

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

**İYONİK SIVI KATALİZÖRLÜĞÜNDE BAZI  
ORGANİK TEPKİMELELER ve ÖZELLİKLERİ**

**Yavuz ARIKAN**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Kimya Anabilim Dalı**

**MALATYA**

**Mayıs, 2005**

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

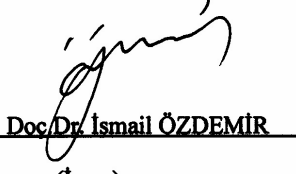
Bu çalışma Jürimiz tarafından Kimya Anabilim dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.



Prof. Dr. Engin ÇETİNKAYA

(İmza)

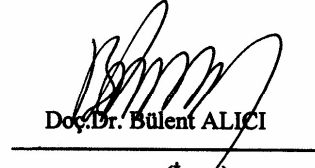
Başkan



Doç. Dr. İsmail ÖZDEMİR

(İmza)

Üye



Doç. Dr. Bülent ALICI

(İmza)

Üye

Onay

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylıyorum.

...../...../2005

(İmza)

Prof. Dr. Ali Şahin

Enstitü Müdürü

# ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

## İYONİK SIVI KATALİZÖRLÜĞÜNDE BAZI ORGANİK TEPKİMELER VE ÖZELLİKLERİ

Yavuz Arıkan

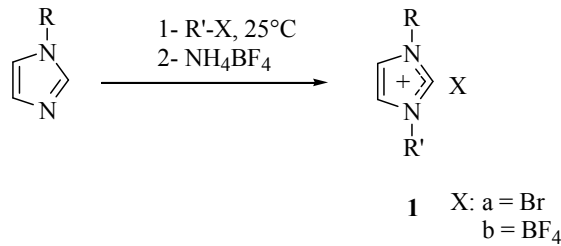
İnönü Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

50 + xi sayfa

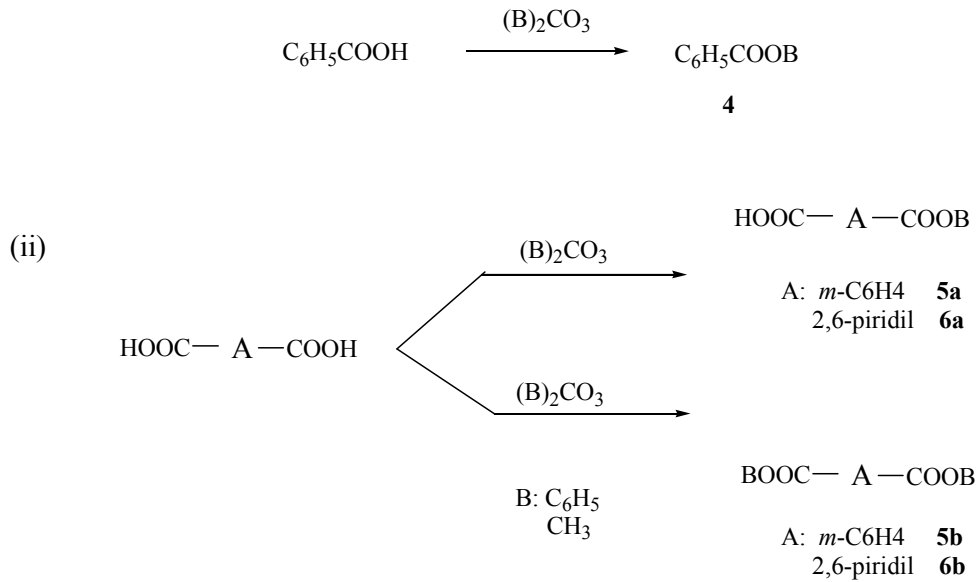
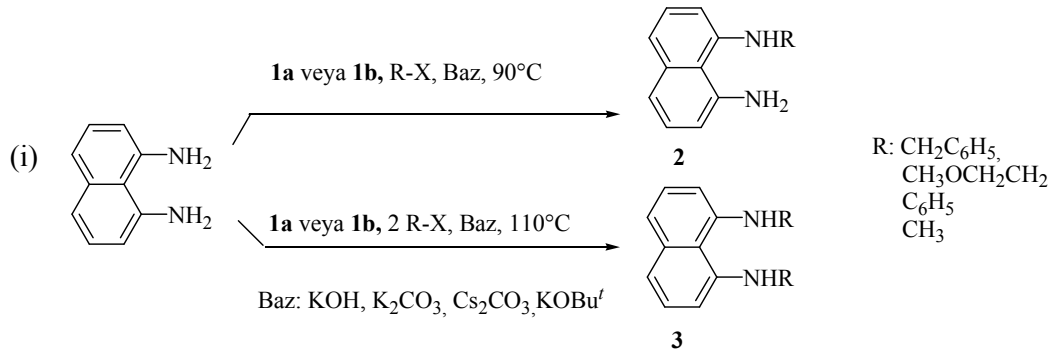
2005

Danışman: Doç. Dr. Bülent Alıcı

Düşük erime noktalarına sahip tuzlar sadece iyonlar içerir ve bunlara iyonik sıvı adı verilir. Başlangıç materyallerinin dikkatli seçilmesiyle bu tuzlar oda sıcaklığında sıvı halde bulunurlar ve bunlara genel olarak oda sıcaklığı iyonik sıvıları ya da iyonik sıvılar denir. İyonik sıvıların organik kimyada sentez amacıyla kullanılması oldukça yenidir. Bu nedenle *N,N'*-dialkilimidazolyum (**1**) tuzları, katalitik özelliklerini araştırmak ve bazı organik tepkimelerde katalizör olarak kullanılması amacıyla sentezlenmiştir.



Hazırlanan **1a**, **b** iyonik sıvıları aminlerin seçimli alkilasyonunda (i); organik asitlerin esterleşme tepkimelerinde (ii) katalizör ve çözücü olarak kullanıldı. Tepkimeler %85-95 arasında *N*-süstitüye; *N,N'*-disüstitüye aminasyon ile %90-95 arasında esterleşme verimleri ve yüksek secicilik ile dönüşümü gözlemlendi. Elde edilen ürünler <sup>1</sup>H NMR ile tanımlandı ve verimleri <sup>1</sup>H NMR veya GC ile tesbit edildi .



Anahtar Kelimeler: İyonik sıvı, imidazolyum tuzu, aminasyon, esterifikasyon, alkilleme,

## ABSTRACT

MSc.Thesis

### IONIC LIQUID CATALYZED SOME ORGANIC REACTIONS AND THEIR PROPERTIES

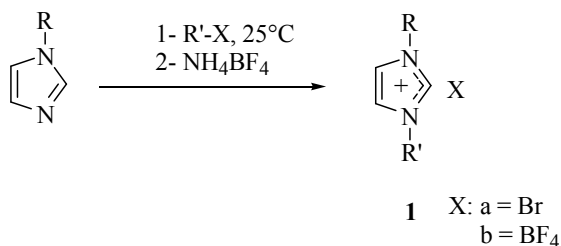
Yavuz Arıkan

Inonu University  
Graduate School of Applied Sciences  
Chemistry Division

50 + xi pages

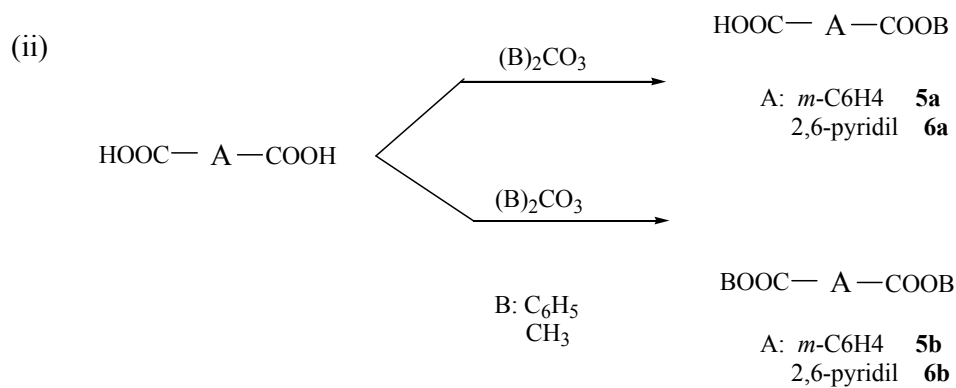
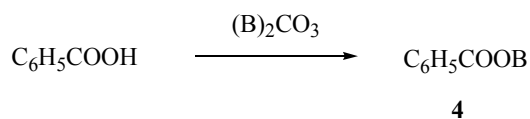
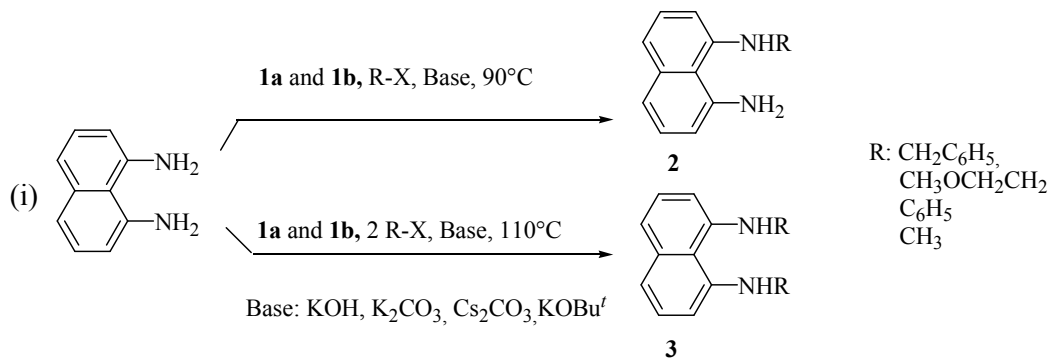
Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Bülent ALICI

Salts with low melting points contain only ions which is always in liquid form at room temperature named as ionic liquids. With the proper choice of the starting materials ionic liquid salts stay in liquid form at room temperature. The use of ionic liquids in organic synthesis is rather new, therefore *N,N'*-dialkylimidazolium salts (1) were synthesized due to their use as catalyst in organic reactions and the catalytic properties were investigated.



Prepared 1a,b ionic liquids were used as catalyst and solvent in the selective alkylation of amines (i) and esterification reactions of organic acids. (ii).The high yield of esterification was observed with *N*-substituted, and *N,N'*-disubstituted amination which

are nearly 85-90%, and 90-95% respectively, and obtained products were fully characterized with  $^1\text{H}$  NMR and the yield was found with the  $^1\text{H}$  NMR and GC analysis.



Key words: Ionic liquid, imidazolium salt, selective alkylation of amines

## TEŞEKKÜR

Bu tez konusunu öneren, çalışmalarımın her aşamasında yardım, öneri ve desteğini esirgemedi beni yönlendiren, hocam Sayın Doç. Dr Bülent Alıcı'ya;

Yapmış olduğum çalışmalar sırasında destekler ile yardımını esirgemeyen, hocam Sayın Doç. Dr. İsmail Özdemir'e;

Laboratuvar çalışmalarında her zaman bana yardımcı olan hocalarım Arş.Grv.Dr Nevin Gürbüz, Arş.Grv.Dr. Murat Yiğit, Arş.Grv.Dr Yetkin Gök, Arş.Grv. Beyhan Yiğit, Arş.Grv. Serpil Demir'e;

Laboratuvar çalışmalarım sırasında yardımlarını gördüğüm bölümümüz Anorganik Kimya Anabilim Dalında doktora yapan Sedat Yaşar'a ve değerli arkadaşlarım Sümeyya Alataş ile Neslihan Şahin'e, teşekkür ederim.

Maddi desteğinden dolayı İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine (proje no: 2004/35) teşekkür ederim.

Sağladığı sıvı azot desteği nedeniyle 7. Ana Jet Üst Komutanlığına ve Mayi Oksijen personeline, yakın desteği ve benim bu günlere gelmemde büyük yardımlarını gördüğüm sevgili aileme teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	iii
TEŞEKKÜR .....	v
İÇİNDEKİLER .....	vi
ŞEMALAR DİZİNİ .....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	x
1 GİRİŞ VE KURAMSAL TEMELLER.....	1
1.1 İyonik Sıvıların Sentezi .....	2
1.2 İyonik Sıvıların Kullanımı .....	5
1.3 İyonik Sıvılar Kullanılarak Yapılan Organik Tepkimeler .....	5
1.3.1 Diels- Alder tepkimeleri .....	5
1.3.2 Sodyum 2- naftoksidin alkilizasyonu.....	6
1.4 Geçiş Metal Ortamında Kataliz .....	6
1.4.1. Homojen katalizörlerin heterojenasyonu.....	6
1.4.2. Hidrojenasyon tepkimeleri.....	7
1.4.3. Hidroformilasyon.....	8
1.4.4. Bütadien'in Dimerizasyonu.....	9
1.4.5. Heck Tepkimesi .....	9
1.4.6. İyonik Sıvı Ortamında Esterleşme Tepkimeleri.....	10
1.4.7. İyonik Sıvı Ortamında Aminasyon Tepkimeleri.....	12
1.5 1,3-Disübstitüyeimidazolyum klorür - Kloroalüminat(III) ile Hazırlanan İyonik Sıvılar ve Özellikleri .....	14
1.6 Bmim-Kloroalüminat(III) İyonik Sıvısı İçerisindeki Organik Tepkimeler .....	16
1.6.1 Elektrofilik Sübstitüsyon.....	16

1.6.2	Kloroalüminat(III) İyonik Sıvıları İçindeki Organometalik Tepkimeler.....	17
1.7	Diamino Bileşiklerinin <i>N</i> -süstitüye veya <i>N,N'</i> -disüstitüye Alkillenmesi.....	18
1.8	Çalışmanın Amacı.....	20
2	METERYAL ve YÖNTEM.....	22
2.1	1-Metil-3-Bütülimidazolyum Tetrafloroborat [mbim] BF <sub>4</sub> Sentezi: .....	23
2.2	Genel Aminasyon Tepkimesi.....	24
2.3	Genel Esterleşme Tepkimesi .....	24
3	ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMALAR.....	26
3.1	1,8-Diaminonaftelenin Mono Süstitüsyon Tepkimesi .....	26
3.2	1,8-Diaminonaftelenin Disüstitüsyon Tepkimesi .....	27
3.3	1,8-Diaminonaftelenin İyonik Sıvı Katalizörlüğünde Alkylkarbonatlar ile Etkileştirilmesi.....	35
3.4	İyonik Sıvı Ortamında Esterleşme Tepkimesi .....	38
4	SONUÇ ve ÖNERİLER.....	42
5	KAYNAKLAR.....	44
	ÖZGEÇMİŞ.....	50

## ŞEMALAR DİZİNİ

Şema 1.2. Palladyum ve bakır katalizörlüğünde poli aminasyon .....	13
Şema 1.3 Asidik [emim]Cl-AlCl <sub>3</sub> iyonik sıvısında indolun Friedel-Crafts tepkimesi ..	17
Şema 1.4 1,8-Naftelendiamininin mono ve di alkillenmesi.....	19

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1 1,8-diaminonaftelenin mono alkillenmesi .....	29
Çizelge 3.2 1,8-diaminonaftelenin dialkillenme tepkimesi .....	30
Çizelge 3.3 1,8-diaminonaftelenin <b>1a</b> iyonik sıvı ortamında dialkillenmesi .....	31
Çizelge 3.4 DMSO ve <b>1a</b> iyonik sıvı ortamında 1,8-diaminonaftelenin alkillenmesi ...	32
Çizelge 3.5 DMSO ve <b>1a</b> iyonik sıvı ortamında 1,8-diaminonaftelenin 2- metoksietilklorür ile dialkillenmesi .....	33
Çizelge 3.6 DMSO- <b>1a</b> iyonik sıvı ortamında 1,8-diaminonaftelenin sıcaklık değişimi ile dialkillenme .....	34
Çizelge 3.7 Difenilkarbonat ve dimetilkarbonat ile iyonik sıvı ortamında 1,8- diaminonaftelenin alkillenmesi .....	37
Çizelge 3.8 İyonik sıvı ortamında esterleşme tepkime sonuçları .....	39
Çizelge 3.9 Aromatikdikarboksilik asitlerin difenil ve dietil karbonat ile etkileştirilmesi .....	40

## SİMGELER ve KISALTMALAR

RTILs	: Oda sıcaklığı iyonik sıvılar
[emim]Cl	: 1-etil-3-metilimidazolyum klorür
[emim]Br	: 1-etil-3-metilimidazolyum bromür
[bmim]Cl	: 1- <i>n</i> -bütil-3-metilimidazolyum klorür
[bmim][PF <sub>6</sub> ]	: 1- <i>n</i> -bütil-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat
[hmim]Cl	: 1- <i>n</i> -heksil-3-metilimidazolyum klorür
[heemim]Cl	: 1-(2-hidroksietiletoksi)-3-metilimidazolyum klorür
[esmim]Cl	: 1-sülfoniletil-3-metilimidazolyum klorür
[mpsim]Cl	: 1-sülfonilpropil-3-metil klorür
[emim]NO <sub>3</sub>	: 1-etil-3-metilimidazolyum nitrat
[emim]ClO <sub>4</sub>	: 1-etil-3-metilimidazolyum perklorat
<i>n</i> -Bu <sub>4</sub> PBr	: tetra- <i>n</i> -bütilfosfonyum bromür
<i>n</i> -Bu <sub>4</sub> PCl	: tetra- <i>n</i> -bütilfosfonyum klorür
<i>n</i> -Bu <sub>4</sub> NBr	: tetra- <i>n</i> -bütilamonyum bromür
(nbd)	: Norbornadien
PPh <sub>3</sub>	: Trifenilfosfin
(cod)	: Siklooktadien
(L-L)	: Çift dişli ligand
<i>p</i> -TsOH	: <i>p</i> -Toluensülfonik asit
<i>p</i> -TsNCl <sub>2</sub>	: <i>p</i> -Toluensülfonamiddiklorür
MS	: Kütle spektroskopisi
( <i>n</i> -bpy)Cl	: <i>n</i> -bütilpiridinyumklorür
Cp	: siklopentil
9-BBN	: 9-Borbisiklononan
KOBu <sup>t</sup>	: Potasyum <i>t</i> -bütoksit
e.n.	: Erime noktası (°C)
<i>o</i> -	: orto
<i>m</i> -	: meta
<i>p</i> -	: para

Me	: Metil
Et	: Etil
Bu	: Bütil
acac	: Asetilaseton
<i>p</i> -Ts	: <i>p</i> -toluensülfonil
aren	: Aromatik
NMR	: Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
DMF	: Dimetilformamit
DMSO	: Dimetilsülfoksit
THF	: Tetrahidrofuran
BINAP	: 2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftil
FID	: Alev iyonize dedektör

## 1 GİRİŞ VE KURAMSAL TEMELLER

Kimyasal tepkimeler genellikle çözücü içerisinde gerçekleşir. Çözgen kullanılmadan yapılan tepkimeler oldukça sınırlı sayıdadır. Her sıvı çözücü olmasına rağmen, sıvılardan bazıları genel olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte hem endüstri hem de akademik çalışmalarda yeşil teknolojiye geçiş giderek daha fazla önem kazanmaktadır. 1990'lı yılların başında Trost ve Sheldon [1,2] atom ekonomisi ve çevreci yaklaşım görüşleri ile kimyaya yeni kavramlar getirmişlerdir. Organik sentezlerde strateji, atık ürünleri en aza indirmek veya mümkünse yok etmektir. Bu sorun organik tepkimelerde daha fazla katalizör kullanmayı zorunlu hale getirmiştir. Organik tepkimelerde kirliliğe neden olan çözücülere alternatif çözücüler geliştirme çalışmaları daha fazla önem kazanmaktadır. Bundan dolayı son yıllarda yeni bir çözgen sistemi ilgi odağı haline gelmiştir.

