

**T.C.**  
**SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSİTÜSÜ**

**MANGAN(III)ASETAT EŞLİĞİNDE 1,3-DİKARBONİL  
BİLEŞİKLERİNİN SIKLIK ALKENLERE KATILMA  
REAKSİYONLARI**

**Özlem KARABOYACI**

**Danışman: Yrd. Doç. Dr. Raşit ÇALIŞKAN**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**  
**ISPARTA- 2012**

# İÇİNDEKİLER

## Sayfa

İÇİNDEKİLER.....	i
ÖZET .....	iii
ABSTRACT .....	iv
TEŞEKKÜR .....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	vi
SİMGELER DİZİNİ .....	ix
1. GİRİŞ .....	1
1.1. Radikalik Halkalaşma Reaksiyonları .....	1
1.2. Mn(III)asetat .....	3
2. KAYNAK ÖZETLERİ .....	7
2.1. Mekanistik Yaklaşımlar .....	7
2.2. Yükseltgen Reaktifler.....	10
2.2.1. Mn(III) reaktifleri.....	10
2.2.2. Fe( III), Cu(II), Co(III), V(V), Ce (IV) kullanımı.....	12
2.3. Mn(III)asetat Eşliğinde Radikal C-C Bağının Oluşumu .....	18
2.3.1. Mn(III)asetat eşliğinde aktif metilen bileşikleri ile doymamış sistemlerin oksidatif yükseltgenme reaksiyonları.....	19
2.3.1.1. Lakton oluşum reaksiyonları.....	19
2.3.1.2. Dihidrofuran oluşum reaksiyonları .....	23
2.4. Mn(III)asetat Eşliğinde Alkilizasyon Reaksiyonları.....	28
2.5. Mn(III)asetat Eşliğinde Esterlerin Oluşumu.....	31
2.6. Mn(III)asetat Eşliğinde Doğal Ürünlerin Sentezi .....	33
2.7. Fullerenin Serbest Radikal Reaksiyonları .....	36
2.8. Siklik Alkenler.....	37
2.8.1. Siklik alkenlere katılma reaksiyonları.....	37
2.9. Çalışmanın Amacı.....	39
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	40
3.1. Kullanılan Maddeler.....	40
3.2. Kullanılan Aletler.....	40
3.3. Deneysel Bölüm.....	40
3.3.1. Siklopentenin 1,3-sikloheksadion ve meldrum asiti ile reaksiyonu .....	40

3.3.1.1. Sikloptenin 1,3-sikloheksadion ile reaksiyonu .....	40
3.3.1.2. Sikloheksenin 1,3-sikloheksadion ile reaksiyonu .....	41
3.4. Sikloptenin Meldrum Asiti ile Reaksiyonu.....	41
4. ARAŖTIRMA BULGULARI.....	42
4.1. Sikloptenin (187) 1,3-sikloheksadion (120) ile Reaksiyonu .....	42
4.1.1. Sikloptenin (187) 1,3-sikloheksadion (120) ile reaksiyonunda elde edilen ürünlerin yapılarının spektroskopik olarak incelenmesi... ..	45
4.2. Sikloheksenin (69) 1,3-sikloheksadion (120) ile Reaksiyonu.....	47
4.2.1. Sikloheksenin (69) 1,3-sikloheksadion (120) ile reaksiyonunda elde edilen ürünlerin yapılarının spektroskopik olarak incelenmesi.....	50
4.3. Sikloptenin (187) Meldrum Asiti (79) ile Reaksiyonu.....	52
4.3.1. Sikloptenin (187) meldrum asiti (79) ile reaksiyonunda elde edilen ürünlerin yapılarının spektroskopik olarak incelenmesi... ..	54
4.4. Oksobenzonorbornadienin (220) meldrum asiti (79) ile reaksiyonu.....	55
4.4.1. Oksobenzonorbornadienin (220) meldrum asiti (79) ile reaksiyonunda elde edilen ürünlerin yapılarının spektroskopik olarak incelenmesi.....	59
5. TARTIŖMA VE SONUÇ.....	59
6. KAYNAKLAR.....	62
EKLER.....	66
ÖZGEÇMİŖ.....	93

## ÖZET

**Yüksek Lisans Tezi**

### **MANGAN(III)ASETAT EŞLİĞİNDE 1,3-DİKARBONİL BİLEŞİKLERİNİN SİKLIK ALKENLERE KATILMA REAKSİYONLARI**

**Özlem KARABOYACI**

**Süleyman Demirel Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı**

**Danışman: Yrd. Doç. Dr. Raşit ÇALIŞKAN**

Bu çalışma kapsamında Mn(III)asetat eşliğinde 1,3-dikarbonil bileşiklerinin siklik alkenlere katılma reaksiyonları gerçekleştirilmiştir.

Sikloheksenin 1,3-sikloheksadion ile siklopentenin 1,3-sikloheksadion ve meldrum asiti ile reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Ürünler ayrı ayrı izole edilememiş olup, izomer bir şekilde elde edilmiştir.

Sikloheksen ve siklopentenin 1,3-sikloheksadion ile reaksiyonu neticesinde allilik ve kondenzasyon ürünleri oluşmuştur. Siklopentenin meldrum asiti ile reaksiyonu sonucunda da katılmanın olduğu ve ikinci oksidasyonun gerçekleştiği kondenzasyon ürünü elde edilmiştir. Elde edilen ürünler NMR ve GC-MS yöntemleri ile aydınlatılmıştır.

Reaksiyonlar sonucunda 1,3-dikarbonil bileşiklerinin siklik alkenlere katılmasında katılmanın olduğu ancak halkalaşmanın olmadığı görülmüştür. Oluşan radikalin karbokatyona yükseltgenemediği ve neticesinde allilik veya kondenzasyon ürünlerinin olduğu görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** Mn(III)asetat, radikal, siklik alken, radikalik düzenlenme, 1,3-dikarbonil bileşikleri.

**2012, 93 Sayfa**

## ABSTRACT

M.Sc. Thesis

### MANGANESE(III)-MEDIATED OXIDATIVE FREE- RADICAL ADDITION OF 1,3-DIKARBONYL COMPOUNDS TO CYCLIC ALKENES

Özlem KARABOYACI

Süleyman Demirel University  
Graduate School of Applied and Natural Sciences  
Chemistry Department

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Raşit ÇALIŞKAN

In this study addition reaction of 1,3-dicarbonyl compounds to cyclic alkenes performed in the presence of Mn(III)acetate.

Cyclohexane reacted with 1,3-cyclohexadione and cyclopentene reacted with 1,3-cyclohexadione and Meldrum's acid. The products have not been isolated separately so an isomer mixture obtained.

Allylic and condensation products have been consist by the reaction of cyclohexene and cyclopentene with 1,3-cyclohexadione. The addition was occurred by the reaction of cyclopentene with Meldrum's acid and also condensation products obtained after second oxidation take place. Obtained products determined by NMR and GC-MS analysis.

As a result of these reactions while the addition of 1,3-dicarbonyl compounds to cyclic alkenes, the radical which occurs on the alkene can't be oxidized to carbocation as a result of this allylic and condensation products were formed.

**Key Words:** Mn(III)acetate, radical, cyclic olefines, radicalic rearrangement, 1,3-dicarbonyl compounds.

2012, 93 pages

## TEŞEKKÜR

Tez konusunun belirlenmesinde, gerek teorik ve gerekse deneysel çalışmalarda beni yönlendiren, karşılaştığım zorlukları bilgi ve tecrübesi ile aşmamda yardımcı olan değerli Danışman Hocam Yrd. Doç. Dr. Raşit ÇALIŞKAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Araştırmanın yürütülmesi sırasında NMR ve GC-MS ölçümlerini aldığım Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimya Bölümüne teşekkür ederim.

Ayrıca deneysel çalışmaların yürütülmesi ve yazım esnasında, maddi manevi beni yalnız bırakmayan eşim Mustafa KARABOYACI'ya ve aileme sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım.

Bu çalışma BAP (Proje No: 2057-YL-09) tarafından desteklenmiş olup, bu katkıdan dolayı teşekkür ederim.

Özlem KARABOYACI

ISPARTA, 2012

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. $R_3SnH$ radikalinin kullanılması ile hidrokarbon oluşum reaksiyonu.....	1
Şekil 1.2. Yükseltgenerek gerçekleşen radikalik halkalaşma reaksiyonu.....	2
Şekil 1.3. Halojen atom transferi ile gerçekleşen radikalik halkalaşma reaksiyonu....	3
Şekil 1.4. Asetik asitin alkene katılma reaksiyonu .....	4
Şekil 1.5. Etilasetoasetat ile stirenin halkalaşma reaksiyonu.....	5
Şekil 1.6. $\beta$ -keto esterinin $Mn(III)$ asetat ve $Cu(II)$ asetat ile oksidasyon reaksiyonu ..	6
Şekil 2.1. Oksidasyon yolu ile $Mn(III)$ kullanım reaksiyonu.....	7
Şekil 2.2. $\alpha$ -alkil $\beta$ -keto ester oksidasyonu .....	8
Şekil 2.3. $Mn(III)$ asetat katalizli allilik reaksiyonu.....	9
Şekil 2.4. $\beta$ -keto esterinin enolizasyonu .....	10
Şekil 2.5. $\beta$ -keto asitinin $Mn(III)$ pikolat ve $Mn(III)$ asetat'ın DMF çözücülüğünde reaksiyonu.....	11
Şekil 2.6. $\beta$ -keto esterinin $Mn(III)$ asetat ve $Cu(II)$ asetat ile halkalaşması.....	12
Şekil 2.7. Fenollerin oksidasyon reaksiyonu.....	13
Şekil 2.8. Fenollerin radikalik halkalaşması .....	13
Şekil 2.9. Dietil 4-pentilmalonatın halkalaşması.....	14
Şekil 2.10. Alkenin 1,3-dikarbonil bileşiği ile $Cu$ katalizli reaksiyonu.....	15
Şekil 2.11. Sikloalkenin 1,3-dikarbonil bileşiği ile $Co(II)$ katalizli reaksiyonu.....	15
Şekil 2.12. Alkenin $V$ eşliğinde reaksiyonu .....	16
Şekil 2.13. Karboksilik asitin $Ce(IV)$ eşliğinde alkene katılma reaksiyonu .....	17
Şekil 2.14. Siklik alken ve 1,3-dikarbonil bileşiğinin $CAN$ eşliğinde reaksiyonu.....	17
Şekil 2.15. 1,3-dikarbonil bileşiğinin $CAN$ eşliğinde halkalaşma reaksiyonu.....	18
Şekil 2.16. 1,3-dikarbonil bileşiğinin $CAN$ eşliğinde dihidrofuran oluşum reaksiyonu.....	18
Şekil 2.17. Alkenden $M^+$ katalizörü eşliğinde lakton oluşum reaksiyonu.....	19
Şekil 2.18. Alkenin $Mn(III)$ katalizli lakton oluşum reaksiyonu.....	20
Şekil 2.19. $\beta$ -keto asitin $Mn(OAc)_3$ eşliğinde lakton oluşum reaksiyonu.....	20
Şekil 2.20. Alkenden asetik asit eşliğinde lakton oluşumu .....	21
Şekil 2.21. Ester yapısından lakton oluşum reaksiyonu .....	21
Şekil 2.22. Diester yapısından $Mn(III)$ eşliğinde lakton oluşumu.....	22
Şekil 2.23. $\gamma$ -laktonların oluşum reaksiyonu .....	23

Şekil 2.24. $\alpha$ -metil stiren ile asetil aseton reaksiyonu.....	24
Şekil 2.25. Benzonorbadiene 1,3-dikarbonil bileşiklerinin katılma reaksiyonu ..	25
Şekil 2.26. Dihidrofuran oluşum reaksiyonu.....	25
Şekil 2.27. Metilensiklopropanın 1,3-dikarbonil bileşikleri ile Mn(III) asetat eşliğinde reaksiyonu .....	26
Şekil 2.28. 121 ve 122'nolu bileşiklerin oluşum mekanizması.....	27
Şekil 2.29. Asetilaseton ile metilenbenzosikloalkanın Mn(III)asetat eşliğinde.....	28
Şekil 2.30. Makrosiklik bileşiğin oluşum reaksiyonu.....	28
Şekil 2.31. Ketonların alkene katılma reaksiyonu .....	29
Şekil 2.32. Dialkil malonatın Mn(III)asetat eşliğinde reaksiyonu.....	29
Şekil 2.33. Etil 2-metilasetoasetatın Mn(III)asetat eşliğinde reaksiyonu .....	30
Şekil 2.34. Keton ve alkenden pridin oluşum reaksiyonu.....	30
Şekil 2.35. $\alpha$ -ansubstitüe $\beta$ -keto esterlerin oksidatif halkalaşma reaksiyonu.....	31
Şekil 2.36. Mn(OAc) <sub>3</sub> eşliğinde $\alpha'$ -asetoksienon oluşum reaksiyonu.....	32
Şekil 2.37. $\alpha$ 1-asetoksienonun Mn(OAc) <sub>3</sub> ortamında reaksiyonu .....	32
Şekil 2.38. Rasemik asetatın oluşum reaksiyonu .....	32
Şekil 2.39. $\gamma$ -hidroksi enonların oluşum reaksiyonu.....	33
Şekil 2.40. Dienlerin Mn(OAc) <sub>3</sub> ortamında reaksiyonu .....	34
Şekil 2.41. Eritraninin oluşum reaksiyonu .....	34
Şekil 2.42. Prenofrin oluşum reaksiyonu .....	35
Şekil 2.43. Esterin Mn(OAc) <sub>3</sub> eşliğinde reaksiyonu .....	35
Şekil 2.44. Fulleren reaksiyonu .....	36
Şekil 2.45. Fullerenin $\beta$ -diketon ve $\beta$ -keto ester ile reaksiyonu .....	37
Şekil 2.46. Siklik alkenlerin 1,3-dikarbonil bileşikleri ile reaksiyonu .....	38
Şekil 2.47. Dimetilmalonatın alken ile reaksiyonu.....	38
Şekil 2.48. Siklopenten ve $\beta$ -diketonun MeOH ortamında reaksiyonu .....	38
Şekil 2.49. Sikloheksen, siklopenten, meldrum asiti, 1,3-sikloheksadion.....	39
Şekil 4.1. Siklopentenin 1,3-sikloheksadion ile reaksiyonu .....	42
Şekil 4.2. Siklopentenin asetilaseton ile reaksiyonu.....	43
Şekil 4.3. Siklik alkenden dihidrofuran oluşum reaksiyonu .....	43
Şekil 4.4. 190, 191 ve 192, 193'nolu bileşiklerin oluşum mekanizması .....	44
Şekil 4.5. 190, 191 ve 192, 193'nolu bileşiklerin yapısı.....	45
Şekil 4.6. Siklohekzenin 1,3-sikloheksadion ile reaksiyonu.....	47



Şekil 4.7. Dimedon ve siklohekzenin Mn(OAc) <sub>3</sub> eşliğinde reaksiyonu .....	48
Şekil 4.8. Siklik alkene 1,3-sikloheksadionun katılma reaksiyonu .....	48
Şekil 4.9. 202, 203 ve 204'nolu bileşiklerin oluşum reaksiyonu .....	49
Şekil 4.10. 202, 203 ve 204'nolu bileşiklerin yapısı .....	50
Şekil 4.11. Siklopentenin meldrum asiti ile reaksiyonu .....	52
Şekil 4.12. Aldehit ve meldrum asitinin pirolidinyum asetat eşliğinde reaksiyonu ...	52
Şekil 4.13. Benzaldehit ve meldrum asitinin DMSO ve DMF ortamında reaksiyonu .....	53
Şekil 4.14. 209'nolu bileşiğin oluşum mekanizması .....	53
Şekil 4.15. 209'nolu bileşiğin yapısı .....	54
Şekil 4.16. Bisiklik alken ile meldrum asiti reaksiyonu.....	55
Şekil 4.17. Oksobenzonorbornadienin dimedon ile reaksiyonu.....	56
Şekil 4.18. Oksobenzonorbornadien ile dimedonun reaksiyon mekanizması.....	57
Şekil 4.19. Oksobenzonorbornadienin asetilaseton ile reaksiyonu.....	58
Şekil 4.20. 221'nolu ürünün oluşum mekanizması.....	58
Şekil 4.21. 221'nolu bileşiğin yapısı.....	59

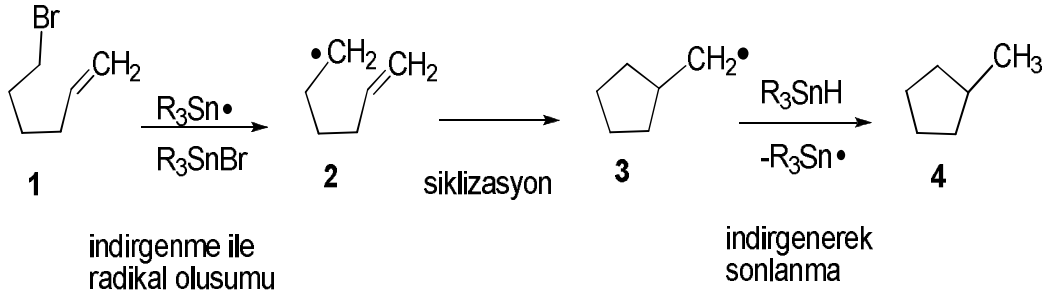
## SİMGELER DİZİNİ

CAN	Seryum (IV)amonyum nitrat
MCP	Metilensiklopropan
HTR	Hidrojen transfer reaksiyonu
LTR	Ligand transfer reaksiyonu
s	Singlet
d	Dublet (ikili)
dd	Dubletin dubleti (ikilinin ikilisi)
dt	Dubletin tripleti (ikilinin üçlüsü)
t	Triplet
w	Uzak mesafe etkileşmesi
OAc	Asetat
Et	Etil
Me	Metil
Ph	Fenil
DMF	Dimetilformamid
DMSO	Dimetilsülfoksit
DIP	Diasetoksi iyodo benzen
THF	Tetrahidrofuran
LDA	Lityum diizopropil amit
t-BuOOH	Tert-butil hidroperoksit
ppm	Milyonda bir

# 1. GİRİŞ

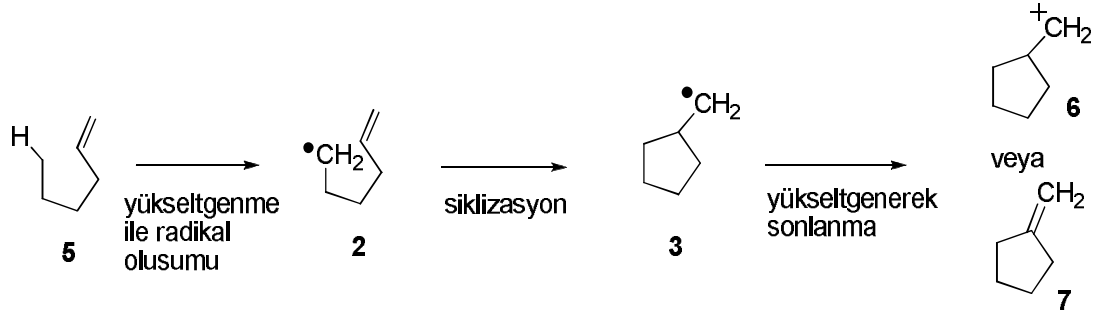
## 1.1. Radikalik Halkalaşma Reaksiyonları

Alkenlerin radikalik halkalaşma reaksiyonları, son 45 yıl boyunca halkalı bileşiklerin sentezi için önemli bir method olmuştur (Curan, 1988; 1991). Yaygın bir şekilde kullanılan bu yöntem ile halojenür veya diğer fonksiyonel gruplar **1**,  $R_3SnH$  radikali eşliğinde indirgenmesiyle **2**, sonrasında halkalamaya uygun **3** oluşur ve oluşan ürünün tekrar indirgenmesi sonucunda hidrokarbon **4**'ün oluşumu gerçekleşir (Şekil 1.1). Bu yöntemle genelde yüksek verimli ürünler elde edilmesine rağmen; iki elektron indirgenerek oluşan ürünün (**4**) fonksiyonel grup içermemesi uygulama alanlarını sınırlandırmaktadır (Snider, 1996)



Şekil 1.1.  $R_3SnH$  radikalinin kullanılması ile hidrokarbon oluşum reaksiyonu

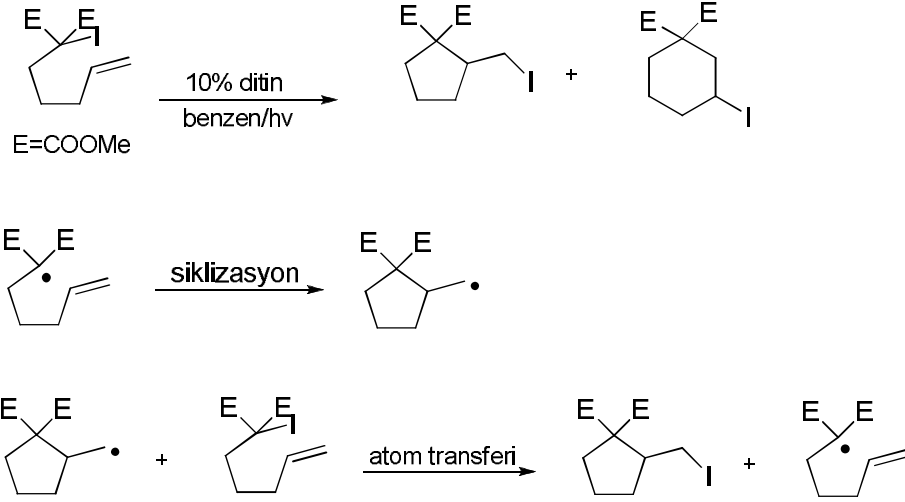
Ancak oksidatif olarak oluştuğu veya radikalın oksidatif olarak sonlandığı serbest radikal halkalaşma reaksiyonları daha fonksiyonlu bileşiklerin sentezlenmesi için önemli bir potansiyele sahiptir (Şekil 1.2.).



Şekil 1.2. Yükseltgenerek gerçekleşen radikalik halkalaşma reaksiyonu

Asiklik radikal 2'nin, oksidatif olarak yükseltgenmesiyle 5 nolu alkenden H atomu kaybıyla meydana gelir. Pratikte bu bir proton kaybı ile sonlanır ve meydana gelen radikal 3'ün, bir elektron yükseltgenmesi ile 6 ve 7 nolu radikaller oluşur. Bu yöntem ile radikal oluşturmanın avantajı, başlangıç maddelerinin basit ve hazır olarak kolayca temin edilebilmesidir. Potansiyel dezavantajı ise halkalaşma ürününün kolayca proton kaybına ve oksidasyona açık olmasıdır. Radikalın oksidatif olarak sonlandığı halkalaşma reaksiyonları, radikalın indirgen olarak sonlandığı reaksiyonlara göre daha fonksiyonelli ürünler vermesinden dolayı daha avantajlıdır. Curran tarafından geliştirilen atom-transfer reaksiyonları radikalın yükseltgendiği proseslerdir (Curran, 1991).

Curran (1989), yapmış olduğu diğer bir çalışmada halkalaşma reaksiyonları için halojen atom transfer methodunu kullanmış ve bu methodu seçmesinin nedenini şu şekilde belirtmiştir. Öncelikle bu reaksiyonların mekanizması serbest radikal ara ürünler meydana getirmekte ve genellikle kinetik halkalaşma ürünleri elde edilmektedir. Çünkü halkalaşmış radikale atom transferi, halkanın açılmasından daha hızlıdır. İkinci olarak, iyot veya brom transferi ile asetoasetatların halkalaşması konusunda henüz bir örnek yoktur. Halomalonatların atom transfer halkalaşması konusunda iyi bir sonuç vaad etmektedir. Curran (1990), son olarak ise temel mekanistik yaklaşımlar göstermektedir ki, bir dizi atom transfer halkalaşma reaksiyonları, paladyum yükseltgenmeli enehalojenosiklizasyon reaksiyonlarının radikal zincir mekanizması üzerinden yürüdüğünü kanıtlamaktadır (Şekil 1.3).

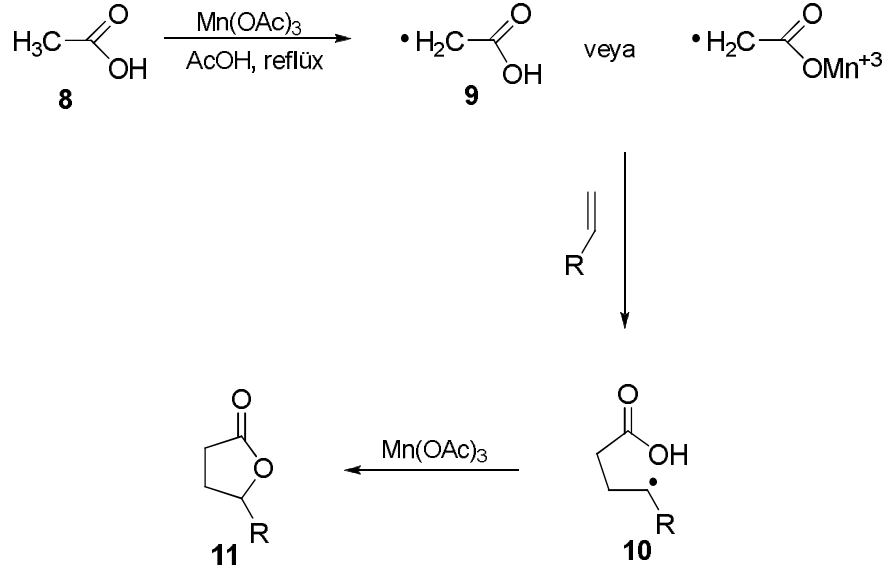


Şekil.1.3. Halojen atom transferi ile gerçekleşen radikalik halkalaşma reaksiyonu

Genel olarak serbest radikal halkalaşma reaksiyonlarında fonksiyonel ürünlerin oluşumu  $Mn^{+3}$ ,  $Co^{+3}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Ce^{+4}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $V^{+5}$  gibi tek elektron aktarımı yapabilen geçiş metali tuzları ile yapılmaktadır. Kolay sentezlenebilmesi ve reaksiyonlarda seçici oksidasyon yapması açısından bu metal tuzları arasında en çok ilgi çeken ise  $Mn^{+3}$  olmuştur (Melikyan, 1993).

## 1.2. Mn(III) asetat

Son yıllarda oksidatif halkalaşma reaksiyonlarında Mn(III)asetatın kullanılması oldukça ilgi çekici olmuştur (Melikyan, 1993). Heiba vd. (1968), asetik asiti Mn(III)asetat ile yükseltgeyerek akenlere katılma reaksiyonunu gerçekleştirdiler. Bu çalışmalar oksidatif radikalik halkalaşma reaksiyonlarının temelini oluşturmaktadır. Mn(III)asetat ile asetik asitin (**8**) 115°C de ısıtılması ile karboksietil radikali **9** oluşmaktadır. Oluşan radikale alkenin eklenmesi ile yeni bir radikal **10** oluşmuştur. İkinci bir Mn(III) asetat oksidasyonu ile radikal  $\gamma$ -laktone **11** yükseltgenmiştir.

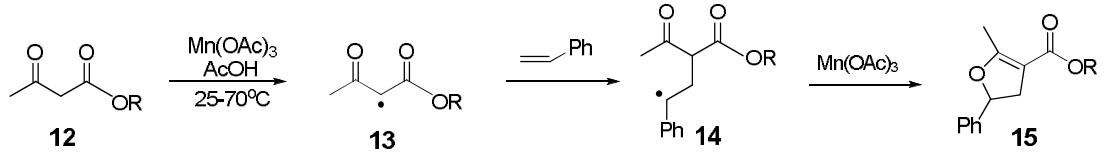


Şekil 1.4. Asetik asitin alkene katılma reaksiyonu

Gerçekleşen bu reaksiyonda asetik asitten oksidatif olarak radikal oluşmakta ve oluşan bu radikal verimli bir şekilde C-C bağını meydana getirmektedir. Karbon merkezli radikalın oksidasyonu ile sentetik olarak kullanılan  $\gamma$ -lakton oluşur. Bu oksidatif yöntemler son 40 yılda keşfedilip, yayınlanmaya başlanmıştır (Iqbal, 1994). Mn(III) esaslı doymamış asitlerin oksidatif olarak halkalaşması mümkün değildir. Ancak bu reaksiyonlar için en uygun çözücü olan asetik asitin kullanılması ile yükseltgenme gerçekleşebilmektedir.

Heiba ve Dessau yapmış oldukları diğer bir çalışmalarında  $\beta$ -keto esterlerinin ve dikarbonil bileşiklerinin 25-70 C<sup>o</sup>'de asetik asit içerisinde Mn(III)asetat ile reaksiyonlarını incelemiştir.

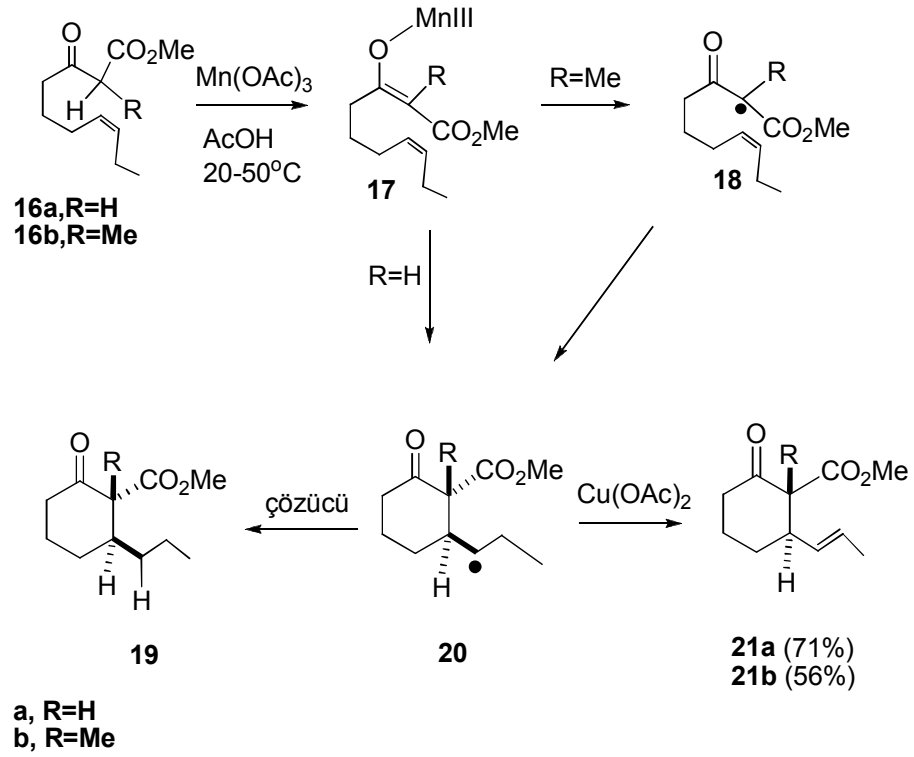
Etil asetoasetat radikali 12 ile stirenin reaksiyonundan dihidrofuran 15'in oluştuğunu gözlemişlerdir. Ancak 15'in oluşumunda radikal 14'ün ne şekilde reaksiyona girdiğinin belli olmadığını, halkalaşmanın radikalik mi yoksa katyonik mi olduğu sorunuyla karşılaşmışlardır (Heiba ve Dessau, 1974).



Şekil 1.5. Etilasetoasetat ile stirenin halkalaşma reaksiyonu

Corey vd. (1984),  $\beta$ -keto esterleri ile  $\beta$ -keto asitleri içeren birçok çalışma yapmışlar ve yapılan çalışmaların çoğunluğunda da Mn(III) ya da Mn(III)/Cu(II)'nin yanı sıra bir elektronlu yükseltgenler öncelikli olmak üzere Ce(IV), Fe(III) ve Cu(II) de kullanılmıştır (Fristad, 1985).

Heiba ve Dessau (1974), serbest radikalik halkalaşma reaksiyonlarını gerçekleştirmişler ve bu reaksiyon mekanizmalarıyla ilgili önemi bulgular elde etmişlerdir. **16a** ve **16b**'de Mn(III)asetat ortamında oksidatif serbest radikal halkalaşması, bu reaksiyonların sentezde hangi faktörlere dayanarak uygulandığını anlamamızı sağlar.  $\beta$ -keto ester **16a**'nın Mn(III)asetat ile oksidatif halkalaşması ürünlerin kompleks karışımını verir. **20** gibi primer ve sekonder radikaller Mn(III) ile yükseltgenmez. Heiba ve Dessau,  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  ile sekonder radikallerin yükseltgendiğini, aynı zamanda reaksiyonun sadece  $\text{Mn}(\text{OAc})_3$  kullanıldığından 350 kat daha hızlı olduğunu bulmuşlardır. **16a**'nın oksidatif halkalaşma reaksiyonunda Mn(III)asetat/Cu(II)asetat'ı 2/0.1-1 oranında kullanılarak %71 verimle ürün **21a** elde edilmiştir. Benzer şekilde aynı oranlarda Cu(II)asetat'ı kullanarak **16b**'nin halkalaşma reaksiyonundan ise %56 verim ile **21b** ürünü oluşmuştur. Bu verilere dayanarak daha hızlı ikinci bir katalizörün kullanılabileceği bulunmuştur (Şekil 1.6.).



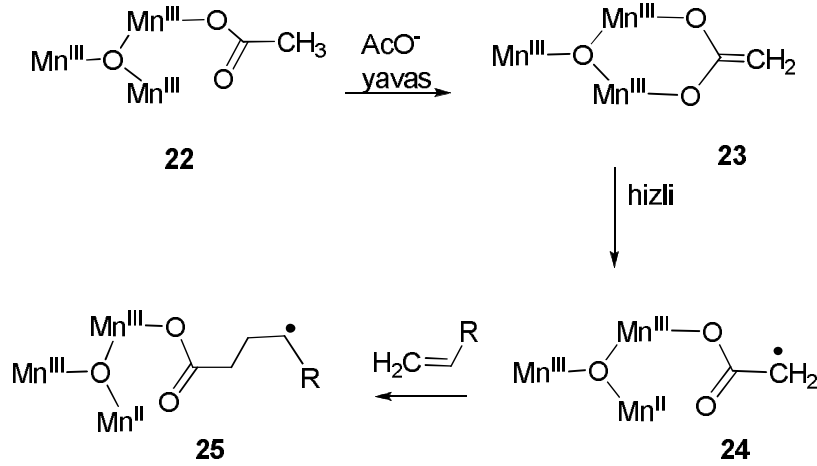
Şekil.1.6.  $\beta$ -keto esterinin Mn(III)asetat ve Cu(II)asetat ile oksidasyon reaksiyonu



## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

### 2.1. Mekanistik Yaklaşımlar

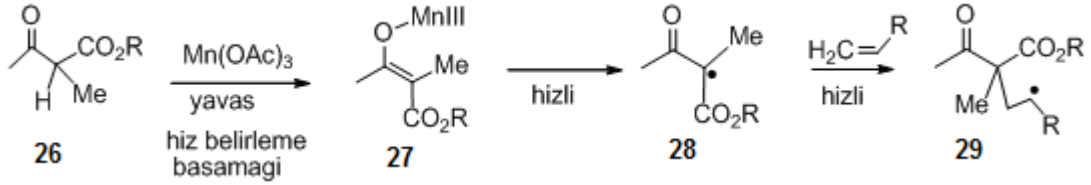
Monokarbonil bileşiklerinin, Mn(III)asetat ile oksidasyonunun mekanizması geniş ölçüde araştırılmıştır. Fristad ve Peterson (1985), Mn(III)asetat ile birlikte asetik asitin oksidasyon kademelerini açıklamışlardır. Oksa merkezli Mn(III) üçgen yapıda ve asetatlarla köprü oluşturduğu gösterilmiştir. Bu durumda **22** nolu kompleks yapıdan proton ayrılması ile **23** nolu yapı oluşmuştur. Aşağıdaki reaksiyonda okso merkezinden hızlı elektron transferi ile **24** radikali oluşmakta ve alkene katılmasıyla da **25** yapısındaki radikal meydana gelmektedir.



Şekil.2.1. Oksidasyon yolu ile Mn(III) kullanım reaksiyonu

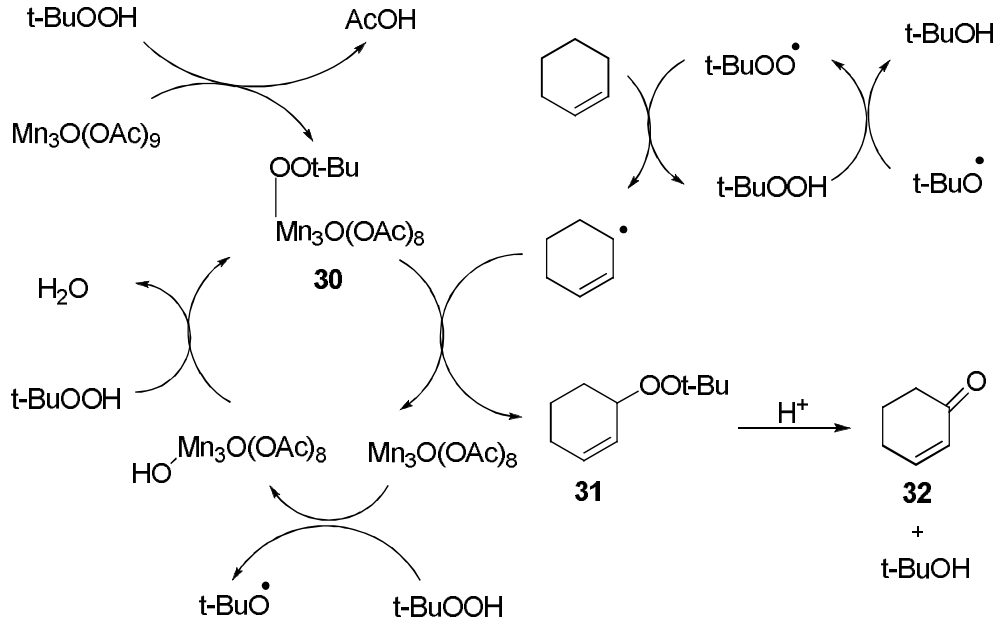
Benzer bir mekanizmada  $\alpha$ -alkil  $\beta$ -keto ester oksidasyonunda gösterilmiştir (Snider, 1988). Şekil 2.2.'deki Mn(III) enolat bileşiği **26**'nin oluşumu, yavaş bir şekilde gerçekleşmektedir. Radikal bileşik **27**'de ise elektron transferi ile Mn(III) kaybı hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir. Reaksiyon mekanizmasında  $\alpha$ -alkil gruplarının değişimi oldukça önemlidir. Çünkü bileşik **26**'de Mn(III) enolatın oluşumu yavaş olmaktadır. Böylelikle  $\alpha$  protonunun asidikliği azalmakta ve elektronu kolayca vermektedir.

Ayrıca **28**'de metil grubunun bulunduğu tersiyer radikal daha karardır. Bu sebeple **28** radikalinin oksidasyonu radikal oluşumunu da kolaylaştırmaktadır.



Şekil 2.2.  $\alpha$ -alkil  $\beta$ -keto ester oksidasyonu

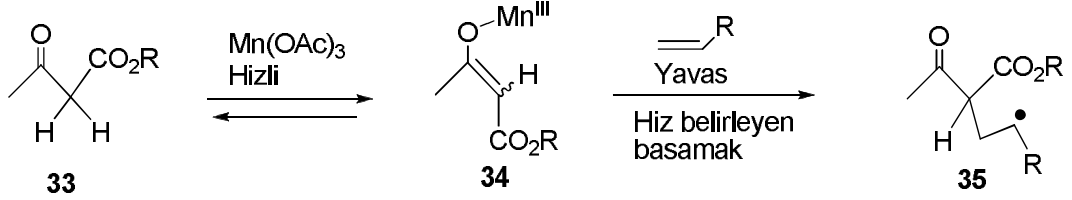
Shing vd., (2006), Mn(III) asetat katalizli basit ve karmaşık alkenlerin allilik oksidasyon reaksiyonlarında gerçekleştirilmiştir. Allilik oksidasyon için önerilen katalitik çevrim şekil 2.3'de gösterilmiştir. **30** nolu bileşik allil radikali meydana getirmek üzere allilik hidrojeninin ayrılmasını sağlayan aktif bir türdür. **31**'i oluşturmak üzere metal merkezinden allil radikale tert butil peroksi radikali transfer olmakta ve tert bütül peroksi eterinin asit katalizli ayrışması enon **32**'nin oluşmasını sağlamaktadır. Basit alkenlerin allilik yükseltgenmesi için oksijen, peroksi radikali vermek üzere siklohekzen radikali ile reaksiyona girer. Peroksi radikali daha aktif radikal türleri vermek üzere siklohekzen veya t-BuOOH'dan hidrojen koparılması için çok kullanışlıdır.



