştir.

4.2.5. 4-nitroanilin İle Süksinik Asit Arasındaki Tepkimelerinin İncelenmesi

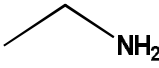
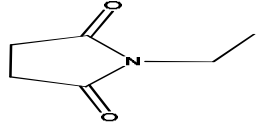
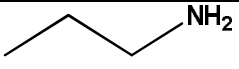
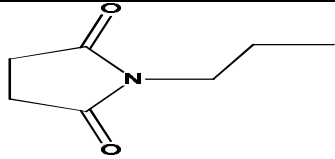
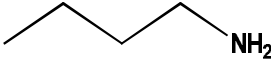
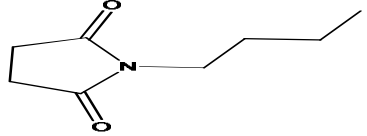
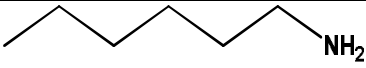
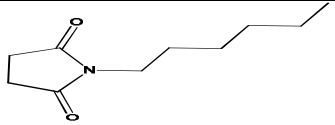
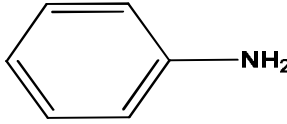
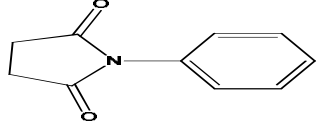
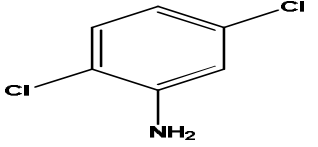
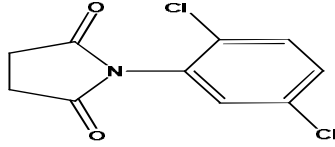
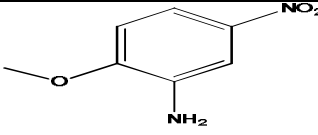
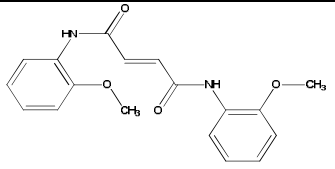
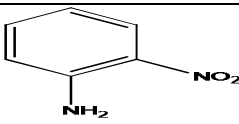
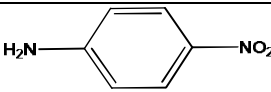


Şekil 4.9. 4-nitroanilin ile süksinik asit arasındaki reaksiyon.

Tablo 4.9. 4-Nitroanilin ve süksinik asit arasında 275 °C ve 375 °C deki reaksiyon koşulları ve % verim değerlerinin karşılaştırılması

<i>Reaktifler</i>	<i>Oranlar (mmol)</i>	<i>Sıcaklık (°c)</i>	<i>Basınç (psi)</i>	<i>Su miktarı (ml)</i>	<i>Zaman (dk)</i>	<i>Verim (%)</i>
Süksinik Asit + 4-Nitroanilin	40 :40	275	950	1,8	60	Ürün Gözlenmemiştir.
Süksinik Asit + 4-Nitroanilin	40 : 40	375	2900	1,8	60	Ürün Gözlenmemiştir

Tablo 4.10. N- Substitüe imit verimlerinin çalışma sıcaklığına bağlı olarak değişimi

Sıra No	Amin Türevleri	Ürünler (%)	275 °C	375 °C
			Verim (%)	Verim (%)
1			83	58
2			82	62
3			83	65
4			84	68
5			78	62
6			68	-----
7			68	-----
8		Reaksiyon Gerçekleşmedi	----- -	----- -
9		Reaksiyon Gerçekleşmedi	----- -	----- -

Çalışmamızda sentezi amaçlanan Süksinimit türevleri için çok fazla alternatif yöntem mevcut değildir. Genel olarak karboksilik asit önce asit anhidrite dönüştürülür ve ardından kuvvetli asit veya Lewis asidi ortamında bir aminle tepkimesi gerçekleştirilir. Ancak bu yöntemle kullanılan Lewis asitleri ve kuvvetli asitler ciddi çevre sorunlarına neden olmaktadır. Sub-kritik suyun yüksek ayrışma sabitinden ve süperkritik suyun organik bir çözücü gibi davranabilmesi özelliğinden faydalanarak bu tepkimelerin daha uygun ortamlarda gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır. Çeşitli imit türevlerinin her hangi bir katalizör kullanmadan SubKSu ve SKSu ‘un çözücü olarak kullanıldığı reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. SubKSu ve SKSu çözücü olarak kullanıldığı imit reaksiyonlarına literatürde henüz rastlanmamıştır. Daha önce bu koşullarda yapılan bir çalışma olmaması da bu çalışmayı gerçekleştirmek için önemli bir etkenidir.

Çalışmamızda *N*-süstitüe süksinimit sentezinde çalışma koşullarının reaksiyon verimi üzerine önemli bir etkisi olduğu gözlenmiştir. Tablo 4.1. – Tablo 4.9. da verildiği gibi sub-kritik su ortamında verimler % 82-84 arasında değişirken süperkritik su ortamında verimin % 58-68 arasında değiştiği gözlenmiştir. 275 °C de *N*-hekzil süksinimit sentez verimi % 84 olarak gözlenirken (Tablo 4.4) (en yüksek verim) 375 °C de *N*-hekzil süksinimit verimi % 68 (Tablo 4.4) olarak belirlenmiştir. 375 °C de en düşük verim *N*-etil süksinimit sentezinde (% 58) gözlenirken (Tablo 4.1) , 275 °C de % 82 verimle *N*-propil süksinimit sentezinde gözlenmiştir. (Tablo 4.2) Ayrıca çalışmamızdaki ürünlerin verimlere reaksiyon koşullarına bağlı olarak Tablo 4.1 de *N*-etil süksinimit verimi 275 °C de % 83 , 375 °C de % 58 , Tablo 4.2 de *N*-propil süksinimit verimi 275 °C de % 82 , 375 °C de % 62 , Tablo 4.3 de *N*-bütilsüksinimit verimi 275 °C de % 83 , 375 °C de % 65 , Tablo 4.4 de *N*-hekzil süksinimit verimi 275 °C de % 84 , 375 °C de % 68 , Tablo 4.5 de *N*-fenilsüksinimit verimi 275 °C de % 78 , 375 °C de % 62 , Tablo 4.6 da *N*₁,*N*₄-bis(2-metoksifenil)fumaramid verimi 275 °C de % 68 , Tablo 4.7 de *N*-2,5-diklorofenil süksinimit verimi 275 °C de % 68 olarak verilmiştir.

Aromatik aminlerle gerçekleştirilen reaksiyonların verimleri alkil aminlerden biraz farklı olmakla beraber iyi derecede sonuçlar vermiştir. 275 °C de *N*-fenilsüksinimitiğin en yüksek verimi (% 78) gözlenirken 375 °C de aynı madde % 62 verimle sentezlenebilmiştir.

Reaksiyon verimleri incelendiğinde *N*-substitüe süksinimit sentezinde düz zincirli aminlerin daha yüksek verimlerle ürüne dönüşürken aromatik aminlerde substituentlerin varlığının imit oluşumunu azalttığı görülmektedir. Aromatik aminlerde nitro gibi elektron çeken substituentlerin reaktiviteyi azalttığı, bu bağlamda nitro grubunun elektron çekici özelliğinin amin grubu üzerindeki elektron yoğunluğunun azaltmasının imin oluşumun engellediği düşünülmüştür. SKSu ortamındaki yüksek sıcaklık aromatik aminlerde siterik engeline etkisi ile imit oluşumuna engellediği görülmüştür.

İmit sentezi ile ilgili Bölüm 2.5. de bahsettiğimiz diğer bilimsel çalışmalarda araştırmacılar reaksiyonları organik çözücü ortamında katalizör yada Lewis asiti varlığında mikro dalga destekli olarak gerçekleştirmişlerdir. Seijas, ve arkadaşları, reaksiyonlarında başlangıç bileşiği olarak farklı –R grupları içeren 1,4- ve 1,5-dikarboksilik asit kullanmışlardır. Sentezledikleri imit türevleri bizim sentezlediğimiz bileşiklerden farklı olmalarına rağmen verimlerin % 78-92 arasında değiştiğini belirtmişlerdir.(Seijas ve ark., 1999) Upadhyay ve araştırma arkadaşları reaksiyonda başlangıç bileşiği olarak ftalik anhidrit kullanarak DMF, Ac₂O, H₂O yada THF, Ac₂O, AcONa katalizörleri varlığında mikrodalga ışınlarından faydalanmışlardır. Mikro dalga ışınlarının etkisi klasik yöntemlerdeki verilerle kıyaslamışlardır. Çalışmalarında farklı sıklık imitler sentezlemişlerdir ve verim oranları, farklı reaksiyon sürelerine göre % 63-94 arasında değiştiğini belirtmişlerdir. (Upadhyay ve ark., 2010) Benjamin ve arkadaşları hidroksil amin kullanarak DMAP katalizörü varlığında unsüstitüe sıklık imit sentezlemişlerdir. Reaksiyon verimleri % 61-97 arasında değiştiğini belirtmişlerdir. Reddy ve arkadaşlarının çalışması ise klasik imit sentez yöntemleri arasında yer alan organik çözücü ortamında ZnBr₂ katalizörü varlığında gerçekleştirilen imit sentezlerine örnek teşkil etmektedir. Farklı reaksiyon sürelerine göre verim değerleri %87-94 arasında değiştiğini belirtmişlerdir. (Reddy ve ark., 1997) Chandrasekhar ve arkadaşlarının çalışması ise

klasik imit sentezi ile yeşil kimya arasındaki geçiş çalışmaları arasındaki ara basamak olarak nitelendirebiliriz. Çünkü bu çalışma klasik imit sentez yöntemleri yerine organik çözücüsüz ortamda daha doğa dostu olan TaCl₅-silica gel Levis asiti varlığında mikro dalga ışınları varlığında gerçekleştirilmiş bir çalışmadır. Bu reaksiyonlardada farklı reaksiyon sürelerinde % verim değerleri % 79-92 arasında değiştiğini belirtmişlerdir. (Chandrasekhar ve ark., 1997)

Bu çalışmamızda elde edilen deneysel verileri yukarıda bahsettiğimiz ve daha önce yapılmış olan bilimsel çalışmalarla kıyasladığımızda sub-kritik suyun *N*-substitue süksinimit sentezi için hem iyi bir reaktif hem de temiz bir tepkime ortamı oluşturduğu söyleyebiliriz. Ayrıca yukarıda bahsedilen çalışmaların katalizörvarlığında gerçekleştirildiğini dikkate alırsak, bizim çalışmamız SubKSu koşullarında atık oluşturabilecek herhangi bir katalizör kullanılmadan gerçekleştirilmiş, *Yeşil Kimyafelsefesine* uygun alternatif bir sentez yöntemi oluşturmuştur. Aynı zamanda dünya üzerinde en bol bulunan, çevreye zararsız ve ucuz olan suyun sub-kritik koşullar altında bir dizi organik tepkime için uygun bir çözücü olduğu da bu çalışma sonucu elde edinilen bilgiler arasındadır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Günümüzde gerçekleştirilen organik reaksiyonların neredeyse tamamı çevreye zararlı organik çözücüler içerisinde ve atık madde oluşturan katalizörler kullanılarak yapılmaktadır. Klasik yöntemlerde imit sentezi, giriş reaktifi olarak organik çözücü ortamında Lewis asidi varlığında organik asitlerden daha reaktif olan asit anhidriti kullanımını gerektirmektedir. Organik asit anhidritini üretmek ise ek maliyet oluşturmaktadır.

Bu çalışmamızda organik çözücü ortamı yerine SubKsu kullanırken ve Lewis asitine ihtiyaç duyulmamıştır. Başlangıç bileşeni olarak asit anhidriti yerine organik asit kullanılarak daha çevreci ve ekonomik bir reaksiyon gerçekleştirilmiştir.

