TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

2-(3-İYODOBÜTOKSİ) -3- METİLSİKLOHEKS -2-ENON'UN SENTEZİ VE SERBEST RADİKAL REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ

İSMÜHAN İNCEOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Danışman
Prof. Dr. ÖMER ZAİM

EDİRNE-2008

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

2-(3-İYODOBÜTOKSİ) -3- METİLSİKLOHEKS-2-ENON'UN SENTEZİ VE SERBEST RADİKAL REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ

İsmühan İNCEOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman

Prof. Dr. Ömer ZAİM

EDİRNE-2008

ÖZET

2-(3-iyodobütoksi)-3- metilsikloheks-2-enon'un sentezi ve serbest radikal reaksiyonlarının incelenmesi

Bu çalışmada bir dallanmış diosfenol ω-haloalkil eterin radikalik halka kapanması ve reaksiyonun bölge seçiciliği incelenmiştir. Öncelikle dallanmış diosfenol ω-haloalkil eterin sentezi gerçekleştirilmiş, daha sonra oluşan bu bileşik AIBN başlatıcısı ile tri-n-bütilkalayhidrür reaktifi ve toluen çözücülüğünde ısıtılarak radikalik halka kapanma reaksiyonuna uğratılmıştır. Reaksiyon ürünleri yardımıyla hem konjuge karbonil grubuna β- pozisyonda, hem de reaksiyon merkezinde metil grubuna sahip eterin radikalik molekül içi katılma reaksiyonlarının meydana gelişi ve bu etkenlerin reaksiyon doğasını nasıl etkilediği incelenmiştir.

Halka kapanma reaksiyonunda altılı halka bileşiği ana ürün olarak ve az miktarda da beşli halka bileşiği yan ürün olarak oluşmuştur. Ancak indirgenme ürünü gözlenmemiştir.

SUMMARY

Synthesis of 2-(3- iodobutoxy)-3- methylcyclohex-2-enone and investigation of its free radical reactions

In this study, radicalic ring closing reaction of a diosphenol ω-haloalkyl ether and the regio selectivity of this reaction was examined. Firstly the synthesis of branched diosfenol ω-haloalkil ether was realized, then this compound was subjected into the radicalic ring closing reaction in boiling toluene with AIBNas initiator and TBTH as reagent. We studied intramolecular radical addition of an ether which carries two methyl groups on both β- position to carbonyl groups and reaction center and the effect on them on the nature of the reaction by using the reaction product.

Six membered ring is the main and five membered ring is the side product of the ring closing reaction. However no reduction product was observed.

ŞEKİLLER ve TABLOLAR DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 2.1.1 Buchu Camphor 2

Şekil 2.1.2. 3-metil-1,2-siklopentadion 3

Şekil 2.1.3 3-metil,1,2-siklohekzadion 3

Şekil 2.1.4 Bruceantin ve türevleri 4

Şekil 2.1.5 Difenolik bileşikler örnek Cedrolon, α ve β-pipitzol, Cucurbitacin E, 4

Şekil 2.1.6 : 4- Hidroksi -17- metil-19-nortestosteron 5

Şekil.2.2.1. Gaskardik asit sentezi 5

Şekil.2.2.2. Diosfenol allil eterlerin Claisen Çevrimi 6

Şekil.2.2.3. Sikloalkenonlar hazırlanması 6

Şekil.2.3.1 DIS'ın eldesi 7

Şekil.2.3.2 Fenil iyodosilanın reaksiyon mekanizması 8

Şekil.2.3.3. 2-iyodoktan'ın sentezi 8

Şekil.2.3.4. 3α-iyodokolesterol'un sentezi 8

Şekil.2.3.4. 1,3 bütandiol'un, DIS, TMSI, HI ve P_2I_4 ile olan reaksiyonu 9

Şekil 2.4.1. Trifenilklormetanın çinkoyla tepkimesi ile trifenilmetil radikalini oluşması 9

Şekil 2.4.2. Metil radikalinin oluşumu 10

Şekil 2.5.1. 1-Metil bromo siklopentanın tribütilkalay hidrür/ AIBN ile indirgeme reaksiyonunu şeması 13

Şekil 2.5.2.1. Enol eterin foto kimyasal halka kapanma reaksiyonu 14

Şekil 2.5.2.1. Enol eterin [2+2] fotokimyasal katılma reaksiyonu 14

Şekil 2.6.1. 1- bromoktan'ın tribütilkalayla reaksiyonu 15

Şekil 2.6.1 1. Sn-H bağının alkenlere katılma denklemi 16

Şekil 2.6.1 2. Organokalay hidrürlerin alkenlerle radikalik reaksiyonu 16

Şekil 2.7.1. Siklohekza-1,4-diendiol'un radikalik halka kapanma reaksiyonu 17

Şekil 2.7.2. 1-Bromo-5-heksenin radikalik halka kapanma reaksiyonu 17

Şekil 2.7.3. İndirgenme,5 ekzo/trig ve 6 endo/trig ürünlerinin oluşumu 18

Şekil 2.7.4. Monosubstitue heksenil radikalinin halka kapanması 19

Şekil 2.7.5. Alkenin radikalik halka kapanma ürünleri. 20

Şekil 2.7.6. γ-lakton'un sentezi 20

Şekil 7.2.7. Heteroatom içeren bileşiklerin halka kapanma reaksiyonu 21
Şekil 7.2.8. Aromatik hetero atom içeren bileşiklerin halka kapanma reaksiyonu 21
Şekil 2.8.1. 4-(sikloheks-1-enil) bütil radikalin halka kapanması 23
Şekil 2.8.2. İki halkalı bileşiklerin konformerleri 24
Şekil 2.9.1. Diosfenol ω-haloalkil eterlerin molekül içi radikalik halka kapanma reaksiyonu 25
Şekil 2.9.2. 2-(ω-haloalkil)-enon'ların molekül içi radikalik halka kapanma reaksiyonu 25
Şekil 2.9.3.2-(3-bromobütoksi)-sikloheks-2-en-1-on'un molekül içi radikalik halka kapanma reaksiyonu 26
Şekil 2.9.4. 3-metil-2-(3-bromo propiloksi)sikloheks-2-en-1-on'un molekül içi radikalik halka kapanma reaksiyonun 26
Şekil 5.1 Diosfenol ω-haloalkil eterin radikalik halka kapanma reaksiyonu 37
Şekil 6.1. 152 nolu bileşiğin IR spektrumu 40
Şekil 6.2. 152 nolu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu 41
Şekil 6.3. 157 nolu bileşiğin IR spektrumu 42
Şekil 6.4. 157 nolu bileşiğin ^{1} H NMR spektrumu 43
Şekil 6.5. 158 nolu bileşiğin IR spektrumu 44
Şekil 6.6. 158 nolu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu 45
Şekil 6.7. 155 nolu bileşiğin IR spektrumu 46
Şekil 6.8. 155 nolu bileşiğin ^{1} H NMR spektrumu 47
Şekil 6.9. 155 nolu bileşiğin ^{13} C NMR spektrumu 48
Şekil 6.10. 155 nolu bileşiğin HMQC NMR spektrumu 49
Şekil 6.11. 155 nolu bileşiğin GC spektrumu 50
Şekil 6.12. 160 nolu bileşiğin IR spektrumu 51
Şekil 6.13. 160 nolu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu 52
Şekil 6.14. 160 nolu bileşiğin ^{13} C NMR spektrumu 53
Şekil 6.15. 161 nolu bileşiğin IR spektrumu 54
Şekil 6.16. 161 nolu bileşiğin ^{1} H NMR spektrumu 55
Şekil 6.17. 161 nolu bileşiğin ^{13} C NMR spektrumu 56
Şekil 6.18. 161 nolu bileşiğin COSY NMR spektrumu 57
Şekil 6.19. 162 nolu bileşiğin IR spektrumu 58
Şekil 6.20. 162 nolu bileşiğin ^{1} H NMR spektrumu 59

Şekil 6.21. 162 nolu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu 60
Şekil 6.22. 162 nolu bileşiğin COSY NMR spektrumu 61
Şekil 6.23. 163 nolu bileşiğin IR spektrumu 62
Şekil 6.24. 163 nolu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu 63
Şekil 6.25. 163 nolu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu 64
Şekil 6.26. 163 nolu bileşiğin COSY NMR spektrumu 65

Tablo.2.4.1. Kararlı serbest radikaller 10
Tablo.2.8.1. Farklı miktarlarda TBTH ile reaksiyon sonunda oluşan ürünlerin verimi 24

SİMGELER DİZİNİ

AIBN	Azo bis izobutironitril
DIS	Diiyodosilan
Hz	Hertz
Ppm	Part per million
TBTH	Tributil kalay hidrür
THF	Tetrahidrofuran
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi
TMSI	$(CH_3)_3SiI$
m	multiplet
s	singlet
dd	double doublet
t	triplet
d	doublet
dq	doublet quartet

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZET	**i**
SUMMARY	**ii**
1.GİRİŞ	**1**
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI	**2**
2.1. Diosfenoller	2
2.2. Diosfenol Eterler	5
2.3. 1,3 Bütandiol'un DIS İle Reaksiyonu	7
2.4. Serbest Radikaller, Yapısı Ve Reaktifliği	9
2.5. Serbest Radikal Başlatıcılar Ve Radikal Oluşumu	12
2.5.1. Termoliz İle Radikal Oluşumu	13
2.5.2. Foto Kimyasal Olarak Radikal Oluşumu	14
2.6. Serbest Radikal İndirgenler	15
2.6.1 Organokalay Hidrür Bileşikleri	15
2.7. Serbest Radikal Halka Oluşum Reaksiyonları	17
2.8. 4-(Sikloheks-1-enil) bütil Radikalin Halka Kapanması	22
2.9. Diosfenol ω-Haloalkil Eterlerin radikalik halka kapanması	24
3. MATERYAL VE YÖNTEM	**26**
3.1. Materyaller	**26**
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	26
3.1.2 Kullanılan Başlıca Alet Ve Cihazlar	27
3.2. Kullanılan Yöntem	**28**
4. DENEYLER VE BULGULAR	**29**
4.1. 2-(3-metoksibütoksi) -3-metilsikloheks-2-en-1-on (152) eldesi:	29
4.2. 3-Bromo-1-Bütanol'ün (157) eldesi:	30
4.3. 2-(3-İyodobütoksi) -3-metilsikloheks-2-en-1-on (155) eldesi:	31

4.4. 3-İyodo-1-Bütanol'ün (160) eldesi: 32
4.5. 2-(3-İyodobütoksi) -3-metilsikloheks-2-en-1-on (155) eldesi: 33
4.6. 2-(3-İyodobütoksi) -3-metilsikloheks-2-en-1-on'un (155) radikalik halka kapanma reaksiyonu 34

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR 36

6. EK A 40

KAYNAKLAR 66

TEŞEKKÜR 68

ÖZGEÇMİŞ 69

1. GİRİŞ

Beş veya altı üyeli halkalı 1,2 diketonlar veya diosfenoller biyolojik aktiviteye sahip olan bileşiklerdir. Diosfenoller bazı reaksiyonlarda, karmaşık moleküllerin yapılarını aydınlatmakta yapı blokları olarak kullanılmaktadır. Diosfenoller (α-hidroksi-α,β-doymamış ketonlar) doğal ürün kimyasında hem ana ürün hem de yan ürün olarak kullanılan önemli bileşiklerdir. Birçok doğal ürünün yapısında diosfenollik fonksiyonel grup bulunmaktadır. Sentetik organik kimyanın hedefleri bu tür doğal ürünlerin sentetik yollarla elde edilmesidir(Schroeder, 2005). Diosfenollerden başlayarak diosfenol fonksiyonel grubu taşıyan doğal bileşiklerin sentezi yoluna gidilebilir. Biz ise diosfenol ω-haloalkil eterlerin serbest radikalik reaksiyonu sonucunda oluşan halka kapanma ve indirgenme reaksiyonunu inceledik.

Serbest radikal, bir ya da daha çok sayıda eşleşmemiş elektron içeren atom ya da atom gruplarına denir. Eşleşmemiş elektronlara olduğundan veya oktedini tamamlamadığından serbest radikaller çok reaktif taneciklerdir. Serbest radikal türleri yıllardır pek çok kimyasal reaksiyonda ara hal olarak bilinmektedir. Fakat pek çok kimyasal sentezde seçicilik sağlanamadığı için bu ara hallerin kullanımı başlangıçta sınırlı olarak kalmıştır. Daha sonra radikalik reaksiyonların doğasını anlamaya yönelik olarak, radikalik reaksiyonlarda bölge seçicilik ve stereo seçicilik konusunda aydınlatıcı çalışmalar yapılmış, gelişmeler organik sentezlerde radikalik reaksiyonların önemli ölçüde kullanılır olmasına sebep olmuştur. Son yıllarda yüksek verimle yürüyen radikalik reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir.

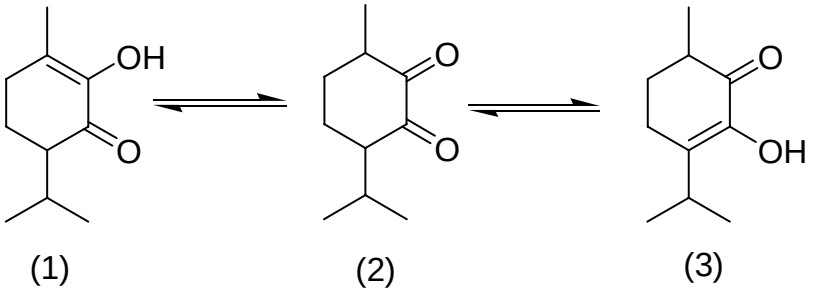
Bu çalışmada; hem konjuge karbonil grubuna β- pozisyonda, hem de reaksiyon merkezinde metil grubuna sahip diosfenol ω-haloalkil eterlerde bir radikal başlatıcı varlığında radikalik molekül içi katılma reaksiyonlarının meydana gelişi ve bu etkenlerin reaksiyon doğasını nasıl etkilediği incelenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Diosfenoller

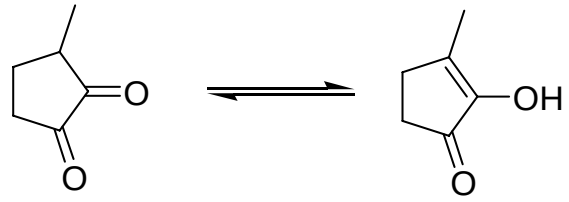
Diosfenoller (5 ve 6'lı halka yapısındaki α-hidroksi-α,β-doymamış ketonlar) doğal ürün kimyasında hem ara ürünler hem de doğal bileşikler olarak önemli maddelerdir(Schroeder, 2005). Bu doğal bileşikler uzun süre fenollerden ayırt edilemediler. Çünkü sulu sodyum bikarbonat çözeltisindeki çözünürlükleri dışında fenollerin tüm karakteristik davranışlarını sergilemektedirler. Bu yüzden "Diosfenol" ismi enolize olabilen halkalı 1,2- diketonlar için genel bir terim halini almıştır(Boz, 2005).

Halkalı 1,2 diketonlar veya diosfenoller biyolojik aktiviteye sahip olan bileşiklerdir. Örneğin; doğal bir bileşik olan Buchu Camphor (Şekil 2.1.1) diosma betulina' nın uçucu yağlarından izole edilmiştir ve parfümeride kullanıldığı gibi tat verici olarakta kullanılır(Zaim, 1989). Bu gruptaki moleküllerin kendi içerisinde mono-enol ve di keto yapıları arasında bir denge vardır.



Şekil 2.1.1 Buchu Camphor

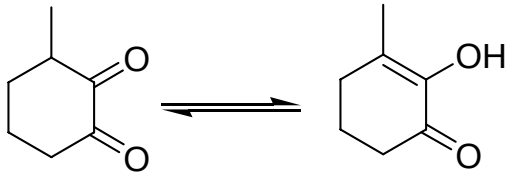
En basit diosfenollik doğal bileşiklerden biride 3-metil-1,2-siklopentan dion (Siklotin) dur (Şekil 2.1.2). Yiyecek ve tatlılarda karamellik vermesi için kullanılır (Zaim, 1989).



(4) (5)

Şekil 2.1.2. 3-metil-1,2-siklopentadion

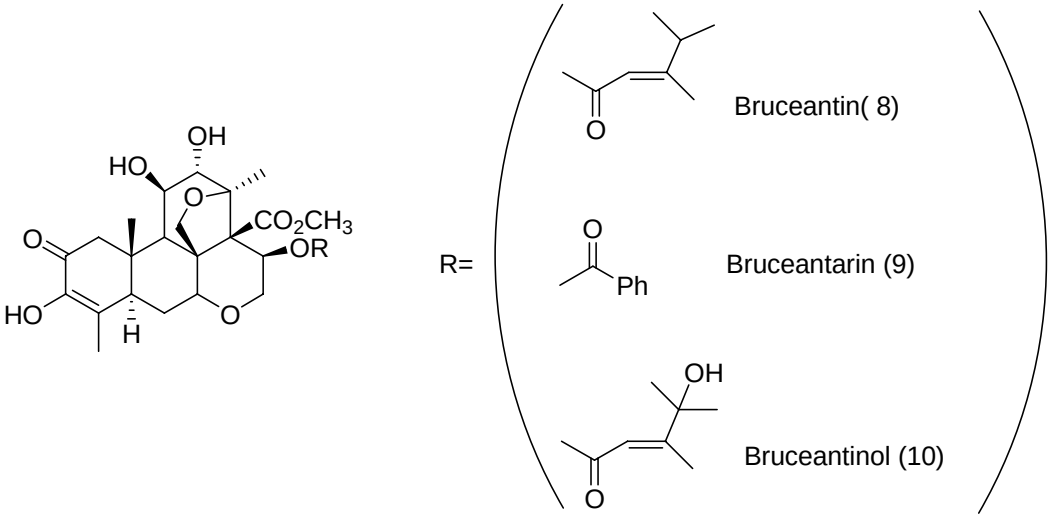
Bu ailenin basit bir üyesi olan 3-metil,1,2-siklohekzandion ise kahve aroması veren bileşiklerden biri olarak bilinir (Schroeder, 2005).