Oda sıcaklığı iyonik sıvılar (RTILs), oda sıcaklığı veya yakınlarında sıvı olarak bulunan tuzlardır ve sadece iyonlar içerirler. Tuzların oda sıcaklığında sıvı olabilmesi ancak hazırlama aşamasında başlangıç reaktiflerinin dikkatli seçilmesi ile mümkün olmaktadır. İyonik sıvıların erime nokta sınırını belirleyen güvenilir bir kaynak yoktur. Oda sıcaklığı olan 20°C ila 30°C arasında eriyebilen sıvılar oda sıcaklığı iyonik sıvıları olarak tanımlanmaktadır [3].

İyonik sıvılar ilk kez 1914 yılında 12°C de eriyen  $[\text{EtNH}_3]\text{NO}_3$ 'ün sentezi ile keşfedilmiştir [3]. Bu tarihten sonra iyonik sıvılar, organik sentezlerde nadiren kullanılmışlardır. İyonik sıvıların organik sentezlerde yoğun olarak kullanılmaya başlanması ise son 15 yıl içerisinde olmuştur. Son zamanlarda ise organik sentezlerde çözgen ve katalizör olarak kullanılması artan bir ilgi ile araştırılmaktadır, ayrıca havaya ve neme karşı dayanıklı iyonik sıvıların geliştirilmesi iyonik sıvı kimyasına yeni gelişme sağlayacaktır.

İyonik sıvıların bazı fiziksel özellikleri onları sentez çalışmalarında önemli yere getirmiştir. Bunlar:

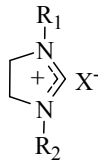
- i) *İyonik sıvılar hem organik hem de inorganik birçok bileşiği çözebilme yeteneğine sahiptir ve farklı türlerin aynı fazda bulunmalarını sağlamaktadır.*
- ii) *İyonik sıvılar zayıf koordinasyonlu türleri çözerek, koordinasyon yapamayan çözgenlere göre daha yüksek polarite sergilemektedir.*

iii) İyonik sıvılar birçok organik çözgen ile karışım oluşturabilmekte ve susuz ikili faz sistemlerine alternatif olmaktadır. Hidrofobik iyonik sıvılar su ile karışmayan polar sistemler içinde kullanılmaktadır.

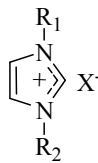
iv) İyonik sıvılar uçucu olmadıklarından yüksek vakum sistemlerinde meydana gelebilecek birçok problemi elimine eder.

## 1.1 İyonik Sıvıların Sentezi

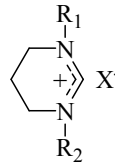
Uzun süredir bilinen 1,3-disübstitüye imidazolinyum (I), imidazolyum (II), pirimidinyum (III), benzimidazolyum (IV) ve perimidinyum (V) tuzları yaygın olarak elektronca zengin olefinlerin ve homojen katalizörlerin sentezinde başlangıç reaktifleri olarak kullanılmaktadır [4-9].



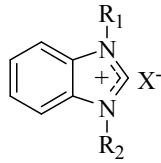
I



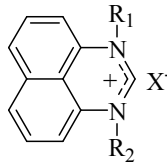
II



III



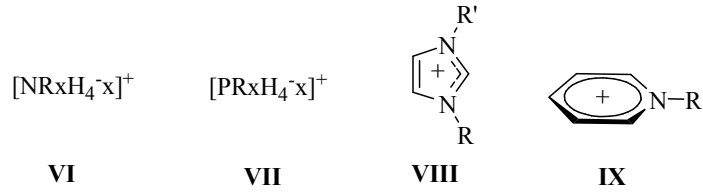
IV



V

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>= alkil, aril  
X= Cl, Br, I

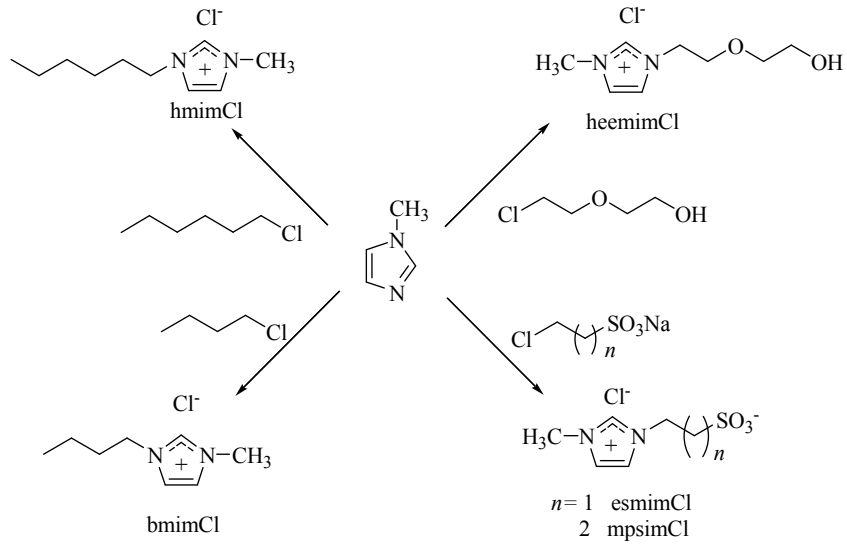
1,3-Disübstitüyeimidazolyum tuzlarından oluşan oda sıcaklığı iyonik sıvılar (RTILs) çözgen veya katalizör olarak nadiren çalışılmışlardır. Fakat günümüzde oda sıcaklığında veya yakınlarında eriyebilen pek çok tuz şeklinde iyonik sıvı bilinmektedir. Genel olarak iyonik sıvılar ya organik tuzlar veya en azından bir organik kısım içeren karışımdan ibarettir. En yaygın olarak kullanılan iyonik sıvılar alkilamonyum (VI), alkilfosfonyum (VII), N,N'-dialkilimidazolyum (VIII) ve N-alkilpiridinyum katyonları (IX)' dir [3].



İyonik sıvıları hazırlamak için iki temel yöntem vardır.

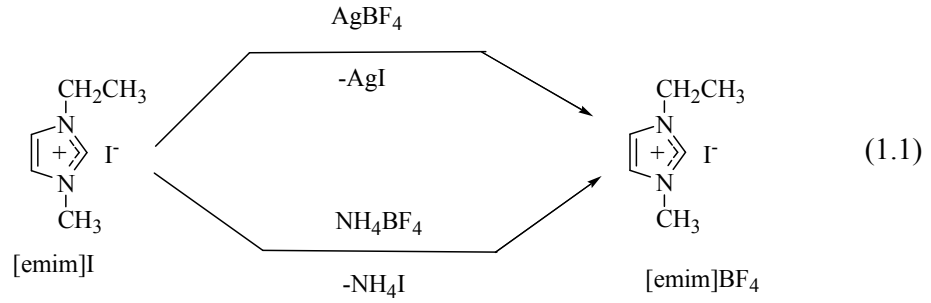
i) Organik halojen tuzlarının; gümüş, 1A grubu metalleri veya amonyum tuzlarının asit baz dengesi ile yer değişimini içermektedir. Birçok alkil amonyum tuzları ticari olarak bulunabilmektedir. Bununla birlikte uygun alkilhalojenür ve aminin basit tepkimesi ile genel olarak hazırlanabilmektedir. Piridinyum ve imidazolyum tuzlarının hazırlanması benzer yöntemleri içermektedir.

Uçucu alkilhalojenürler [emim]Cl ([emim]<sup>+</sup> = 1-metil-3-etilimidazolyum katyonu) örneğinde olduğu gibi kapalı tüplerde hazırlanabilmektedir. Diğer taraftan uzun karbon zincirli süstitüentler içeren iyonik sıvılar örneğin [bmim]Cl ([bmim]<sup>+</sup>=1-metil-3-*n*-bütilimidazolyum katyonu) reflux şartlarında ısıtarak hazırlanması en çok kullanılan yöntemdir (Şema1.1).



**Şema 1.1** Bazı iyonik sıvıların sentezine örnekler

1992 yılında yeni ilk iyonik sıvı olan [emim]BF<sub>4</sub> metanol içerisinde [emim]I ‘ün AgBF<sub>4</sub> ile etkileştirilmesi ile hazırlandı (1.1) [10, 11]. Aynı bileşik aseton içerisinde NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> ile de hazırlanabilmektedir. Tuzun erime noktası 12°C ‘dir.



Kolayca hazırlanabilmesi, neme karşı kararlılığı organik çözücülerde çözünebilmesi kullanımını artırmıştır. [emim]PF<sub>6</sub> yine [emim]Cl'un HPF<sub>6</sub> ile tepkimesinden hazırlanmaktadır. Bu tuzun erime noktası 60°C dir. Bu sıcaklık [emim]BF<sub>4</sub> 'ın daha fazla tercih edilmesine neden olmaktadır. Tiyosiyanat, nonaflorobütansülfonat, tris((triflora-metil)sülfonyl)imid, tris((triflorometil)sülfonyl)-metid, trifloraasetat ve heptaflorabütanat tuzları iyon değişim yöntemi ile hazırlanmaktadır [12,13]. Tetraalkilamonyumtetraalkilboratlar, tetraalkilamonyum-bromür tuzlarının lityumtetraalkilboratla metatez tepkimeleri ile ilk kez hazırlanmışlardır [14]. Hem amonyum katyonu hem de borat anyonu asimetrik bir şekilde süstitüye olmaları nedeniyle bunları satın almak yerine, sentezlenmesi tercih edilmektedir. Tetraalkilboran kuru hekzan içerisinde uygun alkililyum ile etkileştirilerek sentezlenebilmektedir. Diğer iyonik sıvılar karşılık geldiği amin bileşiklerinin kuaternizasyonu ile hazırlanmaktadır. Metiltriflorosülfonat stokiyometrik miktarda 1-alkilimidazolün, 1,1,1-triklormetan içerisinde tepkimesi ile hazırlanmaktadır. Metiltriflorosülfonat'ın neme karşı duyarlı olması nedeniyle tepkime ancak susuz şartlarda gerçekleşebilmektedir [14].

Monoalkilamonyum nitrat tuzlarının en iyi sentez yöntemi; sulu aminlerin nitrik asit ile nötralizasyon tepkimesidir. İyonik sıvı suyun fazlasının vakum ile uzaklaştırılması sonucu elde edilir. Benzer tepkime tetraalkilamonyum hidroksitin eşit molar sülfirik asit ile tepkimesinden, tetraalkilamonyum sülfonat içinde uygulanabilir. İyonik sıvının saflaştırılması; asetonitril ya da tetrahidrofuran içerisinde çözmek; 24 saat aktif kömür ile etkileştirmek ve son olarak da vakumda çözgenin uzaklaştırılması basamaklarını içermektedir [15].

ii) İyonik sıvıların hazırlanmasında diğer bir yöntem halojen tuzları ile metal halojenürlerin etkileştirilmesidir. Bu yöntem ile halojenalüminat(III) ve klorokuprat(I)

iyonik sıvıları hazırlanmaktadır. Özellikle klorokuprat(I) iyonik sıvıları oksijene karşı çok hassastırlar ve bu nedenle yaygın kullanılan bir yöntem değildir [15-16].

## 1.2 İyonik Sıvıların Kullanımı

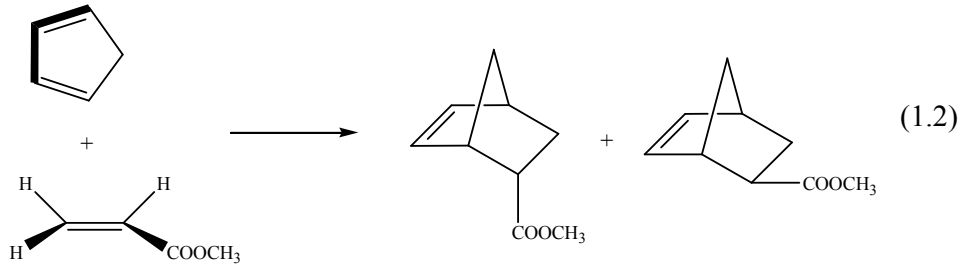
Akademik ve teknolojik çalışmalarda hem havaya hem de neme karşı kararlı olan yeni iyonik sıvılar istenmektedir. Yeni sentezlenen iyonik sıvıların hidroliz problemi olmamasına rağmen halojenalumünat(III) iyonik sıvılarının kullanımı oldukça zordur ve bir çoğu higroskopiktir; eğer tepkime açık ortamda yapılacaksa hidrasyondan dolayı aktif türler suyun çok az miktarı bile deaktive olabilir. Eğer iyonik sıvı havanın nemine ve oksijenine duyarlıysa inert ortamda çalışmak önem kazanır [3].

Oda sıcaklığı iyonik sıvılar arasında en dikkat çekicileri [EtNH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, [emim]<sup>+</sup>NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ve [emim]<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> dür. Bu nitrat tuzları özellikle iyi kurutuldukları durumlarda patlayıcı özellik sergilerler. Bu türler ile çalışıldığında oldukça dikkatli olunması gerekir.

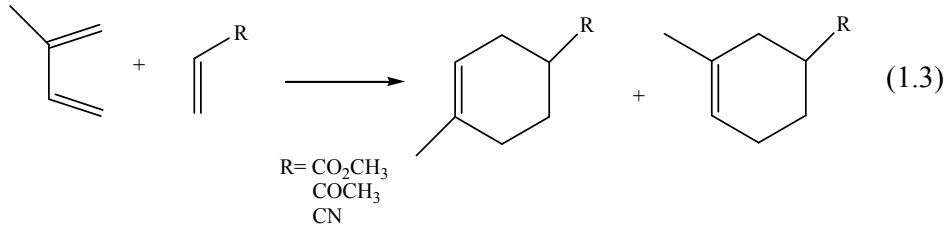
## 1.3 İyonik Sıvılar Kullanılarak Yapılan Organik Tepkimeler

### 1.3.1 Diels- Alder tepkimeleri

İyonik sıvıların, su gibi polar yapıda ve bir sübsitüent olarak kullanmasının mümkün olması, Diels-Alder siklokatılma tepkimeleri için önemini arttırmaktadır. İlk çalışma; siklopentadien'in [EtNH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>[NO<sub>3</sub>]<sup>-</sup> için de metilakrilat ve metilvinil ketonla olan tepkimesidir (1.2) [17]. Bu tepkime endo/exo ürünlerin karışımını içermektedir. Tepkime endo ürünü yönüne kaymaktadır. Polar olmayan organik çözücülere göre tepkime hızının artması ve seçicilikleri, su da gerçekleşen tepkimeler kadar mükemmel olmamasına rağmen; neme duyarlı reaktiflerde kullanılması iyonik sıvıların avantajını arttırmaktadır.

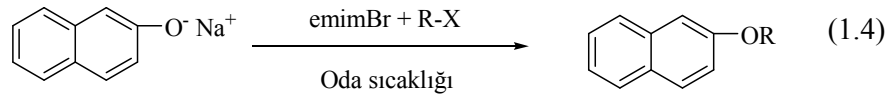


Son yıllarda dienofil ve dienler ile yapılan Diels-Alder tepkimelerinde yüksek verim ve yüksek seçiciliğe ulaşılmıştır (1.3) [18-20].



### 1.3.2 Sodyum 2- naftoksidin alkilizasyonu

Sodyum 2-naftoksidin erimiş fosfonyum ve amonyum halojenürler içindeki C ve O alkilizasyonu ve bunların geleneksel çözücüler ile karşılaştırılması yapılmıştır. Tepkimenin bölgesel seçiciliği 2-naftol tuzunun ve çözücünün türüne bağlıdır. Dipolar aprotik çözücülerde oksijen alkilizasyonu gerçekleşmiştir. *n*-Bu<sub>4</sub>PBr, *n*-Bu<sub>4</sub>NBr, [emim]Br ve *n*-Bu<sub>4</sub>PCl'nin çözücü olarak kullanımı ile O-alkilizasyon ürünü yüksek verim (%93- %97) ve yüksek seçicilikle elde edilmiştir (1.4). <sup>1</sup>H ve <sup>31</sup>P NMR analizinde iyonik sıvıların aynı yapıda kaldıkları görülmüş ve tekrar kullanılmışlardır. 2-Naftol'ün, [bmim][PF<sub>6</sub>] iyonik sıvısı içinde ki alkilizasyonunda da hemen hemen benzer sonuçlar elde edilmiştir.



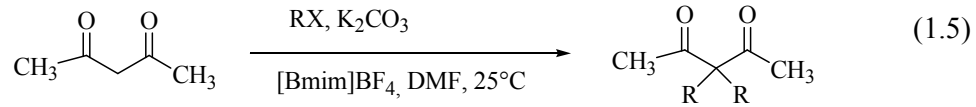
## 1.4 Geçiş Metal Ortamında Kataliz

### 1.4.1. Homojen katalizörlerin heterojenasyonu

Geçiş metal homojen katalizörleri kimyasal tepkimelerin geniş bir kısmında *atom ekonomisine* en fazla katkı sağlayacak yol olarak görülmektedir. Homojen katalizin heterojen katalize göre en üstün avantajı, metal merkezinin tümünün reaktifler ile etkileşerek tepkimenin hızını ve verimini artırmasıdır. Bununla birlikte tepkime ortamında ürünlerden katalizörü ayırmak oldukça zordur [21].

Bifazik katalizde, bir katalizi heterojenize etmek için yöntem, homojen katalizörün doğasındaki verimliliği ve seçiciliği kaybetmeden ürünü iki ayrı fazı birbirine

karıştırmaksızın elde etmektir. Katalizör, çözelti içindeki iki fazdan birine yerleşir. Tepkime boyunca iki tabaka şiddetlice karıştırılır. Katalizörün ve substratın etkileşimi gerçekleşir ve tepkime uygun safhaya gelince durdurulur. İki tabakaya ayrılan fazlardan biri ürünü diğeri de katalizörü içerir. Böylece katalizörü içeren çözelti tekrardan kullanılabilir (1.5).