Su kolay temin edilebilen, ucuz ve çok güvenli bir çözücü olmasının yanı sıra, sıcaklık ve basıncın değiştirilmesiyle sağlanan olağanüstü fizikokimyasal özellikleri sayesinde, süper kritik akışkan olarak, bilinen pek çok organik reaksiyonun katalizör kullanılmadan gerçekleştirilebildiği bir ortam olabilmektedir. Suyun bu özel koşullarında çalışmanın bir başka önemli avantajı ise, reaktör soğutulduğu zaman reaksiyon ortamında su normal koşullarına döndüğü için özellikle su da çözünmeyen ürünlerin ayrıca bir saflaştırma işlemine gerek kalmadan reaksiyon ortamında uzaklaştırılabilmesidir.

Sub-kritik su, alışılmış organik çözücülerden farklı olarak pekçok avantaja sahiptir. Sub-kritik su, etkin şekilde kullanıldığı zaman ucuz bir çözücüdür ve bu nedenle en ekonomik çözücülerden biridir. Aynı zamanda alışılmış organik çözücülerden daha güvenlidir. Endüstriyel açıdan bakıldığında, iki fazlı bir sistemin kullanımı sudan ürünlerin kolay ayrılmasını sağlar. Son olarak, su çevre dostudur ve organik çözücüler tarafından kaynaklanan çevre kirliliği sorunlarını ortadan kaldıracaktır.

Çalışmamızda elde edilen sonuçlar dikkate alındığında, hızlı ve temiz bir yöntem olan sub-kritik su kullanarak. *N*-substitüe süksinimit sentezinde, çalışmamızda denenmemiş olan özellikle elektron sağlayan substitüentler taşıyan aromatikaminlerin reaksiyonu incelenebilir.

KAYNAKLAR

- ACKERMANN, L., KASPAR, L.T., 2007. TiCl_4 -Catalyzed Indirect Anti-Markovnikov Hydration of Alkynes: Application to the Synthesis of Benzo[b]furans. *J. Org. Chem.*, 72:6149-6153.
- AFTAB, S., KARIM, C. S., JOHANSSON AND JOEL K. W., 1995. Maleimide-mediated protein conjugates of a nucleoside triphosphate gamma-S and an inter nucleotide phosphorothioatediester, *NucleicAcids Research*, Vol. 23, No. U 2037-2040.
- AMATORE, C., BLART, E., GENET, J. P., JUTAND, A., LEMAIRE-AUDOIRE, S., SAVIGNAC, M., 1995. New synthetic applications of water-soluble acetate Pd/TPPTS catalyst generated in Situ. evidencefor a true Pd(0) species intermediate. *J. Org. Chem.*,60:6829-6839.
- AN, J., BAGNELL, L., CABLEWSKI, T., STRAUSS, C., R., TRAINOR, R. W., 1997. Applications of High-Temperature Aqueous Media for Synthetic Organic Reactions, *J. Org. Chem.*, 62:2505-2511.
- ANASTAS, P.T.,and WARNER, J.C., 1998. *Green Chemistry: Theory and Practice*. Oxford University Press, New York.
- ANASTAS, P. T.,WILLIAMSON, T. C., 1998. *Green Chemistry: Designing Chemistry for Enviroment*, Washington.
- ANDERSON, S., ANDERSON, H. L., 1996. Synthesis of a Water-Soluble Conjugated [3] Rotaxane.*Angew.Chem.,Int. Ed. Engl.*,35:1956-1959.
- BABA, T., KIZUKA, H.,HANDA, H., ONO, Y., 2000. Reaction of ketones oraldehydes with 1-alkynes oversolid-basecatalysts. *Applied Catalysis A: General*, 194:203–211.
- BAIDOSI, W., GOREN, N., BLUM, J., SCHUMANN, H., HEMLING, H., 1993. Homogeneous and bi phasic oligomerization of terminal alkynes by some water soluble rhodium catalysts. *J. Mol. Catal.*,85:153-162.
- BRESLOW, R., 1991. Hydrophobic effects on simple organic reactions in water. *Acc. Chem. Res.*, 24(6):159-164.

- BRESLOW, R., MAITRA, U., RIDEOUT, D., 1983. Selective Diels–Alder reactions in aqueous solutions and suspensions, *Tetrahedron Lett.*, 24 1901–1904.
- CHANDRASEKHAR, S., TAKHI, M., UMA, G., 1997. *Tetrahedron Lett.*, 38, 8089-8092.
- CHANDLER, K., DENG, F., DILLOW, A. K., LIOTTA, C. L., ECKERT, C. A., 1997. Ind. Alkylation Reactions in Near-Critical Water in the Absence of Acid Catalysts *Eng. Chem. Res.*, 1997, 36, 5175-5179.
- CHANDLER, K., LIOTTA, C. L., ECKERT, C. A., SCHIRALDI, D., 1998. Tuning alkylation reactions with temperature in near-critical water *AIChE J.*, 44, 2080-2087.
- CHANDLER, K., LIOTTA, C. L., ECKERT, C. A., SCHIRALDI, D., 1998. Tuning Alkylation Reactions with Temperature in Near-Critical Water. *AIChE J.*, 44:2080-2087.
- COMISAR, C. M., SAVAGE, P. E., 2004. Kinetics of crossed aldol condensations in high-temperature water, *Green Chem.*, 6, 227–231.
- COZZI, P. G., 2003. Enantioselective Alkynylation of Ketones Catalyzed by Zn(Salen) Complexes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42:2895 – 2898.
- DA SETTIMO, A., PRIMOFIORE, G., DA SETTIMO, F., SIMORINI, F., LA MOTTA, C., MARTINELLI, A., BOLDRINI, 1996. *Eur. J. Med. Chem.*, Vol 31, 49.
- ELLIS, B., HIJJI, Y., 2008. The Synthesis of Unsubstituted Cyclic Imides Using Hydroxylamine under Microwave Irradiation *Molecules*, 13, 157-169.
- FREDERIC ZENTZ, ALAIN VALLA, REGIS LE GUILLOU, ROGER LABIA, ANNE-GABRIELLE MATHOT AND DANIELLE SIROT, 2002. Synthesis and anti microbial activities of *N*-substituted imides, *Farmaco Prat.*, 57(5):421-6.
- GHANDI, K., ADDISON-JONES, B., BRODOVITCH, J. C., MCCOLLUM, B. M., MCKENZIE, I., PERCIVAL, P. W., 2003. Enolization of Acetone in Super heated Water Detected via Radical Formation, *J. Am. Chem. Soc.*, 125 9594–9595.

- HOFFMANN, M. M., and CONRADI, M. S., 1997. Are There Hydrogen Bonds in Super critical Water, *J. Am. Chem. Soc.*, 119:3811-3817.
- IKUSHIMA, Y., HATAKEDA, K., SATO, O., YOKOYAMA, T., ARAI, M. J., 2000. Acceleration of Synthetic Organic Reactions Using Supercritical Water: Noncatalytic Beckmann and Pinacol Rearrangements *Am. Chem. Soc.*, 122, 1908-1918.
- ISRAELSOHN, O., VOLLHARDT, K.P. C., BLUM, J., 2002. Further studies on hydration of alkynes by the PtCl_4 -CO catalysis. *J. Of Molecular Catalysis A: Chemical*, 184:1-10.
- JEROME, K. S., and PARSONS, E. J., 1993. Metal-Catalyzed Alkyne Cyclotrimerizations in Supercritical Water, *Organometallics*, 12:2991-2993.
- JIA, S., SHEN, Z., GU, D., HUANG, X., 2005. Ultrasound-promoted alkynylation of ethynylbenzene to ketones under solvent-free condition. *Ultrasonics Sonochemistry*, 12:161-163.
- JULIO A. SEIJAS, M. PÍLAR VAZQUEZ-TATO, M. MONTSERRAT MARTÍNEZ, GONZALO NÚÑEZ-CORREDOIRA 1999. Chem Inform Abstract: Direct Synthesis of Imides from Dicarboxylic Acids Using Microwaves, *J. Chem. Res. (S)*, 420-421
- KAMRAN K., DAVID J., BETTING A., REIKO E., YAMADA A., MICHAEL B., KRISTOPHER K., STEWARD A., B., JOHN M., TIMMERMAN, B., 2009. Maleimide conjugation markedly enhances the immunogenicity of both human and murine idiotype-KLH vaccines, *Molecular Immunology*, 46 448-456.
- KATRITZKY, A. R., LUXEM, F. J., SISKIN, M., 1990. Aqueous High-Temperature Chemistry of Carbo- and Heterocycles. 6. Monosubstituted Benzenes with Two Carbon Atom Side Chains Unsubstituted or Oxygenated at the α -Position, *Energy and Fuels*, 4:518-524.
- KESKIN, S., KAYRAK-TALAY, D., AKMAN, U., HORTAÇSU, Ö., 2007. A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications, *J. of Supercritical Fluids*, 43:150-180.

- KUMAR, A., 2005. Salt Effects on Diels–Alder Reaction Kinetics, *Chem. Rev.*, 101 1–19.
- KRUSE, A., DINJUS, E., 2007. Hot compressed water as reaction medium and reactant: Properties and synthesis reactions, *J. of Supercritical Fluids*, 39:362-380.
- LEYVA, A., and CORMA, A., 2009. Isolable Gold(I) Complexes Having One Low-Coordinating Ligand as Catalysts for the Selective Hydration of Substituted Alkynes at Room Temperature without Acidic Promoters. *J. Org. Chem.*, 74:2067-2074.
- LI, C. J., 2005. Organic Reactions in Aqueous Media, *Chem. Rev.*, 105/8: 3095-3165.
- MANLEY, J.B., ANASTAS, P.T., and CUE, B.W.Jr., 2008. Frontiers in Green Chemistry: meeting the Grand challenges for sustainability in R&D and manufacturing. *Journal of Cleaner Production*, 16:743-750.
- MARION, N., RAMON, R.S., and NOLAN, S.P., 2009. [(NHC)Au⁺]-Catalyzed Acid-Free Alkyne Hydration at Part-per-Million Catalyst Loadings. *J. Am. Chem. Soc.*, 131: 448-449.
- MATUBAYASI, N., WAKAI, C., NAKAHARA, M., 1997. NMR Study of Water Structure in Super- and Subcritical Conditions, *Physical Review Letters*, 78(13):2573-2576.
- MIKAMI, K., 2005. *Green Reaction Media in Organic Synthesis*, Blackwell Publishing, India, 187.
- NAGAI, Y. S., MOROOKA, N., MATUBAYASI, M., NAKAHARA, 2004. Mechanisms and Kinetics of Acetaldehyde Reaction in Supercritical Water: Noncatalytic Disproportionation, Condensation, and Decarbonylation, *J. Phys. Chem., A* (52) 108, 11635–11643.
- NOLEN, S. A., LIOTTA, C. L., ECKERT, C. A., GLAESER, R., 2003. The Catalytic Opportunities of Near-Critical Water: A Benign Medium for Conventionally Acid and Base Catalyzed Condensations for Organic Synthesis, *Green Chemistry*, 5:663-669.

