

T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

1,3-İNDANDİONUN AMİNLERLE
REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Onur TURHAN

Balıkesir, Temmuz – 2003

T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

1,3-İNDANDİONUN AMİNLERLE
REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Onur TURHAN

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Hilmi NAMLI

Sınav Tarihi : 29 / 07 / 2003

Jüri Üyeleri : Doç. Dr. Ümit ÇAKIR (BAÜ)

Yrd. Doç. Dr. Hilmi NAMLI (Danışman-BAÜ)

Yrd. Doç. Dr. Hasan TÜRKMEN (Harran Ü.)

Balıkesir, Temmuz - 2003

ÖZET

1,3-İNDANDİONUN AMİNLERLE REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ

Onur TURHAN

Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,
Kimya Anabilim Dalı

(Yüksek Lisans Tezi / Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Hilmi NAMLI)
Balıkesir, 2003

Bu çalışmada bir 1,3-dikarbonil bileşiği olan 1,3-indandion dietilftalat ve etilasetattan sentezlenmiştir. 1,3-indandionun karbonil gruplarının aminlerle reaksiyonundan aşağıdaki imin/enamin ürünleri elde edilmiştir. [1,3-difeniliminoindan / 1-fenilamino-3-fenilimino-1-inden (35a/35b), 1,3-didodesiliminoindan / 1-dodesilamino-3-dodesilimino-1-inden (37a/37b), 1,3-dibenziliminoindan / 1-benzilamino-3-benzilimino-1-inden (39a/39b), siklo-bis-dietilidenil-1,3,1',3'-tetraiminoindan / siklo-bis-dietilidenil-1,3'-diamino-1',3-diimino-1,2'-diinden (41a-41b), siklo-bis-dipropilidenil-1,3,1',3'-tetraiminoindan / siklo-bis-dipropilidenil-1,3'-diamino-1',3-diimino-1,2'-diinden (43a-43b), 1,3-di(p-metilfenil)iminoindan / 1-(p-metilfenil)amino-3-(p-metilfenil)imino-1-inden (45a/45b), 1,3-dibütiliminoindan / 1-bütilamino-3-bütilimino-1-inden (47a/47b)]

1,3-indandion asidik hidrojenlere sahip olduğu için aminlerle ilk olarak asit-baz reaksiyonu vermektedir. İlk aşamada gerçekleşen asit-baz reaksiyonu UV'deki absorbanların değişimiyle incelenmiştir. UV çalışmasında kullanılan primer aminlerin 1,3-indandionun asidik hidrojenlerinden birini aldığı buna karşın bir aromatik amin olan anilin 1,3-indandionun asidik hidrojenini almadığı gözlenmiştir. Anilin direk olarak nükleofil davranır.

Asit-baz reaksiyonunun ikinci basamağında 1,3-indandionun aminlerle karbonil grubuna nükleofilik katılma reaksiyonu verdiği tespit edilmiş ve yapılar UV, IR, ve Ms spektrumları ile açıklanmıştır.

ANAHTAR SÖZCÜKLER: 1,3-indandion / İmin / Enamin / Kondensasyon

ABSTRACT

INVESTIGATION OF REACTION OF 1,3-INDANEDIONE WITH AMINES

Onur TURHAN

Balıkesir University, Institute of Science, Department of Chemistry
(M.Sc. Thesis / Supervisor : Assist. Prof. Dr. Hilmi NAMLI)
Balıkesir-Türkiye, 2003

In this study, 1,3-indandione which is 1,3-dicarbonyl compound was synthesized from diethylphthalide and ethyl acetate. From the reaction of amines and carbonyl group of 1,3-indandione following imine-enamine products were obtained [1,3-diphenyliminoindane /1-phenylamino-3-phenylimino-1-indene (35a/35b), 1,3-didodesyliminoindane/1-dodesylamino-3-dodesylimino-1-indene (37a/37b) 1,3-dibenzyliminoindane/1-benzylamino-3-benzylimino-1-indene, (39a/39b)), cyclo-bis-diethylidenyl-1,3,1',3'-tetraiminoindan / cyclo-bis-diethylidenyl-1,3'-diamino-1',3'-diimino-1,2'-diindene (41a/41b), cyclo-bis-dipropylidenyl-1,3,1',3'-tetraiminoindane / siklo-bis-dipropylidenyl-1,3'-diamino-1',3'-diimino-1,2'-diinden (43a-43b), 1,3-di(p-methylphenyl)iminoindane/1-(p-methylphenyl)imino-3-(p-methylphenyl) imino-1-indene (45a/45b) 1,3-dibütyliminoindane/1-butylamino-3-butylimino-1-indene) (47a/47b)]

First reaction occurs as acid-base reaction because 1,3-indandione has acidic hydrogens. Acid-base reaction, which happens on the first step, was examined by the change of absorbances on UV spectra. On the UV studies it was observed that primer amines took one of the acidic hydrogen of 1,3-indandione but aniline, which is an aromatic amine, could not take the acidic hydrogen of 1,3-indandione. Aniline seems react as nucleophiles directly.

It is clarified that 1,3-indandione with the amines give the nucleophilic addition to the carbonyl group to produce imines-enamines at the second step of the acid-base reaction and the structures were determined by UV, IR and Ms spectra.

KEY WORDS: 1,3-indandione / Imine / Enamine / Condensation

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET, ANAHTAR SÖZCÜKLER	ii
ABSTRACT, KEY WORDS	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÖNSÖZ	xi
1. GİRİŞ	1
1.1 Karbonilin Yapısı	1
1.2 Alfa Hidrojeninin Asitliği	2
1.3 Tautomerlik	3
1.4 1,3-Dikarbonil Bileşiklerinde α Hidrojeninin Asitliği	4
1.5 Karbonil Bileşiklerinin Nükleofillerle Tepkimeleri	6
1.5.1 Claisen Ester Kondensasyonu	7
1.5.2 Halka Veren Claisen Ester Kondensasyonu (Dieckmann Reaksiyonu)	8
1.6 1,3-İndandionun Eldesi	9
1.6.1 1,3-İndandion-2-karboksilikasit Tuzunun Dekarboksilasyonu	11
1.7 Aminler	12
1.7.1 Aminlerin Bazlığı	13
1.8 Karbonil Grubuna Amin Türevlerinin Katılması	13
1.8.1 İmin Oluşumunun Mekanizması	15
1.9 1,3-İndandionun Bazı Aminlerle Reaksiyonları	16
1.10 UV ve Görünür Bölge Spektroskopisine Kısaca Bir Bakış	17
2. 1,3-İNDANDİON TÜREVLERİNİN BAZI KULLANIM ALANLARI VE LİTERATÜRDEKİ SENTEZLENMİŞ BAZI 1,3-İNDANDİON TÜREVLERİ	21
3. MATERYAL VE YÖNTEM	39
3.1 Deneyleerde Kullanılan Kimyasal Maddeler	39

3.2	Kullanılan Aletler	39
3.3	1,3-İndandion Eldesi	39
3.3.1	Sodyum Kumu Hazırlanması	39
3.3.2	1,3-İndandion-2-karboksilik Asit Esterinin Oluşturulması	40
3.3.3	1,3-İndandion Eldesi	40
3.4	1,3-İndandionun UV ile İncelenmesi	42
3.4.1	1,3-İndandionun Aminlerle Reaksiyonunun UV ile İncelenmesi	42
3.5	1,3-İndandionun Bazı Aminlerle Reaksiyonları	50
3.5.1	1,3-İndandion ve Anilinin Reaksiyonu (1,3-difeniliminoindan / 1-fenilamino-3-dodesilimino-1-inden'in Eldesi)	50
3.5.2	1,3-İndandion ve Dodesilaminin Reaksiyonu (1,3-di(dodesilimino)indan / 1-dodesilamino-3-dodesilimino-1-inden Eldesi)	52
3.5.3	1,3-İndandion ile Benzilaminin Reaksiyonu (1,3-dibenziliminoindan / 1-benzilamino-3-benzilimino-1-inden Eldesi)	54
3.5.4	1,3-İndandionun Etilendiaminle Reaksiyonu	56
3.5.5	1,3-İndandionun 1,3-Diaminopropanla Reaksiyonu	58
3.5.6	1,3-İndandionun p-Toluidinle Reaksiyonu (1,3-di(p-metilfenilimino)indan / 1-(p-metilfenil)amino-3-(p-metilfenil)imino-1-inden Eldesi)	60
3.5.7	1,3-İndandionun Bütilaminle Reaksiyonu (1,3-dibütiliminoindan / 1-bütilamino-3-bütilimino-1-inden Eldesi)	62
4.	TARTIŞMA VE SONUÇ	64
5.	KAYNAKÇA	69

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil Numarası	Şeklin Adı	Sayfa
Şekil 1.1	Karbonilin Yapısı	1
Şekil 1.2	Karbonil Grubunun Rezonans Yapıları	1
Şekil 1.3	Formaldehit ve Asetonun Dipol Momentleri	2
Şekil 1.4	Karbonil Grubunun α, β, γ Karbonları	2
Şekil 1.5	Asetonun α Hidrojeninin Bir Bazla Alınmasıyla Oluşan Rezonans Yapıları	3
Şekil 1.6	Bazı Bileşiklerin pKa Değerleri	3
Şekil 1.7	Keton Yapısının Enol-Keto Tautomerizasyonu	4
Şekil 1.8	Asetonun Enol Keto Tautomerizasyonu	4
Şekil 1.9	2,4-Pentandionun (Asetilaseton) Bir α Hidrojeninin Bazla Alınmasıyla Oluşan Rezonans Yapıları	5
Şekil 1.10	2,4-Pentandionun α Hidrojenlerinin pKa'ları	5
Şekil 1.11	1,3-İndandionun Rezonans Yapıları	6
Şekil 1.12	Karbonile Nükleofil Katılması	6
Şekil 1.13	Asetaldehitin Bazik Ortamdaki Aldol Ürününün Oluşum Mekanizması	7
Şekil 1.14	Etiasetatın Bazik Ortamdaki Claisen Kondensasyon Ürünleri	8
Şekil 1.15	Dietiladipattan 2-Karboetoksisiklopentanon Eldesi	8
Şekil 1.16	Dietilflat ve Etilasetattan 1,3-İndandion-2-karboksilikasit Tuzunun Eldesi	9
Şekil 1.17	Etanol ve Sodyumdan Sodyumetoksitin Eldesi	10
Şekil 1.18	Etilasetat ve Dietilflatattan 1,3-İndandion-2-karboksilikasit Tuzunun Eldesinin Mekanizması	11
Şekil 1.19	1,3-İndandion-2-karboksilikasitesterinin Hidrolizi	11

Şekil 1.20	1,3-İndandion-2-karboksilikasit Tuzundan 1,3-İndandion Eldesi	12
Şekil 1.21	Azotun sp^3 Hibritleşmesi	12
Şekil 1.22	Bazı Amonyak Türevlerinin Yapıları	13
Şekil 1.23	Karbonil Grubu ile Aminlerin Reaksiyonu	14
Şekil 1.24	Keton ve Aminlerden Oksim Oluşumu	14
Şekil 1.25	Keton ve Hidrazinlerden Hidrazon Oluşumu	14
Şekil 1.26	Keton ve Semikarbitlerden Semikarbazon Oluşumu	15
Şekil 1.27	İmin Oluşum Mekanizması	15
Şekil 1.28	1,3-İndandionun Aminlerle İmin Oluşturmasının Mekanizması	16
Şekil 1.29	Aminin 1,3-İndandionun Asidik Hidrojenlerinden Birini Koparması	17
Şekil 1.30	Benzen ve Bazı Türevlerinin λ_{max} Değerleri	19
Şekil 1.31	Temel ve Uyarılmış Durumlar Arasındaki Enerji Farkı ΔE 'nin Maviye ve Kırmızıya Kaymayla İlişkisi	19
Şekil 2.1	Bazı 2-Fenil-1,3-indandion Türevleri	23
Şekil 2.2	2-Fenil-1,3-indandion Radikalinin Rezonans Yapıları	24
Şekil 2.3	1-İndanondan Ninhidrin Eldesi	24
Şekil 2.4	Ninhidrinle Aminoasitlerin Verdiği Reaksiyon	25
Şekil 2.5	Ninhidrinle KCN'nin Reaksiyonu	25
Şekil 2.6	Bir β -hidroksi Esterden Enamin Sentezi	26
Şekil 2.7	1-İndanon Türevlerinde İmin-Enamin Sentezi	27
Şekil 2.8	3-Fenil-1-indanonun Siklohegzilaminle Reaksiyonu	28
Şekil 2.9	II ve III Bileşiklerinin Etoksiamin ve 2-Açıl-1,3-indandiondan Eldesi	29
Şekil 2.10	IV Bileşiğinin Primer Amin ve 2-Açıl-1,3-indandiondan Eldesi	30
Şekil 2.11	2-Açıl-1,3-indandionla Hidrazinlerin Reaksiyonu	30
Şekil 2.12	1,2-İndandion ve 3,5-Dimetoksianilinden İmin-Enamin Oluşumu	31

Şekil 2.13	1,2-İndandionun 3,5-Dimetoksianilinle Reaksiyonundan Oluşan Ürün	32
Şekil 2.14	2-Fenil-1,3-indandionun Diketo, Enol ve Enolat Yapıları	33
Şekil 2.15	2-Asetil-4-nitro-1,3-indandionun Aminoasitlerle Reaksiyonu	33
Şekil 2.16	2-Asetil-4-nitro-1,3-indandionun Amin Koruma Grubu Olarak Kullanılması	34
Şekil 2.17	1,3-İndandionun Enol-Keto Yapıları	35
Şekil 2.18	Farklı İki Yöntemle 1,3-İndandion-2-pridinyumbetain Eldesi	36
Şekil 2.19	2-Süstitüe-1,3-indandionun Aminlerle Reaksiyonu	37
Şekil 2.20	1,3-İndandiondan (33) Bileşiğinin Eldesi	38
Şekil 2.21	2-Fenil-1,3-indandion ve 1-Feniletilaminden Enamin Eldesi	38
Şekil 3.1	1,3-İndandionun İnfrared Spektrumu	41
Şekil 3.2	1,3-İndandionun UV Spektrumu	41
Şekil 3.3	1,3-İndandionun Farklı Miktarlardaki Benzilamin ile Karıştırılması ile Oluşan Yapıların ve 1,3-İndandion ile Benzilaminin Reaksiyonundan Oluşan Ürünün UV Spektrumları	43
Şekil 3.4	1,3-İndandionun Farklı Miktarlardaki Dodesilamin ile Karıştırılması ile Oluşan Yapıların ve 1,3-İndandion ile Dodesilaminin Reaksiyonundan Oluşan Ürünün UV Spektrumları	44
Şekil 3.5	1,3-İndandionun Farklı Miktarlardaki 1,3-Diaminopropan ile Karıştırılması ile Oluşan Yapıların ve 1,3-İndandion ile 1,3-Diaminopropanın Reaksiyonundan Oluşan Ürünün UV Spektrumları	45
Şekil 3.6	1,3-İndandionun Farklı Miktarlardaki <u>KOH</u> ile Karıştırılması ile Oluşan Yapıların UV Spektrumları	46
Şekil 3.7	1,3-İndandionun Farklı Miktarlardaki Anilin ile Karıştırılması ile Oluşan Yapıların ve 1,3-İndandion ile Anilinin Reaksiyonundan Oluşan Ürünün UV Spektrumları	47

Şekil 3.8	1,3-İndandionun Asidik Hidrojenlerin Birinin Amin Tarafından Alınmasıyla Anyon Oluşması ve Absorbans Alanları	49
Şekil 3.9	1,3-İndandion ve Anilinin Reaksiyonundan Oluşan Ürünün IR Spektrumu	51
Şekil 3.10	1,3-İndandionun ve Anilinin Reaksiyonundan Oluşan Ürünün UV Spektrumu	51
Şekil 3.11	1,3-İndandionun ve Dodesilaminin Reaksiyonundan Oluşan Ürünün IR Spektrumu	53
Şekil 3.12	1,3-İndandionun ve Dodesilaminin Reaksiyonundan Oluşan Ürünün UV Spektrumu	53
Şekil 3.13	1,3-İndandionun Benzilaminle Reaksiyonundan Oluşan Ürünün IR Spektrumu	55
Şekil 3.14	1,3-İndandionun Benzilaminle Reaksiyonundan Oluşan Ürünün UV Spektrumu	55
Şekil 3.15	1,3-İndandionla Etilendiaminin Reaksiyonundan Oluşan Ürünün IR Spektrumu	57
Şekil 3.16	1,3-İndandionla Etilendiaminin Reaksiyonundan Oluşan Ürünün UV Spektrumu	57
Şekil 3.17	1,3-İndandion ile 1,3-Diaminopropanın Reaksiyonundan Oluşan Ürünün IR Spektrumu	59
Şekil 3.18	1,3-İndandion ile 1,3-Diaminopropanın Reaksiyonundan Oluşan Ürünün UV Spektrumu	59
Şekil 3.19	1,3-İndandionun p-Toluidin ile Reaksiyonundan Oluşan IR Spektrumu	61
Şekil 3.20	1,3-İndandionun p-Toluidin ile Reaksiyonundan Oluşan UV Spektrumu	61
Şekil 3.21	1,3-İndandion ile Bütilaminin Reaksiyonundan Oluşan Ürünün IR Spektrumu	63
Şekil 3.22	1,3-İndandion ile Bütilaminin Reaksiyonundan Oluşan Ürünün UV Spektrumu	63

Şekil 4.1	Aminin 1,3-İndandionun Asidik Hidrojenlerinden Birini Alması	65
Şekil 4.2	1,3-İndandion Anyonunun Rezonans Yapıları	65
Şekil 4.3	1,3-İndandionun Aminlerle Reaksiyonu	67
Şekil 4.4	1,3- İndandion ve 1,3-İndandionun Dodesilaminle Reaksiyonundan Oluşan Ürünün IR Spektrumlarının Karşılaştırılması	68



ÖNSÖZ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum bu çalışma, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Anabilim Dalı Öğretim Üyelerinden Yrd. Doç. Dr. Hilmi NAMLI yönetiminde, Fen-Edebiyat Fakültesi Organik Kimya Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Başta yüksek lisans öğrenimimin her aşmasında bilgi ve önerileriyle çalışmalarımı yönlendiren ve her konuda destek olan, yüksek lisans tezimin hazırlanmasında büyük ilgi ve yardımlarını esirgemeyen tez danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Hilmi Namliya en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam boyunca yardımlarını gördüğüm Prof. Dr. Mahir ALKAN' a ve laboratuvardaki çalışma arkadaşlarıma sonsuz teşekkürler...

Bu araştırmada maddi olarak sağlayan Balıkesir Üniversitesi Araştırma Fonu'na ve TÜBİTAK Araştırma Altyapısını Destekleme Programına teşekkür ederim

Ayrıca her zaman yanımda olan, her konuda desteklerini esirgemeyen aileme çok teşekkür ederim.

Balıkesir-2003

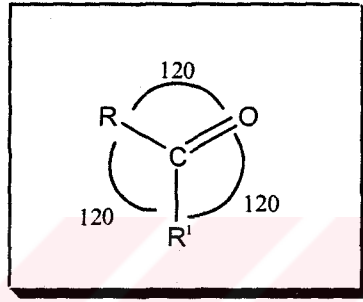
Onur TURHAN

1.GİRİŞ

Karbonil grubu; aldehitleri, ketonları, karboksilik asitleri ve esterleri ile geniş bir bileşikler sınıfını içerir.

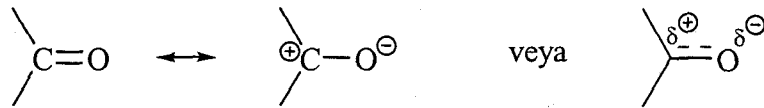
1.1 Karbonilin Yapısı

Karbonil karbon atomu sp^2 melezleşmesi yapmıştır. Bu nedenle karbona bağlı üç grup aynı düzlem üzerinde bulunur. Bağlar arasındaki açılar 120° 'dir.



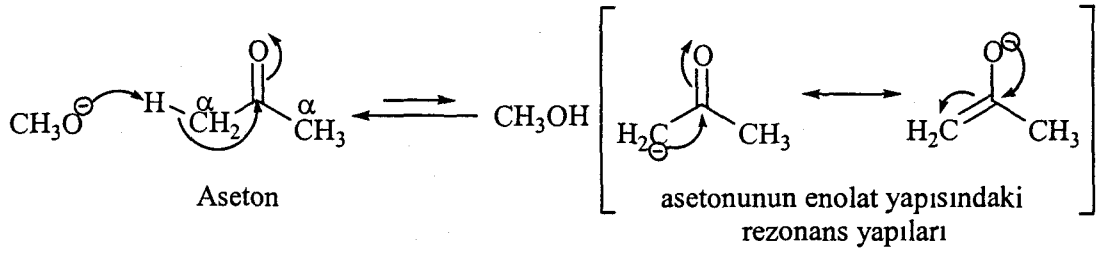
Şekil 1.1 Karbonilin Yapısı

Karbonilde π bağı, karbonun hibritleşmemiş p orbitalinin, oksijenin bir p orbitaliyle örtüşmesinden oluşmuştur. Daha elektronegatif olan oksijen atomu, hem σ hem de π bağı elektronlarını kuvvetle çeker ve karbonil grubunun önemli ölçüde polarlanmasına neden olur; bu yüzden karbon atomu kısmi pozitif, oksijen atomu ise kısmi negatif yüklenmiş olur. π bağının polarlanması, karbonil grubunun rezonans yapıları ile gösterilebilir. [1]



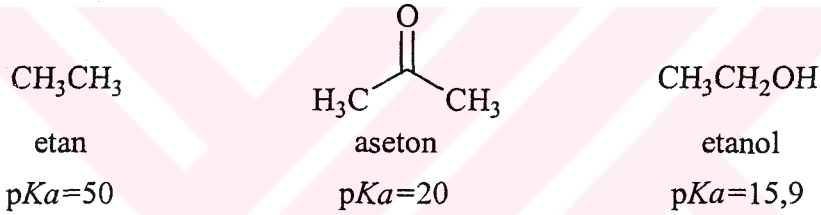
Şekil 1.2 Karbonil Grubunun Rezonans Yapıları

Karbon-oksijen bağının polarlığının kanıtı karbonil bileşiklerinin oldukça yüksek olan dipol momentleridir. Karbonil grubu alkol ve eterdeki tekli C-O bağından daha polardır. Bu durum, π elektronlarının elektronegatif oksijen atomu



Şekil 1.5 Asetonun α Hidrojeninin Bir Bazla Alınmasıyla Oluşan Rezonans Yapıları

Aseton, enolat iyonunu rezonans kararlılığından dolayı bir alkandan daha fazla asidiktir. Bununla birlikte, yine de etanolden daha zayıf bir asittir. [3] Şekil 1.6 da etan, aseton ve etanolün pKa değerleri sırasıyla verilmiştir.



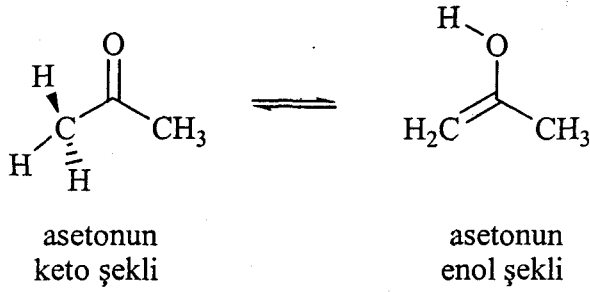
Şekil 1.6 Bazı Bileşiklerin pKa Değerleri

1.3 Tautomerlik

α hidrojeninin asitliği, kuvvetli bir baz olmaksızın bile belirgindir. Asidik alfa hidrojeni taşıyan karbonil bileşikler, **tautomerler** adıyla bilinen iki yapıda bulunabilirler. Tautomer, bir birine dönüşebilen özel bir yapı izomeridir. İki yapının birbirine göre farkı, yalnızca çift bağın ve α hidrojenin yerinden kaynaklanır. Basit bir ketonun iki tautomeri vardır. Bunlar *keto tautomer* ve *enol tautomer* diye adlandırılır. (Şekil 1.7) Karbonil bileşiğinin bilinen karbonil yapısı, aynı zamanda onun keto tautomeridir. Vinil alkol yapısında olan enol tautomeri ise α karbonundan asidik bir hidrojenin karbonil oksijenine geçmesiyle oluşur. “Bir hidrojen atomu iki farklı yerde bulunduğu için, iki tautomer birbirinin rezonans yapıları değildir.” Bunlar dengede bulunan iki farklı yapıdır. [4]



Şekil 1.7 Keton Yapısının Enol-Keto Tautomerizasyonu



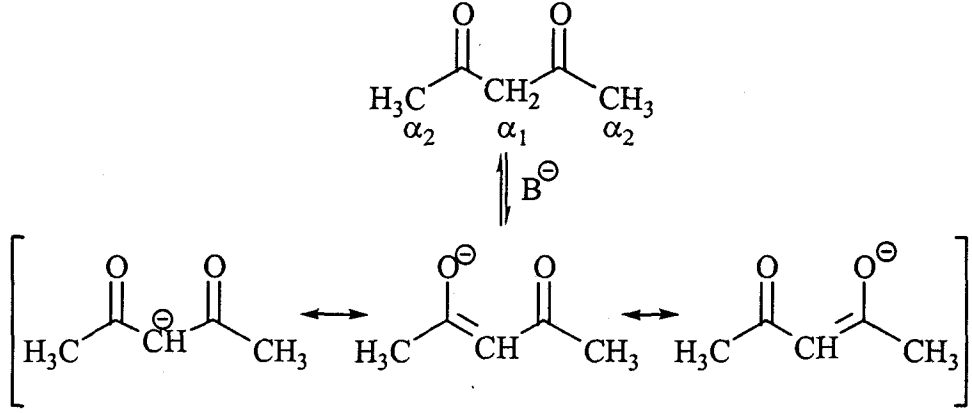
Şekil 1.8 Asetonun Enol Keto Tautomerizasyonu

Saf bir sıvı içinde enol'e göre keto şeklinin bağıl çokluğu, IR ya da NMR spektroskopisi yardımıyla ölçülebilir. Aseton, öncelikle keto şeklinde bulunur. (özel bir titrasyon işlemiyle tayine göre, %99,99). Diğer basit aldehit ve ketonların pek çoğu da öncelikle keto şeklinde bulunmaktadır. Keto şekli daha kararlı olmasına rağmen 2,4-pentandion %80 enol şeklinde bulunur.

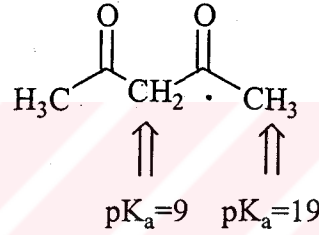
2,4-pentandionda enol şekli yalnızca kararlılığa katkısı olan bir konjuge ikili bağ taşımaz, aynı zamanda yapısında molekül içi bir hidrojen bağı içerir ve bu durum söz konusu tautomerin kararlılığını oldukça artırır.

1.4 1,3-dikarbonil Bileşiklerinde α Hidrojeninin Asitliği

1,3-dikarbonil bileşiklerinin karbonil grupları arasında bulunan α hidrojenleri daha da asidiktir. İki karbonil grubu arasında kalan hidrojenler hem ikili konjugasyon hem de karbonil gruplarının elektron çekiciliği, nedeniyle diğer α hidrojenlerine göre çok çok asidiktir.

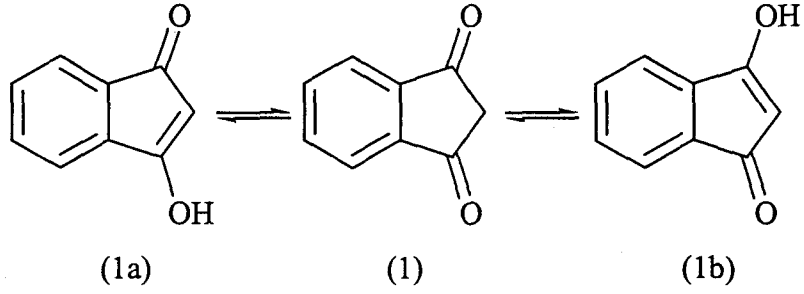


Şekil 1.9 2,4-Pentandionun (Asetilaseton) Bir α Hidrojeninin Bazla Alınmasıyla Oluşan Rezonans Yapıları



Şekil1.10 2,4-Pentandionun α Hidrojenlerinin pKa'ları

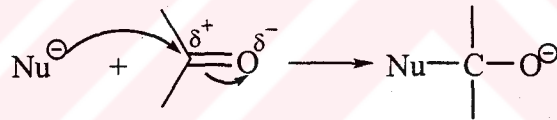
Bizim bu çalışmada kullandığımız bir 1,3 dikarbonil bileşiği olan 1,3-indandionun özellikleri 2,4-pentandioninkilerinden biraz farklıdır. 1,3-indandionun iki karbonil grubu arasında kalan hidrojenlerin asitliği 2,4-pentandionun karbonil grupları arasındaki hidrojenlerin asitliğinden daha fazladır. Çünkü 1,3-indandionda asitliğe, iki karbonil grubunun indüktif etkisine ilave olarak sterik etkiden dolayı indandion yapısının düzlemsel yakın olması oluşacak anyonun kararlılığını artırarak, olumlu yönde etki eder. 1,3-indandion yapısının düzlemsel olması karbonil gruplarının π^* 'lerinin ve aromatik yapının rezonansa katkıda bulunması oluşan anyonun kararlılığını arttırmaktadır. [5]



Şekil1.11 1,3-İndandionun Rezonans Yapıları

1.5 Karbonil Bileşiklerinin Nükleofillerle Tepkimeleri

Sentetik açıdan, karbonil bileşiklerinin en önemli tepkimelerinden birisi nükleofilik katılmalardır. Karbonil grubu karbonu kısmi pozitif yük taşıdığından nükleofilik atağa duyarlıdır. Bir nükleofil karbonil grubuna katıldığında, karbonilin karbon atomuyla bağ yapmak için kendi elektron çiftini kullanır. Şekil 1.12 Karbon-oksijen ikili bağının bir elektron çifti oksijene kayabileceği için, karbonil karbonu bir elektron çifti kabul edebilir. [6]

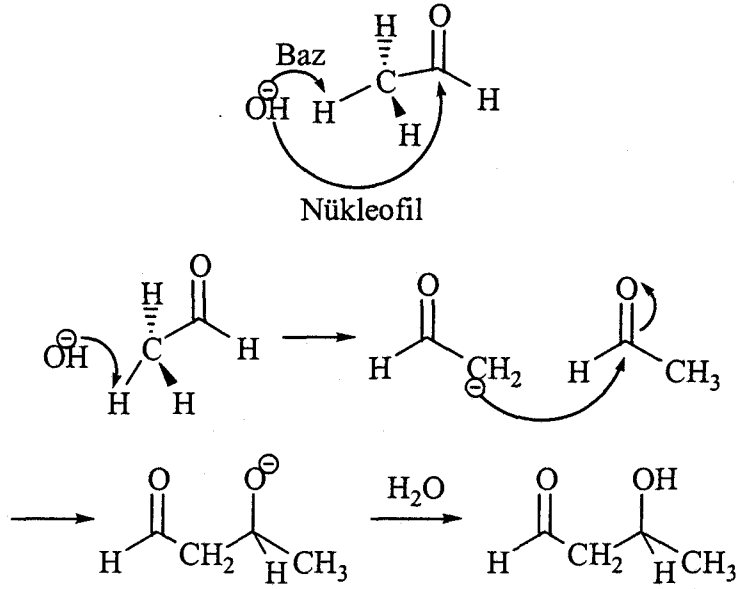


Şekil1.12 Karbonile Nükleofil Katılması

Nükleofilik katılma tepkime meydana geldiğinde karbon atomunun geometrisinde ve melezleşme durumunda bir değişme olur; karbon düzlem geometri ve sp^2 melezleşmiş durumdan, düzgün dörtyüzlü geometriye yani sp^3 hibritleşmiş duruma geçer. Burada bir bazın aynı zamanda bir nükleofil, bir nükleofilin de baz olarak davranabileceği unutulmamalıdır.

