

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ARIL NİTRONLARIN CİS-BÜT-2-EN-1,4-DİOL İLE
REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Kübra ŞEFTALİCİOĞLU

Anabilim Dalı : Kimya

Danışmanı : Yrd.Doç.Dr Selahaddin GÜNER

KOCAELİ, 2008

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ARIL NİTRONLARIN CİS-BÜT-2-EN-1,4-DİOL İLE
REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kübra ŞEFTALİCİOĞLU

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 07 Ocak 2008

Tezin Savunulduğu Tarih: 07 Şubat 2008

Tez Danışmanı

Yrd.Doç.Dr. Selahaddin GÜNER

(.....*Selahaddin Güner*.....)

Üye

Yrd.Doç.Dr. Asgar KAYAN

(.....*A. Kayan*.....)

Üye

Yrd.Doç.Dr. Gülnur ARABACI

(.....*Gülnur Arabacı*.....)

KOCAELİ, 2008

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimin yöneticiliğini yapan ve hazırlanmasında yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Yrd.Doç.Dr.Selahaddin Güner'e (Kocaeli Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi) ve çalışmalarım sırasında yardımcı olan arkadaşlarıma en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmada elde edilen bileşiklerin analizlerinin yapıldığı Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ne yardımları için teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	v
ÖZET.....	vi
İNGİLİZCE ÖZET.....	vii
BÖLÜM 1 GİRİŞ.....	1
1.1 Siklokatılma Reaksiyonları.....	2
1.1.1. Siklokatılma reaksiyonlarında sınır orbital (FMO) gösterimleri.....	4
1.1.2. Siklokatılma reaksiyonlarının stereokimyası.....	5
1.1.3. Diels-Alder reaksiyonları.....	6
1.1.4. Diels-Alder reaksiyonunun stereokimyası ve endo kuralı.....	9
1.1.5. Diels-Alder reaksiyonunun regiokimyası.....	12
1.2 1,3-dipolar siklokatılma reaksiyonları.....	13
1.2.1. Nitronların 1,3-dipolar Siklokatılma Reaksiyonu.....	16
BÖLÜM 2 DENEYSEL KISIM.....	26
2.1 Fenilhidroksilamin'in Sentezi (Vogel, 1998).....	26
2.2 N-(substituefenil)-C-(substituefenil)nitronların Sentezi.....	26
2.2.1. N-Fenil-C-Fenilnitron,[a].....	26
2.2.2. N-Fenil-C-(p-klorofenil)nitron,[b].....	27
2.2.3. N-Fenil-C-(p-bromofenil)nitron,[c].....	27
2.2.4. N-Fenil-C-(p-florofenil)nitron,[d].....	27
2.2.5. N-Fenil-C-(p-triflorometilfenil)nitron,[e].....	28
2.2.6. N-Fenil-C-(p-nitrofenil)nitron,[f].....	28
2.2.8. N-Fenil-C-(p-metilfenil)nitron,[g].....	28
2.3 Katılma Reaksiyonları.....	29
2.3.1. (2,3 difenilizoksazolidin-4,5-di-il)dimetanol,[h].....	29
2.3.2. [3-(4-klorofenil)-2-fenilizoksazolidin-4,5-di-li]dimetanol,[i].....	29
2.3.3. [3-(4-bromofenil)-2-fenilizoksazolidin-4,5-di-li]dimetanol,[j].....	30
2.3.4. [3-(4-florofenil)-2-fenilizoksazolidin-4,5-di-li]dimetanol,[k].....	31
2.3.5. {2-fenil-3-[4-(triflorometil)fenil]izoksazolidin-4,5-di-li } dimetanol,[l].....	31
2.3.6. [3-(4-nitrofenil)-2-fenilizoksazolidin-4,5-di-li]dimetanol,[m].....	32
2.3.7. [3-(4-metilfenil)-2-fenilizoksazolidin-4,5-di-li]dimetanol,[n].....	33
BÖLÜM 3 TARTIŞMA ve SONUÇ.....	34
KAYNAKLAR.....	37
EKLER.....	41
ÖZGEÇMİŞ.....	65

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1	Siklokatalma reaksiyonlarının gösterimi	2
Şekil 1.2	Siklokatalma reaksiyonlarının halkalı geçiş hali	3
Şekil 1.3	Siklokatalma reaksiyonlarındaki orbitallerin gösterimi	3
Şekil 1.4	1,3-Butadien'in eten ile olan siklokatalma reaksiyonu	4
Şekil 1.5	1,3-Butadien ve etenin moleküler orbital gösterimi	5
Şekil 1.6	Siklokatalma reaksiyonlarında oluşabilecek stereoisomerler.....	6
Şekil 1.7	Diels-Alder reaksiyonu	7
Şekil 1.8	1,3-Butadienin konformasyonları ve siklokatalma reaksiyonu	7
Şekil 1.9	s-cis konformasyonundaki halkalı dienler	7
Şekil 1.10	Kalıcı s-trans konformasyonundaki bazı dienler.	8
Şekil 1.11	Antrasen'in maleikanhidrit ile Diels-Alder reaksiyonu.....	8
Şekil 1.12	Furan'ın maleikanhidrit ile Diels-Alder reaksiyonu.....	8
Şekil 1.13	Bazı dienofiller	9
Şekil 1.14	1,3-Butadien'in cis- ve trans-dimetilmalonat ile etkileşimleri	9
Şekil 1.15	Diels-Alder reaksiyonlarında dien-dienofil cis etkileşimleri.....	10
Şekil 1.16	Siklopentadien'in Diels-Alder reaksiyonu ve sekonder orbital etkileşimi.	10
Şekil 1.17	Endo geçiş-halinde sekonder orbital etkileşimleri ve endo-, ekzo- siklokatalma ürünlerinin gösterimi	11
Şekil 1.18	Furan ve maleimid arasında siklokatalma reaksiyonu.....	11
Şekil 1.19	Elektron-salıcı ve elektron çekici-substituentler varlığında dien ile dienofil etkileşimleri	12
Şekil 1.20	Benzer orbital etkileşimleri.....	12
Şekil 1.21	Allil tip 1,3-dipol gösterimi	13
Şekil 1.22	Propargil-allenil tip 1,3-dipol gösterimi	13
Şekil 1.23	Siklokatalma reaksiyonlarında kullanılan bazı dipoller	14
Şekil 1.24	a,b Dipollerin moleküler orbital gösterimleri	15
Şekil 1.25	1,3-dipolar bileşiği ve 1,3-dienin moleküler orbital gösterimleri.....	15
Şekil 1.26	1,3-dipolar siklokatalma reaksiyonları	15
Şekil 1.27	1,3-dipolar siklokatalma reaksiyonlarında Sustman sınıflandırması.....	16
Şekil 1.28	aldo/keto nitron, halkalı nitron yapıları	16
Şekil 1.29	Halkalı olmayan nitronlarda E- ve Z- gösterimi	17
Şekil 1.30	Nitronun kanonik yapıları	17
Şekil 1.31	1,3-dipolar siklokatalma reaksiyonu ile izoksazolidin halkası oluşumu ..	17
Şekil 1.32	Nitronların monosubstitue alkenlerle reaksiyonundan oluşabilecek ürünler	18
Şekil 1.33	İminlerin oksidasyonu ile nitronların hazırlanması	18
Şekil 1.34	Silil oksimlerden nitronların hazırlanması.....	19
Şekil 1.35	Sekonder aminlerin selenyum oksit katalizörlüğünde nitronların hazırlanması	19
Şekil 1.36	Sekonder aminlerin sodyumtungstat oksidasyonu ile nitronların hazırlanması	19
Şekil 1.37	Aldehit ve ketonlardan nitronların hazırlanması.....	20

Şekil 1.38 N-Hidropiperidin 'in dimerleşmesi.....	20
Şekil 1.39 5-Üyeli monomerik siklik nitronlar	21
Şekil 1.40 Nitronların aldol tip dimerleşmesi	21
Şekil 1.41 Benzaldehit ve α -stiril-N-fenil nitron bazik bir ortamda etkileşmesi	21
Şekil 1.42 Konjuge olmamış alkenlerle nitronların reaksiyonu.....	22
Şekil 1.43 Konjuge olmamış sikloalkenlerle nitronların reaksiyonu	22
Şekil 1.44 Alkinlerle nitronların reaksiyonu	23
Şekil 1.45 Konjuge alkenlerle nitronların reaksiyonu	23
Şekil 1.46 Doymamış alkollerle nitronların reaksiyonu	24
Şekil 1.47 α,β – Doymamış karbonil bileşikleriyle nitronların reaksiyonları.....	24
Şekil 1.48 İzosiyanatlarla nitronların reaksiyonları	24
Şekil 1.49 1,4-Siklokatılma reaksiyonu	25
Şekil 1.50 Grignard reaktifinin nitronlara katılması	25
Şekil 1.51 Nitronlara hidrojensiyanür katılması	25

SİMGELER DİZİNİ ve KISALTMALAR

- MO : Moleküler Orbital
HOMO : En yüksek enerjili dolu moleküler orbital
LUMO : En düşük enerjili dolmamış moleküler orbital
FMO : Sınır moleküler orbital

ARILNİTRONLARIN CİS-BUT-2-EN-1,4-DİOL İLE REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ

Kübra ŞEFTALİCİOĞLU

Anahtar Kelimeler: N-fenil-C-substituefenilnitronlar, 2-buten-1,4-diol, 1,3-dipolar siklokatalıma reaksiyonları, izoksazolidin, N-fenilhidroksilamin, infrared spektroskopisi(IR), nukleer magnetik rezonans spektroskopisi(NMR).

Özet: N-fenil-C-substitue fenil nitronların çok sayıda dipolarofille 1,3 dipolar siklokatalıma reaksiyonu incelendi. Ancak 2-Buten-1,4-diol ile reaksiyonuna rastlanmadı. Bundan dolayı N-fenil-C-substitue fenil nitronların 2-Buten-1,4-diol ile reaksiyonunu çalışıldı. Nitronlar 2-Buten-1,4-diol ile izoksazolidin halkaları oluşturarak siklokatalıma reaksiyonu verirler. Siklokatalıma ürünlerinin yapıları IR and ¹H NMR spectrumları ile belirlendi.

OBSERVATION OF ARYLNITRONES REACTIONS WITH CIS-BUT-2-ENE-1,4-DIOL

Kübra ŞEFTALİCİOĞLU

Keywords: N-Phenyl-C-substituted phenylnitrones, 2-butene-1,4-diol, 1,3-dipolar cycloaddition, isoxazolidine, N-phenylhydroxylamine, infrared spectroscopy(IR), nuclear magnetic resonance spectroscopy(NMR).

Abstract: 1,3-Dipolar cycloaddition of N-phenyl-C-substituted phenylnitrones with various dipolarophile. However , we can not find any study with 2-butene-1,4-diol. From this point we study reaction of N-phenyl-C-substituted phenylnitrones with 2-butene-1,4-diol. Nitrones were reacted with 2-butene-1,4-diol to produce related oxadiazolidin rings. Structure of cycloadducts determined by using IR and ¹H NMR spectrum.

BÖLÜM 1 GİRİŞ

Organik kimyada beş üyeli halkanın sentezi için doymamış yapılara (alken ve alkin) 1,3-dipol katılması temel bir reaksiyondur. 1,3-Dipol'lerin tarihi Curtius'a (1883) dayanır.[1] Curtius, 1883'de diazoasetikesteri keşfetmiştir. Daha sonra Buncher (1888) diazoasetikesterin α,β -doymamış esterlerle reaksiyonu çalışmış ve 1,3-dipolar siklokatalmayı ilk defa tanımlamıştır.[2] Beş yıl sonra Beckman, Werner ve Buss tarafından nitronlar ve nitril oksitler keşfedilmiştir.[3,4] 1925'de Diels azodikarboksilikesterlerin $(EtOC(O)_2CN=NCC(O)OEt)$ konjuge dien sistemi içeren bileşiklerle reaksiyonunu keşfetmiştir. Bu çalışma Diels ve öğrencisi Alder'in 1928'de Diels-Alder reaksiyonunu bulmasına yardımcı olmuştur.[5]

Sonraki çalışmalarda 1,3-dipoller arasında çeşitli farklar keşfedildi. 1960'larda Huisgen[6] tarafından 1,3-dipollerin genel uygulamaları sistematik bir çalışma haline getirildi. Huisgen, tek basamaklı dört merkezli bir geçiş halinde 2 tane yeni σ -bağının oluştuğu mekanizmayı önerdi.

1968'de Firestone[7-12] diradikal ara ürün içeren alternatif bir mekanizma önerdi. Firestone'un mekanizmasında ürünlerin stereokimyası korunmadığı için kabul görmedi. Çünkü aynı yıllarda Woodward ve Hoffmann[13,14] tarafından siklokatalma ürünlerinin stereokimyasının korunmasını gerektiren kuram geliştirildi. Woodward ve Hoffmann'ın çalışması siklokatalma reaksiyonunun mekanizmasının anlaşılmasının temelini oluşturur.

Bu alandaki geniş kapsamlı araştırma Padwa, tarafından 1984'de yapılmıştır. Padwa'nın çalışmasının temeli siklokatalma reaksiyonunun sentezlerde kullanılmasıdır.

16. yy 'da başlayan süreç 20.yy'da Diels-Alder reaksiyonunun temelini tam olarak belirlenmesi, reaksiyonun bir sonraki basamağının incelenmesini kolaylaştırdı. Son

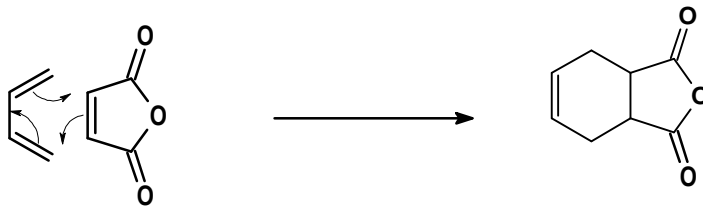
yıllarda 1,3-dipolar siklokatalıma reaksiyonunun gelişimi, siklokatalıma reaksiyonlarında stereokimyasının kontrolü ile ilgili araştırma alanına yönlendi. 1,3-dipolar siklokatalıma reaksiyonun stereokimyası, uygun başlangıç bileşiklerinin seçilmesi ile yada metal kompleksler katalizör olarak kullanıldığında kontrol edilebilir.

1,3-Dipollerin alkenler ile olan siklokatalıma reaksiyonları üzerindeki araştırmalar aşağıdaki konular üzerine yoğunlaşmıştır;

- Kiral dipollerin reaksiyonları
- Kiral alkenler
- Molekül içi 1,3-dipolar siklokatalıma reaksiyonları
- Metal katalizli 1,3-dipolar siklokatalıma reaksiyonları

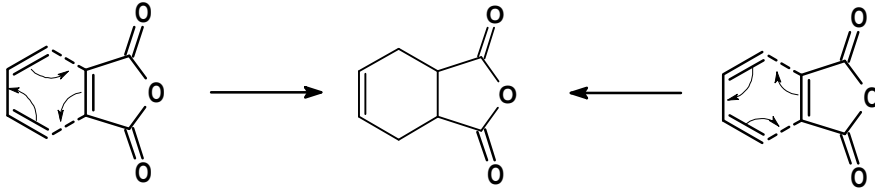
1.1 Siklokatalıma Reaksiyonları

Siklokatalıma reaksiyonları, çok katlı bağ içeren organik moleküllerde π -elektron sistemlerinin etkileşmesi ile yeni σ -bağlarının oluştuğu, halkalaşma reaksiyonlarıdır(Şekil 1.1).



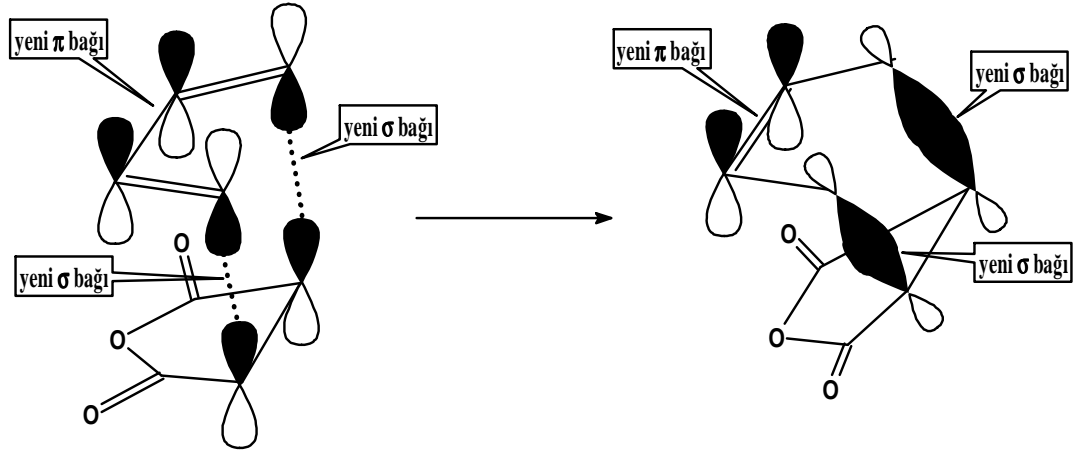
Şekil 1.1: Siklokatalıma reaksiyonlarının gösterimi

Halkalaşmayı sağlayan π -elektron sistemleri aynı molekül içinde ise molekül içi, farklı moleküllerde ise moleküller arası siklokatalıma reaksiyonları oluşur. Siklokatalıma reaksiyonlarının halkalı geçiş-hali elektronların saat ibresi yada tersi yönde hareketi ile gösterilebilir(Şekil 1.2).



Şekil 1.2: siklokatalıma reaksiyonlarının halkalı geçiş hali

Elektronların dönme gösteriminin her ikisinde doğrudur.[15] Bu mekanizma gerçekte elektron dönmesiyle değil, π -orbitallerinde bulunan elektronların σ -orbitallerinde doğru hareketiyle iki yeni σ -bağının oluşmasıyla açıklanır(Şekil 1.3).



Şekil 1.3: siklokatalıma reaksiyonlarındaki orbitallerin gösterimi

Siklokatalıma reaksiyonlarında;

- 1 -Siklokatalımda oluşan ürün reaktiflerin toplamına eşittir. Küçük moleküllerin eliminasyonu söz konusu değildir.
- 2 - Siklokatalıma reaksiyonlarında σ -bağları kırılmaz, sayısı artar.
- 3 - Reaktif sayılarının ikiden fazla olduğu siklokatalıma reaksiyonları çok basamaklı işlemlerdir. Son basamakta halkalı yapı oluşur.
- 4 - Bir molekül siklokatalımayı sağlayan fonksiyonel gruplara sahip ise molekül içi siklokatalıma mümkündür.

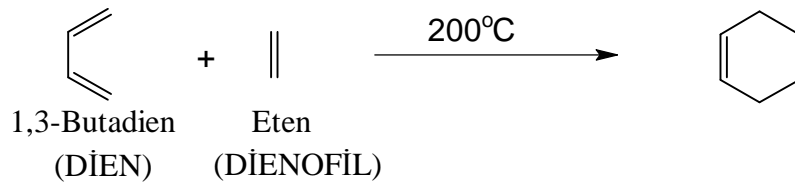
5 - Siklokatalıma reaksiyonundan elde edilen ürün, araürün olmamalıdır ve yaşam süresi uzun olmalıdır.

1.1.1 Siklokatalıma reaksiyonlarında sınır orbital(FMO) gösterimleri

Dipol ve dipolarofil arasındaki σ bağının oluşumunu sağlayan elektronlar Frontier (sınır) elektronları olarak adlandırılır. Geçiş halinde kısmi olarak sınır elektronları ile doldurulan π -orbitalleri FRONTIER MOLECULE ORBITAL (FMO) (sınır moleküler orbital) olarak adlandırılır.[16]

Bağ elektronları içeren en yüksek enerjili orbital HOMO (en yüksek enerjili dolu orbital), karşı bağ orbitallerinin en düşük enerjilisi LUMO (en düşük enerjili dolmamış orbital) olarak adlandırılır. Sınır orbitalleri en basit şekilde, bir bileşenin HOMO'su ile diğer bileşenin LUMO'su olarak tanımlanabilir. Çünkü bu orbitallerin enerji seviyeleri birbirine yakındır ve etkileşerek geçiş-hali enerjisine katkıda bulunurlar.

1,3-Butadien'in, eten ile olan siklokatalıma reaksiyonu(Şekil 1.4) incelendiğinde;

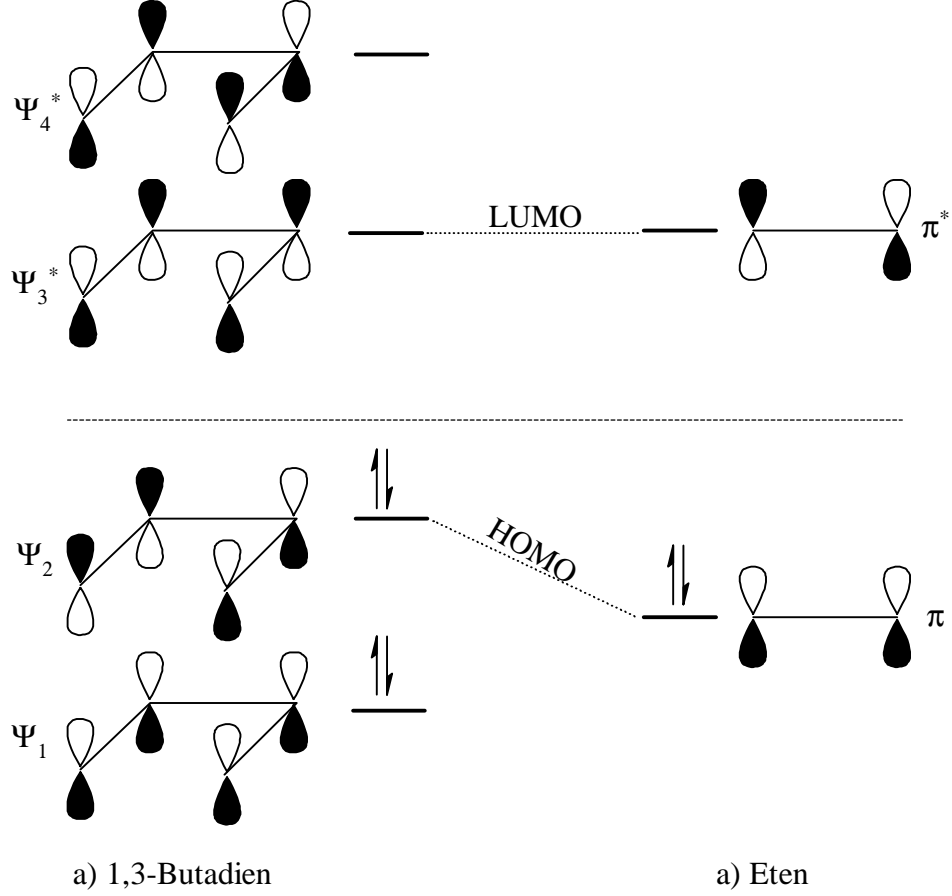


Şekil 1.4: 1,3-Butadien'in eten ile olan siklokatalıma reaksiyonu

1,3-Butadien'in π -moleküler orbitallerinde (MO) Ψ_1, Ψ_2 bağ-orbitallerini Ψ_3^*, Ψ_4^* karşıbağ-orbitallerini gösterir. Benzer biçimde eten molekülünde π , bağ orbitalini, π^* ise karşı bağ orbitalini gösterir.(Şekil 1.5).

1,3-Butadien ve eten'in moleküler orbital gösterimlerinde $HOMO_{(1,3-Butadien)}$ - $LUMO_{(eten)}$ yada $HOMO_{(eten)}$ - $LUMO_{(1,3-Butadien)}$ etkileşimlerinde orbitaller

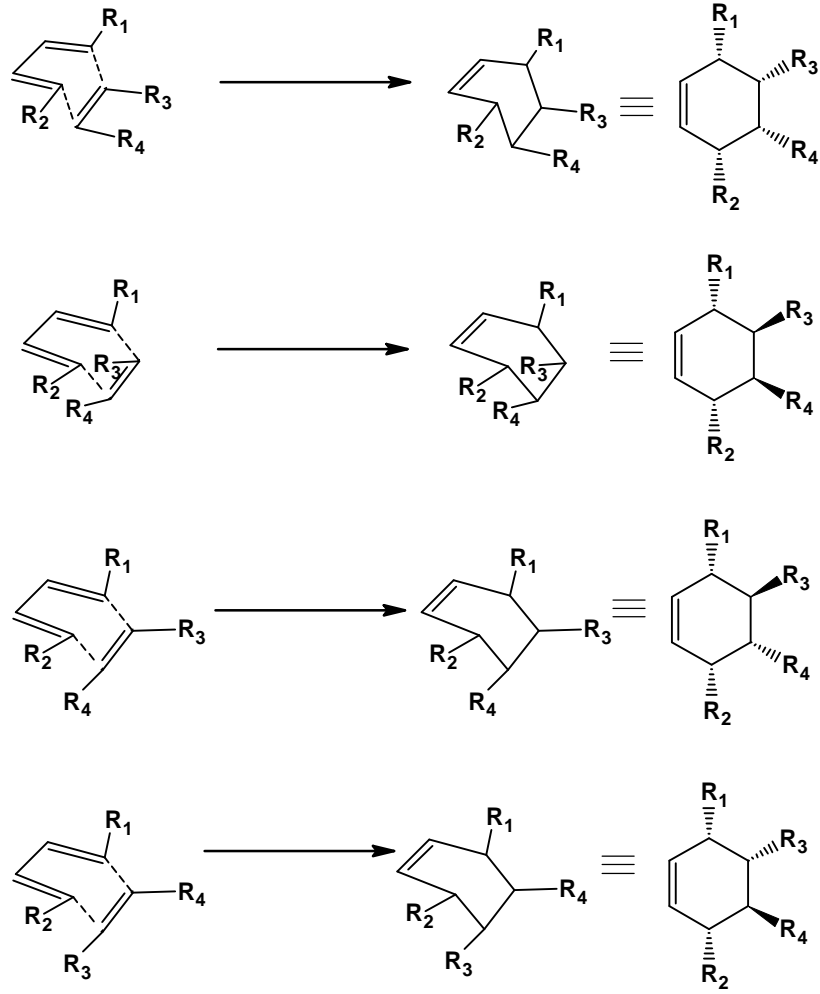
örtüşmektedir. Bu reaksiyonlar ısı ile gerçekleşir ve termal-siklokatalıma reaksiyonları olarak adlandırılır.



