

KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

YENİ DİKARBONİL DİFERROSENLERİN VE TÜREVLERİNİN SENTEZİ

Taşkın ÇETİNKAYA

OCAK 2012

Kimya Anabilim Dalında Taşkın ÇETİNKAYA tarafından hazırlanan YENİ DİKARBONİL DİFERROSENLERİN VE TÜREVLERİNİN SENTEZİ adlı Yüksek Lisans Tezinin Anabilim Dalı standartlarına uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Zeki ÖKTEM
Anabilim Dalı Başkanı

Bu tezi okuduğumu ve tezin **Yüksek Lisans Tezi** olarak bütün gereklilikleri yerine getirdiğini onaylarım.

Yrd. Doç. Dr. Emine Özgül KARAASLAN
Danışman

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Adnan BULUT (Başkan) _____

Yrd. Doç. Dr. Emine Özgül KARAASLAN (Danışman) _____

Doç. Dr. Mustafa TOMBUL _____

...../...../.....

Bu tez ile Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onaylamıştır.

Doç. Dr. Erdem Kamil YILDIRIM
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZET

YENİ DİKARBONİL DİFERROSENLERİN VE TÜREVLERİNİN SENTEZİ

ÇETİNKAYA, Taşkın

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Emine Özgül Karaaslan

Ocak 2012, 56 sayfa

Etilalüminyum klorür (EtAlCl_2) Lewis asidi olmasına rağmen, Bronsted bazı olarak da davranır. Bu özelliği sayesinde, kuvvetli Lewis asitlere göre bazı durumlarda daha iyi açilleme reaksiyonları yapabilmektedir. Ferrosene Friedel-Crafts arilasyon (aril açilleme) reaksiyonu ile ilk defa EtAlCl_2 katalizörlüğünde aromatik gruplar bağlanmıştır. Bu tezde 6 çeşit arilferrosenil keton sentezlenmiş ve yapıları spektroskopik yöntemlerle (^1H ve ^{13}C NMR) karakterize edilmiştir. Yüksek reaksiyon verimleri elde edilmiştir (%68-92). Ayrıca, sentezlenen ketonlar indirgenme tepkimelerinde test edilmiştir. NaBH_4 ile yapılan indirgenme reaksiyonları başarılı olmaz iken, LiAlH_4 ile yapılan indirgemelerde %90' a varan sonuçlar çıkmıştır. Karbonil grubunu iminlere çevirme tepkimelerinde ise ferrosenin sterik etkisi yüzünden birçok denemeye rağmen başarılı olunamamıştır.

Anahtar Kelimeler: Ferrosen, Friedel-Crafts, Lewis asit, EtAlCl_2 , İndirgeme.

ABSTRACT

SYNTHESES OF NEW DICARBONYL DIFERROCENES AND DERIVATIVES

ÇETİNKAYA, Taşkın

Kırıkkale University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry, M.Sc. Thesis

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Emine Özgül Karaaslan

January 2012, 56 pages

Even if ethylaluminum chloride (EtAlCl_2) is a Lewis acid, it also behaves as Bronsted base. Because of its this property, in some cases it gives better acylation reactions than strong Lewis acids. Aromatic groups were bonded to ferrocene by Friedel-Crafts arylation reaction (aryl acylation) using EtAlCl_2 as a catalyst for the first time. In this thesis, 6 different arylferrocenyl ketones were synthesized and their structures were characterized by spectroscopic methods (^1H and ^{13}C NMR). High reaction yields were obtained (68–92%). In addition, synthesized ketones were checked in reduction reactions. The reduction reactions carried with NaBH_4 have been unsuccessful whereas the reduction reactions carried with LiAlH_4 were achieved up to 90% yields. Many attempts for converting of carbonyl groups to imines were failed due to the steric effects of ferrocene.

Key Words: Ferrocene, Friedel-Crafts, Lewis acid, EtAlCl_2 , Reduction.

TEŞEKKÜR

Tezimin hazırlanması sırasında hiçbir yardımcı esirgemeyen danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Emine Özgöl Karaaslan' a,

Bilimsel deney imkanlarını sunan, tez çalışmalarım esnasında bilimsel konularda daima yardımını gördüğüm hocam Sayın Doç. Dr. Adnan Bulut' a teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca desteklerini gördüğüm ablalarım Doç. Dr. Sevil Çetinkaya ve Sibel Akpulat'a,

Hiçbir fedakarlıktan kaçınmadan beni bugünlere getiren sevgili anne ve babama sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. Ferrosen, Bis(η^5 -Siklopentadienil)Demir (II).....	1
1.2. Ferrosenin Uygulama Alanları.....	3
1.3. Friedel-Crafts Açılma Reaksiyonları.....	4
1.4. Ferrosenin Friedel-Crafts Açılma Reaksiyonları.....	6
1.5. Ferrosenin Türevlendirilmesi.....	10
1.6. Ferrosenil Ketonların İndirgenmesi.....	13
1.7. Aril Ferrosenil Ketonların Uygulamaları.....	18
2. MATERYAL VE YÖNTEM	22
2.1. Cihazlar ve Malzemeler.....	22
2.2. Sentez Yöntemleri.....	22
2.2.1. Açılferrosen Bileşiklerinin Genel Sentez Yöntemi.....	22
2.2.2. Açılferrosen Bileşiklerinin Genel İndirgenme Yöntemi.....	23
2.2.3. Açılferrosenlerden İmin Türevi Sentezi Denemesi.....	23
3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	24
4. SONUÇLAR	32
KAYNAKLAR	33
EKLER	41
EK.1. Benzoilferrosen (1)' e Ait ^1H -NMR Spektrumu.....	41
EK.2. Benzoilferrosenin (1)' e Ait ^{13}C -NMR Spektrumu.....	42
EK.3. p-Metoksibenzoilferrosen (2)' ye Ait ^1H -NMR Spektrumu.....	43
EK.4. p-Metoksibenzoilferrosen (2)' ye Ait ^{13}C -NMR Spektrumu.....	44

EK.5. p-Toluilferrosenilmetanon (3)' e Ait ^1H -NMR Spektrumu.....	45
EK.6. p-Toluilferrosenilmetanon (3)' e Ait ^{13}C -NMR Spektrumu.....	46
EK.7. p-Klorobenzoilferrosen (4)' e Ait ^1H -NMR Spektrumu.....	47
EK.8. p-Klorobenzoilferrosen (4)' e Ait ^{13}C -NMR Spektrumu.....	48
EK.9. 1,4-Diferrosenoilbenzen (5)' e Ait ^1H -NMR Spektrumu.....	49
EK.10. 1,4-Diferrosenoilbenzen (5)' e Ait ^{13}C -NMR Spektrumu.....	50
EK.11. 1,3-Diferrosenoilbenzen (6)' ya Ait ^1H -NMR Spektrumu.....	51
EK.12. 1,3-Diferrosenoilbenzen (6)' ya Ait ^{13}C -NMR Spektrumu.....	52
EK.13. Benzoilferrosenin İndirgenme Ürünü (7)'ye Ait ^1H -NMR Spektrumu.....	53
EK.14. Benzoilferrosenin İndirgenme Ürünü (7)' ye Ait ^{13}C -NMR Spektrumu.....	54
EK.15. 1,3-Diferrosenoilbenzen Bileşğinin İndirgenme Ürünü (8)' e Ait ^1H -NMR Spektrumu.....	55
EK.16. 1,3-Diferrosenoilbenzen Bileşğinin İndirgenme Ürünü (8)' e ait ^{13}C -NMR Spektrumu.....	56

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>ÇİZELGE</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Sentezlenen Arilferrosenil Metanonların Verimleri.....	28

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>ŞEKİL</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Ferrosen, Bis(η^5 -siklopentadienil)Demir (II).....	2
1.2. Ferrosenin Kısmi Moleküler Orbital Diyagramı.....	2
1.3. Ferrosene Ait Hidrojenlerin Kimyasal Çevresi.....	3
1.4. Benzenin Friedel-Crafts Açılma Reaksiyonu.....	4
1.5. Açıl Katyonunun Rezonans Yapıları.....	5
1.6. Keton Sentez Tepkimesi.....	5
1.7. Ferrosenin Zeolit Katalizli Asetik Anhidrit ile Friedel-Crafts Açılma Reaksiyonu.....	7
1.8. Ferrosenin Alkenoik Asitler ile Açılma Reaksiyonu (Asit: TfOH; $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$).....	8
1.9. Ferrosenin Açıl Klorür ile ZnO Katalizli Friedel-Crafts Açılma Reaksiyonu.....	8
1.10. Ferrosenin SiO_2 -Si- SCF_3 katalizli Friedel Crafts Açılma Reaksiyonu..	9
1.11. Mikroakışkan Çip Reaktörlerin Sistemik Yapısı.....	9
1.12. Eşleşme (Coupling) Reaksiyonu ile Arilferrosenil Keton Sentezi.....	10
1.13. Ferrosenin Tipik Elektrofilik Reaksiyonları.....	11
1.14. Ferrosenin Metalasyon Reaksiyonları.....	12
1.15. Bromoferrosenin Bazı Nükleofilik Yerdeğiştirme Reaksiyonları.....	13
1.16. Etil Ferrosen Sentez Reaksiyonu.....	14
1.17. Asetil Ferrosene Ait ^1H NMR Spektrumu.....	15
1.18. Etil Ferrosene Ait ^1H NMR Spektrumu.....	15
1.19. Asetil Ferrosenin Lewis Asit Katalizörü Varlığında BH_3 - SMe_2 ile İndirgenme Reaksiyonu.....	16
1.20. Ferrosenil Ketonların İyonik Sıvılar Varlığında İndirgenme Reaksiyonu	17
1.21. Açıl Ferrosenin Kiral İndirgenmesi.....	17
1.22. Ferrosenil Ketonların İndirgenmesinde Kullanılan Bileşikler.....	18
1.23. Aril Ferrosenden Sentezlenmiş Boyar Madde Türevi.....	18
1.24. Fenilferrosenin SmI_2 Olefinasyonu.....	19
1.25. Fenilferrosenin Olefinasyonu.....	19

1.26. Biosensör Ferrosenil Metanolün Sentezi.....	20
1.27. Anti-Kanser Etkiye Sahip Olan Bir Bileşik Sentezi.....	20
1.28. Kiral Katalizör Sentezi.....	21
3.1. Bronsted Bazı Etilalüminyumklorür.....	24
3.2. Açılme Sırasında Oluşan Ferrosenil Katyonu ve Proton ile Reaksiyonu.....	25
3.3. Watt Grubunun Açılme Reaksiyonu.....	25
3.4. Sentezlenen Aril Ferrosenil Keton Türevleri.....	26
3.5. Sentezlenen Aril Diferrosenil Keton Türevleri.....	29
3.6. Arilferrosenil Ketonların İndirgenme Türevleri.....	30
3.7. Benzoilferrosenin İmin Türevi.....	31

SİMGELER DİZİNİ

η	Eta
α	Alfa
μm	Mikrometre
p	Para

KISALTMALAR DİZİNİ

Ac_2O	Asetik Anhidrit
CH_2Cl_2	Diklorometan
EtOAc	Etil Asetat
İTK	İnce Tabaka Kromatografisi
LiAlH_4	Lityum Alüminyum Hidrür
NaBH_4	Sodyum Bor Hidrür
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
TfOH	Triflorometansülfonik Asit

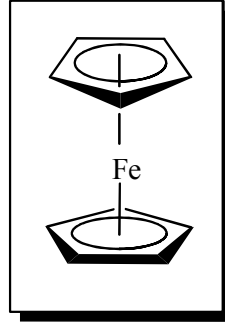
1. GİRİŞ

Organometalik kimyanın gelişimi ferrosen ve sandviç türü komplekslerin keşfi ile başlamış, yirminci yüzyılın ikinci yarısında bilimsel başarı hikayelerinden biri haline gelmiştir. Ferrosenin eşsiz sandviç yapısı, geçiş metal bileşiklerinin hidrokarbonlar ile ilgisini artırıp, organometalik kimyanın gelişimine büyük katkı sağlamıştır. Ferrosen bileşiklerinin uygulamaları akademik ilginin yanı sıra, endüstrinin de büyük ilgisini çekmiştir. Literatürdeki çalışmaların pek çoğu ferrosen türevlerinin sentezi ve uygulamaları üzerine yoğunlaşmıştır [1].

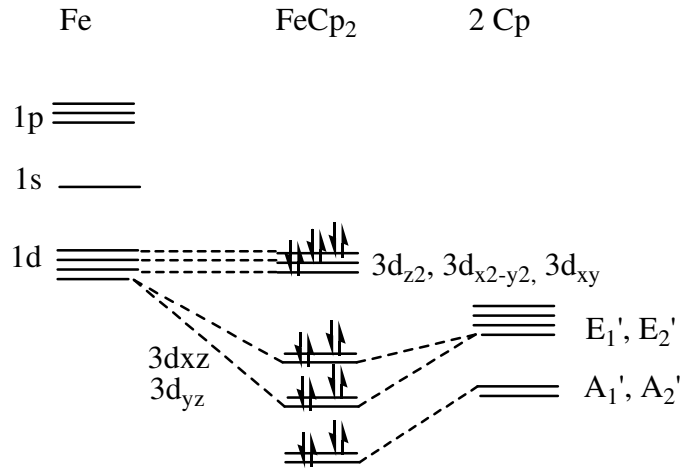
1.1. Ferrosen

Ferrosen organometalik bileşikler arasında en hızlı gelişen bileşiklerden biri olmuştur. Bileşik yaklaşık 60 yıl önce keşfedilmesine rağmen, ferrosen içeren bileşiklerle ilgili araştırmalar hala hızla artmakta, biyoorganometalik, katalizör ve malzeme biliminde başarılı uygulamaları devam etmektedir [2].

Ferrosen, $Fe(C_5H_5)_2$ kimyasal formülüne sahip organometalik bir bileşiktir. Bir metalosen bileşiği olan ferrosen, iki tane siklopentadienil (Cp) halkasının bir demir atomuna bağlanmasıyla oluşur [3]. Fe^{+2} deki d orbitalleri iki tane siklopentadienil radikallerine ait pi orbitallerine koordine olarak sandviç yapısını oluşturur. Bileşik yüksek sıcaklıklara kadar dayanıklıdır, su, kuvvetli asit ve bazlardan etkilenmez [4]. Ferrosenin kimyasal yapısı Şekil 1.1' de verilmiştir. Ferrosenin kararlı olması bağ yapan ve bağ yapmayan moleküler orbitallerinde 18 pi elektrona sahip olması nedeniyledir (Şekil 1.2) [5]. 450 °C' ye kadar kararlıdır ve organik çözücülerde çözünür.



Şekil 1.1. Ferrosen, Bis(η^5 -Siklopentadienil) Demir (II)

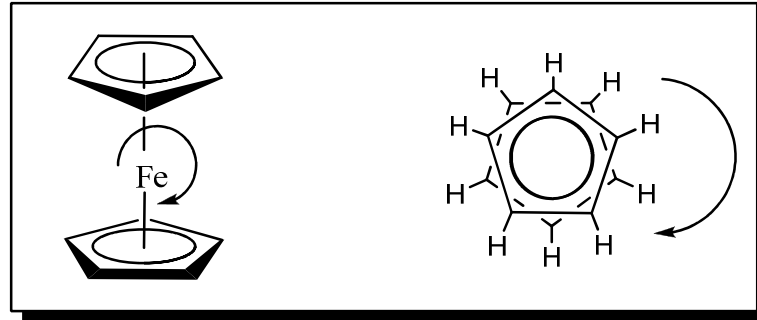


Şekil 1.2. Ferrosenin Kısmi Moleküler Orbital Diyagramı

Ferrosen aromatik bileşik gibi davranır [6]. Elektrofilik süstitüsyon reaksiyonları ile pek çok süstitüe ferrosen hazırlanabilir [7]. Oda sıcaklığında kararlı portakal renginde katı olan ferrosen, 174 °C erime noktasına ve 249 °C kaynama noktasına sahip organometalik bir bileşiktir. Oda sıcaklığında kararlı olan bileşik, mavi-yeşil ferrosenyum kationuna, $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$, dönüşerek yükseltgenir. Ferrosen arası halka aralığı 332 pm ve Fe-C bağları arası uzaklık 204 pm' dir. Ferrosen oda sıcaklığında monoklinik formda, 164 K' den daha düşük sıcaklıklarda triklinik formda ve 110 K

den daha düşük sıcaklıklarda ortorombik formda kristallenir. Ferrosen süper aromatik bir bileşik olarak oldukça zengin bir kimya alanı sağlar, malzeme mühendisliği, moleküler ferromanyetikler, redoks katalizi için modifiye elektrolit olarak, polimerler, antitümör ilaçları için dendritik elektrokimyasal sensör olarak pek çok uygulama alanına sahiptir.

Ferrosen CDCl_3 ' de çözünür ve kolaylıkla ^1H NMR spektrumu alınabilir. Ferrosenin ^1H NMR spektrumunda yaklaşık 4.1 ppm' de tekli bir pik gözlenir. NMR spektrumunda gözlenen bu tekli pik, halka hidrojenlerinin hepsinin eşit kimyasal çevreye sahip olduğunu kanıtlar (Şekil 1.3).



Şekil 1.3. Ferrosene Ait Hidrojenlerin Kimyasal Çevresi

Asetil ferrosenin ^1H NMR spektrumu incelendiğinde, süstitüe olmayan halkaya ait 5 H singlet olarak 4.22 ppm' de, süstitüe olmuş halkaya ait hidrojenlerden eşit çevreye sahip olan 2H triplet olarak 4.5 ppm ve diğer 2H triplet olarak 4.8 ppm civarında gözlenir.

1.2. Ferrosenin Uygulama Alanları

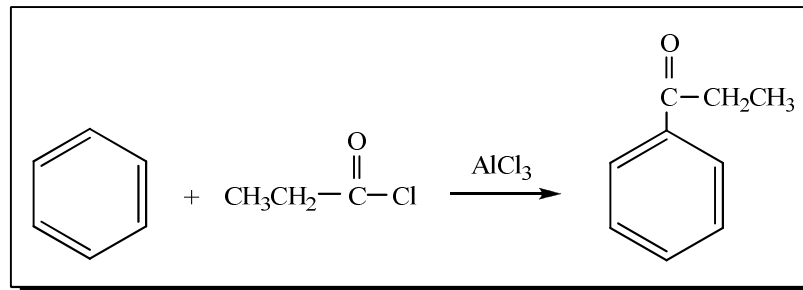
Ferrosen 1950' li yılların başında keşfedilmesine rağmen, katalizör ve malzeme alanlarındaki kullanımları nedeniyle ferrosen ve türevleri üzerine yapılan çalışmalar hala güncelliğini korumaktadır [8]. Verici heteroatomlar ile ferrosenin süstitüsüyonu

yeni ligantların sentezine imkan ve pek çok uygulama alanı sağlar [9]. Ferrosenin uygulama alanları şunlardır:

1. Asimetrik Kataliz [10]
2. Biyokimyasal uygulamalar [11]
3. Korozyon inhibitörleri [12]
4. Yakıt katkıları [13]
5. Optik fiber gaz sensörleri [14]
6. Altın Kimyası [15]
7. Analitik Kimya [16]
8. Biyoorganometalik Kimya [17].

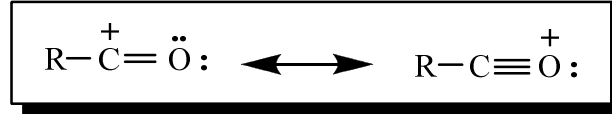
1.3. Friedel-Crafts Açılleme Reaksiyonları

Fransız bilim adamı Charles Friedel ve Amerikalı bilim adamı James M. Crafts tarafından 1877 yılında keşfedilen Friedel-Crafts reaksiyonları C-C bağ oluşumunu sağlayan reaksiyonlardır [18]. Açıl grupları H_2SO_4 , H_3PO_4 ve HF [19] gibi asit katalizörleri veya $AlCl_3$, BF_3 [20] gibi Lewis asitleri varlığında aromatik halkalara süstitüe olabilir. Bu tip elektrofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonlarında, açıl klorür veya açıl anhidrit gibi açıl türevi, $AlCl_3$ veya H_3PO_4 gibi asitler varlığında aromatik bileşik ile reaksiyona girer. Açılleme reaksiyonu sonucu oluşan ürün aromatik bir ketondur (Şekil 1.4).



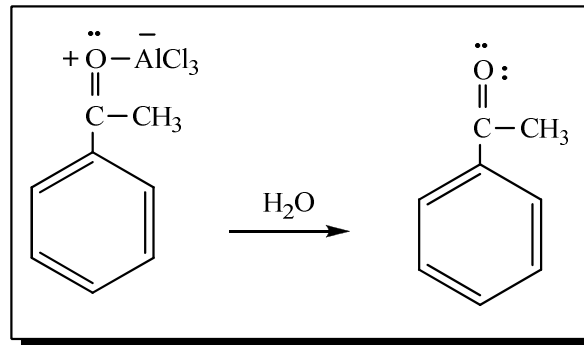
Şekil 1.4. Benzenin Friedel-Crafts Açılleme Reaksiyonu

Karbonil grubunun elektron çekici olması ve aromatik halkayı sonraki elektrofilik ataklara deaktive etmesi nedeniyle, mono-asetillenmiş ürün yüksek verimle elde edilebilir. İkinci açılma reaksiyonları nadiren gerçekleşir. Friedel-Crafts açılma reaksiyonlarında yeniden düzenlenme gözlenmez. Ara ürün açıl katyonu, oksijen atomunun bağ yapmayan elektron çiftleri ile pi etkileşimine girerek kararlı olur (rezonans nedeniyle) (Şekil 1.5).



Şekil 1.5. Açıl Katyonunun Rezonans Yapıları

Alüminyum klorür oksijen içeren bileşikler ile oksonyum-tuz komplekslerini oluştur. Bu nedenle, Friedel-Crafts açılma reaksiyonları stokiometrik miktarda alüminyum klorür kullanımını gerektirir. Keton ürünleri alüminyum klorür komplekslerinin hidrolizi ile elde edilir (Şekil 1.6).