α hidrojeni olan karbonil bileşiklerinin bazik ortamda, asidik α hidrojenlerinin baz tarafından alınmasıyla oluşan karbanyonun ortamdaki α hidrojenini kaybetmemiş karbonil bileşiğine katılması olayı da karbonil grubuna bir

nükleofilik katılma reaksiyonudur. Bu da bir kondensasyon çeşidi olan aldol tepkimesidir.

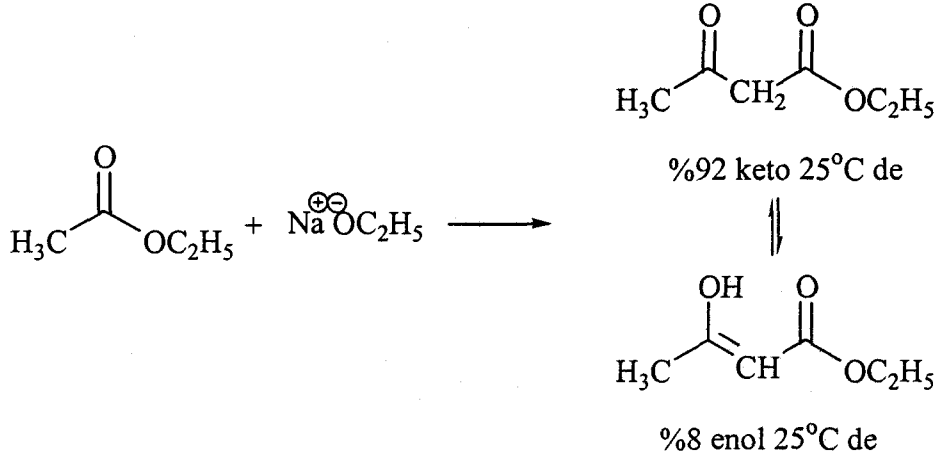


Şekil1.13 Asetaldehit'in Bazık Ortamdaki Aldol Ürününün Oluşum Mekanizması

Karbonil grubu için asidik hidrojen, baz ya da diğer etkilere bağlı olarak bir çok kondensasyon türünden söz edilebilir.

1.5.1 Claisen Ester Kondensasyonu

Claisen ester kondensasyonu, bir esterden oluşan enolat anyonunun, karbon nükleofili olarak, diğer bir ester molekülüne katılması ve oluşan tetrahedral yapıdan alkol molekülünün ayrılmasıyla meydana gelen bir reaksiyondur. Bu reaksiyonda C-C bağı meydana geldiği için sentezler için önemlidir. [7] Şekil 1.14 de etilasetat örneği verilmiştir.

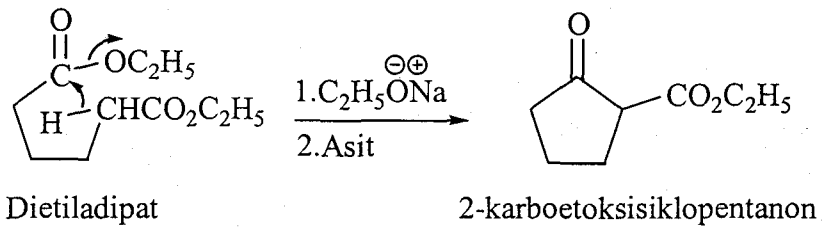


Şekil1.14 Etilasetat'ın Bazik Ortamdaki Claisen Kondensasyon Ürünleri

Esterlerin α -hidrojenleri aldehit ve ketonların α -hidrojenleri kadar gevşek olmadığından, bunları almak için, sodyum alkoksit, sodyum hidrür, sodyum amit, gibi anyonu güçlü bazlar kullanılmalıdır. Farklı iki α hidrojeni içeren esterle claisen kondensasyonu yapılırsa esterlerin alkil gruplarına bağlı olarak ürün karışımı oluşur. Ancak esterlerden sadece bir tanesinde α hidrojeni bulunması durumunda reaksiyon yararlı sonuçlar verir.

1.5.2 Halka Veren Claisen Ester Kondensasyonu (Dieckmann Reaksiyonu)

Uzun zincirli diesterler, Claisen ester kondensasyonu koşullarında molekül içi etkileşimle halkalı bileşikler verirler. Meydana gelen bileşik bu beşli veya altılı halkalı ise verim daha yüksek olur. [8] Şekil 1.15'de dietiladipat örneği verilmiştir.

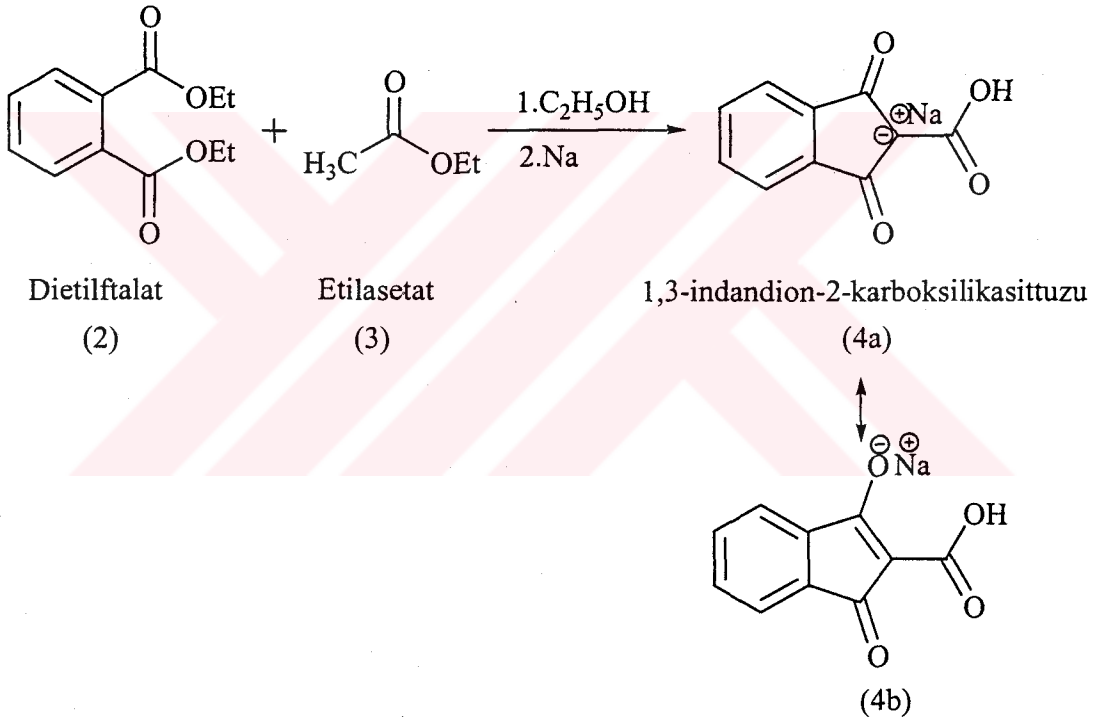


Şekil1.15 Dietiladipattan 2-Karboetoksisiklopentanon Eldesi

Bu çalışmamızda giriş maddesi olarak kullandığımız 1,3-indandion yukarıdaki bilgiler ışığında aşağıdaki mekanizmalar üzerinden elde edilir.[9] [10] [11] Şekil 1.16 gösterildiği gibi . Dietilftalatta α hidrojeninin bulunmaması ürün karışımı değil de tek ürün vermesini sağlar. 1,3-indandion başka giriş maddelerinden de sentezlenmektedir. [12]

1.6 1,3-İndandionun Eldesi:

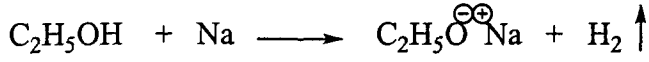
Dietilftalat ve etilasetattan çıkarak çapraz Claisen kondensasyonu ile 1,3-indandion-2-karboksilikasit tuzunun eldesi



Şekil 1.16 Dietilftalat ve Etilasetattan 1,3-İndandion-2-karboksilikasit Tuzunun Eldesi

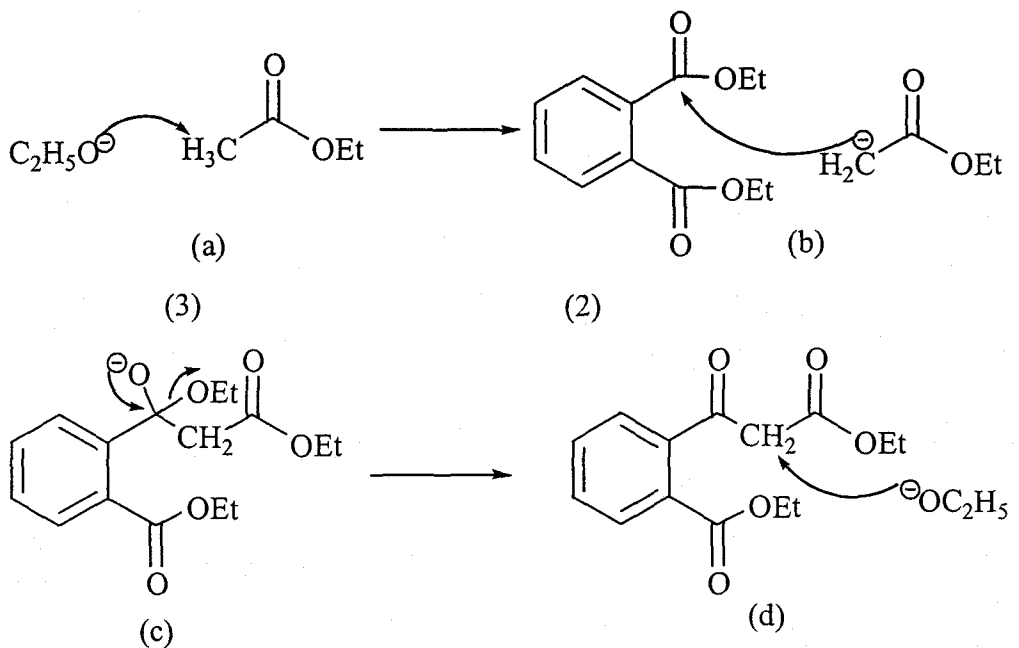
Reaksiyon mekanizmasını basamak, basamak inceleyecek olursak:

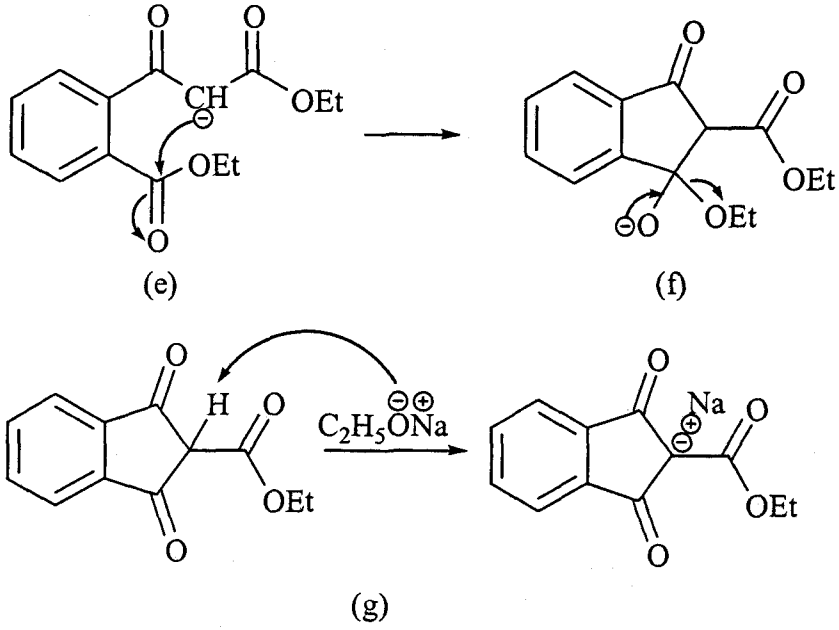
İlk olarak ortamdaki metalik Na ile etanol reaksiyona girerek etoksit ve hidrojen gazı meydana getirir.



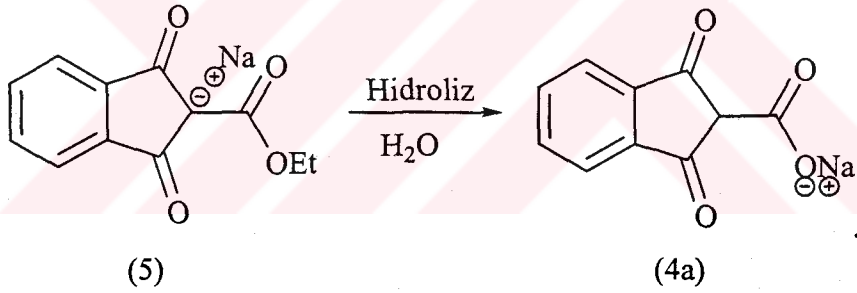
Şekil 1.17 Etanol ve Sodyumdan Sodyumetoksitin Eldesi

Kuvvetli bir baz olan etoksit anyonu etilasetatın α hidrojenine saldırarak bu hidrojeni koparır ve bir karbanyon oluşturur. Şekil 1. 18 (a) Oluşan karbanyonun dietilfitalatın karbonil gruplarından birine nükleofilik olarak katılmasıyla birlikte karbonil grubundaki karbon oksijen çift bağlarından bir tanesi oksijen üzerine açılır. Şekil 1. 18 (b) Oksijen üzerindeki negatif yük tekrar geri kapanırken etoksit grubu ayrılır. Şekil 1. 18 (c) Birinci katılma sonucunda oluşan 1,3-dikarbonil bileşiğinin iki karbonili arasındaki α hidrojeni daha asidik olduğundan etoksit fazlası bu hidrojenlerden birini koparır. Şekil 1.18 (d) Oluşan karbanyonun, molekülün diğer ester karboniline nükleofilik katılmasıyla, karbonil grubundaki çifte bağların biri oksijen üzerine açılır. Şekil 1. 18 (e) Oksijen üzerindeki negatif yük geri kapanırken etoksit grubu molekülden ayrılır. Şekil 1. 18 (f) Halka kapanması sonucunda hala 1,3-dikarbonil yapısında bulunan bir α hidrojeni vardır ve bu hidrojen de etoksit tarafından alınarak sarı renkli tuz (5) ortamdan süzülerek izole edilebilir. Şekil 1. 18 (g) Sarı renkli tuzun hidrolizinden 1,3-indandion-2-kaboksilikasit tuzu oluşur. Şekil 1. 19





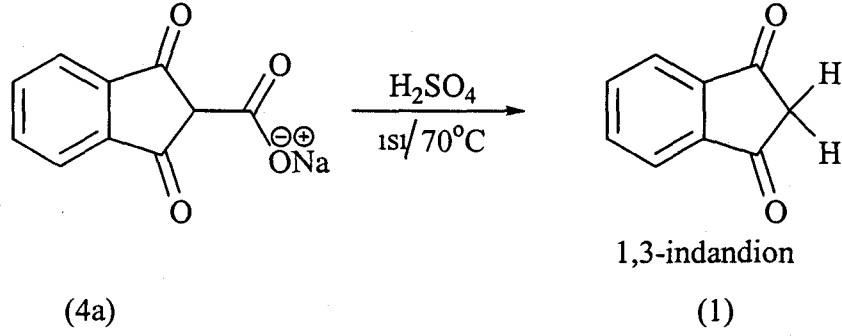
Şekil 1.18 Etilasetat ve Dietilftalattan 1,3-İndandion-2-karboksilikasit Tuzunun Eldesinin Mekanizması



Şekil 1.19 1,3-İndandion-2-karboksilikasitesterinin Hidrolizi

1.6.1 1,3-İndandion-2-karboksilikasit Tuzunun Dekarboksilasyonu:

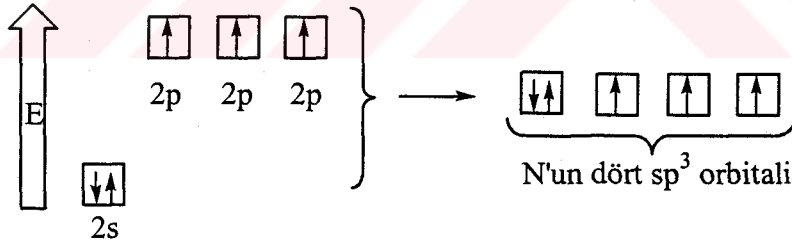
1,3-indandion-2-karboksilikasit tuzu 70 °C de sulu ortamda derişik sülfürik asitle etkileştirildiğinde karbondioksit kaybederek 1,3-indandiona dönüşür.



Şekil 1.20 1,3-İndandion-2-karboksilikasit Tuzundan 1,3-İndandion Eldesi

1.7 Aminler

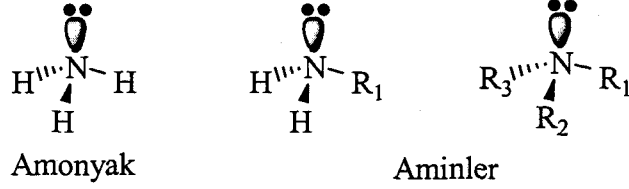
Aminler orta polarlıkta bileşiklerdir. Pek çok aminin azot atomu, amonyaktaki gibi, yaklaşık sp^3 melezleşmesi yapmıştır. Üç alkil grubu (ya da hidrojen atomları) bir düzgün dörtyüzlünün üç köşesine bağlanır, dördüncü sp^3 orbitalinde ortaklanmamış elektron çifti bulunur. Bununla birlikte ortaklanmamış elektron çifti sanki bir grupmuş gibi düşünülerek aminin geometrisi düzgün dörtyüzlü olarak kabul edilebilir. (Şekil 1.22) Azotun elektron dağılımı karbonunkine çok benzer ve azotun atomik orbitalleri de tıpkı karbonunki gibi melezleşir.



Şekil 1.21 Azotun sp^3 Hibritleşmesi

Yukarıdaki çizimden görüleceği üzere, azot atomunun ikinci enerji düzeyindeki orbitaller melezleşerek birbirine eşit dört tane bağlayıcı sp^3 orbitali oluştururlar. Ancak, karbon ile azot arasında önemli bir fark vardır. Karbonun sp^3 orbitallerine dağılacak dört tane elektronu olduğu halde, azot atomunun beş elektronu vardır. Bu nedenle azotun bir sp^3 orbitali bir elektron çifti ile doldurulmuştur ve azot başka atomlarla yalnızca üç kovalent bağ yapabilir.

Amonyak molekülünde azot atomu sp^3 melezleşmesi yapmış ve üç hidrojen atomuna bağlanmıştır. Amin molekülü de benzer yapıya sahiptir. Burada sp^3 azotu bir yada daha fazla karbona bağlanmıştır. Hem amonyak hem de aminde azotun bir sp^3 orbitali ortaklanmamış bir elektron çifti taşır. [13] (Şekil 1.22)

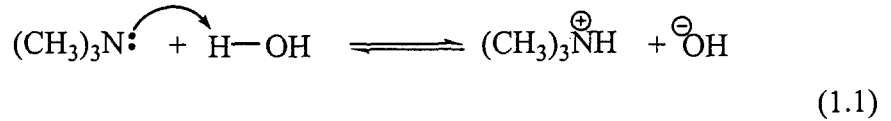


Şekil 1.22 Bazı Amonyak Türevlerinin Yapıları

Bağ açıları düzgün dörtyüzlüden beklendiği gibi, 109,5 ye çok yakındır. Örneğin trimetilaminin bağ açıları 108 derecedir.

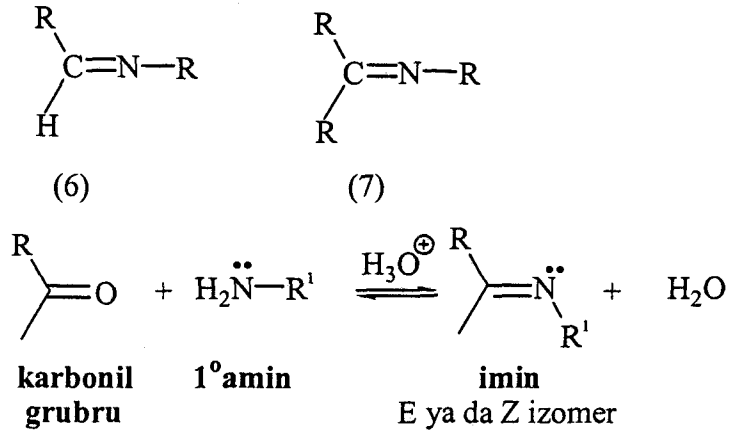
1.7.1 Aminlerin Bazlığı

Aminler nispeten zayıf bazlardır. Sudan daha güçlü bir baz olmalarına karşın, hidroksit iyonu, alkoksit iyonu ve karbanyonlardan daha zayıf bazlardır. Amonyak ya da aminler ortaklaşmamış elektron çiftlerini elektron eksikliği olan atom yada moleküllere verebilirler. Amin sulu çözeltide zayıf bir bazdır ve tersinir bir asit baz tepkimesiyle sudan bir proton kopartır. [14] (Eşitlik 1.1)



1.8 Karbonil Grubuna Amin Türevlerinin Katılması

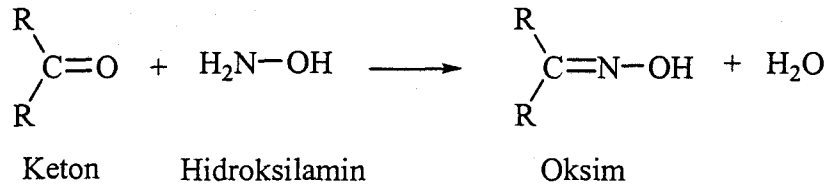
Aldehitler ve ketonlar birincil aminlerle (RNH_2)tepkime vererek iminler (6 veya 7) diye adlandırılan karbon-azot ikili bağına sahip bileşikler oluştururlar. Tepkime asitle katalizlenir ve ürün (E)ve (Z) izomerlerinin bir karışımı olarak oluşabilir. (Şekil 1.23)



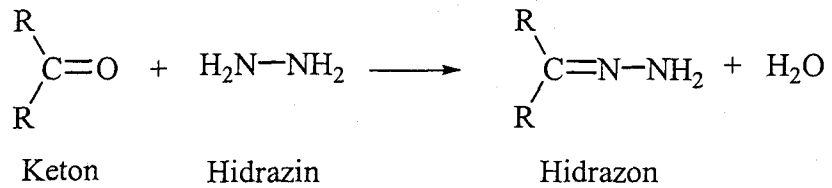
Şekil 1.23 Karbonil Grubu ile Aminlerin Reaksiyonu

İmin oluşumu çok düşük ve çok yüksek pH'da yavaştır ve genel olarak pH 4 ve 5 arasında en hızlı gerçekleşir. [15]

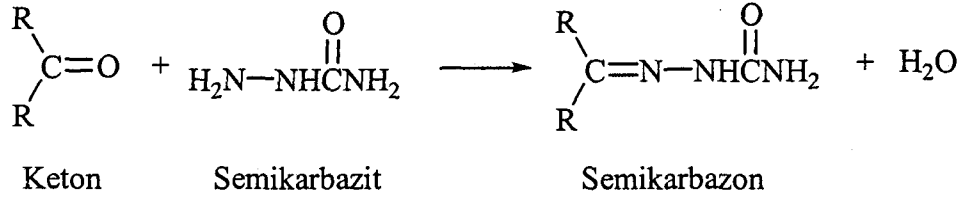
Karbonil grubunun primer aminlerle reaksiyonundan yukarıda belirttiğimiz gibi iminler oluşmaktadır. Karbonil grubunun diğer amonyak türevi olan hidroksilaminle reaksiyonundan oksimler, (şekil 1.24) hidrazinlerle reaksiyonundan hidrazonlar, (şekil 1.25) semikarbazitlerle reaksiyonundan da semikarbazonlar (şekil 1.26) oluşur. [16]



Şekil 1.24 Keton ve Aminlerden Oksim Oluşumu



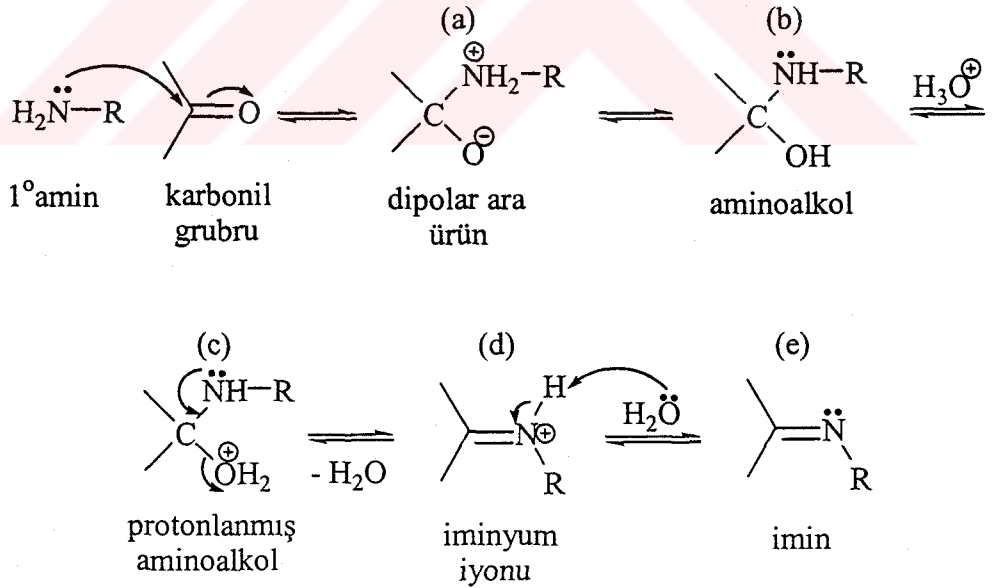
Şekil 1.25 Keton ve Hidrazinlerden Hidrazon Oluşumu



Şekil 1.26 Keton ve Semikarbazitlerden Semikarbazon Oluşumu

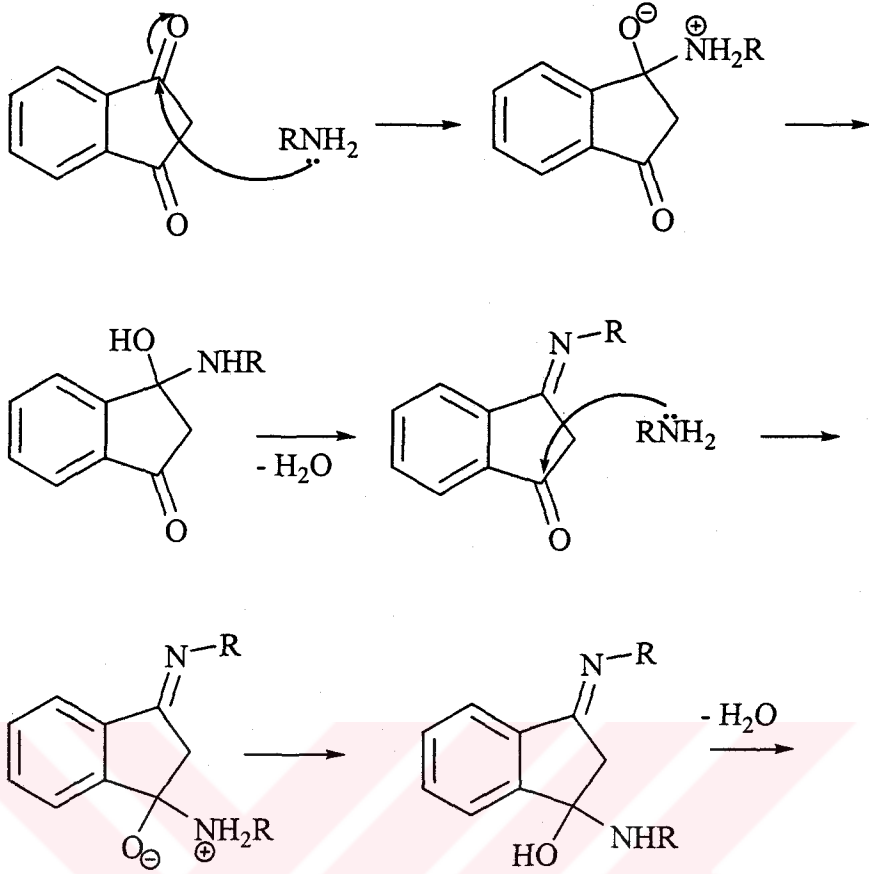
1.8.1 İmin Oluşumunun Mekanizması

Aminlerin azotu üzerindeki elektron çiftleri, kısmen pozitifleşmiş karbonil karbonunun π^* 'larına etki ederek bir dipolar ara ürün oluşturur. (şekil 1.27(a)) Bu dipolar ara üründe hidrojen transferi ile aminoalkol oluşur. (şekil 1.27(b)) Aminoalkolun ortamdaki protonu almasıyla hidroksil grubu kolay ayrılan suya dönüşür. (şekil 1.27(c)) Suyun ayrılmasıyla oluşan iminyum iyonundan (şekil 1.27(d)) suyun protonu almasıyla imin (şekil 1.27(e)) oluşur.

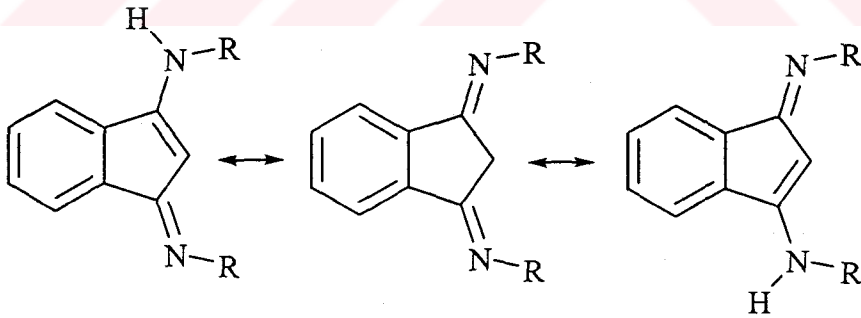


Şekil 1.27 İmin Oluşum Mekanizması

Çalışmamızda kullandığımız 1,3-indandionun aminlerle reaksiyonunu en genel ifadeyle gösterimi şekil 1.28'deki gibi olacaktır.



Bir 1,3-diimin yapısı oluşması molekülde imin yada enamin oluşumunu mümkün kılacaktır.