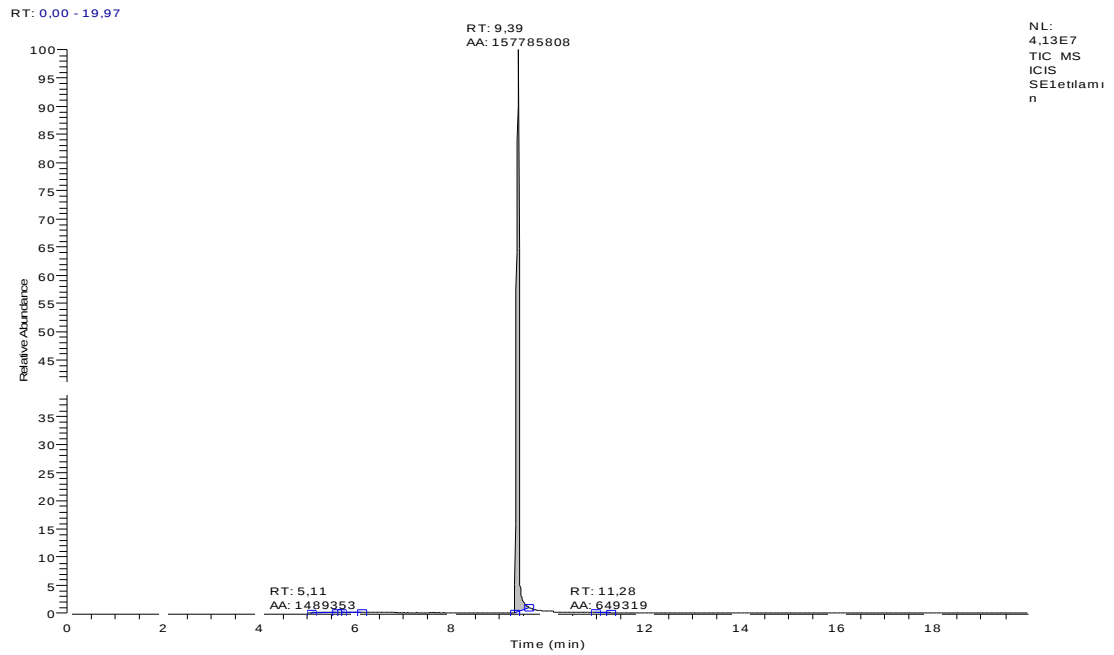
- NORMAN, R. O. C., PARR, W. J. E., THOMAS, C. B., 1976. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1:1983-1987.
- OFFICE OF POLLUTION PREVENTION AND TOXICS, 1994. Toxics Release Inventory, Public Data Release, June, EPA-745-R-96-002, p. 34, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC.
- OHKUBO, M.; NISHIMURA, T.; JONA, H.; HONMA, T.; MORISHIMA, H., 1996. *Tetrahedron*, Vol 52, 8099.
- POLIAKOFF, M., and LICENCE, P., 2007. Sustainable Technology: Green Chemistry *Nature*, 450:810-812.
- REDDY, P. Y., KONDO, S., TORU, T., UENO, Y., 1997. *J. Org. Chem.*, 62, 2652-2654.
- REICHARDT, C., 1990. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*. VCH,; Cambridge.
- SASAKI, M., GOTA, K., TAJIMA, K., ADSCHIRI, T., ARAI, K., 2005. Rapid and selective retro-aldol condensation of glucosetoglycolaldehyde in supercritical water, *Green Chem.*, 4, 285–287.
- SCAMERON, J.F., HARWELL, J.H., 1989. *Surfactant-Based Separation Process*. Marcel Dekker, New York.
- SEIJAS, J. A., VAZQUEZ-TATO, M. P., MARTINEZ, M. M., NUNEZ-CORREDOIRA, G., J., 1999. *Chem. Research (S)*, 420-421.
- SIJBREN, O. AND ENGBERTS, J. B. F. N., 2003. *Org. Biomol. Chem.*, Vol. 1, 2809.
- STEEPER, R.R., RICE, S.F., KENNEDY, I. M., AIKEN, J. D., 1996. Kinetics Measurements of Methane Oxidation in Supercritical Water. *J. Phys. Chem.*, 100(1):184-189.
- STRAUSS, F., 1905. *Annalen*, 342:201.
- SUNIL K., UPADHYAY, A., SUBRAMANYA, R., PINGALI, K., BRANKO, A., JURISIC, S., 2011. Microwave-assisted benzyl mono- and dibromination in diethylcarbonate as environment allyfriendly alternative to radical bromination in carbon tetrachloride, *Green Chem.*, 13, 928-933.

- SUNIL, K., UPADHYAY, SUBRAMANYA, R. K., PINGALI, A., BRANKO, S. J., 2010. Comparison of microwave-assisted and conventional preparations of cyclicimides, *TetrahedronLetters*, 51 2215–2217.
- TANAKA, K., ED., 2004. *Solvent-Free Organic Synthesis*. Wiley-VCH Weinheim.
- TANKO, J.M., BLACKERT, J.F., 1994. Free-Radical Side-Chain Bromination of Alkylaromatics in Supercritical Carbon Dioxide Science. *Science*, 263: 203-205.
- TROST, B. M., CHAN, C., RUHTER, G., 1987. Metal-mediated approach to enynes. *J. Am. Chem. Soc.*, 109:3486-3487.
- WALKER, M. A, *J. ORG. CHEM.*, 1995. VOL 60, 5352.
- WEI, C., and LI, C., 2002. Grignard type reaction via C-H bond activation in water., *Green Chemistry*, 4:39-41.
- XU, Z.X., LIN, L., XU, J., YAN, W., WANG, R., 2006. Asymmetric Addition of Phenylacetylene to Aldehydes Catalyzed by β -Sulfonamide Alcohol-Titanium Complex. *Adv. Synth. Catal.*, 348:506-514.
- XU, X., DEALMEIDA, C. P., ANTAL, M. J., 1991. Mechanism and kinetics of the acid-catalyzed formation of ethene and diethylether from ethanol in supercritical water, *Jr. Ind. Eng. Chem. Res.*, 30(7), 1478-1485.

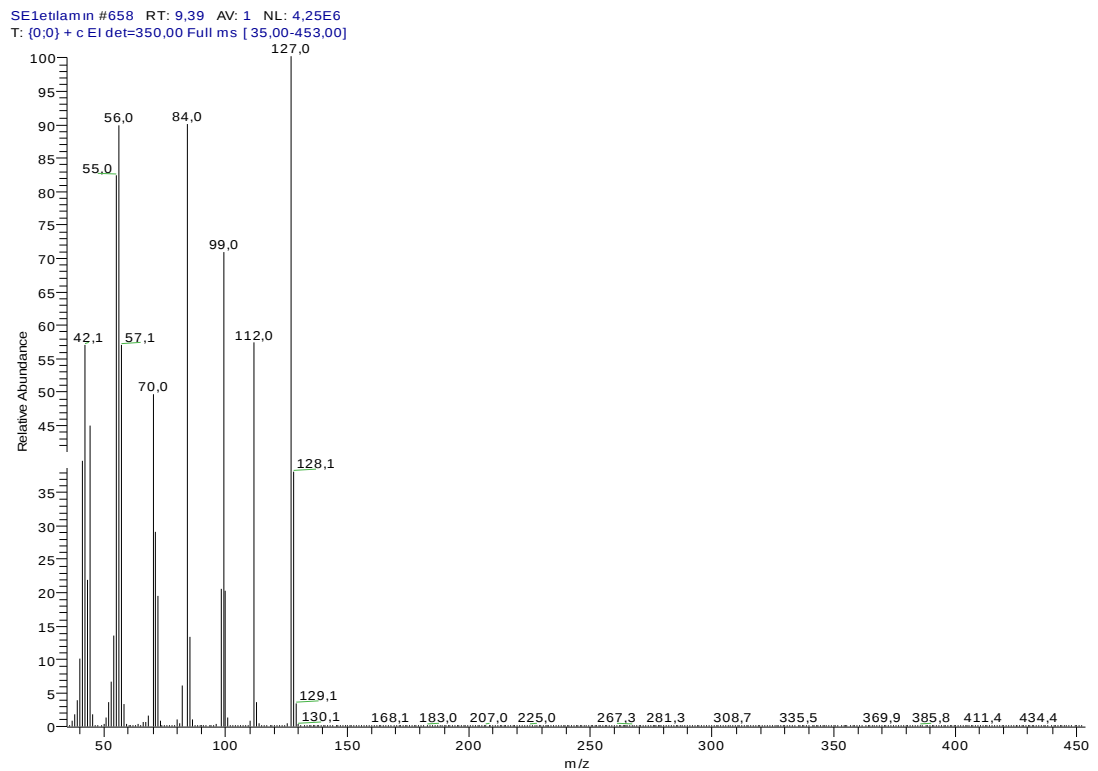
ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Gürün/SİVAS da doğdu. İlk, orta öğrenimini Gürün' de başladı Adana' da tamamladı ve lise öğrenimini Adana' da tamamladı. 2001 yılında Çukurova Üniversitesi Kimya bölümünde lisans öğrenimine başladı. 2007 yılında lisans öğrenimini tamamlayıp 2008 yılı Şubat ayında yine Çukurova Üniversitesi Kimya Bölümünde tezli yüksek lisans eğitimine başladı.

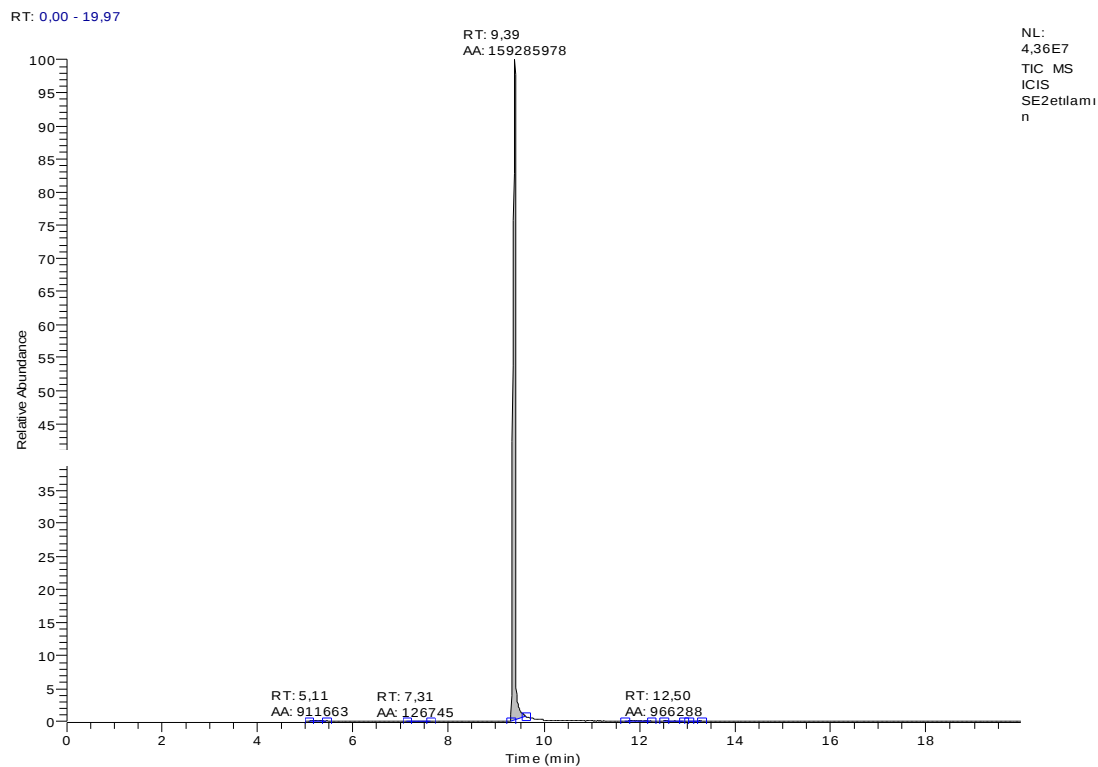
EKLER



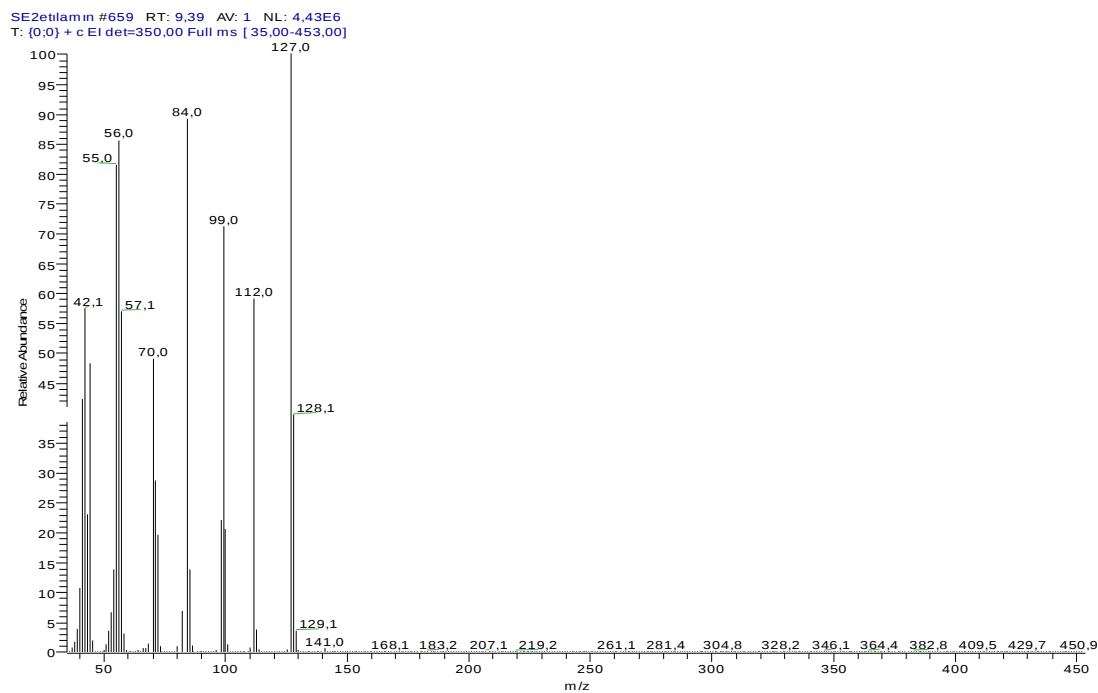
1-etilpirolidin-2,5-dion **1a** nın 275°C GC- MS kromatogramı



