

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KONJUGE SİSTEMLERİN MANGAN(III)AŞETAT VE
SERYUM AMONYUM NİTRAT VARLIĞINDA
1,3-DİKETONLAR İLE OKSİDASYON
REAKSİYONLARI**

DOKTORA TEZİ

Mustafa ZENGİN

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Mustafa ARSLAN

Mayıs 2007

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KONJUGE SİSTEMLERİN MANGAN(III)ASETAT VE
SERYUM AMONYUM NİTRAT VARLIĞINDA
1,3-DİKETONLAR İLE OKSİDASYON
REAKSİYONLARI**

DOKTORA TEZİ

Mustafa ZENGİN

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Bu tez 25 / 05 /2007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.

Prof.Dr.Metin BALCI	Prof.Dr.Yaşar DÜRÜST	Doç.Dr.Mustafa ARSLAN	Doç.Dr.Mustafa KÜÇÜKİSLAMOĞLU	Yrd.Doç.Dr.Mehmet NEBİOĞLU
Jüri Başkanı	Üye	Üye	Üye	Üye

TEŞEKKÜR

Bu çalışmayı yapabilmek için kurduğumuz laboratuvarımızın her aşamasında, çalışmalarımızın sonuçlarını değerlendirdiğimiz NMR cihazının alınmasında, çalışma konusunun belirlenmesi ve çalışmanın her aşamasında sonsuz destek gördüğüm sayın hocam Prof.Dr.Metin Balcı' ya ve çalışmalarında büyük desteğini gördüğüm danışman hocam Sayın Doç.Dr.Mustafa Arslan'a sonsuz teşekkür ederim.

Laboratuvarın fayanslarından başlayıp bençlerine kadar bütün aşamalarda harçlarını karıp ortaya çalışılabilir bir laboratuvar çıkarana kadar, laboratuvar kurulmasından sonra kimyasalların temini ve çalışmaların yapılması esnasındaki eksiklerin giderilmesinde hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan değerli dostum ve mesai arkadaşım Doç.Dr.Mustafa Küçükislamoğlu'na, bu çalışmalarımız esnasında büyük sabır örneği gösteren değerli eş ve çocuklarına ayrıca teşekkür ederim.

İki boyunlu bir balon ve iki beherle başladığımız ilk çalışmalarımızdan bugüne kadar her alanda mesai mefhumu gözetmeden, sürekli yanımızda olan Yrd. Doç. Dr. Mehmet Nebioğlu, Doktora öğrencisi Hülya Duymuş, Yüksek Lisans Öğrencileri Fatih Sönmez, Hayriye Genç ve Nurcan Berber' e teşekkür ediyorum.

Bu çalışmada bana büyük sabır gösteren eşim Zeynep ve çocuklarım Tunahan ve Bengisu'ya teşekkür ederim

Mayıs 2007
Mustafa ZENGİN

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
ÖZET.....	viii
SUMMARY.....	ix

BÖLÜM 1.

GİRİŞ.....	1
------------	---

BÖLÜM 2.

GENEL BİLGİ.....	2
2.1. Organik Kimyadaki Radikalik Reaksiyonlar	2
2.1.1. Oksidatif radikalik halkalaşma reaksiyonları	3
2.1.2. Mangan (III) asetat ile serbest radikalik reaksiyonlar	3
2.1.3. CAN ile serbest radikalik reaksiyonlar	11
2.1.4. Ce(IV), Fe(III), V(V) ile serbest radikalik reaksiyonlar	14
2.2. 1,3,5- Sikloheptatrien (tropiliden)	15
2.2.1. Sikloheptatrien sentezi (C ₇ H ₈)	16
2.2.2. Tropilyum katyonunun (C ₇ H ₇ ⁺) sentezi	17
2.2.3. SHT' nin düzenlenmeleri	18
2.2.4. Sikloheptatrienin geçiş metal kompleksleri	21
2.3. Antrasen.....	22

BÖLÜM 3.

MATERYAL VE METOD	24
-------------------------	----

3.1. Kullanılan Cihaz ve Kimyasallar	24
3.2. Deneysel	24
3.2.1. Sikloheptatrien reaksiyonları	24
3.2.1.1. SHT asetilaseton reaksiyonları	24
3.2.1.1.1. Yöntem A	24
3.2.1.1.2. Yöntem B	25
3.2.1.1.3. Yöntem C	29
3.2.1.1.4. Yöntem D	29
3.2.1.2. SHT malonatesteri reaksiyonları	31
3.2.1.3. SHT nin etilasetoasetat ile reaksiyonları	32
3.2.1.4. SHT nin dimedon ile reaksiyonları	33
3.2.2. MeO SHT reaksiyonları	35
3.2.2.1 Metoksi SHT nin asetilaseton ile reaksiyonları	35
3.2.2.2. Metoksi SHT nin etilasetoasetat ile reaksiyonları	36
3.2.2.3 Metoksi SHT nin dimedon ile reaksiyonları.....	38
3.2.3. Siyan SHT reaksiyonları	39
3.2.3.1 Siyan SHT nin asetilaseton ile reaksiyonları	39
3.2.3.2 Siyan SHT nin Etilasetoasetat ile reaksiyonları	40
3.2.3.3 Siyan SHT nin dimedon ile reaksiyonları	41
3.2.4. Antresen malonat esteri reaksiyonları	42
3.2.4.1.Yöntem E	42
3.2.4.2. Yöntem F.....	44
3.2.5. Metil antresen malonat esteri reaksiyonları	46
3.2.6. Fenil antresen malonat esteri reaksiyonları	49
BÖLÜM 4.	
SONUÇ VE TARTIŞMA	52
4.1. SHT Reaksiyonları	52
4.1.1. SHT asetilaseton reaksiyonları	52
4.1.2. SHT malonat esteri reaksiyonları	65
4.1.3. SHT etilasetoasetat reaksiyonları.....	66
4.1.4. SHT dimedon reaksiyonları	68
4.2. MeOSHT Reaksiyonları	71

4.2.1. MeOSHT asetilaseton reaksiyonları	71
4.2.2. MeOSHT ile etil asetoasetat reaksiyonları	73
4.2.3. MeOSHT ile dimedon reaksiyonları	75
4.3. Siyan SHT Reaksiyonları	76
4.3.1. Siyan SHT ile asetilaseton reaksiyonları	76
4.3.2. Siyan SHT ile etil asetoasetat reaksiyonları	78
4.3.3. Siyan SHT dimedon reaksiyonları	80
4.4. Antresen Malonat Esteri Reaksiyonları	81
4.5. Metil Antresen Malonatesteri Reaksiyonları	87
4.6. Fenil Antresen Malonat Esteri Reaksiyonları	91
KAYNAKLAR.....	93
EKLER.....	101
ÖZGEÇMİŞ.....	165

SİMGELER VE KISALTMALAR

°C	: Santigrat derece
CAN	: Amonyum seryum (IV) nitrat
CNSHT	: Siyanosikloheptatrien
D	: Dublet
dd	: Dubletin dubleti
dt	: Dubletin Tripleti
ek	: Ekvivalent
g	: Gram
J	: Etkileşme Sabiti
k	: Kuvartet
m	: Multiplet
MeOSHT	: Metoksisikloheptatrien
mg	: Miligram
MHz	: Megahertz
mmol	: Milimol
Mn(OAc) ₃	: Mangan(III)asetat
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
s	: Singlet
SHT	: Sikloheptatrien
t	: Triplet
δ	: Kimyasal kayma (ppm)

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Mn (III) ün yapısı	4
Şekil 4.1.	A1 Bileşiğinin ortep yapısı	86
Şekil 4.2.	A4 Bileşiğinin ortep yapısı	89

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Sikloheptatrien, antrasen, mangan(III)asetat, seryum(IV)amonyum nitrat, asetilaseton, etilasetoasetat, dimedon, metal tuzları.

Konjuge trien sistemi olan sikloheptatrien mangan(III)asetat ve Seryum Amonyum(IV)Nitrat(CAN) varlığında 1,3-diketonlarla kenetlenme reaksiyonları incelendi. Diğer taraftan mangan(III)asetat ile birlikte çeşitli metal tuzları kullanılarak bunların ürün dağılımına etkisi incelendi.

İlave olarak, antrasen, 9-metilantrasen ve 9-fenilantrasen bileşiklerinin metilmalonat ile oksidatif radikalik reaksiyonları mangan(III)asetat ve seryum amonyum(IV)nitrat varlığında incelendi. CAN ile antrakınon ve bisantron elde edilirken mangan reaktifi ile ise genelde 9,10-dihidroantrasen ve 9,10-substitüe antrasen bileşikleri elde edildi. Elde edilen ürünlerin yapıları NMR, X-ışınları ve kütle spektrometresi ile aydınlatıldı.

OXIDATION REACTIONS OF CONJUGATED SYSTEMS WITH 1,3-DIKETONES IN THE PRESENCE OF MANGAN(III) ACETATE AND CERIUM AMMONIUM NITRATE

SUMMARY

Key Words: Cycloheptatriene, Anthracene, $Mn(OAc)_3$, Cerium ammonium nitrate, Acetylacetone, Ethyl acetoacetate, Dimedone, Metal salts.

Coupling reactions of cycloheptatriene which has conjugated triene system were investigated with 1,3-diketones in the presence $Mn(OAc)_3$ and cerium ammonium nitrate (CAN). 1,3-Diketones and $Mn(OAc)_3$ or cerium ammonium nitrate were reacted with cycloheptatrienes having electron withdrawing and electron releasing substituents in the presence of different salts.

In addition, oxidative radicalic reaction of anthracene, 9-methylanthracene and 9-phenylanthracene were investigated with methylmalonate in the presence of cerium ammonium nitrate and $Mn(OAc)_3$. Mostly, anthraquinone derivatives and bianthrone were obtained. The reactions were carried out in dichloromethane and methanol. The structures of products were determined by NMR spectroscopy.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Kenetlenme reaksiyonları 1970'lerden beri sentetik organik kimyacılar tarafından yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Organik sentezlerde metal katalizörü kullanımı çok eskilere dayanmasına rağmen, 1970'lerden sonra oldukça yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Kenetlenme reaksiyonlarında son yıllarda en çok kullanılan katalizörler arasında; palladyum, seryum ve mangan tuzları önemli rol oynamaktadır.

Diğer taraftan yapısı ve kimyasal reaksiyonları bakımından sikloheptatrien (SHT) kimyacıların çok ilgisini çekmiştir. Dünyada birçok araştırmacı SHT nin çeşitli özelliklerini incelemiş ve reaksiyonları hakkında önemli bilgiler elde edilmiştir.

Bu çalışmada, organik sentezlerde son yıllarda yaygın olarak kullanılan mangan(III)asetat (MA) ve seryum(IV)amonyumnitrat (CAN) katalizörleri varlığında kenetlenme reaksiyonları hedeflendi. Çıkış bileşiği olarak SHT ve türevlerinin kullanıldığı bu çalışmada, kenetlenme yapılacak diğer molekül diketon bileşiği seçilerek reaksiyon esnasında önce bir kenetlenme ve sonra bir siklizasyon ürünleri sentezlenmesi hedeflendi.

Konjuge trien sistemi olan SHT ile şartlar belirlendikten sonra, aynı yöntem, reaktivitesi aromatik sistemlere göre daha yüksek olan antrasen ve türevlerine de uygulanmıştır.

BÖLÜM 2. GENEL BİLGİ

2.1. Organik Kimyadaki Radikalik Reaksiyonlar

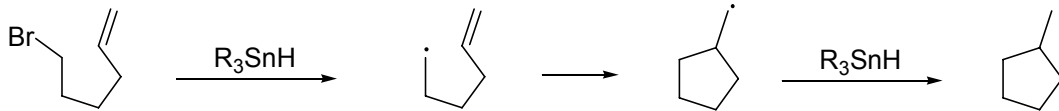
Serbest radikallerin kullanımı organik kimyanın gelişiminde yeni alanlar açmıştır [1]. Daha önce kontrol edilemeyen radikalik reaksiyonlar, son yirmi yıldaki gelişmeler ışığında, organik kimyacılar tarafından daha rahat ve kontrol edilebilir reaksiyonlar olmaya başlamıştır. Julia [1a], Willing [1b] ve Beckwith [1c] gruplarının önderliğinde yapılan çalışmalarda, sentezlerde serbest radikallerin kullanımının risklerinden çokça bahsedilmektedir. Radikalik sentezler; radikaller arasında ve radikal ile radikal olmayanlar arasındaki reaksiyonlar olmak üzere iki sınıfta toplanır. Radikal ile radikal olmayanlar arasındaki reaksiyonların şartları şöyle sıralanabilir.

- a) Reaksiyon esnasında radikal karakter yük olmaz böylece katalitik miktarda başlatıcı olarak kullanılır.
- b) Çoğu reaksiyonlar difüzyon kontrollü değildir ve seçicilik substitüentlerinin değişiminden etkilenebilir.
- c) Radikal olmayanların değişimi kolaylıkla kontrol edilebilir.

Normal radikalik reaksiyonlar üç basamak olarak sınıflandırılır. Bunlar radikallerin oluşumu. Bir radikalın diğer radikale dönüşümü ve radikallerin radikalın sönümüdür [1d]. İlk basamak için gerekli olan enerji fotokimyasal, ısısal ve redoks sistemlerinden sağlanır. Son basamak ise radikallerin dimerleşmesi, disproporsiyonlanma veya indirgenme ve yükseltgenmeyle bir elektron transferi ile olur. Radikalik mekanizmalar, radikal zincir mekanizmalar ve zincirleme olmayan radikalik mekanizmalar olarak iki sınıfta toplanır.

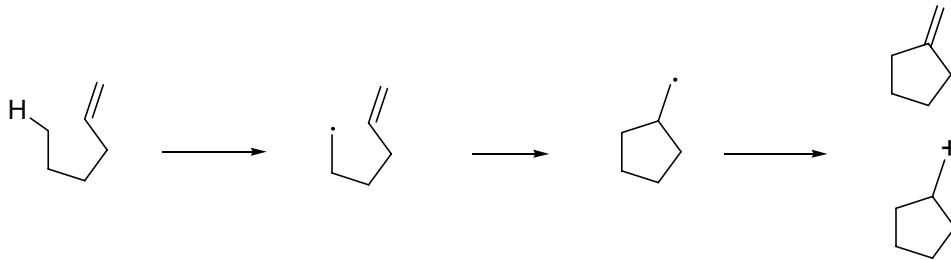
2.1.1. Oksidatif radikalik halkalaşma reaksiyonları

Son yıllarda halkalı bileşiklerin sentezinde alkenlerin radikalik halkalaşma reaksiyonları önemli rol oynamaktadır. Bu yöntemde halojen veya fonksiyonel grup içeren bileşikler R_3SnH ile radikallere çevrilir ve bu radikallerde çift bağa katılarak hidrokarbonları oluşturur [2].



Bu yöntemin yüksek verim içermesine rağmen ürünün fonksiyonel grup içermemesi uygulama alanlarını sınırlamaktadır.

Fonksiyonel grup içeren ürünler elde edebilmek için halkalaşma ürününün proton kaybetmesi ve tekrar yükseltgenmesi gerekir. Curran tarafından geliştirilen atom transfer reaksiyonları, radikalın yükselttiği proseslerdir [3] ve aşağıda görülmektedir.

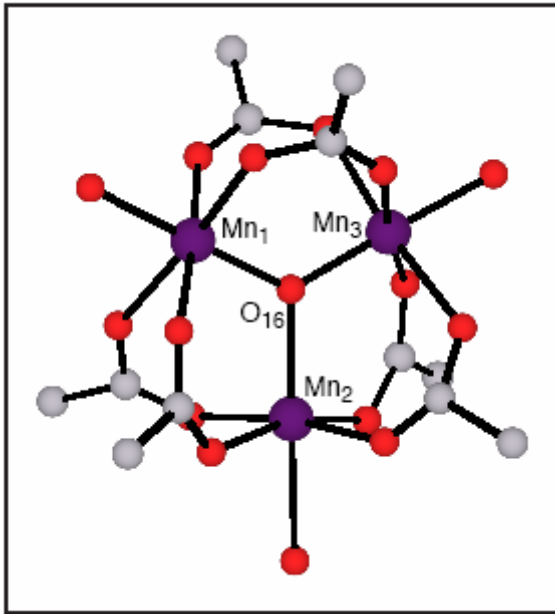


2.1.2. Mangane(III)asetat ile serbest radikalik reaksiyonlar

Metal oksidantlar ile oksidatif radikalik reaksiyonların karbon-karbon bağ oluşumunda kullanımları son zamanlarda büyük ilgi görmektedir [4]. Bu reaksiyonların çoğu, tek elektron oksidantı olan mangane(III)asetat kullanılarak aktif metilen bileşikleri veya enol türevlerinden α -karbonil radikallerinin eldesi ile başlar. İntramoleküler veya intermoleküler karbon-karbon bağ oluşumları, radikalik aktif

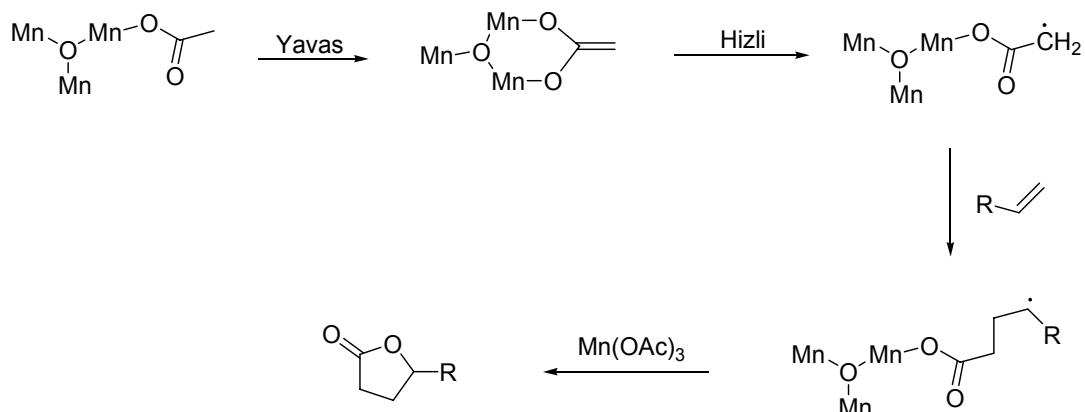
metilen bileşikleri ile elektronca zengin alken veya alkinler arasındaki reaksiyon sonucu oluşmaktadır. Oksidatif serbest radikalik halkalaşma reaksiyonlarını Heiba [5a-b], Dassau, Bush ve Finkbeiner [5c] grupları keşfedip ve bu sahanın gelişmesine önderlik etmişlerdir.

Mono karbonil bileşiklerinin $Mn(OAc)_3$ ile oksidasyon mekanizması kapsamlı bir şekilde araştırılmış olup hız belirleyen basamağın asetik asitin yükseltgendiği basamak olduğu literatürde gösterilmiştir [6]. Yapısı Hessel tarafından açıklanan bu reaktif oksa merkezli Mn(III), üçgen yapıdadır ve asetatlarla köprülüdür.

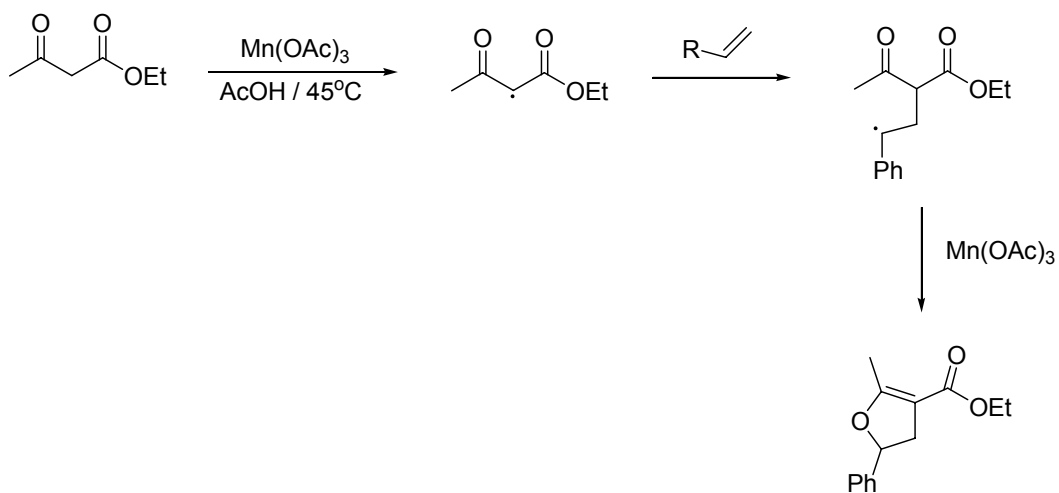


Şekil 2.1. Mn (III) ün yapısı

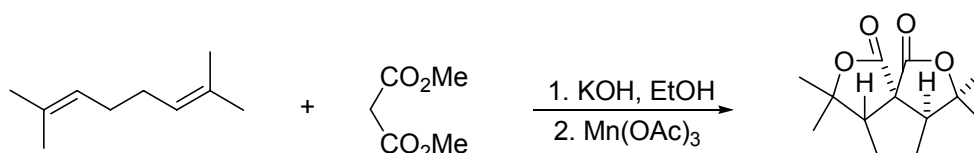
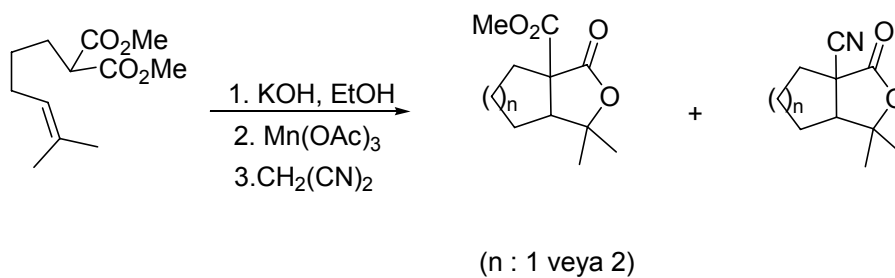
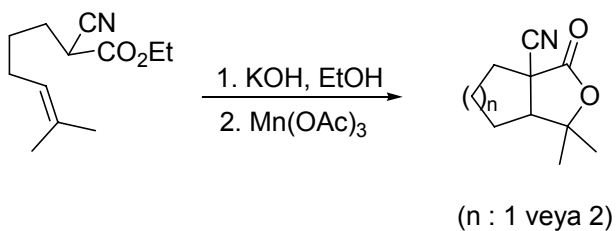
Tek elektron oksidantı olan $Mn(OAc)_3$, asetik asitle ısıtıldığında karboksimetil radikali elde edilir. Bu radikal alkene katılır ve oluşan radikal ikinci bir mol $Mn(OAc)_3$ ile γ -laktonlara yükseltgenir.



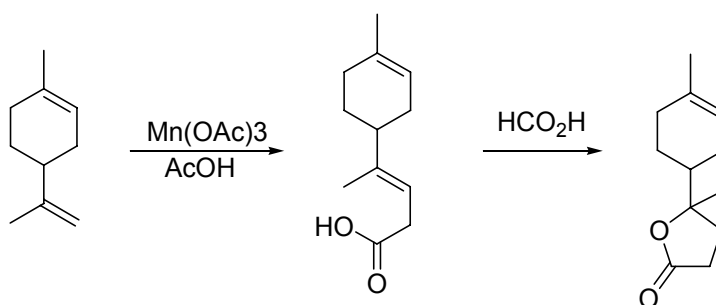
Heiba ve Dessau [5c] β -dikarbonil bileşiklerini 1974 yılında asetik asitte 25-70° C lere yükseltgeyerek radikallerini ve bunların alkenlere katılması sonucunda da dihidrofuran türevi bileşiklerini elde ettiler.



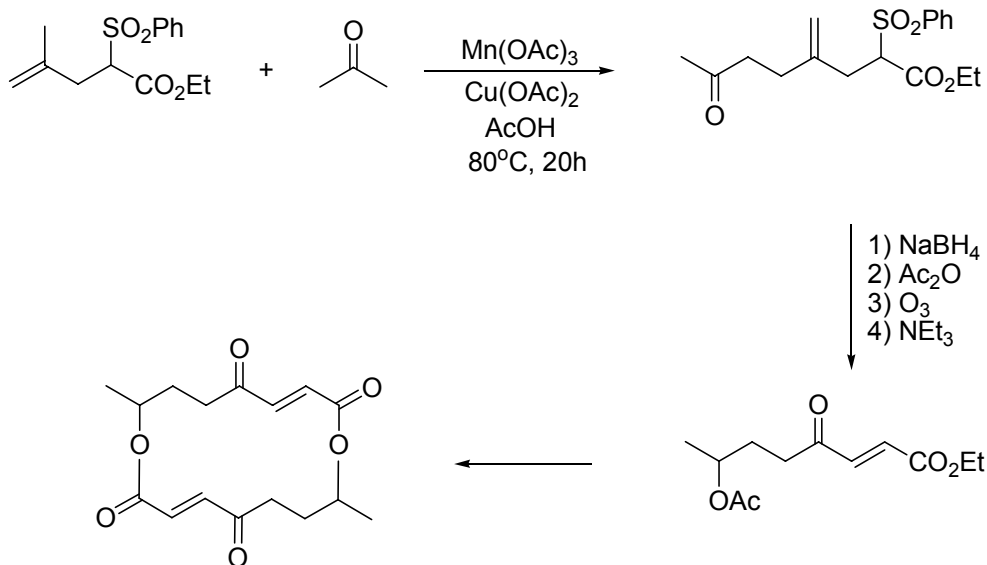
Fristad ve grubu siyano asetik asitler ve doymamış malonik asitler kullanarak çeşitli laktonları elde etmişlerdir. Mangan(III)asetat varlığında doymamış siyano asetat ve malonatların potasyum tuzlarının alkenlere katılmasıyla intramoleküler lakton oluşumlarını çalışmalarlarıyla gösterdiler. Aynı zamanda 1,5-dien sistemlerini trisiklik spirolakton bileşiklerine uygun verimle dönüştürdüler [6].



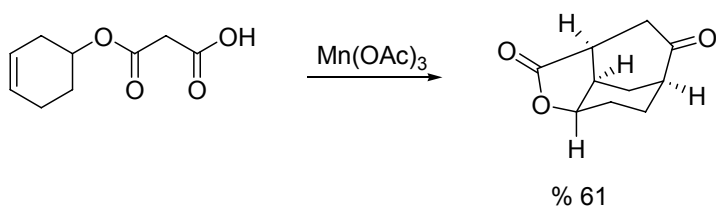
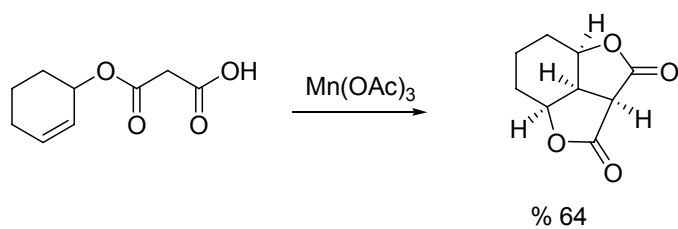
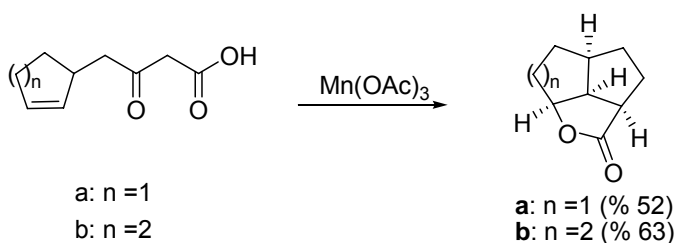
Yeni doğal bileşiklerin sentezlerinde çeşitli intermoleküler prosesler literatürde çalışılmıştır. Gardrat [7a] limonenden terpen olan lakton norbisabolid elde etmiştir.



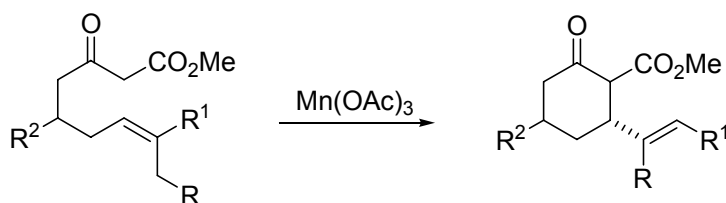
Uyuen ve Bremilles $Mn(OAc)_3$ varlığında katılmalar ile doğal fungusitler olan pirenoforini, asetik asitte aseton ve $Mn(III)/Cu(II)$ asetatların alkenlerle muamelesinden elde etmişlerdir [7b].



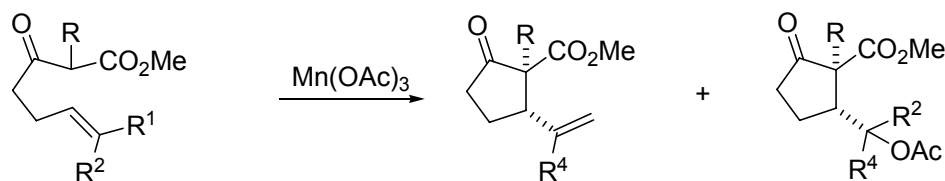
Son zamanlarda Mn(OAc)_3 ile intramoleküler molekül içi halkalaşma reaksiyonları ile basit başlangıç maddeleriyle fazla fonksiyonel grup içeren ürünlerin eldesi geliştirilmiştir. Corey ve Kang [8a] maloik asit monoesteri kullanarak mangan(III)asetat ile polisiklik γ -laktonları eldesini geliştirdiler. Malonat monoester ile di- γ -lakton ve ketoasitler ile de trisiklik laktonları elde etmişlerdir.



Yakın geçmişte Snider ve grubu [8b-h] $Mn(OAc)_3$ ile doymamış β -ketoesterlerin oksidasyonu ile serbest radikal halkalaşmasından karboksilik ürünlerin oluşumunu gösteren çok ilginç bir çalışma ortaya çıkardılar. Böylece çeşitli bisiklik ve spiro ürünlerin sentezi için yeni bir metot geliştirmiş oldu. Çeşitli basit doymamış β -ketoesterlerin oksidatif halkalaşmaları ile çok kullanışlı olan çift bağ içeren siklopentanonlar ve sikloheksanonları elde edildi. Bu çalışmalarla, $Mn(OAc)_3$ bazlı halkalaşma reaksiyonlarının total sentezi için de kullanılabilceği gösterilmiştir. Oksidatif halkalaşma reaksiyonlarının önem teşkil ettiği doğal ürün sentezinde spesifik örnekler ise; aloesaponol III ve gibberalik asidin CD halka sistemi [8c], podokarpik asit [8f], furanoditerpen [9a-b], pallasensin D' nin dihidro türevleri [9c], triptokinon B ve C dir [9d].



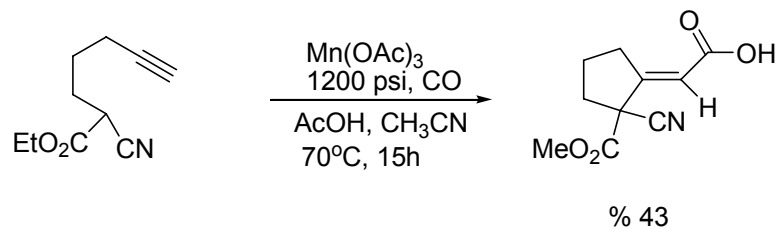
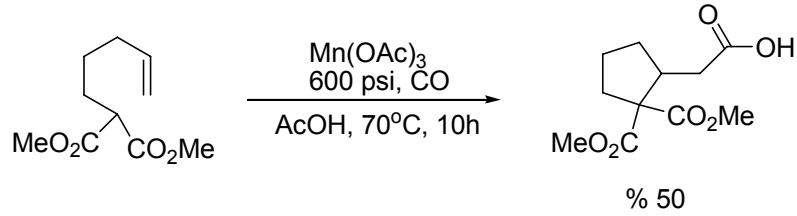
- a:** $R^1 = R^2 = H, R = C_3H_7$ (% 75)
b: $R^1 = H, R^2 = OH, R = Me$ (% 41) (α -OH) (% 8) (β -OH)
c: $R^1 = Me, R^2 = H, R = H$ (% 41)



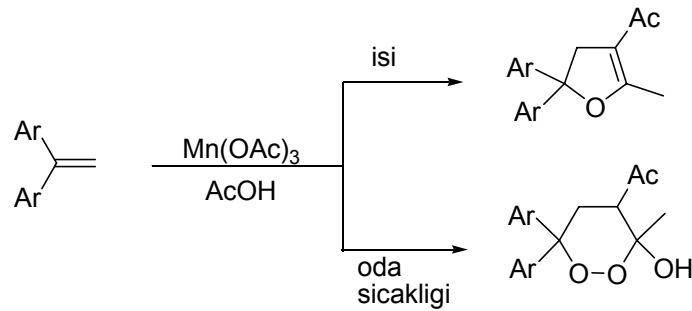
- a:** $R = H, R^1 = Me, R^2 = H,$
b: $R = H, R^1 = R^2 = Me$
c: $R = R^1 = R^2 = Me$
- a:** $R = H, R^4 = H$ (% 21)
b: $R = H, R^4 = Me$ (% 8)
c: $R = R^4 = Me$ (%41)
- b** (%10)
c (%20)

Diğer taraftan Mn(III) bazlı reaksiyonlar, CO ve O₂ yakalama reaksiyonlarında da başarıyla kullanılmıştır. Alper ve grubu tarafından [9e] Mn(III) bazlı malonat ve

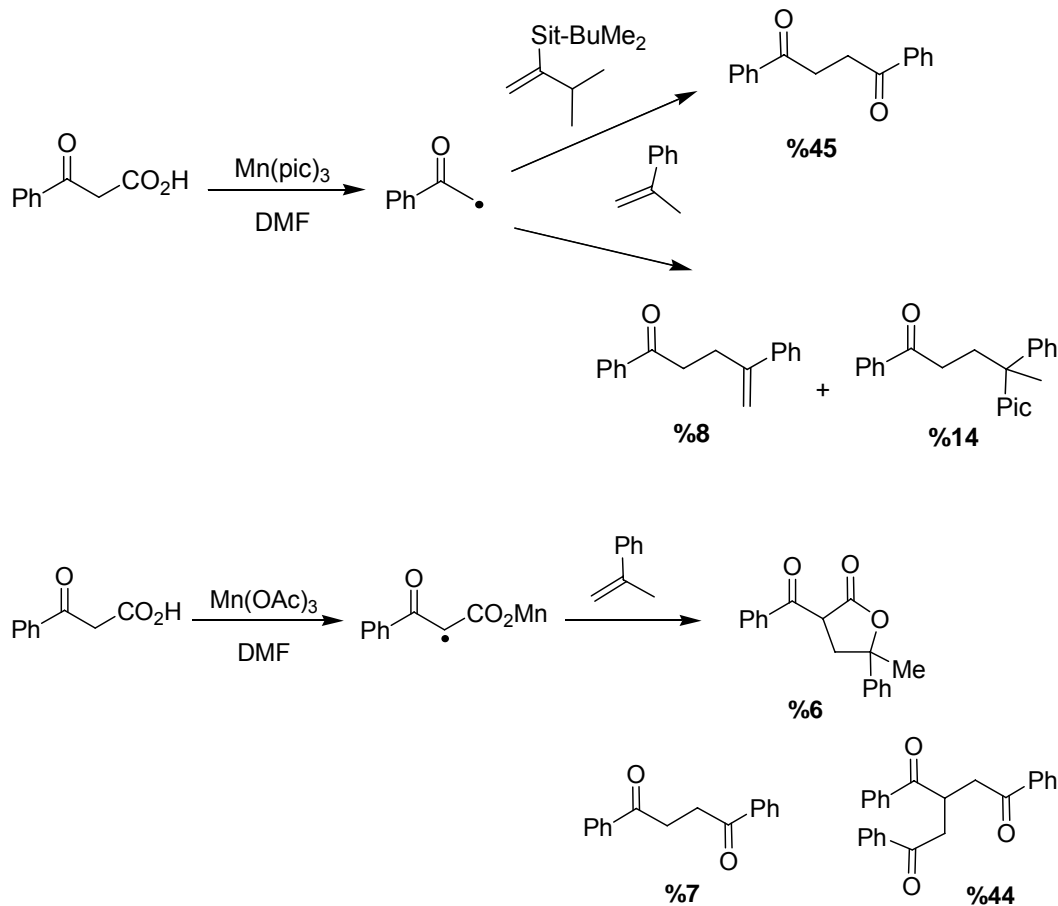
siyanoesterler ile alken ve alkinlerin CO yakalama reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Mn(III)'ün oksidasyonu ile oksidatif halkalaşmadan radikaller ve açıl katyon üzerinden karboksilik asitler elde edilir.



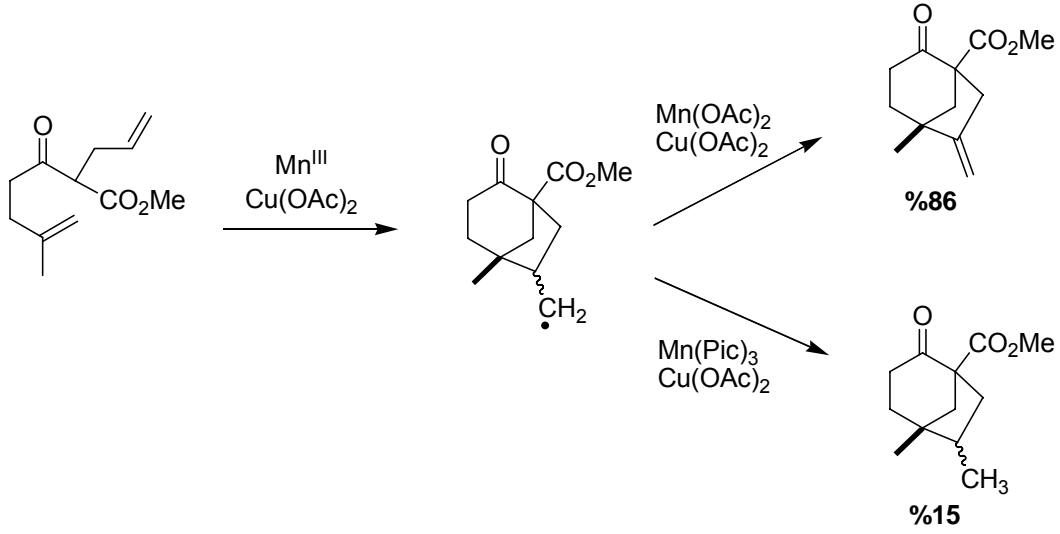
$\text{Mn}(\text{OAc})_3$ bazlı intermoleküler serbest radikal halkalaşma reaksiyonları ile β -karbonil bileşikleri ile alkenlerin reaksiyonlarında oksijen yakalayıcı olarak yüksek verimle yeni ürünler elde edilmiştir [10].



Bir diğer Mn(III) reaktifi olan mangan(III)pikolatın ($\text{Mn}(\text{Pic})_3$) β -ketoesterlerle radikalik halkalaşma reaksiyonları Iwasava tarafından incelenmiştir[11]. $\text{Mn}(\text{Pic})_3$ 'ün yapısında ise oktahedral Mn atomu vardır ve Mn(III) bileşiği tek molekül halindedir. $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ ise oksijen merkezli trimer yapıdadır [12]. $\text{Mn}(\text{Pic})_3$ ve $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ reaktiflerinin DMF içinde β -ketoasitlerle gerçekleştirilen reaksiyonlarında farklı ürünler elde edilmiştir.

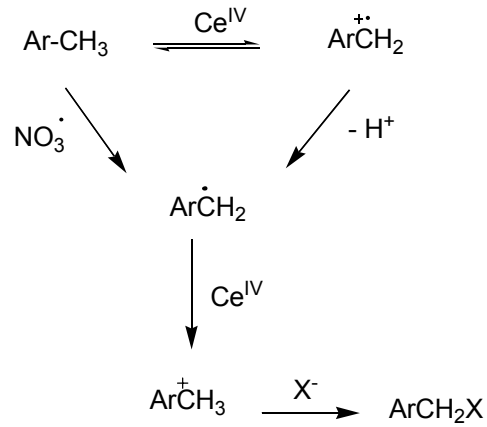


1993 yılında Snider Mn(III) reaktifleri ile $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 'yi kullanarak radikalik halkalaşma reaksiyonlarını incelemiştir. Burada reaksiyon sonunda farklı ürünler elde edilmiştir [2]. Bu $\text{Mn}(\text{Pic})_3$ 'ün $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 'den daha hızlı reaksiyon vermesinden kaynaklanmaktadır. Düşük değerlikli metal tuzları hızlı bir şekilde yükseltgenme yaparak radikalik reaktif ara ürün oluşturamazlar. Çünkü siklik ve asiklik radikaller bakır (II) asetatından daha hızlı reaksiyon vermekte ve alkil grubuna bağlanmış mangan(II)pikolat kompleks ara ürünü hidrojen alabilmektedir.



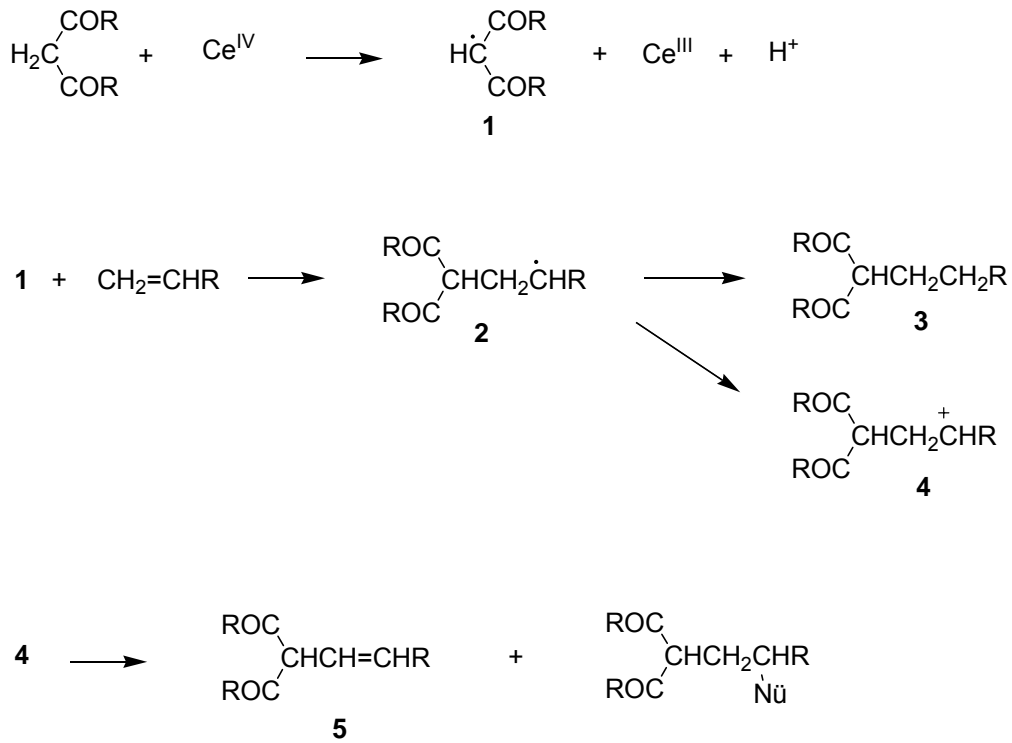
2.1.3. CAN ile serbest radikalik reaksiyonlar

CAN ilk olarak 1936 yılında Smith grubu tarafından keşfedilen yeni bir kimyasal reaktiftir [13a]. Saf olarak temin edilebilen, kolay kullanılabilirliği olan ve hidroskopik olmayan CAN merkezde seryum atomu ve altı adet nitrat grubu içermektedir. Bu atom altı nitrat grubu tarafından kompleks oluşturup yapısı X-ışınları analizi ile aydınlatılmıştır. CAN redoks sistemlerde oksidant olarak kullanılır. Organik çözücülerdeki düşük çözünürlüğünden dolayı çözmek için su ve organik çözücü karışımı kullanılır. Tek elektron oksidantı olan CAN suda veya asetik asit gibi polar çözücülerde çözüldüğünden reaksiyonlar genelde polar çözücülerde yapılır. Aromatik bileşiklerin CAN ile asetik asitteki reaksiyonları genellikle yan zincirde yer değiştirme ve benzende halkanın asetillenmesi ile son bulur. CAN'ın asetonitrildeki reaksiyonları ise olağan dışıdır. Burada aromatik halkanın yan zincirinde nitrat grubu ile yer değiştirme ürünleri meydana gelmektedir [13b].

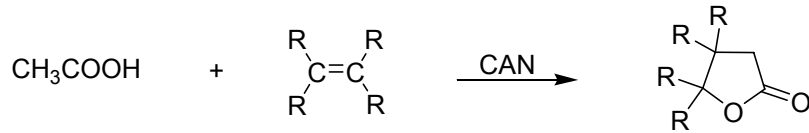


X = Elektronegatif radikal (Cl , Br , RO₂)
 Ar = Aromatik

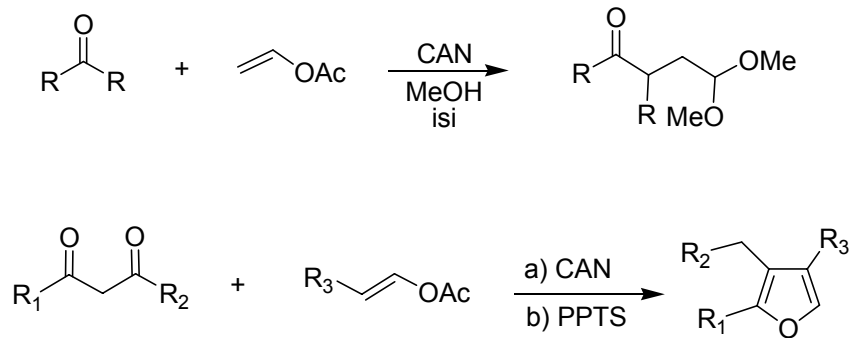
Karbon merkezli radikallerin eldesinde CAN ortamındaki ilk örnek ise elektrofilik karbon radikallerinin CAN'ın diketonlarla etkilenmesi ve bu ara ürünün alkenlere katılması ile son bulmasıdır.



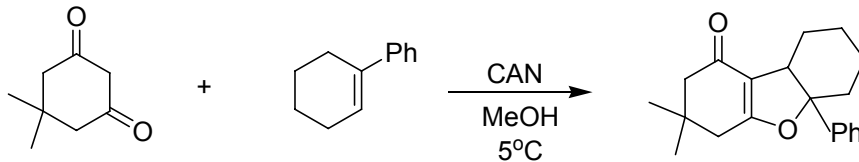
Karboksilli asitler ve alkenlerden ise laktonlar elde edilmektedir [14].



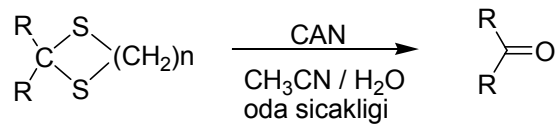
Enol eterler, enol asetatlar ve enol silil eterler gibi aktif alkenlere oksidatif katılma reaksiyonları kolaylıkla gerçekleşmektedir [15].



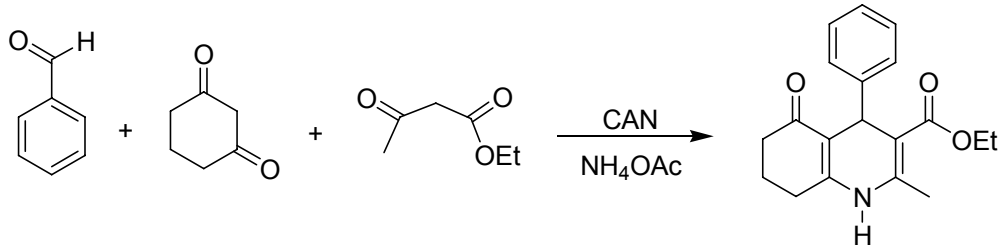
Siklik veya asiklik aktif olmayan alkenlere CAN ortamında β -diketonların katılması sonucu malonat esteri hariç yüksek verimle furan halkası oluşmaktadır [16].



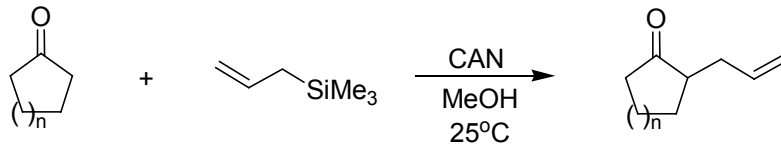
Yükseltgen olarak CAN koruyucu grupların uzaklaştırılmasında da kullanılmaktadır [17].



İlaç aktif maddeleri olan dihidropidin türevi maddeler de CAN'ın diketonlarla reaksiyonundan elde edilmektedir [18].

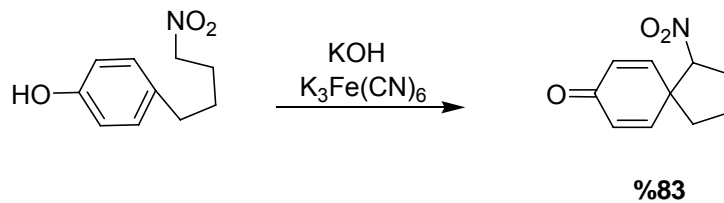


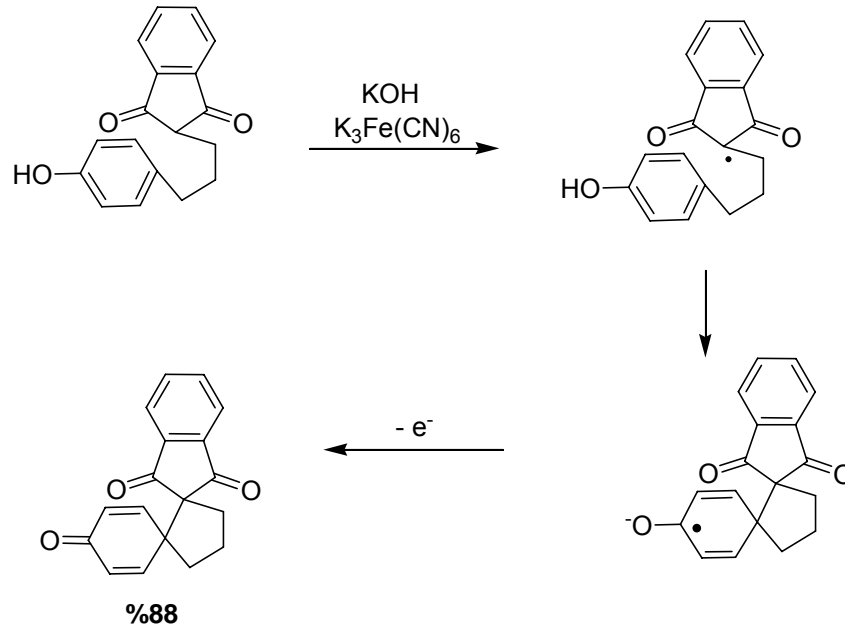
Küçük moleküllerden karbon karbon bağ oluşumu sonucu biyolojik aktiviteye sahip bileşikler elde edilebilir. CAN'ın metanoldeki sikloalkanonların 1,3-diketonlar ile reaksiyonundan mono alkil ürünler yüksek verimle elde edilirler [19].



2.1.4. Ce(IV), Fe(III), V(V) ile serbest radikalik reaksiyonlar

Farklı tek elektronlu yükseltgenler de serbest radikal oluşturulmasında kullanılmıştır. Diğer taraftan fenollerin reaksiyonlarında geniş bir şekilde uygulama alanı bulmuştur[20]. Kende [21], etanol içerisinde diketenden radikaller oluşturmak için VO(OEt)Cl₂ kullanmıştır. Fenollerin yükseltgenmesinde potasyum ferrosiyanür kullanılmıştır ve yan zincirde bulunan nitro grubunun enolize olabilen karbonil grubu gibi davrandığını göstermiştir. Bu reaksiyonların muhtemelen, radikal anyon ara ürünler üzerinden yürüyebileceği açıklanmıştır.





Citterio ve grubu 1989 da asetonitril içerisinde demir perklorat kullanarak malonesterlerinin ve doymamış malonesterlerin stiren ile radikalik halkalaşma reaksiyonlarını araştırarak bulguları mangan(III)asetat ve seryum amonyum nitrat ile yapılan reaksiyonlardan elde edilen sonuçlarla karşılaştırdılar[22].

Asetik asit içerisinde $Co(OAc)_2$ ve moleküler oksijen, β -diketon ve β -keto esterlerinin alkenlere asetik asit ortamında katılmasında kullanılmaktadır. Yükseltgen reaktif muhtemelen $Co(III)$ dür ve katılma ürünü oksijenle tutulmakta dihidrofuranlar elde edilmektedir. Baciocchi ve grubu 1990 da seryum amonyum nitrat kullanarak malon esterlerinin alkol içinde reaksiyonlarını incelediler [23]. Bütün bu yükseltgen reaktiflerle, β -dikarbonil bileşiklerini yükseltgeyerek radikal oluşturmak mümkündür. Fakat radikalik reaksiyonun sonunda yükseltgen reaktifin bitirilmesi de önemlidir. Metalin doğası gereği ligandının arzu edilen yükseltgenme potansiyeline ve iyi çözünürlüğe sahip olması gerekmektedir.

2.2. 1,3,5- Sikloheptatrien (tropiliden)

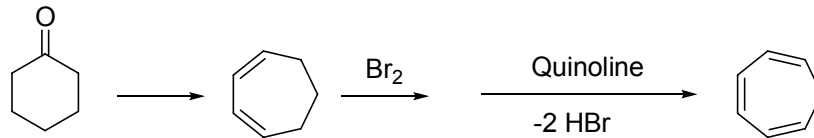
Sikloheptatrien (tropiliden) ilk kez propin alkaloidinden sentezlendi. Önceleri SHT molekülü altı elektronu olduğu ve dört artı iki kuralına uyduğu için aromatik olarak tanımlanmaktaydı [24, 25]. Fakat halkadaki yedi karbondan biri sp^3 hibridize halde

olduğu için SHT halkasının düzlemsel yapıda olmadığı IR spektrumu [26], elektron difraksiyon, mikrodalga spektroskopisi [27] ve X- ışınları kristalografik [28] analizle belirlenmiştir.

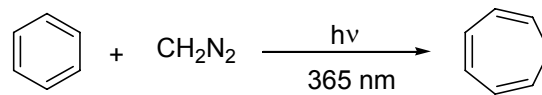
SHT yapısı doğada ender rastlanmakta olup, β -tujaplisin gibi değişik doğal bileşiklerin yapılarında bulunur. Aynı zamanda temel organik ve organometalik bileşiklerin sentezinde iyi bir ara bileşik olarak kullanılmaktadır [29–33]. SHT'nin antibakteriyal aktivitesi değişik bakteriler üzerinde araştırılmış ve etkinliği olduğu görülmüştür [34].

2.2.1. Sikloheptatrien sentezi (C_7H_8)

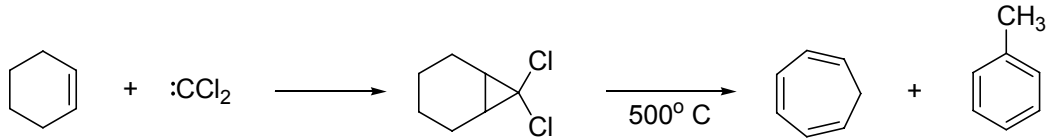
SHT sentezi ilk defa 1939'da Kohler grubu tarafından halka genişlemesi reaksiyonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Raporlarına göre, yedi üyeli halkadan oluşan sikloheptanon, sikloheksanondan çıkılarak halka genişlemesi ile elde edilmiştir. Daha sonraları, SHT, siklohepta-1,3-dien'e brom katılması ve ardından dehidrobrominasyon ile elde edilmiştir [35].



SHT sentezi için diazometanın benzenle fotokimyasal reaksiyonunun daha etkili olduğu Doering ve Knox tarafından belirlendi [36].



Daha sonra, diklorokarbenin sikloheksene katılmasıyla elde edilen 7,7-diklorobisiklo[4.1.0]heptanın ısıtılmasıyla SHT'nin sentezlendiği gösterildi [37].

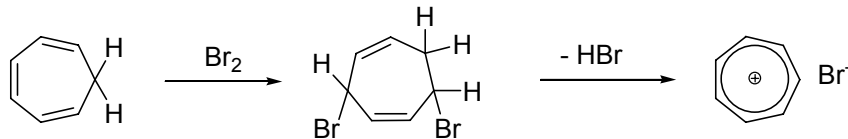


Aynı yıl (1959), Nelson ve grubu, 1,4-dihidrobenzilalkolün toluen-p-sulfonat solvoliziyle SHT nin oluştuğunu gözledi[38]. Ek olarak asetilenin siklopentadienle 400° C de ve basınç altında SHT ye dönüştüğü gösterildi[39].

SHT' nin hazırlanması sırasında yan ürün olarak toluenin oluştuğu gözlemlendi. Bu gözlem, SHT' nin termal düzenlenmesi ile toluene dönüştüğünü göstermektedir[40].

2.2.2. Tropilyum katyonunun ($C_7H_7^+$) sentezi

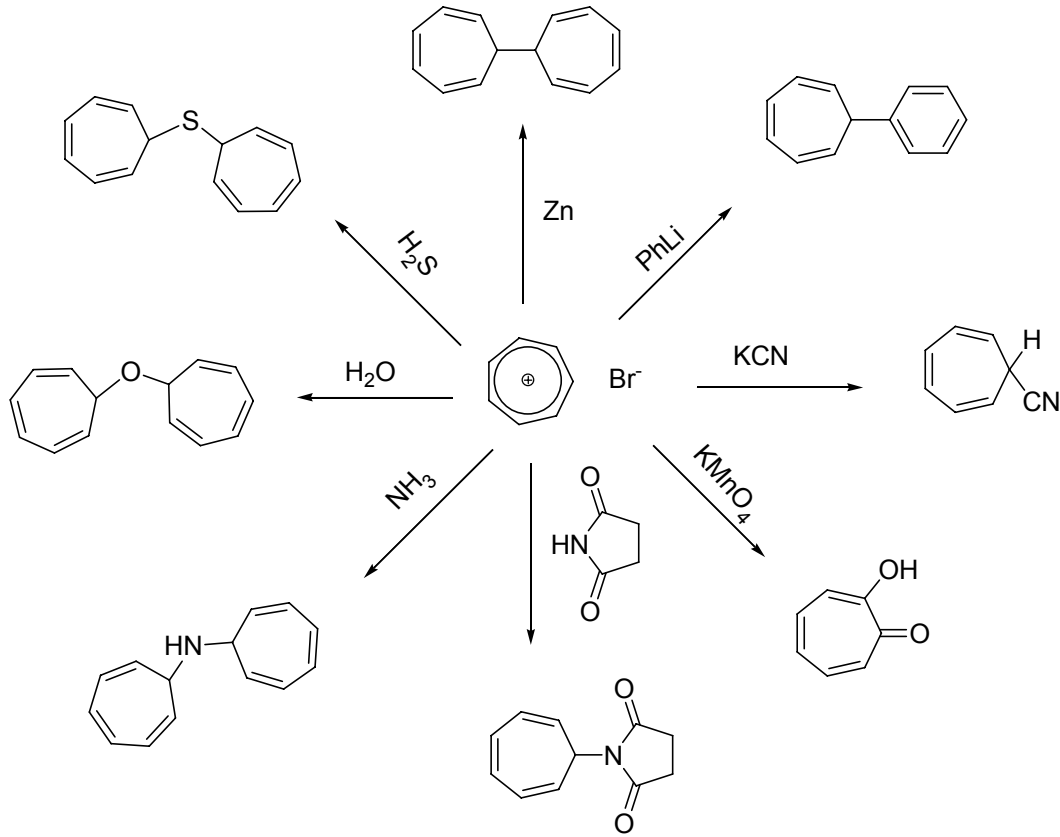
Tropilyum katyonu birçok SHT türevidir arasında aromatikliği ve yüksek reaktivitesi nedeniyle dikkat çeker. İlk kez Doering ve Knox SHT'nin brominasyonu ile tropilyumbromür elde edildiğini yayınladılar [41]. Bu madde havanın nemine hemen çözünen, apolar organik çözücülerde çözünmeyen bir maddedir. Susuz gümüş nitratla hızlı bir reaksiyonla gümüş bromür oluşturur, bu maddenin iyonik karakterini belirler.



Sonraları, SHT' den tropilyum iyonu hazırlamanın birçok yöntemi yayınlandı, Bunlar (1) elektrolitik oksidasyon [42]; (2) boran tribromür ile reaksiyon [43]; (3) tert-butil bromür ortamında γ -ışıması [44].

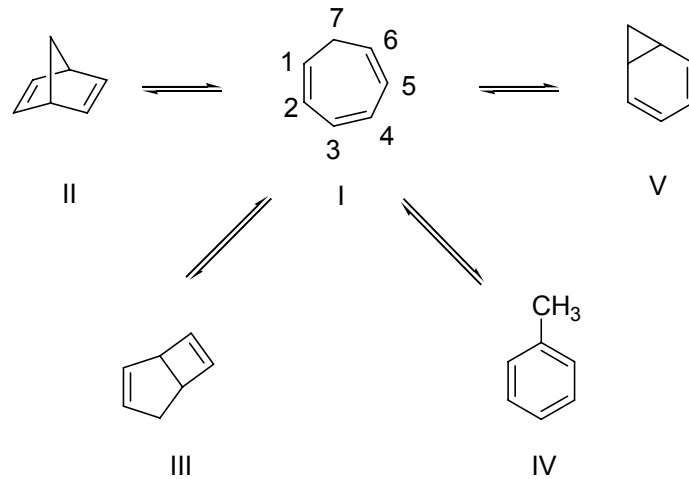
Tropilyum katyonundan başlayarak, yedi üyeli halka içeren birçok bileşik hazırlanabilir. Tropilyum iyonunun Zn ile indirgenmesiyle ditropil oluşur. Ayrıca tropilyum iyonu su, hidrojen sülfür ve sulu amonyak çözeltisi ile di(1-siklohepta-2,4,6-trienil)eter, tiyoeter ve amin verir. Süksinimid, benzamid ve asetamid türevlerinden N-tropil türevleri ve siyanür iyonlarıyla tropil siyanür oluşur [45].

Tropilyum katyonu bazik permanganat çözeltisi ile muamele edildiğinde yine aromatik bir bileşik olan tropolonu meydana getirir [46].

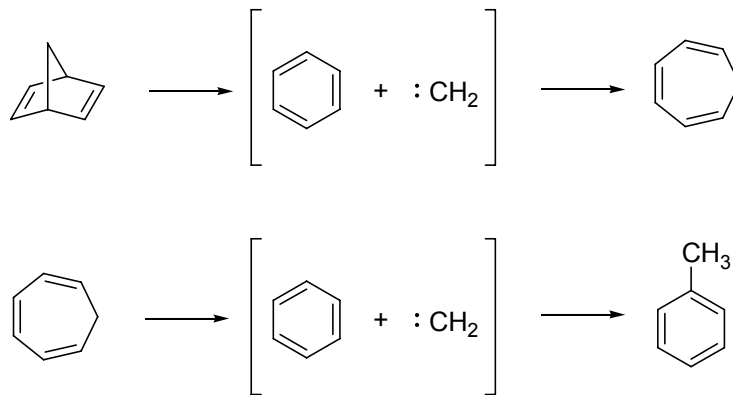


2.2.3. SHT' nin düzenlenmeleri

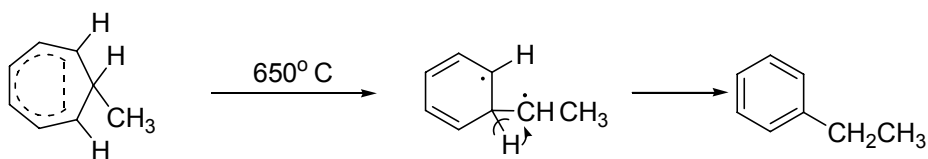
SHT ile norbornadien (II) [47,48], bisiklo[3.2.0]heptadien (III) [49], toluen (IV) [47,48 ,50] ve norkaradien (V) [51] ile arasında termal düzenlenmeler söz konusudur. [52].



Daha önce bahsedilen SHT sentezlerinde, toluen genellikle SHT'nin ısınmasıyla oluşan bir yan ürün olarak meydana gelir [40]. SHT'nin proliziyle toluenin oluştuğu ilk kez Woods tarafından açıklanmıştır [48a]. Woods, bisiklo[2.2.1]hepta-2,5-dienin atmosfer basıncında 450-470° C ye ısıtıldığında toluene düzenlendiğini buldu. Sonra saf SHT'nin proliziyle bu doğrulandı.



7-Metilsikloheptatrienin 650° C' de prolizi sonucu etil benzene dönüştüğü bulundu [50].

