İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÖZGÜN KARBONİLLİ BİLEŞİKLERİN SENTEZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hatice Nur KUBİLAY

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

OCAK 2013

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÖZGÜN KARBONİLLİ BİLEŞİKLERİN SENTEZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hatice Nur KUBİLAY
(509101098)

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Olcay ANAÇ

OCAK 2013

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509101098 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Hatice Nur KUBİLAY**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **"ÖZGÜN KARBONİLLİ BİLEŞİKLERİN SENTEZİ"** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı :	**Prof. Dr. Olcay ANAÇ** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
Jüri Üyeleri :	**Doç. Dr. Ayşe DAUT ÖZDEMİR** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
	Prof. Dr. Keriman GÜNAYDIN İstanbul Üniversitesi	.....

Teslim Tarihi : **12 Aralık 2012**
Savunma Tarihi : **21 Ocak 2013**

Aileme,

ÖNSÖZ

Bu çalışmada, 1-Asetoksi-1,3-bütadien bileşiğinin metal katalizör varlığında çeşitli diazo bileşikleri ile reaksiyonları incelenmiştir.

Çalışmam sırasında bilgi ve yardımları ile yol gösteren ve iyi bir araştırmacı olarak yetişebilmem için çaba harcayan sevgili hocam Prof. Dr. Olcay ANAÇ'a, deneysel çalışmalarım sırasında ve tezimin oluşum aşamasında yardımını esirgemeyen, tüm sorularımı sabırla yanıtlayan sevgili hocam Dr. Füsun Şeyma GÜNGÖR'e, GC-MS analizlerinde yardımcı olan Şerif CANSEVER'e, Deneysel çalışmalarım sırasında her türlü yardımlarını gördüğüm laboratuardaki çalışma arkadaşlarım Mustafa KAYA, Selime KAHRAMAN, Türkan GÜNEŞ ve Emre ÖZGÜZ'e ve çalışmama maddi destek sağlayan İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü'ne teşekkür ederim.

Son olarak, maddi ve manevi olarak her zaman yanımda olan; sevgilerini, anlayışlarını ve desteklerini asla esirgemeyen sevgili anneme, babama, ablama ve kardeşime çok teşekkür ederim.

Ocak 2013

Hatice Nur KUBİLAY
Kimyager

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **vii**
İÇİNDEKİLER ..... **ix**
KISALTMALAR ..... **xi**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xiii**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xv**
ÖZET ..... **xix**
SUMMARY ..... **xxi**
1. TEORİK KISIM **1**
1.1 Diazo Bozunma Reaksiyonlarında Katalizörün Etkisi 2
1.1.1 Bakır katalizörler varlığında diazo bileşiklerinden metalokarben oluşumu 3
1.1.2 Rodyum katalizörler varlığında diazo bileşiklerinden metalokarben oluşumu 4
1.2 Diazo Bileşiklerinin Çoklu Bağlarla Olan Siklopropanlaşma /Siklopropenleşma Reaksiyonları 5
1.3 Diazo Bileşiklerinin C-H Araya Girme Reaksiyonları 9
1.4 İlid Oluşumu İle Yürüyen Diazo Bozunma Reaksiyonları 11
1.4.1 İlidlerin yapısı ve oluşumu 11
1.4.1.1 Karbonil ilidler 12
1.4.1.2 Oksonyum ilidler 13
1.4.1.3 Azometin ilidler 14
1.4.1.4 Amonyum ilidler 15
α,β-/α,β,γ,δ-Konjuge karbonil ilidlerinin elektrohalkalaşması ile dihidrofuran ve dihidrooksepin sentezi 16
2. DENEYSEL KISIM **23**
2.1 Kullanılan Kimyasallar 23
2.2 Kullanılan Cihazlar 23
2.3 Diazo Bileşiklerinin Sentezi 24
2.3.1 1-Diazo-1-fenilpropan-2-on sentezi (67) [75] 24
2.3.2 (*E*)-Metil 2-diazo-4-fenilbut-3-enoat sentezi (59) [76] 24
2.4 1-Asetoksi-1,3-Bütadien Bileşiğinin (66) Diazo Bileşikleri ile Reaksiyonları İçin Genel Yöntem I 25
2.4.1 1-Asetoksi-1,3-bütadien bileşiğinin dimetil diazomalonat ile reaksiyonu 26
2.4.2 1-Asetoksi-1,3-bütadien bileşiğinin etil diazoasetat ile reaksiyonu 28
2.5 1-Asetoksi-1,3-Bütadien Bileşiğinin (66) Diazo Bileşikleri ile Reaksiyonları İçin Genel Yöntem II 31
2.5.1 1-Asetoksi-1,3-bütadien bileşiğinin 1-diazo-1-fenilpropan-2-on ile reaksiyonu 31
2.5.2 1-Asetoksi-1,3-bütadien bileşiğinin (*E*)-metil 2-diazo-4-fenilbut-3-enoat ile reaksiyonu 33
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA **37**
KAYNAKLAR **43**

EKLER 49
ÖZGEÇMİŞ..... 71

KISALTMALAR

NMR	**:** Nükleer Manyetik Rezonans
IR	**:** İnfrared
GC-MS	**:** Gaz Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi
COSY	**:** Korelasyon Spektroskopisi
HSQC	**:** Heteronükleer Tek Kuantum Korelasyon Spektroskopisi (Heteronuclear Single Quantum Corelation Spectroscopy)
TLC	**:** İnce Tabaka Kromatografisi
DBU	**:** 1,8-Diazobisiklo[5.4.0]undec-7-en
Et	**:** Etil
Me	**:** Metil
Ph	**:** Fenil
TMS	**:** Tetrametilsilan
$Cu(acac)_2$	**:** Bakır(II) asetilasetonat
$Rh_2(OAc)_4$	**:** Rodyum(II) asetat

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 3.1 : 1-Asetoksi-1,3-bütadien (66) bileşiğinin diazo bileşikleri ile reaksiyonundan elde edilen ürünlerin dağılımı. 38

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Karben kompleksleri. 1
Şekil 1.2 : Diazo bileşiklerinin verdikleri reaksiyonlar. 1
Şekil 1.3 : Olefin varlığındaki diazo bozunma reaksiyonu. 2
Şekil 1.4 : Karben oluşum mekanizması. 3
Şekil 1.5 : Liganddaki olefin zincirinin uzunluğuna göre ürün değişimi. 5
Şekil 1.6 : Alkenlerle diazo bileşiklerinin reaksiyonu. 5
Şekil 1.7 : Alkenlerin siklopropanlaşma (4) reaksiyonu. 6
Şekil 1.8 : Siklopropanlaşma reaksiyonu. 6
Şekil 1.9 : Diazo bileşiklerinin (5) siklopropanlaşma reaksiyonu. 7
Şekil 1.10 : α–Diazoketonların (9) vinileterlerle Rh-katalizli reaksiyonu. 7
Şekil 1.11 : Diazo piruvat bileşiğinin sikloheksen ve dihidropiran ile verdiği reaksiyonlar. 8
Şekil 1.12 : Sikloheksenin dimetil diazomalonat ile reksiyonu. 8
Şekil 1.13 : Diazo bileşiklerinin C-H araya girme reaksiyonları. 9
Şekil 1.14 : C-H araya girme reaksiyonu ile üç üyeli halka oluşumu. 9
Şekil 1.15 : Kullanılan katalizöre göre yarışan C-H araya girme ve siklopropanlaşma reaksiyonu. 10
Şekil 1.16 : Kullanılan diazo bileşiğine göre yarışan C-H araya girme ve siklopropanlaşma reaksiyonu. 10
Şekil 1.17 : Molekül-içi C-H araya girme reaksiyonları. 10
Şekil 1.18 : Metal-kompleks ilidler veya serbest ilidler. 11
Şekil 1.19 : Heteroatom içeren bileşiklerle karbenlerin ilid oluşturması. 11
Şekil 1.20 : Karbonil ilid oluşumu. 12
Şekil 1.21 : Karbonil ilid üzerinden oksiran oluşum reaksiyonu. 12
Şekil 1.22 : Karbonil ilid oluşumu. 13
Şekil 1.23 : [1,2]-Araya girme reaksiyonu (Stevens Düzenlenmesi). 13
Şekil 1.24 : [2,3]-Sigmatropik düzenlenme reaksiyonu. 13
Şekil 1.25 : Azometin ilidin rezonans yapıları. 14
Şekil 1.26 : Piridinyum ilid (26) oluşumu. 14
Şekil 1.27 : Piridinyum ilid (28) oluşumu. 14
Şekil 1.28 : Kuarterner amonyum ilid (30) oluşumu. 15
Şekil 1.29 : Amonyum ilid üzerinden halka büyümesi ile pirolidin türevi (34) sentezi. 15
Şekil 1.30 : Amonyum ilid üzerinden parçalanma ürünleri eldesi. 16
Şekil 1.31 : α- Metoksimetilen ketonların etil diazoasetat ile reaksiyonu. 16
Şekil 1.32 : α- ve β-İononun diazo bileşikleri ile $Cu(acac)_2$ katalizli reaksiyonu. 17
Şekil 1.33 : *Z*-tri-sübstitüye konjuge ketonlarla dimetil diazomalonatın reaksiyonu. 17
Şekil 1.34 : Tetra-sübstitüye konjuge keton (49) ile dimetil diazomalonatın reaksiyonu. 18
Şekil 1.35 : α,β-Konjuge esterler ile diazo β-dikarbonillerin $Cu(acac)_2$ katalizörü varlığındaki reaksiyonundan dihidrofuran oluşumu. 18

Şekil 1.36 : Stereoseçici palladyum-katalizörlüğünde indol-3-akriloil türevi Oppozer's kiral sultam (bornan[10,2]sultam) ile diazometanın siklopropanlaşma reaksiyonu. 19
Şekil 1.37 : Schiff-bazı rutenyum(II) kompleksi katalizlizörlüğünde metil metakrilatın enantiyoseçici siklopropanlaşması. 19
Şekil 1.38 : $Cu(acac)_2$ katalizörü varlığında stirildikarbonil bileşikleri ile diazobiskarbonillerin reaksiyonu. 20
Şekil 1.39 : $Rh_2(OAc)_4$ katalizörlüğünde stirildiazoasetat ile sinnamaldehitin reaksiyonu. 20
Şekil 1.40 : $Rh_2(OAc)_4$ katalizörlüğünde stirildiazoasetat ile benzaldehitin reaksiyonu. 21
Şekil 1.41 : $Rh_2(OAc)_4$ katalizörlüğünde metil stirildiazoasetat ile sinnamaldehit türevlerinin reaksiyonu. 21
Şekil 2.1 : 1-Diazo-1-fenilpropan-2-on (67) bileşiğinin sentezi. 24
Şekil 2.2 : (*E*)-Metil 2-diazo-4-fenilbut-3-enoat (59) bileşiğinin sentezi. 25
Şekil 2.3 : 1-Asetoksi-1,3-bütadien bileşiğinin dimetil diazomalonat ile reaksiyonu. 26
Şekil 2.4 : 69a bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu. 27
Şekil 2.5 : 69a bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu. 27
Şekil 2.6 : 1-Asetoksi-1,3-bütadien bileşiğinin etil diazoasetat ile reaksiyonu. 28
Şekil 2.7 : 69b bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu. 29
Şekil 2.8 : 69b bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu. 30
Şekil 2.9 : 1-Asetoksi-1,3-bütadien bileşiğinin 1-diazo-1-fenilpropan-2-on ile $Rh_2(OAc)_4$ katalizörü varlığında reaksiyonu. 31
Şekil 2.10 : 1-Asetoksi-1,3-bütadien bileşiğinin (*E*)-metil 2-diazo-4-fenilbut-3-enoat ile $Rh_2(OAc)_4$ katalizörü varlığında reaksiyonu. 33
Şekil 2.11 : 73 bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumunun 3-8 ppm aralığı. 34
Şekil 2.12 : 73 bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu. 35
Şekil 3.1 : α,β-doymamış biskarbonil bileşiklerinin diazo karbonil bileşikleriyle [1,5] ve [1,7]- elektrosiklik halka kapanma reaksiyonları. 37
Şekil 3.2 : 1-Asetoksi-1,3-bütadien (66) bileşiğinin dimetil diazomalonat (15) ve etil diazoasetat (33) ile reaksiyonu. 37
Şekil 3.3 : [2+1] siklokatılma ile siklopropan oluşumu. 39
Şekil 3.4 : Sikloheksen (70) ürünü için olası mekanizma. 39
Şekil 3.5 : 1-Asetoksi-1,3-bütadien (66) bileşiğinin 1-diazo-1-fenilpropan-2-on (67) ile reaksiyonu. 40
Şekil 3.6 : Trimer türevi (72) oluşumu. 40
Şekil 3.7 : 1-Asetoksi-1,3-bütadien (66) bileşiğinin (*E*)-metil 2-diazo-4-fenilbut-3-enoat (59) ile reaksiyonu. 40
Şekil 3.8 : Sikloheptadien (73) ürünü için olası mekanizma. 41
Şekil A.1 : 67 bileşiğinin IR spektrumu. 50
Şekil A.2 : 67 bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu. 50
Şekil A.3 : 59 bileşiğinin IR spektrumu. 51
Şekil A.4 : 59 bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu. 52
Şekil A.5 : 1-Asetoksi-1,3-bütadien bileşiğinin dimetil diazomalonat ile reaksiyonunun ham karışımına ait gaz kromatogramı. 53
Şekil A.6 : 69a bileşiğinin IR spektrumu. 53
Şekil A.7 : 69a bileşiğinin kütle spektrum yarılmaları. 54
Şekil A.8 : 1-Asetoksi-1,3-bütadien bileşiğinin etil diazoasetat ile reaksiyonunun ham karışımına ait gaz kromatogramı. 54

Şekil A.9 : 69b bileşiğinin IR spektrumu. 55
Şekil A.10 : 69b bileşiğinin kütle spektrum yarılmaları. 55
Şekil A.11 : 70 bileşiğinin IR spektrumu. 56
Şekil A.12 : 70 bileşiğinin kütle spektrum yarılmaları. 56
Şekil A.13 : 70 bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu. 57
Şekil A.14 : 70 bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu. 57
Şekil A.15 : 70 bileşiğinin HSQC spektrumu. 58
Şekil A.16 : 70 bileşiğinin COSY spektrumu. 59
Şekil A.17 : 1-Asetoksi-1,3-bütadien bileşiğinin 1-diazo-1-fenilpropan-2-on ile reaksiyonunun ham karışımına ait gaz kromatogramı. 60
Şekil A.18 : 69c bileşiğinin IR spektrumu. 60
Şekil A.19 : 69c bileşiğinin kütle spektrum yarılmaları. 61
Şekil A.20 : *Z*-(69c) bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu. 61
Şekil A.21 : *E*-(69c) bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu. 62
Şekil A.22 : 69c bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu. 62
Şekil A.23 : 71 bileşiğinin IR spektrumu. 63
Şekil A.24 : 71 bileşiğinin kütle spektrum yarılmaları. 63
Şekil A.25 : 71 bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu. 64
Şekil A.26 : 71 bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu. 64
Şekil A.27 : 72 bileşiğinin IR spektrumu. 65
Şekil A.28 : 72 bileşiğinin kütle spektrum yarılmaları. 65
Şekil A.29 : 72 bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu. 66
Şekil A.30 : 72 bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu. 66
Şekil A.31 : 1-Asetoksi-1,3-bütadien bileşiğinin (*E*)-metil 2-diazo-4-fenilbut-3-enoat ile reaksiyonunun ham karışımına ait gaz kromatogramı. 67
Şekil A.32 : 73 bileşiğinin IR spektrumu. 67
Şekil A.33 : 73 bileşiğinin kütle spektrum yarılmaları. 68
Şekil A.34 : 73 bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu. 68
Şekil A.35 : 73 bileşiğinin HSQC spektrumu. 69
Şekil A.36 : 73 bileşiğinin COSY spektrumu. 70

ÖZGÜN KARBONİLLİ BİLEŞİKLERİN SENTEZİ

ÖZET

α,β-Doymamış karbonil bileşikleri ile diazo bileşiklerinin katalitik ortamdaki reaksiyonları Anaç ve grubu tarafından incelenmektedir. *s*-Cis α,β-doymamış ketonların dimetil diazomalonat ile bakır katalizli reaksiyonlarından [1,5]-elektrosiklik halka kapanma reaksiyonu ile dihidrofuran türevleri elde edilmiştir. Aynı reaksiyonlar α,β-konjuge aldehit bileşikleri ile tekrarlanmıştır. Reaksiyonlardan aldehit fonksiyonu üzerinden epoksit ve dioksalen türevleri ele geçmiştir.

E- ve *Z*- enon bileşiklerinin $Cu(acac)_2$ katalizörlüğünde dimetil diazomalonat ile reaksiyonları da incelenmiştir. Bu reaksiyonlardan, [1,5]-elektrosiklik halka kapanma reaksiyonlarının gerçekleşebilmesi için α,β-doymamış karbonil bileşiklerinin β-pozisyonlarında uygun geometriye sahip bir hidrojen taşımaları ve ayrıca s-cis konformasyonunda olması gerektiği sonucu çıkmıştır. *Z*-enonlar ve β-C'da iki sübstitüenti olan enonlar ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda ise dihidrofuran türevleri gözlenmemiş, yerine dioksol türevleri oluşmuştur.

Anaç ve ekibinin 2006 yılında gerçekleştirdiği çalışmasında, α,β-konjuge ester bileşiklerinin bakır(II) asetilasetonat katalizörlüğünde diazo karbonil bileşikleri ile benzer mekanizma üzerinden dihidrofuran türevlerini oluşturduğu gözlenmiştir. Oluşan bu dihidrofuran türevleri nem ve hafif asidik koşullar altında türetilmiş γ-lakton bileşiklerini vermektedir.

Grubun diğer bir çalışmasında ise α,β-doymamış karbonil ilidlerden [1,5]-elektrosiklik halka kapanması ile dihidrofuran türevlerinin yanısıra [1,7]-elektrosiklik halka kapanmasıyla da dihidrobenzoksepin türevleri sentezlemiştir. Bu çalışmadan keto-karbonil ilidlerin, [1,7]-elektrosiklik halka kapanmasını [1,5] elektrosiklik halka kapanmasına oranla daha fazla tercih ettiği gözlenmiştir. Ester-karbonil ilidler ise yalnızca [1,5]-elektrosiklik halka kapanması gerçekleştirmiştir.

Bu tez çalışmasında 1-asetoksi-1,3-bütadien bileşiğinin çeşitli diazo bileşikleri ile katalitik ortamdaki reaksiyonları incelenmiştir.

İlk olarak 1-asetoksi-1,3-bütadien bileşiğinin dimetil diazomalonat ile bakır(II) asetilasetonat katalizörlüğünde reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Siklopropan ürünü ((*E*/*Z*)-dimetil 2-(2-asetoksivinil)siklopropan-1,1-dikarboksilat) bu reaksiyonda tek ürün olarak ele geçmiştir. Aynı reaksiyon, bu kez etil diazoasetat ile yine bakır(II) asetilasetonat katalizörlüğünde tekrarlanmış ve reaksiyondan (*E*/*Z*)-etil 2-(2-asetoksivinil)siklopropankarboksilat bileşiğinin yanında dietil 3-asetoksisikloheks-4-en-1,2-dikarboksilat bileşiği de elde edilmiştir.

Reaksiyonlarda diazo bileşiği değiştirilerek donor-akseptör özellikli 1-diazo-1-fenilpropan-2-on ve (*E*)-metil 2-diazo-4-fenilbut-3-enoat bileşikleri de kullanılmıştır. İlk olarak 1-asetoksi-1,3-bütadien ile 1-diazo-1-fenilpropan-2-on bileşiklerinin Rh(II) asetat katalizörlüğünde reaksiyonu yapılmıştır. Tepkimeden (*E*/*Z*)-2-(2-asetil-2-fenilsiklopropil)vinil asetat ile karben dimeri ve trimeri ele geçmiştir. (*E*)-metil 2-

diazo-4-fenilbut-3-enoat bileşiği ile aynı koşullarda gerçekleştirilen reaksiyonda ise [4+3] siklokatılma reaksiyonu üzerinden metil 4-asetoksi-3-fenilsiklohepta-1,5-dienekarboksilat tek ürün olarak elde edilmiştir.

SYNTHESIS OF NOVEL CARBONYL COMPOUNDS

SUMMARY

Reactions of α,β-unsaturated carbonyl compounds and diazobiscarbonyl compounds in catalytic medium have been investigated by Anaç group. Anaç and co-workers showed that properly chosen s-cis-enketones/en-esters and biscarbonylcarbenoids underwentelectrocyclization reactions over s-cis-conjugated carbonyl ylides under mild conditions. In these conjugated carbonyl ylides, increasing electron withdrawal from the two carbonyl substituents of the carbenic carbon (acceptor/acceptor-substituted carbenoid) causes this 1,3-dipole to be stabilized due to the negative edge. This s-cis-conjugated carbonyl ylide, being sensitive to steric effects, cyclizes to form the dihydrofuran by a disrotatory 1,5-electrocyclization clearly and predominantly. They reacted several diazobiscarbonyls and α,β-enones/en-esters/en-diesters containing β-C-H, being sensitive to the terminal substituents, in the presence of a copper(II) acetylacetonate [$Cu(acac)_2$] catalyst. In that study, both the carbene carbon and the ligands of the catalyst are electrophilic enough to enhance the carbenoid electrophilicities, but, contrary to the expected lower selectivity (high reactivity/high electrophilicity), these reactions exhibited excellent chemo-control with the absence of any other competing reaction pathways.

In addition, they also seemed to be stereo-controlled reactions to some extent. On the other hand, the corresponding ylides arising from s-trans-conjugated α,β-enals yielded dioxole derivatives only. When α-ionone was treated with dimethyl diazomalonate (dmdm) in a molar ratio of 1.5:1, under copper(II) acetylacetonate [$Cu(acac)_2$] catalysis, two diastereomeric major products along with a minor amount of a furofuran derivative. Dihydrofuroic ester was obtained as the only diastereomer along with a minor furofuran derivative from the stereospecific reaction of β-ionone and dmdm. Furofuran compound is derived from the addition of another mole of diazobiscarbonyl compound to the dihydrofuran initially formed. Recrystallization of dihydrofuran from methanol resulted in the formation of the methanol and water adducts of the reactive enol ether moiety, yielding acetal/hemiacetal. Both compounds were determined as cis- isomers as a result of stereospecific addition. On the other hand, the reaction of ethyl acetodiazoacetate (eada) with β-ionone in the same reaction conditions yielded the diastereoselective mixture of dihydrofuran derivatives. This study showed clearly that the carbonyl ylide intermediate derived from α,β-conjugated methyl ketone and dimethoxycarbonyl carbenoid favors a chemo-controlled route of 1,5-cyclization to the dihydrofuran and its subsequent reactions, instead of other possible reaction routes such as 1,5-cyclization to dioxole derivatives, insertions, cyclopropanations, ring closures by 1,3-cyclization (epoxidation) and cycloaddition possibilities to other starting enones.

Steric inhibition on the β-terminus *Z*-conformation in di/trisubstituted conjugated ketones or tetrasubstituted conjugated ketone retards the reaction for dihydrofuran derivatives. Dihydrofuran derivatives have not been obtained from the reactions with

Z-enones and enones which have two substituents on their β-carbons. Instead, dioxoles are obtained from these reactions.

In 2006, Anaç and co-workers also demonstrated that several conjugated esters/diesters gave only the dihydrofuran and its subsequent derivatives (lactones) more easily than conjugated ketones. The additional conjugation effect of the ester O-atom might facilitate the positive charge stability in the intermediary conjugated ester-ylide under their conditions and strengthened the charge-controlled step for 1,5-cyclization. Dihydrofuran derivatives gave γ-lactone compounds under acidic condition and in the presence of humidity.

In their continuing report, Anaç's group determined that sytryldicarbonyls having at least one keto function yielded also dihydrobenzoxepine derivatives by a 1,7-electrocyclization reaction in larger/equal amounts with respect to dihydrofuran derivatives by a 1,5-electrocylization. Formation of the conjugated ester/dicarbonyl ylide in the catalytic reactions with sytryldicarbonyl compounds and diazobiscarbonyls represented again the stability of the dipole due to the charges on C-1 and C-5 but, additionally, signified that the orbital coefficients on the termini of the conjugated system involving the 8π electrons came into existence preferably. In this study, benzylidene acetylacetone was treated with dimethyl diazomalonate in the presence of $Cu(acac)_2$ to yield the dihydrofuran and dihydrobenzoxepine in a 1:1.5 ratio. *Z*- and *E*-ethyl acetobenzylidene acetates were also reacted under the same conditions to compare the reactivities of conjugated ketone- and ester-ylides in order to obtain formal 1,7-/1,5- electrocyclization reactions in the same studies. In both attempts, the dihydrofuran from ester-ylide and dihydrobenzoxepine from keto-ylide were obtained approximately in the same ratios. They reported that the initially formed keto-/ester-ylides are highly polarized and do not need to undergo 1,5-/1,7-electrocyclization reactions directly, but may rather undergo a rotation around their C(α)-C(β) bonds in order to yield their regiospecific ring closures. According to this study, the ester-ylides did not prefer the formation of dihydrobenzoxepines, whereas the keto-ylides.

Anaç's group also studied the $Cu(acac)_2$-catalyzed reactions of dimethyl diazomalonate with tertiary enamino phenones. There are a few more reports on the reactions of β-amino-α,β-unsaturated compounds and diazo compounds. Anaç's group obtained dihydrofuran derivatives as major products when the substituent on nitrogen was not phenyl, although the probability of a 1,5-dipole formation in the carbonyl ylide intermediate was decreased because 1,6-dipole formation caused by the present enamine group was racing. Additionally, in the case of the anilino derivatives (R^1 or R^2 = Ph), novel 3-anilino-4-oxo-1,4-dihydronaphthalene derivatives, by the loss of two hydrogens, were determined in their reaction conditions as the major products.

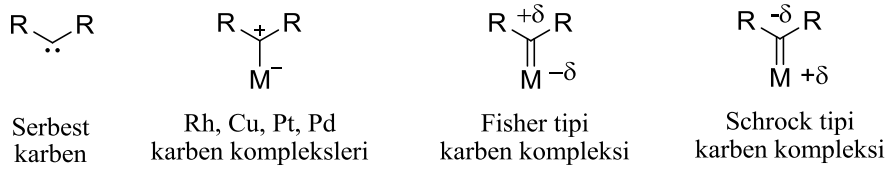
In this thesis, we studied at reactions of 1-acetoxy-1,3-butadiene and various diazo compounds in the presence of catalyst.

In the reaction of 1-acetoxy-1,3-butadiene with dimethyl diazomalonate in the presence of copper(II) acetylacetonate a cyclopropane compound ((*E*/*Z*)-dimethyl 2-(2-acetoxyvinyl)cyclopropane-1,1-dicarboxylate) was obtained as a sole product. Similar reaction was carried out using ethyl diazoacetate as a diazo compound and (*E*/*Z*)-ethyl 2-(2-acetoxyvinyl)cyclopropanecarboxylate and diethyl 3-acetoxycyclohex-4-ene-1,2-dicarboxylate were obtained respectively.

1-Diazo-1-phenylpropane-2-one and (*E*)-methyl 2-diazo-4-phenylbut-3-enoate were used as donor-acceptor in these reactions. Initially the reaction of 1-acetoxy-1,3-butadiene with 1-diazo-1-phenylpropane-2-one in the presence of Rh(II) acetate were performed and (*E*/*Z*)-2-(2-acetyl-2-phenylcyclopropyl)vinyl acetate, carbene dimer, and trimer were obtained. Methyl 4-acetoxy-3-phenylcyclohepta-1,5-dienecarboxylate was isolated as a sole product over [4+3] cycloaddition using (*E*)-methyl 2-diazo-4-phenylbut-3-enoate.

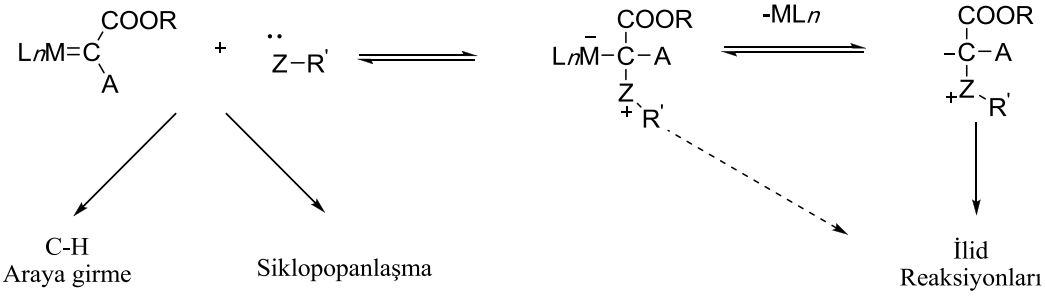
1. TEORİK KISIM

Karbenler genellikle elektronca eksik divalent reaktif ara ürünlerdir. Karbenlerin reaktiviteleri onlara bağlı sübstitüentlerin elektronik özellikleri ile doğrudan ilgilidir. Şekil 1.1'de karben ve karbenin geçiş metali katalizörlüğünde oluşturdukları metal karben kompleksleri genel olarak özetlenmektedir. [1].



Şekil 1.1 : Karben kompleksleri.

Diazo bileşiklerinden oluşan karben ve karbenin geçiş metali katalizörlüğünde bozunması ile oluşan metal karben ara ürünleri, siklopropanlaşma ve araya girme reaksiyonları, heteroatom içeren bileşikler varlığında ise ilid oluşumu reaksiyonlarını verirler (Şekil 1.2) [2].



Şekil 1.2 : Diazo bileşiklerinin verdikleri reaksiyonlar.

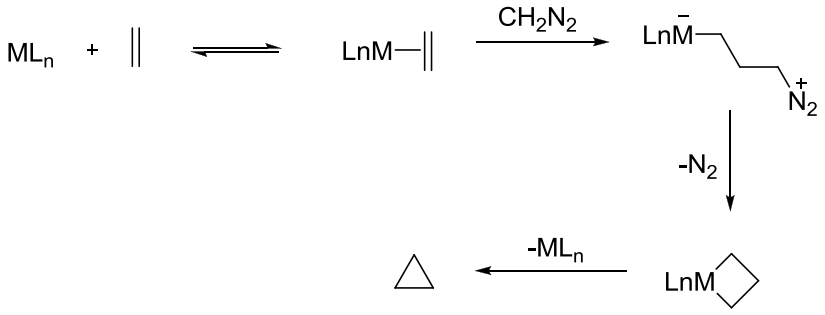
İlid oluşumuna yol açan heteroatom içeren bileşiklere örnek olarak eter, tiyoeter, amin, aldehit, keton, ester, imin, tiyokarbonil bileşikleri ve halojen içeren organik bileşikler verilebilir.

Son yıllarda geniş uygulama alanı bulan bu reaksiyonlarda en fazla bakır ve rodyum tuzlarının katalizörleri kullanılmaktadır.

1.1 Diazo Bozunma Reaksiyonlarında Katalizörün Etkisi

Diazo bileşiklerinin bozunma reaksiyonlarında katalizör, reaksiyona girecek yapılara ve katalizörü oluşturan geçiş metalinin türüne bağlı olarak iki farklı mekanizmayla etki göstermektedir.

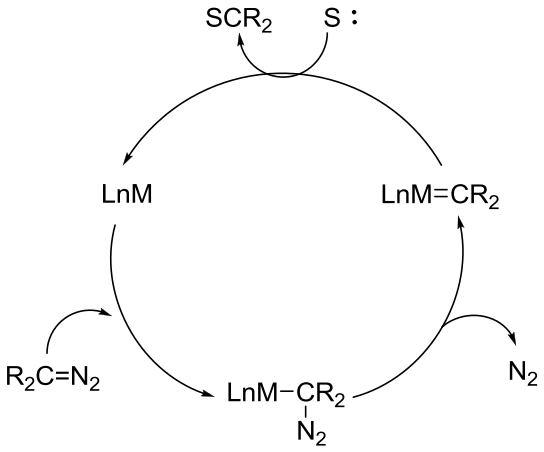
Olefin varlığındaki diazo bozunma reaksiyonlarında paladyum(II) katalizörler kullanıldığında, ilk olarak bir "olefin-metal" arayapısı oluşmaktadır. Bunun nedeni paladyum(II) metalinin alkenlerle rahatlıkla koordinasyon yapabilmesidir. Oluşan bu olefin-metal kompleksi diazo bileşiği ile reaksiyona girer, öncelikle azot gazı çıkışı ve sonra da katalizör çıkışı ile siklopropan oluşur (Şekil 1.3) [3].



Şekil 1.3 : Olefin varlığındaki diazo bozunma reaksiyonu.

Çok reaktif olan diazometan ve alkil/aril sübstitüye diazometanlar, bu mekanizma üzerinden elektrofilik olarak alkenlere katılırlar.

En çok kabul gören diğer mekanizmada ise, önce metal katalizör elektrofil olarak davranarak diazo bileşiğine katılır. Çünkü geçiş metal kompleksleri aynı zamanda Lewis asitleridir ve merkez metalin koordinasyon bakımından doymamış olması bu bileşiklerin katalitik aktivite göstermesini sağlamaktadır. Katalizörün diazo bileşiğine katılmasından sonra yapıdan azot molekülü ayrılır ve metal kompleks ile kararlılık kazanmış karben (**metalokarben=karbenoid**) oluşumu gerçekleşir. Bu aşamanın tek yönlü olduğu kabul edilmektedir. Bu aşamada oluşan metalokarben elektrofilik karakterdedir ve elektronca zengin bir substrata transfer olurken, katalizör olarak kullanılan metal kompleksi rejenere olarak yeni bir sistemi başlatır (Şekil 1.4) [4].



Şekil 1.4 : Karben oluşum mekanizması.

Diazo bileşiklerinin bozunma reaksiyonlarında kullanılan metal katalizörlerin aktiviteleri, hem metal kompleksin elektrofilliğine hem de diazo bileşiğindeki sübstitüentlerin cinsine bağlıdır. Örneğin iki karbonil grubu içeren diazo bileşikleri, tek karbonil grubu içerenlere göre daha kararlıdır [5]. Bunun yanı sıra diazoesterler diazoketonlardan ve diazoamidler ise diazoesterlerden daha kararlıdırlar. Bu bakımdan diazoasetoasetat ve diazomalonatların katalitik olarak karbenoid oluşturabilmeleri, diazoasetatlara göre daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir. Fakat dikkat edilmesi gereken önemli bir husus bu reaktivite sırasının sadece metalokarben oluşturmada geçerli olduğudur. Oluşan metalokarbenin diğer reaktan ile vereceği sonraki aşama reaksiyon bu sırayı izlemeyebilir. Çünkü esas reaksiyonda diğer reaktanın neden olacağı sterik etkiler ön plana çıkar. Sterik etkilerin önem kazanması ile en reaktif olan diazoasetoasetat, uzun etil grubundan dolayı, reaktan ile reaksiyon verme yerine hızla kendi kendine karben dimerleri yapabilir [6].

Diazo bileşiklerinden karbenoid oluşumunda bakır ve rodyum(II) katalizörler, kullanılan en etkin katalizörlerdir.

1.1.1 Bakır katalizörler varlığında diazo bileşiklerinden metalokarben oluşumu

Diazo bozunma reaksiyonlarında kullanılan en eski katalizörler, reaksiyon ortamında çözünmeyen bakır-bronz ve bakır(II) sülfattır. 1966'da bakır(II) asetilasetonat ve 1969'da bakır(I) klorürün trialkil ve trifosfit kompleksleri geliştirilmiştir [7, 8]. Bu üç katalizör, homojen katalizörler olup reaksiyon ortamında çözünebilmektedirler. Katalizör sentezi ve uygulamalarında önemli gelişmeler, Nozaki ve ekibi tarafından çiral salisilaldiminlerin bakır(II) komplekslerinin keşfedilmesiyle kaydedilmiştir [9].

