

170401

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

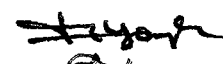




KALKONOİD VE ALNUSTON BENZERİ BİLEŞİKLERİN SENTEZİ VE
FOTOKİMYASAL DİMERLEŞME REAKSİYONLARININ TEORİK
HESAPLAMALARI

Kimyager Ahmet YAŞAR

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
"Yüksek Lisans (Kimya) "
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 24.12.2004

Tezin Savunma Tarihi : 01.02.2005

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Nurettin YAYLI 
Jüri Üyesi (Tez 2.Danışmanı) : Doç. Dr. Rıza ABBASOĞLU 
Jüri Üyesi : Yrd. Doç. Dr. Hasan GENÇ 
Jüri Üyesi : Yrd. Doç. Dr. Şule BAHÇECİ 
Jüri Üyesi : Yrd. Doç. Dr. Olcay EKİRCAN 

Enstitü Müdürü : Prof. Dr. Emin Zeki BAŞKENT 

Trabzon 2005

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Bitki Kimyası Yüksek Lisans Laboratuvarı ve Sayın Prof. Dr. Nurettin Yaylı'nın Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Yüksek lisans tez danışmanlığımı üstlenen, çalışmalarımın yürütülmesinde, değerlerli zamanlarını ayıran, tecrübe ve bilgileri, esirgemediği düşünsel desteği ile bana yardımcı olan, tezimin yazılmasında ve düzenlenmesinde benden hiçbir emeğini esirgemeyen ve ayrıca önümün açılmasında ikinci bir danışmanımın olmasına izin veren Sayın Prof. Dr. Nurettin Yaylı'ya sonsuz teşekkür ederim.

İkinci danışmanım olarak benden desteklerini esirgemeyen Doç. Dr. Rıza Abbasoğlu'na teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca çalışmalarım süresince bana hep destek olan eşim Kimyager Laborant Pınar'a sonsuz teşekkür ederim.

Yüksek Lisans çalışmam boyunca benden hiçbir zaman desteklerini esirgemeyen ve her zaman yanımda olan arkadaşım Araş. Gör. Osman Üçüncü'ye ve çalışma grubu arkadaşlarıma sonsuz teşekkür ediyorum.

Yüksek Lisans Eğitimim süresince bana emeği geçen Kimya Bölümünün değerli öğretim üyelerine, Araştırma Görevlisi ve Yüksek Lisans-Doktora arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Ahmet YAŞAR

Trabzon, 2005

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET.....	V
SUMMARY.....	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VII
TABLolar DİZİNİ.....	X
SEMBOLLER DİZİNİ.....	XI
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Kalkonoidler.....	2
1.3. Perisiklik Reaksiyonlar.....	3
1.3.1. Moleküler Orbitalerin Enerji Seviyelerinin ve Dalga Fonksiyonlarının Belirlenmesi.....	4
1.3.2. Woodward-Hofmann Yaklaşımı.....	13
1.3.3. Elektrosiklik Reaksiyonlar.....	14
1.3.4. Siklokatalıma Reaksiyonları.....	20
1.3.5. Siklokatalıma Reaksiyonları İçin Genel Kural.....	22
1.4. Yapı Aydınlatılmasında Kullanılan Teknikler.....	23
1.4.1. IR Spektroskopisi.....	23
1.4.2. UV Spektrumu.....	23
1.4.3. MS Spektroskopisi.....	23
1.4.4. NMR Spektroskopisi.....	24
1.4.4.1. Bir Boyutlu (1D) NMR Teknikleri.....	24
1.4.4.1.1. ¹ H NMR Spektrumu.....	24
1.4.4.1.2. ¹³ C NMR Spektrumu.....	25
1.4.4.1.3. APT spektrumu.....	25
1.4.4.1.4. DEPT Spektrumu.....	25
1.4.4.2. İkiBoyutlu NMR Teknikleri.....	26

1.4.4.2.1.	Homonükleer COSY Spektrumu.....	26
1.4.4.2.2.	Heteronükleer HETCOR veya HMQC Spektrumları.....	26
1.4.4.2.3.	Homonükleer 2D NOESY Spektrumları.....	26
1.4.5.	Kromotografi.....	27
1.4.5.1.	Kromotografi çeşitleri.....	27
1.4.5.1.1.	Adsorbsiyon Kromatografisi.....	27
1.4.5.1.2.	İnce Tabaka Kromatografisi (İTK, TLC).....	28
1.4.5.1.3.	İnce Tabaka Kromatografisinin Uygulanması.....	28
1.5.	Hesaplamalarda Kullanılan Metodlar.....	29
1.5.1.	MM+ Metodu.....	29
1.5.2.	AM1 Metodu.....	30
1.5.3.	PM3 Metodu.....	30
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	31
2.1.	Çözücüler ve Kimyasallar.....	31
2.2.	Enstrümantasyon.....	31
2.3.	1-4 Nolu Maddelerin Sentezi.....	32
2.3.1.	1 Nolu Maddenin Sentezi.....	32
2.3.2.	2 Nolu Maddenin Sentezi.....	32
2.3.3.	3 Nolu Maddenin Sentezi.....	33
2.3.4.	4 Nolu Maddenin Sentezi.....	34
2.4.	5-8 Nolu Maddelerin Sentezi.....	35
2.4.1.	5 Nolu Maddenin Sentezi.....	35
2.4.2.	6 Nolu Maddenin Sentezi.....	36
2.4.3.	7 Nolu Maddenin Sentezi.....	37
2.4.4.	8 Nolu Maddenin Sentezi.....	38
3.	BULGULAR.....	39
4.	TARTIŞMA.....	42
5.	SONUÇLAR.....	66
6.	ÖNERİLER.....	67
7.	KAYNAKLAR.....	68
8.	EKLER.....	73
	ÖZGEÇMİŞ.....	91

ÖZET

Bu çalışmanın birinci bölümünde Claisen-Schmidt reaksiyon mekanizmalarıyla dört farklı kalkon benzeri bileşik sentezlenmiştir. Çalışmanın ikinci bölümünde ise bu bileşiklerin fotokimyasal reaksiyonları sonucu meydana gelen dimerleşme ürünleri olan izomerlerin yapıları aydınlatılmış ve ek olarak, Hyperchem programı ile bileşiklerin muhtemel 11 izomerinin enerjileri hesaplanmıştır. Kinetik olarak meydana gelmesi muhtemel 11 izomerin bu çalışma ile paralel olarak Hyperchem programı ile kararlılıkları hem moleküler mekanik hem de yarı-empirik yöntemlerle hesaplanmıştır. Termodinamik bakımdan en kararlı ürünün yapı aydınlatılması ile elde edilen ürün ile aynı olduğu yargısına ulaşılmıştır. Aynı zamanda reaksiyonun kinetik olarak kararlılığı da yine Hyperchem programı ile incelenmiş ve ana ürünlerin baş-baş katılması sonucu oluştuğu yargısına ulaşılmıştır. Buradan elde edilen sonuçların deneysel verilerle paralellik gösterdiği görülmüştür. Yapı aydınlatma işlemleri Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi [200 MHz NMR (1D; ^1H , ^{13}C , DEPT, APT, 2D; COSY, HETCOR, NOESY] İnfrared Spektroskopisi (FT-IR), Ultraviyole Spektroskopisi (UV), ve Kütle Spektrometrisi (LC-MS/MS) teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Kalkonoidler, Alnuston, Fotodimerizasyon, Dimerler, Teorik Hesaplamalar.

SUMMARY

Synthesis of Chalconoid Like Compounds and Their [2 + 2] Photodimerizations in Solution and Theoretical Calculations

In the first part of this work, four different chalconoid-like compounds were synthesized according to Claisen-Schmidt reactions. In the second part of the study, the synthesized chalconoid-like compounds were exposed to UV light to give photochemical dimerization reaction products. The structures of the synthesized monomers and dimers were identified. In addition, the energy of the possible 11 isomers of the synthesized compounds was calculated with Hyperchem software. The stabilities of these kinetically possible 11 isomers were calculated with both semi-empirical and molecular mechanical methods. The calculations showed the thermodynamically most stable product to be the experimental product the structure of which was identified by all the spectroscopic methods utilized. The kinetical stability of the reaction was investigated with Hyperchem program, and it was concluded that the main products of the photodimerization were formed by head-to-head addition reaction, which was in accordance with experimental findings. The structures of the synthesized compounds were identified by nuclear magnetic resonance spectroscopy (200 MHz NMR, 1D: ^1H , ^{13}C , DEPT, APT; and 2D: COSY, HETCOR, NOESY), Fourier-transform-infra-red (FT-IR) spectroscopy, ultraviolet absorption spectroscopy (UV), and liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) techniques.

Keywords: Chalconoids, alnustone, photodimerizations, dimers, theoretical calculations

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.	Bir dalga fonksiyonu.....	5
Şekil 2	Ardarda gelen dalga fonksiyonları.....	5
Şekil 3.	Bir orbitalin gösterimi.....	6
Şekil 4.	Etilen molekülünün enerji diyagramı.....	8
Şekil 5.	Bütadien molekülününorbital ve enerji diyagramı.....	10
Şekil 6.	Hekzatrien bileşiğinin enerji diyagram grafiği.....	13
Şekil 7.	Bütadien molekülünde farklı fazlardan dolayı bir bağ oluşmaması.....	15
Şekil 8.	Bütadienin ısı ile HOMO orbitallerinin aynı yönde dönmesi.....	15
Şekil 9.	Bütadienin ışık ile HOMO orbitallerinin zıt yönlü dönmesi.....	16
Şekil 10.	Bütadienin ışık ile HOMO orbitallerinin aynı yönlü dönmesi.....	17
Şekil 11.	Hekzatrienin ısı ile HOMO orbitallerinin aynı yönlü dönmesi sonucu orbitallerinin çakışmaması ve bağ oluşturmaması.....	17
Şekil 12.	Hekzatrienin ısı ile HOMO orbitallerinin zıt yönlü dönmesi sonucu orbitallerinin çakışması ve bağ oluşturmaması.....	17
Şekil 13.	Hekzatrienin ışık ile HOMO orbitallerinin zıt yönlü dönmesi sonucu orbitallerinin çakışmaması ve bağ oluşturmaması.....	18
Şekil 14.	Hekzatrienin ışık ile HOMO orbitallerinin aynı yönlü dönmesi sonucu orbitallerinin çakışması ve bağ oluşturmaması.....	19
Şekil 15.	Bütadien ile etilenin ısı ile siklokatılma reaksiyonu.....	20
Şekil 16.	Bütadien ile etilenin ısı ile siklokatılma reaksiyonu.....	21
Şekil 17.	Bütadien ile etilen faz uyumsuzluğu nedeni ile ışık ile siklo katılma reaksiyonu vermemesi.....	21
Şekil 18.	İki etilen molekülünün ışık ile reaksiyonu.....	22
Şekil 19.	AM1 optimizasyonu ile siklobütanda oluşan piramitleşme.....	47
Şekil 20.	Fotokimyasal dimerleşme reaksiyonu sonucu oluşabilecek izomerler.....	51
Şekil 21.	1 Nolu bileşiğin HOMO orbitalleri.....	58
Şekil 22.	Fotokimyasal bir dimerleşme ile siklobütan halkasının meydana gelmesi.....	59

Şekil 23.	1 bileşiğinin temel hal S ₀ ve uyarılmış hal T ₁ durumlarındaki HOMO ve LUMO orbitallerinin yönelmeleri.....	60
Şekil 24	2 Nolu bileşiğin HOMO orbitalleri.....	60
Şekil 25	2 bileşiğinin temel hal S ₀ ve uyarılmış hal T ₁ durumlarındaki HOMO, LUMO, HSOMO ve LSOMO orbitallerinin yönelmeleri.....	61
Şekil 26	3 Nolu bileşiğin HOMO orbitalleri.....	62
Şekil 27	3 bileşiğinin temel hal S ₀ ve uyarılmış hal T ₁ durumlarındaki HOMO ve LUMO orbitallerinin yönelmeleri.....	63
Şekil 28	4 Nolu bileşiğin HOMO orbitalleri.....	64
Şekil 29	4 bileşiğinin temel hal S ₀ ve uyarılmış hal T ₁ durumlarındaki HOMO ve LUMO orbitallerinin yönelmeleri.....	65
Ek Şekil 1	1 Nolu maddenin ¹ H-NMR spektrumu, CDCl ₃	74
Ek Şekil 2	1 Nolu maddenin ¹³ C-NMR spektrumu, CDCl ₃	74
Ek Şekil 3	1 Nolu maddenin APT spektrumu, CDCl ₃	74
Ek Şekil 4	1 Nolu maddenin COSY spektrumu, CDCl ₃	75
Ek Şekil 5	1 Nolu maddenin FT-IR Spektrumu, KBr.....	75
Ek Şekil 6	1 Nolu maddenin LC-MS/MS spektrumu, CHCl ₃	75
Ek Şekil 7	2 Nolu maddenin ¹ H-NMR spektrumu, CDCl ₃	76
Ek Şekil 8	2 Nolu maddenin ¹³ C-NMR spektrumu, CDCl ₃	76
Ek Şekil 9	2 Nolu maddenin APT spektrumu, CDCl ₃	76
Ek Şekil 10	2 Nolu maddenin FT-IR Spektrumu, KBr.....	77
Ek Şekil 11	2 Nolu maddenin LC-MS/MS spektrumu, CHCl ₃	77
Ek Şekil 12	3 Nolu maddenin ¹ H-NMR spektrumu, CDCl ₃	78
Ek Şekil 13	3 Nolu maddenin ¹³ C-NMR spektrumu, CDCl ₃	78
Ek Şekil 14	3 Nolu maddenin APT spektrumu, CDCl ₃	78
Ek Şekil 15	3 Nolu maddenin COSY spektrumu, CDCl ₃	79
Ek Şekil 16	3 Nolu maddenin FT-IR Spektrumu, KBr.....	79
Ek Şekil 17	3 Nolu maddenin LC-MS/MS spektrumu, CHCl ₃	79
Ek Şekil 18	4 Nolu maddenin ¹ H-NMR spektrumu, CDCl ₃	80
Ek Şekil 19	4 Nolu maddenin ¹³ C-NMR spektrumu, CDCl ₃	80
Ek Şekil 20	4 Nolu maddenin APT spektrumu, CDCl ₃	80
Ek Şekil 21	4 Nolu maddenin COSY spektrumu, CDCl ₃	81
Ek Şekil 22	4 Nolu maddenin FT-IR Spektrumu, KBr.....	81

Ek Şekil 23	4 Nolu maddenin LC-MS/MS spektrumu, CHCl ₃	81
Ek Şekil 24	5 Nolu maddenin ¹ H-NMR spektrumu, CDCl ₃	82
Ek Şekil 25	5 Nolu maddenin APT spektrumu, CDCl ₃	82
Ek Şekil 26	5 Nolu maddenin COSY spektrumu, CDCl ₃	82
Ek Şekil 27	5 Nolu maddenin FT-IR Spektrumu, KBr.....	83
Ek Şekil 28	5 Nolu maddenin LC-MS/MS spektrumu, CHCl ₃	83
Ek Şekil 29	6 Nolu maddenin ¹ H-NMR spektrumu, CDCl ₃	84
Ek Şekil 30	6 Nolu maddenin APT spektrumu, CDCl ₃	84
Ek Şekil 31	6 Nolu maddenin COSY spektrumu, CDCl ₃	84
Ek Şekil 32	6 Nolu maddenin NOESY spektrumu, CDCl ₃	85
Ek Şekil 33	6 Nolu maddenin FT-IR Spektrumu, KBr.....	85
Ek Şekil 34	6 Nolu maddenin LC-MS/MS spektrumu, CDCl ₃	85
Ek Şekil 35	7 Nolu maddenin ¹ H-NMR spektrumu, CDCl ₃	86
Ek Şekil 36	7 Nolu maddenin APT spektrumu, CDCl ₃	86
Ek Şekil 37	7 Nolu maddenin COSY spektrumu, CDCl ₃	86
Ek Şekil 38	7 Nolu maddenin NOESY spektrumu, CDCl ₃	87
Ek Şekil 39	7 Nolu maddenin FT-IR spektrumu, KBr.....	87
Ek Şekil 40	7 Nolu maddenin LC-MS/MS spektrumu, CDCl ₃	87
Ek Şekil 41	8 Nolu maddenin ¹ H-NMR spektrumu, CDCl ₃	88
Ek Şekil 42	8 Nolu maddenin APT spektrumu, CDCl ₃	88
Ek Şekil 43	8 Nolu maddenin COSY spektrumu, CDCl ₃	88
Ek Şekil 44	8 Nolu maddenin NOESY spektrumu, CDCl ₃	89
Ek Şekil 45	8 Nolu maddenin HETCOR spektrumu, CDCl ₃	89
Ek Şekil 46	8 Nolu maddenin FT-IR spektrumu, KBr.....	89
Ek Şekil 47	8 Nolu maddenin LC-MS/MS spektrumu, CDCl ₃	90

TABLolar DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 1.	Elektrosiklik reaksiyonlar için genel kural.....	20
Tablo 2.	Siklokatalıma reaksiyonları için genel kural.....	22
Table 3.	1-4 Nolu bileşiklerin UV verileri.....	43
Table 4.	1-4 Bileşiklerinin ¹ H NMR değerleri, CDCl ₃	44
Table 5.	1-4 Bileşiklerinin ¹³ C NMR değerleri, CDCl ₃	45
Table 6.	5-8 Nolu bileşiklerin UV verileri.....	48
Tablo 7.	5-8 Bileşiklerinin ¹ H NMR değerleri, CDCl ₃	49
Tablo 8.	5-8 bileşiklerinin ¹³ C NMR değerleri, CDCl ₃	50
Tablo 9.	5 Nolu bileşiğın izomerlerinin oluşum ısıları ΔH°_f (kcal/mol), sınır orbitallerinin, ϵ_{HOMO} , ϵ_{LUMO} (eV) ve dipol moment μ_D (Debye) enerjilerinin hesabı.....	52
Tablo 10	5 Nolu bileşiğın izomerlerinin (MM+) metodu ile gerilim enerjilerinin hesabı.....	53
Tablo 11.	6 Nolu bileşiğın izomerlerinin oluşum ısıları ΔH°_f (kcal/mol), sınır orbitallerinin, ϵ_{HOMO} , ϵ_{LUMO} (eV) ve dipol moment μ_D (Debye) enerjilerinin hesabı.....	54
Tablo 12.	6 Nolu bileşiğın izomerlerinin (MM+) metoduyla gerilim enerjilerinin hesabı.....	54
Tablo 13.	7 Nolu bileşiğın izomerlerinin oluşum ısıları ΔH°_f (kcal/mol), sınır orbitallerinin, ϵ_{HOMO} , ϵ_{LUMO} (eV) ve dipol moment μ_D (Debye) enerjilerinin hesabı.....	55
Tablo 14.	7 nolu bileşiğın izomerlerinin (MM+) metoduyla gerilim enerjilerinin hesabı.....	56
Tablo 15.	8 Nolu bileşiğın izomerlerinin oluşum ısıları ΔH°_f (kcal/mol), sınır orbitallerinin, ϵ_{HOMO} , ϵ_{LUMO} (eV) ve dipol moment μ_D (Debye) enerjilerinin hesabı.....	57
Tablo 16.	8 Nolu bileşiğın izomerlerinin (MM+) metoduyla gerilim enerjilerinin hesabı.....	57
Tablo 17.	1 bileşiğının temel ve uyarılmış haldeki orbital enerjileri.....	59
Tablo 18.	2 bileşiğının temel ve uyarılmış haldeki orbital enerjileri.....	61
Tablo 19.	3 bileşiğının temel ve uyarılmış haldeki orbital enerjileri.....	62
Tablo 20.	4 bileşiğının temel ve uyarılmış haldeki orbital enerjileri.....	64

SEMBOLLER DİZİNİ

AM1	: Austin Model 1
CHCl ₃	: Kloroform
¹³ C NMR	: Karbon sayısını veren spektrum
COSY	: Proton korelasyon spektrumu
C _{μi}	: μ-moleküler orbitalinde i-atom orbitalinin katsayısı
d	: Dublet
dd	: Dubletin dubleti
ddd	: Dubletin dubletinin dubleti
Et ₂ O	: Dietileter
EtOAc	: Etil asetat
EtOH	: Etanol
ε	: Molar absorbtivite katsayısı (lt.mol.cm ⁻¹)
¹ H NMR	: Proton nükleer manyetik rezonans spektrumu
HOMO	: En yüksek enerjili dolu moleküler orbital
HSOMO	: Uyarılmış halde en yüksek enerjili dolu moleküler orbital
HPLC	: Yüksek performanslı likit kromatografisi
Hz	: Hertz
hν	: Işık
IR	: İnfrared (spektroskopi)
LC-MS/MS	: Likit kromatografi-kütle spektrometrisi
LSOMO	: Uyarılmış halde en düşük enerjili dolu moleküler orbital
LUMO	: En düşük enerjili boş moleküler orbital
λ	: Dalga boyu (nm)
MeOH	: Metanol
MHz	: Megahertz
MM+	: Molecular mechanics force field
MS	: Kütle spektrometri
m/z	: Moleküler iyon
μ _i	: Moleküler orbitallerin numarası

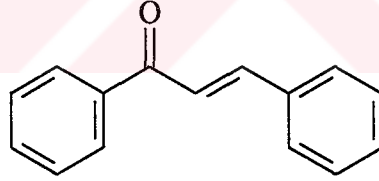
NMR	: Nükleer magnetik rezonans
n	: Karbon atomlarının sayısı
PİTK	: Preparatif ince tabaka kromatografisi
PM3	: AM1'in tekrar karakterizasyon yapılmış hali
Ψ (Psi)	: Dalga fonksiyonu
R_f	: Maddenin yürümesinin çözücünükine oranı
s	: Singlet
δ (sigma)	: Kimyasal kayma değeri
t	: Triplet
TLC	: İnce tabaka kromatografisi
UV	: Ultra viyoletole spektrumu
X_i	: Atom orbitallerinin numarası



1. GENEL BİLGİLER

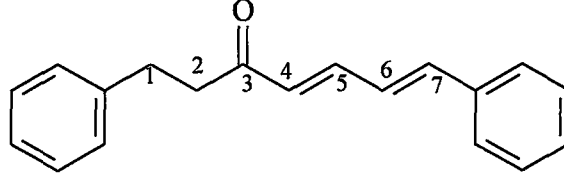
1.1. GİRİŞ

Bilindiği gibi bitkilerden izole edilen bazı maddeler ilaç yapımında kullanılmaktadır [1-8]. Bitkilerden izole edilebilen flavanoid türü maddelerin önemli bir bölümünü kalkonoidler oluşturmaktadır [9]. Kalkon kelimesi 1,3-diarilprop-2-en-1-on karbon iskeleti taşıyan tüm maddeler için verilmiş genel bir isimdir. Literatürde bu tür maddelerin doğal kaynaklardan elde edilmesinin yanında bazılarının da sentezlerinin yapıldığı bildirilmiştir [9-10]. Bu kalkonoid türü maddeler geniş bir alanda biyolojik aktivite göstermektedirler [11]. Yapılan literatür araştırmaları, kalkonoid türü maddelerin fotokimyasal yolla dimerleştirilmeleri sonucu kiral merkezli bileşiklerin elde edilmesi konusunda pek az çalışmanın olduğunu ortaya koymaktadır [12-13]. Ayrıca dimerleşmiş kalkon türü maddelerin doğal kaynaklardan da izole edildiği bilinmektedir [14].



(2E)-1,3-difenilprop-2-en-1-on
Kalkon

Kalkon benzeri bir başka doğal bileşik alnustondur [15]. Alnuston bileşikleri aril-C₇-aril iskeletine sahip karbonil içeren doğal bileşiklerdir [16]. Literatürde doğal kaynaklardan izole edilen ve sentezlenen alnuston yapılı bileşiklerin yapıları aydınlatılmış ve geniş çaplı biyolojik aktiviteye sahip oldukları bildirilmiştir [17-33].

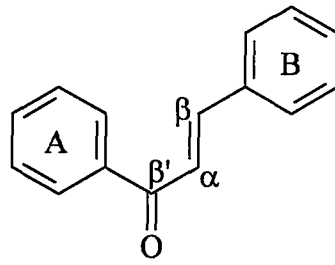


(4E,6E)-1,7-difenilhepta-4,6-dien-3-on
Alnuston

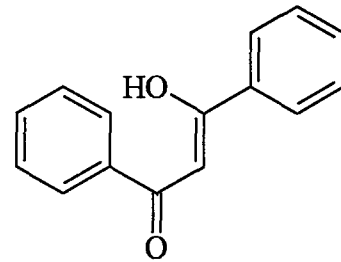
Bu çalışmada, kalkon / alnuston bileşiklerinin yapılarına benzer (2E,4E)-1,5-difenilpenta-2,4-dien-1-on, $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ doymamış karbonil türü bileşikler sentezlendi. Literatürde kalkon türü bileşiklerin ($2\pi + 2\pi$) dimerleşme reaksiyonları sonucu siklobütan halkası içeren dimerleşme ürünlerini verdikleri ve doğal kaynaklardan dimerleşme ürünlerinin izole edildikleri bilinmektedir. Bu tür bileşiklerinde çeşitli biyolojik aktivite gösterdikleri belirtilmiştir[36-37]. Sentezlenen kalkon ve alnuston benzeri bileşiklerin ışık ile dimerleşme reaksiyonları incelenmiş ve sentezlenen monomerik ve dimerik bileşiklerin deneysel verilerinin teorik kuantum mekaniği ile doğruluğu karşılaştırılmıştır.

1.2. Kalkonoidler

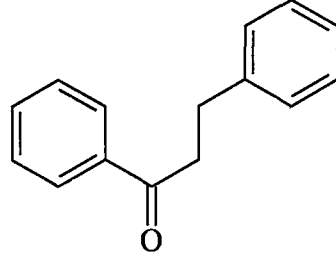
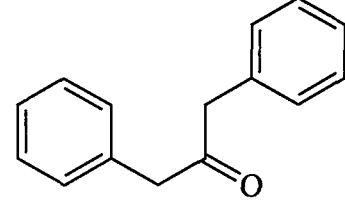
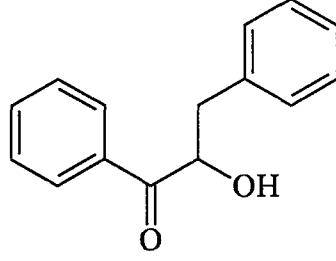
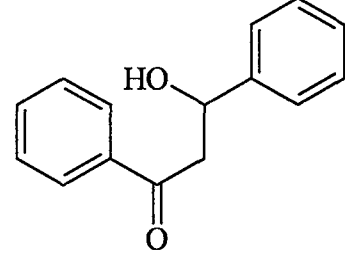
Kalkanoidler, flavanoid türü bileşiklerin bir alt bölümünü oluşturan doğal bileşiklerdir. Köprü karbon atomları, karbonil fonksiyonel grubuna göre C- α ve C- β olarak işaretlenir. Merkez karbon atomu C- α , A halkasına komşu olan C- β' ve B halkasına komşu olan ise C- β olarak tanımlanır. Bu bileşiklerde fonksiyonel grup olarak bir keto ve bir olefinik yapı bulunmaktadır [34]. Kalkanoid türü maddeler aşağıdaki formüllerde olduğu gibi kalkon, β -kalkonol, β' -kalkanon, α -kalkanon, β' -kalkanon- α -ol, ve β' -kalkanon- β -ol gibi genel isimlerle adlandırılmaktadır. Bu maddelerin aşağıda formülleri ve geleneksel numaralandırılmaları gösterilmiştir [9].



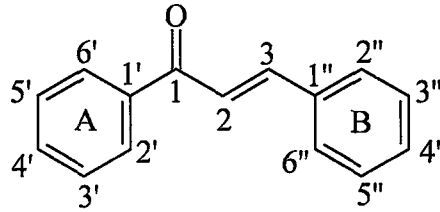
Kalkon



β -Kalkonol

 β -Kalkanon (Dihidro-kalkon) α -Kalkanon β' -Kalkanon- α -ol β' -Kalkanon- β -ol

Kalkonlar ve dihidrokalkonlar $C_6-C_3-C_6$ iskeletine sahip bileşiklerdir. Kalkonların yapıları çok genel olup 1,3-diarilprop-2-en-1-on yapısında bir bileşiktir. A halkası genellikle sola yazılır ve ilk numara buradan verilir. B halkası ise sağa yazılır [35]. Kalkonoid türü maddelerin IUPAC sistemine göre adlandırılmalarında ise aşağıdaki numaralandırma yapılmıştır.



1.3. Perisiklik Reaksiyonlar

Çift bağlara veya konjuge çifte bağlara sahip olan moleküllerin ısı ve ışık ile reaksiyonlarına perisiklik reaksiyonlar (peri, çevresinde anlamına gelir) adı verilen “uyumlu” (tek basamaklı) reaksiyonlar şeklinde gerçekleşir. Yani eski bağların kopması ve yenilerinin oluşması, eş zamanlı olarak, tek basamakta meydana gelir. Perisiklik reaksiyonların en belirgin özelliği, geçiş durumunda π bağlarının

katılımıyla halkalı bir yapının ortaya çıkmasıdır veya tam tersi olarak bir halkanın açılmasıdır[38].

Bilindiği gibi bir reaksiyonun başlaması için bir aktivasyon enerjisine gerek duyulur. Perisiklik reaksiyonların aktivasyon enerjisi ısı ya da ışıkla sağlanır. Çözücülerin elektrofilik ya da nükleofilik olmasının bu tür reaksiyonlarının yürüyüşüne etkisi yoktur yada çok azdır. Perisiklik reaksiyonlar genellikle stereospesifik reaksiyonlardır ve ısı ile meydana gelen reaksiyonun ürünü ile ışık ile uyarılmış reaksiyonun ürünü çoğu kez zıt stereokimyaya sahiptir. Örneğin, ısı ile meydana gelen bir perisiklik reaksiyon cis ürün veriyorsa, ışık ile uyarıldığında meydana gelen reaksiyon trans ürün verir[67-69].

Perisiklik reaksiyonlar başlıca üç ana kısımdan oluşan reaksiyonlardır. Bunlar:

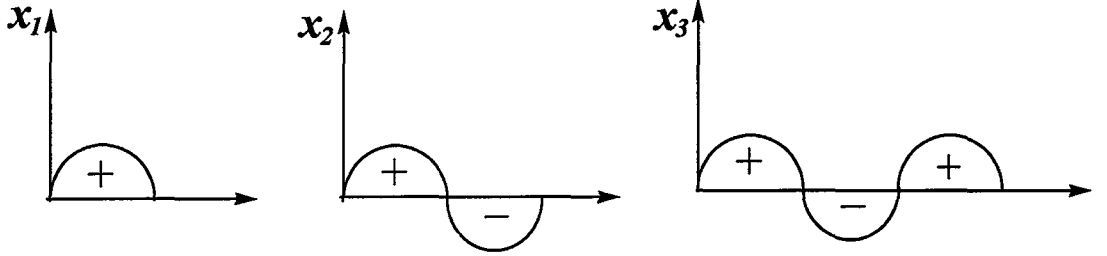
- Elektrosiklik reaksiyonlar
- Siklokatalıma reaksiyonları
- Sigmatropik çevrilmeler

Birçok kimyasal reaksiyon ya polar bir mekanizma ya da bir radikal mekanizma vasıtasıyla meydana gelir. Perisiklik reaksiyonların hızı diğer reaksiyonların aksine reaksiyonda kullanılan çözücünün polarlık derecesi ve reaksiyon ortamına peroksitler gibi radikal oluşumunu kolaylaştırıcı bileşiklerin dahil edilmesi ile değişmez. Bu tür reaksiyonlarda, bütün çalışmalara rağmen herhangi bir ara ürününün varlığı saptanamamıştır. Bu reaksiyonlarda yeni bağın oluşması ile eski bağın kırılması aynı zamanda olur ve halkalı bir geçiş durumu meydana gelir. Bu nedenle bu tür reaksiyonlara perisiklik reaksiyonlar denir ve senkron mekanizmasıyla oluşurlar. Perisiklik reaksiyonlar stereospesifiklik derecesi çok yüksek olan reaksiyonlardır. Perisiklik reaksiyonların hızı, bu reaksiyonlar polar veya radikalik bir yol izlemediğinden sadece ısı veya ışık etkisiyle değişir. Böyle reaksiyonlara örnek olarak elektrosiklik (siklizasyon veya halka kapanma reaksiyonları, halka açılma reaksiyonları) ve siklokatalıma reaksiyonları verilebilir[38].

1.3.1. Moleküler Orbitalerin Enerji Seviyelerinin ve Dalga Fonksiyonlarının Belirlenmesi

Kuantum kimyasıyla elde edilen verilerden yola çıkılarak orbitalerin faz yönelmelerinin mekanik dalga gibi olduğu sonucuna varılmıştır. Buradan hareketle kuantum dalga mekaniği kullanılarak bir dalganın dalga hareketinin yönlendirilmesine

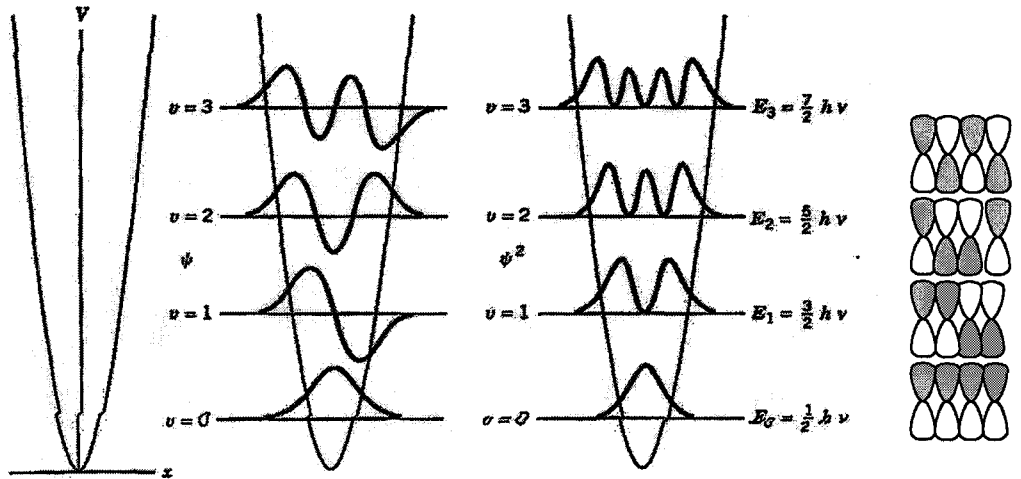
göre şekil 1'deki gibi orbitallerin yönleri belirlenmiştir. Elektronun hareketini karakterize eden dalga fonksiyonu X 'in, işaretinin değişebileceği sonucuna varılmıştır.



Şekil 1. Bir dalga fonksiyonu

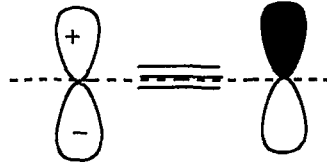
Schrödinger denkleminin ve dalga mekaniğinin yardımlarıyla orbitallerin $E=(v+1/2)h\nu$ ($v=0,1,2,3,\dots$) enerji denklemi elde edilir. Bu denklemden de görüldüğü gibi orbitalin dalga sayısı yani nod sayısı arttıkça enerjisi artar. Bu enerjilerden hareketle orbitallerin yönelmeleri belirlenir ve nodlar ortaya çıkar [39].

Şekil 2' de görüldüğü gibi sıfır noktalarına (v) **nod** yada **düğüm noktaları**, düğüm noktalarını birleştiren doğrunun düzlemine **düğüm noktası düzlemi**, düğüm noktası düzleminin üst ve altındaki (+) ve (-) işaretleriyle gösterilmiş olanlara ise **faz** denir. Orbitallerin üç boyutlu olması nedeniyle (+) ve (-) fazlar üç boyutlu loblar ile gösterilirler [39].





Şekil 2. Ardarda gelen dalga fonksiyonları

Orbitalin düğüm noktası düzlemi üzerindeki lob (+), düzlemin altındaki lob ise (-) şeklinde gösterilir. (+) ve (-) işaretleri yükü karıştırılacağından şekil 3’de görüldüğü gibi (+) ile gösterilen lobun dolu bir lob; (-) ile gösterilen lobun ise boş bir lob olarak gösterilmesi daha uygundur. Bağlar daima aynı fazlı orbitallerin girişimiyle oluşur [39].



Şekil 3. Bir orbitalin gösterimi.

Orbitallerin bu yönelmeleri elektron yoğunluklarını da Örneğin  orbitaller aynı yönlü olduklarından $\psi = \psi_{a1} + \psi_{a2}$ enerji denkleminde kareleri alınır ve $\psi^2 = \psi_{a1}^2 + 2(\psi_{a1}\psi_{a2}) + \psi_{a2}^2$ denklemi elde edilir ve buradan iki orbital arasındaki orbital yoğunluğu fazla olduğu sonucuna ulaşılır.

 Orbitaller farklı yönlü olduklarından $\psi = \psi_{a1} - \psi_{a2}$ enerji denkleminde kareleri alınır ve $\psi^2 = \psi_{a1}^2 - 2\psi_{a1}\psi_{a2} + \psi_{a2}^2$ denklemi elde edilir ve buradan iki orbital arasında orbital yoğunluğu olmadığı anlaşılır. Böylece nodlar ortaya çıkar. Bütün bunlar aşağıda etilen, bütadien ve heksatrien moleküllerindeki bağ yapan ve anti bağ yapan π moleküler orbitallerinin enerji seviyelerini hesaplayarak orbitallerin reaksiyon sırasında yönelmeleri belirlenmiş ve bu yönelmeler sonucunda ürünün stereokimyasının nasıl olduğu bulunmuştur.

