

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ASİT KATKILI POLİANİLİN KATALİZÖRLERİ İLE
DL-MANDELİK ASİTİN ESTERLEŞME
REAKSİYONLARI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Zeynep KARAÇOBAN

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Tez Danışmanı : Doç. Dr. Mustafa ARSLAN

Haziran 2006

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ASİT KATKILI POLİANİLİN KATALİZÖRLERİ İLE
DL-MANDELİK ASİTİN ESTERLEŞME
REAKSİYONLARI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Zeynep KARAÇOBAN

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Bu tez 22 / 06 /2006 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.

**Doç. Dr. Mustafa
ARSLAN
Jüri Başkanı**

**Doç. Dr. Mustafa
KÜÇÜKİSLAMOĞLU
Üye**

**Yrd. Doç. Dr. Yusuf
ATALAY
Üye**

TEŞEKKÜR

Tezin hazırlanması aŐamasında bana her tŸrlŸ desteği veren, bilgi ve tecrŸbelerinden istifade ettiğim saygıdeğer danıŐman hocam Sayın Doç. Dr. Mustafa ARSLAN'a teŐekkŸrlerimi sunarım.

ÇalıŐmam sŸresinde ki gŸsterdikleri yardımları ve esirgemedikleri tecrŸbe ve bilgileri için Sayın Doç. Dr. Mustafa KŸÇŸKİSLAMOęLU'na, Sayın Őęr. GŸr. Mustafa ZENGİN'e, Sayın Yrd. Doç. Dr. Mehmet NEBİŐęLU'na ve Sayın ArŐ. GŸr. HŸlya DUYMUŐ'a ayrı ayrı teŐekkŸr ederim.

Maddi ve manevi yardımlarıyla desteklerini hep yanımda hissettiğim çok değerli aileme de teŐekkŸrŸ bir borç bilirim.

Haziran 2006

Zeynep KARAÇOBAN

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
KISALTMALAR LİSTESİ	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
TABLOLAR LİSTESİ.....	viii
ÖZET.....	ix
SUMMARY.....	x
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
POLİANİLİN	3
2.1.Polianilinin Sentezi.....	4
2.2. Polianilinin Sentez Mekanizması.....	6
BÖLÜM 3.	
ESTERLER.....	8
3.1. Esterlerin Hazırlanması.....	8
3.1.1. Asitlerden	8
3.1.2. Açıl klorürlerden.....	10
3.1.3. Karboksilik asit anhidritlerinden.....	10
3.1.4. Transesterleşme	11
3.2. Esterlerin Reaksiyonları	11
3.2.1. Asit katalizli ester hidrolizi	11
3.2.2. Esterlerin baz destekli hidrolizleri : sabunlaşma.....	12
3.2.3. Amonyakla tepkime	12

3.2.4. İndirgenme	12
3.2.5. Grignard bileşikleriyle	12
BÖLÜM 4.	
MANDELİK ASİT.....	13
BÖLÜM 5.	
MATERYAL VE METOT.....	14
5.1. Kullanılan Malzeme ve Cihazlar	14
5.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler	14
5.3. Polianilin Tuzlarının Hazırlanması	15
5.3.1. Polianilin H ₂ SO ₄ 'tin sentezi.....	15
5.3.2. Polianilin HCl'tin sentezi.....	15
5.3.4. Polianilin HNO ₃ 'tin sentezi.....	15
5.4. Kullanılacak Polianilin Katalizörünün Miktarının Belirlenmesi	16
5.4.1. DL-mandelik asidin ağırlıkça % 10'nu kadar	
PANİ- H ₂ SO ₄ ile.....	16
5.4.1.1. Saflaştırılma işlemi.....	16
5.4.2. DL-mandelik asidin ağırlıkça % 20'si kadar	
PANİ- H ₂ SO ₄ ile.....	16
5.4.3. DL-mandelik Asidin Ağırlıkça % 30'zu kadar	
PANİ-H ₂ SO ₄ ile.....	17
5.5. DL-mandelik Asidin Metanolle Esterleşmesi.....	17
5.5.1. PANİ-H ₂ SO ₄ katalizörü ile	17
5.5.2. PANİ- HCl katalizörü ile.....	18
5.5.3. PANİ- HNO ₃ katalizörü ile	18
5.5.4. DL-mandelik asidin kullanılmış katalizörle	
esterleşmesi.....	18
5.6. DL-mandelik Asidin Katalizörsüz Esterleşmesi.....	18
5.7. DL-metil Mandelat'ın Etanolle Transesterleşmesi.....	19
5.8. DL-mandelik Asidin 2-Propanol İle Esterleşmesi.....	19
5.8.1. PANİ- H ₂ SO ₄ katalizörü ile.....	19

5.8.2. PANI- HCl katalizörü ile.....	19
5.8.3. PANI- HNO ₃ Katalizörü ile	20
5.8.4. Kullanılmış PANI- HCl katalizörü ile.....	20
BÖLÜM 6.	
DENEYSEL SONUÇLAR.....	21
BÖLÜM 7.	
TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....	29
KAYNAKLAR.....	31
ÖZGEÇMİŞ.....	34

KISALTMALAR LİSTESİ

NMR	: Nükleer Magnetik Rezonans
AHA	: Alfa-hidroksi Asit
PANI	: Polianilin
UV	: Ultraviyole
IR	: Infrared
ESR	: Elektron Spin Rezonans

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Polianilinin yapısında bulunan türlerin kimyasal formülleri.....	3
Şekil 2.2.	Polianilinin oluşum mekanizması.....	6
Şekil 2.3.	Polianilinin yapısı.....	7
Şekil 2.4.	Polianilinin tuz formu.....	7
Şekil 4.1.	Mandelik asit.....	13
Şekil 6.1.	Polianilin katalizörünün IR spektrumu.....	23
Şekil 6.2.	Elde edilen DL-metil mandelat'ın ^1H NMR'ı.....	24
Şekil 6.3.	Elde edilen DL-metil mandelat'ın ^{13}C NMR'ı.....	25
Şekil 6.4.	Kullanılmış PANI- H_2SO_4 katalizörü ile elde edilen DL-metil mandelat'ın ^1H NMR'ı.....	26
Şekil 6.5.	DL-metil mandelat'ın etanolle transesterleşme ^1H NMR'ı.....	27
Şekil 6.6.	2-propanol DL- mandelat'ın ^1H NMR'ı.....	28
Şekil 7.1.	DL- mandelik asidin Polianilin katalizörüyle esterleşme mekanizması	30

TABLolar LİSTESİ

Tablo 5.1.	Kullanılan Malzeme ve Cihazlar.....	14
Tablo 5.2.	Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	14
Tablo 6.1.	Kullanılacak polianilin asit katalizörünün miktarının belirlenmesi	21
Tablo 6.2.	DL-mandelik asidin polianilin asit katalizörleri kullanılarak metanolla esterleşme deneysel verileri	21
Tablo 6.3.	DL-metil Mandelat'ın Etanolla Transesterleşmesi deneysel verileri.....	22
Tablo 6.4.	DL-mandelik asidin polianilin asit katalizörleri kullanılarak 2-propanolla esterleşme deneysel verileri	22

ÖZET

Anahtar Kelimeler: polianilin, polianilin tuzları, katalizörler, esterleşme, DL-mandelik asit

Polianilin-hidroklorik, polianilin-sülfat ve polianilin-nitrat gibi polianilin asit tuzları oksitlenme ajanı olarak amonyum persülfat kullanılarak anilinin oksidasyonu ile hazırlandı. Polianilin tuzları DL-mandelik asidin alkollerle esterleşmesinde katalizör olarak kullanıldı. Ürünlerin yapıları 300 MHz NMR spektrometresi ile aydınlatıldı. Polianilin-sülfat tuzu DL-mandelik asidin esterleşmesinde en iyi sonucu veren katalizör olduğu bulundu. DL-metil mandelat'ın etanol ile transesterleştirilmesinde polianilin tuzları kullanıldı. Katalizörün yeniden geri alınabilirliği, işlenebilirliği ve yeniden kullanılabilirliği araştırıldı.

ESTERIFICATION OF DL-MANDELIC ACID BY POLYANILINE DOPED ACID CATALYST

SUMMARY

Keywords: polyaniline, polyaniline salts, catalysts, esterification, DL-mandelic acid

Polyaniline doped acid salts such as polyaniline-hydrochloride, polyaniline-sulfate and polyaniline-nitrate were prepared by oxidation of aniline using ammonium persulfate as oxidizing agent. Polyaniline salts were used as catalysts in the esterification of DL-mandelic acid with alcohol. The structures of products was analyzed by 300 MHz NMR spectrophotometer. Polyaniline-sulfate salt was found to be the best catalyst for the esterification of DL- mandelic acid. Polyaniline salt was used as catalyst in the transesterification of DL-methylmandelate with ethanol. The reusability, handling and recovery of the catalyst were investigated.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Kullanım avantajlarından dolayı, geleneksel katalizörlerin yerini çevre dostu katalizörlerin alması için global bir çaba vardır. Esterleşme organik sentezler içinde en önemli ve en temel reaksiyonlardan biridir [1].

Esterler parfüm, plastik, güzel koku, kaplama, yapışkan gibi çeşitli endüstrilerde kullanılan faydalı bileşenlerdir. Farklı asitlerden esterlerin hazırlanması için birkaç metot kullanılmıştır. Genel yöntem; bir katalizör varlığında bir alkolle bir karboksilik asidin muamelesiyle bir ester hazırlanır [2].

Son zamanlarda, alkol ile asidin esterleşme yönteminde; zeolitik moleküler elekler, iyon değiştirme reçinesi, zirkonyum sülfat, hafniyum yada zirkonyum tuzu, p-toluen sülfonik asit, polimer destekli titanyum tetra klorit, zirkonyum oksit, katı asit katalizörleri, heteropoli asitler gibi katalizörler kullanılarak kapsamlı araştırma çalışması yürütülmektedir [1].

Esterlerin sentezi için rapor edilen yöntemlerin çoğunda sülfürik asit, hidroklorik asit ve dimetil sülfat, metil iyodat gibi zehirli kimyasallar yada diazometanlar gibi çevresel tehlikeli ve kabul edilemez, güvenilir olmayan reaktanlar kullanılır. Tri-flora asetik asit, p-toluen sülfonik asit, metal kloritler ($AlCl_3$), klora alimünat iyonik sıvıları gibi kimyasallar çevresel kirlenmenin artmasına yol açarlar. Bir de yukarıda ki katalizör sistemleri yeniden elde etme, yeniden kullanılabilirlik ve işlenebilirlik problemlerini içerir. Bu katalizörlerin etkilerinden dolayı, esterlerin üretimi için; daha çok çevre dostu ve ekonomik metodun geliştirilmesine acil ihtiyaç vardır [2].

Polianilin, hava ve nem varlığında oldukça kararlı olması ve elektriksel özelliklerinden dolayı şarjlı piller, diyotlar ve transistörler gibi elektronik sistemlerde yaygın kullanım alanı bulan iletken bir polimerdir. Polianilin, $(NH_4)_2S_2O_8$, H_2O_2 ,

$\text{Cu}(\text{ClO}_4)$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KIO_3 , $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ve $\text{Cr}(\text{SO}_4)_2$ gibi çeşitli oksidanlar kullanılarak kimyasal ve elektrokimyasal yöntemle sentezlenebilir [3].