Diazo bozunma reaksiyonlarındaki etkin bakır katalizörler, bakır(II) komplekslerinden çıkılmış olsa bile reaksiyon ortamında bunların indirgenmesi ile oluşan bakır(I) formlarıdır. Kararlı olmaları, hazırlanma ve çalışma kolaylıkları nedeniyle bakır(II) kompleksleri daha çok tercih edilirken, havaya hassas bakır(I) kompleksleri daha az kullanılırlar.

Bakır komplekslerindeki ligandların bakıra olan elektronik etkileri, diazo bozunma reaksiyonlarındaki reaktiviteyi etkileyebilir. Örneğin bakır(II) asetilasetonat katalizörlerinde, liganddaki flor sübstitüsyonu reaktiviteyi artırır ve metal karben dönüşümlerindeki seçiciliği azaltır.

1.1.2 Rodyum katalizörler varlığında diazo bileşiklerinden metalokarben oluşumu

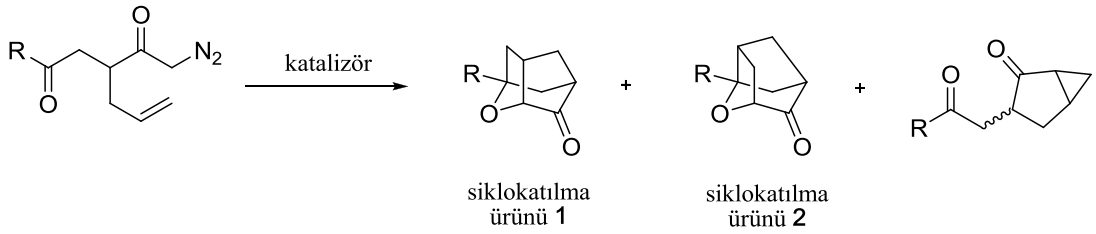
Diazometan hariç diğer diazo bileşiklerinin bozunma reaksiyonlarında dirodyum(II) kompleksleri yaygın kullanım alanına sahip etkili katalizörlerdir. Dirodyum(II) kompleksleri, özellikle diazokarbonil bileşiklerinden oluşturulan metalokarbenlerin moleküller arası katılma reaksiyonlarında, X-H (X: C, O, N) bağına araya girme reaksiyonlarında ve [2+1] siklopropanlaşma reaksiyonlarında kullanılırlar [10].

Diazo bileşiklerinin bozunma reaksiyonlarında kullanılan ilk rodyumlu katalizör 1965'te sentezlenen ve 1973'te Teyssie ve ekibi tarafından kullanılmaya başlanan dirodyum(II) tetraasetattır [11, 12]. Bu bileşik kararlı yapısı, açık havada bozunmaması nedeniyle keşfedildiği günden itibaren karben dönüşüm reaksiyonları için en fazla tercih edilen katalizör olmuştur.

Dirodyum(II) tetraasetattaki asetat ligandının diğer karboksilatlarla değiştirilmesi, katalizörün fiziksel ve kimyasal özelliklerini de değiştirmektedir. Örneğin dirodyum(II) tetraoktanoat apolar solventlerde daha yüksek çözünürlüğe sahip bir katalizördür. Dirodyum(II) tetra(trifenilasetat), C-H araya girme reaksiyonları için daha etkin bir katalizörken, dirodyum(II) tri ve tetrakis(tritoluilbenzoat) hacimli ligandlarından ötürü siklopropanlaşma reaksiyonlarında etkilidir.

Rodyum(II) katalizöründeki karboksilat ve karboksamid ligandları, diazokarbonil bileşiklerinin dönüşüm reaksiyonlarında etkin şekilde kemoselektivite (farklı cins ürün oluşumunda seçicilik) kontrolü sağlamaktadırlar. Bu konuda yapılan çalışmalar, rodyum(II) katalizöründeki köprülü ligandların bile molekül-içi siklokatılma reaksiyonlarında regiokimyasal kontrol kemoselektivite (farklı cins ürün oluşumunda

seçicilik) sağladığını göstermektedir. Ayrıca liganddaki olefin zincirinin uzunluğu da regiokimyayı etkilemektedir (Şekil 1.5) [10].



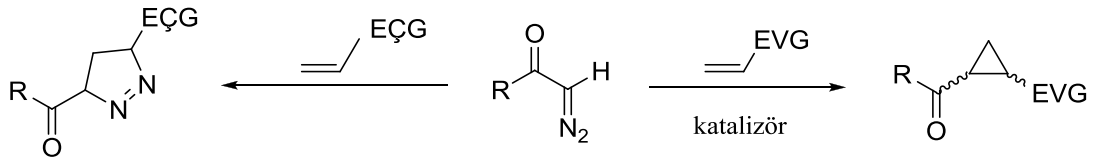
Şekil 1.5 : Liganddaki olefin zincirinin uzunluğuna göre ürün değişimi.

Yukarıda belirtilen reaksiyonda katalizör olarak rodyum(II) asetat veya kaprolaktamat kullanıldığında molekül-içi siklokatılma ürünü **1**, **2**'ye göre daha fazla elde edilirken rodyum(II) trifloroasetat veya rodyum(II) perflorobutirat kullanıldığında ürün siklokatılma ürünü **2** daha ağırlıklı olmaktadır. Molekül içi siklopropanlaşma reaksiyonları ise bütün rodyum(II) katalizleriyle belirli oranda gerçekleşirken $Cu(acac)_2$ ve $PdCl_2(PhCN)_2$ katalizörleriyle gözle görülür oranda artmaktadır.

1.2 Diazo Bileşiklerinin Çoklu Bağlarla Olan Siklopropanlaşma /Siklopropenleşma Reaksiyonları

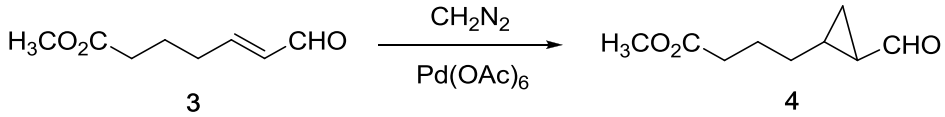
Çoklu bağlarla olan siklopropan/siklopropen oluşumu metal karben reaksiyonları arasında en iyi bilinenlerdendir. Siklopropan/propen türevleri, diazo bileşiklerinin metal katalizörü varlığında doymamış bir yapıyla [2+1] reaksiyonları sonucu elde edilir. Doymamış yapının elektronca zengin ya da eksik oluşu mekanizmayı etkilemektedir.

Karbon-karbon çift bağına bağlı elektron verici gruplar (EVG) katalitik reaksiyonu kolaylaştırırken [13] elektron çekici gruplar (EÇG) reaksiyonu engellemektedir [14] (Şekil 1.6).



Şekil 1.6 : Alkenlerle diazo bileşiklerinin reaksiyonu.

Elektronca eksik alkenlerin (3) diazometanla siklopropanlaşma reaksiyonlarında paladyum(II) kompleksleri, özellikle trimerik formdaki paladyum(II) asetat, en etkili katalizörler olarak görülmektedir (Şekil 1.7) [15].

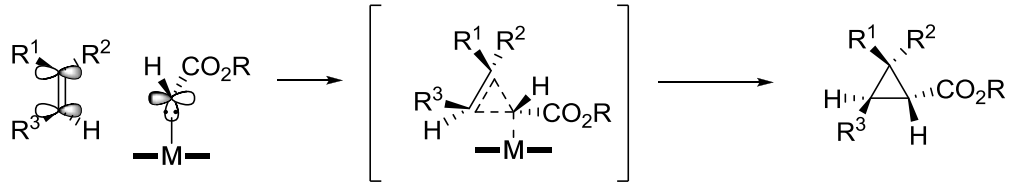


Şekil 1.7 : Alkenlerin siklopropanlaşma (4) reaksiyonu.

Palladyum(II) katalizörleriyle gerçekleştirilen reaksiyonlarda elektronca zengin alkenler, elektronca zayıf alkenlere göre daha az reaktiftir. Bunun nedeni, daha önce anlatıldığı gibi, katalizörün önce alkenle bir kompleks yaparak (elektrofilik metalo-karben oluşturmadan) katılmayı gerçekleştirmesidir.

Karbonil sübstitüye diazo bileşikleri de siklopropanlaşma reaksiyonlarında tercih edilen reaktiflerdir. Diazokarbonil bileşiklerinin verdiği siklopropanlaşma reaksiyonlarında hızı belirleyen aşama diazo bileşiğinin bozunma aşamasıdır. Bu aşamaya hem diazo bileşiği hem de katalizörün ligandı etki eder. Diazo karbonunda karbonil sübstitüsyonunun artması diazokarbonil bileşiğindeki kararlılığı arttırır [16]. Elektrofilik reaksiyonda geçiş metal katalizörünün ligandları da etkin bir parametredir.

Alkenlerle diazo bileşiklerinin katalitik olarak verdiği siklopropanlaşma reaksiyonunun mekanizmasına ait çeşitli yorumlar yapılmıştır. Öncelikle serbest karbenin çoklu bağa katılma mekanizması önerilmiş veya metalosiklobütan ara-yapısı üzerinden açıklamalar geliştirilmiştir. Daha sonra Doyle [13, 16-18] ve Kodadek [19] tarafından önerilen, metalokarben arayapısı üzerinden ilerleyen bir karben transfer mekanizması kabul görmüştür. Bu önerilerin her birinde, olefinin karbene yönlenme aşaması siklopropanlaşma reaksiyonundaki stereokimyayı belirler (stereo seçicilik). Yönlenmede metalin ligandları ve karbenin sübstitüentleri bir duvar oluşturarak etkili olurlar.

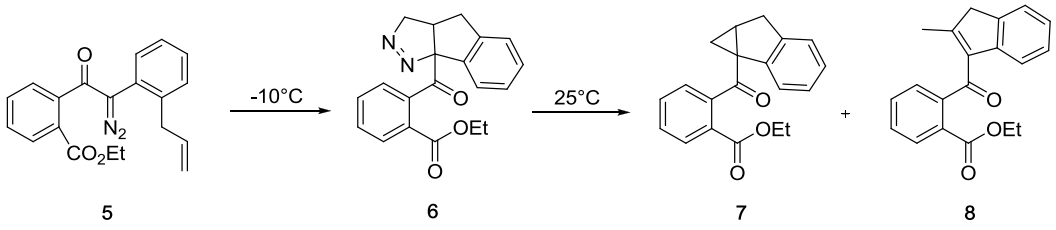


Şekil 1.8 : Siklopropanlaşma reaksiyonu.

Şekil 1.8'de ligandlara bağlı metal, düz bir yüzey olarak gösterilmektedir. Metalokarbendeki karben karbonu bir p orbitali (LUMO) ile etkileşime girmektedir. Yaklaşma sırasında metalokarben alkenin sterik olarak daha serbest ucuna doğru yaklaşır. Karben karboksilatın ester fonksiyonundaki alkilinin/arilinin hacmi arttıkça alken buna uygun bir sterik yaklaşımı seçer. Örneğin R^3 = H ve $R^1 > R^2$ ise karbon-karbon çift bağındaki daha büyük substrat, karbenin karboksilatına trans (anti tarafta) olmayı tercih edecektir.

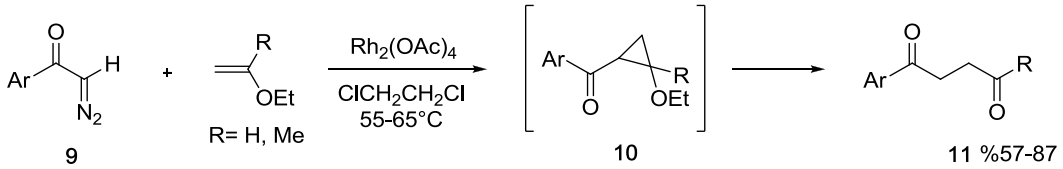
Siklopropan oluşum mekanizması ilid oluşumu üzerinden de açıklanabilmektedir. Özellikle kükürt, arsenik ve tellür ilidler üzerinden gerçekleştirilen siklopropanlaşma örneklerine literatürde sıklıkla rastlanmaktadır [20].

Siklopropan oluşumuna ait diğer bir mekanizmada ise diazo bileşikleri (5) 1,3-dipol olarak doymamış yapıya siklo katılarak kararsız pirazolin türevleri (6) oluşturmakta ve sonrasında azot molekülünün ayrılmasıyla siklopropan (7) oluşmaktadır (Şekil 1.9) [21].



Şekil 1.9 : Diazo bileşiklerinin (5) siklopropanlaşma reaksiyonu.

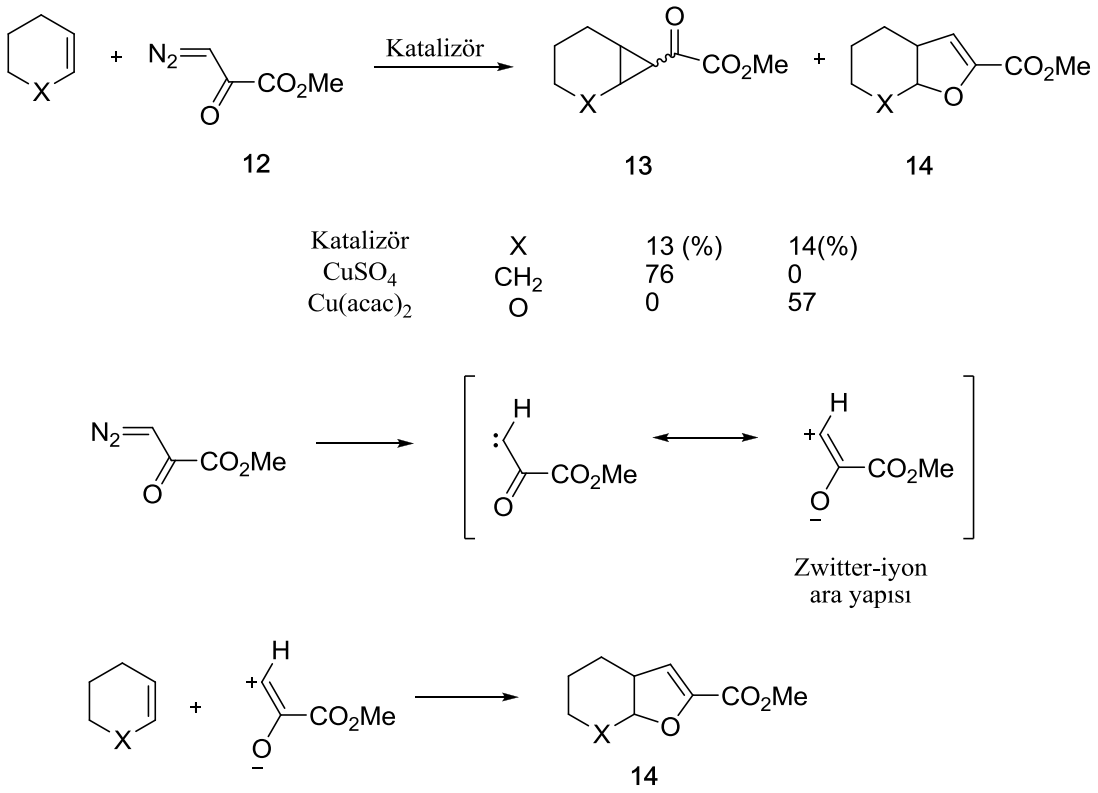
Hem elektron çekici gruplar hem de elektron verici grupları içeren siklopropanlar halka açılımına eğilimlidir [22]. Örneğin α-diazoketonların (9) vinileterlerle Rh-katalizli reaksiyonunda oluşan elektron çekici karbonil ve elektron verici alkoksi grubunu taşıyan siklopropan ürünü (10) yine Rh-katalizli ortamda açılarak 1,4-diketon türevlerini (11) vermektedir (Şekil 1.10) [23].



Şekil 1.10 : α–Diazoketonların (9) vinileterlerle Rh-katalizli reaksiyonu.

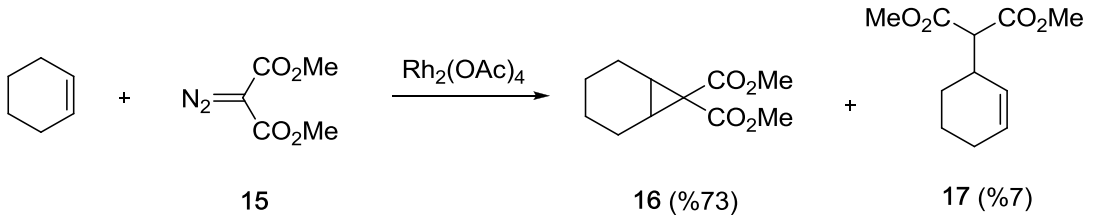
Tek elektron çekici grubu olan yukarıdaki diazo bileşiğinin elektrofilliğinin azalmasına kıyasla iki elektron çekici grubu olan metal karben ara ürünlerinin

elektrofilliği artacaktır. İki elektron çekici grubu olan bu metal karbenler, karben karbonundaki yükü rezonansla kararlı kılarak 1,3-zwitter-iyon ara yapılarını oluştururlar. Bu zwitter-iyon arayapılarından oluşan [3+2] ürünler özellikle elektronca zengin alkenlerle yapılan reaksiyonlardan elde edilir. Buna örnek olarak sikloheksen ile diazo piruvat bileşiğinin (12) reaksiyonundan siklopropan türevi (13) elde edilir. Dihidropiran ile reaksiyonundan ise siklopropan türevi yerine dihidrofuran ürünü (14) elde edilir [24] (Şekil 1.11).



Şekil 1.11 : Diazo piruvat bileşiğinin sikloheksen ve dihidropiran ile verdiği reaksiyonlar.

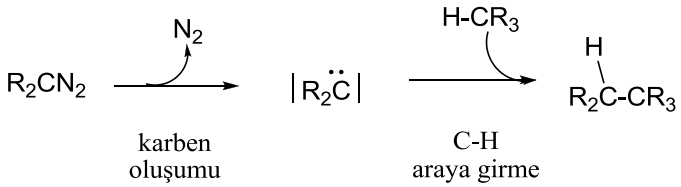
Sikloheksenin dimetil diazomalonat (15) ile reaksiyonunda siklopropanın (16) yanı sıra C-H araya girme ürünü (17) de elde edilmiştir [25, 26] (Şekil 1.12). Sikloheksen bileşiğinin fonksiyonlandırılması ile C-H araya girme ürününün oranı artmaktadır.



Şekil 1.12 : Sikloheksenin dimetil diazomalonat ile reksiyonu.

1.3 Diazo Bileşiklerinin C-H Araya Girme Reaksiyonları

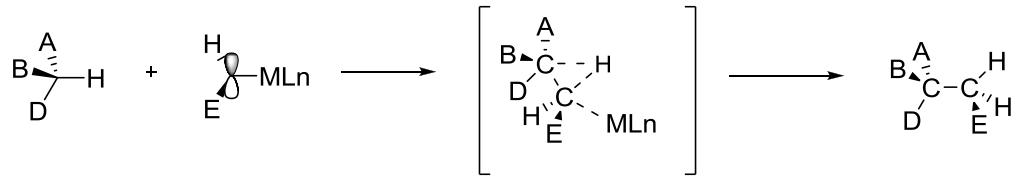
Diazo bileşiklerinin C-H araya girme reaksiyonları keşfedildiği 1956 yılından beri dikkat çekmekte ve yeni karbon-karbon bağlarını oluşturmaktadır (Şekil 1.13) [27].



Şekil 1.13 : Diazo bileşiklerinin C-H araya girme reaksiyonları.

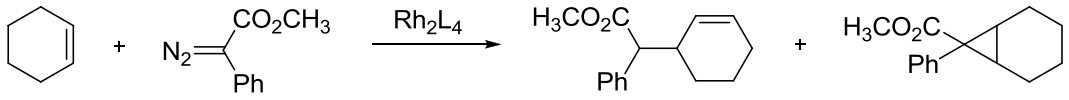
Bu reaksiyonlarda hem karbenin reaktivitesini kaybetmesini engellemek hem de oluşan karbenin kararlılığını kontrol etmek gerekir. Reaksiyonlardaki karbenler, geçiş metal katalizörü varlığında diazoalkanların bozunmasıyla ya da fotokimyasal ve termal olarak elde edilebilirler. Geçiş metalleri olarak rodyum ve bakır katalizörler bu reaksiyonlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Fakat bakırın etkinliği rodyuma göre daha düşüktür ve bakır katalizörler geometrik olarak rijit yapılarda etkili olmamaktadırlar. Rodyum katalizörler ise araya girme reaksiyonları için oldukça etkili olmalarına karşın seçicilikleri düşüktür ancak rodyuma bağlı ligandlar değiştirilerek seçicilik kontrol edilebilmektedir [2].

Üç üyeli halka oluşumu, Doyle tarafından ortaya atılan ve Nakamura tarafından onaylanan reaksiyon mekanizmasına göre karben karbonu ile araya girme reaksiyonun gerçekleşeği C-H arasında gerçekleşmekte ve eş zamanlı olarak bu yapıdan metal katalizör ayrılmaktadır (Şekil 1.14) [28, 29].



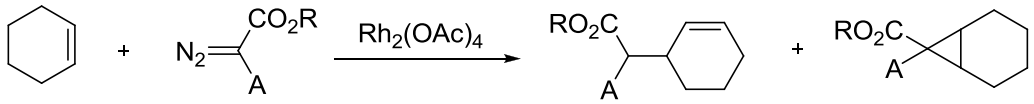
Şekil 1.14 : C-H araya girme reaksiyonu ile üç üyeli halka oluşumu.

Allilik siklopropanlaşma ile C-H araya girme reaksiyonu yarışan reaksiyonlardır ve kullanılan katalizöre (Şekil 1.15) ve kullanılan diazo bileşiğine (Şekil 1.16) bağlı olarak seçicilik gözlenir.



	18	19
	%	%
$Rh_2(pfb)_4$	87	13
$Rh_2(OAc)_4$	75	25
$Rh_2(S\text{-}PTPA)_4$	50	50

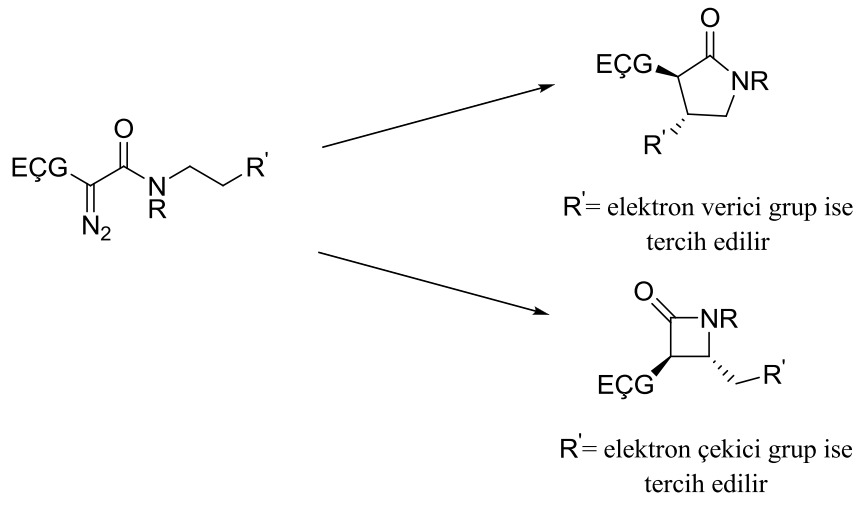
Şekil 1.15 : Kullanılan katalizöre göre yarışan C-H araya girme ve siklopropanlaşma reaksiyonu.



		20	21
		%	%
R= C_2H_5,	A=H	20	80
R= CH_3,	A=CO_2CH_3	38	62
R= CH_3,	A=Ph	75	25

Şekil 1.16 : Kullanılan diazo bileşiğine göre yarışan C-H araya girme ve siklopropanlaşma reaksiyonu.

Moleküldeki hangi C-H bağında araya girme reaksiyonunun gerçekleşeceği de önemli bir araştırma konusu olmuştur. Ancak diazoasetoasetamid ve diazomalonamid kullanıldığı durumlarda 4 üyeli halka (β-laktam) oluşumu söz konusu olurken, molekül-içi C-H araya girme reaksiyonlarında 5 üyeli halka oluşumu tercih edilmektedir. Bunun nedeni, γ-karbonundaki elektron yoğunluğunun azalmasıdır (Şekil 1.17) [30-32].



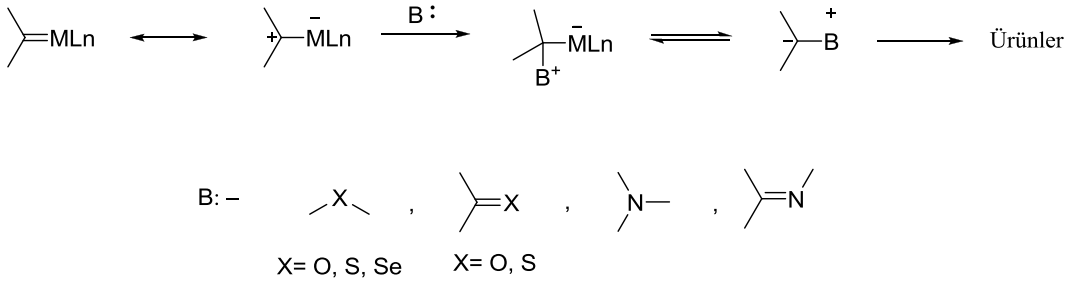
Şekil 1.17 : Molekül-içi C-H araya girme reaksiyonları.

1.4 İlid Oluşumu İle Yürüyen Diazo Bozunma Reaksiyonları

1.4.1 İlidlerin yapısı ve oluşumu

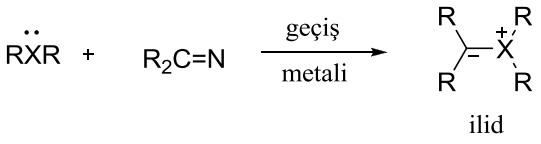
İlidler ortaklaşmamış elektron çifti içeren karbon atomundan (karbanyondan) ve ona bağlı pozitif yüklenmiş bir heteroatomdan oluşan arayapılardır. Çok sayıda yararlı dönüşüm reaksiyonları bu reaktif arayapıların kullanılmasıyla gerçekleştirilmektedir [33].

Lewis bazının bağ yapmamış elektron çifti ile metal karben ara ürününün elektronca fakir karbenik karbonunun etkileşiminden metal-kompleks ilidler veya serbest ilidler oluşur. Bu ilidler oldukça reaktiftirler ve kararlı ürünleri oluşturmak için başka reaksiyonlara girerler (Şekil 1.18).



Şekil 1.18 : Metal-kompleks ilidler veya serbest ilidler.

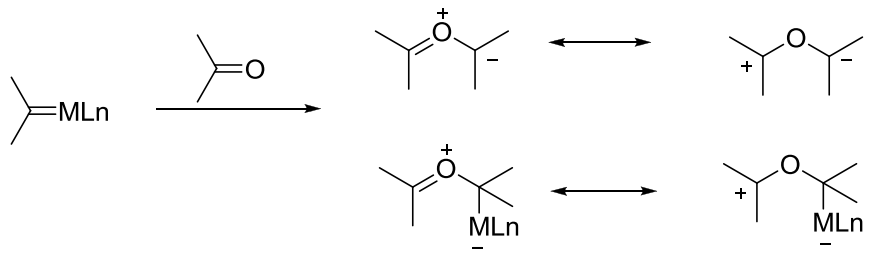
İlid oluşumu için onyum tuzlarından kuvvetli bir bazla silil ya da proton çıkarılması sıklıkla kullanılan yöntemlerdendir. Bir diğer yöntem ise karbenlerin ortaklaşmamış elektron çiftleri içeren heteroatomlarla etkileştirilmesidir [34, 35]. Singlet karbenler, Lewis asidi gibi davranırlar ve Lewis bazı olan bu heteroatomların sunduğu ortaklaşmamış elektron çiftlerini alarak oksonyum, sülfür ve amonyum ilidlerinin oluşumunu sağlarlar [36]. Eter, tiyoeter, amin ve halojen gibi nükleofilik Lewis bazları, bu şekilde serbest karbenlerle etkileşime girebilirler. Aynı şekilde sp^2 veya sp hibritleşmiş heteroatom içeren aldehit, keton, ester, imin, tiyokarbonil ve nitril bileşikleri de karbenlerle kolay bir şekilde karbonil, tiyokarbonil, azometin ve nitril ilidlerini oluşturabilirler (Şekil 1.19).



Şekil 1.19 : Heteroatom içeren bileşiklerle karbenlerin ilid oluşturması.

1.4.1.1 Karbonil ilidler

Metal karben kompleksinin elektronca fakir karbenik karbonu ile karbonil grubundaki oksijenlerin bağ yapmamış elektronları bir karbonil ilidi oluşturur (Şekil 1.20) [37].



Şekil 1.20 : Karbonil ilid oluşumu.

Oksijen içeren heterosiklik bileşiklerin stereoseçici olarak sentezlenebilmesi için kullanılan yaygın arayapılardan biri de karbonil ilidlerdir. Karbonil ilidlerin oluşturulması için kullanılan yöntemler;

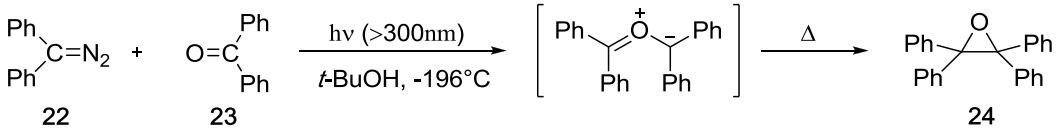
i) Elektron çekici gruplar içeren epoksi bileşiklerinin termoliz ya da fotolizi [38],

ii) 1,3,4-oksadiazolinlerden ısısal olarak azot molekülü çıkartılması [39, 40],

iii) 1,3-dioksolan-4-on bileşiklerinden karbondioksit çıkarılması [41],

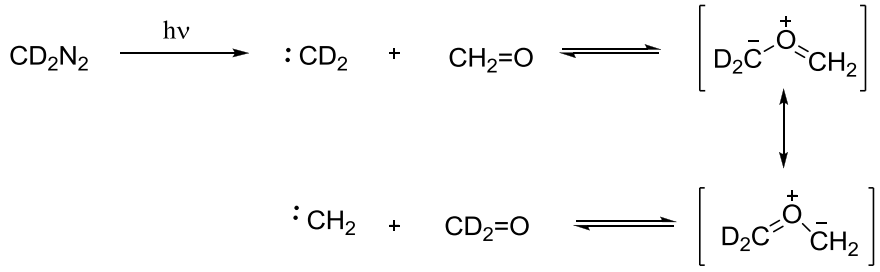
iv) Karben ya da karbenoid türevlerinin karbonil grubundaki oksijen ile etkileşmesidir.

Karbonil ilidler, kararsızlıkları sebebiyle genellikle izole edilemeyen türler olmalarına rağmen oluşumlarını ispatlayan çok sayıda çalışma yapılmıştır. -196°C'de Difenildiazometanın (22) %5'lik benzofenon (23) /*ter*-butil alkol çözeltisinde gerçekleştirilen fotokimyasal reaksiyonunda karışımın orjinal rengi olan koyu kırmızı renk, maviye dönüşmüş ve sonrasında oksiran (24) oluşumuyla sarı bir renk almıştır (Şekil 1.21). Arada oluşan mavi rengin karbonil ilid arayapısına ait olduğu düşünülmektedir. Çünkü daha önce de oksiranın düşük sıcaklıklarda yapılan fotokimyasal reaksiyonlarında aynı mavi renge rastlanmıştır [42].



Şekil 1.21 : Karbonil ilid üzerinden oksiran oluşum reaksiyonu.

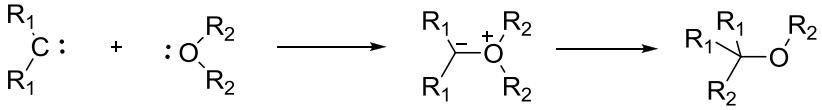
Bir başka örnekte ise eter içinde çözülmüş halde bulunan didötoryodiazometan ve monomerik formaldehitin fotokimyasal reaksiyonu karbonil ilid oluşumunu göstermektedir (Şekil 1.22). Reaksiyonda elde edilen ve yapısı küte spektroskopisi ile tespit edilen didötöryoformaldehit, reaksiyonun karbonil ilid arayapısı üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir [43].



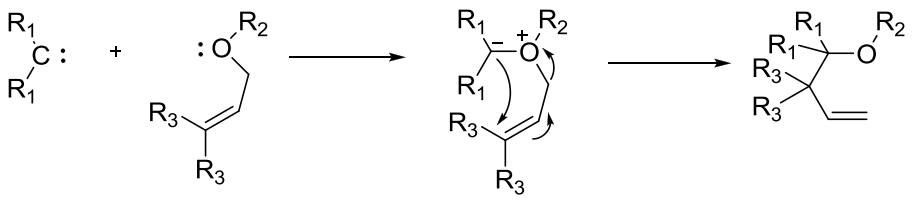
Şekil 1.22 : Karbonil ilid oluşumu.

1.4.1.2 Oksonyum ilidler

Oldukça reaktif arayapılar olan oksonyum ilidler, diğer onyum (sülfonyum, amonyum) ilidlere göre daha kısa ömürlüdürler. Oksonyum iyonundan proton ya da silil çıkarılması oksonyum ilid oluşumu için kullanılan yöntemlerden birisidir. Ayrıca oksijen üzerindeki ortaklaşmamış elektron çiftlerinin karbenler ile etkileşimi sonucu oksonyum ilid oluşturulabilir. En sık rastlanan oksonyum ilid reaksiyonları [1,2]-araya girme reaksiyonu (Stevens Düzenlenmesi) (Şekil 1.23) ve [2,3]-sigmatropik düzenlenmeler (Şekil 1.24) üzerinden yürüyen reaksiyonlardır [44].



Şekil 1.23 : [1,2]-Araya girme reaksiyonu (Stevens Düzenlenmesi).



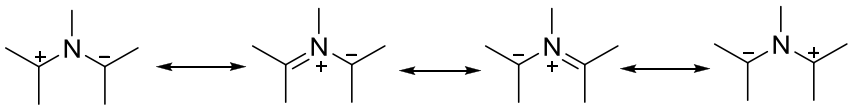
Şekil 1.24 : [2,3]-Sigmatropik düzenlenme reaksiyonu.

Ürünlerin veya çıkış bileşiklerinin birden fazla eterik oksijen içerdiği durumlarda, birden fazla oksonyum ilid oluşumu söz konusu olabilir. Böyle bir durumda istenilen

oksonyum ilidin oluşması için karben kaynağının eklenme hızı, sterik faktörler, substrat miktarı, ürün kararlılığı gözden geçirilmeli ve uygun reaksiyon koşulları sağlanmalıdır.

1.4.1.3 Azometin ilidler

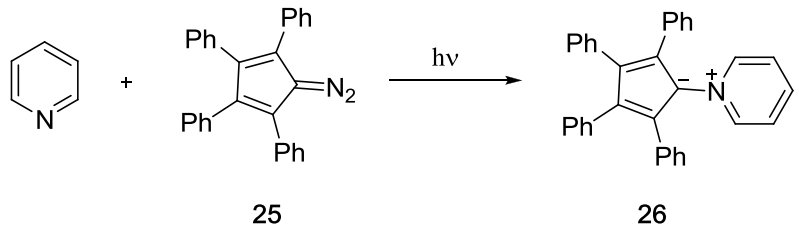
Azometin ilidler C-N-C birimi üzerinde 4π elektronu içeren allil anyon tipi 1,3-dipol arayapılarıdır (Şekil 1.25).