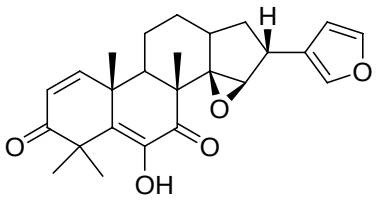
(6) (7)

Şekil 2.1.3 3-metil,1,2-siklohekzadion

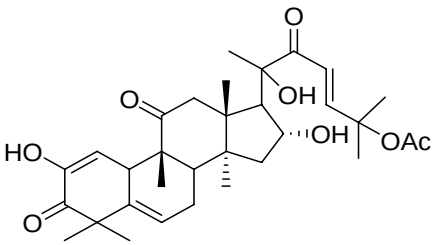
Diosfenol fonksiyonel grup dizisi daha karmaşık yapılı doğal bileşiklerde de bulunabilir. Aşağıda bulunan bileşikler biyolojik aktiviteye sahip 1,2 diketonlara örnek olarak gösterilebilir. Bruceantin kanser tedavisinde tümör inhibitörü olarak kullanılır. Cedrolon, α ve β-pipitzol, Cucurbitacin E, 4-hidroksil-17 α- metil-19 nortestosteron difenolik bileşiklerin örneklerindendir (Zaim, 1989).



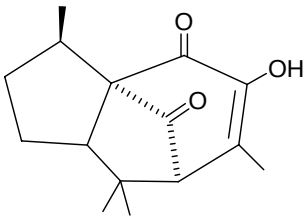
Şekil 2.1.4 Bruceantin ve türevleri



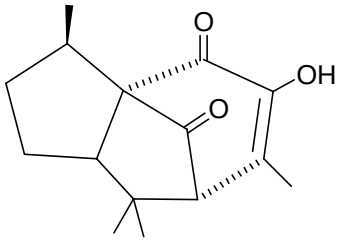
Cedrelone(11)



Cucurbitacin E (12)



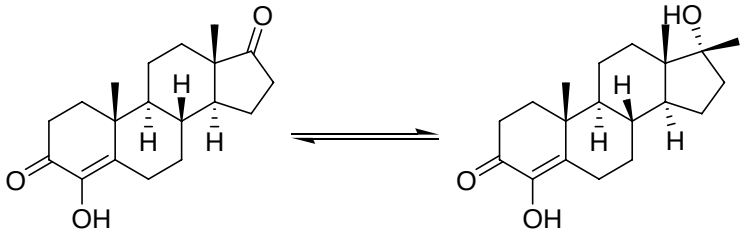
α –Pipitzol (13)



β- Pipitzol (14)

Şekil 2.1.5 Difenolik bileşikler örnek Cedrolon, α ve β-pipitzol, Cucurbitacin E,

4- Hidroksi -17-α metil-19-nortestosteron'unda anti kanser özellik gösterir (Schroeder, 2005).

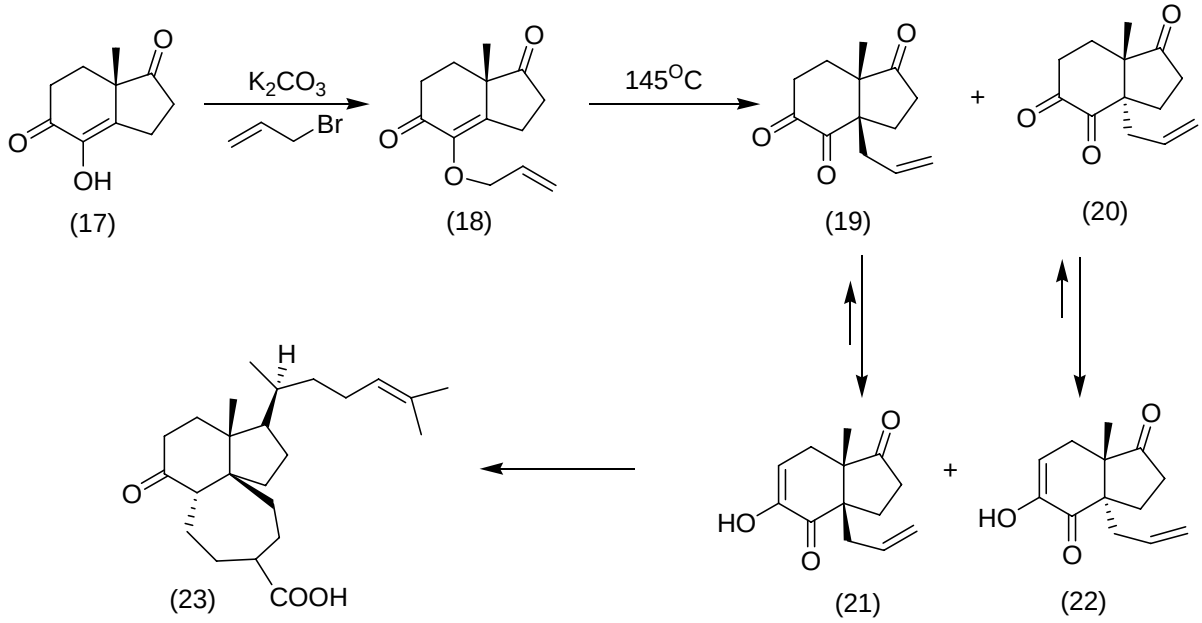


(15) (16)

Şekil 2.1.6 : 4- Hidroksi -17- metil-19-nortestosteron

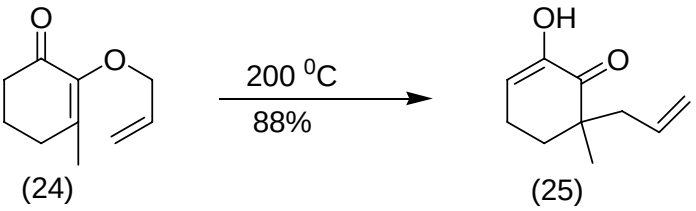
2.2. Diosfenol Eterler

Halkalı 1,2 diketonların elektrofillerle reaksiyonu sonucunda diosfenol eterler oluşmaktadır. Diosfenol eterler de doğal ürünler ve sentetik ara haller olarak önem taşırlar. Diosfenol eterler Claisen Çevrimine uğrayabilirler. Kuarterner karbon merkezi, sterik olarak problemli karbon merkezleri oluşturarak, doğal ürün sentezlemek için gerekli ara hallerin sentezi bu yolla gerçekleşir. Diosfenol allil eterlerin termal alandaki çevrilmelerini ilk olarak Ponaras çalışmış, bir metod geliştirilmiş ve doğal bir bileşik olan gaskardik asit sentezlemiştir (Zaim, 1989).

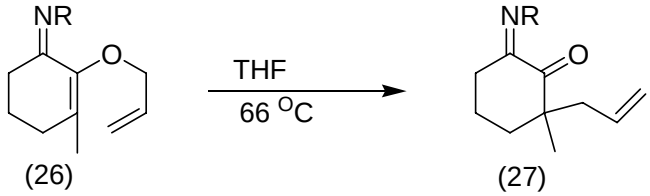


Şekil.2.2.1. Gaskardik asit sentezi

Diosfenol allil eterleri (24) ısıttığımızda ürün olarak 1,2 diketon (25) 340 saat sonucunda oluşur. Yüksek sıcaklıkta Claisen Çevrimi daha yavaş gerçekleşirken, daha düşük sıcaklıkta ise bu çevrim daha kısa sürede gerçekleşir (Schroeder, 2005).



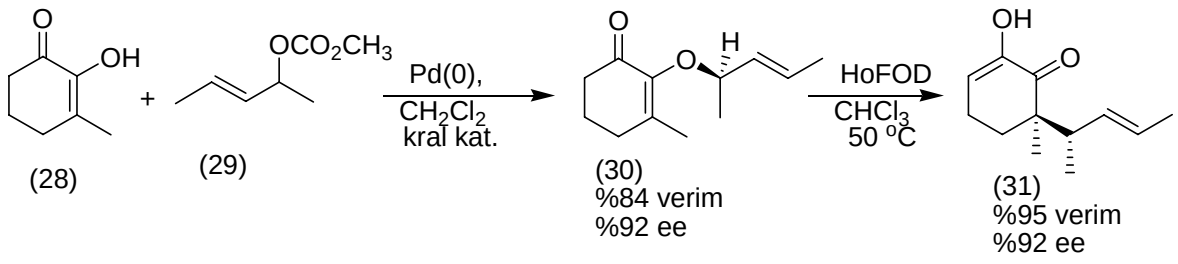
$t_{½}$ =340 saat (THF, 66 °C)



R = N(H)CO_2CH_3 $t_{1/2}$ = 22 saat
R = N(Na)CO_2CH_3 $t_{1/2}$ = 1,5 saat

Şekil.2.2.2. Diosfenol allil eterlerin Claisen Çevrimi

Pallladiyum katalizörü ile allilasyon reaksiyonu asimetrik türdeki bu prosesle enantiyoselektif diosfenol allil eterlerin oluşması sağlanmıştır. Bu çevrimde lantanit katalizörü yardımı ile yüksek verimle ve enantiyo saf olarak sikloalkenonlar hazırlanmıştır (Trost, 2000).

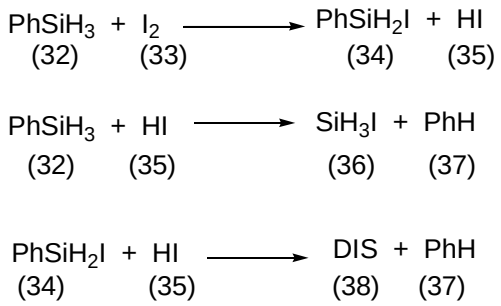


Şekil.2.2.3. Sikloalkenonlar hazırlanması

2.3. 1,3 Bütandiol'un Diiyodosilanla Reaksiyonu

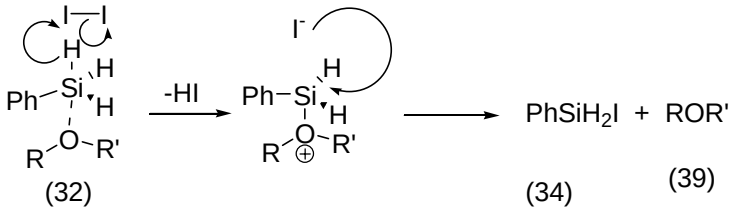
Organo silikanların kullanımı 1987'den sonra şaşırtıcı bir şekilde gelişmiştir. Organo silikanların en önemli ayıraçlarından biri trimetilsilil iyod(TMSI)'dür. Kolay koşullar altında fonksiyonel grupların dönüşümünü sağlar. TMSI fonksiyonel grup olan oksijene özel yakınlığı ve güçlü bir nükleofil olan iyot iyonu ile yüksek bir reaktiviteye sahiptir. TMSI karbon oksijen bağında seçici reaktiftir ve iyi bir şekilde reaksiyon verdiği açıktır. Araştırmalar sonucu farklı özellikler sahip yeni organo silisyum bileşikleri elde edilmiştir (Keinan ve Perez, 1987).

Diiyodosilan (DIS), TMSI reaksiyonlarındaki seçiciliğin artmasıyla organo silanlarda tamamlayıcı olarak rol alır. DIS'ın sentezi kolay ve çabucak gerçekleşir. DIS alkoller ve eterlerle kimyasal seçicilikte reaksiyon verir. Saf ve tek bir ürün elde edilir (Keinan ve Perez, *1987*). Fritz ve Kummer 1960'lı yıllarda fenil silan ve iyot ile çalışarak bu metodu geliştirmişlerdir. Fenil silanın iyot ile tepkimesi sonucunda monoiyodosilan oluşur. Feniliyodosilan daha fazla hidrojen iyodürle tepkime verirse ürün olarak DIS elde edilir. DIS'ların inorganik olması, doğrudan reaksiyona girmesi, ucuz olması büyük ölçekli üretime neden olmuştur. Oda sıcaklığında fenilsilanla iyodun kloroform veya benzen gibi çözücüler içindeki reaksiyonundan DIS elde edilir (Fritz ve Kummer, 1961)



Şekil.2.3.1 DIS'ın eldesi

Aşağıdaki reaksiyonun, keton, eter ester v.b. gibi oksijen içeren organik bileşiklerde gerçekleştirildiği keşfedilmiştir. Reaksiyon hızlı ve ekzotermik olarak ilerler, reaksiyon sırasında dışarıdan soğutmak gerekir (Keinan ve Perez, 1987).



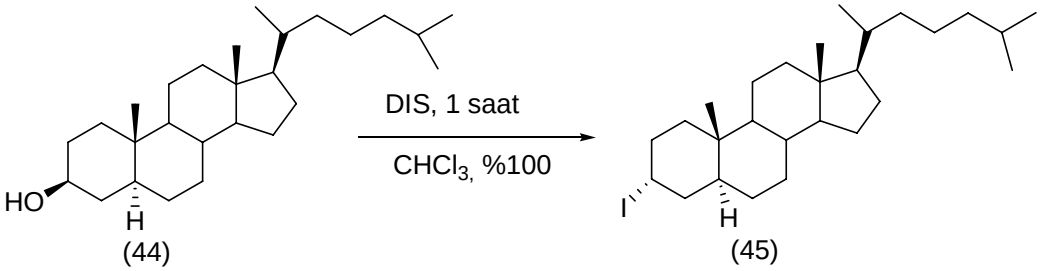
Şekil.2.3.2 Fenil iyodosilanın reaksiyon mekanizması

(R)- ve (S)- oktan-2-ol ile diiyodosilanla trimetilsilil iyodür reaksiyonları kıyaslanırsa (S)-(+)-oktan-2-ol trimetilsil iyodür ile reaksiyona girdiğinde (R)-(-) -2-iyodooktan %82 verimle optikçe saf olarak elde edilmiştir. Aynı reaksiyon diiyodosilanla yapıldığında %93 verimle aynı ürünü verir (Keinan ve Perez, 1987).



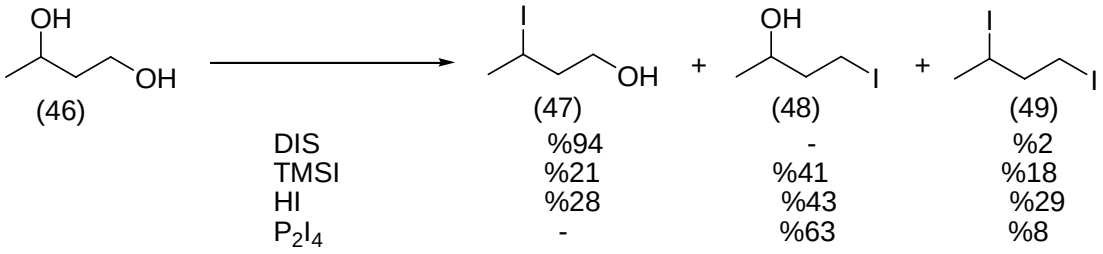
Şekil.2.3.3. 2-iyodoktan'ın sentezi

3β-Kolesterol; diiyodosilan içerisinde 3α-iyodokolesterole %100 olarak dönüşür (Keinan ve Perez, 1987).



Şekil.2.3.4. 3α-iyodokolesterol'un sentezi

1,3 bütandiol ile olan reaksiyondan da diiyodosilanin diğerlerine nazaran sadece bir bileşik daha yüksek verimle elde edilmiştir. DIS ile yapılan reaksiyonda sekonder pozisyonda iyotlanarak %94 verimle 2-iyodo-1-bütanol'e dönüşmüştür. Diğerleri ise ürün karışımı vermiştir (Keinan ve Perez, 1987).

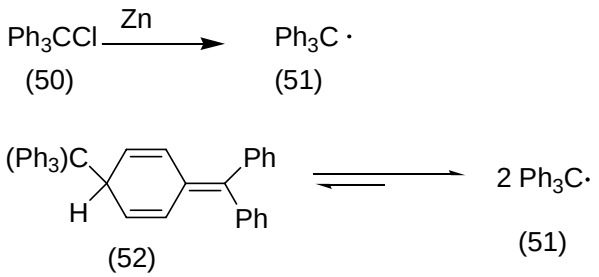


Şekil.2.3.4. 1,3 bütandiol'un, DIS, TMSI, HI ve P_2I_4 ile olan reaksiyonu

2.4. Serbest Radikaller, Yapısı ve Reaktifliği

Serbest radikal, bir ya da daha çok sayıda eşleşmemiş elektron içeren atom ya da atom gruplarına denir. Radikaller, pozitif veya negatif yük taşımamalarına karşın, eşleşmemiş elektron veya tamamlanmayan oktetten dolayı çok reaktif taneciklerdir.

Radikaller, yüksek enerjili, çok etkin, kısa ömürlü, izole edilmesi zor ara ürünlerdir. Moses GOMBERG, bir serbest radikalin varlığını öne süren ilk kişidir. 1900 yılında GOMBERG trifenilklormetanın çinko ile tepkimesiyle oldukça kararlı bir radikal olan trifenilmetil radikalini oluşturmuştur. Bu radikalin oluşumu serbest radikalin ilk kanıtı gibi görünür (March, 1992).