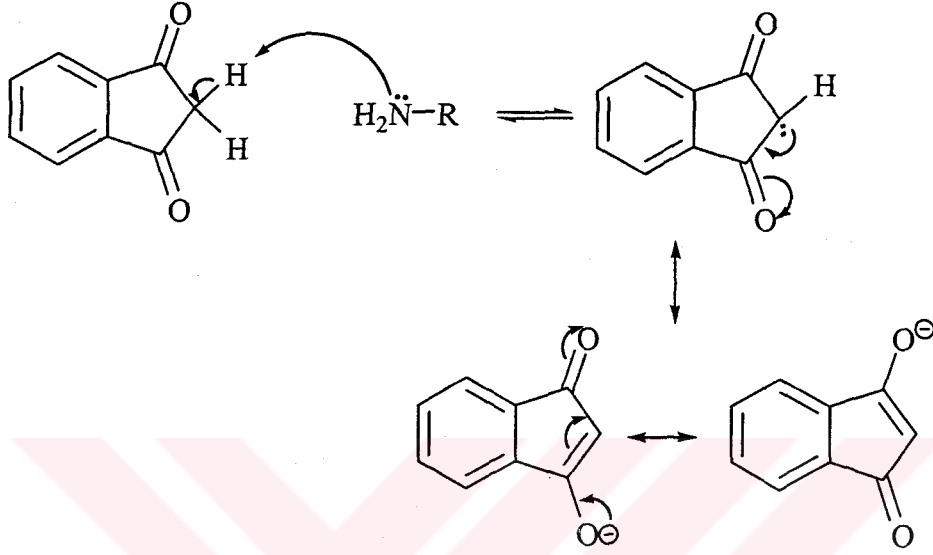


Şekil 1. 28 1,3-indandionun Aminlerle İmin Oluşturmasının Mekanizması

1.9 1,3-İndandionun Bazı Aminlerle Reaksiyonları

1,3-indandionun aminlerle reaksiyonunu iki basamakta gerçekleşmektedir. İlk basamakta nükleofilliğinin yanında aynı zamanda bir baz olan aminin 1,3-indandionunun asidik hidrojenini almasıyla bir karbanyon oluşur. [5] Oluşan karbanyona nükleofilin saldırısı zor olsa da yine de zamanın uzun tutulması ile

karbonile nükleofilik saldırı gerçekleşmektedir. 1,3-indandiondan aminin hidrojen koparması reaksiyonu denge reaksiyonu olduğundan ortamda hala az da olsa asidik hidrojenini kaybetmemiş 1,3-indandion olduğundan nükleofilik reaksiyonunun bu yapı üzerinden yürüdüğü düşünülmektedir.



Şekil 1.29 Aminin 1,3-İndandionun Asidik Hidrojenlerinden Birini Koparması

Amin grubunun 1,3-indandionla asidik hidrojenin koparılması reaksiyonu UV spektrofotometresiyle çok rahat gözlenebilmektedir.

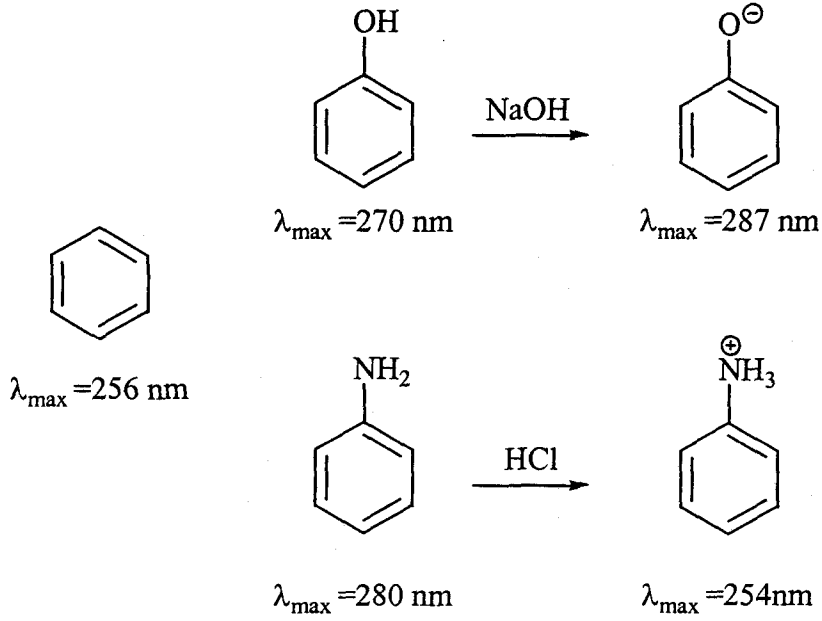
1,3-indandionun bazı aminlerle reaksiyonlarının ilk basamağı UV çalışması ile incelendiğinden UV'ye kısa bir bakışta fayda vardır.

1.10 UV ve Görünür Bölge Spektroskopisine Kısaca Bir Bakış

Bildiğimiz gibi mor ötesi ışınması, dalga boyu 10-400 nm olan ışımadır ve elektromagnetik spektrumda X ışınları ve görünür bölge arasında bulunur. 10-200 nm bölgesine uzak mor ötesi 200-400 nm bölgesine mor ötesi denir. 400-800 nm bölgesi de görünür bölgedir. [17]

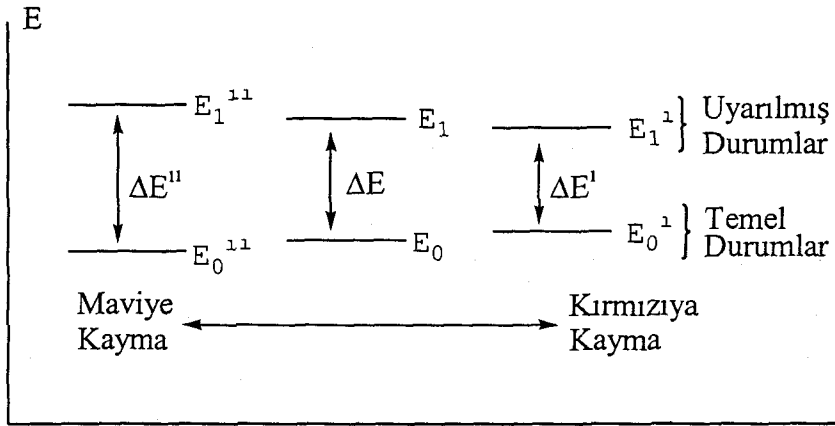
Mor ötesi spektrumları, ışık kuantlarının elektronları uyarması sonucu oluşur; ancak soğurulan enerji, elektronların türlerine göre çeşitli geçişlere yol açar, yani elektronların türlerine göre temel ve uyarılmış düzeyler arasındaki geçişlerin enerjileri farklıdır. Atom gruplarında soğurma yapan değerlik elektronları üç türdür: Bağ yapmış σ , π ve bağ yapmamış n elektronları. Uyarılmış düzeyler ise σ^* ve π^* ile gösterilir. Temel ve uyarılmış düzeyler arasındaki enerji farkı ΔE ile gösterilirse $\Delta E \sigma-\sigma^* > \Delta E n-\sigma^* \cong \Delta E \pi-\pi^* > \Delta E n-\pi^*$ dır.

Soğurma yapan elektronları bulunan atom gruplarına kromofor denir. Bir kromofor mor ötesi-görünür bölgede soğurma yapan izole fonksiyonlu grup olarak tanımlanır. Oksokrom, kromofor üzerinde soğurmanın dalga boyunu veya şiddetini değiştiren sübstitüent olarak tanımlanır. Oksokromlar alkil grupları ve hidroksi alkoksi, amino, halojen gibi heteroatomlu sübstitüentlerdir. Soğurmanın oksokromun varlığından (veya çözücü değişiminden dolayı) daha yüksek dalga boyuna kaymasına kırmızıya kayma (batokromik etki) ve daha düşük dalga boyuna kaymasına maviye kayma (hipsokromik etki) denir. Soğurma şiddetinin artması hiperkromik etki, azalması hipokromik etki olarak bilinir. Örneğin benzenin soğurma bandı sübstitüsyonla kırmızıya kaydığı gibi soğurma şiddeti de artmaktadır. Fenolün soğurmasının alkali çözeltilerde kırmızıya kaydığı ve şiddetinin arttığı görülmektedir, çünkü fenolat anyonu oluşmaktadır. Anilinin soğurmasının ise asitli çözeltilerde maviye kaydığı, şiddetinin azaldığı ve benzenin soğurma verilerine yakın olduğu görülmektedir, çünkü anilinyum katyonu oluşmaktadır. Fenolat anyonunda soğurmanın kırmızıya kayması ve şiddetin artması, anilinyum katyonunda ise soğurmanın maviye kayması ve şiddetin azalması, sırasıyla benzen halkası ile konjugasyonun artması ve kaybolması ile açıklanabilir. [18] (Şekil 1.30)



Şekil 1.30 Benzen ve Bazı Türevlerinin λ_{\max} Değerleri

Konjugasyonun artmasıyla uyarılmış durum daha karalı olur; daha doğrusu, daha az enerjili bir geçişe olanak veren bir uyarılmış durum meydana gelmiş olur ve sonuçta kırmızıya kayma görülür. Gerçekte, konjugasyon ile soğurmanın değişmesi, konjugasyon ile temel ve uyarılmış durumlar arasındaki enerji farkının değişmesine bağlıdır. Temel ve uyarılmış durumlar arasındaki enerji farkı Şekil 1.31 de verilmiştir. Uyarılmış durumun kararlılığının artması sonucu kırmızıya kayma ve temel durumun kararlılığının artması sonucu da maviye kayma olur. [19]



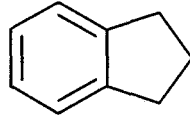
Şekil 1.31 Temel ve Uyarılmış Durumlar Arasındaki Enerji Farkı ΔE 'nin Maviye ve Kırmızıya Kaymayla İlişkisi

Görünür bölge, yani elektromagnetik spektrumun 400-800 nm bölgesi de önemlidir. Çok halkalı aromatik hidrokarbonlar, serbest radikal içeren bileşikler, ve aşırı **konjugasyon bulunan bileşikler** ,örneğin boyar maddeler bu bölgede soğurma yaparlar. [20]



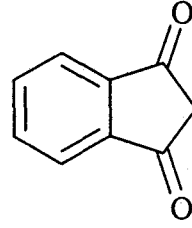
2. 1,3-indandion Türevlerinin Bazı Kullanım Alanları ve Literatürdeki Sentezlenmiş Bazı 1,3-indandion Türevleri

İndan, (8) benzen yapısına 1,2 konumuna beşli bir halka bağlanmasıyla oluşan yapıdır. Bu tezde beşli halkanın 1,3 keton yapısı olduğu 1,3-indandionla (1) ilgili çalışmalar yapılmıştır. Bazı diğer indandion türevleri ise 1-indanon (9) , 1,2-indandion (10) ve 1,2,3-indantrion (11) (ninhidrin) 'dur.



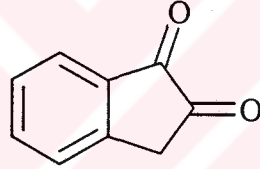
indan

(8)



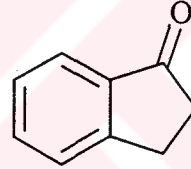
1,3-indandion

(1)



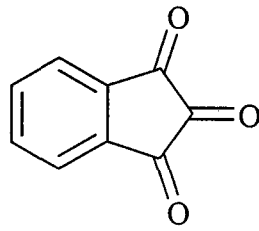
1,2-indandion

(9)



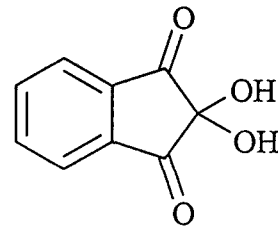
1-indanon

(10)



ninhidrin

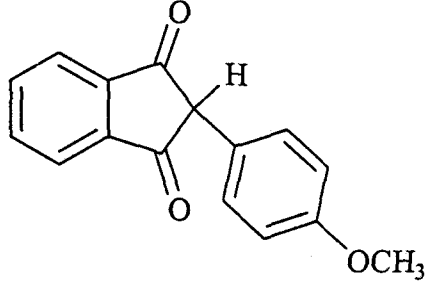
(11a)



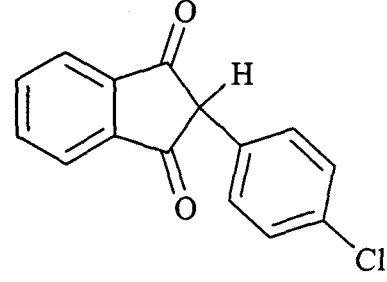
(11b)

1,3-indandionun bazı türevleri antikuagulant (kan sıvısını inceltici ve pıhtılaşmasını önleyici) olarak kullanılmaktadır. 1,3-indandion türevlerinden olan anisindion (12), klorindion (13), ve fenindion (8) K vitamini antagonistidirler fakat yan etkilerinin fazlalığı nedeniyle kullanışları sınırlıdır. K vitamini de kan

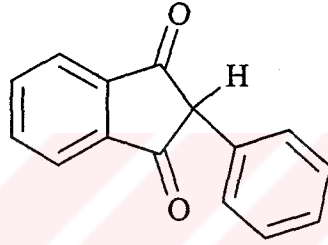
pıhtılaşmasını sağlayan faktörlerden birisi olduğundan bu maddeler K vitaminin bu etkisini yok ederek antikuagulant olarak kullanılmaktadır. [21]



(12)

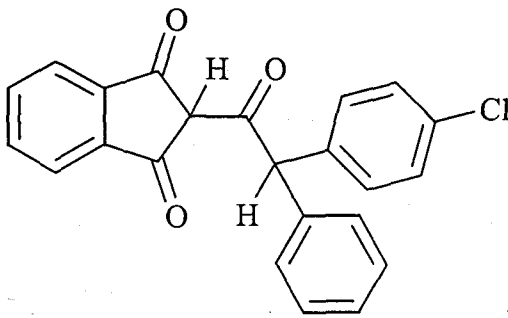


(13)

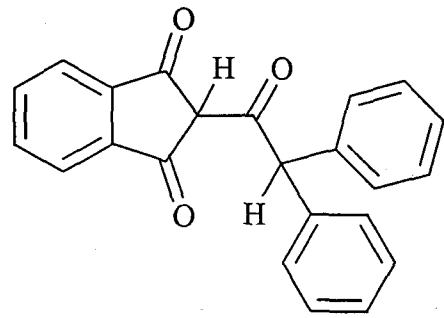


(14)

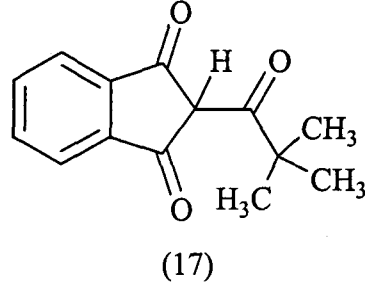
Yine 1,3-indandion türevi olan klorofasinon (15), difasinon (16) ve pindon (17) da fare zehri olarak kullanılmaktadır. Fare zehri olarak kullanılmasının esası bu maddelerin antikuagulant etkisine dayanmaktadır. Farenin kanı pıhtılaşma özelliğini kaybedip en ufak bir dış kanamada fare kan kaybından ölmektedir. [22]



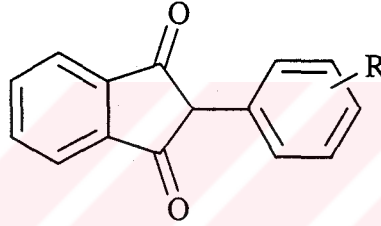
(15)



(16)



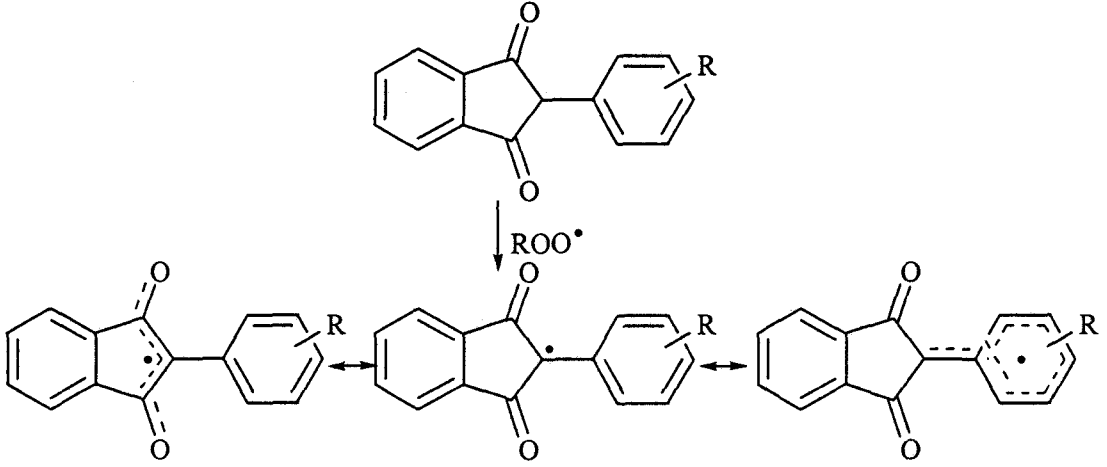
2-fenil-1,3-indandion türevlerinin bir başka çalışmada da antioksidan özellikleri incelenmiştir. 2 konumundaki fenil grubu olmayan 1,3-indandion aynı antioksidan özelliği göstermezken, 2 konumunda fenil grubu olan yapıların iyi bir antioksidan olduğu bulunmuştur. Tomihiro Nishiyama ve arkadaşları şekil 2.1'deki maddeleri incelemişler her birinin değişik oranda antioksidan olduğunu bulmuşlardır. [23]



R= H	R= m-OCH ₃
R= o-CH ₃	R= 2,3,4-OCH ₃
R= p-CH ₃	R= 2,4,6-OCH ₃
R= p-OCH ₃	R= 3,4,5-OCH ₃

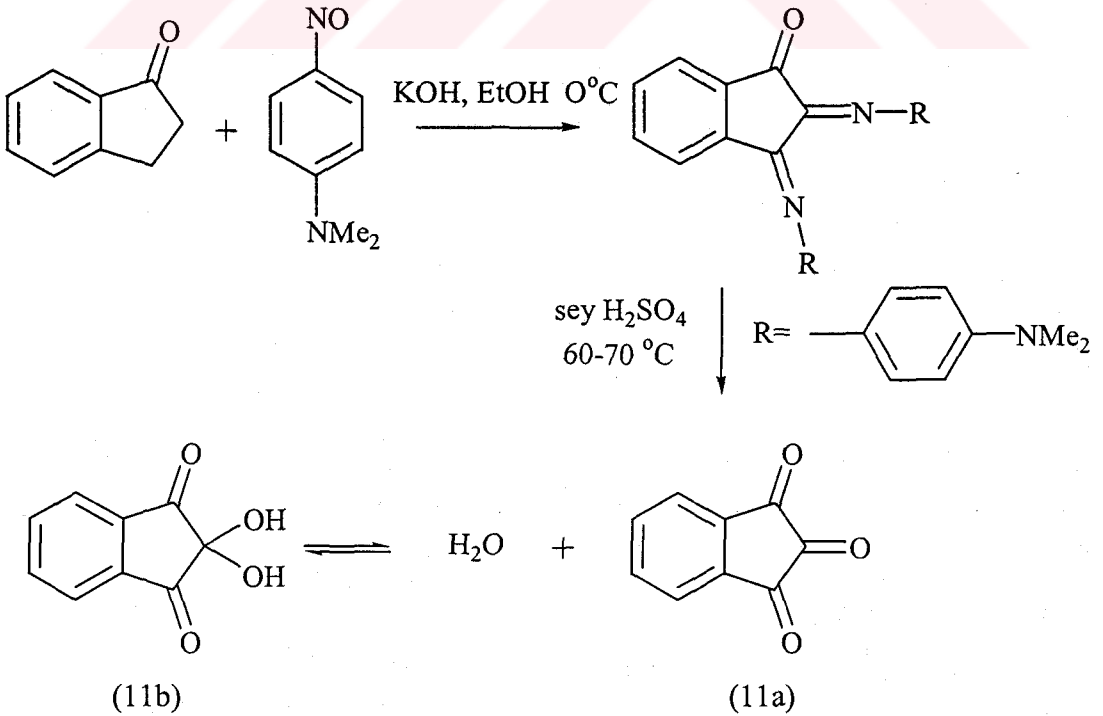
Şekil 2.1 Bazı 2-Fenil-1,3-indandion Türevleri

2-Fenil-1,3-indandionla oluşan radikalde , 2 konumundaki fenil , antioksidan davranış için , elektron delokalizasyonunu ve ara radikalın kararlılığını artırıcı yönde baskın bir etki gösterir. β -dikarbonil radikalinin rezonans kararlılığı, radikalın üç karbon, β -diketon iskeletindeki iki oksijen ve bunlara ilave olarak 2 konumundaki fenil grubuna yayılmasının sonucudur.



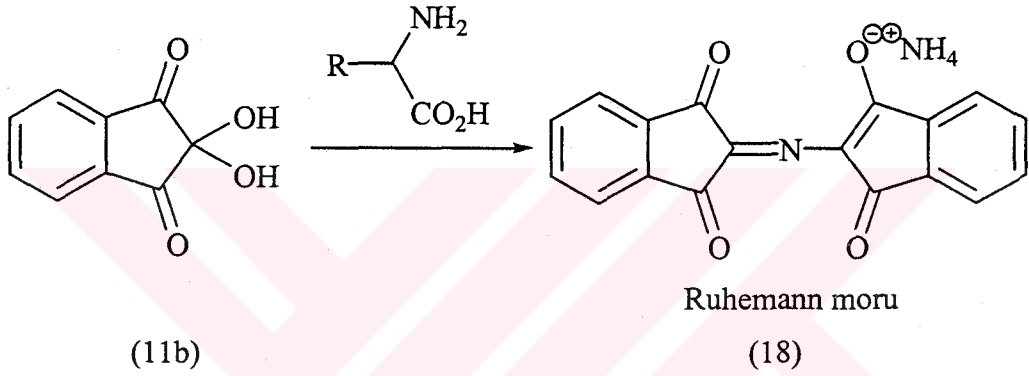
Şekil.2.2 2-Fenil-1,3-indandion Radikalinin Rezonans Yapıları

Diğer bir indandion türevi olan ninhidrinin keşfi tesadüfi bir olaydır. Cambridge Üniversitesi kimya profesörlerinden Siegfried Ruhemann 1-indanon ile p-nitrozodimetilanilinun reaksiyonu ve sonraki iminin hidroliziyle dikarbonil bileşiği yapmaya çalışmıştır.(Şekil 2.3) İstenilen 1,2-indandion oluşmamış fakat yerine bir triketon olan 1,2,3-indantrion (ninhidrin) ürün olarak oluşmuştur. [24] 2 konumundaki karbonilin etkinliği nedeniyle ninhidrin (11a) su varlığında hidrat (11b) olarak da bulunur.



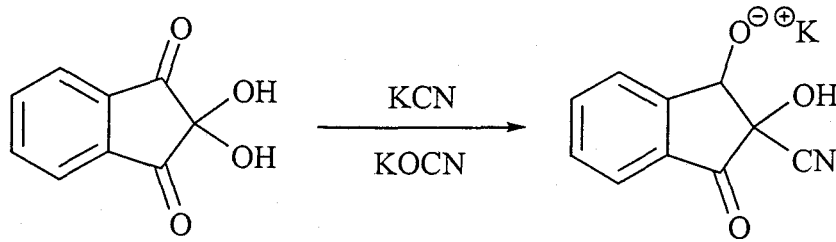
Şekil 2.3 1-İndanondan Ninhidrin Eldesi

Belki Ruhemann'ın bu trikarbonil bileşiğinin amonyak ve aminlerle reaksiyonuna müsaade etmesi de bir rastlantıdır. [25] Oluşan renkli bileşik Ruhemann'ın merakını arttırdı ve hızlıca 11a'nın aminoasit, peptit ve proteinlerin biyoorganik ve biyoanalitik kimyasında kantitatif ve kalitatif tespitinde yeterliliğini kanıtlamıştır. Takip eden çalışmalar süresince, [26-29] Ruhemann bulgularını ninhidrin kimyası olarak ifade etmiştir ve tam olarak karakterize edilen ve çalışılan, ve Ruhemann moru olarak ta bilinen koyu mavi renkli bileşik (18) oluşmuştur. (şekil 2.4) Bir başka deyişle ninhidrinin en önemli kullanım alanlarından birisi de aminoasitler için bir belirteç olarak kullanılmasıdır.



Şekil 2.4 Ninhidrinle Aminoasitlerin Verdiği Reaksiyon

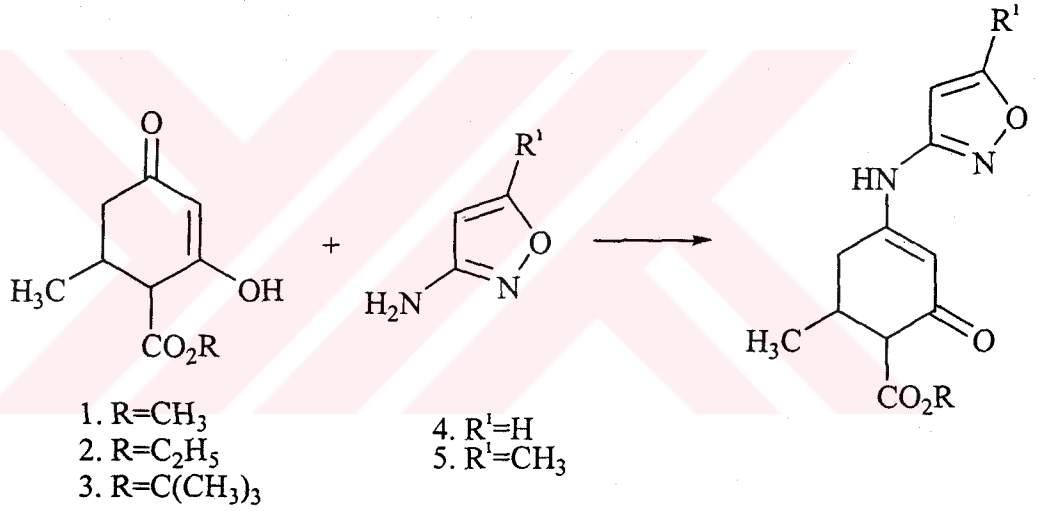
Bir diğer çalışmada ninhidrin serbest siyanür iyonlarının belirlenmesinde kullanılmıştır. G. Drochioiu çalışmalarında ninhidrin ve siyanür iyonları arasında sodyum karbonat varlığında kolay oluşabilen spesifik bir renk reaksiyonu olduğunu keşfetmiştir. Siyanürün ninhidrinle reaksiyonu fenolftaleynin alkali çözeltilerdeki reaksiyonuyla benzerdir. [30] (şekil 2.5)



Şekil 2.5 Ninhidrinle KCN'nin Reaksiyonu

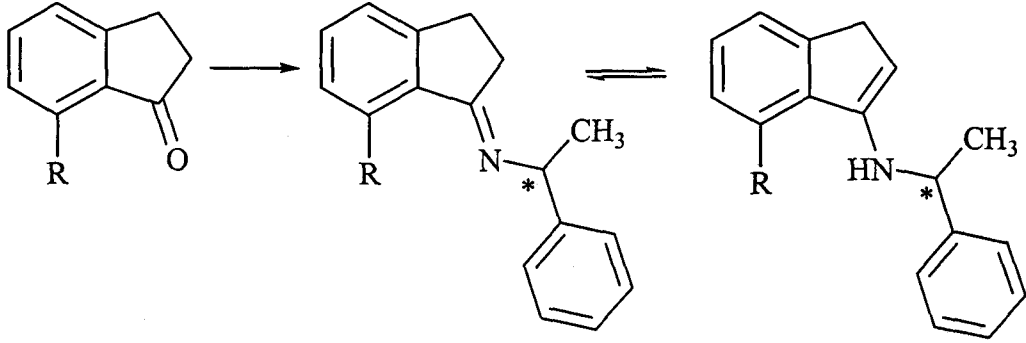
Bir başka indan türevi olan 1,2-indandion görünmeyen parmak izi teşhisinde kullanılmaktadır. Jolue, Cantu ve çalışma arkadaşları 1,2-indandion ve onun bazı türevlerinin gizli parmak izlerini florojenik bir reaksiyonla görünür hale getirdiklerini keşfetmişler ve 5,6-dihidroksi-1,2-indandionun amino asitlere karşı DFO'dan (1,8-diazofloren-9-on) daha hassas olduğunu bulmuşlardır. [31]

1,3-dikarbonil bileşiğinin enol yapısı olması ile 1,3-indandiona benzeyen bir β hidroksi keto ester olan 1,3 yapılarının üzerinde amin grubu bulunan izokzazol türevleriyle toluen-etilasetat (70:30) ortamındaki reaksiyonlarından şekil 2.6'daki enamin ürünleri oluşmuştur. [32]



Şekil2.6 Bir β -Hidroksi Esterden Enamin Sentezi

7 süstitüe 1-indanonların optikçe aktif R-(+)- ve S-(-)-1-feniletaminlerle kondenzasyonu aromatik halkaya bağlı süstitüente göre 8-10,12-14 E imin veya E imin/enamin karışımı verir. 7 metoksi ve 7 propoksi-1-indanon 1:1 oranında E imin/enamin karışımı verirken 7-süstitüe 7 bileşiği 3:1 oranında karışım verir, 1,5,6 bileşikleri ise saf E imin oluştururlar. [33] Şekil 1.7

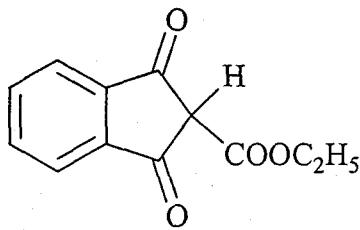


1. R=OH
2. R=OCH₃
3. R=OC₃H₇
4. R=OCH₂C₆H₅
5. R=CONH₂
6. R=CONHCH₂Ph
7. R=CN

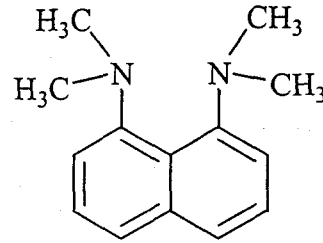
8. R=OH
9. R=OCH₃
10. R=OC₃H₇
11. R=OCH₂C₆H₅
12. R=CONH₂
13. R=CONHCH₂Ph
14. R=CN

Şekil 2.7 1-İndanon Türevlerinde İmin-Enamin Sentezi

Bir 1,3-indandion türevi olan etil-1,3-indandion-2-karboksilatın (19) sahip olduğu asidik hidrojeni nedeniyle asitliği IR ve NMR spektrumlarıyla incelenmiştir. 19 bileşiğinin bir azotlu baz olan 1,8-bis(dimetilamino)naftalin (20) ile deprotonlanması incelenmiştir. Reaksiyonlar asetonitril içinde ekivalent miktarda baz kullanılarak yapılmıştır. Bileşik (19) ile bileşik (20)'nin karışımında bileşik (20)'nin % 100 protanlandığı görülmüştür. Bu durumda protonların tamamı bileşik (20)'ye geçmiştir. Bu durum bileşik (19)'un yüksek karbanyon türünün kararlılığıyla açıklanabilir. Veriler gösteriyor ki C-H protonunun asitliği oluşan iyonik formun tautomerik kararlılığıyla da artmaktadır. [34]