Şekil 1.25 : Azometin ilidin rezonans yapıları.

Karben ya da metalokarbenin imin fonksiyonundaki azot atomuyla etkileşimi sonucunda azometin ilidler oluşturulabilirler. Azometin ilidler oldukça yararlı arayapılar olup organik sentezlerde sıklıkla kullanılmaktadırlar.

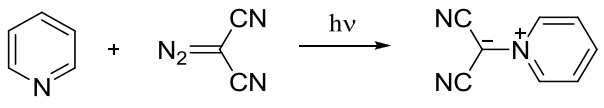
Sistematik olarak çalışılmış ilk azometin ilid örneklerinden biri piridinyum ilidlerdir. Literatürde bu ilidler ile ilgili pek çok çalışma bulunmaktadır. 2,3,4,5-Tetrafenildiazosiklopentadienin (25) piridinle reaksiyonu sonucu yüksek verimle kararlı ve izole edilebilen piridinyum tetrafenilsiklopentadien ilid (26) elde edilmiştir (Şekil 1.26) [45, 46].



25 26

Şekil 1.26 : Piridinyum ilid (26) oluşumu.

Diazometandikarbonitril (27) ile piridinin reaksiyonu sonucunda da N-disiyanometil ilid (28) benzer şekilde elde edilmiştir (Şekil 1.27) [47].



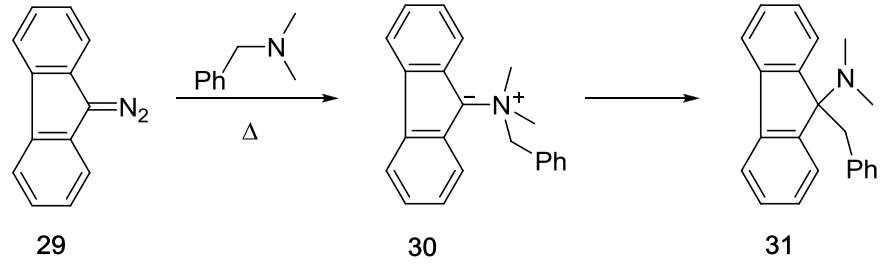
27 28

Şekil 1.27 : Piridinyum ilid (28) oluşumu.

1,3-Dipolar siklokatılma, 1,5 ve 1,7-elektrohalkalaşma reaksiyonlarıyla azometin ilidler, azot atomu içeren halkalı yapıların stereoseçici olarak sentezini sağlamaktadırlar.

1.4.1.4 Amonyum ilidler

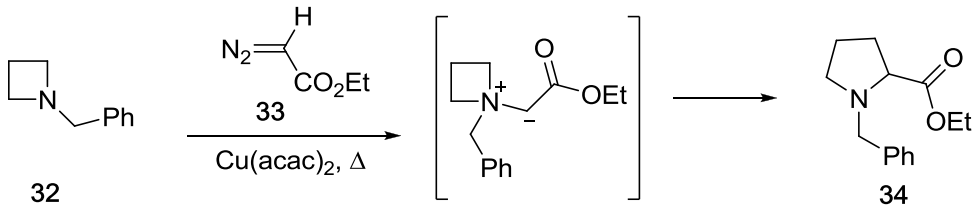
Karbenoid türevleri ile sp^3 hibritleşmiş azotlu bileşiklerdeki azotun etkileşimi sonucu oluşan amonyum ilidler, R_3N^+-$^-CR_2$ formülündeki arayapılardır. 1952'de Bamford ve Stevens tarafından yapılan bir çalışma, karbenlerden amonyum ilid oluşumu ile ilgili yapılan ilk çalışmadır. Bu çalışmada benzildimetilamin ile diazoflorenin (29) reaksiyonu incelenmiştir (Şekil 1.28) [48].



Şekil 1.28 : Kuarterner amonyum ilid (30) oluşumu.

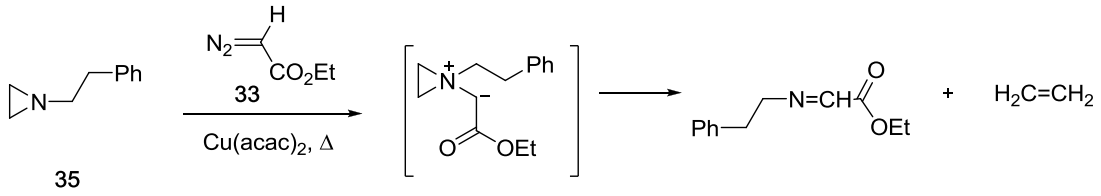
Reaksiyonda önce kuarterner amonyum ilid (30) oluşumu, sonra 1,2-benzil göçü ile α- benzil-α-(dimetilamino)floren (31) elde edilmiştir (Stevens Düzenlenmesi) [49].

Fakat halkalı aminlerden amonyum ilid oluşturulduğunda, reaksiyon yürüyüşü genellikle halka büyüklüğüne bağlı olarak değişir [50].



Şekil 1.29 : Amonyum ilid üzerinden halka büyümesi ile pirolidin türevi (34) sentezi.

Örnek olarak 1-benzilazetidinin (32) bakır(II) katalizi eşliğinde, etil diazoasetat ile reaksiyonunda önce amonyum ilid oluşturulmakta sonra halka büyümesi gerçekleşerek % 96 verimle pirolidin türevi (34) elde edilmektedir (Şekil 1.29).



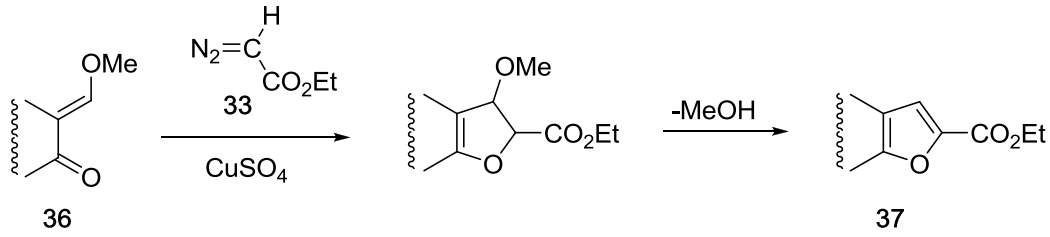
Şekil 1.30 : Amonyum ilid üzerinden parçalanma ürünleri eldesi.

Aynı koşullarda 1-fenetilaziridin (35) kullanıldığında ise tamamen farklı yapıda parçalanma ürünleri elde edilmektedir (Şekil 1.30). 1-Fenetilpirolidin kullanıldığında ise hiç reaksiyon gerçekleşmemiştir.

α,β-/α,β,γ,δ-Konjuge karbonil ilidlerinin elektrohalkalaşması ile dihidrofuran ve dihidrooksepin sentezi

α,β-α,β,γ,δ- konjuge karbonil bileşikleri ve diazo bileşiklerinden oluşan konjuge karbonil ilidleri 1,3-, 1,5- ve 1,7- dipol oluşumları ve sonrasında siklokatılma/elektrohalkalaşma reaksiyonları ile sırasıyla oksiran, dihidrofuran ve dihidrobenzoksepinleri oluştururlar [51-57].

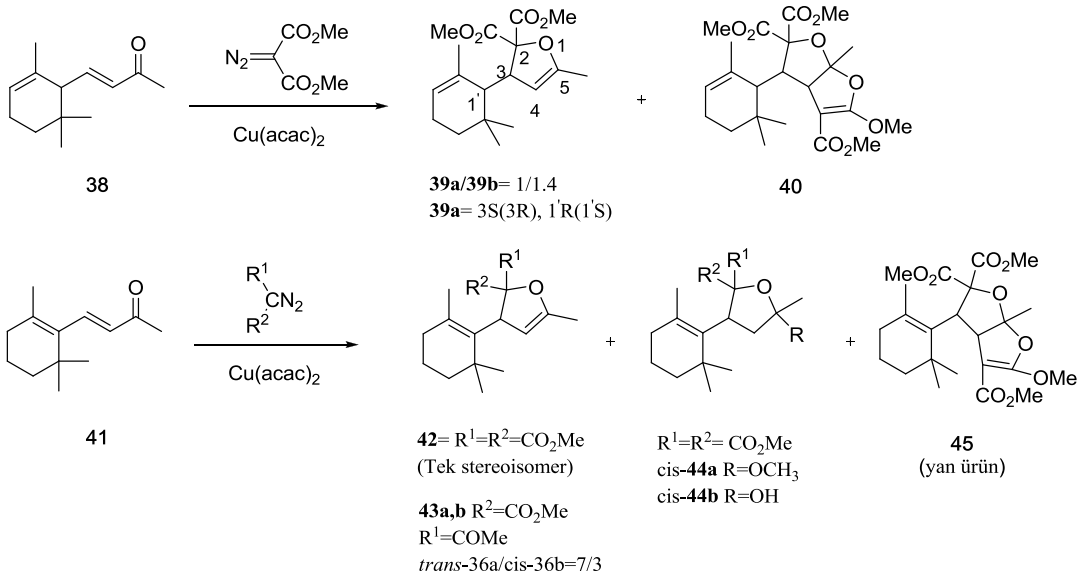
Bu konudaki ilk çalışma Spencer ve grubuna aittir. Bu çalışmada karbonil ve olefin kısmı birbirine göre *s*-cis olan α- metoksimetilen ketonların (36) etil diazoasetat ile reaksiyonunu incelenmiştir. Reaksiyonda öncelikle karbonil ilid oluşumu ve sonrasında metanol ayrılmasıyla furan karboksilik asit esterleri (37) elde edilmiştir (Şekil 1.31) [58-60].



Şekil 1.31 : α- Metoksimetilen ketonların etil diazoasetat ile reaksiyonu.

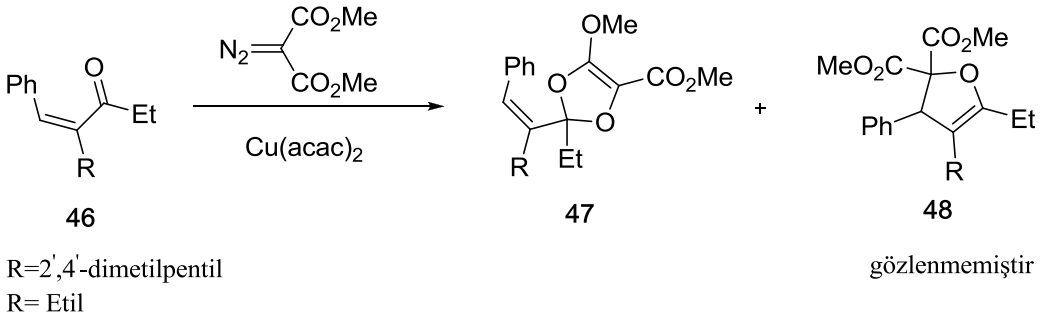
Bu çalışmadan 35 yıl sonra, Anaç ve grubu [61] 1997'de α,β-doymamış karbonil bileşikleri ile metal karbenlerin reaksiyonlarının incelendiği ilk çalışmalarını yayınlamışlardır [62-65]. Bu ekip β-C-H içeren α,β-enonların /en-esterlerin/ en-diesterlerle diazodikarbonillerin bakır(II) asetilasetonat katalizörü varlığında reaksiyonlarını gerçekleştirilmişlerdir. Çalışmalarındaki hem kullanılan katalizör ligandının hem de karben karbonunun yeteri kadar elektrofil olması karbenoidin elektrofilliğini arttırmıştır. Ama beklenenin aksine bu karbenoid yeterli bir seçicilik

göstererek (yüksek reaktivite = yüksek elektrofillik = düşük seçicilik olması gerekirken) kemo/stereokontrollü reaksiyonlar gerçekleştirmiştir. Dihidrofuran türevleri de s-cis konjuge karbonil ilidlerin karşıt dönüşleri ile 1,5- elektrohalkalaşma reaksiyonları ile elde edilmiştir (Şekil 1.32).

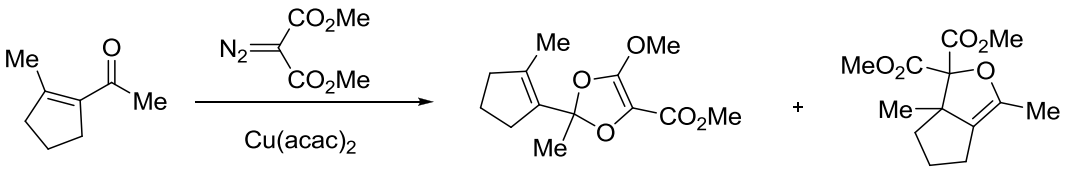


Şekil 1.32 : α- ve β-İononun diazo bileşikleri ile $Cu(acac)_2$ katalizli reaksiyonu.

Z-di/tri-sübstitüye konjuge keton (46, Şekil 1.33) veya tetra-sübstitüye konjuge ketonların (49, Şekil 1.34) β-karbonlarındaki sterik engellemeler reaksiyonlardaki dihidrofuran oluşumunu engellemektedir. *Z*-enonlar (46) ve β-C'da iki sübstitüenti olan enonlar (49) ile yapılan çalışmalarda dihidrofuran türevleri (48, 51) gözlenmemiştir. Dihidrofuranlar türevleri yerine, yine bir elektrosiklik 1,5- halka kapanma reaksiyonu ile, dioksol türevleri (47, 50) oluşmuştur.



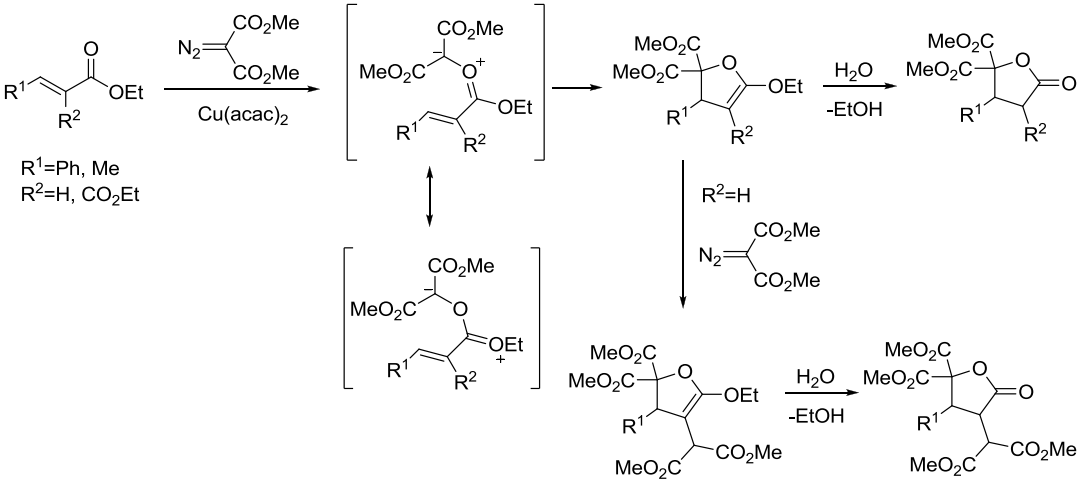
Şekil 1.33 : *Z*-tri-sübstitüye konjuge ketonlarla dimetil diazomalonatın reaksiyonu.



49 50 51 gözlenmemiştir

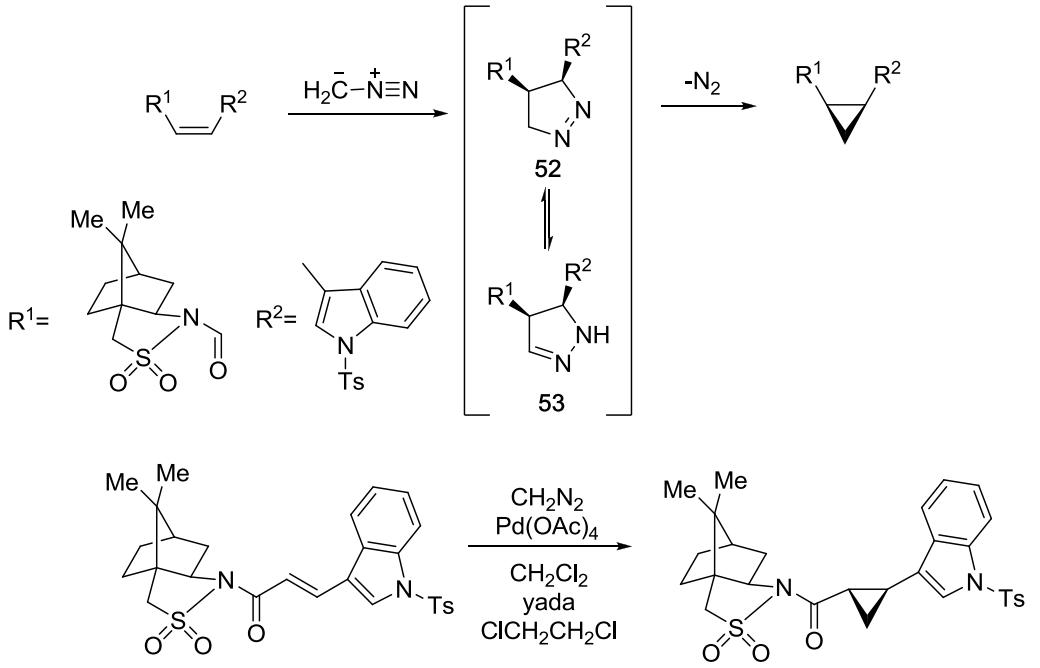
Şekil 1.34 : Tetra-sübstitüye konjuge keton (49) ile dimetil diazomalonatın reaksiyonu.

Anaç ve grubu ayrıca, konjuge ketonlara nazaran daha kolay bir şekilde, konjuge esterler/diesterlerin reaksiyonunda dihidrofuranlardan türeyen lakton/lakton türevlerini elde etmişlerdir. (Şekil 1.35) [64, 65].



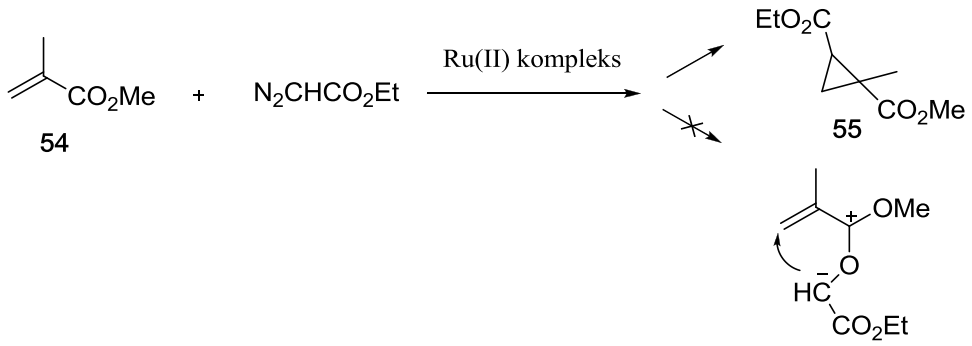
Şekil 1.35 : α,β-Konjuge esterler ile diazo β-dikarbonillerin $Cu(acac)_2$ katalizörü varlığındaki reaksiyonundan dihidrofuran oluşumu.

Konjuge esterler ile diazometanın stereoseçici-paladyum katalizörü varlığındaki reaksiyonunda ise, 1995'de Nichols ve grubunun yaptığı çalışmada, siklopropan türevleri elde edilmiştir [66]. Bu reaksiyonlarda diazo bileşiğinin 1,3-dipolar siklokatılmasıyla oluşan kararsız pirazolinler (52, 53) üzerinden siklopropan türevleri oluşmuştur (Şekil 1.36). Reaksiyondaki tek yönden kararlı 1,5-dipol, (donör sübstitüye R ve sübstitüye olmayan karben) dihidrofuran oluşumunu desteklememektedir.



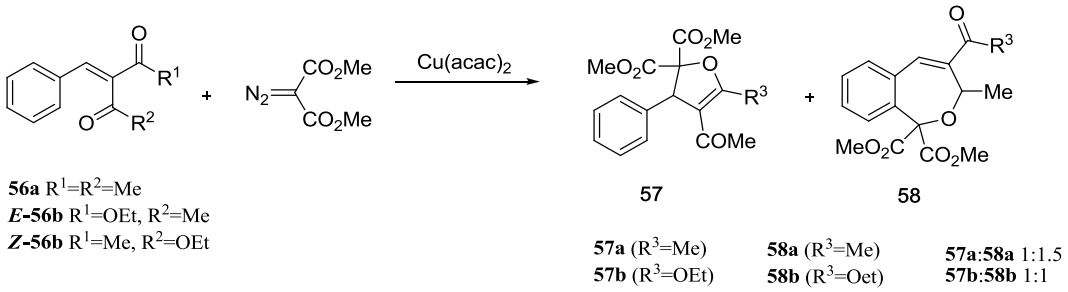
Şekil 1.36 : Stereoseçici palladyum-katalizörlüğünde indol-3-akriloil türevi Oppozer's kiral sultam (bornan[10,2]sultam) ile diazometanın siklopropanlaşma reaksiyonu.

Diazo esterlerin α,β-doymamış karboniller ve nitrillerle katalizörsüz ortamdaki reaksiyonlarını Doyle [67, 68] ve Nakamura [69, 70] incelemişlerdir. Çalışmalarda 1,3- dipolar siklokatılma sonucu oluşan pirazolinlerin bozunmasıyla oluşan rasemik siklopropan türevleri elde edilmiştir. Nguyen ve grubu ise [71] Schiff-bazı rutenyum(II) kompleksleri katalizörü varlığında etil diazoasetat ile elektronca fakir metil metakrilatların (54) reaksiyonundan enantiyoseçici siklopropan türevleri (55) elde etmiştir (Şekil 1.37). Reaksiyonda konjuge karbonil ilidden oluşan herhangi bir ürünün olmaması, reaksiyon sırasında oluşabilecek olası 1,5 dipolün yeterli kararlılıkta olmadığının bir göstergesidir.



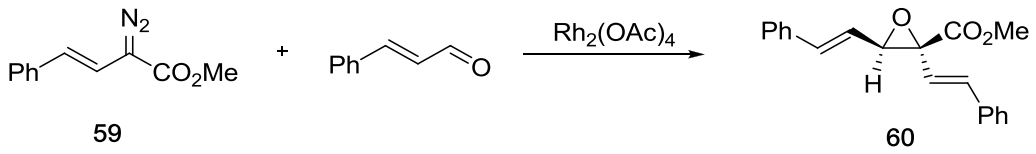
Şekil 1.37 : Schiff-bazı rutenyum(II) kompleksi katalizlizörlüğünde metil metakrilatın enantiyoseçici siklopropanlaşması.

Anaç ve grubunun yapmış olduğu çalışmalarda [64, 65] siklopropan türevleri yerine dihidrofuran türevleri elde edilmiştir. Reaksiyon koşullarında muhtemelen sterik etkilere karşı hassas ve daha gergin halkalar olması sebebiyle oksiran türevleri gözlenmemiştir. Dihidrofuran türevlerinin oluşumu 1,5-dipolün oluşumu için gerekli olan ilid kararlılığının sağlanmış olması ile açıklanabilir. Stirildikarbonillerin reaksiyonundan 1,5-elektrohalkalaşma ile dihidrofuran türevleri (57) ve 1,7-elektrohalkalaşma ile dihidrobenzoksepin türevleri (58) 1:1,5 oranında elde edilmiştir (Şekil 1.38).

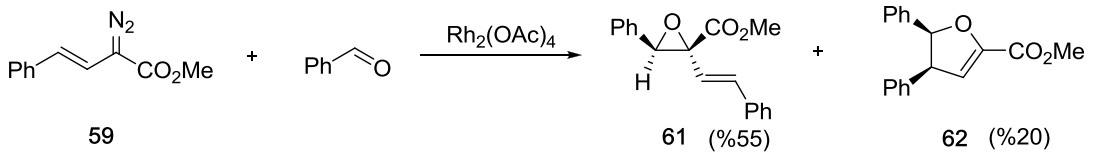


Şekil 1.38 : $Cu(acac)_2$ katalizörü varlığında stirildikarbonil bileşikleri ile diazobiskarbonillerin reaksiyonu.

Daha önce Doyle ve grubunun (Şekil 1.39) yaptığı benzer çalışmada açıklanandan daha kompleks bir durum olduğu, 2001'de Davies ve DeMeese'nin [72] stirildiazoasetat (59) ile benzaldehitin reaksiyonunu incelediği çalışmasında gösterilmiştir (Şekil 1.40). Reaksiyonda epoksit (61) ürününün yanı sıra *cis*-dihidrofuran türevleri de (62) elde edilmiştir. Çalışmacılar vinilepoksitlerin termal koşullarda yeniden düzenlenerek *cis*-dihidrofuranları (62) oluşturduğunu göstermişlerdir. Reaksiyonda Rh-katalizli reaksiyon koşullarında epoksidin daha iyi verimlerle ve daha kararlı oluştuğunu da açıklamışlardır.

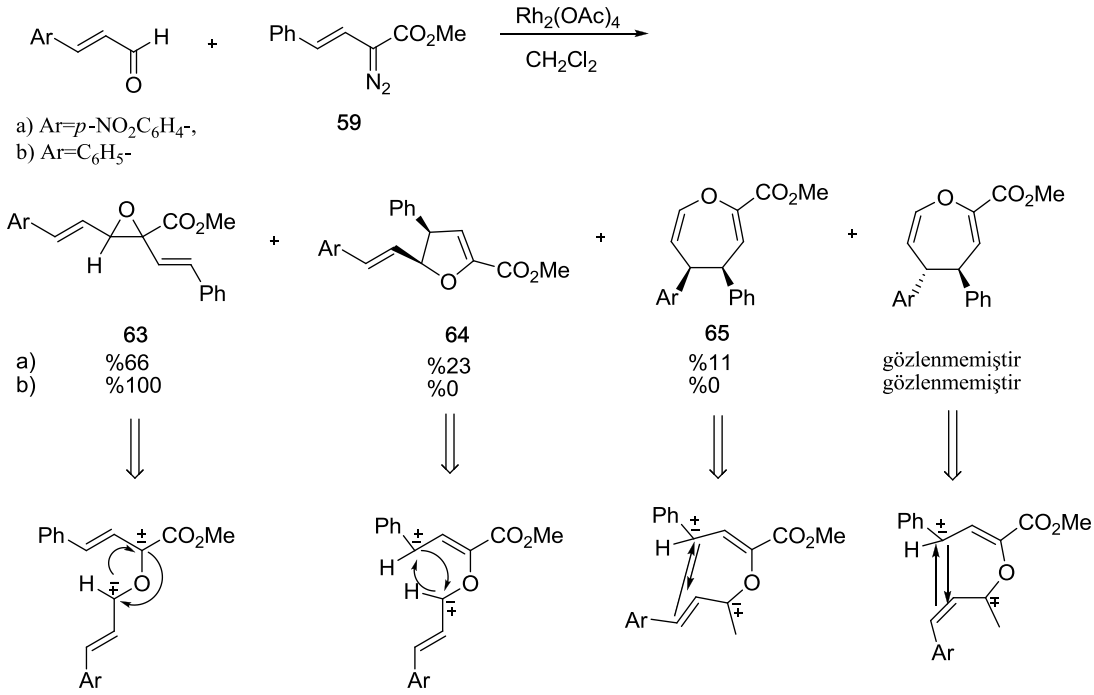


Şekil 1.39 : $Rh_2(OAc)_4$ katalizörlüğünde stirildiazoasetat ile sinnamaldehitin reaksiyonu.



Şekil 1.40 : $Rh_2(OAc)_4$ katalizörlüğünde stirildiazoasetat ile benzaldehitin reaksiyonu.

Davies ve DeMeese'nin bu çalışmasının ardından Doyle ve grubu da başka bir analog çalışma yaparak [73] stirildiazoasetatlar ile modifiye sinnamaldehitlerin reaksiyonundan 3-, 5- ve hatta 7- üyeli yeni halkalı bileşiklerin oluşumunun mümkün olduğunu göstermişlerdir (Şekil 1.41a).



Şekil 1.41 : $Rh_2(OAc)_4$ katalizörlüğünde metil stirildiazoasetat ile sinnamaldehit türevlerinin reaksiyonu.

2. DENEYSEL KISIM

2.1 Kullanılan Kimyasallar

Çözücü olarak kullanılan diklormetan, etil asetat, heksan, metanol, dietileter, petrol eteri, benzen Merck firmasından satın alınmıştır. Asetonitril ve $NaHCO_3$ Riedel de Haën firmasından satın alınmıştır. DBU, NaOH ve H_2SO_4 Merck firmasından satın alınmıştır.

Benzil trietil amonyum klorür, 1-fenil-2-propanon Fluka, (*E*)-4-fenilbut-3-enoik asit, 4-asetamido-benzen sülfonil azid Sigma Aldrich firmalarından satın alınmıştır.

Kromatografi için kullanılan silika (silica gel 60, 230-400 mesh), preparatif TLC için kullanılan silika (silica gel 60 F_{254}) Merck firmasından satın alınmıştır.

1-Asetoksi-1,3-bütadien (66) (0,1% p-tert-butylcatechol ile stabilize edilmiş cis ve trans karışımı) Sigma Aldrich firmasından satın alınmışır.

Etil diazoasetat (33) Sigma Aldrich firmasından satın alınmıştır.

Dimetil diazomalonat (15) literatür prosedürüne [74] göre sentezlenmiştir.

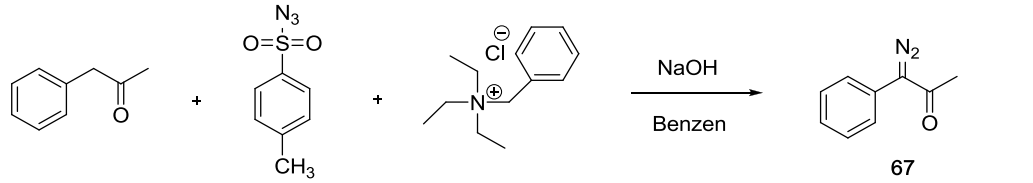
2.2 Kullanılan Cihazlar

IR spektrumları Perkin Elmer Spektrum One B cihazı ile alınmıştır. ^{1}H NMR analizleri 250 MHz Bruker (AC) ve 500 MHz Agilent VNMRS cihazlarda TMS iç standart kullanılarak alınmıştır. ^{13}C NMR analizleri de 125 MHz'de gerçekleştirilmiştir. GC-MS analizlerinde Hewlett-Packard cihazına bağlı HP-1 kapiler kolon kullanılmıştır. Kolon sıcaklık programı 100°C'de 5 dakika isotermal, dakikada 20° hız ile 290°C'ye ısıtma ve 290°C'de 10 dakika isotermaldir. Alıkonma zamanları (t_R) dakika cinsinden verilmiştir.

2.3 Diazo Bileşiklerinin Sentezi

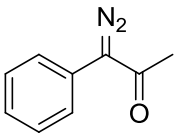
2.3.1 1-Diazo-1-fenilpropan-2-on sentezi (67) [75]

Bir litrelik balonun içerisine 0,05 mol 1-fenil-2-propanon, 0,05 mol tosil azid ve 1 mmol trietil amonyum klorürün 400 mL benzendeki çözeltisi hazırlandı. 10 N NaOH'in 10 mL çözeltisi ilave edildi ve oda sıcaklığında 15 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımı su ve ardından doygun tuzlu su ile yıkandı ve kuru $MgSO_4$ ile kurutuldu. Çözücü buharlaştırıldıktan sonra kırmızı yağımsı karışım, petrol eteri: dietileter çözücü karışımı (1:1 v/v) ile kristallendirildi. Sonuç ürün turuncu kristaller halinde olup erime noktası 59-60°C'dir.



Şekil 2.1 : 1-Diazo-1-fenilpropan-2-on (67) bileşiğinin sentezi.

1-Diazo-1-fenilpropan-2-on (67) :



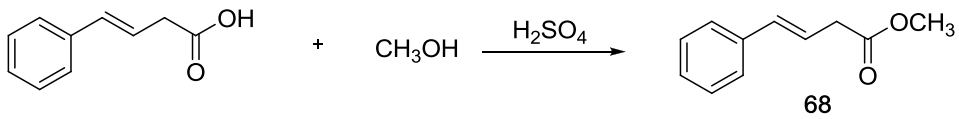
67

IR ν_{max} (CH_2Cl_2): 2949, 2074, 1728, 1705, 1649, 1240, 1149 cm^{-1} (Şekil Ek A.1). ^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7.49 (d, *J* = 10 Hz, 2H), 7.41 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.25 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 2.36 (s, 3H) (Şekil Ek A.2).

2.3.2 (*E*)-Metil 2-diazo-4-fenilbut-3-enoat sentezi (59) [76]

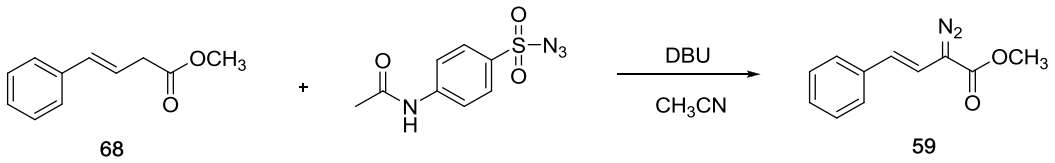
Tek boyunlu bir balonun içerisine 7.4 mmol (*E*)-4-fenilbut-3-enoik asit konuldu. Üzerine 3 mL metanol ve 0.1 mL H_2SO_4 ilave edildi. Karışım bir gece boyunca 70-80°C'de kaynatıldı. Ertesi gün oda sıcaklığına gelen karışıma 50 mL etil asetat eklendi. Karışım önce 10 mL doygun $NaHCO_3$ çözeltisi ile daha sonra da doygun tuzlu su çözeltisi ile yıkandı. Na_2SO_4 ile kurutuldu ve çözücü oda sıcaklığında dönel buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Çözücü uçurulduktan sonra karışım heksan:etil asetat

çözücü sistemi (4:1 v/v) ile silika dolgulu kolonda saflaştırıldı. Sonuç ürün sarı ve yağımsıdır.



68

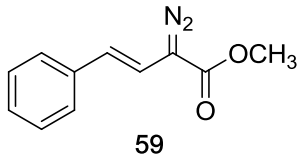
Tek boyunlu bir balona bir önceki aşamada elde edilen 3.7 mmol (*E*)-metil 4-fenilbut-3-enoat (68) ve 4.4 mmol 4-asetamidobenzensülfonil azid konuldu. Üzerine 10 mL susuz asetonitril ilave edildi ve balon azot gazı ile doldurularak ağzı septum ile kapatıldı. Karışım buz banyosunda soğutularak 0°C'ye getirildi ve 4.4 mmol DBU'nun 8.8 mL asetonitrildeki çözeltisi damla damla ilave edildi.Karışımın renginin sarıdan kırmızı dönüştüğü gözlemlendi. Reaksiyon 0°C'de 1 saat devam ettirildi. 1 Saatin sonunda çözücü oda sıcaklığında dönel buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Kırmızı yağımsı maddeye, heksan:etil asetat (4:1 v/v) karışımından 20 mL ilave edildi. Silika dolgulu kısa kolondan geçirilerek saflaştırıldı. Çözücü oda sıcaklığında dönel buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı ve kırmızı yağımsı ürün elde edildi.



68 59

Şekil 2.2 : (*E*)-Metil 2-diazo-4-fenilbut-3-enoat (59) bileşiğinin sentezi.