Şekil 2.4.1. Trifenilklormetanın çinkoyla tepkimesi ile trifenilmetil radikalini oluşması

1849 yılında Frankland iyodo metan ve iyodo etanın çinko metaliyle tepkimesi sonucunda trifenilmetil radikaline oranla çok daha kararsız olan metil ve etil radikallerini ilk defa oluşturan bir kişi olduğu düşünülmektedir (Smith, 1994). Esas radikal varlığı 1926 da Paneth tarafından kanıtlanmıştır. Paneth tetra metil kurşun bileşiğinin ayrışması ile metil radikalini oluşturmuştur. Reaksiyon bir kurşun film üzerinde, inert bir gaz atmosferinde gerçekleşmiş ve kurşun film üzerinde aşınmalar gözlenmemiştir. Buda oluşan metil radikalinin gaz fazda bir yerden başka bir yere taşına bilecek kadar hayatta kaldığını kanıtlar (Zaim, 1989).

Reaksiyon sonucunda oluşan metil radikali cam içinde ayna oluşturur. Aynanın oluşması radikal oluşumunun kanıtıdır. Daha sonra bu reaksiyonu 100 ^{0}C'ye soğutursak ayna kaybolur (Carey ve Sundberg,1990).

$$Pb(CH_3)_{4(g)} \xrightarrow{450\ ^0C} Pb(s) + 4 \cdot CH_3$$

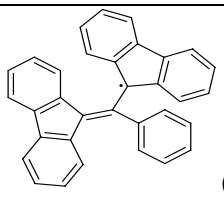
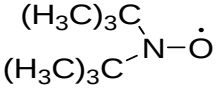
$$4 \cdot CH_3 + Pb(s) \xrightarrow{100\ ^OC} Pb(CH_3)_{4(g)}$$

(52) (53) (54)

Şekil 2.4.2. Metil radikalinin oluşumu

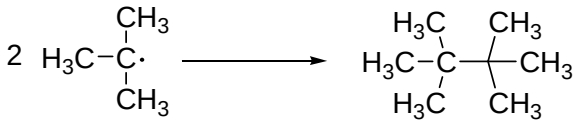
Radikaller karbokatyonlar ve karbanyonlar gibi oldukça reaktif ara hallerdir. Çözelti içinde bulunma süreleri oldukça kısadır, fakat diğer moleküllerin donmuş kristalleri içende daha uzun süre tutulabilirler. Radikale bağlı elektron verici gruplar radikali daha kararlı kılar. Radikalin kararlı olmasında diğer bir etmen ise rezonanstır (Carey ve Sundberg,1990).

Tablo.2.4.1. Kararlı serbest radikaller

 (55)	Bu radikal havada bozulmadan durabiliyor. Yapıda elektron eksikliği vardır ama konjugasyon sonucu yapı kararlıdır (Carey ve Sundberg, 1990).
 (56)	Bu radikal 100 ^{0}C' de bile oksijene dayanıklı bir radikaldir. Serbest radikaller oksijene dayanıklı değildir (Carey ve Sundberg, 1990).

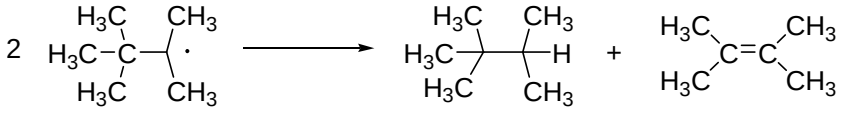
Serbest radikaller çok kısa ömürlüdürler. Çeşitli reaksiyonlar vererek kaybolurlar. Bu reaksiyonlar;

a) Dimerleşme reaksiyonu:



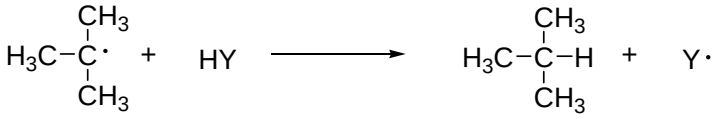
(57) (58)

b) Birbirinden farklı parçalara ayrılma (Disproporsiyon)



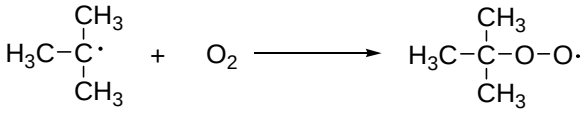
(59) (60) (61)

c) Hidrojen atomunun koparılması



(57) (62)

d) Oksijene katılması



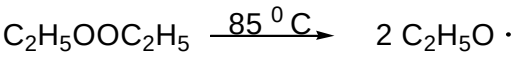
(57) (63)

Reaksiyonlar sonucu hızla kaybolurlar (Carey ve Sundberg, 1990).

2.5. Serbest Radikal Başlatıcılar Ve Radikal Oluşumu

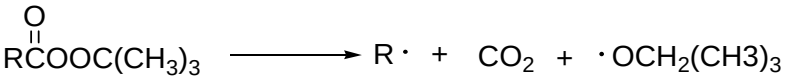
En temel radikal başlatıcı olarak kullanılan bileşikler aşağıdakilerdir (Carey ve Sundberg, 1990). Bunların nasıl reaksiyon vererek radikal başlatıcı olduklarını inceleyelim.

Peroksitler kolay parçalanarak radikal oluşturan bileşiklerdir.



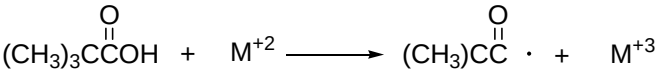
(64) (65)

Peresterlerde radikal başlatıcı olarak kullanılmaktadırlar.



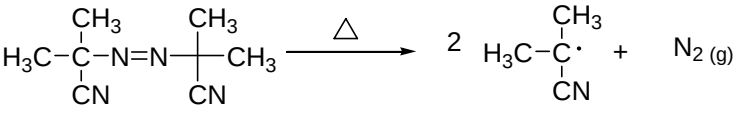
(66) (67) (68)

Bazen başlatıcıları uyarmak için metal yardımcılarda kullanılabilir.



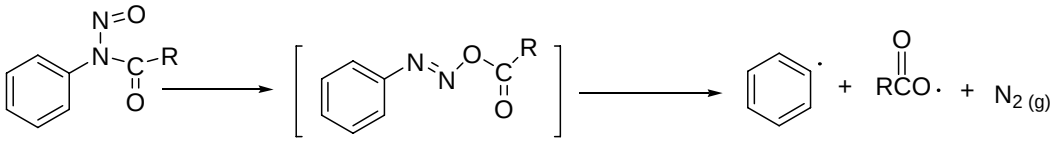
(69) (70)

Azobileşikleride çok yaygın olarak radikal başlatıcı olarak kullanılırlar.



(71) (72)

Nitro bileşikleri de serbest radikal oluşturmada kullanılırlar.

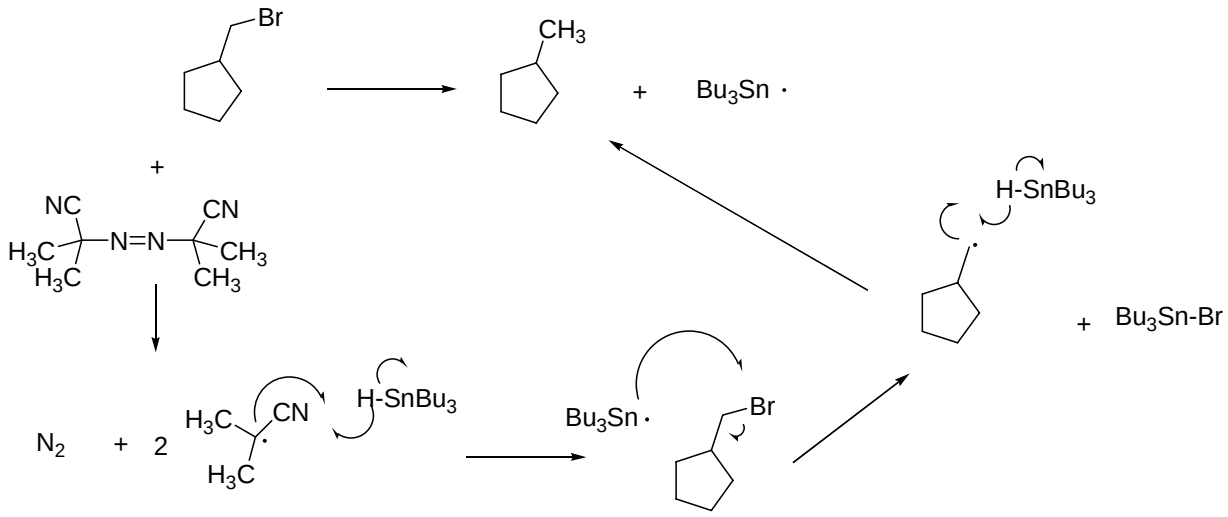


(73) (74) (75) (76)

Radikallerin oluşumu için, kovalent bağların homolitik kırılması gerekir. Bu bağı kırmak için gerekli olan enerji; numuneyi ısıtarak veya ışığa maruz bırakarak sağlarız.

2.5.1. Termoliz İle Radikal Oluşumu

Bir homolitik parçalanma reaksiyonunda ısı arttıkça denge daha çok serbest radikal oluşturacak yönde ilerler. C-C, C-O ve O-H bağ ayrışması yüksek reaksiyon sıcaklığı gerektirir. Sıcaklık farkı organik moleküllerdeki aynı tip bağlar içinde farklıdır. Daha kolay homolitik parçalanma veren zayıf bağlar peroksit bağları, halojen bağları ve diazobileşikleridir (Boz, 2000).



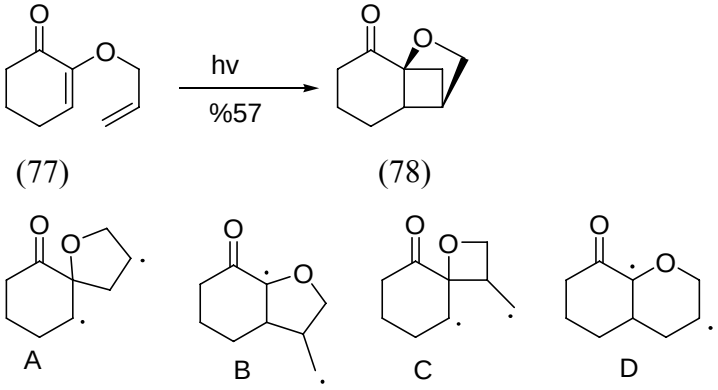
Şekil 2.5.1. 1-Metil bromo siklopentanın tribütilkalay hidrür/ AIBN ile indirgeme reaksiyonunu şeması

Radikal zincir tepkimesi çoğunlukla, azobisizobutironitrilin (AIBN) ısısal bozunması ile başlar. Bizde bu çalışmada 2-(3-iyodobütoksi) -3- metilsikloheks-2-enon'un TBTH/ AIBN ile termoliz reaksiyonunu inceleyeceğiz.

2.5.2. Foto Kimyasal Olarak Radikal Oluşumu

Fotokimyasal reaksiyonlar ışık yardımı ile elektronların uyarılması sağlanır. En gevşek elektron daha üst seviyeye çıkar. Bir molekülün ışık absorblamasıyla oluşan foto aktif türler homolitik parçalanma yoluna gidebilir. Bağ ayrışması için gerekli olan enerji görünür veya ultraviyole ışık tarafından sağlanabilir. Foto kimyasal çalışmalarda [2+2] katılması ve enollerle alkenlerin çalışması geniş yer alır.

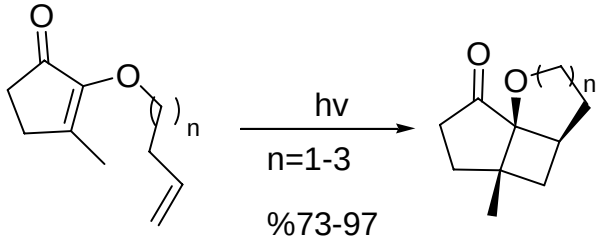
Foto kimyasal halka kapanma reaksiyonuna örnek olarak 77 nolu enol eterin reaksiyonu sonucunda 78 nolu bileşik %57 verimle tek bir ürün verir. Foto kimyasal reaksiyon sonucu olması muhtemel olan ürünler, ilk olarak beş üyeli biradikaller (A veya B), dört ve altı üyeli biradikallerdir. Sterik ve entropik etkiden dolayı beş üyeli halka oluşumu tercih edilir. Böylece 1,5 dienlerde baş-kuyruk katılması gözlenir(Takahashi, 1983).



(77) (78)

2.5.2.1. Enol eterin foto kimyasal halka kapanma reaksiyonu

79 Nolu enol eter [2+2] fotokimyasal katılma reaksiyonu da baş-baş katılması vererek tek bir ürün oluşur(Pirrung, 1989).



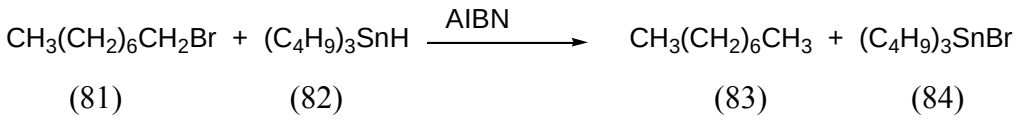
(79) (80)

2.5.2.1. Enol eterin [2+2] fotokimyasal katılma reaksiyonu

2.6. Serbest Radikal İndirgenler

Serbest radikal tepkimelerini genel olarak seçimli olmadığını ve bu nedenle ürün karışımları verdiği varsayılır. Bu varsayım klor radikali gibi, yüksek enerjili radikallerin oluştuğu hallerde doğrudur. Ancak etkinliği düşük radikaller oluşturulursa, yalnız en zayıf bağlar bölünür. Bu koşullarda radikal tepkimeleri gayet seçimli ve sentetik amaçlara uygun olabilir(Fessenden, 1992).

Tribütilkalay seçimli bir serbest radikal indirgendir. Sn-H bağının bağ ayrışma enerjisi (74 kcal/mol) düşüktür; bu nedenle, radikal tepkimeler tercihen bu konumda meydana gelir. Tribütilkalay, serbest radikal tepkimelerde hidrojen atomu vericidir. Örneğin, 1- bromoktan (81) tribütilkalay (82) ile tepkimeye sokulduğunda %80 verimle oktan (82) oluşur. Tepkimenin diğer ürünü, %90 verimle tribütilkalay bromürdür(84). Bu tepkimenin net sonucu, 1-bromoktan ile tribütilkalay arasında bir hidrojen ile brom atomunun değiştirilmesidir (Kuivila, 1962).

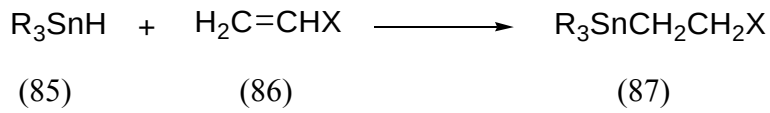


Şekil 2.6.1. 1- Bromoktan'ın tribütilkalayla reaksiyonu

2.6.1 ORGANOKALAY HİDRÜR BİLEŞİKLERİ

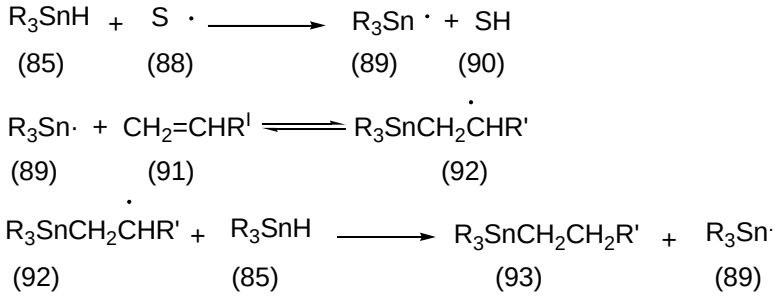
Kalay hidrür bileşikleri diğer hidrür bileşiklerine göre daha dayanıklı olmaları nedeniyle tercih edilmektedir. Ama saflaştırılma problemleri nedeniyle ortamda kirlilik oluşturmaktadırlar. Oldukça yüksek reaktiviteye sahip olan organokalay hidrürler, özellikle organik kimyada indirgenme reaktifi olarak ve halka kapanma reaksiyonlarında kullanılmaktadırlar (Çelebi, 1998).

Bir organokalay hidrürün karbon- karbon çift bağına katılması reaksiyonunu ilk olarak Van der Kerk çalışmıştır (Çelebi, 1998).



Şekil 2.6.1. 1. Sn-H bağının alkenlere katılma denklemi

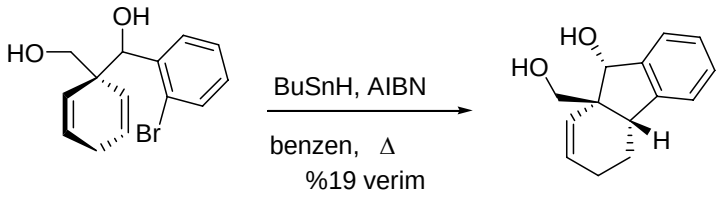
Bu tip katılma reaksiyonları genellikle CH_2=CHX tipi monosübstitüe alkenlere uygulanmaktadır. Kalay atomu, X'in yapısı önemsenmeden metilen karbonuna bağlanabilmektedir. Yani katılma yönelimini sterik etkiler belirler. Alkenlere katılma çoğu durumda bir radikal mekanizma ile gerçekleşmektedir. Radikalik katılma reaksiyonları azobisizobutironitril (AIBN) gibi bazı radikalik kaynakların varlığında hızlanırken, fenoksil gibi radikallerle de yavaşlatılmaktadır. Trialkilkalay hidrürlerin sübstitüe olmamış alkenlere (1- okten gibi) katılması bazı durumlarda, reaksiyon ancak bir radikal sağlayıcının varlığında oluşabilmektedir. Radikalik katılma reaksiyonun mekanizması aşağıdaki gibidir (Özyıldırım, 2000).



