T.C.

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK DEĞERLİKLİ İYOT BİLEŞİKLERİ SENTEZİ VE REAKSİYONLARI

BAHRİ GÜÇLÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Tez Danışmanı: PROF. DR. MESUT KAÇAN

EDİRNE-2014

T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü onayı

Prof. Dr. Mustafa ÖZCAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak gerekli şartları sağladığını onaylarım.

Prof. Dr. Ayten SAĞIROĞLU
Anabilim Dalı Başkanı

Bu tez tarafımca okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Mesut KAÇAN
Tez Danışmanı

Bu tez, tarafımızca okunmuş, kapsam ve niteliği açısından Kimya Anabilim Dalında bir Yüksek Lisans tezi olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri İmza

Prof. Dr. Mesut KAÇAN

Prof. Dr. Ahmet ASAN

Yrd. Doç. Dr. Hüseyin Rıza Ferhat KARABULUT

Tarih: 02/05/2014

T.Ü. FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA YÜKSEK LİSANS PROGRAMI
DOĞRULUK BEYANI

İlgili tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin kaynak gösterilerek ilgili tezde yer aldığını beyan ederim.

02/05/2014

Bahri GÜÇLÜ

Yüksek Lisans Tezi

Yüksek Değerlikli İyot Bileşikleri Sentezi Ve Reaksiyonları

T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

ÖZET

Bu çalışmada IBX adı verilen organik yükseltgeyicinin türevi olan Double-IBX sentezlenmiştir. Double-IBX'in değişik maddeler üzerindeki yükseltgeme gücü ve organik çözücülerde yüksek çözünürlüğe sahip olup olmadığı incelenmiştir. Hedeflenen Double-IBX maddesinin sentezi için p-ksilen başlangıç maddesi olarak kullanılmış ve Double-IBX dört basamakta sentezlenmiştir. Elde edilen Double-IBX bileşiğinin yükseltgeme gücü özelliği IBX ve başka bit türevi yükseltgenebilen maddelerde denenmiştir.

Yıl: 2014

Sayfa Sayısı: 57

Anahtar Kelimeler: Yüksek değerlikli iyot bileşikleri, IBX, Double-IBX

Master Thesis

The Synthesis and reactions of hyper-valent iodine compounds

Trakya University, Institute of Natural Sciences

Department of Chemistry

ABSTRACT

In this study in four steps. Double-IBX which is an analog of organic oxidant IBX was synthesized. Its oxidizing power on different materials and whether it is solubility in organic solvents are investigated. p-Xylene was used as starting material for the synthesis of Double-IBX. After the synthesis of D-IBX the oxidizing power was researched on the using of different on alcohol and then the oxidizing characteristics were compared with IBX and the other oxidizing reagent.

Year : 2014

Number of Pages : 57

Keywords : Hyper-valent iodine compounds, IBX, Double-IBX

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımı büyük bir dikkat, sabır ve titizlikle yöneten, aylar süren bu zorlu süreç boyunca her türlü hoşgörüsü ve yardımseverliğiyle her zaman yanımda olan, desteğini hiçbir zaman esirgemeyen tez danışmanım, sayın hocam Prof. Dr. Mesut KAÇAN'a,

Çalışmalarım boyunca desteğini esirgemeyen sayın hocam Araş. Gör. Ayşen ŞUEKİNCİ YILMAZ'a,

Her zaman yanımda olan, bilgileri ve yardımlarıyla her an beni destekleyen, dostluklarını hiç esirgemeyen, yoğun zamanlarında bile bana vakit ayıran, birbirinden değerli arkadaşlarım Alper DİKMEN, R. Poyraz DİNDAR, Ömer GÜL, İlyas ÇALIŞKAN, Betül ERKUŞ, Büşra ÇEVİK, Kübra ŞERİFOĞLU, Alp YÜCEL, Nur SEYHAN, Tuğba TUNCELİ, Büşra ERTAŞ ve Kübra AKAN'a,

Hayatım boyunca her zaman aldığım kararlarda beni destekleyen, yardımlarını esirgemeyen ve bu yolda sonuna kadar devam etme cesareti veren babam Mehmet Sait GÜÇLÜ'ye, annem Emine GÜÇLÜ'ye ve değerli abim Mesut GÜÇLÜ'ye

Her zaman yanımda olan, tecrübesiyle bana yol gösteren ve zor günlerimde her türlü desteğini esirgemeyen kıymetli Ali Rıza TATLISUMAK'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET i
ABSTRACT ii
TEŞEKKÜR iii
ŞEKİLLER DİZİNİ vi
SİMGELER DİZİNİ viii
KISALTMALAR ix
BÖLÜM 1 1
GİRİŞ 1
BÖLÜM 2 2
KURUMSAL TEMELLER VE KAYNAKLAR 2
2.1 Yükseltgenme Reaksiyonları 2
2.2 Yüksek Değerlikli İyot Bileşikleri 3
2.2.1 Karbon Sayısına Göre Hipervalent-İyot Bileşikleri 3
2.2.1.1 İyodinler 3
2.2.1.2 Periyodinler 4
2.2.2. Karbon Atomunun Bağ Sayısına Göre Hipervalent-İyot Bileşikleri 5
2.2.3 Halkalı Hipervalent-İyot Bilesikleri 5
2.3 Trivalent İyotlu Oksitleyici Bileşiklerin Sentezi ve Reaksiyonları 6
2.3.1. İyodosilbenzen 6
2.3.2. İyodosilbenzen'in Sentezi 7
2.4 PIDA (Feniliyot(III) diasetat) ve PIFA [Feniliyot(III) bis(trifloroasetat)] 8
2.4.1 PIDA ve PIFA Genel Reaksiyonları 9
2.5 IBX (o-iyodoksibenzoik asit) 12
2.5.1 IBX (o-iyodoksibenzoik asit) Sentezi 12
2.5.2 IBX İle Yapılan Çalışmalar 14
2.5.2.1 Alkollerin IBX ile Yükseltgenme Reaksiyonları 14
2.5.2.2 Fenol ve Türevlerinin IBX ile Yükseltgenme Reaksiyonları 16
2.5.2.3 Benzilik Grupların IBX ile Yükseltgenme Reaksiyonları 17
2.5.2.4 Aminlerin IBX ile Yüksetgenme Reaksiyonları 18
2.5.2.5 Tiyoeterlerin IBX İle Yükseltgenme Reaksiyonları 21
2.5.2.6 IBX ile Epoksit Oluşum Reaksiyonları 21
2.5.2.7 IBX ile Koruyucu Grupların Kaldırılması 22
2.6 Dess-Martin Hipervalent-İyot Bileşiği 22
2.6.1 Dess Martin Periyodin Bileşiğinin Reaksiyonları 23

2.7 Değişik IBX Türevlerin Sentezi 23
2.7.1 IBX-sülfanamid Sentezi 24
2.7.2 SIBX Sentezi 24
2.7.3 IBX-amid Sentezi 25
2.7.4 Polimer Destekli IBX Sentezi 26
2.7.5 M-IBX Sentezi 27
2.7.6 IBX-ester Sentezi 27
2.7.7 Mes-IBX Sentezi 28
BÖLÜM 3 29
MALZEME VE YÖNTEM 29
3.1. Kullanılan Kimyasallar 29
3.2. Kullanılan Araç ve Gereçler 30
3.3. Çalışmalarda Kullanılan Yöntemler 31
BÖLÜM 4 35
DENEYLER VE SONUÇLAR 35
4.1 2,5-Diiyodo-p-Ksilen Sentezi 35
4.2 4-metil-2,5-Diiyodobenzoik Asit Sentezi 38
4.3 2.5-Diiyodo-1,4-dibenzoik Asit Sentezi 41
4.4 D-IBX Sentezi 44
BÖLÜM 5 49
SONUÇ VE TARTIŞMALAR 49
KAYNAKLAR 53
ÖZGEÇMİŞ 57

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Alkolün yükseltgenme reaksiyonu 2
Şekil 2.2. İyodinler 4
Şekil 2.3. Periyodinler 4
Şekil 2.4. Halkalı hipervalent-iyot bileşikleri 5
Şekil 2.5. Sıkça kullanılan hipe,rvalent-iyodin bileşikleri 6
Şekil 2.6. İyodosilbenzenin polimerleşmiş yapısı 7
Şekil 2.7. İyodosilbenzen'in sentezi 7
Şekil 2.8. PIDA ve PIFA moleküllerinin sentezleri (I) 8
Şekil 2.9. PIDA ve PIFA moleküllerinin sentezleri (II) 9
Şekil 2.10. İyodobenzen den başlayarak PIDA ve PIFA sentezi 9
Şekil 2.11. 2-(metoksimetil)siklohekzan-2,5-dien-1,4-dion sentezi 10
Şekil 2.12. Sekonder benzilik alkollerin ketona yükseltgenmesi 10
Şekil 2.13. Aril bileşiklerinin sentezi 10
Şekil 2.14. Çift bağların karbokatyonik reaksiyon vermesi 11
Şekil 2.15. PIFA ile oksidatif halka kapanmaları 11
Şekil 2.16. o-İyodobenzoik asitten IBX sentezi 12
Şekil 2.17. IBX'in sekonder alkolü ketona yükseltgeme reaksiyon mekanizması 13
Şekil 2.18. Primer alkolün aldehite yükseltgenme reaksiyonu 14
Şekil 2.19. 1,2-diollerin 1,2-dionlara yükseltgenme reaksiyonu 14
Şekil 2.20. 1,4-diollerin γ-laktollere dönüşüm reaksiyonu 15
Şekil 2.21. Alkollerden α,β- doymamış karbonil bileşiklerinin sentezi 15
Şekil 2.22. Alkollerden α,β- doymamış karbonil bileşiklerinin sentez mekanizması 16
Şekil 2.23. Fenol ve türevlerinin IBX ile yükseltgenme reaksiyon mekanizması 17
Şekil 2.24. IBX'in SET olarak görev aldığı ve yükseltgenme yaptığı reaksiyonun mekanizması 18
Şekil 2.25. N-benzilpropan-2-amin'den (E)-N-benzilidenpropan-2-amin sentezi 18
Şekil 2.26. Aminlerin amitlere yükseltgenmesi 19
Şekil 2.27. Halkalı yapıların aromatikleşmesi 20
Şekil 2.28. Dietilsülfan'dan etilsülfiniletan sentezi 21
Şekil 2.29. Alken'den epoksit sentezi 21
Şekil 2.30. Koruyucu grupların kaldırılması reaksiyonları 22
Şekil 2.31. IBX'in DMP'a çevrilme reaksiyonu 23
Şekil 2.32. Anilidlerin p-kinon'a çevrilmesi 23
Şekil 2.33. IBX-sülfanamid sentezi 24

Şekil 2.34. IBX-amid sentezi 25
Şekil 2.35. Polimer destekli IBX sentezi 26
Şekil 2.36. M-IBX sentezi..... 27
Şekil 2.37. IBX-ester sentezi..... 27
Şekil 2.38. Mes-IBX sentezi 28
Şekil 3.1. p-Ksilen'den D-IBX sentezi 31
Şekil 3.2. 2,5-Diiyodo-p-ksilen sentezi deneme reaksiyonları 32
Şekil 3.3. 2,5-Diiyodo-p-ksilen sentezi reaksiyonu 32
Şekil 3.4. 4-metil-2,5-Diiyodobenzoik asit sentezi deneme reaksiyonlar..... 33
Şekil 3.5. 4-metil-2,5-Diiyodobenzoik asit sentezi reaksiyonu 33
Şekil 3.6. 2.5-Diiyodo-1,4-dibenzoik asit sentezi deneme reaksiyonlar..... 33
Şekil 3.7. 2.5-Diiyodo-1,4-dibenzoik asit sentezi reaksiyonu 34
Şekil 3.8. D-IBX sentezi reaksiyonu..... 34
Şekil 4.1. p-ksilen'den 2,5-diiyodo-p-ksilen sentezi..... 35
Şekil 4.2. 2,5-diiyodo-p-ksilen (^{1}H-NMR) 36
Şekil 4.3. 2,5-diiyodo-p-ksilen (^{13}C-NMR) 37
Şekil 4.4. 2,5-diiyodo-p-ksilen'den 4-metil-2,5-diiyodobenzoik asit sentezi..... 38
Şekil 4.5. 4-metil-2,5-diiyodobenzoik asit (^{1}H-NMR) 39
Şekil 4.6. 4-metil-2,5-diiyodobenzoik asit (^{13}C-NMR) 40
Şekil 4.7. 4-metil-2,5-diiyodobenzoik asit'ten 2.5-diiyodo-1,4-dibenzoik asit sentezi..... 41
Şekil 4.9. 2.5-diiyodo-1,4-dibenzoik asit (^{13}C-NMR) 43
Şekil 4.10. 2.5-diiyodo-1,4-dibenzoik asit'ten D-IBX sentezi 44
Şekil 4.12. D-IBX (LC-Q/TOF) I 46
Şekil 4.13. D-IBX (LC-Q/TOF) II..... 47
Şekil 4.14. D-IBX Elementel Analiz 48
Şekil 5.1. 2,5-diiyodo-p-ksilen..... 49
Şekil 5.2. 4-metil-2,5-diiyodobenzoik asit..... 50
Şekil 5.3. 2.5-diiyodo-1,4-dibenzoik asit..... 51
Şekil 5.4. D-IBX 51

SİMGELER DİZİNİ

- ω- : Omega
- Et- : Etil grubu
- RX : Alkil halojenür
- R- : Alkil grubu
- g : Gram
- s : Singlet
- t : Triplet
- m : Multiplet
- Me- : Metil grubu
- q : Kuartet
- quin : Kuintet
- dd : Double Dublet
- λ^{3} : +3 Değerlikli İyot
- λ^{5} : +5 Değerlikli İyot
- μ : Köprü

KISALTMALAR

- ^{1}H NMR : ^{1}H Nükleer manyetik rezonans
- ^{13}C NMR : ^{13}C Nükleer manyetik rezonans
- NMR : Nükleer manyetik rezonans
- MHz : Megahertz
- DMSO : Dimetil sülfoksit
- $CDCl_3$: Dötoro Kloroform
- IBX : O-İyodoksibenzoik Asit
- PIDA : Fenil iyot(III)diasetat
- PIFA : Fenil iyot(III)bis (trifloroasetat)
- D-IBX : Double-IBX
- DMP : Dess-Martin Periyodin bileşiği,
- HMIB : Hidroksi(mesiloksi) iyodo) benzene
- HTIB : Hidroksi(tosiloksi)iyodo)benzene
- Okson : $2KHSO_5$-$KHSO_4$-K_2SO_4
- TLC : İnce tabaka kromotografisi
- TBADC : Tetra n-bütilamonyum dikromat
- TEAB : Tetraetil amonyum bromür
- TES : Trietilsilil eterler
- TBS : Tert-butildimetilsilil eterler

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Hipervalent-iyot bileşiklerinin kimyada uzun zamandır ilgi çekici bir alan olmuştur. Bu bileşikler son yıllarda büyük önem kazanmıştır. Willgerodt 1866 yılında organo-iyodin bileşiği olan $PhICl_2$'yi (dikloriyotbenzen) sentezlemiştir [1]. Bu bileşik o zamana kadar sentezlenmiş oksidant bileşikleri içerisinde en yüksek reaktiviteye sahip olan bileşiktir. Bunun nedeni iyot atomunun büyük hacimli bir halojen olması, kolay polarize olma ve düşük elektronegativiteye sahip olmasıdır. Bu nedenle hipervalent-iyot bileşikleri oktet dışı bağlanma yapabilirler. Kararlı oktet dışı bağlanma sayesinde bu bileşik ağır metal reaktifleri gibi reaksiyon davranışı gösterirler. Ağır metal reaktiflerinden daha az toksik etkide olmaları, maliyetlerinin daha düşük olması ve kolay hazırlanmaları hipervalent-iyot bileşiklerine olan ilgiyi arttırmıştır.

Oksidasyon reaksiyonları laboratuvar araştırmaları ve sanayi de önemli reaksiyonlardır. Bazen de oksidasyon ürünü olan bileşik ara maddesi olarak değerlendirilir ve yeni organik bileşiklerin sentezinde kullanılır. Bu şekilde kullanım alanı artmış olur. Oksidasyon reaksiyonlarının kolay bir şekilde yapılmasına önem verilmiştir. Oksidasyon reaksiyonları genellikle oda koşullarında ve yüksek verimle yapılması istenilen reaksiyonlardır.

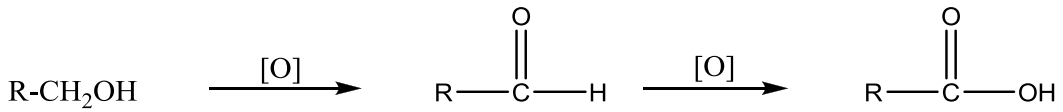
Organik kimyada alkollerin oksidasyonu büyük bir önem taşımaktadır. Bunun için pek çok oksitleyici bulunmuştur. En çok bilinen oksitleyiciler H_2CrO_4, MnO_2, ve PCC'dir. Son yıllarda iyodun farklı değerlikler alarak daha aktif hale getirildiği bileşikler oluşturulmuştur. Periyodik asit ve PIFA'dan sonra IBX de bu oksitleyiciler arasına girmiştir.

BÖLÜM 2

KURUMSAL TEMELLER VE KAYNAKLAR

2.1 Yükseltgenme Reaksiyonları

Primer alkoller, aldehit ve karboksilli asitlere oksitlenebilirler.



Şekil 2.1. Alkolün yükseltgenme reaksiyonu

Primer alkoller önce aldehite oksitlenir ama oksidasyonu bu basamakta durdurmak zordur. Çünkü sulu çözeltilerde aldehitler, alkollerden daha kolay oksitlenmektedirler. Bu nedenle, oksidasyon karboksilli asit oluşana kadar devam eder. Eğer oluşan aldehitin kaynama noktası düşükse, karboksilli aside oksitlenmeden önce destilasyonla uzaklaştırılabilir. Ancak verim genellikle düşük olur.

Bu tür yükseltgeme reaksiyonları için kullanılan inorganik oksitleyici maddeler H_2CrO_4, MnO_2, PCC, $KMnO_4$, Cr (VI), NiO_2, Ag_2CO_3, ve Pb $(O\text{-}CO\text{-}CH_3)_4$'tır. Organik oksitleyiciler ise PIDA, PIFA, HMIB, HTIB, IBX ve DMP gibi oksitleyici maddelerdir.