Şekil 1.5: 1,3-Butadien ve etenin moleküler orbital gösterimi

1.1.2 Siklokatalıma reaksiyonlarının stereokimyası

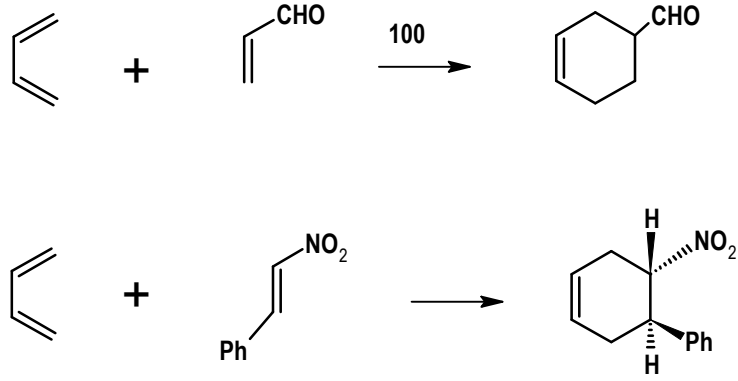
Substituent bulunduran cis-konjuge dien ve substituent bulunduran alkenlerin siklokatalıma reaksiyonlarında yeni σ -bağlarının oluşumu molekül düzleminin aynı tarafında gerçekleşir. Bu nedenle siklokatalıma reaksiyonlarında, stereokimyasal olarak farklı birden fazla ürün oluşabilir.(Şekil 1. 6)



Şekil 1.6: Siklokatlma reaksiyonlarında oluşabilecek stereoizomerler

1.1.3 Diels-Alder reaksiyonları

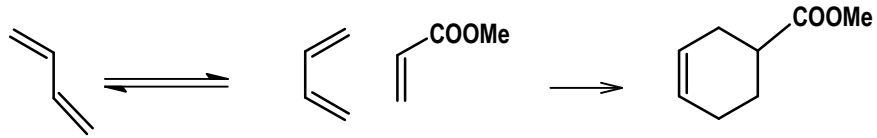
Diels-Alder reaksiyonları, cis konjuge bağ yapısındaki 4π -elektron sistemi(dien) ve karbon-karbon yada karbon-heteroatom arasında çok-katlı bağ bulunduran 2π -elektron sisteminin(dienofil) etkileşmesi ile oluşan halkalaşma reaksiyonlarıdır(Şekil 1.7). Diels-Alder reaksiyonları etkileşen π -elektron sayıları cinsinden $[4+2]$, diende σ -bağlarının olduğu karbon atomlarının numaraları cinsinden 1,4-siklokatlma reaksiyonları biçiminde gösterilebilir.



Şekil 1.7: Diels-Alder reaksiyonu

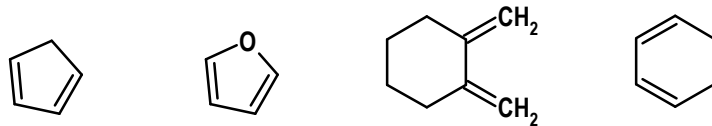
Dien : Diels-Alder reaksiyonunda dien molekülü zincir yada halkalı olabilir. Birçok farklı türde substituentler içerebilir. Reaksiyon mekanizmasında dien sadece konformasyon yönünden sınırlandırılmıştır.

1,3-Butadien normalde sterik engelden dolayı trans-konformasyonu tercih eder. Fakat trans-konformasyonu Diels-Alder reaksiyonu vermez yalnız cis-konformasyonunda Diels-Alder reaksiyonu gerçekleşir(Şekil 1.8).



Şekil 1.8: 1,3-Butadienin konformasyonları ve siklokatalıma reaksiyonu

Kalıcı cis-konformasyonunda olan halkalı dienler mükemmel Diles alder reaksiyonu verir(Şekil 1,9).



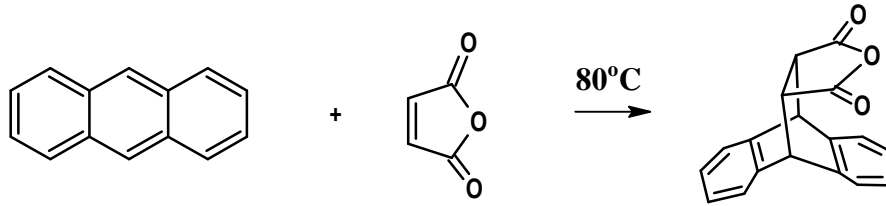
Şekil 1.9: s-cis konformasyonundaki halkalı dienler

Kalıcı trans-konformasyonunda olan halkalı dienler, cis-konformasyonuna dönüşmezler ve Diels-Alder reaksiyonu vermezler. Bu durumda Diels-Alder reaksiyonlarında kullanılan halkalı dienlerin trans-konformasyonda iki-katlı bağlara sahip olmaması gerekir(Şekil 1.10).



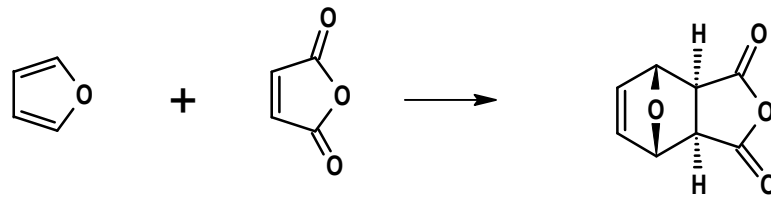
Şekil 1.10: Kalıcı s-trans konformasyonundaki bazı dienler.

Bazı aromatik bileşikler etkili dien olabilirler. Benzen, inert olmasına rağmen antrasen, maleikanhidrit ile 80 °C’de reaksiyon verir(Şekil 1.11).



Şekil 1.11: Antrasen’in maleikanhidrit ile Diels-Alder reaksiyonu.

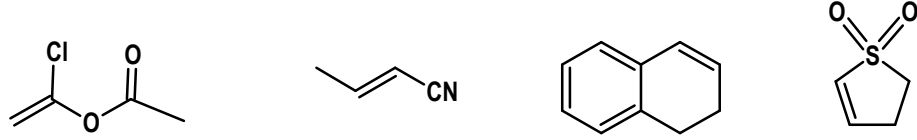
Tek halkalı heteroaromatik bileşikler içinde Furan reaktiftir(Şekil 1.12).



Şekil 1.12: Furan’ın maleikanhidrit ile Diels-Alder reaksiyonu.

Dienofil : Yapılarında çok-katlı bağlar bulunduran moleküller dienofil olarak adlandırılır. Bu moleküller genellikle çok-katlı bağı oluşturan atomlara bağlı elektron-çekici gruplar bulundururlar(Şekil 1.13). Elektron-çekici grupların

yokluğunda siklokatılma reaksiyonu küçük oranda gerçekleşebilir yada hiç gerçekleşmez.

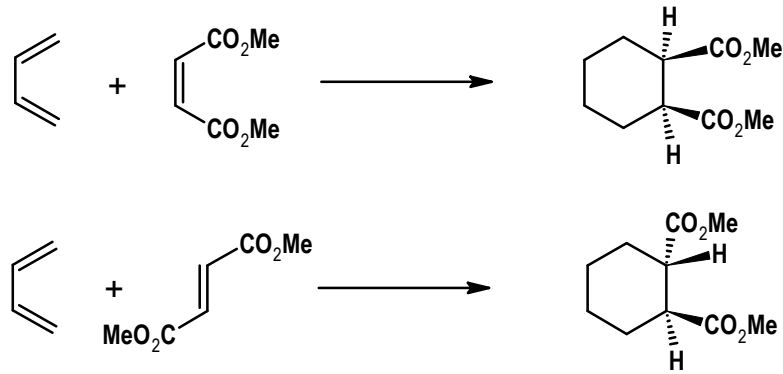


Şekil 1.13: Bazı dienofiller

Halkalı dienofillerde bulunan substituentler iki-katlı bağ düzleminin aynı tarafında bulunacakları için siklokatılma ürününde bu substituentler birbirine göre cis konumunda olmak zorundadır.

Siklokatılma reaksiyonlarında orbitaller aynı taraftan etkileşip σ -bağları molekül düzleminin aynı tarafında oluştuğu için Diels-Alder reaksiyonları stereospesifiktir.

Dienofil cis- ise ürün cis-, dienofil trans- ise ürün trans'dır. Bunun sonucunda stereokimyasal olarak farklı (cis-, trans-) dienofillerin ürünleri diastereomerdir(Şekil 1.14).

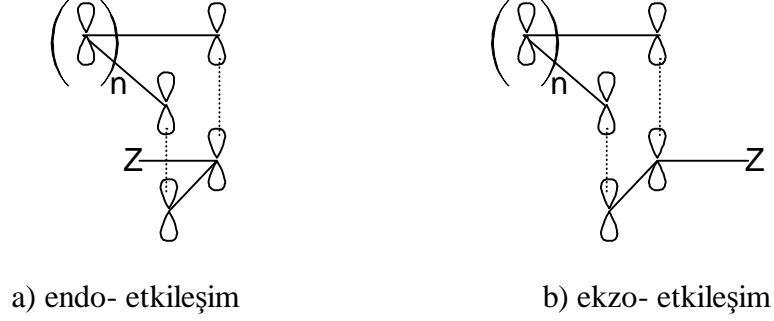


Şekil 1.14: 1,3-Butadien'in cis- ve trans-dimetilmalonat ile etkileşimleri

1.1.4 Diels-Alder reaksiyonunun stereokimyası ve endo kuralı

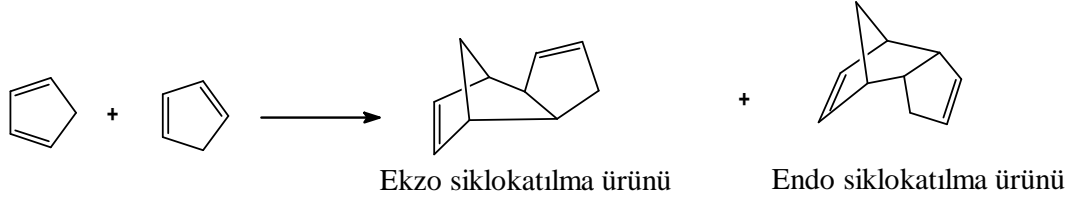
Diels-Alder reaksiyonlarında cis- katılma iki şekilde olur. Konjuge π -bağlarına sahip bileşen, alkende bulunan Z-substituenti ile aynı tarafta olan orbital etkileşimleri

endo- etkileşimi, zıt tarafta olan orbital etkileşimleri ekzo- etkileşimi olarak adlandırılır[15] (Şekil 1.15).

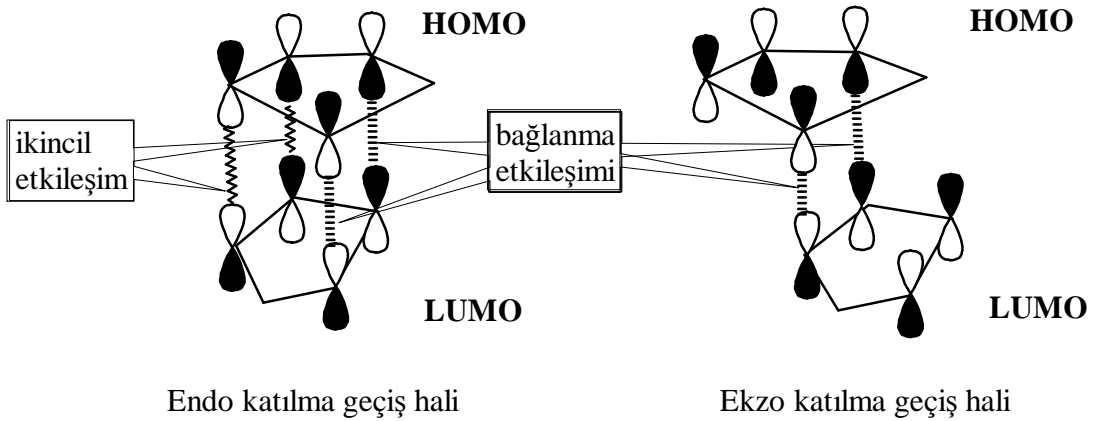


Şekil 1.15: Diels-Alder reaksiyonlarında dien-dienofil cis etkileşimleri

Endo geçiş-halinde HOMO-LUMO arasında sekonder (ikincil) orbital etkileşimleri bulunursa ana ürün daha az kararlı olmasına rağmen ENDO'dur[17](Şekil 1.16 a,b).



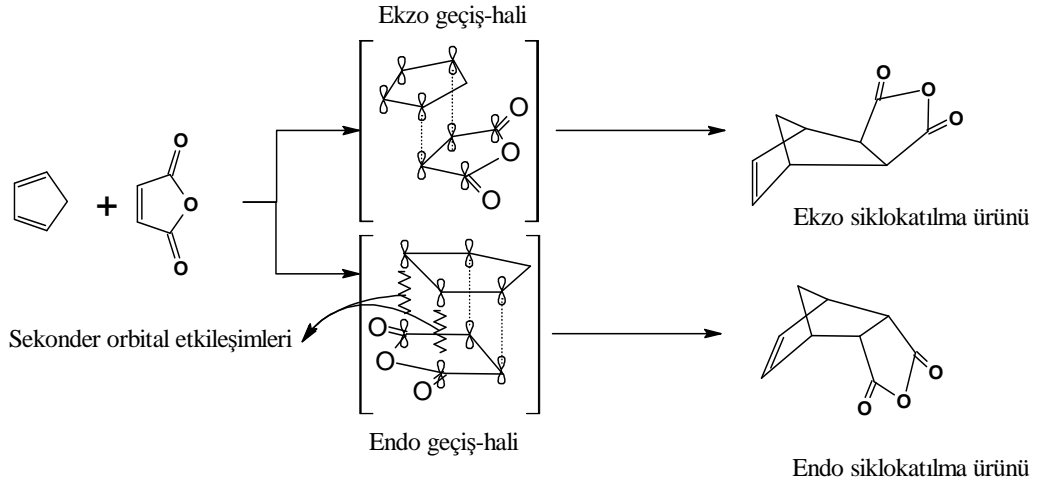
a) Siklopentadien'in Diels-Alder reaksiyonu



b) Siklopentadienin molekülleri arasında sekonder orbital etkileşimleri

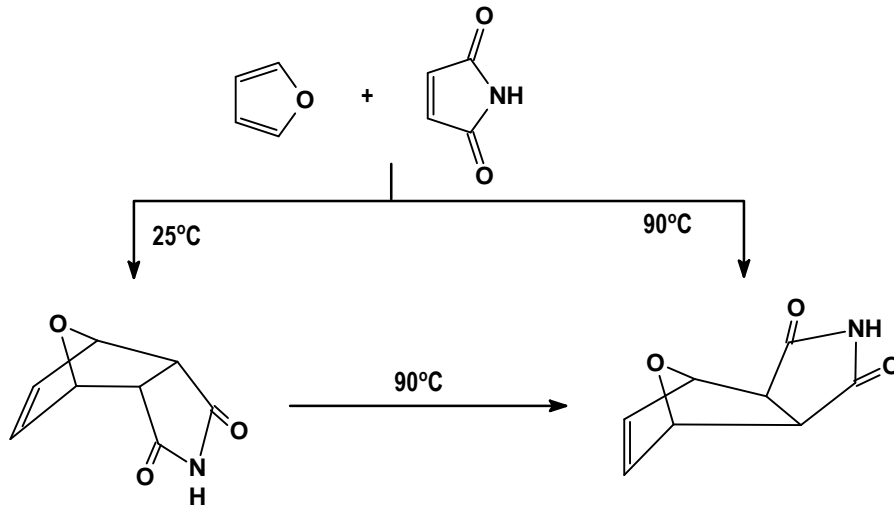
Şekil 1.16: Siklopentadien'in Diels-Alder reaksiyonu ve sekonder orbital etkileşimi.

Maleikanhidrit ile furan'ın reaksiyonu düşük sıcaklıklarda ekzo-katılma ürünü verir. Bu reaksiyonda endo-katılma, ekzo katılmadan 500 kez daha hızlı oluşur. Ancak endo-katılma, ekzo-katılmaya göre girenler tarafına 10,000 kez daha hızlı geri döner ve ekzo-katılma ürünü oluşturur(Şekil 1.17).



Şekil 1.17: Endo geçiş-halinde sekonder orbital etkileşimleri ve endo-, ekzo- siklokatalıma ürünlerinin gösterimi

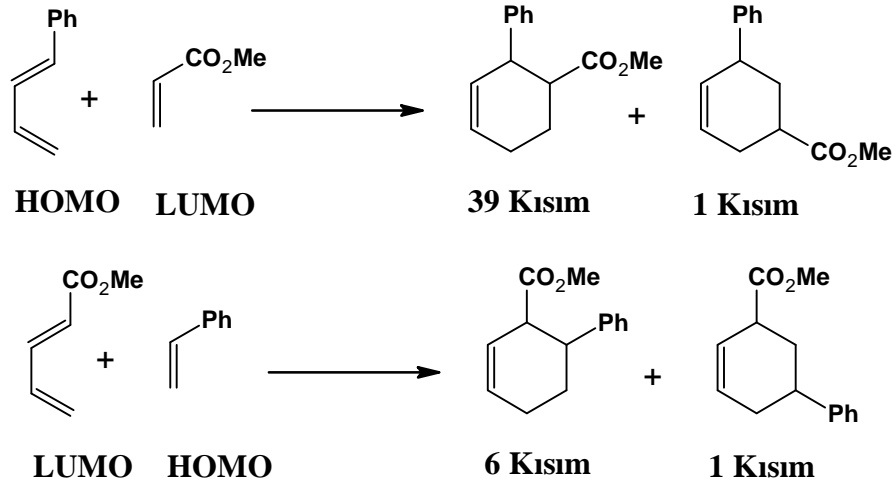
25 °C'de daha az kararlı endo-izomer daha hızlı ve daha baskın oluşur, fakat reaksiyon tersinirdir. 90 °C de ürün reaktantlarla dengededir ve daha yavaş oluşur fakat daha kararlıdır(Şekil 1.18).



Şekil 1.18: Furan ve maleimid arasında siklokatalıma reaksiyonu

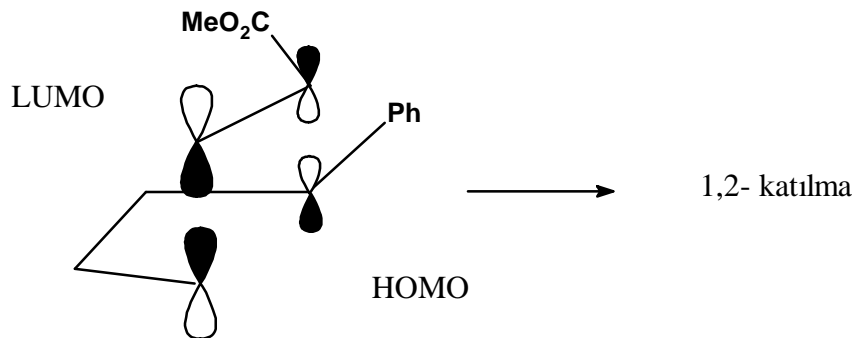
1.1.5. Diels-Alder reaksiyonunun regiokimyası

Birden fazla ürün verebilen reaksiyonlarda, ürünlerden birinin miktarı diğerine göre daha fazla olursa bu reaksiyonlar regioselektif olarak adlandırılır. Substituent bulunduran dien ve dienofillerin Diels-Alder reaksiyonları regioselektiftir (Şekil 1.19).



Şekil 1.19: elektron-salıcı ve elektron çekici-substituentler varlığında dien ile dienofil etkileşimleri

Benzer orbitaller birbiriyle etkileşir. (Şekil 1.20)



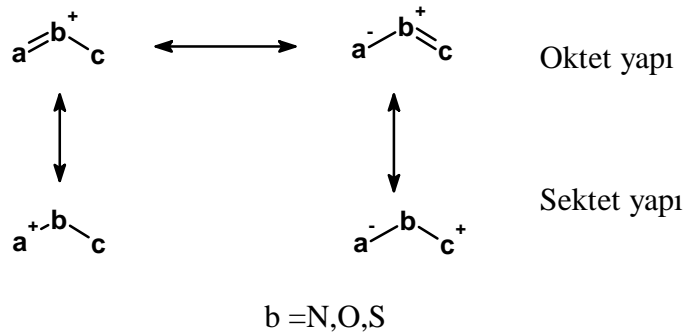
Şekil 1.20: Benzer orbital etkileşimleri

1.2 1,3-dipolar siklokatılma reaksiyonları

4π Elektronunun 3 atomlu iskelet içerisine sıkıştırılması ile oluşan ve atomlar üzerinde elektrik yük dağılımı bulunduran yapılar dipol olarak adlandırılır. Çok katlı doymamış sistemlere katılma dipol'ün 1,3-konumundaki atomlardan oluştuğu için bu tür dipoller genellikle 1,3-dipol olarak adlandırılır. 1,3-Dipoller doymamış π -sistemleri ile halkalaşma reaksiyonu verirler. 1,3-dipolün doymamış yapıya katılması atomların konumu cinsinden 1,3-dipolar siklokatılma reaksiyonu, 1,3-dipol ve doymamış sistemin π -elektronları cinsinden [4+2] siklokatılma olarak adlandırılır.

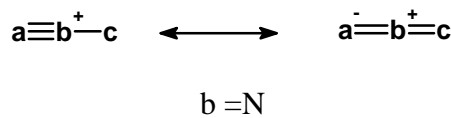
1,3-dipol yapıları Allil (bükülmüş) ve Propargil allenil (düzlemsel) olarak iki tiptedir. [18]

➤ Alil tip Tip1,3-dipol



Şekil 1.21: Allil tip 1,3-dipol gösterimi

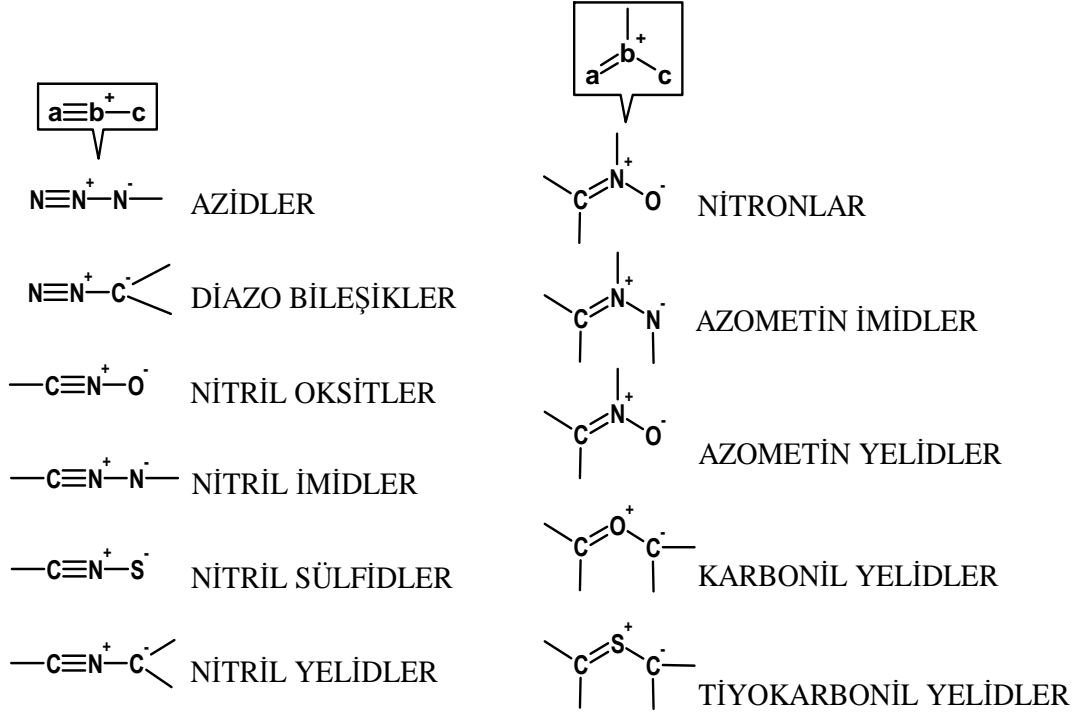
➤ Propargil-allenil Tip 1,3-dipol



Şekil 1.22: Propargil-allenil tip 1,3-dipol gösterimi

Propargil-allenil tip 1,3-dipolde üç-katlı bağ yapan ve fazladan elektron çiftine sahip olan atom yalnızca azot atomudur.