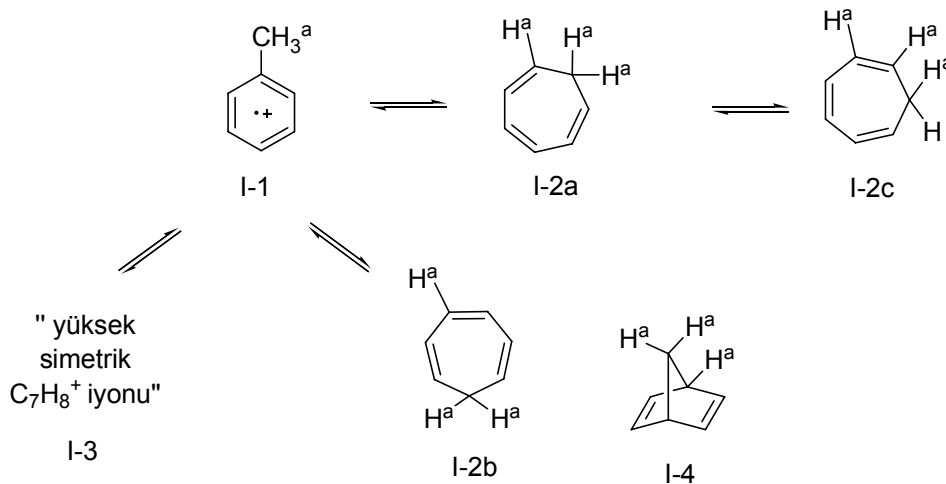


1963'de, Klump ve grubu gaz fazında tropilidenin toluene termal izomerizasyonunun kinetik çalışmasını yaptılar ve oluşan ürünün oranlarını buldular [53]. Ara ürün olarak bisiklik tautomer olan norkaradieni önerdiler. Bisiklo[2.2.1]heptadien, toluen ve sikloheptatrien izomerlerinin kinetiği Herndon ve grubu tarafından çalışıldı[40a].

Düzenlenmeler hakkında teorik hesaplamalar da yapıldı; özellikle sikloheptatrien – norkaradien ve benzer düzenlenmelerde *ab initio* moleküler orbital teorik hesapları yapıldı [54]. Jarzecki ve grubu tarafından *ab initio* metotları ve 6-31G* ile DFT yöntemi uygulanarak 1,3,5-sikloheptatrien, norkaradien, toluen ve norbornadienin birbirlerine dönüşümleri üzerine çalışmalar yapıldı [55]. Yapıların hesaplamaları, norkaradienden toluen oluşumu için geçiş durumunda izlenen rota Woodward-Hoffmann'ın [1,5] karbon kayması için 'yasaklı' geçiş durumundan değil, 'izinli' geçiş durumundan oluşan hidrojen transfer geçiş haliyle gerçekleştiğini ortaya koyar.

Diğer taraftan, kütle spektrometresinde, toluen düzenlenmesi ve sikloheptatrien katyonu çok çalışılan konulardan biridir. 1957'de Rylander ve grubu tarafından organik kütle spektrometresinde toluenden elektron bombası iyonizasyonu ile yedi üyeli tropilyum iyonunun ($C_7H_7^+$) eldesi yayınlandı [56].

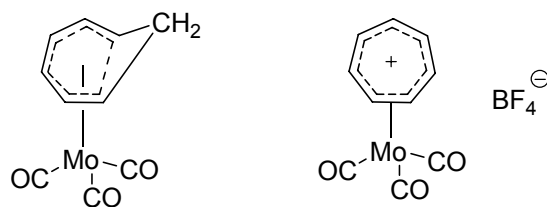
Bazıları çoklu izotopik etiketleme olan pek çok detaylı çalışma göstermiştir ki toluen [57,58] ve SHT [59,60] moleküler iyonlarının bozunması, H atomlarında olduğu gibi karbon atomlarının da pozisyonlarını tamamiyle kaybedebileceği şeklinde gerçekleşebilir. Toluene ve onun izomeri sikloheptatrienilyum katyonunun davranışı için yaygın olan bir düşünce de şudur; bunların moleküler düzenlenmeleri SHT (I-2a ve I-2b) [61] veya I-2a ve I-2c [61,62,63] üzerinden H göçüyle gerçekleşen daha simetrik bir iyon olan I-3 [64] yapılarını içermektedir. Norbornadienin C_2H_2 kaybının az gözlenmesi [60] hem I-1 hem I-2'nin izomerleşmesinin az olduğunu gösterir.



Lifshitz, gaz fazından toluen toluen radikal kationunun tek molekül olarak ayrılması hakkında bir derleme yayınladı [65]. Daha sonra, reaksiyon yarılanmasında minimum enerji (The minimum energy reaction pathway, MERP) metodu ile teorik hesaplamaları yapıldı ve toluen radikal kationunun halkaya katılması deneysel olarak araştırıldı [66].

2.2.4. Sikloheptatrienin geçiş metal kompleksleri

SHT' nin ilk sentezinden yirmi yıl sonra, Wilkinson ve grubu 1958'de ilk η^6 -sikloheptatrien kompleksini, $\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)(\text{CO})_3$, sentezledi [67]; Dunitz ve Pauling tarafından iki yıl sonra kristal yapısı X- ışınları difraksiyonu ile belirlendi [68]. Yine 1958' de $\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)(\text{CO})_3$ kompleksinin sentezinden kısa bir süre sonra Dauben ve grubu tarafından $[\text{Mo}(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)(\text{CO})_3][\text{BF}_4]$ sentezlendi [69].

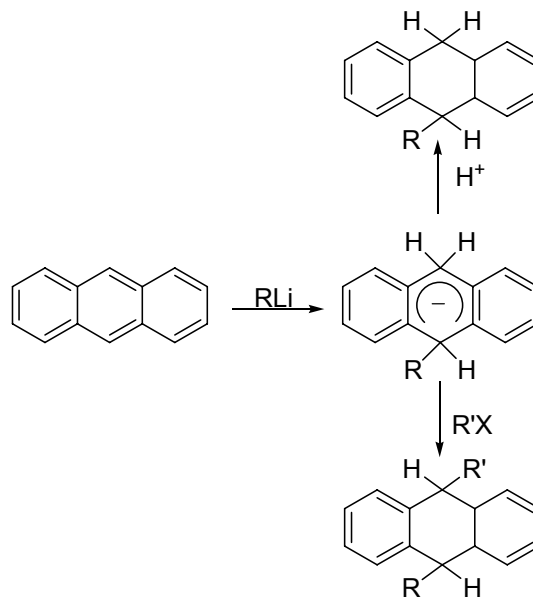


2.3. Antrasen

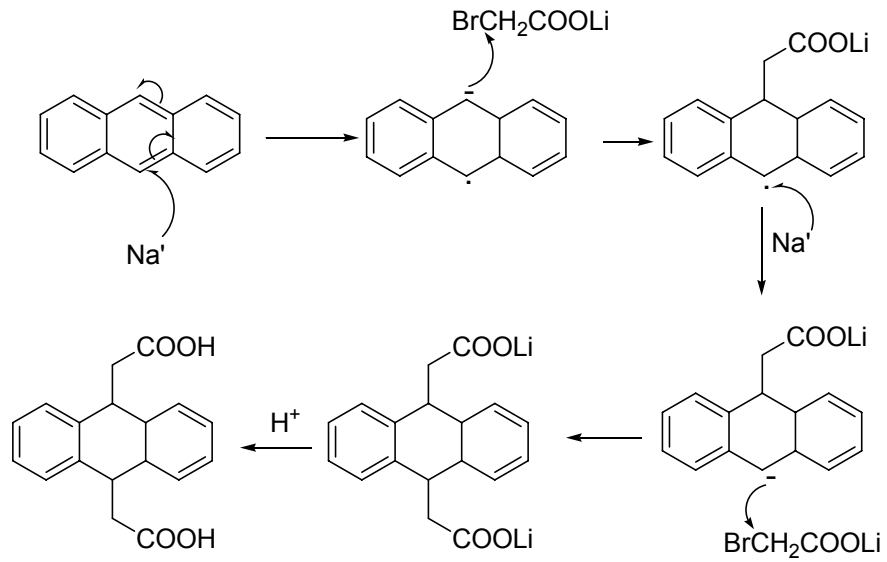
Aromatik bileşiklerin aromatikliklerini bozarak reaksiyona girme eğilimlerinin düşük olduğu bilinmektedir. Naftalin ve antrasen gibi polisiklik aromatik bileşiklerin aromatik yapılarındaki halkalardan birini bozarak çok rahatlıkla elektrofilik, nükleofilik ve radikal katılma reaksiyonlarını verdiği de bilinmektedir.

Naftalin de halkalardan birinin aromatikliği bozularak reaksiyon verirken, antrasenin ise ortada bulunan halkadaki konjugasyon bozularak reaksiyona girmektedir. Antrasenin bu özelliğinden yararlanılarak literatürde bu bölgeler ile yaygın olarak çalışmalar yapılmaktadır.

Antrasenin reaksiyona girme eğilimi mono aromatik sistemlerden daha yüksek ve normal alken sistemlerinden daha yavaş olması nedeniyle bu yapılar daha çok konjuge dien ve trien sistemleri gibi reaksiyona girme eğilimi göstermektedir. Konjuge trien sistemlerinde 1,2 veya 1,6 katılmalar vererek yine kararlı bir konjuge dien sistemi oluştururken, 1,4 tipi bir katılma vererek konjuge olmayan bir dien sistemini tercih ettiği sistemler oldukça azdır. Antrasende ise, uç benzen halkalarının aromatikliği korumalarından dolayı kolaylıkla 1,4 katılma reaksiyonları meydana gelmektedir.



Antrasenlere nükleofilik, elektrofilik ve radikalik yapılan katılmalar trisiklik sistemin ortasındaki halkaya yapılmaktadır.



BÖLÜM 3. MATERYAL ve METOD

3.1. Kullanılan Cihaz ve Kimyasallar

Deneysel çalışmalarda ısı kaynağı olarak IKA Labortechnik marka ısıtıcılı karıştırıcılar kullanıldı. Çözücü uzaklaştırma işlemlerinde BUCHI Rotavapor R-114 marka döner buharlaştırıcı cihazı kullanıldı. Tartımlar OHAUS Analytical marka hassas terazide yapıldı.

Elde edilen bileşiklerin erime noktaları Barnstead /Electrothermal 9200 marka erime noktası tayin cihazı kullanılarak tespit edildi.

Kütle spektrumları MICROMASS quattro LC-MS-MS cihazında alındı.

¹H NMR ve ¹³C NMR spektrumları VARIAN marka Infinity Plus model 300 MHz'lik NMR cihazı ile elde edildi.

Çalışmada kullanılan çözücü ve kimyasallar Fluka, Merck ve Sigma firmalarından temin edildi. Çözücülerin tamamı reaksiyon öncesinde yüksek düzeyde saflaştırıldı, kurutuldu.

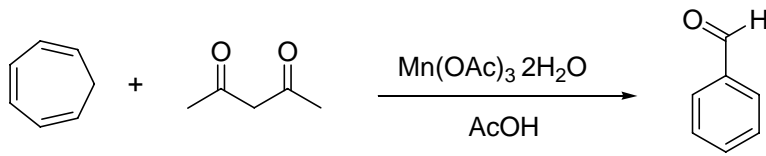
3.2. Deneysel

3.2.1. Sikloheptatrien Reaksiyonları

3.2.1.1. SHT asetilaseton reaksiyonları

3.2.1.1.1. Yöntem A

Benzen yardımıyla suyu uzaklaştırılmış Mn(III)asetat (3 mmol, 893 mg) (25 ml) asetik asit içerisine ilave edildi. 50 ml lik damlatma hunisine 20 ml asetik asit içerisine SHT (1 mmol, 92,14 mg), asetilaseton (1 mmol 100 mg) çözeltisi hazırlandı. Sistemden argon gazı geçirildikten sonra 30 dakika içerisinde damlatma işlemi tamamlandı. 80⁰ C de karıştırıldıktan sonra reaksiyon kesildi. 3x100 ml dietil eter ile madde organik faza alındı. Ham ürünün NMR'ından maddenin tek ürün olarak benzaldehit olduğu belirlendi. **Şema 1**

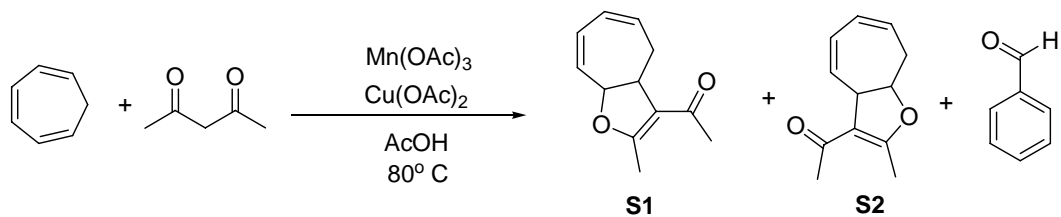


Şema 1

3.2.1.1.2. Yöntem B

Önceden benzen yardımıyla suyu uzaklaştırılmış 2,7 mmol Mn(III)Asetat ile karıştırılmış 0,3 mmol metal tuzu 25 ml asetik asit içerisine ilave edildi. 50 ml lik damlatma hunisine 20 ml asetik asit içerisine (1 mmol, 92,14 mg) SHT, (1 mmol, 100 mg asetilaseton) diketon çözeltisi hazırlandı. Sistemden argon gazı geçirildikten sonra 30 dakika içerisinde damlatma işlemi tamamlandı. 80⁰ C de 30 dakika karıştırıldıktan sonra reaksiyon kesildi. (3x100 ml) dietil eter ile ekstrakte edildi. Ham reaksiyon ürünü 1/9 Etil asetat/hegzan çözeltisiyle 50 gr silikajelden elüe edildi. Ürün verimleri **Şema 2-9** da gösterilmiştir.

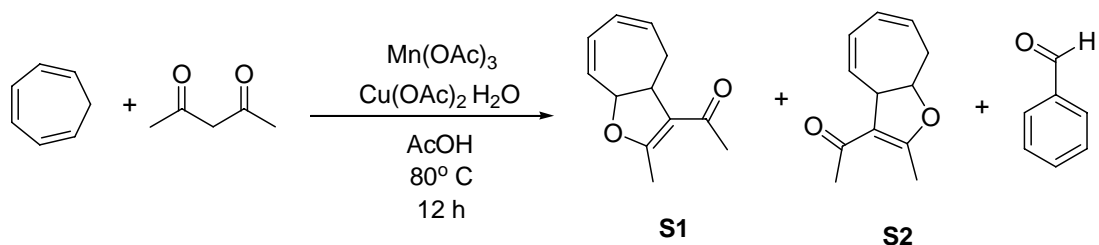
Mangan asetat ile birlikte bakır asetatın ürün dağılımına etkisi **Şema 2** de incelendi.



2,7 mmol Mn(OAc)_3 / 0,3 mmol Cu(OAc)_2 , 30 dk	% 95	-	-
2,7 mmol Mn(OAc)_3 / 0,3 mmol Cu(OAc)_2 , 6 h	% 80	% 20	-
2,7 mmol Mn(OAc)_3 / 0,3 mmol Cu(OAc)_2 , 12 h	% 60	% 35	-
2,7 mmol Mn(OAc)_3 / 0,3 mmol Cu(OAc)_2 , 24 h	% 60	% 35	-
2,4 mmol Mn(OAc)_3 / 0,6 mmol Cu(OAc)_2 , 12 h	% 65	% 35	-
2 mmol Mn(OAc)_3 / 1 mmol Cu(OAc)_2 , 12 h	% 65	% 35	-

Şema 2

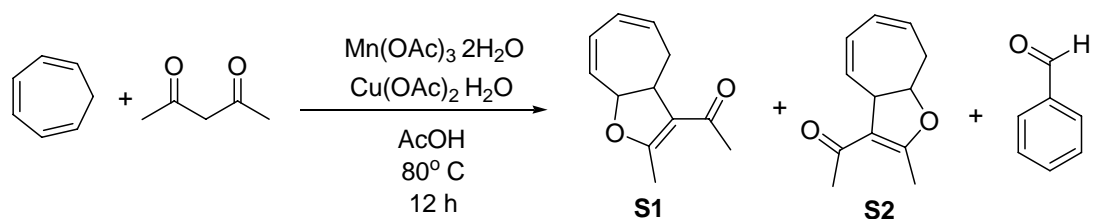
Mangan asetat ile birlikte suyu uzaklaştırılmamış bakır asetatın ürün dağılımına etkisi Şema 3 de incelendi.



2,7 mmol Mn(OAc)_3 / 0,3 mmol $\text{Cu(OAc)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	% 65	% 35	-
2,4 mmol Mn(OAc)_3 / 0,6 mmol $\text{Cu(OAc)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	% 65	% 35	-
2 mmol Mn(OAc)_3 / 1 mmol $\text{Cu(OAc)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	% 65	% 35	-

Şema 3

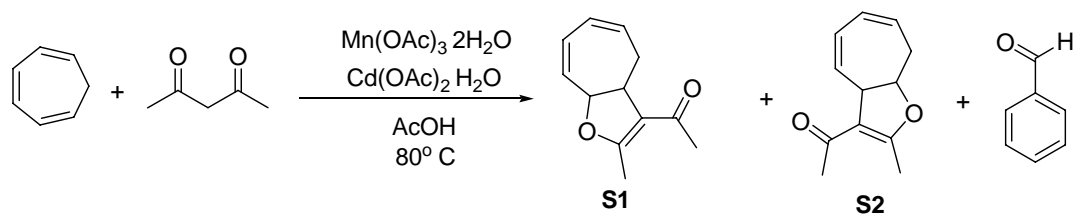
Suyu uzaklaştırılmamış mangan asetat ile birlikte suyu uzaklaştırılmamış bakır asetatın ürün dağılımına etkisi Şema 4 de incelendi.



2,7 mmol $\text{Mn(OAc)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / 0,3 mmol $\text{Cu(OAc)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	% 65	% 35	-
2,4 mmol $\text{Mn(OAc)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / 0,6 mmol $\text{Cu(OAc)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	% 65	% 35	-
2 mmol $\text{Mn(OAc)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / 1 mmol $\text{Cu(OAc)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	% 65	% 35	-

Şema 4

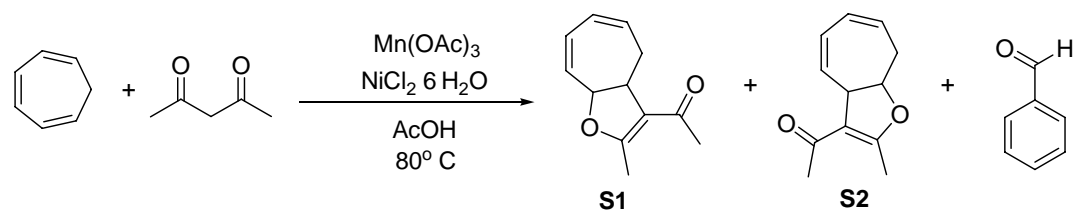
Mangan asetat ile birlikte kadmium asetatın ürün dağılımına etkisi Şema 5 de verilmiştir.



2,4 mmol $\text{Mn(OAc)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / 0,6 mmol Cd(OAc)_2 , 30 dk	%95	-	-
2,4 mmol $\text{Mn(OAc)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / 0,6 mmol Cd(OAc)_2 , 12 h	% 40	% 55	-

Şema 5

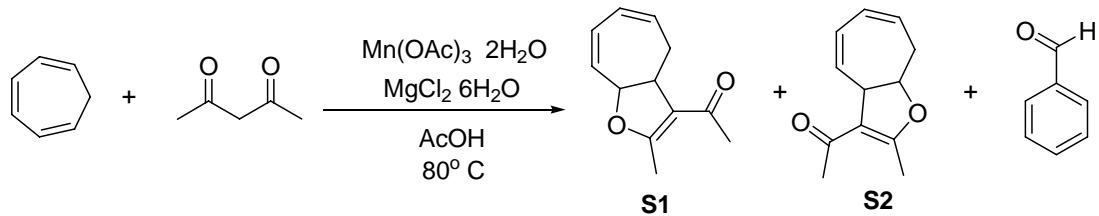
Mangan asetat ile birlikte nikel klorürün ürün dağılımına etkisi Şema 6 de gösterildi.



2,7 mmol Mn(OAc)_3 / 0,3 mmol $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 30 dk	%95	-	-
2,4 mmol Mn(OAc)_3 / 0,6 mmol $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 30 dk	% 95	-	-
2,7 mmol Mn(OAc)_3 / 0,3 mmol $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 12 h	% 45	% 55	-
2,4 mmol Mn(OAc)_3 / 0,6 mmol $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 12 h	% 45	% 55	-

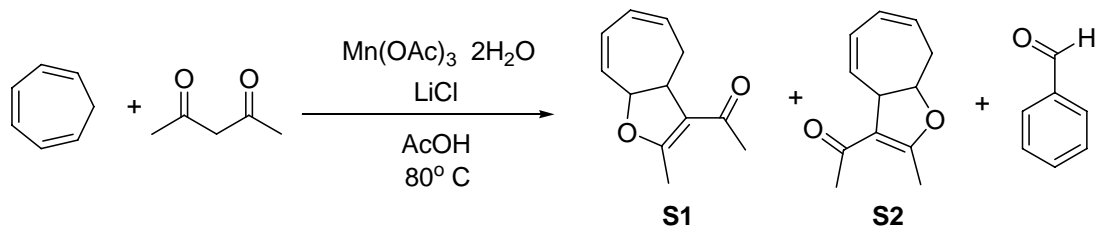
Şema 6

Mangan asetat ile birlikte magnezyum klorürün ürün dağılımına etkisi **Şema 7** de verildi.



2,7 mmol Mn(OAc)_3 / 0,3 mmol $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 30 dk	% 95	-	-
2,7 mmol Mn(OAc)_3 / 0,3 mmol $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 12 h	% 45	%55	-
2,4 mmol Mn(OAc)_3 / 0,6 mmol $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 12 h	% 45	%55	-

Şema 7



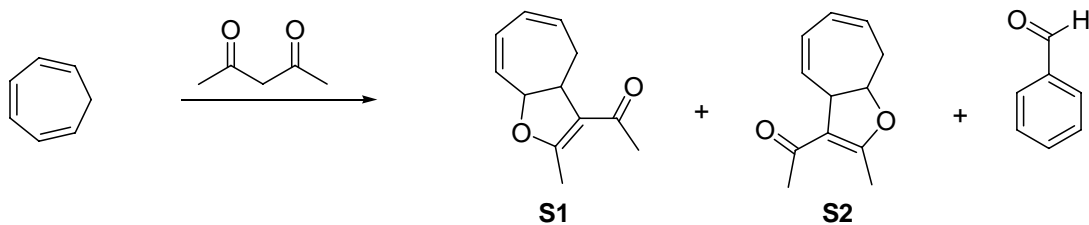
2,7 mmol Mn(OAc)_3 / 0,3 mmol LiCl 30 dk	% 95	-	-
2,7 mmol Mn(OAc)_3 / 0,3 mmol LiCl 4 h	% 75	%25	-
2 mmol Mn(OAc)_3 / 1 mmol LiCl 12 h	% 45	%55	-
2,4 mmol Mn(OAc)_3 / 0,6 mmol LiCl 24 h	% 45	%55	-
2 mmol Mn(OAc)_3 / 1 mmol LiCl 24 h	% 45	%55	-
2,4 mmol Mn(OAc)_3 / 0,6 mmol LiCl 3 gün	% 45	%55	-
2 mmol Mn(OAc)_3 / 1 mmol LiCl 3 gün	% 30	%70	-

Şema 8

Mangan asetat ile birlikte lityum klorürün ürün dağılımına etkisi **Şema 8** de gösterildi.

3.2.1.1.3. Yöntem C

1 mmol (92,14 mg) SHT, 1 mmol (100 mg) asetilaseton ve 15 ml metanol konularak oda sıcaklığında/buz banyosu yardımıyla soğutularak kuruldu. İçerisine alınan 20 ml metanol içerisindeki 2 mmol (1.096 gr) CAN bulunan 50 ml lik damlatma hunisi, balonun üzerine takıldı. Sistemden argon gazı geçirilirken CAN çözeltisi 30 dakika içerisinde damlatıldı ve 45 dakika daha karıştırılmaya devam edildi. Alkol evaporatörde uçurulduktan sonra katı kısım 3x100 ml eter ile yıkanarak organik faz kalsiyum klorür üzerinden kurutulup çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. NMR spektrumu ile bir ürün oluştuğu belirlendi ve saflaştırılan ürün oranları Şema 9 da gösterilmiştir.



CeH ₈ N ₈ O ₁₈ / MeOH / rt / 45 dk	%96	-	-
CeH ₈ N ₈ O ₁₈ / MeOH / 0 °C / 45 dk	%98	-	-
CeH ₈ N ₈ O ₁₈ / MeOH / 0 °C / 16 h	%98	-	-
CeH ₈ N ₈ O ₁₈ / N-metilprolidon / -78 °C / 30 dk	%98	-	-
CeH ₈ N ₈ O ₁₈ / N-metilprolidon / -10 °C / 30 dk	%98	-	-
CeH ₈ N ₈ O ₁₈ / H ₂ O / 0 °C / 1 dk	%50	-	-
CeH ₈ N ₈ O ₁₈ / H ₂ O / 0 °C / 10 dk	Asiri urun dagilimi		

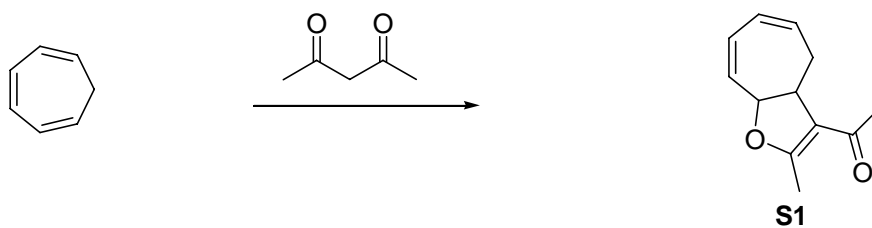
Şema 9

3.2.1.1.4. Yöntem D

İki boyunlu 100 ml lik balon içerisine SHT (1 mmol 92,14 mg) (SHT, Metoksi SHT ve SİYAN SHT gibi SHT türevleri) (1 mmol, 100 mg asetilaseton) diketon ve N-

metilpirrolidon (15 ml) konularak kalsiyum klorür-buz banyosu yardımıyla soğutuldu. N-metilpirrolidon (20 ml) içerisindeki CAN (2 mmol, 1.096 gr) çözeltisi bulunan 50 ml lik damlatma hunisi balonun üzerine takıldı Sistemden argon gazı geçirilirken CAN çözeltisi 30 dakika içerisinde damlatıldı ve 15-45 dakika daha karıştırılmaya devam edildi. Çözelti (3x100 ml) eter ile yıkanıp organik faz kalsiyum klorür üzerinden kurutularak çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Ham ürün etilasetat/hegzan ile 50 gram silikajel ile kolon vasıtasıyla temizlendi. Ürün dağılımı **Şema 9** da gösterilmiştir.

Şema 1-9 da verilen çalışmalar neticesinde **S1** (1-((5Z,7Z)-2-metil-4,8a-dihidro-3aH-siklohepta[b]furan-3-yl)etanon) ürünün en yüksek verimle elde edildiği şartlar **Şema 10** da verilmiştir.



2,7 mmol Mn(OAc) ₃ / 0,3 mmol Pb(OAc) ₂ ·2H ₂ O/ AcOH 30 dk	% 95
2,7 mmol Mn(OAc) ₃ / 0,3 mmol Cu(OAc) ₂ / AcOH 30 dk	% 95
2,4 mmol Mn(OAc) ₃ ·2H ₂ O / 0,6 mmol Cd(OAc) ₂ / AcOH 30 dk	% 95
2,7 mmol Mn(OAc) ₃ / 0,3 mmol NiCl ₂ ·6 H ₂ O/AcOH 30 dk	% 95
2,7 mmol Mn(OAc) ₃ / 0,3 mmol MgCl ₂ ·6H ₂ O/ AcOH 30 dk	% 95
2,7 mmol Mn(OAc) ₃ / 0,3 mmol LiCl/ AcOH 30 dk	% 95
CAN / MeOH / rt / 45 dk	% 95
CAN / N-metilprolidon / -10 °C / 30 dk	% 95

Şema10

S1 bileşiğinin ¹H NMR, ¹³C NMR, DEPT, COSY, HETCOR ve NOESY spektrumları sırasıyla **Ek Şekil 1, 2, 3, 4, 5 ve 6** da verilmiştir.

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 5.9–6.2(m, 4H), 5.00(d, $J=9.4$ Hz, 1H), 3.2 (dt, $J=10.5$ Hz, 1H), 2.2 (s, 3H), 2.21 (s, 3H), 1.9-2.3 (m, 2H)

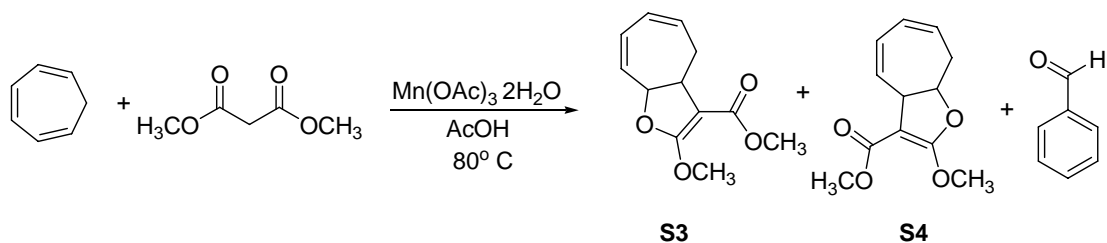
^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 15.6, 29.4, 30.2, 51.9, 84.8, 118.4, 127.1, 127.4, 129.9, 134.8, 167.3, 193.8.

S2 bileşiğinin ^1H NMR, ^{13}C NMR spektrumları sırasıyla **Ek Şekil 7** ve **8** de verilmiştir

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 6-6.2(m, 4H), 4.9 (dt, 1H), 3.7 (d, 1H), 2.2 (s, 3H), 2.2 (s, 3H), 2.2-2.4 (dd, 2H)

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 194.7, 169.4, 136.4, 131.3, 128.1, 127.9, 117.3, 93.7, 45.6, 31.5, 29.7, 15.8.

3.2.1.2 SHT Malonatesteri reaksiyonları

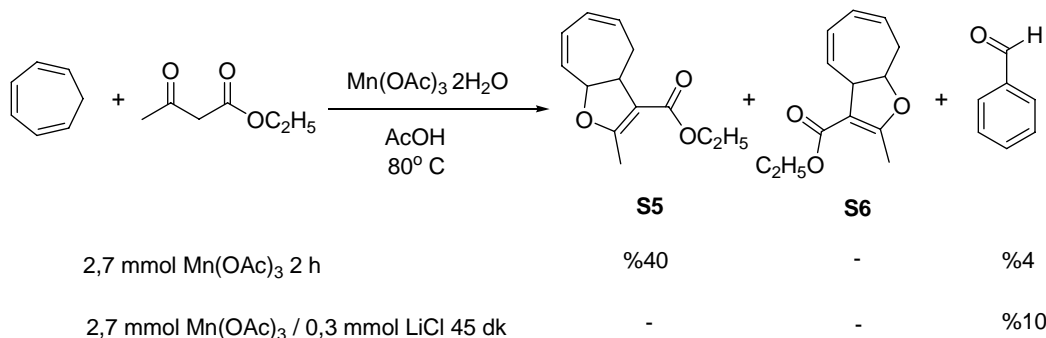


2,7 mmol Mn(OAc)_3 2 h	-	-	%100
2,7 mmol Mn(OAc)_3 / 0,3 mmol LiCl 30 dk	-	-	%100
2,7 mmol Mn(OAc)_3 / 0,3 mmol MgCl_2 30 dk	-	-	%100
2,7 mmol Mn(OAc)_3 / 0,3 mmol NiCl_2 30 dk	-	-	%100
2,7 mmol Mn(OAc)_3 / 0,3 mmol Pb(OAc)_2 dk	-	-	%100

Şema 11

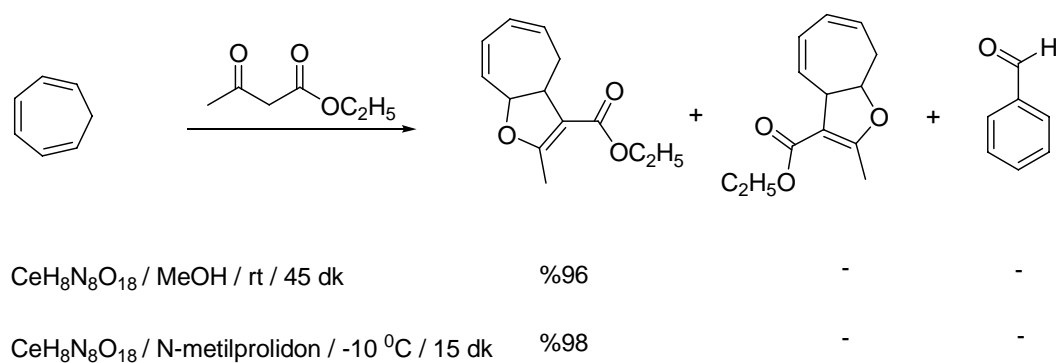
Reaksiyon şartları olarak **Yöntem A** ve **Yöntem B** uygulandı. Ancak malonat esteri ile SHT nin hiçbir katılma ürünü vermediği, ürünün SHT nin oksidasyon ürünü olan benzaldehide gittiği belirlendi.

3.2.1.3 SHT nin etilasetoasetat ile reaksiyonları



Şema 12

Reaksiyon şartları Yöntem A ve Yöntem B uygulanırken diketon bileşiği olarak etilasetoasetat alındı. Yöntem A ya göre uygulanan şartlarda yüzde 40 oranında S5 bileşiği (5Z,7Z)-etil 2-metil-4,8a-dihidro-3aH-siklohepta[b]furan-3-karboxilat oluşurken **Yöntem B** de ise tek ürün olarak benzaldehit gözlemlendi.



Şema 13

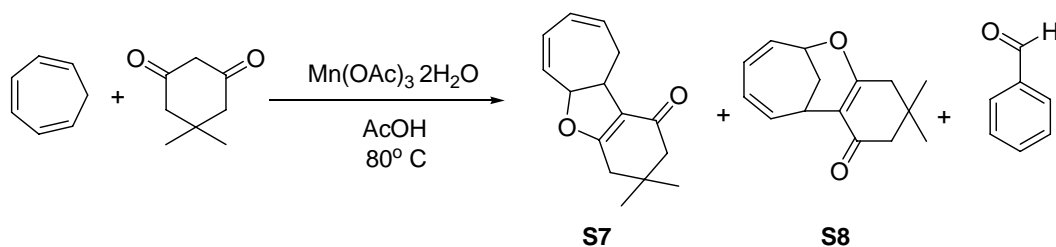
Diketon bileşiği olarak etilasetoasetat alınan reaksiyon, **Yöntem C** ve **D** şartlarında yapıldığı zaman ürün dağılımının şema 13 de gösterildiği gibi yüzde 96–98 oranında olduğu tespit edilmiştir.

S5 bileşiğinin ^1H NMR, ^{13}C NMR, DEPT ve COSY spektrumları sırasıyla **Ek Şekil 9, 10, 11** ve **12** da verilmiştir.

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 5.90-6.21 (m, 4H), 5.11 (d, 1H), 4.20 (q, 2H), 3.20 (t, 1H), 2.2 (s, 3H), 1.90-2.30 (dd, 2H), 1.15 (t, 3H)

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 167.6, 166.1, 134.9, 130.4, 127.2, 127.2, 107.2, 84.7, 59.8, 51.9, 30.1, 14.7, 14.5.

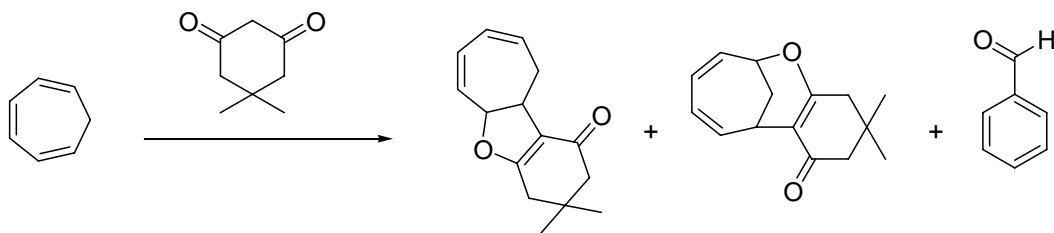
3.2.1.4 SHT nin Dimedon ile reaksiyonları



2,7 mmol $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ 2 h	-	-	%100
2,7 mmol $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ / 0,3 mmol LiCl 30 dk	%30	%70	-
2,7 mmol $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ / 0,3 mmol LiCl 45 dk	%20	%80	-

Şema 14

Diketon bileşiği olarak dimedon kullanılarak, **Yöntem A** şartlarında yapılan reaksiyonda tek ürün olarak benzaldehit gözlenirken, **Yöntem B** şartlarında yapılan reaksiyonda ise **S7** ve **S8** bileşikleri oluşmaktadır. **Şema 14** 'de ürünlerin oranları verilmiştir.



CeH ₈ N ₈ O ₁₈ / MeOH / rt / 45 dk	%80	%20	-
CeH ₈ N ₈ O ₁₈ / MeOH / rt / 24 h	%80	%20	-
CeH ₈ N ₈ O ₁₈ / MeOH / rt / 48 h	%80	%20	-
CeH ₈ N ₈ O ₁₈ / N-metilprolidon / -10 °C / 15 dk	-	%95	-

Şema 15

Yöntem C ye göre yapılan denemelerde **S7** bileşiği oranı fazla olmasına rağmen **Yöntem D** ile yapılan reaksiyonda ise tek ürün olarak **S8** bileşiği sentezlendi. Ürün dağılımları **Şema 15** de verilmiştir.

S7 Bileşiğinin ¹H NMR, ¹³C NMR, DEPT ve COSY spektrumları sırasıyla **Ek Şekil 13, 14, 15** ve **16** de verilmiştir.

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ : 5.92-6.22 (m, 4H), 5.20 (d, J=9, 1H), 3.42 (dd, J=10.6, J=9.6, 1H), 1.90-2.40 (AB sistemi, 2H), 2.21 (s, 2H), 2.22 (s, 2H), 1.11 (s, 3H), 1.15 (s, 3H).

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ 197.8, 168.8, 139.1, 129.8, 129.2, 123.6, 113.4, 72.7, 50.8, 42.4, 32.3, 29.3, 28.2, 27.7, 27.7.

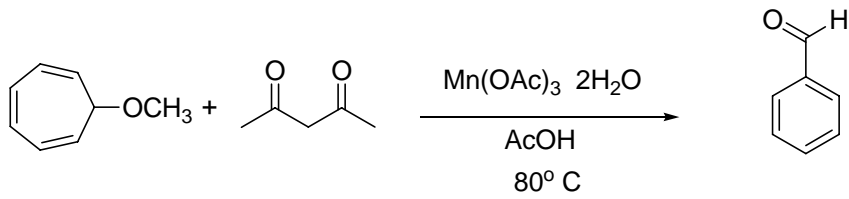
S8 bileşiğinin ¹H NMR, ¹³C NMR, DEPT ve COSY spektrumları sırasıyla **Ek Şekil 17, 18, 19** ve **20** de verilmiştir.

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 6.40 (t, 1H), 5.90 (dd, 1H), 5.75 (dd, 1H), 5.65 (dd, 1H), 5.12 (m, 1H), 3.34 (t, 1H), 2.10 (s, 2H), 2.05 (s, 2H), 1.80-2.20 (m, 2H), 0.90 (s, 6H).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 197.8, 168.8, 139.1, 129.8, 123.6, 113.4, 72.7, 50.8, 42.4, 32.3, 29.3, 28.2, 27.7, 27.7.

3.2.2. Metoksi SHT Reaksiyonları

3.2.2.1 Metoksi SHT nin asetileseton ile reaksiyonları



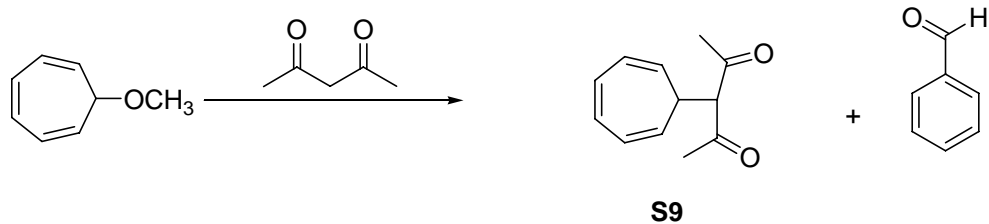
2,7 mmol $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ 30 dk %100

2,7 mmol $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ / 0,3 mmol LiCl 30 dk %100

Şema 16

Çıkış bileşiği olarak Metoksi SHT kullanılarak **Yöntem A** ve **B** şartları uygulanarak yapılan denemelerde tek ürün olarak benzaldehit elde edildi.

Yine çıkış bileşiği olarak metoksi SHT kullanılarak **Yöntem C** ve **D** şartlarında yapılan reaksiyonlarda ürün dağılımı tamamen değişerek yaklaşık tek ürün izole edilmiş ve ürün verimleri **Şema 17** de verilmiştir.



CeH ₈ N ₈ O ₁₈ / MeOH / rt / 45 dk	%5	%95
CeH ₈ N ₈ O ₁₈ / N-metilpirolidon / rt / 15 dk	%3	%97
CeH ₈ N ₈ O ₁₈ / N-metilpirolidon / -10 °C / 15 dk	%95	%5

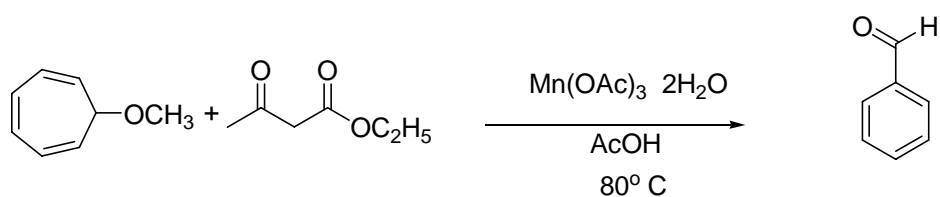
Şema 17

S9 bileşiğinin ¹H NMR, ¹³C NMR ve DEPT spektrumları sırasıyla **Ek Şekil 21, 22** ve **23** de verilmiştir.

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 6.60-6.80 (m, 2H), 6.10-6.31 (m, 2H), 5.21 (t, 2H), 4.02 (d, J=11.4 Hz, 1H), 2.90 (k, 1H), 2.15 (s, 6H).

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ : 203.4, 131.4, 126.7, 122.1, 70.1, 38.3, 29.8.

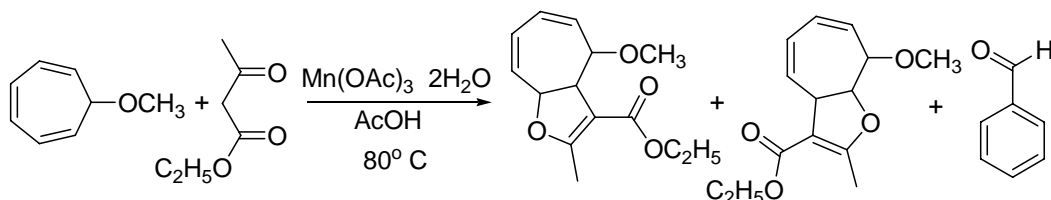
3.2.2.2. Metoksi SHT nin etilasetoasetat ile reaksiyonları



2,7 mmol Mn(OAc) ₃ 30 dk	%100
2,7 mmol Mn(OAc) ₃ / 0,3 mmol LiCl 30 dk	%100

Şema 18

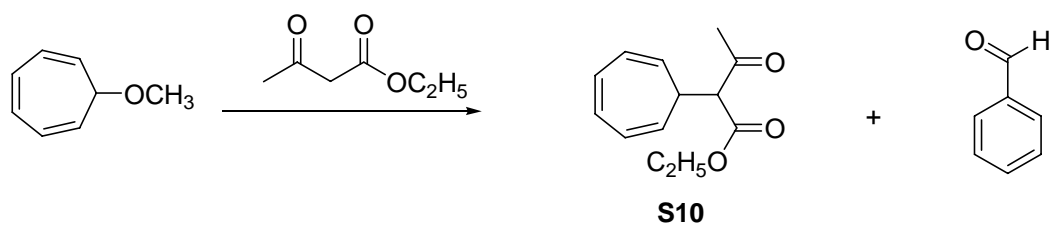
Çıkış bileşiği olarak metoksi SHT ve diketon olarak da etilasetoasetat kullanılarak yapılan reaksiyonlarda **Yöntem A** ve **B** kullanıldı. Ancak bu her iki yöntemde de tek ürün olarak benzaldehit elde edildi.



2,7 mmol $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ 30 dk	-	-	%100
2,7 mmol $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ / 0,3 mmol LiCl 30 dk	-	-	%100

Şema 19

Yöntem C ile yapılan reaksiyonlarda **S10** bileşiğinin verimi oldukça düşük oranda olmasına karşın **Yöntem D** ye göre yapılan reaksiyonda ise yüksek oranda **S10** bileşiği elde edildi.



$\text{CeH}_8\text{N}_8\text{O}_{18}$ / MeOH / rt / 45 dk	%5	%95
$\text{CeH}_8\text{N}_8\text{O}_{18}$ / MeOH / -10°C / 45 dk	%5	%95
$\text{CeH}_8\text{N}_8\text{O}_{18}$ / N-metilpirolidon / -10°C / 15 dk	%80	%20

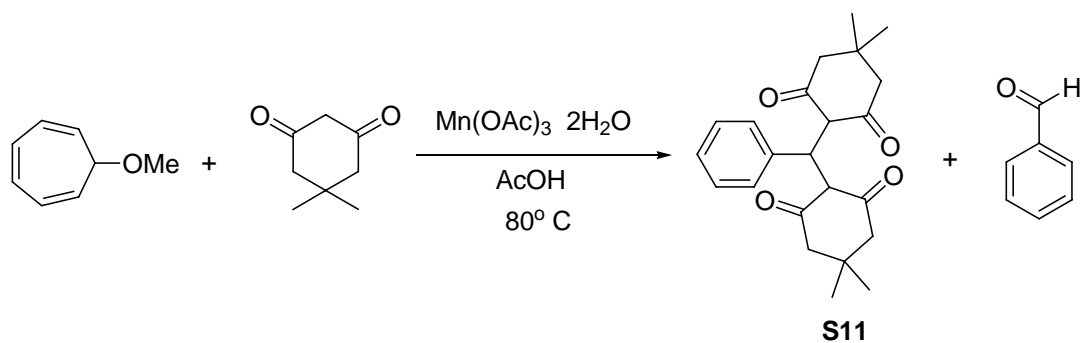
Şema 20

S10 Bileşiğinin ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları sırasıyla **Ek Şekil 24** ve **25** de verilmiştir.

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 6.60-6.70 (m, 2H), 6.12-6.30 (m, 2H), 5.20-5.41 (dd, 2H), 4.20 (k, 2H), 3.75 (d, 1H), 2.80 (k, 1H), 2.15 (s, 3H), 1.20 (t, 3H).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 202.6, 168.7, 131.5, 131.1, 126.2, 126.2, 122.7, 122.5, 61.8, 60.6, 38.7, 29.5, 14.4.

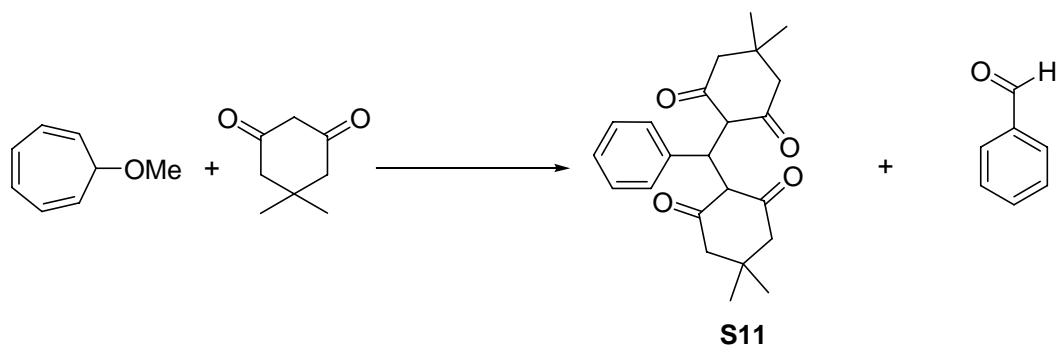
3.2.2.3 Metoksi SHT nin Dimedon ile reaksiyonları



2,7 mmol $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ / 0,3 mmol LiCl 30 dk	-	%100
3 mmol $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ 24 h	-	%100
3 mmol $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ 48 h	-	%100

Şema 21

Yöntem A ve **B** ile yapılan reaksiyonlarda ürün olarak sadece benzaldehit elde edilmiştir.



$\text{CeH}_8\text{N}_8\text{O}_{18}$ / MeOH / rt / 45 dk	%5	%95
$\text{CeH}_8\text{N}_8\text{O}_{18}$ / N-metilpirolidon / rt / 15 dk	%96	%3

Şema 22

Yöntem C ye göre yapılan reaksiyonda yüksek oranda benzaldehit elde edilirken **Yöntem D** kullanılarak yapılan denemelerde ise yüzde 96 oranında hedeflenen siklizasyon ürünü sentezlenmiştir.

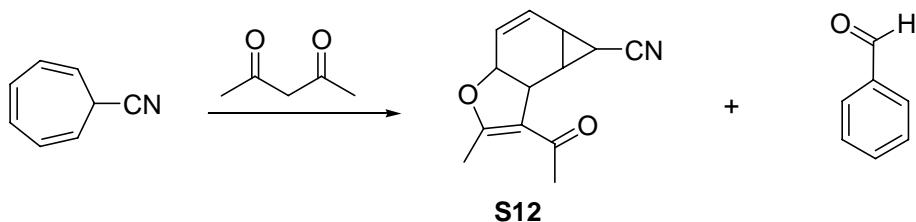
S11 Bileşiğinin ^1H NMR, ^{13}C NMR ve DEPT spektrumları sırasıyla **Ek Şekil 26, 27** ve **28** de verilmiştir..

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ :12,00 (s, 1H), 7,00-7.40 (m, 5H,), 5.60 (s,1H,), 2.20-2.40 (m, 8H), 1.20 (s, 6H,) 1.00 (s, 6H).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 190.8, 189.7, 138.3, 128.5, 127.0, 126.1, 115.8, 47.3, 46.6, 46.6, 32.9, 31.6, 29.9, 27.6.

3.2.3. Siyan SHT Reaksiyonları

3.2.3.1 Siyan-SHT nin asetilaseton ile reaksiyonları



$\text{Mn}(\text{OAc})_3 / \text{AcOH} / 80^\circ \text{C} / 24 \text{ h}$	%50	-
$\text{Mn}(\text{OAc})_3 / \text{LiCl} / \text{AcOH} / 80^\circ\text{C} / 24\text{h}$	-	%100
$\text{CAN} / \text{N-metilpirolidon} / -15^\circ\text{C} / 45\text{dk}$	X	X
$\text{CAN} / \text{MeOH} / \text{rt} / 24 \text{ h}$	%20	-

Şema 23

Siyan-SHT ye **Yöntem A** ve **C** şartları uygulanarak yapılan bütün denemelerde Siyan-SHT nin bitmediği, en yüksek verimle elde edilebilen **Şema 23** de ki ham ürünlerin saflaştırılmaya tabi tutulduğunda ise maddelerin silikajel ve alüminyum

oksitte bozunduğu gözlendi. Bu nedenle ürünler saf olarak izole edilemedi. **Yöntem B** ye göre yapılan denemelerde tek ürün olarak benzaldehit gözlenirken **Yöntem D** denendiğinde ise Siyan-SHT nin reaksiyona girmediği belirlendi. Dönüşümler ham ürün NMR larından belirlendi.

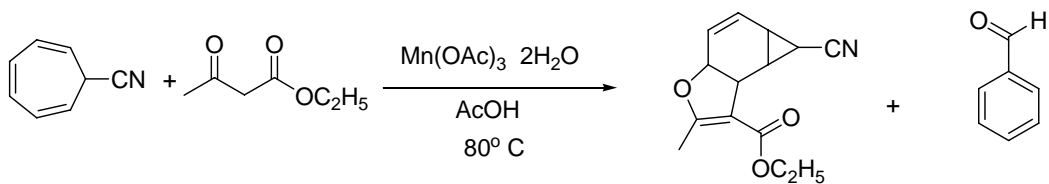
Ürün yapısını aydınlatabilmek için Yöntem A ya göre yapılan reaksiyonla 2 gram ham ürün 50 gram silikajele uygulandı ve 30 mg saflık oranı enyüksek ürün izole edilebildi.

S12 bileşinin ^1H NMR, ^{13}C NMR ve DEPT spektrumları sırasıyla **Ek Şekil 29, 30** ve **31** da verilmiştir..

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 6,25 (dd, 1H), 5,60 (dd, 1H), 4,70 (dd, 1H), 3,95 (d, 1H), 2,31 (s, 3H), 2,21 (s, 3H), 2,30 (m, 1H), 2,00 (m, 1H), 1,00 (t, 1H).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 193.9, 167.6, 128.6, 122.7, 120.1, 116.5, 74.1, 38.3, 29.9, 19.5, 19.2, 16.1, 14,8.

3.2.3.2 Siyan-SHT nin etilasetoasetat ile reaksiyonları

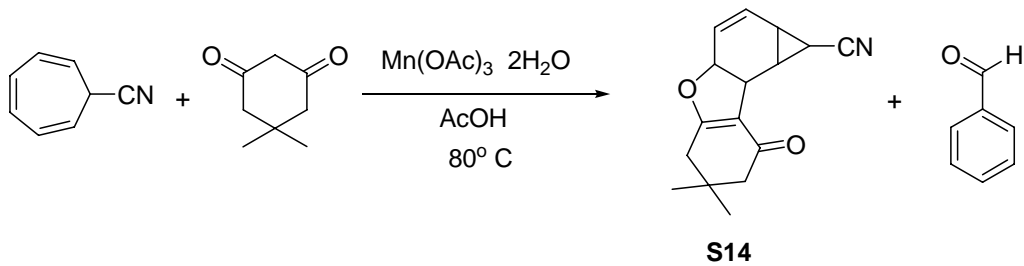


3 mmol $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ 24 h	%50	-
3 mmol $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ 48 h	%50	-
2,7 mmol $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ / 0,3 mmol LiCl 30 dk	-	%100
2,7 mmol $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ / 0,3 mmol $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 12 h	% 18	-
2,7 mmol $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ / 0,3 mmol $\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 12 h	%20	-

Şema 24

Siyan-SHT nin **Yöntem A** ve **B** ile yapılan reaksiyonlarından elde edilen ham ürünler kolon kromatografisine tabi tutulduklarında, ham ürün NMR ında gözlenen ürünlere fraksiyonlarda rastlanmadı. Bu da oluşan ürünlerin kromatografik ayırma esnasında bozunduğunu göstermektedir.

3.2.3.3 Siyan-SHT nin dimedon ile reaksiyonları

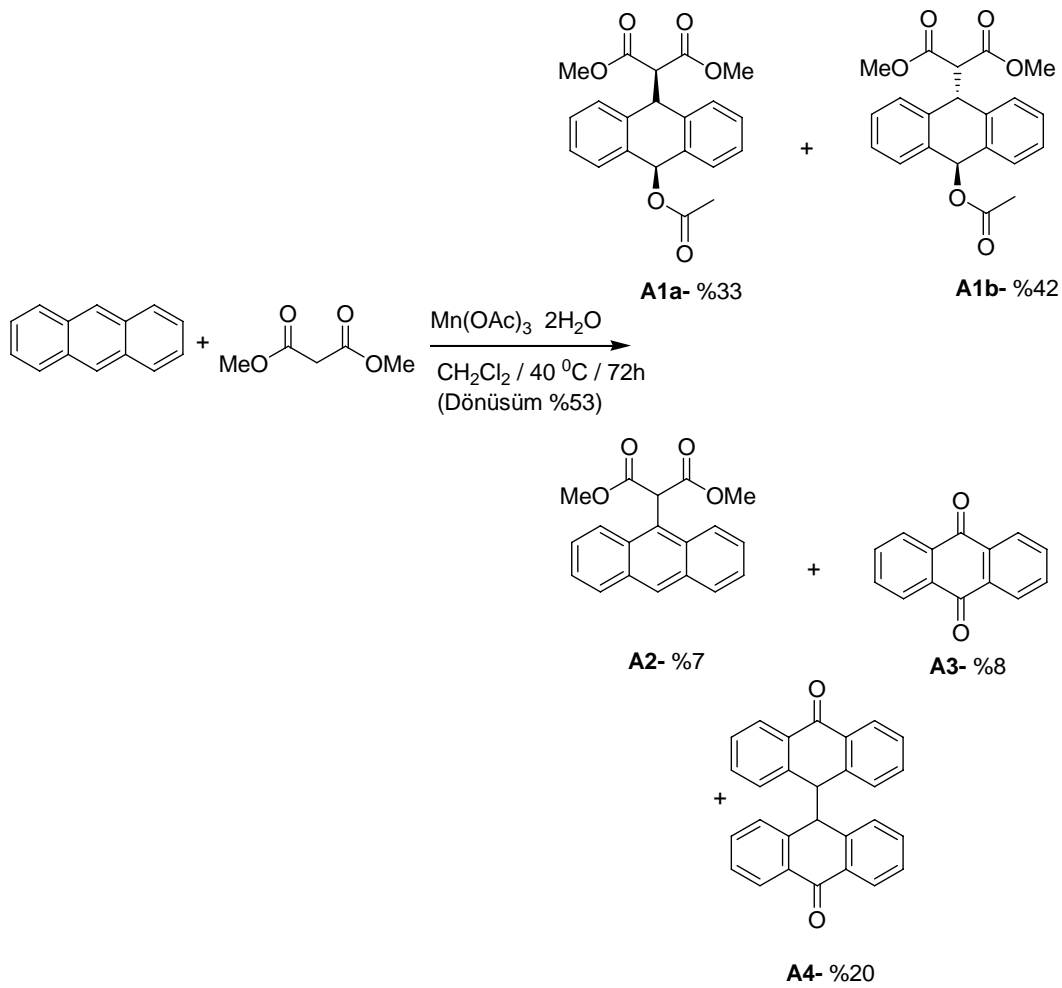


3 mmol Mn(OAc) ₃ 24 h	%50	-
3 mmol Mn(OAc) ₃ 48 h	%50	-
2,7 mmol Mn(OAc) ₃ / 0,3 mmol LiCl 30 dk	-	%100
2,7 mmol Mn(OAc) ₃ / 0,3 mmol Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O 12 h	% 18	-
2,7 mmol Mn(OAc) ₃ / 0,3 mmol Pb(OAc) ₂ ·2H ₂ O, 12 h	%20	-

Şema 25

Siyan-SHT ile birlikte Dimedon'a **Yöntem A** ve **B** şartları uygulanarak yapılan reaksiyonlarda elde edilen ham ürünler kolon kromatografisi ile saflaştırılmadığı için ürün dönüşümleri ham ürün NMR'larından belirlendi.

3.2.4. Antrasenin malonat esteri ile reaksiyonları



Şema 26

3.2.4.1.Yöntem E

İki boyunlu 100 ml lik balon içerisine, daha önceden benzen yardımıyla suyu uzaklaştırılmış mangan(III)asetat (8.4 mmol, 2250 mg) ve metilen klorür (20 ml) eklendi.50ml lik damlatma hunisine metilen klorür (20 ml) içerisinde çözülmüş (2.8 mmol, 500 mg) antrasen (antrasen, metilantrasen ve fenilantrasen) ve dimetil malonat (5.6 mmol, 740 mg) eklenerek reaksiyon düzeneği hazırlandı ve sistemden argon gazı geçirildikten sonra 30 dakika içerisinde damlatma işlemi yapıldı. Karışım kaynama sıcaklığında 3 gün karıştırıldı. Soğutulan karışım (3x50ml) metilen klorür

ile ekstrakte edildi. Organik faz kalsiyum klorür ile kurutuldu, süzöldü ve çözücüsü uzaklaştırıldı.

Ham ürüne dietileter ilave edildi ve bir kısım maddenin çözümediğı gözlendi. Katı madde süzöldü, çözelti kısmına hegzan ilave edilerek kristallendirildi. Spektroskopik incelemeler sonucunda ürünün **A1** olduğı gözlendi. Eterin çözmediğı katı kısma aseton ilave edildi ve bir kısım maddenin çözümediğı gözlendi. Katı madde süzöldü kurutularak NMR hazırlandı ürünün **A3** nolu ürün olduğı tespit edildi. Çözelti kısmı 50 gr silikajel ile hazırlanan kolon kromatografisine tatbik edildi. 1:9 metilen klorür-hegzan ile **A4** nolu ürün ayrıldı. 5:5 metilen klorür- hegzan karışımı ile de **A2** nolu ürün izole edildi.

A1 bileşiminin ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları sırasıyla **Ek Şekil 32** ve **33** de verilmiştir.

M.p. 127-129 °C

m/z: hesaplanan $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_2$, 307,33 [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$]; bulunan 308,10 [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$].

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ 7.60 (dd, 2H, Ar), 7.45 (dd, 2H, Ar), 7.27–7.32 (m, 4H, Ar), 6.84 (s, 1H, CH), 4.80 (d, 1H), 4.14 (d, 1H, CH), 3.56 (s, 6H, 2 x CH_3O), 2.05 (s, 3H, CH_3).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ 170.8, 168.5, 139.9, 135.3, 130.6, 129.4, 128.8, 127.8, 73.2, 61.6, 52.7, 45.8, 21.8.

A2 Bileşiminin ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları sırasıyla **Ek Şekil 34** ve **35** de verilmiştir.

M.p. 178-181 °C

m/z: hesaplanan, $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_4$, 331,09 [MNa^+]; bulunan, 331,36 [MNa^+].

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ 8.51 (s, 1H, Ar), 8.25 (d, 2H, Ar), 8.03 (d, 2H, Ar), 7.46-7.58 (m, 4H, Ar), 6.11 (s, 1H, CH), 3.73 (s, 6H, 2 x CH_3O).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ 169.5, 131.9, 130.9, 129.6, 129.4, 126.9, 125.2, 125.0, 124.4, 53.2, 51.8.

A4 bileşiminin ^1H NMR, ^{13}C NMR, APT spektrumları sırasıyla **Ek Şekil 36, 37** ve **38** de verilmiştir.

M.p. 240-241 °C

m/z: hesaplanan $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{O}_2$, 387,13 [MH^+]; bulunan, 387,42 [MH^+].

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ 7.90 (dd, 4H, Ar), 7.38-7.46 (m, 8H, Ar), 6.84 (dd, 4H, Ar), 4.75 (s, 2H, 2 x CH).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ 183.3, 140.1, 133.9, 132.5, 128.8, 126.8, 128.2, 54.5.

