

**T.C.
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**IBX'İN(o-İYODOKSİBENZOİK ASİT) OKSİDATİF REAKTİF OLARAK
KETON, ALDEHİT VE İMİN ELDESİNDE KULLANIRLILIĞININ
İNCELENMESİ**

MURAT BATIGÖÇ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Tez yöneticisi: Yrd. Doç. Dr. Mesut KAÇAN

2006

EDİRNE
T.C.
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

IBX'İN(0-İYODOKSİBENZOİK ASİT) OKSİDATİF REAKTİF OLARAK
KETON, ALDEHİT VE İMİN ELDESİNDE KULLANIRLILIĞININ
İNCELENMESİ

MURAT BATIGÖÇ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez 31/08/2006 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Ömer ZAIM
(Üye)

Yrd. Doç. Dr. Mesut KAÇAN
(Danışman)

Yrd. Doç. Dr. Seyfettin DALGIÇ
(Üye)

Yüksek Lisans Tezi
Trakya Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

ÖZET

Bu çalışmada, IBX kullanarak alkollerin oksidasyon ürünleri ile iminleri sentezlemeyi amaçladık. Bu amaç için, 5-amino-1-pentanol ve 2-aminobenzil alkol başlangıç maddeleri olarak kullanıldılar. İlk reaksiyonda, IBX varlığında, 5-amino-1-pentanol uygun aldehite yükseltgendikten sonra, tek adımda siklik iminlerin oluşumu için amin ile reaksiyon vermesi beklendi. İkinci adımda 2-aminobenzil alkol, aldehit oluşumu için yükseltgenen alkol olarak kullanıldı ve daha sonra diğer molekülün aldehiti ve amini arasında bir coupling reaksiyonu ile coupling ürünü olan iminin oluşması beklendi. Fakat work-up sırasında ham üründen beklenen maddelerin izolasyonu gerçekleştirilemedi.

Master Thesis

Trakya University

Graduate School of Natural and Applied Science

Department of Chemistry

SUMMARY

In the present study, we attempted to product synthesis of imines by oxidation of alcohols by using IBX. For this purpose, two main material, 5-amino-1-pentanol and 2-aminobenzyl alcohol, were used as a starting compounds. At the first reaction, 5-amino-1-pentanol was attempted to oxidize to corresponding aldehyde and then aldehyde was expected to react with amine to formation of cyclic imines at the one-pot reaction in the presence IBX. At the second step, 2-aminobenzyl alcohol was studied as a oxidazing product for formation of aldehyde and then the other molecule was expected to react each other as a coupling reaction to give of coupling product of imine between ketone and amine. But, in these studies of prufications target molecules couldn't isolated from the crude products during the work-up procedures.

TEŞEKKÜR

Danışmanlığımı üstlenerek, çalışmalarım için gerekli bütün fiziki koşulları sağlayan, teorik bilgileri ile yolumu aydınlatan ve manen desteğini esirgemeyen tez danışmanım Trakya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Anabilim Dalı öğretim üyesi Yrd. Doç. Mesut Kaçan'a teşekkürü bir borç bilirim.

Yine çalışmalarım esnasında her türlü yardımını benden esirgemeyen, takıldığım ve sıkıştığım her an yanımda olan Trakya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Anabilim Dalı öğretim üyesi Yrd. Doç. Dr. H.R. Ferhat Karabulut'a ve çalışmalarımın başında bana temel başlangıç bilgilerini veren ve paylaşan Trakya Üniversitesi Eğitim Fakültesi öğretim elemanı Yrd. Doç. Dr. Hasan Özyıldırım'a her şey için teşekkür ederim.

Çalışmam sırasında ve öncesinde desteğini ve bilgilerini esirgemeyen tüm Trakya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Anabilim Dalı öğretim üyelerine teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

1.GİRİŞ	1
2.KURAMSAL TEMELLER	2
2.1. Alkoller	2
2.1.1. Fiziksel Özellikler	2
2.1.2. Alkollerin Yapısı	3
2.1.3. Alkollerin Bazlığı ve Asitliği	4
2.1.4. Alkollerin Eldesi	5
2.1.4.1. Nükleofilik Yer Değiştirme Tepkimeleri	5
2.1.4.2. Karbonil Bileşiklerinin İndirgenmesi	6
2.1.4.3. Alkenlere Su Katılması	6
2.1.4.4. Grignard Tepkimeleri	7
2.1.5. Alkollerde Yer Değiştirme Tepkimeleri	8
2.1.6. Alkollerde Ayrılma Tepkimeleri	9
2.1.7. Alkollerin Yükseltgenmesi	9
2.2. Aldehit ve Ketonlar	11
2.2.1. Aldehit ve Ketonların Fiziksel Özellikleri	11
2.2.2. Aldehit ve Ketonların Elde Edilişi	12
2.2.3. Aldehit ve Ketonların Katılma Tepkimeleri	13
2.2.3.1. Aldehit ve Ketonların Su ile Tepkimesi	13
2.2.3.2. Aldehit ve Ketonların Alkollerle Tepkimesi	13
2.2.3.3. Aldehit ve Ketonların Hidrojen Siyanür ile Tepkimesi	13
2.2.3.4. Aldehit ve Ketonların Grignard Bileşikleriyle Tepkimesi	14
2.2.4. Aldehit ve Ketonların Katılma-Ayrılma Tepkimeleri	14
2.2.4.1. Aldehit ve Ketonların Amonyak ve Primer Aminlerle Tepkimesi	15
2.2.4.2. Aldehit ve Ketonların Sekonder Aminlerle Tepkimeleri	16
2.2.4.3. Aldehit ve Ketonların Hidrazin ve Benzer Bileşiklerle Tepkimesi	16
2.2.4.4. Aldehit ve Ketonların Fosforyum Yülürleri ile Tepkimesi (Wittig Tepkimesi)	16
2.2.5. Aldehit ve Ketonların İndirgenmesi	17

2.2.5.1. Aldehit ve Ketonların Hidrojenlemesi	17
2.2.5.2. Aldehit ve Ketonların Metal Hidrürler ile İndirgenmesi	18
2.2.5.3. Wolff-Kishner ve Clemmensen İndirgemesi	18
2.2.5.4. Aldehit ve Ketonların İndirgenerek Aminlenmesi	19
2.3. Aminler	19
2.3.1. Aminlerin Fiziksel Özellikleri	19
2.3.2. Aminlerin Yapısı	20
2.3.3. Aminlerin Bazlığı	21
2.3.4. Aminlerin Elde Edilişi	22
2.3.4.1. Aminlerin Yer Değiştirme Tepkimeleri ile Sentezleri	23
2.3.4.2. Aminlerin İndirgeme ile Sentezi	24
2.3.4.3. Amit Çevrilmesi ile Amin Eldesi	26
2.4. Yüksek Değerlikli İyot Bileşikleri	27
2.4.1. IBX'in Eldesi	29
2.4.2. IBX ile Alkollerin Yükseltgenmesinin Mekanizması, Alkollerin ve Karbonil Bileşiklerinin Oksidasyonu	30
2.4.2.1. IBX ile Oksidasyon Tepkimesinin Mekanizması	31
2.4.2.2. IBX ile Alkollerin ve Karbonil Bileşiklerinin (α,β -Doymamışlık Eldesi) Oksidasyonu	32
2.4.3. IBX ile Oksidatif Kapanma Tepkimeleri	41
2.4.4. Toplam Sentez Çalışmalarında IBX ile Hidroksil Gruplarının Oksidasyonu	46
2.4.5. Kükürtlü Bileşiklerin IBX ile Oksidasyonunun Mekanizması ve Seçici Oksidasyonu	48
2.4.5.1. Kükürtlü Bileşiklerin IBX ile Oksidasyonunun Mekanizması	48
2.4.5.2. IBX ile Kükürtlü Bileşiklerin Seçici Oksidasyonu	49
2.4.6. Aminlerin IBX ile Oksidasyonunun Mekanizması ve Oksidasyon Tepkimeleri	51
2.4.6.1. Aminlerin IBX ile Oksidasyonunun Mekanizması	51
2.4.6.2. Aminlerin IBX ile Oksidasyonu	52
3. MATERYAL VE METOD	54
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	54

3.2. Kullanılan Gereçler	55
3.3. Çalışmalarda Kullanılan Yöntemler	56
4. BULGULAR	59
DeneySEL Bölüm	59
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	65
6. KAYNAKLAR	67
7. ÖZGEÇMİŞ	69

SİMGELER

Kısaltmalar Dizini

DMSO	:Dimetilsülfoksit
Okzan	:2KHSO ₅ -KHSO ₄ -K ₂ SO ₄
IBX	:o-iyodoksibenzoik asit
IBA	:İyodobenzoik asit
PIDA	:Feniliyodo(III)diasetat
PIFA	:Feniliyodo(III)bis trifloroasetat
DMP	:Dess-Martin Periyodinanı
TLC	:İnce tabaka kromatografisi
TEAB	:Tetraetilamonyum bromid
SIBX	:Stabilized-IBX
DMF	:Dimetilformamid
THF	:Tetrahidrofuran
PCC	:Piridinklorakromat
TPAP	:Tetraamonyum perrutenat
[bmim]Cl	:1-bütül-3-metil-imidazolyum klorid
o-	:Orto
p-	:Para
pyr.	:Piridin
p-TsOH	:p-toluensülfonik asit
LiAlH ₄	:Lityumalüminyumhidrür
NaBH ₄	:Sodyumborhidrür
Π	:Pi
σ	:Sigma

1. GİRİŞ

İyodun +5 değerlikli olarak bulunduğu IBX (o-iyodoksibenzoik asit), primer ve sekonder alkoller ve aynı zamanda benzil yapıdaki alkoller bir derece yükseltmek için kullanılan organik bileşiktir. Bununla beraber IBX, aminleri ve kükürt bileşiklerini de yükselttiği bilinmektedir. Bu çalışmada, hem içinde bir amin grubu içeren alkol bileşiğinin hem de aminsiz bir alkolün IBX ile oksidasyonundan sonra, kendi içindeki aminle ya da dışarıdan başka bir aminle imin oluşturması beklenmiştir. Bunun için çeşitli denemeler yapılmış ve saflaştırma çalışmalarıyla ürünler izole edilmeye çalışılmıştır.

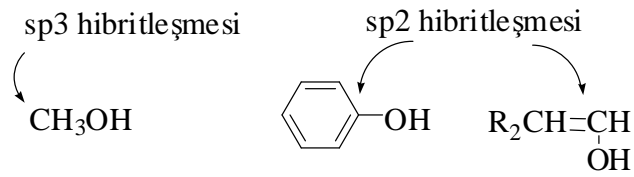
Bu çalışmada 2 aminoalkol bileşiği, 2 alkol bileşiği ve alkollerle tepkimeye girmesi beklenen 3 amin bileşiği kullanılmıştır. Kullanılan aminoalkoller, 5-amino-1-pentanol ve 2-aminobenzilalkoldür. Dışarıdan bir aminle imin oluşturması istenen alkoller siklopentanol ve sikloheptanoldür. Sırasıyla bu alkollerle kullanılan amin bileşikleri, 1,2-diaminosikloheksan, sikloheksilamin ve anilindir. Tüm maddelerle yapılan çalışmalar saflaştırma problemi yaşamıştır. İstenilen ve öngörülen maddeler, tepkimenin büyük bir olasılıkla gerçekleşmesine rağmen izole edilememişlerdir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Alkoller

2.1.1. Fiziksel Özellikler

Alkoller (ROH), sp^3 melezleşmesi yapmış bir karbona bir hidroksil (-OH) grubunun bağlanmasıyla oluşmuş bileşiklerdir. Bununla beraber alkollerin sp^2 hibritleşmesi yapmış fenolik ve enolik türevleri de mevcuttur.



Şekil-2.1. Alkol karbonlarının hibritleşme şekilleri

Alkoller, diğer alkol molekülleri ile hidrojen bağı yaptıkları için, yakın büyüklükteki alkil halojenürlerden daha yüksek sıcaklıklarda kaynarlar.

Düşük molekül ağırlıklı alkoller su ile karışabildikleri halde, eşdeğer büyüklükteki alkil halojenürler suda çözünmezler. Sudaki çözünürlükleri doğrudan su ve alkol molekülleri arasında H- bağları oluşmasına bağlıdır.



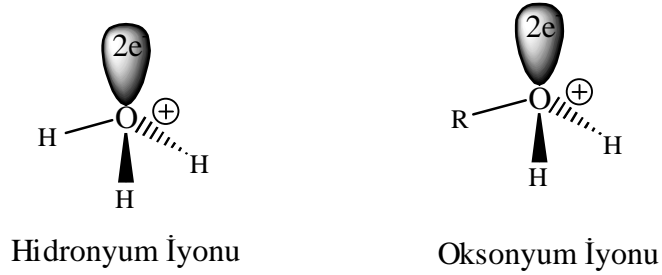
Şekil-2.2. Hidrojen bağları

Alkolün hidrokarbon kısmı hidrofobiktir, yani su moleküllerini iter. Hidrokarbon kısmının uzunluğu arttıkça alkolün çözünürlüğü azalır. Hidrokarbon zincirinin uzunluğu yeterince uzunsa, hidroksil grubunun hidrofilik özelliğine baskın gelir. Üç karbonlu alkoller olan 1- ve 2- propanoller su ile karışabildikleri halde, 1-bütanol'ün sadece 8.3 gramı 100 mL suda çözünebilmektedir.

Alkollerdeki dallanma sudaki çözünürlüğü artırır. Örneğin, aynı karbon sayısı içeren 1-bütanol suda az çözünürken, t-butil alkol su ile karışabilir. Bunun nedeni, t-butil grubunun n-butil grubundan daha yuvarlak ve daha az hidrofobik olmasıdır. –OH gruplarının artması hidrofilik özelliği ve çözünürlüğü artırır. Örneğin, sakaroz oniki karbon içermesine karşın, yapısında sekiz hidroksil grubu bulundurduğu için suda kolayca çözünebilmektedir(Fessenden&Fessenden, 1990).

2.1.2. Alkollerin Yapısı

Alkoller sp^3 hibritleşmesi yapmış karbonlara hidroksil grubunun bağlanmasıyla oluşabileceği gibi, sp^2 hibritleşmesi yapmış karbonlara hidroksil bağlanmasıyla da oluşabilir.



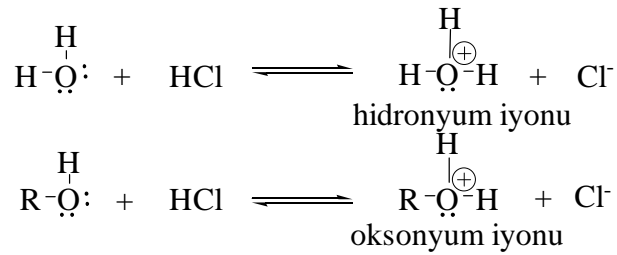
Şekil-2.3. Hidronyum ve oksonyum iyonlarının melez orbitalleri

Hidroksil grubundaki oksijen her durumda sp^3 hibritleşmesi yapar. Bir bağ karbonla, bir bağ da hidrojenle yaparken iki tane paylaşılmamış elektron çifti boşta dururken oksijenin sp^3 hibritleşmesi halinde kalmasını sağlar.

2.1.3. Alkollerin Bazlığı ve Asitliği

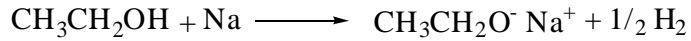
Asitli çözeltilerde alkoller protonlanır. Bu tepkime alkolün baz olarak etki ettiği bir asit-baz tepkimesidir. Su ile proton arasındaki tepkimeyle aynı türdendir.

Her iki durumda da protonun boş 1s orbitali oksijenin dolu değerlik orbitallerinden biriyle örtüştükçe ve bir O-H sigma(σ) bağı oluşmaktadır.



Şekil-2.4. Suyun ve alkollerin bazlığı

Su ile olan tepkimenin ürünü protonlanmış su molekülü ya da hidronyum iyonudur. Protonlanmış alkol molekülüne oksonyum iyonu denir. Bir alkol kuvvetli bir baza proton vererek de bir alkoksit, RO^- , iyonu oluşturabilir. Alkoksitler kuvvetli bazlardır ve genellikle hidroksitlerden daha kuvvetlidirler. Bir alkolden alkoksit elde etmek için, alkali metal hidrürü (NaH , KH) gibi alkoksidin kendisinden daha güçlü bir baza gereksinimi vardır.



Şekil-2.5. Alkoksit eldesi

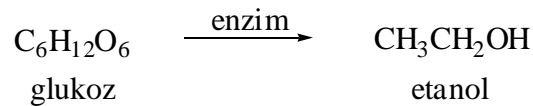
Alkoksitlerin eldesi için diğer bir uygun yöntem ise alkollerin sodyum ya da potasyum gibi alkali bir metalle etkileştirilmesidir. Alkali metal katyona yükseltgenirken $-\text{OH}$ gruplarının hidrojenleri hidrojen gazına indirgenir.

Metanol ve etanol sodyum metaliyle oldukça şiddetli bir tepkime verir. R grubunun büyüklüğü arttıkça tepkimenin şiddeti azalır. Sodyum ve su patlamayla tepkime verir. Sodyum ve etanol kolay kontrol edilebilen bir hızla tepkime verir. Sodyum ve 1-bütanolün tepkimesi çok yavaştır. Karbon sayısı dört ve daha fazla olan alkollerden alkoksit eldesi için daha aktif olan potasyum metali kullanılır.

Saf alkollerin iyonlaşma derecelerinin düşük olmasının nedenlerinden birisi alkollerin dielektrik sabitlerinin düşük olmasıdır. Polarlıklarının daha az olması nedeniyle alkollerin çözültide iyon oluşturabilmesi su moleküllerine oranla daha güçtür(Fessenden&Fessenden, 1990).

2.1.4. Alkollerin Eldesi

Alkollü içeceklerde kullanılan etanol karbonhidratların (şekerler ve nişastalar) enzim katalizlenmiş fermantasyonu ile elde edilir. Fermantasyon organik bileşiklerin enzim olarak bilinen biyolojik katalizörlerin etkisiyle daha basit bileşiklere ayrıştırılmasıdır. Karbonhidratların fermantasyonunda bir enzim türü karbonhidratları glukozu, sonra da etanole dönüştürür.

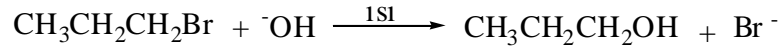


Şekil-2.6. Enzimatik alkol eldesi(Fermantasyon)

2.1.4.1. Nükleofilik Yer Değiştirme Tepkimeleri

Fermantasyon sentez tekniği olarak laboratuvarında çok seyrek olarak kullanılır. Bu yüzden şimdi diğer laboratuvar eldelerinden bahsetmemiz gerekiyor.

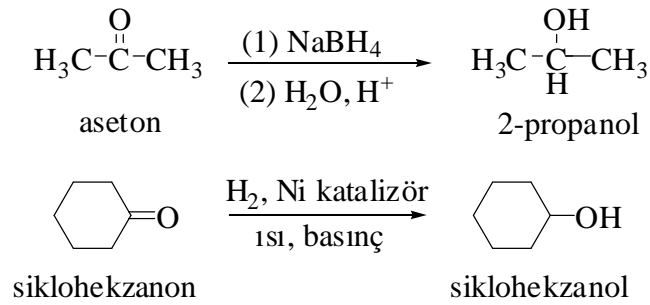
Hidroksit iyonunun alkil halojenürlerle tepkimesi bir nükleofilik yer değiştirme tepkimesidir. Primer alkil halojenürlerin sulu sodyum hidroksitle ısıtılmasıyla tepkime S_N2 yolunu izleyerek yürür. Bu teknikle primer alkoller iyi bir verimle elde edilebilir. Sekonder ve tersiyer alkil halojenürlerden ayrılma ürünleri de beklenebileceği için, bu bileşikler alkol eldesi için pek uygun değildirler(Fessenden&Fessenden, 1990).