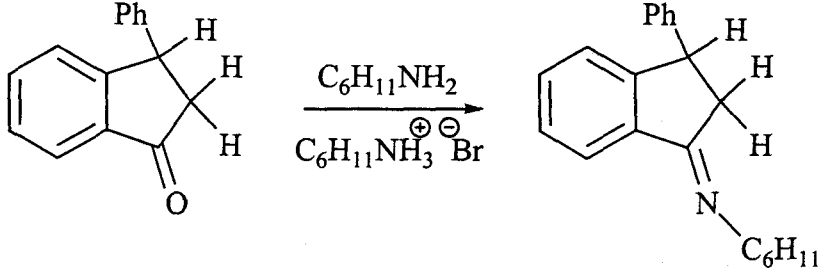
(19)



(20)

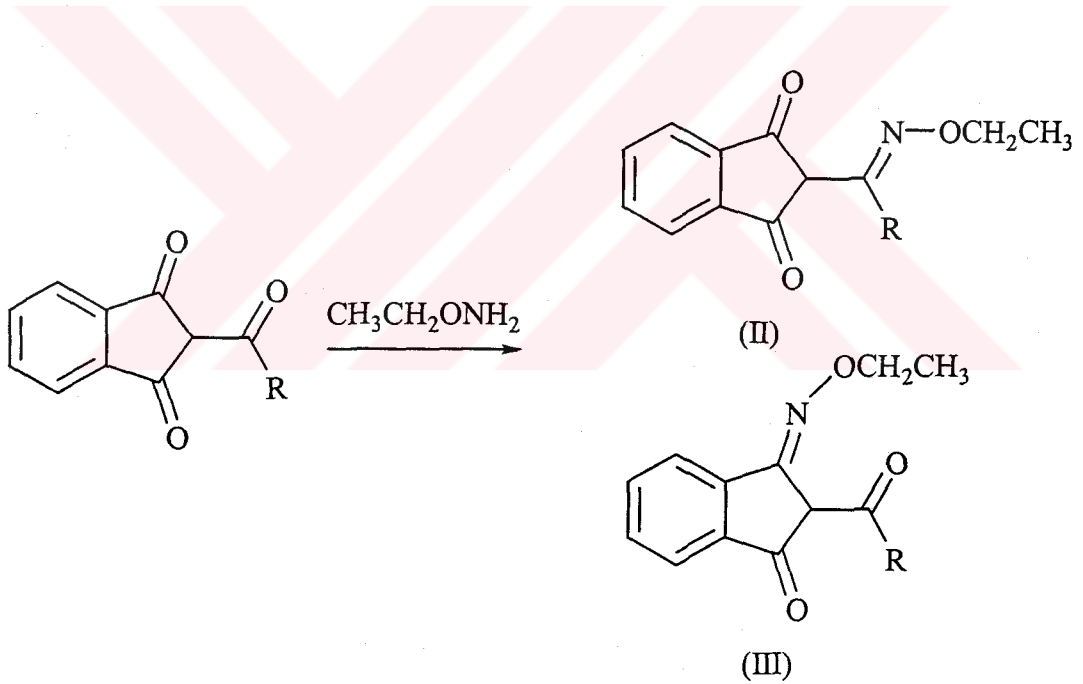
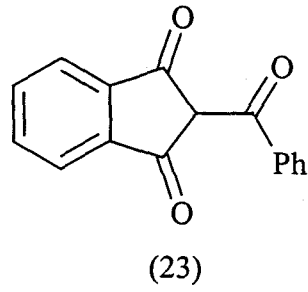
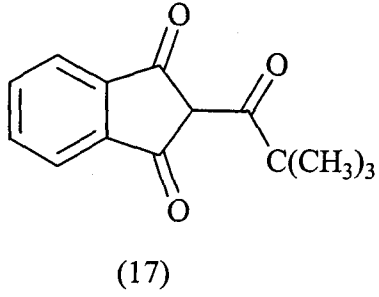
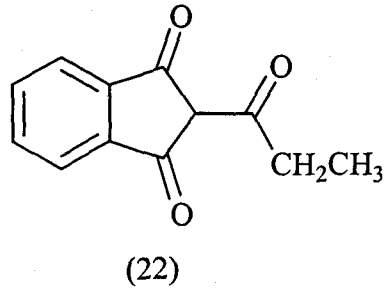
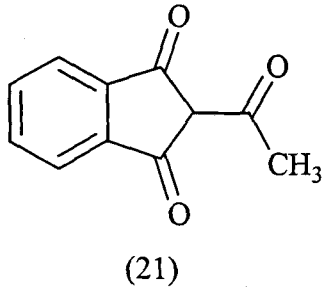
David G. Garling ve Norman H. Cromwell çalışmalarında Schiff bazı oluşumu reaksiyon karışımında amin hidrobromür tuzunun da bulunmasının reaksiyonu katalizlediğini bulmuşlardır. 3-fenil-1-indanonun siklohegzilaminle

reaksiyonu düşük verim vermesine rağmen aynı reaksiyon siklohegzilaminhidrobromür varlığında %71 verimle Schiff bazı 1-siklohegzilimino-3-fenilindan'ı vermektedir. Şekil 2,8 Bu yüzden hidrobromür tuzu Schiff bazı oluşumunun ilerlemesi için gerekli gibi görünmektedir. [35]

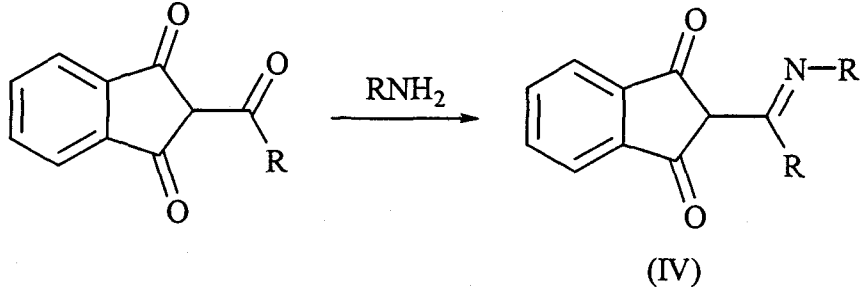


Şekil 2.8 3-Fenil-1-indanonun Siklohegzilaminle Reaksiyonu

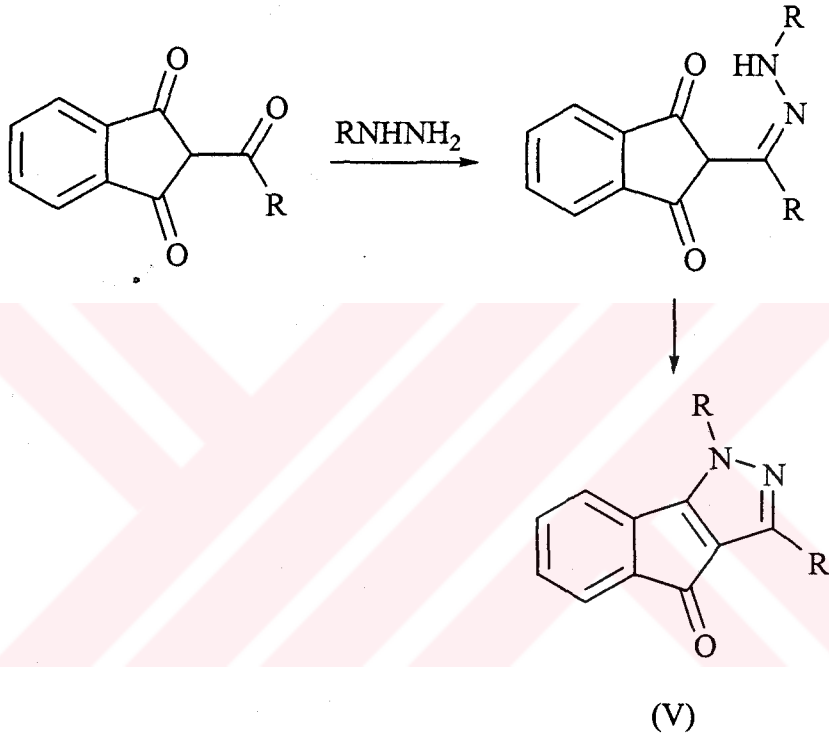
2-açıl-1,3-indandionların azot nükleofilleriyle reaksiyonları nadiren çalışılmıştır. Reaksiyonun açıl karboniliyle veya indandion iskeletinin karboniliyle mi olduğu sorusu tam olarak açıklanamamıştır. Azot nükleofilinin açıl karboniline mi indandion karboniline mi katıldığı sorusunu açıklamak için reaksiyonla 2-asetil (21), 2-propiyonil (22), 2-pivaloyil (17), 2-benzoil-1,3-indandionla (23) gerçekleştirilmiştir. Nükleofil reaktifler olarak etoksiamin, primer amin, fenil hidrazin, hidrazin ve metil hidrazin kullanılmıştır. Reaksiyonlar metanolde azot bazının % 10 fazlasında reflüks edilerek gerçekleştirilmiştir. Metilhidrazin, hidrazin ve metilhidrazinle olan reaksiyonlar azot bazının iki kat fazlasıyla gerçekleştirilmiştir. 2-açıl-1,3-indandionun (I) etoksiaminle reaksiyonu ürün olarak, açıl karboniliyle 2-(1-etoksiiminoalkil)-1,3-indandion (II), indandionun karbonili ile 3-(etoksiimino)-2-açıl-1-indanon (III) vermiştir. Bütün durumlarda açıl iskeletindeki karbonil karbonu seçilmiştir. (Elde edilen ürün oranı II/III 6-8 : 1'dir) 2-açıl-1,3-indandionun primer aminlerle reaksiyonundan sadece açıl karboniline katılmadan oluşan ürün (IV) izole edilmiştir. Hidrazinler de ilk basamakta 2-açıl-1,3-indandionun açıl karbonuna hidrazon vermek için katılmaktadırlar. Bununla birlikte hidrazon grubunun azotunun indandion iskeletindeki karbonil grubuna nükleofilik saldırısıyla indeno [2,3-d]pirazol-4-on (V) türevini oluşturmaktadır. [36]



Şekil 2.9 II ve III Bileşiklerinin Etoksiamin ve 2-Açıl-1,3-indandiondan Eldesi

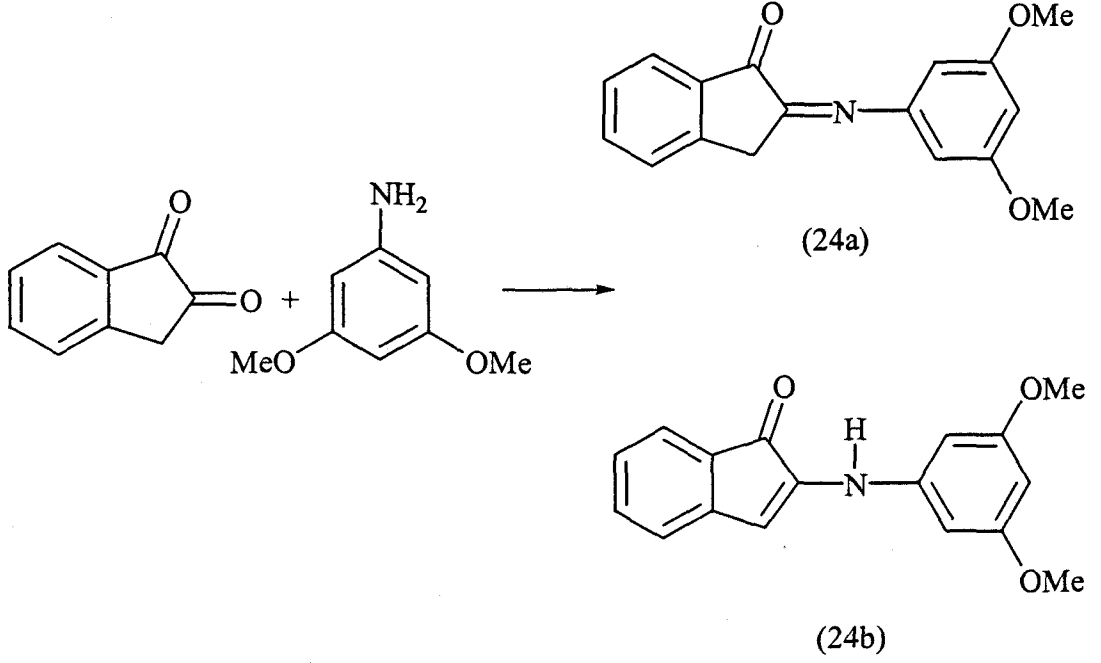


Şekil 2.10 IV Bileşğinin Primer Amin ve 2-Açıl-1,3-indandiondan Eldesi



Şekil 2.11 2-Açıl-1,3-indandionla Hidrazinlerin Reaksiyonu

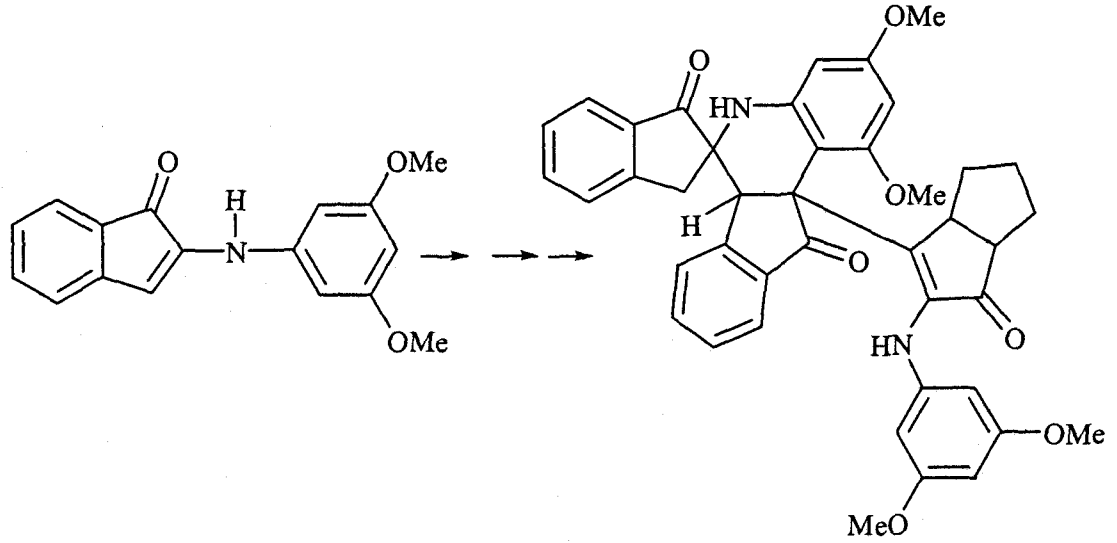
Bruce M. Taylor ve Madeleine M. Joullie 1,2-indandionla 3,5-dimetoksi anilinin reaksiyonunu incelemişler ve aşağıdaki sonuçlara varmışlardır. 1,2-indandion benzen içinde 3,5-dimetoksianilinle reflüks edilmiştir. Kompleks bir ürün karışımı elde edilmiştir. Ürün olarak 25 bileşği karakterize edilmiştir. Bu ürün reaksiyonun oluşumunun daha iyi anlaşılmasını sağlamıştır. 1,2-indandion ve 3,5-dimetoksianilinin reaksiyonundan ilk ürün imin-enamin tautomerik karışımıdır. [37,38]



Şekil 2.12 1,2-İndandion ve 3,5-Dimetoksianilinden İmin-Enamin Oluşumu

1,2-indandionun da bazik ortamda 1,3-indandion gibi dimerik kondensasyon ürünü verebileceğine karar verilmiştir. Dimer ürün izole edilememiş ve tamamen karakterize edilememiştir.

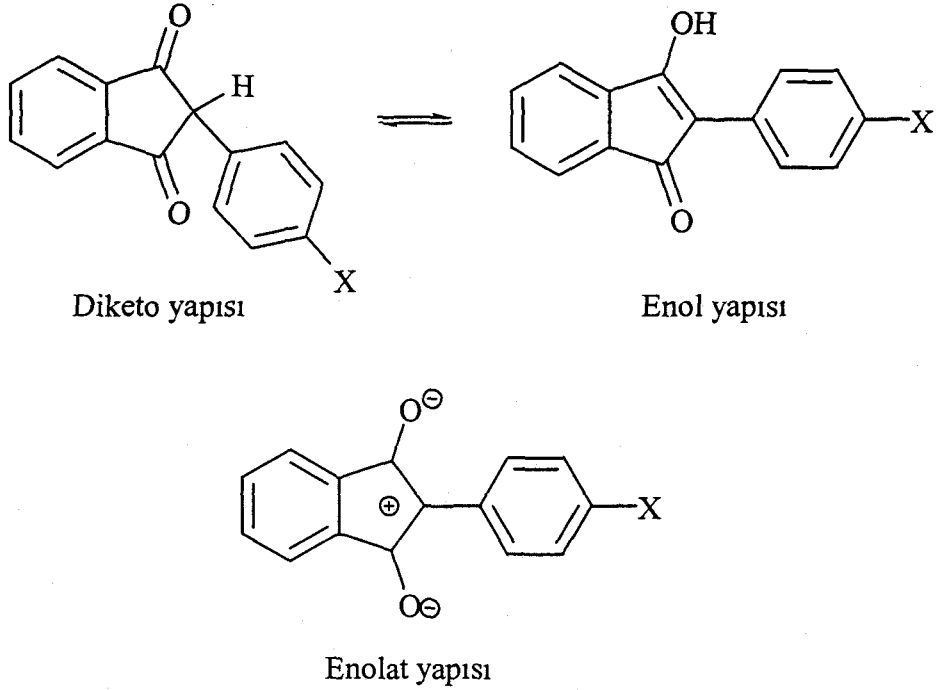
(24a) imin yapısı da karakterize edilememiş ve ham karışımda % 4 oranında bulunduğu kromotografi ile saptanmıştır. (24b) enamin yapısı olası bazı reaksiyonlara maruz kalmıştır. En son ürün olarak (25) bileşiği elde edilmiştir.



(25)

Şekil 2.13 1,2-İndandionun 3,5-Dimetoksianilinle Reaksiyonundan Oluşan Ürün

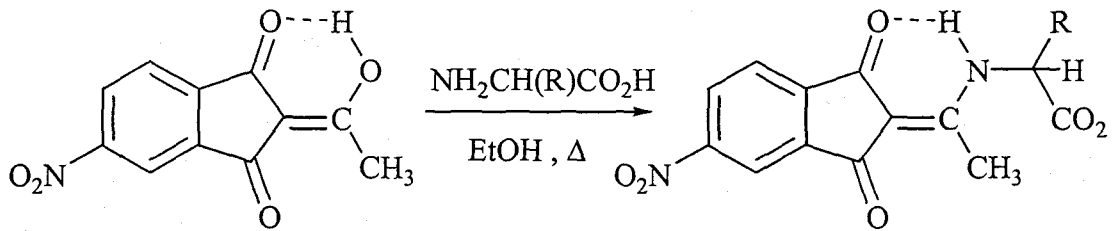
I. Timtcheva ve P. Nikolov 2-fenil-1,3-indandion türevlerinin tautomerizasyonlarını çalışmışlardır. 2-Fenil-1,3-indandion (14) ve fenil halkasının p pozisyonunda süstitüent bağılı türevleri çözücünün polarlığına bağılı olarak iki tautomer yapısında bulunabilirler. Bunlar apolar çözücülerde (siklohegzan, heptan) baskın olan diketo yapısı (yapı K), polar çözücülerde (metanol, etanol) üstün olan enol yapısı (yapı E)'dur. Alkali suda (Ph=12) bu bileşikler enolat yapısında bulunurlar.



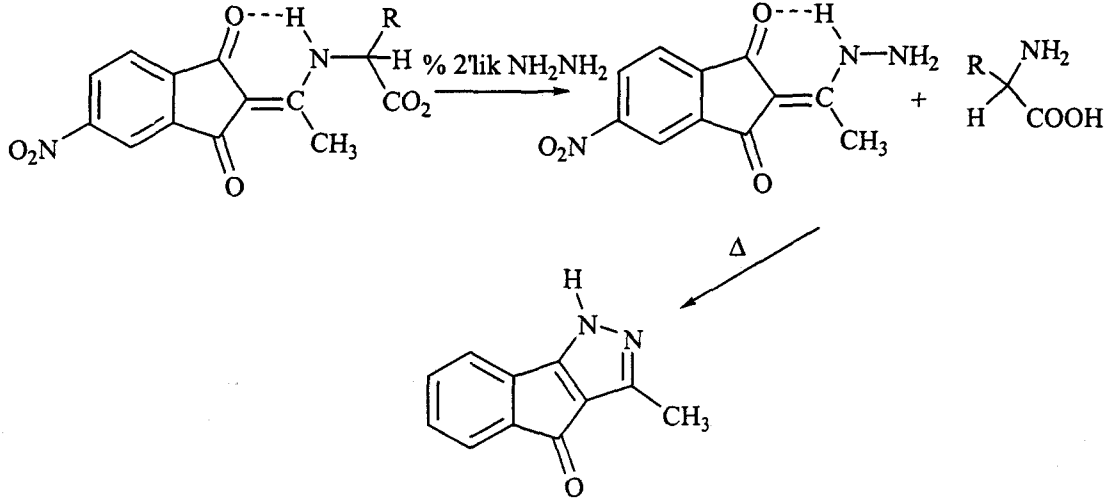
Şekil 2.14 2-Fenil-1,3-indandionun Diketo, Enol ve Enolat Yapıları

Çözücü polarlığına bağlı olarak 2-aril-1,3-indandionun her iki tautomerik yapısının da bulunduğu bilinmektedir. Apolar çözücüde (sikloheksan) diketo yapısı baskındır ve % K:E oranı 94:6'dır. (K:keto, E:enol) Etanol gibi polar aprotik çözücülerde enol yapısı üstündür ve % K:E oranı 44:56'dır. Suda Ph=12'de yapı kuvvetli bir şekilde anyon formuna kayar. [39]

Barrie Kellam ve arkadaşları çalışmalarında 2-asetil-4-nitro-1,3-indandionu primer amin koruma grubu olarak kullanmışlardır. Oluşan yapı %2'lik hidrazin çözeltiyle geri dönmektedir. Bu reaksiyon aminoasitlerle de denenmiş ve olumlu sonuç alınmıştır. [40]

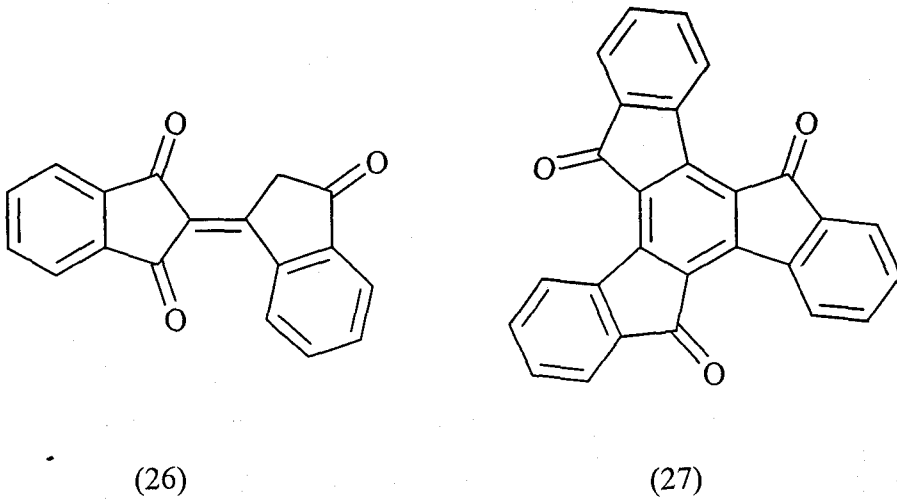


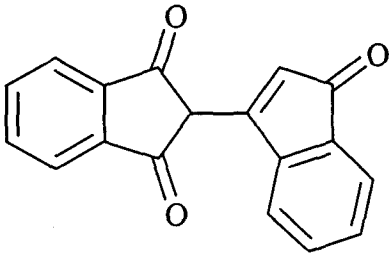
Şekil 2.15 2-Asetil-4-nitro-1,3-indandionun Aminoasitlerle Reaksiyonu



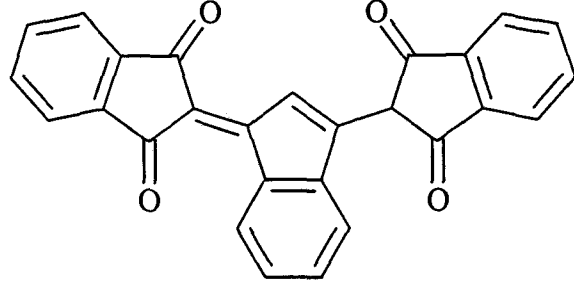
Şekil 2,16 2-Asetil-4-nitro-1,3-indandionun Amin Koruma Grubu Olarak Kullanılması

1,3-İndandionun 1887'deki sentezinden bu yana bazik, asidik durumlarda çeşitli self kondensasyon ürünleri izole edilmiştir. Self kondensasyon ürünlerden (26 ve 27) daha önce karakterize edilmiştir. [41] Kochurani Jakob ve arkadaşları 1,3-indandionun piridinde reflüks edilmesiyle izo-bindon (26a), bis-bindon (28) ve (29) ürünlerinin oluştuğunu NMR spektrumları ve bazı türevlendirme reaksiyonlarıyla belirlemişlerdir. [42]

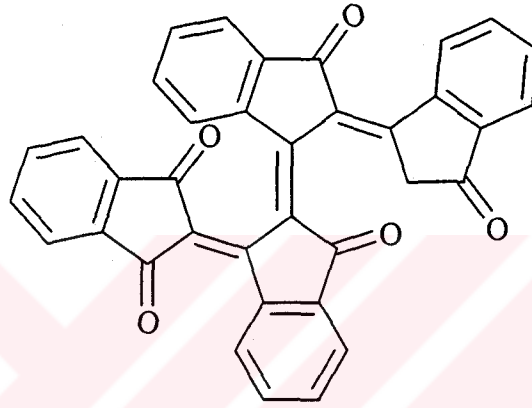




(26a)

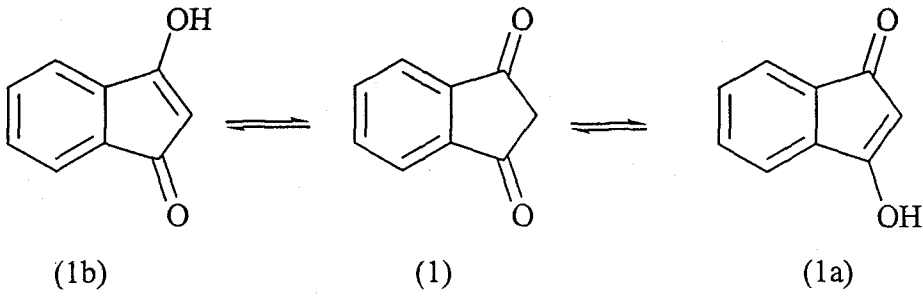


(29)



(28)

Claude F. Bernasconi ve Peter Paschalis tarafından 1,3-indandionun farklı Me_2SO -su karışımlarındaki iyonizasyonu çalışılmıştır. 1,3-indandionun çalışılan karışımlarda enol formunun az olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 2.17 1,3-indandionun Enol-Keto Yapıları

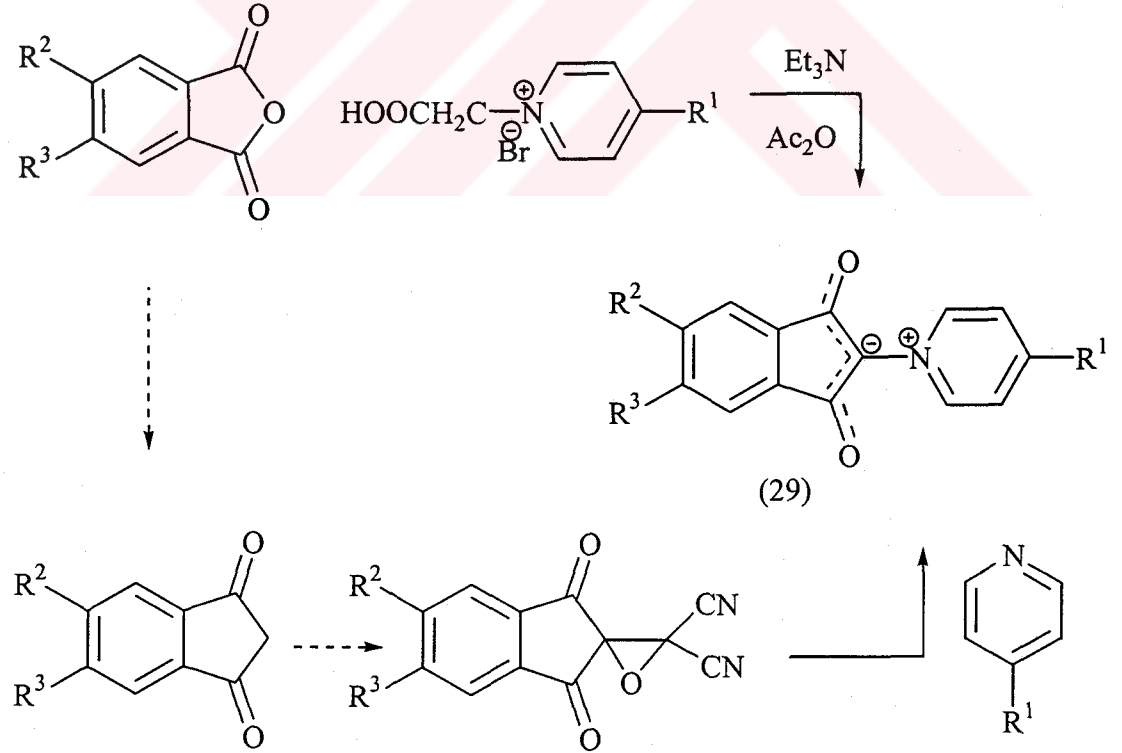
1,3-indandionun 20 °C'deki pK_a 'sı %10, %50, %70 ve % 90 Me_2SO -su karışımlarında ölçülmüş ve çizelge 2.1'deki sonuçlar elde edilmiştir. 1,3-

indandionun bir hidrojen kaybetmesiyle oluşan anyonun % 10 Me₂SO-su karışımında Uv spektrumunda 421 nm'de λ_{maks} gözlenmiştir. [43], [5]