A3 molekülünün spektroskopik değerleri

M.p. 283-286 °C

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ 8.35 (dd, 4H, Ar), 7.78 (dd, 4H, Ar)

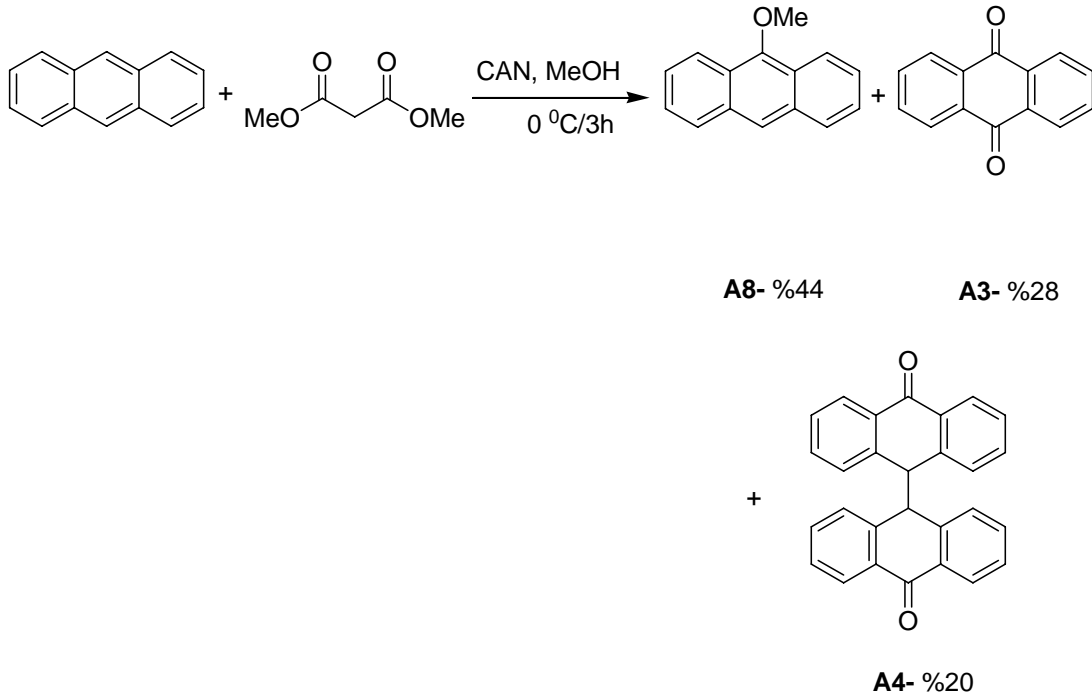
^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ 182.9, 134.2, 133.6, 127.3

3.2.4.2. Yöntem F

İki boyunlu 100 ml lik balon içerisine, 10 ml metilen klorür içerisinde çözülmüş 2.8 mmol (500 mg antrasen) (antrasen, metilantrasen veya fenilantrasen) ve 4.2 mmol (560 mg) dimetil malonat koyularak buz banyosu yardımıyla soğutuldu. 20 ml metanol içerisinde çözülmüş 6 mmol (3.29 mg) CAN 50 ml lik damlatma hunisi içerisine konularak balonun üzerine takıldı. Sistemden argon gazı geçirildikten sonra

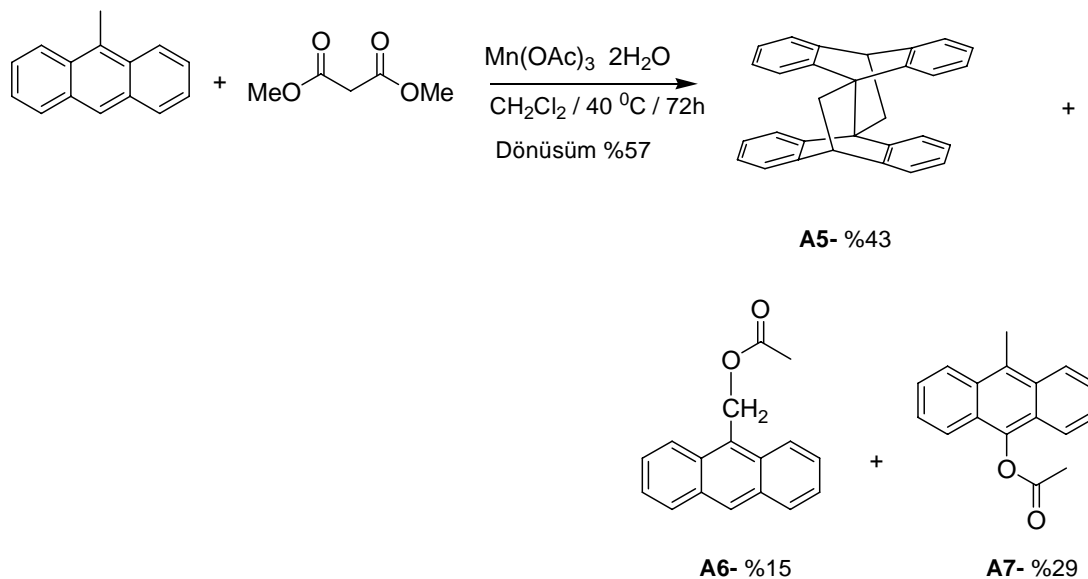
30 dakika içerisinde damlatma işlemi yapıldı. Karışım buz banyosunda 3 saat karıştırıldı. Reaksiyon sonunda metanol düşük basınçta buharlaştırılarak katı kısım metilen klorür ile ekstrakte edildi.

Organik faz kalsiyum klorür ile kurutuldu, süzüldü ve buharlaştırıldı. Ham ürüne aseton ilave edildi ve çökelek oluştuğu gözlemlendi. Katı maddenin **A3** nolu ürün antrakinin olduğu tespit edildi. Sıvı kısım 50 gram silikajel üzerinden kolon yapıldı. Yüzde 5:95 metilen klorür-hegzan karışımı ile **A8** molekülü, Yüzde 50 lik metilen klorür-hegzan karışımı ile **A4** molekülü saflaştırıldı.



Şema 27

3.2.5. Metil Antrasenin Malonat Esteri Reaksiyonları



Şema 28

Yöntem D kullanılarak yapılan reaksiyonda çıkış bileşiği olarak metil antrasen kullanıldı. Reaksiyon sonunda elde edilen ham ürüne aseton ilave edildi ve çözünmeyen katı madde olduğu görüldü. Karışım soğukta 1 saat kadar bekletildikten sonra katı madde süzüldü, kurutuldu ve katı maddenin **A5** nolu ürün olduğu tespit edildi. Sıvı kısım ise 50 gr silikajel ile hazırlanan kolon kromatografisine tatbik edildi. 35:65 metilen klorür-hegzan karışımı ile **A7** molekülü ve 45:55 metilen klorür-hegzan ile de **A6** molekülü izole edildi.

A5 bileşiğinin ^1H NMR, ^{13}C NMR, DEPT ve COSY spektrumları sırasıyla **Ek Şekil 39, 40, 41** ve **42** de verilmiştir.

M.p. 301-302 °C

m/z: hesaplanan $\text{C}_{30}\text{H}_{22}$, 405,16 [MNa^+]; bulunan, 405,50 [MNa^+].

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ 7.33 (dd, 4H, Ar), 6.98-7.03 (m, 4H, Ar), 6.77-6.84 (m, 4H, Ar), 6.73 (dd, 4H, Ar), 4.63 (t, 2H, 2 x CH), 2.9 (d, 4H, 2 x CH_2).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ 143.6, 143.4, 125.6, 125.4, 123.5, 122.8, 54.1, 45.5, 29.0.

A6 bileşğinin ^1H NMR, ^{13}C NMR, DEPT ve COSY spektrumları sırasıyla **Ek Şekil 43, 44, 45** ve **46** da verilmiştir.

M.p. 104-107 °C

m/z: hesaplanan, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2$, 250,10 [M^+]; bulunan, 250,26 [M^+].

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ 8.53 (s, 1H, Ar), 8.33 (d, 2H, Ar), 8.03 (d, 2H, Ar), 7.48-7.61 (m, 4H, Ar), 6.16 (s, 2H, CH_2), 2.10 (s, 3H, CH_3).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ 171.6, 131.6, 131.3, 129.6, 129.4, 128.1, 126.9, 125.4, 124.1, 59.1, 21.3.

A7 bileşğinin ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları sırasıyla **Ek Şekil 47** ve **48** de verilmiştir.

M.p. 156-158 °C

m/z: hesaplanan $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2$, 289,06 [MK^+]; bulunan, 288,50 [MK^+].

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ 8.32 (dd, 2H, Ar), 7.96 (dd, 2H, Ar), 7.51-7.55 (m, 4H, Ar), 3.10 (s, 3H, CH_3), 2.65 (s, 3H, CH_3).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ 170.1, 130.4, 129.2, 126.0, 125.7, 125.3, 123.8, 122.0, 121.0, 21.1, 14.3.

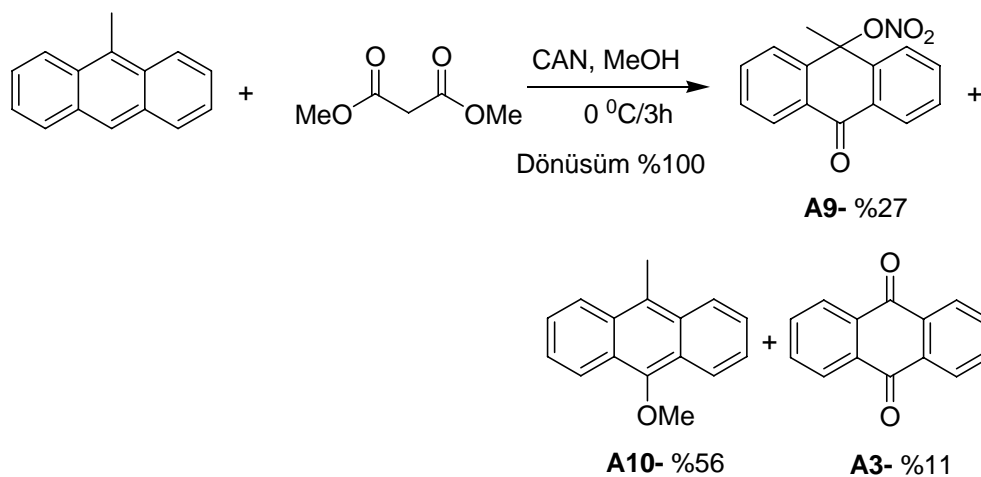
A8 Bileşğinin ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları sırasıyla **Ek Şekil 49** ve **50** de verilmiştir.

M.p. 93-95 °C

m/z: hesaplanan C₁₅H₁₂O, 209,09 [MH⁺]; bulunan, 209,22 [MH⁺].

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 8.3 (dd, 2H, Ar), 8.23 (s, 1H, Ar), 8 (dd, 2H, Ar), 7.46-7.50 (m, 4H, Ar), 4.16 (s, 3H, CH₃O)

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ 152.4, 132.7, 128.7, 125.7, 125.5, 124.7, 122.5, 122.4, 63.4.



Şema 29

Yöntem F kullanılarak yapılan reaksiyonda elde edilen ham ürün aseton da çözüldü. Ham ürün metilen klorür/ hegzan karışımında kristallendirildi. Oluşan ilk kristal **A3** nolu ürün olduğu belirlendi. Çözelti kısmı ayrılarak evapore edildi. Kloroform/ hegzan karışımında tekrar kristallendirildi. Açık sarı ve koyu sarı renklerde iki farklı kristal oluştu. . Kristaller ayrıldıktan sonra açık sarı renkli kristalin **A9** nolu ürün, koyu sarı renkli kristalin ise **A10** nolu ürün olduğu belirlendi.

A9 Bileşiğinin ¹H NMR , ¹³C NMR ve DEPT spektrumları sırasıyla **Ek Şekil 51, 52** ve **53** de verilmiştir.

M.p. 216-218 °C

m/z: hesaplanan $C_{15}H_{11}NO_4$, 287,08 $[MH_2O^+]$; bulunan, 288,56 $[MH_2O^+]$.

1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) δ 8.38 (dd, 2H, Ar), 7.54-7.63 (m, 4H, Ar), 7.26 (dd, 2H, Ar), 1.34 (s, 3H, CH_3).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz) δ 183.5, 145.2, 133.4, 131.1, 128.5, 127.9, 127.2, 79.2, 32.3.

A10 Bileşiğinin 1H NMR, ^{13}C NMR ve DEPT spektrumları sırasıyla **Ek Şekil 54, 55** ve **56** de verilmiştir.

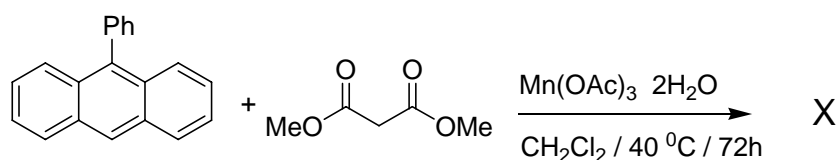
M.p. 135-137 °C

m/z: hesaplanan $C_{16}H_{14}O$, 223,10 $[MH^+]$; bulunan, 223,30 $[MH^+]$.

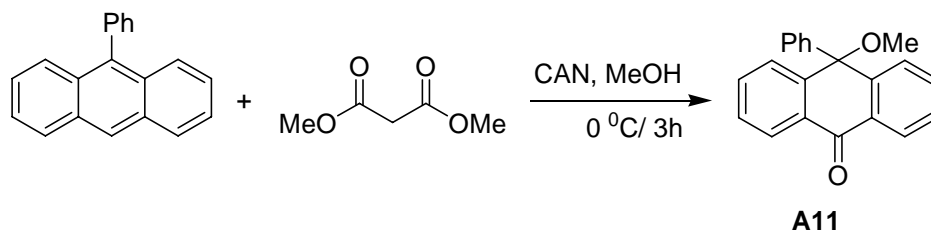
1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) δ 8.28-8.38 (m, 4H, Ar), 7.50-7.54 (m, 4H, Ar), 4.13 (s, 3H, CH_3O), 3.06 (s, 3H, CH_3).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz) δ 151.0, 130.9, 126.3, 125.6, 125.3, 125.0, 124.4, 123.0, 63.5, 14.1.

3.2.6. Fenil Antrasen Malonat Esteri Reaksiyonları



Şema 30



Şema 31

Yöntem F kullanılarak yapılan reaksiyonda çıkış bileşiği olarak metil antrasen kullanıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra ham ürüne aseton ilave edildi ve çökelek oluştuğu gözlemlendi. Katı madde süzüldü, kurutuldu ve katı maddenin **A11** nolu ürün olduğu tespit edildi.

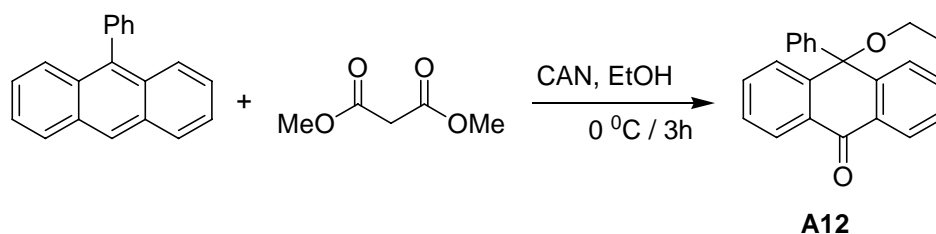
A11 bileşiğinin ^1H NMR, ^{13}C NMR, DEPT, COSY ve HETCOR spektrumları sırasıyla **Ek Şekil 57, 58, 59, 60 ve 61** de verilmiştir.

M.p. 166-168 °C

m/z: hesaplanan $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_2$, 301,12 $[\text{MH}^+]$; bulunan, 301,38 $[\text{MH}^+]$.

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ 8.35 (d, 2H, Ar), 7.14-7.59 (m, 11H, Ar), 3.01 (s, 3H, CH_3O).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ 183.9, 146.5, 145.2, 134.4, 132.1, 128.8, 128.5, 128.4, 127.3, 126.6, 125.9, 78.8, 51.9.



Şema 32

Yöntem F kullanılarak yapılan reaksiyonda alkol olarak etanol kullanıldı. Ham üründen döterokloroform ile NMR numunesi hazırlandı. Daha sonra ham ürüne aseton ilave edildi ve çökelek oluştuğu gözlemlendi. Katı madde süzüldü, kurutuldu ve döterokloroform ile NMR numunesi hazırlandı. Katı maddenin **A12** nolu ürün olduğu tespit edildi.

A12 bileşiğinin ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları sırasıyla **Ek Şekil 62** ve **63** de verilmiştir.

M.p. 158-159 °C

m/z: hesaplanan $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_2$, 337,12 [MNa^+]; bulunan, 337,49 [MNa^+].

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ 8.37 (d, 2H, Ar), 7.22-7.56 (m, 11H, Ar), 3.1 (k, 2H, CH_2), 1.19 (t, 3H, CH_3).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ 183.9, 146.7, 145.9, 134.2, 131.8, 128.8, 128.5, 128.3, 127.2, 126.8, 125.9, 78.2, 59.6, 15.7.

BÖLÜM 4. SONUÇ VE TARTIŞMA

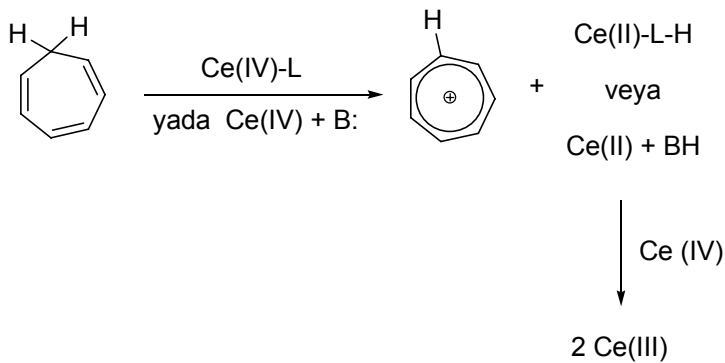
4.1. SHT Reaksiyonları

4.1.1. SHT asetilaseton Reaksiyonları

Literatürde SHT nin oksidantlarla olan reaksiyonları incelendiğinde, önce bir tropilyum kationunun oluşumu, daha sonra oksidant grubunun katılması ve NOR dengesi üzerinden benzaldehite dönüşümü bilinmektedir.

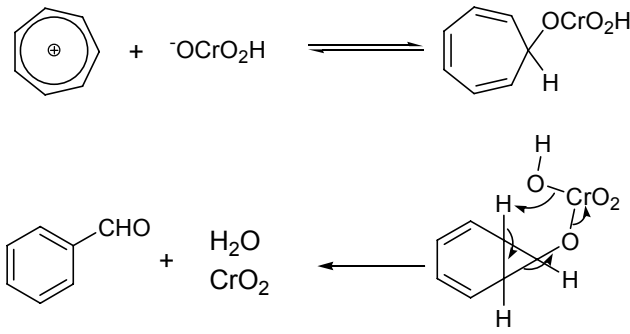
Juppe ve Wolf 1961'de sikloheptatrienin metilenik protonunun kromtrioksit ile oksidasyonunu incelediler. %21 oranında benzoik asit ve geri kalanının da tropilyum kationu olduğunu tespit etmişlerdir [70].

Diğer taraftan Young, CAN ve SHT ile ilgili yaptığı çalışmasında Ce(IV) ile SHT nin tropilyum kationuna düzenlendiğini bildirmişlerdir [71].



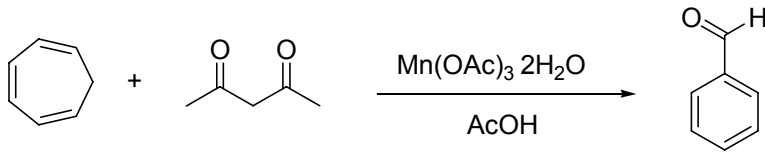
Şema 33

Doering ve Knox tarafından ise tropilyum kationunun kromtrioksit ve gümüş oksit ile sırasıyla %71 ve %46 oranında benzaldehite dönüştüğü belirlendi. [72].



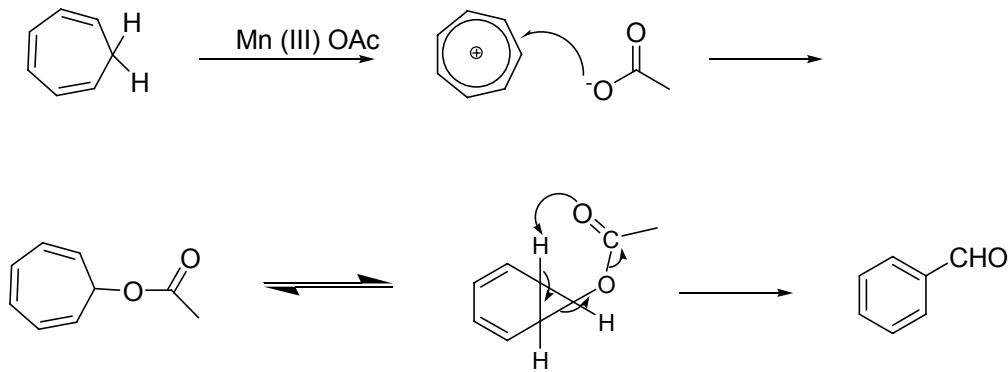
Şema 34

Bu literatür bilgileri ışığında SHT nin mangan(III)asetat ve CAN varlığında benzaldehide dönüşmesi beklenen bir üründü. Ancak reaksiyon ortamına SHT ile birlikte oldukça asidik protona sahip olan 1,3 diketon bileşikleri ilave edildiği zaman mangan(III)asetatın önce diketonların asidik protonunu kopararak bir radikal oluşmasını ve daha sonra SHT nin çift bağları tarafından bir atak yapması beklendi. **Yöntem A** şartlarında yapılan denemelerde SHT nin 12 saat sonra tek ürün olarak benzaldehide dönüştüğü tespit edildi.



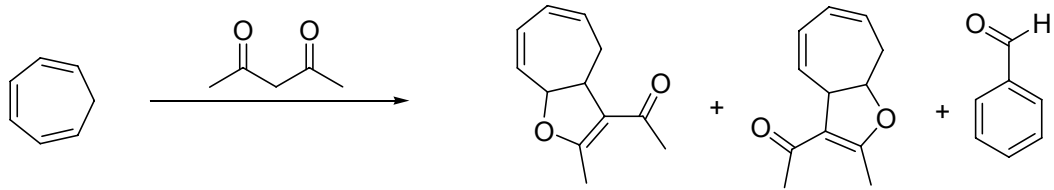
Şema 35

Reaksiyon sonucuna göre, SHT nin metilenik protonlarının asetilasetondan önce koparılarak bir tropilyum katyonu oluştuğu, oluşan tropilyum katyonunun ortamda bulunan asetat anyonu ile reaksiyona girerek tropiliden asetat oluştuğu tahmin edilmektedir. SHT'nin 7 konumunda bulunan elektron çekici grupların norkaradieni kısmen de olsa kararlı kıldığı bilinmektedir [73]. Bu nedenle NOR dengesindeki asetat ise mangan(III)asetat varlığında bir mol metanol çıkışı ile benzaldehide dönmüş olabileceği düşünülmektedir (Şema 36).



Şema 36

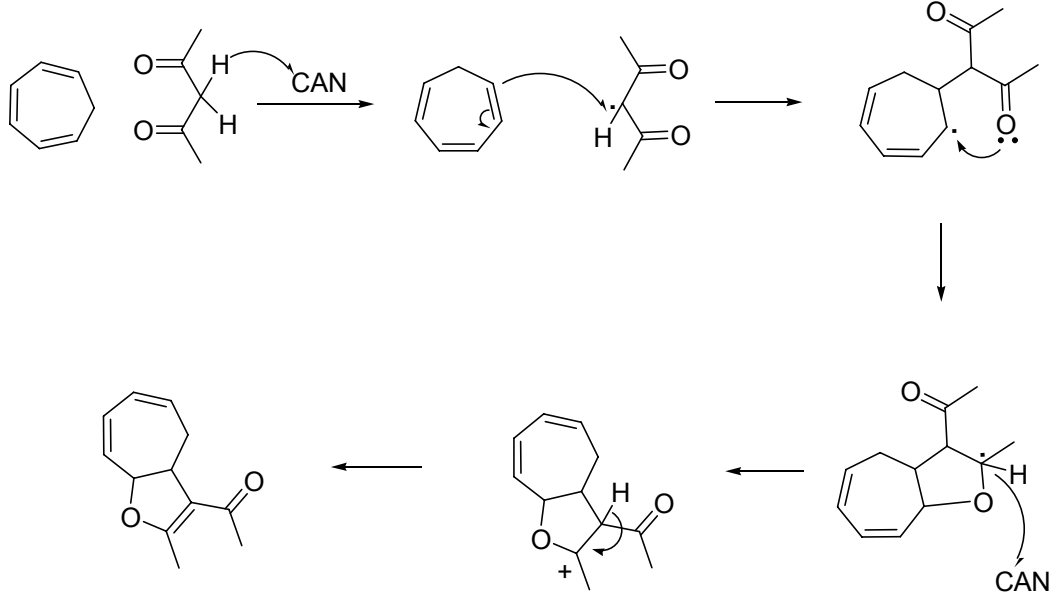
Diğer taraftan SHT nin susuz ortamda CAN varlığında benzaldehide dönüşmemesinin sebebi iki ihtimal ile açıklanabilir. Birincisi, nitrat grubunun asetat grubu kadar reaktif olmadığı, bu nedenle oluşan ara ürün olan tropilyum katyonuna saldıramadığı, ikinci ihtimal ise; CAN ve diketon varlığında, CAN ın 1,3 dikarbonil bileşiklerinin asidik protonunu kopardığı, SHT ise tropilum katyonuna dönüşmeden SHT nin çiftbağı atak yaparak kenetlenme reaksiyonu üzerinden yürümüş olduğu düşünülmektedir.



CeH ₈ N ₈ O ₁₈ / MeOH / rt / 45 dk	%96	-	-
CeH ₈ N ₈ O ₁₈ / MeOH / 0 °C / 45 dk	%98	-	-
CeH ₈ N ₈ O ₁₈ / MeOH / 0 °C / 16 h	%98	-	-
CeH ₈ N ₈ O ₁₈ / N-metilpirolidon / -78 °C / 30 dk	%98	-	-
CeH ₈ N ₈ O ₁₈ / N-metilpirolidon / -10 °C / 30 dk	%98	-	-
CeH ₈ N ₈ O ₁₈ / H ₂ O / 0 °C / 1 dk	%50	-	-
CeH ₈ N ₈ O ₁₈ / H ₂ O / 0 °C / 10 dk	Asiri urun dagilimi		

Şema 37

Yöntem C ve **D** kullanılarak yapılan reaksiyonlarda elde edilen ürünlerin oluşumu için aşağıda verilen mekanizma önerilebilir.



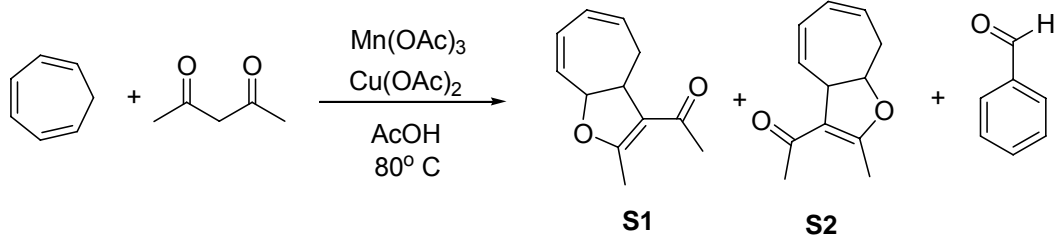
Şema 38

Sikloheptatrienin, CAN ile siklizasyon ürünü vermesi, mangan(III)asetat ile siklizasyon ürünü yerine oksidasyon ürünü olan benzaldehide yükseltgemesi oldukça ilginçtir. Çünkü bu iki madde literatürde daha çok birbirlerinin alternatifi olarak kullanılmaktadır. 1993 yılında Snider Mn(III) reaktifleri ile $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ ' yi kullanarak radikalik siklizasyon reaksiyonlarını incelemiştir [8f]. Bizde bu çalışmayı temel alarak mangan(III)asetat ile çeşitli tuzları belirli oranlarla ortaklaşa kullanarak mangan(III)asetatın reaktivitesini belirlemeye çalıştık.

Bunun için önce literatürde etkisi bilinen bakır asetat ile çeşitli denemeler yapıldı.

Yöntem B şartları sağlanarak yapılan reaksiyonda mangan asetat ile birlikte bakır asetat kullanıldı. Reaksiyon neticesinde **S1** ve **S2** nolu ürünler elde edildi. Bu ürünlerin aynı anda mı olduğu yoksa önce birinin oluşup sonra diğerine düzenlenip düzenlenmediği konusunda tereddüt oluştu. Bunu anlayabilmek için yeniden kurulan reaksiyondan 30 dakika sonra numune alınarak ekstraksiyon yapıldı ve reaksiyon devam ettirildi. İlk yarım saatte alınan numunede ürünün yüzde yüz **S1** nolu bileşik, 3 ve 6 saatlik aralıklarla alınan numunelerde ise yüzde

20, 12 saat sonra ise yüzde 35 oranında **S2** bileşiğinin olduğu, ancak süre daha uzun tutulduğunda ise **S2** nolu bileşiğin oranının artmadığı gözlemlendi.

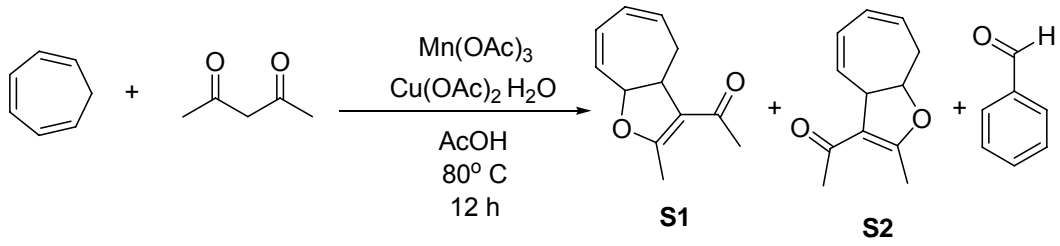


2,7 mmol Mn(OAc)_3 / 0,3 mmol Cu(OAc)_2 , 30 dk	%95	-	-
2,7 mmol Mn(OAc)_3 / 0,3 mmol Cu(OAc)_2 , 6 h	% 80	% 20	-
2,7 mmol Mn(OAc)_3 / 0,3 mmol Cu(OAc)_2 , 12 h	% 60	% 35	-
2,7 mmol Mn(OAc)_3 / 0,3 mmol Cu(OAc)_2 , 24 h	% 60	% 35	-
2,4 mmol Mn(OAc)_3 / 0,6 mmol Cu(OAc)_2 , 12 h	% 65	% 35	-
2 mmol Mn(OAc)_3 / 1 mmol Cu(OAc)_2 , 12 h	% 65	% 35	-

Şema 39

Diğer taraftan bakır asetat miktarının etkisini belirleyebilmek için bakır asetat oranları artırılarak yarım saat ve 12 saatlik denemeler yapıldı bu denemelerde de siklizasyondan sonraki düzenlenme ürününde bir değişiklik olmadığı tespit edildi.

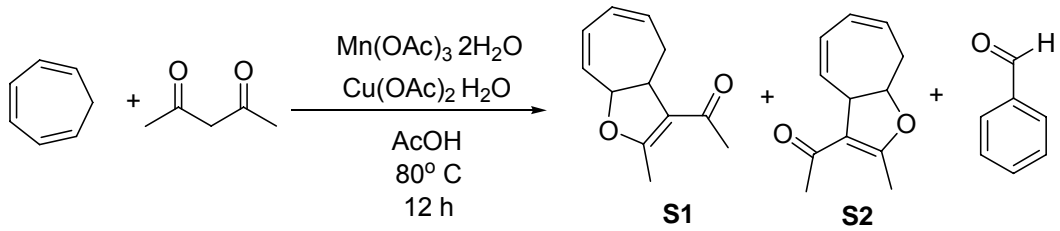
Daha sonra bakır asetat içerisinde bulunan su miktarının reaksiyona etkisi olabileceği düşüncesi ile vakum etüvü aracılığıyla bakır asetat'ın suyu uzaklaştırılarak aynı denemeler tekrar yapıldı ve ürün dağılımında bir değişiklik olmadığı gözlemlendi.



2,7 mmol Mn(OAc)_3 / 0,3 mmol $\text{Cu(OAc)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	% 65	% 35	-
2,4 mmol Mn(OAc)_3 / 0,6 mmol $\text{Cu(OAc)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	% 65	% 35	-
2 mmol Mn(OAc)_3 / 1 mmol $\text{Cu(OAc)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	% 65	% 35	-

Şema 40

Bu denemeler, benzen yardımıyla uzaklaştırdığımız mangan asetatın suyunun etkisinin olmayacağı sonucuna götürdü. **Yöntem B** şartlarında kurulan yeni denemelerde ise mangan(III)asetatın suyunu uzaklaştırmadan direk satın alındığı gibi reaksiyon ortamına ilave edildi. Sonuçta ürün dağılımında bir değişiklik olmadığını belirlendi (Şema 41).

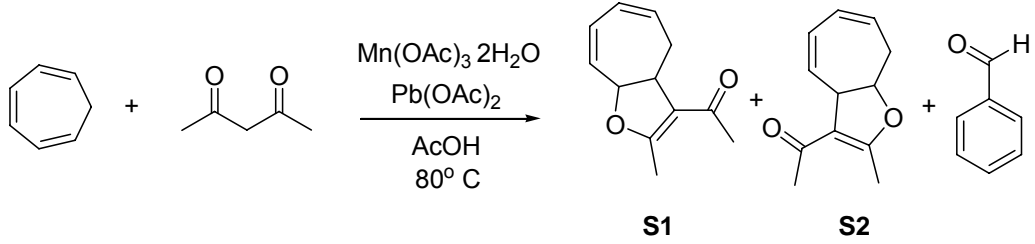


2,7 mmol $\text{Mn(OAc)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / 0,3 mmol $\text{Cu(OAc)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	% 65	% 35	-
2,4 mmol $\text{Mn(OAc)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / 0,6 mmol $\text{Cu(OAc)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	% 65	% 35	-
2 mmol $\text{Mn(OAc)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / 1 mmol $\text{Cu(OAc)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	% 65	% 35	-

Şema 41

Bakır asetat kullanılarak hedeflenen kenetlenme ürünü elde edilmesinin ardından diğer asetat tuzlarının da aynı etkiyi gösterip göstermeyeceğini belirleyebilmek için Pb ve Cd asetatlarda denendi.

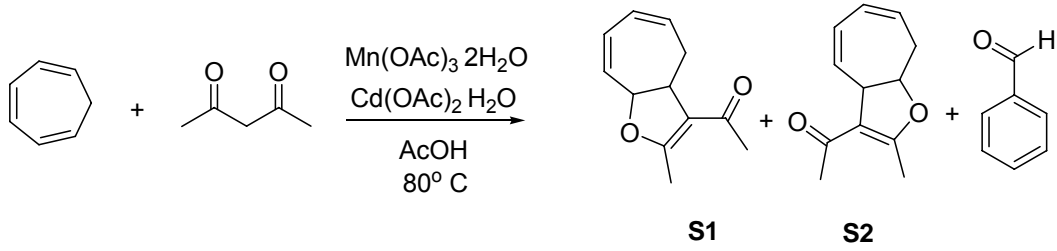
Yöntem B ye göre kurulan ve bakır asetata uygulanan yöntemler, kurşun asetata da uygulandı. İlk yarım saat sonrasında aynı ürün elde edilmesine rağmen, süre uzatıldığı zaman **S2** nolu bileşiğe dönüşüm miktarında artış olduğu gözlemlendi. Bakır asetat miktarının bu artışı etkileyebileceği düşüncesiyle bakır asetat oranı artırıldı ancak ürün dağılımında bir değişiklik olmadığı gözlemlendi (Şema 42).



2,7 mmol Mn(OAc) ₃ / 0,3 mmol Pb(OAc) ₂ ·2H ₂ O, 30 dk	%95	-	-
2,7 mmol Mn(OAc) ₃ / 0,3 mmol Pb(OAc) ₂ ·2H ₂ O, 6 h	% 70	% 30	-
2,7 mmol Mn(OAc) ₃ / 0,3 mmol Pb(OAc) ₂ ·2H ₂ O, 12 h	% 45	% 55	-
2,4 mmol Mn(OAc) ₃ / 0,6 mmol Pb(OAc) ₂ ·2H ₂ O, 12h	% 45	% 55	-
2 mmol Mn(OAc) ₃ / 1 mmol Pb(OAc) ₂ ·2H ₂ O, 12 h	% 45	% 55	-

Şema 42

Kurşun asetat ve bakır asetat'ta belirlenen reaksiyon şartlarında kadmiyum asetat tuzu kullanılarak denendi. Reaksiyon şartları **Yöntem B** ye göre kuruldu. Kadmiyum asetat'ın oranı 2.4 ekivalent mangan(III)asetat ve 0.6 ekivalent kadmiyum asetat kullanıldığında ilk yarım saat içerisinde alınan numune de tek ürün **S1** nolu siklizasyon ürünü olduğu, 12 saat sonra ise düzenlenme ürününün %55 oranında oluştuğu tespit edildi.

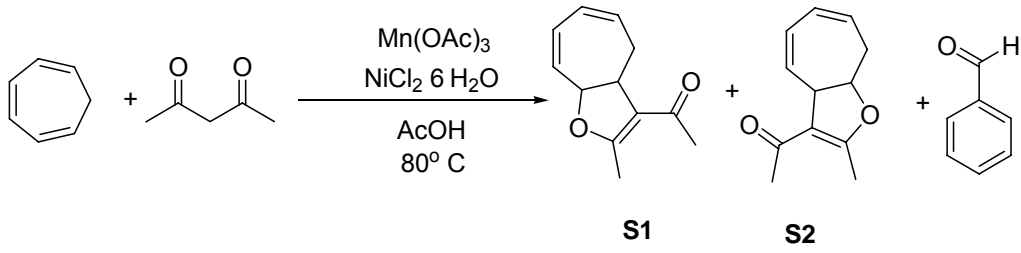


2,4 mmol $\text{Mn(OAc)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / 0,6 mmol Cd(OAc)_2 , 30 dk	% 95	-	-
2,4 mmol $\text{Mn(OAc)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / 0,6 mmol Cd(OAc)_2 , 12 h	% 40	% 55	-

Şema 43

SHT nin, mangan asetat ve diketon bileşikleriyle yaptığı kenetlenme reaksiyonlarında metallerin asetat tuzlarının önemli katkısı olduğunu belirledikten sonra buradaki etkinin neden kaynaklandığını belirlemeye çalışıldı. Metal asetat tuzlarının dışında bazı metal tuzları da kullanarak buradaki gerçek etkinin metallerden kaynakmış olma ihtimalini güçlendirebilmek için bazı metal tuzlarını denendi.

Metal tuzu olarak önce nikel klorür (Vakum etüvünde suyu uzaklaştırılmış) 2:8 oranında mangan asetat ile birlikte **Yöntem B** şartları sağlanarak kuruldu. Diğer metal tuzları katılarak yapılan reaksiyonlarda mangan asetat'ın renginin 12 saat kısmen açılmasına rağmen nikel klorür ile bu rengin yarım saat sonra diğer metal tuzlarıyla aynı renge geldiği gözlemlendi. Ürünün büyük oranda **S1** nolu bileşik olduğu belirlendi. Diğer metal tuzların uygulanan 12 saatte zaman uygulaması nikel klorür'e de uygulandı. Oluşan **S1** nolu siklizasyon ürününün **S2** nolu düzenlenme ürününe dönüşüm oranının yüzde 55 i geçmediği tespit edildi. Diğer taraftan nikel klorür miktarının artırılmasının reaksiyondaki ürün dağılımına ve düzenlenme ürünü üzerine etkisini belirleyebilmek için Nikel Klorür oranı bir kat daha artırılarak yapılan reaksiyonda, siklizasyon ve düzenlenme ürünlerinin oluşumunda bir değişiklik olmadığı gözlemlendi.



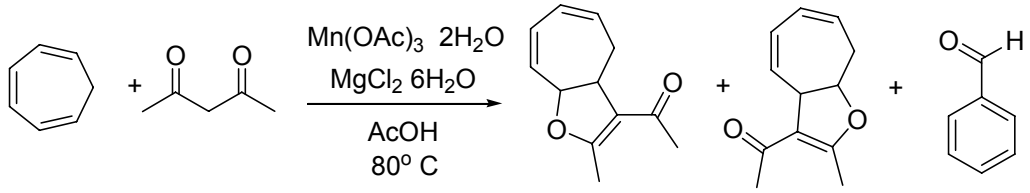
2,7 mmol Mn(OAc)_3 / 0,3 mmol $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 30 dk	% 95	-	-
2,4 mmol Mn(OAc)_3 / 0,6 mmol $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 30 dk	%95	-	-
2,7 mmol Mn(OAc)_3 / 0,3 mmol $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 12 h	% 45	% 55	-
2,4 mmol Mn(OAc)_3 / 0,6 mmol $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 12 h	% 45	% 55	-

Şema 44

Nikel klorür ile yapılan reaksiyonda rengin diğer metal asetat tuzları ile yapılan reaksiyonlara göre kısmen daha fazla açılması reaksiyonun bitiş anının belirlenebileceği ihtimalini güçlendirdi. Diğer metal tuzlarıyla yapılan reaksiyonlarda, reaksiyonun bitiş süresi ince tabaka kromatografisi ve reaksiyon devam ederken belirli aralıklarla alınan numunelerin ^1H NMR'larının kontrol edilmesiyle belirlendi.

Bu sonuç, metal klorür tuzları, asetat tuzlarıyla aynı sonucu veriyor ve reaksiyonun bitiş süresini tespit edebilmek için güzel bir yöntem olabileceği düşüncesine varıldı. Bu düşünce ile magnezyum ve lityum klorür tuzları denendi.

Yöntem B ye göre kurulan reaksiyonda metal tuzu olarak magnezyum klorür kullanıldı. Reaksiyon karışımının renginin 45 dakika sonra tamamen açıldığı gözlemlendi. İlk yarım saat içerisinde alınan numuneden reaksiyonun tamamen bittiği, ürün olarak yüksek oranda **S1** nolu ürün olduğu, reaksiyon süresinin 12 saate kadar uzatılması halinde ise düzenlenme ürünü olan **S2** nolu bileşiğin yüzde 55'de kaldığı gözlemlendi.

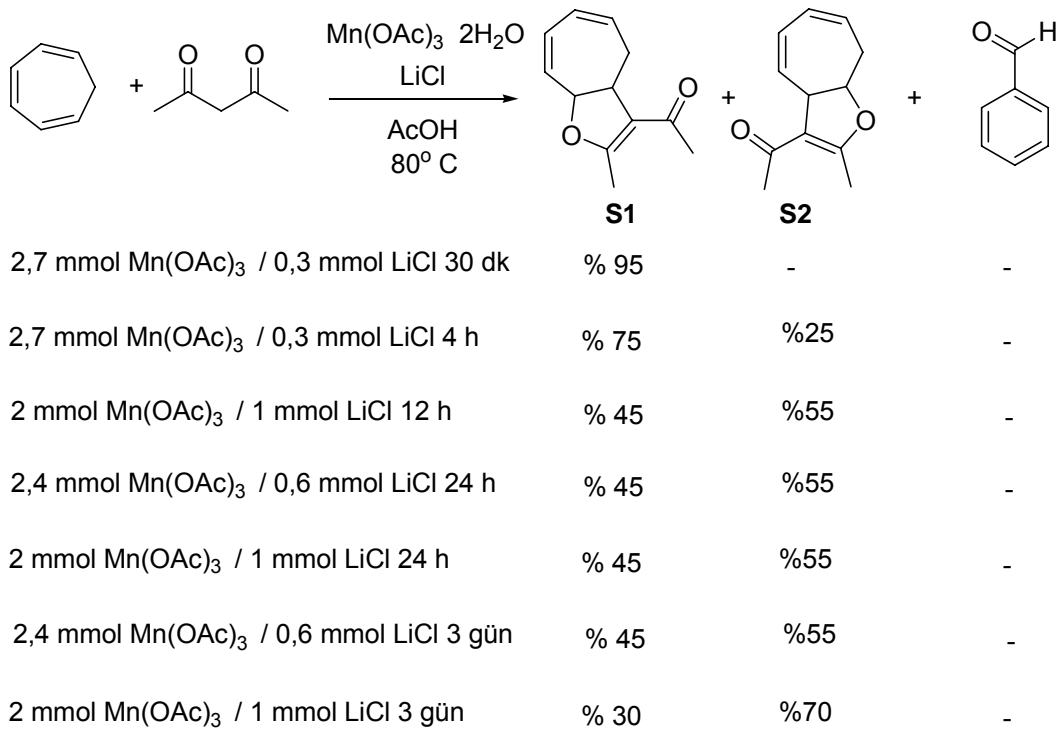


2,7 mmol $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ / 0,3 mmol $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 30 dk	% 95	-	-
2,7 mmol $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ / 0,3 mmol $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 12 h	% 45	%55	-
2,4 mmol $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ / 0,6 mmol $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 12 h	% 45	%55	-

Şema 45

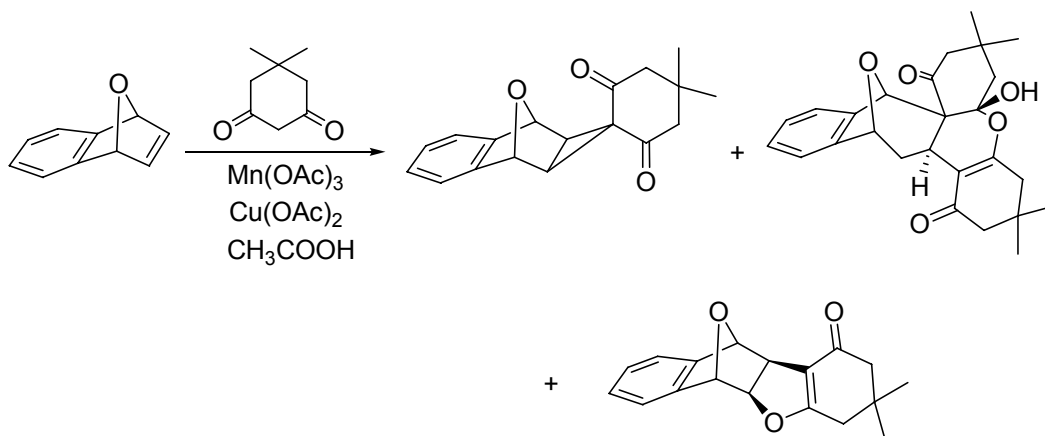
Metal tuzu olarak lityum klorür kullanıldığı diğer bir deneme ise yine **Yöntem B** şartları sağlanarak tuz oranı ise yine önceki denemelerde elde edilen sonuçlar doğrultusunda 2.7 ekivalent mangan(III)asetat ile 0.3 ekivalent lityum klorür tuzu kullanıldı. Reaksiyon karışımının renginin yarım saat sonra tamamen açıldığı gözlemlendi. Reaksiyon kesilerek dietil eter ile yapılan ekstraksiyonundan sonra NMR 1 alındı. Ürünün hiçbir saflaştırmaya gerek duyulmayacak kadar saflıkta tek ürün olan siklizasyon ürününe dönüştüğü gözlemlendi.

Katılma ürünü **S1**'in oluşumu için lityum klorürün en ideal tuz olduğu anlaşıldıktan sonra lityum klorürün düzenlenme ürününü etkileyip etkilemediğini saptayabilmek için tuz oranı 10 katına kadar kademeli olarak çıkarıldı, ancak ürün dönüşümünün yine yüzde 55'i geçmediği görüldü. Ancak süre 3 güne kadar uzatıldığı zaman düzenlenme ürününün yüzde 70 e kadar ulaştığı tespit edildi.



Şema 46

Mangan(III)asetatın diğer metal tuzları varlığında diketonların çiftbağlar ile ilginç katılma ürünleri verdiğini çalışkan gözlemiştir (Şema 47) [74]. Bu çalışma ışığında kullanılan lityum klorür tuzunun lityumu, 1,3 diketonlarla bir kompleks oluşturduğu, bu kompleksin ise 1,3 diketon bileşiklerinin asidik protonlarının asitliğini daha da artırdığı ve bu nedenle mangan(III)asetatın SHT'nin metilenik protonlarını kopararak tropilyum katyonu oluşturması yerine SHT nin 1,3 diketonlara atak yaptığını düşünüyoruz.

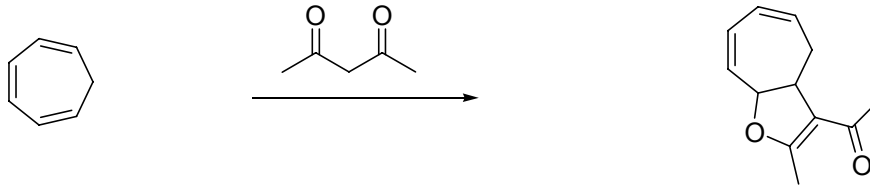


Şema 47

Yapılan bütün bu denemeler neticesinde tuzların mangan asetat ile birlikte kullanılması asetat ve klorür tuzları olması, ürün dağılımı açısından aynı sonuçları verdiği gözlemlendi. Diğer taraftan **S2** nolu düzenlenme ürünü ise tuz miktarlarıyla ilişkisinin olmadığı tamamen zamanla alakalı olduğu sonucuna varıldı.

Lityum klorür eşliğinde yapılan reaksiyonda, reaksiyon biter bitmez rengin hemen tamamen kaybolması, reaksiyon takip açısından önemli bir sonuçtur. Lityum klorürün diğer bir avantajı ise, diğer bütün metal tuzlarında dönüşüm çok yüksek olmasına rağmen, lityum klorürde ürünün çok saf olarak ele geçmesidir.

Yapılan denemeler neticesinde metal tuzları katkısıyla **S1** nolu bileşiğin ideal elde sentez şartları **Şema 48** de verilmiştir.

**S1**

2,7 mmol Mn(OAc) ₃ / 0,3 mmol Pb(OAc) ₂ 2H ₂ O/ AcOH 30 dk	%95
2,7 mmol Mn(OAc) ₃ / 0,3 mmol Cu(OAc) ₂ / AcOH 30 dk	%95
2,4 mmol Mn(OAc) ₃ 2H ₂ O / 0,6 mmol Cd(OAc) ₂ / AcOH 30 dk	%95
2,7 mmol Mn(OAc) ₃ / 0,3 mmol NiCl ₂ 6 H ₂ O/AcOH 30 dk	%95
2,7 mmol Mn(OAc) ₃ / 0,3 mmol MgCl ₂ 6H ₂ O/ AcOH 30 dk	%95
2,7 mmol Mn(OAc) ₃ / 0,3 mmol LiCl/ AcOH 30 dk	%95
CAN / MeOH / rt / 45 dk	%95
CAN / N-metilpirolidon / -10 °C / 30 dk	%95

Şema 48

1-((5Z,7Z)-2-methyl-4,8a-dihydro-3aH-cyclohepta[b]furan-3-il)ethanone (S1)

S1 molekülünün çift bağ protonları 5.8 ile 6.2 arasında rezonans olmuştur. Çift bağ protonlarına komşu olan alkoksi protonu ise 4.96 da çift bağ protonu ile etkileşerek dublete ayrılmıştır. Bu iki proton arasındaki etkileşme sabiti ($J=9.4$ Hz) olarak belirlendi. Bu protonun halkanın diğer tarafındaki 6 nolu protonla trans konumunda olduğu için küçük etkileşme olduğu gözlemlendi. 6 nolu protonun ise SHT'nin metilenik protonların biriyle etkileşerek 3.2 de triplet olarak rezonans olduğu ve bu protonun metilenik protonlarla etkileşme sabiti ($J=10.6$ Hz) olarak belirlenmiştir. SHT'nin metilenik protonları ise 1.9 ile 2.3 arasında bir AB sistemi vererek rezonans olmuştur. Metilenik protonlar ile çiftbağ protonlarından 1 nolu proton ile aralarındaki ($J=7.4$ Hz) etkileşme ve 2.1 ile 2.2 rezonans olan singletler metil piklerine ait olup yapıyı doğrulamaktadır (Ek Şekil 1).

**1-((5Z,7Z)-2-metil-4,8a-dihidro-3aH-siklohepta[b]furan-3-yl)etanon (S1)
bileşiğinin 75 MHz ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃)**

Yapıda bir α,β -doymamış karbonil karbonu ile enol eter fonksiyonel grubunun varlığı 193.8, 167.3, 118.4 rezonans olan karbonlardan, 4 çiftbağ karbonunun 134.8, 129.9, 127.4, 127.1, rezonans olması ve metilenik bölgede 84.8, 51.9, 30.2, 29.4, 15.6. rezonans olan 5 karbon yapıyı tekrar doğrulamaktadır (Ek Şekil 2).

(S1) bileşiğinin 75 MHz ¹³C-DEPT spektrumu (CDCl₃)

DEPT spektrumunda, molekül yapısında 2 adet CH₃, 1 adet CH₂, 6 tane de CH karbonu bulunduğu gözlenmektedir (Ek Şekil 3).

(S1) bileşiğinin 300 MHz COSY spektrumu

Bileşiğin COSY spektrumundan da anlaşıldığı gibi Çift bağ protonları, SHT nin metilenik protonları ve oksijenin bağlı olduğu karbonun protonu ile etkileştiği görülmektedir. Buda ileri sürülen yapıyı doğrulamaktadır (Ek Şekil 4).

(S1) bileşiminin 300 MHz HETCOR spektrumu

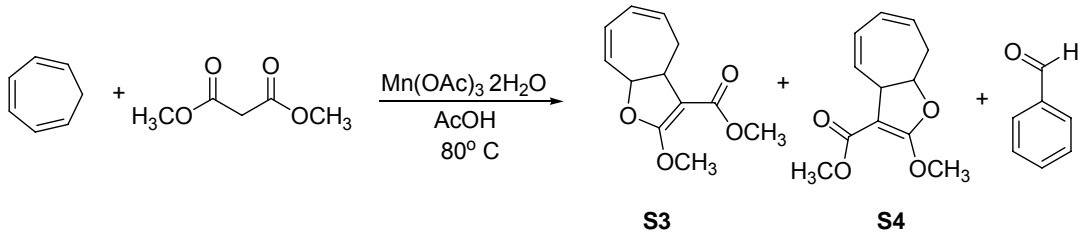
Bileşimin HETCOR spektrumu incelendiğinde, α,β -doymamış karbonları olan 193.8, 167.3, ve 118.4 de rezonans olan karbonlara bağlı protonların bulunmadığı, 120 ile 140 arasında rezonans olan karbonlara bağlı olefinik protonlar ve metilenik karbon ve protonlar yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır (Ek Şekil 5).

(S1) bileşiminin 300 MHz NOESY spektrumu

SHT ye katılan diketon bileşiminin oluşturduğu furan tipi yapıdaki oksijenin bağlı olduğu karbon protonu ile tersiyer karbona bağlı olan protonların komşu karbonlara bağlı olmalarına rağmen birbirlerini etkilememiş olmaları, bu protonların birbirleriyle trans olmalarından kaynaklandığı ileri sürülmüştü. NOESY deneyinde de 3.2 ve 5 de rezonans olan bu iki protonun aynı düzlemi paylaşmadığı belirlenerek yapıyı doğrulamaktadır (Ek Şekil 6).

4.1.2. SHT'nin malonat esteri ile reaksiyonları

Diketon bileşiği olarak malonat esteri kullanıldığında, ürünün sadece benzaldehit olması, malonat esterindeki protonların asitliğinin daha düşük olmasından kaynaklandığını, kullanılan metal tuzlarının ise asitliği yeteri kadar artıramamış olduğunu ortaya koymaktadır.



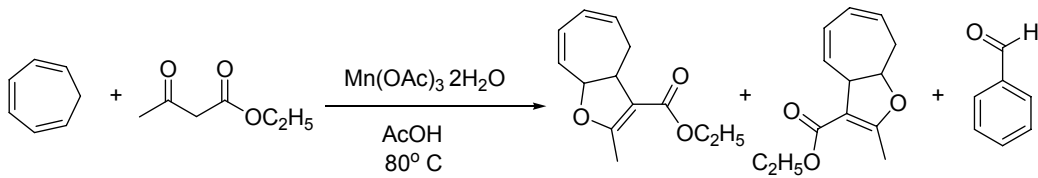
2,7 mmol Mn(OAc) ₃ 2 h	-	-	%100
2,7 mmol Mn(OAc) ₃ / 0,3 mmol LiCl 30 dk	-	-	%100
2,7 mmol Mn(OAc) ₃ / 0,3 mmol MgCl ₂ 30 dk	-	-	%100
2,7 mmol Mn(OAc) ₃ / 0,3 mmol NiCl ₂ 30 dk	-	-	%100
2,7 mmol Mn(OAc) ₃ / 0,3 mmol Pb(OAc) ₂ dk	-	-	%100

Şema 49

4.1.3. SHT etilasetoasetat reaksiyonları

(5Z,7Z)-etil 2-metil-4,8a-dihidro-3aH-siklohepta[b]furan-3-karboksilat (S5) bileşiğinin sentezi

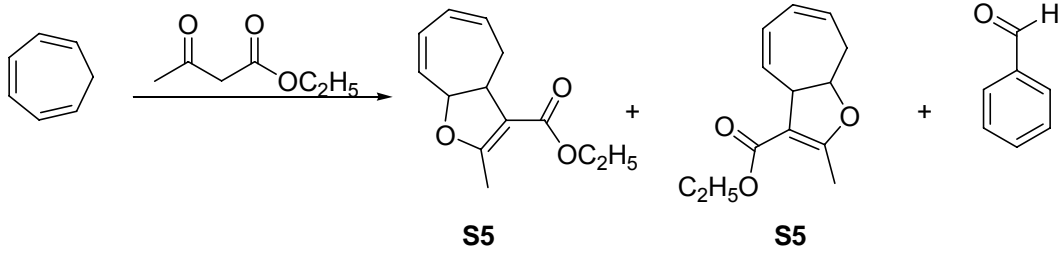
SHT nin asetilaseton ve dimetil malonat esteri ile yapılan denemelerinden sonra, protonlarının asidikliği bu iki molakeül arasında olan etilasetoasetat kullanıldı. Reaksiyon şartları olarak **Yöntem A** şartlarında kurulan denemeler sonunda benzaldehit ürününün daha düşük, siklizasyon ürününün ise daha fazla olduğu gözlemlendi. Diğer taraftan **Yöntem B** şartlarında yapılan reaksiyonlarda ise tek ürün olarak benzaldehit elde edildi. Burada ki ürün dağılımının neden tamamen tersi oranda çıkmasını henüz açıklayamadık.



2,7 mmol Mn(OAc) ₃ 2 h	%40	-	%4
2,7 mmol Mn(OAc) ₃ / 0,3 mmol LiCl 45 dk	-	-	%100

Şema 50

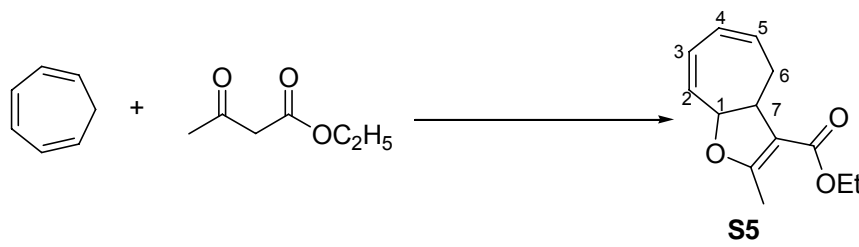
Reaksiyonlara **Yöntem C** şartları uygulandığında ise elde edilen ürünün % 96 saflıkta tek ürün olarak **S5** siklizasyon ürünü olduğu belirlendi. Reaksiyon **Yöntem D** şartlarında yapıldığı zaman reaksiyonun 15 dakikada tamamlandı ve %98 oranında aynı bileşik olan siklizasyon ürünü elde edildi. Her iki reaksiyonda da düzenlenme ürünü olan **S4** bileşiğine rastlanmadı.



CeH ₈ N ₈ O ₁₈ / MeOH / rt / 45 dk	%96	-	-
CeH ₈ N ₈ O ₁₈ / N-metilpirolidon -10 °C / 15 dk	%98	-	-

Şema 51

(5Z,7Z)-etil 2-metil-4,8a-dihidro-3aH-siklohepta[b]furan-3-karboksilat **S5** bileşiğinin eldesi için önerebileceğimiz en uygun yöntem ve şartlar aşağıdaki şemada verilmiştir.



3 mmol Mn(OAc) ₃ 2H ₂ O / AcOH / 80 °C 2 h	%40
CAN / N-metilprolidon / -10 °C / 15 dk	%98
CAN / MeOH / rt / 45 dk	%96

Şema 52

S5 Molekülünün 300 MHz ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃)

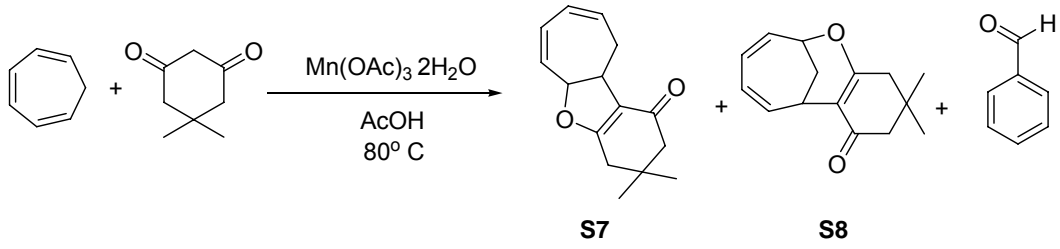
S5 molekülün çift bağ protonları 5.9 ile 6.2 iki arasında rezonans olmuştur. COSY spektrumundan çift bağ protonları ile SHT'nin metilenik protonlarının etkileştiği, 1 nolu karbona bağlı olan proton 5 de rezonans olmuş ve 2 nolu karbonun protonu ile etkileşerek (J=8.4) dublete ayrılmıştır. 7 nolu karbona bağlı proton, 1 nolu karbon protonu ve 6 nolu karbona bağlı metilenik protonların biri ile etkileşerek (J=10) 3.2 de triplete ayrılmıştır, SHT nin metilenik protonları 1.9 ile 2.4 arasında bir AB sistemi vererek rezonans olmuş ve 2.2 deki metil piklerinin singlet olarak rezonans olması, etoksi grubunun 1.3 de rezonans olan tripleti ile bundan etkilenen ester grubuna bağlı karbondaki protonların 4.12 arasındaki kuvarteti yapıyı teyit etmektedir (Ek Şekil 7).

(5Z,7Z)-ethyl 2-metil-4,8a-dihidro-3aH-siklohepta[b]furan-3-carboksilat (S5) bileşiğinin 75 MHz ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃)

167.6, 166.1 107.2 de bulunan pikler α-β doymamış sistemine ait olup 134.9, 130.4, 127.2, 127.2 deki 4 olefinik karbon piki ve 84.7, 59.8, 51.9, 30.070, 14.7, 14.5 ve bulunan 6 adet metilenik karbon pikleri yapıyı doğrulamaktadır (Ek Şekil 8,9 ve 10).

4.1.4. SHT dimedon reaksiyonları

Yöntem B şartları sağlanarak kurulan deneyde diketon olarak dimedon kullanıldı. Dimedon varlığında sadece manganasetat ile yapılan reaksiyonda SHT nin tamamen benzaldehide gittiği, **Yöntem C** ile kurulan reaksiyonda tuz olarak lityum klorür kullanıldığı zaman ise SHT nin oksidasyon ürünü olan benzaldehidin oluşmadığı, önce bir katılma ürünü olan **S7** ve daha sonra bir düzenlenme ürünü olan **S8** moleküle dönüştüğü belirlendi.



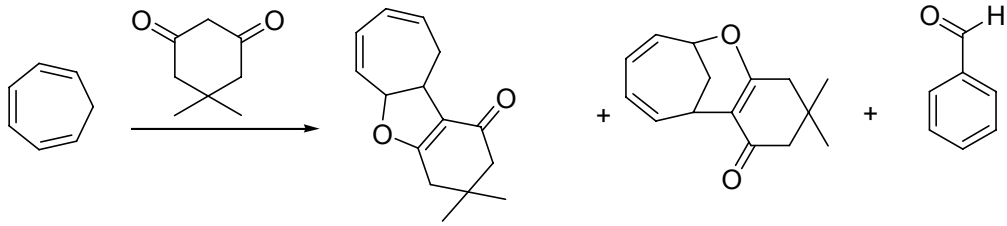
2,7 mmol $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ 2 h	-	-	%100
2,7 mmol $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ / 0,3 mmol LiCl 30 dk	%30	%70	-
2,7 mmol $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ / 0,3 mmol LiCl 45 dk	%20	%80	-

Şema 53

Manganasetat ile SHT reaksiyonunda diketon olarak dimedon kullanıldığında **S7** bir siklizasyon ürünü ve **S8** nolu düzenlenme ürünü elde edilmişti. Aynı ürünler CAN aracılığıyla da elde edilmeye çalışıldı.

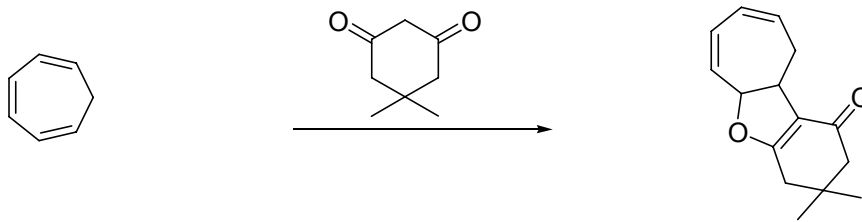
Yöntem C deki şartlar sağlanarak kurulan deneyde diketon bileşiği olarak dimedon kullanıldı. Reaksiyon süresinin asetilaseton ile yapılan reaksiyon hızıyla aynı olması beklenirken, dimedon ile yapılan reaksiyonda renk daha hızlı kayboldu. Çözücü olarak metanol kullanıldığında reaksiyon renginin 45 dakika içerisinde kaybolduğu, reaksiyon kesilerek ekstraksiyonu yapıldıktan sonra elde edilen ürünler siklizasyon ürünü ve **S8** nolu düzenlenme ürünü olduğu belirlendi.

Daha sonra ürün dağılımını düzenlenme ürünü lehine çevirmek için 24 h ve 48 h süren denemeler yapıldı ancak siklizasyon ürünü ile düzenlenme ürünü arasında daha fazla bir dönüşüm olmadığı gözlemlendi. **Yöntem D** ye göre kurulan reaksiyonda 15 dakika içerisinde tamamlandı ve tek ürün olarak **S8** nolu düzenlenme ürünü oluştu.