Siklokatalımda kullanılan bazı dipoller ;

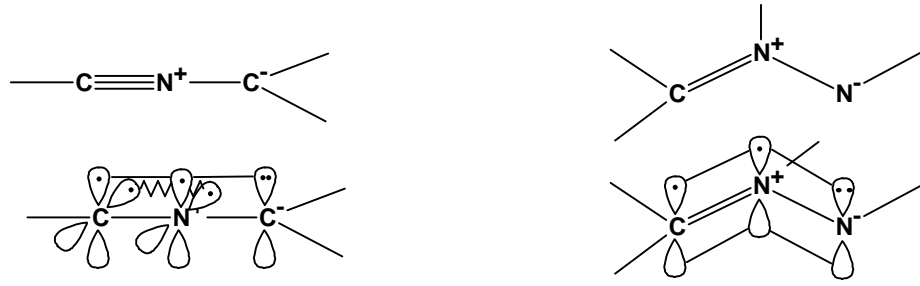


Şekil 1.23: Siklokatalıma reaksiyonlarında kullanılan bazı dipoller

1,3-dipol yapısı Diels-Alder reaksiyonundaki dienden farklıdır. Diende 4 tane π -elektronu 4 tane atom üzerine dağılırken, 1,3-dipolde 4 tane π -elektronu 3 tane atom üzerine dağılmaktadır. 1,3-dipol'ün HOMO ve LUMO'su dieninkine benzerdir ve yapıda simetriklik vardır.

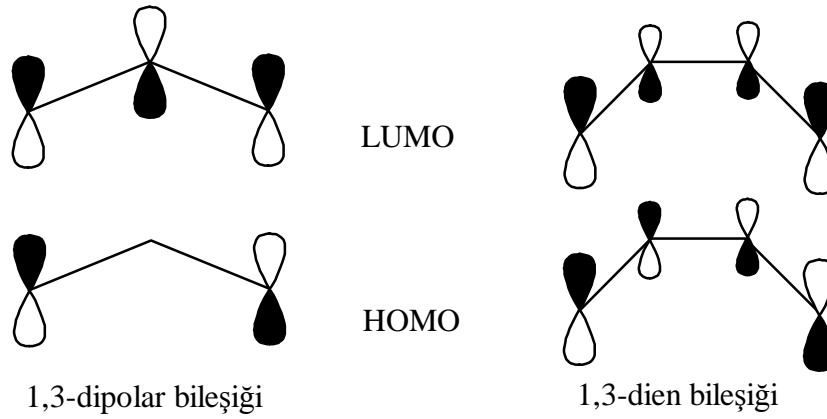
1,3-dipol'lerin her iki tipinin moleküler orbital gösterimleri bu bileşiklerin üç paralel p-orbitalinde 4- π elektron sisteminin bulunduğunu gösterir(Şekil 1.24a,b).





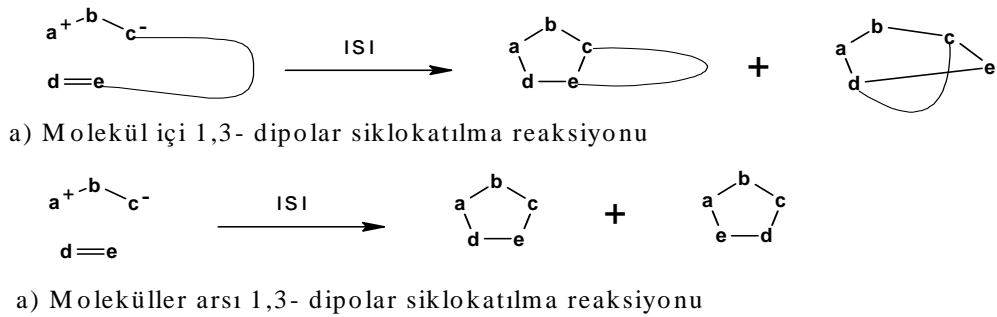
Şekil 1.24: a,b Dipollerin moleküler orbital gösterimleri

Çok-katlı bağa sahip π -elektron sistemleri alken, alkin yada aralarında çok-katlı bağ bulunan heteroatom sistemleri (C=S, C=O, C=N) dipolarofil olarak adlandırılır. [18]



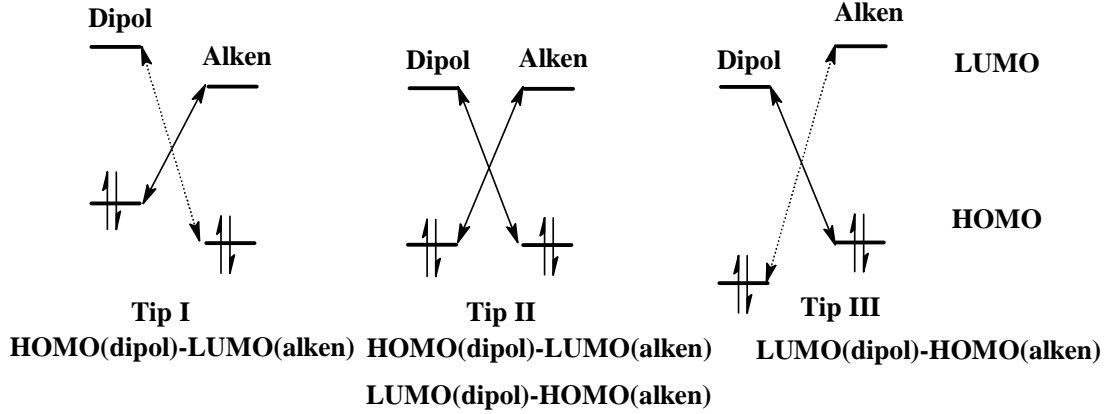
Şekil 1.25: 1,3-dipolar bileşiği ve 1,3-dienin moleküler orbital gösterimleri

1,3-dipol ve dipolarofil aynı molekül içinde ise molekül içi, farklı moleküllerde ise moleküller arası 1,3-dipolar siklokatılma reaksiyonları oluşur[19] (Şekil 1.26).



Şekil 1.26: 1,3-dipolar siklokatılma reaksiyonları

1,3-dipolar siklokatalma reaksiyonlarının geçiş halleri substratların FMO'ları ile kontrol edilebilir. $HOMO_{(dipol)}-LUMO_{(alken)}$ yada $HOMO_{(alken)}-LUMO_{(dipol)}$ etkileşebilir. 1,3-dipolar siklokatalma reaksiyonları FMO'larının bağlı enerjilerine göre üç tipe ayrılmıştır. [20]



Şekil 1.27: 1,3-dipolar siklokatalma reaksiyonlarında Sustman sınıflandırması

1,3-dipolün HOMO enerjisini arttıran (elektron-salıcı), dipolarofilin LUMO enerjisini azaltan (elektron-çekici) substituentler TİP I reaksiyonunu hızlandırırken TİP III reaksiyonunu yavaşlatacaktır. 1,3-Dipolün LUMO enerjisini azaltan (elektron-çekici), dipolarofilin HOMO enerjisini arttıran (elektron-salıcı) substituentler TİP III reaksiyonunu hızlandırırken TİP I reaksiyonunu yavaşlatacaktır. Dipolün LUMO enerji seviyesi dipolarofilin HOMO-LUMO enerji seviyesiyle aynı ise (TİP II) iki şekilde de girişim olabilir. [21]

1.2.1 Nitronların 1,3-dipolar Siklokatalma Reaksiyonları

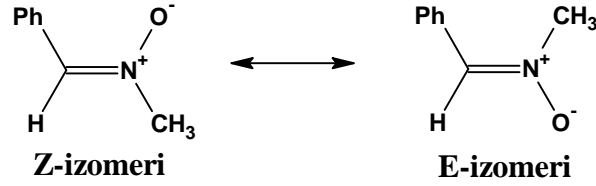
Nitronlar, karbonil grubundaki ($>C=O$) oksijen atomu yerine N^+RO^- grubunun bağlandığı 4π -elektron sistemli 1,3-dipol'lerin allil sınıfına giren ve yapısı aşağıda gösterilen bileşiklerdir.



Şekil 1.28: aldo/keto nitron, halkalı nitron yapıları

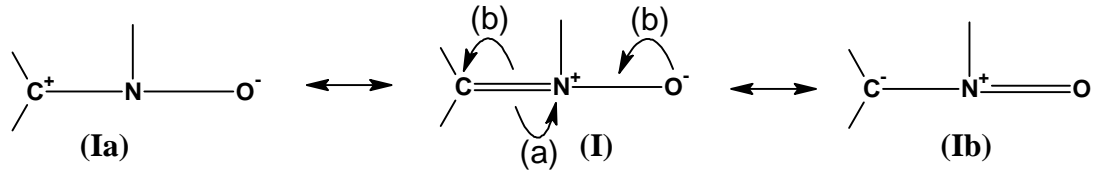
I yapısında $R_1=H$; $R_2=$ alkil, aril, açıl olması aldo-nitronu gösterir. II yapısı ise R_1 ve R_2 yerine halkalı sistemler bulundurur.[22]

Halkalı olmayan nitronlar iki izomer halinde bulunur. Bu nitronların iki izomeri $C=N$ atomlarına bağlı grupların öncelik sırasına göre E-nitron ve Z-nitron izomerleri olarak gösterilir.



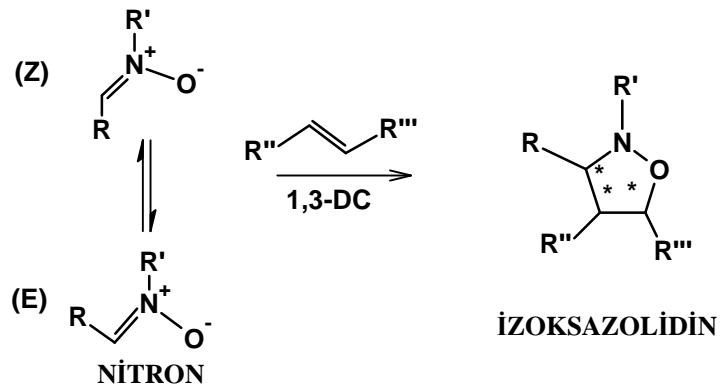
Şekil 1. 29: halkalı olmayan nitronlarda E- ve Z- gösterimi

Nitronlarda nükleofilik katılma genellikle karbon atomu üzerinde olur ve bu nedenle polarlaşma (Ia) oluşturacak biçimde gerçekleşir. Deneysel çalışmalar geri polarlaşma ile (Ib) yapısının da oluştuğunu göstermiştir. [23]



Şekil 1.30: Nitronun kanonik yapıları

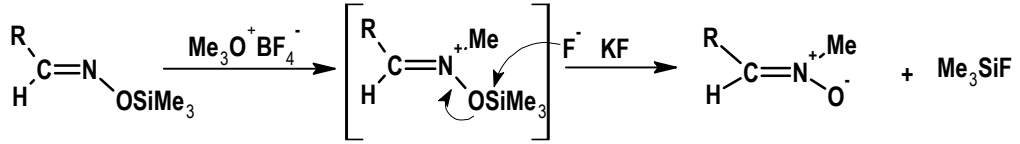
Nitronların alkenlerle reaksiyonundan izoksazolidin halkası oluşur.



Şekil 1.31: 1,3-dipolar siklokatalıma reaksiyonu ile izoksazolidin halkası oluşumu

1.2.1.1.2 Silil oksimlerden nitronların hazırlanması :

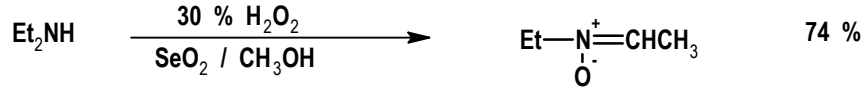
Trimetilsililoksimlerin Meerweins reaktifi ($\text{Me}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$) yada metiltriflorometansülfonat(MeO_3SCF_3) ile reaksiyonunu takiben potasyum florür yada $\text{Bu}^n_4\text{N}^+\text{F}^-$ ile etkileştirilmesi nitronları oluşturur[27] (Şekil 1.34).



Şekil 1.34: Silil oksimlerden nitronların hazırlanması

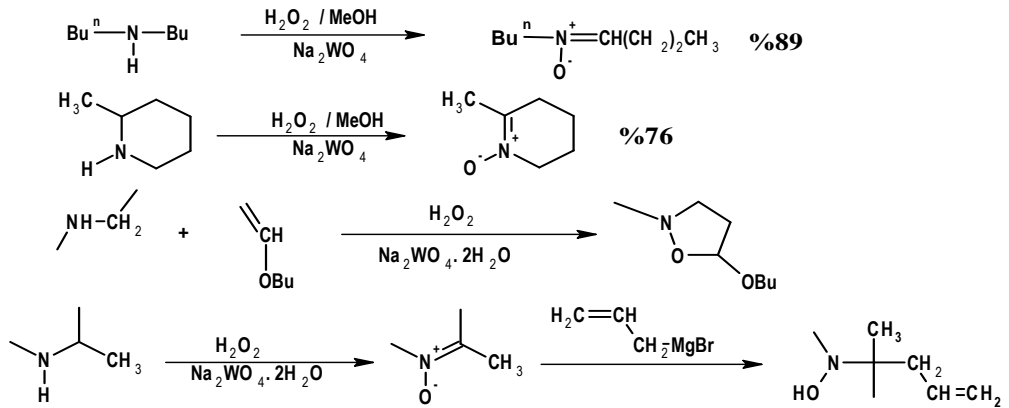
1.2.1.1.3 Sekonder aminlerden nitronların hazırlanması :

Nitronlar, sekonder aminlerin oksidasyonu ile %30 oranında hidrojenperoksit ve katalitik miktarda selenyum oksit kullanılarak elde edilebilir[28](Şekil 1.35).



Şekil 1.35: Sekonder aminlerin selenyum oksit katalizörlüğünde nitronların hazırlanması

Sekonder aminlerin sodyumtungstat ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ile hidrojenperoksit katalizörlüğünde oksidasyonu, nitronları verir.[30] Aktive edilmiş C=C bağı varlığında 1,3-dipolar siklokatılma oluşur. Elektrofiller α -konumu ile reaksiyona girer. (Şekil 1.36)

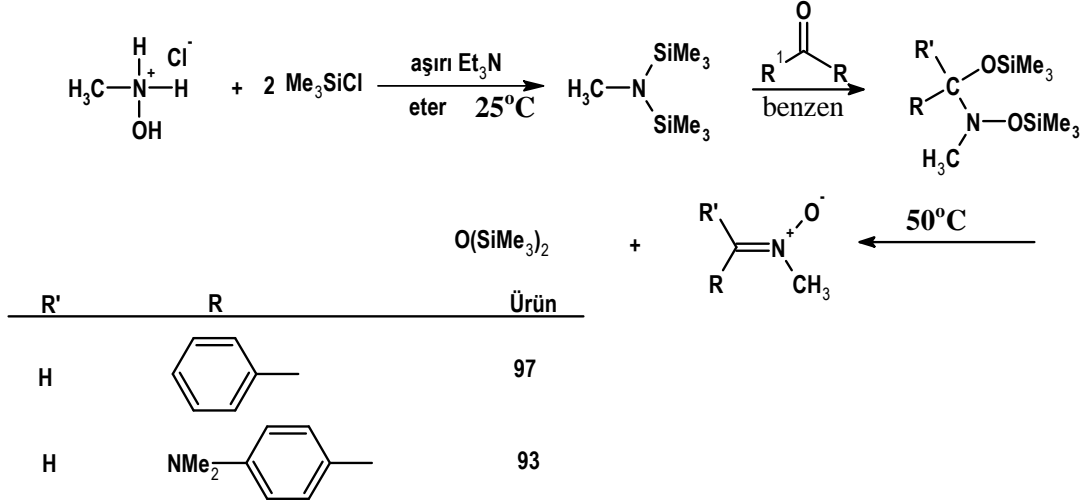


Şekil 1.36: Sekonder aminlerin sodyumtungstat oksidasyonu ile nitronların hazırlanması

1.2.1.1.4 Aldehit ve ketonlardan nitronların hazırlanması :

Nitronlar aldehit ve ketonlardan yüksek verimde elde edilebilir. [29]

(Şekil 1.37)



Şekil 1.37: Aldehit ve ketonlardan nitronların hazırlanması

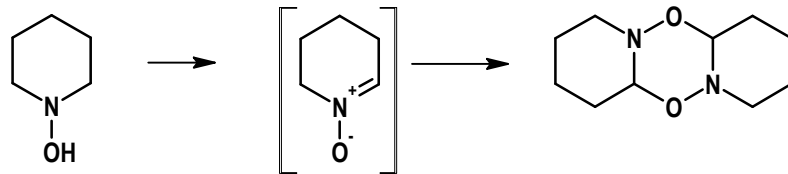
1.2.1.2 Nitronların reaksiyonları :

1.2.1.2.1 Dimerleşme :

Siklik dimerler :

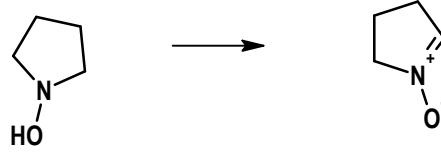
N-Hidropiperidin 'in oksidasyonu siklik nitron vermez, fakat dimerik yapı oluşturur.

[31,3-2](Şekil 1.38)



Şekil 1.38: N-Hidropiperidin 'in dimerleşmesi

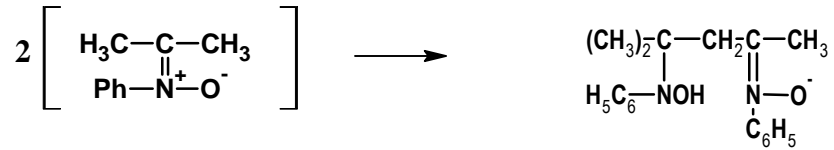
Uygun 5 üyeli siklik nitronların monomerik olduğu gözlemlenmiştir. [33]



Şekil 1.39: 5-Üyeli monomerik siklik nitronlar

Siklik olmayan dimerler :

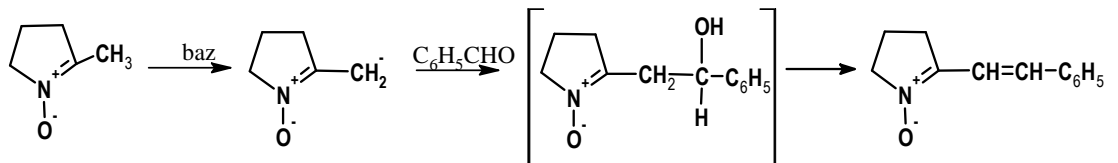
Aseton ve N-fenil hidroksilamin aldol tip dimer oluşturur[34] ve N-bütül aldehit ve N-fenil hidroksilamin aynı tip ürün verir. (Şekil 1.40)



Şekil 1.40: Nitronların aldol tip dimerleşmesi

1.2.1.2.2 Aldol kondenzasyonu :

Nitron yapısı bazik şartlar altında komşu karbon atomundaki bir protonun hareketi bakımından karbonil gruplarıyla benzerlik gösterir.[35,36] Böylece 2-metil- Δ' -pirolin-N-oksit bazik bir ortamda benzoid ile 2-stiril- Δ' -pirolin-N-oksit[28] verir. Benzer şekilde benzaldehit ve α -stiril-N-fenil nitron bazik bir ortamda α -stiril-N-fenil nitron verir. (Şekil 1.41)



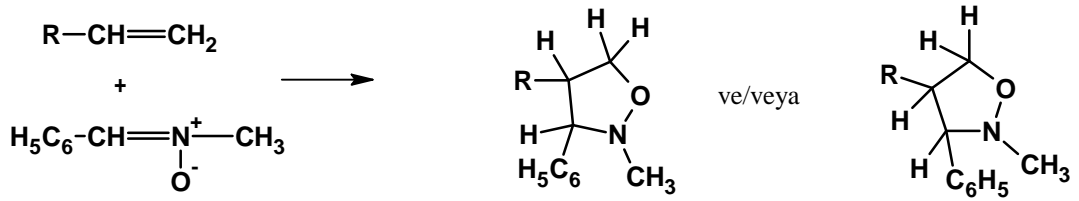
Şekil 1.41: benzaldehit ve α -stiril-N-fenil nitron bazik bir ortamda etkileşmesi

1.2.1.2.3 Katılma reaksiyonları :

1. Siklokatılma reaksiyonları

Konjuge olmamış alkenlerle

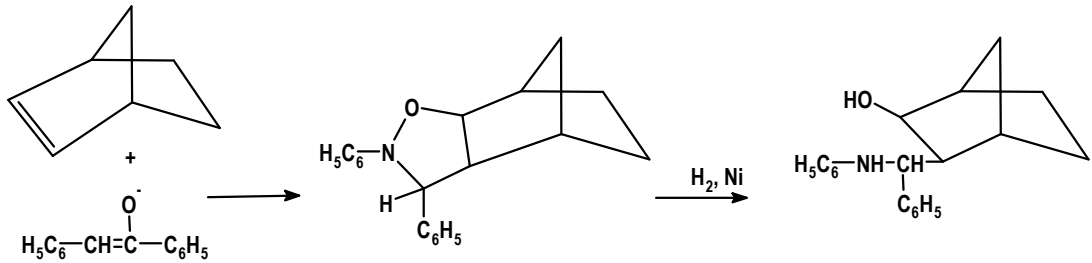
Nitronun konjuge olmamış alkenler ile olan 1,3-dipolar siklokatılma reaksiyonlarından sadece 1-hepten ve safrol, ile olan reaksiyonları incelenmiştir[37] (Şekil 1.42).



Şekil 1.42: Konjuge olmamış alkenlerle nitronların reaksiyonu

Konjuge olmamış sikloalkenlerle

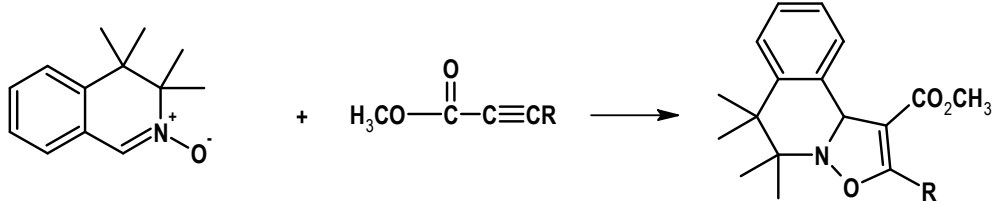
Siklopenten , sikloheksen, nonbornen, bisiklopentadien ve diğer bisikloalkenlerle çeşitli nitronlar muamele edilebilir. Nonbornen ve α , N-difenilnitron %99 verimle 2 izomer karışımı verir ki bunlar 3-konumunda epimeriktir. Bu izomerler hidrojen ve Raney nikel ile etkileştirildiğinde β -amino alkoller verirler[37] (Şekil 1.43).



Şekil 1.43: Konjuge olmamış sikloalkenlerle nitronların reaksiyonu

Alkinlerle

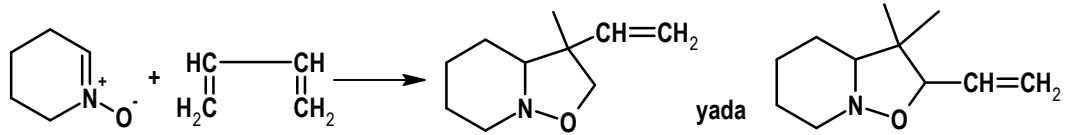
3,4-dihidroizoquinolin N-oksit'in çeşitli substitue aklenlerle reaksiyonu çalışılmıştır. R=H için %83 verimle, R=C₆H₅ için %69 verimle ürün elde edilmiştir[38](Şekil 1.44).



Şekil 1.44: Alkinlerle nitronların reaksiyonu

Konjuge alkenler ve dienlerle

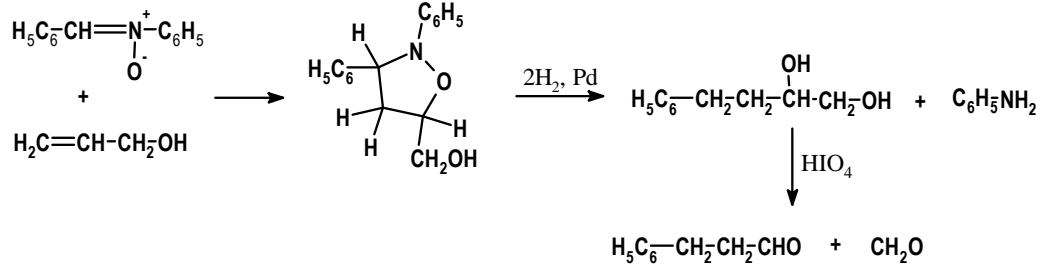
1,3-butadien'in 2,3,4,5-tetrahidropiridin-N-oksit'e katılması iki basamakta gerçekleşir. Önce 1:1 katılma ürünü ve daha sonra bisisoksazolidin türevleri karışımını verir. [39,40] (Şekil 1.45)



Şekil 1.45: Konjuge alkenlerle nitronların reaksiyonu

Doymamış alkoller , eterler , nitriller ve alil aseton ile

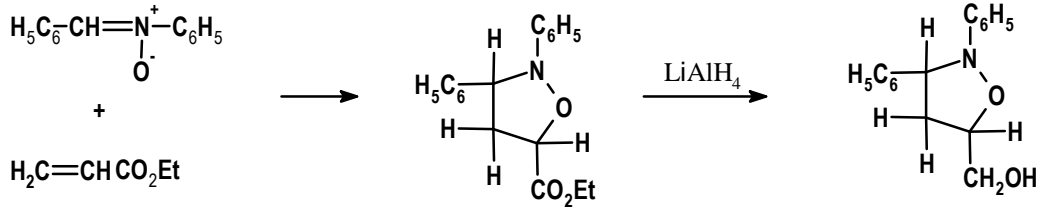
Alil alkolün α ,N-difenilnitron ile reaksiyonu aşağıda gösterilmiştir. Katılma ürünün hidrolizi anilin ve glikol verir. Bunların HIO₄ ile etkileştirilmesi formaldehid ve 3-fenil propionaldehit verir[41](Şekil 1.46).