Şekil 2.6.1 2. Organokalay hidrürlerin alkenlerle radikalik reaksiyonu

2.7. Serbest Radikal Halka Oluşum Reaksiyonları

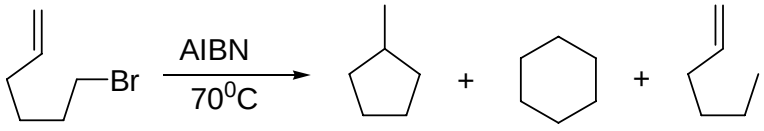
Organik kimyada radikalik reaksiyonlarla halka oluşumu reaksiyonlarını örnekler üzerinde inceleyelim. Siklohekza-1,4-diendiol (94) radikalik halka kapanması sonucunda yeni bir beşli halka oluşmuştur. Bu bileşik üzerindeki fonksiyonel gruplar değiştirilerek oluşan ürünün verimi arttırılmıştır (Elliott, El Sayed; 2005).



(94) (95)

Şekil 2.7.1. Siklohekza 1,4 diendiol'un radikalik halka kapanma reaksiyonu

1-Bromo-5-heksenin Bu_3SnH ve $(Me_3Si)_3SiH$ ile olan reaksiyonları sonucunda oluşan ürünleri mukayese ettiğimizde kinetik kontrollü olarak 5-ekzo/trig halka kapanması ile ana ürünü olarak metil siklopentan oluşturur. Si-H bağı Sn-H bağından daha güçlü bir bağdır. Ayrışma enerjisi daha yüksektir (Togo, 2005). Her ikisinde de beşli halka yüksek verimle elde edilmiştir ve metil siklopentan ana ürün olarak oluşmaktadır. Bu oluşum, radikal üzerindeki gruplardan kaynaklanan sterik etkiler ve alken üzerinde bulunan gruplardan kaynaklanan elektronik etkilere bağlıdır (Ramaiah, 1987). 1-Bromo-5-heksen'in radikalik halka kapanması büyük ölçüde bölge seçicilikle yürümüş, ana ürün olarak beşli halka oluşumunu seçmiştir.



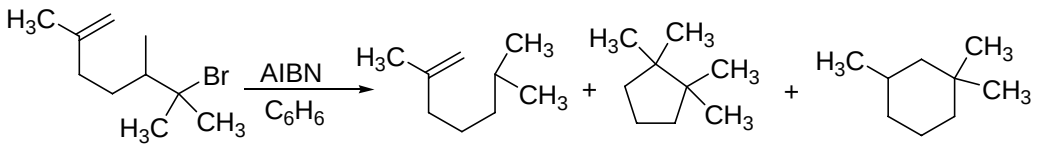
(96) (97) (98) (99)

$(Me_3Si)_3SiH$	%93	%2	%4,1
Bu_3SnH	%83	%1,2	%15

Şekil 2.7.2. 1-Bromo-5-heksenin radikalik halka kapanma reaksiyonu

Beckwith'in 1981 yaptığı kinetik hesaplamalarda 60 ^{0}C'de 1,5 halka kapanması 1,6 ya göre 50 kez daha hızlı olduğunu ortaya koymuştur. Capon ve Rees küçük halkaların tercihsel oluşumunu her iki prosesin (beşli ve altılı) geçiş hali entropilerini hesaplamıştır ve bulduğu entropi değeri deneysel sonuçları desteklemektedir. Spellmeyer ve Hook, 1987'deki çalışmalarının deneysel sonucunda 1,5 halka kapanmasının favori aktivasyon enerjilerine sahip olduğunu göstermiştir (Boz, 2005).

1,1,5-trimetil-5-heksen-1-brom ile BuSnH / AIBN'in reaksiyonu ile oluşan 1,1,5 trimetil-5-heksen -1- radikalinin halka kapanma reaksiyonu sonucunun; tribütil kalay hidrürün konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak incelenmiştir. 40 ^{0}C'de hidrojen konsantrasyonu azaltıldığında beşli ve altılı halkanın verimi artmakta, indirgenme ürününün verimi azalmaktadır. Tribütil kalay hidrürün konsantrasyonu 0,5 mol ve sıcaklık 100 ^{0}C'de olduğunda halkalı ürünlerin miktarı artmaktadır. Halka kapanma enerjisi indirgenme ürününün aktivasyon enerjisinden daha yüksek olduğundan yüksek sıcaklıklarda termodinamik kontrollü reaksiyonlarla oluşmaktadır. Beşli ve altılı halka kapanma ürünü artmaktadır. Özellikle altılı halkanın oluşumu daha fazladır (Togo, 2005).

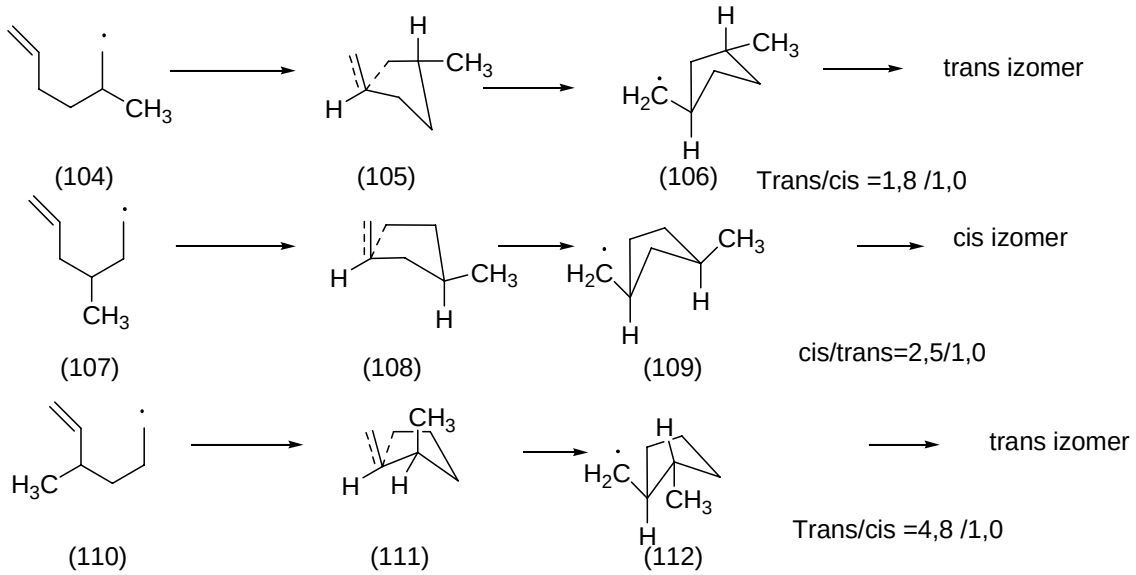


(100) (101) (102) (103)

[Bu_3SnH] (M)	Sıcaklık (^{0}C)	İndirgenme	5-Ekzo-trig	6- Endo-trig
0,5	40	55,0	23,1	21,9
0,25	40	8,9	47,1	44,0
0,5	100	25,6	27,6	46,8
0,25	100	4,1	37,4	58,5

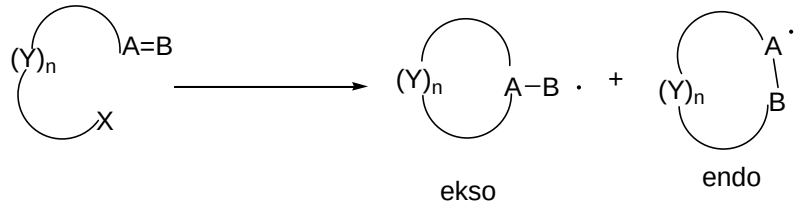
Şekil 2.7.3. İndirgenme,5 ekzo/trig ve 6 endo/trig ürünlerinin oluşumu

Dallanmış yapılarda alkil gruplarının etkisi ile halkanın cis ve trans oranı değişmektedir. Bir bileşiğe çeşitli pozisyonlarında bağlı bulunan metil gruplarının etkisini inceleyelim. Örneğin; 2, 3, 4 nolu pozisyonlarında metil bağlı bileşiğin halka kapanmasında 5'li halka oluşumu gözlenmektedir. Geçiş halinde metil gruplarının ekvatoriyal pozisyonda yer alması küçük bir sterik engel yaratması nedeniyle 2, 3 ve 4 nolu köşelerden metil bağlı olan 5-heksen bileşiği trans, cis ve trans izomerlerini tercih ederler (Togo, 2005).



Şekil 2.7.4. Monosubstitue heksenil radikalinin halka kapanması

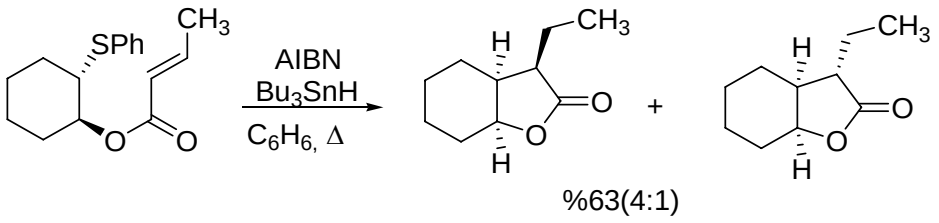
Karbon sayısı az olan alkenil ve alkinil radikallerde kinetik kontrol altında molekül içi katılma tercihen ekso moda oluşur. Bu da ekso halka kapanması kinetik olarak endoya baskın olduğunu gösterir. Fakat zincir uzun ve esnek olduğunda endo ve ekso geçiş kompleksleri arasındaki enerji farkı küçülür, dolayısıyla hem endo hemde ekso ürün oluşabilir (Zaim,1989).



(113) (114) (115)

Şekil 2.7.5. Alkenin radikalik halka kapanma ürünleri.

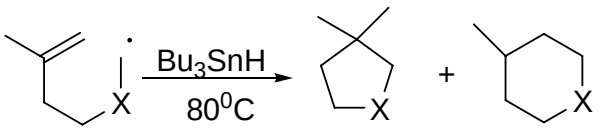
Radikalik halka kapanma yöntemi ile birçok bileşik elde edilmiştir. Örneğin; γ-lakton sentezi ile beş üyeli yeni halkalar oluşmuştur (Togo, 2005).



(116) (117) (118)

Şekil 2.7.6. γ-lakton'un sentezi

5 ekzo/trig- 6 endo/trig halka kapanması bağ uzunluğu ve elektronik konformasyona bağlı olarak değişir. Karbon merkezli radikaller ($RSCH_2^{\cdot}$ ve $RSO_2CH_2^{\cdot}$) ve hetereoatomlu radikal zincir değişimi yer seçici olarak önemlidir. α- sülfonil metil radikalinin termodinamik kontrol yolu ile oluştuğunu ispat etmektedir (Togo, 2005).

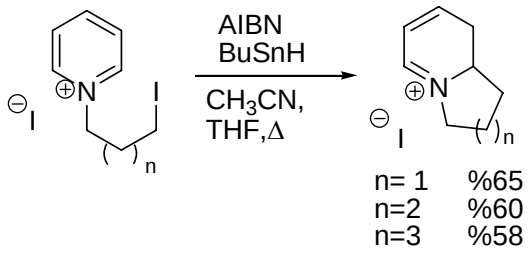


(119) (120) (121)

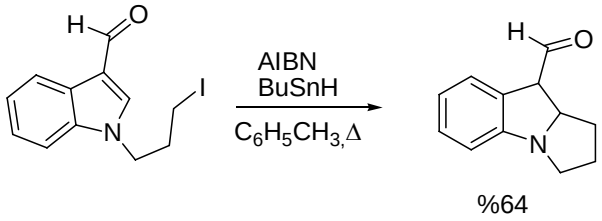
X: S	1	8
X: SO_2	1	37

Şekil 7.2.7. Heteroatom içeren bileşiklerin halka kapanma reaksiyonu

Aromatik halkalar, halka üzerinde bulun elektronları dağıtarak halka kapanmasının daha kolay olmasını sağlar. Aromatik halkalı bileşiklerde TBTH ile serbest radikalik reaksiyon sonucunda, indirgenme ürünü yerine halka oluşumunu sağlar. Örnek olarak; N-iyodo alkil pridinyum tuzu (122)'un TBTH/ AIBN ile reaksiyonu sonucunda halka kapanma ürünü oluşmuştur. N-(3- iyodo propil) indol (124) serbest radikalik reaksiyonu sonucunda 125 nolu ürün oluşmuştur.



(122) (123)

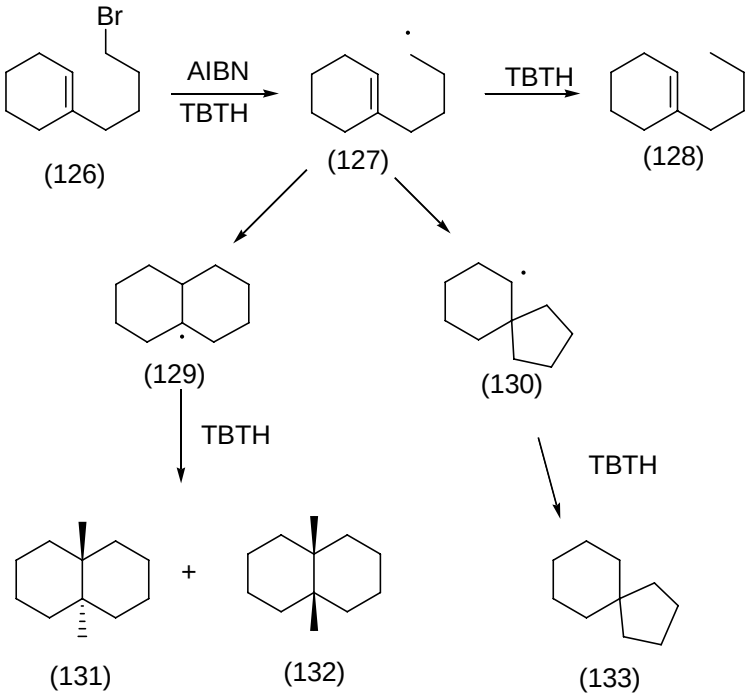


(124) (125)

Şekil 7.2.8. Aromatik hetero atom içeren bileşiklerin halka kapanma reaksiyonu

2.8. 4-(Sikloheks-1-enil) bütil Radikalin Halka Kapanması

Beckwith ve arkadaşları 4-(sikloheks-1-enil) bütil radikalin (127) halka kapanmasını bölge seçicilik ve stereo seciçilik açısından kapsamlı bir şekilde çalışmışlardır (Struble vb., 1968, Beckwith vb.,1972).



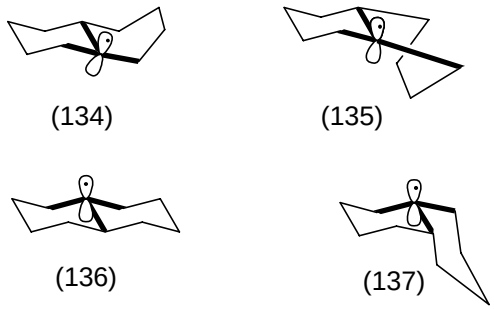
Şekil 2.8.1. 4-(sikloheks-1-enil) bütil radikalin halka kapanması

1-Bütil siklo heksen (128) reaksiyonun ana ürünüdür. Halka oluşumu iki yolla meydana gelir.1,5 halka kapanmasıyla beşli halka(spiro) ve 1,6 halka kapanmasıyla altılı halka (cis ve trans) oluşur. Meydana gelen ürünlerin oranları tribütil kalay hidrürün oranıyla değişir. Genellikle tribütil kalay hidrürün oranı arttıkça indirgeme ürünü oranı artar (Zaim, 1989).

Tablo.2.8.1. Farklı miktarlarda TBTH ile reaksiyon sonunda oluşan ürünlerin verimi

4-Bromo (sikloheks-1-enil) bütan (M)	0,041	0,021	0,21	0,12
TBTH (M)	0,2	0,031	0,01	0,148
1-Bütil siklo heksen %	35	43	61	73
Spiro [4,5] dekan %	36	31	21	14
Trans-dekalin %	24	22	15	10,6
Cis- dekalin %	4,2	3,8	2,7	1,8

Deneysel sonuçlar halka kapanma reaksiyonunda 1,5 halka kapanması ile beşli halka oluşumunu baskın olduğunu kanıtlar. İki halkalı ürünler arasında cis ve trans tercihi iki halkalı radikalin mümkün olan konformerlerinin [iki planar (134, 135), iki pramidal(136, 137)] kararlılıkları ile açıklanır (Zaim, 1989).

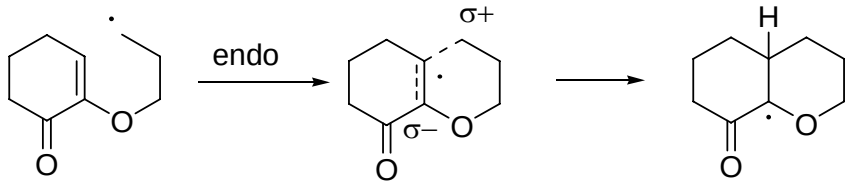


Şekil 2.8.2. İki halkalı bileşiklerin konformerleri

9-dekanil radikalinin 134-137 ile gösterilen fomlarının herhangi birinin tribütil kalay hidrür ile reaksiyonunun hızı, konformerlerinin birbirine dönüşüm hızından daha yavaş olduğu için; cis ve trans dekalinin bağıl veriminin, bu geçiş halleri arasındaki serbest enerji farkını yansıtması gerekir. Bu yüzden cis / trans izomer oranı hidrojen atom vericisinin doğasına bağlıdır. Vericinin hacmi arttıkça cis /trans oranının da artması gerekir. Tribütil kalay hidrür ve sikloheksan gibi vericiler kullanıldığında cis/ trans oranı küçük, hacimli kümen vericisi kullanıldığında ise büyüktür (Boz, 2005).