Moleküler orbitalleri atomik orbitallerin lineer kombinasyonu, $\Psi_{\mu} = \sum C_{\mu i} X_i$ şeklinde yazılarak ve $C_{\mu i} = \sqrt{\frac{2}{n+1}} \cdot \sin\left(\frac{\mu \cdot \pi \cdot i}{n+1}\right)$ Kolson formülünden yararlanarak etilen molekülünün π elektron sistemi için dalga fonksiyonları bulunur [40-43].

$$C_{11} = \sqrt{\frac{2}{3}} \cdot \sin\left(\frac{1 \cdot 1 \cdot \pi}{3}\right) = \sqrt{\frac{1}{2}} \quad \Psi_1 = C_{11}X_{11} + C_{12}X_{12}$$

$$C_{12} = \sqrt{\frac{2}{3}} \cdot \sin\left(\frac{1.1\pi}{3}\right) = \sqrt{\frac{1}{2}}$$

$$\Psi_1 = \sqrt{\frac{1}{2}} \cdot X_1 + \sqrt{\frac{1}{2}} \cdot X_2$$

Buradan hareketle orbital yönelmelerinin her ikisinin de aynı yönde olduğu sonucuna


varılır .

$$C_{21} = \sqrt{\frac{2}{3}} \cdot \sin\left(\frac{2.1\pi}{3}\right) = \sqrt{\frac{1}{2}}$$

$$\Psi_2 = C_{21}X_1 + C_{22}X_2$$

$$C_{22} = \sqrt{\frac{2}{3}} \cdot \sin\left(\frac{2.2\pi}{3}\right) = -\sqrt{\frac{1}{2}}$$

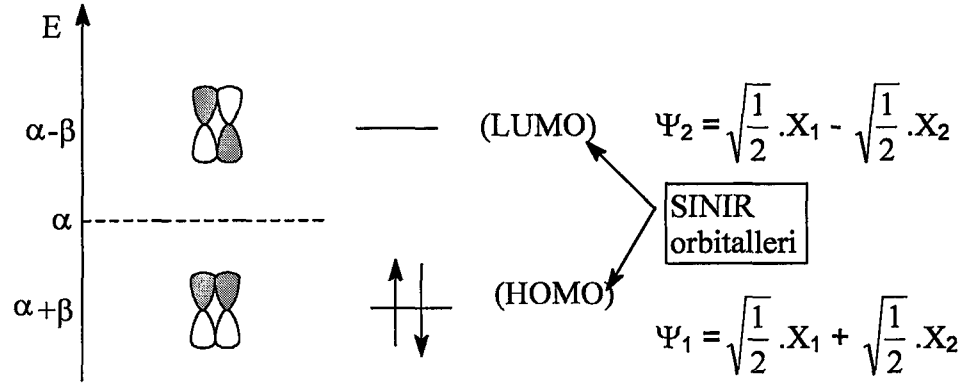
$$\Psi_2 = \sqrt{\frac{1}{2}} X_1 - \sqrt{\frac{1}{2}} X_2$$

Bu denklemden hareketle lobların  şeklinde yöneldiği belirlenmiştir.

Burada bu dalga fonksiyonlarının enerjileri etilen molekülünün bir matrisi oluşturarak bulunur. Bu matris oluşturulurken çift bağlı moleküllerin birbiriyle olan komşulukları önemlidir. Birbiriyle komşu atomlar için 1, komşu olmayan atomlar için de 0 değeri matriste yazılarak matris değerleri elde edilir. Elde edilen matrisin de çözüm kümesi bulunarak orbitallerin enerji hesabı yapılır ve enerji diyagramı çizilerek gösterilir.

$\begin{vmatrix} X & 1 \\ 1 & X \end{vmatrix}$ Bu matrisin çözümünden çözüm kümesini $X^2-1=0$ denklemini elde edilir ve buradan X değerinin -1 ve +1 değerlerine eşit olduğu görülür. Burada matrisdeki

$\frac{\alpha-E}{\beta} = X$
X değeri β eşitliği ile ifade edilirse ve X değerleri yerine konursa $\alpha-E = \beta$ ve $\alpha-E = -\beta$ değerleri elde edilir. Buradan da enerji hesabı yapılırsa şekil 4'deki enerji diyagramı elde edilir.



Şekil 4 . Etilen molekülünün enerji diyagramı.

Burada HOMO (en yüksek enerjili dolu moleküler orbital) ve LUMO (en düşük enerjili boş moleküler orbital) perisiklik reaksiyonun nasıl gerçekleşeceğini karakterize eder.

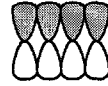
Bütadiende ise dört p atomik orbitalinden oluşmuş iki bağ yapan π moleküler orbitali ve iki anti bağ π moleküler orbitali vardır. Aynı yöntemle bütadien molekülü için dalga fonksiyonları aşağıdaki denklemlerle bulunur.

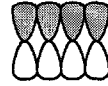
$$\Psi_1 = C_{11}X_1 + C_{12}X_2 + C_{13}X_3 + C_{14}X_4$$

$$C_{11} = \sqrt{\frac{2}{5}} \cdot \sin\left(\frac{\pi}{5}\right) = 0,3717 \quad C_{12} = \sqrt{\frac{2}{5}} \cdot \sin\left(\frac{2\pi}{5}\right) = 0,6015$$

$$C_{13} = \sqrt{\frac{2}{5}} \cdot \sin\left(\frac{3\pi}{5}\right) = 0,6015 \quad C_{14} = \sqrt{\frac{2}{5}} \cdot \sin\left(\frac{4\pi}{5}\right) = 0,3717$$

$$\Psi_1 = 0,3717X_1 + 0,6015X_2 + 0,6015X_3 + 0,3717X_4$$




denkemden orbitallerin yönelmeleri  şeklinde bulunur.

$$\Psi_2 = C_{21}X_1 + C_{22}X_2 + C_{23}X_3 + C_{24}X_4$$

$$C_{21} = \sqrt{\frac{2}{5}} \cdot \sin\left(\frac{2\pi}{5}\right) = 0,6015 \quad C_{22} = \sqrt{\frac{2}{5}} \cdot \sin\left(\frac{2 \cdot 2\pi}{5}\right) = 0,3717$$

$$C_{23} = \sqrt{\frac{2}{5}} \cdot \sin\left(\frac{6\pi}{5}\right) = -0,3717 \quad C_{24} = \sqrt{\frac{2}{5}} \cdot \sin\left(\frac{8\pi}{5}\right) = -0,6015$$

$$\Psi_2 = 0,6015X_1 + 0,3717X_2 - 0,3717X_3 - 0,6015X_4$$


Denkleme bakılarak orbitallerin yönelmeleri  şeklindedir.

$$\Psi_3 = C_{31}X_1 + C_{32}X_2 + C_{33}X_3 + C_{34}X_4$$

$$C_{31} = \sqrt{\frac{2}{5}} \cdot \sin\left(\frac{3\pi}{5}\right) = 0,6015 \quad C_{32} = \sqrt{\frac{2}{5}} \cdot \sin\left(\frac{6\pi}{5}\right) = -0,3717$$

$$C_{33} = \sqrt{\frac{2}{5}} \cdot \sin\left(\frac{9\pi}{5}\right) = -0,3717 \quad C_{34} = \sqrt{\frac{2}{5}} \cdot \sin\left(\frac{12\pi}{5}\right) = 0,6015$$

$$\Psi_3 = 0,6015X_1 - 0,3717X_2 - 0,3717X_3 + 0,6015X_4$$


Denklemden yola çıkılarak orbital yönelmelerinin  şeklinde olduğu bulunur.

$$\Psi_4 = C_{41}X_1 + C_{42}X_2 + C_{43}X_3 + C_{44}X_4$$

$$C_{41} = \sqrt{\frac{2}{5}} \cdot \sin\left(\frac{4\pi}{5}\right) = 0,3717 \quad C_{42} = \sqrt{\frac{2}{5}} \cdot \sin\left(\frac{8\pi}{5}\right) = -0,6015$$

$$C_{43} = \sqrt{\frac{2}{5}} \cdot \sin\left(\frac{12\pi}{5}\right) = 0,6015 \quad C_{44} = \sqrt{\frac{2}{5}} \cdot \sin\left(\frac{16\pi}{5}\right) = -0,3717$$

$$\Psi_4 = 0,3717X_1 - 0,6015X_2 + 0,6015X_3 - 0,3717X_4$$

Yukardaki denkleme göre ise orbital yönelmeleri  şeklindedir.

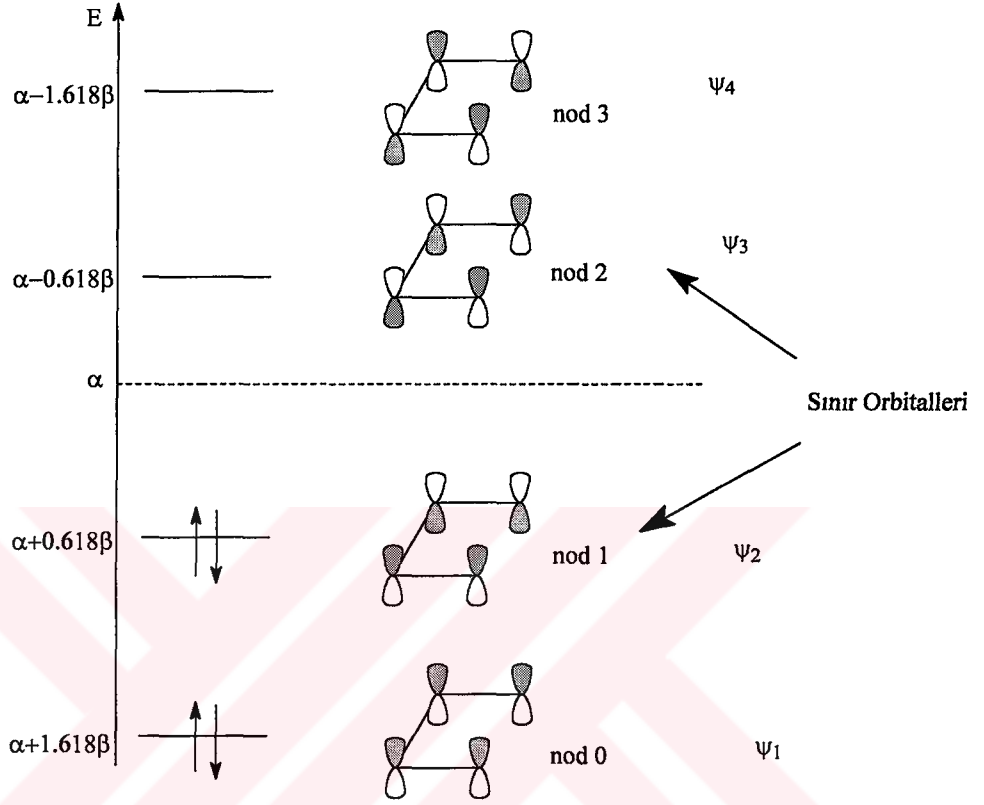
Aynı şekilde bütadien molekülü için bir matris yazarak enerji diyagramı oluşturulabilir. Bütadien için bir matris yazılırsa;

$$\begin{vmatrix} X & 1 & 0 & 0 \\ 1 & X & 1 & 0 \\ 0 & 1 & X & 1 \\ 0 & 0 & 1 & X \end{vmatrix}$$

matrisi elde edilir. Bu matrisin çözümünden $X^3 - 3X^2 + 1 = 0$ denklemi elde edilir ve buradan X kökleri $X_1 = 1.618$, $X_2 = -1.618$, $X_3 = 0.618$, $X_4 = -0.618$ şeklinde bulunur.

Şekil 5'de görüldüğü gibi bütadien molekülünün π elektron sistemi için dört tane π moleküler orbitali mevcuttur. Bunların Ψ_2 dalga fonksiyonuna karşılık olan moleküler orbital HOMO'dur. Ψ_3 dalga fonksiyonuna karşılık olan moleküler orbital

ise LUMO'dur. HOMO ve LUMO sınır orbitalleri olup perisiklik reaksiyonların gerçekleşmesi için büyük önem taşırlar.



Şekil 5. Bütadien molekülünün orbital ve enerji diyagramı.

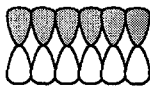
Hekzatrien molekülünde, aynı yöntemlerle dalga fonksiyonları bulunabilir. Hekzatrien molekülünde altı π atomik orbitallerinden oluşmuş üç bağ yapan π moleküler orbital ve üç anti bağ yapan π moleküler orbitali vardır.

$$\Psi_1 = C_{11}X_1 + C_{12}X_2 + C_{13}X_3 + C_{14}X_4 + C_{15}X_5 + C_{16}X_6$$

$$C_{11} = 1,1481 \quad ; \quad C_{12} = 2,0685 \quad ; \quad C_{13} = 2,5796$$

$$C_{14} = 2,5796 \quad ; \quad C_{15} = 2,0685 \quad ; \quad C_{16} = 1,1481$$

$$\Psi_1 = 1,1481X_1 + 2,0685X_2 + 2,5796X_3 + 2,5796X_4 + 2,0685X_5 + 1,1481X_6$$

Denkleme göre orbitallerin yönelmeleri  şeklindedir.

$$\Psi_2 = C_{21}X_1 + C_{22}X_2 + C_{23}X_3 + C_{24}X_4 + C_{25}X_5 + C_{26}X_6$$

$$C_{21} = 0,5909 \quad ; \quad C_{22} = 2,5796 \quad ; \quad C_{23} = 1,1481$$

$$C_{24} = -1,1481 \quad ; \quad C_{25} = -2,5796 \quad ; \quad C_{26} = -2,0687$$

$$\Psi_2 = 0,5909X_1 + 2,5796X_2 + 1,1481X_3 - 1,1481X_4 - 2,5796X_5 - 2,0687X_6$$



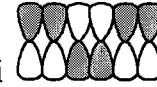
Burada orbital yönelmeleri şeklindedir.

$$\Psi_3 = C_{31}X_1 + C_{32}X_2 + C_{33}X_3 + C_{34}X_4 + C_{35}X_5 + C_{36}X_6$$

$$C_{31} = 2,5796 \quad ; \quad C_{32} = 1,1481 \quad ; \quad C_{33} = -2,0687$$

$$C_{34} = 2,0687 \quad ; \quad C_{35} = 1,1481 \quad ; \quad C_{36} = 2,5796$$

$$\Psi_3 = 2,5796X_1 + 1,1481X_2 - 2,0687X_3 - 2,0687X_4 + 1,1481X_5 + 2,5796X_6$$



Burada elde edilen denkleme göre orbital yönelmeleri şeklindedir.

$$\Psi_4 = C_{41}X_1 + C_{42}X_2 + C_{43}X_3 + C_{44}X_4 + C_{45}X_5 + C_{46}X_6$$

$$C_{41} = 2,5796 \quad ; \quad C_{42} = -1,1481 \quad ; \quad C_{43} = 2,0687$$

$$C_{44} = 2,0687 \quad ; \quad C_{45} = 1,1481 \quad ; \quad C_{46} = -2,5796$$

$$\Psi_4 = 2,5796X_1 - 1,1481X_2 - 2,0687X_3 + 2,0687X_4 + 1,1481X_5 - 2,5796X_6$$



Bu dalga denkleminde hareketle orbital yönelmeleri şeklindedir.

$$\Psi_5 = C_{51}X_1 + C_{52}X_2 + C_{53}X_3 + C_{54}X_4 + C_{55}X_5 + C_{56}X_6$$

$$C_{51} = 2,0685 \quad ; \quad C_{52} = -2,5796 \quad ; \quad C_{53} = 1,1481$$

$$C_{54} = 1,1481 \quad ; \quad C_{55} = -2,5796 \quad ; \quad C_{56} = 2,0687$$

$$\Psi_5 = 2,0685X_1 - 2,5796X_2 + 1,1481X_3 + 1,1481X_4 - 2,5796X_5 + 2,0687X_6$$




Buradaki denkleme göre elde edilen verilerden orbital yönelmelerinin şeklinde olduğuna varılır.

$$\Psi_6 = C_{61}X_1 + C_{62}X_2 + C_{63}X_3 + C_{64}X_4 + C_{65}X_5 + C_{66}X_6$$

$$C_{61} = 1,1481 \quad ; \quad C_{62} = 2,0687 \quad ; \quad C_{63} = 2,5796$$

$$C_{64} = -2,5796 \quad ; \quad C_{65} = 2,0687 \quad ; \quad C_{66} = -1,1481$$

$$\Psi_6 = 1,1481X_1 + 2,0687X_2 + 2,5796X_3 - 2,5796X_4 + 2,0687X_5 - 1,1481X_6$$

Elde edilen bu son verilere göre orbital yönelmelerinin  şeklinde olduğu bulunur.

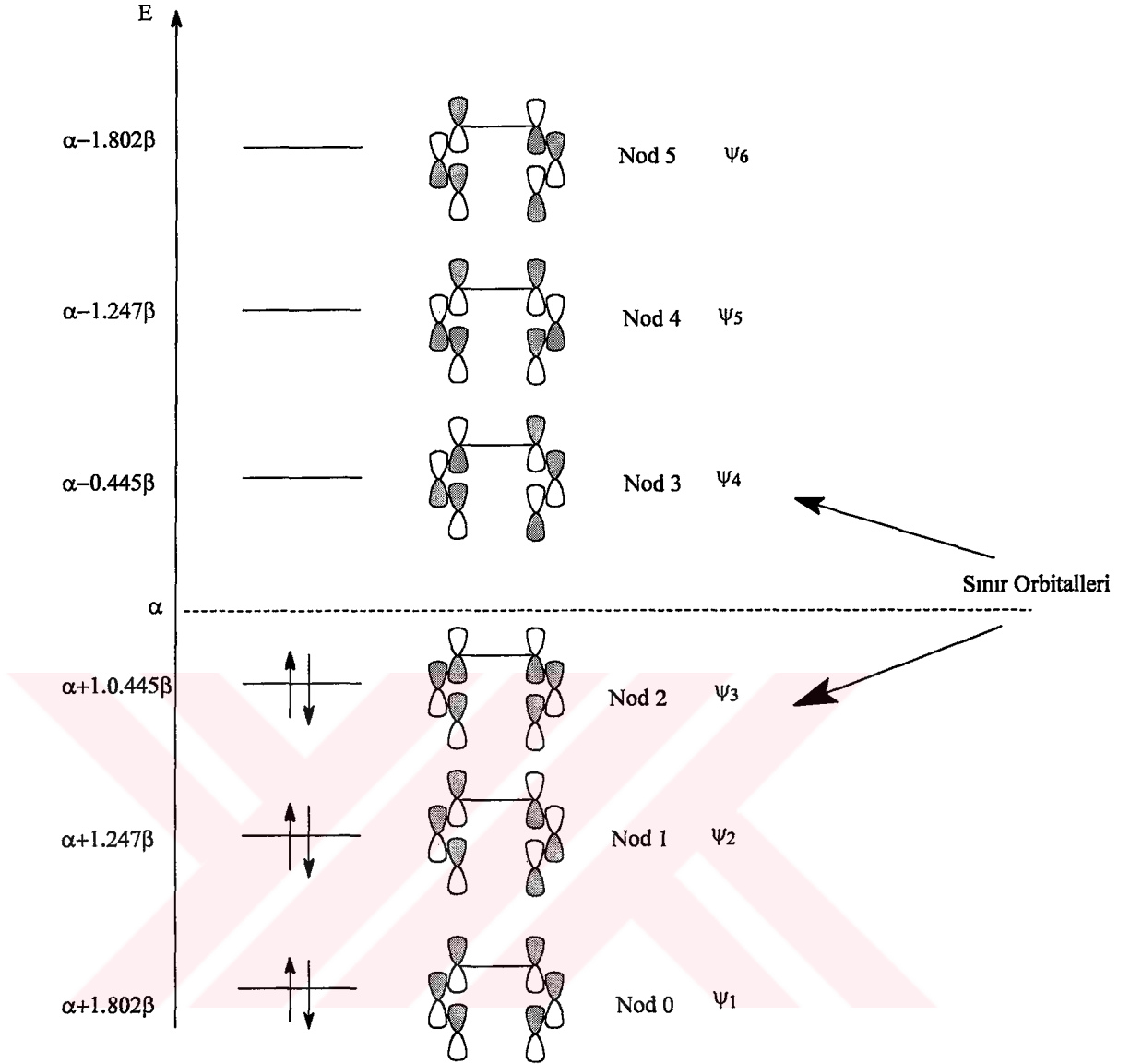
Hekzatrien molekülünün moleküler orbital enerji diyagramını oluşturmak için matris yazılırsa;

$$\begin{vmatrix} X & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & X & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & X & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & X & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & X & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & X \end{vmatrix}$$

matrisi elde edilir ve bu matrisin çözüm kümesinden, $X^6 - 5X^4 + 6X^2 - 1 = 0$ denklemi bulunur ve bu denklemin çözüm kümesinden $X_1 = -1.802$, $X_2 = -1.247$, $X_3 = -0.445$, $X_4 = 0.445$, $X_5 = 1.247$, $X_6 = 1.802$ köklerini elde edilir. Buradan da enerji diyagramı çizilirse şekil 6'daki enerji diyagramı elde edilir.

Perisiklik reaksiyonlar sınır orbitallerinde yani HOMO ve LUMO orbitallerinde meydana gelir. Bu üç enerji diyagram grafiğinden de anlaşıldığı gibi oluşan ürünlerin stereokimyası bu sınır orbitalleriyle çok yakından ilişkilidir.

En yüksek enerjili dolu ve en düşük enerjili boş moleküler orbitallere sınır orbitalleri denir. Atomlarda valens elektronların görevini, moleküllerde sınır orbitalleri görürler ve molekülün reaksiyona girme kabiliyetini karakterize etmekte çok önemlidirler.



Şekil 6. Hekzatrien bileşiğinin enerji diyagram grafiği.

1.3.2. Woodward-Hoffmann Yaklaşımı

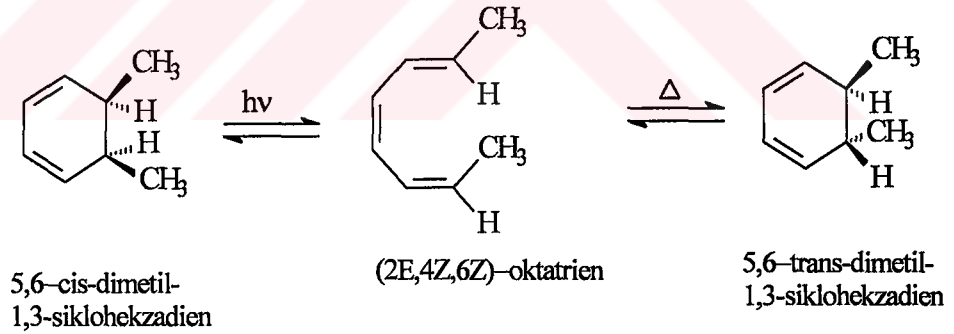
Woodward-Hoffmann, moleküler orbitallerin simetri durumlarını kullanarak bazı perisiklik reaksiyonların nasıl gerçekleştiklerini ve sonuç olarak hangi koşullarda hangi ürünlerin meydana geldiğini açıklamışlardır. Woodward-Hofmann yaklaşımı olarak bilinen bu kurala göre, reaksiyonlarda orbital simetrisi aynen korunur [40-43].

Woodward ve Hofmann bağ yapan ve anti bağ π moleküler orbitallerini oluşturan fazların bağıl durumlarını göz önünde tutarak bazı kurallar ileri

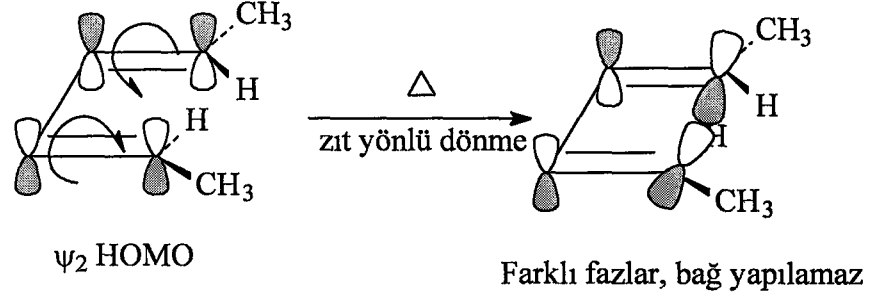
sürmüşlerdir. Bu kuralların yardımıyla perisiklik reaksiyonların mekanizması açıklanmış; aynı zamanda hangi tür bileşiklerin perisiklik reaksiyonlara girebileceğini belirlemek mümkün olmuştur. Bu kurallar sayesinde hangi tür bileşiklerin ısı veya ışık etkisiyle reaksiyona girebileceğini, hem ısı hem de ışık etkisiyle oluşabilen reaksiyonlarda ısı veya ışık kullanıldığı zaman oluşabilen bileşiklerin izomerisini de önceden söylemek mümkün olmuştur. Bu kurallara göre perisiklik reaksiyonlar, reaksiyona giren molekül türlerinden birinin HOMO'su ile diğer molekül türünün LUMO'sunun girişimiyle olur. Moleküler içi perisiklik reaksiyonlar ise HOMO'nun iki atomu arasında olur [40-43].

1.3.3. Elektrosiklik Reaksiyonlar

(2E,4Z,6Z)-Oktatrien ışık etkisiyle cis ürüne dönüşür, aynı bileşik ısı etkisiyle trans ürüne dönüşür. Trans ürün, cis ürüne nisbeten daha fazla termodinamik bakımdan kararlı olmasına rağmen, ışık etkisiyle cis izomerin oluşmaması perisiklik reaksiyonların stereospesifiklik derecesinin çok yüksek olduğu aşağıdaki reaksiyon denkleminde görülmektedir [40-43].

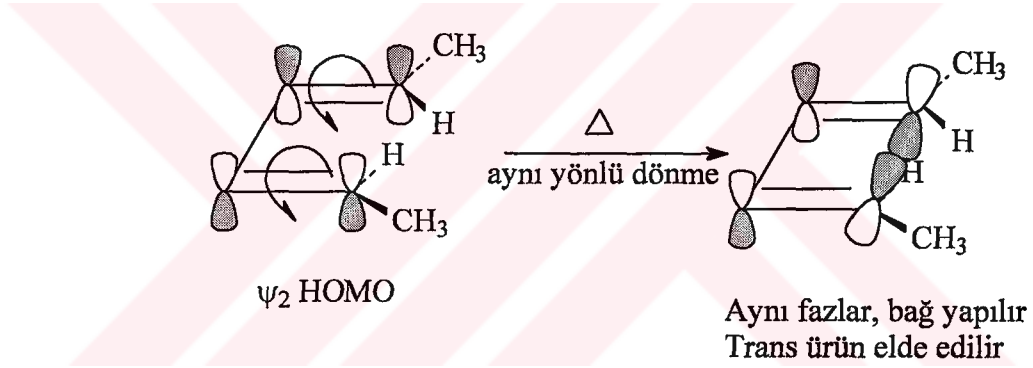


Şekil 7'de görüldüğü gibi farklı fazlardan moleküler orbitaller girişim yapamadığından dolayı bir bağ oluşumu söz konusu değildir.



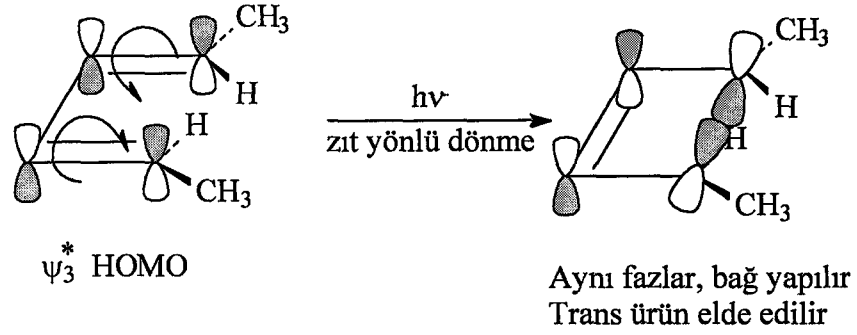
Şekil 7. Hekzadiende farklı fazlardan dolayı bir bağ oluşmaması

Şekil 8'de görüldüğü gibi hegzadien molekülünün ısı ile muamele edilmesi sonucu HOMO orbitallerinin aynı yönde döner ve bunun sonucu bir girişim olur ve orbitallerin aynı fazlarının çakışması sonucu bağ oluşumu söz konusu olur.



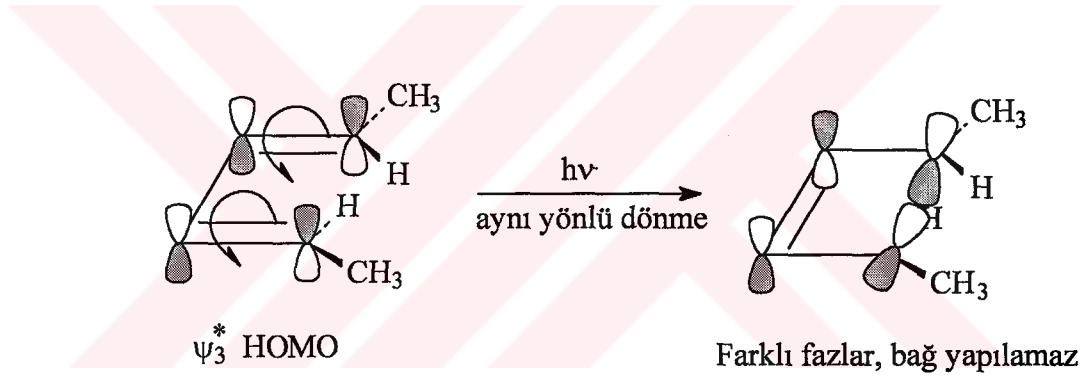
Şekil 8. Hekzadienin ısı ile HOMO orbitallerinin aynı yönde dönmesi

Halka kapanmasında, birer metil grubu taşıyan karbon atomlarının 90° dönmesi gerekir. Bu dönüş aynı yönde veya zıt yönde olabilir. Zıt yönde dönüş sonucu orbitallerin farklı fazları karşılaşacağından faz girişimi olamayacak ve dolayısıyla bağ oluşamayacaktır. Halbuki aynı yönde dönüş sonucu aynı fazların karşılaşmasıyla trans ürün oluşacaktır. Işık etkisiyle (fotokimyasal reaksiyonlarda) HOMO'nun elektronlarından biri LUMO enerji seviyesine geçer. Böylece LUMO HOMO'ya dönüşür. Bir başka deyişle LUMO Ψ_3 HOMO Ψ_3 'e dönüşür. HOMO Ψ_3 'den halkalı bileşiğin oluşumu için aynı faz girişimi şarttır. Şekil 9'da bütadienin ışık ile HOMO orbitallerinin zıt yönlü dönmesi sonucu orbitallerinin çakışması ve bağ oluşumu görülmektedir.



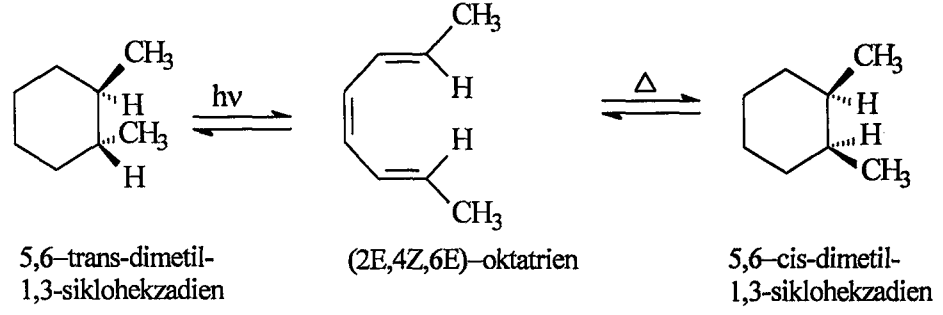
Şekil 9. Hekzadienin ışık ile HOMO orbitalinin zıt yönlü dönmesi

Şekil 10'da hegzadienin ışık ile HOMO orbitalinin aynı yönlü dönmesi sonucu orbitalinin girişim yapamamasına neden olur ve bağ oluşmadığı görülmektedir.

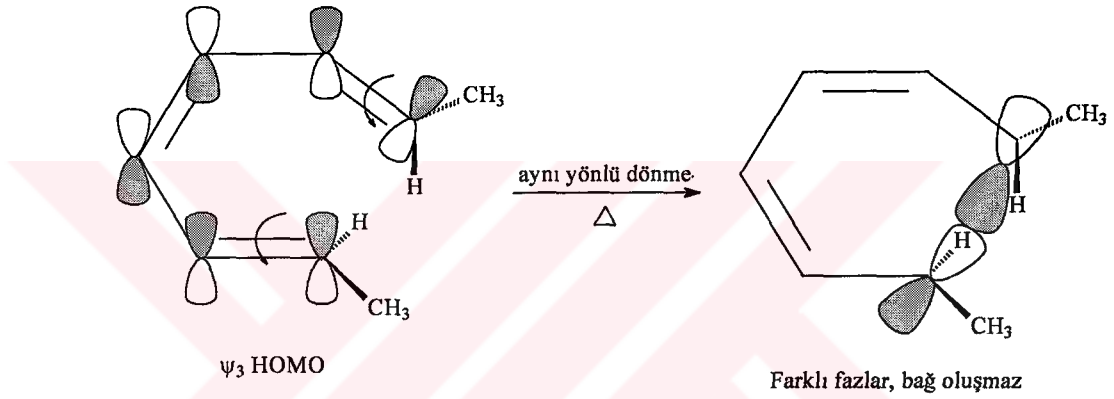


Şekil 10. Hekzadienin ışık reaksiyonu ile HOMO orbitalindeki oluşum

Bu halde zıt yönde dönüş cis ürünün oluşumu ile sonuçlanır. Aynı yönde dönüş farklı faz girişiyle sonuçlanır ve bağ oluşmaz. Demek ki ısı etkisiyle bütadien molekülünde orbitalin (Ψ_2 moleküler orbitali) aynı yönde dönüşü (kontrotator dönüşü) trans ürünün oluşumu ile sonuçlanır. Işık etkisiyle zıt yönde dönüşü (zıt yönlü dönüşü) cis ürün oluşumu ile sonuçlanır. Bütün bunlara rağmen oktatrien ısı etkisiyle trans yerine cis, ışık etkisiyle cis yerine trans ürüne aşağıdaki gibi döner.

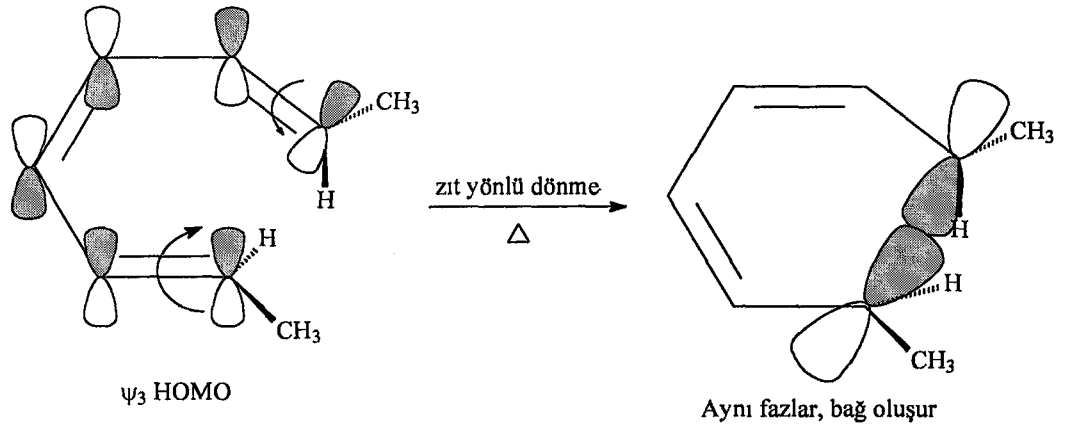


Şekil 11'de oktatrienin 1s ile HOMO orbitallerinin aynı yönlü dönmesi sonucu orbitallerinin çakışmaması ve bağ oluşturamaması görülmektedir.



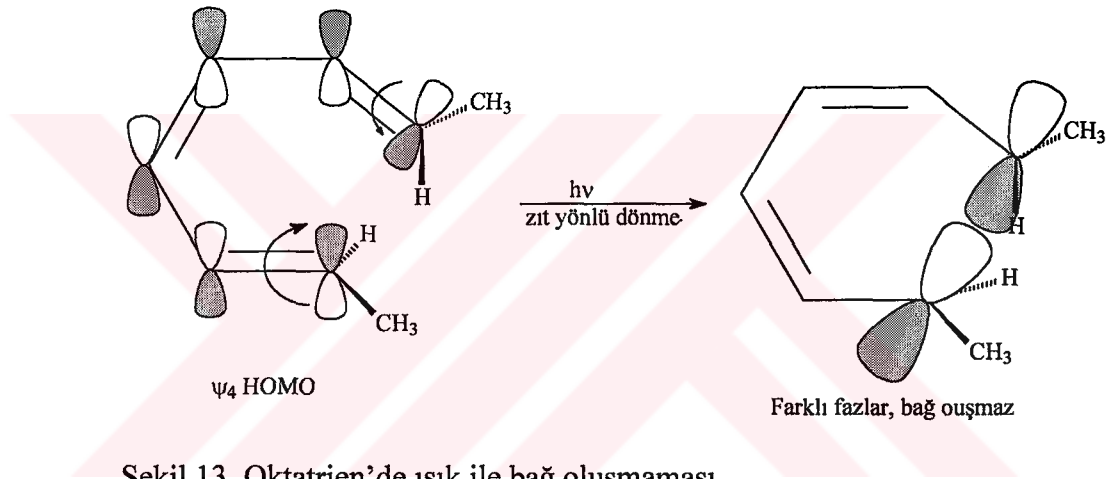
Şekil 11. Oktatrien molekülünde 1s ile farklı faz girişimi

Şekil 12'de oktatrienin 1s ile HOMO orbitallerinin zıt yönlü dönmesi sonucu orbitallerinin çakışması ve bağ oluşturması görülmektedir.