	%10 Me ₂ SO	%50 Me ₂ SO	%70 Me ₂ SO	%90 Me ₂ SO
pKa	7,00	6,35	6,56	7,82

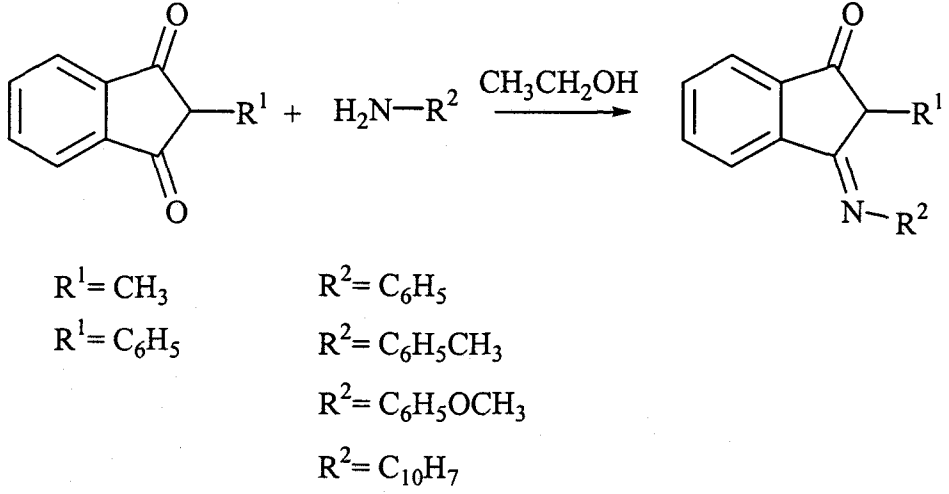
Çizelge 2.1 1,3-İndandionun Farklı Me₂SO-su Karışımlarındaki pKa'ları

Maris Utinans ve Ojars Neilands 1,3-indandion-2-pridinyumbetain (29) türevleri sentezleyerek bu maddelerin çözelti ortamındaki bazı özelliklerini ve Longmuir-Blodgett (LB) film haline getirilebilme özelliklerini incelemiştir. 1,3-indandion-2-pridinyum betain (IPB) türevi sentezini iki farklı yoldan gerçekleştirmişlerdir. (Şekil 2.17) IPB bileşikler alkollerde ve kloroformda iyi çözünmelerine rağmen uzun alkil gruplarına (C₁₇, C₁₈) sahip olanlar dışında hegzanda zor çözünürler. Bu bileşikler amfililik özelliktedirler ve LB film yapımında kullanılmaktadırlar. [44-45]



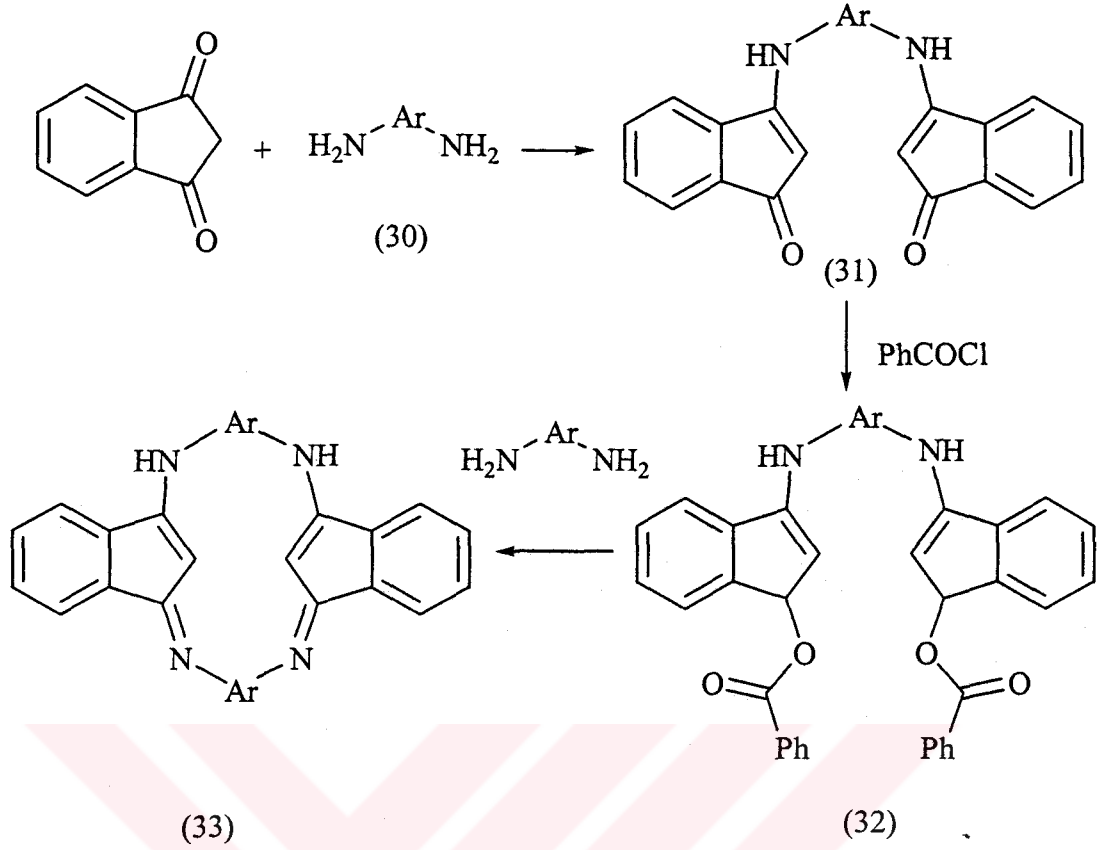
Şekil 2.18 Farklı İki Yöntemle 1,3-İndandion-2-pridinyumbetain Eldesi

2-Sübstitüe-1,3-indandion türevlerinin aminlerle reaksiyonları Wanag G. ve Walbe U. tarafından çalışılmıştır. Ürünler kristallendirilerek saflaştırılmıştır. Ürünlerin oluşumu parçalanma ürünlerinin belirlenmesiyle ispatlanmıştır. [46]



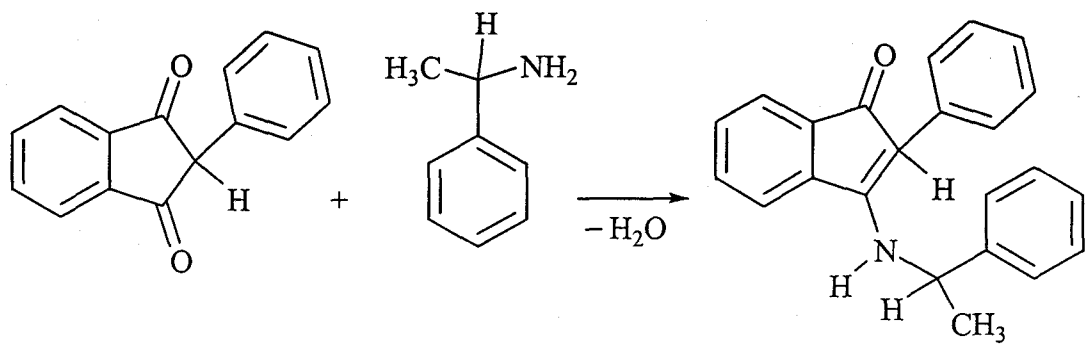
Şekil 2.19 2-Sübstitüe-1,3-İndandionun Aminlerle Reaksiyonu

Berezina G. R. ve çalışma arkadaşları 1,3-indandionla aromatik diamino bileşiği olan (30) bileşiğin reaksiyonundan (31) bileşiğini, bu (31) bileşiğinden benzoiklorürle (32) bileşiğini ve son ürün olarak da (33) bileşiğini elde etmişlerdir. [47]



Şekil 2.20 1,3-İndandiondan (33) Bileşiğinin Eldesi

Manfred Braun ve arkadaşları 2-fenil-1,3-indandion ve 1-feniletilaminin reaksiyonundan enamin elde etmişlerdir. [48]



Şekil 2.21 2-Fenil-1,3-indandion ve 1-Feniletilaminden Enamin Eldesi

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmamızda kullandığımız etilasetat (Riedel), dietilftalat (Fluka), 1,3-diaminopropan (Merck), etilendiamin (Fluka), dodesilamin (Fluka), benzilamin (Fluka) anilin (Uparc), p-toluidin (Fluka), bütilamin (Fluka) ticari ürünleri analitik saflıkta olup, saflıkları yeterli bulunduğundan sentez reaksiyonlarında saflaştırılmaksızın kullanılmıştır. 1,3-indandion literatüre sentezlenmiştir. [9], [11]

UV çalışmasında kullanılan etanol teknik olup destilasyonla saflaştırılıp kullanılmıştır.

TLC tabakası : Silica gel 60 F₂₅₄ (Merck)

Kolonda kullanılan silikajel: Silica gel 60 (0,063-0,200 nm) (Merck)

3.2 Kullanılan Aletler

Elektronik Terazı: SHIMADSU LIBROR AEG-220, tartım kapasitesi 220 g , hassasiyet 0,1 mg, standart sapma $\leq 0,1$ mg

Magnetik Karıştırıcı: IKAMAG RH 2000 devir/dakika hızlı

Evaporatör: BUCHI Rotavapor R-200

IR Spektrofotometresi: PERKIN ELMER, Spektrum BX, FT-IR System

UV Spektrofotometresi: Varian Cary 1E

Erime Noktası Tayin Cihazı: Electrothermal IA-9200

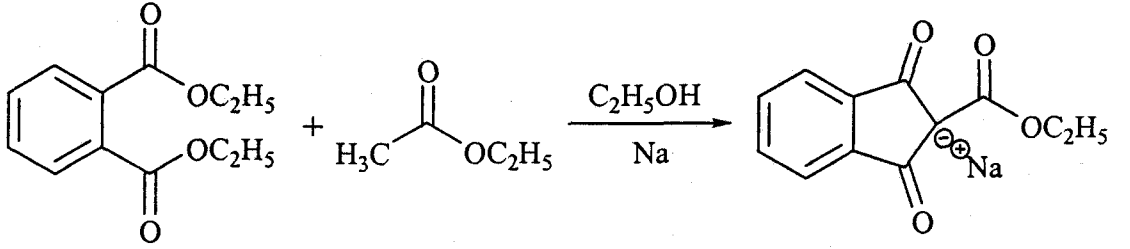
3.3 1,3-İndandion Eldesi

3.3.1 Sodyum Kumu Hazırlanması

500 ml'lik bir balona 200 ml ksilen veya toluen alınıp içerisine 20 g yeni temizlenmiş Na metali ilave edilir. Geri soğutucu altında kaynama noktasına kadar ısıtılır. Balonun ağzı bir tıpayla kapatılıp soğuyuncaya kadar çalkalanır. (Eğer

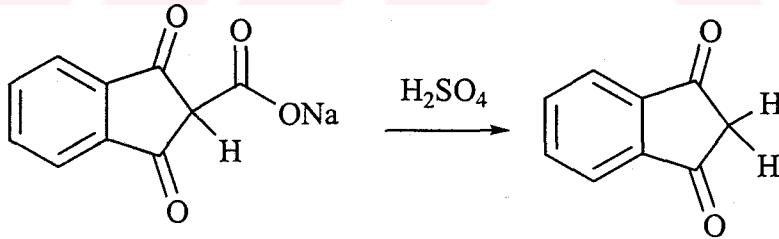
çalkalama işlemi soğuyuncaya kadar yapılmazsa küçük sodyum parçacıkları tekrar birleşebilir.) Sodyum metali kum görünümündeki parçacıklara ayrılır. (Na metali nem ve suya duyarlı olduğundan dikkatli çalışılmalıdır.)

3.3.2 1,3-İndandion-2-karboksilik Asit Esterinin Oluşturulması:

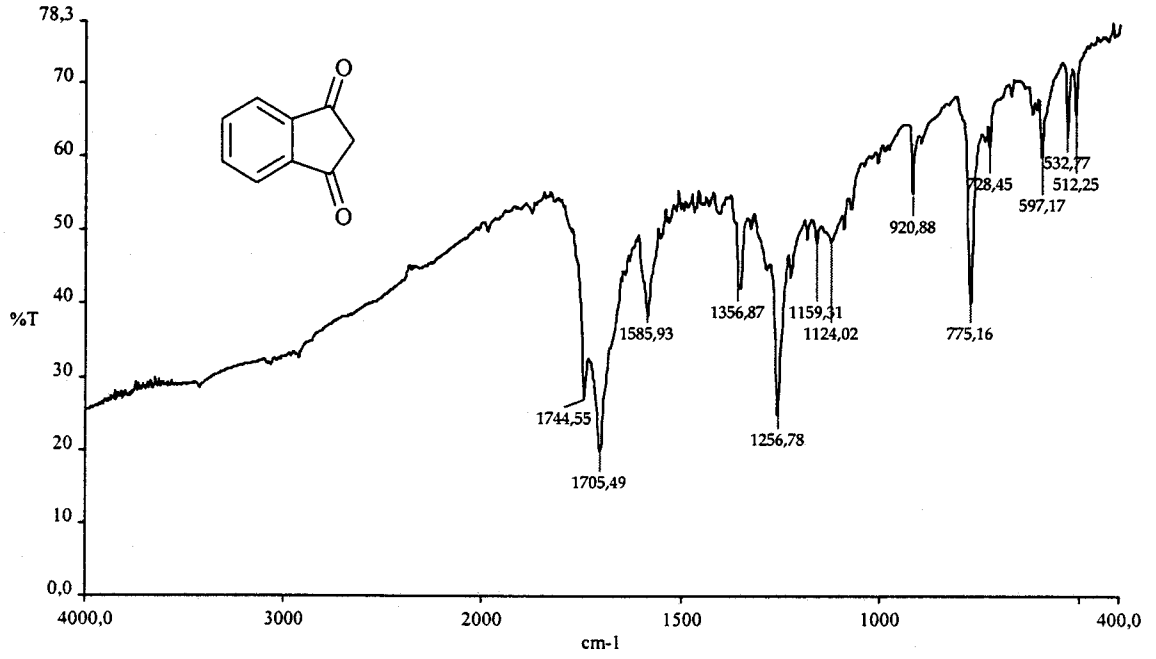


Elde edilen sodyum kumu dekante edilerek ksilenden ayrılır. 500 ml'lik bu balona 100 ml dietilftalat ilave edilip, geri soğutucu altında biraz ısıtılır. Sonra içerisine 2 ml etil alkol içeren 100 ml etilasetat ilave edilir. Karışım geri soğutucu altında 6 saat kaynatılır. Balonun dibinde sarı çökelek oluşur. Balon soğutulduktan sonra üzerine 40 ml eter ilave edilip trompta süzülerek kurutulur.

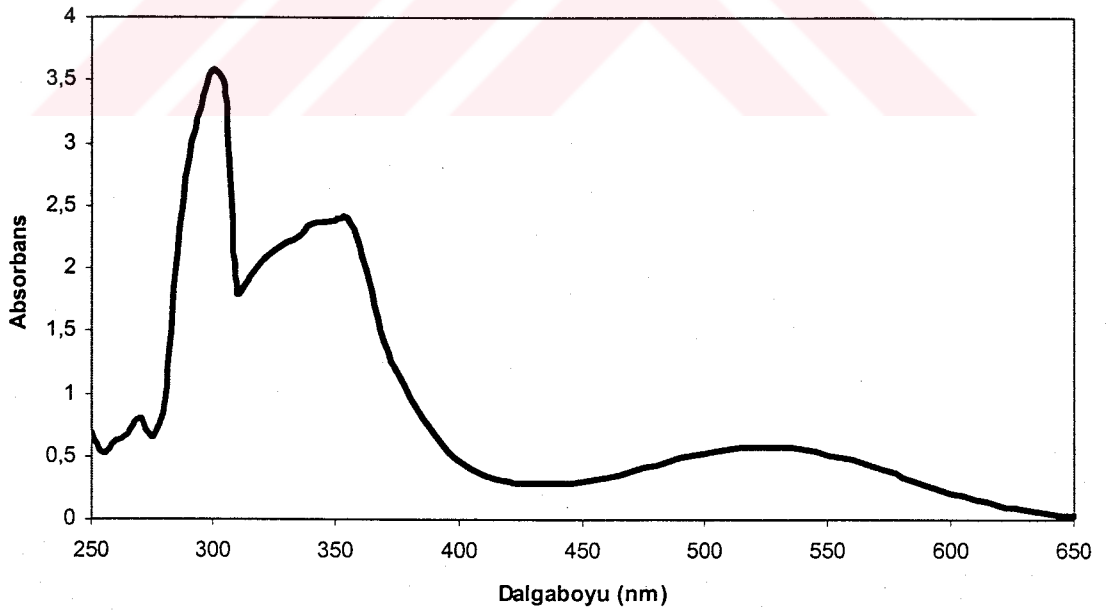
3.3.3 1,3-İndandion Eldesi:



Kurutulan sodyum tuzu bol suda (300 ml) kaynatılarak çözülür. Yaklaşık 70 °C civarına kadar soğutulup, üzerine 20 ml kadar (15 ml H₂SO₄, 5 ml H₂O) derişik sülfirik asit yavaş yavaş ilave edilir. Şiddetli gaz (CO₂) çıkışı ile çöken 1,3-indandion süzülerek ayrılır. Elde edilen 1,3-indandion benzen ve 1,4-dioksan dan kristallendirilir. E.N=130-131 °C . [IR (KBr) C=O: 1705 cm⁻¹ , CH: 2915 cm⁻¹ , 1,2-disübstitüe aromatik: 774 cm⁻¹] [UV (Etanol) λ=300 nm, λ=355 nm, λ=525 nm]



Şekil 3.1 1,3-İndandionun İnfrared Spektrumu



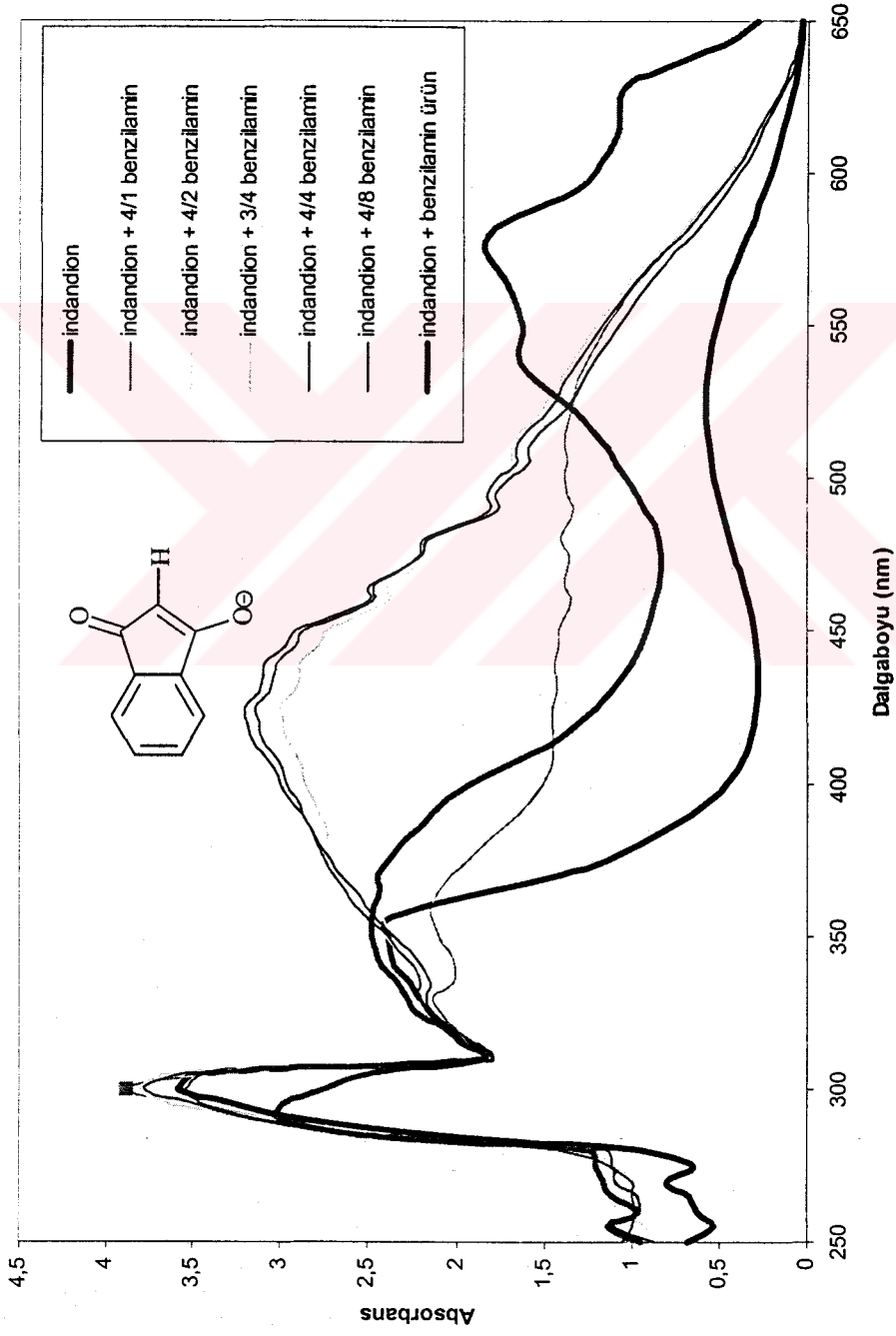
Şekil 3.2 1,3-İndandionun UV Spektrumu (etanolde)

3.4 1,3-İndandionun UV ile İncelenmesi

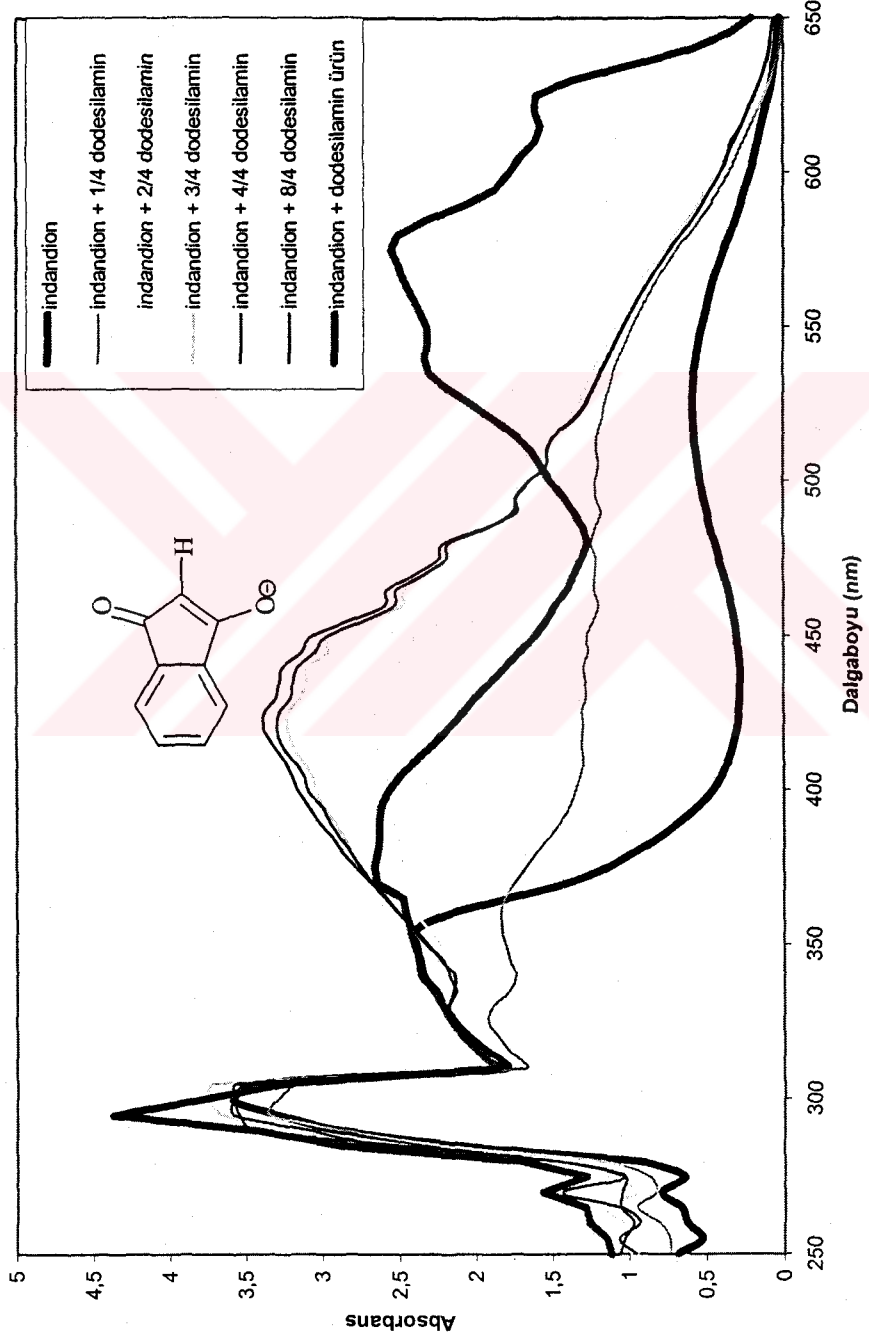
İlk olarak 1,3-indandionun UV spektrumunu inceleyecek olursak (şekil 3.2) 300 nm, 355 nm ve 525 nm de absorpsiyon verdiği görülmektedir. 300 nm deki absorpsiyon 1,3-indandiondaki fenil grubundan, 355 nm deki absorpsiyon 1,3-indandionun karbonil gruplarından ve 525 nm'deki absorpsiyon da 1,3-indandionun indandionda var olan enol-keto tautomerizasyonundan kaynaklanıyor olabilir. 1,3-indandionunun etanoldeki çözeltisinin renkli olması da 1,3-indandionun görünür bölgede (525 nm) absorpsiyon yapmasıyla açıklanabilir. Şekil 3.2

3.4.1 1,3-İndandionun Aminlerle Reaksiyonunun UV ile İncelenmesi

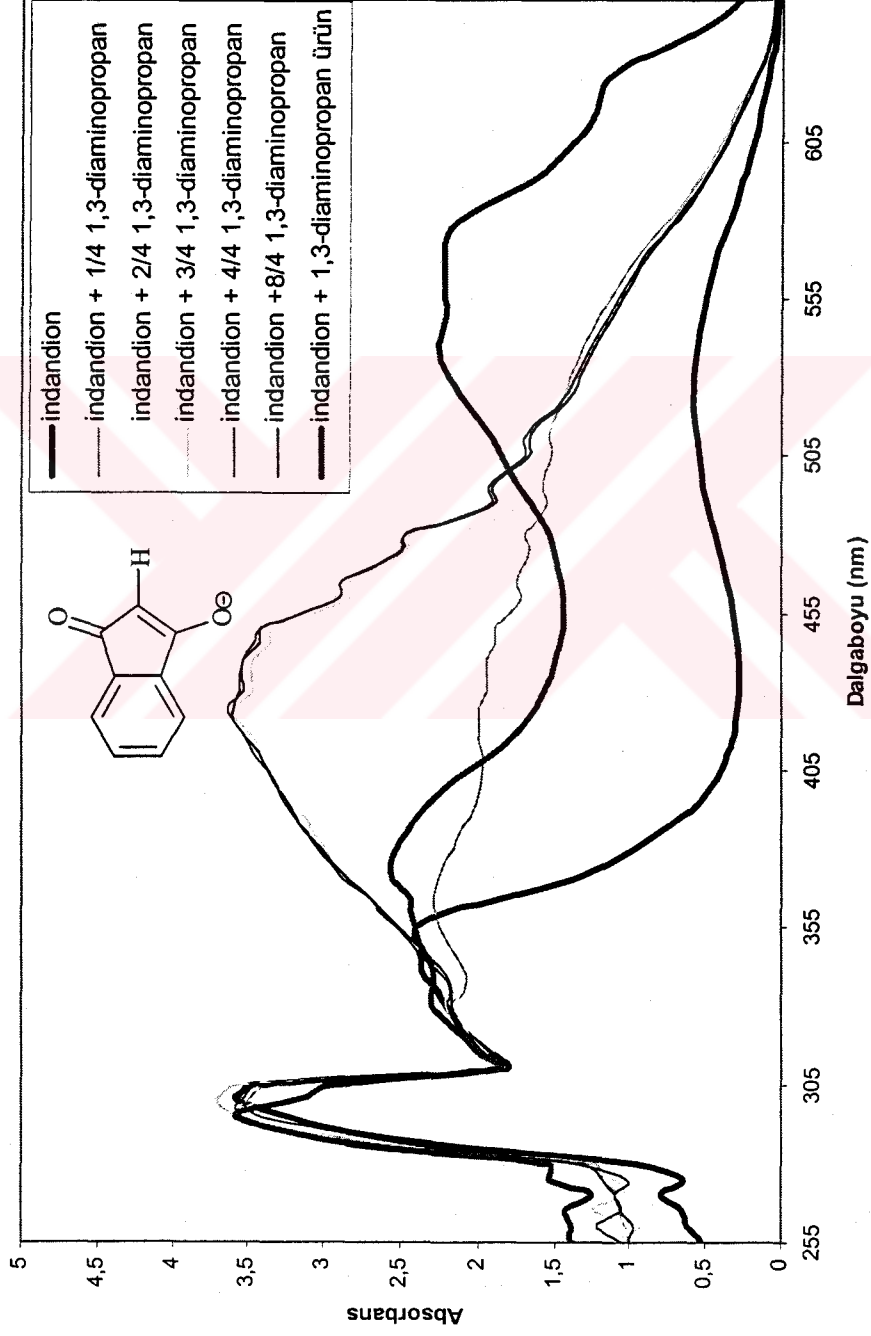
1,3-indandionun ve bazı aminlerin (dodesilamin, benzilamin, anilin, 1,3-diaminopropan) destile etanolde 0,025 M çözeltileri hazırlanmıştır. 1 mol 1,3-indandionun üzerine sırasıyla 0,25 mol, 0,50 mol, 0,75 mol, 1 mol ve 2 mol amin (baz) ilave edilerek UV spektrumları alınmıştır. UV çalışmasında aminlerin bazlığı incelediğimiz için baz olarak aminlerin yanında bir de KOH kullanılmıştır. KOH'in de destile etanolde 0,025 M çözeltisi hazırlanmış ve aminlerle aynı miktarlarda ortama ilave edilip UV spektrumu alınmıştır. Bu 1,3-indandion üzerine sırasıyla 0,25 mol, 0,50 mol, 0,75 mol, 1 mol ve 2 mol amin (baz) ilave edilerek alınan UV spektrumlarını her amin için bir diyagram üzerinde gösterirsek aşağıdaki UV spektrumları ile gösterilmiştir.



