

46403

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MONOMETİLOL ALDEHİTLERİN HİDROKSİAROMATİK

BİLEŞİKLERİ İLE REAKSİYONLARI

DOKTORA TEZİ

Y. Kimyager Okan SİRKECİOĞLU

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 26 Aralık 1994

Tezin Savunulduğu Tarih : 1 Şubat 1995

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ahmet AKAR

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Çakıl ERK

: Prof. Dr. Selim KÜSEFOĞLU

İ.C. YÜKSEK GRETİM KURULU
TEZ DANIŞMANLIK MERKEZİ

ŞUBAT 1995

ÖNSÖZ

Doktora çalışmalarım boyunca, danışmanım olarak her konuda desteğini gördüğüm hocam Prof. Dr. Ahmet Akar'a; deneysel çalışmalarım sırasında bilgisi ve deneyimlerinden yararlandığım Doç. Dr. Naciye Talınlı'ya, çalışmalarım sırasında bir yıl süre ile yanında çalışma fırsatı bulduğum İskoçya'nın Strathclyde Üniversitesi'nden Dr. Colin E. Snape'e ve bana bu bursu bulan Prof. Dr. Ekrem Ekinci'ye, GC-MS analizlerinin yapılmasında emeği geçen Dr. Turan Öztürk'e, Dr. John Andressen'e ve Kimya Yük. Müh. Ebru Apak'a; her konuda yardımlarını gördüğüm Dr. Ayşegül Acuner-Tunca'ya, Doç. Dr. Ümit Tunca'ya, Prof. Dr. Yusuf Yağcı'ya, ayrıca Organik Kimya Anabilimdalı'ndaki diğer hocalarıma ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Son olarak tüm eğitim yaşantım süresince bana her konuda destek olan annem, babam, kardeşim Dr. Ahmet Sirkecioğlu'na ve nişanlıma gösterdikleri her türlü yardımlar için teşekkür ederim.

Aralık 1994

Okan Sirkecioğlu

İÇİNDEKİLER

ÖZET	VIII
SUMMARY	IX
BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
BÖLÜM 2. TEORİK KISIM	3
2.1. Aldol Reaksiyonları	3
2.1.1 Bazık Ortamda Aldol Reaksiyonu	4
2.1.2 Asit Katalizörlü Aldol Reaksiyonu	5
2.1.3 Aldol Reaksiyonlarında Tersinirlik Özelliği	6
2.1.4 Protik Ortamlarda Aldol Reaksiyonları	7
2.1.5 Aldehitlerin Self-Kondenzasyon Reaksiyonları	8
2.1.6 Çapraz Aldol Reaksiyonları	10
2.1.7 Aldol Reaksiyonları Esnasında Meydana Gelen Yan Reaksiyonlar	13
2.2 Friedel-Crafts Reaksiyonları	15
2.2.1 Aromatik Hidrokarbonların Alkillenmesi	15
2.2.1.1 Alkenlerle Alkilleme	16
2.2.1.2 Alkoller , Eterler , Esterler , Epoksitler ve Laktonlarla Alkilleme Reaksiyonları	16
2.2.1.3 Hidroksi Aromatik Bileşiklerin Alkilleme Reaksiyonları	18
2.2.2 Friedel-Crafts Açılma Reaksiyonları	21
2.2.2.1 Aromatik Bileşiklerin Açılma Reaksiyonları	21
2.2.2.2 Hidroksi Aromatik Bileşiklerin Açılma Reaksiyonları	22
2.3 Asetalleşme Reaksiyonları ve Asetaller	24
2.3.1 Asit Ortamda Asetalleşme Reaksiyonu	25
2.3.2 Bazık Ortamda Asetalleşme Reaksiyonu	27

2.3.3 Metal Katalizörler İle Asetalleşme Reaksiyonları	28
2.3.4 Fotolitik Asetalleşme Reaksiyonları	28
2.3.5 Halkalı Asetaller	28
2.4 HidroksiAromatik Bileşikler İle Aldehitlerin Reaksiyonları	30
2.5. Eter Oluşumu	38
BÖLÜM 3. DENEYSEL KISIM	41
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	41
3.2. Reaksiyonlar Sırasında Kullanılan Yöntemler ve Aletler	42
3.2.1. İnce Tabaka Kromatografisi	42
3.2.2. Kolon Kromatografisi	42
3.2.3. FT-IR Spektrofotometresi	42
3.2.4. NMR Spektrofotometresi	42
3.2.5. Kütle Spektrofotometresi	42
3.2.6. GC-MS Spektrofotometresi	43
3.3 Dallanmış Aldehitlerin Monometilol Türevlerinin Eldesi	43
3.3.1. 2,2-Dimetil-3-hidroksipropionaldehit Sentezi	43
3.3.2. 2-Etil,2-metil-3-hidroksipropionaldehit Sentezi	44
3.3.3. 2,2-Dietil-3-hidroksipropionaldehit Sentezi	44
3.3.4. 2-Fenil-2-metil-3-hidroksipropionaldehit Sentezi	44
3.4. Aldehitlerin Naftollerle Reaksiyonları	44
3.4.1. Propanal ile 2-Naftol Reaksiyonu	45
3.4.2. Bütiraldehit ile 2-Naftol Reaksiyonu	45
3.4.3. Valeraldehit ile 2-Naftol Reaksiyonu	46
3.4.4. Benzaldehit ile 2-Naftol Reaksiyonu	46
3.4.5. İsobütiraldehit ile 2-Naftol Reaksiyonu	46
3.4.6. 2-Metilbütiraldehit ile 2-Naftol Reaksiyonu	47
3.4.7. 2-Etilbütiraldehit ile 2-Naftol Reaksiyonu	47
3.4.8. 2-Metilpentanal ile 2-Naftol Reaksiyonu	47
3.4.9. 2-Fenilpropanal ile 2-Naftol Reaksiyonu	48
3.4.10. İsobütiraldehit ile 2-Tiyonaftol Reaksiyonu	48
3.4.11. Asetaldehit ile 2-Naftol Reaksiyonu	48
3.5. Aldehitler ile Dihidroksinaftalenlerin Reaksiyonları	49
3.5.1. İsobütiraldehit ile 2,7-Dihidroksinaftalen Reaksiyonu	49
3.5.2. İsobütiraldehit ile 2,3-Dihidroksinaftalen Reaksiyonu	49

3.5.3. Hidratropaldehit ile 2,3-Dihidroksinaftalen Reaksiyonu	49
3.5.4. Hidratropaldehit ile 2,7-Dihidroksinaftalen Reaksiyonu	49
3.6. Hidroksialdehitlerin Naftollerle Reaksiyonları	50
3.6.1. 2,2-Dimetil-3-Hidroksipropanal ile 2-Naftol Reaksiyonu	50
3.6.2. 2-Etil-2-metil-3-hidroksipropanal ile 2-Naftol Reaksiyonu	51
3.6.3. 2,2-Dietil-3-hidroksipropanal ile 2-Naftol Reaksiyonu	51
3.6.4. 2-Fenil-2-metil-3-hidroksipropanal ile 2-Naftol Reaksiyonu	52
3.6.5. DL-Gliseraldehit ile 2-Naftol Reaksiyonu	52
3.6.6. 2,2-Dimetil-3-hidroksipropanal ile 6-Bromo-2-Naftol Reaksiyonu	52
3.6.7. 2,2-Dimetil-3-hidroksipropanal ile 2-Hidroksi-3-naftoik Asit Reaksiyonu	53
3.6.8. 2,2-Dimetil-3-hidroksipropanal ile 2-Hidroksidibenzofuran Reaksiyonu	53
3.6.9. 2,2-Dimetil-3-hidroksipropanal İle 2-Tiyonaftol Reaksiyonu	53
3.7. Hidroksialdehitlerin Dihidroksinaftalenlerle Reaksiyonları	54
3.7.1. 2,2-Dimetil-3-hidroksipropanal ile 2,3-Dihidroksinaftalen Reaksiyonu	54
3.7.2. 2,2-Dimetil-3-hidroksipropanal ile 2,7-Dihidroksinaftalen Reaksiyonu	55
3.7.3. 2,2-Dimetil-3-hidroksipropanal ile 1,5-Dihidroksinaftalen Reaksiyonu	55
3.7.4. 2,2-Dimetil-3-hidroksipropanal ile 1,6-Dihidroksinaftalen Reaksiyonu	56
BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	57
4.1. Aldehitlerin 2-Naftolle Reaksiyonları	59
4.1.1. Düz Zincirli Aldehitler ile Reaksiyonları	59
4.1.1.1. Propanal, Butanal, Pentanal ve Benzaldehit ile Reaksiyonları	59
4.1.2. α -Dallanmış Aldehitler ile Naftollerin Reaksiyonları	63
4.1.2.1. İzobütiraldehit İle 2-Naftol Reaksiyonu	64
4.1.2.2. 2-Metilbutiraldehit ile 2-Naftol Reaksiyonu	67
4.1.2.3. 2-Metilpentanal ile 2-Naftol Reaksiyonu	70
4.1.2.4. Hidratropaldehit ile 2-Naftol Reaksiyonu	73

4.1.2.5. 2-Etilbütiraldehit ile 2-Naftolün Reaksiyonu	76
4.1.2.6. İsobütiraldehit ile 2-Tiyonaftolün Reaksiyonu	79
4.1.2.7. 2,3-Dihidroksinaftalen İle Hidratropaldehitin Reaksiyonu	82
4.1.2.8. 2,7-Dihidroksinaftalen İle Hidratropaldehitin Reaksiyonu	82
4.1.2.9. Asetaldehit ile 2-Naftol Reaksiyonları	82
4.2. Monometilol Aldehitlerin Naftollerle Reaksiyonları	88
4.2.1. Monometilol Aldehitlerin Sentezi	88
4.2.1.1. İsobütiraldehit Monometilol Sentezi	88
4.2.1.2. 2-Fenil Propanal Monometilolünün Sentezi	92
4.2.1.3. Diğer Monometilollerin Sentezi	95
4.2.2. İsobütiraldehit Monometilolün Naftollerle Reaksiyonu	98
4.2.2.1. 2-Naftol İle Reaksiyonu	98
4.2.2.2. 6-Bromo-2-Naftol İle Reaksiyonu	103
4.2.2.3. 3-Hidroksi-2-Naftoik Asit İle Reaksiyonu	106
4.2.2.4. 2-Tiyonaftol İle Reaksiyonu	109
4.2.2.5. 2,3-Dihidroksinaftalen İle Reaksiyonu	113
4.2.2.6. 2,7-Dihidroksinaftalen İle Reaksiyonu	116
4.2.2.7. 2-Hidroksidibenzofuran İle Reaksiyonu	119
4.2.3. Hidratropaldehit Monometilolün Naftollerle Reaksiyonu	124
4.2.4 2-Etilbutanal Monometilolün 2-Naftolle Reaksiyonu	128
4.2.5. 2-Metilbutanal Monometilolün 2-Naftolle Reaksiyonu	131
4.2.6. DL-Gliseraldehitin 2-Naftolle Reaksiyonu	135
SONUÇLAR	138
KAYNAKLAR	139
ÖZGEÇMİŞ	144

ÖZET

Bu çalışmada, aldehit ve hidroksi aldehitlerin çeşitli mono ve dihidroksi aromatik bileşikleri ile asitli ortamda kondenzasyon reaksiyonları incelenmiştir.

Daha önce gerçekleştirilen çalışmalarda, dimetilol ketonların ve dialdehitlerin 2-naftol arasındaki kondenzasyon reaksiyonları incelenmiş ve bu reaksiyonlarda elde edilen ürünlerin piranopiran ve furanofuran tipi bileşikler olduğu saptanmıştır. Bu çalışmayı genişletmek amacı ile aldehit monometilol türevlerinin, metilol ketonlar ve dialdehitlerde gerçekleştirildiği gibi, naftollerle kondenzasyon reaksiyonu verip vermediğini ortaya çıkarmak ve reaksiyon mekanizmasını aydınlatmak için bu çalışma gerçekleştirilmiştir.

Reaksiyonlarda düz zincirli ve dallanmış aldehitlerden, asetaldehit, propanal, butanal, pentanal, benzaldehit, isobütiraldehit, 2-metilbütanal, 2-metilpentanal, 2-etilbütiraldehit ve 2-fenilpropanal kullanılmıştır. Hidroksi aldehitler, 2-alkil aldehitlerin formaldehit ile çapraz aldol kondenzasyonu sonunda sentezlenmiştir.

Düz zincirli aldehitlerle 2-naftolün kondenzasyon reaksiyonu sonunda 9-alkil [1,2;7,8] dibenzoksantenler elde edilmiştir. Dallanmış aldehitlerden, isobütiraldehit 9-isopropil [1,2;7,8] dibenzoksanten, 2-metil bütiraldehit ile bisfenol tipi bileşik vermiştir. İsobütiraldehitin, 2,7-, 2,3- ve 1,6-dihidroksinaftalen arasındaki reaksiyonları sonucunda polimerler oluşmuştur. İsobütiraldehit ile 2-tiyonaftolün reaksiyonunda ise 1,1-di (2-naftiltiyo)-2-metilpropan elde edilmiştir.

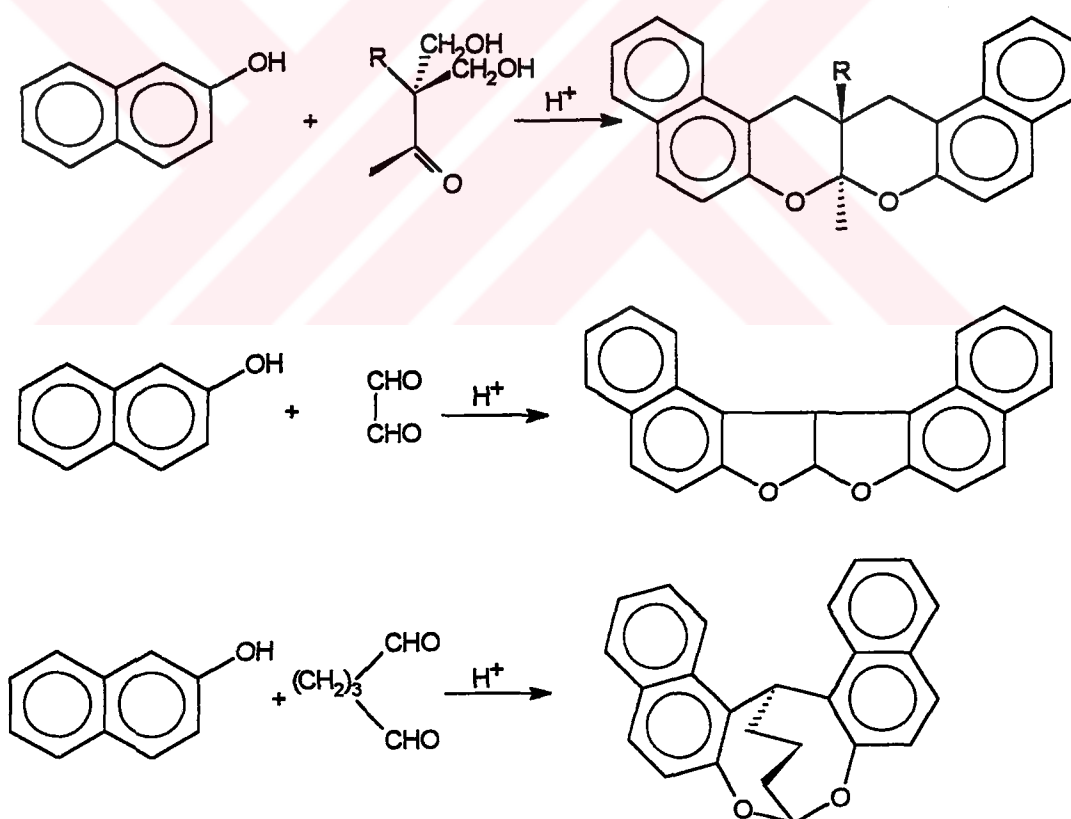
Aldehit monometilolleri ile 2-naftol arasındaki reaksiyonlarda ise değişik ürünler elde edilmiştir. İsobütiraldehit monometilol ile 2-naftol'ün reaksiyon ürünü 3,3-dimetil-4-(2-hidroksi-1-naftil)benzo[d]kromandır. Diğer aldehitlerin monometilol türevleri ve DL-gliseraldehit ile 2-naftol arasındaki reaksiyonlar sonunda 9-alkil [1,2;7,8] dibenzoksanten tipi ürünler elde edilmiştir. İsobütiraldehit monometilolu ile 2,3- ve 2,7-dihidroksi naftalenler arasındaki reaksiyon ürünlerinin 9-alkil [1,2;7,8] dibenzoksanten türü bileşikler olduğu saptanmış fakat 1,6- ve 1,5-dihidroksinaftalenlerle polimer ürünleri vermiştir.

SUMMARY

REACTION OF MONOMETHYLOL ALDEHYDES WITH HYDROXY AROMATIC COMPOUNDS

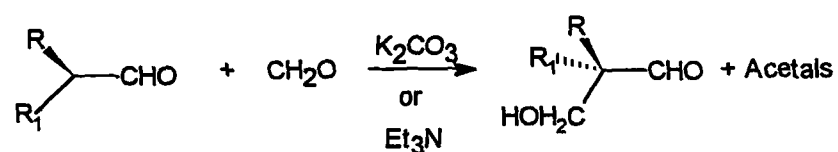
In this study, 2-alkyl aldehydes and their monomethylol derivatives were reacted with hydroxy aromatic compounds and linear aldehydes. The reaction mechanism was also investigated in order to compare with those obtained from the reactions between 2-naphthol with hydroxy ketone and dicarbonyl compounds, such as glyoxal and glutardialdehyde.

The reactions of 2-naphthol with hydroxy ketone and dicarbonyl compounds, were studied previously in our department. It was found that the products of these reactions were naphthopiranopiran, naphthofuranofuran and naphthodioxosin type compounds. The reactions are as follows:



Furthermore, similar condensation reaction was carried out by dihydroxynaphthalenes with dicarbonyl and hydroxycarbonyl compounds and corresponding furanofuran type compounds or polymers were produced.

In order to extend this work, 2-alkylaldehyde were reacted with formaldehyde such that aldol condensation to produce monomethylol aldehyde for condensation reaction with mono or dihydroxynaphthalenes. Two methods were used for the preparation of monomethylol derivatives of 2-alkylaldehydes. In the first method, excess of formaldehyde was reacted with 2-alkylaldehyde in the presence of K_2CO_3 resulting low yield. As a second method, equivalent amount of formaldehyde was allowed to react with 2-alkylaldehyde in the presence of Et_3N catalyst yielding higher than first method.

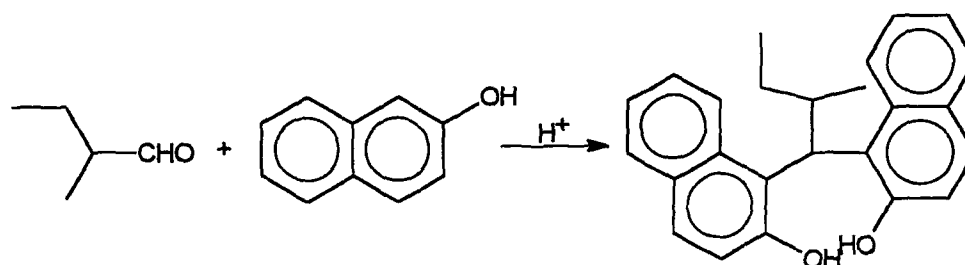


$R = \text{methyl, ethyl, phenyl, } R_1 = \text{methyl, ethyl.}$

Preliminary studies showed that condensation reaction between monomethylol aldehyde with 2-naphthol proceeded via condensation of aldehyde groups with two moles of naphthol in order to give bisphenol type compound. Thus, the reaction of aldehydes with 2-naphthol was first studied in order to elucidate the reaction mechanism.

Isobutyraldehyde, 2-methylbutyraldehyde, 2-ethylbutyraldehyde, 2-phenylpropanal, acetaldehyde, propanal, butyraldehyde, pentanal and benzaldehyde were reacted with 2-naphthol in the presence of strong acid catalyst such as H_2SO_4 , HCl and CH_3SO_3H . Three different experimental conditions were used for these reactions.

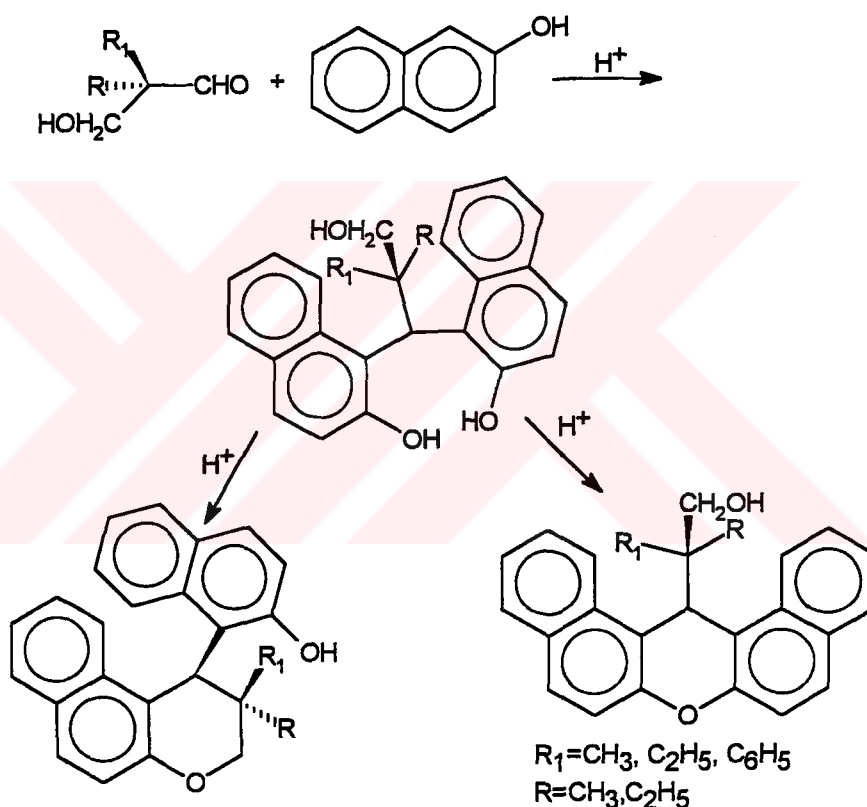
Except acetaldehyde and 2-methylbutyraldehyde, the reaction products of aldehydes were 9-alkyl-[1,2:7,8]dibenzoxanthenes (Table 1). Reaction of 2-naphthol with acetaldehyde gave either 9-methyl-[1,2:7,8]dibenzoxanthene or 2-methyl-4-(2-hydroxy-1-naphthyl)benzo[d]chroman compounds depending on the reaction conditions such as mol ratio, temperature, kind of catalyst and solvent. However, the reaction of 2-naphthol with 2-methylbutyraldehyde gave bisphenol type compound i.e. 1,1-Bis(2-hydroxy-1-naphthyl)-2-methylbutane.



Two moles of 2-naphthol were reacted with aldehydes to give phenolic type product followed by condensation of two hydroxyl groups to produce 9-alkyl-[1,2;7,8]dibenzoxanthene.

The reaction of isobutyraldehyde monomethylol with 2-naphthol gave chroman type compound i.e. 3,3-dimethyl-4-(2-hydroxy-1-naphthyl)benzo[d]-chroman. However, the reaction products of monomethylol derivatives of other aldehydes were 9-alkyl-[1,2;7,8]dibenzoxanthene type compounds (Table 2).

The condensation reaction of aldehydes with 2-naphthol, depending on the type of aldehyde monomethylol, proceeded to give either chroman or 9-alkyl-[1,2;7,8]dibenzoxanthene. Chroman type compounds were produced by condensation of one of naphtholic hydroxyl groups and hydroxyl group of monomethylol. On the other hand, 9-alkyl-[1,2;7,8]dibenzoxanthenes formed if two naphtholic hydroxyl groups condensed.



Similarly, aldehydes and hydroxyaldehydes were reacted with 2-hydroxydibenzofuran, 2,3-dihydroxynaphthalene, 2,7-dihydroxynaphthalene, 1,6-dihydroxynaphthalene, 1,5-dihydroxynaphthalene, 6-bromo-2-naphthol, 2-thionaphthol and 2-hydroxy-3-naphthoic acid. The reaction condition and identified products were summarized in the table 1 and 2.

Table 1: The reaction products of aldehydes with naphthols.

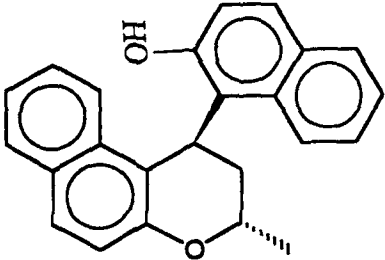
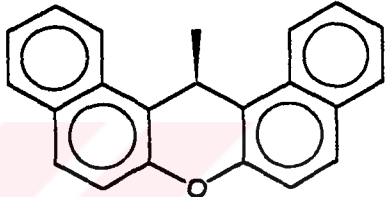
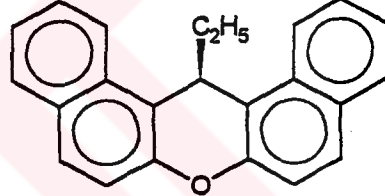
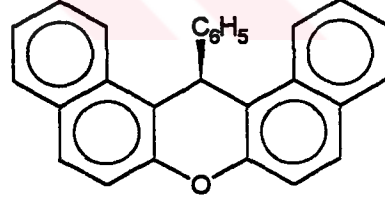
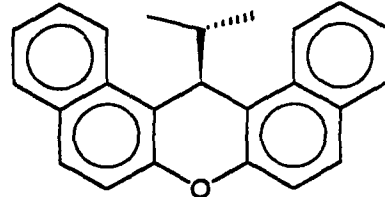
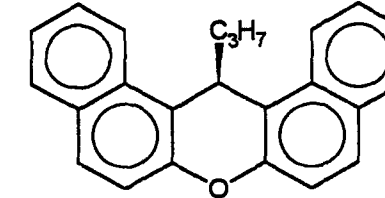
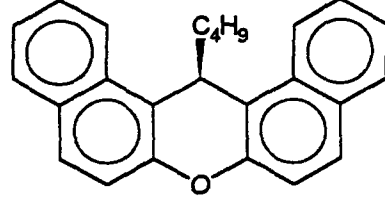
Carbonyl Compound	Naphthol Compound	Products
Acetaldehyde	2-Naphthol	
Acetaldehyde	2-Naphthol	
Propanal	2-Naphthol	
Benzaldehyde	2-Naphthol	
Isobutyraldehyde	2-Naphthol	
Butanal	2-Naphthol	
Pentanal	2-Naphthol	

Table 1: The reaction products of aldehydes with naphthols(Continue).

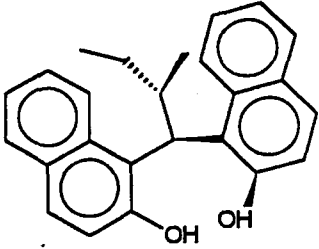
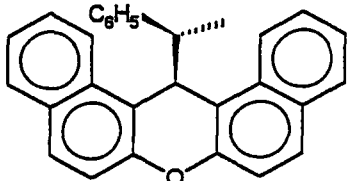
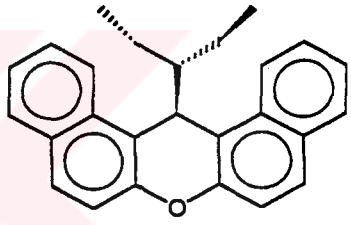
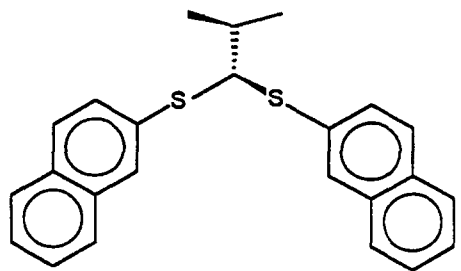
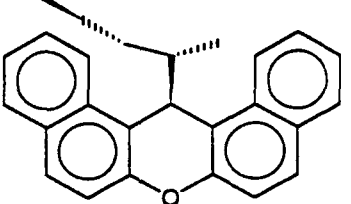
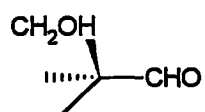
Carbonyl Compound	Naphthol Compound	Products
2-Methylbutanal	2-Naphthol	
2-Phenylpropanal	2-Naphthol	
2-Phenylpropanal	2,3-Dihydroxynaphthalene	Polymer
2-Phenylpropanal	2,7-Dihydroxynaphthalene	Polymer
2-Ethylbutanal	2-Naphthol	
Isobutyraldehyde	2,3-Dihydroxynaphthalene	Polymer
Isobutyraldehyde	2,7-Dihydroxynaphthalene	Polymer
Isobutyraldehyde	2-Thionaphthol	
2-Methylpentanal	2-Naphthol	

Table 2 : The reaction products of hydroxyaldehydes with hydroxyaromatic compounds

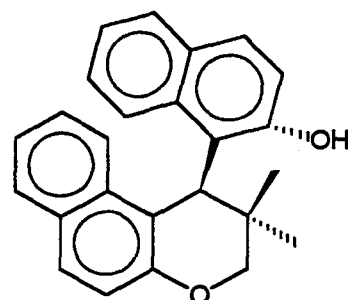
Carbonyl compounds

Naphthol compounds

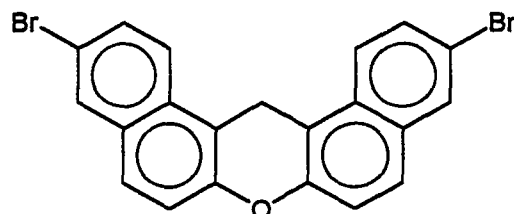
Products



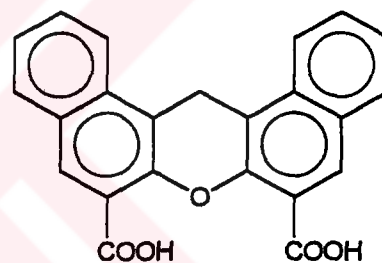
2-Naphthol



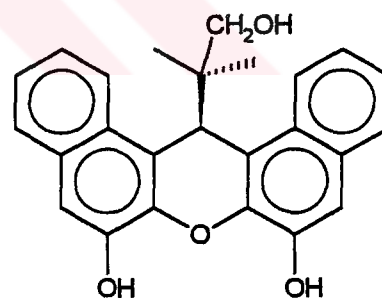
6-Bromo-2-naphthol



2-Hydroxy-3-naphthoicacid



2,3-Dihydroxynaphthalene



2,7-Dihydroxynaphthalene

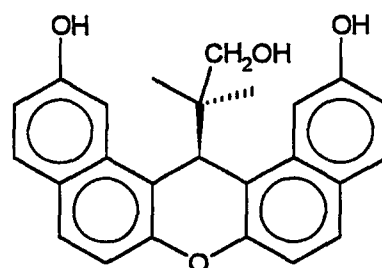
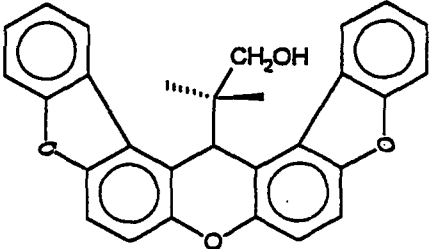
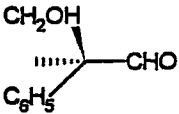
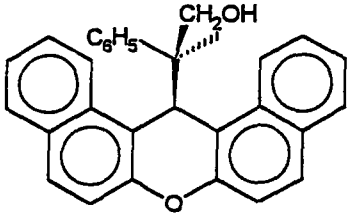
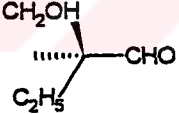
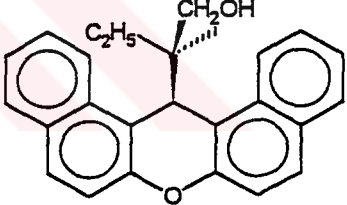
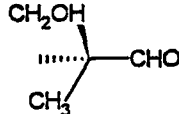
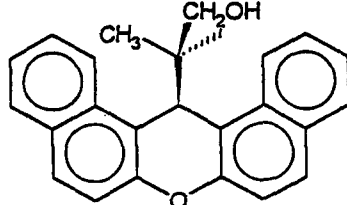
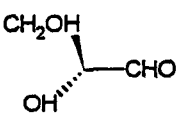
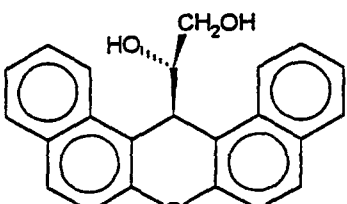


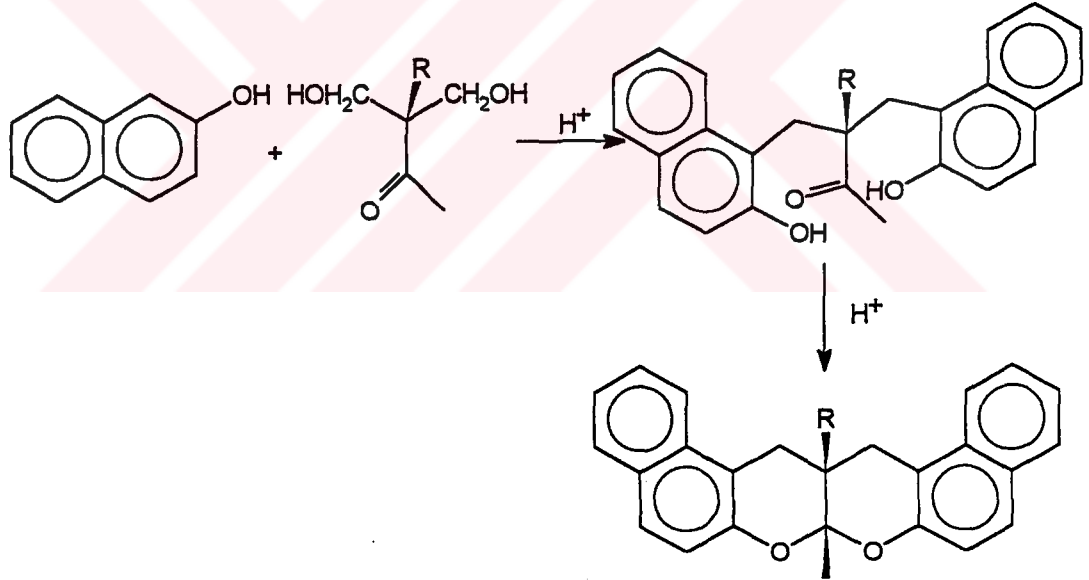
Table 2 : The reaction products of hydroxyaldehydes with hydroxyaromatic compounds(Continue).

Carbonyl Compound	Naphthol Compound	Products
	2-hydroxydibenzofuran	
	2-Thionaphthol ; asetikasil-3,3-di(2-naftiltiyo)-2,2-dimetilpropilesteri	
	2-Naphthol	
	2,3-Dihydroxynaphthalene	POLYMER
	2,7-Dihydroxynaphthalene	POLYMER
	2-Naphthol	
	2-Naphthol	
	2-Naphthol	

BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ

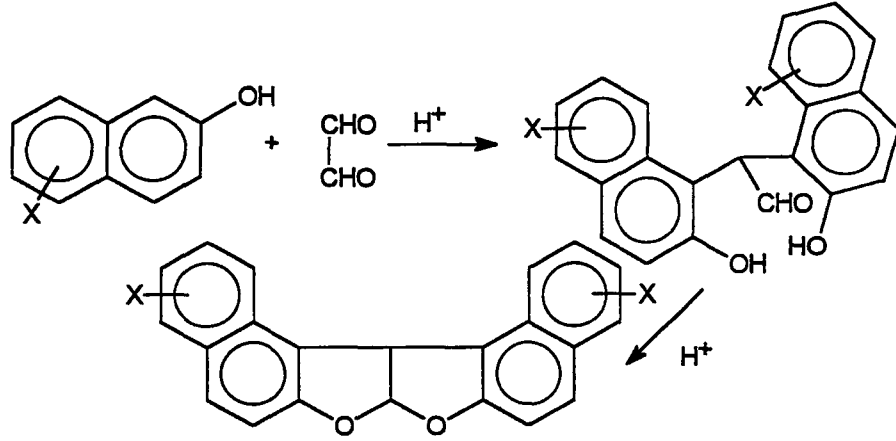
Yakın zamanlarda gerçekleştirilen çalışmalarda α,α -dimetilol ketonlar ve dialdehitler ile 2-naftolün kondenzasyon reaksiyonları araştırılmış ve bu reaksiyonlar sonucunda sırası ile piranopiran ve furanofuran tipi ürünler elde edilmiştir.

Dimetilol ketonların, kondenzasyon reaksiyonlarında, önce metilolol hidroksillerinin, 2-naftol bileşiğinin 1- yerinden kondenzasyona girdiği ve serbest kalan aromatik hidroksil gruplarının, karbonil grubu ile molekül içi asetalleşme gerçekleştirdiği öne sürülmüştür.



Dialdehitlerde de benzeri şekilde önce iki 2-naftol ile bir aldehit grubunun kondenzasyona girerek bisfenol tipi reaksiyon verdiği daha sonra molekül içi asetalleşme olduğu ortaya çıkmıştır. Burada kullanılan asit her üç aşamada da katalizatör görevi görmüştür. Bahsedilen çalışmalarda elde edilen ürünler anti-AIDS

ve anti-kanser özelliklerinin test edilmesi için National Cancer Institute (ABD) tarafından istenmiş ve yapılan testlerden olumlu sonuçlar çıkmamıştır.

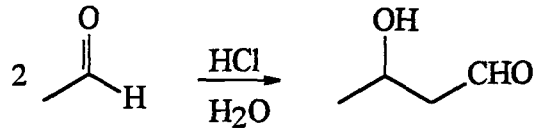


Benzer yapılar içeren bileşikler sentezlemek ve ürün çeşitliliğini artırmak amacı ile dimetilol aldehitlerle 2-naftolün reaksiyonları da incelenmiş fakat herhangi bir ürün elde edilememiştir. Bu nedenle bu çalışmada 2-alkil dallanmış aldehitlerin monometilol türevlerinin 2-naftolle reaksiyonunun araştırılması amaçlanmıştır. Çalışmada kullanılan monometilollerin basit ve ucuz yöntemlerle üretilmesi düşünüldüğünden, aldehitlerle formaldehit arasında çapraz aldol kondenzasyonu gerçekleştirilmesi planlanmıştır. Ayrıca, aldehitlerin monometilol türevlerinin, reaksiyon mekanizmasının ortaya çıkarılması için, adı geçen aldehitlerin naftollerle kondenzasyon reaksiyonları araştırılmıştır.

BÖLÜM 2. TEORİK KISIM

2.1. Aldol Reaksiyonları

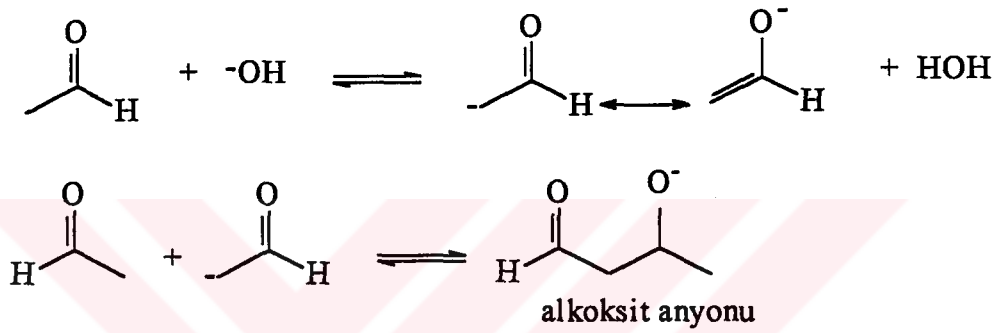
α -Hidrojeni taşıyan bir aldehit veya keton, asidik veya bazik ortamda bir aldehit veya keton ile reaksiyona girerek aldehit-alkol veya keton -alkol oluşturur. Bu reaksiyonu, karbonil grubuna göre α -hidrojenin asitliği ve karbonil grubunun nükleofilik katılmaya eğilimi mümkün kılar [1]. Bu reaksiyon sonucunda ortaya çıkan 3-hidroksi aldehit bileşiği bazı özel koşulların etkisiyle 1 mol su kaybederek α - β doymamış karbonil bileşiklerini verir. Bu bağlamda aldol reaksiyonları sonucunda oluşan ürünlere göre aldol reaksiyonları iki farklı şekilde adlandırılmaktadır. 3-Hidroksi aldehit bileşiklerinin olduğu reaksiyonlara aldol katılma reaksiyonları, α , β -doymamış aldehitlerin olduğu reaksiyonlara ise aldol kondenzasyonu adı günümüz literatüründe yer almaktadır. Bilinen ilk reaksiyon 1872 yılında Wurtz tarafından 2 mol asetaldehit molekülünün asit katalizator yanında 3-hidroksibutanal vermesiyle gerçekleştirilmiştir. Ürün hem aldehit hem de alkol özelliği içerdiğinden aldol adını almıştır [2].



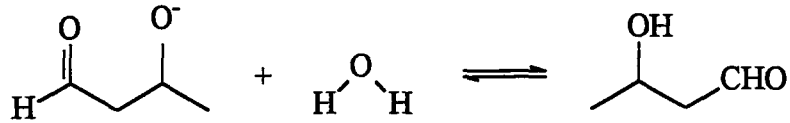
Aldol reaksiyonları organik kimyada oldukça önemli bir yer tutarlar, hem yeni karbon-karbon bağı oluşumunu sağlar, hem de reaksiyonda meydana gelen ürün, hidroksil ve karbonil veya C=C ve karbonil gibi 2 fonksiyonlu grup taşıdığından bir dizi sentetik reaksiyonlar için çıkış maddesi olarak kullanılırlar.

2.1.1 Bazik Ortamda Aldol Reaksiyonu

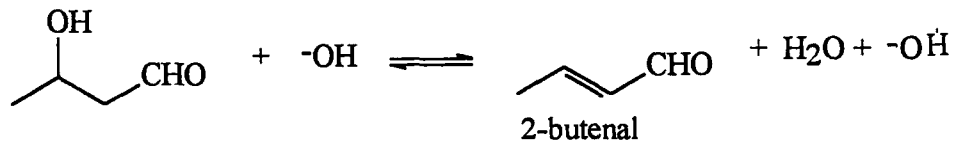
Aldol reaksiyonu hem asit hem de baz katalizatörlerle gerçekleştirilebileceği halde, çoğu kez bazik katalizatörler tercih edilir. Bazik ortamda asetaldehit reaksiyonu aşağıdaki mekanizmaya göre ilerler. Birinci basamakta baz, 1 molekül asetaldehitin karbon atomundan 1 proton koparır ve enolat anyonu oluşur. Enolat anyonu rezonansla kararlılık kazanır. İkinci basamakta oluşan karbanyon çok kuvvetli nükleofil olduğundan ikinci asetaldehit molekülünün karbonil karbonuna hücum ederek alkoksit anyonu meydana getirir.



Üçüncü basamakta alkoksit anyonu ortamdaki su molekülünden bir proton kopararak aldolü oluşturur.



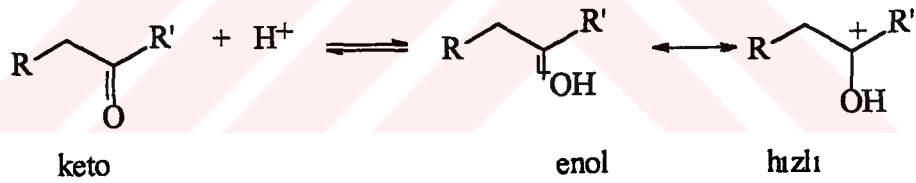
Bazik reaksiyon karışımı ısıtılırsa aldol bir mol su kaybederek $\alpha\beta$ doymamış aldehit olan 2-butenal dönüşür [2].



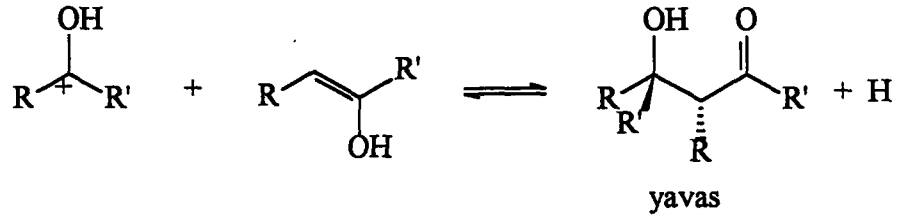
Hız tayin eden basamağın hangisi olduğunu belirlemek amacı ile çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Reaksiyona giren karbonil bileşiğinin türüne ve konsantrasyonuna bağlı olarak hız tayin eden basamağın değiştiği saptanmıştır. Örneğin; asetaldehit, propanal, butanal gibi aldehitlerin kondenzasyon reaksiyonlarında, yüksek aldehit konsantrasyonlarında hız tayin eden basamak 1. basamaktır. Fakat düşük aldehit konsantrasyonlarında iyonlaşma basamağının hızı, kondenzasyon basamağından pek fazla büyük olmadığından reaksiyon aldehite göre 2. mertebededir. Aldehitlerle ketonların kondenzasyonunda ise, düşük aldehit konsantrasyonlarında sıfıncı mertebededir. Genel olarak, ketonların yer aldığı kondenzasyon reaksiyonlarında geniş konsantrasyon aralıklarında, hız tayin eden basamağın kondenzasyon basamağı olduğu görülmüştür.

2.1.2 Asit Katalizörlü Aldol Reaksiyonu

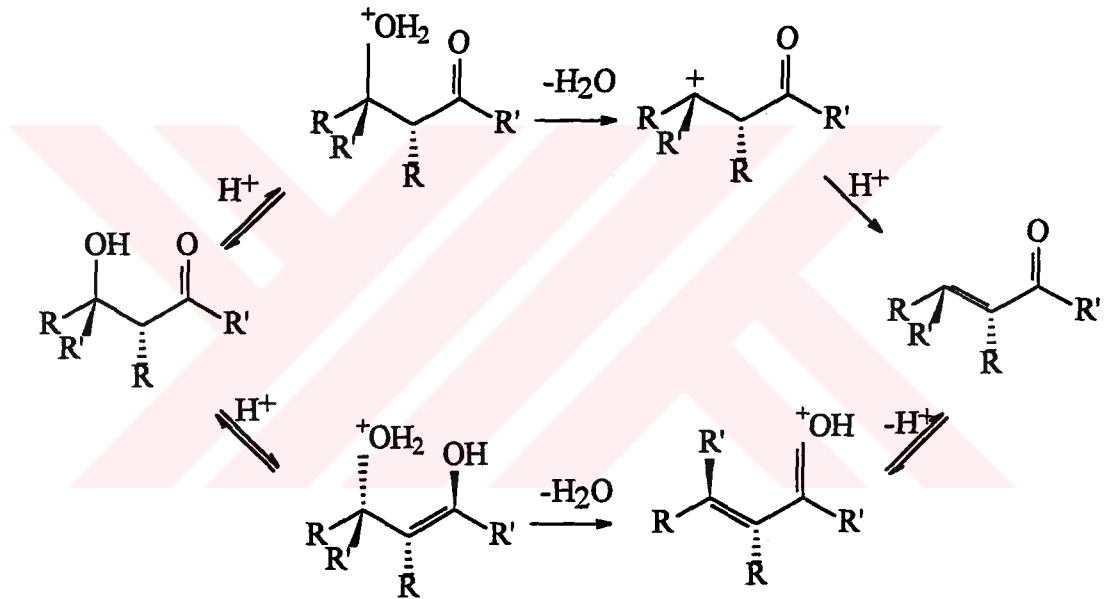
Asit katalizörlü aldol reaksiyonunun yürüyüşü bazik ortamda yapılan aldol reaksiyonuna benzer. Birinci basamakta, aldehitin veya ketonun karbonil grubuna proton bağlanarak enolleşme kolaylaştırılır.



İkinci basamakta enol ara ürünü diğer karbonil molekülünden oluşan karbokatyon ile reaksiyona girerek aldol veya ketol verir. Bu hız tayin eden basamaktır.



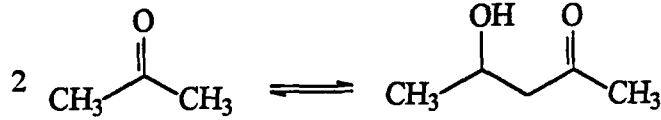
Asit katalizörlü reaksiyonlarda aldol veya ketol yerine daha çok doymamış ürün elde edilir. Bunun nedeni su ayrılma basamağının asitli ortamda çok hızlı olması ve geri dönüşlü olmasıdır. Doymamış yapı oluşumu, hidroksil grubunun asit katalizör tarafından protonlanıp su ayrılması ve bunu takip eden proton ayrılması ile gerçekleşir. Reaksiyon ya karbonyum iyonu veya enol ara ürünü üzerinden yürür.



2.1.3 Aldol Reaksiyonlarında Tersinirlik Özelliği

Aldol reaksiyonlarının en belirgin özelliklerinden birisi değişik koşullarda çok kolay tersinir özellik taşıyabilmesidir. Bu durumda en çok asit katalizörlü reaksiyonlarda karşılaşılmaktadır. Bu yüzden bu özelliğinden dolayı bilim adamları termokimyasal olarak asit ve bazik katalizli sistemlerde protik çözeltiler içerisinde reaksiyonların ΔH , ΔG ve K değerlerini deneysel olarak irdelemişlerdir. Bunların öncülerinden olan Guthrie asetaldehitin aldol katılma reaksiyonu esnasında $\Delta H = -9.8$

k.cal.mol^{-1} ve $\Delta G = -2.4 \text{ k.cal.mol}^{-1}$ olduğunu ve aseton için ise $\Delta G = 2 \text{ kcal mol}^{-1}$ olduğunu tesbit etmiştir [3].



Aşağıdaki Tablo 2.1’de belirli reaksiyonların termokimyasal değerleri verilmiştir.

Tablo 2.1.

Nükleofil	Elektrofil	$-\Delta G \text{ (kcal.mol}^{-1})$	$K \text{ (M}^{-1})$
Asetaldehit	Formaldehit	6.32	
	Asetaldehit	3.55	400
	Benzaldehit	2.18	
	Aseton	0.02	
	Metilasetofenon	-2.31	
Aseton	Formaldehit	4.58	
	Asetaldehit	1.75	
	Benzaldehit	1.27	8.50
	Aseton	-1.97	0.039
	Metilasetofenon	-4.08	

2.1.4 Protik Ortamlarda Aldol Reaksiyonları

Genellikle aldol reaksiyonlarında enolat oluşumunu kolaylaştırıcı koşul olarak protik çözücüler tercih edilmektedir. Protik çözücülerde (su veya etanol gibi) gerçekleştirilen aldol kondenzasyonları tersinirdir ve enolat oluşumu fazladır. Denge halinde daha fazla substituent taşıyan enolatlar tercih edilir [4]. Çünkü, C-C çift

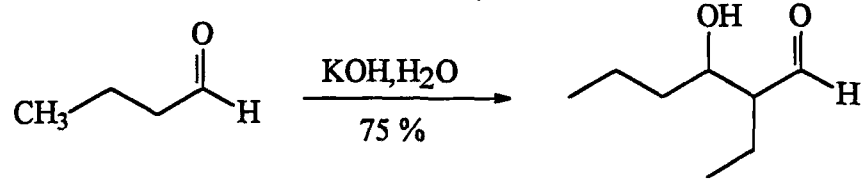
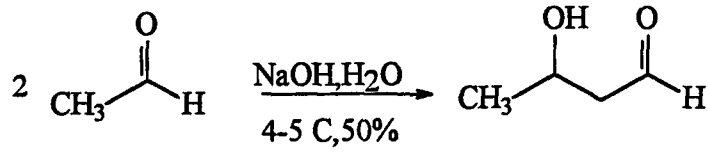
bağının kararlılığı substitüentlerin sayısı arttıkça artar. Ancak çok yüksek hacimli sübstituent içeren enolatlar kolay solvalize olmazlar, dolayısıyla dengede az oluşurlar. Tipik protik ortamlardan örnekler verirsek; sulu NaOH, alkali metal alkoksitler (alkol çözeltisi içerisinde) veya protik asitler tercih edilir. Bazen kuvvetli bazik maddeler de kullanılır (Örneğin; Aluminyum tri-t-butoksit). Protik çözücüler içerisinde uygun katalizör ve uygun katalizör konsantrasyonu kullanarak istenilen ürünün cins ve miktarını artırmak mümkündür. Örneğin; katalizör olarak $Ba(OH)_2$ kullanılırsa, asetondan diasetonalkol eldesinde verim % 75 iken 2-butanondan ketol eldesinde verim ancak %11 dolayındadır [5].

Asit katalizler ise aldol reaksiyonlarında doymamış ürün oluşumunu artırdığından daha az kullanılır. Fakat son yıllarda fosforoksiklorürlerin kullanıldığı reaksiyonlarda yüksek verimle 3- hidroksialdehitlerin elde edildiği görülmüştür [6]. Ayrıca aldol reaksiyonlarında iki karbonil bileşiği de α -hidrojeni içeriyorsa α,β -doymamış karbonil bileşiği oluşumu esnasında genelde asit katalizler ürün komplikasyonlarına sebep olmaktadır [7].

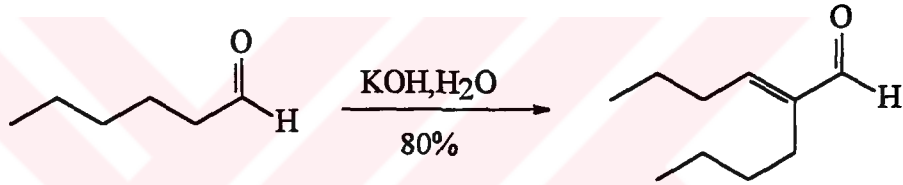
Kinetik kontrollü reaksiyon yapılmak isteniyorsa protik çözücüler yerine aprotik çözücüler kullanılması ile denge oluşumu yavaşlatılarak ölçümler yapılabilir [3].

2.1.5 Aldehitlerin Self-Kondenzasyon Reaksiyonları

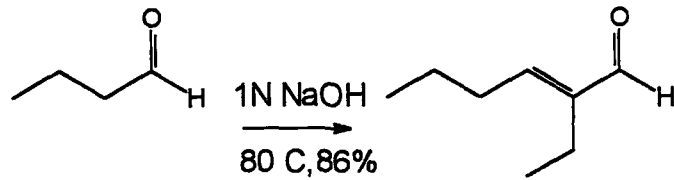
Düşük molekül ağırlıklı aldehitler (C_1 - C_4) ılımlı asit ve bazik katalizörler eşliğinde aldehitlerin aldol self katılma reaksiyonları sonucu düşük molekülü aldehitlerin 3-hidroksialdehit ürünlerini verirler.



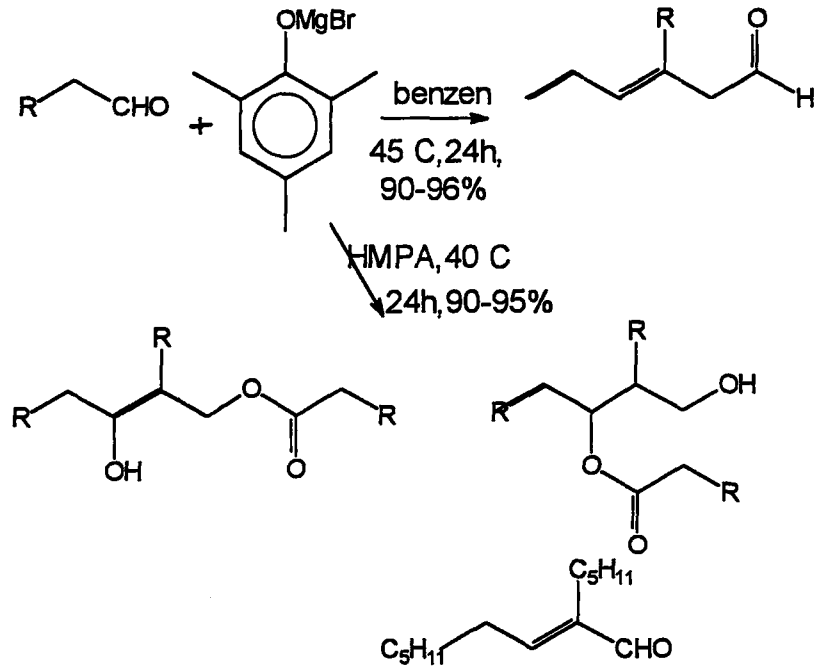
C₄'den daha büyük aldehytlerin aldol kondenzasyonu reaksiyonlarında; α,β-doymamış aldehytler ve 3-hidroksi aldehytlerin dimerleşmiş yapıları ele geçmektedir [6]. Bundan dolayı bu ürünlerin oluşumunu azaltmak için reaksiyonların sıcaklığı azaltılarak ürün oluşumu kontrol altına alınabilmektedir [7].



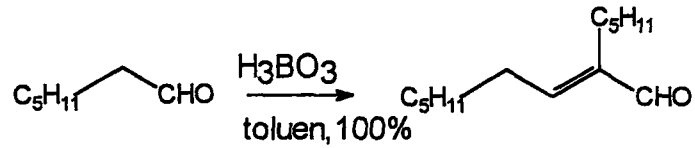
Eğer aldol kondenzasyonu oluşturulmak isteniyorsa sıcaklık kontrolü kaldırılır ve ortama ısı verilirse butanal örneğinde olduğu gibi bu kez 3-hidroksi aldehytler yerine α,β- doymamış karbonil bileşikleri elde eder [8].



Veya çok iyi verimle α,β-doymamış karbonil bileşiği eldesi için alifatik aldehytlerle birlikte 2,4,6-trimetilfenoksimagnesiumbromide katalizörü kullanılabilir. Bu katalizörün esas kullanım amacı aldol esterlerini elde etmektir. Diğer bir adı ile ünlü Tischtschenko reaksiyonu olarak bilinmektedir[9].



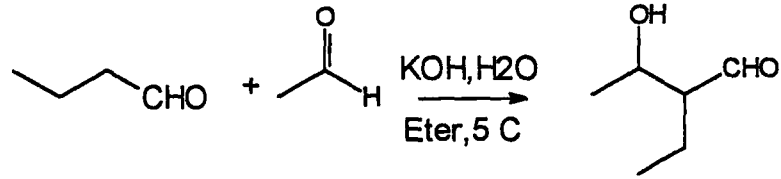
Son yıllarda self aldol reaksiyonlarında yüksek verimle ürün elde etmek için kullanılan en ideal katalizörler arasında borik asit önemli bir yer işgal etmektedir [10]. İlk borik asit çalışması Offenbauer ve Nelsen tarafından yapılmıştır [11]. Ayrıca self aldol reaksiyonlarında dimerleşmeyi, doymamış aldehit oluşumunu ve 3-hidroksi aldehit oluşumunu artırmak için son yıllarda birçok sentetik iyon değiştiriciler kullanılmaktadır [10].



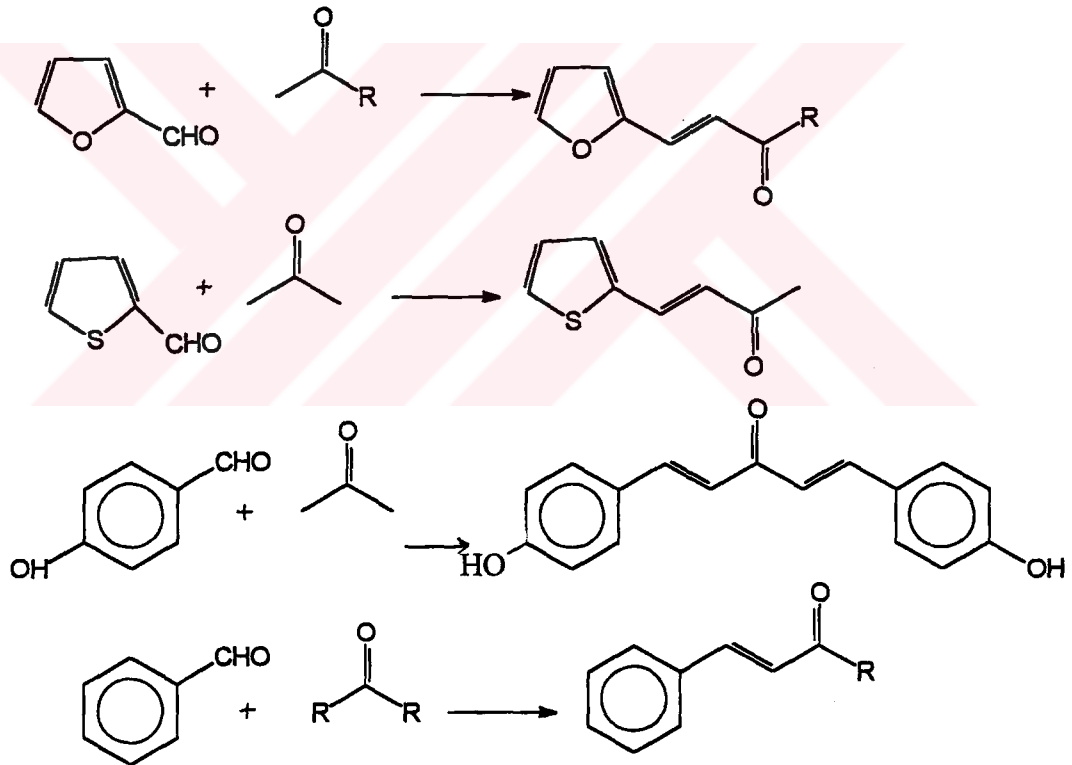
2.1.6 Çapraz Aldol Reaksiyonları

İki farklı karbonil bileşiğinin verdiği reaksiyon çapraz aldol reaksiyonu adını alır. Her iki karbonil bileşiği de α -hidrojeni içeriyorsa sentetik ve ticari olarak bir önem ihtiva etmemektedir. Çünkü reaksiyon sonunda elimize ürünlerin karışımı geçmektedir.