CeH ₈ N ₈ O ₁₈ / MeOH / rt / 45 dk	%80	%20	-
CeH ₈ N ₈ O ₁₈ / MeOH / rt / 24 h	%80	%20	-
CeH ₈ N ₈ O ₁₈ / MeOH / rt / 48 h	%80	%20	-
CeH ₈ N ₈ O ₁₈ / N-metilprolidon -10 °C / 15 dk	-	%95	-

Şema 54



2,7 mmol Mn(OAc) ₃ / 0,3 mmol LiCl 30 dk	%30
CAN / MeOH / rt / 45 dk	%80

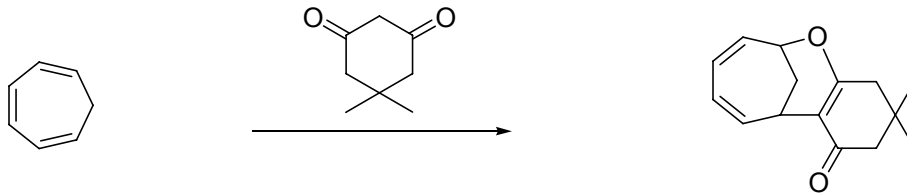
Şema 55

Elde edilen **S7'**'nin NMR değerlerine göre konjuge dien sistemine bağlı olan H₁, H₂, H₃, H₄ Protonları 5.9 ile 6.2 arasında rezonans olmuşlardır. H₅ protonuna komşu olan H₆ protonu birbirlerinden etkileşerek (J=9) H₅ dublete yarılmıştır. H₆ protonu H₅ protonu ve SHT nin metilenik protonlardan biriyle etkileşerek (J=10.6) 3.3 triplete yarılarak rezonans olmuştur. H₇ ve H₈ protonları ise H₁ ve H₆ protonları ile etkileşerek 1.9 ile 2.6 arasında bir AB sistemi olarak rezonans

olmuşlardır. H_1 protonu ile metilenik protonların etkileşme sabiti ise $J=7.4$ dür. Dimedonun metil pikleri 1.09 ile 1.1 arasında singlet vermesi ve dimedonun CH_2 piklerinin ise 2.21 ve 2.23 arasında singlet olarak rezonans olması yapının doğruluğunu göstermektedir (Ek Şekil 11 ve 12).

197.8, 168.8, 113.4 bulunan α,β - doymamış sistemine ait karbon pikleri, 139.1, 129.8, 129.2, 123.6 bulunan 4 adet olefinik karbon, 72.7, 50.8, 42.4, 32.3, 29.3, 28.2, 27.7, 27.7 bulunan 8 adet metilenik pikler yapının doğruluğunu ispatlamaktadır (Ek Şekil 13 ve 14).

Dimedonpiranheterosikloheptadien(S8) bileşiğinin sentezi



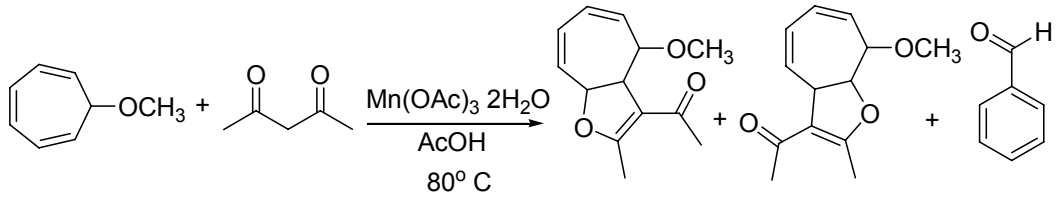
2,7 mmol $Mn(OAc)_3$ / 0,3 mmol LiCl 45 dk	%80
CAN / N-metilprolidon / $-10\ ^\circ C$ / 15 dk	%95
CAN / MeOH / rt / 45 dk	%20

Şema 56

4.2. MeOSHT Reaksiyonları

4.2.1. MeOSHT asetilaseton reaksiyonları

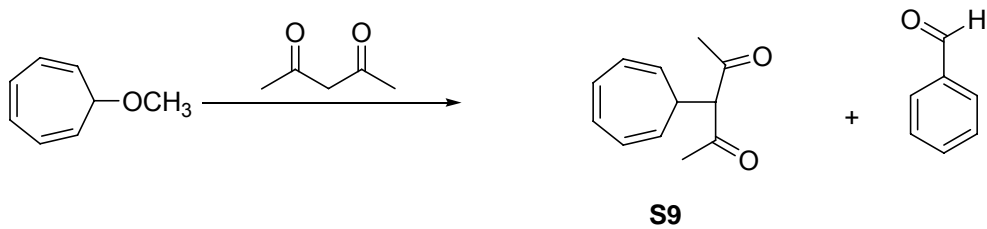
SHT ye elektron sağlayan grup olarak metoksi grubu takıldı. **Yöntem A** ve **B** şartları sağlanarak yapılan deneylerde çıkış bileşiği olarak MeOSHT kullanıldı. Reaksiyon sonunda ise MeOSHT nin okside olarak benzaldehide dönüştüğü gözlemlendi.



2,7 mmol Mn(OAc) ₃ 30 dk	-	-	%100
2,7 mmol Mn(OAc) ₃ / 0,3 mmol LiCl 30 dk	-	-	%100

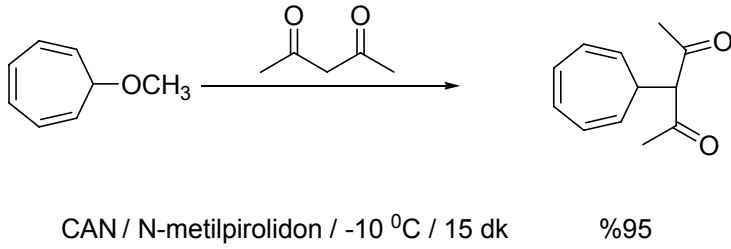
Şema 57

MeOSHT ile **Yöntem C** şartlarında kurulan reaksiyonda 45 dakika içerisinde renk tamamen açıldı. Reaksiyon kesilip ekstraksiyon yapıldığı zaman ürünün yüzde 5 oranında **S9** bileşiği ele geçti. Maddenin büyük bir kısmı ise tropilyum katyonu üzerinden benzaldehide düzenlendiği gözlemlendi. Aynı reaksiyon **Yöntem D** şartlarında ancak oda sıcaklığında yapıldığı zaman ürün dağılımının metanoldekine benzer şekilde %3 %97 şeklinde olduğu gözlemlendi. Ancak reaksiyon sıcaklığı -10 dereceye düştüğü zaman ürün dağılımı tamamen tersine döndü, yüzde 95 oranında kenetlenme ürünü olan **S9** bileşiğine ve yüzde 5 oranında oksidasyon ürünü benzaldehide rastlandı.



CeH ₈ N ₈ O ₁₈ / MeOH / rt / 45 dk	%5	%95
CeH ₈ N ₈ O ₁₈ / N-metilpirolidon / rt / 15 dk	%3	%97
CeH ₈ N ₈ O ₁₈ / N-metilpirolidon / -10 °C / 15 dk	%95	%5

Şema 58



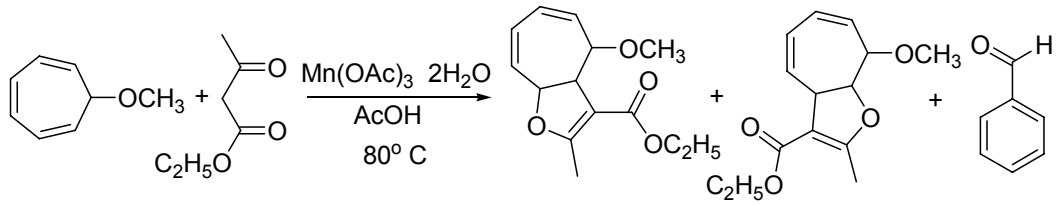
Şema 59

Bileşik **S9** nin proton NMR ında 5.1, 6.2 ve 6.6 rezonans olan çift bağ protonlarının sinyalleri SHT'nin protonlarına ait sinyaller ile karşılaştırıldığı zaman, SHT yapısının muhafaza edildiği anlaşılmaktadır. Proton NMR ı üzerindeki integrasyon oranlarına bakıldığı zaman 5.1, 6.2 ve 6.6 rezonans olan piklerin ikişer protonu temsil ettiği, 2.1 de rezonans olan metil piklerinin singleti ise 6 protona karşılık gelmesi 2.9 ve 4 üzerinde rezonans olan protonların birer protona karşılık geldiği ve bu yüzden molekülde bir simetrimin varlığını doğrulamaktadır. Diğer taraftan SHT nin metilenik protonu asetilasetonun protonuyla etkileşerek ($J=11.4$) 2.8-2.9 da rezonans olarak önce bir dublete, çift bağ protonları ile etkileşerek triplete yarıldığı için sistem dubletin tripletini vermiştir. SHT nin metilenik protonundan etkilenen asetilasetonun protonu ise başka etkileneceği başka proton olmadığı için 2.1 de dublet olarak rezonans olmuştur (Ek Şekil 19 ve 20).

Molekülde tam bir simetri gözlemlendiği için 203.4 de bir karbonil piki, 131.4, 126.7, 122.1 arasında üç tane olefin karbon piki, 70.1, 38.3 ve 29.8 de bulunan üç tane metilenik karbon piki yapıyı doğrulamaktadır (Ek Şekil 21).

4.2.2. MeOSHT ile etil asetoasetat reaksiyonları

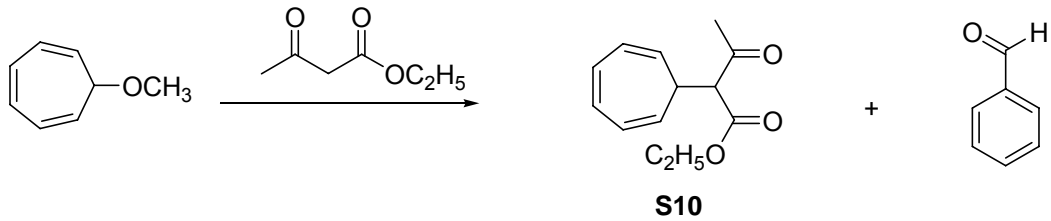
Yöntem A ve **B** ile yapılan reaksiyonlar neticesinde MeOSHT nin tamamen tropilyum katyonu üzerinden benzaldehite dönüştüğü gözlemlendi.



2,7 mmol $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ 30 dk	-	-	%100
2,7 mmol $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ / 0,3 mmol LiCl 30 dk	-	-	%100

Şema 60

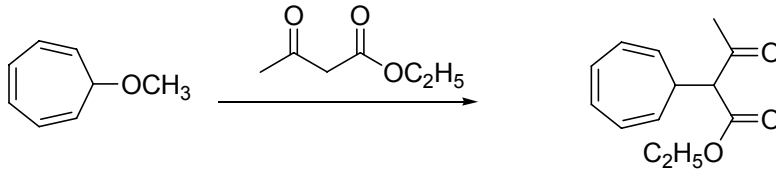
MeOSHT **Yöntem C** şartlarında diketon bileşiği olarak etilasetoasetat ile reaksiyona sokulduğu zaman ürün dağılımının büyük bir kısmı benzaldehit olarak belirlenmiş, Ancak **Yöntem D** şartlarında ise benzaldehit oranı azaldı ve kenetlenme ürünü olan **S10** yüksek oranda ele geçti.



$\text{CeH}_8\text{N}_8\text{O}_{18}$ / MeOH / rt / 45 dk	%5	%95
$\text{CeH}_8\text{N}_8\text{O}_{18}$ / MeOH / -10°C / 45 dk	%5	%95
$\text{CeH}_8\text{N}_8\text{O}_{18}$ / N-metilpirolidon / -10°C / 15 dk	%80	%20

Şema 61

S10 Bileşiğinin sentezi için en ideal yöntem olarak **Yöntem D** verilebilir



CAN / N-metilpirolidon / -10 °C / 15 dk

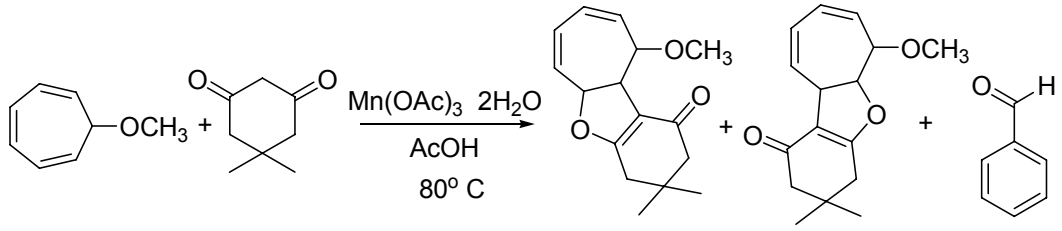
%80

Şema 62

S10 bileşiğinin proton NMR'ında 5.2, 5.3, 6.2 ve 6.6 rezonans olan çift bağ protonları SHT sisteminin bozulmadığını, ancak 5.1 ile 5.2 arasında rezonans olan SHT nin 1 ve 6 nolu protonlarından birinin 5.3 de rezonans olması, bu protonun etilasetoasetatın ester kısmı ile aynı düzlemi paylaştığını göstermektedir. SHT nin H₂ ve H₅ protonları ester grubundan etkilenmedikleri için SHT de olduğu gibi 6.2 de rezonans olmuştur. H₃ ve H₄ protonları ise 6.6 da rezonans olmuşlardır. Etilasetoasetat ın ester kısmıyla etkileşen (J=6.4) H₆ protonu, H₅ protonu ve SHT nin metilenik protonuyla etkileştiği için 5.3 de triplet olarak rezonans olmuştur. Metilenik proton olan H₇ protonu ile etkileşen H₁ protonu aynı zamanda H₂ protonu ilede etkilşerek 5.2 de triplete rezonans olmuştur. H₁ ve H₇ etkileşme sabiti ise 6.4 dür. H₇ protonu ise H₁, H₆ ve etilasetoasetat'ın protonları ile etkileşerek dubletin dubletin dubleti olarak 2.8 rezonans olmuştur. Etilasetoasetat protonu olan H₈, H₇ ile etkileşerek (J=10.5) dublete yarılarak 3.7 de rezonans olmuştur. Diğer taraftan 1.2 de rezonans olan etilasetoasetatın esterinde bulunan pirimer karbonun 3 protonu CH₂ protonlarından etkilenerak triplete yarılmıştır. CH₂ protonları ise CH₃ protonlarından etkilenerak kuvartete yarılmış ve 4.15 de rezonans olmuştur (Ek Şekil 22 ve 23).

4.2.3. MeOSHT ile dimedon reaksiyonları

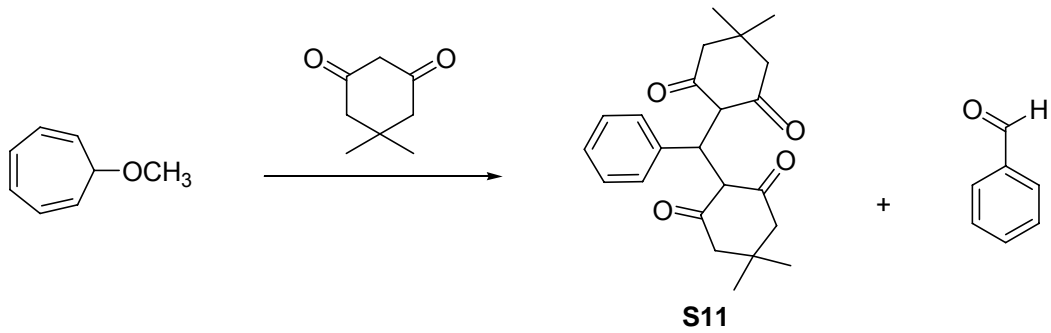
MeOSHT ile dimedon **Yöntem A** ve **B** şartlarında reaksiyon yapıldığında ürün olarak sadece tropilyum katyonu üzerinden benzaldehit elde edildi.



2,7 mmol Mn(OAc) ₃ 30 dk	-	-	%100
2,7 mmol Mn(OAc) ₃ / 0,3 mmol LiCl 30 dk	-	-	%100

Şema 63

Yöntem C şartlarında MeOSHT'de ana ürün olarak benzaldehit gözlenirken **Yöntem D** şartlarında ise yüksek oranda **S11** bileşiği elde edildi (Ek Şekil 24, 25 ve 26).



CeH ₈ N ₈ O ₁₈ / MeOH / rt / 45 dk	%5	%95
CeH ₈ N ₈ O ₁₈ / N-metilpirolidon / -10 °C / 15 dk	%98	%2

Şema 64

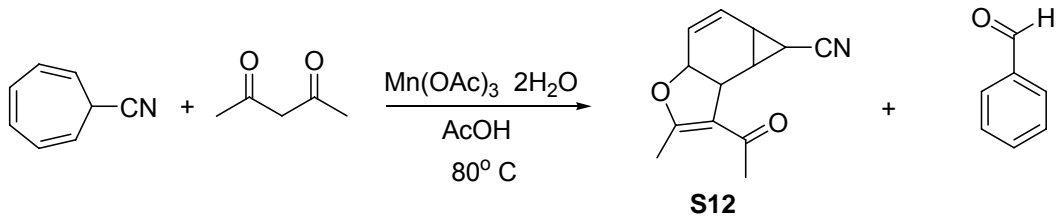
4.3. Siyan SHT Reaksiyonları

4.3.1. Siyan SHT ile asetilaseton reaksiyonları

Deney **yöntem A** ya göre yapıldı. SHT yerine Siyan SHT kullanılarak kurulan deneyde ilk yarım saat içerisinde kesilen reaksiyon sonucunda yüzde 3 oranında **S12** bileşiğine dönüştüğü, kalan Siyan SHT nin ise hala reaksiyona girmediği gözlemlendi. Daha sonra dönüşümün yüzde yüze tamamlanması için süre 12, 24, 36,

52 saat ve 1 haftaya kadar çıkarıldı. Sonuç olarak Siyan SHT nin ürüne dönüşümünün 24 saat sonra yüzde 50 ye kadar çıktığı, daha sonra ise dönüşümün burada sabit kaldığı belirlendi.

Yöntem B ye göre yapılan denemelerde ise kenetlenme ürün oranının yüzde 20 yi geçmediği belirlendi.

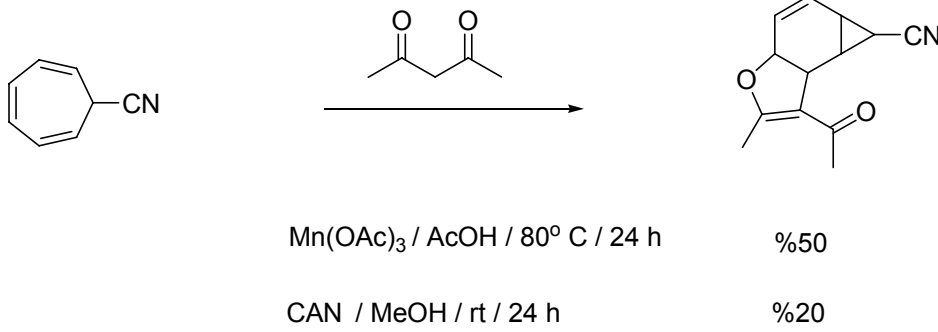


3 mmol $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ 30 dk	%3	-
3 mmol $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ 12 h	%23	-
3 mmol $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ 24 h	%50	-
3 mmol $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ 36 h	%50	-
3 mmol $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ 52 h	%50	-
3 mmol $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ 1 hafta	%50	-
2,7 mmol $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ / 0,3 mmol LiCl 30 dk	-	%100
2,7 mmol $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ / 0,3 mmol NiCl_2 12 h	%20	%3
2,7 mmol $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ / 0,3 mmol NaCl 12 h	-	%10
2,7 mmol $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ / 0,3 mmol $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 12 h	% 18	-
2,7 mmol $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ / 0,3 mmol $\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 12 h	%20	-

Şema 65

Yöntem C şartlarında yapılan reaksiyon ilk 45 dakika 6 saat sonra alınan numunelerde Siyan SHT nin reaksiyona girmediği, 12 saat sonra yüzde 10'ü ve 24 saat sonra ise ancak %20 sinin bir siklizasyon ürünü olan **S12** bileşiğine dönüştüğü gözlemlendi. Diğer taraftan **Yöntem D** şartlarında yapılan reaksiyonda ise

siyan SHT nin hiçbir şekilde reaksiyon vermediği gözlemlendi (Ek Şekil 27, 28 ve 29).

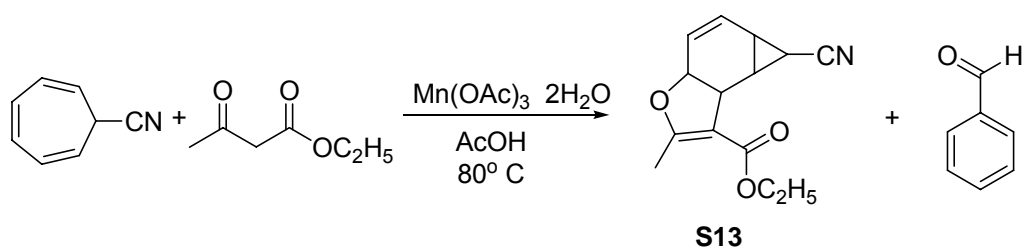


Şema 66

4.3.2. SiyanSHT ile etilasetoasetat reaksiyonları

Yöntem A ye göre yapılan reaksiyonda diketon olarak etilasetoasetat ve SHT yerine de Siyan SHT kullanıldı. Reaksiyon süresi 24 saat tutuldu. Reaksiyon sonucunda **S13** bileşiği olduğu ve ürün dönüşümünün ise yüzde 50 de kaldığı tespit edildi. Reaksiyon şartları sabit tutularak süre iki katına çıkarıldığı zaman ürün dönüşüm miktarında bir artış olmadığı belirlendi.

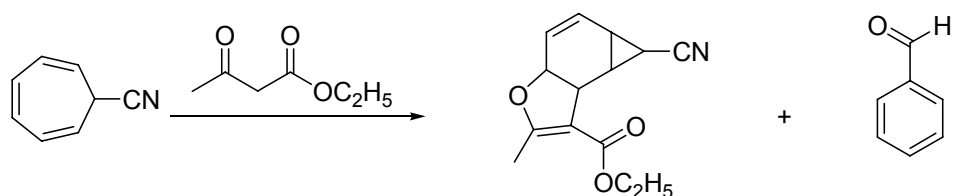
Yöntem B şartlarında yapılan reaksiyonda, ürünün dağılımı tuz çeşitlerine göre farklılık göstermiştir.



3 mmol Mn(OAc) ₃ 24 h	%50	-
3 mmol Mn(OAc) ₃ 48 h	%50	-
2,7 mmol Mn(OAc) ₃ / 0,3 mmol LiCl 30 dk	-	%100
2,7 mmol Mn(OAc) ₃ / 0,3 mmol Cu(OAc) ₂ H ₂ O 12 h	% 18	-
2,7 mmol Mn(OAc) ₃ / 0,3 mmol Pb(OAc) ₂ 2H ₂ O, 12 h	%20	-

Şema 67

Diğer taraftan Siyan SHT **Yöntem C** şartlarında çok az miktarda reaksiyona girerken **Yöntem D** şartlarında ise hiç reaksiyona girmediği gözlemlendi.

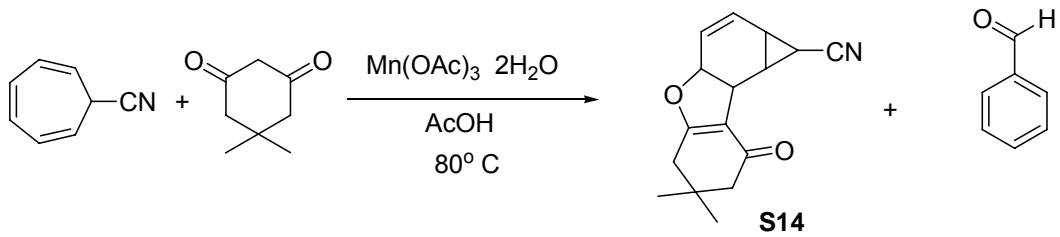


CeH ₈ N ₈ O ₁₈ / MeOH / rt / 45 dk	-	-
CeH ₈ N ₈ O ₁₈ / MeOH / rt / 6 h	%1	-
CeH ₈ N ₈ O ₁₈ / MeOH / rt / 12 h	%3	-
CeH ₈ N ₈ O ₁₈ / MeOH / rt / 24 h	%5	-
CeH ₈ N ₈ O ₁₈ / N-metilpirolidon / -10 °C / 15 dk	X	X
CeH ₈ N ₈ O ₁₈ / N-metilpirolidon / -10 °C / 15 dk	X	X
CeH ₈ N ₈ O ₁₈ / N-metilpirolidon / rt / 1 h	X	X
CeH ₈ N ₈ O ₁₈ / N-metilpirolidon / rt / 12 h	X	X

Şema 68

4.3.3. Siyan SHT dimedon reaksiyonları

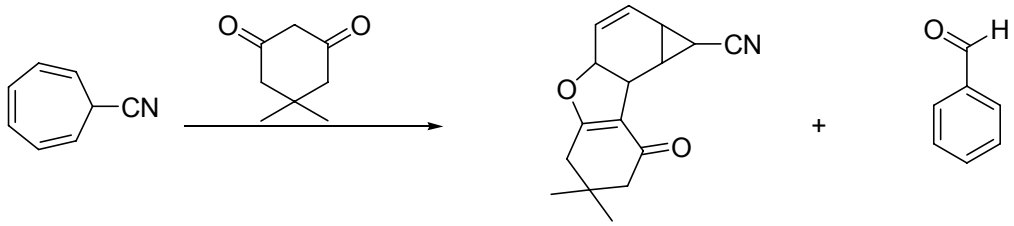
Diğer taraftan siyan SHT nin siklik 1,3-diketon olan dimedon ile **Yöntem A** şartlarında reaksiyona sokulduğu zaman %50 lere kadar ham ürün NMR'ından yapısının **S14** olduğunu tahmin ettiğimiz ürün gözlenirken **Yöntem B** şartlarında ürün dağılımları değişkenlik gösterdi.



3 mmol $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ 24 h	%50	-
3 mmol $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ 48 h	%50	-
2,7 mmol $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ / 0,3 mmol LiCl 30 dk	-	%100
2,7 mmol $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ / 0,3 mmol $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 12 h	% 18	-
2,7 mmol $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ / 0,3 mmol $\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 12 h	%20	-

Şema 69

Yöntem C şartlarında Siyan SHT dimedon ile çok az reaksiyona girerken **Yöntem D** şartlarında ise reaksiyona girmediği belirlendi.

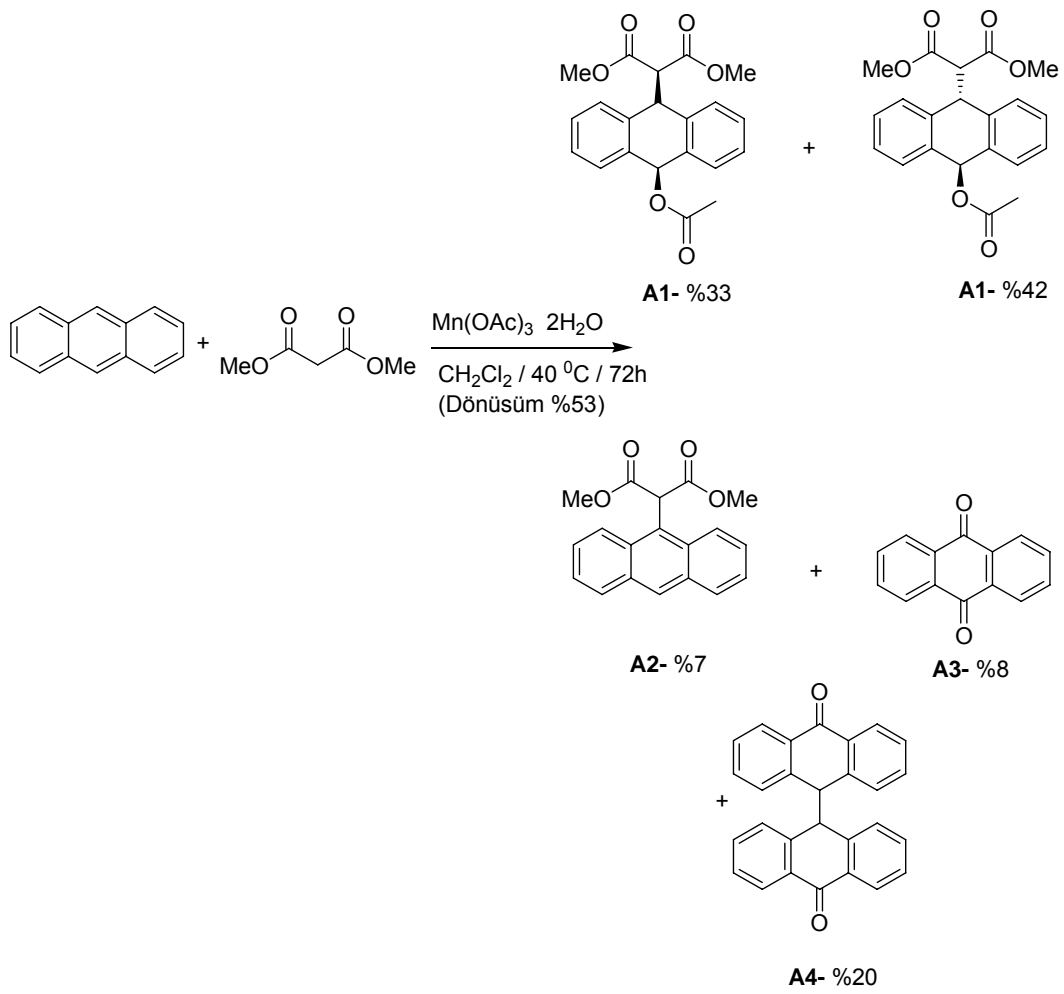


CeH ₈ N ₈ O ₁₈ / MeOH / rt / 45 dk	-	-
CeH ₈ N ₈ O ₁₈ / MeOH / rt / 6 h	%1	-
CeH ₈ N ₈ O ₁₈ / MeOH / rt / 12 h	%3	-
CeH ₈ N ₈ O ₁₈ / MeOH / rt / 24 h	%5	-
CeH ₈ N ₈ O ₁₈ / N-metilpirolidon / -10 °C / 15 dk	X	X
CeH ₈ N ₈ O ₁₈ / N-metilpirolidon / rt / 15 dk	X	X
CeH ₈ N ₈ O ₁₈ / N-metilpirolidon / rt / 1 h	X	X
CeH ₈ N ₈ O ₁₈ / N-metilpirolidon / rt / 12 h	X	X

Şema 70

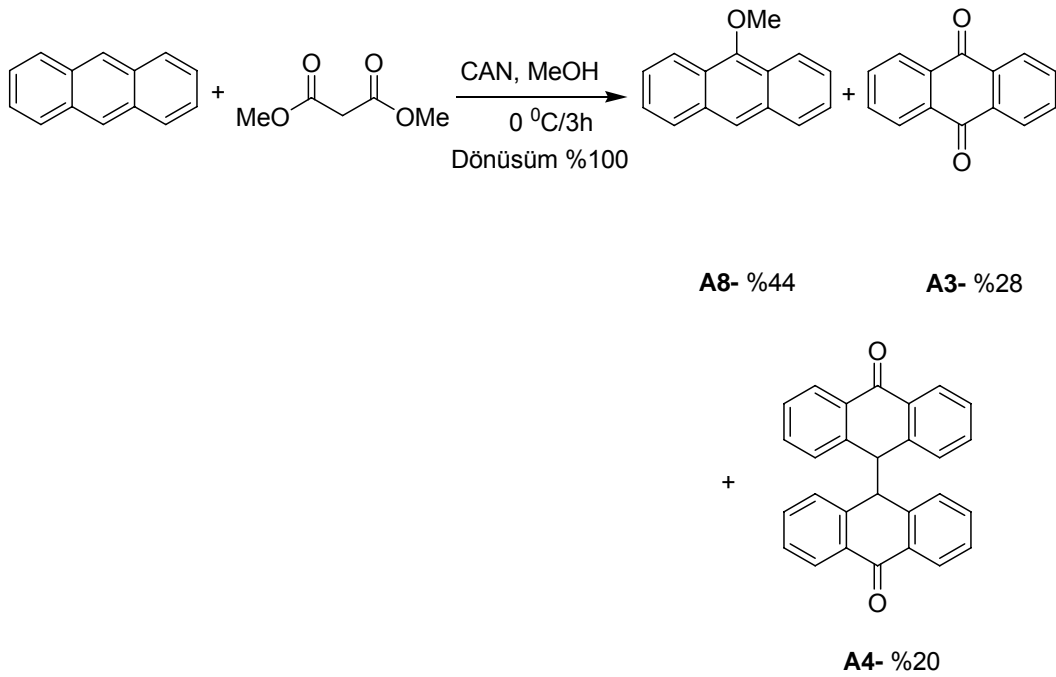
4.4. Antrasen Malonatesteri Reaksiyonları

Antrasen, manganasetat varlığında malonat esteri ile reaksiyona tabi tutulduğunda **Şema 71** deki ürün ve verimleri elde edildi. Bu reaksiyondaki en büyük sıkıntı sürenin uzun olmasına rağmen dönüşümün yüzde elli civarında kalmasıdır.



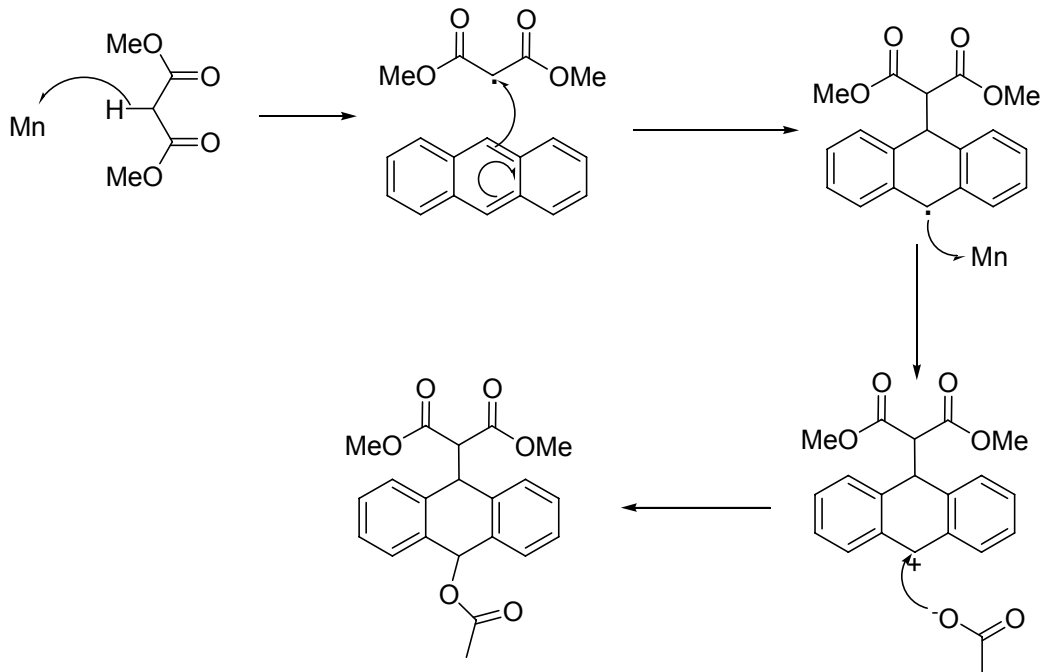
Şema 71

Antrasen, CAN varlığında malonat esteri ile reaksiyona sokulduğu zaman **A1** ve **A2** ürünlerinin oluşmadığı ve doğrudan kinon türevlerine yükseltgendiği gözlenmiştir.



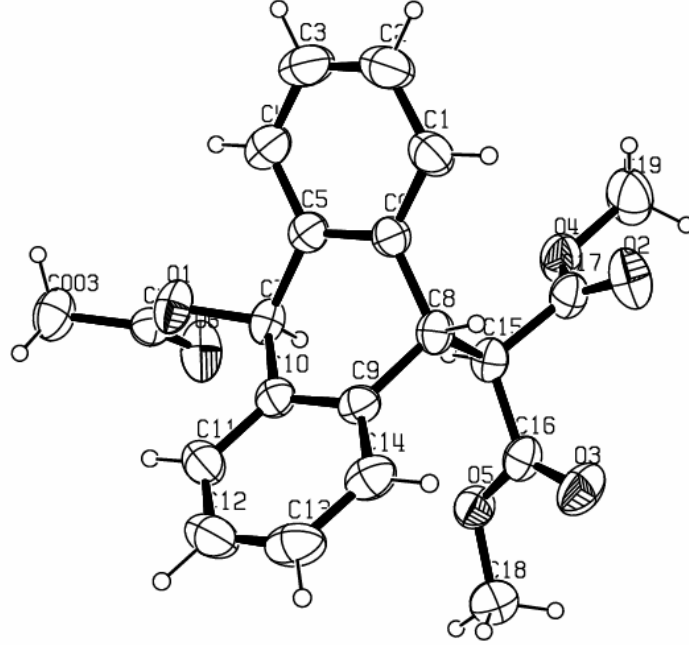
Şema 72

A1 ürünlerinin oluşum mekanizması için önce bir radikalik katılma ve daha sonra oluşan radikalik ara ürünün ikinci Mn tarafından elektron transferi ile karbokatyona dönüştüğü ve bir iyonik katılma ile tamamlanması şeklinde olabileceğini düşünülmektedir (Şema 73).



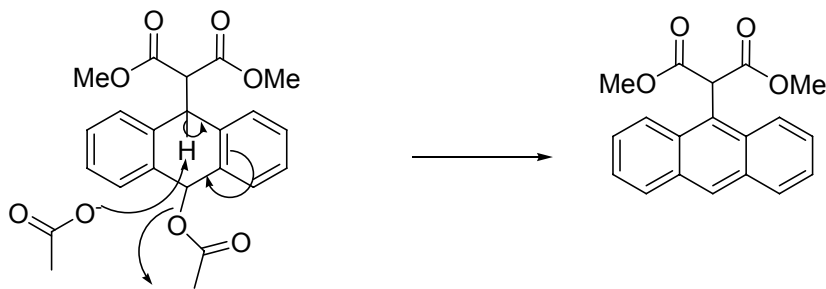
Şema 73

A1b deki malonat grubu ile asetil gruplarının trans olduğu, X-ray analizi ile aydınlatılmıştır ve ortep yapısı **Şekil 4.1** de verilmiştir.



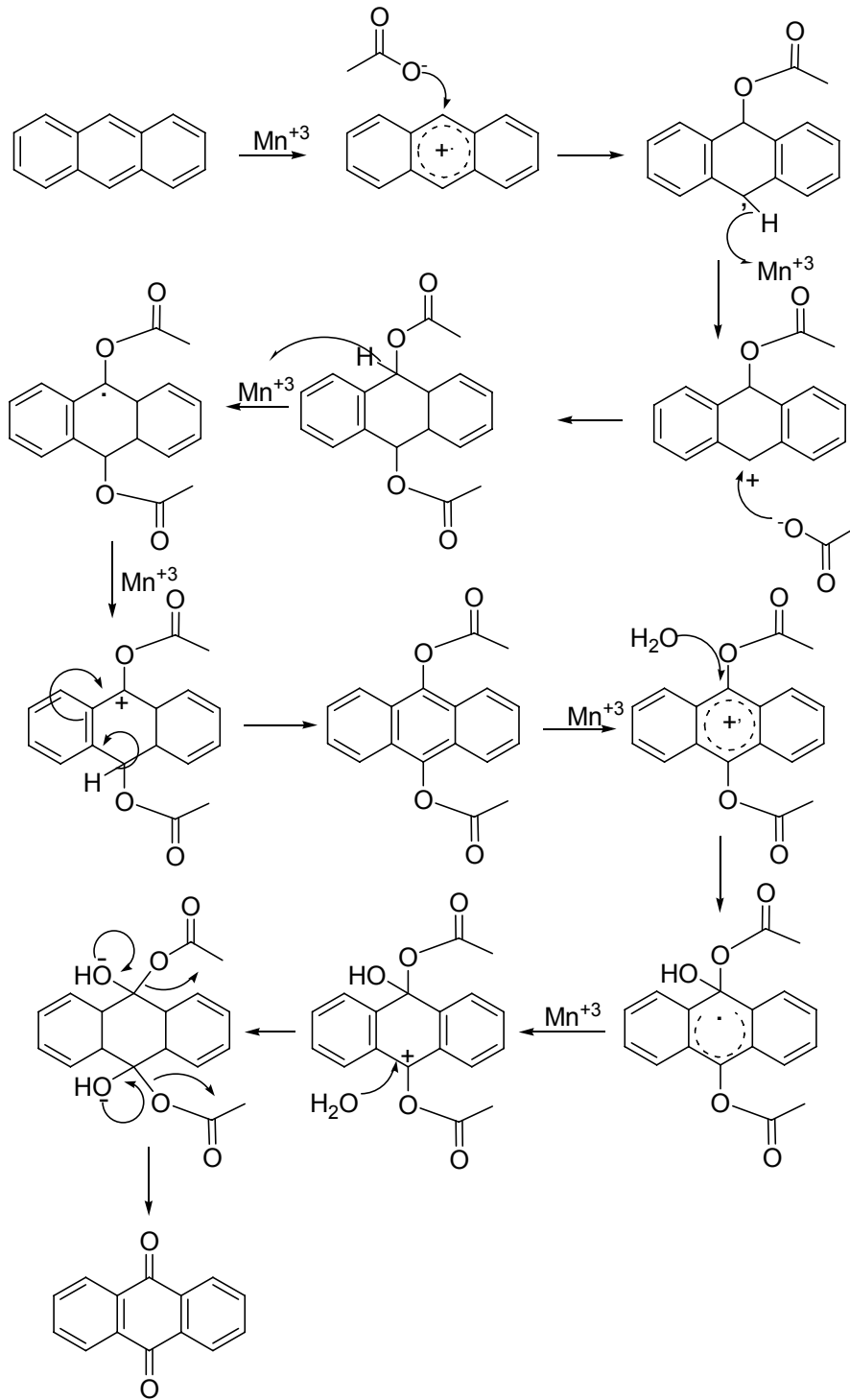
Şekil 4.1 A1 Bileşiğinin ortep yapısı

A2 ürünün molekülü ise **A1** molekülünden ortamda bulunan asetat anyonunun bir proton koparmasıyla gerçekleşmiş olabilir (**Şema 74**).



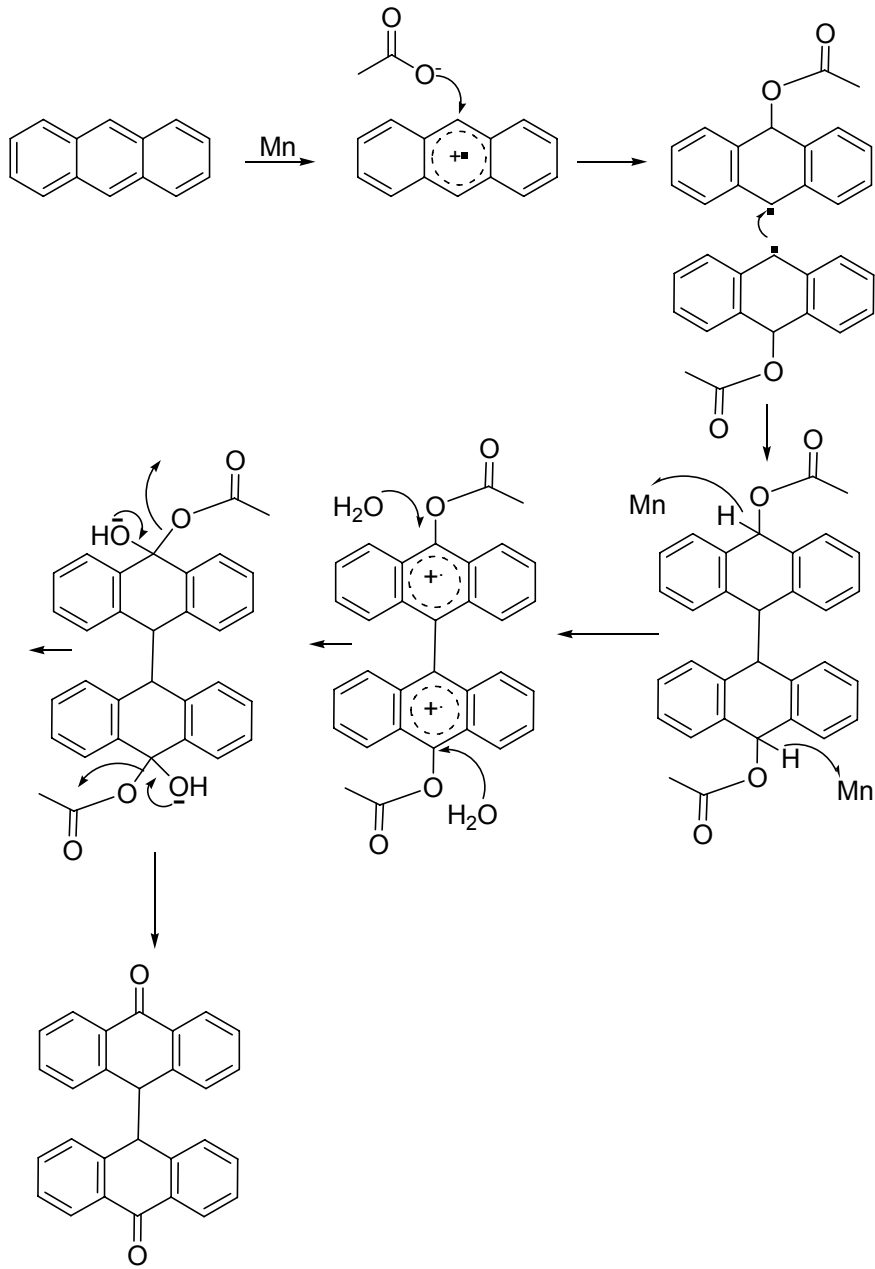
Şema 74

A3 molekülünün oluşumu ise antrasenin direkt $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ ile etkileşmesi sonucu olduğunu düşünüyoruz (**Şema 75**).



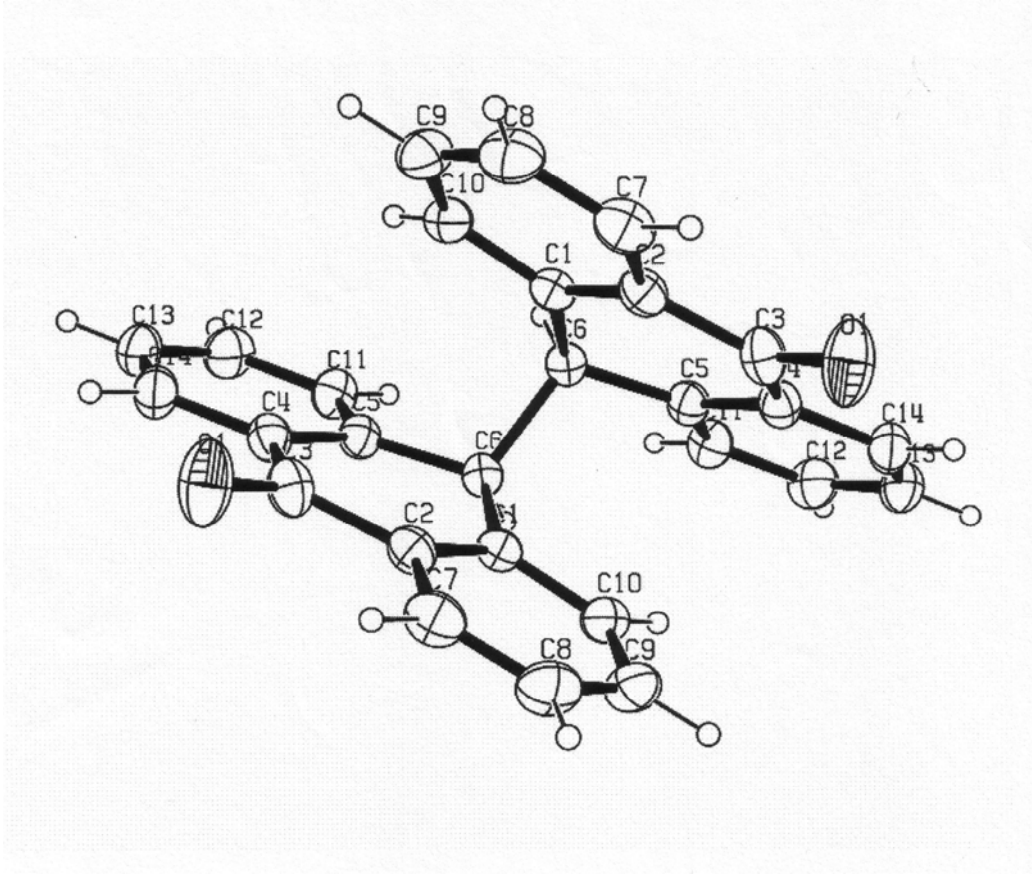
Şema 75

A4 molekülünün oluşumu ise antrasenin doğrudan mangan(III)asetat ile etkileşmesi sonucu olduğunu düşünüyoruz (Şema76).



Şema 76

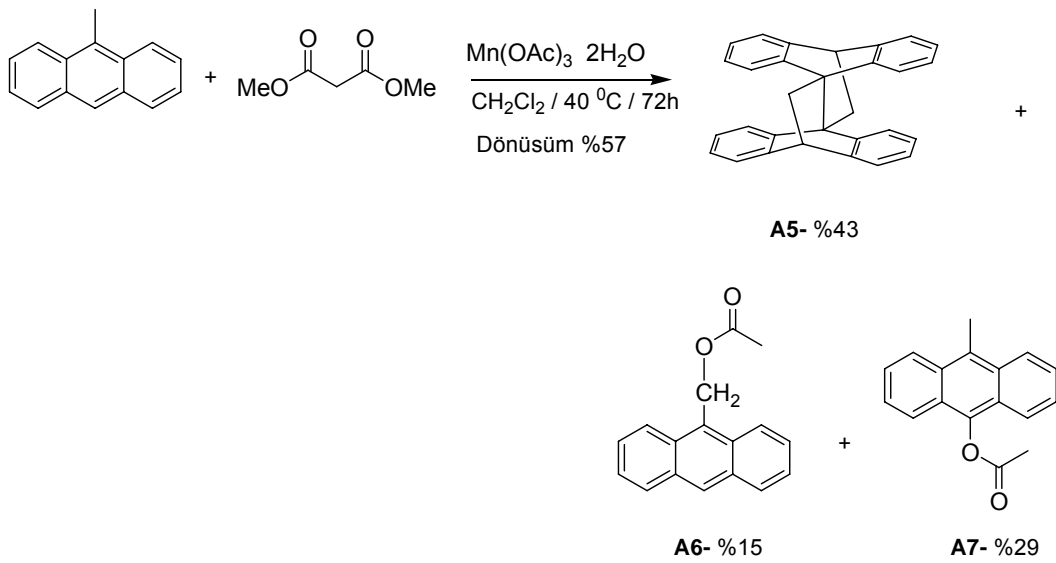
Diğer taraftan bu reaksiyonun CAN katalizörlüğünde yapıldığı zaman **A1** ve **A2** nolu bileşikler gözlenmedi. **A3** ve **A4** bileşiğinin yanında yüzde 44 oranında **A8** bileşiği ele geçti. **A4** bileşiğinin X-ray analizi ile aydınlatılmıştır ve ortep yapısı Şekil 4.2 de verilmiştir.



Şekil 4.2 A4 Bileşiğinin ortep yapısı

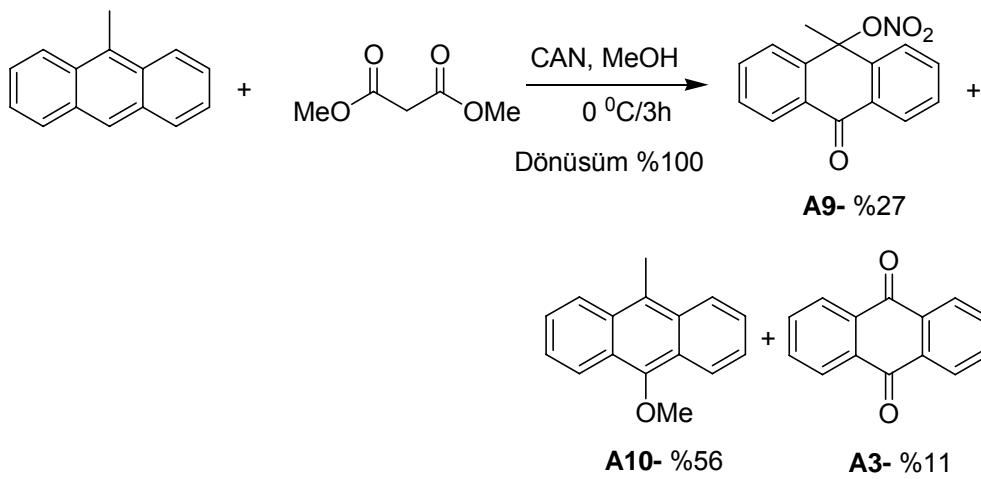
4.5. Metil Antrasen Malonatesteri Reaksiyonları

Metil antrasen ile malonat esteri, $Mn(OAc)_3$ varlığında reaksiyonu denendiğinde metil antrasenin kendi arasında bir kenetlenme reaksiyonu verdiği ve asetat katılma ürünlerinin ele geçtiği gözlenmektedir (Şema 77).



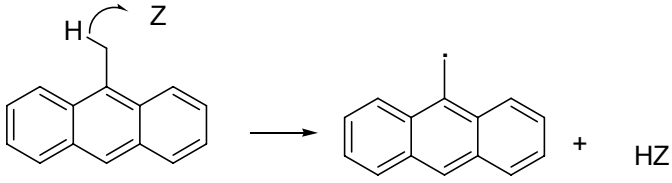
Şema 77

Aynı reaksiyon CAN varlığında yapıldığı zaman ise kenetlenme ürünlerinin tersine daha çok oksidasyon ürünleri gözlenmiştir (Şema 78).



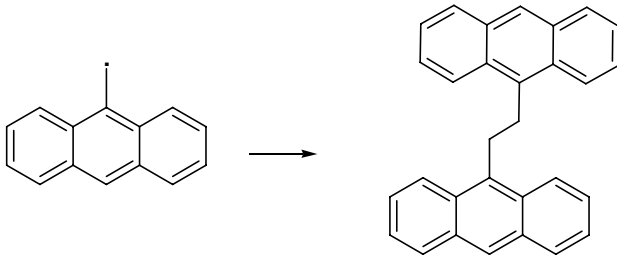
Şema 78

Metil Antrasenin literatürdeki radikalik reaksiyonları incelendiğinde radikal ara ürünün önce metil üzerinde olduğu belirlenmiştir (Şema 79).



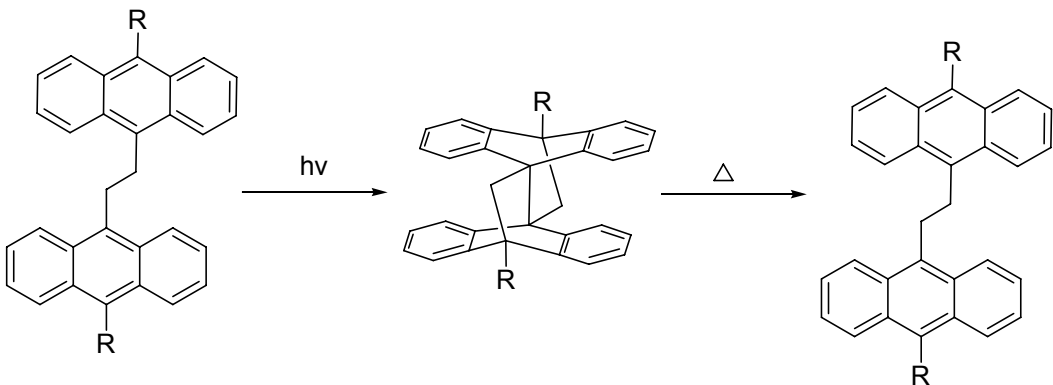
Şema 79

Gary ve grubu tarafından belirlenen bu radikal ara ürün kendi arasında çok rahat bir kenetlenme reaksiyonu verebilir[75]. Belirlediğimiz A5 nolu bileşik önce böyle bir kenetlenme vermiş olabilir (Şema 80).



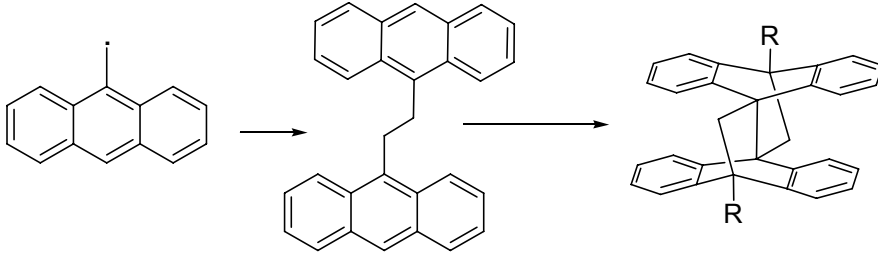
Şema 80

Oluşan bu kenetlenme ürünü üzerinde G. Felix, detaylı bir çalışma yapmış, ısı ve ışık ile bu moküllerin dönüşümlerini belirlemiş ve ışık ortamında fotodimer ürünleri elde edilmiştir (Şema 81)[76].



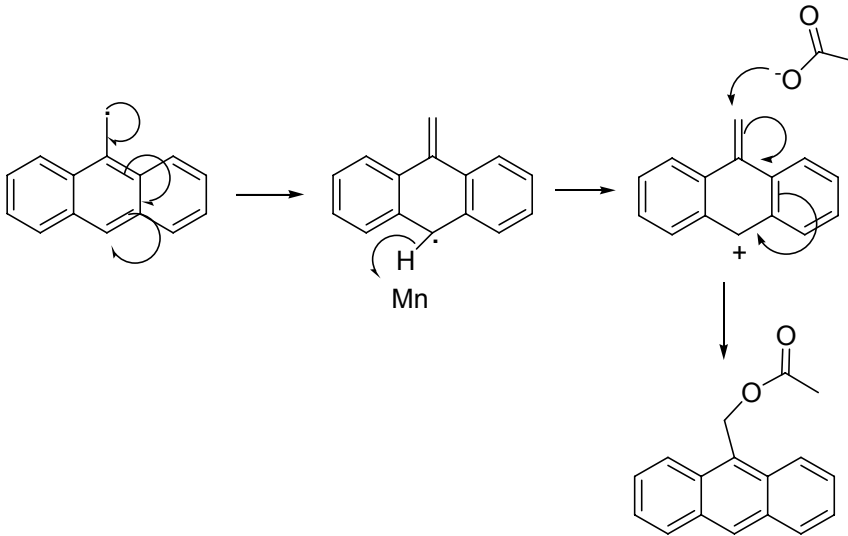
Şema 81

Bu literatürler ışığında bizim ürünümüzünde metil antrasen molekülünde önce metil üzerinde bir radikal ara ürün, daha sonra bir kenetlenme ve bir düzenlenme ile **A5** molekülü oluştuğunu düşünüyoruz (Şema 82).



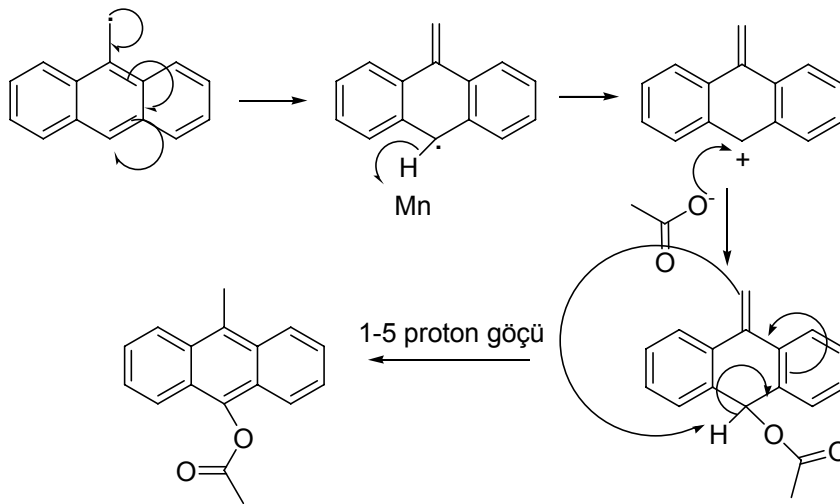
Şema 82

A6 molekülünün eldesi, radikal metil antrasenin ikinci elektron kaybetmesi ile karbokatyona dönüştüğü ve daha sonra nükleofilik bir katılma ile oluştuğunu düşünüyoruz (Şema 83).



Şema 83

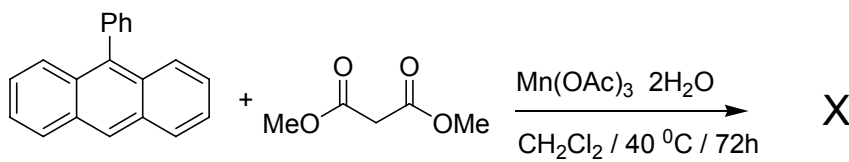
A7 molekülünün sentezinde ise önce bir katılma ve daha sonra 1,5 hidrojen kaymasıyla oluşmuş olabilir.



Şema 84

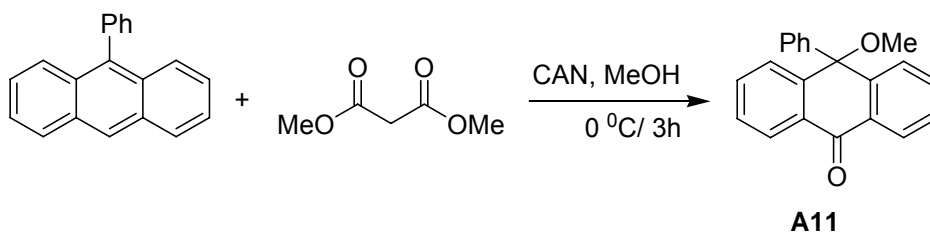
4.6. Fenil Antrasen Malonat Esteri Reaksiyonları

Fenil antrasenin, malonat esterini ile mangan asetat varlığında reaksiyona girmediği belirlenmiştir.



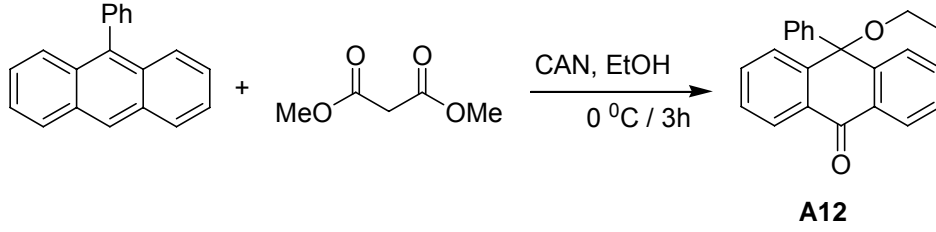
Şema 85

Fenil antrasen, CAN varlığında malonat esterini ile yapılan reaksiyonda malonat esterinin katılmadığı sadece ortamda bulunan çözücü olan etanol antrasen halkasına katılarak **A11** bileşiği sentezlendi.



Şema 86

CAN varlığında diğer çözücülerin katılıp katılmayacağından emin olmak için çözücü olarak etanol kullanıldığında antrasen halkasına etanol katılarak **A12** bileşiği elde edildi.



Şema 87

KAYNAKLAR

- [1] (a) JULIA, M., Free-radical Cyclizations, *Acc. Chem. Res.* 4, 386, 1971. (b) WILLING, C., Some Properties of Radical Reactions Important in Synthesis, *Tetrahedron*, 41, 3887, 1985. (c) BECKWITH, A. L. J., Regio-Selectivity and Stereo-Selectivity in Radical Reactions, *Tetrahedron*, 37, 3073, 1981. (d) FOSSEY, J., LEFORT, D., SORBA, J., Free Radicals in Organic Chemistry, *Mason: Paris*, 1995.
- [2] SNIDER, B.B., Manganese(III)-Based Oxidative Free-Radical Cyclizations, *Chem. Rev.* 96, 339, 1996.
- [3] CURAN, D., MORGAN, T., SCWARTZ, C., SNIDER, B.B., DOMBOROSKI, M., Haloacetoacetates Give the Same Cyclic Radicals, *J. Am. Chem. Soc.*, 113; 6607, 1991.
- [4] (a) DE KLEIN, W.J., In Organic Syntheses by Oxidation with Metal Compounds; MIJS, W.J. DE JONGE, C. R. H. I. Eds.; *Plenum Press*, New York, 261, 1986 (b) SHELDON, R.A., KOICHI, J.K., Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds, *Academic Press*, New York, 1981. (c) Burke, S.D., Danheiser, R.L. Eds, Handbook of Reagents for Organic Synthesis, Oxidizing and Reducing Agents; *Wilwy*, Chichester, 1999.
- [5] (a) HEIBA, E.I., DESSAU, R.M., KOEHL, W.J., Oxidation by Metal Salts. IV. A New Method for The Preparation of .Gamma.-Lactones by The Reaction of Manganic Acetate With Olefins, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 5905, 1968. (b) DESSAU, R.M., HEIBA, E.I., Oxidation by Metal Salts. XII. Novel One-Step Synthesis of 1,4-diketones, *J. Org. Chem.* 39, 3457, 1974. (c) BUSH, J.B., JR. FINKBENIER, H., Oxidation Reactions of Manganese(III)acetate. II. Formation of .Gamma.-Lactones from Olefins and Acetic Acid, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 5903, 1968.
- [6] FRISTAD, W., PETERSON, J., ERNST, A., Manganese(III) .Gamma.-Lactone Annulation with Substituted Acids, *J. Org. Chem*, 50, 3143, 1985.
- [7] (a) GARDRAT, C., A Synthesis of Norbisabolide via a Synthon Prepared by a Free Radical Reaction, *Synth. Commun.*, 14, 1191, 1984. (b) BREUILLES, P.; UGUEN, D., A Straightforward Synthesis of Pyrenophorin, *Tetrahedron Lett.* 25, 5759, 1984.