Şekil-2.7. Alkil halojenürlerin dehalojenasyonu ile alkol eldesi

2.1.4.2. Karbonil Bileşiklerinin İndirgenmesi

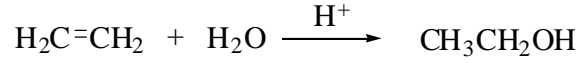
Alkoller karbonil bileşiklerinden indirgenme yoluyla, hidrojen atomlarının karbonil grubuna katılmasıyla elde edilebilir. Örneğin, bir ketonun katalitik hidrojenlenme veya metal hidrürleriyle indirgenmesiyle bir ikincil alkol oluşur. Verim genellikle %90–100 arasındadır.



Şekil-2.8. Alkollerin NaBH₄ ve katalizör ile indirgenmesi

2.1.4.3. Alkenlere Su Katılması

Bir alken kuvvetli asit eşliğinde su ile etkileşirse, su (H⁺ ve ⁻OH) bir katılma (hidratasyon) tepkimesiyle ikili bağa katılır ve bir alkol oluşur. Burada kuvvetli asit katalizör olarak etkin olmaktadır. Laboratuarda kullanılan etanol gibi biręok alkol ticari olarak alkenlere su katılmasıyla elde edilir.

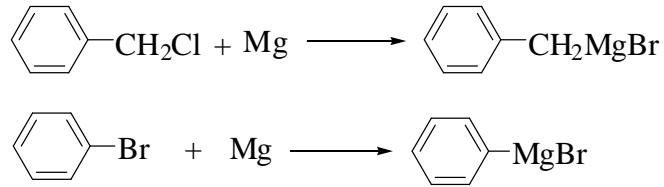


Şekil-2.9. Alkenlere su katılması ile alkol eldesi

2.1.4.4. Grignard Tepkimeleri

Karbonun bir metal atomuna (civa, çinko, kurşun, magnezyum ya da lityum gibi) ya da bazı metaloidlere (silisyum, arsenik veya selenyum gibi) doğrudan bağlı olduğu bileşiklere organometalik bileşikler denir.

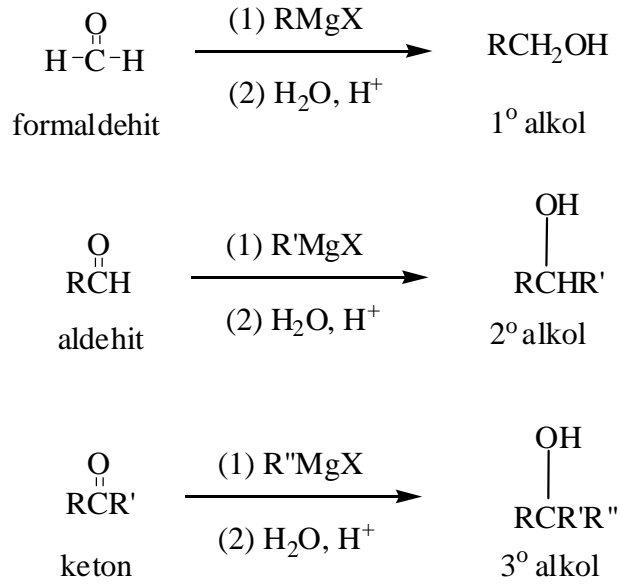
Organik sentezlerde en çok kullanılan bileşik sınıflarından birisi organomagnezyum halojenürlerdir. (R Mg X). bu bileşikler, bu alandaki çalışmalarıyla 1912 yılında Nobel ödülü almış olan Fransız kimyacı Victor Grignard'a atfen Grignard bileşikleri olarak adlandırılır. Bir Grignard bileşiği, eterli ortamda magnezyum metali ile bir organohalojen bileşiğinin tepkime ürünüdür.



Şekil-2.10. Grignard reaktifi eldesi

Grignard tepkimesi ile

1. Formaldehitte primer alkoller
2. Diğer aldehitlerle ikincil alkoller
3. Ketonlarla ve esterlerle tersiyer alkoller oluşur.



Şekil-2.11. Grignard tepkimeleri ile primer, sekonder ve tersiyer alkol eldesi

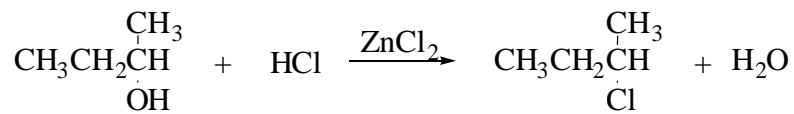
Sterik engelin yüksek olması durumunda daha elektropozitif olan lityum bileşikleri kullanılır(Fessenden&Fessenden, 1990).

2.1.5. Alkollerde Yer Değiştirme Tepkimeleri

Asidik çözeltilerde alkoller yer değiştirme tepkimeleri verebilirler.

Alkil halojenürlerden farklı olarak alkoller nötr veya bazik çözeltilerde yer değiştirme tepkimeleri vermezler. Bunun başlıca nedeni ayrılabilecek grubun zayıf bir baz olması gereğidir.

Asidik çözeltilerde hidroksil protonlanır. –OH grubunun zor ayrılmasına karşın –OH₂⁺ grubu bazlığı çok zayıf olan H₂O molekülü oluşturarak kolayca ayrılacaktır.



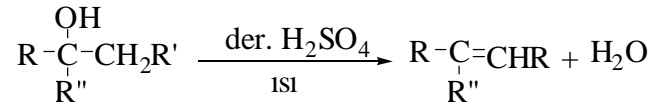
Şekil-2.12. Asidik ortamda alkollerin ZnCl₂ ile yer değiştirme tepkimeleri

Bütün alkoller derişik sulu HBr veya HI ile kolaylıkla tepkimeye girerek, alkil bromürleri veya iyodürleri oluştururlar. Tersiyer alkoller, benzilik ve allilik alkoller derişik sulu HCl ile tepkime verirler. Ancak primer ve sekonder alkollerin etkinliği daha azdır. Etkinliğinin artması için ZnCl₂ veya benzeri bir katalizörün desteğine ihtiyaç vardır(Fessenden&Fessenden, 1990).

2.1.6. Alkollerde Ayrılma Tepkimeleri

Alkoller, ayrılma tepkimeleri ile alkenleri oluştururlar. Bu ayrılma sırasında molekülden su çıktığı için, tepkimeye dehidrasyon tepkimesi adı verilir.

Dehidrasyon katalizörü olarak çoğu zaman H₂SO₄ kullanılmakla beraber herhangi bir kuvvetli asit de aynı işi görür. Tersiyer alkollerin ayrılma tepkimeleri göreceli olarak daha kolay yürür. Sekonder ve tersiyer alkoller E1 yolunu izler. Önce –OH grubu protonlanır, sonra su ayrılır. Birincil alkollerin ise E2 yolunu izlemesi olasıdır(Fessenden&Fessenden, 1990).



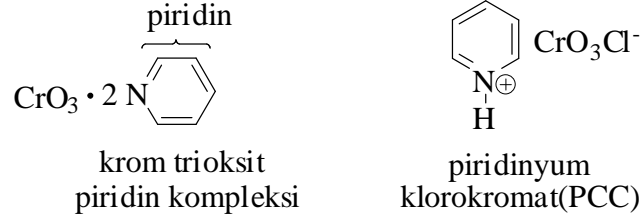
Şekil–2.13. Alkollerin asidik ortamda dehidrasyonu ile alken oluşumu

2.1.7. Alkollerin Yükseltgenmesi

Alkoller, laboratuvar koşullarında birkaç yöntemle yükseltgenir.

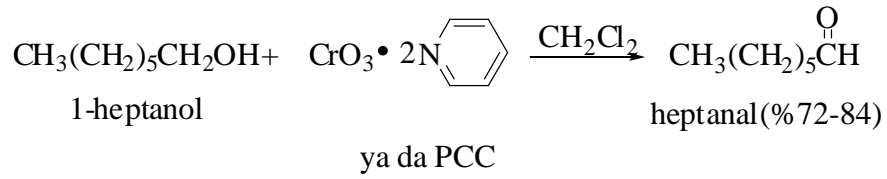
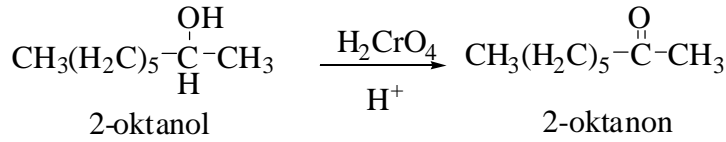
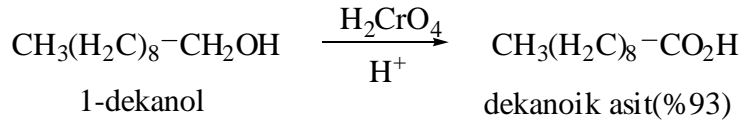
1. Bazik potasyum permanganat çözeltisi: KMnO₄ + OH[–]
2. Sıcak, derişik HNO₃
3. Kromik asit: H₂CrO₄, CrO₃ ve H₂SO₄'ten tepkime ortamında elde edilir(Jones reaktifi) ya da Na₂Cr₂O₇ ve H₂SO₄'ten elde edilir.
4. Krom trioksit(CrO₃):piridin ya da piridin/HCl kompleksi şeklinde kullanılır.

Bu yöntemler çoğunlukla primer alkolleri karboksilli asitlere, sekonder alkolleri ketonlara yükseltger(Fessenden&Fessenden, 1990).



Şekil-2.14. Kromoksit piridin kompleks bileşikleri

Bir yöntem de iyodun yüksek değerlikli bileşikleriyle yapılan oksidasyonlardır(PIDA, PIFA, IBX, DMP).

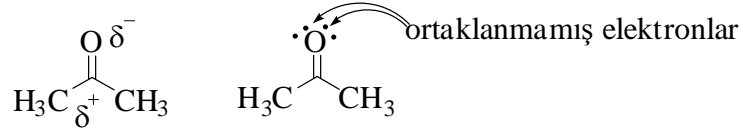


Şekil-2.15. Alkollerden karboksilli asit, keton ve aldehit oluşumu tepkimeleri

2.2. Aldehit ve Ketonlar

2.2.1. Aldehit ve Ketonların Fiziksel Özellikleri

Karbonil grubu, sp^2 melezleşmesi yapmış bir karbon atomu ve buna bir sigma(σ), bir de pi(π) bağı ile bağı oksijen atomundan meydana gelir. Karbonil karbonunun σ bağları aynı düzlem üzerindedir ve bağı açıları yaklaşık 120° 'dir. Karbonil grubu polardır, σ bağı elektronları ve özellikle de π bağı elektronları elektronegatif oksijene doğru çekilir. Bununla beraber oksijen atomunun üzerinde iki çift ortaklanmamış elektronlar bulunur. Tüm bu düzlemsellik, bağlar ve ortaklanmamış elektronlar, karbonil grubunun etkinliğine ve özelliklerine katkıda bulunur.



Şekil-2.16. Karbonil grubunun polaritesi ve ortaklanmamış elektronlar

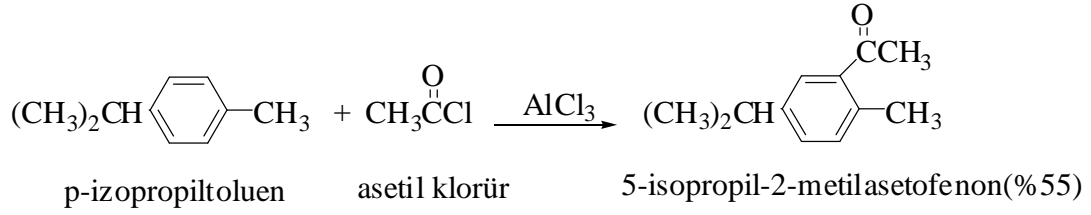
Aldehit ve ketonlar polar olduklarından ve bu nedenle dipol-dipol çekimi söz konusu olduğundan, benzer molekül ağırlığına sahip apolar bileşiklerden daha yüksek kaynama noktasına sahiptir. Aldehit ve ketonlar iyonik bileşikleri bir dereceye kadar çözebilirler.

Karbonil bileşikleri, hidrojen bağı için gerekli olan bir asidik hidrojen varsa oksijen üzerindeki ortaklanmamış elektronlardan dolayı hidrojen bağı oluşturabilirler.

Küçük molekül ağırlığına sahip aldehit ve ketonlar, hidrojen bağı yapabilme yeteneklerinden dolayı, alkoller gibi suda çözünebilirler. Ancak kaynama noktaları, kendi türünden moleküllerle hidrojen bağı yapamadıklarından, karşılık gelen alkole göre çok daha düşüktür.

2.2.2. Aldehit ve Ketonların Elde Edilişi

Basit aldehit ve ketonların laboratuvar sentezinde en çok kullanılan yöntem alkollerin yükseltgenmesidir. Bu yöntemleri daha önce alkollerin yükseltgenmesi kısmında(2.1.7.'de) görmüştük. Aril ketonlar ise Friedel-Crafts açilleme tepkimesi yardımıyla hazırlanabilir.

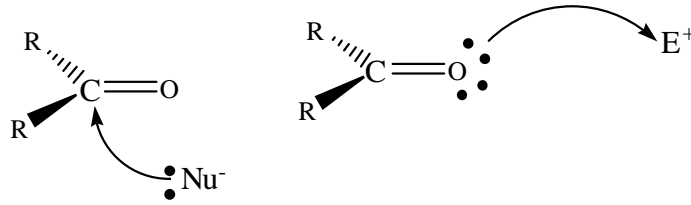


Şekil-2.17. (Friedel-Crafts Açillemesi)

Bunlara ek olarak yüksek değerlikli iyot bileşikleriyle karbonil bileşiklerinin eldesini ileriki bölümlerde(2.4.) göreceğiz.

2.2.3. Aldehit ve Ketonların Katılma Tepkimeleri

İzole karbon-karbon çift bağı apoladır ve *II* bağı elektronlarının aktif olabilmesi için bir elektrofile ihtiyaç duyar. Halbuki karbon-oksijen çift bağı, elektrofilik bir saldırı olmadan bile polardır. Bir karbonil bileşiği hem nükleofillerle hem de elektrofillerle tepkime verebilir.

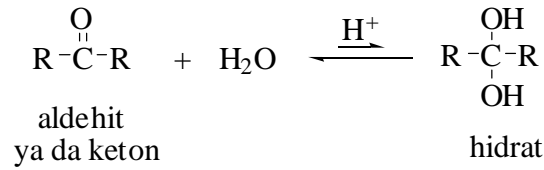


Şekil-2.18. Karbonil grubu ile nükleofiller ve elektrofillerin etkileşimi

Karbonil grubu tepkimelerinin çoğu önce oksijenin protonlanması ile başlar. Protonlanma, karbonil grubunun pozitif yükünü daha da artırır, böylece zayıf nükleofiller bile bu karbonla kolayca tepkime verebilirler(Fessenden&Fessenden, 1990).

2.2.3.1. Aldehit ve Ketonların Su ile Tepkimesi

Karbonil grubuna su katılmasıyla gem-diol, ya da hidrat denen 1,1-diol meydana gelir. Tepkime tersinirdir ve denge genellikle karbonil yönündedir.



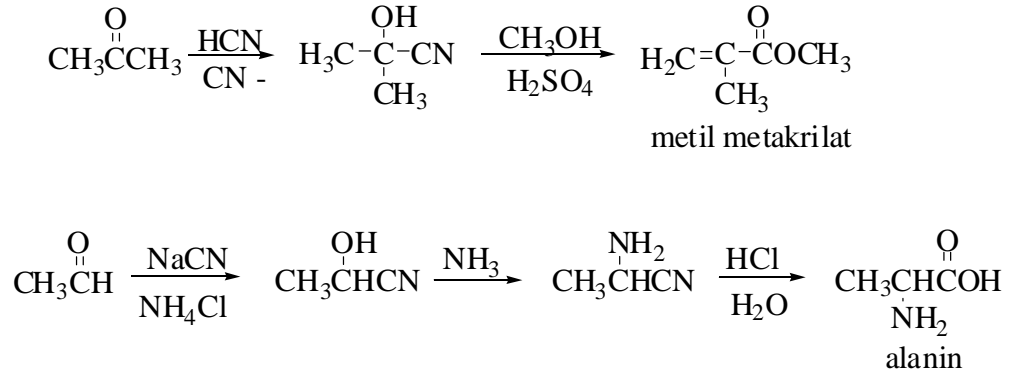
Şekil-2.19. Su katılması

2.2.3.2. Aldehit ve Ketonların Alkollerle Tepkimesi

Suda olduğu gibi, alkol de karbonil grubuna katılabilir. Pek çok durumda denge, sudaki gibi, denklemin aldehit ya da keton yönündedir.

2.2.3.3. Aldehit ve Ketonların Hidrojen Siyanür ile Tepkimesi

HCN de tıpkı su ve alkol gibi, karbonil grubuna katılır. Oluşan ürün bir siyanhidridir. Siyanhidrinler sentetik ara bileşiklerdir. Örneğin, -CN grubu karbonil grubuna hidroliz edilebilir ya da ester grubuna çevrilebilir. Ayrıca, siyanhidrinin -OH grubu basit bir alkolden çok daha etkindir ve amonyakla yer değiştirerek amino grubuna dönüşebilir.



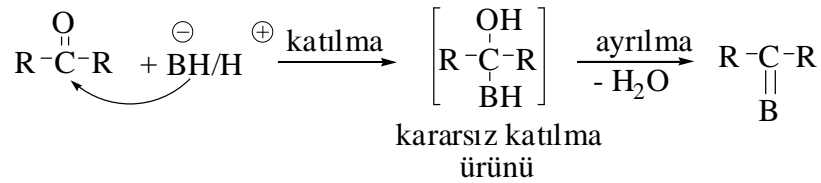
Şekil-2.20. Siyanhidrin eldesi, ester ve amino asitlere dönüşümü

2.2.3.4. Aldehit ve Ketonların Grignard Bileşikleri ile Tepkimesi

Bu tepkimeler, daha önce alkol eldesi kısmında gösterilmiştir.(2.1.1.4. ve Şekil-2.10., Şekil-2.11). Karbonil grubunun türüne bağlı olarak primer, sekonder ya da tersiyer alkoller elde edilebileceğini biliyoruz.

2.2.4. Aldehit ve Ketonların Katılma-Ayrılma Tepkimeleri

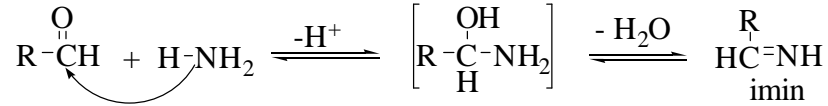
Bazı maddeler, önce aldehit ve ketonlarla katılma tepkimesi verirler ve sonra su ya da diğer küçük bir molekül ayrılarak, çift bağ taşıyan bir ürün oluşur.