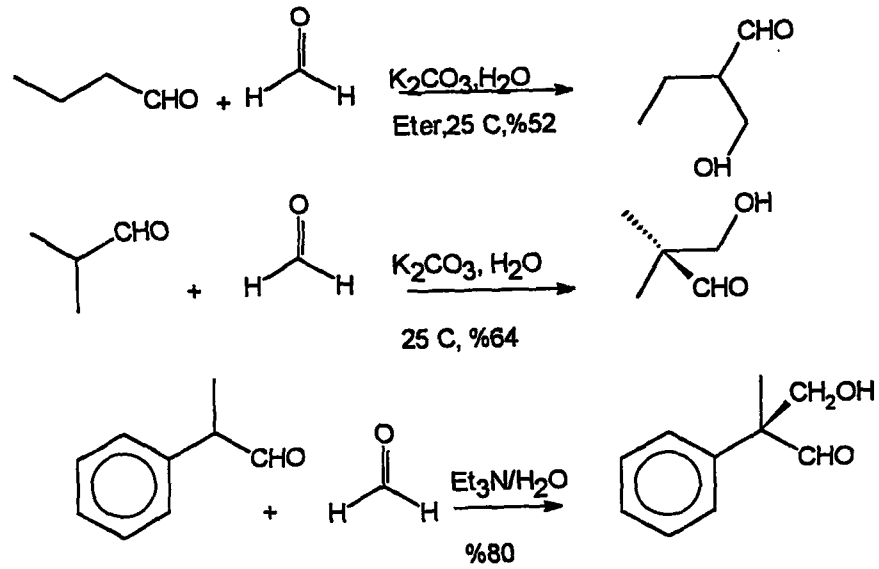
Bu konuda, Lieben bir seri çalışma yaparak reaksiyonlarda elde edilen ürün karışımlarını belirli bir kuralla açıklamaya çalışmıştır. Lieben'e göre iki karbonil bileşiği α -hidrojeni taşıyorsa ve aldol reaksiyonlarından sonra oluşan ürün karışımlarındaki ana ürün α -karbonunda en az dallanmayı içeren aldol ürünüdür [12].



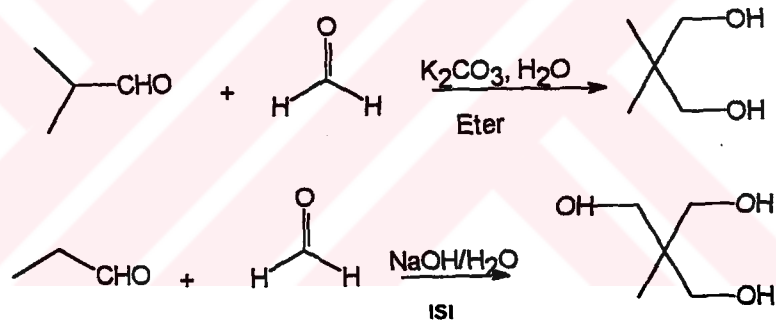
İlk kez 1880 'de baz katalizör kullanılarak aseton veya asetaldehit, furfural ile reaksiyona sokulmuş ve çapraz aldol reaksiyonu adını almıştır. Bu reaksiyon Claisen-Schmidt reaksiyonu olarak da bilinmektedir [13].



Ticari olarak tercih edilen çapraz aldol reaksiyonlarının başında Tollen reaksiyonları önemli yer tutar [14]. Bu reaksiyonların en belirgin özelliği karbonil bileşiklerinden birisinin α -hidrojeni içermemesidir.

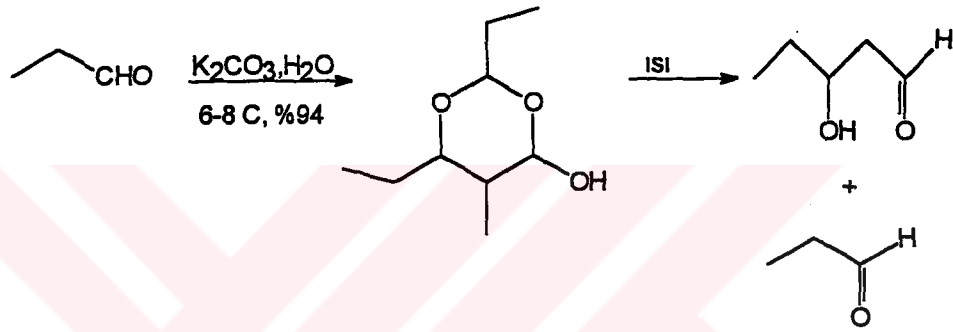


Fakat Tollen reaksiyonlarında formaldehit miktarına dikkat edilmezse 3-hidroksialdehit bileşiğindeki -CHO fonksiyonu indirgenerek çapraz Cannizzaro reaksiyonu meydana gelir [14]. Diğer bir deyişle dioller ve trioller oluşur.

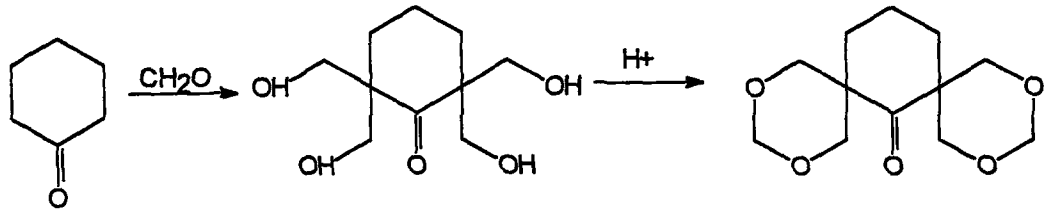


2.1.7 Aldol Reaksiyonları Esnasında Meydana Gelen Yan Reaksiyonlar

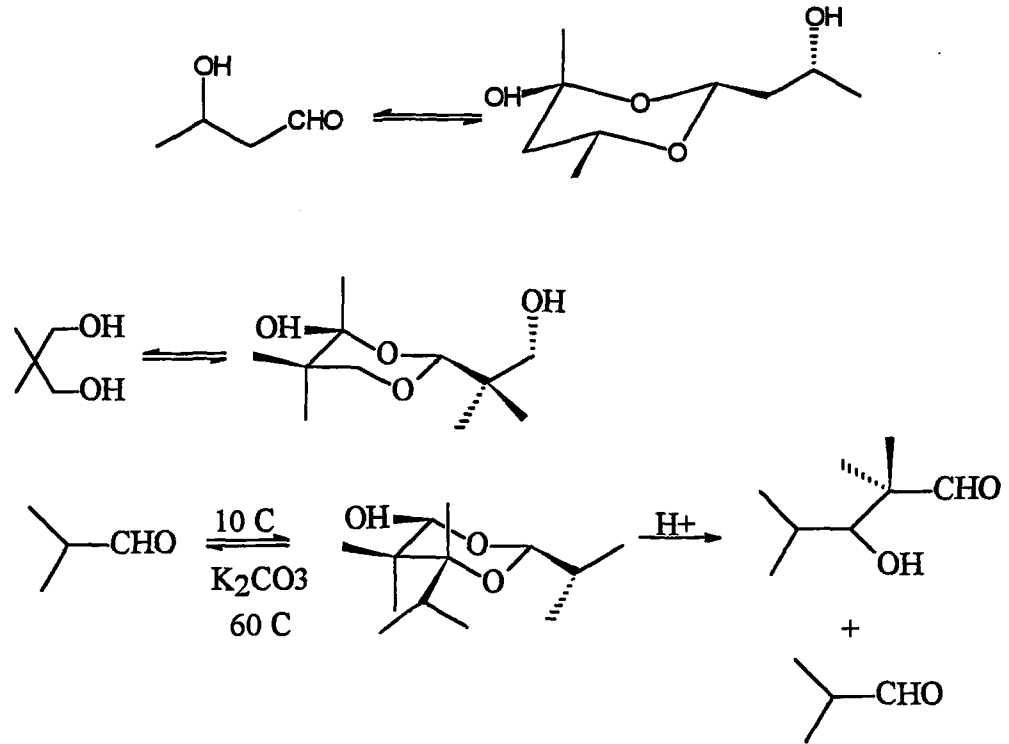
Ketonların , aldehitlerin ve kondenzasyon reaksiyonları sonucu oluşan hidroksi bileşiklerinin oldukça reaksiyon kabiliyetli olmaları kondenzasyon sırasında yan ürünlerin oluşumuna neden olmaktadır. Bu reaksiyonlardan bazıları asetal oluşumu, hidrür göçü ve α,β - doymamış karbonil bileşiklerinin katılma reaksiyonlarıdır [8,9]. Eger reaksiyon şartları ve yapısal düzenlemeler uygun ise asetalleşme hem bazik hem de asidik koşullarda oluşabilmektedir. Örneğin, self propionaldehit aldol katılma reaksiyonu esnasında aldoxan adı verilen siklik asetal oluşur [2]. Aldoxan'a ısı verilirse 1mol propionaldehit ile 3-hidroksi-2-metilpentanal oluşur [2].



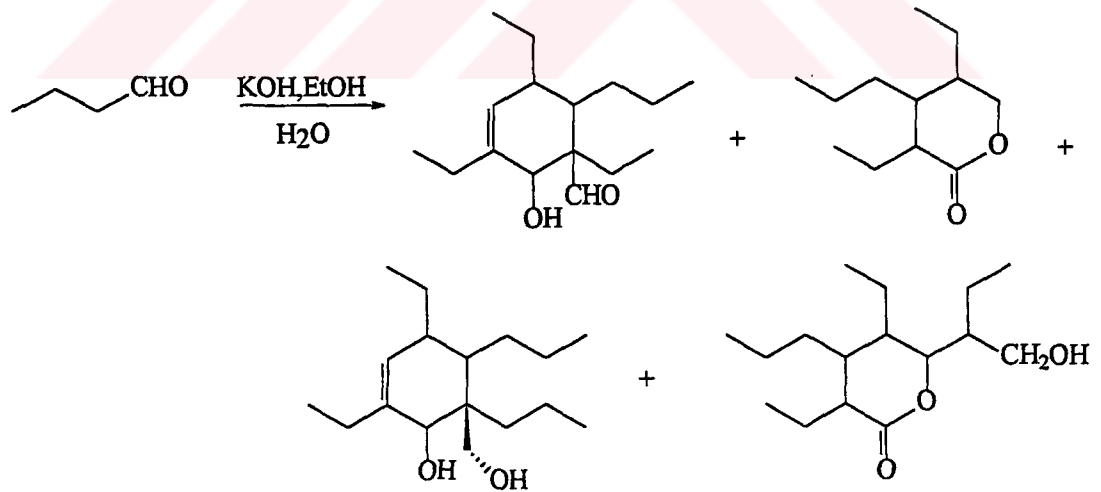
Asitli ortamda ,formaldehit ve sikloheksanon, % 30 verimle bis-1,3-dioksan vermektedir ki bu da bir asetalleşme reaksiyonudur [2].



Aldoller uzun süre bekletilirlerse dimerleşmeye uğrarlar. Dimerleşmiş ürün ısıtılırsa tekrar aldole dönebilir. Bu nedenle aldollerini kullanmadan önce damıtmak oldukça yararlıdır [15].



Aldol reaksiyonu sonucunda oluşan ürünlerden biri α,β -doymamış karbonil bileşiği ise bu karışımından oluşacak istenmeyen yan ürünler (asetaller) geri dönüşlü mekanizma göstermezler [16].



2.2 *Friedel-Crafts Reaksiyonları*

1877'de Fransız kimyacı Charles Friedel ve Amerikalı kimyacı James M. Crafts, Chemical Society of France'in sempozyumunda ilk kez alkil benzen ve açıl benzen eldesi için yeni bir metod geliştirmişlerdir. Bugün bu reaksiyonlar Friedel-Crafts Alkilleme ve Açılleme reaksiyonları olarak bilinmektedir.

Günümüzde birçok sanayi ürünü Friedel- Crafts reaksiyonları kullanılarak sentez edilmektedir [17]. Örneğin, Yüksek oktanlı yakıt eldesi, etilbenzen, sentetik kauçuk, bazı plastikler ve alkillenmiş deterjanlar bu reaksiyon tekniği kullanılarak sentez edilmektedir [17]. 2. Dünya Savaşı'na kadar fazla önemli olmayan bu reaksiyonlar dünya savaşı esnasında ve sonrasında oldukça gelişme göstermiştir.

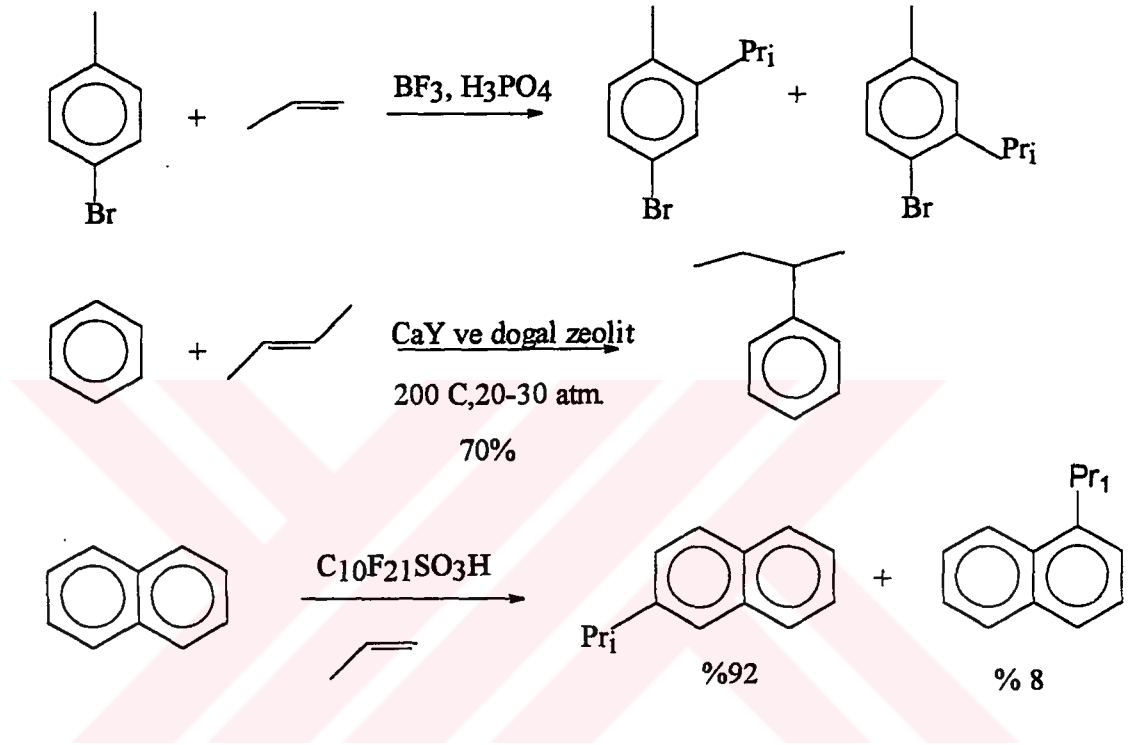
Bu kısımda Friedel-Crafts Reaksiyonlarını, alkilleme ve açılleme reaksiyonları adı altında ayrı ayrı inceleyeceğiz. Genel olarak Friedel- Crafts alkilleme ve açılleme reaksiyonları birer Aromatik Elektrofilik Substitüsyon reaksiyonlarıdır [18]. Oluşan ürünler alkil aromatik bileşikler ve aromatik ketonlardır. Reaktantlardan biri aromatik ve alifatik doymamış hidrokarbon türevleri ikincisi ise alkoller, alkenler, asitklorürler, asit anhidritler, eterler, alkilhalojenürler, aldehitler, ketonlar ve karboksilli asitlerdir [18]. Katalizör olarak Lewis asitleri, metal alkil ve alkoksitleri, asit oksitler, sülfidler, modifiye zeolitler, katyonik reçineler, proton asitler (Bronsted Asitleri), süperasitler ve katı süperasitler kullanılmaktadır [18], [19].

2.2.1 *Aromatik Hidrokarbonların Alkillenmesi*

Aromatik hidrokarbonların Friedel-Crafts Alkilleme Reaksiyonları karbokasyon üzerinden elektrofilik aromatik substitüsyon mekanizmasına göre ilerler [20]. İlk kez metil ve benzil halojenürler kullanılarak, $AlCl_3$ eşliğinde aromatik hidrokarbonlar alkillenmiştir [21]. 1946'a kadar Price ve arkadaşları bu konuyu irdemişlerdir. Fakat 1964-74 yıllarında Olah yeni katalizörler geliştirerek bu konuya yenilik getirmiştir [17]. Son yıllarda bu görevi Roberts ve Khalaf'in grupları sürdürmektedir.

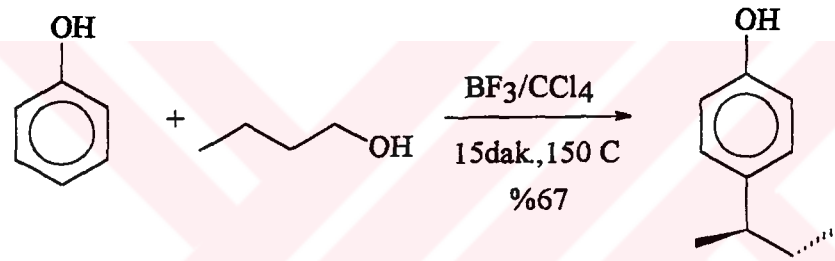
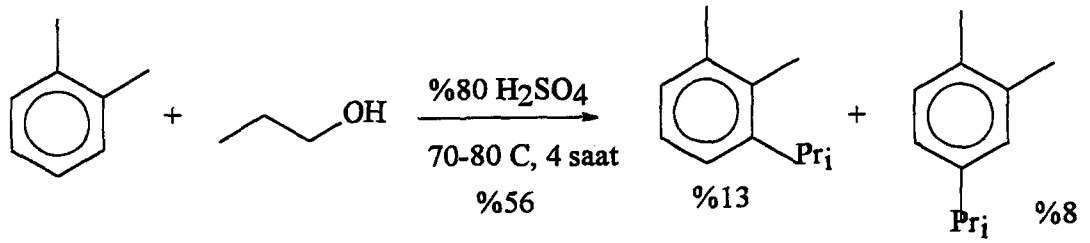
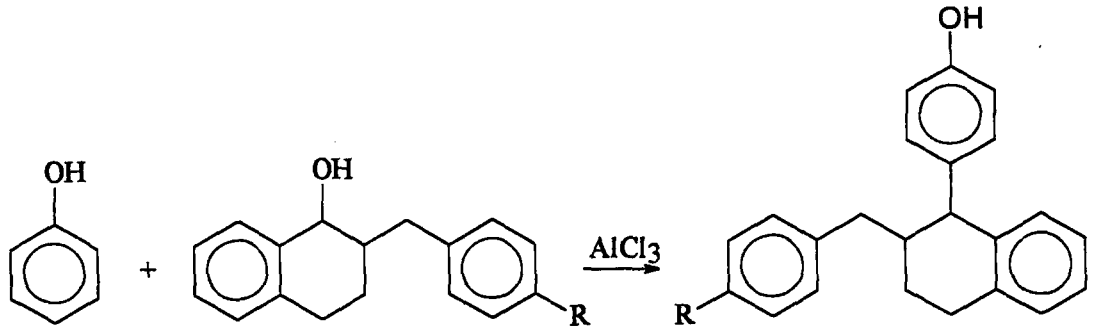
2.2.1.1 Alkenlerle Alkilleme

Günümüzde ticari olarak büyük önem taşıyan etilbenzen ve isopropilbenzenin eldesinde birer alken olan etilen ve propen kullanılmaktadır [22]. Roberts ve Khalaf'in çalışmalarında etilen kullanılarak petrokimyasal ürünler sentezlenmektedir [18]. Bu çalışmalarda toluen, naftalen ve bifenil aromatik hidrokarbonları kullanılmaktadır [23].

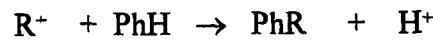
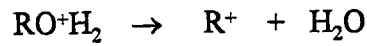
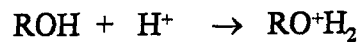
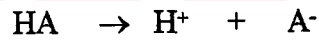


2.2.1.2 Alkoller , Eterler , Esterler , Epoksitler ve Laktonlarla Alkilleme Reaksiyonları

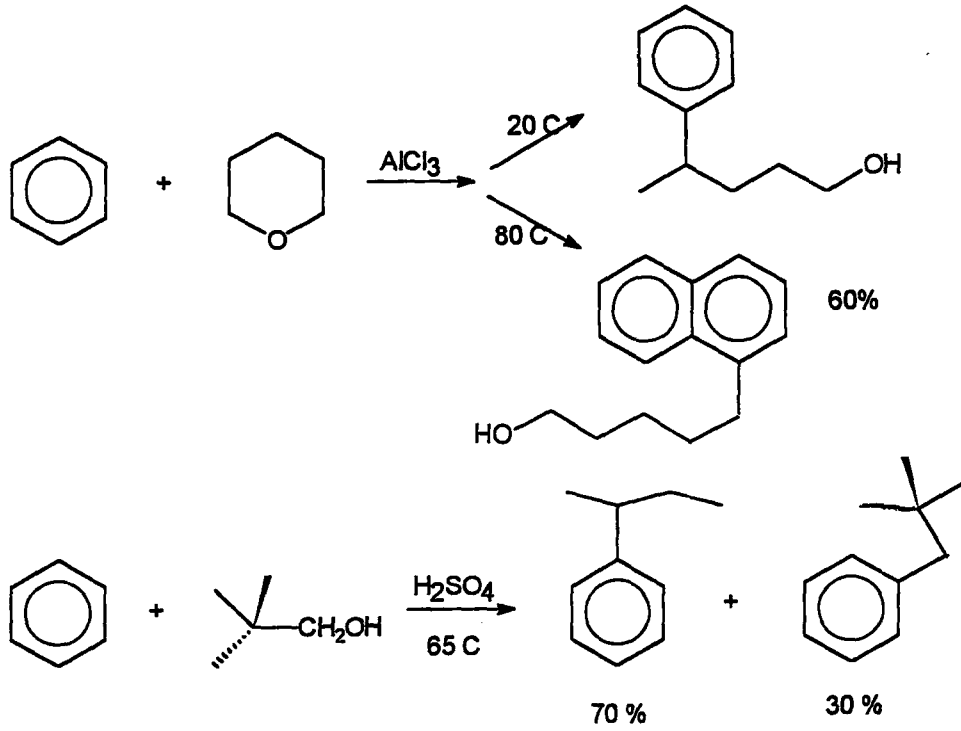
Friedel-Crafts Alkilleme reaksiyonları arasında alkoller, eterler, esterler, epoksitler ve laktonlarla yapılan reaksiyonlar son yıllarda oldukça önem kazanmış ve ilginç gelişmeler göstermiştir [24,25].



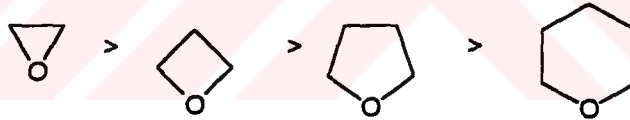
Alkilleme vasıtası olarak alkollerin kullanıldığı reaksiyonların proton asitleri ile yürüyüşü şöyledir [26].



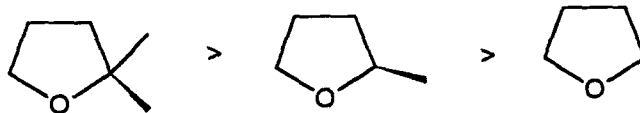
Reaksiyon denkleminde de görüldüğü gibi karbokasyon üzerinden yürümektedir. Oluşan karbokasyon molekül içi çevrilme ile daha kararlı karbokasyona çevrilebilir ve ana ürün 2. karbokasyondan olan üründür. Eterler, esterler ve epoksitler ile yapılan reaksiyonlara örnekler aşağıda gösterilmektedir [27].



Siklik eterlerin, Friedel-Crafts reaksiyonlarında aromatik bileşikleri alkilleme kolaylığı aşağıdaki sırayla değişmektedir [28].



Eğer siklik eterler dallanmış ise daha farklı alkilleme kolaylığı gösterirler;

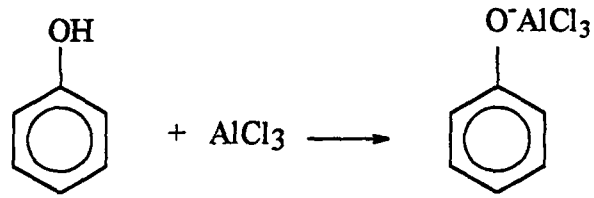


2.2.1.3 Hidroksi Aromatik Bileşiklerin Alkilleme Reaksiyonları

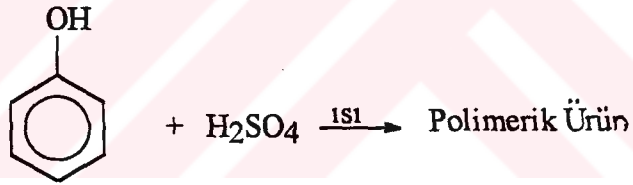
Aromatik halka üzerinde OH fonksiyonu içeren tüm bileşikler bu konu altında incelenebilmektedir. Fenol ve naftol gibi bileşikler hidroksi fonksiyonlarından dolayı

alkilleme reaksiyonları normal Friedel-Crafts Alkilleme reaksiyonlarından procedür olarak farklılıklar içermektedir [26].

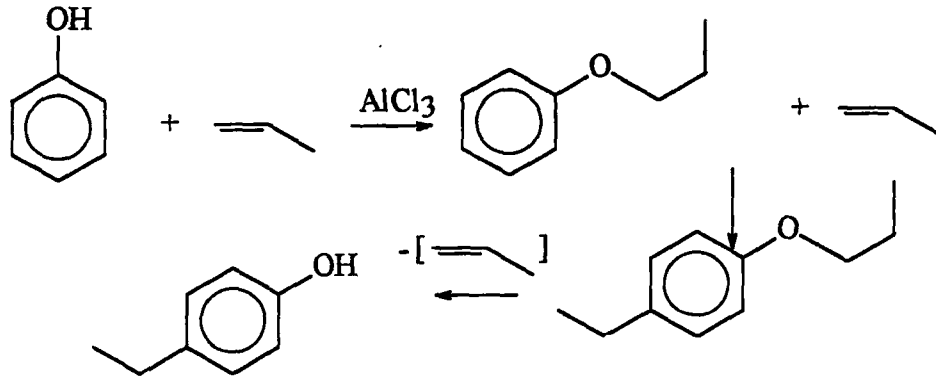
Bu reaksiyonları açıklamak için örnek olarak en aktif bileşik olan fenol örnek alınır; fenolün alkilleme reaksiyonlarında genel olarak 3 ana sorun vardır.. Birinci sorun katalizörler ile hidroksi grubunun reaksiyon esnasında kompleks vermesidir. [26]. Bu yüzden fenol reaksiyonlarında gerekenden daha çok miktarda katalizör kullanmak gerekmektedir.



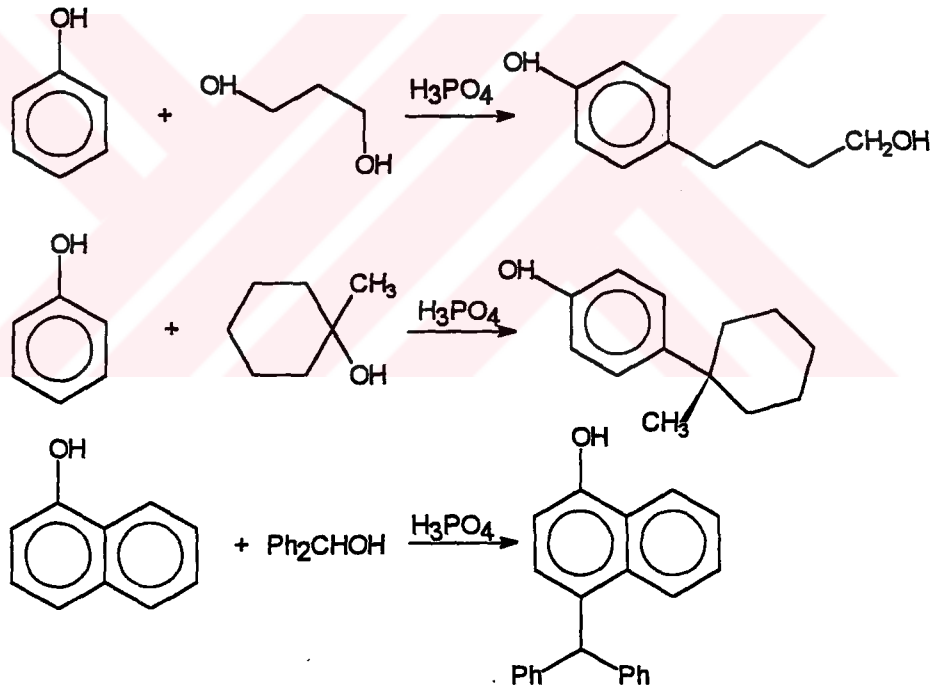
İkinci zorluk fenolün kullanılan katalizörün (H_2SO_4 gibi) etkisi ile polimerleşmesidir. Üçüncü zorluk ise fenolün ilk basamakta reaktantlar ile eterleşmesidir.



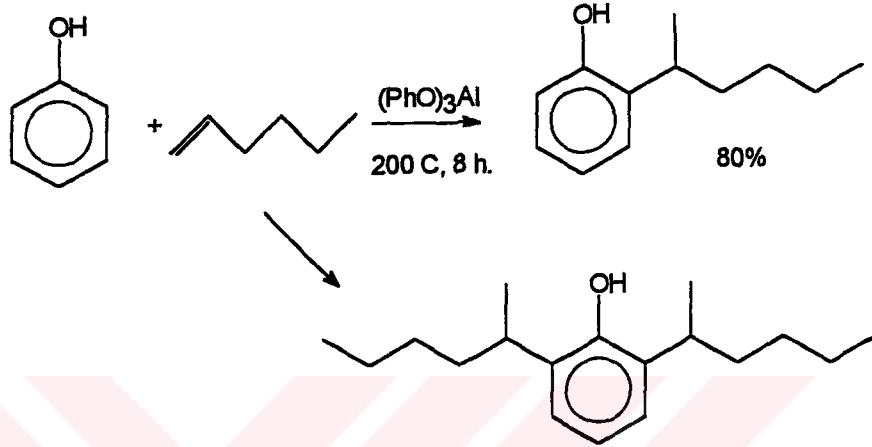
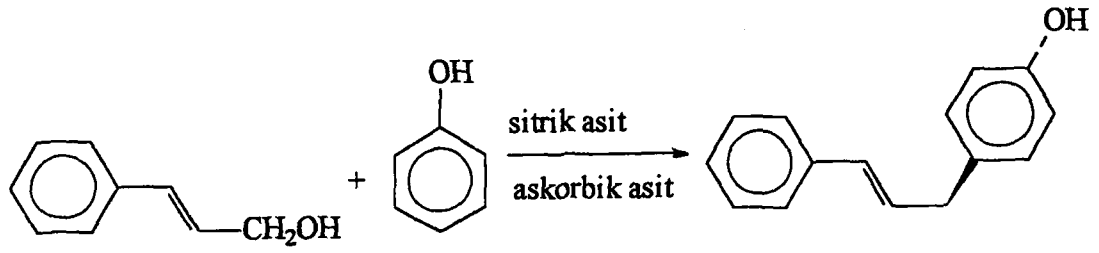
Mekanizmada görülen eter oluşumundan sonra 2. molekül alkenin halkaya karbokatyon olarak hücumu ve eter bağının kopması ile yürümektedir[17]. Bu yüzden fenollerin alkillenme reaksiyonlarında diğer reaksiyonlara göre daha fazla katalizör ve alkilleme kullanılmaktadır.



Yukarıdaki zorluklar gözönüne alınarak son yıllarda yapılan çalışmalarda alkilleyici olarak alkoller tercih edilmiş, bununla birlikte en ideal katalizörün H_3PO_4 olduğu keşfedilmiştir [28]. Çünkü, diğer asitlere göre H_3PO_4 %90 oranında mono-alkilfenol elde edilebilmektedir [29]. Ürünlerin çoğunluğu para isomeridir.



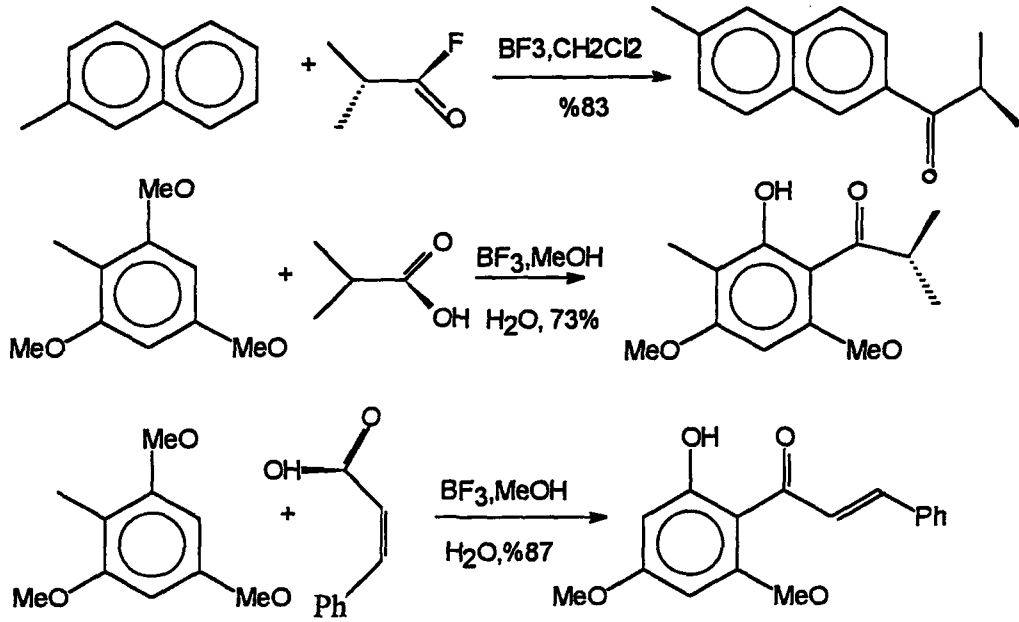
Son yıllarda bulunan en ilginç alkileme katalizörünün askorbikasit/sitrikasit sulu çözeltisi olduğu bulunmuştur[30]. Geliştirilen bu metodla fenoller direkt olarak alkollerle % 95 verimle alkilenmektedir. Örnek olarak cinnamilalkol ile fenol reaksiyonu ele alınırsa; E-cinnamilalkol yukarıdaki katalizörün yardımı ile parasubstitue E-cinnamilfenol bileşiğini vermektedir [30].



2.2.2 Friedel-Crafts Açılleme Reaksiyonları

2.2.2.1 Aromatik Bileşiklerin Açılleme Reaksiyonları

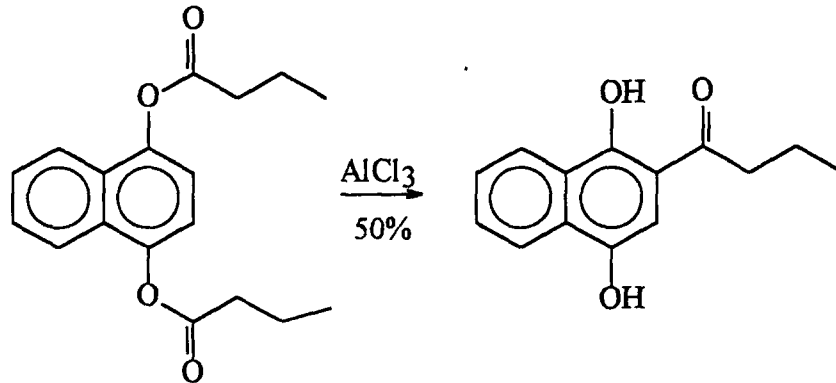
Aromatik bileşiklerin açılleme reaksiyonlarında genelde açılhalojenürler ve karboksilli asitler kullanılır [31,32,33]. Açılhalojenürdeki halojen atomunun karboacılyum katyonunu oluşturma kolaylığı reaksiyonun verimini etkiler . Reaktant olarak açılflorür kullanıldığı Friedel-Crafts açılleme reaksiyonlarında en etkin katalizörün borontriflorit olduğu saptanmıştır [34].

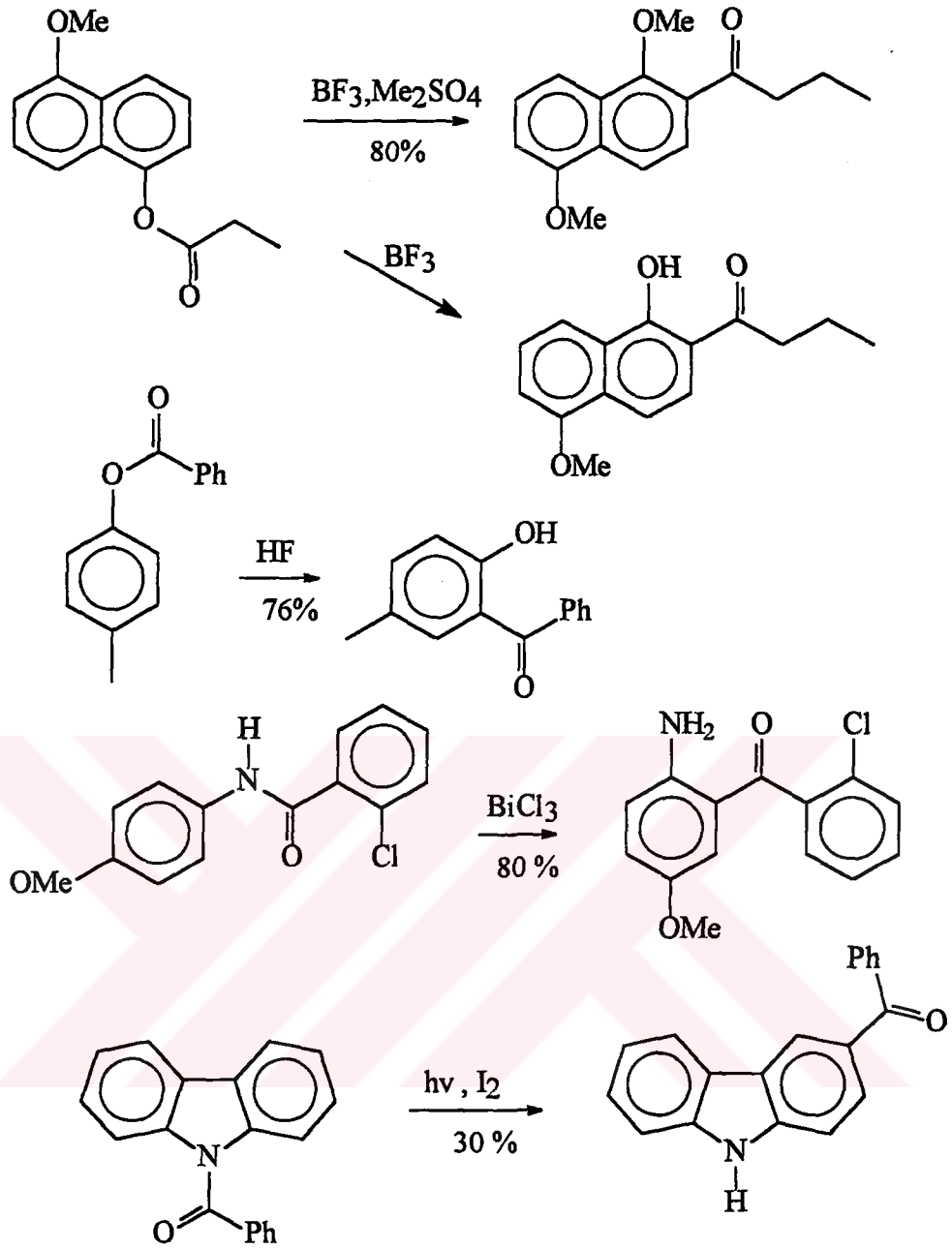


2.2.2.2 Hidroksi Aromatik Bileşiklerin Açılma Reaksiyonları

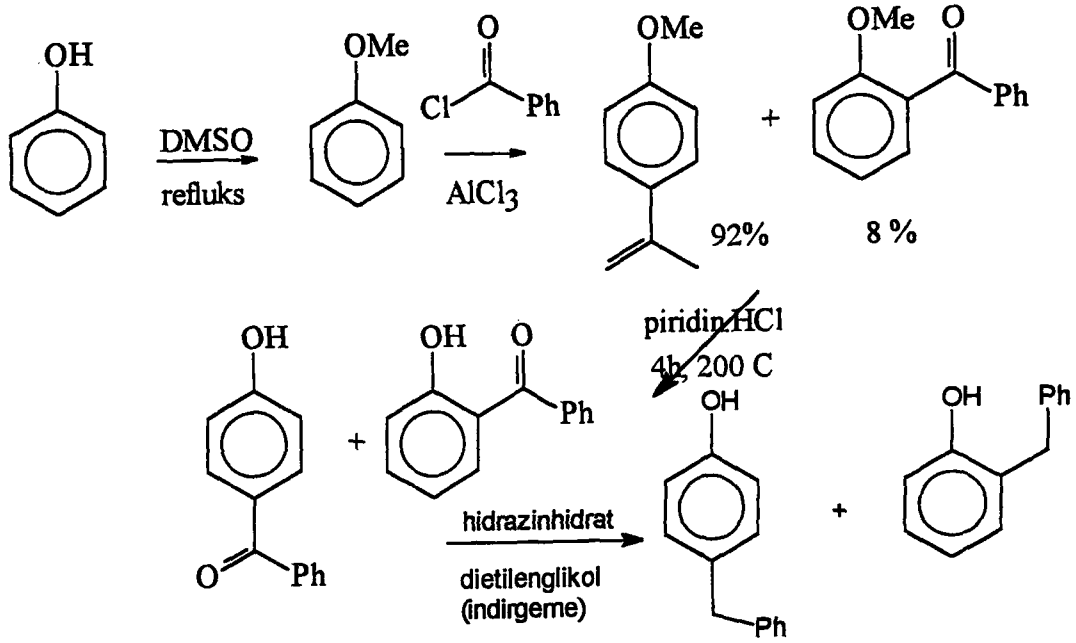
Hidroksi aromatik bileşiklerini taşıdıkları hidroksi fonksiyonundan dolayı direkt olarak açılmak mümkün olmamaktadır [35]. Bu yüzden açılma reaksiyonu olarak 2 ana metod kullanılmaktadır. Bu metodlardan birincisi ünlü Fries çevrilmesi diğeri ise son yıllarda tercih edilen ve gelişme kaydedilen metilasyon/dimetilasyon tekniğidir.

Fries Reaksiyonları: Fenol esterlerinin, Lewis asit katalizörleri eşliğinde, genelde o-substitue fenolik ketonları verdiği reaksiyonlara Fries kayması adı verilmektedir [35]. Lewis asitler olarak AlCl_3 tercih edilmesine rağmen diğer Lewis asitleri de kullanılmaktadır. Ayrıca azot analogları da bu metodla sentezlenebilmektedir [36].



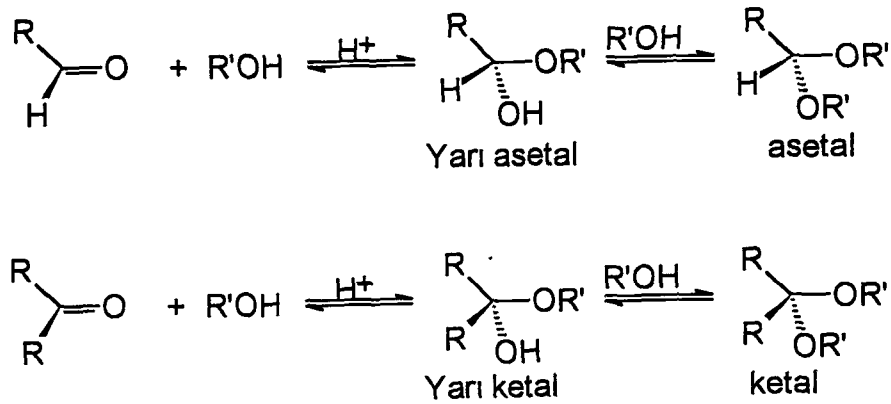


Metilasyon/ Dimetilasyon yöntemi ile açılmede yöntemin isminden de anlaşılacağı gibi fenol ve fenol türevleri ilk önce dimetilsülfoksit ile metoksi türevine dönüştürülür. Oluşan anisol veya anisol türevleri, AlCl_3 eşliğinde istenilen açılme reaktantı ile açillenebilmektedir [35]. İkinci basamakta metoksi fonksiyonu dimetilasyon tekniği ile tekrar hidroksi formuna dönüştürülür. Böylece fenolik keton elde edilir. Bu yöntemin en iyi özelliği para substitüye ürünlerin sentezlenmesi sağlanmış olmaktadır [37].



2.3 Asetalleşme Reaksiyonları ve Asetaller

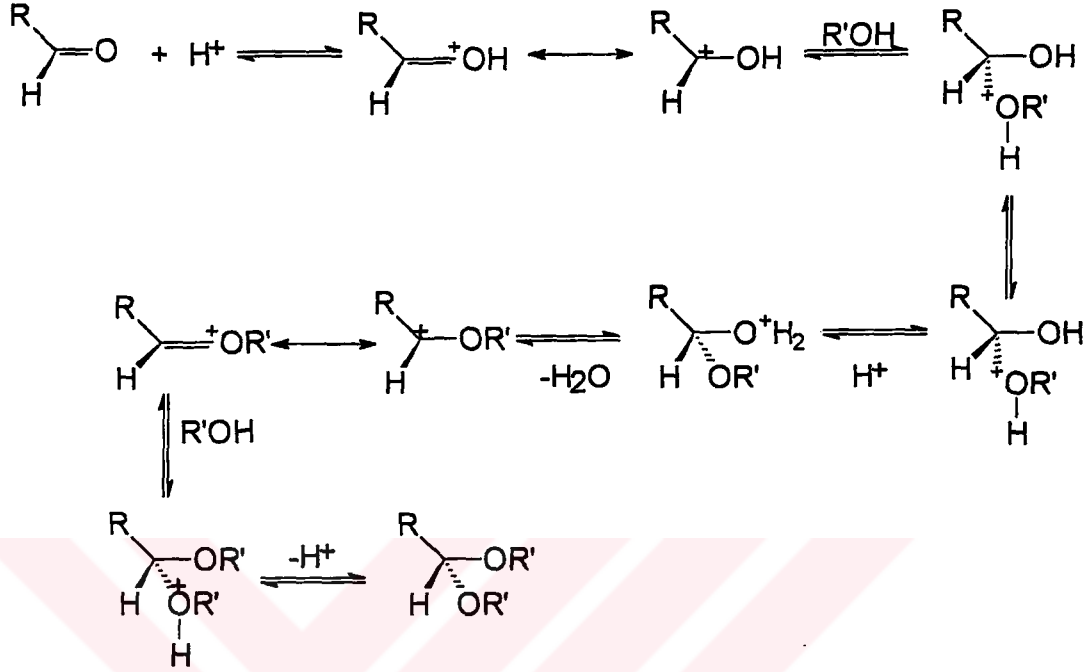
Asetal iki molekül hidroksi bileşiği ile bir molekül karbonil bileşiğinin kondenzasyon ürünüdür [38]. Hidroksi bileşiği genellikle alkol nadiren de fenol veya naftoldür. Karbonil bileşiği ise aldehit veya ketondur [38]. Ketondan türeyen bileşiklere ketal adı verilmekle birlikte genel olarak hem ketondan, hem de aldehitten oluşan ürünler asetal olarak adlandırılır. Reaksiyon aşağıdaki gibi yürür.



Aldehitlerden elde edilen asetal bileşikler ketonlardan elde edilenlere kıyasla daha kolay oluşturmaktadır [39].

2.3.1 Asit Ortamda Asetalleşme Reaksiyonu

Asit ortamdaki asetalleşme reaksiyonu aşağıdaki basamaklar üzerinden yürür [40].



Karbonil bileşiğindeki konjugasyon asetal oluşumunu deaktifler. Elektron çekici gruplar asetal oluşumunu artırırken, elektron verici gruplar asetal oluşumunu azaltırlar [39].

Asetalleşme reaksiyonu bir denge reaksiyonudur. Verimi arttırmak için reaksiyon sırasında açığa çıkan suyun ortamdan uzaklaştırılması gerekmektedir. Bunun için çeşitli yöntemler uygulanabilir. Bunlar, alkol fazlasında çalışmak, suyu azeotropik damıtma veya başka bir fiziksel yöntemle uzaklaştırmak, sülfüroz asit esterleri veya ortoformatlar gibi su ile hemen reaksiyona girip suyu tutabilen maddeleri reaksiyon ortamına katmaktır.

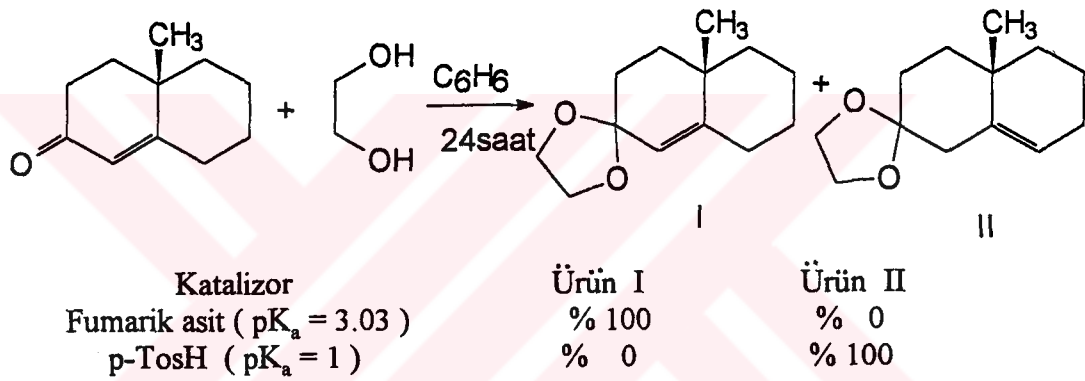
Aldehitlerin kullanıldığı reaksiyonlarda NH_4Cl , NH_4NO_3 , CaCl_2 , ZnCl_2 , FeCl_3 , SnCl_4 gibi zayıf asitler katalizör olarak kullanılır. Ketonların kullanıldığı reaksiyonlarda

ise H_2SO_4 , HNO_3 , $p-CH_3-C_6H_4-SO_3H$ gibi daha kuvvetli asitlere gereksinim vardır [39].

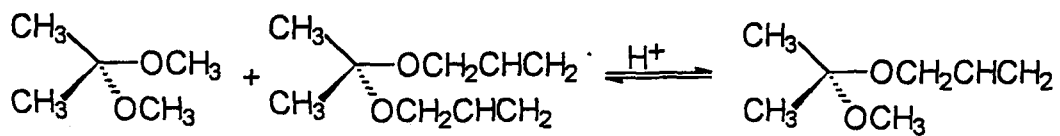
Reaksiyon sırasında suyu tutmak için ortoformatların kullanıldığı durumlarda, ortoester yüksek sıcaklıkta H_2SO_4 içinde bozunduğundan, katalizör olarak H_2SO_4 kullanımı sakıncalıdır [41].

Ayrıca ketonlarla yapılan reaksiyonlarda aldehitlere kıyasla daha fazla katalizör kullanılır. Benzer şekilde konjuge ketonların kullanıldığı durumlarda da konjuge olmayanlara kıyasla daha fazla katalizör kullanılmalıdır [42].

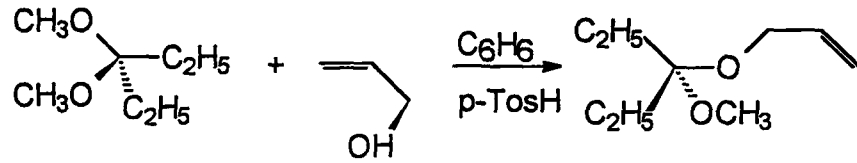
α,β -Doymamış asetallerin eldesinde çift bağın göçü $pK_a > 3$ olan asitlerin katalizör olarak kullanımıyla önlenabilmektedir [39].



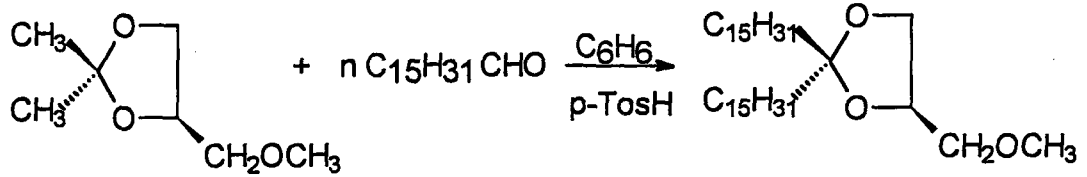
Asit ortamda karbonil bileşiği ile alkolden asetal elde edildiği gibi trans asetalleşme reaksiyonları da gerçekleştirilebilir. Aynı karbonil bileşiğinden oluşmuş simetrik asetaller eşdeğer miktarda karıştırılırsa asetal değişimi olur ve asimetric asetal elde edilir [43].



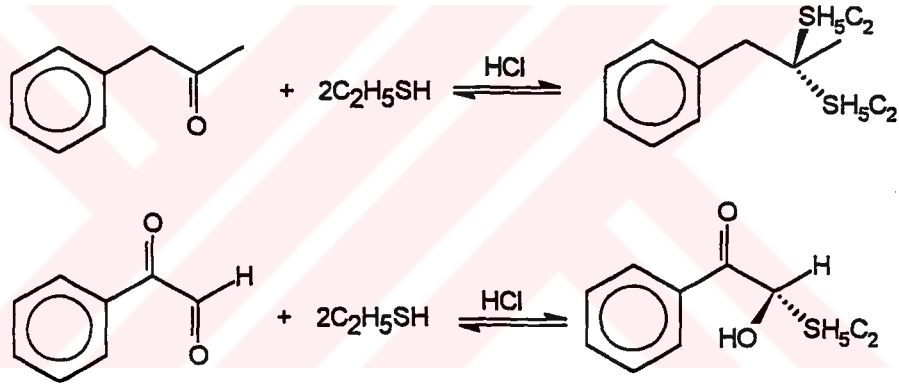
Benzer şekilde bir asetalle, başka bir hidroksil bileşiğini karıştırarak alkol değişimi ile trans asetalleşme reaksiyonu sonucu simetrik veya asimetric asetaller elde edilebilir [44].



Yine trans asetalleşme reaksiyonu sonucunda karbonil bileşiği değiştirilebilir [45].



Merkaptanlar, alkollerin kükürt analoglarıdır. Karbonil bileşikleri ile alkole kıyasla daha kolay tiyoasetaller ve tiyoketaller verebilirler. Çünkü kükürt atomu oksijen atomuna kıyasla daha nükleofiliktir. Ayrıca kükürt analoglarının hemiasetalleri (hemiasetalleri veya hemiketalleri) kararlıdır ve kolayca izole edilebilirler.



2.3.2 Bazık Ortamda Asetalleşme Reaksiyonu

Karbonil grubunun çok kuvvetli elektrofil olduğu aldehit veya ketonlar bazık ortamda asetal oluşturabilirler. Bazık ortamda α -halo karbonil bileşikleri kullanılır ve α -hidroksi asetaller elde edilir [45]. α,β -di-halokarbonil bileşiklerinden ise α -epoksi-asetaller elde edilir [46]. Bazık ortamda gerçekleştirilen aldol reaksiyonları esnasında 3-hidroksi-2,2-dimetilpropanal ürünü bazık ortamda asetalleşmeye örnek olarak gösterilebilir [47].

2.3.3 Metal Katalizörler İle Asetalleşme Reaksiyonları

Karbonil bileşiği ve diolden, aktif kömüre emdirilmiş rodyum, iridyum, palladyum veya platin katalizör varlığında asetaller elde edilebilir [48].

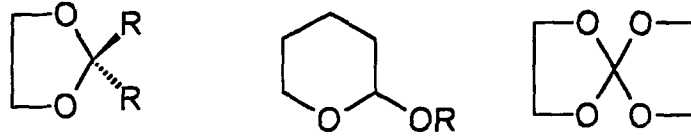
α,β -Doymamış aldehytlerin asetalleşmesi etkin bir şekilde $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ ile katalizlenir. Doymuş aldehytler için daha zayıf katalizörler de kullanılabilir [49].

2.3.4 Fotolitik Asetalleşme Reaksiyonları

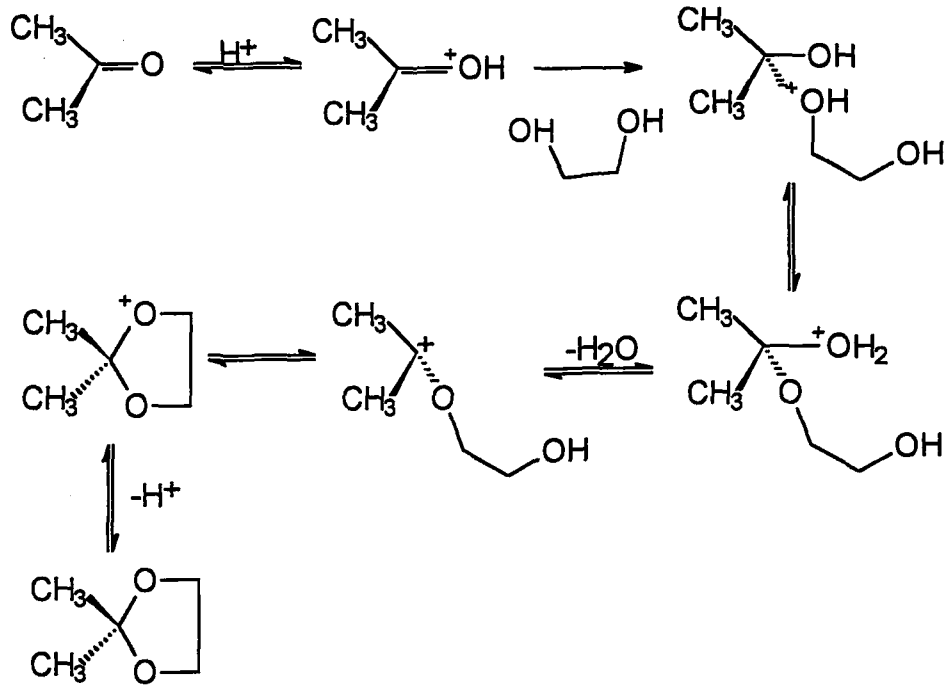
α -Arioksi asetonların metanol, etanol ve benzil alkol içerisinde foto asetalleşme reaksiyonları denenmiş ve sadece metanol içinde tatmin edici sonuçlar alınmıştır. Foto asetalleşme reaksiyonu sırasında asit katalizör kullanımı verimi artırır [50].

2.3.5 Halkalı Asetaller

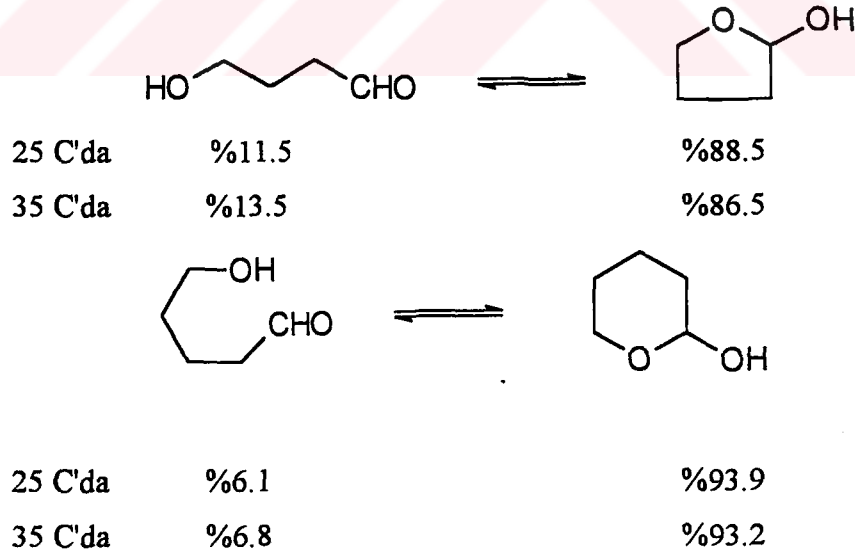
Halkalı asetaller, her iki oksijen atomunu aynı halkada, oksijen atomlarından birini halka içinde veya iki oksijen atomunu ayrı halkalarda taşıyan asetaller olmak üzere 3 gruba ayrılabilir.



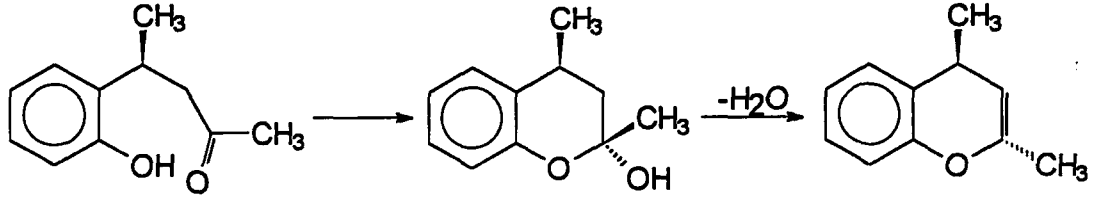
Halkalı asetal oluşumuna örnek olarak aseton ile etilen glikol arasında p-TosH katalizörü varlığında gerçekleştirilen reaksiyon gösterebilir [51].



Moleküller arası asetalleşme gibi molekül içi asetalleşme de olasıdır. Bir molekülde hem hidroksil hem de karbonil grubu varsa ve molekülün stereokimyası uygun ise molekül içi asetalleşme olabilir. En az beş üyeli hidroksi aldehyitler veya hidroksi ketonlar yarı asetal oluşturmaya yatkındırlar [52].