2.9. Diosfenol Ω-Haloalkil Eterlerin Radikalik Halka Kapanması

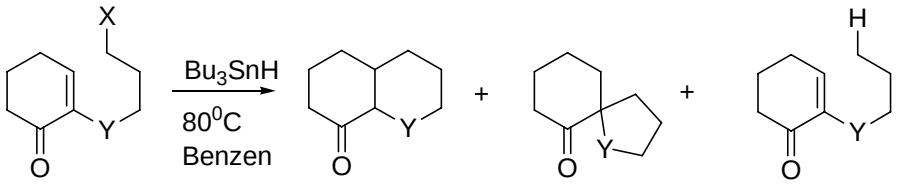
Diosfenol ω-haloalkil eterlerin molekül içi radikalik halka kapanması reaksiyonunda oluşan geçiş halinin kararlılığını arttırarak endo siklizasyon yani altı üyeli halka oluşum gerçekleştirilmiştir (Ponaras ve Zaim, 1993).



(138) (139) (140)

Şekil 2.9.1. Diosfenol ω-haloalkil eterlerin molekül içi radikalik halka kapanma reaksiyonu

Zaim ve Ponaras 2-(ω-haloalkiltiyo)-enon'ların tiyopolisikloalkanonlara radikalik halka kapanmalarını incelemiş ve yine ağırlıklı olarak trans olmak üzere altı üyeli halka oluşumu gözlenmiştir (Zaim, 1989).

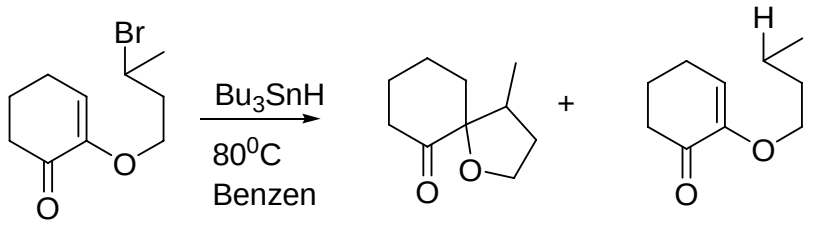


(141) (142) (143) (144)

X= I, Y= O	20 (trans)	-	80
X= Br, Y=O	33 (trans), 7 (cis)	47	-
Y= S, X=I	39 (trans)	33	-

Şekil 2.9.2. 2-(ω-haloalkil)-enon'ların molekül içi radikalik halka kapanma reaksiyonu

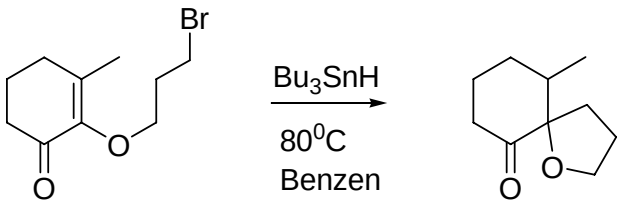
Bu çalışmaya paralel olarak Boz çalışmasında metil gruplarının halka kapanmasındaki sterik etkisini belirlemek amacı ile 3-metil-2-(3-bromo propiloksi)sikloheks-2-en-1-on'un ve 2-(3-bromobütoksi)-sikloheks-2-en-1-on'un sentezlemiş ve bu bileşiklerin radikalik halka kapanma reaksiyonunu incelemiştir.



(145) (146) (147)

Şekil 2.9.3.2-(3-bromobütoksi)-sikloheks-2-en-1-on'un molekül içi radikalik halka kapanma reaksiyonu

145 nolu bileşiğin radikalik halka kapanma reaksiyonunda bir adet beşli üyeli halka ve bir adet indirgenme ürününün oluşumu gözlenmiştir.



(148) (149)

Şekil 2.9.4. 3-metil-2-(3-bromo propiloksi)sikloheks-2-en-1-on'un molekül içi radikalik halka kapanma reaksiyonu

148 nolu bileşiğin radikalik halka kapanma reaksiyonunda iki adet beşli üyeli halka oluşumu gözlenmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEMLER

3.1. MATERYALLER

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Aseton (Merck)
Azo bis izobutironitril (Fluka)
Benzen (Merck)
3-bromobütirik asit (Fluka)
1,3 bütandiol (Aldrich)
3-metil-1,2-siklohesandion (Aldrich)
3-metoksi-1-bütanol (Aldrıch)
Dietil eter (merck)
Diiyodosilan (Aldrıch)
İyot
Kalsiyum Klorür (Merck)
Kloroform (Merck)
Lityum alüminyum hidrür (Merck)
Magnezyum sülfat (Merck)
Sodyum bikarbonat (Merck)
Sodyum florür (Merck)
Sodyum hidroksit (Merck)
Sodyum iyodür (Merck)
Sodyum karbonat (Merck)
Sodyum klorür (Merck)
Sodyum tiyosülfat (Merck)
Tributil kalay hidrür(Merck)
Trimetilsilil iyodür (Fluka)
p-toluen sülfonik asit(Merck)
Toluen(Merck)

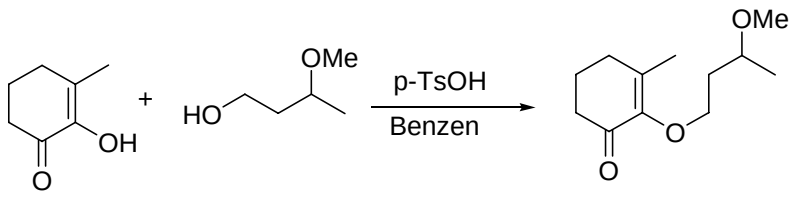
3.1.2 Kullanılan Başlıca Alet Ve Cihazlar

1. ETÜV: Nüve FN 500 termostatlı (0-300 ^{0}C)
2. VAKUM ETÜVÜ: Nüve EV 018 (-760 mm Hg) vakummetre (250 ^{0}C)
3. ROTEVAPORATÖR: Buchi B-480 (0-100 ^{0}C)
4. IR-470: Infrared spektrofotometre SHIMADZU
5. Terazi: Gec Avery (0,0001 hassasiyet)
6. UV SPEKTROFOTOMETRE: Min UVIS 254/336 nm
7. MNR SPEKTROFOTOMETRE: Varian Mercury Plus 300 Mhz. Seri No: 163866
8. ISITICILI MANYETİK KARIŞTIRICI: ARE 10 kademeli karıştırma (0-350 ^{0}C)
9. GC:

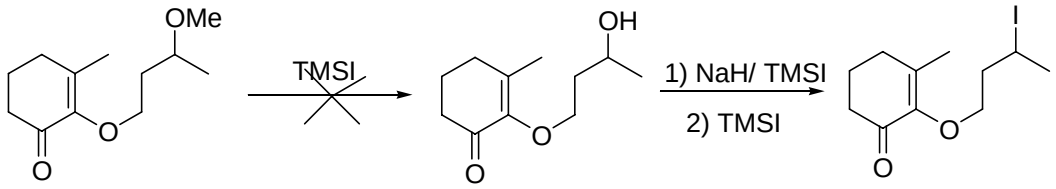
3.2. KULLANILAN YÖNTEM

Radikalik halka kapanma reaksiyonlarının bölge seçiciliğini alkene radikal kararlığını arttıran grupların bağlanması ile değiştiği 1993'te Ponaras ve Zaim tarafından kanıtlanmıştır. Boz ve Zaim tarafından yapılan çalışmada metil grubunun halka kapanmasındaki sterik etkiyi belirlemek amacı ile 3-metil-2-(3-bromo propiloksi)sikloheks-2-en-1-on'un ve 2-(3-bromobütoksi)-sikloheks-2-en-1-on bileşiklerini sentezleyerek radikalik koşullardaki davranışlarını incelemiştir. Bu çalışmamızda ise; karşılıklı iki metil grubunun radikalik halka kapanma reaksiyonunu inceledik. Bu diosfenol ω-haloalkil eterlerin serbest radikalik halka kapanmasını klasik yöntem olan AIBN/TBTH ile Toluen içerisinde gerçekleştirdik.

İlk olarak diosfenol ω-haloalkil eterleri aşağıda belirtmiş olduğumuz yöntemle sentezlemeye çalıştık ama başarılı olamadık.



(150) (151) (152)

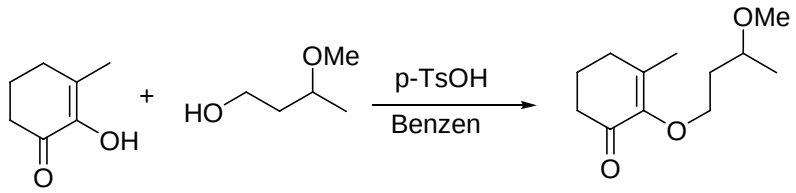


(153) (154) (155)

Daha sonra 3-bromo bütirik asiti, 3-bromo-1-bütanole indirgedik veya 1,3-bütandiol'ü DIS ile 3-iyodo-1-bütanol'e dönüştürdükten sonra elde ettiğimiz alkollerin diosfenol ile reaksiyonu sonucu diosfenol ω-haloalkil eterleri sentezledik. Diosfenol ω-haloalkil eter ile de serbest radikalik halka kapanma reaksiyonunu gerçekleştirdik.

4. DENEYLER VE BULGULAR

4.1. 2-(3-metoksibütoksi) -3-metilsikloheks-2-en-1-on (152) eldesi:



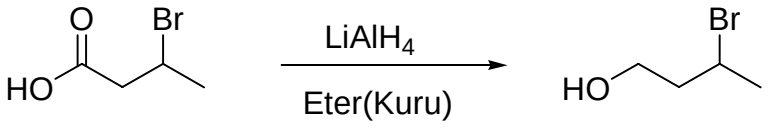
(150) (151) (152)

6,3 g (50 mmol) 3-metil-1,2-siklohesandion ve 6,7 ml (60mmol)3-metoksi-1-bütanol 100 ml'lik balonda 50ml benzen yardımı ile çözüldü. Karışıma 1 g. (5 mmol) p-TsOH ilave edildi. Dean-Stark tuzağı yardımı ile düzenek kuruldu. Karışım 8 saat kaynatıldı. Bu sürenin sonunda Dean-Stark tuzağında 1 ml su toplandı. Rotevaporatörde çözücü uçuruldu. Balonda kalan karışım 50 ml eterde çözüldü ve eter fazı 50 ml doymuş $NaHCO_3$ ile ardından 2 kez 50 ml'lik %5'lik NaOH çözeltisi ile daha sonra da 100 ml doygun NaCl çözeltisi ile yıkandı. Yıkama sonunda eter fazı toplandı ve $CaCl_2$ ile kurutularak rotevaporatörde eter uzaklaştırıldı. Ürün milimetrik vakum destilasyonu cihazı ile (192 ^{0}C'de, vakum ölçülemedi) destillendi.(Verim: % 42, açık kahverengi renkte ürün elde edildi.)

IR(cm^{-1}): 2944, 1728, 1677, 1629, 1450, 1373, 1302, 1197, 1197, 1155, 1085, 1040, 986, 931, 880, 829, 786

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$**):** δ 1,17-1,19 (d, 3H, J= 4,5 Hz, **CH_3**-CH(OMe)), 1,7-1,96 (m, 4H,), 1,90 (s, 3H, **CH_3**-C=C), 2,36-2,44 (m, 4H, **CH_2**-CO, **CH_2**-C(CH_3)=C), 3,41 (s, 3H, O-**CH_3**), 3,78-3,84 (m, 2H, O-**CH_2**)

4.2. 3-Bromo-1-Bütanol'ün (157) eldesi:



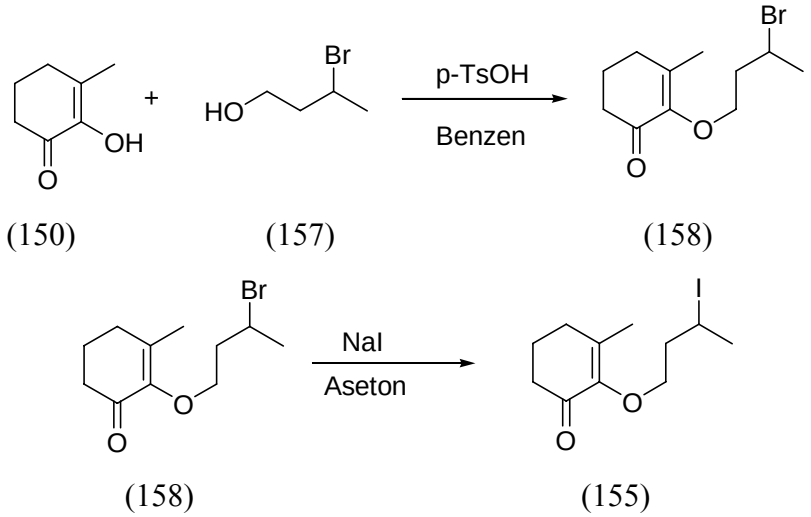
(156) (157)

5 g (30 mmol) 3-bromo bütirik asit inert ortamda 25 ml'lik kuru eter yardımı ile 50 ml'lik iki boyunlu balonun içerisinde çözüldü. Balonun içine damlatma hunisi ile 1,26 g (24 mmol) $LiAlH_4$ ve 15 ml kuru eter 1 saatlik süre içerisinde damla damla ilave edildi(düzenek buz –tuz banyosunda). Reaksiyon bir saat buz-tuz banyosunda ve yarım saat oda koşullarında karıştırıldı. Deneyi sonlandırmak için balona 3 ml su ilave edildi. Daha sonra balondaki karışım (50 ml*2) %20'lik Na_2CO_3 çözeltisi ile ekstraksiyon yapıldı. Su fazında kalan 3- bromo-1-bütanol'ü almak için %20'lik Na_2CO_3 çözeltisi tuz ile doyurulduktan sonra 2 kez 50 ml eter ile ekstraksiyon yapıldı. Eter fazları toplanıp $MgSO_4$ ile kurutuldu. Rotevaporatörde eter uzaklaştırıldı. (Verim:%45, açık kahverengi renkli sıvı)

IR(cm^{-1}): 3376, 2944, 1820, 1677, 1440, 1379, 1293, 1235, 1126, 1056, 969, 822

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$**):** δ 1,76-1,78 (d, 2H, J=6,15 Hz, **CH_3-**CH(Br)) 1,99-2,09 (m, 2H, CH-**CH_2**-CH_2), 3,81-3,84 (t, 2H, J=3,1 Hz, **CH_2**-OH), 4,29-4,37 (dq, 1H, CH_3-C**H**(Br)-CH_2)

4.3. 2-(3-Iyodobütoksi) -3-metilsikloheks-2-en-1-on (155) eldesi:



0,829 g (6,5 mmol) 3-metil-1,2-siklohesandion ve 1,21 g (7,9 mmol) 3-bromo-1-bütanol 50 ml'lik balonda 30 ml benzen yardımı ile çözüldü. Karışıma 0,08 g. (0,16 mmol) p-TsOH ilave edildi. Dean-Stark tuzağı yardımı ile düzenek kuruldu. Karışım 10 saat kaynatıldı. Rotevaporatörde çözücü uçuruldu. Balonda kalan karışım 50 ml eterde çözüldü ve eter fazı 50 ml doymuş $NaHCO_3$ ile ardından 2 kez 50 ml'lik %5'lik NaOH çözeltisi ile daha sonra da 100 ml doygun NaCl çözeltisi ile yıkandı. Yıkama sonunda eter fazı toplandı ve $MgSO_4$ ile kurutularak rotevaporatörde eter uzaklaştırıldı. Ürün koyu kahverengi renkli sıvıdır (koyu kahverengi sıvı).

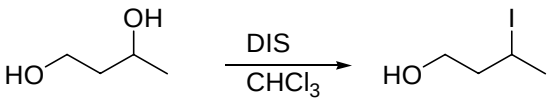
Bu karışımı iyodüre dönüştürmek için, 50 ml tek boyunlu balonda 1.04 g. (4 mmol) 2-(3-Bromobütoksi) -3-metilsikloheks-2-enonu ile 2,4 g. (16 mmol) NaI 30 ml aseton yardımı ile çözüldü. Karışım 3 saat kaynatıldı. Rotevaporatörde aseton uçuruldu. Ürün (1:6) Etil asetat:Heksan karışımı ile kolon kromatografisiyle saflaştırıldı.(Verim: % 31, .açık sarı renkli sıvı)

158 nolu bileşik (koyu kahverengi sıvı) için;

IR(cm^{-1}): 2944, 1734, 1674, 1629, 1446, 1376, 1302, 1258, 1194, 1155, 1133, 1056, 1034, 989, 931, 893, 842, 810

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$**):** δ 1.72- 1.70 (d, 3H, J= 6.74 Hz, **CH_3**-CH(Br)), 1.8 (s, 3H, **CH_3**-C=C). 1.9-2.2 (m, 4H), 2.3-2.4, (m, 4H), 3.7-3.8 (m, 1H, O-**CH**), 3.85-3.9 (m, 1H, O-**CH**), 4,35-4,45 (m, 1H, **CH**-Br)

4.4. 3-Iyodo-1-Bütanol'ün (160) eldesi:



(159) (160)

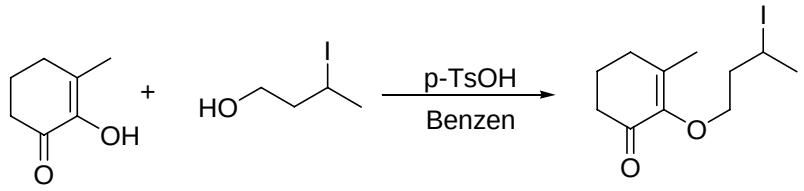
0,8 g (8,8 mmol) 1,3-bütandiol inert ortamda 50 ml'lik iki boyunlu balonda 15 ml kloroform yardımı ile çözüldü. 2,15 ml (17,61 mmol) diiyodosilan ve 10 ml kloroform damlatma hunisiyle balona damla damla ilave edildi. Damlatma işlemi bittikten sonra balondaki karışımın rengi şeffaftı, 1,5 saat sonunda renk kırmızıya döndü. Bu karışıma %20'lık 16 ml Na_2CO_3 damla damla ilave edildi (ilave sırasında renk önce turuncuya döndü, daha sonra tekrar kırmızı oldu.) ve 5 dakika daha karıştırıldı. Daha sonra 20 ml eterle 3 kez ekstraksiyon yapıldı. 16 ml %20' lık Na_2CO_3 su fazı tuz ile doyuruldu ve 2 kez 20 ml eterle ekstraksiyon yapıldı. Eter fazları birleştirildi ve rotevaporatörde eter uzaklaştırıldı. Ürün (1:4) Etil asetat:Heksan karışımı ile kolon kromatografisiyle saflaştırıldı (Verim: % 56, şeffaf sarı renkli sıvıdır.)