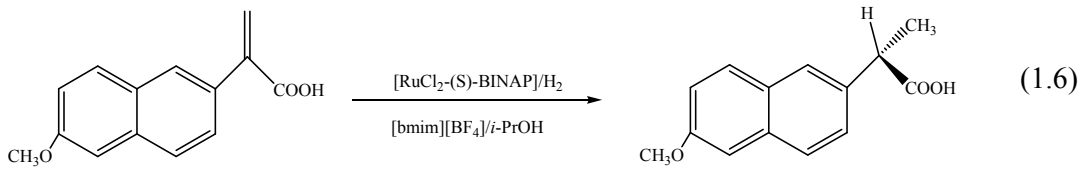
Bifazik sistemin en önemli kullanım alanı sulu organik karışımların tepkimesidir. Sulu organik karışım sistemleri pek çok avantaja sahip iken, suya duyarlı reaktiflerde kullanılmasını engeller. Özel olarak hazırlanan katalizör gereksinimi ve pahalı çözücüler gerektirmesi sistemin dezavantajıdır. Bu sistemde iyonik sıvı, yöntemi oldukça kullanılabilir hale getirmektedir

#### 1.4.2. Hidrojenasyon tepkimeleri

C=C çift bağlarının geçiş metal kompleksleri tarafından hidrojenasyon oranları homojen katalizde en fazla çalışılan tepkimelerden biridir. Bununla birlikte ürünlerin tepkimeye giren maddelerden ayrılması zordur.  $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{PPh}_3][\text{PF}_6]$  katalizör olarak kullanıldığı ilk deneyler 1-pentenin değişik iyonik sıvılar içindeki hidrojenasyonunda ürünler ve substratlardan katalizörü ayrılması konusunda göstermiş olduğu kolaylık iyonik sıvıların potansiyel çözücüler olduğunu göstermiştir [22]. 1,3-Siklohegzadien  $[\text{emim}][\text{SbF}_6]$  iyonik sıvısında substrat olarak kullanıldığı zaman siklohegzan %96 verim ve %98 seçicilikle elde edilmiştir. Bununla birlikte  $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$  iyonik sıvısı kullanıldığında aynı sonuçlar elde edilememiştir. Bunun nedeni de çözülmüş klorür iyonlarının iyonik sıvı içinde bulunmasıdır ve bu çözülmüş klorür iyonlarının metal merkezine koordine olarak katalizi deaktive etmesidir. Rodyum katalizörü ile aynı tepkimede 1-penten'in 2-penten'e dönüştüğü gözlenmiştir. Geleneksel homojen kataliz sistemlerinin aksine iyonik sıvıda katalizör daha az etkiye sahiptir ve izomerasyonun *cis/trans* seçiciliği iyonik sıvı anyonuna bağlıdır. İyonik sıvılar içinde, katyonik katalizde komşu anyonlarla direkt etkileşebilmektedir, bu yakın ilişki anyonun ürün dağılımındaki etkisini göstermektedir.

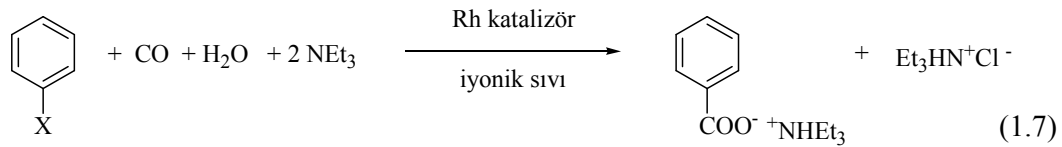
$\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  ve  $[\text{Rh}(\text{cod})_2][\text{BF}_4]$ , [cod=siklooktadien] siklohegzene'in  $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$  içindeki hidrojenasyonunda da kullanıldı.  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  yüksek dönüşüm vermesine rağmen,  $[\text{Rh}(\text{cod})_2][\text{BF}_4]$ 'ün siklohegzenden siklohegzana dönüşümü daha yüksek bir verimle gerçekleşebilmektedir. Buda iyonik sıvı içerisinde  $[\text{Rh}(\text{cod})_2][\text{BF}_4]$ 'ün  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 'den daha fazla çözünebildiğini ve iyon halinde bulunabildiğini göstermektedir [23].

$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$   $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$  iyonik sıvısı içinde etkili bir hidrojenasyon katalizörüdür. 1-Hekzen, siklohegzene ve 1,3-bütadien ise 1-büten ile 2-büten'in karışımına indirgenmiştir.  $[\text{bmim}]_3[\text{Co}(\text{CN})_5]$ , 1,3-bütadienin hidrojenasyonunda, 1-büten için %100 seçicilik sağlamıştır. İyonik sıvı içerisinde kiral merkezli katalizör  $[\text{RuCl}_2\text{-(S)-BINAP}]_2.\text{NEt}_3$  kullanılarak 2-fenilakrilik asit ve 2-(6-metoksi-2-naftil)akrilik asitin asimetrik hidrojenasyonda gerçekleşmiştir (1.6) [3].



### 1.4.3. Hidroformilasyon

$[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ ,  $\text{PPh}_3$  ile  $\text{bmim}(\text{PF}_6)$ ,  $(\text{SbF}_6)^-$ ,  $(\text{AsF}_6)^-$ ,  $(\text{BF}_4)^-$  gibi bir sıra iyonik sıvı içinde olefinlerin hidroformilasyonu incelenmiştir (1.7) [22].



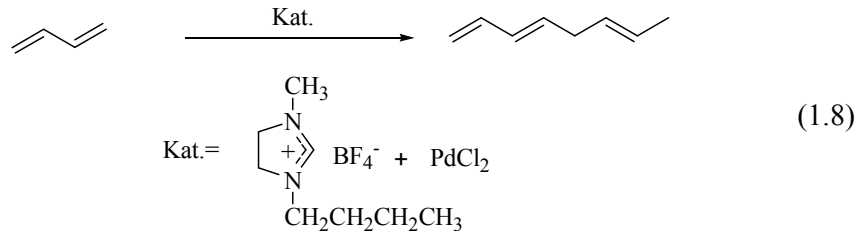
Klasik organik çözücülerde yüksek katalitik aktivite göstermesine ve tekrardan kullanılabilir olmasına rağmen, katalizörlerin bir kısmı her seferinde kaybedilmiştir. Bunu önleyebilmek için, sülfolanmış trifenil türevleri fosfin olarak kullanılmıştır. Bununla birlikte bu ligantlar tepkime hızında azalmaya neden olmaktadır. Ayrıca ligandların geçiş metal kompleksleri, suda çözünürlüğü artırmaktadır. Bu nedenle klasik

çözgenler yerine iyonik sıvıların kullanımı hem katalizör kayıplarını hem de tepkime verimini ve seciciliğini oldukça yükseltmektedir.

Rutenyum komplekslerinin, quaterner amonyum ve fosfonyum tuzları içindeki çözeltileride hidroformilasyon katalizörleri olarak kullanılmıştır [23-24]. İki dişli N-donor ve P-donor ligandlar tepkime karışımına eklendiği zaman yüksek verimle ürünler ele geçmiştir ve esas katalitik türün  $[\text{HRu}(\text{CO})_9-(\text{L-L})]^-$  (L-L=iki dişli ligand) olduğu saptanmıştır [24, 25].

#### 1.4.4. Bütadien'in Dimerizasyonu

Palladyum diklorür, asetat ve asetilasetonat  $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$  veya  $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$  iyonik sıvısı içinde bütadien'in dimerizasyonunda kullanılmış ve 1,3,6-oktatrien elde edilmiştir (1.8) [26]. Oluşan ürünler  $5^\circ\text{C}$ 'nin altına soğutularak kolayca ayrılabilir. Ele geçen iyonik sıvı ve katalizör tekrar kullanılabilir.



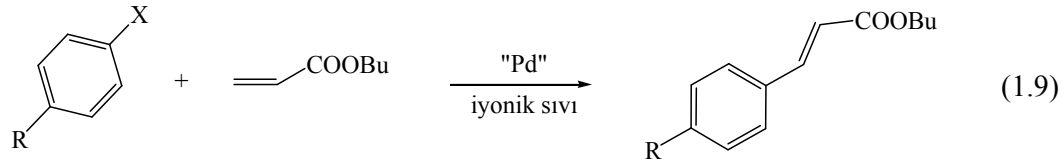
Bu tepkime sisteminde hidrodimerizasyon  $\text{CO}_2$  yokluğunda gerçekleşmiştir. Oysa geleneksel moleküler çözücüler içinde bu tepkimenin oluşması için  $\text{CO}_2$  gereklidir. Buna rağmen, 1,3-bütadiene dönüşüm oranı  $\text{CO}_2$ 'nin tepkime ortamına eklenmesi ile artmaktadır. Bu durum nötral *trans*-bis(metilimidazol)palladyum(II) diklorürü aktive etmektedir.

$\text{Fe}(\text{NO})_2$ 'ın  $[\text{bmim}][\text{AF}_6]$ (A=P veya Sb) içinde kullanılmasıyla bütadien'in 4-vinilsiklohegzen'e siklodimerizasyonunda iyonik sıvının önemli oranda çözücü etkisi gösterdiği belirtilmiştir.  $\text{Fe}(\text{NO})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{NO})_4\text{Cl}_2$  'nın kimyasal ve elektrokimyasal indirgenmesi ile Diels-Alder dimerizasyonu için katalizör olarak kullanılmaktadır.

#### 1.4.5. Heck Tepkimesi

Palladyum(II) klorür ve asetat, tetraalkil amonyum ve fosfonyum bromür iyonik sıvıları içinde palladyum(0) C-C bağı Heck tepkimelerinin katalizlenmesi için, öncül

katalizör olarak kullanılmıştır. Tepkime 100°C’de yürütüldüğünde, eğer çözücüler oda sıcaklığında sıvı ise oldukça başarılıdır. Heck tepkimelerin de, aromatik sistemlerde ve vinilik sistemlerde C-C bağı oluşmaktadır ve son yıllarda bu konuda önemli çalışmalar yapılmıştır [27]. 100°C de trietilamin varlığında, palladyum katalizlenme tepkimesi brombenzenin fosfonyum anyonlu iyonik sıvı içindeki bütül akrilat ile tepkimesinden *trans*-sinnamik *n*-bütül eter ürünü ele geçmektedir. Tepkime karışımına sodyumasetat eklendiği zaman % 5 oranında *cis*-izomer ele geçmektedir (1.9) [28-31].

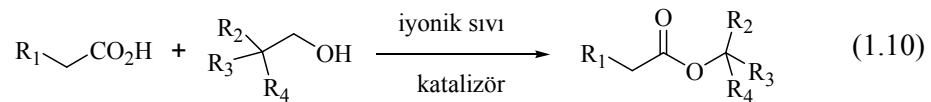


R= H, OCH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>  
X= Br, Cl

Komplekslerde diklorobis(trifenilfosfin)palladyum(II) ve palladyum(II) asetat katalizör olarak kullanıldığında, katalitik aktivitelerinden hiç bir şey kaybetmeksizin tekrar kullanım için kararlı çözeltiler oluşturur. Ele geçen ürünler damıtma ile çözeltiden ayrılır ve tepkime verimi %99 civarındadır.

#### 1.4.6. İyonik Sıvı Ortamında Esterleşme Tepkimeleri

Aromatik, alifatik ve heterosiklik esterler kimya ve ilaç endüstrisinde önemli ölçüde başlangıç maddesi olarak kullanılmaktadır. Esterleşme tepkimesi organik asit ve alkol ile çok az miktarda homojen asit katalizi varlığında gerçekleşmektedir. Homojen katalizör olarak sülfürik asit, hidrojen klorür, ortofosforik asit, borik asit ve metal tuzları kullanılmaktadır (1.10)[32, 33].

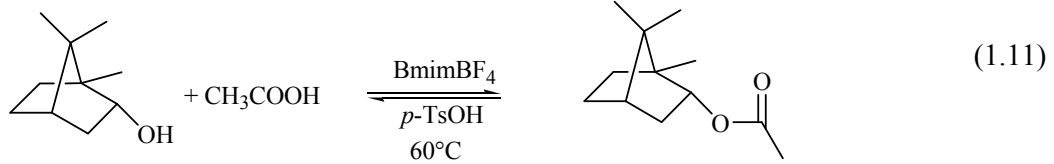


R<sub>1</sub>,R<sub>2</sub>,R<sub>3</sub>,R<sub>4</sub>= alifatik

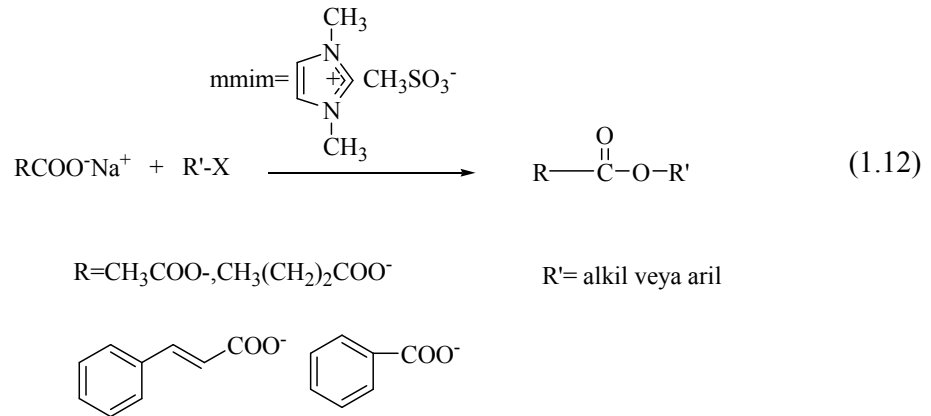
Esterleşme tepkimelerinde kullanılan iyonik sıvılar alüminyum(III) temelli iyonik sıvılar veya sülfat, sülfonat, fosfat anyonlu ve/veya sübstitüentli 1-metil-3-bütülimidazolyum tuzlarını içermektedir. Esterleşme tepkimeleri sulu ortamda 14 - 24 saatte gerçekleştirilmekte ve tepkime verimleri % 90'lara varmaktadır [34-39].

Ayrıca (*E*)-vinilboranik asit ile fenilselened halojenür ile bmimBF<sub>4</sub> iyonik sıvısı içerisinde 2 saat etkileştirilmesi sonucu yüksek verim ve secicilik ile vinilselen bileşikleri ele geçmektedir [40].

İyonik sıvı ortamında esterleşme tepkimeleri daha yüksek oranda stereo seçici özellik sergilemektedir. Örneğin (-)-borneol ve asetik asit ile bmimBF<sub>4</sub> çözücüsünde yapılan esterleşme tepkimesinde yüksek stereo secicilik ve verimle (-)-bornilasetat ele geçmektedir (1.11) [41].



Karboksilat tuzlarının alkil veya aril halojenür bileşikleri ile iyonik sıvı ortamında esterleşme tepkimesi dikkat çekicidir. İyonik sıvı olarak 1,3-dimetilimidazolyum metansülfonat veya 1-bütül-3-metilimidazolyum sülfonat tuzları kullanılmıştır (1.12). Tepkime yüksek verimle ve yüksek secicilik ile sonuçlanmaktadır.

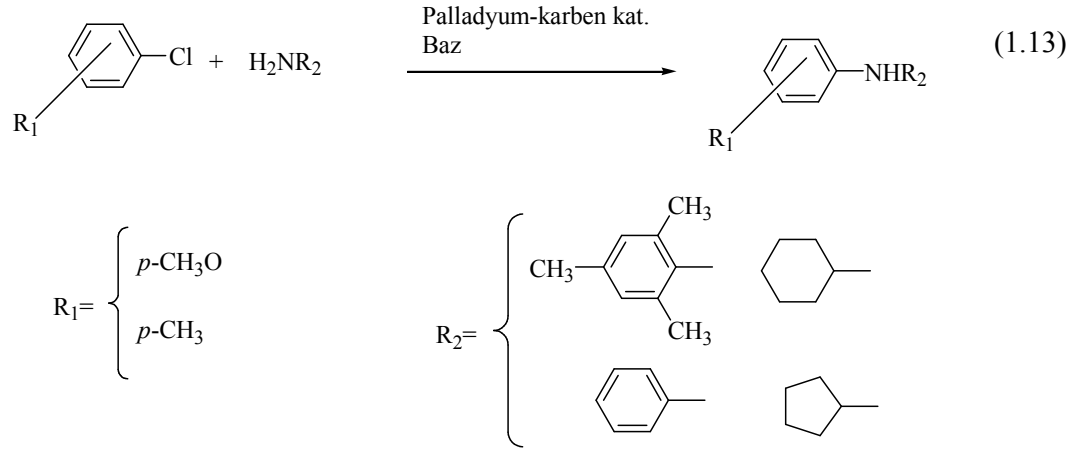


Esterleşme tepkimesi için iyonik sıvı katyon veya anyonlarını sülfat veya sülfonat iyonları ile değiştirerek Brönsted asidik karakterli iyonik sıvılar geliştirilmiştir [42,43]. Bu iyonik sıvılar kullanılarak alifatik ve aromatik alkol ve organik asitler ile esterleşme tepkimesi yüksek verim ve secicilik ile gerçekleşmektedir.