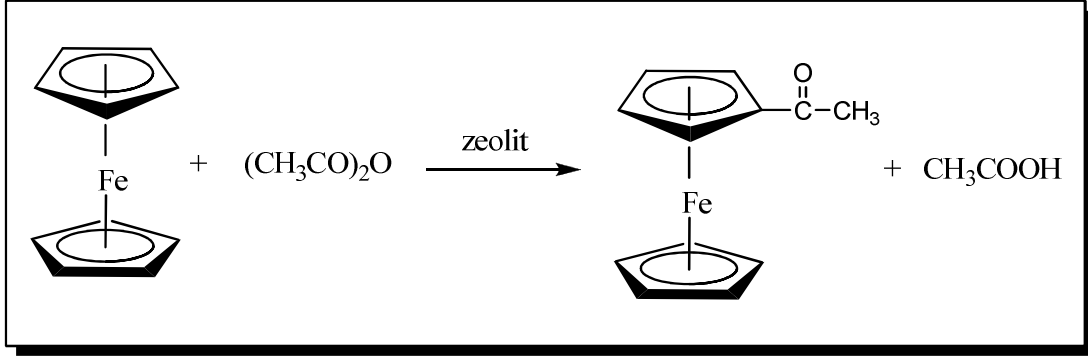
Şekil 1.6. Keton Sentez Tepkimesi

1.4. Ferrosenin Friedel-Crafts Açılleme Reaksiyonları

Ferrosenin siklopentadienil halkaları, aromatik 6 tane pi elektronu içermesi nedeniyle benzen halkasının elektronik olarak analogudur. Bu nedenle ferrosenin kimyası benzen ile benzerlik gösterir. 5 üyeli halkanın anyonik karakteri daha büyük nükleofilik özellik göstermesi nedeniyle, ferrosenin elektrofilik süstitüsyon reaksiyonları benzenden daha kolay gerçekleşir. Ferrosenin Friedel-Crafts açılleme reaksiyonu benzene oranla 60 kat daha hızlı gerçekleşir. Bunun yanı sıra, ferrosenin oksidasyonu nedeniyle sentetik uygulamalarda sınırlamaları vardır.

1952 yılında Woodward ve arkadaşları kullanılan reaktantların türü ve miktarına, sıcaklığa, reaksiyon şartlarına bağlı olarak ferrosenin kolaylıkla Friedel-Crafts açıllemesine girerek mono- ve di-süstitüe açıl türevleri oluşturabildiğini göstermiştir [6]. Friedel-Crafts açıllemesi oksidasyondan kaçınılması, ılımlı reaksiyon şartları ve ferrosenil ketonların farklı fonksiyonel gruplara değiştirilebilmesi nedeniyle ferrosenlerin fonksiyonlaştırılmasında oldukça kullanışlı bir yöntemdir [21]. Ferrosenin kendine has sarı rengi açılleme reaksiyonundan sonra genellikle tuğla kırmızısına dönüşür. Bu da kromotografik ayırımı çok kolaylaştırmaktadır. Genellikle, açılleme ajanı olarak açıl halojenürlerin kullanıldığı durumlarda [22], katalizör olarak artan miktarda $AlCl_3$ ve yüksek sıcaklık, uzun reaksiyon süreleri ve artan açılleme reaktant miktarı ile di-süstitüe ferrosen türevlerinin oluşumu gerçekleşirken, BF_3 -eterat kullanımı ile mono-açılleme gerçekleşir [23]. Açıl ferrosenler genellikle alüminyum klorür, fosforik asit ve bortriflorür gibi Lewis veya protik asitlerin varlığında ferrosenin asetik anhidrit veya açıl klorür ile reaksiyonundan elde edilir [24]. Ferrosen açılleme reaksiyonlarında karboksilik asit de kullanılabilir. Fosfor triklorür-alüminyum triklorür [25] veya trifloroasetik anhidrit-alumina [26] kombinasyonları da örnek olarak verilebilir. Choudary ve arkadaşları, montmorillonit kalay katalizörü ve açılleme ajanı olarak metal iyon değişimi K10 montmorillonit ve asetik anhidriti asetilferrosen hazırlanmasında kullanmışlardır [27]. Ferrosenin sıvı fazda Friedel-Crafts açılleme reaksiyonu farklı yapı ve tipteki zeolitler varlığında da gerçekleştirilmiştir (Şekil 1.7). Özellikle

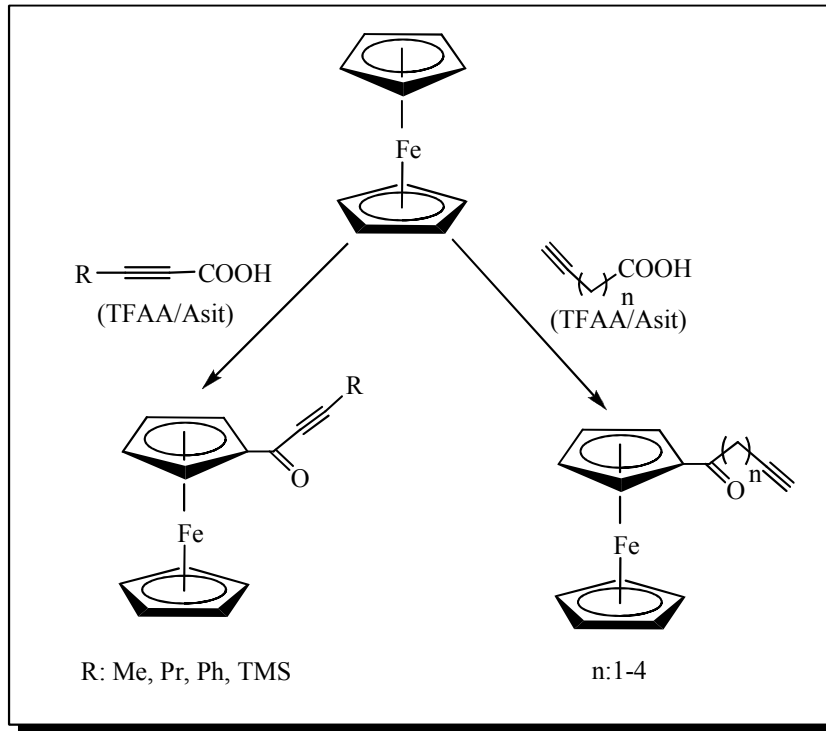
yüksek porozite ve asit uçları içeren zeolitler mono-açılleme reaksiyonlarında etkilidir [28].



Şekil 1.7. Ferrosenin Zeolit Katalizli Asetik Anhidrit ile Friedel-Crafts Açılleme Reaksiyonu

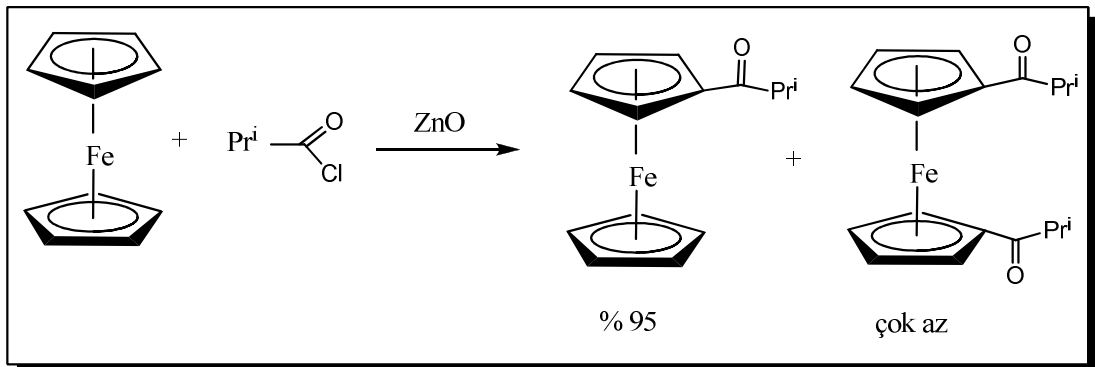
Alkinoil ferrosenlerin eldesinde, alkinoik asit halojenürlerinin kullanıldığı az sayıda çalışma vardır [29]. Bunun nedeni halkalaşma gibi yan reaksiyonların gerçekleşerek, asıl reaksiyonun oluşumunu engellemesidir. Bu konuda çalışan Crawford and Watts, ferrosenin fenilpropolik asit klorür ve AlCl₃ ile tepkimesinden ilgili ürünü %41 verimle elde etmiştir [30].

Ferrosenin triflorometansülfonik asit (TfOH) varlığında doymuş alifatik ve aromatik karboksilik asit ve trifloroasetik anhidrit (TFAA) ile açılleme reaksiyonu da ılımlı koşullarda gerçekleşen etkili bir yöntemdir (Şekil 1.8) [31].



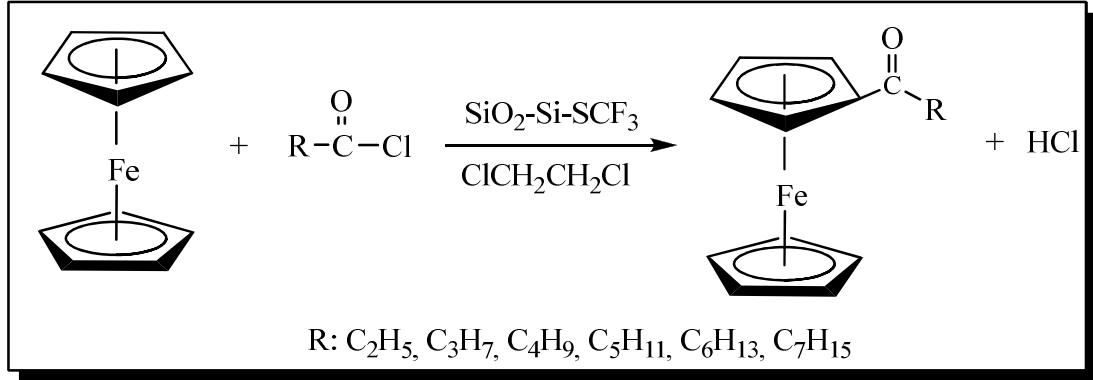
Şekil 1.8. Ferrosenin alkinoik asitler ile açılme reaksiyonu (Asit: TFOH; $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$)

ZnO varlığında, ferrosenin etilen klorür veya çözücüsüz ortamda karboksilik asit klorür ile reaksiyonundan %96 verimle açilferrosen elde edilmiştir (Şekil 1.9) [32].



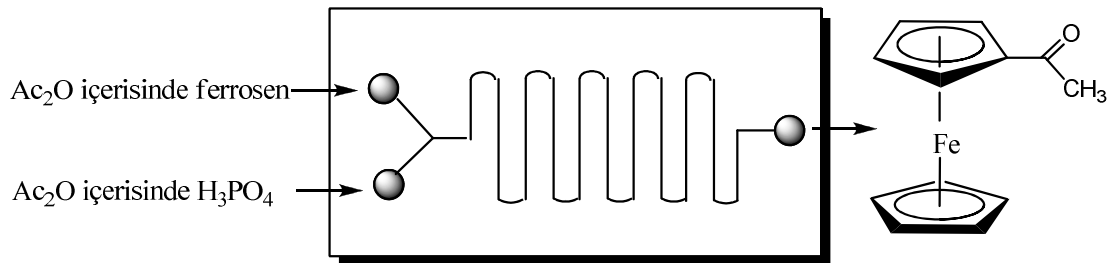
Şekil 1.9. Ferrosenin Açıl Klorür ile ZnO Katalizli Friedel-Crafts Açılme Reaksiyonu

Ferrosenin Friedel-Crafts açılme reaksiyonlarında katı, silika destekli politriflorometansülfosilokzan ($\text{SiO}_2\text{-Si-SCF}_3$) süper asiti de katalizör olarak kullanılmıştır (Şekil 1.10) [33].



Şekil 1.10. Ferrosenin $\text{SiO}_2\text{-Si-SCF}_3$ Katalizli Friedel Crafts Açılme Reaksiyonu

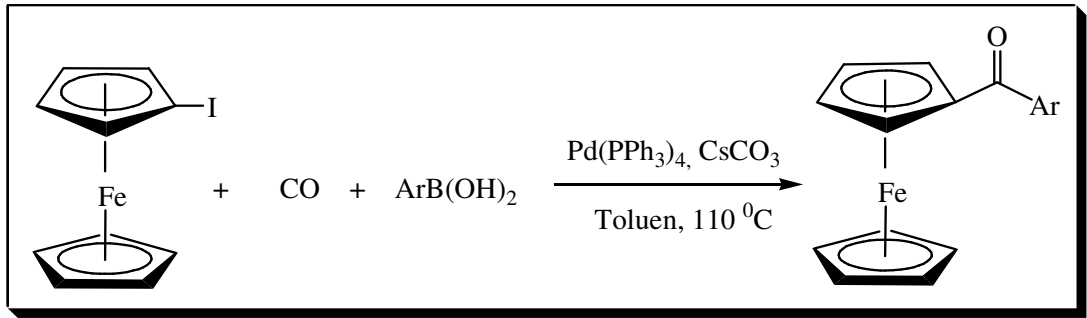
Mikroakışkan çip reaktörlerin kullanılmasıyla çeşitli anhidritlerin ferrosenin açılme reaksiyon verimini artırdığı gözlenmiş, klasik kesikli sistemler ile karşılaştırıldığında bu yöntemin doğru sıcaklık kontrolü ve etkili karıştırma sayesinde oldukça hızlı ve seçimli olduğu belirtilmiştir (Şekil 1.11) [34].



Şekil 1.11. Mikroakışkan Çip Reaktörlerin Sistemik Yapısı

Açılferrosen türevleri fonksiyonel polimerlerin, yük transfer komplekslerinin, kiral katalizörlerin eldesinde ara ürün olarak kullanılır [35]. Açılferrosenler 1-ferrosenil-1-alkol veya 1-ferrosenil-1-amin gibi ferrosen türevlerinin sentezinde prokiral başlangıç maddesidir [36]. Ayrıca sideropenik semptomların ve sideropenik aneminin tedavisinde istihdam edilen bir ilaçtır [27].

Yukarıda bahsedilen aromatik açılleme reaksiyonlarının haricinde aril ferrosenil ketonların sentezinde farklı yöntemler kullanan gruplar da olmuştur. Örneğin, Yang ve arkadaşları fenil ferrosenil (fenilin süstitüe türevlerini) ketonu, iyodoferrosenden yola çıkarak palladyum türevi katalizörlüğünde eşleşme (coupling) reaksiyonu ile sentezlemişlerdir (Şekil 1.12) [37].



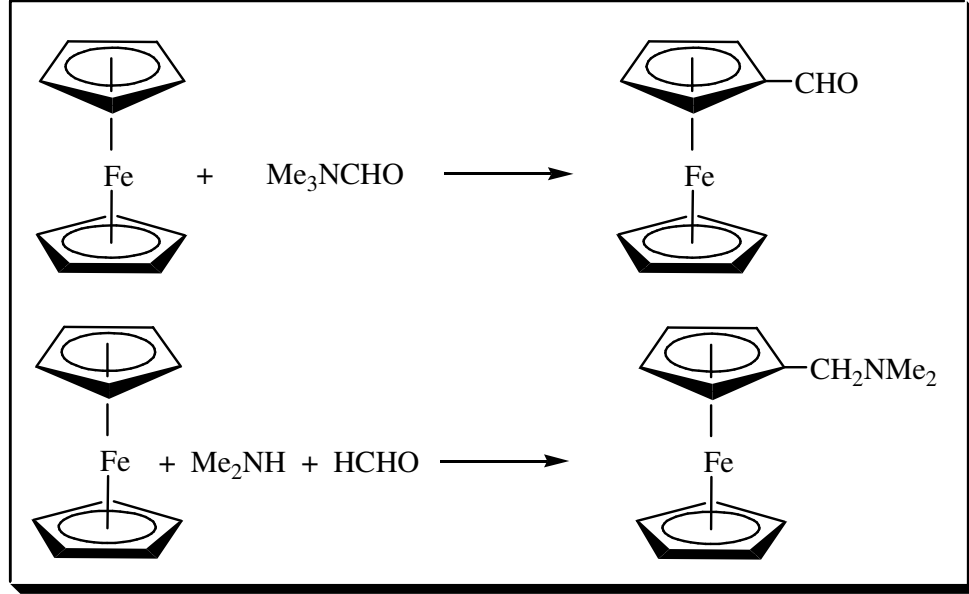
Şekil 1.12. Eşleşme (Coupling) Reaksiyonu ile Arilferrosenil Keton Sentezi

Tepkime hem zahmetli, hem de zorlanan şartlarda (reflüks) gerçekleştirilmiştir. Verimleri ise orta ve iyi (%55-88) düzeydedir. Kullanılan reaktifler ise pahalı bileşiklerdir.

1.5. Ferrosenin Türevlendirilmesi

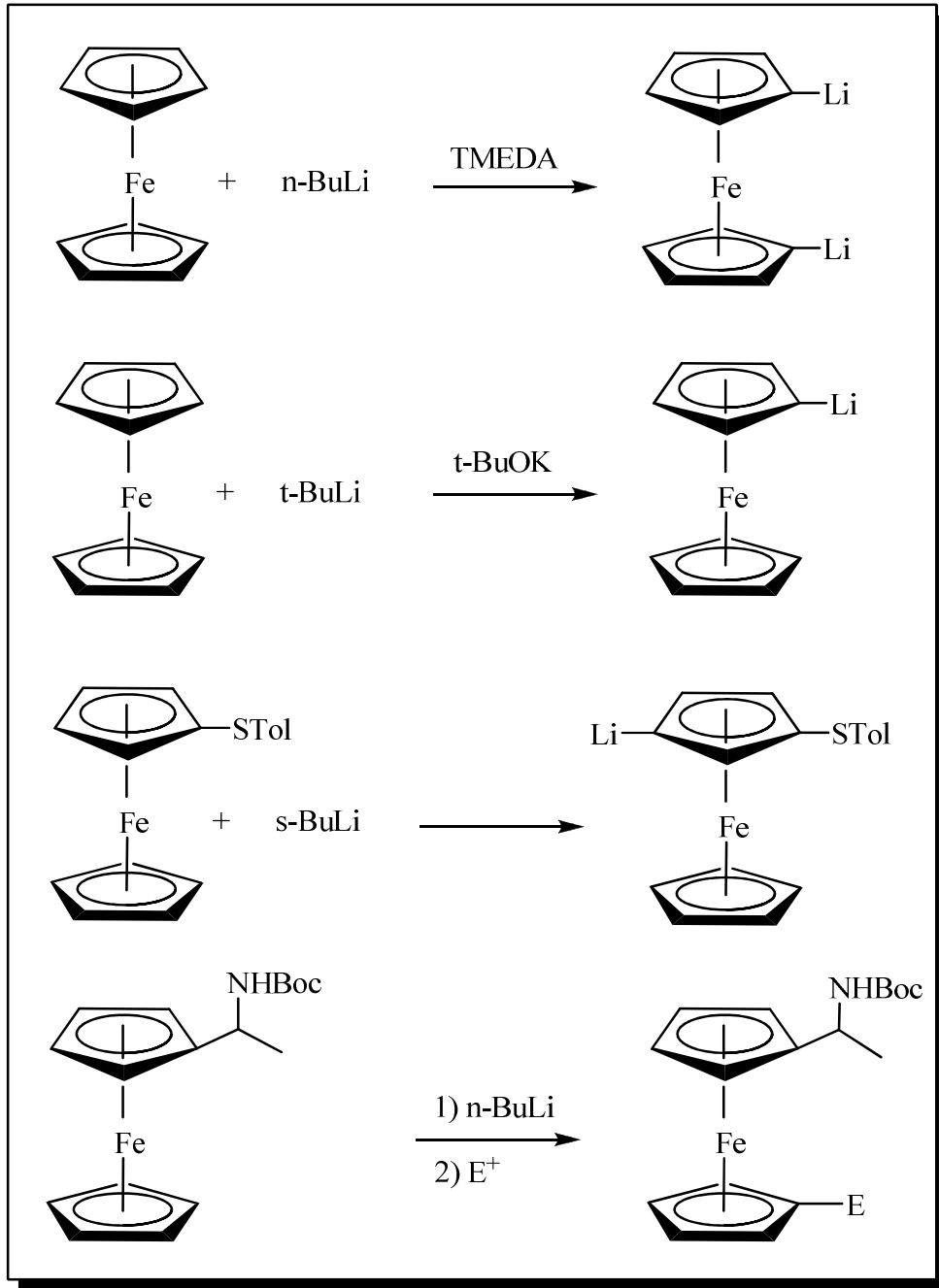
Ferrosenin türevlendirilmesinde kullanılan elektrofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonları açılleme reaksiyonları dışında, formil grubunun süstitüe olduğu

Vilsmeier reaksiyonu ve dimetilaminometil grubunun süstitüe olduğu Mannich reaksiyonudur (Şekil 1.13).



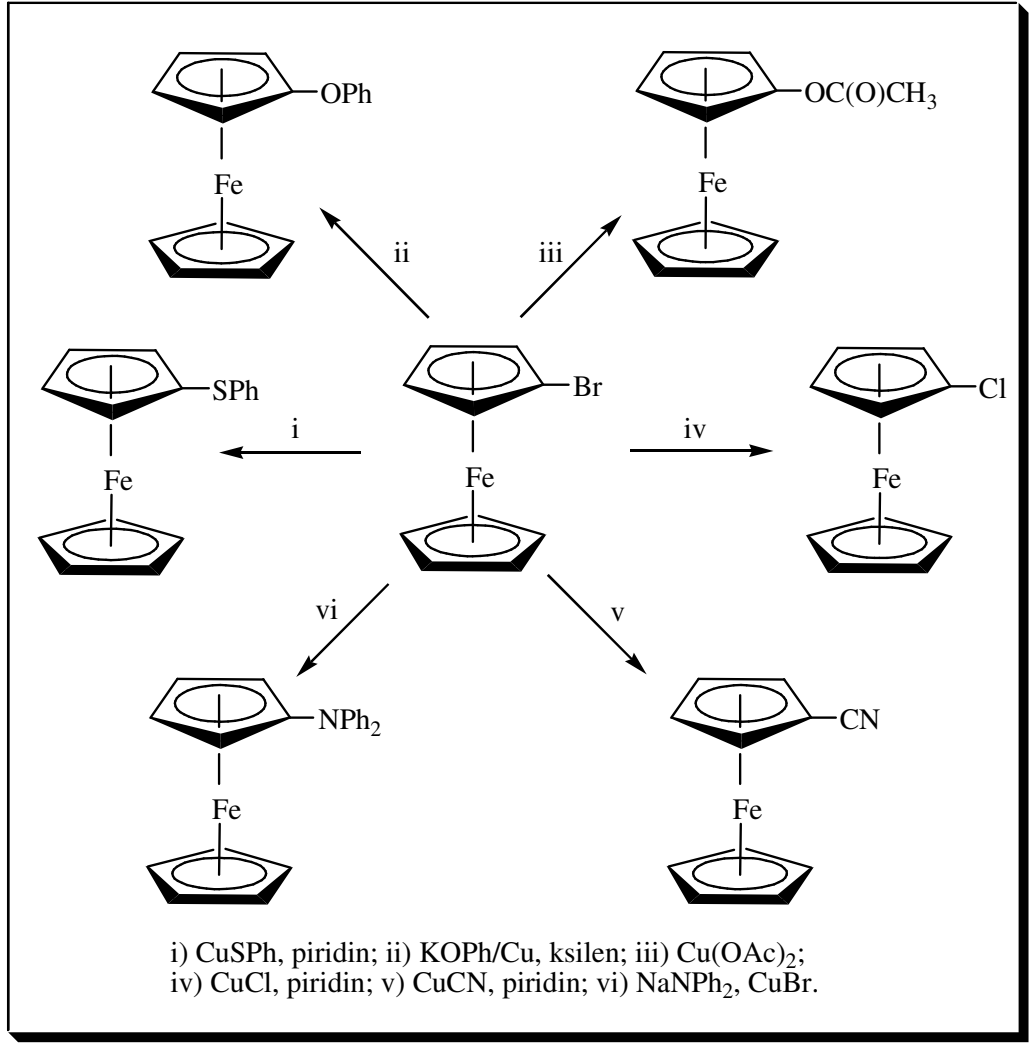
Şekil 1.13. Ferrosenin Tipik Elektrofilik Reaksiyonları

Elektrofilik reaksiyonların yanı sıra, nükleofilik reaksiyonlar da ferrosenin türevlendirilmesinde kullanılır. Bromoferrosenin BuLi ile etkileşimi ile elektrofilik gruba sahip çeşitli bileşikler elde edilir. Lithioferrosenler kullanılarak farklı bileşikler sentezlenebilir. CO_2 ile etkileşiminden karboksilik asitler ve aminoalkoller ile etkileşiminden oksazolinler (oxazolines) elde edilir. PPh_2Cl ile reaksiyonu ile siklopropenil halkasına difenilfosfino grubu eklenir. N,N,N',N'-tetrametiletildiamin (TMEDA) varlığında ferrosenin N-bütillityum ile etkileşimi ile 1,10-dilithioferrosen oluşur (Şekil 1.14) [38]. Ferrosenin ter-bütillityum ile doğrudan etkileşimi ile mono-lithioferrosen oluşur [39]. Brown 1,3-disüstitüe ferrosenin eldesinde yeni bir metot geliştirmiştir [40]. 1,1'-Disüstitüe ferrosenler Boc-korunmuş ferrosenilalkilaminin lityumlanması ile elde edilebilir [41].