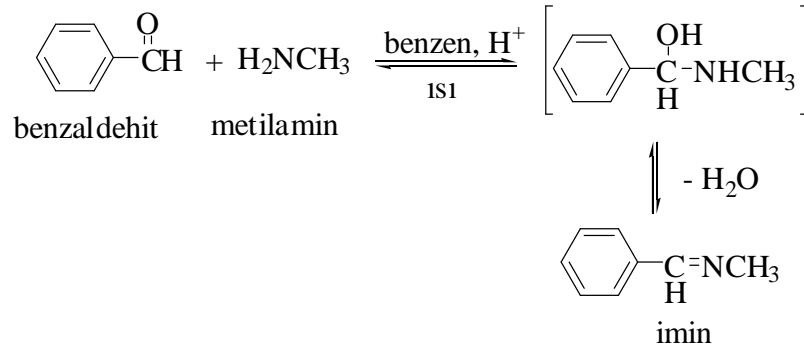
Şekil-2.21. Karbonil grubunda su eliminasyonu ile biten katılma-ayrılma tepkimesi

2.2.4.1. Aldehit ve Ketonların Amonyak ve Primer Aminlerle Tepkimesi

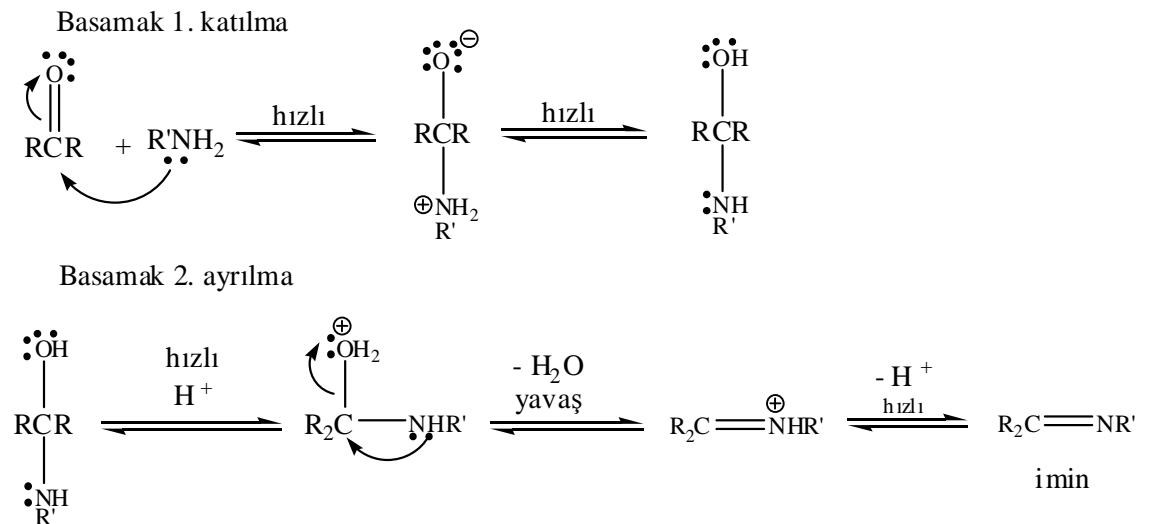
Amonyak, aldehit ve ketonlara etkiyerek bir katılma-ayrılma tepkimesi verebilen bir nükleofildir. Tepkime asitle katalizlenir. Ürün C=N grubu içeren bir bileşik olan imindir.



Şekil-2.22. Amonyak ile imin eldesi tepkimesi



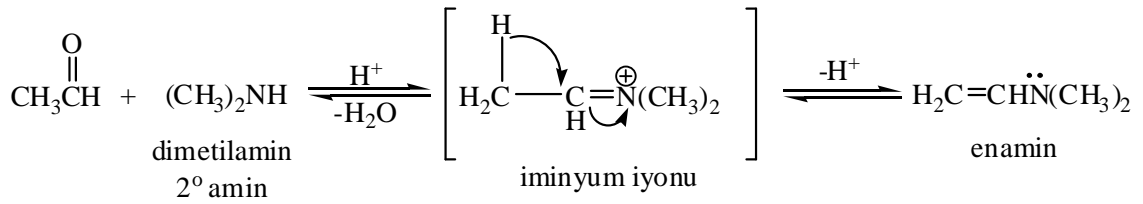
Şekil-2.23. Benzaldehit ve metilamin ile imin eldesi



Şekil-2.24. Bir primer amin ile karbonil grubu arasında, imin oluşumu tepkimesinin mekanizması

2.2.4.2. Aldehit ve Ketonların Sekonder Aminlerle Tepkimeleri

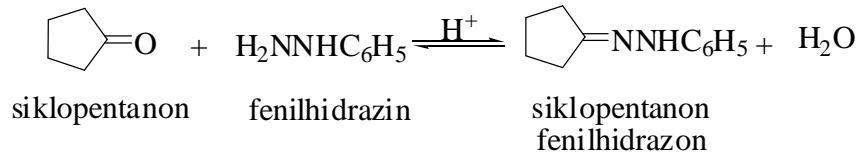
Primer aminler, aldehit ve ketonlarla iminleri verirler. Sekonder aminler(R_2NH) ise aldehit ve ketonlarla iminyum iyonlarını oluştururlar. Bu da daha sonraki bir tepkimeyle enaminleri verir. Enaminler azota göre β konumundaki karbon atomundan bir proton ayrılması ile oluşur. Böylece α ve β karbonları arasında bir çift bağ meydana gelir.



Şekil-2.25. Enamin oluşumu

2.2.4.3. Aldehit ve Ketonların Hidrazin ve Benzer Bileşiklerle Tepkimesi

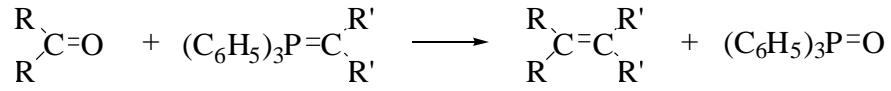
Aldehit ve ketonlar ile $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ ya da $\text{H}_2\text{N}-\text{OH}$ gibi azot bileşiklerinden oluşan imin tipi ürünler oldukça dayanıklıdır.



Şekil-2.27. Bir hidrazin bileşiği ile karbonil bileşiğinden hidrazon oluşumu

2.2.4.4. Aldehit ve Ketonların Fosfonyum Yülürleri ile Tepkimesi(Wittig Tepkimesi)

1954'te Georg Wittig, fosfonyum ilürleri kullanarak karbonil bileşiklerinden alkenlerin eldesi için genel bir sentez yöntemi bulmuştur. Bu sentez Wittig tepkimesi olarak bilinir(Fessenden&Fessenden, 1990).



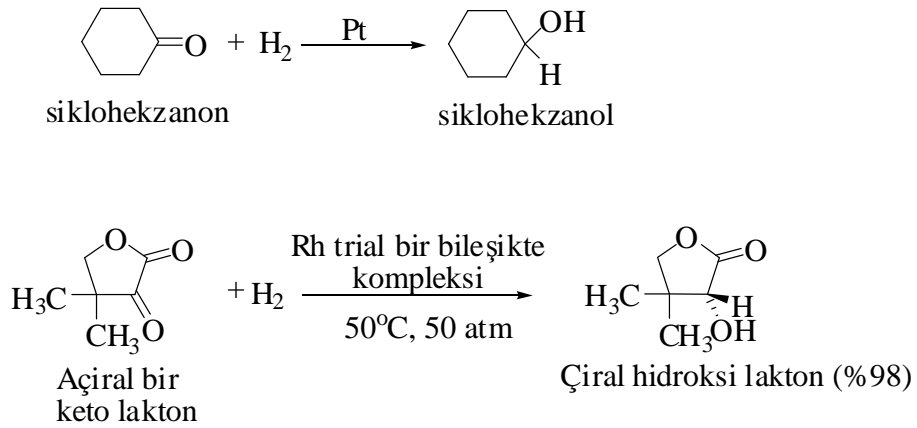
Şekil-2.28. *Wittig Tepkimesi*

2.2.5. Aldehit ve Ketonların İndirgenmesi

Aldehit ve ketonlar, hidrokarbona, alkole ya da aminlere indirgenebilirler. Hangi indirgeme ürününün elde edileceği, indirgene ve karbonil bileşiğinin yapısına bağlıdır.

2.2.5.1. Aldehit ve Ketonların Hidrojenlemesi

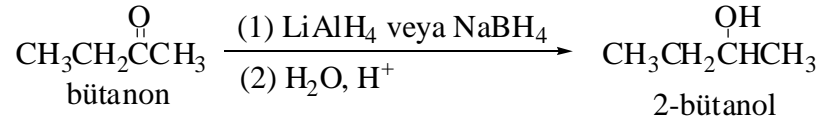
Karbonil grubunun *II* bağı, alkenlerin *II* bağında olduğu gibi hidrojenlenebilmektedir. Tepkime koşulları, indirgenen bileşiğe ve katalizöre bağlıdır.



Şekil-2.29. *Katalizör yardımı ile karbonil bileşiklerinin hidrojenlenmesi*

2.2.5.2. Aldehit ve Ketonların Metal Hidrürler ile İndirgenmesi

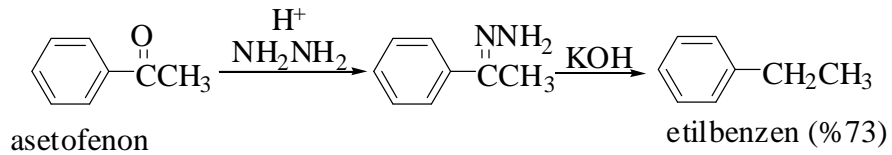
Hidrojen, ucuz bir gaz olmasına rağmen hidrojenleme, oldukça zahmetli bir işlemdir. Buna alternatif olarak bir indirgeme yöntemi de metal hidrürlerin kullanımınıdır. Bu amaçla, genel olarak kullanılan iki madde, lityumalüminyumhidrür(LiAlH₄) ve sodyumborhidrürdür.(NaBH₄). Her ikisi de aldehitleri ve ketonları alkollere indirger.



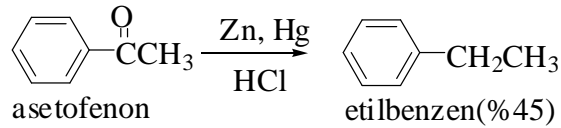
Şekil-2.30. Metal hidrürlerle karbonillerin indirgenmesi

2.2.5.3. Wolff-Kishner ve Clemmensen İndirgemesi

Clemmensen indirgemesi ve Wolff-Kishner indirgemesi, öncelikle Friedel-Crafts tepkimeleriyle elde edilen aril ketonların indirgenmesinde kullanılabilir. Ancak bazen diğer aldehit ve ketonların indirgenmesinde de kullanılır. Bu yöntemlerin her ikisinde de C=O grubu, CH₂ grubuna dönüşür.



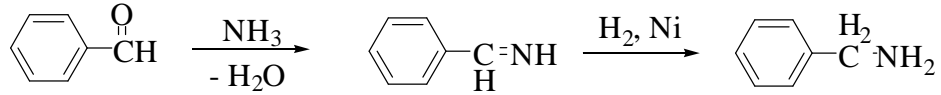
Şekil-2.31. Wolff-Kishner İndirgemesi



Şekil-2.32. Clemmensen İndirgemesi

2.2.5.4. Aldehit ve Ketonların İndirgenerek Aminlenmesi

Elde edilmek istenen ürün bir amin olduğunda, karbonil bileşiği, hidrojen ve bir katalizör varlığında imin oluşturmak üzere, amonyak ya da primer aminle tepkimeye sokulur. Daha sonra iminin C=N grubu, C=C ve C=O gruplarında olduğu gibi, aynı yolla katalitik olarak hidrojenlenir(Fessenden&Fessenden, 1990).



Şekil-2.33. Karbonillerin indirgenmesiyle amin eldesi

2.3. Aminler

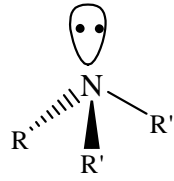
2.3.1. Aminlerin Fiziksel Özellikleri

Aminler, hidrojen bağı oluştururlar. N...HN hidrojen bağı, O...HO hidrojen bağından daha zayıftır, çünkü azot, oksijenden daha az elektronegatifdir ve NH bağı daha az polardır. Amin molekülleri arasındaki bu zayıf hidrojen bağları aminlerin kaynama noktalarının, hemen aynı molekül aynı molekül ağırlıklı ve hidrojen bağı olmayan bileşikler(alkanlar ya da eterler gibi) ile kuvvetli hidrojen bağı oluşturan bileşikler(alkoller gibi) arasında bir değer almasına neden olur.

Tersiyer aminler, NH bağı içermedikleri için saf ve sıvı halde hidrojen bağı oluşturmazlar. Bu yüzden, tersiyer aminler, karşılaştırılabilecekleri primer ve sekonder aminlerinkinden düşük kaynama noktasına sahiptirler. Küçük molekül kütleli bütün aminler suda çok kolay çözünürler(Fessenden&Fessenden, 1990).

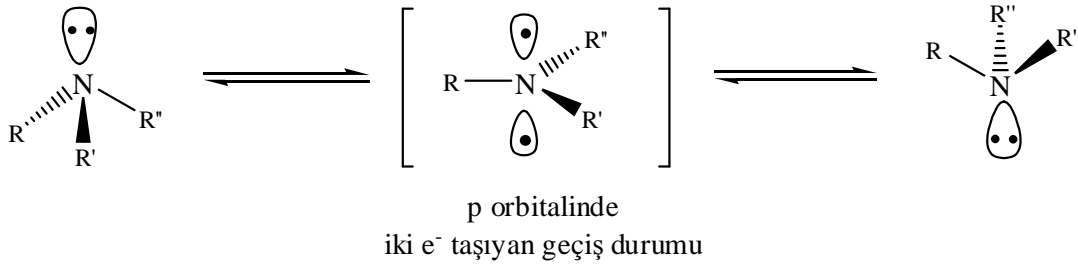
2.3.2. Aminlerin Yapısı

Amonyak molekülündeki azot atomu, sp^3 hibritleşmesi yapar. Amin bileşiklerindeki azot da, tıpkı amonyaktaki azot gibi, sp^3 hibritleşmesi yapar. Bütün bu azot bileşiklerinde, azot üzerinde üç grup (Hidrojen ya da alkil grupları olabilir), düzgün dört yüzlünün üç köşesine yerleşir. Dördüncü sp^3 orbitalinde ortaklanmamış bir elektron çifti bulunur. Azota bağlı grupları dikkate alarak ortaya çıkan yapıya, üçgen piramit denir.



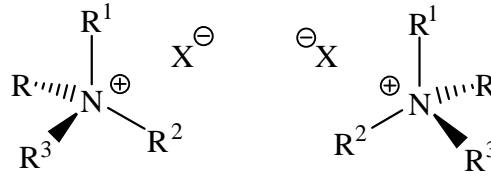
Şekil-2.34. Aminlerin yapısı

Azota üç farklı grubun bağlı bulunduğu bir amin çiraldır. Fakat oda sıcaklığında enantiyomerlerin dönüşümü çok hızlı olduğundan, bu enantiyomerlerin çoğu izole edilemezler. Dönüşüm (ya da devrilme), düzlemsel bir geçiş üzerinden (sp^2 azot) yürür.



Şekil-2.35. Amin enantiyomerlerinin birbirine dönüşümü

Bazı kuarterneryum amonyum tuzları, izole edilebilir enantiyomerleri halinde bulunurlar. Bunun sebebi, kolayca devrilmeyi sağlayabilen ortaklanmamış elektron çiftlerinin yerine bir grup bağlanmış olmasıdır.



Şekil–2.36. *Kuarterneryum amonyum tuzlarının enantiyomerleri*

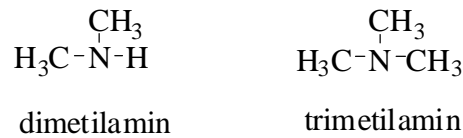
2.3.3. Aminlerin Bazlığı

Amonyak ve aminler ortaklanmamış elektron çiftlerini elektron eksikliği olan atom, iyon ya da moleküllere verebilirler. Amin, sulu çözeltide zayıf bir bazdır ve tersinir bir asit-baz tepkimesiyle sudan bir proton kopartır. Sudan daha güçlü bir baz olmasına karşın, hidroksit iyonu, alkoksit iyonu ve karbanyonlardan çok daha zayıftırlar. Bir çok alifatik aminin bazlığı, amonyaktan güçlüdür. Bunun nedeni, alkil gruplarının elektron verme özelliğine bağlayabiliriz. Bu kural gaz fazında bu şekilde geçerlidir.



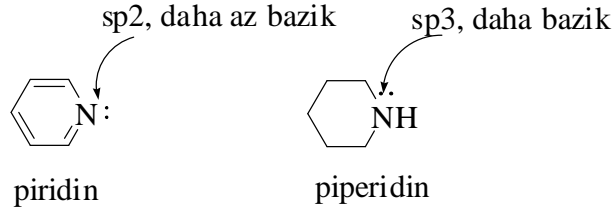
Şekil–2.37. *Dimetilaminin bazlığı, metilaminden fazladır.*

Bununla beraber, solvasyon(çözücü molekülleri tarafından sarılma), bir kationun kararlılığını artırır. Bu durumda çözücü pozitif yükün dağılmasını sağlar. Trimetilaminin solvasyonu alkil grupları tarafından engellendiğinden, trimetilaminin bazlığı dimetilaminden daha düşüktür.



Şekil–2.38. *Sulu çözeltide dimetilamin, trimetilaminden daha güçlü bazdır.*

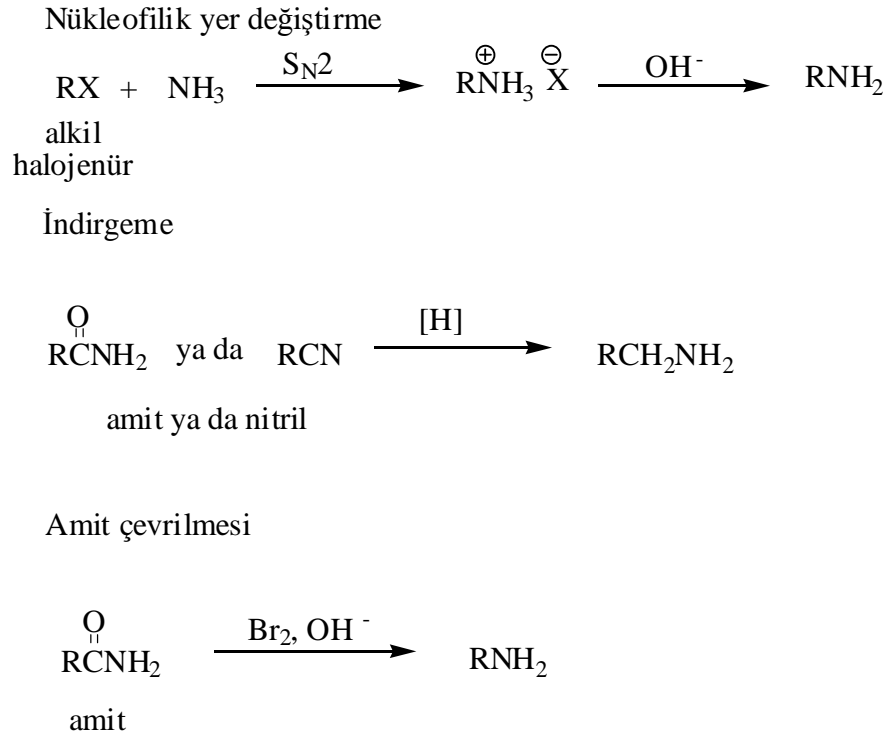
Azotlu bileşiklerde, azot atomunun melezleşmesi de bazlık gücünü etkiler. Bir sp^2 melez orbitali bir sp^3 melez orbitalinden daha fazla s karakteri taşır. sp^2 melezleşmesi yapmış bir azot, ortaklanmamış elektronları daha sıkı tutulduğu için daha az baziktir ve böylece, serbest azot bileşiği katyonlardan daha karardır.



Şekil-2.39. sp^2 melez orbitali ve sp^3 melez orbitali azot bileşikleri

2.3.4. Aminlerin Elde Edilişi

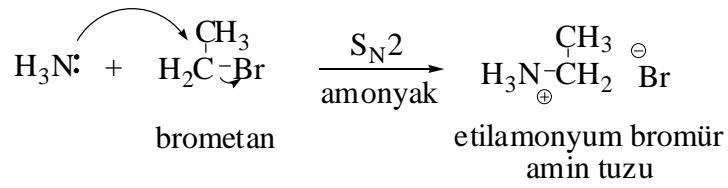
Aminlerin elde edilmesi için kullanılan teknikler üç genel sınıfa ayrılırlar(Fessenden&Fessenden, 1990).