### 1.4.7. İyonik Sıvı Ortamında Aminasyon Tepkimeleri

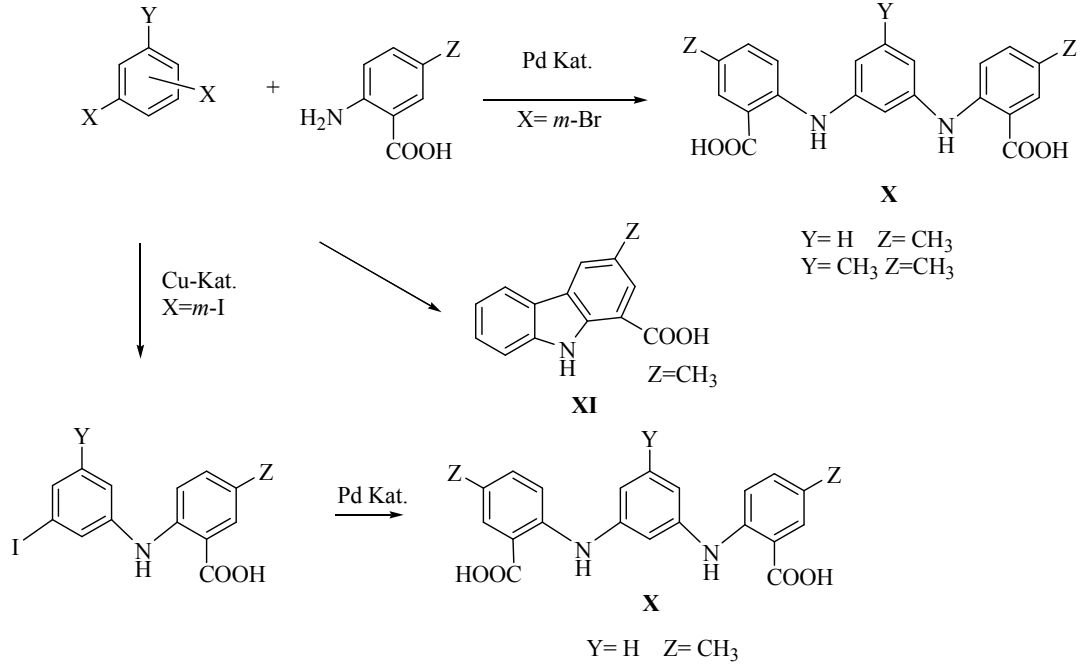
Organik sentez, kimya sanayi ve ilaç sanayi için sübstitüye amin bileşikleri başlangıç maddeleri olarak kullanılmaktadır. Mono ve dialkil amin sentezi için klasik olan yöntemler önerilmektedir. Bunlardan başlıcası ve en çok bilinen yöntemler ise Gabriel ve Hinsberg yöntemidir. Eğer mono sübstitüye amin bileşikleri sentezlemek amaçlanmış ise bu durumda amin grubunun kolay ayrılabilen gruplar ile korunması en sık başvurulan yöntemdir [44].

Son yıllarda yayınlanan makalelerde aromatik amin sentezinde katalizör kullanımı ağırlık kazanmaktadır. Özellikle palladyum karben komplekslerinde iyonik sıvı varlığında % 90 gibi yüksek verimle aminasyon ürünleri elde edilmiştir (1.13). Katalizör olarak 1,3-disübstitüye benzimidazolyum, pirimidinyum, imidazolidinyum tuzlarının palladyum(II) asetat tepkimesinden elde edilen palladyum karben bileşikleri kullanılmıştır. Karben bileşikleri izole edilebildiği gibi tepkime ortamında da sentezlenip izole edilmeksizin katalitik tepkimede kullanılmaktadır [45].



Tepkime sonunda ürün katalizör ve iyonik sıvıdan ekstraksiyon sonucu rahatlıkla ayrılabilir. Yöntem klasik yöntemlere göre hem verim hemde seçicilik açısından üstünlük sağlamaktadır.

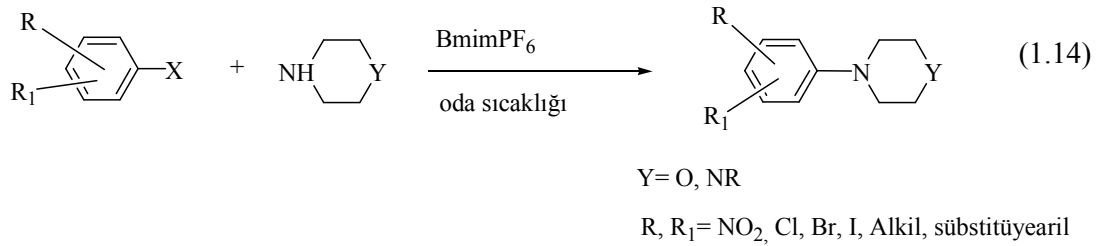
Palladyum ve bakır katalizörlüğünde ise polisübstitüye amin bileşikleri sentezlenebilmektedir (Şema 1.2) [46].



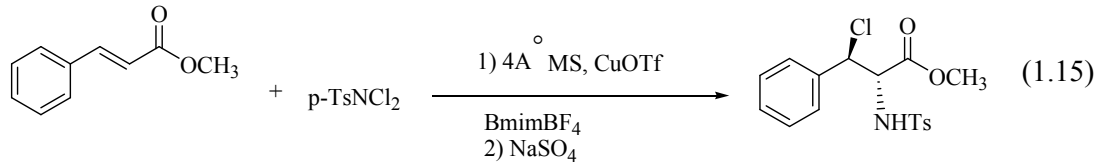
**Şema 1.2.** Palladyum ve bakır katalizörlüğünde poli aminasyon

5-Metil-2-aminobenzoik asit ile *m*-dihalobenzen bileşikleri bakır katalizörlüğünde, süstitüye difenilamin bileşiği (**X**) yanında düşük verimde heterosiklik bileşik de (**XI**) ele geçmektedir. Süstitüye difenilamin bileşiği palladyum katalizörü ile etkileştirildiğinde yine sonuç ürünü olan poliamin bileşiği ele geçmektedir. Tepkime bakır katalizörü yerine palladyum katalizörü eşliğinde gerçekleştirildiğinde ise tek basamakta poliamin (**X**) ele geçmektedir (Şema 1.2).

BmimPF<sub>6</sub> ve bmimBF<sub>4</sub> iyonik sıvısında, nikel veya palladyum katalizörlüğünde aromatik aminasyon tepkimesi oda sıcaklığında gerçekleşebilmektedir (1.14) [47]. Tepkime 8 ila 12 saat arasında oda sıcaklığında ve % 80-90 verimle gerçekleşmektedir. Elde edilen ürünlerin eter ile ekstraksiyon sonucu tepkime ortamından kolaylıkla ayrılması ile geride kalan iyonik sıvı- katalizör karışımı tekrar kullanılabilir.

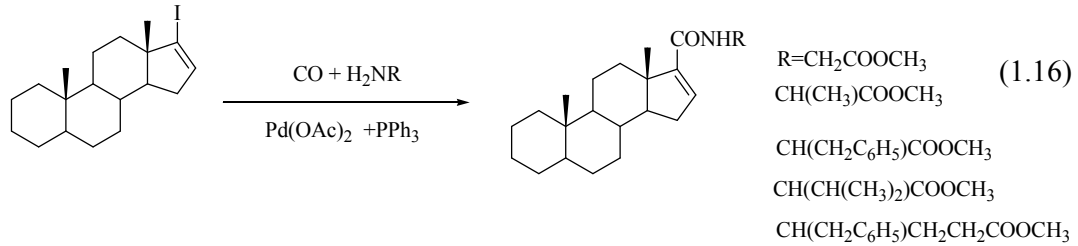


Sinnamik asit esterlerinin *p*-TsNCl<sub>2</sub> ile iyonik sıvı ortamında aminasyon tepkimesinde regio ve stereoselektif olarak davrandığı görülmüştür (1.15) [48].



Tepkimede iyonik sıvı içerisinde geçiş metal katalizörlüğünde yüksek hızda ve yüksek verimle regio ve stereo secicilik ile ürünlerden sadece bir izomeri ele geçmektedir. Bu tepkime klasik organik çözümler ile başırlanamamaktadır. Bunun nedeni ise sübstratların iyonik sıvıda çözünebilmesidir.

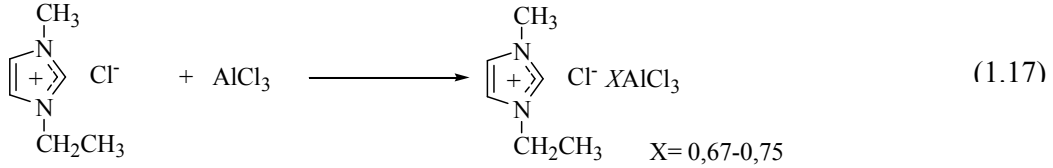
İyodoalkan ve iyodobenzen türevlerinin aminoasitesterleri ile iyonik sıvı varlığında ve palladyum-fosfin katalizörü eşliğinde aminokarboksilasyon tepkimesi gerçekleşmektedir (1.16) [49]. 17-iyodo-16-enmorfolin bmimBF<sub>4</sub> iyoniksıvı-katalizör eşliğinde aminokarboksilasyon tepkimesi gerçekleştirilmiştir. Tepkime sonunda yüksek verim ile steroidal bileşikler ele geçmiştir. Klasik çözümler ile katalizör ve tepkime ortamından ayırlamayan steroid türevleri iyonik sıvı ortamından kolayca ayrılmışlardır. Katalizör ve iyonik sıvı aktivitesini çok az kaybederek birkaç kez aynı tepkime şartlarında kullanılmıştır. Buda iyonik sıvı-katalizör kombinasyonunun klasik çözümlere karşı üstünlük sağladığını göstermiştir [49].



### 1.5 1,3-Disübstitüyeimidazolyum klorür - Kloroalüminat(III) ile Hazırlanan İyonik Sıvılar ve Özellikleri

Oda sıcaklığı iyonik sıvılarının içerisinde, halojenalüminat (III) iyonik sıvıları çok fazla çalışılmıştır. Oda sıcaklığındaki ilk halojenalüminat(III) iyonik sıvısı 1-alkilpiridinyumbromür ve alüminyum(III) klorür'ün etkileştirilmesinden elde edilmiştir ve bu sistemde X(AlCl<sub>3</sub>=0.66) mol oranında ve X= Cl ve Br içermektedir [50]. Bununla

birlikte; diğler mol oranlarında iyonik sıvı  $\text{AlCl}_3$  kompleksi katıdır. 1-bütülpiridinyumklorürün  $[(n\text{-bpy})\text{Cl}]$  iyonik sıvısında bu oran  $X(\text{AlCl}_3)=0,43\text{-}0,66$  aralığında olduğu taktirde kompleks oda sıcaklığında sıvıdır. İyonik sıvı- $\text{AlCl}_3$  alanlarındaki diğler gelişmeler, 1-etil-3-metilimidazolyum klorür ve alüminyum(III) klorür ile karışımının kullanılmasına imkan sağlamıştır (1.17).



$[(\text{emim})\text{Cl}\text{-}\text{AlCl}_3]$  veya  $[(\text{emim})\text{Br}\text{-}\text{AlBr}_3]$  sistemleri kloralüminat(III) ile iyonik sıvısının eklenmesiyle hazırlanmaktadır. Halojenalüminat(III) iyonik sıvılarının hazırlanması oldukça basittir. İmidazolyum veya piridinyum halojenür tuzu, uygun alüminat(III) ile etkileştirilerek ekzotermik tepkime sonucu elde edilmektedir. Eğer tepkime ısısı yüksek ise organik bileşiğin bozulması gerçekleşebilir, bu da iyonik sıvının bozulmasına neden olacaktır. Spektroskopik olarak saf iyonik sıvı gereksinimleri, alüminyum(III) klorür'ün kullanmadan önce birkaç kez süblime edilmesini gerektirir. Proton ve oksit kirlilikleri iyonik sıvı kimyasında olumsuz etkilere sahip olduğu unutulmamalıdır [3]. Oda sıcaklığı halojenalüminat(III) iyonik sıvıları neme karşı son derece duyarlıdır. Her zaman inert atmosfer altında çalışılmalıdır.

Halojenalüminat(III) iyonik sıvılarının toksit etkileri bilinmektedir. Temel  $(X(\text{AlCl}_3)=0,40)(\text{emim})\text{Cl}\text{-}\text{AlCl}_3$  iyonik sıvısı ile fareler üzerindeki çalışmalarda iyonik sıvının önemli derecede deri tahrişine neden olduğu bilinmektedir. Bazı durumlarda ülsere kadar giden mide etkisine sahip olduğu bilinmektedir. Zehirli maddelerin derinin üst kısmından içeriye doğru girişinde; alüminyum (III) klorür iyonik sıvısı kullanılmış ve belli hücrelere zarar verdiğı gözlenmiştir. Derinin temas eden kısmı su ile yıkanırsa zararın derecesinde azalma görülmüştür [51].

## 1.6 Bmim-Kloroalüminat(III) İyonik Sıvısı İçerisindeki Organik Tepkimeler

### 1.6.1 Elektrofilik Sübstitüsyon

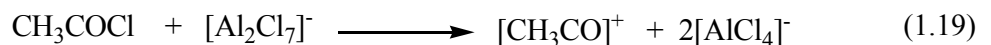
Elektrofilik aromatik sübstitüsyon kloroalüminat(III) iyonik sıvısı içinde oda sıcaklığında araştırılan ilk organik tepkime olması şaşırtıcı değildir. Kloroalüminat(III) türlerinin yüksek konsantrasyonu asidik iyonik sıvılarda basit arenlerin çözünürlüğünü artırması onları bu tepkimeler için ideal çözücü yapar ve özelliklerini çözücü ve katalizör olarak birleştirmek mümkündür. Arenlerin 1-kloropropanla tepkimesinden sadece nitrobenzenden olumlu sonuç alınmamıştır. Polialkilasyon da örneğin benzen ve kloroetanın aşırısı arasındaki tepkime % 12 mono, % 11 di, % 33 tri, % 24 tetra, % 17 penta ve % 2 hekza sübstitüye ürünlerin karışımının oluşmasına izin verir. Polialkilasyon arenin çok daha aşırısının kullanılmasıyla minimize olabilir fakat tümüyle elimine edilemez. Bazı iyonik sıvılar alkilasyon ve açılasyon tepkimeleri gerçekleştirmek için yeterli katalitik aktivite sağlamaz [52-57].

Friedel-Crafts tepkimeleri yapmak amacıyla iyonik sıvı içinde bir elektrofil oluşturabilmek gereklidir. Luer ve Bartak [52] az çok asidik ( $X(\text{AlCl}_3)=0.52$ ) iyonik sıvı içinde bile klorotriphenilmetan çözeltisinin triphenilmetilkarbonyum iyonunun oluşumunu gerçekleştirmiştir (1.18).



1-Kloropropan ve 1-klorobütanla tepkimeler disosye olan karbonyum iyonları yoluyla oluşan alkilasyonda sekonder karbonyum iyonlarından sonuçlanan ürünlerin oluşumuna izin verir.

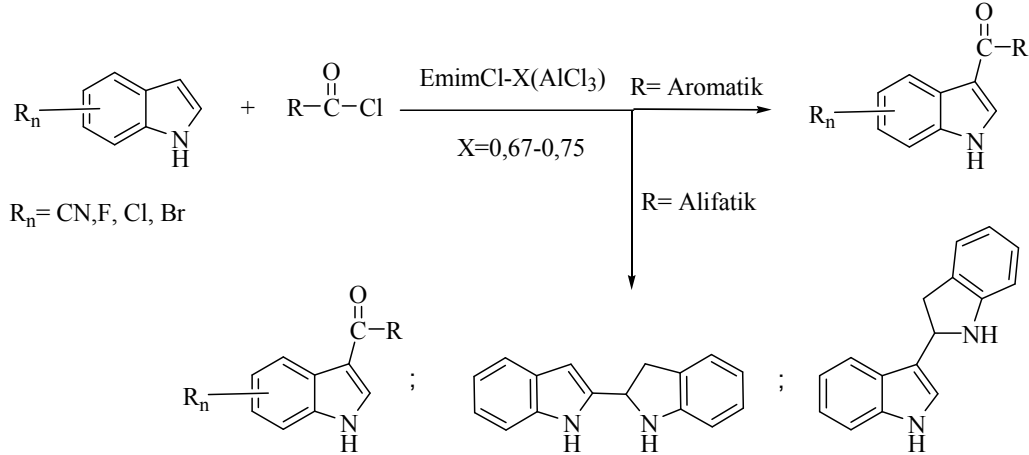
Aromatik bileşiklerin Friedel-Crafts açılasyon tepkimeleri [emim]Cl-AlCl<sub>3</sub> iyonik sıvısı içinde gerçekleştirilmiştir. Benzenle asetilklorürün tepkimesinde asetofenon üretilmesi iyonik sıvının Lewis asitliğine ve dolayısıyla iyonik sıvının bileşimine bağlıdır. Asetilklorür ve asidik iyonik sıvı arasındaki tepkime <sup>1</sup>H-NMR ile kontrol edilmiştir. Sonuçlardan CH<sub>3</sub>COCl ve [Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>]<sup>-</sup> arasında aşağıda gösterilen stokiometrik bir tepkime önerilmiştir (1.19).



Bir asidik etilpiridinyumbromür-aluminyum(III) klorür iyonik sıvısının benzenle birlikte penta, tetra, trimetilbenzen ve difenilmetan ürün karışımlarını içerdiği bulunmuştur. Bu karışımın başlangıçta heksametilbenzenin iki elektron oksidasyonu ve Friedel-Crafts tepkimesi ile oluştuğu saptanmıştır.

Friedel-Crafts tepkimesi ile ilaç sanayinin önemli bir bileşiği olan süstitüye indol bileşikleri kolaylıkla sentezlenebilmektedir. İndol asidik imidazolyum-kloroaluminat iyonik sıvı ortamında süstitüye açıl halojenür bileşikleri ile oda sıcaklığında 1-18 saat arasında tepkimeye sokulduğunda, yüksek regio seçicilik ile C<sub>3</sub> konumunda açillenmektedir. Bu tepkime azot atomu korunmadan ve %55-80 gibi yüksek bir verimle gerçekleşebilmektedir. Klasik çözenlerle yapılan Friedel-Crafts tepkimelerinde ise tepkimede regio seçicilik olmadığı gibi ürün verimi %2 - 20 arasında değişmektedir.

Yapılan Friedel-Crafts tepkimesinde eğer indol alifatik açıl bileşikleri ile tepkimeye sokulursa tepkime sonunda 3-asetil-7-azaindol yanında 2 veya 3- konumu dimer ürünler de ele geçmektedir (Şema 1.3) [58]

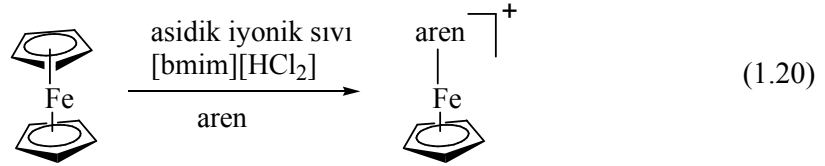


**Şema 1.3** Asidik [emim]Cl-AlCl<sub>3</sub> İyonik sıvısında indolun Friedel-Crafts tepkimesi

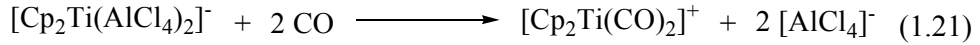
### 1.6.2 Kloroalüminat(III) İyonik Sıvıları İçindeki Organometalik Tepkimeler

Oda sıcaklığında iyonik sıvılarda gerçekleştirilen bir diğer ilginç Friedel-Crafts tepkimesi ferrosenin açılasyonu. [emim]I-AlCl<sub>3</sub> iyonik sıvısı içinde asetik anhidritle ferrosenin açılasyonu iyonik sıvıya toluenin katılmasından hazırlanan ortam içerisinde incelenmiştir. Sıvı kelat yapıcı kullanılarak tepkime ortamında yüksek verimlerle açılasyon ürününün sadece monoasetilferrosen olması amaçlanmıştır [59].