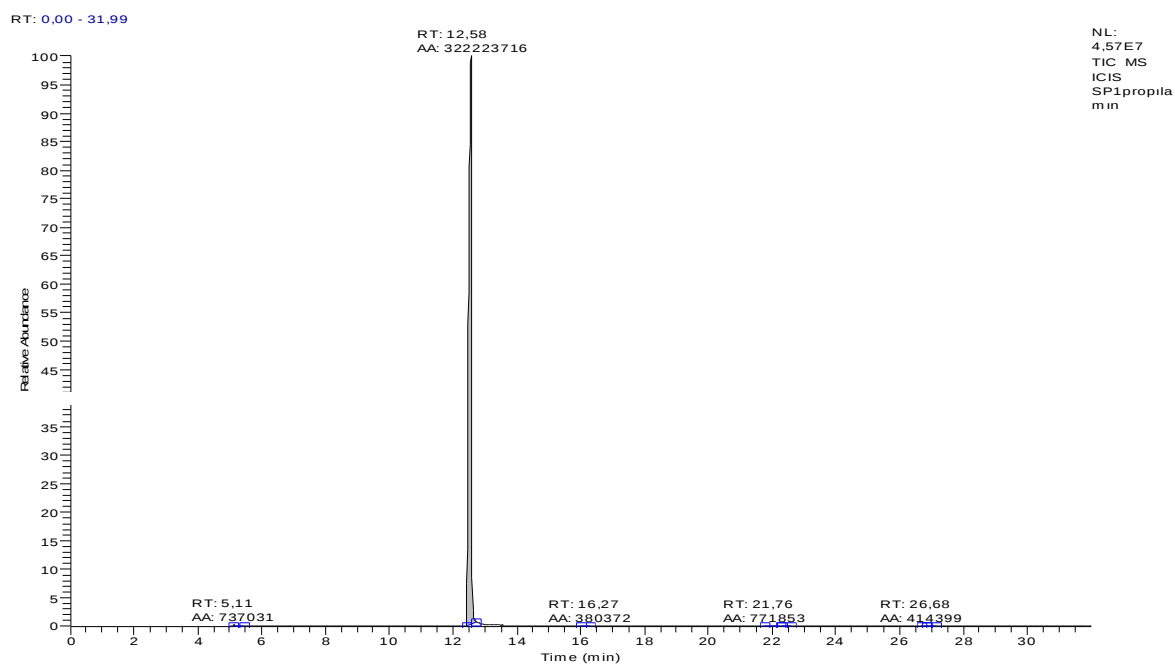
1-etilpirolidin-2,5-dion **1a** nın 275°C GC- MS spectrumu



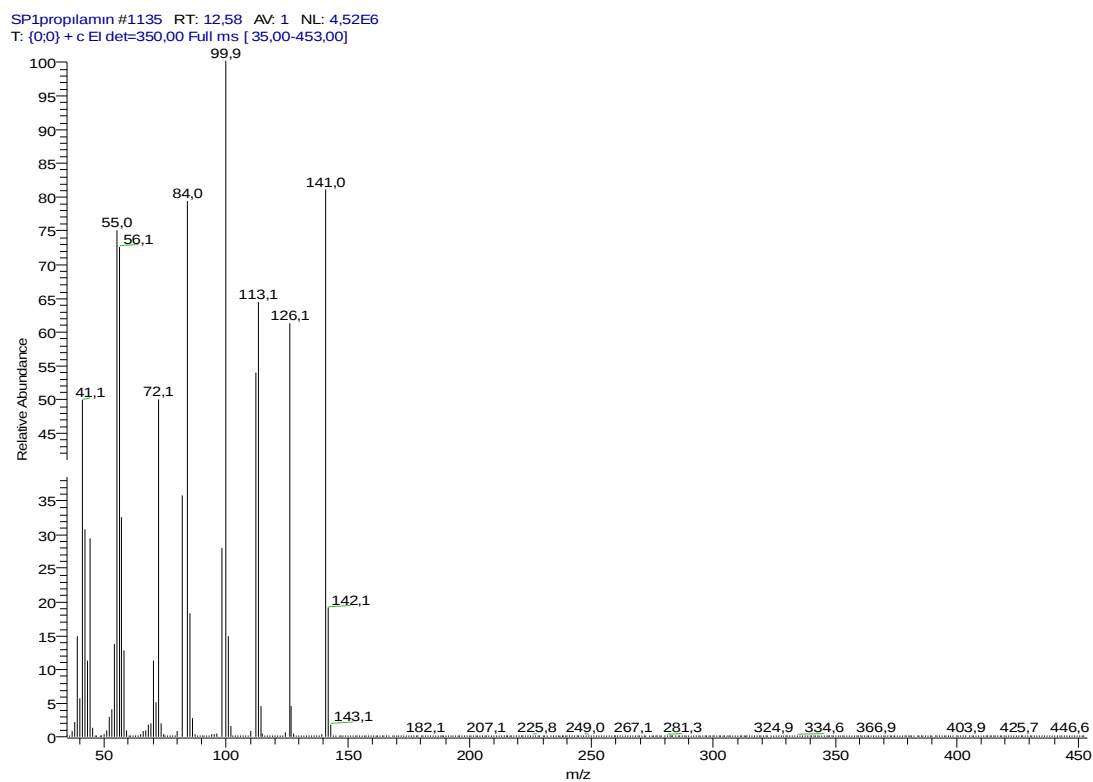
1-etilpirolidin-2,5-dion **1a** nın 375°C GC- MS kromatogramı



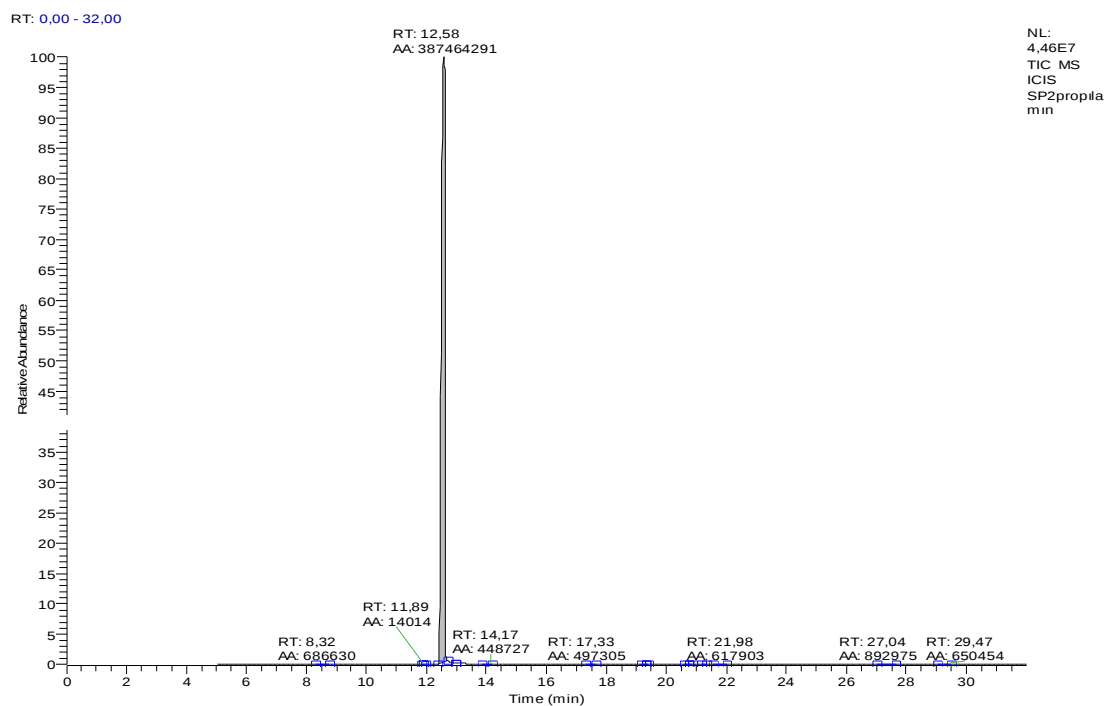
1-etilpirolidin-2,5-dion **1a** nın 375°C GC- MS spectrumu



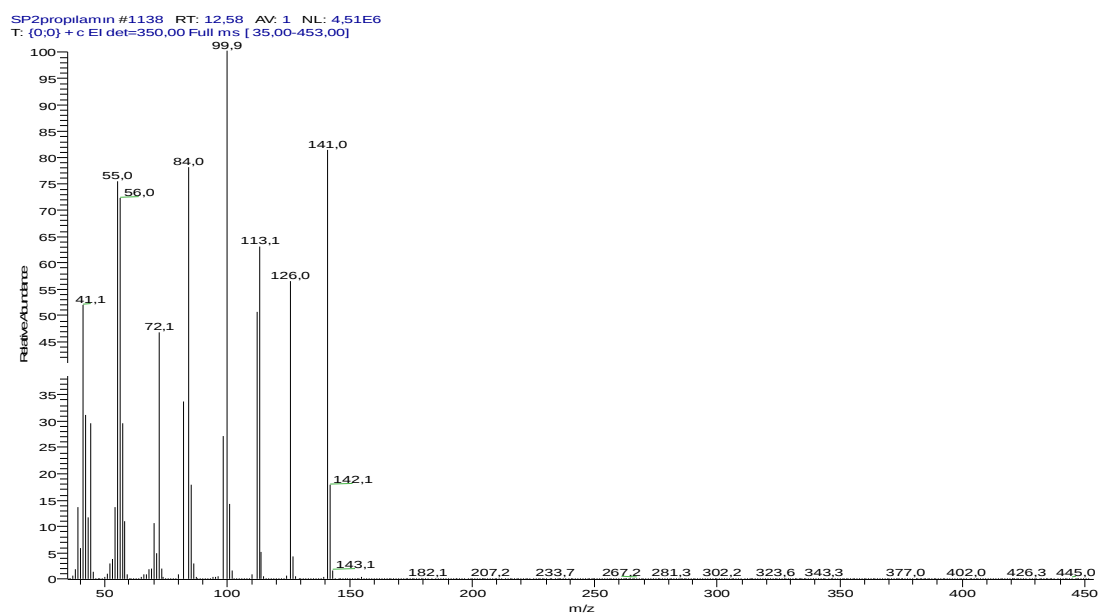
1-propilpirolidin-2,5-dion **2a** nm 275°C GC- MS kromatogramı