2.2 Yüksek Değerlikli İyot Bileşikleri

Yükseltgeme reaksiyonlarında yüksek değerlikli iyot bileşiklerinin kullanılması oldukça kolay olduğundan son yıllarda yüksek değerlikli (hipervalent) iyot bileşikleri ile yapılan çalışmalarda büyük bir artış görülmektedir. Bu artışın temeli hipervalent iyot bileşiklerinin çok kolay değerlik kaybetmesi ve bu arada reaksiyona girdiği maddeyi oksitlemesine dayanır. Yüksek değerlikli iyot bileşikleri ile aminlerin, alkollerin ve kükürtlü bileşiklerin yükseltgenme reaksiyonlarını gerçekleştirilebilmektedir. Bu maddelerin başında +5 değerlikli DMP, +3 değerlikli PIDA'nın türevi PIFA ve +5 değerlikli IBX gelmektedir.

İyot formundaki birçok organik bileşikte iyot pozitif yük taşır. Tipik olarak iyot organik bileşiklerinde +3 veya +5 yük taşır. Ayrıca iyodun +7 yük taşıdığı bazı inorganik bileşikleri de mevcuttur. Organik hipervalent-iyot bileşiklerinin büyük bir çoğunluğu +3, +4 ve +5 değerliğindedir. IUPAC isimlendirmesine göre (+3 yüklü iyot bileşikleri) iyodinanlar (λ^3-iyodan) olarak bilinir. Bağlı olan gruba göre ligand ismi λ^3-iyodan olarak isimlendirilirler. Ayrıca +5 yüklü iyot bileşikleri ise periyodinanlardır ve λ^5 olarak gösterilir. Bunlarda ligand ismi λ^5 -iyodan olarak isimlendirilirler [2].

Hipervalent-iyot bileşikleri; iyot atomuna bağlı olan karbon atomu sayısına, iyot atomunun karbon atomu ile yaptığı bağ sayısına, siklik yapılarına ve μ-okzo-köprülerine göre sınıflandırılabilirler [3].

2.2.1 Karbon Sayısına Göre Hipervalent-İyot Bileşikleri

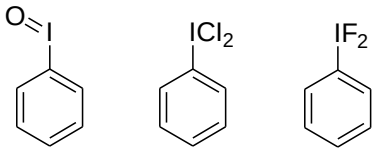
İyot atomuna bağlı karbon sayısına göre hipervalent-iyodin bileşikleri aşağıda başlıklar halinde sınıflandırılmıştır.

2.2.1.1 İyodinler

İyodinler, +3 değerlikli iyot bileşikleri olarak bilinirler ve ilk olarak sentezlenen yüksek değerlikli iyot bileşikleridir. Karbon atomuna bağlı iyodun yükseltgenmesi ile elde edilmektedirler.

a) Bir karbon ile bağ yapanlar: İyodosil / iyodoso bilesikleri (RIO ve RIX_2)

X = Karbon içermeyen ligandlar: O, Cl. R = Aril veya CF_3



1 2 3

Şekil 2.2. İyodinler

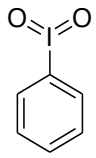
b) iki karbon ile bağ yapanlar: İyodonyum tuzları ($R_2I^+X^-$)

c) Üç karbon ile bağ yapanlar: Sentetik kullanışlı olmayan bileşikler

2.2.1.2 Periyodinler

Periyodinler, +5 değerlikli iyot bileşikleri olarak bilinirler ver iyodinlerin oksitlenmesinden elde edilmektedirler.

a) Bir karbon ile bağ yapanlar: İyodil / iyodoksi bileşikleri (RIO_2, ve RIX_4 ve RIX_2O) X = karbon içermeyen ligantlar: O, Cl. R = Aril veya CF_3



4

Şekil 2.3. Periyodinler

b) İki karbon ile bağ yapanlar: İyodil tuzları ($R_2IO^+X^-$)

İyodinler için; İyodun bir karbon atomuyla bağ yaptığı bileşiklere iyodosil ve iyodoso bileşikleri, iki karbon atomuyla bağ yaptığı bileşiklere iyodonyum tuzları ve üç karbon atomuyla bağ yapan sentetik kullanımı olmayan bileşikler şeklinde sınıflandırılabilir. Periyodinler için ise yine iyodun bir karbon atomuyla

bağ yaptığı bileşiklere iyodil ve iyodoksi bileşikleri, iki karbon atomuyla bağ yaptığı bileşiklere iyodil tuzları olarak sınıflandırılabilir.

2.2.2. Karbon Atomunun Bağ Sayısına Göre Hipervalent-İyot Bileşikleri

Bunlar iyoda bağlı karbon atomunun farklı bir atomla 2'li bağ yaptığı alkeniliyodonyum tuzları, 3'lü bağ yaptığı alkiniliyodonyum tuzları ve iyoda bağlı karbon atomunun iyotla 2 bağ yaptığı iyodonyum yilidleridir.

$PhI^{+}HC{=}CHRX^{-}$ Alkeniliyodonyum tuzları

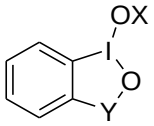
$PhI^{+}{\equiv}CX^{-}$ Alkiniliyodonyum tuzları

PhI=CXY İyodunyum yilidler

(X ve Y elektron çekici gruplar)

2.2.3 Halkalı Hipervalent-İyot Bilesikleri

İyodinanlar ve periyodinanlar siklik yapıda da olabilirler. Siklik yapıdaki iyodinanlar ve periyodinanlar benziyotazoller olarak isimlendirilir.

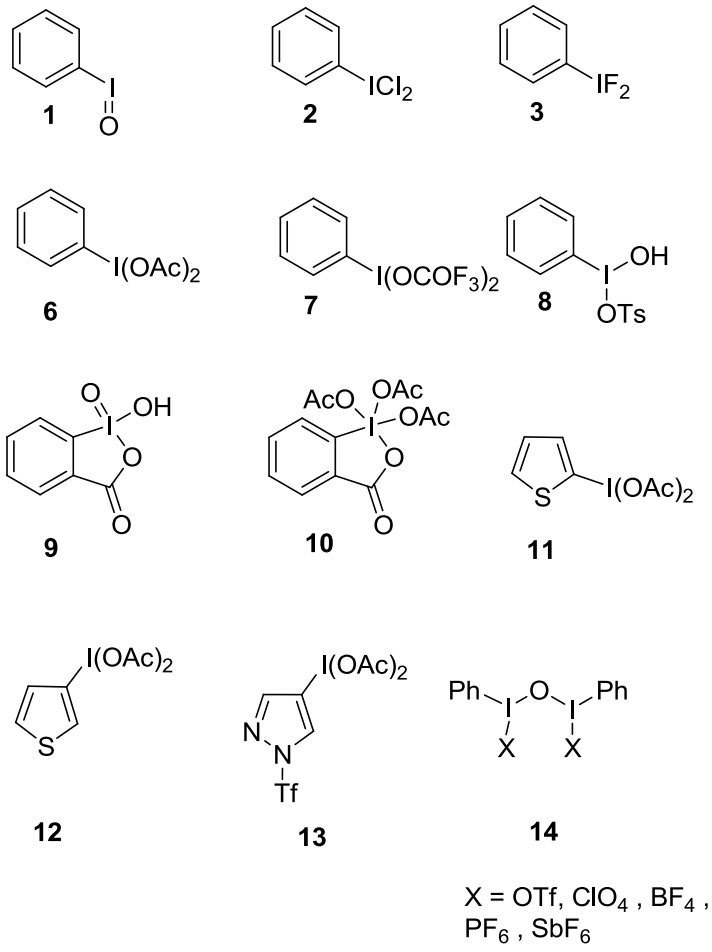


5

Y = CO ; X =H, Me, Ac, t-Bu, SO_2R, $PO(OPh)_2$
Y = SO_2 ; X = H
Y = CMe_2, $C(CF_3)_2$; X = H
Y = I(OAc) ; X = Ac
Y = $C{=}NH_2^{+}$; X = OTs

Şekil 2.4. Halkalı hipervalent-iyot bileşikleri

Sıkça kullanılan hipervalent-iyot bileşikleri:



Şekil 2.5. Sıkça kullanılan hipe,rvalent-iyodin bileşikleri

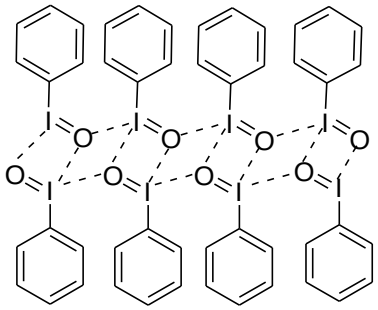
2.3 Trivalent İyotlu Oksitleyici Bileşiklerin Sentezi ve Reaksiyonları

2.3.1. İyodosilbenzen

İyodosil bileşiklerinin yüksek oksitleme özellikleri olduğu halde kullanımı oldukça zordur. Bunun nedeni iyot ve oksijen arasındaki elektrostatik etkileşimin yüksek olması ve molekülün polimerleşmesine neden olmasıdır. Polimerleşme yüzünden bu bileşikler aseton, metilenklorür, tetrahirdofuran, etilasetat heksan gibi çözücülerde çözünmemektedir. Çözündüğü çözücü olarak trimetilamin-N-

oksid ve (tosiliminoiyot)benzen gibi moleküllerde yüksek elektrostatik kuvvetler olduğundan bu tür çözücülerde çözünebilirler. İyodosil bileşiklerinin oksidasyon reaksiyonları genellikle üzerinde yüksek elektrostatik kuvvet bulunduran çözücü ya da lewis asit katalizörü kullanılan reaksiyonlarda yapılır. İyodosil aren bileşiklerinin reaksiyonları çözücü karışımları kullanılarak yapılır [4].

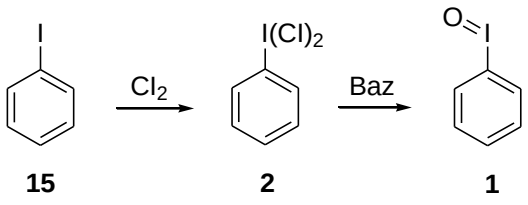
İyodosilbenzenin polimerleşmiş yapısı:



Şekil 2.6. İyodosilbenzenin polimerleşmiş yapısı

2.3.2. İyodosilbenzen'in Sentezi

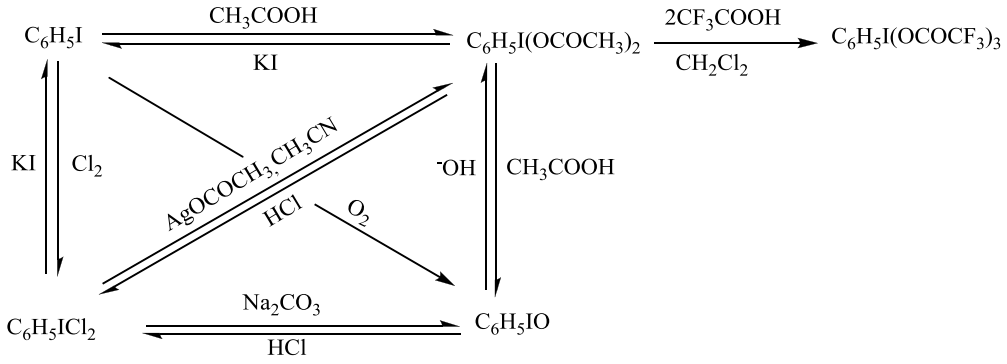
Reaksiyon iyodobenzenden başlanarak yapılır. İyot atomunun klor gazı ile reaksiyonundan sonra güçlü bir baz ile muamele edilerek iyodosilbenzen sentezlenmektedir.



Şekil 2.7. İyodosilbenzen'in sentezi

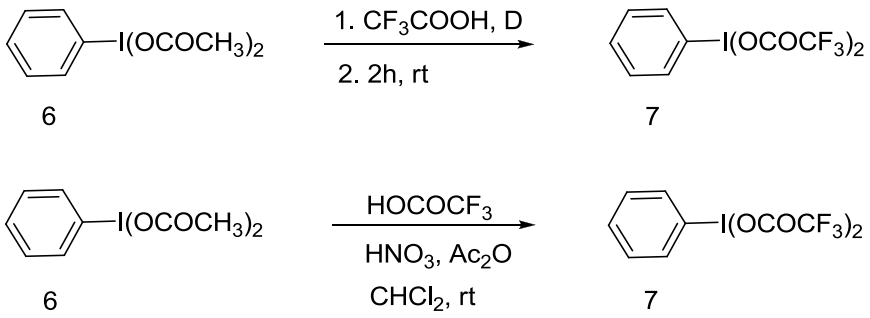
2.4 PIDA (Feniliyot(III) diasetat) ve PIFA [Feniliyot(III) bis(trifloroasetat)]

Organik sentezlerde kullanılmak üzere yüksek değerlikli iyodin bileşiklerinden biri PIDA (feniliyodo(III) diasetat) ve onun türevi olan PIFA (feniliyodo(III) bistrifloroasetat) 1990'lı yılların başlarında yükseltgeyici bileşik olarak sentezlenmiştir. +3 değerlikli iyot bileşiklerinin içinde son zamanlarda en çok kullanılan oksidant olan PIFA, PIDA'nın trifloroasetik asitle reaksiyonundan elde edilmektedir. PIFA, PIDA, iyodosil benzen ve dikloroiyodobenzen gibi +3 değerlikli iyot bileşikleri ligand değişimi yöntemiyle sentezlenebileceği gibi monovalent formu olan iyotbenzenden de yüksek verimlerle sentezlenebilir.

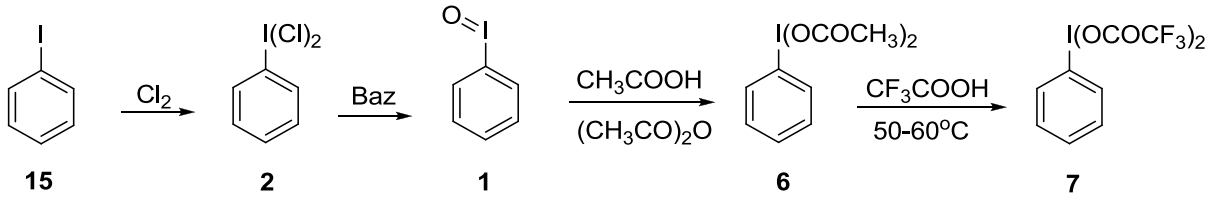


Şekil 2.8. PIDA ve PIFA moleküllerinin sentezleri (I)

PIFA ve PIDA'nın sentezleri ekzotermik reaksiyonlar olduğu için sıcaklık kontrol altında tutulmalıdır [5].



Şekil 2.9. PIDA ve PIFA moleküllerinin sentezleri (II)



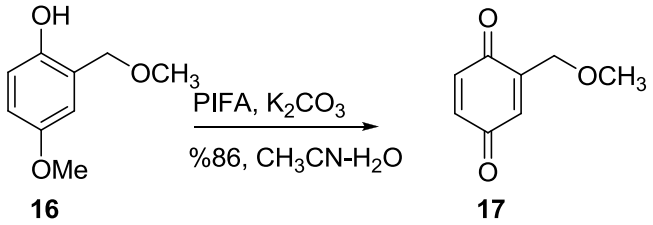
Şekil 2.10. İyodobenzen den başlayarak PIDA ve PIFA sentezi

PIFA direkt iyodobenzenden yapılabilmekte ya da önce PIDA sentezleyip, ardından PIFA'ya çevirmek suretiyle de sentezlenebilmektedir. Bu yöntem ksilen veya toluen kullanılarak mono veya dimetil iyodobenzen türevleri içinde kullanılabilir. Bunun dışında trifloroasetik asit veya asetik asitle beraber sodyum perborat kullanılması reaksiyonu da kolaylaştırır [5].

2.4.1 PIDA ve PIFA Genel Reaksiyonları

PIFA, PIDA ve türevlerinin oksidatif özellikleri, Hg (III), Tl (III) ve Pb (IV) türevlerinin özelliklerine benzemektedir, fakat oksidasyon şartları daha

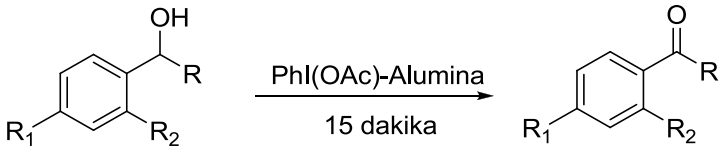
kolaydır. Bu yüzden hipervalent iyodin bileşikleri p-alkoksi veya p-hidroksi fenolleri 1,4-benzokinon türevlerine dönüştürmede kullanılabilir [6,7,8].



16 **17**

Şekil 2.11. 2-(metoksimetil)siklohekzan-2,5-dien-1,4-dion sentezi

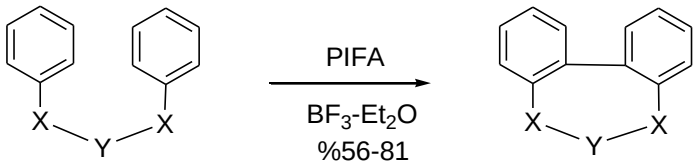
Benzil alkol ve türevlerinin PIFA ile mikrodalga varlığında yüksek verimle benzaldehit veya ketonlarını oluşturmaktadır [9].



18 **19**

Şekil 2.12. Sekonder benzilik alkollerin ketona yükseltgenmesi

Hipervalent-iyodin bileşikleri, Lewis asitleriyle birlikte reaksiyonlarda kullanıldığında aril bileşiklerin kolay şartlarda gerçekleşmesini sağlarlar [10].

