

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Reşit YILDIZ

**AŞIRI ISITILMIŞ SU ORTAMINDA DİELS-ALDER REAKSİYONLARININ
İNCELENMESİ**

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA-2007

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**AŞIRI ISITILMIŞ SU ORTAMINDA DİELS-ALDER
REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ**

Reşit YILDIZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

**Bu tez .../07/2007 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından
Oybirliği/oyçokluğu İle Kabul Edilmiştir.**

İmza:..... Prof.Dr.E. Sultan GİRAY DANIŞMAN	İmza:..... Prof.Dr. Hunay EVLİYA ÜYE	İmza:..... Doç.Dr. Mesut BAŞIBÜYÜK ÜYE
--	---	---

Bu tez Enstitümüzün Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No :

Prof. Dr. Aziz ERTUNÇ
Enstitü Müdürü
İmza ve Mühür

**Bu Çalışma Ç.Ü. Bilimsel araştırma Projeleri Birimi Tarafından
Desteklenmiştir.**

Proje No: FEF2005YL27

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

ÖZ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

AŞIRI ISITILMIŞ SU ORTAMINDA DİELS-ALDER
REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ

Reşit YILDIZ
ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman : Prof. Dr. E. Sultan GİRAY

Yıl : 2007, Sayfa: 51

Jüri : Prof. Dr. Sultan GİRAY

Prof. Hunay EVLİYA

Doç. Dr. Mesut BAŞIBÜYÜK

Bu çalışmada, subkritik su ortamında suyun çözünürlüğünü artırarak üç yeni Diels-Alder ürünü , bisiklo [2.2.2] okt-5-en –dikarboksilik anhidrid endo, bisiklo [2.2.2] okt-5-en –dikarboksimido N-metil endo ve bisiklo [2.2.2] okt-5-en –dikarboksimido N-fenil endo organik bileşik sentezlenmiştir. Bu organik bileşiklerin yapıları ¹H-NMR, GC-MS ve FT-IR spektroskopik yöntemler kullanılarak aydınlatılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Diels-Alder reaksiyonu, sikloheksadien, subkritik su, temiz organik sentez

ABSTRACT

MSc THESIS

INVESTIGATION OF DIELS-ALDER REACTIONS IN SUBCRITICAL WATER

Reşit YILDIZ

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

UNIVERSITY OF ÇUKUROVA

Supervisor : Prof. Dr. E. Sultan GİRAY

Year : 2007, Pages: 51

Jury : Prof. Dr. E. Sultan GİRAY

Prof. Dr. Hunay EVLİYA

Assoc.Prof. Dr. Mesut BAŞIBÜYÜK

In this study; three new Diels-Alder products bicyclo [2.2.2] oct-5-ene –dicarboxylic anhydride (*endo*), bicyclo [2.2.2] oct-5-ene –dicarboximido-methyl (*endo*) and bicyclo [2.2.2] oct-5-ene –dicarboximido-N-phenyl (*endo*) organic compounds have been synthesized in subcritical water. This compounds have been characterized by using ¹H-NMR, GC-MS and FT-IR.

Keywords: Diels-Alder reaction, cyclohexadiene, subcritical water, green chemistry

TEŞEKKÜR

Tüm bilimsel çalışmalarım süresince değerli fikirleriyle katkıda bulunan ve bana çok büyük emeği geçmiş olan danışman hocam sayın Prof. Dr. E. Sultan GİRAY'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneylerim boyunca bana her konuda yardımcı olan Dr.Özgür SÖNMEZ, Arş.Gör. Murat TÜRK, Dr. Arif HESENOV, Ar.Gör.Osman Malik ATANUR'a, Ar.Gör. Cahit DEMETGÜL'e Serkan ALPMAN'a, Serkan KOLDAŞ'a, Oğuz SARIBIYIK'a ve Selbi KESKİN'e teşekkür ederim.

Manevi desteklerinden dolayı, sevgili eşim Rahma YILDIZ'a ve Hamit PEHLİVAN'a teşekkür ederim.

¹H-NMR analizlerinde yardımlarından dolayı H.İbrahim YAVUZ'a teşekkür ederim.

Ayrıca Kimya Bölümü sekreteri Songül AŞKAN'a ve teknisyeni Kemal CAN'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER	SAYFA
ÖZ.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ŞEKİLLERİN DİZİNİ.....	VI
ÇİZELGELERİN DİZİNİ.....	VII
KISALTMALAR.....	VIII
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Yeşil Kimya.....	2
1.2. Süperkritik Akışkanlar ve Özellikleri.....	4
1.3. Süperkritik Suyun Özellikleri.....	7
1.4. Süperkritik Akışkanların Kullanım Alanları.....	10
1.5. Süperkritik akışkan Ortamında Organik Sentez.....	10
1.5.1. Organik Sentez Ortamı Olarak Su.....	11
1.6. Diels-Alder Reaksiyonları.....	14
2. ÖNCEKİÇALIŞMALAR.....	18
2.1. Süperkritik Akışkan Ortamında Diels-Alder Reaksiyonları.....	18
2.2. Süperkritik Akışkan Ortamında Gerçekleşen Diğer Reaksiyonlar	21
3. MATERYAL VE METOD.....	24
3.1. Materyal.....	24
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar.....	24
3.1.2. Kullanılan Araç ve Gereçler.....	25
3.1.3. Örneklerin ¹ H-NMR İle Analizleri	25
3.1.4. Örneklerin GC-MS İle Analizleri.....	25

3.2. Metod.....	26
3.2.1. 1,3-Sikloheksadien ile Yapılan Deneyler.....	26
3.2.1.1. Bisiklo [2.2.2] oct-5-ene –dikarboksilik anhidrid endo Sentezi.....	26
3.2.1.2. Bisiklo [2.2.2]oct-5-ene–dikarboksimido N-metil endo Sentezi.....	27
3.2.1.3. Bisiklo [2.2.2] oct-5-ene –dikarboksimido N-fenil endo Sentezi.....	28
3.2.1.4. 1,3-sikloheksadien ile 1- hekzen’in Reaksiyonu	29
3.2.1.5. 1,3-sikloheksadien ile Stiren’in Reaksiyonu.....	29
3.2.1.6 1,3-sikloheksadien ile Maleik Asit’in Reaksiyonu.....	30
3.2.2. Trans,trans-1,4-difenil-1,3-bütadien Yapılan Deneyler.....	30
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	32
4.1. 1,3-Sikloheksadien ile Yapılan Deneyler.....	32
4.1.1.Bisiklo [2.2.2] oct-5-ene –dikarboksilik anhidrid endo Ait Değerlendirme Sonuçları.....	32
4.1.2.Bisiklo [2.2.2] oct-5-ene –dikarboksimido N-metil endo Ait Değerlendirme Sonuçları.....	33
4.1.3.Bisiklo [2.2.2] oct-5-ene –dikarboksimidoN-fenil endo Ait Değerlendirme Sonuçları.....	34
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	38
KAYNAKLAR.....	41
ÖZGEÇMİŞ.....	46
EK A (Seçilmiş GC-MS Spektrumlar).....	47
EK B (Seçilmiş NMR Spektrumları).....	50

ŞEKİLLER DİZİNİ	SAYFA
Şekil 1.1. Üçlü ve kritik nokta.....	5
Şekil 1.2. CO ₂ 'in oda sıcaklığından kritik sıcaklığa geçişi.....	6
Şekil 1.3. Suda Sıcaklıkla Dielektrik Sabitinin Değişimi.....	9
Şekil 1.4. İlk Diels Alder Tepkimesi.....	15
Şekil 1.5. Dienin Konformasyonu.....	15
Şekil 1.6. Dienin Endo Ekzo Durumu.....	15
Şekil 1.7. Dienin Konfigürasyonu.....	16
Şekil 3.1. Bisiklo [2.2.2] oct-5-ene –dikarboksilik anhidrid endo Sentez reaksiyonu.....	27
Şekil 3.2 Bisiklo [2.2.2] oct-5-ene –dikarboksimido N-metil endo Sentez reaksiyonu.....	28
Şekil 3.3 Bisiklo [2.2.2] oct-5-ene –dikarboksimido N-fenil endo Sentez reaksiyonu.....	29
Şekil 4.1 Bisiklo [2.2.2] oct-5-ene –dikarboksilik anhidrid NMR Yapısı.....	32
Şekil 4.2 Bisiklo [2.2.2] oct-5-ene –dikarboksimido N-fenil NMR Yapısı.....	35
Şekil 5.3 Bisiklo [2.2.2] oct-5-ene –dikarboksilik anhidridin GC kromotogramı.....	47
Şekil 5.4 Bisiklo [2.2.2] oct-5-ene –dikarboksilik anhidridin MS spekturumu.....	47
Şekil 5.5 Bisiklo [2.2.2] oct-5-ene –dikarboksimido N-fenilin GC kromotogramı	48
Şekil 5.6 Bisiklo [2.2.2] oct-5-ene –dikarboksimido N-fenilin MS spekturumu.....	48
Şekil 5.7 Bisiklo [2.2.2] oct-5-ene –dikarboksimido N-metil GC kromotogramı.....	49
Şekil 5.8 Bisiklo [2.2.2] oct-5-ene –dikarboksimido N-metilin MS spekturumu.....	49
Şekil 5.9 Bisiklo[2.2.2]oct-5-ene –dikarboksimido N-fenilin ¹ H-NMR spekturumu.....	50
Şekil 5.10 Bisiklo[2.2.2]oct-5-ene –dikarboksilik anhidridin ¹ H-NMR spekturumu.....	51

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 1.1. Süperkritik akışkan özelliklerinin, sıvı ve gaz özellikleri ile karşılaştırılması	6
Çizelge 1.2. Bazı süperkritik akışkanların kritik değerleri ve özellikleri.....	7
Çizelge 1.3. Normal şartlardaki* ve süperkritik şartlardaki** suyun özelliği	8
Çizelge 1.4. Aşırı Isıtılmış sudaki organik kimyasal reaksiyonlarda suyun rolü.....	13
Çizelge 2.1. Diels-Alder reaksiyonlarındaki hız sabitlerinin karşılaştırılması.....	20
Çizelge 2.2. Aşırı Isıtılmış Sudaki hidrolizden beklenen ürünler.....	22
Çizelge 3.1. Çalışma Tablosu.....	26
Çizelge 4.1. 1,3 sikloheksadien ile yapılan çalışmalar.....	36
Çizelge 4.2. Trans,trans-1,4-difenil-1,3-bütadien ile yapılan çalışmalar.....	37

KISALTMALAR

SKA : Superkritik Akışkan

SKSU : Superkritik Su

SKCO₂ : Superkritik Karbondioksit

VOC : Uçucu Organik Bileşikler

D-A : Diels-Alder

T_p : Üçlü nokta

EPA : Avrupa Çevre Koruma

C_p : Kritik Nokta

T_c : Kritik Sıcaklık

P_c : Kritik Basınç

M_A : Molekül Ağırlığı

AIS : Aşırı ısıtılmış su

FTIR : Frouier Transform Infra Red

NMR : Nükleer manyetik rezonans

GC-MS : Gaz kromatografisi-Kütle spektrometresi

MA : Bisiklo [2 2 2] oct-5-ene –dikarboksilik anhidrid cis endo

NFM : Bisiklo [2 2 2] oct-5-ene –dikarboksimido N-fenil cis endo

NMM : Bisiklo[222]oct-5-ene dikarboksimido N-metil cis endo

1.GİRİŞ

Günümüzde modern organik ve inorganik kimyada önemli gelişmeler kaydedilmiş ve bu gelişmeler tıbbi ve zirai ilaç endüstrileri gibi birçok sektörde etkisini olumlu şekilde göstermiştir. Bu endüstrilerde kullanılan kimyasalların büyük bir bölümünün sentezi organik çözücüler içerisinde gerçekleştirilmektedir. Kullanılan bu çözücülerin sentez ürünlerinden uzaklaştırılmasında büyük güçlüklerle karşılaşılması bir yana, bu çözücülerin kullanılmasına bağlı olarak artan çevresel kirlilikler insan sağlığında oldukça önemli tehditler oluşturmaya başlamıştır. Sentetik Organik Kimya araştırmaları yapanların gelecekte karşılaşacakları en önemli problemlerden biri; ya geleneksel yöntemlerle yapılan sentezlerde doğrudan doğaya salınan zehirli atıklar veya, dolaylı olarak, evrensel ısınma veya ozon tabakasındaki incelmeler gibi önemli çevre problemlerindeki artıştan sorumlu olacaktır (Hatakedo ve ark,1997; Steeper ve ark,1996; Adschiri ve ark 1992; Ryan ve ark.1996). Bu sebeple organik çözücülerin kullanımına karşı çevresel baskılar artmış ve birçok endüstri kuruluşunu yüksek tazminatlar ödemek zorunda bırakmıştır. Bütün bunlar araştırmacıları, alternatif sentez ve çözücü kullanımı yönünde araştırma çalışmaları yapmaya itmiş ve süperkritik akışkanlar alanının ortaya çıkmasına neden olmuştur.

1991 yılında EPA, yeni bir alan üzerinde araştırmacıların odaklanmasını sağlayacak bir öneri ile dünyada “Yeşil Kimya” (Green Chemistry) araştırmalarının başlatılmasını sağladı. Yeşil kimya, organik sentez sırasında zararlı atıkların ve buna bağlı risklerin azaltılması temeli üzerine kurulmuştur (www.epa.gov). Bu kapsamda Sub-kritik ve süperkritik su ortamında organik sentez çalışmaları son yıllarda artan bir ilgi ile yaygınlaşmıştır (Savage ve ark, 1993; Shaw ve ark,1991; Lee ve ark,1999; Thomason,1984).

Normal şartlarda suyun dielektrik sabiti yaklaşık (ϵ) 80 dir, bu da organik moleküller için oldukça düşük çözücü gücü demektir (Fernandez ve ark,1992). Fakat süperkritik koşullarda ($T>374^{\circ}\text{C}$; $P>221$ atm) suyun dielektrik sabiti oldukça küçülmekte ve organik madde için mükemmel bir çözücüye dönüşmektedir (Shaw ve

ark,1991). Yalnız; su bu koşullarda koroziftir. Hem süperkritik su koşullarında sıcaklık ve basınç parametrelerinin çok yüksek olması, hem de suyun korozif etkisi bu koşullardaki çalışma olanaklarını kısıtlamaktadır. Bu da süperkritik su yerine yine suyun mükemmel bir çözücü olarak davrandığı sub-kritik koşulların (100-250 °C) tercih edilmesine neden olmaktadır (Manabe ve ark, 2000). Süperkritik sıvılarla yapılan çalışmaların diğer önemli özelliği de, sıcaklık ve basınç parametrelerini değiştirerek sıvının çözünürlük kapasitesinin istenilen düzeye getirilebilmesidir.

Su 374°C ve 221 atm de toluenin dielektrik sabitine yakın bir polariteye sahip olur ve bunun sonucunda organik moleküllerin büyük bir kısmının süperkritik su (SKH_2O) da çözünmesi mümkün olmaktadır. Aslında suyun organik reaksiyonlar için uygun bir çözücü olabilmesi için kritik noktaya ulaşmasına gerek yoktur. Mesela 300°C de (benzen/su karışımının kritik sıcaklığı) iki bileşik tamamen karışır. Diğer hidrokarbonlarla da subkritik bölgede benzeri davranışlar gösterirler. Su; toksik olmayan, ucuz, kolay, temin edilebilen ve organik üründen kolayca ayrılabilen bir çözücü olmasına rağmen, organik sentezlerde çözücü olarak SKH_2O kullanılması konusunda yapılan çalışmalar hala çok azdır ve açığa çıkarılması gereken pek çok konu vardır ve detaylı araştırmalar gerekmektedir (Nicolaou ve ark, 2002; Korzensk ve ark,1997; Gao,1993).