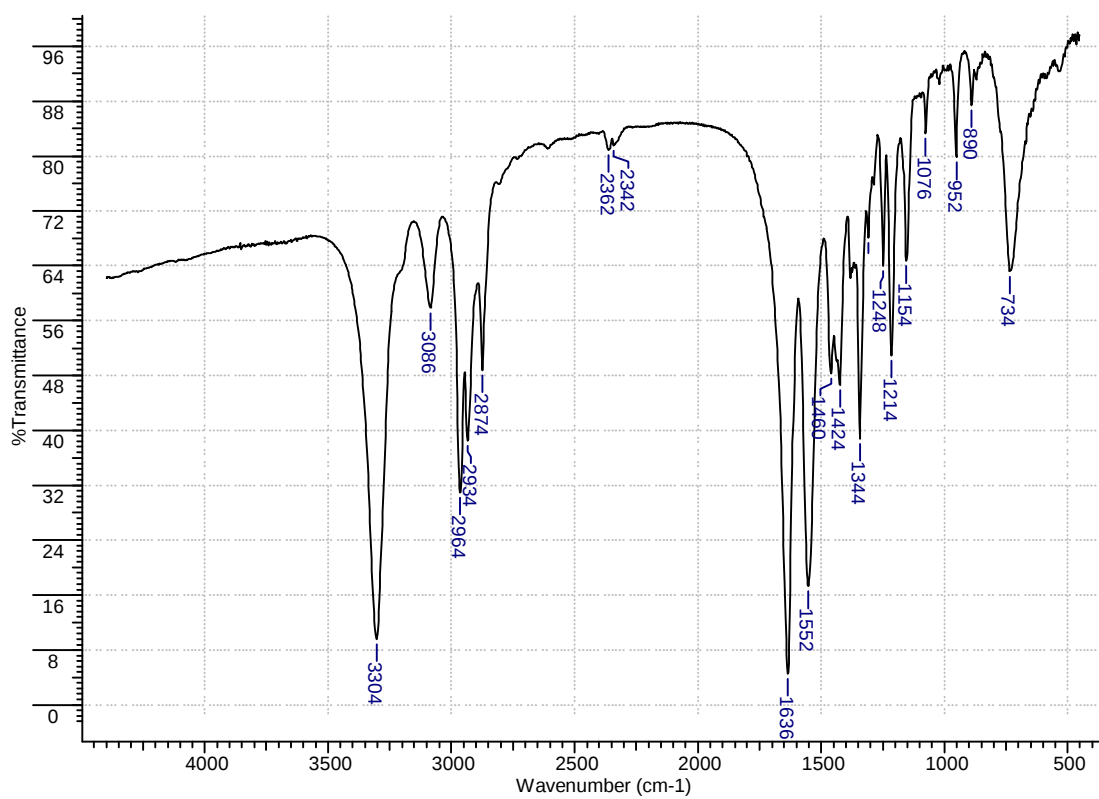
1-propilpirolidin-2,5-dion **2a** nm 275°C GC- MS spektrumu



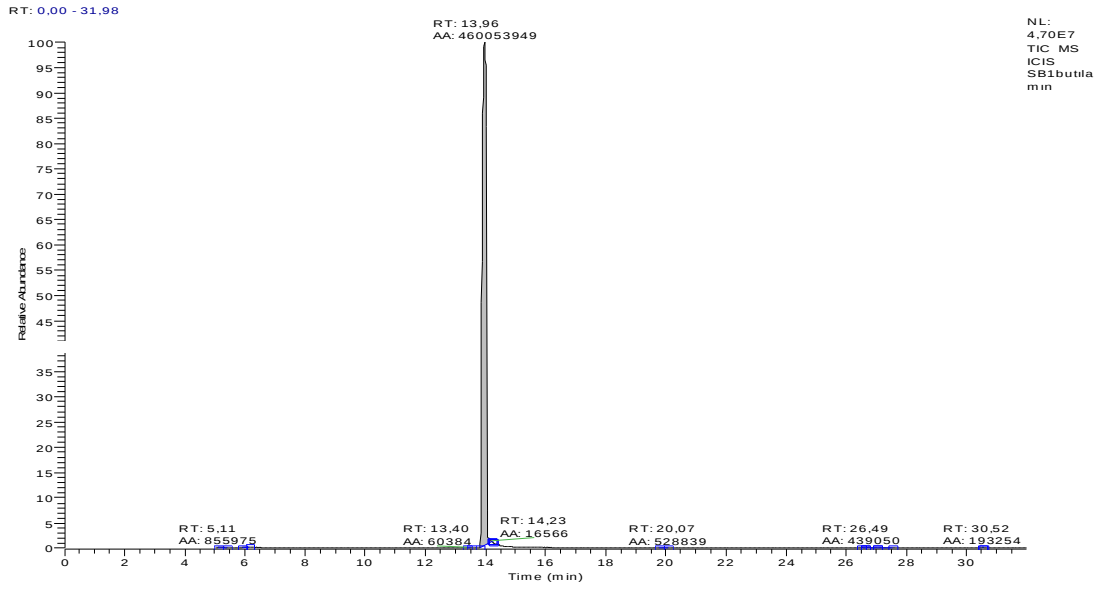
1-propilpirolidin-2,5-dion **2a** nm 375°C GC- MS kromatogramı



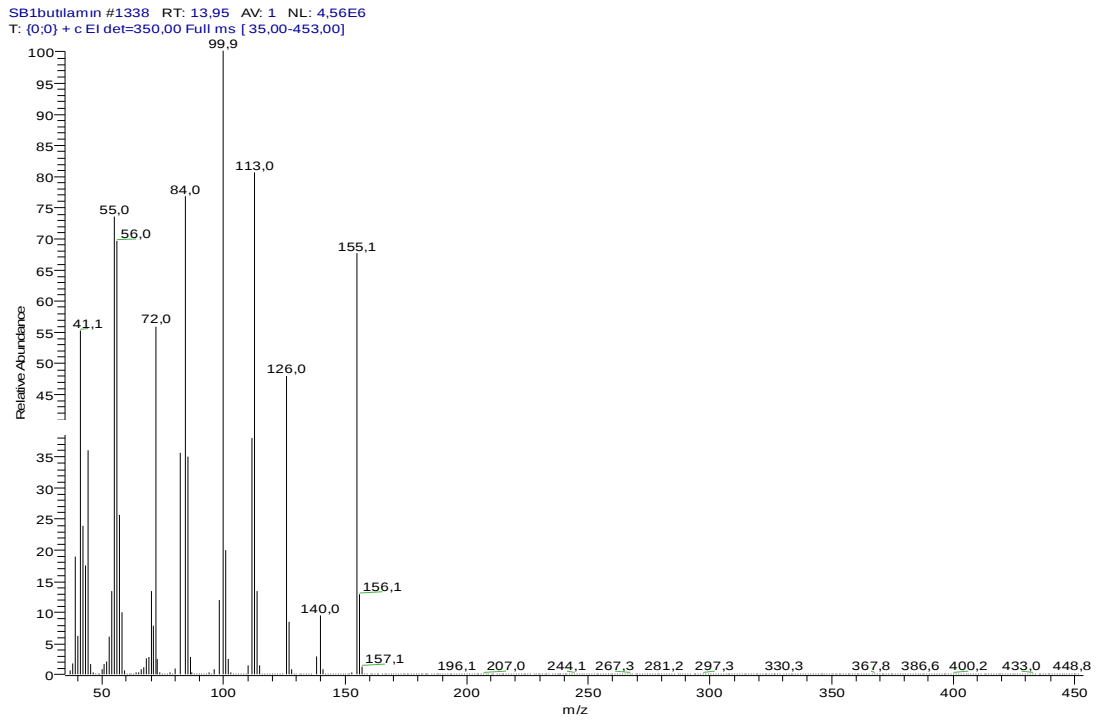
1-propilpirolidin-2,5-dion **2a** nm 375°C GC- MS spektrumu



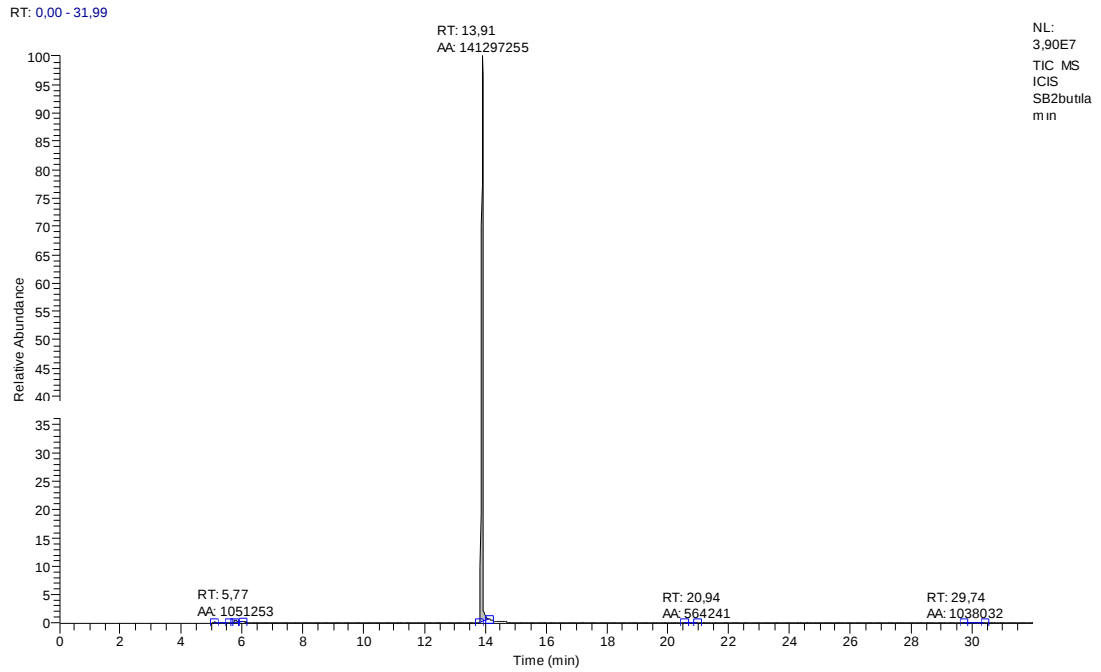
1-propilpirolidin-2,5-dion **2a** nin IR (KBr) : cm⁻¹ Spectrumu



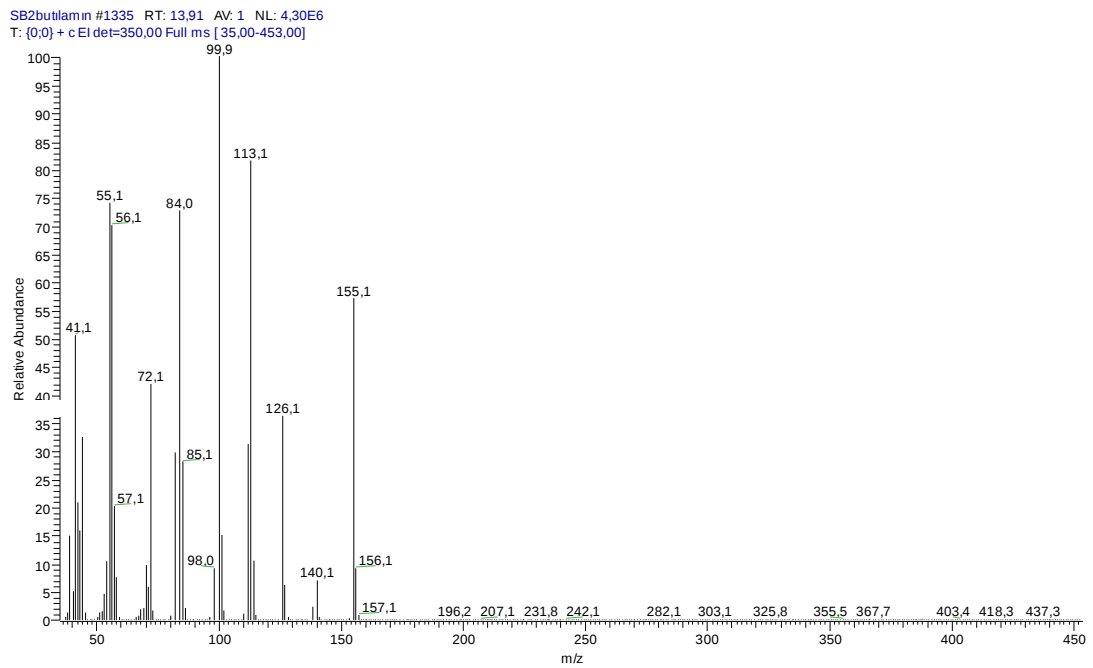
1-bütülpirolidin-2,5-dion **3a** nın 275°C GC- MS kromatogramı