Fenolik hidroksil grubu içeren aldehyitler veya ketonlardan da molekül içi asetalleşme yolu ile kroman türü bileşikler elde edilir [52].



2.4 HidroksiAromatik Bileşikleri İle Aldehitlerin Reaksiyonları

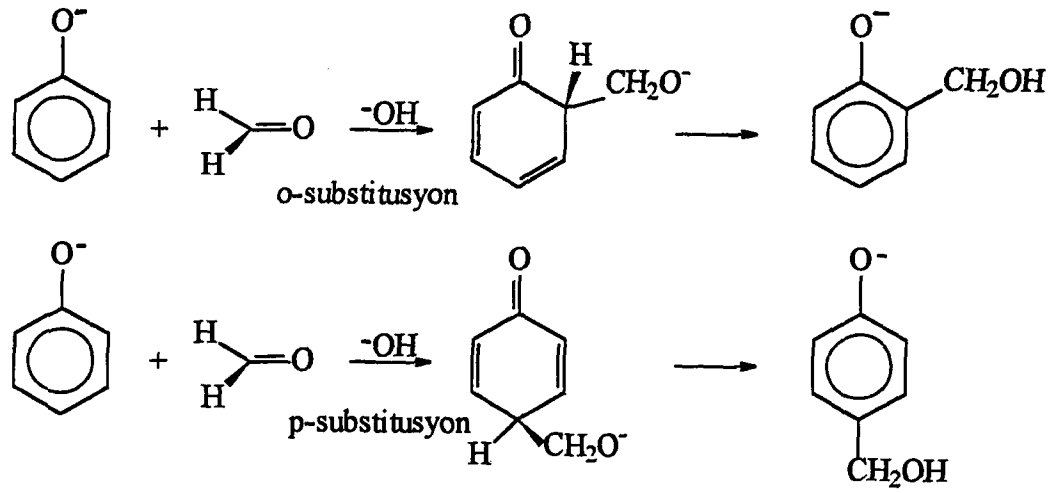
Hidroksi aromatik bileşikleri ile aldehitler arasında bilinen ilk reaksiyon formaldehit ile fenol arasında gerçekleştirilmiştir. Daha sonraları iki reaktantın mol oranları değiştirilip yapılan reaksiyonlarda bisfenol tipi, mono-, di-, veya tri-süstitüye fenoller veya en önemli grubu oluşturan fenol-formaldehit reçineleri elde edilebilmiştir.

Ticari olarak büyük önem taşıyan fenol-formaldehit polimerleri insanların ihtiyaçlarına göre değişimler göstererek zamanla modifiye edilmiş ve diğer aldehitlerle birlikte kullanılarak temelde ana yapı fenol-formaldehit bazlı polimerler elde edilmiştir. Formaldehit diğer aldehitlere göre (asetaldehit, 2-furaldehit veya glioksal) daha kullanışlı polimerler vermesinden dolayı bu gruba ait polimerler genel olarak fenol-formaldehit polimerleri adını alırlar [53].

Genelde fenol o- veya p- substitüsyona izin verdiğiinden asidik ve bazik katalizörler eşliğinde aldehitler ile 3 kademeli kondenzasyon reaksiyonu gerçekleştirir [54]. İlk olarak aldehitin fenole katılma basamağı, ikinci olarak zincir büyüme ve prepolimer formasyonu ve son olarak ise örgü sistem oluşumu veya küring reaksiyonu gerçekleştirilir.

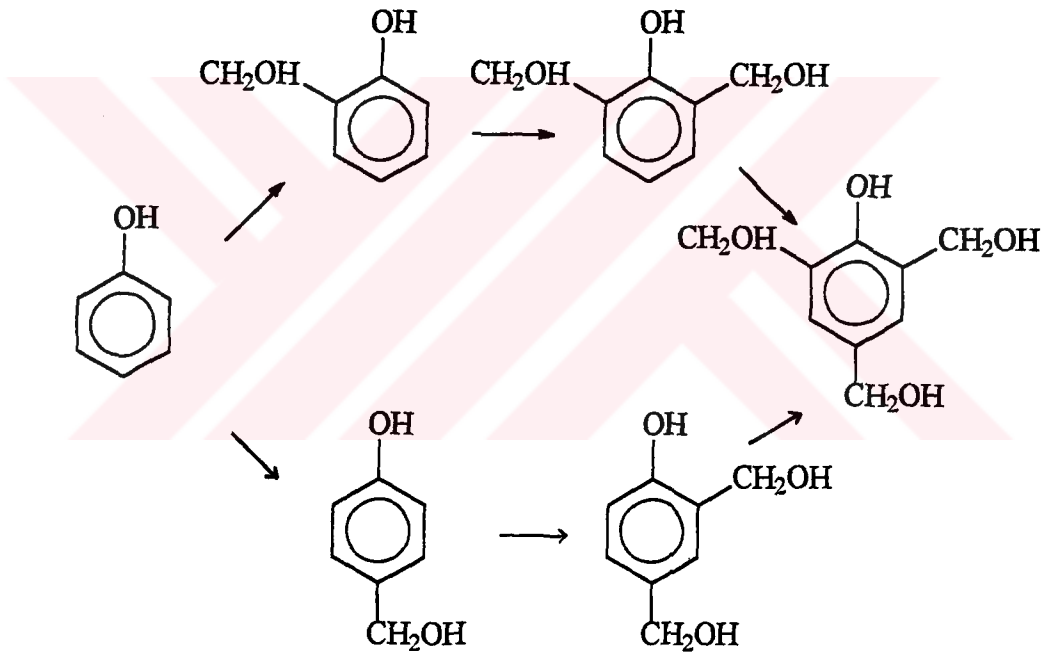
Bu reaksiyonlara örnek olarak fenol-formaldehit reçineleri ele alınırsa, asidik ortamda gerçekleştirilen reçineye Novalak , bazik ortamda gerçekleştirilen reçineye Resol adı verilmektedir. Fenol/aldehit oranı 1:2 veya 5 olabilir. Fenol-formaldehit polimerleri iki farklı katalizör sisteminde, iki farklı mekanizma gösterirler.

a) Bazik Katalizör:

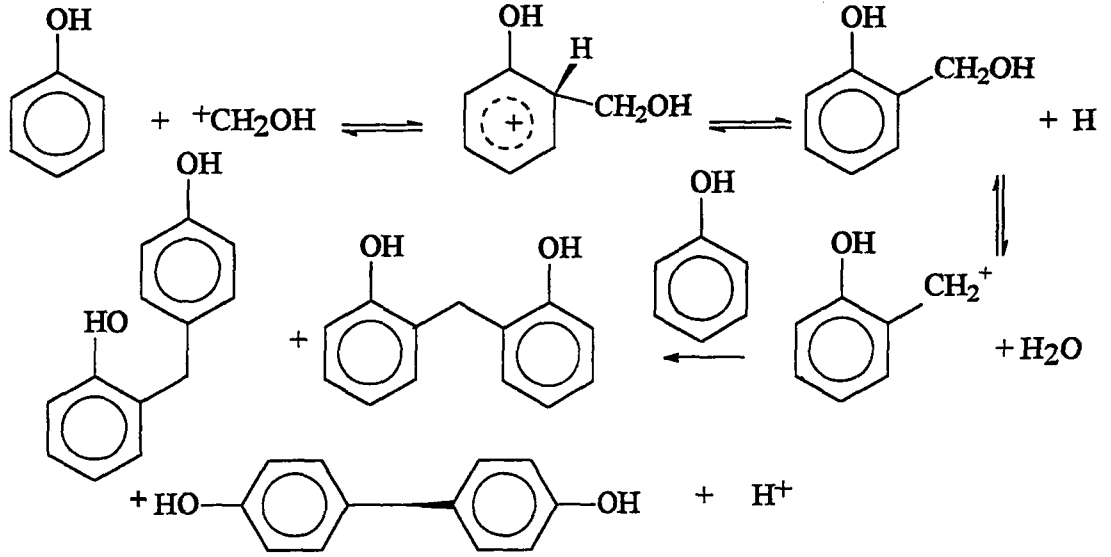
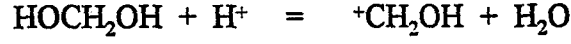


Reaksiyon ikinci mertebeden bir reaksiyondur.

$$\text{reaksiyon hızı (r)} = k [(\text{fenol})](\text{formaldehit})]$$

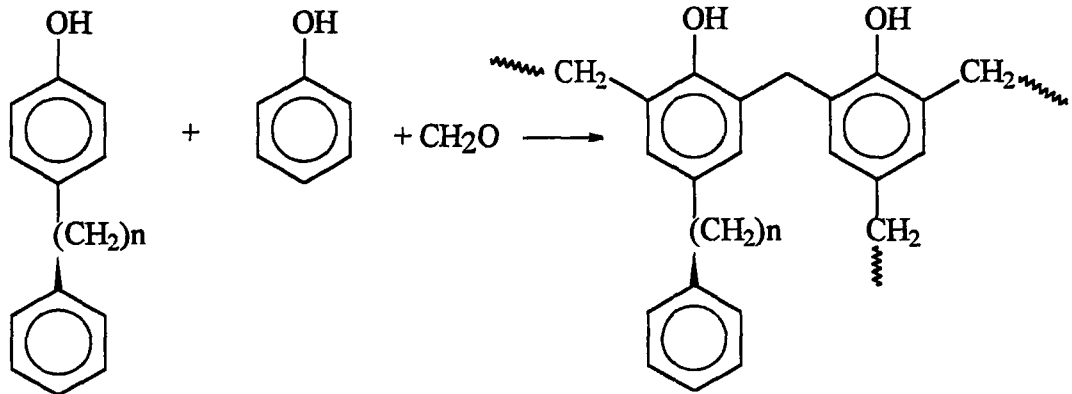


b) Asit Katalizör

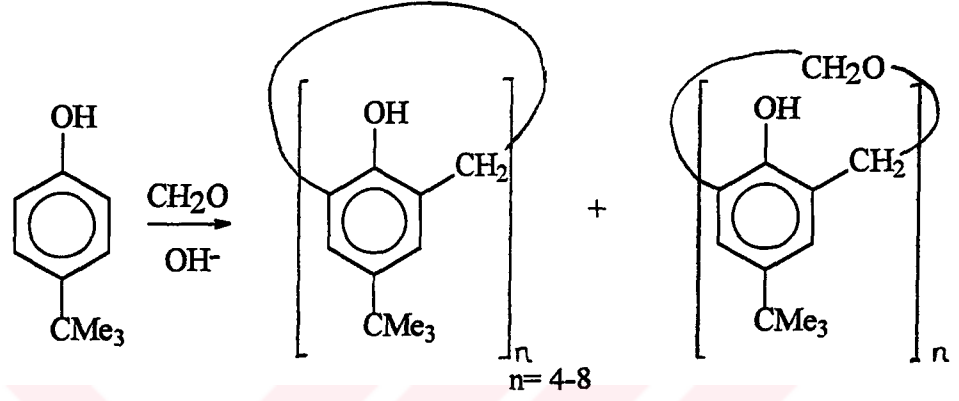


Yukarıdaki reaksiyonda 2. formaldehit molekülü halkaya p-erinden bağlanıp di-substitüsyonu gerçekleştirerek polimerin ilerleyen basamaklarında örgü sistemini güçlendirir [55].

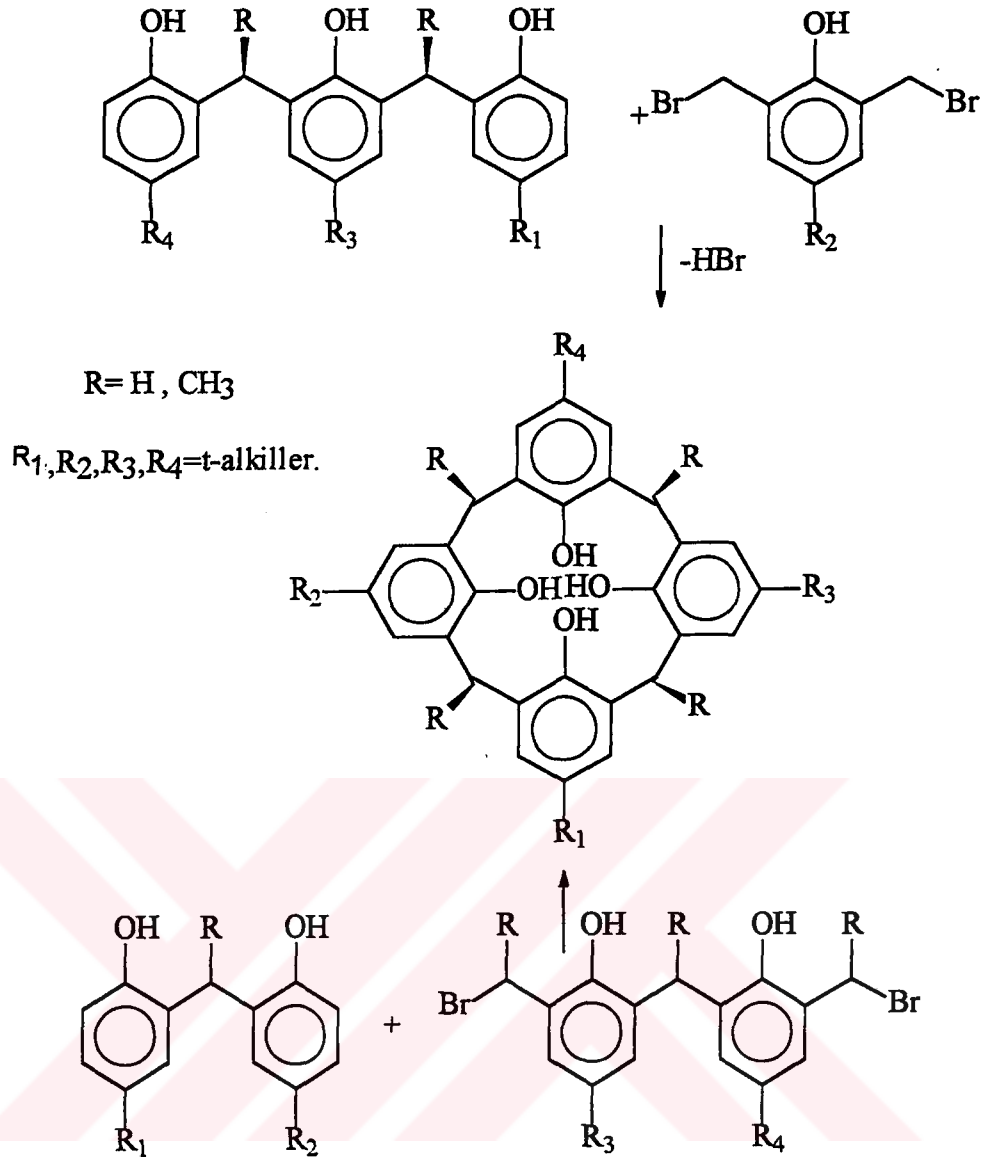
Fenol-formaldehit polimerleri örnek alınarak bu polimer sistemi içerisinde aldehytleri veya hidroksi bileşiklerini değiştirip farklı amaçlar için farklı modifiye fenol-formaldehit polimerleri sentezlenebilmektedir [56]. Örneğin sentetik yakıt eldesi için yapılan çalışmalar için model bileşikler olarak modifiye fenol-formaldehit reçineleri sentezlenmiştir [56].



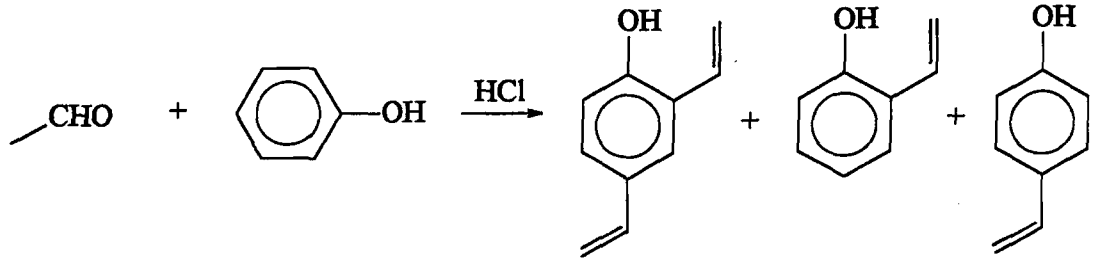
Ayrıca son yıllarda büyük ilerleme gösteren ve literatürde siklik fenol-formaldehit oligomerleri olarak yer alan genel adı Calixarene bileşikler sentezlenmektedir. Siklik halkada içerdiği aromatik hidroksi grubuna göre calixarene, calix (4,5,6,7 ve 8) arene adını almaktadır [57]. Calixarenlerin sentezi için kesinlikle p-substitüye fenoller kullanılması gerekmektedir. Bilinen en büyük halkada n=8'dir. n sayısı halkadaki fenolik hidroksilerin sayısını belirtmektedir.



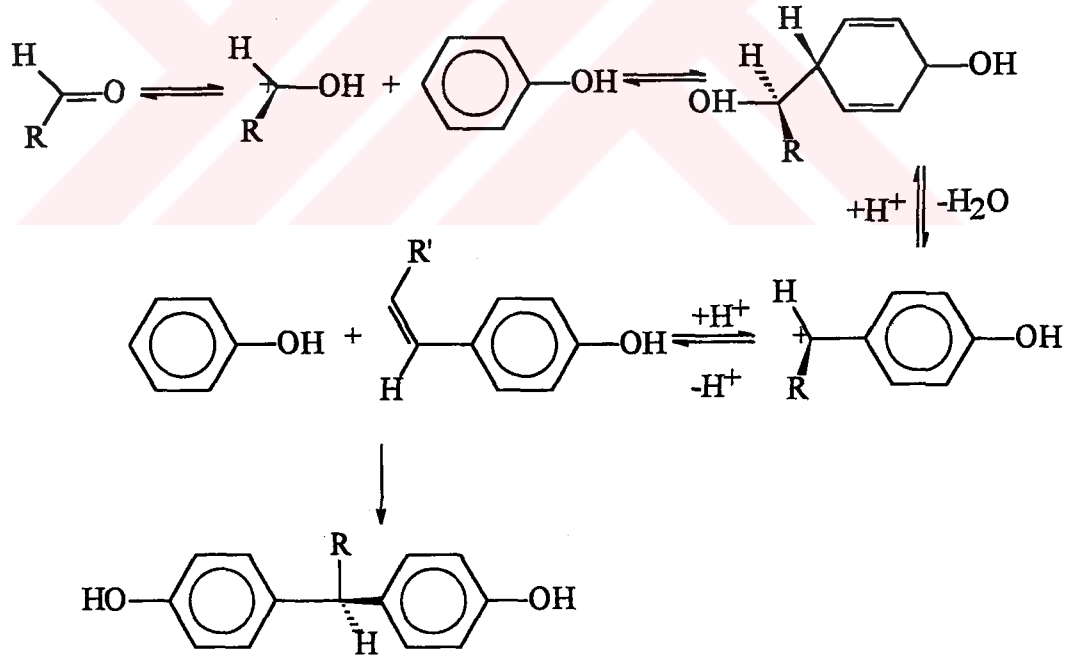
Yüksek verimle calixarene eldesi için bilinen en iyi reaksiyonu *Gutsche* ve arkadaşları öne sürmüşlerdir [57]. Bu reaksiyonlarda asetaldehit de kullanılmaktadır.



Formaldehit dışında diğer aldehitlerin, fenollerle reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. [36]. Bu aldehitler formaldehit kadar reaksiyon kabiliyetleri fazla olmadığı için ürünler monomer, bisfenol tipi, ksanten veya oligomer cinsinde ürün vermişlerdir. Niederl, oluşan ürünlere göre aldehitlerle hidroksi aromatik bileşiklerin reaksiyonlarının incelenmesinin farklı gruplarda yapılmasını öne sürmüştür. Bu farklı incelemeye sebep olarak ürünlerin farklı şekilde isimlendirilmesini öne sürmüştür.

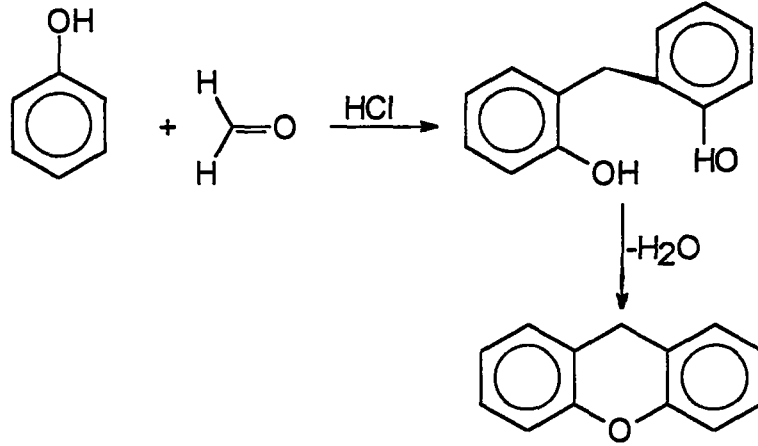


İlk önceleri sadece ketonların asit katalizör yardımı ile fenollerle 1:2 oranında kondenzasyona girerek bisfenol A tipi ürünler verdiği düşünülüyordu. Fakat Niederl ve McGreal, asetaldehit ve benzaldehit ile bisfenol A tipi ürünleri elde etmeyi başarmışlardır [53]. Reaksiyon mekanizması olarak, aseton ile fenol kondenzasyon mekanizmasına benzer bir mekanizma öne sürmüşlerdir. Katalizör olarak H₂SO₄, HCl gazı, BF₃, AlCl₃ kullanılabilir. Ortamın sıcaklığına, çözücü ve asit konsantrasyonuna bağlı olarak yan ürünler meydana gelebilir. Bunlar o-isomeri ve dimerik ürünlerdir. Yan ürünlerin az, verimin yüksek olması için fenol/aldehit mol oranı 2:1'den büyük alınır ve sıcaklık düşük tutulur. Kondenzasyon hızlandırmak için ortama iyonlaşabilen kükürtlü bileşikler katılır [53].

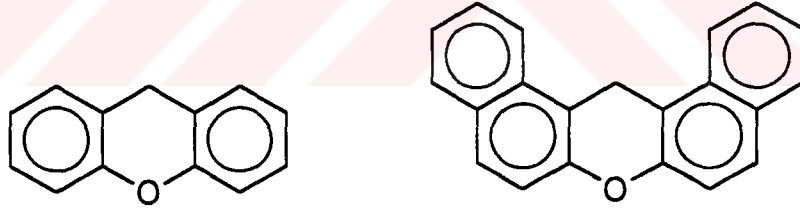


Yukarıdaki bis fenol elde edilmesi reaksiyonlarında, koşulları biraz kuvvetlendirdiğimiz zaman ürünlerden bir mol su ayrılıp eterleşme gerçekleşerek ksanten

bileşikleri oluşur. Ksanten bileşiklerinin elde edildiği bisfenol reaksiyonlarında aldehit süstitüsyonunun orto pozisyonundan gerçekleştiği fikri ağırlık kazanmaktadır.

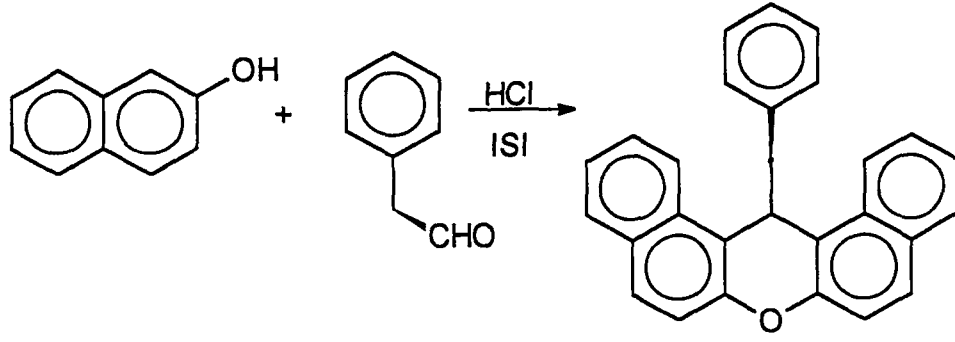


Ksanten konusunda bilinen en eski reaksiyon formaldehit ile fenol ve fenol türevleri arasında gerçekleştirilmiş ve ilk kez ksanten adı kullanılmıştır [58,59]. Clauss ve Claisen bu çalışmadan sonra formaldehit, asetaldehit ve benzaldehit ile naftoller reaksiyona sokup dibenzoksantenleri elde etmişlerdir [60].

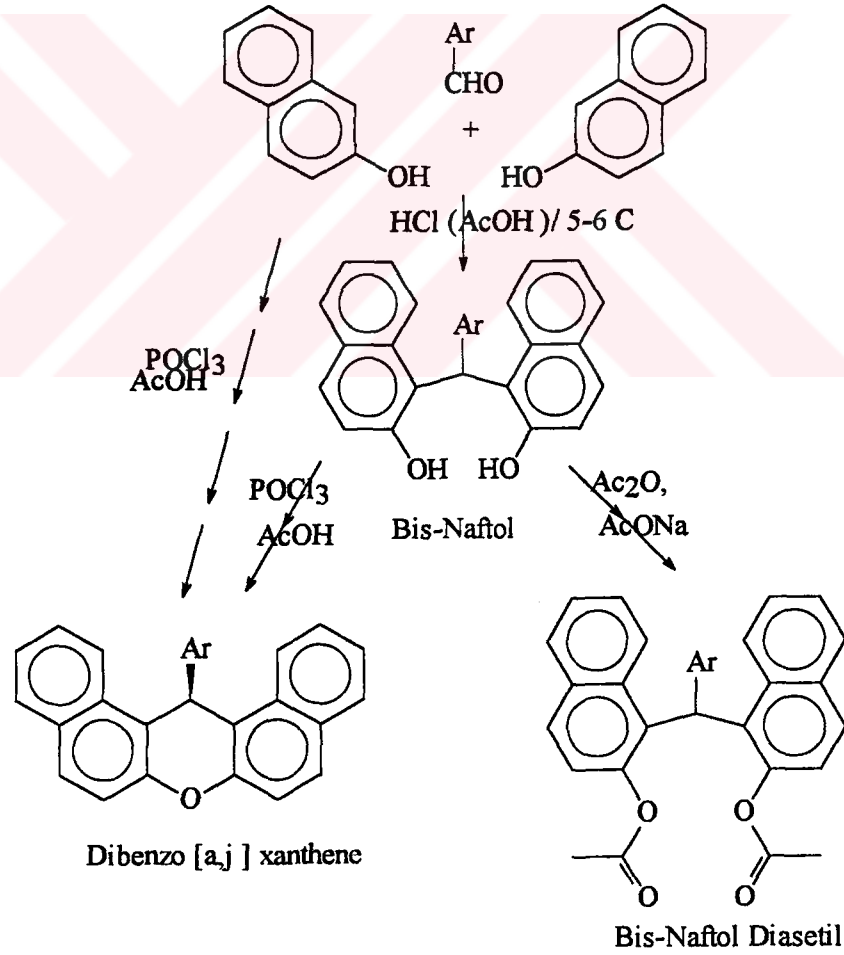


Ksanten veya dibenzoksanten bileşikleri anti-inflammatuar etkili bileşikler olarak kaynaklarda önemli yer tutmaktadırlar[58].

Hosaeus, fenil asetaldehit ile 2-naftolu reaksiyona sokup 9-benzil[1,2:7,8]-dibenzoksanten bileşiğini elde etmiştir [61].



Bu bileşiklerin sentez amacı, ilaç olarak farmakoloji alanında kullanım alanı bulmasıdır [58]. Ksanten bileşiklerinden dibenzoksanten bileşiklerinin, anti-inflammatuar etkileri 1965 yılında saptanmıştır. Jean Pierre Poupelin ve arkadaşları bu konuda çalışmalarını sürdürmüşler ve 1975 yılında, yalnızca aromatik aldehytleri içeren dibenzoksantenlerle ilgili çalışmalarını yayınlamışlardır [58]. Bu çalışmada kullanılan reaksiyon mekanizması aşağıda gösterilmiştir.



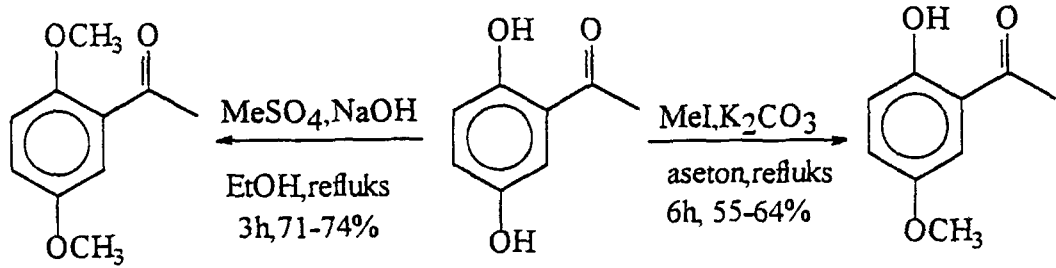
Bu bileşiklerin sentezinde öne sürülen reaksiyon mekanizması 2 basamaktan oluşmaktadır. Birinci basamak Bisfenol A oluşum basamağı ile özdeşdir. 2. basamakta 2 hidroksi aromatik bileşiğindeki hidroksi grupları asit katalizörün yardımı ile 1 mol su kaybederek 6 üyeli ksanten ana yapısını oluşturmaktadır [53].

Ksanten oluşumu esnasında, ürünün oluşumunu etkileyen faktörler arasında reaksiyon sıcaklığının oda koşulları altında olması, aromatik hidroksi bileşiklerinin aldehit bileşiklerine oranı minimum 2:1 olması ve katalizörün etkinliğine bağlıdır [60].

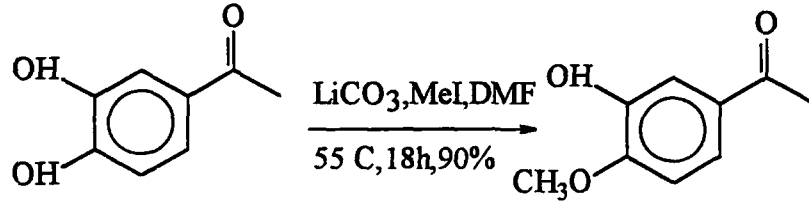
2.5. Eter Oluşumu

Fenolik bileşikler başta olmak üzere tüm hidroksi aromatik bileşiklere canlı yaşamında sık rastlanılmaktadır. Bundan yola çıkılarak fenol bileşikleri canlı bünyesini ilgilendiren tüm sentetik bileşiklerde kullanılmaktadır. Bu yüzden aromatik hidroksi grubunu bu işlemler sırasında korumak için bir seri reaksiyon geliştirilmiştir. Bu reaksiyonlar arasında alkollerle eter oluşumu önemli bir yer tutmaktadır [62]. Ester oluşumu da fenolik yapının korunması için kullanılmakla birlikte esterler daha kararsız olduklarından, eterleşme reaksiyonları tercih edilmektedir.

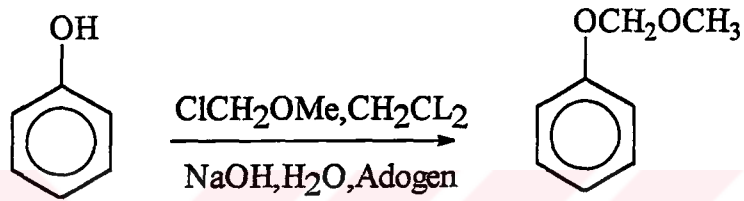
Bilinen en basit fenol eteri, MeI, K_2CO_3 ve aseton eşliğinde gerçekleştirilen reaksiyon ile elde edilir [62]. Aynı sonuca Me_2SO_4 , NaOH ve EtOH ile de ulaşılabilir.



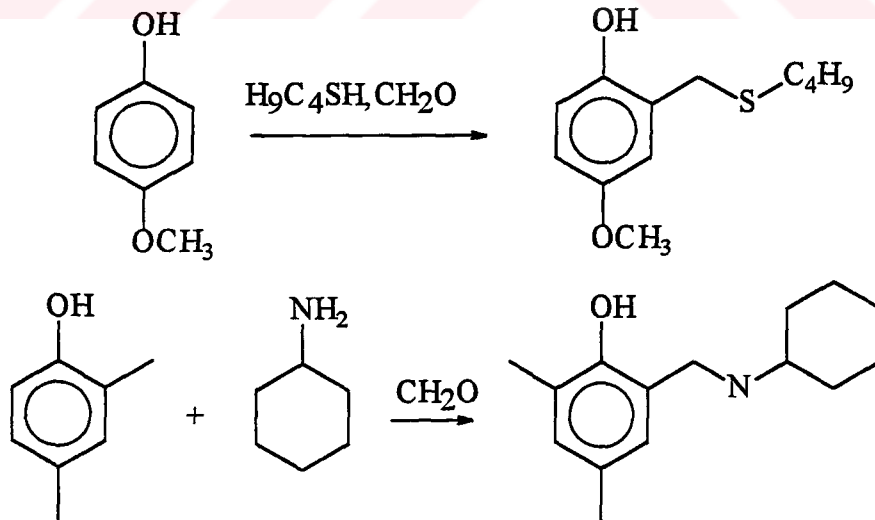
Seçici olarak hidroksil grubunun korunması isteniyorsa : Li_2CO_3 , MeI ve DMF, 50 C'de, 18 saat riflaks edilir. Verim % 54-90 arasında olabilmektedir [62].

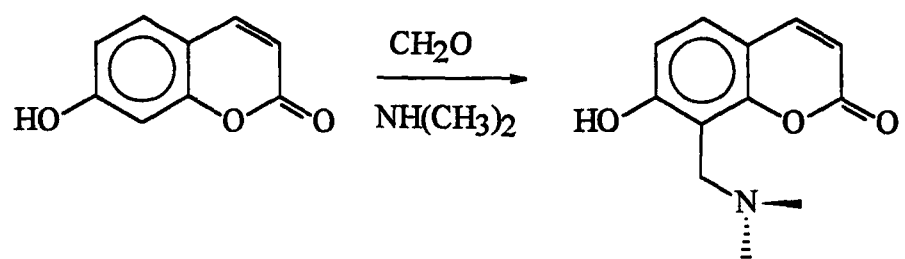


Ayrıca fenoller, alkol ortamında seçici olarak korumak için metoksimetileterler ($\text{ArOCH}_2\text{OCH}_3$) oluşturulur [62]. Başlıca reaksiyon prosedürleri şunlardır: Fenoller, ClCH_2OMe , CH_2Cl_2 ve $\text{NaOH-H}_2\text{O}$, Adogen ile 20 C'de, 20 dakika süre ile reaksiyona tabi tutulur. Reaksiyon verimi % 80-90 'dır [62].



Eterleşme reaksiyonlarında, fenolik bileşiklerde olduğu gibi, kükürt ve azot analogları kullanılarak süstitüsyon gerçekleştirilmekte, bunun sonucu olarak tiyo-eterler elde edilebilmektedir [62]. Fenol ve fenol türevlerine aldehytlerin yardımı ile azot ve kükürt eterleri süstitüye etmek mümkündür.





BÖLÜM 3. DENEYSEL KISIM

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Formaldehit :(%37'lik sulu çözelti halinde).

Asetaldehit :(Merck).

Propionaldehyde:(Merck).

Butyraldehyde :(Merck).

Valeraldehyde :(Merck).

Benzaldehyde :(Aldrich).

2-Metilbutiraldehit :(Aldrich).

2-Metilpentanal :(Aldrich).

2-Etilbutiraldehit :(Hoechst,Aldrich).

2-Fenilpropanal :(Merck).

DL-Gliseraldehit :(Aldrich).

2-Naftol :(Merck).

2-Hidroksi-3-Naftoikasit :(Aldrich).

6-Bromo-2-Naftol :(Aldrich, Merck).

2,3-Dihidroksinaftalen :(Fluka, Aldrich, Merck).

2,7-Dihidroksinaftalen :(Fluka, Aldrich, Merck).

1,5-Dihidroksinaftalen :(Fluka, Aldrich, Merck).

1,6-Dihidroksinaftalen :(Fluka, Aldrich, Merck).

2-Hidroksidibenzofuran :(Aldrich).

2,2-Dimetil-3-hidroksipropanal :(Aldrich, Merck).

Asetik Asit :(BDH)

Hidroklorik Asit : % 36, (BDH).

Sulfurik Asit : % 98,(BDH).

Benzen :(Merck, Aldrich).

3.2. Reaksiyonlar Sırasında Kullanılan Yöntemler ve Aletler

3.2.1. İnce Tabaka Kromatografisi

Ürünlerin ayırımı ve tanımı için ince tabaka kromatografisinden yararlanılmış ve 0.25 mm kalınlığında 254 nm floresans indikatörlü silikajel tabakalar kullanılmıştır. Belirleyici olarak UV ışık ve/veya vanilin-sülfat asidi çözeltisi (3 g vanilin+ 3 ml sülfat asidi + 100 ml etanol) kullanılmıştır. Spreylenen plakalar etüvde 150 °C'da 5 dakika 1:1:1 oranında benzen:kloroform:dietileter karışımı kullanılmış ve yürütme uzaklığı 10 cm tutulmuştur.

3.2.2. Kolon Kromatografisi

Ürünlerin ayırımı ve saflaştırılması için kolon kromatografisinden yararlanılmış ve 25 cm uzunluğunda, 2.5 cm çapında, 254 nm UV ışığı altında görünür floresans indikatörlü silikajel dolgulu kolon kullanılmıştır.

3.2.3. FT-IR Spektrofotometresi

FT-IR spektrumları Jasco FT-IR-5300 model aygıtta kaydedilmiştir.

3.2.4. NMR Spektrofotometresi

¹H ve ¹³C-NMR spektrumları Tübitak'ta Bruker (200 MHz) ve İskoçya'da Strathclyde Üniversitesi'nde Bruker (250 MHz) aygıtlarında alınmıştır.

3.2.5. Kütle Spektrofotometresi

Kütle spektrumları İngiltere'de East Anglia Üniversitesi'nde DS-55 model, İskoçya'da Strathclyde Üniversitesi'nde JOEL 153 model aygıtlarda ve Swansea Research Center'da (SERC) alınmıştır.

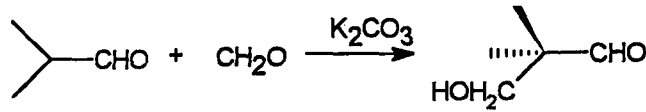
3.2.6. GC-MS Spektrofotometresi

Ürünlerin GC-MS spektrumları İskoçya'da Strathclyde Üniversitesi'nde JOEL ve İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi'nde Hewlett Packard markalı cihazlarda alınmıştır.

3.3 Dallanmış Aldehitlerin Monometilol Türevlerinin Eldesi

Aşağıda açıklanacağı gibi Yöntem A ve Yöntem B olmak üzere iki yöntem kullanarak reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir.

3.3.1. 2,2-Dimetil-3-hidroksipropionaldehit Sentezi

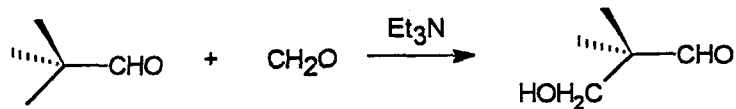


Yöntem A :

40 g K_2CO_3 (susuz), dibi yuvarlak balona yerleştirilir. Bu madde üzerine 56 ml, % 37'lik formaldehit çözeltisi ilave edilir. Manyetik karıştırıcı ile 5 dakika karıştırıldıktan sonra ortama 50 g isobutiraldehit eklenir. Oda koşullarında gerçekleştirilen reaksiyonda, dallanmış aldehitin katılımı ile ani ve şiddetli bir ısınma gözlenir. Bu ısınmadan sonra karışım katılaşır. Katı, daha sonra 3 kez 100 ml dietileter ile ekstrakte edilir. Na_2SO_4 ile kurutulan dietil eter fazından daha sonra eter uçurulur. Ham katı ürün benzenden kristallendirilir. Elde edilen kristalin erime noktası 58-60 °C tir. Verim : % 85'tir.

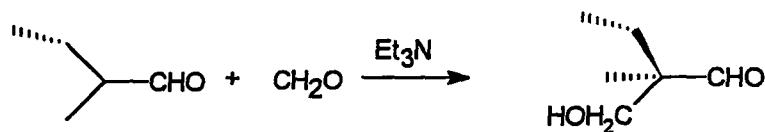
Yöntem B :

108.16 g (1.5 mol) isobutiraldehit, 64 ml (0.789 mol) % 37'lik formaldehit ve 5.85 ml (0.04 mol) Et_3N 'den oluşan karışım 250 ml'lik tek boyunlu bir balonda geri soğutucu altında 3 saat süre ile reflaks edilir. Reaksiyon sonunda Et_3N ile isobutiraldehit, normal damıtma ile ortamdan uzaklaştırılır. Ham ürün vakum damıtması ile saflaştırılır. K.n. = 85-88 °C (10 mmHg). Verim : %91.



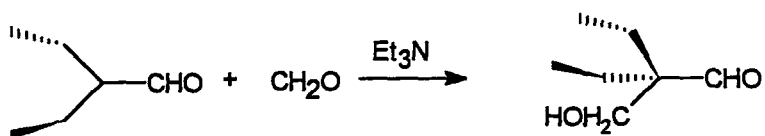
3.3.2. 2-Etil,2-metil-3-hidroksipropionaldehit Sentezi

Yöntem B uygulanmıştır. K.n. = 98 °C/ (9 mmHg). Verim : %65.



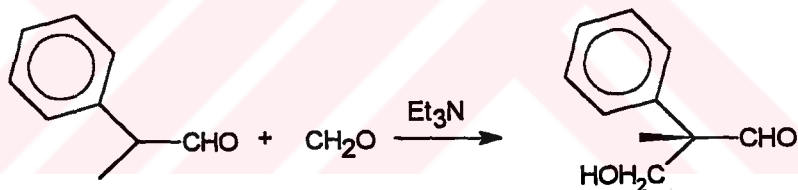
3.3.3. 2,2-Dietil-3-hidroksipropionaldehit Sentezi

Yöntem B uygulanmıştır. K.n. = 100-102°C/(12 mmHg). Verim : %68.



3.3.4. 2-Fenil-2-metil-3-hidroksipropionaldehit Sentezi

Yöntem B uygulanmıştır. K.n. =145-155°C/(15 mmHg). Verim : %79.



3.4. Aldehitlerin Naftollerle Reaksiyonu

Aldehitlerin naftollerle reaksiyonu için üç ayrı yöntem kullanılmıştır.

Yöntem 1:

2-3 mol naftol bileşiği % 99'luk formik asit veya asetik asit içerisinde çözülür ve 50-60 °C'a ısıtılır. Karışıma 15 ml derişik HCl ve 1 mol aldehit bileşiği yavaş yavaş katılır. Karışım bu sıcaklıkta 4 saat karıştırılır. Tepkime sona erince, karışım soğutulur. Çöken ham ürün toluen veya asetik asit'den kristallendirilir Çöken kristaller süzülür ve kurutulur. Toluen veya asetik asitle yeniden kristallendirilir. Eğer soğutulduğu zaman

çökme olmazsa, karışım suya boşaltılır. Çözelti süzülür, yıkanır ve alkolle işleminden geçirilir. Alkolde çözünmeyen kısım uygun çözücü ile kristallendirilir.

Yöntem 2:

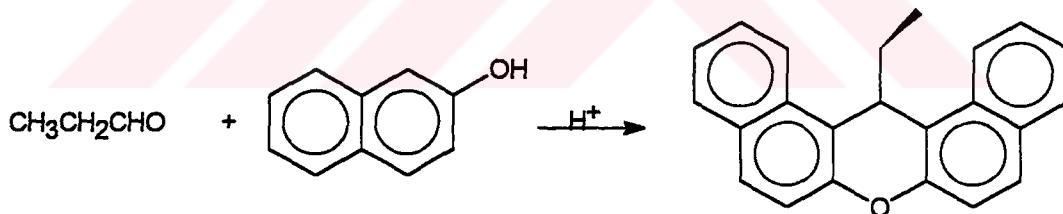
Dean-stark sistemi kurulur ve 2-3 mol naftol bileşiği benzen veya toluen içerisinde çözülür. Ortama katalizör olarak 1 ml fosforik asit veya metasülfonik asit eklenir. Aldehit ortama yavaş yavaş eklenir. Reaksiyon oluştuktan sonra toplanan su miktarından verim hesaplanır. Karışım soğutulur. Çöken kristaller süzülür, temizlenir ve yeniden kristallendirilir.

Yöntem 3:

Yöntem1'deki gibi işlem yapılmıştır. Farklı olarak reaksiyon oda sıcaklığında, 24 saatte gerçekleştirilmiş ve katalizör olarak CH_3COOH içerisine 10 cc derişik HCl ve 10 cc derişik H_2SO_4 katılır.

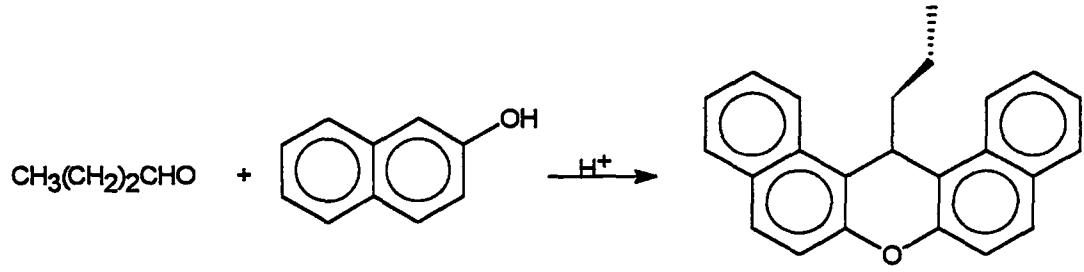
3.4.1. Propanal ile 2-Naftol Reaksiyonu

Yöntemlerden 2 ve 3'ün kullanılması ile elde edilir.E.n.=151-152 °C. Verim : % 87.



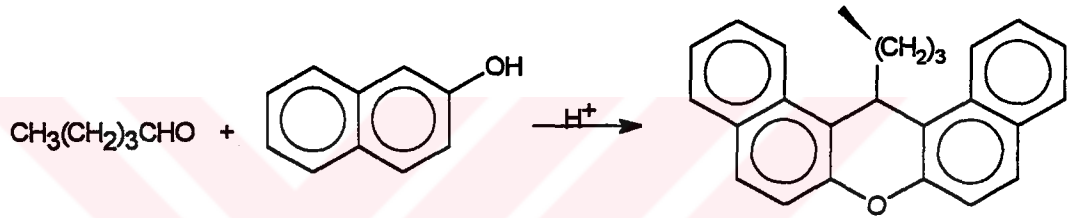
3.4.2 Bütiraldehit ile 2-Naftol Reaksiyonu

Yöntemlerden 2 ve 3'ün kullanılması ile elde edilir.E.n.=150-151 °C. Verim : % 78.



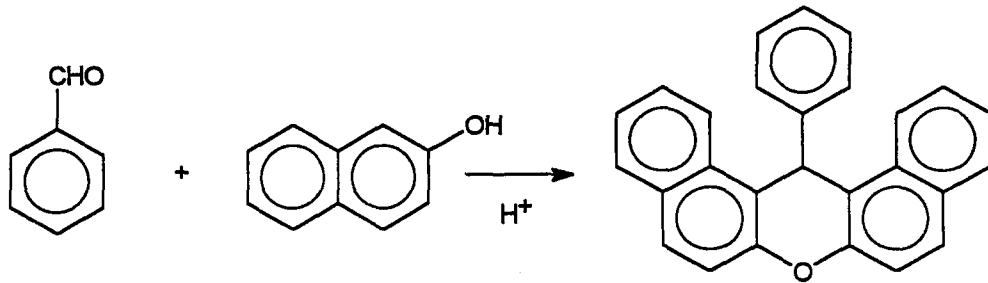
3.4.3. Valeraldehit ile 2-Naftol Reaksiyonu

Yöntemlerden 2 ve 3'ün kullanılması ile elde edilir.E.n.=111-112 °C.Verim: %66



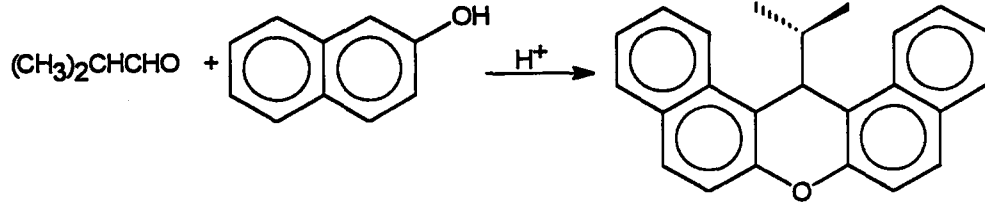
3.4.4. Benzaldehit ile 2-Naftol Reaksiyonu

Yöntemlerden 2 ve 3'ün kullanılması ile elde edilir.E.n.=183-184 °C.Verim : %92.



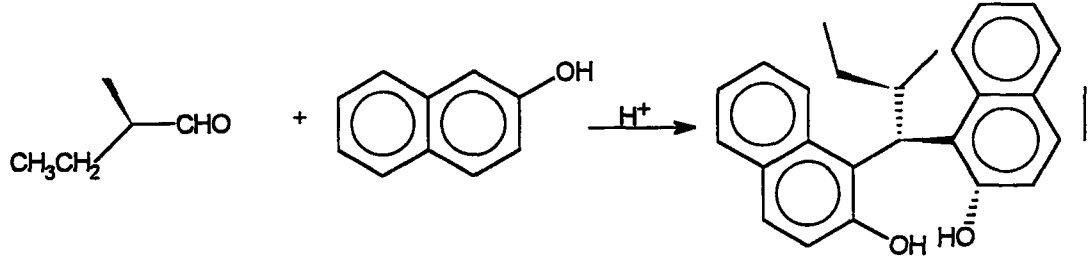
3.4.5. İsobütiraldehit ile 2-Naftol Reaksiyonu

Yöntemlerin tümünün kullanılması ile elde edilir. E.n.=151-152 °C.Verim : %91.



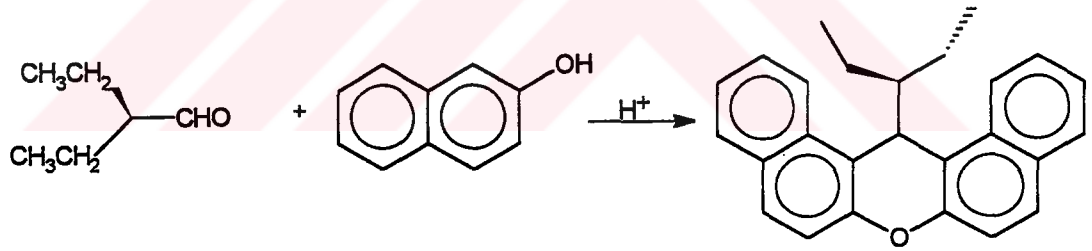
3.4.6. 2-Metilbütiraldehit ile 2-Naftol Reaksiyonu

Yöntemlerden 2 ve 3'ün kullanılması ile elde edilir. E.n.= 162- 163°C. Verim : %66.



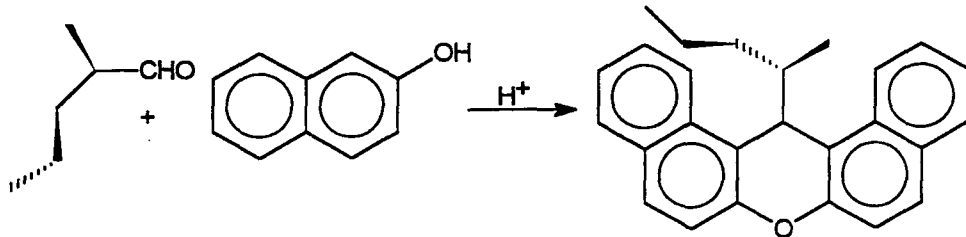
3.4.7. 2-Etilbütiraldehit ile 2-Naftol Reaksiyonu

Yöntem 2'nin kullanılması ile elde edilir. E.n.= 168-169 °C. Verim : % 55.



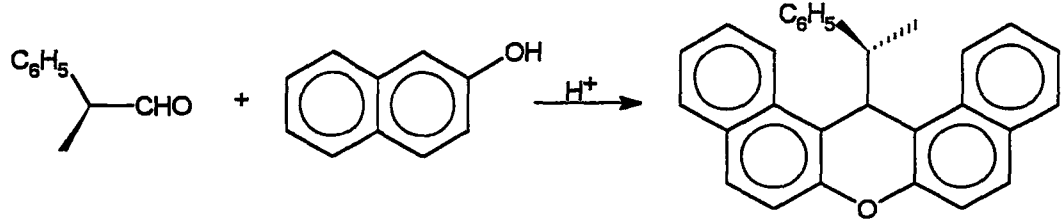
3.4.8. 2-Metilpentanal ile 2-Naftol Reaksiyonu

Yöntem 2'nin kullanılması ile elde edilir. E.n.= 167-168°C. Verim : %64.



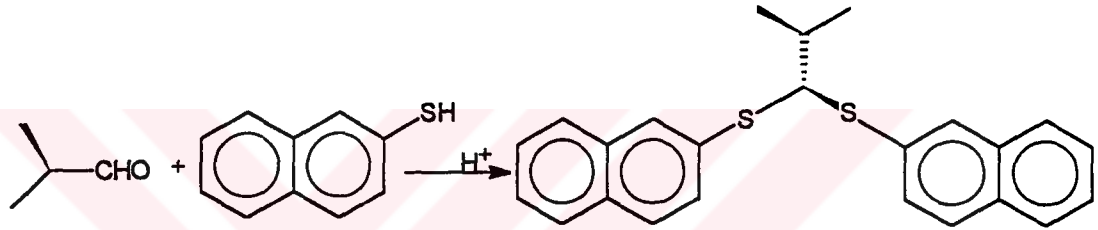
3.4.9. 2-Fenilpropanal ile 2-Naftol Reaksiyonu

Yöntemlerden 2'nin kullanılması ile elde edilir. E.n= 171-172 C. Verim :% 87.



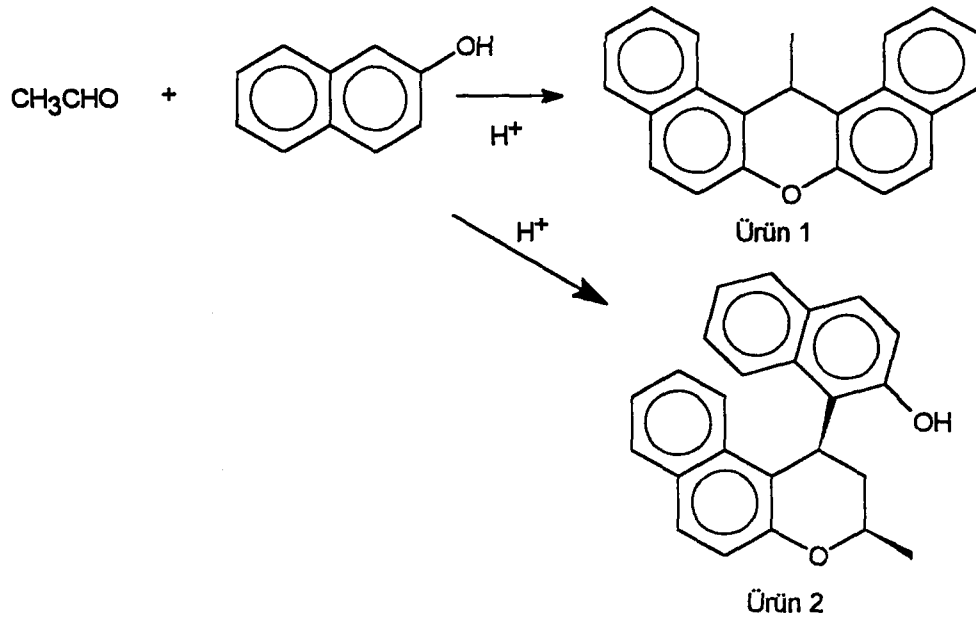
3.4.10. İsobütiraldehit ile 2-Tiyonaftol Reaksiyonu

Yöntemlerden 2'nin kullanılması ile elde edilir. E.n= 143-144 C. Verim : %72.



3.4.11. Asetaldehit ile 2-Naftol Reaksiyonu

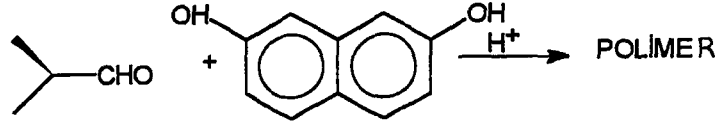
Yöntem 2 ve 3'ün kullanılması ile iki ürün elde edilir. Ürün 1'in : E.n= 198°C. Ürün 2'nin : E.n= 192°C.'dir.



3.5. Aldehitler ile Dihidroksinaftalenlerin Reaksiyonu

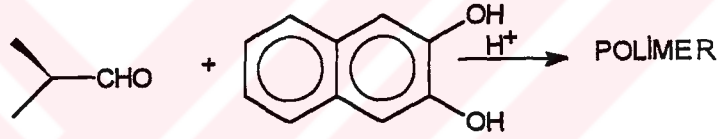
3.5.1. İsobütiraldehit ile 2,7-Dihidroksinaftalen Reaksiyonu

Yöntem 2'nin kullanılması ile elde edilir.



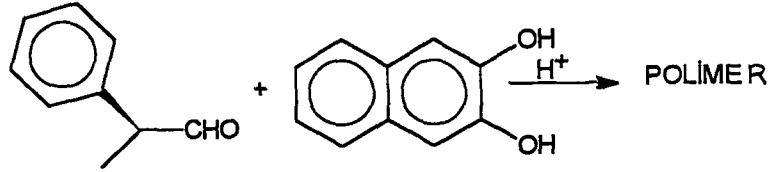
3.5.2. İsobütiraldehit ile 2,3-Dihidroksinaftalen Reaksiyonu

Yöntem 2'nin kullanılması ile elde edilir.



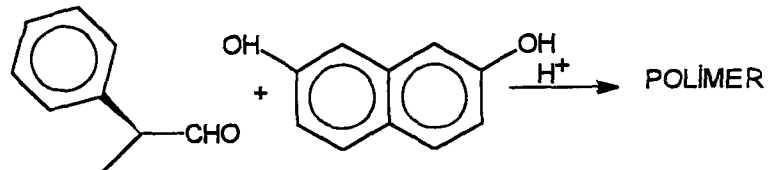
3.5.3. Hidratopaldehit ile 2,3-dihidroksinaftalen Reaksiyonu

Yöntemlerden 2 ve 3'ün kullanılması ile elde edilir.



3.5.4. Hidratopaldehit ile 2,7-Dihidroksinaftalen Reaksiyonu

Yöntemlerden 2 ve 3'ün kullanılması ile elde edilir.



3.6. Hidroksialdehitlerin Naftollerle Reaksiyonu

Hidroksialdehitlerin naftollerle reaksiyonu için üç ayrı yöntem kullanılmıştır.

Yöntem 1:

2-3 mol naftol bileşiği % 99'luk formik asit veya asetik asit içerisinde çözülür ve 50-60 °C'a ısıtılır. Karışıma 15 ml derişik HCl ve 1 mol hidroksialdehit bileşiği yavaş yavaş katılır. Karışım bu sıcaklıkta 4 saat karıştırılır. Tepkime sona erince, karışım soğutulur. Çöken ham ürün toluen veya asetik asit'den kristallendirilir. Çöken kristaller süzülür ve kurutulur. Toluen veya asetik asitle yeniden kristallendirilir. Eğer soğutulduğu zaman çökme olmazsa, karışım suya boşaltılır. Çözelti süzülür, yıkanır ve alkolle işleminden geçirilir. Alkolde çözünmeyen kısım uygun çözücü ile kristallendirilir.

Yöntem 2:

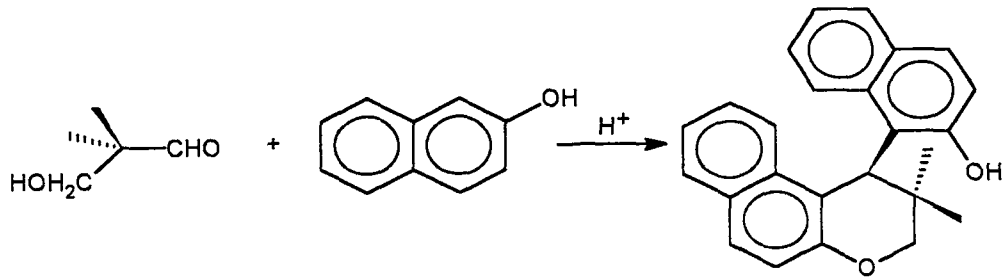
Dean-stark sistemi kurulur ve 2-3 mol naftol bileşiği benzen veya toluen içerisinde çözülür. Ortama katalizör olarak 1 ml fosforik asit veya metasülfonik asit eklenir. Hidroksialdehit ortama yavaş yavaş eklenir. Reaksiyon oluştuğundan sonra toplanan su miktarından verim hesaplanır. Karışım soğutulur. Çöken kristaller süzülür, temizlenir ve yeniden kristallendirilir.

Yöntem 3:

Yöntem1'deki gibi işlem yapılmıştır. Farklı olarak reaksiyon oda sıcaklığında, 24 saatte gerçekleştirilmiş ve katalizör olarak CH₃COOH içerisine 10 cc derişik HCl ve 10 cc derişik H₂SO₄ katılır.