Şekil 1.46: Doymamış alkollerle nitronların reaksiyonu

α,β – Doymamış karbonil bileşikleri ile

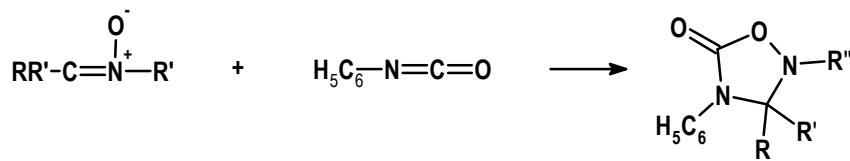
Genellikle nitronlar akrilatlarla, metakrilatlardan daha hızlı ve metakrilatlarda krotonatlardan daha hızlı reaksiyon verirler. α,N -difenilnitron ve etilakrilatın siklokatalma ürünü lityumalüminyumhidrit ile etkileştirilmiştir[42](Şekil 1.47).



Şekil 1.47: α,β – Doymamış karbonil bileşikleri ile nitronların reaksiyonları

İzosiyanatlarla

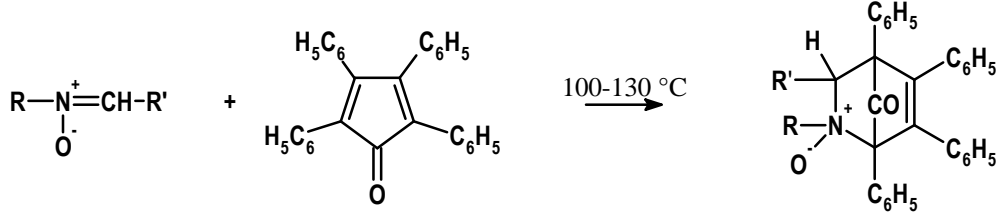
Fenilizosiyanatın nitrona siklokatalması ilk olarak 1894 de çalışıldı. [43] α,α -N-trifenilnitron %90 verimle siklokatalma ürünü verdi.[44] Ve α -fenil-N-metilnitron ve fenilizosiyonat arasındaki reaksiyonda %94 ürün verdi.[40]



Şekil 1.48: İzosiyanatlarla nitronların reaksiyonları

1,4 Siklokatılma

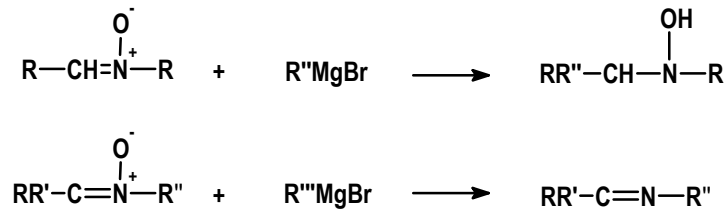
Nitronla kojuge dien olarak 1,4-siklokatılma reaksiyonu veren tek bileşik tetrafenil siklopentadienon'dur[39,40](Şekil 1.49).



Şekil 1.49: 1,4-Siklokatılma reaksiyonu

1.2.1.2.4 Grignard reaktifinin katılması :

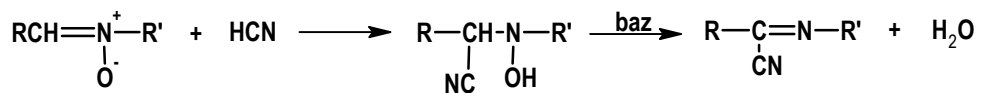
Grignard reaktifinin aldonitronlara 1,3-katılması görülür fakat ketonitronlara katılırken imin oluşturur[46,47](Şekil 1.50).



Şekil 1.50: Grignard reaktifinin nitronlara katılması

1.2.1.2.5 Hidrojensiyaniür katılması :

Nitronlar hidrojenasiyanit ile 1,3-katılma ürünü oluştururlar. Baz varlığında su kaybı ile siyanoimin oluşur[33](Şekil 1.51).



Şekil 1.51: Nitronlara hidrojenasiyanit katılması

BÖLÜM 2 DENEYSEL KISIM

2.1 Fenilhidroksilamin'in Sentezi (Vogel , 1998)

İçerisinde 200 ml su bulunan balona NH_4Cl (0,12 mol , 6,5 g) ve nitrobenzen (0,1 mol , 12,3 g) eklendi. Bu karışım şiddetli bir şekilde karıştırılırken Zn (0,17 mol , 11 g) tozu sıcaklık 60-65 °C'yi geçmeyecek şekilde kısımlar halinde 30 dakika içinde eklendi. Zn eklenmesi tamamlandıktan sonra karıştırma işlemine 60 dakika daha devam edildi. Sıcak karışım süzülür ve sıcak su ile yıkandı. Süzüntü benzen ile ekstrakte edildi. Benzen çözeltisi CaCl_2 ile kurutuldu. Benzenin bir kısmı düşük basınçta uçurularak yoğunlaştırıldı. Bu çözeltiye petrol eteri eklenerek kristallenmesinden elde edildi.

E.n. : 82-83 °C

Verim : 8,61 g (% 79)

2.2 N-(substituefenil)-C-(substituefenil)nitronların Sentezi

2.2.1 N-Fenil-C-Fenilnitron, [a]

Fenilhidroksilamin (32,25 mmol, 3,516 g), benzaldehit (32,25 mmol, 3,419 g) ve benzen (50 ml) yuvarlak dipli balon içerisine konuldu. Karışım geri soğutuculu sistemde 8 saat kaynatıldı. Balondaki benzenin bir kısmı evaporatörde uçuruldu. Kalan kısma petrol eteri (1:4) kristallendirilmesi bileşik [a]'i verdi.

E.n. : 112,2-113,1 °C

Verim : 4,13 g (% 65)

2.2.2 N-Fenil-C-(p-klorofenil)nitron, [b]

Fenilhidroksilamin (14 mmol, 1,52 g), p-klorobenzaldehit (14 mmol, 2,01 g) ve benzen (50 ml) yuvarlak dipli balon içerisine konuldu. Karışım geri soğutuculu sistemde 8 saat kaynatıldı. Balondaki benzenin bir kısmı evaporatörde uçuruldu. Kalan kısma petrol eteri (1:4) kristallendirilmesi bileşik [b]'i verdi.

E.n : 149,5-150,9 °C

Verim : 2,320 g(% 70)

2.2.3 N-Fenil-C-(p-bromofenil)nitron, [c]

Fenilhidroksilamin (14 mmol, 1,52 g), p-bromobenzaldehit (14 mmol, 2,59 g) ve benzen (50 ml) yuvarlak dipli balon içerisine konuldu. Karışım geri soğutuculu sistemde 8 saat kaynatıldı. Balondaki benzenin bir kısmı evaporatörde uçuruldu. Kalan kısma petrol eteri (1:4) kristallendirilmesi bileşik [c]'i verdi.

E.n : °C

Verim : 2,320 g(% 60)

2.2.4 N-Fenil-C-(p-florofenil)nitron, [d]

Fenilhidroksilamin (14 mmol, 1,52 g), p-florobenzaldehit (14 mmol, 1,73 g) ve benzen (50 ml) yuvarlak dipli balon içerisine konuldu. Karışım geri soğutuculu sistemde 8 saat kaynatıldı. Balondaki benzenin bir kısmı evaporatörde uçuruldu. Kalan kısma petrol eteri (1:4) kristallendirilmesi bileşik [d]'i verdi.

E.n : 139,2-140 °C

Verim : 2,10 g(% 69)

2.2.5 N-Fenil-C-(p-triflorometilfenil)nitron, [e]

Fenilhidroksilamin (18 mmol, 1,96 g), p-triflorometilbenzaldehit (18 mmol, 3,13 g) ve benzen (50 ml) yuvarlak dipli balon içerisine konuldu. Karışım geri soğutuculu sistemde 8 saat kaynatıldı. Balondaki benzenin bir kısmı evaporatörde uçuruldu. Kalan kısma petrol eteri (1:4) kristallendirilmesi bileşik [e]'i verdi.

E.n : 168,3-169,2 °C

Verim : 3,570 g(% 75)

2.2.6 N-Fenil-C-(p-nitrofenil)nitron, [f]

Fenilhidroksilamin (25,8 mmol, 2,809 g), p-nitrobenzaldehit (25 mmol, 3,77 g) ve benzen (50 ml) yuvarlak dipli balon içerisine konuldu. Karışım geri soğutuculu sistemde 8 saat kaynatıldı. Balondaki benzenin bir kısmı evaporatörde uçuruldu. Kalan kısma petrol eteri (1:4) kristallendirilmesi bileşik [f]'i verdi.

E.n : 180,7-181,9 °C

Verim : 4,36 g(% 72)

2.2.7 N-Fenil-C-(p-metilfenil)nitron, [g]

Fenilhidroksilamin (18,34 mmol, 2,00 g), p-metilbenzaldehit (18,34 mmol, 2,20 g) ve benzen (50 ml) yuvarlak dipli balon içerisine konuldu. Karışım geri soğutuculu sistemde 8 saat kaynatıldı. Balondaki benzenin bir kısmı evaporatörde uçuruldu. Kalan kısma petrol eteri (1:4) kristallendirilmesi bileşik [g]'i verdi.

E.n : 83,3-84,2 °C

Verim : 2,49 g(% 64)

2.3 Katılma reaksiyonları

2.3.1 (2,3 difenilizoksazolidin-4,5-di-il)dimetanol; [h]

N-fenil-C-fenilnitron (15 mmol, 2,95 g), 2-büten-1,4diol (15 mmol, 1,32 g) ve n-bütanol (50 ml) yuvarlak dipli balon içerisine konuldu ve 50 ml ksilen eklendi. Karışım geri soğutuculu sistemde 12 saat kaynatıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra ksilen uçurularak kalıntı minimum miktarda asetonda çözerek kuru flaş kolon kromatografisi ile Petroleteri : Etil asetat (5:5) sisteminde ayrıldı. Etilasetat : Petrol eteri (2:6) sisteminde kristallendirilmesi bileşik [h] verdi.

E.n : 128,8 °C

Verim : 2,77 g (% 65)

IR(KBr): 704,041 cm⁻¹, 746,477 cm⁻¹, 856,423 cm⁻¹, 1035,81 cm⁻¹, 1226,77 cm⁻¹, 1425,45 cm⁻¹, 1489,1 cm⁻¹, 1597,11 cm⁻¹, 2875,96 cm⁻¹, 2935,76 cm⁻¹, 3346,61 cm⁻¹

¹H NMR (CDCl₃) :δ 2.34(s,1H,OH,yayvan), 2.95(s,1H,OH,yayvan), 3.05(m,1H,CH), 3,16(s,1H,CH₂,yayvan), 3.61(t,1H,CH₂,J≈9.56 Hz), 3.92(t,2H,CH₂,J≈5.45 Hz), 4.4(q,1H,CH-O,J≈5.56 Hz), 4.82(d,1H,Ph-CH,J≈7.65 Hz), 6.87(m,3H,Ar-H), 7.15(m,3H,CH₃),7.31(m,2H,CH₂), 7.37(m,2H,CH₂).

2.3.2 [3-(4-klorofenil)-2-fenilizoksazolidin-4,5 di-il]dimetanol; [i]

N-fenil-C-(p-klorofenil)nitron (15 mmol, 3,47 g), 2-büten-1,4diol (15 mmol, 1,32 g) ve n-bütanol (50 ml) yuvarlak dipli balon içerisine konuldu ve 50 ml ksilen eklendi. Karışım geri soğutuculu sistemde 12 saat kaynatıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra ksilen uçurularak kalıntı minimum miktarda asetonda çözerek kuru flaş kolon kromatografisi ile Petroleteri : Etil asetat (5:5) sisteminde ayrıldı. Etilasetat : Petrol eteri (2:6) sisteminde kristallendirilmesi bileşik [j] verdi.

E.n : 139,4-140 °C

Verim : 3,25 g (% 68)

IR(KBr): 408,923 cm⁻¹, 433,998 cm⁻¹, 503,438 cm⁻¹, 524,655 cm⁻¹, 570,949 cm⁻¹, 611,455 cm⁻¹, 623,028 cm⁻¹, 634,602 cm⁻¹, 686,681 cm⁻¹, 698,255 cm⁻¹, 707,899 cm⁻¹, 754,192 cm⁻¹, 765,765 cm⁻¹, 812,059 cm⁻¹, 842,921 cm⁻¹, 893,071 cm⁻¹, 918,147 cm⁻¹, 949,009 cm⁻¹, 974,084 cm⁻¹, 987,587 cm⁻¹, 1014,59 cm⁻¹, 1037,74 cm⁻¹, 1072,46 cm⁻¹, 1091,75 cm⁻¹, 1103,32 cm⁻¹, 1155,4 cm⁻¹, 1172,76 cm⁻¹, 1192,05 cm⁻¹, 1228,7 cm⁻¹, 1286,56 cm⁻¹, 1301,99 cm⁻¹, 1315,5 cm⁻¹, 1402,3 cm⁻¹, 1456,3 cm⁻¹, 1487,17 cm⁻¹, 1546,96 cm⁻¹, 1568,18 cm⁻¹, 1591,33 cm⁻¹, 2874,03 cm⁻¹, 2933,83 cm⁻¹, 3059,2 cm⁻¹, 3354,32 cm⁻¹

¹H NMR (CDCl₃) :δ 3.00(m,2H,CH-H ve OH-H), 3.36(s,1H,OH,yayvan), 3.45(t,2H,CH₂,J≈6.31 Hz), 3.81(t,2H,CH₂,J ≈5.98 Hz), 4.30(Q,1H,O-CH, J ≈5.68 Hz), 4.72(d,1H,Ph-CH, J ≈7.55 Hz), 7.25(d,1H,Ar-H, J ≈2.26 Hz), 7.39(dd,4H,Ar-H, J ≈3.55 Hz), 7.60(dd,2H,Ar-H, J ≈3.60 Hz), 8.23(d,2H,Ar-H, J ≈8.60 Hz).

2.3.3 [3-(4-bromofenil)-2-fenilizoksazolidin-4,5-di-il]dimetanol; [j]

N-fenil-C-(p-bromofenil)nitron (15 mmol, 4,14 g), 2-büten-1,4diol (15 mmol, 1,32 g) ve n-bütanol (50 ml) yuvarlak dipli balon içerisine konuldu ve 50 ml ksilen eklendi. Karışım geri soğutuculu sistemde 12 saat kaynatıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra ksilen uçurularak kalıntı minimum miktarda asetonla çözerek kuru flaş kolon kromatografisi ile Petroleteri : Etilasetat (5:5) sisteminde ayrıldı.Etilasetat : Petrol eteri (2:6) sisteminde kristallendirilmesi bileşik [j] verdi.

E.n : 145,1-145,8 °C

Verim : 3,93 g (% 72)

IR(KBr): 3390,97 cm⁻¹, 3281,02 cm⁻¹, 2929,97 cm⁻¹, 2872,10 cm⁻¹, 1593,25 cm⁻¹, 1487,17 cm⁻¹, 1039,67 cm⁻¹

¹H NMR (CDCl₃) : δ 2.40(s,1H,yayvan), 2.80(s,1H,OH,yayvan), 3.1(m,1H,CH), 3.16(m,1H,CH₂,yayvan), 3.6(t,1H,CH₂, J \approx 10.50 Hz), 3.92(s,2H,CH₂,yayvan), 4.39(q,1H,O-CH, J \approx 5.56 Hz), 4.19-4.77(d,1H,Ph-CH, J \approx 7.7 Hz), 6.85 7.15(m,5H,Ar-H), 7.27(d,2H,Ar-H J \approx 8.40 Hz), 7.44(d,2H,Ar-H J \approx 6.80 Hz).

2.3.4 [3-(4-florofenil)-2-fenilizoksazolidin-4,5-di-il]dimetanol; [k]

N-fenil-C-(p-florofenil)nitron (15 mmol, 3,22 g), 2-büten-1,4diol (15 mmol, 1,32 g) ve n-bütanol (50 ml) yuvarlak dipli balon içerisine konuldu ve 50 ml ksilen eklendi. Karışım geri soğutuculu sistemde 12 sa kaynatıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra ksilen uçurularak kalıntı minimum miktarda asetonda çözerek kuru flaş kolon kromatografisi ile Petroleteri : Etil asetat (5:5) sisteminde ayrıldı.Etilasetat : Petrol eteri (2:6) sisteminde kristallendirilmesi bileşik [k] verdi.

E.n : 114,8-115,7 °C

Verim : 2,95 g (% 65)

IR(KBr): 3429,55 cm⁻¹, 3367,82 cm⁻¹, 2887,53 cm⁻¹, 2576,98 cm⁻¹, 1597,11 cm⁻¹, 1508,38 cm⁻¹, 1274,99 cm⁻¹, 1217,12 cm⁻¹, 1035,81 cm⁻¹, 839,06 cm⁻¹, 748,41 cm⁻¹

¹H NMR (CDCl₃) : δ 2.77(m,1H,CH), 3.06(s,1H,OH,yayvan), 3.70(t,2H,CH₂, J \approx 4.40 Hz), 3.79(t,1H,CH₂), 3.85(t,1H,CH₂, J \approx 5.70 Hz), 4.45(Q,1H,O-CH, J \approx 6.50 Hz) , 4.76(d,1H,Ph-CH, J \approx 7.65 Hz), 6.84(m,3H,Ar-H), 6.98(m,2H,Ar-H), 7.12(m,2H,Ar-H), 7.35(m,2H,Ar-H).

2.3.5 {2-fenil-3-[4-(triflorometil)fenil]izoksazolidin-4,5-di-il }dimetanol; [I]

N-fenil-C-(p-triflorometilfenil)nitron (15 mmol, 3,97 g), 2-büten-1,4diol (15 mmol, 1,32 g) ve n-bütanol (50 ml) yuvarlak dipli balon içerisine konuldu ve 50 ml ksilen eklendi. Karışım geri soğutuculu sistemde 12 sa kaynatıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra ksilen uçurularak kalıntı minimum miktarda asetonda çözerek kuru flaş kolon kromatografisi ile Petroleteri : Etil asetat (5:5) sisteminde ayrıldı.Etilasetat : Petrol eteri (2:6) sisteminde kristallendirilmesi bileşik [I] verdi.

E.n : 125,4-126,3 °C

Verim : 3,70 g (% 70)

IR(KBr): 611,455 cm⁻¹, 700,183 cm⁻¹, 759,979 cm⁻¹, 767,694 cm⁻¹, 812,059 cm⁻¹, 839,063 cm⁻¹, 867,996 cm⁻¹, 898, 858 cm⁻¹, 1016,52 cm⁻¹, 1030,02 cm⁻¹, 1053,17 cm⁻¹, 1070,53 cm⁻¹, 1111,03 cm⁻¹, 1161,19 cm⁻¹, 1257,63 cm⁻¹, 1334,78 cm⁻¹, 1421,58 cm⁻¹, 1454,38 cm⁻¹, 1492,95 cm⁻¹, 1597,11 cm⁻¹, 1620,26 cm⁻¹, 2893,32 cm⁻¹, 2939,61 cm⁻¹, 3057,27 cm⁻¹, 3300,31 cm⁻¹

¹H NMR (CDCl₃) :δ 2.80(2H,CH ve OH,yayvan), 3.09(2H,CH₂ ve OH,yayvan), 3.75(2H,CH₂,yayvan), 3.93(1H,CH₂,yayvan), 4.38-4.46(q,1H,O-CH, J ≈5.19-6.28 Hz) , 4.28-4.86(d,1H,Ph-CH, J ≈7.5 Hz), 6.86(m,3H,Ar-H), 7.15(m,2H,Ar-H), 7.55(4H,Ar-H,yayvan).

2.3.6 [3-(4-nitrofenil)-2-fenilizoksazolidin-4,5-di-il]dimetanol; [m]

N-fenil-C-(p-nitrofenil)nitron (15 mmol, 3,63 g), 2-büten-1,4-diol (15 mmol, 1,32 g) ve n-bütanol (50 ml) yuvarlak dipli balon içerisine konuldu ve 50 ml ksilen eklendi. Karışım geri soğutuculu sistemde 10 sa kaynatıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra ksilen uçurularak kalıntı minimum miktarda asetonda çözerek kuru flaş kolon kromatografisi ile Petroleteri : Etil asetat (5:5) sisteminde ayrıldı.Etilasetat : Petrol eteri (2:6) sisteminde kristallendirilmesi bileşik [m] verdi.

E.n : 122,3-122,9 °C

Verim : 3,27 g (% 66)

IR(KBr): 700,183 cm⁻¹, 765,765 cm⁻¹, 852,565 cm⁻¹, 1030,02 cm⁻¹, 1099,46 cm⁻¹, 1259,56 cm⁻¹, 1350,22 cm⁻¹, 1491,02 cm⁻¹, 1518,03 cm⁻¹, 1597,11 cm⁻¹, 2893,32 cm⁻¹, 3282,95

¹H NMR (CDCl₃) : δ 2.60(s,1H,OH,yayvan), 2.80(m,1H,CH),2.96(s,1H,OH,yayvan), 3.78-3.93(4H,CH₂,yayvan), 4.42(d,1H,Ph-CH, J ≈7.08 Hz), 6.80(m,3H,Ar-H), 7.17(m,2H,Ar-H), 7.59-7.63(dd,2H,Ar-H, J ≈8.73 Hz), 8.17(d,2H,Ar-H, J ≈8.70 Hz).

2.3.7 [3-(4-metilfenil)-2-fenilizoksazolidin-4,5-di-il]dimetanol; [n]

N-fenil-C-(p-metilfenil)nitron (18 mmol, 3,82 g), 2-büten-1,4diol (18 mmol, 1,58 g) ve n-bütanol (50 ml) yuvarlak dipli balon içerisine konuldu ve 50 ml ksilen eklendi. Karışım geri soğutuculu sistemde 10 saat kaynatıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra ksilen uçurularak kalıntı minimum miktarda asetonla çözerek kuru flaş kolon kromatografisi ile Petroleteri : Etil asetat (5:5) sisteminde ayrıldı.Etilasetat : Petrol eteri (2:6) sisteminde kristallendirilmesi bileşik [n] verdi.

E.n : 143,1-143,5 °C

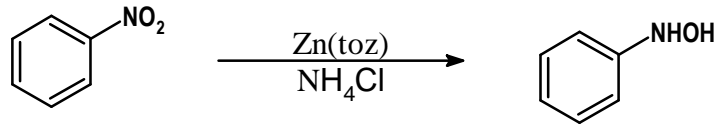
Verim : 3,50 g (% 65)

IR(KBr): 694,397 cm⁻¹, 746,477 cm⁻¹, 821,703 cm⁻¹, 858,352 cm⁻¹, 1035,81 cm⁻¹, 1074,39 cm⁻¹, 1112,96 cm⁻¹, 1222,91 cm⁻¹, 1452,45 cm⁻¹, 1487,17 cm⁻¹, 1512,24 cm⁻¹, 1595, 18 cm⁻¹, 2875,96 cm⁻¹, 2935,76 cm⁻¹, 3026,41 cm⁻¹, 3360,11 cm⁻¹

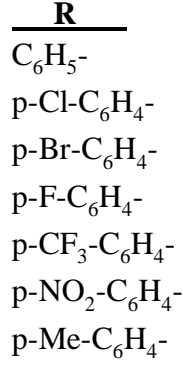
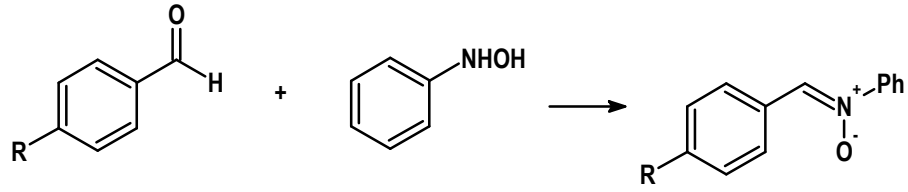
¹H NMR (CDCl₃) : δ 2.30(s,3H,CH₃), 2.47(1H,OH,yayvan), 3.19(s,1H,OH,yayvan) (2H,CH₂ ve OH,yayvan), 3.57(t,1H,CH₂, J ≈10.6 Hz), 3.95(2H,CH₂,yayvan), 4.37-4.48(q,1H,O-CH, J ≈5.55-6.55 Hz), 4.20-4.56(d,1H,Ph-CH, J ≈7.65-7.79 Hz), 6.86(m,3H,Ar-H), 7.12(m,4H,Ar-H), 7.26(m,2H,Ar-H).

BÖLÜM 3 TARTIŞMA ve SONUÇ

1960’larda Huisgen ile başlayan 1,3-Dipolar Siklokatalıma reaksiyonları üzerine günümüze kadar çok sayıda çalışmalar yapılmıştır. Nitronların çeşitli dipolarofiller ile 1,3-Dipolar siklokatalıma tepkimelerinden sentetik kullanımı yaygın olan izoksazolidin halka bileşikleri elde edilir. 2-Buten-1,4-diol günümüzde ilaç kimyasında, bitki koruma reaktifi olarak ve endüstride mantar ilacı olarak kullanılmaktadır. Nitronların çok sayıda dipolarofil ile 1,3 dipolar siklokatalıma tepkimesinde 2-Buten-1,4-diol ile olan tepkimelerine rastlanmamıştır. Bu çalışmamızda C-Aril-N-Fenil nitronların 2-Buten-1,4-diol ile 1,3 dipolar siklokatalıma reaksiyonları incelendi ve katılma ürünleri olarak karşılık gelen izoksazolidin türevleri elde edildi. Başlangıç maddeleri olarak kullanılan fenilhidroksilamin, nitrobenzenin Zn tozu ve NH_4Cl ile indirgenmesinden elde edildi.