- [8] (a) COREY, E. J., KANG, M.C., A New and General Synthesis of Polycyclic γ -Lactones by Double Annulation, *J. Am. Chem. Soc.* 106, 5384, 1984. (b) SNIDER, B. B., MOHAN, A., KATES, S. A., Manganese(III)-based Oxidative Free-Radical Cyclization. Synthesis of (+-)-podocarpic Acid, *J. Org. Chem.* 50, 3659, 1985. (c) SNIDER, B. B., ZANG, Q., Synthesis of (+-)-okicenone and (+-)-aloesaponol III, *J. Org. Chem.* 58, 3185, 1993. (d) SNIDER, B. B., MCCARTHY, B. A., Ligand, Solvent and Deuterium Isotope Effects in Mn(III)-based Oxidative Free-radical Cyclizations, *J. Org. Chem.* 58, 6217, 1993. (e) SNIDER, B. B., MERRITT, J. E., DOMBROSKI, M. A., BUCKMAN, B. O., Solvent Effects on Manganese(III)-based Oxidative Free-radical Cyclizations: Ethanol and Acetic Acid, *J. Org. Chem.* 56, 5544, 1991. (f) ZHANG, Q., MOHAN, R. M., COOK, L., KAZANIS, S., PEISACH, D., FOXMAN, B. M., SNIDER, B. B., O'NEIL, S., Formal Synthesis of (\pm)-upal. Oxidative Free-radical Cyclization of Unsaturated 1,3-cyclohexanediones, *Tetrahedron* 51, 12983, 1995. (g) PEISACH, D., FOXMAN, B.M.; SNIDER, B.B., Asymmetric Induction in Manganese(III)-based Oxidative Free-radical Cyclizations of Phenylmethyl Acetoacetates and 2,5-dimethylpyrrolidine Acetoacetamides, *J. Org. Chem.*, 58, 7640, 1993. (h) Vo. N. H.; SNIDER, B.B., Total Synthesis of (-)-silphiperfol-6-ene and (-)-methyl Cantabradienate, *J. Org. Chem.*, 59, 5419, 1994.
- [9] (a) ZORETIC, P. A., SHEN, Z., WANG, M., RIBERIO, A. A., A Biomimetic-like Radical Approach to Furanoditerpenes, *Tetrahedron Lett.* 36, 2925, 1995. (b) ZORETIC, P. A., ZHANG, Y., RIBERIO, A. A., Spongian Furanoditerpenes: An Intramolecular Radical Approach, *Tetrahedron Lett.* 36, 2929, 1995. (c) WHITE, J. D., SOMERS, T. C., YAGER, K. M., Synthesis of Dihydropallescensin D Via Manganese(III) Mediated Cyclization of an Olefinic β -keto Ester, *Tetrahedron Lett.*, 31, 59, 1990. (d) SHISHIDO, K., GOTO, K., TSUDA, A., TAKAISHI, Y., SHIBUYA, M., Diastereoselective Total Syntheses of (\pm)-triptoquinone B and C, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 9, 793, 1993. (e) OKURO, K., ALPER, H., Intramolecular and Intermolecular Mn(III)-induced Carbon Monoxide Trapping Reactions of Alkynes with Malonate and Cyano Ester Units, *J. Org. Chem.*, 61, 5312, 1996.
- [10] TATEGAMI, S., YAMADA, T., NISHIO, H., KROP, J. D., KUROSAWA, K., Formation of 1,2-dioxacyclohexanes by The Reaction of Alkenes with Tris(2,4-pentanedionato)manganese(III) or with β -ketocarbonyl Compounds in The Presence of manganese(III)acetate, *Tetrahedron Lett.* 31, 6371, 1990.
- [11] IWASAVA, N., HAYAKAWA, S., FUNAHASHI, M., ISOBE, K., NARASAKA, K., Generation of β -Carbonyl Radicals from Cyclopropanol Derivatives by the Oxidation with Manganese(III) 2-Pyridinecarboxylate and Their Reactions with Electron-Rich and -Deficient Olefins, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 66, 819, 1993.
- [12] SILVIA A., RICHERT, PAUL K. S., Ligand-centered Oxidation of Manganese(II) Complexes, *Inorg. Chem.*, 27, 1814, 1988.

- [13] (a) SMITH, G. F., SULLIVAN, V. R. AND FRANK, G., Hexanitrate Ammonium Cerate As a Proposed Reference Standard in Oxidimetry, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 8, 449, 1936 (b) DINCTURK S, RIDD J.H., Reactions of Cerium(IV) ammonium Nitrate with Aromatic Compounds in Acetonitrile. Part 1. The Mechanism of Side-chain Substitution, *J. Chem. Perkin Trans II*, 8, 961, 1982.
- [14] HEIBA, E.I., DESSAU, R.M., Oxidation by Metal Salts. X. One-step Synthesis of .Gamma.-Lactones from Olefins, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 7977, 1974.
- [15] BAAOCCHI E, RUZZICONI R., Synthesis of 3-acyl and 3-carboalkoxyfurans by the Ceric Ammonium Nitrate Promoted Addition of 1,3-dicarbonyl Compounds to Vinylic Acetates, *Synth Comm.*, 18, 1841, 1988.
- [16] NAIR V.I., MATHEW J, Facile Synthesis of Dihydrofurans by The Cerium(IV) ammonium Nitrate Mediated Oxidative Addition of 1,3-dicarbonyl Compounds to Cyclic and Acyclic Alkenes. Relative Superiority Over The Manganese(III) Acetate Mediated Process, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, 3, 187, 1995.
- [17] KAGAN H.B., NAMY J.L., Lanthanides in Organic Synthesis, *Tetrahedron*, 42, 6573, 1986.
- [18] KO. S, YAO, C.F, Ceric Ammonium Nitrate (CAN) Catalyzes The One-pot Synthesis of Polyhydroquinoline Via The Hantzsch Reaction, *Tetrahedron*, 62, 7293, 2006.
- [19] HWU J.R., KING K.U., Versatile Reagent Ceric Ammonium Nitrate in Modern Chemical Synthesis , *Current Science*, 81, 8, 2001.
- [21] KENDE, A., EBETINO F., Synthesis of The Spirocyclic Center of Fredericamycin a by Phenoxy-enoxy Radical Coupling, *Tetrahedron Lett.*, 26, 3063, 1985.
- [22] CITTERIO A., Oxidation of Malonic Acid Derivatives by Manganese(III)acetate. Aromatic Malonylation Reaction. Scope and Limitations, *J. Org. Chem.* 54, 2703, 1989.
- [23] BACIOCCHI, E., GIESSE, B., FARSHAI, H., ROZZICONI, R., Relative Rates for The Addition Reactions of The Malonyl Radical to Substituted Styrenes Induced by Cerium(IV) Ammonium Nitrate and Tributyltin Hydride. A Comparison, *J. Org. Chem.*, 55, 5688, 1990.
- [24] EVANS M., LORD R.C., Vibrational Spectra and Structure of the Tropilidene Molecule, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 1876, 1960.

- [25] (a) C. LA LAU DE RUYTER, H., Vibrational Spectra and Structure of The Cycloheptatriene Molecule, *Spectrosc. Acta*, 19, 1559, 1963; (b) PAULICK W., JUNG CH., KEMPKA U., SUEHNEL J., GUSTAV K.J., Interpretation of The Vibrational Spectra and Calculation of The Geometries of Cycloheptatriene, 7-D-Cycloheptatriene and Phenyl Substituted Cycloheptatrienes, *J. Mol. Struct.* 85, 235, 1981.
- [26] TRAETTEBERG, M., The Molecular Structure of 1,3,5-cycloheptatriene in The Vapor Phase as Determined by The Sector Electron Diffraction Method, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 4265, 1964.
- [27] BUTCHER S.S., Microwave Spectrum of 1,3,5- cycloheptatriene, *J.Chem.Phys.* 42, 1833, 1965.
- [28] DAVIS, R.E., TULINSKI, A., The Structure of Thujic Acid: 7,7 Dimethylcycloheptatriene-3-carboxylic Acid, *Tetrahedron Lett.*, 19, 839, 1962.
- [29] PEARSON W.H., MANS D.M., KAMPF J.W., Cycloadditions of 2-azaallyllithium Species with Conjugated Polyenes, *J. Org. Chem.*, 69, 1235, 2004.
- [30] MITSUNORI O., KAINUMA H., UCHIYAMA T., MIYATAKE R., KURODAS., Synthesis, Stability and Molecular Structure of Novel Hydrocarbon Cations Consist ing of a Tropylium Cation and Two Spiro[4.5]deca-2,4-dienes, *Tetrahedron*, 59, 2831, 2003.
- [31] DELLA PERLOGA, R., COMENSOLI E., GARLASCHELLI L., MANASSERO M., SANSONI M., STRUMOLO D., Rhodium Clusters Substituted by Cycloheptatrienyl Ligands: Synthesis and Solid-State Structure of $[\text{Rh}_{11}(\text{CO})_{14}(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}\eta^3\text{-}\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)_3]$, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2, 213, 2003.
- [32] HERBERHOLD, M., KOPPL, S., MİLİUS W., NATURFORSCH Z., Sandwich and Half-sandwich Complexes Derived from Pentamethylcyclopentadienyl Tetracarbonyl Vanadium, $\text{Cp}^*\text{V}(\text{CO})_4$, *B; Chem. Sci.* 54, 899, 1999.
- [33] BRAGA D., GRAPIONI F., SCACCIANONCE L., JOHNSON B. F. G., Cycloheptatriene: a New Versatile Co-ordination Ligand. Synthesis and Structural Characterization of $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{17}]$ Derivatives, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*; 1321,1998.
- [34] TRUST, T. J., BARTLETT, K. H., Antibacterial Activity of Tropilidine and Tropone , *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 8, 381, 1975.
- [35] KOHLER, E. P., TISHLER, M., POTTER, H., THOMSEN, H.T., The Preparation of Cyclic Ketones by Ring Enlargement, *J. Am. Chem. Soc.*, 61,1057, 1939.

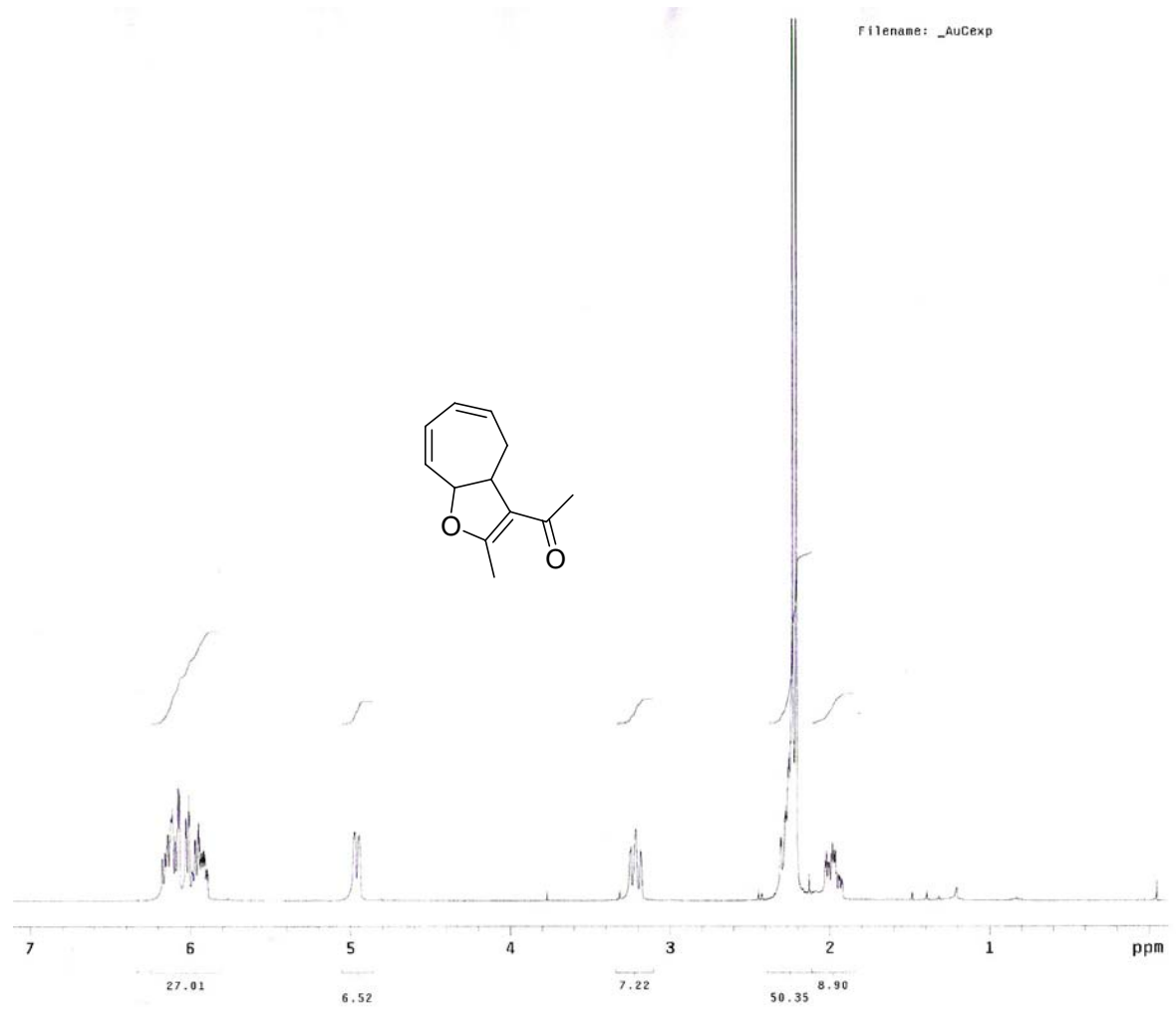
- [36] DOERING, W. V. E., KNOX, L. H., Synthesis of Tropolone, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 2305, 1950.
- [37] WINBERG, H.E., Notes- Synthesis of Cycloheptatriene, *J. Org. Chem.*, 24, 264, 1959.
- [38] NELSON N. A., FASSNACHT J. H., PIPER J. U., The Solvolysis of 1,4-dihydrobenzyl *p*-Toluenesulfonates, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 5009, 1959.
- [39] Pryanishnikova, M. A., Milvitskaya, E. M., Plate, A. F., Bull. Acad. Sci. U. S. S. R., 2178, 1960.
- [40] (a) HERNDON W. C., LOWRY L. L., Mechanism of the Pyrolysis of Bicyclo [2.2.1]heptadiene. Kinetics of the Bicyclo [2.2.1]heptadiene to Toluene Isomerization, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 1922, 1964. (b) B. C. Roquette, Canan. J. Chem., 42, 2134, 1964.
- [41] DOERING W. VON E., KNOX L. H., The Cycloheptatrienylium (Tropylium) Ion, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 3203, 1954.
- [42] GESKE D. H., Electrooxidation of Tropilidene to Tropylium Ion, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 4145, 1959.
- [43] HARMON K. M., HARMON A. B., Carbonium Ion Salts. I. Tropenium and Trityl Bromoborates, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 865, 1961.
- [44] MARTIN D. H., WILLIAMS F., A Radiation-Induced Preparation of Tropylium Bromide, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 1014, 1963.
- [45] DOERING W. VON E., KNOX L. H., Reactions of the Cycloheptatrienylium (Tropylium) Ion, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 352, 1957.
- [46] DOERING, W., VON E., KNOX, L. H., Tropolone, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 828, 1951.
- [47] HALPER, W. M., GAERTNER, G., SWIFT, E. W., POLLARD, G. E., Triethanolamine Borate, Epoxy Resin Catalyst Choice Based on Reaction Mechanisms, *Ind. Eng. Chem.* 50, 1131, 1958.
- [48] WOODS, W. G., Notes - Mechanism of the Thermal Isomerization of Bicyclo[2,2,1]heptadiene, *J. Org. Chem.* 23, 110, 1958.
- [49] DAUBEN W. G., CARGILL R. L. L., Photochemical Transformations-VI: Isomerization of Cycloheptadiene and Cycloheptatriene, *Tetrahedron*, 12, 186, 1961.

- [50] HARRISON A. G., HONNEN L. R., DAUBEN H. J., LOSSING JR., F. P., Free Radicals by Mass Spectrometry. XX. Ionization Potentials of Cyclopentadienyl and Cycloheptatrienyl Radicals, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 5593, 1960.
- [51] Ciganek E., The Direct Observation of a Norcaradiene-Cycloheptatriene Equilibrium, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 1149, 1965.
- [52] BERSON J. A., WILLCOTT M. R., New Thermal Rearrangements of Tropilidenes, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 2751, 1965.
- [53] KLUMP K. N., CHESICK J. P., The Thermal Isomerization of Tropilidene, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 130, 1963.
- [54] SCHULMAN J. M., DISCH R. L., SABIO M. L., Energetics of Valence Isomerization in Seven-membered Rings. Cycloheptatriene-norcaradiene and Related Rearrangements, *J. Am. Chem. Soc.* 106, 7696, 1984.
- [55] JARZECKI A. A., GAJEWSKI J., DAVIDSON E. R., Thermal Rearrangements of Norcaradiene, *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 6928, 1999.
- [56] RYLANDER P. N., MEYERSON S., GRUBB H. M., Organic Ions in the Gas Phase. II. The Tropylium Ion, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 842, 1957.
- [57] (a) RINEHART K. L., BUCHHOLZ JR. A. C., VAN LEAR G. E., CANTRILL H. L., A Randomly Labeled Tropylium Ion in The Mass Spectrum of Toluene- α -1- $^{13}\text{C}_2$, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 2983, 1968. (b) SIEGEL, A. S., Rearrangement Ions. III. Tropylium Ion in The Mass Spectrum of Toluene-2,6- $^{13}\text{C}_2$, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 5277, 1970. (c) SIEGEL A. S., Rearrangement Ions. V. The C_7H_7^+ Ion in The Mass Spectrum of Tropylium-1,4- $^{13}\text{C}_2$ Iodide, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 1251, 1974.
- [58] (a) SHEN J., DUNBAR R. C., OLAH G. A., Gas Phase Benzyl Cations From Toluene Precursors, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 6227, 1974. (b) DUNBAR R. C., Nature of The C_7H_7^+ Ions from Toluene Parent Ion Photodissociation, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 1382, 1975.
- [59] MCLAFFERTY F. W., WINKLER J., Metastable Ion Characteristics. XXXI. Gaseous Tropylium, Benzyl, Toly. and Norbornadienyl Cations, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 5182, 1974.
- [60] DAVIDSON R. A., SKELL P. S., Carbon Scrambling in Cyclopentadienyl, Norbornadienyl, and Cycloheptatrienyl Cations Produced by Electron Impact, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 6843, 1973.
- [61] MEYER F., HARRISON A. G., Organic Ions in the Gas Phase. V. C_6H^+ Ion from Toluene, *J. Chem. Phys.*, 27, 1116, 1957.

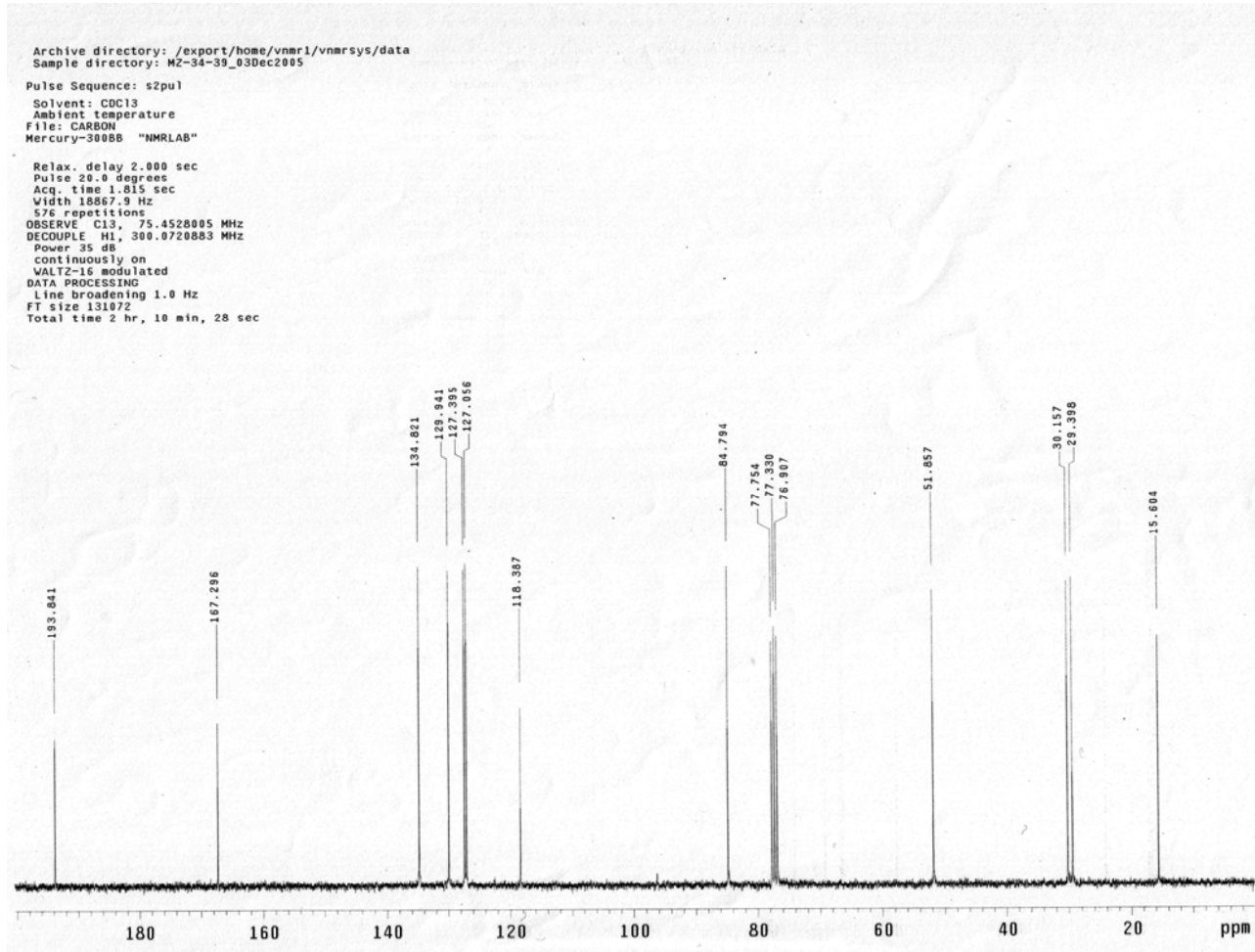
- [62] VENEMA A., NIBBERING N. M. M., TH. J. DE BOER, Mass Spectrometry of Cycloheptatriene Derivatives - II: Ring Contraction of The Molecular Ion of 7-Cyanocycloheptatriene. Participation of Ring Carbon in The Loss of HCN (or HNC) (p 675-680, *Org. Mass Spectrom.*, 6, 675, 1972.
- [63] (a) HOWE I., MCLAFFERTY F. W., Metastable ion characteristics. XVII. Unimolecular Decomposition of Toluene and Cycloheptatriene Molecular Ions. Variation of The Degree of Scrambling and Isotope Effect With Internal Energy, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 99, 1971; (b) LEVSEN K., BECKEY H. D., Hydrogen Scrambling as a Function of The Decomposition Time in Benzoic Acid and Toluene: A Field Ionization Study, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, 14, 45, 1974.
- [64] GRUBB H. M., MEYERSON S., Mass spectrometry of organic ions, McLafferty F. W., Ed., *Academic Press, New York, N. Y., Chapter 10*, 1963.
- [65] LIFSHITZ CH., Tropylium Ion Formation from Toluene: Solution of an Old Problem in Organic Mass Spectrometry, *Acc. Chem. Res.*, 27, 138, 1994.
- [66] GRUETZMACHER H-F., HARTING N., A Ring Walk of Methylene Groups in Toluene Radical Cations. an Extension of The Toluene- cycloheptatriene Rearrangement of Aromatic Radical Cations. Theory and Experiment, *Eur. J. Mass Spectrom.*, 9, 327, 2003.
- [67] ABEL E. W., BENNETT M. A., BURTON R., WILKINSON G., Transition-Metal Complexes of Seven-Membered Ring Systems. Part I. The Cycloheptatriene-Metal Complexes And Related Compounds, *J. Chem. Soc.* 4559, 1958.
- [68] DUNITZ J. D., PAULING P., Struktur des Cycloheptatrien-molybdän-tricarbonyls, $C_7H_8Mo(CO)_3$, *Helv. Chim. Acta*, 43, 2188, 1960.
- [69] DAUBEN H. J., HONNEN L. R., π -Tropenium-molybdenum-tricarbonyl Fluoroborate, *J. Am. Chem. Soc.* 80, 5570, 1958.
- [70] JUPPE G., WOLF A. P., Die Chromsäure-Oxydation von Cycloheptatrien, *Chem. Ber.*, 94, 2328, 1961.
- [71] YOUNG, L.B., PhD. Cerium(IV) Oxidation of Organic Compounds :-I. Benzyl and Related Alcohols : II. Cycloheptatriene, *dissertation Iowa State Universty*, 68-10, 491, 1968.
- [72] DOERING W. VON E., LAWRENCE KNOX H., Synthesis of Substituted Tropolones, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 297, 1953.
- [73] ABBASOĞLU R., MENZEK A., BALCI M., Theoretical Studies on the Configurations of Benzhomobarrelene Derivatives, *Türk. J. Chem.* 22, 201, 1998.

- [74] ÇALIŞKAN R., PEKEL T., WATSON W. H., BALCI M., Unusual Oxidative Free-Radical Additions of 1,3-Dicarbonyl Compounds to Benzonorbornadiene and Oxabenzonorbornadiene, *Tetrahedron Lett.*, 46, 6227, 2005.
- [75] NOLAN, G. S., GLEICHER, G. J., SCHATZ B., AND CORDOVA, R., Substituent Effects in Hydrogen Abstraction from 10- Substituted-9-methylantracenes. Correspondence with Ring Substitution *J. Org. Chem.* 45, 444, 1980.
- [76] FELIX G., LAPOUYADE R., CASTELLAN A., Lepidopterene' and its Dimethyl derivative; Formation of Three Σ Bonds Through Formal $5\pi_s + 5\pi_s$ Thermal Cycloaddition, *Tetrahedron Lett.* 6, 409, 1975.

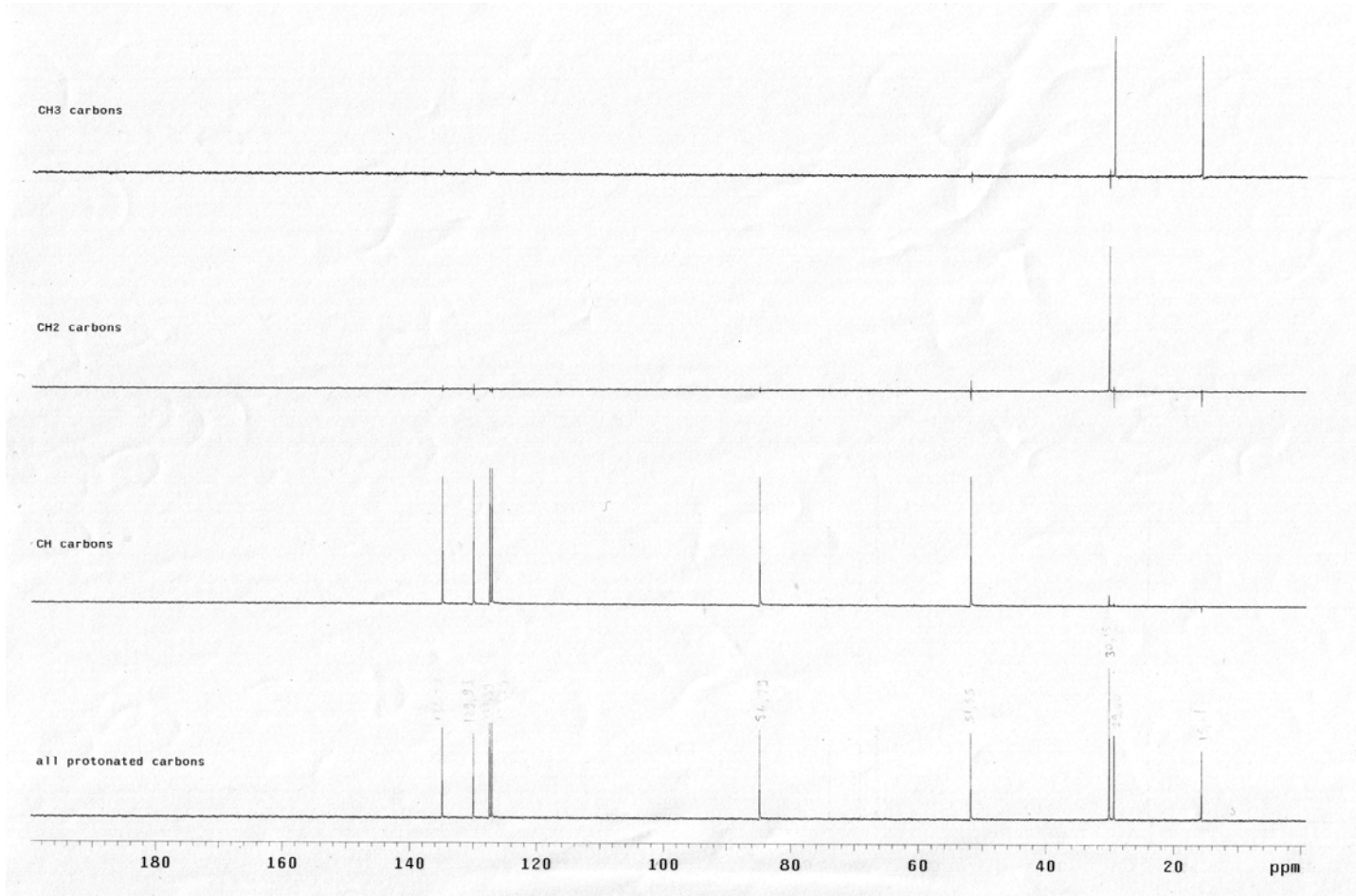
EKLER



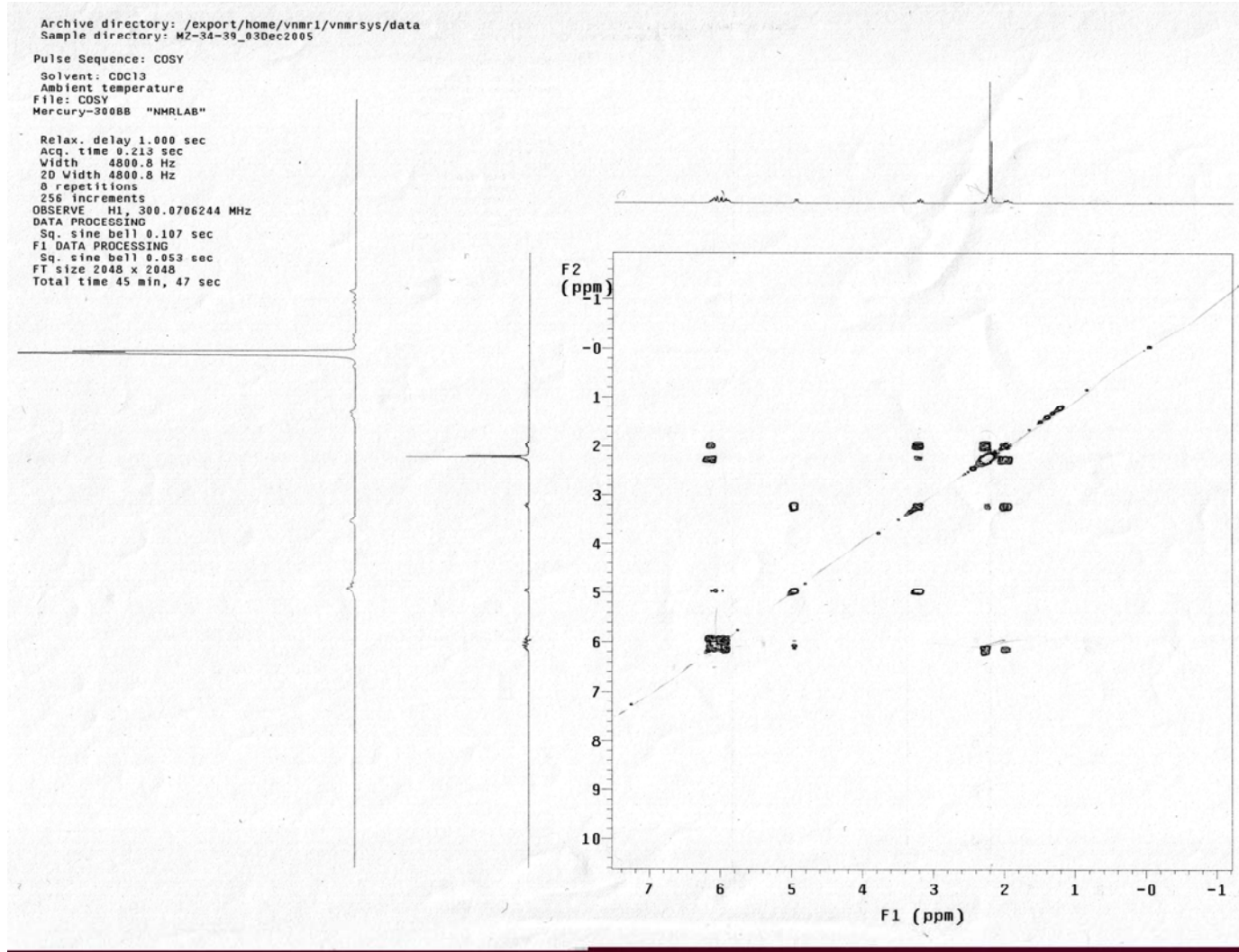
Ek Şekil 1. (S1) Bileşiğinin 300 MHz ¹H-NMR spektrumu



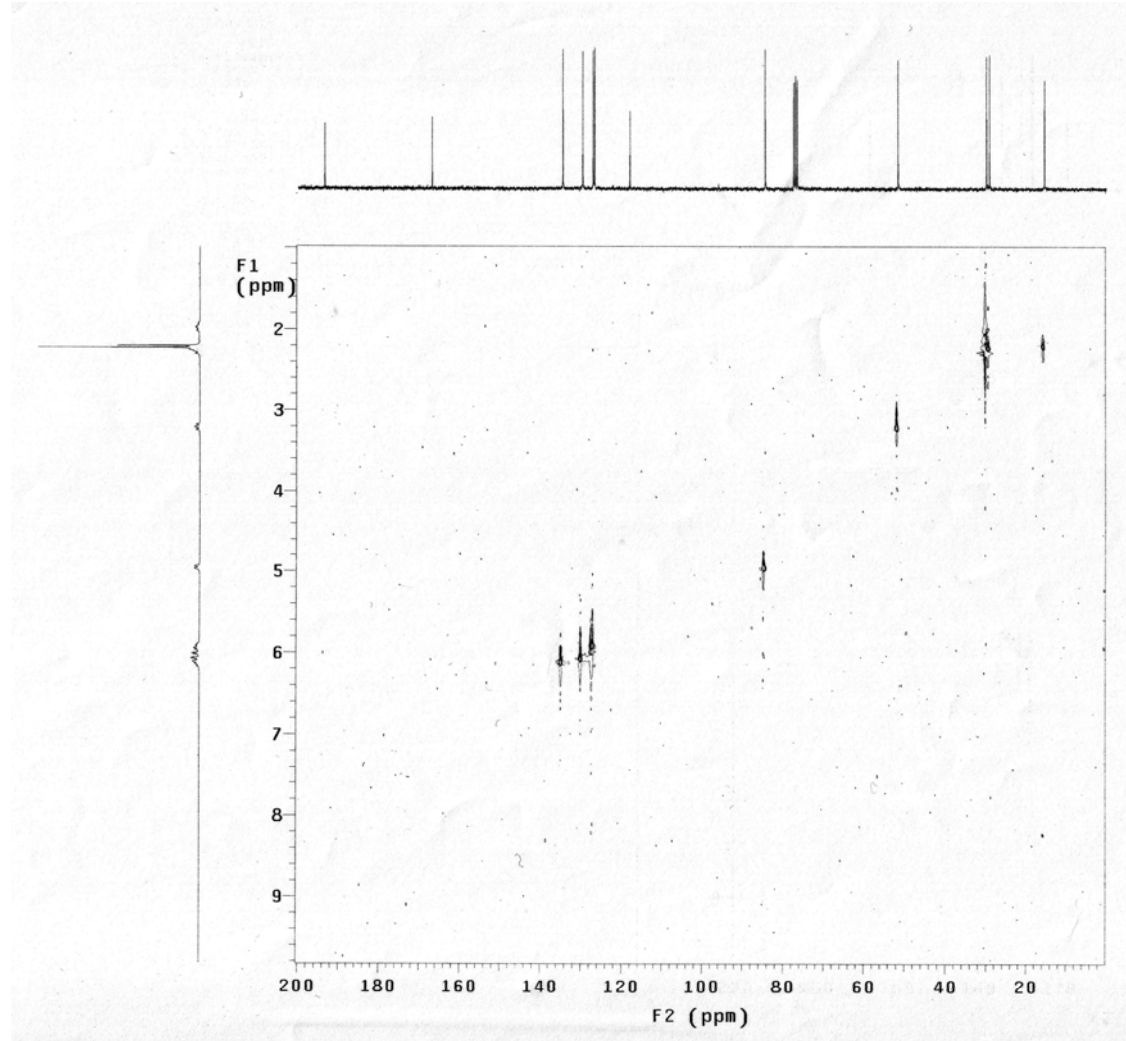
Ek Şekil 2. S1 75 MHz ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl₃)



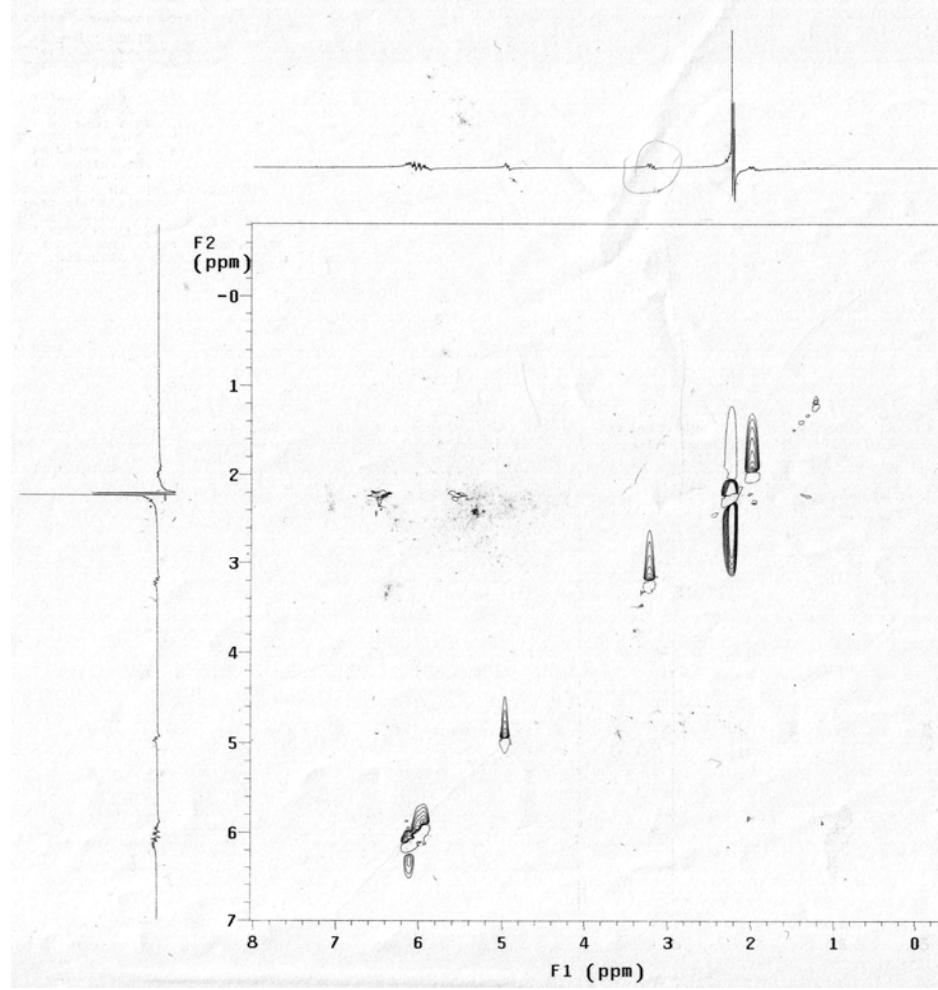
Ek Şekil 3. S1 Bileşiğinin 75 MHz ^{13}C -DEPT spektrumu (CDCl_3)



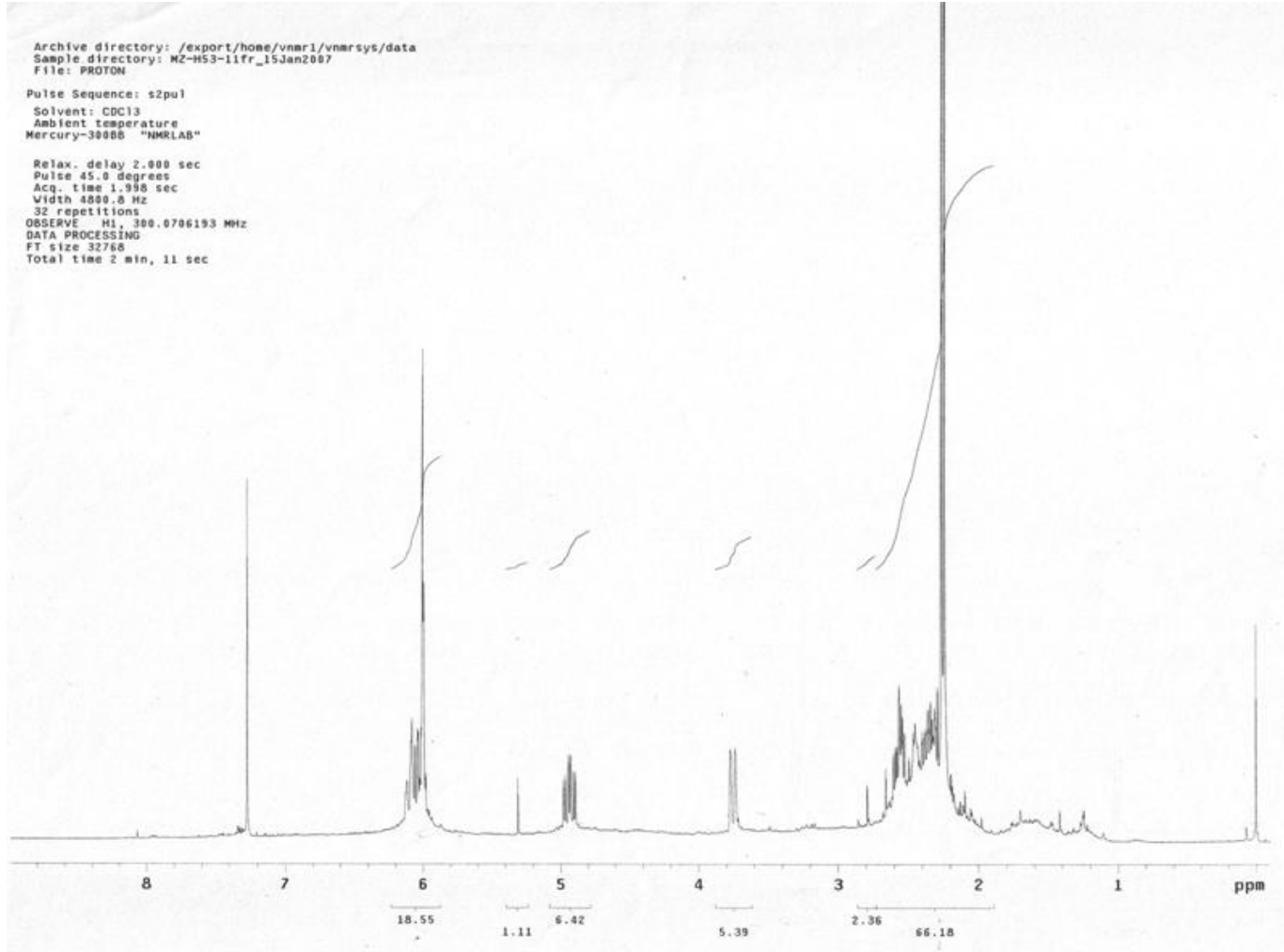
Ek Şekil 4. S1 Bileşğinin 300 MHz COSY spektrumu



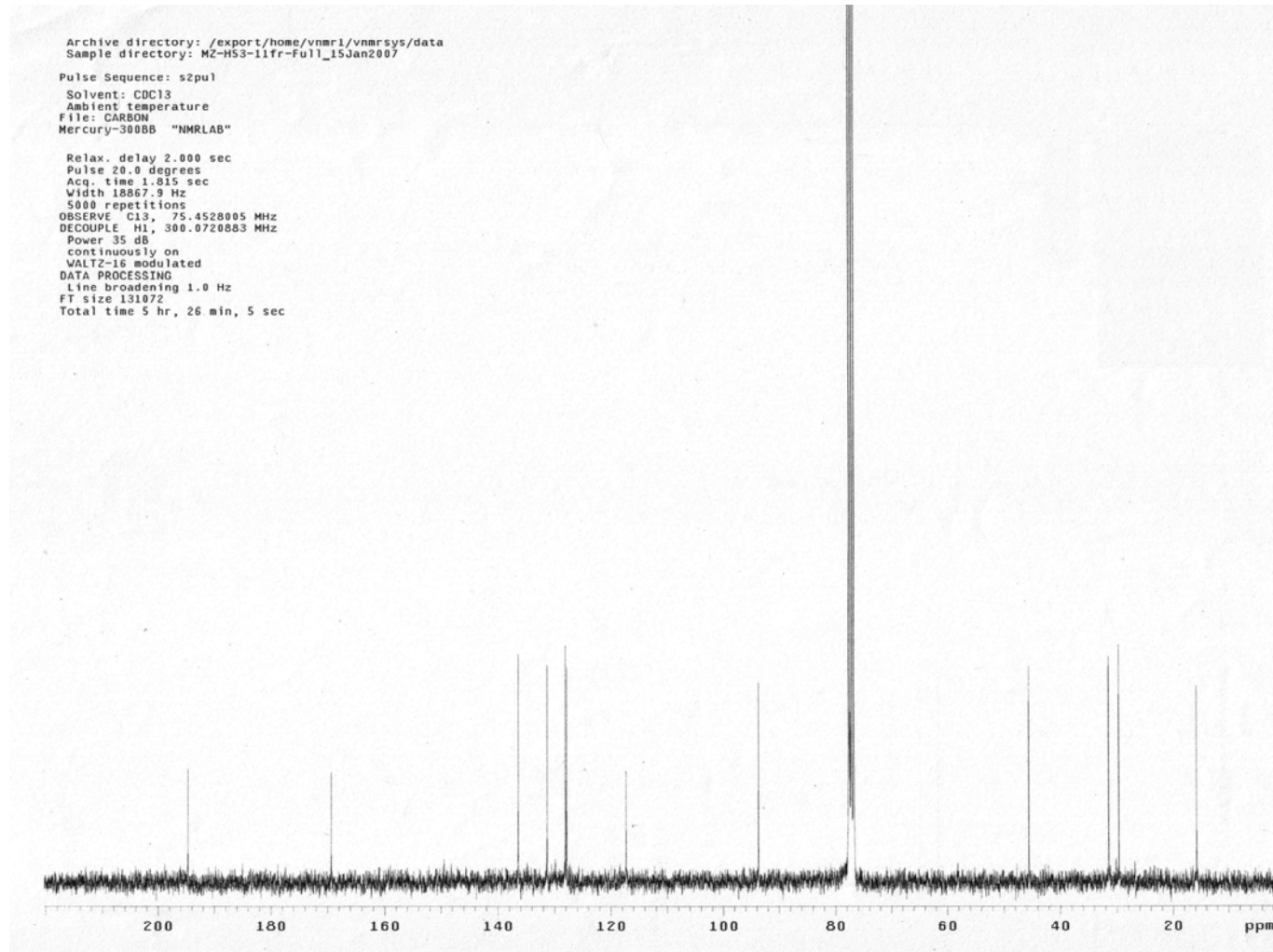
Ek Şekil 5. S1 Bileşğinin 300 MHz HETCOR spektrumu



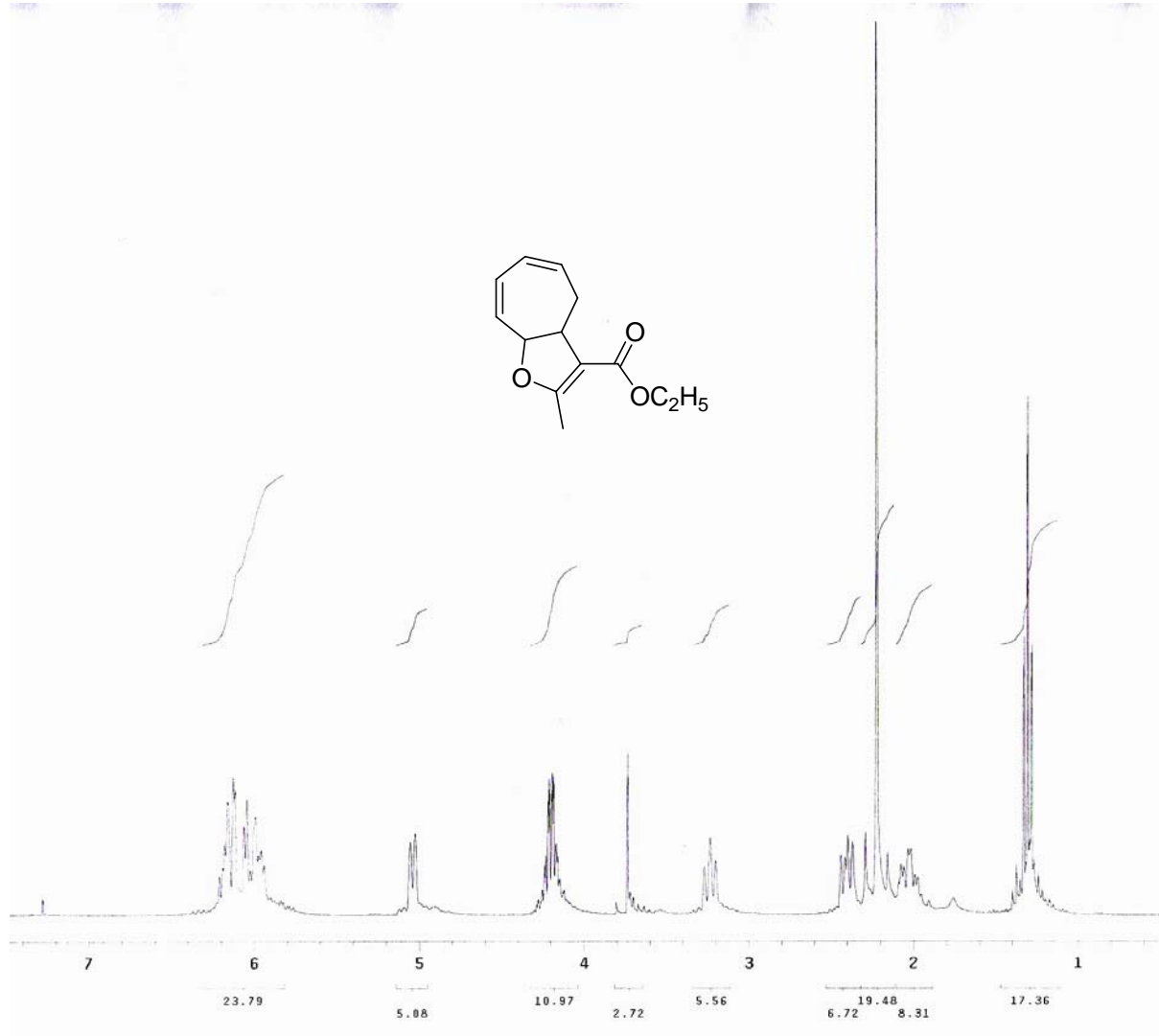
Ek Şekil 6. S1 Bileşiğinin 300 MHz NOESY spektrumu



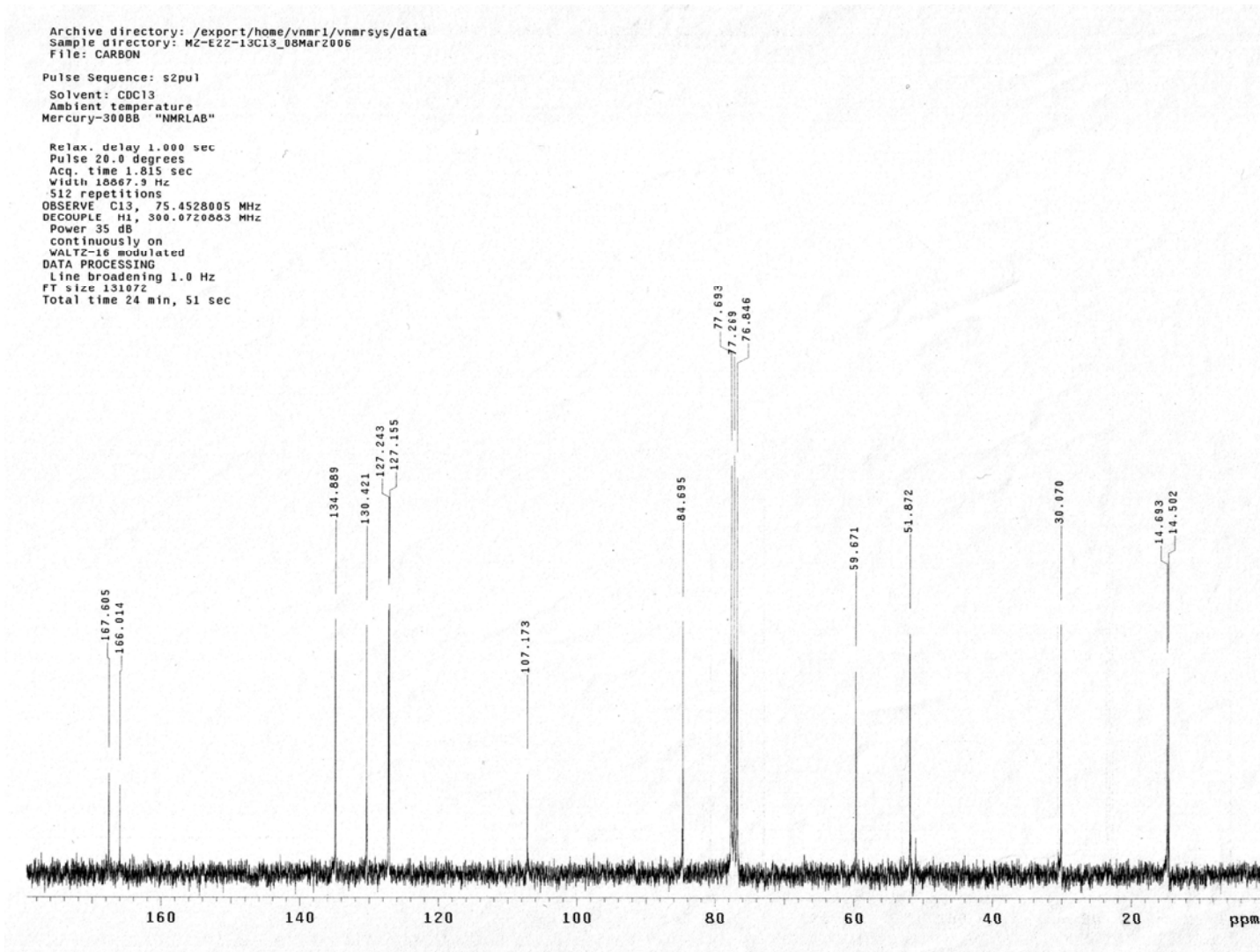
Ek Şekil 7. S2 Bileşğinin 300 MHz ¹H-NMR spektrumu



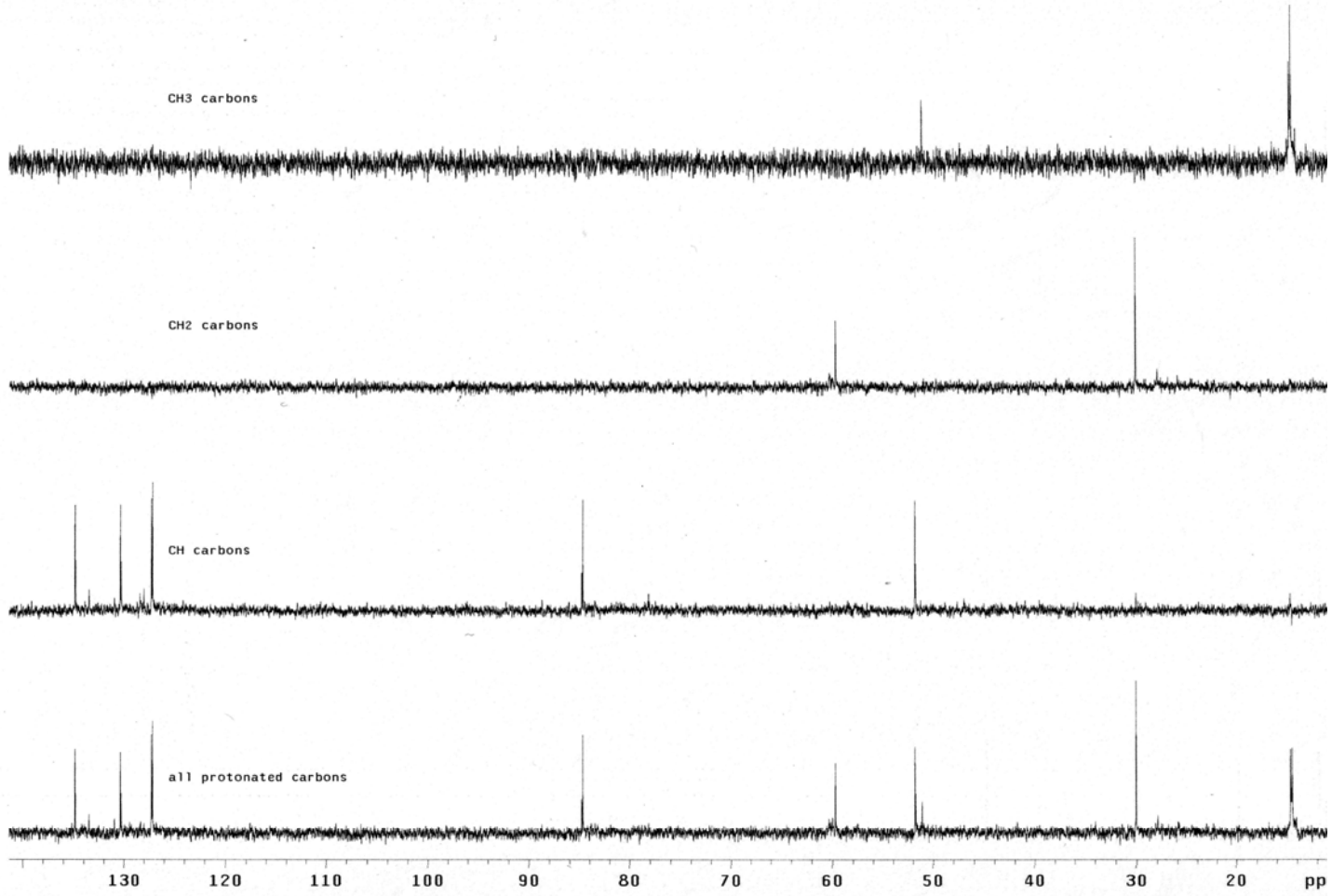
Ek Şekil 8. S2 75 MHz ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl₃)



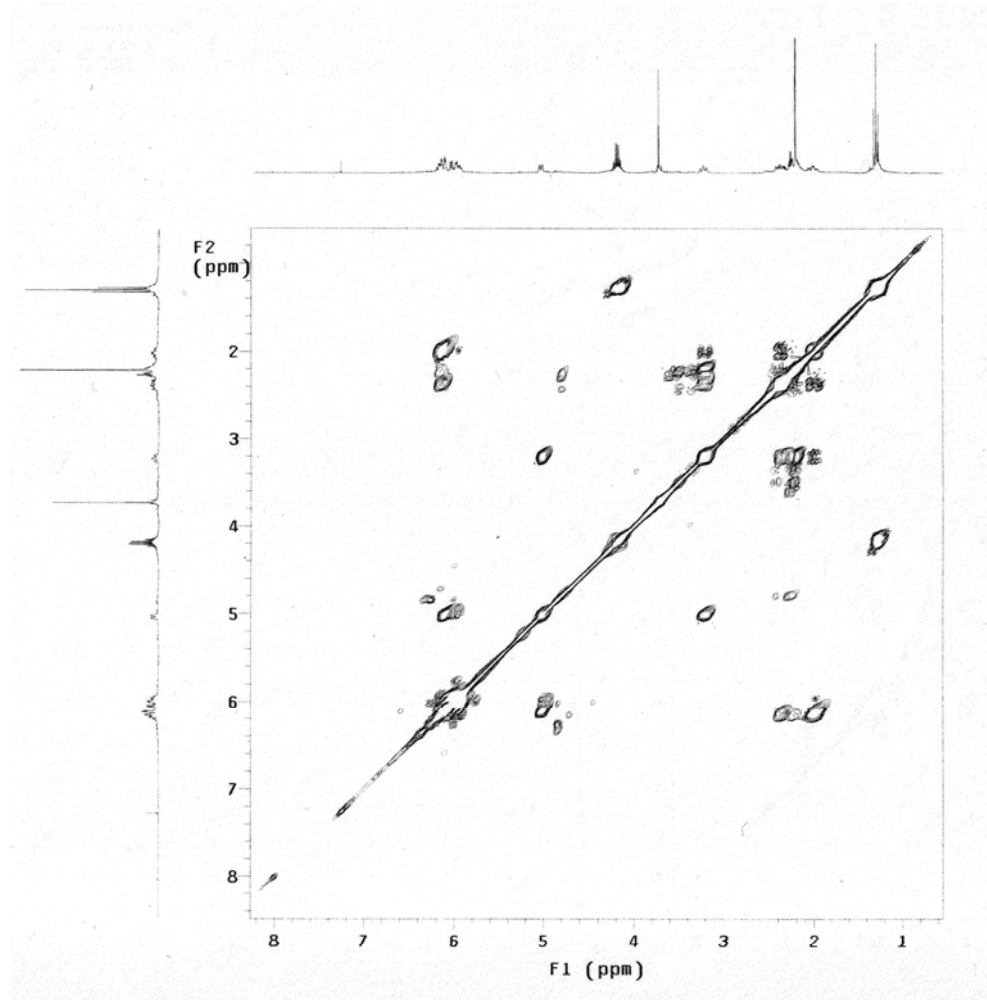
Ek Şekil 9. S5 Bileşiğinin 300 MHz ¹H-NMR spektrumu