(*E*)-Metil 2-diazo-4-fenilbut-3-enoat (59) :



59

IR ν_{max} (CH_2Cl_2): 3026, 2952, 2075, 1697, 1626, 1435, 1240, 733 cm^{-1} (Şekil Ek A.3). ^1H NMR (250 MHz, $CDCl_3$) δ 7.15-7.36 (m, 5H), 6.48 (d, *J* = 16.4 Hz, 1H), 6.19 (d, *J* = 16.4 Hz 1H), 3.85 (s, 3H) (Şekil Ek A.4).

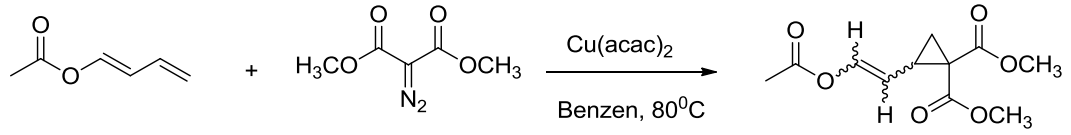
2.4 1-Asetoksi-1,3-Bütadien Bileşiğinin (66) Diazo Bileşikleri ile Reaksiyonları İçin Genel Yöntem I

Kuru 3 boyunlu balona 15 mL benzende çözünmüş 8.9 mmol 1-asetoksi-1,3-bütadien ve 4.16 10^{-2} mmol $Cu(acac)_2$ katalizör konuldu. Azot atmosferi altında kaynayan

çözeltiye 1.5 mL benzende çözünmüş 5.9 mmol diazo yaklaşık 1,5-2,5 saatte damlatıldı. Diazonun tükenmesi IR ile takip edildi. Diazo bandı kaybolunca çözücü oda sıcaklığında dönel buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı ve uygun kromatografik yöntemlerle saflaştırıldı.

2.4.1 1-Asetoksi-1,3-bütadien bileşiğinin dimetil diazomalonat ile reaksiyonu

1-Asetoksi-1,3-bütadien bileşiğinin dimetil diazomalonat ile reaksiyonu 3.4'de verilen genel yöntem I'e göre yapılmıştır. Dimetil diazomalonatın tükenmesi IR ile takip edildi. 2130 cm^{-1} deki diazo bandı kaybolunca reaksiyon sonlandırıldı. Reaksiyon sonrasında oluşan ürünler preparatif TLC ile saflaştırılmıştır (silika jel, 2:0.5 heksan: etil asetat) ve ürünlerin *E*:*Z* oranının 2:1 olduğu ^{1}H NMR spektrektrumu ile anlaşılmıştır.



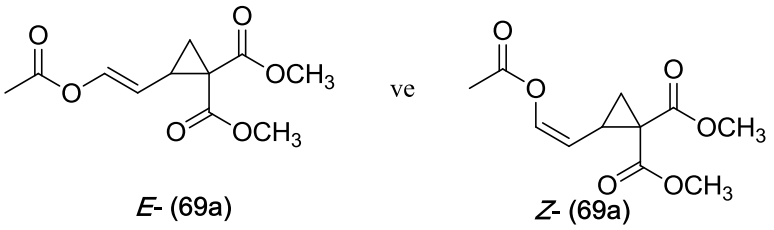
66
1-Asetoksi-1,3-bütadien
M_A= 112g/mol

15
Dimetil diazomalonat
M_A= 158g/mol

69a

Şekil 2.3 : 1-Asetoksi-1,3-bütadien bileşiğinin dimetil diazomalonat ile reaksiyonu.

(*E*/*Z*)-Dimetil 2-(2-asetoksivinil)siklopropan-1,1-dikarboksilat (69a) :



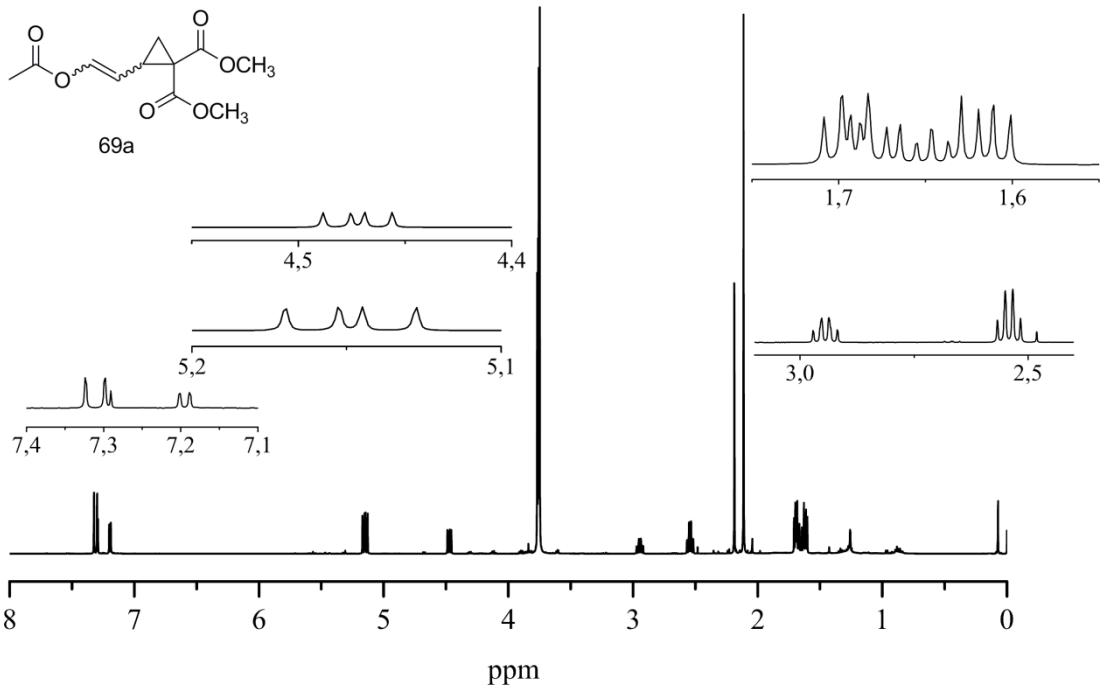
E- (69a)

Z- (69a)

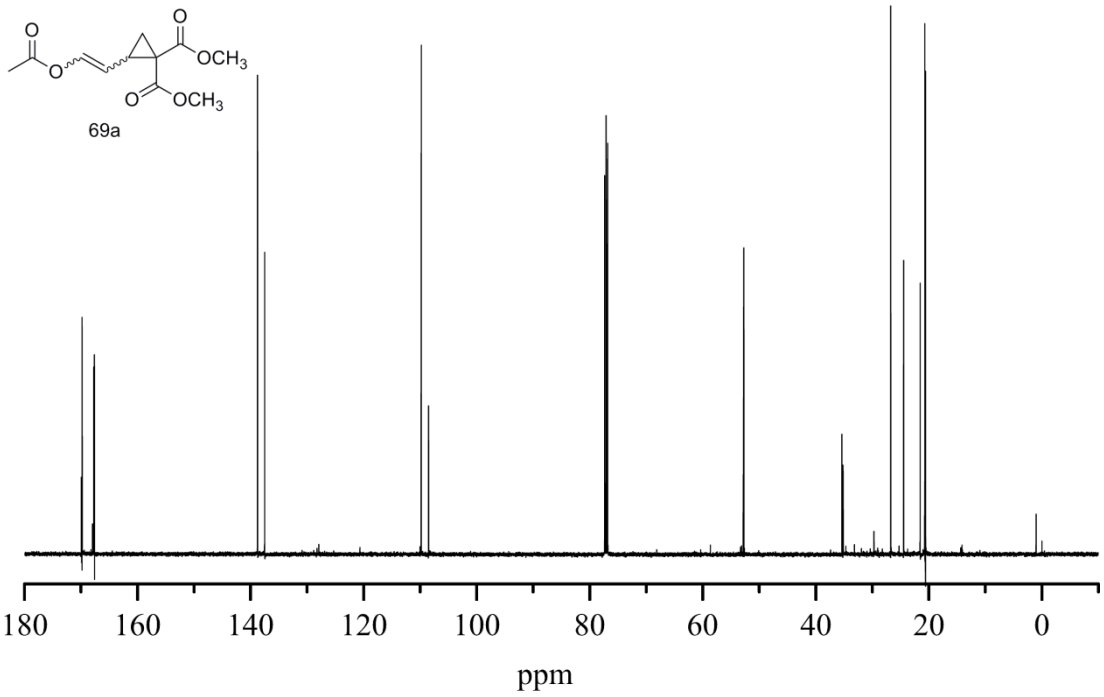
IR ν_{max} (CH_2Cl_2): 2956, 1757, 1720, 1672, 1437, 1327, 1202 cm^{-1} (Şekil Ek A.6). *Z*-izomeri için t_R: 10.25, *E*-izomeri için t_R: 10.66 (Şekil Ek A.5). EI-MS: 242 (M^+, 4), 199 (70), 168 (100), 136 (83), 108 (87), 59 (18) (Şekil Ek A.7).

69a-(*E*)-Dimetil 2-(2-asetoksivinil)siklopropan-1,1-dikarboksilat: ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7.31 (d, *J* = 13.2 Hz, 1H), 5.14 (dd, *J* = 12.7/8.8 Hz, 1H), 3.76 (s, 3H), 3.75 (s, 3H), 2.54 (dd, *J* = 17.1/8.8 Hz, 1H), 2.11 (s, 3H), 1.71-1.66 (m, 2H) (Şekil 2.4). ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ 169.8, 167.8, 138.8, 109.8, 52.8, 52.7, 35.4, 26.7, 21.5, 20.7 (Şekil 2.5).

69a-(*Z*)-Dimetil 2-(2-asetoksivinil)siklopropan-1,1-dikarboksilat: ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7.2 (d, *J* = 5.9 Hz, 1H), 4.47 (dd, *J* = 9.7/6.3 Hz, 1H), 3.77 (s, 3H), 3.76 (s, 3H), 2.94 (dd, *J* = 9.7/7.9 Hz, 1H), 2.19 (s, 3H), 1.63-1.60 (m, 2H) (Şekil 2.4). ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ 169.8, 167.8, 137.5, 108.5, 52.8, 52.7, 35.2, 24.5, 21.5, 20.6 (Şekil 2.5).



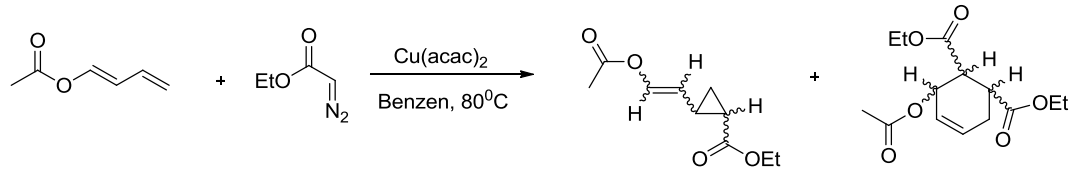
Şekil 2.4 : 69a bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu.



Şekil 2.5 : 69a bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.

2.4.2 1-Asetoksi-1,3-bütadien bileşiğinin etil diazoasetat ile reaksiyonu

1-Asetoksi-1,3-bütadien bileşiğinin etil diazoasetat ile reaksiyonu 3.4'de verilen genel yöntem I'e göre yapılmıştır. Etil diazoasetatın tükenmesi IR ile takip edildi. 2093 cm^{-1} deki diazo bandı kaybolunca reaksiyon sonlandırıldı. Reaksiyon sonrasında oluşan ürünler preparatif TLC ile saflaştırılmıştır (silika jel, 2:0.7 petrol eteri:dietil eter).



66 — 1-Asetoksi-1,3-bütadien, M_A= 112g/mol

33 — Etil diazoasetat, M_A= 114g/mol

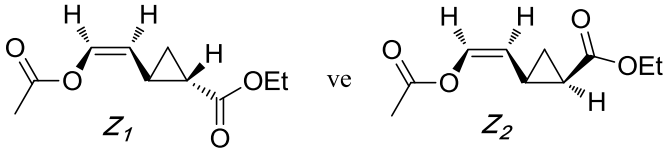
69b

70

Şekil 2.6 : 1-Asetoksi-1,3-bütadien bileşiğinin etil diazoasetat ile reaksiyonu.

(*E*/*Z*)-Etil 2-(2-asetoksivinil)siklopropan karboksilat (69b): Reaksiyon karışımından 2 cins *Z*- izomeri ve 2 cins *E*- izomeri tespit edildi. *Z*- izomeri kendi içerisinde 1.5:1 oranında, *E*- izomeri de 1:1 oranında oluşmuştur (GC-MS'e göre). Tüm izomerler kıyaslandığında Z_1:Z_2:E_1:E_2=1.5:1:3:3 oranında tespit edilmiştir.

IR ν_{max} (CH_2Cl_2): 2981, 1757, 1724, 1672, 1371, 1221, 1180, 1097 cm^{-1} (Şekil Ek A.9). 1. *Z*-izomeri için t_R: 8.91, 2. *Z*- izomeri için t_R: 9.01, 1. *E*-izomeri için t_R: 9.23, 2. *E*- izomeri için t_R: 9.27 (Şekil Ek A.8). EI-MS: 198 (M^+, 5), 155 (65), 128 (99), 110 (60), 82 (100), 55 (66) (Şekil Ek A.10).

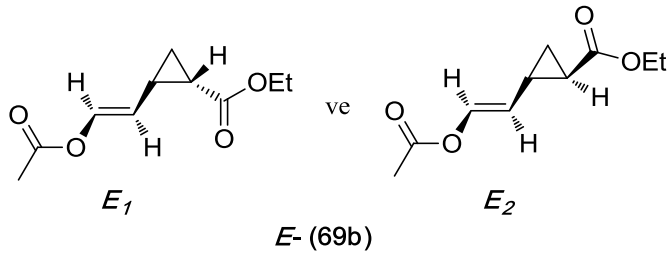


Z_1 ve Z_2

Z- (69b)

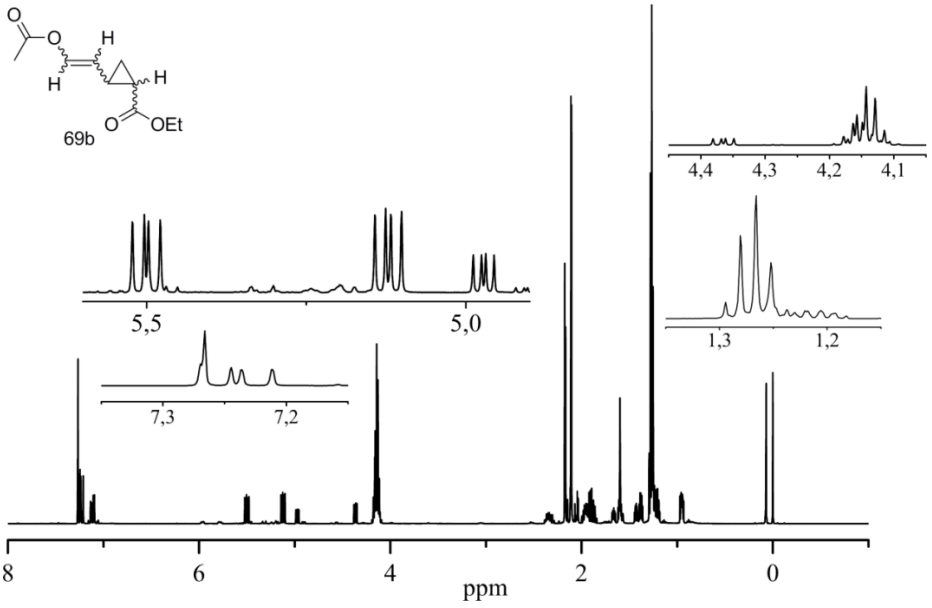
(1*S*,2*S*)-etil 2-((*Z*)-2-asetoksivinil)siklopropan karboksilat (Z_1 izomeri): ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7.01 (d, *J* = 6.4 Hz, 1H), 4.37 (dd, *J* = 9.90/6.45 Hz, 1H), 4.14 (q, *J* =6.9 Hz, 2H), 2.34 (m, 1H), 2.15 (s, 3H), 1.44 (m, 1H), 1.26 (t, *J* =6.9 Hz, 3H), 1.21 (m, 1H), 0.95 (m, 1H) (Şekil 2.7). ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ 172.0, 167.8, 135.8, 112.4, 60.6, 20.7, 20.2, 15.7, 14.3, 14.1 (Şekil 2.8).

(1*R*,2*S*)-etil 2-((*Z*)-2-asetoksivinil)siklopropan karboksilat (*Z*$_2$ izomeri): ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7.12 (d, *J* = 6.4 Hz, 1H), 4.97 (dd, *J* = 9.90/6.45 Hz, 1H), 4.14 (q, *J* = 6.9 Hz, 2H), 2.34 (m, 1H), 2.17 (s, 3H), 1.44 (m, 1H), 1.26 (t, *J* = 6.9 Hz, 3H), 1.21 (m, 1H), 0.95 (m, 1H) (Şekil 2.7). ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ 172.0, 167.8, 135.3, 110.7, 60.6, 20.7, 19.4, 15.3, 14.2, 14.1 (Şekil 2.8).

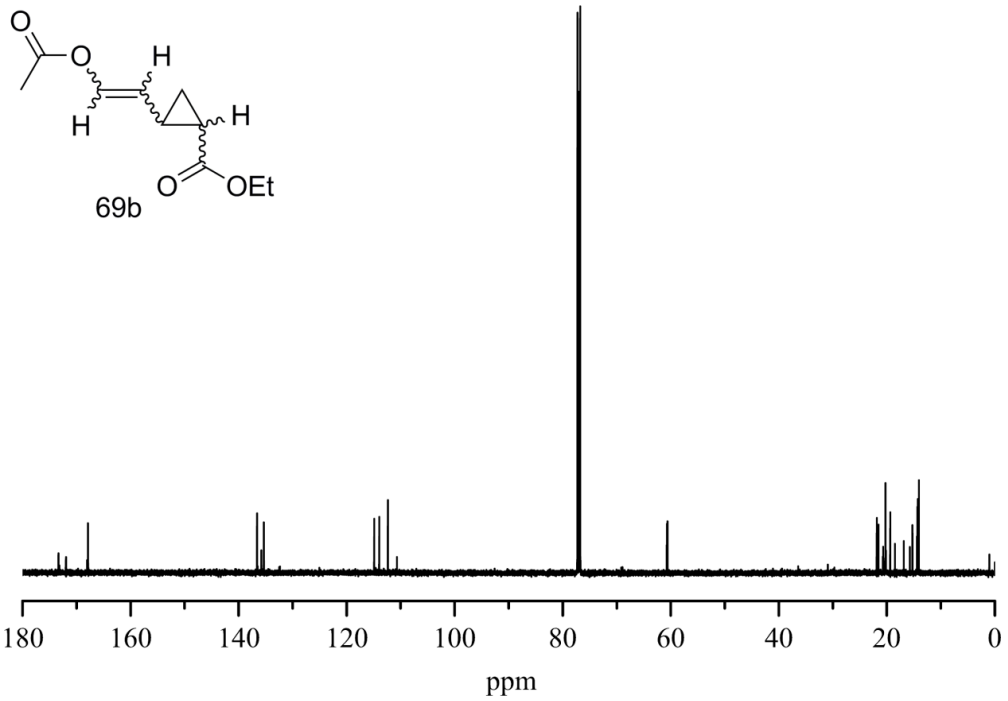


(1*S*,2*S*)-etil 2-((*E*)-2-asetoksivinil)siklopropan karboksilat (*E*$_1$ izomeri): ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7.25 (d, *J* = 12.4 Hz, 1H), 5.50 (dd, *J* = 11.80/9.45 Hz, 1H), 4.14 (q, *J* = 6.9 Hz, 2H), 2.10 (s, 3H), 1.90 (m, 1H), 1.38 (m, 1H), 1.26 (t, *J* = 6.9 Hz, 3H), 0.95 (m, 2H) (Şekil 2.7). ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ 173.4, 168.0, 136.6, 114.9, 60.7, 21.9, 20.6, 18.5, 14.4, 14.2 (Şekil 2.8).

(1*R*,2*S*)-etil 2-((*E*)-2-asetoksivinil)siklopropan karboksilat (*E*$_2$ izomeri): ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7.23 (d, *J* = 12.4 Hz, 1H), 5.12 (dd, *J* = 12.5/8.5 Hz, 1H), 4.14 (q, *J* = 6.9 Hz, 2H), 2.11 (s, 3H), 1.95 (m, 1H), 1.38 (m, 1H), 1.26 (t, *J* = 6.9 Hz, 3H), 1.21 (m, 2H) (Şekil 2.7). ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ 173.2, 167.9, 136.6, 114.0, 60.7, 21.5, 20.2, 16.9, 14.3, 14.2 (Şekil 2.8).

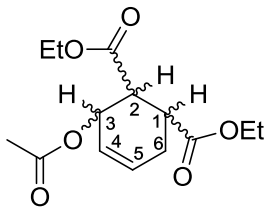


Şekil 2.7 : 69b bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu.



Şekil 2.8 : 69b bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.

Dietil 3-asetoksisikloheks-4-en-1,2-dikarboksilat (70) :



70

IR ν_{max} (CH_2Cl_2): 2926, 2359, 2341, 1736, 1371, 1234, 1021, 688 cm^{-1} (Şekil Ek A.11). t_R: 11.51 ve 11.63 (2 izomer) (Şekil Ek A.8). EI-MS: 281 (M^+, 1), 238 (6), 168 (62), 151 (89), 123 (66), 95 (54), 79 (100), 77 (31) (Şekil Ek A.12).

^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 5.98 (ddd, *J* = 7.7/5.4/2.4 Hz, 1H) ve 5.92 (m, 1H) (2 izomer için C5-H), 5.87 (m, 1H) ve 5.60 (dd, *J* = 7.7/6.4 Hz, 1H) (2 izomer için C4-H), 5.58-5.61 (m, 2H) (2 izomer için C3-H), 4.20-4.08 (q, 4H) (2 izomer için -OCH_2), 3.03 (m, 2H) (2 izomer için C1-H), 3.02-3.09 (dd, *J* = 5.4/2.0 Hz, 1H) ve 2.92 (dd, *J* = 11.6/8.5 Hz, 1H) (2 izomer için C2-H), 2.54 (ddd, *J* = 13.2/4.2/1.6 Hz, 2H) ve 2.45 (ddd, *J* = 13.2/5.4/1.0 Hz, 2H) ve 2.28 (m, 2H) ve 2.05 (m, 2H) (2 izomer için C6-H), 2.06 (s, 3H) ve 1.97 (s,3H)(2 izomer için –CH_3), 1.24 (m, 6H)(2 izomer için –$OCH_2C\mathbf{H}_3$) (Şekil Ek A.13).

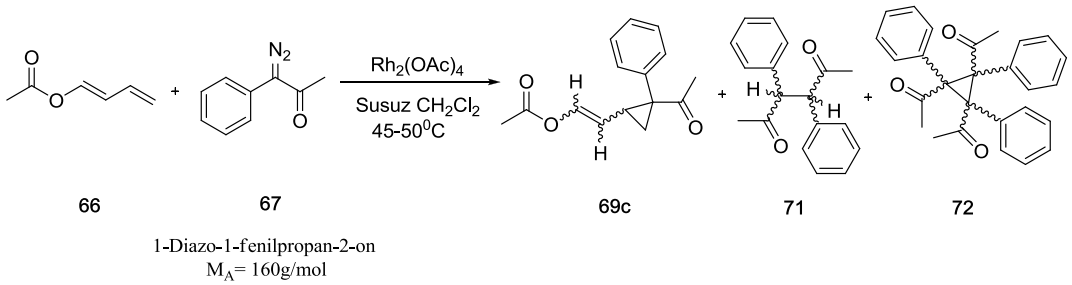
^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ 174.0 ve 172.0 ve 171.4 ve 170.0 ve 169.3 ve 169.0 (2 izomer için 6 adet –**C**O_2Et), 130.0 ve 122.6 (2 izomer için **C**5), 127.5 ve 125.0 (2 izomer için **C**4), 69.2 ve 65.1 (2 izomer için **C**3), 60.0 ve 60.0 ve 59.9 ve 59.7(2 izomer için 4 adet -O**C**H_2CH_3), 45.8 ve 45.5 (2 izomer için **C**2), 39.8 ve 35.8 (2 izomer için **C**1), 27.8 ve 26.3 (2 izomer için **C**6), 20.0 ve 19.8 (2 izomer için **C**H_3C=O) (Şekil Ek A.14).

2.5 1-Asetoksi-1,3-Bütadien Bileşiğinin (66) Diazo Bileşikleri ile Reaksiyonları İçin Genel Yöntem II

Kuru 3 boyunlu balona 15 mL CH_2Cl_2'de çözünmüş 3.3 mmol 1-asetoksi-1,3-bütadien (66) ve 1.53 10^{-2} mmol $Rh_2(OAc)_4$ katalizör konuldu. Azot atmosferi altında kaynayan çözeltiye 1 mL CH_2Cl_2'de çözünmüş 2.2 mmol diazo yaklaşık 1,5-2,5 saatte damlatıldı. Diazonun tükenmesi IR ile takip edildi. Diazo bandı kaybolunca çözücü oda sıcaklığında dönel buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı ve uygun kromatografik yöntemlerle saflaştırıldı.

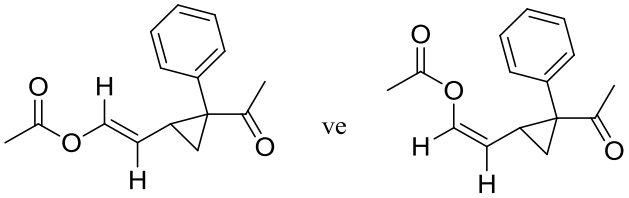
2.5.1 1-Asetoksi-1,3-bütadien bileşiğinin 1-diazo-1-fenilpropan-2-on ile reaksiyonu

1-Asetoksi-1,3-bütadien bileşiğinin (66) 1-diazo-1-fenilpropan-2-on (67) ile reaksiyonu 2.5'de verilen genel yöntem II'ye göre yapılmıştır. 1-Diazo-1-fenilpropan-2-on'un tükenmesi IR ile takip edildi. 2075 cm^{-1} deki diazo bandı kaybolunca reaksiyon sonlandırıldı. Ham deney karışımına kolon kromatografisi (silika jel, 2:0.7 petrol eteri:dietil eter) yapıldı.



Şekil 2.9 : 1-Asetoksi-1,3-bütadien bileşiğinin 1-diazo-1-fenilpropan-2-on ile $Rh_2(OAc)_4$ katalizörü varlığında reaksiyonu.

(*E*/*Z*)-2-(2-asetil-2-fenilsiklopropil)vinil asetat (69c):



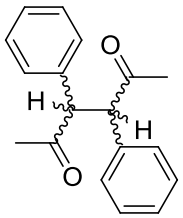
E- (69c) ve *Z*- (69c)

IR ν_{max} (CH_2Cl_2): 2926, 1755, 1691, 1421, 1371, 1217, 1151, 931, 704 cm^{-1} (Şekil Ek A.18). *Z*-izomeri için t_R: 11.65, *E*-izomeri için t_R: 11.87 (Şekil Ek A.17). EI-MS: 244 (M^+, 33), 202 (100), 159 (93), 142 (87), 91 (53), 77 (18) (Şekil Ek A.19).

69c-(*E*)-2-(2-asetil-2-fenilsiklopropil)vinil asetat: ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7.25-7.40 (m, 5H), 7.2 (d, *J* = 12.4 Hz, 1H), 4.59 (dd, *J* = 12.4/9.7 Hz, 1H), 2.52 (dddd, *J* = 9.7/9.2/6.9/2.8 Hz, 1H), 2.04 (s, 3H), 1.97 (s, 3H), 1.90 (dd, *J* = 9.2/4.2 Hz, 1H), 1.27 (dd, *J* = 6.5/4.2 Hz, 1H) (Şekil Ek A.21). ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ 207.7, 167.7, 137.3, 136.3, 131.6, 128.7, 127.6, 114.0, 43.0, 29.7, 28.4, 24.8, 20.6 (Şekil Ek A.22).

69c-(*Z*)-2-(2-asetil-2-fenilsiklopropil)vinil asetat: ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7.25-7.40 (m, 5H), 7.04 (d, *J* = 6.9 Hz, 1H), 3.96 (dd, *J* = 10.3/6.9 Hz, 1H), 2.93 (dddd, *J* = 10.3/9.3/6.4/2.5 Hz, 1H), 2.19 (s, 3H), 1.99 (s, 3H), 1.94 (dd, *J* = 9.3/3.5 Hz, 1H), 1.28 (dd, *J* = 6.4/3.5 Hz, 1H) (Şekil Ek A.20). ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ 207.7, 167.7, 137.3, 136.3, 131.6, 128.7, 127.6, 114.0, 43.0, 29.7, 28.4, 24.8, 20.6 (Şekil Ek A.22).

3,4-difenilheksan-2,5-dion (71):

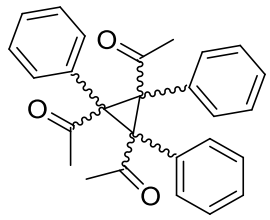


71

IR ν_{max} (CH_2Cl_2): 2924, 1793, 1721, 1446, 1215, 1051, 698 cm^{-1} (Şekil Ek A.23). t_R:13.09 (Şekil Ek A.17). EI-MS: 264 (77), 235 (100), 191 (50), 178 (50), 165 (13), 115 (71), 91 (23), 77 (11) (Şekil Ek A.24). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7.42-7.33 (m, 10H), 4.86 (s, 1H), 4.72 (s, 1H), 2.20 (s, 3H), 2.18 (s, 3H) (Şekil Ek A.25). ^{13}C

NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ 208.5, 208.1, 138.1, 137.8, 136.1, 131.8, 131.6, 131.5, 130.7, 130.6, 130.1, 130.0, 129.8, 89.0, 88.6, 87.8, 28.5, 28.2, 21.5 (Şekil Ek A.26).

1,1',1''-(1,2,3-trifenilsiklopropan-1,2,3-tril)triethanon (72):

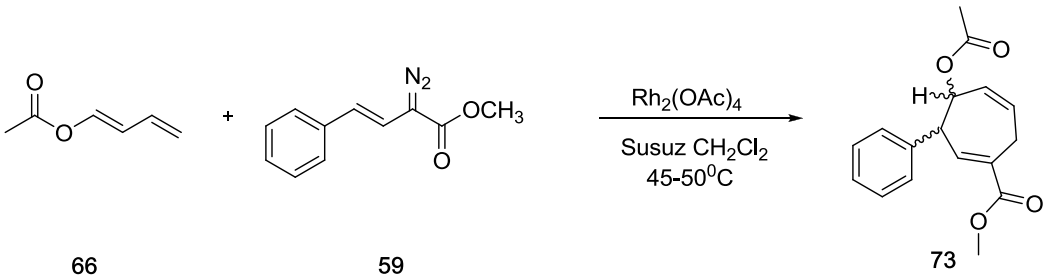


72

Sarı iğne kristal, Erime noktası = 100-102°C. IR ν_{max} (CH_2Cl_2): 2922, 1710, 1693, 1599, 1446, 1356, 1171, 693 cm^{-1} (Şekil Ek A.27). t_R:13.94 (Şekil Ek A.17). EI-MS: 249 (100), 207 (2), 146 (6), 115 (11), 104 (99), 77 (38) (Şekil Ek A.28). ^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7.74-7.19 (m, 15H), 2.60 (s, 3H), 2.57 (s, 3H), 2.54 (s, 3H), 2.46 (s, 3H), 2.17 (s, 3H), 2.04 (s, 3H) (Şekil Ek A.29). ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ 207.0, 204.5, 199.7, 136.1, 134.7, 133.0, 132.7, 132.6, 131.8, 131.6, 131.5, 131.1, 130.7, 130.6, 130.4, 84.0, 79.7, 34.1, 32.3, 28.8 (Şekil Ek A.30).

2.5.2 1-Asetoksi-1,3-bütadien bileşiğinin (*E*)-metil 2-diazo-4-fenilbut-3-enoat ile reaksiyonu

1-Asetoksi-1,3-bütadien bileşiğinin (66) (*E*)-metil 2-diazo-4-fenilbut-3-enoat (59) ile reaksiyonu 2.5'de verilen genel yöntem II'ye göre yapılmıştır. (*E*)-metil 2-diazo-4-fenilbut-3-enoat'ın tükenmesi IR ile takip edildi. 2074 cm^{-1} deki diazo bandı kaybolunca reaksiyon sonlandırıldı. Ham deney karışımına kolon kromatografisi (silika jel, 2:1 petrol eteri:dietil eter) yapıldı.



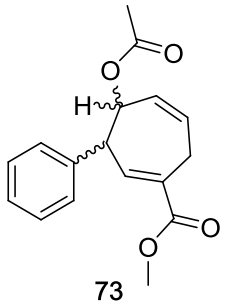
66 59 73

1-Asetoksi-1,3-bütadien (M_A= 112g/mol)

(*E*)-metil 2-diazo-4-fenilbut-3-enoat (M_A= 202g/mol)

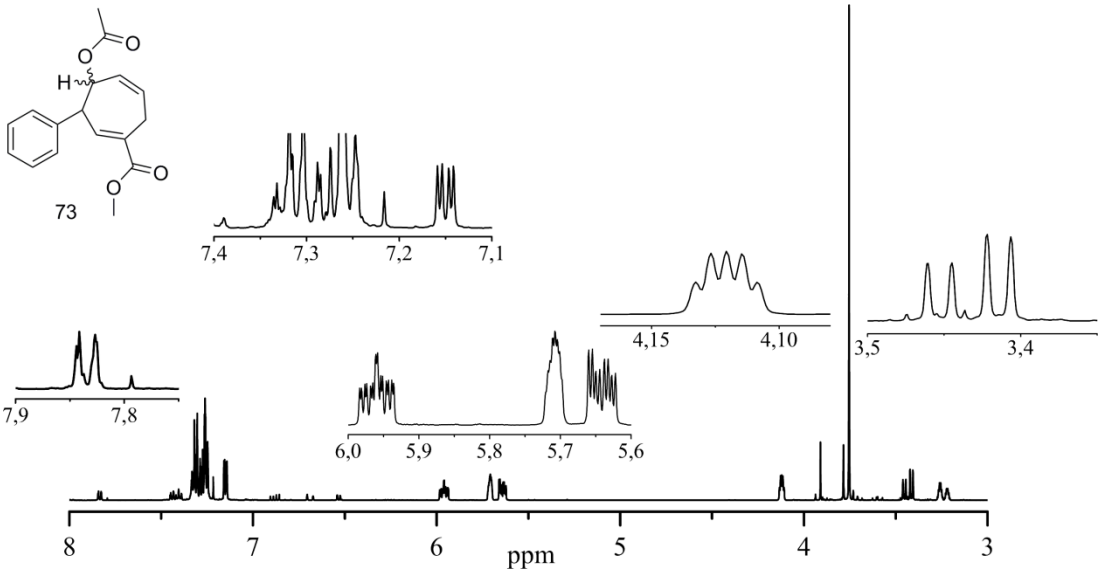
Şekil 2.10 : 1-Asetoksi-1,3-bütadien bileşiğinin (*E*)-metil 2-diazo-4-fenilbut-3-enoat ile $Rh_2(OAc)_4$ katalizörü varlığında reaksiyonu.