1.1.Yeşil Kimya

Son yıllarda sağlık ve çevre konusunda çok yaygın olarak endişeler oluşmaya başlamıştır. Bu endişeler, çok yenilerde kimyada yeni bir alanın oluşmasına neden olmuştur. Araştırmacılar artık kimyayı daha çevre dostu, daha fazla biyolojik olarak parçalanabilen çözücüler ve daha az toksik ürünler üretmek üzere kullanacak yöntemler araştırmaya başladılar. Kimyanın bu yeni alanı orijinal olarak “Green Chemistry” veya ”Yeşil Kimya” olarak adlandırılmaktadır. Yeşil Kimya kurallarına göre çevresel olarak kabul gören yollarla minimum enerji ve hammadde tüketerek, ürünler geliştirilmelidirler ve bu süreçlerin mümkün olduğu kadar ekolojik dengeye uygun olmaları gerekir. Bu ürünler kullanım süresi boyunca insanlara zarar vermeden ve çevreyi kirletmeden kullanılmalıdır.

Yeşil kimyanın temel prensipleri, Anastas ve Warner tarafından anahatları ile anlatılmış ve aşağıda listelenmiştir (Anastas ve ark,1998).

1.Atık önleme: Atık oluşumu önleyecek, atık oluşturmayacak veya atık temizleme işlemleri gerektirmeyen kimyasal sentez tasarlamak.

2.Daha emniyetli kimyasallar ve ürünler tasarlamak: Etkin ancak toksit olmayan kimyasallar sentezlemek.

3.Daha az zararlı kimyasallar sentezlemeyi tasarlamak: İnsanlık ve çevre için zararlı olmayan maddelerin kullanılacağı ve üretileceği sentezler tasarlamak.

4.Yenilebilir hammaddeler kullanmak: Tarımsal ürünlerden veya diğer işlemlerin atıklarından yararlanmak.

5. Stokiyometrik reaktifler yerine katalizör kullanmak; Yeniden defalarca kullanmaya uygun katalizörleri saptamak.

6.Kimyasal türevlerden sakınmak: Bloke eden veya koruyucu grupların kullanılması. Türevler, fazladan reaktif kullanmak demektir ve atık oluşturur.

7.Maksimum ekonomi: Başlangıç maddelerinin tamamının ürüne dönüşmesini sağlayacak şekilde sentez tasarlamak.

8.Güvenilir çözücü ve reaksiyon koşulları kullanmak: Çözücü, ayırma reaktifleri ve diğer kimyasalları kullanmaktan kaçınmak. Eğer bu kimyasalları kullanmak zorunluysa en zararsızlarının kullanılması.

9.Enerjiyi etkin kullanmak: Reaksiyonları mümkün olduğunca oda sıcaklığı ve basıncında gerçekleştirmek.

10.Kullandıktan sonra kimyasalları parçalamak: Çevrede birikmelerini önleyecek şekilde, reaktiflerin parçalanabileceği işlemler tasarlamak.

11.Kirliliği önlemek için gerçekçi bir analiz süreci: Yan ürün oluşumlarını önleyecek şekilde reaksiyonların kısa sürede tamamlanmasını kontrol etmek.

12.Kazaları önlemeye çalışmak: Patlama, yangın gibi kazaların önüne geçebilmek için ürünleri ve onların formlarını (katı, sıvı, gaz) tasarlamak.

Bu çerçevede organik reaksiyonlarda çözücü olarak kullanabilecek seçenekler; su ve superkritik gazlardır (LI and Chan,1997). Bunlar arasında şu ana kadar en yaygın kullanılan süperkritik gaz CO₂ ' dir.

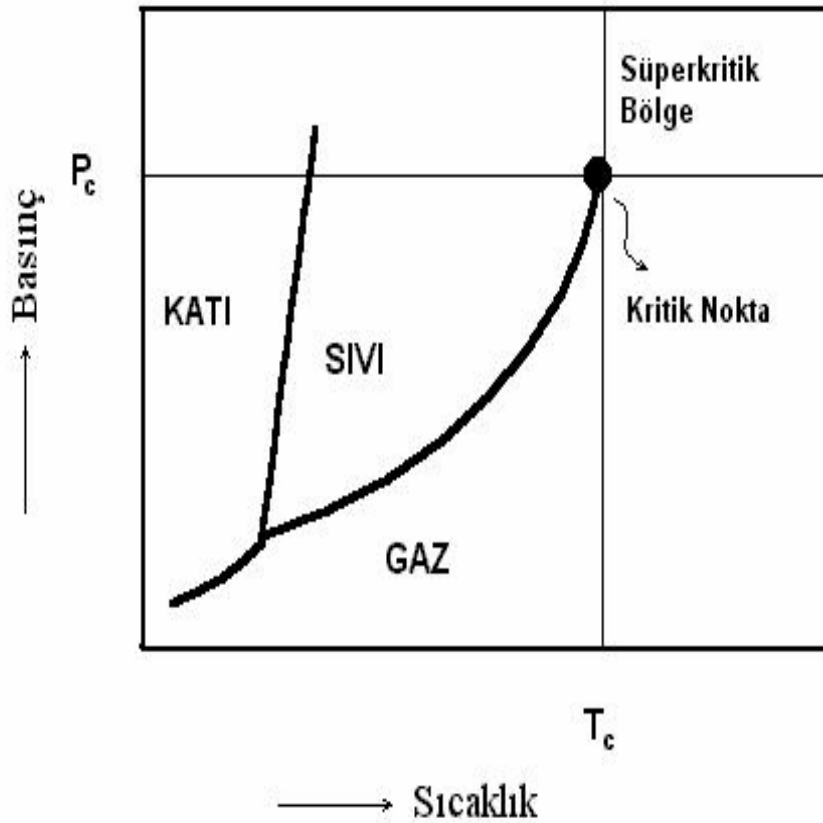
Eğer CO₂ 'in nitelikleri incelenirse, yukarıda yazılan 12 prensiple aralarında birçok ortak nokta bulunur. CO₂, genel organik çözücülere zararsız bir alternatif olarak önerilmiştir ve burada 5.prensip öne çıkmaktadır (Warner ve ark, 2004).

Eğer herhangi bir kimyasal metot da kullanılan organik çözücünün çevreye yayılacağı farz edilirse, bu çözücünün CO₂'le yer değişimi bir önlem olabilir. CO₂' in zehir etkisi, birçok organik çözücünden daha azdır, (4.prensip) ve doğada bol miktarda bulunur (7.prensip) eğer çözücü olarak CO₂ kullanımı çok fazla enerji tüketimine neden olursa bu durumda 12 prensipten sadece birkaçı uygulanabilir, diğerleri ihmal edilebilir. CO₂ doğal olarak bol bulunmasına rağmen endüstriyel süreçte kullanılan CO₂ atmosferden elde edilmez. Karbon dioksit ticari amonyak metodunun yan ürünüdür ve ticaret amaçlı bulunan CO₂ bu kaynaktan elde edilmektedir (saflaştırma işleminden sonra). Eğer CO₂ atmosferden alınır ve bir metotta kullanırsa, bu muhtemelen Yeşil Kimya'nın 12 prensibine en iyi kaynak olabilir. Süperkritik akışkanlar ve SKCO₂ yeşil kimya için iyi bir alternatif olarak görülmektedir (Anastas ve ark, 1998; <http://www.lanl.gov/Internal/projects>).

1.2. Süperkritik Akışkanlar Ve Özellikleri

Doygun sıvı ile doymuş buharın tüm fiziksel özelliklerinin aynı olduğu konuma **kritik nokta** adı verilir. Kritik noktadaki sıcaklığa 'kritik sıcaklık (T_c)' denir. Bu sıcaklığa karşılık gelen basınç değerine 'kritik basınç (P_c)', molar hacmine 'kritik hacim (M_c)' ve yoğunluğuna da 'kritik yoğunluk (δ_c)' adı verilir. Kritik noktada tümüyle ortadan kalkan sıvı faz, yalnızca üçlü nokta ile kritik nokta sıcaklıkları arasında bulunur (Montero ve ark). Böylece kritik sıcaklıkta bir madde basınç uygulaması ile hiçbir şekilde sıvı haline dönüştürülemez. Şekil 1.1 de üçlü ve kritik nokta gösterilmiştir. Süperkritik akışkan, kritik sıcaklığın üzerinde ve basınç altında olan maddedir. Bu koşullar altında sıvı ve gaz arasında farklı, uygulanmaz ve madde sadece akışkan olarak tanımlanır. Üçlü noktada ise madde üç fazın bileşkesi halinde bulunur. Sıcaklık ve basınç sıvı/gaz hattı boyunca artırdığımızda bu iki faz arasında farklılık sonunda kaybolmakla birlikte ve fazlar özdeş, tek görünümlü hal

alır. Örneğin CO₂ molekülleri kritik noktada, gaz halinde olduğu gibi birbirinden bağımsız olarak davranırlar (Skoog, West ve Holler,1998).



Şekil 1.1. Üçlü ve kritik nokta

Kritik sıcaklığın altında olan bir madde sıvı, kritik sıcaklığın üstünde olan madde gaz veya buhar olarak varlık gösterir. Sıcaklık yükseldiğinde genleşmeden dolayı sıvının yoğunluğu düşer. Biri diğerinin yoğunluğuna yaklaştığında iki faz arasında çok az fark olur, kritik noktada ise yoğunluklar benzer. Diğer özellikleri de aynı zamanda benzer ve farklı sıvı ve gaz özelliği ortadan kaybolur. Böylece madde süperkritik akışkan olur. Süperkritik akışkanlar (SKA) sıvılar ve gazlar arasında özelliğe sahip olur ve fizikokimyasal özellikleri basınçla kontrol edilir (Sarıkaya, 2000).



Şekil 1.2.a

Şekil 1.2.b

Şekil 1.2.c

Şekil 1.2 de CO₂' in oda sıcaklığından kritik sıcaklığa geçişi sırasında üç ortam gözlenmektedir (www.criticalprocesses.com).

Süperkritik akışkan bir maddenin kritik sıcaklığının üzerine ısıtıldığı zaman elde edilen fiziksel hal olduğu için, hem sıcaklığı hem de basıncı kritik noktanın üzerinde olan maddeler için kullanılan bir terimdir. Süperkritik bir akışkanın yoğunluğu gaz halinin yoğunluğunda 200 ile 400 katı daha fazladır ve hemen hemen sıvı halinin yoğunluğu ile aynıdır. Bu nedenle de süperkritik akışkanlar daha çok büyük ve uçucu olmayan molekülleri çözmeye elverişlidir (Skoog, West ve Holler, 1998). Çizelge 1.1 de sıvı gaz ve SKA'nın fiziksel özellikleri verilmiştir.

Çizelge 1.1. Süperkritik akışkan özelliklerinin, sıvı ve gaz özellikleri ile karşılaştırılması (Skoog, Nieman ve Holler, 1998)

Özellikler	GAZ (STP)	SÜPERKRİTİK AKIŞKAN	SIVI
Yoğunluk(g/cm ³)	(0,6–2)*10 ⁻³	0,2–0,5	0,6–2
Difüzyon Katsayısı (cm ² /s)	(1–4)*10 ⁻¹	10 ⁻³ -10 ⁻⁴	(0,2–2)*10 ⁻⁵
Viskozite (gcm ⁻¹ s ⁻¹)	(1–3)*10 ⁻⁴	(1–3)*10 ⁻⁴	(0,2–3)*10 ⁻²
* Veriler sadece yaklaşık değerlerdir			

Bu bileşikler içinde kritik sıcaklık ve kritik basıncının düşük olması nedeniyle, gerek kolay ve ucuz temin edilmesi bakımından, gerekse uygulamadaki kritik koşullara uygunluğu ve pratikliği bakımından en avantajlı konumda bulunan bileşik

karbon dioksit (CO_2)'dir. Kritik şartlarının düşük olmasının yanında ($31,3^\circ\text{C}$, $72,9 \text{ atm}$), sıvılar gibi çözme, gazlar gibi difüzyon özelliğine sahip olması; yanıcı-patlayıcı-toksik olmaması da onun en çok tercih edilmesini sağlayan özellikleridir.

Çözücü	$M_A \text{ (g/mol)}$	$T_c \text{ (K)}$	$P_c \text{ MPa (atm)}$	$\delta_c \text{ g/cm}^3$
Karbondiyoksit(CO_2)	44.01	304.1	7.38 (72.8)	0.469
Su (H_2O)	18.02	647.3	22.12 (218.3)	0.348
Metan (CH_4)	16.04	190.4	4.60 (45.4)	0.162
Etan (C_2H_6)	30.07	305.3	4.87 (48.1)	0.203
Propan (C_3H_8)	44.09	369.8	4.25 (41.9)	0.217
Etilen(C_2H_4)	28.05	282.4	5.04 (49.7)	0.215
Propilen(C_3H_6)	42.08	364.9	4.60 (45.4)	0.232
Metanol(CH_3OH)	32.04	512.6	8.09 (79.8)	0.272

Çizelge 1.2 Bazı süperkritik çözücülerin kritik değerleri ve fiziksel özellikleri (Reid ve ark.1987)

Etanol (C_2H_5OH)	46.07	513.9	6.14 (60.6)	0.276
Aseton (C_3H_6O)	58.08	508.1	4.70 (46.4)	0.278

1.3. Superkritik Suyun Özellikleri

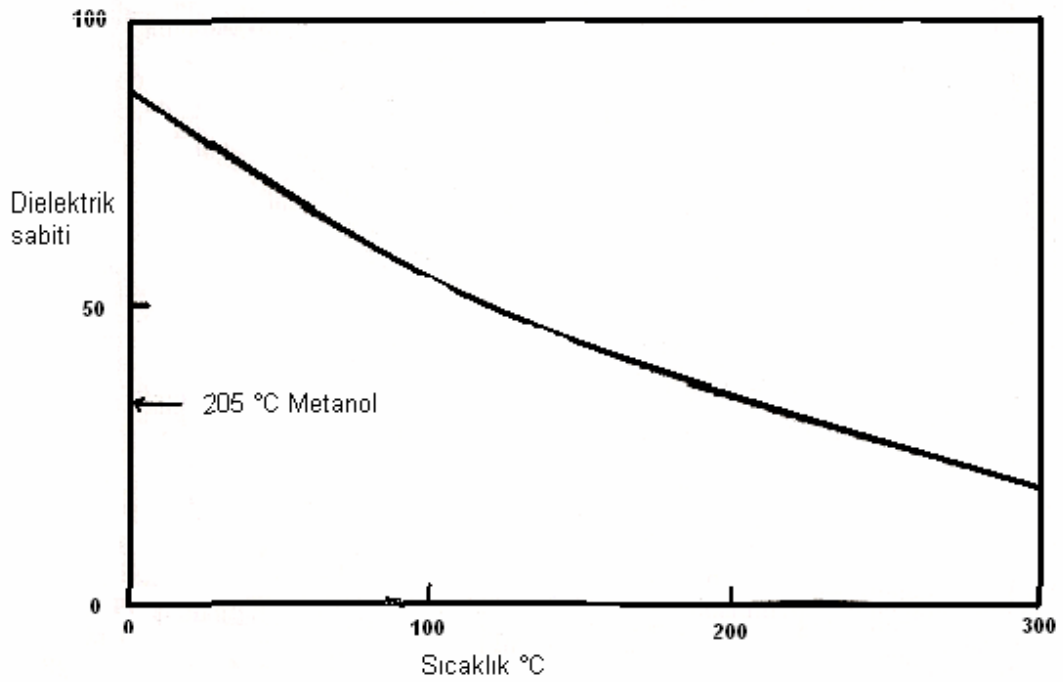
Suyun kritik sıcaklığı $374^{\circ}C$ dir. Oda koşullarında su kritik sıcaklığın altında sıvı halde bulunmaktadır fakat $100^{\circ}C$ 'in üzerinde aşırı ısıtılmış su olarak adlandırılır. Son yıllardaki çalışmalarda subkritik su diğer organik çözücülerin yerini almıştır. Bu çalışmaların çoğu $100^{\circ}C$ ile $250^{\circ}C$ arasında yapılmıştır. Düşük sıcaklıklardaki su yüksek sıkıştırılabilirliğe sahip değildir ve orta basınçlarda daha az etkiye sahiptir. Aşırı ısıtılmış suda çözünürlük değişir.