Şekil.2.3. Mn(III) asetat katalizli allilik oksidasyonu

Snider (1988),  $\alpha$  substitüe olmamış  $\beta$ -keto esterlerin reaksiyonlarını gerçekleştirmiş ve bu reaksiyonun hızlı, tersinir olduğunu ayrıca radikal vermek üzere elektron transferinin çok yavaş olduğunu göstermiştir. Hız belirleyici basamak alken konsantrasyonuna ve muhtemelen Mn(III) enolatın **33**, radikal **34**'ü vermek üzere Mn(II) kaybı ile birlikte alkenle reaksiyonuna dayanır. **28**'in analogu  $\beta$ -keto ester radikali bu reaksiyonda ara ürün değildir. Eğer Mn(III)enolatın alkene katılması hız belirleyici basamaksa bağlanan molekülün zincir uzunluğu doymamış  $\beta$ -keto esterin oksidatif halkalaşma hızını etkilemektedir. 6-ekzo halkalaşma, 5-ekzo halkalaşmadan daha hızlıdır (Snider, 1988). Bağlanan molekülün uzunluğu doymamış  $\beta$ -keto asitlerin oksidatif halkalaşma hızını da etkiler (Corey, 1984).  $\alpha$  alkil grubunun varlığı reaksiyon mekanizmasını neden değiştirir? Bir metal grubu Mn(III)enolat **26** oluşumunu yavaşlatır. Çünkü elektron verir ve  $\alpha$  protonunun asitliğini azaltır. Öte yandan metil grubu radikali kararlı hale getirerek **26**'nın **27**'ye yükseltgenmesine olanak sağlar. 1,3 dikarbonil bileşiklerinin enolatlarının DMSO içerisinde radikale yükseltgenmesi hakkında elektrokimyasal veriler bu hipotezi desteklemektedir.  $\alpha$  metil grubunun varlığı 0.23-0.4 V yükseltgenmeye olanak sağlar. Reaksiyon iki değişken üzerine şekillenir. Bunlar  $\text{pK}_a$ ' ya denk gelen Mn(III) enolat oluşum hızı ve

enolatın sebest radikal vermek üzere yükseltgenmeye yatkınlığıdır. Birçok bileşik için enolizasyon hız belirleyici basamaktır (Kern, 1977).  $\alpha$  substitüe olmamış  $\beta$ -keto esterler ve  $\beta$ -diketonlar gibi çok asidik bileşikler için enolizasyon çok hızlı meydana gelir, yükseltgenme ise yavaştır (Şekil 2.4.).



Şekil.2.4.  $\beta$ -keto esterinin enolizasyonu

## 2.2. Yükseltgen Reaktifler

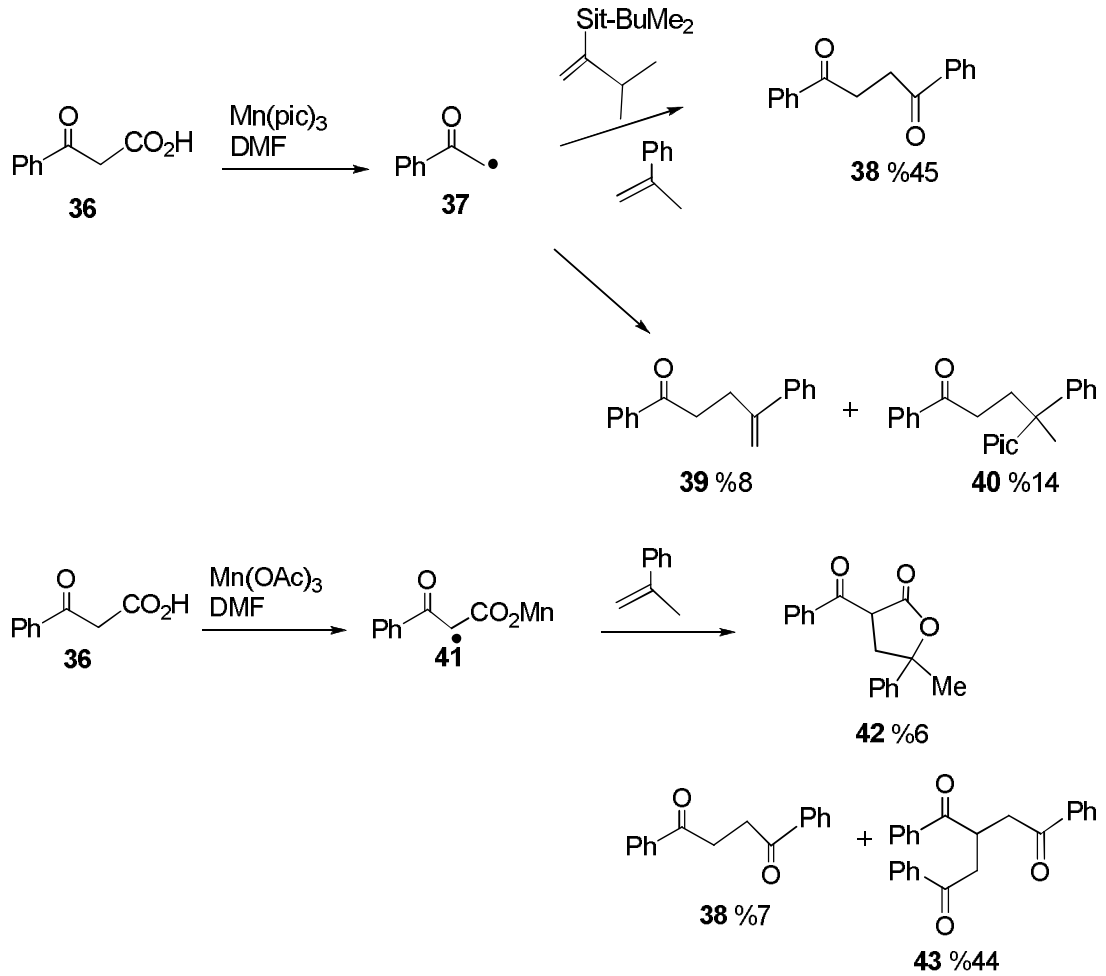
### 2.2.1. Mn(III) reaktifleri

Ticari olarak bulunabilen Mn(III)asetat yaygın olarak oksidatif halkalaşma reaksiyonlarında kullanılmaktadır (Snider, 1996). Bu reaktif potasyum permanganat ve Mn(III)asetatın asetik asit içerisindeki reaksiyonundan veya elektrokimyasal olarak elde edilebilmektedir (Klein, 1986; Coleman, 1991; Pekel, 2004). Triflorasetik asit, sodyum ya da potasyum asetat, Mn(III)asetat ile kullanılabilir.

Triflorasetik asit ortak çözücü olarak kullanılarak reaksiyon hızını artırmakta ancak ürünlerin verimini düşürmektedir. Asetik asit genel olarak Mn(III)asetat reaksiyonlarında çözücü olarak kullanılmaktadır. Yüksek reaksiyon sıcaklıklarını gerektirmesi ve bazen ürünlerin veriminin düşük olmasına rağmen DMSO, etanol, metanol, asetonitril ve dioksan da çözücü olarak tercih edilebilmektedir (Snider, 1993).

Bir diğer Mn(III) reaktifi olan Mn(III) pikolat [ $Mn(pic)_3$ ]'ın DMF çözücülüğünde  $\beta$ -keto esterlerinin reaksiyonları incelenmiştir (Iwasava vd., 1993).  $\beta$ -keto asit dekarboksilasyonu sonucu radikal **37**'ye dönüşmekte ve **37**'nin enol silil eterle  $\alpha$ -metilstiren de düşük verimle katılma ürünleri elde edilmiştir. **36**'nın DMF içerisinde

Mn(III)asetat ile reaksiyonunda dimer **38**, trimer **43** ve  $\alpha$ -metilstirene katılma ürünü (% 6) verimle lakton **42** elde edilmiştir (Şekil 2.5.).

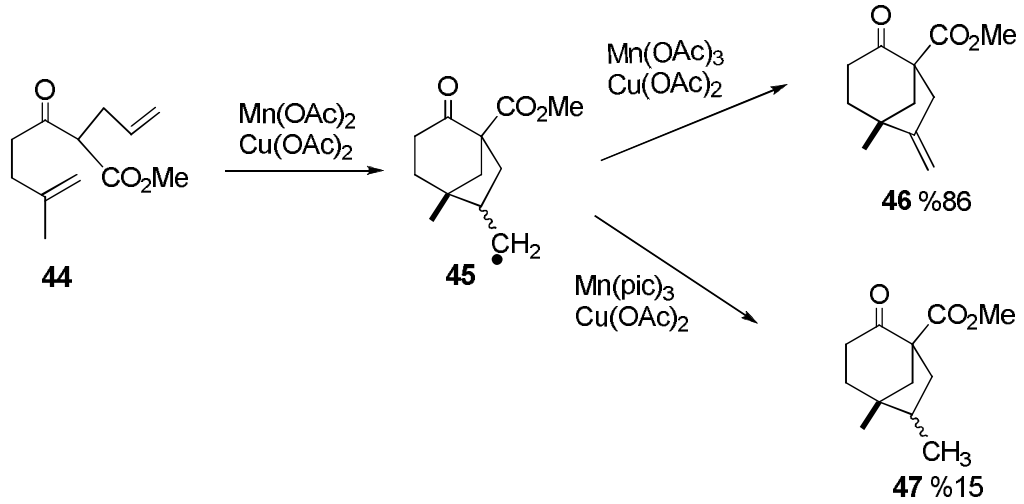


Şekil 2.5.  $\beta$ -keto asitinin Mn(III) pikolat ve Mn(III) asetat'ın DMF çözücülüğünde reaksiyonu

Snider (1993), Mn(III) reaktifleri ve Cu(II)asetat kullanılarak **44**'in radikalik halkalaşma reaksiyonlarını yapmıştır (Şekil 2.6.). yükseltgeme için Mn(III)asetat/Cu(II)asetat kullanıldığında %86 verimle **46** elde edilirken, Mn(III)pikolat/ Cu(II)asetat kullanıldığında **46** oluşmamakta ve %14 verimle **44** oluşmaktadır. Bu durum Mn(III)pikolatın Cu(II)asetattan daha hızlı reaksiyon vermesinden kaynaklanmaktadır.

Mn(III), Cu(II), Ce(IV) vb. tek-elektronlu yükseltgenler siklik ve asiklik radikallerin yükseltgenmesi için gereklidir. Ayrıca düşük değerlikli metal tuzları hızlı bir şekilde

yükseltgenme yaparak radikalik reaktif ara ürün oluşturmamaktadır. Ancak Cu(II)asetat ve Mn(III)pikolat gibi tek elektronlu yükseltgenler daha hızlı reaksiyon vermekte ve alkil grubuna bağlanmış Mn(II)pikolat kompleks ara ürününü oluşturabilmektedir (Şekil 2.6.).



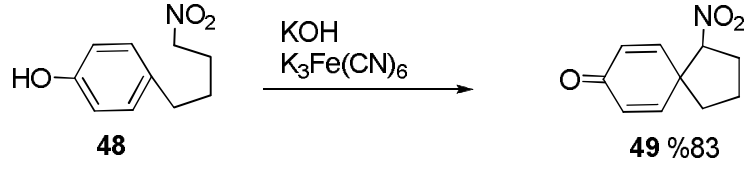
Şekil 2.6.  $\beta$ -keto esterinin Mn(III)asetat ve Cu(II)asetat ile halkalaşması

### 2.2.2. Fe (III), Cu (II), Co (III), V (V), Ce (IV) kullanımı

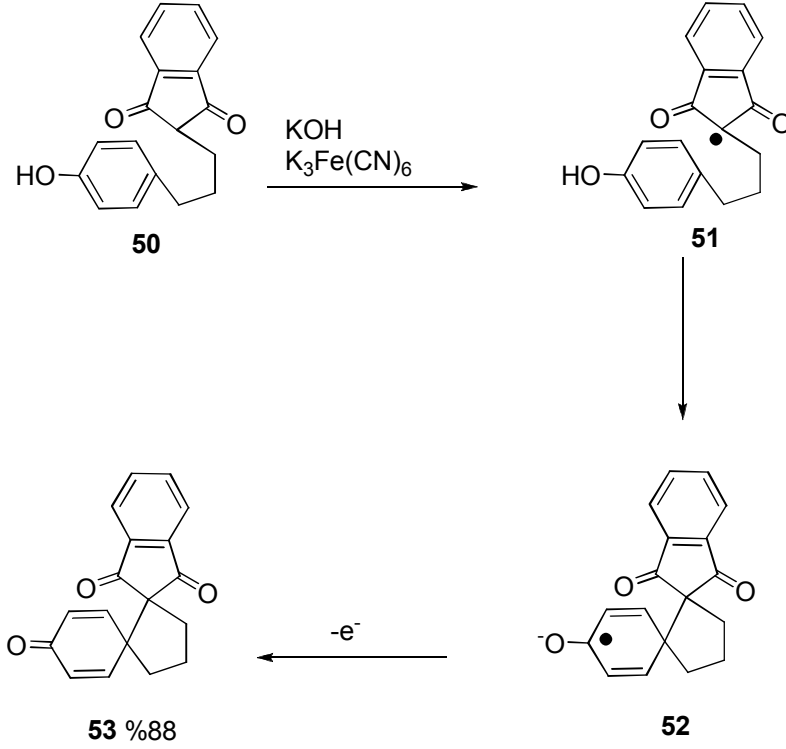
Mn(III)asetat haricinde farklı tek elektronlu yükseltgenler de serbest radikal oluşturulmasında kullanılmıştır. Potasyum ferrasiyanür gibi yükseltgenler özellikle fenollerin reaksiyonlarında geniş bir uygulama alanı bulmuştur (Iqbal vd., 1994).

Hirao vd. VO(OEt)Cl<sub>2</sub>'yi etanol içerisinde diketenden radikal oluşturmak için kullanmışlardır.

Kende (1985), yan zincirinde nitro grubu içeren fenollerin **48** ya da enolize olmaya hazır karbonil grubu içeren fenollerin **50** alkali potasyum ferrasiyanid ile oksidatif halkalaşma reaksiyonu vereceğini göstermiştir. Bu reaksiyonda muhtemelen radikal **51**'in halkalaşmasıyla, **52** oluşmakta oksidasyonu da **53** oluşmaktadır.



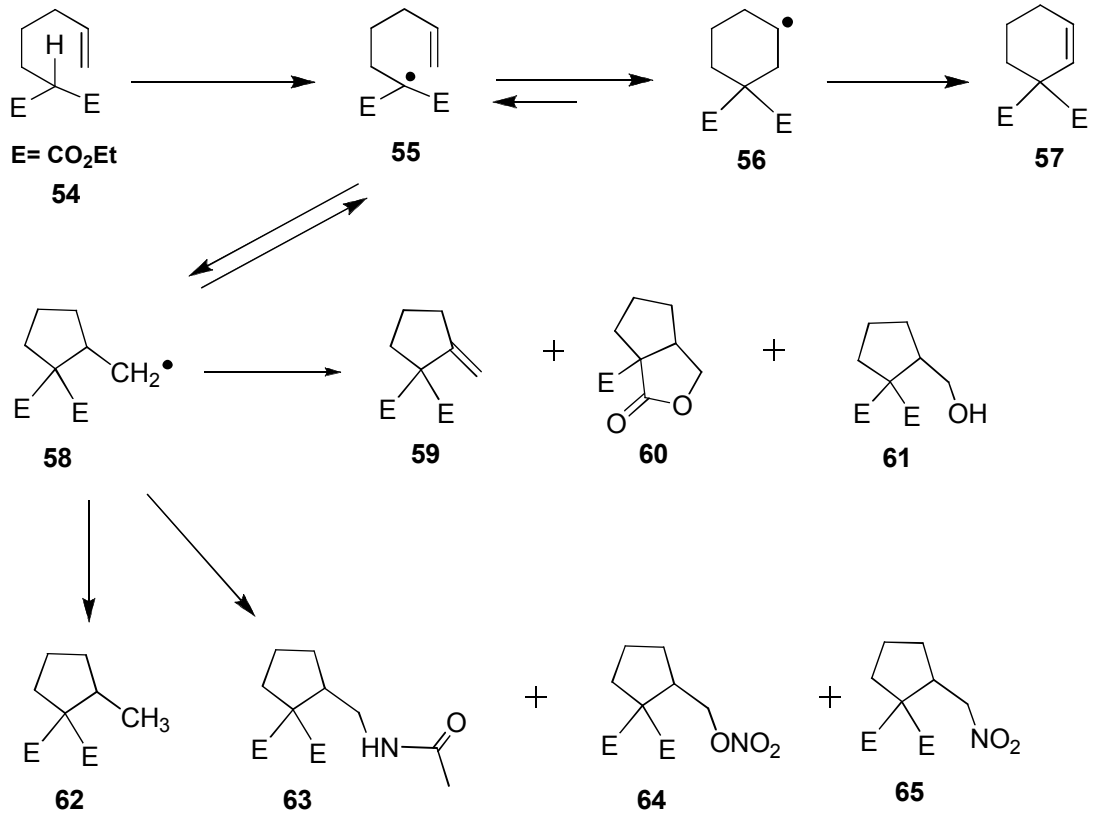
Şekil 2.7. Fenollerin oksidasyon reaksiyonu



Şekil 2.8. Fenollerin radikalik halkalaşması

Ce(IV), Fe(III) ve Mn(III) kullanılmasıyla birlikte, dietil 4-pentilmalonatın (**54**) oksidatif halkalaşmasında farklı sonlanmaların olduğu görülmüştür (Snider, 1993). Mn(III)asetat'ın iki ekivalent ve Cu(II) asetat'ın bir ekivalenti ile 55°C'de asetik asit içerisinde **54**'ün oksidatif halkalaşması sonucunda %48 verimle lakton (**60**), %20 verimle metilensiklopentan (**59**) ve %7 verimle siklohekzen (**57**) oluşmuştur. **54**'ün oksidasyonu ile radikal **55** ve radikal **58**, 9/1 oranında oluşmaktadır. **56**'nın Mn(III)asetat ve Cu(II)asetat ile oksidasyonu sonucu **57**'yi, **58**'in Cu(II)asetat ile oksidasyonu sonucunda **59** ve **60** oluşmaktadır.

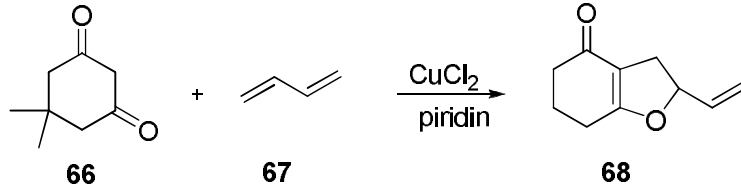
20°C’de asetonitril içerisinde  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ile **54**’nin oksidasyonunda, %7 verimle **57**, %4 verimle **59**, %44 verimle **60**, %7 indirgenme ürünü **62**, %10 verimle alkol **56** ve %6 verimle amit **58** oluşmaktadır. Son üç ürün  $\text{Mn}(\text{III})$ asetat ve  $\text{Cu}(\text{II})$ asetat kullanıldığında oluşmadığı gözlenmiştir. Asetik asit içerisinde  $\text{Ce}(\text{IV})$  amonyum nitrat kullanıldığında **54**’in oksidasyonunda %38 verimle **65**, %35 verimle **60**, %6 verimle **64** nitrat, %2 verimle **59** ve %4 verimle **57** oluşmaktadır (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. Diethyl 4-pentylmalonatin halkalaşması

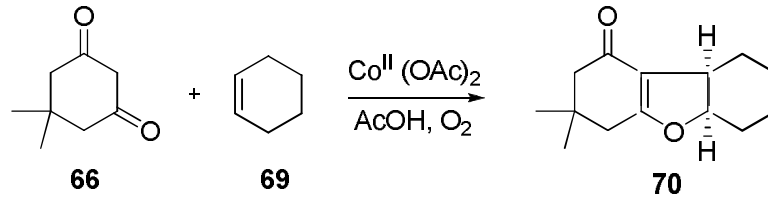
Iqbal vd. (1994) 1,3-dikarbonil bileşiği **66**’nın  $\text{CuCl}_2$  pridin varlığında konjuge alkenlere oksidatif katılması dihidrofuran **68**’i oluşturmaktadır. Alternatif olarak reaksiyon  $\text{CuCl}_2$  pridin oksijen sisteminde gerçekleştirilebilir ve bu sistemde sadece katalitik miktar kadar  $\text{CuCl}_2$  gereklidir (Şekil 2.10.)





Şekil 2.10. Alkenin 1,3-dikarbonil bileşiği ile Cu katalizli reaksiyonu

Co komplekslerini kullanarak oksidatif yolla radikal eldesi Mn(III) destekli oksidatif reaksiyonlara göre daha az aydınlatılmış reaksiyonlardır. Fakat alkil aromatikleri Co kompleksleri ile oksidasyonları iyi bilinen bir prosesdir ve bu proses karbon merkezli radikalleri içerir. Aldehitler Co(III) kompleksleri ile açıl radikallerine yükseltgenebilir. Nikishin vd. oksijen varlığında Co(II) asetat destekli aldehitleri monosübstitüe alkenlere katılma reaksiyonlarının ketonları verdiğini göstermiştir. Co(II) kompleksinin oksijen varlığında Co(III) türlerini oluşturduğu düşünülmektedir. Fakat bu reaksiyonlarla ilgili mekanistik detaylar mevcut değildir. 1,3-dikarbonil bileşiği **66**'nın çeşitli alkenlerle **69** Co(II) asetat eşliğinde aerobik(oksijen ortamında) şartlarda reaksiyonu dihidrofuran **70** yüksek bir verimle oluşturmaktadır (Şekil 2.11.). (Iqbal vd., 1994).

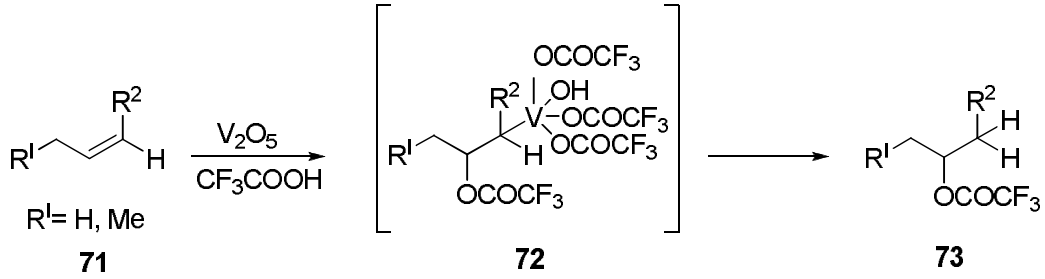


Şekil 2.11. Sikloalkenin 1,3-dikarbonil bileşiği ile Co(II) katalizli reaksiyonu

Iqbal (1994), pentavalent vanadium bileşikleri bir elektronlu oksidant ve karbonil bileşiklerinin oksidasyonunda önemli bir Lewis asididir.

Alkenlerin **71** trifloroasetoksidasyonu trifloroasetikasit içerisinde  $\text{V}_2\text{O}_5$  ile katalizlenmiştir ve regio seçimli olarak markovnikov ürünü **73** oluşturmaktadır (Şekil 2.12.)

Bu reaksiyon elektrofilik olarak çift bağa saldıran vanadil triflorasetil türleri oluşturmaktadır (Hirao, 1997).



Şekil 2.12. Alkenin V eşliğinde reaksiyonu

Mn(III)asetat haricinde farklı tek-elektronlu yükseltgenler de serbest radikal oluşturulmasında kullanılmıştır. Bunlardan en önemlilerinden biri de CAN olarak adlandırılan, Ce(IV)amonyum nitrat tuzudur. CAN kimyasal bir reaktif olarak 1936 yılında Smith grubu tarafından keşfedilmiştir (Smith, 1936).

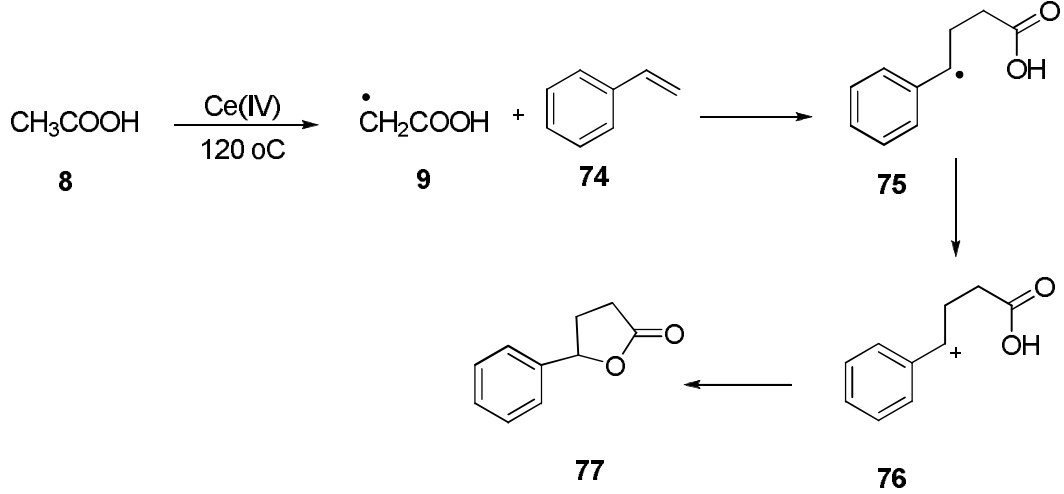
Saf olarak temin edilebilen, kolay kullanılabilirliği olan ve hidroskopik olmayan CAN merkezde seryum atomu ve altı adet nitrate grubu içermektedir. Bu atom altı nitrate grubu tarafından kompleks oluşturup yapısı X-ışınları analizi ile aydınlatılmıştır.

CAN redoks sistemlerde oksidant olarak kullanıldığından ve bir elektron yükselttiği için Mn(III)asetata benzemektedir. Buna rağmen CAN suda oldukça iyi çözülebildiğinden ve organik çözücülerde ise çok az çözüldüğü için Mn(III)asetat CAN'a göre üstünlük sağlamaktadır.

Metal tuzları arasında, Mn(III)asetatın ve Ce(IV)amonyum nitratın, yüksek fonksiyonel ürünler olan furanlar, dihidrofuranlar,  $\gamma$ -laktonlar,  $\beta$ -laktonlar ve doğal ürünlerin oluşumunda çok önemli rolleri vardır (Iqbal, 1994).

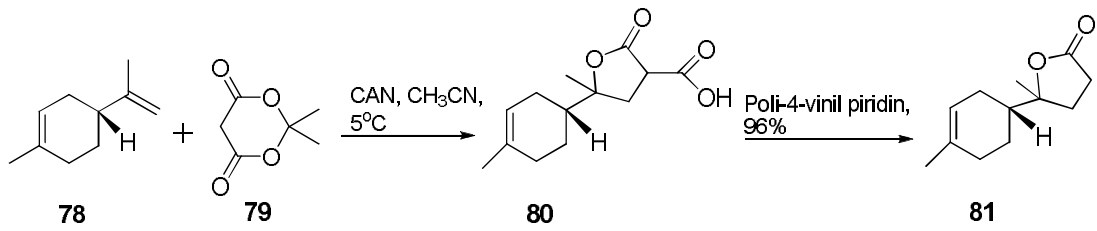
Ce(IV) oksidasyon reaksiyonlarıylada laktonlar veya dihidrofuranlar oluşmaktadır. Nair, V. (2007) karboksilik asitin **8** Ce(IV) ortamında yükseltgenmesiyle karboksilik

asit radikali **9** oluşmakta ve bu radikalin bir alken olan fenil etilen **74** ile reaksiyonu sonucunda **75** nolu radikal oluşmaktadır. Bu radikalin yükseltgenmesiyle **76** nolu kation meydana gelmekte ve kationun halkalaşması neticesinde  $\gamma$ -lakton olan **77** nolu bileşik oluşmaktadır (Şekil.2.13).



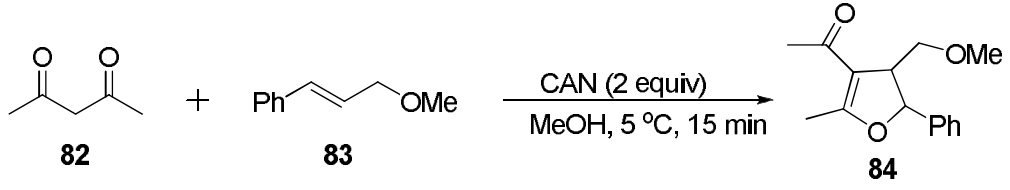
Şekil 2.13. Karboksilik asitin Ce(IV) eşliğinde alkene katılma reaksiyonu

Nair, V. (2007) **78** siklik alkenin 1,3-dikarbonil bileşiği olan meldrum asiti **79** ile CAN eşliğinde reaksiyonu sonucunda **80** lakton ürünü; oluşan **80**'in poly-4-vinilpiridin ile dekarboksilasyonu sonucunda ise lakton **81** oluşmaktadır (Şekil.2.14).



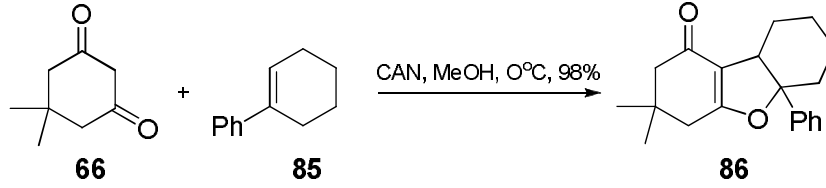
Şekil.2.14. Siklik alken ve 1,3-dikarbonil bileşiğinin CAN eşliğinde reaksiyonu

Nair'in yapmış olduğu diğer bir çalışmada 1,3-dikarbonil bileşiğinin **82**, alkene **83** katılması ile dihidrofuran ürünü **84** %85 verimle elde edilmiştir (Şekil.2.15).



Şekil 2.15. 1,3-dikarbonil bileşiğinin CAN eşliğinde halkalaşma reaksiyonu

Siklik alkenler ile 1,3-dikarbonil bileşiklerinin CAN eşliğinde reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Nair vd. (2004), metanol içerisinde CAN ortamında dimedon **66**'nın oluşturduğu radikalın, fenil sikloheksen **85**'e katılma reaksiyonunu gerçekleştirmişlerdir. Reaksiyon elektrofilik karbon merkezli radikalın alkene seçimli katılmasıyla ilerlemiştir. Bu katılmayla birlikte kararlı benzilik radikal oluşmaktadır. Katyonik türler karbonil oksijeniyle molekül içi kapanma reaksiyonu sonucu dihidrofuran türevi **86** oluşmaktadır (Şekil 2.16).



Şekil.2.16. 1,3-dikarbonil bileşiğinin CAN eşliğinde dihidrofuran oluşum reaksiyonu

### 2.3. Mn(III) asetat eşliğinde radikal C-C bağının oluşumu

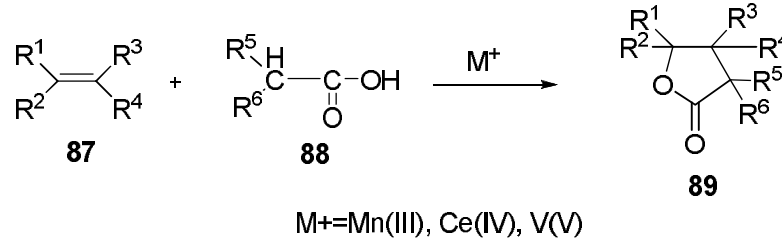
Serbest radikal reaksiyonlarına olan ilgi organik sentezler için cazip olmasından dolayı son yirmibeş yıldır giderek artmıştır. Çünkü serbest radikaller seçici, güçlü ve ılıman reaksiyon gerçekleştirme yeteneğine sahiptirler. Alkenlerin serbest radikallerle halkalaşması siklik bileşiklerin sentezi için çeşitli yöntemler ortaya koymaktadır. Birçok halkalaşma için başlangıç maddeleri radikalın meydana geliş şekline göre çeşitlilik gösterebilir. Radikalın oluşturulması indirgenme, izomerleşme veya oksidasyonla olmaktadır. Oksidatif yöntemler yüksek fonksiyonlu grup içeren ürünler elde edildiğinden dolayı büyük önem taşımaktadır (Demir, 2007) .

Oksidatif halkalaşma reaksiyonlarında kullanılan oksidantlar arasında en çok ilgi çeken  $Mn(OAc)_3$  olmuştur ve kompleks doğal ürünleride içeren birçok bileşiğin sentezinde kullanılmıştır ( Pitts, vd., 1968).

### 2.3.1. Mn(III) asetat eşliğinde aktif metilen bileşikleri ile doymamış sistemlerin oksidatif yükseltgenme reaksiyonları

#### 2.3.1.1. Lakton oluşum reaksiyonları

Lakton sentezi alken ve karboksilik asitlerden basit tek bir basamakla  $\gamma$ -butirolaktonların hazırlanması ile başlar. Genel reaksiyonun ilerleyiş şekli karboksilik asitin **88** çeşitli metal oksidantlar eşliğinde çift bağ yanında  $\alpha$ -hidrojen atomu içeren bir alkene stokiyometrik oranda katılmasıyla gerçekleşmektedir. Geçiş metali tuzları olan Mn, Ce, V lakton **89** sentezinde başarıyla kullanılmıştır (Şekil.2.17). Heiba vd. yaptıkları çalışmaların bir çoğunda yüksek çözünürlüğü ve kolay bulunabilirliği sebebiyle Mn bileşiklerini kullanmışlardır (Heiba ve Dessau, 1974).

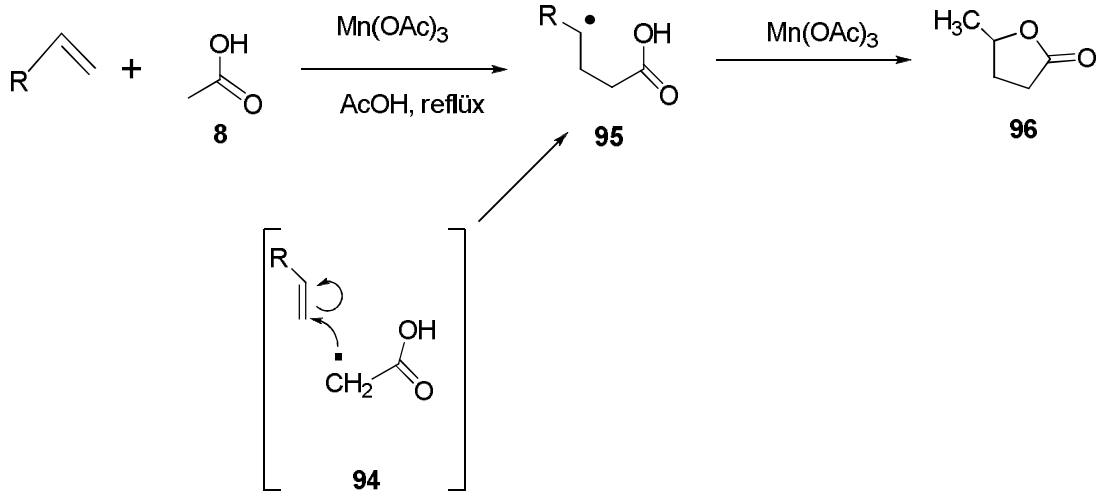


Şekil.2.17. Alkenden M<sup>+</sup> katalizörü eşliğinde lakton oluşum reaksiyonu

Corey ve Kang (1984), doymamış  $\beta$ -asitlerin oksidatif halkalaşma reaksiyonlarını gerçekleştirmişlerdir.  $\gamma$ -laktonlarının türevlerinin sentezinin başarılı bir şekilde gerçekleştirilmesi ile de bu laktonlar ‘Corey Laktonlar’ ismini almıştır.

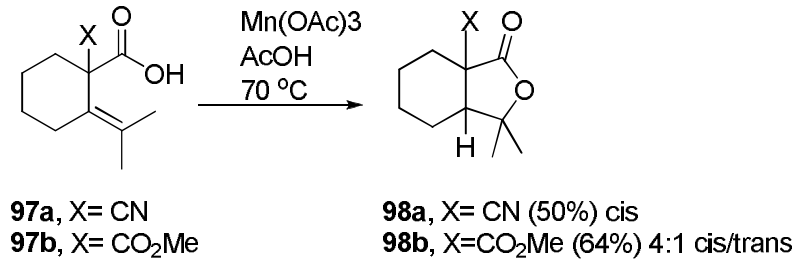
Corey ve Kang, çeşitli alkenlerin (**90**) asetik asit **8** içerisinde Mn(III)asetat ile kaynatılmasıyla  $\gamma$ -laktonl **91**’e dönüşebileceğini göstermişlerdir (Şekil.2.18) .





Şekil.2.20. Alkenden asetik asit eşliğinde lakton oluşumu

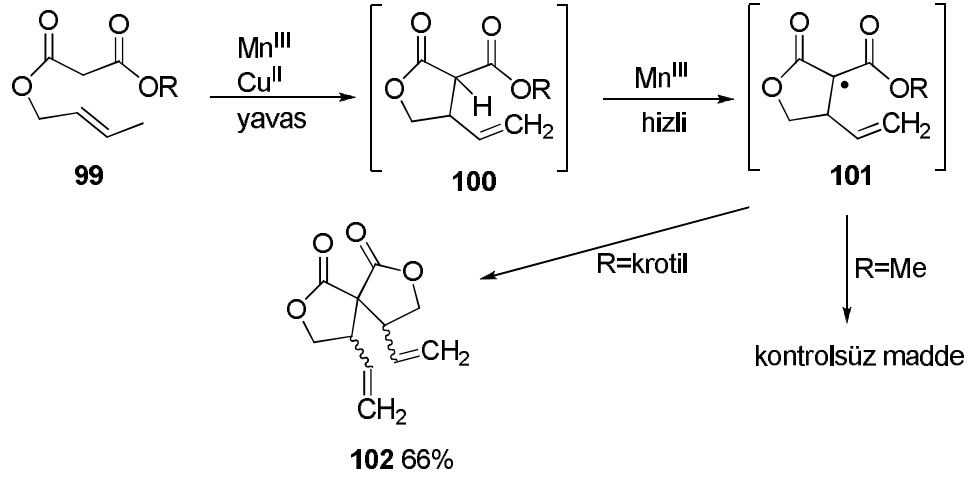
Fristad'ın yapmış olduğu çalışmada ise siyanoasetikasit **97a**'nın ve yarı malonat ester **97b**'nin  $70^\circ\text{C}$ 'de oksidatif halkalaşmasının yaklaşık % 50 verimle sikloheksan lakton **98**'zi oluşturduğunu belirtmiştir. Bu prosedür sikloheksan laktonların bir karbon daha kısa bağlanmasıyla siklopentan laktonların daha kompleks karışımlarını oluşturmaktadır. Fakat sikloheptan laktonların yapımında kullanılamaz (Şekil.2.21).