Şekil 1.14. Ferrosenin Metalasyon Reaksiyonları

Bakır (I) tuzları ve piridin gibi polar çözücüler varlığında bromo, iyodo içeren ferrosenlerdeki halojen grupları diğer anyonik gruplar ile nükleofilik yer değiştirme reaksiyonları verirler (Şekil 1.15). Bu yaklaşımla kloro, siyano, azot, oksijen ve kükürt içeren ferrosen türevleri sentezlenebilir [42].



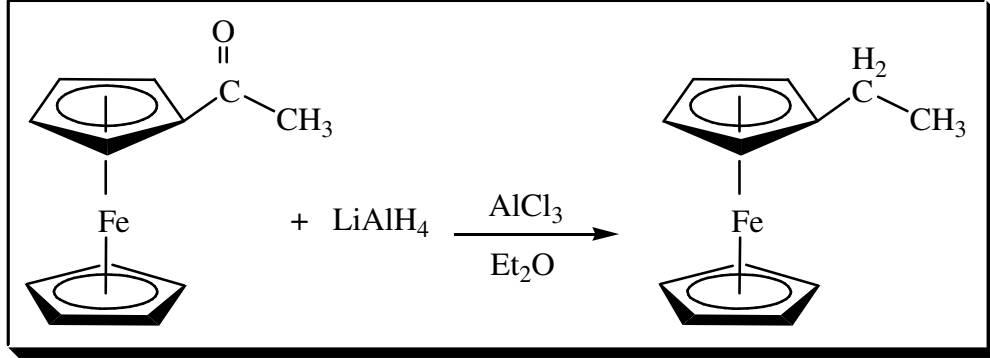
Şekil 1.15. Bromoferrosenin Bazı Nükleofilik Yerdeğiştirme Reaksiyonları

Mono-, di-, tri- ve çoklu süstitüe binlerce ferrosen ligandı sentzlenebilir ve uygulamalarda kullanılabilir.

1.6. Ferrosenil Ketonların İndirgenmesi

Optik, termal ve redoks özellikleri nedeniyle ferrosen türevleri, malzeme ve katalizör alanındaki çalışmalarda ilgi görmüştür [43]. Alkil ferrosenler organometalik sentezlerde önemli ara ürünlerdir. Alkil ferrosenler normalde açilferrosenlerin indirgenmesi ile elde edilir (Şekil 1.16) [44]. Bu dönüşümlerde kullanılan klasik

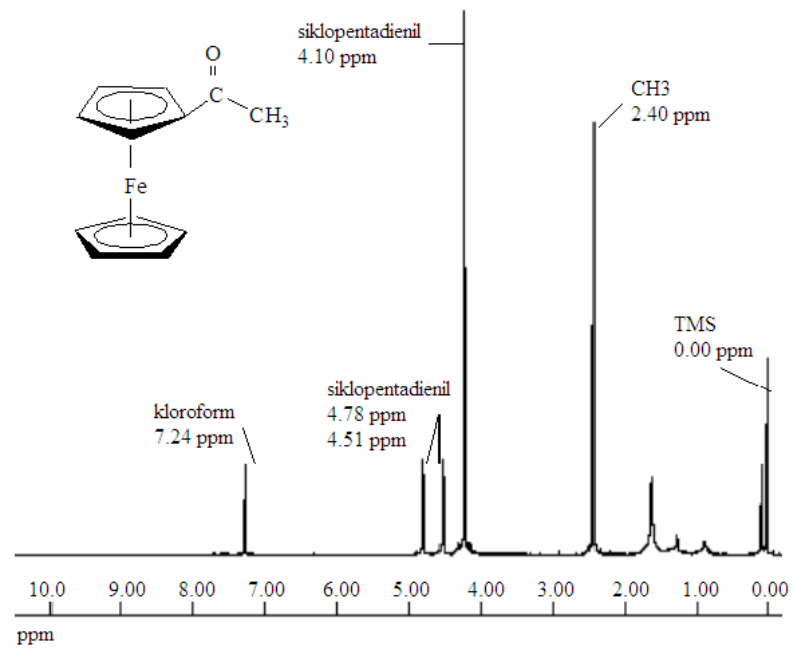
metot katalitik hidrojenolizdir. Bunlara örnek susuz ortamda lityum alüminyum hidrür ile yapılan Clemmensen indirgemesi ve indirgeme deoksijenasyonu (reductive deoxygenation) verilebilir [45].



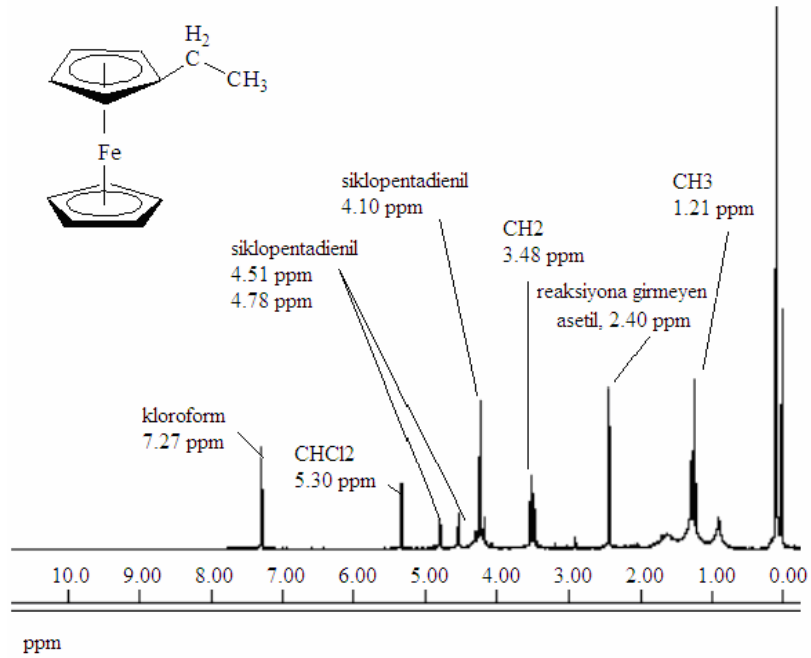
Şekil 1.16. Etil Ferrosen Sentez Reaksiyonu

Şekil 1.17’ de ferrosenin 0 °C’ de diklorometan içinde AlCl₃ asit katalizörü varlığında açıl klorür ile reaksiyonundan elde edilen asetil ferrosene ait ¹H NMR spektrumu verilmiştir. Ferrosene ait 3 farklı kimyasal çevreye sahip hidrojenlere ait sinyaller 4.10, 4.51 ve 4.78 ppm’ de gözlenmiştir. Metil grubuna ait hidrojenler ise 2.40 ppm’ de gözlenmiştir.

Şekil 1.18’ de asetil ferrosenin susuz AlCl₃-LiAlH₄ ile indirgenme ürünü olan etil ferrosene ait ¹H NMR spektrumu verilmiştir. İndirgenme reaksiyonu oda sıcaklığında, 30 °C’ de geri soğutucu altında gerçekleştirilmiştir [46]. Etil ferrosendeki CH₂ ve CH₃ gruplarına ait sinyaller sırasıyla 3.48 ve 2.21 ppm’ de gözlenmiştir. Ferrosendeki hidrojenlere ait sinyaller 4.10, 4.51 ve 4.78 ppm’ de görülmüştür. Spektrumda CH₂Cl₂ ve CDCl₃ çözücü piklerinin yanında, indirgenmeyen asetil ferrosene ait pikler de görülmektedir.

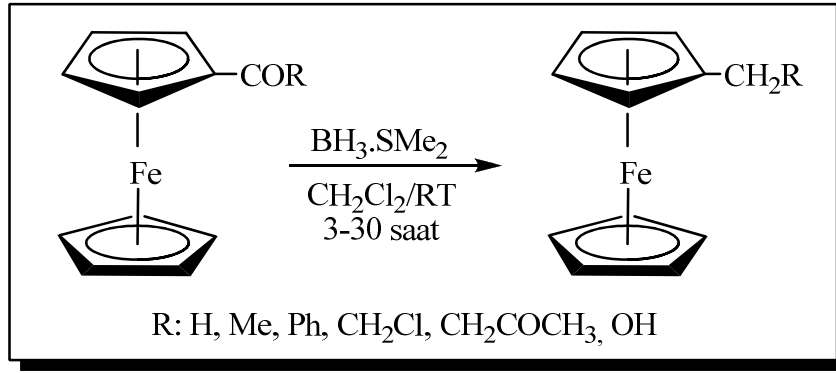


Şekil 1.17. Asetil Ferrosene Ait ¹H NMR Spektrumu



Şekil 1.18. Etil Ferrosene Ait ¹H NMR Spektrumu

α -Ferrosenil ketonların alkil ferrosenlere indirgenmesi, Bhattacharyya tarafından oda sıcaklığında THF içerisinde $Zn(BH_4)_2$ ve $ZnCl_2$ karışımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir [47]. Bir başka çalışmada ise asetil ferrosenlerin indirgenmesi oda sıcaklığında CH_2Cl_2 içinde $TiCl_4$, Et_3SiH kullanılarak gerçekleştirilmiş, 8-10 saat sonunda %80-92 verimle indirgenme ürünleri elde edilmiştir [48]. Kim ve arkadaşları, α -Ferrosenil ketonların indirgeme deoksijenasyonunun herhangi bir Lewis asit katalizörü varlığında boran-dimetil sülfid (BMS) ile de gerçekleştirilebileceğini göstermişlerdir (Şekil 1.19) [49].

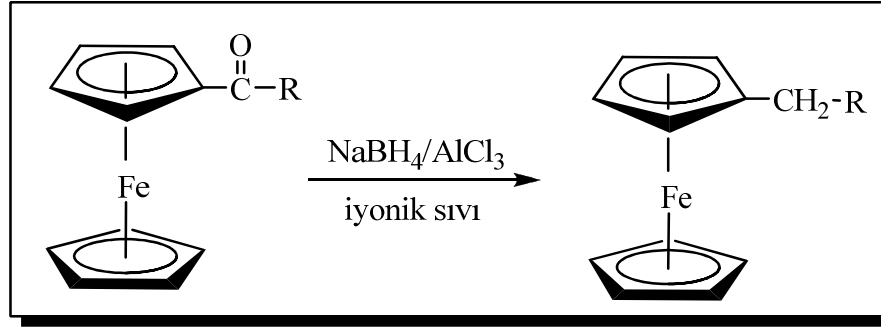


Şekil 1.19. Asetil Ferrosenin Lewis Asit Katalizörü Varlığında BH_3-SMe_2 ile İndirgenme Reaksiyonu

Çinko amalgamın kullanılması reaksiyonun giderlerini artırır. Molekülde bazı grupların bulunması geleneksel kullanılan reaksiyon şartlarını sınırlar ve CH_2Cl_2 , $ClCH_2CH_2Cl$ gibi toksik çözücülerin aşırısına ihtiyaç duyulur.

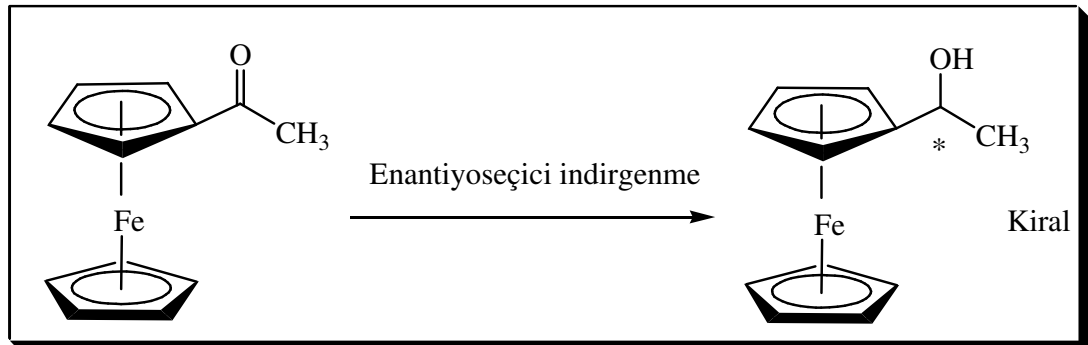
Son yıllarda oda şartlarında iyonik sıvılar (RTIL) yeni çeşit çözücüler olarak ilgi görmektedir. Ayarlanabilir polarite, yüksek termal kararlılık, ihmal edilebilir buhar basıncı, yanmayan nitelik, yeniden kullanılabilirlik gibi özellikleri nedeniyle çeşitli üstünlükleri vardır [50]. Bu üstün özellikleri iyonik sıvıların organik sentez, gaz ayırmaları, sıvı-sıvı ekstraksiyonları, elektrokimyasal çalışmalar ve katalitik reaksiyonlar gibi olası endüstriyel uygulamalarda geniş ölçüde kullanılmasına imkan vermiştir [51]. Alkil ferrosenlerin eldesinde kullanılan yöntemlerden bir tanesi

de iyonik sıvılar içinde $\text{NaBH}_4/\text{AlCl}_3$ kullanılarak ferrosenil ketonların indirgenmesidir (Şekil 1.20). Bu tepkimede iyonik sıvı olarak 1-bütül-3-metilimidazolyum tetrafloroborat ($[\text{BMIm}]\text{BF}_4$) kullanılmıştır. Reaksiyon $40\text{ }^\circ\text{C}$ ' de gerçekleştirilmiştir [52].



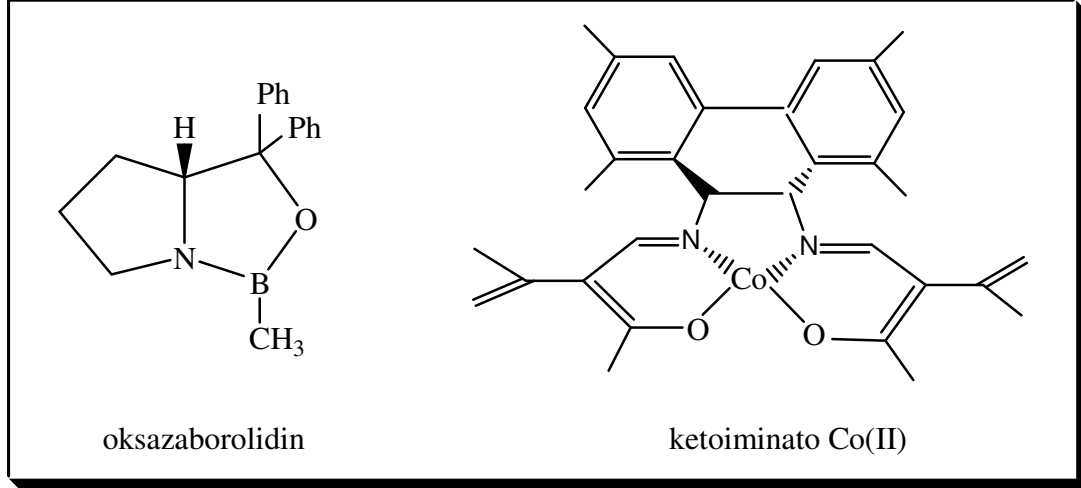
Şekil 1.20. Ferrosenil Ketonların İyonik Sıvılar Varlığında İndirgenme Reaksiyonu

Son yıllardaki kiral bileşiklerin sentezinde olan hızlı gelişimlerin sonucunda ferrosenil ketonların enantioseçici indirgenme reaksiyonları da literatürde yerini almıştır. Bu reaksiyonlarda ürün kiral sekonder alkoller olarak elde edilir. (Şekil 1.21) Ferrosenil ketonların enantioseçici indirgenme reaksiyonlarında kiral ligand veya doğrudan indirgeyici kiral reaktifler kullanılmıştır.



Şekil 1.21. Açıl Ferrosenin Kiral İndirgenmesi

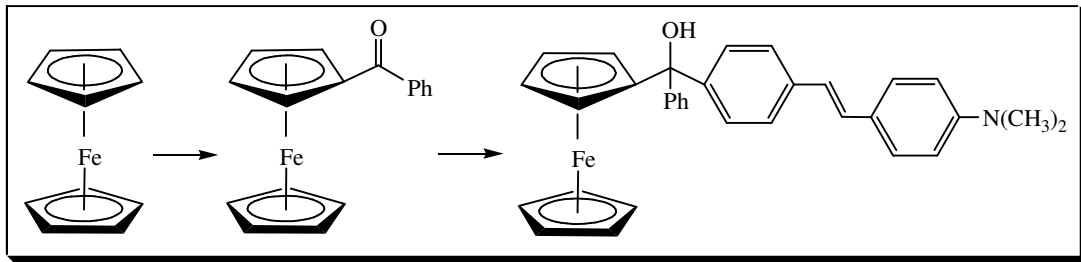
Reeves ve Wright CBS (oksazaborolidine) reaktifini [53] (Şekil 1.22), Yamada ve grubu ketoiminato kobalt(II) ligandını [54] ve Chen grubu ise yine bir CBS türevini kullanarak enantioseçici olarak ferrosenil ketonları indirgemeyi başarmışlardır [55].



Şekil 1.22. Ferrosenil Ketonların İndirgenmesinde Kullanılan Bileşikler

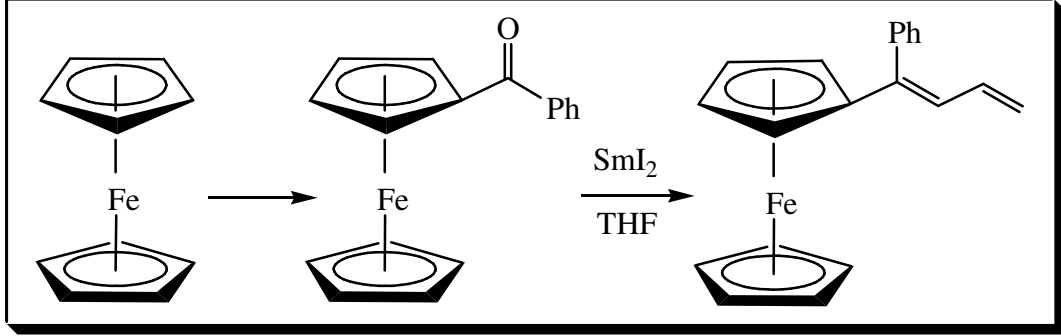
1.7. Aril Ferrosenil Ketonların Uygulamaları

Aril ferrosenil ketonlar potansiyel olarak ketonların, aromatiklerin ve ferrosenin tüm reaksiyonları ile türevlendirilmesi ve yeni bileşiklerin uygulanabilmesine sahiptir. Arilferrosenil ketondan yola çıkılarak ferrosen bazlı boyalar Arbez-Gindre ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir [56]. Metot olarak önce aril ferrosenil ketona nükleofilik saldırı ile kromofor grubu eklenmiştir (Şekil 1.23).



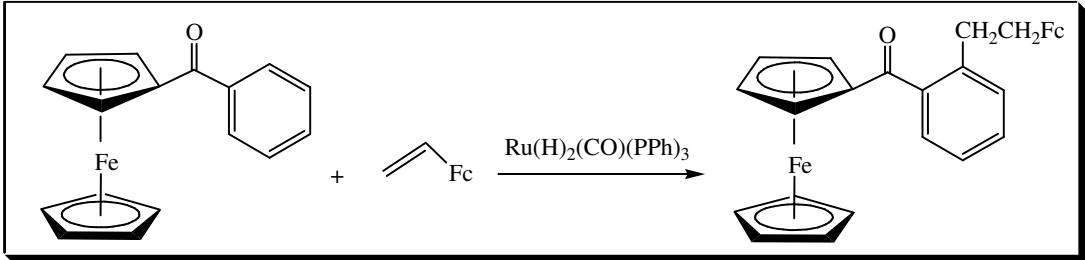
Şekil 1.23. Aril Ferrosenden Sentezlenmiş Boyar Madde Türevi

Fang ve Jong ise fenil ferrosenil ketonu SmI_2 varlığında dien türevine çevirmişlerdir (Şekil 1.24) [57].