Polianilin sentezleri; çoğunlukla bir sulu polirimerizasyon çözelti sistemine dayanan protonik asitlerin kullanıldığı kimyasal oksidatif polimerizasyon metoduyla yapılır. Protonik asitlere öncelikle; hidroklorik, sülfürik, perklorik, fluoborik asitler (inorganik asitler), p-toluensülfanik, benzen sülfanik, p-stirensülfanik asitler (organik asitler), poliamik, poliakrilik, polivinil sülfanik asit (polimerik asit), ve bis(2-etilheksil) hidrojen fosfat gibi örnekler verilebilir [4].

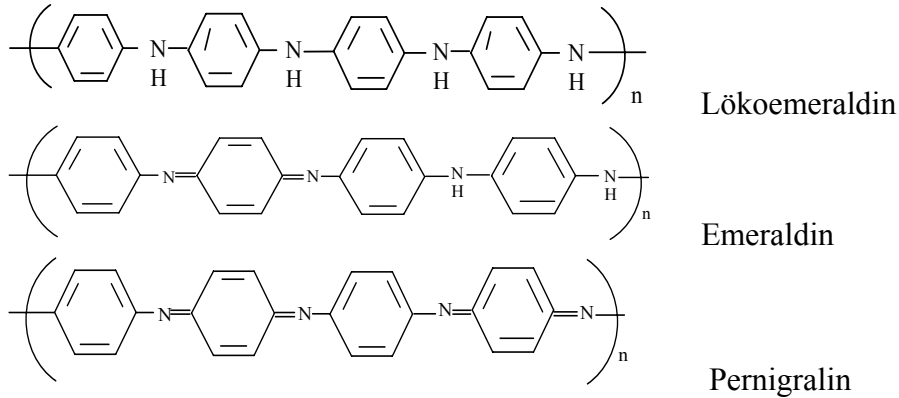
Polianilinin tuzlarının, kolay hazırlanması, yeniden saklanması ve yeniden kullanılabilirliğinden dolayı katalizör olarak kullanılması mümkündür [5].

Bu çalışmada, polianilinin hidroklorik, sülfürik ve nitrat asitlerinin tuzları DL-mandelik asitin alkollerle esterleşmesinde polimer destekli katalizörler olarak kullanıldı.

BÖLÜM 2. POLİANİLİN

Bundan 150 yıl önce ilk kez Runge tarafından elde edilmiş olan polianilin, daha sonra Fritzche tarafından anilin siyahı olarak isimlendirilmiş ve analiz edilmeye çalışılmıştır [6]. Polianilin ile ilgili yol gösterici ilk çalışma, Jazefowicz ve arkadaşları tarafından yapılmış, daha sonra da değişik elektrokimya çalışma grupları tarafından bu konuyla ilgili bir çok problem çözülebilmıştır [7, 8]. 1986 yılından sonra yayın sayısında büyük bir patlama olmuş ve bugüne kadar bu malzeme ile ilgili 1000'den fazla yayın ile patent kaydedilmiştir. Bir yandan anilinin ucuz ve elde edilen polianilin ürününün çok kararlı bir malzeme olması, diğer yandan iletken polimerlerin çok sayıda uygulama alanı bulması bu polimerin önemini arttırmıştır. Bu nedenle polianilin ile ilgili çalışmalar, günümüzde daha da yoğunlaşarak devam etmektedir.

Polianilin ile ilgili çalışmalarda önerilen yapıları isimlendirmede, eski isimlendirmeler küçük değişiklikler yapılarak benimsenmiştir. Polianilinin polimerik yapısının farkına varılamadığı eski çalışmalarda, yapıdaki değişik türlere sistematik olmayan aşağıdaki isimler verilmiştir.



Şekil 2.1. Polianilinin yapısında bulunan türlerin kimyasal formülleri

Bugün kullanılan isimlendirmede ise yapıdaki çeşitli türlerin isimlerine sadece poli eki eklenerek polilökoemeraldin, poliemeraldin ve polipenigralin denmektedir.

Bugün hala eski isimlendirmeleri kullanan araştırmacılar da vardır. Polianilinin yapısında benzenoid halkaların tekrarlandığı tümüyle indirgenmiş lökoemeraldin türü, benzenoid halkalar ile birlikte içerdiği kinoid halka sayısına göre farklı derecede yükseltgenmiş emeraldin ve pernigralin türlerinin karışımları halinde bulunmaktadır [9]. Polianilin yapısında, polimer çözeltisinin pH'sına bağlı olarak bir birimde ardışık azot atomlarından biri ya da ikisi protonlanabilir [10]. Baz formu, amin; protonlanmış formu ise tuz formu olarak adlandırılmıştır.

2.1. Polianilinin Sentezi

Polianilin, iki temel yöntem ile sentezlenebilir. Bunlar anilinin kimyasal yükseltgenler yardımıyla çözeltide yükseltgenmesi veya elektrokimyasal olarak bir inert elektrot üzerinde yükseltgenmesidir.

Polianilin, amonyum persülfat gibi bir yükseltgen ile sulu asit içeren (HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , HClO_4) çözeltide anilinin yükseltgenmesi ile kimyasal olarak elde edilebilir. Anilinin kimyasal olarak polimerleşmesinde orto ve meta süstitüe anilin türevlerinin oluşmadığı, para- pozisyonundan radikal birleşmesi ile polimerin oluştuğu belirlenmiştir [9]. Kimyasal sentez kolay olmasına karşılık yükseltgenin aşırısı ve çözeltinin iyonik şiddetinin yüksekliğinin polianilini doğrudan etkilemesi önemli bir sorundur. Polianilin sentezini etkileyen diğer önemli parametreler, çözeltinin pH'sı, tepkime süresi ve sıcaklıktır. Kimyasal sentezde arzu edilen sonuçları elde etmek için iyonik şiddeti düşük, ayırma problemi ortaya çıkarmayan ve korozif olmayan bir ortam gereklidir. Bütün bu özelliklerin hepsini tam olarak taşıyan bir ortam mevcut değildir. Sülfürik asitli ortamda polianilin tozlarının kurutulması sırasında tanecikler üzerinde ince bir asit filmi kalmaktadır. Sülfürik asitli ortamda karşılaşılan başka bir sorun, polianilinin önemli bir teknolojik uygulaması olan doldurulabilir pillerde ortaya çıkmaktadır. Hem kimyasal hem de elektrokimyasal olarak sülfürik asitli ortamda elde edilen polianilin, özellikle propilen karbonat- LiClO_4 ortamı gibi susuz

çözücülerde pil malzemesi olarak kullanılırsa, polimer üzerinde kalan SO_4^{2-} iyonu nedeniyle Li_2SO_4 çökerek pilin kullanılmasını güçleştirmektedir. Hidroklorik asit, oldukça koroziftir. Korozif ve zehirli bir ortam olan $\text{NH}_4\text{F}/\text{HF}$ ötektik karışımında ise polianilin filminin oldukça iyi bir verimle elde edildiği ileri sürülmüştür [9].

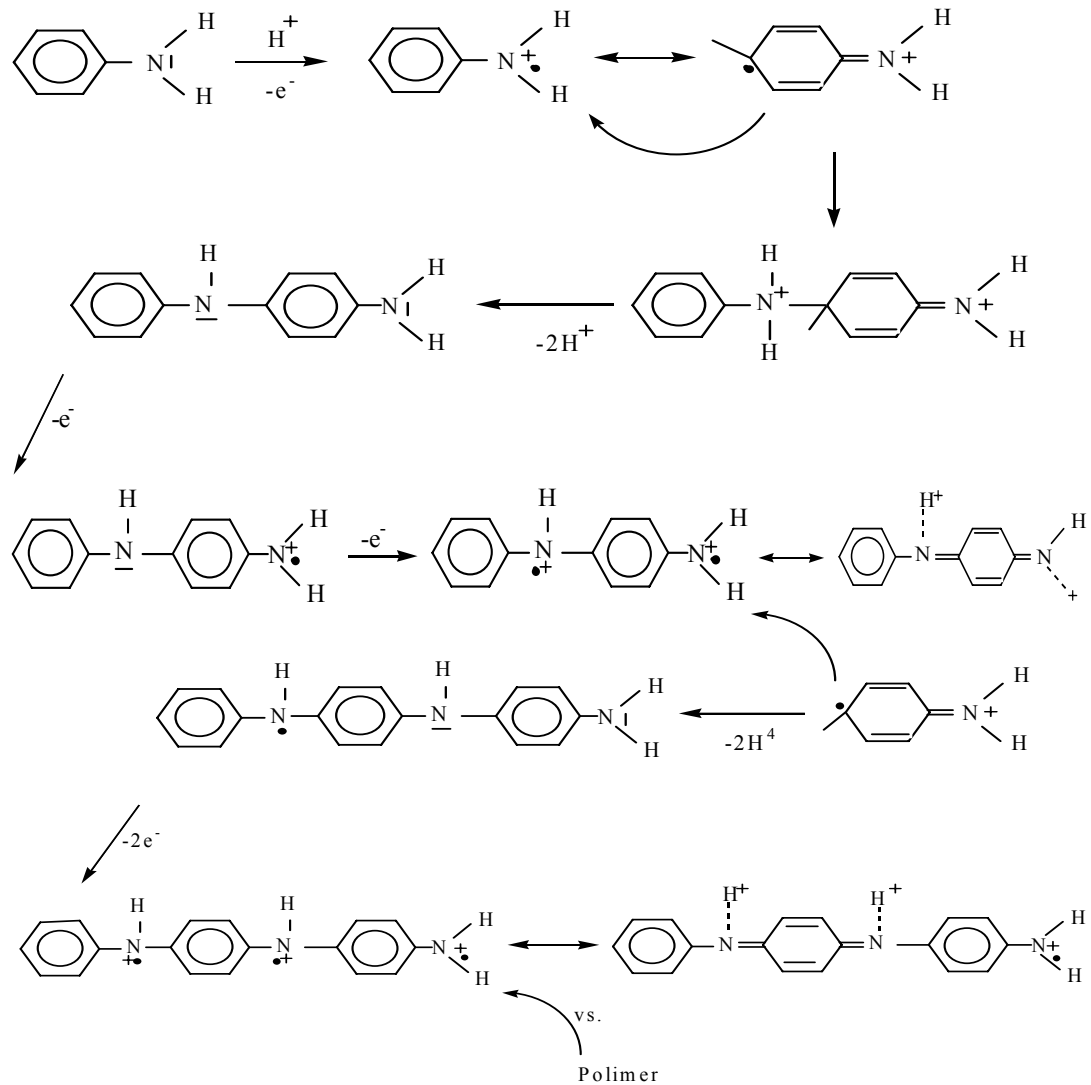
Polianilin kimyasal sentezinde yükseltgen olarak amonyum persülfat, potasyum dikromat, seryum (IV) sülfat, sodyum vanadat, potasyum ferrisiyanür, potasyum iyodat ve hidrojen peroksit kullanılmaktadır. Kimyasal sentezde en çok kullanılan amonyum persülfatın derişiminin, elde edilen polimerin iletkenliğini büyük ölçüde etkilediği ve en uygun anilin/amonyum persülfat mol oranının 1,15 olduğu bulunmuştur. Bu oran 1,15'den büyük olduğunda polimerin iletkenliğinin ve veriminin düşük olması söz konusudur [11]. Seryum (IV) sülfat, potasyum dikromat, sodyum vanadat, potasyum ferrisiyanür gibi yükseltgenler kullanılarak elde edilen polimerik ürünün yapısına metalin girdiği elementel analiz verileriyle gösterilmiştir. Hidrojen peroksit ve potasyum iyodat gibi yükseltgenler kullanıldığında oldukça iyi kalitede örneklerin elde edildiği ve özellikle kolloidal polianilin örnekleri hazırlamak için potasyum iyodatın iyi bir yükseltgen olduğu belirtilmiştir [12].