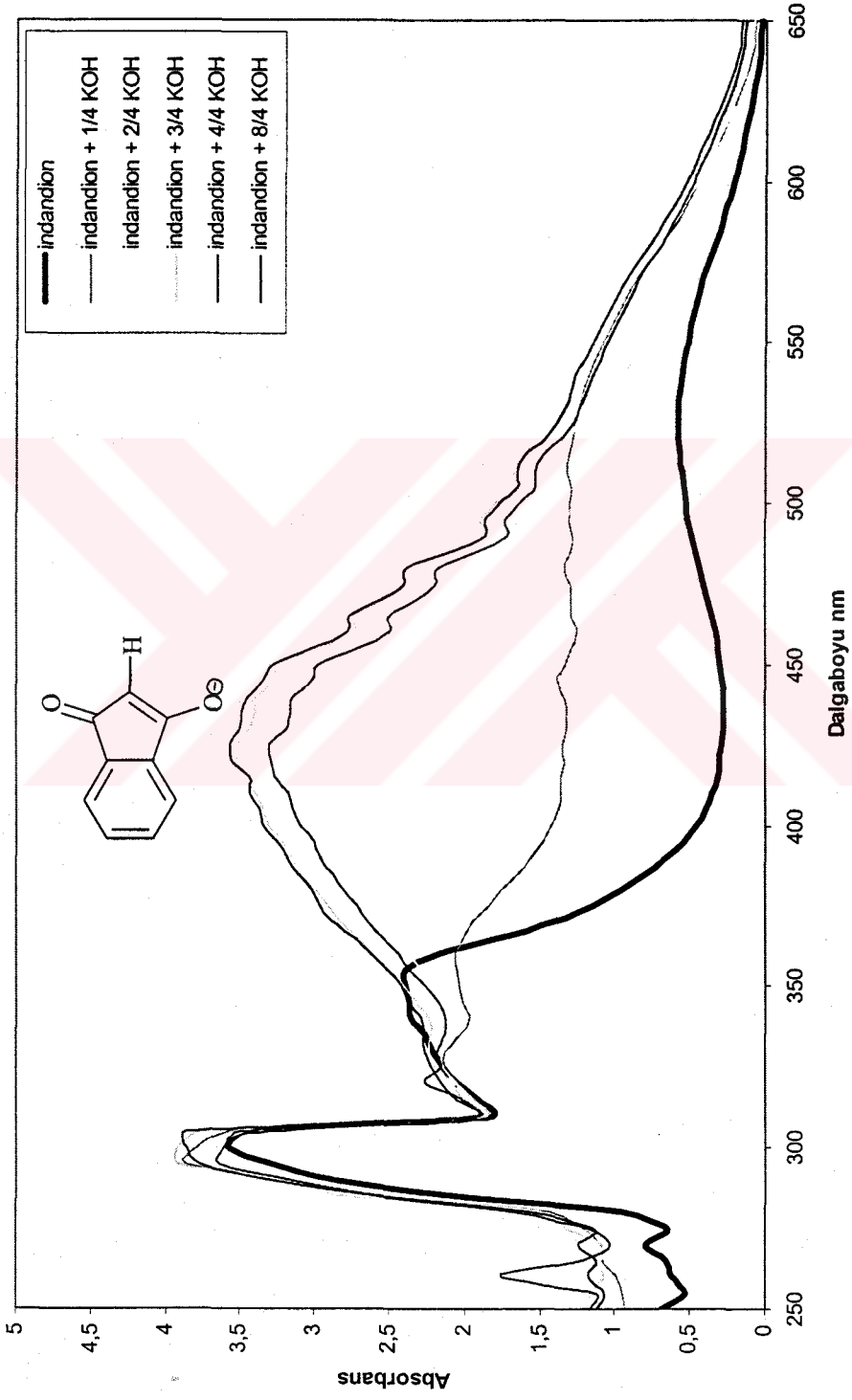
Şekil 3.3 1,3-Indandionun Farklı Miktarlardaki Benzilamin ile Karıştırılması ile Oluşan Yapıların ve 1,3-Indandion ile Benzilaminin Reaksiyonundan Oluşan Ürünün UV Spektrumları (etanolde)



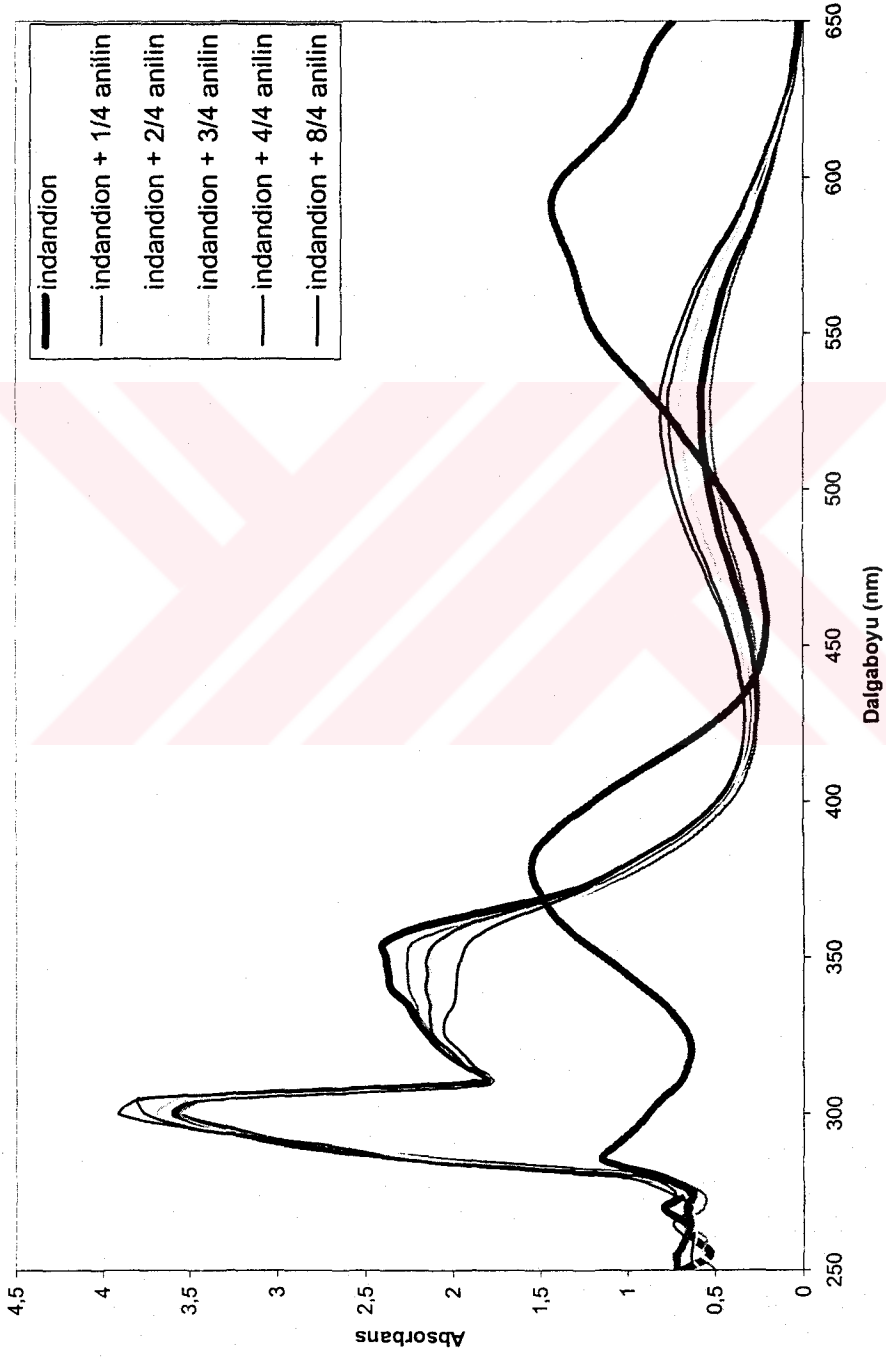
Şekil 3.4 1,3-İndandionun Farklı Miktarlardaki Dodesilamin ile Karıştırılması ile Oluşan Yapıların ve 1,3-İndandion ile Dodesilaminin Reaksiyonundan Oluşan Ürünün UV Spektrumları (etanolde)



Şekil 3.5 1,3-İndandionun Farklı Miktarlardaki 1,3-Diaminopropan ile Karıştırılması ile Oluşan Yapıların ve 1,3-İndandion ile 1,3-Diaminopropanın Reaksiyonundan Oluşan Ürünün UV Spektrumları



Şekil 3.6 1,3-indandionun Farklı Miktarlardaki KOH ile Karıştırılması ile Oluşan Yapıların UV Spektrumları



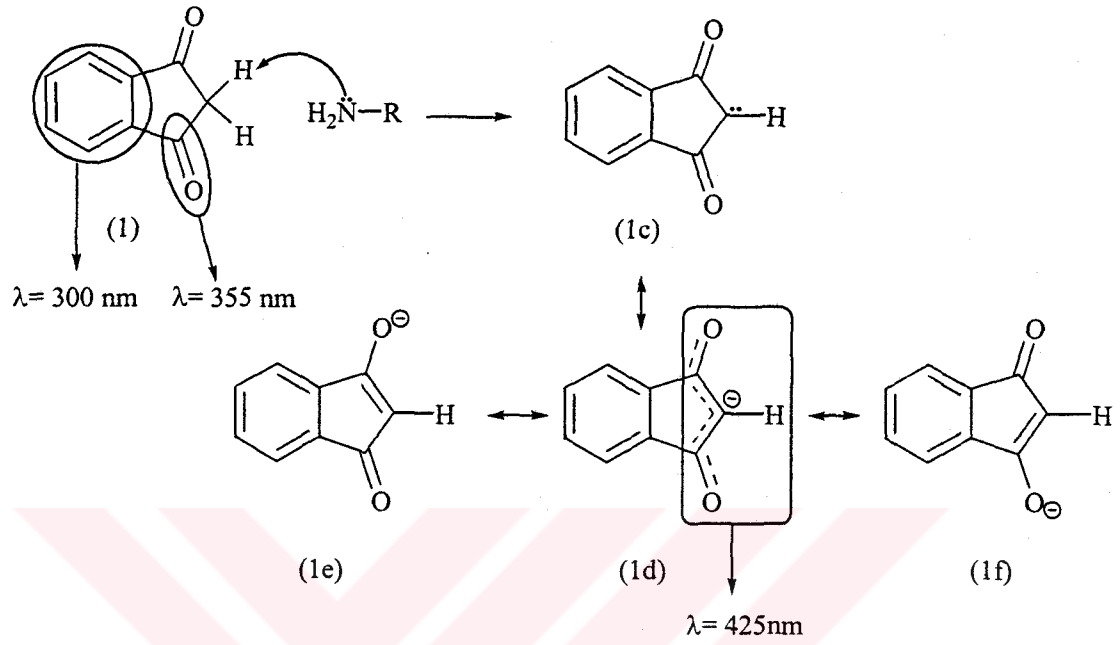
Şekil 3.7 1,3-İndandionun Farklı Miktarlardaki Anilin ile Karıştırılması ile Oluşan Yapıların ve 1,3-İndandion ile Anilin'in Reaksiyonundan Oluşan Ürünün UV Spektrumları

Yukarıdaki UV spektrumlarını incelersek 1,3-indandion üzerine dodesilamin, benzilamin, 1,3-diaminopropan ve KOH ilavesiyle ölçülen UV spektrumları birbirine benzerdir. 1,3-indandiona primer aminlerin ilavesiyle ilk aşamada oluşan hızlı reaksiyonların asit-baz reaksiyonu olduğu 1,3-indandionun üzerine KOH ilavesiyle elde edilen UV spektrumuyla 1,3-indandion üzerine primer amin ilavesiyle elde edilen UV spektrumlarının benzer olmasıyla açıklanabilir. Bir başka deyişle primer aminler nükleofilikliklerinin yanında birer baz olmaları nedeniyle 1,3-indandionun asidik hidrojenlerinden birini almaktadırlar. Aminlerin 1:1 oranında katılmasından sonra UV spektrumunun değişmemesi de buna başka bir delil olarak gösterilebilir.

Anilinde durum biraz farklıdır çünkü anilin bir aromatik amin olması nedeniyle azot üzerindeki elektron çiftleri aromatik halka ile konjugasyona girer ve anilinin bazlığının primer aminlerden daha düşük olmasına neden olur. ($K_b=9,37$)

1,3-indandion üzerine amin (baz) ilavesiyle oluşan reaksiyonun UV spektrumları üzerindeki etkilerini incelersek: 1,3-indandiondaki fenil grubundan oluştuğunu düşündüğümüz 300 nm'deki absorbands 1,3-indandiona basamak, basamak amin ilavesiyle değişmeden kalmaktadır. 1,3-indandiondaki karbonillerdeki geçişlerden oluştuğunu düşündüğümüz 355 nm'deki absorbands, aminin asidik hidrojeni almasıyla oluşan karbanyonda artık karbonil gruplarının özelliklerini kaybetmesinden dolayı deformasyona uğramaktadır. (şekil 3.3, şekil 3.4, şekil 3.5) 1,3-indandionun üzerine amin ilavesiyle karbonil grubundan kaynaklanan absorbandsın deformasyona uğramasının yanında 425 nm'de yeni bir absorbands meydana gelmiştir. [5] Bu yeni oluşan absorbandsın aminin (bazın) 1,3-indandionun asidik hidrojenini almasıyla oluşan karbanyondaki geçişlerden meydana geldiğini düşünüyoruz. 1,3-indandionda iki karbonil grubu bulunmasına rağmen aminin 1:1 oranında katılması birinci basamağı tamamlamakta ve aminin fazlası UV'de değişiklik yapmamaktadır. 1,3-indandionun üzerine amin ilavesiyle hızla bir renklenmenin olması da oluşan karbanyonun görünür bölgede absorbsiyon yaptığını göstermektedir. Anilinin bazlığının düşük olması nedeniyle anilin 1,3-indandionun asidik hidrojenlerini koparamaz ve diğer güçlü baz olan aminlerdeki gibi ani bir

absorbans gözlenen 425 nm değerinde absorbans gözlenmez. Ürüne gidiş anilinin direk nükleofil olarak davranması ve belki de reaksiyonun ikinci basamak üzerinden yürüdüğü anlamına gelebilir.

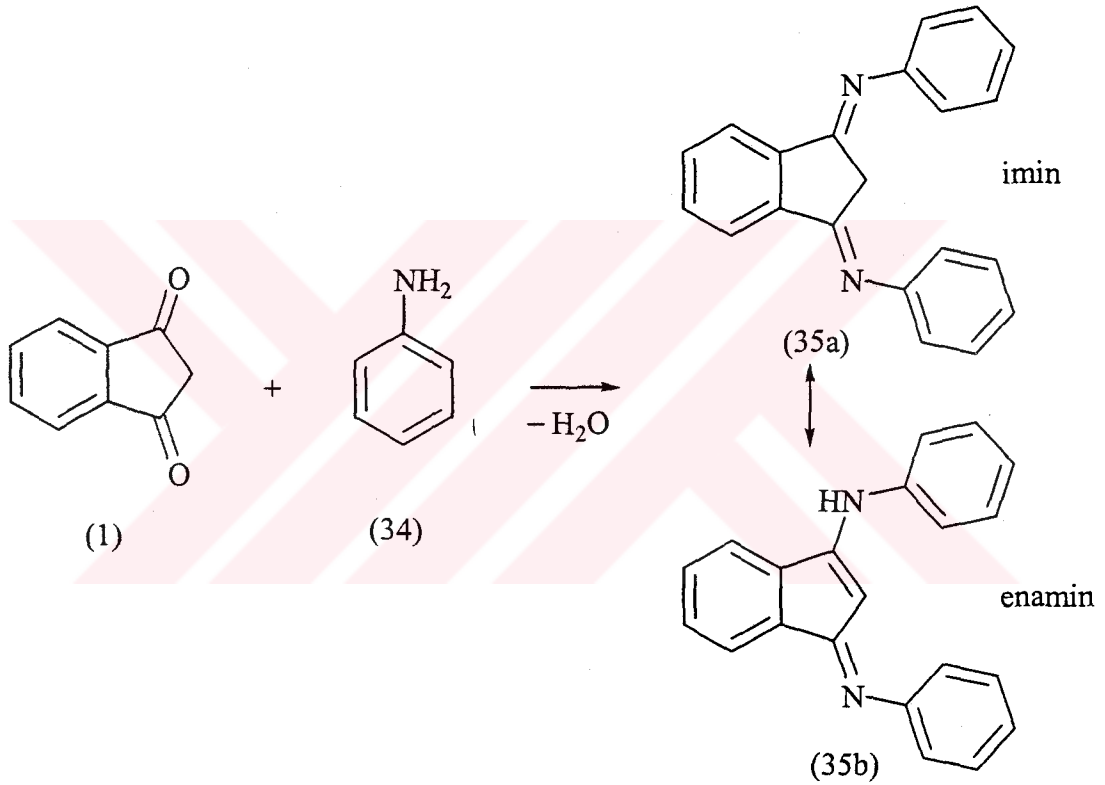


Şekil 3.8 1,3-İndandionun Asidik Hidrojenlerin Birinin Amin Tarafından Alınmasıyla Anyon Oluşması ve Absorbans Alanları

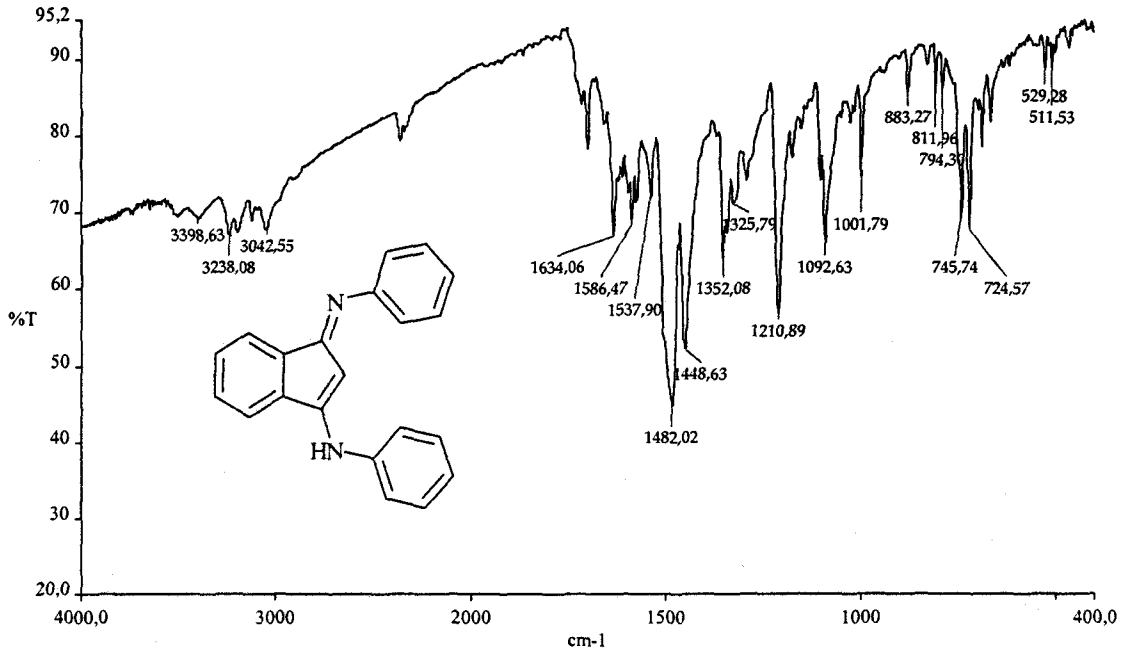
3.5 1,3-İndandionun Bazı Aminlerle Reaksiyonları

1,3-İndandionun aminlerle reaksiyonunda farklı çözücüler kullanılmasına rağmen aynı ürünler elde edilmiştir. Fakat genelde reaktantların ve yan ürünlerin suda çözünüp ürünün çözünmemesi saflaştırma için kolaylık sağlaması nedeniyle çözücü olarak su tercih edilmiştir.

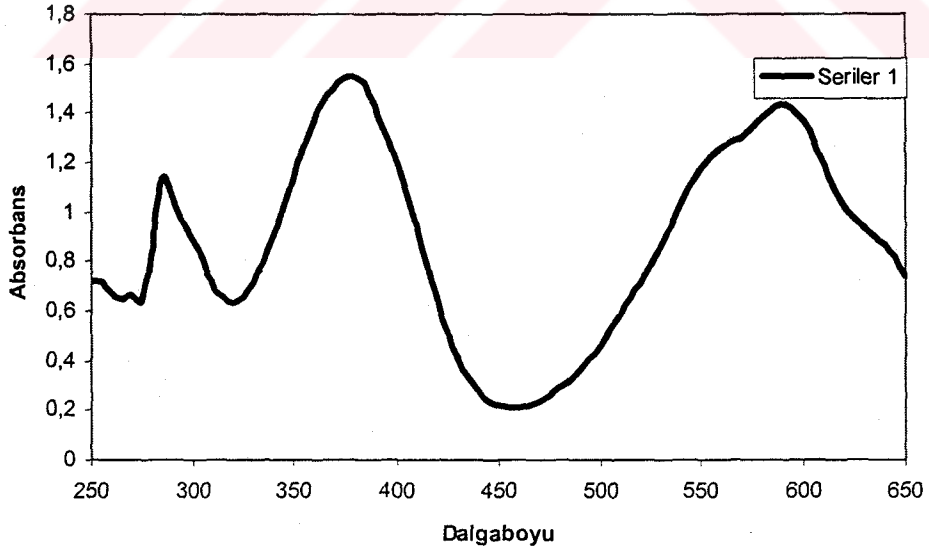
3.5.1 1,3-İndandion ve Anilin Reaksiyonu (1,3-Difeniliminoinden / 1-Fenilamino-3-fenilimino-1-inden'in Eldesi)



0,73 g 1,3-indandion (0,005 mol) 250 ml'lik bir balona alınır. Üzerine 50 ml su ilave edilip reaksiyon oda sıcaklığında karıştırılmaya başlanır. Reaksiyon ortamına içinde 0,81 g anilin (0,01 mol) bulunan 20 ml su damla damla 30 dakikada ilave edilir. İlave işlemi tamamlandıktan sonra reaksiyon sıcaklığı 60 °C 'ye getirilir ve bu sıcaklıkta karıştırmaya 1 gün devam edilir. Oluşan çökelek süzülüp kurutulur. (Verim % 64) E.N:128-130 °C [IR (KBr) Ph:3040 cm⁻¹, C=N: 1634 cm⁻¹ NH:1586 cm⁻¹] [UV (etanol) λ=286 nm, λ=380 nm, λ=590 nm] [MS (EI⁺) C₂₁H₁₆N₂: 295,17 (M⁺), C₆H₅:76,77 , C₁₅H₁₀N₂: 220,16 , C₁₅H₁₀N: 204,41]

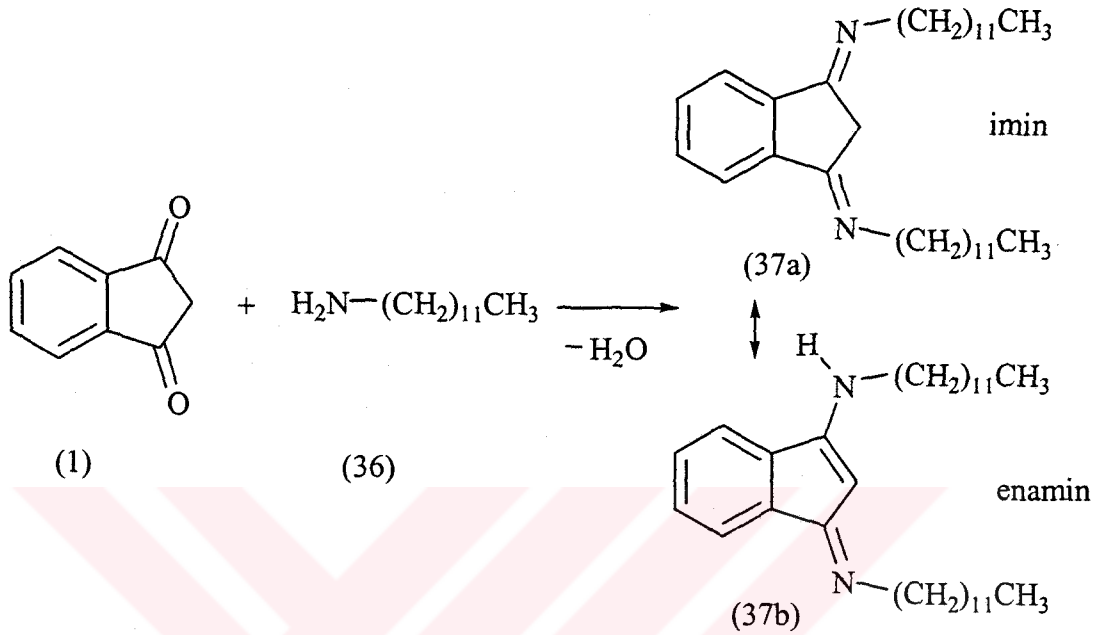


Şekil 3.9 1,3-İndandion ve Anilinın Reaksiyonundan Oluşan Ürünün IR Spektrumu

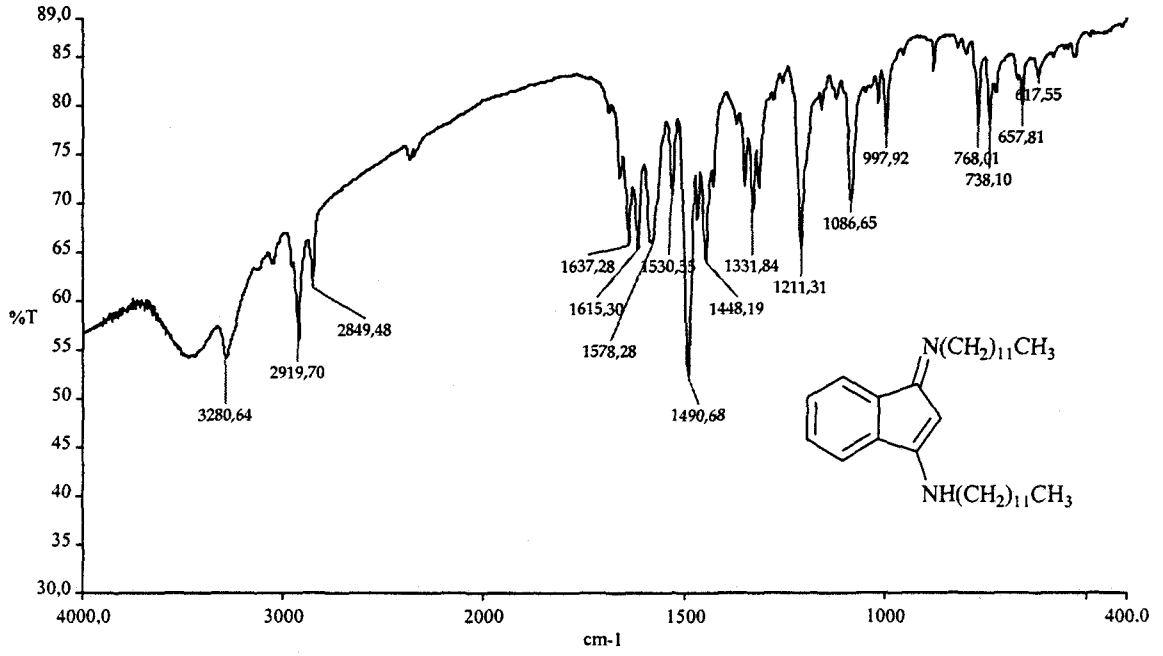


Şekil 3.10 1,3-İndandionun ve Anilinın Reaksiyonundan Oluşan Ürünün UV Spektrumu (etanolde)

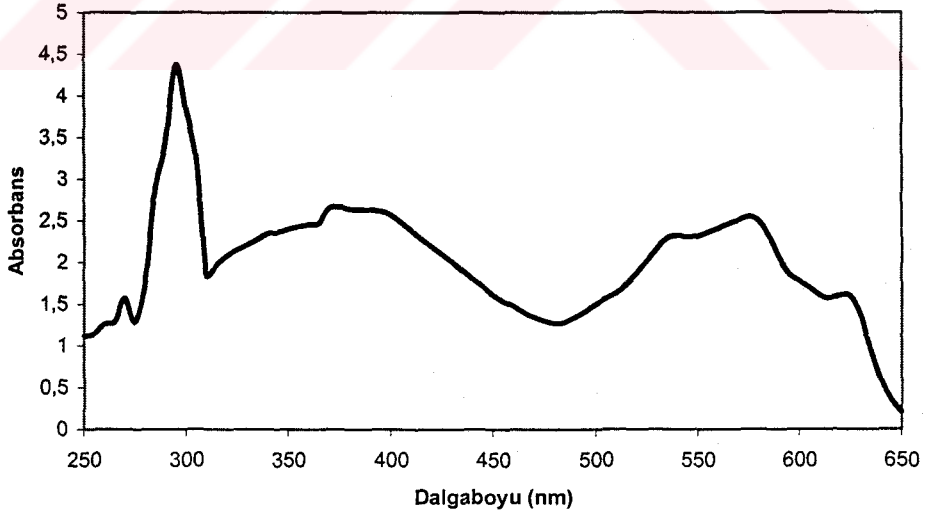
3.5.2 1,3-İndandion ve Dodesilaminin Reaksiyonu (1,3-Di(dodesilimino)indan / 1-Dodesilamino-3-dodesilimino-1-inden Eldesi)



1,46 g (0,01mol) 1,3-indandion 50 ml etanolde çözülür. Üzerine içinde 3,7 g (0,02 mol) dodesilamin çözülmüş 50 ml etanol damla damla ilave edilir. Reaksiyon ortamı dodesilamin ilavesiyle koyu bir renk alır. Karışım oda sıcaklığında bir gün süreyle karıştırılır. Oluşan koyu renkli çözelti evaporare edilir. Elde edilen koyu mavi renkli katı hegzandan kristallendirilir. Elde edilen kristaller kolon kromatografisi ile saflaştırılır. (Etanol / benzen= 20/80) (Verim : %79) IR (KBr) Alkil grubu: 2919 cm⁻¹, C=N:1637 cm⁻¹, NH: 1578 cm⁻¹ [UV (etanol) λ=295 nm, λ=380 nm, λ=575 nm] [MS (EI⁺) C₃₃H₅₆N₂:480,43(M⁺), C₂₁H₃₁N₂:312,95 , C₂₁H₃₁N: 298,14]

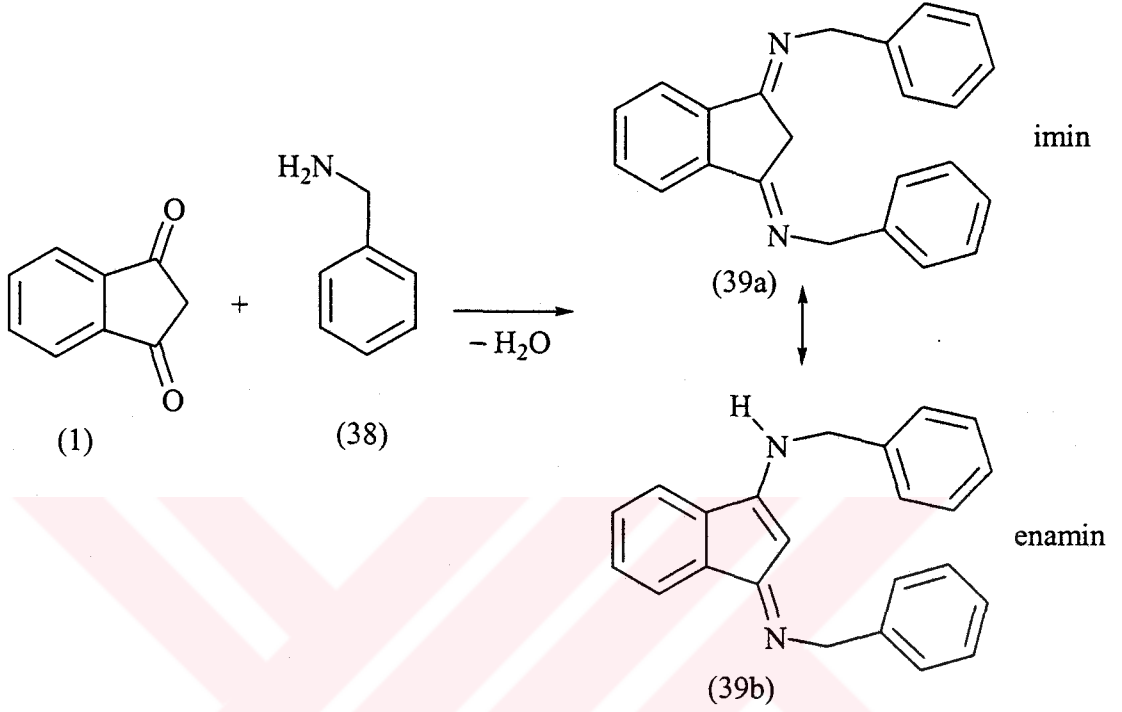


Şekil 3.11 1,3-İndandionun ve Dodesilaminin Reaksiyonundan Oluşan Ürünün IR Spektrumu