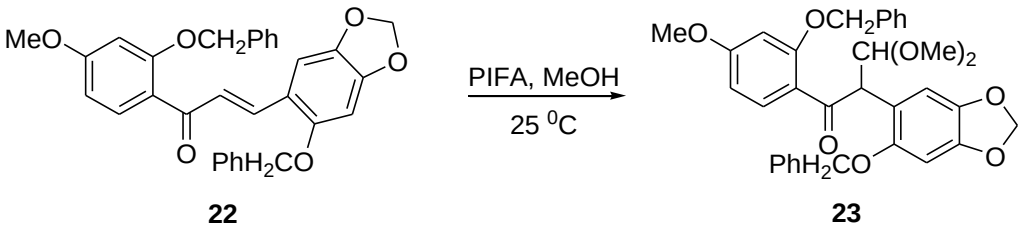


20 **21**

X : CH , O
Y : Si, SO, O, $NCOF_3$

Şekil 2.13. Aril bileşiklerinin sentezi

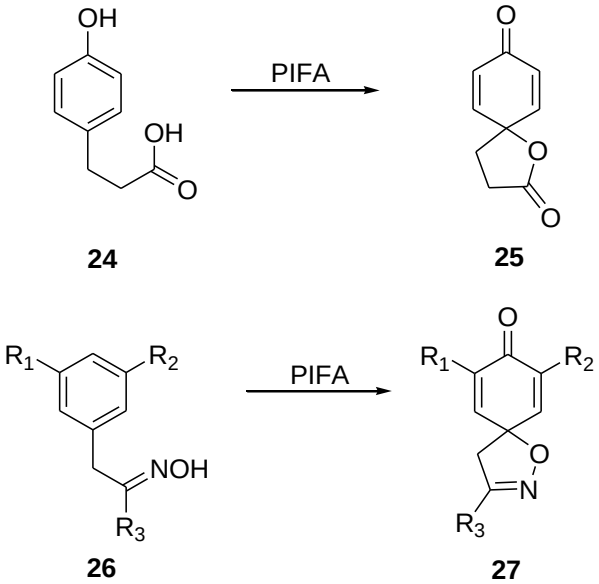
PIFA ile yapılan reaksiyonlarda çift bağlar karbokatyonik çevirim ile oksidatif bir ürün verir. Bu reaksiyona örnek olarak pentaalkoksinin reaksiyonunu verebiliriz [11].



22 **23**

Şekil 2.14. Çift bağların karbokatyonik reaksiyon vermesi

PIFA ile oksidatif halka kapanmaları da gerçekleşmektedir [12].



24 **25**

26 **27**

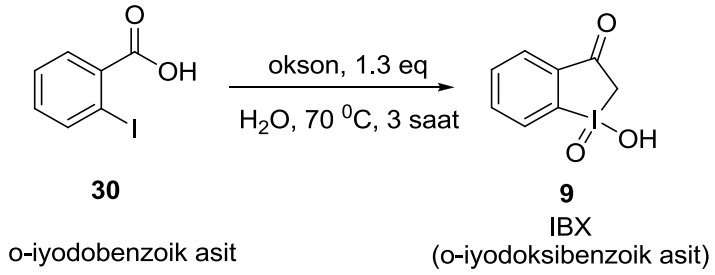
Şekil 2.15. PIFA ile oksidatif halka kapanmaları

2.5 IBX (o-iyodoksibenzoik asit)

1990'lı yıllarda IBX'in DMSO içerisinde çözündüğünün fark edilmesinden sonra IBX, alkoller için değerli bir oksidant haline gelmiştir. IBX, primer alkolleri aldehit ve sekonder alkolleri ketonlara, ketonları α-β doymamış ketonlara yükseltger. 1,4- diollerin γ-laktollere oksidasyonunu seçici bir şekilde gerçekleştirir. IBX yükseltgeme reaksiyonlarında 1,2-diolleri ekivalent miktarına göre α-ketollere veya α -diketonlara dönüşmesini sağlar. IBX bu reaksiyonları gerçekleştirirken herhangi bir C-C bağını kırmadan oldukça ılıman ve kolay şartlarda oksitlenmeyi yapar. Yüksek sıcaklıklara dayanıklı olmadığı gibi ayrıca patlayıcı özelliği bulunmaktadır. Molekül içi iyot ve karbonilin oksijeni arasında ki etkileşimlerinden dolayı kristal yapıda bulunur ve organik çözücülerde çözünmez.

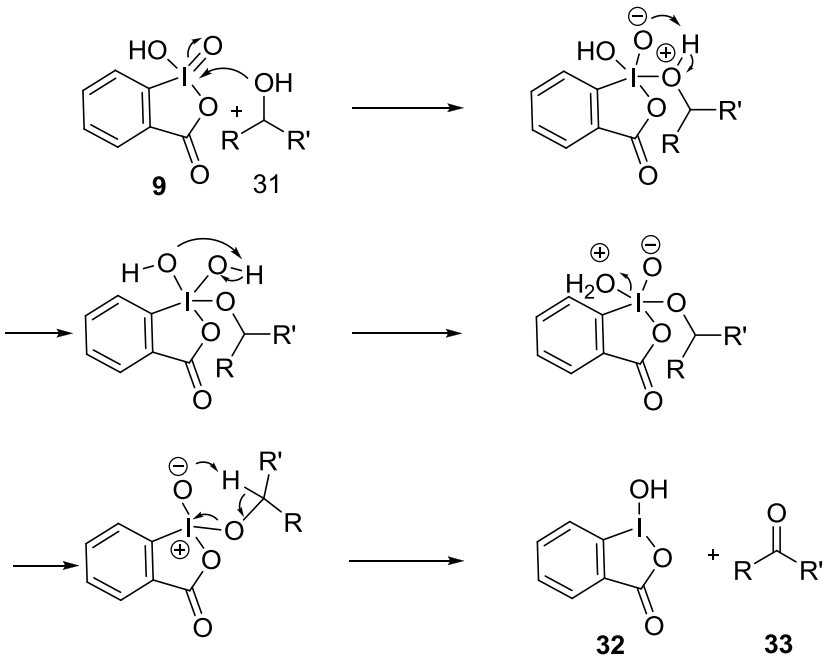
2.5.1 IBX (o-iyodoksibenzoik asit) Sentezi

IBX, iyotun +5 değerlikli, seçici oksitleme özelliği olan ılıman şartlarda kullanılabilen bir organik yükseltgeyicidir. IBX'in organik çözücülerdeki çözünürlük problemleri yüzünden organik sentezlerde kullanılmamıştır. IBX, o-iyodobenzoik asitten sentezlenir. IBX 2-iyodobenzoik asidin H_2SO_4 ile birlikte $KBrO_3$ ile reaksiyonundan sentezlenmiştir. Ancak bu reaksiyonda kullanılan $KBrO_3$ ün kanserojen olması ve reaksiyon sırasında açığa çıkan brom buharlarının araştırmacıya ve çevreye zarar vermesinden dolayı IBX sentezi için farklı yöntemler denenmiştir. IBX 2-iyodobenzoik asidin 60 ^oC de sulu ortamda 3 saat okson ($2KHSO_5$-$KHSO_4$-K_2SO_4) ile reaksiyonuyla % 80 verimle sentezlenmiştir.



Şekil 2.16. o-İyodobenzoik asitten IBX sentezi

IBX reaksiyon sırasında oksitleyeceği molekülün oksijeni ile bir yardımcı molekül gibi bağ oluşturup seçici olur. IBX bu reaksiyonlarda bir katalizör değil de reaktan olarak görev alır. Reaksiyon bitiminde IBX iyodu +5 değerliğini kaybederek indirgenip +3 değerliğine düşer ve başlangıçtan tamamen farklı bir iyot bileşiği açığa çıkar.



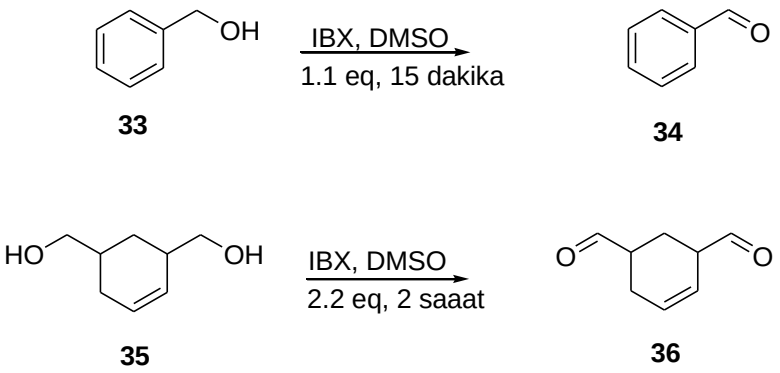
Şekil 2.17. IBX'in sekonder alkolü ketona yükseltgeme reaksiyon mekanizması

IBX, DMSO'da iyi bir şekilde çözünmesine rağmen, CH_3CN, DMF, $CHCl_3$, THF, CH_2Cl_2 ve asetonda çözünmez. Reaksiyona girecek maddelerden birinin DMSO'da çözünmemesi veya reaksiyon sıcaklığının düşük olduğu koşullarda, THF gibi yardımcı çözücüler ilave edilebilir. Bir oksidant olan IBX'in fiziksel özellikleri, onun yakın analogları olan iyodoksibenzen ve m-iyodoksibenzoik asitten farklıdır**.**

2.5.2 IBX İle Yapılan Çalışmalar

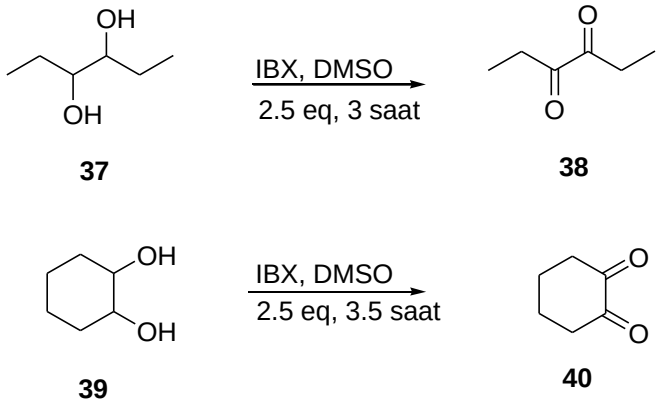
2.5.2.1 Alkollerin IBX ile Yükseltgenme Reaksiyonları

IBX primer alkolleri aldehite, sekonder alkolleri ketona yükseltger. IBX'in ekivalenti yükseltilirse birden fazla alkolü oksitleyebilir [15].



Şekil 2.18. Primer alkolün aldehite yükseltgenme reaksiyonu

IBX, 1,2-diolleri oksitlemek için de kullanılır. Bu diolleri α-ketonlara veya α-diketonlara yükseltger. DMSO da çözünen IBX, bu yükseltgemeleri 25 ^{o}C de yüksek verimle gerçekleştirir [15].



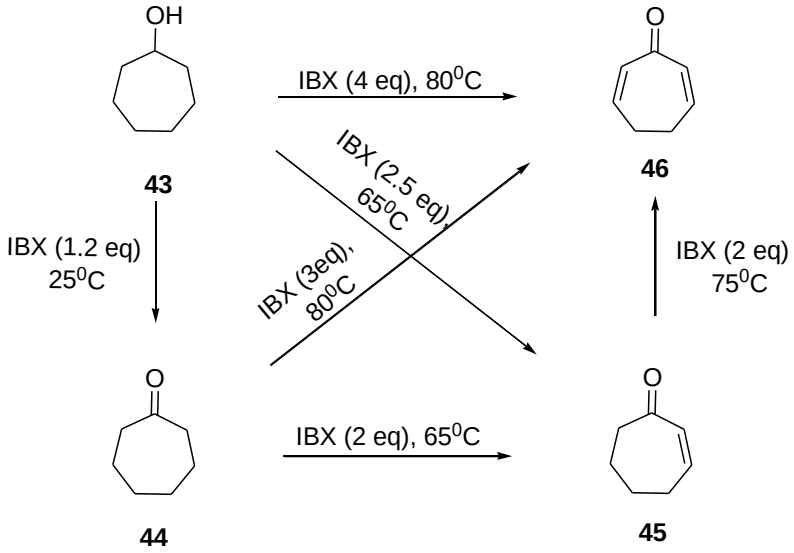
Şekil 2.19. 1,2-diollerin 1,2-dionlara yükseltgenme reaksiyonu

IBX'in çözünme sorunu dimetil sülfoksit ve aseton karışımı ile 23 ^{o}C 'de çözündürülebilir. Bu şekilde 1,4-diollerin dimetil sülfoksit ve aseton içinde IBX ile reaksiyonundan γ-laktoller elde edilir [15].



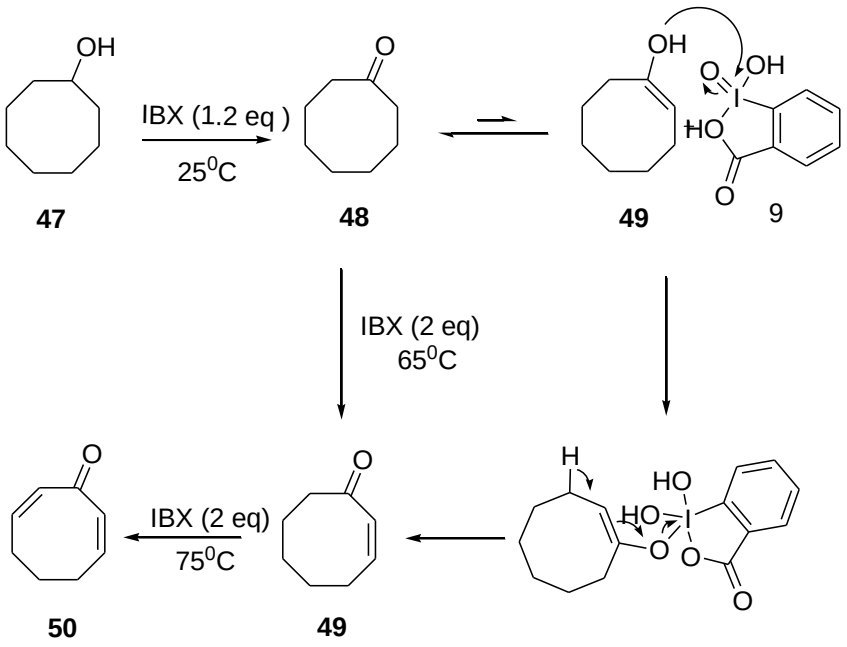
Şekil 2.20. 1,4-diollerin γ-laktollere dönüşüm reaksiyonu

Organik kimyada α,β- doymamış karbonil bileşiklerini sentezlemek oldukça zordur. Bunları sentezlemek için birçok yöntem bulunmaktadır. Ancak bu yöntemlerde oldukça toksik olan bileşikler kullanılmaktadır. Bununla birlikte α,β-doymamış karbonil bileşikleri toksik olan selenyum ile iki basamakta sentezlenirken bu bileşikler IBX ile tek basamakta kolaylıkla sentezlenebilmektedir [14].



Şekil 2.21. Alkollerden α,β- doymamış karbonil bileşiklerinin sentezi

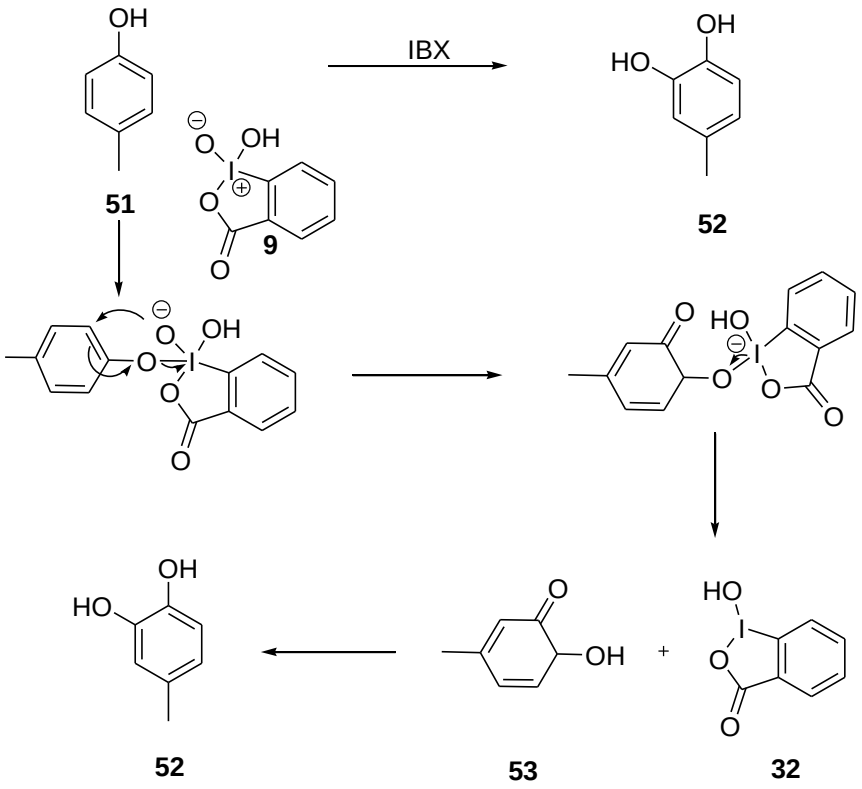
Alkollerden α,β- doymamış karbonil bileşiklerinin sentezi aşağıdaki mekanizmalarla kanıtlanabilir [16].



Şekil 2.22. Alkollerden α,β- doymamış karbonil bileşiklerinin sentez mekanizması

2.5.2.2 Fenol ve Türevlerinin IBX ile Yükseltgenme Reaksiyonları

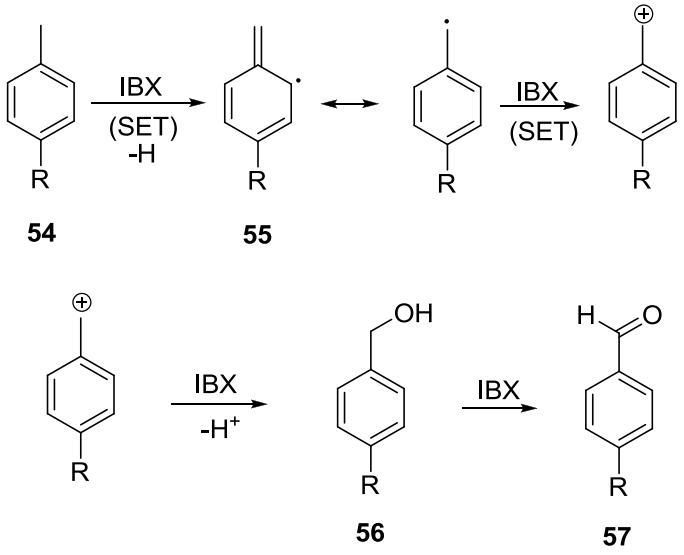
p-Kresolün IBX ile oksitlenme reaksiyonu oda sıcaklığında birkaç dakika içinde reaksiyon karışımın koyu bir renk kazandığı ve polimerleşmeye gittiği görülmektedir. Reaksiyon sonrası oluşan madde ve mekanizması aşağıda açıklanmıştır [14].