IR(cm^{-1}): 3360, 2928, 1715, 1446, 1373, 1219, 1152, 1123, 1053

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$**):** δ δ 1.23-1.24 (d, 3H, J= 2.04 Hz,), 1.99-2.01 (d, 3H, J= 6.44 Hz,), 3.26- 3.39 (t, 2H, J= 4.0 Hz,), 3.70-3.80 (m, 2H), 3.8-3.94 (m, 2H), 4.3-4.4 (m, 1H)

^{13}C NMR(75 MHz, $CDCl_3$**):** δ 26.4, 29.4, 45.0, 62.9

4.5. 2-(3-Iyodobütoksi) -3-metilsikloheks-2-en-1-on (155) eldesi:



(150) (160) (155)

0,63 g (5 mmol) 3-metil-1,2-siklohesandion ve 1, g (5 mmol) 3-iyodo-1-bütanol 50 ml'lik balonda 30ml benzen yardımı ile çözüldü. Karışıma 0,1 g. (0,2 mmol) p-TsOH ilave edildi. Dean-Stark tuzağı yardımı ile düzenek kuruldu. Karışıma 10 saat kaynatıldı. Rotevaporatörde çözücü uçuruldu. Balonda kalan karışım 50 ml eterde çözüldü ve eter fazı 50 ml doymuş $NaHCO_3$ ile ardından 2 kez 50 ml'lik %5'lik NaOH çözeltisi ile daha sonra da 100 ml doygun NaCl çözeltisi ile yıkandı. Yıkama sonunda eter fazı toplandı ve $MgSO_4$ ile kurutularak rotevaporatörde eter uzaklaştırıldı. Ürün (1:6) Etil asetat :Heksan karışımı ile kolon kromatografisiyle saflaştırıldı. (Verim: % 44, açık sarı renkli sıvıdır.)

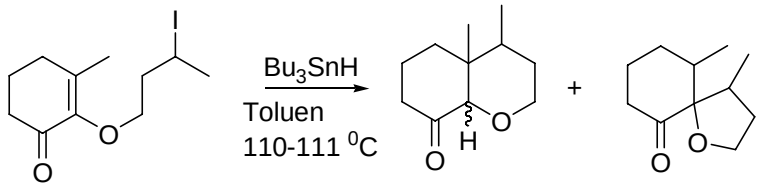
IR(cm^{-1}): 2944, 1673, 1629, 1434, 1376, 1302, 1197, 1155, 1030, 931

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$**):** δ 1,90-2,20 (m, 4H, **-CH_2**-CH_2-C=C, **-CH_2**-CH(I)), 1,95 (s, 3H, **CH_3-**C=C), 2.00-2.02 (d, 3H, J= 7.28 Hz, **CH_3**-CH(I)), 2.37-2.46 (m, 4H, **CH_2**-CO, **CH_2**-C(CH_3)=C), 3.69-3.77 (dq, 1H, O-**CH**), 3.93-4.08 (dq, 1H, O-**CH**), 4.42-4.51 (m, 1H, CH_3-C(I)-**H**)

^{13}C NMR(75 MHz, $CDCl_3$**):** δ 15.67, 19.96, 26.95, 29.48, 36.72, 40.98, 69.24, 144.13, 145.89, 192.53

GC: RT: 17.42, M+1: 309,1

4.6. 2-(3-Iyodobütoksi) -3-metilsikloheks-2-en-1-on'un (155) radikalik halka kapanma reaksiyonu:



(155) (161) (162) (163)

0,39 g (1,27 mmol) 2-(3-Iyodobütoksi) -3-metilsikloheks-2-en-1-on'un ve 0,01g AIBN 10 ml kuru toluen içerisinde inert ortamda çözüldü. Üzerine 0,47 ml (1,78 mmol) TBTH ilave edildi. Karışıma 3 saat geri yıkama uygulandı, bu sürenin sonunda çözeltinin rengi kırmızı oluncaya kadar iyot ilave edildi ve 10 dakika karıştırıldı. Rotevaporatörde toluen uzaklaştırıldı. Kalan bakiye 20 ml eterle çözüldü ve 2 kez 25 ml doygun $Na_2S_2O_3$ çözeltisi ile yıkandı ve ayrılan eter fazı 20 ml doygun NaF çözeltisi ile bir manyetik karıştırıcı yardımı ile 1 saat kuvvetlice karıştırıldı. Karışım süzüldü ve eter fazı ayrılarak $MgSO_4$ yardımı ile kurutuldu. Rotevaporatörde eter uzaklaştırıldı. Karışım heksan ile kolon kromatografisi ile kısmi olarak saflaştırıldı. Altılı halkalar ince tabaka kromatografisi ile Petrol eteri: Etil asetat(19:1)saflaştırıldı. Beşli halkada kısmi olarak saflaştırıldı. Üç adet halka kapanma ürünü izole edildi.

161 nolu bileşik (Verim: %25, açık sarı renkli sıvıdır.)için,

IR(cm^{-1}): 2960, 1728, 1453, 1376, 1306, 1194, 1162, 1002, 960

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$**):** δ 0.96- 0.98 (d, 3H, J= 6,7 Hz, CH3-CH), 1.02 (s, 3H, CH3-C), 1.64-1.99 (m, 4H), 2.09- 2.24 (m, 4H), 2.29-2.39 (m, 1H), 3.36-3.38 (d, 1H, J= 6.4 Hz), 3,6- 3,7 (m, 2H)

^{13}C NMR(75 MHz, $CDCl_3$**):** 19.14, 20.33, 20.83, 34.23, 34.94, 35.89, 39.81, 51.40, 67.40, 90.94, 222,84

162 nolu bileşik (Verim: %20, açık sarı renkli sıvıdır.)için,

IR(cm^{-1}): 2960, 1718, 1456, 1373, 1251, 1158, 1094, 1066, 931, 880

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$**):** δ 0.91-0.93 (d, 3 H, J= 6.1 Hz, **CH_3**-CH), 0.97 (s, 3H, **CH_3**-C), 1.85-2.4 (m, 9H 4 tane **CH_2** ve 1 tane CH3-C**H**), 3.65- 3.85 (m, 3H, O-**CH_2** ve O=C-**CH**-O)

^{13}C NMR(75 MHz, $CDCl_3$**):** δ 16.02, 19.58, 19.74, 20.51, 34.01, 34.55, 37.93, 50.59, 65.66, 84.64, 223.24

163 nolu bileşik (Kısmı olarak saflaştırıldı, açık sarı renkli sıvıdır.)için,

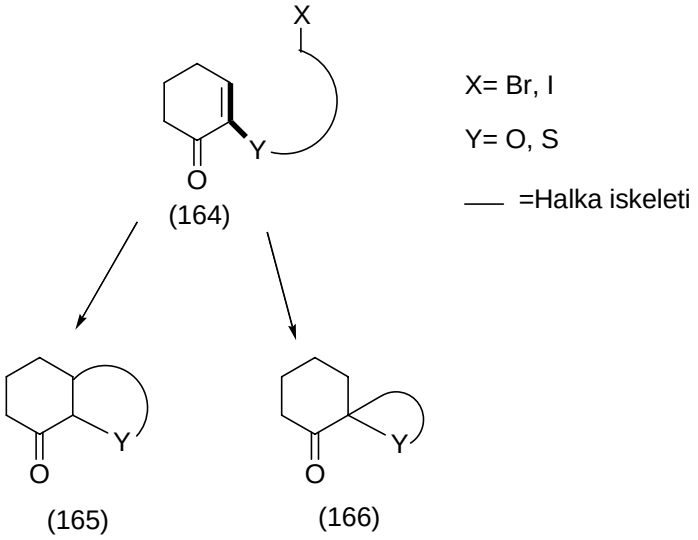
IR(cm^{-1}): 2962, 1706, 1459, 1376, 1261, 1098, 1021, 874, 800, 675

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$**):** δ 0.83-0.88 (t, 3H, J= 7.15 Hz), 0.95- 1.01, (d.d., 6 H, J= 5.57 Hz, 2 tane **CH_3)**, 1.42- 2.62 (m, 10H, 4 tane **CH_2**, 2 tane **CH**), 3.9- 4.15 (m, 2 H, O-**CH_2**).

^{13}C NMR(75 MHz, $CDCl_3$**):**14.76, 16.7, 23.73, 25.84, 28.63, 30.43, 38.49, 49.34, 64.4, 83.39, 222.00

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

Bu çalışmada; hem konjuge karbonil grubuna β- pozisyonda, hem de reaksiyon merkezinde metil grubuna sahip diosfenol ω-haloalkil eterlerde bir radikal başlatıcı varlığında radikalik molekül içi katılma reaksiyonunun, metil grupların sterik engelinden dolayı indirgenme ve beşli halka oluşacağını, altı halkalı ürünlerin oluşmayacağını düşünüyorduk. Yaptığımız deneyde radikalik halka kapanma reaksiyonu sonucunda endo ve ekso yapıları elde edilmiştir. Endo halka kapanma ürünü ve ekso halka kapanma ürünleri oluştu ve indirgenme ürününe hiç rastlanmadı.



Şekil 5.1 Diosfenol ω-haloalkil eterin radikalik halka kapanma reaksiyonu

Ana ürün olarak 1,6 halka kapanma reaksiyonunu tercih eder. Sentezlediğimiz ω-haloalkil eterin radikalik halka kapanma reaksiyonunu gerçekleştirdiğimizde (cis/ trans) iki tane altılı halka ve beşli halka oluşumu gözlenirken, indirgenme ürünü elde edilememiştir. Elde edilen bileşiklerin yapıları IR, ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, COSY, HMQC, GC spektroskopisi tekniklerinden faydalanarak açıklanmıştır.

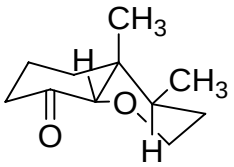
155 nolu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumunda 1.9-2.2 ppm'de görülen ve integrali 4 olan pik 0=C-CH_2-**CH_2** ve -CH(I)-**CH_2** grubuna aittir.1.95 ppm'de singlet ve integrali 3 olan pik alkene bağlı **CH_3** grubuna aittir. 1.9- 2.0 ppm'de dublet ve integrali 3 olan

CH(I)- **CH_3** grubu görülmektedir. 2.37-2.46 ppm'de multiplet ve integrali 4 olan pikin **CH_2**-C=C ve O=C-**CH_2** gruplarına ait olabileceği düşünülmektedir. 3.69- 3.77 ve 3.93- 4.1 ppm'de iki tane double kuartet ve integralleri 1 olan pikler görülmektedir. Bunların oksijene bağlı **CH_2** 'nin hidrojenleri olabileceği düşünülmektedir. 4.4- 4.5 ppm'de multiplet ve integrali 1 olan pik iyoda bağlı karbondaki hidrojen grubuna aittir. Bu yapıyı daha iyi aydınlatabilmek için HMQC spektrumunu incelersek; 27.9 Hz' deki karbona karşılık hidrojen protonunda 4.4- 4.5 ppm' deki multiplet ve integrali 1 olan pik iyoda bağlı karbondaki hidrojen grubuna karşılık gelir. 69.3 Hz ' deki karbona karşılık hidrojen protonunda 3.69- 3.77 ve 3.93- 4.1 ppm'de iki tane double kuartet ve integralleri 1 olan pikler karşılık gelmektedir. Buda bize O-**CH_2** hidrojenlerinin uzaydaki pozisyonlarından dolayı hidrojenlerin kimyasal kaymalarında farklı olmasına neden olmuştur. 29.4 Hz' deki karbona karşılık hidrojen protonunda1.9- 2.0 ppm' deki dublet ve integrali 3 olan CH(I)- **CH_3** grubuna karşılık gelmektedir. 26.95 Hz' deki karbona karşılık hidrojen protonunda 1.95 ppm'de singlet ve integrali 3 olan pik alkene bağlı **CH_3** grubuna karşılık gelmektedir. Bileşiğin IR spektrumunda 1673'de absorbsiyon veren **O=C** grubu ve 1629'da absorbsiyon veren **C=C** grubu gözlenmektedir. Bileşiğin ^{13}C spektrumunda 69.3 Hz'de **O-CH_2** piki, 192.43 Hz'de **O=C** piki ve 144.13-145.89 Hz'de **C=C** piki olmak üzere 11 tane karbon görülmüştür. Bileşiğin DEPT ^{13}C spektrumunda 2 tane **CH_3,** 5 tane **CH_2** ve 1 tane **CH** pikleri görülmüştür. GC spektroskopisinde molekül ağırlığının bir fazlası olan 309,1 piki görülmüştür.

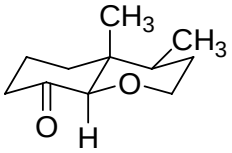
161 nolu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumunda 0.96-0.98 ppm' de dublet ve integrali 3 olan pik **CH_3**-CH grubuna aittir. 1.02 ppm'de singlet ve integrali 3 olan pik. iki halka arasındaki karbona bağlı **CH_3** grubuna aittir. 1.64-1.99 ppm'de multiplet ve integrali 4 olan ve 2.1- 2.34 ppm'de multiplet ve integrali 4 olan pikler 4 tane **CH_2** grubuna aittir.2.3-2.39 ppm'de multiplet ve integrali 1 olan pik CH_3-C**H** grubuna aittir. 3.36- 3.38 ppm'de dublet ve integrali 1 olan pikin karbonil ve oksijenin arasında kalan **CH** grubuna ait olabileceğini düşünüyoruz. 3.61-3.67 ppm'de multiplet ve integrali 2 olan pik O-**CH_2** grubunu gösterir. Bu yapıyı daha iyi aydınlatabilmek için Cosy ^{1}H NMR'sını incelersek;3.36- 3.38 ppm'de integrali 1 olan pikin C**H**-CH_3'teki hidrojenle W eşleşmesi yaparak dublet verir. 2.3-2.39 ppm'de C**H**-CH_3 hidrojeninin kaymasını;

karbonil grubunun etki alanı içinde olduğunu gösterir. Bileşiğin IR spektrumunda sadece 1728'de absorbsiyon veren **O=C** grubu gözlenmektedir. Bileşiğin ^{13}C spektrumunda 67.40 Hz'de **O-CH$_2$** piki, 90.94 Hz'de O-**C**-C=O piki, 222,84 Hz'de **C=O** piki gözlenmekte ve toplam 11 tane karbon görülmüştür.

162 nolu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumunda 0.91-0.93 ppm' de dublet ve integrali 3 olan pik **CH$_3$**-CH grubuna aittir. 0.97 ppm'de singlet ve integrali 3 olan pik iki halka arasındaki karbona bağlı **CH$_3$** grubuna aittir. 1.85-2.4 ppm'de multiplet ve integrali 9 olan pik 4 tane **CH$_2$** grubuna ve bir tane CH$_3$-C**H** grubuna aittir. 3.65- 3.85 ppm'de multiplet ve integrali 3 olan pik O-**CH$_2$** ve O=C-**CH**-O gruplarına ait olabileceğini düşünüyoruz. Bileşiğin IR spektrumunda sadece 1718'de absorbsiyon veren **O=C** grubu gözlenmektedir. Bileşiğin ^{13}C spektrumunda 65.66 Hz'de **O-CH$_2$** piki, 84.64 Hz'de O-**C**-C=O piki, 223,24 Hz'de **C=O** piki gözlenmekte ve toplam 11 tane karbon görülmüştür.

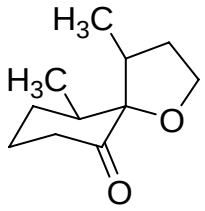


(161)



(162)

162 nolu bileşiğin spektrumları 161 nolu bileşiğe benzemektedir. Ama bu yapı kesinlikle farklıdır. Bu iki bileşiğin spektral verileri endo kapanma ürünü olabileceğini düşündürmektedir. Bu iki bileşik birbirlerinden ince tabaka kromatografisi ile ayrılmıştır. Rf değerleri birbirinden farklı iki spot gözlenmiştir.[(1:9) Etil asetat:Heksan Rf_{161}= 0.54 ,Rf_{162}= 0.35] Bileşikler arasındaki bu polarite farkı bize bu iki bileşiğin birbirlerinin cis(161) / trans(162) izomeri olabileceğini düşündürmektedir.