Şekil-2.40. Amin Eldesi Yöntemleri

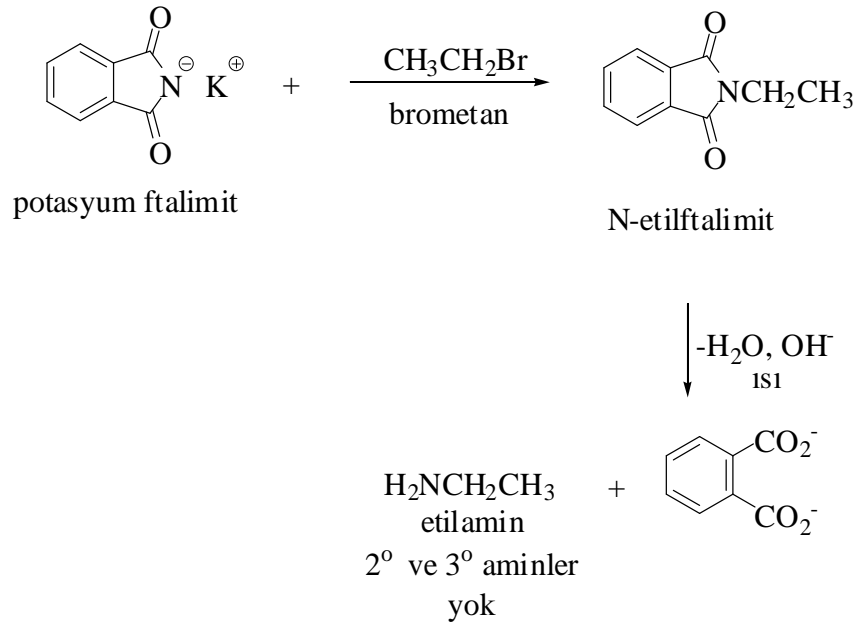
2.3.4.1. Aminlerin Yer Değiştirme Tepkimeleri ile Sentezi

Amonyak ya da bir amin ortaklanmamış bir elektron çifti taşıyıcı ve bir alkil halojenürle verdiği yer değiştirme tepkimesinde bir nükleofil gibi davranır. Azot nükleofilinin tepkimesi, diğer bir nükleofilin RX ile tepkimesine benzer. Amonyakla ya da bir aminle tepkime ürünü bir amin tuzudur. Serbest amin, bu amin tuzunun NaOH gibi bir bazla muamelesinden elde edilebilir.



Şekil-2.41. Amonyak ve brometanın tepkimesi $S_{\text{N}}2$ üzerinden yürür.

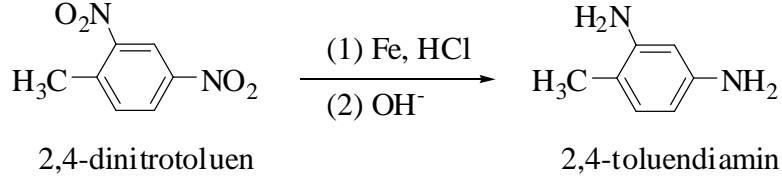
Gabriel Ftalimit Sentezi sekonder ve tersiyer amin vermeksizin yürüten çok basamaklı bir tepkimedir. Tepkimenin birinci basamağı, ftalimit anyonunun nükleofil olarak davrandığı bir $S_{\text{N}}2$ 'dir. Substitue ftalimitlerin hidrolizi amini verir.



Şekil-2.42. Gabriel Ftalimit Sentezi

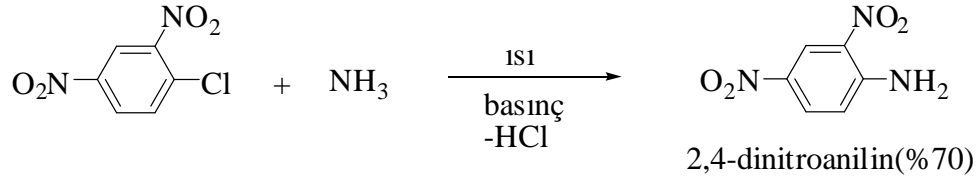
2.3.4.2. Aminlerin İndirgeme ile Sentezi

İndirgeme tepkimeleri çoğu kez amin eldesi için en uygun yoldur. Aromatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi bunlardan biridir.



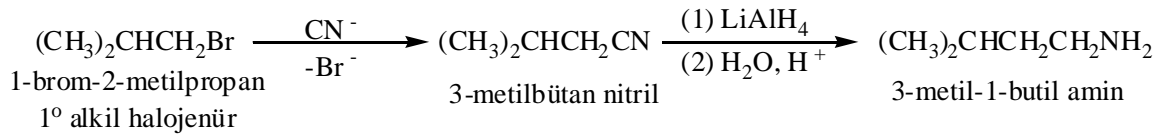
Şekil-2.43. Aromatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi ile amin eldesi

Başka bir yol da etkinleştirilmiş aril halojenürle amonyağın tepkimesi ile elde edilmesidir.



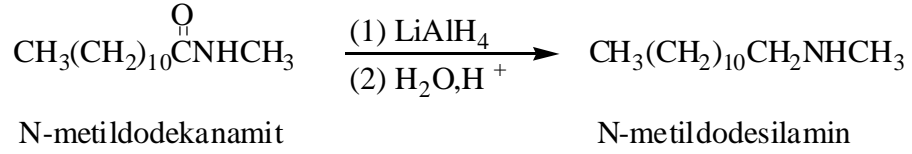
Şekil-2.44. Amonyak ile etkinleştirilmiş aril halojenürün tepkimesiyle aril amin eldesi

Diğer bir yol, alkil halojenürlerin nitrillenmesi ve arkasından indirgenmesidir.

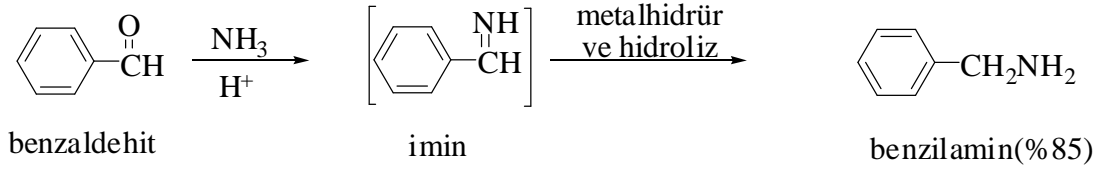


Şekil-2.45. Alkil halojenürlerden amin eldesi

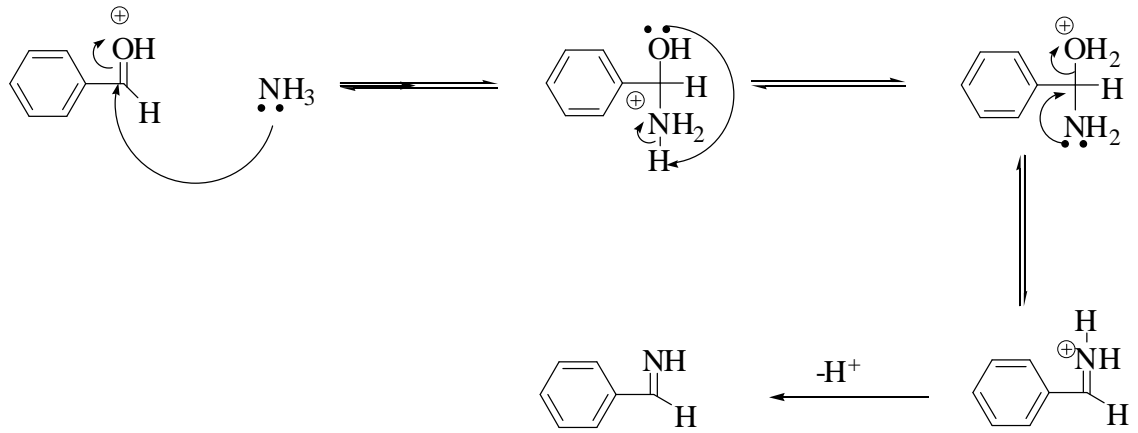
İminlerin ve amitlerin indirgenmesiyle de amin elde edilebilir. İmin indirgenmesi yöntemi, önce aldehit veya ketonların amonyak ya da bir amin bileşiği ile tepkimesiyle imin eldesi ve arkasından indirgenmesi esasına dayanır.



Şekil-2.46. Amitlerin indirgenmesi ile amin eldesi



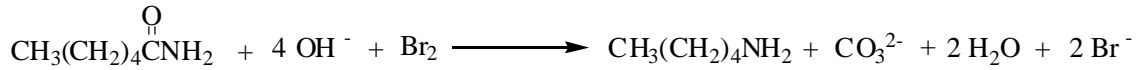
Şekil-2.47. İminlerin indirgenmesi ile amin eldesi



Şekil-2.48. İmin Oluşumunun Mekanizması

2.3.4.3. Amit Çevrilmesi ile Amin Eldesi

Substitue olmamış bir amit(RCONH₂) bromun bazik çözeltisi ile reaksiyona sokulursa, bir çevrilmeye uğrar ve amin verir. Bu tepkimeye Hofmann Çevrilmesi adı verilir. Karbonil grubu CO₃²⁻ halinde uzaklaşır. Bu yüzden, amin başlangıçtaki amitten bir karbon daha az karbon içerir.

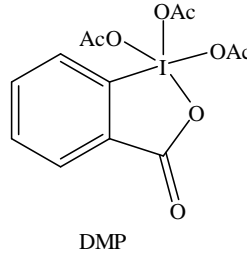


Şekil-2.49. Amit çevrimi ile amin eldesi

Yüksek değerlikli iyot bileşikleri(+3 ve +5 gibi) kolay değerlik kaybedebilen ve tepkimeye girdikleri maddeleri kolayca yükseltgeyebilen maddeler olduğundan bizim çalışmamızın konusu olmuştur. Yüksek değerlikli iyot bileşiklerinin farklı değerlikleri ve onlara oksidasyonlarında farklı kabiliyet sağlayan yardımcı fonksiyonel grupları vardır. Yüksek değerlikli iyot bileşikleri ile alkollerin oksidasyonu, oksidatif kapanma tepkimeleri, doymamış hidrokarbonların eldesi, aminlerin ve kükürtlü bileşiklerin oksidasyonu sağlanabilmektedir. Saydığımız bu tepkimelerin tamamını gerçekleştirebilen IBX ve onunla imin oluşumu tepkimeleri çalışmamızın esasını oluşturmuştur. Bu yüzden bundaki sonraki kısımda yüksek değerlikli iyot bileşiklerinden, IBX'ten ve IBX'in tepkimelerinden söz edilecektir.

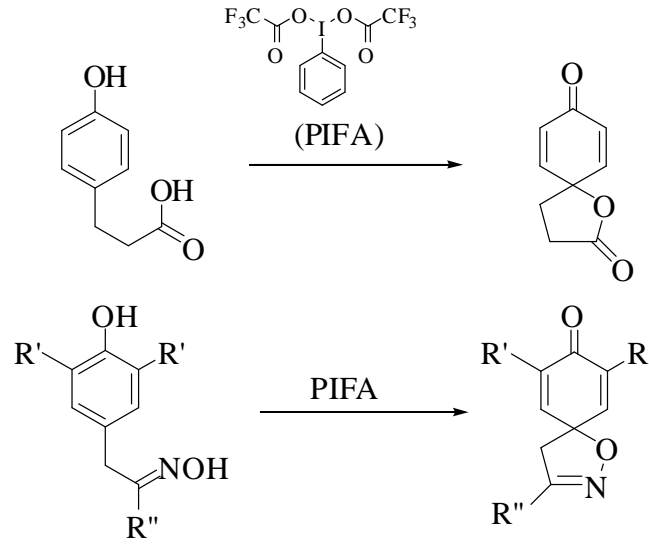
2.4. Yüksek Değerlikli İyot Bileşikleri

Son zamanlarda, iyodun yüksek değerlikli bileşikleriyle alkollerin, aminlerin ve hatta kükürtlü bileşiklerin oksidasyonları gerçekleştirilmektedir. 1983 yılında D.B.Dess ve J.C.Martin, +5 değerlikli iyot bileşiği olan IBX'in türevi olan DMP ile bazı denemeler yapmışlardır. DMP oksidasyon mekanizması IBX ile aynı olup farkı iyoda bağlı asetat grupları ile çözünürlük sorununu yenmiş olmasıdır. Aslında IBX'in bulunması 1893 yılına kadar uzanıyor. Fakat o, uzun yıllar boyunca organik çözücüler içindeki çözünürlük probleminden dolayı kullanılamamıştır. Dess ve Martin, kendi isimleriyle anılan Dess-Martin Periodinani'nı(DMP) geliştirmişler ve onunla oksidasyon tepkimeleri gerçekleştirmişlerdir. Dess ve Martin'in çalışmaları, dikkati, aslında sentezi çok daha öncelere dayanan IBX'in üzerine çekmiştir.



Şekil-2.50. Dess-Martin Periodinani

Dess ve Martin'in çalışmalarının dışında, 1990'lı yılların başlarında fenilyodo (III) diasetat(PIDA) ve onun türevi olan fenilyodo (III) bis trifloroasetat oksidant olarak geliştirilmiştir. PIFA, PIDA'nın trifloroasetik asitle tepkimesinden elde edilmektedir. PIFA, +3 değerlikli iyot bileşiğidir. PIFA ile yapılan oksidasyon tepkimelerinde iyodun değeri +3'ten +1'e düşerken okside ettiği maddenin de değeri 2 derece arttırır. Bu alkoller için karbonil grubuna dönüşüm demektir. PIFA birçok kullanım alanı ve kolay uygulanabilirliği ile önemli bir oksidanttır. Bu özelliği genellikle oksidatif çevrim, parçalanma, oksidatif halka kapanma tepkimelerinde ve fenollerin oksidasyonunda kullanılmıştır(Kaçan M, 1993).



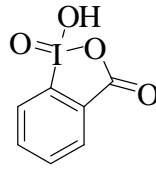
Şekil-2.51. PIFA ile oksidatif halka kapanmaları

IBX(o-iyodoksibenzoik asit), +5 değerlikli aril iyodo bileşiğidir. Diğer yüksek değerlikli iyot bileşiklerinde de(PIFA, PIDA) olduğu gibi oksidatif özelliğe sahiptir. Oksidasyonunu, yapısında bulunan iyodun değerliğinin +5'ten +3'e düşmesi ve okside ettiği maddenin değerliğini 2 derece arttırmasıyla sağlar.

Sonuç olarak, PIFA, DMP ve IBX'in iyodu taşıdığı yüksek değerliği kolaylıkla kaybedip tepkimeyi girdiği maddeyi 2 basamak yükseltger. Bu maddeler, alkoller, aminler, kükürtlü bileşiklerdir.

IBX ilk defa 1893 yılında bulunmasına rağmen organik çözücüler içindeki düşük çözünürlük probleminden dolayı uzun süre onunla çalışmak mümkün olmamıştır. 1983 yılında D.B.Dess ve J.C.Martin, IBX türevi olan periyodinanlarını(DMP) geliştirmişler ve oksidasyon çalışmaları yapmışlardır. Dess-Martin Periodinani, iyod üzerinde 3 asetat grubu bulunduran IBX türevidir ve bu gruplar sayesinde çözünürlük önemli derecede artmıştır. PIFA ve PIDA ile yapılan oksidatif kapanma tepkimeleri ile de yüksek değerlikli iyot bileşiklerine olan ilgi iyice artmıştır.

Diğer araştırmacıların da dikkatini çeken bu deneyler onları da IBX ile çalışmaya itmiştir. 1990'lı yılların başlarında, sanıldığı gibi IBX'in çözünmeyen bir oksidant olmadığı, DMSO ve DMSO ile diğer çözücü karışımlarında çözüldüğü görölmüştür. IBX'i çözererek onun bu problemini yenmişler, aynı zamanda DMSO'nun reaksiyonlarda zayıf baz gibi davranmasından faydalanarak oksidasyon reaksiyonlarının daha kolay ve kullanılrlıkla gerçekteşmesini sağlamışlardır. IBX, primer ve sekonder alkollerini yükseltger ve aynı zamanda ekivalent olarak fazla kullanılması durumunda da oksidasyonu çift bağlar oluşturarak daha da ileriye götürür. IBX'in primer alkollerini sadece aldehitlere kadar yükseltmesi ve sekonder alkollerini ketonlara çevirirken tersiyer alkollere dokunmamasıyla seçici reaksiyonlar verir ve bu da organik kimya sentezlerinde oldukça yararlı seçicilik sağlar.

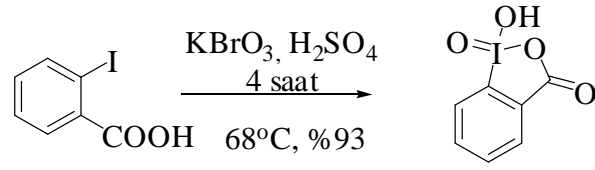


şekil-2.52. IBX

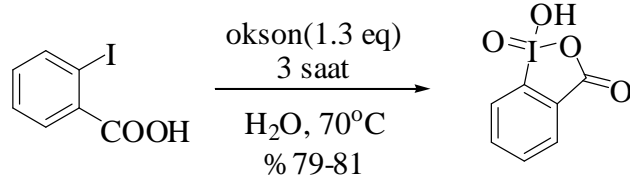
Çalışmamızın konusu esas olarak IBX'in alkollere karşı olan ilgisi, onlarla gerçekteştirdiği oksidasyon tepkimeleri ve oluşan karbonil bileşikleri ile amin gruplarının tek kapta imin oluşturmasına dayanmaktadır. Bundan sonraki kısım, IBX'in oksidatif özelliklerini belirttiğimiz literatür çalışmaları ile devam edecektir.

2.4.1. IBX'in Eldesi

IBX ilk olarak 2-iyodobenzoik asitin H_2SO_4 içinde $KBrO_3$ (Greenbaum Yöntemi) ile muamelesinden elde edilmiştir. Fakat bu eldenin bazı sakıncaları olduğu görölmüştür. Tepkime sırasında ağığa çıkan brom buharları kanserojen ve zehirli olduğu için araştırmacılar başka sentez yöntemi geliştirmek zorunda kalmışlardır. Son bulunan bu yöntemde 2-iyodobenzoik asit $70-75^{\circ}C$ 'ta su ortamında 3 saat boyunca okson($2KHSO_5-KHSO_4-K_2SO_4$) ile %79-81 verim ile yaklaşık %95 saflıkta IBX elde edilmiştir(Frigerio vd. 1999).



Şekil-2.53. *Greenbaum Yöntemi ile IBX eldesi*

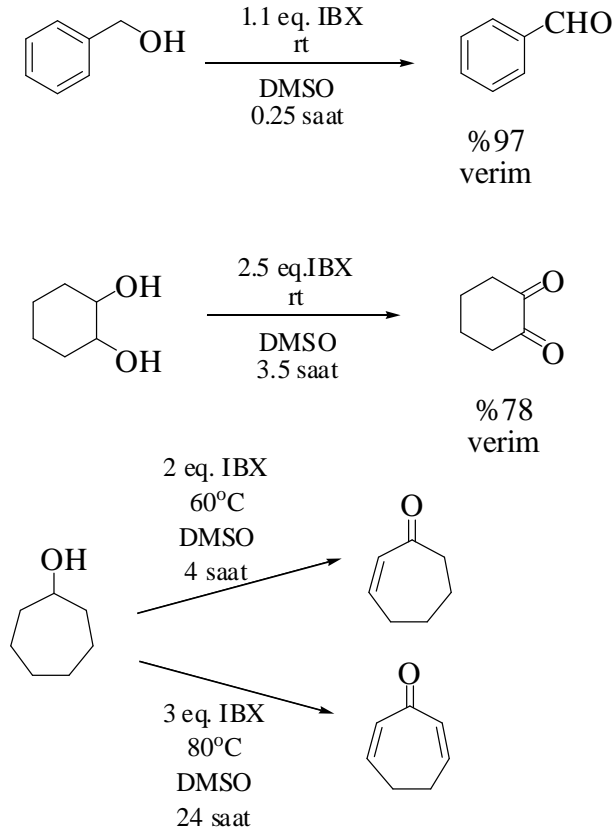


Şekil-2.54. *Okson ile IBX eldesi*

2.4.2. IBX ile Alkollerin Yükseltgenmesinin Mekanizması, Alkollerin ve Karbonil Bileşiklerinin Oksidasyonu

IBX primer alkollerini aldehit basamağına kadar yükseltir, sekonder alkollerini de ketonlara çevirir. IBX'in ekivalent değerleriyle oksidasyona giren alkol sayısı da değiştirilebilir. Bir molekül yapısında birden fazla hidroksil grubu bulunuyorsa, onlar da yükseltgenebilir.