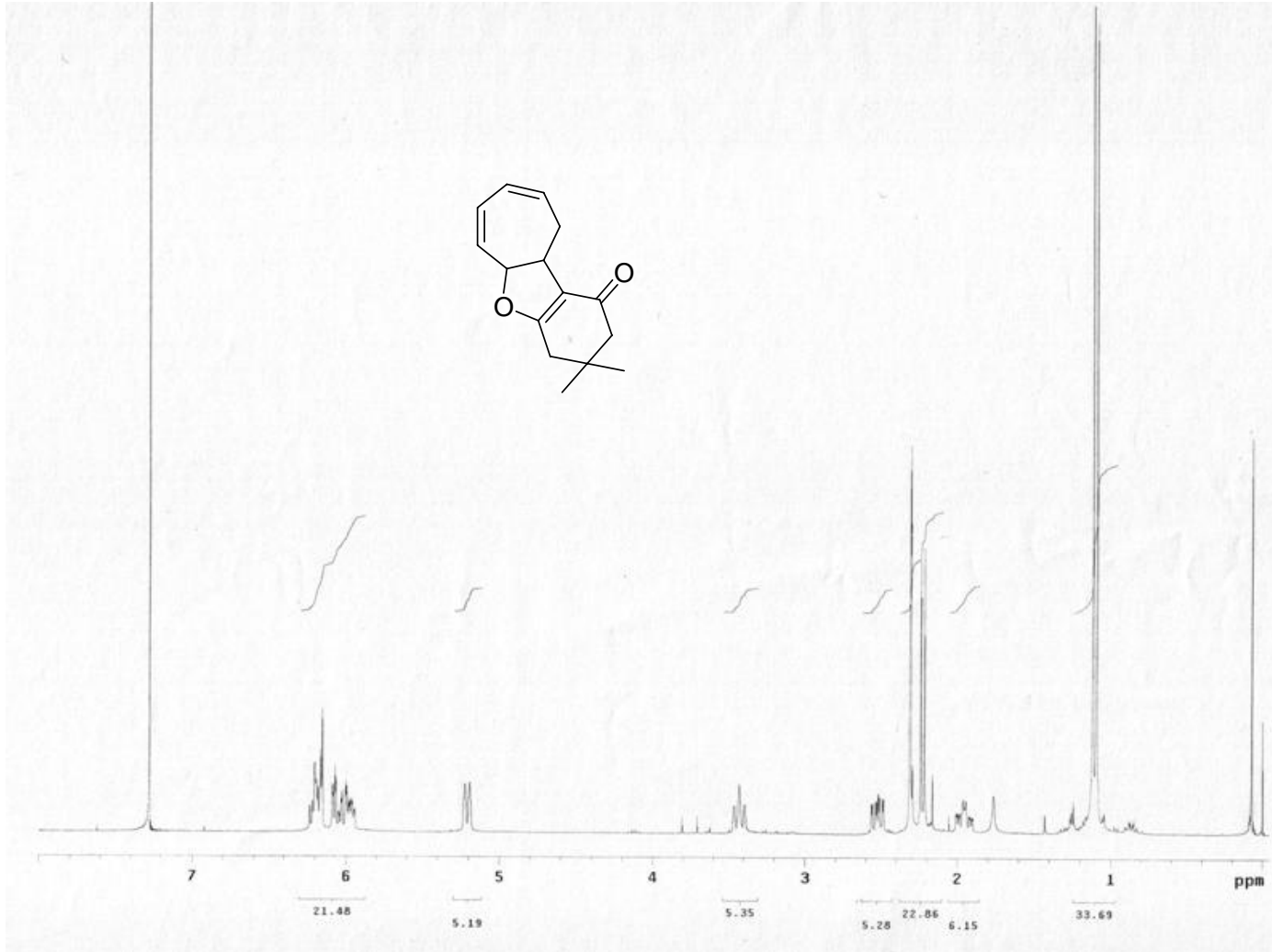
Ek Şekil 10. S5 Bileşiminin 75 MHz ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃)



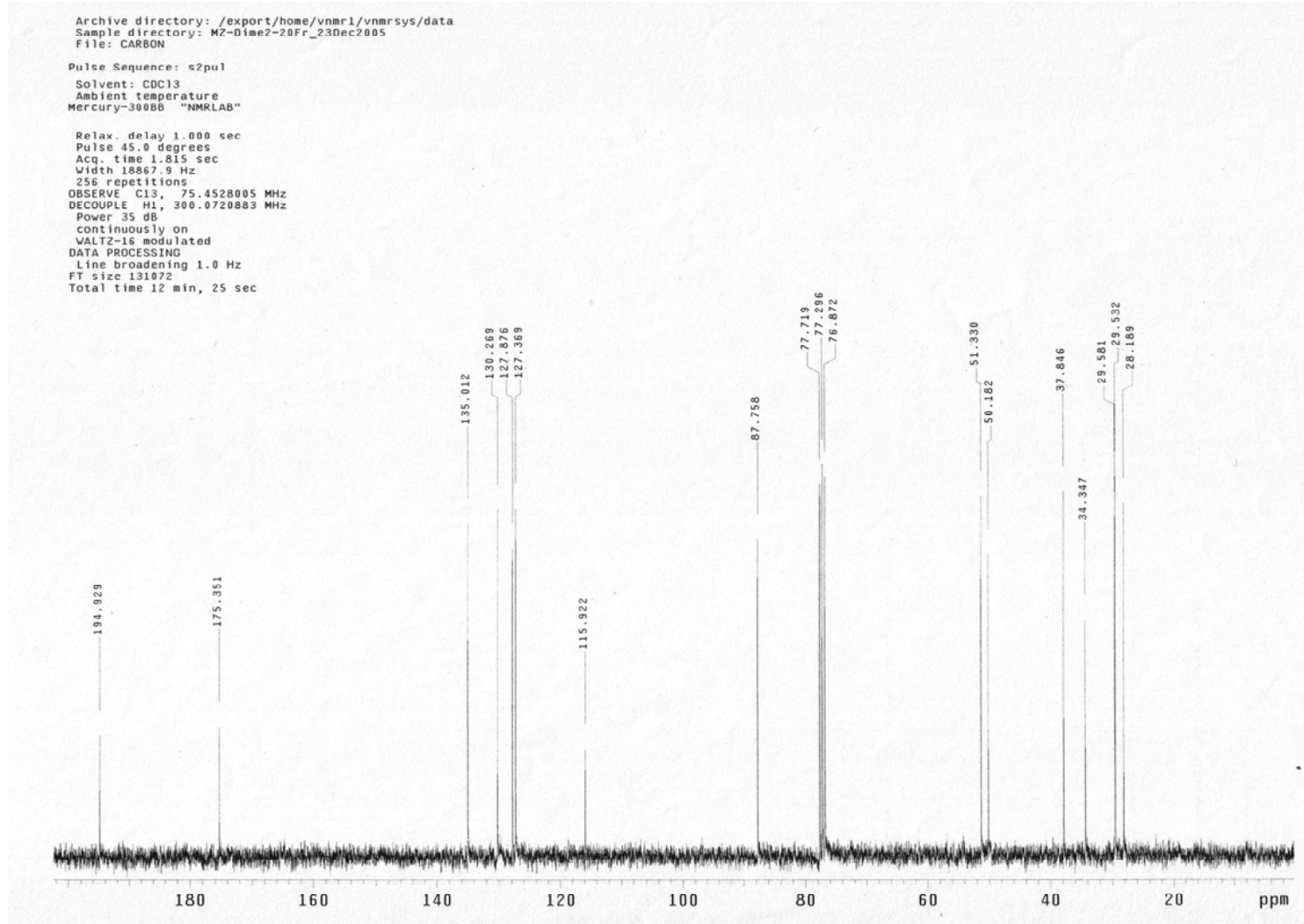
Ek Şekil 11. S5 Bileşiğinin DEPT spektrumu (CDCl₃)



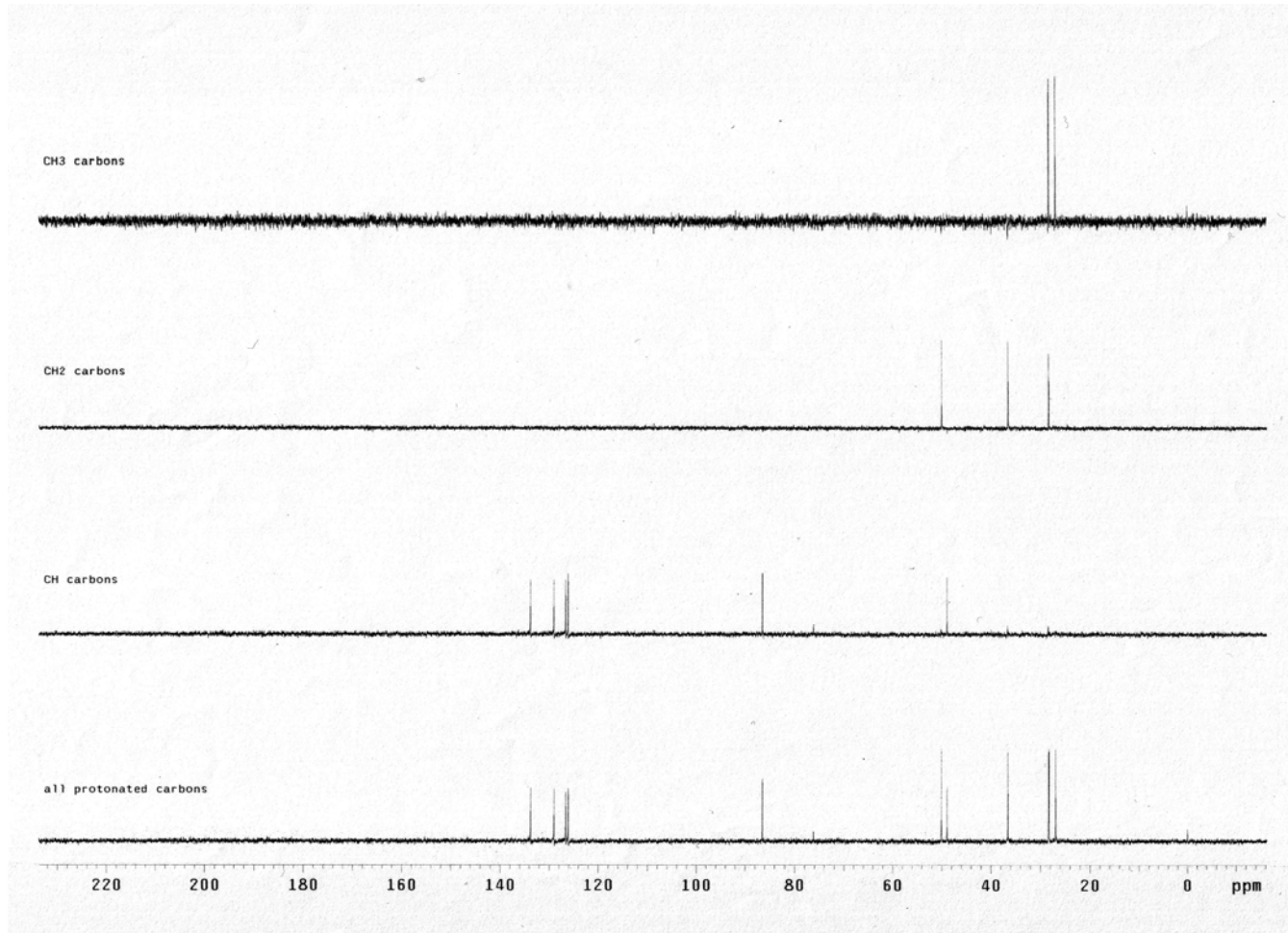
Ek Şekil 12. S5 Bileşiğinin COSY spektrumu (CDCl₃)



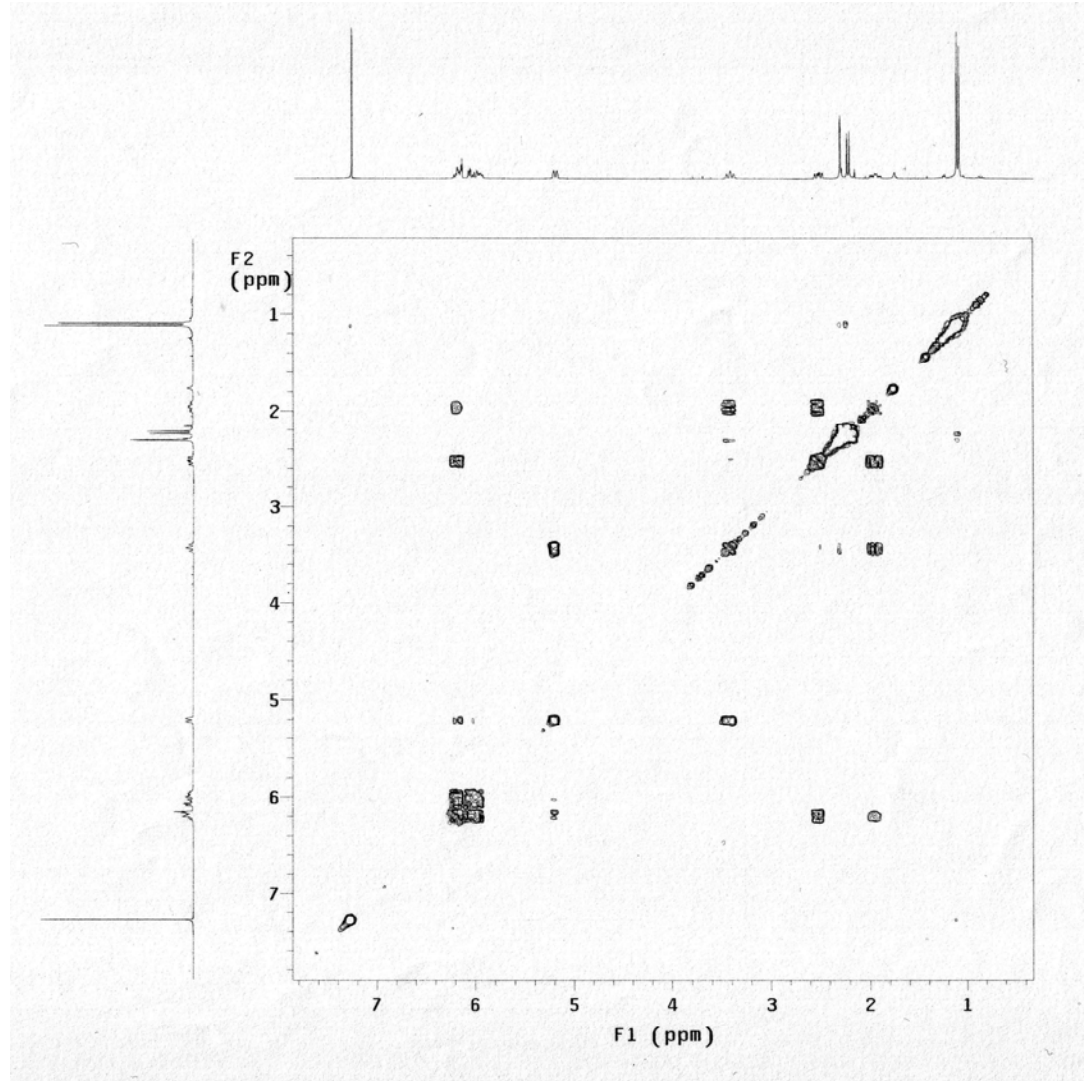
Ek Şekil 13. S7 Bileşiminin 300 MHz ¹H-NMR spektrumu



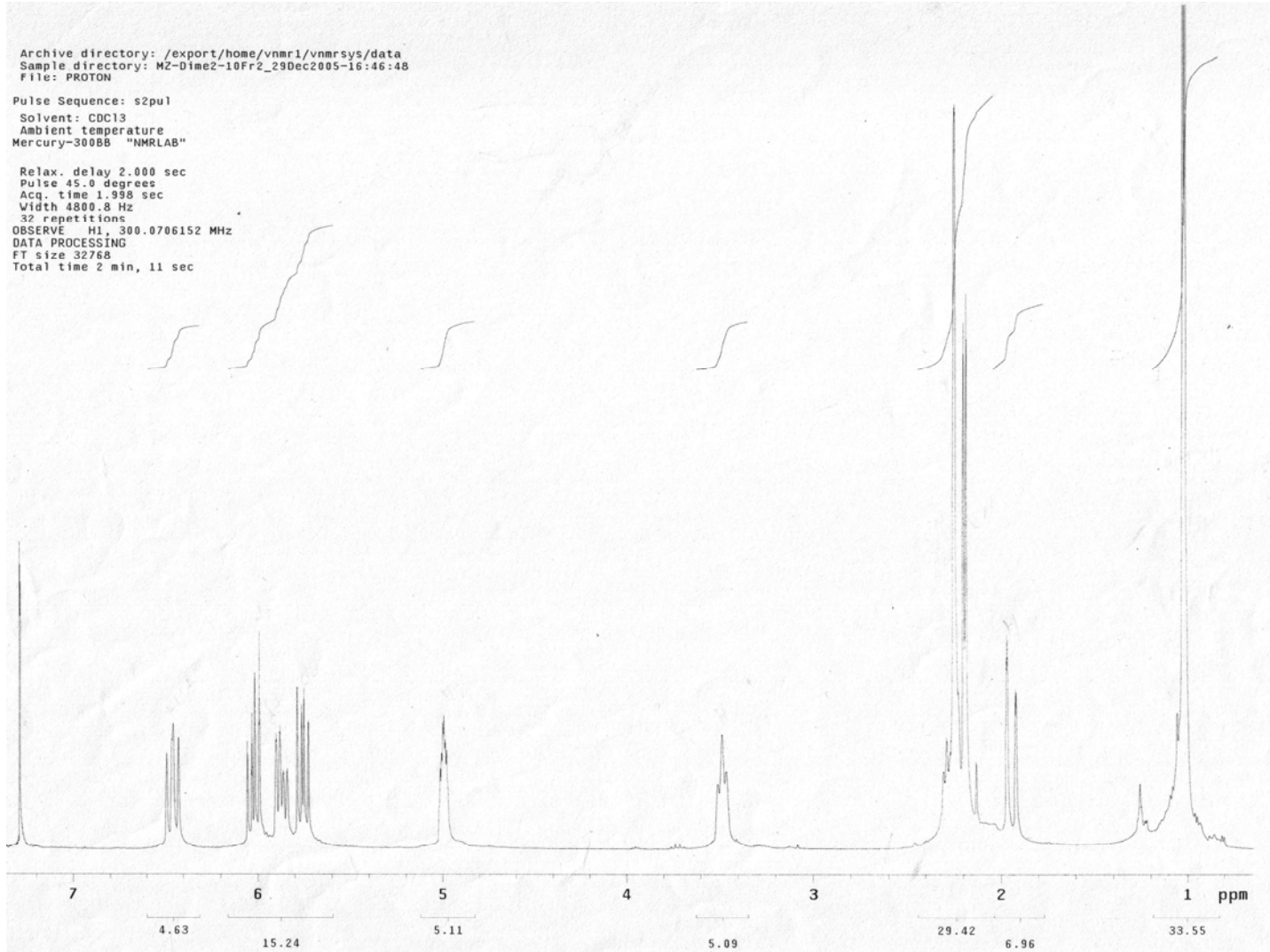
Ek Şekil 14. S7 Bileşinin 75 MHz ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)



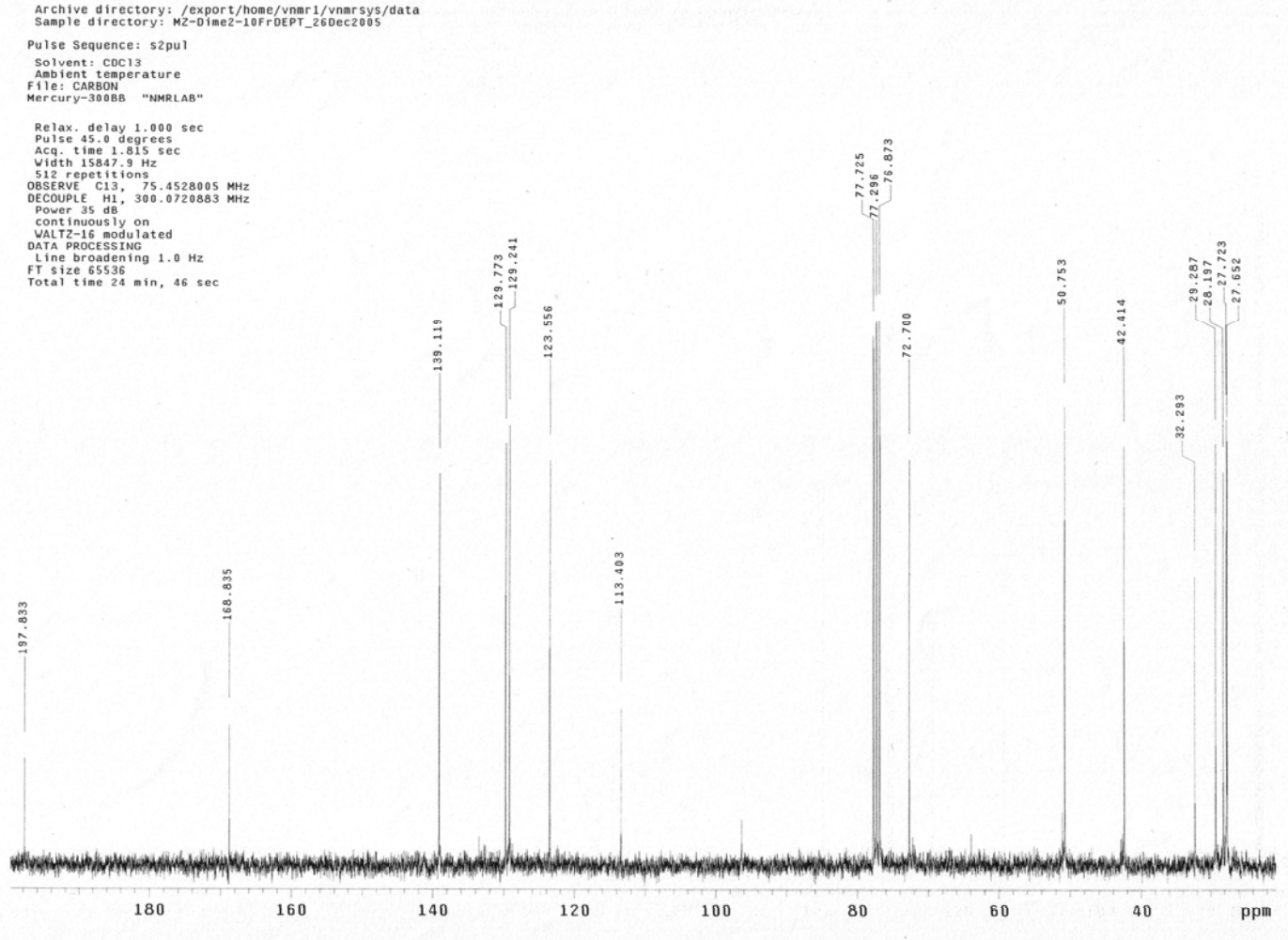
Ek Şekil 15. S7 Bileşiğinin DEPT spektrumu



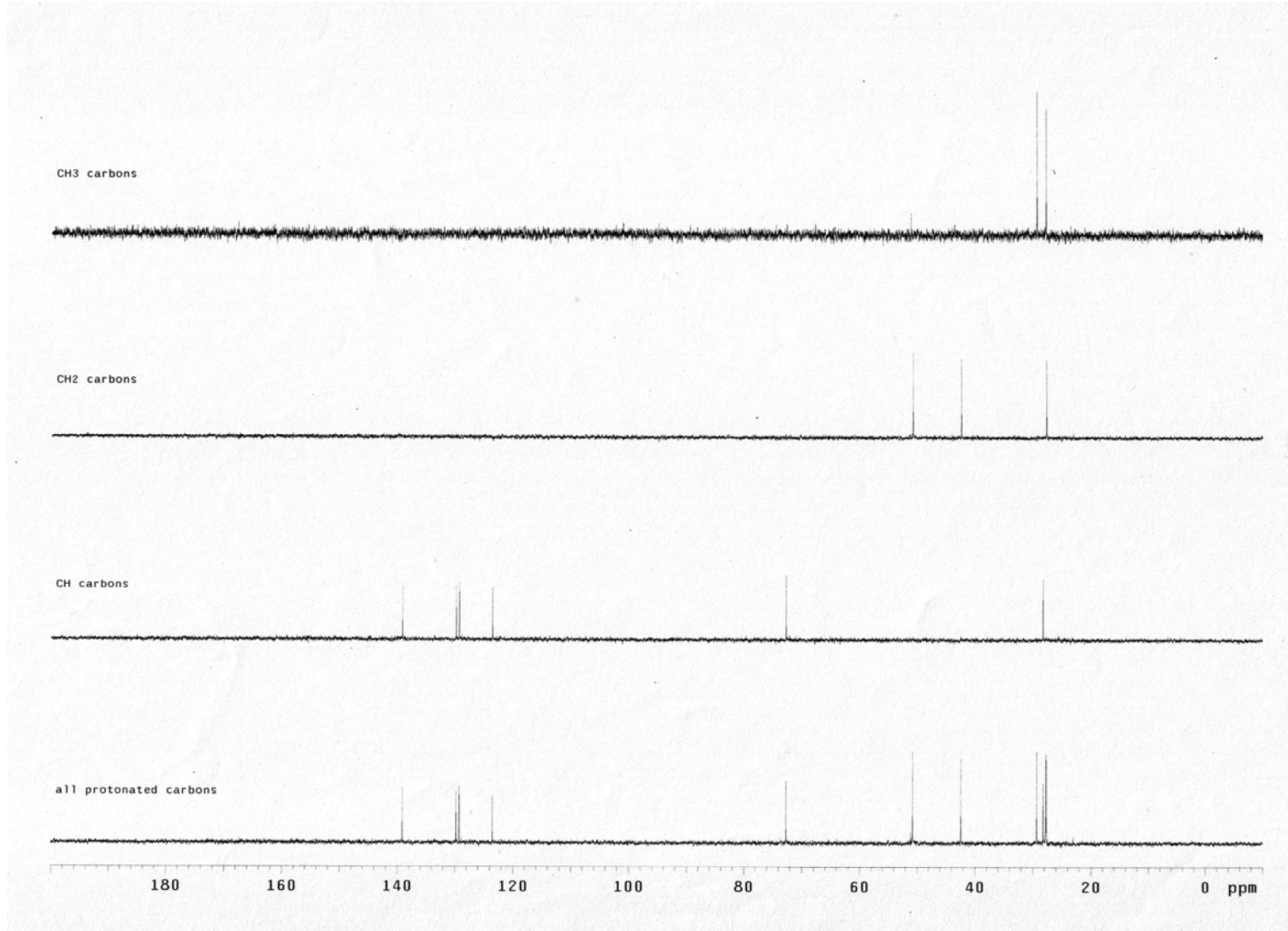
Ek Şekil 16. S7 Bileşğinin COSY spektrumu



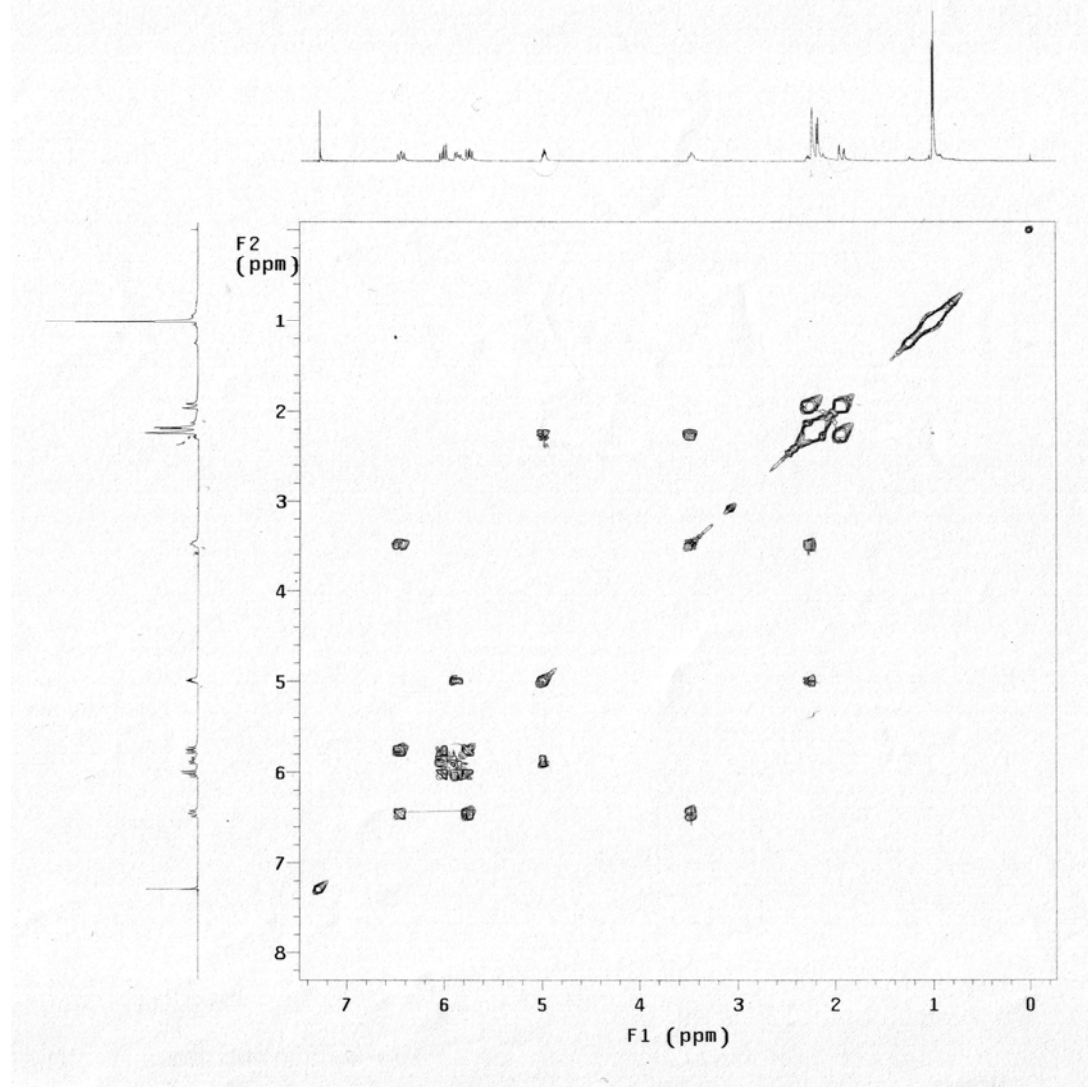
Ek Şekil 17. S8 Bileşinin 300 MHz ^1H -NMR spektrumu



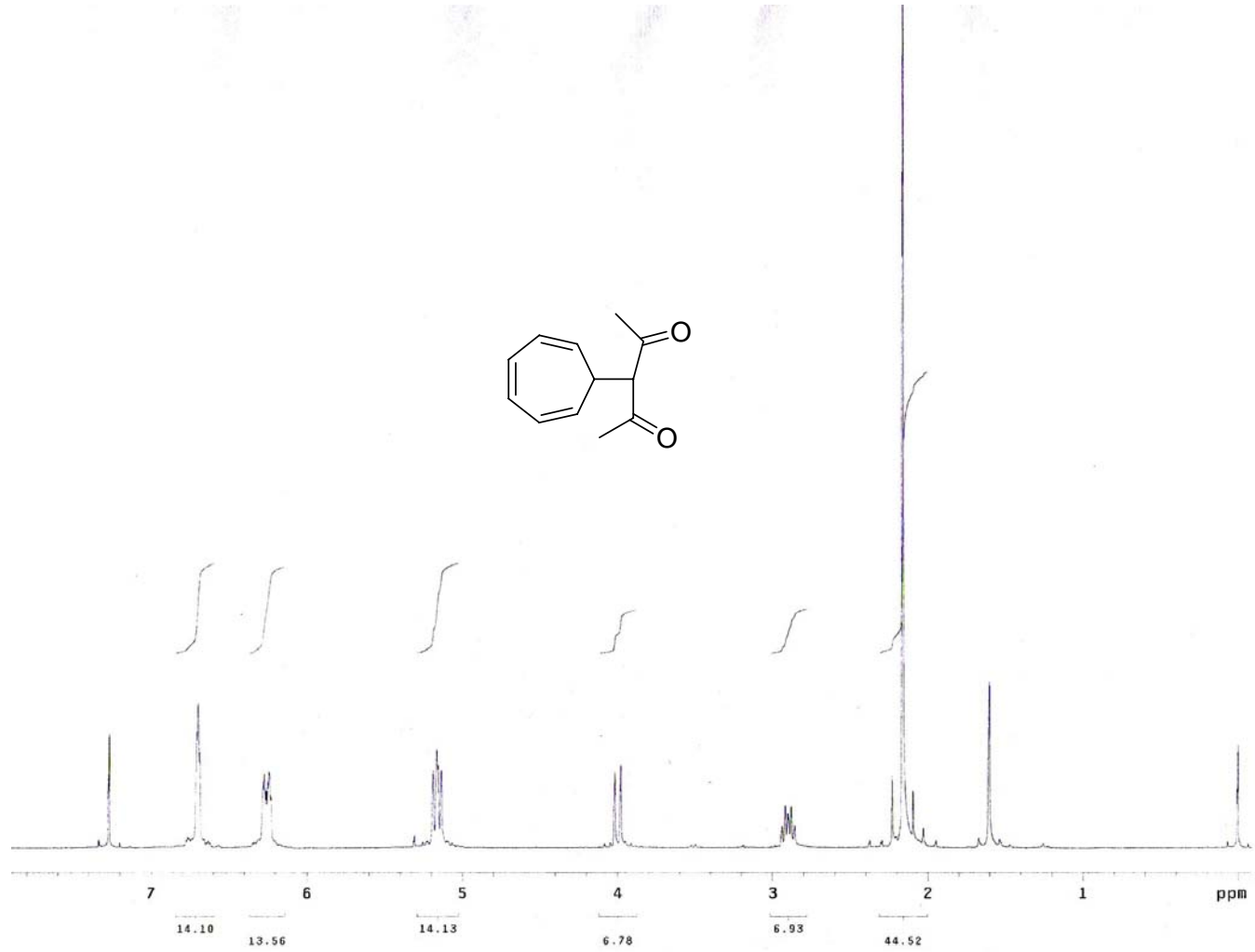
Ek Şekil 18. S8 Bileşinin 75 MHz ¹³C-NMR spektrumu



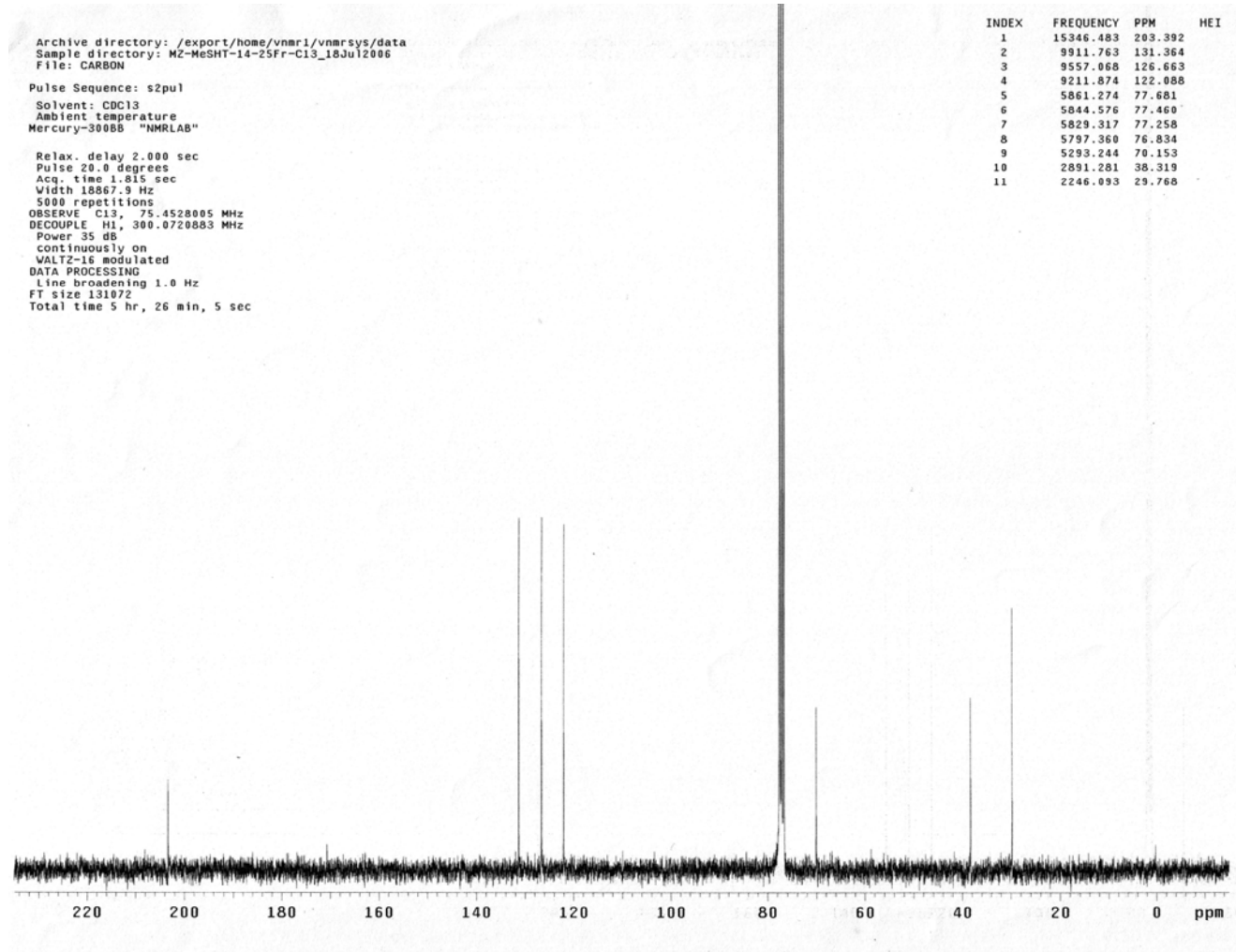
Ek Şekil 19. S8 Bileşğinin DEPT spektrumu



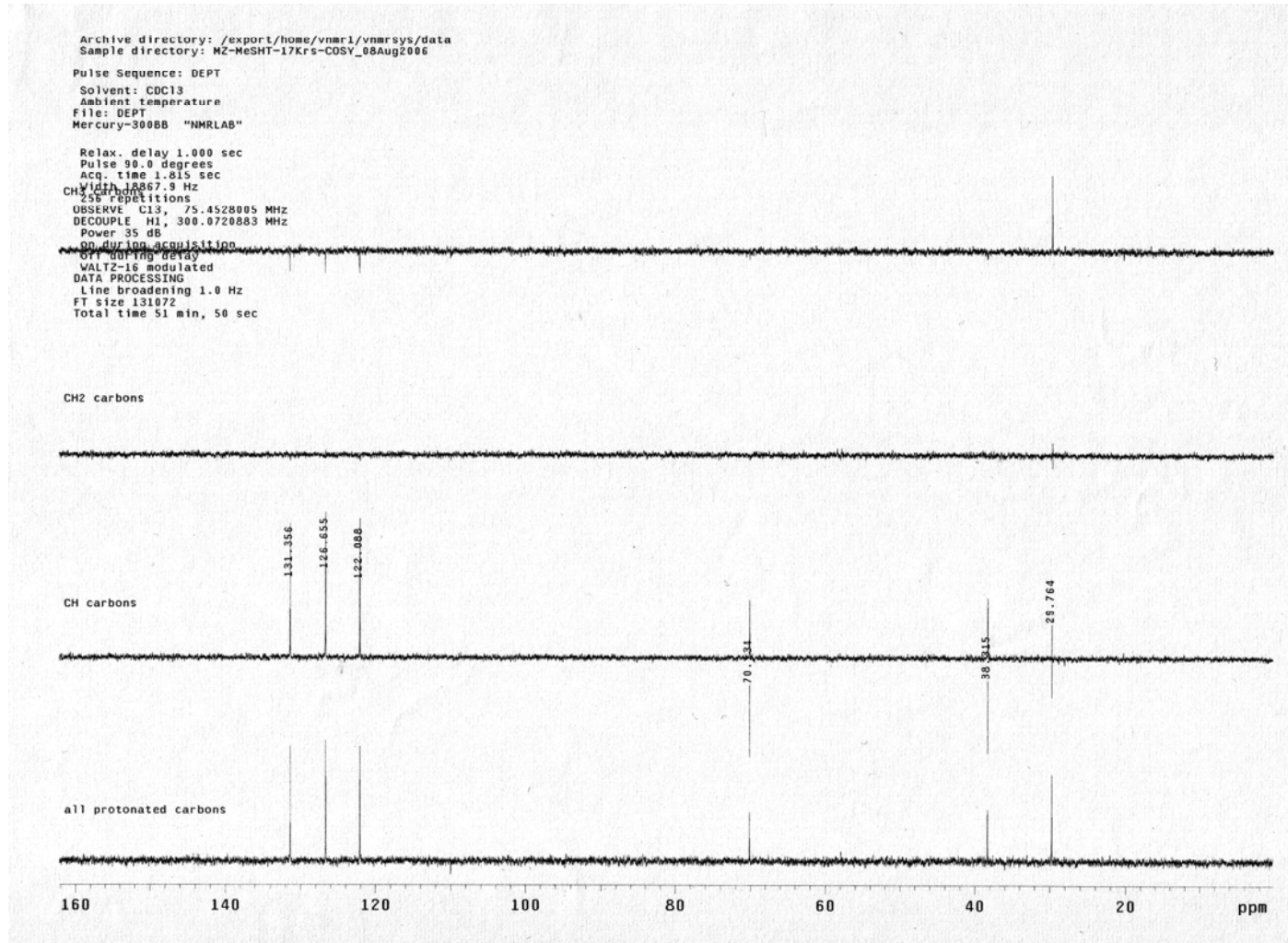
Ek Şekil 20. S8 Bileşiminin COSY spektrumu



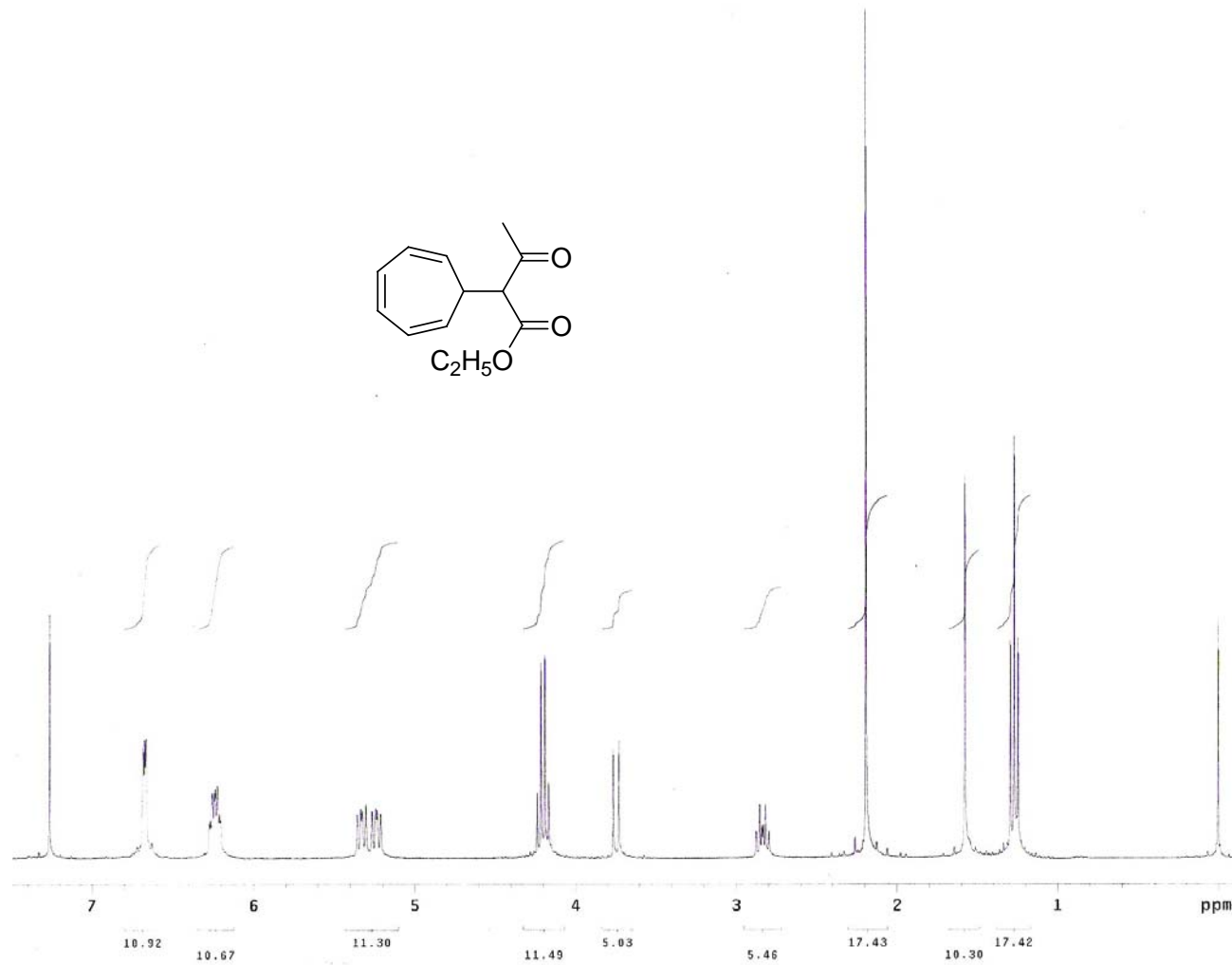
Ek Şekil 21. S9 Bileşiğinin 300 MHz ¹H-NMR spektrumu



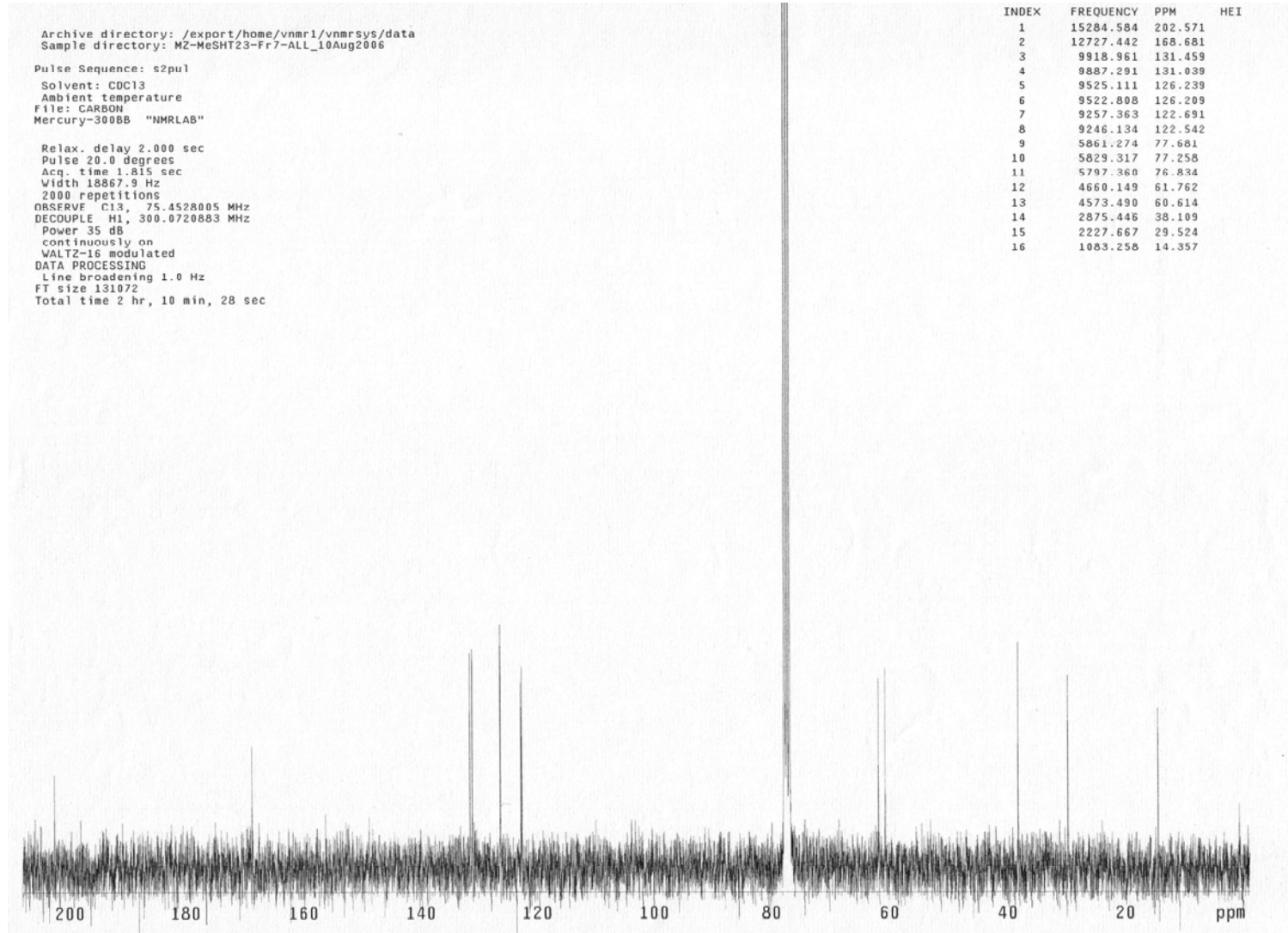
Ek Şekil 22. S9 Bileşinin 75 MHz ¹³C-NMR spektrumu



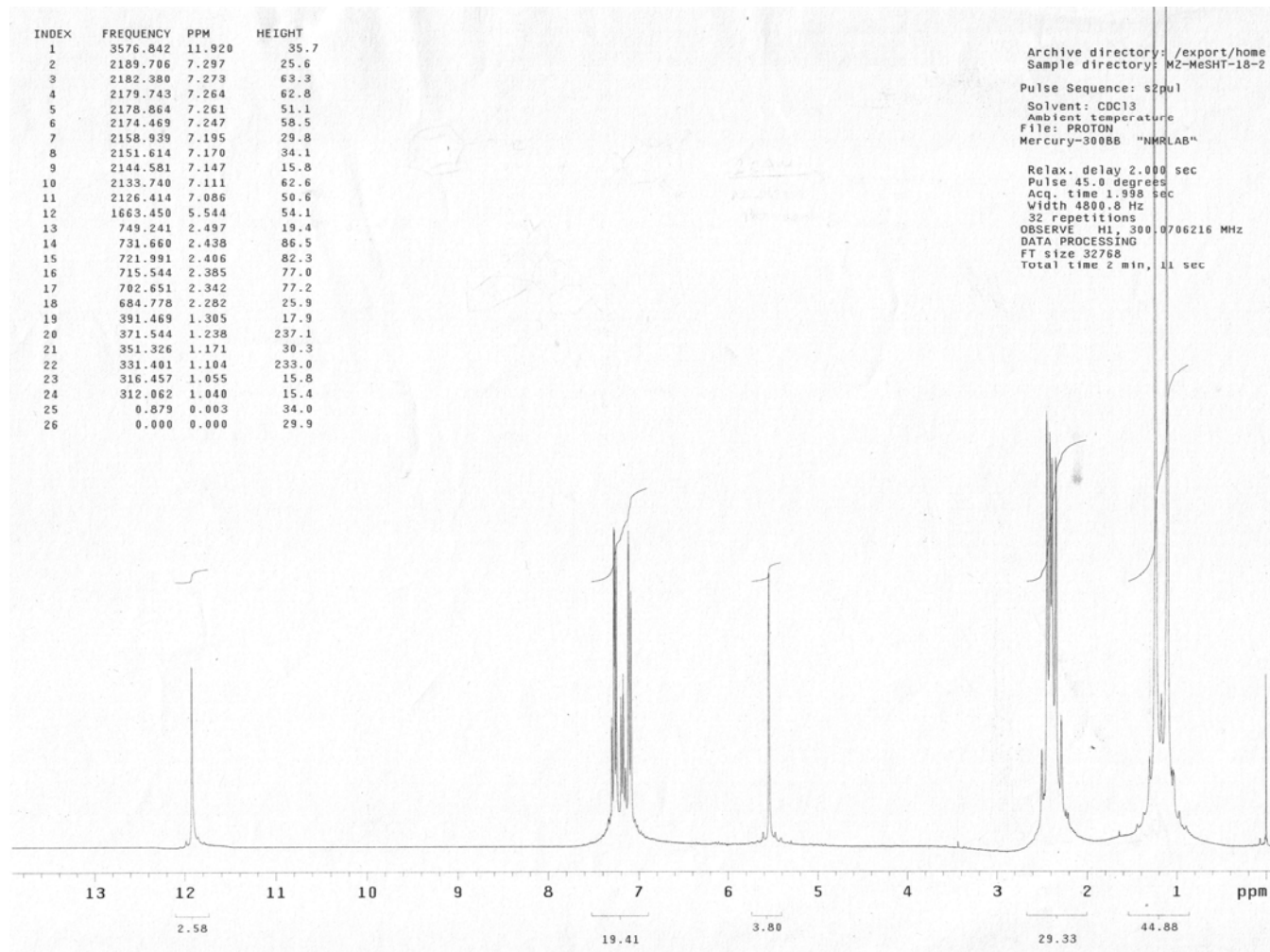
Ek Şekil 23. S9 Bileşğinin DEPT spektrumu



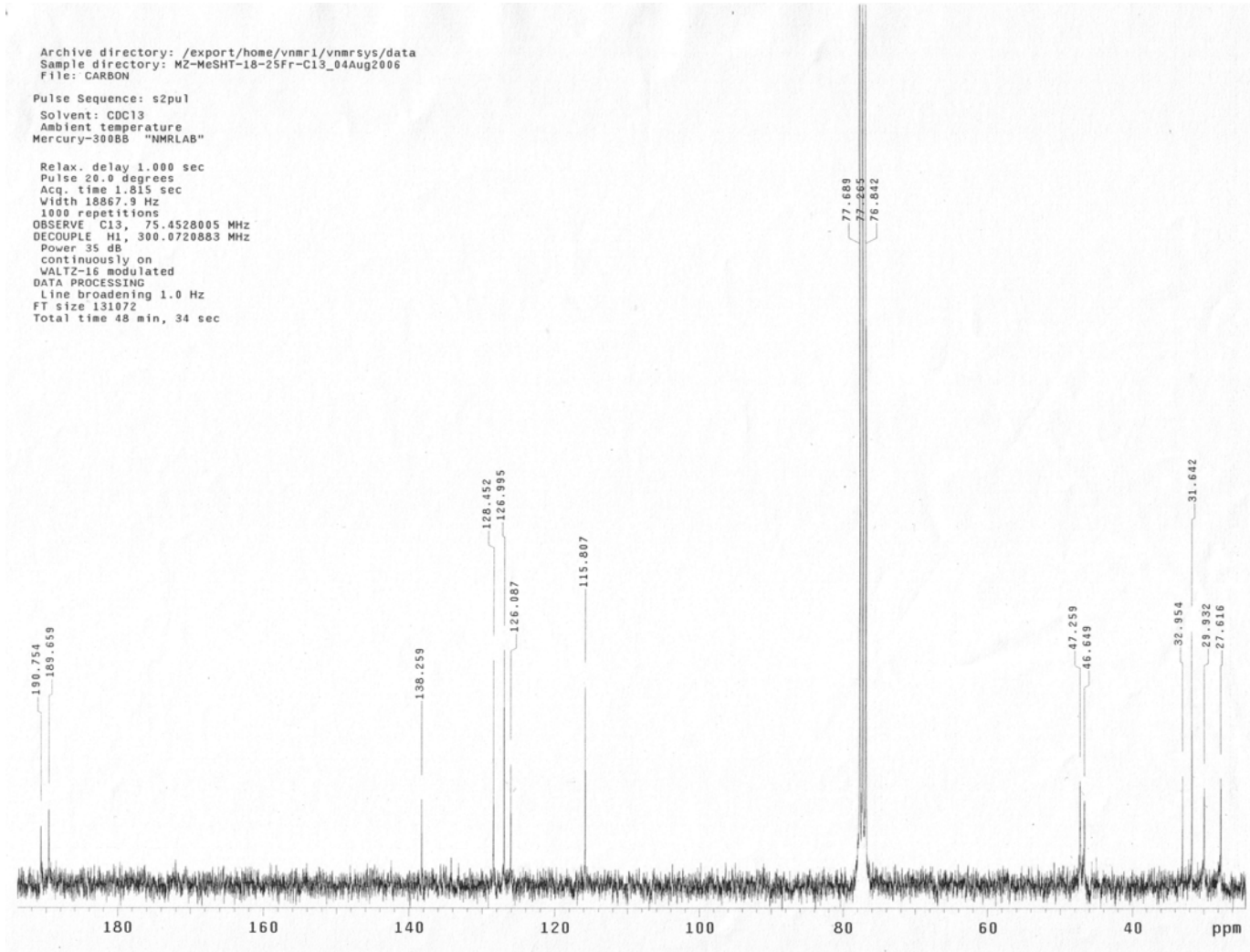
Ek Şekil 24. S10 Bileşiğinin 300 MHz ¹H-NMR spektrumu



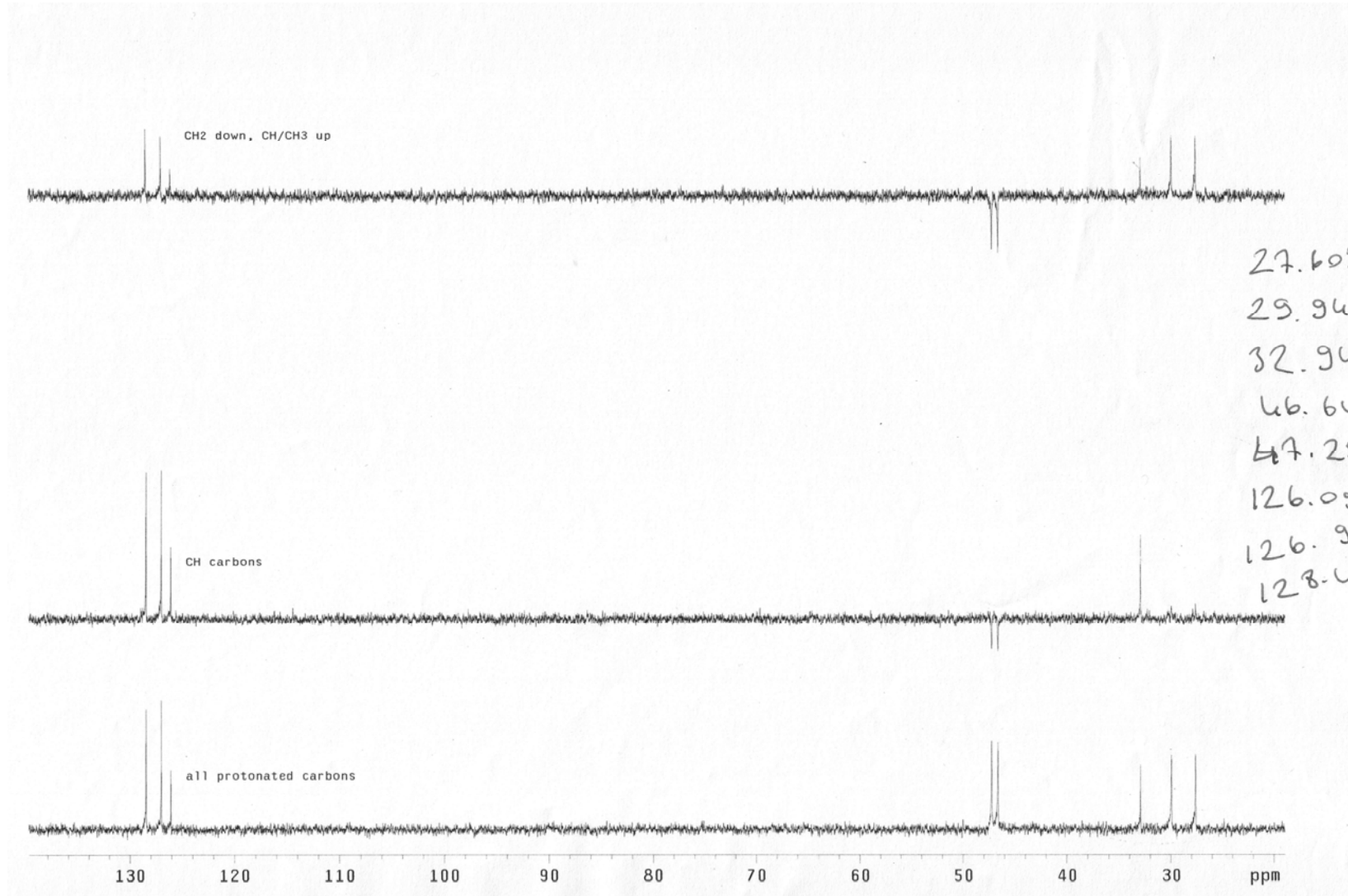
Ek Şekil 25. S10 Bileşiğinin 75 MHz ¹³C-NMR spektrumu



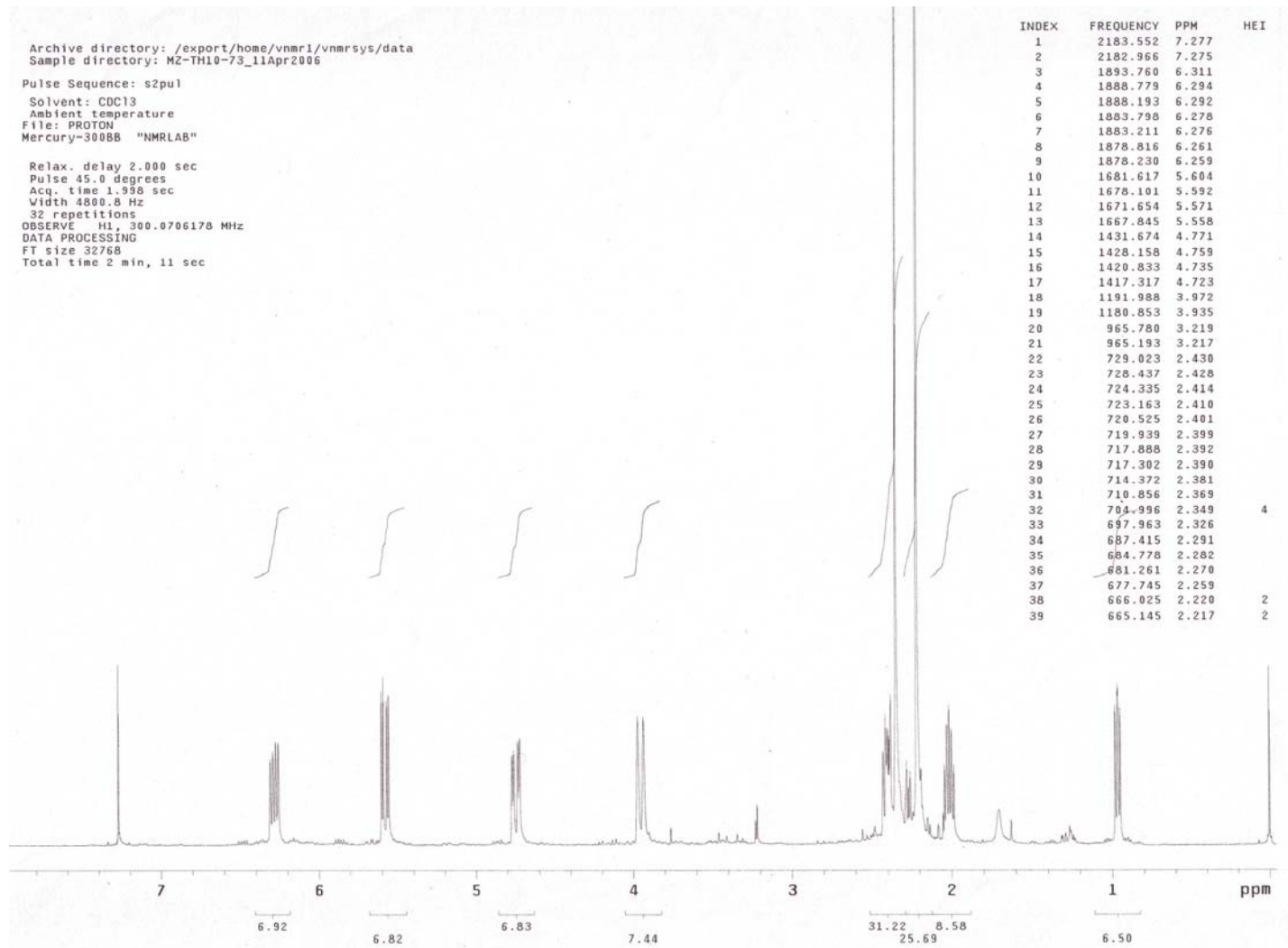
Ek Şekil 26. S11 Bileşiminin 300 MHz ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃)