Daha önce de belirtildiği üzere, polianilin elektrokimyasal yöntemlerle de sentezlenebilmektedir. Elektrokimyasal sentez yöntemlerinin, kimyasal yöntemlere göre bazı üstünlükleri vardır. Bunlar elde edilen ürünün daha temiz olması ve ürünün monomerden, yükseltgen maddeden ve çözücüden ayrılması için hiç bir işlem gerektirmemesidir. Diğer bir üstünlük ise iletkenlik ölçümü, UV-görünür, IR, Raman, ESR gibi spektroskopik ölçümlerin, polianilin filmi biriktirilirken aynı anda yapılabilmesidir.

Anilinin elektrokimyasal olarak yükseltgenmesi sonucu anot olarak kullanılan inert elektrotlar üzerinde siyah renkli polianilin filmi birikir. Anilinin elektro polimerizasyonunda genellikle Pt elektrot kullanılmakla birlikte demir, bakır, altın ve paslanmaz çelik gibi metal elektrotlar ile inert metal filmi ile kaplanmış cam [9], grafit, camı karbon, n-tipi silisyum [13] gibi malzemeler de kullanılabilir.

Anilinin elektrokimyasal olarak polimerleşmesi sabit akımlı elektroliz, sabit gerilimli elektroliz veya gerilim taramalı elektroliz gibi değişik yöntemlerle gerçekleştirilebilir. Sabit gerilim elektrolizinde daha çok toz halinde polianilin elde edilirken, belirlenen gerilim aralıklarında yapılan taramalı elektrolizde elde edilen filmin elektrot yüzeyine daha iyi tutunduğu ve daha homojen ürünlerin oluştuğu gösterilmiştir [14].

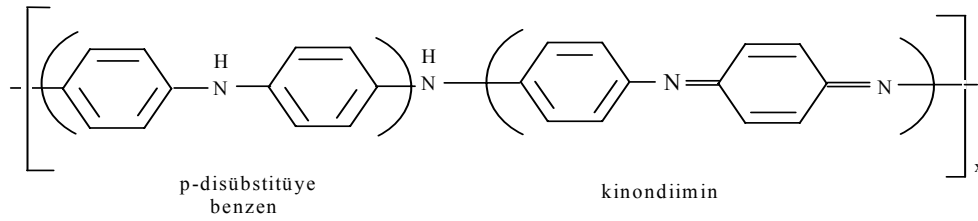
2.2. Polianilinin Sentez Mekanizması



Şekil 2.2. Polianilinin oluşum mekanizması

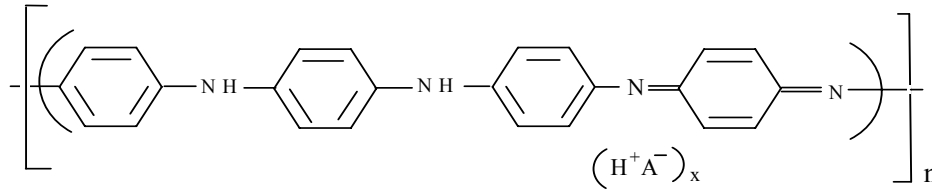
Polianilinın sentezinde kullanılan birçok yöntem, değişik özellikte ve yapıda ürünler vermektedir. Genellikle polimerleşme işleminde monomerin radikal kasyonu, bir diğer radikal kasyon ile iki proton ayrılması sonucu bir dimer oluşturmaktadır [3].

Anilinın polimerizasyonunda orto konumundan bağlanma veya N-N bağlanması söz konusu değildir. Ayrıca polianilinın emeraldin türü esas olarak p-disübsütüye benzen ile kinondiimin kısımlarından oluşmuştur. Sonuç olarak polianilin için aşağıda gösterilen yapı kesinleşmiş durumdadır [9].



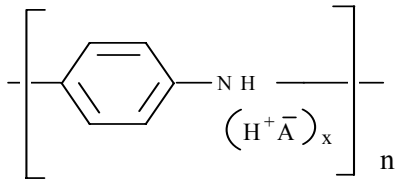
Şekil 2.3. Polianilinın yapısı

İlkede, Polianilinın tuz formu, aşağıdaki genel formülle belirtilir [15].



Şekil 2.4. Polianilinın tuz formu

Polianilinın tuz formu için öngörülen basit formülü şöyledir [16].



BÖLÜM 3. ESTERLER

Esterler alkollerle asitlerin reaksiyonundan üretilen maddelerdir. Esterler ya organik ya da inorganik asitler kullanılır ve inorganik ve organik sınıflamaya bölünür.

İnorganik asitlerden elde edilen esterler; bazı çok iyi bilinen ve faydalı inorganik esterler şunlardır; metil sülfat, etil sülfat, etil nitrit ve izoamil nitrit.

Organik asitlerden elde edilen esterler; organik esterler doğada yaygın olarak dağılmıştır ve hem bitki hem de hayvan ürünlerinde bulunur. Yağlar, mumlar birer esterdirler. Esterler sentetik polimerlerin elde edilmesinde kullanılırlar. Esterlerin çoğunun şekli, $RCOOR'$ dir ve güzel kokulara sahiptirler. Çeşitli esans yağların, çiçek ve meyvelerin karakteristik güzel koku vermelerini sağlar [17, 18].

3.1. Esterlerin Hazırlanması

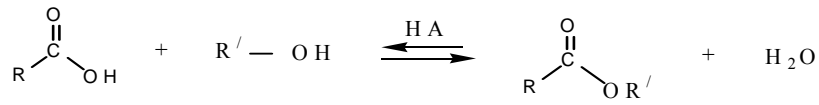
Esterler genellikle alkollerin ya da fenollerin asit ya da asit türevleriyle reaksiyonundan hazırlanır [19].

3.1.1. Asitlerden

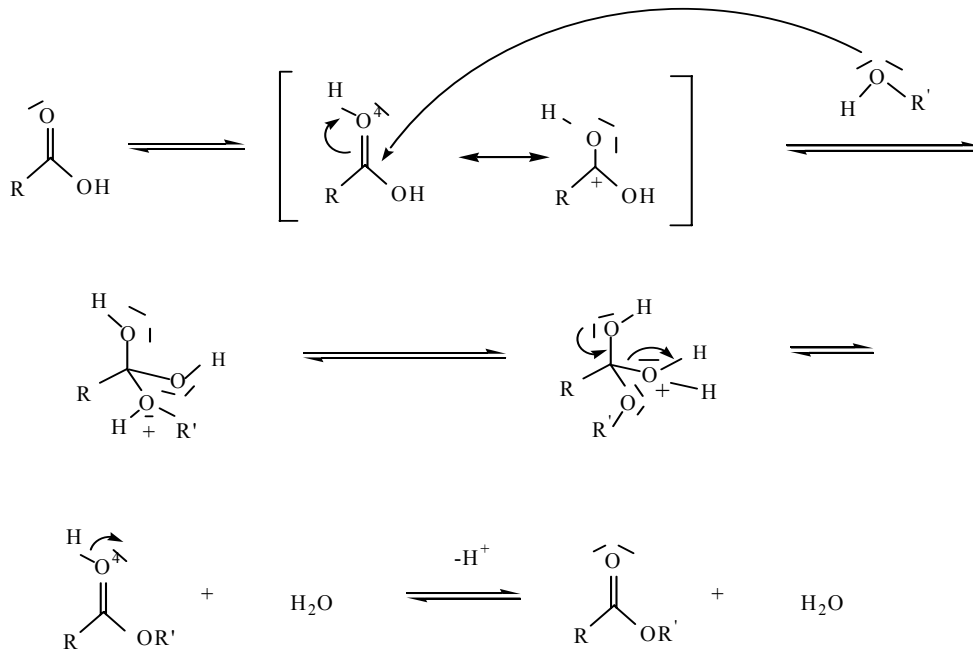
Karboksilik asitler tepkimeye girerek, esterleşme olarak bilinen bir kondensasyon tepkimesi üzerinden esterleri verirler [20].

Esterler bir alkolün bir karboksilik asitle bir asit katalizörü varlığında, çoğunlukla sülfürik asit, muamelesiyle oluşur. Karboksilik asit ve alkol bir estere dönüşür buna Fischer Esterleşmesi denir [21].

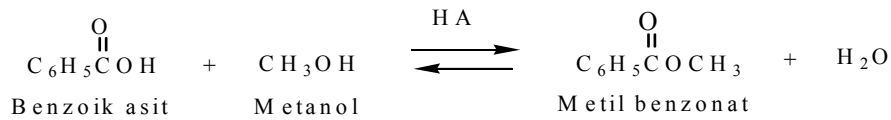
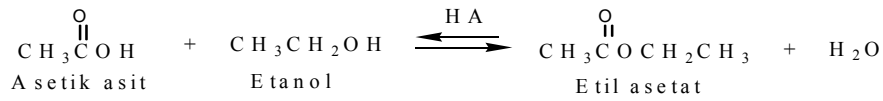
Genel tepkime;



Mekanizma [22];



Örnekler [20];



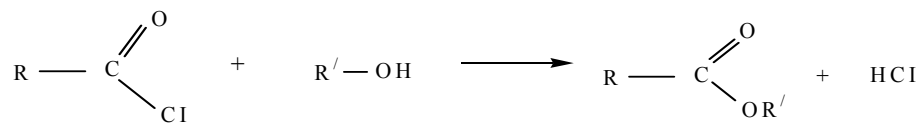
Esterleşme tepkimeleri asit katalizlidir. Bu süreç kuvvetli asitlerin yokluğunda oldukça yavaş gerçekleşir, fakat bir asit ve bir alkol az miktarda derişik sülfürik asit

veya hidrojen klorür varlığında geri soğutucu altında kaynatıldığında birkaç saat içinde dengeye ulaşır. Oluşan esterlerin miktarı dengeye yönüne bağlıdır. Bu bakımdan karboksilik asit veya alkolün daha fazlasını kullanmak ürünün verimini artırır. Hangi reaktandın daha fazla kullanılacağı onların bulunabilirliğine ve fiyatına bağlıdır. Esterleşme tepkimesinin verimi tepkime ortamında oluşan suyun uzaklaştırılması ile de artırılabilir [20].