Şekil 2.23. Fenol ve türevlerinin IBX ile yükseltgenme reaksiyon mekanizması

2.5.2.3 Benzilik Grupların IBX ile Yükseltgenme Reaksiyonları

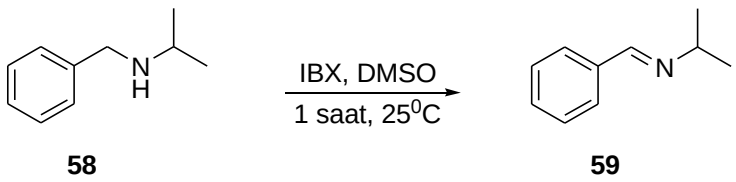
Benzilik karbon taşıyan moleküllerin IBX ile olan reaksiyonları sonucu aldehit veya keton grupları oluşur. Bu tür reaksiyonlarda IBX, molekülün radikalik reaksiyon üzerinden gitmesini sağlar. IBX oksitleme yapmadan önce SET(single electron transfer agent) olarak davranır ve daha sonra molekülün oksitlemesini yapar [14].



Şekil 2.24. IBX'in SET olarak görev aldığı ve yükseltgenme yaptığı reaksiyonun mekanizması

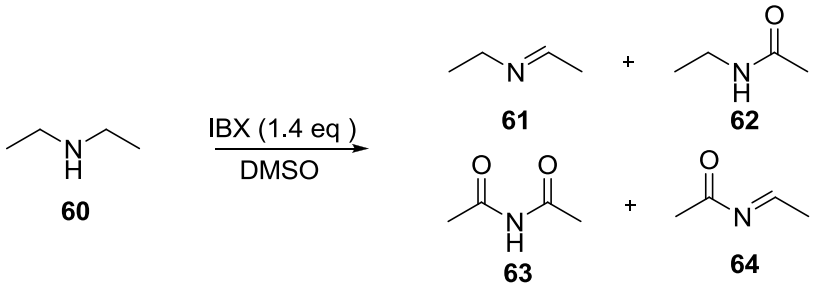
2.5.2.4 Aminlerin IBX ile Yüksetgenme Reaksiyonları

IBX'in ılıman şartlarda aminleride kolay bir şekilde yükseltgeyip iminlere çevirdiği görülmektedir. Oda sıcaklığında bir saatte reaksiyonun sonlandığı görülmektedir [17].



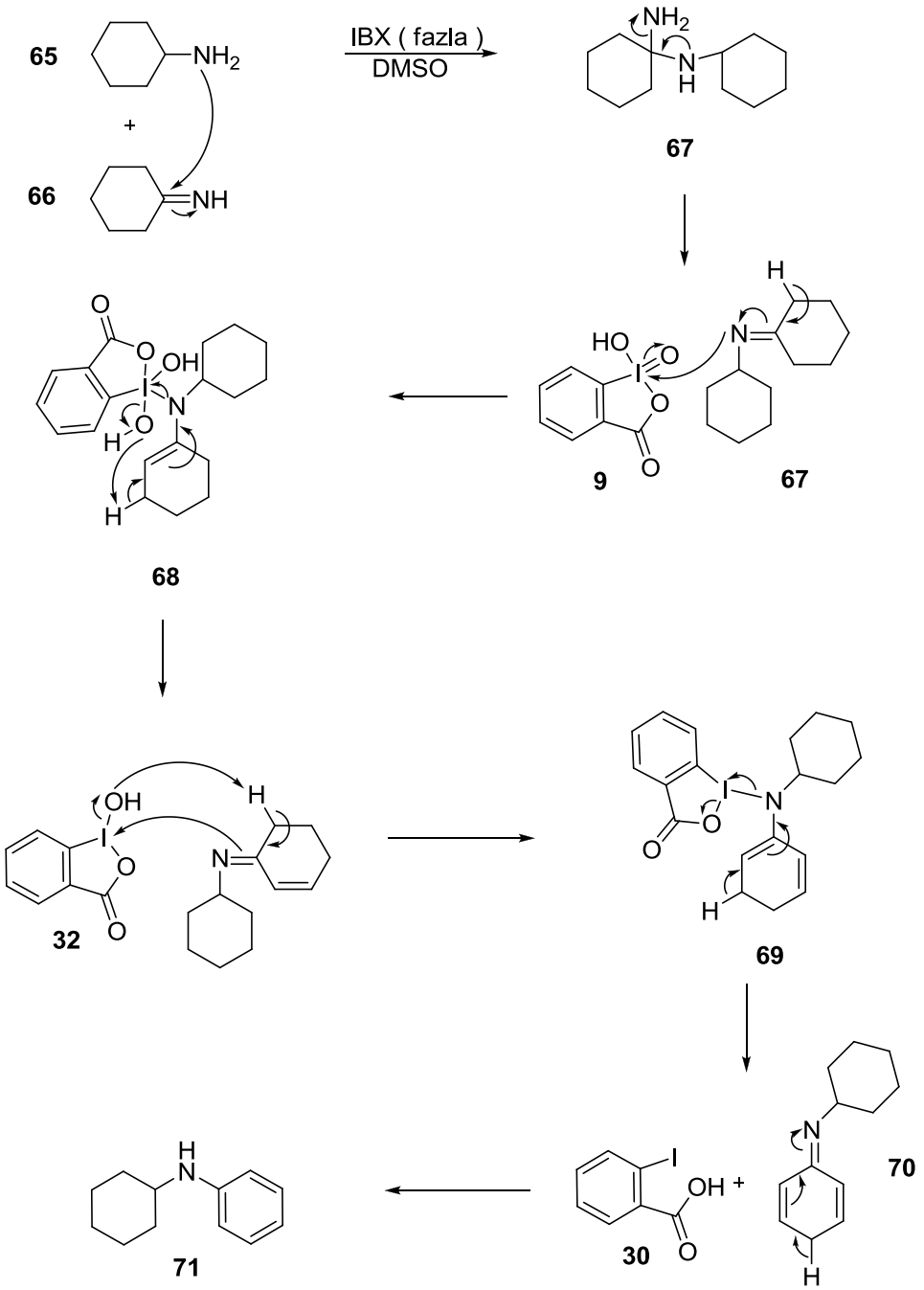
Şekil 2.25. N-benzilpropan-2-amin'den (E)-N-benzilidenpropan-2-amin sentezi

IBX'in ılıman şartlarda aminlerle reaksiyonundan farklı bileşiklerin sentezlendiği görülmüştür. IBX'in fazlası kullanıldıkça ilk önce iminlere daha sonra amitlere dönüştüğü aşağıda gösterilmiştir [18].



Şekil 2.26. Aminlerin amitlere yükseltgenmesi

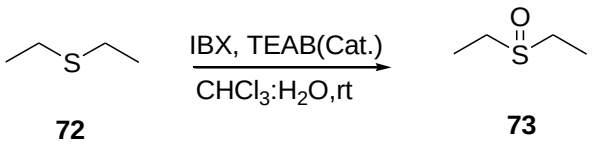
Halkalı yapıya sahip olan moleküllerin IBX'in fazlası ile reaksiyonundan bu moleküllerin aromatikleştiği görülmektedir [18].



Şekil 2.27. Halkalı yapıların aromatikleşmesi

2.5.2.5 Tiyoeterlerin IBX İle Yükseltgenme Reaksiyonları

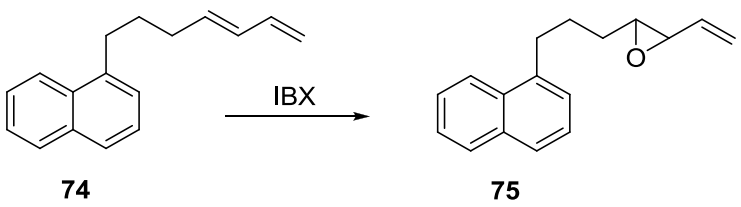
IBX'in orta seçicilikte yüksek verimle yükseltgediği bir diğer organik bileşikte sülfitlerdir. IBX çeşitli çözücülerle TEAB (tetraetil amonyum bromür) ile birlikte sülfitleri yükseltgeyip sülfoksitlere dönüştürür. Reaksiyon kısa sürede ve kontrollü bir şekilde gerçekleşir [19].



Şekil 2.28. Dietilsülfan'dan etilsülfiniletan sentezi

2.5.2.6 IBX ile Epoksit Oluşum Reaksiyonları

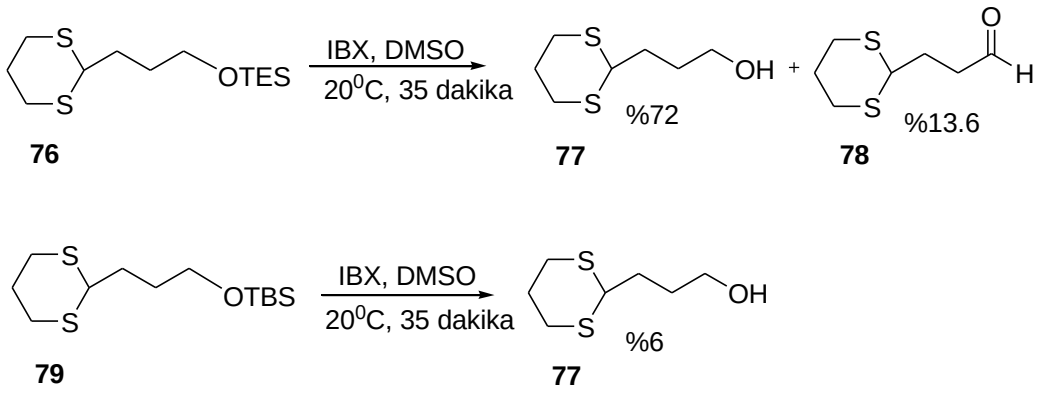
IBX ile dienlerden seçici olarak epoksitler sentezlenebilir [14].



Şekil 2.29. Alken'den epoksit sentezi

2.5.2.7 IBX ile Koruyucu Grupların Kaldırılması

Karmaşık moleküllerin sentezinde koruyucu grup olarak TES (trietilsilil eterler) ve TBS (tert-butildimetilsilil eterler) çok büyük öneme sahiptir. Bu karmaşık moleküllerin zarar görmeden koruyucu grupların kaldırılması da aynı önemi taşımaktadır. IBX bu koruyucu grupların kaldırılmasında oldukça etkilidir [20].

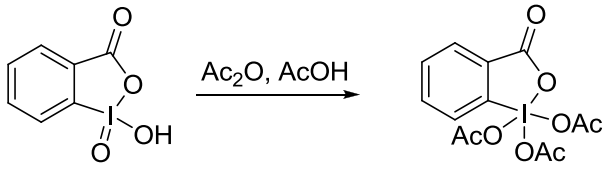


Şekil 2.30. Koruyucu grupların kaldırılması reaksiyonları

2.6 Dess-Martin Hipervalent-İyot Bileşiği

İlk olarak 1893'te sentezlenmesine rağmen organik çözücülerdeki çözünürlük problemleri yüzünden organik sentezlerde kullanılmamış ve uzun yıllar IBX' in kullanılabilirliği araştırılmamıştır. D.B.Dess ve J.C.Martin, +5 değerlikli iyot bileşiği olan IBX ile çalışmalar yapıp çözünürlük problemlerini araştırmışlardır. IBX'in çözünme probleminden dolayı Dess ve Martin isimleriyle anılan IBX'in periodinanlarını sentezlemişlerdir. Dess-Martin reaktifinin yüksek kimyasal seçiciliği, ılımlı reaksiyon koşulları, fonksiyonel grup içermesi kullanımını yaygınlaştırmıştır. Dess Martin Periyodin (DMP) alkollerin karbonil bileşiklerine oksitlenmesinde kullanılmıştır.

İyodun +5 değerlik aldığı DMP bileşiği IBX' in asetanhidrid ve asetik asit ile reaksiyonu sonucu oluşmaktadır [13].

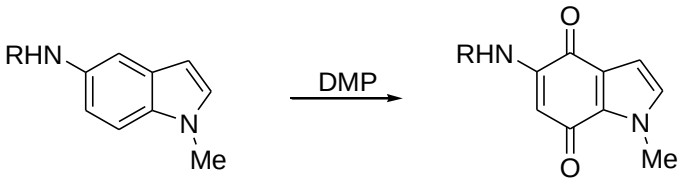


9 **10**

Şekil 2.31. IBX'in DMP'a çevrilme reaksiyonu

2.6.1 Dess Martin Periyodin Bileşiğinin Reaksiyonları

Dess Martin periyodin bileşiğinin aromatik halkalardaki reaksiyonları ve anilinlerden p-kinon oluşumu yüksek verimle gerçekleşmektedir [14].



28 **29**

Şekil 2.32. Anilinlerin p-kinon'a çevrilmesi

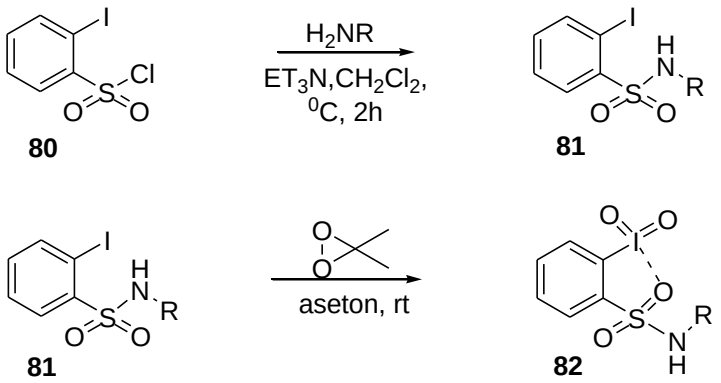
2.7 Değişik IBX Türevlerin Sentezi

IBX kolay şartlarda organik molekülleri yüksek verimle oksitlediği için büyük bir önem kazanmıştır. Bununla birlikte çözünme sorunları da beraberinde gelmiştir. IBX dimetil sülfoksitte çözünmesine rağmen saflaştırma konusunda birçok sorun yaşanmıştır. IBX'in çözünme zorluğunu ortadan kaldırmak için birçok IBX türevi sentezlenmiştir. Bu şekilde etanol, kloroform, su, etil asetat, aseton, asetonitril, diklorometan gibi çözücülerde çözünürlüğü sağlanmıştır.

IBX'in bazı türevleri ve bunların sentez aşamaları aşağıda gösterilmiştir.

2.7.1 IBX-sülfanamid Sentezi

IBX türevi olan IBX-sülfanamid bileşiği 2-iyodo benzensülfonilklorür bileşiğinden başlanarak sentezlenir. IBX-sülfanamid molekül içi etkileşimden dolayı birçok çözücüde çözünür hale gelmiştir ve bileşiğin sentez aşamaları aşağıda gösterilmiştir [21].



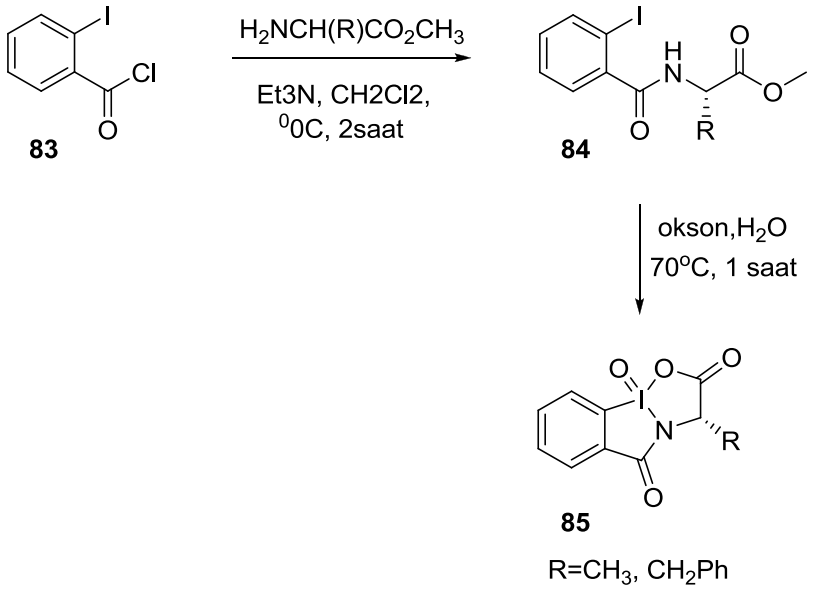
Şekil 2.33. IBX-sülfanamid sentezi

2.7.2 SIBX Sentezi

IBX'in bir diğer formu da SIBX'tir. SIBX, %29 izoftalikasit, %22 benzoikasit ve %49 IBX karışımı ile oluşturulmuştur. Bu IBX'in kararlı, patlamayan ve sıcakta bozulmayan formudur. SIBX, THF ve EtOAc gibi çeşitli organik çözücülerin kullanımı ile birçok reaksiyon gerçekleştirilmiştir. SIBX bu çözücüler de alkolleri, aldehit ve ketonlara yükseltgemiştir. Bunun dışında sıcak THF içinde allilik ve benzilik alkollerde yükseltgemiştir. Verimler IBX veya DMP'nın reaksiyonları ile karşılaştırılabilir düzeydedir. SIBX ayrıca 2-metoksiarenollerin o-kinonlara ve katekollere olan oksidatif demetilasyonu da gerçekleştiriyor [1].

2.7.3 IBX-amid Sentezi

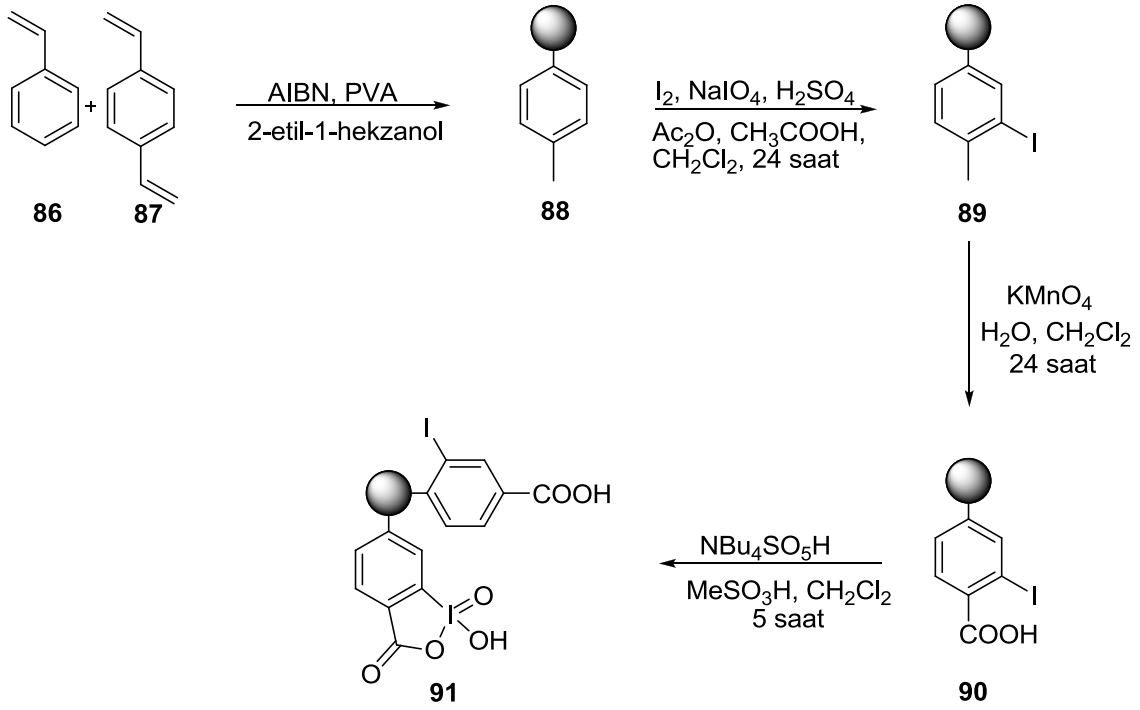
IBX-amid IBX'e göre organik çözücülerde kolaylıkla çözünebilen bir bileşiktir. IBX-amid alkol ve tiyoeterleri uygun şartlarda yükseltgemektedir. IBX-amid'i 2-iyodo benzamidin okson ile yükseltgenmesi sonucu sentezlenir [22] .