Metil 4-asetoksi-3-fenilsiklohepta-1,5-dienkarboksilat (73):

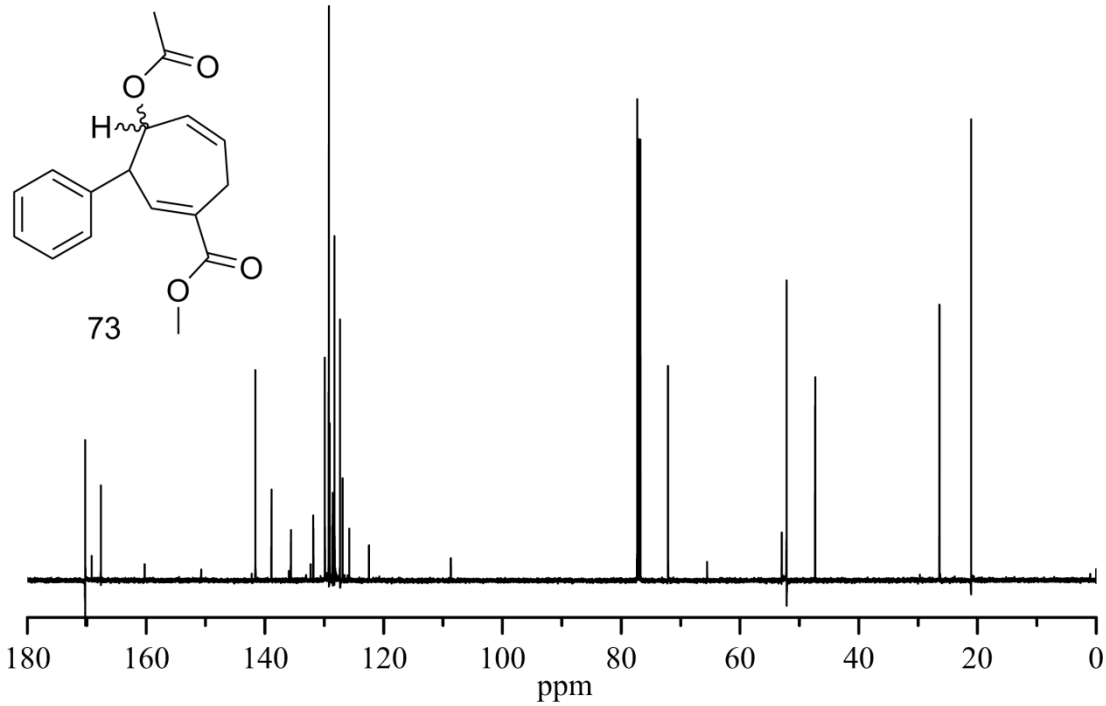


IR ν_{max} (CH_2Cl_2): 2948, 2359, 2341, 1717, 1437, 1371, 1235, 1031, 669 cm^{-1} (Şekil Ek A.32). t_R: 13.32 ve 13.53 (2 izomer) (Şekil Ek A.31). EI-MS: 286 (M^+, 14), 245 (64), 212 (99), 195 (69), 183 (100), 167 (94), 162 (89), 115 (67), 91 (60), 77 (22) (Şekil Ek A.33).

Kolon fraksiyonlarından 8-9 no'lu fraksiyonda izomerlerden biri 110:7 oranında (GC-MS'e göre) ağırlıklı olarak elde edilmiştir. Bu fraksiyonun NMR değerleri aşağıdaki gibidir. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7.31 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.29 (m, 1H), 7.26 (m, 2H), 7.15 (dd, *J* = 6.1/2.6 Hz, 1H), 5.96 (dddd, *J* = 10.6/6.9/3.9/1.3 Hz, 1H), 5.71 (m, 1H), 5.65 (ddd, *J* = 10.6/5.1/2.6 Hz, 1H), 4.12 (dd, *J* = 6.0/3.0 Hz, 1H), 3.75 (s, 3H), 3.44 (dd, *J* = 19.3/7.7 Hz, 1H), 3.26 (ddd, *J* = 19.3/5.6/2.6 Hz, 1H), 2.02 (s, 3H) (Şekil 2.11 ve Şekil Ek A.34). ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ 170.3, 167.6, 160.2, 141.6, 138.9, 129.9, 129.2, 128.3, 127.4, 126.9, 72.1, 52.2, 47.4, 26.4, 20.5 (Şekil 2.12).



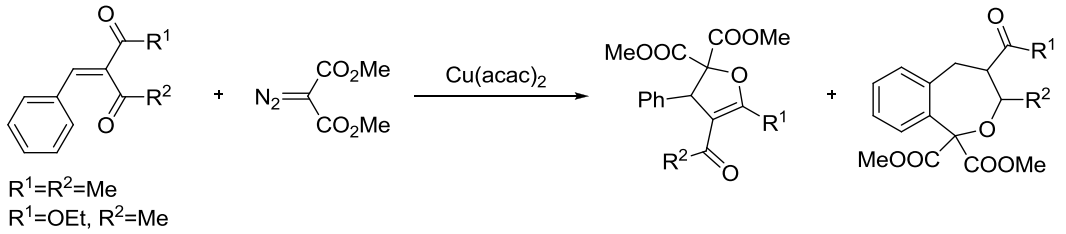
Şekil 2.11 : 73 bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumunun 3-8 ppm aralığı.



Şekil 2.12 : 73 bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

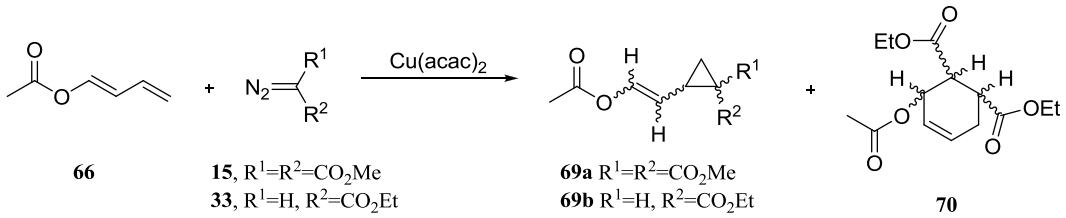
Ekibimizin yakın zamandaki çalışmalarında α,β-doymamış biskarbonil bileşiklerinin $Cu(acac)_2$ katalizörü varlığında, diazo karbonil bileşikleriyle [1,5] ve [1,7]-elektrosiklik halka kapanma reaksiyonları verdiği görülmüştür (Şekil 3.1) [6].



Şekil 3.1 : α,β-doymamış biskarbonil bileşiklerinin diazo karbonil bileşikleriyle [1,5] ve [1,7]- elektrosiklik halka kapanma reaksiyonları.

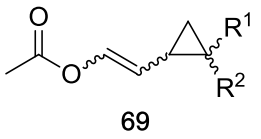
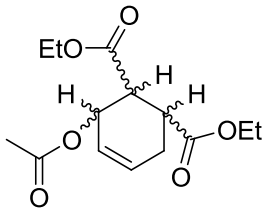
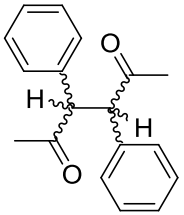
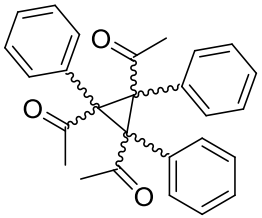
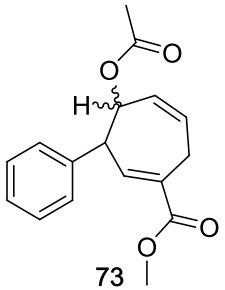
Bu tez çalışmasında 1-asetoksi-1,3-bütadien (66) bileşiğinin $Cu(acac)_2$ katalizörü varlığında dimetil diazomalonat (15) ve etil diazoasetat (33) ile reaksiyonları, $Rh_2(OAc)_4$ katalizörü varlığında ise 1-diazo-1-fenilpropan-2-on (67) ve (*E*)-metil 2-diazo-4-fenilbut-3-enoat (59) ile reaksiyonları incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.1'de verilmiştir.

1-Asetoksi-1,3-bütadien bileşiğinin $Cu(acac)_2$ katalizörü varlığında dimetil diazo malonat ve etil diazoasetat ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünler Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2 : 1-Asetoksi-1,3-bütadien (66) bileşiğinin dimetil diazomalonat (15) ve etil diazoasetat (33) ile reaksiyonu.

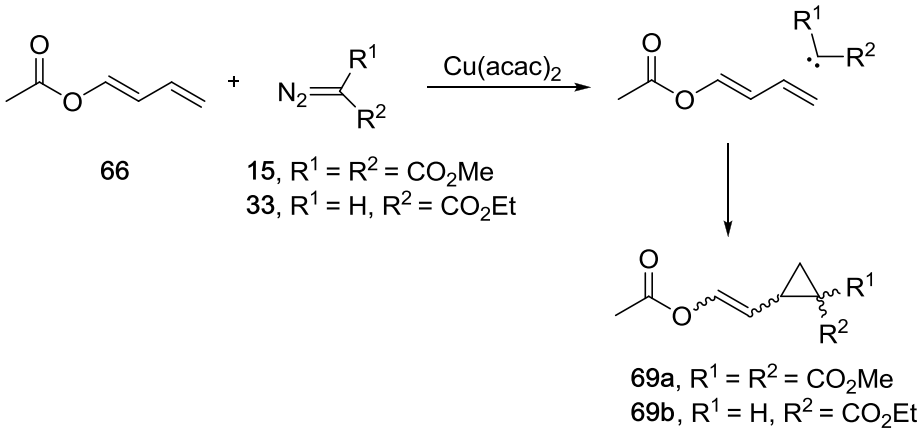
Çizelge 3.1 : 1-Asetoksi-1,3-bütadien (66) bileşiğinin diazo bileşikleri ile reaksiyonundan elde edilen ürünlerin dağılımı.

	Dizao Bileşiği	 69	 70	 71	 72	 73
a	**15** ($R^1 = R^2 = CO_2Me$)	1 ***E*:*Z***=2:1	-	-	-	-
b	**33** (R^1 = H, $R^2 = CO_2Et$)	1 $Z_1:Z_2:E_1:E_2$=1.5:1:3:3*	1.7 izomer oranları=1.5:1	-	-	-
c	**67** (R^1 = COMe, R^2 = Ph)	1 ***E*:*Z***=3:1	-	0.06	0.19	-
d	**59** (R^1 = COMe, R^2 = Ph-CH=CH-)	-	-	-	-	1 izomer oranları=3.2:1

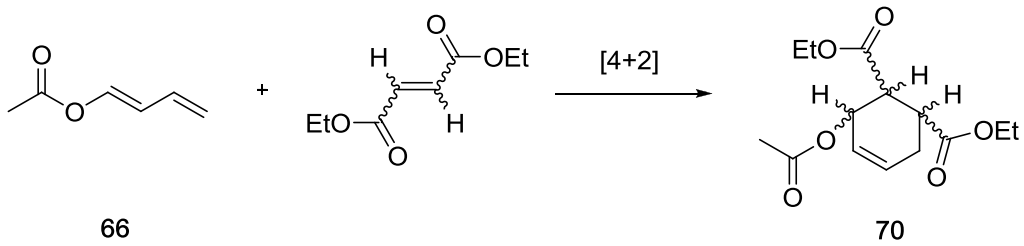
* ^{1}H NMR spektrumu ile tespit edilmiştir.

1-Asetoksi-1,3-bütadien (66) bileşiğinin dimetil diazomalonat (15) ile reaksiyonunda sadece siklopropan türevi (69a) elde edilmiştir. Oluşan ürünün *E*:*Z*=2:1 karışımı olduğu gaz kromatografisi ve ^{1}H NMR spektroskopisi ile anlaşılmıştır. 69 bileşiğinin olası oluşum mekanizması Şekil 3.3'de gösterilmiştir. Çıkış bileşiği olan 1-asetoksi-1,3-bütadienin (66) de *E*/*Z* karışım olmasının sonuç ürünün 2 izomer olmasına sebep olduğu düşünülmektedir.

Etil diazoasetat (33) ile gerçekleştirilen reaksiyonda ise siklopropan türevi (69b): sikloheksen türevi (70) 1:1.7 oranında oluşmuştur. Çıkış bileşiğinin (66) *E*/*Z* karışımı olması sebebiyle ürünler de *E*/*Z* karışımı şeklinde gözlenmiştir. 69b bileşiğinin Z_1:Z_2:E_1:E_2=1.5:1:3:3 karışımı şeklinde bulunduğu, 70 bileşiğinin ise izomer oranlarının 1.5:1 şeklinde olduğu gaz kromatografisi ile tespit edilmiştir. Sikloheksen türevinin (70) olası oluşum mekanizması Şekil 3.4'de gösterilmiştir.

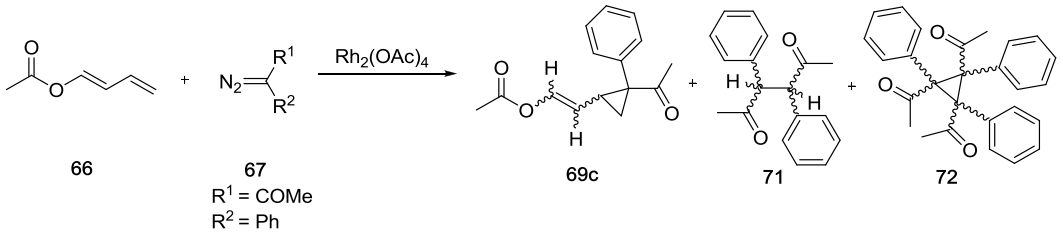


Şekil 3.3 : [2+1] siklokatılma ile siklopropan oluşumu.



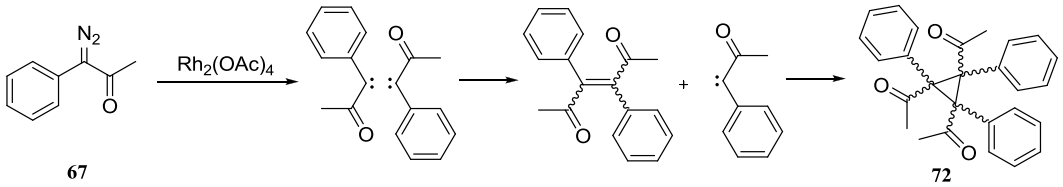
Şekil 3.4 : Sikloheksen (70) ürünü için olası mekanizma.

1-Asetoksi-1,3-bütadien (66) bileşiğinin $Rh_2(OAc)_4$ katalizörü varlığında 1-diazo-1-fenilpropan-2-on (67) ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünler Şekil 3.5'de gösterilmiştir.

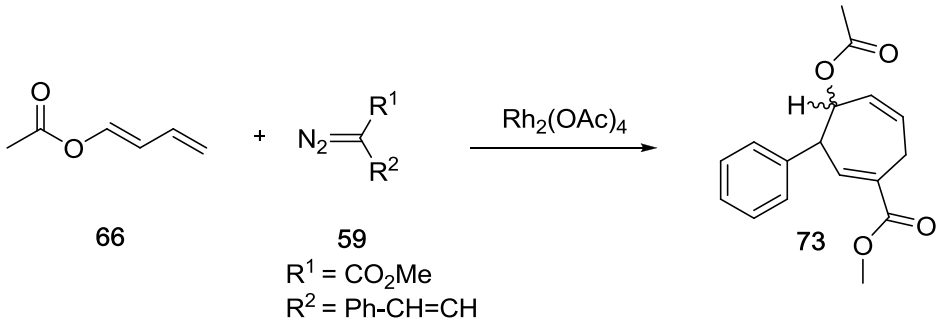


Şekil 3.5 : 1-Asetoksi-1,3-bütadien (66) bileşiğinin 1-diazo-1-fenilpropan-2-on (67) ile reaksiyonu.

1-Asetoki-1,3-bütadien (66) bileşiğinin 1-diazo-1-fenilpropan-2-on (67) ile reaksiyonu sonucu siklopropan türevi (69c) : dimer türevi (71) : trimer türevi (72) 1:0.06:0.19 oranında oluşmuştur. Oluşan ürünlerden 69c bileşiğinin 2 izomer olduğu ve izomer oranlarının *E*:*Z*=3:1 şeklinde olduğu gaz kromatografisi ile anlaşılmıştır. 72 Bileşiğinin olası oluşum mekanizması Şekil 3.6'da gösterilmiştir.

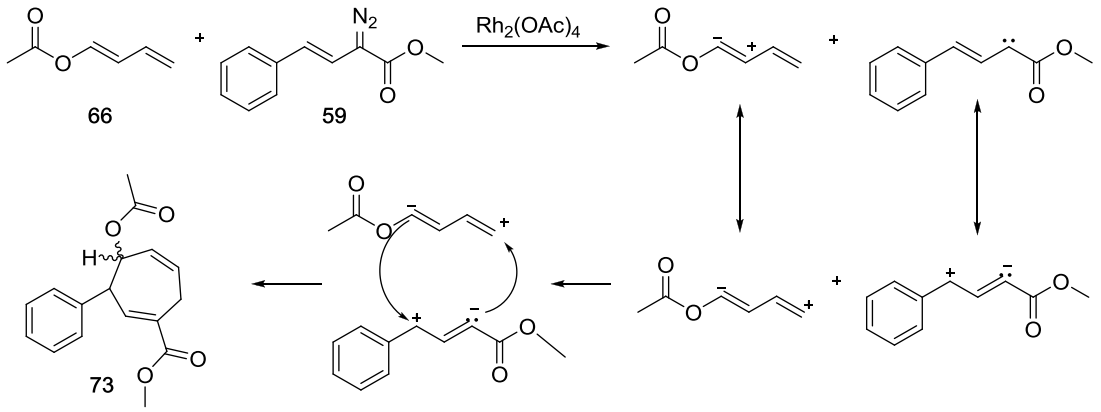


Şekil 3.6 : Trimer türevi (72) oluşumu.



Şekil 3.7 : 1-Asetoksi-1,3-bütadien (66) bileşiğinin (*E*)-metil 2-diazo-4-fenilbut-3-enoat (59) ile reaksiyonu.

1-Asetoksi-1,3-bütadien (66) bileşiğinin (*E*)-metil 2-diazo-4-fenilbut-3-enoat (59) ile reaksiyonu sonucu sadece sikloheptadien türevi (73) elde edilmiştir (Şekil 3.7). Oluşan ürünün izomer oranlarının 3.2:1 olduğu, gaz kromatografisi ile tespit edilmiştir. Oluşan ürünün olası oluşum mekanizması Şekil 3.8'de gösterilmiştir.



Şekil 3.8 : Sikloheptadien (73) ürünü için olası mekanizma.

Enol eter fonksiyonu karben/karbenoidlerle olan gerek [2+1] gerekse [3+2] formal siklokatılma reaksiyonlarında etkin formal ikili ajandır. Benzer yaklaşımla dienol eter de yukarıdaki [2+1], [3+2] katılmalarının yanısıra formal dörtlü ajan olarak davranabilir ve [4+3], [4+2] siklokatılma reaksiyonlarını verebilir [77-80].

Karbonil/konjuge karbonil fonksiyonlarının da karbenoidlerle olan reaksiyonlarında karbonil ilid üzerinden ürün/ler oluşturduğu bilindiğine göre enol/dienol eterlerin π elektron sistemlerine konjuge karbonil eklendiğinde reaksiyonların tercihi tespit edilebilir.

Bu amaçla seçilen 1-asetoksi-1,3-bütadien (66) bileşiğinin akseptör (etil diazoasetat), akseptör-akseptör (dimetil diazomalonat) ve donor-akseptör (1-diazo-1-fenilpropan-2-on ve (*E*)-metil 2-diazo-4-fenilbut-3-enoat) karakterli diazo bileşikleri ile gerçekleştirilen karşılaştırmalı reaksiyonlarında uç çift bağa [2+1], diene ise [4+3] siklokatılma reaksiyonları gerçekleşmiştir. Halkalarda *E*- konformasyonları- stereokimyasal olarak kararlılıkları nedeniyle beklenildiği gibi- tercih edilmiştir. Karbonil fonksiyonu koşullarımızda reaksiyon yarışına girmemiştir. Etil diazoasetat ile bakırlı katalizör varlığında baskın olarak gözlenen sıra-dışı 70 no'lu ürünün oluşumu üzerine yoğunlaşılması gerekmektedir.

KAYNAKLAR

[1] **Dörwald, F. Z.** (1999). Metal Carbenes in Organic Synthesis. Wiley-VCH, New York.

[2] **Doyle, M. P., Duffy, R., Ratnikov, M., Zhou, L.** (2010). Catalytic carbene insertion into C_α-H Bonds, *Chemical Reviews*, 2, 704-724.

[3] **Brookhart, M., Studabaker, W. B.** (1987). Cyclopropanes from reaction of Transition-Metal-Carbene Complexes with Olefins, *Chem. Rev.*, 87, 411-432.

[4] **Padwa, A., Austin, D. J.** (1994). Ligand effects on the chemoselectivity of transition metal-catalyzed reactions of alpha-diazo carbonyl compounds, *Angewandte Chemie-International Edition in English*, 33, 1797-1815.

[5] **Doyle, M. P.** (1995). Metal Carbene Complexes in Organics Synthesis: Diazodecomposition-Insertion and Ylide Chemistry, *Comprehensive Organometalic Chemistry II,* 12, Chapter 5.2, Eds. Hegedus, L. S., Pergamon Press., New York.

[6] **Anaç, O., Merey, G., Kaya, M.** (2012). The Reactions of a-Ylidene (Vinylidene, Benzylidene, Styrylmethylidene) Bis[carbonyls] with Copper Mono/Bis[carbonylcarbenoids], *Helvetica Chimica Acta*, 95, 1409-1424.

[7] **Moser, W. R. (**1969). The Mechanism of the Copper-Catalyzed Addition of Diazoalkanes to Olefins. I. Steric Effects, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 1135-1140.

[8] **Nozaki, H., Moriuti, S., Yamabe, M., Noyori, R. (**1966). Reactions of Diphenyldiazomethane in the Presence of Bis(acetylacetonato) Copper(II) Modified Diphenylmethylene Reactions, *Tetrahedron Letters*, 7, 59-63.

[9] **Nozaki, H., Moriuti, S., Tkaya, H., Noyori, R. (**1966). Asymmetric Induction in Carbenoid Reactions by Means of a Dissymmetric Copper Chelate, *Tetrahedron Letters,* 7, 5239-5244.

[10] **Padwa, A., Austin, D. J., Hornbuckle, S. F. (**1996). Ligand-Induced Selectivity in the Rhodium(II)-Catalyzed Reactions of α-Diazo Carbonyl Compounds, *J. Org. Chem.*, 61, 63-72.

[11] **Nazarova, L. A., Chernyaev, I. I., Morozova, A. S. (**1966). Acetate Compounds of Rhodium, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 11, 1387-1389.

[12] **Paulissenen, R., Reimlinger, H., Hayez, E., Hubert, A. J., Teyssie, Ph. (**1973). Transition Metal Catalyzed Reactions of Diazocompounds-II Insertion in the Hydroxylic Bond, *Tetrahedron Lett.*, 14, 2233-36.

[13] **Doyle, M. P., Griffin, J. H., Bagheri, V., Dorow, R. L. (**1984). Correlations between catalytic reactions of diazo compounds and stoichiometric reactions of transition-metal carbenes with alkenes. Mechanism of the cyclopropanation reaction, *Organomettallics*, 3, 53-61.

[14] **Doyle, M. P., Dorow, R. L., Tamblyn, W. H. (**1982). Cyclopropanation of alpha,beta-unsaturated carbonyl compounds and nitriles with diazo compounds. The nature of the involvement of transition-metal promoters, *The Journal of Organiz Chemistry*, 47, 4059-4068.

[15] **Tomilov, Y. V., Dokichev, V. A., Dzihemilev, U. M., Defenov, O. M. (**1993). Catalytic Decomposition of Diazomethane as a General Method for the Methylenation of Chemical Compounds, *Russ Chem. Rev.*, 62, 799-828.

[16] **Doyle, M. P.** (1995). Metal Carbene Complexes in Organics Synthesis in Cyclopropanation, *Comprehensive Organometalic Chemistry II,* 12, Chapter 5.1, Eds. Hegedus, L. S., Pergamon Press., New York.

[17] **Doyle, M. P., Mahapatro, S. N., Caughey, A. C., Chinn, M. S., Colsman, M. R., Harn, N. K., Redriwine, A. E.** (1987). Olefin Coordination with Rhodium(II) Perfluoralkanoates in Solutions, *Inorg. Chem.*, 26, 3070-3072.

[18] **Doyle, M. P.** (1986). Electrophilic Metal Carbenes as Preaction Intermediates in Catalytic Reaction, *Acc. Chem. Res.*, 19, 346-356.

[19] **Brown, K. C., Kodadek, T.** (1992). A Transition-State Model fort he Rhodium Porphyrin-Catalyzed Cyclopropanation of Alkenes by Diazo Esters, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 8336-8338.

[20] **Sun, X. L., Tang, Y.** (2008). Ylide-Initiared Michael Addition-Cyclization Reactions beyond Cyclopropanes, *Accounts Chem. Res.*, 41, 937-948.

[21] **Padwa, A., Precedo, L., Semones, M. A.** (1999). Model Studies Directed toward Total Synthesis of (±)-Ribasine. A Tandem Cyclization-Cycloaddition Route Leading to the Core Skeleton, *J. Org. Chem.*, 64, 4079-4088.

[22] **Reissig, H.-U., Zimmer, R.** (2003). Donor-acceptor-substituted cyclopropane derivatives and their application in organic synthesis, *Chemical Reviews*, 103, 1151-1196.

[23] **Muthusamy, S., Srinivasan, P.** (2006). New rhodium(II) catalyzed synthesis of 1,4-dicarbonyl compounds from alpha-diazo ketones using vinyl ethers as two-carbon synthons, *Tetrahedron Letters*, 47, 6297-6300.

[24] **Davies, H. M. L., Antaulinakis, E. G.** (2001). Organic Reactions, 57, Wiley.

[25] **Peace, B. W., Carman, F., Wulfman, D. S.** (1971). Soluable copper(I)-catalyzed decomposition of dimethyl diazomalonate and di-tert-butyl diazomalonate in presence of some cycloalkenes, *Synthesis-International Journal of Methods in Synthetic Organic Chemistry*, 658-&.

[26] **Peace, B. W., Wulfman, D. S.** (1973). Preparation and reactions of diazomalonic esters, *Synthesis-Stuttgarts*, 137-145.

[27] **Doering, W. E., Buttery, R. G., Laughlin, R. G., Chaudhuri, N.** (1956). Indiscriminate reaction of methylene with the carbon-hydrogen bond, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 3224.

[28] **Nakamura, E., Yoshikai, N., Yamanaka, M.** (2002). Mechanism of C-H Bond Activation/C-C Bond Formation Reaction between Diazo Compound and Alkene Catalyzed by Dirhodium Tetracarboxylate, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 7181-7192.

[29] **Doyle, M. P., Westrum, L. J., Wolthuis, W. N. E., See, M. M., Boone, W. P., Bagheri, V., Pearson, M. M.** (1993). Electronic and Steric Control in Carbon-Hydrogen Insertion Reactions of Diazoacetoacetates Catalyzed by Dirhodium(II) Carboxylates and Carboxamides, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 958-964.

[30] **Davies, H. M. L., Beckwith, R. E. J.** (2003). Catalytic Enantioselective C-H Activation by Means of Metal Carbenoid-Induced C-H Insertion, *Chem. Rev.*, 103, 2861-2903.

[31] **Gois, P. M. P., Afonso, C. A. M.** (2003). Regio- and Stereoselective Dirhodium(II) Catalysed Intramolecular C-H Insertion Reactions of α-Diazo-α-(dialkoxyphosphoryl) acetamides and -acetates, *Eur. J. Org. Chem.*, 3798-3810.

[32] **Grohmann, M., Mass, G.** (2007). Ruthenium catalysts for carbenoid intramolecular C-H insertion of 2-diazoacetamides and diazomalonic ester amides, *Tetrahedron.*, 63, 12172-12178.

[33] **Padwa, A., Hornbuckle, S. F.** (1991). Ylide Formation from the Reaction of Carbenes and Carbenoids with Heteroatom Lone Pairs, *Chem. Rev.*, 91, 263-309.

[34] **Olah, G. A., Doggweiler, H., Felberg, J. D.** (1984). Onium Ylide Chemistry. 2. Methylenedialkyloxonium Ylides, *J. Org. Chem.*, 49, 2112-2116.

[35] **Vedejs, E., West, F. G.** (1986). Ylides by Desilylation of α-Silyl Onium Salts, *Chem. Rev.*, 86, 941-955.

[36] **Kirmse, W.** (1971). Carbene Chemistry, 2nd Ed., Academic Press, New York.

[37] **Zhang, Z. H., Wang, J. B.** (2008). Recent studies on the reactions of alpha-diazocarbonyl compounds, *Tetrahedron*, 64, 6577-6605.

[38] **Huisgen, R.** (1977). Electrocyclic Ring Opening Reactions of Ethylene Oxides, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16, 572-585.

[39] **Keus, D., Kaminski, M., Warkentin, J.** (1984). Carbene Reactions with Cis Azo Functions. Formation of Ester Azines from Δ^3-1,3,4-Oxadiazolines, *J. Org. Chem.*, 49, 343-347.

[40] **Bekhazi, M., Smith, P. J., Warkentin, J.** (1984). Substituent effects on rates of formation of methoxy-substitued carbonyl ylides from 2-aryl-2-methoxy- and 5-aryl-2-methoxy-Δ^3-1,3,4-oxadiazolines, *Can. J. Chem.*, 62, 1646-1652.

[41] **Bekhazi, M., Warkentin, J.** (1983). Reactions of Carbene with Acetone. Reversible Thermal Formation and Fragmentation of Carbonyl Ylides

and Their Cycloaddition to Acetone, *J. Am. Chem. Soc.,* 105, 1289-1292.

[42] **Becker, R. S., Bost, R. O., Kolc, J., Bertoniere, N. R., Smith, R. L., Griffin, G. W.** (1970). Spectroscopy and Photochemistry of Aryloxiranes, *J. Am. Chem. Soc.,* 11, 1302-1311.

[43] **Prakash, G. K. S., Ellies, R. W., Felberg, J. D., Olah, G. A.** (1986). Formaldehyde O-Methylide, [CH_2=O+-CH_2]: The Parent Carbonyl Ylide, *J. Am. Chem. Soc.,* 108, 1341-1342.

[44] **Hodgson, D. M., Pierard, F. Y. T. M., Stupple, P. A.** (2001). Catalytic enantioselective rearrangements cycloadditions involving ylides from diazo compounds, *Chem. Soc. Rev.,* 30, 50-61.

[45] **Band, I. B. M., Lloyd, D., Singer, M. I. C., Wasson, F. I.** (1966). *N*-Ylides from carbenes and amines, *Chem. Commun.,* 544.

[46] **Durr, H., Hev, G., Ruge, B., Scheppers, G. J.** (1972). Bicyclic heterocycles and hetero-ylides. Addition reactions of cyclopentadienylidenemethlene to pyridine and thiophens, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.,* 1257-1258.

[47] **Padwa, A., Austin, D. J., Precedo, L., Zhi, L.** (1993). Cycloaddition Reactions of Pyridinium and Related Azomethine Ylides, 58, 1144-1150.

[48] **Bamford, W. R., Stevens, T. S.** (1952). A new reaction of aliphatic diazocompounds, *J. Chem. Soc.,* 4675-4677.

[49] **Johnson, A. W.** (1966). *Ylide Chemistry;* Academic Press: New York.

[50] **Hata, Y., Watanabe, M.** (1972). Fragmentation reaction of aziridinium ylides II, *Tetrahedron Lett.,* 13, 4659-4660.

[51] **Eberbach, W., Burchardt, B., Trostmann, U.** (1979). Ring expansion reactions of (Z)-styryloxiranes with phenyl ring involvement-Formation of 2,7-dihydro-4-benzoxepins, *Tetrahedron Letters,* 4049-4052.

[52] **Eberbach, W., Roser, J.** (1985) Stereoselective synthesis and thermal behavior of (Z)-epoxyhexenynes- A simple and general route to 2-vinylfurans, *Heterocycles,* 23, 2797-2802.

[53] **Eberbach, W., Trostmann, U.** (1985). Butadienyloxiran-dihydrooxepin-isomerisierung. Ringerweiterungsreaktionen von sterisch fixierten und benzoanellierten epoxyhexadienen durch 1,7-elektrocyclisierung konjugierter carbonyl-ylide, *Chemische Berichte,* 118, 4035-4058.

[54] **Eberbach, W., Roser, J.** (1986). Thermally initiated reactions of (z)-epoxyhexenynes a facile preparation of 3,4-annulated furans, *Tetrahedron,* 42, 2221-2234.

[55] **Eberbach, W., Roser, J.** (1987). The epoxyhexenyne-vinylfuran transformation: Evidence for carbene intermediates, *Tetrahedron Letters,* 28, 2685-2688.

[56] **Eberbach, W., Norbert Laber, H. F.** (1988). A Simple route to furo[3,4-b]furans, compounds with a new diheteropentalene system, *Angewandte Chemie International Edition in English,* 27, 568-569.

[57] **Eberbach, W., Norbert Laber, H. F.** (1988). Ein einfacher Zugang zu Furo[3,4-b]furanen, verbindungen mit einem neuen diheteropentalen-System, *Angewandte Chemie*, 100, 599-600.

[58] **Spencer, T. A., Villarica, R. M., Storm, D. L., Weaver, T. D., Friary, R. J., Posler, J. and Shafer, P. R.** (1967). Total synthesis of racemic methyl vinhaticoate, *Journal of the American Chemical Society*, 89, 5497-5499.

[59] **Storm, D. L., Spencer, T. A.** (1967). Furan synthesis by 1,4 addition of carboethoxycarbene to [alpha]-methoxymethylene ketones, *Tetrahedron Letters*, 8, 1865-1867.

[60] **Murayama, S. T., Spencer, T. A.** (1969). Another novel furanoid product from the reaction of a 2-methoxymethylene ketone with carboethoxycarbene, *Tetrahedron Letters*, 10, 4479-4482.

[61] **Anac, O., Daut, A.** (1997). Reactions of alpha,beta-enones with diazo compounds. Part 2: Synthesis of dihydrofuran derivatives, *Liebigs Annalen-Recueil*, 1249-1254.

[62] **Anaç, O., Sezer, Ö., Daut özdemir, A.** (2003). Reactions of alpha,beta-Enones with Diazo Compounds, Part 3: On the nature f the 1,5-ring closure of α,β-enone ylides, *Helvetica Chimica Acta*, 86, 290-298.

[63] **Anac, O., Güngör, F. Ş., Kahveci, C., Cansever, M. S.** (2004). Reactions of alpha,beta-enones with diazo compounds - Part 4: Reaction pathways from (Z)- and (E)-alpha,beta-enones with dimethyl diazomalonate, *Helvetica Chimica Acta*, 87, 408-415.

[64] **Anac, O., Güngör, F. Ş., Merey, G.** (2006). Synthesis of highly functionalized gamma-lactones via 1,5-electrocyclic ring closure, *Helvetica Chimica Acta*, 89, 1231-1240.

[65] **Anac, O., Sezer, O., Candan, O., Gungor, F. S., Cansever, M. S.** (2008). Carbonyl ylide reactions of alpha-benzylidene-beta-dicarbonyl compounds: Competitive formation of dihydrofurans and dihydrobenzoxepines, *Tetrahedron Letters*, 49, 1062-1065.

[66] **Vangveravong, S., Nichols, D. E.** (1995). Stereoselective synthesis of trans-2-(indol-3-yl)cyclopropylamines: Rigid tryptamine analogs, *The Journal of Organic Chemistry*, 60, 3409-3413.

[67] **Doyle, M. P., Dorow, R. L., Tamblyn, W. H.** (1982). Cyclopropanation of alpha,beta-unsaturated carbonyl compounds and nitriles with diazo compounds- The nature of involvoment transition metal promotors, *Journal of Organic Chemistry*, 47, 4059-4068.