Şekil.2.21. Ester yapısından lakton oluşum reaksiyonu

Snider (1996), krotıl ( $\text{RCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$ ) malonat esterlerin de oksidatif halkalaşmasını gerçekleştirmişlerdir. **99**'un oksidatif halkalaşması **100** nolu ürünü vermekte ve **100** hızlıca yükseltgenerek **101**'nolu ürünü oluşturmaktadır. Radikal **101**, eğer R grubu metil ise kontrolsüz bir madde oluşturur. Fakat R grubu krotıl ise %66 oranında spiro lakton **102** ürünü oluşmaktadır. Lakton grubu **100**'ün  $\alpha$ -

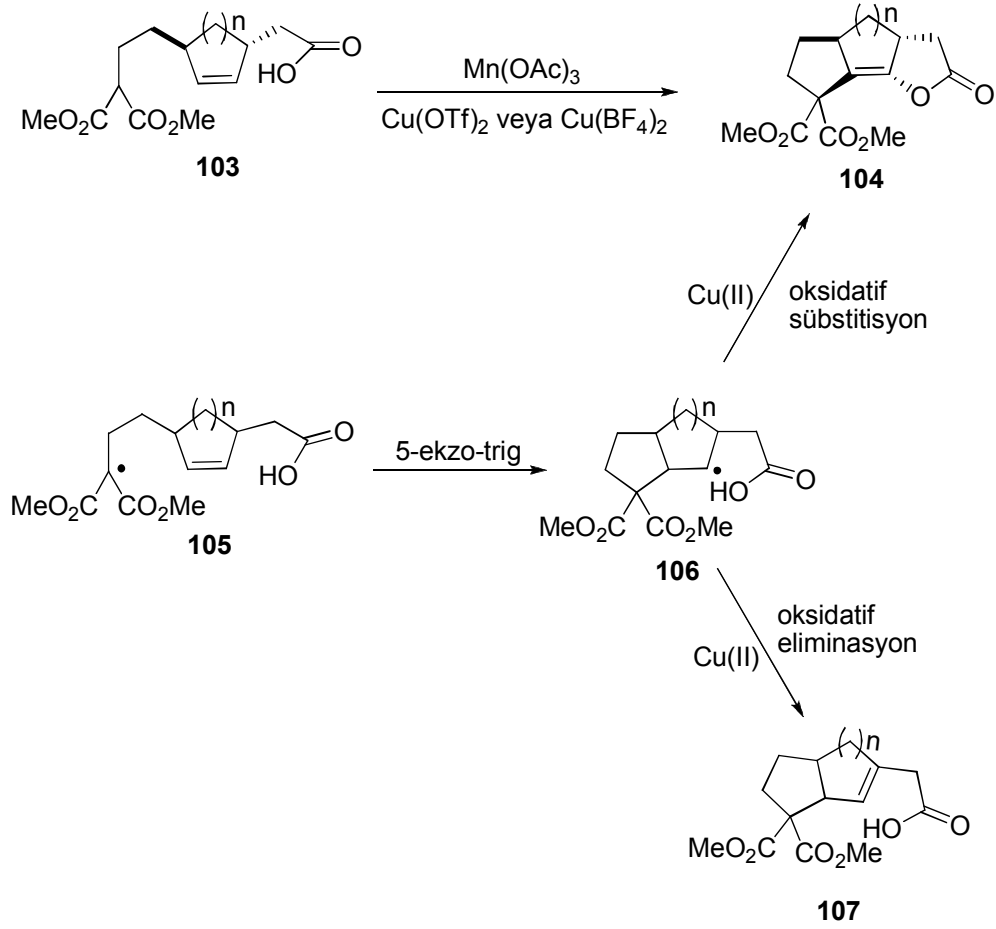
hidrojenini **99**'dan daha asidik yapmaktadır. Bu nedenle lakton **100** diester olan **99**'dan daha hızlı yükseltgenir (Şekil.2.22).



Şekil.2.22. Diester yapısından Mn(III) eşliğinde lakton oluşumu

Hulcoop vd. (2005), Karboksilik asit ve malonat grubuna sahip siklik alkenlerin **103**  $Mn(OAc)_3$  ve uygun miktardaki  $Cu^{2+}$  tuzu ile reaksiyona girmesi trisiklik  $\gamma$ -lakton **104**'ü oluşturmaktadır. Bu reaksiyonun mekanizması alken üzerinde 5-ekzo-trig halkalaşması için ikinci bir radikal **105** oluşturan malanoik radikalın iç düzenlenmesiyle **106** nolu radikal oluşmakta ve sonrasında  $Cu^{2+}$  ortamında oksidatif C-O bağı oluşumu ile trisiklik  $\gamma$ -laktonlar meydana gelmektedir. Alternatif olarak radikalın oksidatif eliminasyonu ile de alken **107** oluşmaktadır (Şekil.2.23) .





Şekil.2.23.  $\gamma$ -laktonların oluşum reaksiyonu

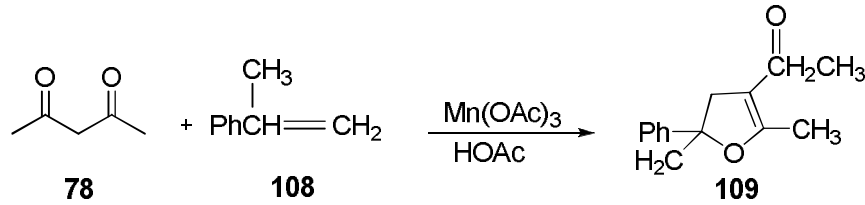
### 2.3.1.2. Dihidrofuran oluşum reaksiyonları

Dihidrofuran halkalı sistemi birçok doğal ürünün ve heterosiklik biyolojik aktif bileşiğin temel yapısında yaygın olarak bulunmaktadır. Dihidrofuranlar için farklı ara ürün ve reaksiyon koşulları üzerinden yürüyen çeşitli sentez methotları vardır. Alkenlere 1,3-dikarbonil bileşiklerinin iyonik veya radikal yollarla oksidatif katılması sentetik yaklaşımların genelinde başarılı olmuştur. Bu bilimsel yaklaşımlarla dihidrofuran elde edilmesine rağmen, uygun miktarda basit ve yüksek verimli ürün veren sentetik yöntemler az bulunmaktadır (Karade, 2003) .

Heiba ve Dessau (1974), dihidrofuranlar,  $\text{Mn}(\text{OAc})_3$  varlığında  $\beta$ -diketonlar ve ketoesterler gibi kolay enolize olabilen ketonların alkenlerle reaksiyonundan yüksek verimle elde edilmektedir. Daha önce yapmış oldukları çalışmalarında  $\text{Mn}(\text{OAc})_3$

gibi oksidantların varlığında enolize olabilen ketonların aldehitlere serbest radikal mekanizması üzerinden katılmalarını açıklamışlardır. Bu reaksiyonlarda gözlenen ara ürünler reaksiyon şartlarına ve kullanılan reaktifin doğasına bağlı olarak doymuş keton, doymamış keton ve keto asetatın karışımıdır.

Heiba ve Dessau,  $\beta$ -diketoesterler gibi yüksek enolizasyon kapasitesine sahip ketonları kullanarak dihidrofuranı kolayca elde etmişlerdir.  $Mn(OAc)_3$ 'ün asetil aseton **78** ve  $\alpha$ -metil stiren **108** ile reaksiyonu sonucunda Mn iyonunun tamamen tükenmesiyle yüksek verimle dihidrofuran **109** oluşmaktadır (Şekil.2.24). Dihidrofuranların bu reaksiyonla oluşum mekanizması, enolize olabilen ketonlardan  $\alpha$ -keto radikallerinin seçimli oluşumu ve organik serbest radikallerin oksidasyonu ile meydana gelmektedir.

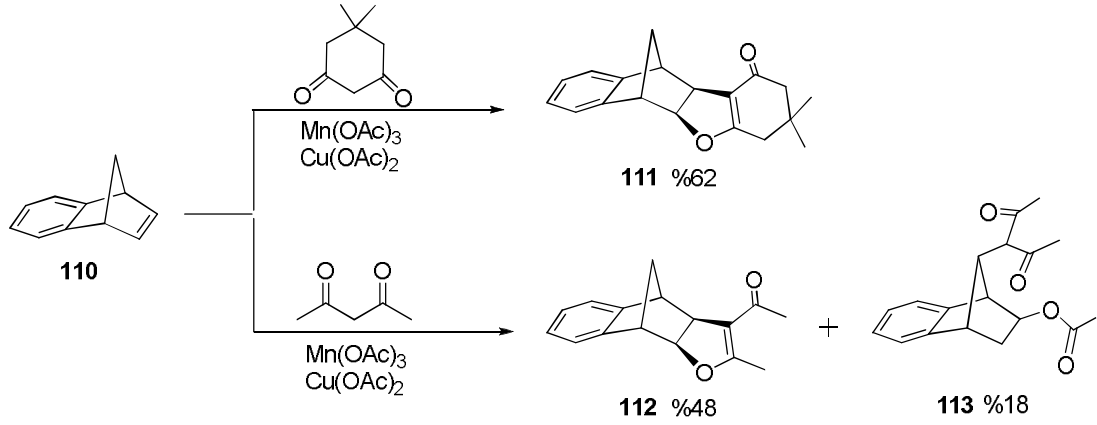


Şekil.2.24.  $\alpha$ -metil stiren ile asetil aseton reaksiyonu

$Mn(III)$ asetatın reaksiyonları, iyonik şartlarda Wagner-Meerwein düzenlenmesinin olduğu radikalik düzenlenmenin olmadığı son derece stratejik moleküler olan gerilimli bisiklik sistemlere taşınmıştır (Balcı vd., 2007).

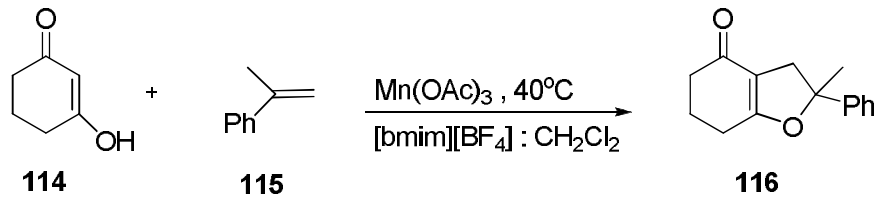
İlk olarak benzonorbornadienin **110** 1,3-dikarbonil bileşiklerinden dimedon **66** ve asetil aseton **78** ile  $Mn(III)$ asetat/ $Cu(II)$ asetat eşliğinde asetik asit içerisinde reaksiyonları yapılmıştır. Benzonorbornadienin **110** dimedon **66** ile reaksiyonu sonucu %62 verimle normal katılma ürünü olan dihidrofuran ürünü **111** elde edilmektedir. Benzonorbornadienin **110** asetilaseton **78** ile reaksiyonu sonucu %48 verim ile normal katılma ürünü **112** ve %18 verimle asetillenmenin gerçekleştiği ürün **113**, iki farklı ürün olarak elde edilmiştir (Şekil 2.25).

Benzonorbornadien ile asetilasetonun reaksiyonun en ilginç yanı benzonorbornadiendeki köprü atomuna asetilasetonun bağlanmış olmasıdır. Bu da Wagner-Meerwein düzenlenmesinin olabileceğini göstermektedir.



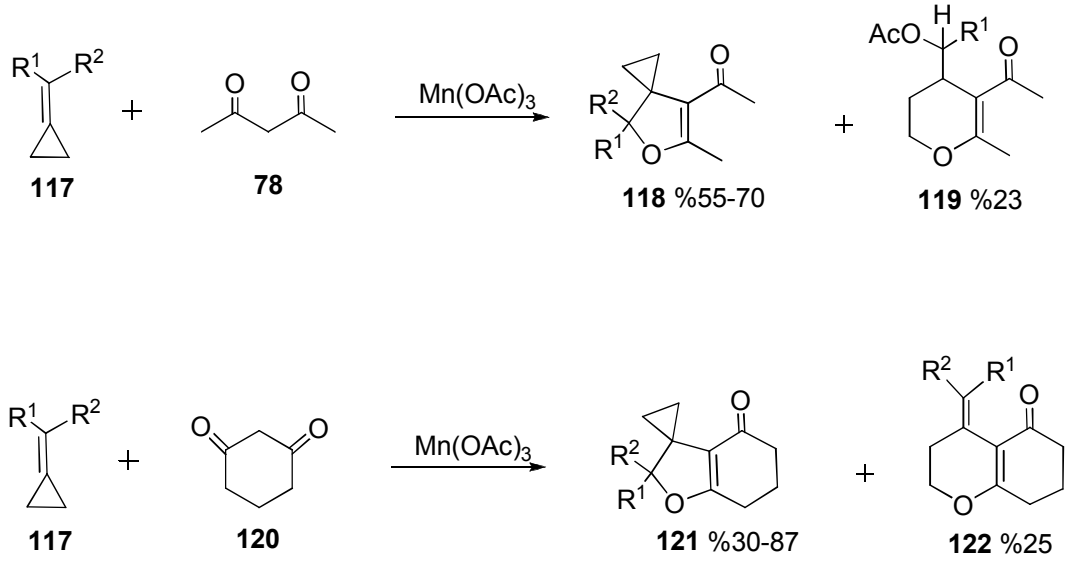
Şekil.2.25. Benzonorbornodiene 1,3-dikarbonil bileşiklerinin katılma reaksiyonu

Bar vd. (2001),  $Mn(OAc)_3$  ortamında asetik asit kullanılarak gerçekleşen radikal reaksiyonlarla ilgili daha önce birçok method kullanılmıştır. Organik çözücülerde  $Mn(OAc)_3$ 'ün az çözünürlüğünden ve çoğu reaksiyon için yüksek sıcaklığa ihtiyaç duyduğundan dolayı asetik asit kullanımı kullanılan substrat seviyesi ile sınırlıdır. Bu eksikliği gidermek için Parson,  $Mn(OAc)_3$  ortamında gerçekleştirilen radikalik reaksiyonlar için en ılıman koşulların saptanmasında iyonik sıvıların kullanımını araştırmıştır. Bu amaçla  $Mn(OAc)_3$  varlığında gerçekleşen radikalik reaksiyonlarda 1-butil-3-metimidazolyum tetrafloroborat ( $[bmim][BF_4]$ ) gibi polar çözücüler içerisinde miselleşebilen iyonik sıvıların kullanılabilirliğini göstermişlerdir. Reaksiyonda 1,3-dikarbonil bileşiği olan 1,3-sikloheksadion **114** yapısının alkene **115** katılması ile dihidrofuran **116** ürünü oluşmaktadır (Şekil.2.26).



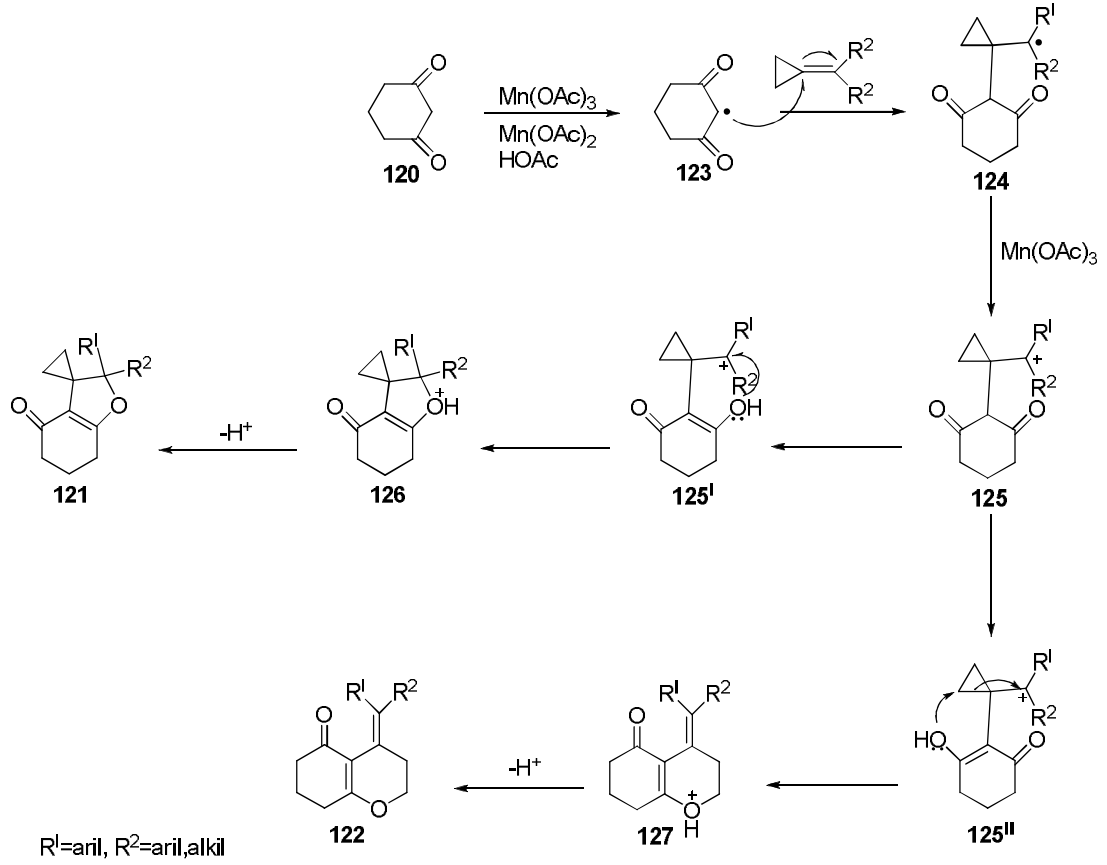
Şekil.2.26. Dihidrofuran oluşum reaksiyonu

Ayrıca siklopropan grubu içeren 1,3-dikarbonil bileşikleri ile reaksiyonunda da 4,5-dihidrofuran türevleri elde edilmiştir (Şekil.2.27). Metilensiklopropanın **117** asetil aseton **78** ile reaksiyonunda **118** ve 1,3-sikloheksadion **120** ile reaksiyonunda **121** dihidrofuran ürünleri oluşurken; halka açılması ile de **119** ve **122**'nolu piran ürünlerinin oluşumu gerçekleşmiştir (Huang, 2005).



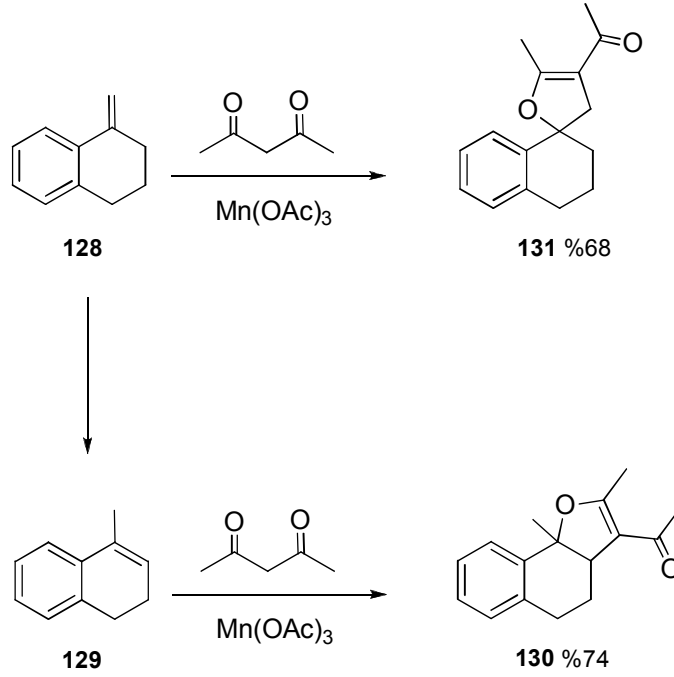
Şekil.2.27. Metilensiklopropanın 1,3-dikarbonil bileşikleri ile Mn(III)asetat eşliğinde reaksiyonu

Huang (2005), bütün bunların ışığında **121** ve **122** nolu ürünlerin oluşum mekanizması şu şekilde açıklanabilir. 1,3-sikloheksadionun  $Mn(OAc)_3$  ortamında reaksiyonu radikal **123**'ü oluşturmakta, radikalın MSP(metilensiklopropan) **117** nolu ürüne eklenmesi ile radikal ara ürün **124** oluşmaktadır. Ara ürün **124**'nin  $Mn(OAc)_3$  eşliğinde yükseltgenmesiyle katyonik ara ürün **125**'ye dönüşürken, **125**'nin enolizasyonu **125<sup>I</sup>** ve **125<sup>II</sup>** enollarını oluşturmaktadır. **125**'deki O atomunun molekül içi saldırısıyla oksonyum katyonu **126** elde edilmektedir. **126** nolu ürünün deprotonizasyonu ile [3+2] halkalaşmalı ürün **121** meydana gelmektedir. Alternatif olarak **125<sup>II</sup>** ara ürünündeki O atomunun siklopropile molekül içi saldırısıyla piran oksonyum katyonu **127** elde edilmekte ve son olarak **127**'nin deprotonizasyonu ile **122** nolu ürün oluşmaktadır (Şekil.2.28) .



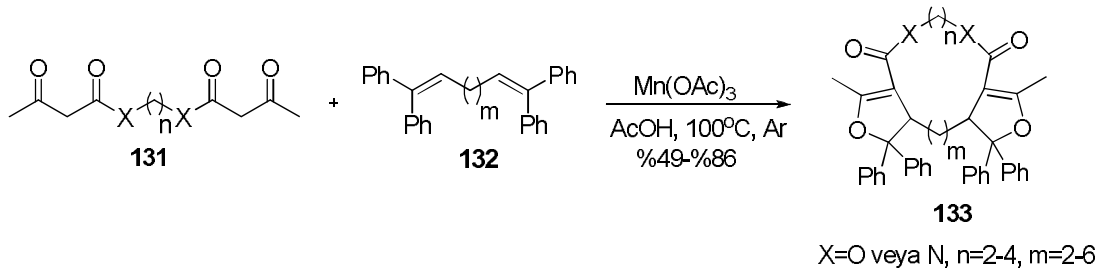
Şekil.2.28. **121** ve **122**'nolu bileşiklerin oluşum mekanizması

Nishino (2005) ise; asetilaseton ile ekzosiklik bir çift bağ içeren metilenbenzosikloalkanın **128** Mn(III)asetat eşliğinde reaksiyonu sonucu spiro furan türevlerinden olan **131** nolu bileşiği %68 verim ile elde etmiştir. Benzer bir reaksiyon ise **128** ürününün bir iç alken olan **129**'e dönüşümü, oluşan ürünün asetilaseton eşliğinde Mn(III)asetatla ısıtılarak geri soğutucu altında ısıtılması ile benzosikloalkan(1,2-b)furan (**130**) oluşmuştur. Asidik koşullar altında gerçekleşen reaksiyonda **128**'den oluşan **129**'un 1,3-dikarbonil bileşiği ile reaksiyonu sonucunda %74 verimle dihidrofuran türevi **130** elde edilmiştir (Şekil 2.29).



Şekil.2.29. Asetilaseton ile metilenbenzosikloalkanın Mn(III)asetat eşliğinde reaksiyonu

Nishino ve grubunun yapmış olduğu diğer bir çalışma ise 1,3-dikarbonil bileşiği **131**'in ve terminal alken **132**'nin  $Mn(OAc)_3$  ortamındaki reaksiyonuyla makrosiklik bileşik olan **133**'ün sentezlenebileceğini göstermişlerdir (Şekil.2.30).

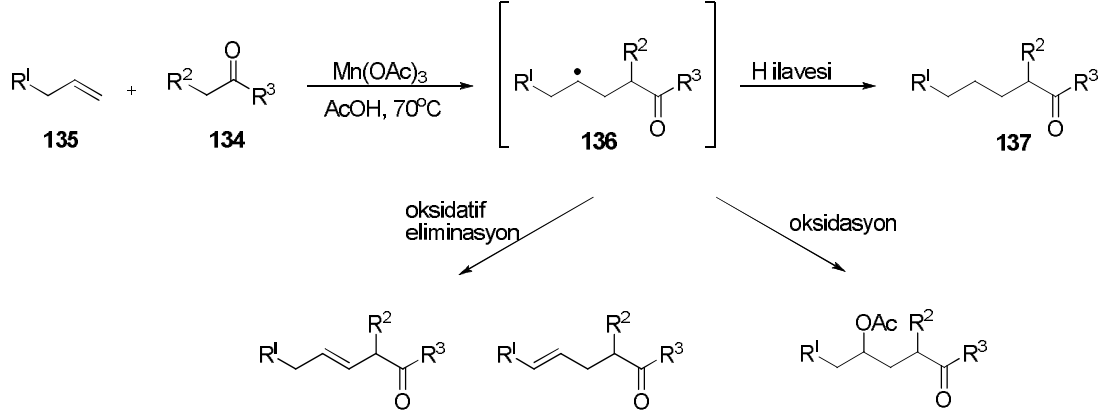


Şekil.2.30. Makrosiklik bileşiğin oluşum reaksiyonu

#### 2.4. Manganez(III) asetat eşliğinde alkilizasyon reaksiyonları

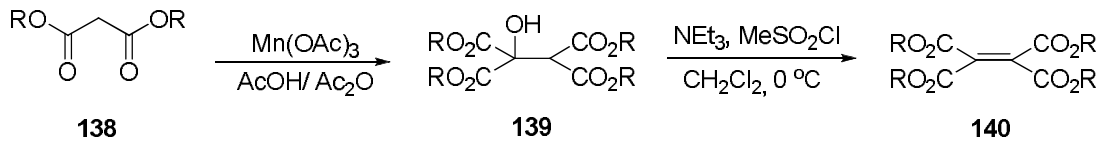
Mn(III) asetat ortamında gerçekleşen alkilizasyon reaksiyonlarında genel bir örnek olarak aldehit veya ketonların **134** alkenlere **135** oksidatif katılmasını verebiliriz (Melikyan, 1993). Bu yaklaşımda karbonil bileşiğinin  $Mn(OAc)_3$  tarafından

oluşturulmuş  $\alpha$ -karbon radikali **136** alkenin çift bağına katılmakta ve bunu takiben proton ayrılmasıyla alkillenmiş karbonil bileşiği **137** oluşmaktadır (Şekil.2.31).



Şekil.2.31. Ketonların alkene katılma reaksiyonu

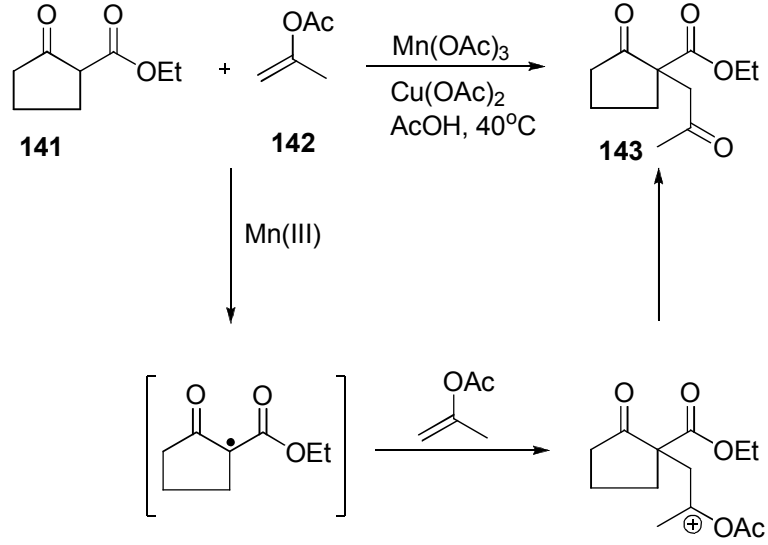
Farklı bir uygulamada ultrasonik uyarılmayla dihidrodimerizasyon oluşumu Linker tarafından açıklanmıştır. Dialkil malonatların **138**  $\text{Mn(OAc)}_3$  varlığında ultrasonik uyarılması şekil 2.32'deki alkolleri **139** vermektedir ( $\text{R}=\text{Me, Et, Me}_2\text{CH}$ ). Daha sonra bu alkoller dehidrasyonla tetra süstitüe akseptör alken **140**'ı oluşturmaktadır. Bu reaksiyon trietilen amin ve methansülfonil klorit varlığında gerçekleşmektedir (Linker, 2002).



$\text{R}=\text{Me, Et, i-Pr}$

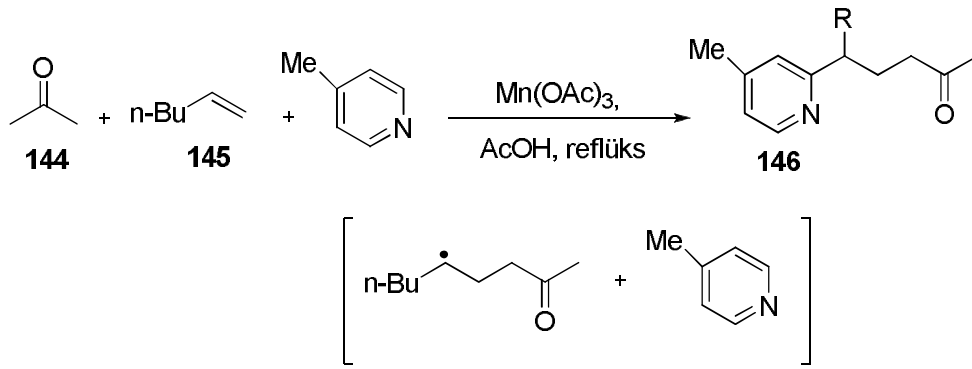
Şekil.2.32. Dialkil malonatın Mn(III)asetat eşliğinde reaksiyonu

Parson vd., (2003) 1,3-dikarbonil bileşiklerinin enol eterler veya enol esterle  $\text{Mn(OAc)}_3$  varlığında alkillenmesi için etkili bir yöntem önermişlerdir. Bu molekülerarası radikalik katılma reaksiyonları sterik engelli quaterner karbon merkezlerinin oluşturulmasında %80-90 gibi iyi bir verimle kullanılmıştır. Etil 2-metilasetoasetat **141**  $\text{Mn(OAc)}_3$  ve  $\text{Cu(OAc)}_2$  varlığında bütül-vinil **142** eterle reaksiyona girerek etil 2-metil-2-(oksoetil)asetoasetat **143**'ü oluşturmaktadır (Şekil 2.33).



Şekil.2.33. Etil 2-metilasetoasetatın Mn(III)asetat eşliğinde reaksiyonu

Bu tip katılma reaksiyonlarının enol asetat ve alken için uygulaması şekil 2.34'de gösterilmiştir. Keton **144** ve alken **145**  $\text{Mn(OAc)}_3$  ortamında heteroaromatik bazların varlığında gerçekleşmesi ve alkilenmiş pridini **146** oluşturmak üzere aromatik halkaya radikalın katılmasıyla sonuçlanmaktadır (Demir, 2007).



Şekil.2.34. Keton ve alkenden pridin oluşum reaksiyonu

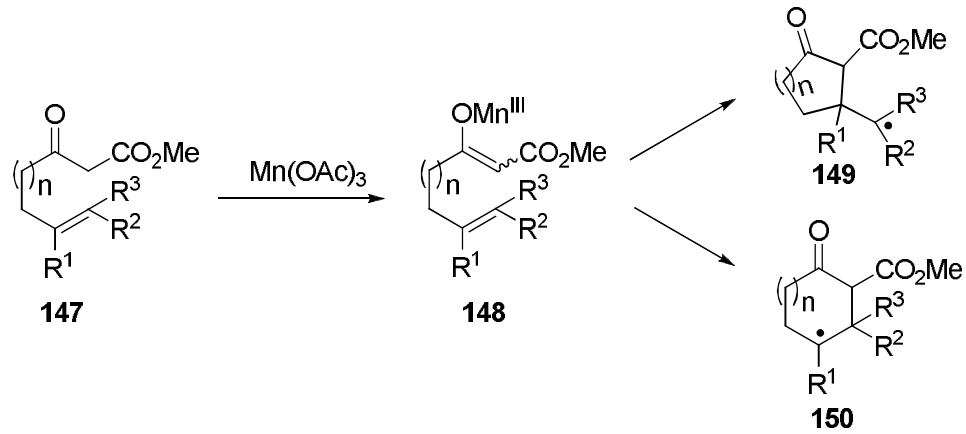
## 2.5. Mn(III) asetat eşliğinde esterlerin oluşumu

$\text{Mn(III)}$ asetat ile doymamış  $\beta$ -keto esterlerin serbest radikalik halkalaşma reaksiyonlarını gerçekleştirmişlerdir (Snider, 1993). Kullanılan çözücü ve ligantın  $\beta$ -



keto esterlerinin oksidasyonunda ve farklı ürün oluşumunda etkili olduğu görülmüştür.

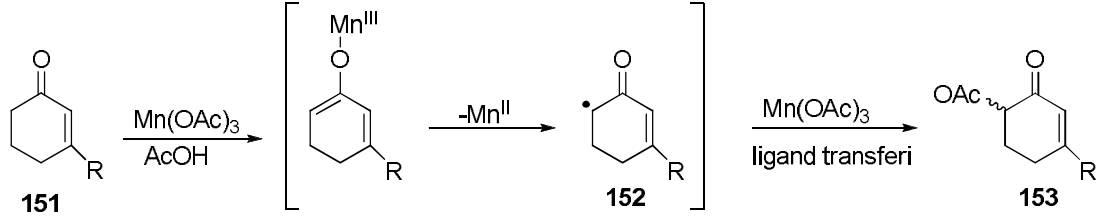
Snider (1989), **147** gibi  $\alpha$ -unsubstitüe  $\beta$ -keto esterlerin oksidatif halkalaşması alken **148**'in mangan enolat üzerinden halkalaşması ile **149** veya **150**'yi oluşturmaktadır. **147**'nin oksidatif halkalaşması ( $n=1$ ,  $R^1$ =alkil,  $R^2$ =alkil veya H) eğer kompleks karışımlar radikal oksidasyonu ile elde edildiye 6-endo katılması üzerinden gerçekleşmektedir (Şekil.2.35).



Şekil.2.35.  $\alpha$ -ansubstitüe  $\beta$ -keto esterlerin oksidatif halkalaşma reaksiyonu

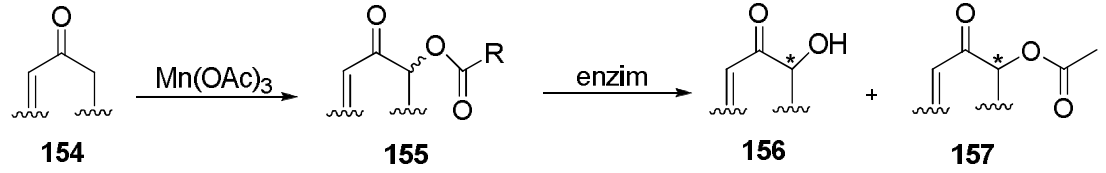
Williams ve Hunter tarafından  $\alpha^1$ -asetoksienonları oluşturmak için enonların reaksiyonları Mn(III) ortamında gerçekleştirilmiştir. Demir ve grubu tarafından da bu konu yaygın olarak araştırılmış ve sonuçları literatürlerde özetlenmiştir (Demir, 2007).

Enonların oksidasyon mekanizmasından  $\alpha^1$ -asetoksienonların oluşumu şekil 2.36'de gösterilmiştir. Mn(III) aseatat ortamında **151** enon ürününün reaksiyonu ile karmaşık Mn(III) enolat yapısı elde edilmekte, elektron transfer oksidasyonu ile ilgili karbon radikal ürünü **152** ve sonrasında ligand transferi ile  $\alpha^1$ -asetoksienon **153** bileşiği oluşmaktadır (Zhang vd., 2009).



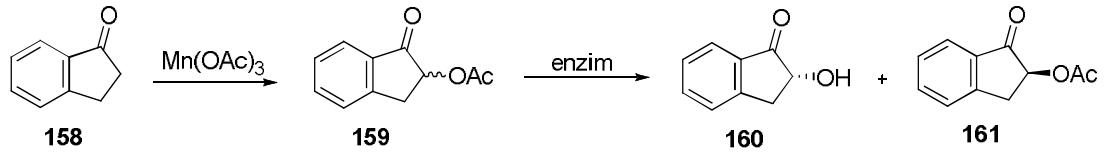
Şekil.2.36.  $\text{Mn}(\text{OAc})_3$  eşliğinde  $\alpha'$ -asetoksienon oluşum reaksiyonu

Şekil.2.37’de  $\alpha'$ -asetoksienonların **154**  $\text{Mn}(\text{III})$  ortamında gerçekleşen reaksiyonlarında başlangıç maddesi olarak kullanıldığında ve takibinde enzimatik kinetik ayrışmayla  $\alpha'$ -asetoksienon türevlerinin **156**, **157** enantiyomerce zengin olan yapıların sentezi için yeni bir boyut kazandırmışlardır (Demir, 2000).



Şekil.2.37.  $\alpha'$ -asetoksienonun  $\text{Mn}(\text{OAc})_3$  ortamında reaksiyonu

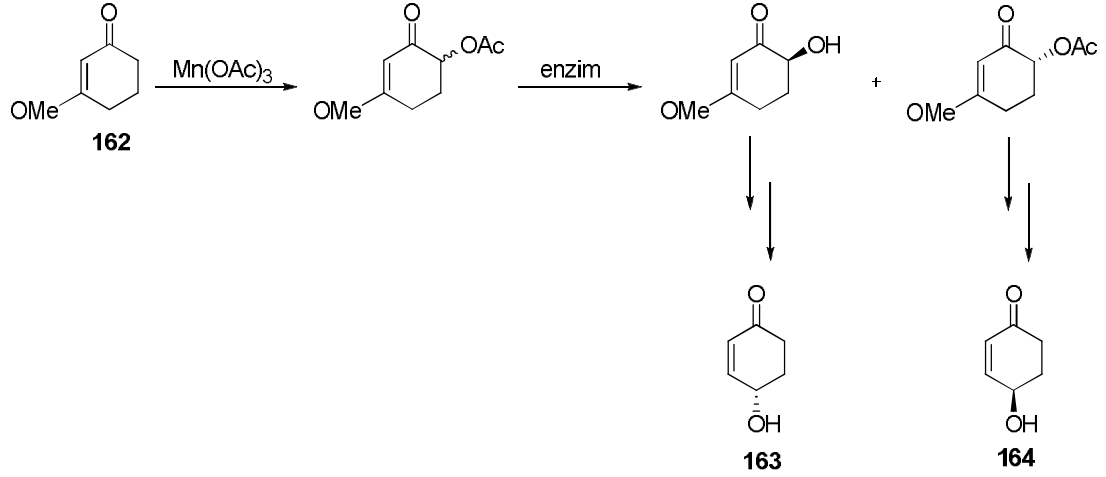
Demir ve grubunun yapmış olduğu diğer bir çalışmada çalışmada bazı farmakolojik bileşikler kemoenzimatik olarak optikçe saf bir şekilde sentezlenmiştir (Şekil.2.38) 1-indanon **158**'in  $\text{Mn}(\text{OAc})_3$  eşliğinde oksidasyonu rasemik asetat olan **159** nolu ürünü oluşturmakta, **159**'un enzim ortamında kinetik ayrışmasıyla enantiyomerik olarak saf 2-hidroksi-1-indanon **160** ve 2-asetoksi-1-indanon **161** meydana gelmektedir (Demir, 2003)



Şekil.2.38. Rasemik asetatın oluşum reaksiyonu

Benzer bir yaklaşımda 3-methoksi-2-sikloheksen-1-on **162**'nin enantiyomerik saf  $\gamma$ -hidroksi enonlar olan **163** ve **164** ürününe dönüşme reaksiyonu olarak gösterilmektedir (Şekil.2.39). Enonların  $\text{Mn}(\text{OAc})_3$  ortamında reaksiyonları,

kompleks doğal ürünlerin, fonksiyonel grupların oluşumunda; özellikle son birkaç yıldır biyolojik ve farmakolojik alanda aktif ve önemli bir yere sahiptir (Demir, 2003)

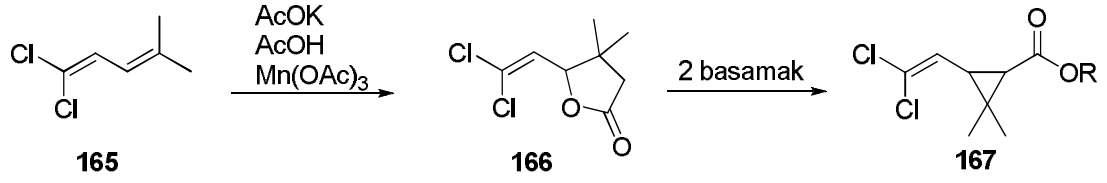


Şekil.2.39.  $\gamma$ -hidroksi enonların oluşum reaksiyonu

## 2.6. Mn(III) asetat eşliğinde doğal ürünlerin sentezi

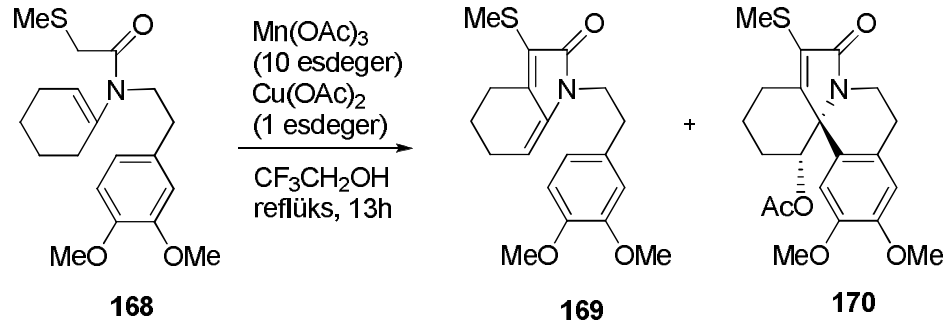
Melikyan (1993), son 10 yılda Mn(III) ortamında gerçekleşen reaksiyonlar hakkında çok kapsamlı çalışmalar yapılmış olsa da bu reaksiyonların doğal ürün sentezinde kullanımı bu reaksiyonların başlangıç maddeleri ve analogları hakkındaki çalışmalar eksik kalmıştır.