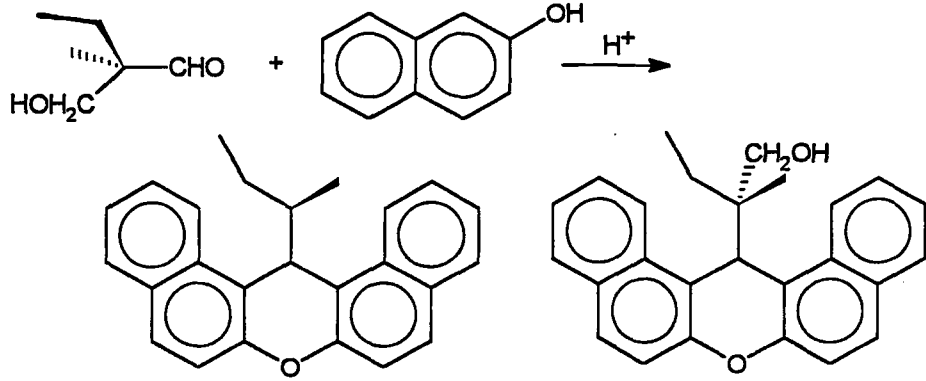
3.6.1. 2,2-Dimetil-3-Hidroksipropanal ile 2-Naftol Reaksiyonu

Her üç yöntemin kullanılması ile elde edilir.E.n.=195-196 °C. Verim: %89.



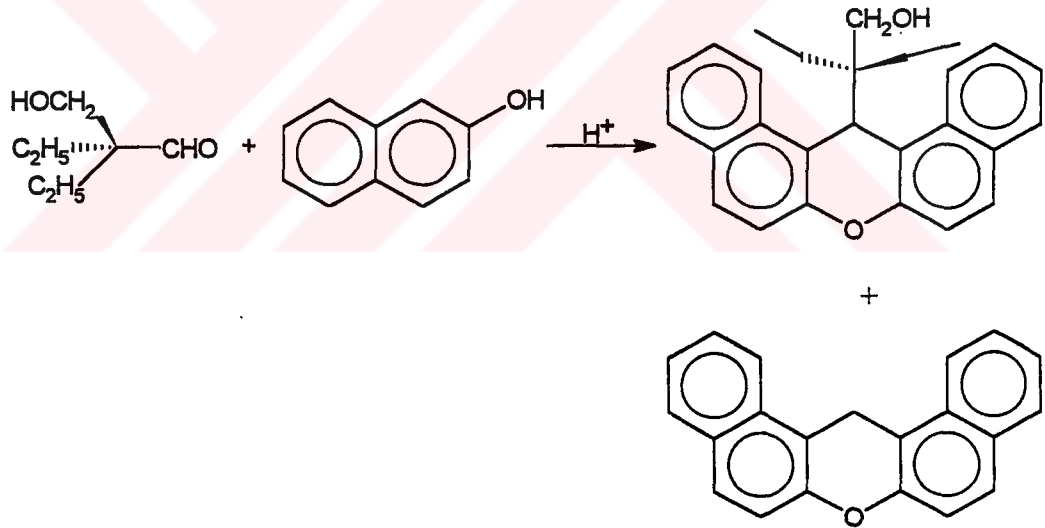
3.6.2. 2-Etil-2-metil-3-hidroksipropanal ile 2-Naftol Reaksiyonu

Yöntemlerden 2 ve 3'ün kullanılması ile elde edilir.Karışım elde edilmiştir.
Karışımın E.n= 163-169°C. Verim : %67.



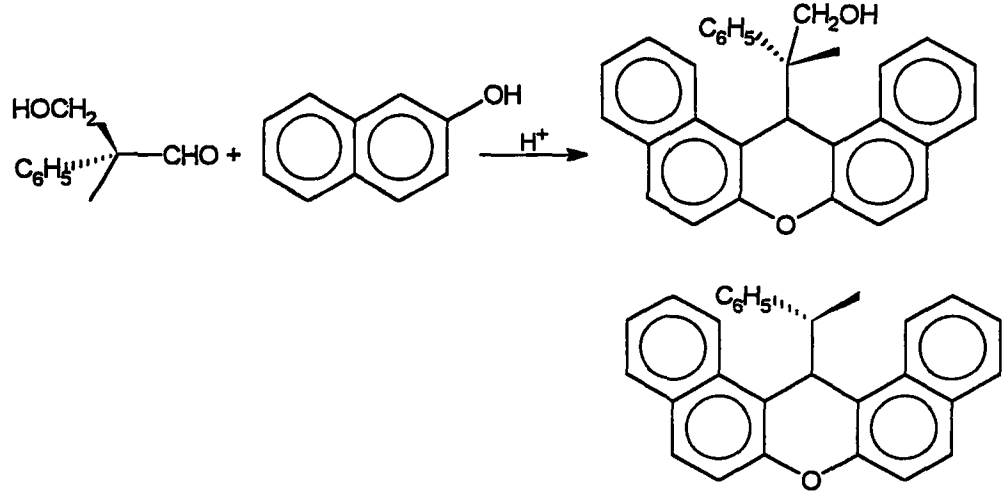
3.6.3. 2,2-Dietil-3-hidroksipropanal ile 2-Naftol Reaksiyonu

Yöntemlerden 2 ve 3'ün kullanılması ile elde edilir.Karışım elde edilmiştir.
Karışımın E.n=156-159°C. Verim :% 62.



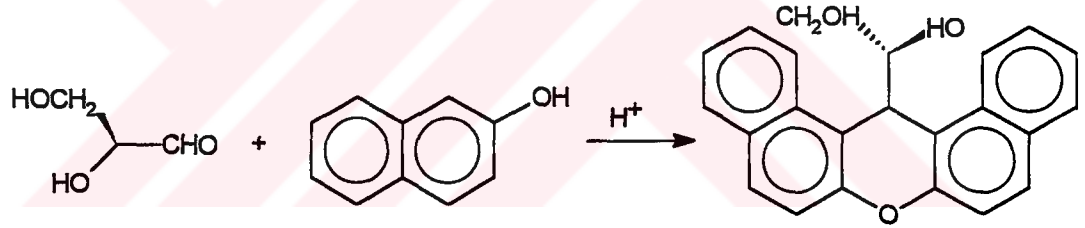
3.6.4. 2-Fenil-2-metil-3-hidroksipropanal ile 2-Naftol Reaksiyonu

Yöntem 2'ye göre elde edilir.Karışımın E.n=172-173 C. Verim : % 86.



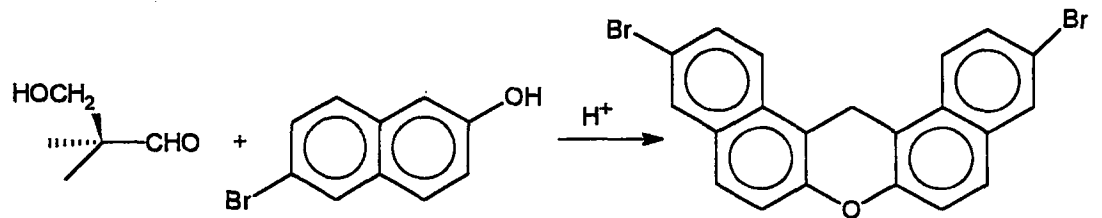
3.6.5. DL-Gliseraldehit ile 2-Naftol Reaksiyonu

Yöntem 2'nin kullanılması ile elde edilir.E.n.=192-193 °C. Verim :% 55.



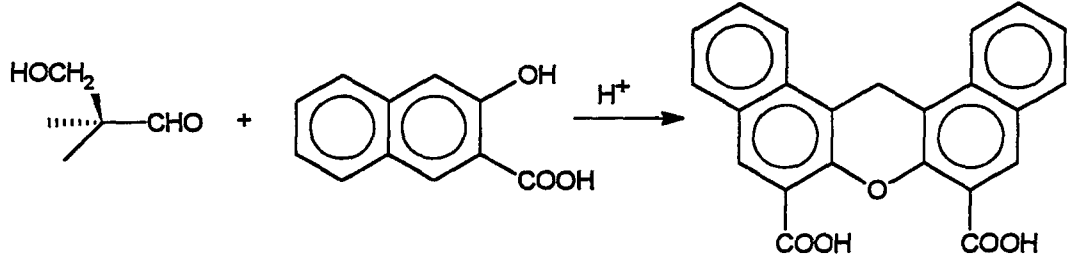
3.6.6. 2,2-Dimetil-3-hidroksipropanal ile 6-Bromo-2-naftol Reaksiyonu

Yöntemlerin tümünün kullanılması ile elde edilebilir.E.n.=198-199 °C. Verim: %76.



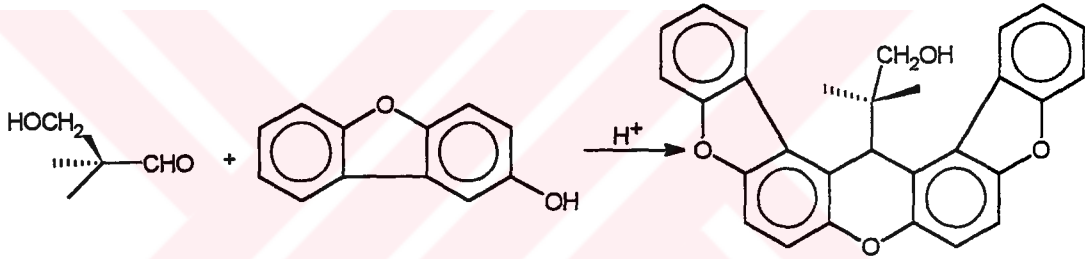
3.6.7. 2,2-Dimetil-3-hidroksipropanal ile 2-Hidroksi-3-naftoik Asit Reaksiyonu

Yöntemlerden 1 ve 2'nin kullanılması ile elde edilir.E.n.=155-156°C.Verim: %65



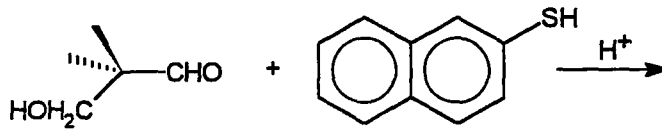
3.6.8. 2,2-Dimetil-3-hidroksipropanal ile 2-Hidroksidibenzofuran Reaksiyonu.

Yöntemlerden 2'nin kullanılması ile elde edilir.E.n=178-179 C.Verim:%55.



3.6.9. 2,2-Dimetil-3-hidroksipropanal İle 2-Tiyonaftol Reaksiyonu

Yöntem 2'nin kullanılması ile elde edilen ürünün yapısı tespit edilememiştir
E.n= 138°C. Verim :%92.



3.7. Hidroksialdehitlerin Dihidroksinaftalenlerle Reaksiyonu

Hidroksialdehitlerin dihidroksinaftalenlerle reaksiyonu için üç ayrı yöntem kullanılmıştır.

Yöntem 1:

2-3 mol dihidroksinaftalen bileşiği % 99'luk formik asit veya asetik asit içerisinde çözülür ve 50-60 °C'a ısıtılır. Karışıma 15 ml derişik HCl ve 1 mol hidroksialdehit bileşiği yavaş yavaş katılır. Karışım bu sıcaklıkta 4 saat karıştırılır. Tepkime sona erince, karışım soğutulur. Çöken ham ürün toluen veya asetik asit'den kristallendirilir. Çöken kristaller süzülür ve kurutulur. Toluen veya asetik asitle yeniden kristallendirilir. Eğer soğutulduğu zaman çökme olmazsa, karışım suya boşaltılır. Çözelti süzülür, yıkanır ve alkolle işleminden geçirilir. Alkolde çözünmeyen kısım uygun çözücü ile kristallendirilir.

Yöntem 2:

Dean-stark sistemi kurulur ve 2-3 mol dihidroksinaftalen bileşiği benzen veya tolueen içerisinde çözülür. Ortama katalizör olarak 1 ml fosforik asit veya metasülfonik asit eklenir. Hidroksialdehit ortama yavaş yavaş eklenir. Reaksiyon oluştuktan sonra toplanan su miktarından verim hesaplanır. Karışım soğutulur. Çöken kristaller süzülür, temizlenir ve yeniden kristallendirilir.

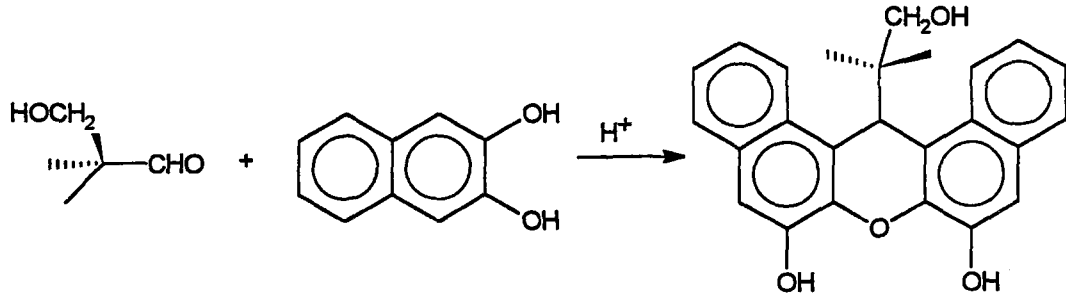
Yöntem 3:

Yöntem1'deki gibi işlem yapılmıştır. Farklı olarak reaksiyon oda sıcaklığında, 24 saatte gerçekleştirilmiş ve katalizör olarak CH_3COOH içerisine 10 cc derişik HCl ve 10 cc derişik H_2SO_4 katılır.

3.7.1. 2,2-Dimetil-3-hidroksipropanal ile 2,3-Dihidroksinaftalen Reaksiyonu

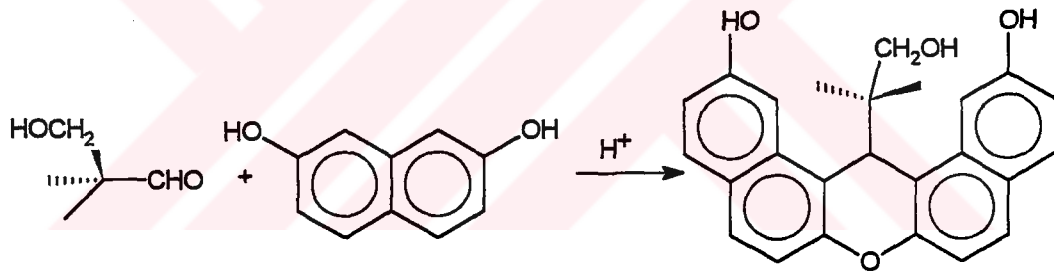
Yöntemlerin tümünün kullanılması ile elde edilebilir. Karışım ele geçmiştir. Yöntemlerde kullanılan saflaştırmalar maddenin saflaştırılması için yeterli olmamıştır.

Karışıma uygulanan kolon kromatografisi sonucu ürün elde edilmiştir. Ayrıca GC-MS analizi ile tespit edilmiştir. Verim :% 52.



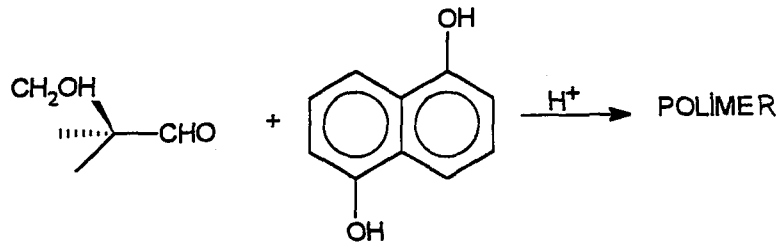
3.7.2. 2,2-Dimetil-3-hidroksipropanal ile 2,7-Dihidroksinaftalen Reaksiyonu

Yöntemlerin tümünün kullanılması ile elde edilebilir. Karışım ele geçmiştir. Yöntemlerde kullanılan saflaştırmalar maddenin saflaştırılması için yeterli olmamıştır. Karışıma uygulanan kolon kromatografisi sonucu ürün elde edilmiştir. Ayrıca GC-MS analizi ile tespit edilmiştir. Verim : % 72.



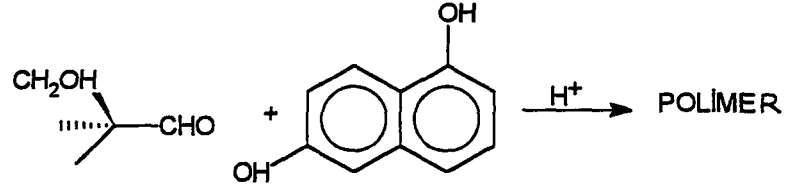
3.7.3. 2,2-Dimetil-3-hidroksipropanal ile 1,5-Dihidroksinaftalen Reaksiyonu

Yöntemlerden 1 ve 2'nin kullanılması ile elde edilir.



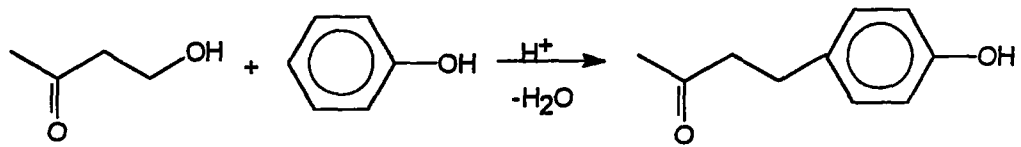
3.7.4. 2,2-Dimetil-3-hidroksipropanal ile 1,6-Dihidroksinaftalen Reaksiyonu

Yöntem 2'nin kullanılması ile elde edilir.

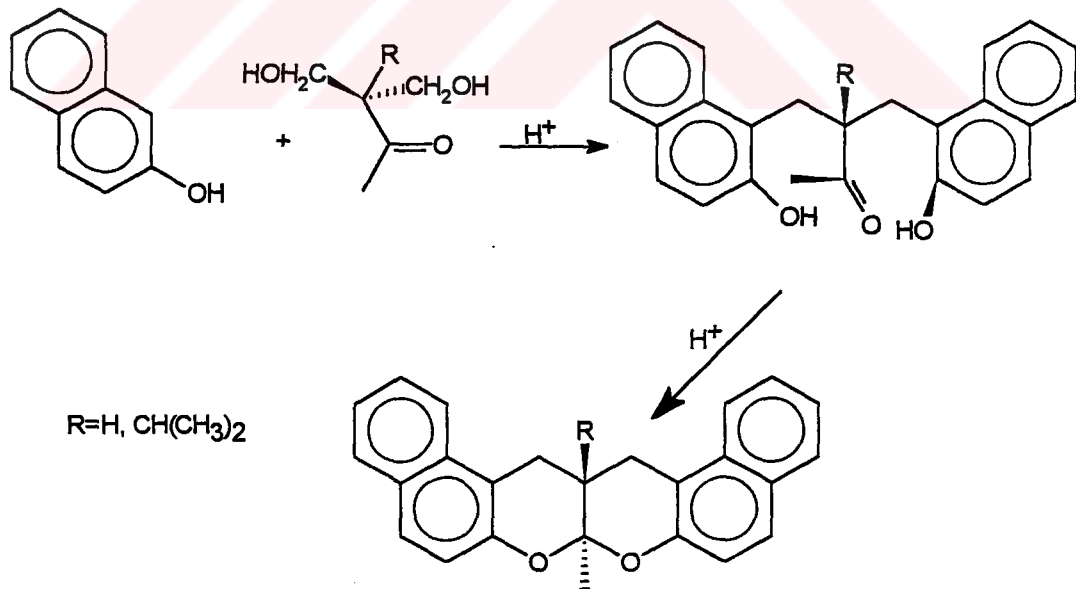


BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Yapısında hem karbonil hem de hidroksil grubu bulunan bileşiklerin fenolik bileşiklerle asidik ortamda kondenzasyonu daha önce incelenmiştir. Bu reaksiyonlara örnek olarak 4-hidroksi-2-butanon (mono metilol aseton) ile fenolün kondenzasyonu verilebilir [63].



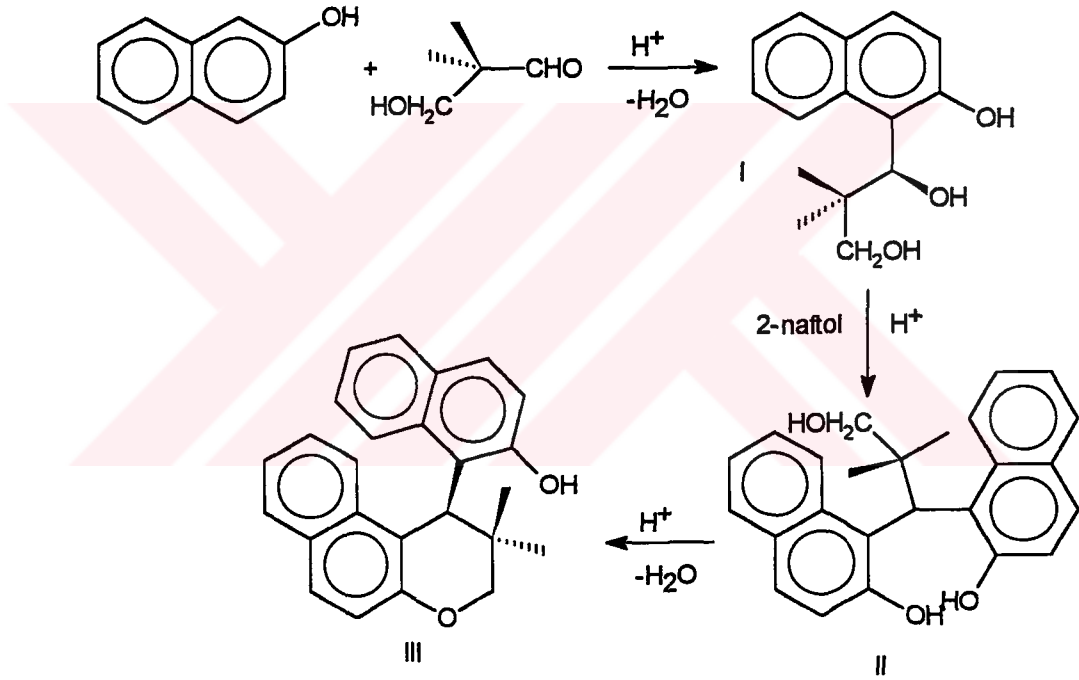
Burada kondenzasyon reaksiyonu hidroksil grubu üzerinden gerçekleşmektedir. Benzeri reaksiyonlar, β -hidroksiketonlara ve β,β' -dihidroksiketonlara uygulanmış ve naftopiranopiran türü ürünler ele geçirilmiştir [64]. Bu reaksiyonlarda önce hidroksil üzerinden bir kondenzasyon ve bunu takip eden intramoleküler asetalleşme ile su ayrılması reaksiyonunun tamamlandığı ileri sürülmüştür[64].



Daha sonraki çalışmalarda, dimetilol aldehytlerin 2-naftol ile kondenzasyonu araştırılmıştır [65]. Fakat, kullanılan reaksiyon koşullarında herhangi bir ürün ele

geçirilememiştir. Yukarıda bahsedilen reaksiyon şartları kullanılarak dimetilol aldehit yerine, monometilol aldehitlerin 2-naftol ile kondenzasyon reaksiyonu araştırılması amacı ile bu çalışma yapılmıştır.

Dimetilol aldehit ile 2-naftol arasındaki kondenzasyon reaksiyonlarındaki sonuçlar göz önüne alınarak, aldehit olarak α -alkil dallanmış aldehitler kullanılmış ve formaldehit ile çapraz aldol reaksiyonu sonunda bu aldehitlerin monometilol türevleri elde edilmiştir. Daha sonra monometilol aldehitler, naftollerle reaksiyona sokulmuştur. İlk önce en basit α -alkil dallanmış aldehit olarak bilinen isobütiraldehit alınmış, monometilol sentezlenmiş ve 2-naftol ile reaksiyonu sonunda ele geçen ürünün yapısı aydınlatılmıştır. Bu ürünün yapısından hareket ederek reaksiyonun aşağıdaki gibi yürüdüğü ileri sürülmüştür.



Burada, önce asit protonu karbonil grubuna bağlanmış ve bir karbokatyon oluşmuştur. Oluşan karbokatyon, 2-naftolün 1-yerine hücum ederek bir elektrofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonu gerçekleştirmiştir. Daha sonra, oluşan (I) nolu yapı bir proton daha bağlayarak, bir mol suyun ayrılması ile kararlı benzilik karbokatyonu oluşmuştur. Bu karbokatyon, ikinci 2-naftolün 1- yerine hücum ederek bisfenol yapısı (II) ortaya çıkmıştır. Oluşan bisfenol tipi yapı, σ bağları etrafında serbest dönme yeteneğine sahiptir. Bu dönüşler sayesinde alkol hidroksili ile 2-naftolün fenolik

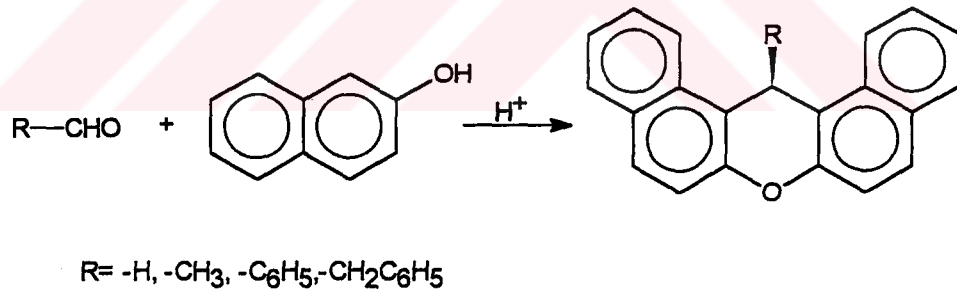
yeteneğine sahiptir. Bu dönüşler sayesinde alkol hidroksili ile 2-naftolün fenolik hidroksil grubu arasında eterleşme reaksiyonu sonunda 3,3-dimetil-4-(2-hidroksi-1-naftil) benzo [d] kroman bileşiğini (III) meydana getirmiştir.

Görüldüğü üzere, reaksiyonun birinci aşamasında aldehit grubu ile 2-naftol arasında bisfenol tipi bir kondenzasyon olduğu ve daha sonra eterleşme meydana geldiği ortaya çıkmıştır. Buradan hareketle, reaksiyon mekanizması hakkında daha fazla bilgi vereceği düşünülerek düz zincirli aldehitler ve α -alkil dallanmış aldehitler ile 2-naftolün reaksiyonu incelenmiştir.

4.1. Aldehitlerin Naftollerle Reaksiyonları

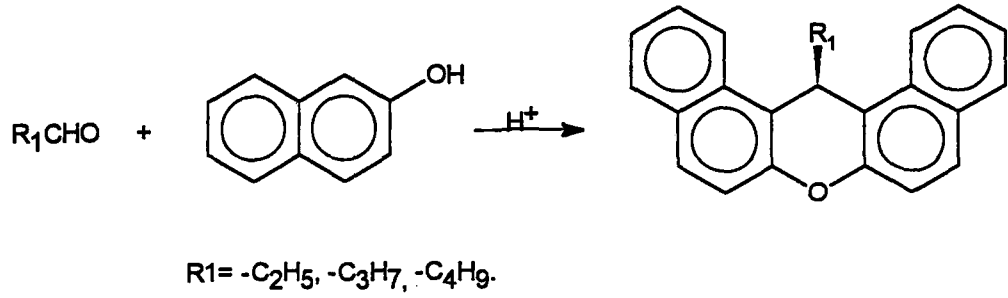
4.1.1. Düz Zincirli Aldehitler ile Gerçekleştirilen Reaksiyonlar

1896-1900 yılları arasında formaldehit, asetaldehit, benzaldehit ve fenilasetaldehit ile 2-naftolün reaksiyonlarından 9-alkil [1,2;7,8] dibenzoksanten bileşiklerinin olduğu öne sürülmüştür [53]. Fakat asetaldehitin bu şekilde ürün vermediği daha sonraki yıllarda ortaya çıkarılmıştır [66].



4.1.1.1. Propanal, Butanal, Pentanal ve Benzaldehit ile 2-Naftol Reaksiyonları

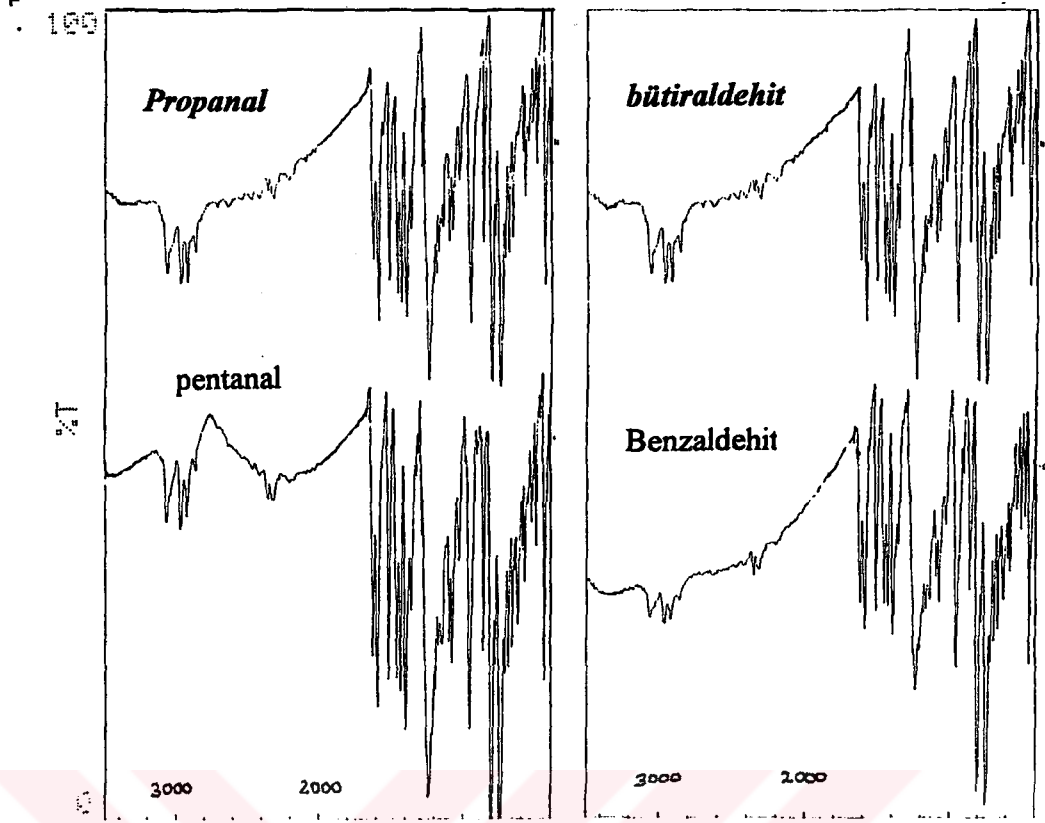
Bu çalışmada kullanılan düz zincirli aldehitlerden propanal, butanal, pentanal ve benzaldehit bileşikleri 2-naftol ile reaksiyona sokulmuş ve 9-alkil [1,2;7,8] dibenzoksanten bileşikleri elde edilmiştir.



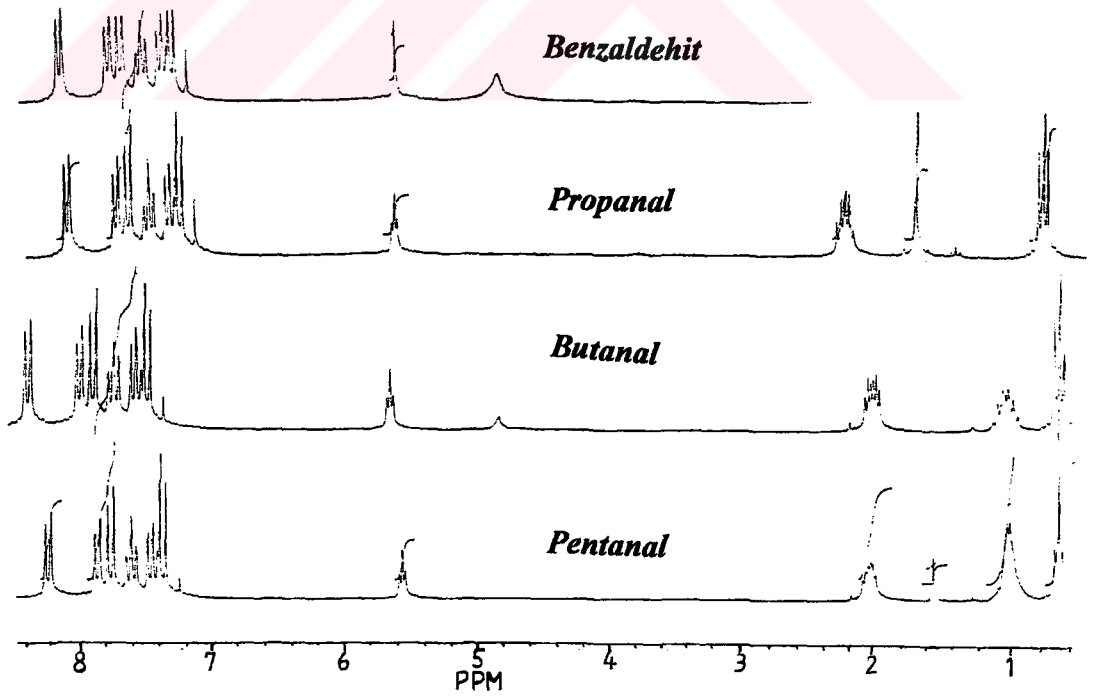
Ürünlerin FT-IR spektrumları (Şekil 4.1)'de verilmiştir. Şekillerden, 3200-3100 cm⁻¹ ve 3000-2900 cm⁻¹'de -C-H (str.), 1260-1040 cm⁻¹'de C-O eterik bağlarına ait pikler görülmektedir.

Bu bileşiklerin ¹H-NMR spektrumlarında (Şekil 4.2) ortak olarak 5.50-5.58 ppm'de H9 protonuna ait bir dublet görülmektedir. Benzaldehit ürünü dışında tüm aldehitlerin, alifatik gruplarına bağlı olmak koşulu ile alifatik protonlara ait bölgede değişik karakterli yapıya uygun (triplet, quartet veya multiplet) pikler görülmektedir.

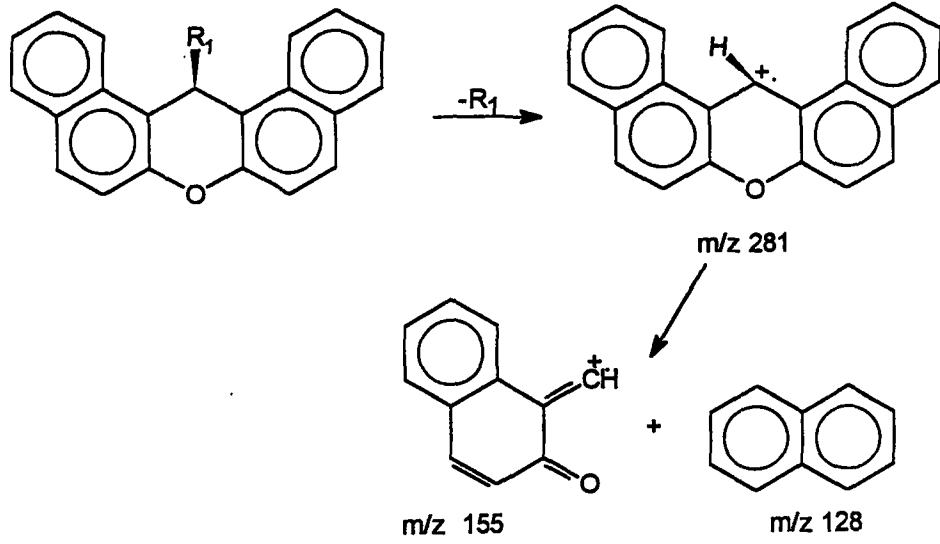
Reaksiyonlar sonucu elde edilen ürünlerin (Şekil 4.3-4.4)'de görülmekte olan kütle spektrumlarından molekül parçalanma biçiminin aşağıdaki şekilde gerçekleştiği anlaşılmış, kaynaklarda bildirilen benzer yapıların parçalanmasına uydukları saptanmıştır. Görüldüğü gibi önce alkil grubu kopmakta ve m/z=281 piki tüm elde edilen ksantenlerde görülmektedir. 9-alkil [1,2;7,8] dibenzoksanten bileşiklerinin kütle spektrumlarından 310, 324, 336 ve 358 molekül iyon piklerinin sırasıyla, propanal, butanal, pentanal ve benzaldehite ait olduğu görülmüştür.



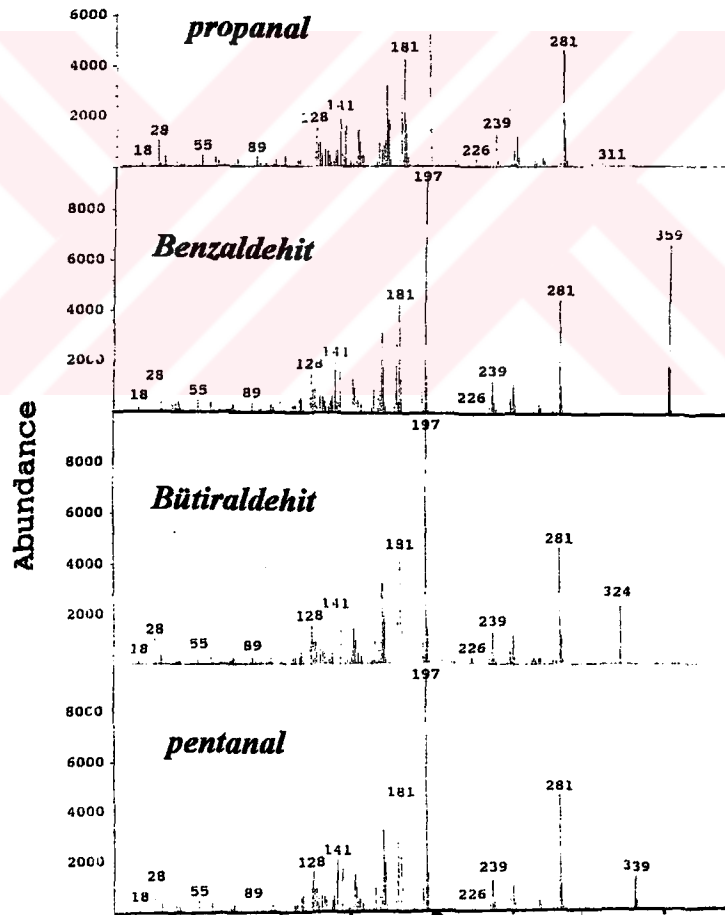
Şekil 4.1 Propanal, Butanal, Pentanal, Benzaldehit ile 2-naftol Reaksiyon Ürünlerinin FT-IR Spektrumları.



Şekil 4.2 Propanal, Butanal, Pentanal, Benzaldehit ile 2-naftol Reaksiyon Ürünlerinin ¹H-NMR Spektrumları.



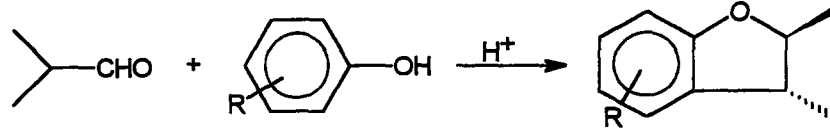
Şekil 4.3. Normal Aldehitler İle 2-Naftol Reaksiyon Ürünlerinin Parçalanma Biçimleri.



Şekil 4.4. Normal Aldehitler İle 2-Naftol Reaksiyon Ürünlerinin Kütle Spektrumları.

4.1.2. α -Dallanmış Aldehitler ile Reaksiyonlar

2-Alkil aldehitlerin fenollerle reaksiyonları çalışılmış olmasına karşın isobütiraldehit [67] dışında, 2-alkil aldehitlerin naftollerle reaksiyonları incelenmemiştir [67]. Tablo 4.2’de görüldüğü gibi izobütiraldehit ile fenoller, kumaran tipi ürünler vermiştir.



Tablo 4.1. 2-Alkil Aldehitler İle Fenolik Bileşiklerin reaksiyonları. (Toluen (riflaks), H_2SO_4 katalizör, 3 saat, aldehit/fenol (1/1)).

Aldehit	Fenol	Ürün	Kaynak
isobütiraldehit	o-kresol	Kumaran	Martini
	m-kresol	“	“
	p-kresol	“	“
	fenol	“	“
	α -naftol	“	“
	β -naftol	Ksanten	Bu çalışma
2-etilheksanal	m-kresol	ürün yok	Martini
3-Metilbütanal	m-kresol	ürün yok	Martini
2-Metil2-bütanal	m-kresol	ürün yok	Martini
2-Fenilpropanal	m-kresol	ürün yok	Martini

Öte yandan diğer dallanmış aldehitlerle daha önce herhangi bir ürün izole edilememiştir. Halbuki, bu tez çalışmasında izobütiraldehit ile 2-naftol arasındaki reaksiyon ürününün dibenzoksanten tipi olduğu saptanmıştır. Ayrıca, diğer aldehitlerin de 2-metilbutanal dışında β -naftolle ksanten türü ürün verdiği ortaya çıkmıştır.

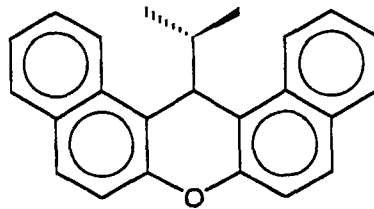
4.1.2.1. İzobütiraldehit İle 2-Naftol Reaksiyonu

2-Naftol ile izobütiraldehit, 1:1, 2:1 oranlarında reaksiyona sokulduğu zaman her iki durumda da ksanten tipi bileşik elde edilmiştir. Deneysel bölümde bahsedilen üç yöntemin kullanılması ile aynı ürün elde edilmiştir.

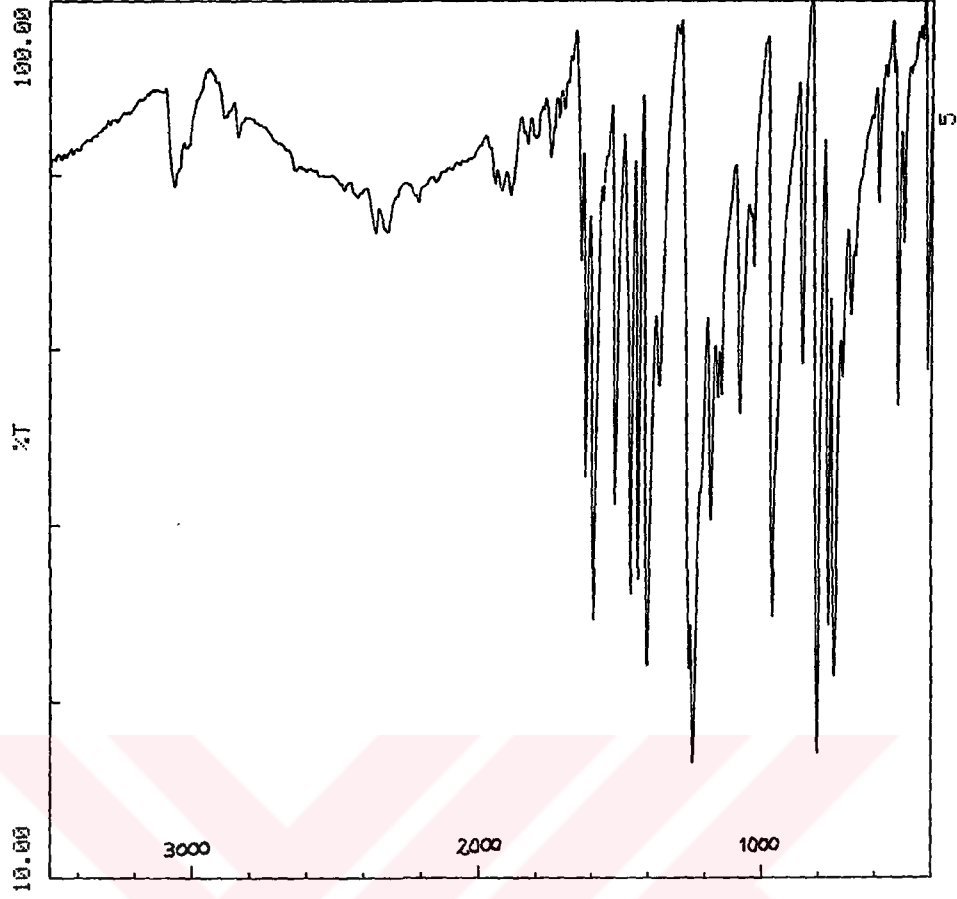
Ürünün yapısı FT-IR, ^1H -NMR ve Mass spektrumu ile aydınlatılmıştır. Ürünün (Şekil 4.5)'da verilmekte olan FT-IR spektrumunda $3050\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H (str.) bantları, 1240 ve 1080 cm^{-1} 'de $=\text{C}-\text{O}-\text{C}$ gruplarına ait bantlar saptanmıştır.

^1H -NMR spektrumunda (Şekil 4.6) H9 ve $-\text{CH}_3$ protonlarına ait dublet pikleri sırasıyla 5.6 ve 0.75 ppm 'de, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ protonuna ait multipliket pik ise 2.15 ppm 'de gözlenmektedir. D_2O değişimi ile elde edilen ^1H -NMR spektrumunda herhangi bir serbest naftol hidroksil, protonu tespit edilememiştir. Bu nedenle isobutiraldehit ile 2-naftol'ün reaksiyon ürünü dibenzoksanten tipi bir yapı olduğu tespit edilmiştir.

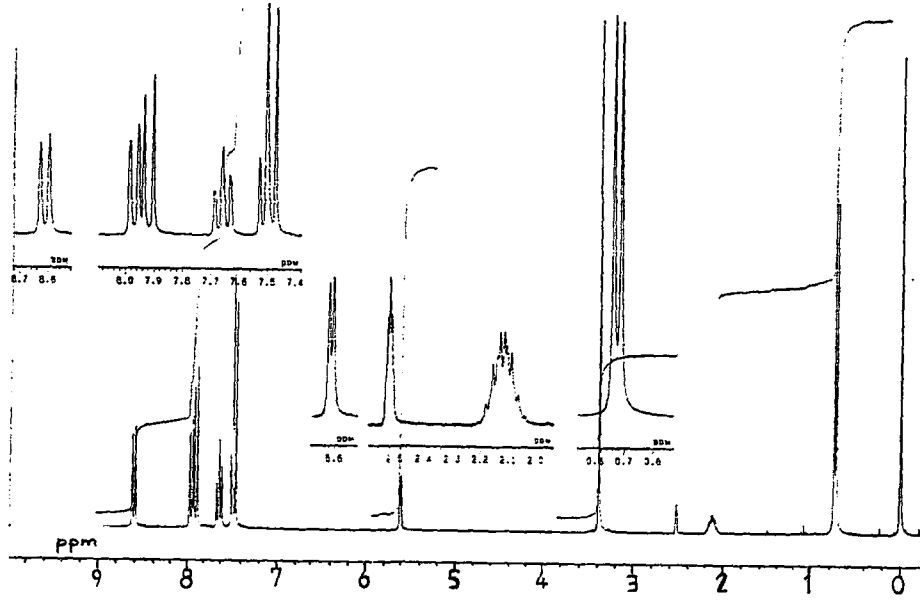
Reaksiyon sonucunda elde edilen ürünün kütle spektrumu (Şekil 4.7)'de görülmektedir. Şekilden elde edilen ürünün molekül iyon M^+ pikinin 324 olduğu görülmektedir. Parçalanma biçimi aşağıda verilen ürün yapısı, kaynaklarda belirtilen benzer yapılara uymaktadır. Bu sentezde yapının aldehit üzerinden reaksiyona girip bis-fenol tipi ara yapı üzerinden 9-isopropil-[1,2;7,8] dibenzoksanten bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir.



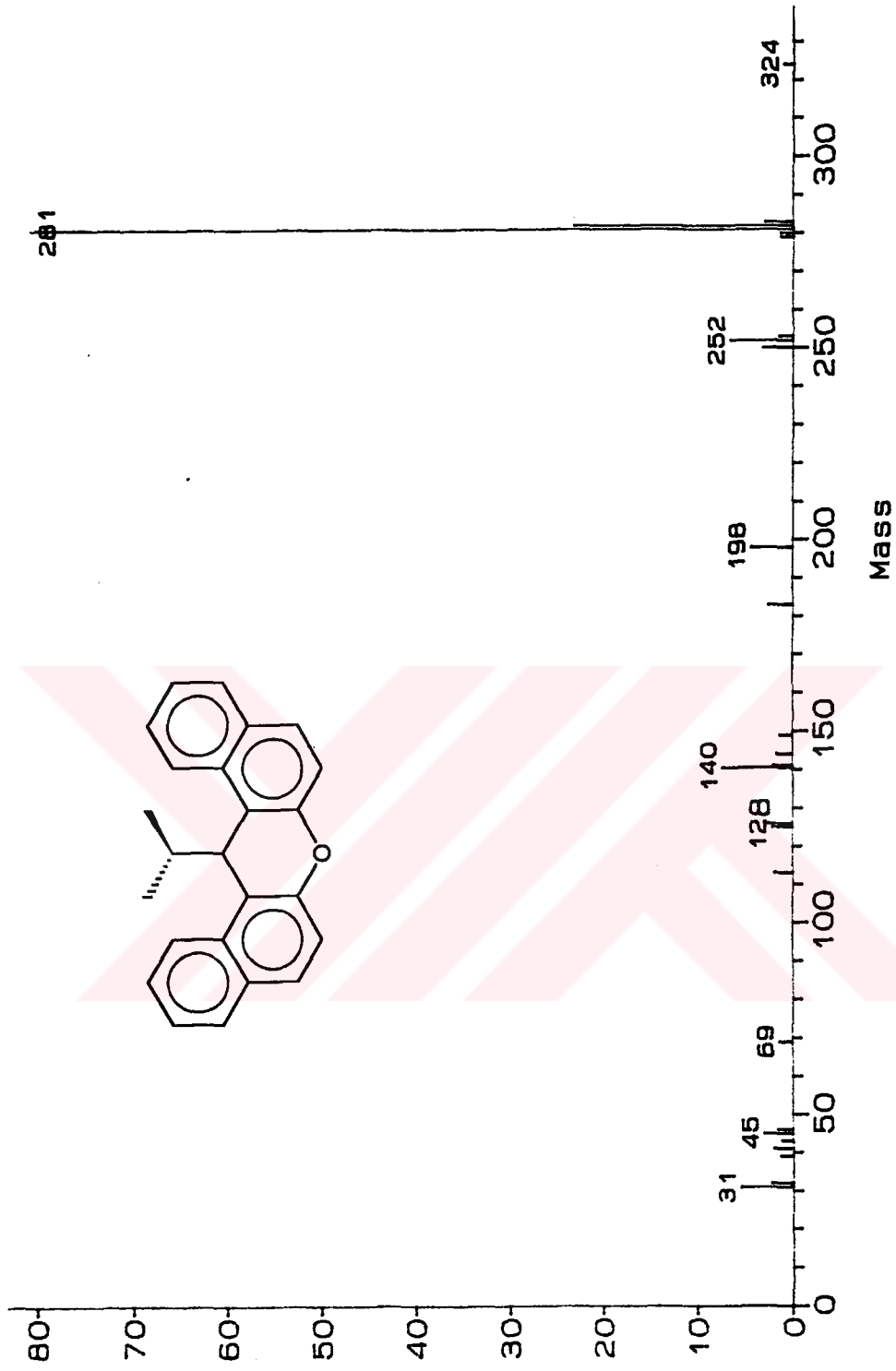
9-isopropil-[1,2;7,8]dibenzoksanten



Şekil 4.5 İsobutiraldehit İle 2-Naftol Reaksiyon Ürününün FT-IR Spektrumu.



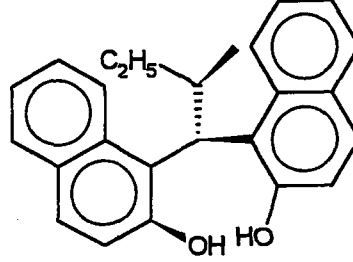
Şekil 4.6 İsobutiraldehit İle 2-Naftol Reaksiyon Ürününün ^1H -NMR Spektrumu



Şekil 4.7 İzobutiraldehit İle 2-Naftol Reaksiyon Ürününün Kütle Spektromu.

4.1.2.2. 2-Metilbutiraldehit ile 2-Naftol Reaksiyonu

2-Metilbütiraldehit ile 2-naftol arasındaki reaksiyon sonucunda 1,1-bis(2-hidroksi-1-naftil)-2-metilbutan elde edilmiştir.

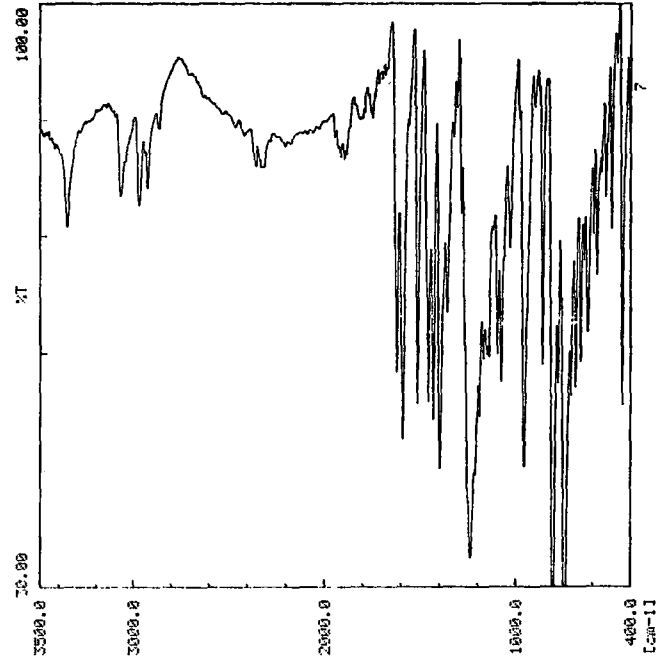


1,1-Bis(2-hidroksi-1-naftil)-2-metilbutan

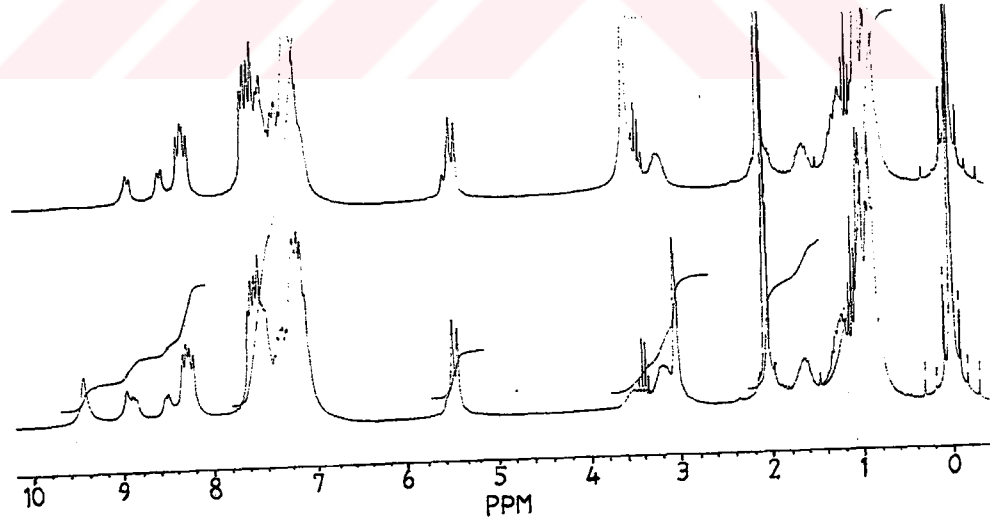
Ürünün FT-IR spektrumu (Şekil 4.8)'da verilmiştir. Bu şekilden fenolik -OH gruplarına ait piklerin 3250 cm^{-1} 'de, alifatik C-H (str.) ve eterik C-O bantlarına ait piklerin ise sırasıyla $2950\text{-}2850$ ve $1260\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ bant aralıklarında belirdiği saptanmıştır.

Elde edilen ürünün $^1\text{H-NMR}$ spektrumundan (Şekil 4.9) yapının bis-fenol tipi olduğu görülmektedir. 9.64 ppm 'de fenolik -OH protonlarına ait piklerin D_2O değişim spektrası ile de doğrulanmaktadır. Spektrumlarda 5.49 ve 3.41 ppm 'de sırasıyla, benzilik -CH protonuna ait dublet ve alifatik -CH'a ait bir quarted piki gözlenmiştir. 2.04 ve 1.1 ppm 'de ise $-\text{CH}_2$ 'ye ait multiplet ve CH_3 'e ait triplet pik saptanmıştır.

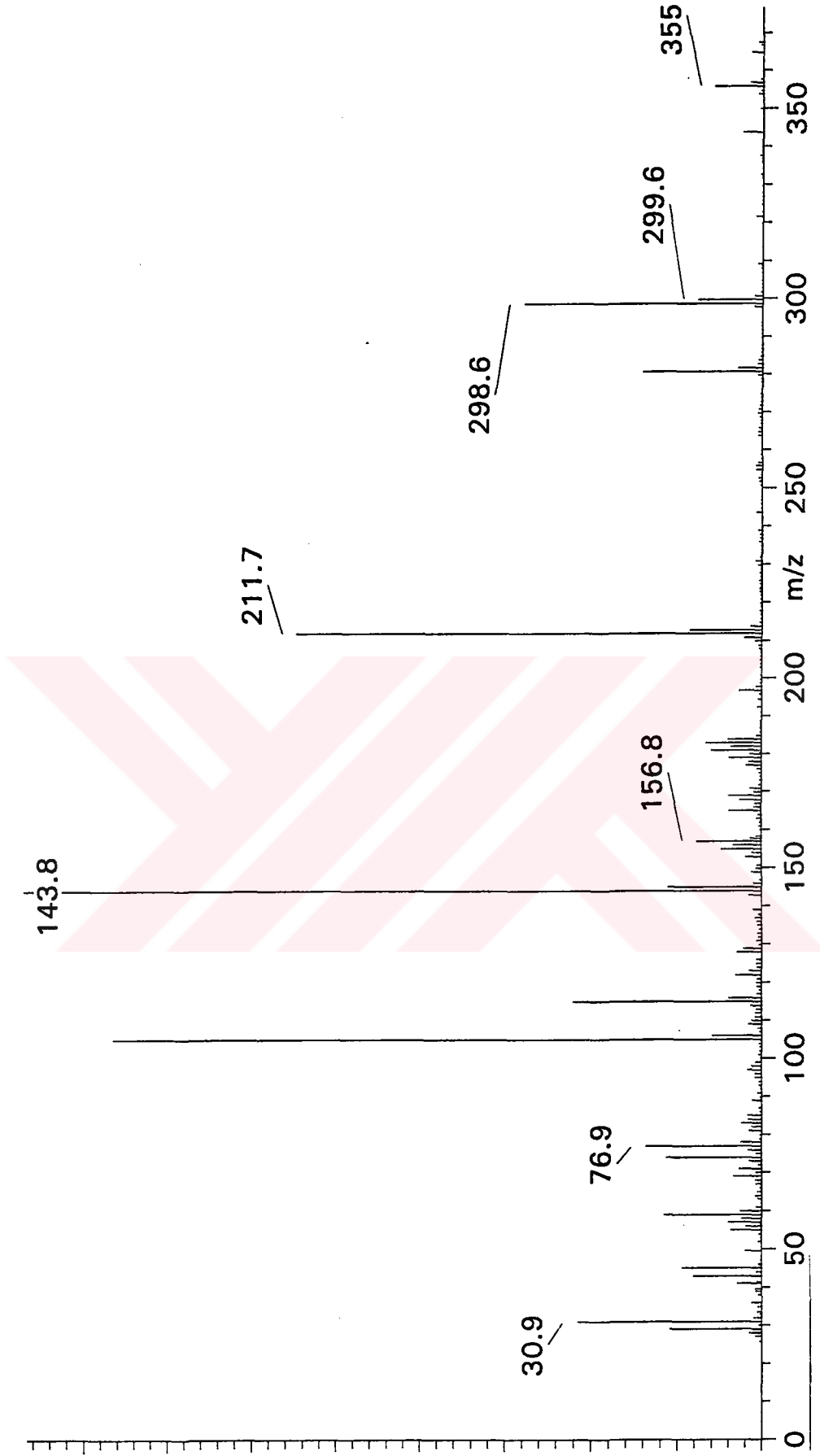
Bu ürünün kütle spektrumundan (Şekil 4.10) bileşiğinin molekül iyon M^+ pikinin 355 olması önerilen yapıyı doğrulamaktadır. Ayrıca, bileşiğin parçalanması sırasında gözlenen (M-57) 299.6 pikinin alifatik yapının kopması sonucu oluşan ara yapının ağırlığı, $m/z\ 143.8$ ise naftol bileşiğinin M^+ iyon pikidir. Parçalanma modeli diğer yapılarla benzerlik göstermektedir.



Şekil 4.8 2-Metilbutiraldehit İle 2-Naftol Reaksiyon Ürününün FT-IR Spektrumu.



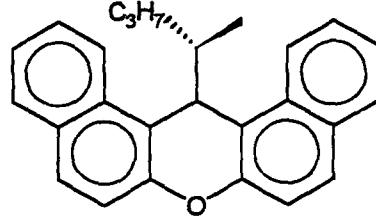
Şekil 4.9 2-Metilbutiraldehit İle 2-Naftol Reaksiyon Ürününün ¹H-NMR Spektrumu



Şekil 4.10 2-Metilbutiraldehit ile 2-Naftol Reaksiyon Ürünü'nün Kütle Spektromu

4.1.2.3. 2-Metilpentanal ile 2-Naftol Reaksiyonu

2-Metilpentanal ile 2-naftol asit ortamda kondenzasyona girerek 9-(2-metilbütül) [1,2;7,8] dibenzoksanten bileşiği oluşmuştur.