Şekil 2.34. IBX-amid sentezi

2.7.4 Polimer Destekli IBX Sentezi

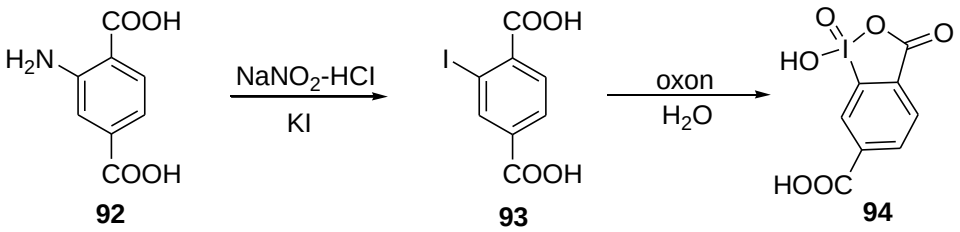
Polimer destekli reaktifler oldukça yaygındır. Bu tür polimer destekli IBX türevlerinin polimer kısmı çok iyi çözünmediği için reaksiyon ortamından bir filtre ile ayırmak oldukça kolaydır. Reaksiyon ortamından geri alındığı için hem çevreye olan zararı ortadan kalkmaktadır hem de bu reaktifi geri dönüştürmek mümkündür. Bu şekilde sürekli kullanılabilir bir hale gelebilir. Polimer destekli IBX'ler THF, CH_2Cl_2, DMSO, $CHCl_3$ gibi çözücülerde çözünmesi ve sentezlenmesi oldukça kolaydır [23].



Şekil 2.35. Polimer destekli IBX sentezi

2.7.5 M-IBX Sentezi

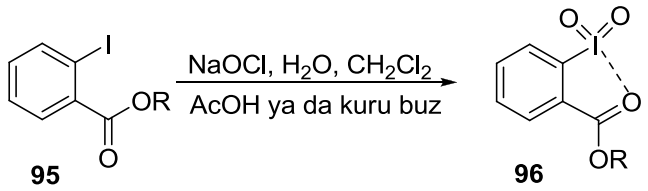
M-IBX sentezi ticari olarak iki adımda saf bir şekilde kahverengi bir katı olarak elde edilmektedir. M-IBX THF ve su içerisinde çözündüğü için reaksiyon koşulları oldukça kolaydır. M-IBX 2-amino teraftalik asitten başlanarak sentezlenir [24] .



Şekil 2.36. M-IBX sentezi

2.7.6 IBX-ester Sentezi

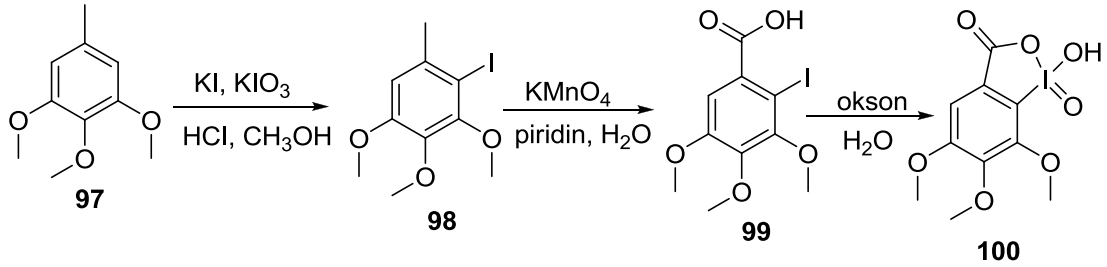
IBX-ester sentezi oldukça kolaydır. IBX-ester reaktifi molekül içi etkileşimden dolayı organik çözücülerde çözünmekte olup, 2-iyodobenzoat esterinin hipoklorit ile reaksiyonundan elde edilir. Bu IBX türevi birçok organik molekülü kolaylıkla yükseltgeyebilmektedir [25] .



Şekil 2.37. IBX-ester sentezi

2.7.7 Mes-IBX Sentezi

IBX'in çözünme sorununu ortadan kaldırmak için yapılan yeni türevlerden biride Mes-IBX dir. Aşağıda görüldüğü gibi 3, 4, 5 konumunda bulunan üç tane metoksi grubu bu yeni IBX türevinin birçok çözücü içerisinde çözünmesini sağlayacaktır. Mes-IBX sentezlenmiş olmasına rağmen halen aktivitesi kontrol edilmemiştir [26].



Şekil 2.38. Mes-IBX sentezi

BÖLÜM 3

MALZEME VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar

- Aseton (Merck)
- Asetonitril (Aldrich)
- Dietileter (Merck)
- Diklorometan (Aldrich)
- Dimetil Sülfoksit (Merck)
- Etil Asetat (Teknik)
- Heksan (Teknik)
- Hidroklorik Asit (Merck)
- İyot (Merck)
- Kalsiyum Klorür (Teknik)
- Kloroform (Teknik)
- Metilen Klorür (Aldrich)
- Okson (Aldrich)
- p-Ksilen (Aldrich)
- Potasyum Karbonat (Aldrich)
- Potasyum Permanganat (Aldrich)
- Piridin (Merck)
- Silikajel 60 (Aldrich)
- Sikloheptanol (Merck)
- Sodyum Bikarbonat (Teknik)
- Sodyum Hidroksit (Aldrich)
- Sodyum Sülfat (Merck)

3.2. Kullanılan Araç ve Gereçler

- Brook Crompton 2 aşamalı vakum pompası
- Buchi labortechnik AG, R-114a29 B-480 tip Rotevaparatör
- Chittern Scientific magnetik karıştırıcı; 4 kademe sıcaklık, 10 kademe karıştırıcı, hız ayarı
- Wisd WiseTherm manyetik karıştırıcılı ceketli ısıtıcı; 13 kademe sıcaklık, 13 kademe karıştırıcı hız ayarı maksimum 450 °C
- Desaga Sarstedt-Gruppe Min UVIS 254/366 nm UV lambası
- Elektro-mag, 300 ^{o}C termostatlı ısıtıcı
- Electrothermal marka ceketli ısıtıcı, 450 ^{o}C termostatlı
- Gec Avery dört haneli terazi
- Nüve EV = Vakum etüvü, 250 ^{o}C- 760 mmHg vakummetre
- Shimadzu IR 470 Infrared Spektometresi
- Varian Avery MHz Nükleer Magnetik Rezonans Spektrometresi

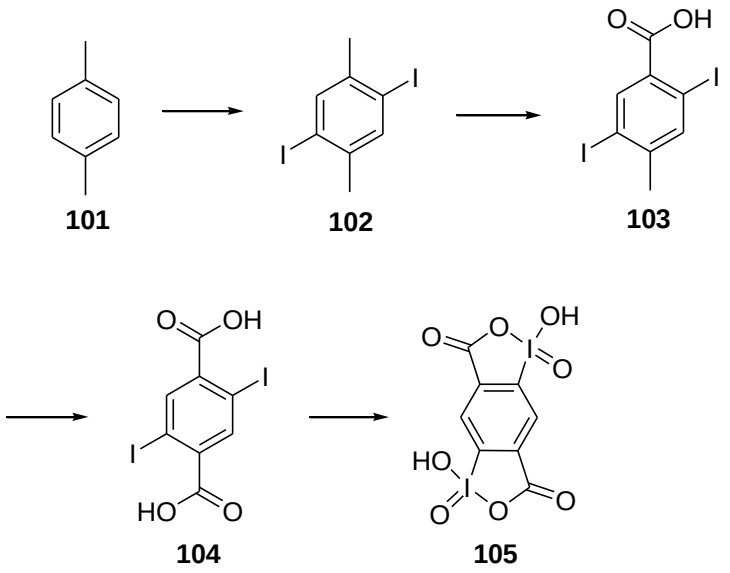
3.3. Çalışmalarda Kullanılan Yöntemler

3.3.1 Double-IBX Sentezi

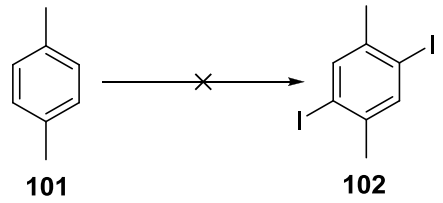
Bu tez çalışmasında organik yükseltgeyici olan IBX'in türevi olan D-IBX sentezi yapılmıştır. Sentezlenen bileşikler kristallendirme ile saflaştırılarak yapıları LC-Q/TOF, ^{1}H NMR ve ^{13}C NMR spektroskopik yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

İlk aşamada p-ksilen molekülünün iyotlama reaksiyonu yapılmış saf olarak elde edilen 2,5-diiyodo-p-ksilen daha sonra potasyum permanganat ile benzilik karbonları farklı şekillerde karboksilik aside kadar yükseltgenmiştir. Bu şekilde 2,5-diiyodo-1,4-dibenzoik asit kristallendirme yöntemleri ile saf olarak elde edilmiştir. Son olarak 2,5-diiyodo-1,4-dibenzoik asidin okson ile reaksiyonundan D-IBX sentezlenmiştir. Bu amaçla farklı reaktiflerle sentez basamakları denenmiş ve reaksiyon koşulları optimize edilmiştir.

IBX türevi olan D-IBX'in sentezlenmesinin amacı hem normal IBX'in çözünme zorluklarından kurtarmak hem de daha iyi bir yükseltgeyici elde etmektir. D-IBX sentezi için yapılan genel sentez yöntemi aşağıda gösterilmiştir [27,28,29].

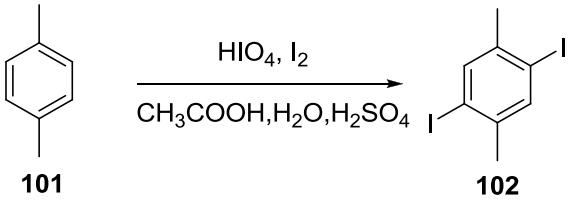


Şekil 3.1. p-Ksilen'den D-IBX sentezi



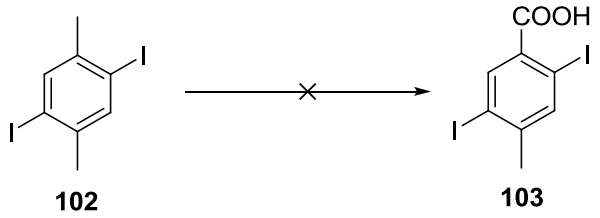
Şekil 3.2. 2,5-Diiyodo-p-ksilen sentezi deneme reaksiyonları

İlk aşamada p-ksilen molekülünün iyotlama reaksiyonu için metanol içerisinde KIO_3 ve KI çözdürüldü. Üzerine p-ksilen ilave edildi. Manyetik karıştırıcı ile 15 dakika karıştırıldıktan sonra HCI ilave edildi. 8 saat geri yıkama yapıldı. TLC ile kontroller yapıldı. Reaksiyon gerçekleşmedi. Bu yüzden reaksiyondaki çözücü değiştirilerek metanol yerine asetik asit içerisinde reaksiyon gerçekleştirildi. TLC ile kontroller yapıldı. Toplamda başlangıç maddesi ile birlikte 4 spot oluştu ve spotlar birbirine çok yakın olduğu için kolon ile ayırılma işlemi gerçekleşmedi. Bu yüzden bir başka yöntem denenerek reaktiflerden KI yerine I_2 kullanıldı. TLC ile kontroller yapıldı. Toplamda 3 spot oluştu. Kolon ile ayrılma işlemi yapıldı. Verim: %5



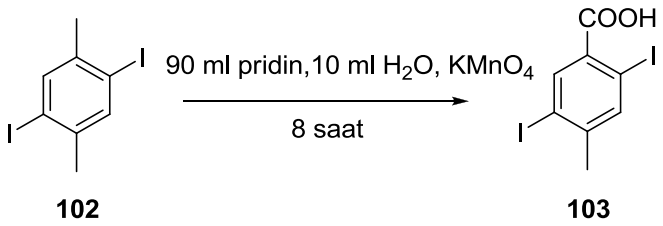
Şekil 3.3. 2,5-Diiyodo-p-ksilen sentezi reaksiyonu

p-Ksilen molekülünün iyotlama reaksiyonu için asetik asit su karışımı içerisinde HIO_4 ve I_2 çözdürüldü. Üzerine p-ksilen ilave edildi. Manyetik karıştırıcı ile 15 dakika karıştırıldıktan sonra H_2SO_4 ilave edildi. Ortamdaki iyot rengi giderilene kadar geri yıkama yapıldı. TLC ile kontroller yapıldı. Tek spot oluştu. Verim: %85



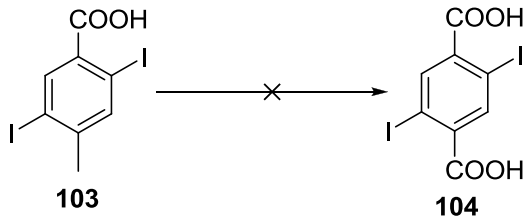
Şekil 3.4. 4-metil-2,5-Diiyodobenzoik asit sentezi deneme reaksiyonları

4-metil-2,5-Diiyodobenzoik asit sentezi için su içerisinde $KMnO_4$ çözdürüldü. Üzerine 2,5-Diiyodo-p-Ksilen ilave edildi. Manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak 8 saat geri yıkama yapıldı. TLC ile saat başı kontroller yapıldı. Reaksiyon gerçekleşmedi. Bu yüzden yeni reaksiyon ortamına 50 ml piridin ilave edildi. TLC ile saat başı kontroller yapıldı. Kolon uygulandı. Verim: %10



Şekil 3.5. 4-metil-2,5-Diiyodobenzoik asit sentezi reaksiyonu

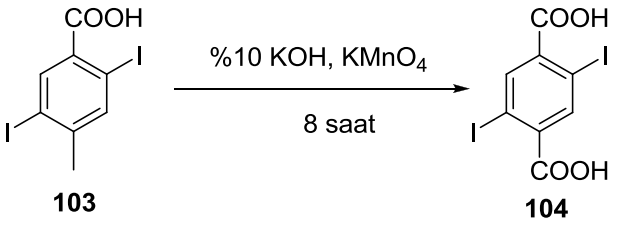
4-metil-2,5-Diiyodobenzoik asit sentezi için 90 ml piridin 10 ml su karışımında $KMnO_4$ çözdürüldü. Üzerine 2,5-Diiyodo-p-Ksilen ilave edildi. Manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak 8 saat geri yıkama yapıldı. TLC ile saat başı kontroller yapıldı. Saflaştırma işlemleri uygulandı. Verim: %72



Şekil 3.6. 2.5-Diiyodo-1,4-dibenzoik asit sentezi deneme reaksiyonları

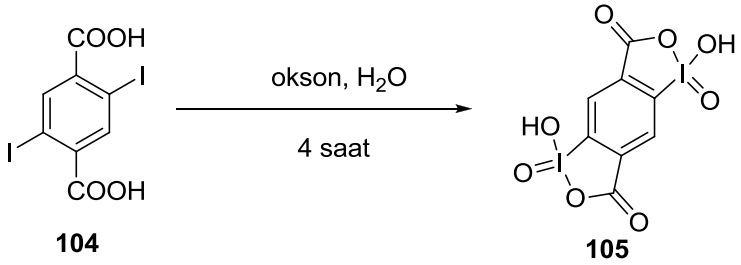
2.5-Diiyodo-1,4-dibenzoik asit sentezi için 90 ml piridin 10 ml su karışımında $KMnO_4$ çözdürüldü. Üzerine 2,5-Diiyodo-p-Ksilen ilave edildi. Manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak 8 saat geri yıkama yapıldı. TLC ile saat başı

kontroller yapıldı. Reaksiyon gerçekleşmedi. Bu işlemler aynı şekilde sadece su ile denendi reaksiyon gerçekleşmedi.