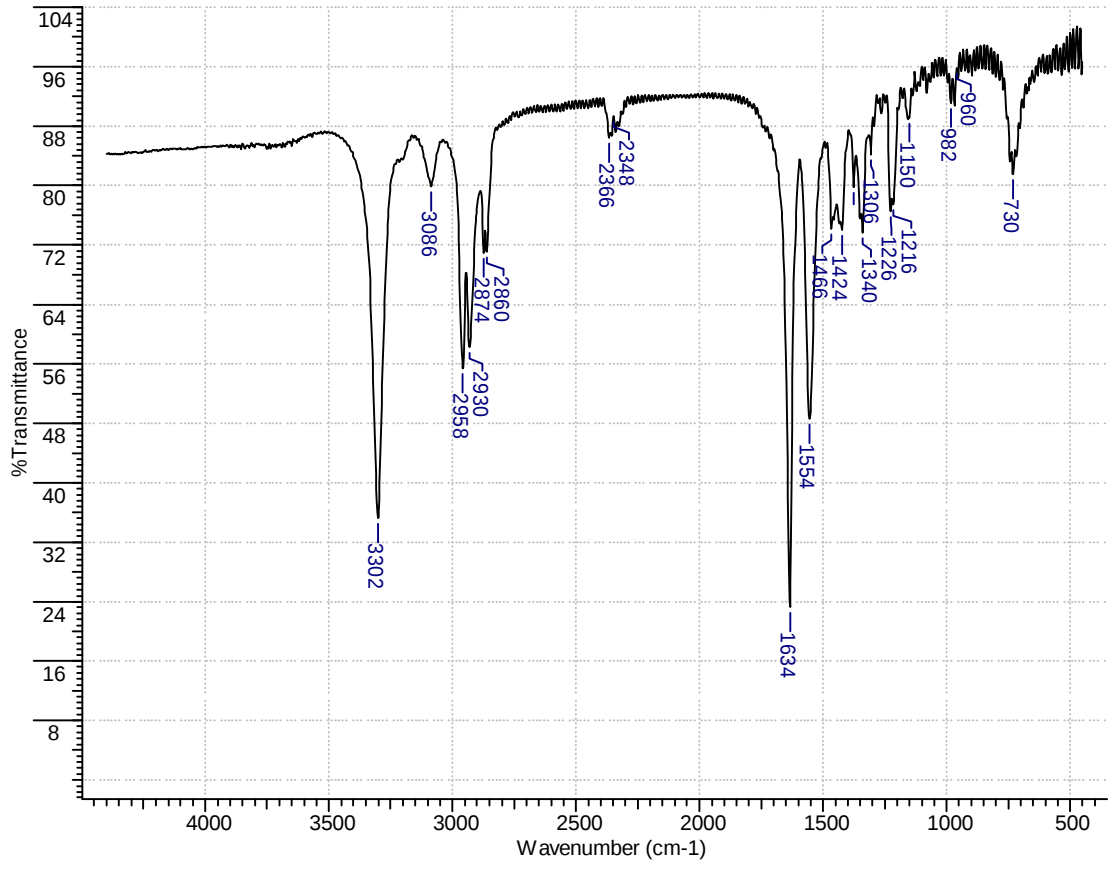
1-bütülpirolidin-2,5-dion **3a** nın 275°C GC- MS spectrumu



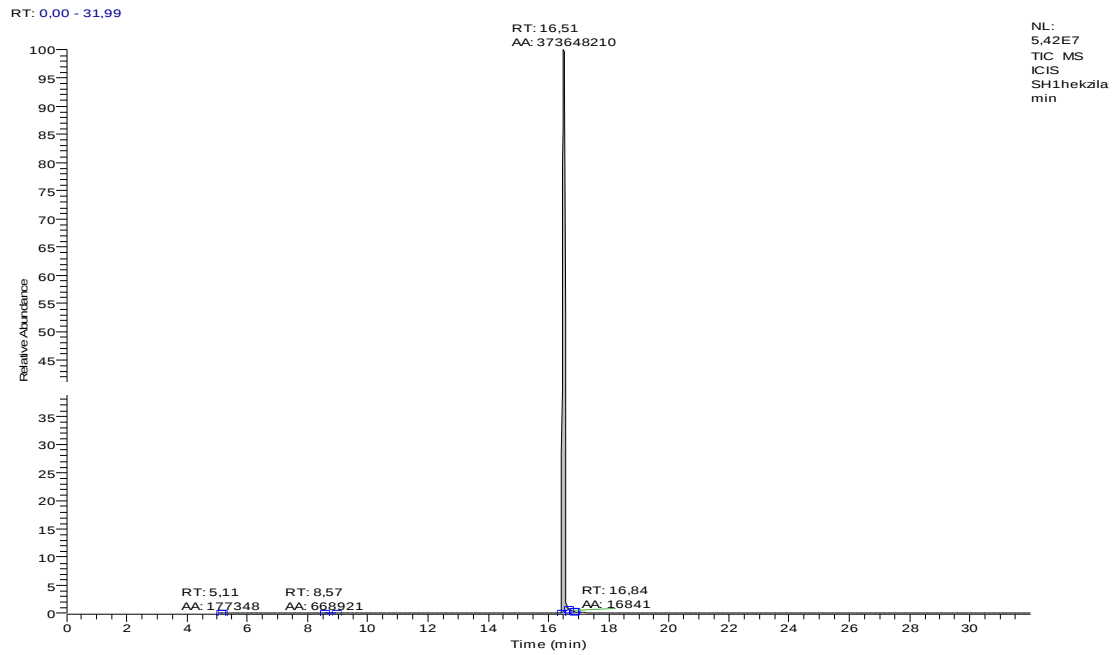
1-bütülpirolidin-2,5-dion **3a** nın 375°C GC- MS kromatogramı



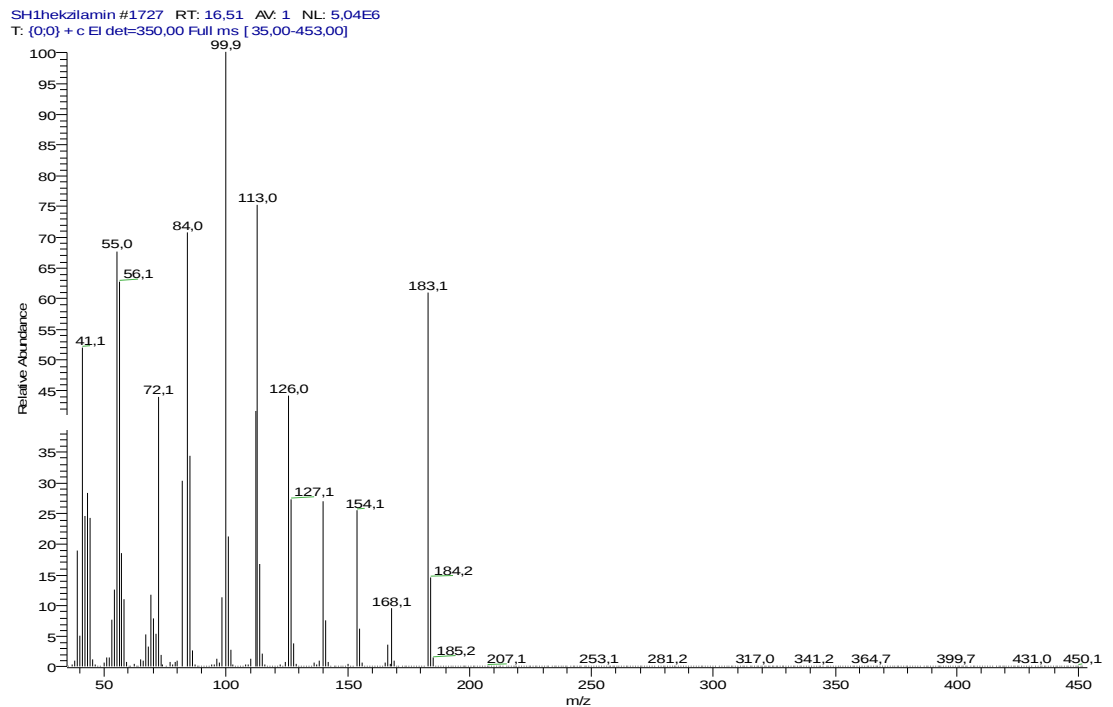
1-bütülpirolidin-2,5-dion **3a** nın 375°C GC- MS spectrumu



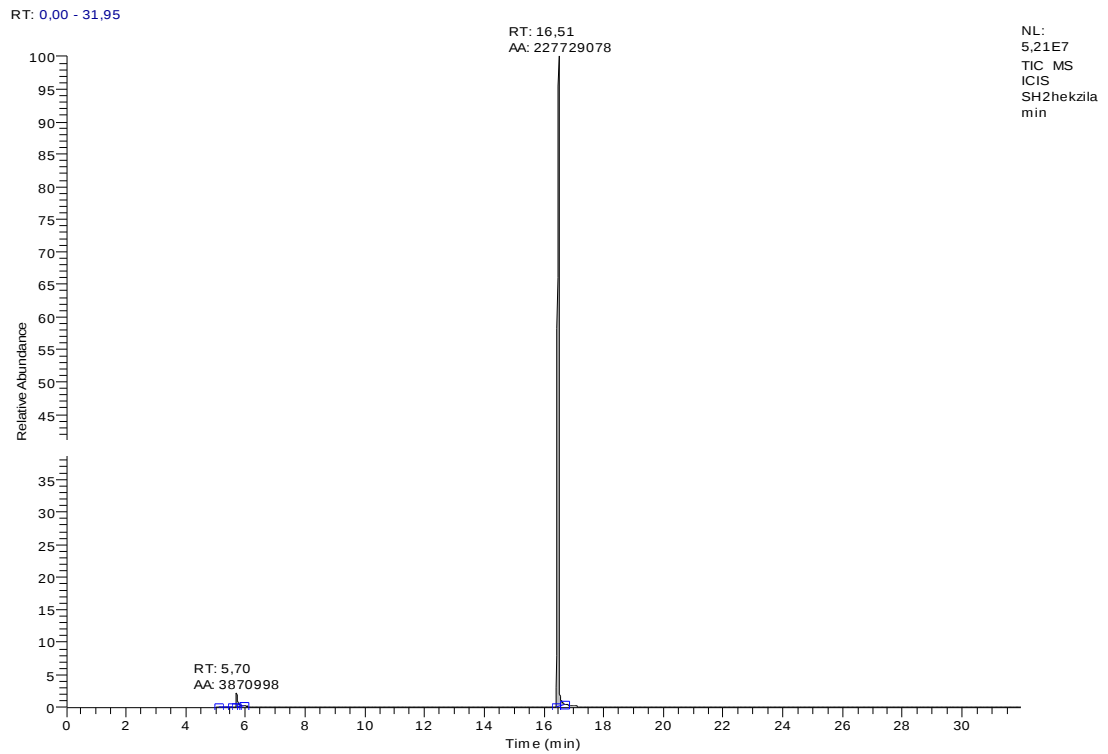
1-bütülpırolidin-2,5-dion **3a** nın IR (KBr) : cm⁻¹ Spectrumu



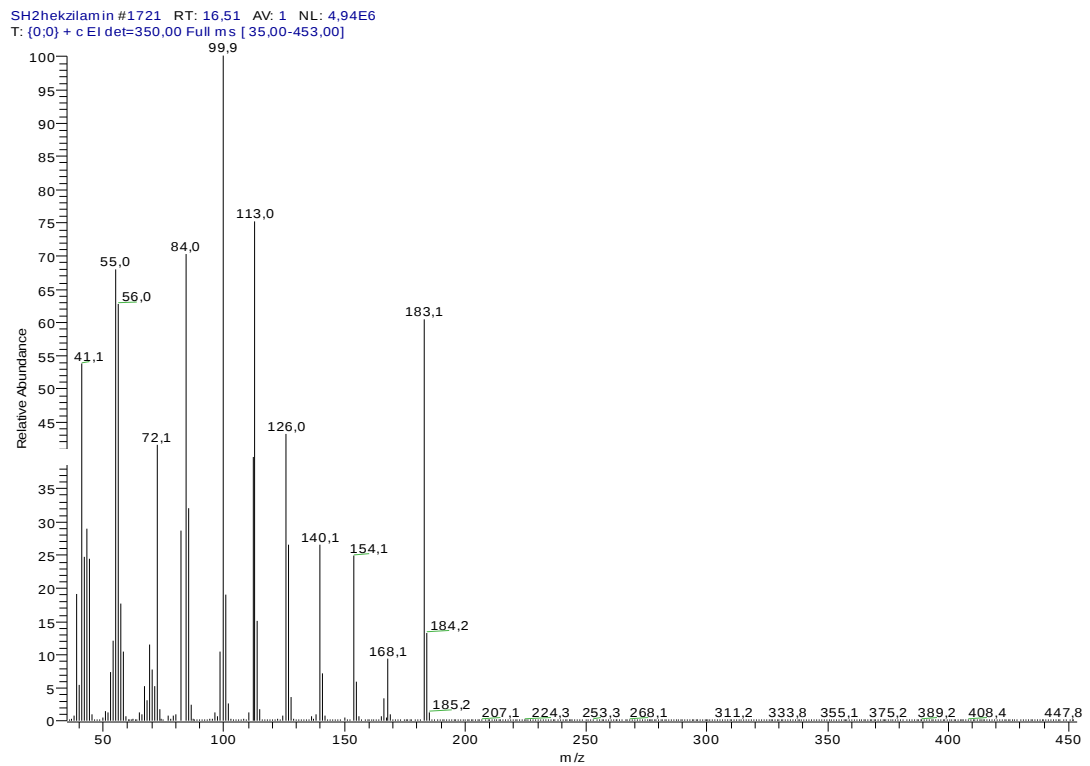
1-hekzilpirolidin-2,5-dion **4a** nın 275°C GC- MS kromatogramı