Mn(III)asetat ortamında gerçekleşen reaksiyon ilk olarak piredroidlerin sentezinde kullanılmıştır. Predroidler doğal bileşiklerdir ve insektisit(böcek öldürücü) olarak kullanılmaktadır. Ayrıca sıtmaya karşı kullanılan ilaçların başında predroid tabanlı böcek öldürücüler yer alır. Reaksiyon 1,1-dikloro-4,4-dimetil-1,3-bütadien **165** laktonizasyonu trisüstitüe ikili bağ üzerinden regioselektif olarak gerçekleşir ve  $\alpha$ -lakton **166**'yı oluşturur. **166** ürünü daha sonra klasik yolla predroid **167**'ye dönüşmektedir (Şekil.2.40).



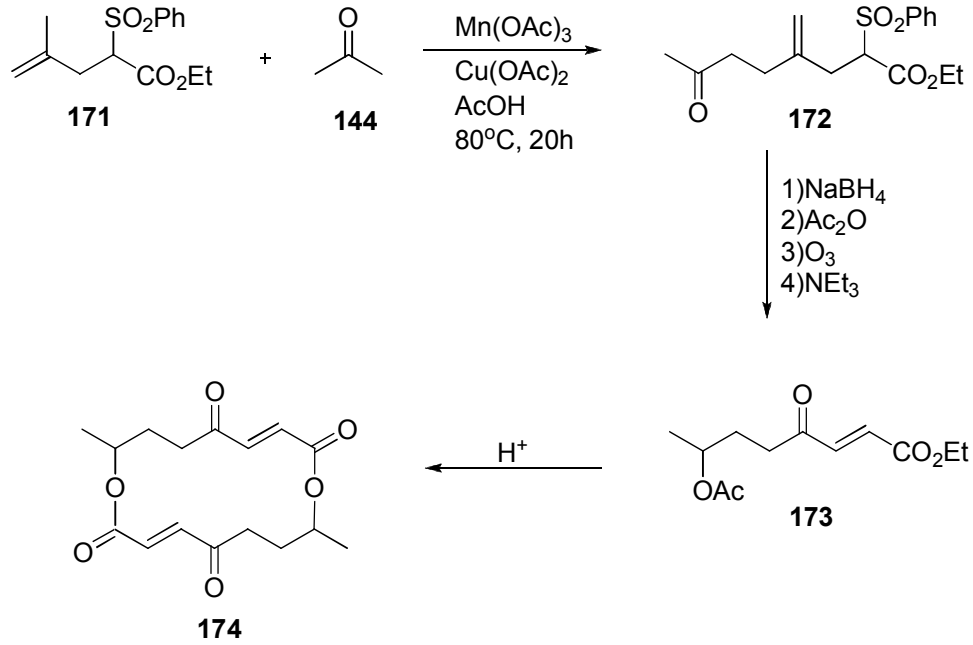
Şekil.2.40. Dienlerin  $Mn(OAc)_3$  ortamında reaksiyonu

Doğal ürünlerin sentezinde yapılmış olan diğer bir çalışma ise Chikaoka vd. azot atomu üzerinde 2-(3,4-dimetilhidroksifenil) etil grubu bulunduran N-(sikloheksil-1 enil)- $\alpha$ -(metiltiyo) asetamid **168**,  $Mn(OAc)_3/Cu(OAc)_2$  ile reaksiyonuyla eritrinin yapısının sentezi için kolay bir yol geliştirmişlerdir (Şekil.2.41). Eritraninler doğal alkoitlerdir ve insanlar üzerinde kas faaliyetlerini bloke etmek gibi biyolojik aktiviteleri vardır. **168**'in  $Mn(OAc)_3/Cu(OAc)_2$  ile reaksiyonundan beklenen ürün **169**'un, eritrinin **170** oluşumu için ara ürün olabileceği düşünülmektedir (Ishibashi vd., 2002).



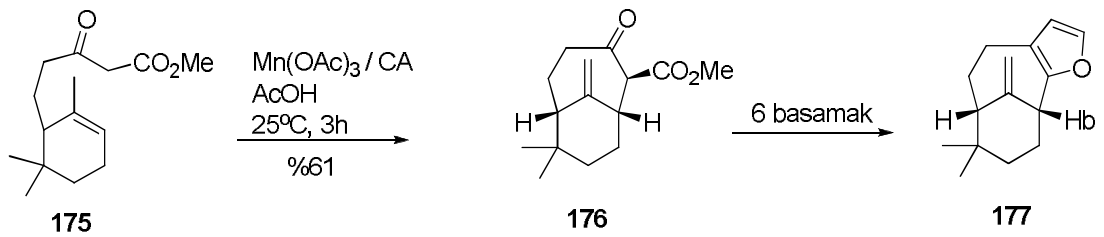
Şekil.2.41. Eritraninin oluşum reaksiyonu

Uguen ve Breuilles (1984), zirai ilaçlarda kullanılan doğal fungusitlerden pirenofrini, asetik asit içerisinde aseton ve  $Mn(III)/Cu(II)$ asetat eşliğinde alkenlerle muamelesinden elde etmişlerdir. Sülfonil grup içeren substrata **171** öncelikle  $Cu(II)$ asetat eşliğinde keton **144** ile reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Regioselektif olarak exo-metilen türevi **172** oluşmuştur.  $\gamma,\delta$ -enon **172** %27 verim ile elde edilmiştir ve 4 kademedeki **173**'e dönüşmüştür. Daha sonra siklik ve asiklik ketonların katılması ile pirenofrin **174** oluşmuştur. Bu yöntem ile yalnız doğal fungusit pirenofrinin sentezi değil; aynı zamanda  $\gamma$ -keto akrilatların sentezi de gerçekleştirilmiştir (Şekil.2.42).



Şekil.2.42. Pirenofrin oluşum reaksiyonu

White vd. (1990) Olefinik  $\beta$ -keto ester **175**'in  $\text{Mn(OAc)}_3$  ortamında moleküleri halkalaşması deniz süngerinden (*disidea pallezens*) izole edilen furanoseskiterpen **176**, pallasensin D'nin dihidrotürevinin sentezinde anahtar basamak olarak kullanılmaktadır. Halkalaşma yüksek regio ve stereoselektif olarak ilerler ve köprü başı hidrojenleri ve metoksikarbonil gruplarının arasında cis etkileşimle bisiklo[4,3,1]dekan iskeletine sahip **177** tek bir stereoizomer olarak oluşturmaktadır (Şekil 2.43).

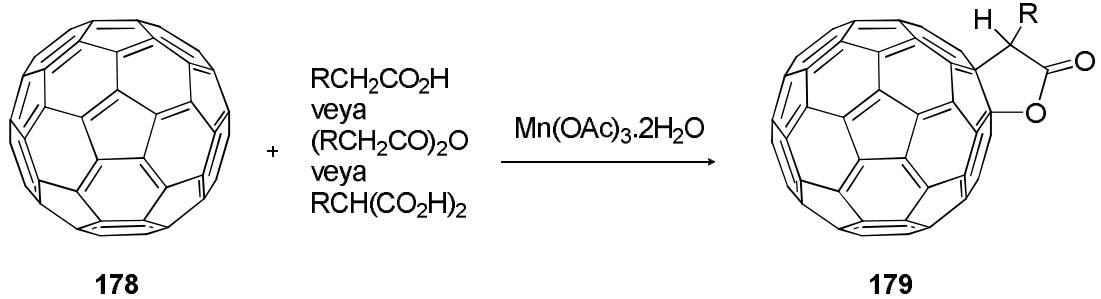


Şekil.2.43. Esterin  $\text{Mn(OAc)}_3$  eşliğinde reaksiyonu

## 2.7. Fullerenin serbest radikal reaksiyonları

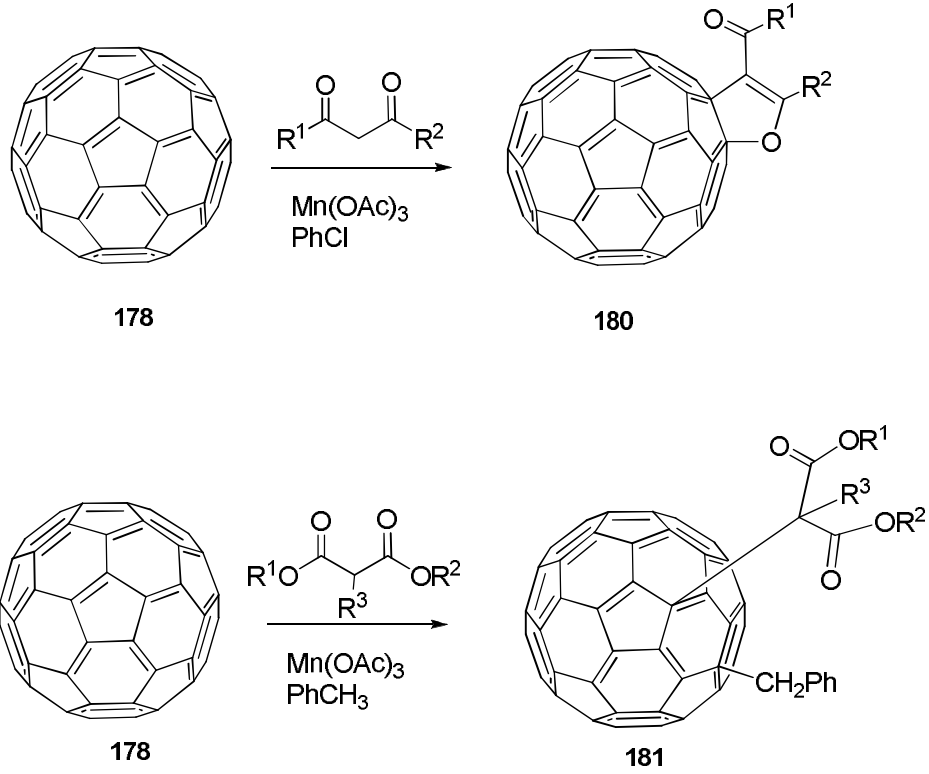
Serbest radikal reaksiyonları fullerenlerin ilk keşfedilen reaksiyonlarından biridir ve fullerenlere fonksiyonel grup katılmasında önemli bir yöntem olduğu için bu reaksiyonlara olan ilgi devam etmektedir. Geçtiğimiz 16 yılda Mn(III) ortamında gerçekleşen serbest radikal reaksiyonları detaylı olarak araştırılmış ve organik sentezlerde geniş kullanım alanı bulmuştur. Ayrıca bu reaksiyonların geleneksel peroksit veya ışık ile radikal oluşumu sağlayan reaksiyonlara göre daha avantajlı olduğu ispat edilmiştir (Melikyan, 1993).

İlk olarak fulleren ( $C_{60}$ )'ın  $Mn(OAc)_3 \cdot 2H_2O$  ile olan reaksiyonunu gerçekleştirmişlerdir. Şekil 2.44'de  $C_{60}$ 'ın **178**  $Mn(OAc)_3$  ortamında çeşitli aktif metilen bileşikleri ve aromatik metil ketonlarla reaksiyonları  $C_{60}$ 'a 1,4 ve 1,16 katılmaları sağlamıştır. 1,4 ve 1,16 katılmaları ile fulleren dimeri, dihidrofuran bağlanmış  $C_{60}$  türevi **179** ve metanofulleren oluşturmaktadır (Wang, 2006).



Şekil.2.44. Fulleren reaksiyonu

Zhang vd. (2004), fullerenlerin ( $C_{60}$ )  $\alpha$ -doymamış  $\beta$ -diketonlar ve  $\beta$ -keto esterleri ile klorobenzen içerisinde Mn(III)asetat eşliğinde reaksiyonunu gerçekleştirmiş ve ( $C_{60}$ )fulleren dihidrofuran türevi **180** elde edilirken, dimetil malonat veya  $\alpha$ -substitute 1,3-dikarbonil bileşikleri ile ( $C_{60}$ )fullerenin çözücü olarak toluen kullanıldığında gerçekleşen reaksiyon neticesinde ise simetrik olmayan fulleren ürünü **181** oluşmuştur (Şekil.2.45).

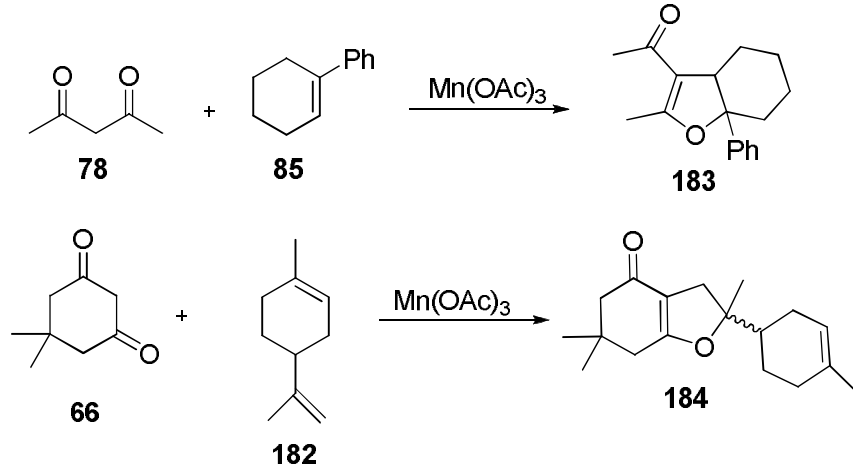


Şekil.2.45. Fullerenin  $\beta$ -diketon ve  $\beta$ -keto ester ile reaksiyonu

## 2.8. Siklik alkenler

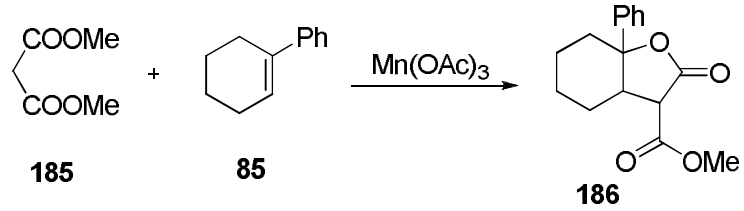
### 2.8.1. Siklik alkenlere katılma reaksiyonları

Kompleks karboksilik bileşiklerin oluşturulmasında radikalik yöntemin, iyonik reaksiyonlara güçlü bir alternatif olarak ortaya çıkması ile radikal oluşturmak için yeni reaktif ve prosedürlerin geliştirilmesi ihtiyacı doğmuştur. Radikal oluşturmada kullanılan oksidantlar arasında en ilgi çekici olan  $Mn(OAc)_3$  olmuştur (Nair, 1995). Siklik alkenlerin **85**, **182** 1,3-dikarbonil bileşikleri **78**, **66** ile  $Mn(OAc)_3$  ortamında gerçekleşen reaksiyonları neticesinde dihidrofuran ürünleri **183** ve **184** oluşmaktadır (Şekil.2.46).



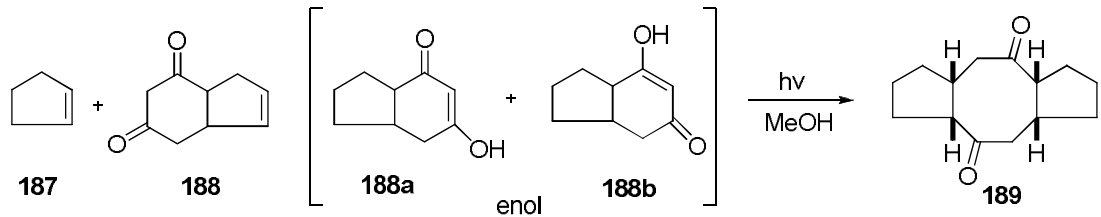
Şekil. 2.46. Siklik alkenlerin 1,3-dikarbonil bileşikleri ile reaksiyonu

Şekil.2.47’de benzer bir oksidatif katılmada ise 1,3-dikarbonil bileşiği olan dimetil malonatın **185**, siklik alken olan 1-fenilsikloheksene (**85**)  $Mn(OAc)_3$  ortamında reaksiyonu sonucunda lakton ürünü **186** oluşmaktadır (Nair, 1996).



Şekil.2.47. Dimetil malonatın alken ile reaksiyonu

Siklik alkenlere katılma reaksiyonlarında farklı katalizörler kullanıldığında sonuçlar değişebilmektedir. Umehera vd (1987), yapılan çalışmada siklopentene (**187**) bisiklo[4,3,0] nonan-2,4-dion (**188**) fotosiklik katılması ile 5,8,5 bağlı halkalı sistemler **189** oluşmaktadır. Reaksiyon siklopentenin  $\beta$ -diketona MeOH içerisinde, civa ışığı altında ve fotokimyasal katılması ile gerçekleşmektedir.  $\beta$ -diketonun enolizasyonu ile iki yapısal izomerin **188a** ve **188b** oluşması olasıdır (Şekil.2.48).



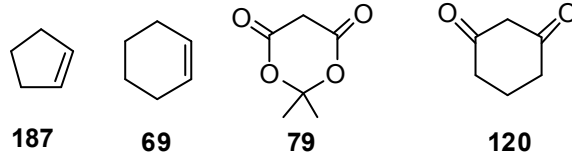
Şekil.2.48. Siklopenten ve  $\beta$ -diketonun MeOH ortamında reaksiyonu



## 2.9. Çalışmanın amacı

Alkenlere Mn(III)asetat eşliğinde 1,3-dikarbonil bileşiklerin katılma reaksiyonlarının mekanizması henüz aydınlatılamamıştır. Reaksiyon mekanizmasına ilişkin yapılan çalışmalarda, alkene 1,3-dikarbonil bileşiği katıldıktan sonra oluşan ara ürünün, radikalik halkalaşma olduktan sonra mı karbokatyona yükseltendiği, yoksa karbokatyona yükseltendikten sonra mı halkalaşmanın gerçekleştiği açıklığa kavuşturulamamıştır (Melikyan vd., 1994).

Bu çalışmada mangan(III)asetatın reaksiyonları Balcı vd. tarafından bisiklik sistemlere taşınarak genellikle düzenlenme ürünleri elde edilmesi karbokasyon üzerinden yürüdüğünü göstermektedir. Ancak reaksiyonda düzenlenme ürünlerinin yanı sıra düzenlenmemiş ürünlerin de oluşması, ilgili reaksiyonda başka faktörlerin de olabileceğinden hareketle siklik sistemlerin en basit üyeleri olan siklohekzen ve siklopentenin 1,3-dikarbonil bileşiklerinin yapıları amaçlanmıştır. Bu amaçla anahtar bileşik olarak siklik alken olan siklohekzen **69**, siklopenten **187** ve 1,3-dikarbonil bileşiği olarakta meldrum asiti **79** ile 1,3-sikloheksadion **120** seçilmiştir.



Şekil.2.49. Siklohekzen, siklopenten, meldrum asiti, 1,3-sikloheksadion

1,3-dikarbonil bileşiklerinin seçilmesindeki en büyük etken  $\alpha$  hidrojenlerinin  $pK_a$ 'sının yüksek olmasından dolayı proton koparmak çok daha kolay olmakta ve reaksiyon kolaylıkla gerçekleştirilebilmektedir. 1,3-dikarbonil bileşiklerinden  $pK_a$ 'sı 7,3 olan meldrum asiti **79** ve  $pK_a$ 'sı 11,92 olan 1,3-sikloheksadionun **120** Mn(OAc)<sub>3</sub> ortamında asetik asit içerisinde reaksiyonu gerçekleştirilerek,  $pK_a$ 'nın mekanizmaya ne derece etkili olduğu veya etkili olup olmadığı araştırılacaktır.

Oluşan ürün ya da ürünlerin saflaştırma işleminden sonra NMR, IR, kütle spektroskopik yöntemlerle ürünlerin yapılarının aydınlatılmasıyla mekanistik yorumları yapılacaktır. Reaksiyonun hangi ara ürün üzerinden yürüdüğü ve oluşan ara ürünlerin nasıl reaksiyona girdiği, oluşan ürünlere göre belirlenmiş olacaktır.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Kullanılan Maddeler

Deneyleerde siklohekzen, siklopenten, oksobenzonorbornadien, meldrum asiti, 1,3-sikloheksadion, Mn(III)asetat, Cu(II)asetat, asetik asit, diklorometan, kloroform, kalsiyum klorür, sodyum bikarbonat; kolon kromatografisinde de hekzan, etil asetat, silika jel 60 (70-230 mesh ASTM) (Merck) kullanılmıştır.

#### 3.2. Kullanılan Aletler

<sup>1</sup>H-NMR Spektrometresi: <sup>1</sup>H-NMR Bruker 400 MHz Spektrometre.

<sup>13</sup>C-NMR Spektrometresi: <sup>13</sup>C-NMR Bruker 100 MHz Spektrometre.

IR Spektrometresi: Shimadzu IRPrestige-21 FT-IR Spektrometre.

GC-MSD Spektrometresi:

### 3. 3. Deneysel Bölüm

#### 3.3.1. Siklopentenin ve siklohekzenin 1,3-sikloheksadion ile reaksiyonu

##### 3.3.1.1. Siklopentenin 1,3-sikloheksadion ile reaksiyonu

İki boyunlu balon içerisinde 5,4g Mn(III)asetat ve 0,25g Cu(II)asetat 30ml asetik asitte çözüldü. Asetik asit içerisinde çözülmüş 0,67g siklopenten (**187**) ve 1g 1,3-sikloheksadion (**120**) 50°C'de ilave edildi. 3 saat sonra renk açıldı ve reaksiyon durduruldu. Asetik asit uçuruldu ve CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ile ekstraksiyonu yapıldı. CaCl<sub>2</sub> üzerinde kurutuldu. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra ürünler 40g silikajel ile (hekzan-etilasetat) (3:1) kolondan ayrılarak %47 verimle (0.298 g) **190** ve **191**, %51 verimle (0.327 g) **192** ve **193** izomer ürünleri elde edildi.

##### 3.3.1.2. Siklohekzenin 1,3-sikloheksadion ile reaksiyonu

İki boyunlu balon içerisinde 2.5g Mn(III)asetat ve 0.25g Cu(II)asetat 30ml asetik asitte çözüldü. Asetik asit içerisinde çözülmüş 0,65g siklohekzen (**69**) ve 0,64g 1,3-sikloheksadion (**120**) 50°C'de ilave edildi. 2 saat sonra renk açıldı ve reaksiyon durduruldu. Asetik asit uçuruldu ve CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ile ekstraksiyonu yapıldı. CaCl<sub>2</sub> üzerinde kurutuldu. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra ürünler 40g silikajel ile (hekzan-etilasetat)

(3:1) kolondan ayrıldı. Reaksiyon sonucu oluşan ürünler kolon kromatografisi ve kristallendirme ile ayrıldı. Reaksiyon sonucu %55 verimle (0.341 g) **202** ve **203** izomer ürünü ve %58 verimle (0.347 g) **204** ürün kolon kromatografisi ve hekzan-etilasetat çözücüleri içerisinde yapılan kristallendirme sonucunda elde edildi.

#### **3.4. Siklopentenin meldrum asiti ile reaksiyonu**

İki boyunlu balon içerisinde 5,4g Mn(III)asetat ve 0.31g Cu(II)asetat 30ml asetik asitte çözüldü. Asetik asit içerisinde çözülmüş 1g siklopenten (**187**) ve 1,77g meldrum asiti (**79**) 50°C'de ilave edildi. 3 saat sonra renk açıldı ve reaksiyon durduruldu. Asetik asit uçuruldu ve CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ile ekstraksiyonu yapıldı. CaCl<sub>2</sub> üzerinde kurutuldu. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra ürünler 40g silikajel ile (hekzan-etilasetat) (3:1) kolondan ayrıldı. Reaksiyon sonucu oluşan ürünler kolon kromatografisi ve kristallendirme ile ayrıldı. Reaksiyon sonucu %35 verimle (0.183 g) **209** ürünü kolon kromatografisi ve hekzan-etilasetat çözücüleri içerisinde yapılan kristallendirme sonucunda elde edildi.

#### **3.5. Oksobenzonorbornodienin meldrum asiti ile reaksiyonu**

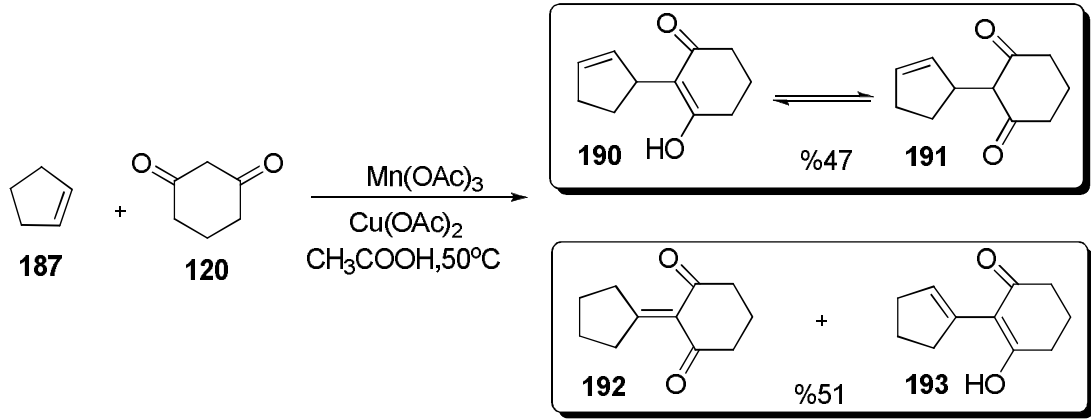
İki boyunlu balon içerisinde 2.76g Mn(III)asetat ve 0.18g Cu(II)asetat 30ml asetik asitte çözüldü. Asetik asit içerisinde çözülmüş 1g oksobenzonorbornadien (**220**) ve 1,1g meldrum asiti (**79**) 50°C'de ilave edildi. 2 saat sonra renk açıldı ve reaksiyon durduruldu. Asetik asit uçuruldu ve CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ile ekstraksiyonu yapıldı. CaCl<sub>2</sub> üzerinde kurutuldu.

Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra ürünler 40g silikajel ile (hekzan-etilasetat) (3:1) kolondan ayrıldı. Reaksiyon sonucu oluşan ürünler kolon kromatografisi ve kristallendirme ile ayrıldı. Reaksiyon sonucu %43 verimle (0.232 g)ββ (**221**) ürünü kolon kromatografisi ve hekzan-etilasetat çözücüleri içerisinde yapılan kristallendirme sonucunda elde edildi.

#### 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Bu bölümde siklopenten ve sikloheksenin 1,3-sikloheksadion ve meldrum asiti ile Mn(III)asetat ve Cu(II)asetat eşliğinde gerçekleşen reaksiyonu sonucu elde edilen ürünlerin oluşum mekanizması ve bu ürünlerin <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR ve kütle spektrum yorumları yapılarak spektroskopik veriler ile moleküllerin karakterizasyonları yapılmıştır.

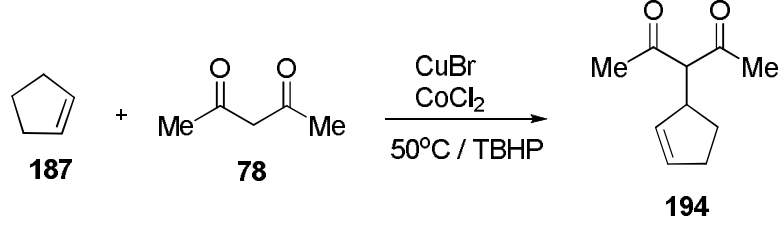
##### 4.1. Siklopentenin 1,3 sikloheksadion ile reaksiyonu



Şekil.4.1. Siklopentenin 1,3-sikloheksadion ile reaksiyonu

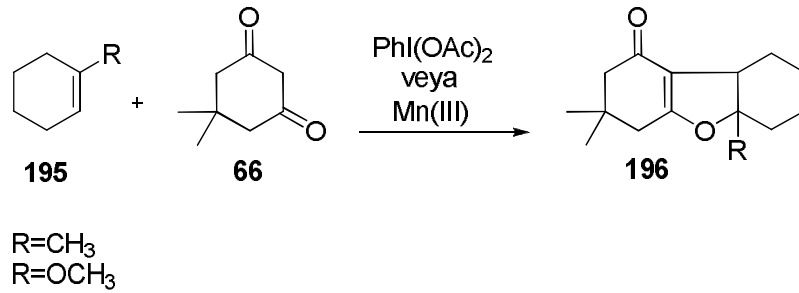
Mn(III)asetat-Cu(II)asetat'ın asetik asitteki çözeltisine yine asetik asit içerisinde çözülmüş olan siklopenten (187) ve 1,3-sikloheksadion (120) 50°C de ilave edildi. Reaksiyon 3 saat içerisinde tamamlandı. Ürün karışımından kolon kromatografisi ile iki fraksiyon ayrıldı. (%47 190-191 ve %51 192-193) izomer ürünleri elde edildi (Şekil.4.1). Kromatografik olarak ayrılamadı. Karışım halindeki fraksiyonların yapıları <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, kütle ve IR spektrumları yardımı ile analizleri yapılarak aydınlatıldı. Siklopentene 1,3-sikloheksadion katılma reaksiyonu sonucunda halkalaşmanın olmadığı yalnız katılmanın olduğu ve ikinci oksidasyonun gerçekleştiği ürünlerinin olduğu gözlenmektedir. Literatürde alkenler, 1,3-dikarbonil bileşikleri ile kolayca reaksiyona girmekte ve allilik oksidasyon

ürünlerinin oluştuğu rapor edilmiştir (Şekil.4.2). Bir siklik alken olan siklopentenin (**187**) asetilaseton (**78**) ile reaksiyona girdiğinde allilik oksidasyon ürününün **194** oluştuğu görülmüştür (Li, 2006).



Şekil.4.2. Siklopentenin asetilaseton ile reaksiyonu

Karade vd. yapmış oldukları çalışmada oksidatif dönüşümlerde hipervalent iyot bileşiği olan DIP(diasetoksi iyodo benzen) bileşiğini kullanmışlardır. DIP'yi 1,3-dikarbonil bileşikleriyle alkenlerin reaksiyonlarına uygulanmış ve basit bir alken olan 1-metil siklohekseni **195** ve 1,3-dikarbonil bileşiği olarak da dimedon **66** kullanarak, oksidatif katılma sonucunda dihidrofuran **196** türevlerinin oluştuğu gözlenmiştir (Şekil.4.3).

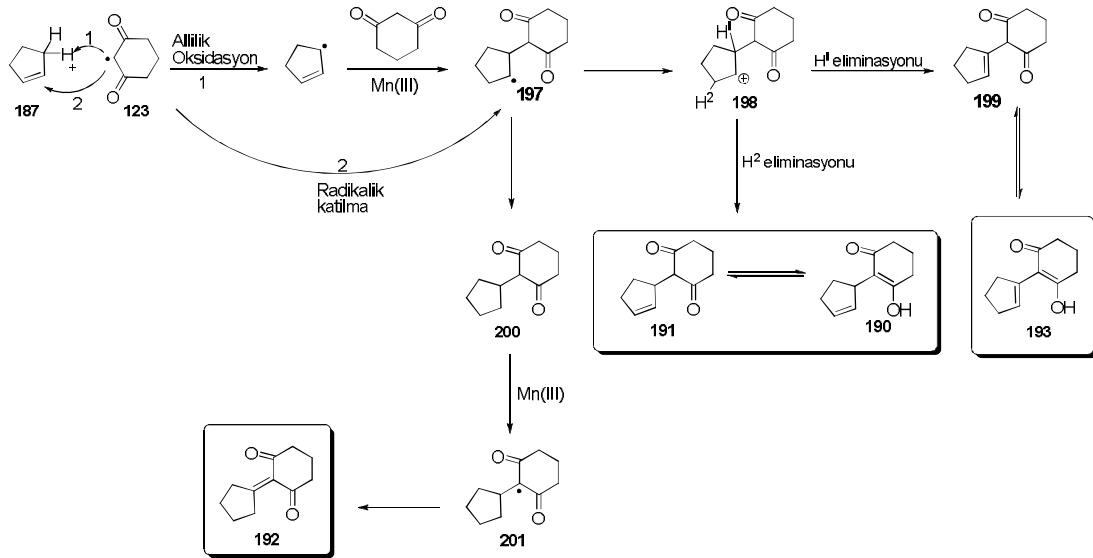


Şekil.4.3. Siklik alkenden dihidrofuran oluşum reaksiyonu

Reaksiyon enol eterler (R=OCH<sub>3</sub>) ve dimedon ile Mn<sub>3</sub>O(OAc) ortamında uygun koşullarda gerçekleştiği takdirde alkoksi 1,2-dihidrofuranlar yüksek verimle (%78-90) elde edilmektedir. Corey ve Ghosh yaptıkları çalışmada dimedon bileşiğinin, enol eterle Mn(III) ortamında gerçekleşen siklik katılma reaksiyonlarında dihidrofuran ürününün oluştuğunu göstermişlerdir. (Corey ve Ghosh, 1987) .

Benzer reaksiyon olmasına rağmen siklopentenin **187** 1,3-sikloheksadion ile reaksiyonunda halkalaşmanın gerçekleşmediği sadece katılmanın gerçekleştiği

ürünler (**190-191** ve **192-193**) elde edilmiştir. Siklopentenin, 1,3-sikloheksadion ile gerçekleşen reaksiyon mekanizmasında radikal **123**'ün siklopentene katılmasıyla, katılma ara ürünü **197** oluşabilir. Ara ürün **197**'nin Mn(III)asetat ile yükseltgenmesiyle karbokatyon **198** oluşabilir. Oluşan karbokatyon **198**'den H<sup>1</sup> eliminasyonu ile **199** nolu bileşik ve enol formu ise **193** nolu ürünü oluşturmaktadır. Aynı zamanda **197** nolu ara ürün, **198** nolu karbokatyona dönüşmeden direk **199** nolu ürüne dönüşerek reaksiyon ilerleyebilir. Diğer taraftan **197** ara ürünün H<sup>2</sup> eliminasyonu ile de **191** oluşabilir. **191** ile **190** denge halindedir. Ayrıca ara ürün **197** radikali sönebilir ve tekrar Mn(III)asetat oksidasyonu ile  $\beta$  konumunda radikal **201** oluşturabilir. Hidrojenin radikalik olarak kopmasıyla **192** ürün oluşabilir (Şekil.4.4) .

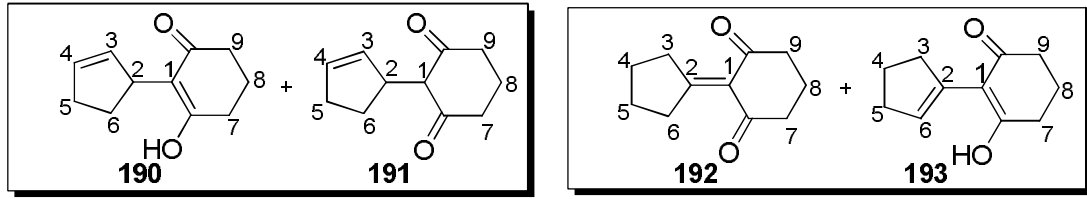


Şekil.4.4. **190, 191** ve **192, 193** bileşiklerinin oluşum mekanizması

Literatürde bisiklik alkenlerin 1,3-dikarbonil bileşikleri ile reaksiyonları gerçekleştirilmiş ve düzenlenme ürünlerinin oluştuğu gözlenmiştir. Şekil 2.25'de benzonorbadienin **110** 1,3-dikarbonil bileşiklerinden dimedon **66** ile gerçekleşen reaksiyonunda katılma ürünü dihidrofuran **111**, asetilaseton **78** ile reaksiyonu sonucunda ise dihidrofuran **112** ve asetillenme ürünü **113** oluşmaktadır. Ancak siklik alken olan siklopentenin **187**, 1,3-dikarbonil bileşikleri **123** ile gerçekleşen reaksiyonları sonucunda halkalaşmanın olmadığı sadece katılmanın gerçekleştiği ürünlerin oluştuğu görülmüştür. Reaksiyon sonuçlarındaki farklılık radikal **197**'nin

karbokatyona yükseltgenmesi oldukça zor olduğu için sikloheksan ünitesinde karbokasyon oluşmamakta ve dolayısıyla halkalaşmanın gerçekleşmediği ile açıklanabilir (Balcı, 2007).

#### 4.1.1. Siklopentenin (187) 1,3-sikloheksadion (120) ile reaksiyonunda elde edilen ürünlerin yapılarının spektroskopik olarak incelenmesi



Şekil.4.5. 190, 191 ve 192, 193' nolu bileşiklerin yapısı

Siklopentenin 1,3-sikloheksadion ile Mn(III)asetat ve Cu(II)asetat ile reaksiyonu sonucu izomer karışımı olarak iki fraksiyon elde edildi. Karışım halindeki fraksiyonun  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları analiz edildi.

**190** ve **191** nolu bileşikler kolon kromatografisi ile izole edilemedi ve dolayısıyla izomer karışımı olarak elde edildi. Karışımın NMR ve kütle spektrumları yardımıyla yapıları belirlenmiştir.

**190** yapısındaki  $\text{H}_3$ ,  $\text{H}_4$  protonu 6.00 ppm'de, **191** yapısında bulunan  $\text{H}_3$  ve  $\text{H}_4$  protonu ise 5.75 ppm'de geniş singlet olarak rezonans olmaktadır. **190** nolu bileşikte bulunan  $\text{H}_2$  protonu 5.14 ppm'de dublet olarak ( $J= 4$  Hz), **191** nolu bileşikte bulunan  $\text{H}_2$  protonu ise çift bağın etkisiyle aşağı alana kayarak 3.70 ppm'de dublet olarak rezonans olmaktadır ( $J= 8$  Hz) . Aynı şekilde **191** yapısında bulunan  $\text{H}_1$  protonu da iki karbonil grubunun etkisi ile 3.51 ppm'de dublet ( $J= 8$  Hz) olarak rezonans olurken, **190** molekülündeki  $\text{H}_5$  protonu ile **191** molekülünde bulunan  $\text{H}_5$ ,  $\text{H}_7$ ,  $\text{H}_9$  protonları çift bağa ve karbonile komşu olduğundan 2.69-2.33 ppm arasında multipler olarak rezonans olmaktadır.  $\delta$ 1.22-2.25 ppm'de bulunan sinyaller **190** yapısındaki  $\text{H}_6$ ,  $\text{H}_8$  ve  $\text{H}_7$  ile **191** yapısındaki  $\text{H}_6$  ve  $\text{H}_8$  protonları  $\text{CH}_2$  protonlarına komşudur ve multipler olarak rezonans olmaktadır.

**2-(siklopent-2-enil)-3-hidroksisikloheks-2-enon ve 2-(siklopent-2-en-1-il) sikloheksan-1,3-dion'un karışımı (190 ve 191) :**

**<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :** 5.25 (d, J=4 Hz, H<sub>2</sub> 1H), 3.69 (d, J=8 Hz, H<sub>2</sub> 1H), 3.5 (d, J=8 Hz, H<sub>1</sub> 1H), 2.33-2.69 (m, H<sub>5</sub>, H<sub>5</sub>, H<sub>7</sub>, H<sub>9</sub> 2H), 1.22-2.25 (m, H<sub>6</sub>, H<sub>7</sub>, H<sub>8</sub>, H<sub>6</sub>, H<sub>8</sub> 2H).

**<sup>13</sup>C NMR(100MHz CDCl<sub>3</sub>):** 195.42, 177.98, 175.90, 137.56, 127.55, 117.02, 115.96, 95.37, 91.68, 43.54, 40.45, 38.36, 36.61, 36.56, 34.97, 31.72, 23.96, 23.80, 23.05, 21.75, 21.58.

**MS (70 eV) m/z :** 178 (M<sup>+</sup>, 73), 163 (M<sup>+</sup>, 13), 150 (M<sup>+</sup>, 100), 137 (M<sup>+</sup>, 24), 122 (M<sup>+</sup>, 56), 107 (M<sup>+</sup>, 32), 79 (M<sup>+</sup>, 33).