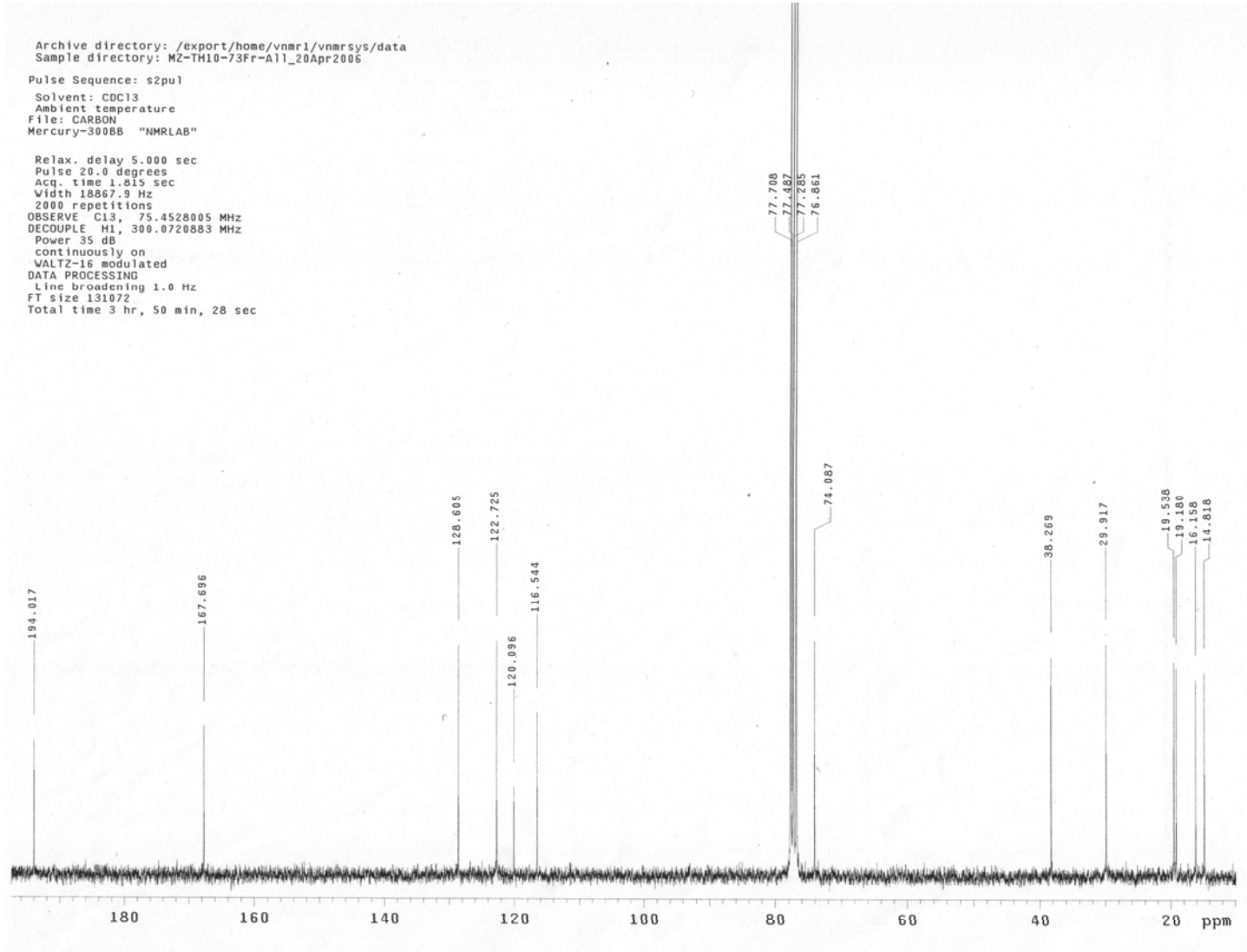
Ek Şekil 27. S11 Bileşiğinin 75MHz ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl₃)



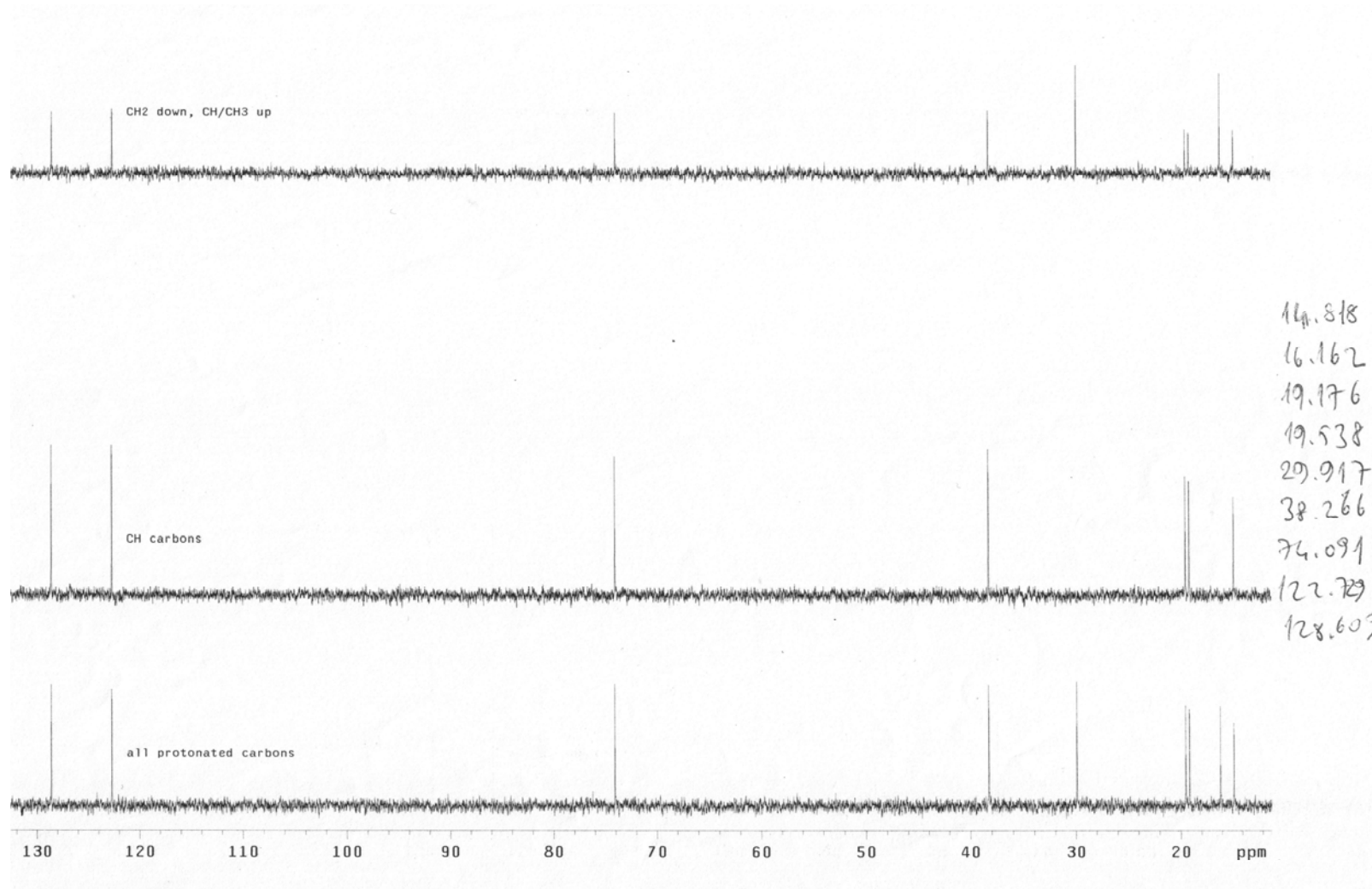
Ek Şekil 28. S11 Bileşiğinin 75MHz DEPT spektrumu (CDCl₃)



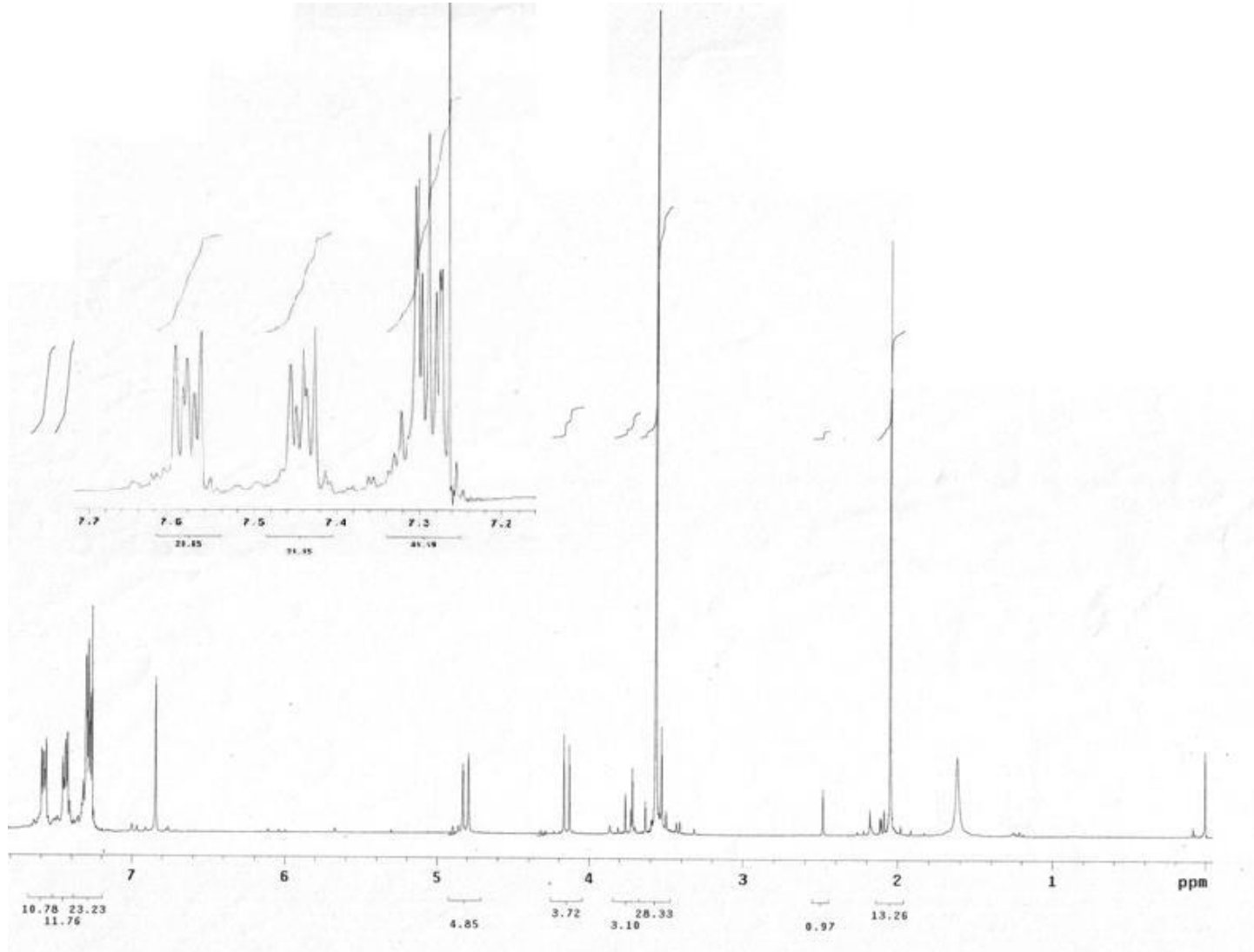
Ek Şekil 29. S12 Bileşiğinin 300 MHz ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃)



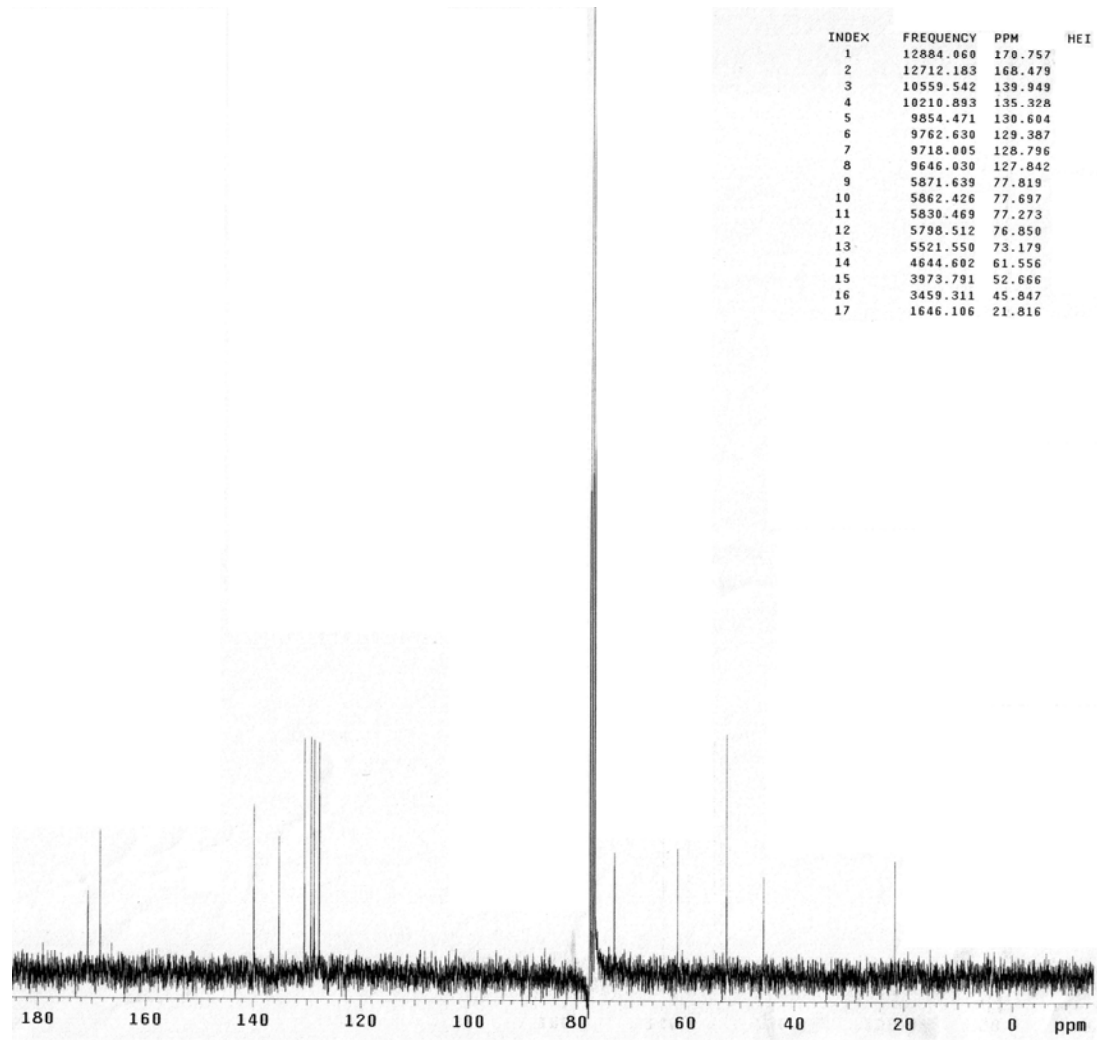
Ek Şekil 30. S12 Bileşğinin 75MHz ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃)



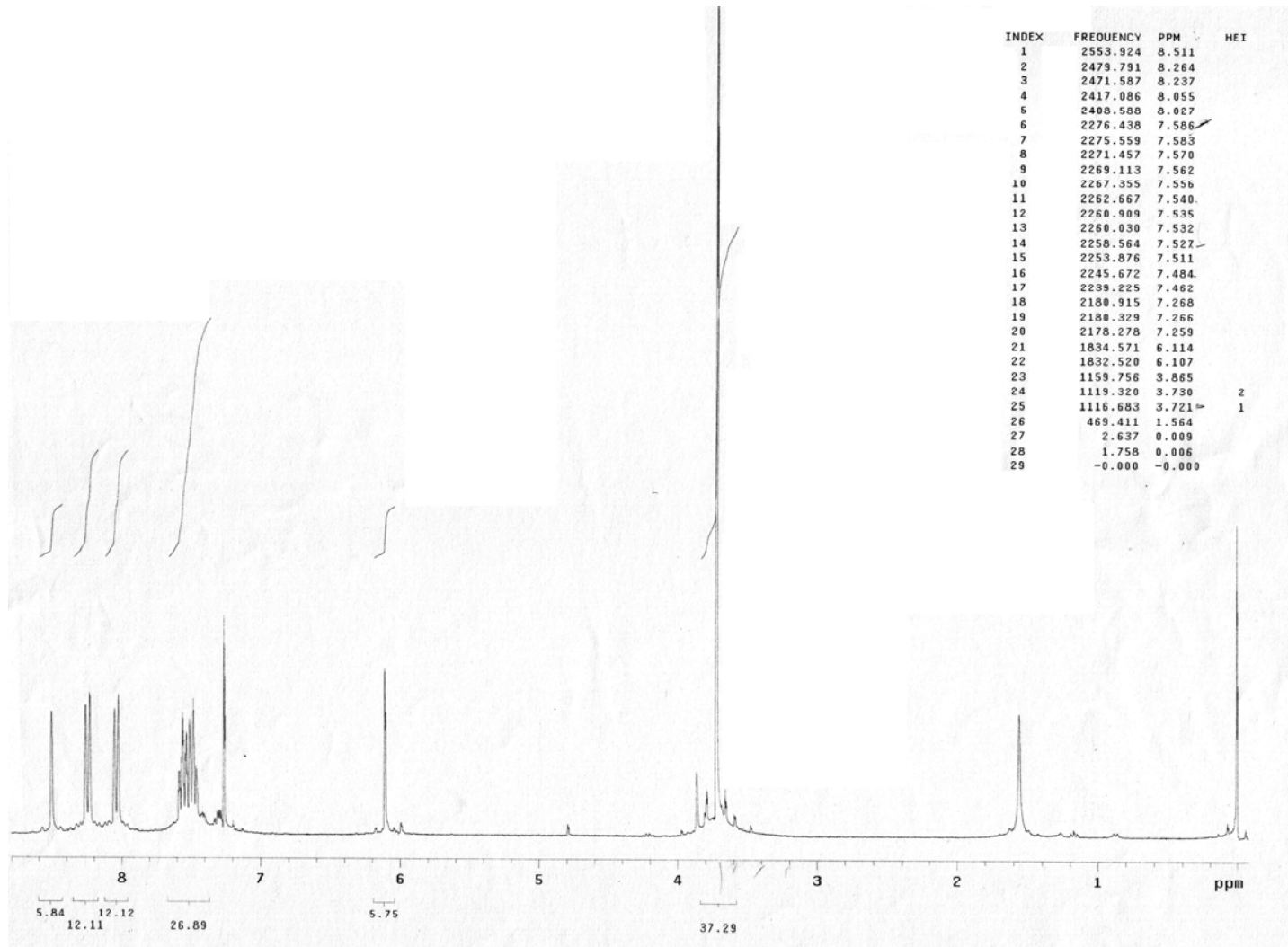
Ek Şekil 31. S12 Bileşiğinin 75MHz DEPT spektrumu (CDCl₃)



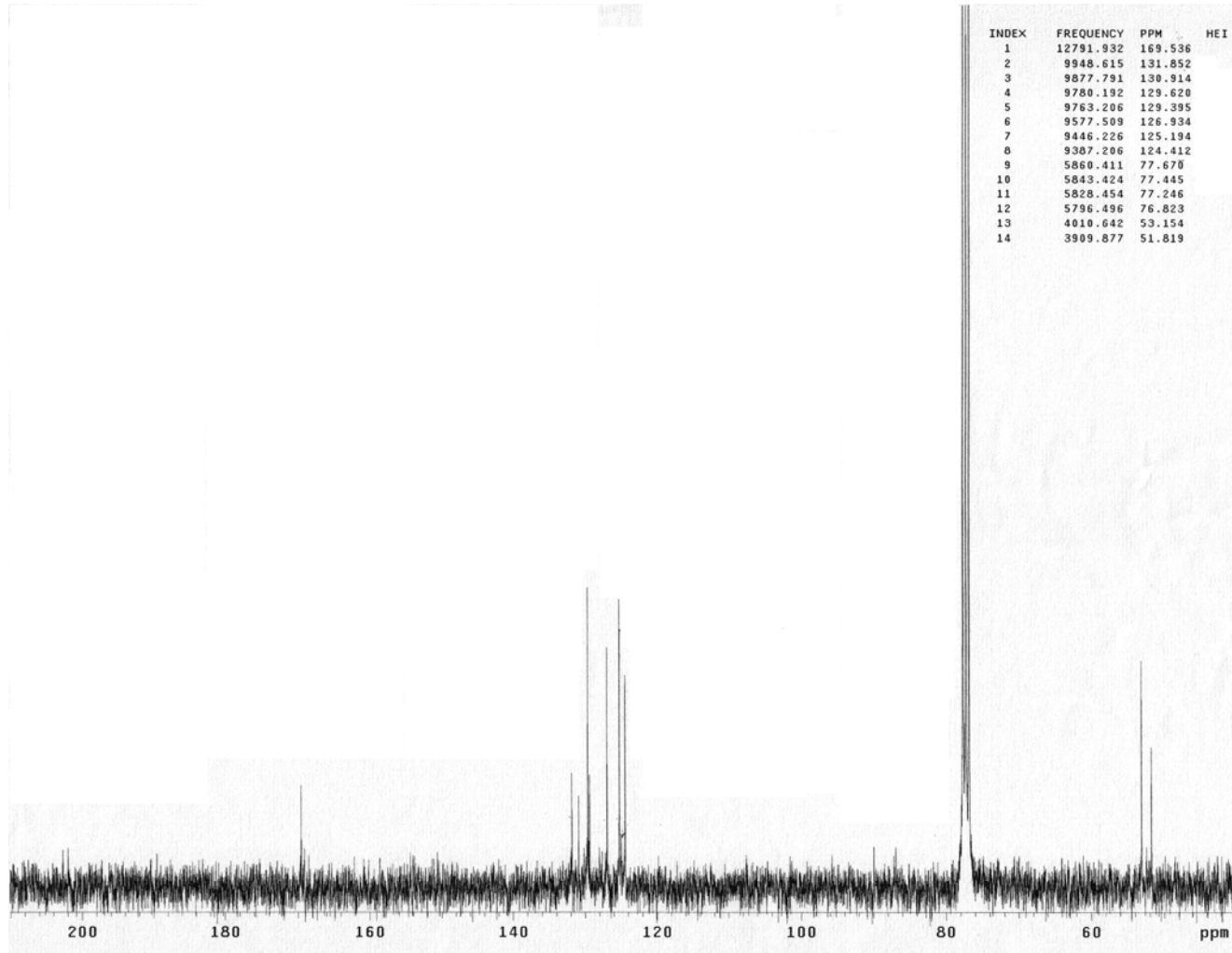
Ek Şekil 32. A1 Bileşiğinin 300 MHz ¹H-NMR spektrumu



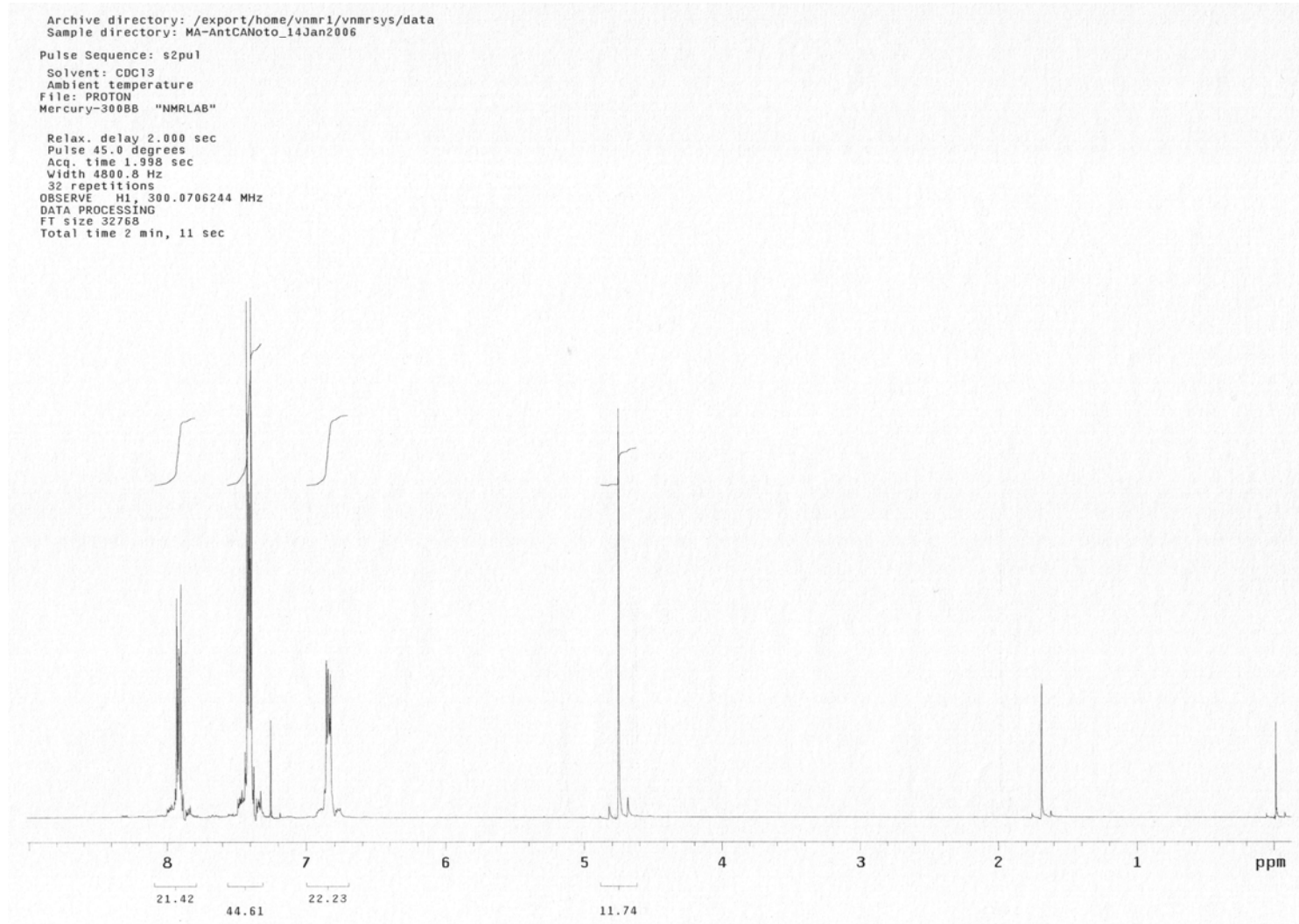
Ek Şekil 33. A1 Bileşiğinin 75 MHz ^{13}C -NMR spektrumu



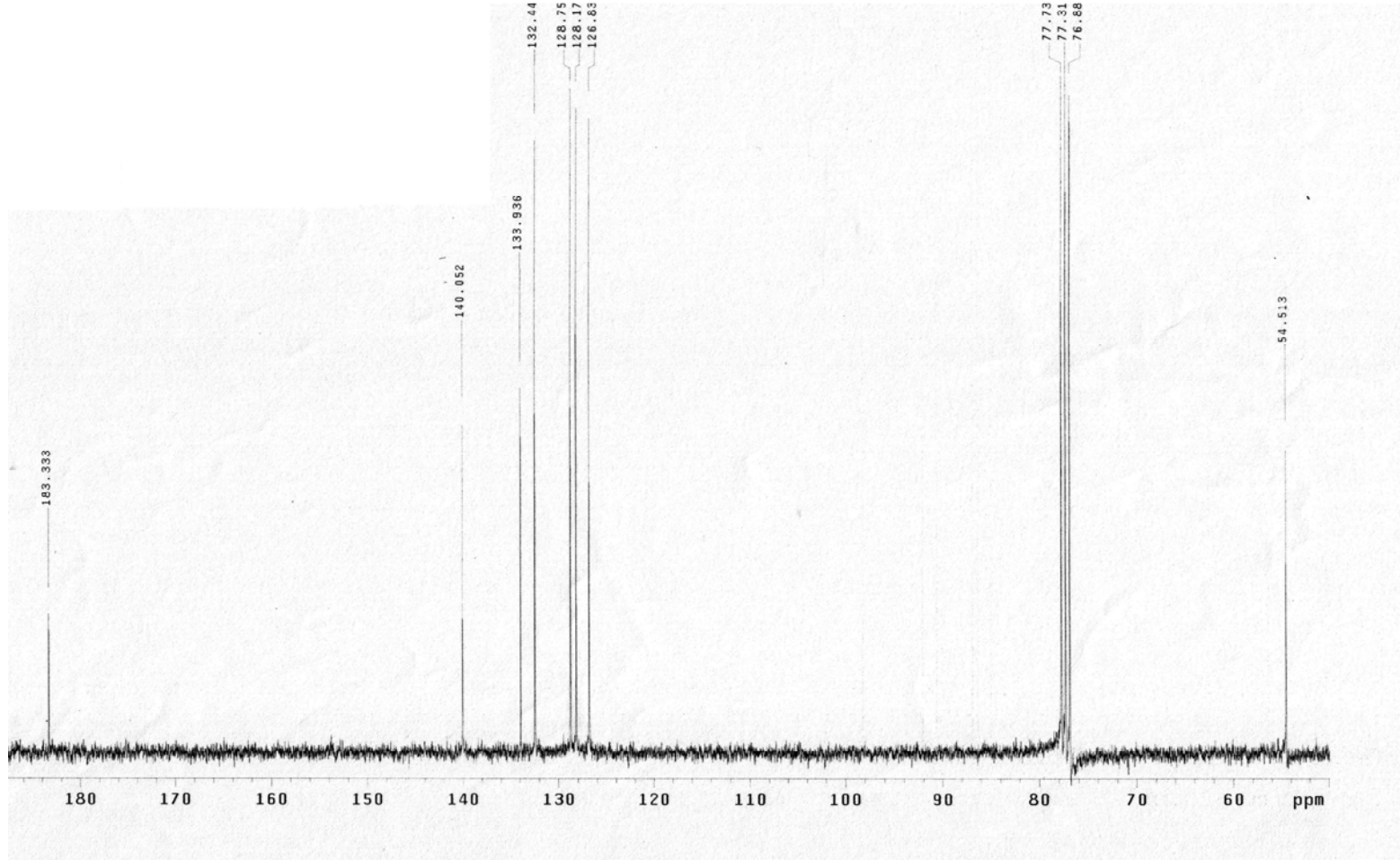
Ek Şekil 34. A2 Bileşiğinin 75 MHz ^{13}C -NMR spektrumu



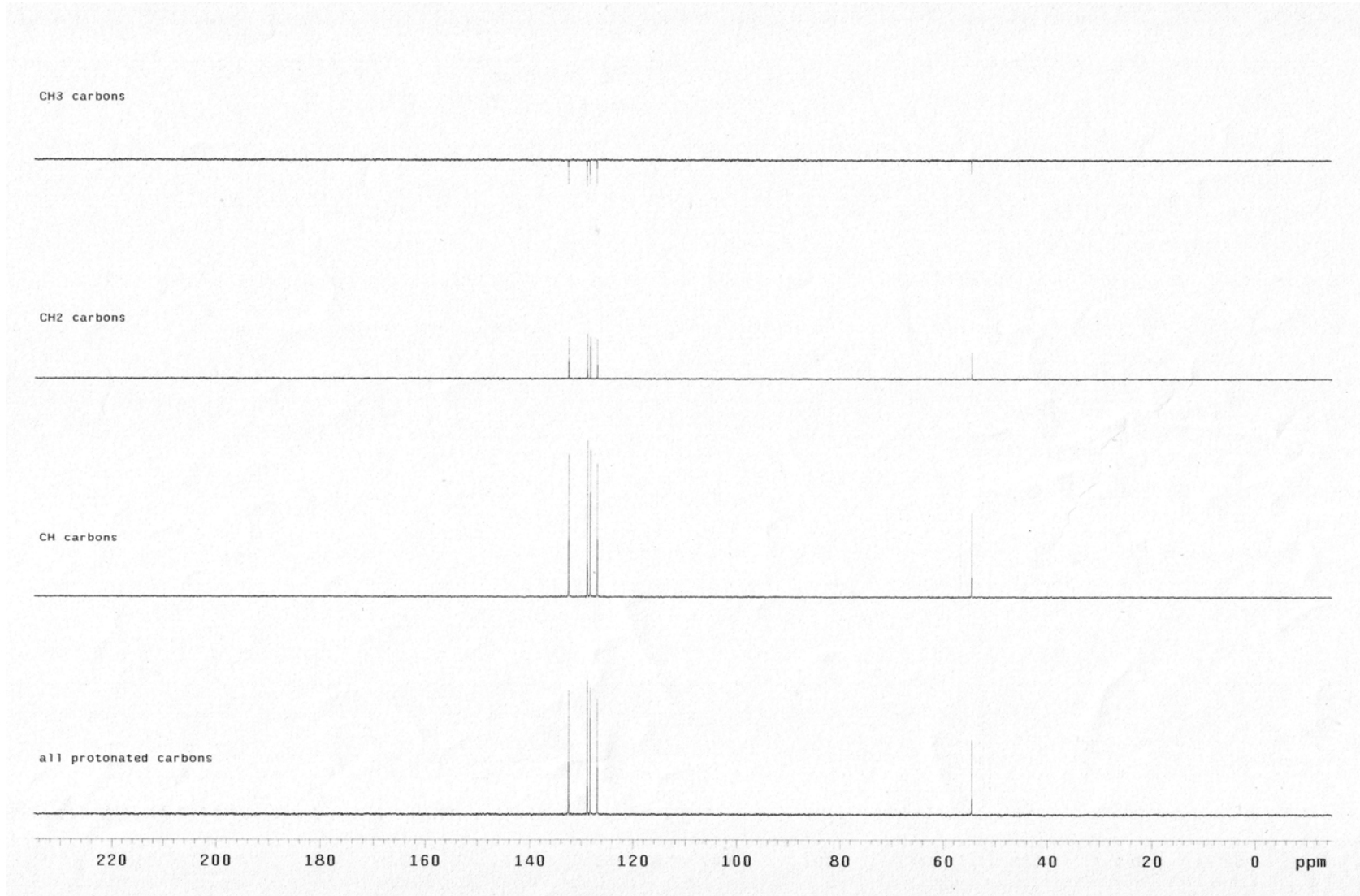
Ek Şekil 35. A2 Bileşiğinin 75 MHz ^{13}C -NMR spektrumu



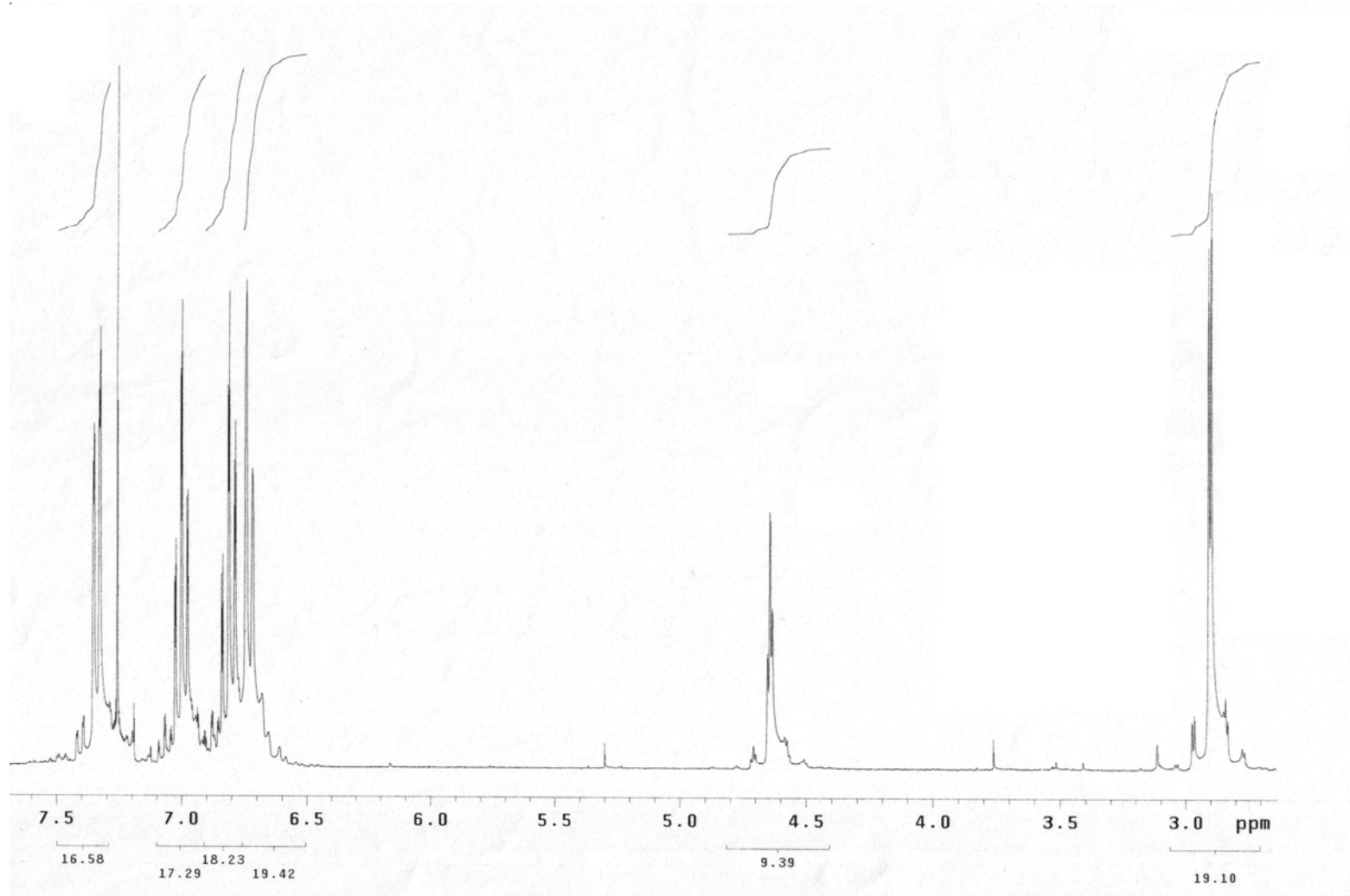
Ek Şekil 36. A4 Bileşğinin 300 MHz ¹H-NMR spektrumu



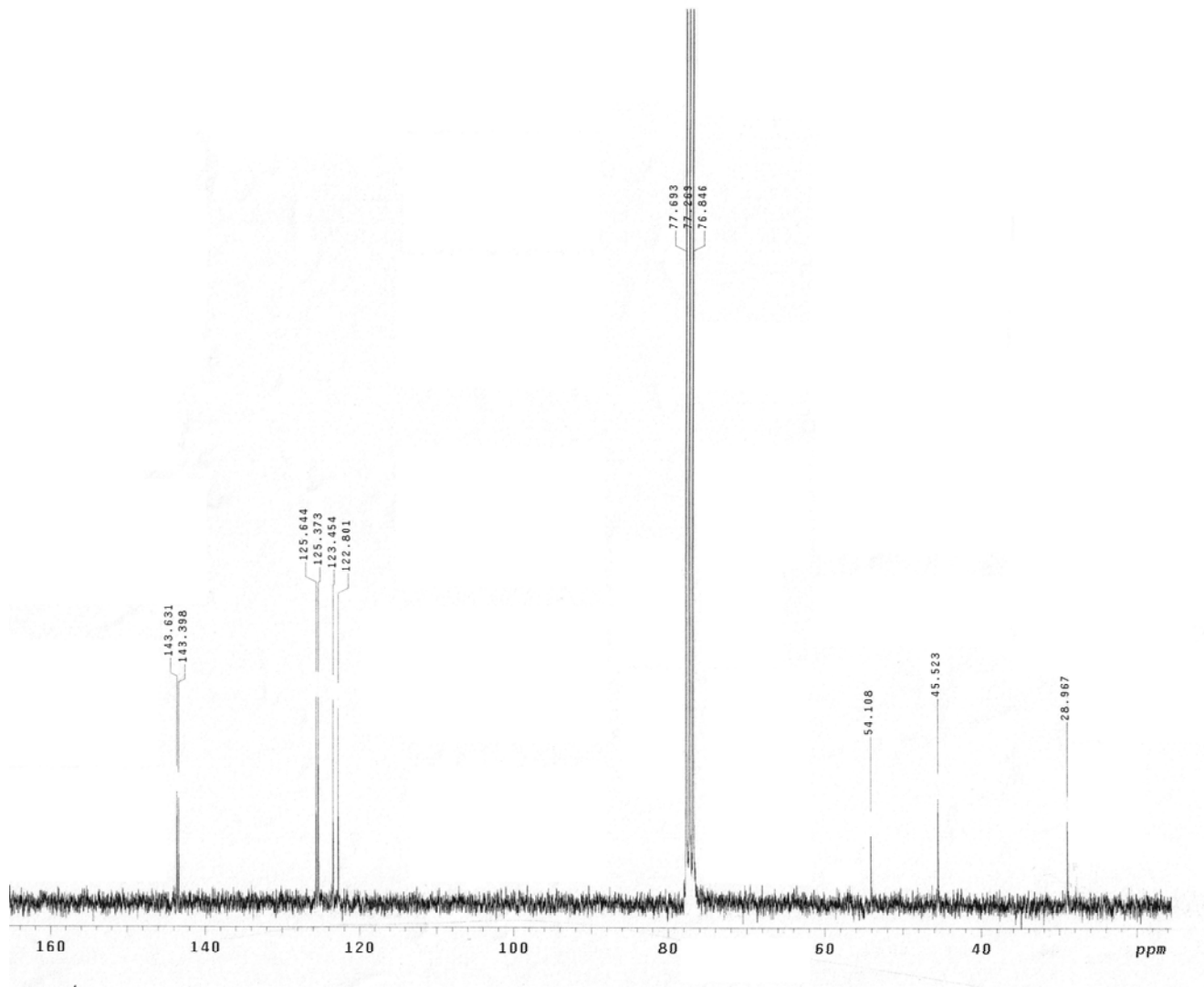
Ek Şekil 37. A4 Bileşiğinin 75 MHz ¹³C-NMR spektrumu



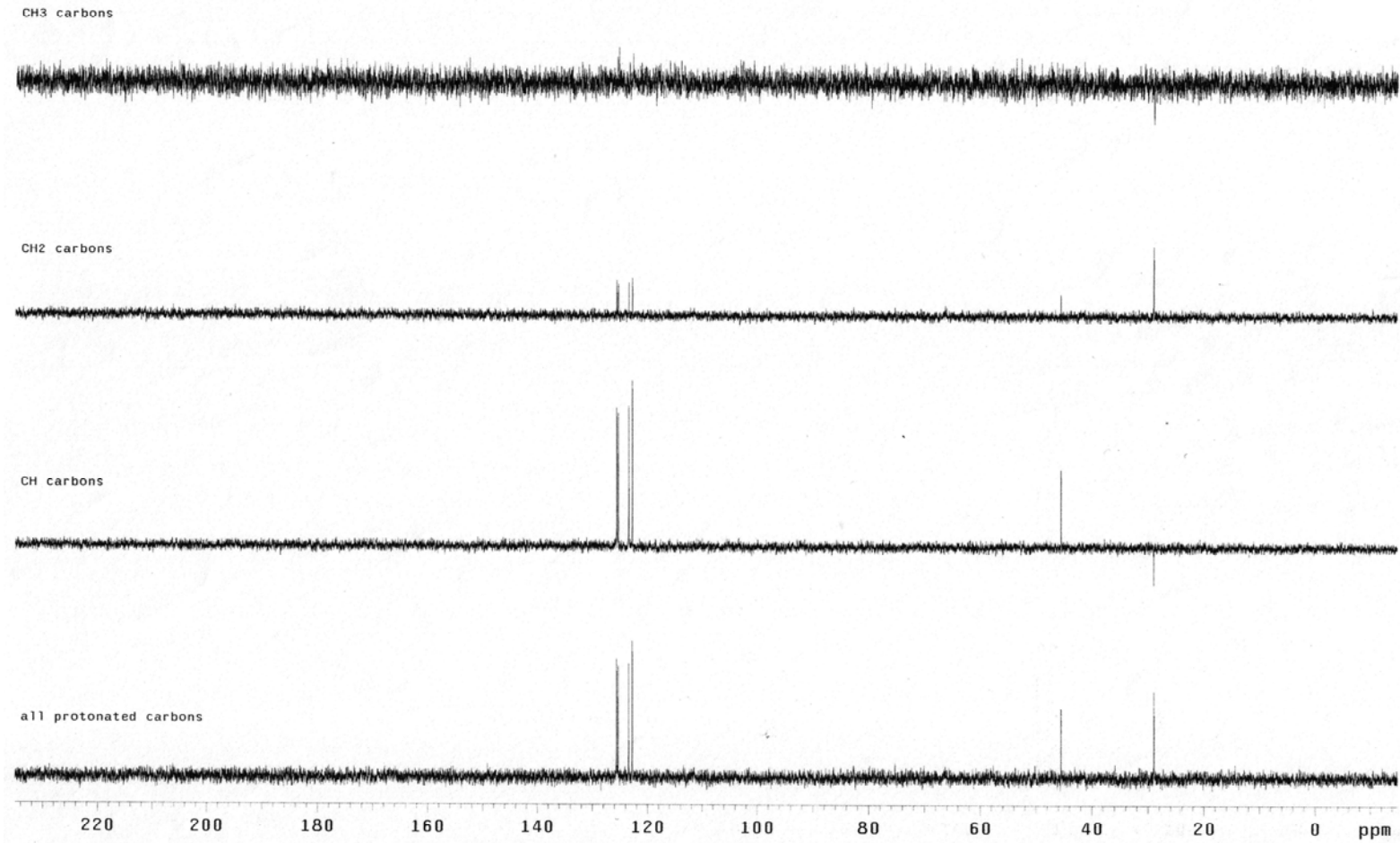
Ek Şekil 38. A4 Bileşiğinin DEPT spektrumu



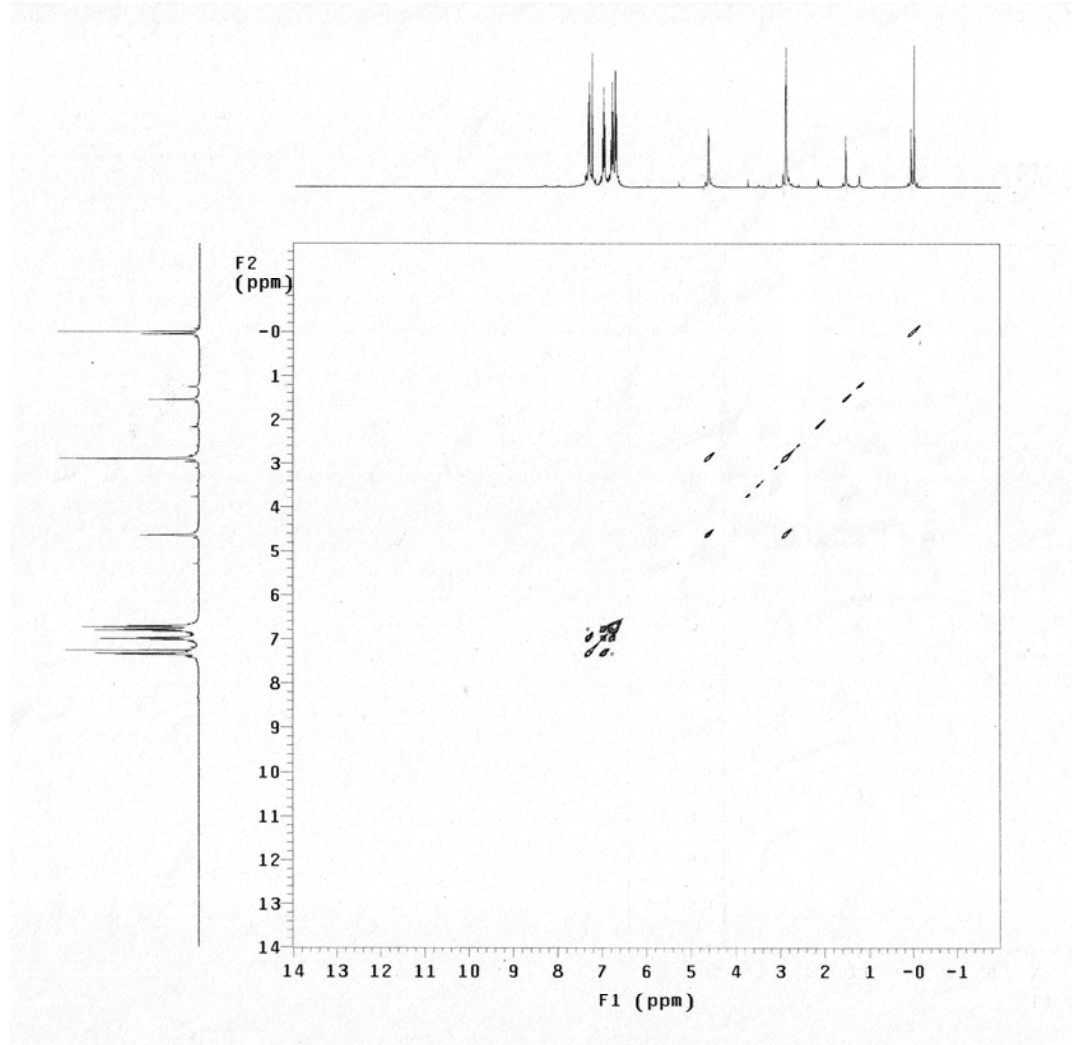
Ek Şekil 39. A5 Bileşiğinin 300 MHz $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



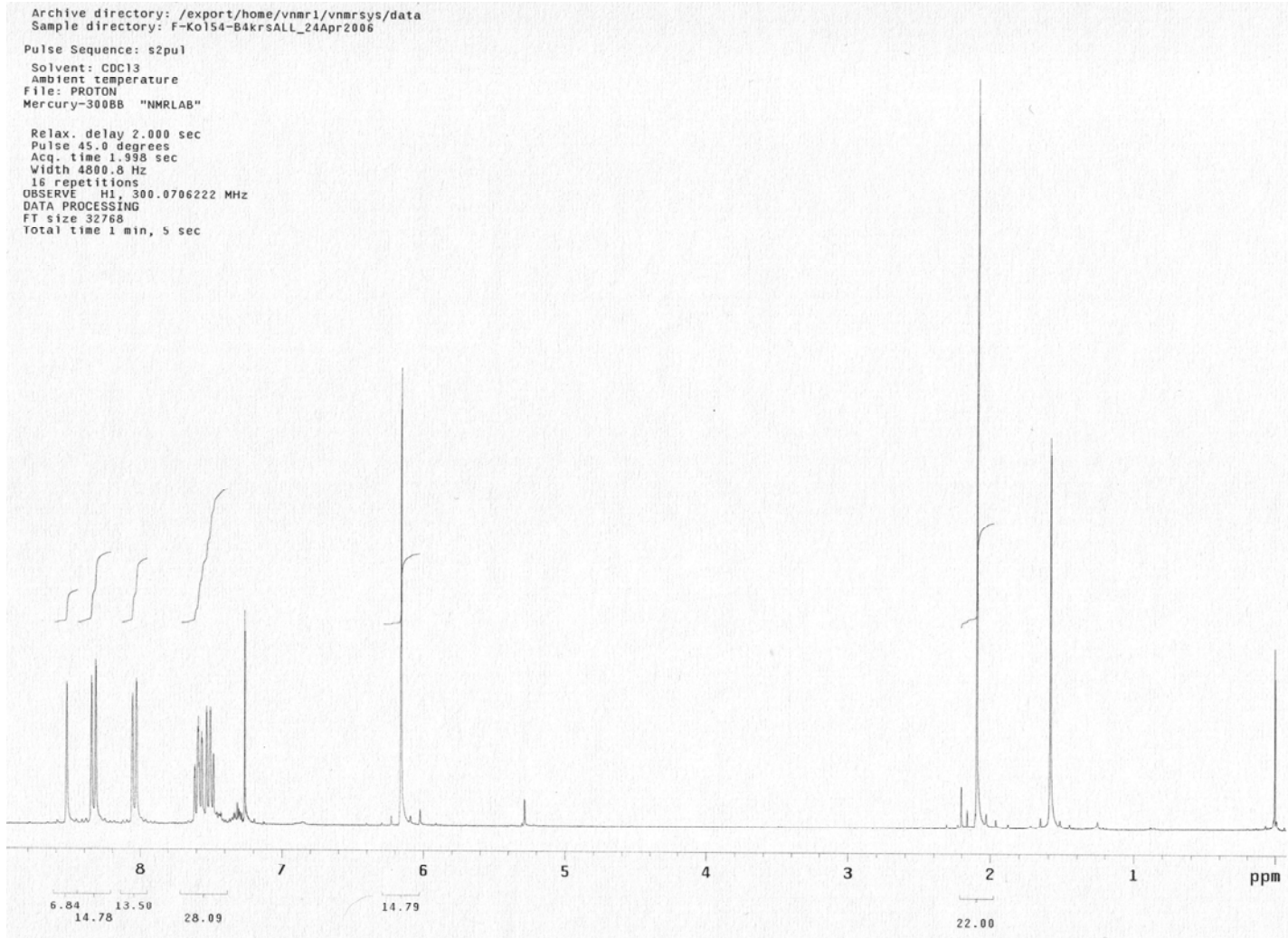
Ek Şekil 40. A5 Bileşiğinin 75 MHz ^{13}C -NMR spektrumu



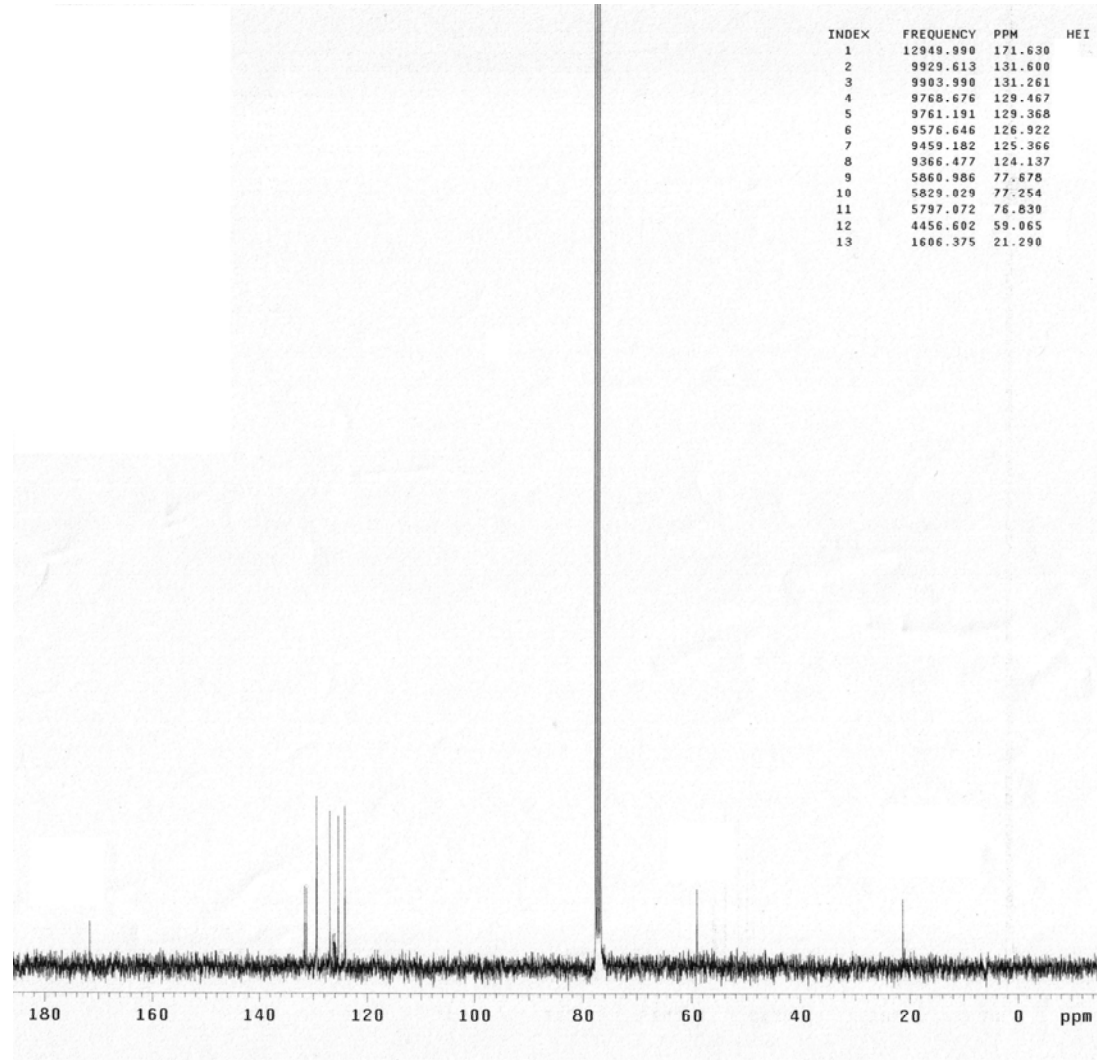
Ek Şekil 41. A5 Bileşiğinin DEPT spektrumu



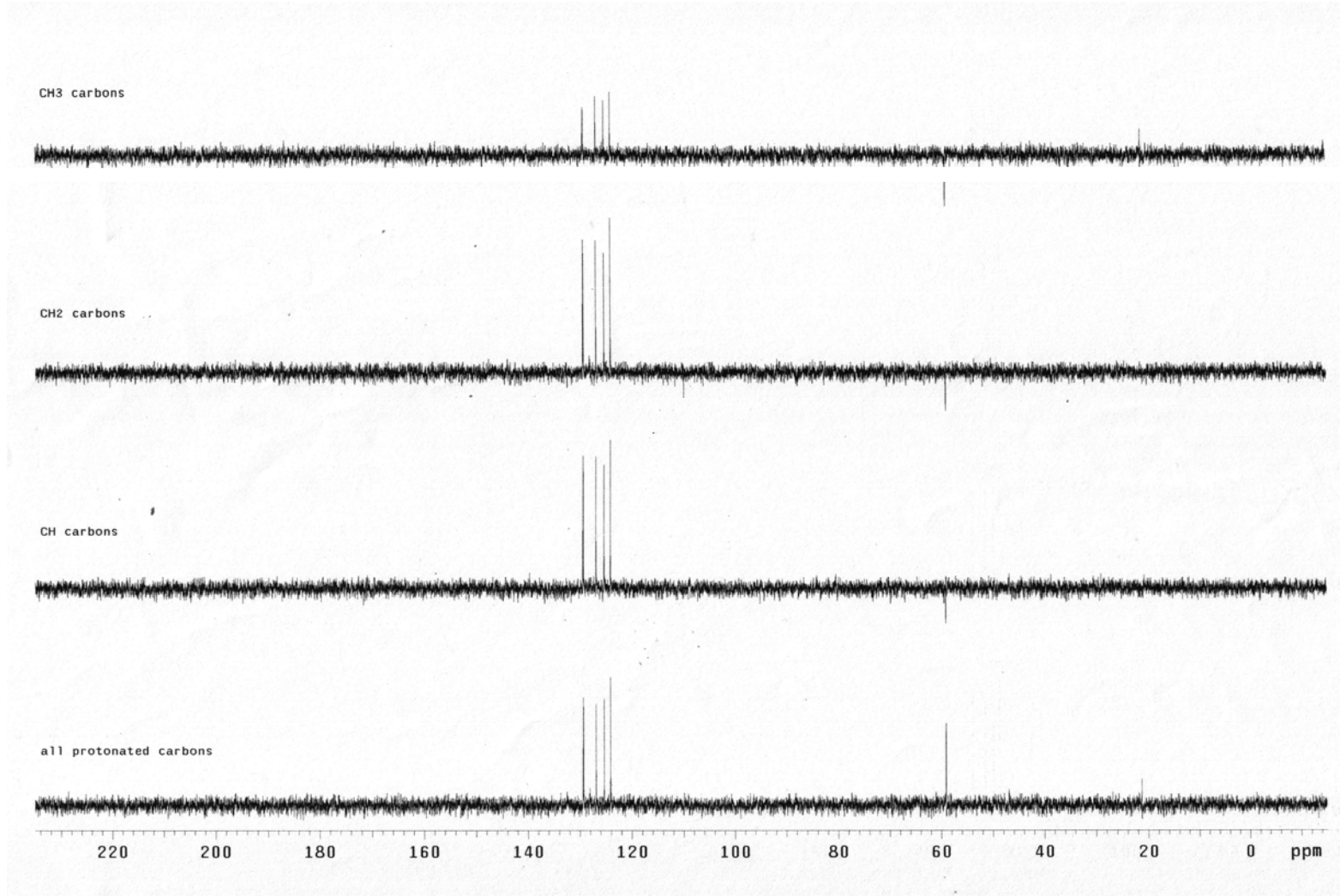
Ek Şekil 42. A5 Bileşiğinin COSY spektrumu



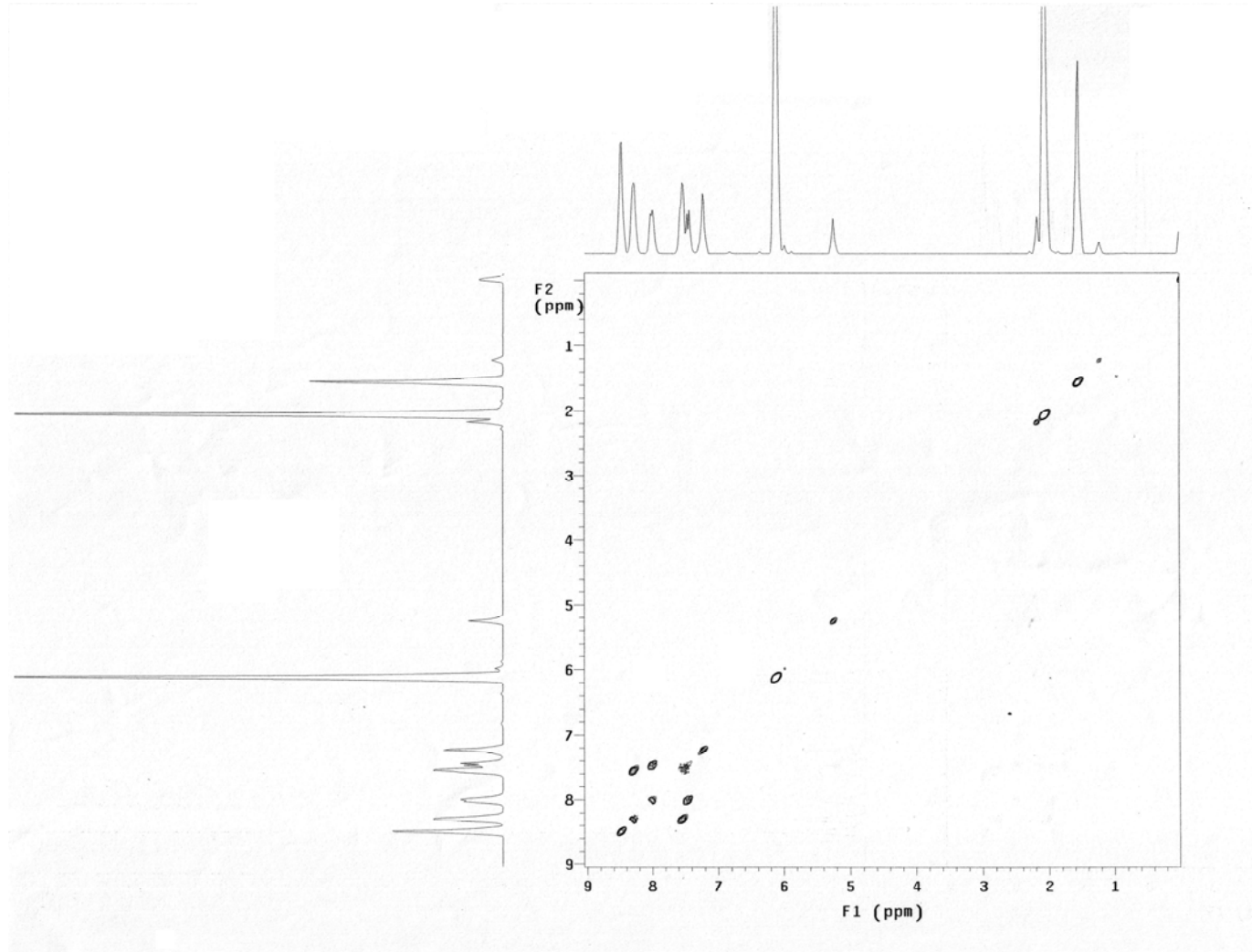
Ek Şekil 43. A6 Bileşiğinin 300 MHz ^1H -NMR spektrumu