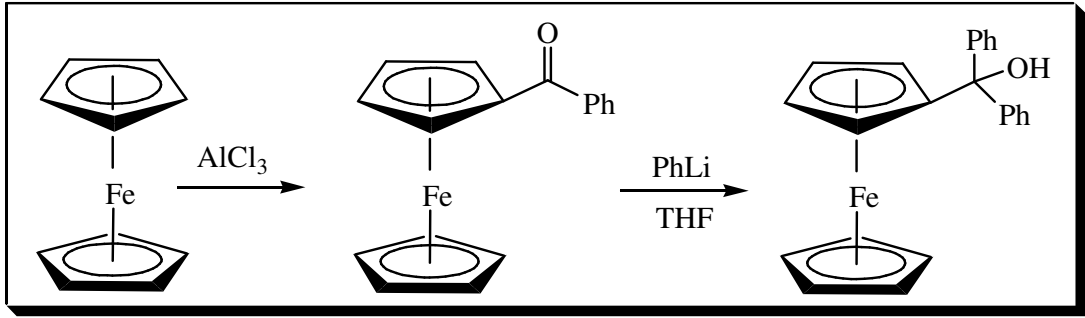
Şekil 1.24. Fenilferrosenin SmI_2 Olefinasyonu

Bir başka çalışmada fenil ferrosenil keton türevinde fenil grubu olefinlere $\text{Ru}(\text{H})_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ katalizörlüğünde eklenmiştir (Şekil 1.25) [58].



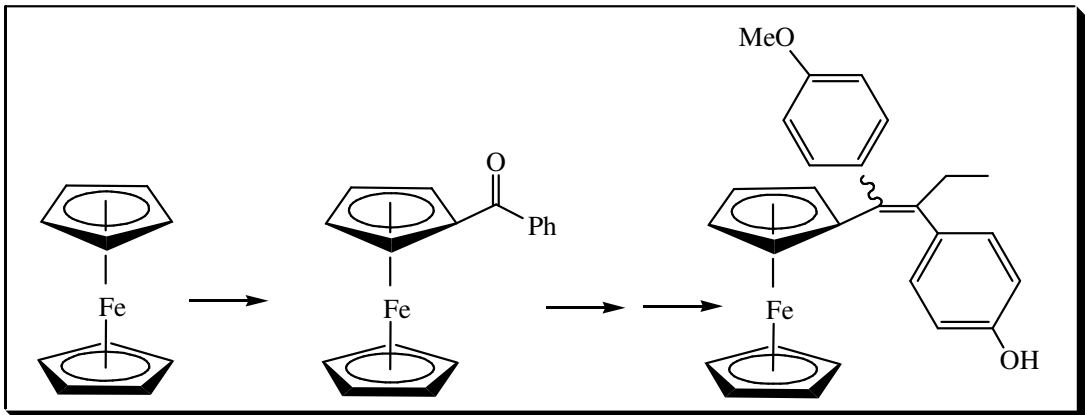
Şekil 1.25. Fenilferrosenin Olefinasyonu

Benzoil ferrosenin bir diğer uygulaması benzofenon gibi fotokimyasal reaksiyonlarda başlatıcı olarak kullanılmasıdır [59]. Aril ferrosenil metanol aril ferrosenden sentezlenmiş ve biyosensör olarak uygulanmıştır [60] (Şekil 1.26).



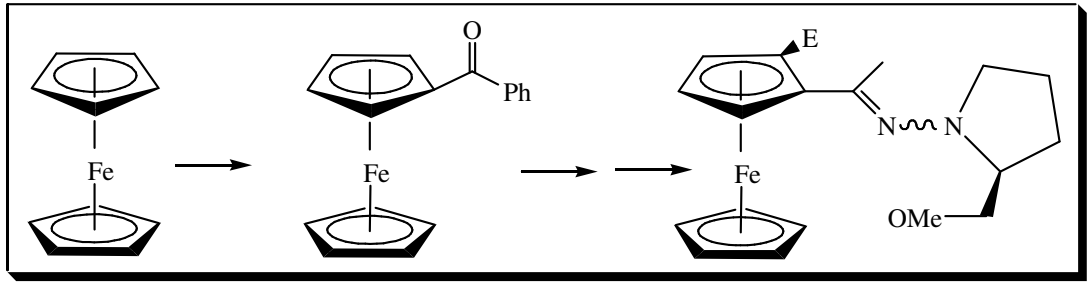
Şekil 1.26. Biosensör Ferrosenil Metanolün Sentezi

Aril ferrosen keton türevinden elde edilen bileşiklerin anti-kanser etkiye sahip oldukları Jauen ve arkadaşları tarafından bulunmuştur [61] (Şekil 1.27).



Şekil 1.27. Anti-Kanser Etkiye Sahip Olan Bir Bileşik Sentezi

Dieter ve arkadaşları, fenilferrosen bileşiğinden elde edilen planar kiral bileşiklerini enantioseçici reaksiyonlarda kiral katalizör olarak kullanmak için sentezlemişlerdir [62] (Şekil 1.28).



Şekil 1.28. Kiral Katalizör Sentezi

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Cihazlar ve Malzemeler

Reaksiyon sırasında oluşan ürünlerin karakterizasyonu ^1H NMR ve ^{13}C NMR ile yapılmıştır. Bu işlem için 400 MHz' lik NMR cihazları (Bruker Ultrashield Superconducting 400 MHz sıvı NMR cihazı) kullanılmıştır. Bütün ürünlerin saflaştırma işlemleri flaş kolon kromatografisiyle silika jel 60' da (Merck, 230–400 mesh ASTM) yapılmıştır. Reaksiyon takibi 250 μm Silica Gel 60 F254 (UV-aktif) İTK plakalarıyla gerçekleştirilmiş ve 254 nm' de UV lambası ile gözlenmiştir. Çözücüler düşük basınç ve düşük sıcaklık altında dönerli buharlaştırıcı ile uzaklaştırılmıştır. EtAlCl_2 (toluen içinde 1.1 M), LiAlH_4 ve açıl halojenürler Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Diklorometan (CH_2Cl_2), CaH_2 üzerinden azot ortamında destile edilerek kurutulmuştur. Tetrahidrofuran (THF) ise sodyum benzofenon ile azot atmosferinde destile edilerek kurutulmuştur. Diğer çözücüler aksi belirtilmedikleri sürece kurutulmadan kullanılmışlardır.

2.2. Sentez Yöntemleri

2.2.1. Açılferrosen Bileşiklerinin Genel Sentez Yöntemi

Ferrosen (500 mg, 2.69 mmol) ve kurutulmuş CH_2Cl_2 çift boyunlu balona inert azot atmosferinde konuldu. Ferrosen tamamen diklorometan'da çözüldükten sonra açıl halojenür (2.69 mmol)* eklendi. Reaksiyon ortamı 0 °C' ye getirildi. Karışımın üzerine damla damla EtAlCl_2 (2.69 mmol) eklendi. Çözeltinin rengi koyu kırmızı renge dönüştü. 2 saat 0 °C' de karıştırıldıktan sonra doymuş NH_4Cl (amonyum klorür) ile 0 °C' de damla damla eklenerek hidrolize edildi**. 3 defa CH_2Cl_2 (3x25 mL) ile ekstraksiyon yapıldıktan sonra susuz Na_2SO_4 ile kurutuldu ve düşük basınç altında konsantre edildi. Flash kolon ve uygun etilasetat-hekzan sisteminde*** saflaştırıldı. Ürünler ^1H NMR ve ^{13}C NMR ile karakterize edildi.

2.2.2. Açılferrosen Bileşiklerinin Genel İndirgenme Yöntemi

Açılferrosen bileşiği (0.006 mol) kurutulmuş THF (30 mL) içerisinde azot atmosferinde çözüldü. Karışmakta olan çözelti 0 °C' ye getirildi ve yarım saat daha karıştırıldı. Üzerine kısım kısım LiAlH₄ (0.007 mol) eklendi. Yaklaşık ilk yarım saat içerisinde çözeltinin kırmızı olan renginin sarı renge dönüştüğü görüldü. Reaksiyon ayrıca İTK ile de izlendi. İlave olarak 2 saat daha karıştırıldıktan sonra doymuş NH₄Cl ile hidrolize edildi. **. 3 defa CH₂Cl₂ (3x25 mL) ile ekstraksiyon yapıldıktan sonra susuz Na₂SO₄ ile kurutuldu ve düşük basınç altında konsantre edildi. Flash kolon ve uygun etilasetat-hekzan sisteminde *** saflaştırıldı. Ürünler ¹H NMR ve ¹³C NMR ile karakterize edildi.

* Diaçil halojenür kullanıldığında 5.38 mmol eklenmiştir.

** Hızlı eklendiğinde veya yüksek sıcaklıklarda ufak patlamalar olabilir.

*** Genellikle 4:1 Hekzan:etilasetat sistemi kullanıldı.

****Verimler hesaplanırken geri dönüşüm ferrosen (recovery ferrosen) dikkate alınmadı.

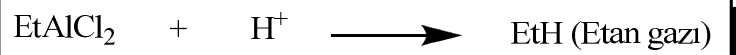
2.2.3. Açılferrosenlerden İmin Türevi Sentezi Denemesi

0.006 mol benzoilferrosen (**1**) ve 0.006 mol anilin kurutulmuş CH₂Cl₂ içerisinde çözüldü. Ortama 250 mg MgSO₄ eklendi. Geri soğutucu altında 4 saat kaynatıldı. Reaksiyon İTK ile sürekli kontrol edildi. Herhangi bir ürün tespit edilemedi.

3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

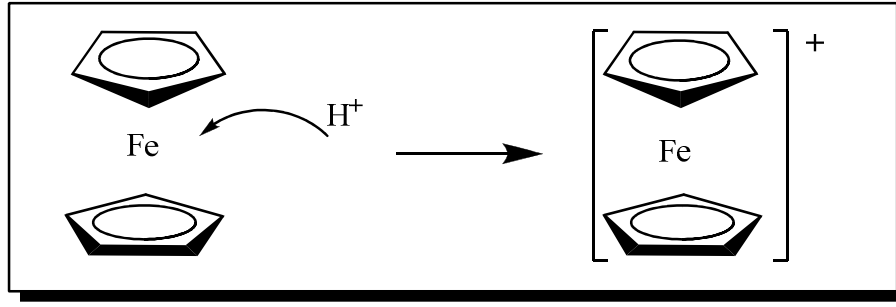
Ferrosen bileşiği her ne kadar benzenin analog bileşiği olarak kabul edilse de bazı ferrosen bileşikleri benzende olduğu gibi açillenememektedir. Ferrosen bileşiğinin Fe^{+2} içermesi ve bu iyonun da yükseltgenmelere açık olması (ferrosenyum iyonuna yükseltgenmektedir, Fe^{+3}) bunun önemli sebeplerinden birisidir [63]. Arilferrosen türevleri her ne kadar tipik Lewis asitleri ($AlCl_3$, $FeCl_3$ gibi) ile sentezlenebilse de çalışması ve izalasyonu daha kolay olan alkil Lewis asitler [64] ($R_xAl_yCl_z$, $EtAlCl_2$) ile ilk defa bu çalışma ile sentezlenmişlerdir. Burada amaç alkil Lewis asitlerin katalizörlüğünü aril ferrosenin sentezlerinde test etmektir. Böylece literatüre aril ferrosen sentezleri için yeni bir katalizör sunulmuş olacaktır. Sentezlenen aril ketonların bir kısmının ise literatürde yer almaması çalışmayı daha da zenginleştirmiştir.

Alkil Lewis asitler aynı zamanda Bronsted bazları olması sebebi ile diğer Lewis asitlerinden farklıdır [63] (Şekil 29).



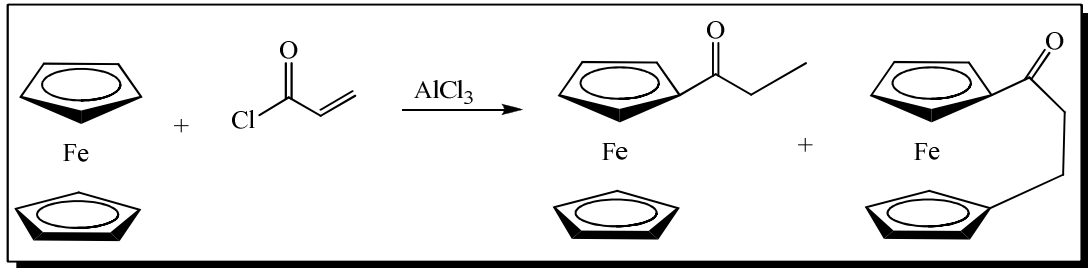
Şekil 3.1. Bronsted Bazı Etialüminyumklorür

Barry B. Snider birçok organik reaksiyonda (özellikle olefinik tepkimelerde) alkil Lewis asit kullanmıştır [64-66]. Bu çalışmalarda ferrosenin açilleme reaksiyonlarında $EtAlCl_2$ katalizörünün kullanılması ve sonuçlarının yüksek verim ve saflıkta olması, $EtAlCl_2$ katalizörünün Bronsted bazı özelliğinden kaynaklanıyor olması yüksek bir ihtimal olarak düşünülebilir. Çünkü açilleme reaksiyonları sırasında ortaya asidik proton çıkmaktadır. Bu proton ise ferroseni asidik ortamda yükseltgeyerek ferrosenyum iyonuna çevirme ihtimali vardır [67] (Şekil 3.2).



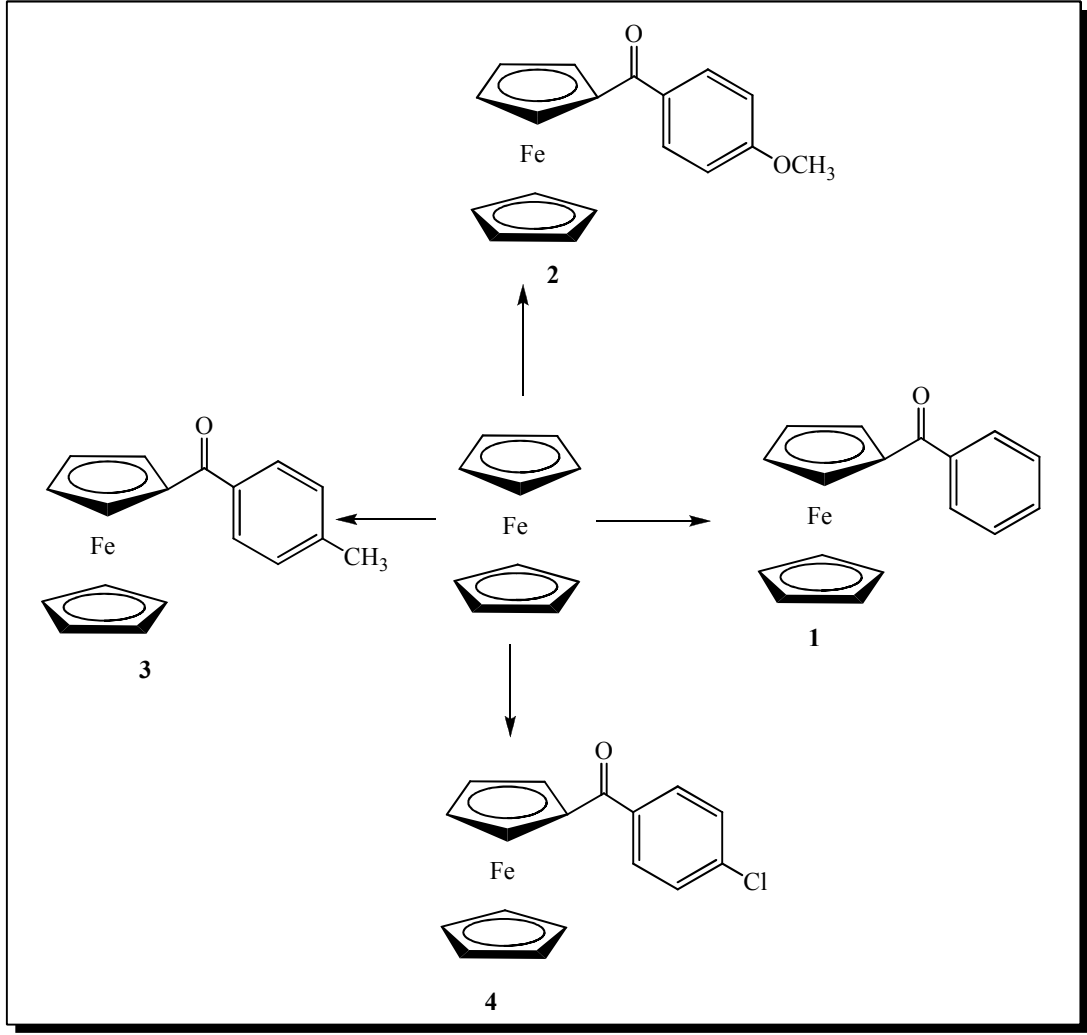
Şekil 3.2. Açılma Sırasında Oluşan Ferrosenil Katyonu ve Proton ile Reaksiyonu

Watt ve arkadaşları ferroseni akrilol klorür ile açıldiklerinde akrilol ferrosen yerine propanoilferrosen elde etmelerinin bir sebebi ise, yukarıda bahsedilen yükseltgenme tepkimesidir [68, 69] (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. Watt Grubunun Açılma Reaksiyonu

Yukarıda bahsedilen sonuçlardan sonra ferrosen bileşiğinin aril keton türevlerinin, bir alkil Lewis asit olan etilalüminyumklorür ile sentezlenmesine karar verilmiştir. Bu yüksek lisans tezinde farklı aril ferrosenilmetanon türevleri Friedel-Crafts açılması sonucunda elde edilmiştir. Elde edilen türevler spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır. Sentezlenen aril ferrosenil keton türevleri Şekil 3.4' de gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Sentezlenen Aril Ferrosenil Keton Türevleri

Yukarıda elde edilen bileşiklerin sentezlerinde verimler %70-90 arasında değişmektedir. Bu da bize sonuçların oldukça iyi olduğunu göstermektedir. Sentezlenen bileşiklerin izolasyonunda flash kolon kromatografisi ve hekzan-EtOAc sistemi kullanılmıştır. Kolonlarda maddenin ilerleyişi ferrosenden kaynaklanan tuğla kırmızısı rengin sonucunda göz ile takip edilebilmiştir. İnce tabaka kromatografisi çoğu kez yapılmaya gerek bile duyulmadan ürün izole edilebilmiştir.

Aril ferrosenilmetanon türevlerine ilk örnek benzoil ferrosen (**1**)' dir. Bileşik (**1**), ferrosenin kuru CH_2Cl_2 içinde EtAlCl_2 varlığında benzoil klorürle tepkimesinden %68 verimle tuğla kırmızısı renginde katı olarak elde edilmiştir. Ürün NMR

spektroskopisi kullanılarak tanımlanmıştır. Benzoil ferrosen (**1**) bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda (EK.1) beklenen sinyallerin tamamının uyumlu integral değerleri ile ortaya çıktığı gözlenmiştir. 7.3-7.8 ppm arasında aromatik fenil grubuna ait sinyaller yer almaktadır. 4.1 ile 5.0 ppm arasında mono-süstitüe ferrosenin karakteristik 3 sinyali 2:2:5 integral oranlarına sahip olarak karşımıza çıkmıştır. Bileşik (**1**)' in ^{13}C NMR spektrumuna (EK.2) bakıldığında 77 ppm ve 96 ppm' de, sırasıyla, döterokloroform ve karbontetraklorürden kaynaklanan çözücü sinyalleri gözlenmektedir. Aromatik fenil grubuna ait sinyaller 128, 131, 141 ppm' de gözükmiştir. Mono süstitüe ferrosene ait sinyaller ise 68, 69, 71 ppm' de çıkmıştır. Bileşik (**1**)' in sinyallerinin beklendiği bölgede çıktıkları görülmüştür.

Aril ferrosenil metanon türevlerine ikinci örnek 4-metoksibenzoil ferrosen (**2**)' dir. Bileşik (**2**), ferrosenin kuru CH_2Cl_2 içinde EtAlCl_2 varlığında 4-metoksibenzoil klorürle tepkimesinden %87 verimle tuğla kırmızısı renge katı olarak elde edilmiştir. 4-Metoksibenzoil ferrosenin (**2**) ^1H NMR spektrumunda (EK.3) 6.7 ppm ve 7.8 ppm' deki iki dublet p-süstitüe benzen grubunun varlığını göstermektedir. Bu sinyaller klasik p-süstitüe fenil grubunun sinyalleridir. Fenil grubunda var olan metoksi grubunun sinyalleri ise yine beklenildiği üzere tekli sinyal olarak 3.7 ppm' de rezonans olmuştur. Mono süstitüe ferrosenin sinyalleri 4.1 ppm (5H), 4.4 ppm (2H), 4.8 ppm (2H) olarak spektrumda yer almaktadır. Bileşik (**2**)' nin ^{13}C NMR spektrumuna (EK.4) bakıldığında 197 ppm' de karbonil grubuna, 162 ppm' de metoksi grubunun bağlı olduğu aromatik fenil karbonuna, 112, 128 ve 132 ppm' de diğer aromatik karbonlara ait sinyaller gözlenmektedir. 54 ppm sinyali metoksi karbonuna ve 68, 69, 71 ppm sinyalleri ise mono-süstitüe ferrosenin karbonlarına aittir.

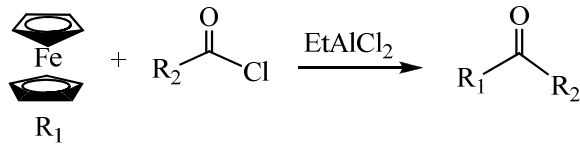
Üçüncü sentezlenen bileşik 4-metilbenzoil ferrosen (**3**), diğer adıyla p-toluil ferrosenil metanondur. Ürün ferrosenin 4-metilbenzoil klorürle tepkimesinden %84 verimle elde edilmiştir. p-Toluil ferrosenil metanonun (**3**) ^1H NMR spektrumunda (EK.5) toluil grubunun metil sinyali tekli sinyal olarak 2.4 ppm' de, p-süstitüe benzen grubunun hidrojenleri 7.2 ve 7.6 ppm' de dublet sinyaller olarak rezonans olmuştur. 4.1, 4.4 ve 4.8 ppm' de mono süstitüe ferrosenin hidrojenleri rezonans olmuşlardır. Bileşik (**3**)' ün ^{13}C NMR spektrumuna (EK.6) bakıldığında aromatik

karbonların 128-143 ppm arasında (4 tane), monosübstitüe ferrosenin karbonlarının ise 69 ile 72 ppm arasında sinyal verdikleri görülmektedir. Metil karbonuna ait 22 ppm' de bir sinyal gözlenmektedir.

Bu grup içinde sentezlediğimiz dördüncü ve son örnek 4-klorobenzoil ferrosen (**4**)' dür. Bileşik (**4**), ferrosenin kuru CH₂Cl₂ içinde EtAlCl₂ varlığında 4-klorobenzoil klorürle tepkimesinden %92 verimle tuğla kırmızısı renğinde katı olarak elde edilmiştir. Ürün NMR spektroskopisi kullanılarak tanımlanmıştır. Bileşik (**4**)' ün (p-klorobenzoil ferrosen) ¹H NMR spektrumu (EK.7) incelendiğinde 4.1, 4.5, 4.8 ppm' de ferrosenin hidrojenlerine, 7.3 ile 7.8 ppm' de de aromatik fenil grubuna ait olan sinyaller görülmektedir. Bileşik (**4**)' ün ¹³C NMR spektrumuna (EK.8) bakıldığında aromatik karbonların 128-138 ppm arasında, monosübstitüe ferrosenin karbonlarının ise 69 ile 72 ppm arasında sinyal verdikleri görülmektedir.