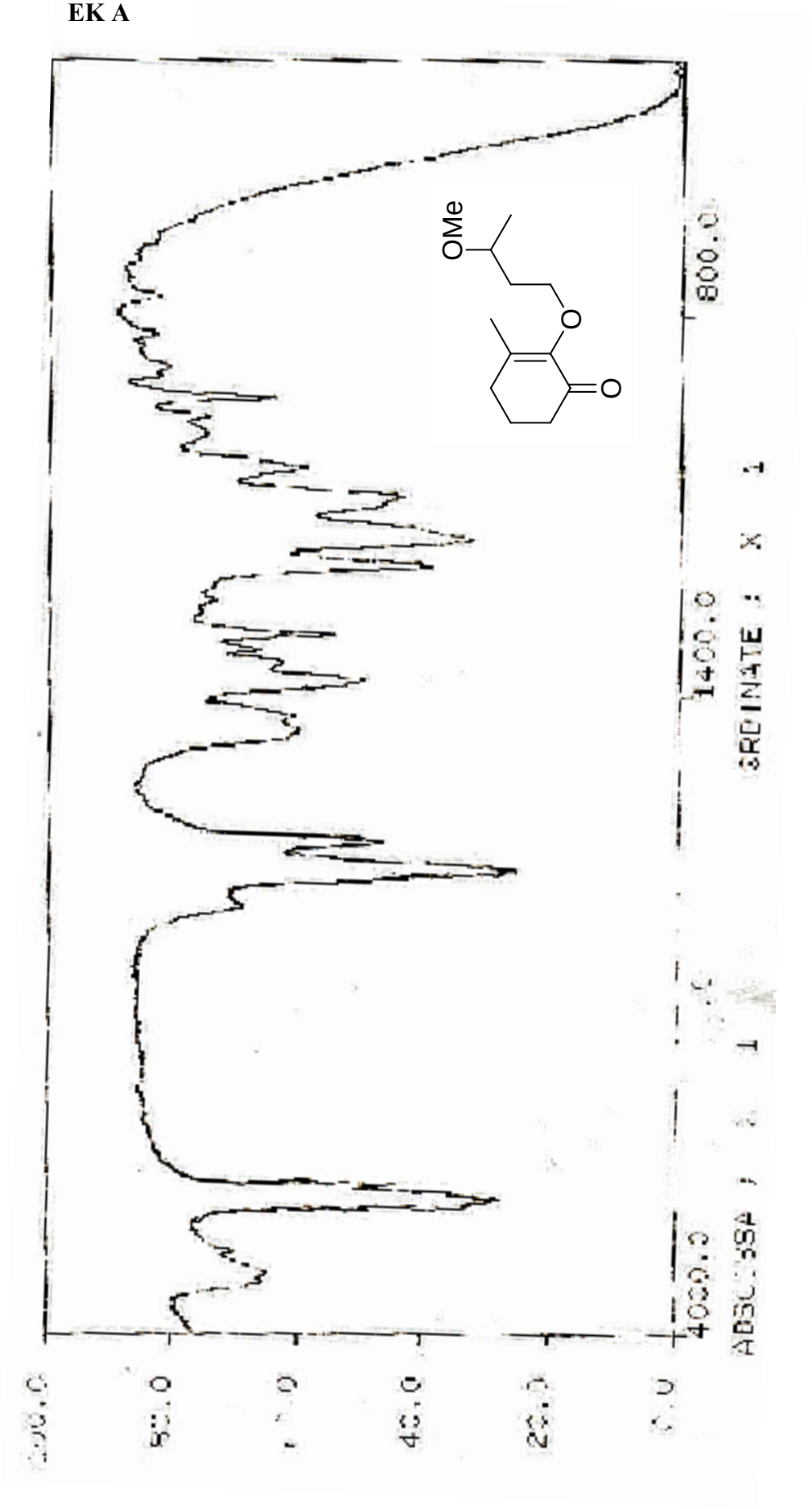


(163)

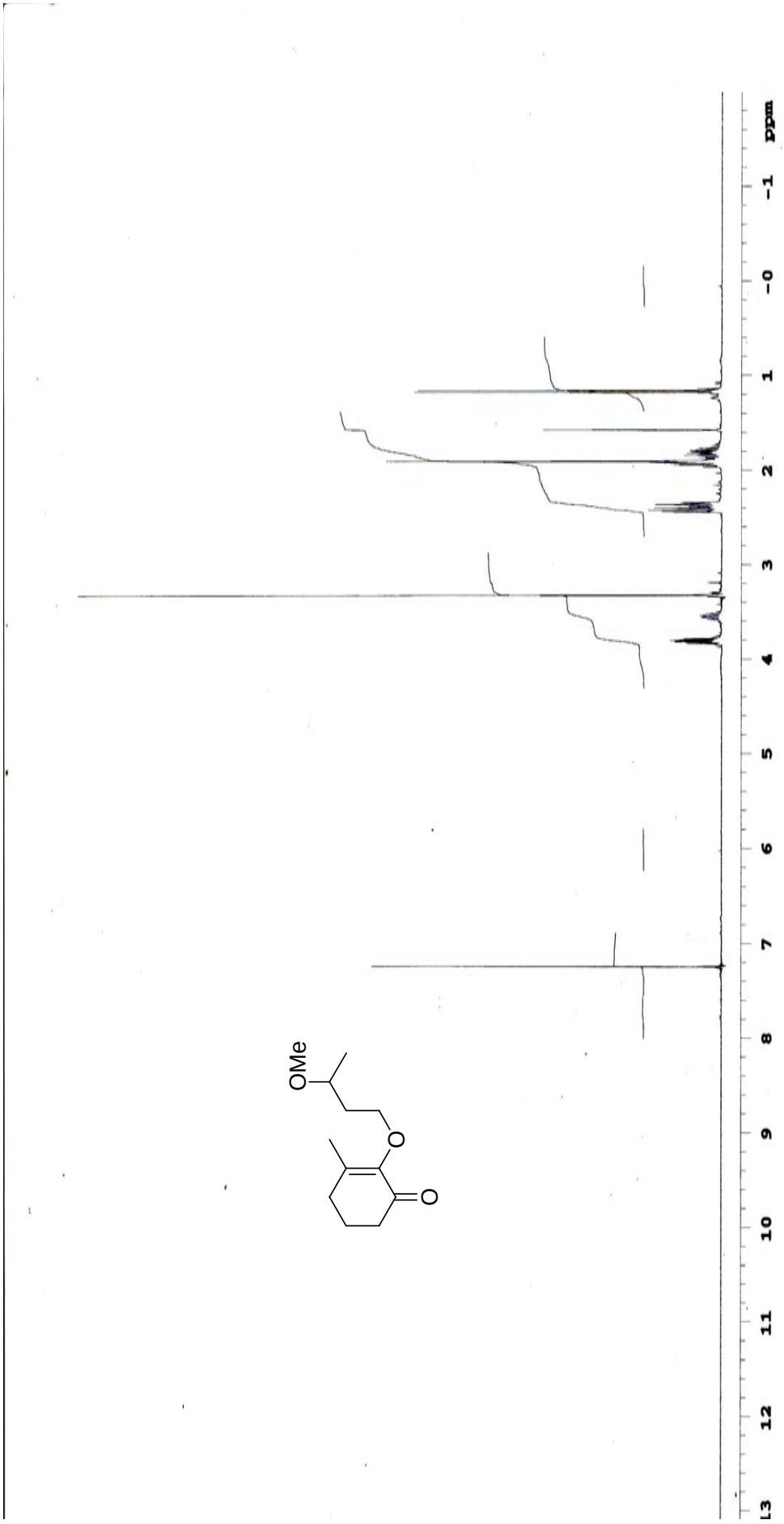
163 nolu bileşik kısmi olarak saflaştırılmıştır. Ortamdan tribütil kalay florürlü bileşik tam olarak uzaklaştırılamamıştır. 163 nolu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumunda 0.83-0.88 ppm'de triblet ve integrali 3 olan pik tribütil kalayın **CH_3** grubuna ait olduğunu düşünüyoruz. 0.95–1.01 ppm'de double dublet ve integrali 6 olan pik iki tane **CH_3** grubuna aittir. 1.25-1.40 ppm'de multiplet ve integrali 6 olan pik tribütil kalaya ait olan 3 tane CH_2 gruplarına ait olduğunu düşünüyoruz 1.42- 2.62 ppm'de multiplet ve integrali 10 olan pik 4 tane CH_2 ve iki tane CH gruplarına ait olduğunu düşünüyoruz. 3.9- 4.15 ppm'de multiplet ve integrali 2 olan pik O-**CH_2** grubuna aittir. Bileşiğin IR spektrumunda sadece 1706'de absorbsiyon veren **O=C** grubu gözlenmektedir. Bileşiği kısmı olarak saflaştırıldığından dolayı ^{13}C spektrumu saf değildir. Ama 64.4 Hz'de **O-CH_2** piki, 83.3 Hz'de O-**C**-C=O piki piki, 222,0 Hz'de **C=O** piki gözlenmektedir. Rf_{163}=0.22 (1:9) Etil asetat:Heksan

155 nolu bileşiğin halka kapanma reaksiyonunda ağırlıklı olarak endo kapanmanın yanında ise azda olsa ekso kapanma da gerçekleşmiştir. Ponaras ve Zaim diosfenollerle çalışarak radikalin katılacağı çift bağa konjuge bir karbonilin endo kapanma oranını arttıracağını göstermiştir. Bizim çalışmamızda Ponaras ve Zaim çalışmasına paralel olarak sterik engele rağmen endo kapanma ürünü olan altı üyeli halka oluşumu gerçekleşmiştir.

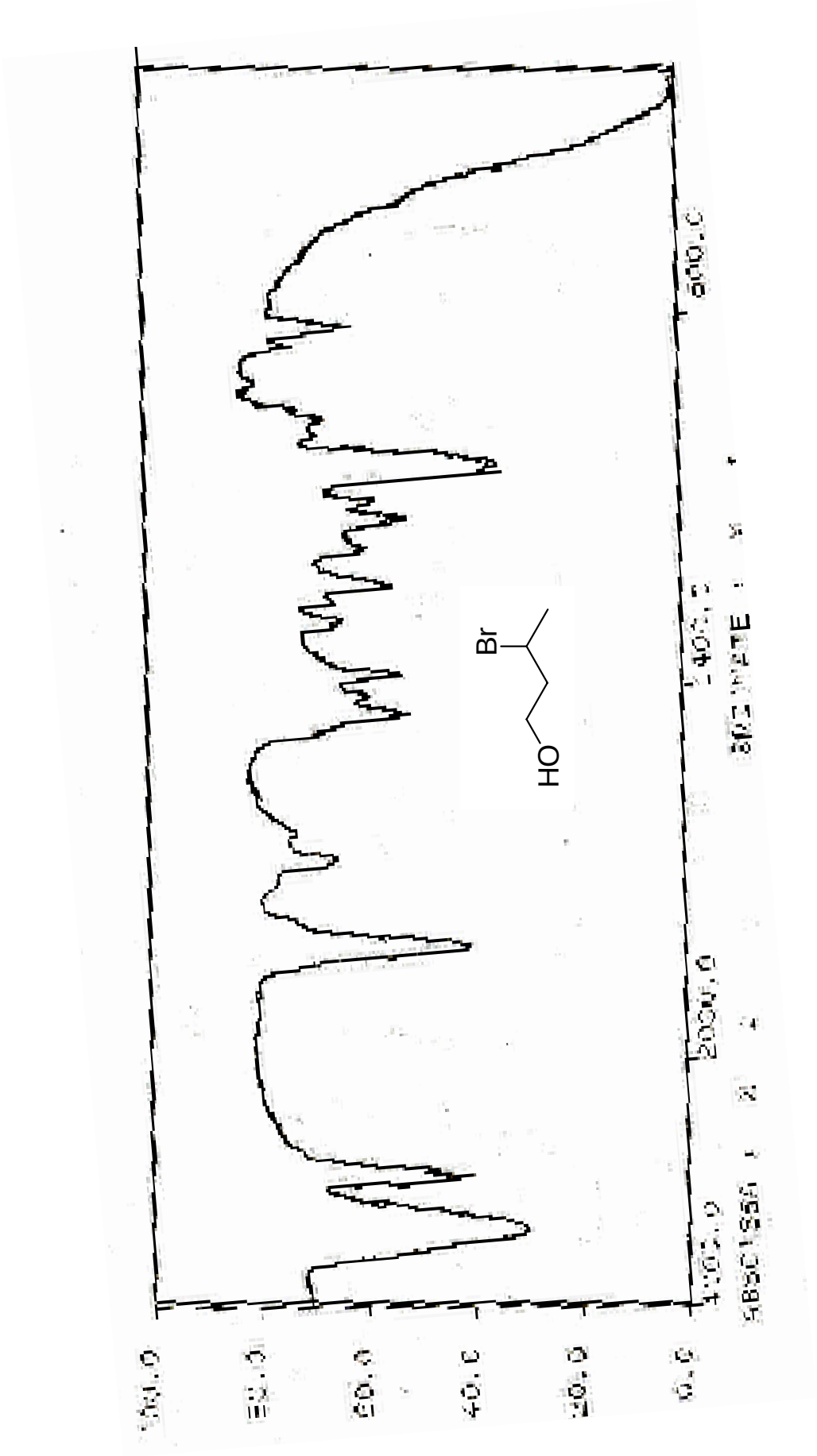
EK A



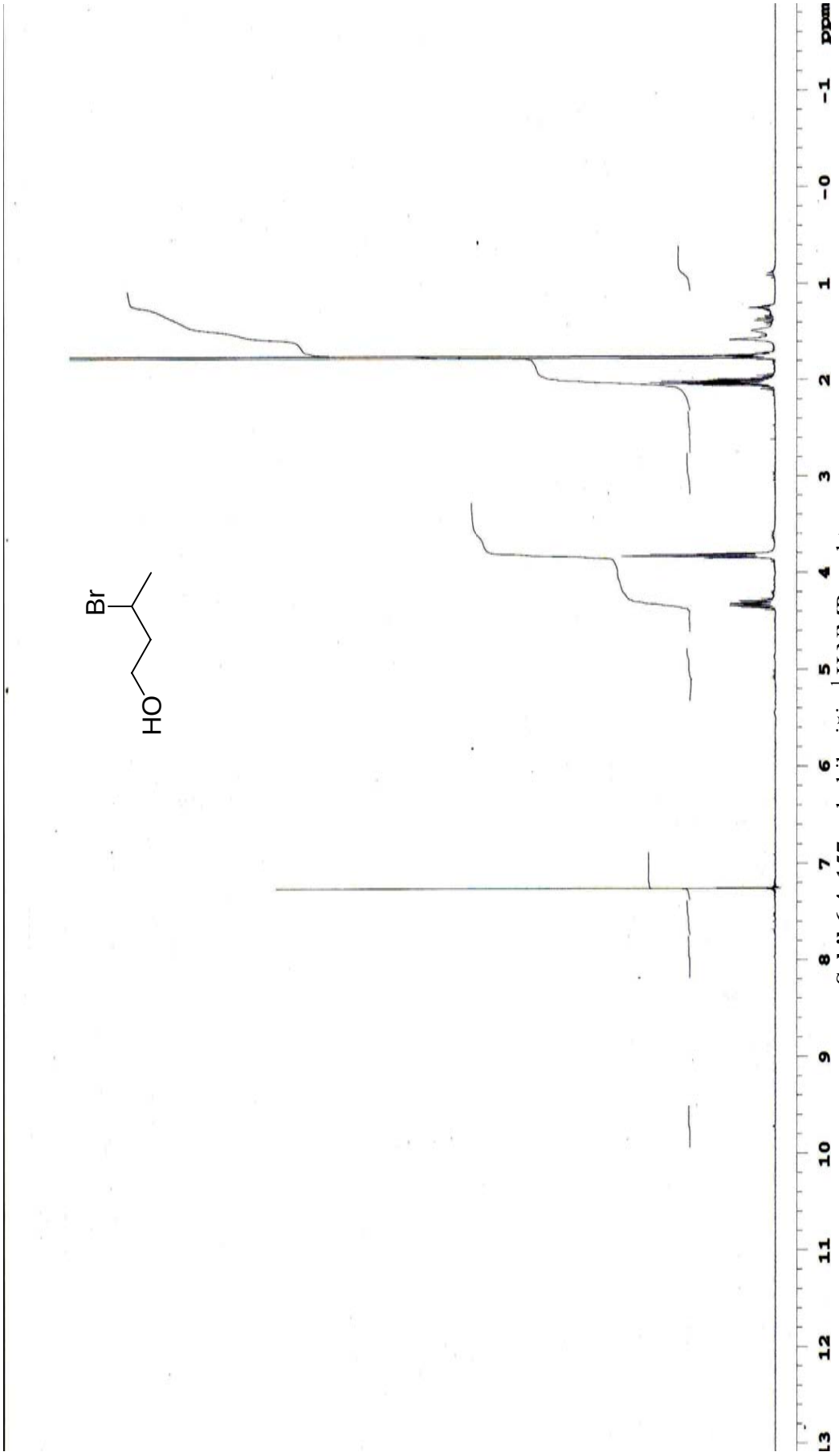
Şekil 6.1. 152 nolu bileşiğin IR spektrumu