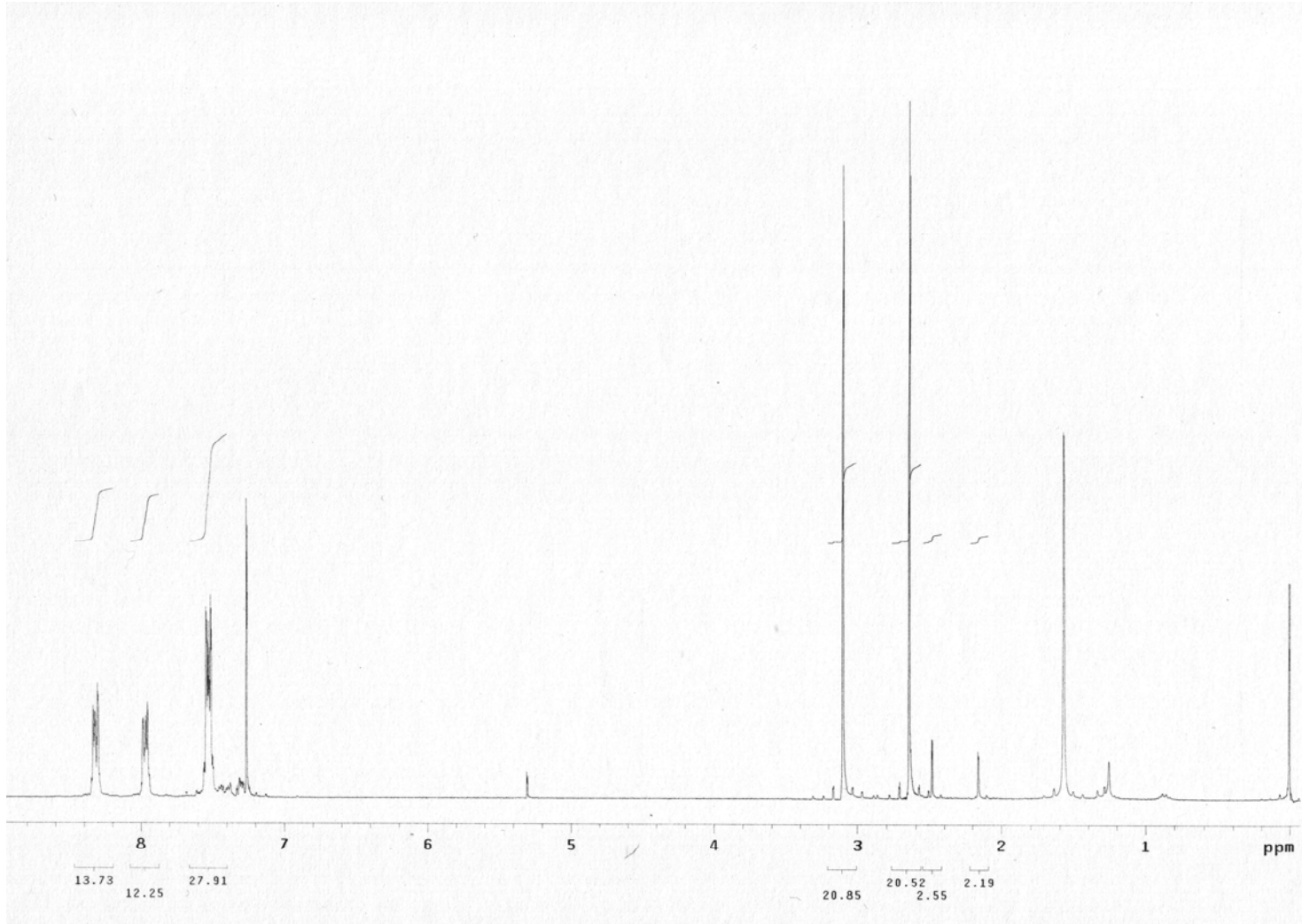
Ek Şekil 44. A6 Bileşiğinin 75 MHz ^{13}C -NMR spektrumu



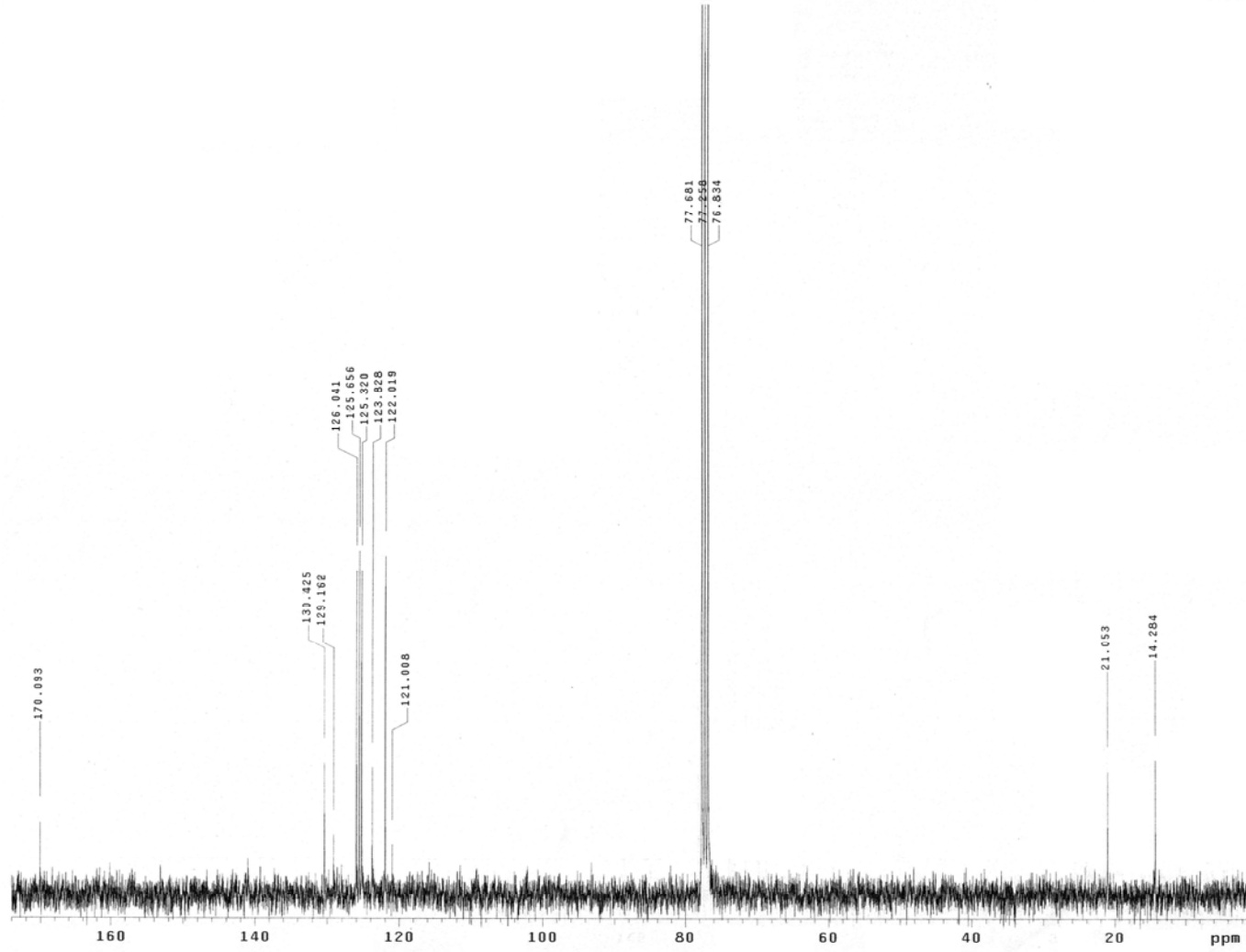
Ek Şekil 45. A6 Bileşiğinin DEPT spektrumu



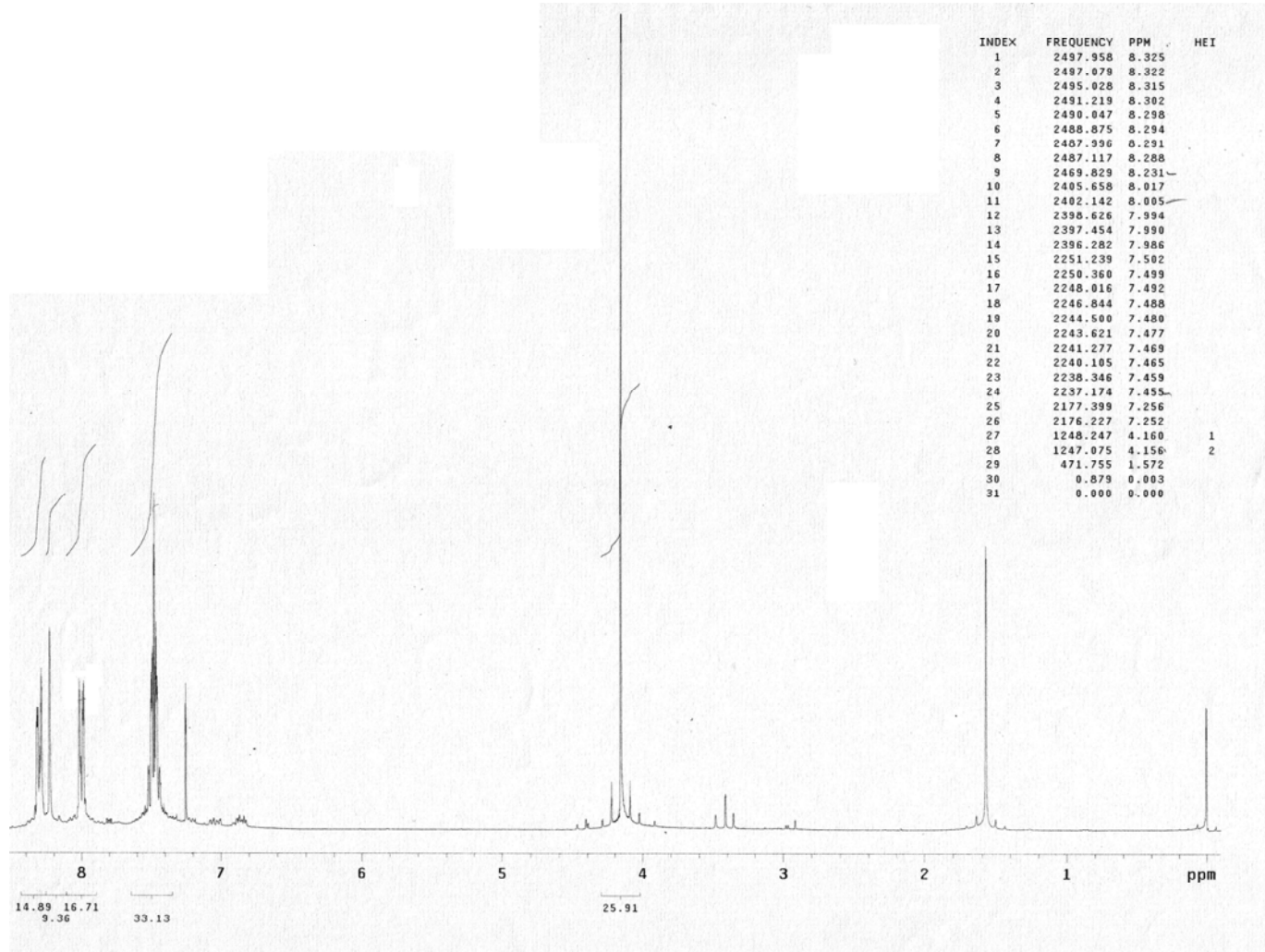
Ek Şekil 45. A6 Bileşiğinin COSY spektrumu



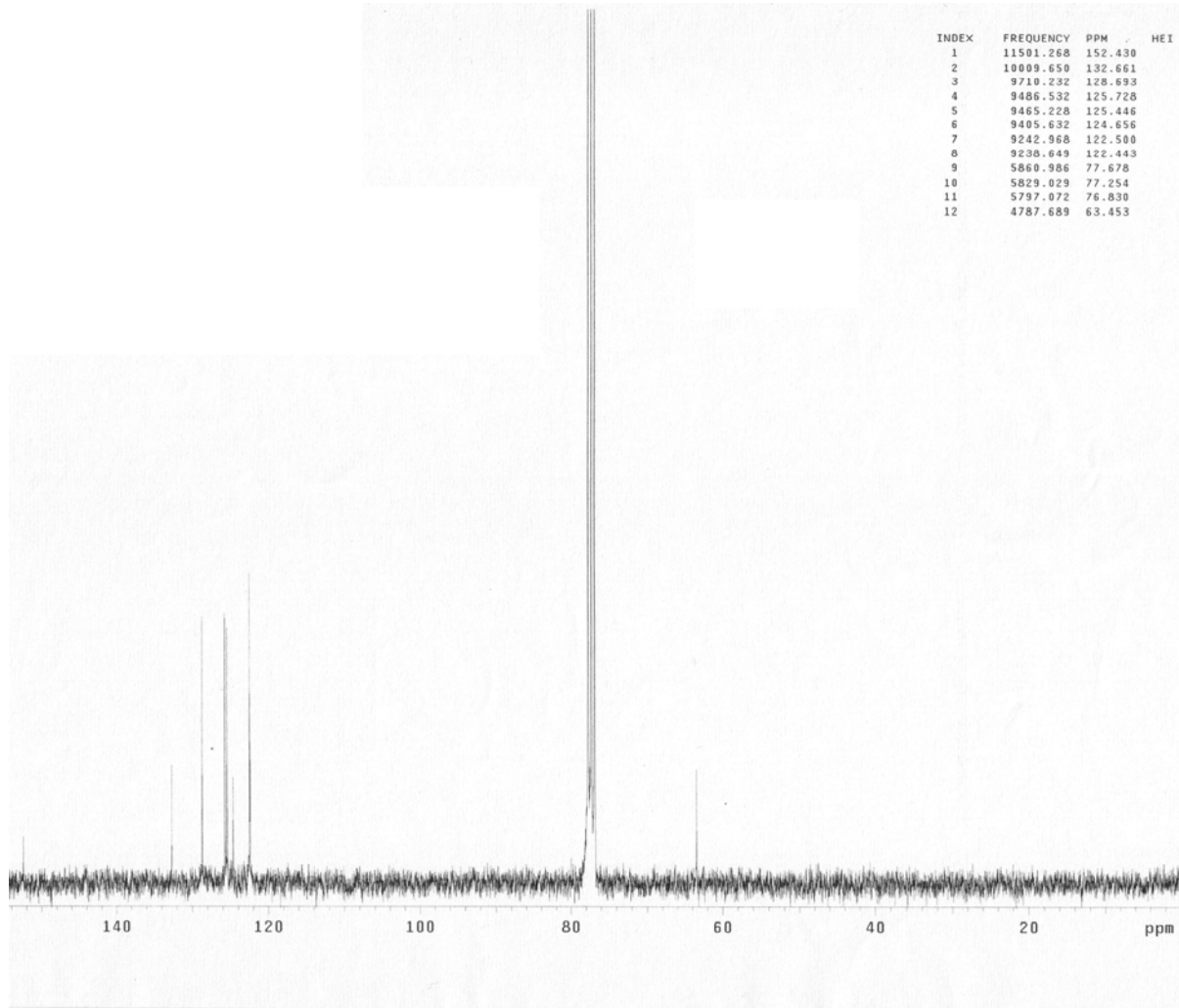
Ek Şekil 47. A7 Bileşiğinin 300 MHz $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



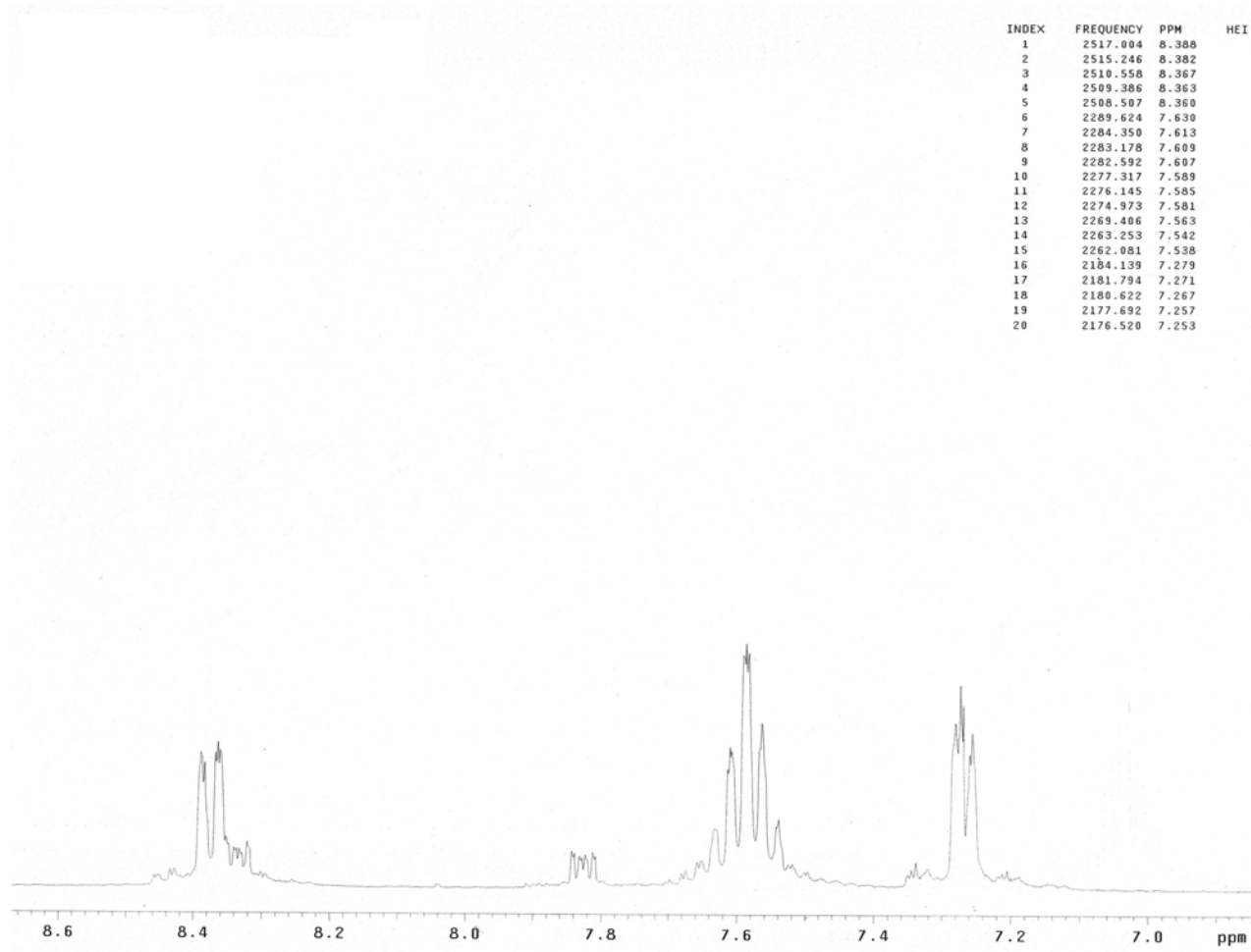
Ek Şekil 48. A7 Bileşiğinin 75 MHz ¹³C-NMR spektrumu



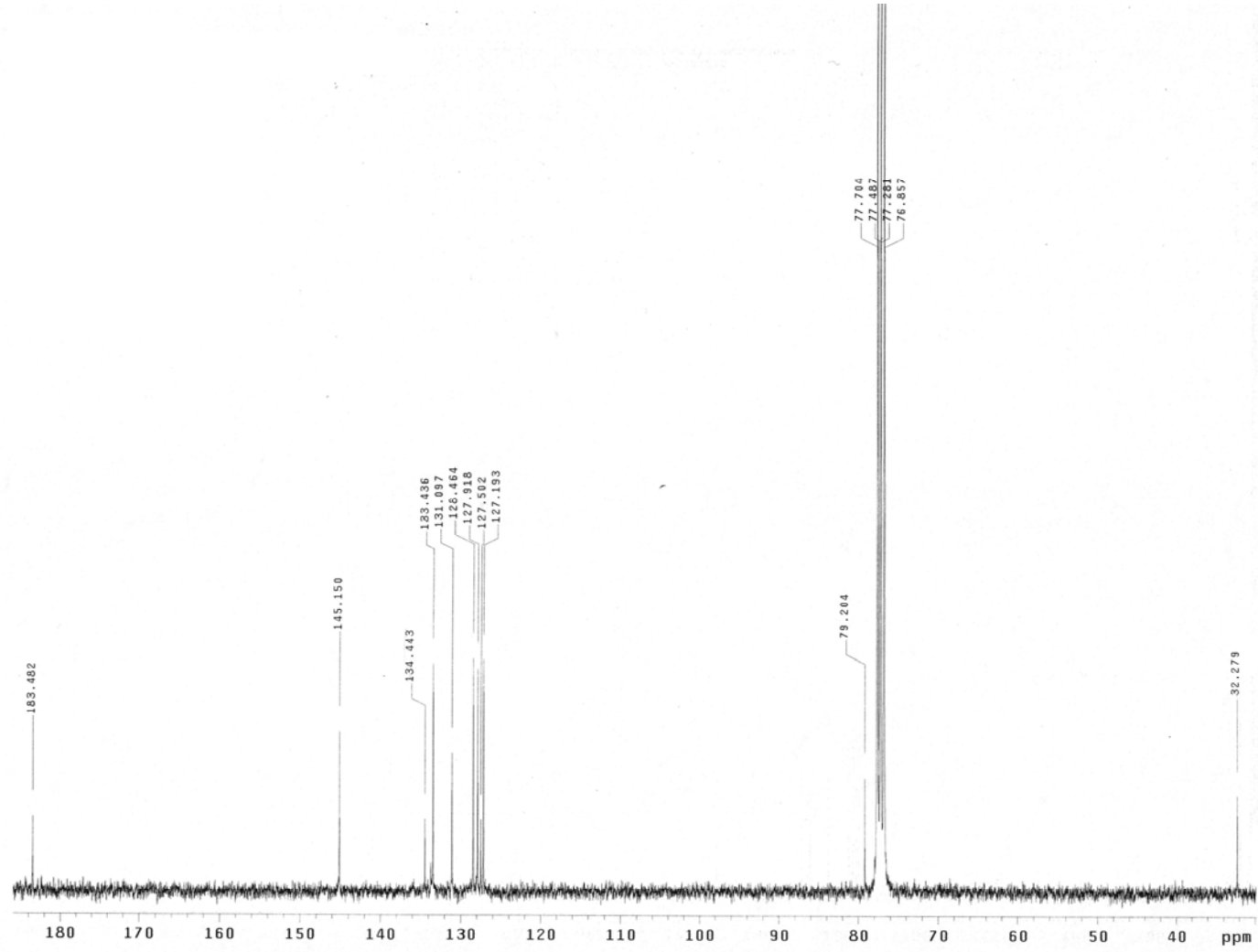
Ek Şekil 49. A8 Bileşğinin 300 MHz ¹H-NMR spektrumu



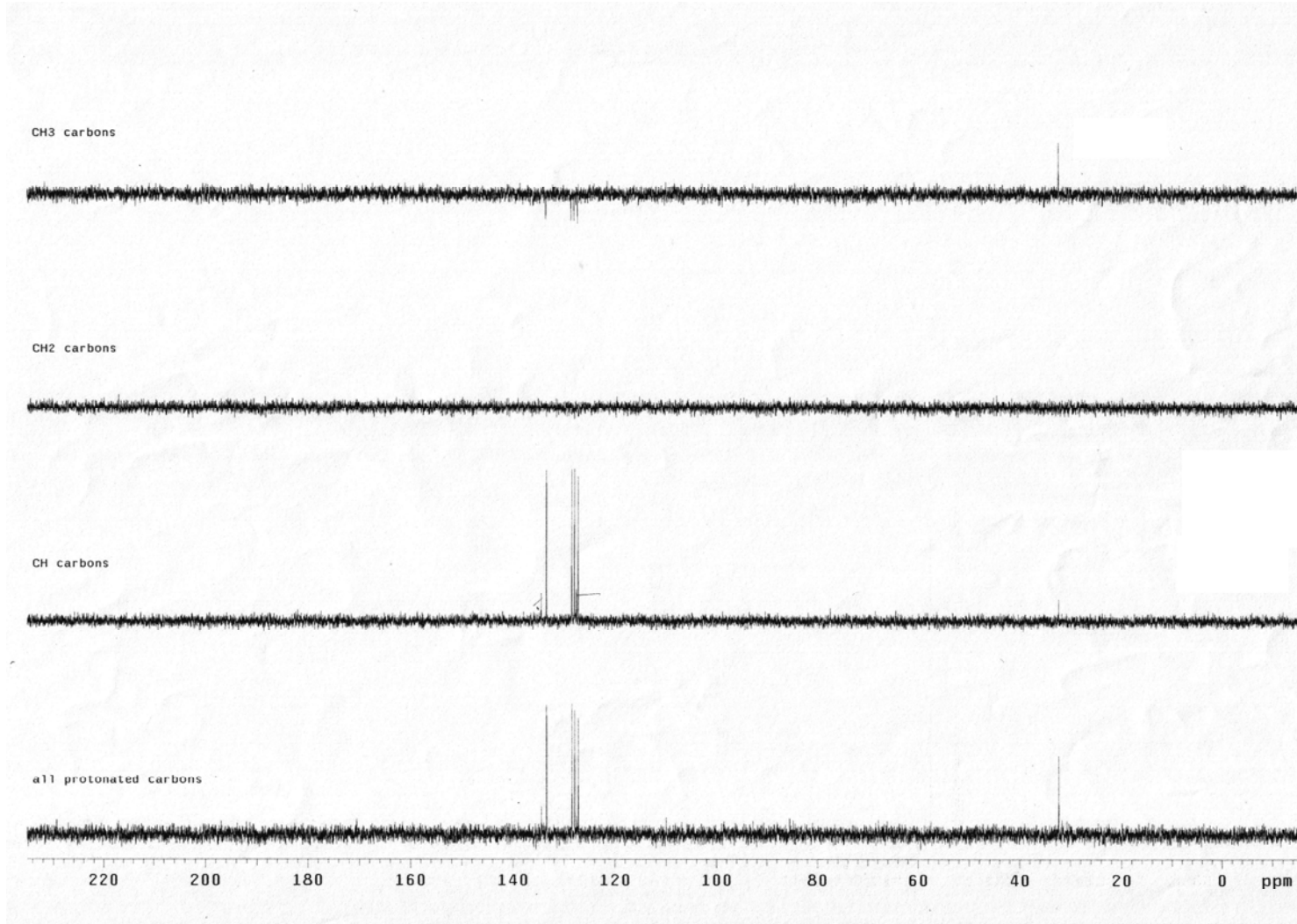
Ek Şekil 50. A8 Bileşiğinin 75 MHz ^{13}C -NMR spektrumu



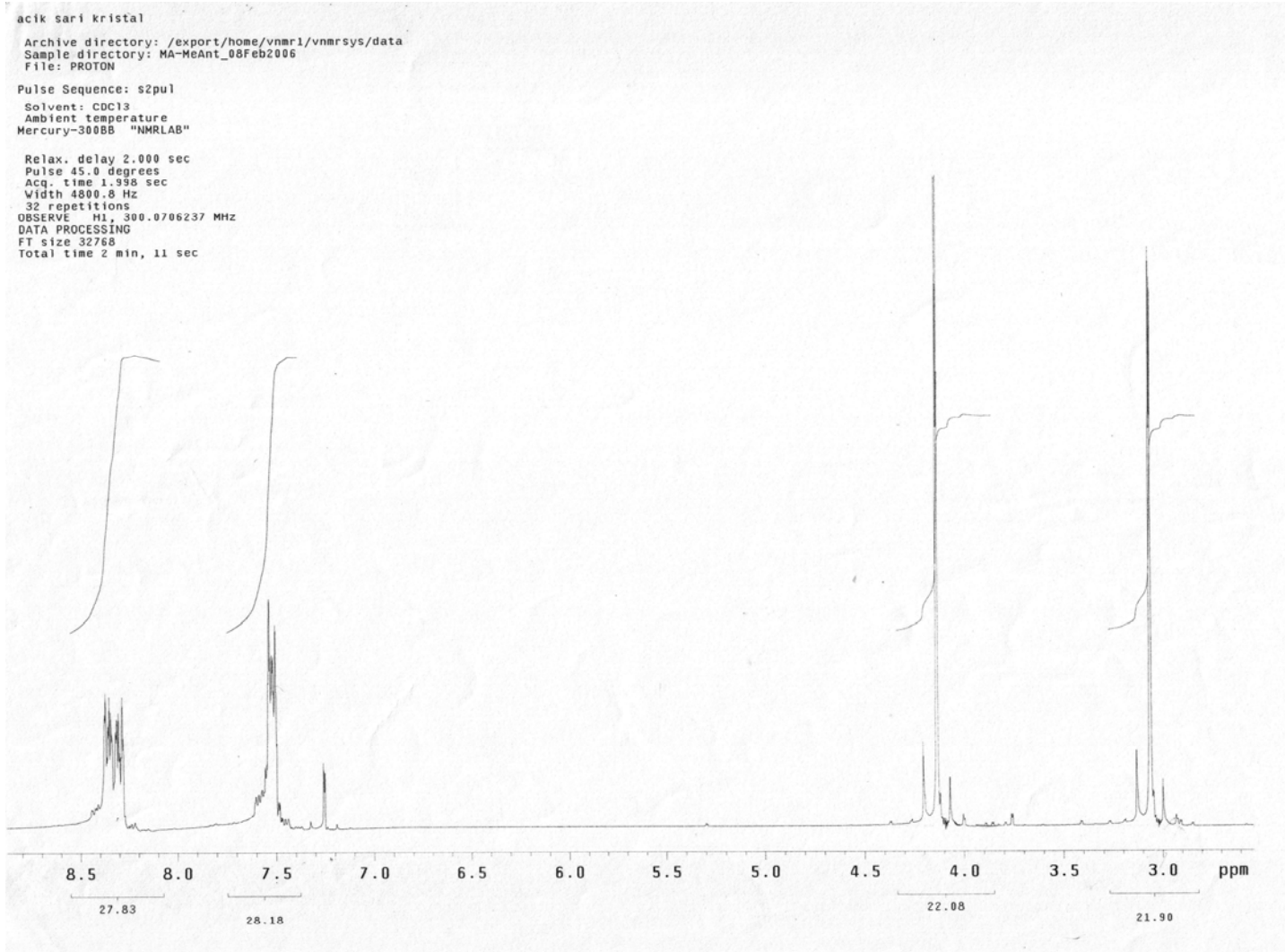
Ek Şekil 51. A9 Bileşiğinin 300 MHz ¹H-NMR spektrumu



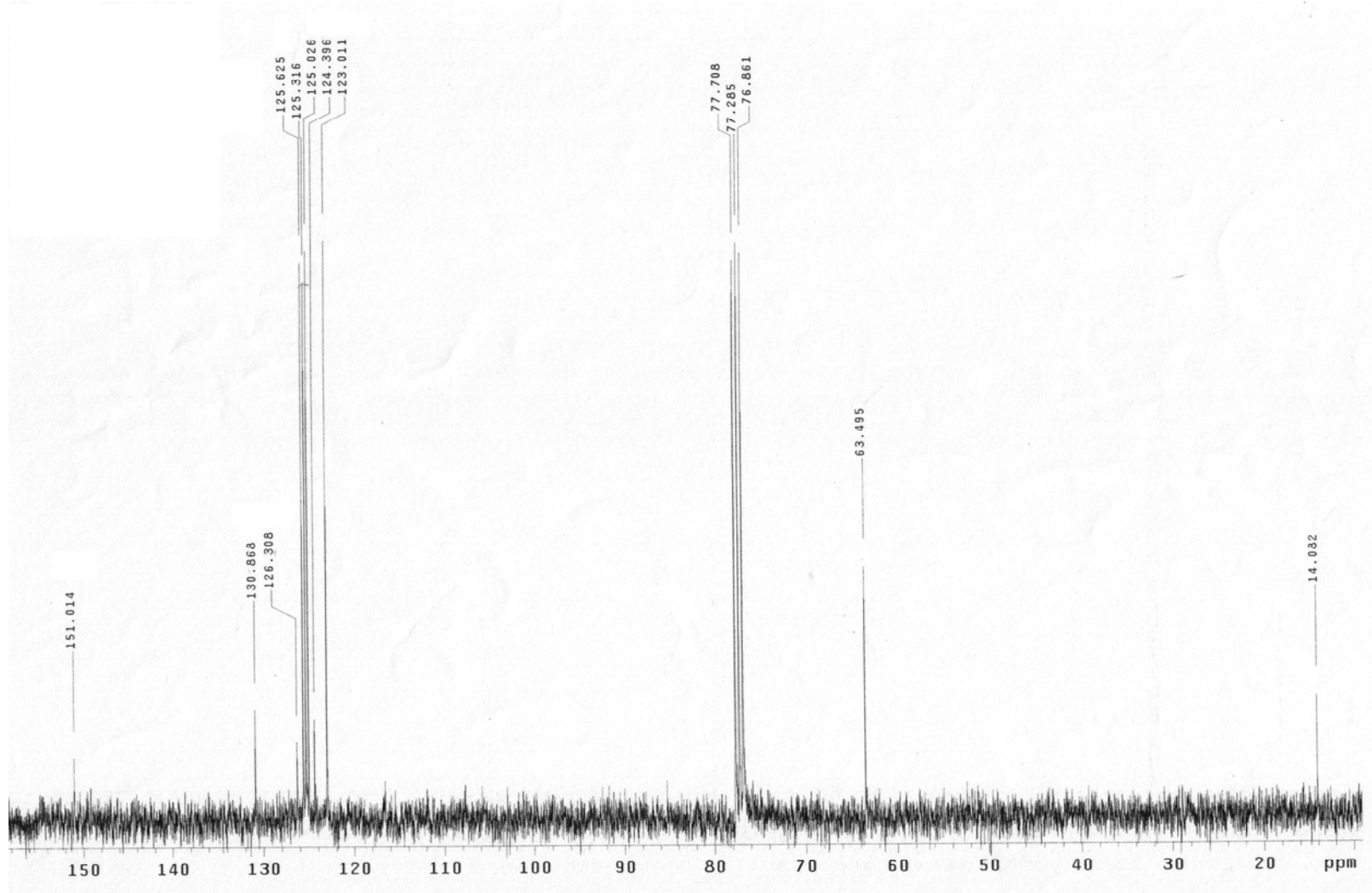
Ek Şekil 52. A9 Bileşiğinin 75 MHz ^{13}C -NMR spektrumu



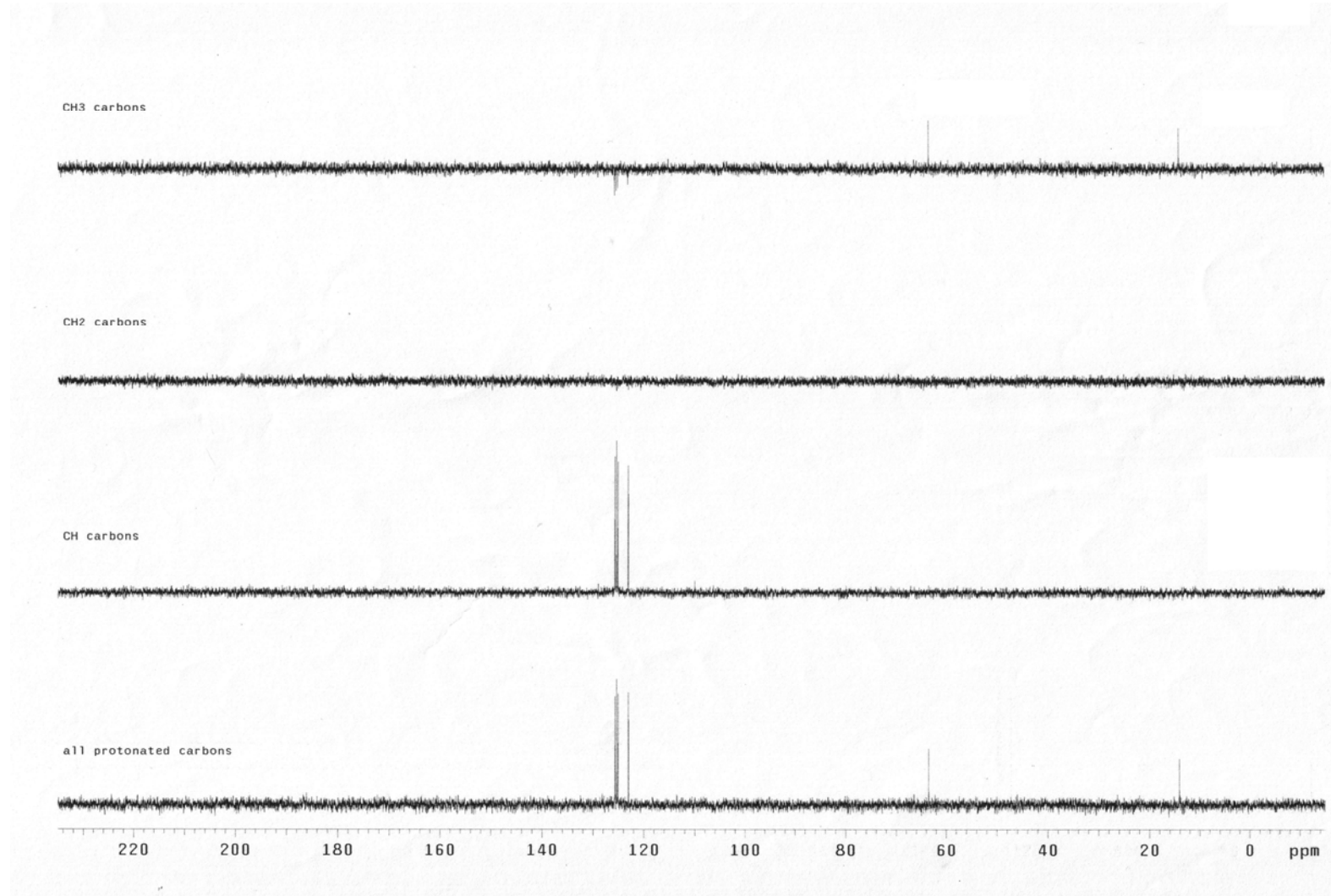
Ek Şekil 53. A9 Bileşiğinin DEPT spektrumu



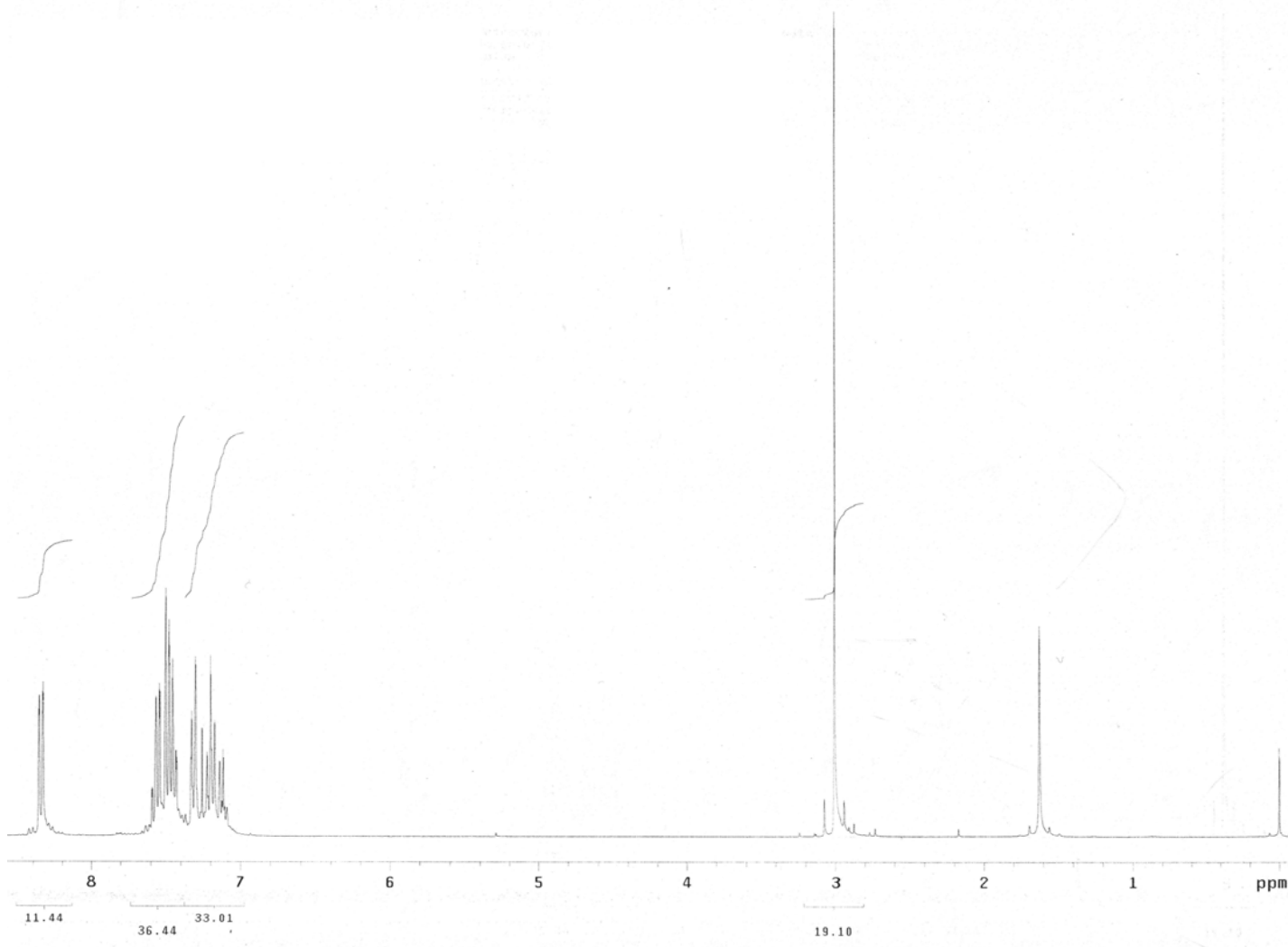
Ek Şekil 54. A10 Bileşğinin 300 MHz ¹H-NMR spektrumu



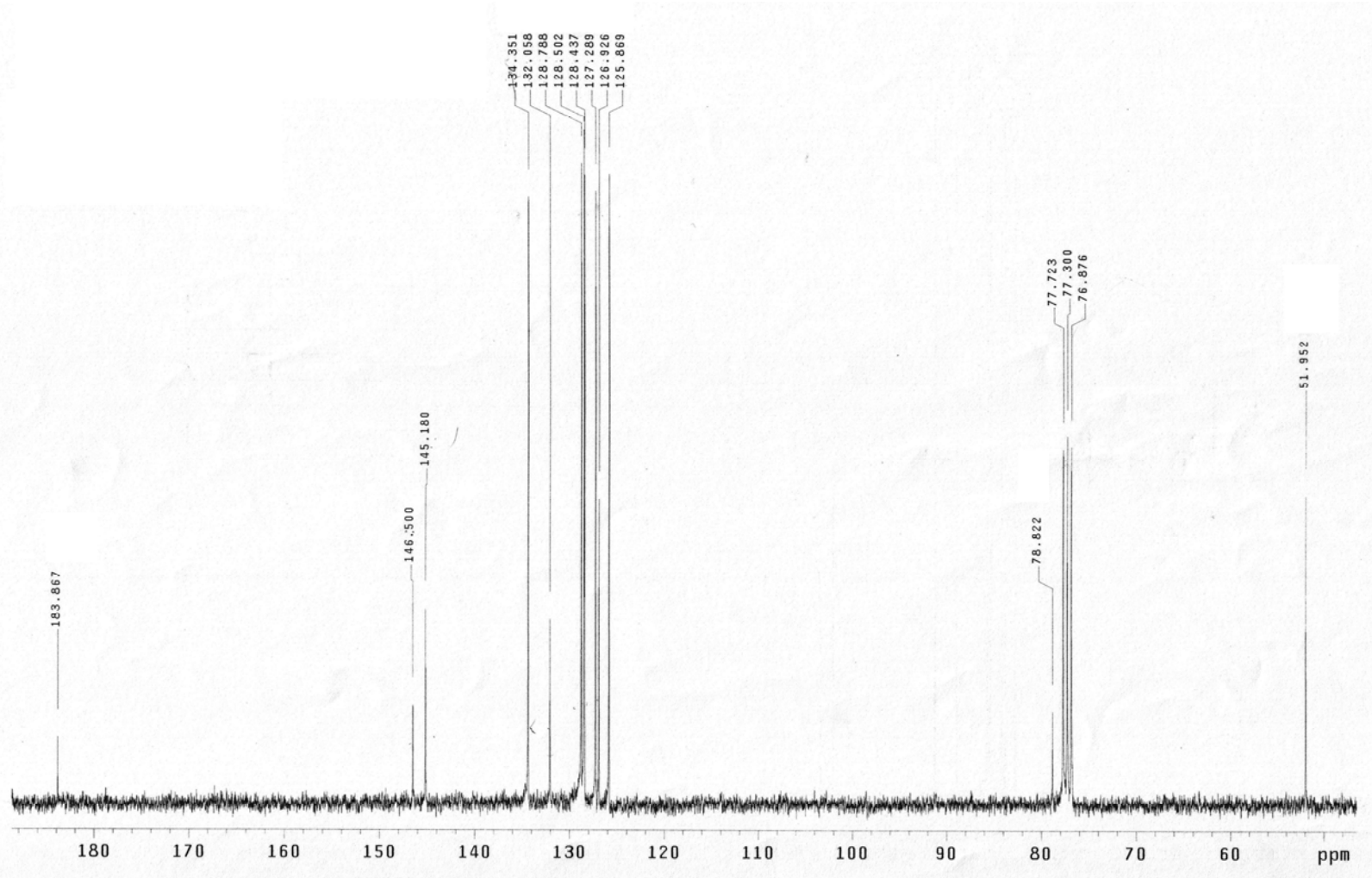
Ek Şekil 55. A10 Bileşiminin 75 MHz ^{13}C -NMR spektrumu



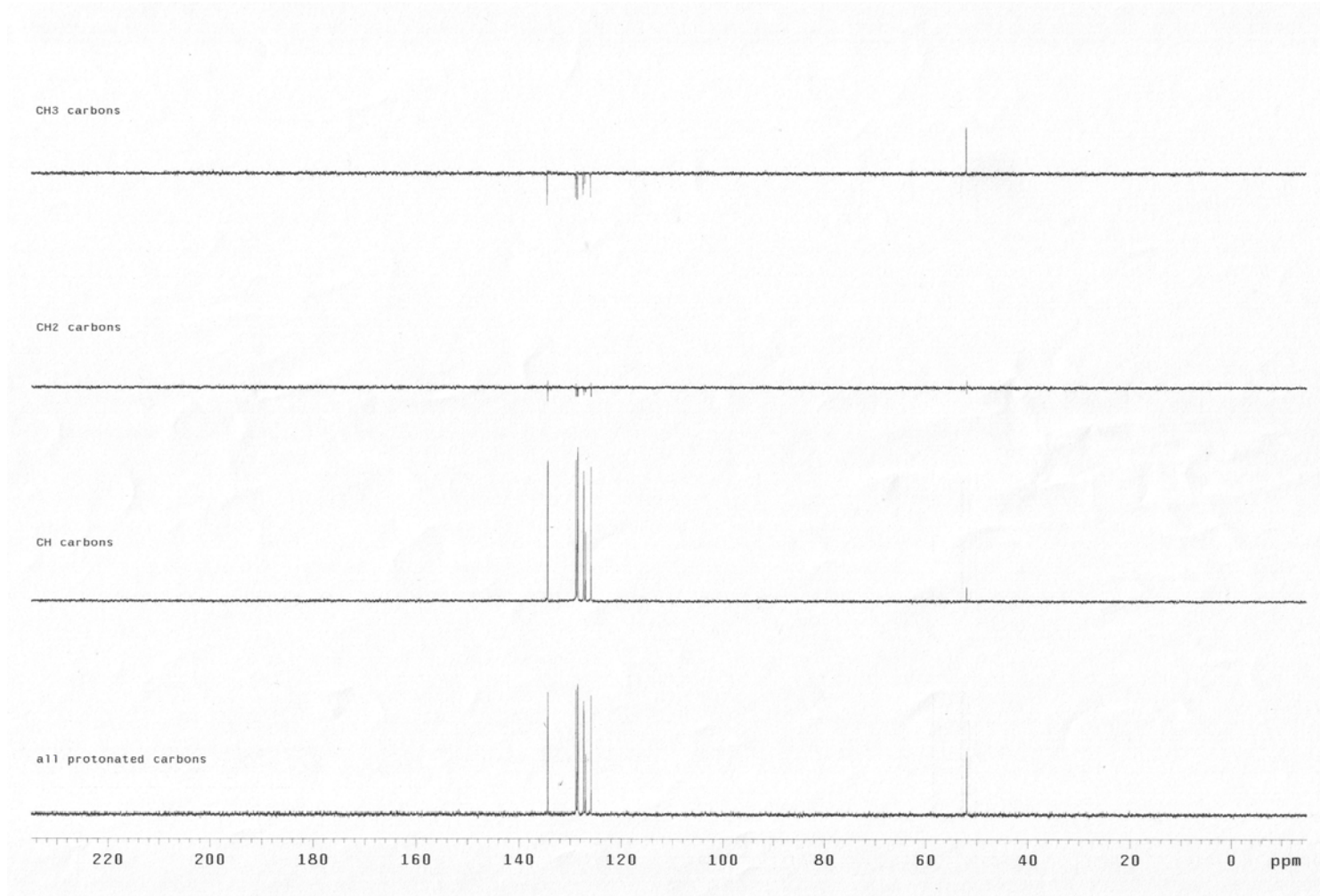
Ek Şekil 56. A10 Bileşiğinin DEPT spektrumu



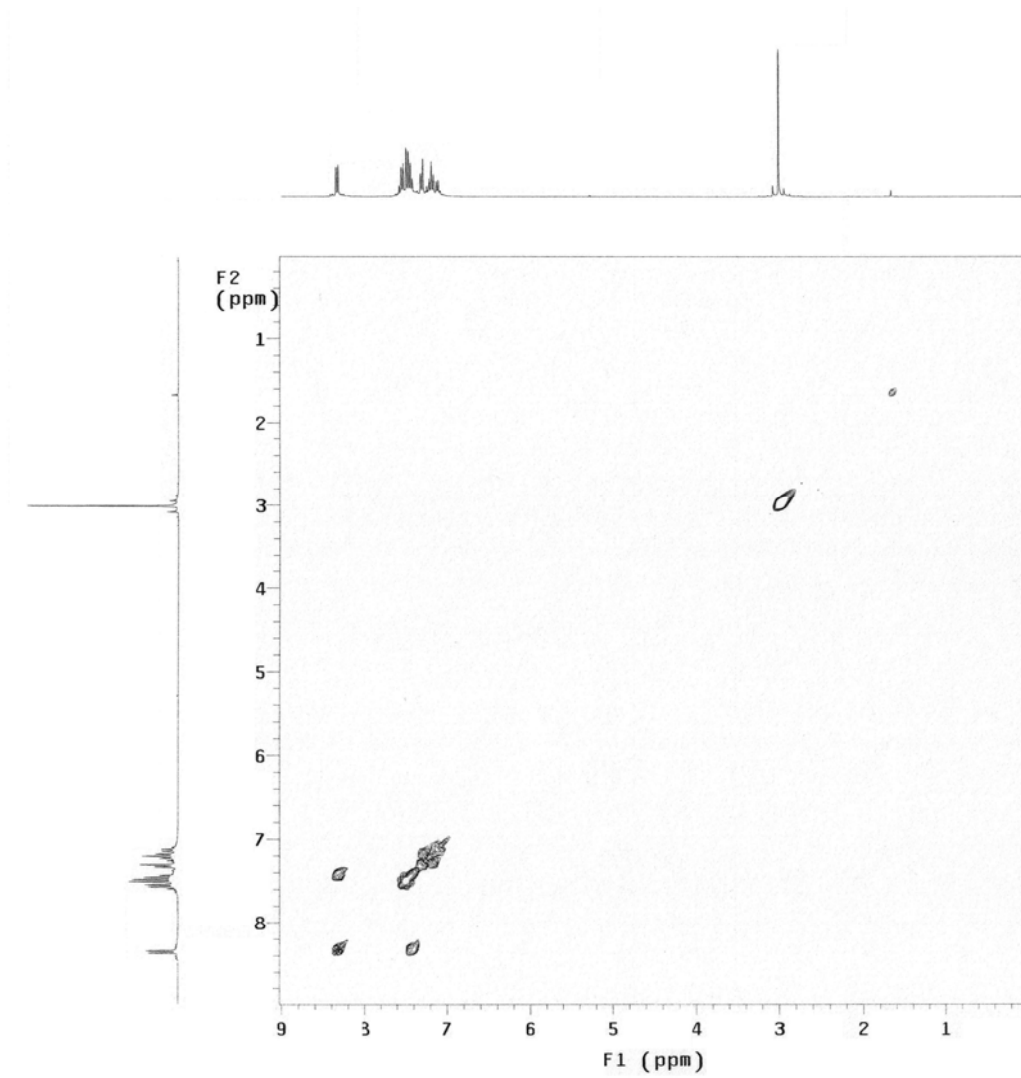
Ek Şekil 57. A11 Bileşiğinin 300 MHz ¹H-NMR spektrumu



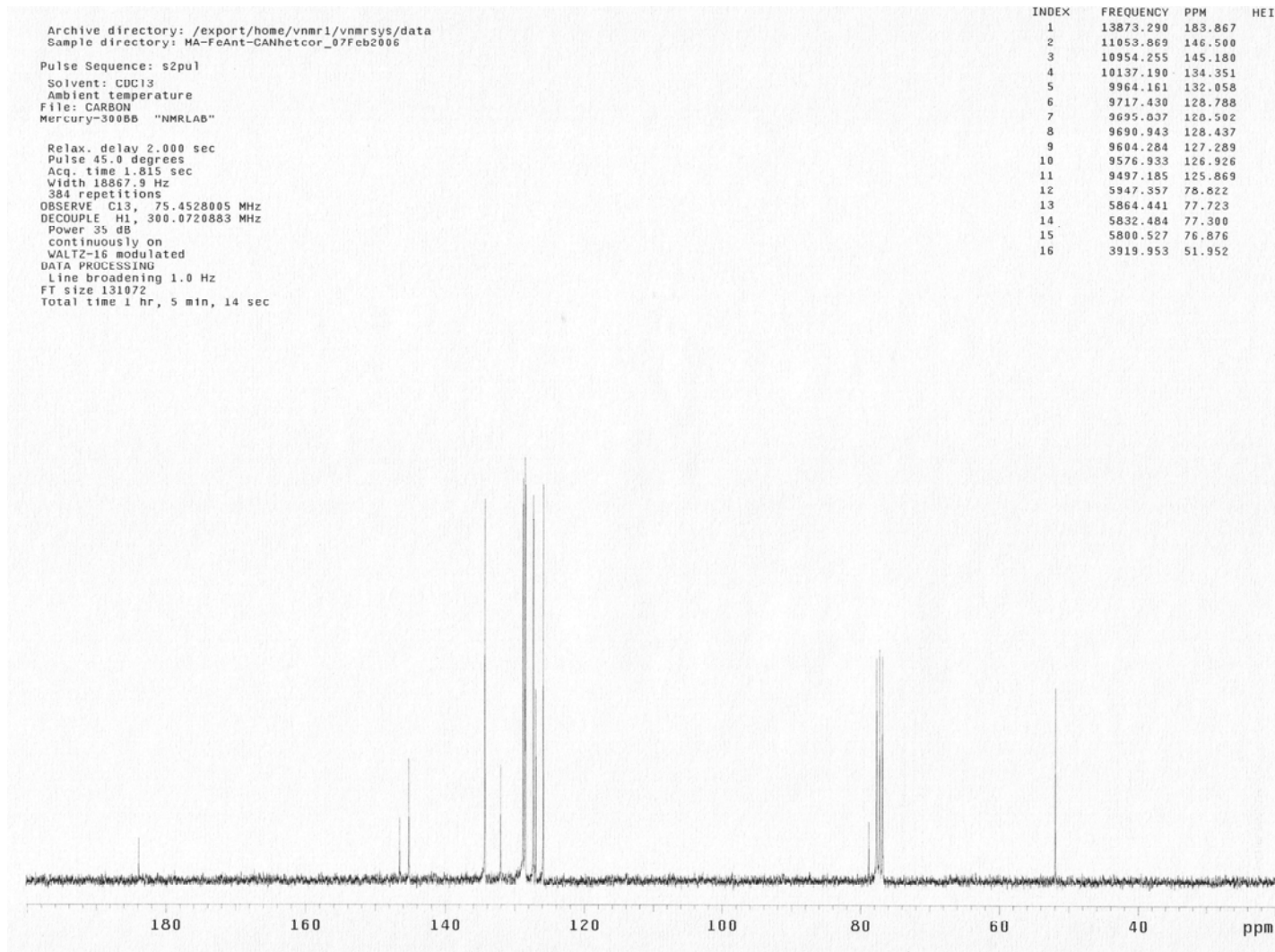
Ek Şekil 58. A11 Bileşğinin 75 MHz ¹³C-NMR spektrumu



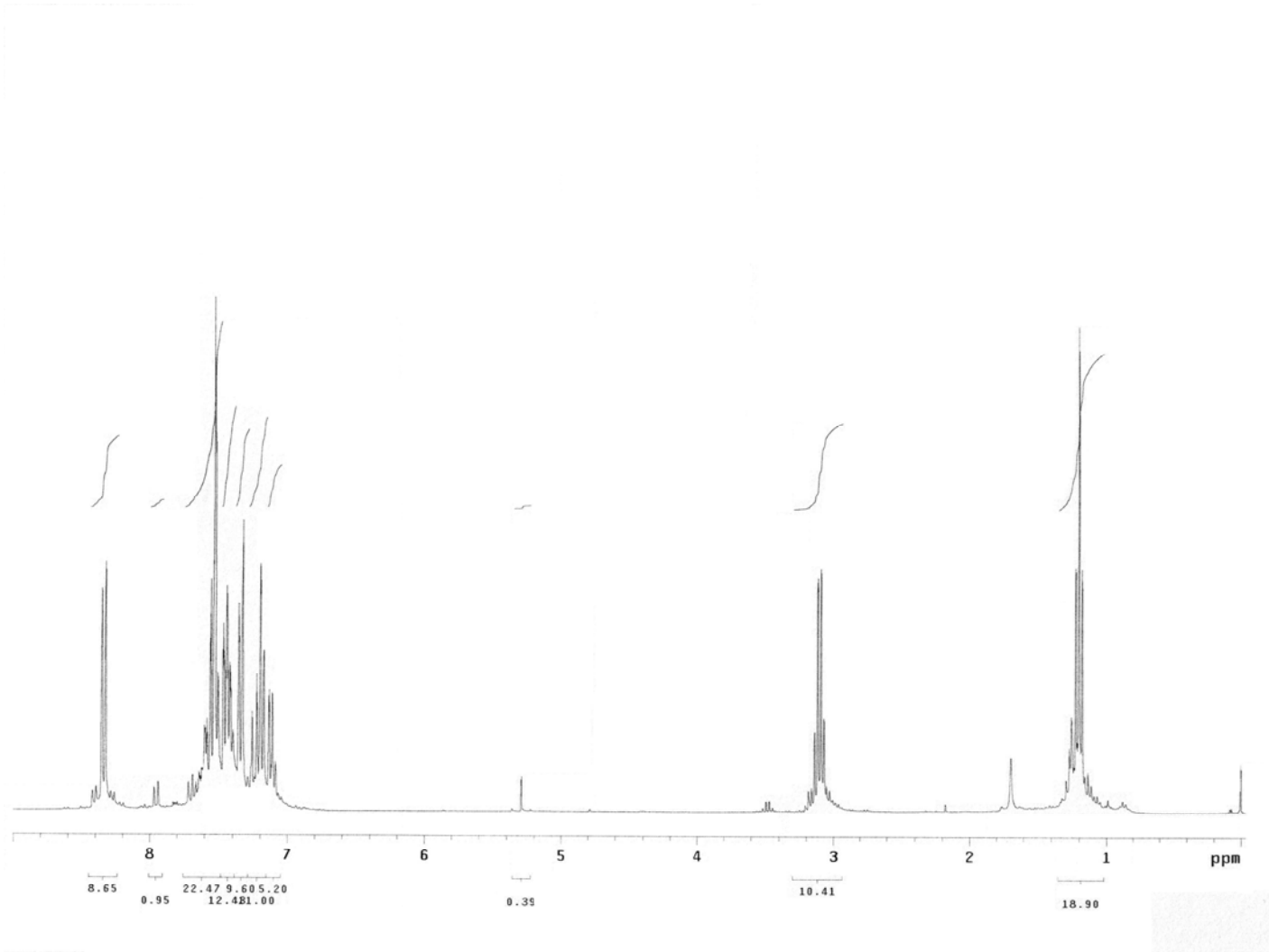
Ek Şekil 59. A11 Bileşiğinin DEPT spektrumu



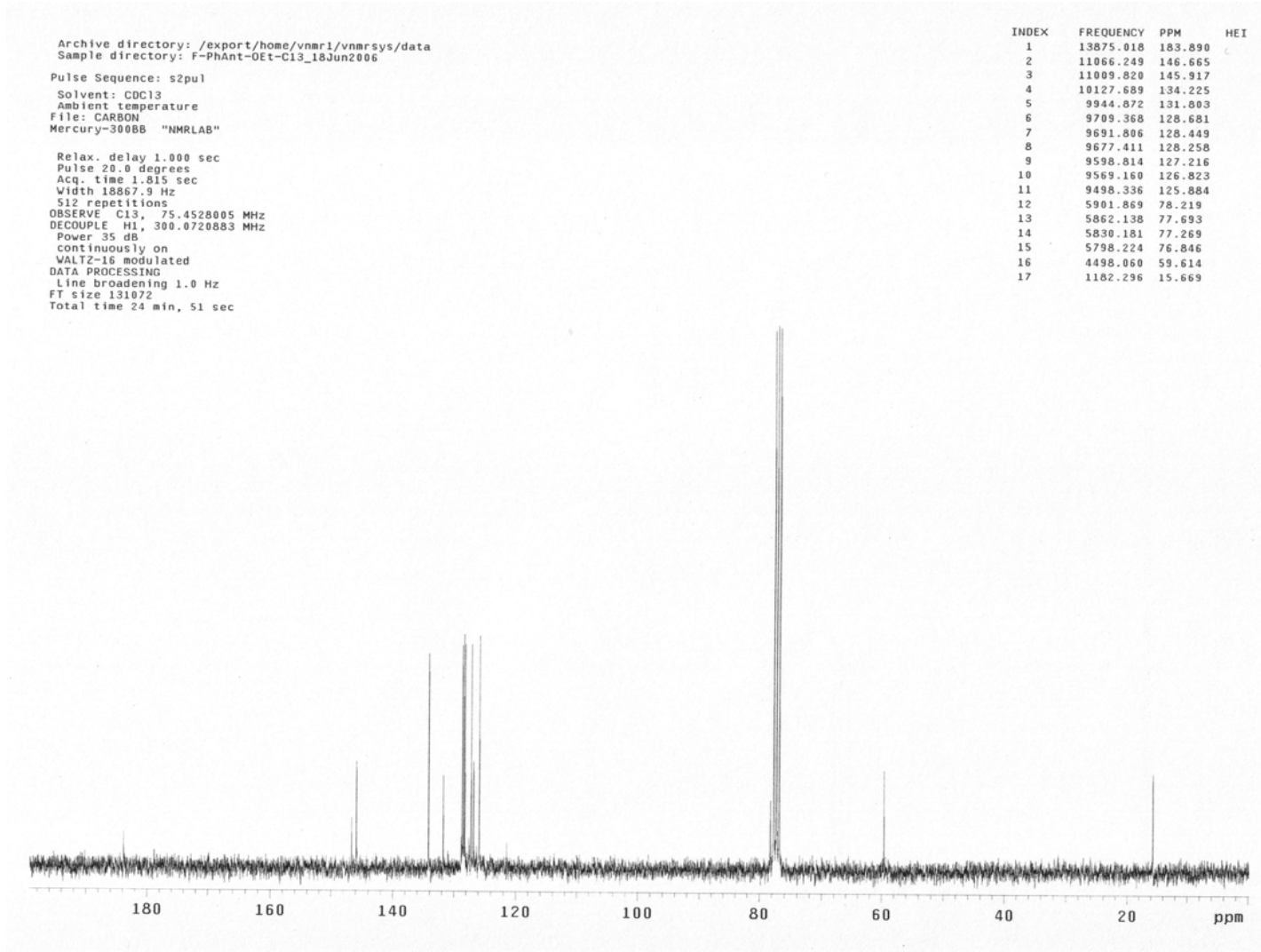
Ek Şekil 60. A11 Bileşiğinin COSY spektrumu



Ek Şekil 61. A11 Bileşğinin HETKOR spektrumu



Ek Şekil 62. A12 Bileşiğinin 300 MHz $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Ek Şekil 63. A12 Bileşinin 75 MHz ¹³C-NMR spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

1966 yılında Karasu ilçesinin Kurumeşe Köyünde doğdu. İlk ve Orta öğrenimini Sakarya'da tamamladı. Liseden sonra gazeteci olarak Çalışan Zengin, çeşitli ulusal gazetelerde muhabirlik ve Bölge Haber Müdürlüğü görevlerinde bulundu. 1994 yılında Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne Uzman olarak atandı. Yüksek Öğrenimini Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne bağlı olarak Organik Kimya Anabilim dalında 1997 yılında tamamladı. Bu bölümde iki yıl doktora derslerini aldıktan sonra Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne Öğretim Görevlisi olarak atandı. Kanun gereği burada yeniden doktora başlayan zengin Marmara depreminin ardından kurulan Afet Bölge Koordinatörlüğünde Basın Danışmanlığı ve aynı zamanda Sakarya Üniversitesi Basın Müşavirliği görevini yürüttü. 2002 yılında 6 aylığına İngiltere'nin Sussex Bölgesinde bulunan Sussex üniversitesinde Prof.Dr. Philip Parsons ile çalıştı. Halen Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Öğretim Görevlisi olarak çalışıyor. Evli ve iki çocuk babasıdır.