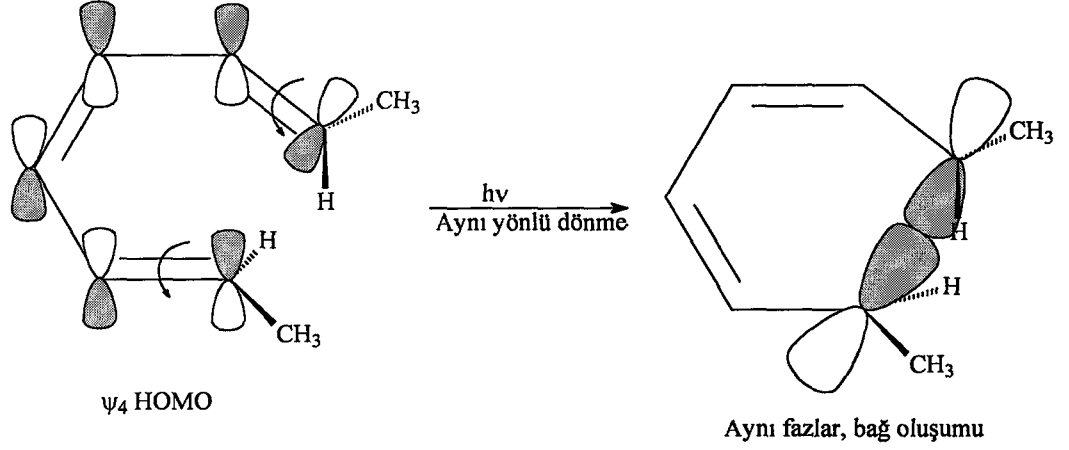


Şekil 12. Oktatrien molekülünde ışık ile aynı faz girişimi

Görüldüğü gibi oktatrien molekülünde HOMO Ψ_3 olduğunda ısı etkisiyle yapılan halka kapanması reaksiyonlarında orbitallerin aynı yönde dönüşümü, yani kontrotator dönüşümü bağın oluşması ile sonuçlanmaz. Zıt yönde dönüşüm zıt yönlü ise bağın oluşması ile sonuçlanır ve cis ürün oluşur. Fotokimyasal reaksiyonlarda ise HOMO Ψ_3 'ün elektronlarından biri LUMO Ψ_4 seviyesine geçer. Böylece HOMO Ψ_3 LUMO Ψ_4 'e dönüşür. Bir başka deyişle LUMO Ψ_4 HOMO Ψ_4 'e dönüşür. Bu HOMO Ψ_4 'den de trans ürün oluşur. Şekil 13'de oktatrienin ışık ile HOMO orbitallerinin zıt yönlü dönmesi sonucu orbitallerinin çakışmaması ve bağ oluşturamaması görülmektedir.



Şekil 14'de oktatrienin ışık ile HOMO orbitallerinin aynı yönlü dönmesi sonucu orbitallerinin çakışması ve bağ oluşması görülmektedir.



Şekil 14. Oktatrienin ışık ile orbitallerinin çakışması ve bağ oluşturması

Oktatrienin geometrik izomerinin farklı etkenlerle farklı dimetil sikloheksadienlere dönüşümünün nedeni HOMO Ψ_3 ile Ψ_4 'ün uç karbon atomlarındaki fazların farklı olmasıdır. Hekzadiendeki HOMO Ψ_2 ile oktatriendeki HOMO Ψ_4 'lerin uç karbon atomlarındaki fazların durumu aynıdır. O halde bunların her ikisi de trans ürüne dönüşür. Hekzadiendeki HOMO Ψ_3 ile oktatriendeki HOMO Ψ_3 'lerin uç karbon atomlarındaki fazların durumu da aynıdır. O halde bunların her ikisi de cis ürüne dönüşür. Reaksiyonun yönü HOMO'nun simetrisi ile tayin edilir. Bu sonuçlara dayanılarak Woodward-Hofmann Kuralları şu şekilde genişletilmiştir.

1. Elektrosiklik reaksiyonlara giren molekül $4n$ π -elektron içerirse ($n = 0,1,\dots$) ısı etkisiyle reaksiyon kontrotator dönüşümüyle oluşur. Yani orbitallerin aynı yönde dönmesi gerekir.

2. Işık etkisiyle reaksiyon zıt yönlü dönüşümüyle oluşur. Yani orbitallerin zıt yönde dönmesi gerekir.

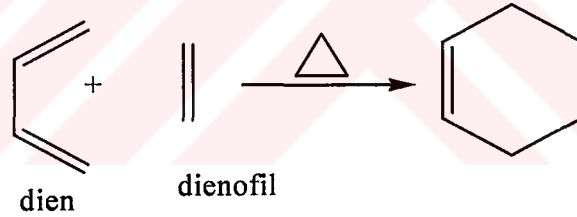
3. Molekül $(4\pi+2)$ π elektron içerirse ısı etkisiyle reaksiyon zıt yönlü dönüşümüyle oluşur, ışık etkisiyle ise kontrotator dönüşümüyle oluşur. Elektrosiklik reaksiyonlar için ortaya konulan genel kural tablo 1' de görülmektedir.

Tablo 1. Elektrosiklik reaksiyonlar için genel kural :

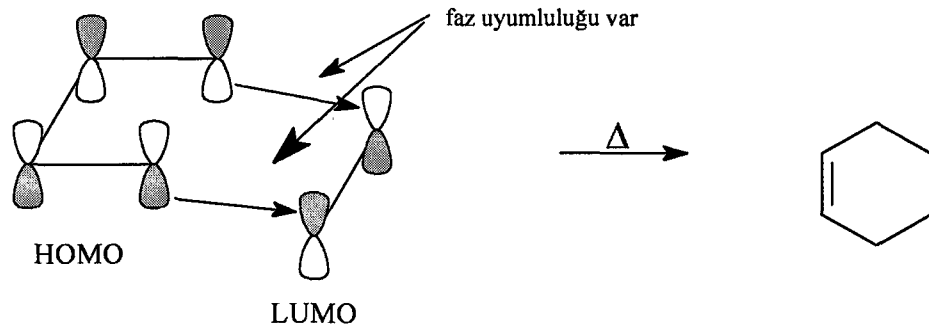
Sistemde π elektronlarının sayısı	Reaksiyonlar	Dönme
4n	Δ (ısı)	Aynı yönlü
4n	h ν (ışık)	Zıt yönlü
4n+2	Δ (ısı)	Zıt yönlü
4n+2	h ν (ışık)	Aynı yönlü

1.3.4. Siklokatılma Reaksiyonları

Woodward-Hofmann yaklaşımını uygulanabileceği ikinci reaksiyon tipi siklokatılma reaksiyonlarıdır. Diels-Alder reaksiyonu bir $(4\pi+2\pi)$ siklokatılma reaksiyonudur. Bu tür reaksiyonlarda bir molekülün HOMO'su ile başka bir molekülün LUMO'sunun karşılıklı etkileşimiyle oluştuğu aşağıda görülmektedir. [36-39].

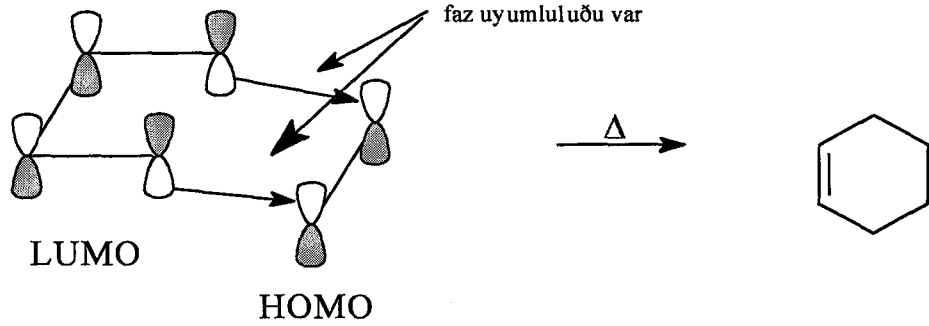


Şekil 15'da bütadien ile etilenin ısı ile muamele edilmesiyle bir Diels-Alder siklokatılma reaksiyonu meydana gelir.



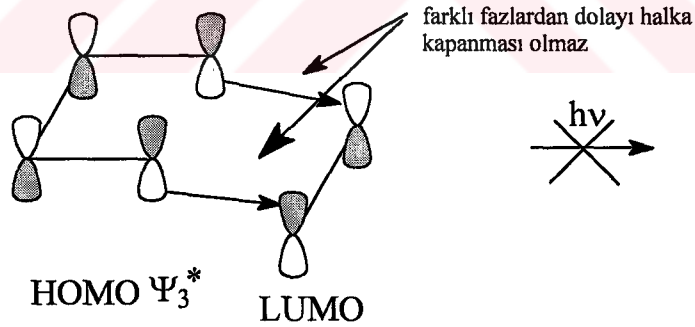
Şekil 15. Diels-Alder Reaksiyonu

Şekil 16'de bütadien ile etilenin ısı ile muamele edilmesiyle bir Diels-Alder siklokatılma reaksiyonu meydana gelir.



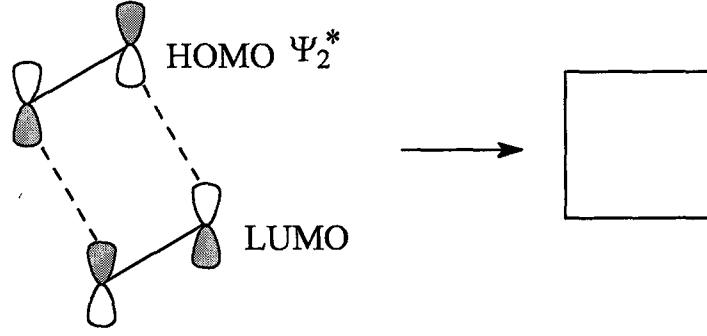
Şekil 16. Diels-Alder Reaksiyonu

Işık etkisiyle bütadien molekülünün HOMO π_2 Ψ_2 'nin elektronlarından biri LUMO Ψ_3 seviyesine geçer ve LUMO Ψ_3 HOMO Ψ_3 'e dönüşür. Bütadien molekülünün HOMO Ψ_3 (π_3^*) orbitali ile etilen molekülünün LUMO Ψ_2 'nin etkileşmesi ile sonuçlanmıştır. Şekil 17'de bütadien ile etilen faz uyumsuzluğu nedeni ile ışık ile siklo katılma reaksiyonu vermediği görülmektedir.



Şekil 17. Faz uyumsuzluğu nedeniyle katılmanın olmaması

Işık etkisiyle etilen molekülünün LUMO Ψ_1 HOMO Ψ_2 (π_2^*)'ye dönüşür. Şekil 18'de iki etilen molekülünün ışık ile reaksiyonu görülmektedir.



Şekil 18. Etilenin ışık ile dimerleşme reaksiyonu.

Demek ki, $[4\pi+2\pi]$ 'li sistemlerde ısı etkisiyle perisiklik reaksiyonların mümkün olmasına karşın $[2\pi+2\pi]$ 'li sistemlerde perisiklik reaksiyonlar mümkün değildir.

1.3.5. Siklokatılma Reaksiyonları İçin Genel Kural

Genel kurala göre m tane π elektronlu sistem ile n tane π elektronlu sistemin termik siklokatılma reaksiyonu, $m+n = 4k$ ($k= 0,1,2,\dots$) ise supra-supra veya antra-antra şeklinde gerçekleşir. Genel kural aşağıdaki tablo 2' de özetlenmiştir. Etilenin dimerleşme reaksiyonu için $m+n = 2+2 = 4$ ' tür. Bu da $m+n = 4k$ ($k=1$) olduğunu gösterir. Tablo 2' ye göre, simetrisinin korunması için dimerleşme reaksiyonunun supra-antra şeklinde olması gerekir. Supra-supra veya antra-antra katılmalar ancak fotokimyasal reaksiyonlar için geçerlidir[38-40].

Tablo 2. Siklokatılma reaksiyonları için genel kurallar.

M+n	Normal halde (Termik reaksiyonlar)	Uyarılmış halde (Fotokimyasal reaksiyonlar)
4k	$m_s + n_a$ $m_a + n_s$	$m_s + n_s$ $m_a + n_a$
4k + 2	$m_s + n_s$ $m_a + n_a$	$m_s + n_a$ $m_a + n_s$

1.4. Yapı Aydınlatılmasında Kullanılan Teknikler

Bileşikler üzerinde değişik cihazlar ve ölçüm araçları ile fiziksel ölçümler yapılarak bileşiklerin yapıları hakkında bilgi edinilir. Bir bileşiğin dipolmomentinin yardımıyla yapısına ve simetrisine karar verilebilir. Elektron dağılımından yararlanılarak bağ uzunlukları tesbit edilebilir. UV'den yararlanılarak bağ ve antibağ moleküler orbitaller arasındaki geçişler tesbit edilebilir. NMR ölçümü ile molekülün bağlantıları ve simetrisi, IR ölçümü ile de molekülün fonksiyonel grupları hakkında bilgi edinilir ve MS ile molekülün ağırlığı tespit edilebilir.

1.4.1. IR Spektroskopisi

IR spektroskopisinden yararlanılarak bileşiklerdeki fonksiyonel gruplarının tesbiti yapılır. Başlangıçta elde edilen bileşikler kalkon/alnustone türevi bileşikler olduğu için kalkonoidlerin yapılarında ortak olarak bulunan aromatik halka ve karbonil gruplarından dolayı IR spektrumlarındaki absorpsiyon bantları 1500-1600 ve 1620-1670 cm^{-1} civarında, hidroksi kalkonoidlerde bulunan hidroksil grubu 3300-3450 cm^{-1} 'de ve yapıdaki metilendioksi grubu da 925 cm^{-1} 'de görülür. Yapıda gem-dimetil grubunun bulunması durumunda ise absorpsiyon bandı 1400 cm^{-1} de bir pik verir [9,41-43].

1.4.2. UV Spektrumu

Kalkonoidlerin morötesi ve görünür bölge spektrumları genellikle metanol yada etanolde alınır. 220-270 nm'de ve 340-390 nm'de olmak üzere iki tane maksimum absorpsiyon aralığı gösterirler[9, 35, 41-47].

Kalkonoidlerin UV spektrumlarına kaydırma reaktifleri (NaOMe, NaOAc, NaOAc/H₃BO₄, AlCl₃, AlCl₃/HCl, ZrOCl₂/sitrik asit) sayesinde kalkonoid yapılarında bulunan -OH gruplarının pozisyonu tespit edilir.

1.4.3. MS Spektroskopisi

Bileşiklerin molekül ağırlığının tayininde kullanılan önemli bir yöntem kütle

spektroskopisidir. Bileşikler yüksek enerjili elektronlarla bombardıman edilir ve oluşan yüklü parçalar (fragmentler) spektrumda bir seri pikler oluşturur. Yüksek ayırma özelliğine sahip MS ise her bir fragmentin moleküler ağırlığı 0,001 hassasiyeti ile tespit edilebilir.

Kalkonoidlerin, MS'inin başarılı bir şekilde alınabilmesi için yüksek vakumda gaz haline geçmesi ve kararlı olması gerekir. Kalkonoidlerin çoğu 100-230°C aralığında yeterli oranda buharlaşır ve kararlı hale geçer. Ancak polar polihidroksi kalkonoidler gaz haline geçemezler. Dolayısıyla kalkonoidlerin daha kolay gaz haline geçen türevleri oluşturulması gerekir. Bunun için permetilasyon, perasetilasyon, pertrifloroasetilasyon ve permetilsilizasyon uygulanan genel metodlardır [9, 35, 48-49].

1.4.4. NMR Spektroskopisi

Nükleer Manyetik Rezonans spektroskopisinin temeli, çekirdeğin manyetik özelliğine dayanır. NMR teknikleri bileşiklerin yapısının aydınlatılmasında geniş şekilde kullanılan bir spektroskopi yöntemidir. NMR ölçümleri bir boyutlu ve iki boyutlu NMR teknikleri şeklinde iki gruba ayrılır [50].

1.4.4.1. Bir Boyutlu (1D) NMR Teknikleri

Absorblanan enerjinin değişken frekansa oranını esas alarak çekirdeğin manyetik özelliğine göre proton yada karbonları belirli bir skalada veren bir tekniktir. Bu teknikte protonun komşu atomlarındaki proton sayılarına göre $n+1$ yarımlama sayısı gözlemlenir[50].

1.4.4.1.1. ^1H NMR Spektrumu

Kalkonoidlerin yapı analizlerinde ^1H NMR spektrumları geniş bir şekilde kullanılmaktadır. DMSO- d_6 gibi çok polar çözücülerin kullanımıyla birlikte polar kalkonoidlerin yapılarının aydınlatılmasında büyük ilerlemeler kaydedilmiştir.

^1H NMR spektrumunda referans madde olarak tetrametilsilan (TMS) kullanılmakta olup bu referans maddenin piki "sıfır" olarak kabul edilir ve buna göre

0-10 ppm arasında pikler görülür. Piklerin integrasyonundan proton sayılarının oranları ve bağlı oldukları yapı hakkında karar verilir. Etkileşme sabitlerinden yararlanılarak orto, meta ve visinal olanlar tayin edilir [9, 41-48,50].

1.4.4.1.2. ^{13}C NMR Spektrumu

^{13}C NMR spektrumunda başlıca iki yöntem ile ölçüm yapılır. İlki klasik ^{13}C NMR ölçümleridir, yani H eşleşmesiz ^{13}C yöntemi, diğeri de H eşleşmeli ^{13}C yöntemidir. Eşleşmesiz ^{13}C NMR yöntemi ile bütün karbon pikleri tek çizgi halinde görülür. Karbon piklerinin sayısı bileşikteki karbon sayısını verir. Diğer yöntemde ise karbonun üzerindeki C-H etkileşmesi bantları elde edilir ki buna da ^{13}C uydu sinyalleri denir. Bütün kalkonoidler de aşağı alanda TMS pikinden itibaren 0-220 ppm arasında karbon pikleri gözlenir. Farklı elektron yoğunluğuna sahip karbonlar farklı kimyasal kayma değerlerine sahiptirler. Kalkonoidler için ^{13}C NMR spektrumunda aşağı alanda aromatik halka ve oksijenli karbonlar, yukarı alanda alifatik kısma ait karbon piklerinin kimyasal kayma değerleri görülür.

Kalkonoidlerin ^{13}C NMR spektrumunda karbonil grubunun kimyasal kayma değerinden yararlanılarak keton, doymamış veya α -substituye olup olmadığı kolaylıkla tespit edilebilir [9, 41-48,50].

1.4.4.1.3. APT Spektrumu

Karbon türünü tesbit edebilmek amacıyla kullanılan bir tekniktir. [50]. Bu teknikte dört ayrı türdeki karbon pikleri spektrumda C/CH₂ aşağı ve CH/CH₃ yukarı veya tam tersi olacak şekilde alınır [9, 41-48,50].

1.4.4.1.4. DEPT Spektrumu

Bu teknikte sadece spektrumda protonlu karbon pikleri görülür, kuaterner karbon piki görülmez. Bu spektrumda CH ve CH₃ pikleri yukarı yönde, CH₂ pikleri aşağı yönde olacak şekilde pik verir [9, 41-48].

1.4.4.2. İki Boyutlu NMR Teknikleri

İki boyutlu (2D) NMR spektrumu hetero veya homo nükleer olmak üzere iki boyutlu şekilde yazdırılır. 2D Heteronükleer NMR spektrumunda skalalar proton ve karbon kimyasal kayma değerlerini içerir. 2D Homonükleer NMR spektrumunda ise skala da aynı çekirdeği içerir. Bu spektrumların korelasyonları yapılarak ilgili bağlantıları saptanır. İki boyutlu (2D); COSY, ROESY, TOCSY, HMBC, HMQC, HETCOR ve NOESY gibi teknikler vardır [41-48, 50].

1.4.4.2.1. Homonükleer COSY Spektrumu

Bu spektrumda tüm komşu moleküllerdeki protonlar (homonükleer) arasındaki spin-spin etkileşmesini gösterir. COSY spektrumu aynı zamanda 2D korelasyon haritası olarak adlandırılır. Kimyasal bağ üzerinden korelasyon gücü bağ sayısı arttıkça azalmaktadır [41-47, 49-50].

1.4.4.2.2. Heteronükleer HETCOR veya HMQC Spektrumları

Proton kimyasal kayma değerleri COSY ve TOCSY gibi NMR teknikleriyle yorumlandıktan sonra hangi protonun hangi karbona bağlı olduğunu bulmak için 2D HETCOR veya HMQC spektrumları alınır. Bu iki boyutlu spektrumda boyutların birinde proton kimyasal kayma değerleri diğer boyutta ^{13}C NMR değerleri vardır. Bu bilgilerden yararlanarak molekülde hangi protonun hangi karbona bağlı olduğu HETCOR veya HMQC spektrumlarından ilgili korelasyonlarla tespit edilir [41-47, 49-50].

1.4.4.2.3. Homonükleer 2D NOESY Spektrumları

Bu teknikte homonükleer korelasyon, bileşiklerdeki kimyasal bağ üzerinden değil uzaysal konumları arasında görülür [41-47, 50-51].

1.4.5. Kromotografi

Kromotografi, kimyasal bir karışımın bileşenlerinin biri sabit faz ve diğeri hareketli faz olmak üzere birbiriyle karışmayan iki faz arasında değişik hızlarda hareket etmelerine dayanarak yapılan bir ayırma, saflaştırma ve teşhis yöntemidir. Kromotografik analizlerin esası bileşiklerin fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki farklılardan yararlanarak bir karışımı oluşturan bileşiklerin birbirinden ayrılmasıdır [35, 52-53].

1.4.5.1. Kromotografi Çeşitleri

1.4.5.1.1. Adsorbsiyon Kromotografisi

Bu kromotografinin mekanizması hareketli faz çözültisi ile katı sabit fazın yüzeyi üzerinde moleküllerin seçici ayırımına dayanır. Bu tür kromotografi sıvı/katı kromotografisi olarakta bilinir. En çok kullanılan sabit faz silikajeldir. Silikajelin kromotografik aktivitesi yüzeyde tutunmuş su miktarına özellikle de silanol gruplarına bağlıdır.

Birçok çözücü silika adsorbsiyon kromotografisinde kullanılmaktadır. Silika yüzeyinin solvasyon derecesi çözücü polaritesine bağlıdır. Diklorometan gibi polar olmayan çözücüler silika yüzeyinde tek tabaka oluştururlar. Ayrılacak bileşikler ya adsorbe edilmiş çözücü tabakasıyla etkileşirler yada çözücüyle yer değiştirirler. Eğer daha polar bir çözücü kullanılırsa bir çift solvasyon tabakası daha teşkil edecektir ve maddeler sadece ikinci zayıf bağlı tabaka ile yer değiştirecekler bu yüzden madde aşırı derecede polar olmadıkça silika yüzeyi ile doğrudan etkileşmeyecektir. Polar çözücü böylece etkili şekilde silika yüzeyini reaktif edecek ve maddenin alıkoyma zamanını azaltacaktır. Eğer ayırımı yapılacak maddelerin dolgu maddesine ilgisi daha fazla ise, yani bu moleküller daha polar ise bu durumda alıkoyma zamanı artacaktır. Adsorbsiyon kromotografisine örnek olarak kağıt kromotografisi, ince tabaka kromotografisi ve kolon kromotografisini verebiliriz [35, 52-53].

1.4.5.1.2. İnce Tabaka Kromatografisi (İTK, TLC)

İnce tabaka kromatografisinde kolon dolgu maddeleri (slikajel, celite, alüminyum oksit, selüloz, poliamid) cam, plastik veya alüminyum plaka üzerine 0.25-3 mm aralığında olacak kalınlıkta yayılarak kaplanır. Plakalar genellikle 20x20 cm, 20x10 cm ebatlarındadır. Kullanılma durumuna göre absorbant madde normal faz yada ters faz olabilir.

Absorbantlara, partikülleri bir arada tutmak, bağlamak ve başka özellikler kazandırmak için çeşitli maddeler (% 5 oranında nişasta absorbantların bağlayıcı olması için katılmaktadır) ilave edilmektedir. Böylece absorbantın yapısı daha sıkı olmakta ve kaplanan absorbant plakaya daha iyi yapışmaktadır.

Slikajel G, Kieselguhr G'de (G) harfli absorbantlara % 13 oranında Gibs ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) katılır ve çinko silikat gibi floresans özellik gösteren maddeler de absorbanta ilave edilir [52-53].

Örneğin; silikajel GF₂₅₄'de hem Gibs ve hemde 254 nm'de floresans özellik gösteren çinkosilikat absorbanta ilave edilmiştir.

Silikajel H'de ise herhangi bir bağlayıcı katılmamıştır. Örneğin; Silikajel H₂₅₄ Gibs katılmamış fakat floresans madde katılmıştır.

1.4.5.1.3. İnce Tabaka Kromatografisinin Uygulanması

a) Plakaların Absorbanta Bağlanması: Plakaların adsorbantla kaplanması için çeşitli yollar vardır. En yaygın olarak kullanılanı adsorbant bulamacını özel aletleriyle plakaların üzerine yaymaktır. 20x20 cm.'lik plaka için 10-15 g adsorbant bir beherde yeteri kadar çözücü ile (genellikle su) karıştırılarak adsorbant bulamacı hazırlanır. Hazırlanan bulamaç, ince tabaka yayıcısının haznesine dökülür. Bulamaç hazırlama ve dökme esnasında hava kabarcığının olmamasına dikkat edilmelidir. Yayıcı el yada bir cihaz yardımıyla ilerletilmek suretiyle plakalar kaplanır. Kaplanmış plakalar 10-30 dk. olduğu yerde bırakılarak parlak ve nemli yüzeyin kuruması sağlanır. Plakalar dikkatlice kenarlarından tutularak taşıyıcılara yerleştirilir ve plaka taşıyıcısı etüve alınarak 100 °C'nin üzerinde ısıtılarak suyunun uçması sağlanır ve böylece plakalar aktifleştirilir. Plakalar buradan desikatöre alınır ve soğuması sağlanır. Böylece plakalar kullanıma hazır hale geçmiş olur.

b) Örneklerin Plakaya Damlatılması: Hazırlanan plakaların bir kenarından tatbik edilecek örnek 3-4 cm içeride olacak şekilde ince uçlu pastör pipeti yardımıyla düz bir hat oluşturulacak şekilde plakaya damlatılır. Oluşturulan damlatma hat genişliğinin mümkün olduğu kadar dar olması gerekir. Plakaların çok fazla miktarda maddeyle yüklenmemeleri gerekir. Yaklaşık 10-30 mg civarında madde tek plakaya yüklenebilir. Damlatma esnasında plakalar çizilip yaralanmamalıdır. Damlatma işlemi bittikten sonra çözücünün uçması için plaka açık havada bekletilir yada saç kurutma makinesi yardımıyla kurutulur.

c) Plakaların Geliştirilmesi: Kromatografi tankının dibine 1 cm kadar yükseklikte olacak şekilde çözücü karışımı konur ve çözücü buharlarının tankın her tarafını kaplaması için kapağı kapatıldıktan sonra bir süre beklenir. Plaka tankın dibine batacak şekilde yerleştirilir ve kapak kapatılır. Burada çözücü faz ile buhar fazının dengede olması ve kromatogramın geliştirilmesi sırasında çözücünün plaka yüzeyinden buharlaşmasının önlenmesi çok önemlidir. Çözücü plaka üst kenarına 1 cm kalacak şekilde olduğu zaman plaka tanktan çıkarılır. Açık havada kurutulur.

d) Ayrımın Gözlenmesi: Ayrımın olup olmadığını kontrol etmek için plaka 254 nm UV lamba altında incelenir. Maddeler eğer ayrılmışsa kurşun kalem veya bistüri yardımıyla bantlar işaretlenir. R_f değerleri ölçülür.

e) Elüsyon: İşaretlenen bantlar yağlı kağıt üzerine bistüri yardımıyla kazınır. Her bant ayrı ayrı kazınır. Bunlar beherlere konur. Üzerine uygun çözücüler konur. G-3 krozeden vakum yardımıyla süzülür. Vakumda çözücüsü çekilir.

1.5. Hesaplamalarda Kullanılan Metodlar

1.5.1. MM+ Metodu

Organik moleküller için geliştirilmiş bir methodur. Bileşiklerin bağ gerilim enerjilerini, dipol momentlerini, Van Der Walls etkileşimlerini, elektronik enerjilerini hesaplamaya yarayan ve geometrik optimizasyonda kullanılan bir yöntemdir.

1.5.2. AM1 Metodu

Organik moleküller için geliştirilmiş bir yöntemdir. 1. ve 2. periyot elementlerinden oluşan bileşikler için çok kullanışlı bir hesaplama yöntemidir. Geçiş elementlerinde kullanılamaz. Azot ve Oksijen içeren bileşiklerde çok etkili sonuçlar verir. Bu yöntem ile moleküllerin oluşum enerjileri, elektronik özellikleri ve toplam enerjileri hesaplanabilir ve geometrik optimizasyonları yapılabilir.

1.5.3. PM3 Metodu

AM1 metodunun tekrar parametizasyonu ile oluşturulmuş bir yöntemdir. AM1 yönteminden farkı parametre değerlerinin farklı olmasıdır.



2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Çözücüler ve Kimyasallar

n-Hekzan, kloroform, aseton, dietil eter, etil asetat, susuz etanol, etil alkol çözücülerini kullanılmadan önce fraksiyonlu destilasyon sistemiyle saflaştırıldı. Substitue asetofenon ve sinnamaldehit maddeleri Aldrich veya Merck firmasından satın alınmıştır. Sentez için kullanılan kimyasallar Merck ve Aldrich marka olup analitik saflıktadır.

2.2. Enstrümantasyon

NMR Spektrumları Varian Mercury 200 MHz NMR cihazı ile $CDCl_3$ NMR çözücüsü içinde alındı. 1H -NMR spektrumları TMS pikine göre ve ^{13}C -NMR spektrumları ise çözücü piki $CDCl_3$ 'e (δ 77.36 ppm) göre ayarlandı. IR spektrumları ise KBr tabletiyle veya $CHCl_3$ çözücüsü yardımıyla Perkin-Elmer 1600 Series FTR spektrofotometresinde alındı. UV spektrumları Shimatsu 1202 UV-Vis Spektrofotometresinde alındı. Bu tayinlerde 10 mm kuvarz hücreler kullanılıp ölçümler 200-400 nm bölgesinde yapıldı. Tüm ultraviyole spektrumları % 95'lik etanol içinde 10^{-4} - 10^{-5} çözeltiler halinde alındı. Erime noktaları Gullenkamp erime noktası tayin cihazında, kütle spektrumları Micromass Quattro marka LC-MS-MS de alındı.

Organik kimyasal reaksiyonlar sonucu oluşan ham reaksiyon karışımları ince tabaka kromatografisinde normal faz Silikajel 60 F_{254} kaplı alüminyum plakalar kullanılarak kontrol edildikten sonra birkaç kez kristallendirilerek saflaştırıldı. Sentez edilen bazı bileşiklerin saflaştırmasını yapmak için normal faz silikajel kaplı 20x20 cm'lik cam PTLC plakaları kullanıldı. Ayırım esnasında çözücülerini buharlaştırmak için evaporatör kullanıldı. Silikajel 60 F_{254} ayırımını kontrol etmek için 254 ve 366 nm dalga boyuna sahip kabinli UV lamba kullanıldı.

2.3. 1-4 Nolu Maddelerin Sentezi

2.3.1. 1 Nolu Maddenin Sentezi

1 g (25 mmol) sodyum hidroksit 50 ml'lik bir beherde 3 ml saf su ile manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak çözüldü ve üzerine % 95'lik 5 ml etanol ilâve edilip buz su banyosunda soğutuldu. NaOH çözeltisi üzerine 1.20 g (10 mmol) asetofenon etanolde çözülerek damla damla ilâve edilip 10 dakika reaksiyon kabı karıştırıldı. Bu karışıma 1.32 g (10 mmol) sinnamaldehid etanolde çözülüp damla damla ilâve edildi. Reaksiyon 5-10 dakika daha soğukta karıştırıldıktan sonra 1 saat de oda sıcaklığında karıştırıldı. Bazik çözelti seyreltik hidroklorik asit ile asitlendirilerek nötrleştirildi. Sulu alkollü faz evaporatörde çekildi ve kloroformla üç kez ekstrakte edilip organik faz önce doygun sodyum klorür çözeltisi ve daha sonra saf su ile yıkandı. Bir behere alınıp 10 g susuz sodyum sülfat ile kurutulup süzülde ve çözücü evaporatörde çekilip madde vakum altında kurutuldu. Bu madde (2E,4E)-1,5-difenilpenta-2,4-dien-1-on olarak isimlendirildi. 1 nolu madde; 2.3 g, verim % 98.2, $R_f = 0.26$, n-hekzan-dietil eter (1:0.5). E.n.= 97 °C.

^1H NMR Spektrumu	= Ek Şekil 1
^{13}C NMR Spektrumu	= Ek Şekil 2
APT Spektrumu	= Ek Şekil 3
2D-COSY Spektrumu	= Ek Şekil 4
FT-IR Spektrumu	= Ek Şekil 5
LC-MS/MS Spektrumu	= Ek Şekil 6

2.3.2. 2 Nolu Maddenin Sentezi

1 g (25 mmol) sodyum hidroksit 50 ml'lik bir beherde 3 ml saf su ile manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak çözüldü ve üzerine % 95'lik 5 ml etanol ilâve edilip buz su banyosunda soğutuldu. NaOH çözeltisi üzerine 1.48 g (10 mmol) 4-etilasetofenon etanolde çözülerek damla damla ilâve edilip 10 dakika reaksiyon kabı karıştırıldı. Bu karışıma 1.32 g (10 mmol) sinnamaldehid etanolde çözülüp damla damla ilâve edildi. Reaksiyon 5-10 dakika daha soğukta karıştırıldıktan sonra 1 saat de oda sıcaklığında

karıştırıldı. Bazik çözelti seyreltik hidroklorik asit ile asitlendirilerek nötrleştirildi. Sulu alkollü faz evaporatörde çekildi ve kloroformla üç kez ekstrakte edilip organik faz önce doymuş sodyum klorür çözeltisi ve daha sonra saf su ile yıkandı. Bir behere alınıp 10 g susuz sodyum sülfat ile kurutulup süzülde ve çözücü evaporatörde çekilip madde vakum altında kurutuldu. Bu madde (2E,4E)-1-(p-etil)fenil-5-fenilpenta-2,4-dien-1-on olarak isimlendirildi. 2 nolu madde; 2.25 g, verim % 85.9, $R_f = 0.6$, n-hekzan-dietil eter (1:1). E.n.= 66 °C.

^1H NMR Spektrumu	= Ek Şekil 7
^{13}C NMR Spektrumu	= Ek Şekil 8
APT Spektrumu	= Ek Şekil 9
FT-IR Spektrumu	= Ek Şekil 10
LC-MS/MS Spektrumu	= Ek Şekil 11

2.3.3. 3 Nolu Maddenin Sentezi

1 g (25 mmol) sodyum hidroksit 50 ml'lik bir beherde 3 ml saf su ile karıştırılarak çözüldü. Magnet çalıştırılarak erlen su-buz banyosuna yerleştirildi. Üzerine % 95'lik 5 ml etanol damla damla ilâve edildi Buz-su banyosunda karıştırılarak soğutuldu. Bu banyoda üzerine 1.34 g (10 mmol) 3-metilasetofenon etanolde çözülerek damla damla ilâve edilip karıştırılmaya devam edildi. Bu karışıma 1.32 g (10 mmol) sinnamaldehid etanolde çözülüp damla damla ilâve edildi. 5-10 dakika daha soğukta karıştırıldıktan sonra 1 saat de oda sıcaklığında karıştırıldı. Bazik çözelti seyreltik hidroklorik asit ile asitlendirilerek nötrleştirildi. Sulu alkollü faz evaporatörde çekildi ve kloroformla üç kez ekstrakte edilip organik faz önce doymuş sodyum klorür çözeltisi ve daha sonra saf su ile yıkandı. Bir behere alınıp 10 g susuz sodyum sülfat ile kurutulup süzülde ve çözücü evaporatörde çekilip madde vakum altında kurutuldu. Bu madde (2E,4E)-1-(m-metil)fenil-5-fenilpenta-2,4-dien-1-on olarak isimlendirildi. 3 nolu madde 1.14 g yağimsı, verim, % 45.96, $R_f = 0.55$, n-hekzan-dietil eter (0.5:1).

^1H NMR Spektrumu	= Ek Şekil 12
^{13}C NMR Spektrumu	= Ek Şekil 13

APT Spektrumu	= Ek Şekil 14
2D-COSY Spektrumu	= Ek Şekil 15
FT-IR Spektrumu	= Ek Şekil 16
LC-MS/MS Spektrumu	= Ek Şekil 17

2.3.4. 4 Nolu Maddenin Sentezi

1 g (25 mmol) sodyum hidroksit 50 ml'lik bir beherde 3 ml saf su ile karıştırılarak çözüldü. Magnet çalıştırılarak erlen su-buz banyosuna yerleştirildi. Üzerine % 95'lik 5 ml etanol damla damla ilâve edildi Buz-su banyosunda karıştırılarak soğutuldu. Bu banyoda üzerine 1.34 g (10 mmol) 4-metilasetofenon etanolde çözülerek damla damla ilâve edilip karıştırılmaya devam edildi. Bu karışıma 1.32 g (10 mmol) sinnamaldehid etanolde çözülüp damla damla ilâve edildi. 5-10 dakika daha soğukta karıştırıldıktan sonra 1 saat de oda sıcaklığında karıştırıldı. Bazik çözelti seyreltik hidroklorik asit ile asitlendirilerek nötralleştirildi. Çöken organik faz cam krozeden süzülerek sulu fazdan ayrıldı. Sulu alkollü faz evaporatörde çekildi ve kloroformla üç kez ekstrakte edilip organik faz önce doymuş sodyum klorür çözeltisi ve daha sonra saf su ile yıkandı. Bir behere alınıp 10 g susuz sodyum sülfat ile kurutulup süzülde ve çözücü evaporatörde çekilip madde vakum altında kurutuldu. Bu madde (2E,4E)-1-(p-metil)phenyl-5-fenilpenta-2,4-dien-1-on olarak isimlendirildi. 4 nolu madde; 2.13 g, verim % 85.89, $R_f = 0.75$, n-hekzan-dietil eter (0.5:1). E.n.= 92°C.