[68] **Doyle, M. P., Colsman, M. R., Dorow, R. L.** (1983). Effective methods for the synthesis of 2-pyrazolines ans pyrazoles from diazocarbonyl compounds, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 20, 943-946.

[69] **Nakamura, A., Konishi, A., Tatsuno, Y., Otsuka, S.** (1978). Highly enantioselective synthesis of cyclopropane derivatives through chiral cobalt(II) complex catalyzed carbenoid reaction-General scope and factors determining enantioselectivity, *Journal of the American Chemical Society*, 100, 3443-3448.

[70] **Nakamura, A., Konishi, A., Tsujitani, R., Kudo, M., Otsuka, S.** (1978). Enantioselective carbenoid cyclopropanation catalyzed by chiral vic-dioximatocobalt(II) complexes prepared from natural camphor and beta-pinene-Mechanism ans stereochemistry, *Journal of the American Chemical Society*, 100, 3449-3461.

[71] **Miller, J. A., Jin, W. C., Nguyen, S. T.** (2002). An efficient and highly enantio- and diastereoselective cyclopropanation of olefins catalyzed by Schiff-base ruthenium(II) complexes, *Angewandte Chemie-International Edition*, 41, 2953-2956.

[72] **Davies, H. M. L., Demeese, J.** (2001). Stereoselective synthesis of epoxides by reaction of donor/acceptor-substituted carbenoids with alpha,beta-unsaturated aldehydes, *Tetrahedron Letters*, 42, 6803-6805.

[73] **Doyle, M. P., Forbes, D. C., Protopopova, M. N., Stanley, S. A., Vasbinder, M. M., Xavier, K. R.** (1997). Stereocontrol in intermolecular dirhodium(II)-catalyzed carbonyl ylide formation and reactions. Dioxolanes and dihydrofurans, *Journal of Organic Chemistry*, 62, 7210-7215.

[74] **Wulfman, D. S., Mcgibboney, B. G., Steffen, E. K., Thinh, N. V., Mcdaniel, R. S., Peace, B. W.** (1976). Metal salt catalyzed carbenoids.15. Synthetic and structural aspects of copper salt catalyzed additions of bis-methoxycarbonyl carbene to olefins, *Tetrahedron*, 32, 1257-1265.

[75] **Ledon, H.** (1974). An Improved Preparation of α-Diazocarbonyl Compounds, *Synthesis*, 347.

[76] **Pavlyuk, O., Teller, H., McMills, M. C.** (2009). An efficient synthesis of nitrogen-containing heterocycles via a tandem carbenoid N-H insertion/ring closing metathesis sequence, *Tetrahedron Letters*, 50, 2716-2718.

[77] **Davies, H. M. L., Bruzinski, P. R., Lake, D. H., Kong, N., Fall, M. J.** (1996). Asymmetric Cyclopropanations by Rhodium(II) *N*-(Arylsulfonyl)prolinate Catalyzed Decomposition of Vinyldiazomethanes in the Presence of Alkenes. Practical Enantioselective Synthesis of the Four Stereoisomers of 2-Phenylcyclopropan-1-amino Acid, *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 6897-6907.

[78] **Deng, L., Giessert, A. J., Gerlitz, O. O., Dai, X., Diver, S. T., Davies, H. M. L.** (2005). Metal Carbene-Promoted Sequential Transformations for the Enantioselective Synthesis of Highly Functionalized Cycloheptadienes, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 1342-1343.

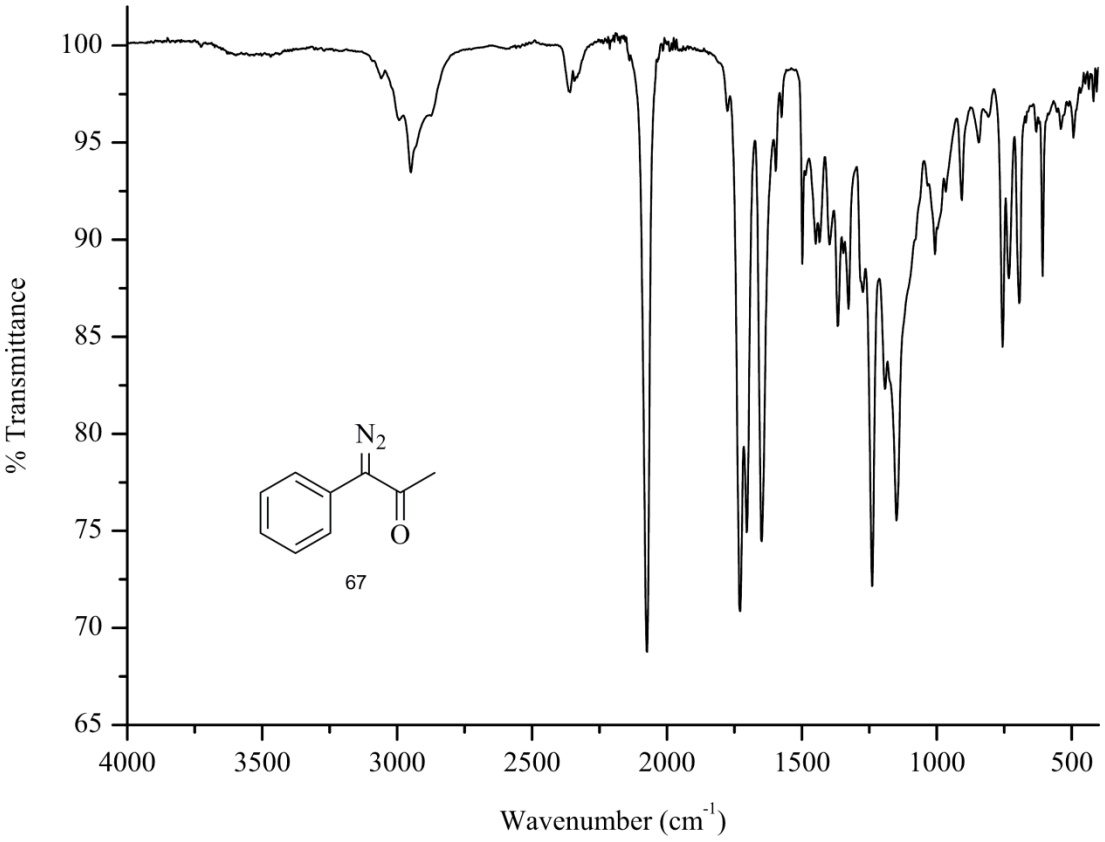
[79] **Davies, H. M. L., Panaro, S. A.** (2000). Effect of Rhodium Carbenoid Structure on Cyclopropanation Chemoselectivity, *Tetrahedron*, 56, 4871-4880.

[80] **Davies, H. M. L., Panaro, S. A.** (1999). Novel dirhodium tetraprolinate catalysts containing bridging prolinate ligands for asymmetric carbenoid reactions, *Tetrahedron Letters*, 40, 5287-5290.

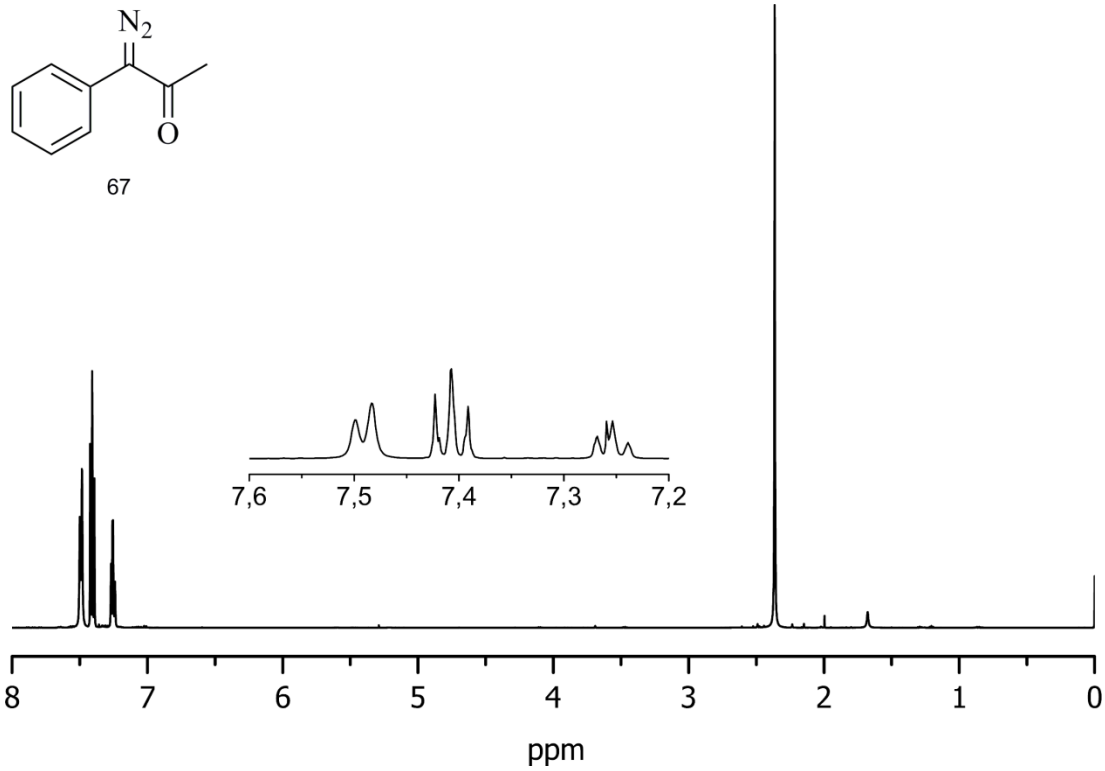
EKLER

EK A: Spektrumlar

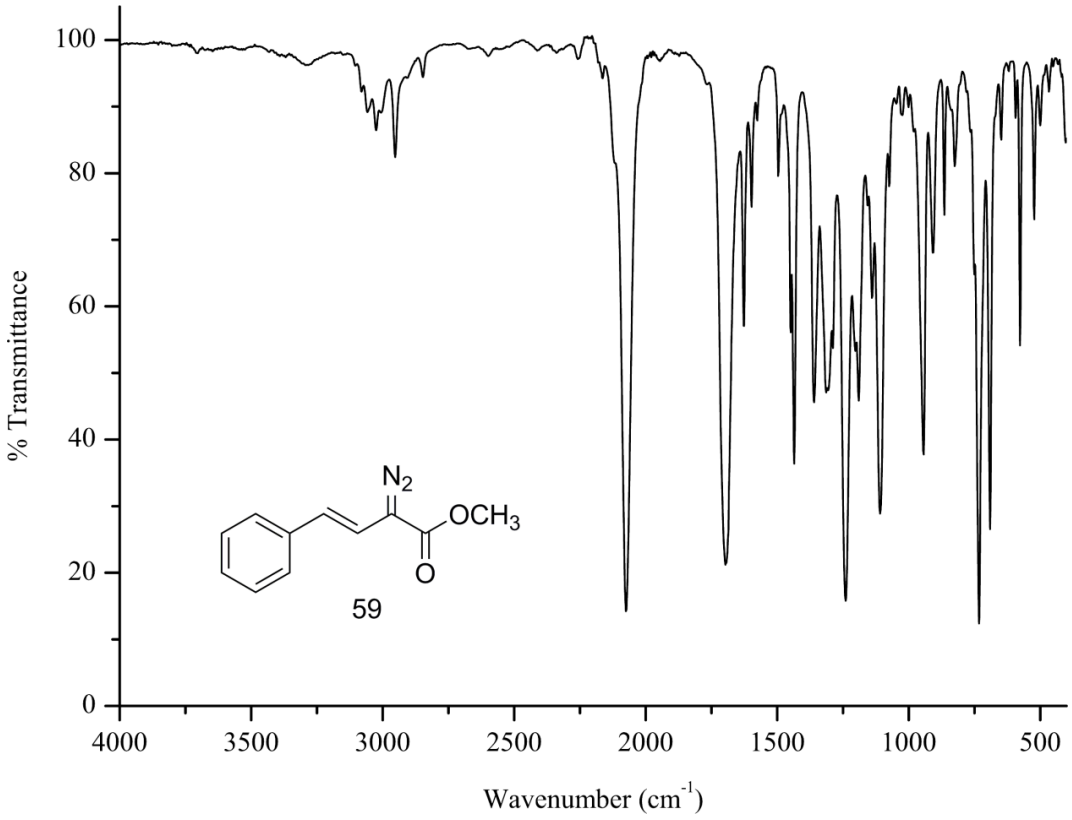
EK A: SPEKTRUMLAR



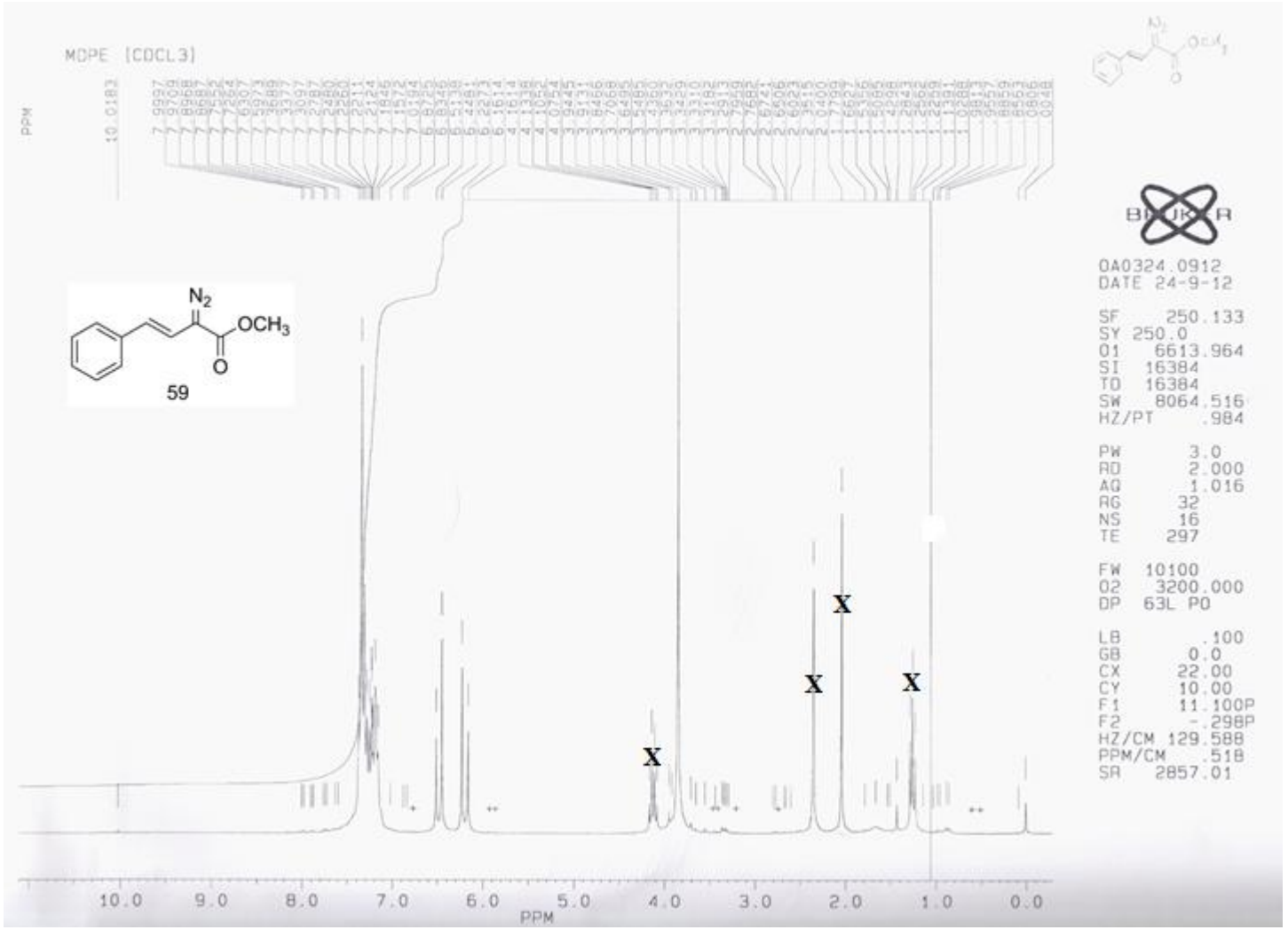
Şekil A.1 : 67 bileşiğinin IR spektrumu.



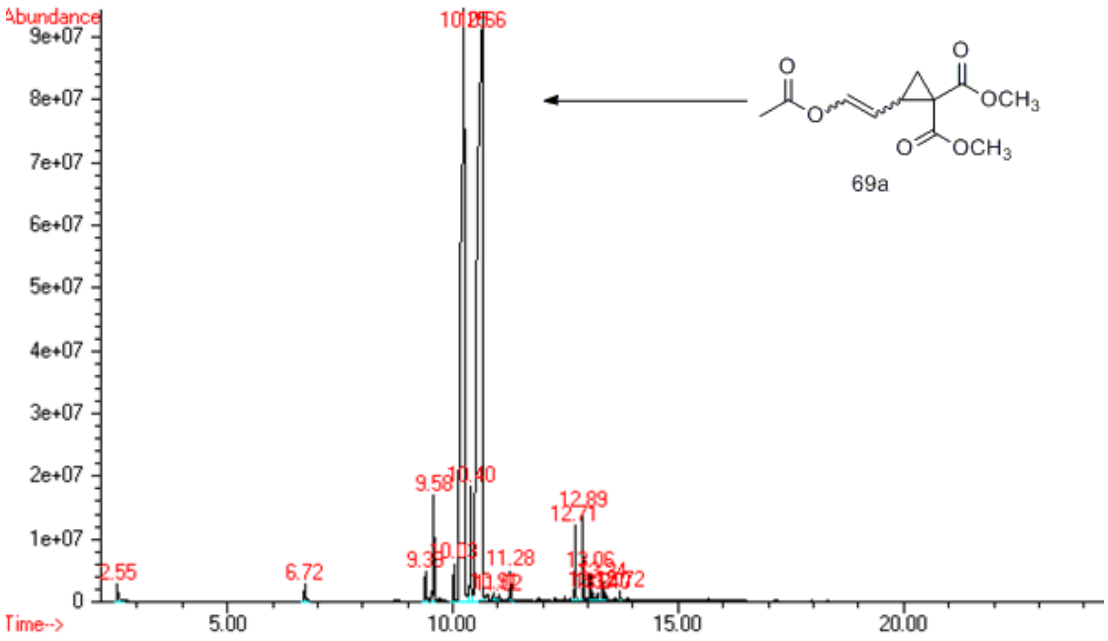
Şekil A.2 : 67 bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu.



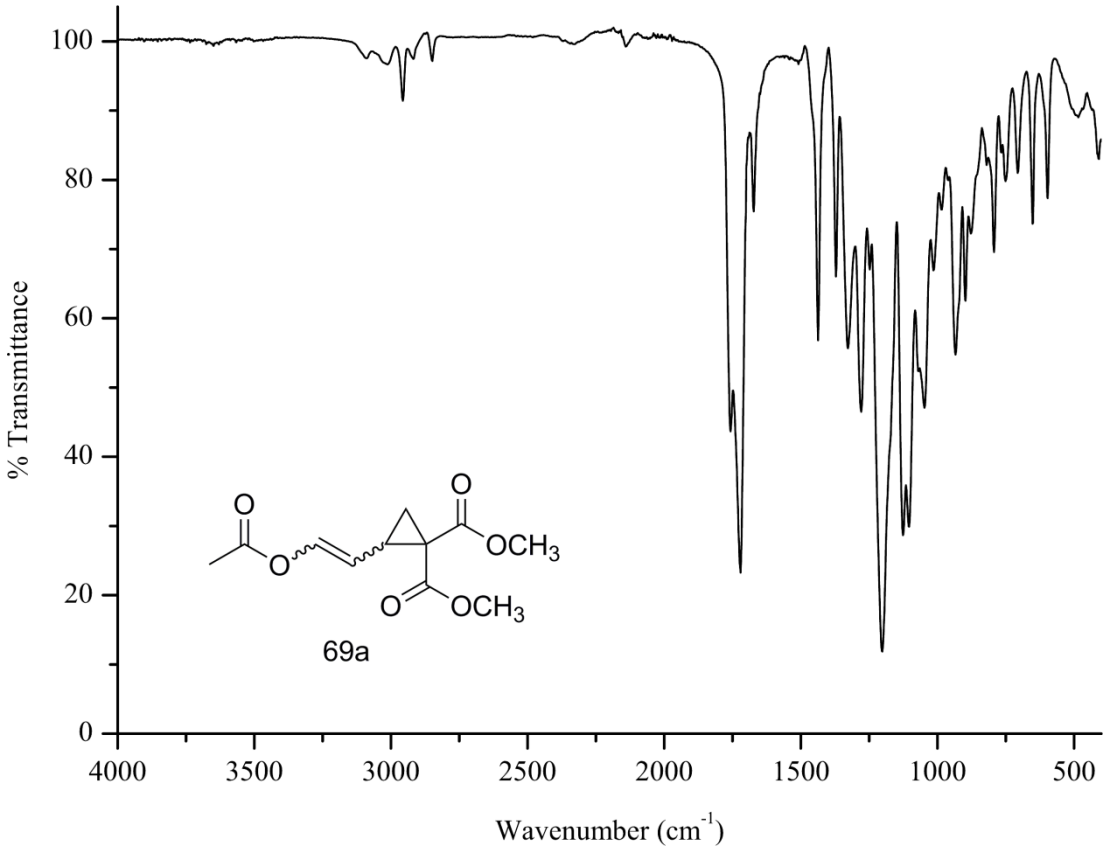
Şekil A.3 : 59 bileşiğinin IR spektrumu.



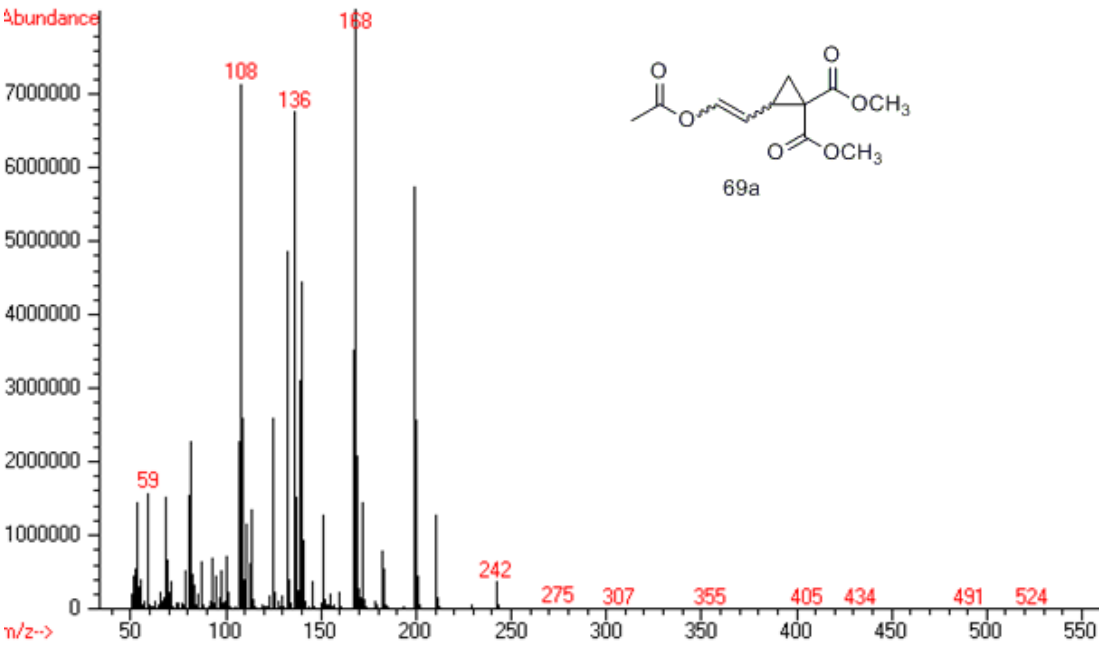
Şekil A.4 : 59 bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu.



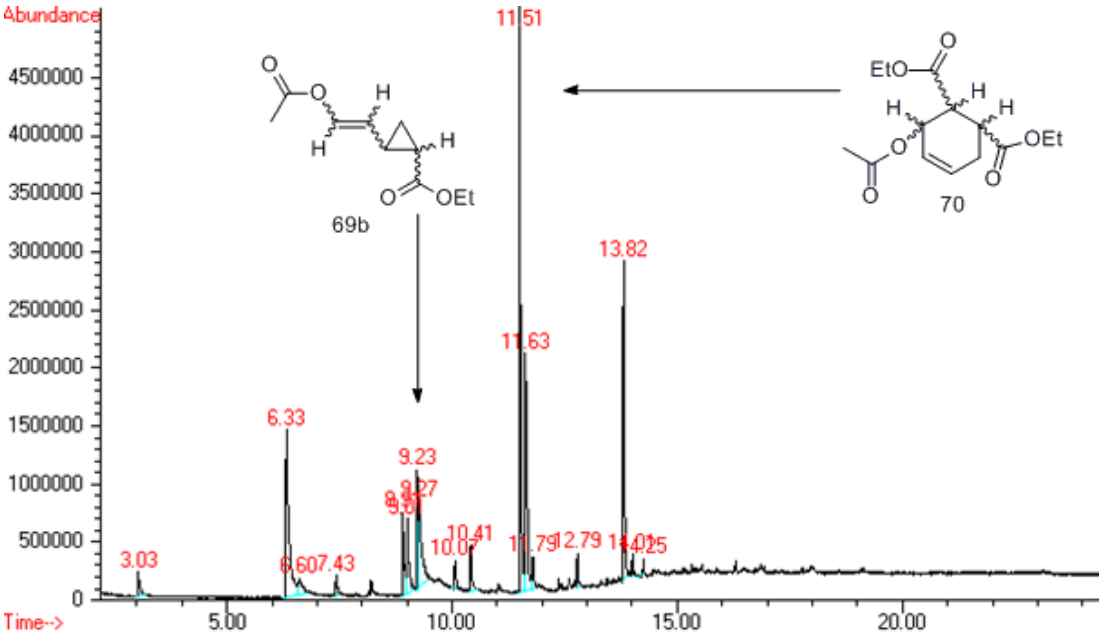
Şekil A.5 : 1-Asetoksi-1,3-bütadien bileşiğinin dimetil diazomalonat ile reaksiyonunun ham karışımına ait gaz kromatogramı.



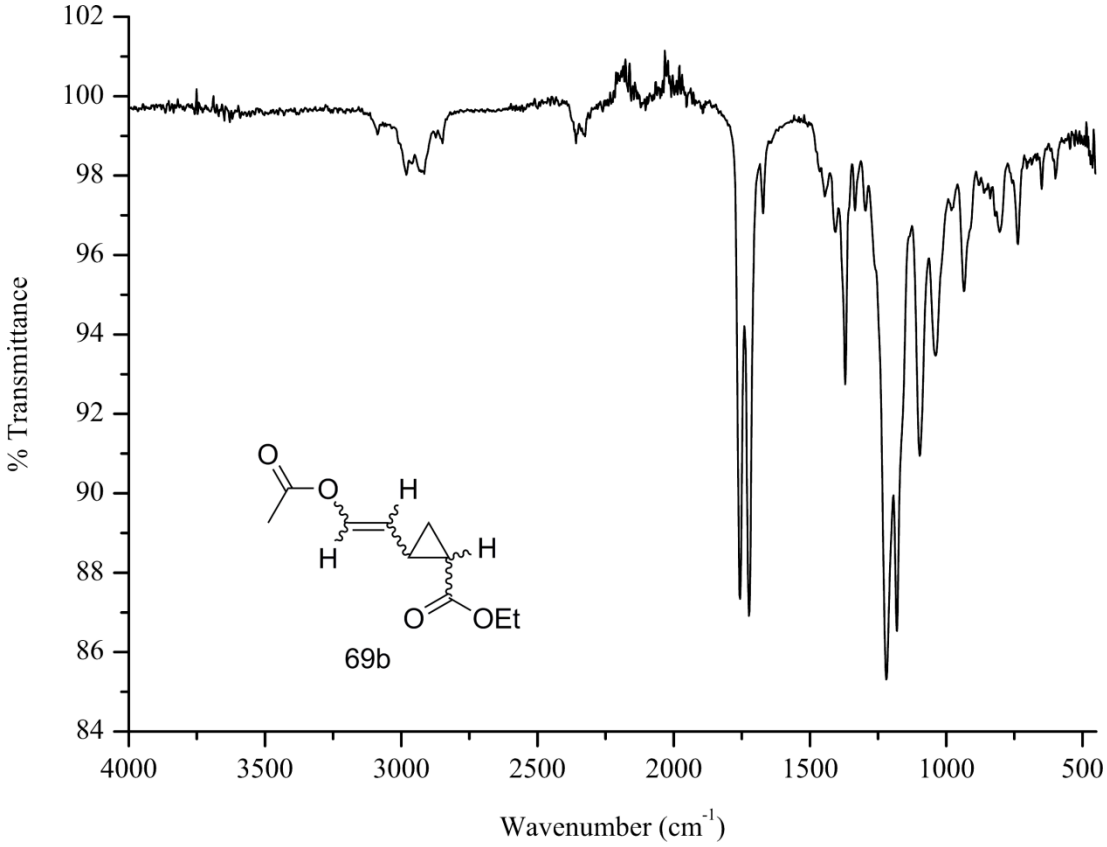
Şekil A.6 : 69a bileşiğinin IR spektrumu.



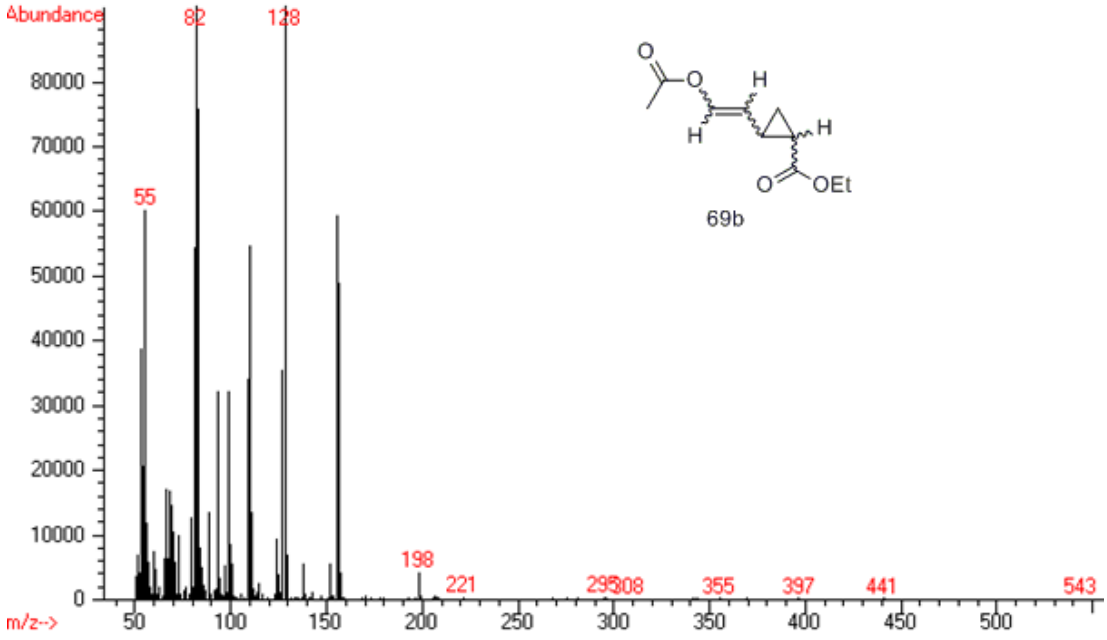
Şekil A.7 : 69a bileşiğinin kütle spektrum yarılmaları.



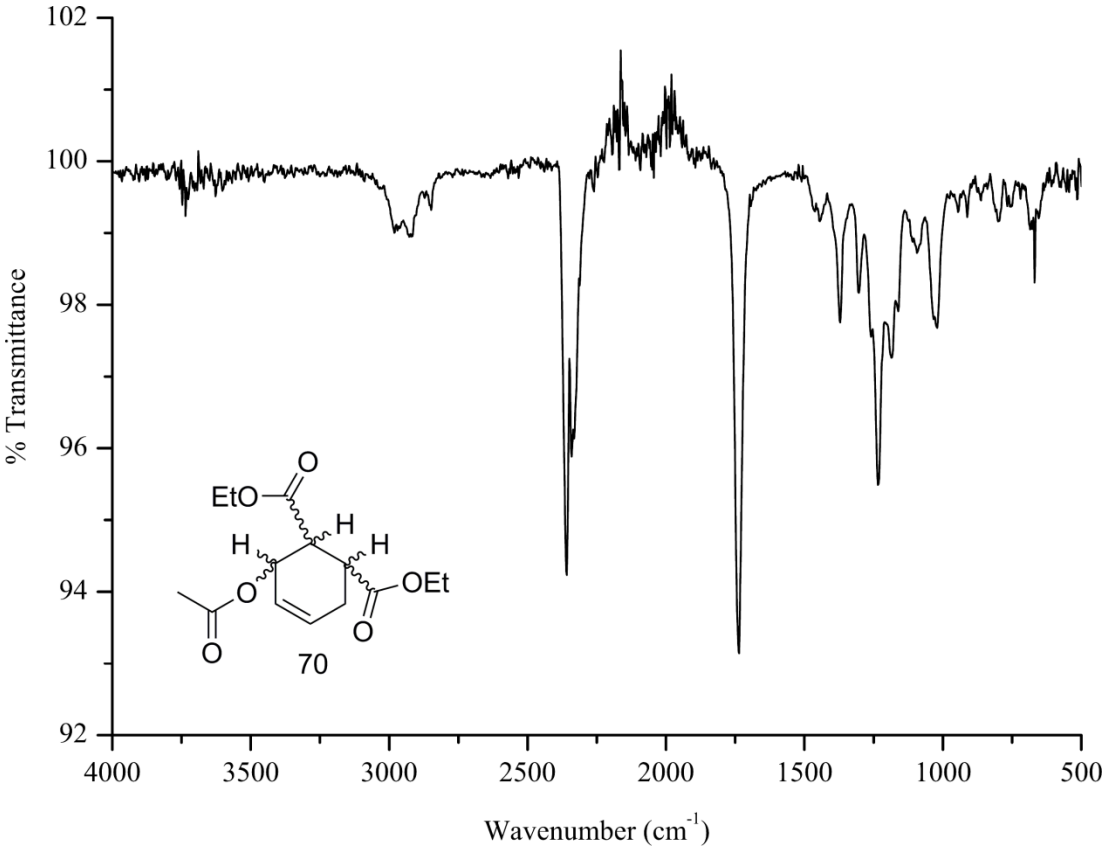
Şekil A.8 : 1-Asetoksi-1,3-bütadien bileşiğinin etil diazoasetat ile reaksiyonunun ham karışımına ait gaz kromatogramı.