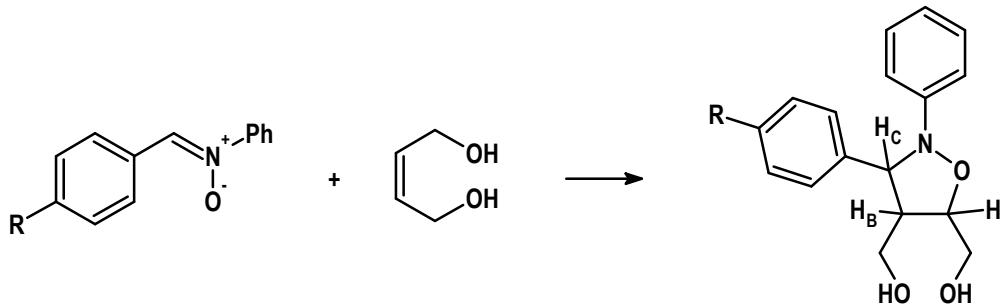
C-Aril-N-f-Fenil nitronlar ise karşılık gelen p-substitue-benzaldehytlerin fenilhidroksilaminler ile reaksiyonundan sentezlendi.



Elde edilen nitronlar katıdır. Nitronların yapıları erime noktalarının ve IR spektrumlarının literatürdeki değerleriyle karşılaştırılmasıyla aydınlatılmıştır. Nitronların IR spektrumlarında belirleyici pikler, başlangıç aldehitlerinde karbonil fonksiyonel grubunun kaybolması ve yerine C=N (1540-1620 cm⁻¹) ve N-O (1050-1070 cm⁻¹) piklerinin oluşmasıdır. Bileşik [a] için C=N 1546 cm⁻¹, bileşik [b] için C=N 1589 cm⁻¹, bileşik [c] için C=N 1597cm⁻¹, bileşik [d] için C=N 1599 cm⁻¹, bileşik [e] için C=N 1597 cm⁻¹, bileşik [f] için C=N 1553 cm⁻¹, bileşik [g] için C=N 1591 cm⁻¹ olarak gözlemlenmiştir.

N=O gerilme titreşim bantları bileşik [a] için 1068 cm⁻¹, bileşik [b] için 1072 cm⁻¹, bileşik [c] için 1082 cm⁻¹, bileşik [d] için 1070 cm⁻¹, bileşik [e] için 1091 cm⁻¹, bileşik [f] için 1072 cm⁻¹ ve bileşik [g] için 1067 cm⁻¹ olarak görülmüştür.

Yukarıda elde edilen nitronlar 2-Buten-1,4-diol ile reaksiyona sokularak karşılık gelen izoksazolidin bileşikleri elde edildi.



İzoksazolidin bileşikleri (h-n) yapıları, erime noktası, IR ve ¹H-NMR Spektroskopisi kullanılarak aydınlatıldı.

Daha önceki çalışmalarımızda 1,3dipolar siklokatalma reaksiyonlarından elde edilen katılma ürünlerinin stereokimyasının belirlenmesinde H_B-H_C protonlarının cis- yada trans- konumlarında yarıma sabiti J değerlerine göre belirlenmişti. Bu çalışmamızda H_B protonu, H_A,H_C ve -CH₂- grubundan kaynaklanan 2H proton etkileşmesi ile multipler pik vermiştir. Buna karşın H_C protonunun etkileştiği sadece HB protonu olduğu için dublet pikler vermiştir. Katılma ürünlerinin ¹H-NMR spektrumları bileşikteki H_C-protonuna karşılık gelen piklerinin iki farklı ppm de gelmesi stereoizomerik karışımlar halinde olabileceğini düşündürmektedir. (Tablo 3.1)

Tablo 3.1 : Katılma ürünlerinin H_C-protonuna karşılık gelen ¹H-NMR spektrumları

Substitüe katılma ürünü	H _c (1) kayması ppm(J Hz)	H _c (2) kayması ppm(J Hz)	H _c (1) : H _c (2) İntegral oranları
C ₆ H ₅ -	-	4.77(7.70)	0:1
p-Cl-C ₆ H ₄ -	4.12(7.80)	4.72(7.50)	1:11
p-Br-C ₆ H ₄ -	4.19(7.76)	4.77(7.70)	1:4
p-F-C ₆ H ₄ -	4.17(7.71)	4.76(7.65)	1.6:1
p-CF ₃ -C ₆ H ₄ -	4.28(7.52)	4.86(7.38)	1.6:1
p-NO ₂ -C ₆ H ₄ -	4.42(7.08)	4.92(7.39)	1.6:1
p-Me-C ₆ H ₄ -	4.12(7.79)	4.76(7.65)	1:2.3

Ancak deneyler sırasında TLC ve Kolon kromatografisi ile ayırma çalışmalarında TLC'de farklı iki nokta gözlemlenmemiştir. Bunun katılma ürünlerinin yapısında bulunan hidroksil grupları arasındaki kuvvetli hidrojen bağlarından kaynaklandığını düşünüyoruz

KAYNAKLAR

- [1] Curtius, T. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 16, 2230, (1883).
- [2] Buncher, E. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 21, 2637, (1888).
- [3] Beckmann, E. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 23, 3331, (1890).
- [4] Houk, K. N.;Gonzales J. , Li, Y. ,“Pericyclic reaction transition-states - passions and punctilios”, *Acc. Chem. Res* , 28, 81, (1995).
- [5] Diels, O.; Alder, K.Liebigs , *Ann. Chem.*, 460, 98, (1928).
- [6] Huisgen, R., “1.3-dipolare cycloadditionen - ruckschau und ausblick”, *Angew. Chem.*, 75, 604, (1963).
- [7] R. A. Firestone, “On mechanism of 1,3-dipolar cycloadditions”, *J. Org. Chem.*, 33, 2285, (1968).
- [8] R. A. Firestone, “Applications of linnett electronic theory to organic chemistry .3. Linnett structures for 1,3-dipoles and for diradical intermediates in 1,3-dipolar cycloadditions”, *J. Org. Soc. (A)* , 9, 1570, (1970).
- [9] R. A. Firestone, “Applications of linnett electronic theory to organic chemistry. 5. Orientation in 1,3-dipolar cycloadditions according to diradical mechanism - partial formal charges in linnett structures of diradical intermediates”, *J. Org. Chem.*, 37, 2181,(1972).
- [10] R. Huisgen, “Concerted nature of 1,3-dipolar cycloadditions and question of diradical intermediates”, *J. Org. Chem.* , 41, 403, (1976).
- [11] R. Huisgen, “On mechanism of 1,3-dipolar cycloadditions.Areply”, *J. Org. Chem.* ,33, 2291, (1968).
- [12] R. Huisgen and R. Weinberger, “Are ANY non-stereospecific 1,3-dipolar cycloadditions known - a revision”, *Tetrahedron Lett.*, 26, 5119, (1985).
- [13] Woodward, R.B., Hoffmann, R.,”The Conservation of Orbital Symmetry”, *Verlag Chemie* : Weinheim, (1970).
- [14] Woodward , RB; Hoffman , R.,“Stereochemistry of electrocyclic reactions”, *J. Am. Chem. Soc.*,87,395, (1965).
- [15] Fleming,I,“Pericyclic Reactions”, *Oxford University Pres Inc.*, Newyork, (2002)

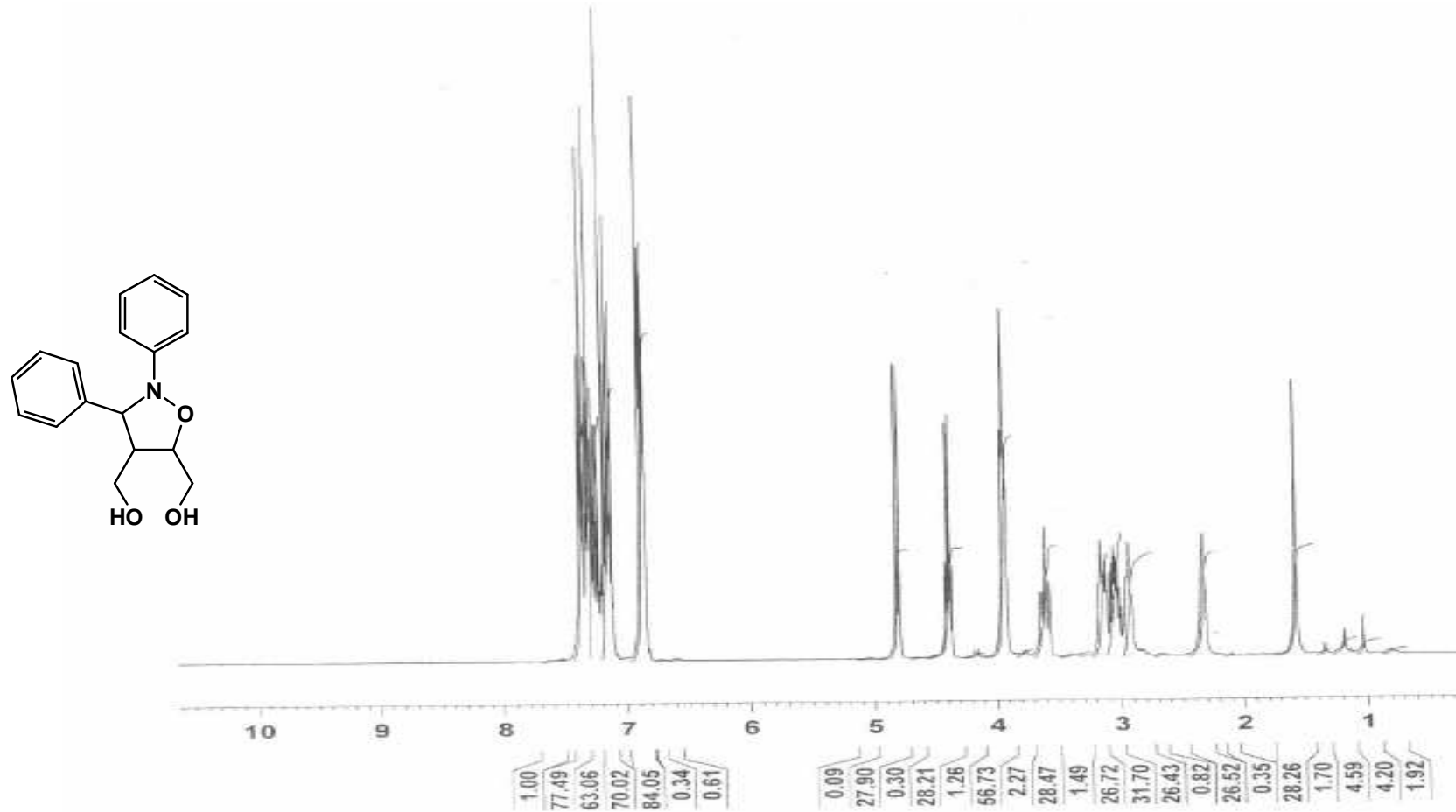
- [16] Fukui, K., Yonezawa, T., Nagata, C. and Shingu, H., "Molecular Orbital Theory of Orientation in Aromatic, Heteroaromatic, and other Conjugated Molecules" *J. Chem. Phys.*, Vol. 22, No. 8, 1433-1442, (1954).
- [17] Solomon, T.W.G., "Organic Chemistry. 5th Edition", *John Wiley & Sons inc.*, New York, (1992).
- [18] Gothelf, K.V. and Jorgensen, K.A., "Asymmetric 1,3-Dipolar Cycloaddition Reactions", *Chem. Rev.* 98, 863-909, (1998)
- [19] Smith, M.B., "Organic Synthesis. 1st Edition", *McGraw Hill International Edition*, (1994).
- [20] Sustmann, R., "A Simple Model for Substituent Effects in Cycloaddition Reactions", *Tetrahedron Letter*, No. 29, pp. 2717-2720, (1971).
- [21] Houk, K.N., Sims, J., Watts, C.R. and Luskus, L.J., "The Origin of Reactivity, Regioselectivity, and Stereoselectivity in 1,3-Dipolar Cycloaddition" *J. Am. Chem. Soc.*, 95:22, 2301-2315, (1973b).
- [22] Rundel, W., "A Herstellung von Nitronen" *Methoden der Organische Chemie*, X/4, 316-369, (1968).
- [23] Delppierre, G.R. and Lamchen, M., "Nitrones. Part I. Cycloaddition of Unsymmetrical Olefins to the 1-Pyrroline-1-Oxides" *J. Chem. Soc.*, pp. 4693-4701, (1963)
- [24] E. Schmitz, R. Ohme, and D. Murawski, "Oxaziridine. 2. Herstellung von Oxaziridinen durch Aminierung von Carbonylverbindungen", *Chemische Berichte-Recueil*, 98, 2516, (1965).
- [25] F. & F., 8, 241; M. Abou-Gharbia and M.M. Joullie, "New synthesis of nitrones" *Synthesis*, 318, (1977).
- [26] F. & F., 15, 273; D. Christensen and K.A., "Jorgensen, Oxidation of imines to nitrones by the permanganate ion", *J. Org. Chem.*, 54, 126, (1989).
- [27] F. & F., 13, 327; N. A. Ne Bel and N. Balasubramanian, "A convenient synthesis of nitrones by normal-alkylation of ortho-trimethylsilyloximes" *Tetrahedron Lett.*, 26, 4331, (1985).
- [28] F. & F., 14, 177; S.I. Murahashi and T. Shiota, "Selenium dioxide catalyzed oxidation of secondary-amines with hydrogen-peroxide - simple synthesis of nitrones from secondary-amines" *Tetrahedron Lett.*, 28, 2383, (1987).
- [29] F. & F., 13, 187; J. A. Robl and J.R. Hwu, "An efficient method for the generation of n-methylnitrones", *J. Org. Chem.*, 50, 5913, (1985).

- [30] F.& F., 15, 295; H. Mitsui, S. Zenki, T. Shiota, and S.-I. Murahashi, "Tungstate catalyzed oxidation of secondary-amines with hydrogen-peroxide - a novel transformation of secondary-amines into nitrones", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 874, (1984)
- [31] Brown, R. F. C. , Clark, V. M. , and Todd, A., "Delta-1-pyrroline n-oxides", *Proc. Chem. Soc.*, 97, (1957).
- [32] Thesing, J., and Mayer, H., "Cyclische nitrone .1. Dimeres 2.3.4.5-tetrahydro-pyridin-n-oxyd", *Ber.*, 89, 2159, (1956).
- [33] Bonnett, R., Brown, R. F. C., Clark, V. M., Sutherland, I. O., and Todd, A., "Experiments towards the synthesis of corrins .2. The preparation and reactions of delta-1-pyrroline 1-oxides", *J.Chem. Soc.*, 2094, (1959).
- [34] Brown, R.F.C., Clark, V. M., and Todd, A., "Delta-1-pyrroline n-oxides", *Proc. Chem. Soc.*,97, (1957).
- [35] Brown, R.F.C., Clark, V. M., and Todd, A., "Experiments towards the synthesis of corrins .4. The oxidation and ring expansion of 2-4-4 trimethyl-delta 1-pyrroline 1-oxide", *J. Chem. Soc.*, 2105 ,(1959).
- [36] Brown, R.F.C., Clark, V. M., Lamchen, M.,Sklarz, B., and Todd, A., *Proc. Chem. Soc.*, 169, (1959).
- [37] Huisgen, R., "1.3-dipolare cycloadditionen - ruckschau und ausblick" *Angew. Chem.*, 75,604, (1963); *Angew.Chem.Intern. Ed.*, 2, 565, (1963).
- [38] Huisgen, R., and Seidl, H., "1.3-additionen der nitrone an carbonester der acetylenreihe", *Tetrahedron Letters*, No. 28, 2019, (1963).
- [39] Brown, C.W., Marsden, K., Rogers, M.A.T., Tylor, C. M. B., and Wright, R., "Condensation of nitrones and olefins", *Proc. Chem. Soc.*,254 ,(1960).
- [40] Brown, C.W., and Rogers, M.A.T., British Patent 850,418; *Chem. Abstr.*, 55,6498, (1961).
- [41] Grashey, R., Huisgen, R., and Leitermann, H., "1.3-dipolare additionen der nitrone", *Tetrahedron Letters*, No.12, 9 ,(1960).
- [42] Huisgen, R., Kinetik und mechaNnismus "1.3-dipolarer cycloadditionen", *Angew. Chem.*, 75, 742, (1963); *Angew. Chem. Intern. Ed.*, 2, 633, (1963).
- [43] Beckmann, E., *Ber.*, 27, 1957, (1894).
- [44] Staudinger, H., and Miescher, K., *Helv. Chim. Acta*, 2, 554 ,(1919).
- [45]Grashey, R., Huisgen, R., and Leitermann, H., "1.3-dipolare additionen der nitrone", *Tetrahedron Letters*, No. 12, 9, (1960).

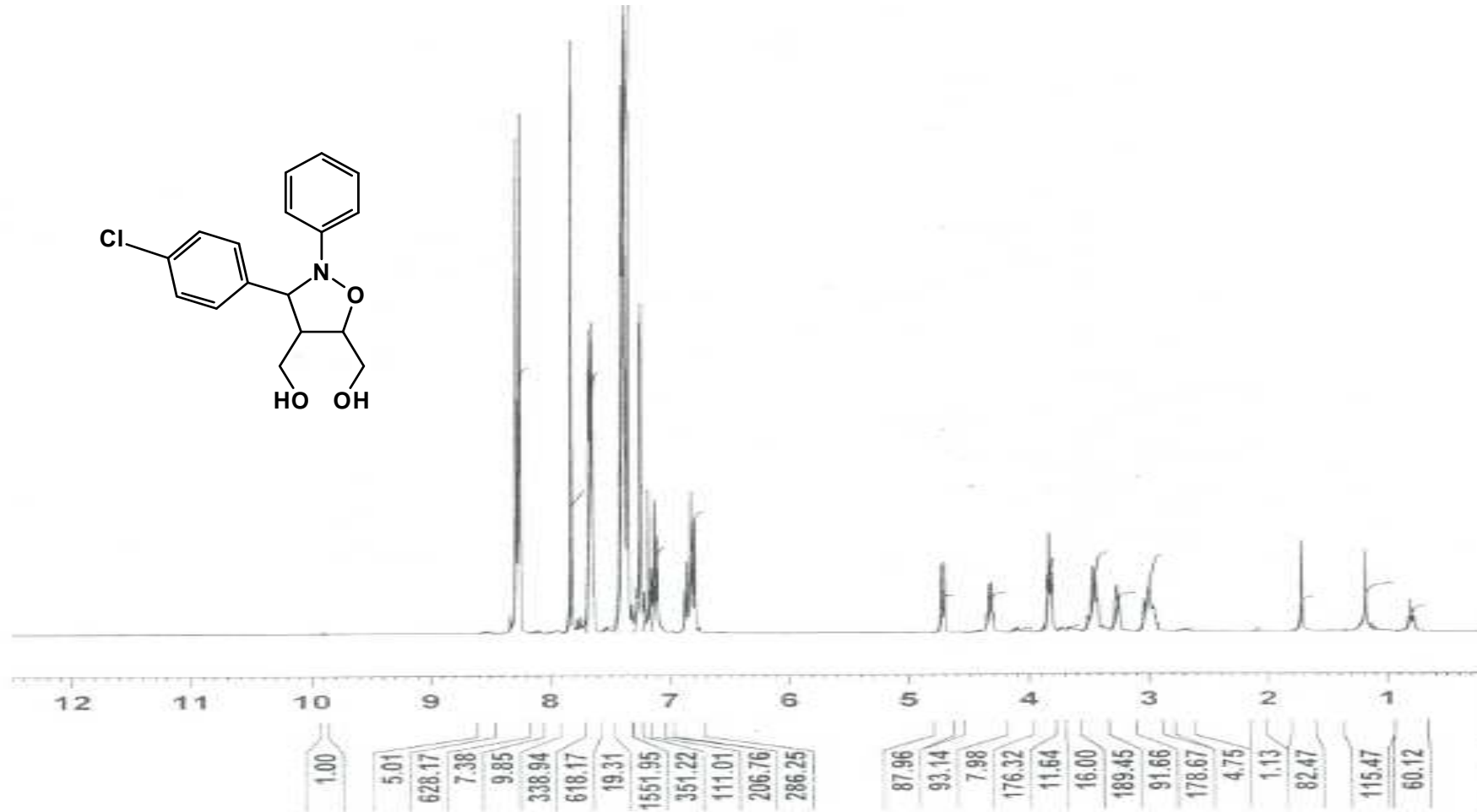
[46] Dornov, A., Gehrt, H., and Ische, F., "Umsetzung einiger aliphatischer nitroverbindungen mit grignard-verbindungen-uber aliphatische nitroverbindungen .7." *Ann.*, 585, 220, (1954).

[47] Utzinger, G. E., and Regenass, F. A., "N-Arylnitrone .2.", *Helv. Chim. Acta*, 37, 1892, (1954)

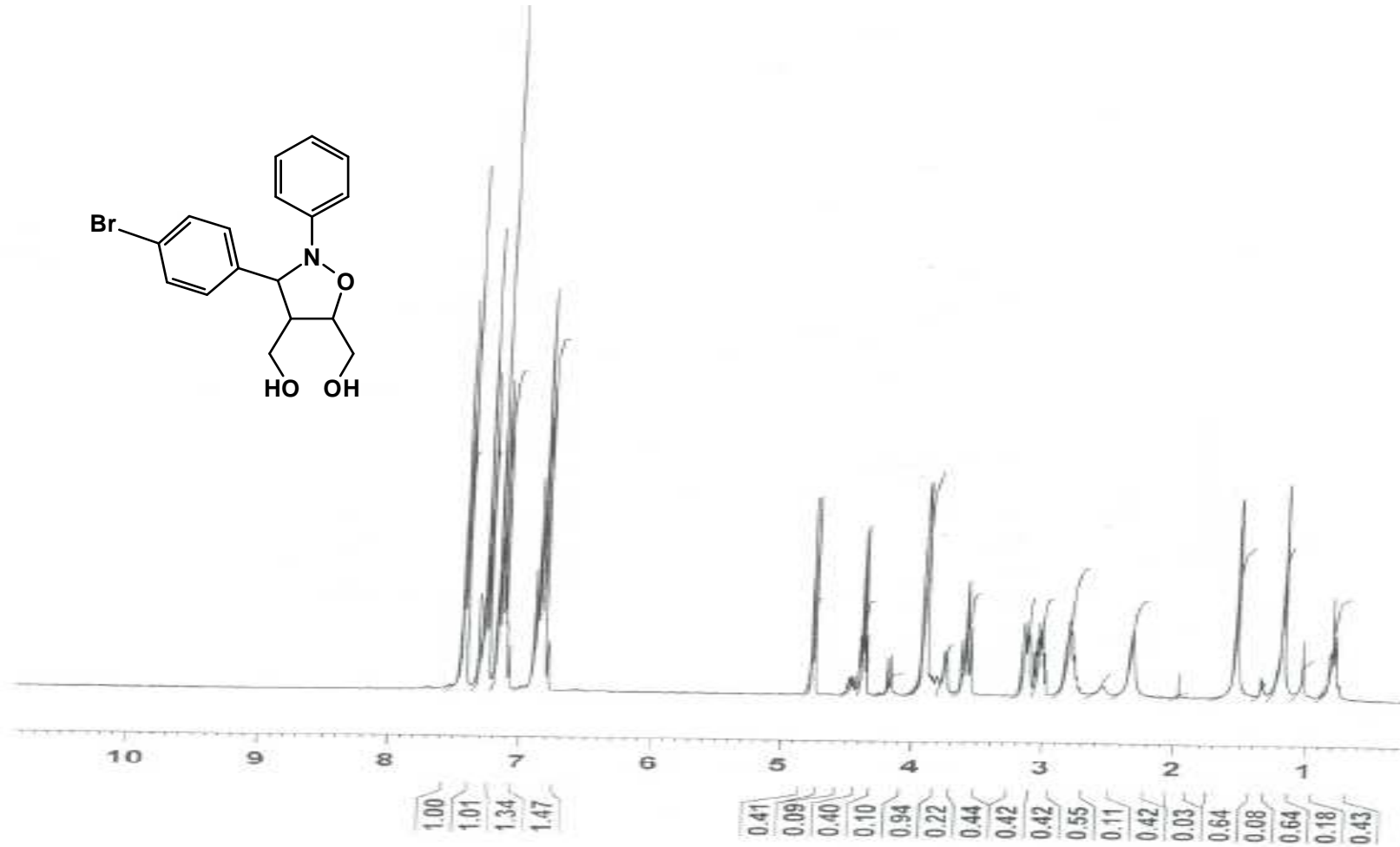
EK - A SPEKTRUMLAR



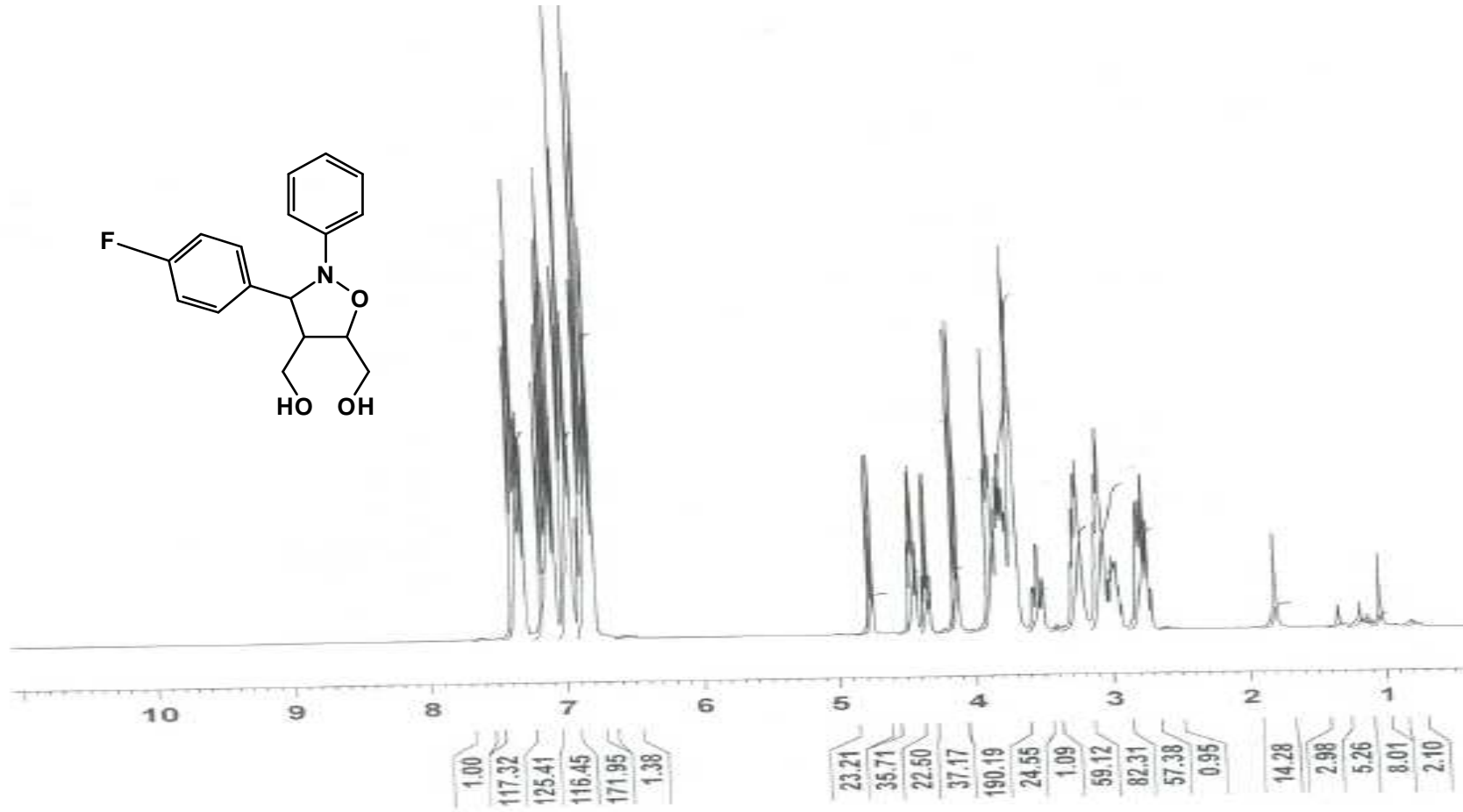
SPEKTRUM 1 - Bileşik [h] nin ¹H NMR spektrumu