Çizelge 1.3 de ise süperkritik suyun fizikokimyasal özellikleri verilmektedir. Süperkritik suda hidrojen bağı bozunmasından dolayı yoğunluk azalmakta, viskozite büyük ölçüde düşmektedir. Viskozite değişimi yoğunluğa bağlılık göstermekle birlikte, sıcaklıkla ters, basınçla doğru orantılı olarak değişmektedir. İyonlaşma sabiti de yoğunluğa bağlıdır ve süperkritik suda iyonlaşma sabiti azalmaktadır. Suyun dielektrik sabiti 78.460 iken süperkritik suda bu değer 3.530'ya düşmektedir. Sıcaklığın artması ile dielektrik sabiti düşmesi sonucu süperkritik su, özellikle apolar ve aromatik bileşikler gibi kolay polarize olabilen büyük organik bileşikler için iyi bir çözücü özelliği kazanmaktadır (Gizir ve ark,1998).

Çizelge1.3 Normal şartlardaki ve süperkritik şartlardaki suyun özelliği (Gizir ve ark,1998).

Özellikler	Normal Şartlar	Süperkritik Şartlar
Yoğunluk(ρ)(kgm ⁻³)	997.160	233.125
Viskozite(η)($\mu Pa.s$)	890.400	32.110
İyonlaşma Sabiti (logKw)	-13.99	-17.61
Dielektrik Sabiti (d_c)	78.460	3.530
Isı Kapasitesi (C_p) (kJ/kg.K)	4.179	136.406

Sıcaklığın artmasıyla hidrojen bağı bozunur ve bu nedenle suyun özellikleri değişir. Yüksek sıcaklıklarda suyun dielektrik sabiti düşer, bu durumda çözünürlük artar ve su oda şartlarında çözemediği maddeleri çözebilme özelliği kazanır. 205°C sıcaklıkta suyun dielektrik sabiti metanol ile aynıdır. Bu durumda 100°C ve 205°C arasında, aşırı ısıtılmış su, su-metanol karışımı gibi davranır (Clifford, 2002). Şekil 1.3 de sıcaklıkla birlikte suyun dielektrik sabitindeki değişim verilmiştir.



Şekil 1.3 Suda sıcaklıkla dielektrik sabitinin değişimi (Clifford, 2002; www.criticalprocesses.com) .

Sıcaklık artışıyla yoğunlukta da değişimler olur. Örneğin, sıcaklık 250°C dan 300°C' ye arttırıldığında, suyun yoğunluğu 0.997 den 0.713 e düşer. Dielektrik sabiti 78.85'den 19.16'ya düşer. PKa da 14'den 11.3'e azalır. Böylece organik bileşikler suda çözünebilirler (Grieco,1998; Akiya ve Savage,2002; Lubineau ve Auge,1999). Su, kaynama sıcaklığı ile kritik sıcaklığı arasında subkritik su olarak adlandırılır. Sıcaklığın artmasıyla suyun difüzyon hızı artar, viskozitesi ve yüzey gerilimi azalır bununla birlikte polaritesinin azalması suyun apolar yapıdaki molekülleri çözme gücünün artmasına neden olur (Wagner ve ark,1998).

Değişik yayınlarda suyun subkritik faz bölgesine ilişkin sıcaklık ve basınç sınır değerleri farklı olarak ele alınmaktadır. Ohtaki'nin (2003) ve Nakahara ve

ark.'larının (1997) tanımına göre subkritik bölge $t_b < t < t_c$ ve $P_c < P$ sınır değerleri ile tanımlanır. Su için bu değerler $99,97\text{ }^{\circ}\text{C} < t < 374,15\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $217,76\text{ atm} < P$ şeklinde olacaktır

1.4. Süperkritik Akışkanların Kullanım Alanları

Karbondioksit, diazotmonoksit, amonyak, su, n-bütan, etan, etanol, dietileter vb. süperkritik akışkanlarla ilgili yapılan çalışmalar gün geçtikçe geliştirilmekte ve üzerinde çalışmalar hala devam etmektedir. Bu süperkritik akışkanlar ile ilgili teknikler ve yöntemler, ana hatlarıyla aşağıda verilmiştir.

- 1- Ekstraksiyon
- 2- Fraksiyon
- 3- SFC
- 4- Süperkritik akışkanlar içinde sentez
- 5- Hidrojenasyon ve hidroformülasyon
- 6- Partikül dizaynı, mikronizasyon ve yeniden kristallendirme (Swan ve ark.,1999; Perrut ve ark. 2000)

1.5. Süperkritik Akışkan Ortamında Organik Sentez

Kimyasal reaksiyonlar, birkaç sebepten dolayı SKA ortamlar da daha avantajlı olmaktadır. Bunlar;

1. Ürünün saflaştırılması ve homojenize edilmesi daha kolaydır. (Bu aynı zamanda dengenin ileri yönde olmasını sağlar.)
2. Difüzyon hızı kontrol edildiğinde; çok hızlı difüzyonla, hızla gerçekleşen reaksiyonlara neden olur.
3. Sıcaklığı ve basıncı kontrol ederek reaksiyonun yönünü ve ürünleri kontrol etmek mümkündür.
4. Çevre açısından avantajlıdır (<http://www.criticalprocesses.com>)

Bir çözücü olarak SKA'nın avantajları bunların organik reaksiyonlarda kullanılmasını sağlamaktadır. Çünkü kullanılmaları durumunda çözünürlük, kütle transferi, çözücü gücü ve reaktiflerin reaksiyon kinetiklerinin iyileştirilmesi mümkündür. Artan çevre problemlerine karşı duyarlılık arttıkça, organik çözücülerin daha az kullanılması ve bunların yerine çevre ile dost alternatif reaksiyon ortamlarının kullanılması isteği de artmaktadır. Böylece, kimyasal sentezlerde organik çözücülerin kullanılmaması ve sentezlerin SKA ortamında yapılması konusunda oldukça fazla emek harcanmıştır. Çeşitli SKA bu amaç için kullanılabilmektedir. Mesela, fiziksel özellikleri oldukça farklı olan süperkritik CO₂ (SKCO₂) ve superkritik su (SKSU) kullanılmaktadır. Reaksiyon sisteminin ve koşulların durumuna göre uygun bir SKA seçmek mümkündür. SKCO₂ ve SKSU, toksik, pahalı ve alev alıcı olmayışları nedeniyle bu amaçla endüstride en çok tercih edilen çözücüler olmuşlardır.

Bu alanda pek çok çalışma hala araştırma aşamasındadır. Ancak Japonya'da 40.000 ton/yıl kapasiteyle metil etil keton üretimi yapılmaktadır. Organik sentezlerin SKA ortamında yapılması için yukarıda verilen gerekçeler içinden en fazla göz önünde bulundurulması sıcaklık ve basınç'ın değiştirilmesiyle faz davranışının kontrol edilmesidir. Bu istenildiğinde reaktif ve ürünlerin tek fazda veya iki fazda (ayrılmış olarak) bulunmasını sağlayabilmektir. Tek faz veya faz homojenizasyonu, normalde heterojen olacak karışımların homojen olması demektir ve bu H₂ ve O₂ gibi hafif gazların büyük miktarlarda reaksiyon ortamında çözünebilmesi demektir. Bu sayede, Poliakoff ve arkadaşları H₂ ve N₂ fazında gerçekleştirilemeyen metal komplekslerini sentezlemişlerdir(Poliakoff ve ark. 2002). Kramer ve Leder de SKCO₂ kullanarak C₄ ve C₁₂ HC izomerizasyon prosesinde homojenize edilmesini sağlamış ve buna patent almışlardır (www.criticalprocesses.com).

SKA'ın kullanılması, kuvvetli asit veya baz katalizör kullanmak, katalizör ömrünün kısa olması gibi dezavantajları yenerken, organik sentezler için çevre ile dost ve pratik olarak etkin alternatif yolların geliştirilmesini de sağlayacaktır.

1.5.1. Organik Sentez Ortamı Olarak Su

Su molekülü polardır ve yapısındaki moleküller arası etkileşimler nedeniyle iki önemli özelliği ortaya çıkmaktadır; elektriksel dipol momenti ve buna bağlı olarak sahip olduğu hidrojen bağı yapabilme özelliğidir. Bu iki önemli etken sıvı suyun benzer bileşiklere oranla en yüksek ısı kapasitesine sahip olmasına yol açmaktadır. Sıvı su aynı zamanda en yüksek dielektrik sabitine (ϵ) sahip bir bileşiktir. Dielektrik sabiti yüksek olan moleküllerin polar maddeleri çözme özelliğinin fazla olması nedeniyle, su iyonik bileşiklerinin çözünmesi ve iyonların oluşmasına mükemmel bir ortam sağlamaktadır. Diğer tüm sıvılar içinde en çok yüzey gerilimine ve en yüksek erime ısısına sahip bir sıvı olması, suya donma noktasında kararlılık kazandırmaktadır. Ayrıca yoğunluk ısı kapasitesi viskozite gibi değişen şiddet özelliklerine de sahiptir. Buna karşılık termal iletkenliği faz değişimine bağlı olarak değişim göstermektedir (Gizir,1998).

Su toksik olmayan, ucuz, kolay, temin edilebilen ve organik ürün olan kolayca ayrılabilen bir çözücü olmasına rağmen, organik sentezlerde çözücü olarak SKSU kullanılması konusunda yapılan çalışmalar hala çok azdır ve açığa çıkarılması gereken pek çok konu vardır ve bunlarda detaylı araştırmalar gerektirmektedir.

1980'lerin başında su sıcaklık ve basınçla özelliklerinin değişimi göz önüne alınarak organik kimyada çözücü olarak düşünülmüştür. 1990'larda daha yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır (Grieco,1998).

THF, toluen veya metilen klorür gibi çözücülerde gerçekleştirilen reaksiyonların su içinde gerçekleştirilmesi için bir“ Yeniden Keşfediş “ yapılmaktadır. Çünkü suyun bu çözücülerin yerini alması için çok önemli birkaç sebep vardır. Bunlar:

- Maliyet: Bu çözücülerin hiçbiri sudan ucuz değil
- Güvenlik: Organik kimya laboratuvarında kullanılan pek çok organik çözücü, alev alıcı, patlayıcı ve kanserejenik vb. riskler taşımaktadır.
- Çevre ile ilgili kaygılar: Kimya sanayi, çevre kirliliğinin ana sorumlusudur. Bu nedenle organik çözücülerin yerine “ Zararsız” alternatifler kullanmalıdır (Gajewski,1997).
- Şartlar ayarlandığında yüksek verim ve yüksek seçicilikle reaksiyonların gerçekleştirilmesi

- Geçiş metalleri ile katalizlenmiş reaksiyonlarda suyun ligand değişimini kolaylaştırması
- Suda çözünebilen katalizörler sudaki çözünmemiş ürünlerin filtrasyon, dekantasyon ya da ekstraksiyonundan sonra tekrar kullanılabilmesi

Son yıllarda 200°C üzerindeki ve süperkritik su ortamı organik kimyada oksidasyon reaksiyonları için bir ortam düşünülerek çalışmalar yapılmaktadır. Organik kimyadaki geleneksel düşünceye karşı asit, baz ya da katalizör kullanmaksızın reaksiyonlar gerçekleştirilebilmiştir (Grieco,1998).

Aşağıdaki Çizelge1.4.te yüksek sıcaklıklarda suyun üstlendiği roller özetlenmektedir.

Çizelge1.4.Aşırı ısıtılmış sudaki organik kimyasal reaksiyonlarda suyun rolü (Akiya ve Savage,2002).

Suyun Rolü	Uygulanabilme Şartları	Etkilediği Reaksiyonlar
Reaktant\ Ürün	Yoktur fakat yüksek yoğunluklarda önem kazanmaktadır	hidroliz, hidratasyon ve hidrojen absorpsiyonu
Katalizör	Yok	proton transfer reaksiyonları
Asit-Baz Katalizörü	yüksek sıcaklıklarda ve sıvıya benzer yoğunluklarda önemli	Asit-Baz Katalizli Reaksiyonlarda
Hidrofobik Etki	Aşırı ısıtılmış sudan daha yakın şartlardaki koşullarda etkili	Organik Reaksiyonlardaki Kondenzasyon Reaksiyonlarında
Enerji Transferi	Gaz hal yoğunluğuna yakın yoğunluklarda önemli, enerji transferi hız belirleyici değildir	Unimoleküler Elementary Reaksiyonlarda
Kafes Etkisi	Sıvı benzer yoğunluklarda çok önemli	Bimoleküler Reaksiyonlarda

Suyun yüksek sıcaklık ve basınçlarda özelliklerinin değişmesiyle organik kimyada kullanılması sıklaşmıştır. Birçok sentez su içerisinde gerçekleştirilebilmiştir.

Aşırı ısıtılmış su ve süperkritik suda gerçekleştirilebilen reaksiyonlar şu şekilde özetlemektedir;

1. Perisiklik Tepkimeler

→Diels-Alder Reaksiyonları

→Hetero Diels-Alder Reaksiyonlar

→Claisen Yeniden Düzenlenmeleri

→Çeşitli Siklokatılmalar

2. Karbonil Grubuna Katılmalar

→Barbier Tipi Katılmalar

→Konjuge 1,4-Katılmalar

→Organometalik Katılmalar

→Michael Katılmalar

→Cross-Aldol Katılmaları

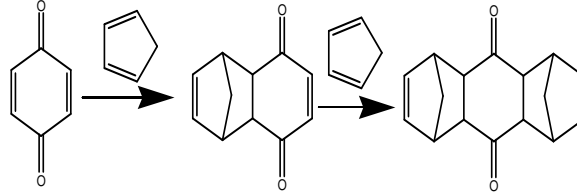
3- Yükseltgenme ve indirgenme Reaksiyonları (Grieco,1998)

1.6. Diels-Alder Reaksiyonları

Sıcakta gerçekleşen [(4+2)] siklokatılma reaksiyonlarına Diels-Alder (D-A) reaksiyonu adı verilir. Bu siklo katılma reaksiyonu bir konjuge dienle (molekülün geometrisi uygunsa dien konjuge olmayabilir) bir alken (veya asetilen) arasında gerçekleşir. Reaksiyon ürününe Diels- Alder ürünü, alkene (veya asetilene) dienofil denir. Diende bulunan elektron veren süstitüentler reaksiyon hızını artırırken, elektron çeken gruplar reaksiyon hızını azaltırlar. Dienofilde ise tam tersi doğrudur ve dienofil elektron çeken gruplarla aktiflendirilir. Diels- Alder ürünü bir veya iki çift bağı bulunan altı üyeli halkalardır.