Ferrosenin aren değişim tepkimelerinin alüminyum(III) klorür tarafından katalizlendiği iyi bilinmektedir (1.20). Bu yüzden ferrosenden aren(siklopentadienil)-demir(II) kompleksi  $[Fe(C_5H_5)-(aren)]^+$  hazırlamak için asidik ( $X(AlCl_3)= 0.65$ )  $[bmim]Cl-AlCl_3$  iyonik sıvısı kullanılmıştır. İyonik sıvı hem çözügen hem de Lewis asit kaynağı olarak rol alır.



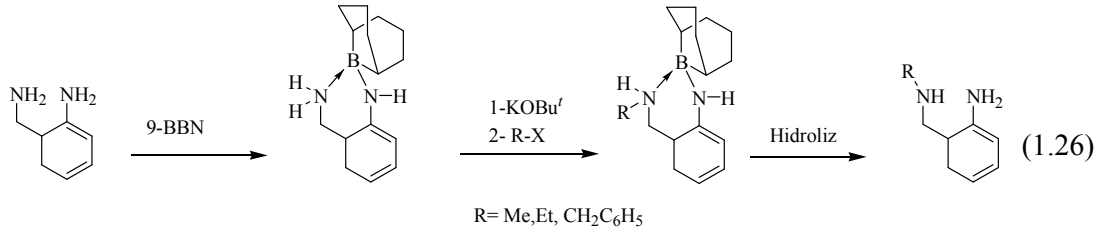
Asidik ( $X(AlCl_3)= 0.60$ )  $[emim]Cl-AlCl_3$  iyonik sıvısı içinde titanosendiklorür ( $Cp_2TiCl_2$ ) ün redüktif karbonilasyonu da metal-karbon bağının oluşumuna izin vermiştir. İndirgenen karışım iyonik sıvıya sodyum metalinin eklenmesiyle hazırlanmıştır. Bu da alüminyumun iyonik sıvıdan ticari granül alüminyumdan daha reaktif olacak şekilde çözmesine sebep olur.  $[emim]Cl-AlCl_3$  iyonik sıvısında titanosendiklorürün çözültisi  $Cp_2Ti(AlCl_4)Cl$  oluşumuna sebep olduğu gösterilmiştir. Bu proseste bu indirgen karışımında Ti(III) türleri ( $[Cp_2Ti(AlCl_4)_2]^+$ ) hızlıca indirgenir.  $[AlCl_4]^-$  bir labil ligandır ve CO gazıyla kolaylıkla sübtitüye olur (1.21).



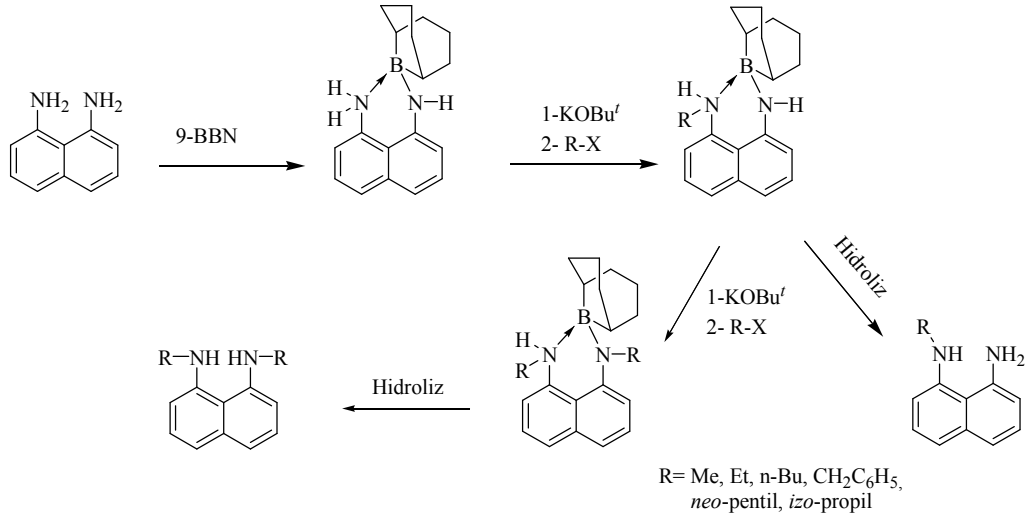
Bu kompleksin daha fazla indirgenmesi çözültiden ayrılan  $Cp_2Ti(CO)_2$  oluşumunu gerçekleştirir [60].

### 1.7 Diamino Bileşiklerinin *N*-sübtitüye veya *N,N'*-disübtitüye Alkillenmesi.

Diamin bileşiklerinin mono alkillenmesinde primer aminlerin doğrudan alkil halojenürler ile etkileştirilmesi çok kullanışlı bir yöntem değildir. Genelde tepkime ürün karışımları vererek sonuçlanmaktadır. Diamino bileşiklerinin mono alkillenmesi için en fazla kullanılan yöntemlerden biri de 9-borbisiklononan (9-BBN) ile diamin bileşiklerinin etkileştirilmesidir (1.26) [61].



Denklem 1.26 da görüldüğü gibi bor bileşiğinin diamin bileşiğine kelat olarak bağlanması; azot atomu üzerindeki hidrojenler daha asidik özellik kazanmaktadır. Bu hidrojen kolaylıkla güçlü baz varlığında alınabilir ve alkil halojenür ile tepkimesi sonucu *N*-alkil kelat bileşiği ortaya çıkar. Bu kelat bileşiğinin hidrolizi sonucu yüksek verimle *N*-süstitüye diamin bileşikleri ele geçmektedir. 1,8-Diaminonaftelen içinde aynı yöntem uygulanabilmektedir (Şema 1.4) [62, 63].



**Şema 1.4** 1,8-Naftelendiaminin mono ve di alkillenmesi.

Tepkime ilk aşamada 1,8-diaminonaftelen bileşiği ile 9-BBN in etkileştirilmesi sonucu kelat bileşiği ortaya çıkmaktadır. KOBut' ve alkil halojenür eşliğinde monoalkilkelat bileşiği elde edilmektedir. Tepkime bu basamakta kesilerek hidrolizlenir ve monosüstitüye-1,8-diaminonaftelen bileşikleri ele geçmektedir. İstenirse ara basamakta tepkimeye devam edilerek ikinci kez alkilleme yapılır ve kelat bileşiği hidrolizlenir. Hidroliz ürünü olarak *N,N'*-disüstitüye-1,8-diaminonaftelen bileşikleri ortaya çıkmaktadır (Şema 1.4).

Kelat bileşiği yapmak için kullanılan 9-BBN bileşiğinin % 5'lik THF çözeltisi tepkimelerde kullanılmaktadır. Çözelti havanın nemine ve oksijenine karşı oldukça

hassas davranmaktadır. Bu nedenle tepkimeler inert ortamda gerçekleşmektedir. Tepkime süresi genellikle 60 ila 96 saat arasında sürmektedir. Tepkimenin çok basamaklı olması, uzun süre gerektirmesi ve kelatlaştırıcı 9-BBN bileşiğinin pahalı olması yöntemin dezavantajıdır.

## 1.8 Çalışmanın Amacı

Bu tez iki bölümden oluşmaktadır. Birinci bölümde iyonik sıvı çözen ve katalizörlüğünde diamin bileşiklerinin mono ve dialkilleme şartlarının araştırılmasını, ikinci bölüm ise organik mono ve diasit bileşiklerinin iyonik sıvı ortamında esterleşme tepkimelerini içermektedir.

*N*-süstitüye ve *N,N'*-disüstitüyediamin bileşikleri sentetik ve ilaç sanayinin önemli başlangıç maddesidir. Mono ve disüstitüye diaminlerin sentezi oldukça güçtür. Literatür incelendiğinde konu ile ilgili birkaç makaleye rastlanmaktadır [47]. Diamin bileşiklerinin mono alkillenmesinde klasik bir yöntem olan primer aminlerin doğrudan alkil halojenürler ile etkileştirilmesi çok kullanışlı değildir. Genelde tepkime ürün karışımları vererek sonuçlanmaktadır. Bu çalışmamızda diamin olarak elektron süngeri, likit kristal ekranlarda renk veren pigmentlerin sentezinde başlangıç maddesi, divalent yapısı nedeniyle bir çok organometalik bileşiklerin başlangıç maddesi, yapı ve mekanistik çalışmalarda yoğun olarak araştırılan [64–67] 1,8-naftelendiamin seçilmiştir. İyonik sıvı olarak **1a** ve **1b** seçilmiş ve bu iyonik sıvıların hem çözücü hem de katalizör özelliğinden faydalanılmıştır.

Çalışmamızın ilk aşamasında **1a** ve **1b** iyonik sıvıları sentezlenmiştir. Bu iyonik sıvıların çözen ve katalizör özelliğinden yararlanarak 1,8-diaminonaftelen'in mono ve dialkilleme koşulları araştırılmıştır.

Aromatik, alifatik heterosiklik esterler kimya ve ilaç endüstrisinde önemli ölçüde başlangıç maddesi olarak kullanılmaktadır. Ester sentezi Lewis asidi ortamında alkil halojenürlerin organik asit ile etkileştirilerek denge tepkimesi sonucu eldesi yaygındır. Fakat alkil halojenürlerin zarar verici maddeler olması, tepkime verimlerinin çoğu kez yüksek olmaması, Lewis asidinin ortamdaki kolayca ayrılabilmesi ve tepkimede neme duyarlı sübstratlar kullanıldığında klasik yöntemlerin uygulanması esterleşme tepkimelerinde sorunlar yaratmaktadır. Di asitlerin esterleşmesinde klasik yöntemler çoğu kez ürün karışımının ele geçmesi ve bunların saflaştırma probleminin olması klasik çözen kullanımını kısıtlamaktadır. İyonik sıvı kullanılarak yapılacak olan

esterleşme tepkimelerinde ara basamakların en aza indirgeneceği, tepkime verimi ve seçiciliğinin artacağı düşünölmektedir.

Bu nedenle çalışmamızda alkil halojenörlere alternatif olarak karbonat içeren alkil bileşikleri ile iyonik sıvı ortamında (**1a** ve **1b**) organik mono ve diasit bileşiklerinin esterleşme tepkime şartları temel amaç olarak belirlenmiştir.

## 2 METERYAL ve YÖNTEM

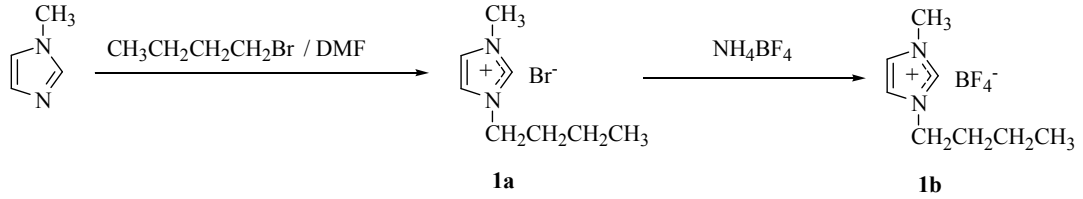
Tepkimeler sırasında kullanılan reaktiflerin bir kısmı laboratuvarımızda sentezlendi. Diğer kısım ise piyasadan satın alındı. Ticari olarak Merck, Aldrich, Fluka firmalarından satın alınan reaktifler ve çözücüler şunlardır: 1,8-diamino naftalen, metil iyodür, 1-brom bütan, potasyum tersiyer bütoksit, potasyum hidroksit, sezyum karbonat, potasyum karbonat, toluen, hegzan, etilasetat, diklormetan, dimetilsülfoksit, dimetilformamit, silica-gel 60H, kloroform, döterokloroform, amonyum tetrafloroborat, dietil eter, benzoik asit, izoftalik asit, 2,6-piridin dikarboksilikasit'dir.

Sentez edilen bileşikler ise [mbim]BF<sub>4</sub>, [mbim]Br, *N*-sübsititüye-1,8-naftalendiaminler, *N,N'*-disübsititüye-1,8-naftalendiaminler; izoftalikasitmonoester, izoftalikasitdiester, alkilbenzoat, 2,6-piridindikarboksilikasitmonoester, 2,6-piridindikarboksilikasitdiesterlerisir.

Reaktiflerden bazılarının havanın nemi ve oksijenine karşı hassas olmaları nedeniyle çalışmaların büyük bir kısmı inert atmosferde ve Schlenk tekniği kullanılarak gerçekleştirildi. Tepkimede kullanılan cam malzemeler tepkimeden önce vakum altında ısıtılarak içerisindeki nem ve oksijen uzaklaştırıldıktan sonra kuru argon gazı ile dolduruldu. Tepkimelerde kullanılan reaktifler ve çözücüler kullanılmadan önce literatürde verilen yöntemlere göre inert ortamda kurutularak saflaştırıldı [68].

Kullanılan tüm reaktiflerin saflıkları spektroskopik yöntemler ile kontrol edildi. NMR spektrumları; Bruker AC 250 MHz ve Varian EM 360 model 60MHz lik cihazlarında alındı. Çözücü olarak CDCl<sub>3</sub>, D<sub>2</sub>O, CCl<sub>4</sub> ve iç standart olarak TMS ve DSS kullanılmıştır. GC kromatografik ölçümleri Agilent 6890N model gaz kromatografisinde HP-5 30mx0,32mm 0,25 µm film kalınlığı kolon ve FID dedektör kullanarak gerçekleştirildi.

## 2.1 1-Metil-3-Bütilimidazolyum Tetrafloroborat [mbim] BF<sub>4</sub> Sentezi:



1-Metil-imidazolyum (10 g, 122 mmol) DMF (10 ml) içerisinde çözülerek üzerine 1-brombütan (16,71 g, 122mmol) eklendi. Oda sıcaklığında 24 saat, su banyosu sıcaklığında 14 saat karıştırıldı. DMF vakum altında damıtılarak uzaklaştırıldı, geride kalan açık sarı renki yağimsı ürün 3x20 ml eter ile yıkandı ve vakumda kurutuldu, (**1a**) (verim:26,3g, % 97,8) ele geçti.

[mbim]Br (**1a**) (26,3g 119 mmol) diklormetanda çözüldü. 1:1 mol oranlarında NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> (12,5g, 119 mmol) eklendi. 12 saat oda sıcaklığında karıştırıldı, oluşan NH<sub>4</sub>Br inert atmosferde süzülerek ayrıldı. Diklormetan vakumda çekilerek uzaklaştırıldı ve [mbim]BF<sub>4</sub> (**1b**) (verim:24g, %82) ele geçti.

IR  $\nu(\text{C}=\text{N})$  : 1612 cm<sup>-1</sup>

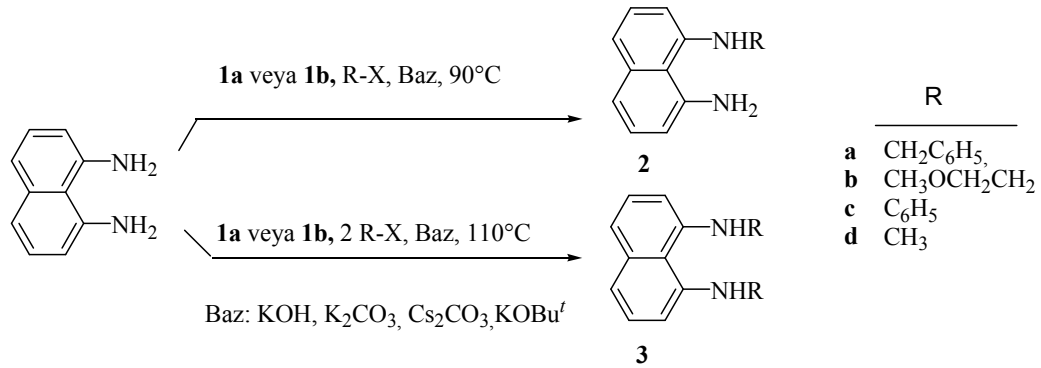
**1a** bileşiğine ait <sup>1</sup>NMR verileri: (CDCl<sub>3</sub>, 25°C),  $\delta$ = 9,0 [s, 1H, 2-*H*]; 7,6 [s, 1H, 4-*H*]; 7,5[s, 1H, 5-*H*]; 4,2 [t, J=7,3 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]; 3,1 [s, 3H, -CH<sub>3</sub>]; 1,8 [quintet, J=7,3 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]; 1,5 [sept., J=7,5 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]

**1a** bileşiğine ait <sup>13</sup>C{H}NMR verileri (CDCl<sub>3</sub>, 25°C),  $\delta$ = 137,1[2-*C*]; 124,9 [4-*C*]; 123,7[5-*C*]; 20,1 [NCH<sub>3</sub>]; 51,6 [CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]; 39,2 [CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]; 28,7 [CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]; 14,1 [CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]

**1b** bileşiğine ait <sup>1</sup>NMR verileri: (CDCl<sub>3</sub>, 25°C),  $\delta$ = 8,9 [s, 1H, 2-*H*]; 7,7 [s, 1H, 4-*H*]; 7,6[s, 1H, 5-*H*]; 4,2 [t, J=7,3 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]; 3,1 [s, 3H, -CH<sub>3</sub>]; 1,8 [quintet, J=7,3 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]; 1,5 [sept., J=7,5 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]

**1b** bileşiğine ait <sup>13</sup>C{H}NMR verileri (CDCl<sub>3</sub>, 25°C),  $\delta$ = 137,8 [2-*C*]; 124,9 [4-*C*]; 123,8 [5-*C*]; 20,1 [NCH<sub>3</sub>]; 51,5 [CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]; 39,3 [CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]; 28,7 [CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]; 14,2 [CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]

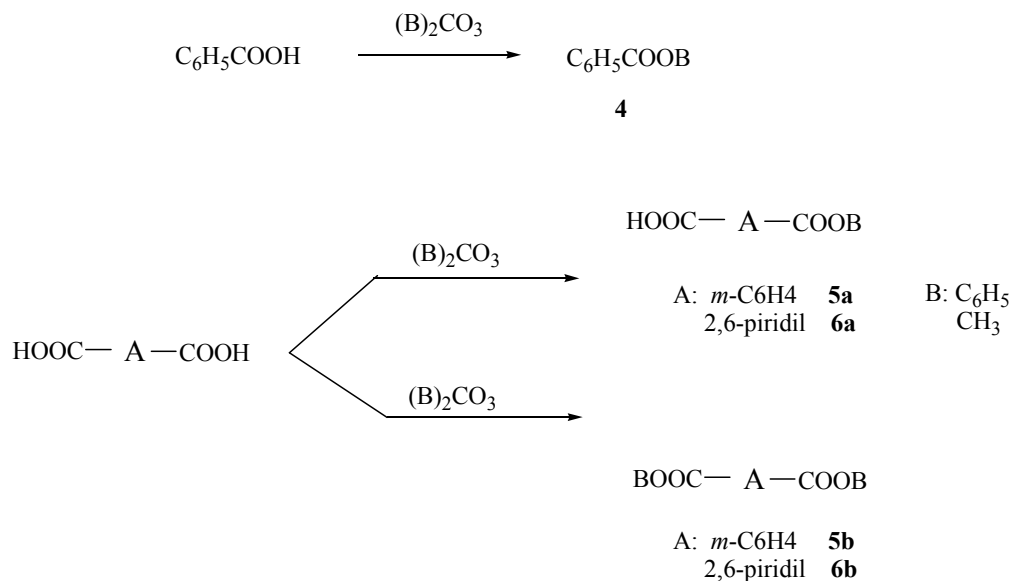
## 2.2 Genel Aminasyon Tepkimesi



İnert atmosferde 1,8-diaminonaftelen (125 mg, 0,79 mmol) ve KOH (44 mg, 0,79 mmol) karışımına **1a** iyonik sıvısından 1 ml eklendi. Benzilklorür (100 mg, 0,79 mmol) ilave edildi ve tepkime 90°C sabit sıcaklıkta yağ banyosunda ısıtıldı. Tepkime süresinin sonunda oda sıcaklığına soğutuldu ve etilasetat ile ekstrakte edildi. Elde edilen ürün kolon kromatografisinde saflaştırıldı (etil asetat- hekzan 1:1). Çözgenler vakumda uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen ürünün saflığı ve verimi gaz kromatografisinde incelendi; <sup>1</sup>H NMR tekniği kullanılarak yapı doğrulandı.