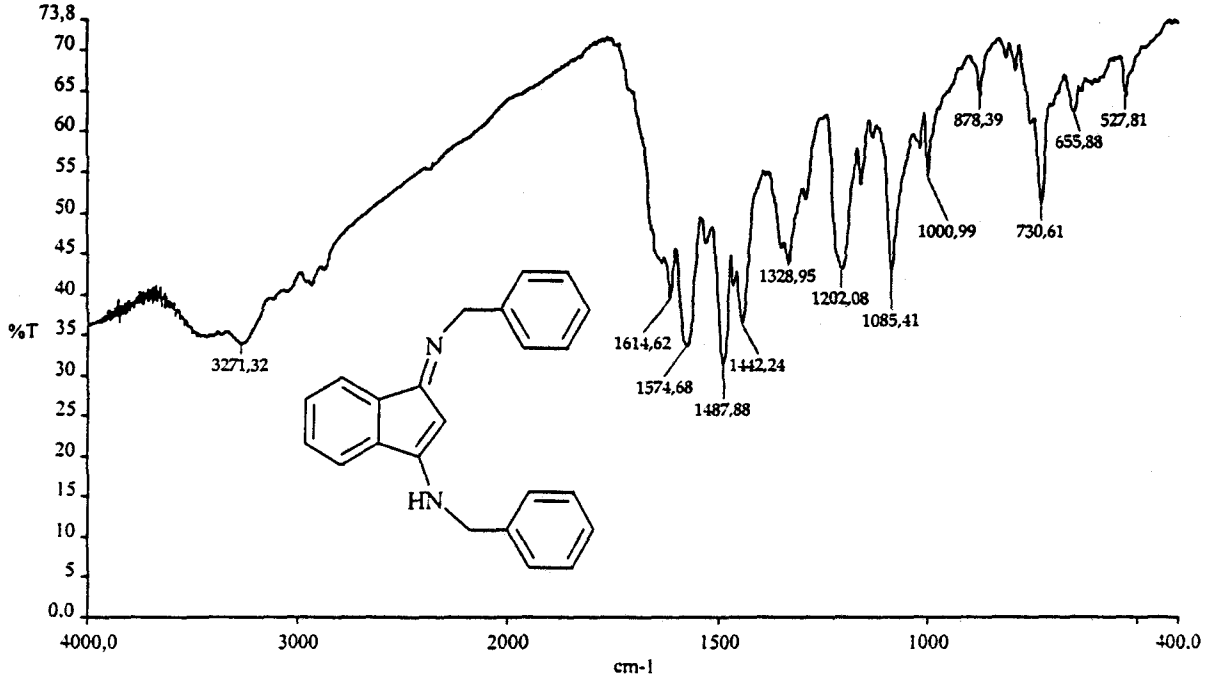


Şekil 3.12 1,3-İndandionun ve Dodesilaminin Reaksiyonundan Oluşan Ürünün UV Spektrumu (etanolda)

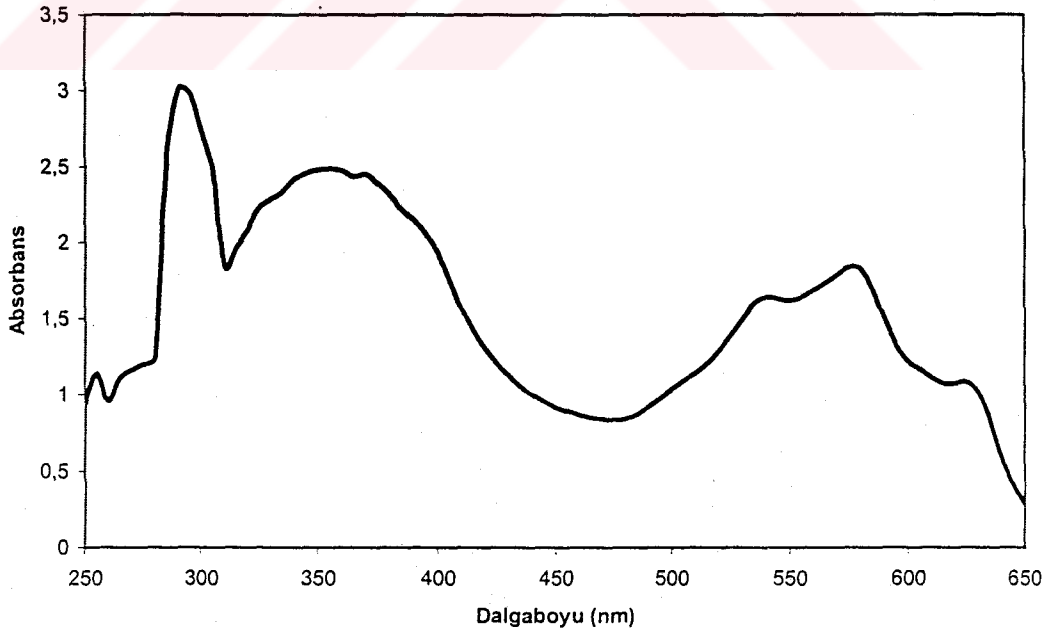
3.5.3 1,3-İndandion ile Benzilaminin Reaksiyonu (1,3-Dibenziliminoindan / 1-Benzilamino-3-benzilimino-1-inden Eldesi)



1,46 g (0,01 mol) 1,3-indandion oda sıcaklığında 50 ml su içinde karıştırılırken üzerine içinde 2,14 g (0,02 mol) benzil amin bulunan 50 ml sulu çözelti damla damla ilave edilir. Benzilamin ilavesiyle koyu kahverengi renk alan karışım oda sıcaklığında iki gün karıştırılır. Oluşan çökelek süzülüp kurutulduktan sonra kolon kromografisi yardımıyla saflaştırılır. (Verim:%63) . EN: 77-79 °C [IR (KBr) Ph:3025 cm⁻¹, C=N: 1614 cm⁻¹, NH:1571 cm⁻¹] [UV (etanol) λ=293 nm, λ=354 nm, λ=578 nm] [MS (EI⁺) C₂₃H₂₀N₂: 325,8 (M⁺), C₇H₇: 91,13 , C₁₆H₁₃N₂:234,29 , C₉H₆N:128]

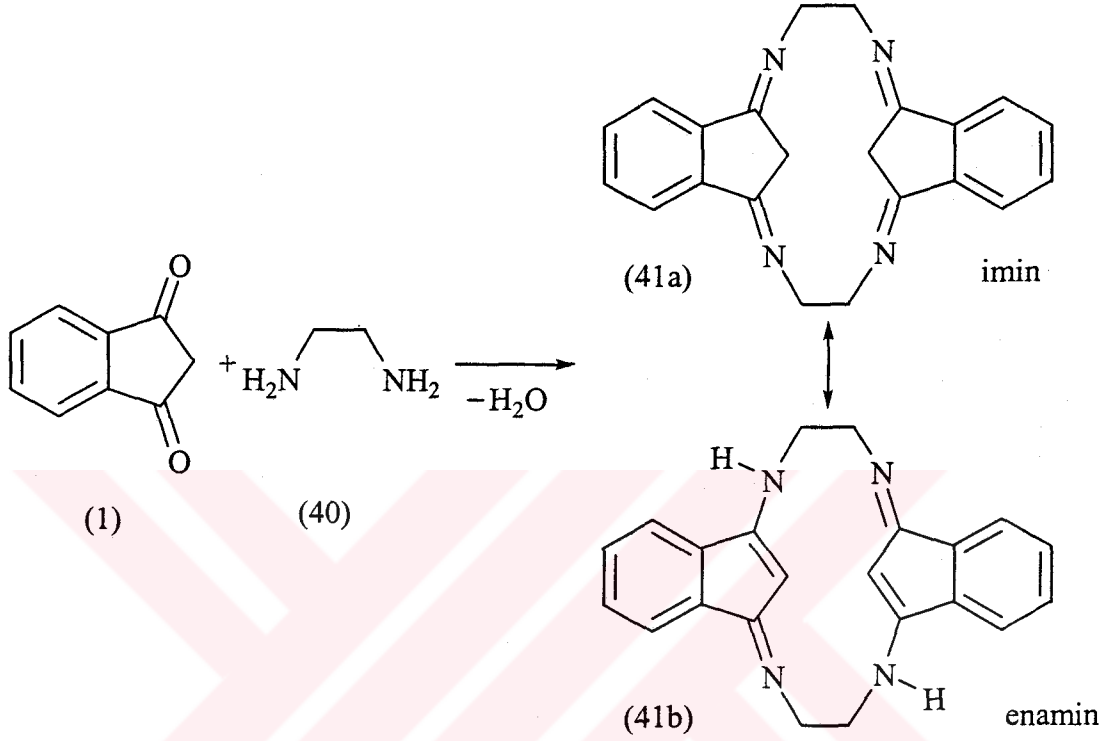


Şekil 3.13 1,3-İndandionun Benzilaminle Reaksiyonundan Oluşan Ürünün IR Spektrumu

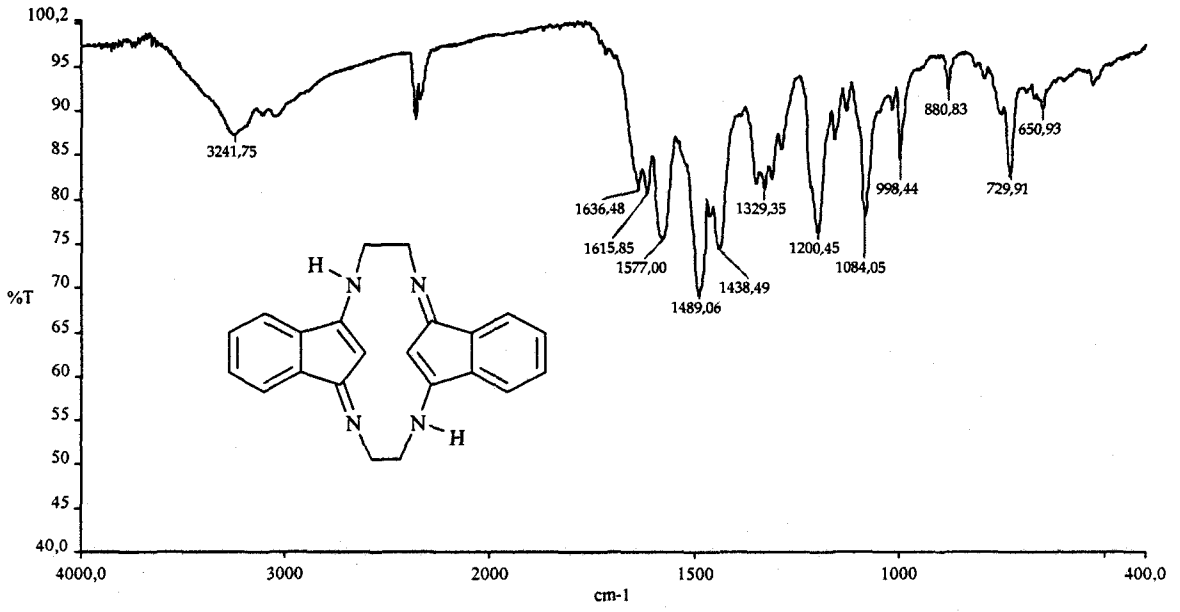


Şekil 3.14 1,3-İndandionun Benzilaminle Reaksiyonundan Oluşan Ürünün UV Spektrumu (etanolda)

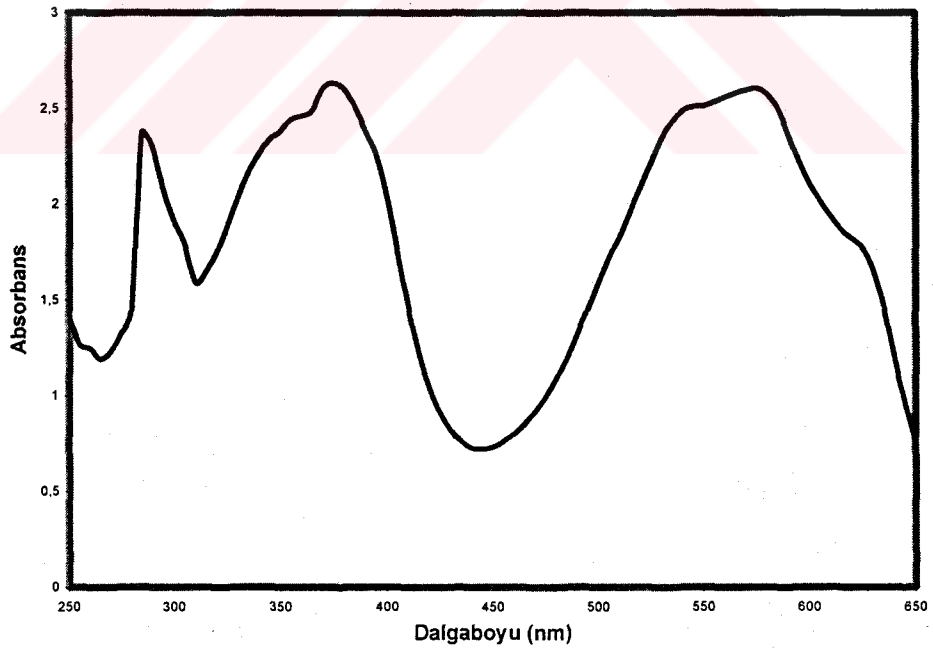
3.5.4 1,3-İndandionun Etilendiaminle Reaksiyonu (Siklo-bis-dietilidenil-1,3,1',3'-tetraiminoindan / Siklo-bis-dietilidenil-1,3'-diamino-1',3'-diimino-1,2'-diinden Eldesi)



2,19 g (0,015 mol) 1,3-indandion 75 ml su içinde 0 °C karıştırılırken üzerine içinde 1 ml (0,015 mol) etilendiamin bulunan 25 ml su yavaş yavaş ilave edilir. Etilendiamin ilavesi bittikten sonra oda sıcaklığında karıştırmaya iki gün devam edilir. Oluşan çökelek süzülüp kurutulduktan sonra kolon kromatografisi (etanol/benzen=20/80) ile saflaştırılır. (Verim: % 58) E.N:128-129 °C [IR (KBr) Ph: 3040 cm^{-1} , C=N:1636 cm^{-1} , NH: 1577 cm^{-1}] [UV (etanol) $\lambda=288$ nm, $\lambda=376$ nm, $\lambda=573$ nm]

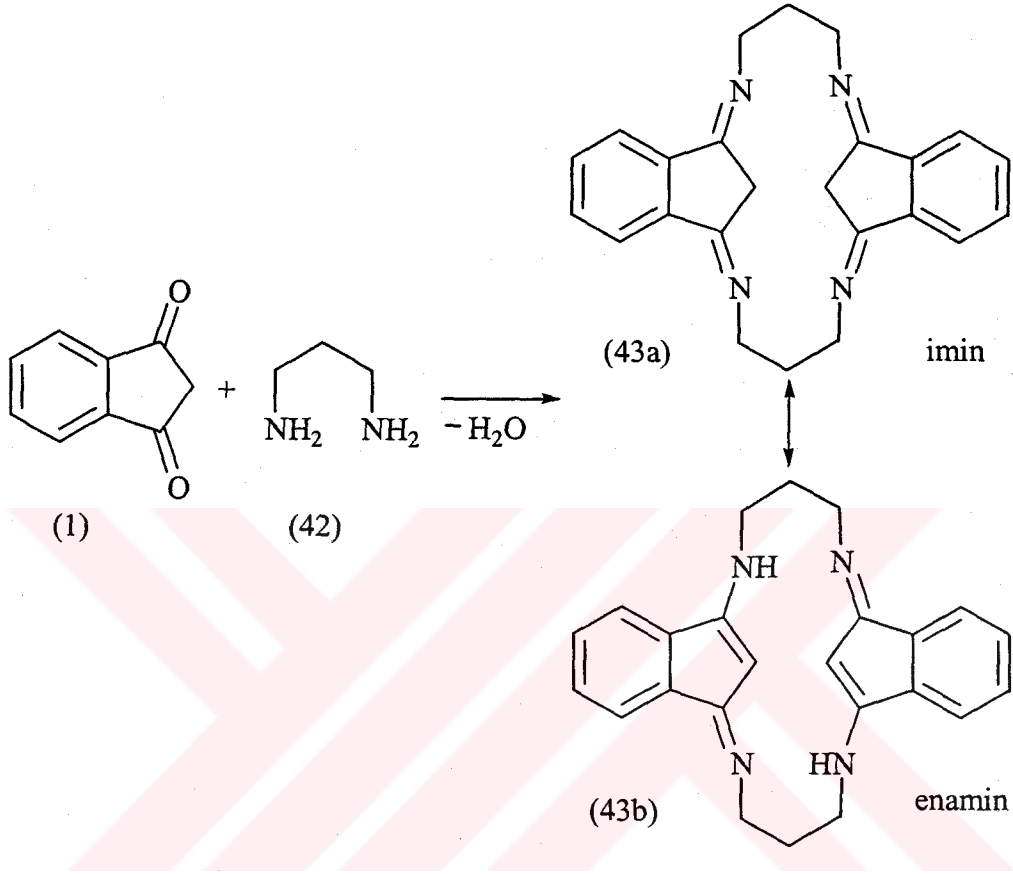


Şekil 3.15 1,3-indandionla Etilendiaminin Reaksiyonundan Oluşan Ürünün IR Spektrumu

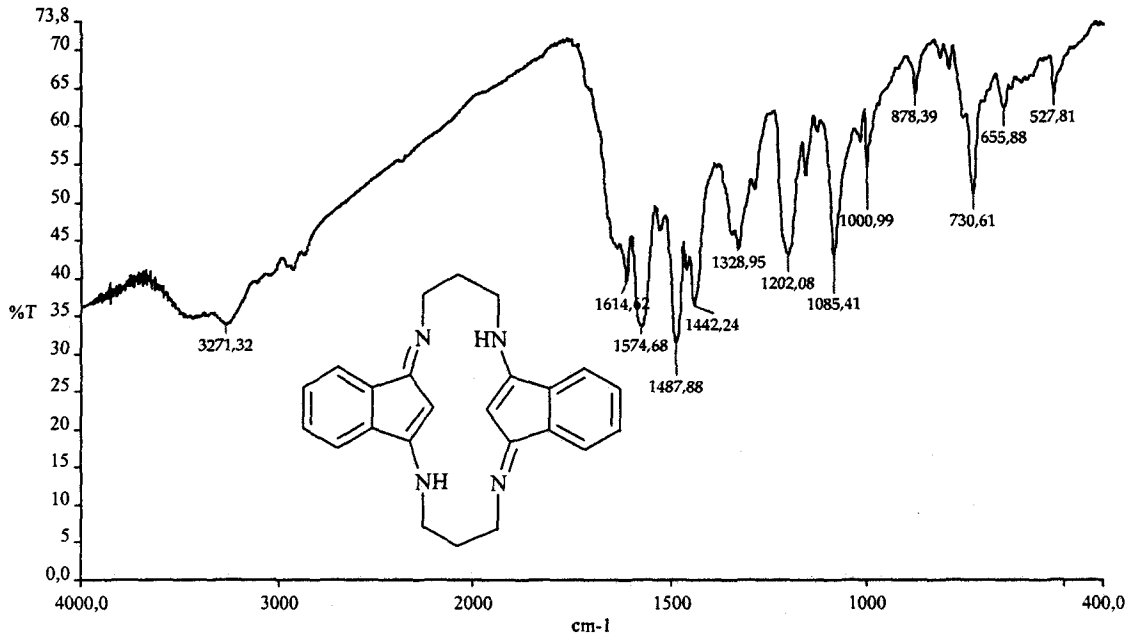


Şekil 3.16 1,3-İndandionla Etilendiaminin Reaksiyonundan Oluşan Ürünün UV Spektrumu (etanolda)

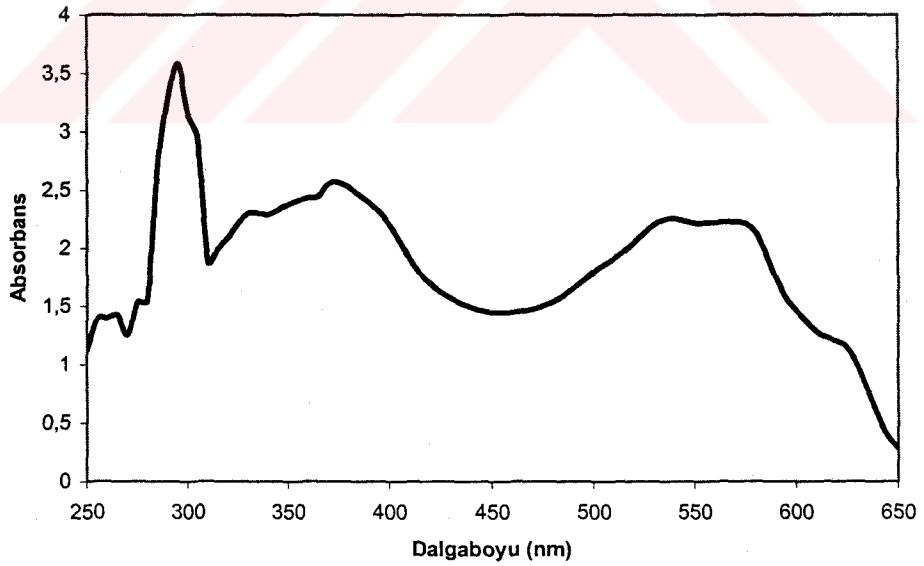
3.5.5 1,3-İndandionun 1,3-Diaminopropanla Reaksiyonu (Siklo-bis-dipropilidenil-1,3,1',3'-tetraiminoindan / Siklo-bis-dipropilidenil-1,3'-diamino-1',3-diimino-1,2'-diinden Eldesi)



1,46 g (0,01 mol) 1,3-indandion oda sıcaklığında 50 ml suda karıştırılırken üzerine 0,74 g (0,01 mol) 1,3-diaminopropan bulunan 25 ml sulu çözelti damla damla ilave edilir. Karışımın rengi madde ilavesiyle kahverengiye döner. Karışım oda sıcaklığında bir gün 75 °C'de 6 saat karıştırılır. Oluşan çökelek süzülüp kurutulduktan sonra kolon kromatografisi (etanol/benzen=20/80) ile saflaştırılır. (Verim: %65) E.N:75-78 °C [IR (KBr) Ph: 3033 cm^{-1} Alkil grubu :2922 cm^{-1} , C=N:1614 cm^{-1} , NH:1585 cm^{-1}] [UV (etanol) $\lambda=295$ nm, $\lambda=374$ nm, $\lambda=564$ nm] [MS (EI^+) $C_{24}H_{24}N_4$:368,45 (M^+), C_3H_6 :42,86 , $C_3H_6N_2$:71 , C_9H_6N : 128]

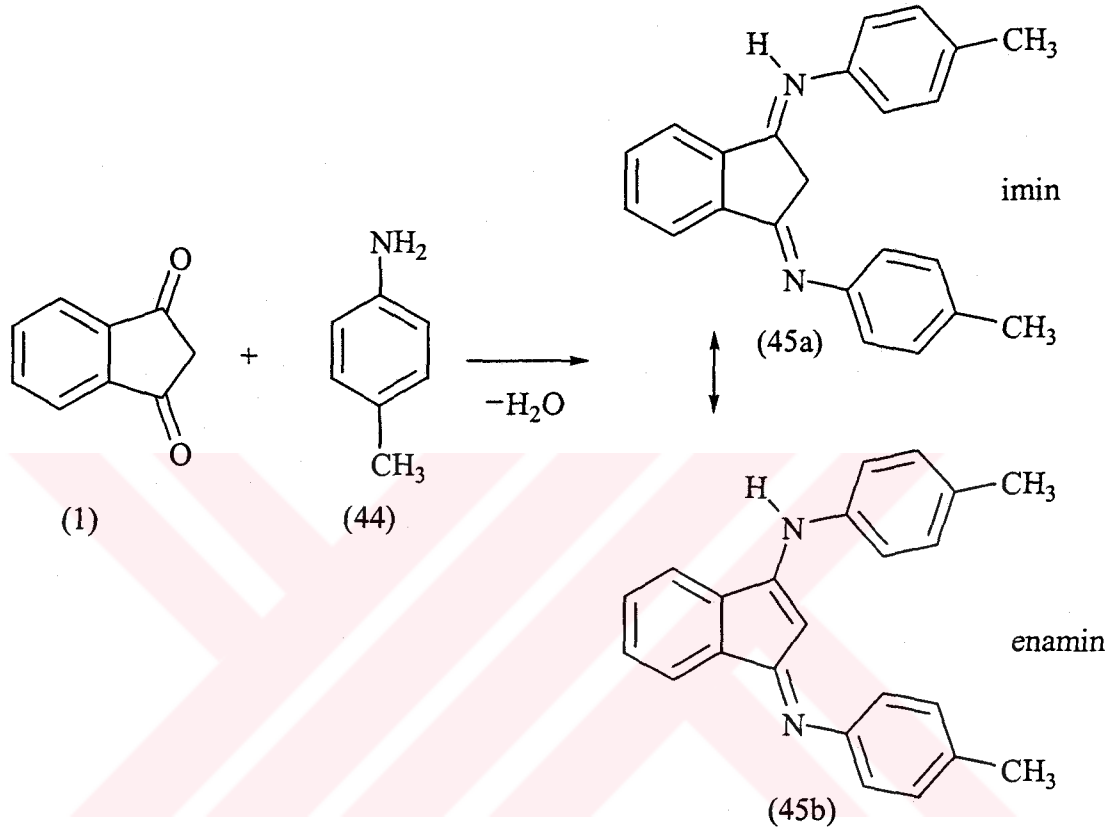


Şekil 3.17 1,3-İndandion ile 1,3-Diaminopropanın Reaksiyonundan Oluşan Ürünün IR Spektrumu

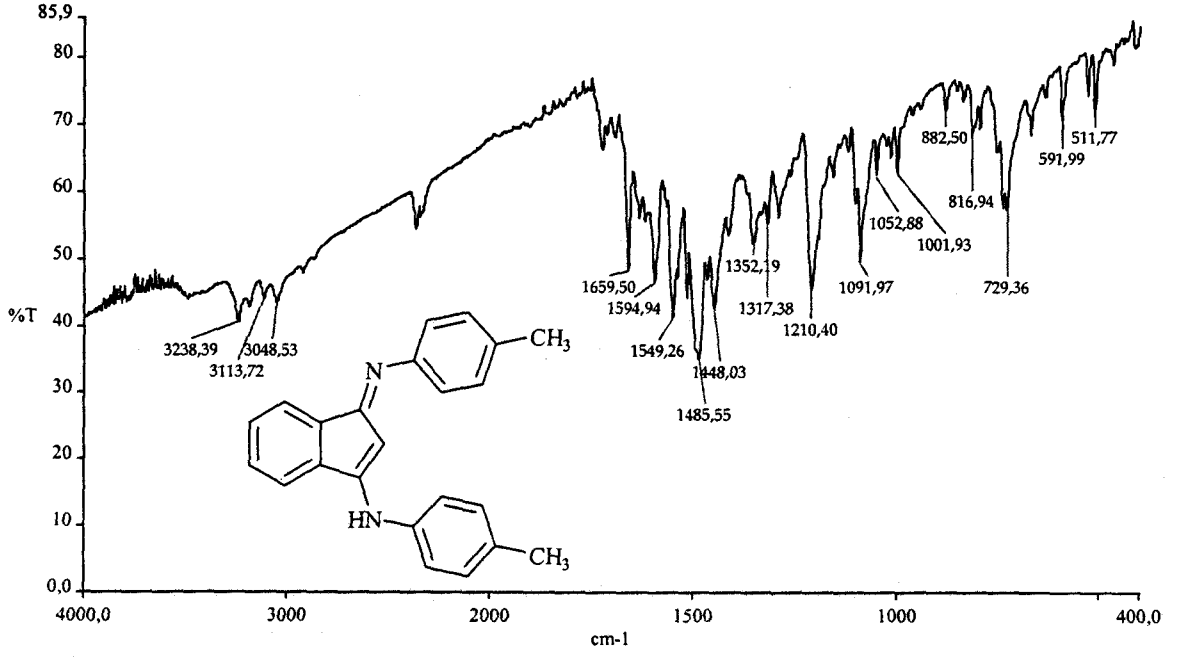


Şekil 3.18 1,3-İndandion ile 1,3-Diaminopropanın Reaksiyonundan Oluşan Ürünün UV Spektrumu

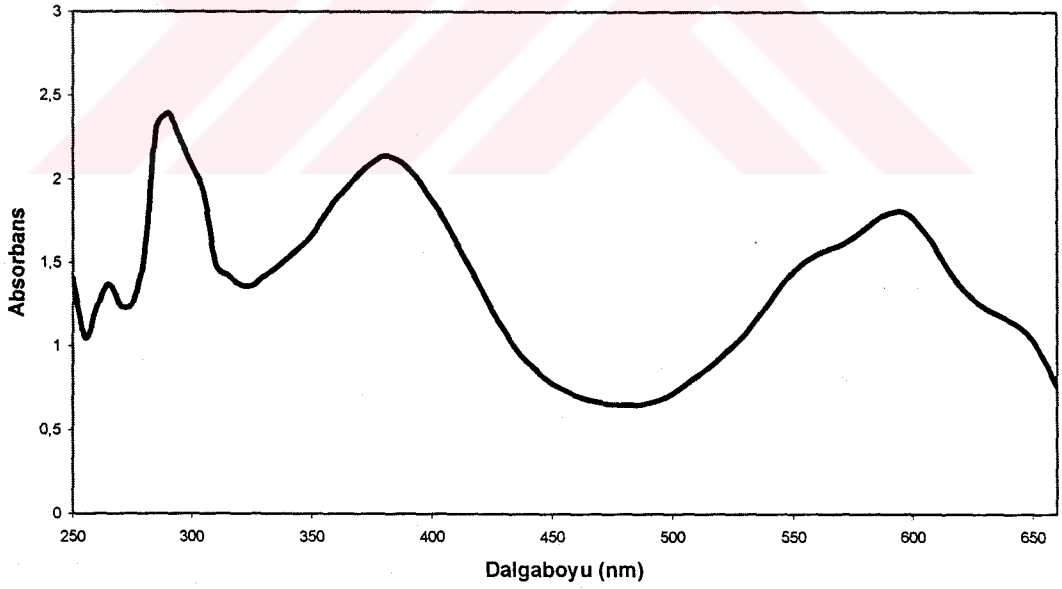
3.5.6 1,3-İndandionun p-toluidinle Reaksiyonu (1,3-Di(p-metilfenil)iminoindan / 1-(p-metilfenil)amino-3-(p-metilfenil)imino-1-inden Eldesi)