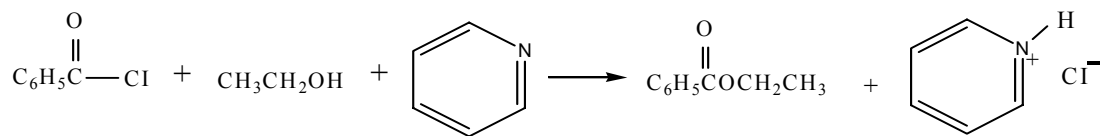
3.1.2. Açıl Klorürlerden

Esterler aynı zamanda açıl klorürlerle tepkimeleriyle de sentezlenebilirler. Çünkü açıl klorürler nükleofilik katılma ayrılma tepkimelerinde karboksilik asitlerden daha etkindirler. Açıl klorürlerin alkollerle tepkimesi hızlı bir şekilde oluşur ve asit katalizöre ihtiyaç yoktur. Genellikle tepkime ortamına piridin ilave edilerek oluşan HCl ile tuz oluşturulması sağlanır. (Piridin aynı zamanda açıl klorürle tepkimeye girerek açilpidinyum iyonunu oluşturabilir, ancak oluşan ara ürün nükleofillere karşı açıl klorürlerden bile daha etkindir [20].)

Genel,



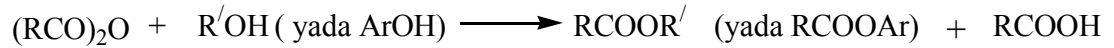
Örnek;



3.1.3. Karboksilik Asit Anhidritlerinden

Karboksilik asit anhidritleri bir asit katalizör olmadan alkollerle tepkimeye girerek esterleri verirler [20].

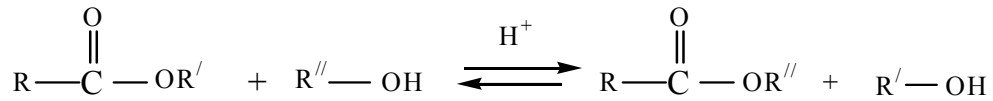
Genel;



3.1.4. Transesterleşme

Asidik ya da bazik katalizör varlığında ya bir alkolün yada karboksilik asidin aşırısı ile ısıtılması vasıtasıyla bir esterın diğer başka bir estere dönüşmesine transesterleşme denir [23].

Genel [24];

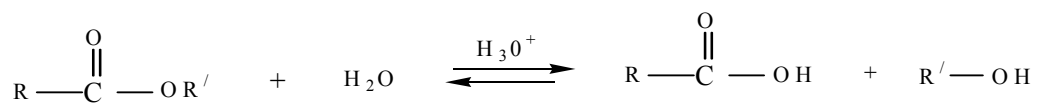


3.2. Esterlerin Reaksiyonları

3.2.1. Asit Katalizli Ester Hidrolizi

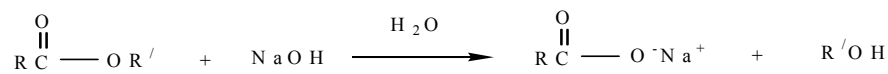
Bir karboksilli asit ile bir alkolün esterleşmesi tersinir bir tepkimedir. Esterleştirmede dengenin ester yönüne kayması için alkol aşırı alınır. Tepkimeyi tersine çevirmek, yani bir esterın bir karboksilli aside asit katalizli hidrolizi için, suyun aşırısı kullanılır. Aşırı su dengeyi karboksilli asit yönüne kaydırır [18].

Hangi sonucun olacağı seçilen deneysel şartlara bağlı olacaktır. Bir asidi esterleştirmek istediğimizde alkolün fazlasını kullanmalıyız ve oluşan suyu mümkünse uzaklaştırmalıyız. Eğer esteri hidroliz etmek istersek suyun fazlasını kullanmalıyız, yani esteri seyreltik sulu HCl veya seyreltik sulu H_2SO_4 ile geri soğutucu altında kaynatmalıyız [20].



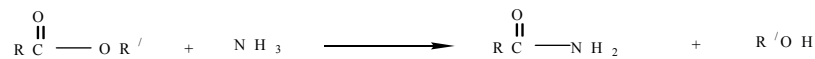
3.2.2. Esterlerin Baz Destekli Hidrolizleri: Sabunlaşma

Esterler sadece asidik hidroliz tepkimeleri değil aynı zamanda baz destekli hidroliz tepkimeleri de verirler. Bir ester baz destekli hidrolizi, diğer adıyla sabunlaştırılması tersinir olmayan bir tepkimedir. Tersinir olmaması nedeniyle, hidroliz verimi daha büyüktür. Tepkime baz içinde gerçekleştiğinde sabunlaşma ürünü karboksilat tuzudur [18,20,24].



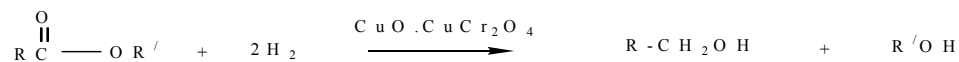
3.2.3. Amonyakla Tepkime

Esterler, sulu amonyak veya aminlerle tepkimeye girerek amitleri verirler [18,24].



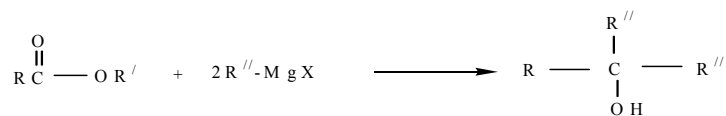
3.2.4. İndirgenme

Esterler basınç altında katalitik hidrojenlenme ile (buna çoğu kez esterlerin hidrojenlenmesi denir) ya da hidrürle indirgenebilirler [18,25].



3.2.5. Grignard Bileşikleriyle

Esterlerin grignard bileşikleriyle tepkimeleri, iki R grubu aynı olan üçüncül alkoller elde etmek için mükemmel bir yöntemdir [18,19].

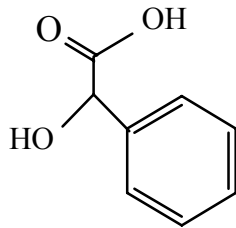


BÖLÜM 4. MANDELİK ASİT

Mandelik asit (alfa-hidroksibenzenasetikasit), $\text{HOCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOH}$ kimyasal formülü ile bir 8 karbonlu alfa-hidroksi asit (AHA)'tir. Mandelik asit yüksek bir erime noktasına sahiptir. Suda kısmen çözünür. İzopropil ve etil alkolde serbestçe çözünür [26].

Glikolik asit molekülünden daha büyük olan mandelik asit molekülü daha geniş kullanılan bir alfa-hidroksi asit (AHA)'tir. Onun küçük molekül ağırlığı ve büyüklüğünden dolayı cilt yüzeyine nüfuz etme yeteneği daha iyidir. Kozmetikte AHA geniş bir şekilde kullanılmıştır. Mandelik asit (alfa-hidroksibenzenasetikasit), aromatik gruba sahip AHA bileşikleri arasında en küçük olanıdır. Bir asimetric karbon atomuna sahiptir ve bu yüzden iki kiral izomeri vardır. D ve L-mandelik asit enantiomerleri olup farmakolojik etkinliklerine bu durum tesir eder [27].

Mandelik asit idrar yolları enfeksiyonlarının tedavisinde yıllardır tıpta kullanıldı [26].



Şekil 4.1. Mandelik asit

Erime noktası: 118 – 121°C

Molekül ağırlığı: 152.15 g / mol

BÖLÜM 5. MATERYAL VE METOT

5.1. Kullanılan Malzeme ve Cihazlar

Deneyde kullanılan cihazlar, tablo 5.1’de verilmiştir.

Tablo 5.1. Kullanılan Malzeme ve Cihazlar

Cihaz	Markası
Hassas terazi	Qhaus
Manyetik karıştırıcı ve ısıtıcı	RCT basic
Evaporatör	BÜCHI R-114
NMR	Varian 300 MHz
FT-IR	Perkin Elmer

5.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler, analitik saflıkta olup Tablo 5.2’de verilmiştir. Yalnız etanol mutlak alkol haline getirilip, anilinde destillendikten sonra kullanılmıştır.

Tablo 5.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Adı	Formülü	Markası
Anilin	$C_6H_5NH_2$	Merck
DL- Mandelik Asit	$C_8H_8O_3$	Merck
Amonyum persülfat	$(NH_4)_2S_2O_8$	Panreac
Asetonitril	CH_3CN	Merck
Metanol	CH_3OH	Merck
Etanol	C_2H_5OH	Ridel
2-propanol	C_3H_8O	Merck
Dietileter	$C_4H_{10}O$	Merck
Kalsiyumklorür	$CaCl_2$	Merck
Sodyumbikarbonat	$NaHCO_3$	Merck
Sülfürik asit	H_2SO_4	Merck
Hidroklorik asit	HCl	Merck
Nitrik asit	HNO_3	Merck

5.3. Polianilin Tuzlarının Hazırlanması

5.3.1. Polianilin H₂SO₄'tin sentezi

İki boyunlu balon alınıp içerisine 0,226 ml anilin koyuldu. Üzerine 2M 10 ml H₂SO₄ çözeltisi ilave edilip manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Buz banyosu içerisinde karıştırılmaya devam edildi. 0,57 gr (NH₄)₂S₂O₈ hassas terzide tartılıp 1,43 ml 2M H₂SO₄ çözeltisinde çözülüp damlatma hunisine alındı. Buz banyosunda karıştırılmaya devam eden balonumuza damlatma hunisini yerleştirip, 15 dk'da damlayacak şekilde ayarlandı. Reaksiyon bir gece devam etti. Oluşan katalizör 100 ml kadar saf suyla yıkandı. Sonra asetonitrilin içinde yıkandı ve yaklaşık 1 saat kadar karıştırıldı. Süzme işlemini takiben tekrar saf suyla yıkanarak süzgeç kağıdın da etüvde kurutuldu.

Şekil 6.1'de polianilin katalizörün IR spektrumu verilmiştir.

5.3.2. Polianilin HCl'tin sentezi

Deneyleerde kullanacağımız miktarlar göz önüne alınıp yukarda ki oranlar artırıldı. Balon alınıp içerisine 4 ml anilin koyuldu. Üzerine 2M 160 ml HCl çözeltisi ilave edilip, manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Buz banyosu içerisinde karıştırılmaya devam edildi. 11 gr (NH₄)₂S₂O₈ hassas terzide tartılıp 40 ml 2M HCl çözeltisinde çözüldü ve damlatma hunisine alındı. Buz banyosunda karıştırılmaya devam eden balonumuza damlatma hunisini yerleştirip 30-60 dk'da damlayacak şekilde ayarlandı. Bir gece devam eden reaksiyon sonucunda oluşan katalizör bol miktarda saf suyla yıkandı. Sonra asetonitrilin içinde yıkandı. Süzme işlemini takiben tekrar saf suyla yıkanarak süzgeç kağıdında etüvde kurutuldu.

5.3.3. Polianilin HNO₃'tin sentezi

Yukarda anlattığımız Polianilin HCl katalizörü sentezindeki oranlar dikkate alınarak bu sefer 2M HNO₃ çözeltisi kullanılarak deney yapıldı.

Bu şekilde elde ettiğimiz katalizörler kullanılmadan önce öğütüldü ve 2 saat kadar 100 °C etüvde bekletildi.