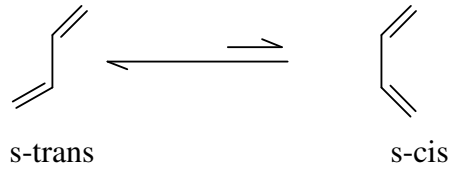
Diels-Alder reaksiyonları, ilk olarak Diels ve Alder tarafından 1928 yılında siklopentadienin benzokinonla reaksiyonuyla gerçekleştirilmiştir ve kabaca bir dienin

bir dienofille ısıtılarak altı üyeli halkalı bir bileşik oluşturduğu bir reaksiyon olarak tanımlanabilir (Diels, O; Alder,K, 1928). Şekil 1.4 de ilk Diels-Alder tepkimesi verilmiştir.



Şekil 1.4 İlk Diels Alder tepkimesi

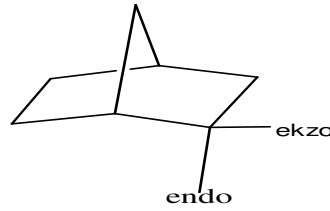
Diels-Alder reaksiyonlarının gerçekleşebilmesi için bazı stereokimyasal şartların yerine getirilmesi gereklidir. Bunlardan ilki dienofille reaksiyona girecek olan dien s-cis konfigürasyonda olmalıdır (Lewis, 2003). Şekil 1.5 de dienin trans ve cis konumu verilmiştir.



Şekil 1.5 Dienin konformasyonu

Bir çok bileşik sterik nedenlerden dolayı s-trans konformasyonda bulunurlar. Fakat, bir miktar s-cis formu ile dengede bulunmaktadır ve s-cis konformasyon Diels-Alder tepkimesinde dienofil ile reaksiyona girmektedir (Lewis,2003).

Dien halkalı yapıda olduğunda ve dienofilin yapısı simetrik değilse katılma iki şekilde olabilir. Dienofilin büyük grubu halkanın altındaysa endo, küçük grubu altındaysa ekzo katılması olur. Fakat katılmalar genellikle endo şeklini eğler. Şekil 1.6 da dienin endo ve ekzo durumu gösterilmiştir.

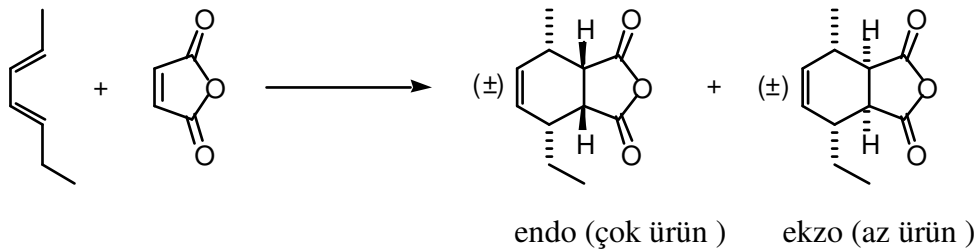


Şekil 1.6 Dienin endo ekzo durumu

Dionofil ile reaksiyona girecek molekülün Diels- Alder reaksiyonu verebilmesi için çift bağların s-cis geometriye sahip olması gerekir. Dionefilde elektron çekici grubun (örneğin CN gibi) bulunması dienofili daha aktif hale getirir.

Setereospesifik reaksiyon için aşağıdaki Diels-Alder kuralları geçerlidir:

1. Dienin s-cis durumunda olması gerekir, yani bir düzlem içinde çift bağlar kendilerini birleştiren tek bağın aynı tarafta olması, s-trans olursa (çift bağlar, aynı düzlemde aradaki tek bağın farklı iki yanında) reaksiyon olmaz.
2. Dienin ve dienofilin konfigürasyonu reaksiyon ürününde değişmeden kalır, yani cis katılma olur.
3. Dien ve dienofil arasında iki şekilde katılma olabilmesi yani endo konfigürasyonu ekzo konfigürasyonundan daha çok gerçekleşmektedir (Lewis, 2003). Şekil 1.7 de dienin endo ve ekzo konfigürasyonu gösterilmiştir.



Şekil 1.7 Dienin konfigürasyonu

Son yıllarda D-A reaksiyonlarının kullanılması Yeşil Kimya alanında pek çok ilerlemeye neden oldu. Ancak bu konudaki ana problem, özellikle organik bileşikler için pek çok sentez veya dönüşüm işlemlerinin yeterince etkin olmayışıdır. Organik bileşiklerin dönüşümündeki en iyi katalizör Pd dir. Bu katalizör pek çok fonksiyonel grubun dönüşümünde kullanılabilir. Ancak bir molekülde fonksiyonel grup varsa ana problemlerden biri reaksiyonlarında genellikle enantiomer karışımları elde

edilmesidir. Genellikle bunlar 50:50 karışım halindedir ve araştırmacı yeterince bir enantiomer oluşturabilmek için pek çok reaktif kullanmak zorunda kalır. Bu ayrıca pek çok atık ortaya çıkarır (en azından elde edilen ürünün yarısı istenmeyen bileşeni oluşturacaktır.) Pek çok durumda enantioselektif verim asla %90 dan fazla olamaz. Ancak D-A reaksiyonlarının kullanılmasıyla Pd katalizör ile dönüşüm reaksiyonları %90 dan fazla enantioselektif verimle sonuçlanmaktadır(Tietze ve ark. 2004).

D-A reaksiyonlarının enantioselektif ve verimlerinin yüksek olması nedeniyle kullanıldığı bir başka alanda Farmakoloji'dir (Brase ve ark. 2003). Son yıllarda pek çok ilaç firması D-A ile ilaç üretmeye başlamıştır. Yapılan çalışmalar, D-A reaksiyonun çözücüsüz de iyi verimle elde edilebildiğini göstermiştir. Öte yandan su'nun çözücü olarak kullanıldığı D-A reaksiyonlarında önemli verim artışlarına neden olduğu belirlenmiştir. Ancak, polar iyonik reaktiflerin reaktiviteleri sulu fazda sınırlıdır. Korzenski ve Koble SKH₂O'un benzersiz özelliklerinden yararlanarak D-A reaksiyonlarında ilk kez kullanan araştırmacılar olmuştur.

2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Süperkritik Akışkan Ortamında Diels-Alder Reaksiyonları

1980'lerin başında Breslow'un öncülüğünde organik çözücüler yerine su kullanıldığı durumlarda D-A reaksiyon hızının çok arttığını belirlemişlerdir. Ancak, polar olmayan bileşiklerin, normal koşullarda sulu fazda çözünürlükleri çok düşüktür. Breslow ve çalışma arkadaşları suyun çözücü olarak kullanıldığı birçok Diels-Alder reaksiyonu gerçekleştirmiştir. Bunlar siklopentadien ile metilvinilketon, siklopentadien ile akrilonitril ve atrasen-9- karbinol ile N- metil maleimid reaksiyonlarıdır (Breslow ve ark. 1980).

Weinstein ve ark. (1996) SKCO₂ ortamında siklopentadien ile etil akrilatın D-A reaksiyonlarını incelemiş ve basınç arttıkça reaksiyon hızının arttığını gözlemişlerdir. (Weinstein ve ark. 1996)

Kolis ve ark. (1997) D-A reaksiyonlarının aşırı ısıtılmış H₂O veya SKH₂O ortamında gerçekleşebileceğini belirtmişlerdir. Yapılan deneylerde siklopentadien'in doymamış karboksilik asit türevleri olan dietil fumarat ve dietil maleat'ın katalizör kullanmadan SKH₂O'un ortamında D-A reaksiyonları incelenmiştir. 1 saat sonunda dietil fumarat ile %10, dietil maleat ile % 86 verimle ürün elde edildiği gözlenmiştir. Oysa aynı reaksiyonlar 37°C de EtOH-su ortamında bir katalizör eşliğinde ancak 48 saat süre içinde gerçekleştirilebilmiştir. Ayrıca etil akrilat (dienofil) ile siklopentadien (dien) kullanılarak molekül %80 verimle 30dk içinde sentezlenirken, 5M KClO₄ ve Et₂O içinde %93 verimle oda sıcaklığında ancak 5 saat içinde sentezlenebilmiştir (Grieco ve ark, 1990). SKH₂O ile çalışıldığında endo:exo izomer oranı 1:1 iken organik çözücü ortamında oda şartlarında yapılan sentezde endo:exo oranı 8:1 olmuştur. Bu sonuçlar SKH₂O kullanılarak D-A reaksiyonlarının çok kısa

sürede yüksek verimle gerçekleştirilebildiğini göstermektedir. Reaksiyon 374°C ve 221 atm [3200 psi] 1 saatte gerçekleşmiştir.

Polisiklik halkalı bileşiklerin elde edilmesinde en yaygın kullanılan yöntem Diels –Alder reaksiyonları oluşturmıştır. SKCO₂ ortamında D-A reaksiyonlarını incelemiş ve kritik nokta yakınlarında izomer dağılımının ve reaksiyon hızının değiştiğini belirlemişlerdir. İzopren ve maleik anhidritin 75.5- 79.5 ve 33°C de tepkimesi gerçekleştirmiştir. Katalizör olarak AlCl₃ kullanılmıştır. (Ikushima ve arkadaşları 1997)

SKCO₂ ortamında D-A reaksiyonlarında seçimliliğin incelendiği bir çalışmadır. 49-118 bar ve 50-150°C aralığında yapılan çalışmalardan elde edilen ürün dağılımının, toluen gibi klasik çözücülerde yapılan deneylerin sonuçlarına çok yakın olduğunu belirtmişlerdir. (Renslo ve ark.1997)

Çözücü olarak suyun etkisini incelemek için en iyi örnek Diels-Alder reaksiyonlarıdır. Breslow ve grubu çeşitli çözücüler içerisinde gerçekleştirerek suyun organik reaksiyonlardaki çözücü etkisini bu hızlandırıcı etkinin suyun geniş aktivasyon seviyesinin negatif değerinden dolayı gerçekleştiğini de göstermişlerdir. Bu reaksiyonlar önce izooktan, metanol ve en sonunda da suda gerçekleştirmişlerdir. Çizelge 2.1 de deneyler sonucunda bulunan hız sabitleri verilmektedir.

Çizelge 2.1. Diels-Alder reaksiyonlarındaki hız sabitlerinin karşılaştırılması (Grieco,1998).

çözücü	Katalizör	$k \times 10^5 (M^{-1}.S^{-1})$
1. Reaksiyon		5.94
İzooktan	-	75.5
MeOH	-	4400
H ₂ O		10800
H ₂ O	LiCl, (4.86M)	4300
H ₂ O	C(NH ₂) ₃ ⁺ Cl ⁻	10900
H ₂ O	β-Siklodekstrin	2610
H ₂ O	α-siklodekstrin	
2. Reaksiyon		1.9
izooktan	-	4.0
Me OH	-	59.3
H ₂ O		537
H ₂ O	β-Siklodekstrin	47.3
H ₂ O	α-siklodekstrin	
3. Reaksiyon		
İzooktan	-	796
l-bütanol	-	666
MeOR	-	344
CH ₃ CN	-	107
H ₂ O		22600
H ₂ O	β-Siklodekstrin	13800

Grieco (1998) % 37' lik sulu formaldehit içerisinde iminyum iyonları ile dienlerin reaksiyonlarını çalışmıştır. Bu çalışma sonucunda suda hetero Diels-Alder reaksiyonları gerçekleştirilebilmiştir.

Broll ve ark. (1999) İzoprenin 300-410°C ve 25MPa basınçta SKSU ortamında D-A katılma ürünlerine (diterpen ve bazı terpenler) dönüştüğünü belirtmişlerdir.

Harano ve arkadaşları (2000) Asimetrik D-A reaksiyonlarında *endolekzo* seçimliliği üzerine elektronik yapıların etkisini incelemek için normal su ve SKSU ile çalışmışlardır. Bu bir teorik çalışmadır ve iki izomerin oluşması için aktivasyon serbest enerji ve serbest enerji değişimlerinden yararlanarak bulunan denge sabitlerinin deneysel çalışmalardan elde edilenlerle aynı olduğu görülmüştür

Kumar ve Deshpande (2005) alkollerin sulu tuz çözeltisi içerisinde Diels-Alder reaksiyonun stereoseçimliliğini incelemişlerdir. Siklopentadien ile metil akrilatın 1-bütanol, n-propanol ve etanol içinde. LiClO₄, LiCl, KCl, CaCl₂ ve MgCl₂ varlığında reaksiyonları incelenmiştir. Alkollerin karbon zinciri uzadıkça (*endo*) stereoizomer azaldığı gözlenmiştir.

2.2 Süperkritik Akışkan Ortamında Gerçekleşen Diğer Reaksiyonlar

Friedel-Craft alkillleme tepkimeleri de SKA ortamında denenmiştir. SKCO₂ ortamında fenolin 1- propanol ile alkillenmesi tepkimesinde o- alkillenmiş ürünlerin oluştuğunu gözlemişlerdir. (Poliakoff ve ark. 1998)

Subkritik su ortamında alkil aromatik bileşiklerin yükseltgenme reaksiyonlarında incelemişlerdir. Alkil aromatik bileşiklerin metal katalizli ortamda subkritik şartlarda aldehit, keton ve asitlere yükseltgendiğini göstermişlerdir. *p*-ksilen, *o*-ksilen, *m*-ksilen, etil benzen ve toluen üzerinde çalışmalar yapmışlardır. Reaksiyon 40-60 dakika arasında gerçekleşirken, katalizör türü ve miktarı da hıza etkili birer parametre olarak gösterilmiştir. Bu çalışmada çeşitli katalizörler. Kullanılan katalizörler içinde Mn(II) ve Co(II) ile iyi verimde ürün elde edilirken, KBr katalizöründen aynı verim elde edilememiştir. (Holliday ve Kolis 1998)

Sato ve Ikushima (1998) yüksek basınç ve sıcaklıkta asit katalizör kullanmadan Beckman yeniden düzenlenme reaksiyonunu süperkritik su ortamında gerçekleştirmiştir.

Birçok çalışma gruplarının hidroliz reaksiyonları üzerine çalışmaları ile aşağıdaki tablo elde edilmiştir. Çizelge 2.2 de aşırı ısıtılmış suda hidroliz sonucu beklenen ürünler verilmiştir.

Çizelge 2. 2. Aşırı Isıtılmış Sudaki hidrolizden beklenen ürünler (Katritzky ve ark,2000)

REAKTANT	REAKSİYON
Eterler	$ROR' + H_2O = ROH + R'OH$
Esterler	$RCOOR' + H_2O = RCOOH + R'OH$
Amidler	$RCONH_2 + H_2O = RCOOH + NH_3$
1° Aminler	$RNH_2 + H_2O = ROH + NH_3$
2° Aminler	$RNHR' + H_2O = ROH + R'NH_2$
3° Aminler	$RR'NR'' + H_2O = ROH + R'OH + R''NH_2$
1° Nitroalkanlar	$RCNO_2 + H_2O = RCHO + HNO_3$
2° Nitroalkanlar	$RCNO_2R + H_2O = RCR'O + HNO_3$
Alkil Halidler	$RX + H_2O = RCHO + 2 HX$
1° Gem-dihalidler	$RCX_2H + H_2O = RCHO + 2 HX + H_2O$

Katritzky ve Siksin (2000) aşırı ısıtılmış su içerisinde organik moleküllerin (kerogen) reaktivitelerini ve düşük sıcaklıklarda (<150) nasıl bozuldukları incelenmiştir. Organik bileşikler (özellikle oksijenli fonksiyonlara grup taşıyan) iyonik kodensasyon, parçalama ve hidroliz gibi reaksiyonlar vermiştir. Bu reaksiyonlarda sıcaklığın artışı ile suyun kimyasal ve fiziksel özelliklerinin değişimi gözlenmiştir. Bu değişimlerin, yüksek sıcaklıklarda, sıvı suyun özelliklerinin oda sıcaklığındaki bir organik çözücünün özelliklerine benzemesini sağladığı tespit edilmiştir

Jennings, Bryson ve Gibson (2002) yaptıkları çalışmalarda olefinleri doymuş hidrokarbonlara indirgemişlerdir. Reaksiyonlar 300 °C sıcaklıkta ve 1200-1300 psi

basınçta 316 paslanmaz çelik reaktörde gerçekleştirilmiştir. Katalizör olarak % 10 Pd/Cd kullanılmıştır.