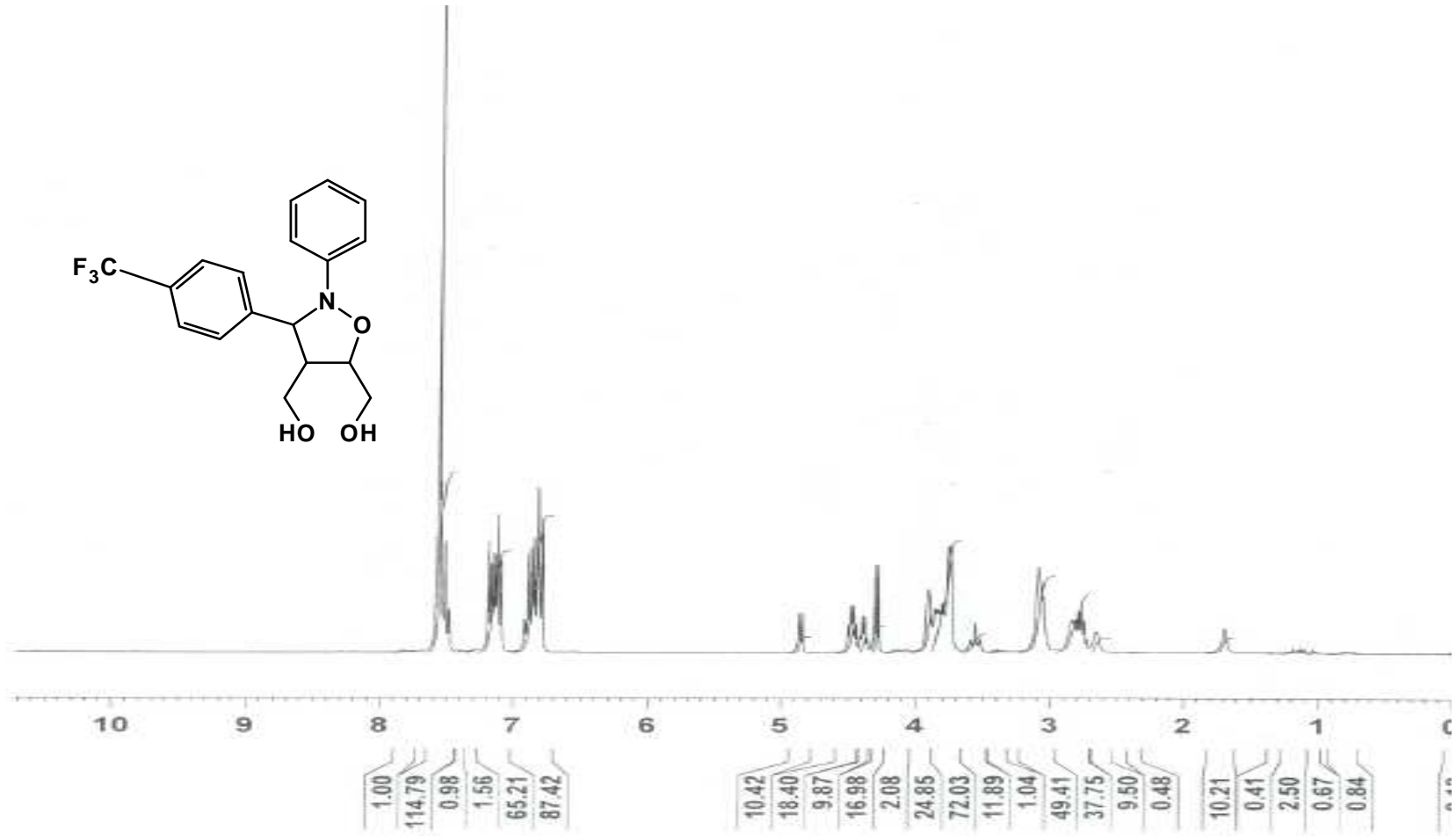
SPEKTRUM 2 - Bileşik [i] nin H^1 NMR spectrumu



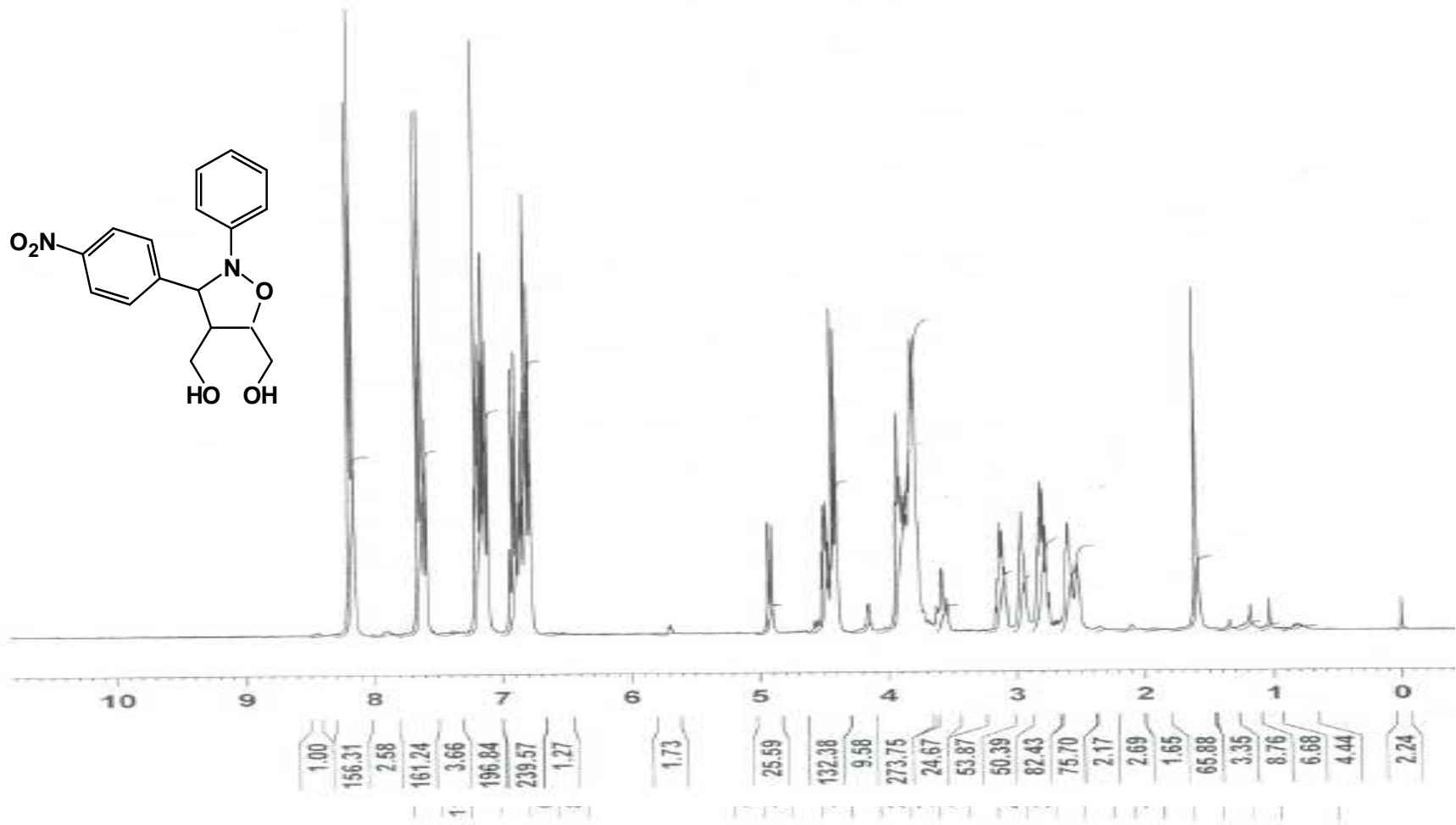
SPEKTRUM 3 - Bileşik [j] nin H¹ NMR spektrumu



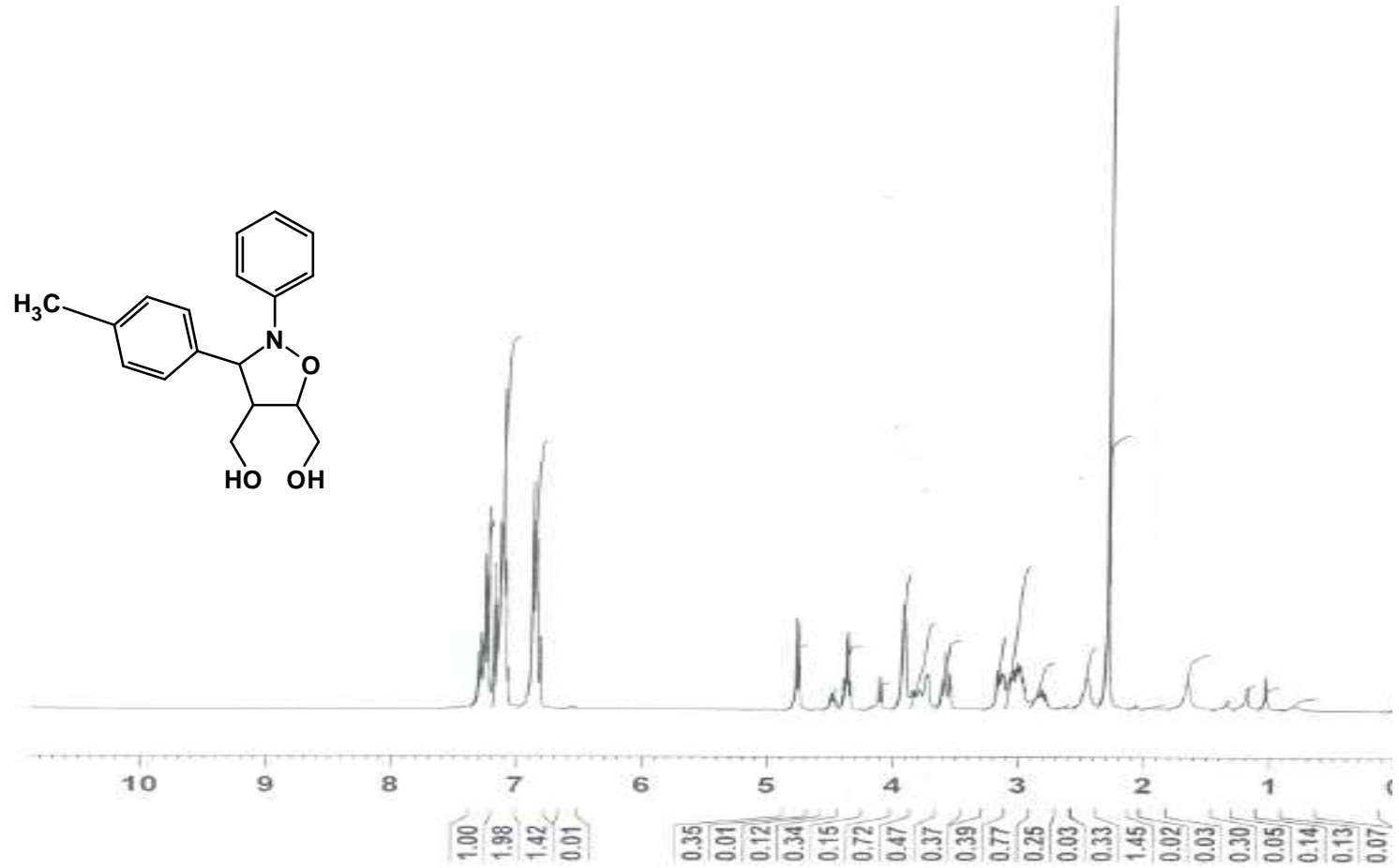
SPEKTRUM 4 - Bileşik [k] nın H¹ NMR spektrumu



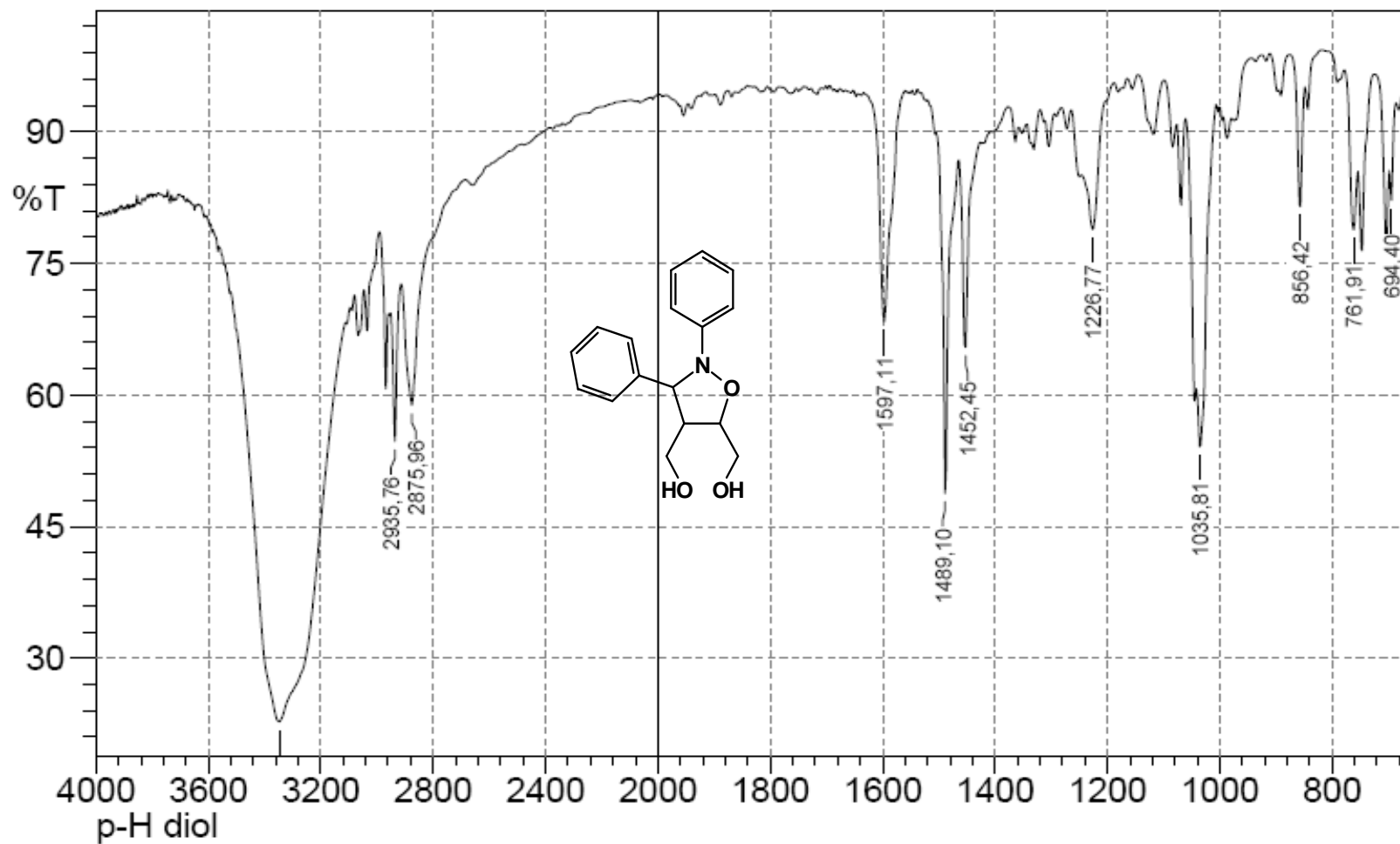
SPEKTRUM 5 - Bileşik [I] nin ^1H NMR spektrumu



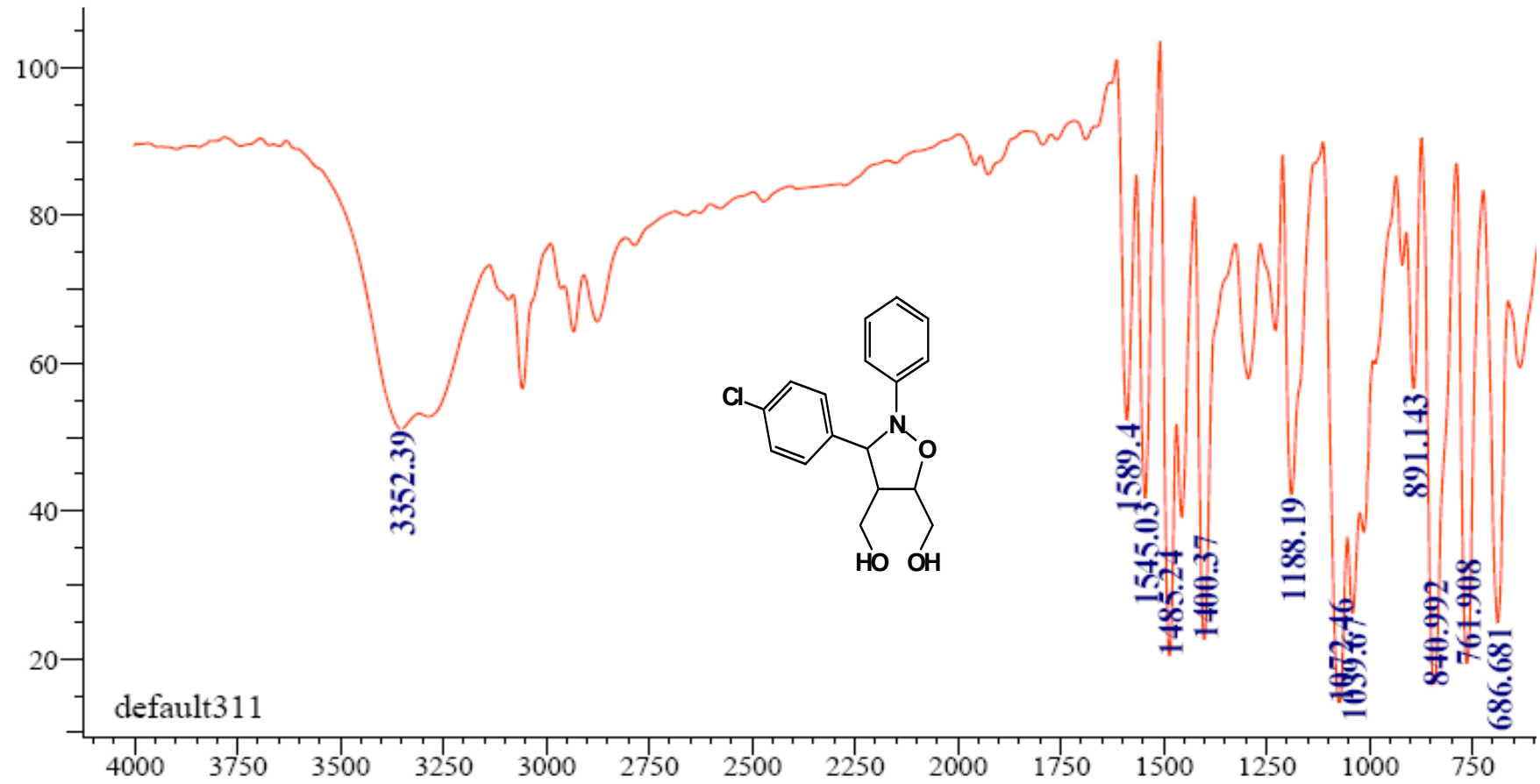
SPEKTRUM 6 - Bileşik [m] nin H¹ NMR spektrumu



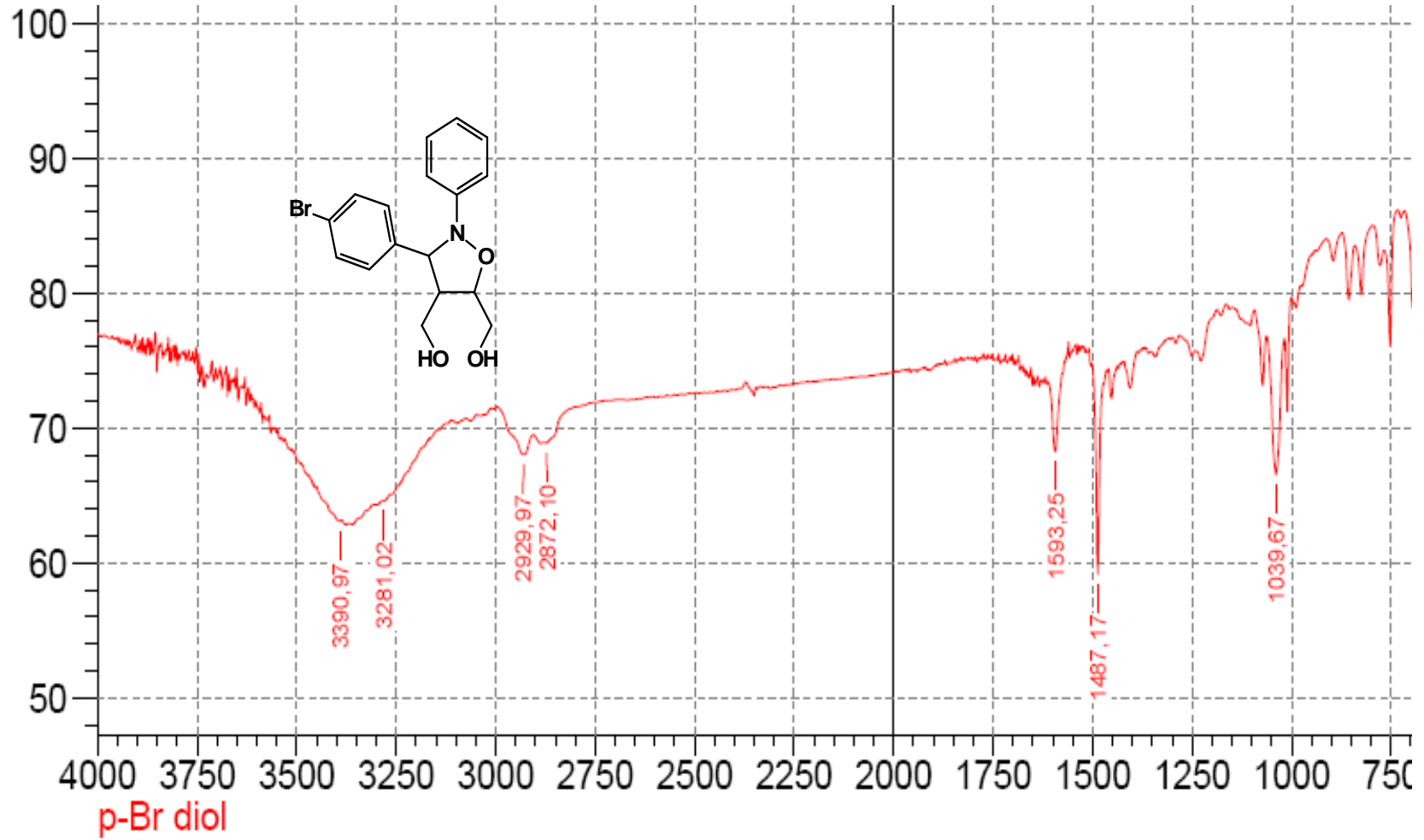
SPEKTRUM 7 - Bileşik [n] nin H^1 NMR spektrumu