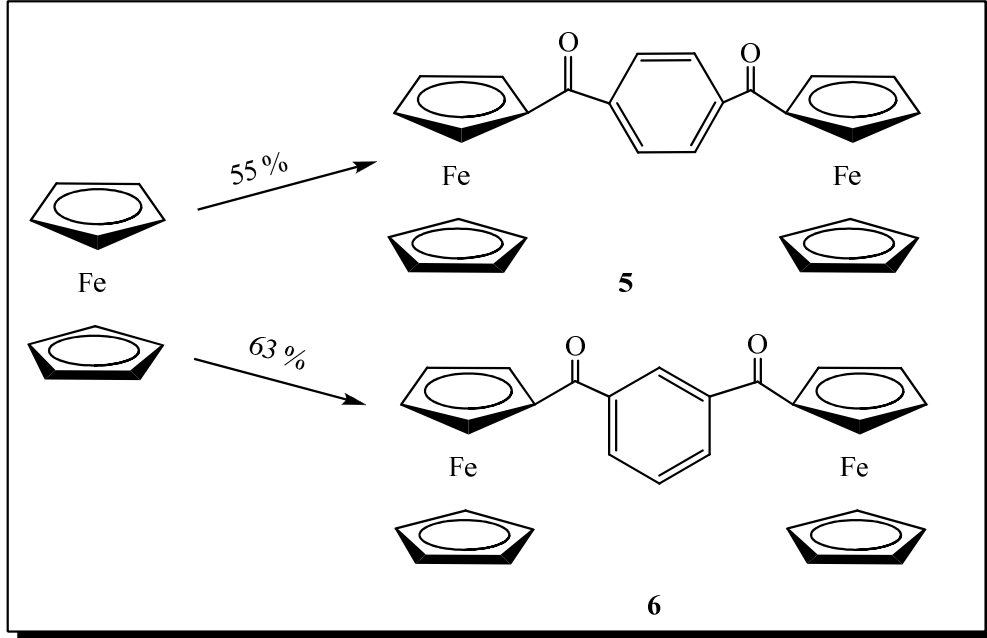
Elde edilen ürünlerin verimleri Çizelge 3.1' de verilmiştir. Çizelge 3.1' e bakıldığında reaksiyon verimlerinin, benzoil ferrosen (**1**) hariç, oldukça yüksek oldukları görülmektedir. Bu verimlerin izole verimler oldukları ve geri dönüşüm ferrosenin (recovery ferrosen) dikkate alınmadıkları unutulmamalıdır. En düşük verim fenil grubunda süstitüent olmadığı zaman görülmektedir. Bu durum fenil grubunun üzerinde bulunan süstitüentlerin elektron verici grup olması ve Friedel-Crafts açılmesini benzenin üzerindeki elektron yoğunluğunu artırmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 3.1. Sentezlenen Arilferrosenil Metanonların Verimleri



Bileşik	R ₁	R ₂	Verim (%)
1	Ferrosen	Fenil	68
2	Ferrosen	p-Metoksifenil	87
3	Ferrosen	p-Toluil	84
4	Ferrosen	p-Klorofenil	92

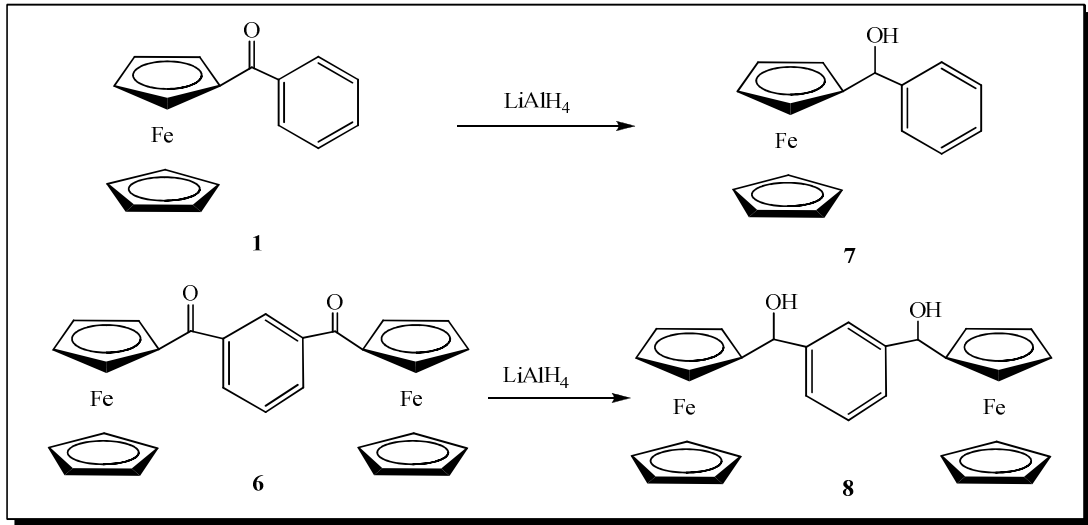
Bu çalışmada sentezi planlanan bir diğer bileşik grubu da diferrosenil aril keton türevleridir. Sentezi sorunsuz gerçekleşen iki örnek 1,4-diferrosenoil benzen (**5**) ve 1,3-diferrosenoil benzen (**6**)' dır (Şekil 3.5).



Şekil 3.5. Sentezlenen Aril Diferrosenil Keton Türevleri

1,4-Diferrosenoil benzen (**5**), ferrosenin kuru CH_2Cl_2 içinde EtAlCl_2 varlığında 1,4-benzendikarbonil klorürle tepkimesinden %55 verimle elde edilmiştir. Aynı yöntemle, ferrosenin 1,3-benzendikarbonil klorür ile tepkimesinden ise %63 verimle 1,3-diferrosenoil benzen (**6**) sentezlenmiştir. Ürünlerin karakterizasyonu ^1H NMR ve ^{13}C NMR ile yapılmıştır. 1,4-Diferrosenoilbenzen (**5**) no' lu bileşiğin ^1H NMR spektrumunda (EK.9) mono-süstitüe ferrosenin sinyallerini 4.2-4.8 ppm arasında ve benzene ait sinyalleri 7.9-8.1 ppm arasında görmekteyiz. Benzer şekilde 1,3-Diferrosenoilbenzen (**6**) bileşiğinin proton NMR spektrumunda (EK.11) ferrosenin sinyallerini 4.2-4.8 ppm arasında ve benzene ait sinyalleri 7.5, 8.0, ve 8.5 ppm' de görmekteyiz. Her iki bileşiğin (**5**, **6**) ^{13}C NMR spektrumlarında (EK.10 ve EK.12) ferrosenin karbonuna ait sinyaller 70-75 ppm arasında ve benzen grubuna ait sinyaller 125-140 ppm arasında çıkmıştır.

Çalışmanın ikinci aşamasında ilk aşamada elde edilen ferrosen türevlerinin indirgeme reaksiyonları ile alkollere çevrilmesine çalışılmıştır. Mono ferrosenoil türevlerine örnek olarak benzoil ferrosen (**1**) ve diferrosenoil türevlerine örnek olarak 1,3-diferrosenoil benzen (**6**) seçilmiştir. İndirgeyici ajan olarak NaBH_4 ve LiAlH_4 kullanılmıştır (Şekil 3.6). İlk önce NaBH_4 ile denemeler yapılmış, fakat bu reaksiyonlardan herhangi bir indirgenme ürünü gözlenememiştir.

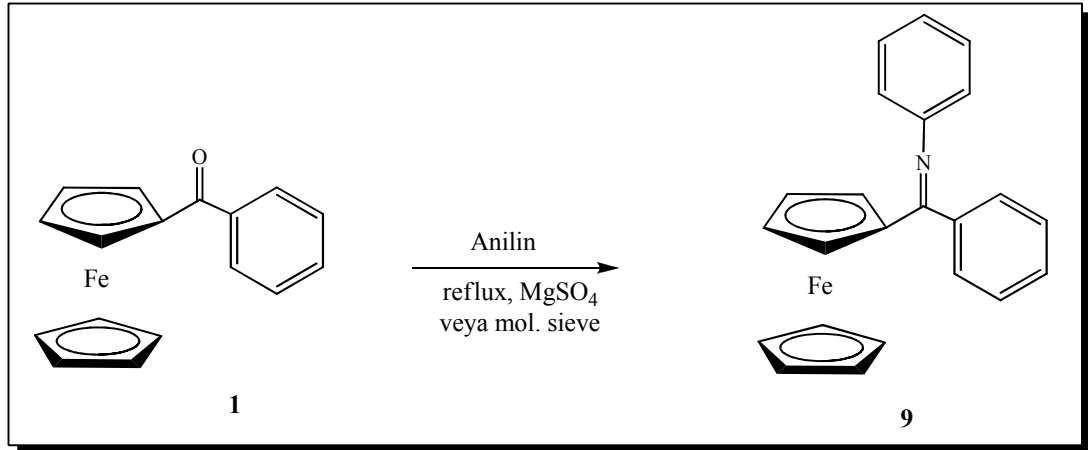


Şekil 3.6. Arilferrosenil Ketonların İndirgenme Türevleri

Bu reaksiyonlar İTK ve görsel olarak izlenmiştir. Ferrosenin tuğla kırmızısı renginde herhangi bir değişiklik olmaması indirgenme reaksiyonunun gerçekleşmediğinin kanıtlarından birisidir. Bu reaksiyonun gerçekleşmemesinin sebebi olarak ferrosen gibi büyük bir grubun sterik etkisi ile NaBH_4 indirgeyicisinin gücünün zayıf olması düşünülmektedir. Daha sonra, indirgen özelliği daha kuvvetli olan lityum alüminyumhidrür, LiAlH_4 , kullanıldı. Bu kez bileşiklerin indirgenmesinin ilk yarım saatte çoğunlukla tamamlandığı gözlemlendi. Reaksiyon ortamının tuğla kırmızısı renginin, tamamen sarı renge dönüştüğü ve reaksiyon verimlerinin oldukça yüksek olduğu görüldü (%90, 95). EK.13' de benzoil ferrosenin indirgeme ürünü olan bileşik (**7**)' ye ait ^1H NMR spektrumu verilmiştir. ^1H NMR spektrumunda ferrosen sinyalleri 4.2-4.8 ppm arasında ve benzene ait sinyaller ise 7.2-7.8 ppm arasında

görülmektedir. OH grubuna ait pik ise 5.5 ppm de gözlenmiştir. Aynı bileşiğin ^{13}C NMR spektrumunda (EK.14) ferrosenin karbonuna ait sinyaller 66-72 ppm arasında ve benzen karbonuna ait sinyaller 125-143 ppm arasında çıkmıştır. Bileşik (8)' in ^1H NMR spektrumu (EK.15) incelendiğinde 4.1-4.8 ppm arasında ferrosen hidrojenlerine ait sinyaller, 7.2-7.4 ppm arasında da benzen hidrojenlerine ait olan sinyaller görülmektedir. OH grubuna ait sinyal ise 5.5 ppm' de gözlenmiştir. Bileşik (8)' in ^{13}C NMR spektrumuna (EK.16) bakıldığında aromatik karbonların 124-144 ppm arasında, ferrosenin karbonlarının ise 66 ile 72 ppm arasında sinyal verdikleri görülmektedir.

Çalışmanın üçüncü aşamasında ferrosen türevlerinin kondenzasyon reaksiyonları ile imin türevlerine çevrilmesine çalışılmıştır (Şekil 3.7). Karbonil ferrosen türevlerinin aril aminlerle reaksiyona girerek iminleri oluşturması hedeflenmiştir. Aril amin olarak anilin kullanılmıştır. Ortamdan su çekici madde olarak MgSO_4 veya moleküler elek kullanılmıştır. Fakat birçok deneme yapılmasına rağmen imin türevleri sentezlenememiştir. Ferrosenin sterik etkisinin imin oluşumuna engel olduğu düşünülmüştür.



Şekil 3.7. Benzoilferrosenin İmin Türevi

4. SONUÇLAR

- Bu tezde yapılan çalışma ile mono- ve di-ferrosenoil benzen türevleri ilk defa Lewis asit (EtAlCl_2) ile yüksek verimlerde sentezlenmiştir.
- Daha önce EtAlCl_2 ile alifatik grupların takıldığı ferrosene [70], aromatik grupların da yüksek verimle takılabildiği ispatlanmıştır.
- Sentezlenen ürünler spektroskopik yöntemler ile karakterize edilmiştir.
- Sentezlenen ferrosenoil türevlerinin NaBH_4 ile indirgenmediği, fakat LiAlH_4 ile alkol türevlerine yüksek verimle dönüştüğü görülmüştür.
- Keton türevlerinden imin türevlerine geçiş için yapılan denemeler olumsuz sonuçlanmış, hedef maddeler elde edilememiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Amer, W.A., Wang L., Amin, A.M., Ma, L., Yu, H., Recent progress in the synthesis and applications of some ferrocene derivatives and ferrocene-based polymers. *J. Inorg. Organomet. Polym.* 20, 605-615, 2010.
- [2] Togni, A., Halterman, R.L., *Metallocenes*. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 1998.
- [3] Dagani, R., Fifty years of ferrocene chemistry. *Chem. Eng. News.* 79 (49): 37-38, 2001.
- [4] Samuel, A.M., John, A.T., John, F.T., Dicyclopentadienyl-iron. *J. Chem. Soc.* 114, 632-635, 1952.
- [5] Robert, C.J.A., Nicholas, J.L., *Monodentate Ferrocene Donor Ligands, Ferrocenes: Ligands, Materials and Biomolecules*. 3-6. John Wiley and Sons, 2008.
- [6] Woodward, R.B., Rosenblum, M., Whiting, M.C., A new aromatic system. *J. Am. Chem. Soc.* 74 (13): 3458-3459, 1952.
- [7] Williams, D.R., Metals, ligands, and cancer. *Chem. Rev.* 72 (3): 203-213, 1972.
- [8] Long, N.J., *Metallocenes, An Introduction to Sandwich Complexes*. Blackwell Science, Oxford, UK, 1998.
- [9] Togni, A., Hayashi, T., *Ferrocenes: Homogeneous Catalysis, Organic Synthesis, Materials Science*, VCH, Weinheim, Germany, 1995.

- [10] Ramon, G.A., Javier, A., Juan, C.C., Recent applications of chiral ferrocene ligands in asymmetric catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.* 45, 7644-7715, 2006.
- [11] Celestino, P., Andreas, G., Louis, T., Ferrocene–avidin conjugates for bio-electrochemical applications. *Biosensors & Bioelectronics.* 15, 431-438, 2000.
- [12] Morad, M.S., Sahran, A.A.O., Application of some ferrocene derivatives in the field of corrosion inhibition. *Corrosion Science.* 50, 744-753, 2007.
- [13] John, J.K., Polyvinyl chloride composition containing ferrocene smoke suppressant additives, U. S. Pat. No. 4049618, 1977.
- [14] Rafaei, M., Loren, I.E., Shadaram, M, Application of ferrocene-based polymers in optical fiber gas sensing. *Chemical and Biological Sensing.* 4036, 123-131, 2000.
- [15] Gimeno, M.C., Laguna, A., Gold chemistry with ferrocene derivatives as ligands. *Gold Bull.* 32 (3): 90-95, 1999.
- [16] Bettina, S., Uwe, K., Ferrocene-based derivatization in analytical chemistry. *Anal. Bioanal. Chem.* 390, 181-200, 2008.
- [17] Gerard, J., Siden, T., Anne, V., Leclercq, G., Michael, J.M., The first organometallic selective estrogen receptor modulators (SERMs) and their relevance to breast cancer. *Curr. Med. Chem.* 11, 2505-2517, 2004.
- [18] Aldabbagh, F., Ketones bearing an α,β -aryl or -hetaryl substituent. In *Comprehensive Organic Functional Group Transformations.* 267-308. Ed: by Katritzky, A.R., Taylor, R.J.K., Elsevier, Oxford, 2005.
- [19] Weinmayr, V., Hydrogen fluoride as a condensing agent. V. Reactions of dicyclopentadienyliron in anhydrous hydrogen fluoride. *J. Am. Chem. Soc.* 77 (11): 3009-3011, 1955.

- [20] Olah, G.A., Friedel-Crafts Chemistry, John Wiley & Sons, Newyork, 1973.
- [21] Berardi, S., Conte, V., Fiorani, G., Floris, B., Galloni, P., Improvement of ferrocene acylation. Conventional vs. microwave heating for scandium-catalyzed reaction in alkylmethylimidazolium-based ionic liquids. *J. Organomet. Chem.* 693, 3015-3020, 2008.
- [22] Hazafy, D., Sobocikova, M., Stepnicka, P., Ludvík, J., Katora, M., Selective mono- and di{(perfluoroalkyl)acylation} of ferrocene. *J. Fluor. Chem.* 124 (2): 177-181, 2003.
- [23] Jary, W.G., Mahler, A.K., Purkathofer, T., Baumgartner, J., A convenient synthesis of E-alkenylferrocenes. *J. Organomet. Chem.* 629 (1): 208-212, 2001.
- [24] Newirth, T.L., Srouji, N., Acetylation of ferrocene: a study of the friedel-crafts acylation mechanism as measured by hplc using an internal standard. *Chem. Educ.* 72 (5): 454-456, 1995.
- [25] Vukicevic, R.D., Vukicevic, M., Ratkovic, Z., Konstantinovic, S.K., A one-pot synthesis of alkyl-ferrocenyl ketones. *Synlett.* 1329-1330, 1998.
- [26] Ranu, B.C., Jana, U., Majee, A., Selective monoacylation of ferrocene. An eco-friendly procedure on the solid phase of alumina. *Green Chem.* 1, 33-34, 1999.
- [27] Choudary, B.M., Reddy, K.S., Kantam, M.L., Raghavan, K.V., U.S. Patent 6239302, 2001.
- [28] Bejblova, M., Zones, S.I., Cejka J., Highly selective synthesis of acetylferrocene by acylation of ferrocene over zeolites. *Appl. Catal. A: General.* 327 (2): 255-260, 2007.

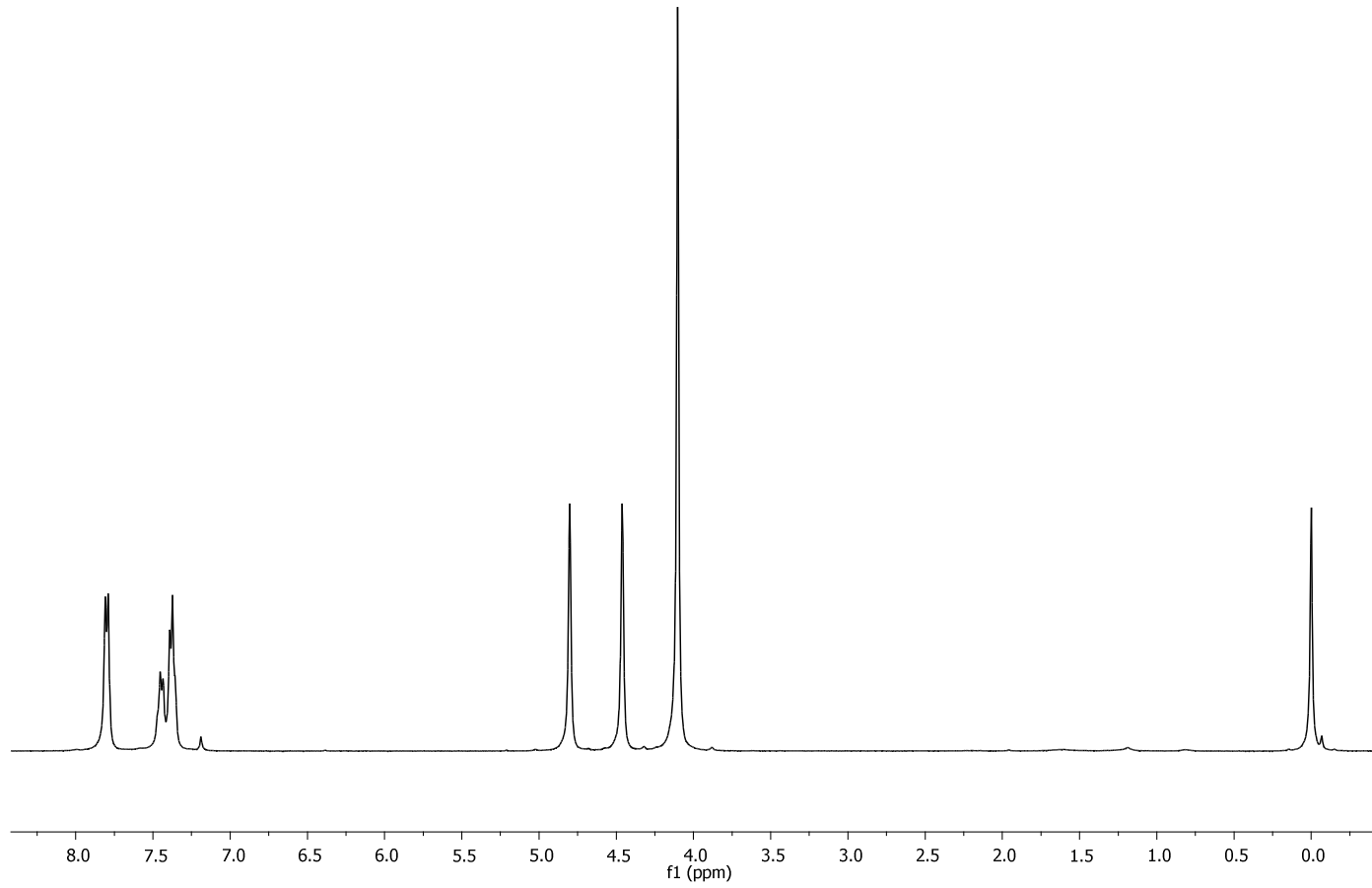
- [29] Doğan, O., Şenol, V., Zeytinci, S., Koyuncu, H., Bulut, A., Efficient synthesis of ferrocenylenones by Friedel-Crafts acylation with $\text{EtAlCl}_2\text{-Me}_3\text{Al}$. *J. Organomet. Chem.* 690 (2): 430-434, 2005.
- [30] Crawford, W., Watts, W.E., Stable carbocations. Part 21. Intra-ionic proton transfer in electrophilic cyclisation of 3-ferrocenyl-1-phenylpropen-1-yl cation. *J. Organomet. Chem.* 185 (3) 443-447, 1980.
- [31] Plazuk, D., Zakrzewski, J., Acylation of ferrocene and a 1,1'-diphosphaferrocene with acyl trifluoroacetates in the presence of trifluoromethanesulfonic (triflic) acid or some metal triflates. *Synth. Commun.* 34 (1): 99-107, 2004.
- [32] Wang, R., Hong, X., Shan, Z., A novel, convenient access to acyl ferrocenes: Acylation of ferrocene with acyl chlorides in the presence of zinc oxide. *Tetrahedron Lett.* 49, 636-639, 2008.
- [33] Hu, R.J., Li, B.G., Xu, M., Friedel-Crafts acylation of ferrocene catalyzed by solid superacid, silica-supported polytrifluoromethanesulfosiloxane. *Chin. Chem. Lett.* 16 (2): 183-185, 2005.
- [34] Hu, R.J., Lei, M., Xiong, H.S., Mu, X., Wang, Y.G., Yin, X.F., Highly selective acylation of ferrocene using microfluidic chip reactor. *Tetrahedron Lett.* 49 (2): 387-389, 2008.
- [35] Hu, R.J., Li, B.G., Novel solid acid catalyst, bentonite-supported. *Catal. Lett.* 98 (1): 43-47, 2004.
- [36] Brunker, T.J., Arisandy, C., Cowley, A.R., Rees, L.H., Barlow, S., O'Hare, D., Synthesis, structures and reactions of some metallocene alcohols. *J. Organomet. Chem.* 689 (1): 252-263, 2004.