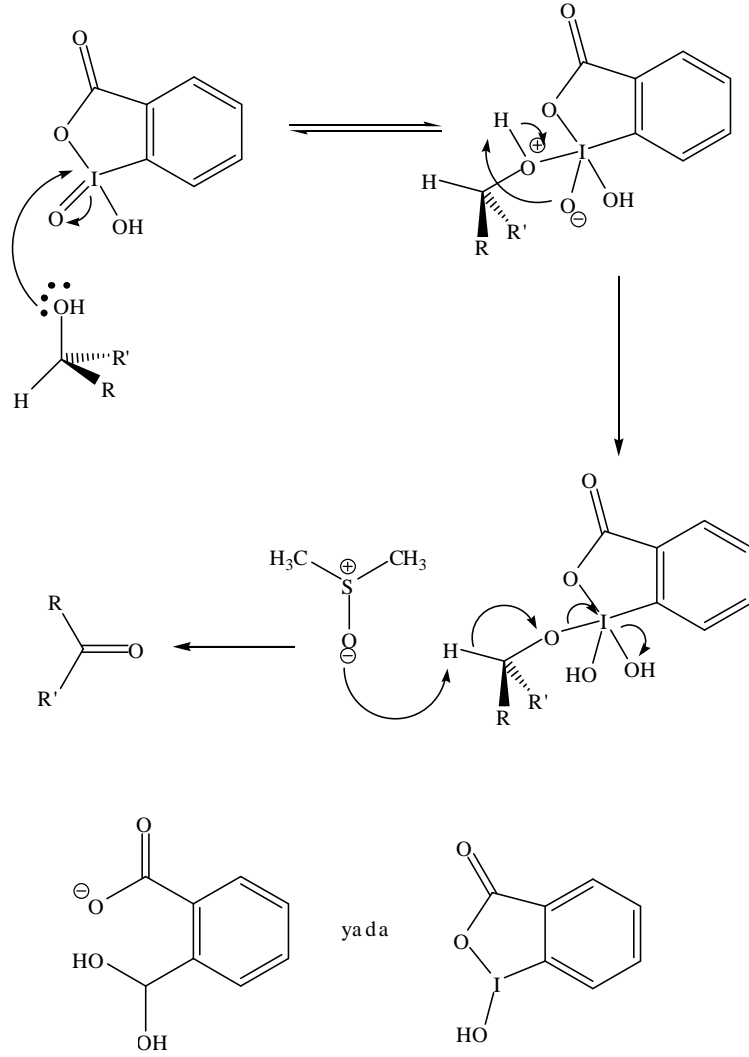
Yine ekivalent miktarı değiştirilerek oksidasyon basamağı genişletilir, önce α,β -doymamış bileşikler sonra da konjugasyonu meydana getirecek şekilde diğer doymamış bileşikler oluşur.



Şekil-2.55. IBX ile oksidasyon tepkimeleri

2.4.2.1. IBX ile Oksidasyon Tepkimesinin Mekanizması

IBX ile oksidasyon tepkimesi, tepkimeye giren alkolün hidroksil grubundaki ortaklanmamış elektronlara sahip oksijenin, iyot atomuna nükleofilik saldırısı ile başlar. İyoda bağlı hidroksil grubunun protonlanması ve ardından da su ayrılmasıyla devam eder. Son olarak da, oksijenin bağlı olduğu karbondaki hidrojen elektronlarını bırakarak koparken, bu elektronlar oksijene göç eder, alkol oksijeni-iyot bağı oluşturarak elektronların da iyoda göç etmesiyle iyot indirgenir ve bağı kopmasıyla bir karbonil grubu oluşur. Bir dizi tepkimeden sonra indirgenmiş IBX, bozulmaya devam eder ve iyodobenzoik aside kadar indirgenir(Şekil-2.56).



Şekil-2.56. IBX ile oksidasyon tepkimesi mekanizması

2.4.2.2. IBX ile Alkollerin ve Karbonil Bileşiklerinin(α,β -Doymamışlık Eldesi) Oksidasyonu

IBX, primer ve sekonder alkollerı aldehit ve ketonlara oksitler. Bunun dışında 1,2-diollerı de α -ketollere ve α -diketonlara oksitler. Genellikle, IBX'in DMSO içindeki çözültisi bu oksidasyonları oda sıcaklığında ve yüksek verimle sağlar.

Alkolik grupların karbonil gruplarına oksidasyonu organik kimyada önemli bir yer tutmuştur ve bilinen metot sayısı da pek fazla değildir.

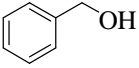
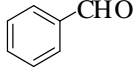
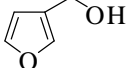
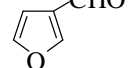
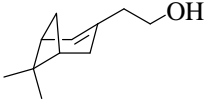
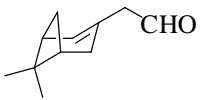
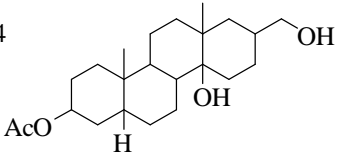
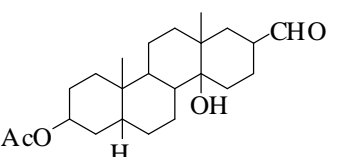
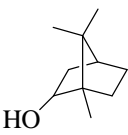
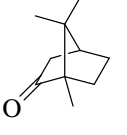
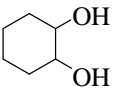

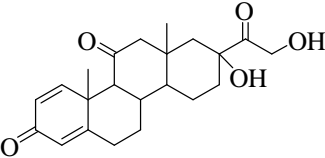
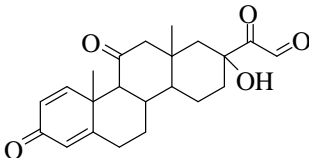
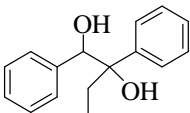
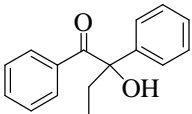
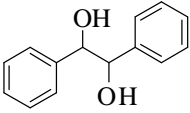
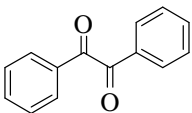
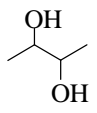
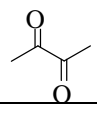
IBX, 1,2-diollerin α -ketollere ve α -diketonlara oksidasyonunu glikol C-C bağının oksidatif parçalanması olmaksızın oksitler. Böyle bir kaç metot vardır.(TPAP, MnO₂, PCC gibi).

IBX iyi bir oksidant olarak bilinir. Fakat, bulunmasından bu yana çözünürlük problemi yaşandığı söylenmiştir. Onun daha önceleri çözünmediği söylenen çözücüler, DMF, CH₃N, CHCl₃, CH₂Cl₂, THF ve asetondur ki bu çözücüler iyonik değerleri düşük olan çözücüdürler. Bu çözücülerin içine iyoniklik değerlerini arttıracak bir katalizör eklendiğinde ya da iyonik değeri yüksek bir çözücüyle karıştırıldıklarında, IBX ile oksidasyon tepkimeleri gerçekleştirilebilmektedir.

IBX, neme karşın stabil ve oksidasyon için inert atmosfer koşulları olmaksızın çalışma sağlar. Reaksiyona girecek maddenin, DMSO'da çözünmemesi ya da oksidasyonun 15 °C'm altında olması gerektiği şartlarda çözücü karışımları kullanılabilir.

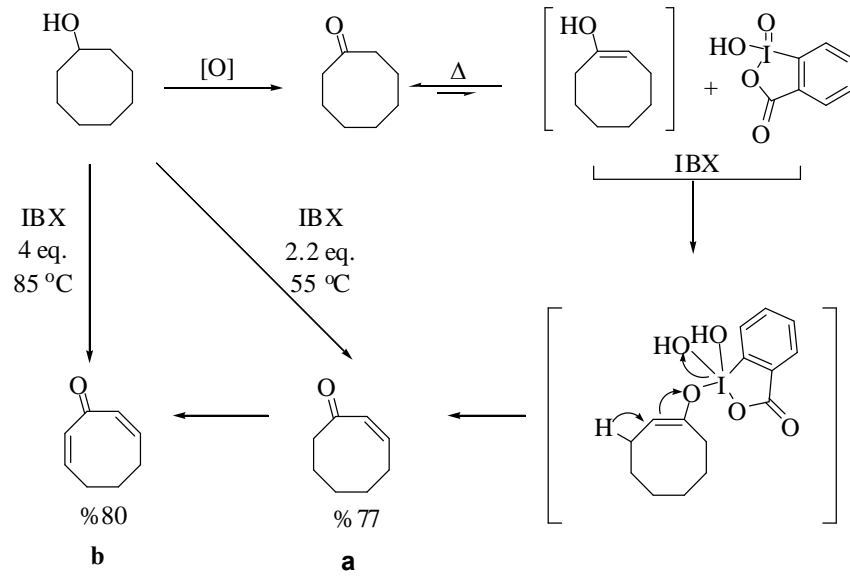
Benzilalkol, IBX ile oda sıcaklığında 15 dakikada benzaldehite yükseltgenir. IBX ile oksidasyonun genel prosesi şöyledir; 1-10 mmol IBX, DMSO'da çözülerek 0,4-1,0 M'lık çözelti oksidasyon için hazırlanır. IBX-DMSO çözeltisinin 5-20 dakika beklemesi gerekir.(IBX'in tamamen çözünmesi için). 1-10 mmol okside olacak madde katı, sıvı ya da DMSO'da çözülmüş olarak eklenir.(Gerekirse THF'de çözülür). Reaksiyon karışımına su eklenir. Ele geçen ham ürün adi süzme işleminden geçirildikten sonra süzöntü organik çözücüler ile ekstrakte edilir. Ürün standart işlemlerle saflaştırılır.

Oksidasyon, primer alkollerde asitlere kadar gitmez, aldehit basamağında kalır.(1, 2, 3, 4, 7, Tablo-2.1). Sekonder alkoller, ketonlara yükseltgenir.(5, 6, 8, Tablo-2.1). Sterik engelli alkolleri de bir kaç saat içinde oda sıcaklığında oksitler.(5, Tablo-2.1). γ,δ -doymamış maddeleri de uygun karbonil bileşiğine oksitler.(3). Kiral primer alkollerin oksidasyonunu epimerizasyon olmadan oksitler.(4). Heteroaromatikleri de onların yapısını bozmadan oksitler(2). 1,2-dioller IBX'in ekivalent miktarına bağlı olarak kolayca α -diketonlara oksitlenirler(6, 9, 10)(Frigerio vd. 1994).

ÖRNEK	ALKOL	MOL ORANI	ZAMAN (saat)	ÜRÜN	VERİM
1		1.1	0.25		97
2		1.1	0.75		88
3		1.1	4.5		91
4		1.9	2		98
5		1.1	2.5		100
6		2.5	3.5		78
7		2	24		86
8		1.5	1.5		98
9		2.5	2		93
10		2.5	3		100

Tablo-2.1. Alkollerin ve bazı 1,2-diollerin oksidasyonu

α,β -doymamış karbonil bileşikleri organik kimyada her ne kadar önemli ve kullanışlı olsalar da onların sentezi son derece zordur. Daha önceleri yüksek toksik özellikli selenyum tuzlarıyla yapılan ve iki basamakta gerçekleşen sentezlere ağırlık verilmiştir. Bir başka yöntem de, karbonillerden türetilmiş paladyum katalizörleriyle gerçekleşen sentezlerdir. IBX ile tek basamakta ve kolay gerçekleşen tepkimelerle α,β -doymamış karbonil bileşikleri sentezlenmiştir.



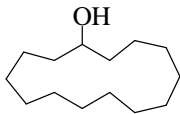
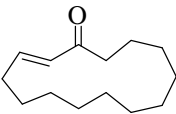
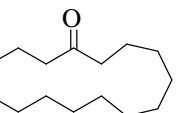
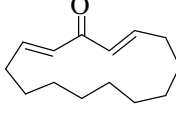
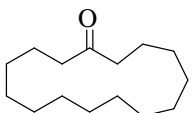
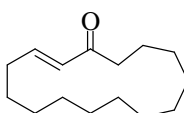
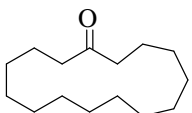
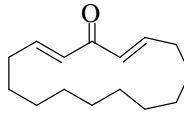
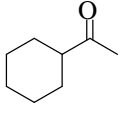
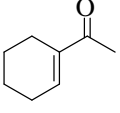
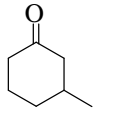
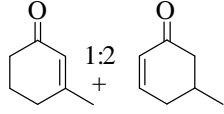
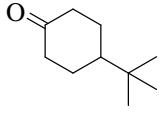
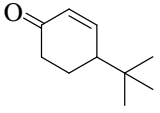
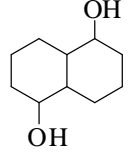
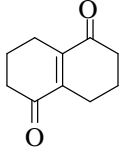
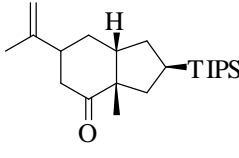
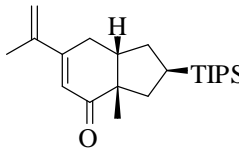
Şekil-2.57. α,β -doymamış karbonil bileşiklerinin IBX ile eldesi

Bu sentezlerin ilk denemesi siklooktanol ile yapılmıştır. Ürün **a**, florobenzen(ya da toluen)-DMSO (2:1) karışımında, 2 eq. IBX ile 55 °C'ta, 3 saatte ve %77 verimle elde edilmiştir(Şekil-2.57.). Ürün dienon **b** eldesiyle de şartlara dikkat edilmiştir. 4 eq. IBX ile 85 °C'ta, %80 verimle ürün **b** ürün elde edilmiştir. Bu yöntemin verimleri genellikle yüksek olmuştur.

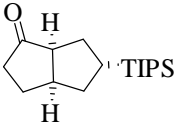
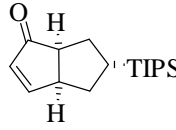
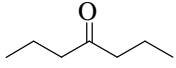
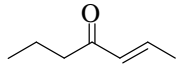
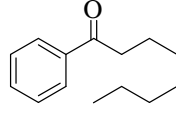
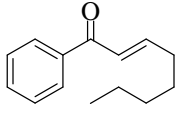
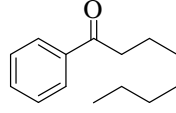
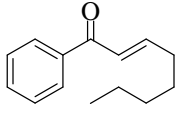
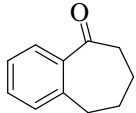
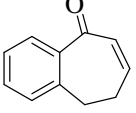
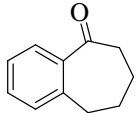
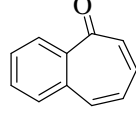
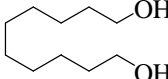
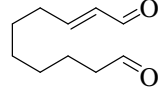
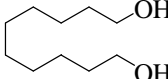
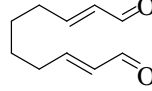
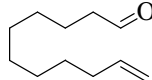
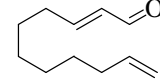
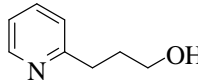
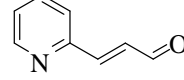
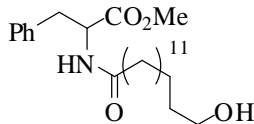
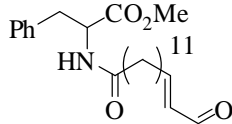
Tablo-2.2’de gösterilen yan grupların toleranslarının dikkate değer olduğu görülmüştür. Dehidrojene steroidal ve terpenoid sistemler(1-5, Tablo-2.2) doymamışlığın ileri götürülmesinde direnç sağlarlar.(2 ve 4, Tablo-2.2). 6 üyeli yapılar, 5’li halkalardan daha hızlı(3 ve 4, Tablo-2.2) okside olmakta ve şelale oksidasyonuna uygundur.(5’te 3 oksidasyon birden). Küçük(6-8 ve 14-16) ve büyük(9-13) ketonlar ve alkoller kolaylıkla kontrollü olarak oksitlenebilirler. Karbonil sistemlerinin α ve β karbonlarında substituentleri, tepkimeyi engellemiyor ve verimliliği azaltmıyor.(14(α), 15(β) ve 18(β)). 17’deki dekalindiolün tandem oksidasyonunda %52 verimle dienona dönüşmesi dikkat çekici. 5 üyeli halka komplekslerinin(18) ve basit asiklik substratların(19 ve 20) oksidasyonu akıcı biçimde devam ediyor. Tepkime, steroidlerde görülen farklı yerlerdeki doymamış karbonların gösterdiği gibi(23 ve 24) kolaylıkla kontrol edilebilir. Primer alkoller, uygun α , β -doymamış aldehitlere oldukça elverişli bir şekilde dönüşürler ve bu da bir tür kontroldür.(26). Tepkime, azot temelli fonksiyonel gruplara dayalı yapılar(27 ve 28) içinde yürür. IBX yumuşak bir asit olduğundan, asitlik etkisi ve temel katılmadaki etkisi incelenmiştir. Katalizör olarak p-TsOH katılması tepkime hızında önemli bir artışa neden olmuştur(21). Pridin katılması(1 eq.) hızı azalttı fakat verimi etkilememiştir(11)(Nicolaou vd. 2000).

ÖRNEK	ALKOL ya da KARBONİL	ÜRÜN	ŞARTLAR	VERİM
1			24 saat 65°C 1.5 eq.	80
2			48 saat 85°C 4 eq.	71
3			24 saat 70°C 1.5 eq.	84
4			48 saat 85°C 4 eq.	72
5			12 saat 85°C 6 eq.	68
6			2 saat 65°C 2.3 eq.	88
7			4 saat 60°C 2 eq.	83
8			24 saat 80°C 3 eq.	74

Tablo-2.2. IBX ile karbonil bileşiklerinin oluşumu ve α,β -doymamışlık eldesi

ÖRNEK	ALKOL ya da KARBONİL	ÜRÜN	ŞARTLAR	VERİM
9			24 saat 65°C 2.3 eq.	85
10			24 saat 85°C 4 eq.	71
11			24 saat 65°C 3 eq. IBX/ 1 eq. pyr.	80
12			24 saat 85°C 4 eq.	69
13			4 saat 75°C 2 eq.	85
14			10 saat 65°C 2 eq.	76
15			2 saat 70°C 1.5 eq.	89
16			18 saat 85°C 1.5 eq.	52
17			36 saat 85°C 4 eq.	85

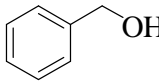
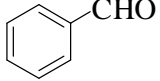
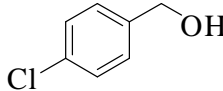
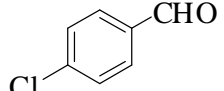
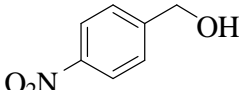
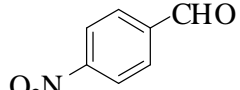
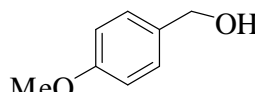
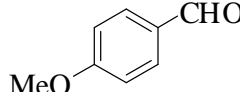
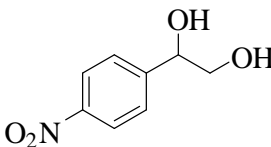
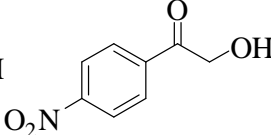
Tablo–2.2. IBX ile karbonil bileşiklerinin oluşumu ve α,β -doymamışlık eldesi

ÖRNEK	ALKOL ya da KARBONİL	ÜRÜN	ŞARTLAR	VERİM
18			12 saat 85 °C 2 eq.	87
19			3 saat 65 °C 1.3 eq.	83
20			48 saat 85 °C 6 eq.	55
21			8 saat 85 °C 6 eq. IBX/ 3 eq. p-TsOH	56
22			72 saat 70 °C 2 eq.	58
23			24 saat 85 °C 4 eq.	60
24			24 saat 85 °C 5 eq.	78
25			12 saat 70 °C 8 eq.	40
26			12 saat 80 °C 2 eq.	58
27			12 saat 70 °C 4 eq.	84
28			12 saat 65 °C 2.5 eq.	86

Tablo–2.2. IBX ile karbonil bileşiklerinin oluşumu ve α,β -doymamışlık eldesi

IBX, p-TsOH gibi başka katalizörlerin varlığında da tepkime vermiştir. β -siklodekstrinin su/aseton karışımı içinde katalizlediği tepkime oda sıcaklığında çok kolay meydana gelmiştir. Bu tepkimede en çok dikkat çeken, bu oksidasyon prosesinin DMSO olmaksızın işlenesidir. Bu çalışma ile daha önceleri sanılanın aksine, DMSO bulunmadan da IBX'in çözülüp oksidasyona girebileceği görülmüş oldu.