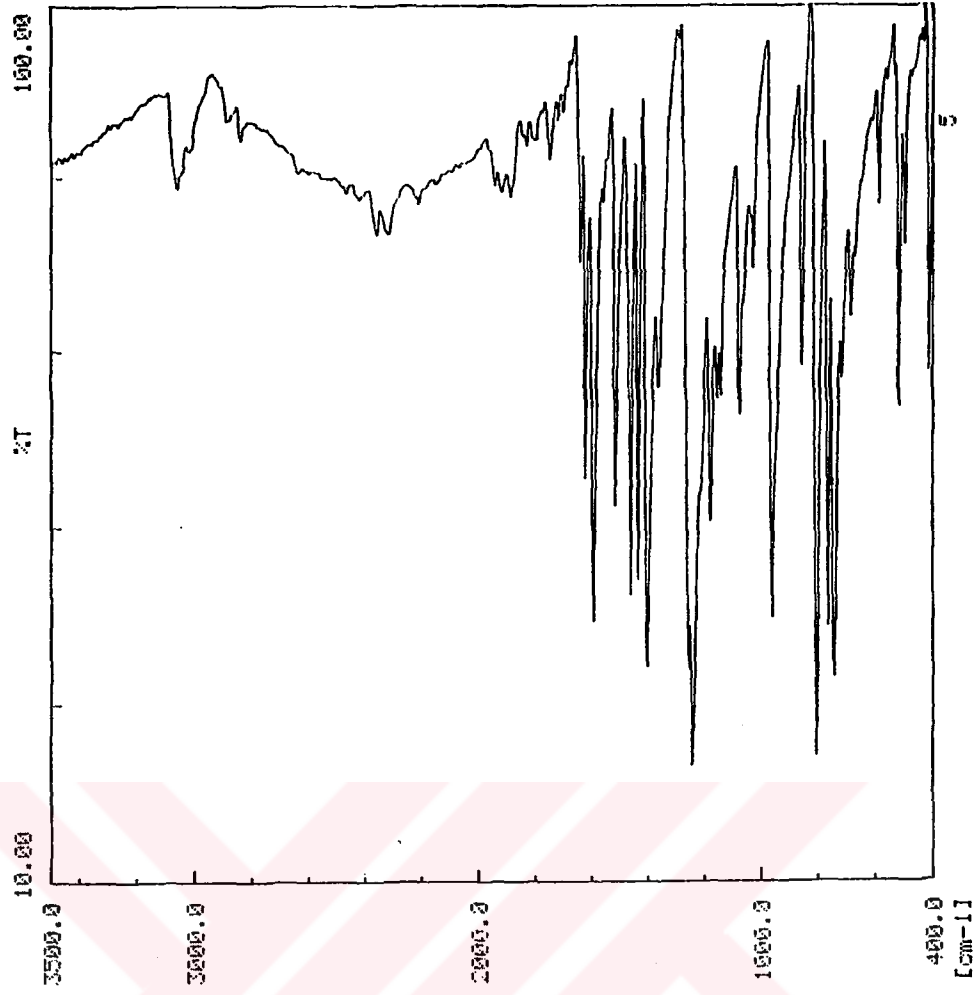


9-(2-metilbutil)[1,2;7,8]dibenzoksanten

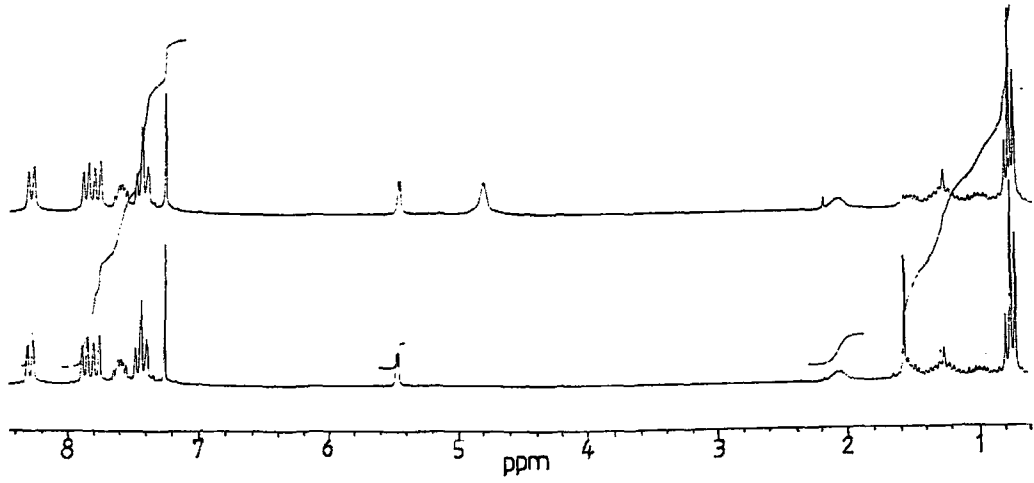
Ürünün FT-IR spektrumu (Şekil 4.11)'de verilmiştir. Bu şekilden alifatik C-H (str.) ve C-O (str.) bantlarına ait piklerin sırasıyla $2950-2850\text{ cm}^{-1}$ ve $1260-1200\text{ cm}^{-1}$ bant aralıklarında görülmektedir..

Elde edilen ürünün $^1\text{H-NMR}$ spektrumundan (Şekil 4.12)'de 5.5 ppm'de benzilik -CH protonuna ait dublet ve alifatik bölgede triplet ve multiplet pikler saptanmıştır. D_2O değişimi ile yapılan proton-NMR analizinde herhangi bir serbest naftol hidroksisi tespit edilememiştir.

Bu ürünün kütle spektrumunu (Şekil 4.13)'de bileşiğin molekül iyon M^+ pikinin 352 olması önerilen yapıyı doğrulamaktadır. Bileşiğin parçalanması sırasında açığa çıkan ara yapıların molekül ağırlıkları sırasıyla ($\text{M}-71$) 281 ve $m/z=252$ 'dir. Parçalanma modeli diğer yapılarla benzerlik göstermektedir..



Şekil 4.11 2-Metilpentanal İle 2-Naftol Reaksiyon Ürününün FT-IR Spektrumu



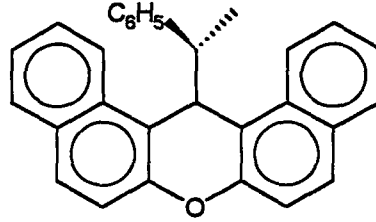
Şekil 4.12 2-Metilpentanal İle 2-Naftol Reaksiyon Ürününün ¹H-NMR Spektrumu



Şekil 4.13 2-Metilpentanal İle 2-Naftol Reaksiyon Ürününün Kütle Spektrumu

4.1.2.4. Hidratropaldehit ile 2-Naftol Reaksiyonu

2-Fenilpropanal ile 2-naftol asit ortamda kondenzasyon reaksiyonuna girerek 9-(α -metilbenzil) [1,2;7,8] dibenzoksanten oluşturmıştır.

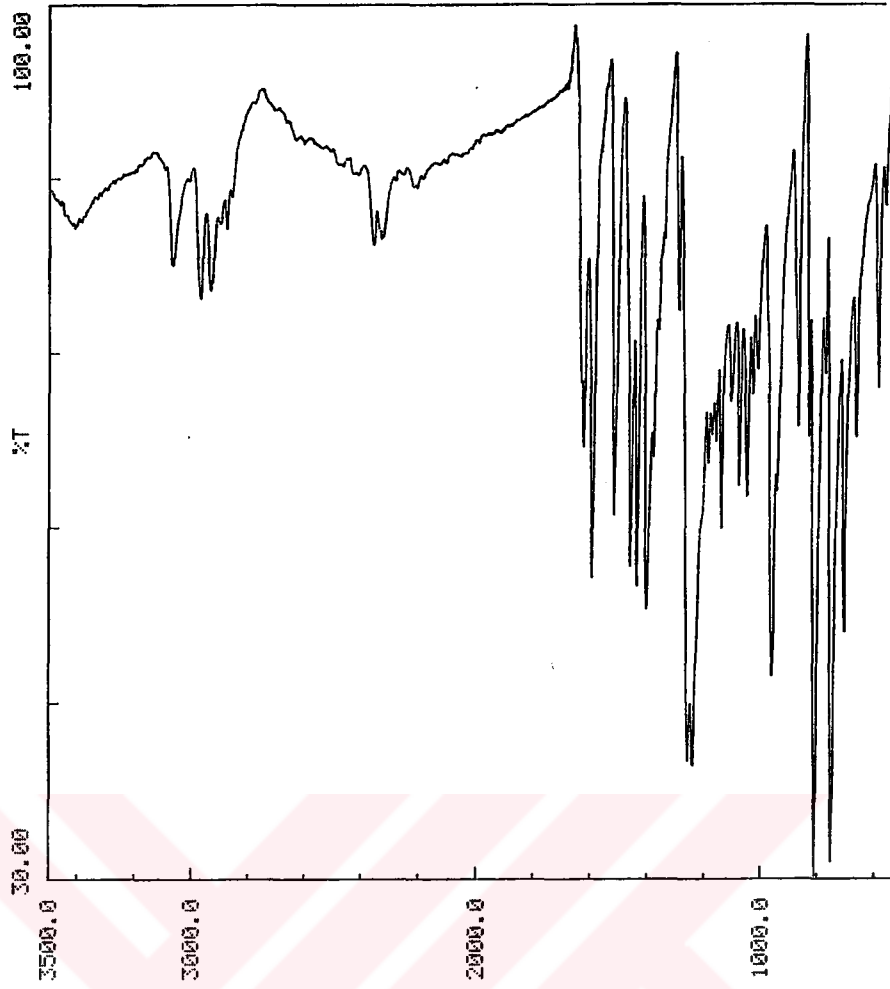


9-(α -metilbenzil) [1,2;7,8] dibenzoksanten

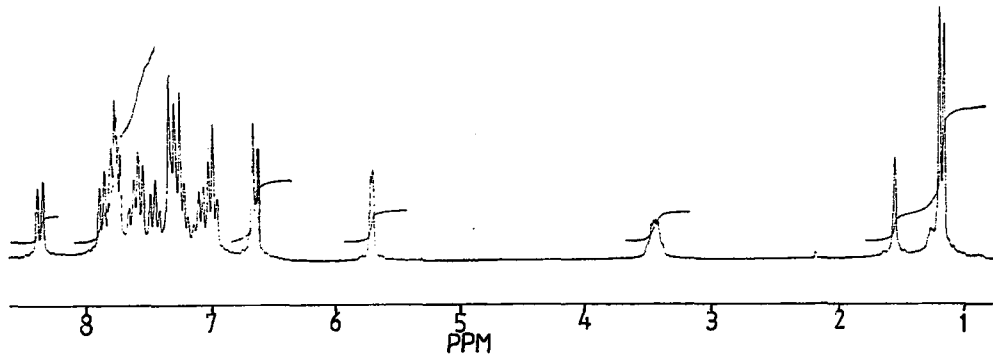
Ürünün analizinde kullanılan FT-IR spektrumu (Şekil 4.14)'de verilmiştir. Bu şekilden $2950-2850\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik (str.) bantlarına ait pikler, 1260 ve 1140 cm^{-1} 'de C-O bükülme bantlarına ait pikler görülmektedir.

Elde edilen ürünün $^1\text{H-NMR}$ spektrumundan (Şekil 4.15) diğer 2-alkil dallanmış aldehytlerde gözleendiği gibi 5.5 ppm 'de tipik benzilik -CH ve 1.1 ppm 'de CH_3 'e protonlarına ait birer dublet ve 2.1 ppm 'de -CH'a ait bir multiplet piklerinin varlığı saptanmıştır. D_2O değişimi uygulanan proton -NMR analizinde diğer dibenzoksanten yapılarında olduğu gibi herhangi bir serbest naftol hidroksil protonu tespit edilememiştir.

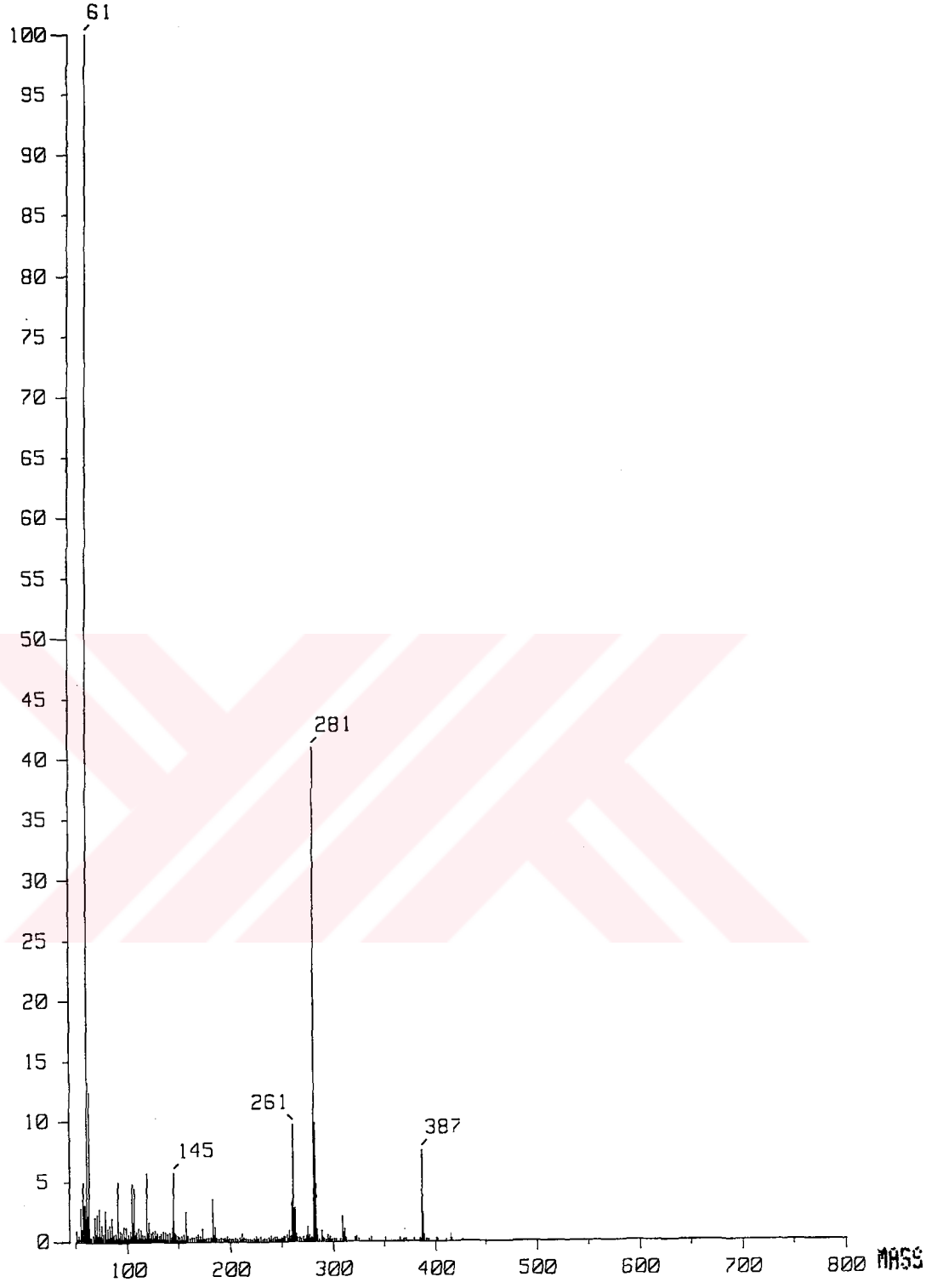
Bu ürünün kütle spektrumundan (Şekil 4.16) bileşiğin molekül iyon piki M^+ 386 olarak saptanmıştır. Şekilde görülen (M-105) piki 281 ve $m/z=252$ piki tipik dibenzoksanten pikleridir. Parçalanma modeli diğer yapılarla uygunluk göstermektedir.



Şekil 4.14 Hidratropaldehit İle 2-Naftol Reaksiyon Ürününün FT-IR Spektrumu



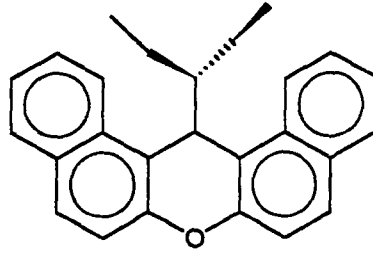
Şekil 4.15 Hidratropaldehit İle 2-Naftol Reaksiyon Ürününün ¹H-NMR Spektrumu



Şekil 4.16 Hidratropaldehit İle 2-Naftol Reaksiyon Ürününün Kütle Spektrumu

4.1.2.5. 2-Etilbütiraldehit ile 2-Naftolün Reaksiyonu

2-Etilbütiraldehit ile 2-Naftol, asit ortamda kondenzasyon reaksiyonuna girerek 9-(1-etilpropil) [1,2;7,8] dibenzoksanten bileşiği elde edilemiştir.

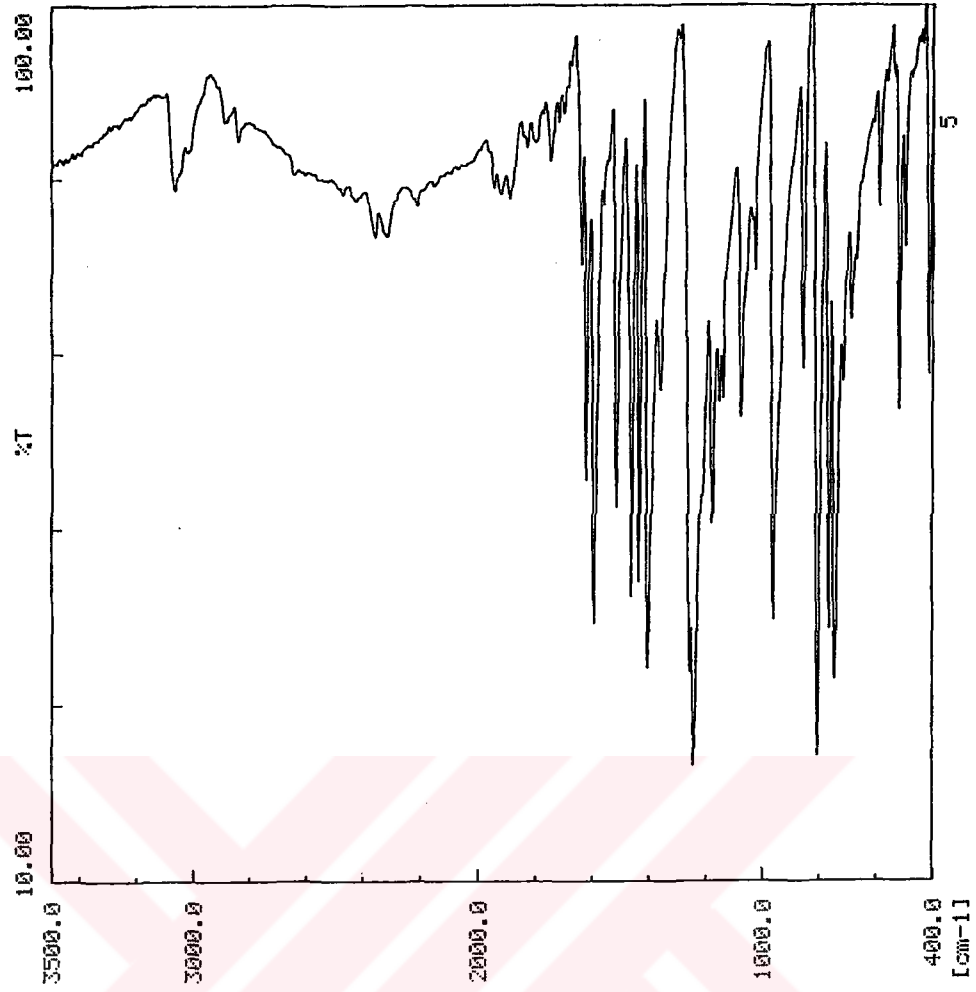


9-(1-etilpropil) [1,2;7,8] dibenzoksanten

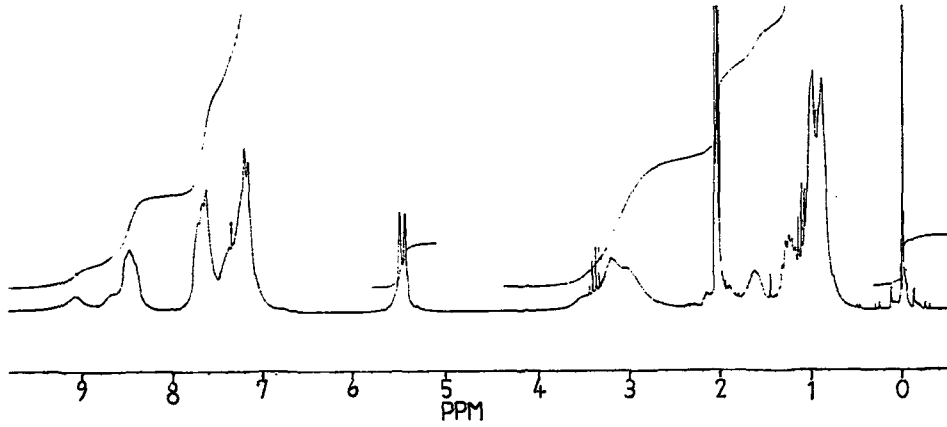
Bu ürünün FT-IR spektrumu (Şekil 4.17)'de görülmektedir. Bu şekilden, diğer yapılarda da saptandığı gibi, $2950-2850\text{ cm}^{-1}$ bant aralığında alifatik karbonlara ait (str.) pikler ile 1260 cm^{-1} 'de C-O (str.) pikleri gözlenmiştir.

Elde edilen ürünün $^1\text{H-NMR}$ spektrumundan (Şekil 4.18)'da diğer 2-alkil dallanmış aldehitlerde gözlemlendiği gibi 5.5 ppm 'de tipik benzilik -CH protonuna ait bir dublet, 1.2 ppm 'de CH_2 'ye ait bir multipler, 1.4 ppm 'de -CH'a ait bir multipler ve 1.04 ppm 'de CH_3 protonuna ait bir triplet pikinin varlığı saptanmıştır. D_2O değişimi uygulanan proton -NMR analizinde diğer dibenzoksanten yapılarında olduğu gibi herhangi bir serbest naftol hidroksil protonu tespit edilememiştir.

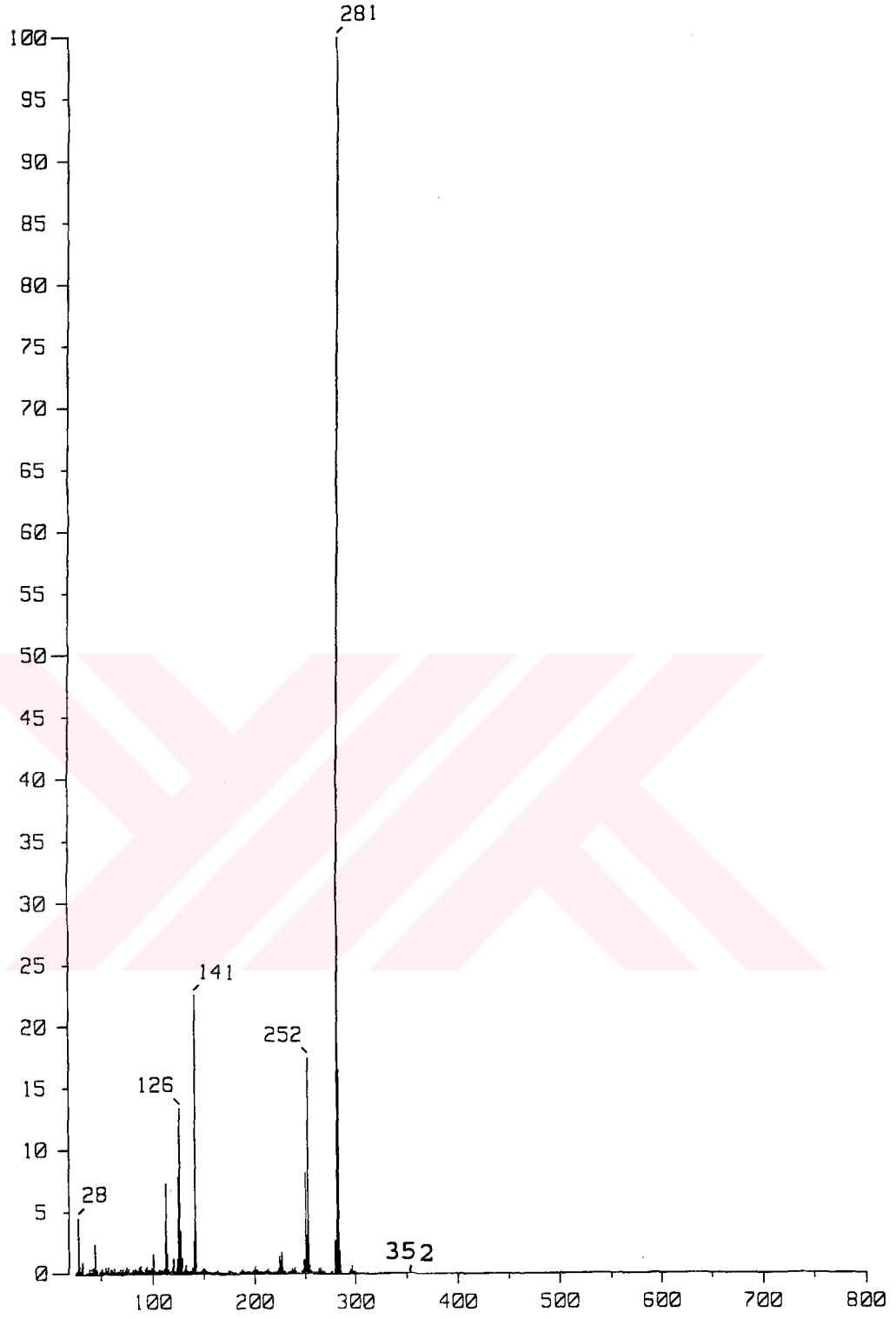
Bu ürünün kütle spektrumundan (Şekil 4.19) bileşiğin molekül iyon piki M^+ 352 olarak saptanmıştır. Şekilde görülen (M-71) piki 281 ve $m/z=252$ piki tipik dibenzoksanten pikleridir. Parçalanma modeli diğer yapılarla uygunluk göstermektedir. Tüm 2-alkil dallanmış aldehitlerde ilk önce dibenzoksanten yapısına 9- konumunda substitüe olmuş alkil grubu parçalanma anında yapıdan ayrılmaktadır. Böylece tüm kütle spektrumlarında 281 dibenzoksanten yapısına ait iyon piki tespit edilmektedir.



Şekil 4.17 2-Etibutiraldehit İle 2-Naftol Reaksiyon Ürününün FT-IR Spektrumu



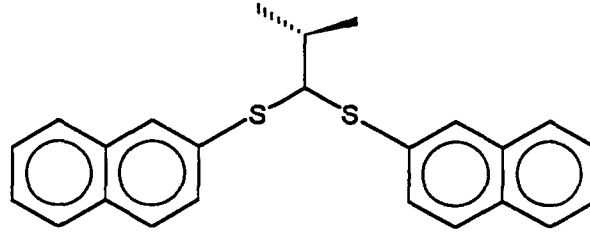
Şekil 4.18 2-Etibutiraldehit İle 2-Naftol Reaksiyon Ürününün ^1H -NMR Spektrumu



Şekil 4.19 2-Etbutiraldehit İle 2-Naftol Reaksiyon Ürününün Kütle Spektrumu

4.1.2.6. İsobütiraldehit ile 2-Tiyonaftolün Reaksiyonu

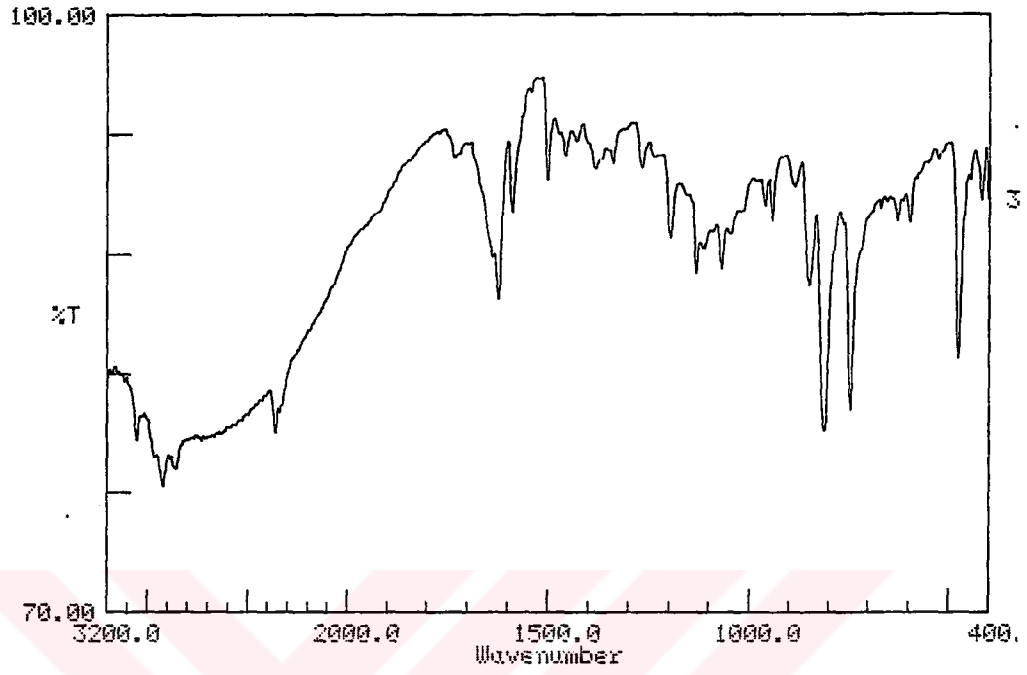
İsobütiraldehit ile 2-Tiyonaftol, asit ortamda kondenzasyon reaksiyonuna girerek 1,1-Di(2'-naftiltiyo)-2-metilpropan bileşiği elde edilmiştir.



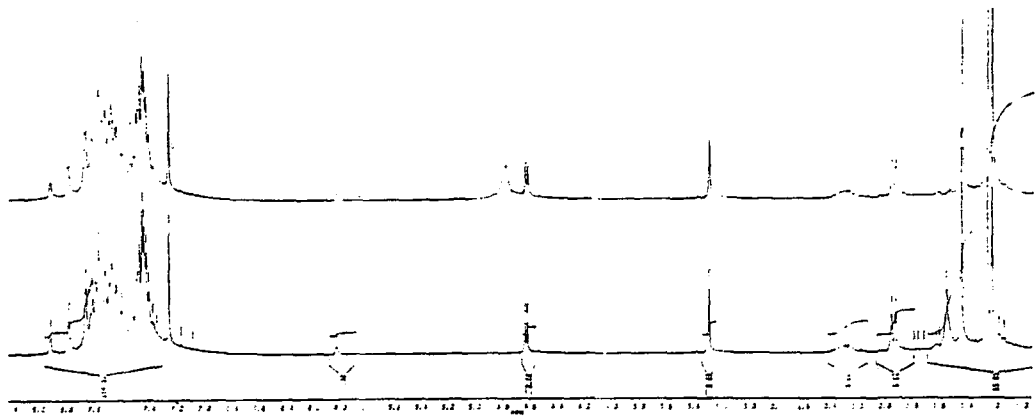
1,1-Di(2'-naftiltiyo)-2-metilpropan

Bu ürünün FT-IR spektrumunda (Şekil 4.20)'de yapının bir tiyo asetal yapısında olduğu ve herhangi bir serbest SH ve C=O bantları tespit edilemediği zaman düşünülmüştür. Ayrıca S atomunun O atomundan daha fazla elektronegatif olduğundan karbonil bileşikleriyle kolayca asetalleşme verebilmektedir. FTIR spektrumunda 2950-2850 cm^{-1} 'de alifatik (str.) bantlarına ait pikler ve 1240- 1120 cm^{-1} 'de C-S etkileşimlerine ait pikler görülmektedir. Elde edilen ürünün $^1\text{H-NMR}$ spektrumundan (Şekil 4.21)'de 1.21 ppm'de CH_3 protonlarına ait dublet pik, 2.29 ppm'de -CH- protonlarına ait bir multiplet pik, 4.63 ppm'de S-CH-S protonuna ait pik ve aromatik protonlara ait 7.2-7.8 ppm'lerde pikler gözlenmektedir.

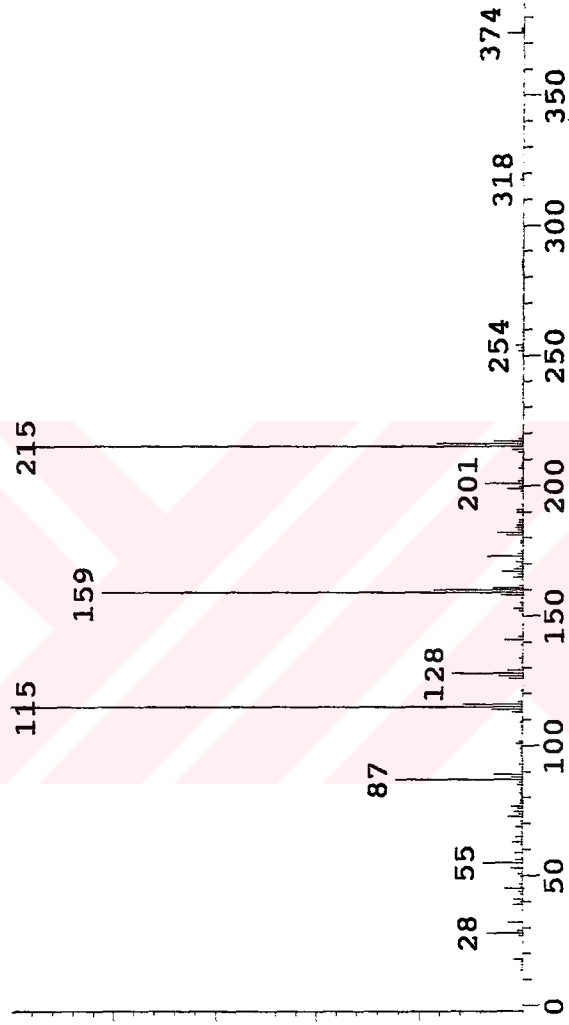
Bu ürünün kütle spektrumundan (Şekil 4.22) bileşiğin molekül iyon piki M^+ 374 olarak saptanmıştır. Şekilde görülen (M-56) piki 318; alifatik grubun parçalanmasından sonra iki naftiltiyo grubu birleşerek dinaftilditiyo yapısını oluşturur.



Şekil 4.20 İsobutiraldehit İle 2-Tiyonaftol Reaksiyon Ürününün FT-IR Spektrumu



Şekil 4.21 İsobutiraldehit İle 2-Tiyonaftol Reaksiyon Ürününün ^1H -NMR Spektrumu



Şekil 4.22 İsobutiraldehit ile 2-Tiynonafol Reaksiyon Ürününün Kütle Spektrumu

4.1.2.7. 2,3-Dihidroksinaftalen İle Hidratropaldehitin Reaksiyonu

Hidratropaldehit ile 2,3-dihidroksinaftalen kondenzasyon reaksiyonu sonucu oligomerler ve çözünmeyen polimerler ele geçmiştir.

4.1.2.8. 2,7-Dihidroksinaftalen İle Hidratropaldehitin Reaksiyonu

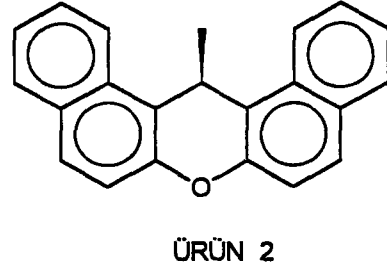
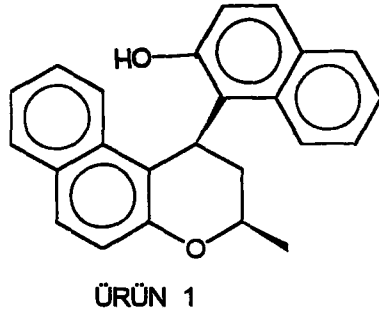
2,3-Dihidroksinaftalen bileşiğinde olduğu gibi, 2,7-Dihidroksinaftalen bileşiği de hidratropaldehit arasındaki kondenzasyon reaksiyonu sonucu yine bir polimer elde edilmiştir.

4.1.2.9. Asetaldehit ile 2-Naftol Reaksiyonları

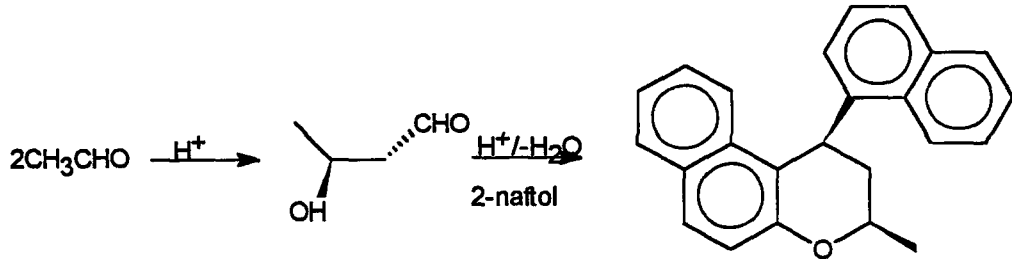
Whitesides ve arkadaşları [66], 1981 yılında, 2-naftol ile asetaldehit arasındaki reaksiyonun daha önceleri öne sürülen [66] şekilde yürümediğini, dibenzoksanten bileşiğinin oluşamayacağını, ortaya çıkan ürünün asetaldehitin ortamda oluşan aldolü ile 2-naftol arasındaki kondenzasyondan ileri gelen 2-metil-4-(2-hidroksi-1-naftil) benzo [d] kroman bileşiği olduğunu ileri sürmüştür. Bu düşünceden yola çıkılarak, asit ortamda gerçekleştirilen bir seri reaksiyon sonucunda Tablo 4.1'de verilen ürünler ele geçirilmiştir.

Tablo 4.2. Asetaldehit- 2-Naftol Reaksiyonları

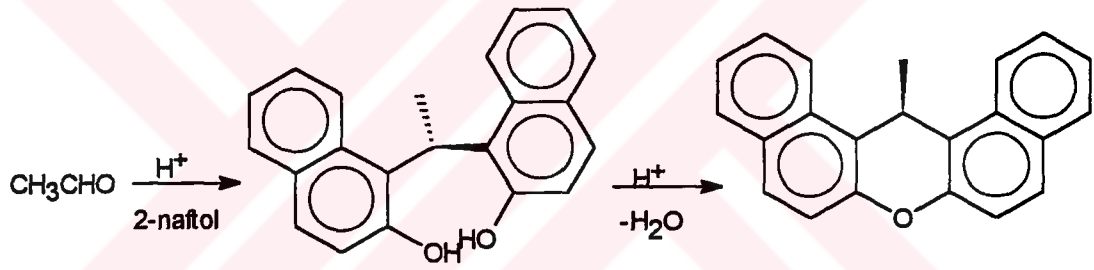
Çözücü	Aldehit/Naftol.	Sıcaklık °C	Katalizatör	Süre (saat)	Ürün	Kaynak
Etanol	1:1	78	HCl	18	I	[66]
Benzen	1:1	78	HCl	8	I+II	Bu çalışma
Asetikasit	1:1	24	HCl, H ₂ SO ₄	12	II	Bu çalışma
Asetikasit	1:2	24	HCl, H ₂ SO ₄	12	II	Bu çalışma
Asetik asit	1:3	24	HCl	4	II	Bu çalışma
Etanol *	1:1	78	HCl	72	II	[66]



ÜRÜN I için öne sürülen reaksiyon mekanizması;



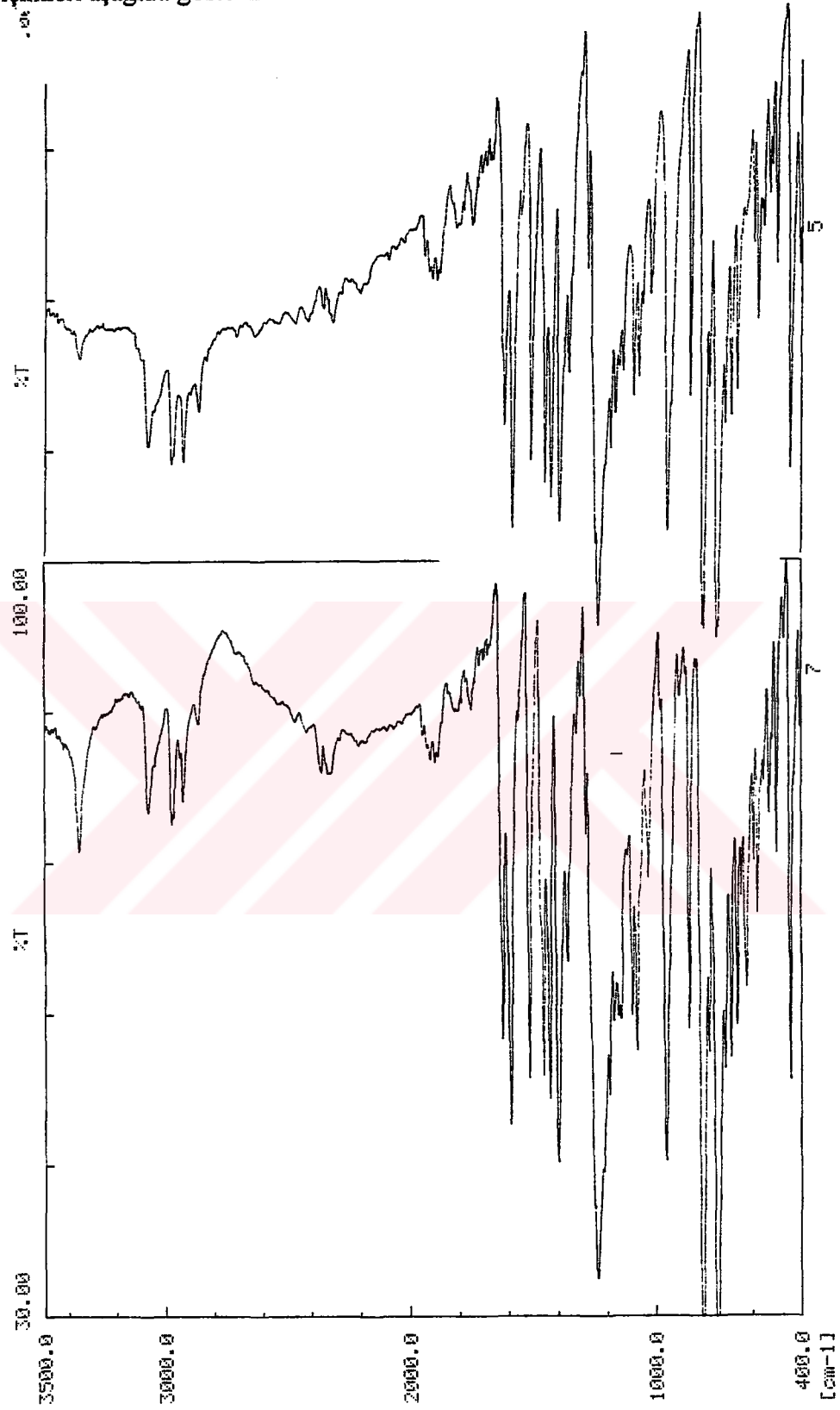
ÜRÜN II için öne sürülen reaksiyon mekanizması;



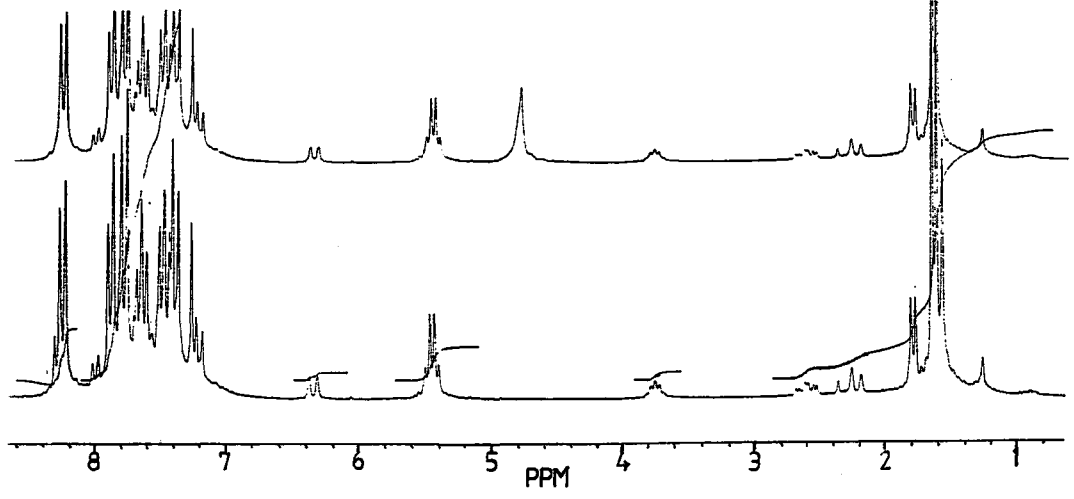
Elde edilen ürünlerin FT-IR spektrumları (Şekil 4.23a-b)'de verilmiştir.

İki ürünün FT-IR spektrumlarından gözlenen en büyük farklılık ürün I yapısındaki naftolün -OH (str.) bantlarına ait piklerin 3400-3500 cm⁻¹'de görülmesidir. Ürün II'nin spektrumunda naftol -OH bantları görülmemektedir. Ürün I'in (Şekil 4.24a)'de verilen ¹H-NMR spektrumunda, naftolün -OH protonuna ait singlet D₂O değişimi ile tespit edilmiştir. Benzilik protonuna ait dublet, H_A, H_B ve H_C protonlarına ait pikler ile CH₃ protonuna ait bir dublet piki, sırasıyla, 8.32 , 6.36, 3.68, 2.54, 2.18 ve 1.8 ppm'lerde görülmektedir. Ürün II'nin, (Şekil 4.24b)'te verilen ¹H-NMR spektrumunda ise 5.42 ppm'de tipik bir benzilik protonuna ait bir kuartet piki ve 1.6 ppm'de CH₃ protonuna ait bir dublet görülmektedir. Naftol OH'ına ait 8.32 ppm'de herhangi bir pik tespit edilememiştir. Bu ürünlerin kütle spektrumlarından (Şekil 4.25a-

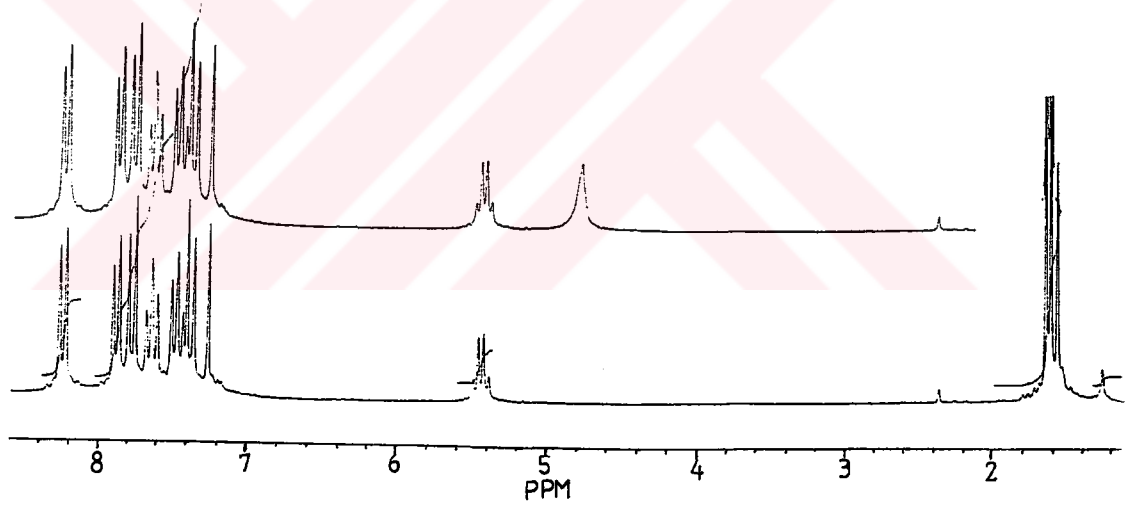
b) sırası ile molekül iyon M^+ piklerinin 296 ve 340 olduğu görülmekte ve parçalanma biçimleri aşağıda gösterilmektedir.



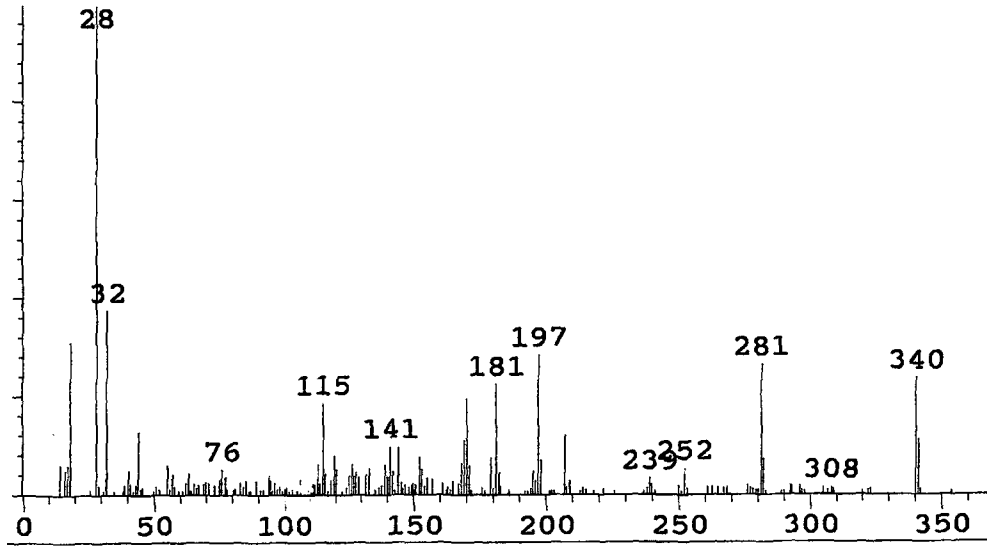
Şekil 4.23a-b. Asetaldehit İle 2-naftol Reaksiyon Ürünlerinin FT-IR Spektrumu



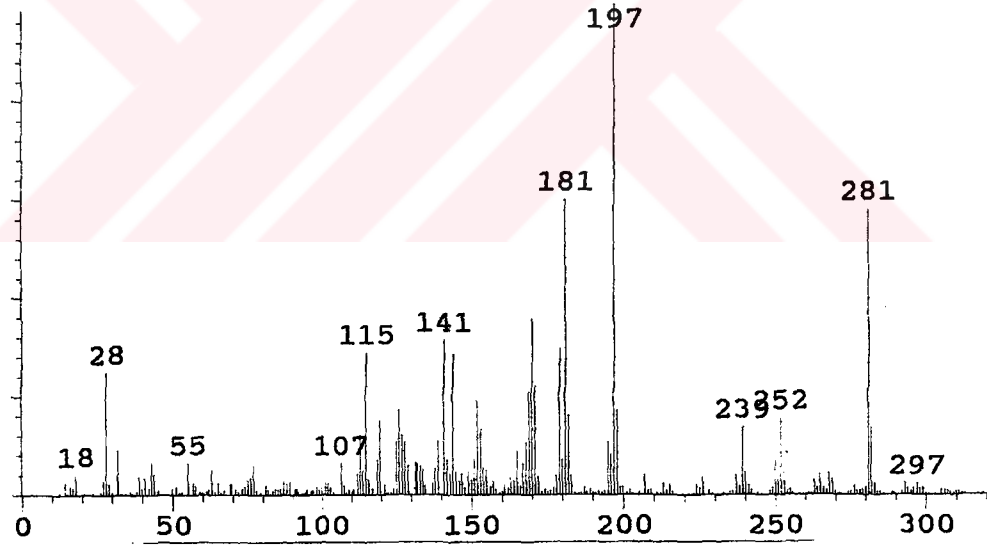
Şekil 4.24a Asetaldehit İle 2-naftol Reaksiyon Ürünlerinin ^1H -NMR Spektrumu



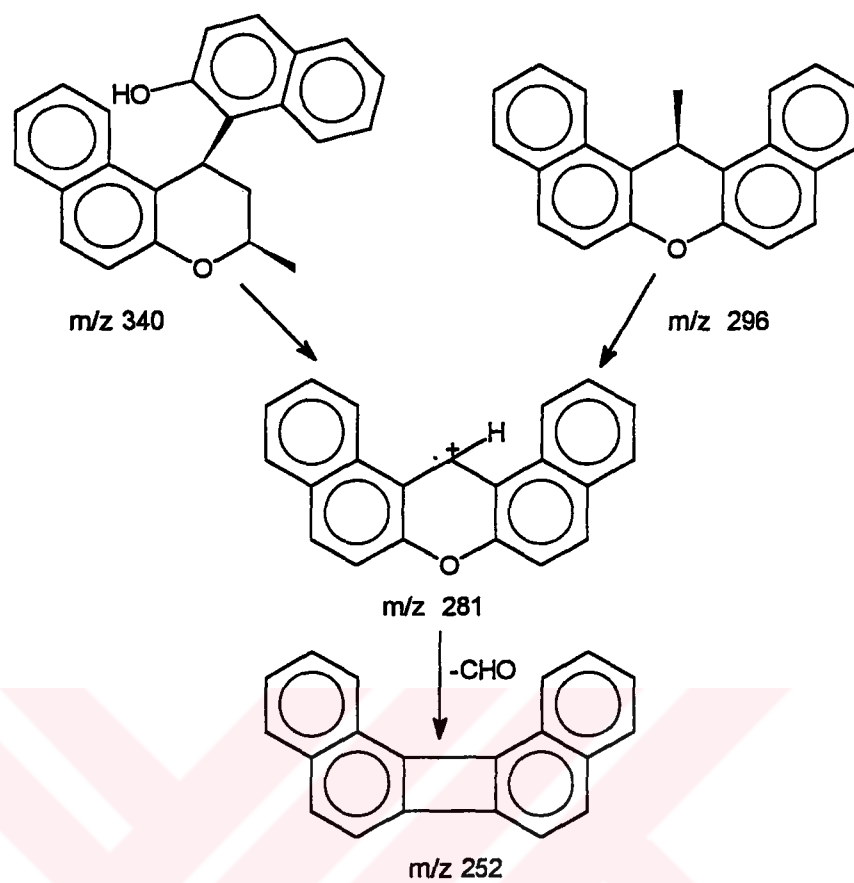
Şekil 4.24 b. Asetaldehit İle 2-naftol Reaksiyon Ürünlerinin ^1H -NMR Spektrumu



Şekil 4.25a Asetaldehit İle 2-naftol Reaksiyon Ürünlerinin Kütle Spektrumu



Şekil 4.25 : b. Asetaldehit İle 2-naftol Reaksiyon Ürünlerinin Kütle Spektrumu



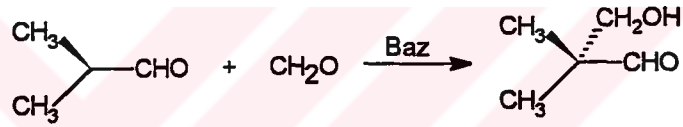
4.2. Monometilol Aldehitlerin Naftollerle Reaksiyonları

4.2.1. Monometilol Aldehitlerin Sentezi

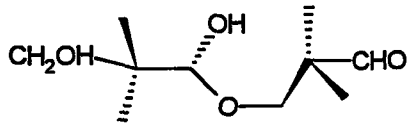
2-Alkil dallanmış aldehitler zayıf bazik koşullarda formaldehit ile çapraz aldol kondenzasyonu gerçekleştirerek monometilol aldehitler sentezlenebilir. Çapraz aldol kondenzasyonu sırasında formaldehit:2-alkil dallanmış aldehit oranı, 1-1.3:1 oranında tutulmuştur.

4.2.1.1. İsobütiraldehit Monometilol Sentezi

En basit 2-alkil dallanmış aldehit olan isobütiraldehitin formaldehit ile zayıf bazik ortamda çapraz aldol reaksiyonu sonucu 2,2-dimetil-3-hidroksipropanal elde edilmiştir [68].

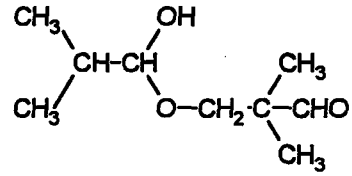


Reaksiyonlarda katalizör olarak, K_2CO_3 veya Et_3N kullanılmış ve elde edilen ürün vakum damıtması ile saflaştırılmıştır. Çeşitli spektroskopik yöntemlerle gerçekleştirilen analizlerde monometilol aldehitin saf olmadığı saptanmıştır. Üründeki safsızlıklar, isobütiraldehitin monometilolünün, isobütiraldehit ve formaldehit ile yapmış olduğu asetal bileşikleridir. Vakum destilasyonu sonrası ilk 15 dakika içinde % 85-87 miktarında 2,2-dimetil-3-hidroksipropanal bileşiği GC-MS analizinde saptanabilmektedir. Bu süre sonrasında 30 dakikalık periodlarla alınan örneklerin GC-MS ve ^1H -NMR analizlerinde isobütiraldehit monometilolün kararlı kalamadığı ve farklı asetallere dönüştüğü saptanmıştır. Kaynaklardaki verilere göre bu reaksiyon sonucunda oluşabilecek asetaller aşağıda gösterilmiştir. Deney sonuçlarından, kaynaklarda belirtilen A,B,C,D ve F yapılarının, reaksiyonlar sonucu oluşan ürünler arasında bulunduğu GC-MS analizlerinden saptanmıştır. Kaynaklarda bildirilen E bileşiğine ürünler arasında rastlanılmamıştır. Ürünler arasında bulunan asetallerin GC-MS analizlerinden hesaplanan verimleri A, B, C, D ve F bileşikleri sırasıyla, % 65, %18, %11, % 3.5, % 2.5'dir.