^1H NMR Spektrumu	= Ek Şekil 18
^{13}C NMR Spektrumu	= Ek Şekil 19
APT Spektrumu	= Ek Şekil 20
2D-COSY Spektrumu	= Ek Şekil 21
FT-IR Spektrumu	= Ek Şekil 22
LC-MS/MS Spektrumu	= Ek Şekil 23

2.4. 5-8 Nolu Maddelerin Sentezi

2.4. 1. 5 Nolu Maddenin Sentezi

1 nolu madde (250 mg) 100 ml'lik balon içinde 50 ml dietil eter çözücüsü içerisinde Magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak çözüldü. Reaksiyon geri soğutucu altında ve 400 Watt'lık civa lambası kullanılarak yapıldı. Reaksiyon İTK ile kontrol edilerek 6 saat de tamamlandı. Çözücü evaporatörde çekildikten sonra kalıntı 20 ml etanol ile sıcakta çözüldü ve dondurucuda bir gece kristellendirilmeye bırakıldı. Çöken kısım cam krozeden süzüldü. Kloroformla çözümlenip çözücüsü evaporatörde çekildi (40 mg). Maddenin İTK analizi sonucu karışım olduğu tespit edildi. Maddeleri ayırmak için 20x20 cm 0.25 mm kalınlığında 2 adet PİTK plakaları kullanıldı. Madde az miktar hekzan-eter(1.1) çözücü karışımında çözümlenip plakalara ince bant halinde ince uçlu pastör pipeti yardımıyla tatbik edildi. Bantların açık havada tamamen kuruması sağlandıktan sonra plakalar içinde hekzan-eter (1:1, 100 ml) çözücü karışımı bulunan geliştirme tankına yerleştirildi. Hareketli fazın tepe noktasına kadar yürütmesi sağlandı. Plakalar kurutulup 254 nm dalga boylu UV lambada incelendi ve oranı fazla olan iki tane band görüldü. Bu bantlar işaretlenip bisturi yardımıyla silikajeller ayrı ayrı yağlı kağıdın üzerine kazındı. Silikajeller 100 ml'lik bir beherlere alınıp madde kloroformda çözüldü ve vakum yardımıyla cam krozeden 100 ml'lik balonlara süzüldü ve çözücü evaporatörde çekildi. Bu bantlardan birincisinin siklizasyon ürününü ve ikincisinin dimerleşme ürünü olan 5 nolu maddeyi verdi ve rel-(1 β ,2 α)-dibenzoil-rel-(3 β ,4 α)-di-(E)-(2-fenil)etenilsiklobütan olarak isimlendirildi. 5 nolu madde; 10.4 mg, Verim %26, $R_f = 0.48$, n-hekzan-dietil eter (1:1). E.n.=120-122°C

¹ H NMR Spektrumu	= Ek Şekil 24
APT Spektrumu	= Ek Şekil 25
2D-COSY Spektrumu	= Ek Şekil 26
FT-IR Spektrumu	= Ek Şekil 27
LC-MS/MS Spektrumu	= Ek Şekil 28

2.4.2. 6 Nolu Maddenin Sentezi

2 nolu madde (250 mg) 100 ml'lik balon içinde 50 ml dietil eter çözücüsü içerisinde Magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak çözüldü. Reaksiyon geri soğutucu altında ve 400 Watt'lık civa lambası kullanılarak yapıldı. Reaksiyon İTK ile kontrol edilerek 6 saat de tamamlandı. Çözücü evaporatörde çekildikten sonra kalıntı 20 ml etanol ile sıcakta çözüldü ve dondurucuda bir gece kristellendirilmeye bırakıldı. Çöken kısım cam krozeden süzüldü. Kloroformla çözümlenip çözücüsü evaporatörde çekildi (45 mg). Maddenin İTK analizi sonucu karışım olduğu tespit edildi. Maddeleri ayırmak için 20x20 cm 0.25 mm kalınlığında 2 adet PİTK plakaları kullanıldı. Madde az miktar hekzan-eter(1.1) çözücü karışımında çözümlenip plakalara ince bant halinde ince uçlu pastör pipeti yardımıyla tatbik edildi. Bantların açık havada tamamen kuruması sağlandıktan sonra plakalar içinde hekzan-eter (0.6:1.41, 100 ml) çözücü karışımı bulunan geliştirme tankına yerleştirildi. Hareketli fazın tepe noktasına kadar yürütmesi sağlandı. Plakalar kurutulup 254 nm dalga boylu UV lambada incelendi ve oranı fazla olan iki tane band görüldü. Bu bantlar işaretlenip bisturi yardımıyla silikajeller ayrı ayrı yağlı kağıdın üzerine kazındı. Silikajeller 100 ml'lik bir beherlere alınıp madde kloroformda çözüldü ve vakum yardımıyla cam krozeden 100 ml'lik balonlara süzüldü ve çözücü evaporatörde çekildi. Bu bantlardan birincisinin siklizasyon ürünü ve ikincisi dimerleşme ürünü olan 6 nolu maddeyi verdi ve rel-(1 β ,2 α)-di-(p-etil)-benzoil-rel-(3 β ,4 α)-di-(E)-(2-fenil) etenilsiklobütan olarak adlandırıldı. 6 nolu madde; 12 mg, verim %27, R_f = 0.72, n-hekzan-dietil eter (1:1). E.n.=58-60°C.

¹ H NMR Spektrumu	= Ek Şekil 29
APT Spektrumu	= Ek Şekil 30
2D-COSY Spektrumu	= Ek Şekil 31
2D-NOESY Spektrumu	= Ek Şekil 32
FT-IR Spektrumu	= Ek Şekil 33
LC-MS/MS Spektrumu	= Ek Şekil 34

2.4.3. 7 Nolu Maddenin Sentezi

3 nolu madde (173 mg) 100 ml'lik balon içinde 50 ml dietil eter çözücüsü içerisinde Magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak çözüldü. Reaksiyon geri soğutucu altında ve 400 Watt'lık civa lambası kullanılarak yapıldı. Reaksiyon İTK ile kontrol edilerek 6 saat de tamamlandı. Çözücü evaporatörde çekildikten sonra kalıntı 20 ml etanol ile sıcakta çözüldü ve dondurucuda bir gece kristellendirilmeye bırakıldı. Çöken kısım cam krozeden süzüldü. Kloroformla çözümlenip çözücüsü evaporatörde çekildi (39 mg). Maddenin İTK analizi sonucu karışım olduğu tespit edildi. Maddeleri ayırmak için 20x20 cm 0.25 mm kalınlığında 2 adet PİTK plakaları kullanıldı. Madde az miktar hekzan-eter(1:1) çözücü karışımında çözümlenip plakalara ince bant halinde ince uçlu pastör pipeti yardımıyla tatbik edildi. Bantların açık havada tamamen kurumaları sağlandıktan sonra plakalar içinde hekzan-eter (1:1, 100 ml) çözücü karışımı bulunan geliştirme tankına yerleştirildi. Hareketli fazın tepe noktasına kadar yürütmesi sağlandı. Plakalar kurutulup 254 nm dalga boylu UV lambada incelendi ve oranı fazla olan iki tane band görüldü. Bu bantlar işaretlenip bisturi yardımıyla silikajeller ayrı ayrı yağlı kağıdın üzerine kazındı. Silikajeller 100 ml'lik bir beherlere alınıp madde kloroformda çözüldü ve vakum yardımıyla cam krozeden 100 ml'lik balonlara süzüldü ve çözücü evaporatörde çekildi. Bu bantlardan birincisinin siklizasyon ürününü ve ikincisi dimerleşme ürünü olan 7 nolu maddeyi verdi ve rel-(1 β ,2 α)-di-(m-metil)-benzoil-rel-(3 β ,4 α)-di-(E)-(2-fenil) etenilsiklobütan olarak adlandırıldı. 7 nolu madde; 14 mg, verim %36, R_f = 0.52, n-hekzan-dietil eter (1:1). E.n.= 109-110°C

¹ H NMR Spektrumu	= Ek Şekil 35
APT Spektrumu	= Ek Şekil 36
2D-COSY Spektrumu	= Ek Şekil 37
2D-NOESY Spektrumu	= Ek Şekil 38
FT-IR Spektrumu	= Ek Şekil 39
LC-MS/MS Spektrumu	= Ek Şekil 40

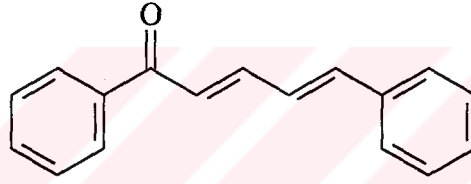
2.4.4. 8 Nolu Maddenin Sentezi

4 nolu madde (410 mg) 100 ml'lik balon içinde 50 ml dietil eter çözücüsü içerisinde Magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak çözüldü. Reaksiyon geri soğutucu altında ve 400 Watt'lık civa lambası kullanılarak yapıldı. Reaksiyon İTK ile kontrol edilerek 6 saat de tamamlandı. Çözücü evaporatörde çekildikten sonra kalıntı 20 ml etanol ile sıcakta çözüldü ve dondurucuda bir gece kristellendirilmeye bırakıldı. Çöken kısım cam krozeden süzüldü. Kloroformla çözümlenip çözücüsü evaporatörde çekildi (330 mg). Maddenin İTK analizi sonucu karışım olduğu tespit edildi. Maddeleri ayırmak için 20x20 cm 0.25 mm kalınlığında 2 adet PİTK pilakaları kullanıldı. Madde az miktar hekzan-eter(1.1) çözücü karışımında çözümlenip pilakalara ince bant halinde ince uçlu pastör pipeti yardımıyla tatbik edildi. Bantların açık havada tamamen kurumaları sağlandıktan sonra pilakalar içinde hekzan-eter (1:1, 100 ml) çözücü karışımı bulunan geliştirme tankına yerleştirildi. Hareketli fazın tepe noktasına kadar yürütmesi sağlandı. Plakalar kurutulup 254 nm dalga boylu UV lambada incelendi ve oranı fazla olan iki tane band görüldü. Bu bantlar işaretlenip bisturi yardımıyla silikajeller ayrı ayrı yağlı kağıdın üzerine kazındı. Silikajeller 100 ml'lik bir beherlere alınıp madde kloroformda çözüldü ve vakum yardımıyla cam krozeden 100 ml'lik balonlara süzüldü ve çözücü evaporatörde çekildi. Bu bantlardan birincisinin siklizasyon ürününü ve ikincisinin dimerleşme ürünü olan 8 nolu maddeyi verdi ve rel-(1 β ,2 α)-di-(p-metil)-benzoil-rel-(3 β ,4 α)-di-(E)-(2-fenil) etenilsiklobütan olarak adlandırıldı. 8 nolu madde; 6.1 mg, verim %24, R_f = 0.5, hekzan-eter (0.6:1.4), E.n.=132-134 °C.

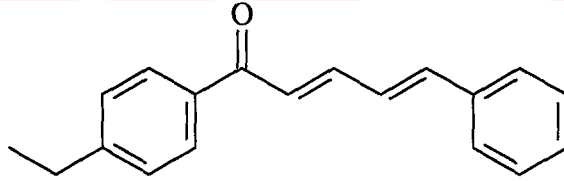
¹ H NMR Spektrumu	= Ek Şekil 41
APT Spektrumu	= Ek Şekil 42
2D-COSY Spektrumu	= Ek Şekil 43
2D-NOESY Spektrumu	= Ek Şekil 44
HETCOOR Spektrumu	= Ek Şekil 45
FT-IR Spektrumu	= Ek Şekil 46
LC-MS/MS Spektrumu	= Ek Şekil 47

3. BULGULAR

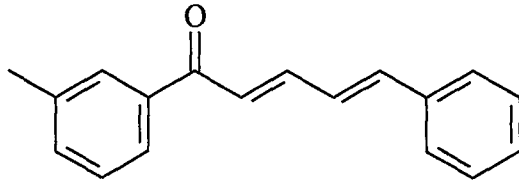
Çalışma başlıca iki kısımdan oluşmaktadır. Birinci bölümde 1-4 maddelerinin Claisen-Schmidt yöntemine göre sentezleri yapıldı [52-64]. Çalışmanın ikinci bölümü ise 1-4 nolu maddelerinin fotokimyasal reaksiyona maruz bırakılmasıyla dimerleşme reaksiyonları sonucu meydana gelen 5-8 bileşikleri ve teorik hesaplamaları aynı zamanda bu bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasını içermektedir. Sentezlenen ilk dört bileşikten 2 ve 3 numaralı bileşiklerin ve fotokimyasal dimerleşme ile elde edilen 5-8 bileşiklerinin literatür araştırmaları sonucu yeni bileşikler olduğu saptanmıştır. Elde edilen bileşiklerin formülleri ve adlandırılmaları aşağıda verilmiştir.



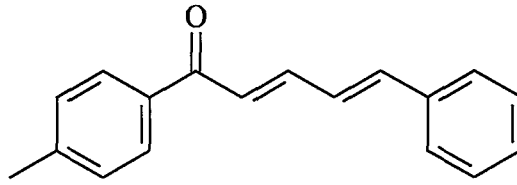
(2E,4E)-1,5-difenil penta-2,4-dien-1-on, 1



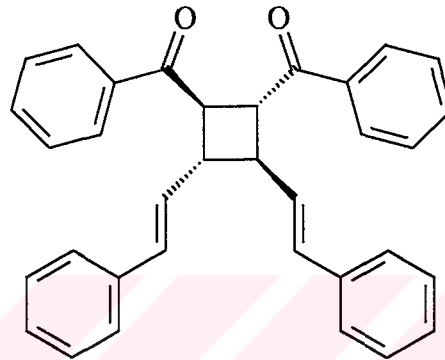
(2E,4E)-1-(p-etil)fenil-5fenil penta-2,4-dien-1-on, 2



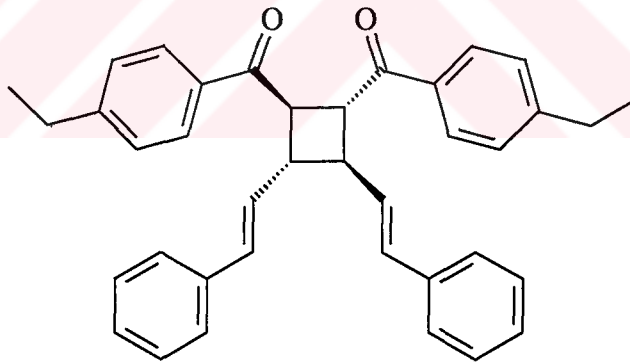
(2E,4E)-1-(m-metil)fenil-5-fenil penta-2,4-dien-1-on, 3



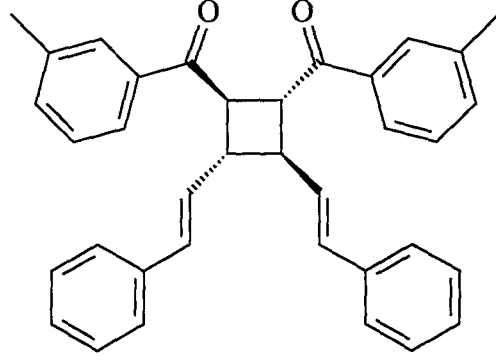
(2E,4E)-1-(p-metil)fenil-5-fenilpenta-2,4-dien-1-on, **4**



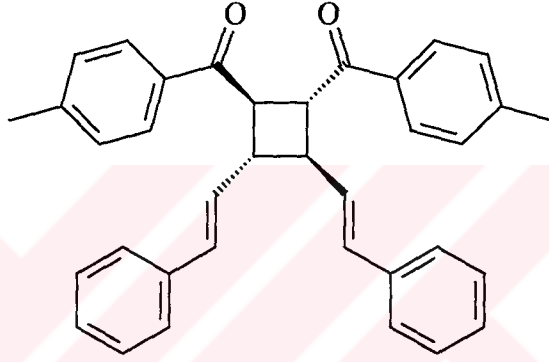
rel-(1 β ,2 α)-dibenzoil-rel-(3 β ,4 α)-di-(E)-(2-fenil)etenilsiklobütan, **5**



rel-(1 β ,2 α)-di-(p-etil)-benzoil-rel-(3 β ,4 α)-di-(E)-(2-fenil)etenilsiklobütan, **6**



rel-(1 β ,2 α)-di-(m-metil)-benzoil-rel-(3 β ,4 α)-di-(E)-(2-fenil)etenilsiklobütan, 7

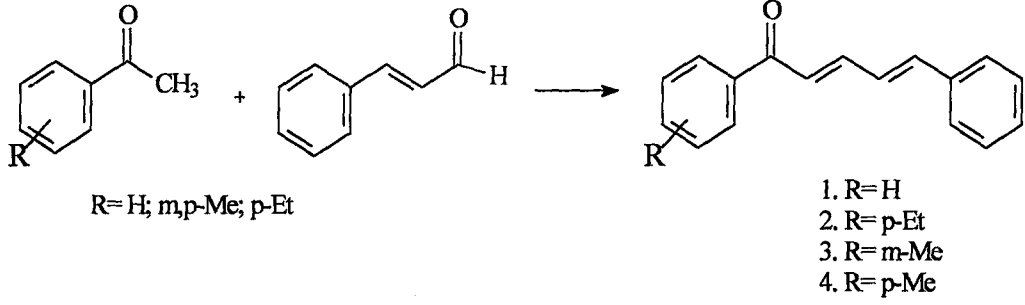


rel-(1 β ,2 α)-di-(p-metil)-benzoil-rel-(3 β ,4 α)-di-(E)-(2-fenil)etenilsiklobütan, 8

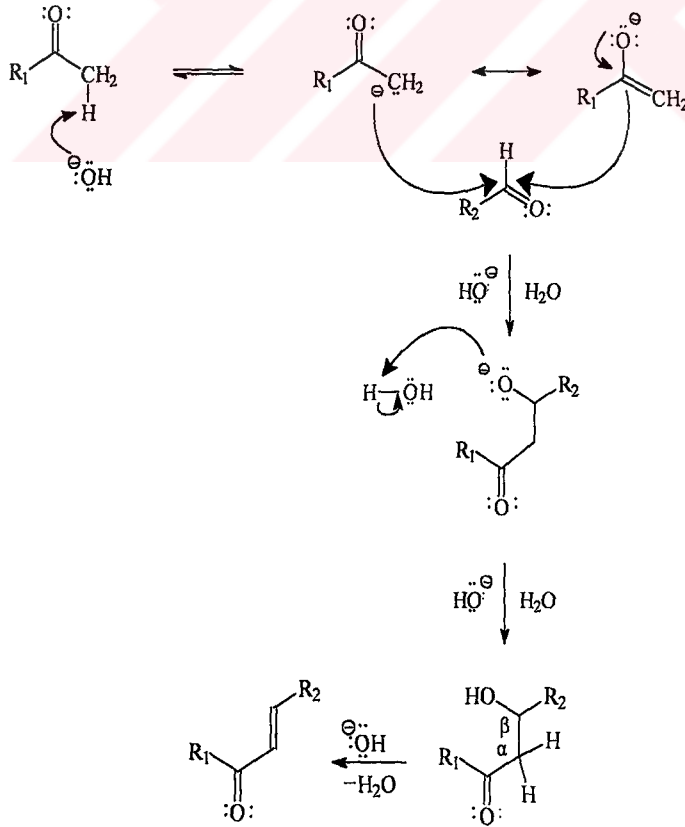
Çalışmanın teorik bölümünde ise sentezlenen 5-8 nolu bileşiklerin mümkün olan izomerleri içerisinde en kararlısını tespit etmek amacıyla Hyperchem 7.5 programını kullanarak teorik hesaplamalar yapılmıştır. Yapılan teorik hesaplamalar sonucu en kararlı yapının beklendiği gibi trans-trans yapısında olduğu bulundu.

4. TARTIŞMA

Bu çalışmada Claisen-Schmidt karışık aldol reaksiyonlarına göre değişik substituye grupların bulunduğu asetofenon ve benzaldehit maddelerinden başlanarak aşağıdaki reaksiyon denkleminde göre sentez edilmiştir.



1-4 maddelerinin reaksiyon mekanizması aşağıdaki şekilde gerçekleşmektedir.



Bu çalışmada elde edilen 2 ve 3 nolu bileşiklerin literatür araştırmaları sonucu yeni bileşikler oldukları, 1 ve 4 nolu bileşiklerin bilinen bileşikler oldukları bulundu [59-66]. 1-4 Nolu maddelerdeki $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ doymamış protonların yapıları ^1H , 2D-COSY ve ACD NMR programı yardımıyla tesbit edildi. Bileşiklerde aromatik yapılar olduğunda UV bantlarının 241 nm civarlarında çıkmaları beklenir. Sentezlenen 1-4 nolu bileşiklerin UV verileri tablo 3 de görülmektedir. Bileşiklerin çifte bağdaki protonların geometrik yapıları, ^1H NMR spektrumları ından etkileşme sabitlerinin $^3J_{\text{H}\alpha-\text{H}\beta} \approx 15-18$ Hz olarak ölçülmesi çifte bağların trans yapıda olduklarını gösterdi. 1-4 Nolu bileşiklerin yorumlanan ^1H ve ^{13}C NMR değerleri tablo 4 ve 5' de görülmektedir.

Tablo 3. 1-4 Nolu bileşiklerin UV verileri

Bileşik	$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$	$\epsilon \times 10^{-3}$
1	241	15.751
	268	17.516
	344	22.483
2	248	18.124
	346	23.215
3	252	20.000
	342	27.142
4	234	16.956
	344	24.927

Tablo 4. 1-4 Bileşiklerinin ¹H NMR değerleri, CDCl₃

	1 ^{a,b}	2 ^{a,b}	3 ^{a,b}	4 ^{a,b}
H ₂ (H _a)	7.02, m	7.03, d, J=13.2 Hz	6.98, m	7.00, m
H ₃ (H _β)	7.52, d, J=18.6 Hz	7.52, m	7.30, m	7.54, m
H ₄ (H _γ)	7.08, d, J=18.6 Hz	7.10, d, J=14.8 Hz	7.02, d, J=14.6 Hz	7.08, d, J=14.6 Hz
H ₅ (H _δ)	7.02, m	7.02, m	6.98, m	6.98, m
H _{2'}	7.98, dd, J=6.4, 1.2 Hz	7.92, d, J=8.6 Hz	7.69, bs	7.89, d, J=8.2 Hz
H _{3'}	7.50, d, J=7 Hz	7.34, m	-	7.26, d, J=8.2 Hz
H _{4'}	7.56, m	-	7.57, dd, J=8.8, 1.8 Hz	7.26, d, J=8.2 Hz
H _{5'}	7.50, d, J=7 Hz	7.34, m	7.32, m	-
H _{6'}	7.98, dd, J=6.4, 1.2 Hz	7.92, d, J=8.6 Hz	7.68, m	7.26, d, J=8.2 Hz
H _{2''} (H ₂)	7.50, d, J=7 Hz	7.50, m	7.40, m	7.89, d, J=8.2 Hz
H _{3''} (H ₃)	7.36, d, J=7 Hz	7.46, m	7.30, m	7.48, dd, J=8.2, 2.2 Hz
H _{4''} (H ₄)	7.34, m	7.34, m	7.24, m	7.28, m
H _{5''} (H ₅)	7.36, d, J=7 Hz	7.46, m	7.30, m	7.35, d, J=8.2 Hz
H _{6''} (H ₆)	7.50, d, J=7 Hz	7.50, m	7.40, m	7.48, dd, J=8.2, 2.2 Hz
-OCH ₃	-	-	-	-
-CH ₃	-	1.27, J=7.8 Hz	2.36, s	2.40, s
-CH ₂	-	2.71, q, J=7.8 Hz		

^aKimyasal kayma değerleri TMS' ye göredir.^bKimyasal kayma değerleri ¹H-¹H COSY ve ACD NMR programı yardımıyla çözümlendi.

Tablo 5. 1-4 Bileşiklerinin ^{13}C NMR değerleri, CDCl_3

	1	2	3	4
C=O	190.45	189.93	190.14	189.79
C₂ (C_α)	126.86	126.96	125.35	126.87
C₃ (C_β)	144.82	144.36	144.34	144.31
C₄ (C_γ)	125.32	125.39	125.21	125.25
C₅ (C_δ)	141.89	141.57	141.51	141.54
C_{1'}	138.12	136.07	138.08	135.99
C_{2'}	128.34	128.78	128.93	128.73
C_{3'}	128.81	128.06	137.92	129.20
C_{4'}	132.63	149.62	133.24.	143.41
C_{5'}	128.81	128.06	128.68	128.73
C_{6'}	128.34	128.78	126.68	129.20
C_{1''} (C₁)	136.01	135.76	135.82	135.46
C_{2''} (C₂)	127.25	127.20	127.04	127.14
C_{3''} (C₃)	128.54	128.58	128.58	128.43
C_{4''} (C₄)	129.19	129.09	128.18	129.06
C_{5''} (C₅)	128.54	128.58	128.58	128.43
C_{6''} (C₆)	127.25	127.20	127.04	127.16
-OCH₃	-	-	-	-
-CH₃	-	15.22	21.14	21.59
-CH₂	-	28.92	-	-

^aKimyasal kayma değerleri CDCl_3 'e (77.00 ppm) görmedir.

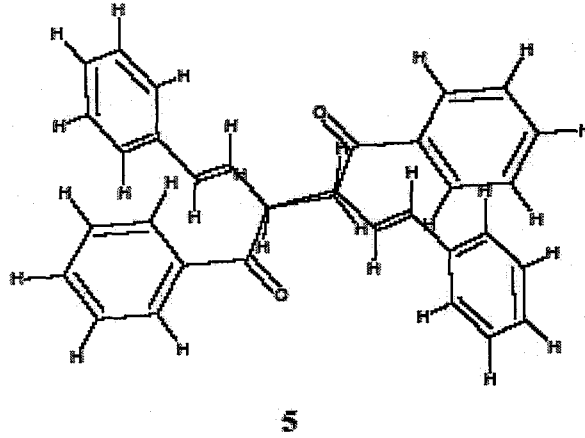
^bKimyasal kayma değerleri APT ve ACD NMR yardımıyla çözümlendi.

Bilindiği gibi kakon ve benzeri maddelerin dimerleşme ürünleri sentez ve izole edilmişlerdir ve çeşitli biyolojik aktivite testleri yapılmıştır[36-37]. Bu nedenle sentezlenen 1-4 nolu bileşiklerin 400 Watt'lık civa lambası altında fotokimyasal reaksiyonları yapıldı. Yapılan saflaştırma çalışmalarından sonra %26 verimle 5, %27 verimle 6, %36 verimle 7 ve %24 verimle 8 nolu dimerleşme bileşikleri elde edildi. Yapılan deneysel çalışmada olduğu gibi, literatürde de, bu tür fotokimyasal reaksiyonların verimlerinin düşük olduğu belirtilmektedir [67-75]. Bu tür fotokimyasal reaksiyonlar sonucu 1-4 nolu bileşiklerin aynı zamanda siklizasyon ürünlerindeki de verdikleri bilinmektedir [69-74-75].

5, 6, 7 ve 8 nolu bileşiklerin yapılarındaki siklobütan halkasının varlığı ^1H NMR verileri ve literatür değerleri yardımıyla aydınlatıldı [67-75]. Fotokimyasal dimerleşmeyle elde edilen 5-8 nolu bileşiklerdeki aromatik yapılardan dolayı UV verilerinin 241 nm civarlarında çıkması beklenir, elde edilen UV verileri tablo 6'da verilmiştir. 5-8 Nolu bileşiklerin siklobütıl protonlarının ^1H NMR kimyasal kayma değerleri 5 nolu bileşik için $\delta\text{-H}_1$ 4.99 ($\delta\text{-C}_1$ 45.94) ve $\delta\text{-H}_2$ 4.68 ($\delta\text{-C}_2$ 45.74), 6 nolu bileşik için $\delta\text{-H}_1$ 4.98 ($\delta\text{-C}_1$ 45.99) ve $\delta\text{-H}_2$ 4.64 ($\delta\text{-C}_2$ 45.72), 7 nolu bileşik için $\delta\text{-H}_1$ 4.97 ($\delta\text{-C}_1$ 45.70) ve $\delta\text{-H}_2$ 4.69 ($\delta\text{-C}_2$ 45.68) ve 8 nolu bileşik için $\delta\text{-H}_1$ 4.98 ($\delta\text{-C}_1$ 45.87) ve $\delta\text{-H}_2$ 4.64 ($\delta\text{-C}_2$ 45.73) bulundu. Bu kimyasal kayma değerleri siklobütan halkasının varlığını göstermektedir [69-70,74-75]. Ayrıca, 5-8 nolu bileşiklerin ^1H NMR spektrumlarında $\delta_{\text{H}} \sim 6.30$ ppm ' de etenilik protonlar görülmüştür. ^1H NMR spektrumunun yukarı alan bölgesinde $\delta_{\text{H}} \sim 2.30\text{-}2.70$ ppm ' de görülen diğer -CH_3 ve $\text{-CH}_2\text{CH}_3$ piklerine aittir. Diğer aşağı alan bölgesinde kalan $\delta_{\text{H}} \sim 7.0\text{-}8.10$ ppm aralığındaki pikler ise aromatik halka protonlarına aittirler. 5- 8 nolu bileşiklerin ^1H NMR değerleri tablo 7' da görülmektedir. 5-8 Nolu maddelerin ^1H NMR verileri siklobütıl protonlarının eşleşme sabitlerinin ölçülmesine olanak tanımaktadır. Siklobütan halkası için bulunan J değerinin A ve B substituentleri için J_A ve $J_B \sim 9$ Hz olması A-A' ve B-B' substituentlerinin trans pozisyonunda olduklarını göstermektedir [69-75]. Benzer şekilde bileşiklerin NOESY spektrumlarında A/A' den B/B' ye (H-1 ile H-3 ve H-2 ile H-4) korelasyonlar görüldü. Bu bilgiler ve literatür verileri ışığında 5-8 nolu bileşiklerinin baş-baş katılması sonucu dimerleştiklerinin kanıtını vermektedir [69-75]. Böylece siklobütıl halkasının δ -truxinik yapısında olduğu bulunan veriler ve literatür değerlerinin karşılaştırılması

sonucu tespit edildi. 5, 6, 7 ve 8 nolu bileşiklerdeki ilgili proton korelasyonları ^1H - ^1H COSY NMR spektrumu yardımıyla aydınlatılmıştır.

5- 8 Nolu bileşiklerin ^{13}C NMR spektrumunda siklobutil halka karbonları $\delta_c \sim 42$ -46 ppm aralığında görüldü. Bileşiklerdeki karbonil karbon pikleri spektrumlarda en aşağı alanda $\delta_c \sim 197$ -199 ppm ve diğer fenil ve olefinik karbon pikleride $\delta_c \sim 126$ -140 ppm aralığında görüldü. Daha önce yapılan dimerleşme reaksiyon ürünleri ve doğal kaynaklardan izole edilen bileşiklerde ^{13}C NMR spektrumlarında toplam karbon sayısının yarısı kadar simetri nedeniyle karbon pikleri gözlenmiştir [67]. Fakat, yapılan bu çalışmada dimerleşme ile elde edilen 5-8 nolu bileşiklerinin siklobütan halkasının piramitleşmesinden dolayı simetri kaybolmuş ve bazı karbon pikleri için ikişer adet oldukları tespit edilmiştir. Örneğin, 5-8 nolu bileşiklerin ^{13}C NMR spektrumlarında karbonil pikleri için C_{1a}/C_{2a} , $\delta \sim 199/197$ ppm'de pikler görülmüştür. Burada simetrinin bozulmasından dolayı karbonil pikleri ve bazı diğer karbon pikleri farklılık göstermektedir. Bileşiklerin karbon türünü tespit etmek amacıyla APT spektrumları alındı. 5-8 Nolu bileşiklerin ^{13}C NMR değerleri tablo 8' de görülmektedir. 5 Nolu maddenin AM1 Metoduyla optimizasyonu yapıldı ve yapının gerçekten tam simetrik olmayıp kısmen piramit yapısında olduğu şekil 19'deki gibi görüldü.



Şekil 19. 5 Nolu maddenin AM1 Metoduyla optimizasyonu

5-8 Nolu bileşiklerin kütesini tespit etmek amacıyla LC-MS/MS spektrumları alındı. Spektrumlarda $[\text{M}+\text{Na}]^+$ m/z pikleri sırasıyla 5 nolu madde için

491(%28), 6 nolu madde için 547 (%13), 7 nolu madde için 519(%40) and 8 nolu madde için 519(%25) olarak tespit edildi ve bu veriler sonucu 5-8 nolu bileşiklerin molekül formüllerinin sırasıyla $C_{34}H_{28}O_2$, $C_{38}H_{36}O_2$, $C_{36}H_{32}O_2$ ve $C_{36}H_{32}O_2$ yapılarında oldukları bulundu.

Kalkonoid/Alnuston bileşiklerinin yapılarında ortak olarak bulunan aromatik halka ve karbonil grublarından dolayı IR spektrumlarındaki absorpsiyon bantları 1500-1600 ve 1620-1670 cm^{-1} civarında görülmektedir. 1 Nolu bileşik için gözlenen FT-IR değerleri (cm^{-1}); 3023, 1653, 1586, 1446, 776 ve 695 şeklindedir. 2 Nolu bileşik için gözlenen FT-IR değerleri (cm^{-1}); 3021, 2968, 1689, 1606, 1416, 755 ve 700 şeklindedir. 3 Nolu bileşik için gözlenen FT-IR değerleri (cm^{-1}); 3021, 2962, 1681, 1037, 790, 750, 698 ve 658 şeklindedir. 4 Nolu bileşik için gözlenen FT-IR değerleri (cm^{-1}); 3025, 1652, 1520, 1445, 814, 724 ve 682 şeklindedir.

Fotokimyasal dimerleşme ile elde edilen 5-8 bileşiklerinin FT-IR değerleri ise sırası ile 5 Nolu bileşik için; 3065, 3026, 2923, 1668, 1596, 1448, 1320, 1220, 1021, 752 ve 693 şeklindedir. 6 Nolu bileşik için; 3028, 2967, 2932, 1667, 1605, 1566, 1450, 1415, 1230, 1181, 845, 752 ve 695 şeklindedir. 7 Nolu bileşik için; 3026, 2924, 2855, 1668, 1585, 1510, 1449, 1252, 966, 787, 751 ve 693 şeklindedir. 8 Nolu bileşik için; 3027, 2924, 2851, 1667, 1606, 1573, 1449, 1409, 1231, 1180, 966, 819, 753 ve 695 şeklindedir.

Ölçülen spektroskopik verilerin yorumlanması ve literatür bilgileri sonucu sentezlenen 5-8 nolu bileşikler; rel-(1 β ,2 α)-dibenzoil-rel-(3 β ,4 α)-di-(E)-(2-fenil)etenilsiklobütan (5), rel-(1 β ,2 α)-di-(p-etil)-benzoil-rel-(3 β ,4 α)-di-(E)-(2-fenil)etenilsiklobütan (6), rel-(1 β ,2 α)-di-(m-metil)-benzoil-rel-(3 β ,4 α)-di-(E)-(2-fenil)etenilsiklobütan (7) ve rel-(1 β ,2 α)-di-(p-metil)-benzoil-rel-(3 β ,4 α)-di-(E)-(2-fenil)etenilsiklobütan (8) şeklinde adlandırıldı. Yapılan literatür çalışması sonucu sentezlenen 5-8 nolu bileşiklerin yeni oldukları tespit edildi.

Tablo 6. 5-8 Nolu bileşiklerin UV verileri

Bileşik	$\lambda_{max}(nm)$	$\epsilon \times 10^{-3}$
5	251	23.421
6	260	26.214
7	254	35.784
8	259	17.945

Tablo7. 5-8 Bileşiklerinin ^1H NMR değerleri, CDCl_3

H No	5 ^a		6 ^a		7 ^a		8 ^a	
	δ_{H}		δ_{H}		δ_{H}		δ_{H}	
1, 2	4.99, dd, 8.6, 8.8 Hz 4.68, dd, 9.0, 8.8 Hz		4.98, dd, 8.6, 8.2 Hz 4.64, dd, 8.6, 8.4 Hz		4.97, dd, 8.8, 8.6 Hz 4.69, dd, 8.8, 8.8 Hz		4.98, dd, 8.8, 8.2 Hz 4.64, dd, 9.2, 8.8 Hz	
3, 4	3.82, ddd, 8.6, 8.2, 6.4, 2.0 Hz 6.30, dd, 13.4, 2.4 Hz		3.80, ddd, 8.2, 7.6, 5.2, 2.2 Hz 6.32, dd, 13.2, 2.2 Hz		3.80, ddd, 9.0, 8.4, 6.0, 2.40 Hz 6.32, dd, 13.0, 2.4 Hz		3.80, ddd, 8.6, 8.2, 5.2, 2.0 Hz 6.30, dd, 13.4, 2.6 Hz	
1 ^a , 2 ^a	6.31, dd, 13.0, 2.0 Hz		6.32, dd, 13.2, 2.20 Hz		6.32, dd, 13.0, 2.4 Hz		6.30, dd, 13.4, 2.6 Hz	
2 ^l 2 ^l	8.13, dd, 6.6, 1.4 Hz 7.88, dd, 6.8, 1.8 Hz		8.07, dd, 7.8 Hz 7.80, dd, 8.4 Hz		7.92, d, 1.6 Hz 7.68, d, 1.8 Hz		8.05, d, 8.2 Hz 7.78, d, 8.6 Hz	
3 ^l 3 ^l	7.50, m 7.48, m		7.28, m 7.22, m		-		7.26, m 7.20, m	
4 ^l 4 ^l	7.18, m		-		7.32, m		-	
5 ^l 5 ^l	7.50, m 7.48, m		7.28, m 7.22, m		7.20, m		7.26, m 7.20, m	
6 ^l 6 ^l	8.13, dd, 6.6, 1.4 Hz 7.88, dd, 6.8, 1.8 Hz		8.07, dd, 7.8 Hz 7.80, dd, 8.4 Hz		7.93, d, 7.8 Hz 7.67, d, 7.8 Hz		8.05, d, 8.2 Hz 7.78, d, 8.6 Hz	
2x m-Me	-		-		2.33, s		-	
2x p-Me	-		-		-		2.38, s 2.34, s	
2x p-Et	-		2.67, q, 7.4 Hz 2.63, q, 7.6 Hz		-		-	
2 ^l 2 ^l 2 ^l	7.42, m		1.22, t, 7.4 Hz 1.19, t, 7.6 Hz					
3 ^l 3 ^l 3 ^l	7.20, m		7.20, m		7.28, m		7.20, m	
4 ^l 4 ^l 4 ^l	7.16, m		7.20, m		7.18, m		7.20, m	
5 ^l 5 ^l 5 ^l	7.20, m		7.20, m		7.18, m		7.20, m	
6 ^l 6 ^l 6 ^l	7.42, m		7.20, m		7.28, m		7.20, m	

^aKimyasal kayma değerleri TMS' ye göredir.^bKimyasal kayma değerleri ^1H - ^1H COSY ve ACD NMR programı yardımıyla çözümlendi.