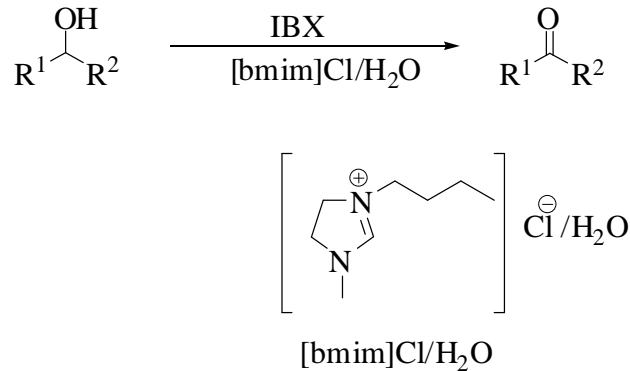
β -siklodekstrin ile yapılan çalışmalara, metoksi, metilendioksi, nitro, hidroksi ve vinil fonksiyonelleri içeren maddelerde eklenerek yan grupların etkileri de gözlenmiştir. Bu grupların etkisi bulunduğu fakat verime önemli etkileri bulunmadığı görülmüştür(Surendra vd. 2003).

ÖRNEK	ALKOL	ÜRÜN	VERİM
1			96
2			98
3			90
4			96
5			85

Tablo–2.3. β -siklodekstrin katalizörlüğünde IBX ile oksidasyon

Proses, 0.1 mmol β -siklodekstrin 15mL su içinde çözülmesi ve 2 mL aseton içinde çözünen 1 mmol alkolün katılması ve daha sonra da 1mmol IBX'in katılmasıyla başlatılmış, 12 saat oda sıcaklığında karıştırılarak oksidasyonun tamamlanması beklenmiştir. Daha sonra standart saflaştırılma işlemleriyle ürünler ayrılmıştır. β -siklodekstrin katalizörlüğünde gerçekleştirilen oksidasyon verimleri %85 ile %98 arasında değiştiği gözlemlenmiştir. Tepkime sonrası ele geçen IBA'in yeniden IBX'e çevrilebileceği ortaya çıkmıştır.

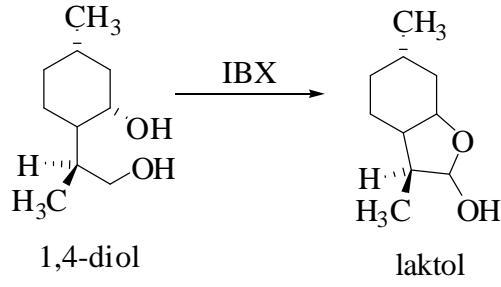
IBX oksidasyonları DMSO dışında başka çözücü ortamlarında da gerçekleştiği biliniyor. Bu çözücülerden biri de 1-bütül-3-metil-imidazolyum klorid ve su karışımıdır. Bu çözücü ortamında oksidasyon, oda sıcaklığında ve kısa süre içerisinde gerçekleştirilmiştir. Primer ve sekonder alkoller, 1,2-dioller ve benzilik alkoller çok kolay ve yüksek verimlerde oksitlenebilmiştir(Liu vd 2003).



Şekil-2.58. [bmim]Cl/H₂O içinde oksidasyon

2.4.3. IBX ile Oksidatif Kapanma Tepkimeleri

Doğal terpenoidlerin sentezlerinde, primer-sekonder 1,4-diolden laktol bileşiğinin sentezinde IBX kullanılmadan önce sorunlar yaşanmıştır(Şekil-2.59).



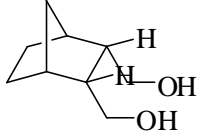
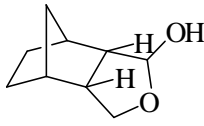
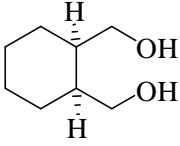
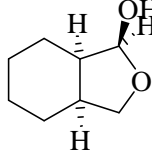
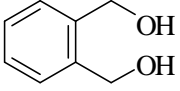
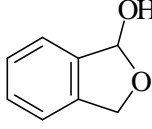
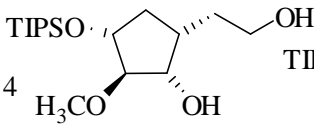
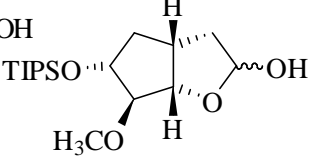
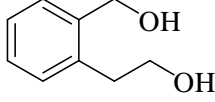
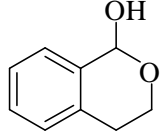
Şekil-2.59. 1,4-Diollerden oksidatif laktol eldesi

Diollerden bir adımda laktollere geçiş için seçici bir oksidasyon reaksiyonu gerekmişti. Önceki çalışmalarda, primer ve sekonder alkollerden aldehit ve ketonlara, oda sıcaklığında IBX ile 1-5 saat arasında geçilebildiğinden bahsedilmişti. 1,2-diollerin α -karbonillere ya da α -hidroksi karbonillere kolayca okside edilebildiğinden de söz edilmişti. Bundan da 1,4-diol bileşiğinin, laktol oksidasyonunun DMSO içindeki IBX ile olabileceği düşünülmüştür. Bu maddede denendi ve sadece bu madde ile sınırlı olmadığı da görülmüştür.

1,2-diol, DMSO içindeki IBX ile 23 $^{\circ}\text{C}$ 'ta 2 saat muamele edilmiştir. Ürün silikajelde diklormetan ile ayrılmış ve %81 verimle γ -laktol elde edilmiştir.

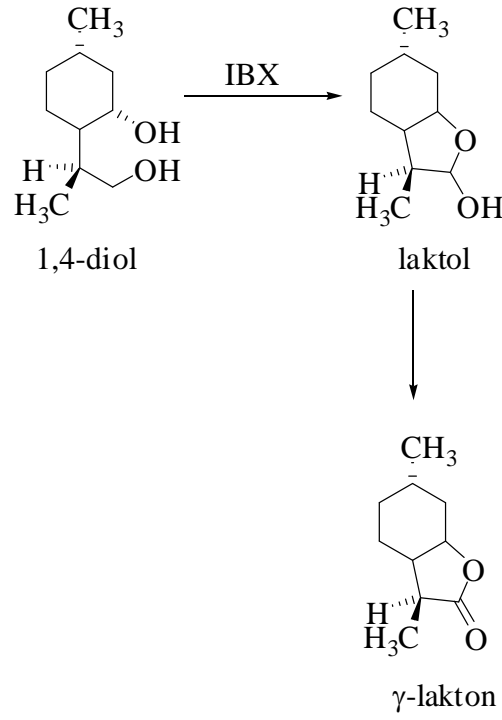
Laktoller kolaylıkla laktonlara oksitlenmişlerdir.

1,4-diollerin γ -laktollere oksidasyonu başka maddelerle de denenmiş ve iyi sonuçlar elde edilmiştir. Tablo-2.4'te görüldüğü gibi verimler genellikle iyi ve oksidasyon kayda değer şekilde laktonlara ilerlememiştir. 5'te (Tablo-2.4) görülen benzilik primer alkolün, diğer alkole göre daha kolay okside olduğu görülmüştür. 1,5-diollerden, δ -laktoller meydana gelebildiği de görülmüştür (Corey vd. 1995).

ÖRNEK	DİOL	LAKTOL	VERİM
1			82
2			88
3			80
4			60
5			78

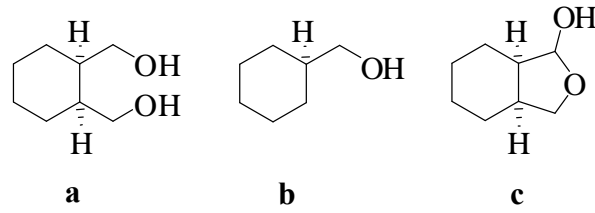
Tablo-2.4. 1,4-Diollerin ve 1,5-Diollerin oksidasyonu

1,4-diol, %80 verimle γ -laktol dönüşmüştür. IBX'in bu yeteneğine rağmen birçok oksidant gibi IBX daha ileriki ürün olan laktonun oluşmasını sağlamamıştır. Buradan çıkarılan, bu olayın az basamakla iyodik ester oluşumu ve karbonil oluşumu eliminasyonu ile yürüdüğüdür(Şekil-2.60)



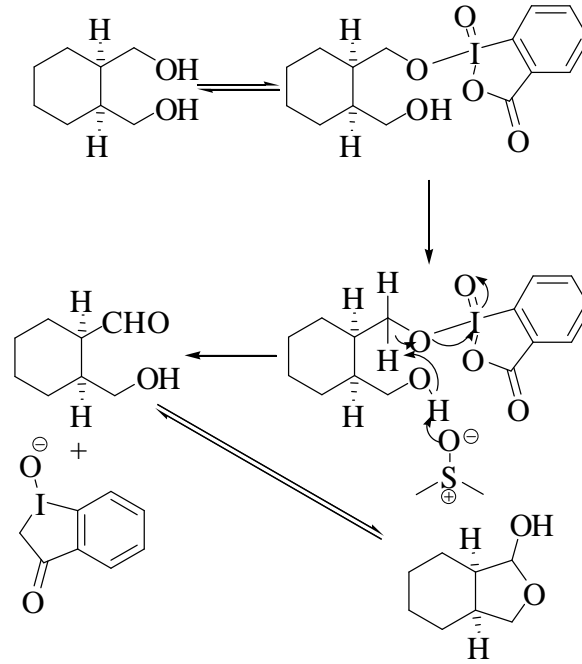
Şekil-2.60. 1,4-Diolden laktol eldesi

Şekil-2.61'deki **a**, **b**, **c** bileşiklerinin oksidatif aktiviteleri birbirlerine göre kıyaslandığında, oran sırasıyla, 40:4:1 olarak bulunmuştur.



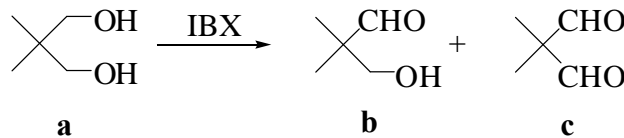
Şekil-2.61. Oksidatif etkinliği araştırılan maddeler

1,4-diolden, IBX ile oluşturduğu geçiş hali ve daha sonra oluşan laktol bileşiğinin oluştuğu mekanizmayı izlersek, ilk basamağın tersinir olduğunu görürüz. Sonraki basamak tersinir değil. Karbonil oluşumu eliminasyonunda muhtemelen 1,4-diolün diğer hidroksil grubunun da yardımı olmuştur. Bu yan grupların göreceli olarak hız oranını, mono alkollere göre 10'a katlamıştır. Bu oksidasyon, daha ilerideki zor aşama olan lakton oluşumuna göre 40 kat daha hızlıdır.



Şekil-2.62. 1,4-Diollerden γ -Laktollerin eldesi mekanizması

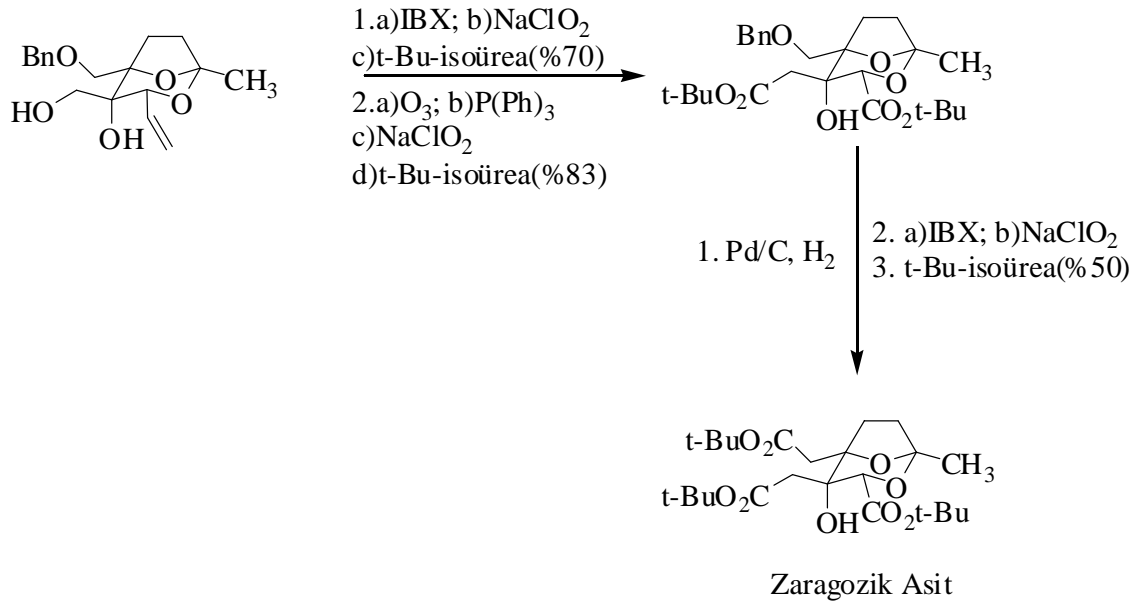
1,3-Diollerden mono karbonil oluşumu, 1,4-diollerden karbonil oluşumuna göre oldukça düşük ve seçici. Yine aynı mekanizma taslağı üzerinde, Şekil-2.63'deki 1,3-diolün, 1 eq. IBX ile oksidasyonunda **a**, **b** ve **c** bileşiklerinin oranı sırasıyla 1:8:1 olarak bulunmuştur(Corey vd. 1995).



Şekil-2.63. 1,3-Diollerin oksidasyonu

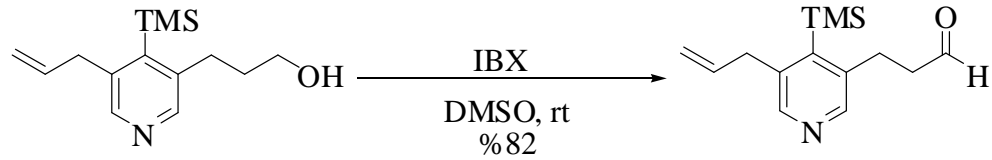
2.4.4. Toplam Sentez Çalışmalarında IBX ile Hidroksil Gruplarının Oksidasyonu

IBX ile daha kompleks bileşiklerde zor olan oksidasyon basamakları da gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalardan biri de Zaragozik Asit'in eldesidir. Zaragozik asit eldesinde geçilmesi güç olan son iki basamak IBX'in seçiciliği sayesinde kolayca geçilmiştir(Hedge vd 1997).



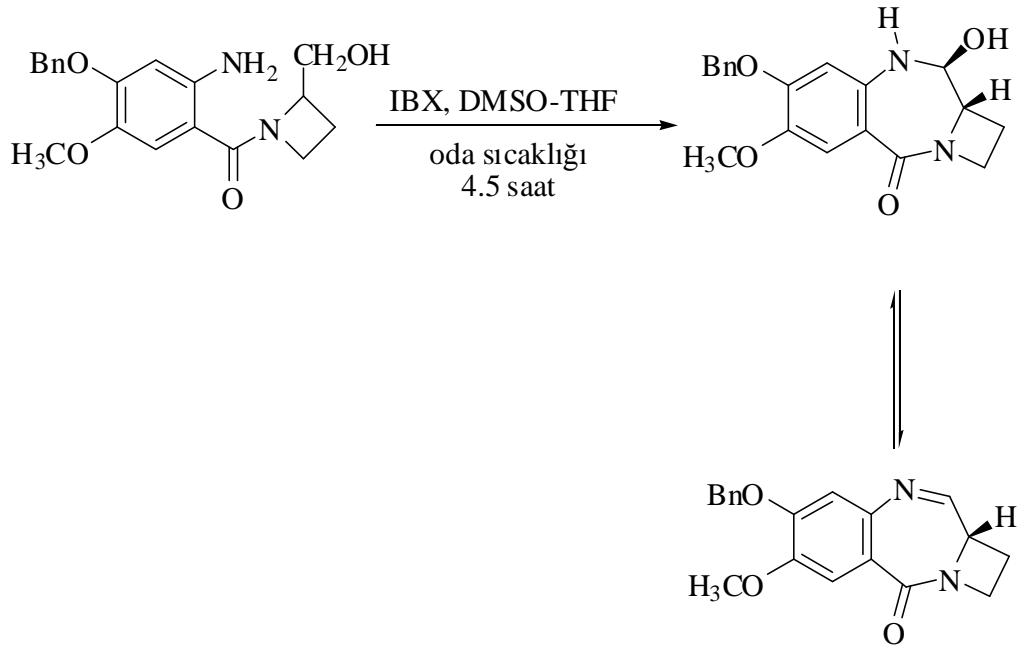
Şekil-2.64. Zaragozik Asit eldesinde son iki basamak

IBX, loizanın C sentezinde de ara basamaklarından birinde kullanılmıştır(Beierle vd. 2003).



Şekil-2.65. Loizanın C sentezinde IBX kullanımı

Bir diğ er örnek de Novel azetido[2,1-c][1,4]-benzodiazefin(ABD) halka sisteminin sentezinde IBX'in kullanılmasıdır. Bu çalışmada dikkat edilmesi gereken, hidroksil grubunun oksidasyonundan sonra molekül yapısında bulunan amin ile kapanması ve imin oluşturmalarıdır. IBX'in diğ er oksidantlardan oldukça üstün bir oksidant oldu ğ u görüldükten sonra, amino alkolden, ABD halka sisteminin toplam sentezi içinde bu oksidantın denenmesine karar verilmiştir. Böylelikle amino alkol, 1.1 eq. IBX ile okside olarak %72'lik yüksek bir verimle karbonilamini vermiştir. Halka kapanması göreceli olarak daha yavaş ilerlemiştir. Karbonilamin, imine göre daha kararlı oldu ğ undan oluşum yüzdesi daha fazladır(Bose vd. 1997).



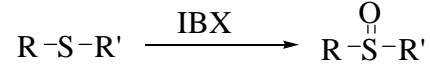
Şekil-2.66. ABD Halka Sistemi'nin sentezinde IBX kullanımı

Bu sentezde IBX'in kullanıldığı basamak bizim de çalışmamızın esasını oluşturdu. Bu basamakta sadece hidroksil grubu okside olmamaktadır. Tek kaptaki önce alkol grubu okside olmakta, sonra amin ile bağlanarak imin oluşmaktadır. Eğer bu, başka maddelerle de gerçekleştirilebilirse, organik kimya için gerçekten önemli ve kullanışlı bir sentez yöntemi doğacağını düşündük.