5.4. Kullanılacak Polianilin Katalizörünün Miktarının Belirlenmesi

5.4.1. DL-mandelik asidin ağırlıkça % 10'nu kadar PANI- H₂SO₄ ile:

0.5 gr DL-mandelik asit tartılıp reaksiyon balonuna alındı. 5 ml metanol ilave edilip karıştırılarak çözünmesi sağlandı. DL-mandelik asit'in ağırlığının % 10'nu kadar olan 0,05 gr PANI- H₂SO₄ katalizörü tartıldı. İyice toz haline getirildi. Reaksiyondan önce 2 saat 100 °C de etüvde bekletildi. Reaksiyon balonuna katalizör ilave edildi. 65 °C de reaksiyon karışımı 24 saat refluks edildi. Reaksiyon sonunda elde edilen ürün süzüldü ve saflaştırma işlemine geçildi.

5.4.1.1. Saflaştırılma işlemi

Reaksiyon sonunda balondaki ürün süzgeç kağıdın dan süzüldü. Süzgeç kağıdın da katalizör kaldı. Biraz metanolla katalizör ve balon yıkandı. Başka bir balonda metanol ve oluşan ester toplandı. Sonra evaporatör de metanol uzaklaştırıldı. Balonda oluşan ester görüldü. Balonun içine 10 ml kadar dietileter konulup ester çözüldü. %10'luk NaHCO₃ çözeltisi hazırlanıp, bir miktar balona ilave edildi. Sonra biraz saf su ilave edilip balondaki çözelti ekstraksiyon balonuna alındı. Dietileterli faz ve sulu faz oluştu. 3-4 kez 10-15 ml dietileterle ekstraksiyon edildi. Eterli faz toplanıp içine biraz CaCl₂ konulup 1 saat suyunu çekene kadar beklenildi. Sonra süzülüp birazda eterle yıkanarak balona alındı. Evaporatörde eter uzaklaştırıp elde ettiğimiz ester kaldı. Bundan sonraki bütün deneylerimizde aynı saflaştırmayı yapıp üründe verim hesabına geçildi. Esterin NMR spektrumu alındı.

5.4.2. DL-mandelik asidin ağırlıkça % 20'si kadar PANI- H₂SO₄ ile:

0.5 gr DL-mandelik asit tartılıp reaksiyon balonuna alındı. 5 ml metanol ilave edilip karıştırılarak çözünmesi sağlandı. DL-mandelik asidin ağırlığının % 20'si kadar olan

0,1 gr PANI- H₂SO₄ katalizörü tartıldı. İyice toz haline getirildi. Reaksiyondan önce 2 saat 100 °C de etüvde bekletildi. Reaksiyon balonuna katalizör ilave edildi. 65 °C de reaksiyon karışımı 24 saat refluks edildi. Reaksiyon sonunda elde edilen ürün süzöldü ve saflaştırma işlemine geçildi.

Şekil 6.2’de Elde edilen DL-metil mandelat’ın ¹H NMR’ı ve Şekil 6.3’de elde edilen DL-metil mandelat’ın ¹³C NMR’ı verilmiştir.

5.4.3. DL-mandelik asidin ağırlıkça % 30’zu kadar PANI- H₂SO₄ ile:

0.5 gr DL-mandelik asit tartılıp reaksiyon balonuna alındı. 5 ml metanol ilave edilip karıştırılarak çözünmesi sağlandı. DL-mandelik asit’in ağırlığının % 30’zu kadar olan 0,15 gr PANI- H₂SO₄ katalizörü tartıldı. İyice toz haline getirildi. Reaksiyondan önce 2 saat 100 °C de etüvde bekletildi. Reaksiyon balonuna katalizör ilave edildi. 65 °C de reaksiyon karışımı 24 saat refluks edildi. Reaksiyon sonunda elde edilen ürün süzöldü ve saflaştırma işlemine geçildi.

Yaptığımız deneyler gösterdi ki DL-mandelik asidin ağırlıkça % 20’si kadar katalizör kullanmak en iyi sonucu verdi. Bundan sonraki deneylerde bu oran kullanıldı.

5.5. DL-mandelik Asidin Metanolle Esterleşmesi

5.5.1. PANI- H₂SO₄ katalizörü ile

Yukarda yaptığımız deneylerden farklı olarak 65 °C de reaksiyon karışımı 12 saatte refluks edildi. Reaksiyon sonunda elde edilen ürün süzöldü ve saflaştırma işlemine geçildi. 12 ve 24 saatlik verim hesabı yapıldı. Bundan sonraki deneyler 24 saatlik yapıldı.

5.5.2. PANI- HCl katalizörü ile

0.5 gr DL-mandelik asit tartılıp reaksiyon balonuna alındı. 5 ml metanol ilave edilip karıştırılarak çözünmesi sağlandı. 0,1 gr PANI- HCl katalizörü tartıldı. İyice toz haline getirildi. Reaksiyondan önce 2 saat 100 °C de etüvde bekletildi. Reaksiyon balonuna katalizör ilave edildi. 65 °C de reaksiyon karışımı 24 saat refluks edildi. Reaksiyon sonunda elde edilen ürün süzüldü ve saflaştırma işlemine geçildi.

5.5.3. PANI- HNO₃ katalizörü ile

0.5 gr DL-mandelik asit tartılıp reaksiyon balonuna alındı. 5 ml metanol ilave edilip karıştırılarak çözünmesi sağlandı. 0,1 gr PANI- HNO₃ katalizörü tartıldı. İyice toz haline getirildi. Reaksiyondan önce 2 saat 100 °C de etüvde bekletildi. Reaksiyon balonuna katalizör ilave edildi. 65 °C de reaksiyon karışımı 24 saat refluks edildi. Reaksiyon sonunda elde edilen ürün süzüldü ve saflaştırma işlemine geçildi.

5.5.4. Kullanılmış PANI- H₂SO₄ katalizörü ile

0.5 gr DL-mandelik asit tartılıp reaksiyon balonuna alındı. 5 ml metanol ilave edilip karıştırılarak çözünmesi sağlandı. 0,1 gr kullanılmış PANI- H₂SO₄ katalizörü tartıldı. 2 saat 100 °C de etüvde bekletildi. Reaksiyon balonuna katalizör ilave edildi. 65 °C reaksiyon karışımı 24 saat refluks edildi. Reaksiyon sonunda elde edilen ürün süzüldü ve saflaştırma işlemine geçildi.

Şekil 6.4'de kullanılmış PANI- H₂SO₄ katalizörü ile elde edilen DL-metil mandelat'ın ¹H NMR'ı verilmiştir.

5.6. DL-mandelik Asidin Katalizörsüz Esterleşmesi

0.5 gr DL-mandelik asit tartılıp reaksiyon balonuna alındı. 5 ml metanol ilave edilip karıştırılarak çözünmesi sağlandı. 65 °C de reaksiyon karışımı 24 saat refluks edildi. Reaksiyon sonunda elde edilen ürün süzüldü ve saflaştırma işlemine geçildi.

5.7. DL-metil Mandelat'ın Etanolle Transesterleşmesi

0.1 gr DL-metil mandelat tartılıp reaksiyon balonuna alındı. 5 ml etanol ilave edilip karıştırılarak çözünmesi sağlandı. 0,02 gr PANI- H₂SO₄ katalizörü tartıldı. İyice toz haline getirildi. Reaksiyondan önce 2 saat 100 °C de etüvde bekletildi. Reaksiyon balonuna katalizör ilave edildi. 78 °C de reaksiyon karışımı 24 saat refluks edildi. Reaksiyon sonunda elde edilen ürün süzüldü ve saflaştırma işlemine geçildi.

Şekil 6.5'de DL-metil mandelat'ın etanolle transesterleşme ¹H NMR'ı verilmiştir.

5.8. DL-mandelik Asitin 2-Propanol İle Esterleşmesi

5.8.1. PANI- H₂SO₄ katalizörü ile

0.2 gr DL-mandelik asit tartılıp reaksiyon balonuna alındı. 5 ml 2-propanol ilave edilip karıştırılarak çözünmesi sağlandı. 0,04 gr PANI- H₂SO₄ katalizörü tartıldı. İyice toz haline getirildi. Reaksiyondan önce 2 saat 100 °C de etüvde bekletildi. Reaksiyon balonuna katalizör ilave edildi. 82 °C de reaksiyon karışımı 24 saat refluks edildi. Reaksiyon sonunda elde edilen ürün süzüldü ve saflaştırma işlemine geçildi.

Şekil 6.6'de 2-propanol DL-mandelat'ın ¹H NMR'ı verilmiştir.

5.8.2. PANI- HCl katalizörü ile

0.2 gr DL-mandelik asit tartılıp reaksiyon balonuna alındı. 5 ml 2-propanol ilave edilip karıştırılarak çözünmesi sağlandı. 0,04 gr PANI- HCl katalizörü tartıldı. İyice toz haline getirildi. Reaksiyondan önce 2 saat 100 °C de etüvde bekletildi. Reaksiyon balonuna katalizör ilave edildi. 82°C de reaksiyon karışımı 24 saat refluks edildi. Reaksiyon sonunda elde edilen ürün süzüldü ve saflaştırma işlemine geçildi.

5.8.3. PANI- HNO₃ katalizörü ile

0.2 gr DL-mandelik asit tartılıp reaksiyon balonuna alındı. 5 ml 2-propanol ilave edilip karıştırılarak çözünmesi sağlandı. 0,04 gr PANI- HNO₃ katalizörü tartıldı. İyice toz haline getirildi. Reaksiyondan önce 2 saat 100 °C de etüvde bekletildi. Reaksiyon balonuna katalizör ilave edildi. 82°C de reaksiyon karışımı 24 saat refluks edildi. Reaksiyon sonunda elde edilen ürün süzöldü ve saflaştırma işlemine geçildi.

5.8.4. Kullanılmış PANI- HCl katalizörü ile

0.05 gr DL-mandelik asit tartılıp reaksiyon balonuna alındı. 5 ml 2-propanol ilave edilip karıştırılarak çözünmesi sağlandı. 0,01 gr kullanılmış PANI- HCl katalizörü tartıldı. 2 saat 100 °C de etüvde bekletildi. Reaksiyon balonuna katalizör ilave edildi. 82 °C reaksiyon karışımı 24 saat refluks edildi. Reaksiyon sonunda elde edilen ürün süzöldü ve saflaştırma işlemine geçildi.