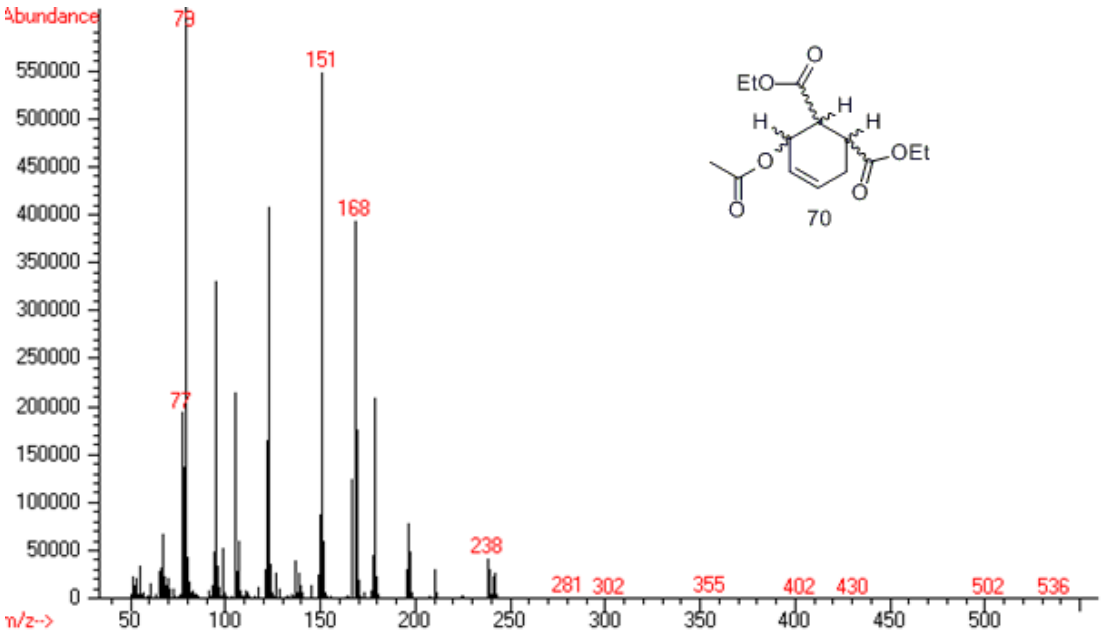
Şekil A.9 : 69b bileşiğinin IR spektrumu.



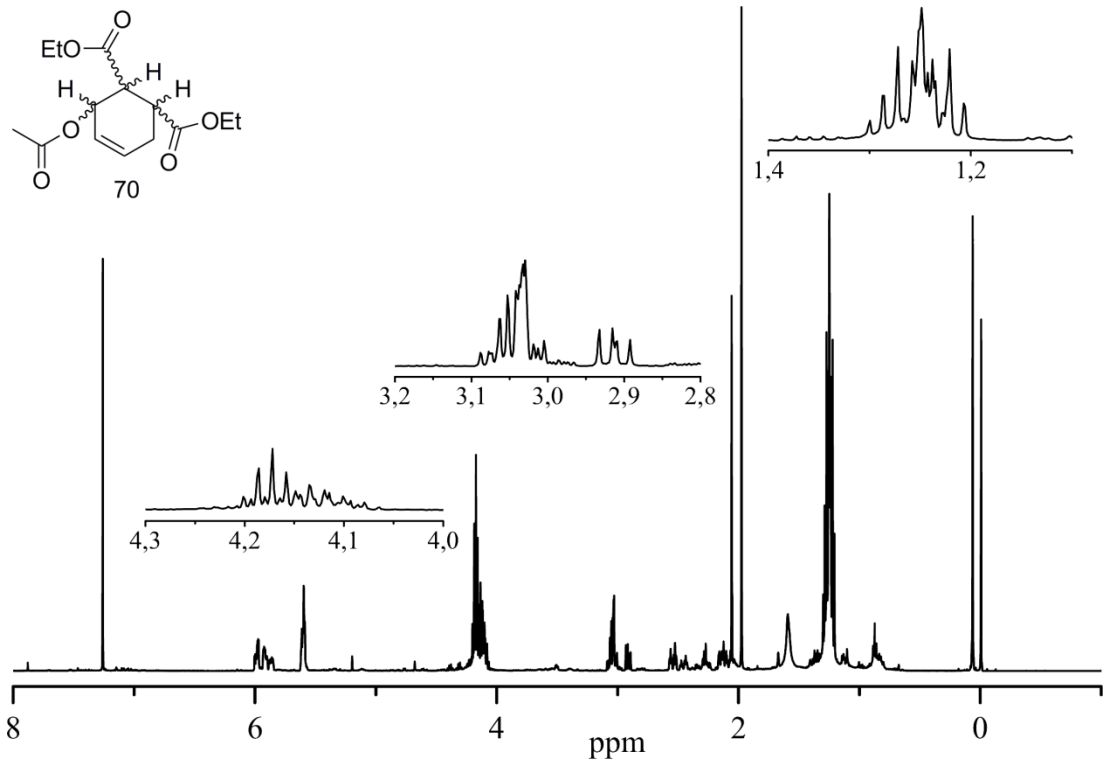
Şekil A.10 : 69b bileşiğinin kütle spektrum yarılmaları.



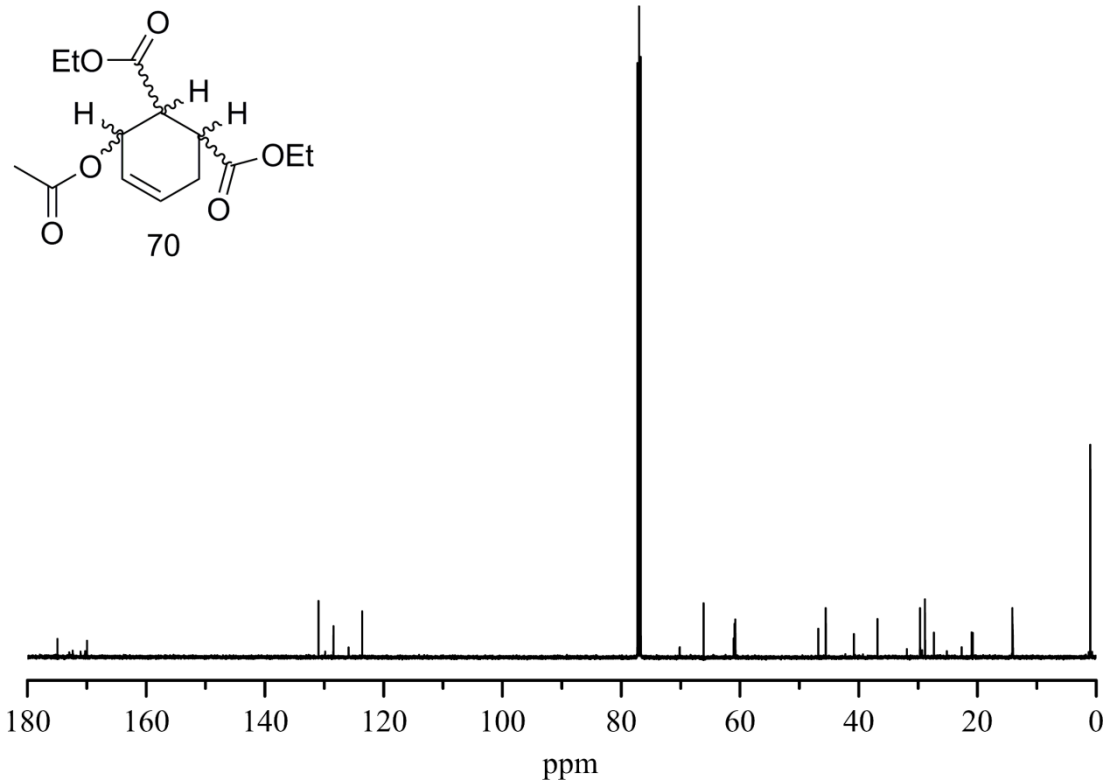
Şekil A.11 : 70 bileşiğinin IR spektrumu.



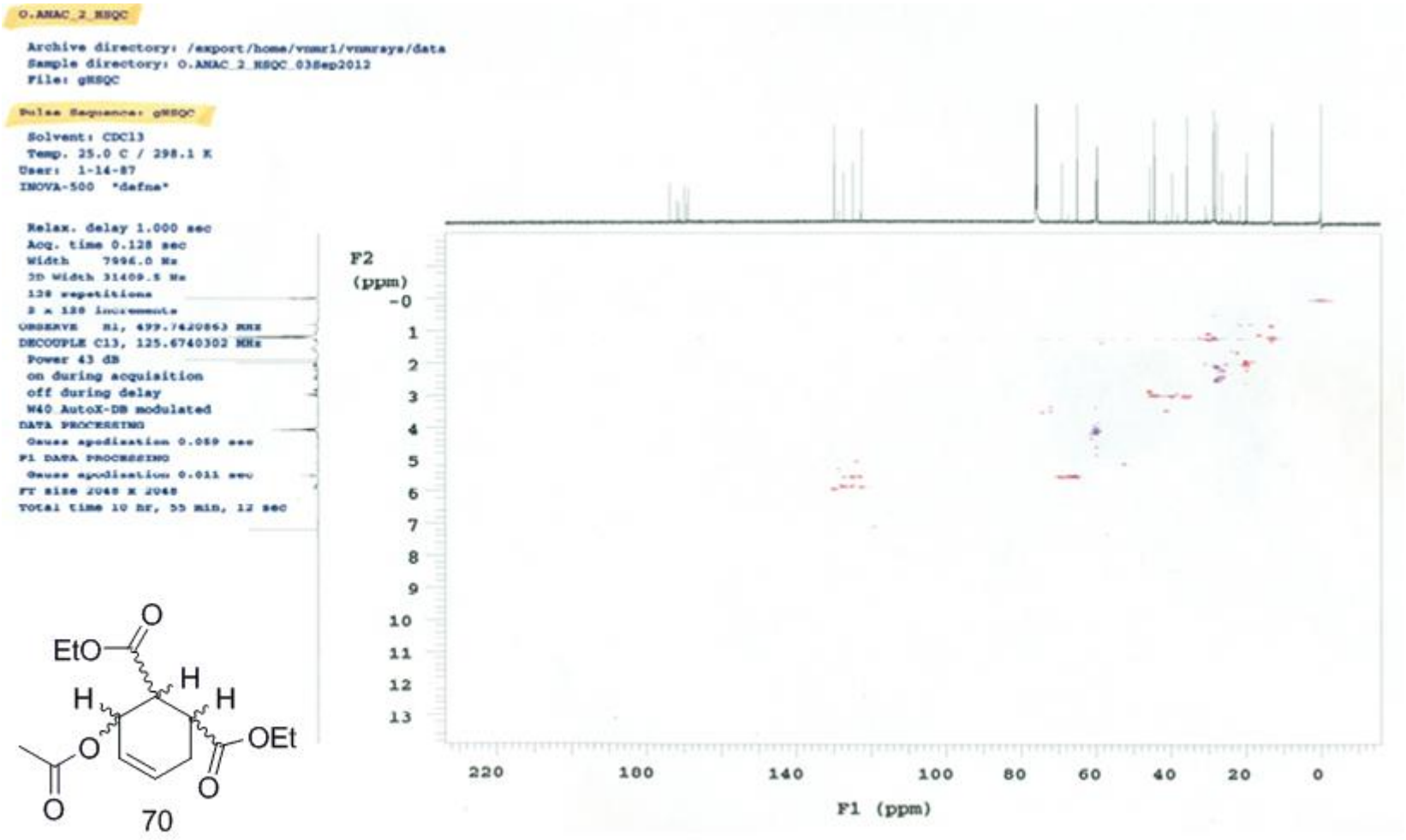
Şekil A.12 : 70 bileşiğinin kütle spektrum yarılmaları.



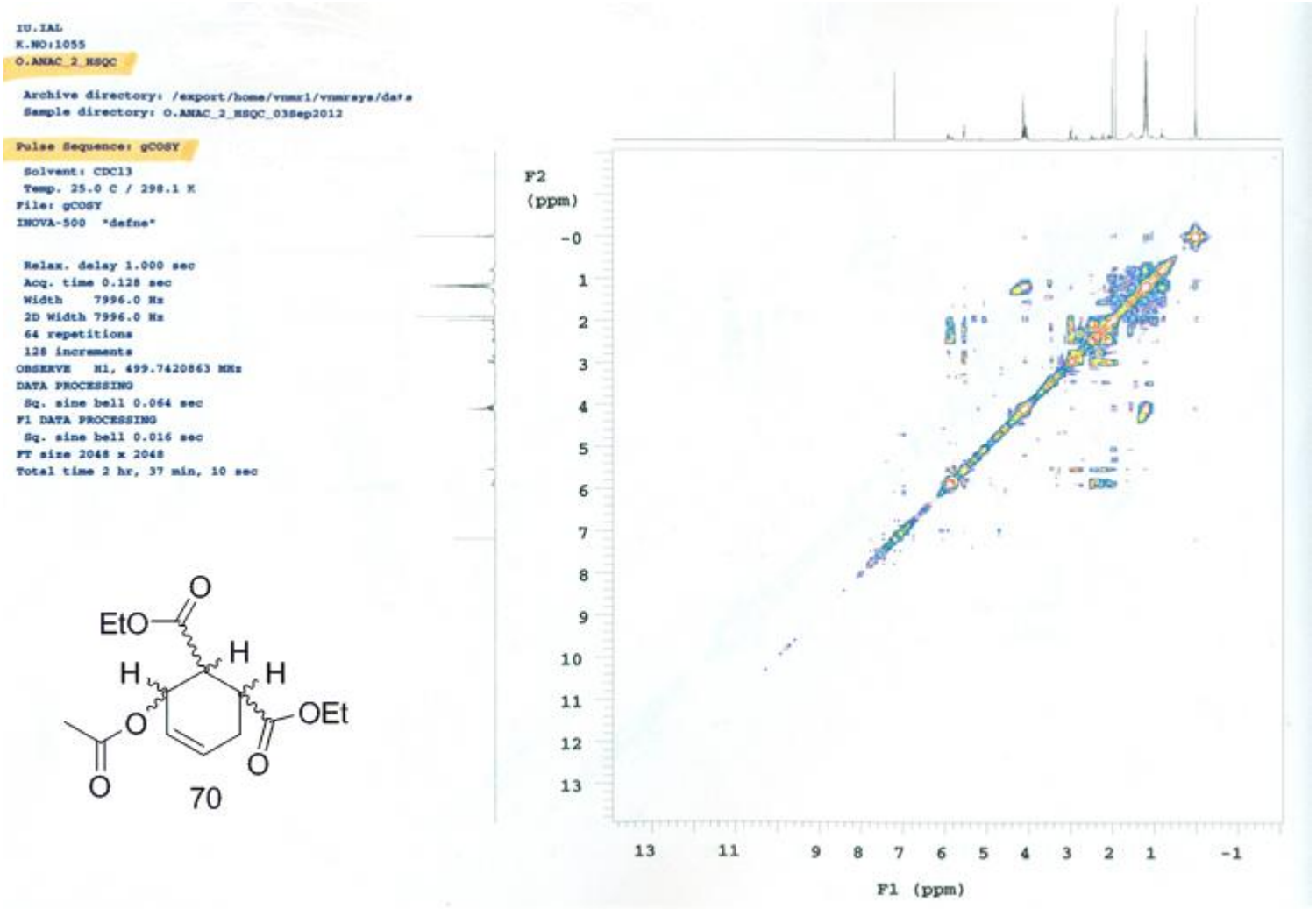
Şekil A.13 : 70 bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu.



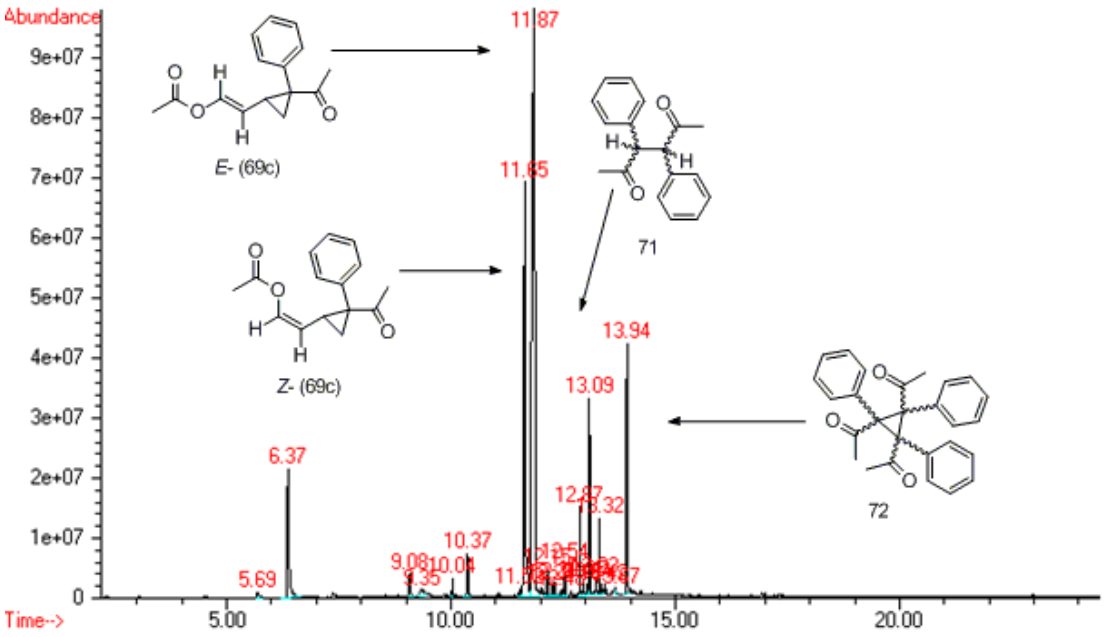
Şekil A.14 : 70 bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.



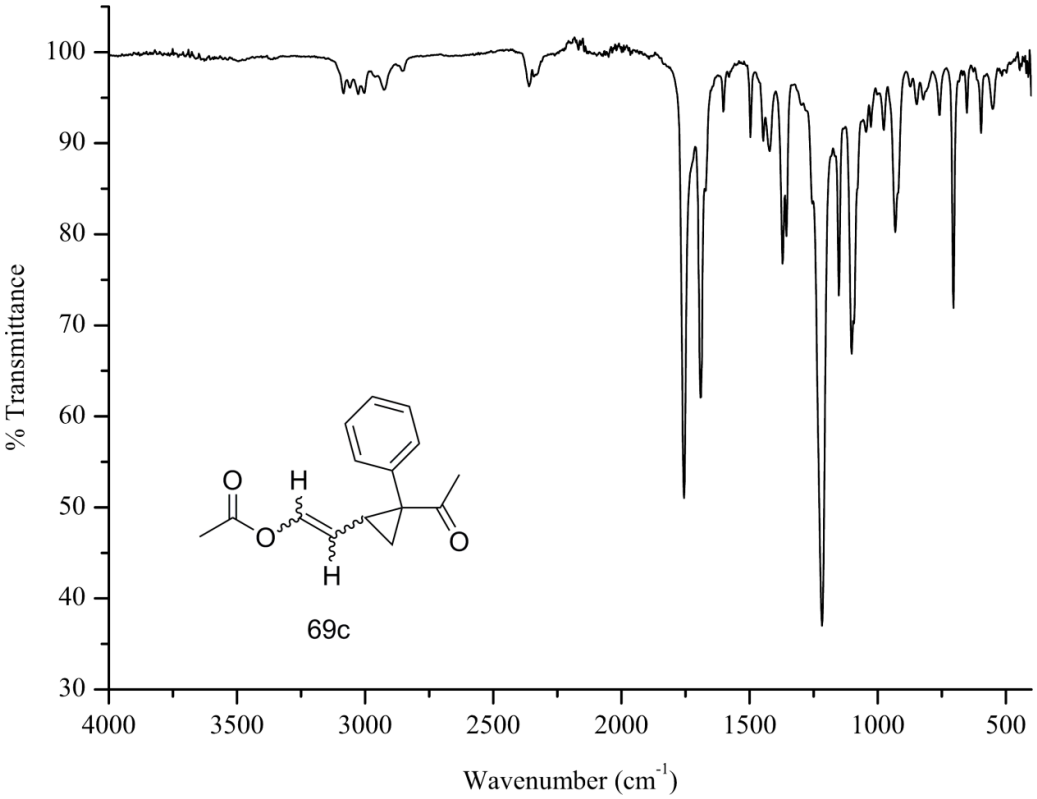
Şekil A.15 : 70 bileşiğinin HSQC spektrumu.



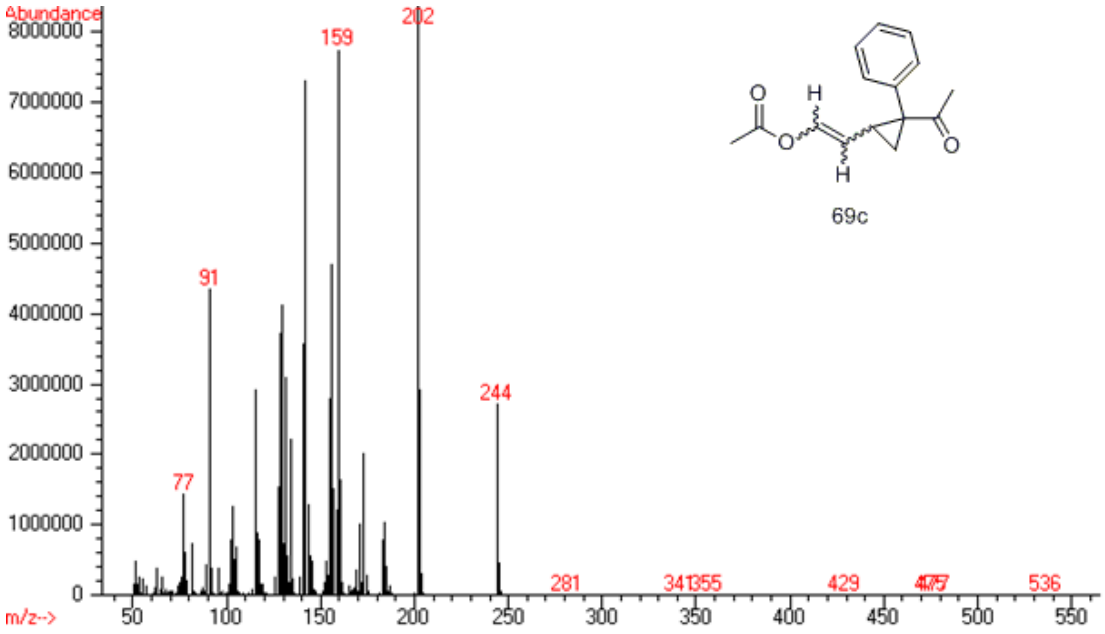
Şekil A.16 : 70 bileşiğinin COSY spektrumu.



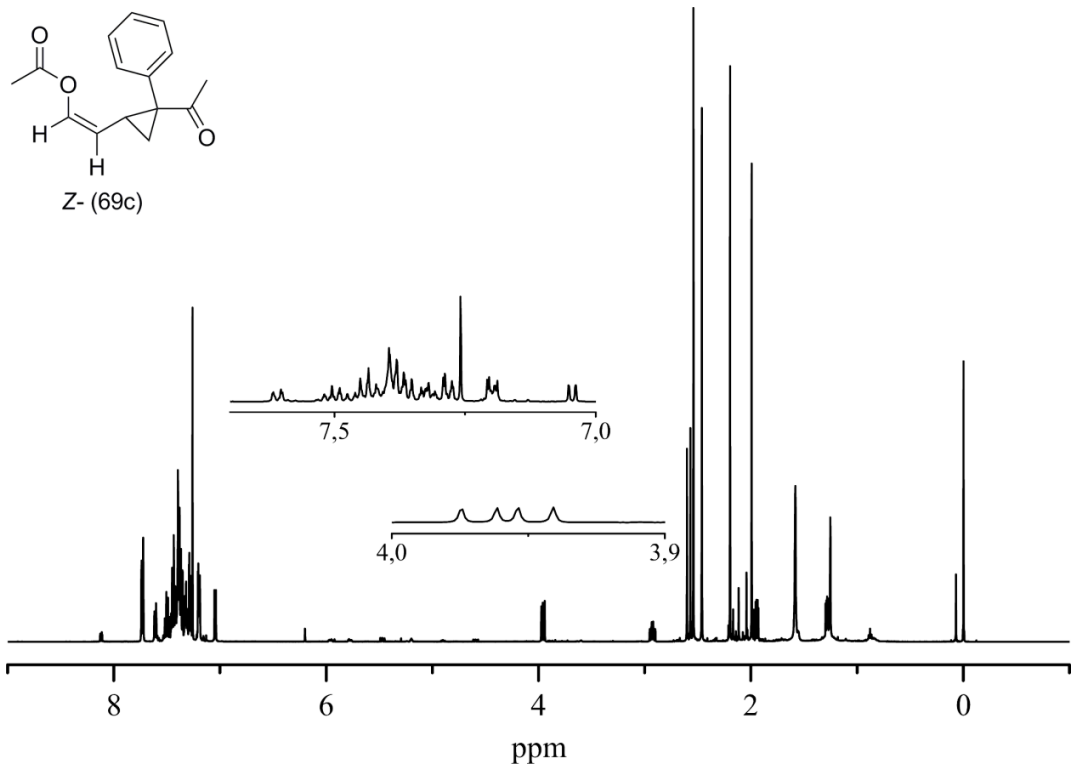
Şekil A.17 : 1-Asetoksi-1,3-bütadien bileşiğinin 1-diazo-1-fenilpropan-2-on ile reaksiyonunun ham karışımına ait gaz kromatogramı.



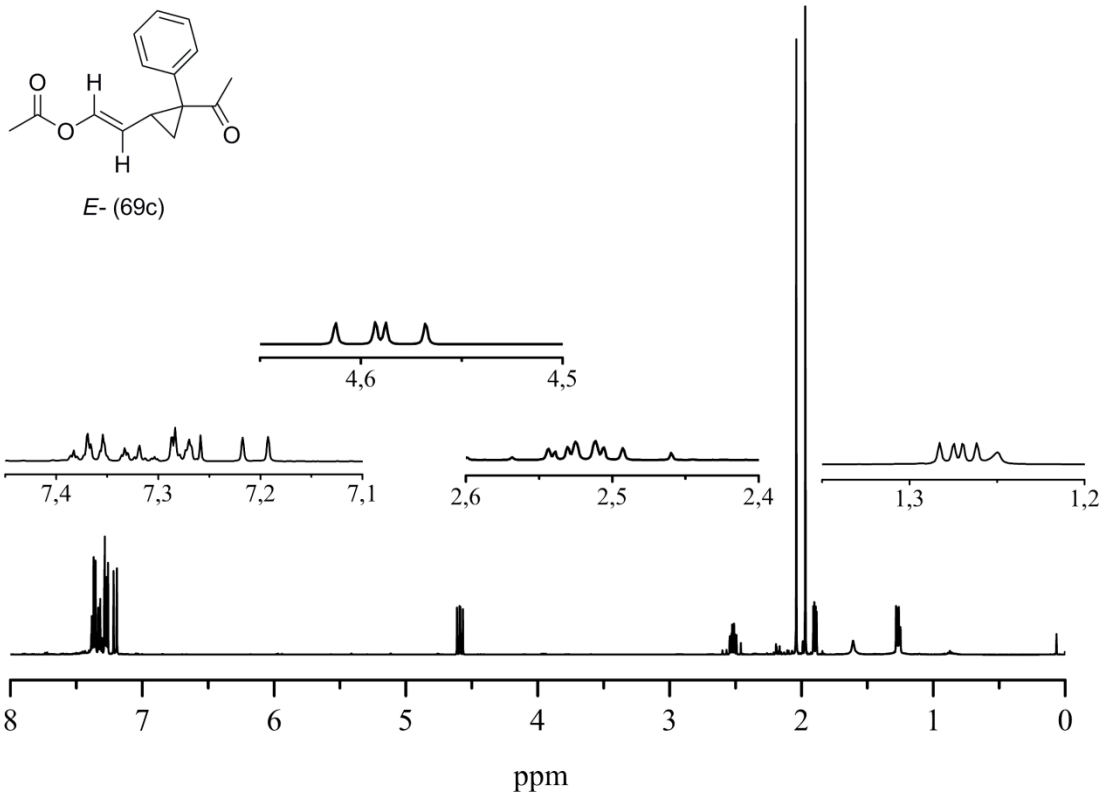
Şekil A.18 : 69c bileşiğinin IR spektrumu.



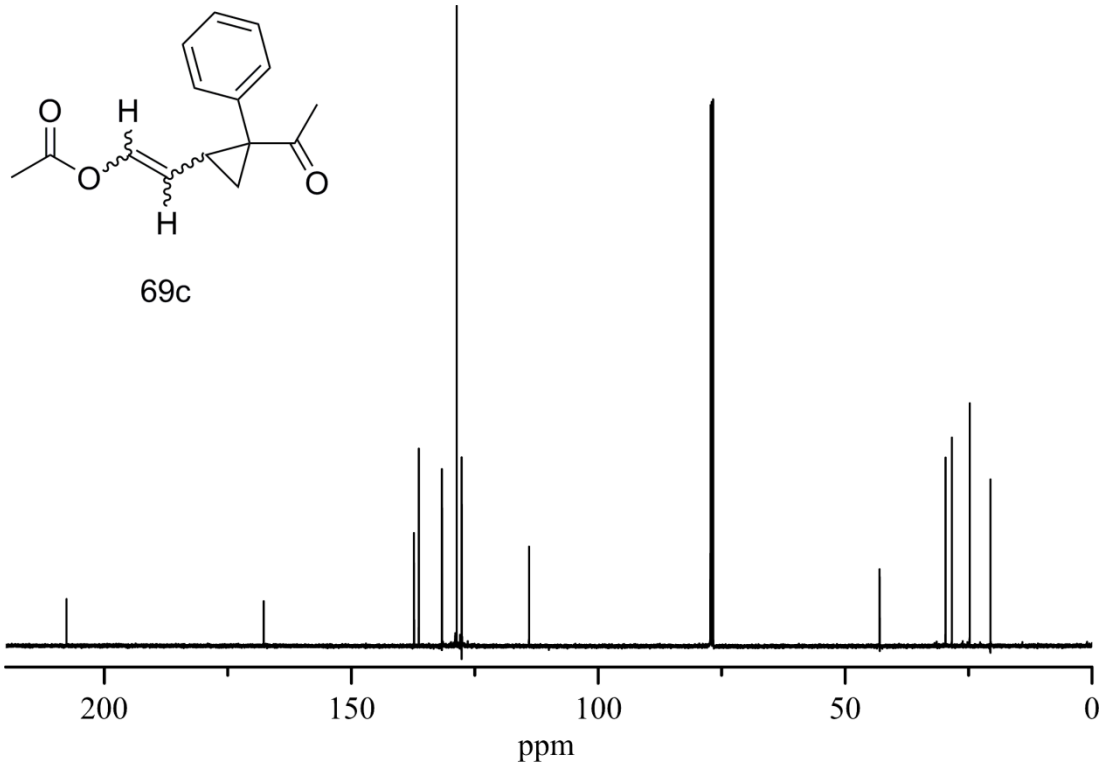
Şekil A.19 : 69c bileşiğinin kütle spektrum yarılmaları.



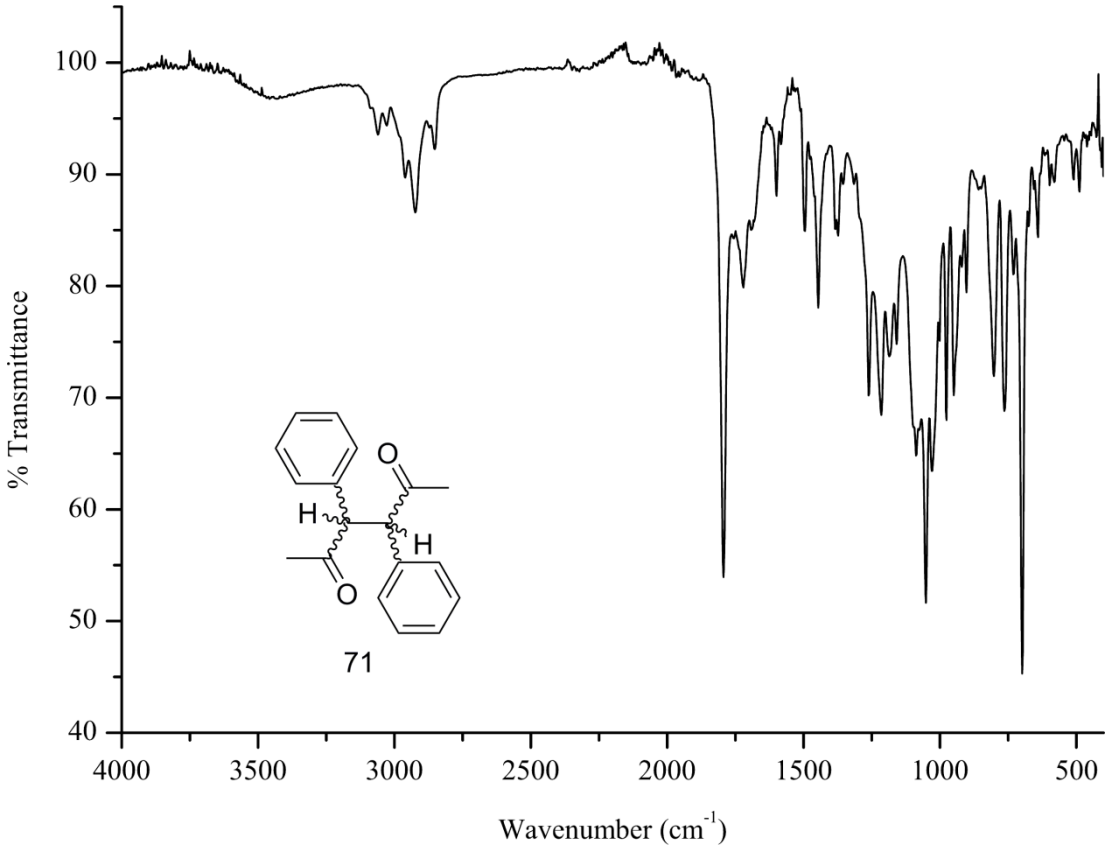
Şekil A.20 : *Z*-(69c) bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu.



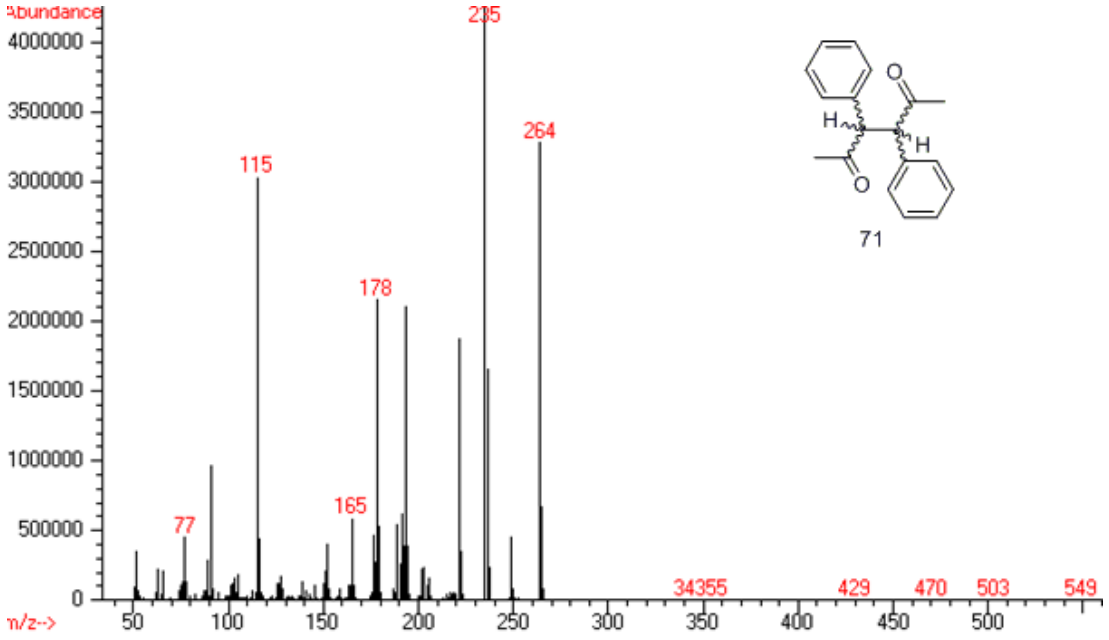
Şekil A.21 : *E*-(69c) bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu.