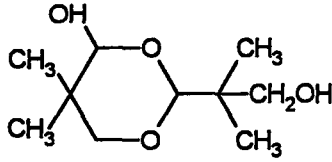
A

Monometilol + Monometilol



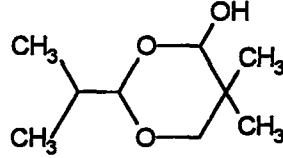
B

Monometilol + Monometilol

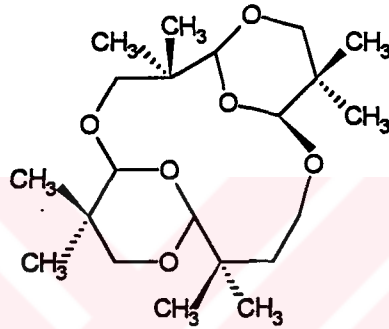


C

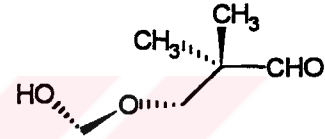
Monometilol + monometilol



D; Monometilol + aldehit



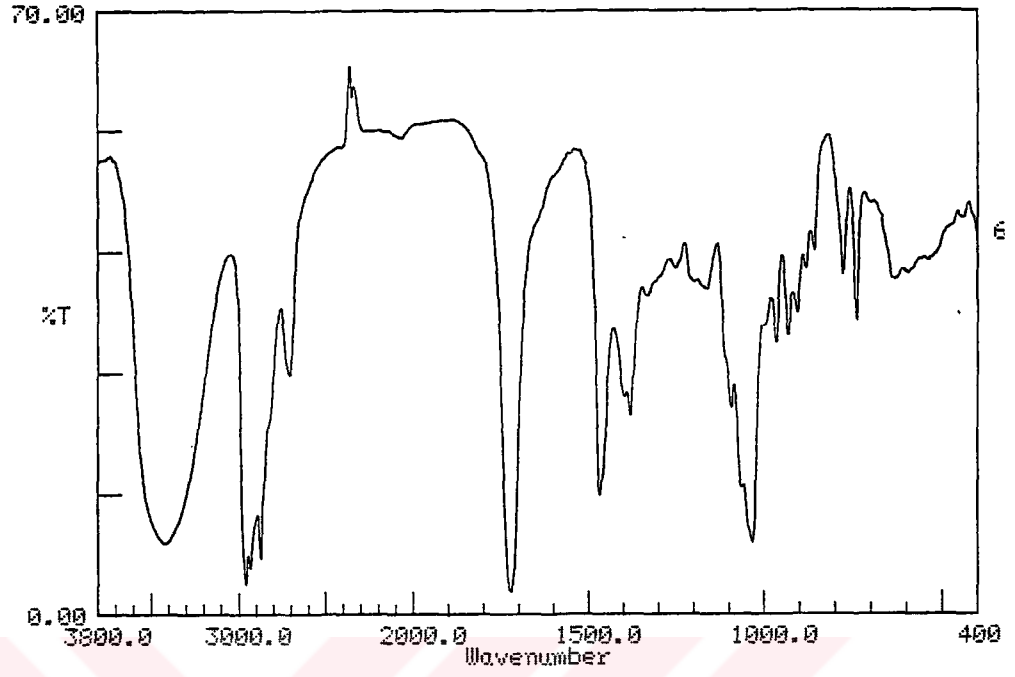
E



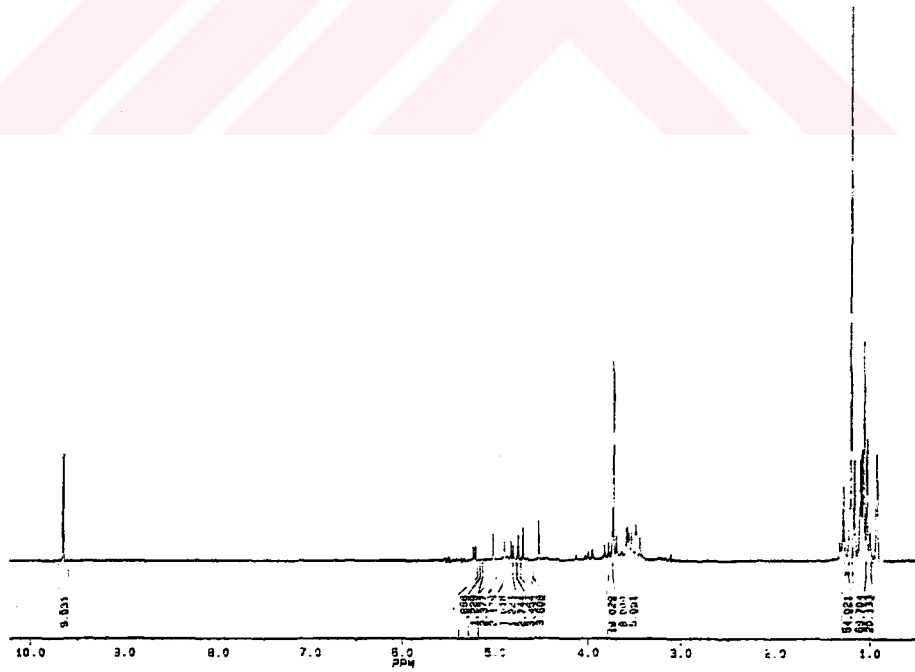
F

F; Monometilol + formaldehit

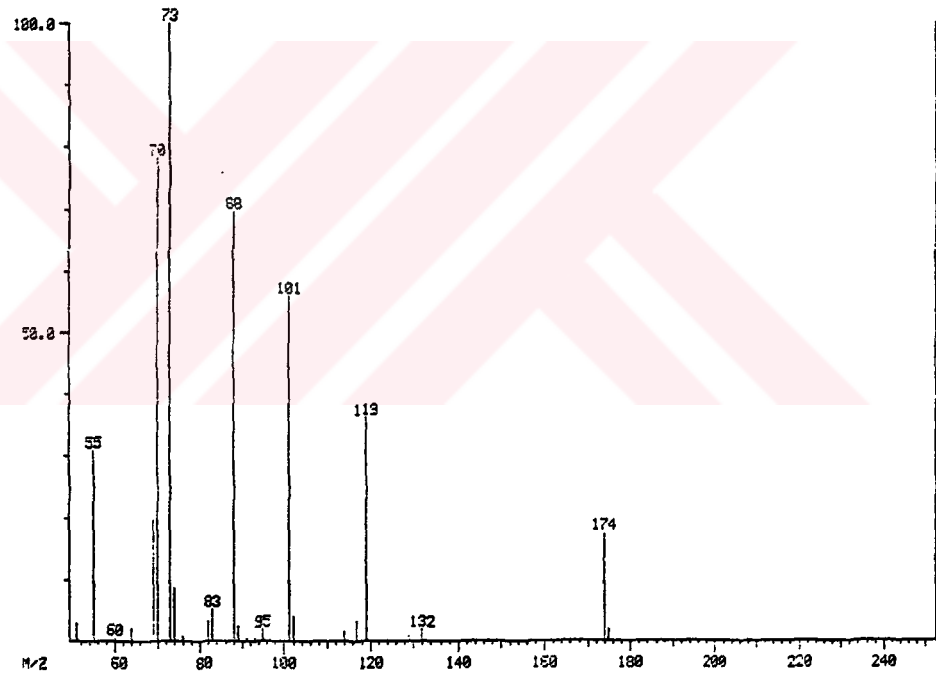
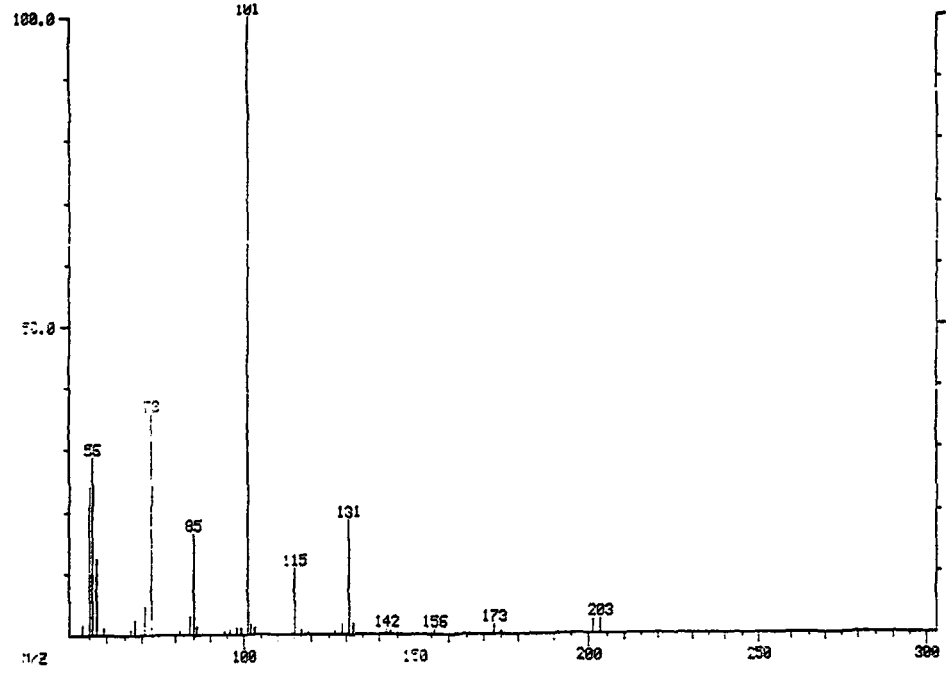
Aldrich firmasınca sağlanan 2,2-dimetil-3-hidroksipropanal bileşiği % 69.9 2,2-dimetil-3-hidroksipropanal, % 5.1 formaldehit, % 20.6 neopentilglikol ve % 3.4 yapısı patent olan esterleri içermektedir. 2,2-Dimetil-3-hidroksipropanal sentezinde yapılan saflaştırma işleminden sonra ürün zaman içerisinde hemen asetalleşmeyi tercih etmektedir. Belirli zamanlarda alınan ^1H -NMR spektrumlarından da bu asetalleşmeyi izlemek mümkün olmuştur. Ayrıca ürünlerin FTIR spektrumları alınmış fakat yapının asetal karışımı içermesi adım adım izlenememiştir. Bilindiği üzere FTIR ile kesin yapı tayini yapmak mümkün olmamaktadır. Ürünlerin FTIR, GC-MS ve ^1H -NMR spektrumları (Şekil 4.26, 4.27 ve 4.28)'de görülmektedir. Bu çalışmalar sonucu Et_3N katalizörü kullanılarak sentezlenen 2,2-dimetil-3-hidroksipropanalin verimi ticari olarak elde edilen üründen daha yüksek olduğu anlaşılmaktadır. Bunun nedeni ise, Et_3N 'nin kullanıldığı durumlarda aldehit:formaldehit oranının 1:1 olarak alınması, dolayısıyla da formaldehitin asetalinin oluşma olasılığının azaltılmasıdır.



Şekil 4.26 İsobutiraldehit Monometilol Ürününün FT-IR Spektrumu



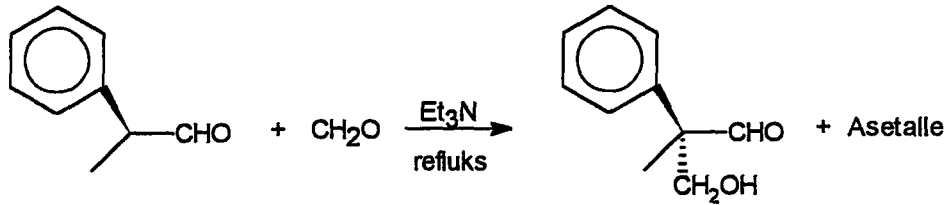
Şekil 4.27 İsobutiraldehit Monometilol Ürününün ^1H -NMR Spektrumu



Şekil 4.28 İsobutiraldehit Monometilol Ürününün GC-MS Spektrumu

4.2.1.2. 2-Fenil Propanal Monometilolünün Sentezi

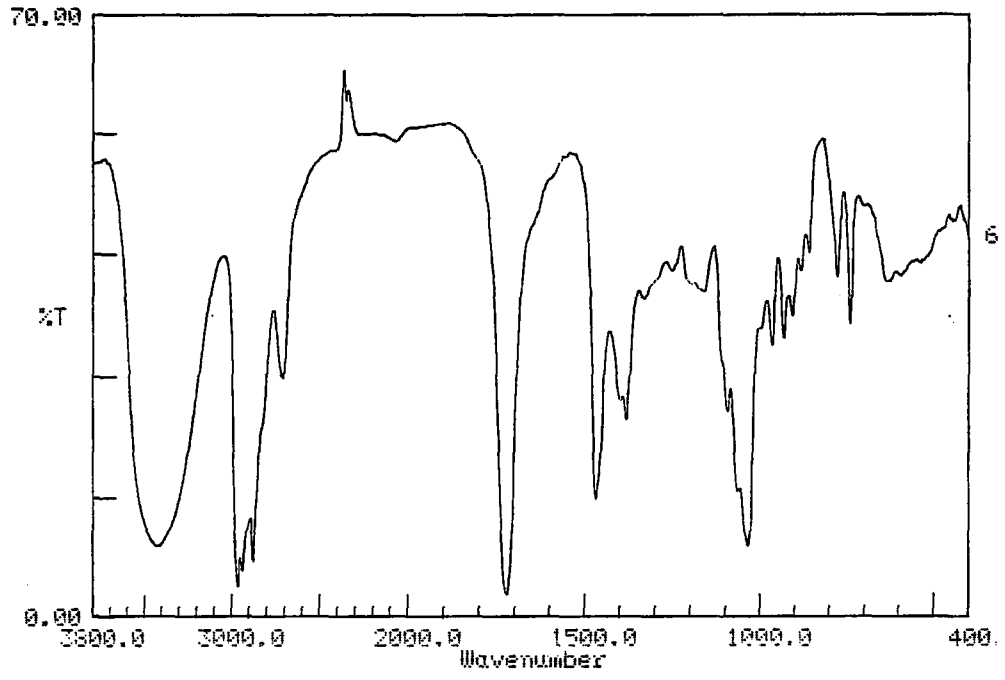
Monometilol sentezinde formaldehit miktarının çok önemli olması nedeniyle 2-fenilpropanal monometilolünün eldesinde Et_3N katalizörü kullanılmıştır.



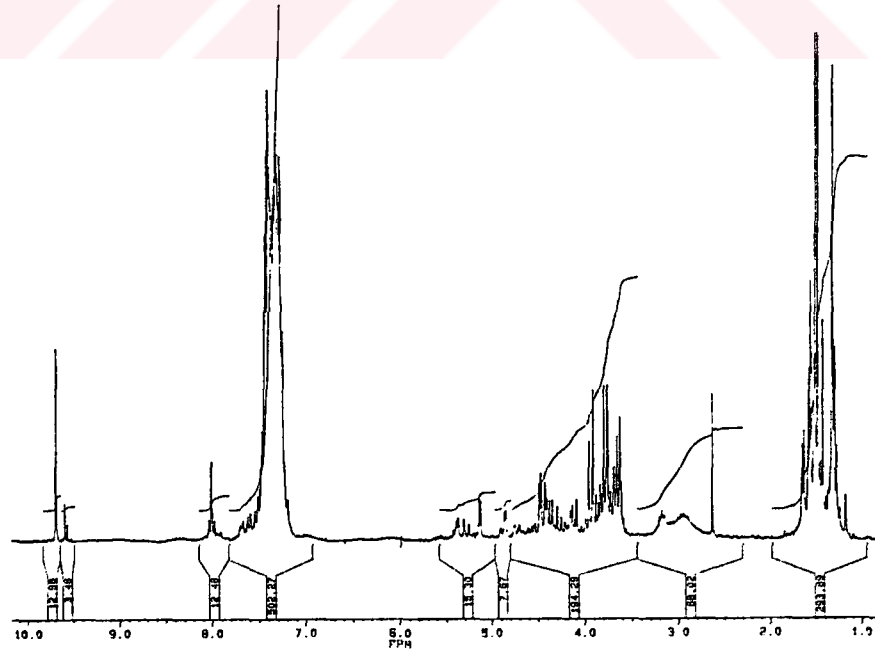
2-Fenil propanal bileşiğinden elde edilen monometilol 2-fenil-2-metil-3-hidroksipropanal'dir. Yapı aydınlatılması için reaksiyon ürününün spektroskopik analizleri sonunda beklenen bileşiğin elde edildiği saptanmıştır. (Şekil 4.29-31)'de sırasıyla, FT-IR, ^1H -NMR ve GC-MS spektrumları görülmektedir.

Ürünlerin GC-MS ve ^1H -NMR analizlerinden, diğer monometilollerde olduğu gibi asetalleşme gözlenmektedir. GC-MS analizinde 2-Fenil-2-metil-3-hidroksi-propanal bileşiğinin yanısıra, 2-fenilpropanal ile monometilol bileşiğinin yaptığı asetal da görülmektedir.

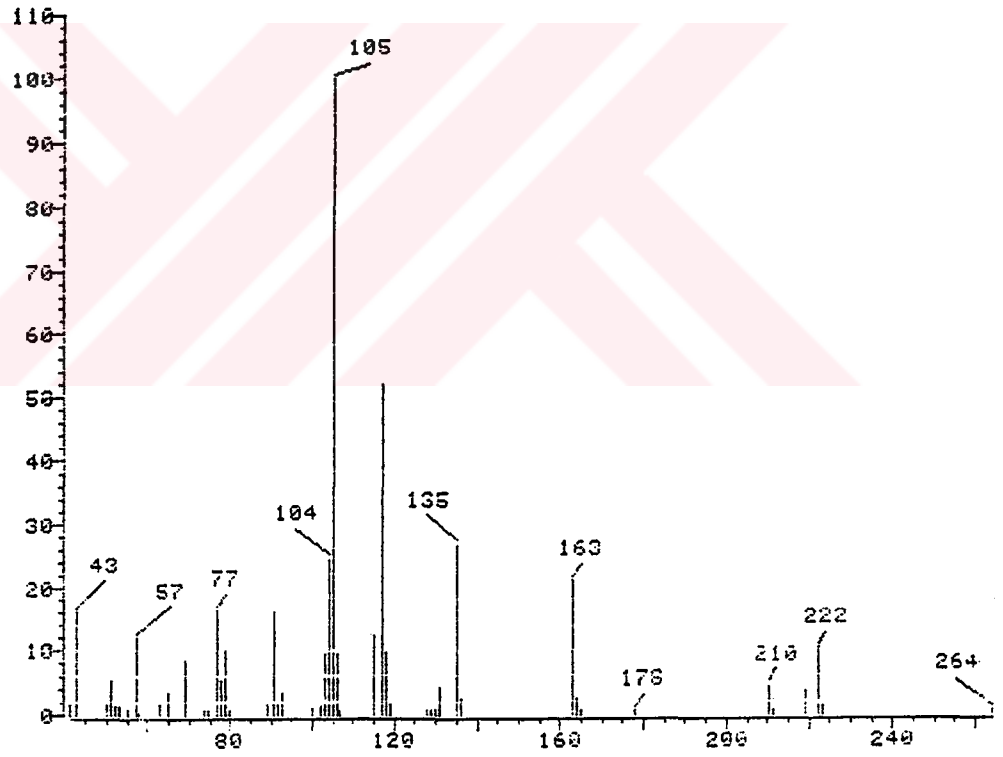
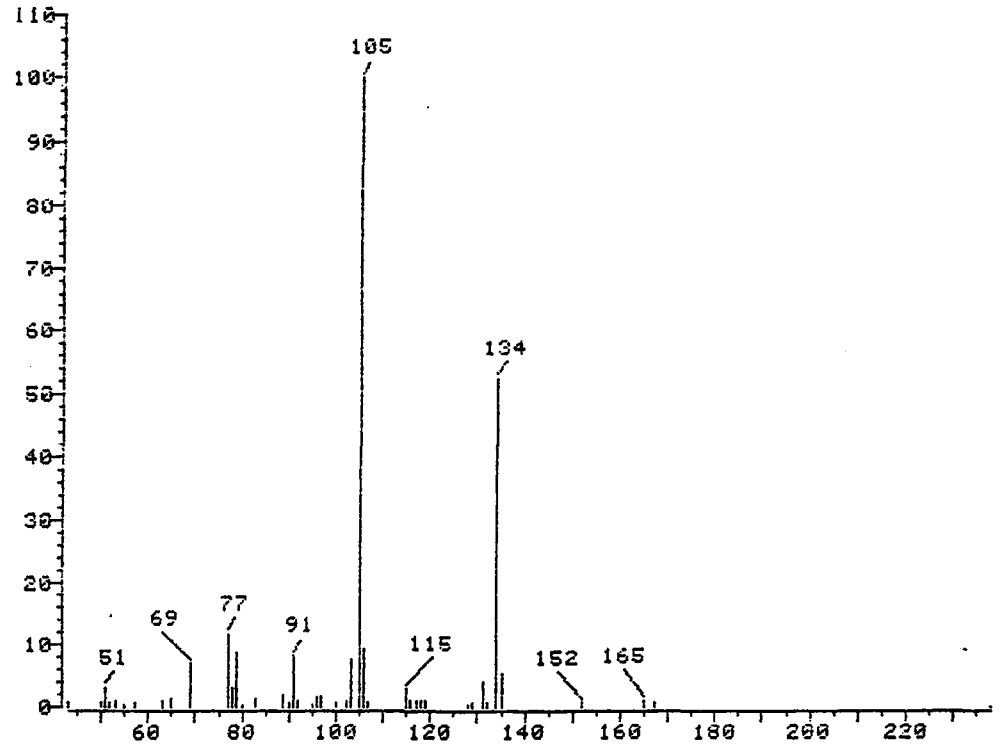
Bu bileşiğin GC-MS spektrumundan(Şekil 4.31) molekül iyon piki M^+ 148 olarak saptanmıştır. Ayrıca hidratropaldehit ile monometilol aldehitin yapmış olduğu asetalin de kütle spektrumu tespit edilmiştir. Molekül parçalanma biçimi aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 4.29 2-Fenilpropanal Monometilol Ürününün FT-IR Spektrumu



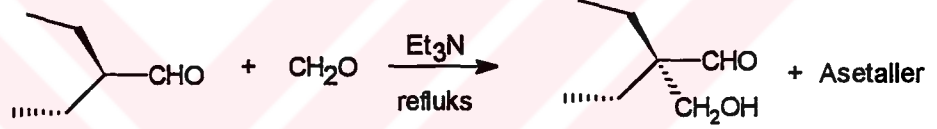
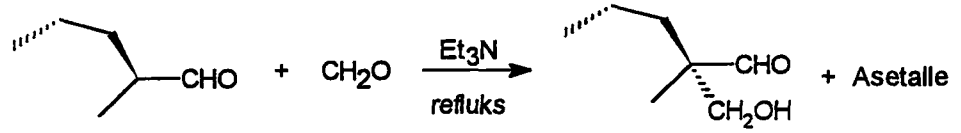
Şekil 4.30 2-Fenilpropanal Monometilol Ürününün ¹H-NMR Spektrumu

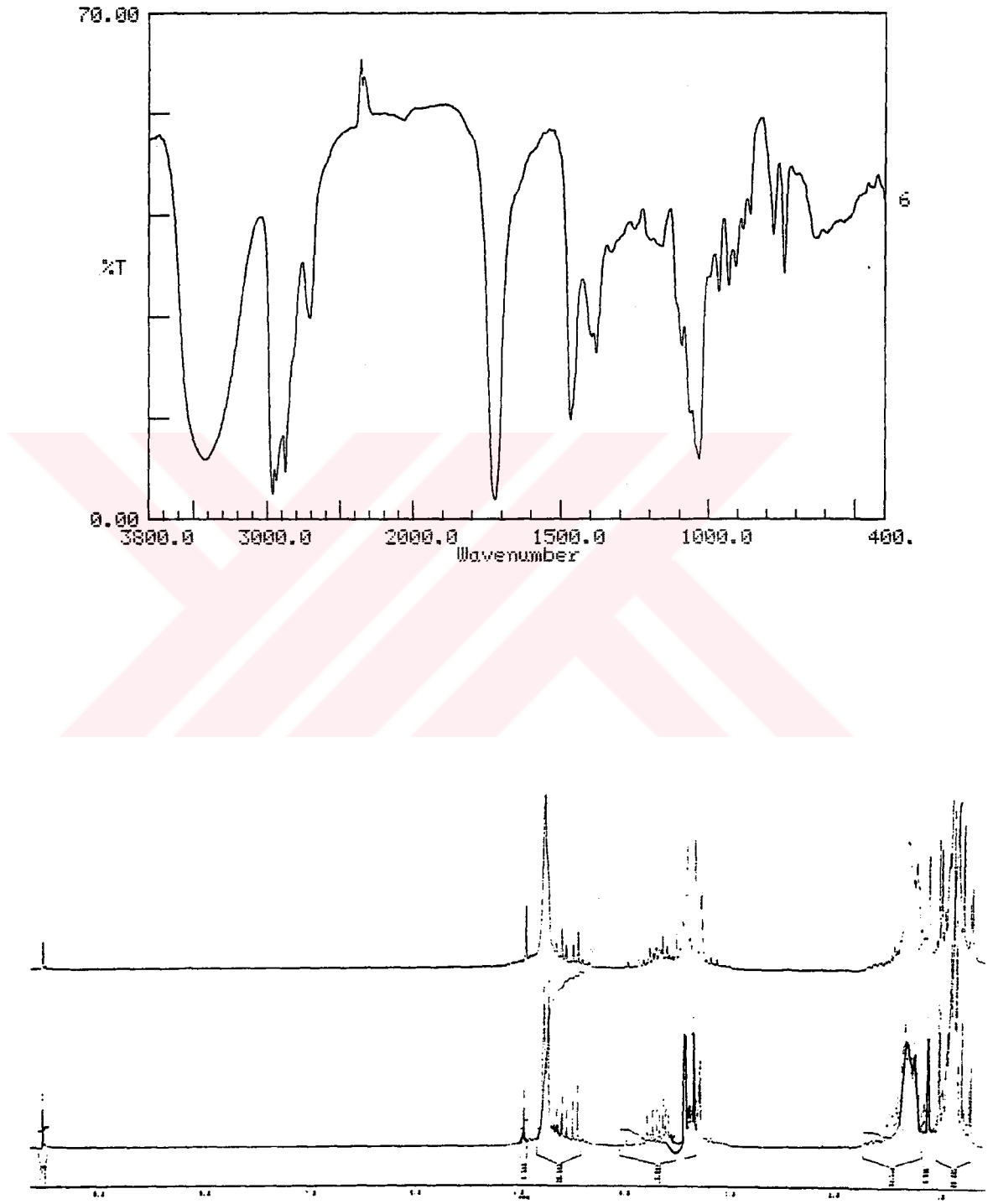


Şekil 4.31 2-Fenilpropanal Monometilol Ürününün GC-MS Spektrumu

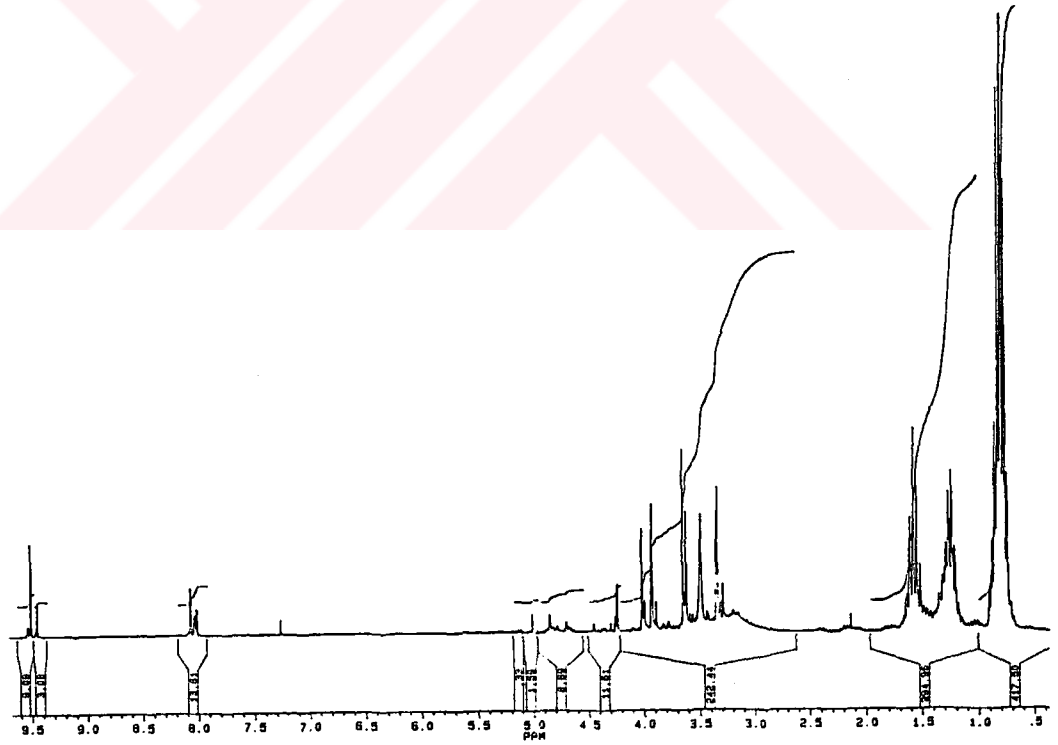
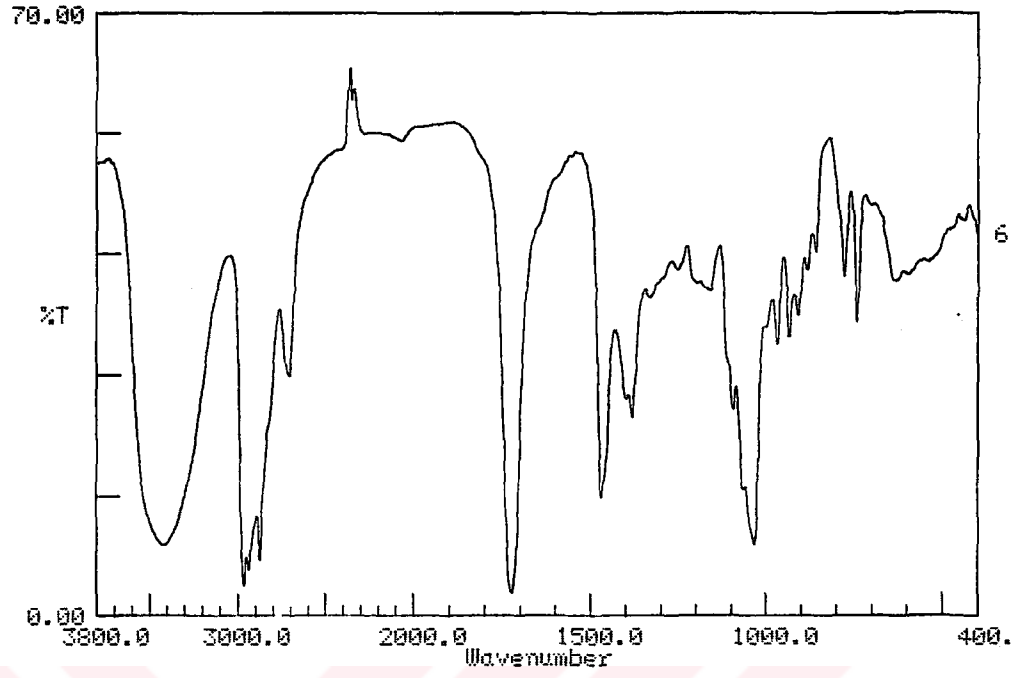
4.2.1.3. Diğer Monometilollerin Sentezi

2-Metilpentanal ve 2-etilbütiraldehit bileşiğinden yukarıda belirtilen yöntemlerle Et_3N katalizörü varlığında aldehytlerin monometilollerini sentezlenmiştir. Elde edilen 2-metil-2-metilol-pentanal ve 2-etil-2-metilol-bütiraldehit bileşiklerinin FT-IR ve ^1H -NMR analizleri gerçekleştirilmiştir. FT-IR ve ^1H -NMR analizlerinin sonuçları, (Şekil 4.32-4.33)'de gösterilmiştir. Bu spektrumlardan ürünlerin diğer iki monometilol aldehytte olduğu gibi asetalleşmeyi tercih ettiği görülmektedir.





Şekil 4.32 2-Metilbutiraldehit Monometilol Ürününün FT-IR ve ¹H-NMR Spektrumu

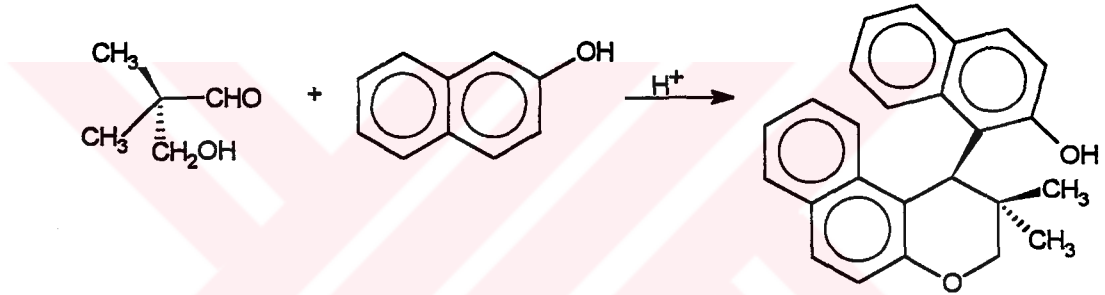


Şekil 4.33 2-Etilbutiraldehit Monometilol Ürününün FT-IR ve ^1H -NMR Spektrumu

4.2.2. İzobütiraldehit Monometilolün Naftollerle Reaksiyonu

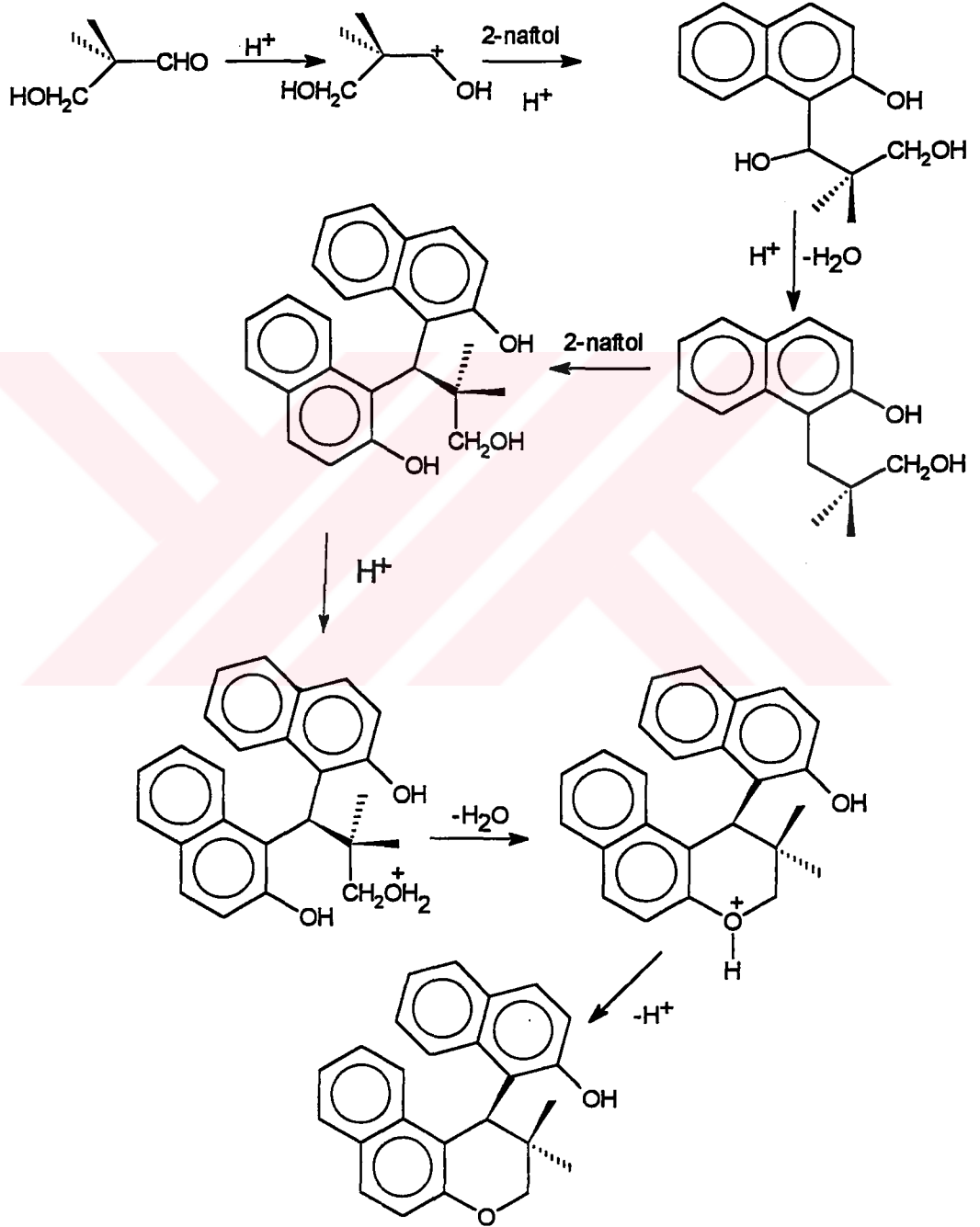
4.2.2.1. 2-Naftol İle Reaksiyonu

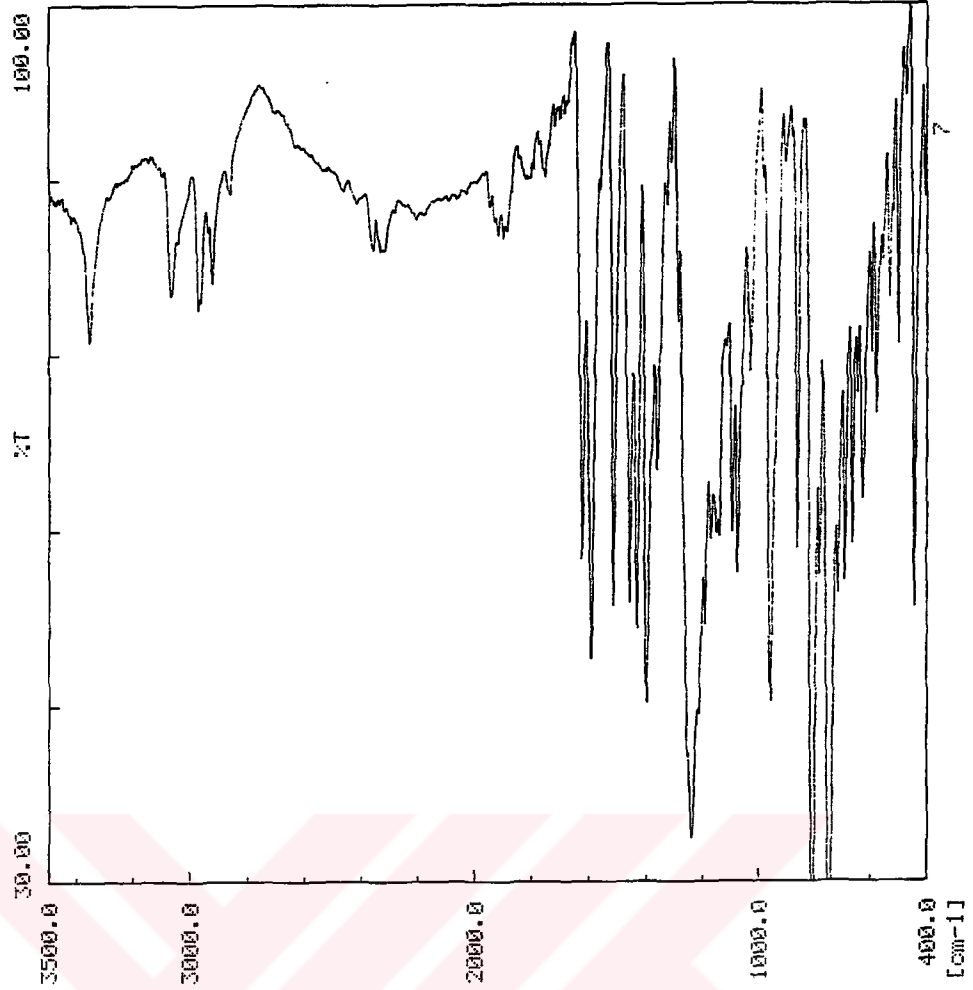
En basit α -dallanmış aldehitin monometilolü olan 2,2-dimetil-3-hidroksipropanal ile 2-naftol reaksiyona girerek 3,3-dimetil-4-(2-hidroksi-1-naftil) benzo [d] kroman bileşiği elde edilmiştir. Asetaldehitin Whitesides tekniği ile reaksiyona sokulması ile yürüyen mekanizmaya benzer bir mekanizma ile meydana geldiği düşünülmüştür. Kroman bileşiği, asetaldehitte olduğu gibi aldol üzerinden 2-naftol ile reaksiyona girerek ara kademedede alkol hidroksisi ile naftol hidroksisi arasında eterleşme gerçekleşmektedir. Monometilol bileşiğinde bulunan metil gruplarının bu yapıyı oluşturmada herhangi bir sterik engelleme gözlenemediği için kroman yapısı oluşmaktadır.



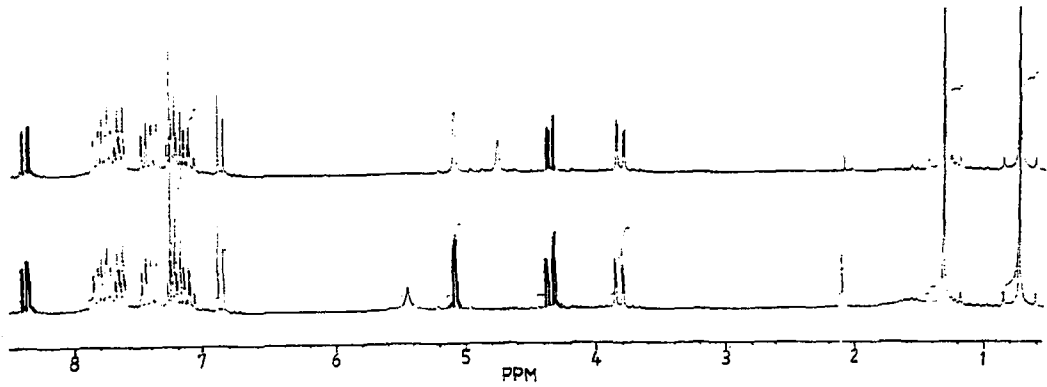
Ele geçen ürünün, (Şekil 4.34)'da verilen FT-IR spektrumunda 3350 cm^{-1} 'de fenolik -OH grubuna ait (str.) bandı, $3000\text{-}2950\text{ cm}^{-1}$ 'de ise C-H (str.) bandı ve 1260 cm^{-1} 'de $=\text{C}-\text{O}-\text{C}$ bandına ait pikler görülmektedir. Bu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 4.35)'de, 9.9 ppm 'de OH protonuna ait singlet, 4.96 ppm 'de benzilik protona ait singlet, 4.32 ve 3.74 ppm 'lerde $-\text{CH}_2$ protonlarına ait benzilik proton uzak etkileşimi ile iki adet dublet 1.27 ppm ve 0.7 ppm 'de ise iki adet $-\text{CH}_3$ protonuna ait singlet pikler görülmektedir. D_2O değişimi proton-NMR analizi gerçekleştirilerek serbest halde bulunan naftalen hidroksisine ait 9.9 ppm 'deki pik tespit edilerek onaylanmıştır. Reaksiyon sonucunda elde edilen ürünün kütle spektrumu (Şekil 4.36)'de görülmektedir. Spektrumda bileşiğin molekül iyon M^+ piki 354 olarak saptanmıştır. Parçalanma biçiminin daha önce elde edilen maddelerden farklı olduğu görülebilmektedir. Bu ürünün yapısının aydınlatılmasında $^{13}\text{C-NMR}$ off-rezonans

decouple yönteminden de yararlanılmıştır.(Şekil 4.37)'de verilen spektrumdan 22.3 ppm'de iki adet metil piki, 32.6 ppm'de bir $-CH_2$ triplet piki ve 2 adet CH karbon piki görülmektedir. Reaksiyonun birinci aşamasında, daha önce isobütiraldehitin 2-naftole verdiği reaksiyonuna benzer şekilde bisfenol tipi ürün oluşmaktadır. Meydana gelen (I) bileşiği, asitli ortamda içerdiği metilole 1 proton bağlayıp, SN_2 reaksiyon mekanizmasıyla eter oluşmaktadır.

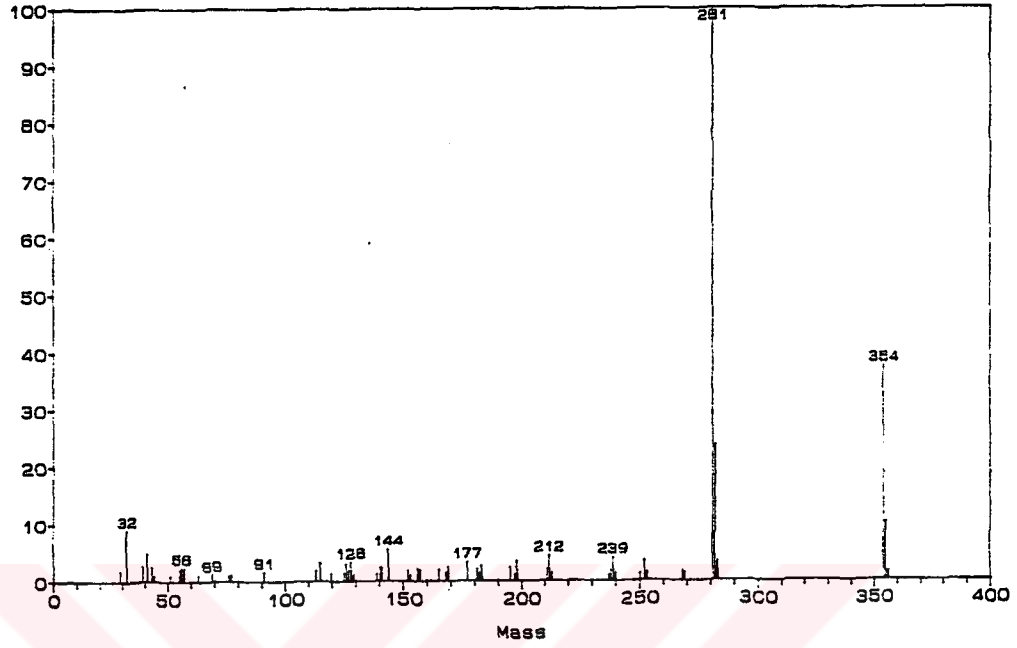




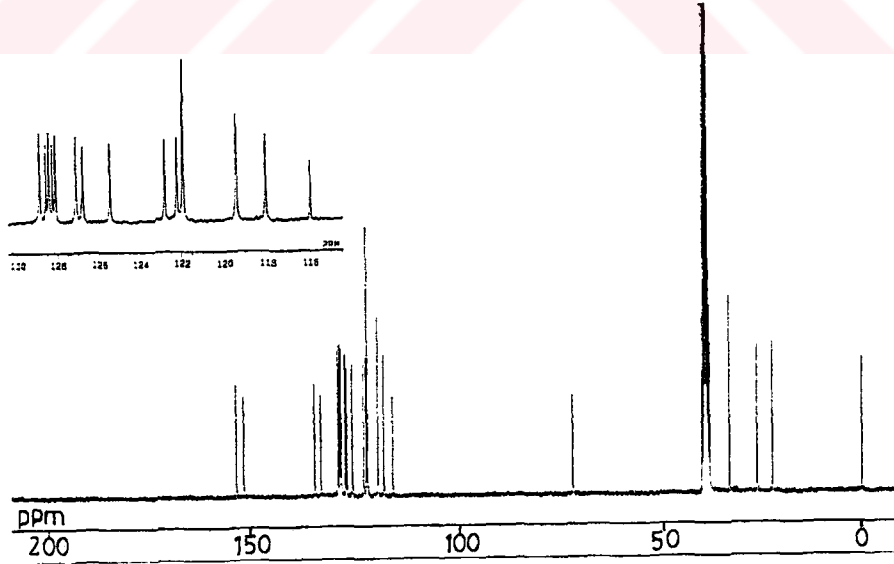
Şekil 4.34 İzobutiraldehit Monometilol ile 2-naftol Reaksiyon Ürününün FT-IR Spektrumu



Şekil 4.35 İzobutiraldehit Monometilol ile 2-naftol Reaksiyon Ürününün Spektrumu $^1\text{H-NMR}$

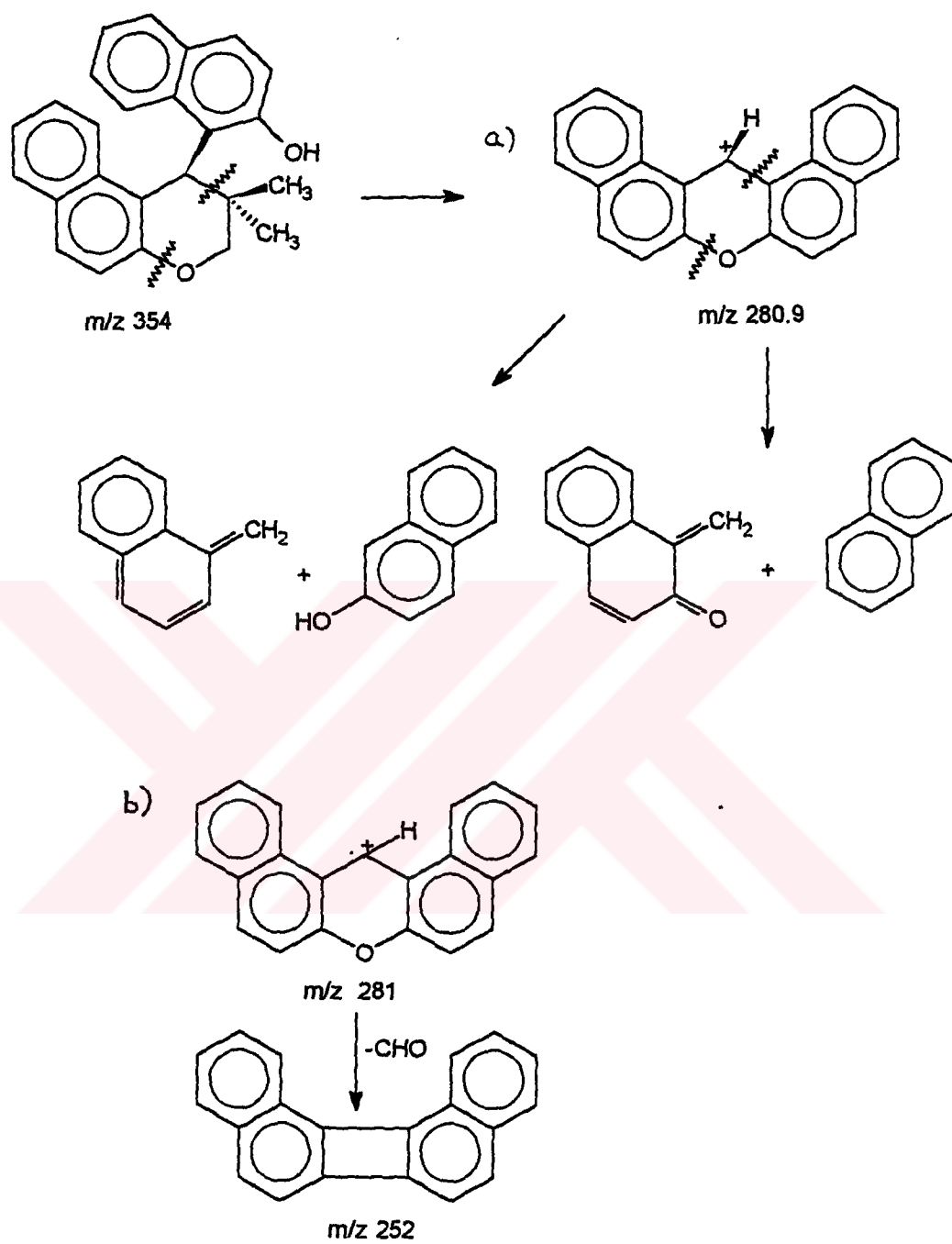


Şekil 4.36 İsobutiraldehit Monometilol ile 2-naftol Reaksiyon Ürününün Kütle Spektrumu



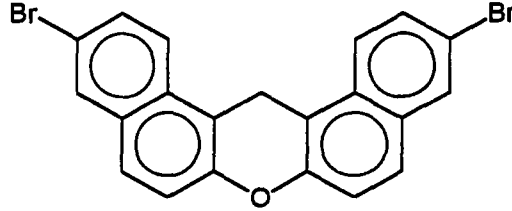
Şekil 4.37 İsobutiraldehit Monometilol ile 2-naftol Reaksiyon Ürününün ^{13}C -NMR Spektrumu

İ. S. YÜZÜKÖRÜKÇÜ
10.05.2017



4.2.2.2. 6-Bromo-2-Naftol İle Reaksiyonu

2,2-Dimetil-3-hidroksipropanal ile 6-bromo-2-naftol arasında gerçekleştirilen kondenzasyon reaksiyonu sonucunda 3,11-dibromo[2,1-b,1',2'-e] dinaftopiran bileşiği elde edilmiştir. Bu ürün daha önce aynı koşullarda formaldehit kullanılarak sentezlenmiştir [68].

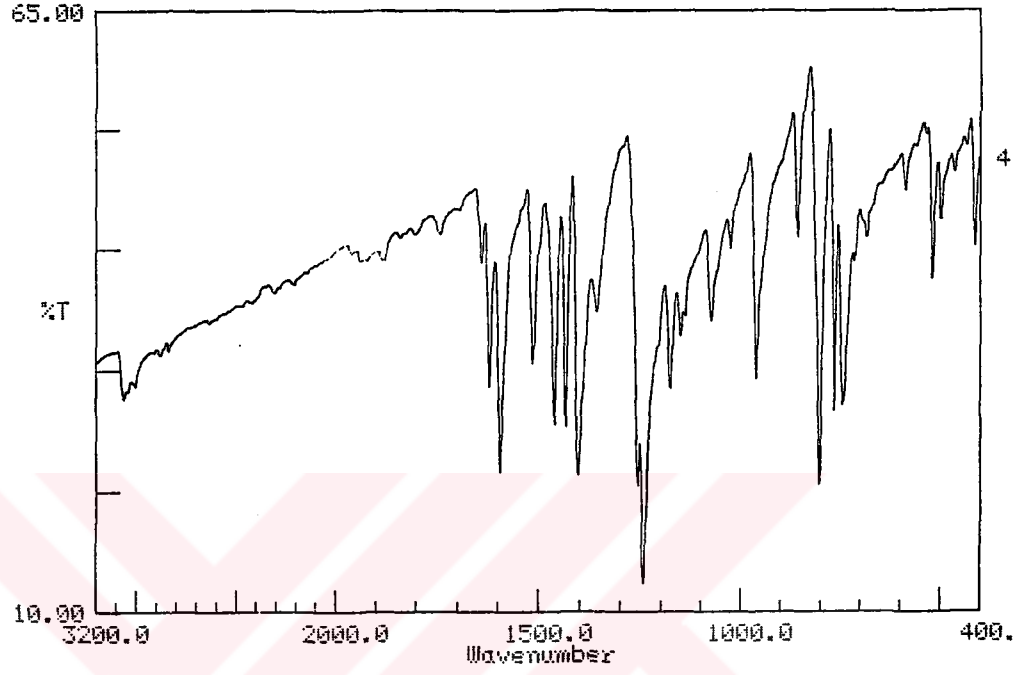


3,11-dibromo [2,1-b, 1',2'-e]dinaftopiran

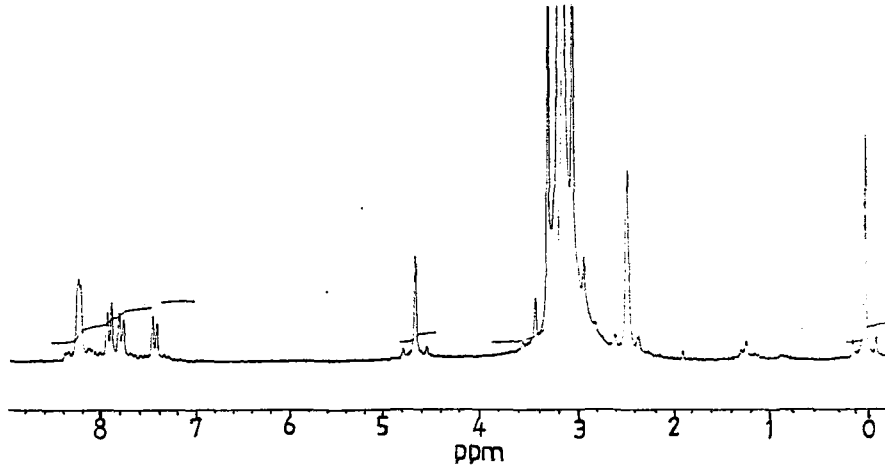
Ticari olarak temin edilen ve bu çalışmada sentezlenen 2,2-dimetil-3-hidroksipropanal içinde formaldehit bileşiğinin asetal halinde bulunması ve aynı reaksiyon koşullarında, 2-naftol ile isobutiraldehit monometilolün oluşturduğu kumaran bileşiği vermesine karşın, 6-bromo-2-naftol, formaldehit ile reaksiyona girerek yukarıdaki ürünü ortaya çıkarmıştır. 6-Bromo-2-naftol ile formaldehitin kondenzasyonu (2:1 mol oranı) gerçekleştirildiği zaman, çözünmeyen katı reçine ele geçmiştir. Bu durumda monometilol ile gerçekleştirilen reaksiyonda, formaldehitin ortamda az miktarda olması naftol:CH₂O oranının çok yüksek (40:1) olmasını, dolayısı ile de ksanten bileşiği oluşmasını ve o aşamada kalmasını sağlamaktadır.

Elde edilen ürünün FT-IR spektrumunda Şekil 4.38'de, 2900 cm⁻¹'de benzilik karbona ait (str.) bandı ve 1250-1040 cm⁻¹'de =C-O-C gruplarına ait bantlar gözlenmiştir.

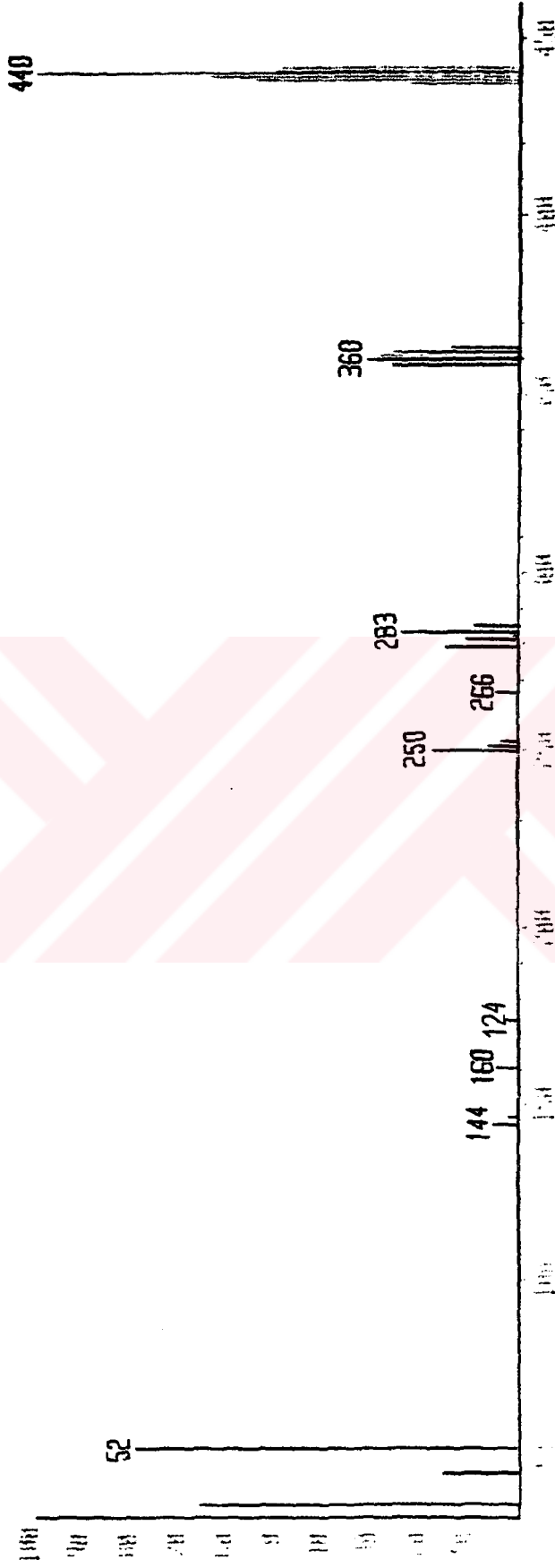
Ürünün ¹H-NMR spektrumu (Şekil 4.39) yapıyı onaylamakta ve 4.66 ppm'de benzilik protona ait bir singlet görülmektedir. Spektrumda ayrıca, alifatik bölgede herhangi bir pike rastlanılmaması, dibenzoksanten bileşiğinin 9 no.lu karbonuna herhangi bir sübstitüsyonun olmadığını göstermektedir. Ürünün kütle spektrumu Şekil 4.40'de molekül iyon M⁺ piki 440 olarak görülmektedir. Spektrumda gözlenen diğer iyon pikleri yapıyı onaylamaktadır.



Şekil 4.38 İsobutiraldehit Monometilol ile 6-bromo-2-naftol Reaksiyon Ürününün FT-IR Spektrumu



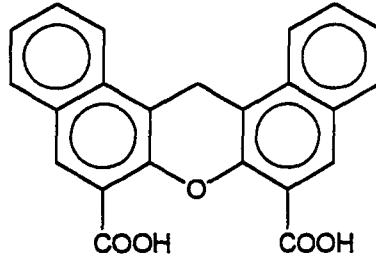
Şekil 4.39 İsobutiraldehit Monometilol ile 6-bromo-2-naftol Reaksiyon Ürününün ^1H NMR Spektrumu



Şekil 4.40 İzobutiraldehit Monometilol ile 6-bromo-2-naftol Reaksiyon Ürününün Kütle Spektrumu

4.2.2.3. 3-Hidroksi-2-Naftoik Asit İle Reaksiyonu

2,2-Dimetil-3-hidroksipropanal ile 3-hidroksi-2-naftoik asit kondenzasyon reaksiyonuna girerek, 6-Bromo-2-naftol bileşiğinde olduğu gibi 4,6-Dikarboksi [1,2;7,8] dibenzoksanten ürünü ele geçmiştir.

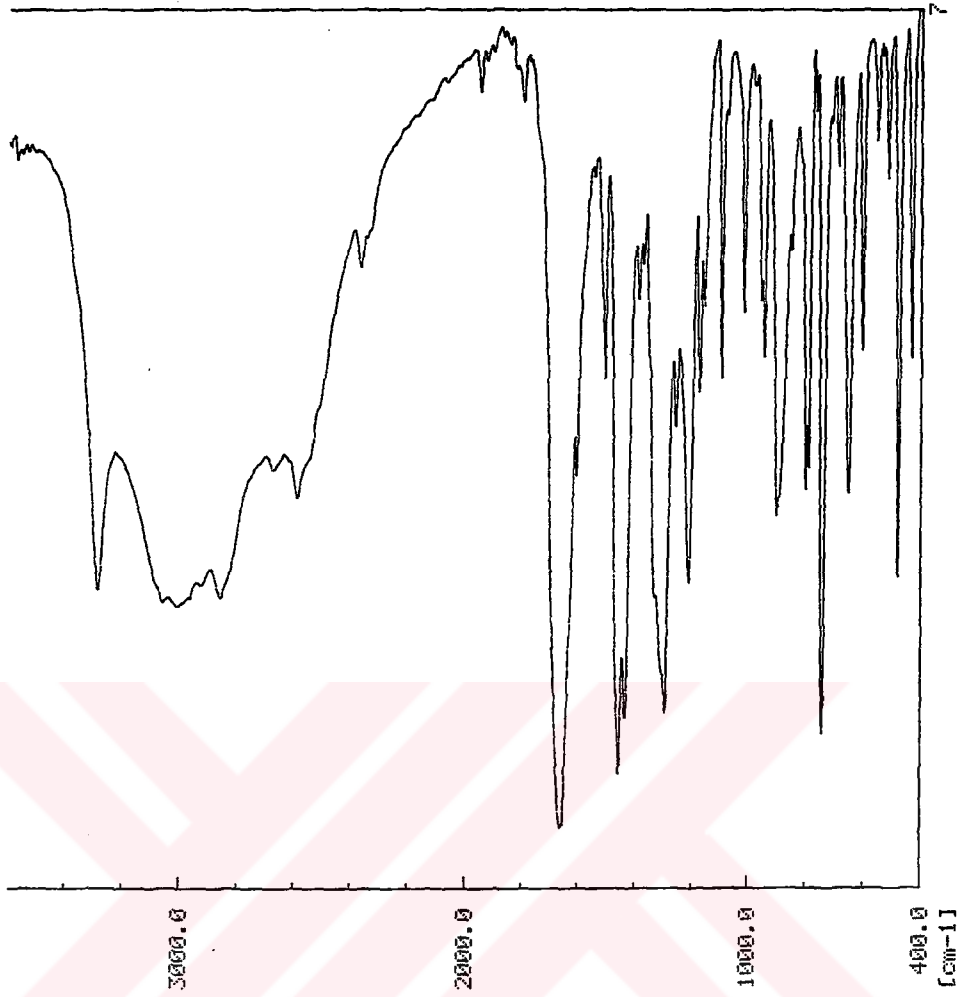


4,6-Dikarboksi [1,2;7,8] dibenzoksanten

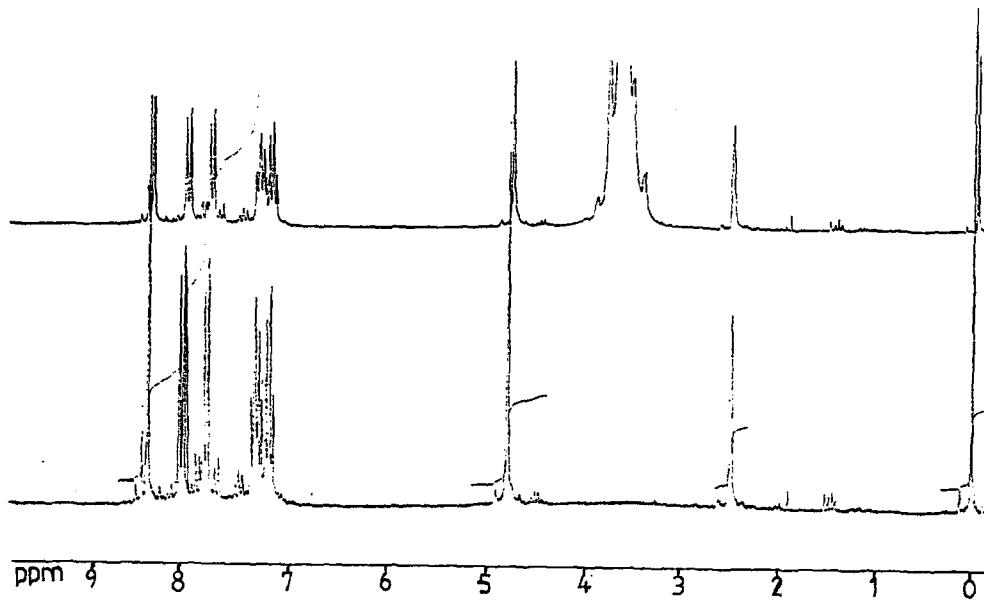
Ürünün FTIR spektrumunda (Şekil 4.41) $3200-3000\text{ cm}^{-1}$ 'de tipik COOH gruplarına ait geniş bir bant görülmektedir. Ayrıca 1650 ve 1040 cm^{-1} 'de C-O bantlarına ait pikler görülmüştür.

Bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 4.42) 4.81 ppm 'de benzelelik protona ait bir singlet pik görülmekte ve alifatik bölgede herhangi bir alifatik protona ve COOH protonlarına ait pikler görülmemektedir. Ürünün proton -NMR spektrasında görülmeyen karboksilli asit gruplarının tespiti için Katı $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu (Şekil 4.43) alınmış ve karboksilli asit gruplarına ait pikler tespit edilmiştir.

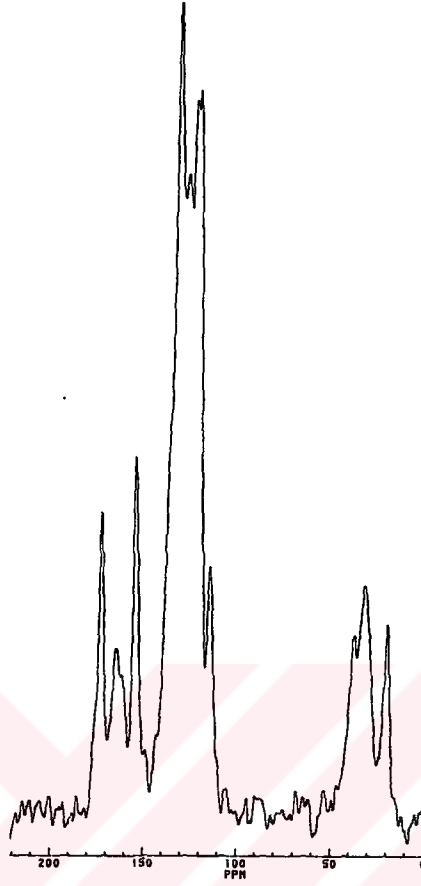
Aynı bileşiğin kütle spektrumunun verildiği Şekil 4.44'de, molekül iyon M^+ pikinin 370 olduğu görülmüştür. Ürünün parçalanma biçiminden yapının iki adet karboksilli asit içerdiği ($\text{M}-90$) 280 iyon pikinden de anlaşılmaktadır.



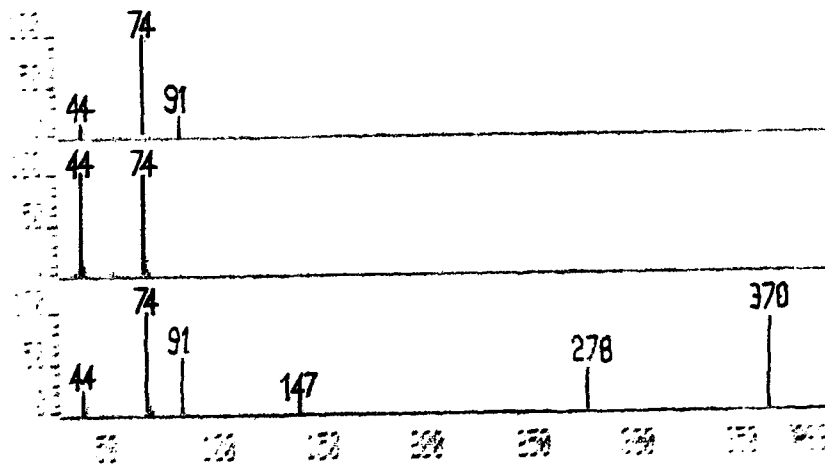
Şekil 4.41 İzobutiraldehit Monometilol ile 2-Hidroksi-3-Naftoikasit Reaksiyon Ürününün FT-IR Spektrumu



Şekil 4.42 İzobutiraldehit Monometilol ile 2-Hidroksi-3-Naftoikasit Reaksiyon Ürününün ^1H -NMR Spektrumu



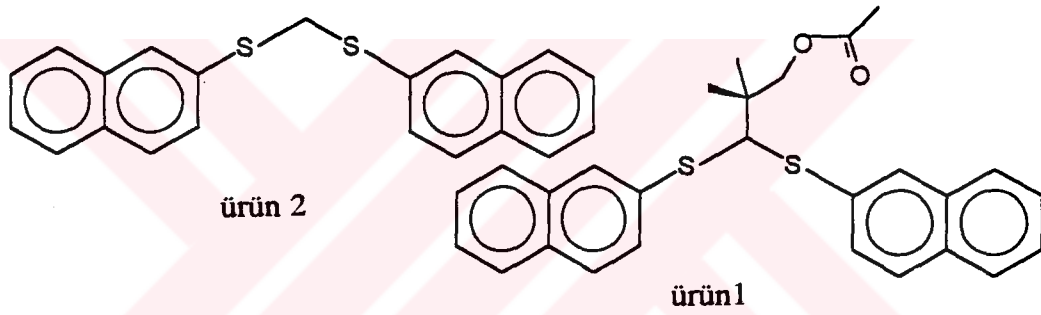
Şekil 4.43 İzobutiraldehit Monometilol ile 2-Hidroksi-3-Naftoikasit Reaksiyon Ürününün Katı ^{13}C -NMR Spektrumu



Şekil 4.44 İzobutiraldehit Monometilol ile 2-Hidroksi-3-Naftoikasit Reaksiyon Ürününün Kütle Spektrumu

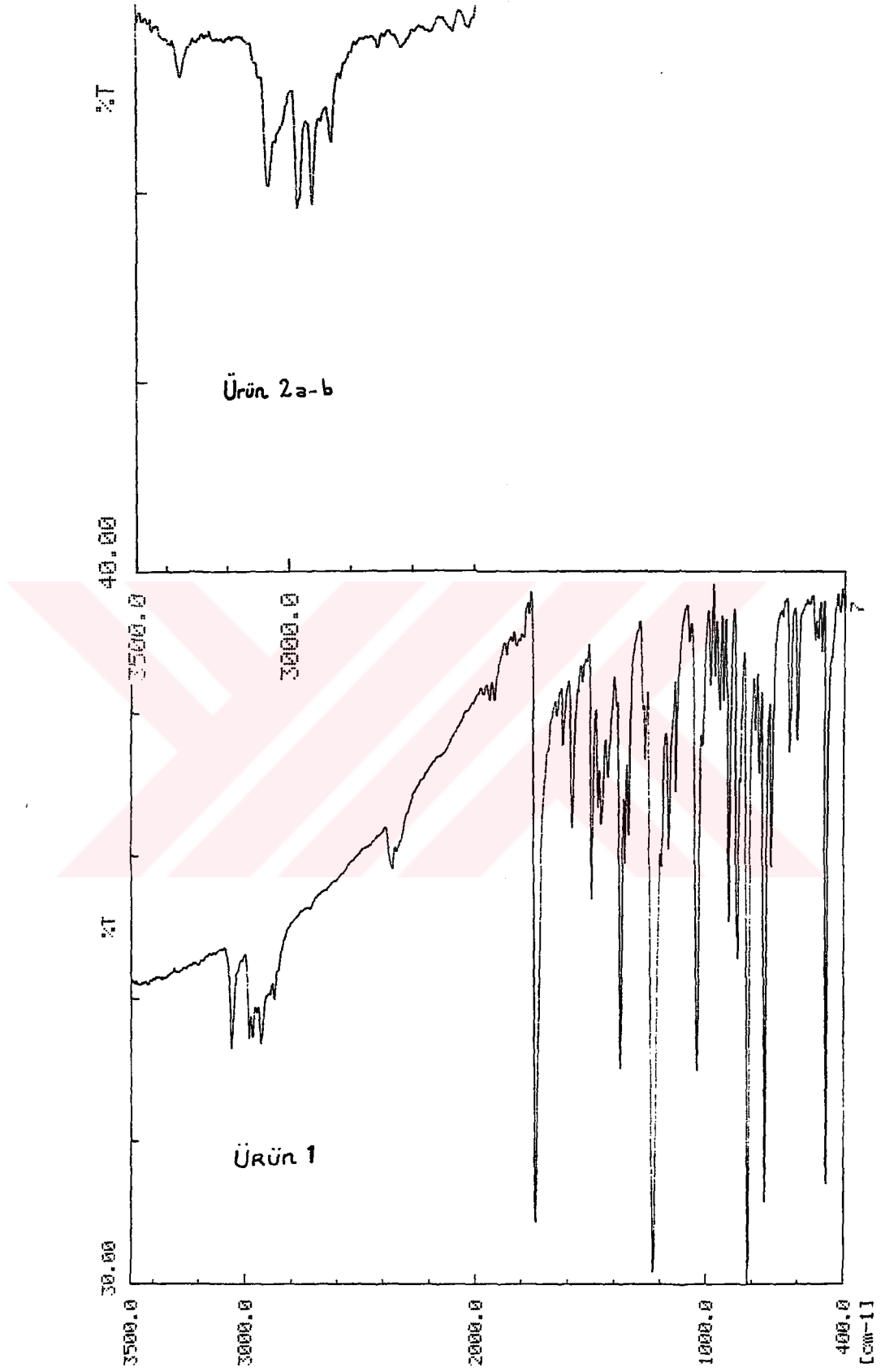
4.2.2.4. 2-Tiyonaftol İle Reaksiyonu

İki farklı yöntem kullanılarak 2,2-Dimetil-3-hidroksipropanal ile 2-tiyonaftol kondenzasyon reaksiyonu sonucu iki ayrı ürün ele geçirilmiştir. Ürünlerin yapı tayini için yapılan spektroskopik analizler sonucu, ürünlerden birisinin yapısı (Ürün 1) asetik asit-3,3-di(2-naftiltiyo)-2,2-dimetilpropilesteri olduğu tespit edilmiştir. Ürün 2 ise 2-tiyonaftolün formaldehit ile reaksiyonundan ele geçen 1,1-bis(2-naftiltiyo) metan ürünü olduğu görülmüştür. Ayrıca bu ürünün elde edildiği reaksiyonda sadece GC-MS spektrasında görülen ve çok az bir verimle elde edilen bir yan ürün olan 3,3-di(2-naftiltiyo)-2,2-dimetil-1-hidroksipropanol ele geçtiği görülmektedir.

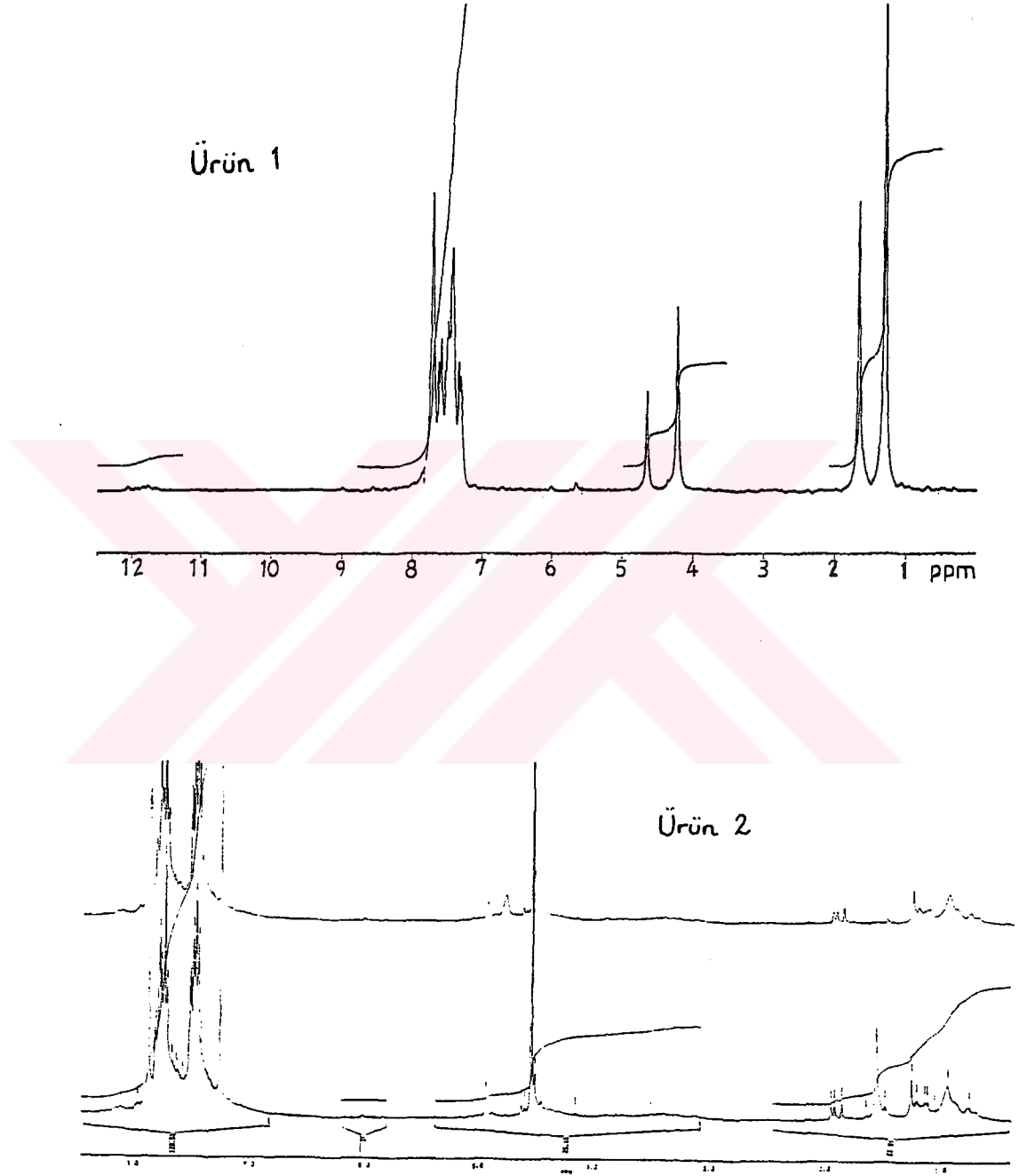


Ürünün FTIR spektrumunda (Şekil 4.45a-b) 3300 cm^{-1} 'de C-O ve S-C (str.) bantları görülmektedir. Yapının GC-MS spektrumundan (Şekil 4.46a-b) ürün 1, ürün 2 ve ürün 1'in elde edildiği reaksiyonda sadece GC-MS analizinde bir safsızlık olarak kabul edilebilecek miktarda elde edilen isobutiraldehit monometilol ürünlerinin molekül iyon M^+ pikleri sırası ile 332, 446 ve 404 bulunmuştur.

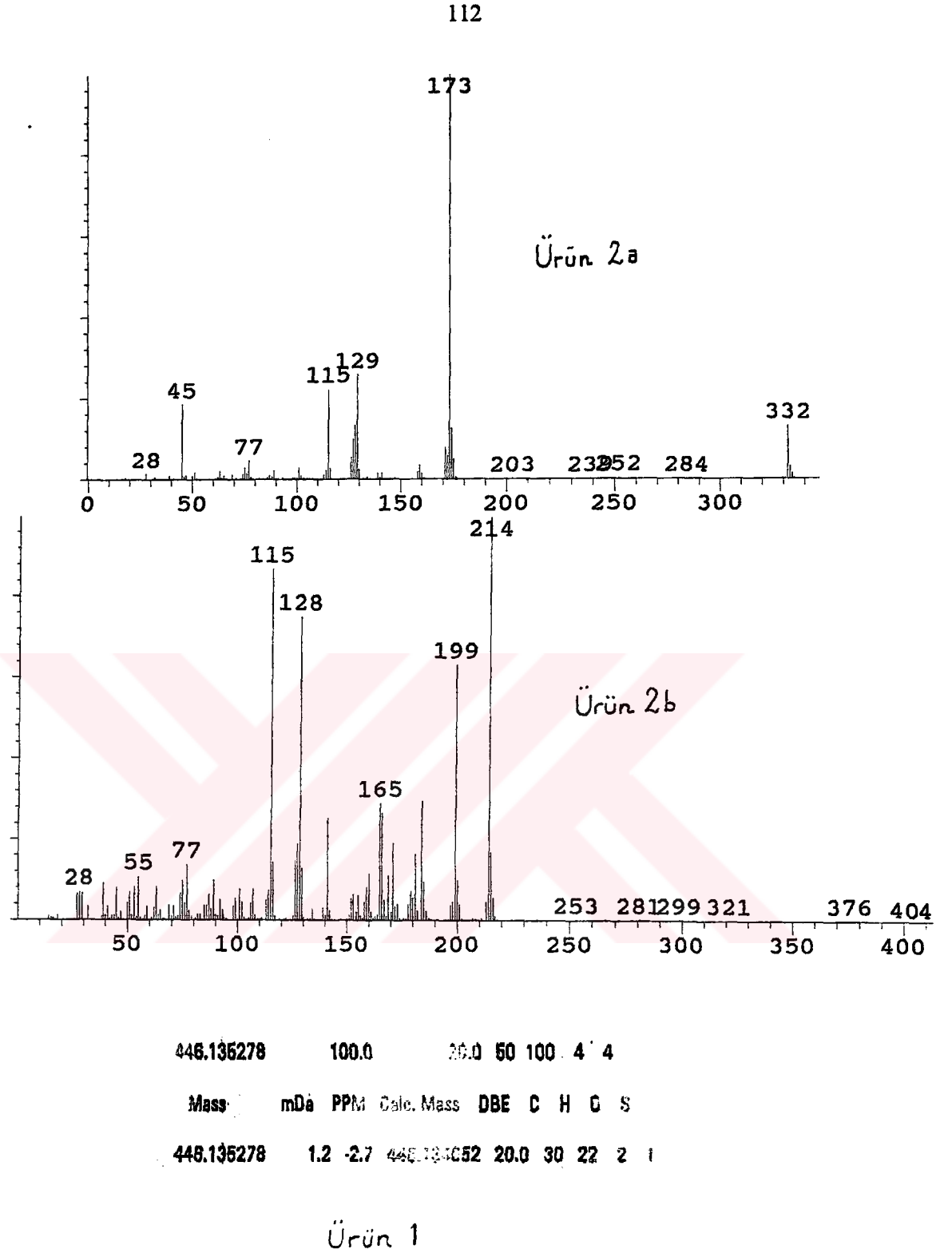
Ürün 1'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 4.47a-b'de gösterilmektedir. Benzilik protona ait singlet pikin spektrada görülmesi ve alifatik protonlara ait bölgede herhangi bir proton pikine rastlanmaması yapıyı onaylamaktadır..



Şekil 4.45a-b İzobutiraldehit Monometilol ile 2-Tiyonaftol Reaksiyon Ürünlerinin FT-IR Spektrumları



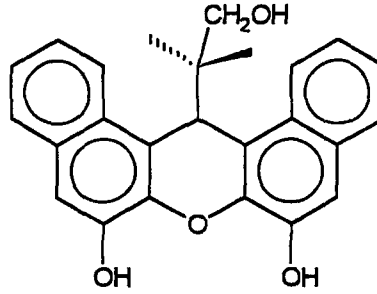
Şekil 4.46a-b İzobutiraldehit Monometilol ile 2-Tiyonaftol Reaksiyon Ürünlerinin ^1H -NMR Spektrumları



Şekil 4.47a-b İzobutiraldehit Monometilol ile 2-Tiyonaftol Reaksiyon Ürünlerinin Kütle Spektrumları

4.2.2.5. 2,3-Dihidroksinaftalen İle Reaksiyonu

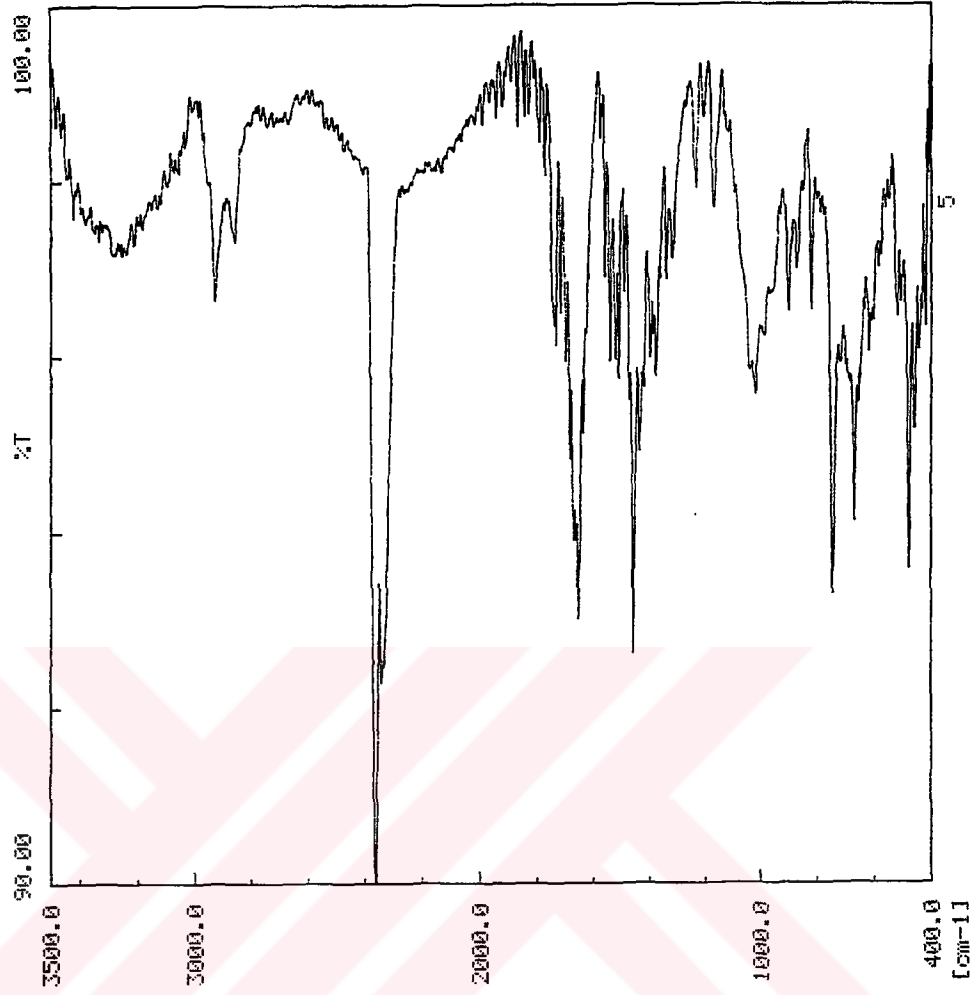
2,2-Dimetil-3-hidroksipropanal ile 2,3-Dihidroksinaftalen bileşikleri kondenzasyon reaksiyonuna girerek 4,5-Dihidroksi-9-(2,2-dimetil-1-hidroksietil) [1,2;7,8]dibenzoksanten ürünü elde edilmiştir.



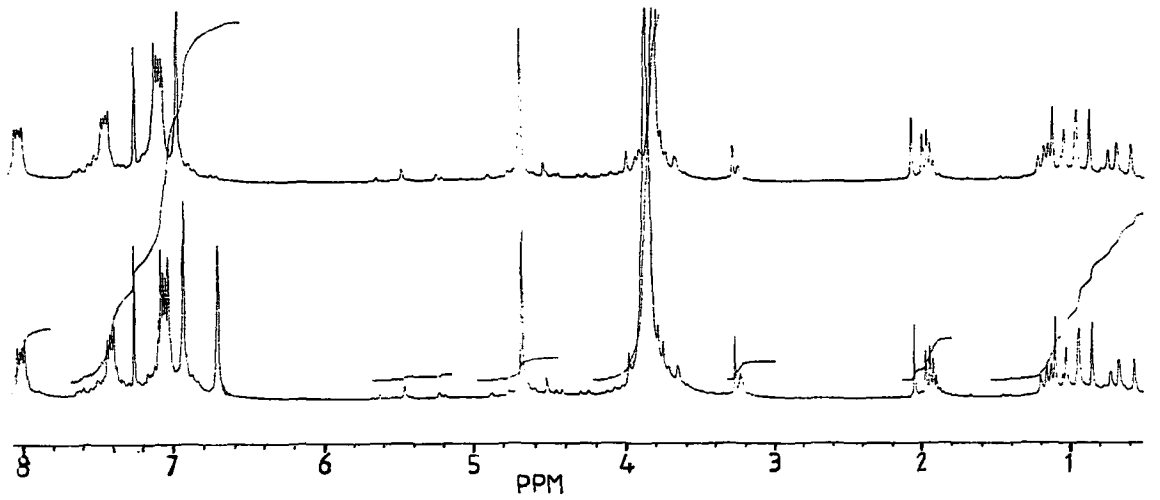
4,5-Dihidroksi-9-(2,2-dimetil-1-hidroksietil)[1,2;7,8]dibenzoksanten

Ürünün FTIR spektrumunda (Şekil 4.48) $3300-3200\text{ cm}^{-1}$ 'de OH (str.), $1650-1140\text{ cm}^{-1}$ 'de C-O bantlarına ait pikler görülmektedir. Bu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 4.49) 6.74 ppm'de fenolik hidroksi protonuna ait bir singlet, 4.41 ppm'de benzilik protona ait bir singlet, 2.18 ppm'de CH_2 protonlarına ait bir singlet, 1.30 ppm ve 0.87 ppm'de iki adet CH_3 protonlarına ait pikler görülmektedir. D_2O değişim spektrumu sayesinde serbest fenolik hidroksiye ait pik gözlenmiş ve yapıyı onaylamaktadır.

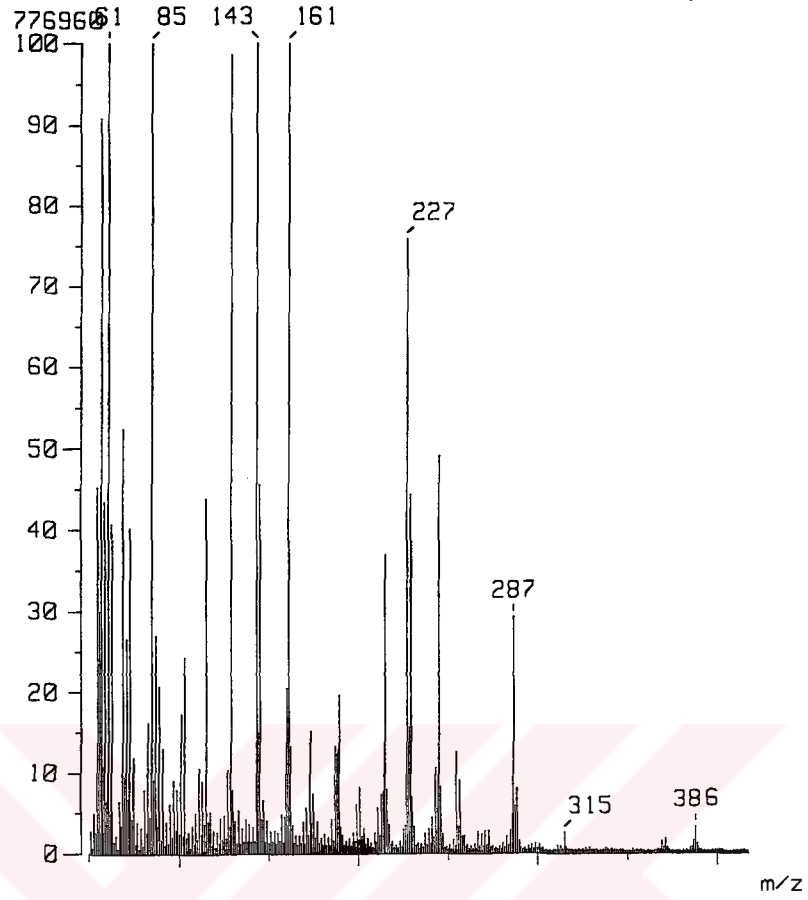
Bu bileşiğin kütle spektrumundan (Şekil 4.50) molekül iyon M^+ piki 386 olduğu görülmektedir. Bileşiğin parçalanması esnasında tipik alkol parçalanması gözlenebilmektedir. Parçalanma biçimi Şekil 4.51'de gösterilmiştir.



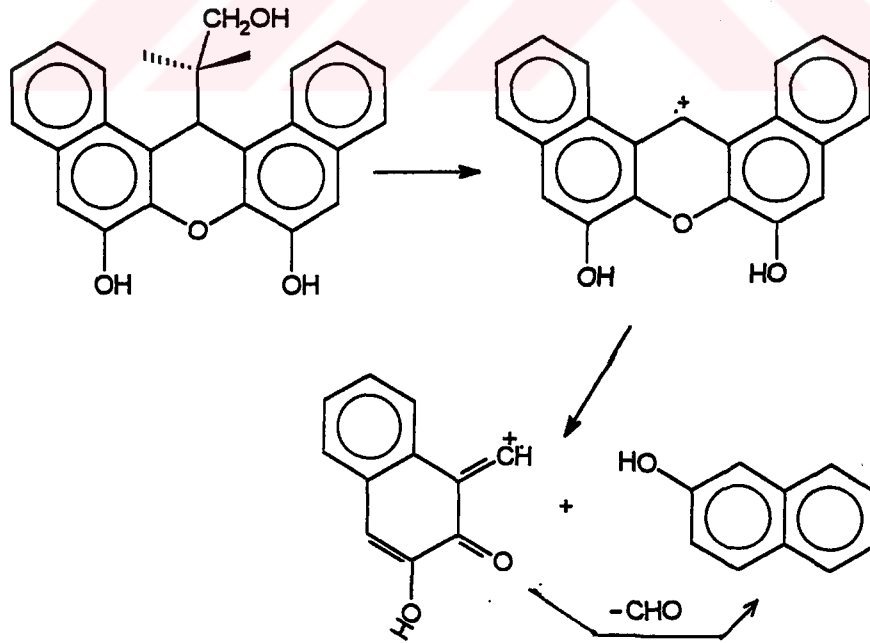
Şekil 4.48 İzobutiraldehit Monometilol ile 2,3-Dihidroksinaftalen Reaksiyon Ürününün FT-IR Spektrumu



Şekil 4.49 İzobutiraldehit Monometilol ile 2,3-Dihidroksinaftalen Reaksiyon Ürününün ¹H-NMR Spektrumu



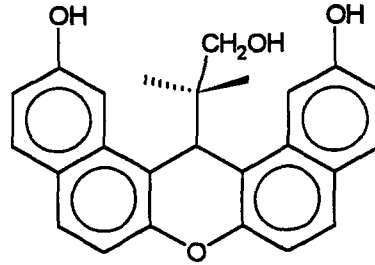
Şekil 4.50 İzobutiraldehit Monometilol ile 2,3-Dihidroksinaftalen Reaksiyon Ürününün Kütle Spektrumu



Şekil 4.51 İzobutiraldehit Monometilol ile 2,3-Dihidroksinaftalen Reaksiyon Ürününün Yapı Parçalanma Biçimi.

4.2.2.6. 2,7-Dihidroksinaftalen İle Reaksiyonu.

2,7-Dihidroksinaftalen ile 2,2-Dimetil-3-Hidroksipropanal arasında yapılan kondenzasyon reaksiyonu sonucu 14-(2,2-dimetil-1-hidroksietil)-3,11-Dihidroksi [2,1-b ,1',2'-e] dinaftopiran ürünü ele geçmiştir.

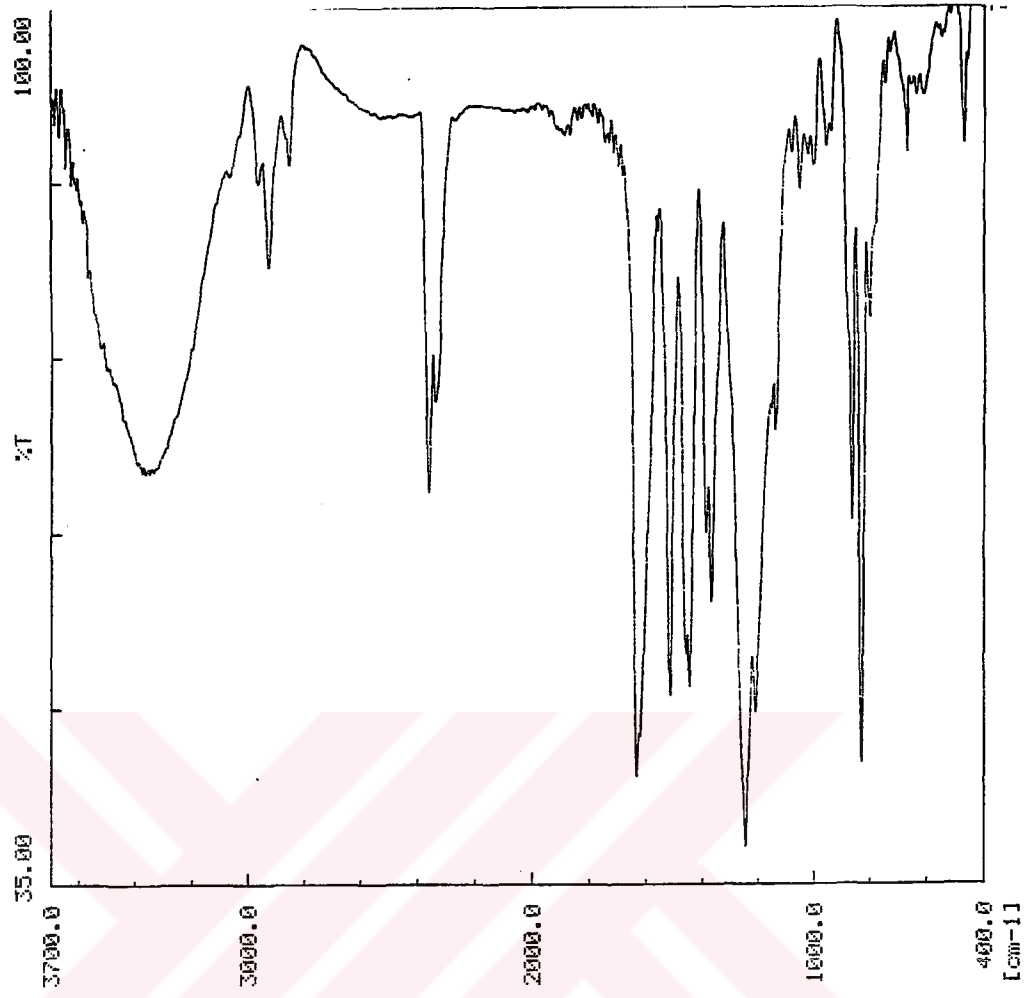


14-(2,2-dimetil-1-hidroksietil)-3,11-Dihidroksi[2,1-b ,1',2'-e] dinaftopiran

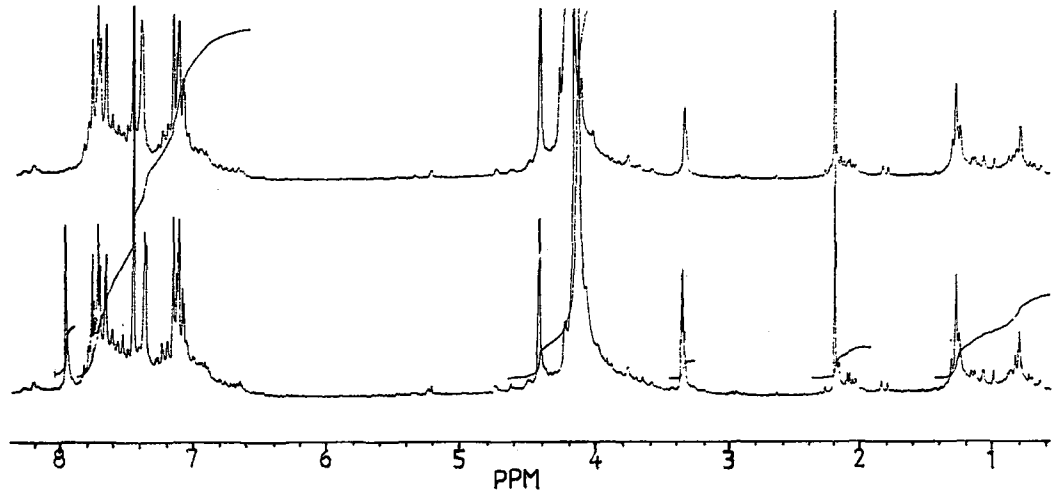
2,3-Dihidroksinaftalen bileşiğinde elde edilen ürünle aynı özellikleri içeren bu ürünün FTIR spektrumunda (Şekil 4.52)'de $3300-3200\text{cm}^{-1}$ de OH (str), 1650 cm^{-1} ve 1140 cm^{-1} de eterik bantlara ait pikler görülmektedir.

Bu ürünün $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 4.53) 2,3-dihidroksinaftalen ürününe benzer $7,94\text{ ppm}$ 'de fenolik hidroksi protonuna ait bir singlet, $4,41\text{ ppm}$ 'de benziklik protona ait bir singlet, $2,18\text{ ppm}$ 'de CH_2 protonlarına ait bir singlet, $1,3$ ve $0,87\text{ ppm}$ 'de iki adet CH_3 protonlarına ait pikler görülmektedir.

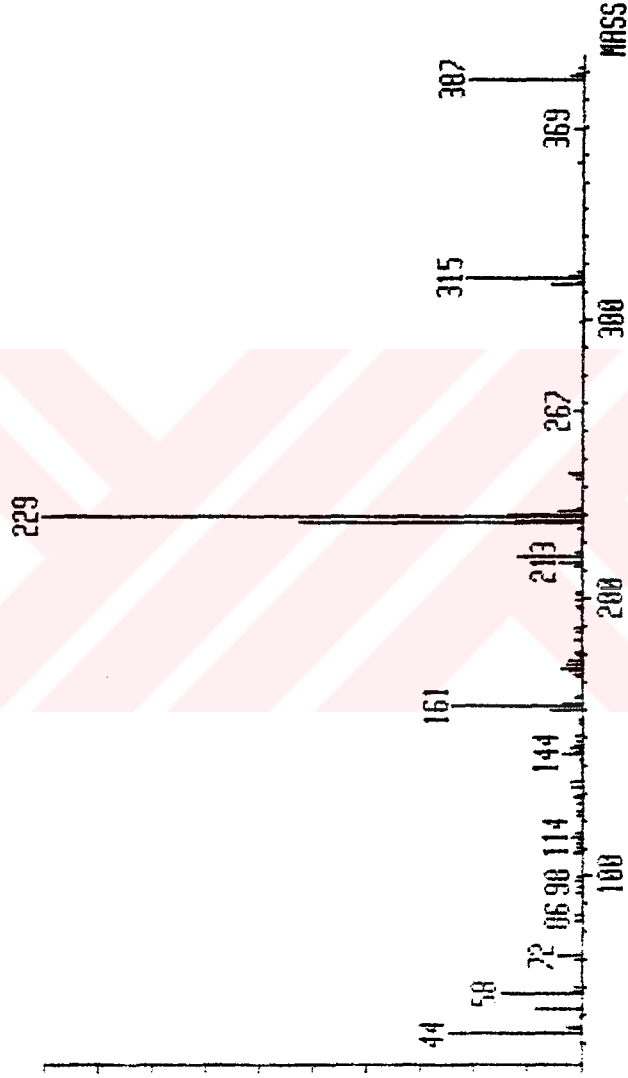
Bu bileşiğin kütle spektrumundan (Şekil 4.54) molekül iyon M^+ piki 386 bulunmuş ve parçalanma biçimi 2,3-dihidroksinaftalen ürünü ile benzerlik göstermektedir. Görüldüğü gibi dihidroksinaftalenle isobutiraldehit monometilolünün kondenzasyon ürününde ilk kademedeki bis fenol tipi ürün oluşmakta ve ikinci kademedeki alkol-naftol eterleşmesi değil, naftol-naftol eterleşmesi gerçekleşerek dibenzoksanten tipi ürün ele geçmektedir. Şekil 4.55 de, 2,7-dihidroksinaftalen ile isobutiraldehit monometilolünün reaksiyon yürüyüşünü görebiliriz.



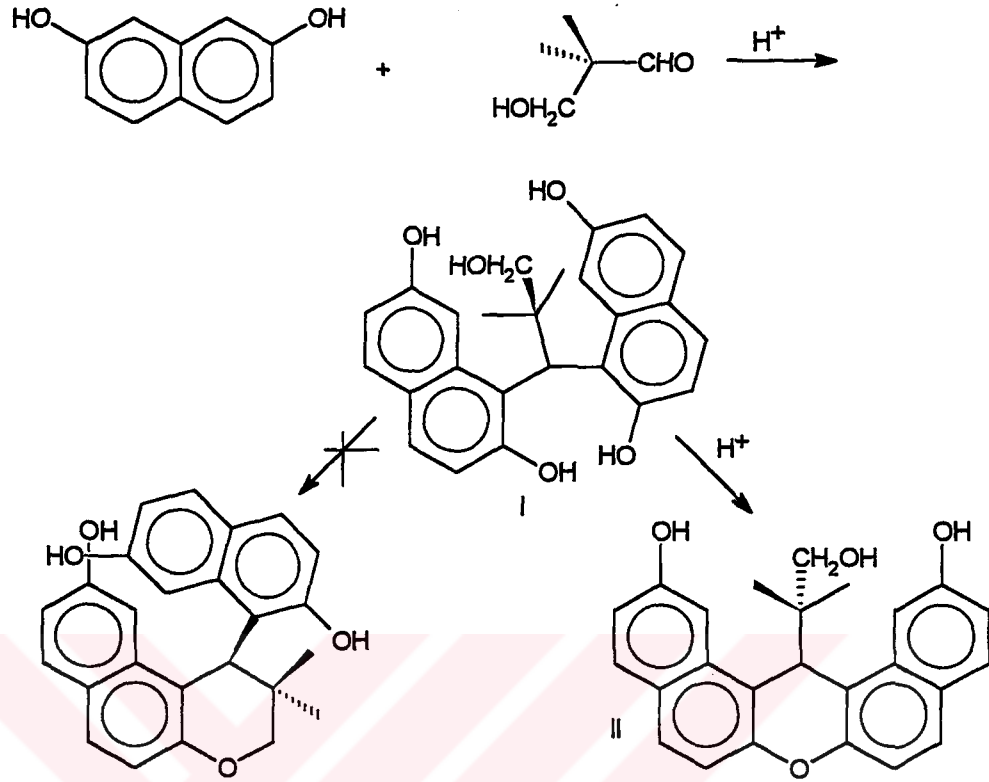
Şekil 4.52 İzobutiraldehit Monometilol ile 2,7-Dihidroksinaftalen Reaksiyon Ürününün FT-IR Spektrumu



Şekil 4.53 İzobutiraldehit Monometilol ile 2,7-Dihidroksinaftalen Reaksiyon Ürününün ¹H-NMR Spektrumu



Şekil 4.54 İzobutiraldehit Monometilol ile 2,7-Dihidroksinaftalen Reaksiyon Ürünün Kütle Spektromu

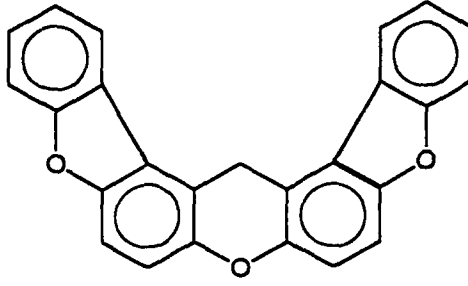


Şekil 4.55 2,7-Dihidroksi Naftalen ile İsobütılaldehit Monometılol Reaksiyonunun Yürüyüşü

(I) no'lu ara yapıdan sonra ürün iki olasılıktan birini tercih etmektedir. Bu tercihi etkileyen faktörlerden birisi sterik yapı diğeri ise dihidroksi aromatik bileşiklerin rezonans etkisi olduğu öne sürülebilir. Bu sebeplerden dolayı III yapısının oluşumu II yapısının oluşumundan daha kolay gerçekleşmektedir. Model yapılar üzerinde yapılan çalışmalarda ise aromatik hidroksi bileşiklerinin sterik engellenmesi gözlenmiştir.

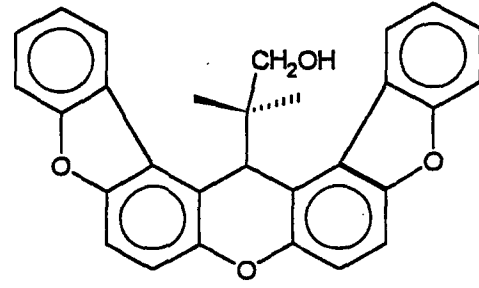
4.2.2.7. 2-Hidroksidibenzofuran İle Reaksiyonu

2,2-Dimetil-3-hidroksipropanal ile 2-hidroksidibenzofuran arasındaki kondenzasyon reaksiyonu sonucu [2,1-b,1',2'-e] bis(dibenzofurano) piran ve 14-(2,2-dimetil-1-hidroksietil)[2,1-b,1',2'-e] bis(dibenzofurano) piran ürünü ele geçmiştir.



FORMUL 1

[2,1-b,1',2'-e]bis(dibenzofurano)piran



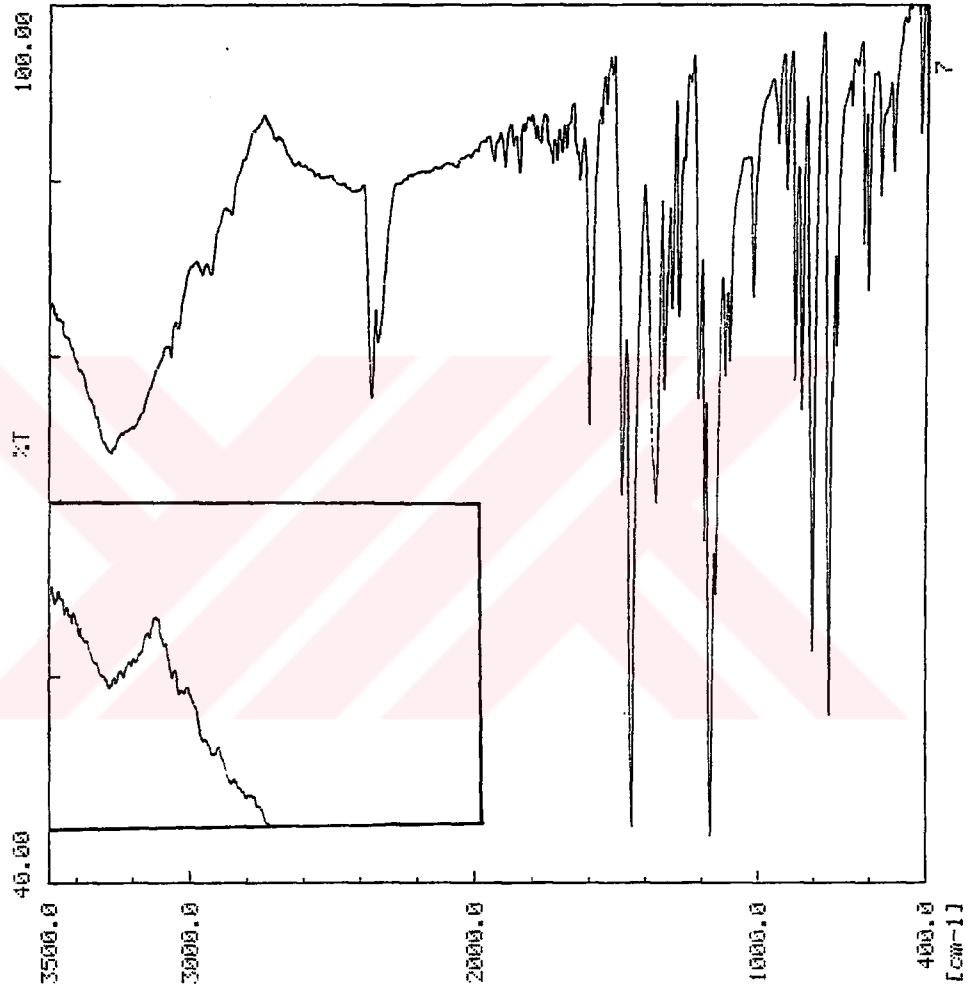
FORMUL 2

14-(2,2-dimetil-1-hidroksietil)

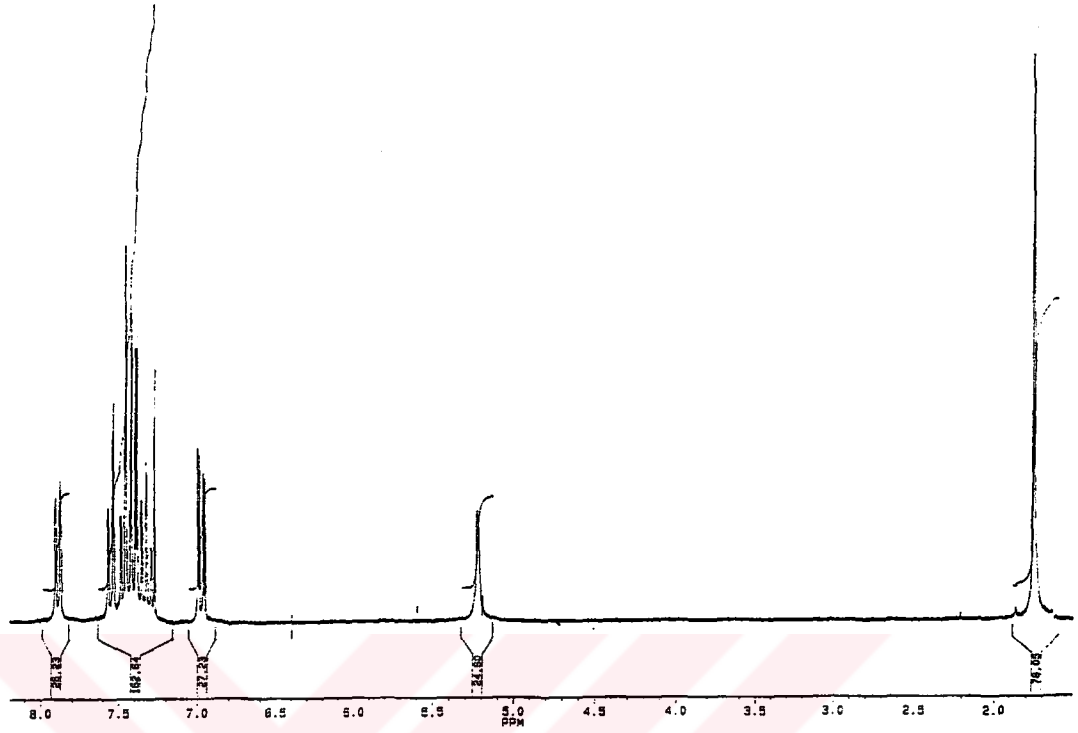
[2,1-b,1',2'-e] bis(dibenzofurano) piran

Formül 1'in FTIR spektrumunda (Şekil 4.56) 1650-1040 cm^{-1} 'de eterik bantlara ait pikler görülmektedir. Ürünün $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 4.57a) 4.9 ppm'de benziklik protona ait bir singlet ve 7.2-7.9 ppm'de aromatik protonlara ait pikler görülmektedir. Formül 1'in kütle spektrumundan (Şekil 4.58) molekül iyon M^+ pikinin 362 olduğu görülmektedir.

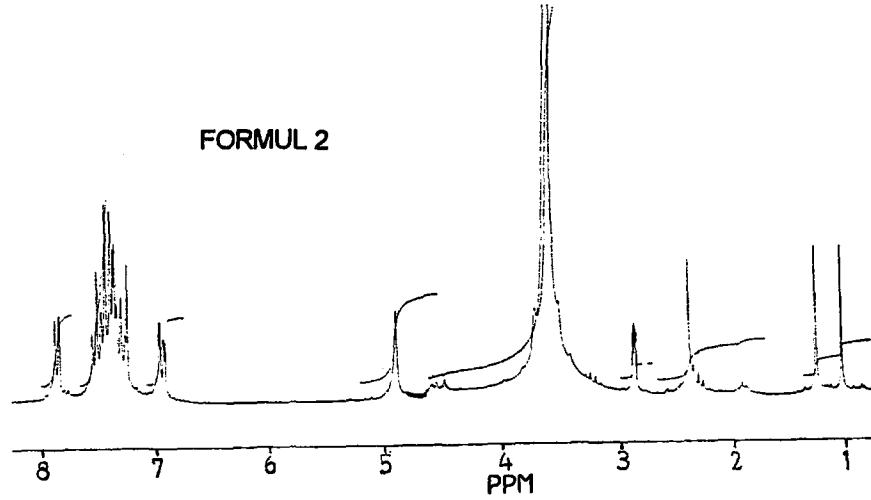
Formül 2'nin GC-MS analizlerinde (Şekil 4.59) molekül iyon M^+ pikini 434 olduğu görülmektedir. Parçalanma biçiminde gözlenen tipik alkol parçalanmasına ait iyon piki ($\text{M}-18$) 416 görülmektedir. Ürünün $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 4.57b) 4.8 ppm'de benziklik protona ait bir singlet, 2.2 ppm'de CH_2 protonuna ait bir singlet, 1.2ppm'de CH_3 protonuna ait bir singlet ve 3.8 ppm'de OH protonuna ait bir singlet pik görülmektedir.



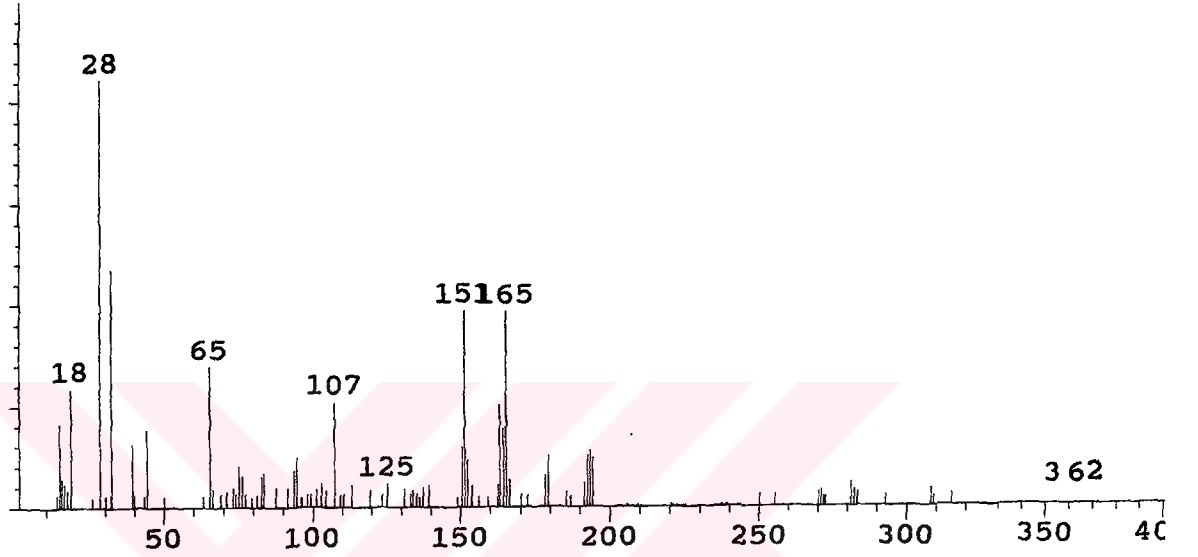
Şekil 4.56 İzobutiraldehit Monometilol ile 2-Hidroksidibenzofuran Reaksiyon Ürününün FT-IR Spektrumu



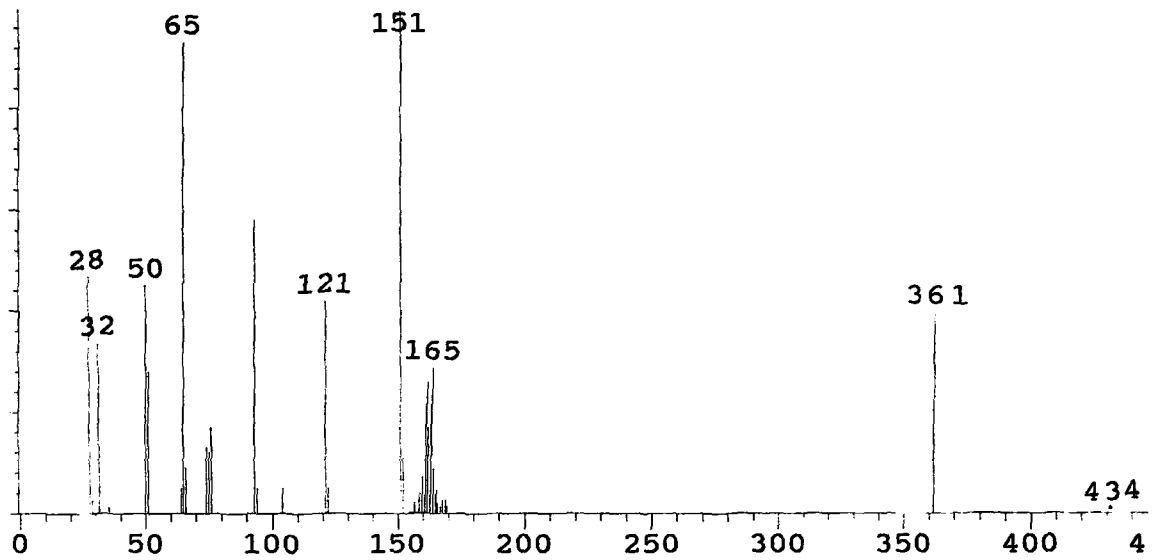
Şekil 4.57 İzobutiraldehit Monometilol ile 2-Hidroksidibenzofuran Reaksiyon Ürününün ^1H -NMR Spektrumu



Şekil 4.57 İzobutiraldehit Monometilol ile 2-Hidroksidibenzofuran Reaksiyon Ürününün ^1H -NMR Spektrumu



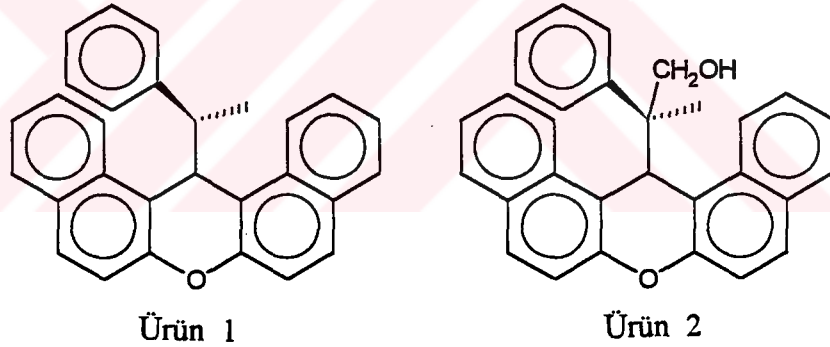
Şekil 4.58 İzobutiraldehit Monometilol ile 2-Hidroksidibenzofuran Reaksiyon Ürününün Kütle Spektrumu



Şekil 4.59 İzobutiraldehit Monometilol ile 2-Hidroksidibenzofuran Reaksiyon Ürününün GC-MS Spektrumu

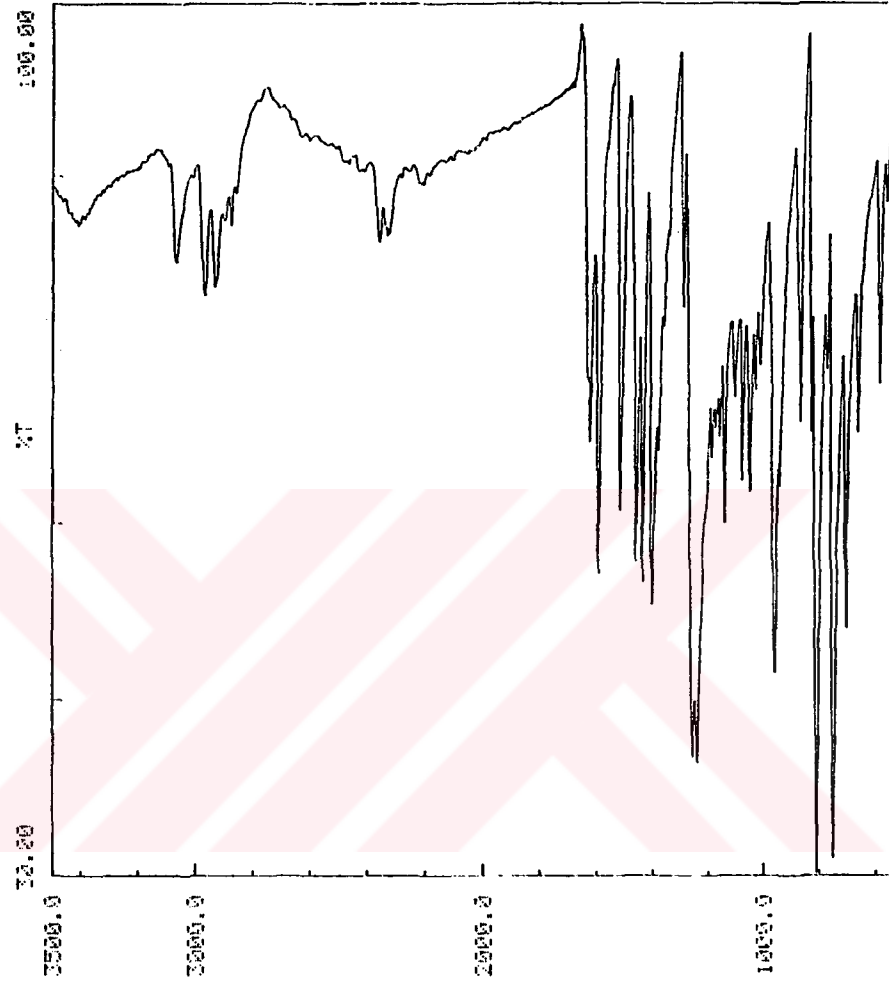
4.2.3 Hidratropaldehit Monometilolün Naftollerle Reaksiyonları

2-Fenilpropanal ile formaldehitin çapraz aldol reaksiyonu sonucu hidratropaldehit monometilolü elde edilmiştir. 2-Naftol ile 2-fenil-2-metil-3-hidroksipropanal bileşikleri kondenzasyon reaksiyonuna girerek (Ürün1) 9-(1-metilbenzil)[1,2:7,8]dibenzoksanten ve (Ürün 2) 9-(1-metil-1-metilolbenzil)-[1,2:7,8]dibenzoksanten karışımı elde edilmiştir. Ürünlerin GC-MS analizleri yapılmış ve analizler sonucu 2-fenil propanal ile 2-naftolün kondenzasyon ürünü olan ürün 1'in yüksek verimle oluştuğu görülmüştür. Ürünleri saf olarak birbirinden ayırmak mümkün olmamıştır. Karışım çok düşük oranda Ürün 2 içermektedir. Karışımın FT-IR ve $^1\text{H-NMR}$ spektralleri incelendiği zaman GC-MS sonuçlarını destekler şekilde Ürün 1'in ağırlıklı olduğu görülmektedir. Diğer bir deyişle iki ürün arasında en önemli fark metilol grubundan gelmektedir. Yapıların diğer kısımları özdeştir. Bu nedenle Ürün 1 içerisindeki Ürün 2'nin varlığını GC-MS dışında ortaya koymak oldukça zordur.