Diğer aminasyon tepkimeleri de yukarıdaki gibi farklı süre ve sıcaklıkta tekrarlandı. Sonuçlar çizelge 3.1–3.7 de verilmiştir

## 2.3 Genel Esterleşme Tepkimesi



İnert atmosferde tepkime ortamına önce benzoik asit (100 mg, 0,82 mmol), sonra **1a** veya **1b** iyonik sıvısından 1ml eklenerek benzoik asidin çözülmesi sağlandı. Metil karbonat (0,073gr, 0,82 mmol) ilave edilerek tepkime 110°C sabit sıcaklıkta ısıtıldı ve CO<sub>2</sub> gaz çıkışı gözlemlendi. Tepkime süresinin sonunda karışım oda sıcaklığına soğutuldu. Tepkime ortamına 15 ml su ilave edildi. Böylece iyonik sıvının su fazına geçmesi sağlandı. Sonra 15 ml etilasetat eklenerek ürün çözüldü ve iki ayrı faz oluşumu gözlemlendi. Fazlar ayrıldı ve üç kez tepkime karışımı etil asetat ile ekstrakte edildi. Vakumda etil asetat uzaklaştırıldı. Etil asetat/hegzan (1:5) karışımından kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. <sup>1</sup>H NMR ve GC tekniklerinden yararlanarak ürünle karakterize edildi ve verimler hesaplandı. Elde edilen sonuçlar çizelge 3.8–3.9 da verildi.

### 3 ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMALAR.

Birinci bölümde belirtildiği gibi *N*-süstitüye ve *N,N'*-disüstitüyediamin bileşikleri sentetik ve ilaç sanayinin önemli başlangıç maddeleridir. Mono ve disüstitüye diaminlerin sentezinde, primer aminlerin doğrudan alkil halojenürler ile etkileştirilmesi çok kullanışlı yöntem değildir ve tepkime ürün karışımları vererek sonuçlanmaktadır. Aromatik amin bileşiklerinin alkillenmesinde diğer bir yöntem ise 9-BBN kullanımıdır (şema 1.4)[62–64]. Tepkime beş basamaktan meydana gelmektedir ve her bir basamak yaklaşık 12 saat gibi süre gerektirmektedir. Tepkime sonunda elde edilen süstitüye amin bileşikleri kolon kromatografisi ile saflaştırılmaktadır. Tepkimelerin çok basamaklı olması, uzun süre gerektirmesi ve elde edilen ürünler için çoğu kez saflaştırma probleminin olması klasik yöntemlerin dezavantajıdır.

**1a** ve **1b** iyonik sıvıları 1-metilimidazol'un, kuru DMF içerisinde *n*-bütilbromür ile etkileştirilmesinden elde edilmiştir. Elde edilen **1a** (1-metil-3-bütilimidazolyum bromür) iyonik sıvısının <sup>1</sup>H NMR spektroskopisi ile yapısı tanımlanmıştır ve literatürdeki veriler ile uyum içindedir. Elde edilen **1a** iyonik sıvısı diklormetanda çözülerek ve eşdeğer mol miktarında NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> ile etkileştirilerek **1b** iyonik sıvısı elde edilmiştir. Elde edilen iyonik sıvılar spektroskopik olarak yapıları aydınlatıldı ve literatürdeki veriler ile karşılaştırıldı [69]. Yüksek verimle elde edilen iyonik sıvılar (**1a**, **1b**) 1,8-diaminonaftelen'in alkilhalojenürler ile etkileştirilmesinde ve organik asitlerin esterleşme tepkimesinde çözgen ve katalizör olarak kullanılmıştır.

#### 3.1 1,8-Diaminonaftelenin Mono Süstitüsyon Tepkimesi

İnert atmosfer sisteminde **1b** iyonik sıvı içerisinde 1,8-diaminonaftelen 1:1 eşdeğer mol miktarında benzil klorür ile KOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KOBu<sup>t</sup> bazları eşliğinde 90°C de etkileştirildi. Tepkime 2 veya 4 saat süre sonunda tamamlanarak oda sıcaklığına soğutulmuş ve etilasetat ile ekstrakte edilmiştir. Elde edilen ham ürün kolon kromatografisinde (hekzan:etil asetat, 1:5) saflaştırıldı ve yapıları <sup>1</sup>H NMR ile tanımlanmıştır; GC ile elde edilen ürünlerin saflıkları ve verimleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar çizelge 1 de verilmiştir.

**2** (R= C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>)bileşiğine ait <sup>1</sup>NMR verileri: (CDCl<sub>3</sub>, 25°C), δ= 7,38-6,88 [m, 9H, Ar-H]; 6,02 [d, 2H, J= 7,4Hz, Ar-H]; 4,69 [s, 2H, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]; 2,02 [s, 3H, NH<sub>2</sub> ve NHR].

**2** (R= C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>)<sup>13</sup>C{H}NMR verileri (CDCl<sub>3</sub>, 25°C), δ= 129,57; 12876; 128,07; 127,38; 126,52; 120,81; 119,71; 115,48; 102,03 [Ar-C]; 52,7 [Ar-CH<sub>2</sub>]

**3a** bileşiğine ait <sup>1</sup>NMR verileri: (CDCl<sub>3</sub>, 25°C), δ= 7,69-7,34 [m, 14H, Ar-H]; 6,92 [d, 4H, J= 7,7Hz, Ar-H]; 5,34[s, 4H, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]; 2,48 [s, 2H, NHR].

**3a** bileşiğine ait <sup>13</sup>C{H}NMR verileri (CDCl<sub>3</sub>, 25°C), δ= 134,59; 133,12; 131,84; 129,29; 128,80; 128,48; 127,80; 124,19; 121,71; 117,30; 111,25; 109,36 [Ar-C]; 55,10 [Ar-CH<sub>2</sub>]

Çizelge 1 incelendiğinde *N*-süstitüye-1,8-diaminonaftelen (**2**) bileşiği yanında çok az miktarda *N,N'*-disüstitüye-1,8-diaminonaftelen (**3**) bileşiği ele geçmiştir. Ayrıca tepkime 2 saatte tamamlanamamış 4 saat sonunda tamamlandığında ise (**2**) bileşiğinin verimi %85'e kadar ulaşmıştır. Bunun yanında ikincil ürün olan **3** bileşik miktarı çok fazla yükselmemiştir. Baz olarak KOH ve KOBu<sup>t</sup> kullanılan tepkimelerde **2** bileşiğinin verimi en yüksektir.

İyonik sıvı katalizörlüğünde ve çözgen ortamında en iyi sonuç 90°C'da, 4 saat tepkime süresinde, KOH ve KOBu<sup>t</sup> baz varlığında elde edilmiştir. (çizelge 1; deney no 5 ve 8)

### 3.2 1,8-Diaminonaftelenin Disüstitüsyon Tepkimesi

1,8-Diaminonaftelen'in disüstitüsyon tepkimesi için hem **1a** hem de **1b** iyonik sıvısı kullanıldı. 1,8-Diaminonaftelen bu iyonik sıvılar içinde 2 mol benzil klorür ile bazik ortamda 2–12 saat arasında 110°C de etkileştirilerek **3a** bileşiği elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar çizelge 3.2'de verilmiştir.

2 saatlik tepkime süresince en fazla %83 verim elde edilmiştir. Bu verim KOH bazı varlığında gerçekleşmiştir (çizelge 3.2, deney no 1). K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve KOBu<sup>t</sup> bazları kullanıldığında ise verim %40–44 civarındadır. Verimi arttırmak için tepkime 12 saat devam ettirildiğinde verimlerin %72–93 arasında değiştiği görülmüştür.(çizelge 3.2 deney no 5–8). En iyi verimler KOH ve KOBu<sup>t</sup> bazlarından elde edilmiştir. Tepkimede

2 bileşiği oluşmamıştır. Bu sonuç, tepkimelerin yüksek sıcaklıkta seçici olduğunu göstermektedir.

Aynı tepkime şartlarında **1a** iyonik sıvısı kullanıldığında benzer sonuçlar elde edilmiştir (çizelge 3.2, deney no 9–12). Bu sonuç yüksek sıcaklıktaki disübstitüsyon tepkimesi için iyonik sıvı anyonlarının verim üzerinde çok fazla etkili olmadığını göstermektedir.

1,8-Diaminonaftelen, 2 mol oranında 2-metoksietilklorür 2 ile 12 saat arasında **1a** iyonik sıvı içerisinde etkileştirilmiştir. Tepkime sonunda karışım oda sıcaklığına soğutuldu ve etilasetat ile ekstrakte edildi. Elde edilen çözelti kolon kromatografisinde (hekzan: etilasetat; 1:3) saflaştırıldı. <sup>1</sup>H NMR tekniği ile **3** bileşiği (R: CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) tanımlanmıştır. Yapısı literatür ile uyum içerisinde [63], GC ile verimi hesaplanmıştır (çizelge 3.3).

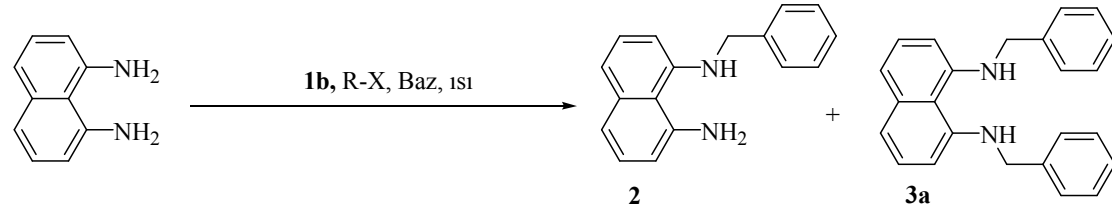
**3b** bileşiğine ait <sup>1</sup>NMR verileri: (CDCl<sub>3</sub>, 25°C), δ= 7,18-6,54 [m, 9H, Ar-H]; 6,51 [d, 2H, J= 7,4Hz, Ar-H]; 3,52 [s, 8H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>]; 3,24 [s, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>]; 2,02 [s, 2H, NH].

**3b** bileşiğine ait <sup>13</sup>C{H}NMR verileri (CDCl<sub>3</sub>, 25°C), δ= 134,71; 125,29; 119,01; 113,28; 112,52; [Ar-C]; 53,72 [CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>]; 52,44 [CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>]; 73,81 [CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>];

Çizelge 3.3 incelendiğinde tepkimenin KOH ve KOBu<sup>t</sup> bazı varlığında 12 saatte yüksek verimlerle gerçekleştiği gözlenmiştir (çizelge 3.3; deney no 5,8).

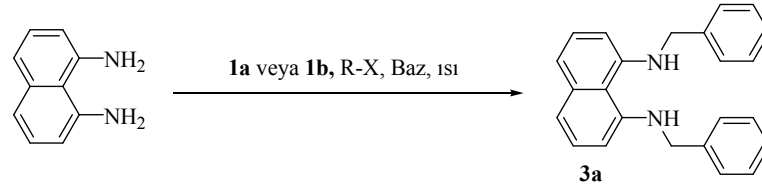
1,8-diaminonaftelenin sübstitüsyon tepkimesinde iyonik sıvının katalizör olarak kullanımını araştırmak için kuru DMSO içerisinde katalitik miktarda (%5 mol ) **1a** iyonik sıvı varlığında tepkimeler 2 mol oranında benzilklorür ve 2-metoksietilklorür ile tekrarlandı (çizelge 3.4 ve 3.5). Çizelge 3.4 ve 3.5 de görüldüğü gibi iki saatlik tepkime sonunda KOH bazıyla verim yüksek olmasına (çizelge 3.4, deney no 1) rağmen KOBu<sup>t</sup> de ise düşüktür (çizelge 3.4, deney no 4). Bu tepkimede K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> baz olarak kullanıldığında tepkime verimlerinde önemli bir artış sağlanmaz iken 2-metoksietilklorür ile 1,8-diaminonaftelen arasındaki tepkimede (çizelge 3.5, deney no 2) iki saat içinde %64, 12 saat sonunda ise %90 gibi önemli verim artışı görülmektedir..

Katalizör etkisinin sıcaklık ile değişimini araştırmak üzere benzilklorür ile 1,8-diaminonaftelen **1a** iyonik sıvı katalizörlüğünde (%5mol) DMSO içerisinde ve 80°C sıcaklığında tepkime tekrarlanmıştır (çizelge 3.6). Tepkime sonunda **2** ve **3** bileşiklerinin karışımı ele geçmiştir. Bu sonuç **1a** iyonik sıvısı içerisinde yapılan dialkilyasyonun Sıcaklığa çok bağlı olduğunu göstermiştir.



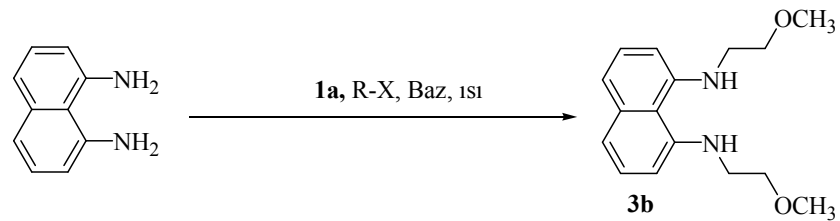
**Çizelge 3.1** 1,8-diaminonaftelenin mono alkillenmesi

No	R-X	İyonik Sıvı	Baz/Kat	Sıcaklık(°C)	Süre (saat)	2 bileşiğinin Verimi (%)	3 bileşiğinin Verimi (%)
1	PhCH <sub>2</sub> Cl	1b	KOH	90	2	78	4
2	PhCH <sub>2</sub> Cl	1b	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	90	2	61	3
3	PhCH <sub>2</sub> Cl	1b	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	90	2	70	3
4	PhCH <sub>2</sub> Cl	1b	KOBu <sup>t</sup>	90	2	84	4
5	PhCH <sub>2</sub> Cl	1b	KOH	90	4	85	5
6	PhCH <sub>2</sub> Cl	1b	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	90	4	65	8
7	PhCH <sub>2</sub> Cl	1b	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	90	4	71	8
8	PhCH <sub>2</sub> Cl	1b	KOBu <sup>t</sup>	90	4	88	5



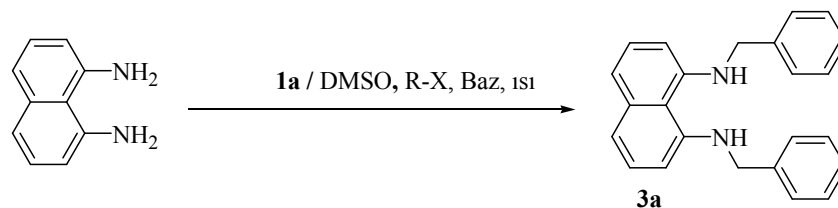
**Çizelge 3.2** 1,8-diaminonaftelenin dialkilenme tepkimesi

Deney No	R-X	İyonik Sıvı	Baz/Kat	Sıcaklık(°C)	Süre (saat)	3 bileşiminin Verimi (%)
1	2(PhCH <sub>2</sub> Cl)	1b	KOH	110	2	83
2	2(PhCH <sub>2</sub> Cl)	1b	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	110	2	44
3	2(PhCH <sub>2</sub> Cl)	1b	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	110	2	33
4	2(PhCH <sub>2</sub> Cl)	1b	KOBu <sup>t</sup>	110	2	40
5	2(PhCH <sub>2</sub> Cl)	1b	KOH	110	12	93
6	2(PhCH <sub>2</sub> Cl)	1b	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	110	12	75
7	2(Ph <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl)	1b	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	110	12	72
8	2(PhCH <sub>2</sub> Cl)	1b	KOBu <sup>t</sup>	110	12	82
9	2(PhCH <sub>2</sub> Cl)	1a	KOH	110	12	90
10	2(PhCH <sub>2</sub> Cl)	1a	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	110	12	72
11	2(Ph <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl)	1a	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	110	12	73
12	2(PhCH <sub>2</sub> Cl)	1a	KOBu <sup>t</sup>	110	12	84



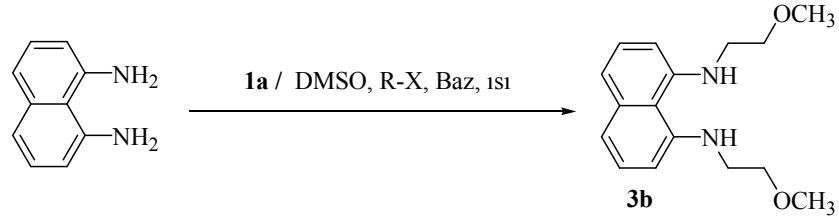
**Çizelge 3.3** 1,8-diaminonaftelenin 1a iyonik sıvı ortamında dialkilenmesi

Deney No	R-X	İyonik Sıvı	Baz/Kat	Sıcaklık(°C)	Süre (saat)	3 bileşiğinin Verimi (%)
1	2(CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl)	1a	KOH	110	2	50
2	2(CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl)	1a	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	110	2	46
3	2(CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl)	1a	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	110	2	32
4	2(CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl)	1a	KOBu <sup>t</sup>	110	2	41
5	2(CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl)	1a	KOH	110	12	91
6	2(CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl)	1a	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	110	12	62
7	2(CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl)	1a	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	110	12	38
8	2(CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl)	1a	KOBu <sup>t</sup>	110	12	80