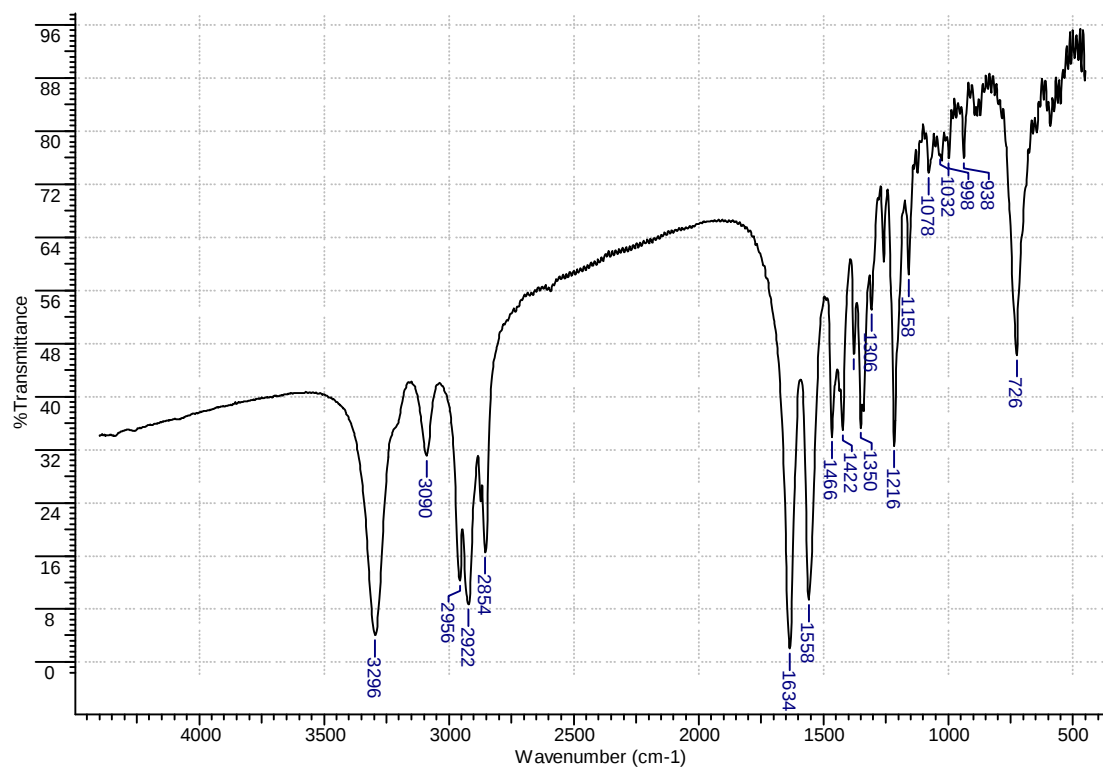
1-hekzilpirolidin-2,5-dion **4a** nın 275°C GC- MS kromatogramı



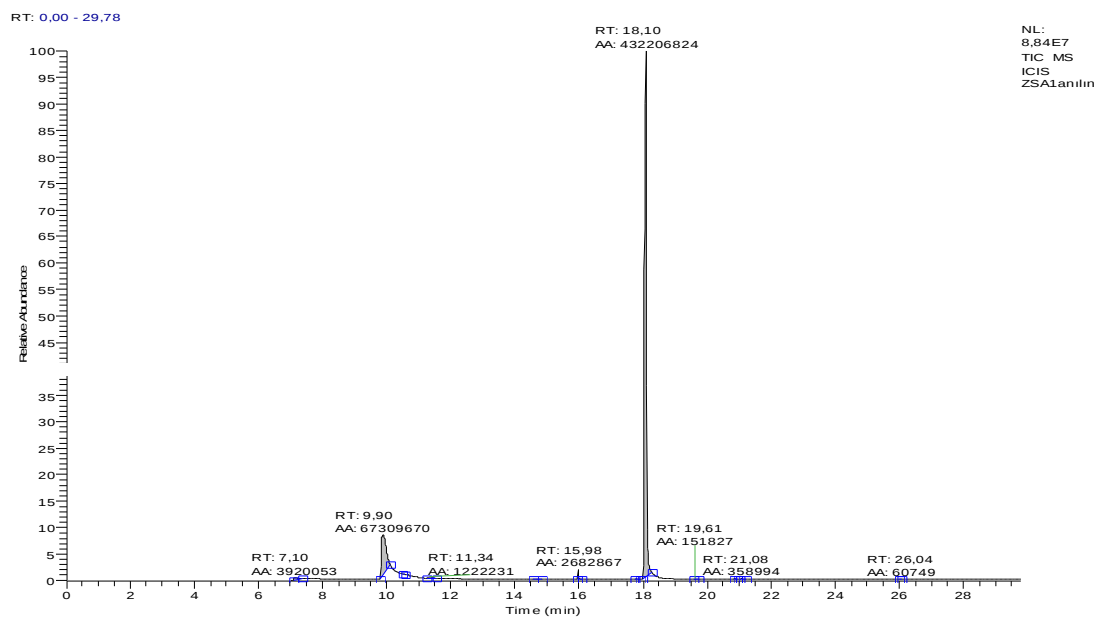
1-heksilpirolidin-2,5-dion **4a** nın 275°C GC- MS kromatogramı



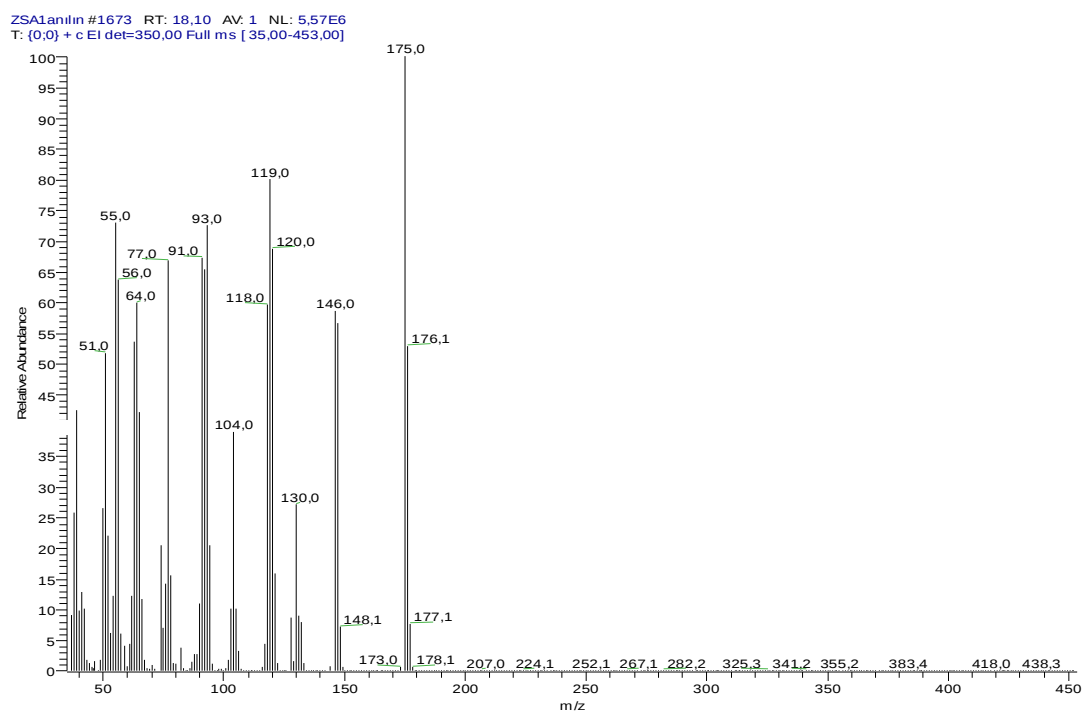
1-heksilpirolidin-2,5-dion **4a** nın 275°C GC- MS kromatogramı



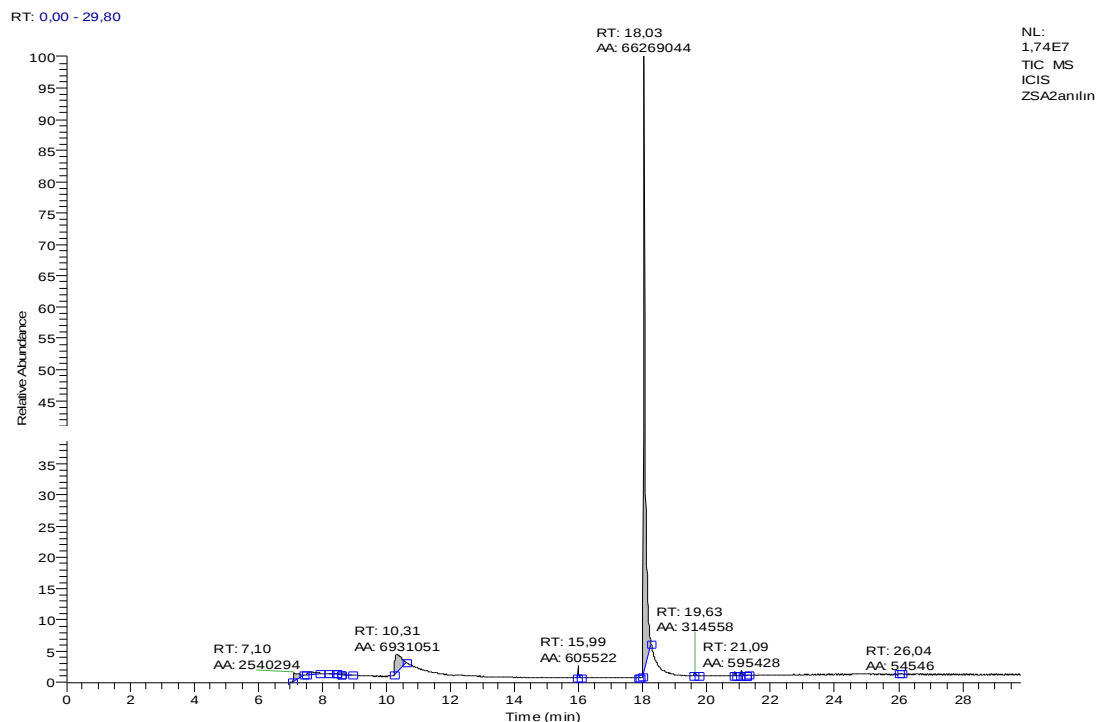
1-hekzilpirolidin-2,5-dion **4a** nm IR (KBr) : cm⁻¹ Spectrumu