Şekil 3.7. 2.5-Diiyodo-1,4-dibenzoik asit sentezi reaksiyonu

2.5-Diiyodo-1,4-dibenzoik asit sentezi için %90 su %10 KOH karışımında $KMnO_4$ çözdürüldü. Üzerine 2,5-Diiyodo-p-Ksilen ilave edildi. Manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak 8 saat geri yıkama yapıldı. TLC ile saat başı kontroller yapıldı. Verim: %85



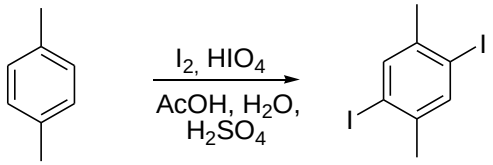
Şekil 3.8. D-IBX sentezi reaksiyonu

D-IBX sentezi için su içerisinde okson çözdürüldü. Üzerine 2.5-Diiyodo-1,4-dibenzoik asit ilave edildi.Manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. 4 saat geri yıkama yapıldı. Verim: %70

BÖLÜM 4

DENEYLER VE SONUÇLAR

4.1 2,5-Diiyodo-p-Ksilen Sentezi



101 **102**

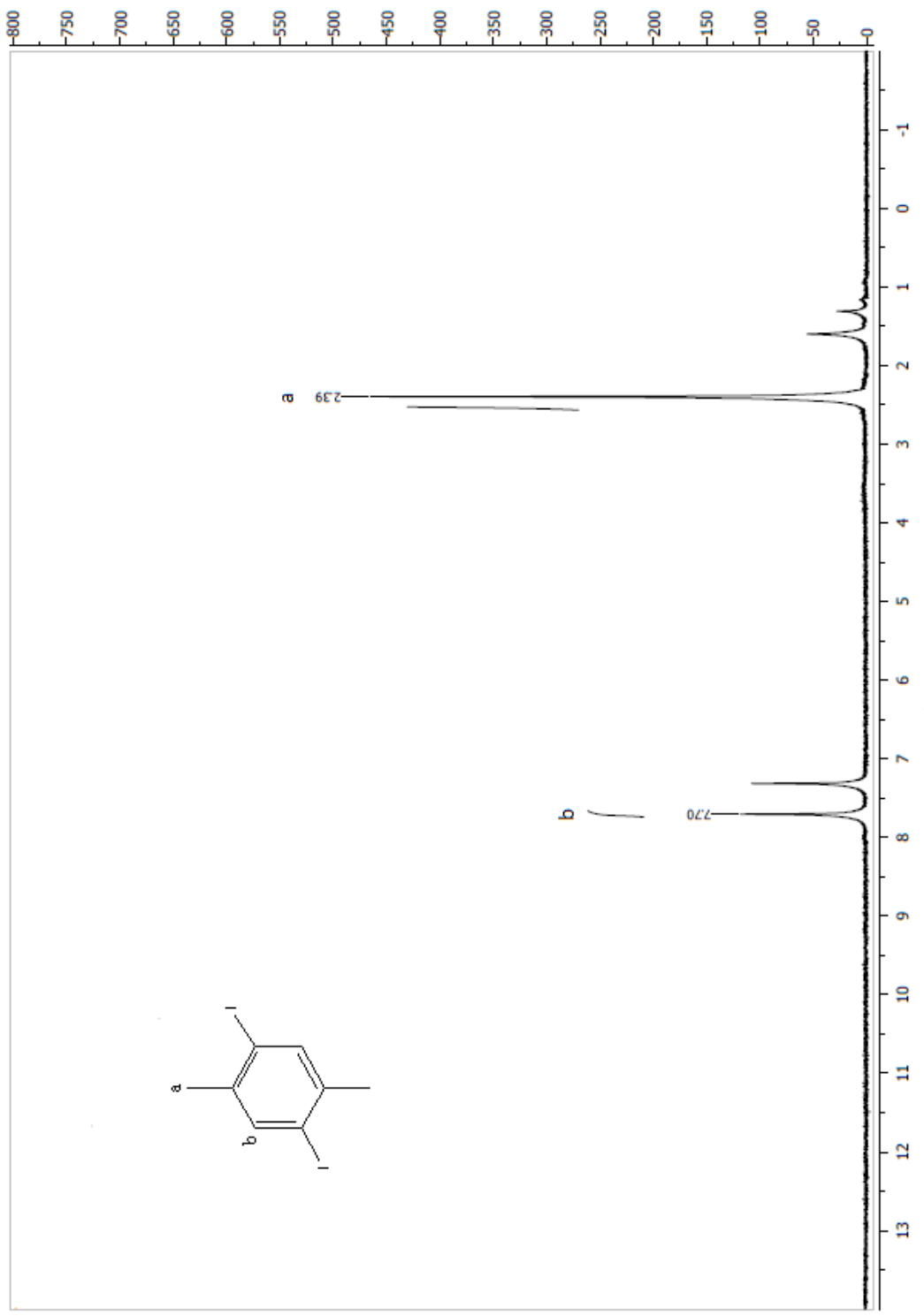
Şekil 4.1. p-ksilen'den 2,5-diiyodo-p-ksilen sentezi

Deney:

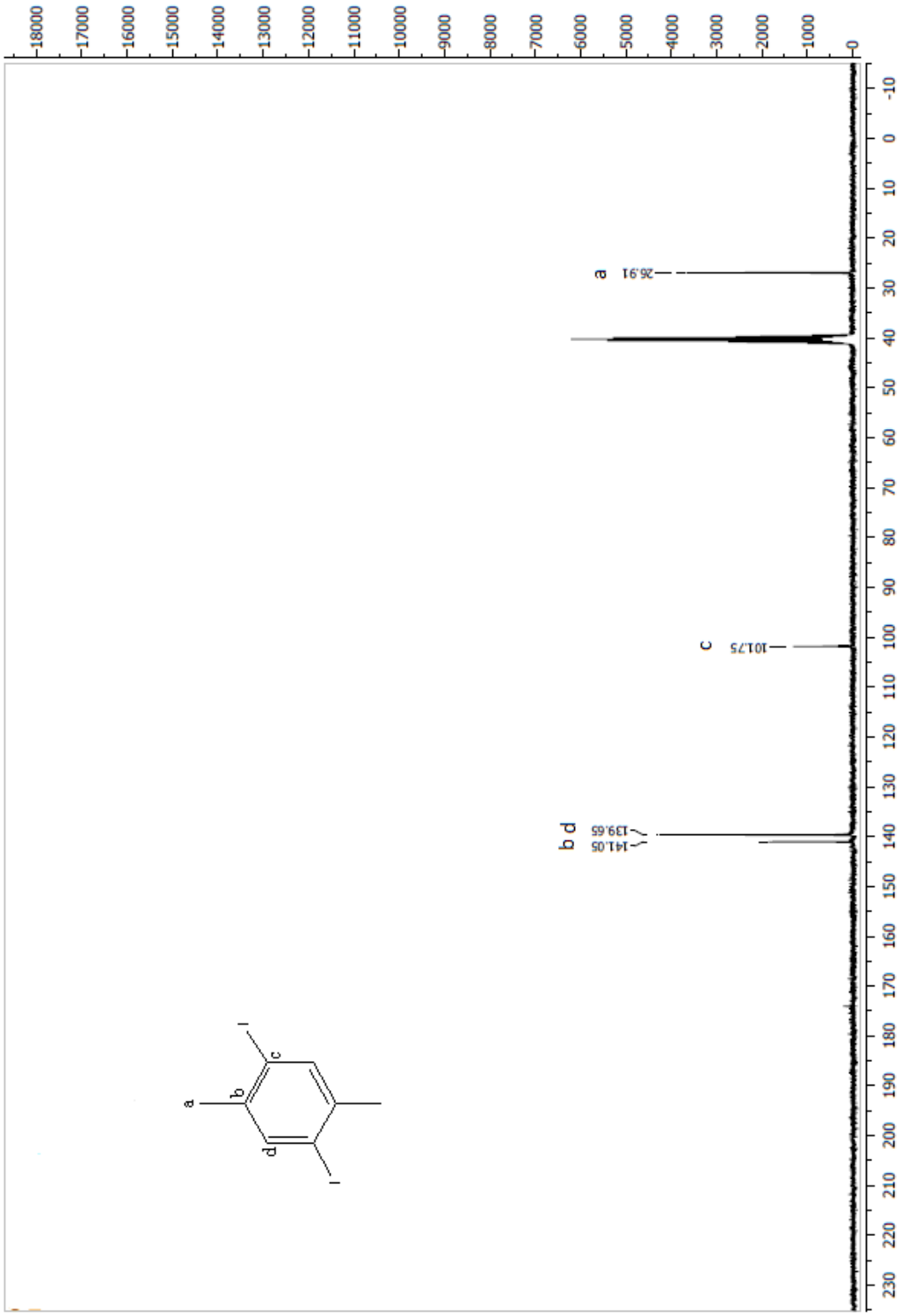
250 ml'lik reaksiyon balonuna 6.65 ml (62.64 mmol) p-ksilen, 45 ml asetik asit, 5 ml su eklenip 15 dakika manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Daha sonra 3.6g (18.75 mmol) HIO_4 ve 9.6g (27.11 mmol) I_2 ilave edildi ve 15 dakika daha karıştırıldı. Son olarak reaksiyon ortamına 0.7 ml H_2SO_4 eklendi. Bu karışım 24 saat boyunca 90 ^oC'de karıştırıldı. 24 saat sonunda deney sonlandırılıp oda sıcaklığına getirildi. Oluşan katı madde süzüldü. Süzüntü metilenklorür ile ekstrakte edilip çözücü uçuruldu. Süzülen katı ile eksrakte sonucu elde edilen katı birleştirildi. Bu reaksiyon sonucunda % 85 verimle beyaz renkli kristaller elde edildi. E.N.: 103 ^oC

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): 2,39 (s, 6H, CH_3), 7.70 (s, 2H, arom.)

^{13}C-NMR (75 MHz DMSO-d_6): 26.91 (2C, CH_3), 101.75 (2C, CI), 139.65 (2C, CH), 141.05 (2C, CCH_3)

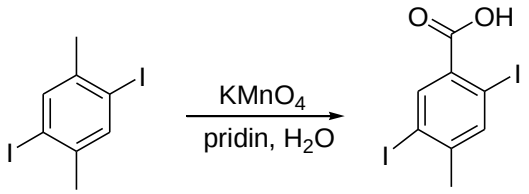


Şekil 4.2. 2,5-diiyodo-p-ksilen (^{1}H-NMR)



Şekil 4.3. 2,5-diiyodo-p-ksilen (^{13}C-NMR)

4.2 4-metil-2,5-Diiyodobenzoik Asit Sentezi



102 **103**

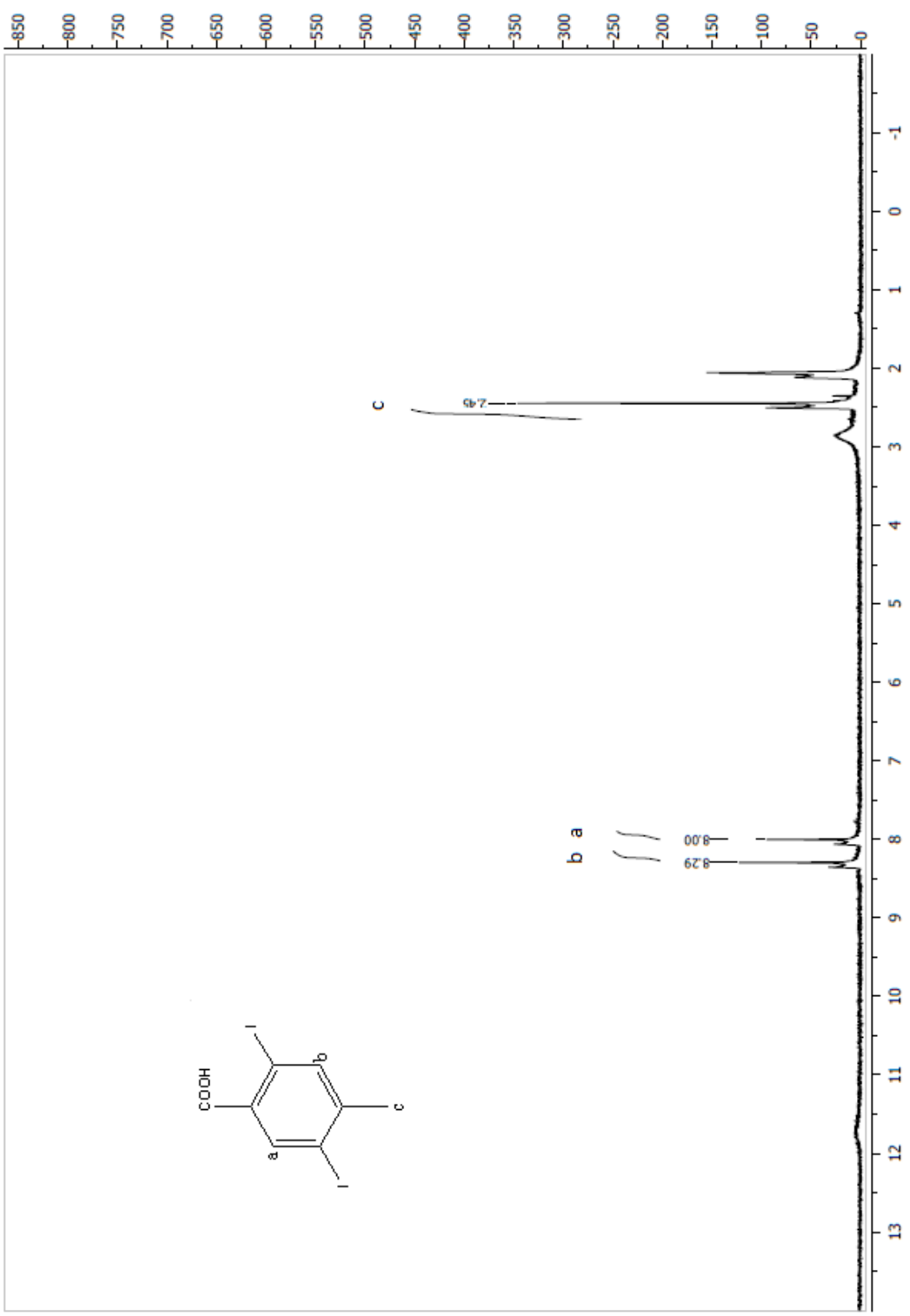
Şekil 4.4. 2,5-diiyodo-p-ksilen'den 4-metil-2,5-diiyodobenzoik asit sentezi

Deney:

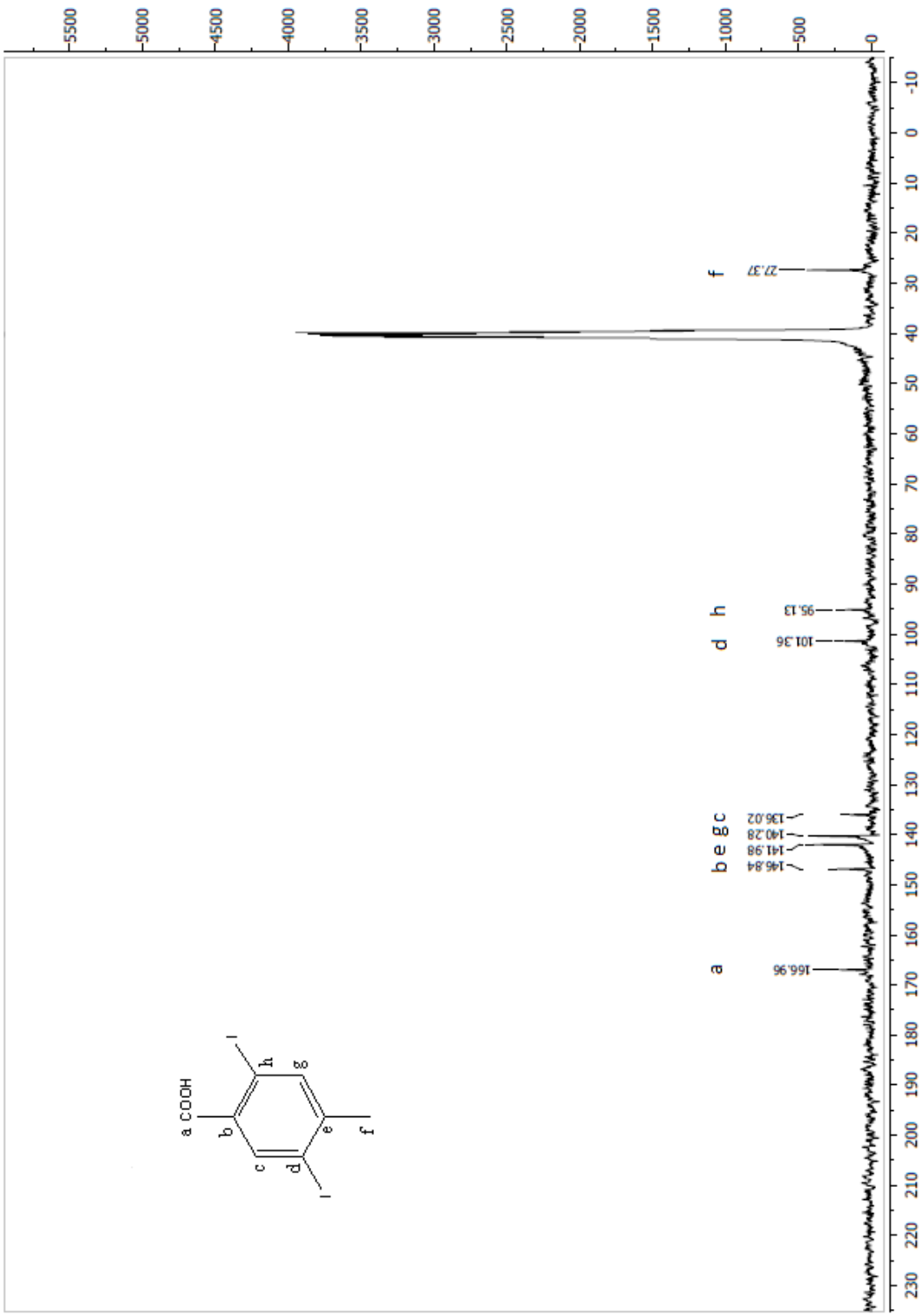
250 ml'lik reaksiyon balonuna 7.5 g (20.95 mmol) 1,4-diiyodo-p-ksilen ve 20 g (126.50 mmol) $KMn0_4$ konuldu. Karışıma 90 ml piridin ve 10 ml su ilave edildi. 12 saat boyunca 80 ^oC de geri yıkama yapıldı. Daha sonra sıcak sıcak süzüldü. Süzgeç kağıdında kalan MnO_2 %5'lik KOH çözeltisi ile yıkandı. Süzüntü buzlu su içerisine daldırıldı ve soğutuldu. % 18'lik HCl çözeltisi yavaş yavaş eklenerek pH 2 ye getirildi. Beyaz katı kristaller çöktü ve bu kristaller süzgeç kâğıdından süzülerek alındı. Daha saf kristaller elde etmek için aseton-su karışımından yeniden kristallendirildi. Verim % 72, E.N.: 185-187 ^0C

^{1}H NMR (300 MHz, aseton-d_6): 2.45 (s, 3H), 8.00 (s, 1H), 8.29 (s, 1H)

^{13}C NMR (75 MHz, DMSO-d_6): 27.37 (1C, CH_3), 95.13 (1C, CI), 101.36 (1C, CH), 136.02 (1C,CH), 140.28 (1C,CH), 141.98 (1C, CCOOH), 146.84 (1C, CCH_3), 166,96 (1C, CO)