BÖLÜM 6. DENEYSEL BULGULAR

Tablo 6.1. Kullanılacak polianilin asit katalizörünün miktarının belirlenmesi

Deneyle	DL- mandelik Asitin miktarı (gr)	Katalizörün miktarı (gr)	Metanol miktarı (ml)	Sıcaklık (°C)	Zaman (saat)	Verim (İzole edilen) (%)
DL-mandelik Asitin Ağırlıkça % 10'nu kadar PANİ- H ₂ SO ₄ ile	0,5	0,05	5	65	24	41.79
DL-mandelik Asitin Ağırlıkça % 20'si kadar PANİ- H ₂ SO ₄ ile	0,5	0,1	5	65	24	71.4
DL-mandelik Asitin Ağırlıkça % 30'zu kadar PANİ- H ₂ SO ₄ ile	0,5	0.15	5	65	24	31.77

Tablo 6.2. DL-mandelik asidin polianilin asit katalizörleri kullanılarak metanolle esterleşme deneysel verileri

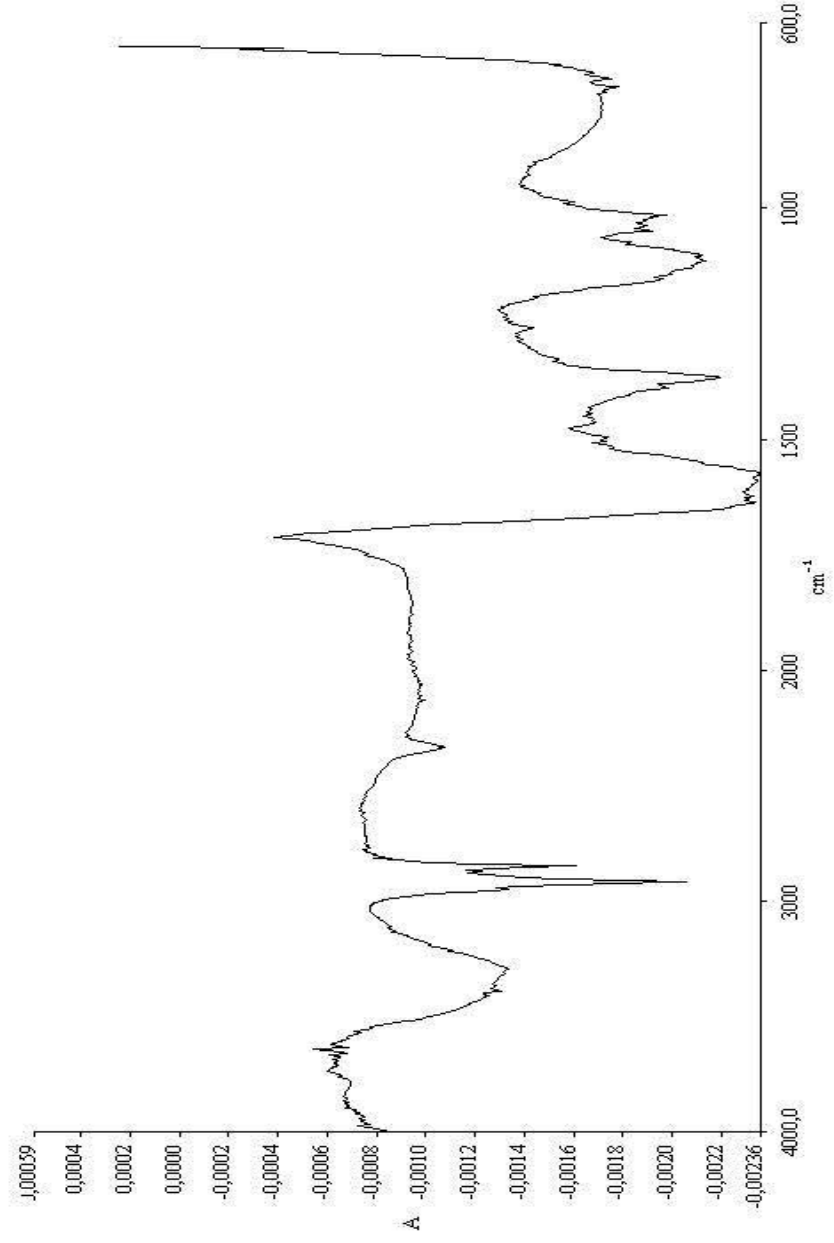
Deneyle	DL- mandelik Asitin miktarı (gr)	Katalizörün miktarı (gr)	Metanol miktarı (ml)	Sıcaklık (°C)	Zaman (saat)	Verim (İzole edilen) (%)
PANİ- H ₂ SO ₄ katalizörü ile	0,5	0,1	5	65	12	16.66
PANİ- H ₂ SO ₄ katalizörü ile	0,5	0,1	5	65	24	71.4
PANİ- HCl katalizörü ile	0,5	0,1	5	65	24	53.70
PANİ- HNO ₃ katalizörü ile	0,5	0,1	5	65	24	62.96
DL-mandelik Asitin Katalizörsüz Esterleşmesi	0,5	-	5	65	24	38
Kullanılmış PANİ- H ₂ SO ₄ katalizörü ile	0,5	0,1	5	65	24	70.37

Tablo 6.3. DL-metil Mandelat'ın Etanolle Transesterleşmesi deneysel verileri

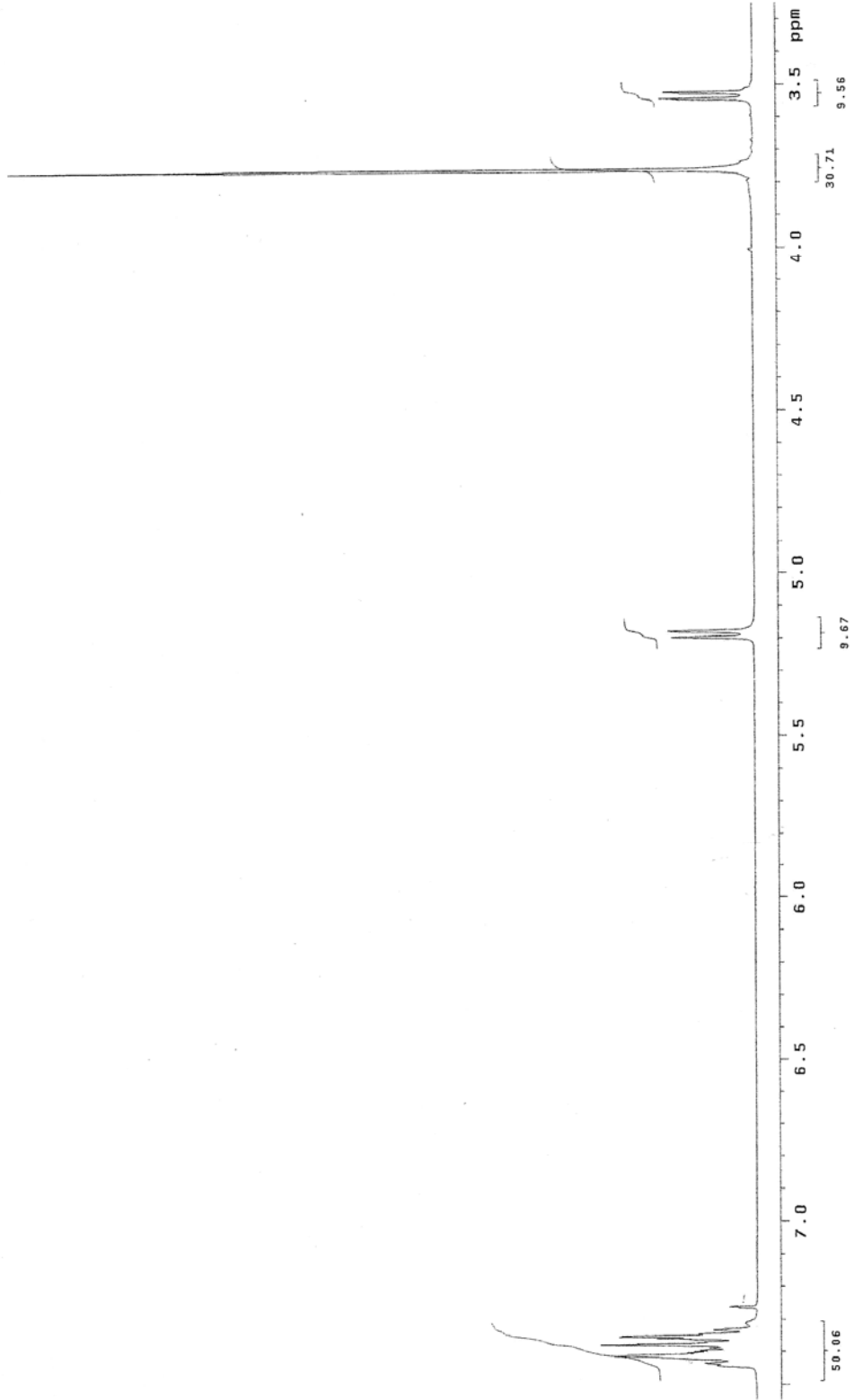
Deney	DL-mandelik Asitin miktarı (gr)	Katalizörün miktarı (gr)	etanol miktarı (ml)	Sıcaklık (°C)	Zaman (saat)	Verim (İzole edilen) (%)
DL-metil Mandelat'ın Etanolle Transesterleşmesi	0,1	0,02	5	78	24	73.8

Tablo 6.4. DL-mandelik asidin polianilin asit katalizörleri kullanılarak 2-propanolle esterleşme deneysel verileri

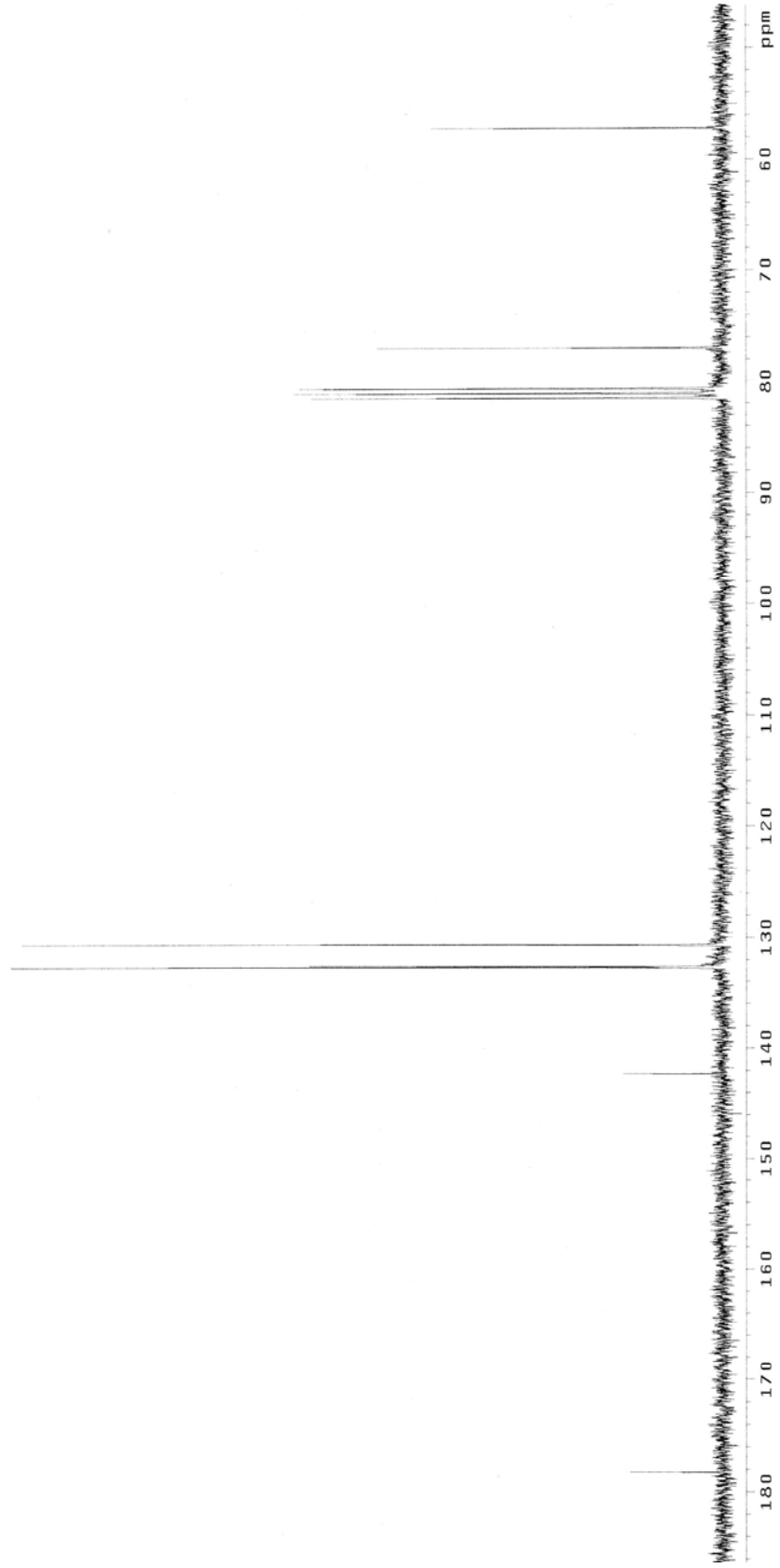
Deneyle	DL-mandelik Asitin miktarı (gr)	Katalizörün miktarı (gr)	2-propanol miktarı (ml)	Sıcaklık (°C)	Zaman (saat)	Verim (İzole edilen) (%)
PANI-H ₂ SO ₄ Katalizörü İle	0,2	0,04	5	82	24	73,75
PANI- HCl Katalizörü İle	0,2	0,04	5	82	24	62,11
PANI-HNO ₃ Katalizörü İle	0,2	0,04	5	82	24	69
Kullanılmış PANI-HCl Katalizörü İle	0,05	0,01	5	82	24	58.22