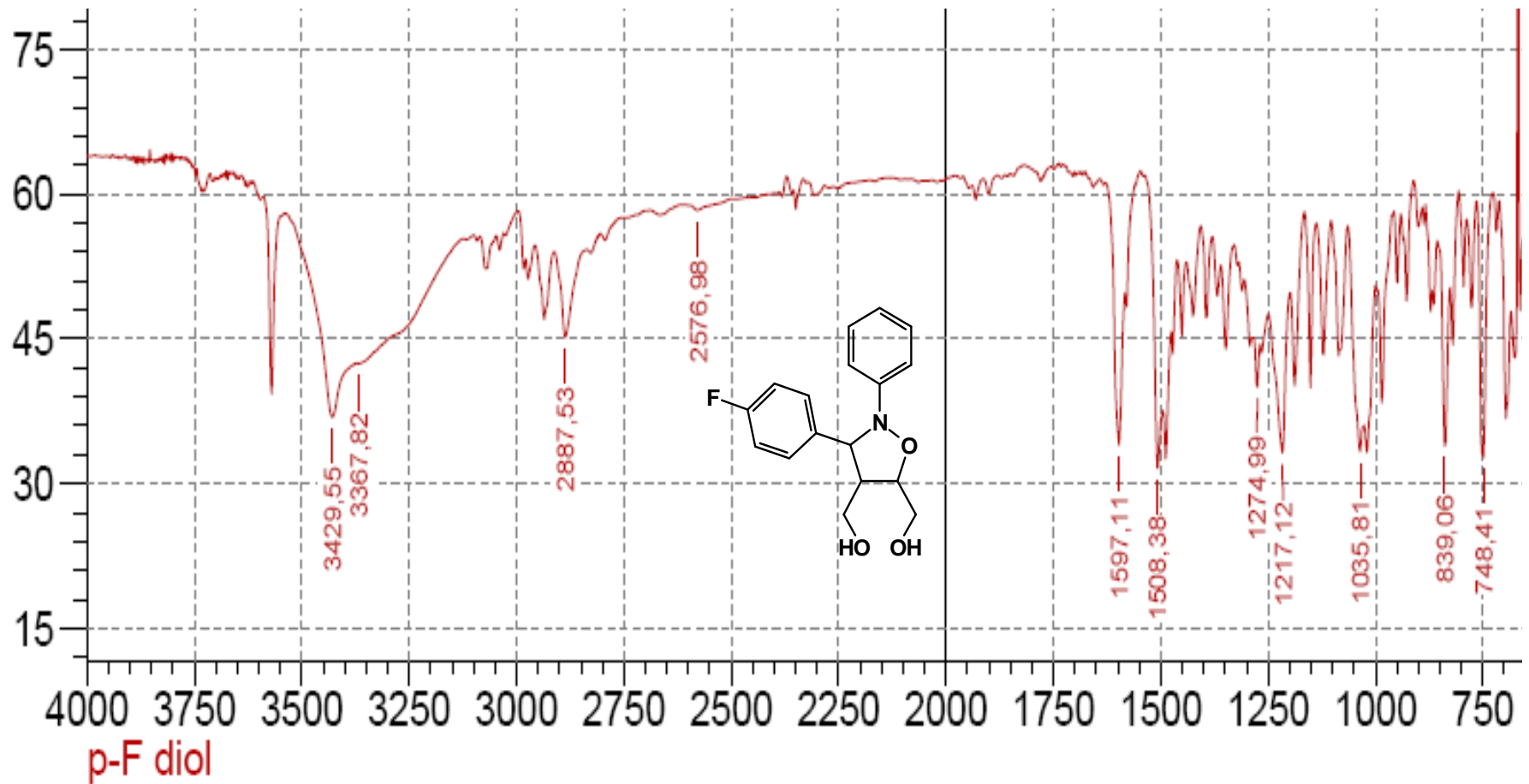
SPEKTRUM 8 - Bileşik [h] nin IR spektrumu



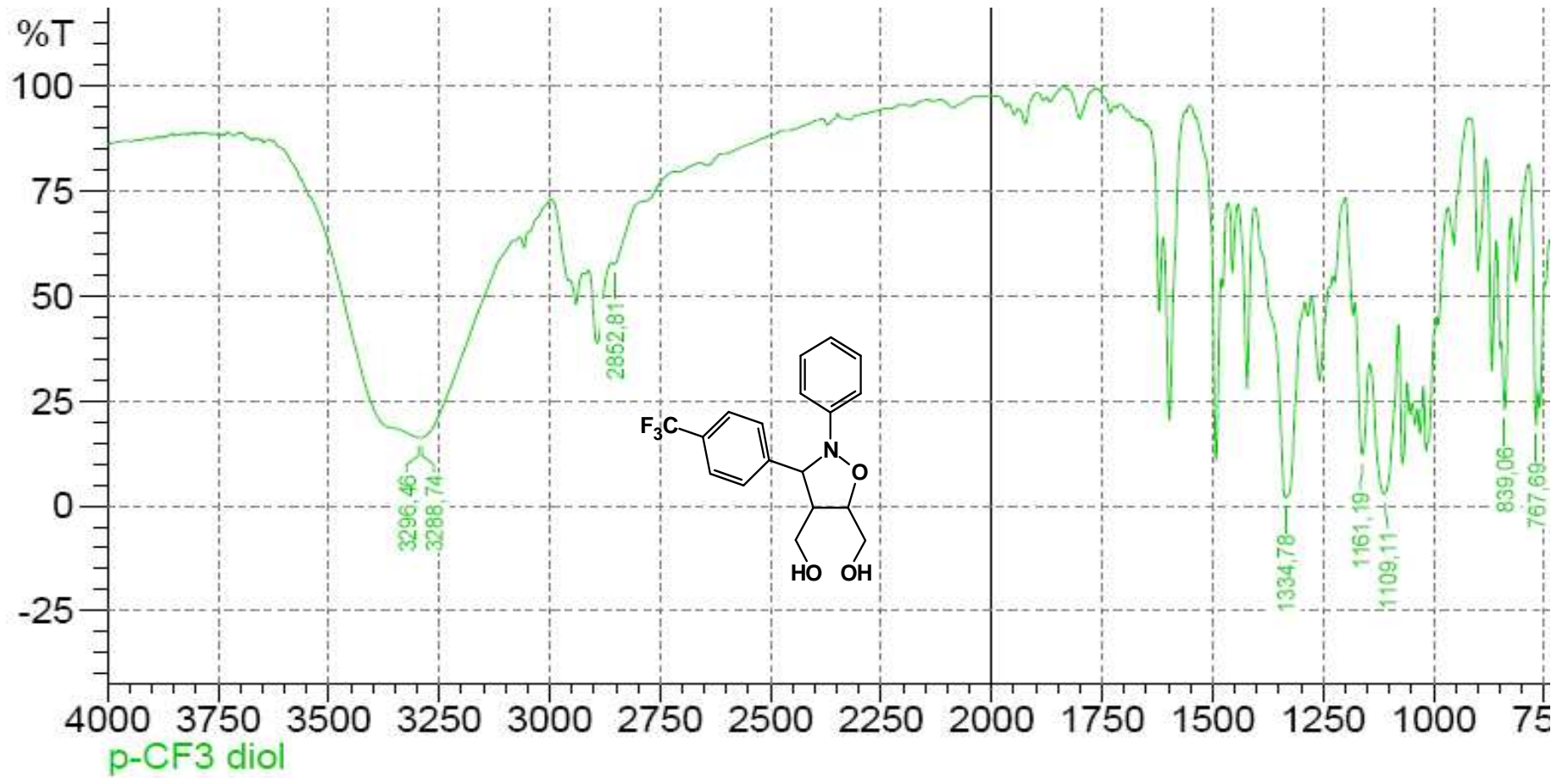
SPEKTRUM 9 - Bileşik [i] nin IR spektrumu



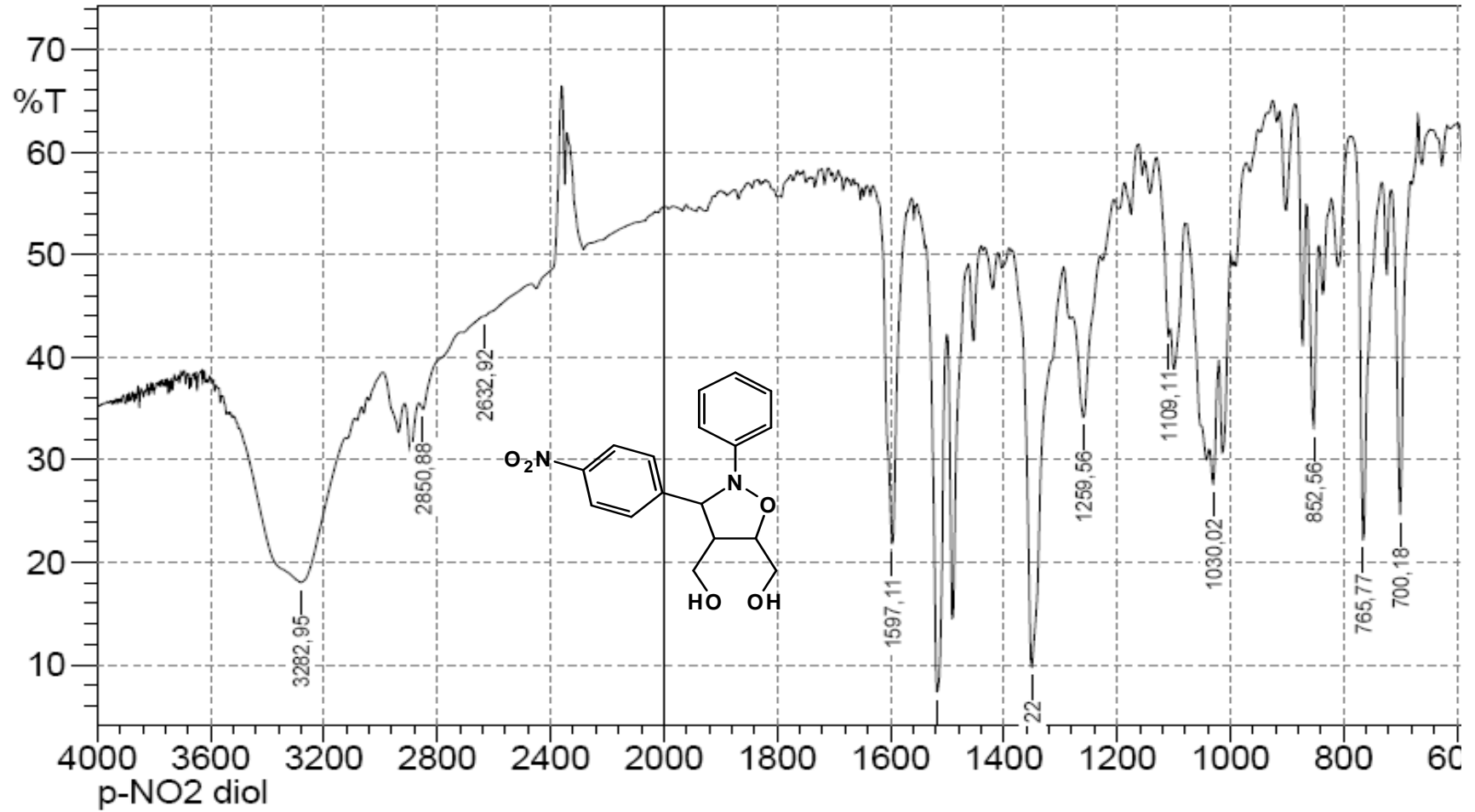
SPEKTRUM 10 - Bileşik [j] nin IR spektrumu



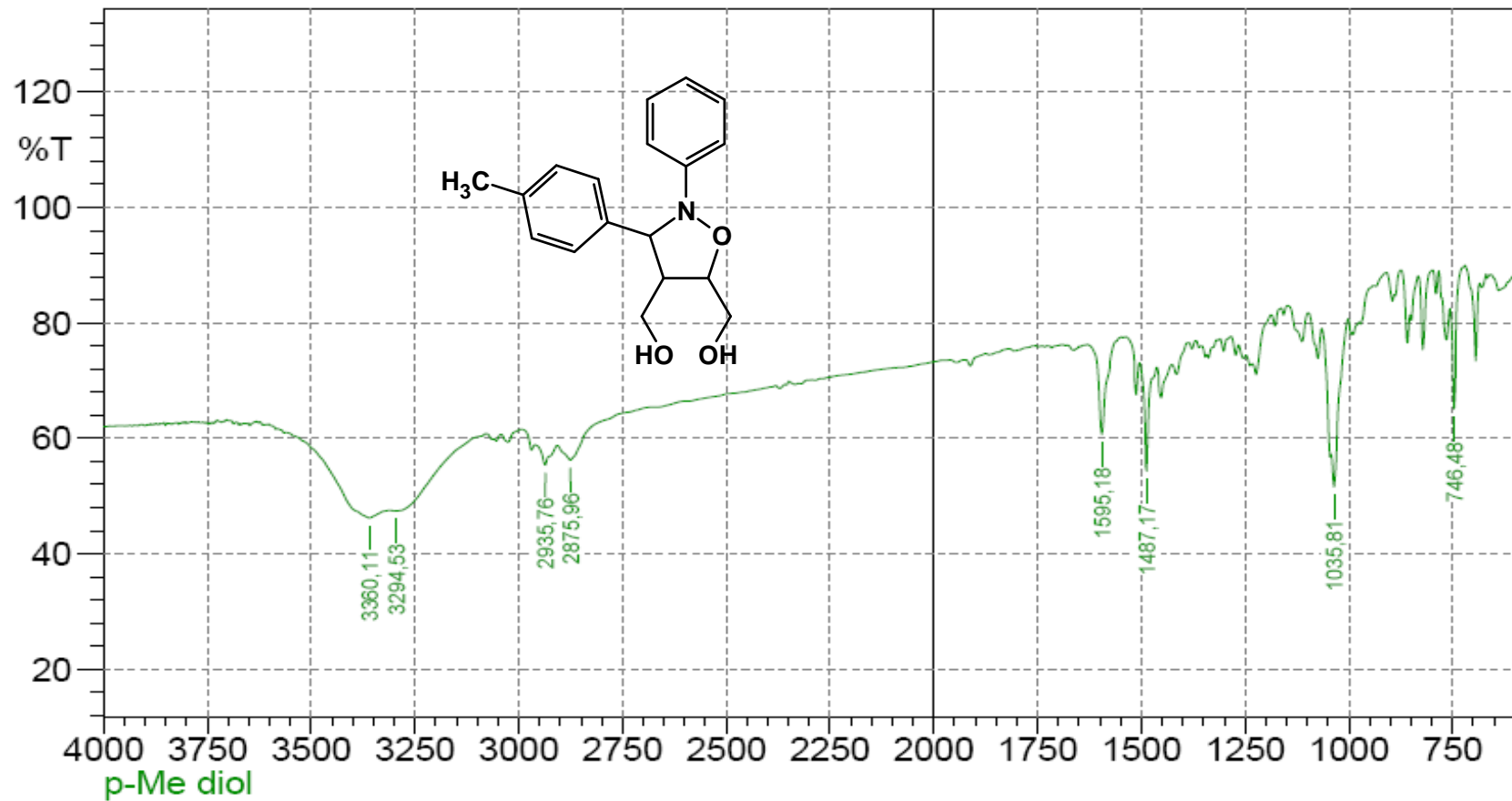
SPEKTRUM 11 - Bileşik [k] nın IR spektrumu



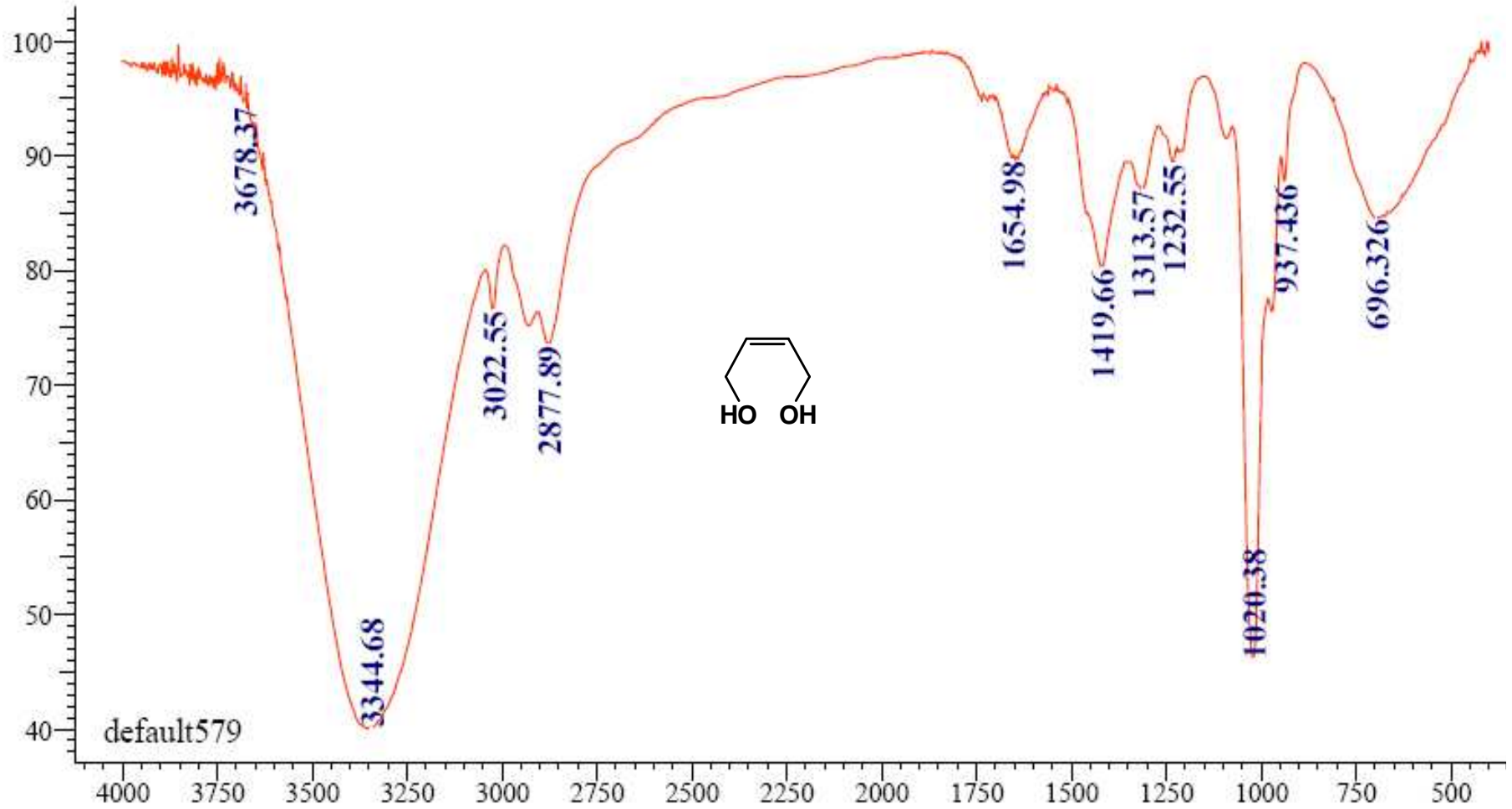
SPEKTRUM 12 - Bileşik [1] nin IR spektrumu



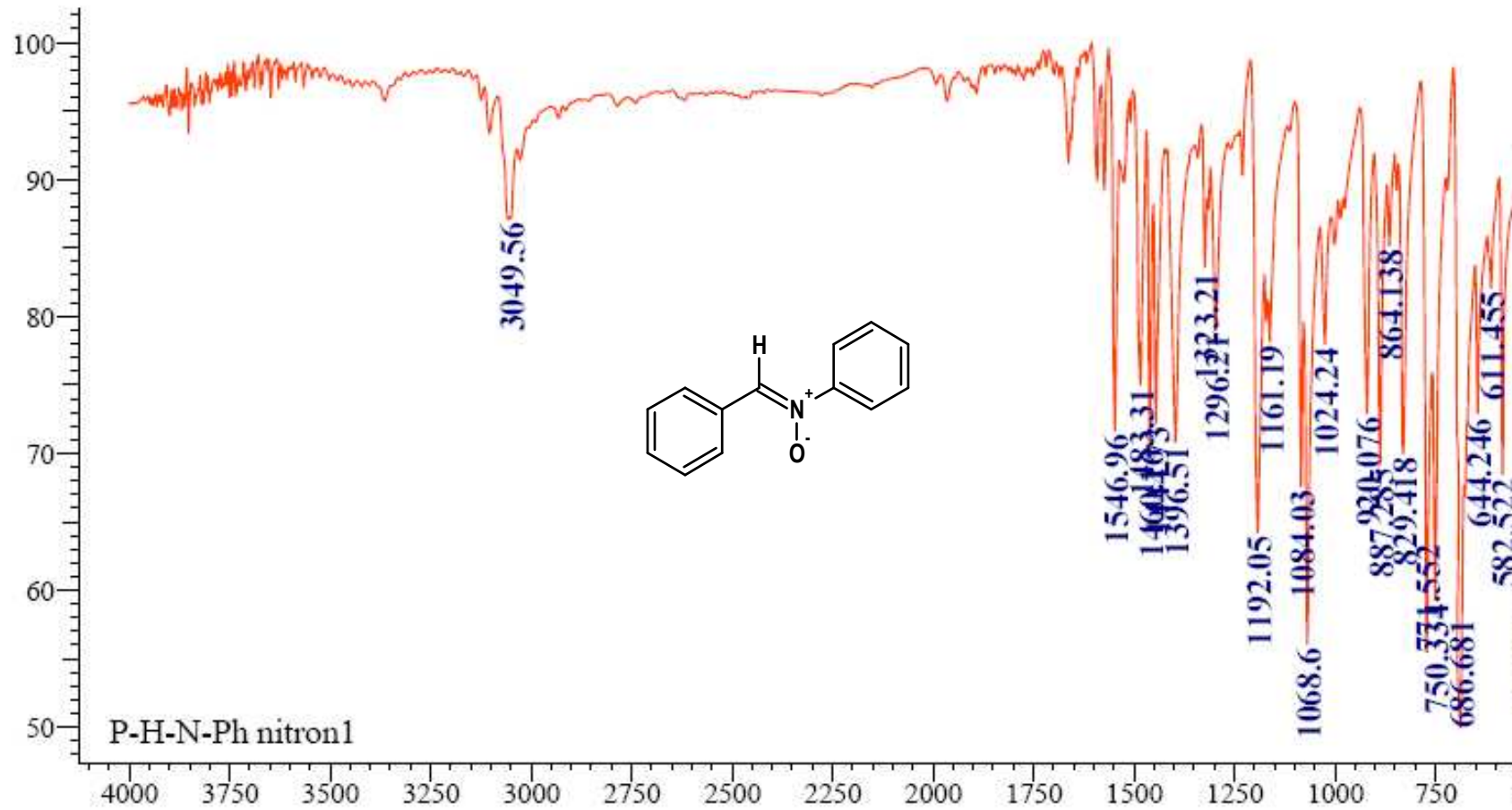
SPEKTRUM 13 - Bileşik [m] nin IR spektrumu



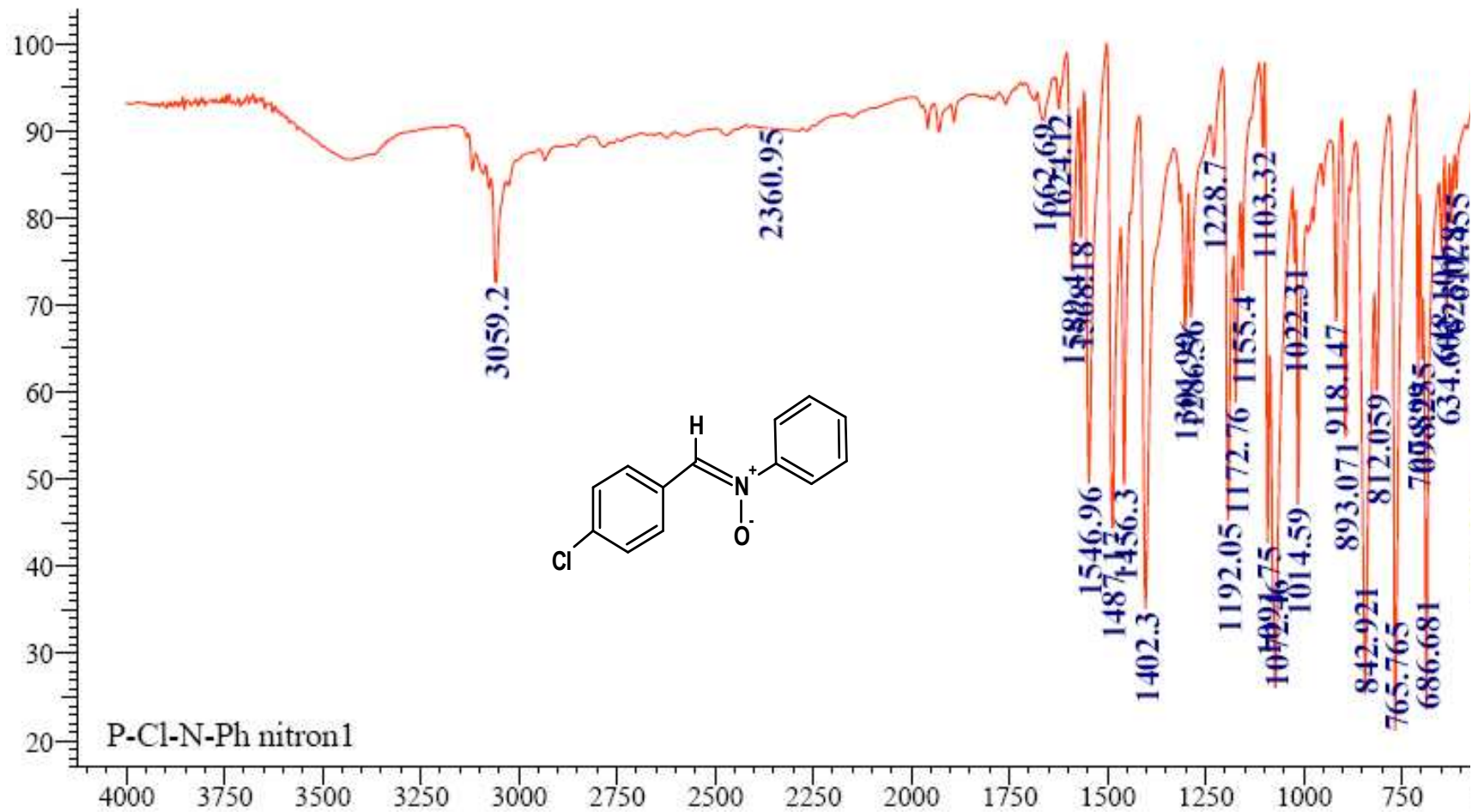
SPEKTRUM 14 - Bileşik [n] nin IR spektrumu