Zhang ve ark. (2003) karbon-karbon bağı oluşturan bir başka önemli reaksiyonda Heck reaksiyonudur. SKSU ortamında gerçekleştirilmiş pek çok çalışma literatürde mevcuttur.

Hunter ve Savage (2004) aşırı ısıtılmış su içinde CO₂ kullanılmasıyla asit katalizli reaksiyonların hızının arttığını gözlemlemiştir. Ayrıca katalizör kullanmadan AIS içinde organik reaksiyonların gerçekleşebildiği görülmüştür AIS yapılan sentezlerde sıcaklık, suyun yoğunluğu ve ısıtma süreleri kontrol edilerek reaksiyon ürünlerinde kimyasal seçiciliğin söz konusu olduğu gözlenmiştir.

Kayan ve arkadaşları (2004) subkritik su ortamında toluenin aromatik aldehitlere yükseltgenmesini incelemişlerdir. Yapılan bu çalışmada, elektron çeken substituent taşıyan benzen türevlerinin oksidasyon verimlerinin en yüksek olduğu gözlenmiştir.

Hildebrand ve Yang (2005) fenantrenin subkritik su içerisinde bozunmasını incelemiştir. Deiyonize su ile %3 lük hidrojen peroksitli çözelti ortamında gerçekleşen reaksiyonlar sonucunda yüksek verimle ürün elde edilmiştir. 100-350°C arasında gerçekleşen reaksiyonlar sonucu oluşan oksidasyon ürünlerini vermiştir. Bunlar fenol, benzoik asit ve ketonlar gibi ürünler gözlemlemiştir.

Özdemir ve ark. (2007) ve ark. *p*-ksilen ve anisol ile 1-propanol ve ter-butyl alkol reaksiyonları SKHO₂ ortamında Friedel- Craft alkilleme tepkimeleri denenmiştir.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

- **1,3-sikloheksadien (C_6H_8)** Sentezde kullanılmış olup Merck firmasından analitik saflıkta temin edilmiştir.
- **N-Metil Maleimid ($C_5H_5NO_2$)** Sentezde kullanılmış olup Merck firmasından analitik saflıkta temin edilmiştir.
- **N-Fenil Maleimid ($C_{10}H_7NO_2$)** Sentezde kullanılmış olup Merck firmasından analitik saflıkta temin edilmiştir.
- **Maleik Anhidrit ($C_4H_2O_3$)** Sentezde kullanılmış olup Merck firmasından analitik saflıkta temin edilmiştir.
- **Maleik Asit ($C_4H_4O_4$)** Sentezde kullanılmış olup Fluko firmasından analitik saflıkta temin edilmiştir.
- **Trans Trans-1.4 Difenil-1.3 Bütadien ($C_{16}H_{14}$)** Sentezde kullanılmış olup Alfa Aesar firmasından analitik saflıkta temin edilmiştir.
- **1-Hekzen (C_6H_{12})** Sentezde kullanılmış olup Merck firmasından analitik saflıkta temin edilmiştir.
- **Stiren (C_8H_8)** Sentezde kullanılmış olup Merck firmasından analitik saflıkta temin edilmiştir.
- **Dietileter ($C_4H_{10}O$)** Ekstraksiyon çalışmalarında kullanılmış olup Merck firmasından satın alınmıştır.
- **Diklorometan (CH_2Cl_2)** Ekstraksiyon çalışmalarında kullanılmış olup Merck firmasından satın alınmıştır.
- **Aseton (C_3H_6O)** Çözücü olarak kullanılan bileşik Merck firmasından satın alınmıştır.

- **Potasyum Sülfat(K_2SO_4)** Çözücülerin suyunun çekilmesinde kullanılmış olup Merck firmasından temin edilmiştir.
- **Etil Alkol (C_2H_6O)** Çözücü olarak kullanılan bileşik Merck firmasından temin edilmiştir.

3.1.2. Kullanılan Araç ve Gereçler

- **Cam malzemeler:** Beher, geri soğutucu, balon, balonjoje, ekstraksiyon hunisi, pipet, termometre, tüp vb.
- **Erime noktası cihazı:** Gallencamp set 09149 marka
- **FT-IR :** Perkin-Elmer FTIR
- **Elektronik Terazı:** Shimadzo marka libror AEG-220
- **Rotary Evaporatör:** Bibby marka ve 8 Two Stage Model
- **Vakum Pompası:** Nüve marka EV 018 model
- **H-NMR:** Bruker 400 MHz NMR Cihazı
- **GC-MS :** Finnigan marka Trace-Mass GC-MS
- **Reaktör:** 80 mL hacimde 316 yapılmış reaktör oksitlenmesini engellemek için % 3 lük H_2O_2 çözeltisi ile 10 saat 400 °C ve 3500 psi bekletildi.

3.1.3. Örneklerin NMR ile Analizleri

Deneyler sonucunda elde edilen örneklerin analizi Bruker 400 MHz NMR Cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Örnekler Merck (ultrapure for NMR) CD_2Cl_2 'te çözülerek kullanılmıştır. Çalışma aralığı 1-10MHz (ppm) olarak belirlenmiştir.

3.1.4. Örneklerin GC-MS ile Analizleri

Deneyler sonucunda elde edilen bütün örneklerin GC-MS analizleri Finnigan marka Trace-Mass GC-MS elektron impakt (70 eV) ile yapılmıştır. Analizler, 60m x

0.25mm x 0.25µm, %5 fenil polisiloksan (ZB-5) kolonda gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık programı; 90 °C de 5 dakika bekletilir, 4 °C/dk. ısıtma hızıyla sıcaklık 250 °C ye çıkarılır ve burada 30 dakika bekletilir. Enjeksiyon sıcaklığı 250 °C ve splitless modunda çalışılmıştır.

3.2. Metod

Çizelge 3.1 Çalışma Tablosu

Dien	Dienofil	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)
1,3-sikloheksadien	1-hekzen N-metil maleimid N-fenil maleimid Stiren Maleik anhidrid Maleik asit	150, 280 ve 350 °C	30 ve 60
Trans,trans-1,4-difenil-1,3-bütadien	1-hekzen N-metil maleimid N-fenil maleimid Stiren Maleik anhidrid Maleik asit	150, 280 ve 350 °C	30 ve 60

3.2.1. 1,3-sikloheksadien ile Yapılan Deneyler

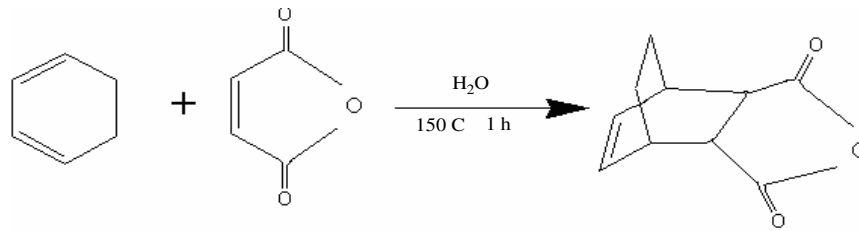
3.2.1.1. Bisiklo [2.2.2] okt-5-en –dikarboksilik anhidrid (*endo*) (MA) Sentezi

Kesikli reaktöre 10 mL saf su ilave edilir. Üzerine 2 mmol (0,19612 g) maleik anhidrit ilave edilerek tamamı çözününceye kadar karıştırılır. Ardından 2 mmol (0,186 mL) 1,3-sikloheksadien ilave edilerek karıştırılır ve reaktörün kapağı kapatılır. Reaksiyon süresi 150 °C ye ayarlanır. Isıtıcı 150°C ye ulaştığında reaktör 150°C de bir saat bekletilir. Sonunda reaktör oda sıcaklığında soğutulur ve kapağı

açılır. Reaktördeki ürün bir balona alınır reaktör 5 mL eterle üç defa yıkanarak balona ilave edilir.

Organik ürün eter ile (3x5mL) ard arda ekstrakte edilerek sulu fazdan çekilir. Döner buharlaştırıcıda su tamamen uzaklaştırılır. Geride kalan organik bileşikler K_2SO_4 ile kurutulur. Kristalleri eterle çözülerek eterli fazdakilerle birleştirilir ve yeniden kristallenmeye bırakılır. Oluşan kristaller karbontetraklorürle yıkanıp vakumlu etüvde kurutulmuştur. Elde edilen beyaz parlak kristaller 0,121 g olup verim % 34' dir.

Şekil 3.1' de 1,3 sikloheksadien ile maleik anhidritin reaksiyonu verilmiştir.



Şekil 3.1. Bisiklo [2.2.2] okt-5-en –dikarboksilik anhidrid (*endo*)

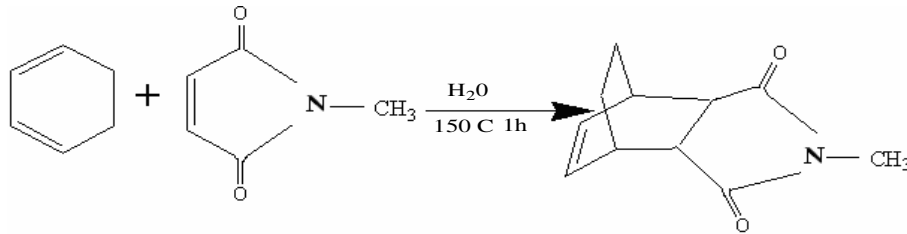
3.2.1.2. Bisiklo [2.2.2] okt-5-en –dikarboksimido N-metil (*endo*) (NMM) Sentezi

Kesikli reaktöre 10 mL saf su ilave edilir. Üzerine 2 mmol (0,2222 g) N-metil Maleimide ilave edilerek tamamı çözününceye kadar karıştırılır. Ardından 2 mmol (0,186 mL) 1,3-sikloheksadien ilave edilerek karıştırılır ve reaktörün kapağı kapatılır. Reaksiyon süresi 150°C ye ayarlanır. Isıtıcı 150°C 'ye ulaştığında reaktör 150°C de bir saat bekletilir. Sonunda reaktör oda sıcaklığında soğutularak kapağı açılır. Reaktördeki ürün bir balona alınır sonra reaktör 5 mL diklorometanla üç defa yıkanarak balona ilave edilir.

Organik ürün dikolorometan ile (3x5mL) ard arda ekstrakte edilerek sulu fazdan çekilir. Döner buharlaştırıcıda su tamamen uzaklaştırılır. Geride kalan organik bileşikler Na_2SO_4 ile kurutulur. Kristalleri eterle çözülerek eterli fazdakilerle birleştirilir ve yeniden kristallenmeye bırakılır. Oluşan kristaller karbontetraklorürle

yıkayıp vakumlu etüvde kurutuldu. Elde edilen beyaz parlak kristaller 0,0611 g olup verim % 16' dir.

Şekil 3.2' de 1,3 sikloheksadien ile N-metil maleimidin reaksiyonu verilmiştir.



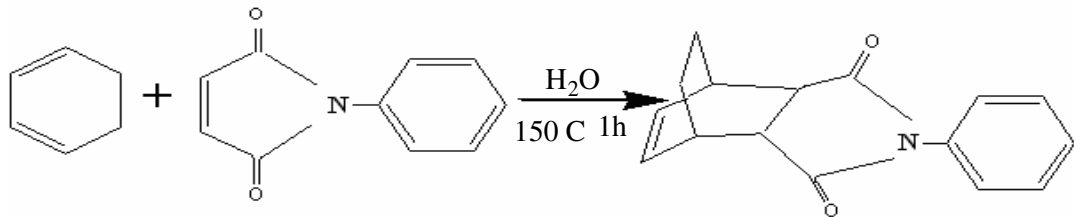
Şekil 3.2. Bisiklo [2.2.2] okt-5-en –dikarboksimido N-metil (*endo*)

3.1.1.3. Bisiklo [2.2.2] okt-5-en –dikarboksimido N-fenil (*endo*) (NFM) Sentezi

Kesikli reaktöre 10 mL saf su ilave edilir. Üzerine 2 mmol (0,346 g) N-Fenil Maleimide ilave edilerek tamamı çözününceye kadar karıştırılır. Ardından 2 mmol (0,186 mL) 1,3-sikloheksadien ilave edilerek karıştırılır ve reaktörün kapağı kapatılır. Reaksiyon süresi 150°C ye ayarlanır. Isıtıcı 150°C ye ulaştığında reaktör 150°C de bir saat bekletilir. Sonunda reaktör oda sıcaklığında soğutularak kapağı açılır. Ürünün su üzerinde kristal halde olduğu görülür. Reaktördeki ürün bir balona alınır sonra reaktör 5 mL diklorometanla üç defa yıkanarak balona ilave edilir.

Organik ürün diklorometan ile (3x5mL) ard arda ekstrakte edilerek sulu fazdan çekilir. Döner buharlaştırıcıda su tamamen uzaklaştırılır. Geride kalan organik bileşikler KSO₄ ile kurutulur. Kristalleri eterle çözülerek eterli fazdakilerle birleştirilerek yeniden kristallenmeye bırakılır. Oluşan kristaller karbontetraklorürle yıkayıp vakumlu etüvde kurutulmuştur. Oluşan kristaller vakumlu etüvde kurutuldu Elde edilen beyaz parlak kristaller 0,1315 g olup verim % 38' dir.

Şekil 3.3’ de 1,3-sikloheksadien ile N-fenil maleimidin reaksiyonu verilmiştir.