- [37] Yang, D., Liu, Z., Li, Y., Convenient synthesis of aryl ferrocenyl ketone via palladium-catalyzed carbonylation coupling. *Synth. Commun.* 37 (21): 3759-3765, 2007.
- [38] McCulloch, B., Ward, D.L., Woollins, J.D., and Brubaker, C.H., Ferrocenyl sulfides. Preparation and reactivity as bidentate chelating ligands. *Organometallics*. 4, 1425-1432, 1985.
- [39] Sanders, R., Mueller-Westerhoff, U.T., The lithiation of ferrocene and ruthenocene: A retraction and an improvement. *J. Organomet. Chem.* 512 (1): 219-224, 1996.
- [40] Pichon, C., Odell, B., and Brown, J.M., A direct meta-lithiation route to 1,3-disubstituted ferrocenes. *ChemInform.* 23 (27): 598-599, 2004.
- [41] Chong, J.M., Hegedus, L., Lithiation of N-boc-protected ferrocenylalkylamines: Preparation of unsymmetrical 1,1'-disubstituted ferrocenes. *Organometallics*. 23, 1010-1014, 2004.
- [42] Stepnicka, P., *Ferrocenes, Ligands, Materials and Biomolecules*, John Wiley & Sons, Chichester, England, 2008 .
- [43] Vukicevic, M.D., Ratkovic, Z.R., Teodorovic, A.V., Stojanovic, G.S., Vukicevic, R.D., Acylation of ferrocene: A new approach, *Tetrahedron*. 58 (44): 9001-9006, 2002.
- [44] Monson, R.S., *Advanced Organic Synthesis*, Academic Press, Newyork, 1971.
- [45] Graham, P.J., Lindsey, R.V., Parshall, G.W., Peterson, M.L., Whitman, G.M., Some acyl ferrocenes and their reactions. *J. Am. Chem. Soc.* 79, 3416-3420, 1957.

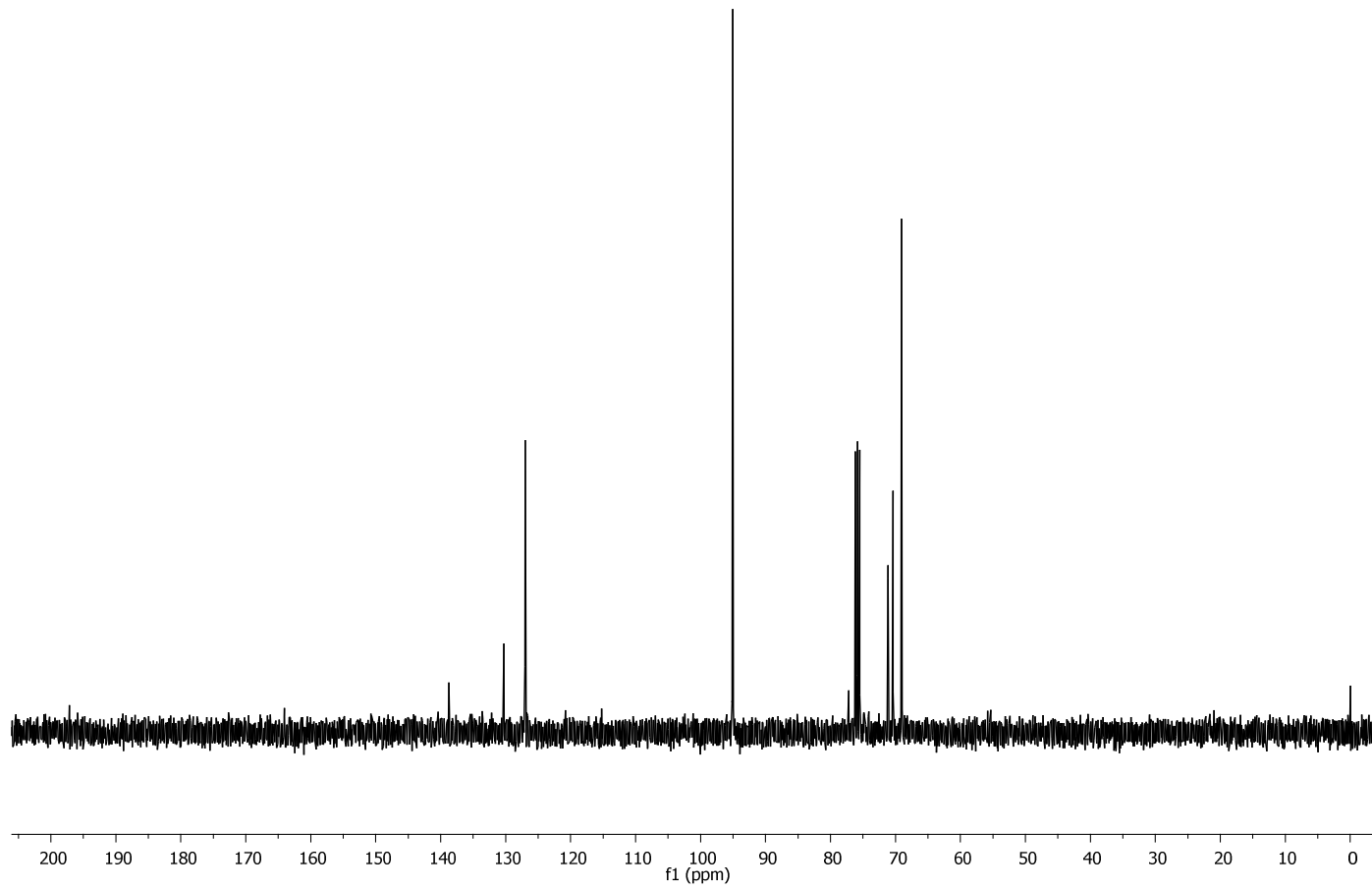
- [46] Mitchell, B., Synthesis of Ferrocene Derivatives: Altering Electron-Density of Ferrocene-Capped Thiophene, Research Project, 2003.
- [47] Bhattacharyya, S., Ionic hydrogenation of acylferrocenes using zinc borohydride: An efficient, mild method for the preparation of alkylferrocenes. *Organometallics*. 15 (3): 1065-1066, 1996.
- [48] Bhattacharyya, S., Titanium(IV) chloride-triethylsilane: An efficient, mild system for the reduction of acylferrocenes to alkylferrocenes. *J. Org. Chem.* 63 (20): 7101-7102, 1998.
- [49] Kim, D.H., Ryu, E.S., Cho, C.S., Shim, S.C., Kim, H.S. and Kim, T.J., Reductive deoxygenation of α -ferrocenyl carbonyls and alcohols to alkylferrocenes by borane-dimethyl sulfide. *Organometallics*. 19 (26): 5784-5786, 2000.
- [50] Xiao, Y., Malhotra, S.V., Asymmetric reduction of aromatic ketones in pyridinium-based ionic liquids. *Tetrahedron Asym.* 17 (7): 1062-1065, 2006.
- [51] Dupont, J., Souza, R.F., Suarez, P.A.Z, Ionic liquid (molten salt) phase organometallic catalysis. *Chem. Rev.* 102 (10): 3667-3692, 2002.
- [52] Zhang, H., Zhanxi, B., Highly efficient reduction of ferrocenyl aldehyde and ketones in ionic liquids. *J. Organomet. Chem.* 692, 5687-5689, 2007.
- [53] Wright, J., Frambes, E., Reeves, P., A simple route to chiral ferrocenyl alcohols. *J. Organomet. Chem.* 476 (2): 215-217, 1994.
- [54] Sato, H., Watanabe, H., Ohtsuka, Y., Ikeno, T., Fukuzawa, S.I., Yamada, T., Efficient preparation of C₂-symmetrical chiral ferrocenyl diols by catalytic enantioselective reduction of diacylferrocenes. *Org. Lett.* 4 (19): 3313-3316, 2002.

- [55] Chen, W.Y., Lu, J., Zhang, Y.W., Shen, Z.X., Enantioselective synthesis of chiral 1-ferrocenyl alcohol via CBS-reduction. *Chin. Chem. Lett.* 12, 1079-1080, 2001.
- [56] Arbez-Gindre, C., Steele, B.R., Heropoulos, G.A., Screttas, C.G., Communal, J.E., Blau, W.J., Ledoux-Rak, I., A facile organolithium route to ferrocene-based triarylmethyl dyes with substantial near IR and NLO properties. *J. Organomet. Chem.* 690 (6): 1620-1626, 2005.
- [57] Jong, S.J., Fang, J.M., Synthesis of ferrocenyl alkenes, dienes, and enynes via samarium diiodide promoted tandem addition and dehydration of ferrocenyl carbonyls with halides. *J. Org. Chem.* 66 (10): 3533-3537, 2001.
- [58] Du, H., Liu, Q., Shi, S., Zhang, S., Catalytic addition of ferrocenyl ketones to olefins with the aid of $\text{Ru}(\text{H})_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)$. *J. Organomet. Chem.* 627 (1): 127-131, 2001.
- [59] Yamaguchi, Y., Palmer, B.J., Kutal, C., Ferrocenes as anionic photoinitiators. *Macromolecules.* 31 (15): 5155-5157, 1998.
- [60] Corollo, C., Curulli, A., Floris, B., Arylferrocenylmethanols: a new family of ferrocenes to be used as mediators in biosensors. *Appl. Organometal. Chem.* 17 (8): 589-599, 2003.
- [61] Tan, Y.L., Pigeon, P., Hillard, E.A., Top, S., Plamont, M.A., Vessieres, A., McGlinchey, M.J., Müller-Bunz, H., Jaouen, G., Synthesis, oxidation chemistry and cytotoxicity studies on ferrocene derivatives of diethylstilbestrol. *Dalton Trans.* 48, 10871-10881, 2009.
- [62] Dieter, E., Peters, R., Lochtmann, R., Runsink, J., Enantioselective synthesis of planar chiralortho-functionalized ferrocenyl ketones. *Eur. J. Org. Chem.* 16, 2839-2850, 2000.

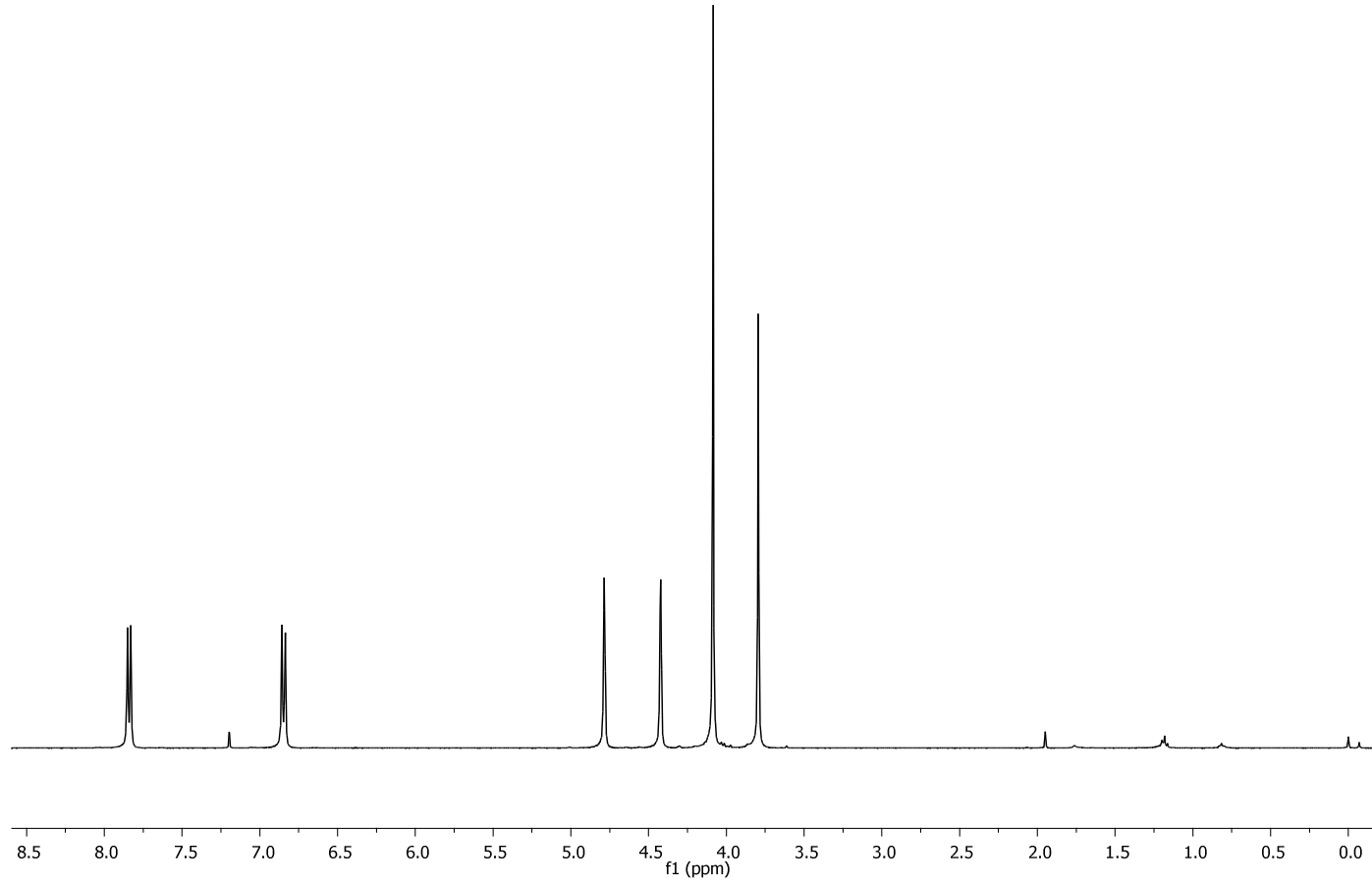
- [63] Snider, B.B., Rodini, D.J., Karras, M., Kirk, T.C., Deutsch, E.A., Cordova, R., Price, R.T., Alkylaluminum halides: Lewis acid catalysts which are brønsted bases. *Tetrahedron*. 37 (23): 3927-3934, 1981.
- [64] Snider, B.B., Rodini, D.J., Kirk, T.C., Cordova, R., Dimethylaluminum chloride catalyzed ene reactions of aldehydes. *J. Am. Chem. Soc.* 104 (2): 555-563, 1982.
- [65] Snider, B.B., Duncia, J.V., Stereospecific syntheses of both diastereomers of (.+.)-2-amino-4-methyl-5-hexenoic acid. *J. Org. Chem.* 46 (16): 3223-3226, 1981.
- [66] Snider, B.B., Cordova, R., Price, R.T., Reactions of the formaldehyde-trimethylaluminum complex with alkenes. *J. Org. Chem.* 47 (19): 3643-3646, 1982.
- [67] Yang, E. S., Chan, M.S., Wahl, A.C., Electron exchange between ferrocene and ferrocenium ion. Effects of solvent and of ring substitution on the rate. *J. Phys. Chem.* 84 (23): 3094-3099, 1980.
- [68] Turbitt, T.D., Watts, W.E., Bridged ferrocenes: XII. The synthesis of [3] ferrocenophan-1-one from ferrocene by a novel one-step annelation reaction. *J. Organometallic Chem.* 46 (1): 109-114, 1972.
- [69] Crawford, W., Turbitt, T.D., Watts, W.E., Bridged ferrocenes: XIII. Friedel-Crafts reactions of ferrocene and alkylferrocenes with α,β -unsaturated acid chlorides. *J. Organometallic Chem.* 105 (3): 341-348, 1976.
- [70] Tombul, M., Gemici, S., Bulut, A., Alkyl lewis acid catalyzed syntheses of dicarbonyl ferrocenes. *Asian J. Chem.* 22 (9): 7070-7074, 2010.



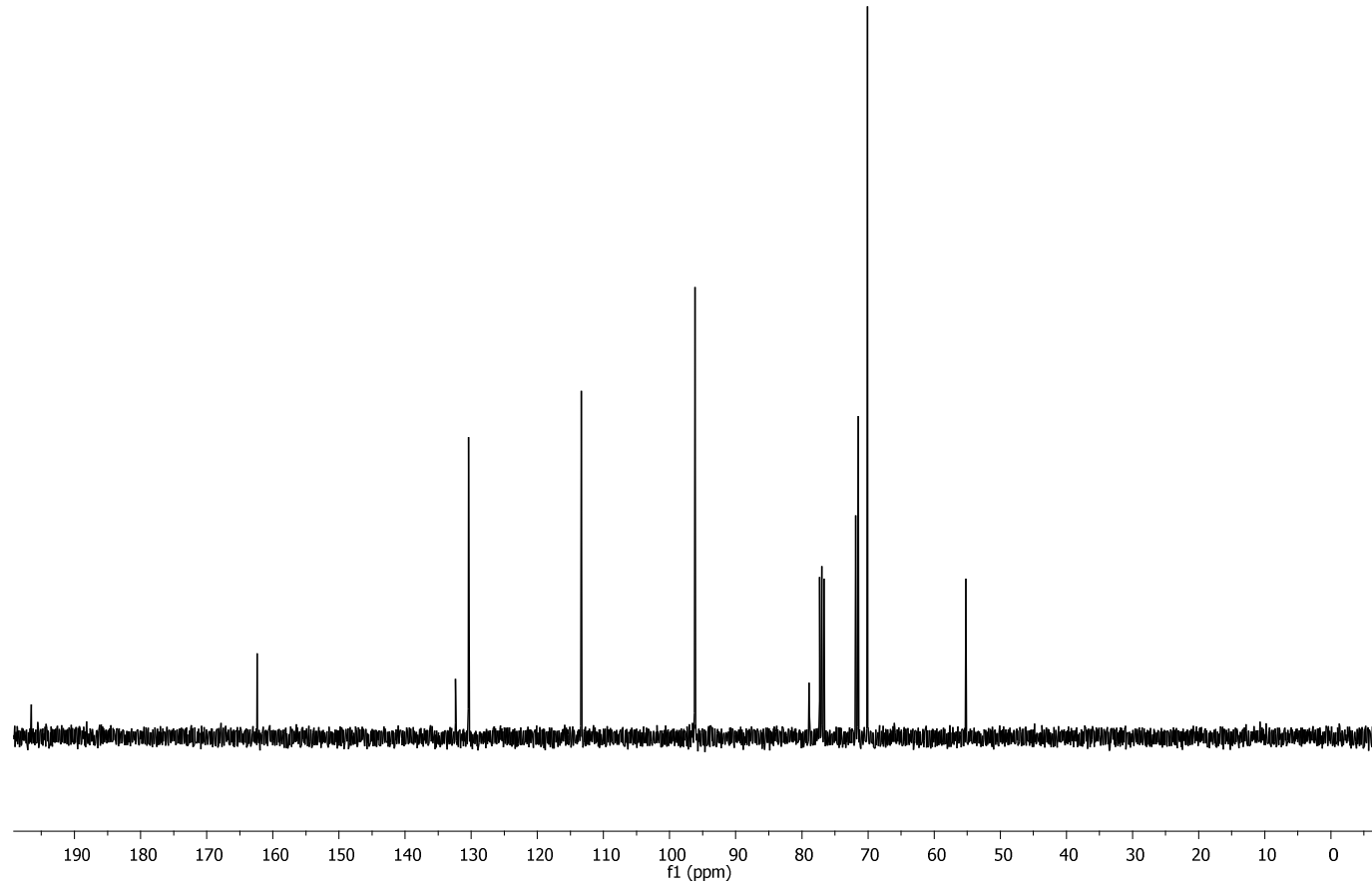
EK.1. Benzoilferrosen (1)'e Ait $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