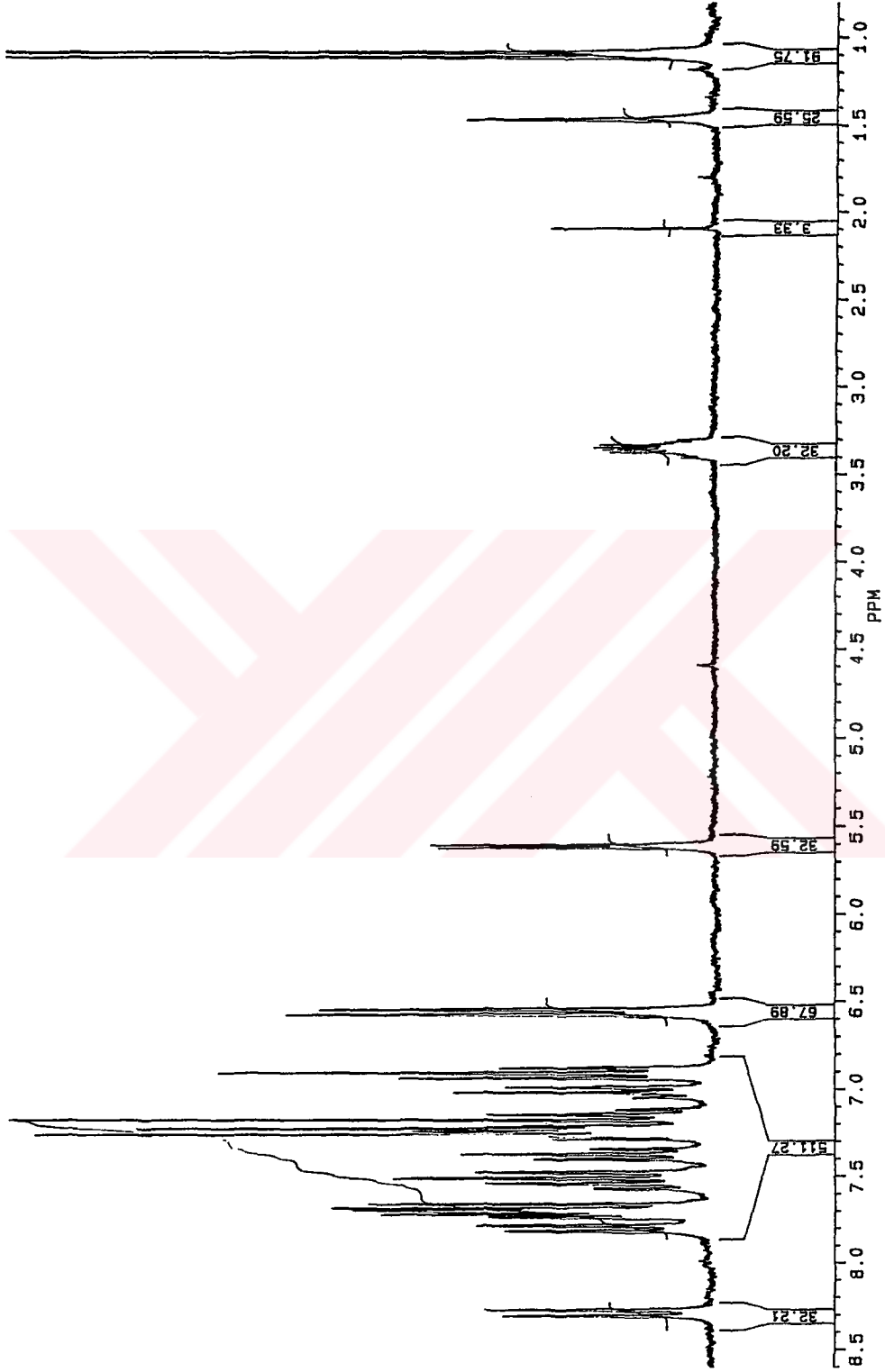


Karışımın FTIR spektrumunda (Şekil 4.60) $3300-3200\text{cm}^{-1}$ 'de zayıf bir OH (str.) bandı, 1650 cm^{-1} ve 1040 cm^{-1} 'de eterik bandlara ait pikler görülmektedir. Fakat karışımın $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 4.67) sadece Ürün 1'e ait pikler tespit edilmiştir. 5.7 ppm 'de benzik protona ait bir dublet pik, 3.46 ppm 'de alifatik CH'a ait bir kuarted ve 1.19 ppm 'de CH_3 protonlarına ait bir dublet görülmektedir.

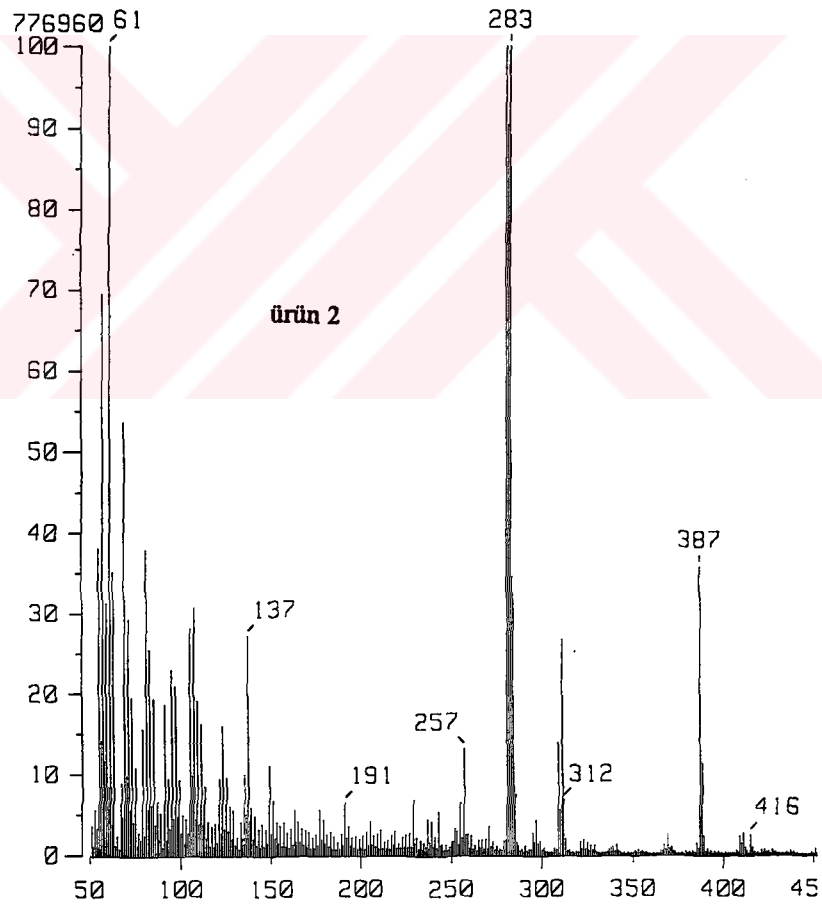
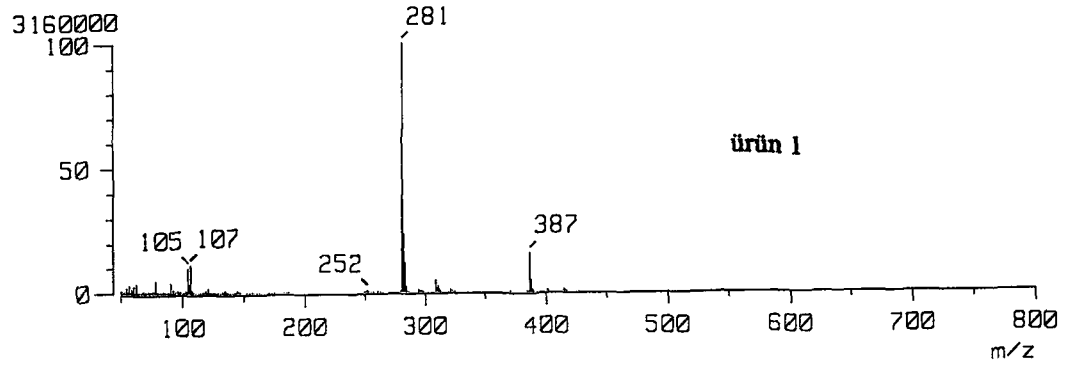
Karışımın yapılan GC-MS analizleri sonucu % 94 ürün 1 ve % 6 ürün 2 tespit edilebilmiştir. Bu iki ürüne ait GC-MS spektralleri Şekil 4.62'de görülmektedir. Parçalanma biçimleri diğer dibenzoksanten bileşikleriyle özdeştir.



Şekil 4.60 2-Fenilpropanal Monometilölü ile 2-Naftol Reaksiyon Ürününün FT-IR Spektrumu



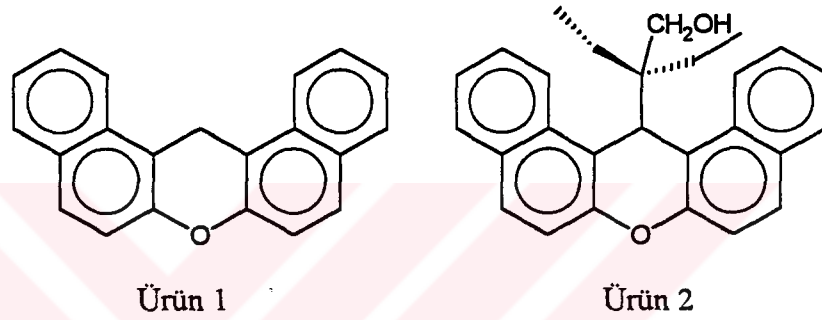
Şekil 4.61 2-Fenilpropanal Monometilolü ile 2-Naftol Reaksiyon Ürününün ^1H -NMR Spektrumu



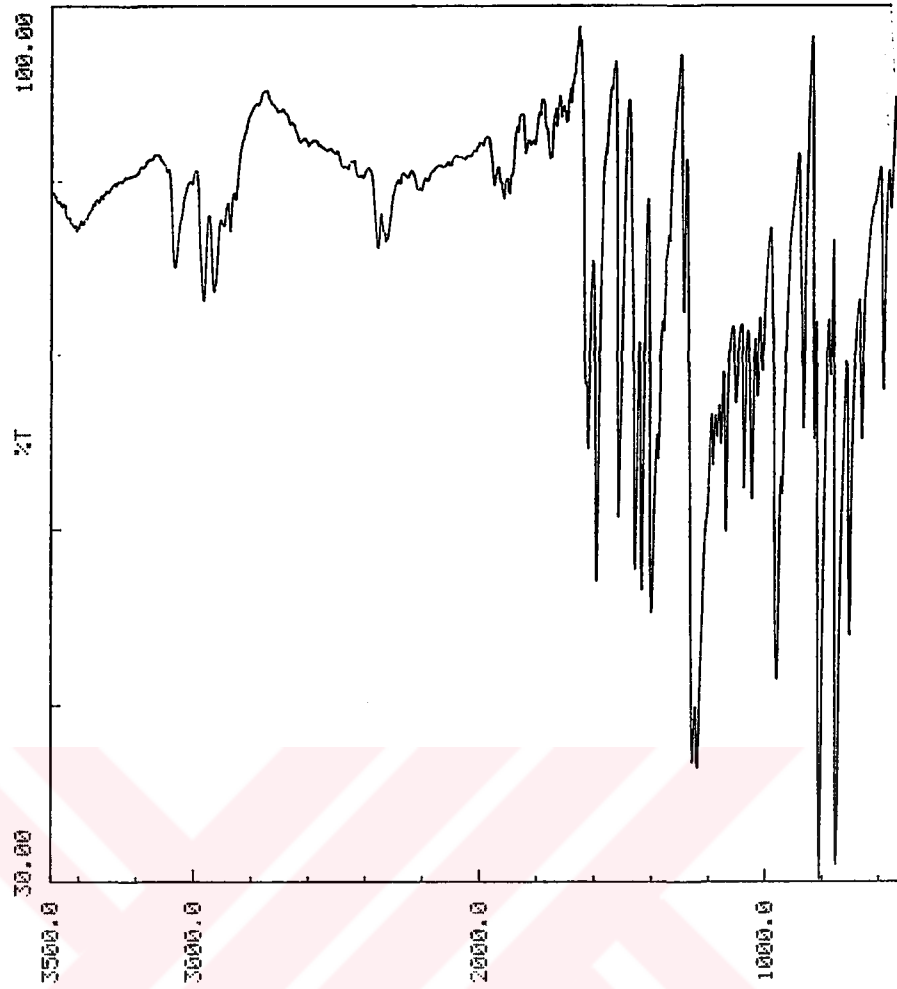
Şekil 4.62 2-Fenilpropanal Monometilölü ile 2-Naftol Reaksiyon Ürününün Kütle Spektrumu

4.2.4 2-Etilbutanal Monometilolün 2-Naftolle Reaksiyonu

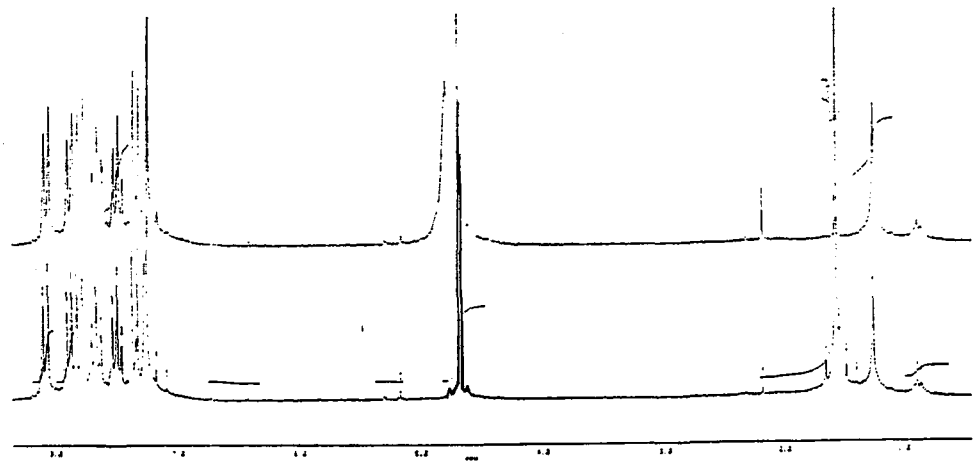
2,2-Dietil-3-hidroksipropanal ile 2-naftol asit ortamda kondenzasyona girerek ikili ürün karışımı vermiştir. Ürünlerden biri formaldehit ile 2-naftol reaksiyon ürünü [1,2:7,8] dibenzoksanten (ürün 1) ve diğeri ise sadece GC-MS analizinde tespit edilebilmiş olan 9-(1-metilol-1-etilpropil) [1,2:7,8]dibenzoksanten (ürün 2) bileşiğidir. Buradaki ürün karışımı hidratropaldehit monometilolündeki ürün karışımı gibi spektroskopik analiz metodları ile incelenmiştir. Karışımın GC-MS analizinden ürün 1, % 91 ve ürün 2, % 9 olarak tespit edilmiştir. Karışımı ayırmak mümkün olamamıştır.



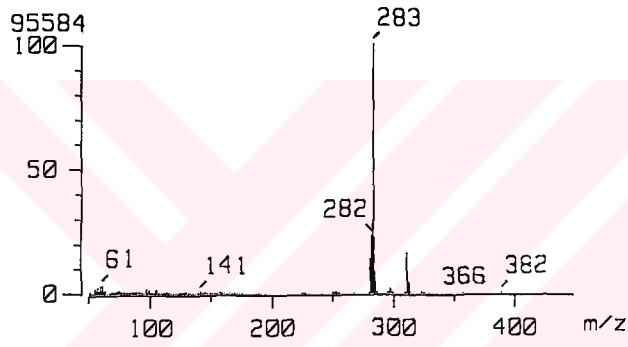
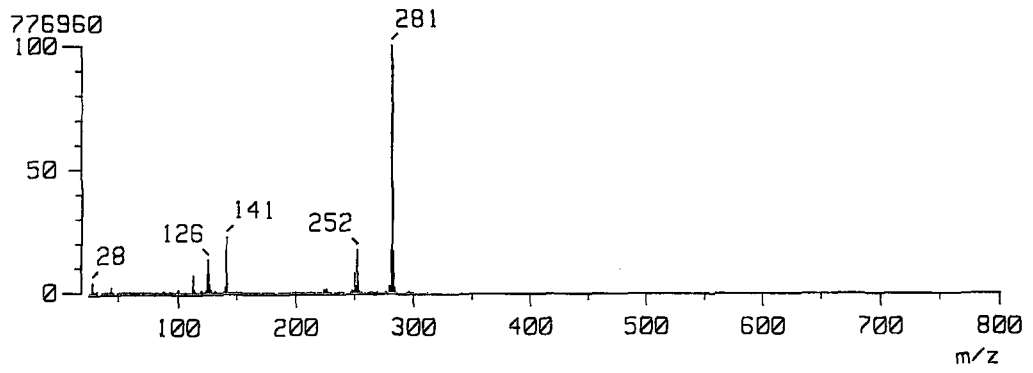
Karışımın FTIR spektrumunda (Şekil 4.63) $3420-3400\text{ cm}^{-1}$ 'de ürün 2'ye ait çok zayıf OH bandı görülmektedir. Bu zayıf pikin görülmesi, ürün 2'nin karışım içerisindeki miktarının çok az olmasını onaylamaktadır. Ayrıca 1650 cm^{-1} ve 1040 cm^{-1} 'deki bantlar eterik etkileşimleri göstermektedir. Ürün karışımının $^1\text{H-NMR}$ analizi de yukarıdaki sonucu onaylamaktadır. Karışımın $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 4.64) alkol OH protonuna ait bir pik gözlenememiştir. Sadece ürün 1'e ait olan benzilik proton pikleri görülmektedir. Ürünlerin bir karışım olduğu GC-MS analizinden sonra kesinleşmiş ve $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda tespit edilemeyen, ürün 2'nin molekül iyon M^+ 364 piki görülmektedir. Bu yapının alkol içerdiği tipik bir alkol parçalanmasının gözlenmesiyle mümkün olmuştur. Ürün 1'in molekül iyon M^+ 282 piki ayrıca diğer spektrada gözlenmektedir. Ürünlerin GC-MS spektrumları Şekil 4.65a-b'de görülmektedir. Parçalanma biçimleri diğer ürünlerle benzerlik göstermektedir.



Şekil 4.63 2-Etilbutanal Monometilölü ile 2-Naftol Reaksiyon Ürününün FT-IR Spektrumu



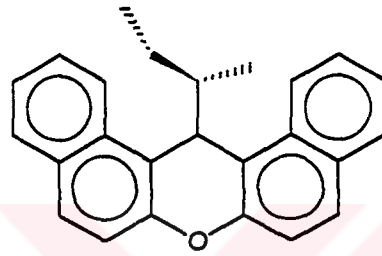
Şekil 4.64 2-Etilbutanal Monometilölü ile 2-Naftol Reaksiyon Ürününün ¹H-NMR Spektrumu



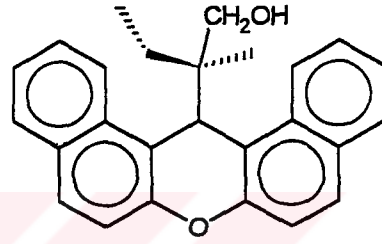
Şekil 4.65 2-Etilbutanal Monometilolü ile 2-Naftol Reaksiyon Ürününün GC-MS Spektrumu

4.2.5. 2-Metilbutanal Monometilolün 2-Naftolle Reaksiyonu

2-Metilbutanal, formaldehit ile bazik ortamda çapraz aldol reaksiyonuna girerek 2-metilbutanal monometilolünü oluşturmaktadır. Yapılan yapı analizleri sonucu bu metilol bileşiği de diğer monometilol bileşikleri gibi asetal karışımı olarak bulunmaktadır. 2-Metilbutanal monometilolü ile 2-naftol asit ortamda kondenzasyon reaksiyonuna girerek iki adet ürün ele geçmektedir. (Ürün1) 9-(1-metilpropil) [1,2:7,8] dibenzoksanten ve (ürün 2) 9-(1-metil-1-metilolpropil)[1,2:7,8] dibenzoksanten bileşikleridir.



9-(1-metilpropil)[1,2:7,8]dibenzoksanten

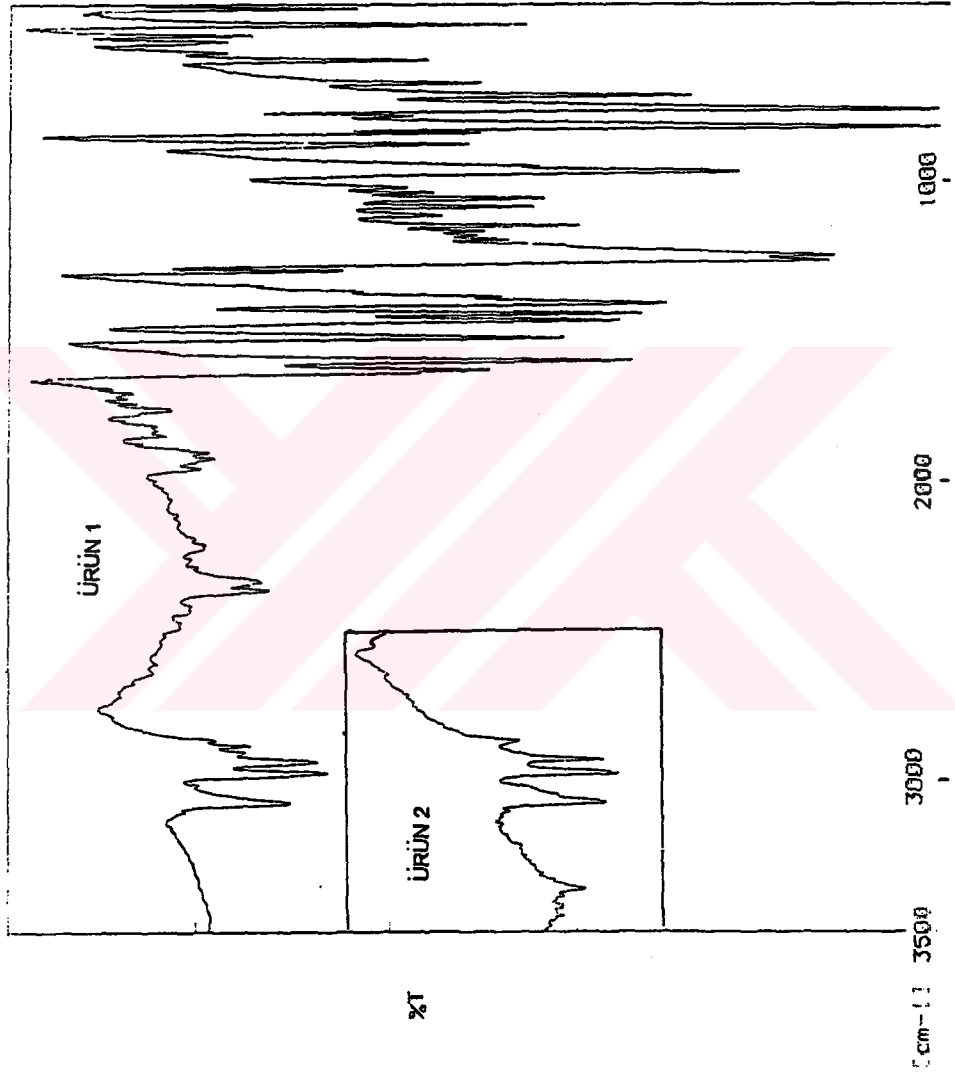


9-(1-metil-1-metilolpropil-[1,2:7,8]-
dibenzoksanten

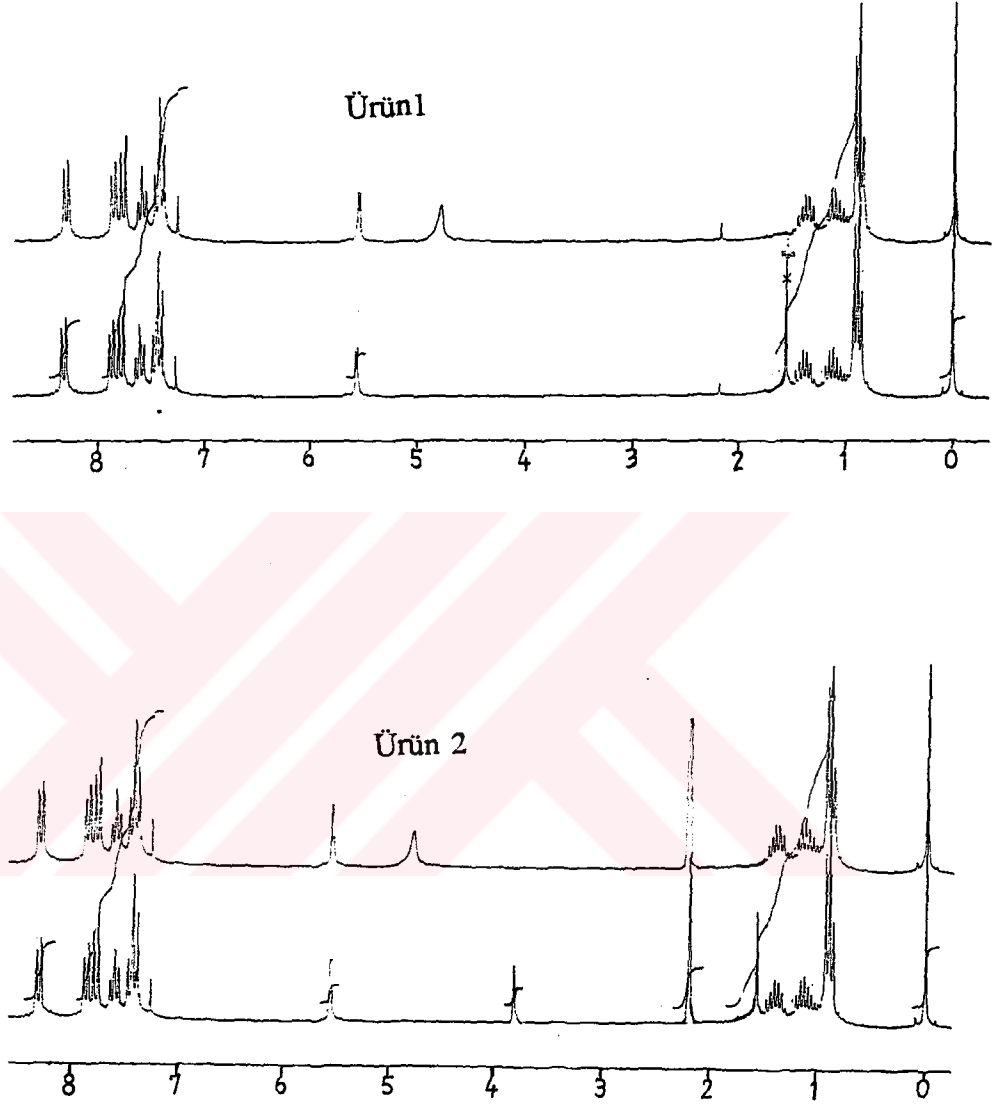
Ürünlerin ayrı ayrı alınan FTIR spektrumlarından (Şekil 4.66a-b) gözlenen en belirgin farklılık sadece ürün 2'deki alkol OH bandından gelmektedir. Bu banda ait pikler 3400-3450 cm^{-1} 'de görülmektedir. Diğer bantlar, tipik dibenzoksanten bantları ile benzerlik göstermektedir.

Bu ürünlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarından (Şekil 4.67a-b) benziklik proton ürün 1'de dublet, ürün 2 de ise singlet pik vermektedir. Ürün 2'nin alkol OH protonu CD_3OD piki içerisinde yer aldığından tespit edilememiştir.

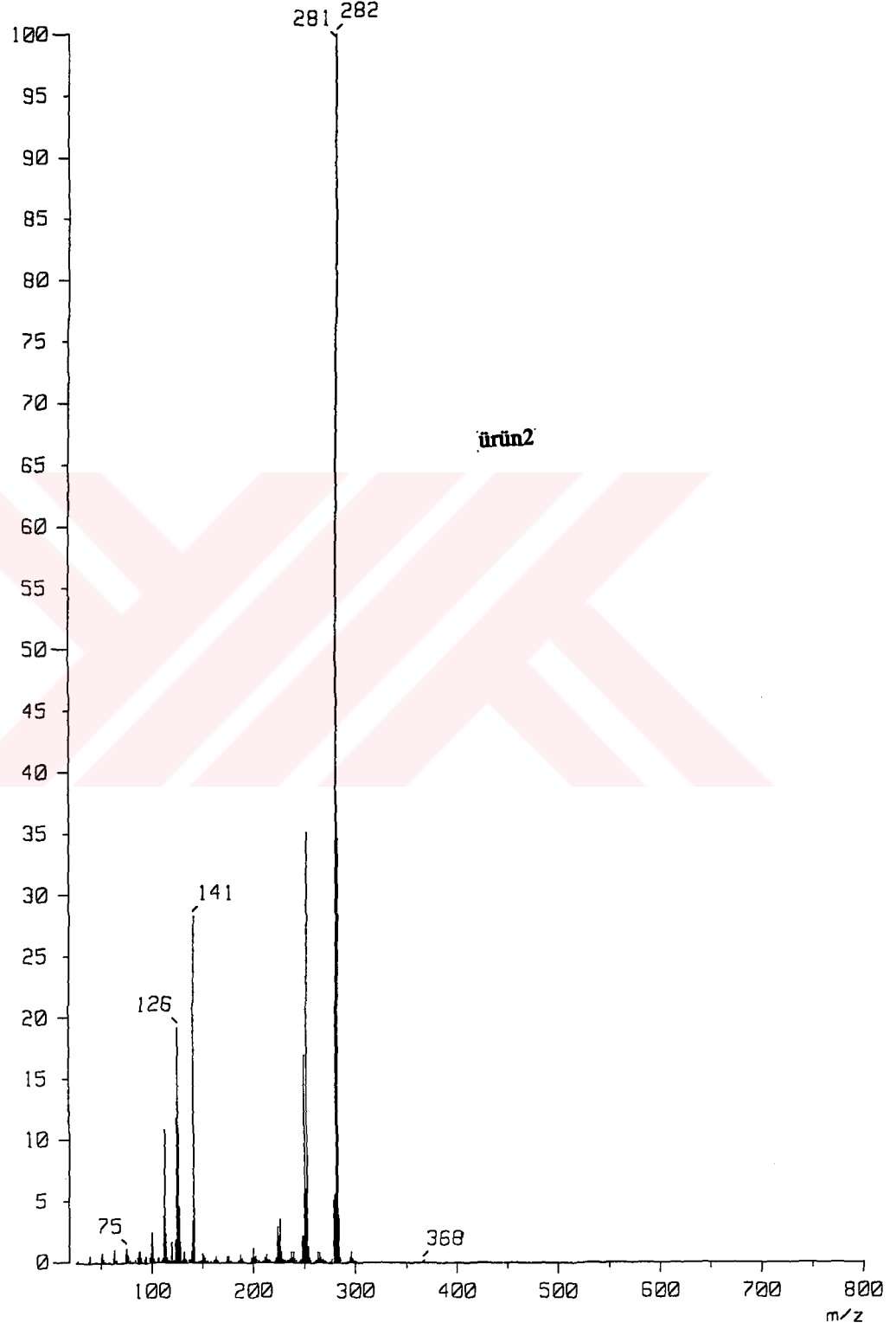
Bu bileşiklerin GC-MS spektrumlarından (Şekil 4.68a-b) molekül iyon M^+ pikleri sırası ile 338 ve 368 olduğu görülmektedir. Ürün 2'nin parçalanma biçiminde tipik alkol parçalanması gözlenmektedir. İki ürünün de parçalanma biçimleri diğer yapılarla benzerlik göstermektedir.



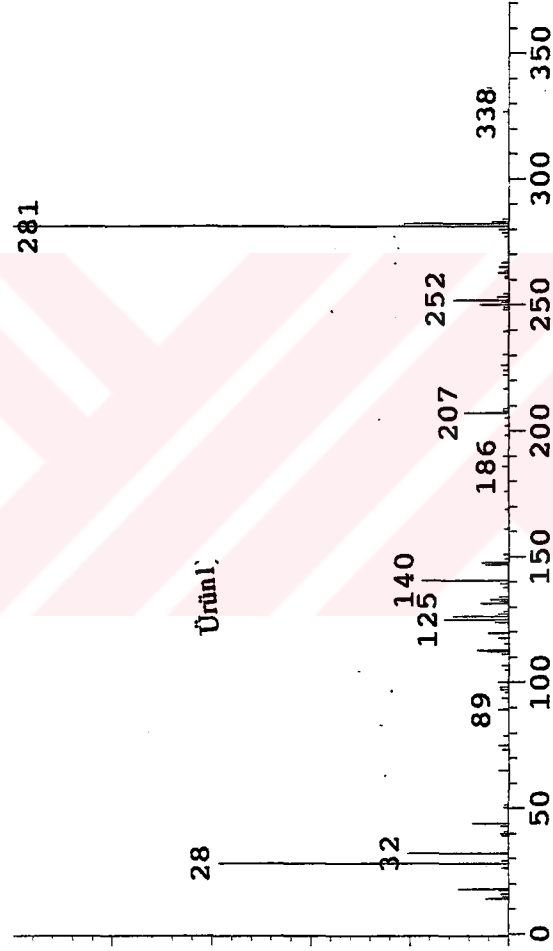
Şekil 4.66 2-Metilbutanal Monometilolü ile 2-Naftol Reaksiyon Ürününün FT-IR Spektrumu



Şekil 4.67 2-Metilbutanal Monometilolü ile 2-Naftol Reaksiyon Ürünlerinin ^1H -NMR Spektrumları



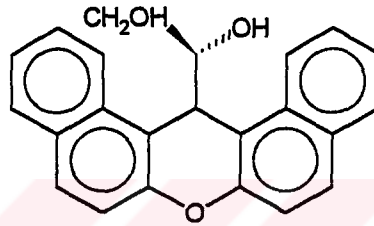
Şekil 4.68a 2-Metilbutanal Monometilolü ile 2-Naftol Reaksiyon Ürünlerinin GC-MS Spektrumları



Şekil 4.68b 2-Metilbutanal Monometilolü ile 2-Naftol Reaksiyon Ürünlerinin GC-MS Spektrumları

4.2.6 DL-Gliseraldehitin 2-Naftolle Reaksiyonu

DL-Gliseraldehit yapı olarak hem primer, hem de sekonder hidroksil grubu içermektedir. Bu yüzden monometilollere daha farklı olduğu düşünülebilir. 2-Naftol ile DL-Gliseraldehit asit ortamda kondenzasyon reaksiyonu vererek 9-(1,2-dihidroksietil) [1,2:7,8]dibenzoksanten bileşiğini vermiştir. Elde edilen yapıdan görüldüğü gibi hidroksil grupları asitten ve reaksiyon koşullarından etkilenmemiştir. Kaynaklarda, bu tip reaksiyonlar fenollerle denenmiş ve bis fenol tipi ürünler ele geçtiği iddia edilmiştir [60,70].

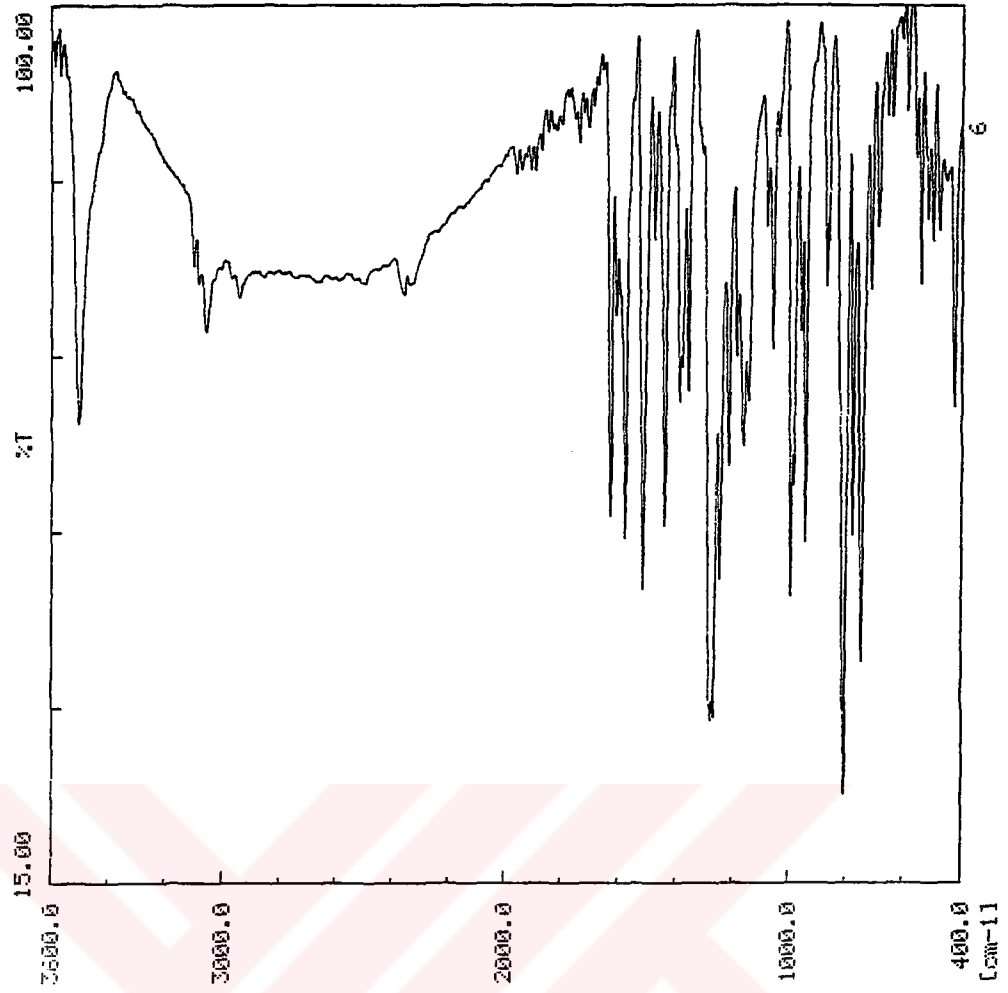


9-(1,2- dihidroksietil) [1,2:7,8]dibenzoksanten

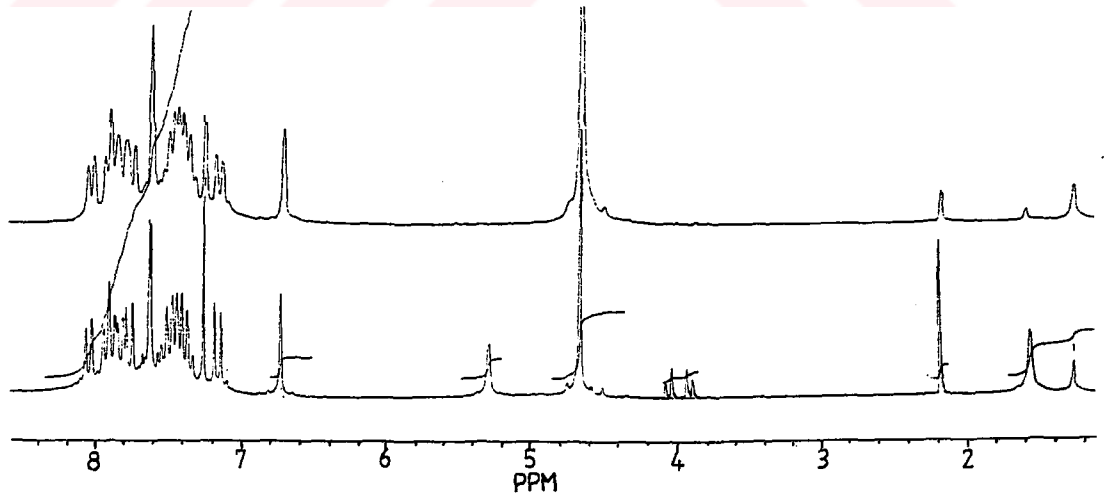
Ürünün FTIR spektrumunda (Şekil 4.69) 3500 cm^{-1} 'de OH bantlarına ait güçlü pikler, $3100\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik CH (str.) bantlarına ait pikler $1280\text{-}1260\text{ cm}^{-1}$ 'de eterik bantlara ait pikler görülmektedir.

Bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 4.70) 3.89 ppm 'de -CH- protonlarına ait bir kuartet, 5.28 ppm 'de OH protonuna ait bir singlet, 1.59 ppm 'de -CH₂- protonlarına ait bir singlet ve 4.66 ppm 'de benzilik protona ait bir singlet görülmektedir.

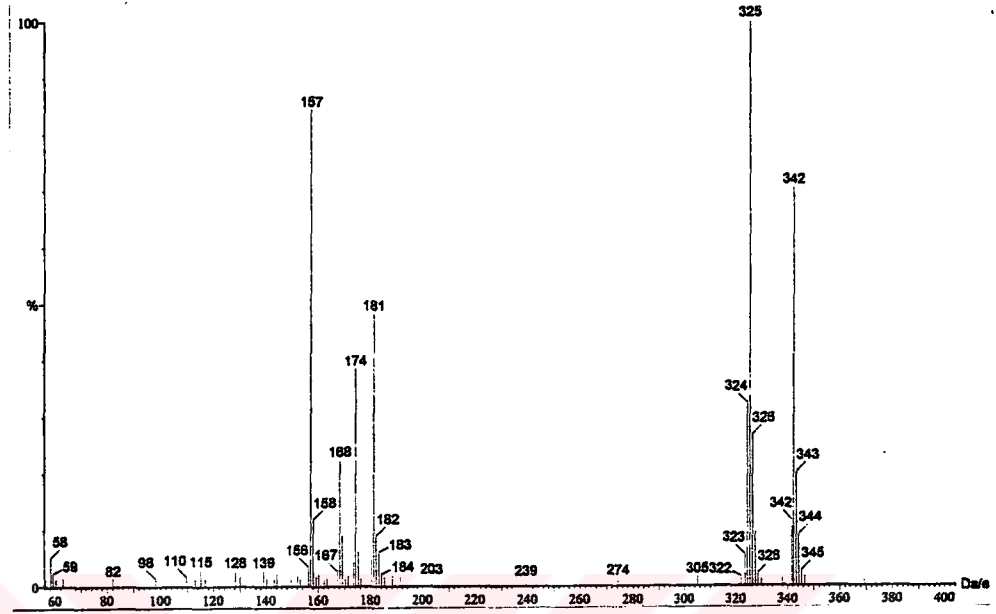
Ürünün kütle spektrumu Şekil 4.71'de yapıyı doğrulamaktadır. Spektradan molekül iyon M^+ piki 342 olarak tespit edilmiştir. Bileşiğin parçalanma biçimi Şekil 4.78'de gösterilmektedir.



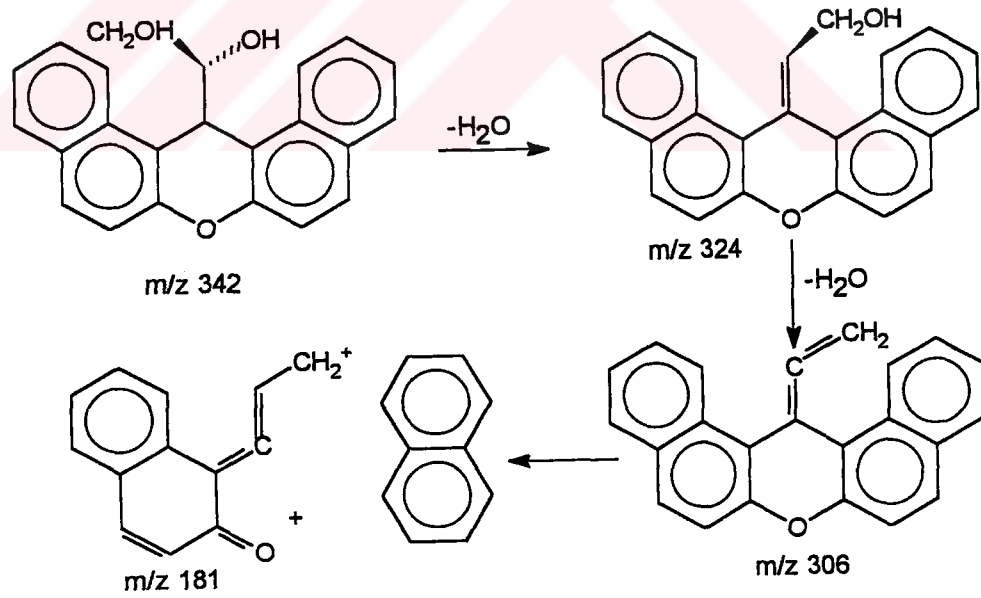
Şekil 4.69 DL-Gliseraldehit ile 2-Naftol Reaksiyon Ürününün FT-IR Spektrumu



Şekil 4.70 DL-Gliseraldehit ile 2-Naftol Reaksiyon Ürününün ¹H-NMR Spektrumu



Şekil 4.71 DL-Gliseraldehit ile 2-Naftol Reaksiyon Ürününün Kütle Spektromu



SONUÇLAR

1. 2-Dallanmış aldehytler ile formaldehit arasındaki çapraz aldol reaksiyonunda aldehyt monometilölü yanında, bu monometilölün dimer ürünü ve monometilölün, aldehytle asetal ürünleri bulunmaktadır.

2. Asetaldehit ve 2-metilbutiraldehyt dışında kullanılan tüm aldehytler ile 2-naftol arasındaki reaksiyonlarda 9-alkil-[1,2;7,8]dibenzoksanten tipi ürünler ele geçmiştir. 2-metilbutiraldehyt aynı reaksiyon koşullarında, 1,1-bis(2-hidroksi-1-naftil)-2-metilbutan ürününü vermiştir. Asetaldehit ise 2-naftol ile yapılan reaksiyonlarda asetaldehit/2-naftol mol oranına ve reaksiyon reçetesine göre kumaran veya dibenzoksanten tipi ürünler oluşmaktadır.

3. Monometilol aldehytlerle yapılan reaksiyonlarda ise yalnız isobutiraldehyt monometilölü kroman ürünü vermektedir. Diğer monometiloller ile reaksiyonunda ise monometilolden oluşan dibenzoksanten tipi ürünler oluşmaktadır. Ayrıca monometilol içinde bulunan aldehytin asetali veya formaldehit asetalinin etkisi ile ya formaldehitin veya ilgili aldehytin dibenzoksanten ürünü de elde edilmektedir.

4. İsobutiraldehyt monometilölü 2-naftol ile reaksiyonu sonunda kroman bileşiği iyi verimle elde edilmesine karşın, aynı monometilölün 6-bromo-2-naftol ve 2-hidroksi-3-naftoik asit ile reaksiyonunda kroman tipi bileşik izole edilememekte fakat bu bileşiklerin formaldehit ile kondenzasyon ürünü olan dibenzoksanten bileşiği ele geçmiştir. Bu farklı ürün eldesi, ticari olarak kullanılan isobutiraldehyt monometilölü ile de elde edilmiştir.

5. İsobutiraldehyt monometilölü hariç diğer monometilollerin ürünlerinde reaksiyonun birinci aşaması olan aldehyt/naftol kondenzasyonu gerçekleşmekte fakat ikinci

aşamasında naftol hidroksilleri arasında kondenzasyonu tercih ederek 9-alkil-[1,2;7,8] dibenzoksanten tipi ürünler oluşmaktadır.



KAYNAKLAR

- [1] SOLOMONS, T. W. G., Organic Chemistry, John Wiley and Sons (1980).
- [2] NIELSEN, A. T., HOULIHAN, W. J. Aldol Condensation, Organic Reactions, John Wiley and Sons. Vol:16, (1968).
- [3] INGOLD, C. K., Structure and Mechanism in Organic Chemistry, 2nd ed., Cornell University Press, Ithaca (1969).
- [4] CAREY, A.F., SUNDBERG, R. J., Advanced Organic Chemistry, Second Ed. Plenum Press, 5-6, (1983).
- [5] CLAYTON, H. H., The Aldol Reaction: Acid and General Base Catalysis, (1993).
- [6] GRANT, J., Condensation: A Union of Like and Unlike Molecules, Usually with Elimination of Molecules of (e.g.) Water or Acid, Hackh's Chemical Dictionary, McGraw Hill, New York (1969).
- [7] MUKIYAMA, T., Organic Reactions, 28, 203 (1982).
- [8] NIELSEN, A. T., Self Aldol Reaction of Butanol with KOH or NaOH in Aqueous Ethanol, J. Org. Chem., 30, 3650 (1965).
- [9] KYRIAKIDES, L. P., New Methods of Tischenko Reactions, J. Am. Chem. Soc., 36, 530 (1914).
- [10] OFFENHAUER, R. D., Nelsen, S. F., Aldol Reactions with Boric Acid Catalysis, J. Org. Chem., 33, 775 (1968).
- [11] COSSU-JOUE, M., Savon, M. C., Ucciani, Preparation of Alken Compounds with Synthetic Zeolites in Aldol Reactions, CA(79) 65792 (1973).
- [12] HO, P. T., Aldol Reaction of Linear Aldehydes with Formaldehyde, Can. J. Chem., 57, 381 (1979).
- [13] MASATAKA, N., YASUHIRO, O., Aldol Condensation of Isobutiraldehyde with formaldehyde, CA(73) 34798 (1970).
- [14] TUMMES, H., GERHARD, S., Hydroxypivalaldehyde, Ger. Offen., 2 045 669 (1972).

- [15] GUO, M., XIAO, Y., CA (97), 144433 (1982).
- [16] OLAH, G. A., KRISHNAMURTI, R., PRAKASH G. K. S., *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 3, 294 (1992).
- [17] ROBERTS, R. M., KHALAF, A. A., *Friedel-Crafts Alkylation Chemistry, A Century of Discovery*, Dekker, New York (1984).
- [18] OLAH, G. A., *Friedel-Crafts and Related Reactions*, Vol III, Part 1, Interscience Publishers, New York, (1984).
- [19] MARCH, J., *Advanced Organic Chemistry Reaction, Mechanisms and Structure*, McGraw-Hill, (1968).
- [20] HENDRICKSON, J. B., PINE, S. T., and HAMMOND G. S., *Organic Chemistry*, 4th ed., McGraw-Hill (1980).
- [21] HATCH, L. F., MATAR, S., *From Hydrocarbons to Petrochemicals*, Gulf Publishing Co., Houston (1981).
- [22] KOSAK, A. I., HARTOUGH, H. D., *Alkyl Aromatic Compounds*, CA (43), 3465 (1949).
- [23] LEONTEVA, L. I., TSUKERVANIK, I. P., *Preparation of Alkylbenzene with Lactones*, CA(68) 86960 (1968).
- [24] CHALLENGER, R., EMMOTT, J., *Alkylnaftalenes*, CA (47) 2164 (1953).
- [25] SCHRIESHEIM, A., *Friedel-Crafts and Related Reactions*, G. A. Olah (ed.), Interscience, John Wiley and Sons, Vol: 2, Part: 1 (1964).
- [26] HILLERS, S., BERKLAVA, I., *Reaction of Esters with Benzene*, CA(51), 5747 (1957).
- [27] MILLER, E., *Methoden der Organischen Chemie*, Houben-Weyl, Auflage: V, Teil: 2 (1963).
- [28] BAUER, K., MOELLEHEN, R., *Mono- and Dihydroxyphenylalkane*, CA (84), 16952g (1976).
- [29] GREGSON, M., OLLIS, W. D., REDMAN, T., SUTHERLAND, I. O., GOTTLIEBS, O. R., *Obtusastylene and Obtustylene, Cinnamylphenols from Dalbergia Retusa*, *Phytochemistry*, Vol: 17, 1395-1400 (1978).
- [30] BUCHANAN III, A. C., DUNSTAN, T. D. J., DOUGLAS, E. C., POUTSMA, M. L., *Synthesis of E-Cinnamylphenol*, *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 7703-7715 (1986).

- [31] HEANEY, H., *Comprehensive Organic Synthesis*, B. M. Trost (ed.), Pergamon Press, Oxford, Vol:2, Chapter: 3.2 (1991).
- [32] PEARSON, D.E., BUEHLER, C.A., Friedl-Crafts Acylations with Little or No Catalyst, *Synthesis*, 533-542, (1972).
- [33] TSUKERVANIK, I. P., Acylation of Alkylbenzene, *CA* (54), 10816 (1960).
- [34] RICHARDSON M. E., REID E. E., α,ω -Di-p-hydroxyphenylalkanes, *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 413-415 (1940).
- [35] OLAH, G. A., *Friedel-Crafts and Related Reactions*, Vol:3, Interscience Publishers, New York (1973).
- [36] RIECK, J. A., GRUNWELL, J. R., Acylation of 1,4-Dihydroxynaphthalene with Butanoyl Chloride, *J. Org. Chem.*, 45, 3512 (1980).
- [37] MORISHITA, S., TAKASHI, S., YASUHARU, H., MASAMICHI, S., MASOTO, K. and YASUHIRO, M., *J. Med. Chem.* 31, 1205-1209 (1988).
- [38] SCHMITZ, E., EICKHORN, I., *Acetals and Hemiacetals, The Chemistry of Ether Linkage*, S. Patai (ed.), John Wiley and Sons (1967).
- [39] MESKENS, F. A., J., *Methods for the Preparation of Acetals From Alcohols or Oxiranes and Carbonyl Compounds*, *Synthesis*, 501-522 (1981).
- [40] WARREN, S., *Chemistry of the Carbonyl Group*, John Wiley and Sons (1976).
- [41] HOWARD, W. L., LORETTE, N. B., Ketals of Monohydric Secondary Alcohols, *J. Org. Chem.*, 25, 525-529 (1960).
- [42] ROELOFSEN, D. P., VAN BEKKUM, Use of Molecular Sieves in Synthesis of Aldehyde and Ketone Di-Sec-Allyl Acetals, *Synthesis*, 419-420 (1972).
- [43] MOEDRITZER, K., VAN WAZER, J. R., Scrambling Equilibria on Carbon II: Alkoxy Group Exchange Reactions in Acetals and Ortho Formates, *J. Org. Chem.*, 30, 3925-3926 (1965).
- [44] LORETTE, N. B., HOWARD, W. L., Preparation of Ketals from 2,2-Dimethoxypropane, *J. Org. Chem.*, 25, 521-524 (1978).
- [45] ANDERSON, L. C., PINNICK, H. W., Preparation of Carboxylic Acids from Protected Aldehydes, *J. Org. Chem.*, 43, 3417-3420 (1978).
- [46] LOFTFIELD R. B., SCHAAD, L., The Alkaline Rearrangement of α -Haloketones III: Effect of Changing The Halogen, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 35-36 (1954).

- [47] SEARLES, S., LIEPINS, R., KASH, H. M., Reaction of Sodiummethoxide with 2-Alkyl-2,3-Dichloro Aldehydes II: Methacroleindichloride, J. Org. Chem., 26, 36-37 (1961).
- [48] WADDAN, D. Y., British Patent 104 66 08 (1965).
- [49] HOFFMAN, R. V., Tetracarbonyldichlorodirhodium catalyzed Acetalization of Crotonaldehyde, Tetrahedron Lett., 2415-2416 (1974).
- [50] DIRANIA, M. K., M., HILL, J., Photocatalization of α -(aryloxy)acetones, J. Chem. Soc., 1213-1215 (1971).
- [51] DAUBEN, H. J., Preparation of Ethylenedioxy Derivatives of Keto Steroids by Exchange Dioxolanation, J. Am. Chem. Soc., 76, 1359-1363 (1954).
- [52] VICTOR, M., VERNON, H. G., Thermoplastic Polymers with Increased Heat Resistance, Ger. Offen. DE, CA(101), 172365t (1984).
- [53] NIEDERL, J. B., Mc GREAL, M. E., Studies in the Synthesis of Certain Alkyl and Aryl Cryptophenols, J. Am. Chem. Soc., 57, 2625-2627 (1935).
- [54] MACIEL, G. E., CHUANG, I., Solid State ^{13}C -NMR Study of Resol-Type Phenol-Formaldehyde Resins, Macromolecules, Vol. 17 (1984).
- [55] CASIRAGHI, G., CORNIA, I., CASNATI, G., ANDREETTI, G. D., CALESTANI, G., ZETTA, L., Selective Step- Growth Phenol-Aldehyde Polymerization. 4. Regio-, Enantio- and Diastereocontrolled Entry to Chiral Nonracemic All-Ortho Novolacs, Macromolecules, 19, 509- 516 (1986).
- [56] BROWN, S. D., SİRKECİOĞLU, O., İSMAİL, K., ANDRESEN, J., SNAPE. C. E., BUCHANAN III, A. C., BRITT, P. F., Use of Hydropyrolysis-MS to Probe The Hydrocracking of Diphenylalkane Linkages in The Solid State. 801-805 (1994).
- [57] TUNSTAD, L. M., TUCKER, J. A., DALCANALE, E., WEISER, J., Host-Guest Complexation, J. Org. Chem., 54(6), 1305-1312 (1989).
- [58] POUPELIN, J. P., SAINT-RUF, G., LACROIX, R., NARCISSE, G., FOUSSARD-BLANPIN, O., Synthèse et propriétés Anti-inflammatoires De Derives du Bis-(hydroxy-2-naphtyl-1)methane, Eur. J. Med. Chem.-Chim. Thera. 4(13), 381-385 (1978).
- [59] CLAISEN, L., Xanthene, Justus Liebigs Ann. Chem., 237, 271(1887).

- [60] WOLFF, W., Preparation of Dibenzoxanthene Derivatives, Chem. Ber., 26, 83 (1893).
- [61] ISLAM, A. M., HASSAN, E. A., SALEH, R. M., Condensation of β -Naphthol with Aldehydes, Egypt. J. Chem. 17(3), 267-74 (1974).
- [62] GREENE, T. W., WUTS, P. G. M., Protective Groups in Organic Synthesis, 2nd Ed., A Wiley-Interscience Publication, John Wiley and Sons, Inc. (1990).
- [63] FISHER, R., KÖRNIC, W., Alkylated Reaction Phenol with Monomethylol ketone, German Patent, 2,145,308 (1971).
- [64] TALINLI, N., AKAR, A., AYDOĞAN, A. C., A New Method Preparation Of Dihydrodinaphthopyranopyrans, Tetrahedron, Vol. 43, No.15, 3505-3508 (1987).
- [65] SİRKECİOĞLU, O., Dimetilol Aldehitlerle Naftollerin Reaksiyonları, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Master Tezi, İstanbul (1991).
- [66] ALLAN, J. A. V., GIANNINI, D., WHITESIDES, T. H., Dibenzoxanthene Derivatives and Related Products from 2-Naphthol and Aldehydes or Acetals, J. Org. Chem., 47, 820-823 (1982).
- [67] MARTINI, J. C., FRANKE, N. W., SINGERMAN, G. M., A New Preparation of Coumarans, J. Org. Chem., Vol. 35, No. 9 (1970).
- [68] HAGEMEYER, H. J., DeCROES, G. C., The Chemistry of Isobutyraldehyde and derivatives, Tennessee Eastman Company, Kingsport, Tennessee (1965).
- [69] MULLER, E., Methoden der Organischen Chemie, Sauerstoff Verbindungen, Auflage:6, Teil:4, Houben-Weyl (1963).
- [70] Polyepoxy Ethers of Epoxy Substituted Polyhydric Phenols, Shell Co., British Patent 814 695 (1959).

ÖZGEÇMİŞ

1966 yılında Kıbrıs'ta doğdu. 1984 yılında Lefkoşa Türk Maarif Koleji'nde orta eğitimini tamamlayıp aynı yıl İTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi'nde lisans öğrenimine başladı. 1988 yılında İTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi'nden Kimyager, 1991 yılında İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü'nün Kimya Programı'ndan ise Yüksek Kimyager ünvanı ile mezun oldu. Halen İTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Organik Kimya Anabilimdalı'nda Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.