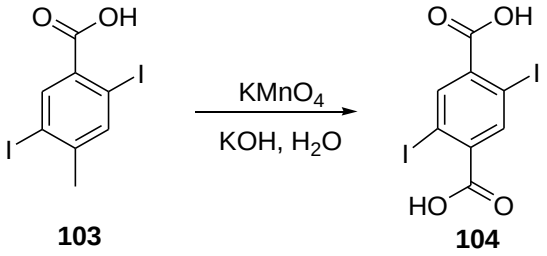


Şekil 4.5. 4-metil-2,5-diiyodobenzoik asit (^{1}H-NMR)



Şekil 4.6. 4-metil-2,5-diiyodobenzoik asit (^{13}C-NMR)

4.3 2.5-Diiyodo-1,4-dibenzoik Asit Sentezi



103 **104**

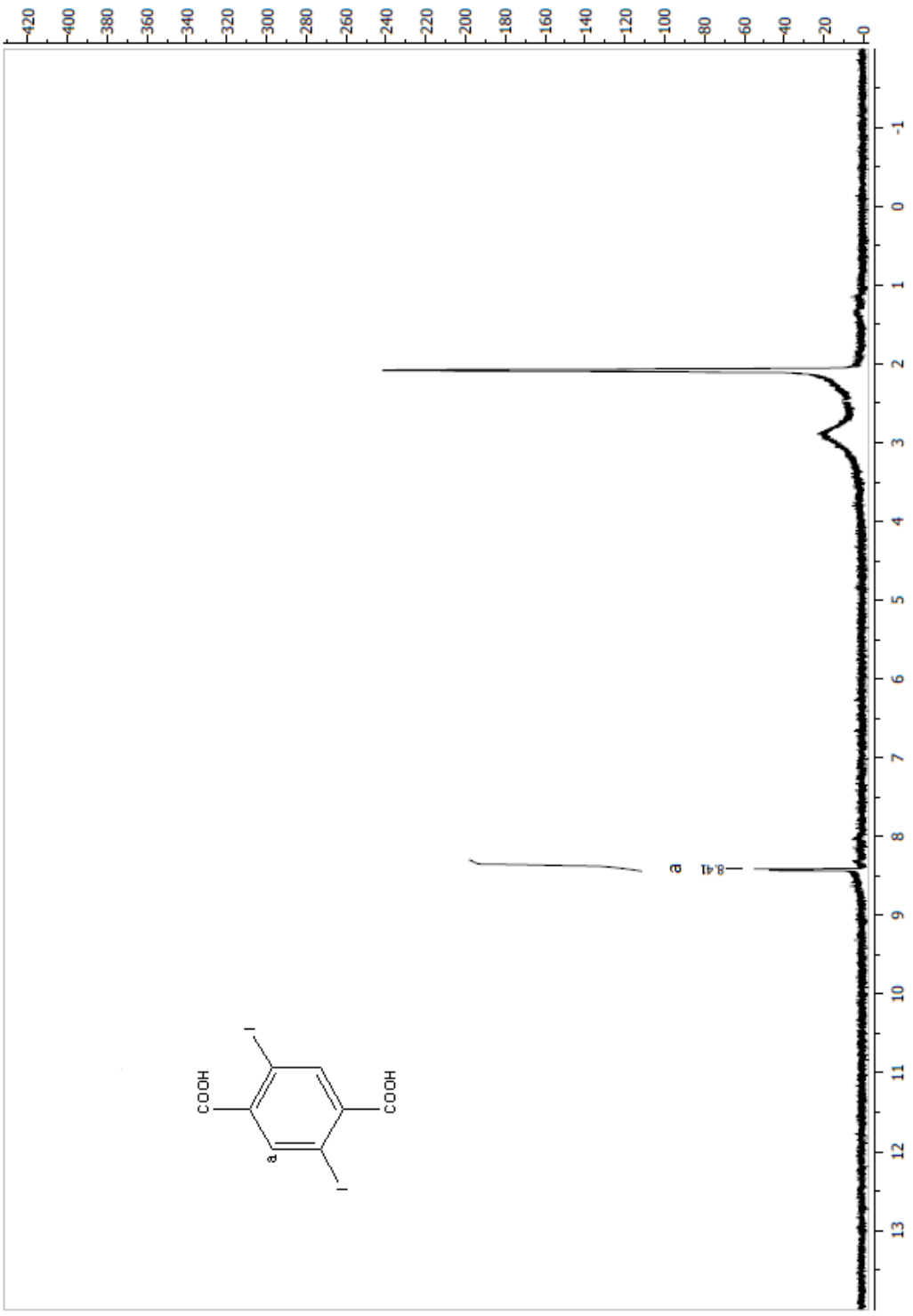
Şekil 4.7. 4-metil-2,5-diiyodobenzoik asit'ten 2.5-diiyodo-1,4-dibenzoik asit sentezi

Deney:

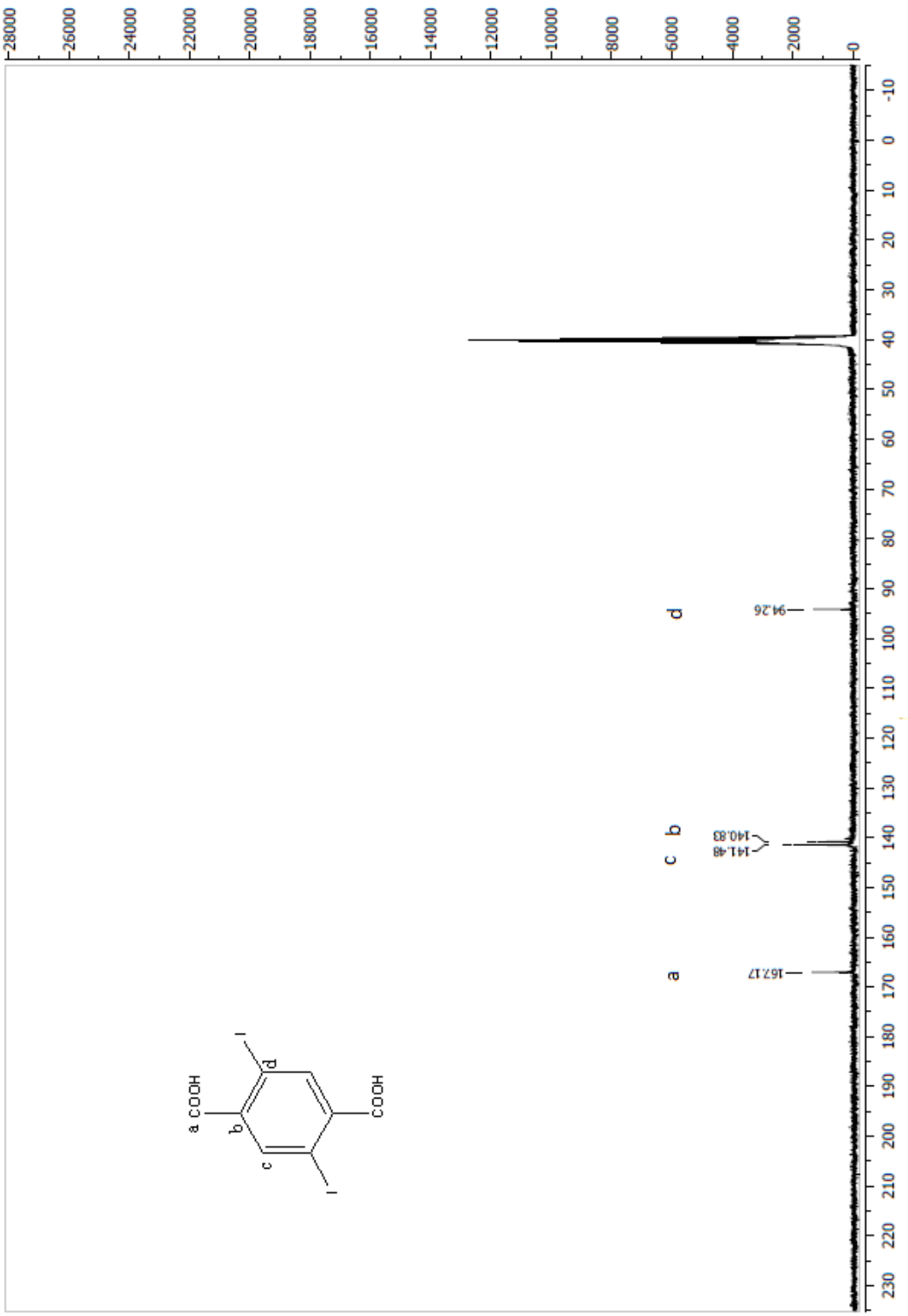
250 ml'lik reaksiyon balonuna 5 g (13 mmol) 4-metil-2,5-diiyodobenzoik asit alındı. Üzerine 100 ml % 10'luk KOH çözeltisi ilave edildi ve çözünmesi için karıştırıldı. Daha sonra 8.15 g (52 mmol) $KMnO_4$ ilave edildi. 8 saat boyunca 80 ^oC de geri yıkamaya bırakıldı. Mor renkli çözelti tamamen kahverengiye döndükten sonra sıcak sıcak süzüldü. Süzgeç kağıdında kalan MnO_2 %5'lik KOH çözeltisi ile yıkandı. Süzüntü buzlu su içerisine daldırıldı ve soğutuldu. % 18'lik HCl çözeltisi yavaş yavaş eklenerek pH 2 ye getirildi. Beyaz katı kristaller çöktü ve bu kristaller süzgeç kâğıdından süzülerek alındı. Daha saf kristaller elde etmek için aseton-su karışımından yeniden kristallendirildi. Verim % 85 erime noktası: 235 ^0C

^{1}H NMR (300 MHz, aseton-d_6): 8.41 (s, 2H)

^{13}C NMR (75 MHz, DMSO-d_6): 94.26 (2C, CI), 140,83 (2C,CH), 141.48 (2C, CCOOH), 167.17 (2C, CO)

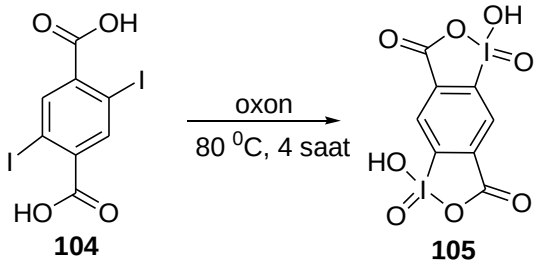


Şekil 4.8. 2.5-diiyodo-1,4-dibenzoik asit (1H-NMR)



Şekil 4.9. 2.5-diiyodo-1,4-dibenzoik asit (^{13}C-NMR)

4.4 D-IBX Sentezi



104 **105**

Şekil 4.10. 2.5-diiyodo-1,4-dibenzoik asit'ten D-IBX sentezi

Deney:

250 ml'lik reaksiyon balonuna 4 g (8.3 mmol) 2.5-diiyodo-1,4-dibenzoik asit, 50 ml su ve 12.66 g (20.56 mmol) okson eklenerek 80 ^{o}C'de 4 saat geri yıkama yapıldı. Çözelti süzülerek sırası ile su, hekzan ve metilen klorürle yıkama yapıldı. Bu işlemler sonucunda Double-IBX saf olarak elde edildi. Verim: %70

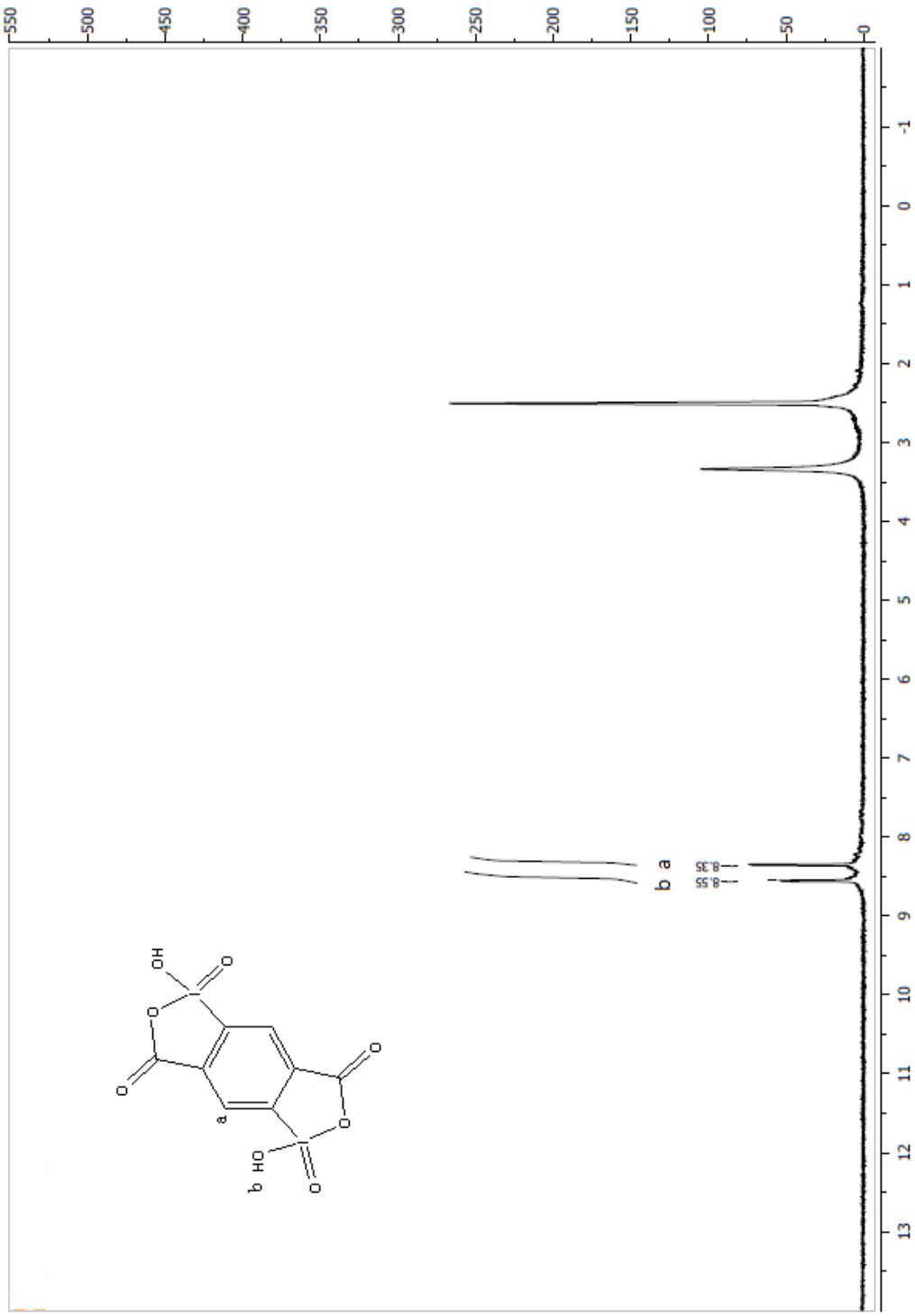
^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d_6): 8.35 (s, 2H), 8.55 (s, 2H)