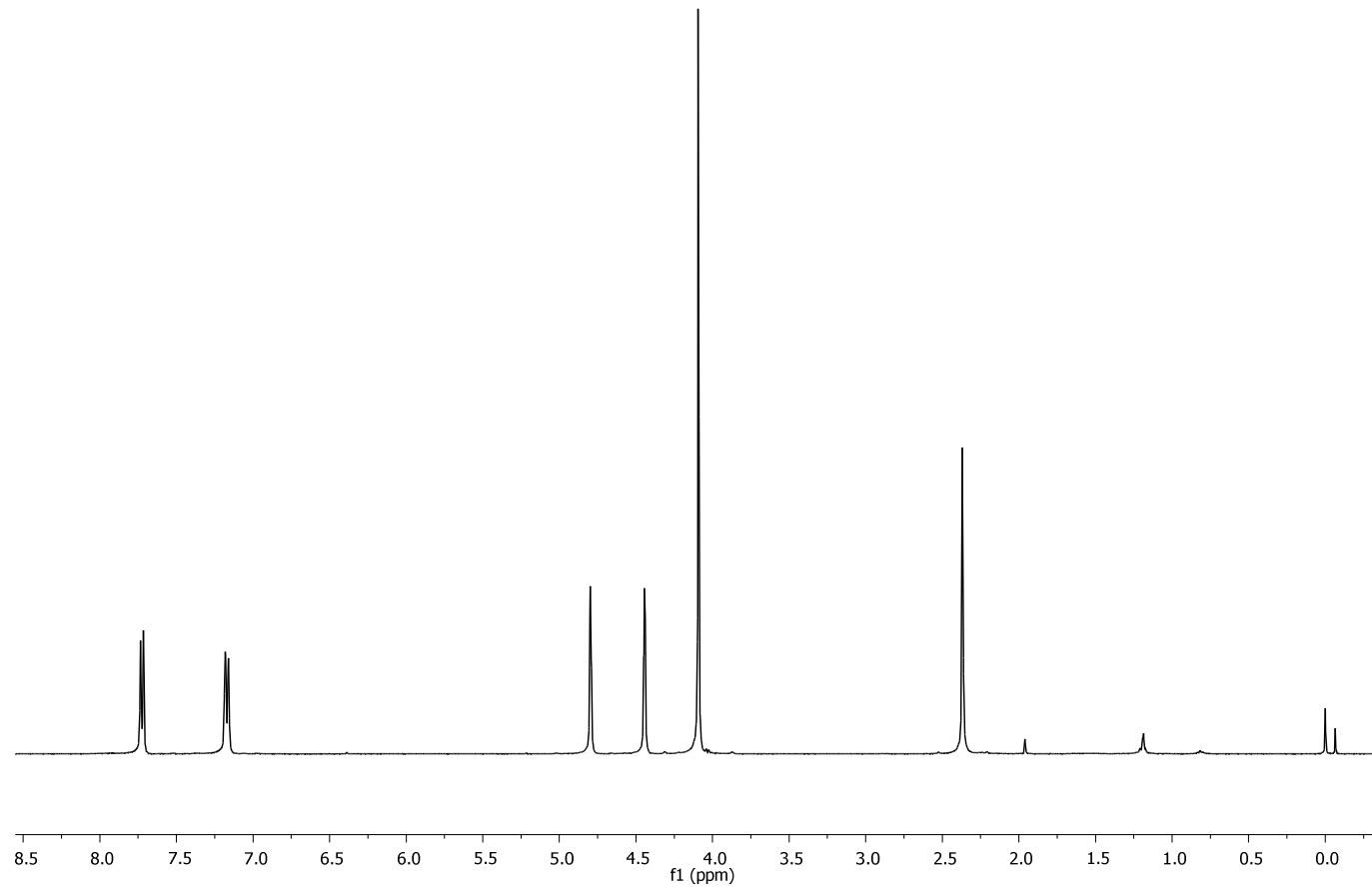
EK.2. Benzoilferrosen (**1**)' e Ait ^{13}C -NMR Spektrumu



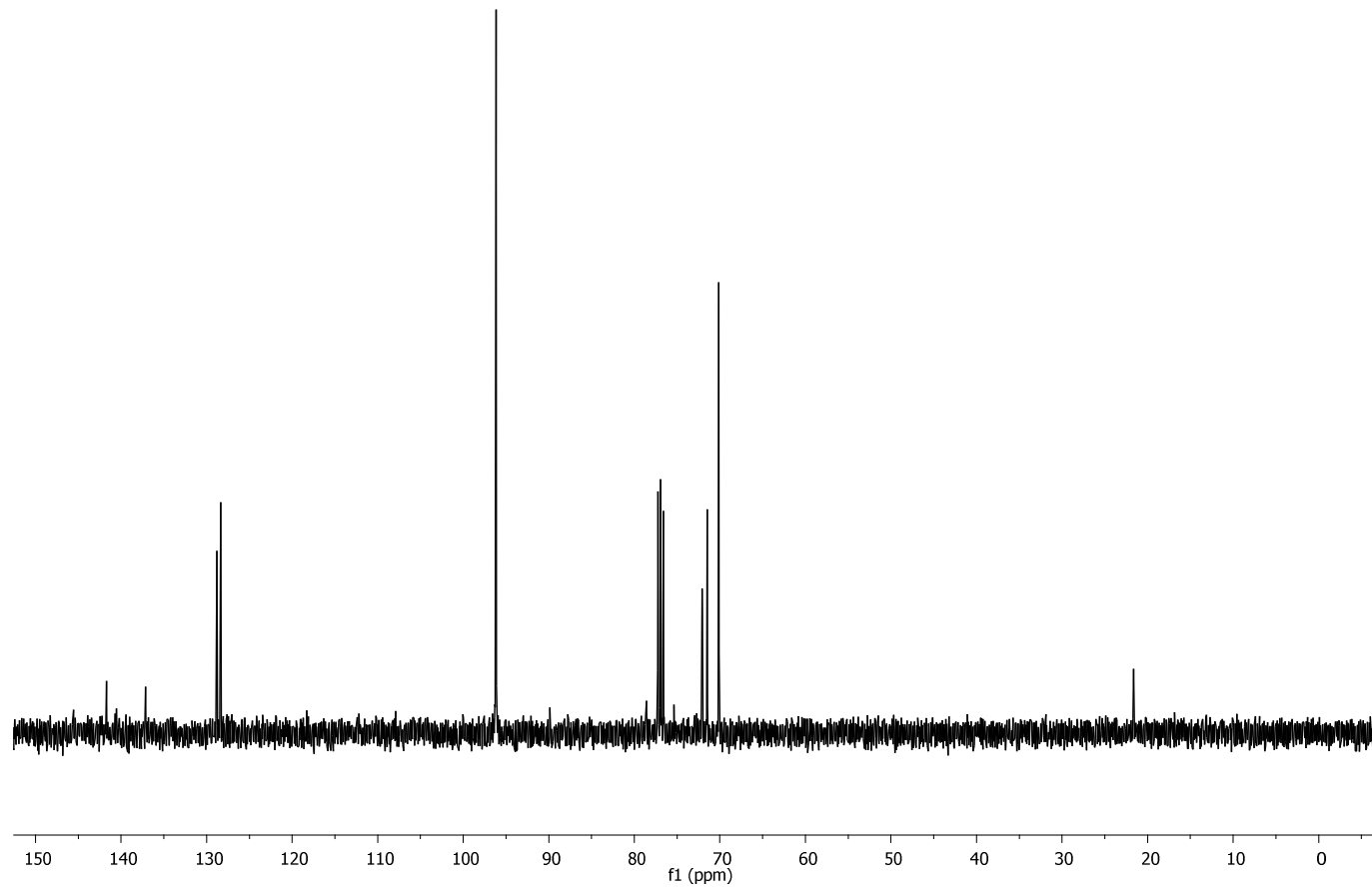
EK.3. p-Metoksibenzoilferrosen (2)' ye Ait $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



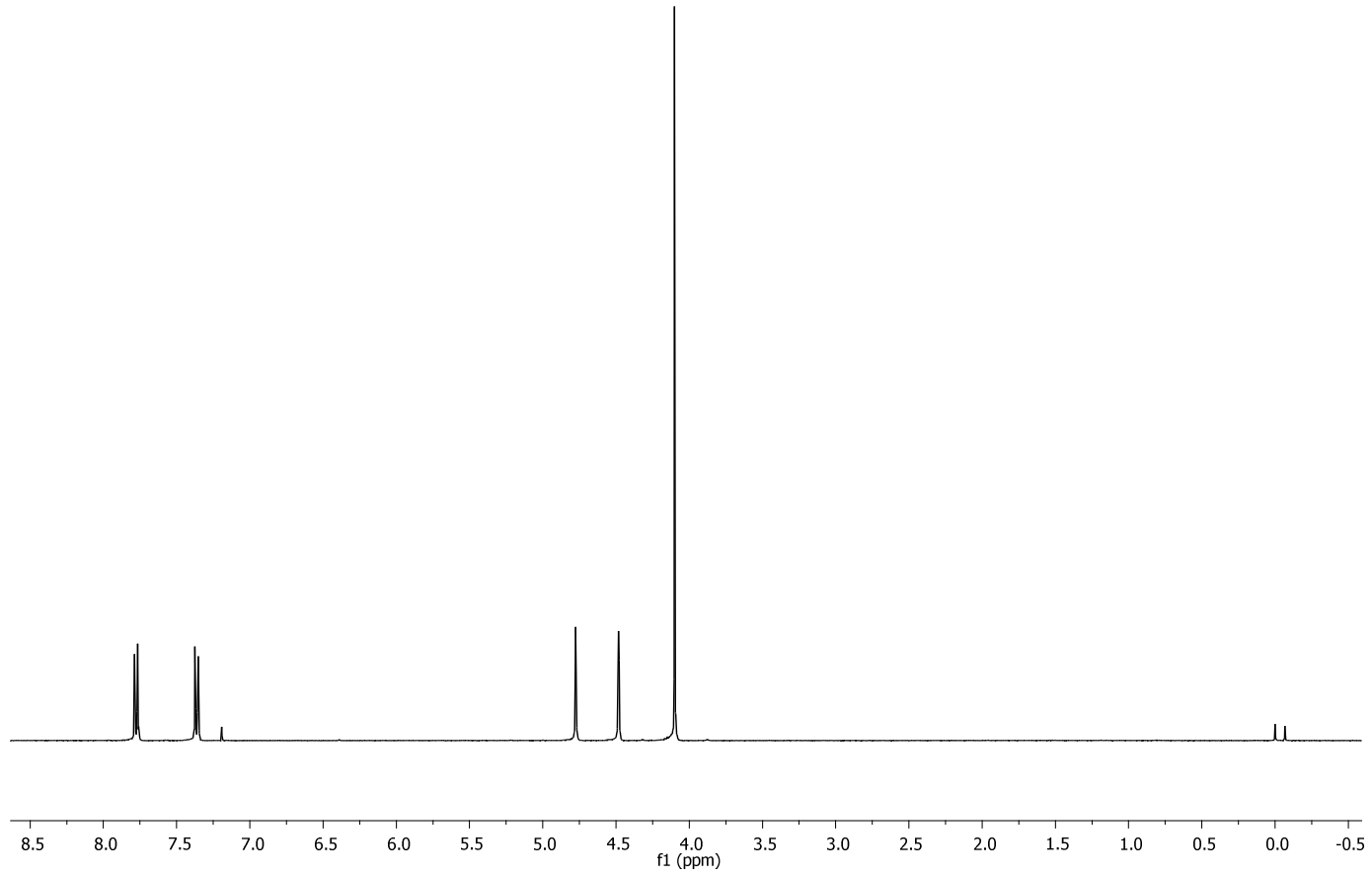
EK.4. p-Metoksibenzoilferrosen (2)' ye Ait ^{13}C -NMR Spektrumu



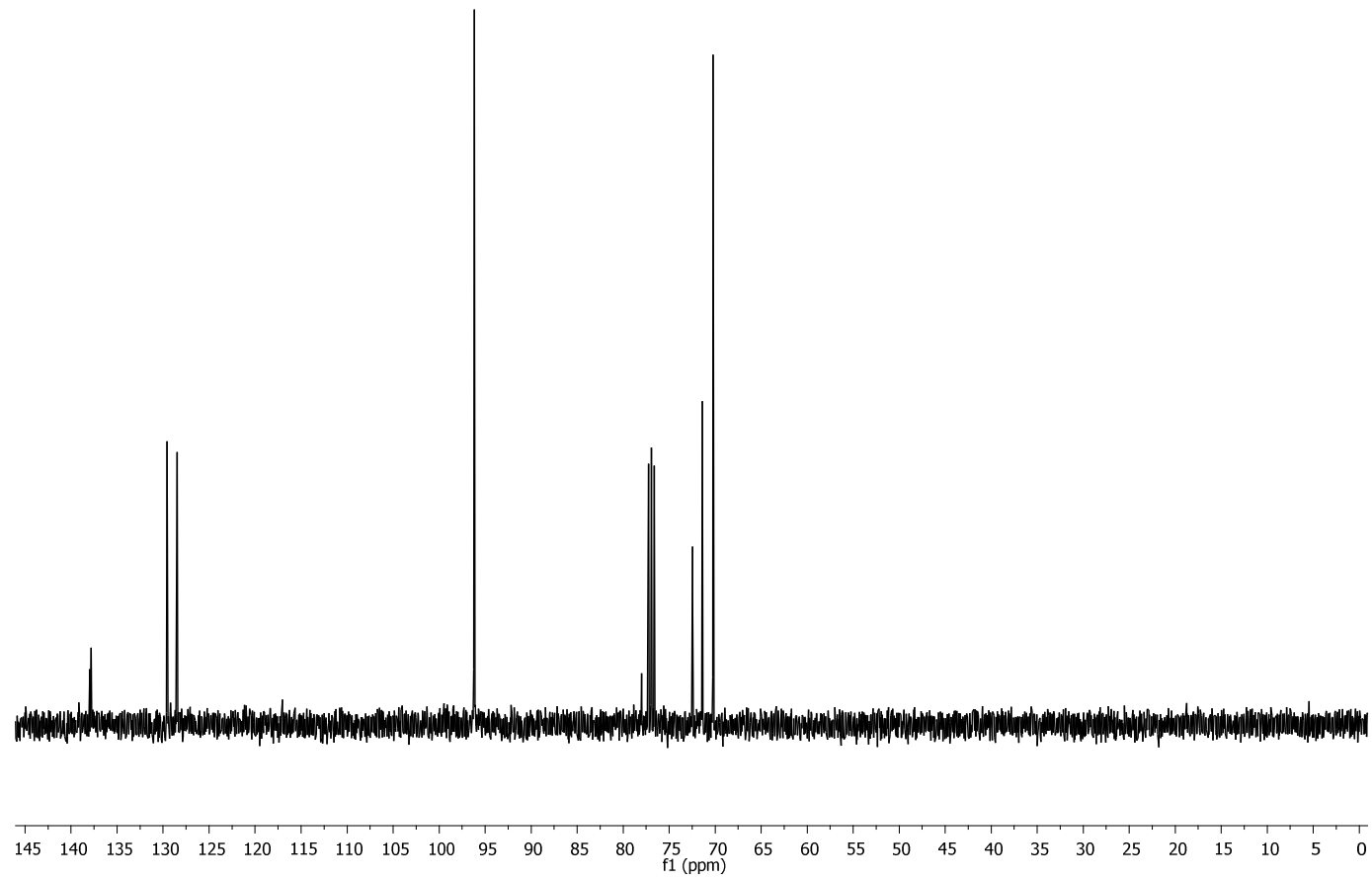
EK.5. p-Toluilferrosenilmetanon (3)'e Ait $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



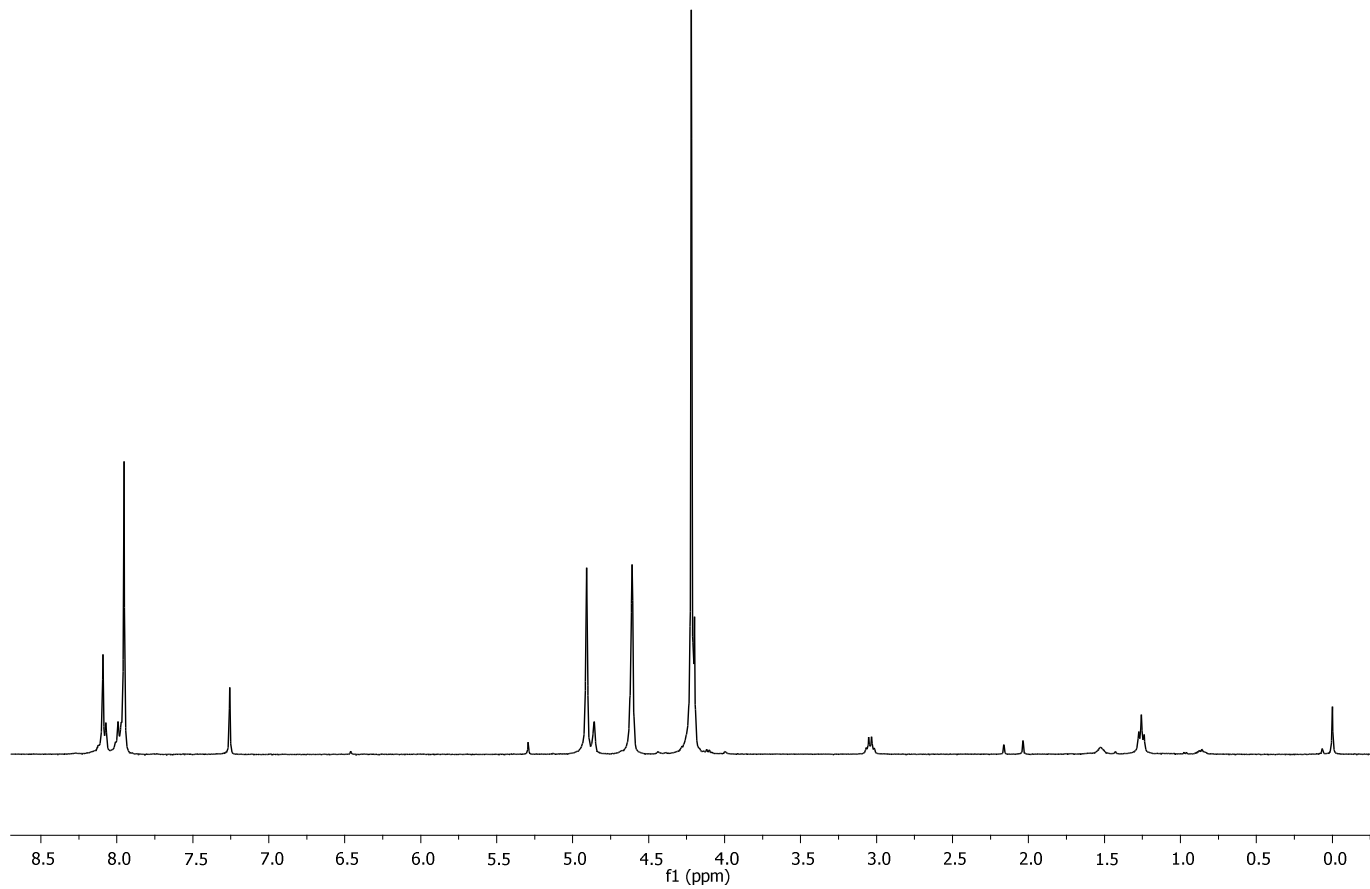
EK.6. p-Toluilferrosenilmetanon (3)' e Ait ^{13}C -NMR Spektrumu



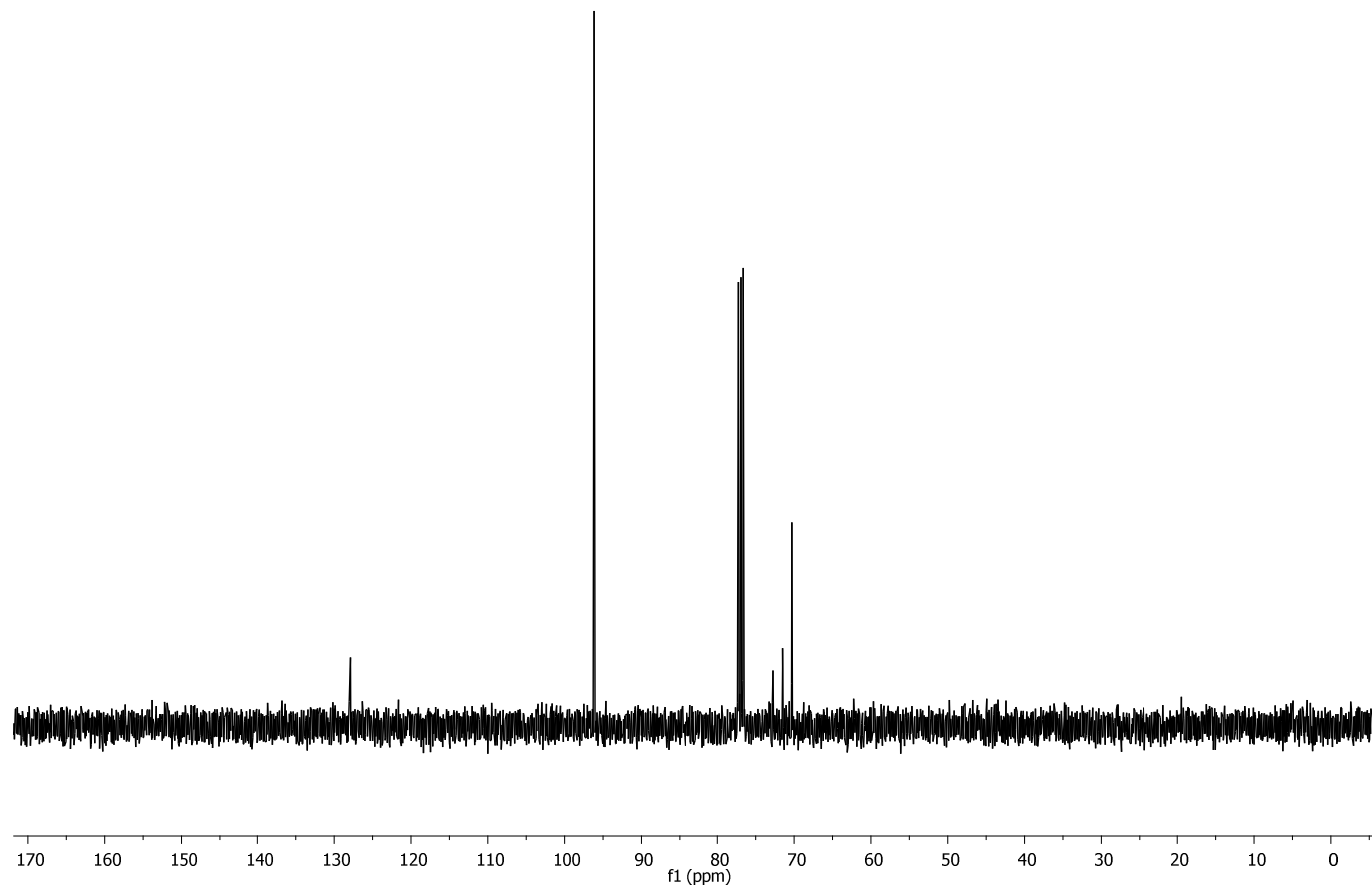
EK.7. p-Klorobenzoilferrosen (4) e Ait $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