Şekil 3.3. Bisiklo [2.2.2] okt-5-en –dikarboksimido N-fenil (*endo*)

3.2.1.4. 1,3-sikloheksadien ile 1- hekzen’in Reaksiyonu

Kesikli reaktöre 10 mL saf su ilave edilir. Üzerine 2 mmol (0,) 1- hekzen ilave edilerek tamamı çözününceye kadar karıştırılır. Ardından 2 mmol (0,186 mL) 1,3-sikloheksadien ilave edilerek karıştırılır ve reaktörün kapağı kapatılır. Reaksiyon süresi 150°C ye ayarlanır. Isıtıcı 150°C ye ulaştığında reaktör 150°C de bir saat bekletilir. Sonunda reaktör soğutularak önce emniyetinden havası alınır daha sonra kapağı açılır. Reaktörden ürünü balona alınır sonra reaktör 5 mL eterle üç defa çalkanılarak balona ilave edilir. Reaktörden alınanlar GC-MS ile analiz edildiğinde beklenen ürünün oluşmadığı gözlenmiştir. Bu nedenle 280 ve 350°C sıcaklıklar deney tekrarlanmıştır. Fakat analiz sonucunda ürünün oluşmadığı görülmüştür. Ayrıca başlangıçta reaktöre 34,5 atm azot gazı verilerek 150°C de 1 saat bekletildikten sonra basınçın 55,2 atm olduğu bir deneme daha gerçekleştirilmiştir. Bu deneme sonunda da ürünün oluşmadığı, GC-MS analizi ile belirlenmiştir

3.2.1.5. 1,3-sikloheksadien ile Stiren’in Reaksiyonu

Kesikli reaktöre 10 mL saf su ilave edilir. Üzerine 2 mmol (0,223 mL) Stiren ilave edilerek tamamı çözününceye kadar karıştırılır. Ardından 2 mmol (0,186 mL)

1,3-sikloheksadien ilave edilerek karıştırılır ve reaktörün kapağı kapatılır. Reaksiyon süresi 150 °C ye ayarlanır. Isıtıcı 150°C ye ulaştığında reaktör 150°C bir saat bekletilir. Sonunda reaktör soğutularak önce emniyetinden havası alınır daha sonra kapağı açılır. Reaktörden ürünü balona alınır sonra reaktör 5 mL eterle üç defa çalkanılarak balona alındı. Reaktörden alınanlar GC-MS ile analiz edildiğinde beklenen ürünün oluşmadığı gözlenmiştir. Bu deney 280 ve 350°C sıcaklıklar denenmiş fakat analiz sonucunda beklenen ürünün oluşmadığı görülmüştür.

3.2.1.6. 1,3-sikloheksadien ile Maleik Asit'in Reaksiyonu

Kesikli reaktöre 10 mL saf su ilave edilir. Üzerine 2 mmol (0,19612 g) Maleik Asit ilave edilerek tamamı çözününceye kadar karıştırılır. Ardından 2 mmol (0,186 mL) 1,3-sikloheksadien ilave edilerek karıştırılır ve reaktörün kapağı kapatılır. Reaksiyon süresi 150°C ye ayarlanır. Isıtıcı 150°C'ye ulaştığında reaktör 150°C bir saat bekletilir. Sonunda reaktör soğutularak önce emniyetinden havası alınır daha sonra kapağı açılır. Ürünümüzün suda tamamen çözündüğünü görürüz. Reaktörden ürünü balona alınır sonra reaktör 5 mL eterle üç defa çalkanılarak balona alındı. Sonra vakumda süzüldü. Reaktörde alınanlar GC-MS ile analiz edildiğinde beklenen ürünün oluşmadığı gözlenmiştir. 280°C de 41,4 atm ve 350°C de 93.4 atm koşullarında da tekrarlanmış, ancak beklenen ürünler oluşmamıştır.

3.2.2. Trans, trans-1,4-difenil-1,3-bütadien ile Yapılan Deneyler

Trans, trans-1,4-difenil-1,3-bütadien ile yapılan tüm denemelerin sonuçları çizelge 4.2 de verilmiştir.

Trans, trans-1,4-difenil-1,3-bütadien maleik anhidriti 150, 280 (62,1 atm) ve 350°C (93,4 atm) de maleik asit ile 150, 280 (62,1 atm) ve 350°C (93,4 atm) de ; 1- hekzen ile 150, 280 (41,4 atm) ve 350 °C (93,4 atm) tepkimeleri denenmiş ancak GC-MS ile yapılan analizlerde tepkimelerin gerçekleşmediği görülmüştür. Diğer bir denemede de Trans, trans-1,4-difenil-1,3-bütadienin N-metil Maleimid ve N-fenil maleimid ile

(başlangıçta 55.2 atm azot reaktöre verildi) ayrı ayrı ortamında 280°C de (reaksiyon sırasında basınç 172.4 atm olmuştur) gerçekleştirilen deneyde de tepkimenin gerçekleşmediği GC-MS analizi ile belirlenmiştir. Son olarak yapılan denemede de Trans, trans-1,4-difenil-1,3-bütadienin Stiren ile tepkimesi 150°C denenmiştir. GC-MS ile yapılan analizlerde tepkimenin gerçekleşmediği gözlenmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. 3 sikloheksadienle ile Yapılan Denemeler

Çizelge 4.1 de 1,3-sikloheksadienle yapılan tüm denemelerin sonuçları verilmiştir.

4.1.1. Bisiklo [2.2.2] okt-5-en –dikarboksilik anhidrid (*endo*)

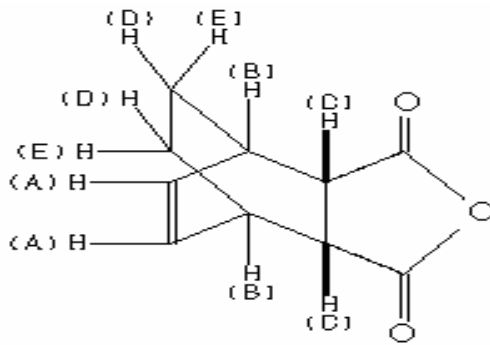
Erime Noktası : 147-148 °C

Çözüldüğü sıvılar : THF, kloroform, aseton, diklorometan, eter

MA : 178 g/mol

GC-MS : m/z 78 ($C_6H_5 + H^+$) BP % 100, m/z 106 ($C_8H_{10}^+$) % 20, m/z 51 ($C_4H_3^+$) % 10, m/z ($C_{10}H_{10}O_3^+$) % 7 (M^+)

1H -NMR (400 MHz) : (CD_2Cl_2) δ 6.25 (m, 2H, HC=CH), 3.19 (2H, CH, CH,), 3.09 (m, 2H, CH, CH, C=O'e komşu), 1.55 (m, 2H, CH_2 , HC=CH ekvatoryel), 1.35 (m, 2H, CH_2 , HC=CH aksiyel)



İşaret		Kayma (ppm)
A		6.25
B		3.19
C		3.09
D	*1	1.55

E *1 1.35

Şekil 4.1. MA'ın ^1H - NMR verilerinin değerlendirilmesi

150°C de yapılan deney ürününün GC-MS analizi koşullarında alıkonma zamanı 16.83 olan pik Bisiklo [2.2.2] okt-5-en –dikarboksilik anhidrid (*endo*) ait olduğunu belirlenmiştir. Verim % 34 olarak hesaplanmıştır. GC-MS analizleri sonucunda çalışılan koşullarda maleik anhidritin tam olarak tepkimeye girmediğini göstermiştir. Saflaştırma işlemi esnasında ürünün suda çözündüğünü görülmüştür. Bu nedenle eterle (5mLx10) ekstraksiyon yapılmıştır. Kristaller beyaz iğne şeklinde olduğu görülmüştür.

Aynı deneyin oda koşullarında eter içinde tekrarlanan reaksiyonun süresi 48 saat olarak belirlenmiştir. 15 mL eter içerisinde yaptığımız deney sonucunda verim % 59 bulunmuştur. GC analizinde görülen tek pik ve ürünün erime noktası 147-148°C olması maddenin saf olduğunu göstermiştir.

350 °C de yapılan deneyde parçalanmaların olduğu görülmüştür. 280 °C tekrarlanan verim yine % 34 olarak belirlenmiştir.

4.1.2. Bisiklo [2.2.2] okt-5-en –dikarboksimido N-metil (*endo*) (NMM)'a Ait Değerlendirme Sonuçları

Erime Noktası : 126-127 °C

Çözüldüğü sıvılar: : THF, kloroform, aseton, diklorometan

MA : 191 g/mol

GC-MS : m/z 78 ($\text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}^+$) BP % 100, m/z 113 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}_2 + 2\text{H}^+$) % 44, m/z 163 ($\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2^+$) % 25, m/z 191 ($\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_2^+$) % 20 (M^+), m/z 51(C_4H_3^+) %10

Bisiklo [2 2 2] okt-5-en –dikarboksimido N-metil (*endo*) bileşiği sıvı ^1H -NMR analizi sırasında tam olarak çözünmemesi nedeniyle analiz gerçekleştirilememiştir.

. 150°C de yapılan deneyin ürününün GC-MS çalışma koşullarında alıkonma zamanı 17.95 olan pikin Bisiklo [2.2.2] okt-5-en –dikarboksimido N-metil (*endo*) olduğu belirlenmiştir. Verim % 16 olarak hesaplanmıştır. Kristallerin beyaz iğne şeklinde olduğu görülmüştür.

Aynı deneyin oda koşullarında gerçekleştirilen reaksiyonun süresi 24 saat olarak belirlenmiştir. 15 mL eter içerisinde yapılan deney sonucunda verim % 36 bulunmuştur. GC analizinde görülen tek pik ve ürünün erime noktası 126-127 °C olmasında maddenin saf olduğunu göstermiştir.

4.1.3. Bisiklo [2.2.2] okt-5-en –dikarboksimido N-fenil (*endo*) (NFM)’a Ait Değerlendirme Sonuçları

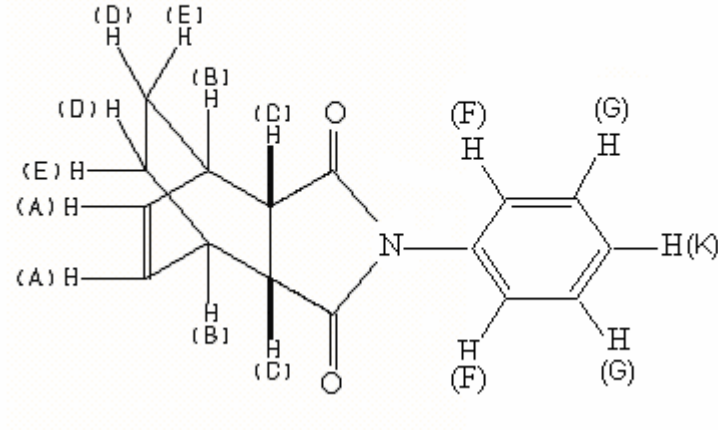
Erime Noktası : 207-208 °C

Çözüldüğü sıvılar: THF, kloroform, aseton, diklorometan

MA : 253,3 g/mol

GC-MS : m/z 253 ($C_{16}H_{15}NO_2^+$) BP % 100 (M^+); m/z 80 ($C_6H_5+2H^+$) % 70; m/z 119 ($C_8H_{13}^+$) % 50; m/z 173 ($C_{10}H_7NO_2^+$) % 10; m/z 51 ($C_4H_3^+$) % 7

1H -NMR (400 MHz) : (CD_2Cl_2) δ 7.35 (m, 2H, Ph-H), 7.20 (m, 1H, Ph-H), 7.10 (m, 2H, Ph-H), 6.25 (m, 2H, HC=CH), 3.20 (2H, CH, CH), 2.95 (m, 2H, CH, CH, C=O’ e komşu), 1.65 (m, 2H, CH_2 , HC=CH ekvatoryel), 1.45 (m, 2H, CH_2 , HC=CH aksiyel)



İşaret	Kayma (ppm)
A	6.25
B	3.20
C	2.95
D	*1 1.65
E	*1 1.45
G	7.35
K	7.20
F	7.10

Şekil 4.2 NFM'nın ^1H -NMR verilerinin değerlendirilmesi

150°C de yapılan deneyin GC-MS analizi koşullarında alıkonma zamanı 30.47 olan pikin Bisiklo [2.2.2] okt-5-en –dikarboksimido N-fenil (*endo*) olduğu görülmüştür. Verim % 38 olarak hesaplanmıştır. Reaktörü açıldığında kristallerin beyaz iğne şeklinde su yüzeyinde olduğu görülmüştür.

Aynı deneyin oda koşullarında organik çözücü içinde yapılan deneyde reaksiyon süresi 18 saat olarak belirlenmiştir. 15 mL eter içerisinde yapılan deney sonucunda verim % 61 bulunmuştur. GC analizinde görülen tek pik ve ürünün erime noktası 207-208°C olması da maddenin saf olduğunu göstermiştir.

Çizelge 4.1 1,3 sikloheksadien ile yapılan çalışmalar

Dien	Dienofil	Sıcaklık (°C)	Ürün adı	Verim (%)
1,3 sikloheksadien	Maleik anhidrit	150	Bisiklo [2 2 2] okt-5-en – dikarboksilik anhidrid(<i>endo</i>)	34
		280	-	Parçalanma ürünleri
		350	-	Parçalanma ürünleri
1,3 sikloheksadien	N-metil maleimid	150	Bisiklo [2 2 2] okt-5-en – dikarboksimido N-metil (<i>endo</i>)	16
		280	-	Parçalanma ürünleri
		350	-	Parçalanma ürünleri
1,3 sikloheksadien	N-fenil maleimid	150	Bisiklo [2 2 2] okt-5-en – dikarboksimido N-fenil (<i>endo</i>)	38
		280	-	Parçalanma ürünleri
		350	-	Parçalanma ürünleri
1,3 sikloheksadien	Maleik asit	150	-	Parçalanma ürünleri
		280	-	Parçalanma ürünleri
		350	-	Parçalanma ürünleri
1,3 sikloheksadien	1-hekzen	150	-	Parçalanma ürünleri
		280	-	Parçalanma ürünleri
		350	-	Parçalanma ürünler
1,3 sikloheksadien	Stiren	150	-	Parçalanma ürünleri
		280	-	Parçalanma ürünleri
		350	-	Parçalanma ürünleri

Çizelge 4.2. Trans,trans-1,4-difenil-1,3-bütadien ile yapılan çalışmalar

Dien	Dienofil	Sıcaklık (°C)	Ürün	Verim (%)
Trans,trans-1,4-difenil-1,3-bütadien	Malek anhidrit	150	-	Parçalanma ürünleri
		280	-	Parçalanma ürünleri
		350	-	Parçalanma ürünleri
Trans,trans-1,4-difenil-1,3-bütadien	Maleik asit	150	-	Parçalanma ürünleri
		280	-	Parçalanma ürünleri
		350	-	Parçalanma ürünleri
Trans,trans-1,4-difenil-1,3-bütadien	1-hekzen	150	-	Parçalanma ürünleri
		280	-	Parçalanma ürünleri
		350	-	Parçalanma ürünleri
Trans,trans-1,4-difenil-1,3-bütadien	N-metil maleimid	280	-	Parçalanma ürünleri
Trans,trans-1,4-difenil-1,3-bütadien	N-fenil maleimid	280	-	Parçalanma ürünleri
Trans,trans-1,4-difenil-1,3-bütadien	Stiren	150	-	Parçalanma ürünleri

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

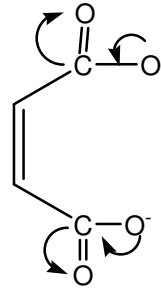
Diels-Alder reaksiyonları, ısı etkisiyle diende bulunan en yüksek enerjili dolu orbital (HOMO) ile dienofilde bulunan en düşük enerjili boş orbitalin (LUMO)'nun üst üste çakışmasıyla gerçekleşen bir reaksiyondur ve dienofilde bulunan elektron çeken gruplar (CHO, COR, COOR, CN, C=C, Ph veya halojenler) LUMO'in (en düşük boş orbital) enerjisini düşüreceği için DA reaksiyonlarının daha kolay gerçekleşmesini sağlar. Aynı zamanda dienin de elektronca zengin olmasını ister. Literatürde yer alan ve süperkritik su ortamında gerçekleştirilmiş reaksiyonlarda akrilonitril, dietil fumarat, dietil maleat, benzokinon, ve maleik anhidrit dienofil olarak kullanıldığında reaksiyon verimlerinin %70 den yüksek olduğu gözlenmiştir. (Kolis ve ark. 1997; Sunnakawa ve Kuroda 2004; Sperry ve ark. 2005). Bu çalışmada da Maleik anhidrit, N-Fenil maleimid ve N-metil maleimid dienofil olarak kullanılmış ve makul reaksiyon verimlerine ulaşılmıştır. Sırasıyla %34, %38 ve %16 verim elde edilmiştir. Üç deneyde de reaksiyon sıcaklıkları aynı olduğu için reaksiyonun hızının, ısı olarak kontrollü olmaktan çok dienofilde bulunan elektron çeken grupların elektron ilgisi ile kontrol edildiğini söylemek mümkündür. Maleik anhidrit molekülündeki karbonil grupları, elektron çeken grup olmasından dolayı reaksiyonun daha yüksek verimle gerçekleşmesine neden olur. Maleik anhidritteki oksijen, N-metilmaleimittaki azottan daha elektronegatif olduğundan daha çok elektron çeker ve bu nedenle bisiklo [2.2.2] okt-5-en –dikarboksilik anhidrid (*endo*) ürün verimi bisiklo [2.2.2] okt-5-en –dikarboksimido N-metil (*endo*) veriminden daha fazladır. Bunun yanı sıra N-metilmaleimit'teki metil karbonu sp^3 hibritleşmesi yaparken N-fenilmaleimittaki fenil karbonları sp^2 hibritleşmesi yapar. sp^2 hibritleşmesi sp^3 hibritleşmesinden daha elektronegatif olduğundan dolayı dienofildeki fenil karbonları elektron çekerek reaksiyonun yüksek verimle gerçekleşmesini sağlar. Bu nedenle bisiklo [2.2.2] okt-5-en –dikarboksimido N-fenil (*endo*) verimi, dienofildeki fenil sübstitüentten dolayı bisiklo [2.2.2] okt-5-en –dikarboksimido N-metil (*endo*) veriminden daha fazladır.