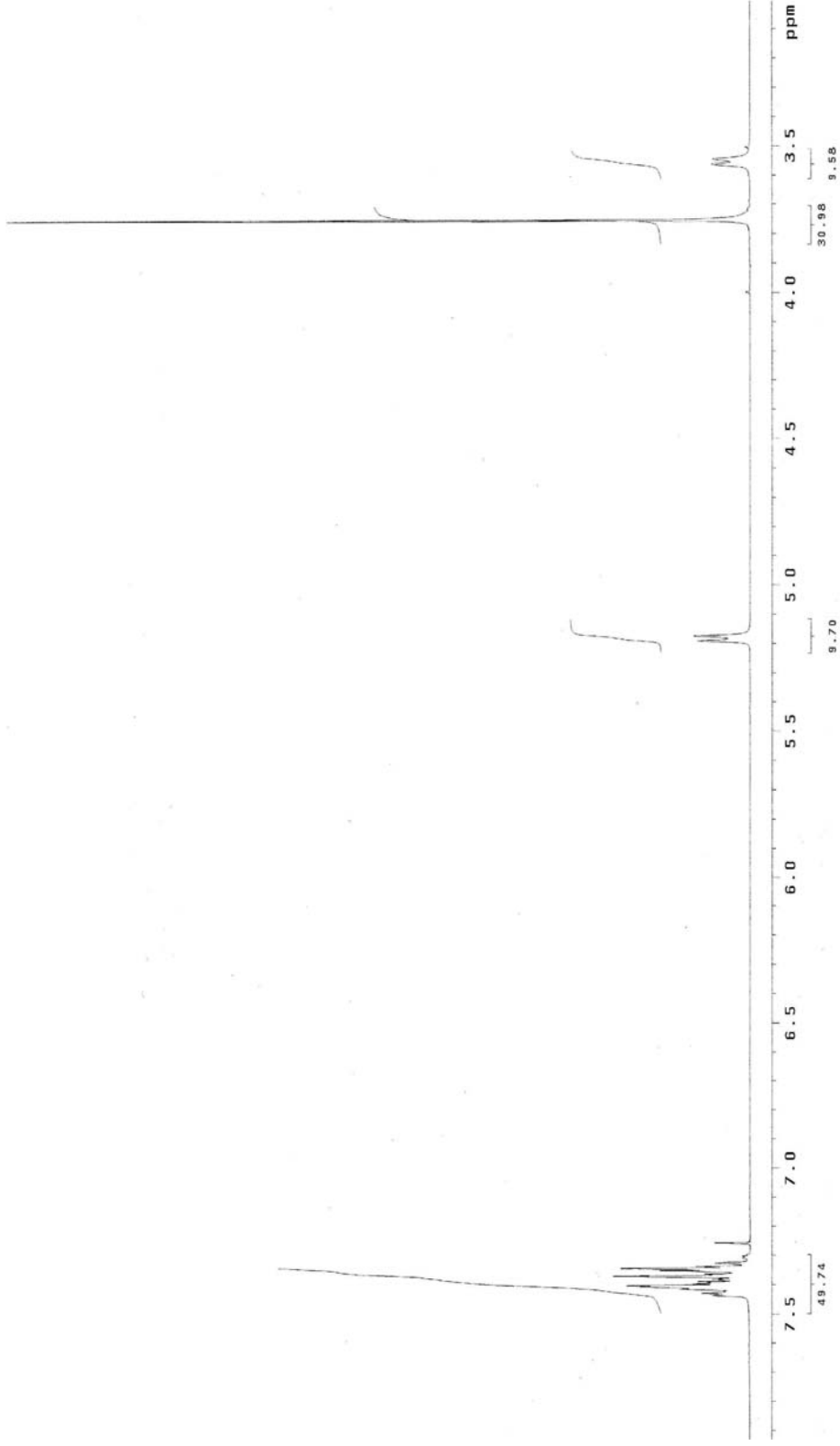
Şekil 6.1. Poliamin katalizörünün IR spektrumu



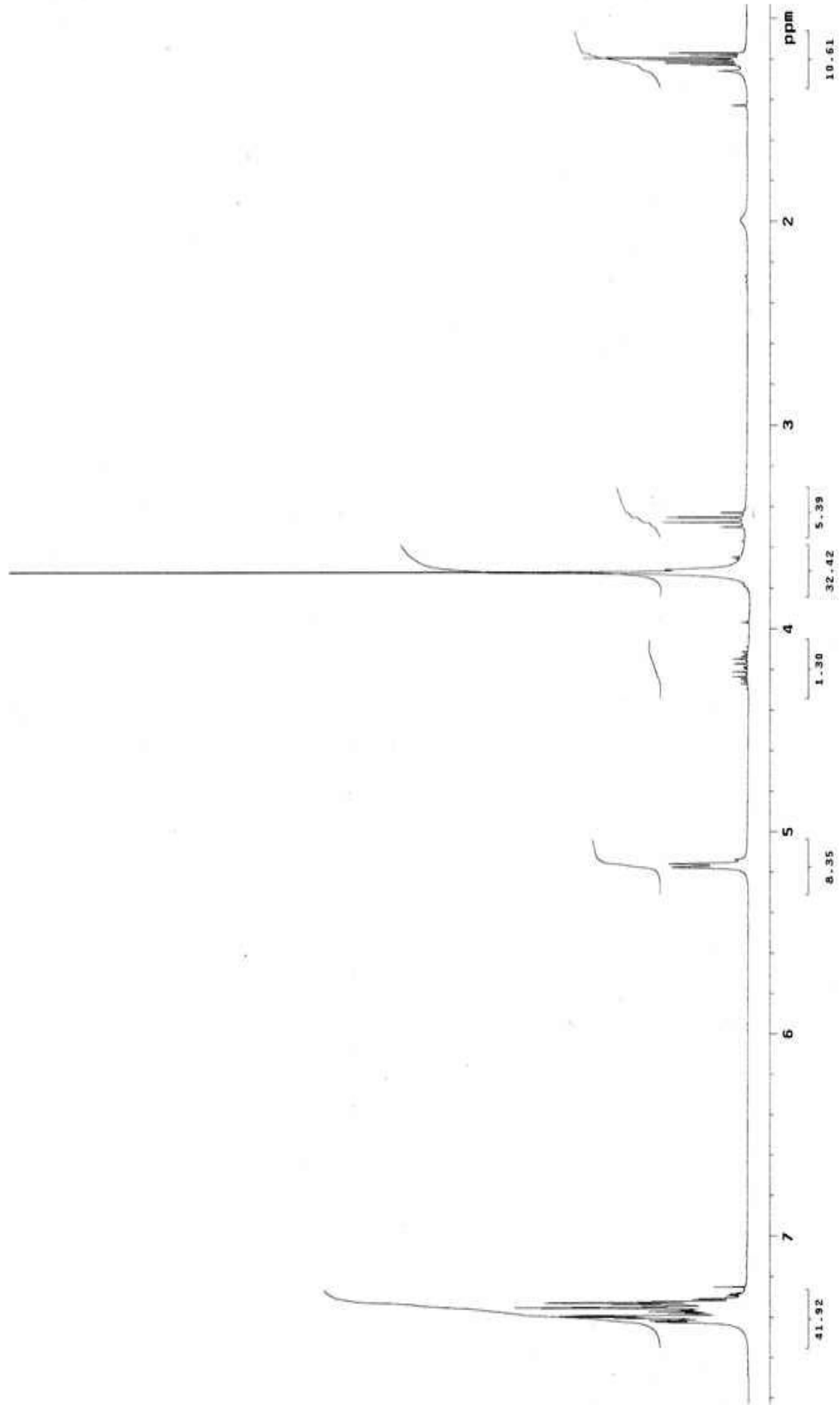
Şekil 6.2. Elde edilen DL-metil mandelat'ın ^1H NMR'ı



Şekil 6.3. Elde edilen DL-metil mandelat'ın ^{13}C NMR'ı



Şekil 6.4. Kullanılmış PANI-H₂SO₄ katalizörü ile elde edilen DL-metil mandelat'ın ¹H NMR'ı