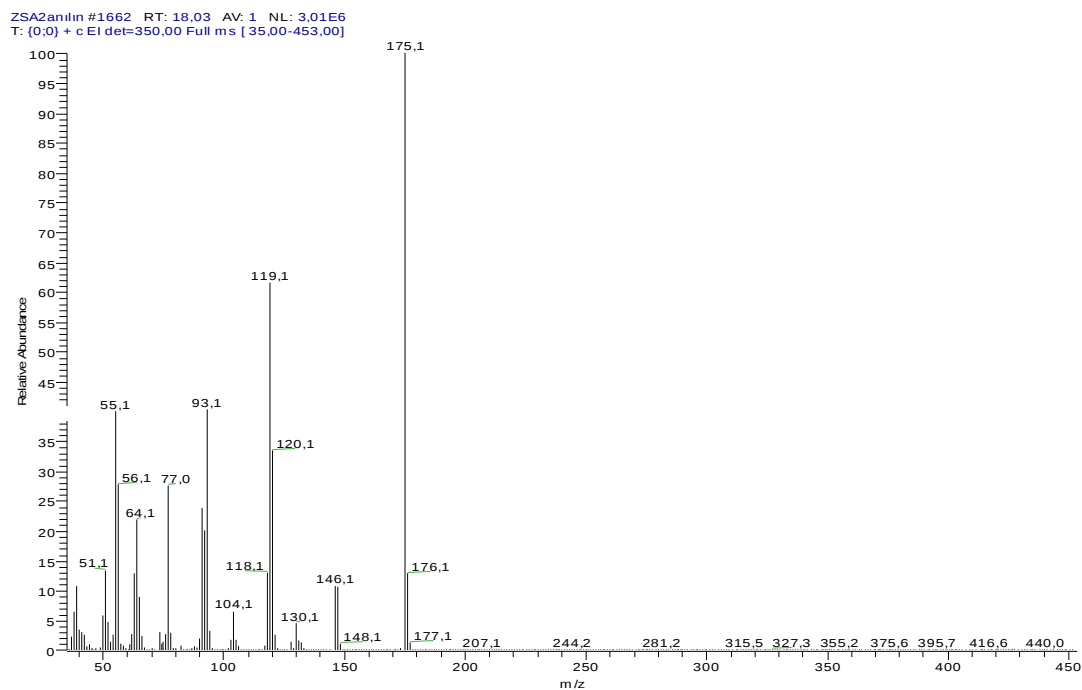
1-fenilpirolidin-2,5-dion **5a** nin 275°C GC- MS kromatogramı



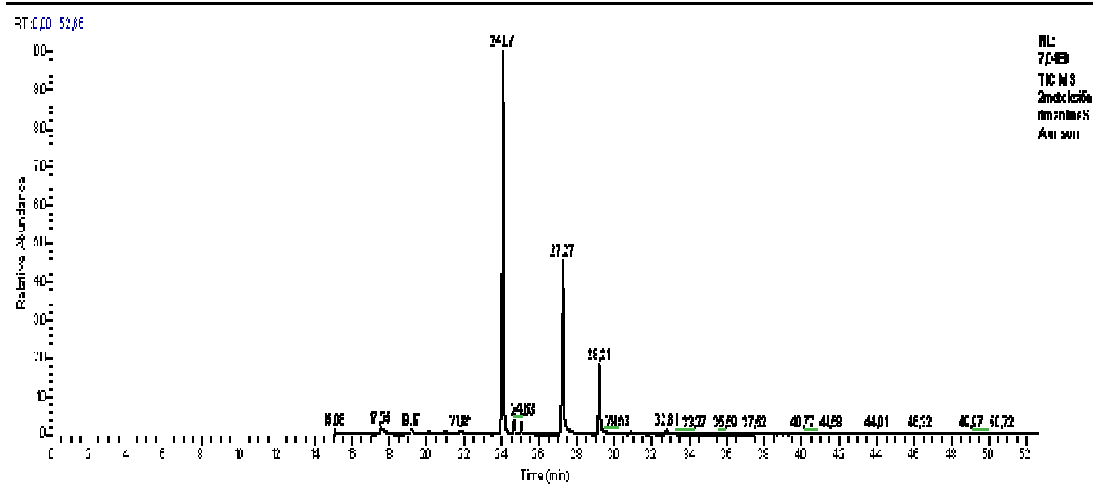
1-fenilpirolidin-2,5-dion **5a** nin 275°C GC- MS spectrumu



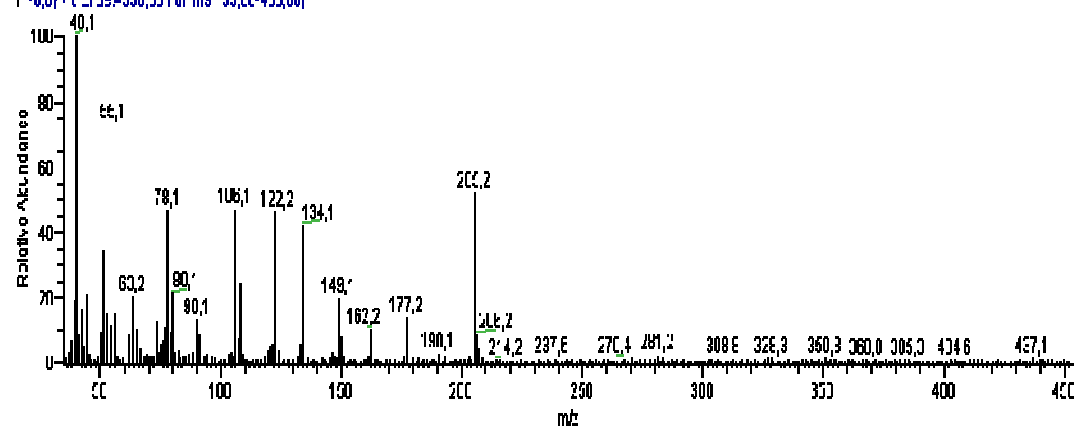
1-fenilpirolidin-2,5-dion **5a** nm 375°C GC- MS kromatogramı



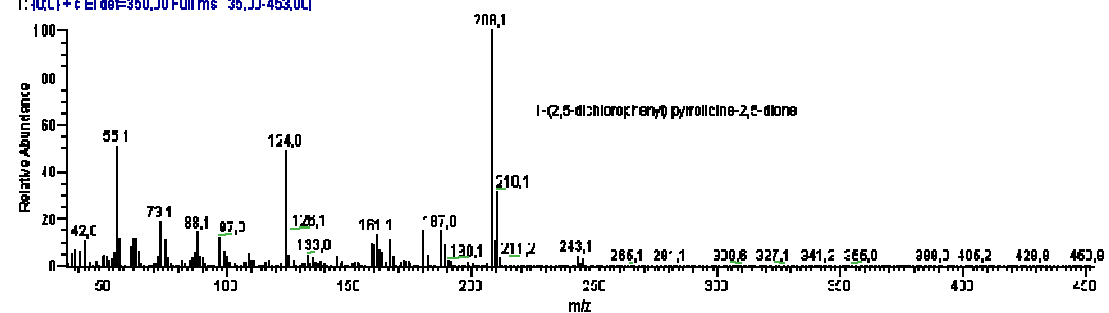
1-fenilpirolidin-2,5-dion **5a** nm 375°C GC- MS spectrumu

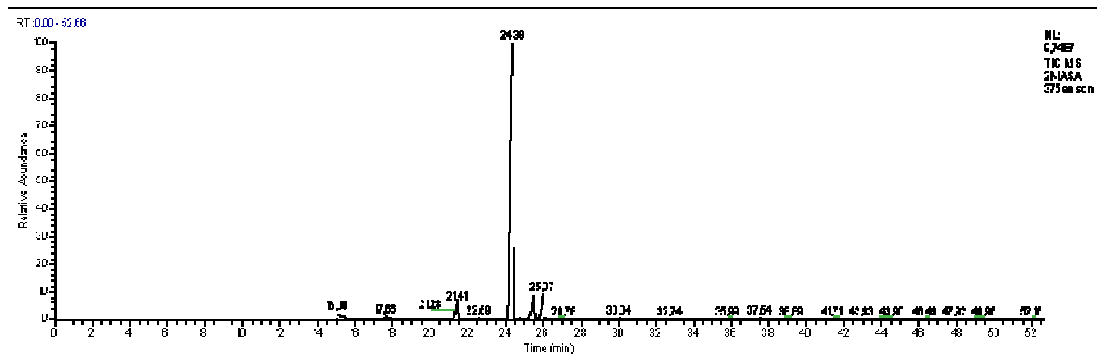


2-metoksifenilresanson #2681 RT: 32.81 AV: 1 NL: 8,50E3
T: 0.00; C: 35-350.00 Full MS: 35,00-450.00

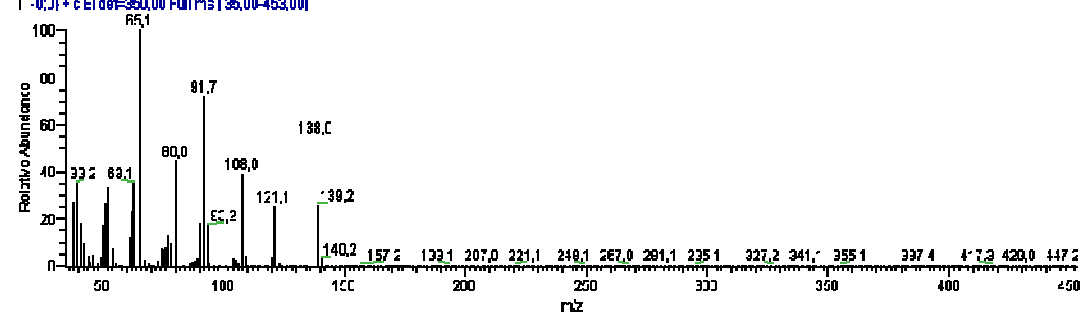


N1,N4-bis(2-metoksifenil)fumaramid **6a** min 275°C GC- MS spectrumu

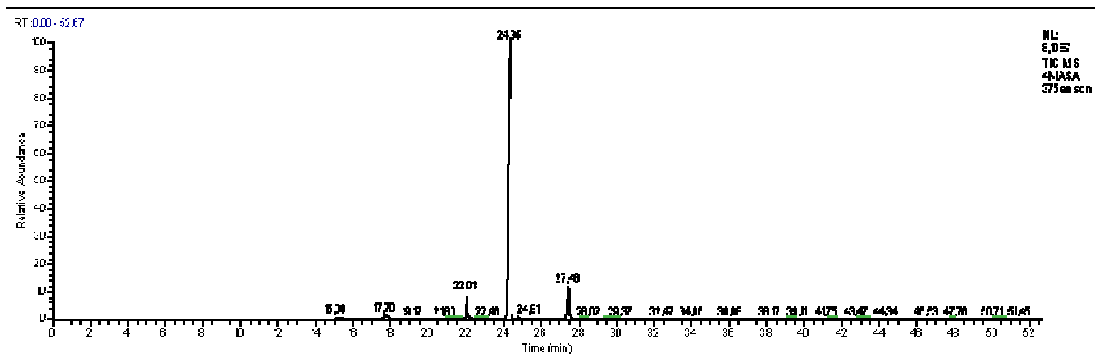
1-(2,5-diklorofenil)pirolidin-2,5-dion **7a** nin 275°C GC- MS spectrumu



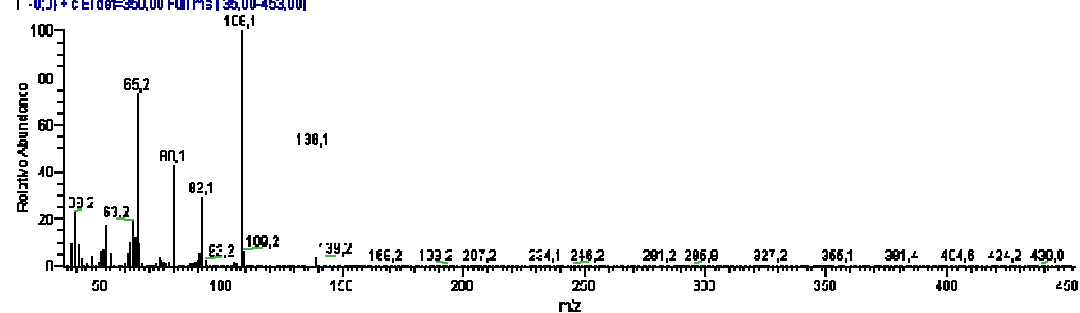
2NABA 375 en son 409 RT: 24.38 AV: 1 NL: 1,22E7
T: -0.3) + c El det=350.00 Full ms [35.00-453.00]



2-nitroanilin **8a** min 275°C GC- MS spectrumu



4-NASA 375 en son 4: 870 RT: 27.42 AV: 1 NL: 1,24E9
T: -0.3) + c El det=350.00 Full ms [35.00-453.00]



4-nitroanilin **9a** min 275°C GC- MS spectrumu