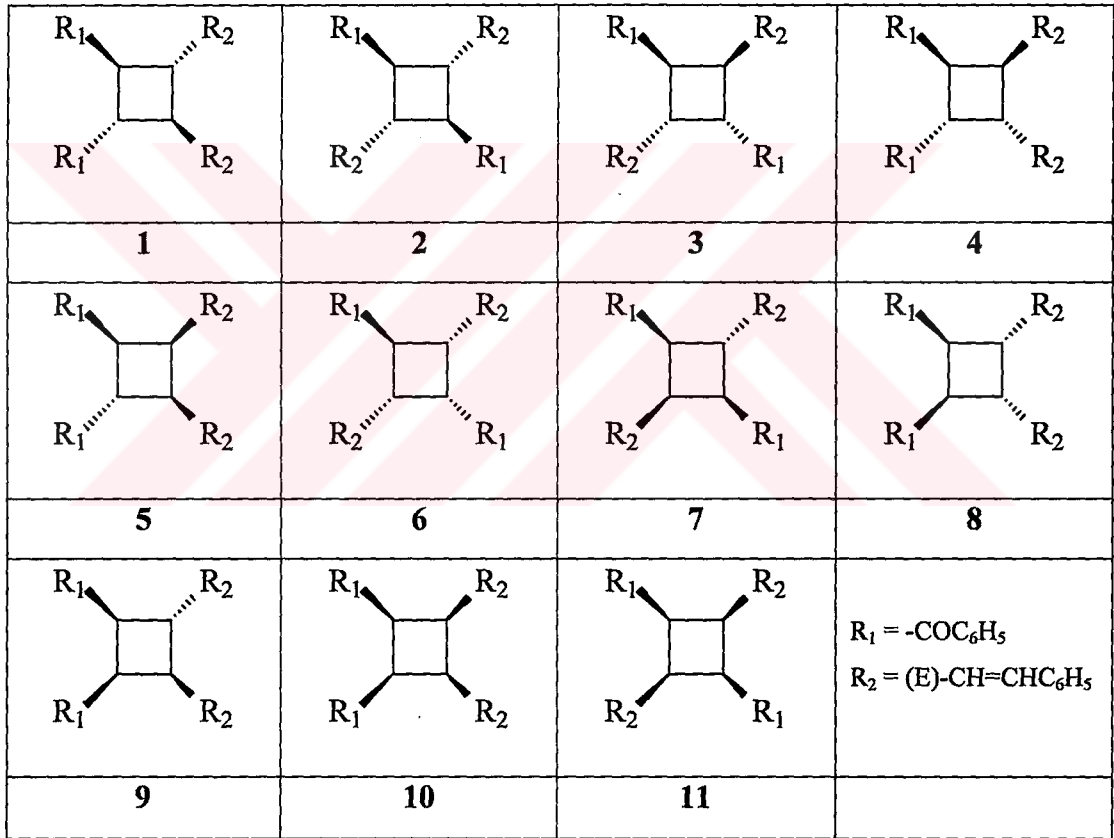
Tablo 8. 5-8 bileşiklerinin ^{13}C NMR değerleri, CDCl_3 .

	$5^{a,b}$	$6^{a,b}$	$7^{a,b}$	$8^{a,b}$
C No	δ_{C}	δ_{C}	δ_{C}	δ_{C}
1, 2	45.94 45.74	45.99 45.72	45.70 45.68	45.87 45.73
3, 4	44.55 43.18	44.35 42.95	44.75 43.39	44.32 43.05
1a, 2a	199.48 197.85	199.15 197.44	199.60 198.08	199.11 197.40
1'a, 2'a	133.42 133.26	133.79 132.56	133.87 132.79	133.78 132.58
1''a, 2''a	128.00 125.30	128.08 125.60	128.11 125.54	128.23 125.56
1'/ 1''	136.71	136.83	136.76 136.70	136.78
2'/ 2''	128.58 128.46	126.28	129.72	129.26 128.38
3'/ 3''	129.06 128.28	128.07	138.29 138.25	126.28
4'/ 4''	134.02 132.80	150.38 150.12	134.13 133.97	144.25 144.02
5'/ 5''	129.06 128.28	128.07	128.74	126.28
6'/ 6''	128.58 128.46	126.28	125.45	129.26 128.38
2x m-Me	-	-	21.27	21.65
2x p-Me	-	-	-	-
2x p-Et	-	28.88	-	-
		15.14 15.03		
1'''/ 1''''	136.13 135.98	133.92 133.62	136.25 135.91	133.64 133.42
2'''/ 2''''	126.28	128.42 128.30	126.28 126.24	129.26 128.31
3'''/ 3''''	128.34	129.29 128.50	128.43 128.31	129.19
4'''/ 4''''	127.46 127.37	127.38 127.28	127.43 127.32	127.39 127.30
5'''/ 5''''	128.34	129.29 128.50	128.43 128.31	129.19
6'''/ 6''''	126.28	128.42 128.30	126.28 126.24	129.26 128.31

^aKimyasal kayma değerleri CDCl_3 'e (77.00 ppm) göredir.

^bKimyasal kayma değerleri APT, HETCOR ve ACD yardımıyla çözümlendi.

Bütün bu çalışmalardan sonra elde edilen veriler ile yapıları aydınlatılan 5-8 nolu bileşiklerinin teorik olarak da enerjileri ve kararlı konformasyonları oluşabilecek 11 değişik izomerin (Şekil 20) incelenmesi sonucu belirlenmiş ve bu hesaplamalar ile spektroskopik verilerin paralel olduğu saptanmıştır. 5-8 Nolu bileşiklerinin geometrik optimizasyonu ve gerilim enerjileri moleküler mekanik MM2 [76] metodu ile hesaplanmıştır. Aynı zamanda geometrik optimizasyon, oluşum enerjileri ve diğer bazı özellikleri AM1 [77] ve PM3 [78] semi emperyal metodları ile hesaplanmıştır. Bütün hesaplamalar HYPERCHEM 7.5 programı ile IBM PC Pentium IV Computer ile yapılmıştır.



Şekil 20. Fotokimyasal dimerleşme reaksiyonu sonucu oluşabilecek İzomerler

Bu hesaplamalar ile elde edilen veriler aşağıda ayrı ayrı incelenmiştir.

5 Nolu bileşik için AM1 ve PM3 semiempirik metodları ile yapılan hesaplama tablo 9'de görülmektedir. Bu iki metod ile yapılan hesaplamalar sonucu 1 nolu

izomerin oluşum ısısının en düşük olduğu bulunmuş ve dolayısıyla en kararlı izomer olduğu tespit edilmiştir. Yine bu iki semiempirik metod ile yapılan hesaplamalarda ilk beş izomerin termodinamik bakımdan oluşabileceği tesbit edilmiştir. Yapılan araştırmalar göstermiştir ki, hesaplamalar ile elde edilen bulgular literatür ile paralellik sağlamaktadır [69-75].

Tablo 9. 5 Nolu bileşiğin izomerlerinin oluşum ısıları ΔH°_f (kcal/mol), sınır orbitallerinin, ϵ_{HOMO} , ϵ_{LUMO} (eV) ve dipol moment μ_D (Debye) enerjilerinin hesabı

Izomerler	Grup simetrisi	AM1				PM3			
		ΔH	ϵ_{HOMO}	ϵ_{LUMO}	μ_D	ΔH	ϵ_{HOMO}	ϵ_{LUMO}	μ_D
1	C ₂	76.23	-8.89	-0.34	1.62	68.10	-9.06	-0.42	1.22
2	C ₂	77.41	-9.05	-0.30	3.75	69.47	-9.21	-0.46	4.15
3	C ₁	79.16	-8.91	-0.32	0.0	71.42	-9.11	-0.36	0.0
4	C ₂	79.19	-8.82	-0.31	0.99	71.52	-9.05	-0.40	1.30
5	C ₁	79.20	-8.84	-0.49	2.39	71.93	-8.99	-0.43	1.22
6	C ₁	80.21	-8.88	-0.33	0.89	73.76	-9.06	-0.35	0.77
7	C ₁	81.17	-8.90	-2.27	4.52	72.87	-9.08	-0.38	4.47
8	C ₁	83.09	-8.94	-0.34	4.69	75.19	-9.06	-0.41	4.58
9	C ₁	84.81	-8.68	-0.37	4.98	77.62	-8.92	-0.46	4.83
10	C ₁	88.61	-8.70	-2.29	4.84	80.55	-8.95	-0.20	4.51
11	C ₁	91.32	-8.86	-0.32	4.16	81.41	-9.03	-0.29	3.67

Tablo 10. 5 Nolu bileşiğin izomerlerinin (MM+) metodu ile gerilim enerjilerinin hesabı.

Izomerler	E_{Toplam}	$E_{\text{Bağ}}$	$E_{\text{Açı}}$	$E_{\text{Bükülme}}$	$E_{\text{Van der Waals}}$	E_{Gerilim}	$E_{\text{Elektronik}}$
1	46.71	3.34	34.80	-29.35	38.36	-0.43	0
2	51.76	2.95	33.60	-22.29	38.04	-0.40	-0.15
3	51.01	3.03	33.85	-21.66	36.35	-0.41	-0.16
4	50.62	3.02	34.23	-21.87	36.09	-0.42	-0.44
5	51.97	3.04	33.90	-21.81	38.22	-0.29	0.03
6	53.05	3.08	35.10	-21.69	37.12	-0.41	-0.14
7	52.08	2.95	34.73	-22.26	36.28	-0.41	0.78
8	54.41	3.06	35.85	-21.78	38.03	-0.37	-0.38
9	55.46	3.15	36.80	-22.91	39.14	-0.36	-0.35
10	56.40	3.31	37.90	-23.00	38.93	-0.36	-0.39
11	64.89	3.44	42.55	-17.91	36.89	-0.19	0.11

Tablo 10’de MM+ hesaplamalarından elde edilen verilere bakıldığında da görüldüğü gibi 1 nolu izomer en kararlı izomerdır. Bu tabloda da görüldüğü gibi ilk beş izomer ışık reaksiyonu sonucu oluşabilir.

6 Nolu bileşik için AM1 ve PM3 semiempirik metodları ile yapılan hesaplama tablo 11’de görülmektedir. Bu iki metod ile yapılan hesaplamalar sonucu 1 nolu izomerin en düşük oluşum ısısına sahip olduğu görülmektedir. Bu sonuca göre 1 nolu izomer en kararlı izomerdır. Yine bu iki semiempirik metod ile yapılan hesaplamalarda ilk beş izomerin termodinamik bakımdan oluşabileceği tesbit edilmiştir. Yapılan araştırmalar göstermiştir ki hesaplamalar ile elde edilen bulgular literatür ile paralellik sağlamaktadır [67-75].

Tablo 11. 6 Nolu bileşğin izomerlerinin oluşum ısıları ΔH°_f (kcal/mol), sınır orbitallerinin, ϵ_{HOMO} , ϵ_{LUMO} (eV) ve dipol moment μ_D (Debye) enerjilerinin hesabı.

Izomerler	Grup simetrisi	AM1				PM3			
		ΔH	ϵ_{HOMO}	ϵ_{LUMO}	μ_D	ΔH	ϵ_{HOMO}	ϵ_{LUMO}	μ_D
1	C2	48.94	-8.87	-0.31	1.28	39.21	-8.92	-0.49	3.70
2	C2	50.21	-9.02	-0.29	3.37	40.13	-9.12	-0.35	3.91
3	C1	51.90	-8.88	-0.31	0.11	42.30	-9.05	-0.35	0.12
4	C2	51.60	-8.78	-0.29	0.75	41.93	-8.97	-0.33	1.21
5	C1	51.91	-8.89	-0.32	1.29	42.66	-8.95	-0.42	2.28
6	C1	52.92	-8.85	-0.30	1.76	44.85	-8.99	-0.41	0.75
7	C1	53.90	-8.87	-0.27	4.90	43.68	-9.05	-0.30	4.95
8	C1	55.99	-8.86	-0.36	5.34	44.77	-8.99	-0.38	5.12
9	C1	52.97	-8.92	-0.20	0.24	45.47	-8.95	-0.37	4.54
10	C1	64.11	-8.84	-0.18	2.06	51.03	-8.80	-0.36	4.82
11	C1	59.80	-8.66	-0.19	4.60	50.89	-8.90	-0.28	4.02

Tablo 12. 6 Nolu bileşğin izomerlerinin (MM+) metoduyla gerilim enerjilerinin hesabı.

Izomerler	E_{Toplam}	$E_{Bağ}$	$E_{Açı}$	$E_{Bükülme}$	$E_{Van\ der\ Waals}$	$E_{Gerilim}$	$E_{Elektronik}$
1	52.94	3.25	34.19	-23.13	39.63	-0.37	-0.62
2	52.97	3.14	33.89	-23.73	40.20	-0.38	-0.14
3	50.83	3.25	34.07	-22.02	36.09	-0.41	-0.15
4	51.56	3.32	34.58	-20.76	35.36	-0.43	-0.51
5	52.11	3.27	34.40	-23.22	38.48	-0.38	-0.45
6	53.57	3.33	35.42	-22.01	37.08	-0.39	0.14
7	53.06	3.16	34.91	-23.25	37.87	-0.40	0.77
8	55.72	3.37	35.66	-20.78	36.50	-0.40	1.36
9	49.92	3.32	34.34	-21.40	34.39	-0.41	-0.32
10	56.62	3.60	38.58	-23.26	38.58	-0.36	-0.53
11	56.07	3.43	36.99	-20.22	35.82	-0.42	0.47

Tablo 12’de 6 Nolu bileşimin MM+ hesaplamalarından elde edilen verilere bakıldığında toplam enerjiler kıyaslandığında görüldüğü gibi 1 nolu izomer en kararlı izomerdır. Bu tabloda da görüldüğü gibi ilk beş izomer ışık reaksiyonu sonucu oluşabilir.

7 Nolu bileşik için AM1 ve PM3 semiempirik metodları ile yapılan hesaplama tablo 13’de görülmektedir. Bu iki metod ile yapılan hesaplamalar sonucu 1 nolu izomerin oluşum ısılarına göre en kararlı izomer olduğu tespit edilmiştir. Yine bu iki semiempirik metod ile yapılan hesaplamalarda ilk beş izomerin termodinamik bakımdan oluşabileceği tesbit edilmiştir. Yapılan araştırmalar göstermiştir ki hesaplamalar ile elde edilen bulgular literatür ile paralellik sağlamaktadır [69-75].

Tablo 13. 7 Nolu bileşimin izomerlerinin oluşum ısıları ΔH°_f (kcal/mol), sınır orbitallerinin, ϵ_{HOMO} , ϵ_{LUMO} (eV) ve dipol moment μ_D (Debye) enerjilerinin hesabı.

Izomerler	Grup simetrileri	AM1				PM3			
		ΔH	ϵ_{HOMO}	ϵ_{LUMO}	μ_D	ΔH	ϵ_{HOMO}	ϵ_{LUMO}	μ_D
1	C2	60.52	-8.87	-0.31	1.262	48.23	-8.95	-0.37	0.90
2	C1	62.22	-8.98	-0.29	5.58	49.41	-9.12	-0.35	3.90
3	CI	64.47	-8.90	-0.22	$5.2e^{-5}$	51.57	-9.05	-0.34	$3e^{-4}$
4	C2	64.22	-8.81	-0.23	0.33	51.19	-8.96	-0.33	1.26
5	C1	63.74	-8.90	0.36	0.91	51.88	-8.95	-0.41	2.46
6	C1	64.36	-8.87	-0.31	1.22	54.70	-8.99	-0.46	0.25
7	C1	66.35	-8.89	-0.15	4.84	52.94	-9.05	-0.30	5.05
8	C1	67.91	-8.92	-0.24	5.37	54.09	-8.99	-0.37	5.18
9	C1	67.28	-8.79	-0.37	4.78	54.64	-8.94	-0.35	4.53
10	C1	71.78	-8.67	-0.39	5.141	61.29	-8.83	-0.36	5.26
11	C2V	73.42	-8.67	-0.31	3.89	61.84	-8.88	-0.39	4.06

Tablo 14’da 7 Nolu bileşimin MM+ hesaplamalarından elde edilen verilere bakıldığında da görüldüğü gibi 1 nolu izomer en kararlı izomerdır. Bu tabloda da görüldüğü gibi ilk beş izomer ışık reaksiyonu sonucu oluşabilir.

Tablo 14. 7 Nolu bileşğin izomerlerinin (MM+) metoduyla gerilim enerjilerinin hesabı.

Izomerler	E_{Toplam}	$E_{\text{Bağ}}$	$E_{\text{Açı}}$	$E_{\text{Bükülme}}$	$E_{\text{Van der Waals}}$	E_{Gerilim}	$E_{\text{Elektronik}}$
1	51.20	3.11	34.05	-23.92	38.99	-0.40	-0.63
2	52.58	3.07	34.32	-23.72	38.50	-0.40	0.81
3	50.08	3.18	34.18	-21.52	34.96	-0.44	-0.29
4	49.78	3.17	34.44	-21.77	34.91	-0.45	-0.52
5	51.44	3.21	34.56	-22.81	37.49	-0.41	-0.59
6	52.37	3.20	35.37	-22.32	36.82	-0.43	-0.28
7	51.47	3.08	35.04	-23.16	36.32	-0.42	0.62
8	54.43	3.25	35.55	-20.77	35.31	-0.44	1.53
9	49.92	3.32	34.34	-21.40	34.39	-0.41	-0.32
10	56.62	3.60	38.58	-23.26	38.58	-0.36	-0.53
11	56.07	3.43	36.99	-20.22	35.82	-0.42	0.47

8 Nolu bileşik için AM1 ve PM3 semiempirik metodları ile yapılan hesaplama tablo 15'de görülmektedir. Bu iki metod ile yapılan hesaplamalar sonucu 1 nolu izomerin en kararlı izomer olduğu tespit edilmiştir. Yine bu iki semiempirik metod ile yapılan hesaplamalarda ilk beş izomerin termodinamik bakımdan oluşabileceği tesbit edilmiştir. Yapılan araştırmalar göstermiştir ki hesaplamalar ile elde edilen bulgular literatür ile paralellik sağlamaktadır [69-75].

Tablo 15. 8 Nolu bileşiğin izomerlerinin oluşum ısıları ΔH_f° (kcal/mol), sınır orbitallerinin, ϵ_{HOMO} , ϵ_{LUMO} (eV) ve dipol moment μ_D (in Debye) enerjilerinin hesabı.

İzomerler	Grup Simetrisi	AM1				PM3			
		ΔH	ϵ_{HOMO}	ϵ_{LUMO}	μ_D	ΔH	ϵ_{HOMO}	ϵ_{LUMO}	μ_D
1	C1	60.98	-8.88	-0.29	1.36	49.26	-8.95	-0.44	0.38
2	C1	62.97	-8.92	-0.40	4.92	49.68	-9.12	-0.35	3.35
3	C1	64.79	-8.92	-0.18	0.44	51.87	-9.06	-0.32	0.49
4	C1	64.57	-8.82	-0.19	0.41	51.49	-8.98	-0.34	1.50
5	C1	63.96	-8.82	-0.44	2.58	52.22	-8.96	-0.38	2.36
6	C1	64.83	-8.87	-0.28	1.41	54.24	-8.97	-0.36	0.37
7	C1	66.63	-8.91	-0.15	4.70	53.23	-9.06	-0.31	4.89
8	C1	67.98	-8.92	-0.21	4.80	52.50	-9.00	-0.34	4.62
9	C1	67.64	-8.80	-0.35	4.46	54.92	-8.96	-0.32	4.36
10	C1	72.09	-8.68	-0.36	4.83	61.40	-8.78	-0.44	4.88
11	CS	73.93	-8.69	-0.29	3.83	62.25	-8.89	-0.36	3.95

Tablo 16’de 8 nolu bileşiğin MM+ hesaplamalarından elde edilen verilere bakıldığında da görüldüğü gibi 1 nolu izomer en kararlı izomerdur. Bu tabloda da görüldüğü gibi ilk beş izomer ışık reaksiyonu sonucu oluşabilir.

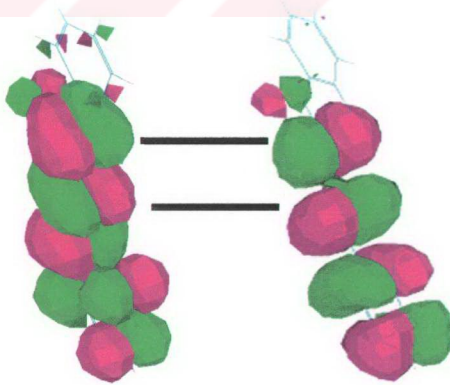
Tablo 16. 8 Nolu bileşiğin izomerlerinin (MM+) metoduyla gerilim enerjilerinin hesabı.

İzomerler	E_{Toplam}	$E_{Bağ}$	$E_{Açı}$	$E_{Bükülme}$	$E_{Van\ der\ Waals}$	$E_{Gerilim}$	$E_{Elektronik}$
1	50.53	3.15	33.99	-23.79	38.24	-0.40	-0.67
2	52.63	3.12	34.19	-23.70	38.67	-0.40	0.75
3	49.87	3.21	34.17	-21.97	35.27	-0.44	-0.35
4	49.26	3.20	34.38	-22.94	35.64	-0.43	-0.59
5	52.55	3.33	34.37	-22.93	38.37	-0.42	-0.18
6	52.91	3.23	35.43	-23.12	38.01	-0.42	-0.22
7	51.15	3.11	34.96	-23.24	36.16	-0.42	0.57
8	54.41	3.23	35.36	-20.23	35.24	-0.45	1.25
9	53.03	3.33	35.10	-22.12	38.03	-0.41	-0.90
10	55.48	3.38	37.29	-20.85	37.23	-0.42	-1.15
11	52.80	3.32	6.92	-21.09	34.37	-0.46	-0.26

Hesaplamalardan da görüldüğü gibi elde edilen en kararlı dimerlerin baş-baş girişimi sonucu oluştuğu ve siklobütan halkasının subtütienleri R_1 ve R_2 gruplarının trans-trans konformasyonuna sahip olduğu saptanmıştır.

Literatürde verildiği gibi kinetik teoriye göre elde edilen veriler sonucu 11 değişik izomerin oluşabileceği belirlenmiştir[73]. Yine literatürde halka kapanma reaksiyonlarının kinetik teoriye göre gerçekleştiği, termodinamik faktörün ise rol oynamadığı yer almaktadır[73]. Hesaplama sonuçlarına göre reaksiyonlardan elde edilen ana ürünlerin baş-baş katılması ile elde edilen ürünler olduğu ve termodinamik bakımdan en kararlı ürünler oldukları ortaya konulmuştur. Bu açıklamalara izah getirmek için sınır orbitallerinin yönelmelerini HYPERCHEM 7.5 programı ile AM1 semi-empirik metod kullanılarak hesaplamaları yapılmış ve bileşiklerin α,β konumundaki çifte bağlarının orbital yönelmelerinin ürünlerin baş-baş katılması ile gerçekleşmelerindeki rolü ortaya konmuştur. HYPERCHEM 7.5 programı ile elde edilen hesaplama verileri aşağıdaki tablo ve şekillerde verilmiştir.

1 Nolu bileşiğin başlangıç monomerlerinin AM1 metoduyla optimizasyonu ile orbital enerjilerinin hesaplamaları yapılmış ve baş baş katılmasına HOMO/LSOMO ve HSOMO/LUMO orbitallerinin elverişli oldukları hesaplanmıştır ve siyah çizgilerle şekil 21'de gösterilmiştir. Tablo 17'de AM1 HOMO ve LUMO orbitallerinin temel hal ve uyarılmış hal enerjilerinin verileri görülmektedir.



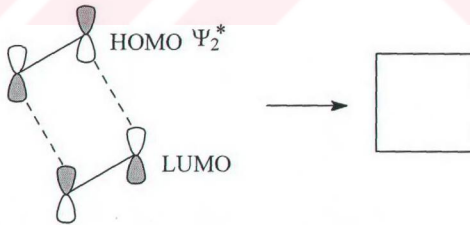
Şekil 21. 1 Nolu bileşiğin HOMO orbitalleri

Tablo 17. 1 Bileşiğinin temel ve uyarılmış haldeki orbital enerjileri

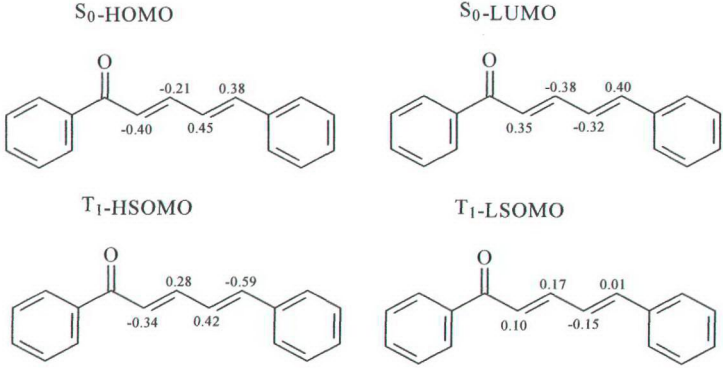
Bileşik	Elektronik hal	HOMO(eV)	LUMO(eV)	LSOMO(eV)	HSOMO(eV)
1	S ₀	-8.845	-0.916		
	T ₁			-7.980	-0.392

Şekil 23'de 1 nolu bileşiğin LSOMO/HOMO ve HSOMO/LUMO orbitalleri arasında girişimlerin sayısal ifadelerle gösterilmesiyle orbitallerin aynı fazlı girişimler yapabilecekleri ve bir bağın oluşabileceği dolayısıyla da dimerleşme ile siklobütan halkasının meydana gelebileceği görülmektedir. Hesaplamalardaki rakamlardan da görüldüğü gibi α - β doymamış bağında reaksiyon gerçekleşir. Çünkü uyarılmış haldeki LSOMO ($q_i=2c_i^2$) elektron yoğunluğu γ - δ doymamış bağında reaksiyonun gerçekleşmesine izin vermeyecek kadar azdır. Buradan anlaşılacağı gibi sınır orbital teorisine göre 1 bileşiğinin baş-baş katılması sonucu ana ürünün elde edildiği sonucuna varılmıştır.

Bu rakamsal ifadelerin orbital gösterimleri şekil 22'den de görüldüğü gibi aynı fazların girişimi ile siklobütan halkası oluşur.

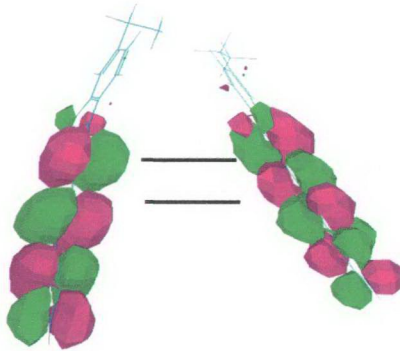


Şekil 22. Fotokimyasal bir dimerleşme ile siklobütan halkasının meydana gelmesi.



Şekil 23. 1 Bileşiğinin temel hal S_0 ve uyarılmış hal T_1 durumlarındaki HOMO ve LUMO orbitallerinin yönelmeleri

2 Nolu bileşiğin başlangıç monomerlerinin AM1 metoduyla optimizasyonu ile orbital enerjilerinin hesaplamaları yapılmış ve baş baş katılmasına HOMO/LSOMO ve HSOMO/LUMO orbitallerinin elverişli oldukları hesaplanmıştır ve siyah çizgilerle şekil 24'de gösterilmiştir. Tablo 18'de AM1 HOMO ve LUMO orbitallerinin temel hal ve uyarılmış hal enerjilerinin verileri görülmektedir.



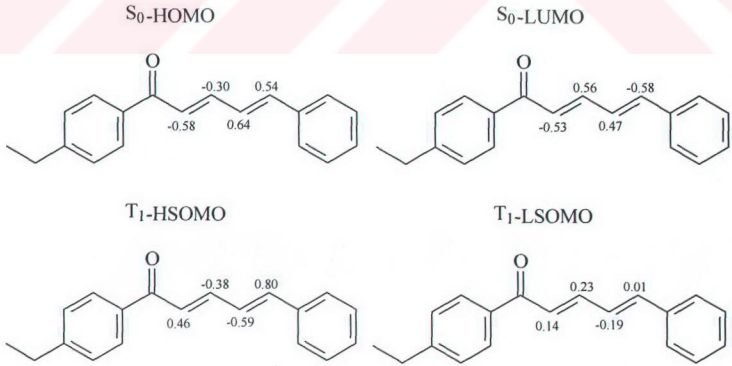
Şekil 24. 2 Nolu bileşiğin HOMO orbitalleri

Tablo 18. 2 Bileşiğinin temel ve uyarılmış haldeki orbital enerjileri

Bileşik	Elektronik hal	HOMO(eV)	LUMO(eV)	LSOMO(eV)	HSOMO(eV)
2	S ₀	-8.868	-0.850		
	T ₁			-7.966	-0.394

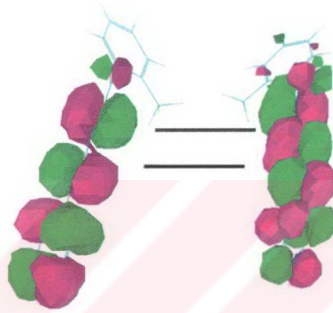
Şekil 25'de 2 Nolu bileşiğın LSOMO/HOMO ve HSOMO/LUMO orbitalleri arasında girişimlerin sayısal ifadelerle gösterilmesiyle orbitallerin aynı fazlı girişimler yapabilecekleri ve bir bağıın oluşabileceğı dolayısıyla da dimerleşme ile siklobütan halkasının meydana gelebileceğı görülmektedir. Hesaplamalardaki rakamlardan da görüldüğü gibi α - β doymamış bağıında reaksiyon gerçekleşir. Çünkü uyarılmış haldeki LSOMO ($q_i=2c_i^2$) elektron yoğunluğu γ - δ doymamış bağıında reaksiyonun gerçekleşmesine izin vermeyecek kadar azdır. Buradan anlaşılacağı gibi sınır orbital teorisine göre 2 bileşiğinin baş-baş katılması sonucu ana ürünün elde edildiğı sonucuna varılmıştır.

Bu rakamsal ifadelerin orbital gösterimleri şekil 22'den de görüldüğü gibi aynı fazların girişimi ile siklobütan halkası oluşur.



Şekil25. 2 Bileşiğinin temel hal S₀ ve uyarılmış hal T₁ durumlarındaki HOMO, LUMO, HSOMO ve LSOMO orbitallerinin yönelmeleri

3 Nolu bileşiğin başlangıç monomerlerinin AM1 metoduyla optimizasyonu ile orbital enerjilerinin hesaplamaları yapılmış ve baş baş katılmasına HOMO/LSOMO ve HSOMO/LUMO orbitallerinin elverişli oldukları hesaplanmıştır ve siyah çizgilerle şekil 26'da gösterilmiştir. Tablo 19'da AM1 HOMO ve LUMO orbitallerinin temel hal ve uyarılmış hal enerjilerinin verileri görülmektedir.



Şekil 26. 3 Nolu bileşiğin HOMO orbitalleri

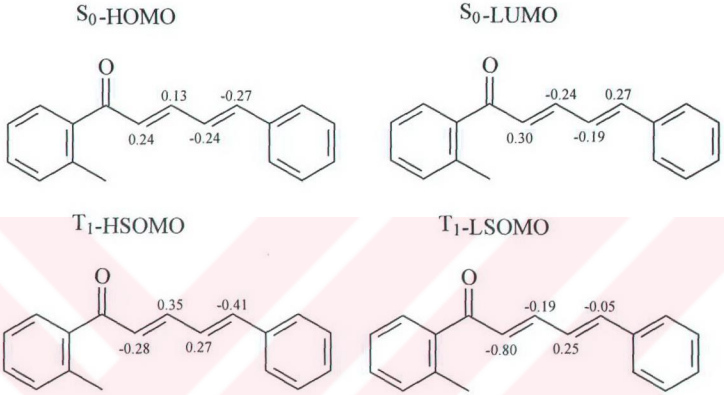
Tablo 19. 3 Bileşiğinin temel ve uyarılmış haldeki orbital enerjileri

Bileşik	Elektronik hal	HOMO(eV)	LUMO(eV)	LSOMO(eV)	HSOMO(eV)
3	S ₀	-8.899	-0.847		
	T ₁			-7.829	-0.380

Şekil 27'de 3 nolu bileşiğin LSOMO/HOMO ve HSOMO/LUMO orbitalleri arasında girişimlerin sayısal ifadelerle gösterilmesiyle orbitallerin aynı fazlı girişimler yapabilecekleri ve bir bağın oluşabileceği dolayısıyla da dimerleşme ile siklobütan halkasının meydana gelebileceği görülmektedir. Hesaplamalardaki rakamlardan da görüldüğü gibi α - β doymamış bağında reaksiyon gerçekleşir. Çünkü uyarılmış haldeki LSOMO ($q_i=2c_i^2$) elektron yoğunluğu γ - δ doymamış bağında reaksiyonun gerçekleşmesine izin vermeyecek kadar azdır. Buradan anlaşılacağı gibi sınır orbital teorisine göre 3 bileşiğinin baş-baş katılması sonucu ana ürünün elde

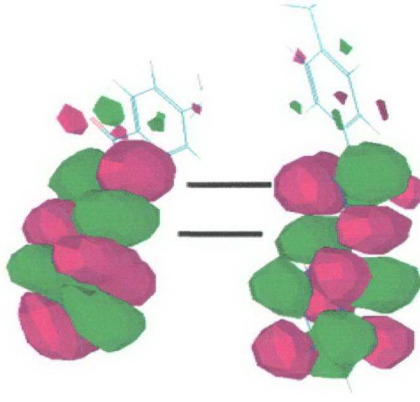
edildiği sonucuna varılmıştır.

Bu rakamsal ifadelerin orbital gösterimleri şekil 22'den de görüldüğü gibi aynı fazların girişimi ile siklobütan halkası oluşur.



Şekil 27. 3 Bileşiğinin temel hal S_0 ve uyarılmış hal T_1 durumlarındaki HOMO ve LUMO orbitallerinin yönelmeleri

4 Nolu bileşiğin başlangıç monomerlerinin AM1 metoduyla optimizasyonu ile orbital enerjilerinin hesaplamaları yapılmış ve baş baş katılmasına HOMO/LSOMO ve HSOMO/LUMO orbitallerinin elverişli oldukları hesaplanmıştır ve siyah çizgilerle şekil 28'de gösterilmiştir. Tablo 20'de AM1 HOMO ve LUMO orbitallerinin temel hal ve uyarılmış hal enerjilerinin verileri görülmektedir.



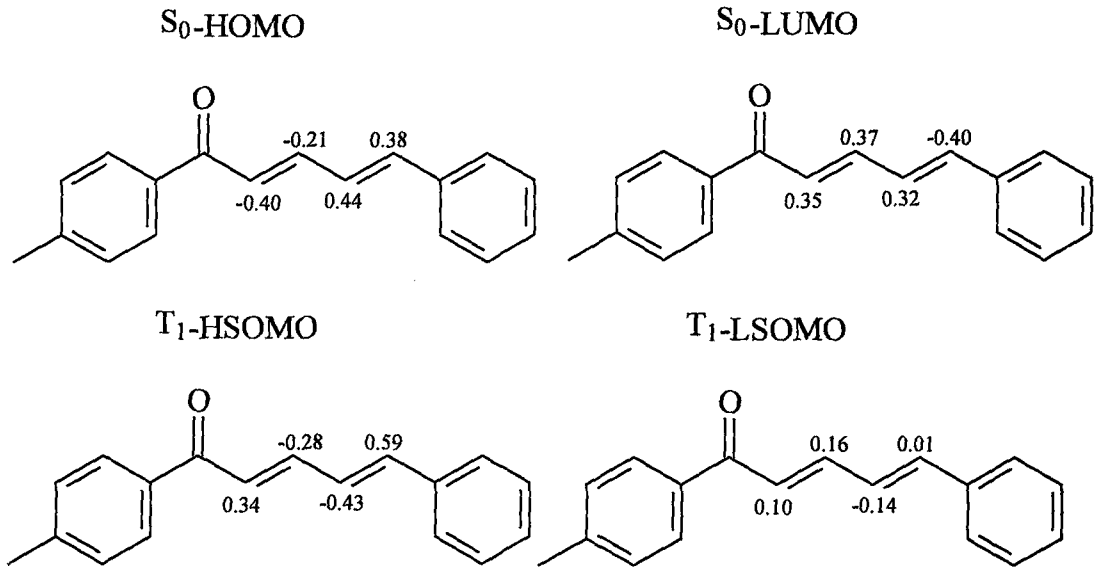
Şekil 28. 4 nolu bileşiğin HOMO orbitalleri

Tablo 20. 4 Bileşiğinin temel ve uyarılmış haldeki orbital enerjileri

Bileşik	Elektronik hal	HOMO(eV)	LUMO(eV)	LSOMO(eV)	HSOMO(eV)
4	S ₀	-8.825	-0.895		
	T ₁			-7.969	-0.408

Şekil 29'de 4 nolu bileşiğin LSOMO/HOMO ve HSOMO/LUMO orbitalleri arasında girişimlerin sayısal ifadelerle gösterilmesiyle orbitallerin aynı fazlı girişimler yapabilecekleri ve bir bağın oluşabileceği dolayısıyla da dimerleşme ile siklobütan halkasının meydana gelebileceği görülmektedir. Hesaplamalardaki rakamlardan da görüldüğü gibi α - β doymamış bağında reaksiyon gerçekleşir. Çünkü uyarılmış haldeki LSOMO ($q_i=2c_i^2$) elektron yoğunluğu γ - δ doymamış bağında reaksiyonun gerçekleşmesine izin vermeyecek kadar azdır. Buradan anlaşılacağı gibi sınır orbital teorisine göre 4 bileşiğinin baş-baş katılması sonucu ana ürünün elde edildiği sonucuna varılmıştır.