Şekil 6.5. DL-metil mandelat'ın etanolle transesterleşme ^1H NMR'ı

Şekil 6.6. 2-propanol DL-mandelat'ın ^1H NMR'i

BÖLÜM 7. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

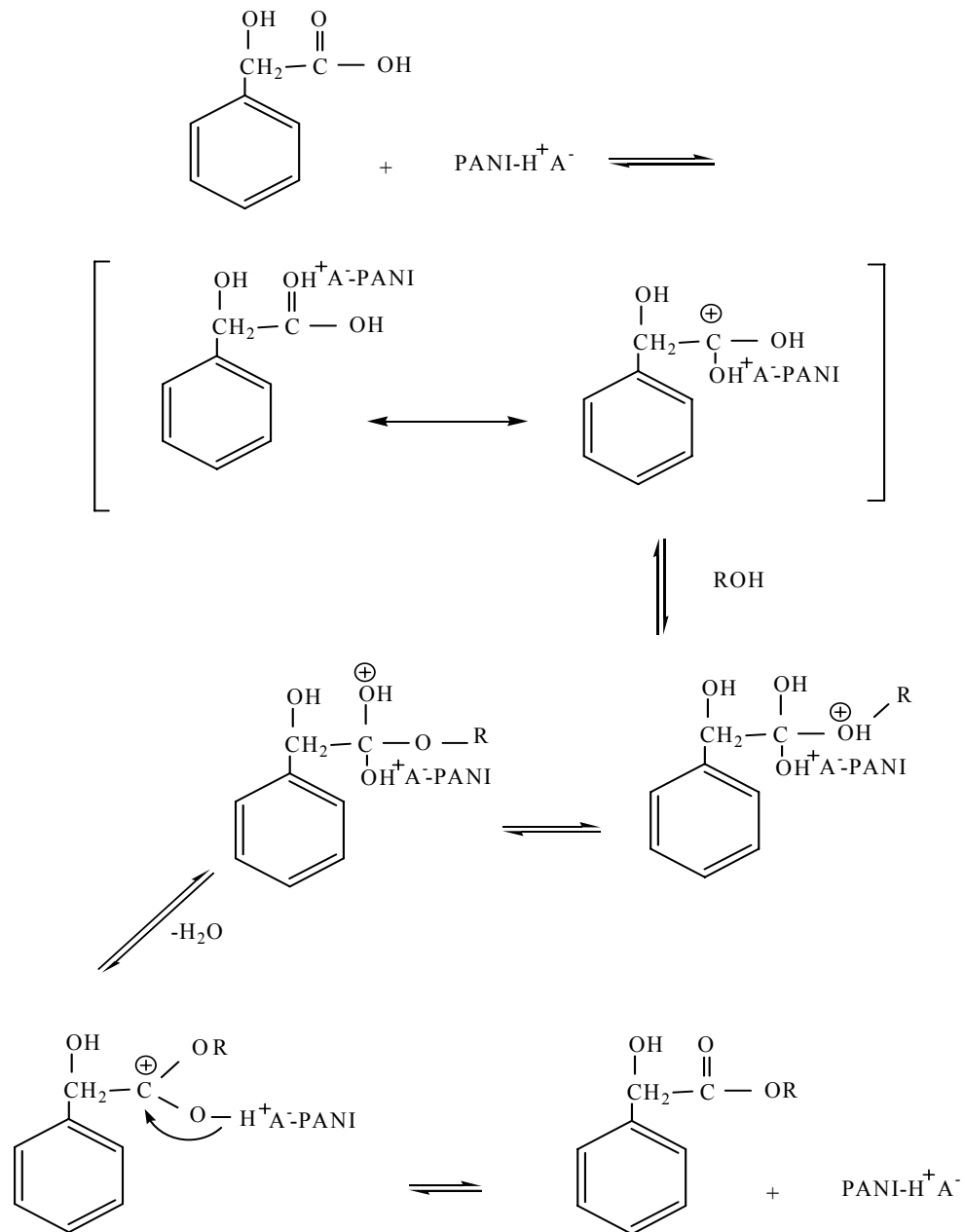
Polianilin katalizörünün ucuz yolla kolay hazırlanması, çevre dostu olması, saklanabilir ve yeniden kullanılabilirliği açısından organik kimyada birçok reaksiyonlarda oldukça yaygın kullanılmaktadır. Örneğin mannik tipi reaksiyonlarda [28], bisindolün sentezi gibi reaksiyonlarda [29] katalizör olarak polianilin tuzları ve kompleksleri yaygın şekilde kullanılmıştır.

Esterleşme organik kimyanın temel ve çok önemli reaksiyonlarından biridir. Organik esterler kozmetik, ilaç, parfüm gibi maddelerin üretiminde önemli kimyasallardır [30].

Bu çalışmada polianilin tuzları sentezlenerek ilaç aktif madde olarak kullanılan DL-mandelik asitin esterleşme reaksiyonları incelendi. Burada öncelikli olarak polianilin tuzlarının reaksiyonda kullanılacak miktarı belirlendi ve en yüksek verimli katalizör miktarı kullanılan asit miktarının % 20'si olduğu kinetik çalışmalar sonucunda bulundu ve bu değerde literatürde ki çeşitli reaksiyonlarda kullanılan miktarlarla uyum içerisinde [5]. Burada elde edilen polianilin yapısının emeraldin şeklinde olduğu ve şekil 6.1'de verilen IR spektrumunun literatürle uyum içerisinde olduğu gözlemlenmiştir [2,5,28].

DL-mandelik asidin esterleşme reaksiyonlarında elde edilen sonuçlara bakıldığında ise en iyi katalizör görevi gören PANI-H₂SO₄ olduğu görüldü. Katalizörün esterleşmedeki mekanizması şekil 7.1'de gösterilmiştir. Burada H₂SO₄'tin diğer asitlere göre daha kuvvetli olduğundan dolayı izole edilen ürünlerin verimini etkilediği görülmüştür. Ayrıca bu katı asit katalizörlerinin esterleşme reaksiyonlarında tekrar kullanılabilirliği araştırılmış olup kullanılmış katalizör ile kullanılmamış katalizörün verimleri çok fazla değişmemektedir. Buda katalizörün tekrar tekrar kullanılabilirliğini göstermektedir. Geri kazanılabilirliği, kolay ve ucuz

eldesi, geri kullanılabilirliği, çevresel kirliliği olmamasından dolayı katı faz asit katalizörü olan polianilin tuzları organik kimyada birçok farklı reaksiyonlarda kullanılabilir. Ayrıca farklı asitler veya maddeler katılarak yeni polianilin tuzları hazırlanabilir ve çeşitli reaksiyonlarda katalizör olarak denenebilir.



Şekil 7.1. DL-mandelik asidin polianilin katalizörüyle esterleşme mekanizması

KAYNAKLAR

- [1] AMARNATH C.A., PALANIAPPAN S., and SARAVANAN, C., 'Preparation of benzyl acetate using polyaniline salts as catalysts-Part II' Polym. Adv. Technol., 2004; 15: 118-121
- [2] PALANIAPPAN S., SAIRAM M., 'Polyaniline-Supported Acid Catalyst Esterification of Cinnamic Acid with Alcohols' 2005 Wiley Periodicals, Inc. J. Appl. Polym. Sci. 96: 1584-1590
- [3] PERÇİN S., Poli(anilin-ko-haloanilinlerin) Kimyasal Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı, Isparta, 2002
- [4] PALANIAPPAN S., 'Preparation of Polyaniline-sulfate Salt by Emulsion and Aqueous Polymerization Pathway without using Protonic Acid' Polym. Adv. Technol. 13, 54-59, (2002)
- [5] PALANIAPPAN S., SHEKHAR R.C., ' Transesterification of Ketoesters with alcohols using polyaniline salts as catalysts' Polym. Adv. Technol., 2004; 15: 140-43
- [6] GENİES E.M., BOYLE A., LAPKOWSKI M. and TSINTAVIS C., 1990. Polyaniline: A historical survey, Synth. Met., 36, 139-182.
- [7] MACDIARMID A.G., SOMASIRI N. L.D., WU Q., MU S.L., 1985. Electrochemical Characteristics of polyaniline cathodes and anodes in aqueous- electrolytes, Molecular Crystals and Liquid Crystals., 121 (1-4) 187-190.
- [8] GENİES E. M., SYED A.A., TSINTAVIS C., 1985. Electrochemical study of polyaniline in aqueous and organic medium-redox and kinetic-properties, Molecular Crystals and Liquid Crystals., 121 (1-4) 181-186.
- [9] SYED A.A., DINESAN M.K., 1991. Polyaniline-A novel polymeric material-review, Talanta., 38 (8) 815-837.
- [10] HUANG W S., HUMPREY B.D., MACDIARMID A.G., 1986. Polyaniline, a novel conducting polymer-morphology and chemistry of its-oxidation and reduction in aqueous-electrolytes, Journal of the chemical society-Faraday Transactions I., 82 (P8) 2385.

- [11] MACDIARMID A.G., CHIANG J.C., RICHTER A.F., SOMASIRI N. L.D., EPSTEIN A.J., ALACE, L., 1987. Conducting polymers; Reidel publishing co. Dordrecht, Holland, 105.
- [12] NEOH K.G., TAN K.L., TAN T.C., KANG E.T., 1990. Effects of protonic acids on polyaniline structure and characteristics, *J. Macromol. Sci. Chem.*, A27 (3) 347-360.
- [13] NOUFI R., NOZIK A.J., WARREN L.F., WHITE J., 1982. Enhanced the stability of photo-electrodes with electrogenerated polyaniline films, *Journal of Electrochemical Society*, 129 (10) 2261-2265.
- [14] TRAVERS J.P., NECHTSCHHEIN M., 1989. Water Effects in Polyaniline-A New. Conduction Process, *Synth. Metals.*, 21 (2) 135-141
- [15] PALANIAPPAN S., JOHN A., ‘ A novel polyaniline-fluoroboric acid-dodecylhydrogensulfate salt: versatile reusable polymer based solid acid catalyst for organic transformations’ *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 233 (2005) 9-15
- [16] PALANIAPPAN S., SHEKHAR R.C., ‘Synthesis of 7-hydroxy-4- methyl coumarin using polyaniline supported acid catalyst’ *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 209 (2004) 117–124
- [17] COURSE A.B., BREWSTER and MCEWEN, *Organic Chemistry*, Second Edition, 1948,1949,1989, By prentice-hall, Inc. Englewood Cliffs. N. J.
- [18] FESSEDEN R.J., FESSEDEN J. S., *Organik Kimya*, Çeviri Editörü Prof . Dr. Tahsin UYAR, 4.Baskı, Güneş Kitabevi, 721-735,Ankara, 1992
- [19] MORRISON T., R., BOYD R.N., *Organic Chemistry*, Sixty Edition, By prentice- hall, Englewood Cliff, New Jersey 07632, 768-780,1992
- [20] SOLOMONS G., FRYHLE C., *Organic Kimya 7. Basımdan Çeviri*, Çeviri editörleri; OKAY, G., YILDIRIR, Y., Literatür Yayıncılık, 828-834, İstanbul 2002
- [21] BROWN W., H., *Introduction To Organic Chemistry*, By Saunder College Publishing, 384-387, New York, 1997
- [22] www.organic-chemistry.com
- [23] EGE S.N., *The Universty of Michigan, Organic Chemistry Structure And Reactivity*, Fourth Edition, By Houghton Mifflin Company, 572-577, Boston, 1999

- [24] GRIFFIN JR, RODGER W., Modern Organic Chemistry., Mc Graw- Hill International Book Company, 9th Printing, 1982
- [25] POLAT R., ARIK A., ÜLKER N., Chemistry (Organic) 3, 190-196, İzmir, 1990
- [26] http://skincarerx.org/rx_article.html
- [27] <http://www.chemicaland21.com/industrialchem/organic/MANDELIC%20ACID.htm>
- [28] PALANIAPPAN S., JOHN A., AMARNATH A. C., RAO V. J., 'Mannic-type Reaction in solvent free condition using reusable polyaniline catalyst' Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 218 (2004) 47–53
- [29] PALANIAPPAN S., SARAVANAN, C., AMARNATH A. C., RAO V 'Catalysis Letters Vol. 97, Nos,1-2, August 2004
- [30] WESSERMEL K., ARPE H.J., Industriyel Organic Chemistry, Third Ed. VCH, Newyork,1997

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Trabzon'da doğdu. İlköğrenimini Amasya'nın Suluova ilçesinde, orta öğrenimini Şanlıurfa'da, lise öğrenimini Sakarya'da tamamladı. 1998'de Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandı. 2002 yılında Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden mezun oldu ve 2003'de Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalında Yüksek Lisansa başladı. Halen aynı üniversitede Yüksek Lisans eğitimine devam etmektedir.