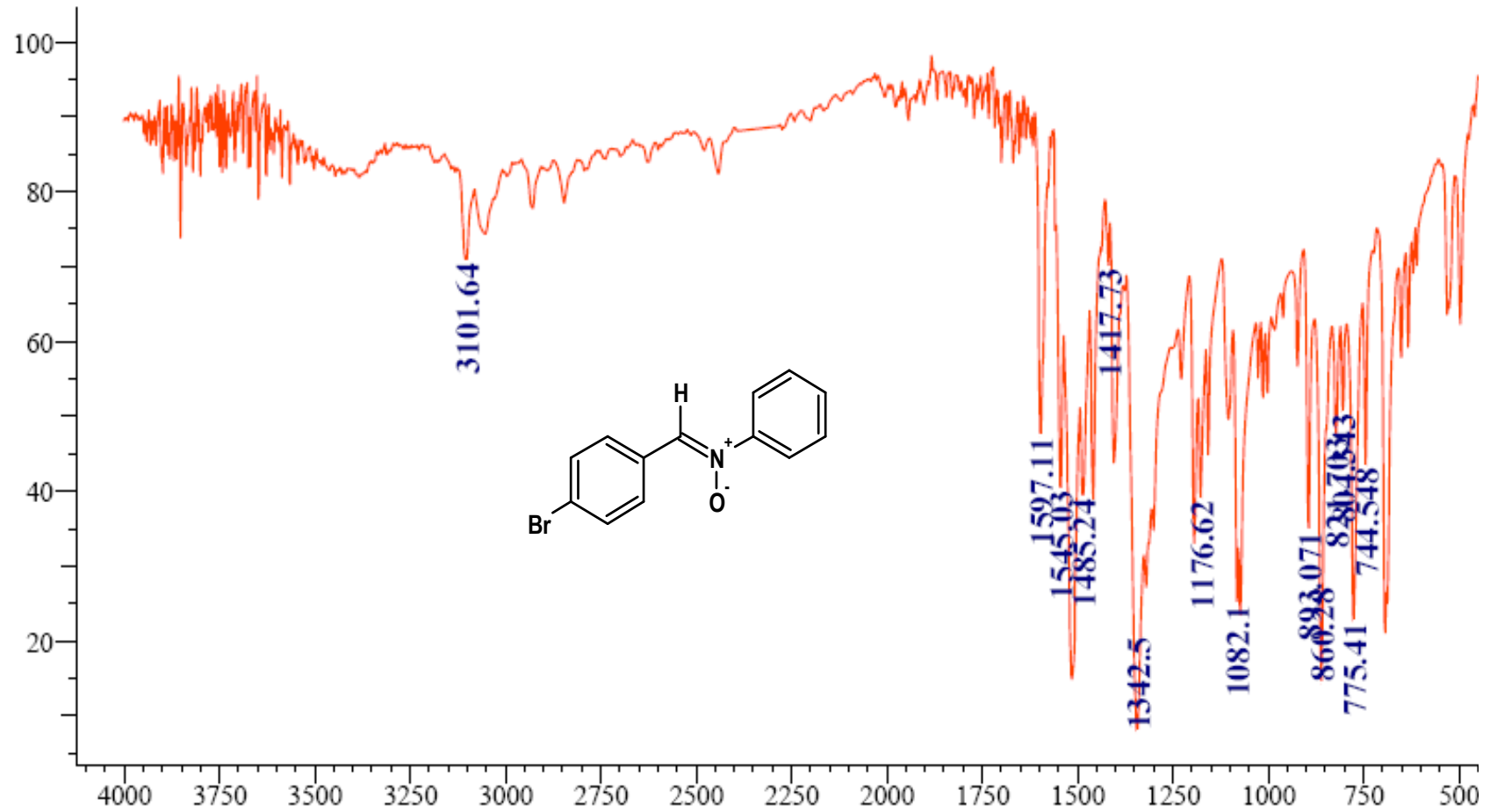
SPEKTRUM 15 - cis-2 büten-1,4-diol ün IR spektrumu



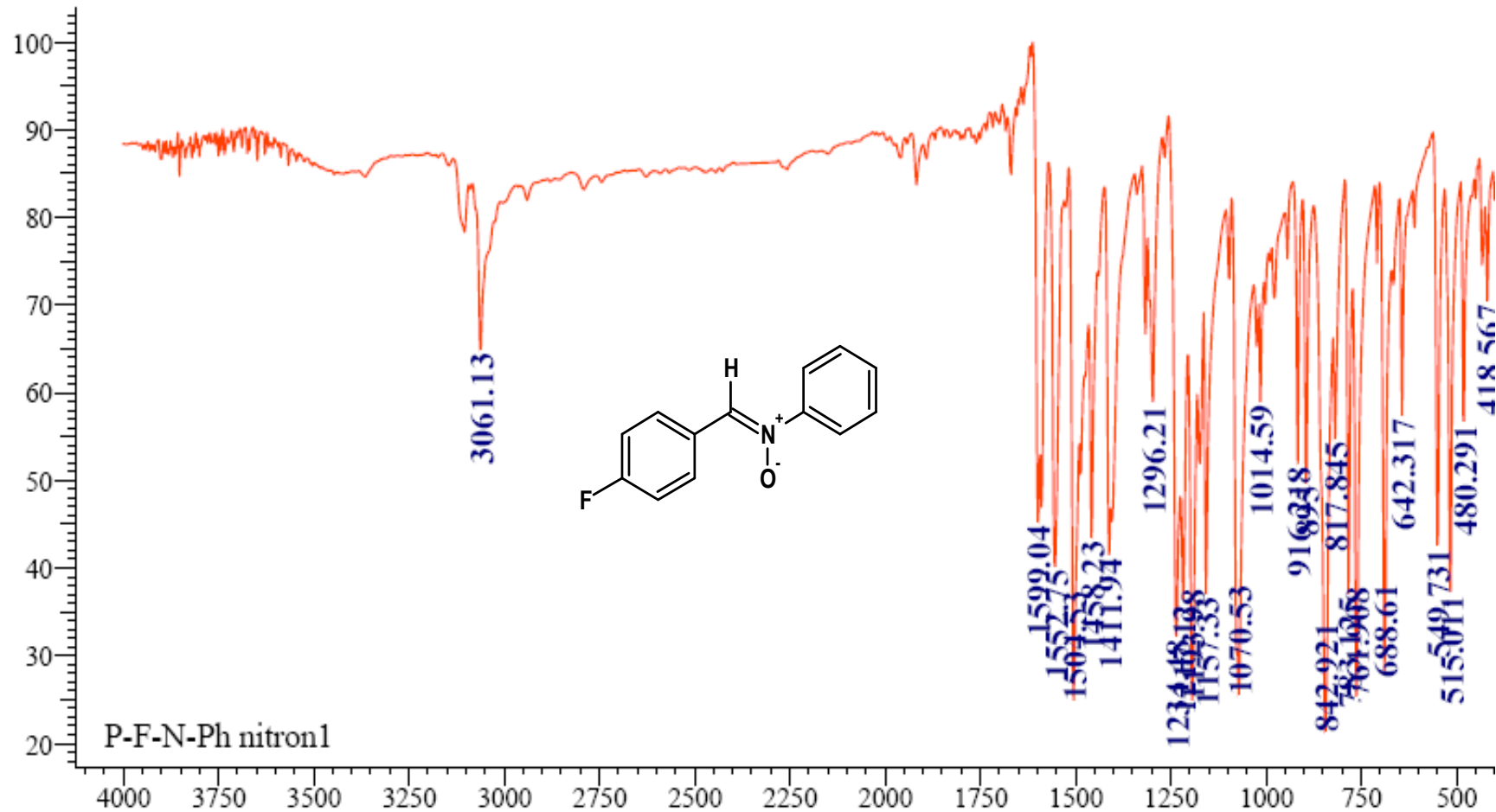
SPEKTRUM 16 - Bileşik [a]nın IR spektrumu



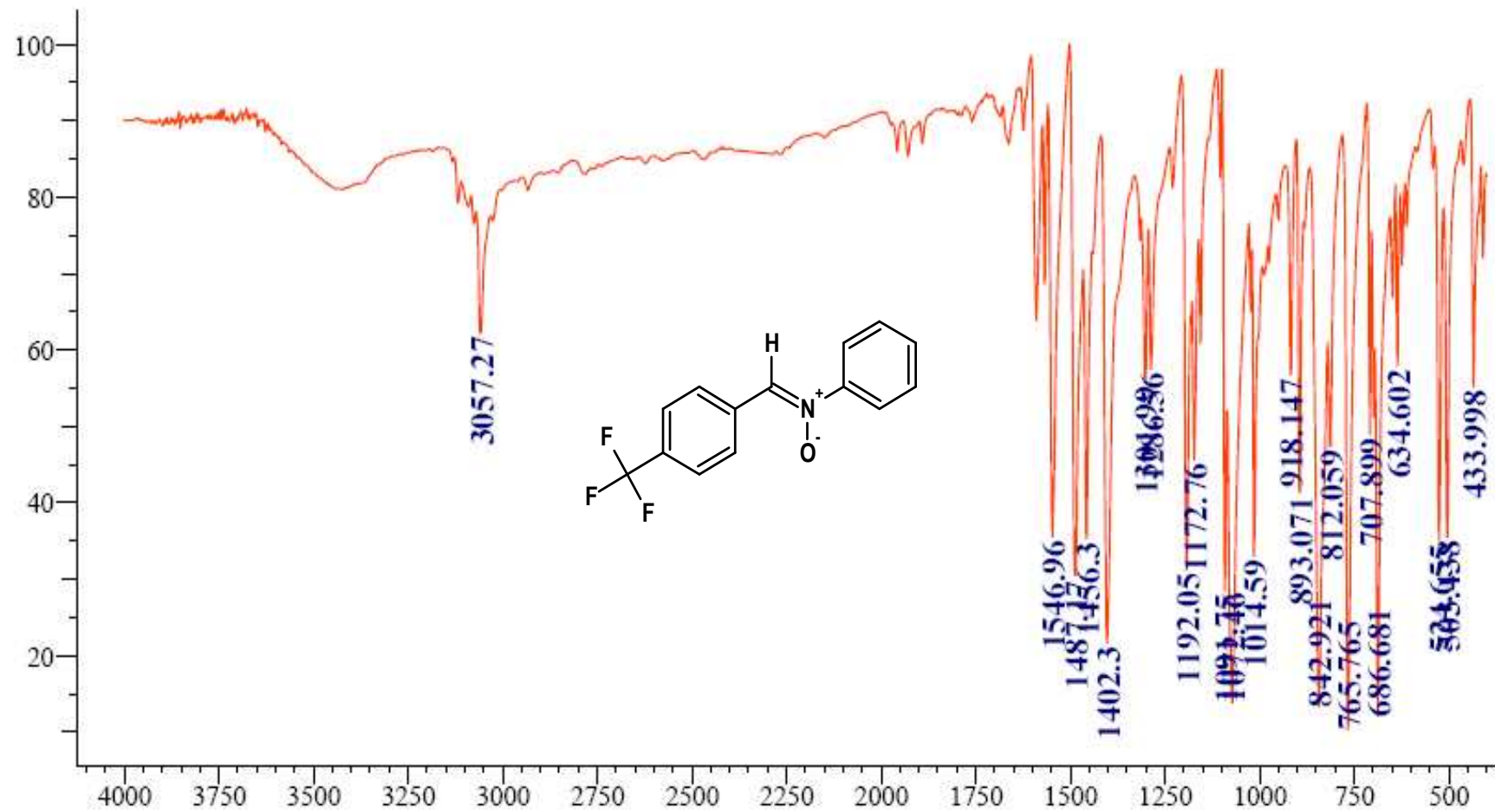
SPEKTRUM 17 - Bileşik [b] nin IR spektrumu



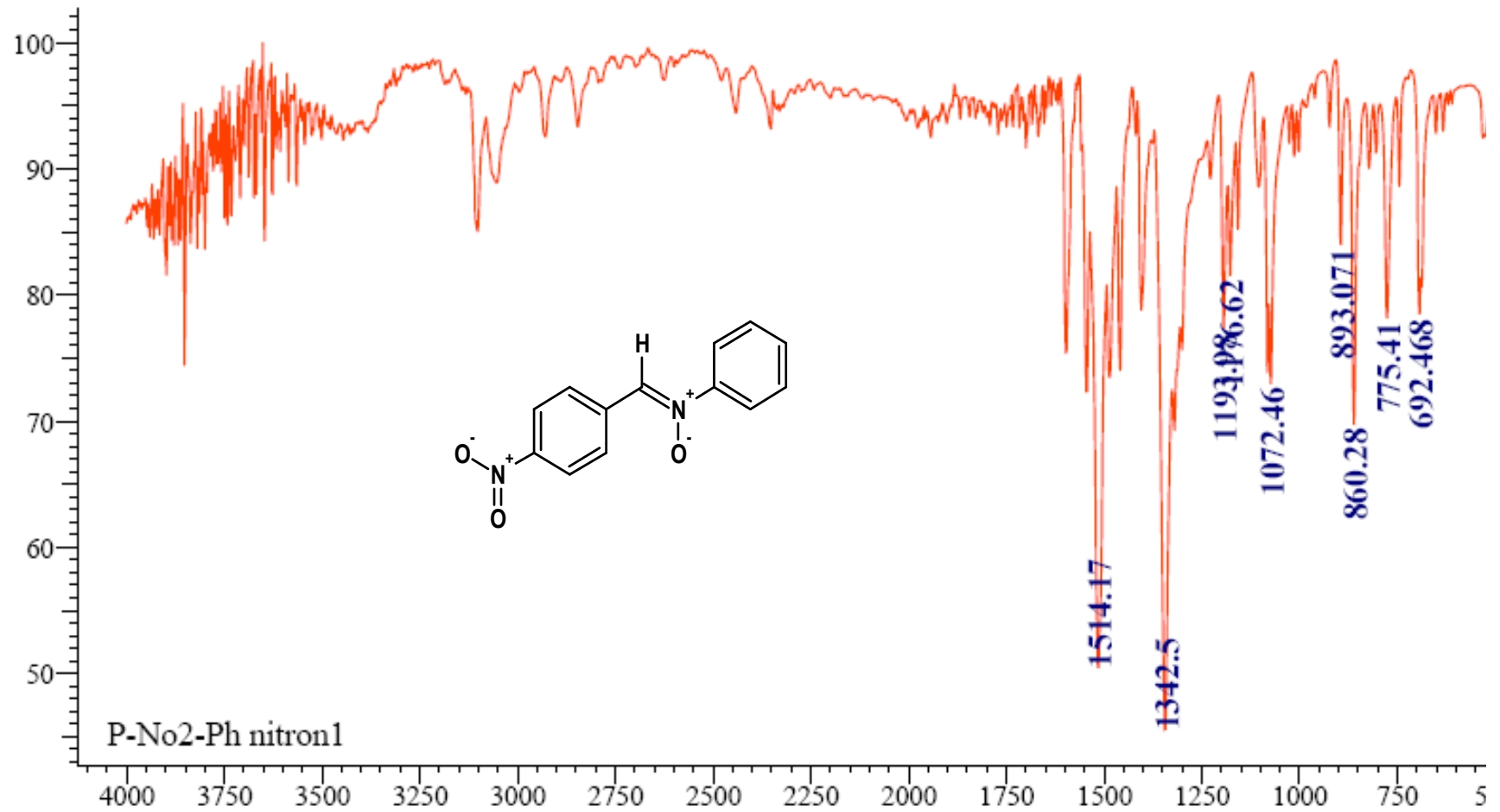
SPEKTRUM 18 - Bileşik [c] nin IR spektrumu



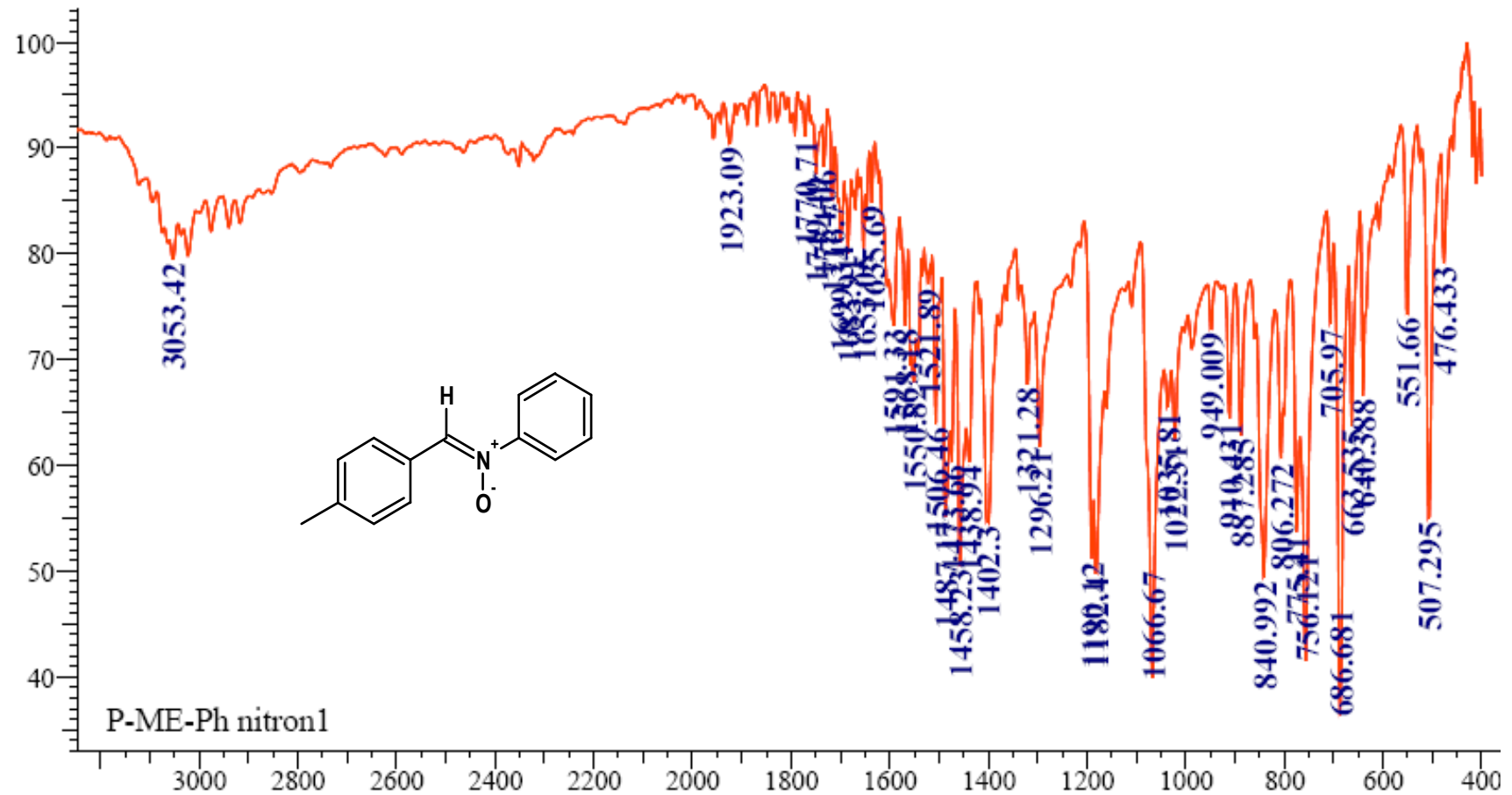
SPEKTRUM 19 - Bileşik [d] nin IR spektrumu



SPEKTRUM 20 - Bileşik [e] nin IR spektrumu

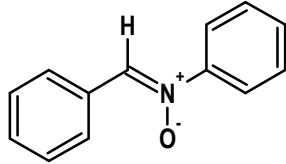


SPEKTRUM 21 - Bileşik [f] nin IR spektrumu

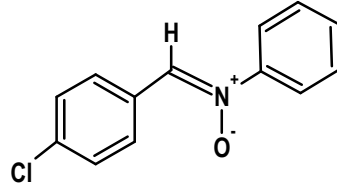


SPEKTRUM 22 - Bileşik [g] nin IR spektrumu

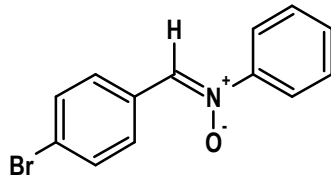
EK – B FORMÜL TABLOSU



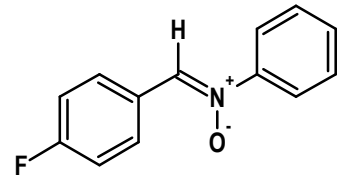
[a]



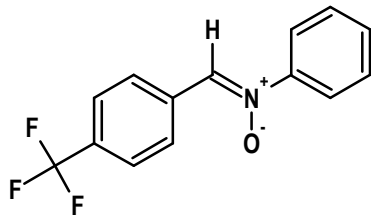
[b]



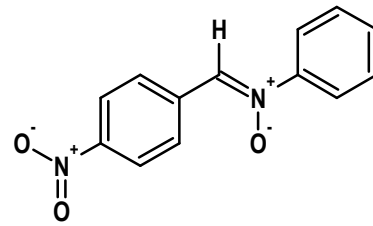
[c]



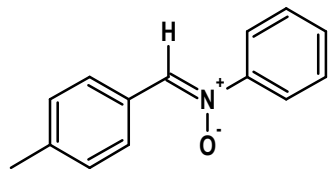
[d]



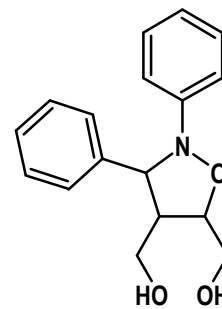
[e]



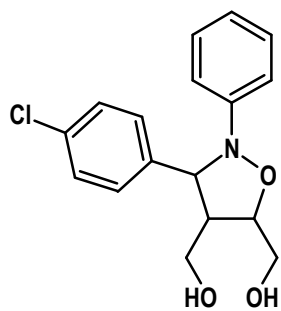
[f]



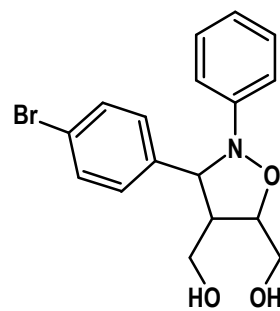
[g]



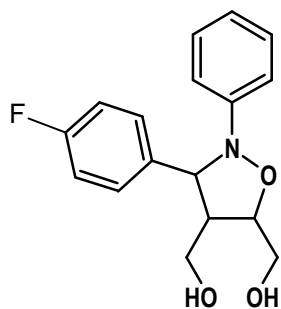
[h]



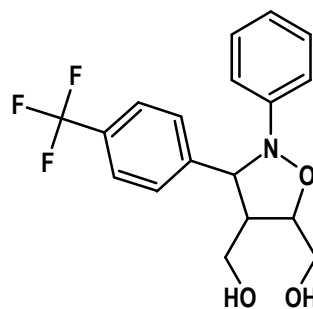
[i]



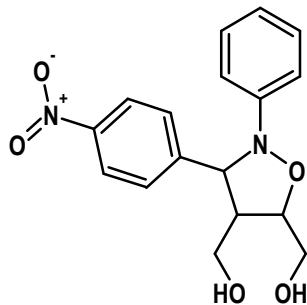
[j]



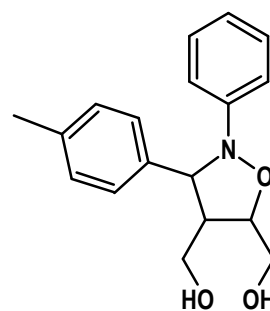
[k]



[l]



[m]



[n]

ÖZGEÇMİŞ

1981 Yılında İstanbul Üsküdar'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini İstanbul'da tamamladı. 2000 Yılında girdiği Kocaeli Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 2004 yılında mezun oldu.