2.4.5. Kükürtlü Bileşiklerin IBX ile Oksidasyonunun Mekanizması ve Seçici Oksidasyonu

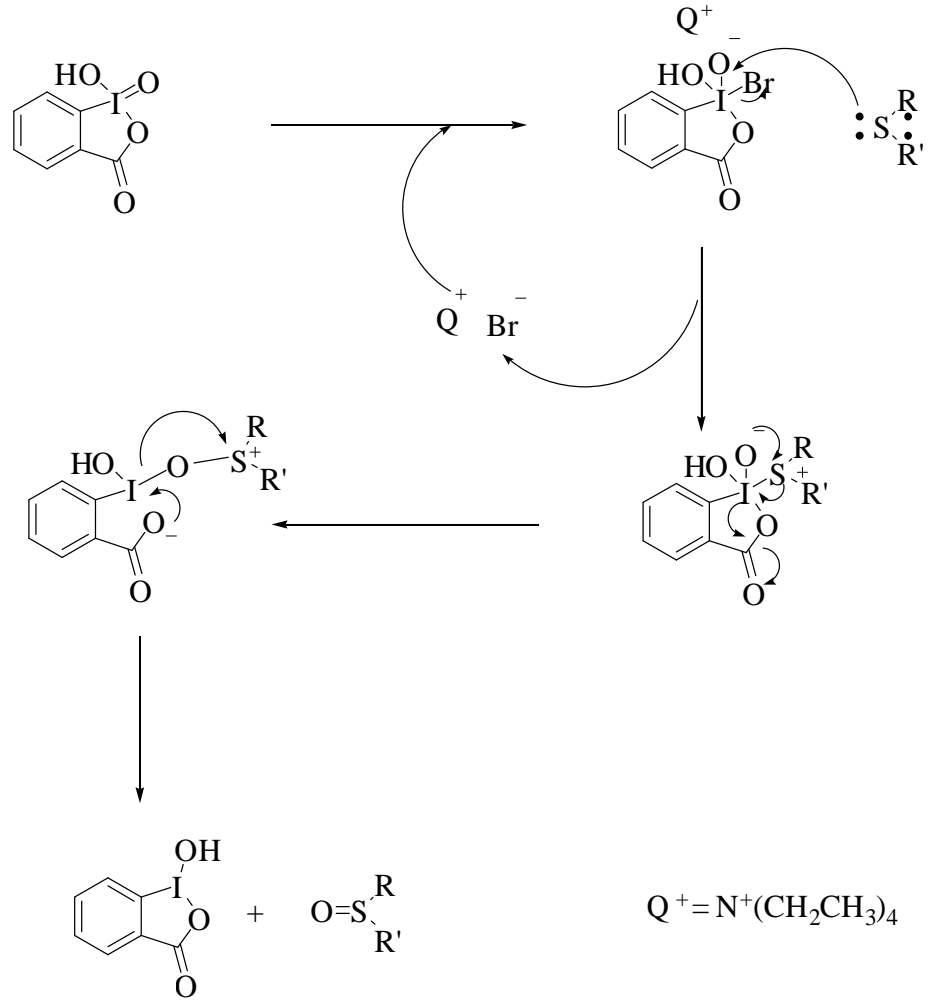
2.4.5.1. Kükürtlü Bileşiklerin IBX ile Oksidasyonunun Mekanizması

IBX ile tiyoeterlerin oksidasyonu gerçekleştirilebilmektedir.



Şekil-2.67. Tiyoeterlerin sülfürlere oksidasyonu

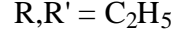
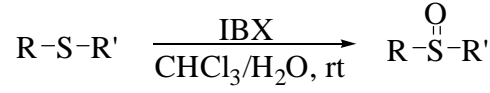
Tiyoeterlerin IBX ile oksidasyonu, alkollerin oksidasyonu gibi hidrojen eliminasyonu içermez fakat tiyoeterlerin kükürdünün nükleofilik saldırısı alkollere benzer ve bu tepkimenin mekanizması Şekil-2.68'de görülmektedir.



Şekil-2.68. *Tiyoeterlerin sülfünlere oksidasyonu mekanizması*

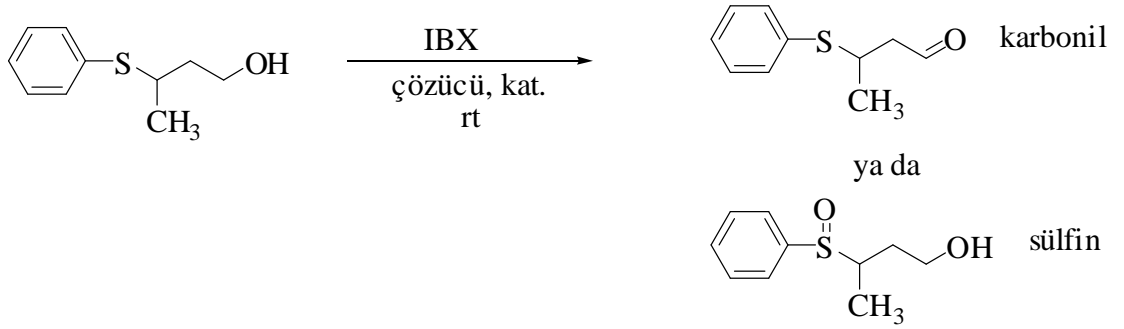
2.4.5.2. IBX ile Kükürtlü Bileşiklerin Seçici Oksidasyonu

Tiyoeterler sülfünlere, tetraetilamonyum bromid (TEAB) katalizörlüğünde IBX ile kolayca oksitlenebilirler. TEAB, tepkime süresini çok büyük ölçüde kısaltmaktadır. Bununla beraber, TEAB'ın yüzde mol oranının %5'ten fazla olması hızda önemli bir değişikliğe yol açmamaktadır. Aşağıdaki örnekte, kloroform/su karışımında 18 saatte gerçekleşen tepkime %5 TEAB katalizörlüğünde 20 dakikada gerçekleşmektedir. Mol oranı %100 alındığında ise süre sadece 5 dakika kısalarak 15 dakikaya inmiştir.



Şekil-2.69. Tiyoeterlerin sülfünlere oksidasyonunun genel gösterimi

Ayrıca hidroksil grubu gibi bir yan grubun bulunması ya da esas oksidasyonu istenen grubun hidroksil grubu olması durumunda, kimyasal seçiciliği sağlanabilmiştir(Shukla vd 2003).



Şekil-2.70. Çözücü değişimi veya TEAB eklenmesi ile ürünlerin değiştiği kimyasal seçici özelliği olan tepkime

IBX'in TEAB ile kullanıldığında göstermiş olduğu seçicilik Tablo-2.5'te gösterilmiştir.

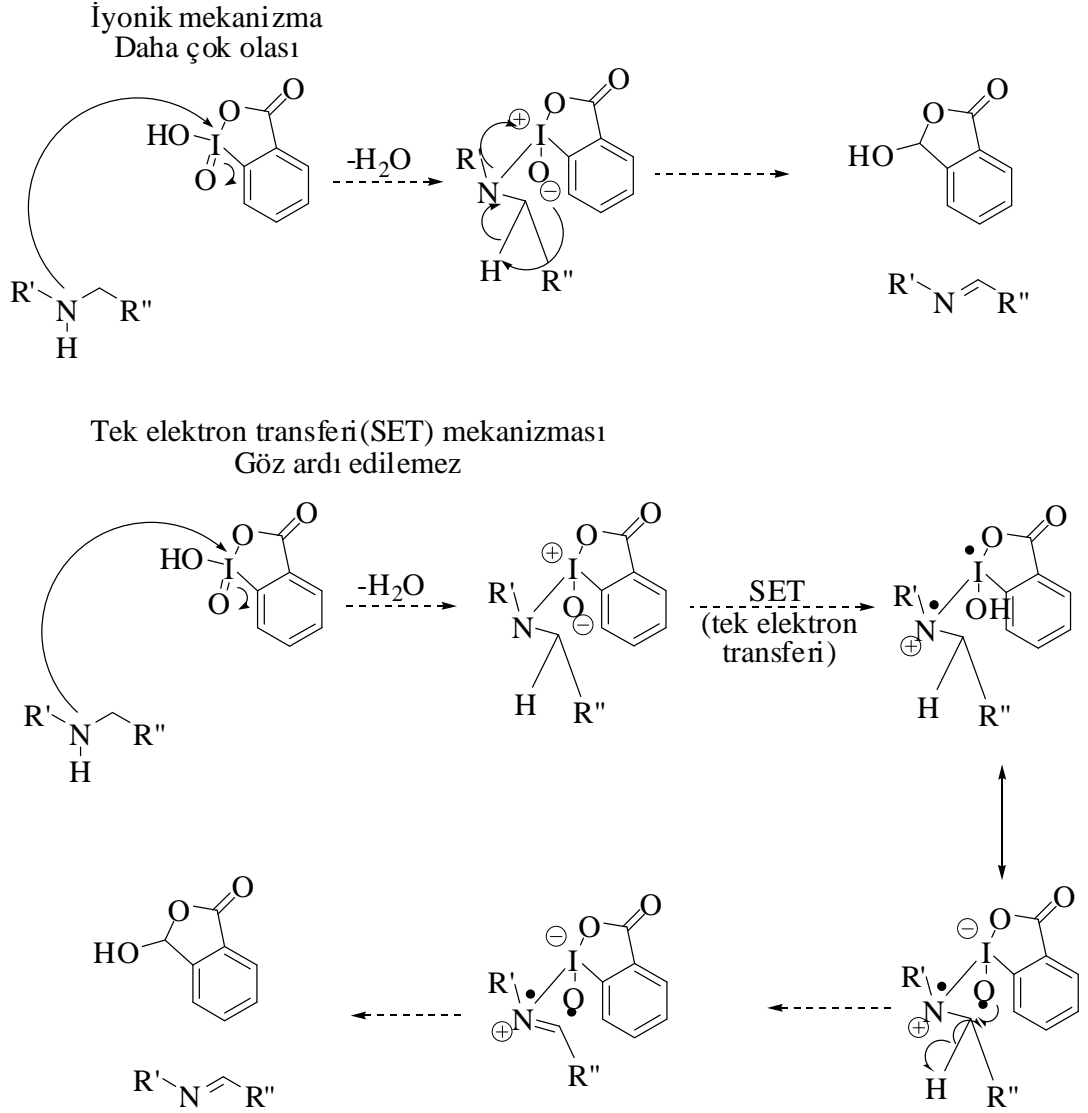
ÖRNEK	ÇÖZÜCÜ	TEAB mol%	ZAMAN	ÜRÜN	VERİM
1	DMSO/aseton(8:2)		3 saat	karbonil	0
2	DMSO/aseton(8:2)	5	1 saat	karişım	96
3	CHCl ₃ /H ₂ O		24 saat	karişım	0
4	CHCl ₃ /H ₂ O	5	30 dakika	sülfün	97

Tablo-2.5. Çözücü değişimi veya TEAB eklenmesi ile ürünlerin değişimi

2.4.6. Aminlerin IBX ile Oksidasyonunun Mekanizması ve Oksidasyon Tepkimeleri

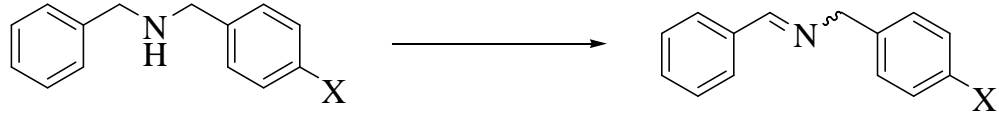
2.4.6.1. Aminlerin IBX ile Oksidasyonunun Mekanizması

Aminlerin IBX ile oksidasyonu için iki mekanizma gösterilmiştir.



2.4.6.2. Aminlerin IBX ile Oksidasyonu

Aminlerin IBX ile oksidasyonu ile yüksek verimlerde iminler elde edilebilmiştir. Çalışmalarda kullanılıp iyi sonuç alınmış örnekler sekonder aminlerdir. Primer aminlerle yapılan çalışmalarda izole edilemeyen ürün karışımları elde edilmiştir.



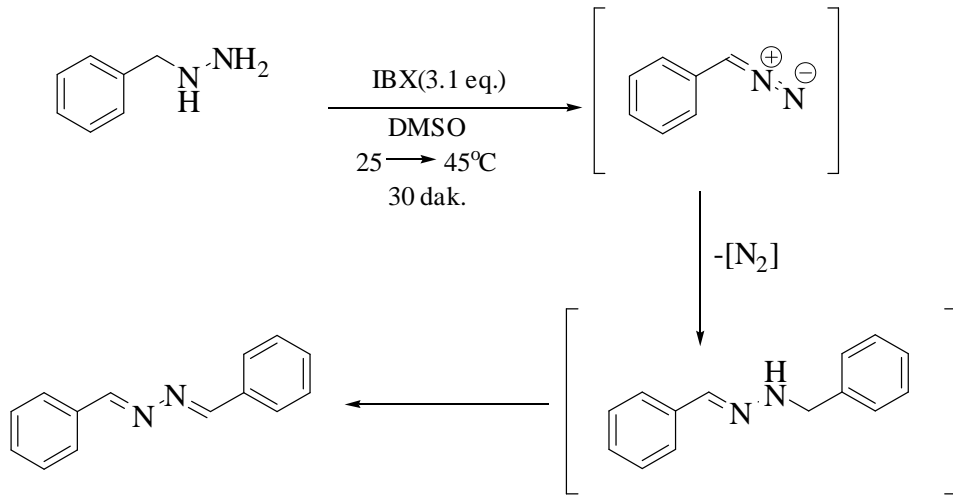
X=H verim = %83

X=Br verim=%81

X=OMe verim=%95

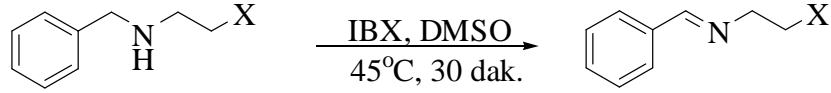
Şekil–2.72. Sekonder aminlerin IBX ile tepkimesi

Hidrazinin IBX ile oksidasyonu çift oksidasyon üzerinden yürür ve dimerik ürün vermiştir. Ekvivalent olarak fazla alınan IBX, biri karben diğeri amin olan ara haldeki amini de yükseltgeyerek dimerik ürünün oluşumunu sağlamıştır.



Şekil–2.73. Hidrazinin IBX ile oksidasyonu

Sekonder aminlerin IBX ile oksidasyonunun verimi yan grupların etkisiyle değişmiştir. IBX'e ilgisini bildiğimiz hidroksil grubu içeren sekonder aminlerde, alkol grubunun yükseltgenmesi ve karbonil oluşumu da mümkün. Ama yine de bu olay verimi çok düşürmemiştir. Görülen o ki, IBX'in tercih ettiği grup sekonder amin grubu olmuştur(Nicolaou vd 2003).



X=OH verim=79

X=CN verim=89

Şekil-2.74. Sekonder aminlerin oksidasyonunda hidroksil yan grubunun etkisi

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

5-amino-1-pentanol	Aldrich
Sikloheptanol	Aldrich
2-aminobenzil alkol	Aldrich
Anilin	Aldrich
Siklopentanol	Aldrich
1,2-diaminosikloheksan	Aldrich
Okzan	Aldrich
2-iyodobenzoik asit	Fluka
IBX	Sentez
Sodyum sülfat	Aldrich
Sodyum tiyosülfat	Fluka
Sodyum bikarbonat	Fluka
Silikajel 60(0.063–200 mm)	Merck
Silikajel GF ₂₅₄	Fluka
Dimetil sülfoksit	Merck
Etilasetat	Atabay
Hekzan	Merck
Dietil eter	Merck
Kloroform	Merck
Diklormetan	Merck
Etanol	Atabay
Asetik asit	Merck
Petrol eteri	Merck

3.2. Kullanılan Gereçler

MANYETİK KARIŞTIRICILI CEKETLİ ISITICI: Elektromantle MA Solid State Stirrer.

MANYETİK KARIŞTIRICILI ISITICI: Chittern Scientific Hotplate Magnetic Stirrer HS31, 10 kademeli hız, 5 kademeli sıcaklık ayarı.

SU BANYOSU: Büchi Waterbath B-480, 100 °C'ye ayarlanabilen termostat.

ROTEVAPORATÖR: Büchi Rotavapor R-114

TERAZİ: Sartorius BL610, maksimum 610 g., 0.01 g. hassasiyetli

VAKUM ETÜVÜ: Nüve EV 018.

VAKUM POMPASI: Edwards E2M2, yüksek vakum pompası.

UV LAMBA: Min UVIS 254/366 nm.

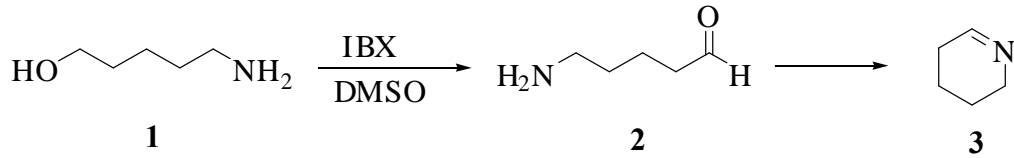
ETÜV: Nüve FN500, maksimum 300 °C'ye ayarlanabilen termostat, dijital sıcaklık ve zaman ayarlı program panosu.

I.R. SPEKTROMETRESİ: Shimadzu IR-470 Infrared Spectrophotometer

NMR SPEKTROMETRESİ: Varian, 1H , ^{13}C . 300 MHz

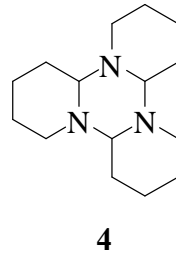
3.3. Çalışmalarda Kullanılan Yöntemler

Çalışmalarda, daha önceden yapılan çalışmalar ve yayınlar ışığında, alkollerin oksidasyonu ve aminlerle katılma tepkimesi vermesi şeklinde gerçekleşmesi beklendi. Bunun için, bir alkol ve ondan ayrı olan bir amin bileşiği (ki onlar primer aminler) IBX ile DMSO ve DMSO ile başka çözücülerin karışımları içinde tepkimeye sokuldu, ya da içinde hem alkol hem de amin grubu içeren amino alkoller, yine aynı çözücü ortamlarında tepkimeye sokuldu. İlk çalışma 5-amino-1-pentanolün IBX ile DMSO içinde oksidasyonu oldu. (1) numaralı bileşikten (2) ve (2) numaralı bileşikten de (3) numaralı bileşiğin olması beklendi.



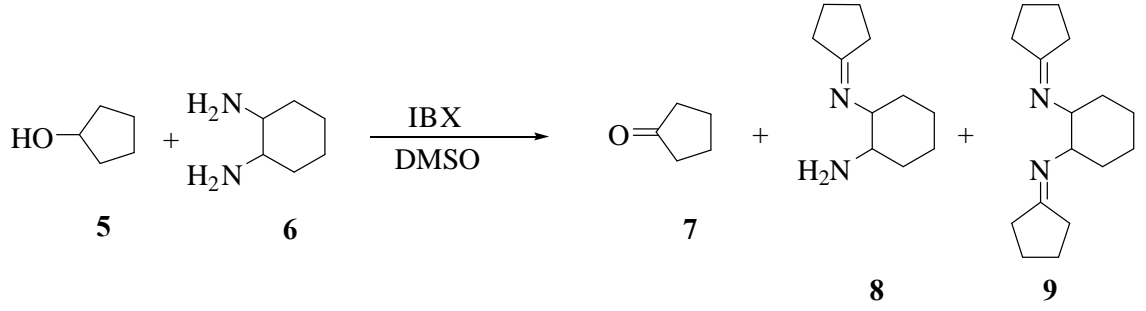
Şekil-3.1. 5-amino-1-pentanolün IBX ile oksidasyonu.

Bir olasılıkta ürün (3)'ün trimerine dönüşmesiydi(4).



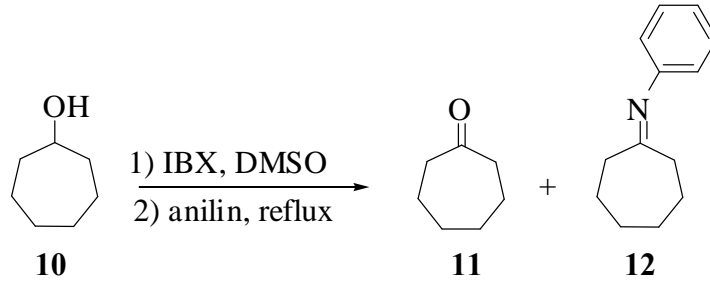
Şekil-3.2. 2,3,4,5-tetrahidropridinin trimer hali

Sonraki çalışmada, siklopentanol(5) ile 1,2-diaminosikloheksan'ın(6) IBX ile olan tepkimesi incelendi. Olası ürünler, (7), (8) ve (9)'dur.