Bu rakamsal ifadelerin orbital gösterimleri şekil 22'den de görüldüğü gibi aynı fazların girişimi ile siklobütan halkası oluşur.



Şekil 29. 4 Bileşiğinin temel hal S_0 ve uyarılmış hal T_1 durumlarındaki HOMO ve LUMO orbitallerinin yönelmeleri

Sonuç olarak 1-4 bileşiklerinin teorik hesaplamalarıyla elde edilen verilerden hareketle bu bileşiklerin fotokimyasal reaksiyonları sonucu, bileşiklerden elde edilen ana ürünlerin baş-baş katılmalarıyla oluştuğu kanıtlanmıştır. Teorik olarak farklı R gruplarına sahip olan bir dienofil bileşiğinin bir dimerleşme reaksiyonu sonucu 11 farklı konformasyona sahip olabileceği bilinmektedir [71-72] ve bu konformasyonlar şekil 20’de gösterilmiştir. Fakat teorik hesaplamalar ve deneysel sonuçlar bunlardan en kararlı konformasyonun siklobütan halkasındaki R gruplarının trans-trans pozisyonunda olduğunu göstermiştir.

5.SONUÇLAR

Çalışmada Claisen-Schmidt reaksiyon mekanizmasıyla 4 farklı tipte kalkon/alnuston bileşikleri sentezlenmiştir. Bu bileşiklerden 2 ve 3 nolu bileşiklerin literatür araştırmaları sonucu yeni bileşikler oldukları, 1 ve 4 nolu bileşiklerin bilinen bileşikler oldukları bulundu. Bu maddeler; (2E,4E)-1,5-difenilpenta-2,4-dien-1-on, (1), (2E,4E)-1-(p-etil)fenil-5-fenilpenta-2,4-dien-1-on, (2), (2E,4E)-1-(m-metil)fenil-5-fenilpenta-2,4-dien-1-on, (3) ve (2E,4E)-1-(p-metil)fenil-5-fenilpenta-2,4-dien-1-on, (4) şeklinde isimlendirildi. Sentezlenen maddelerin yapıları 200 MHZ NMR cihazı, LC-MS/MS cihazı, FT-IR spektrofotometreleri ve ACD NMR programı yardımıyla tayin edildi.

Elde edilen 1-4 nolu bileşikler literatürdeki kaynaklardan yola çıkılarak daha sonra aktiviteleri araştırmak üzere fotokimyasal reaksiyonları yapıldı ve δ -truxinic yapısında 5-8 nolu bileşikler sentezlendi. Bu bileşiklerin hepsinin yapılan literatür araştırmaları sonucu yeni bileşikler oldukları saptandı. Bu bileşikler : rel-(1 β ,2 α)-dibenzoil-rel-(3 β ,4 α)-di-(E)-(2-fenil)etenilsiklobütan (5), rel-(1 β ,2 α)-di-(p-etil)-benzoil-rel-(3 β ,4 α)-di-(E)-(2-fenil)etenilsiklobütan (6), rel-(1 β ,2 α)-di-(m-methyl)-benzoil-rel-(3 β ,4 α)-di-(E)-(2-fenil)etenilsiklobütan (7), ve rel-(1 β ,2 α)-di-(p-methyl)-benzoil-rel-(3 β ,4 α)-di-(E)-(2-fenil)etenilsiklobütan (8) olarak isimlendirildi. Sentezlenen maddelerin yapıları 200 MHZ NMR cihazı, LC-MS/MS cihazı, FT-IR spektrofotometreleri ve ACD NMR programı yardımıyla tayin edildi.

5-8 nolu bileşiklerin yapı tayinlerinde siklobütan yapılarının trans-trans yapısında olduğu belirlendi. Bu yapının trans-trans olduğunu kanıtlamak için HYPERCHEM 7.5 programı ile 5-8 nolu bileşiklerin optimizasyonu yapıldı. Literatürde fotokimyasal dimerleşme reaksiyonu sonucu kinetik olarak 11 izomerin oluşabileceği fakat bunlardan en kararlısının trans-trans yapıda olduğu belirtilmektedir. Optimizasyon sonucu elde edilen bileşiklerin de en kararlı olanı literatür ve deneysel verilere paralel olarak trans-trans yapısının olduğu sonucuna varılmıştır.

Bu sonuçlardan yola çıkılarak yapılan çalışmanın bir makalesi hazırlanmış ve makale yayına gönderilmiştir. Makale şu an baskı aşamasındadır. (N. Yaylı, A. Yaşar, O. Üçüncü, S. Ö. Sivrikaya, C. Güleç, M. Küçük, R. Abbasov, J. Photochem. and Photobiology A: Chemistry, 171, 295-302, (2004).

6. ÖNERİLER

Bu çalışmaya literatürdeki kalkon/alnuston bileşiklerinin biyolojik aktivitelerinin çok geniş olması nedeni ile başlanmıştır ve bu tür bileşiklerin dimerlerinin biyolojik aktivitelerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Fakat şu ana kadar biyolojik aktivitelerinin incelenmesine fırsat bulunamamıştır. Bu çalışmadan referansla bu tür bileşiklerin sentezleri yapılabilir önce sentezlenen kalkon/alnuston monomerlerinin cis-trans pozisyonları araştırılabilir ve bu cis-trans pozisyonlarının fotokimyasal dimerleşmeye etkileri incelenebilir. Bu monomerlerin ve dimerleşme reaksiyonlarının biyolojik aktiviteleri araştırılabilir.



7. KAYNAKLAR

1. Hodek P., Trefil P., ve Stiborova M., Flavonoids-potent and Versatile Biologically Active Compounds Interacting with Cytochromes P 450, Chemico-Biological Interactions, 139, 1-21, (2002).
2. Chao L., Hou. S., ve Hou Y., Flavonoids in Herbs : Biological Fates and Potential Interactions with Xenobiotics, Journal of Food and Drug Analysis, 10,4, 219-228, (2002).
3. Majinda R.R.T., Abegaz B.M., Bezabih M., Ngadjui B.T., Wanjala C.C.W., Silayo A., Bojase G., Masesane L., ve Yeboah S., Recent Results from Natural Product Research at the University of Botswana, Pure Appl. Chem, 73, 1197-1208, (2001).
4. Sakihama, Y., Cohen F., Grace S.C., ve Yamasaki H., Plant Phenolic Antioxidant and Prooxidant Activities: Phenolics-induced Oxidative Damage Mediated by Metals in Plants. Toxicology, 177, 67-80, (2002).
5. Kidwai M., Sapia P., Misra P., Saxena R.K., ve Singh M., Microwave Assisted Solid Support Synthesis of Novel 1,2,4-triazolo[3,4-b]-1,3,4-thiadiazepines as Potent Antimicrobial Agents, Bioorg. Med. Chem, 9, 217-220, (2000).
6. Blickenstaff R.T., Hanson W.R., Reddy S., ve Witt R., Potential Radioprotective agents—VI. Chalcones, Benzophenones, Acid Hydrazides, Nitro Amines and Chloro Compounds. Radioprotection of Murine Intestinal Stem cells, Bioorg. Med-Chem, 3, 917-922, (1995).
7. Bois F., Boumendjel A., Mariotte A. M. Conseil G., ve Di Petro A., Synthesis and Biological Activity of 4-alkoxy Chalcones: Potential Hydrophobic Modulators of p-glycoprotein-mediated Multidrug Resistance, Bioorg. Med. Chem, 7, 2, 2691-2695, (1999).
8. Ram V.J., Saxena A.S., Srivastava S., Chandra S., Oxygenated Chalcones and Bischalcones as Potential Antimalarial Agents, Bioorg. Med. Chem. Lett., 10, 9, 2159-61, (2000).
9. Agrawal P.K., Carbon-13 NMR of Flavonoids, Elsevier, 1989.
10. Eddarir S., Cotelle N., Bakkour Y., ve Rolando C., An efficient synthesis of chalcones based on the Suzuki reaction, Tetrahedron letters, , 44, 5359-5363, (2003).
11. Chao P. D. L., Hou S. L., Hou, Y. C., Flavonoids in Herbs : Biological Fates and Potential Interactions with Xenobiotics, J. Food and Drug Analysis, 10, 219-228 (2002).
12. Cesarin-Sobrinho D., Netto-Ferreira J. C., Fotoquímica de Chalconas Fluoradas no Estado Sólido, Quim. Nova, 25, 62-68, (2002).
13. Toda F., Tanaka K. ve Kato M., Stereoselective photodimerisation of chalcones in the molten state, J. Chem. Soc. Perkin Trans., 7, 1315-1318, (1998).
14. Seidel V., Bailleul F., ve Waterman P. G., di-(2,4-dihydroxy-6-methoxybenzoyl)-3B,4cx-(4-methoxyphenyl)-cyclobutane and other flavonoids from the aerial parts of *Goniothalamus gardneri* and *Goniothalamus thwaitesii* Phytochemistry, 55, 439-446, (2000).

15. Süleyman Göksu, Hülya Çelik, ve Hasan SEZEN An Efficient Synthesis of Alnustone A Naturally Occurring Compound, Turk J Chem., 27, 31 – 34, (2003).
16. Claeson P., Tuchinda P. ve V. Reutrakul, Three Nonphenolic Diarylheptanoids with Anti Inflammatory Activity from *Curcuma xanthorrhiza*, J. Indian Chem. Soc. 71, 509-521 (1994).
17. Haraguclı H., Ilikawa H, Mizutani K., Tamura Y. ve Kinoslita T., Antioksidative and Superoxide Activities of Retro cyclicalcones in *Glycyhizu injloja*, Bioorg. Med. Chem., 6, 339-347, (1998).
18. Rüedi P. ve M. Juch, Chemistry and Biological Activities of Long-chain Alkyloxycatechols of the [n]-Gingerol-type. Curr. Org. Chem. 3, 623-646, (1999).
19. Okunade A.L., Hufford C.D., Clark A.M. ve Lentz D., Antimikrobiyal Properties of the Constituents of *Piper aduncum*, Phytother Res., 11, 142-144, (1997).
20. Dimmock J.R., Elias D.W., Beazely M.A. ve Kandepu N.M., Bioactivities of Chalcones, Curr. Med. Chem., 6, 1125-1149, 1999.
21. Maeda M., Uehara T., Harada N., Sekiguchi^b M. ve Hiraoka A., Heparinoid-active sulphated polysaccharides from *Monostroma nitidum* and their distribution in the chlorophyta, Phytochemistry, 29, 3611-3614, (1990).
22. Lin Y.M., Chalcones and Flavonoids as anti-tuberculosis agent, Bioorganic & Med. Chem., 10, 8, 2795, (2002).
23. Claeson P., Panthong A., Tuchinda P., Reutrakul V., Kanjanapothi D., Taylor W.C. ve Santisuk T., Three non-phenolic diarylheptanoids with anti-inflammatory activity from *Curcuma xanthorrhiza*, Planta Med. 59,451-454, (1993).
24. Claeson P., Pongprayoon U., Semalong T., Tuchinda L., Reutrakul V., Soontornsaratune P. and Taylor W.C., Non-phenolic linear diarylheptanoids from *Curcuma xanthorrhiza*: a novel type of topical anti-inflammatory agents: structure-activity relationship, Planta Med. 62, 236-240, (1996).
25. Hikino H., Kiso Y., Kato N., Hamada Y., Shioiri T., Aiyama R., Itokawa H., Kiuchi F. ve Sankawa U., Antihepatotoxic actions of gingerols and diarlheptanoids, J. Ethnopharmacol. 14, 31-39, (1985).
26. Dewindt B.K., Antiviral Capsid-binding Compounds can inhibit the Adsorbtion of Minor Receptor Rhinoviruses, Antivir. Res., 25, 67-62, (1994).
27. Yang Y., Kinoshita K., Koyama K., Takahashi K., Kondo S. ve Watanabe K., Structure-antiemetic-activity of some diarylheptanoids and their analogues, Phytomedicine, 9, 146-152, (2002).
28. Rojas J., Paya M., Dominguez J.F. ve Ferrandiz M.L., A sellective inhibitor of inducible Nitric Oxide Synthases Expression with Antiarthritic Properties, European Journal of Pharmacology, 46, 5, 183-189, (2003).
29. Monostory K., Tamasi V., Vereckey L. ve Perjesi P., A Studyon CYPIA Inhibitory Action of E-2-(4'-methoxybenzylidene)-1-benzosuberone and Related Chalcones and Cyclic Chalcone Analogus, Toxicology, 184, 203-210, (2003).
30. Torres Santos E.C., Moreira D.L., Kaplan M.A., Meirelles N. ve Rossi Bergmann B., Antimikrobiyal Agents and Chemotherapy, Cancer Lett., 43, 5, 1234-1241, (1999).
31. Kato N., Hamada Y. ve Shioiri T., A General, Efficient, and Convenient Synthesis of Diarylheptanoids, Chem. Pharm. Bull. 32, 3323-3326, (1984).

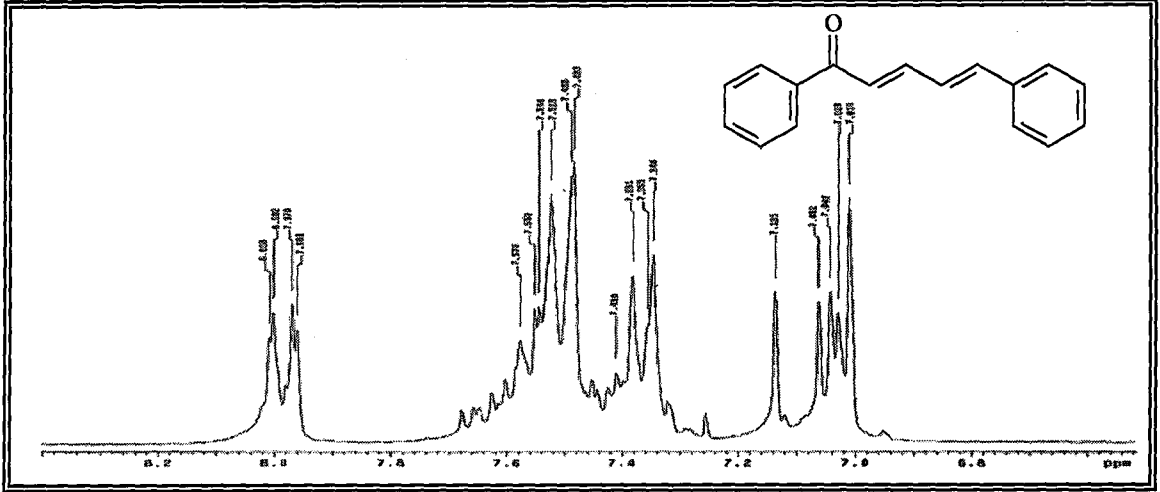
32. Anto R.J., Sukumaran K., Kuttan G., Rao M.N., Subbaraju V. ve Kuttan R., Anticancer and Antioxidant Activity of Synthetic Chalcones and Related Compounds, Cancer Lett., 97, 33-37, (1995).
33. Hsieli H.K., Lee T.H., Wang I.P., Wang U. ve Lin C.N., Synthesis and Anti Inflammatory Effect of Chalcones and Related Compounds, Pharm. Res., 15, 39-46, (1998).
34. Bilaloglu G.V. ve Harmandai M., Flavonoidler, Aktif Yayınevi, İstanbul, (2001).
35. Vogel A.I., Furniss B.S., Hannaford A.J. ve Tatchell A.R., "Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry", 5th ed., pp. 612-616, Longman Group, UK, (1989).
36. Katerere D. R., Gray A. I., Kennedy A. R., Nash R. J. ve Waigh R. D., Cyclobutanes from *Combretum albopunctatum*, Phytochemistry, 65, 433-438, (2004).
37. Seidel V., Bailleul F. ve Waterman P. G., (Rel)-1 β -2 α -di-(2,4-dihydroxy-6-methoxybenzoyl)-3 β ,4 α -di-(4-methoxyphenyl)-cyclobutane and other flavonoids from the aerial parts of *Gonithalamus gardneri* and *Gonithalamus thwaitesii*, Phytochemistry, 55, 439-446, (2000).
38. McMurry J., Organic chemistry, "Orbitals and Organic Chemistry: Pericyclic Reactions." , pp. 1077-1110, R. R. Donneley & Sons Company.
39. Lowe J. P., "Quantum Chemistry" , student edition, Academic Pres, Inc., Orlando, Florida, pp. 1-26, 32887, (1978).
40. Woodward R.B. ve Hoffman R., The conservation of orbital symmetry, 1978.
41. Volter W. ve Breitmaier E., Carbon-13 NMR Spectroscopy, Third Edition, VCH Verlagsgesellschaft mbh, Weinheim, (1990).
42. Clerc P., Simon S., Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds, Color-Duruck Dorfigmbh, Berlin, (1989).
43. Blunt J. W. ve Stothers J. B., ¹³C NMR Spectre of Steroids, Organic Magnetic Resonance, 9, 442-464, (1977).
44. Bax A., Two Dimensional Nuclear Magnetic Resonance in Liquids. Delf University Pres and D.Reidel Publishing Co., Boston, (1982).
45. Derome A.E., Modern NMR Techniques for Chemistry Resaarch. Pergamon Pres, (1998).
46. Rose M.E. ve Johnstone R.A.W., Mass Spectrometry for Chemists and Biochemists, Cambridge University, (1982).
47. Brown D.W., A short Set of ¹³C-NMR Correlation Tables, Journal of Chemical Education, 62, 209, (1985).
48. Markham, K.R., "Techniques of Flavonoid Identification" , Academic Pres., (1982).
49. Harborne, J.B., The Flavonoids, Newyork, (1988).
50. Balcı M., "Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi" , Metu Press. , (2000).
51. Seymen H., *Scleranthus uncinatus* Bitkismden Dogal Maddelerin izolasyonu ve Yapılannın Aydınlatılması, Doktora Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, (1999).

52. Hışıl Y., *Enstrümental Gıda Analizieri I (Yüksek Basınç Sıvı kromatografisi)*, Ege Üniversitesi, İzmir, (1994).
53. Hışıl Y., *Enstrümental Gıda Analizieri II (Gaz, İnce Tabaka, Kolon Kromatografisi ve Elektroforez)*, Ege Üniversitesi, İzmir, (1994).
54. Ege S., *Organic Chemistry, Second Edition*, D. C. Heath and Company, (1989).
55. Solomons T. W. G., *Organic Chemistry, Fifth Edition*, John Wiley & Sons, Inc., (1992).
56. Bruice P. Y., *Organic Chemistry*, Prentice Hall, (1995).
57. Pinto D. C. G. A., Silva A. M. S., Levai A., Cavaleiro J.A.S., Patonay T. ve Elguero J., *Synthesis of 3-Benzoyl-4-styryl-2-pyrazolmes and Their Oxidation to the Coiresponding Pyrazoles*, Eur. J. Org. Chem, 14, 2593-2599, (2000).
58. Stephen J., Brocchini ve Richard G. ve Titanium Chelation in Regioselective Michael Additions to Conjugated Dienones and Trienones. Tetrahedron Letters, 38, 36, 6319-6322, (1997).
59. Pinto D.C.G.A., Silva A.M.S. ve Cavalerio J.A.S., *Synthesis of Molecular Structure of 3-(2-Benzyloxy-6-hydroxyfenil)-5-styrylpyrazoles. Reaction of 2-Styrylchromones and Hydrazine Hydrate*, Tetrahedron, 55, 10187-10200, (1999).
60. Ln Jian Qing, Wang Shi Yu ve Zhang Pang, *A Study of Acylation of an Enamine and a Novel Synthesis of 4-pyrones*, Chinese Chemical Letters, 3, 5, 337-8, (1992).
61. Hampeia F., Hommes N.E., Hoops S., Maaref F., ve Schobert R., *Novel Nine-Membered Titanaheterocycles Structure, ab initio Calculations, and Preparative Use towards the Selective Synthesis of Substituted Cyclopentanols*, Eur. J. Inorg. Chem., 1253-1262, (1998).
62. Edwards M. L., Stemerick D. M., ve Sunkara P. S., *Chalcones: A New Class of Antimitotic Agents*, Journal of Medicinal Chemistry, 33, 7, 1948-54, (1990).
63. Brocchini S. J., Eberle M. ve Lawton R. G., *Molecular Yardsticks Synthesis of Extended Equilibrium Transfer Alkylating Cross-link Reagents and Their Use in the Formation of Macrocycles*, Journal of the American Chemical Soc., 110,15, 5211-12, (1988).
64. Jain N., Gambhir G., Krishnamurty ve H. G., *Synthesis of Honnothamnione and 6-desmethoxyhormothamnione*, Indian Journal of Chemistry, Section B: Organic Chemistry Including Medicinal Chemistry, 40B(4), 278-283, (2001).
65. De S. K. ve Malik A. K., *A Convenient Synthesis of 1,2-diphenyl-9H-[1] benzo Pyrano [3,2-b] pynol-9-ones Utilizing Hypervalent Iodine Reagent*, Indian Journal of Chemistry, Section A: Inorganic, Bio-inorganic, Physical, Theoretical & Analytical Chemistry, 36A(6), 536-537, (1997).
66. Lee L. ve Young D., *One-Pot Synthesis of α,β -Unsaturated Ketones*, Synthesis, 3, 213-14, (1991).
67. Sobrinho-Cesarin D., Branz Filho R., Netto-Ferreira J. C., *Efeito da Substituição por Átomos de Flour no Equilibrio Conformacional de Chalcona*, Quim. Nova, 24, 604-611, (2002).
68. Toda F., Tanaka K. ve Kato M., *Stereoselective Photodimerization of Chalcones in the molten state*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1315-1318, (1998).

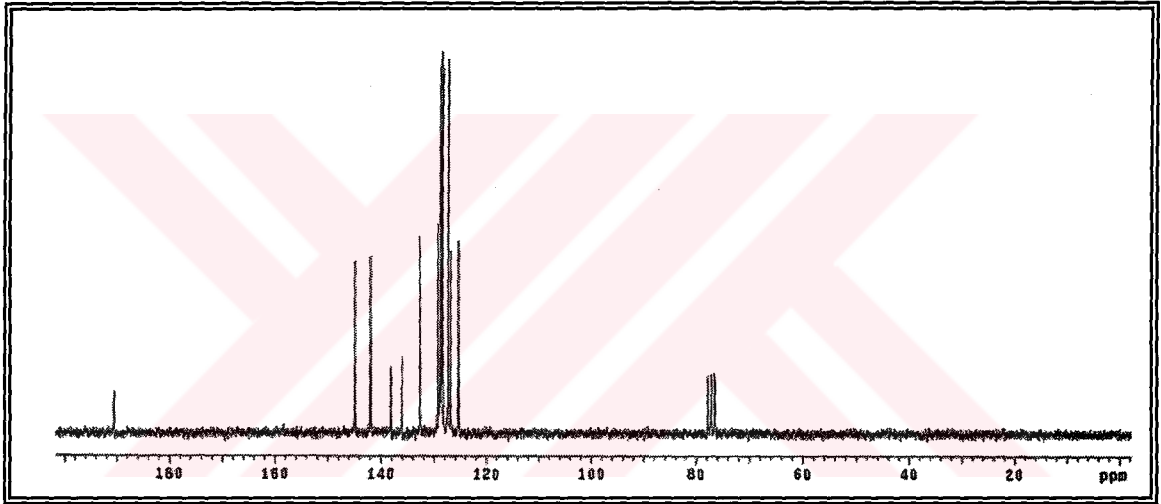
69. Yaylı N., Yaşar A., Üçüncü O., Sivrikaya S.Ö., Güleç C., Küçük M., Abbasov R., Synthesis of chalconoid like compounds and their [2 + 2] photodimerizations solution and theoretical calculations, J. Photochem. And Photobiology A: Chemistry, 171, 295-302, (2004).
70. Montaudo G. and Cacamese S., J. Org. Chem., 58, 4, 713-715, (1973)
71. D'Auria M., Photochemical Dimerization In Solution of Heterocyclic Substituted Alkenes Bearing An Electron Withdrawing Group, Heterocycles, 54, 475-496, (2001).
72. D'Auria M., Emanuele L., G. Mauriello and R. Racioppi, Photochemical Dimerization of 2-vinylfuran and 2-vinylthiophene Bearing An Electron Withdrawing Groups, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 134, 147-154, (2000).
73. D'Auria M., Emanuela L., Esposito V., Racioppi R., The Photodimerization of 3-heteroaryl-acrylates, Arkivoc, 66-68, (2002).
74. Yalı N., Üçüncü O., Aydın E., Gök Y., Yaşar A., Balcı C., Yıldırım N. ve Küçük M., Stereoselective Photochemistry of Heteroaryl Chalcones in Solution and the Antioxidant Activities, J. Photochem. And Photobiology A: Chemistry, 169, 228-233, (2004).
75. Yalı N., Üçüncü O., Yaşar A., Gök Y., Küçük M. ve Kolaylı S., Stereoselective Photochemistry of Methoxy Chalcones in Solution and Their Radical Scavenging Activity, Türk J. Chem., 28, 515-521, (2004) .
76. Allinger NL, A Hydrocarbon Force Field Utilizing V₁ and V₂ Torsional Terms, J. Am. Chem. Soc., 99, 8127, (1977)
77. Dewar M. J. S., Zoebish E. G., Healy E. F.; Steward J. J. P., A New General Purpose Quantum Mechanical Molecular Model, Journal of Am. Chem. Soc., 107, 3902, (1985).
78. Steward J. J. P., Optimization of parameters for semiempirical methods II. Applications, J. Comput. Chem., 10, 221-264, (1989).

8. EKLER

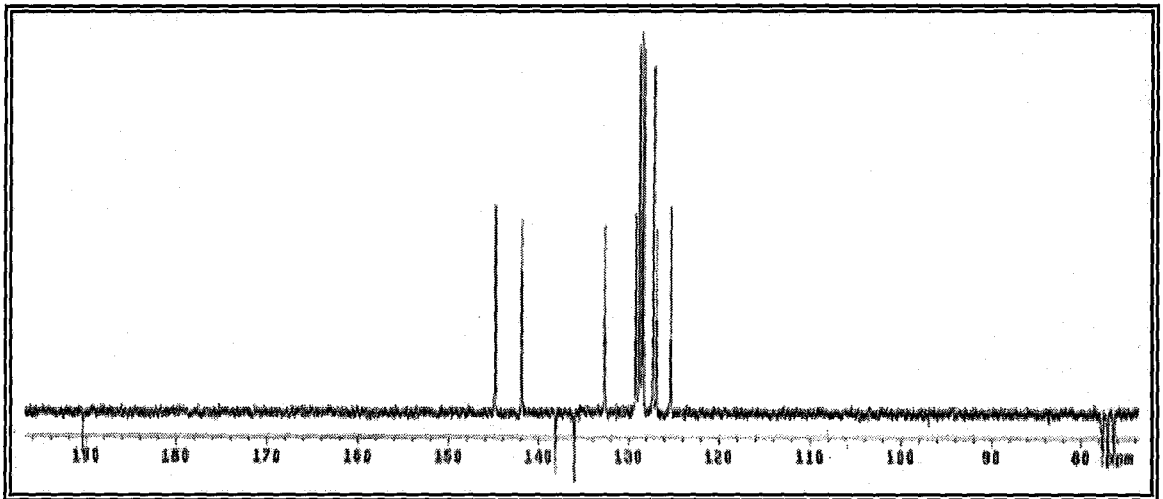




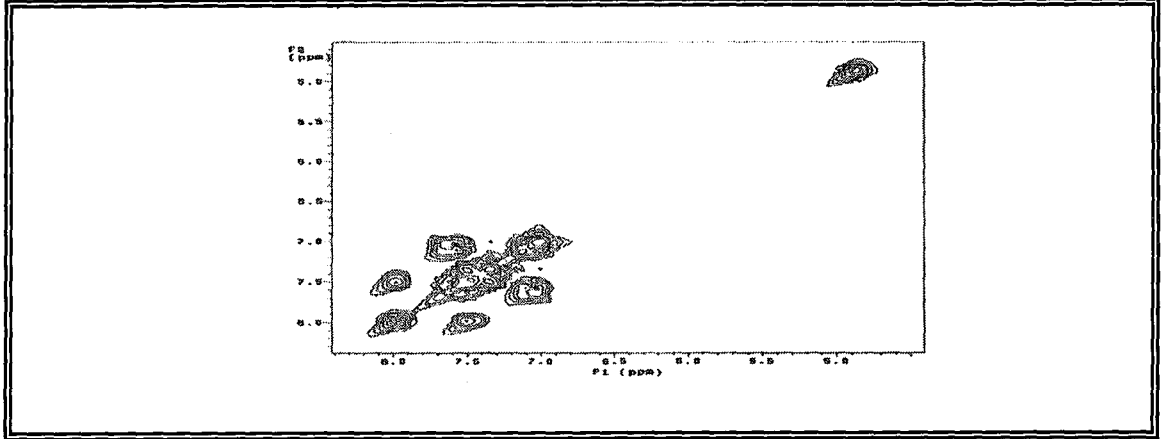
Ek Şekil 1. 1 Nolu maddenin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu, CDCl_3



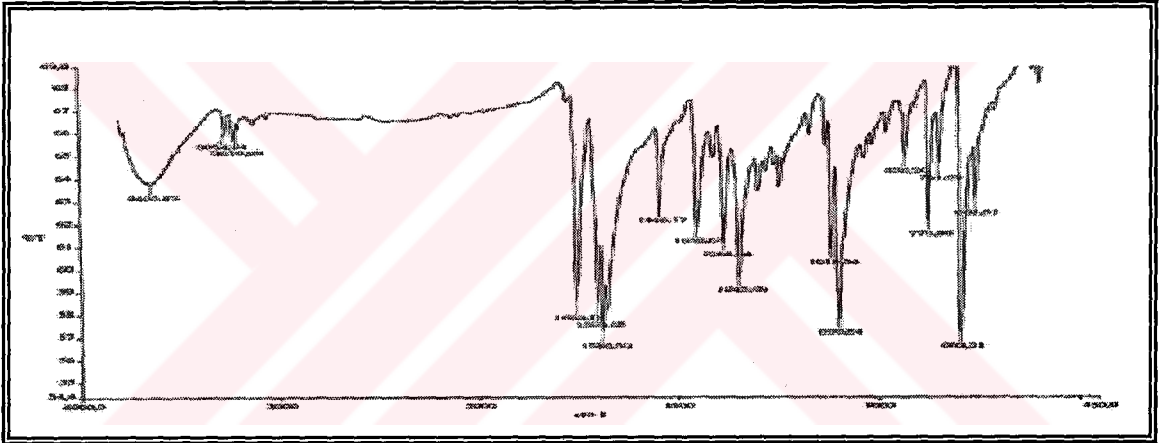
Ek Şekil 2. 1 Nolu maddenin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu, CDCl_3



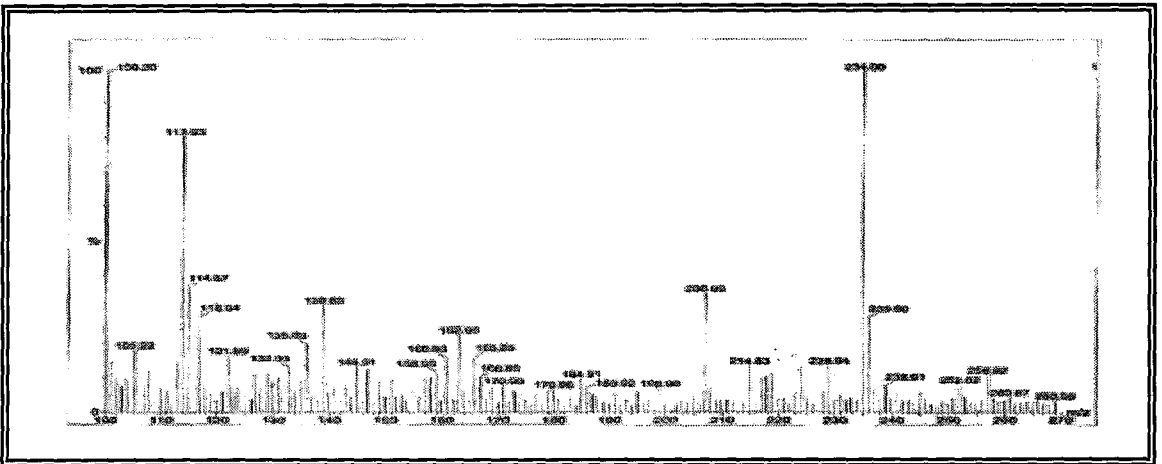
Ek Şekil 3. 1 Nolu maddenin APT spektrumu, CDCl_3



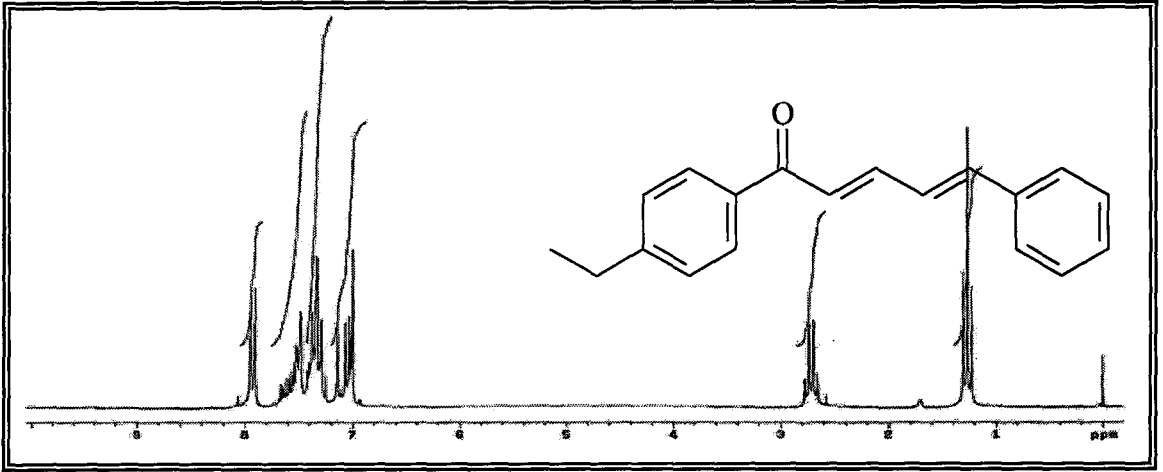
Ek Şekil 4. 1 Nolu maddenin COSY spektrumu, CDCl_3



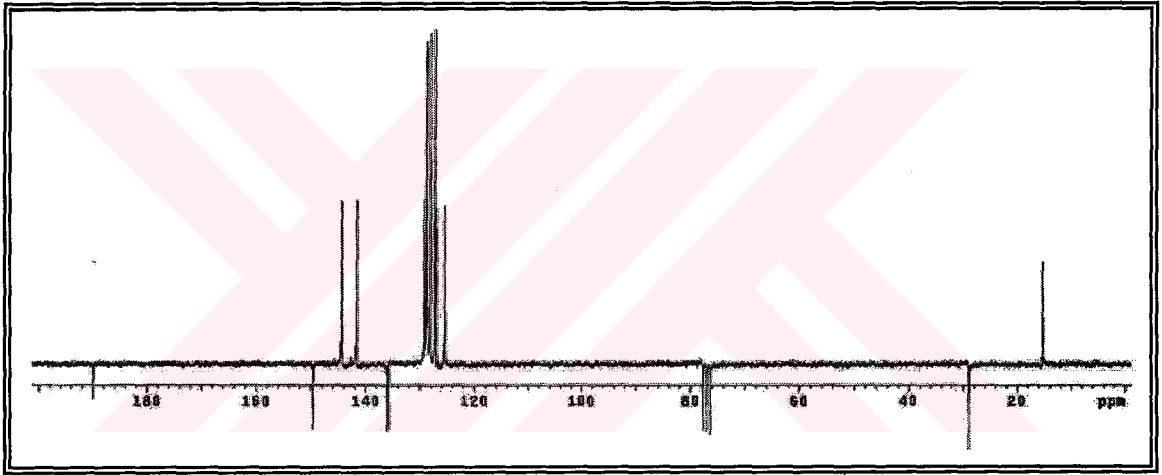
Ek Şekil 5. 1 Nolu maddenin FT-IR spektrumu, KBr



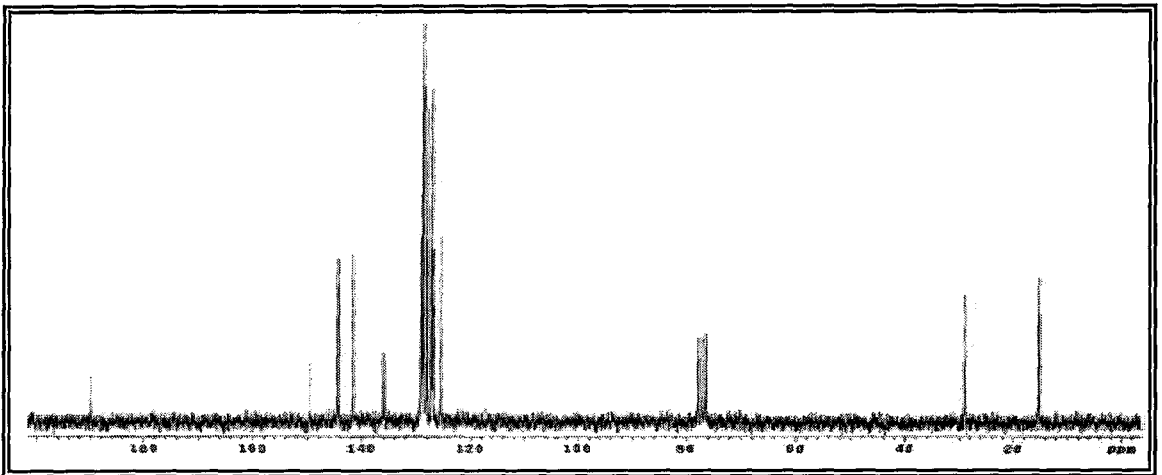
Ek Şekil 6. 1 Nolu maddenin LC-MS/MS spektrumu, CHCl_3