**192** ve **193** nolu bileşikler izole edilemedi ve dolayısıyla izomer olarak elde edildi. İzomer karışımının yapısı NMR spektroskopisi ile belirlendi. **193** bileşiğindeki H<sub>6</sub> protonları 5.6 ppm'de geniş singlet olarak rezonans olmuştur. **192** yapısındaki H<sub>7</sub> ve H<sub>9</sub> metilen protonları ile **193** molekülünde bulunan H<sub>9</sub> protonu δ3.16-3.21 ppm'de kvartet olarak rezonans olmuşturlardır. **193** bileşiğindeki H<sub>3</sub> ve H<sub>5</sub> protonları δ2.79-2.85 ppm'de multipler olarak rezonans olmuştur. **192** yapısındaki H<sub>3</sub> protonu (J<sub>34</sub>=4 Hz, J<sub>35</sub>=8 Hz) ve H<sub>6</sub> protonu (J<sub>65</sub>=4 Hz, J<sub>64</sub>=8 Hz) 2.55 ppm'de dubletin dubleti olarak, **193** yapısında bulunan H<sub>4</sub> protonu (J<sub>45</sub>=4 Hz, J<sub>43</sub>=8 Hz) ve H<sub>7</sub> protonu (J<sub>78</sub>=4 Hz, J<sub>79</sub>=8 Hz) 2.50 ppm'de yine dubletin dubleti olarak rezonans olmuştur. **192** ve **193**'deki H<sub>8</sub> protonları 1.72 ppm'de ve son olarak da **192** bileşiğindeki H<sub>4</sub> ve H<sub>5</sub> protonları δ1.00-1.34 ppm'de multipler olarak rezonans olmaktadır.

**2-siklopentilidensikloheksan-1,3-dion ve 2-siklopentil-3-hidroksisikloheks-2-enon' un karışımı (192 ve 193):**

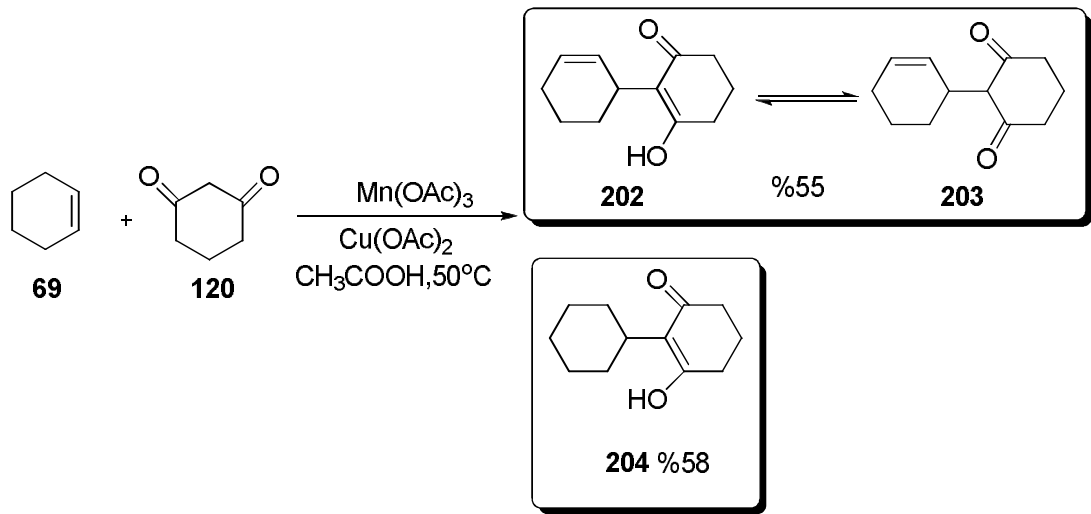
**<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :** 5.6 (s, H<sub>6</sub> 1H), 3.16-3.21 (k, H<sub>7</sub>, H<sub>9</sub>, H<sub>9</sub> 2H), 2.79-2.85 (m, H<sub>3</sub>, H<sub>5</sub> 2H), 2.55 (dd, J<sub>34</sub>=4 Hz, J<sub>35</sub>=8 Hz, H<sub>3</sub> 2H), 2.55 (dd, J<sub>65</sub>=4 Hz, J<sub>64</sub>=8 Hz, H<sub>7</sub> 2H), 2.50 (dd, J<sub>45</sub>=4 Hz, J<sub>43</sub>=8 Hz, H<sub>4</sub> 2H), 2.50 (dd, J<sub>78</sub>=4 Hz, J<sub>79</sub>=8 Hz, H<sub>7</sub> 2H), 1.72 (m, H<sub>8</sub>, H<sub>8</sub> 2H), 1.00-1.34 (m, H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub> 2H).



$^{13}\text{C}$  NMR(100MHz  $\text{CDCl}_3$ ): 209.60, 194.81, 170.73, 141.72, 127.25, 116.33, 111.34, 91.57, 71.84, 62.74, 40.71, 37.29, 34.48, 32.05, 31.86, 31.34, 30.68, 27.77, 26.58, 23.95, 19.98, 16.81.

MS (70 eV) m/z : 178 ( $\text{M}^+$ , 100), 150 ( $\text{M}^+$ , 52), 122 ( $\text{M}^+$ , 62), 107 ( $\text{M}^+$ , 38), 79 ( $\text{M}^+$ , 44).

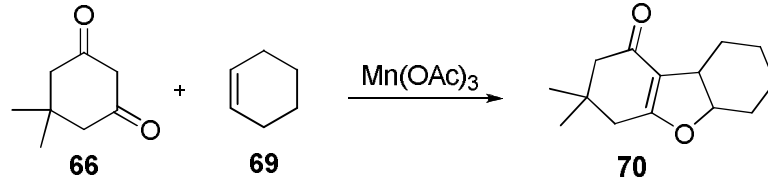
#### 4.2. Siklohekzenin 1,3-sikloheksadion ile reaksiyonu



Şekil.4.6. Siklohekzenin 1,3-sikloheksadion eşliğinde reaksiyonu

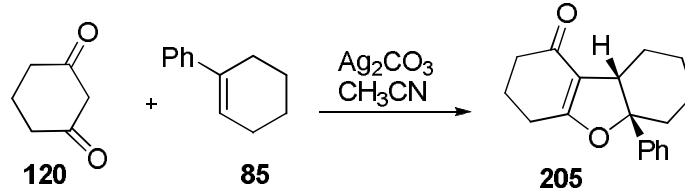
$\text{Mn}(\text{III})$ asetat- $\text{Cu}(\text{II})$ asetat'ın asetik asitteki çözeltisine yine asetik asit içerisinde çözülmüş olan siklohekzen (69) ve 1,3-sikloheksadion  $50^\circ\text{C}$  de ilave edildi. Reaksiyon 3 saat içerisinde tamamlandı. Ürün karışımı kolon kromatografisi ile ayrıldı. %55 verimle 202 ve 203 izomer ürünleri elde edilirken, kristallendirme ile %58 verimle 204 elde edildi (Şekil.4.6). Ürünlerin yapıları  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR teknikleri, kütle, IR spektrum analizleri yapılarak aydınlatıldı.

Heiba ve Dessau  $\text{Mn}(\text{OAc})_3$  ile ilk serbest radikal halkalaşma reaksiyonlarını gerçekleştirmişlerdir. Ayrıca 1,3-dikarbonil bileşiklerin  $\text{Mn}(\text{OAc})_3$  eşliğinde alkenlerle halkalaşması bu konuda yapılan diğer bir çalışmadır. Şekil.4.7'de dimedon 66 ve siklohekzenin 69  $\text{Mn}(\text{OAc})_3$  ortamında halkalaşması neticesinde dihidrofuran ürünü 70 oluşmaktadır (Nair, 1991 ve Yılmaz, 2011).



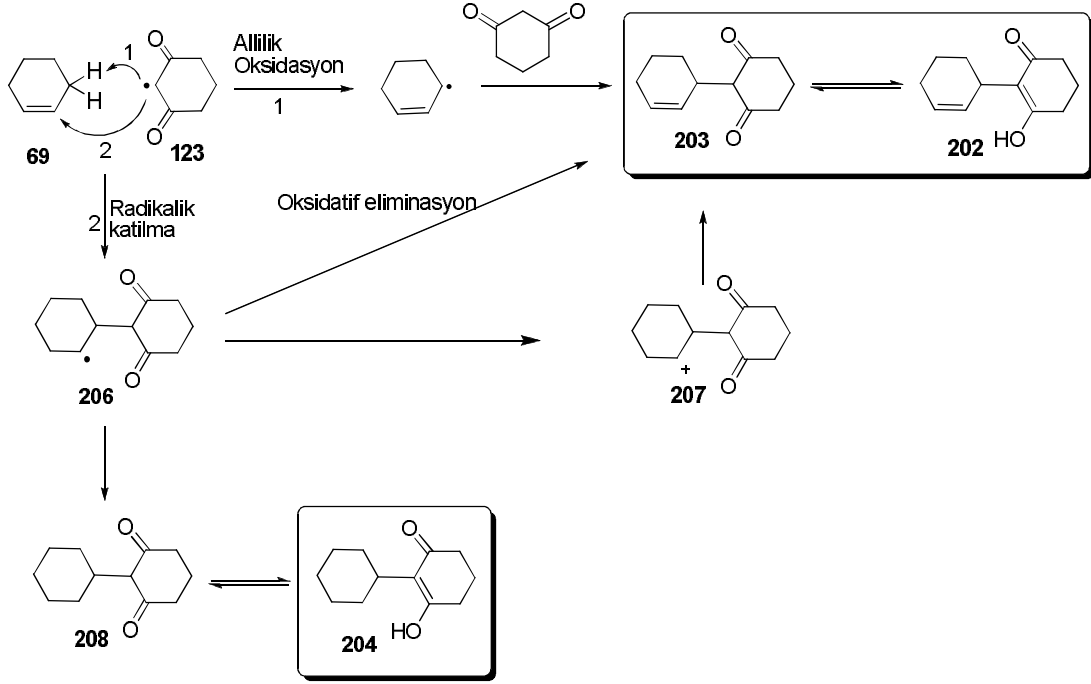
Şekil.4.7. Dimedon ve siklohekzenin  $Mn(OAc)_3$  eşliğinde reaksiyonu

Dihidrofuranların oluşmasında yapılan diğer bir çalışmada Hong vd. tarafından gerçekleştirilmiştir. Siklik alkene **85**, 1,3-sikloheksadion **120**'nin  $Ag_2CO_3$  ve  $CH_3CN$  ortamında ilavesiyle dihidrofuran ürünü **205** oluşmaktadır (Şekil.4.8) .



Şekil.4.8. Siklik alkene 1,3-sikloheksadionun katılma reaksiyonu

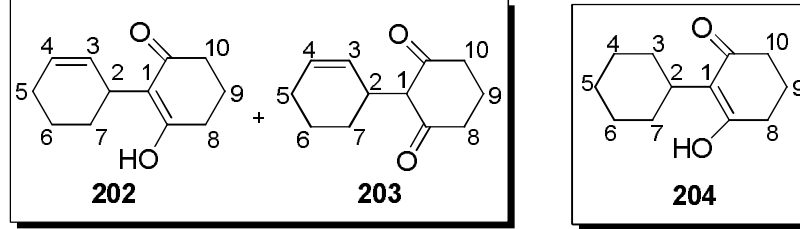
Siklohekzenin, 1,3-sikloheksadion ile gerçekleşen reaksiyon mekanizmasında radikal **123**'ün siklohekzene katılmasıyla, katılma ara ürünü **206** oluşabilir. Ara ürün **206**'in  $Mn(III)$ asetat ile yükseltgenmesiyle karbokatyon **207** oluşabilir. Oluşan karbokatyon **207**'den  $H^1$  eliminasyonu ile **203** oluşabilir. **203**'ün enol formu ise **202** nolu ürünü oluşturmaktadır. Ayrıca **206** nolu ara ürünün oksidatif eliminasyonu ile de **203** nolu ürün oluşabilmektedir. Diğer taraftan ara ürün **206** radikali sönebilir ve tekrar  $Mn(III)$ asetat ilavesiyle **208** nolu ürün oluşabilir. **204** ise **208**'in enol formudur (Şekil.4.9).



Şekil.4.9. 202, 203 ve 204' nolu bileşiklerin oluşum reaksiyonu

Yapılmış olan çalışmaların ışığında siklik alkenlere 1,3-dikarbonil bileşiklerin katılmasıyla halkalı ürünler oluşurken, siklohekzen ve 1,3-sikloheksadionun  $Mn(OAc)_3$  eşliğinde reaksiyonu sonucunda allilik oksidasyon ürünlerinin oluştuğu görülmektedir. Sekonder radikalın karbokatyona yükseltgenmesinin zor olmasından dolayı halkalaşma ürünü yerine allilik katılma ürünü **194** oluşabilmektedir (Şekil.4.2.). Literatürde yapılan çalışmalara göre halkalı grup oluşumun sebebi, halkalaşmaya elverişli olan süstitüe diketon **66** veya siklik alkenler **195** kullanılması olabilir (Şekil.4.3).

#### 4.2.1. Siklohekzenin (69) 1,3-sikloheksadion (120) ile reaksiyonunda elde edilen ürünlerin yapılarının spektroskopik olarak incelenmesi



Şekil.4.10. **202**, **203** ve **204**' nolu bileşiklerin yapısı

Bileşikler izole edilemedi ve dolayısıyla izomer olarak elde edildi. Ürün karışımının yapısı NMR spektroskopisi ile belirlendi. İlk olarak **203** yapısında bulunan H<sub>3</sub> protonu 6.16 ppm'de multiyet olarak rezonans olmaktadır. **202** molekülünde bulunan H<sub>3</sub> protonunun, H<sub>4</sub> protonu ile visinal etkileşmesiyle ve H<sub>4</sub> protonun da, H<sub>3</sub> protonu ile visinal etkileşmesi sonucunda dubletin dubleti olarak 5.89 ppm'de rezonans olmaktadır ( $J_{34}=8$  Hz,  $J_{32}=12$  Hz). **203** nolu yapıdaki H<sub>4</sub> protonu da 5.89 ppm'de dubletin dubleti olarak rezonans olmuştur ( $J_{43}=8$  Hz,  $J_{45}=12$  Hz). **203** yapısındaki H<sub>1</sub> protonu 4.83 ppm'de dubletin dubleti olarak rezonans olmaktadır ( $J_{12}=4$  Hz,  $J_{13}=8$  Hz). **202** yapısındaki H<sub>10</sub> protonu 4.61-4.56 ppm'de multiyet olarak rezonans olmuştur. **202** nolu molekülde bulunan H<sub>2</sub> protonu ise dubletin dubleti olarak 3.12 ppm'de rezonans olmaktadır ( $J_{27}=4$  Hz,  $J_{23}=12$  Hz). **203** yapısındaki H<sub>10</sub> ( $J_{109}=8$  Hz), H<sub>8</sub> ( $J_{89}=8$  Hz) ve H<sub>2</sub> ( $J_{21}=8$  Hz) protonları 2.94 ppm'de dublet olarak rezonans olmaktadır.  $\delta$ 1.12-2.42 ppm arasındaki sinyaller ise **202** bileşiğindeki H<sub>5</sub>, H<sub>6</sub>, H<sub>7</sub>, H<sub>8</sub> ve H<sub>9</sub> ile **203** nolu molekülünde bulunan H<sub>5</sub>, H<sub>6</sub>, H<sub>7</sub> ve H<sub>9</sub> protonlarına aittir ve multiyet olarak rezonans olmuşlardır.

#### 2-(sikloheks-2-enil)-3-hidroksisikloheks-2-enon ve [1,1'-bi(sikloheksan)]-2'-en-2,6-dion'un karışımı (**202** ve **203**):

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 6.16 (m, H<sub>3</sub> 1H), 5.89 (dd,  $J_{34}=4$  Hz,  $J_{32}=12$  Hz), 5.89 (dd,  $J_{43}=8$  Hz,  $J_{45}=12$  Hz), 4.83 (dd,  $J_{12}=4$  Hz,  $J_{13}=8$  Hz, H<sub>1</sub> 1H), 4.56-4.61 (m, H<sub>10</sub> 2H), 3.12 (dd,  $J_{23}=4$  Hz,  $J_{27}=12$  Hz, H<sub>2</sub> 1H), 2.94 (d,  $J_{109}=8$  Hz,  $J_{89}=8$  Hz, H<sub>10</sub>, H<sub>8</sub>

2H), 2.94 (d,  $J_{21}=8$  Hz,  $H_2$  1H), 1.12-2.42 (m,  $H_5, H_6, H_7, H_8, H_9$  2H), 1.12-2.42 (m,  $H_5, H_6, H_7, H_9$  2H).

$^{13}\text{C}$  NMR(100MHz  $\text{CDCl}_3$ ): 195.59, 177.66, 177.29, 135.10, 123.02, 119.60, 117.92, 85.02, 80.84, 37.17, 37.13, 36.73, 36.70, 26.45, 26.19, 24.51, 24.13, 24.04, 22.79, 21.81, 21.76, 20.45, 19.07.

MS (70 eV) m/z : 189 ( $M^+$ , 100), 171 ( $M^+$ , 8.6), 161 ( $M^+$ , 7.5), 143 ( $M^+$ , 17), 128 ( $M^+$ , 14), 112 ( $M^+$ , 31), 91 ( $M^+$ , 26), 79 ( $M^+$ , 17).

204 nolu bileşikteki  $H_{10}$  protonu 2.76 ppm'de dubletin dubleti olarak ( $J_{109}=8$  Hz,  $J_{108}=4$  Hz) ,  $H_2$  protonu 2.57 ppm'de multipler olarak rezonans olmaktadır.  $H_8$  protonu 2.48 ppm'de dublet olarak ( $J=4$  Hz) ,  $H_3, H_4, H_5, H_6, H_7, H_9$  protonları  $\delta$ 1.2-2.3 ppm'de multipler olarak rezonans olmuştur.

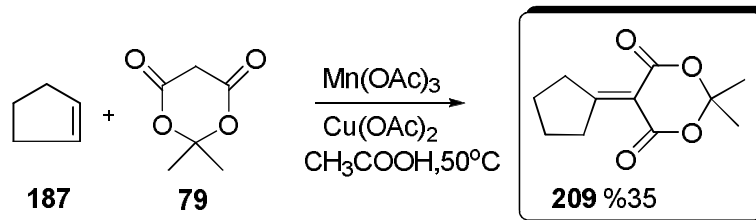
#### 6-hidroksi-[1,1'-bi(sikloheksan)]-6-en-2-one (204):

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 2.76 (dd,  $J_{109}=8$  Hz,  $J_{108}=4$  Hz,  $H_{10}$  2H), 2.57 (m,  $H_2$  1H), 2.48 (d,  $J=4$  Hz,  $H_8$  2H), 2.39 (m,  $H_3, H_4, H_5, H_6, H_7, H_9$  2H).

$^{13}\text{C}$  NMR(100MHz  $\text{CDCl}_3$ ): 195.49, 165.49, 150.86, 120.38, 115.30, 38.08, 23.52, 22.81, 22.63, 22.61, 21.47, 14.18.

MS (70 eV) m/z : 190 ( $M^+$ , 73), 175 ( $M^+$ , 6.5), 162 ( $M^+$ , 100), 134 ( $M^+$ , 54), 106 ( $M^+$ , 19), 91 ( $M^+$ , 29)

#### 4.3. Siklopentenin meldrum asiti ile reaksiyonu

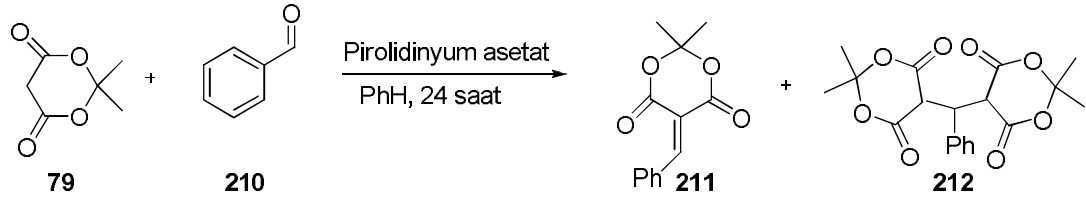


Şekil.4.11. Siklopentenin meldrum asiti ile reaksiyonu

Mn(III)asetat-Cu(II)asetat'ın asetik asitteki çözeltisine yine asetik asit içerisinde çözülmüş olan siklopenten **187** ve meldrum asiti **79** 50°C de ilave edildi. Reaksiyon 3 saat içerisinde tamamlandı. Ürün karışımı kolon kromatografisi ve kristallendirme ile ayrıldı. Ürünlerin yapıları <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, kütle analizleri yapılarak aydınlatıldı.

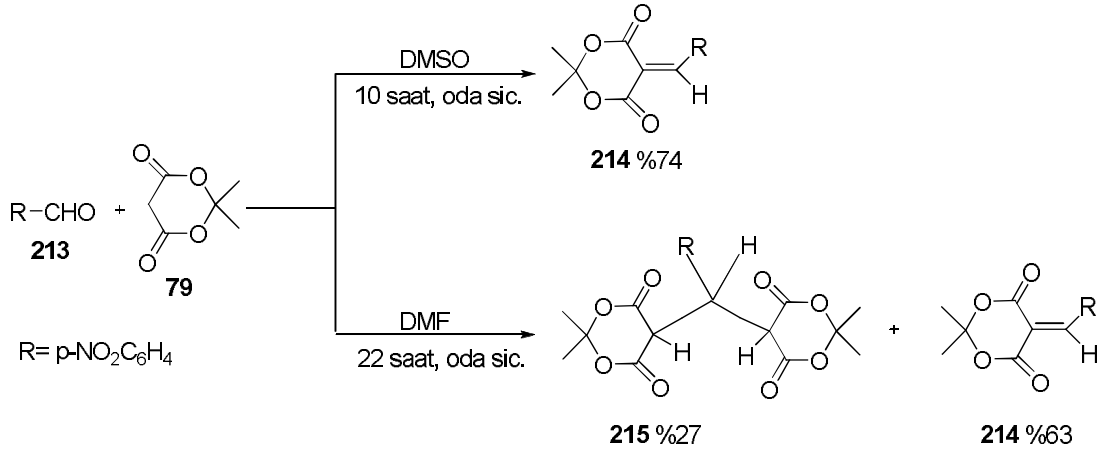
Siklopentene meldrum asitinin katıldığı reaksiyon sonucunda **209** kondenzasyon ürünü oluştuğu gözlemlendi (Şekil.4.11).

Meldrum asitinin aromatik aldehytler ile kondenzasyon reaksiyonu verdiği daha önceden bilinmektedir (Bigi vd., 2001). Şekil.4.12'de meldrum asiti **79** ve aldehytin **210** pirolidinyum asetat eşliğinde reaksiyonu gerçekleştirilmiş ve %97 verimle kondenzasyon ürünü **211** elde edilmiştir (Dumas, 2009).



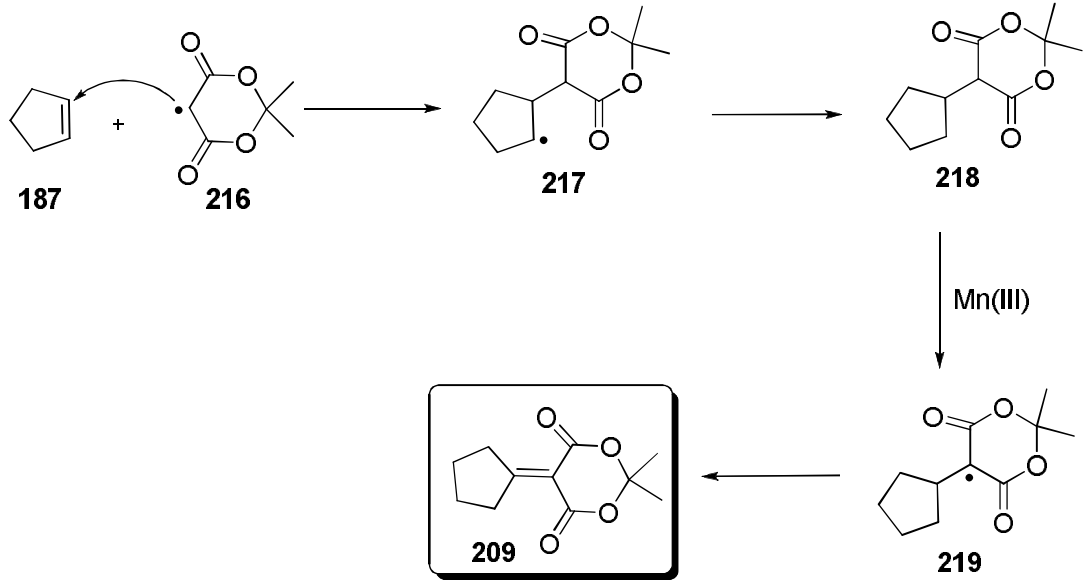
Şekil.4.12. Aldehyt ve meldrum asitinin pirolidinyum asetat eşliğinde reaksiyonu

Yapılan diğer bir çalışmada ise benzaldehit **213** ve meldrum asitinin **79** DMSO'lu (dimetilsülfoksit) veya DMF'li (dimetilformamit) ortamlarda gerçekleştirilen kondenzasyonlarında, doymamış ve bis ürünlerinden oluşan ikili ürün karışımlarının meydana geldiği görülmektedir (Şekil.4.13). *p*-Nitrobenzaldehyt kullanıldığında, DMSO'lu ortamda sadece eliminasyon ürünününün **214**, DMF'li ortamda ise ürün karışımının **215** ve **214** oluştuğu gözlenmektedir (Hedge vd., 1960)



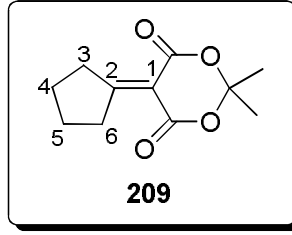
Şekil.4.13. Benzaldehit ve meldrum asitinin DMSO ve DMF ortamında reaksiyonu

Meldrum asitinin siklopenten ile olan reaksiyonunda ise meldrum asitinin exo atağı sonucu oluşan radikal **217** ara ürünü sönebilir ve tekrar Mn(III)asetat ile  $\beta$  konumunda radikal **219** oluşturabilir. Hidrojenin radikalik olarak kopmasıyla da izole edilebilen **209** nolu kondenzasyon ürünü elde edilebilir (Şekil.4.14).



Şekil.4.14. **209**' nolu bileşiğin oluşum mekanizması

#### 4.3.1. Siklopentenin(187) meldrum asiti (79) ile reaksiyonunda elde edilen ürünlerin yapılarının spektroskopik olarak incelenmesi



Şekil.4.15. 209'nolu bileşiğin yapısı

H<sub>3</sub> ve H<sub>6</sub> protonları 3.2 ppm'de, H<sub>4</sub> ve H<sub>5</sub> metilen protonları δ1.75-1.86 ppm'de multipler olarak rezonans olmaktadır. Meldrum asitine bağlı metil protonları 1.6 ppm'de singlet olarak rezonans olmuştur.

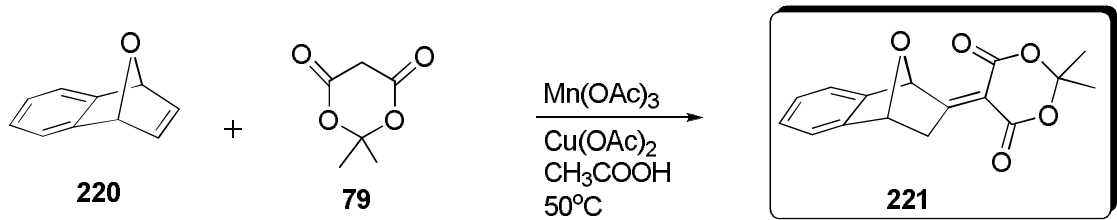
#### 5-siklopentilden-2,2-dimetil-1,3-dioksan-4,6-dion (209):

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 3.2 (m, H<sub>3</sub>, H<sub>6</sub> 2H), 1.8 (m, H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub> 2H), 1.6(s, meldrum asiti grubundaki metil protonları, 6H).

<sup>13</sup>C NMR(100MHz, CDCl<sub>3</sub>): 193.86, 161.53, 111.04, 103.58, 39.07, 27.27, 25.19

MS (70 eV) m/z : 218 (M<sup>+</sup>, 11), 190 (M<sup>+</sup>,29), 174 (M<sup>+</sup>, 15), 159 (M<sup>+</sup>, 7.5), 145 (M<sup>+</sup>, 71), 131 (M<sup>+</sup>,13), 117 (M<sup>+</sup>, 21.5), 104 (M<sup>+</sup>, 5), 91 (M<sup>+</sup>, 19), 67 (M<sup>+</sup>, 100).

#### 4.4. Oksobenzonorbornadienin (220) meldrum asiti ile reaksiyonu

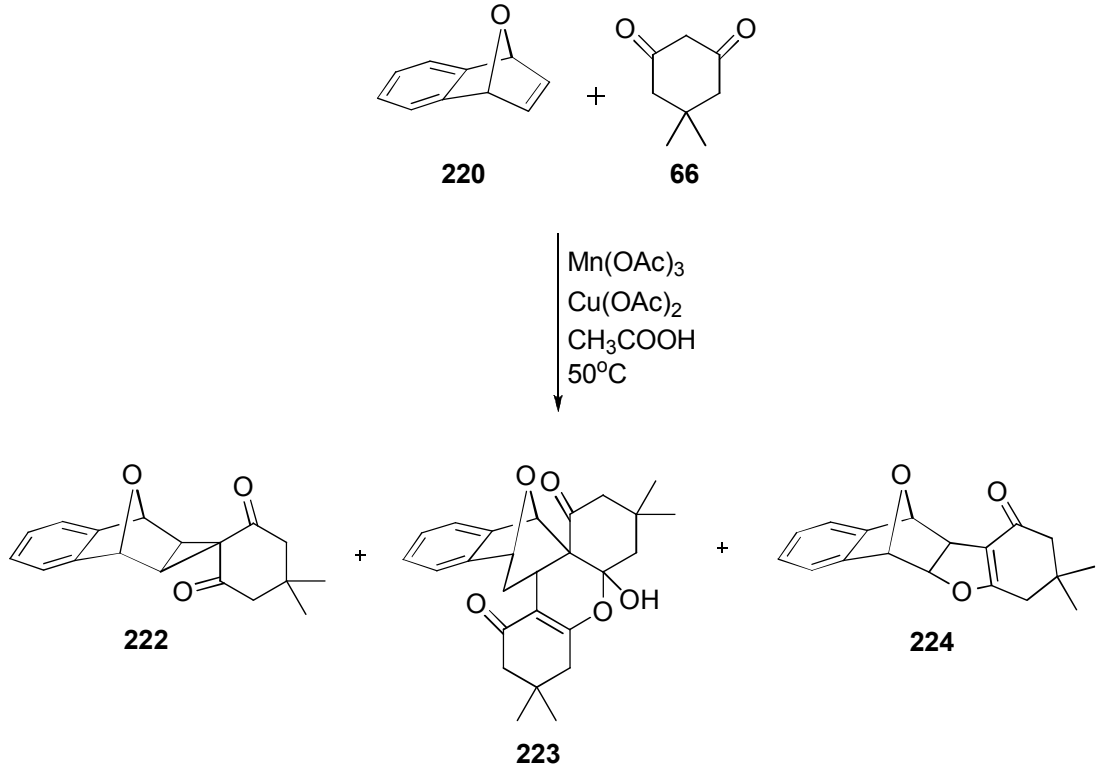


Şekil. 4.16. Bisiklik alken ile meldrum asit reaksiyonu



Mn(III)asetat-Cu(II)asetat'ın asetik asitteki çözeltisine yine asetik asit içerisinde çözülmüş olan oksobenzonorbornadien **220** ve meldrum asiti **79** 50°C de ilave edildi. Reaksiyon 2 saat içerisinde tamamlandı. Ürün karışımı kolon kromatografisi ve kristallendirme ile ayrıldı. %43 verim ile **221** ürünü elde edildi. Ürünün yapısı <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR analizleri yapılarak aydınlatıldı.

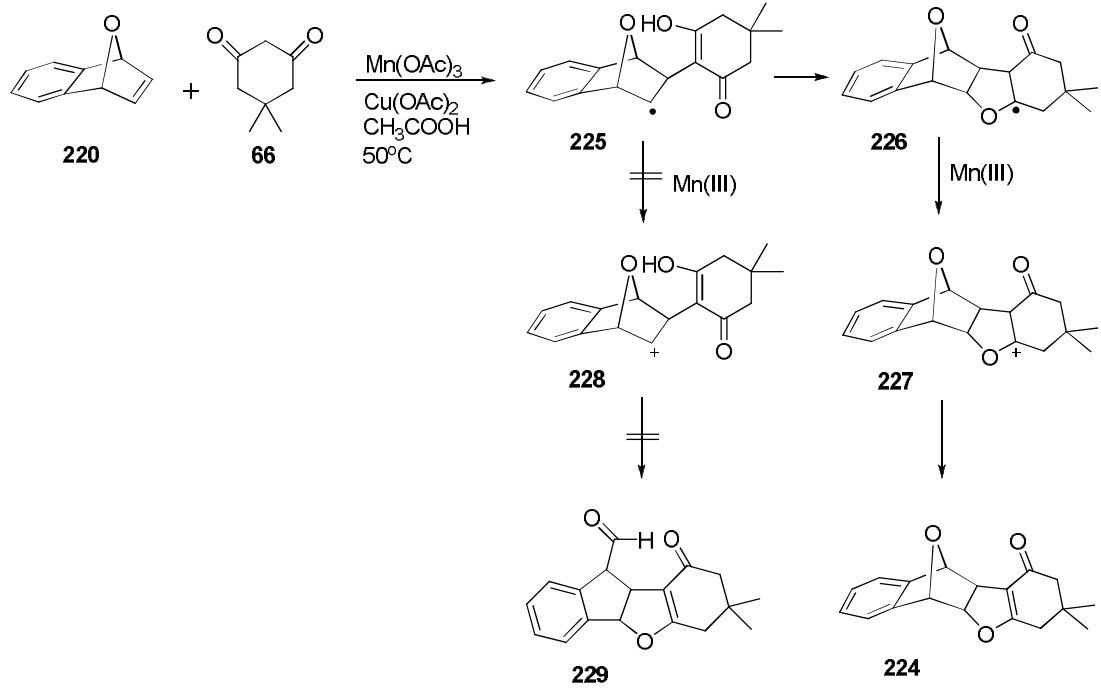
Oksobenzonorbornadienin **220** dimedon **66** ile reaksiyonu neticesinde normal katılma ürünü **224**, sürpriz bir şekilde siklopropanasyon ürünü **222** ve [3, 2, 1] sistemi içeren dimer katılma ürününün **223** oluştuğu gözlenmiştir (Şekil. 4.17).



Şekil. 4.17. Oksobenzonorbornadienin dimedon ile reaksiyonu

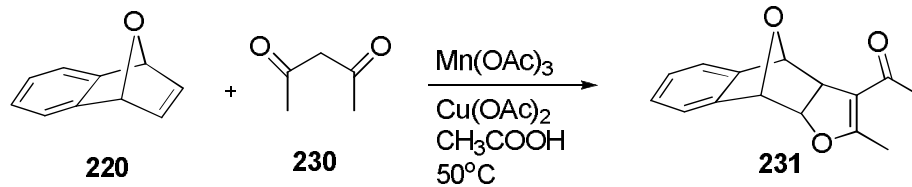
Reaksiyon mekanizmasında **224**'ün oluşmasında dimedonun, oksobenzonorbornadiene **220** ekzo yönünden atak yapması sonucu exo dimedon katılma radikali **225** oluşur. Ara ürün **225**, radikalik halka kapanmasıyla **226** radikalini ardından ikinci Mn(III) ile yükseltgenerek **227**'yi oluşturabilir. Daha sonra hidrojen eliminasyonuyla **224**'ün oluşması beklenebilir. Eğer **225** radikali yükseltgenseydi, **228** oluşurdu ve **228**'in de düzenlenmesiyle **229**'un oluşması

gerekirdi. Reaksiyon sonucunda **229** veya benzeri ürünlerle karşılaşılması, mekanizmanın radikalik ürünler üzerinden yürüdüğünü göstermektedir (Şekil. 4.18).



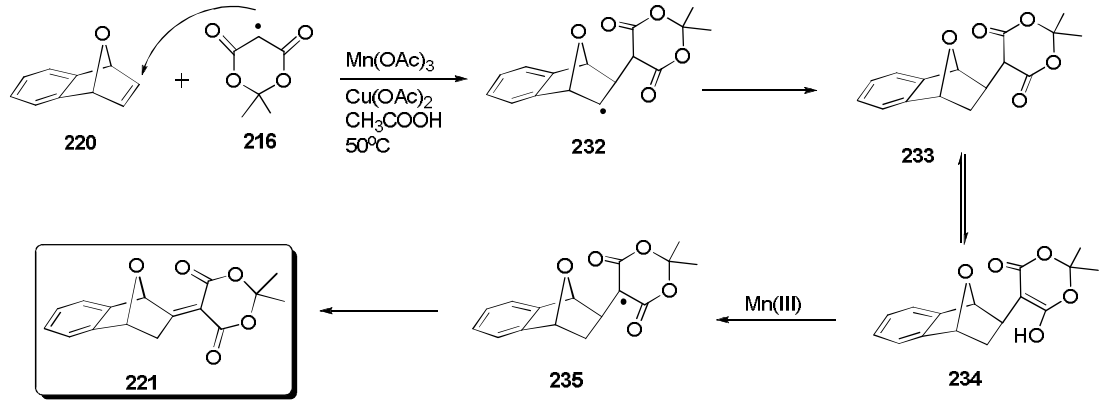
Şekil. 4.18. Oksobenzonorbornadien ile dimedonun reaksiyon mekanizması

Yapılan diğer bir çalışmada ise oksobenzonorbornadiene **220** asetilaseton **230** katılmasında sadece normal katılma ürünü dihidrofuran **231**'in oluşması ve siklopropanasyon, dimer katılma ve asetillenme ürünlerinin oluşmaması ilginçtir. Asetilasetonun enol tautomer oranı, dimedon'dan daha az olduğu için asetilasetonun oksobenzonorbornadiene katılması sonucu, dimedon katılmasında bahsedilen köprü oksijeni ile enol arasında hidrojen bağı oluşmadığından, siklopropanasyon için gerekli konformasyonun oluşmasını engellemektedir (Şekil. 4.19).



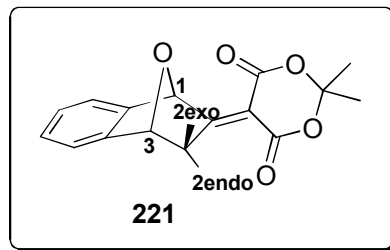
Şekil. 4.19. Oksobenzonorbornadienin asetilaseton ile reaksiyonu

Gerçekleştirdiğimiz reaksiyon mekanizmasını incelendiğinde kondenzasyon ürününün oluştuğu görülmektedir ki bu durumda reaksiyonun radikal üzerinden yürümediğini göstermektedir. Oysa ki literatürde benzer reaksiyon gerçekleştirilmiş ve sonucunda siklopropanasyon ürünü, dimer katılma ürünü ve normal katılma ürünü olan dihidrofuranın oluştuğu belirtilmişti (Şekil. 4.18). Eğer **232** nolu radikal karbokatyona yükseltgenebilseydi halkalaşma ürünü oluşabilirdi ve reaksiyonun radikal üzerinden yürüdüğü söylenebilirdi Ancak sekonder radikal yükseltgenemediği için izole edilebilen **221** nolu kondenzasyon ürünü oluşmaktadır (Şekil. 4.20).