1,46 g (0,1 mol) 1,3-indandion 50 ml suda karıştırılırken üzerine içinde 2,14 g (0,02 mol) p-toluidin bulunan 30 ml sulu çözelti reaksiyon ortamına yavaş yavaş ilave edilir. Amin ilavesiyle renk koyu kahverengi olur. Karışım oda sıcaklığında 1 gün 60-70 °C de geri soğutucu altında 8 saat karıştırılır. Balon soğutulup oluşan çökelek süzülür. (verim: % 64) E.N:149-152 °C [IR (KBr) Ph: 3048 cm⁻¹, C=N: 1659 cm⁻¹, NH:1594 cm⁻¹], [UV (etanol) λ=289 nm, λ=382 nm, λ=593 nm]

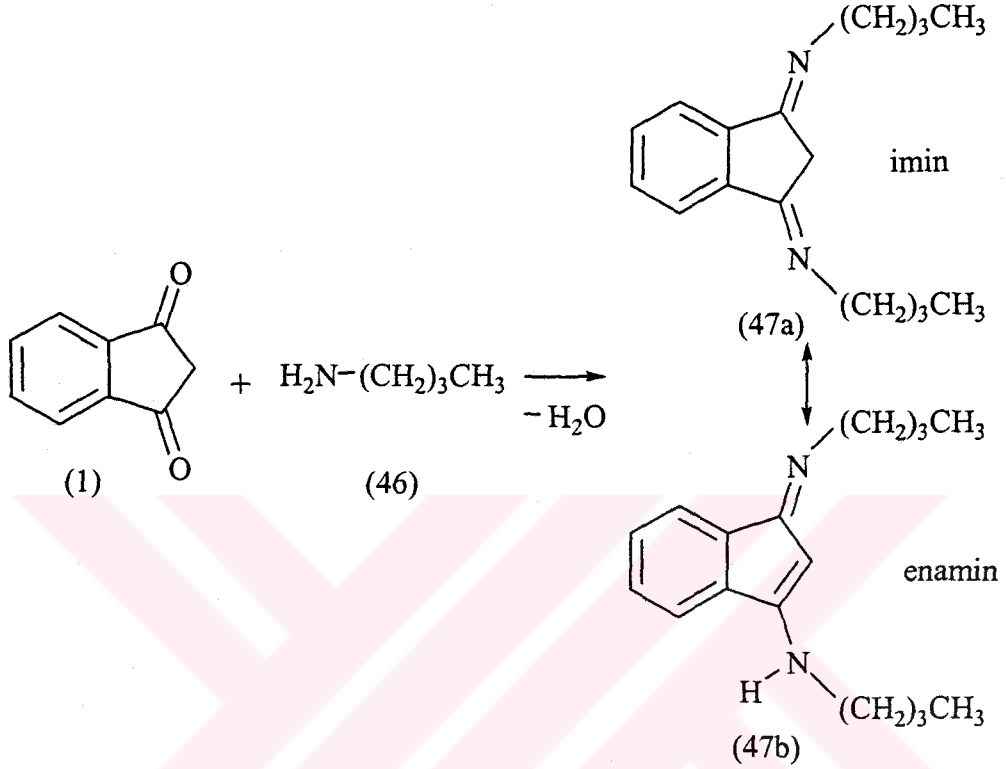


Şekil 3.19 1,3-İndandionun p-toluidin ile Reaksiyonundan Oluşan Ürünün IR Spektrumu

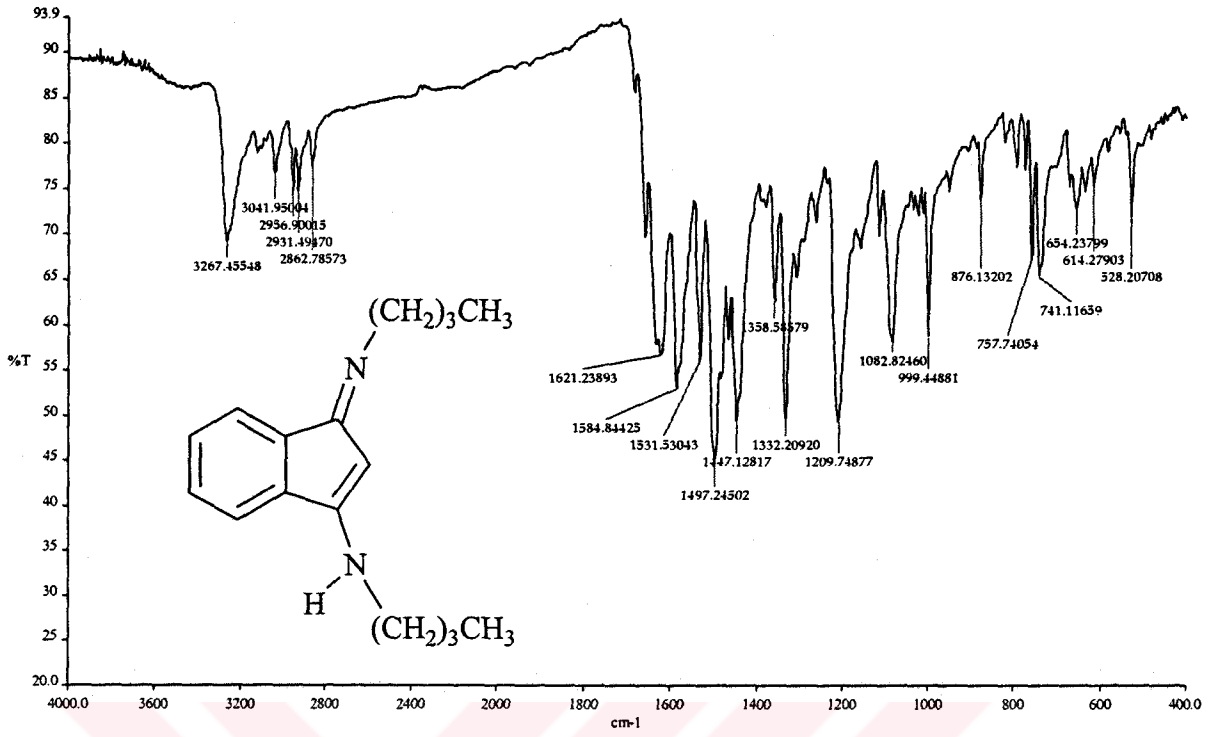


Şekil 3.20 1,3-İndandionun p-toluidin ile Reaksiyonundan Oluşan Ürünün UV Spektrumu (etanolda)

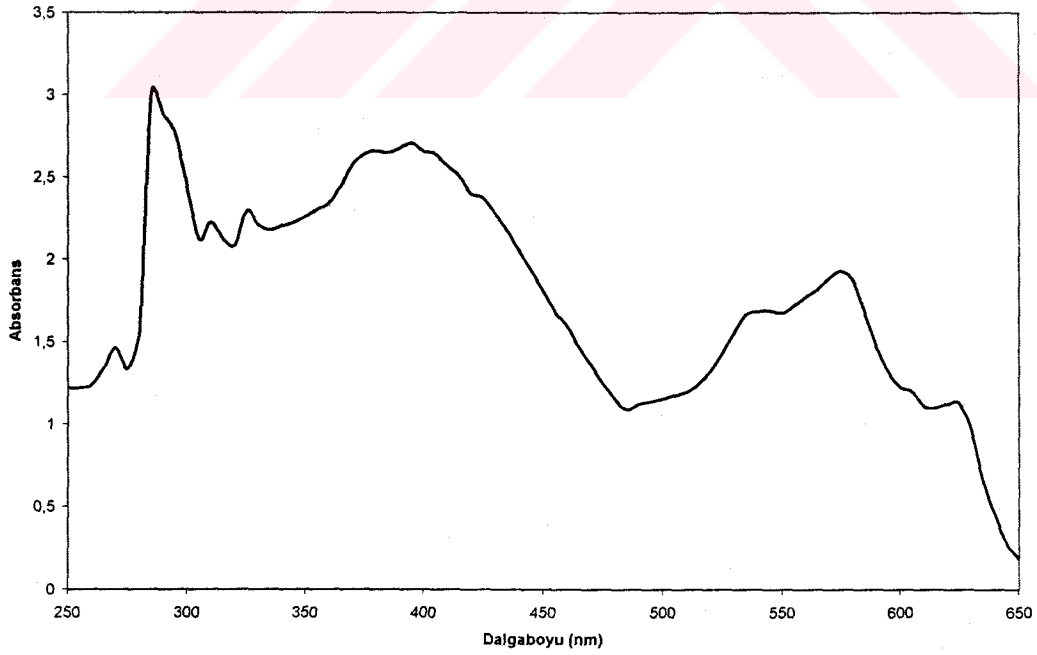
3.5.7 1,3-İndandionun Bütilaminle Reaksiyonu (1,3-Dibütiliminoindan / 1-Bütilamino-3-bütilimino-1-inden Eldesi)



1,46 g (0,1 mol) 1,3-indandion 50 ml suda karıştırılırken üzerine içinde 1,46 g (0,02 mol) bütilamin bulunan 30 ml sulu çözelti reaksiyon ortamına yavaş yavaş ilave edilir. Amin ilavesiyle renk koyu kahverengi olur. Karışım oda sıcaklığında 1 gün 60-70 °C de geri soğutucu altında 6 saat karıştırılır. Balon soğutulup oluşan çökelek süzülür. (verim: % 53,5) E.N: 128,5-130 °C [IR (KBr) Alkil grubu : 2956 cm⁻¹, C=N: 1621 cm⁻¹, NH: 1584 cm⁻¹], [UV (etanol) λ=288 nm, λ=379 nm, λ=576 nm]



Şekil 3.21 1,3-İndandion ile Bütilaminin Reaksiyonundan Oluşan Ürünün IR Spektrumu



Şekil 3.22 . 1,3-İndandion ile Bütilaminin Reaksiyonundan Oluşan Ürünün UV Spektrumu

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

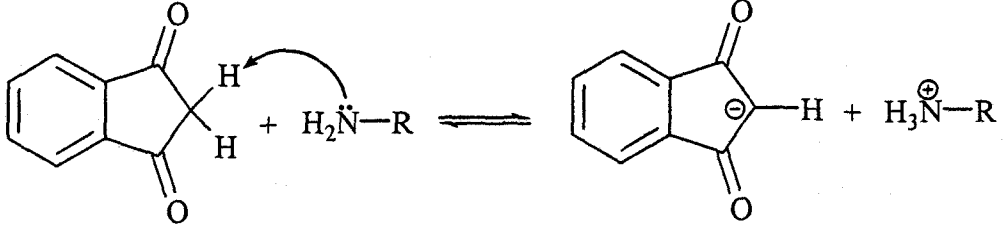
1,3-İndandion sentezlendiği 1887 [42] yılından bu yana birçok reaksiyonda kullanılmış ve birçok türevi elde edilmiştir. Bu türevlerinin bir kısmı da biyolojik aktiviteleri nedeniyle ilgi çekmiştir. 1,3-indandion türevlerinin en önemli biyolojik aktivitesinden birisi kuşkusuz antikuagulant (kan pıhtılaşmasını önleyici) etkileridir. [21] Yan etkilerinin fazlalığı nedeniyle kan inceltici olarak fazla ilgi görmemelerine rağmen bu özelliklerinden dolayı fare zehri olarak kullanılmışlardır. [22] Yine bir başka 1,3-indandion türevinin antioksidan etkisinden yararlanılmıştır. [23] 1,3-indandion-2-pridinyumbetain türevleri de LB film yapımında kullanılmıştır. [44], [45]

En çok bilinen 1,3-indandion türevi olan ninhidrin (2,2-dihidroksi-1,3-indandion) gerek biyolojik aktivitesi gerekse sentetik amaçlı çok ilgi çekmiş ve birçok türevi sentezlenmiştir [49]. Ninhidrinin en önemli özelliği protein peptit ve amino asitlerin kantitatif ve kalitatif tespitinde kullanılmasıdır. [10]

Bu tezde yukarıdaki bazı özelliklerinden dolayı ilgi çekici bir madde olan 1,3-indandionun sentezi ve bazı aminlerle reaksiyonu incelenmiştir. 1,3-indandionun aminlerle nükleofilik reaksiyonu çok az çalışılmıştır. Daha çok 2 konumundaki asidik hidrojenlerin amin (baz) tarafından alınması üzerindeki çalışmalar yapılmıştır.

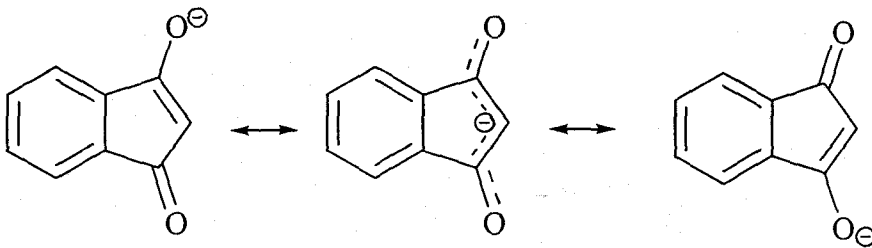
1,3-indandion bir 1,3-dikarbonil bileşiği olması nedeniyle, iki karbonil grubu arasındaki hidrojenleri gerek karbonil gruplarının indüktif etkisiyle gerekse de oluşacak karbanyonun rezonans kararlılığının fazla olması nedeniyle asidiktir. Kullanılan aminler de nükleofil olmalarının yanında aynı zamanda birer bazdırlar. İlk bakışta bir karbonil grubuyla aminin nükleofilik reaksiyonu gibi görünen bu reaksiyonun, giriş maddelerinden birinin asidik özellik taşıması diğerinin de bazik özellik taşıması nedeniyle daha dikkatli incelenmesi gerekmektedir. Yaptığımız deneylerden anladığımız kadarıyla bu reaksiyonlar iki basamakta yürümektedir. İlk

basamakta amin bazik etkisiyle 1,3-indandionun asidik hidrojenlerinden birisini şekil 4.1 de gösterildiği gibi alır.



Şekil 4.1 Aminin 1,3-indandionun Asidik Hidrojenlerinden Birini Alması

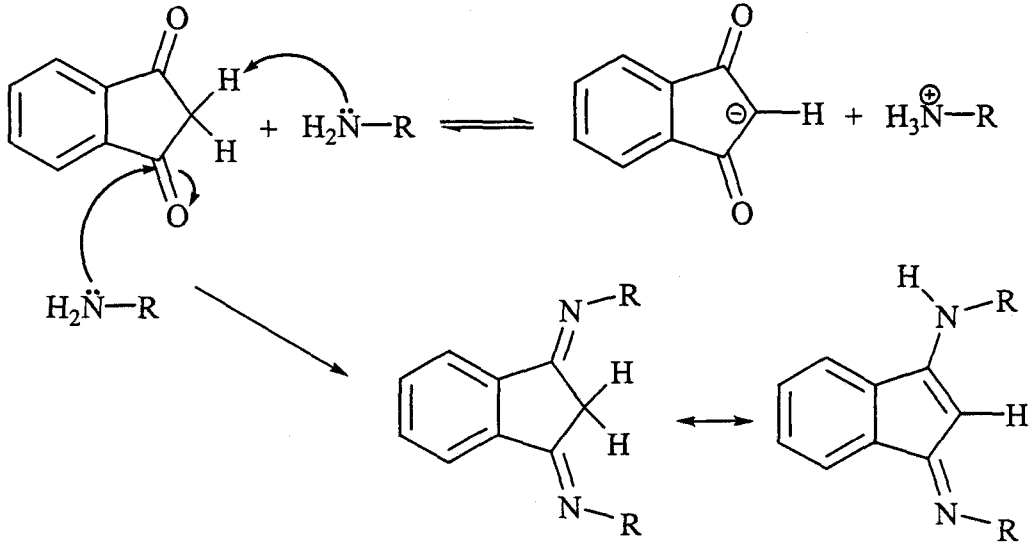
Reaksiyonun bu ilk basamağının yürüyüşü UV çalışmasıyla incelenmiştir. Deneysel kısımda geniş bir şekilde anlatıldığı üzere etanolde hazırlanmış 1,3-indandion çözeltisinin üzerine yine etanolde hazırlanmış amin çözeltileri farklı miktarlarda ilave edilerek bu karışımların UV spektrumları alınmıştır. Elde edilen UV spektrumları 1,3-indandionun UV spektrumu ile karşılaştırılmıştır. (Bakınız şekil 3.3, şekil 3.4, şekil 3.5, şekil 3.6, şekil 3.7) 1,3-indandionun üzerine amin ilavesiyle 1,3-indandionun UV spektrumunda bulunan bazı absorbanlarda değişme gözlenmiştir. 1,3-indandionun UV spektrumundaki 300 nm'deki absorbanın aromatik yapıdan 355 nm'deki absorbanın karbonil gruplarından kaynaklandığını düşünürsek, amin ilavesiyle 300 nm'deki absorbanın az bir kayma ile de korunması buna karşın karbonil gruplarından kaynaklandığını düşündüğümüz absorbanın yok olması ve 425 nm'de yeni bir absorbanın oluşması bize hiç de şaşırtıcı gelmeyecektir. Çünkü aminin asidik hidrojeni almasıyla oluşan karbanyonda artık tam anlamıyla bir karbonil grubu yoktur. Çünkü karbanyondaki negatif yük her iki karbonili de dolaşarak bir rezonans yapısı oluşturur. (Şekil 4.2)



Şekil 4.2 1,3-indandion Anyonunun Rezonans Yapıları

1,3-indandion üzerine amin ilavesiyle oluşan ani renk de, oluşan karbanyonun rezonans yapısından kaynaklanan 425 nm'deki absorbandsın görünür bölgeye düşmesiyle açıklanabilir. Bu karbanyondan kaynaklanan absorbandsın görünür bölgeye kayması, karbanyonun rezonans karalılığı nedeniyle elektronik geçişlerin düşük enerjili olması yani dalga boyunun büyük olması ile açıklanabilir. UV çalışmasında dört farklı amin (dodesilamin, benzilamin, 1,3-diaminopropan, anilin) ve KOH kullanılmıştır. UV ile yaptığımız incelemelerde aminlerin bazlık özellikleri incelendiği için aynı deneme karşılaştırma amacıyla bir baz olan KOH ile de yapılmıştır. Alınan UV spektrumları incelendiğinde anilin hariç dodesilamin, benzilamin, 1,3-diaminopropan ve KOH'in benzer UV spektrumları verdiği gözlenmiştir. Buradan bazlığı yüksek olan primer aminlerin (dodesilamin, benzilamin, 1,3-diaminopropan) ilk olarak indandiondaki asidik hidrojenlerden birini aldığı sonucuna varılabilir. Anilindeki farklılık yani 425 nm'deki absorbandsın gözlenmemesi, anilinin bir aromatik amin olmasından kaynaklandığı ve azot üzerindeki elektron çiftlerinin aromatik halka ile rezonansa girerek, düşük bazlığa sahip olması ile açıklanabilir.

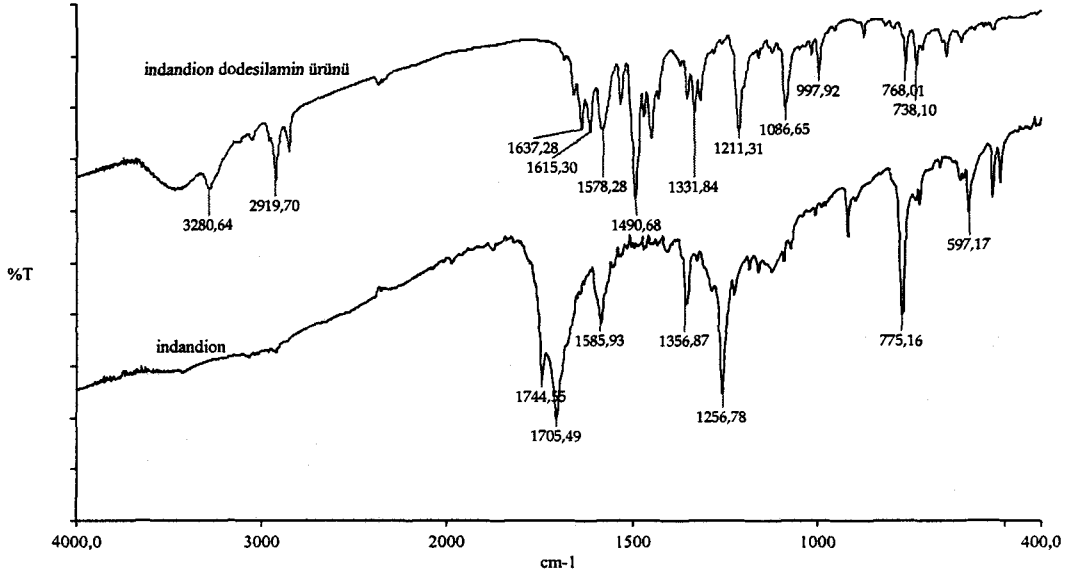
1,3-indandionun aminlerle reaksiyonunda ilk karşılaşmada bir proton alışverişi olmaktadır. Bu da zaten reaksiyon ortamına ilk amin ilavesiyle ani bir renk değişiminden anlaşılmaktadır. Ama bu asit-baz reaksiyonu bir denge reaksiyonu olduğundan ortamda hala asidik hidrojenini kaybetmemiş 1,3-indandion da bulunmaktadır. Aminlerin nükleofilik reaksiyonun bu bozunmamış 1,3-indandion üzerinden yürümesi, bu karbanyon-indandion dengesinin nükleofilik reaksiyon ilerledikçe girenler yönüne dönmesi ve imin-enamin ürününün oluşması mümkündür. (Şekil 4.3)



Şekil 4.3 1,3-indandionun Aminlerle Reaksiyonu

Oluşan ürünlerin alınan UV spektrumlarına bakıldığında reaksiyonun asidik hidrojenin alınması basamağında kalmadığı ürünlerin farklı absorbanlar vermeleriyle açıklanabilir. Bütün ürünlerin de UV-görünür bölgede yaklaşık birbirlerine yakın absorbanlar vermeleri ürünlerin aynı yönde ilerlediklerini gösterebilir. (Bakınız UV spektrumları) Kısaca kinetik karalı ürünün zamanla termodinamik kararlı yapıya dönüştüğü söylenebilir.

Ürünlerin IR spektrumları incelendiğinde giriş maddelerinden biri olan 1,3-indandionun karbonilinin 1705 cm⁻¹'deki piki kaybolmakta bunun yerine ürünlerde 1610-1650 cm⁻¹ aralığında C=N , 1570-1595 cm⁻¹ aralığında da NH pikleri gözlenmiştir. Piklerdeki değişiklik 1,3-indandionun IR'si ile Dodesilamin ürününün IR'sini aynı grafik üzerinde gösterilmek suretiyle daha iyi anlaşılabilir.



Şekil 4.4 1,3- indandion ve 1,3-indandionun dodesilaminle reaksiyonundan oluşan ürünün IR spektrumlarının karşılaştırılması

Bunların dışında bazı ürünlerin kütle spektrumlarını almamız mümkün olmuş M^+ ve parçalanmalar ürünleri destekler niteliktedir.

Bazı 1,3-indandion türevlerinin biyolojik aktivitelerinin olmasından sentezlediğimiz maddelerin bu özellikleri veya maddelerimizde C=N bağları ve aşırı konjugasyon bulunduğu zaten renkli olan maddelerin boyama özellikleri, ayrıca oluşan C=N çifte bağı indirgenerek ürünlerin kompleksleşmede seçici ligant olma özellikleri araştırılabilir. Yeni sentezlenen yapılar olması nedeniyle indan yapısının biyolojik aktiviteye sahip olma özelliği düşünülerek, biyolojik aktivitesi çalışmaları yapılarak sağlık bilimleri alanında çalışan araştırmacılara yeni çalışma imkanları sağlanabilir.

KAYNAKÇA

- [1] Solomons G, Fryhle C, Organic Chemistry Seventh Edition John Wiley&Sons.Inc USA, 530, 1998
- [2] Fessenden R. J., Fessenden J. S.,Louge M. W., Organik Kimya, Uyar T.1. Baskı Güneş Kitabevi Ltd. Şti. Ankara, 70, 2001
- [3] Fessenden R. J., Fessenden J. S.,Louge M. W., Organik Kimya, Uyar T.1. Baskı Güneş Kitabevi Ltd. Şti. Ankara, 714, 2001
- [4] Fessenden R. J., Fessenden J. S.,Louge M. W., Organik Kimya, Uyar T.1. Baskı Güneş Kitabevi Ltd. Şti. Ankara, 577, 2001
- [5] Bernasconi C. F., Paschalis P. Kinetics of Ionization of 1,3-indandione in Me₂SO-Water Mixtures. Solvent Effect on Intrinsic Rates and Bronsted Coefficients, *J. Am. Chem. Soc.* 108, 2969-2977 1986
- [6] Solomons G, Fryhle C, Organic Chemistry, Seventh Edition, John Wiley&Sons.Inc USA, 531, 1998
- [7] Tüzün C, Organik Reaksiyon Mekanizmaları, Palme Yayın Dağıtım Ankara, 119, 1999
- [8] Tüzün C, Organik Reaksiyon Mekanizmaları, Palme Yayın Dağıtım Ankara, 123, 1999
- [9] <http://ayoros.phear.org/~elea/chimie/mecha.html>
- [10] Joullie M. M., Thompson T. R. Ninhydrin and Ninhydrin Analogs *Tetrahedron Vol.* 47, No.42, pp. 8791-8830, 1991
- [11] Namlı H., Bazı 1,3-İndandion Türevlerinin Spektrofotometrik pKa Tayinleri ve Sübstitüentlerin pKa Değerlerine Etkileri, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya, Ankara. 1991
- [12] Babin P. Dunogues J. *Tetrahedron Letters*, Vol.24, No.30, pp 3071-1983, 1983
- [13] Fessenden R. J., Fessenden J. S.,Louge M. W., Organik Kimya, Uyar T.1. Baskı Güneş Kitabevi Ltd. Şti. Ankara, 67-68, 2001
- [14] Tüzün C, Organik Reaksiyon Mekanizmaları, Palme Yayın Dağıtım Ankara, 775-776, 1999

- [15] Solomons G, Fryhle C, Organic Chemistry, Seventh Edition, John Wiley&Sons.Inc USA, 738, 1998
- [16] Solomons G, Fryhle C, Organic Chemistry, Seventh Edition, John Wiley&Sons.Inc USA, 740, 1998
- [17] Erdik E. Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, 2. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, 10, 1998
- [18] Erdik E. Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, 2. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, 15, 1998
- [19] Erdik E. Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, 2. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, 21 , 1998
- [20] Erdik E. Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, 2. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, 65, 1998
- [21] <http://tipfak.trakya.edu.tr/farma/ders/koag.html>
- [22] Kansas State Universty Agricultural Experiment Station and Cooperative Extension Service
- [23] Nishiyama T, Shiotsu S, Tsujita H, *Polymer Degratation and Stability* 76, 435-439, 2002
- [24] Ruhemann, S. *Trans. Chem. Soc.*, 97, 1438, 1910
- [25] Ruhemann, S. *Trans. Chem. Soc.*, 97, 2025, 1910
- [26] Ruhemann, S. *Trans. Chem. Soc.*, 99, 1306, 1911
- [27] Ruhemann, S. *Trans. Chem. Soc.*, 99, 792, 1911
- [28] Ruhemann, S. *Trans. Chem. Soc.*, 99, 1486, 1911.
- [29] Ruhemann, S. *Trans. Chem. Soc.*, 101, 780, 1912
- [30] G.drochioiu *Talanta* 56, 1163-1165, 2002
- [31] Almong J, Sprinder E, Wiesner S, Frank A, Khodzhaev O, Lidor R, Bahar E, Varkony H, Dayan S, Rozen S, *Journal of Forensic Science*; 44 (1): 114-117, 1999
- [32] Natalie D. Eddington , Donna S. Coz , Ralph R. Roberts , *Eur. J. Med. Chem.* 37, 635-648, 2002
- [33] Landsiedel D. Frahm A.W.Sutstructure Activity Relationship of Homochiral 7-Sübstituted 1-Aminoindans as 5 HT_{1A} Receptor Ligands *Arch. Pharm. Pharm. Med. Chem.* 331, 59-71, 1998

- [34] Brzezinski B., Schroeder G., Olejnik J., Jarezewski A., Grech E., Milart P., FTIR and ^1H NMR Studies of Proton Transfer Reaction From 'C-acids' to an Bases in Acetonitril, *Journal of Molecular Structure*, 406, 99-106, 1997
- [35] Garling D. L., Cromwell N. H., Polycyclic Aziridines, *J. Org. Chem.* Vol. 38, No. 4, 654-658, 1978
- [36] Hrnčiar P., Svanygova E., Reaction of 2-acyl-1,3-indandiones with Nitrogen Nucleophiles, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 59 (12), 2734-2740, 1994
- [37] Taylor M. B, Joullie M. M. Reaction of 1,2-Indandione with 3,5-Dimethoxyaniline, *Tetrahedron*, 54, 15121-15126, 1998
- [38] Taylor M. B, Joullie M. M., Caroll P.J., Novel Compounds from 1,2-indandione and 3,5-dimethoxyaniline, *Acta. Cryst.*, C55, 1733-1736, 1999
- [39] Timtcheva I., Nikolov O., Mechanism of the Photochemical Isomerization of Indan-Dions to Benzylidenephthalides, *Z. Naturforsch*, 42a, 490-494, 1987
- [40] Kellam B., Bycroft W.B., Chan C. W., Chhabra R. S, Solid Phase Strategies: Application of 2-acetyl-4-nitroindane-1,3-dione as a Selective Protecting group for Primary Amines, *Tetrahedron*, 54, 6817-6832, 1998
- [41] Bravic G., Gaultier J., Hauw C., *Cryst. Struct. Comm.* 5, 5-10, 1976
- [42] Jacob K., Sigalov M. Becker Y. J., Ellem A., Khodorkovsky V., Self Condensation of 1,3-indandione: A reinvestigation *Eur. J. Org. Chem.* 2047-2055, 2000
- [43] Bernasconi F. C., Laibelman A., Zitomer J. L., Nucleophilic Addition to Olefines, *J. Am. Chem. Soc.* 107, 6750-6755, 1985
- [44] Utinans M., Neilands. *Adv. Mater. Opt. Electron*, 9, 19-25, 1999
- [45] www.innovation.lv/FEI/silins/silins.html
- [46] Wanag G., Walbe U., *Chem. Ber.* 69, 1054-1060, 1936
- [47] Berezina G. R., Vorobyev Yu. G., Smirnov R. P. *J. Org. Chem. (Russia)* 35, No:5, 808-810, 1999
- [48] Braun M., Hanuschik A., Steigel A., Nagy A. *Liebigs Ann. Chem.* 655-657 1992
- [49] Hark R. R., Hauze D. B., Petrovskaia O., Joulie M. Synthetic Studies of Ninhidrin Analogs, *Can. J. Chem.* 79: 1632-1654, 2001