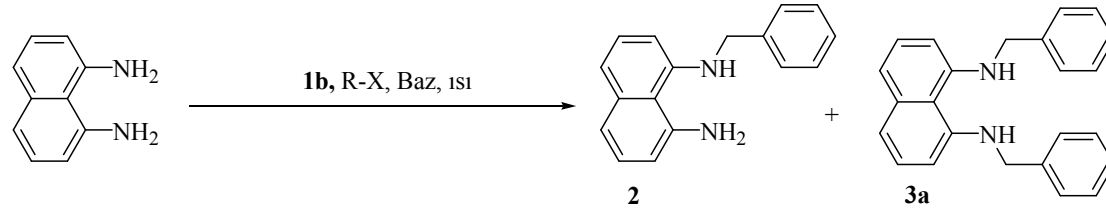
**Çizelge 3.4** DMSO ve 1a iyonik sıvı ortamında 1,8-diaminonaftelenin alkillenmesi

Deney No	R-X	İyonik Sıvı	Baz/Kat	Sıcaklık(°C)	Süre (saat)	3 bileşiğinin Verimi (%)
1	2(PhCH <sub>2</sub> Cl)	1a / DMSO	KOH	110	2	83
2	2(PhCH <sub>2</sub> Cl)	1a/ DMSO	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	110	2	55
3	2(PhCH <sub>2</sub> Cl)	1a / DMSO	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	110	2	68
4	2(PhCH <sub>2</sub> Cl)	1a / DMSO	KOBu <sup>t</sup>	110	2	49
5	2(PhCH <sub>2</sub> Cl)	1a / DMSO	KOH	110	12	87
6	2(PhCH <sub>2</sub> Cl)	1a / DMSO	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	110	12	57
7	2(PhCH <sub>2</sub> Cl)	1a / DMSO	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	110	12	76
8	2(PhCH <sub>2</sub> Cl)	1a / DMSO	KOBu <sup>t</sup>	110	12	61



**Çizelge 3.5** DMSO ve 1a iyonik sıvı ortamında 1,8-diaminonaftelenin 2-metoksietilklorür ile dialkilenmesi

Deney No	R-X	İyonik Sıvı	Baz/Kat	Sıcaklık(°C)	Süre (saat)	3 bileşiminin Verimi (%)
1	2(CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl)	1a / DMSO	KOH	110	2	52
2	2(CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl)	1a / DMSO	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	110	2	64
3	2(CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl)	1a / DMSO	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	110	2	36
4	2(CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl)	1a / DMSO	KOBu <sup>t</sup>	110	2	30
5	2(CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl)	1a / DMSO	KOH	110	12	92
6	2(CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl)	1a / DMSO	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	110	12	90
7	2(CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl)	1a / DMSO	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	110	12	52
8	2(CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl)	1a / DMSO	KOBu <sup>t</sup>	110	12	87



**Çizelge 3.6** DMSO-1a iyonik sıvı ortamı ve 80°C’de 1,8-diaminonaftelenin alkilenmesi

Deney No	R-X	İyonik Sıvı	Baz/Kat	Sıcaklık(°C)	Süre (saat)	2 bileşiğinin Verimi (%)	3 bileşiğinin Verimi (%)
1	2(PhCH <sub>2</sub> Cl)	1a / DMSO	KOH	80	12	37	59
2	2(PhCH <sub>2</sub> Cl)	1a / DMSO	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	80	12	17	47
3	2(PhCH <sub>2</sub> Cl)	1a / DMSO	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	80	12	30	28
4	2(PhCH <sub>2</sub> Cl)	1a / DMSO	KOBu <sup>t</sup>	80	12	35	49

### 3.3 1,8-Diaminonaftelenin İyonik Sıvı Katalizörlüğünde Alkilkarbonatlar ile Etkileştirilmesi.

Alkil halojenürlerin toksit özellikleri nedeniyle daha az toksit özelliğe sahip reaktiflerin kullanımı oldukça önem kazanmıştır. Bu amaç için alkil karbonat bileşikleri en sık kullanılan reaktifler arasındadır. Bu amaçla 1,8-diaminonaftelenin dimetilkarbonat veya difenilkarbonat ile iyonik sıvı ortamında alkillenme şartları araştırıldı. **3c** ve **3d** bileşiklerinin yapıları <sup>1</sup>H NMR ile aydınlatılmış olup literatür verileri ile uyum içindedir[70]. **3c** ve **3d** bileşiklerinin verimleri GC-<sup>1</sup>H NMR tekniklerinden yararlanarak hesaplanmıştır.

**3c** bileşiğine ait <sup>1</sup>NMR verileri: (CDCl<sub>3</sub>, 25°C), δ= 7,28-6,55 [m, 14H, Ar-H]; 6,52 [d, 2H, J= 7,4Hz, Ar-H]; 4,58 [s, 2H, NH].

**3c** bileşiğine ait <sup>13</sup>C{H}NMR verileri (CDCl<sub>3</sub>, 25°C), δ= 143,21; 134,71; 125,29; 119,01; 118,22, 118,01, 113,28; 112,52; 108,15 [Ar-C];

**3d** bileşiğine ait <sup>1</sup>NMR verileri: (CDCl<sub>3</sub>, 25°C), δ= 7,15-6,84 [m, 4H, Ar-H]; 6,50 [d, 2H, J= 7,4Hz, Ar-H]; 5,28 [s, 2H, NH]; 2,85 [s, 6H, NHCH<sub>3</sub>]

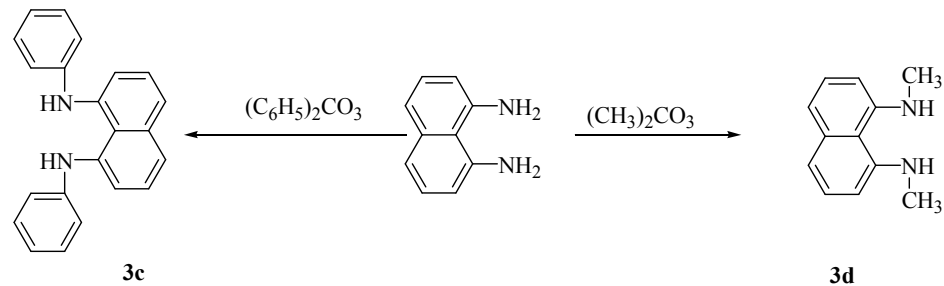
**3d** bileşiğine ait <sup>13</sup>C{H}NMR verileri (CDCl<sub>3</sub>, 25°C), δ= 134,80; 125,17; 119,10; 113,28; 108,15 [Ar-C]; 35,84 [NHCH<sub>3</sub>]

Çizelge 3.7 incelendiğinde 110°C tepkime sıcaklığında ve 12 saat içinde yüksek verimle **3c** ve **3d** bileşikleri oluşmuştur. (çizelge 3.3; deney no 4,5,10-13).

İyonik sıvının değişimi tepkime veriminde değişikliğe neden olmamıştır. **1a** iyonik sıvı ortamında 12 saat ve 110°C tepkime sıcaklığında **3** (R=Me) bileşiğinin verimi %90 iken (deney no 10); tepkime **1b** iyonik sıvı katalizörlüğünde ve aynı şartlarda gerçekleştirildiğinde tepkime verimi %91 dir.

Tepkime sıcaklığı 170°C'ye artırıldığında ise **3d** bileşiğinin verimi %38 'e düşmektedir. Bu sıcaklıkta ve iyonik sıvı içerisinde dimetilkarbonatın bozulması nedeniyle verimin düştüğü sanılmaktadır.

DMSO çözücü içerisinde **1a** ve **1b** iyonik sıvılar katalizörlüğünde (%5mol) 1,8-diaminonaftalen dimetilkarbonat ve difenilkarbonat ile tepkime tekrarlandı. Çizelge 3.7 de görüldüğü gibi tepkimenin ilk iki saatinde tamamlanmadığı (verim %35–58) ve 12 saatin sonunda ise tepkimenin yüksek verim (%90–91) ile tamamlandığı görülmektedir (deney no 6-13). Yine çizelge 3.7 incelendiğinde **1a-b** (deney no 4, 10) çözücü veya katalizör olarak kullanıldığında verimler %90 ve %96 arasında değişmektedir. Bu sonuçlar arasında büyük fark yaratmamaktadır.



**Çizelge 3.7** Difenilkarbonat ve dimetilkarbonat ile iyonik sıvı ortamında 1,8-diaminonaftelenin alkillenmesi

Deney No	R-X	İyonik Sıvı	Sıcaklık(°C)	Süre (saat)	3 Bileşiklerinin Verimi (%)
1	2[(Ph) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ]	1a	110	2	68
2	2[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ]	1a	110	2	66
3	2[(Ph) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ]	1a	110	12	92
4	2[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ]	1a	110	12	96
5	2[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ]	1a	170	12	38
6	2[(Ph) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ]	1a / DMSO	110	2	58
7	2[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ]	1a / DMSO	110	2	46
8	2[(Ph) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ]	1b / DMSO	110	2	35
9	2[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ]	1b / DMSO	110	2	54
10	2[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ]	1a / DMSO	110	12	90
11	2[(Ph) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ]	1a / DMSO	110	12	91
12	2[(Ph) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ]	1b / DMSO	110	12	90
13	2[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ]	1b / DMSO	110	12	91

### 3.4 İyonik Sıvı Ortamında Esterleşme Tepkimesi

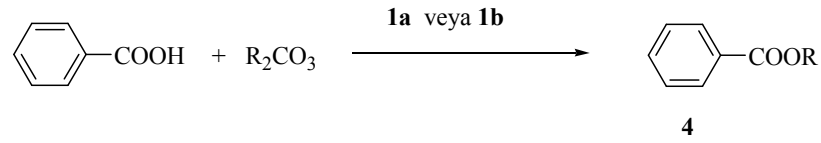
Organik esterler doğada en çok rastlanan bileşiklerdir. İlaç ve kimya sanayinin en önemli başlangıç maddeleridir. Ayrıca alkil ve aril halojenür bileşikleri toksit özelliğe sahip bileşiklerdir. Yeşil kimya olarak kullanılan iyonik sıvılar yanında reaktif seçimi de önem kazanmaktadır. Alkil veya aril halojenür yerine kullanılacak reaktiflerin başında alkil ve aril karbonatlar gelmektedir.

Organik mono ve dikarboksilik asitesterleri polimer teknolojisinde çözügen ve ilaç sanayinde başlangıç reaktifi olarak kullanılan önemli bileşiklerdir. Bu amaçla iyonik sıvı ortamında difenil ve dimetil karbonat ile benzoik asit, izoftalik asit, 2,6-pridindikarboksilik asit etkileştirilerek esterleşme şartları araştırılmıştır.

Benzoik asit, difenilkarbonat ve dimetil karbonat ile **1a** iyonik sıvısı varlığında etkileştirilmiştir. Tepkime 110°C de gerçekleştirilmiştir. Tepkimenin sonunda karışım oda sıcaklığına soğutulmuş ve etil asetat ile ekstraksiyonla iyonik sıvı ortamından ayrılmıştır. Tepkime karışımı kolon kromatografisinde (etil asetat: hekzan, 1:10) saflaştırılmıştır. Elde edilen saf esterler GC - <sup>1</sup>H NMR spektroskopisi yardımıyla tanımlanmış ve verimleri hesaplanmıştır.

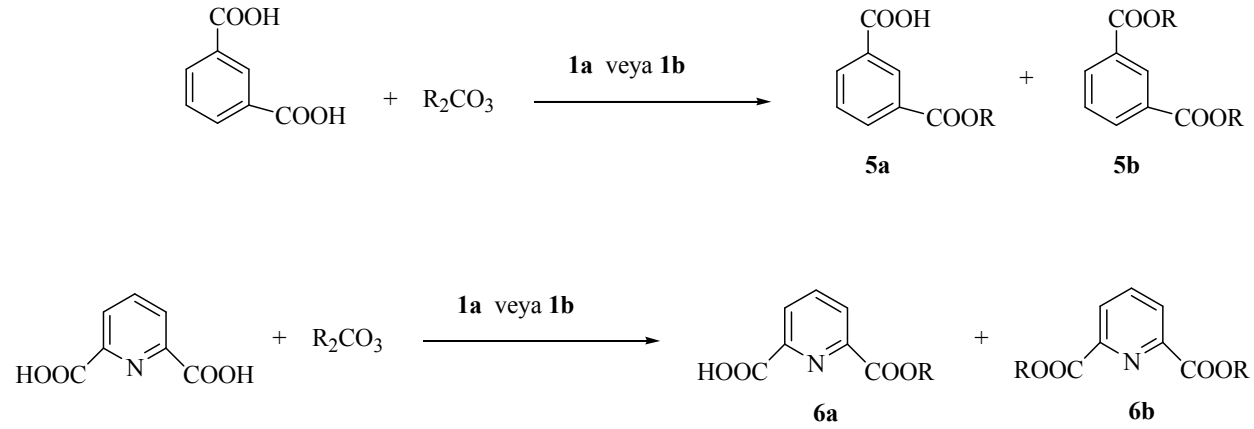
Çizelge 3.8 incelendiğinde **1a** iyonik sıvı ortamında esterleşme tepkimesi, 110°C’de iki saatte %47–53 verimle ( çizelge 3.8, deney no 1,2), 12 saatte %90 ve %95 verime ulaşarak tamamlanmaktadır (çizelge 3.8, deney no 3,4). Tepkime sıcaklığı 100°C’ye indirildiğinde ise tepkime verimi %58–72’ ye düşmektedir. Bu sonuç tepkime veriminin sıcaklık ile arttığını göstermektedir.

**1a** iyonik sıvı ortamında İzo-ftalikasit ve 2,6-pridindikarboksilik asit difenilkarbonat ve dimetilkarbonat ile 140°C de 12 saat etkileştirildi. Tepkime sonucu oluşan karışım etil asetat ile ekstrakte edildi ve kolon kromatografisi ile (etil asetat: hekzan; 1:10) saflaştırıldı. Oluşan ürün **5a** ve **5b** <sup>1</sup>H NMR – GC kromatografi ile tanımlandı ve verimi hesaplandı.



**Çizelge 3.8** İyonik sıvı ortamında esterleşme tepkime sonuçları

Deney No	Asit	İyonik Sıvı	R	Sıcaklık(°C)	Süre (saat)	4 bileşiminin Verimi (%)
1	PhCOOH	1a	CH <sub>3</sub>	110	2	47
2	PhCOOH	1a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	110	2	53
3	PhCOOH	1a	CH <sub>3</sub>	110	12	90
4	PhCOOH	1a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	110	12	95
5	PhCOOH	1a	CH <sub>3</sub>	100	12	58
6	PhCOOH	1a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	100	12	89



**Çizelge 3.9** Aromatikdikarboksilik asitlerin difenil ve dietil karbonat ile etkileştirilmesi

Deney No	Asit	İyonik Sıvı	R	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	5 bileşiğine ait verim (%)		6 bileşiğine ait Verimi (%)	
						a	b	a	b
1	İzoftalik asit	1a	CH <sub>3</sub>	140	12	90	1	-	-
2	İzoftalik asit	1a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	140	12	93	1,5	-	-
3	İzoftalik asit	1a	2 (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	160	12	4	87	-	-
4	2,6-piridindikarboksilik asit	1a	CH <sub>3</sub>	140	12	-	-	62	12
5	2,6-piridindikarboksilik asit	1a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	140	12	-	-	85	8
6	2,6-piridindikarboksilik asit	1a	2 (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	160	12	-	-	1	92

Çizelge 3.9 incelendiğinde izo-ftalik asit ve 2,6-piridindikarboksilik asit alkilkarbonatlar ile 1:1 mol oranlarında etkileştirildiğinde mono ester türevi olan **5a** ve **6a** ele geçmektedir. Tepkime verimleri %62–90 arasında değişmektedir. Bunun yanında **5b** ve **6b** ürünleri ise %1–12 arasında değişen verimlerde ele geçmektedir. İyonik sıvı ortamında mono esterleşme tepkimesi 140°C de secici davranmaktadır.

Tepkime sıcaklığı 160°C'ye çıkartıldığında izo-ftalik asit ve 2,6-piridindikarboksilik asit alkilkarbonatlar ile 1:2 mol oranlarında tepkimeye sokulduğunda diester türevleri olan **5b** ve **6b** bileşikleri yüksek verimle ele geçmektedir (çizelge 3.9, deney no 3,6).

İyonik sıvı ortamında izo-ftalik asit, 2,6-piridindikarboksilik asitin difenil ve dimetilkarbonat ile tepkimesi 140°C de mono esterleşme; 160°C de ise yüksek verimle diesterleşme tepkimesiyle sonuçlanmaktadır.

#### 4 SONUÇ ve ÖNERİLER

İyonik sıvının çözen ve katalizörlüğünde diamin bileşiklerinin mono ve dialkilleme, organik mono ve diasit bileşiklerinin esterleşme tepkime şartlarının araştırılması temel hedef olarak belirlenmiştir.

Elektron süngeri, likit kristal ekranlarda renk veren pigmentlerin sentezinde başlangıç maddesi, divalent yapısı nedeniyle bir çok organometalik bileşiklerin başlangıç maddesi, yapı ve mekanistik çalışmalarda yoğun olarak araştırılan 1,8-naftelendiaminin, **1a** ve **1b** gibi iyonik sıvıların hem çözücü hem de katalizör özelliğinden yararlanılarak *N*-süstitüye ve *N,N'*-disüstitüye **3** bileşiklerinin sentezi araştırılmıştır.

Çalışmamızda benzilklorür, 2-metoksietilklorür, dimetilkarbonat, difenilkarbonat süstratları ile 1,8-diaminonaftelen **1a** ve **1b** iyonik sıvı ortamında etkileştirilerek **2** ve **3** bileşikleri elde edilmiştir. Tepkime ısısı oluşan ürünün yapısını belirleyen önemli etkidir ve tepkime sıcaklığı 90°C da **2** bileşiği, 110° da ise **3** bileşikleri ele geçmektedir. Tepkime verimi ise 12 saatin sonunda en üst seviyeye çıkarak %95 lere ulaşmaktadır.

Esterler, iyi bir çözücü, kimya ve ilaç endüstrisinde önemli ölçüde başlangıç maddesi olarak kullanılmaktadır. Çalışmamızda benzoik asit, izo-ftalik asit, 2,6-piridindikarboksilik asit **1a** iyonik sıvı ortamında daha az toksit özellik gösteren difenilkarbonat ve dimetilkarbonat ile etkileştirildiğinde **5a**, **5b**, **6a**, **6b** esterleri yüksek verim (%65–95) ve seçicilikle elde edilmiştir.