Şekil. 4.20. **221**'nolu ürünün oluşum mekanizması

#### 4.4.1. Oksobenzonorbordadienin (**220**) meldrum asiti (**79**) ile reaksiyonunda elde edilen ürünlerin yapılarının spektroskopik olarak incelenmesi



Şekil. 4.21. **221**'nolu bileşiğin yapısı

Aromatik halka protonları 7.18- 7.56 ppm arasında aromatik sinyaller multipllet olarak rezonans olmuştur. H<sub>1</sub> protonunun oksijen atomuna hemde çift bağ karbonuna komşu olması, bulunduğu karbon atomu çevresinde elektron yoğunluğunu azaltır (Balcı, 2004). Bu nedenle H<sub>1</sub> protonu daha aşağı alana kaymakta ve 6.6 ppm'de köprü protonu singlet olarak rezonans olmuştur. 5.6 ppm'deki sinyal H<sub>3</sub> protonuna aittir. H<sub>3</sub> protonu H<sub>2</sub> exo ile etkileşerek dublet olarak rezonans olmaktadır ( $J_{32\text{exo}}=4.4$  Hz) . Metilenik protonlarını incelediğimizde H<sub>2</sub> exo ve H<sub>2</sub> endo protonları AB sistemi olarak rezonans olmaktadır. H<sub>2</sub> exo protonu 3.21 ppm'de H<sub>2</sub> endo protonu ile geminal etkileşerek dublete yarılmaktadır ( $J_{2\text{exo}2\text{endo}}=4.4$  Hz) . H<sub>2</sub> endo protonunda 3.04 ppm'de H<sub>2</sub> exo protonları ile geminal etkileşerek dublete yarılmaktadır ( $J_{2\text{endo}2\text{exo}}=18.8$  Hz) . Meldrum asitinde bulunan metil protonları komşu karbonil grubunun etkisi ile 1.69 ve 1.75 ppm'de ayrı ayrı singlet olarak rezonans olmaktadır.

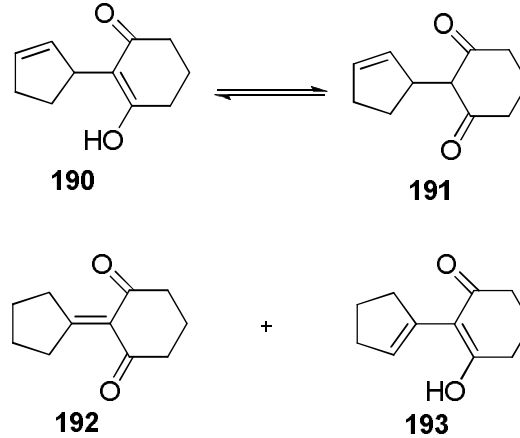
**5-[(1S,4R)-3,4-dihidro-1,4-epoksinaftalen-2(1H)-ilden]-2,2-dimetil-1,3 dioksan-4,6-dion (221):**

**<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :** 7.18-7.56 (m, aromatik, 4H ), 6.6 (s, H<sub>1</sub> 1H), 5.6 (d,  $J=4.4$  Hz, H<sub>3</sub> 1H), 3.21 (d, AB sisteminin A kısmı  $J_{2\text{exo}2\text{endo}}=4.4$  Hz, H<sub>2\text{exo}}</sub>, 2H), 3.04 (d, AB sisteminin B kısmı  $J_{2\text{endo}2\text{exo}}=18.8$  Hz, H<sub>2\text{endo}}</sub>, 2H), 1.75-1.65 (s, meldrum asiti grubundaki metil protonları, 6H).

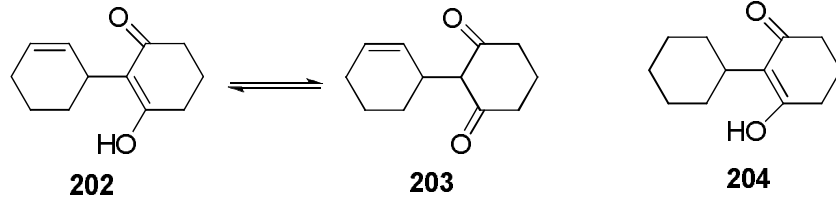
**<sup>13</sup>C NMR(100MHz CDCl<sub>3</sub>):** 179.64, 160.37, 160.25, 145.83, 139.02, 130.98, 128.31, 127.70, 122.32, 119.64, 110.65, 104.34, 96.06, 92.46, 82.62, 40.93, 29.61, 27.63, 27.45.

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

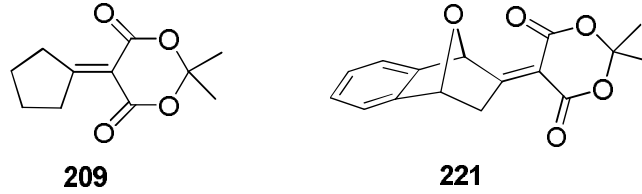
Bu araştırmada siklik yapıya sahip siklohekzen ve siklopentenin 1,3-dikarbonil bileşiklerden olan 1,3-sikloheksadion (**120**) ve meldrum asiti (**79**) ile Mn(III)asetat/Cu(II)asetat eşliğindeki reaksiyonu yapıldı ve farklı katılma ürünleri elde edildi. Siklopentenin, 1,3-sikloheksadion ile reaksiyonu sonucunda, radikalın yükseltgenmesiyle oluşan karbokatyon Hidrojen eliminasyonuna uğramakta, neticesinde **190** ve **191** nolu katılma ürünleri oluşmaktadır. **190** ve **191** nolu ürünler denge halindedir. Katılma allilik oksidasyonlarda başlayabilir, normal 1,3-dikarbonil bileşiğinin katılması ile de gerçekleşebilir. Ayrıca radikalın karbokatyona yükseltgenmeyerek sönmesi ve Mn(III)asetat eşliğinde reaksiyonu sonucunda 1,3-dikarbonil bileşiğinin alkene kondenze olduğu **192** nolu ürün oluşmaktadır.



Siklohekzenin 1,3-sikloheksadion ile reaksiyonu sonucunda da; yine **202** ve **203** nolu allilik ürünleri ile **204** nolu ürünün oluştuğu görüldü. Reaksiyon **206** nolu radikalın **207** nolu karbokatyona yükseltgenmesi ve H eliminasyonu ile **202** ve **203** nolu denge ürünü, yine **206** nolu radikalın sönmesi neticesinde **204** nolu ürünün oluştuğunu göstermektedir. **202** ve **203** nolu denge ürünlerinde katılma allilik oksidasyon üzerinden ilerleyebilir, bunun yanısıra normal 1,3-dikarbonil bileşiğinin katılması ile de gerçekleşebilir. Reaksiyon sonunda elde edilen izomer karışımların Mn(III)asetat ile reaksiyonları yapıldığı taktirde tek izomere dönüşmeleri beklenmektedir. Ayrıca ürünler yüksek sıcaklıkta <sup>1</sup>H NMR spektrumları kaydedildiği taktirde tek izomer olarak gözlenmeleri gerekir.



Reaksiyonlar sonucunda (**190** ve **191**), (**192** ve **193**) ile (**202** ve **203**) nolu ürünler izomer olarak elde edildi. Kromatografik olarak ayrılamadı. Ancak elde edilen izomer karışımlarının Mn(III)asetat ile reaksiyonları yapıldığı taktirde tek izomere dönüşmeleri beklenmektedir. Sikloptenin ve oksobenzonorbornadienin meldrum asiti ile gerçekleşen reaksiyonu sonucunda ise; meldrum asitinin yapıya kondenze olduğu **209** ve **221** nolu kondenzasyon ürünleri oluşmaktadır ki bu durumda bize reaksiyonun radikal üzerinden yürümediğini göstermektedir. Eğer reaksiyon radikal üzerinden yürümüş olsaydı, **209** nolu ürünün reaksiyon mekanizmasında oluşan **217** nolu radikalın sönmek yerine, katyonik ara ürüne dönüşmesi ve molekül içi düzenlenme ile halkalaşma ürünü oluşması beklenirdi (Şekil 2.28).



Elde edilen sonuçlar literatürdeki benzer reaksiyonlar ile kıyaslandı. Siklik alkenlere 1,3-dikarbonil bileşiklerin katılmasıyla halkalaşma ürünleri oluşurken, sikloheksen ve sikloptenin, 1,3-sikloheksadion ile sikloptenin ve oksobenzonorbornadienin meldrum asiti ile Mn(OAc)<sub>3</sub> eşliğinde reaksiyonu sonucunda katılmanın olduğu ancak halkalaşmanın olmadığı oksidasyon ürünlerinin oluştuğu görülmektedir. Sekonder radikalın karbokatyona yükseltgenmesinin zor olmasından dolayı halkalaşma ürünü yerine allilik veya kondenzasyon ürünleri oluşabilmektedir. Literatürde yapılan çalışmalara göre halkalı grup oluşumun sebebi, halkalaşmaya elverişli olan süstitüe grupların alkene veya 1,3-dikarbonil bileşiğine bağlanması olabilir.

Sonuç olarak, ürünlerin yapıları spektroskopik yöntemlerle belirlendi. Mn(III)asetat eşliğinde 1,3-sikloheksadion ve meldrum asitinin siklik alkenlere katılmasında alken üzerinde oluşan radikalın karbokatyona yükseltgenemediği ve neticesinde allilik ürünlerinin oluştuğu görülmüştür. Bu durum sikloheksen ve siklopentene 1,3 dikarbonil bileşiklerinin katılma reaksiyonlarında katyonik bir ara ürünün oluşmadığını dolayısıyla halkalaşmanın gerçekleşmediğini göstermektedir.

## 6. KAYNAKLAR

- Balcı, M., 2004. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi. ODTÜ yayıncılık, Metu Press, 452. Ankara.
- Balcı, M., Çalışkan, R., Ali, M.F., Şahin, E., Watson, W., 2007. Unusual manganese(III)-mediated oxidative free-radical additions of 1,3-dicarbonyl compounds to benzonorbornadiene and 7-heterobenzonorbornadienes: Mechanistic Studies. *The Journal of Organic Chemistry*, 72, 3353-3359.
- Balci, M., Dengiz, C., Çalışkan, R., 2012. Chloroacetylation of C=C double bonds promoted by manganese(III) acetate. *Tetrahedron Letters*, 53, 550-552.
- Bar, G., Parson, A. F., Thomas, C. B., 2001. *Chem. Commun.*, 1350.
- Bar, G., Parson, A.F., Thomas, C.B., 2003. *Organic Biomol. Chemistry*, 1, 373.
- Basheer, C., Vetrichevan, M., Suresh, V., Lee, H. K., 2006. Ionic-liquid supported oxidation reactions in a silicon-based microreactor. *Tetrahedron*, 47, 957-961
- Bigi, F., Carloni, S., Ferrari, L., Maggi, R., Mazzaconi, A., Sartori, G., 2001. Clean synthesis in water. Part 2: Uncatalysed condensation reaction of meldrum's acid and aldehydes. *Tetrahedron Letters*, 42, 5203-5205.
- Breuilles, P., Uguen, D., 1984. A straightforward synthesis of pyrenophorin. *Tetrahedron Letters*, 25, 5759-5762.
- Burgaz, E. V., Yilmaz, M., Pekel, A. T., Öktemer, A., 2007. Oxidative cyclization of 3-oxopropanenitriles with  $\alpha,\beta$ -unsaturated amides by manganese (III) acetate. Regio- and stereoselective synthesis of 4-cyano-2,3-dihydrofuran-3-carboxamides. *Tetrahedron*, 63, 7229-7239.
- Coleman, P., Hallcher, C., McMackins, E., Rogers, T., Wagenknecht, J., 1991. A practical system for manganese(III)-mediated electrochemical synthesis of sorbic acid precursors. *Tetrahedron*, 47, 809-829.
- Corey, E., Kang, M., 1984. New and general synthesis of polycyclic  $\gamma$ -lactones by double annulation. *Journal of the American Chemical Society*, 106, 5384-5385.
- Corey, E., Ghosh, K., 1987. Mn(III)-Promoted annulation of enol ethers and esters to fused or spiro 2-cyclopentenones. *Tetrahedron Letters*, 28, 175-178.
- Curran, D.P., 1988. The design and application of free radical chain reactions in organic synthesis, *Synthesis*, Part 417-439; Part 489.
- Curran, D.P., Chen, M. H., 1989. Kim. D. *Journal of the American Chemical Society*, 111, 6265.
- Curan, D. P., Chang, C. T., 1989. *The Journal of Organic Chemistry*, 54, 3140.
- Curan, D. P., Chang, C. T., 1990. *Tetrahedron Letter*, 31, 933.
- Curran, D. P., Jasperse, C.P., 1991. Radical reactions in natural product synthesis. *Chemical Reviews*, 91, 1237-1286.
- Çalışkan, R., 2005. Benzobisiklik ve bisiklik olefinlerin mangan(III)asetat aracılığında 1,3-dikarbonil bileşikleri ile reaksiyonları. Ankara Üniversitesi. Doktora Tezi, 217. Ankara.



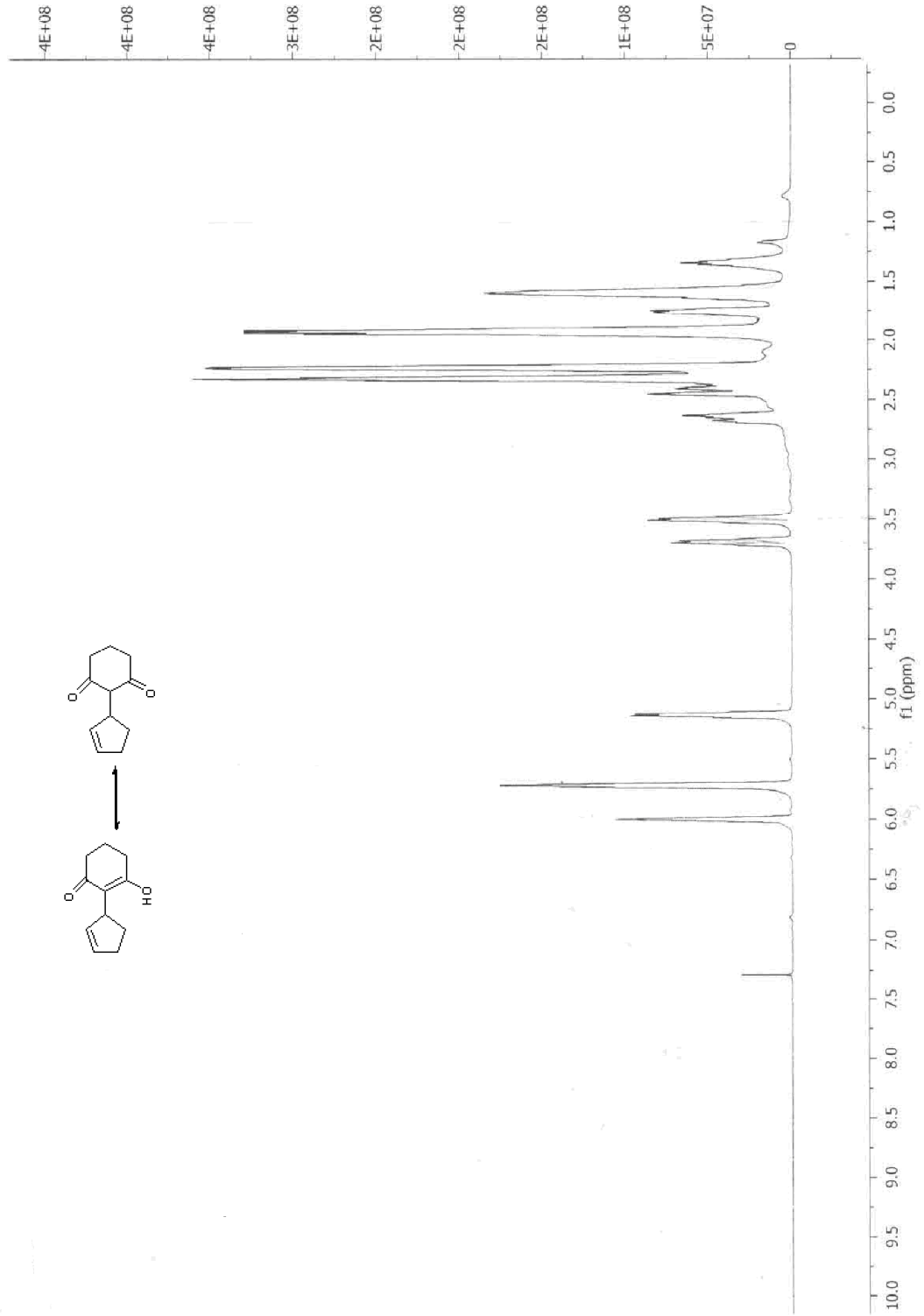
- Demir, A. S., Emrullohoğlu, M., 2007. Manganese(III) acetate: a versatile reagent in organic chemistry. *Current Organic Synthesis*, 4, 321-350.
- Dumas, A. M., 2009. Development of new domino reactions of alkylidene meldrum's acids involving friedel-crafts chemistry and catalytic conjugate allylation of alkylidene meldrum's acids. Waterloo University. Doctoral Thesis, 191. Canada.
- Fristad, W.E., Peterson, J.R., Ernst, A.B., 1985. Manganese(III)-mediated  $\gamma$ -lactone annulation with substituted acids. *The Journal of Organic Chemistry*, 50, 3143-3148.
- Hedge, J. A., Kruse, C. W., Snyder, H. R., 1960. Some condensation reactions of isopropylidene malonate. *The Journal of Organic Chemistry*, 26, 3166-3170.
- Heiba, E.I., Dessau, R.M., Koehl, W.J., 1968. Oxidation by metal salts IV. A new method for the preparation of gamma.-lactones by the reaction of manganic acetate with olefins. *Journal of the American Chemical Society*, 90, 5905-5907.
- Heiba, E.I., Dessau, R.M., 1974. Oxidation by metal salts XI. The formation of dihydrofurans. *The Journal of Organic Chemistry*, 39, 3456-3457.
- Hirao, T., Fujui, T., Ohshiro, Y., 1991. VO(OR)Cl<sub>2</sub>-induced cyclization of diketene via ring-opening. *Journal of Organometallic Chemistry*, 407.
- Hong, B. C., Shen, I. C., Liao, J. H., 2001. Unprecedented sequential oxidative dimerization and cycloaddition of 1,3-diketones to fulvenes. A facile synthesis of the cyclopenta[b] chromenes. *Tetrahedron Letters*, 42, 935-938.
- Huang, J. W., Shi, M., 2005. Manganese(III)-mediated oxidative annulation of methylenecyclopropanes with 1,3-dicarbonyl compounds. *The Journal of Organic Chemistry*, 70, 3859-3863.
- Hulcoop, D. G., Burton, J.W., 2005. *Chem. Commun*, 37, 4687.
- Iqbal, J., Bhatia B., Nayyar, N.K., 1994. Transition metal-promoted free- radical reactions in organic synthesis: the formation of carbon-carbon bonds. *Chemical Reviews*, 94, 519-564.
- Ishibashi, H., Chikaoka, S., Toyao, A., Ogasawara, M., Tamura, O., 2002. Mn(III)/Cu(II)-mediated oxidative radical cyclization of  $\alpha$ -(methylthio)acetamides leading to erythrinanes. *The Journal of Organic Chemistry*, 68, 312-318.
- Iwasawa, N., Hayakawa, S., Funahashi, M., Isobe, K., Narasaka, K., 1993. Generation of  $\beta$ -carbonyl radical from cyclopropanol derivatives by the oxidation with manganese(III) 2-pyridinecarboxylate and their reactions with electron-rich and -deficient olefins. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 66, 819-827.
- Karade, N. N., Shirodkar, S. G., Patil, M. N., Potrekar, R. A., Karade, H. N., 2003. Diacetoxyiodobenzene-mediated oxidative addition of 1,3-dicarbonyl compounds to olefins: an efficient one-pot synthesis of 2,3-dihydrofuran derivatives. *Tetrahedron Letters*, 44, 6729-6731.
- Kende, A., Ebetino, F., 1985. Synthesis of the spirocyclic center of fredericamycin a by phenoxy-enoxy radical coupling. *Tetrahedron Letters*, 26, 3063-3066.

- Kern, J.M., Federlin, P., 1977. Etablissement D'une échelle de potentiels D'oxydation commune aux carbonions vrais et aux carbonions ambivalents (anions enolates). *Tetrahedron Letters*, 18, 837-840.
- Klein, W.J., 1986. In *organic synthesis by oxidation with metal compounds*; Mijs, W. J. de Jonge, C. R. H. Eds.; Plenum Press: New York, pp 261-314.
- Li, Z., Li, C. J., 2006. Catalytic allylic alkylation via the cross-dehydrogenative-coupling reaction between allylic sp<sup>3</sup> C-H and methylenic sp<sup>3</sup> C-H bonds. *Journal of the American Chemical Society*, 128, 56-57.
- Linker, T., Linker, U., 2002. *Angew Chem. Int. Ed.*, 39, 902.
- Melikyan, G.G., 1993. Manganese(III) mediated reactions of unsaturated systems. *Review. Synthesis*, 833-850.
- Melikyan, G.G., Vostrowsky, O., Bauer, W., Bestmann, H.J., Khan, M., Nicholas, K.M., 1994. Cobalt cluster-directed, Mn(III)-mediated chemo- and stereoselective radical reactions of 1-alken-3-yne. *The Journal of Organic Chemistry*, 59, 222-229.
- Mukerjee, S., Skogerson, K., Degala, S., Caradonna, J.P., 2000. Skirting the oxo-wall: characterization and catalytic reactivity of binuclear Co<sup>2+/3+</sup> 1,2-bis(2-hydroxybenzamido)benzene complexes with comparison to their isostructural Fe<sup>2+/3+</sup> analogs. Implications of d-electron count on oxygen atom transfer catalysis. *Inorganica Chimica Acta*, 297, 313-329.
- Nair, V., Mathew, J., 1995. 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. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions*, 1, 3, 187.
- Nair, V., Balagopal, L., Rajan, R., Mathew, J., 2004. Recent advances in synthetic transformations mediated by cerium(IV) ammonium nitrate. *Accounts of Chemical Research*, 37, 21-30.
- Nair, V., Deepthi, D., 2007. Cerium(IV) ammonium nitrate - A versatile single-electron oxidant. *Organic chemistry section*, 107, 1862-1891.
- Nishino, H., Fujino, R., 2005. One-pot synthesis of spirofuran and benzocycloalka (1,2-b)furan derivatives using manganese(III)-mediated oxidative radical cyclization. *Synthesis*, 5, 731-740.
- Pan, X. Q., Zou, J. P., Zhang, W., 2009. Manganese(III)- promoted reactions for formation of carbon-heteroatom bonds. *Mol Divers*, 13, 421-438.
- Pekel, T., Güvenç, A., Koçbar, M., 2004. The experimental optimization of the electro synthesis of manganese(III)acetate in bipolar packed-bed reactor. *Chemical Engineering Journal*, 99, 257-263.
- Pitts, J. N., Burley, D. R., Mani, J. C., Broadbent, A.D., 1968. Oxidation reactions of manganese(III) acetate. II. Formation of  $\gamma$ -lactones from olefins and acetic acid. *Journal of the American Chemical Society*, 90, 5900.

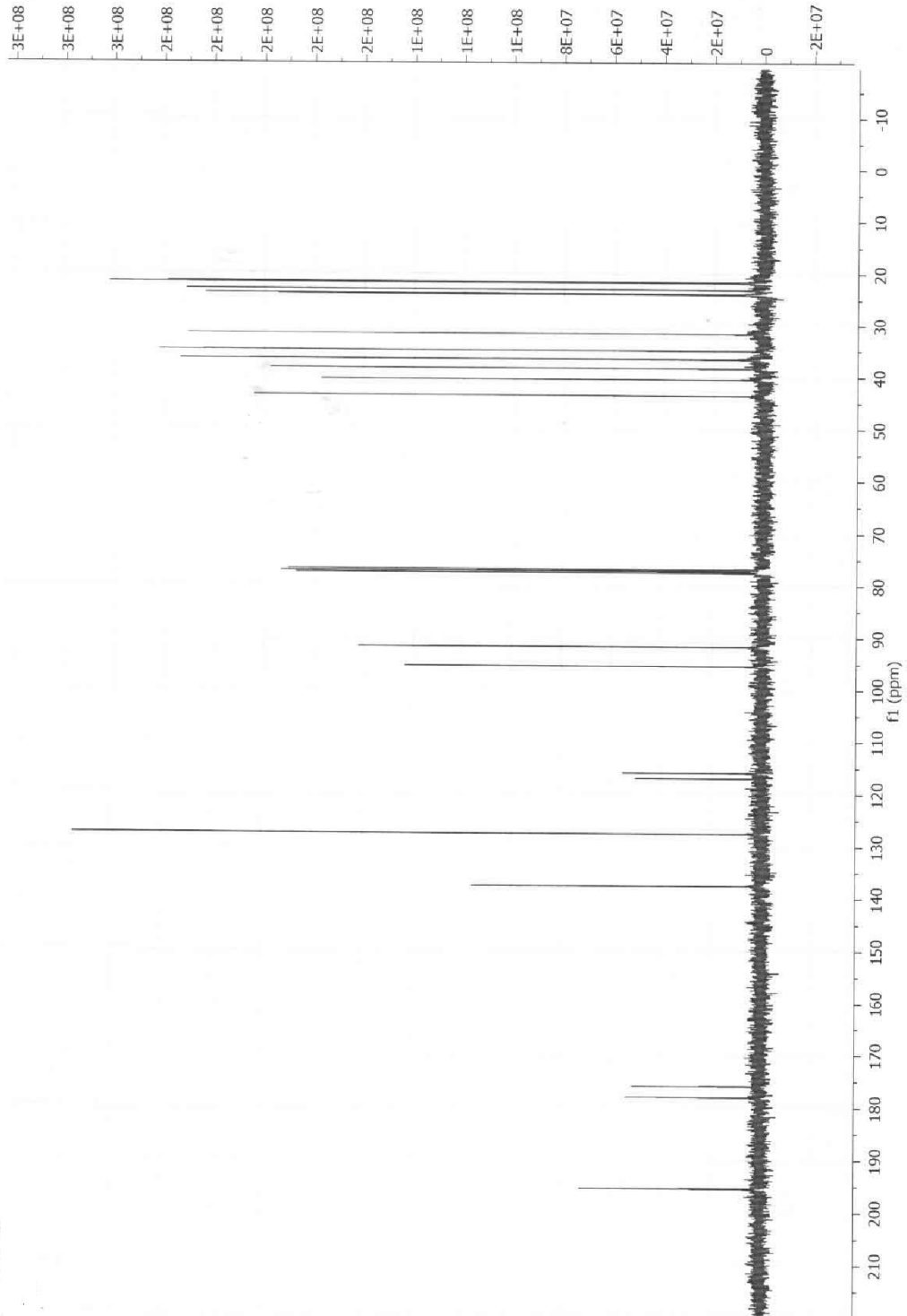
- Shing, T. K. M., Yeung, Y. Y., Su, P. L., 2006. Mild manganese(III) acetate catalyzed allylic oxidation: Application to simple and complex alkenes. *Organic Letters*, 8, 3149-3151.
- Smith, G.F., Sullivan, V.R. Frank, G., 1936. Hexanitrate ammonium cerate as a proposed reference standard in oxidimetry. *Industrial, Engineering Chemistry Analytical Edition*, 8, 449-450.
- Snider, B.B., Patricia, J., Kates, S., 1988. Mechanism of manganese(III)-based oxidative of  $\beta$ -keto esters. *The Journal of Organic Chemistry*, 53, 2137-2143.
- Snider, B.B., Merritt, J.E., Dombroski, M.A., Buckman, B.O., 1991. Solvent effects on manganese(III)-based oxidative free-radical cyclizations: ethanol and acetic acid. *The Journal of Organic Chemistry*, 56, 5544-5553.
- Snider, B.B., Zhang, Q., 1993. Synthesis of ( $\pm$ )-okicenone and ( $\pm$ )-aloesaponol III. *The Journal of Organic Chemistry*, 58, 3185-3187.
- Snider, B.B., McCarthy, B.A., 1993. Ligand, solvent, and deuterium isotope effect in Mn(III)-based oxidative free-radical cyclizations. *The Journal of Organic Chemistry*, 58, 6217- 6223.
- Snider, B.B., 1996. Manganese(III)-based oxidative free-radical cyclizations. *Chemical Reviews*, 96, 339-363.
- Umehera, M., Hishida, S., Okumato, S., Ohba, S., Ito, M., Saito, Y., 1987. Studies on 5-8 fused ring compounds IV. the syntheses of 5-8-5 fused ring compounds and the conformations of their eight-membered rings. *The Chemical Society of Japan*, 60, 4474-4476.
- White, J.D., Somers, T.C., Yager, K.M., 1990. *Tetrahedron Letter*, 59.
- Wang, G.W., Li, F.B., Zhang, T.H., 2006. [60]fullerene-fused lactones: manganese(III) acetate-mediated synthesis and novel reductive ring opening. *Organic Letters*, 8, 1355-1358.
- Yılmaz, M., 2011. Studies on the radical cyclization of 3-oxopropanenitriles and alkenes with cerium(IV) ammonium nitrate in ether solvents. *Helvetica Chimica Acta*, 94.
- Zhang, D., Li, C., Zhang, X., Wu, S., Gao, X., 2004. Manganese(III)acetate-mediated free radical reactions of [60]fullerene with beta-dicarbonyl compounds. *Organic and Biomolecular Chemistry*, 2, 3464-3469.
- Zhang, W., Zou, J.P., Pan, X.Q., 2009. Manganese(III) promoted reactions for formation of carbon-heteroatom bonds. *Molecular Diversity*, 13, 421-438.

## **EKLER**

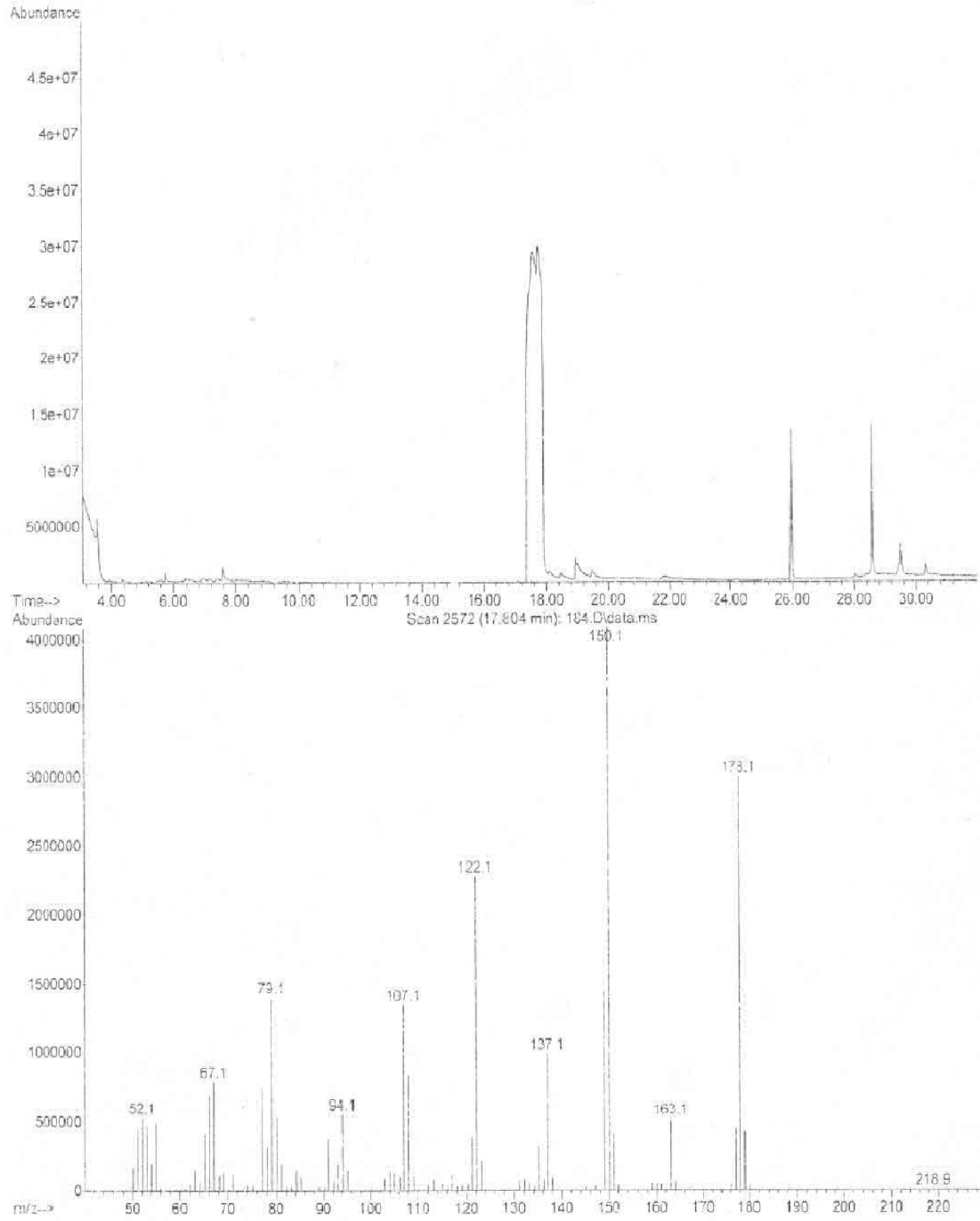
# Ek-1 190 ve 191 nolu bileşiğin 400 MHz <sup>1</sup>H NMR spektrumu



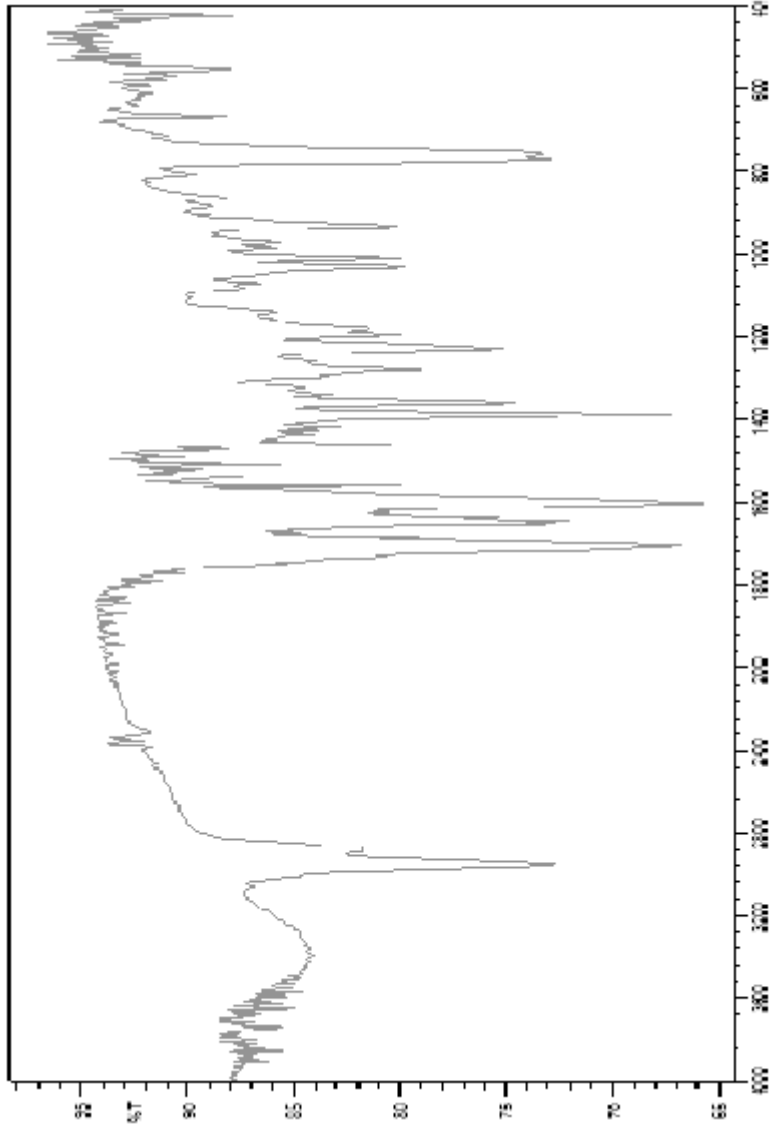
Ek-2 190 ve 191 nolu bileşiğin 100 MHz  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu



### Ek-3 190 ve 191 nolu bileşiğin GC-MSD spektrumu

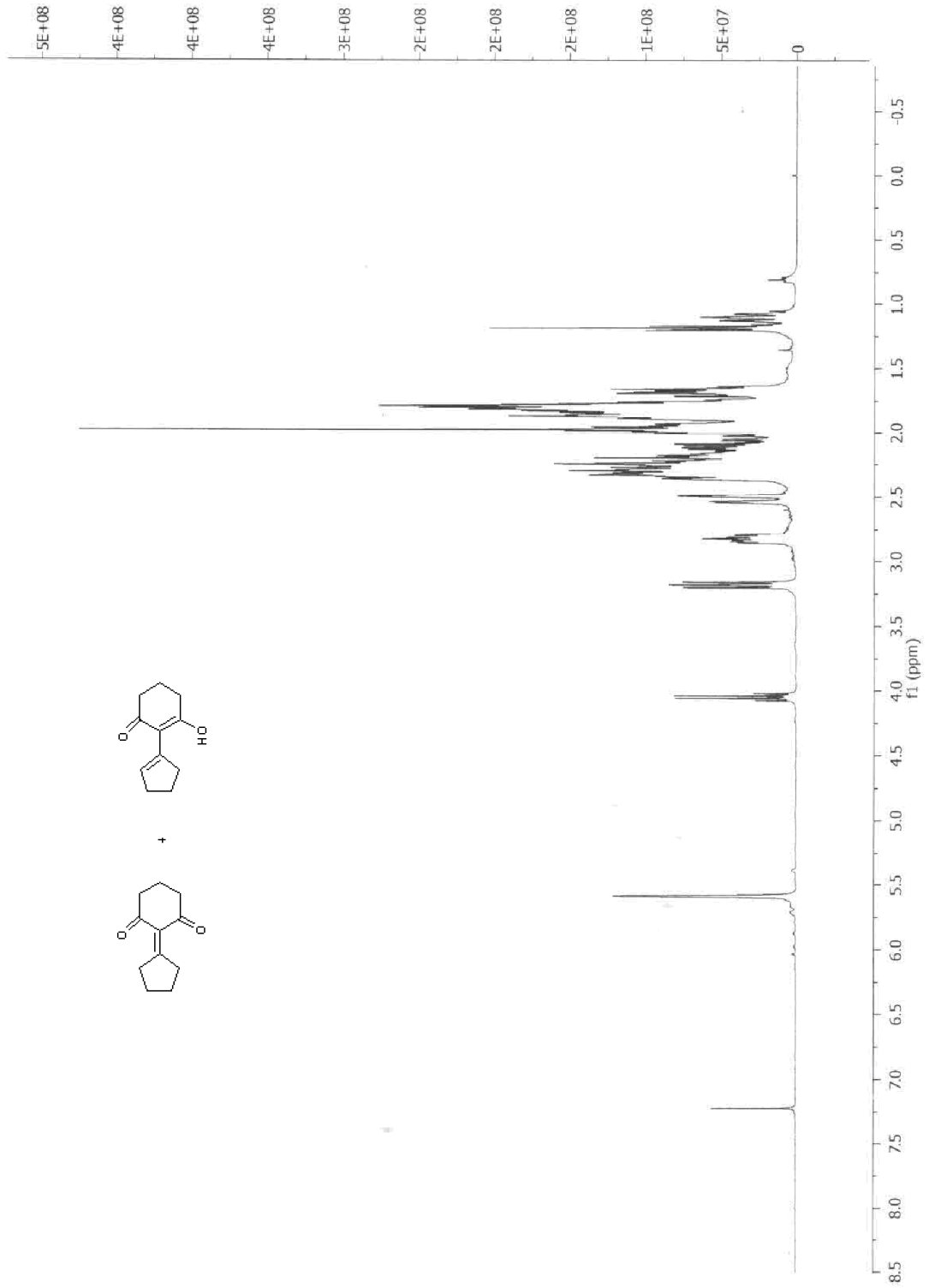


**Ek-4 190 ve 191 nolu bileşğin IR spektrumu**

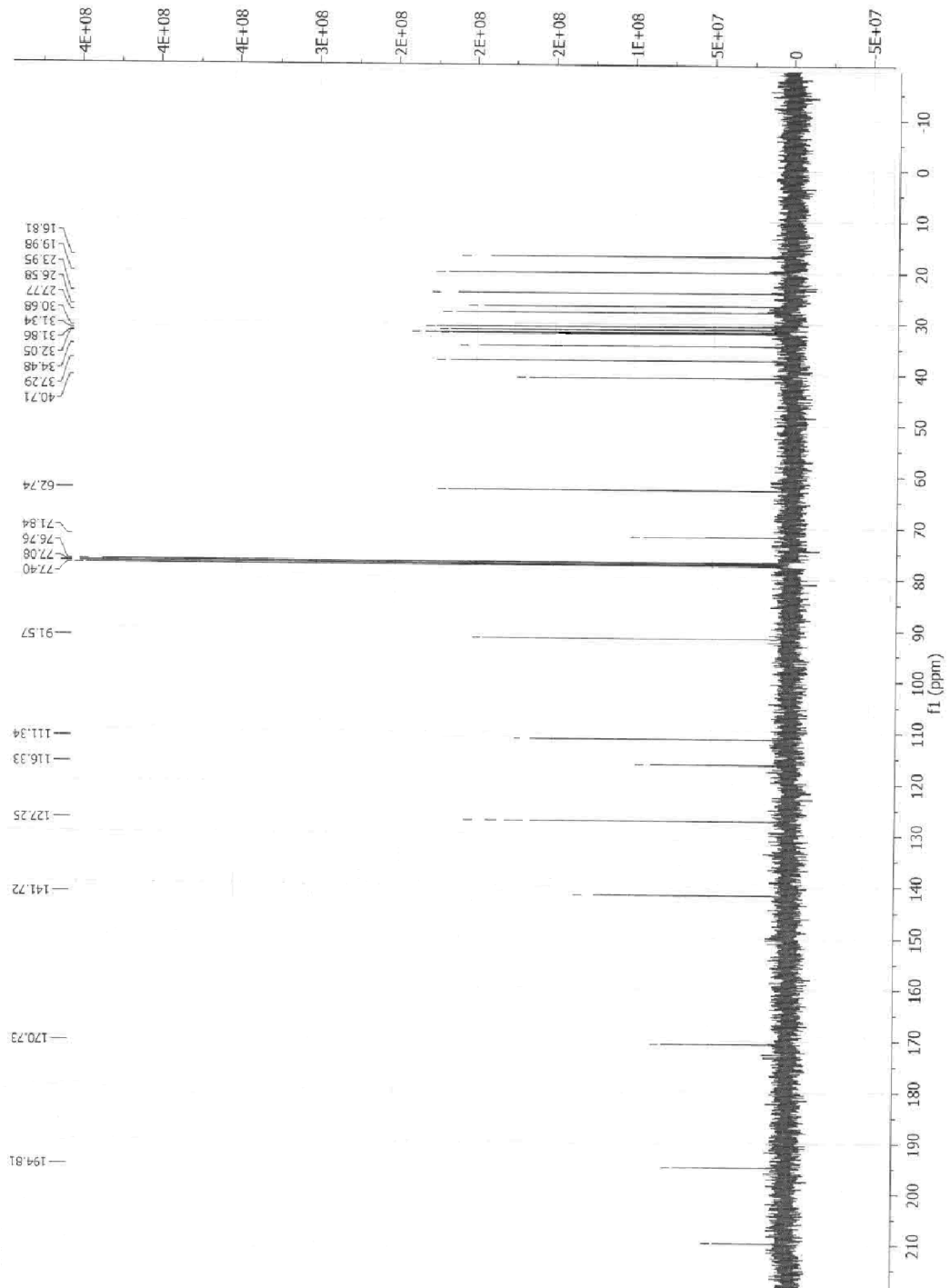




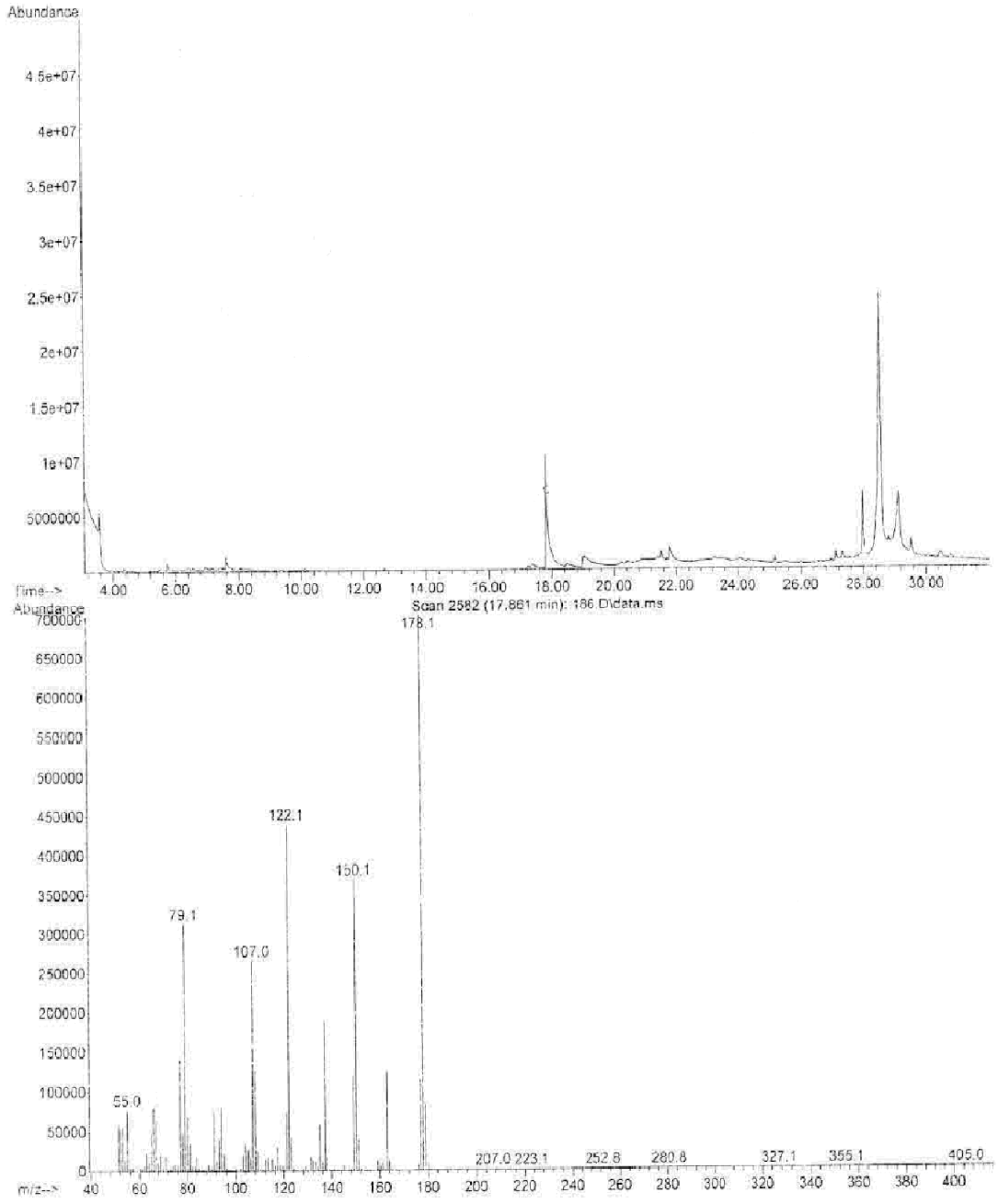
Ek-5 192 ve 193 nolu bileşiğin 400 MHz <sup>1</sup>H NMR spektrumu



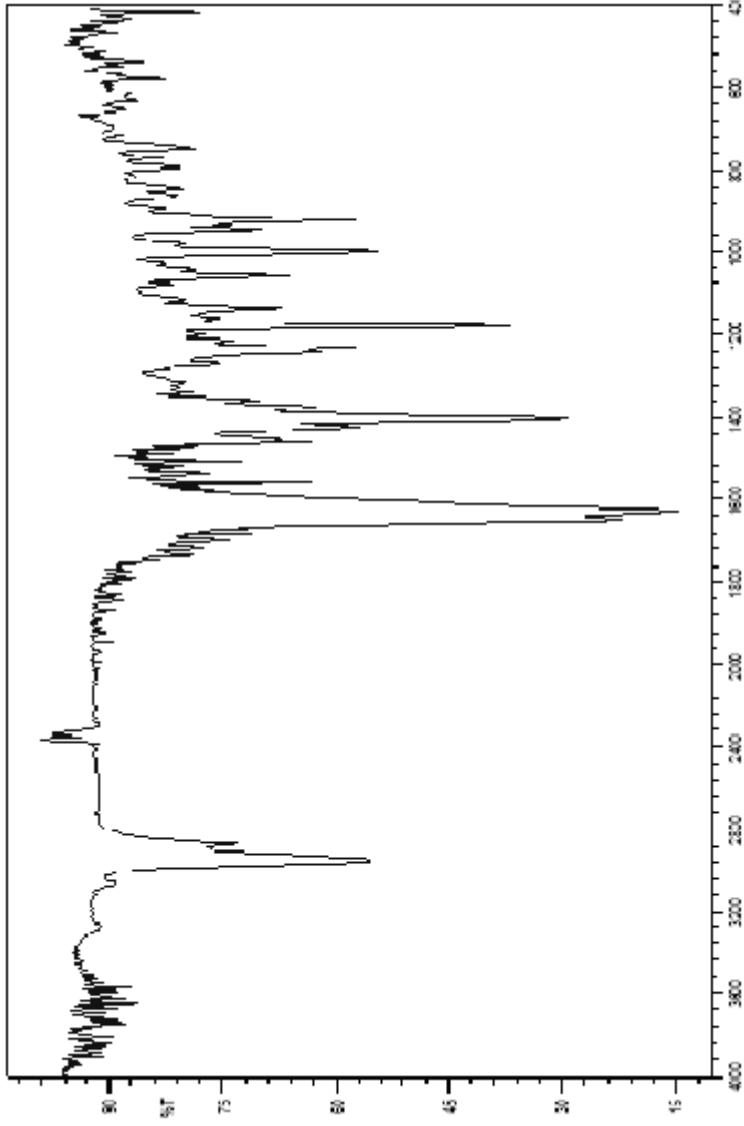
Ek-6 192 ve 193 nolu bileşiğin 100 MHz  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu



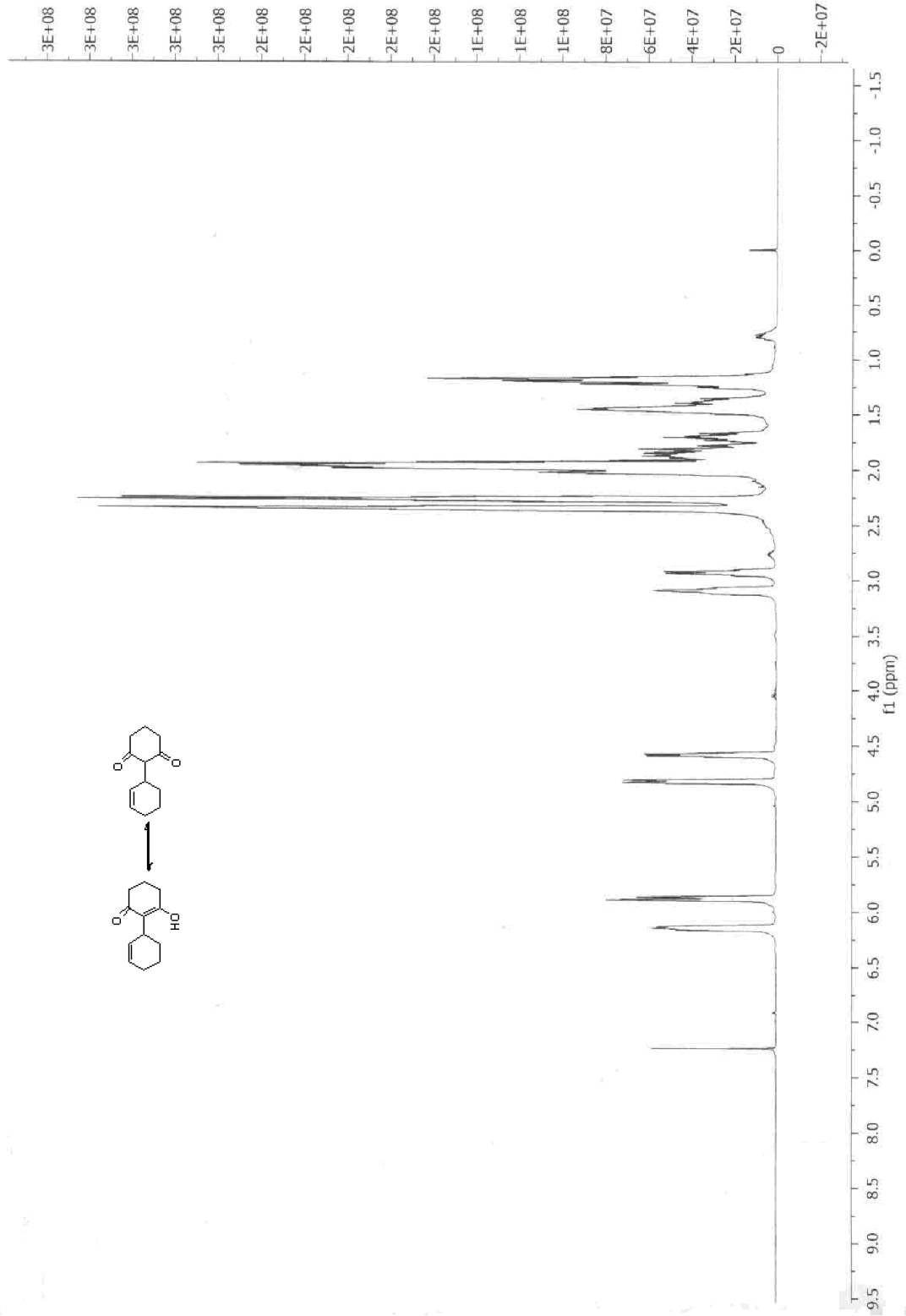
## Ek-7 192 ve 193 nolu bileşiğin GC-MSD spektrumu



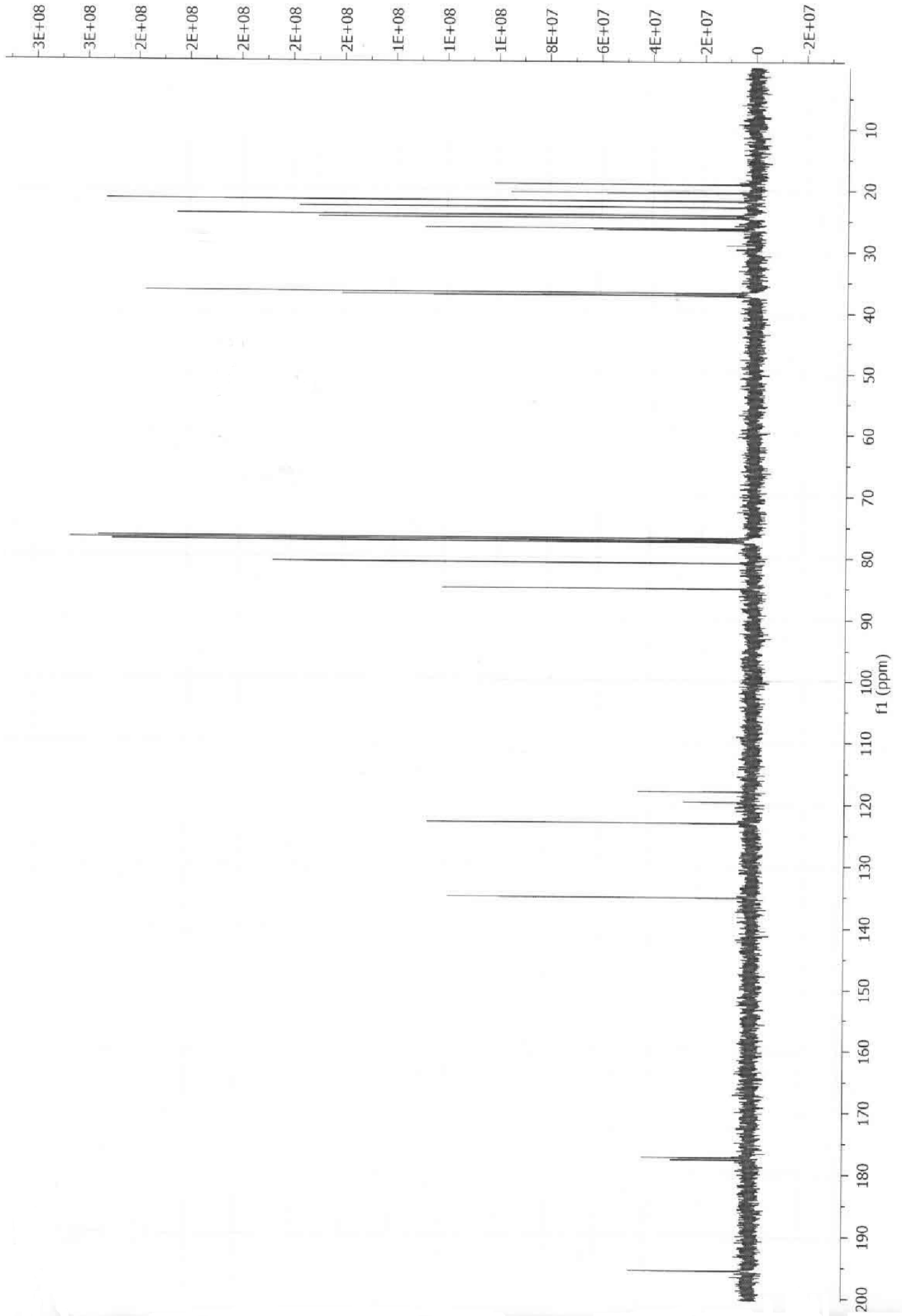
Ek-8 192 ve 193 nolu bileşğin IR spektrumu



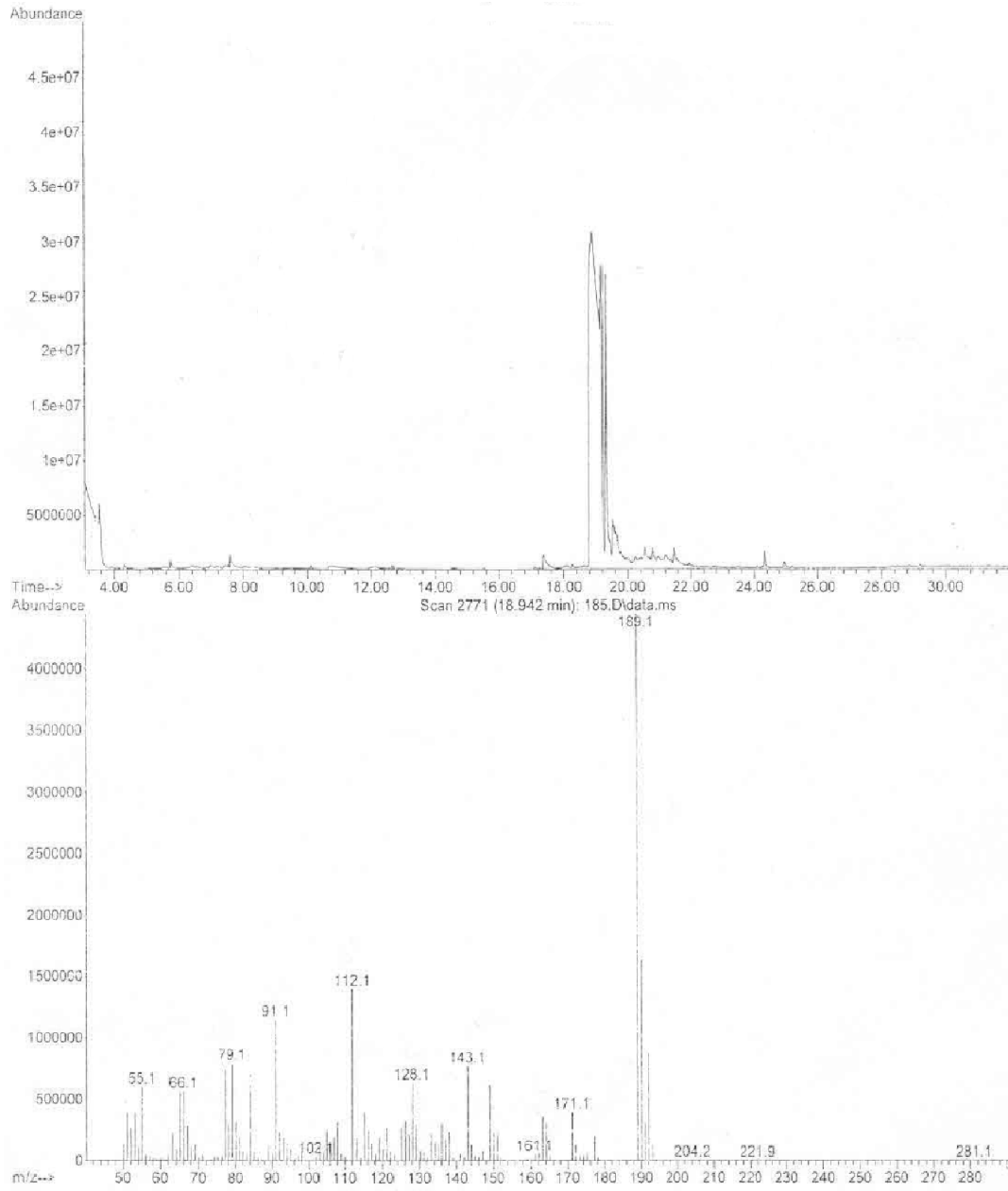
### Ek-9 202 ve 203 nolu bileşiğin 400 MHz <sup>1</sup>H NMR spektrumu



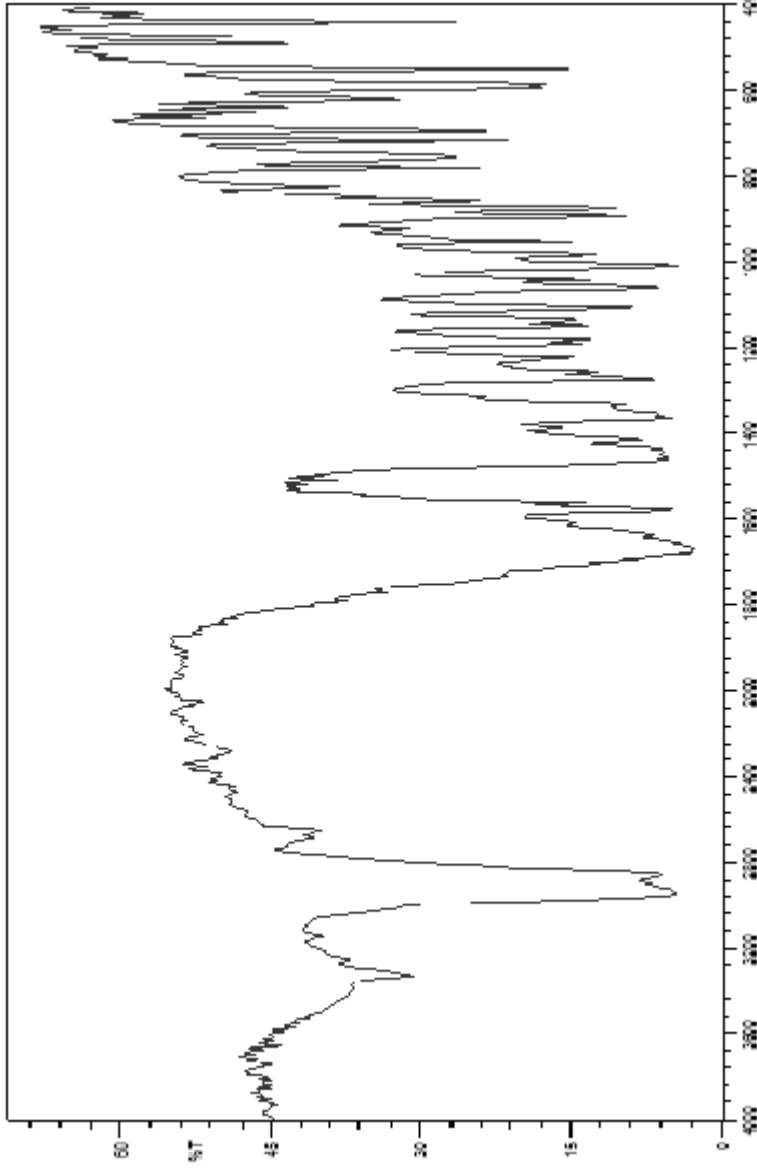
**Ek-10 202 ve 203 nolu bileşiğin 100 MHz  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu**



## Ek-11 202 ve 203 nolu bileşiğin GC- MSD spektrumu

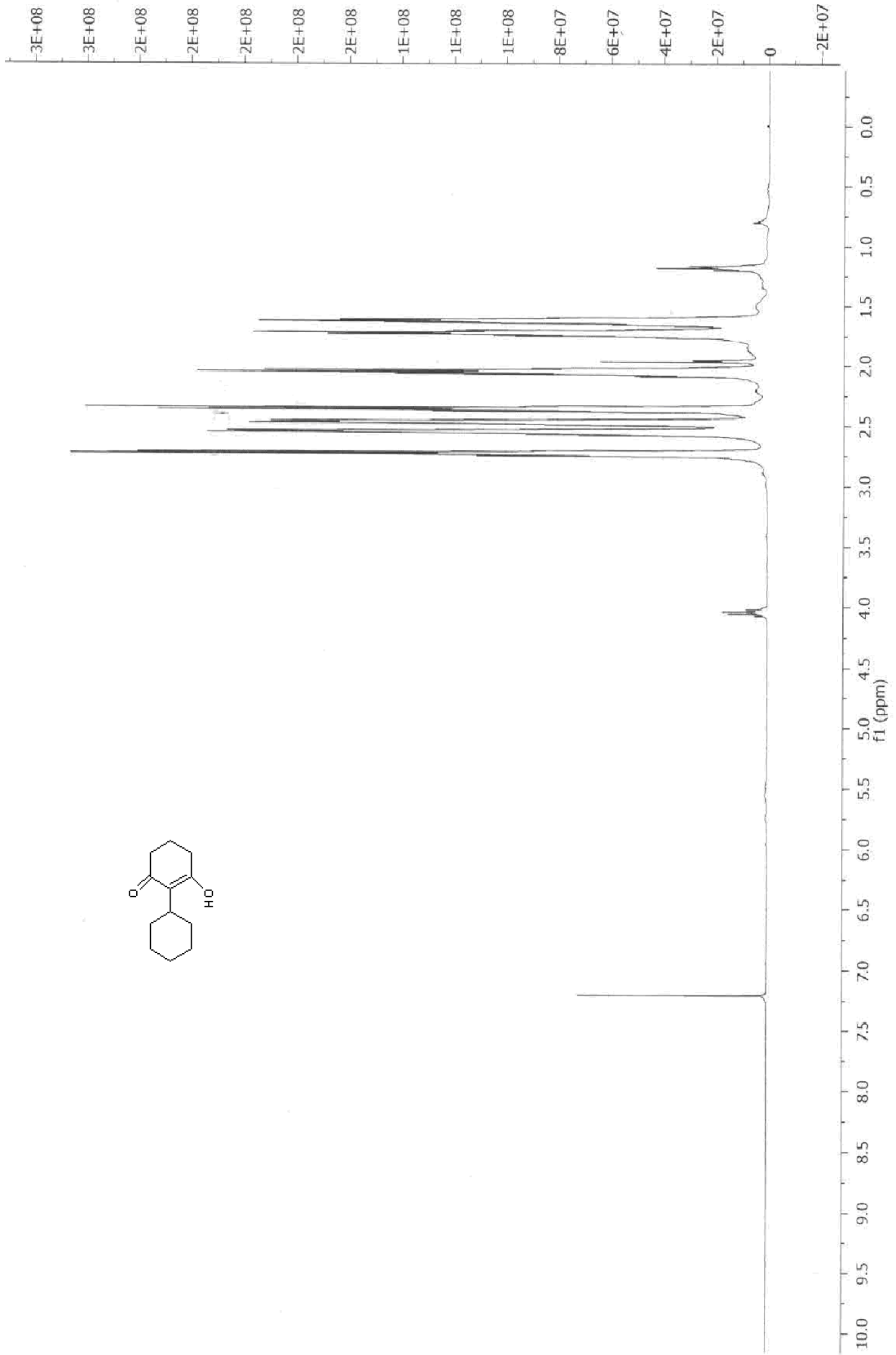


Ek-12 202 ve 203 nolu bileşğin IR spektrumu

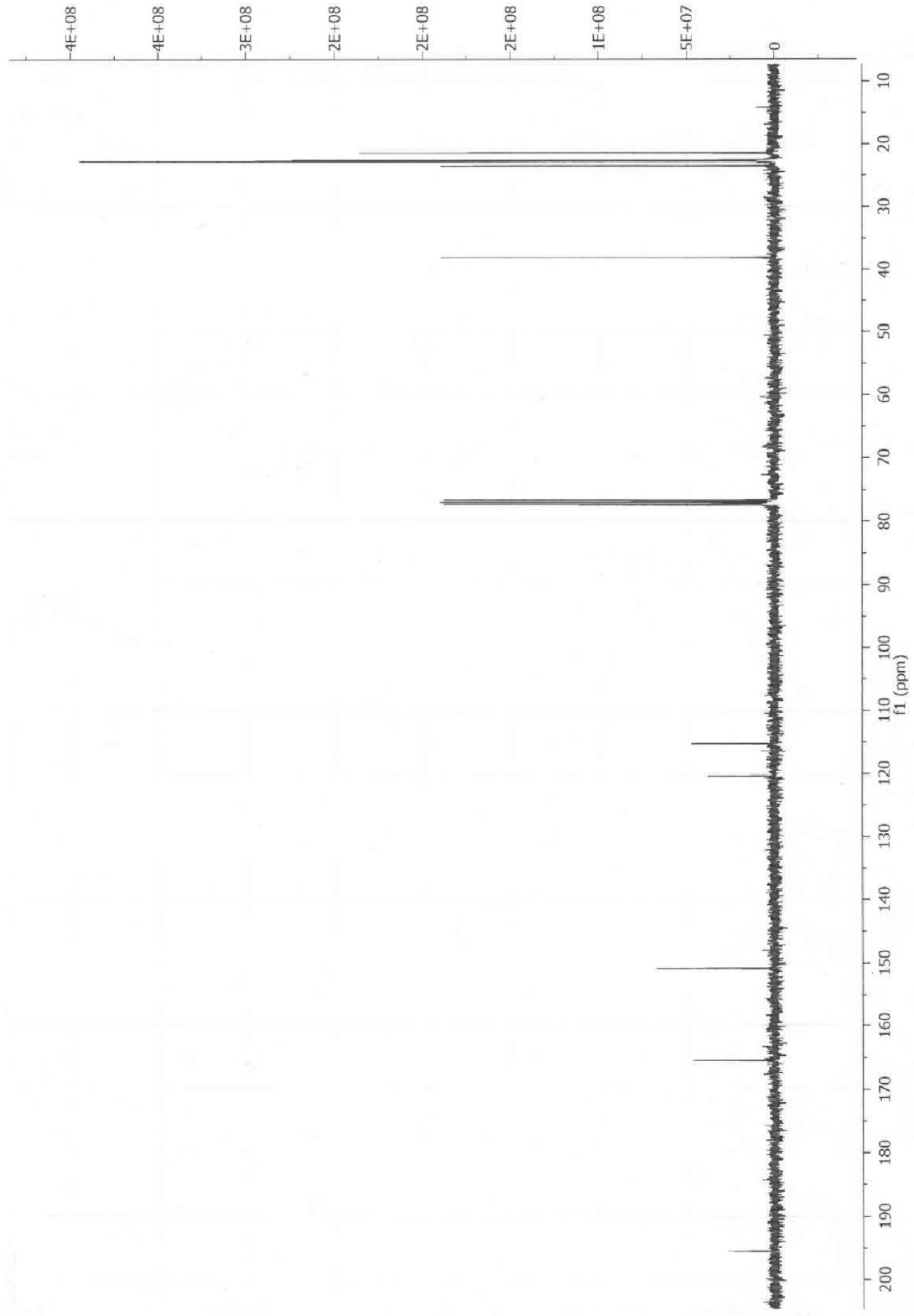




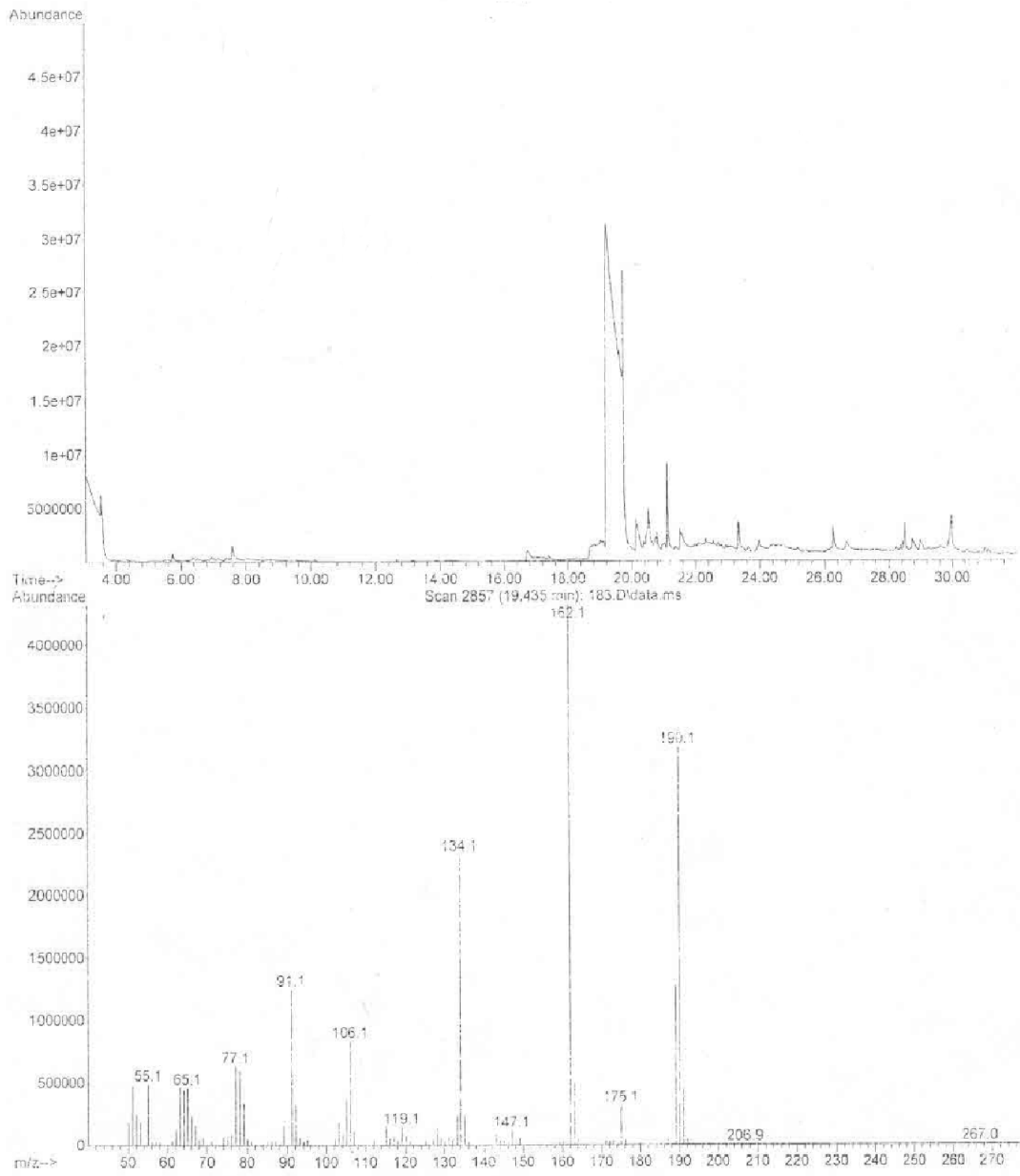
Ek-13 204 nolu bileşiğin 400 MHz  $^1\text{H}$  NMR spektrumu



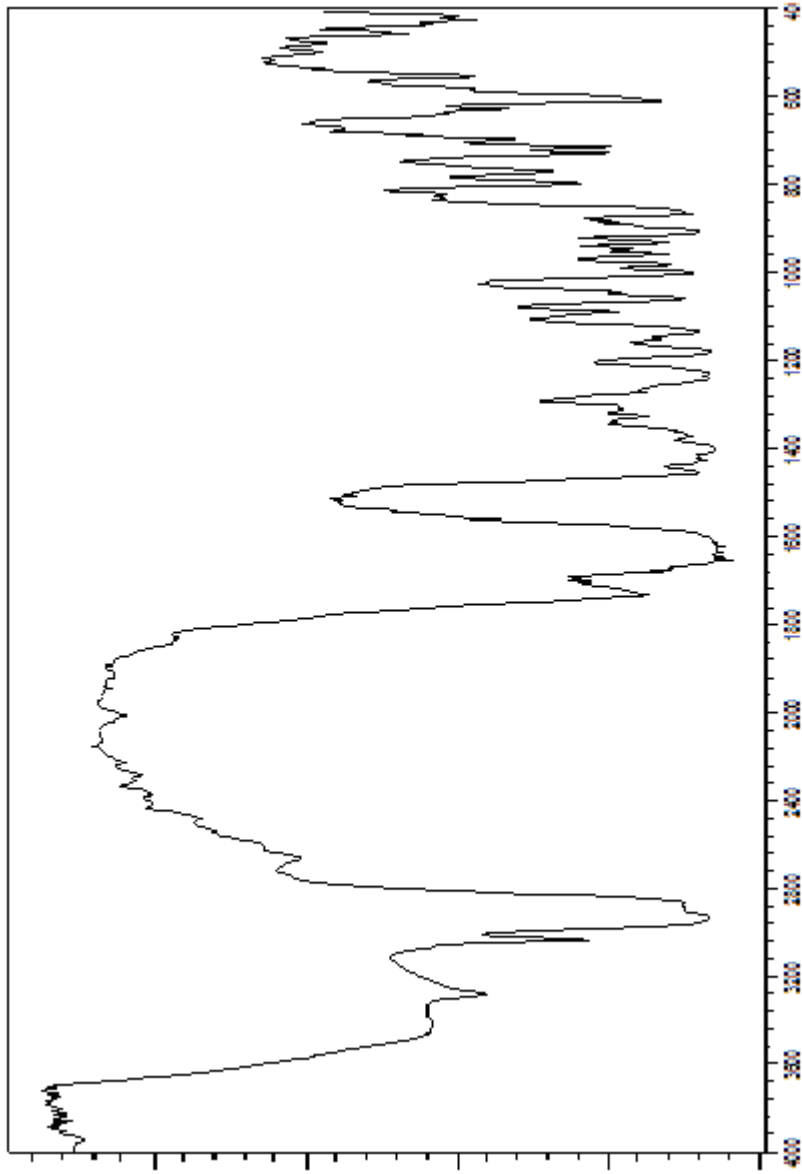
Ek-14 204 nolu bileşiğin 100 MHz  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu



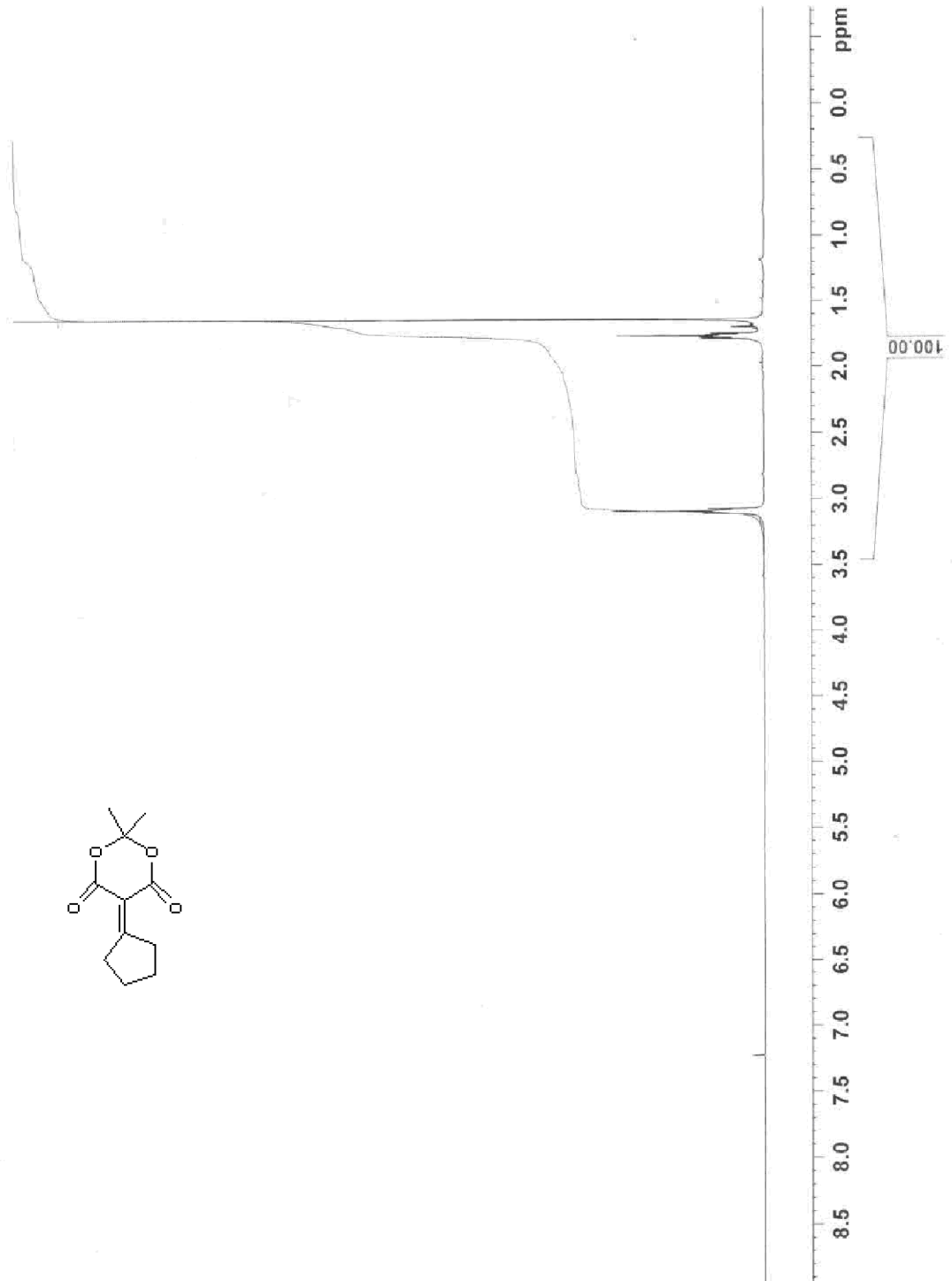
### Ek-15 204 nolu bileşiğin GC- MSD spektrumu



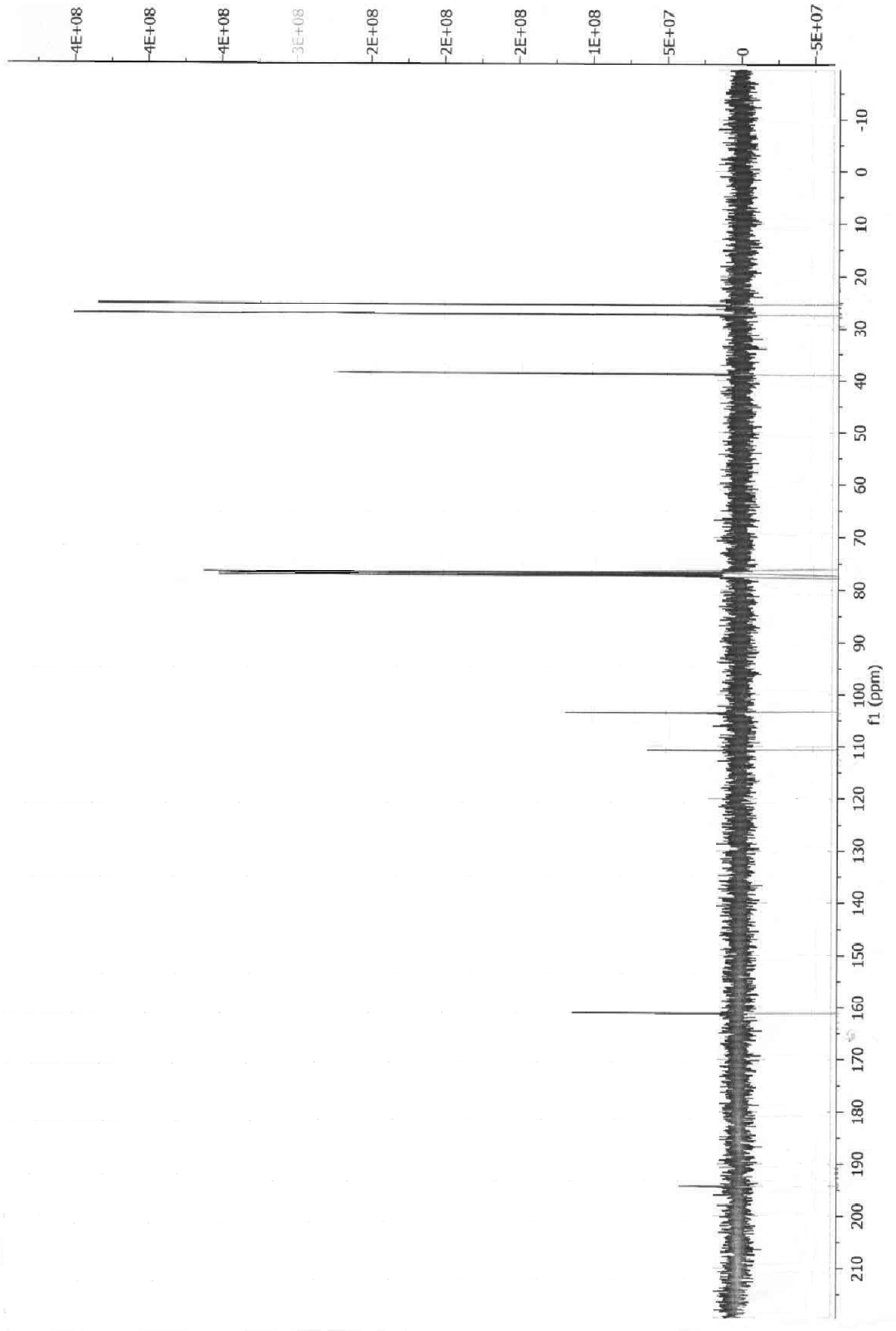
Ek-16 204 bileşğinin IR spektrumu



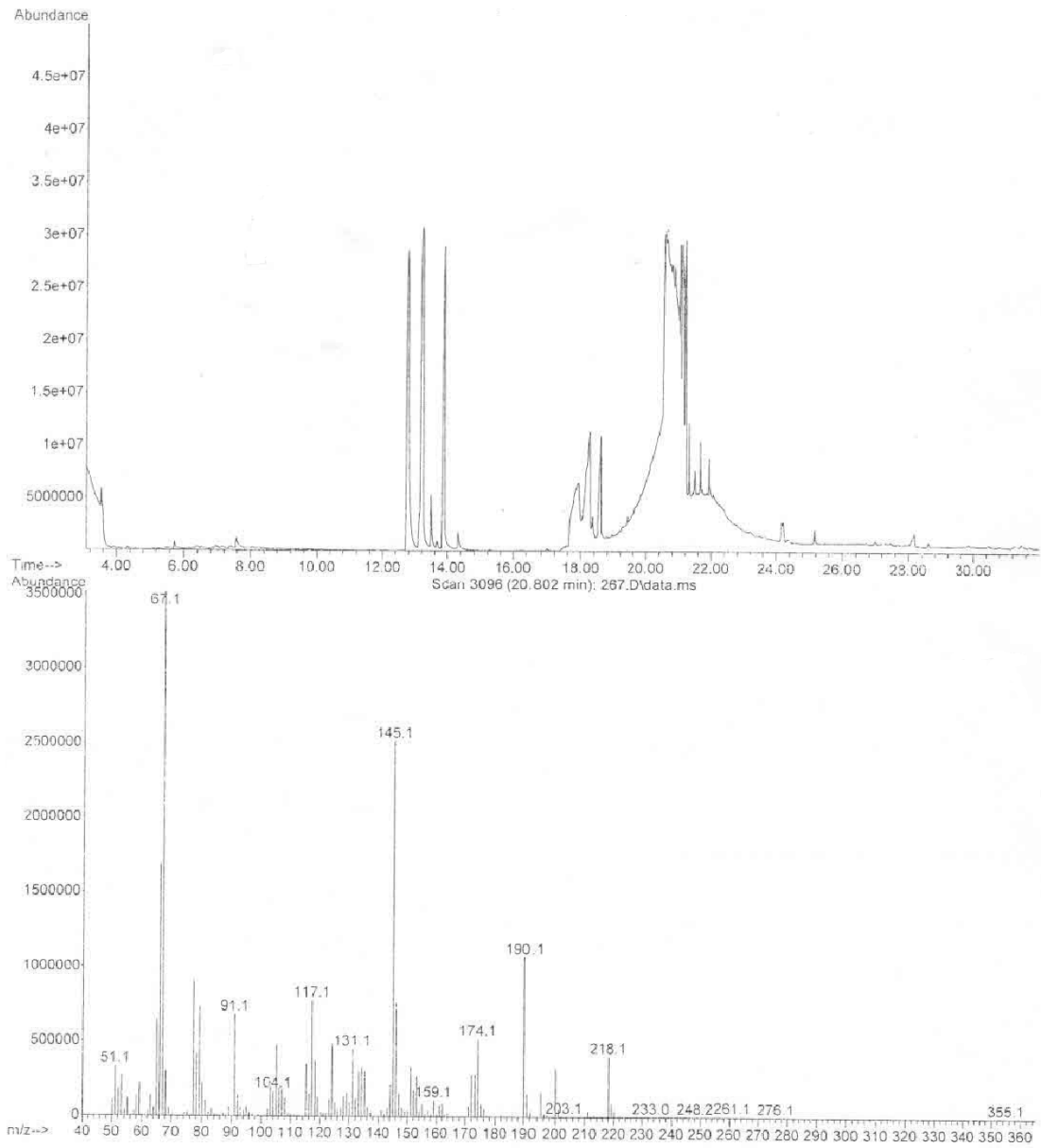
Ek-17 209 nolu bileşiğin 400 MHz  $^1\text{H}$  NMR spektrumu



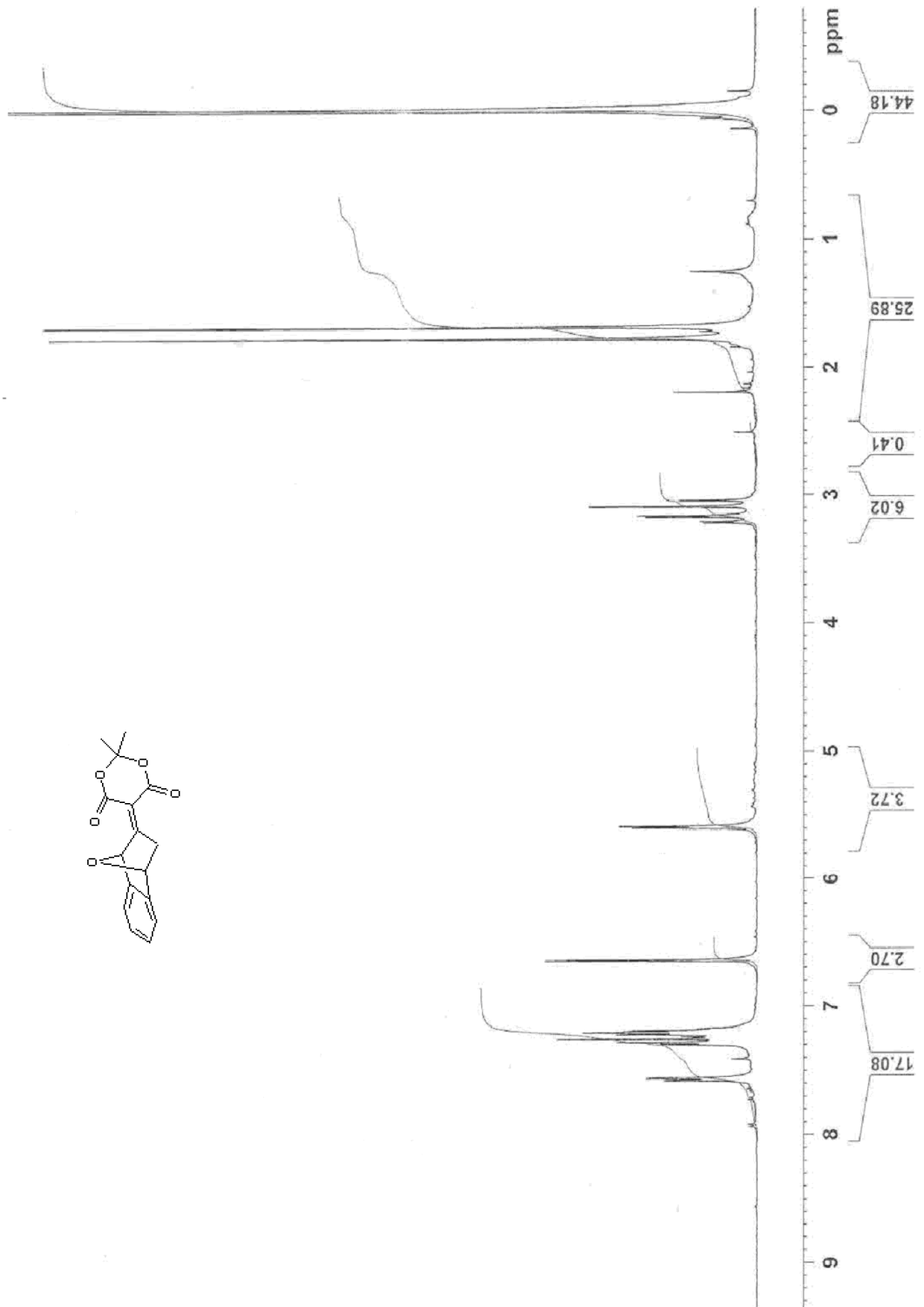
Ek-18 209 nolu bileşiğin 100 MHz  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu



## Ek-19 209 nolu bileşğin GC- MSD spektrumu

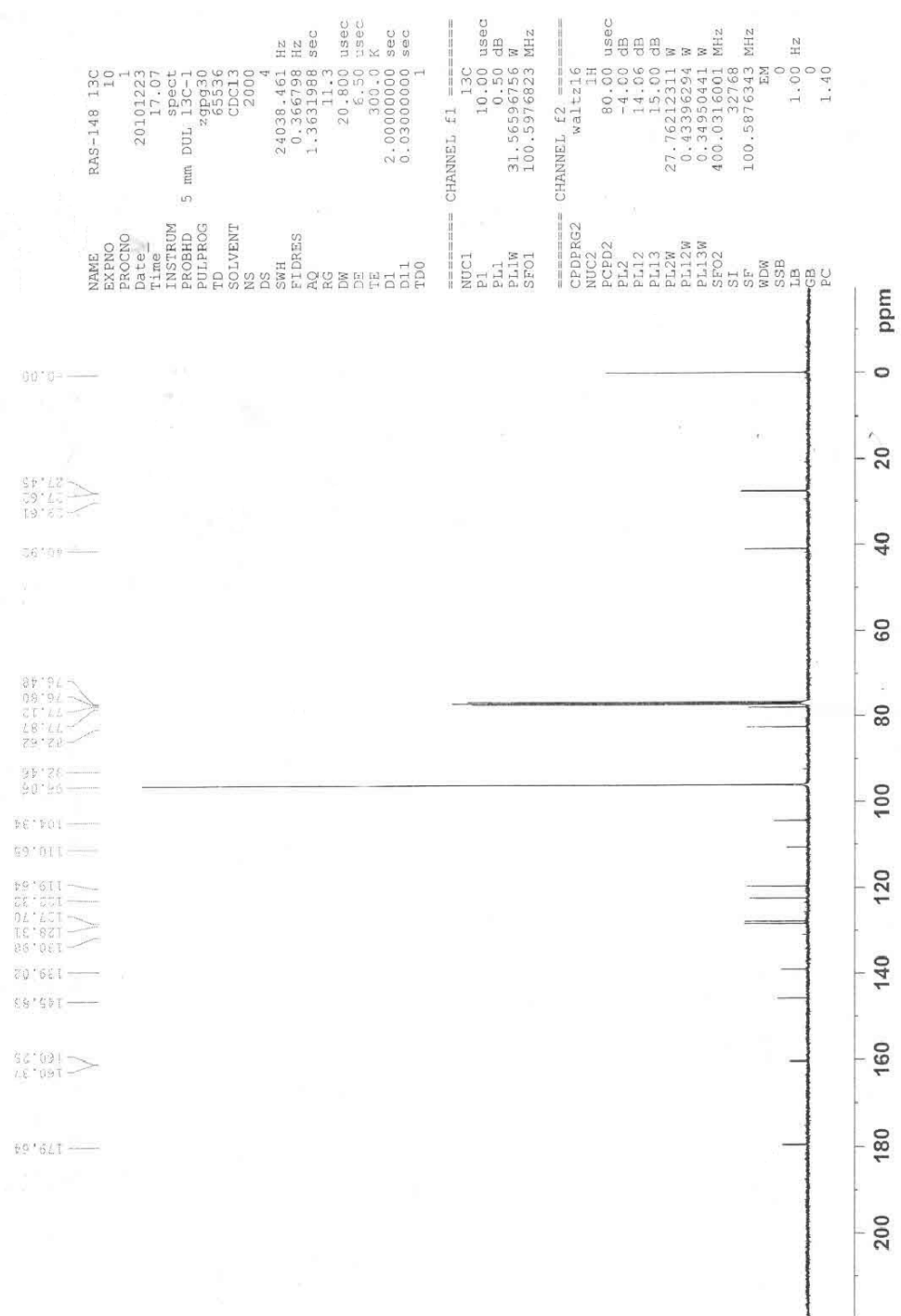


Ek-20 221 nolu bileşiğin 400 MHz  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

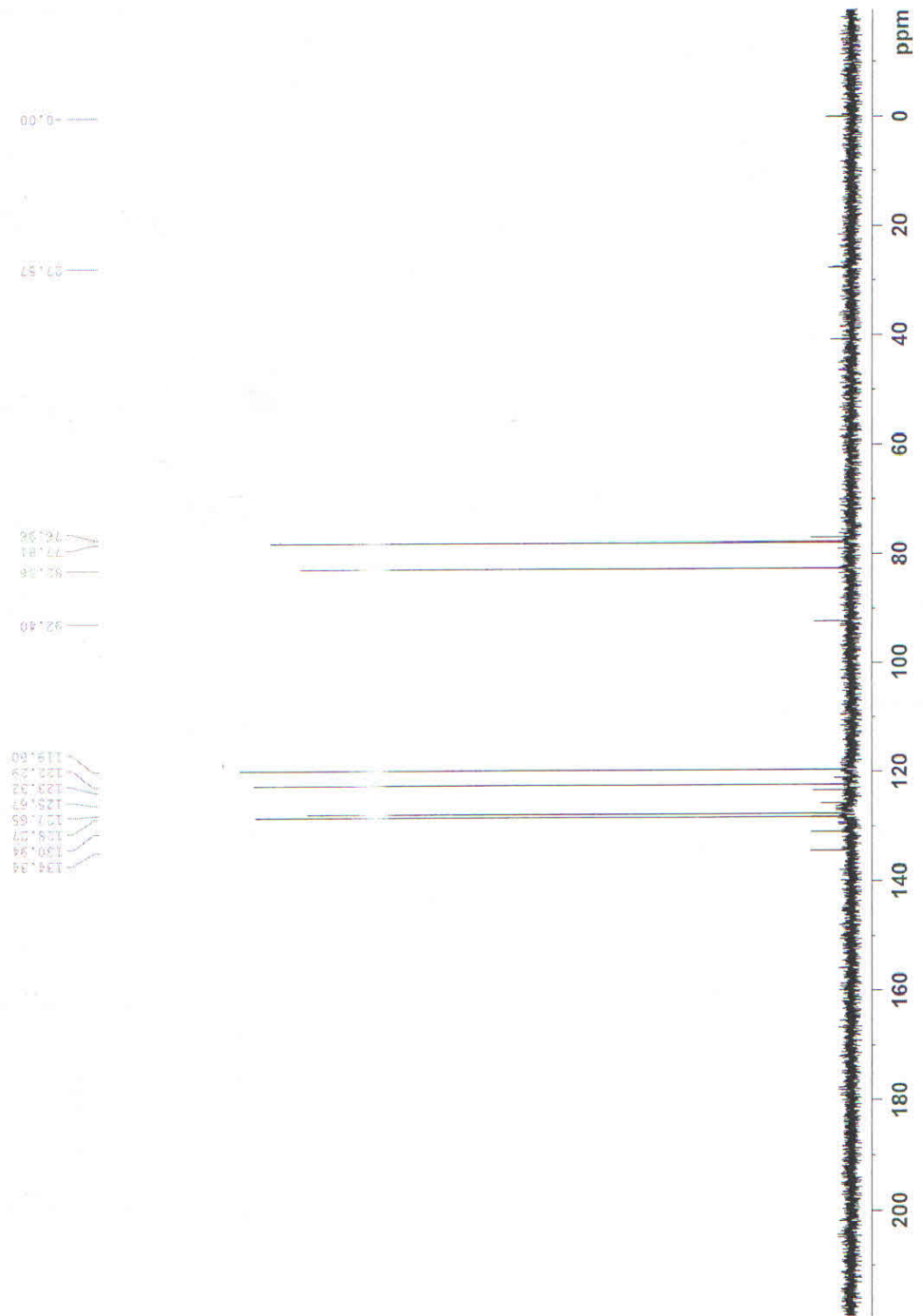




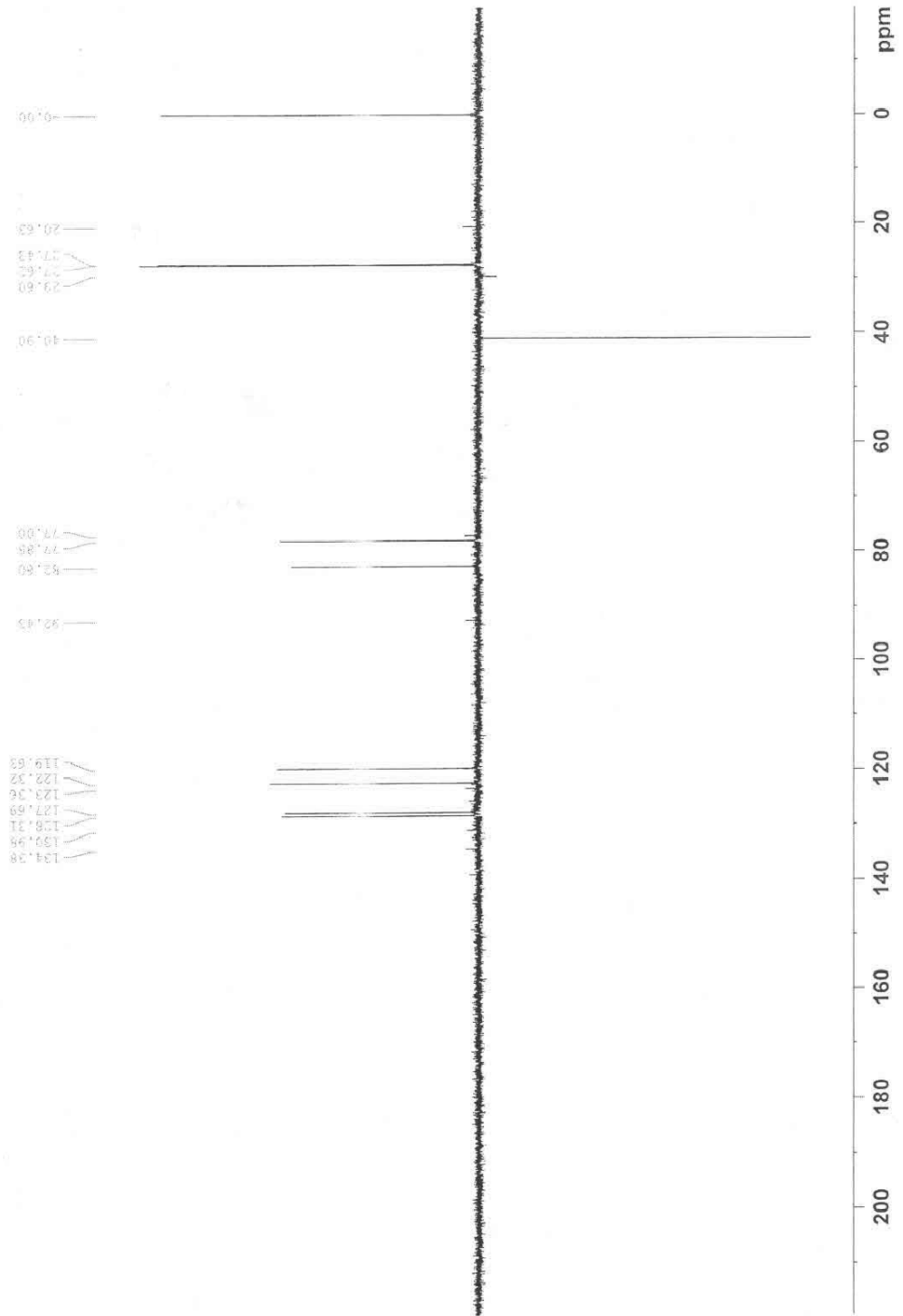
# Ek-21 221 nolu bileşiğin 100 MHz <sup>13</sup>C NMR spektrumu



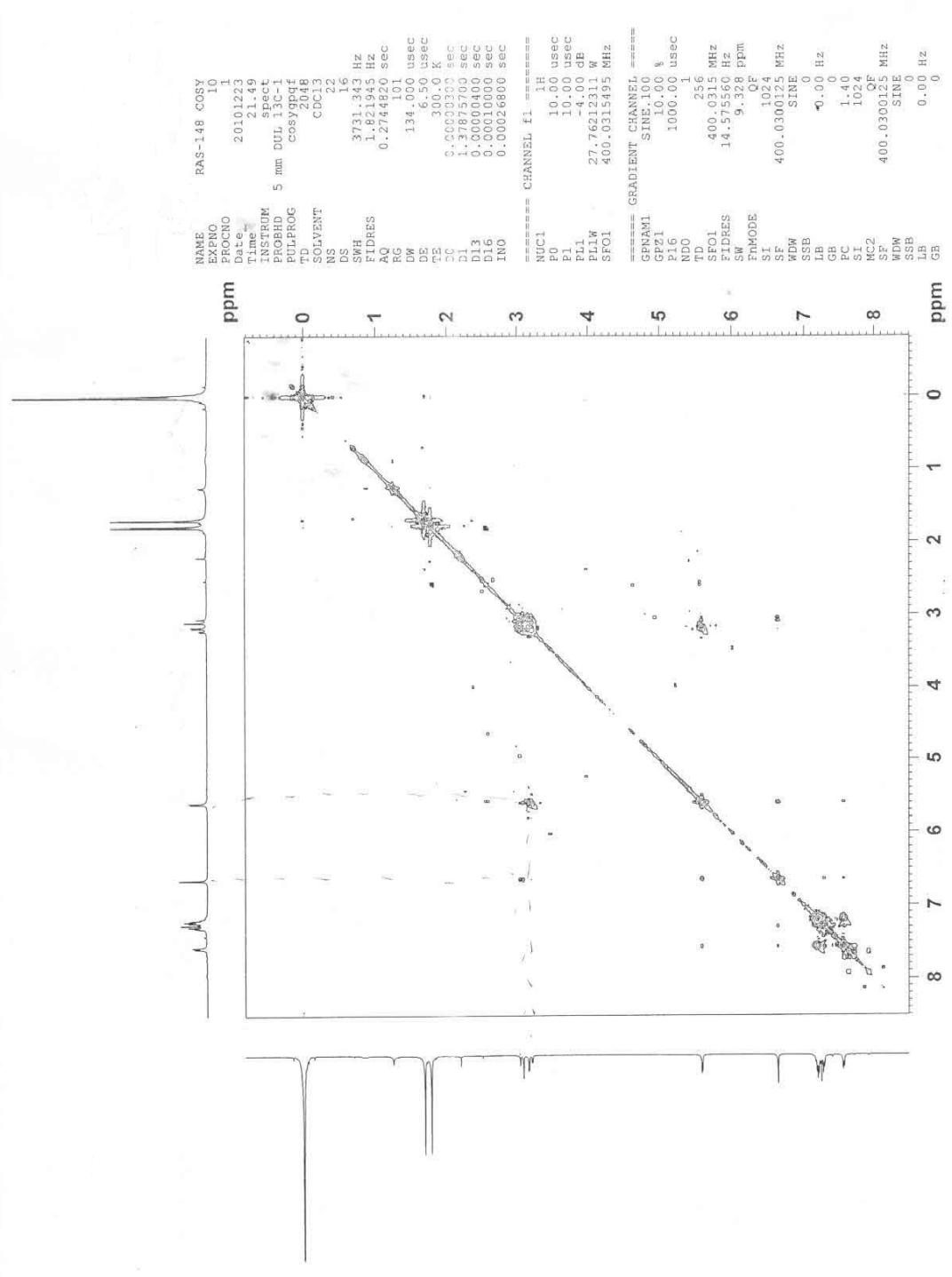
## Ek-22 221 bileşinin DEPT-90 spektrumu



### Ek-23 221 bileşğinin DEPT-135 spektrumu



# Ek-24 221 bileşinin COSY spektrumu



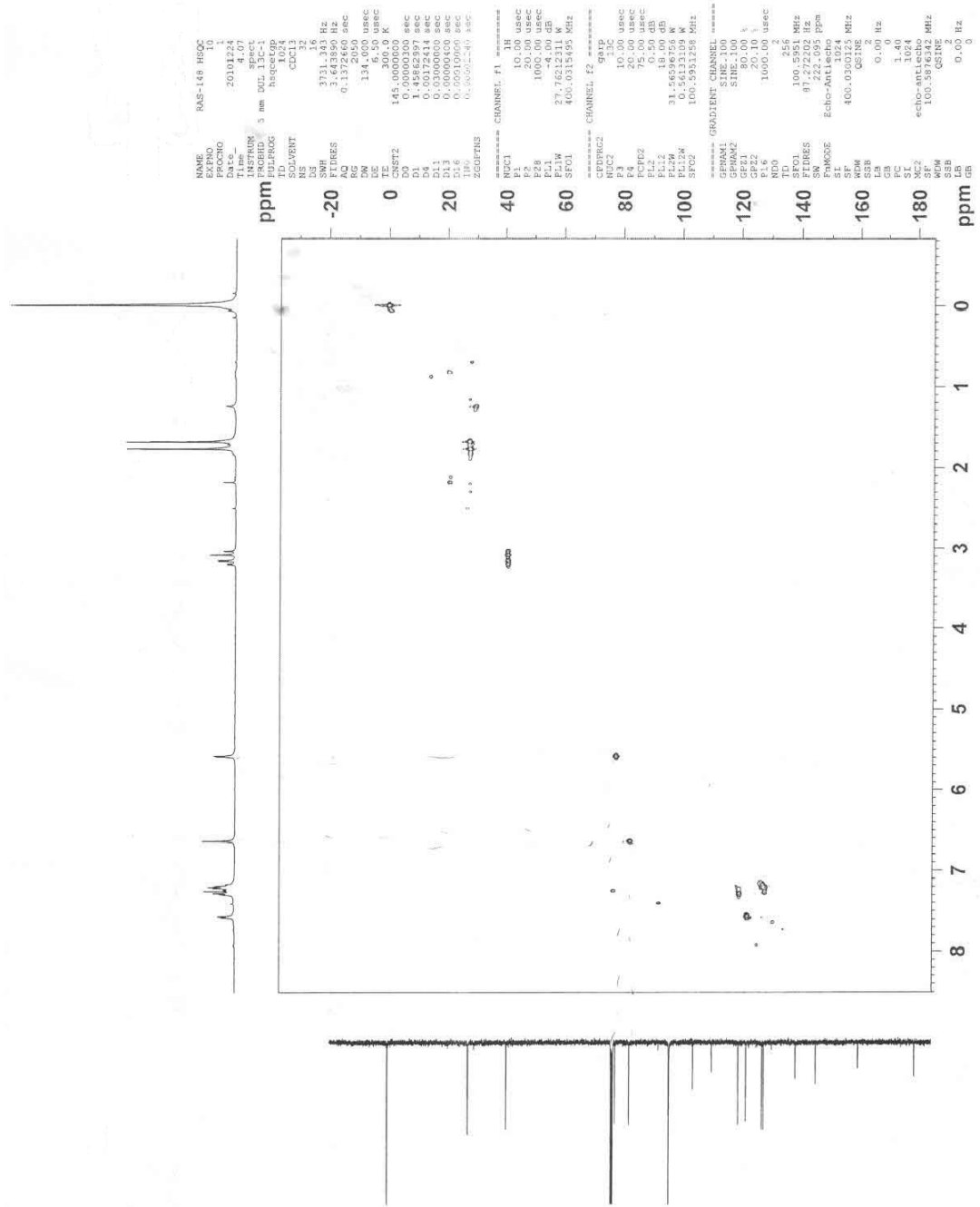
```

NAME RAS-148 COSY
EXPNO 10
PROCNO 1
Date_ 20101223
Time 21.49
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm DUL 13C-1
PULPROG cosygpgf
TD 2048
SOLVENT CDCl3
NS 22
DS 16
SWH 3731.343 Hz
FIDRES 1.821945 Hz
AQ 0.2744820 sec
RG 101
DW 134.000 usec
DE 6.50 usec
TE 300.0 K
PC 0.0000000 sec
D1 1.3787500 sec
D13 0.0000040 sec
D16 0.0001000 sec
IN0 0.0002680 sec

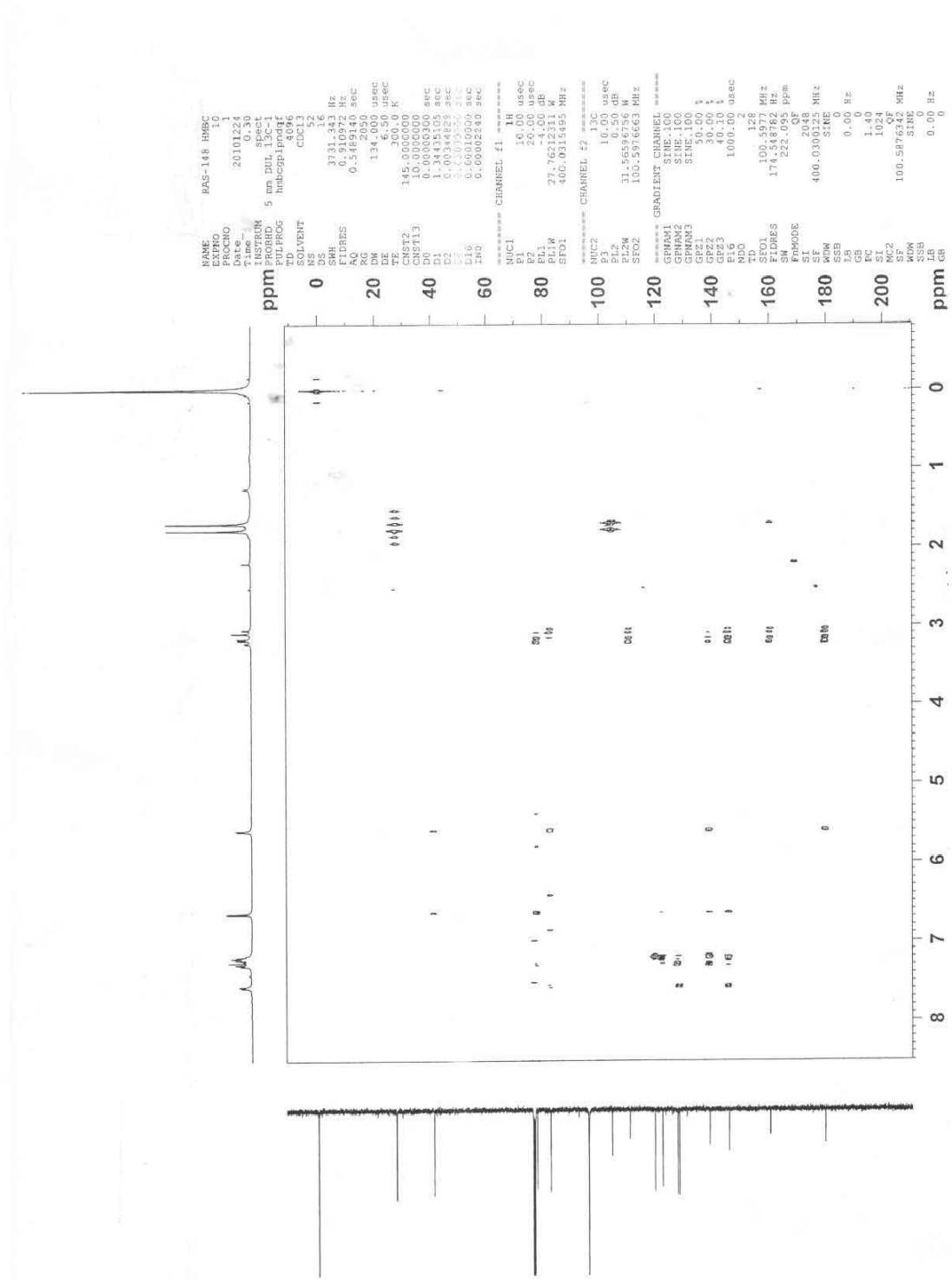
===== CHANNEL f1 =====
NUC1 1H
P0 10.00 usec
P1 10.00 usec
PL1 -4.00 dB
PL1W 27.76212311 W
SF01 400.0315495 MHz

===== GRADIENT CHANNEL =====
GPNAM1 SINE.100
GP21 10.00 %
P16 1000.00 usec
NDO 1
SI 95
SF01 400.0315 MHz
FIDRES 14.575560 Hz
SW 9.328 PPM
FMODE CF
SI 1024
SF 400.0300125 MHz
WDW SINE
SSB 0
LB 0.00 Hz
GB 0
PC 1.40
SI 1024
MC2 CF
SF 400.0300125 MHz
WDW SINE
SSB 0
LB 0.00 Hz
GB 0
    
```

# Ek-25 221 bileşinin HSQC spektrumu



# Ek-26 221 bileşinin HMBC spektrumu



```

NAME      RAS-148.HMSC
EXPNO     10
PROCNO    1
Date_     20101221
Time      01:30
INSTRUM   spect
PROBHD    5 mm DUL-13C-1
PULPROG   hmczgpgprdf
SOLVENT   CDCl3
NS         52
DS         16
AQ         0.910972 Hz
RG         0.5469140 sec
DE         134.2050
TE         300.0 K
CNSTZ     145.000000
CNST13    10.000000
D1         1.0000000 sec
D2         1.34435105 sec
D3         2.0034823 sec
DE         0.00000000 sec
TE         300.0 K
INQ       0.00002240 sec

===== CHANNEL f1 =====
NUC1      1H
P1         16.00 usec
P2         26.00 usec
PL1        0.00 dB
PL2        0.00 dB
SFO1       27.7657000 MHz
SFO2       400.0315455 MHz

===== CHANNEL f2 =====
NUC2      13C
P1         10.00 usec
P2         10.00 usec
PL1        0.50 dB
PL2        0.50 dB
SFO1       31.56596736 MHz
SFO2       100.5916663 MHz

===== GRADIENT CHANNEL =====
GPMAM1    SINE.100
GPMAM2    SINE.100
GPMAM3    SINE.100
GP21       50.50 usec
GP22       30.50 usec
GP23       40.10 usec
NDO        1000.12
TD         128
SF01       100.5977 MHz
SF02       177.56596736 MHz
SM         222.05
FIRMODE    SF FPM
SI         2048
SF01       400.0300166 MHz
SFO2       SINE
SSB        0
LB         0.00 Hz
GB         0
GR         1.5
SI         1024
RC2        100.5977342 MHz
SF01       SINE
SSB        0
LB         0.00 Hz
GR
  
```

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Özlem KARABOYACI

Doğum Yeri : ADANA

Doğum Yılı : 1983

Medeni Hali : Evli

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Mehmet Kemal Tuncel Anadolu Lisesi 1996-2000

Lisans : Süleyman Demirel Üniversitesi Fen- Edebiyat Fakültesi Kimya  
Bölümü 2002-2008

Yüksek Lisans : Süleyman Demirel Üniversitesi Fen- Edebiyat Fakültesi Kimya  
Bölümü 2008-2012

Çalıştığı kurum ve yıl: İpliksan A.Ş 2008-2011