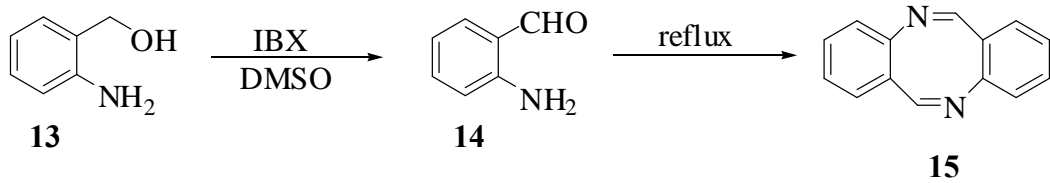
Şekil-3.3. Siklopentanol ve 1,2-diaminosikloheksanın IBX ile tepkimesi

Sikloheptanol(10) ile anilinın IBX ile tepkimesi üçüncü çalışma oldu. Diğerlerinden farklı olarak önce sikloheptanol IBX ile tepkimeye sokuldu, sonra anilin eklenerek imin oluşması için tepkimeye sokuldu. Olası iki ürün beklendi.



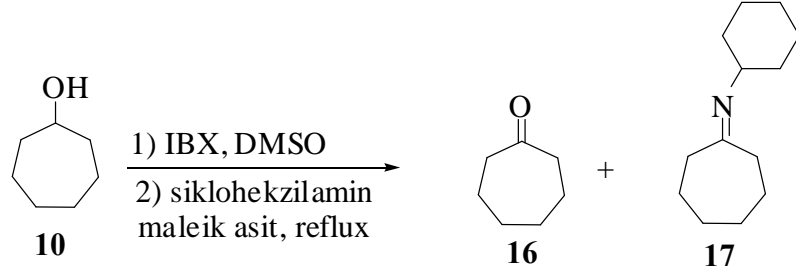
Şekil-3.4. Sikloheptanolün IBX ve anilinle olan tepkimeleri

Dördüncü çalışma, 2-aminobenzil(13) alkolün IBX ile tepkimesi oldu. Beklenen ürün (14) ve (15) numaralı bileşiklerdir.



Şekil-3.5. 2-aminobenzil alkolün IBX ile tepkimesi

Beşinci çalışma, yine sikloheptanolün oksidasyonunu gerektiriyordu. Bu sefer amin bileşiği olarak sikloheksilamin kullanıldı. Sikloheksilamin de tıpkı anilin gibi, IBX ile sikloheptanolün oksidasyonu tamamlandıktan sonra karışıma eklenerek reflux edildi. Sikloheksilamin zayıf bir baz olduğundan pH'ı düşürmek için bir asit ilavesi gerekiyordu. Hem pH'ın düşmesi hem de tepkimeyi katalizlemesi için bu denemede maleik asit kullanıldı. Bu tepkimelerden de iki ürün çıkması beklendi.



Şekil-3.6. Sikloheptanolün IBX ile oksidasyonu ve maleik asit katalizörlüğünde imin oluşumu tepkimesi

Sözü geçen bütün tepkimeler, olası ürünlerin izole edilememesinden dolayı aydınlatılamamıştır. Primer aminler kullanıldığı zaman meydana gelen ürün karışımları ve izole edilememe problemi bu çalışmalarda da yaşanmıştır.

4. BULGULAR

Deneyel Bölüm

Deney 1. IBX Eldesi

500 mL'lik üç boyunlu bir balon, ortada mekanik karıştırıcı, yan boyunlardan birinde geri soğutucu, diğer boyunda mantar ile tıkanarak hazırlandı. 54.3 g. (88.3 mmol) okzon 200 mL su içinde çözüldü. Bu çözeltiliye 15 g. (60 mmol) o-iyodobenzoik asit (IBA) eklendi ve karıştırılarak sıcaklık 70–75 °C aralığına çıkarıldı. Bu sıcaklık aralığında 3 saat boyunca mekanik karıştırıcı ile çözeltili karıştırılarak tepkimenin gerçekleşmesi sağlandı. Sonra su banyosunda yavaş yavaş soğutularak sıcaklık 5 °C'ye kadar düşürüldü. Bu sıcaklıkta 1.5 saat karıştırılan süspansiyondan oluşan beyaz renkli kristaller süzülerek önce 6 kez 20 mL su ile, sonra da 2 kez 20 mL aseton yıkandı. Kristaller 24 saat vakum etüvünde kurutuldu. %82.4 verimle 13.95 g. (49.8 mmol) IBX elde edildi.

Deney 2. 5-Amino-1-Pentanolün IBX ile Tepkimesi

Bir manyetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerinde, 50 mL'lik balon içerisinde 0.62 g.(2.2 mmol) IBX, 5.5 mL DMSO'da(0.4 M), oda sıcaklığında çözüldü. Çözeltiye, 0.2 g.(2 mmol) 5-amino-1-pentanol katılarak iyice çözülmesi beklendi. Balonun üstüne geri soğutucu takılarak, su banyosu içindeyken sıcaklık 60 °C'ye ayarlandı ve 4 saat TLC ile gözlenerek tepkime gerçekleştirildi. Tepkime sırasında çözelti önce açık sarı renk, sonlarına doğru da şeffaf turuncu renk aldı. Tepkime sonunda karışıma 10 mL doy. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ çözeltisi eklenerek kalan IBX'in indirgenmesi için 15 dakika kadar karıştırıldı. Çöken IBA kristalleri süzüldü. Süzüntüye 30 mL doy. NaHCO_3 çözeltisi eklendi ve 3 kez 20 mL etilasetat ile ekstrakte edildi. Etilasetat fazı kuru Na_2SO_4 ile kurutulduktan sonra süzülerek bir balona alındı. Etilasetat, evaporasyonla uzaklaştırıldıktan sonra ele geçen çok az miktardaki yağimsı madde TLC ile kontrol edildiğinde 6 veya daha da fazla iç içe girmiş spotlar olduğu görüldü. Silika kullanılan kolon ve preparatif-TLC ile yapılan bütün saflaştırma işlemleri başarısız olmuş ve her hangi bir madde tek başına izole edilememiştir.

Oksidasyon, DMSO/THF içinde 70-80 °C arasında, başlangıçta IBX'in ekivalenti kadar NaHCO_3 katılması, 24 saatin sonunda 1 M HCl ile pH'ın 4-5 arasında ayarlanmasıyla denendi. Bu aşamadan sonra reflux'ın yapıldığı ve sıcaklığın 80 °C'de olduğu, 8 saat süren iki farklı deneme yapıldı. Bu çalışmalarda da, kristallendirme ve kromatografik saflaştırma yöntemleri başarısız olmuştur.

Deney 3. Siklopentanolün ve 1,2-diaminosikloheksanın IBX ile Tepkimesi

1.54 g.(5.5 mmol) IBX, manyetik karıştırıcı ısıtıcı üzerinde, 50 mL'lik bir balonda 13.75 mL DMSO ile çözüldü(0.4 M). 0.43 g(5 mmol) siklopentanol, 0.57 g.(5 mmol) 1,2-diaminosikloheksan DMSO içindeki IBX çözeltisine katıldı ve balonun üstüne geri soğutucu görevi görmesi için küçük bir düz soğutucu takıldı. Manyetik karıştırıcı üzerinde tüm maddelerin kısa süre içinde birbirleri içinde tamamen çözünmesinden sonra karışım turuncu renk aldı ve daha sonra renk koyulaşarak koyu kızıl-kahve rengini aldı. Tepkime 24 saat oda sıcaklığında gerçekleştirildi. 24 saatin sonunda karışıma 15 mL doy. tuz çözeltisi ilave edildi ve 3 kez 20 mL etilasetat ile ekstrakte edildi. Etilasetat fazı 3 kez 20 mL doy. NaHCO₃ çözeltisi ile yıkandı. Etilasetat fazından alınan örnek TLC ile kontrol edildi. 8 spot gözlemlendi. Fazla etilasetat evaporasyonla uzaklaştırıldıktan sonra yapılan silika bazlı kolonda ürün karışımından herhangi bir madde izole edilemedi. Kolona ekilmeyip saklanan kısım, önce çözücü karışımlarıyla kristallendirilmeye çalışıldı ve sonuç alınmadı. Preparatif-TLC ile saflaştırılmaya çalışılması da sonuç vermedi.

Deney 4. Sikloheptanolün IBX ve Anilin ile Tepkimesi

1.23 g.(4.4 mmol) IBX, manyetik karıştırıcı ısıtıcı üzerindeki 50 mL'lik balon içinde 8 mL DMSO ile çözüldü(0.55 M). 0.46 g.(4 mmol) sikloheptanol DMSO'daki IBX çözeltisine eklendi ve oksidasyonun tamamlanması için oda sıcaklığında TLC ile sikloheptanolün tükendiği görülene kadar manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Tamamlanan oksidasyondan sonra 0.37 g.(4 mmol) anilin karışıma eklendi. İlk başta açık kırmızı renk alan karışım kısa bir süre sonra koyu kırmızı-kahve rengini aldı. Balonun üstüne geri soğutucu takılmasından sonra ısıtılarak karışım 4 saat reflux edildi. Karışım soğutulduktan sonra, balon yüzeyine yapışmış ve temizlenmeyen reçineler oluştu. Çözelti kısmına 20 mL doy. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ çözeltisi eklendi ve çöken IBA kristalleri süzüldü. Süzüntüye 20 mL NaHCO_3 çözeltisi eklendi ve 3 kez 20 mL etilasetat ile ekstrakte edildi. Kuru Na_2SO_4 ile kurutulan etilasetat fazı bir balona alındı ve etilasetatın fazlası evaporasyonla uzaklaştırıldı. TLC ile kontrol edildiğinde çok sayıda, birbirine yapışık spot görüldü. Denenen bütün çözücü karışımlarına rağmen spotlar açılmadı. Preparatif-TLC ile yapılan saflaştırma çalışmasından da sonuç alınamadı.

Deney 5. 2-Aminobenzil Alkol'ün IBX ile Tepkimesi

0.25 g.(2 mmol) 2-aminobenzil alkol 5.5 mL DMSO ile manyetik karıştırıcılı ceketli ısıtıcı üzerindeki 50 mL balon içinde çözüldü. Arkasından 0.62 g.(2.2 mmol) IBX katılıp karıştırılmaya başlandı. IBX çok kısa bir süre içinde çözüldü ve karışım kendiliğinden ısınarak koyu kahverengini aldı. 4 saat oda sıcaklığında karıştırılmaya devam ettikten sonra bir geri soğutucu eklenerek karışım ısıtıldı ve reflux edildi. 18 saat reflux edilen karışıma, soğutulduktan sonra 15 mL doy. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ çözeltisi eklenip tepkimeye girmeyen IBX'in indirgenerek IBA kristalleri şeklinde çökmesi beklendi. Bu işlem sırasında ve öncesinde çok miktarda koyu renkli çözünmeyen reçineler çöktü. Çöken kristaller ve bu çözünmeyen reçineler süzülerek ortamdan uzaklaştırıldı. Daha sonra 15 mL doy. NaHCO_3 çözeltisi eklendi ve etilasetat ile ekstrakte edildi(3x15 mL). Etilasetat uzaklaştırılmadan önce ve evaporasyonla uzaklaştırılmasından sonra yapılan TLC kontrollerinde etilasetat:hekzan(1:1) karışımında yürütülerek 6 spot olduğu ve nispeten diğer çalışmalara göre daha iyi ayrıldığı görüldü. Fakat aynı sonuç silikajel kullanılarak hazırlanan kolonda görülmediği gibi, koyu kahverengi bu karışım tüm kolona yayılarak kolonu kirletti ve geri kazanılamadı.

Deney 6. Sikloheptanolün IBX ve Sikloheksilamin ile Tepkimesi

İmin eldesi için yapılan bu çalışmada miktarlar önceki çalışmalara göre fazla alınarak, oluşan sikloheptanonun verimi de görülmek istenmiştir. 2.8 g.(10 mmol) IBX, 18 mL DMSO ile manyetik karıştırıcılı ceketli ısıtıcı üzerindeki 50 mL'lik balon içerisinde çözüldü. 0.91 g.(8 mmol) sikloheptanol karışıma eklenerek karıştırılmaya başlandı. Geri soğutucunun balona takılmasından sonra ceketli ısıtıcının ısıtma kademesi 1'e getirildi ve karışıma bu koşullarda ısı verilerek 4 saat boyunca tepkimeye sokuldu. Sikloheptanolün tükendiği TLC ile gözlemlendikten sonra karışım soğutuldu ve karışıma 1.2 g.(12 mmol) sikloheksilamin(ekivalentçe fazlası),15 mL Toluen ve 6 eq. maleik asit eklenerek karışım Dean-STARK kapanı altında 24 saat reflux edildi. 24 saatin sonunda çözünmeyen reçinelerin oluştuğu ve hatta teflon balığın etrafını kapladığı görüldü. Sıvı faz süzülüp alındıktan sonra dietileter ile ekstrakte edildi. Dietileter fazına 20 mL. doy. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ eklendikten sonra, 2 kez 15 mL doy. NaHCO_3 ile yıkandı. Dietileter fazı kuru sodyum sülfatla kurutulduktan sonra dietileterin fazlası evaporasyonla uzaklaştırıldı. Önceki çalışmalarda olduğu gibi buradan da sonuca ulaşılamadı. Saflaştırma problemleriyle karşılaşıldı. Ham ürün karışımı imin için tepkimeye girmeyen sikloheptanon ve diğer tepkime artıklarından oluşuyor ve kalan bu kısmın verimi çok düşük(~10mg).

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Çalışmalarımıza başlamadan önce incelediğimiz literatürlerde, 1,4-diollerin oksidasyondan sonra halka kapanmasına gidip laktollerini oluşturduğunu, bu laktollerin de laktol-lakton dengesinde olduğunu, laktol yapısının daha kararlı olduğunu görmüştük. Bir de Novel azetido[2,1-c][1,4]-benzodiazefin(ABD) halka sisteminin toplam sentezinde, IBX ile gerçekleştirilen basamağında imin oluşumu söz konusuydu. Biz de alkol ve amin bileşiklerini kullandığımızda, meydana gelecek tepkimelerin ne yönde olacağını merak ettik ve çalışmamızı bu yönde oluşturduk. Beklediğimiz, alkollerin aldehit veya ketona dönüşmesinin ardından, amin ile oluşturacağı yeni aminoalkol bileşiği ya da imin bileşiği olmuştur. Keton ve aldehit oluşumunun, IBX'in seçiliği ile aminin yükseltgenmesinden daha kolay olacağını, bazı literatürlerde yapılmış olan çalışmalardan çıkardık. Bununla beraber, çalışmamıza başlamamızdan sonra yayınlanan bazı makalelerde, primer aminlerin bulunduğu ortamlarda ürün karışımları oluştuğundan ve ürünlerini izole edemediklerinden bahsediyordu. Denemelerimizi, gerek oda sıcaklığında gerekse ısı vererek gerçekleştirdiğimizde, çok hızlı meydana gelen renk değişimleri ile tepkimelerimizin gerçekleştiğini düşündük. TLC kontrollerimiz ile başlangıç maddelerimizin tükendiğini gördük. Oda sıcaklığında yaptığımız denemelerde, tepkime kabımızın ısınmasından, tepkimemizin kendiliğinden ve çok kolay bir şekilde gerçekleştiğini düşündük.

Aminoalkollerle yaptığımız oksidasyon ve imin oluşumu çalışmalarında, primer amin grubu nedeni ile her seferinde ayrılmayan ürün karışımları oluştu. Zaten bundan literatür çalışmalarında da bahsediliyordu. Bizim istediğimiz primer aminlerle olan bu sorunu yenmek ve imin oluşumu sağlamaktı.

Yine bir amin ve bir alkolün beraber kullanıldığı denemelerde de aynı sorun karşımıza çıktı. Amini sonradan eklemek istediğimizde de, reflux edilmesi veya daha düşük sıcaklıklarda tepkimeye sokulması, çözülmeyen reçinelerin oluşmasına ya da çok sayıda spotun ortaya çıkmasına neden oldu. Bu spotları oluşturan maddelerin hepsi TLC üzerinde bir ayırım sağlandığı görünse de, preparatif-TLC ve kolon ile yapılan saflaştırılma işlemlerinde aynı sonuçlar elde edilemedi. Kromatografik ayırma işlemleri dışında çözücü karışımları ile kristallendirme denendi ve sonuç alınamadı.

6. KAYNAKLAR

BEIERLE JM, OSIMBONI EB, METALLINOS C, ZHAO Y, KELLY TR. J. Synthesis of louisianin C. *J.Org.Chem.* 68: 4970–4972, 2003

BOSE DS, SRINIVAS P, GURJAR M.K. Stereospecific synthesis of a novel azetido[2,1-c][1,4]-benzodiazepine(ABD) ring system with DNA recognition potential. *Tetrahedron Letters.* 38: 5839–5842, 1997

COREY EJ, PALANI A. A method for the selective oxidation of 1,4-diols to lactols. *Tetrahedron Letters.* 36: 3485–3488, 1995

COREY EJ, PALANI A. A mechanistic model for the selective oxidation of 1,4-diols to γ -lactols by o-iodoxybenzoic acid. *Tetrahedron Letters.* 36: 7945–7948, 1995

DESS DB, MARTIN JC. Readily accessible oxidant for the conversion of primary and secondary alcohols to aldehydes and ketones. *J.Org.Chem.* 48:4155-4156, 1993

FESSENDEN RJ, FESSENDEN JS. *Organik Kimya*, 4. Baskı, 1990

FRIGERIO M, SANTAGOSTINO M, SPATORE S. A user-friendly o-iodoxybenzoic acid (IBX). *J.Org.Chem.* 64: 4537–4538, 1999

FRIGERIO M, SANTAGOSTINO M. A mild oxidizing reagent for alcohols and 1,2-diols: o-iodoxybenzoic acid (IBX) in DMSO. *Tetrahedron Letters.* 35: 8019–8022, 1994

HEDGE SG, MYLES DC. The synthesis of the zaragozic acids: equilibrium control of stereochemistry in the dioxabicyclo[3.2.1]octane core. *Tetrahedron Letters.* 38: 4329–4332, 1997

KAÇAN M. *Doktora Tezi*,1993

LIU Z, CHEN ZC, ZHENG QG. Mild oxidation of alcohols with o-iodoxybenzoic acid (IBX) in ionic liquid 1-butyl-3-methyl-imidazolium chloride and water. *Organic Letters*. 5: 3321-3323, 2003

NICALAOU KC, ZHONG YL, BARAN PS. A new method for one-step synthesis of α,β -unsaturated alcohols and carbonyl compound. *J.Am.Chem.Soc.* 122: 7596–7597, 2000

NICOLAOU KC, MATHISON CJN, MONTAGNON T. New reactions of IBX : oxidation of nitrogen and sulfur-containing substrates to afford useful synthetic intermediates. *Angew. Chem.* 42: 4077-4082, 2003

SHUKLA VG, SALGOANKAR PD, AKAMANCHI KG. A mild chemoselective oxidation of sulfides to sulfoxides using o-iodoxybenzoic acid and tetraethylammonium bromide as catalyst. *J.Org.Chem.* 68: 5422-5425, 2003

SURENDRA K, KRISHNAVENI NS, REDDY MA, NAGESWAR YVD, RAO KR. Mild oxidation of alcohols with o-iodoxybenzoic acid (IBX) in water/acetone mixture in the presence of β -cyclodextrin. *J.Org.Chem.* 68: 2058-2059, 2003

7. ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında Edirne’de doğdum. İlkokulu Edirne Yusuf Hoca İlkokulu’nda, ortaokulu Edirne Mimar Sinan Ortaokulu’nda, liseyi Edirne I. Murat Lisesi’nde bitirdikten sonra, 1996 yılında Trakya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nü kazandım. 2000 yılında bu bölümü bitirdim ve aynı yıl Kimya Bölümü Anabilim Dalı Organik Kimya Yüksek Lisans Programı’na başladım. 2005 yılında Anorganik Kimya Dalı’nda araştırma görevlisi olarak atandım. Halen görevime devam etmekteyim.