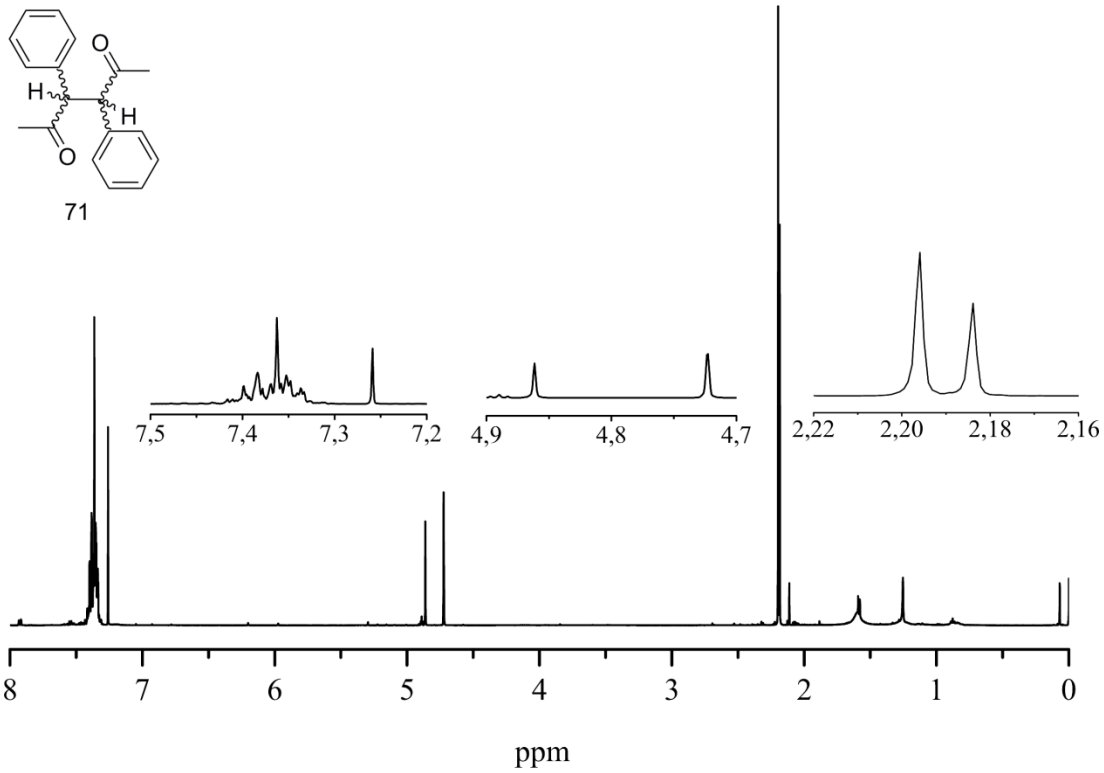
Şekil A.22 : 69c bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.



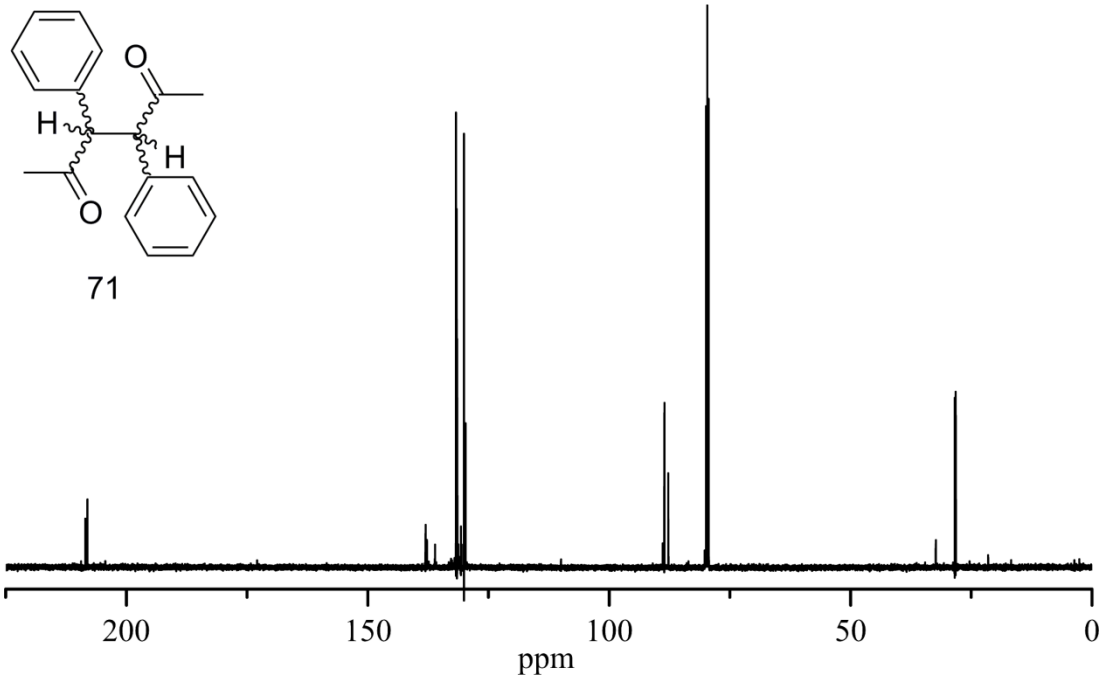
Şekil A.23 : 71 bileşiğinin IR spektrumu.



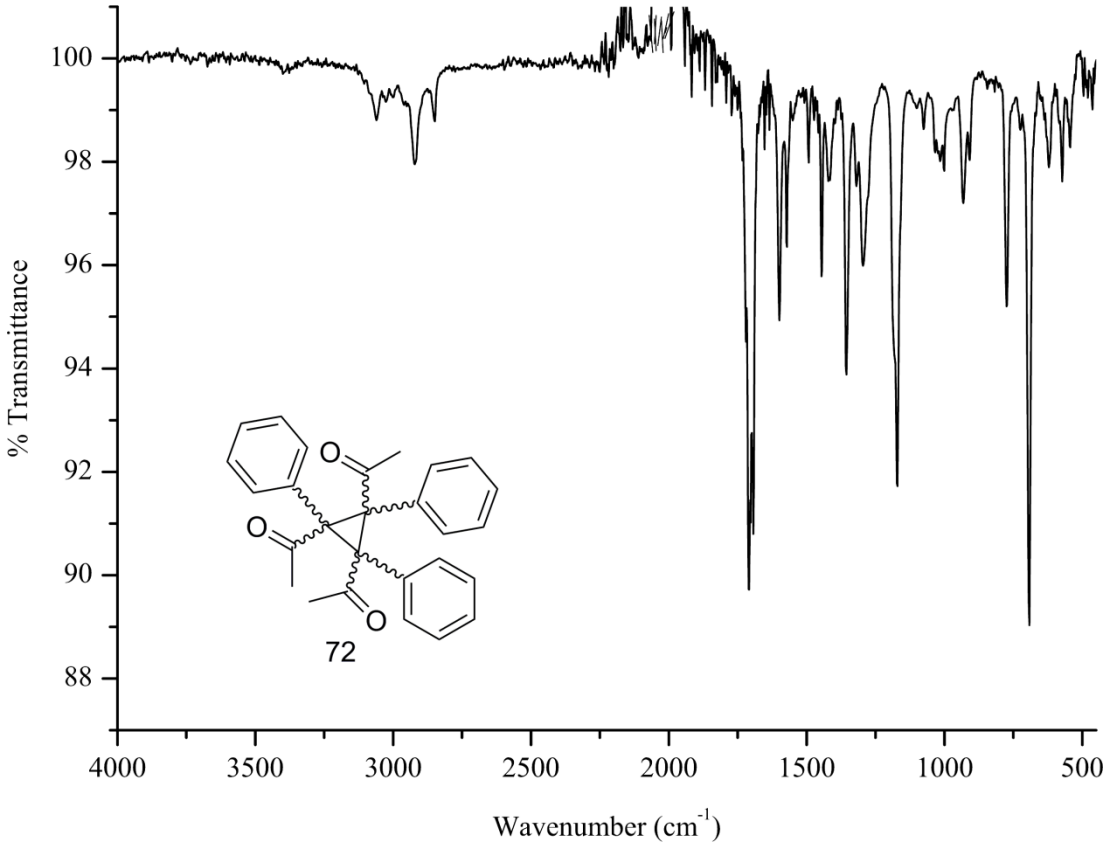
Şekil A.24 : 71 bileşiğinin kütle spektrum yarılmaları.



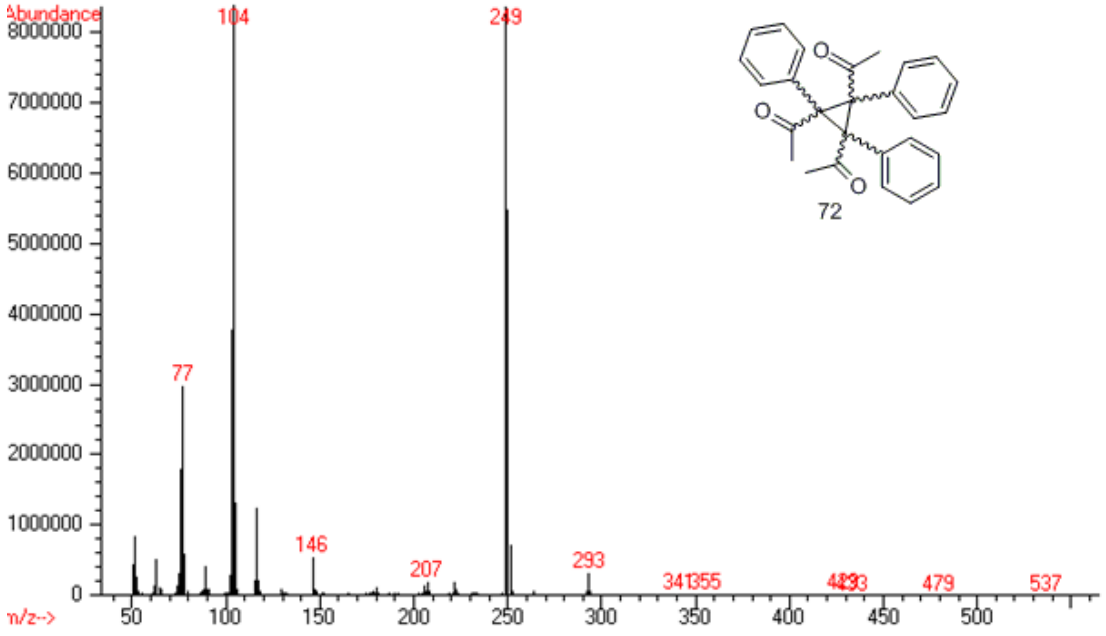
Şekil A.25 : 71 bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu.



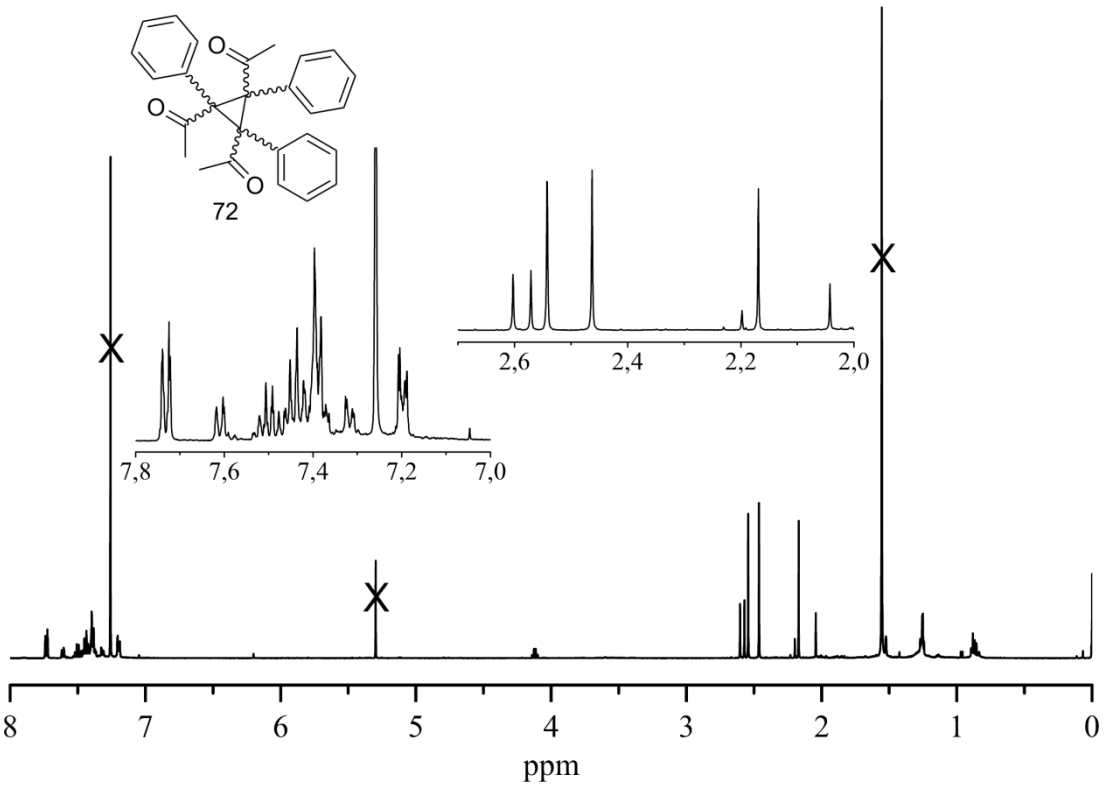
Şekil A.26 : 71 bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.



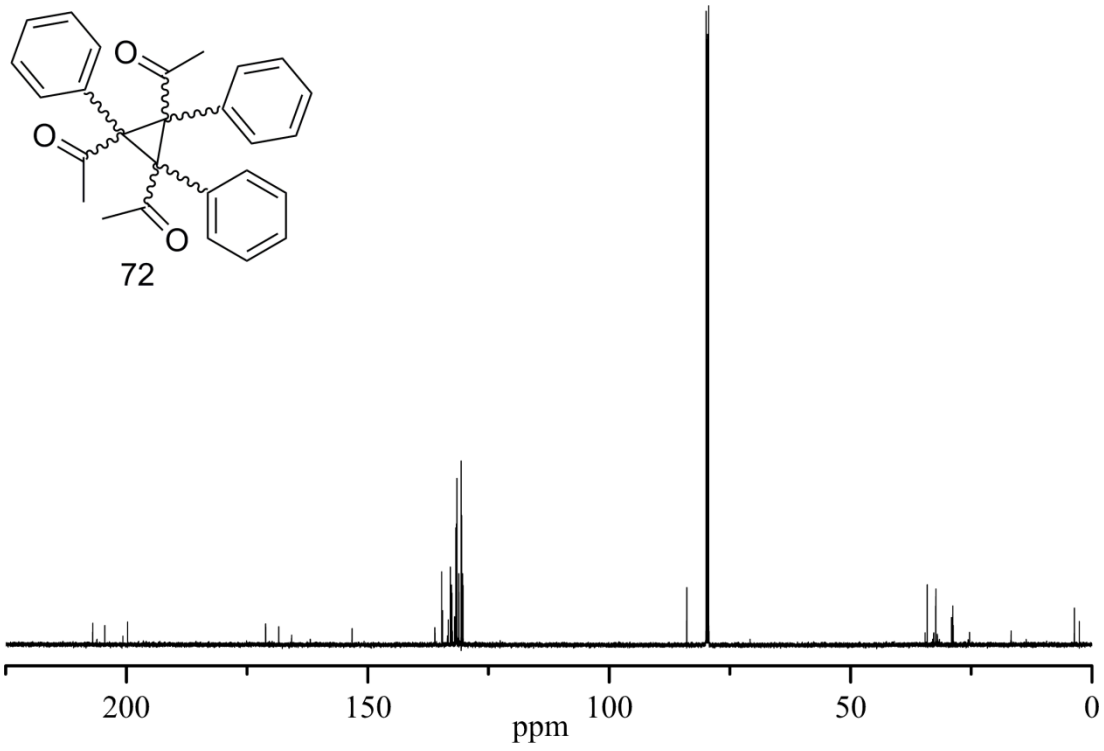
Şekil A.27 : 72 bileşiğinin IR spektrumu.



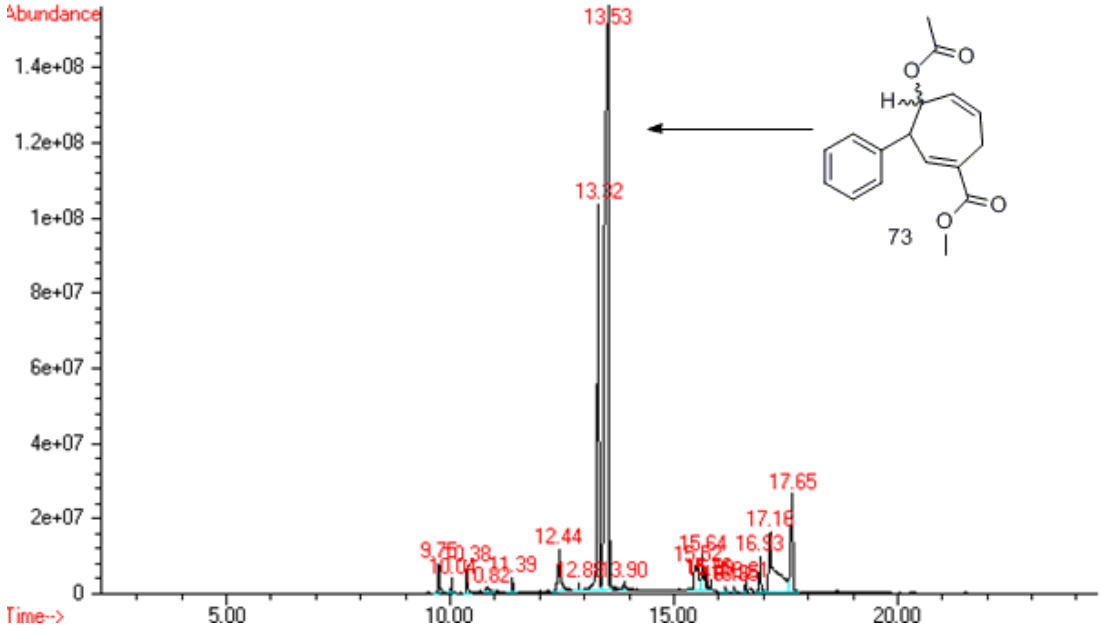
Şekil A.28 : 72 bileşiğinin kütle spektrum yarılmaları.



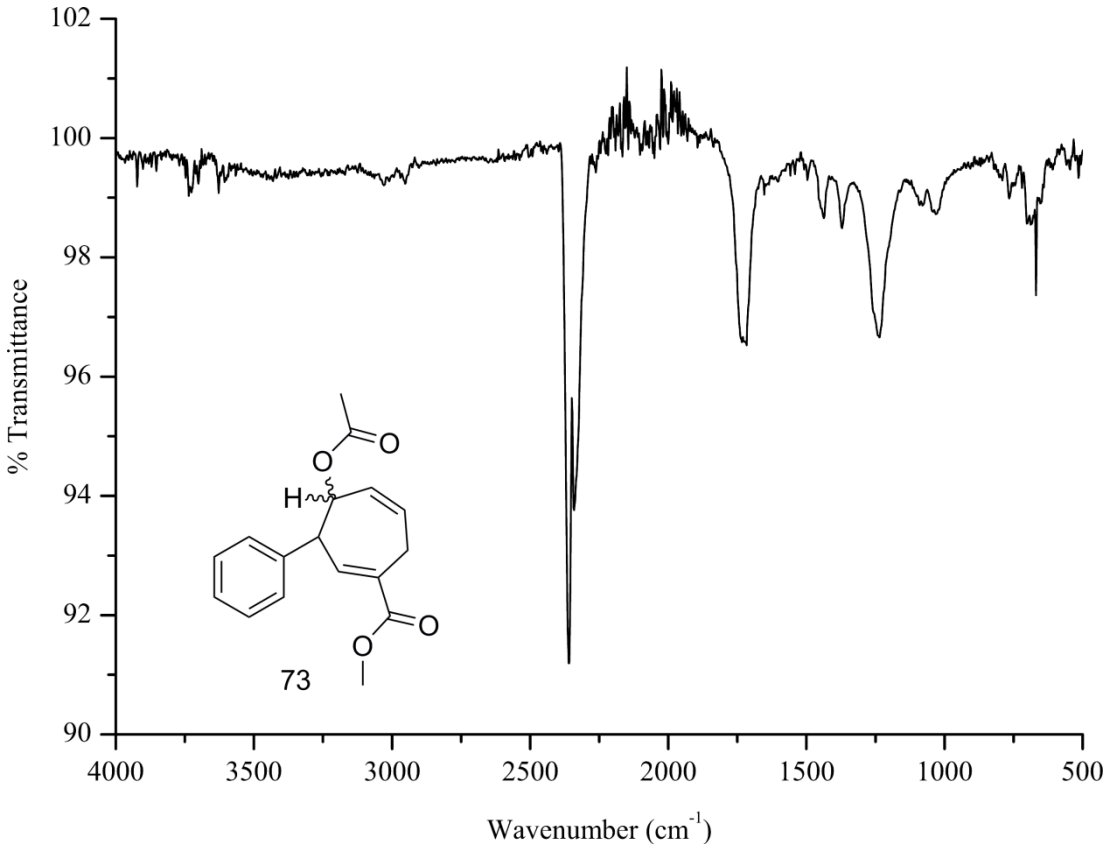
Şekil A.29 : 72 bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu.



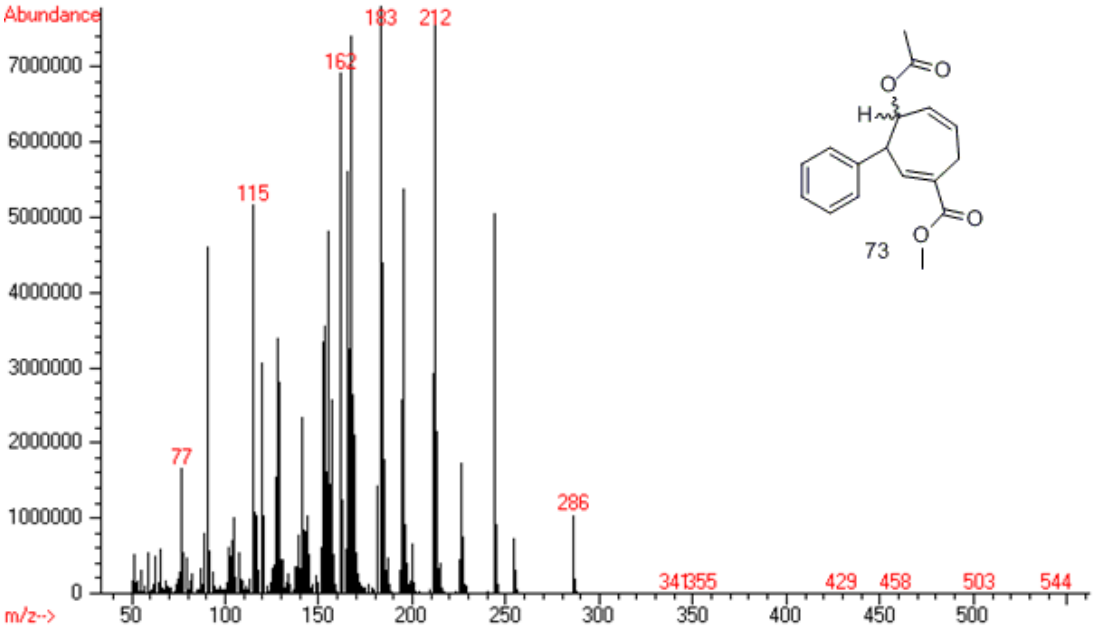
Şekil A.30 : 72 bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.



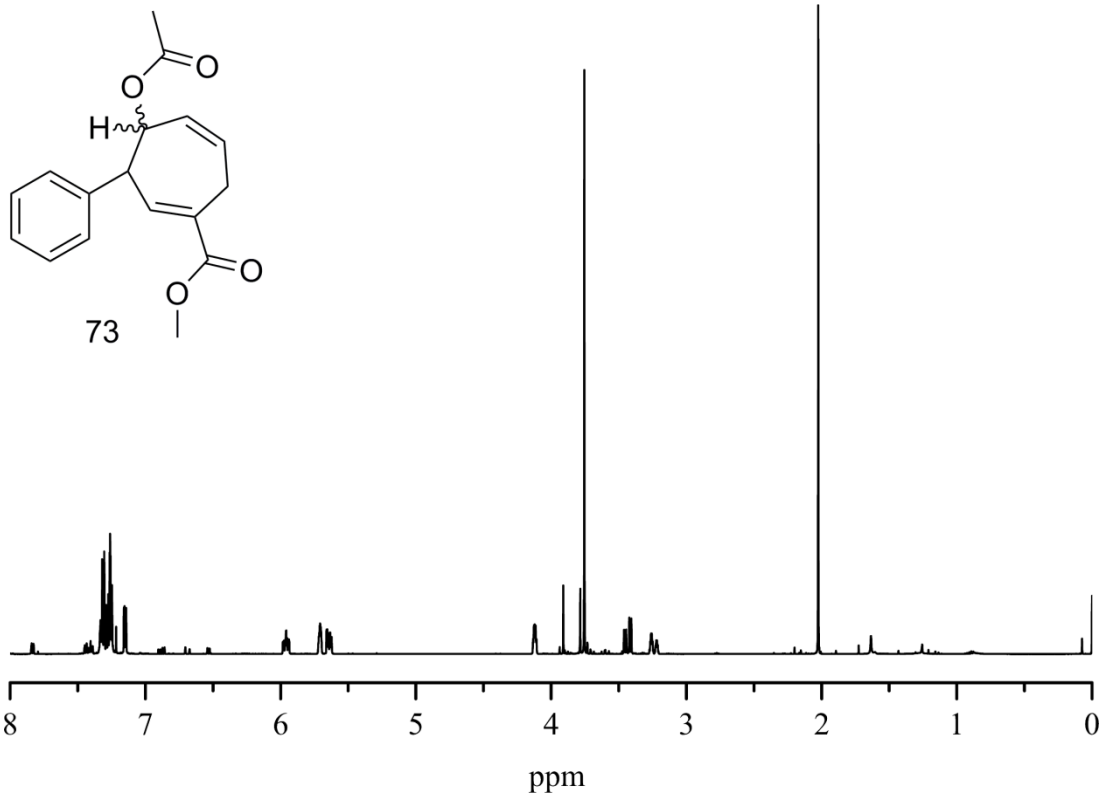
Şekil A.31 : 1-Asetoksi-1,3-bütadien bileşiğinin (*E*)-metil 2-diazo-4-fenilbut-3-enoat ile reaksiyonunun ham karışımına ait gaz kromatogramı.



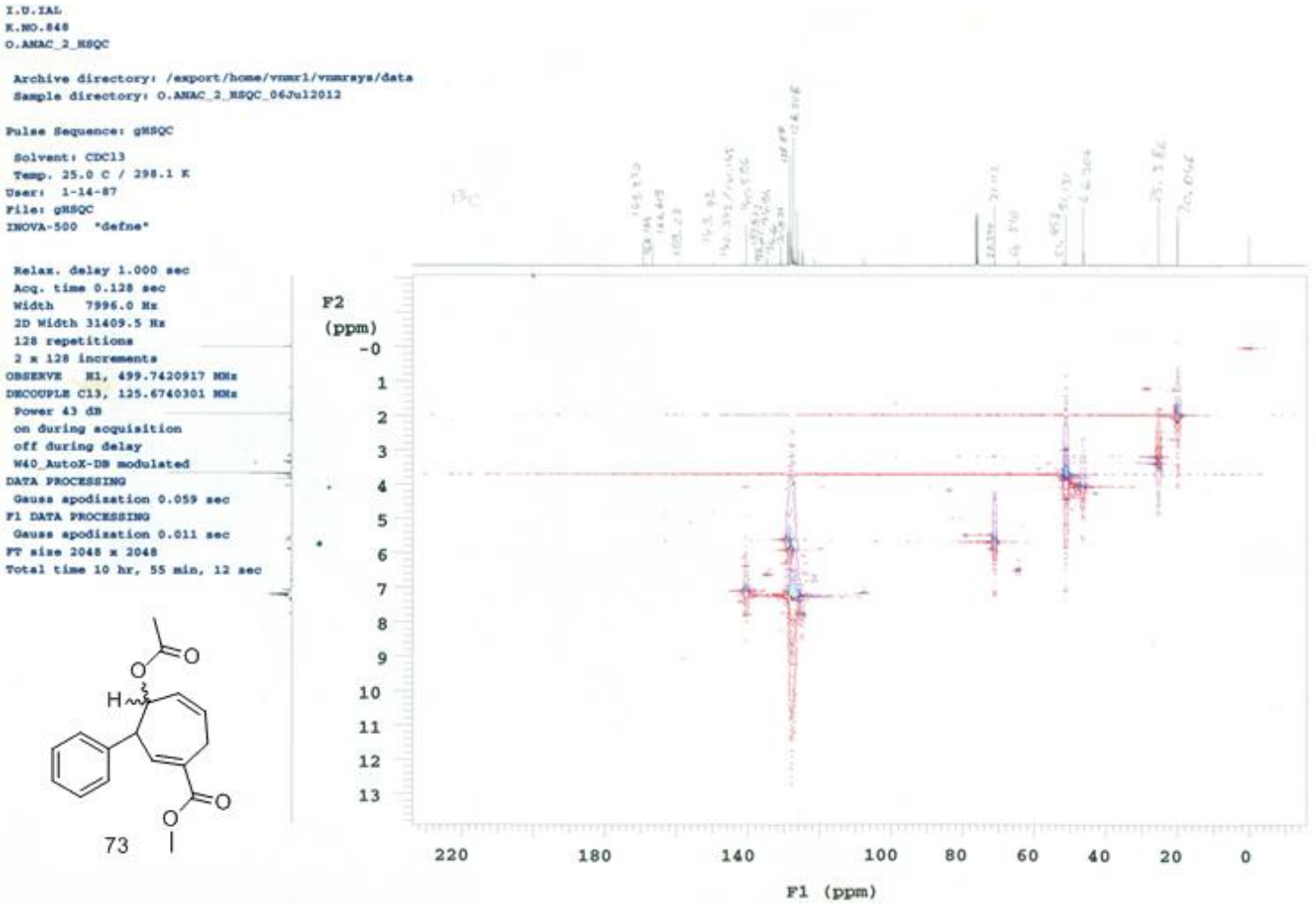
Şekil A.32 : 73 bileşiğinin IR spektrumu.



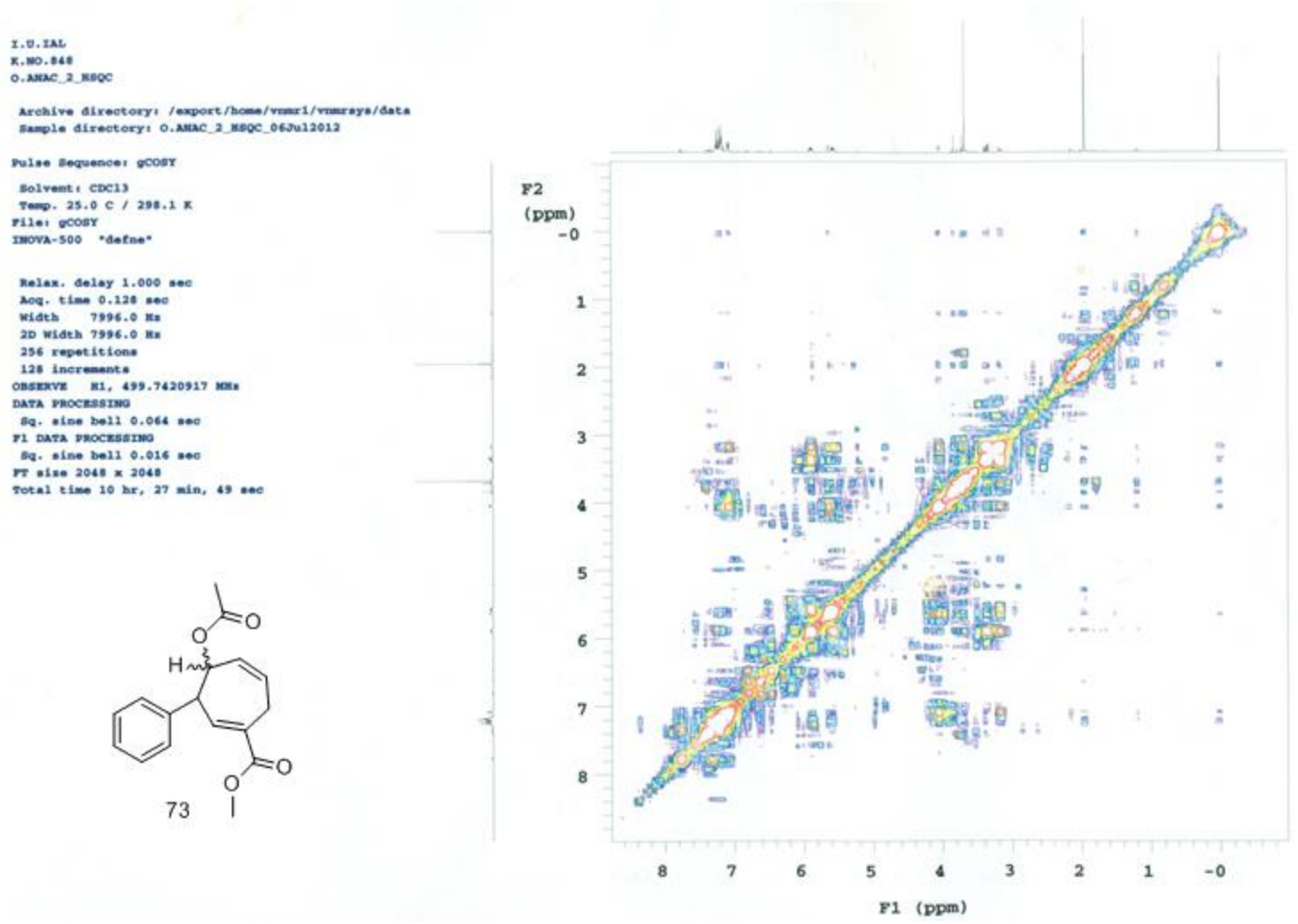
Şekil A.33 : 73 bileşiğinin kütle spektrum yarılmaları.



Şekil A.34 : 73 bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu.



Şekil A.35 : 73 bileşiğinin HSQC spektrumu.



Şekil A.36 : 73 bileşiğinin COSY spektrumu.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad:	Hatice Nur Kubilay
Doğum Yeri ve Tarihi:	İstanbul, 1 Kasım 1986
Adres:	Yenidoğan Mah. Ulubatlı Sok. No:50/3 Bayrampaşa/İstanbul
Lisans:	Sakarya Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 2010.

TEZDEN TÜRETİLEN SUNUMLAR

▪ Synthesis of Carbon Frameworks With Carbonyl Functions, Kubilay, H.N., Güngör, F.Ş., Anaç, O., Poster Sunumu, 7th Eurasian Meeting on Heterocyclic Chemistry, *International Congress,* 17-21 Haziran, 2012 İstanbul, Türkiye.