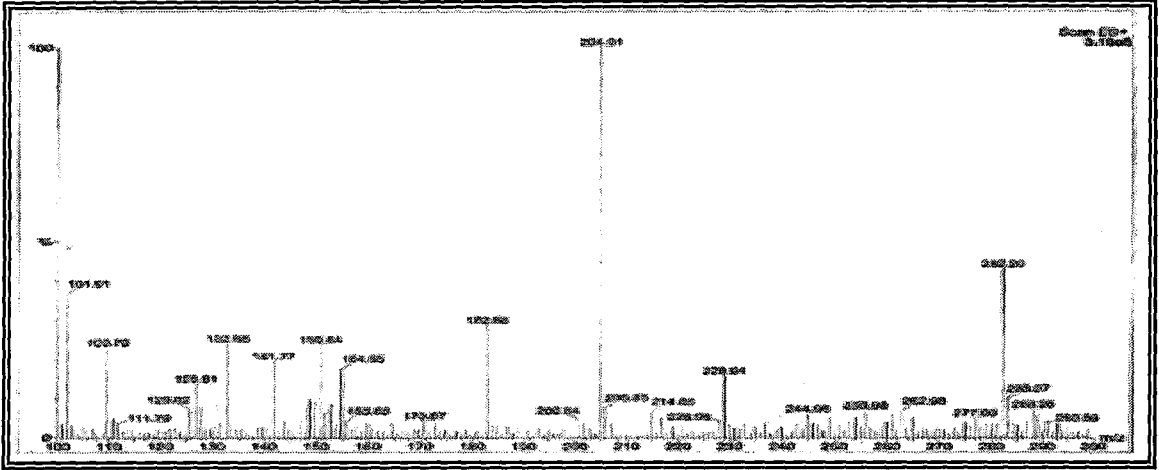
Ek Şekil 7. 2 Nolu maddenin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu, CDCl_3



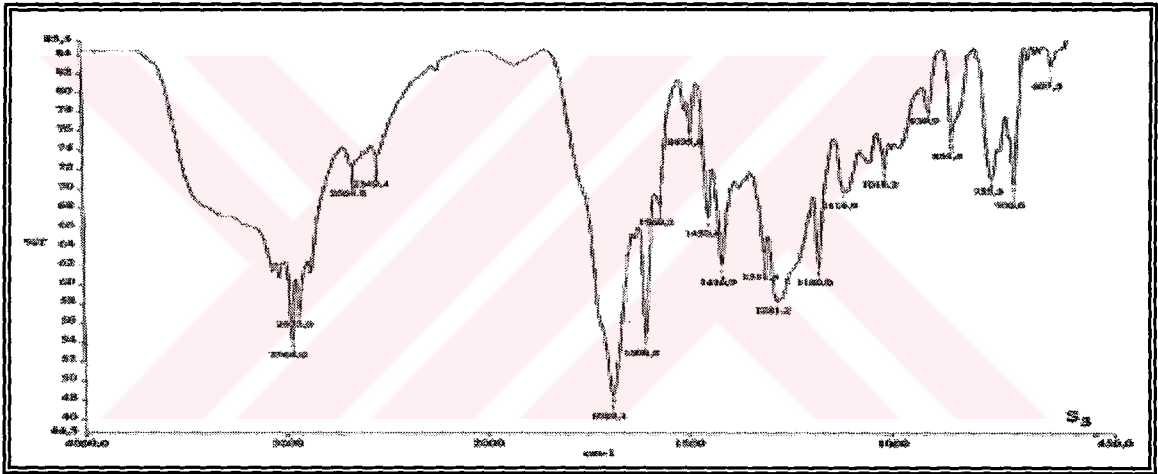
Ek Şekil 8. 2 Nolu maddenin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu, CDCl_3



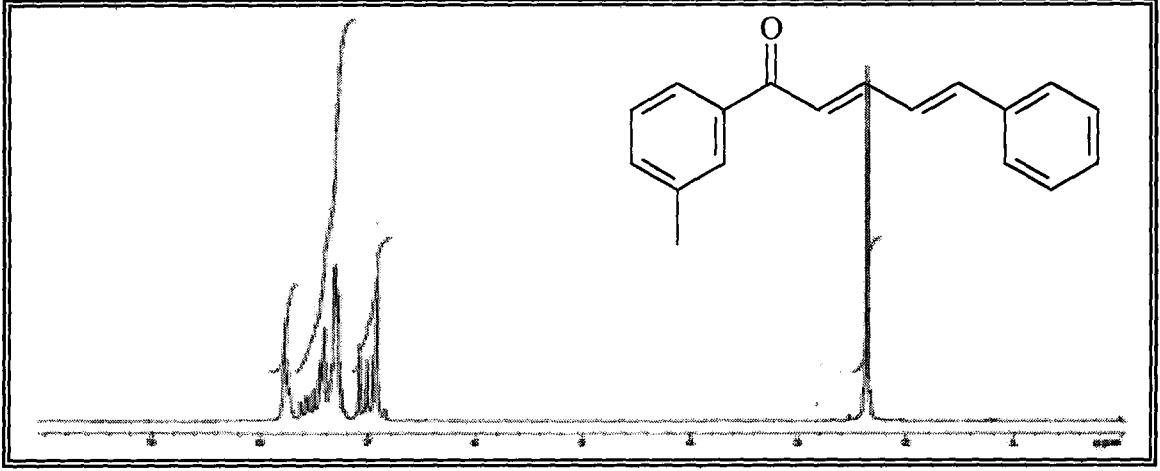
Ek Şekil 9. 2 Nolu maddenin APT spektrumu, CDCl_3



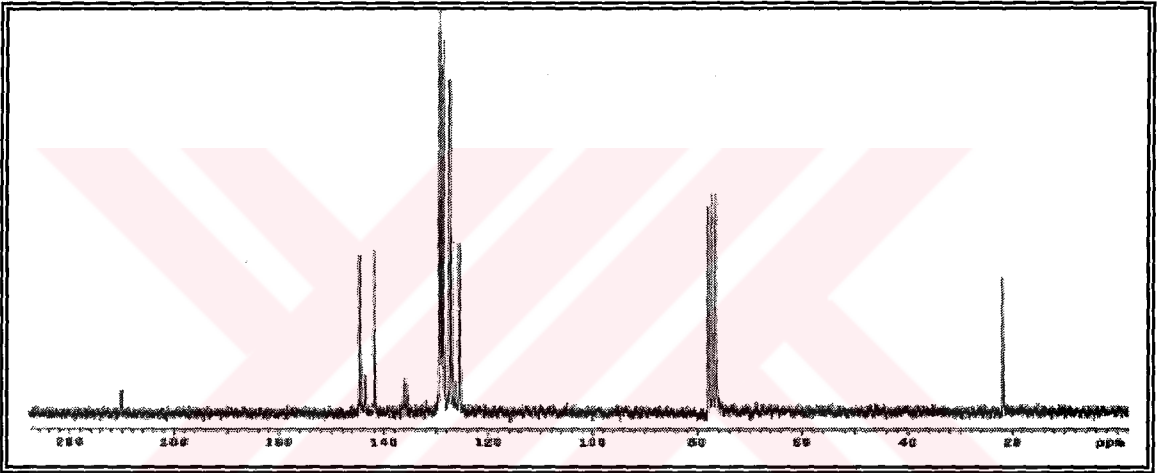
Ek Şekil 10. 2 Nolu maddenin FT-IR spektrumu, KBr



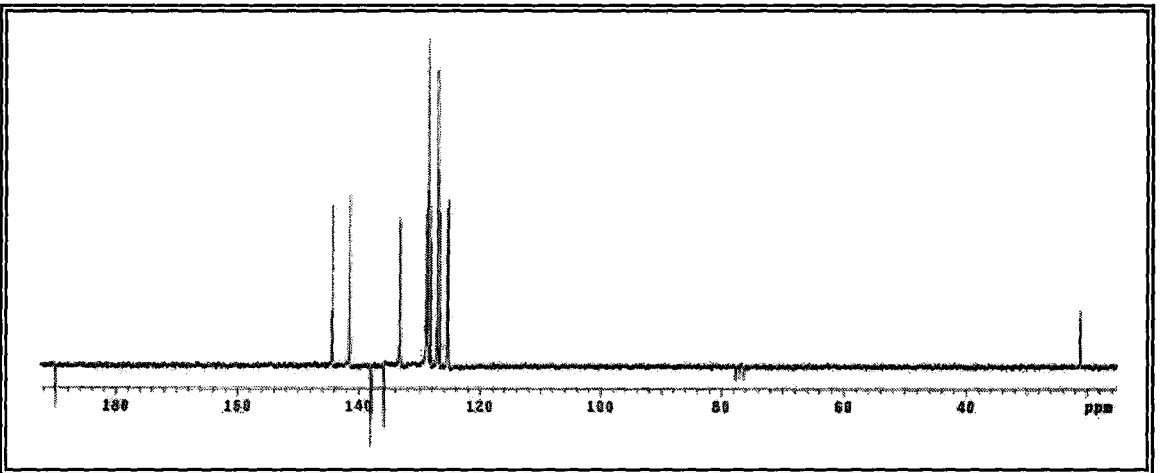
Ek Şekil 11. 2 Nolu maddenin LC-MS/MS spektrumu, CHCl₃



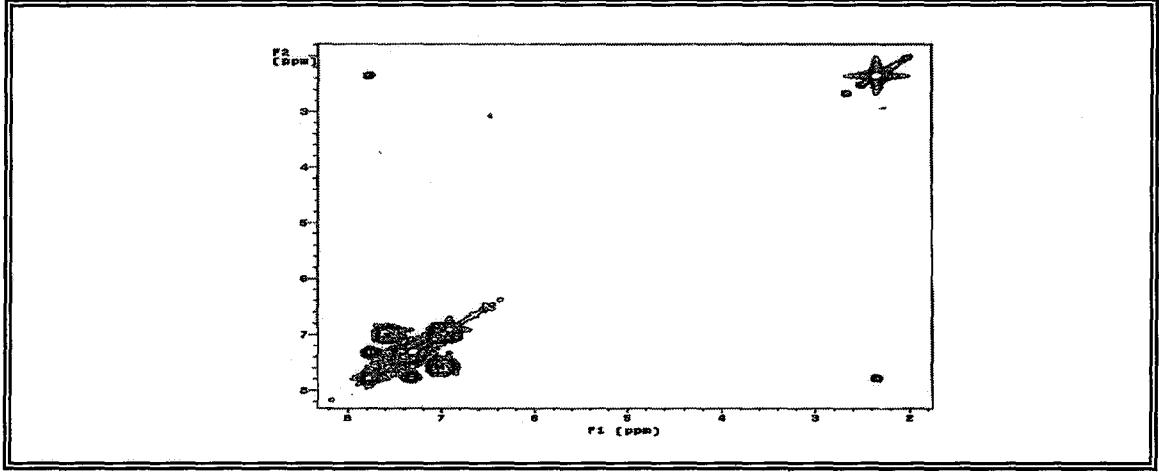
Ek Şekil 12. 3 Nolu maddenin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu, CDCl_3



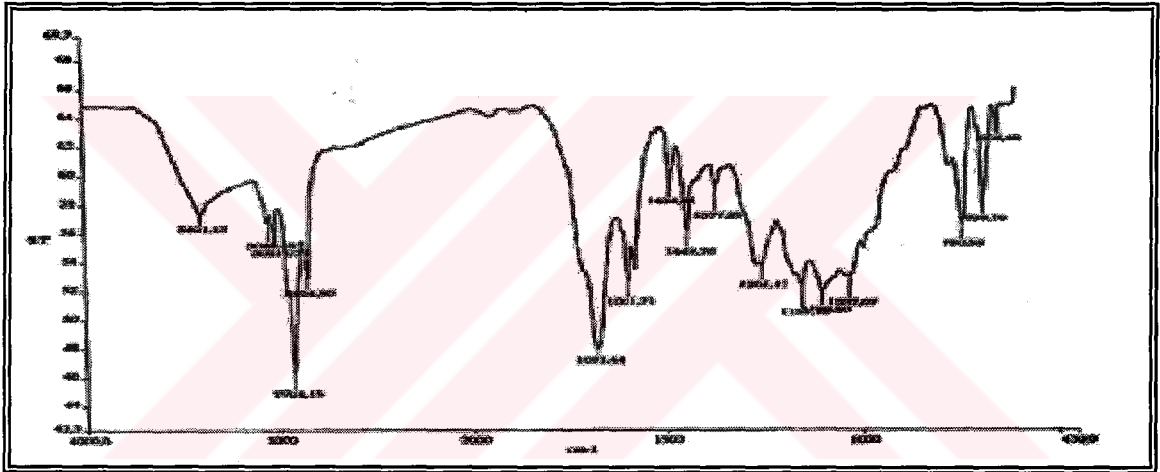
Ek Şekil 13. 3 Nolu maddenin ^{13}C spektrumu, CDCl_3



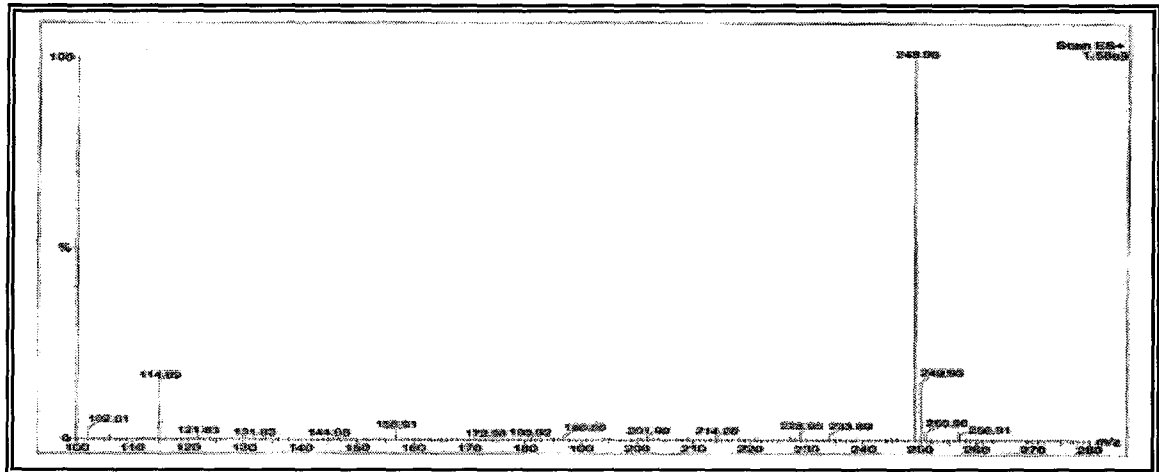
Ek Şekil 14. 3 Nolu maddenin APT spektrumu, CDCl_3



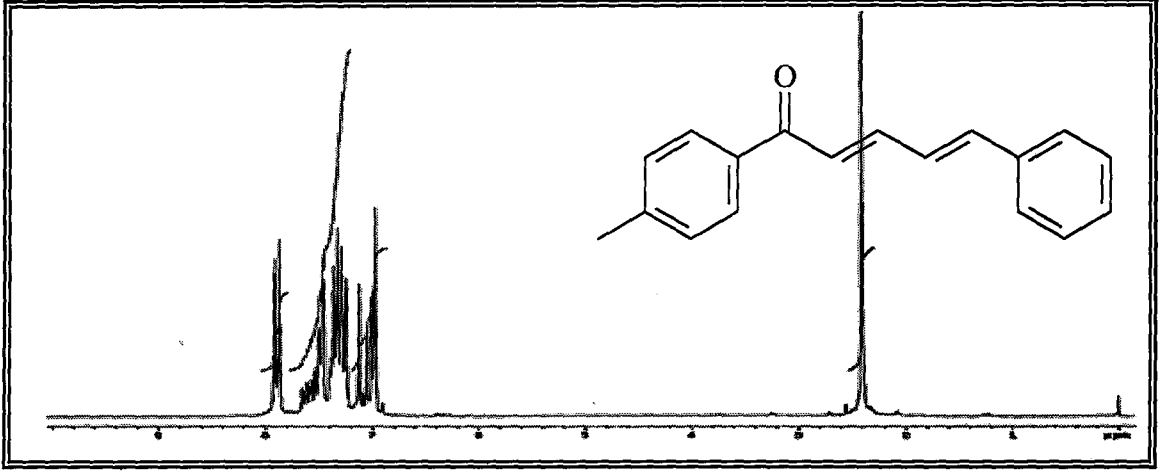
Ek Şekil 15. 3 Nolu maddenin COSY spektrumu, CDCl_3



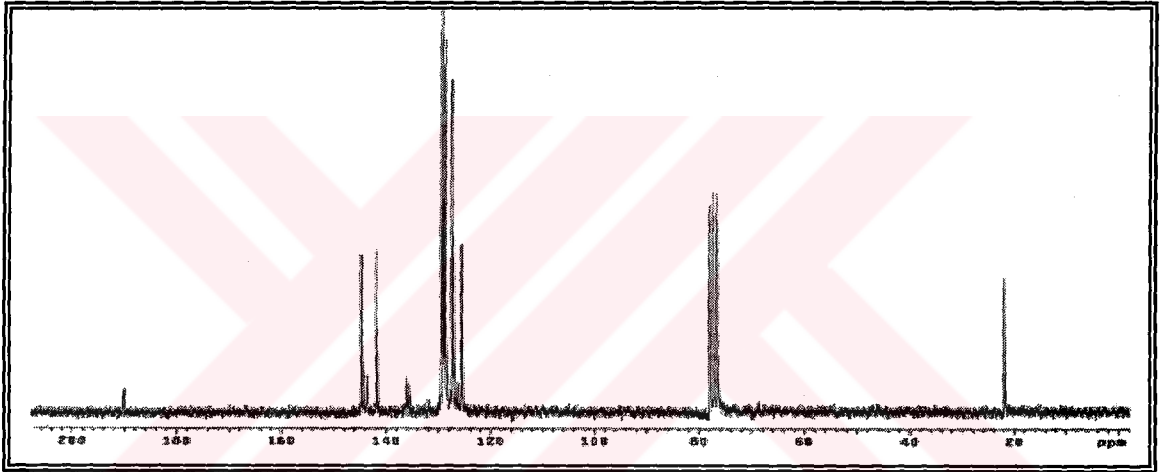
Ek Şekil 16. 3 Nolu maddenin FT-IR spektrumu, KBr



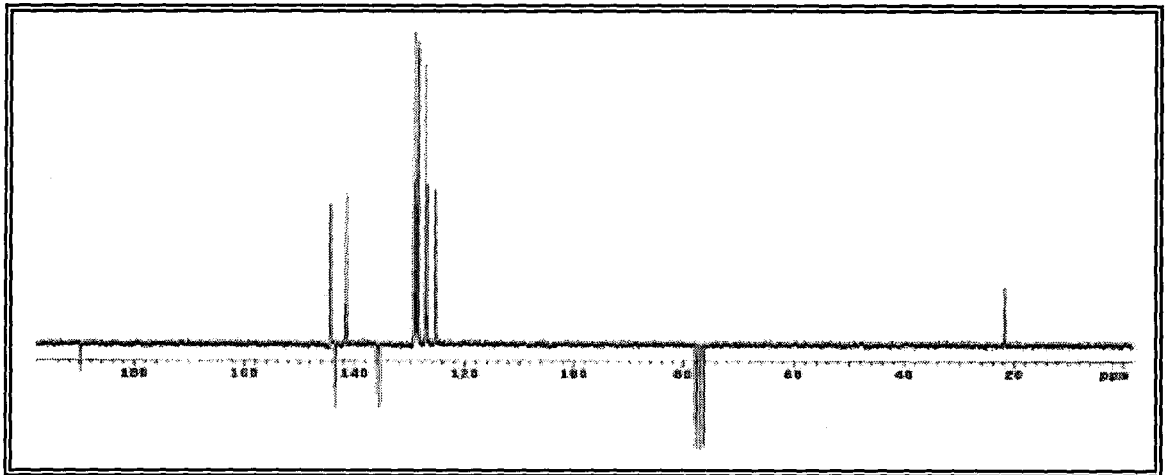
Ek Şekil 17. 3 Nolu maddenin LC-MS/MS spektrumu, CHCl_3



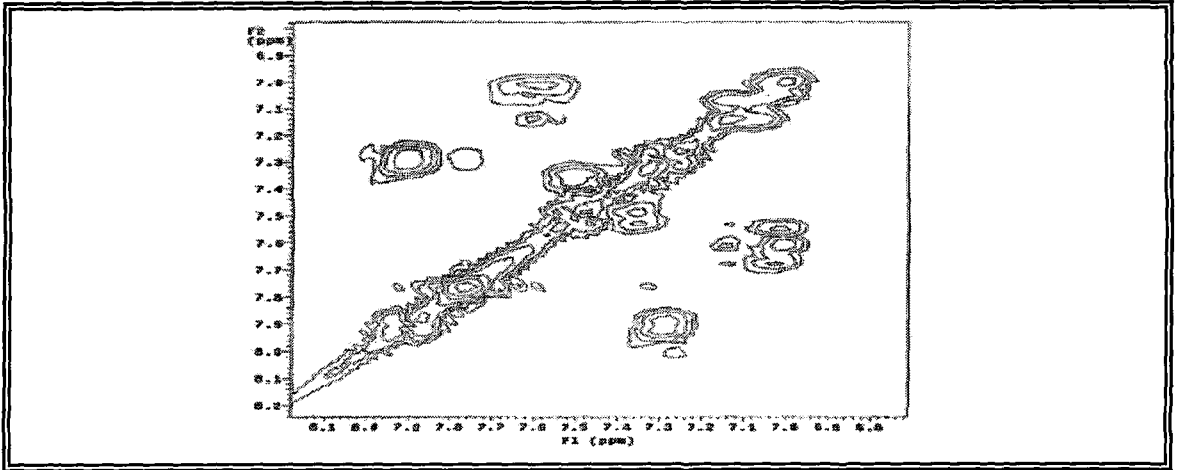
Ek Şekil 18. 4 Nolu maddenin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu, CDCl_3



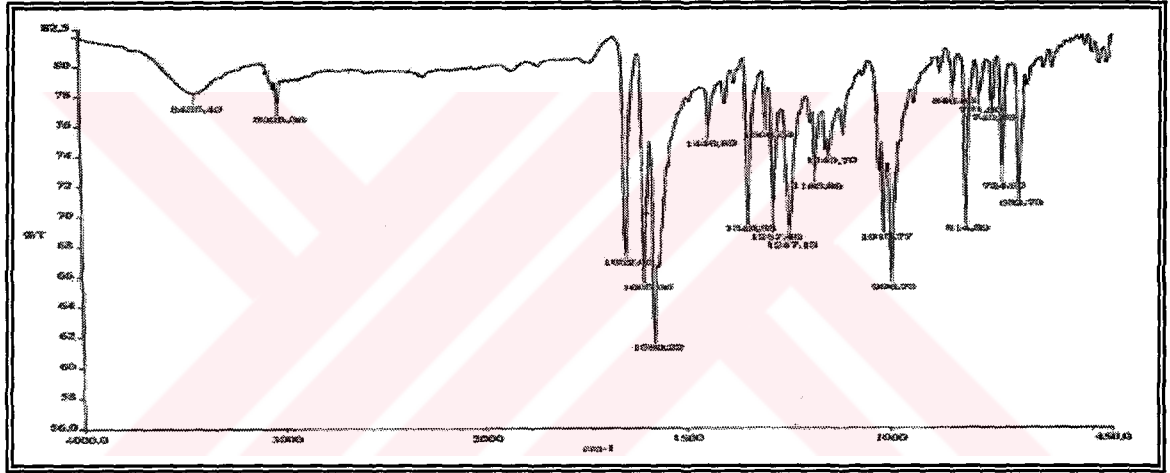
Ek Şekil 19. 4 Nolu maddenin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu, CDCl_3



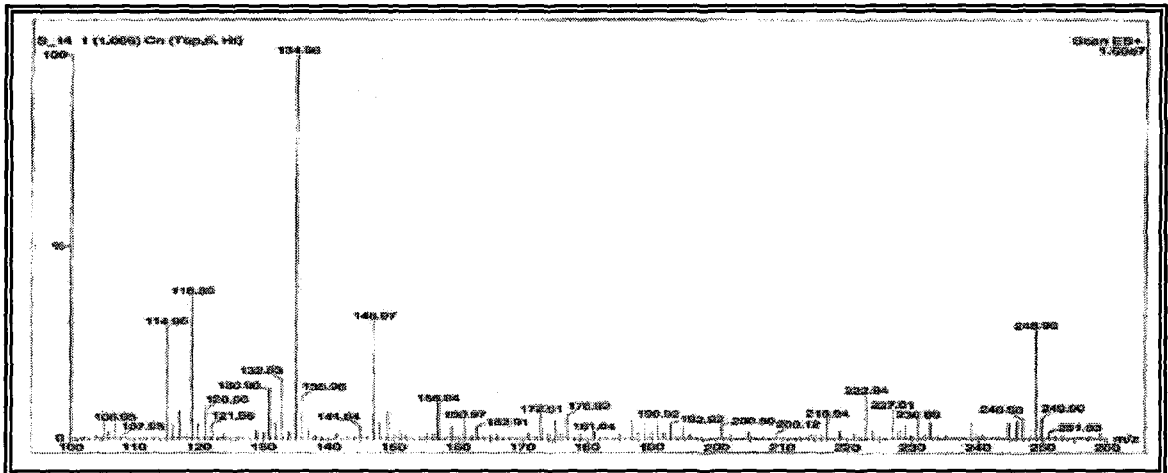
Ek Şekil 20. 4 Nolu maddenin APT spektrumu, CDCl_3



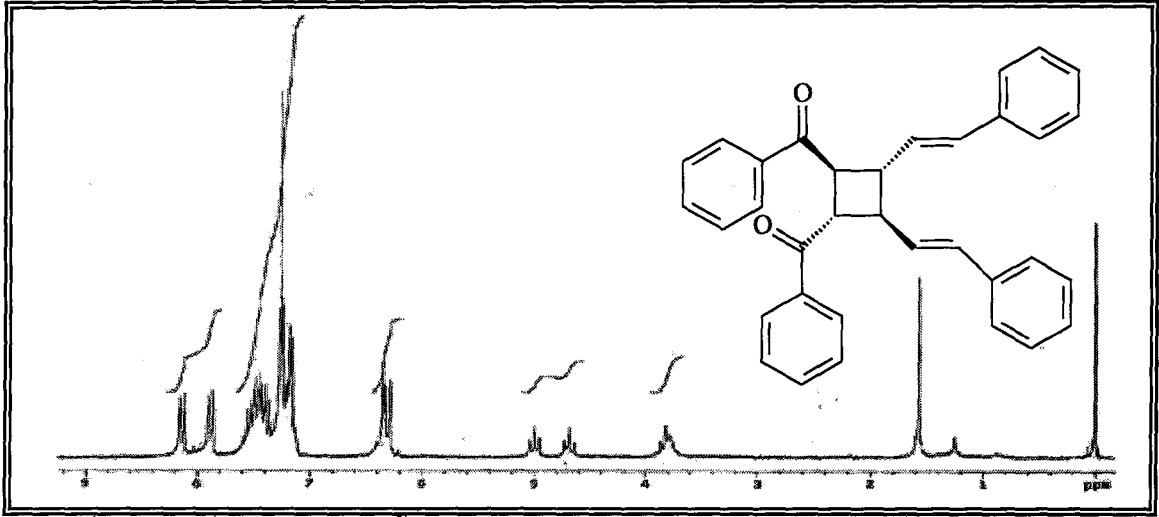
Ek Şekil 21. 4 Nolu maddenin COSY spektrumu, CDCl_3



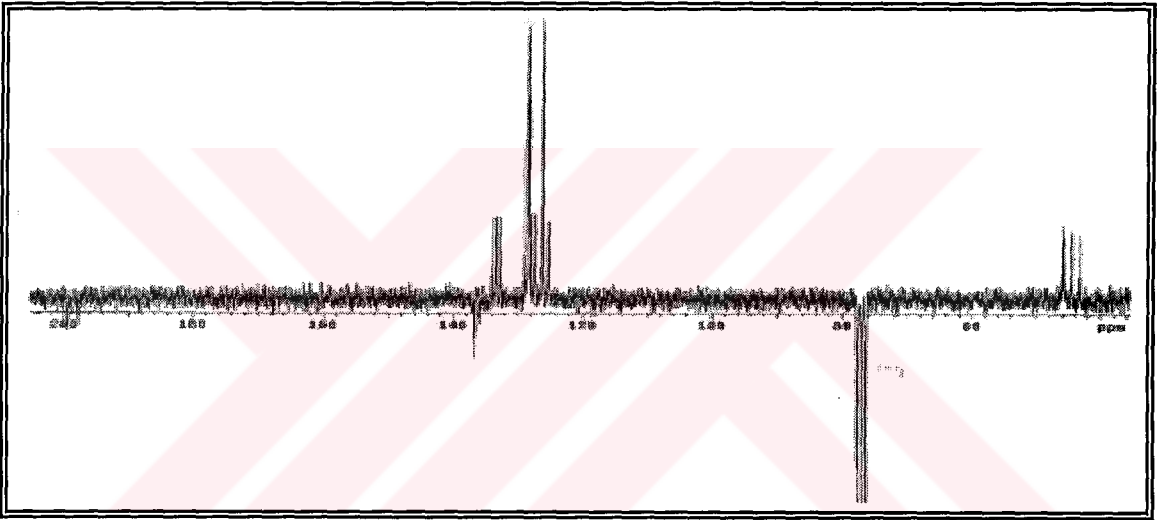
Ek Şekil 22. 4 Nolu maddenin FT-IR spektrumu, KBr



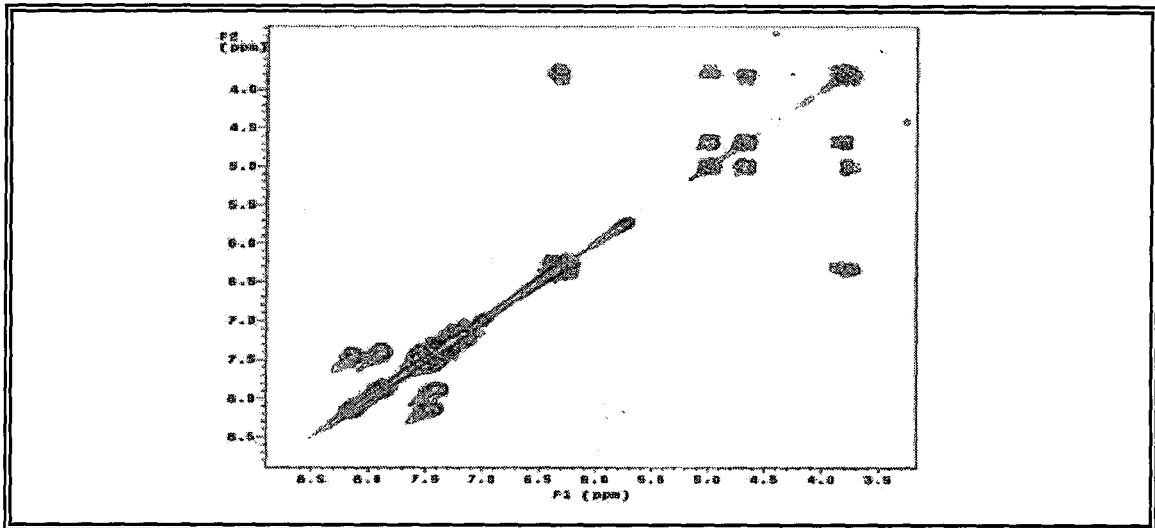
Ek Şekil 23. 4 Nolu maddenin Lc-MS/MS spektrumu, CHCl_3



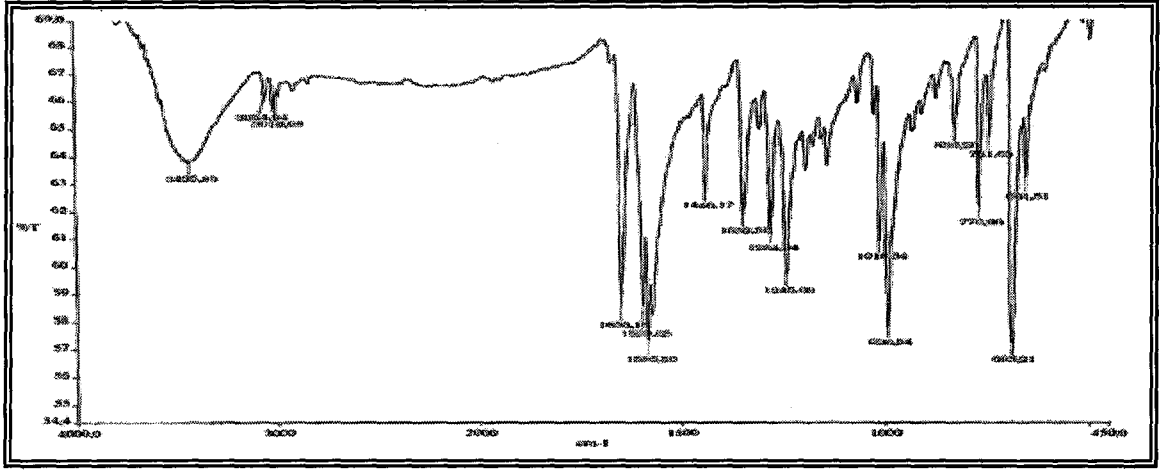
Ek şekil 24. 5 Nolu maddenin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu, CDCl_3



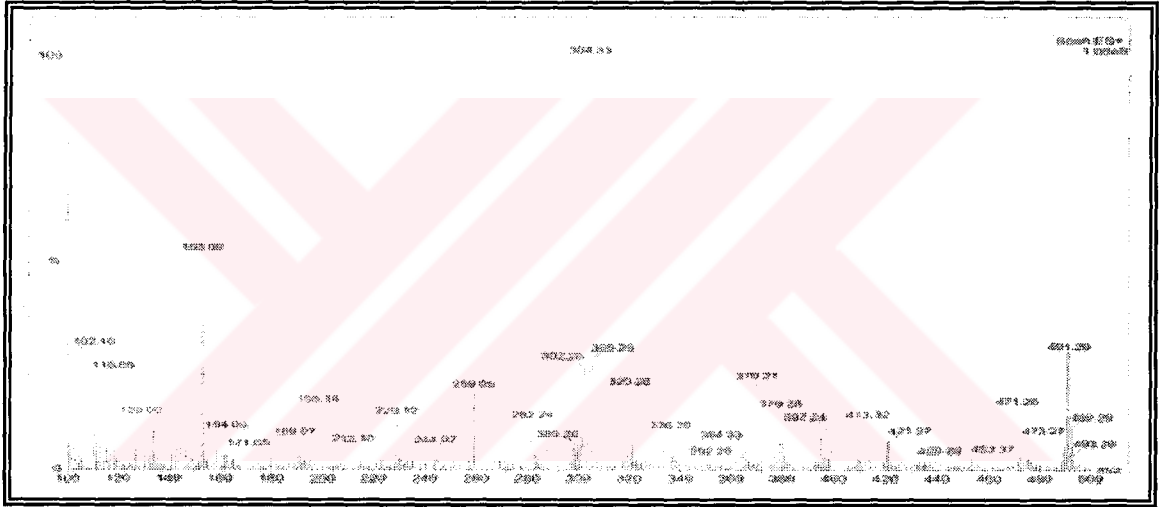
Ek Şekil 25. 5 Nolu maddenin APT spektrumu, CDCl_3



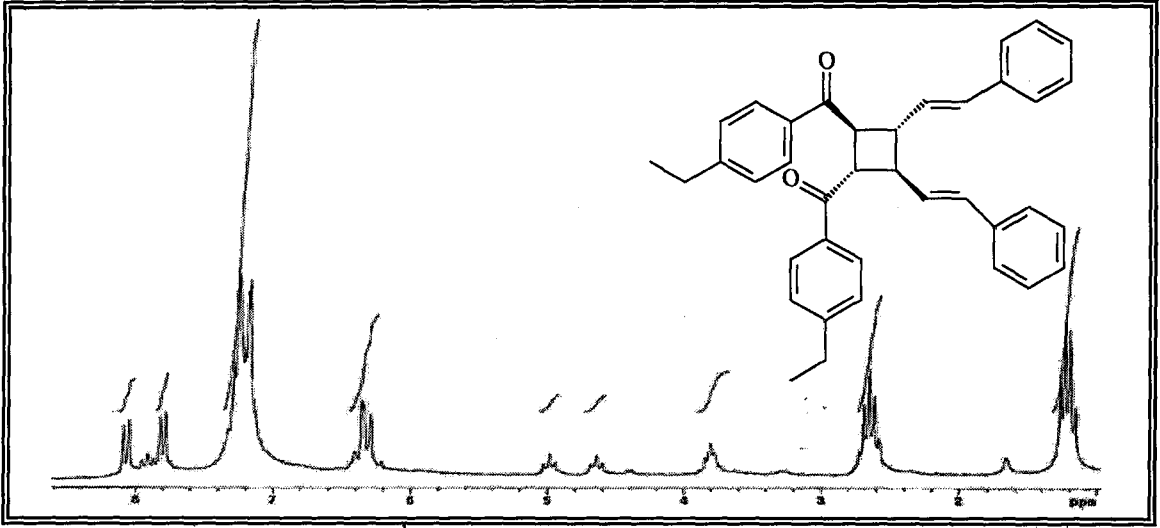
Ek Şekil 26. 5 Nolu maddenin COSY spektrumu, CDCl_3