Eğer D-A reaksiyonu kinetik kontrollü olarak gerçekleşiyorsa, *endo* ürün bazen en fazla oluşan bazen de tek ürün olarak oluşur. Alder, dien ve dienofilin

düzlemsel olara üst üste gelmesiyle birlikte “çift bağların maksimum birikmesi” sonucunda endo katılma ürününün en fazla olacağını belirtmektedir (Lewis, 2003). Bu çalışmada GC-MS analiz sonuçları, sub-kritik su ortamında gerçekleştirilen üç sentez çalışmasında da ürünlerin (*endo*) katılma ürünleri olduğu göstermiştir.

1,3 sikloheksadien ile 1-hekzen tepkimesinin gerçekleşmemesinin nedeni ise 1-hekzen üzerinde elektron çekici grubun olmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

1,3 sikloheksadien ile maleik asitin tepkimesinde ise maleik asitin su ortamında iyonlaştığı ve oluşan bu iyonun (Şekil 5.11) konjugasyonla daha kararlı bir yapıya sahip olabileceği bu nedenle de tepkimenin gerçekleşmediği düşünülmektedir.



Şekil 5.11. Maleat anyonu

1,3 sikloheksadien ile stiren reaksiyonunda ise stirenin konjugasyon ile (konjuge π bağları) kararlılığın arttığı dolayısıyla reaksiyonun gerçekleşmediği düşünülmektedir.

Diels-Alder reaksiyonlarında kullanılan dienin s-cis durumunda olması, yani bir düzlem içinde çift bağların kendilerini birleştiren tek bağın aynı düzlem içinde olması gerekir, s-trans da çift bağlar, aynı düzlemde aradaki tek bağın farklı iki yanında olduğundan trans, trans-1,4-difenil-1,3-bütadien reaksiyonunun gerçekleşmeyeceği düşünülmektedir.

Bu çalışmada artan çevresel kaygılardan dolayı organik sentez ortamı olarak aşırı ısıtılmış su kullanılması alternatif bir yöntem olarak düşünülmüştür. Reaksiyon çözücüsü olarak herhangi bir organik bileşik kullanılmadığından; sentezlerden doğrudan doğaya salınan zehirli atıklar, evrensel ısınma veya ozon tabakasındaki

incelmeler gibi önemli çevre problemleri bu yöntemle önlenmiş olur. Aşırı ısıtılmış su ortamında gerçekleştirilen bu deneyler oda şartlarında ve bir organik çözücü içinde gerçekleştirildiğinde daha yüksek verim elde edilmiş olmasına rağmen, bu çalışmada kullanılan ortamın çevre ile ilgili kaygılar açısından tercih edilebilir olduğu düşünülmektedir. Çünkü çevreyi korumak ve daha temiz organik sentez gerçekleştirmek şarttır ve bir bedelinin olması da gerekebilir. Bu nedenle kimya çalışmalarında daha çevre dostu, daha az toksik ürünler üretmek için bu ve benzeri alternatif çözüm yolları araştırılmalıdır. Bunların yanısıra kullanılan dienofil'e bağlı olarak farklı verimlerle gerçekleştirilen bu reaksiyonlarda verimin daha yüksek olmasını sağlayacak şartlar araştırılmalıdır. Mesela; reaktörün hacminin 80 mL olması ürünün alınmasında ve reaktörün temizlenmesinde sıkıntı yaratmıştır. Bu sebeple reaktörün hacminin küçültülmesi faydalı olacaktır. Ayrıca maleik anhidrit ve N-fenil maleimid kullanılan deneylerde reaksiyon verimi makul olmakla beraber her üç reaksiyon için aşırı ısıtılmış suyun yoğunluğunu değiştirecek ortamlarda reaksiyonların tekrarlanmasında fayda olacağı düşünülmektedir. Bununla beraber deneyleri kesikli çalışan reaktör yerine, devamlı akış olan sistemde denemek yararlı olabilir. Reaksiyon süreleri 1 saat ile sınırlandırılan bu çalışma da reaksiyon sürelerinin değiştirilmesi de gelecekte yapılacak çalışmalar için bir öneri olabilir.

KAYNAKLAR

- ADSCHIRI, T., KANAZAWA, K., ARAI, K., 1992. *J. Am. Ceram. Soc.* 75, 2615.
- AKIYA, N., AND SAVAGE, P. E., 2002 "Roles of Water for Chemical Reactions in High Temperature Water", *Chem. Reviews*, 102,299-406
- ANASTAS, P.T., WARNER, J.C., 1998 *Green Chemistry: Theory and Practice*. Oxford University Press: New York, NY,
- ANASTAS, PAUL T., WILLAMSON, TRACY C., HJERESSEN, D., BREEN, A. J., 1999. *Promoting Green Chemistry Initiatives*,
- ANGEW, G., VASSILLIOGIANNAKIS., MONTAGNON, T., SNYDER, S.A., NICOLAOU, K. C., 2002. 41,1668-1698
- ANGEW, J., SAUER, J., 1967. *Chem. Int. Ed.* 5,211; 167. 6,16
- ATKINS "*Fizikokimya*", 2001 Bilim Yayıncılık, Ankara
- BRASE, S.; LAUTERWASSER, F.; ZIEGERT, R. 2003, Recent advances in asymmetri C-C and C-hetroatom bond forming reactions using polmer-bound catalysts. *Advance Synthesis Catalysis* 345(8),869-929.
- BRESLOW, R., 1991. *Chem. Res.* 24,159
- BRESLOW, R., RIDEOUT, D., 1980. *J. Am. Chem. Soc.* 102,1897
- CLIFFORD, T., 2002. "Clean Solvents", *Education in Chemistry-Mar*
Cleaner synthesis Group(university of leeds, UK), www.uyseg.org/greener
industry
- DIELS, O., ALDER, K., 1928. *Liebigs Ann. Chem.* 460,98
- DIELS, O., ALDER, K., 1931. *Syntheen in der Hydroaromatisehe Reinhe*, *Ann. Chem.*, 490,243-257
- FERNANDEZ, P. R. J., CORTI, H. R., JAPES, M. L., 1992. (Eds.), *High – Temperature Aqueous Solutions: Thermodynamic Properties*, CRC Press, Boca Raton,
- GAJEWSKI, J.J., KOBAYASKI, S., GRIECO, P.A., 1997, *Organic synthesis in water* ; *Acc.Chem.Res.*, 30,219
- GAO, J., 1993 *J. Am. Chem. Soc.* 115, 6893.
- GRIECO, P., 1998 "Organic Synthesis in Water",

GRIECO, P.A., and GARNER., 1983. *Tetrahedron Lett*, 24, 1897

GRIECO, P.A.,1991. *Aldrichmica Acta*. 24,358

GRIECO, P.A.,NUMES,J.J., GAUL,M.D.,1990. *J.Am. Chem. Soc.* 112,4595

GRON, L. U., TINSLEY, A. S., 1999 *Tetrahedron* 40,227

GRON, L. U.,LACROIX, J. F., HIGGINS, C. J., STEELMAN, K. L., TINSLEY, A. S., 2001 *Tetrahedron Lett*, 42, 8555

GLASSER, L. 2004, *J. Chem. Educ.* 81, 41441

GIZIR, A.M.1998. PhD Thesis Submitted to the School of Chemistry Leeds University, Leeds,

HATAKEDA, K., IKUSHIMA, Y., ITO, S., SAITO, N., 1997. *Chem. Lett.*, 245

HARANO,Y., SATO,H., HIRATA.F., 2000. Atheoretical study ona a Diels-Alder reaction in ambient and supercritical water:viewing solvent effects through frontier *Chemical Physics* 2588(2000) 151-161

HITZLER, M. G., SNAIL, F. R., KOSS, S. K., POLIAKOFF, M. 1998 *Chem commun* 359-360

HOLIDAY, RUSSELL L., JONG, BRETON Y.M., KOLINS, JOSEPH W. Organic synthesis in subcritical water Oxidation of alkyl aromatics *Journal of Supercritical Fluids* 12(1998) 255-260

HUNTER , SHAWN E .,SAVAGE, PHILLIP E.,2004 Recent advances in acid-and base-catalyzed organic synthesis in high-temperature liquid water *Chemical Engineering Science* 59(2004)4903-4909

JENNINGS, J. M., BRYSON, T. A., ve GIBSON, J. M.,2002. "Catalytic Redyection in suberitical Water", *Green Chemistry*, April

JESSOP, ED., WILEY L.1999 *Chemical Synthesis Using Supercritical Fluids* Chemical Reviews (JACS), Vol 99,2, 1999

KATRIZKY, A. R., ve ALIN, S. M.,2000. "Aquatermolysis: Reactions of Organic Compounds with Superheated Water", *Journal of Supercritical Fluids*, 16: 189206,

KATRITZKY , ALAN R.,SIKSIN,M., 2000. A review of the ractivity of organic compounds with oxygen-containnig functionality in superheated water *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 54-193-214

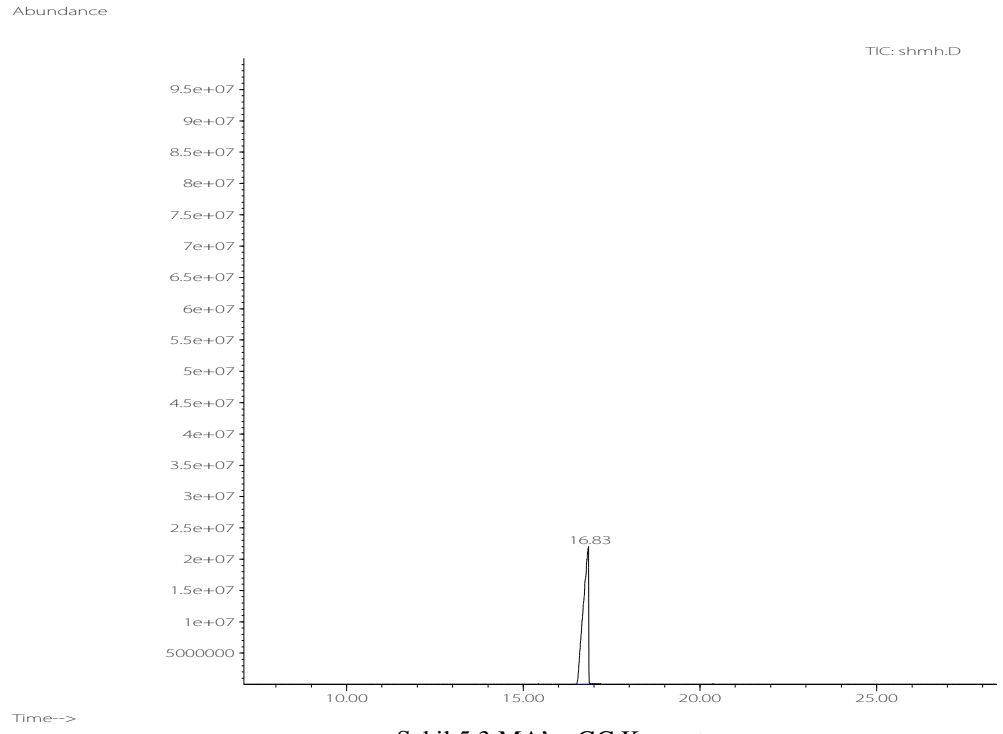
- KAYAN, B., ÖZEN R., GIZIR.A.M., and KUŞ, N., 2005. Oxidation of toluenes to aromatic aldehydes with molecular oxygen in subcritical water OPPI BRIEFS Volume 37, No.1 83-86
- KORZENSKI, MICHAEL B., KOLIS, JOSEPH W., 1997. Diels Alder Reactions using supercritical Water As Aqueous Solvent Medium PII:S0040-4039(97)01274-4
- KUMAR, A., DESHPANDE, SUVARNE S., 2005. Stereoselectivity ratios in a simple Diels-Alder reaction in aqueous salt solutions of alcohols Tetrahedron 61- 8025-8030
- LEE, D.S., GLOYNA, E.F., 1999. "Efficiency of H₂O₂ and Supercritical Water Oxidation of 2, 4-dichlorophenol and Acetic acid", The Journal of Supercritical Fluids., 3:249-255,
- LUBINEAU A. and AUGÉ J., 1999. "Water as Solvent in Organic Synthesis", Topic in Current Chemistry, 206,
- MANABE, K., MORI, Y., WAKABAYASHI, T., NAGAYAMA, S., KOBAYASHI, S. J., 2000. Am. Chem. Soc. 122, 7202
- MANABE, K., LIMURA, S., SUN, X.-M., KOBAYASHI, S. J., 2002. Am. Chem. Soc. 124, 11971.
- NICOLAOU, K.C., SNYDER, S.A., MONTAGNON, T., 2002. Vassilikogiannakis, G. Angew. Chem. Int. Ed. 41, 1668
- PATI S. C., BEHERA, D. N., MISHRA, M., PROE., 1983. Indian Natl. Sci. Acad. 49A-5, 538
- PETRUCCI AND HARWOOD, 1994. General Chemistry Principles and Modern Applications. Macmillan Publishing Company. USA. 556.
- POLIAKOFF, M., FITZPATRICK, J.M., FARRAN, T.R., ANASTAS, P.T., 2002, Green Chemistry: Science and the politics of change. science 297(4):807-10
- PRAJAPATI, D., and GOHAIN, M., 2004. Recent advances in the application of supercritical fluids for carbon-carbon bond formation in organic synthesis Tetrahedron 60 - 815-833
- PINS JUAN-LES, PERRUT M., ANTIBES E., 2000. Proceedings of The 7th