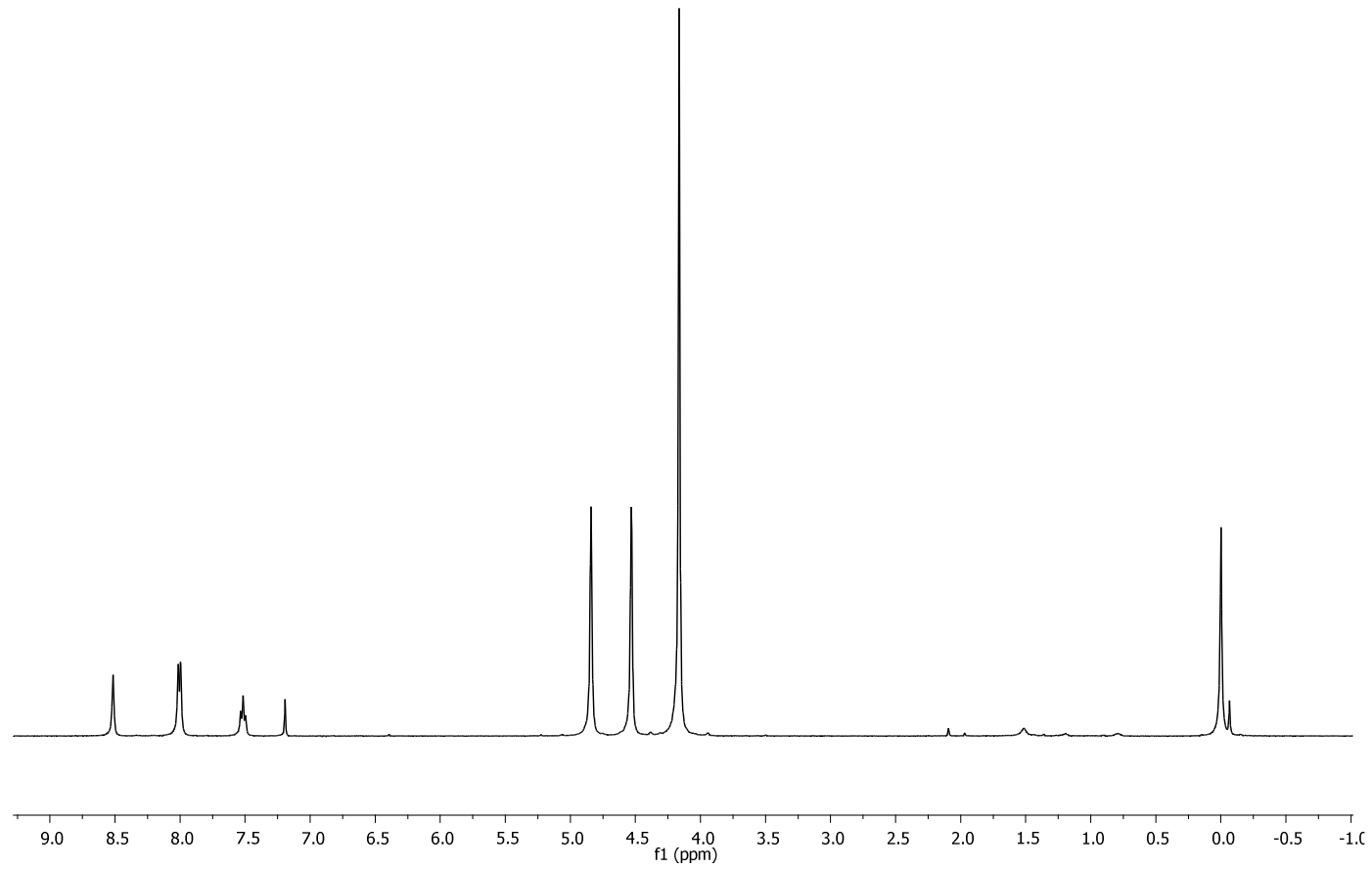
EK.8. p-Klorobenzoilferrosen (4)' e Ait ^{13}C -NMR Spektrumu



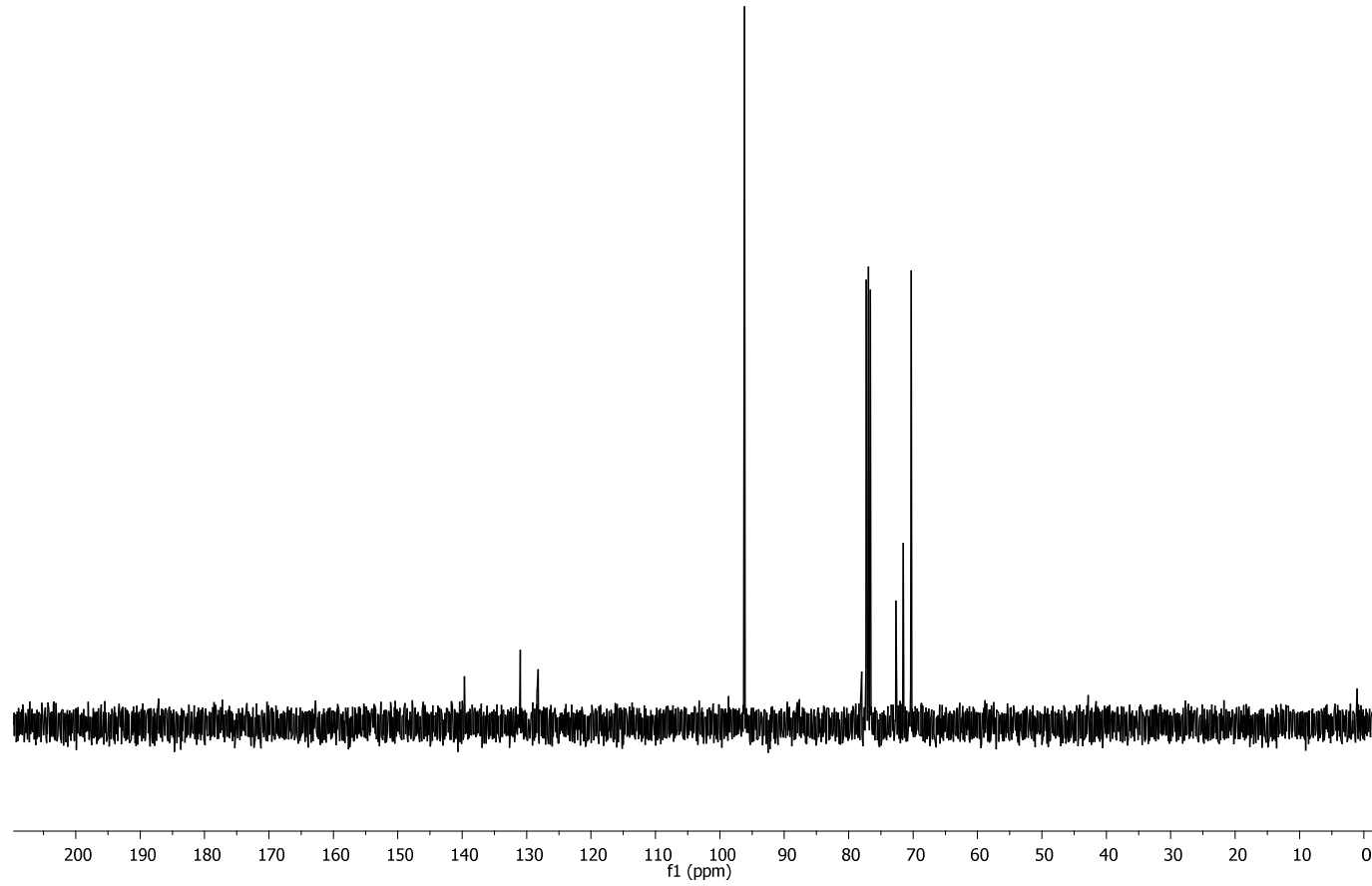
EK.9. 1,4-Diferrosenolbenzen (5)' e Ait $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



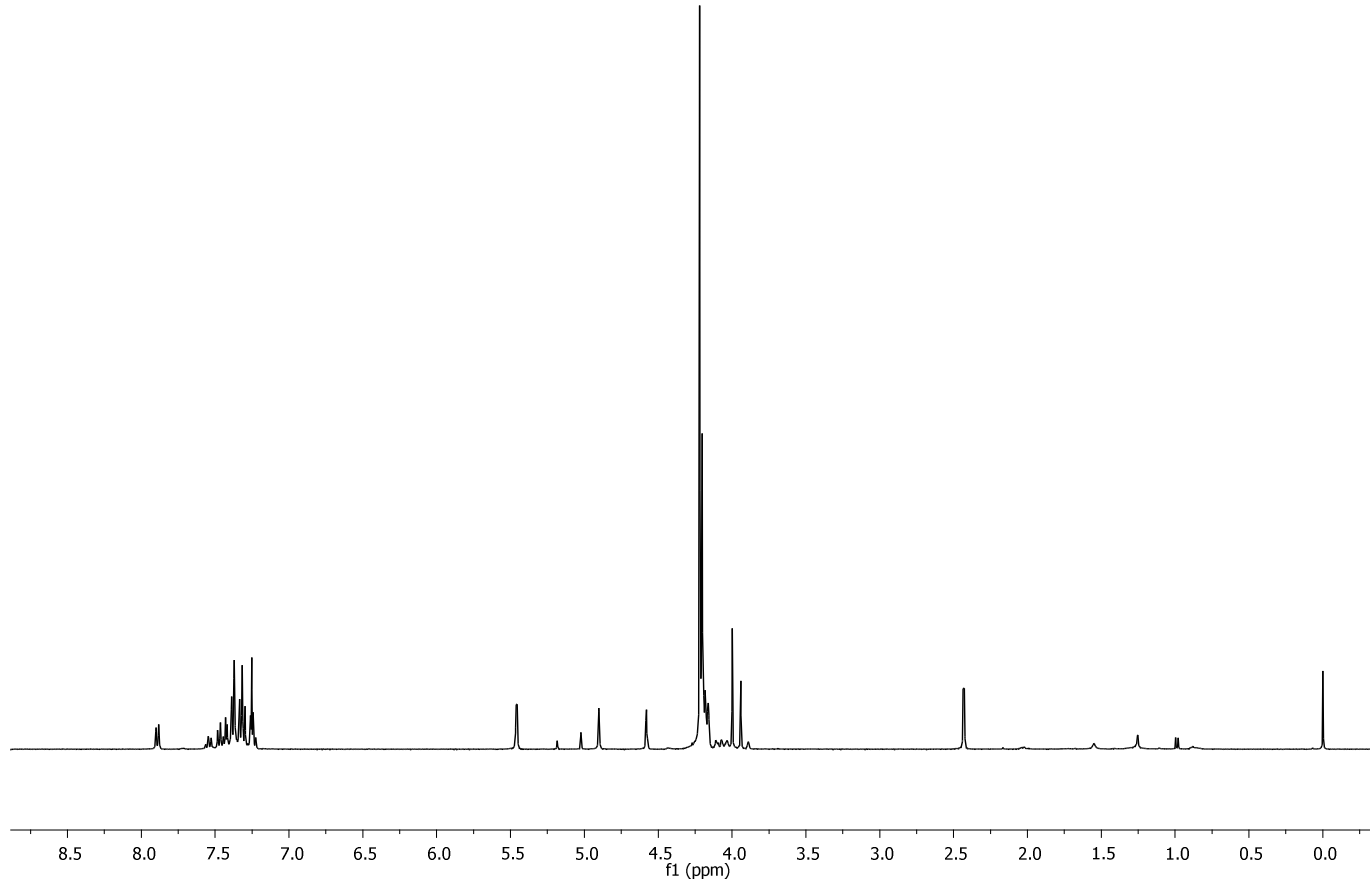
EK.10. 1,4-Diferrosenolbenzen (**5**)' e Ait ^{13}C -NMR Spektrumu



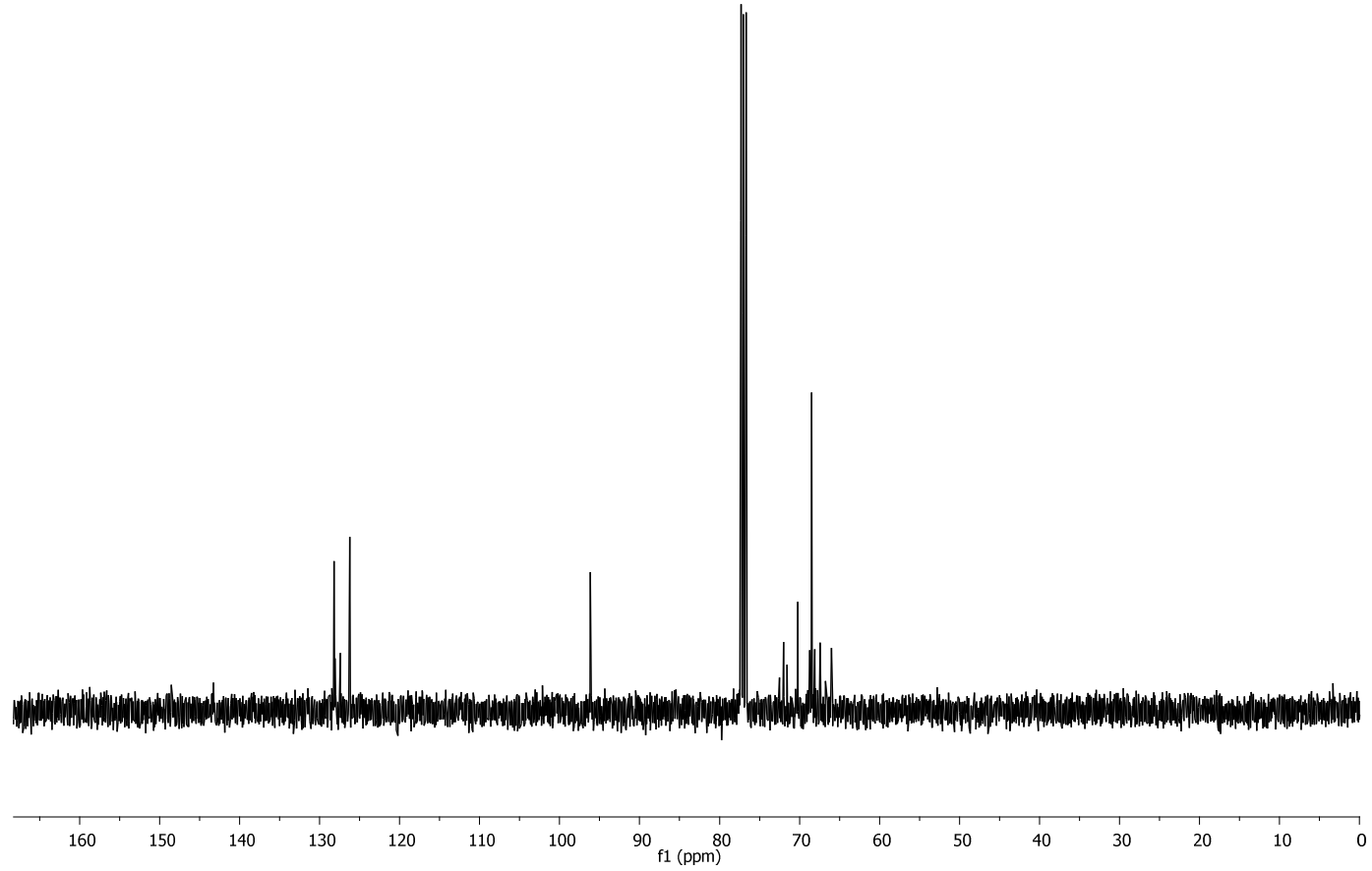
EK.11. 1,3-Diferrosenolbenzen (6)' ya Ait $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



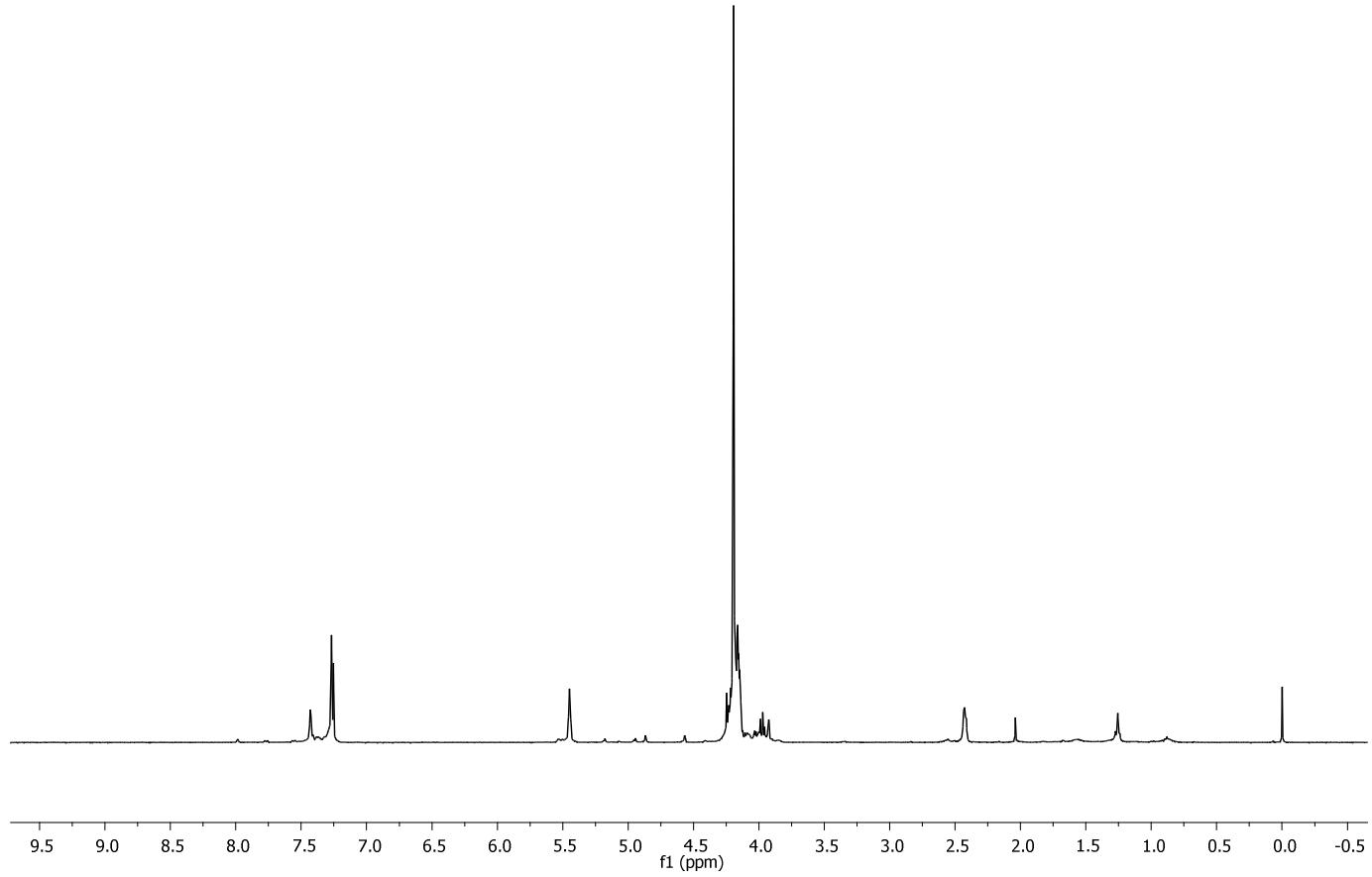
EK.12. 1,3-Diferrosenilbenzen (**6**)' ya Ait ^{13}C -NMR Spektrumu



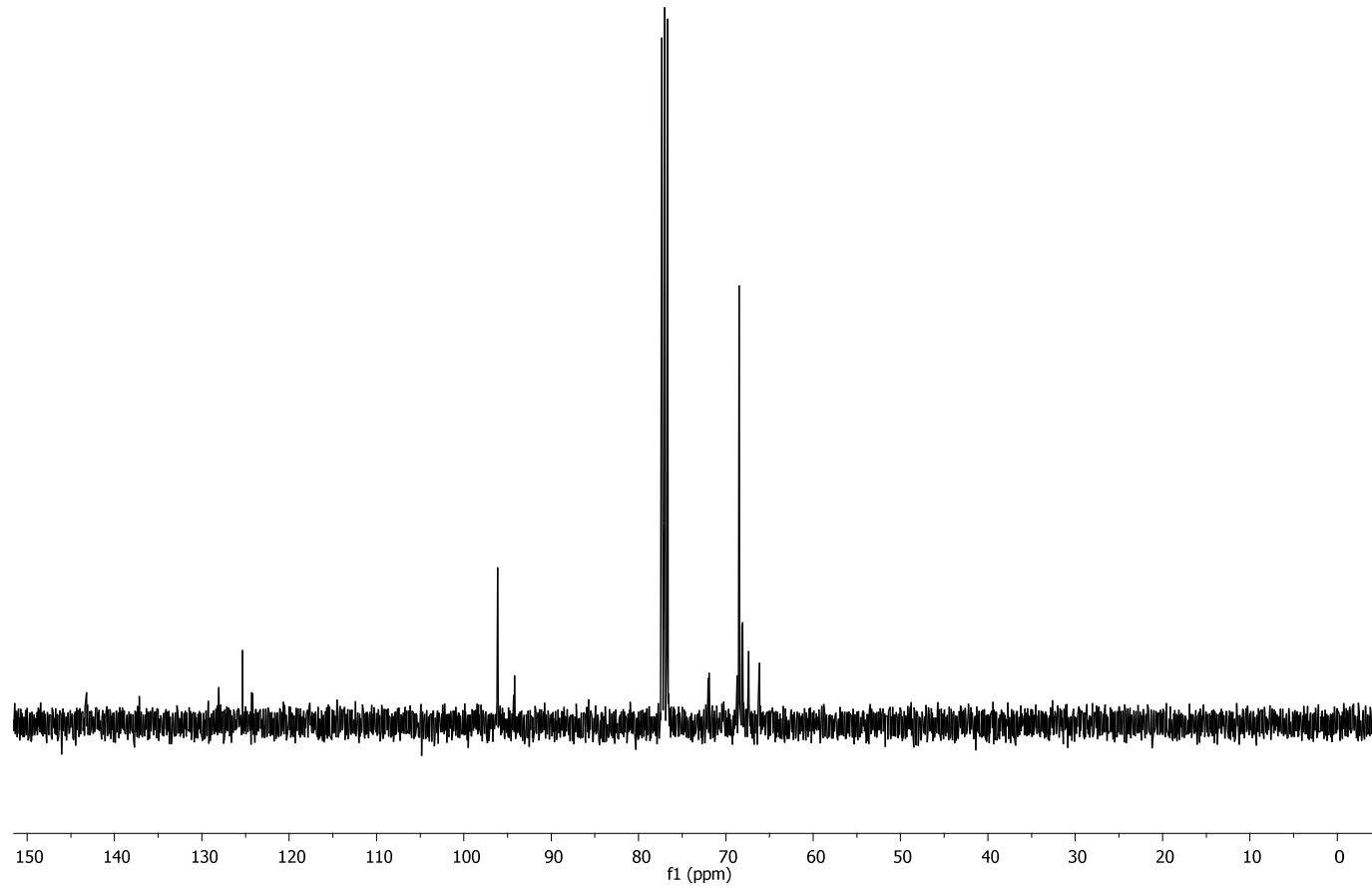
EK.13. Benzoilferrosenin İndirgenme Ürünü (7)' ye Ait $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



EK.14. Benzoilferrosenin İndirgenme Ürünü (7)' ye Ait ^{13}C -NMR Spektrumu



EK.15. 1,3-Diferrosenoilbenzen Bileşğininin İndirgenme Ürünü (**8**)' e Ait $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



EK.16. 1,3-Diferrosenilbenzen Bileşğinin İndirgenme Ürünü (**8**)'e Ait ^{13}C -NMR Spektrumu