LC-Q/TOF (Deneysel): 483.79969

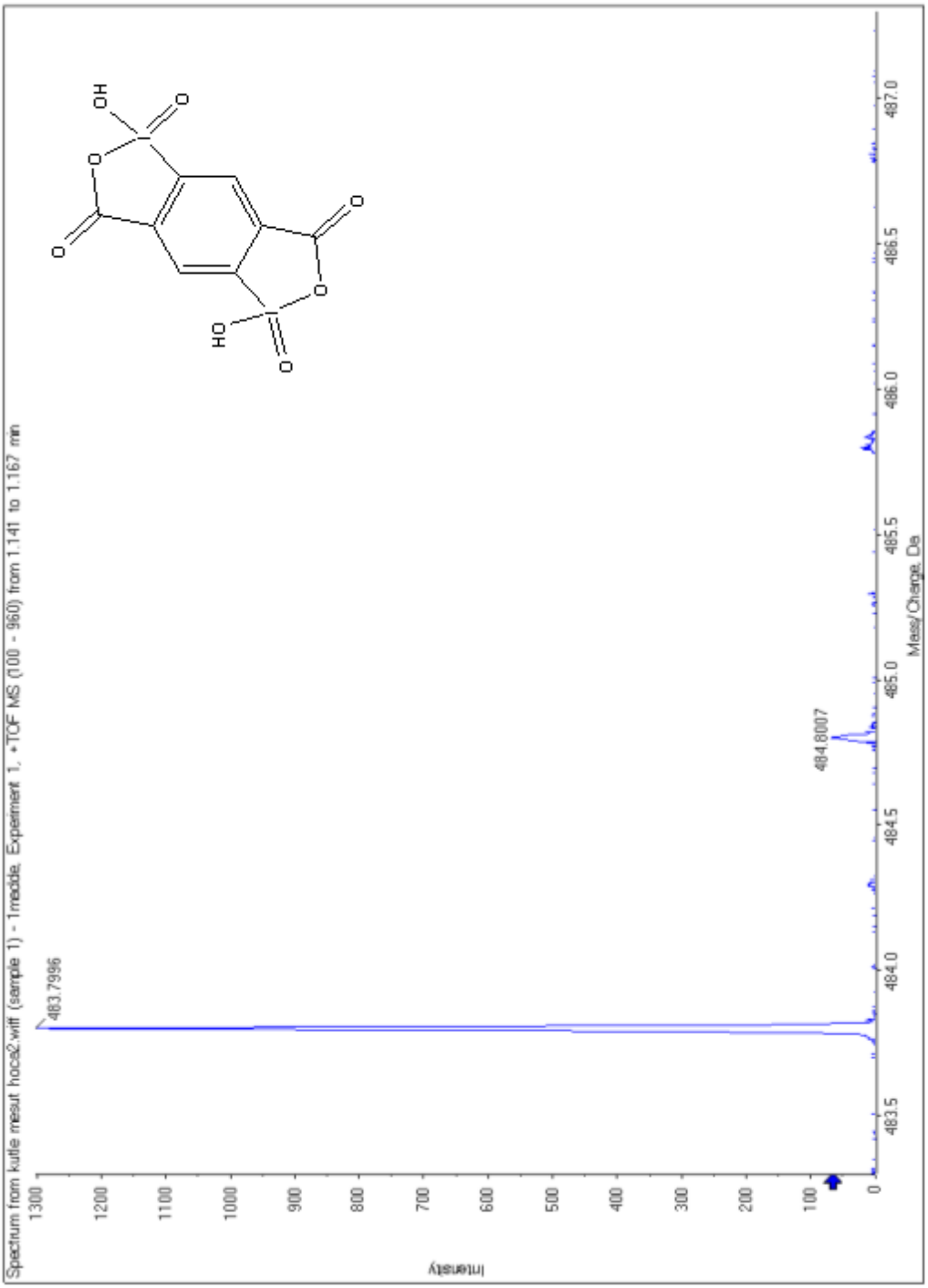
LC-Q/TOF (Teorik): 481.79957

Elementel Analiz (Deneysel): C, 20.54; H, 1.17

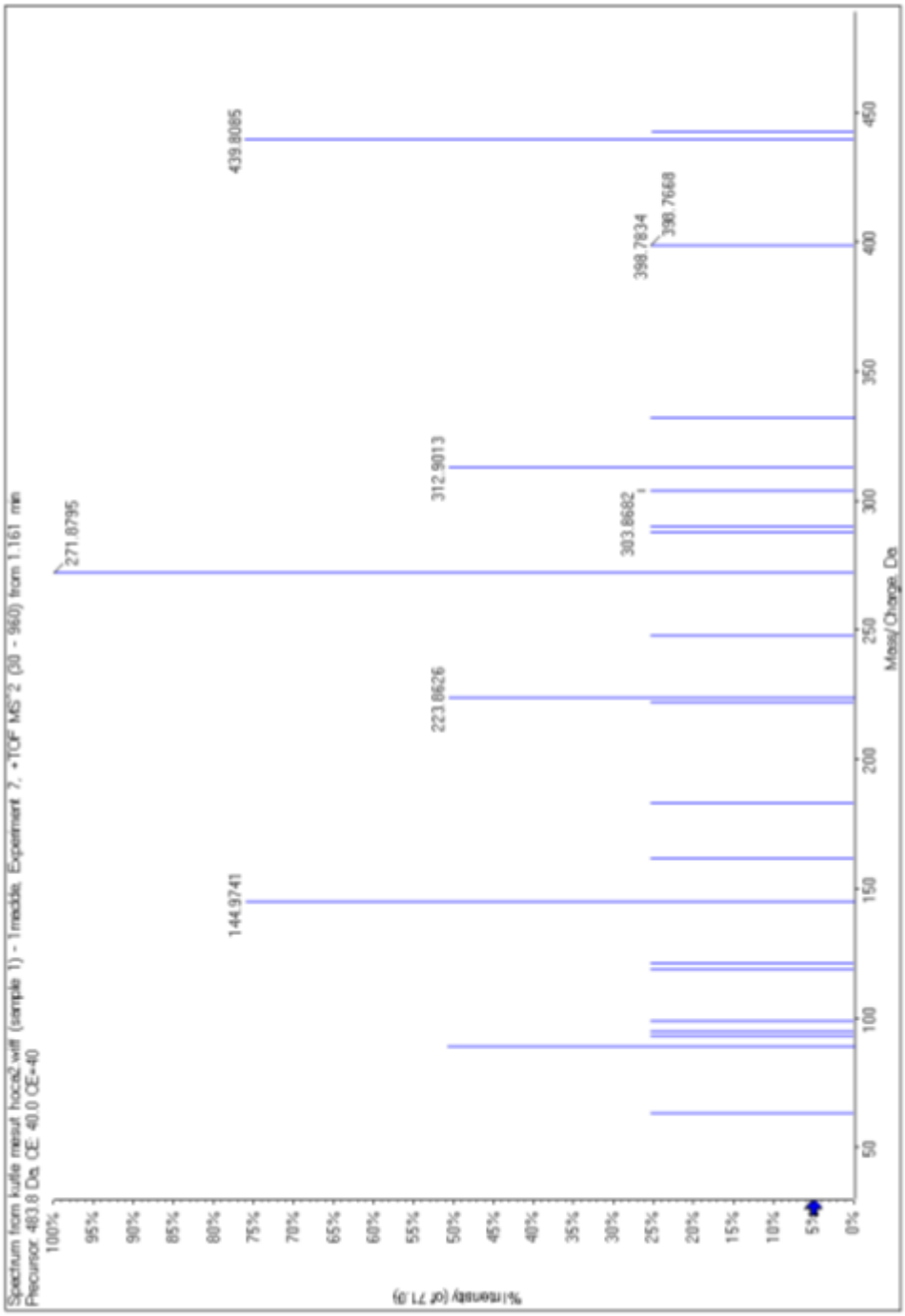
Elementel Analiz (Teorik): C, 19.94; H, 0.84; I, 52.67; O, 26.56



Şekil 4.11. D-IBX (1H-NMR)



Şekil 4.12. D-IBX (LC-Q/TOF) I



Şekil 4.13. D-IBX (LC-Q/TOF) II

TRUSPEC

Name	Mass mg	Method	Nitrogen %	Carbon %	Hydrogen %	Sulfur %	Analysis Date
Bahri3	1.6280	edta	-0.42219	19.663	1.0570		1/15/2014 2:26:21 PM
Bahri4	1.4070	edta	-0.62318	22.714	1.1799		1/15/2014 2:31:16 PM
Bahri5	1.5350	edta	-0.59428	18.960	1.0244		1/15/2014 2:36:11 PM
Bahri6	1.4640	edta	-0.63232	21.387	1.1645		1/15/2014 2:41:05 PM
Bahri7	1.4400	edta	-0.60555	20.547	1.1464		1/15/2014 3:24:42 PM
Bahri8	1.5490	edta	-0.58465	20.292	1.1318		1/15/2014 3:29:36 PM
Bahri9	1.5010	edta	-0.60669	20.501	1.2961		1/15/2014 3:39:26 PM
Bahri10	1.6580	edta	-0.54542	20.321	1.4142		1/15/2014 3:49:15 PM

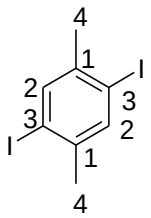
Element	Average	Std. Deviation	RSD	Count
Mass mg	1.5227	0.09	5.788	8
Nitrogen %	-0.57679	0.067833	11.76	8
Carbon %	20.548	1.1223	5.462	8
Hydrogen %	1.1768	0.12608	10.71	8
Sulfur %	0.0000	0.00000	0.000	8

Şekil 4.14. D-IBX Elementel Analiz

BÖLÜM 5

SONUÇ VE TARTIŞMALAR

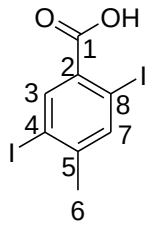
Bu çalışmada organik yükseltgeyici IBX'in türevi olan D-IBX sentezlenmiştir. Sentezlenen D-IBX'in hem çözünürlüğü hem de yükseltgeme özelliği incelenmiştir.



102

Şekil 5.1. 2,5-diiyodo-p-ksilen

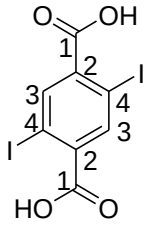
102 nolu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumunda 2.39 ppm de benzene 1 konumuna bağlı metil grubunun 6 tane protonunun simetriden dolayı singlet verdiği görülmektedir. 7.7 ppm de singlet piki aromatik halkadaki 2 nolu karbona bağlı protonların pikini göstermektedir. Protonların integrallerinin 3'e 1 oranında olduğu görülmektedir.^{13}C NMR spektrumunda 26.91 ppm de aromatik halkaya bağlı 4 nolu karbonları simetrik olduğu için tek pik vermektedir. 101.75 ppm de aromatik halkadaki 3 nolu karbon atomlarına ait piki vermektedir. Çünkü burada iyot atomu elektron verici grup olarak davranarak bağlı olduğu karbonun yüksek manyetik alanda çıkmasına neden olmaktadır. 139.65 ppm de aromatik bölgedeki 2 nolu karbon atomun ve 141.05 ppm de metil grubunun bağlı olduğu 1 nolu karbon atomunu vermektedir.



103

Şekil 5.2. 4-metil-2,5-diiyodobenzoik asit

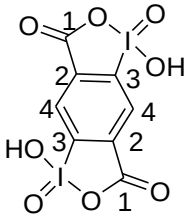
103 nolu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumunda 2.44 ppm de 6 nolu karbona bağlı 3 hidrojenin singlet pikini vermektedir. 8.00 ppm de aromatik halkadaki 3 nolu karbona bağlı 1 proton singlet vermektedir. Bu protonun rezonanstan dolayı düşük manyetik alanda çıktığını görülmektedir. 8.29 ppm de 7 nolu karbona bağlı 1 protonun singlet piki görülmektedir. ^{13}C NMR spektrumunda 27.37 ppm de 6 nolu karbonu, 95.13 ppm de 8 nolu karbonun hem iyot hemde karboksil grubundan dolayı düşük manyetik alana daha çok kaydığı görülmektedir. 101.36 ppm de 4 nolu karbon atomu iyot atomundan dolayı düşük manyetik alana kaydığı, 136.02 ppm de 3 nolu karbonun karboksil grubundan dolayı burada çıktığı, 140.28 ppm de 7 nolu karbon atomu, 141.98 ppm de 5 nolu karbon, 146,84 ppm de 2 nolu karbon atomu ve 166,96 ppm de 1 nolu karbonil karbonu piki görülmektedir. Bu bileşiğin hem ^{1}H NMR spektrumundaki integral sonuçları hem de ^{13}C NMR spektrumundaki karbonil karbonun varlığı yapısının doğruluğunu kanıtlar niteliktedir.



104

Şekil 5.3. 2.5-diiyodo-1,4-dibenzoik asit

104 nolu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumunda 8.41 ppm de 3 nolu karbona bağlı protonun singlet pikini görmekteyiz. Aromatik halkadaki iki pikin kaybolup tek bir pik oluştuğunu ve metil grubundaki hidrojenlerin ortadan kaybolduğu görülmektedir. ^{13}C NMR spektrumunda 94.26 ppm de iyodun bağlı olduğu 4 nolu karbon atomunu, 140,83 ppm de 3 nolu karbon atomunu, 141.48 ppm de 2 nolu karbon atomlarını ve 167,17 ppm de 1 nolu karbonil grubu karbonu görülmektedir.



105

Şekil 5.4. D-IBX

105 nolu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumunda 8.35 ppm de 4 nolu karbona bağlı protonların simetrik olmasından dolayı singlet piki görülmektedir. **104** nolu bileşikte aromatik halkada tek pik varken **105** nolu bileşiğin sentezinden sonra bu piklerin iki taneye yükseldiği görülmektedir. İyoda bağlı –O**H**'ın protonu 8.55 ppm de aynı şekilde singlet pikinin ortaya çıktığı spektrumda açıkça

görülmektedir. LC-Q/TOF sonucuna baktığımız zaman teorik olarak molekül ağırlığı 481.7995 olması gerekmektedir. Deneysel olarak aldığımız sonuç ise 483.7996 dur. Her bir –OH grubuna +H proton ilavesi olduğu için molekülde bulunan iki –OH grubuna da birer proton ilavesi yapıldığı için molekül ağırlığı 483.7996 olarak çıktığını görmekteyiz. Elementel analiz sonucunda C (karbon) yüzdesi teorik olarak % 19.94 olarak çıkması gerekmektedir. Deneysel olarak bu değeri % 20.54 olarak çıktığını ve % 0.84 Hidrojen yüzdesinin % 1.17 çıktığı görülmektedir. Hesaplanan yüzde hataların çıkarılması ile çıkan sonuçların molekülün oluştuğunu kanıtlar niteliktedir.

KAYNAKLAR

[1] G. Pohnert, J. Prakt, ***Phenyliodine(III) bis(trifluoroacetate) (PIFA)***, Chem., 342, 7, 731, (2000)

[2] M. Ochiai, T. Wirth, ***In Hypervalent Iodine Chemistry***, New York, 29, 5783, (2003)

[3] S. Lee, MacMillan Group Meeting, (2003)

[4] D. Macikenas, E. Skrzypcak-Jankun, J. D. Protasiewz, , ***A New Class of Iodonium Ylides Engineered as Soluble Primary Oxo and Nitrene Sources,*** J. Am. Chem. Soc., 121, 7164, (1999)

[5] A. Mc Killop, D. Kemp, Tetrahedron, 45, 11, 3299, (1989)

[6] N. A. Braun, M. Ousmer, J. D. Bray, D. Bouchu, , K. Peters, M. A. Ciufolini, ***New Oxidative Transformations of Phenolic and Indolic Oxazolines: An Avenue to Useful Azaspirocyclic Building Blocks,*** J. Org. Chem., 65, 4397, (2000)

[7] H. Tohma, Y. Harayama, Hashizume, M., Iwata, M., Kiyono, Y., Egi, M., Kita, Y., ***Hypervalent Iodine(III) Oxidation Catalyzed by Quaternary Ammonium Salt in Micellar Systems,*** J. Am. Chem. Soc., 125, 1235, (2003)

[8] D. Yang, M. K. Wong, Z. Yan, ***Regioselective Intramolecular Oxidation of Phenols and Anisoles by Dioxiranes Generated in Situ,*** J. Org. Chem., 65, 4179, (2000)

[9] R. S. Varma, R. Dahiya, R.K. Saini, ***Iodobenzene Diacetate on Alumina: Rapid Oxidation of Alcohols to Carbonyl Compounds in Solventless System Using Microwaves,*** *Tetrahedron Letters*, 38, 7029-7032, (1997)

[10] S. C. Martinez, M. M. Faul, C. Shin, K. A. Sullivan, J. L. Grutsch, J. L.Cooper, J. T. Cooper, S. P. Kolis, J. Org. Chem., 68, 8008, (2003)

[11] M. Kacan, ***Oxidative Cyclisation Reaction of p-Phenolic Oximes Using***, A thesis submitted to the University of East Anglia for the Degree of Doctor of Philosophy, (1993)

[12] V. V. Zhdankin, P. J. Stang, ***Esters of 2-Iodoxybenzoic Acid: Hypervalent Iodine Oxidizing Reagents with a Pseudobenziodoxole Structure,*** Chem. Rev., 102, 2523. (2002)

[13] D. B. Dess, J.C. Martin, ***Readily accessible oxidant for the conversion of primary and secondary alcohols to aldehydes and keton,*** J.Org.Chem. 48:4155-4156, (1993)

[14] K.C. Nicalaou, T. Montagnon, P. S. Baran, Y. L. Zhong, ***Iodine(V) reagents in organic syntheses. Part 4. o-iodoxybenzoic acid as a chemospecific tool for single electron-based oxidation processes***. J.Am.Chem Soc. 124:10, 2245-2258, (2002)

[15] M. Frigerio, M. Santogastino, ***A Mild oxidizing reagent for alcohols and 1,2-diols:o-iodoxybenzoic acid (IBX) in DMSO.***Tetrahedron Letters, 35: 43,8019-8022, 1994

[16] K. C. Nicalaou, Y.L. Zhong, P.S. Baran, ***A new method for the one-step syntheses of a,b-unsaturated carbonyl systems from saturated alcohols and carbonil compounds***. J.Am.Chem.Soc. 122:7596-7597, (2000)

[17] R. S. Varma, R. Dahiya, R.K. Saini, ***Iodobenzene Diacetate on Alumina: Rapid Oxidation of Alcohols to Carbonyl Compounds in Solventless System Using,*** (1997)

[18] M. Kacan, G.Cicek, H.R.F. Karabulut, H. Ozyıldırım, ***A Mild, Aromatization of Compounds and Oxidation of Amino Groups to Carbonyls using o-Iyodoxybenzoic asid,*** Asian Journal of Chem., 25, 7649-7650, (2013)

[19] G.V. Shukla, D.P. Salgaonkar, G.K. Akamanch, ***Amild, chemoselective oxydation of sulfides to sulfoxides using o-iodoxybenzoic acid and tetraethylammonium bromide as catalyst***, J.Org. Chem. 68: 5422-5425, (2003)

[20] J.H. Huang, Wu, Q. YHu, C.J. Tang, L. Li, ***Hypervalent iodine reagents for the oxidation of alcohols and their application to complex molecule synthesis***, Org. Lett. 4, 2141. (2002)

[21] Y. Alexey, Koposov, N. Dmitry, Litvinov and Viktor V. Zhdankin, ***Department of Chemistry, University of Minnesota Duluth,*** Tetrahedron Letters 45, 2719–2721, (2004)

[22] V. V. Zhdankin, P. J. Stang, ***Recent Developments in the Chemistry of Polyvalent Iodine Compounds***, Chem. Rev., 102, 2523, (2002)

[23] Z.Lei, Denecker, S.Jegasothy, D.C. Sherrington, N. K. H. Slater, A. J. Sutherland, **A *Facile Route To A Polymer-Supported IBX Reagent***, Tetrahedron Lett. 44, 1635, (2003)

[24] A. Kommreddy, M. S. Bowsher, M. R. Gunna, K. BothaVinod, T. K, ***Hypervalent iodine-mediated oxidation of alcohols***, Tetrahedron Lett. 49, 4378, (2008)

[25] V. V. Zhdankin, A. Y. Koposov, D. N. Litvinov, M. J. Ferguson, R. McDonald, T. Luu, R. R. Tykwinski, ***Esters of 2-Iodoxybenzoic Acid: Hypervalent Iodine Oxidizing Reagents with a Pseudobenziodoxole Structure***, J. Org.Chem. 70, 6484 , (2005)

[26] M. Kaçan, H.Ö. Karaağaç, ***IBX'in Türevi olan Mes-IBX Sentezi,*** Trakya Üniversitesi Kimya Bölümü Yüksek Lisans Tezi, (2013)

[27] Yi-Chun Lin, Chih-Hsiu Lin, Chan-Yu Chen, Shih-Sheng Sun and Bikash Pal, ***Synthesis of electron deficient acene derivatives via a bidirectional iterative elongation reaction***; Org. Biomol. Chem., 9, 4507, (2011)

[28] Wenyi Huang and Hongyan Chen ***Department of Polymer Engineering, The University of Akron,*** United States Macromolecules 46, 2032−2037, (2013)

[29] Qin Zhou and Timothy M. Swager, ***Fluorescent Chemosensors Based on Energy Migration in Conjugated Polymers: The Molecular Wire Approach to Increased Sensitivity,*** Contribution from the Department of Chemistry and Laboratory for kesearch on the Structure of Matter, University of Pennsylvania, Philadelphia, Pennsylvania 19104-6323 Received September 6, (1995)

ÖZGEÇMİŞ

1990 yılında Şırnak'ta doğdum. İlk ve orta öğrenimimi Hacı Ethem Üktem İlköğretim Okulu'nda, lise öğrenimimi Kağıthane Lisesi'nde tamamladım. 2008 yılında Rize Üniversitesi'nde lisans öğrenimime başladım. 2010 yılında Trakya Üniversitesine geçiş yaptım ve 2012 yılında mezun oldum. Aynı yıl Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Organik Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans yapmaya hak kazandım.