Sonuç Olarak:

- 1,8-Diaminonaftelendiaminin *N*-süstitüye ve *N,N'*-disüstitüye türevlerinin sentezi klasik yöntemler ile beş basamak içermekte (şema1.4) ve düşük verim ile sentezlenebilmektedir. İyonik sıvı ortamında ise tepkime tek basamakta yüksek verim (%90–95) ve seçicilik ile sentezlenebilmektedir.
- Lewis asit katalizörlüğünde yüksek toksititeye sahip alkil ve aril halojenürler ile gerçekleştirilen esterleşme tepkimelerinde ürünleri saflaştırma problemleri başlıca sorunlardır. **1a** iyonik sıvı ortamında benzoik asit, izo-ftalik asit, 2,6-

pidindikarboksilik asit, difenilkarbonat ve dimetilkarbonat ile yüksek verim (%90–95) ve yüksek secicilikle **4**, **5a**, **5b**, **6a**, **6b** esterleri elde edilmektedir.

- c) İyonik sıvılarla aminasyon ve esterleşme tepkimelerinde, basamakların ve süresinin kısılması, ürün veriminin ve seçiciliğinin sağlanması, saflaştırma probleminin en aza indirilmiş olması nedeniyle organik açıdan önem taşır.

Sentezlecek yeni iyonik sıvı ortamında işlevsel grup içeren sübstratlarla, aminasyon ve esterifikasyon çalışmaları devam edecektir.

## 5 KAYNAKLAR

1. B.M. Trost, *Atom Economy - A Challenge for Organic Synthesis: Homogeneous Catalysis Leads the Way*, **Angew. Chem.Int.Ed.Engl.**, 34(3) 1995 259-281.
2. R.A. Sheldon, *Catalysis and Pollution Prevention Chemistry & Industry*, (1997) 12-15
3. T. Welton, *Room-Temperature Ionic Liquids. Solvent for Synthesis and Catalysis*, **Chem. Rev.** 99 (1999) 2071-2083.
4. E. Çetinkaya, P.B. Hitchcock, H.A. Jasim, M.F. Lappert, K. Syropoulos, *Synthesis and characterization of unusual tetraaminoalkenes (entetraamins)*, **J. Chem. Soc. Perkin Trans1**, (1992) 562
5. B. Alici, *Primidin çekirdeği içeren elektronca zengin olefinlerin sentezi ve özellikleri*, **Doktora Tezi**, İnönü Üniv., Malatya, 1995.  
K. Karaaslan , *1-Substitüye, 1,3-disubstitüye perimidinleri sentezi ve tepkimeleri*, **Yüksek Lisans Tezi**, İnönü Üniversitesi, 2003
6. I. Özdemir, *Azot üzerinde işlevsel grup taşıyan tetraaminoalkenler ve bunlardan türeyen karben kompleksleri*, **Doktora Tezi**, İnönü Üniv., Malatya, 1995.
7. I. Ozdemir, B. Cetinkaya, S. Demir, et al. *Palladium-catalyzed Suzuki-Miyaura reaction using saturated N-heterocarbene ligands* **Catal. Lett.** 97(2004) 37-40
8. I. Ozdemir, B. Alici, N. Gurbuz, et al. *In situ generated palladium catalysts bearing 1,3-dialkylperimidin-2-ylidene ligands for Suzuki reactions of aryl chlorides*, **J. Mol. Catal. (2004)** 217
9. N. Gurbuz, I. Ozdemir, T. Seckin, et al. *Surface modification of inorganic oxide particles with a carbene complex of palladium: A recyclable catalyst for the Suzuki reaction*, **J Inorg Organomet** , 14 (2)(2004) 149-159
10. J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, **J. Chem. Soc. Chem. Commun.** (1990). 965.
11. J. Fuller, R. T. Carlin, R.A. Osteryoung, *The room temperature ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate: electrochemical couples and physical properties* **J. Electrochem. Soc.**, 144 (1997) 3881-3886.
12. J. Fuller, R. T. Carlin, H. C. Delong, D. Haworth, *Structure of 1-ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate- model from room- temperature molten salts*, **J. Chem. Soc. Chem. Commun.** (1994) 299-300.
13. V. R. Koch, C. Nanjundiah, G. B. Appetecchi, B. Scrosati, *The Interfacial Stability of Li with Two New Solvent-Free Ionic Liquids: 1,2-Dimethyl-3-propylimidazolium Imide and Methide*, **J. Electrochem. Soc.**, 142(1995)L116

14. P. Bonhôte, A. P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Gratzel, *Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts*, **Inorg. Chem.** 35 (1996) 1168-1178
15. S. A. Bolkan, J. T. Yoke, *Room temperature fused salts based on copper(I) chloride-1-methyl-3-ethylimidazolium chloride mixtures. 1. Physical properties* **J. Chem. Eng. Data**, 31 (1986) 194-197.
16. S. A. Bolkan, J. T. Yoke, *Room-temperature fused salts based on copper(I) chloride-1-methyl-3-ethylimidazolium chloride mixtures. 2. Reactions with dioxygen* **Inorg. Chem.** 25 (1986) 3587-3590.
17. D. A. Jaeger, C. E. Tucker, *Diels-Alder reactions in ethylammonium nitrate, a low-melting fused salt*, **Tetrahedron Lett.** 30 (1989) 1785-1788.
18. P. Ludley, N. Karodia, *Phosphonium tosylates as solvent for the Diels-Alder reaction*, **Tetrahedron Lett.** 42 (2001) 2011-2014.
19. J. S. Yadav, B. V. S. Reddy, J. S. S. Reddy, R. S. Rao, *Aza-Diels-Alder reactions in ionic liquids: a facile synthesis of pyrano- and furanoquinolines*, **Tetrahedron**, 59(2003)1599-1604.
20. Y. Xiao, S. V. Malhotra, *Diels-Alder reactions in pyridinium based ionic liquids*, **Tetrahedron Lett.** 45 (2004) 8339-8342.
21. T. Horvath, J. Rabai, *Facile catalyst separation without water: Fluorous biphasic hydroformylation of olefins*, **Science**, 266(1994)72-75.
- 22 Y. Chauvin, L. Mussmann, H. Olivier, *A Novel Class of Versatile Solvents for Two-Phase Catalysis: Hydrogenation, Isomerization, and Hydroformylation of Alkenes Catalyzed by Rhodium Complexes in Liquid 1,3-Dialkylimidazolium Salts*, **Angew. Chem.Int. Ed. Eng.**, 34(1995)2698-2700
23. P. A. Z. Suarez, J. E. L. Dullis, S. Einloft, R. F. de Souza, *Two-phase catalytic hydrogenation of olefins by Ru(II) and Co(II) complexes dissolved in 1-n-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid*, **Inorg. Chim. Acta** . 255(1997) 207-209.
24. F. John J.F. Knifton, *Syngas reactions : Part XIII. The ruthenium 'melt'-catalyzed oxonation of terminal olefins*, **J. Mol. Catal. A: Chem.**, 47(1998)99-116 .
25. C. P. Mehnert, R. A. Cook, N. C Dispenziere, E. J. Mozewleski, *Biphasic hydroformylation catalysis in ionic liquid media*, **Polyhedron**, 23(2004) 2679-2688.

26. S. M. P. Silva, A. Z. Suarez, R. F. de Souza. Duponr, *Selective linear dimerization of 1,3-butadiene by palladium compounds immobilized into 1-n-butyl-3-methylimidazolium ionic liquids*, **Polym. Bull.** 40 (1998) 401-405.
27. İ. Özdemir, B. Çetinkaya, S. Demir, *Synthesis of novel 1-alkylimidazoline and 1-alkylbenzimidazole palladium(II) complexes as efficient catalysts for Heck and Suzuki reactions involving arylchlorides* **J. Mol. Catal. A: Chem.**, 208, (2004)109-114
28. D. E. Kaufmann, M. Nouroozian, H. Henze, *Molten salts as an efficient medium for palladium catalyzed c-c coupling reactions*, **Synlett.**, (1996)1091-1092.
29. E. Mizushima, T. Hayashi, and M. Tanaka, *Environmentally benign carbonylation reaction: palladium-catalyzed hydroxycarbonylation of aryl halides and benzyl chloride derivatives in ionic liquid media*, **Topics in Catal.**, 29 (2004) 163-166.
30. K. Dhanalakshmi and M. Vaultier, *Rhodium catalysed coupling reaction of myrcene with ethyl acetoacetate in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium triflimide*, **Tetrahedron**, 59 (2003) 9907-9911.
31. D. A. Gerritsma, A. Robertson, J. McNulty and A. Capretta, *Heck reactions of aryl halides in phosphonium salt ionic liquid: library screening and applications*, **Tetrahedron Lett.**, 45 (2004) 7629-7631.
32. Y. Deng, F. Shi, J. Beng, K. Qiao, *Ionic liquid as a green catalytic reaction medium for esterifications*, **J. Mol. Catal. A: Chem.**, 165 (2001) 33-36.
33. J.F. Dubreuil, K. Buourahla, M.Rahmouni, J.P. Bazureau, J.Hamelin, *Catalysed esterifications in room temperature ionic liquids with acidic counteranion as recyclable reaction media*, **Cat. Commun.**, 3(2002)185-190.
34. D. C. Forbes , K. J. Weaver, *Bronsted acidic ionic liquids: the dependence on water of the Fischer esterifications of acetic acid and ethanol*, **J. Mol. Catal. A: Chem.**, 214 (2004) 129-132.
35. B. C. Ranu and S. S. Dey, *Catalysis by ionic liquid: a simple , green and efficient procedure for the Michael addition of thiols and thiophosphate to conjugated alkenes in ionic liquid, [pmIm] Br*, **Tetrahedron** ,60 (2004) 4183-4188.
36. T. Kitazume and K. Kasai, *The synthesis and reaction of zinc reagents in ionic liquids*, **Green Chem.**, 3 (2001) 30-32.
37. D. Enders, N. Vigola, O. M. Berner and W. Harnyng, *Efficient asymmetric synthesis of  $\alpha$ -alkylated benzylic methyl sulfonates*, **Tetrahedron**, 61 (2005) 3231-3243.

38. S. Velusamy, S. Borpuzari and T. Punniyamurthy, *Cobalt(III)-catalyzed direct acetylation of alcohols with acetic acid*, **Tetrahedron**, 61 (2005) 2011-2015.
39. B. Gadenne, P. Hesemann and J. J. Moreau, *Ionic liquids incorporating camphorsulfonamide units for the Ti-promoted asymmetric diethylzinc addition to benzaldehyde*, **Tetrahedron Lett.**, 45 (2004) 8157-8160.
40. G.W. Kabakla, B. Venkataiah, *Preparation of (Z)- and (E)- vinyl selenides utilizing vinylboronic acids and vinylboronic esters in ionic liquids*, **Tetrahedron Lett.**, 43 (2002) 3703-3705.
41. P. Izak, N. M. M. Mateus, C. A. M. Afonso, J. G. Crespo, *Enhanced esterification conversion in a room temperature ionic liquid by integrated water removal with pervaporation*, **Sep. And Purif. Tec.**, 41(2005)141-145.
42. L. Brinchi, R. Germani, G. Savelli, *Ionic liquids as reaction media for esterification of carboxylate sodium salts with alkyl halides*, **Tetrahedron Lett.**, 44(2003)2027-2029.
43. Y. Gu, J. Zhang, Z. Duan, Y. Deng, *Pechmann reaction in non-chloroaluminate acidic ionic liquids under solvent free conditions*, **Adv. Synth. Catal.**, 347(2005)512-516.
44. G. Theodoridis, *Nitrogen protecting groups: Recent developments and new applications*, **Tetrahedron**, 56(2000)2339-2358.
45. İ. Özdemir, S. Demir, Y. Gök, E. Çetinkaya, B. Çetinkaya, *Synthesis of novel palladium-carbene complexes as efficient catalysts for amination of aryl chlorides in ionic liquid*, **J. Mol. Catal. A: Chem.**, 222 (2004) 97-102.
46. C. Jacquelin, N. Saettel, C. Hounsou and Marie-Paule Teulade-Fichou, *Palladium versus copper-catalyzed N-arylation towards an efficient Access to polysubstituted dibenzophenanthrolines and carbazoles*, **Tetrahedron Letters**, 46 (2005) 2589-2592.
47. J. S. Yadav, B. V. S. Reddy, A. K. Basak and A. V. Narsaiah, *[Bmim]PF<sub>6</sub> and BF<sub>4</sub> ionic liquids as novel and recyclable reaction media for aromatic amination*, **Tetrahedron Lett.**, 44(2003) 2217-2220.
48. S.R.S. S. Kotti, X. Xin, Y. Wang, A.D. Allen, G. Li, *Ionic liquid media resulted in more efficient regio- and stereoselective aminohalogenation of cinnamic esters*, **Tetrahedron Lett.**, 45 (2004) 7209-7212.
49. E. Müller, G. Peczey, R.S. Földes, E. Takacs, G. Kokotos, E. Bellis, L. Kollar, *Homogeneous catalytic aminocarbonylation of iodoalkenes and iodobenzene with amino acid esters and conventional conditions and in ionic liquids*, **Tetrahedron**, 61(2005)797-802.

50. J. S. Wilkes, L. A. Levitsky, R. A. Wilson, C. L. Hussey, *Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis*, **Inorg.Chem.**, 21(1982)1263 – 1264.
51. WJ. Mehm, JB. Nold, RC Zernzsch, *Topical effects of molten salt on rat integument: a histological and photometric assessment*. **Aviat Space Environ Med.** 57(1986)362-366.
52. G. D. Luer, D. E. Bartak, *Electrochemistry of carbonium ions in acidic media. 1. Triphenylmethyl ion in aluminum chloride containing melts*, **J. Org. Chem.** 47(1982)1238-1243.
53. K. Qiao, Y. Deng, *Alkylations of benzene in room temperature ionic liquids modified with HCl*, **J. Mol. Catal. A: Chem.**, 171 (2001) 81-84.
54. Kap-Sun Yeung, M. E. Farkas, Z. Q. And Z. Yang, *Friedel-Crafts acylation of indoles in acidic imidazolium chloroaluminate ionic liquid at room temperature*, **Tetrahedron Lett.**, 43 (2002) 5793-5795.
55. C. Hardacre, S. P. Katdare, D. Milroy, P. Nancarrow, D. W. Rooney, J. M. Thompson, *A catalytic and mechanistic study of the Friedel-Crafts Benzoylation of anisole using zeolites in ionic liquids*, **J. Catal.**, 227 (2004) 44-52.
56. L. Meneses, P. Fuentealba, and R. Conreras, *Relationship between the electrophilicity of substituting agents and substrate selectivity in Friedel-Crafts reactions*, **Tetrahedron**, 61 (2005) 831-836.
57. Li-Juan Jia, Chun-Yan Hua, Li-yi Dai and Yong-Kui Shan, *Synthesis of Bisphenol A Catalyzed by Et<sub>3</sub>NHCl-AlCl<sub>3</sub> Ionic Liquids*, **React. Kinet. Catal. Lett.**, 81 (2004) 235-240.
58. K.S. Yeung, M.E. Farkas, Z. Qiu, Z. Yang, *Friedel-Crafts acylation of indols in acidic imidazolium chloroaluminate ionic liquid at room temperature*, **Tetrahedron Lett.**, 43(2002)5793-5795.
59. Dyson, P. J.; Grossel, M. C.; Srinivasan, N.; Yine, T.; Welton. T.; Williams, D. J.; White, A. J. P.; Zigras, T. *Organometallic synthesis in ambient temperature chloroaluminate(III) ionic liquids. Ligand exchange reactions of ferrocene* **J. Chem. Soc. Dalton Trans.** (1997)3465-3471.
60. R.T. Carlin, J.S. Wilkes, *Complexation of Cp<sub>2</sub>MCl<sub>2</sub> in a chloroaluminate molten salt: relevance to homogeneous Ziegler-Natta catalysis* **J. Mol. Catal. A: Chem.**, 63(1990)125-129.

61. G. Bar-Haim and M. Kol, *Regioselective N-Alkylation of 2-Aminobenzylamine via Chelation to 9-BBN*, **Tetrahedron Lett.**, 39 (1998) 2643-2644.
62. G.B. Haim and M. Kol *Selective Syntheses of N-Monoalkyl and N,N'-Dialkyl Derivatives of 1,8-Diaminonaphthalene-9-BBN as an Activating and Directing, Group*, **J. Org. Chem.**, 62(1997) 6682 – 6683
63. B. Alici, T. Hökelek, E. Çetinkaya, B. Çetinkaya,. *1,1', 3,3'-tetraalkyl-2,2'-biperimidinilylidenes: electrophilic properties of tetraaminoalkenes dictated by N-substituents*, **Heteroatom Chem.**, 14(2003) 82-87.
64. 63. J. D. Hoefelmeyer, M. Schulte, M. Tschinki, F. P. Gabbai, *Naphthalene derivatives peri-substituted by Group 13 elements*, **Coordination Chem. Rev.**, 235 (2002) 93-103.
65. P. Bazinet, G. P. A. Yap and D. S. Richeson, *Synthesis and Properties of a Germanium(II) Metalloheterocycle Derived from 1,8-Di(isopropylamino)-naphthalene. A Novel Ligand Leading to Formation of Ni{Ge[(<sup>i</sup>PrN)<sub>2</sub>C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>]}<sub>4</sub>*, **J. Am. Chem. Soc.**, 123 (2001) 11162-11167.
66. J.A. Gan, Q. L. Song, X. Y. Hou, K. Chen, H. Tian, *1,8-Naphthalimides for non-doping OLEDs: the tunable emission color from blue, green to red* , **J. Photochem. and Photobiology**, 162 (2004) 399-406.
67. A. A. Aly and K. M. El-Shaieb, *Reaction of 1,8-diaminonaphthalene with some selected π-acceptors; prospective optically active non-linear cyanovylated naphthalenes as well as synthesis of novel perimidin and pleiadene derivatives*, **Tetrahedron**, 60 (2004) 3797-3802.
68. D.D.Perrin, W.F. Armarego, D.R. Perin, *Purification of laboratory chemicals*,. Pergamon Pres. Ltd. Sec. Ed. 1986.
69. S.T. Lin, M.F.Ding, C.W. Chang, S.S. Lue, *Nuclear magnetic resonance spectroscopic study on ionic liquids of 1-alkyl-3-methylimidazolium salts*, **Tetrahedron**, 60(2004)9441-9446.
70. V. A. Ozeryanskii and A. F. Pozharskii, *peri-Naphthylenediamines Synthesis of N,N'-diisopropyl-N,N'-dimethyl-1,8-diaminonaphthalene*, **Russian Chem. Bull. International Edit.**, 52 (2003) 271-272.

## ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında Malatya-Hekimhan'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Malatya da tamamladı. 1998 yılında İnönü Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümünü kazandı ve 2003 yılında mezun oldu. Aynı yıl İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans öğrenimine başladı