- Meeting on Supercritical Fluids. Revechon Chairmen I.S.A.S.F. Antibes / France, Vol I,II
- REID, R.C., PRAUSNITZ, J.M., and POLING, B.E., 1987. The Properties of gases and liquids, 4th ed, McGraw-Hill, New York,
- RENSLO, A. R., WEINSTEIN, R. D. TESTER, J. W., DANHEISER, BR. L. J., 1997 *Org. Chem.* 62, 4530
- RYAN, E. T., XIANG, T., JOHNSTON, K. P., FOX, M. A., 1996. *J. Phys. Chem.* 100, 9365
- SARIKAYA, Y. "Fizikokimya", 2000. Gazi Kitapevi, Ankara
- SASAKI, M., FANG, Z., FUKUSHIMA, Y., ADSCHIRI T., ARAI, K. 2000. Dissolution and hydrolysis of cellulose in subcritical and supercritical water, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 2883-2890.
- SATO, O., IKUSHIMA, Y., 1998. *J. Org Chem.* 63, 9100.
- SAVAGE, P. E., SZMUKLER, L. R., 1993. "2-Chlorophenol Oxidation in Supercritical Water", *Global Kinetics and Reaction Products.*, 39(1): 178-187
- SHAW, R.V., THOMAS, B.B., ANTONY, A.C., CHARLES, A.E., FRANCK, E.U., 1991 "Supercritical Water-A Medium for Chemistry", *Chem. Eng. News.*, Dec. 23, 26
- SHAW, R. W., BRILL, T. B., CLIFFORD, A. A., ECKERT, C. A., FRANCK, E. U., 1991. *Chem. Eng. News* 23 Dec, 26.
- SKOOG, D.A. HOLLER, F.J., AND NIEMAN T.A., 1998. Principles of Instrumental Analysis, (E. KILIÇ editör). Enstrumental Analiz İlkeleri, Bilim Yayıncılık 1.baskı, 366, 768-777s.
- SPERRY, JEFFREY B., CONSTANZO, J.R., JASINSKI, J., BUTCHER, R.J., and WRIGHT, D.L., 2005. Studies on the Diels-Alder reaction of annulated furans: application to the synthesis of substituted phenanthrenes *Tetrahedron Letters* 46-2789-2793
- STEEPER, R. R., RICE, S. F., KENNEDY, I. M., AIKEN, J. D., 1996. *J. Phys. Chem.* 100, 184.
- SWAN, T., RARRATT, J., MCKINNON, BY LAN 1999 Organic Synthesis in Supercritical Fluids Co. Ltd

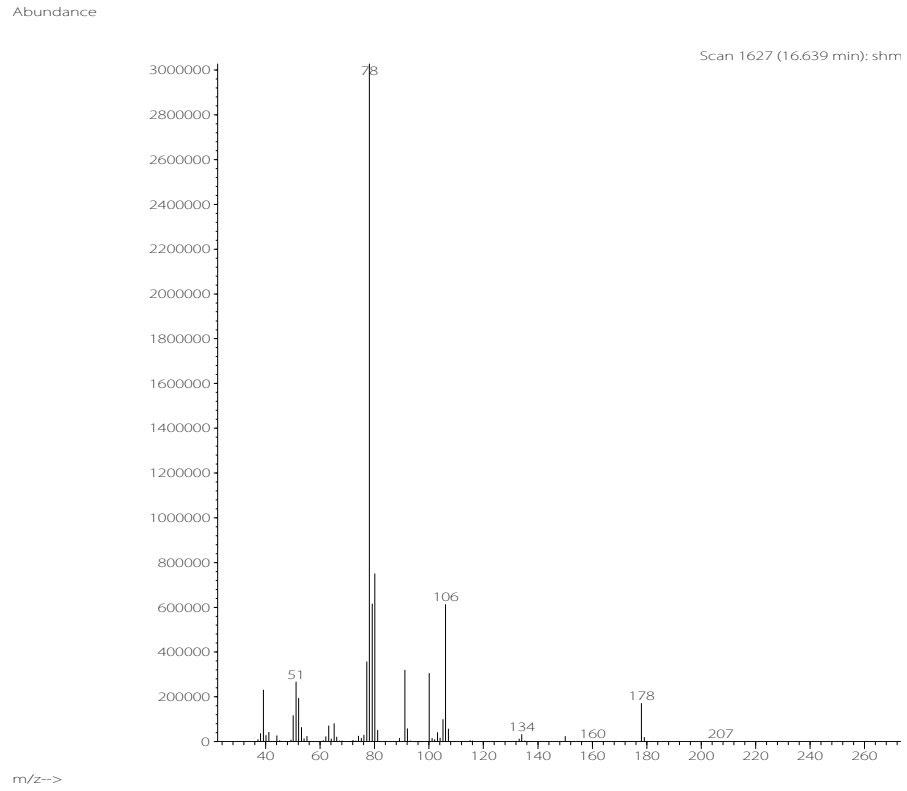
- TIETZE, L. F., ILA, H., BELL, H., 2004, Enantioselective Palladium-Catalyzed Transformation. Chemical Review, 104(7),3454-3516
- THOMASON, T.B., MODEL, M., 1984 "Supercritical Water Destruction of Aqueous Wastes", Hazardous Waste., 1 :453-464
- WARNER,J. C., CANNON, A. S., DYE, K. M., 2004. Environment Impact Assessment Review 24- 775-799
- WAGNER, W., and KRUSE, A., 1998 properties of water and steam ,Springer-verlag,Berlin,
- WEAST, R.C. (ED.) 1976, Handbook of Chemistry and Physics, 56th edition, CRC
- WEINSTEIN, R. D., RENSLO, A. R., DANHEISER, R. L., HERRIS, J. G., TERTER, J. W. J., 1996 Phys.Chem. 100.12337
- YANG ,Y., HILDEBRAND, F.,2006. Phenanthrene degradation in subcritical water Analytica Chimica 555- 364-369
- ZHANG, R., ZHAS, F., SATO, M., IKUSHIMA, Y. J., 2003, Chem Soc. Chem Commun, 1548

ÖZGEÇMİŞ

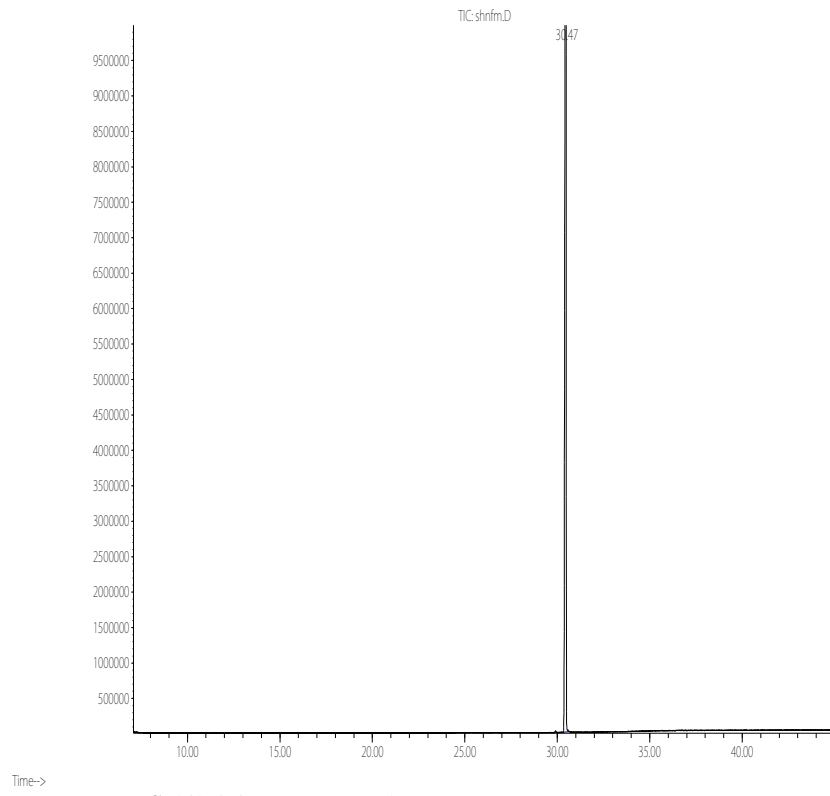
20.12.1980 tarihinde Kilis'in Alatepe Köyünde doğdum. Ortaokul ve liseyi Gaziantep 'te okudum. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen – Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 2002 yılında bölüm birincisi olarak mezun oldum. Aynı yıl Batman'ın Kozluk ilçesine sınıf öğretmeni olarak atandım. 2004 Eylül ayında öğrenim durumundan Batman'dan Adana'ya tayin oldum. Halen sınıf öğretmeni olarak görev yapmaktayım.



Şekil 5.3 MA'ın GC Kromotogramı

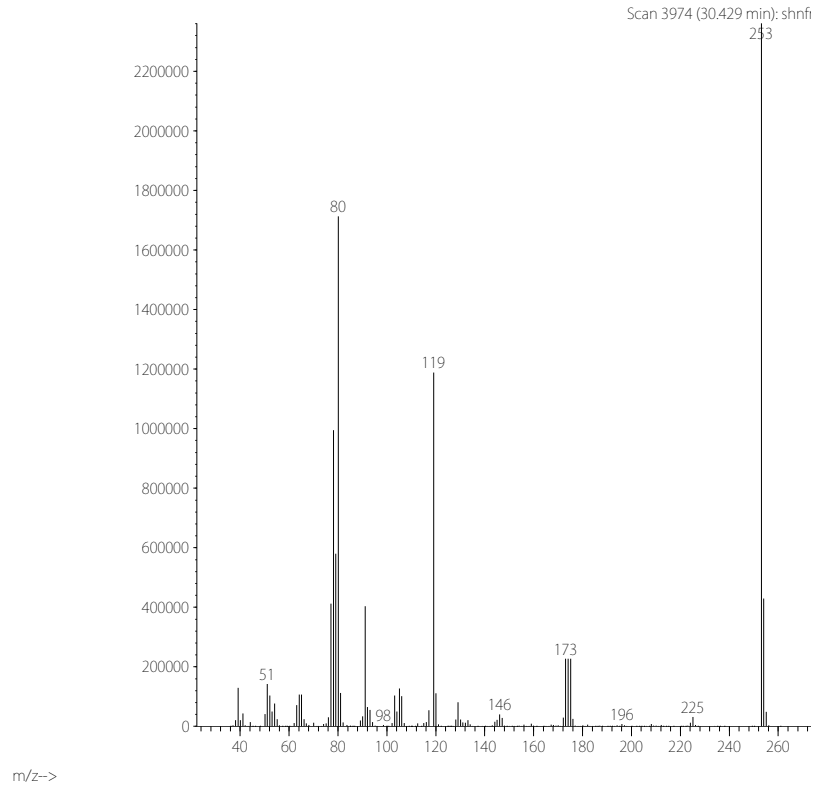


Şekil 5.4 MA'ın MS spekturumu

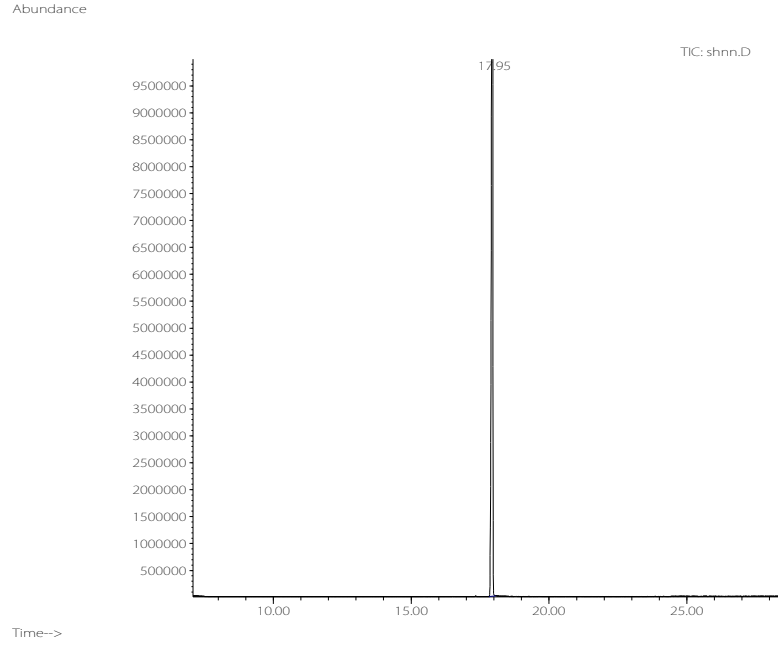


Şekil 5.5 NFM'ın GC kromotogramı

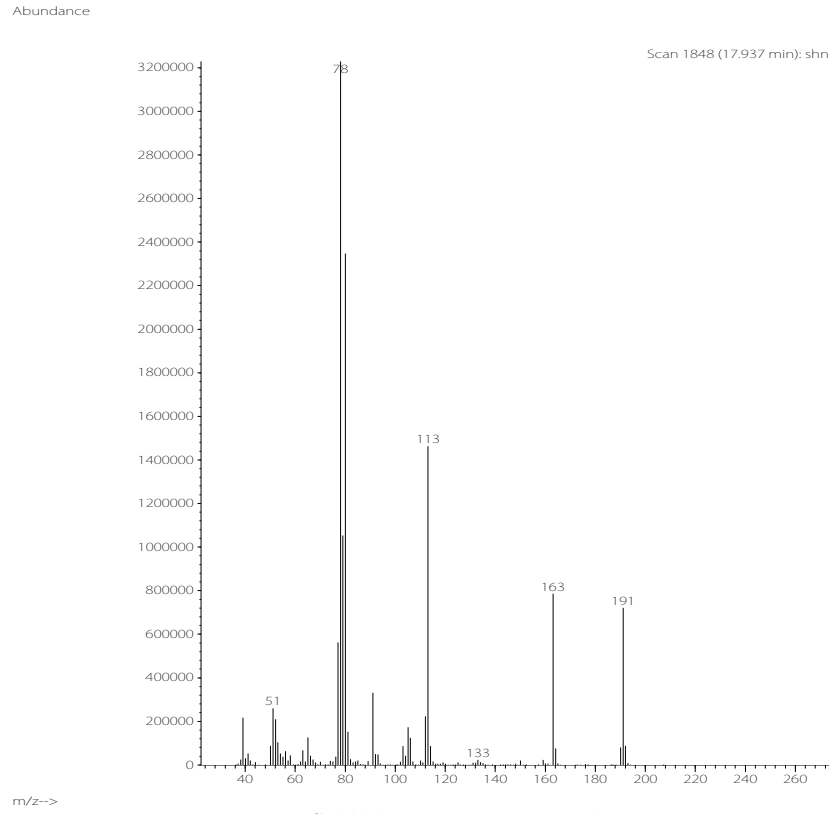
Abundance



Şekil 5.6 NFM'ın MS spekturumu

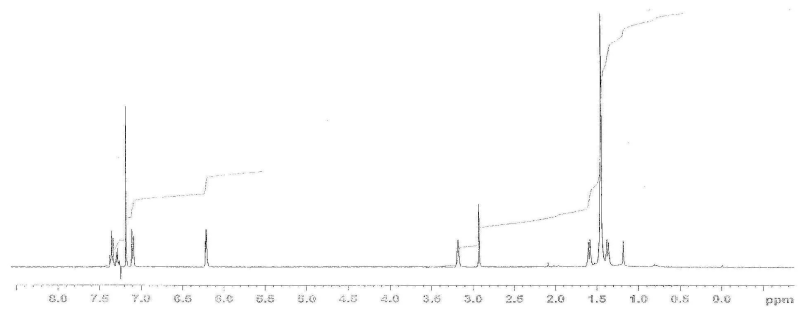


Şekil 4.7 NMM'in GC kromotogramı



Şekil 5.8 NMM'in MS spekturumu

k: SII-NFM.001



f SHMA.001