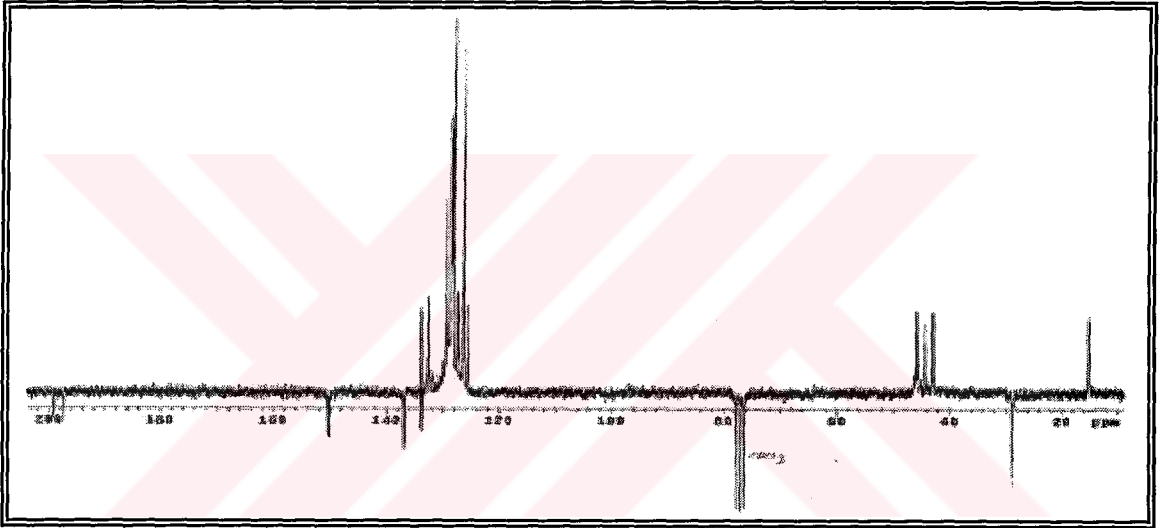
Ek Şekil 27. 5 Nolu maddenin FT-IR spektrumu, KBr



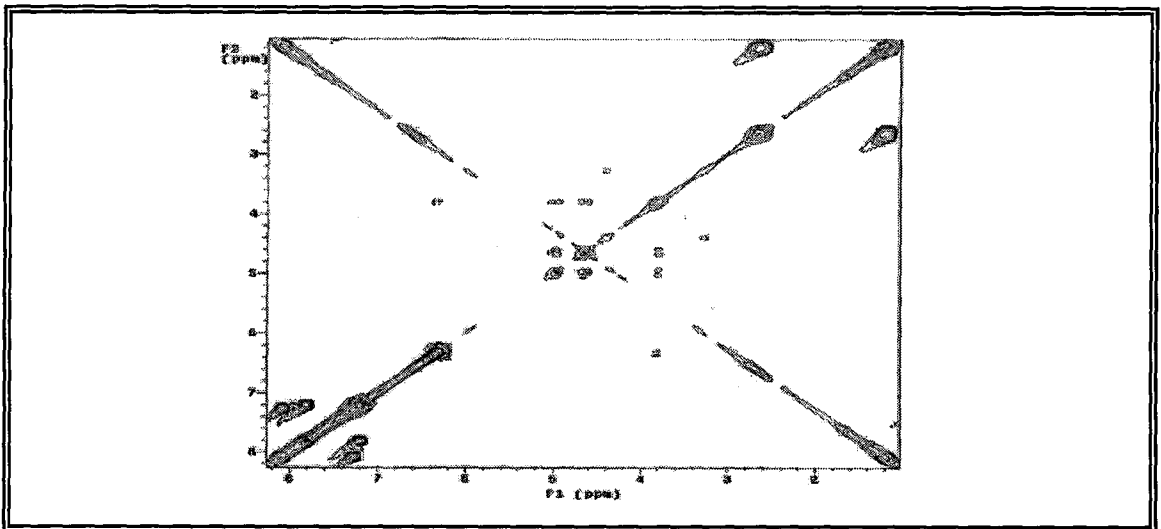
Ek Şekil 28. 5 Nolu maddenin LC-MS/MS spektrumu, CHCl₃



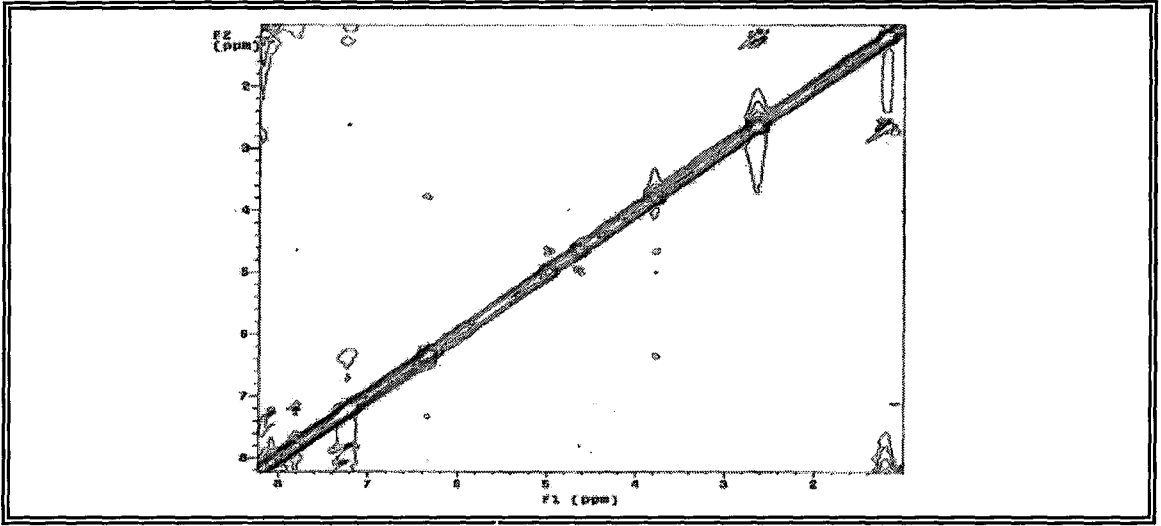
Ek Şekil 29. 6 Nolu maddenin ¹H-NMR spektrumu, CDCl₃



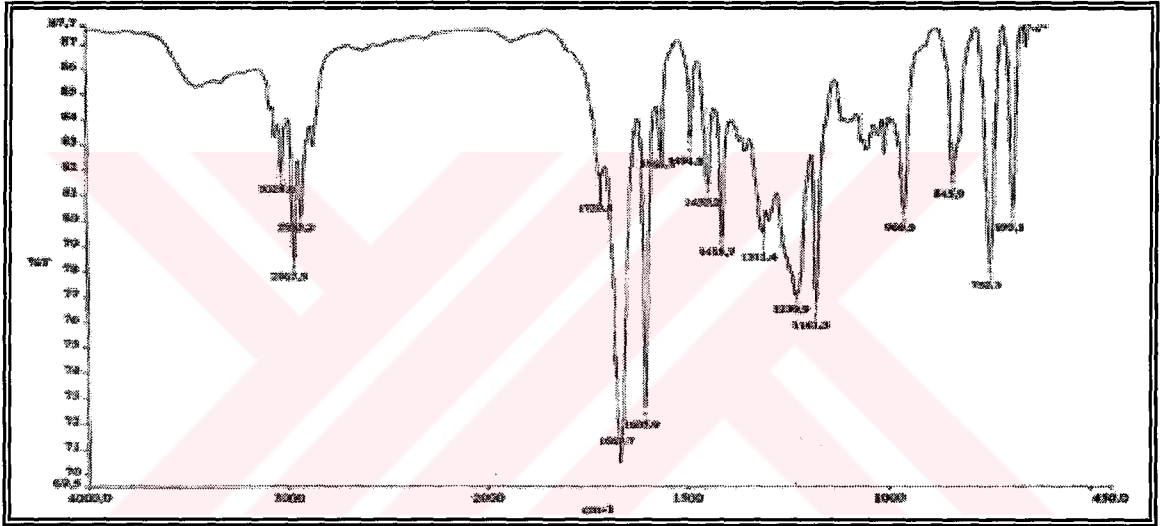
Ek Şekil 30. 6 Nolu maddenin APT spektrumu, CDCl₃



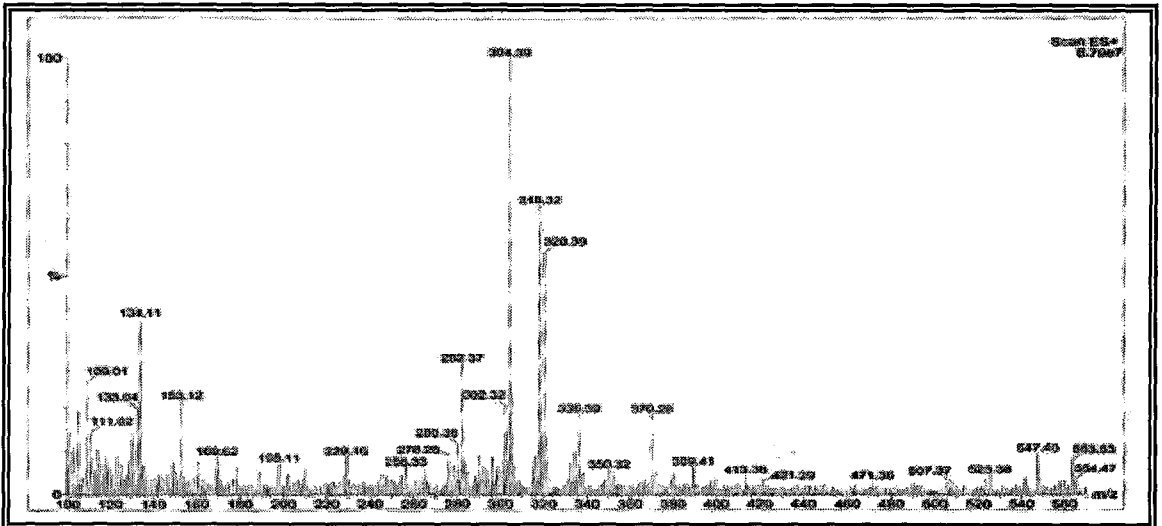
Ek Şekil 31. 6 Nolu maddenin COSY spektrumu, CDCl₃



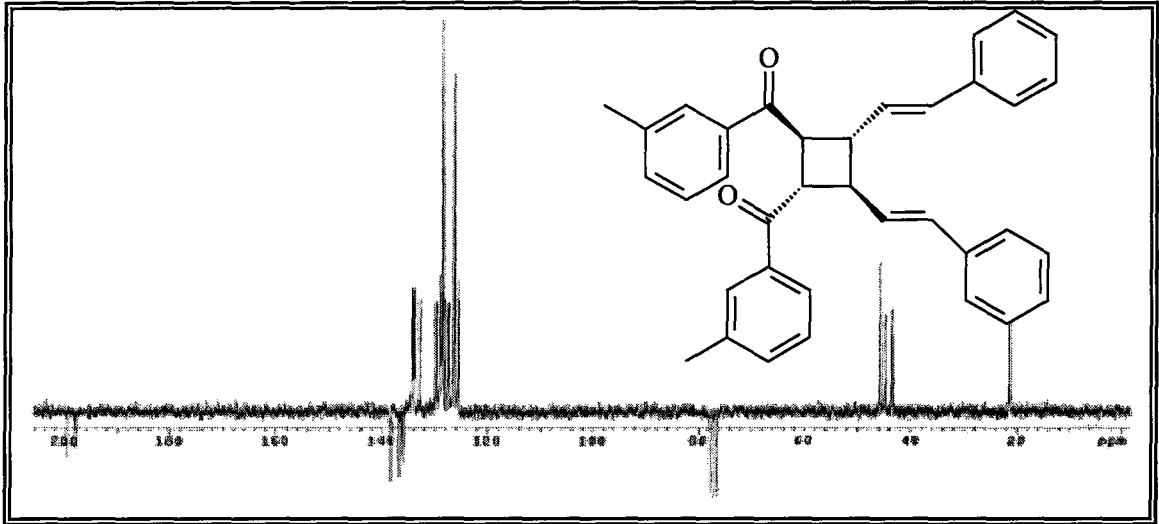
Ek Şekil 32. 6 Nolu maddenin NOESY spektrumu, CDCl_3



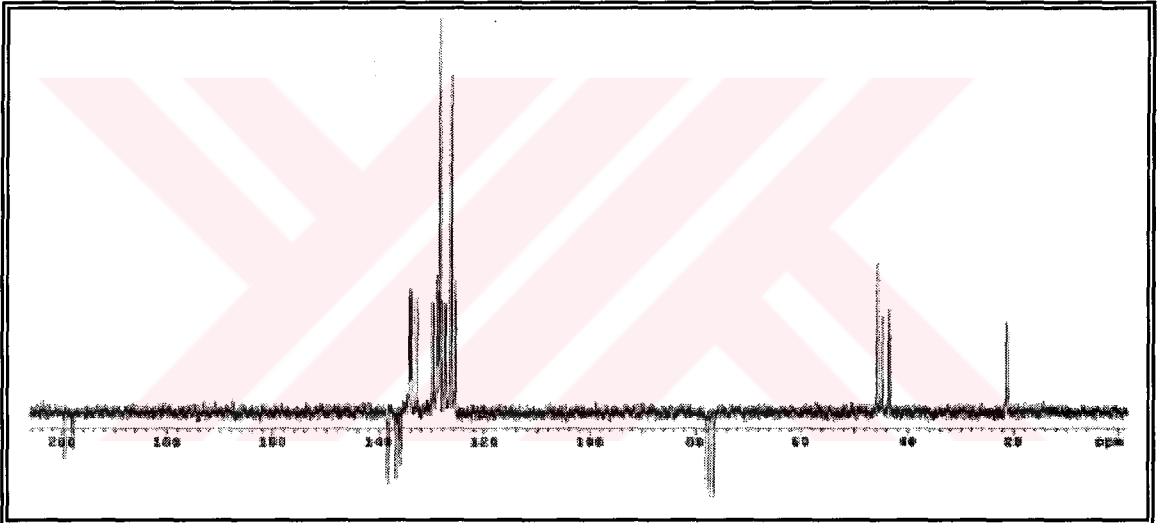
Ek Şekil 33. 6 Nolu maddenin FT-IR spektrumu, KBr



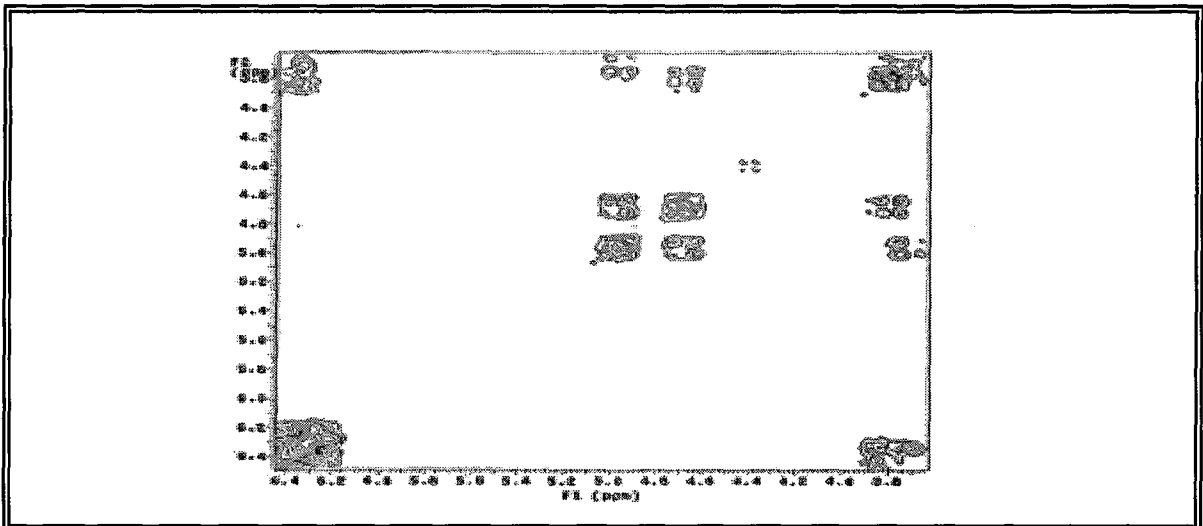
Ek Şekil 34. 6 Nolu maddenin LC-MS/MS spektrumu, CDCl_3



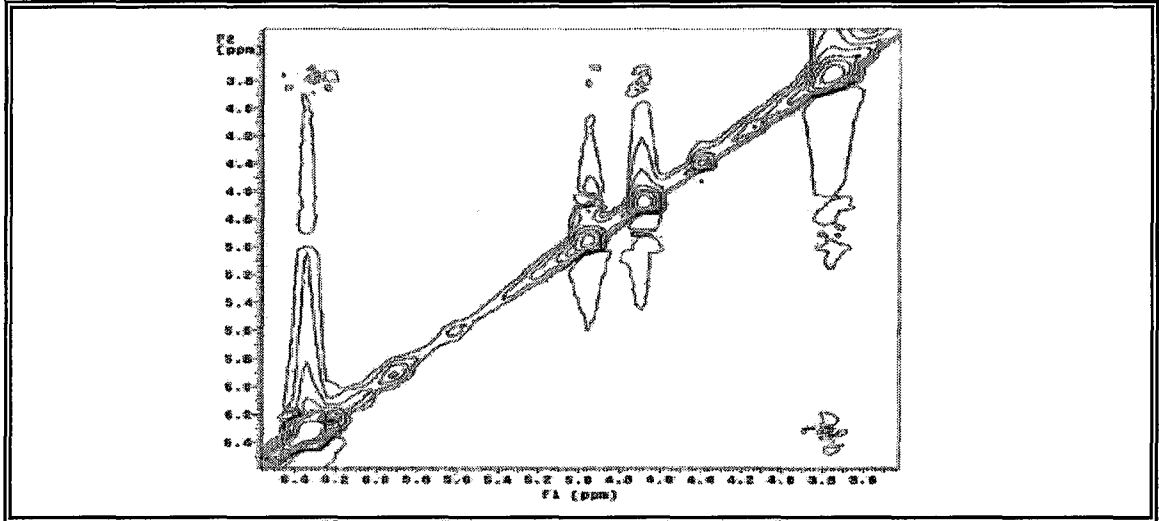
Ek Şekil 35. 7 Nolu maddenin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu, CDCl_3



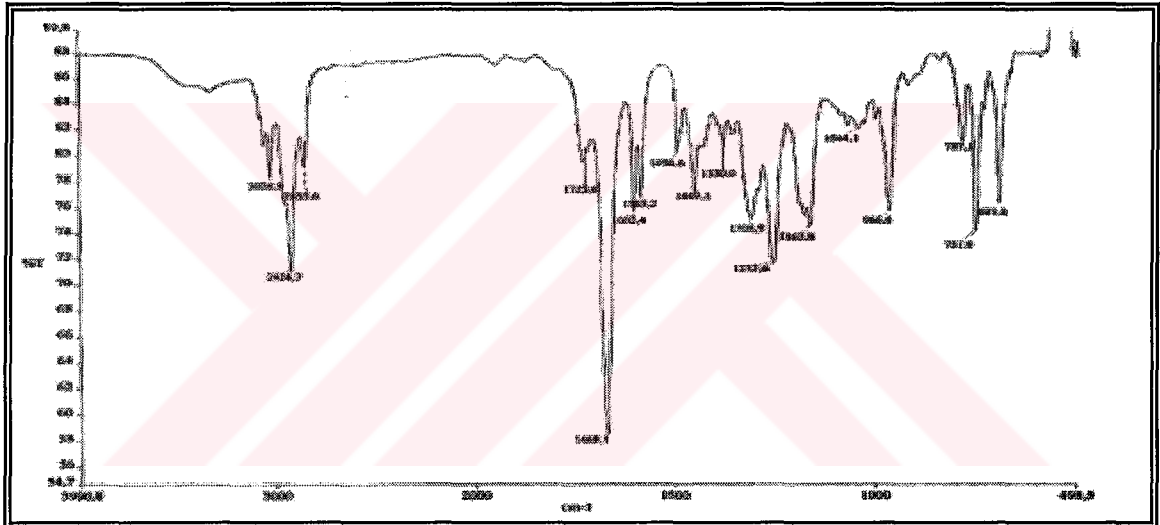
Ek Şekil 36. 7 Nolu maddenin APT spektrumu, CDCl_3



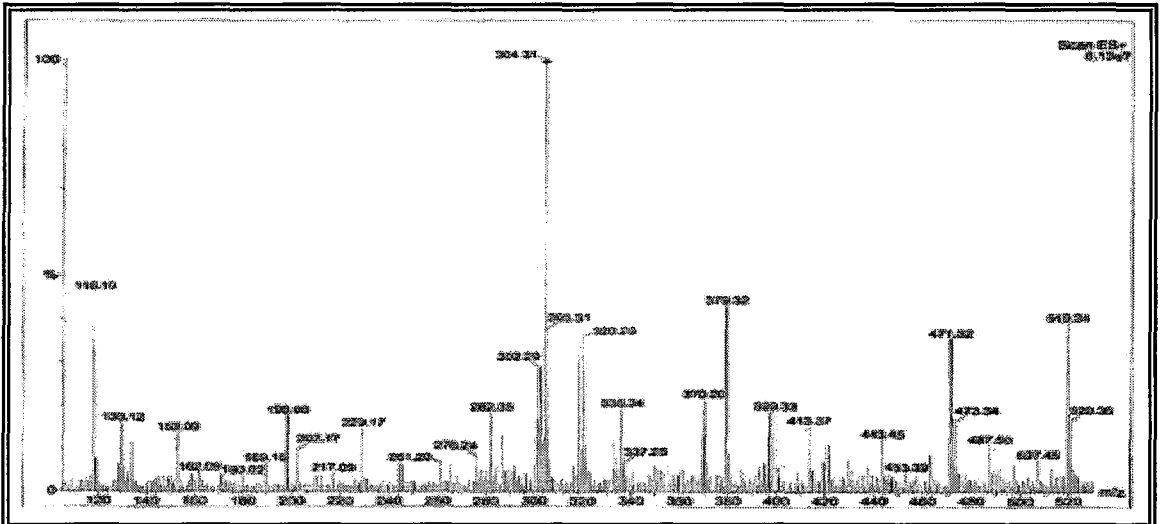
Ek Şekil 37. 7 Nolu maddenin COSY spektrumu, CDCl_3



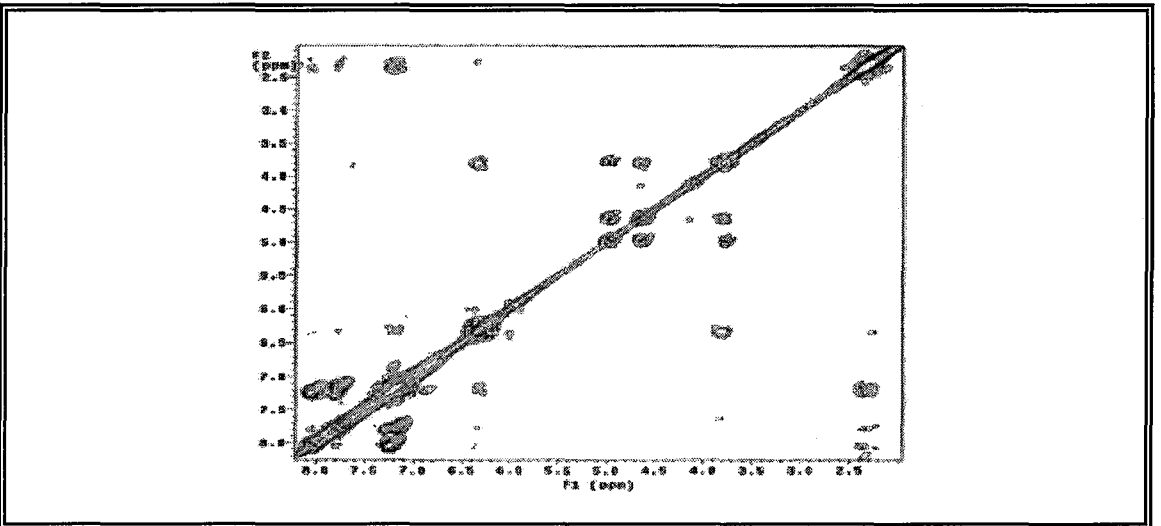
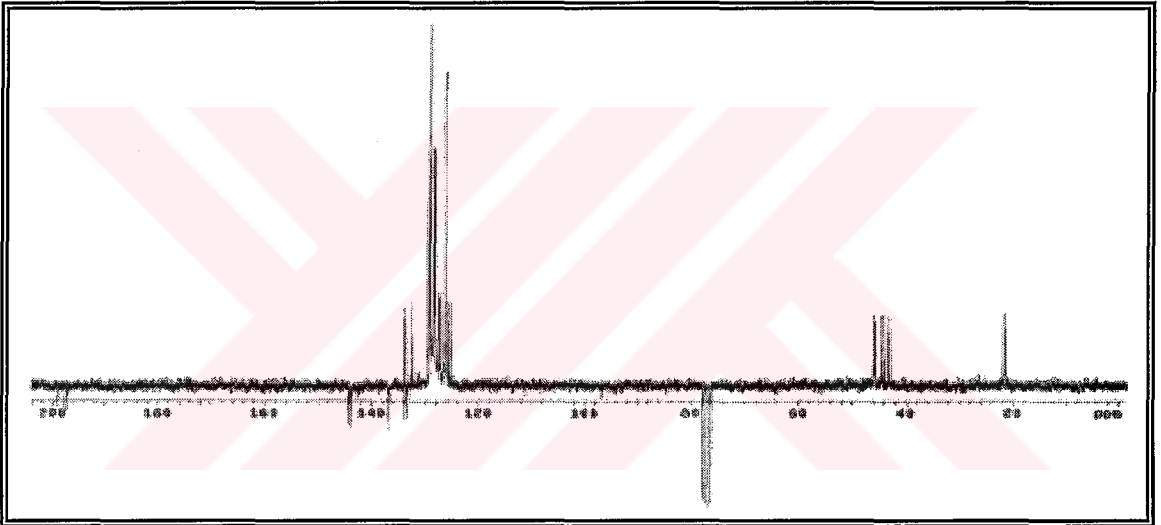
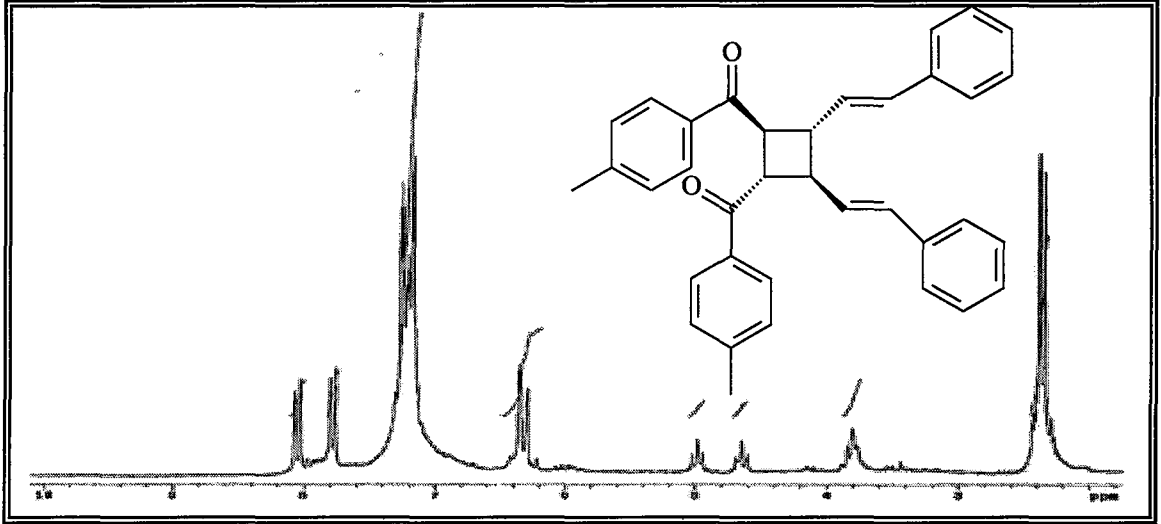
Ek Şekil 38. 7 Nolu maddenin NOESY spektrumu, CDCl_3

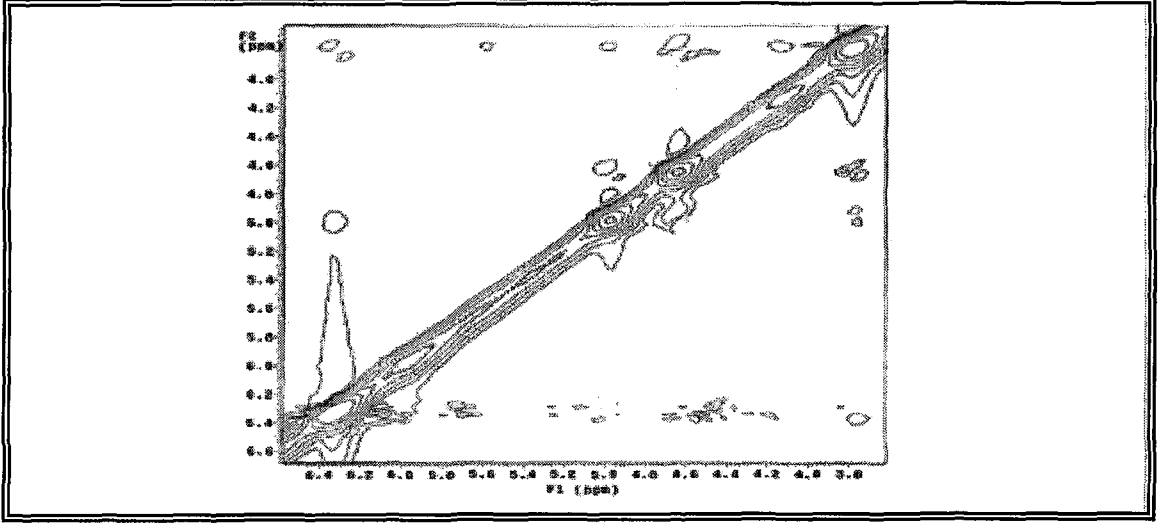


Ek Şekil 39. 7 Nolu maddenin FT-IR spektrumu, KBr

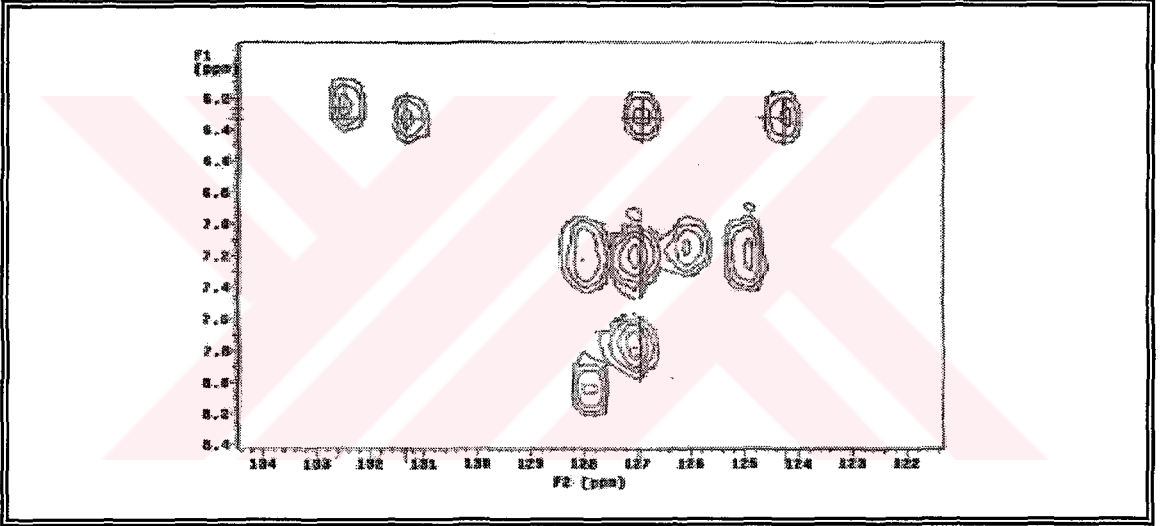


Ek Şekil 40. 7 Nolu maddenin LC-MS/MS spektrumu, CDCl_3

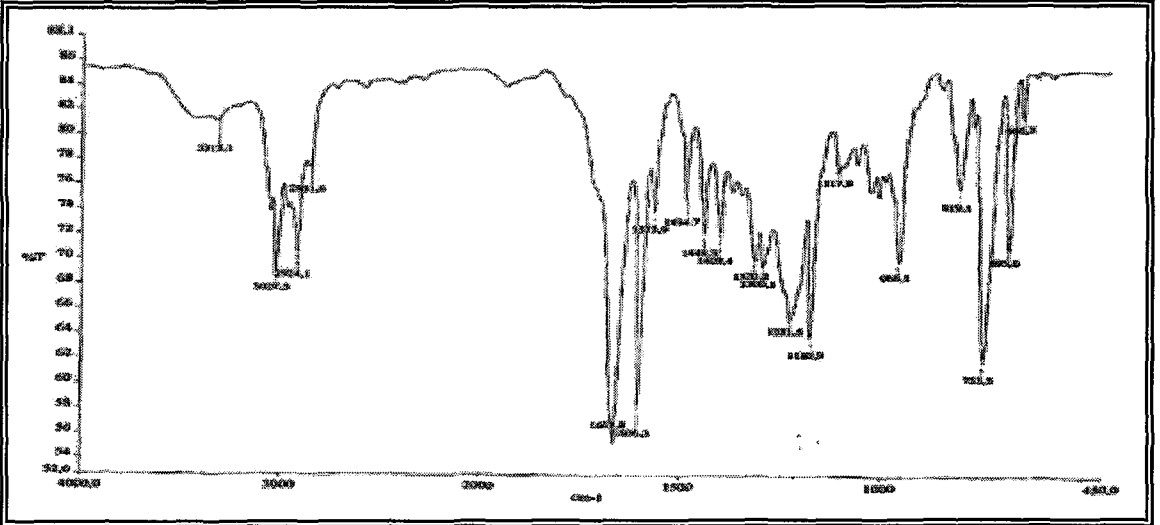




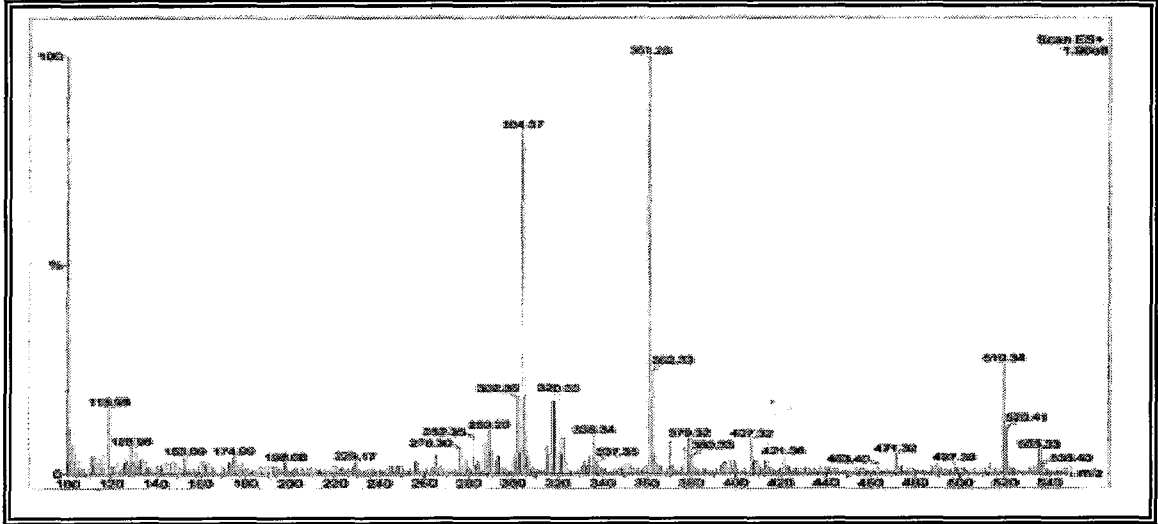
Ek Şekil 44. 8 Nolu maddenin NOESY spektrumu, CDCl_3



Ek Şekil 45. 8 Nolu maddenin HETCOR spektrumu, CDCl_3



Ek Şekil 46. 8 Nolu maddenin FT-IR spektrumu, KBr



Ek Şekil 47. 8 Nolu maddenin LC-MS/MS spektrumu, $CDCl_3$



ÖZGEÇMİŞ

1977'de İzmir'in Bergama ilçesinde doğdu. İlköğretimine aynı ilin Dikili ilçesinde başladı ve Trabzon Hamsiköy'de tamamladı. Ortaöğretimini Hamsiköy'de tamamladı. Lise eğitimine Gümüşhane Anadolu Öğretmen Lisesinde başladı ve Erzincan Özel Otlukbeli Lisesinde tamamladı. Üniversite eğitimini 1995-1999 tarihleri arasında Marmara Üniversitesi F. E. F Kimya Bölümünde tamamladı. Aynı zamanda burada öğretmenlik için pedagoji eğitimini aldı. 1999-2002 tarihleri arasında değişik dersanelerde kimya öğretmenliği yaptı. 2001 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi F. E. F. Kimya Bölümünde Yüksek Lisansa girmeye hak kazandı. Değişik sebepler dolayısıyla bir yıl kayıt dondurdu. 2002 yılı aralık döneminde Fen Bilimleri Enstitüsü 50/d kadrosu Araştırma Görevliliğine atandı. Yüksek Lisans süresince Scientific Index'e giren üç tanesi basımda olmak üzere dört tane makale yayınladı. Ayrıca HPLC ve GC-MS sertifikaları almış olup LC-MS/MS kullanabilmektedir. Yabancı dili İngilizcedir ve evlidir.