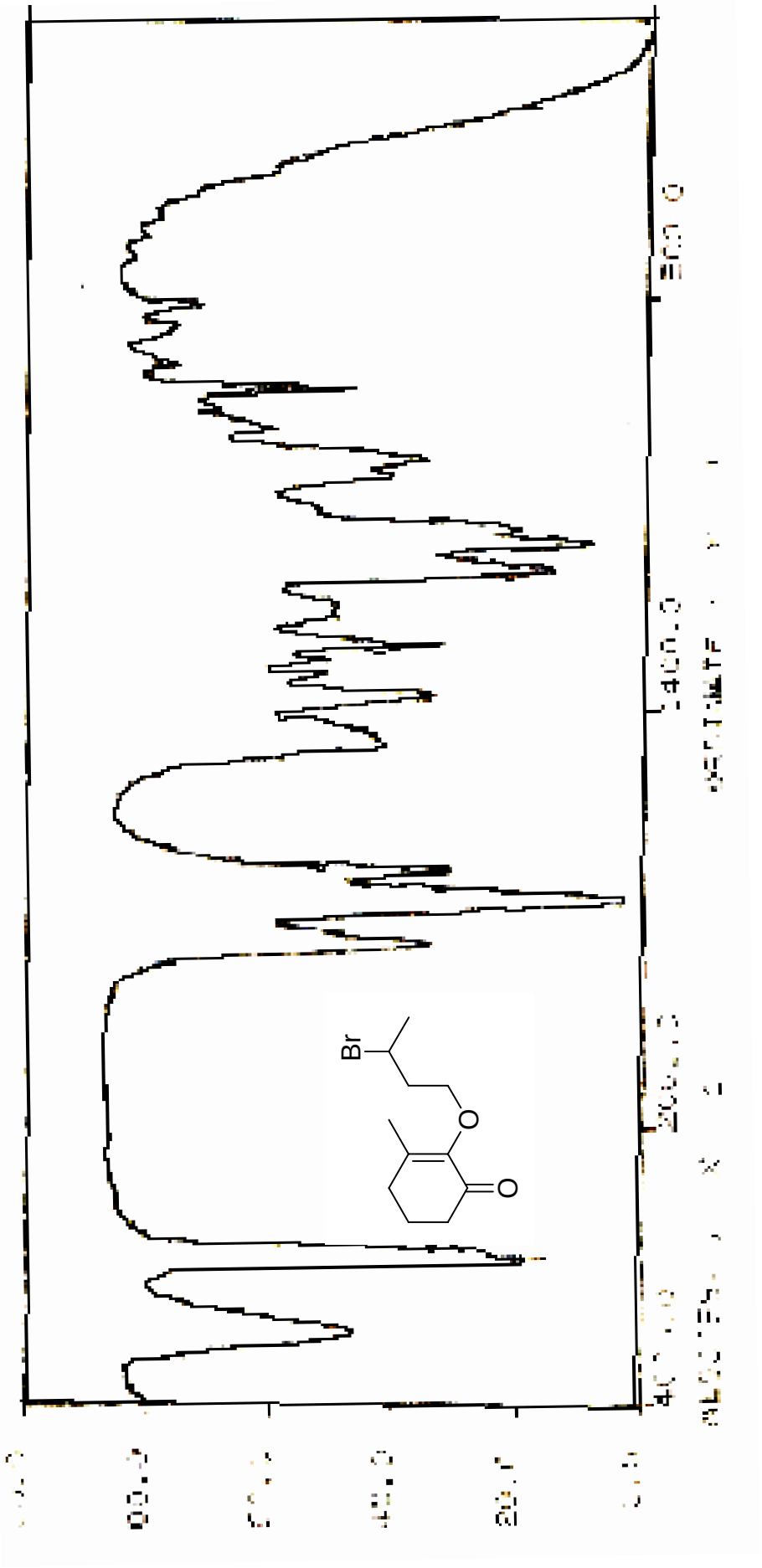
Şekil 6.2. 152 nolu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu



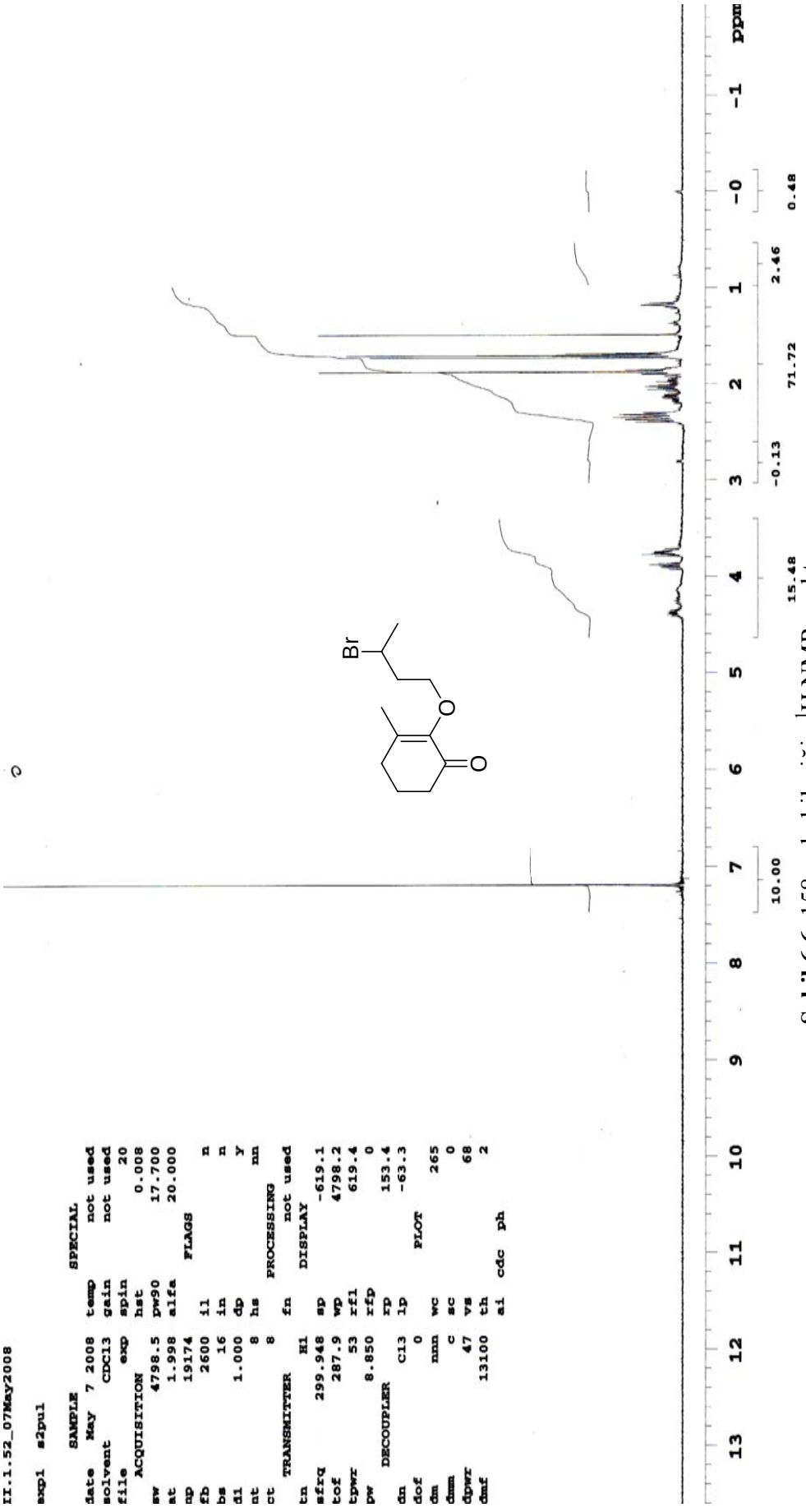
Şekil 6.3. 157 nolu bileşiğin IR spektrumu



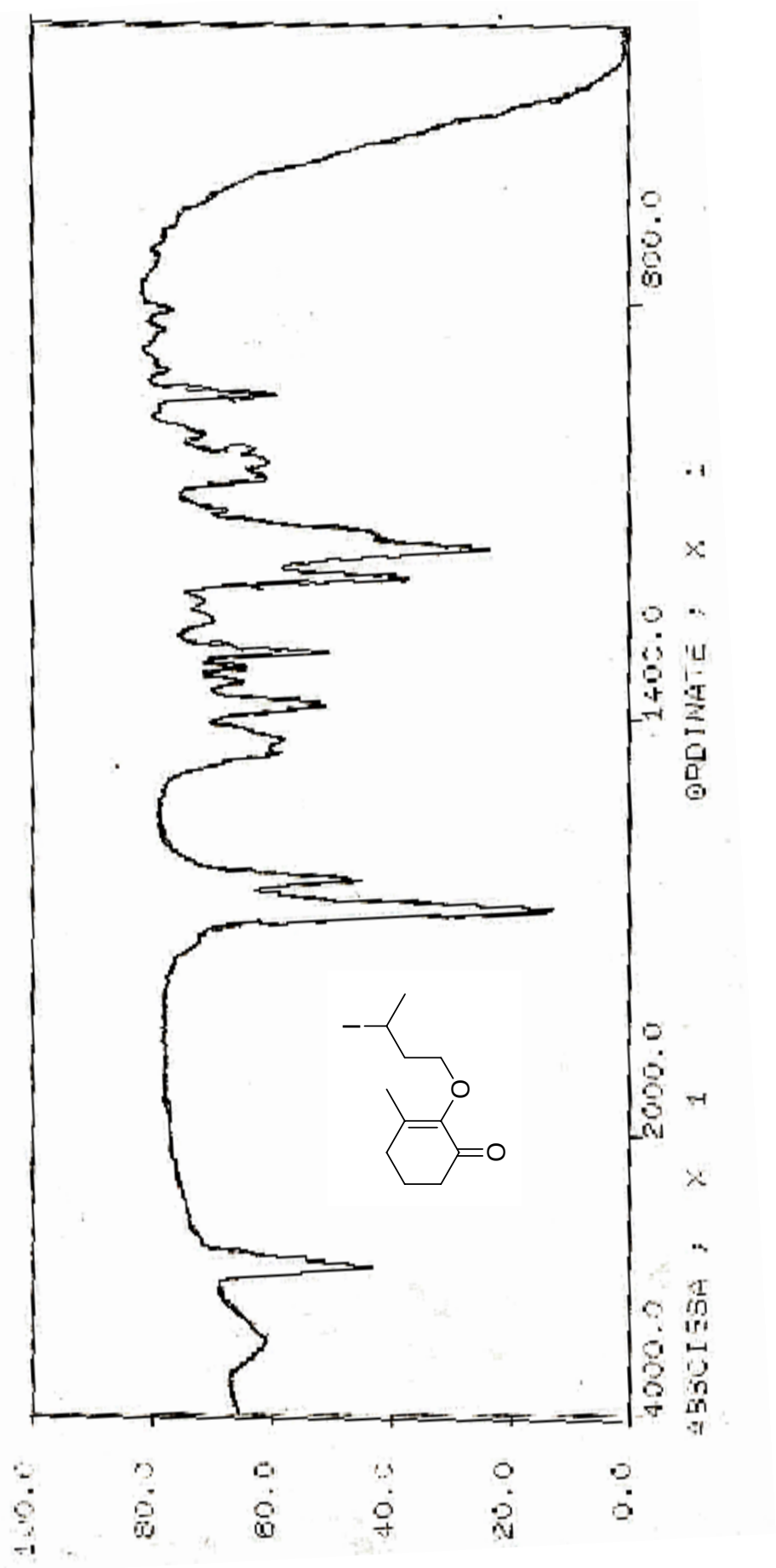
Şekil 6.4. 157 nolu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu



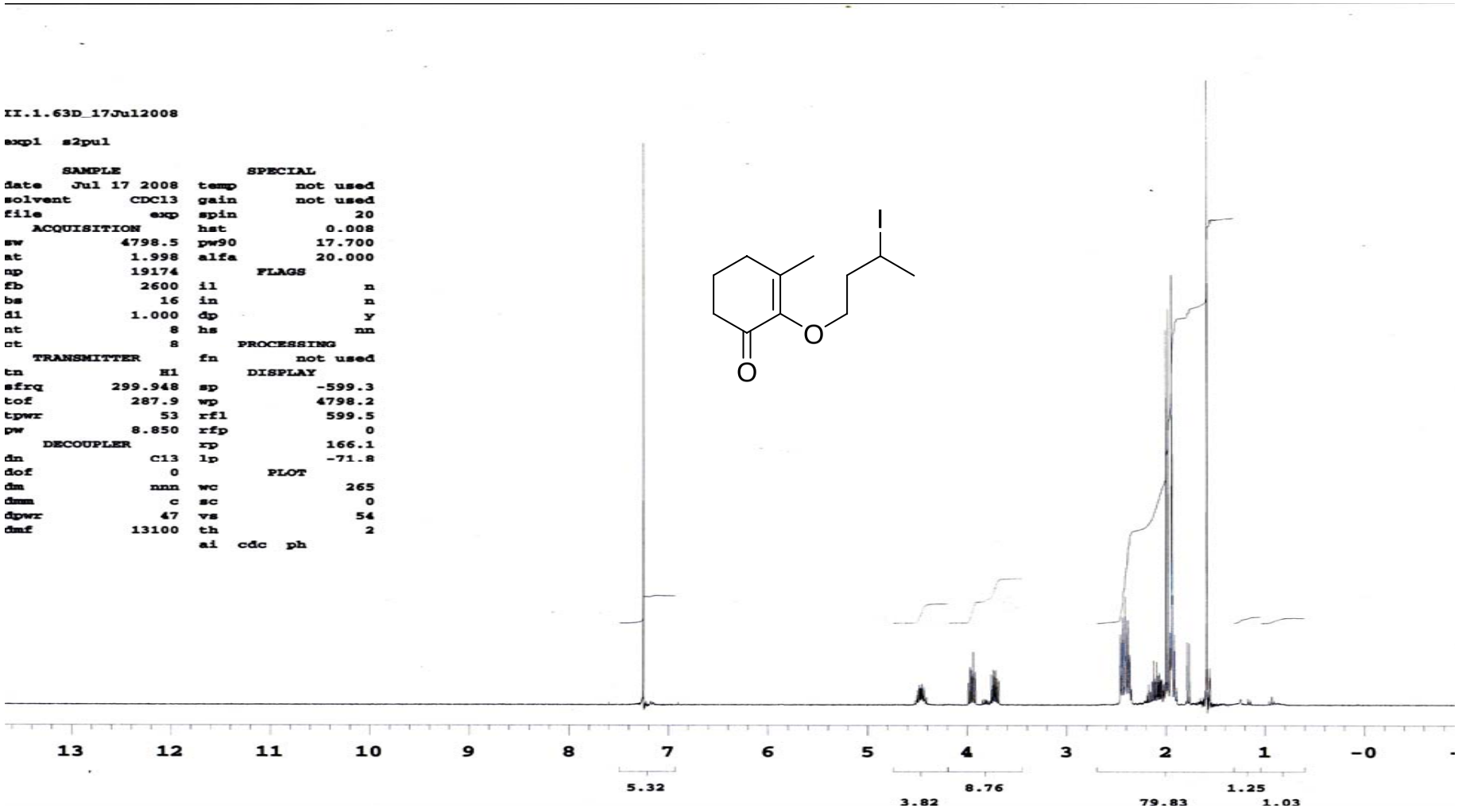
Şekil 6.5. 158 nolu bileşiğin IR spektrumu



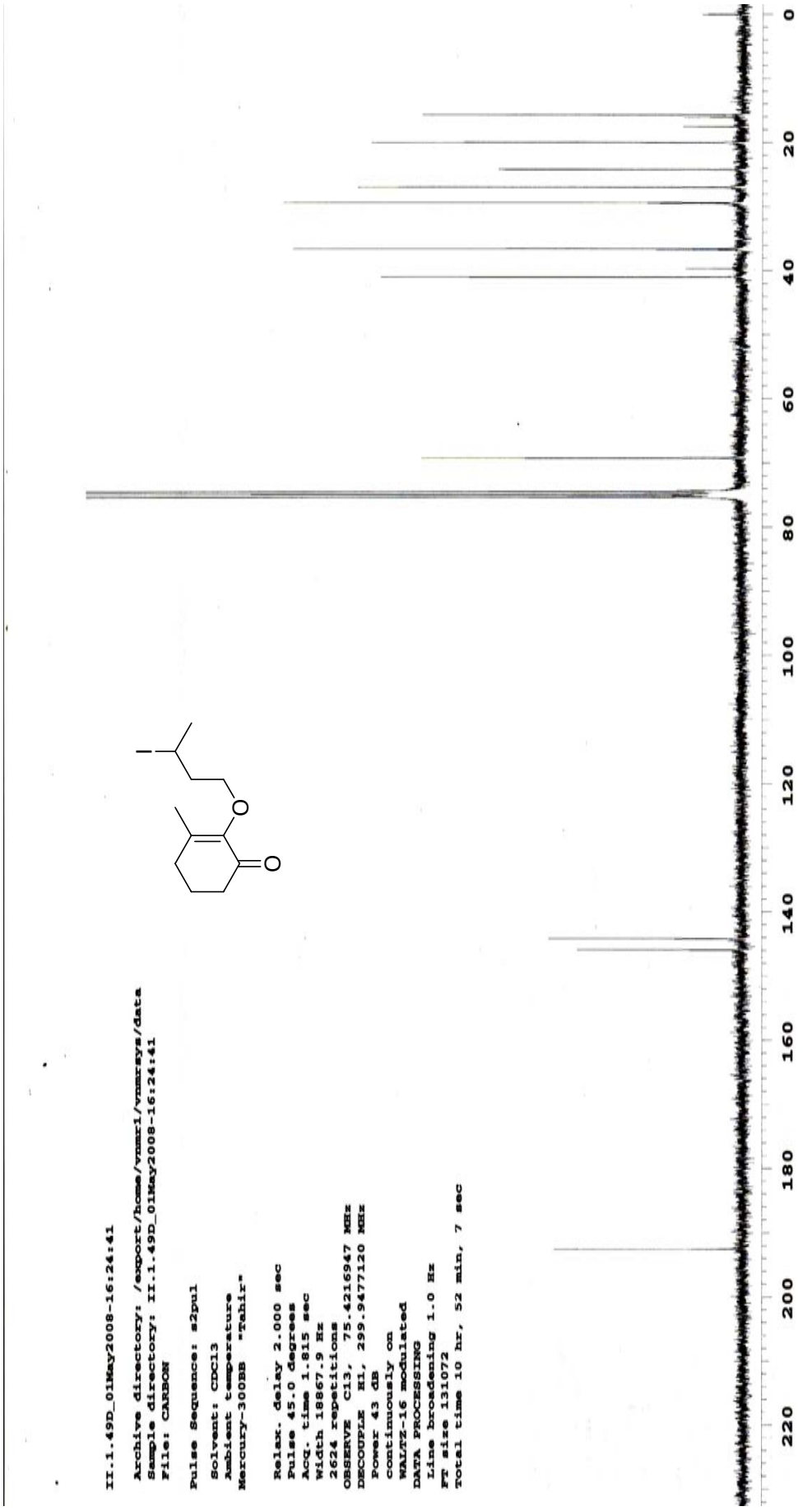
Şekil 6.6. 158 nolu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu



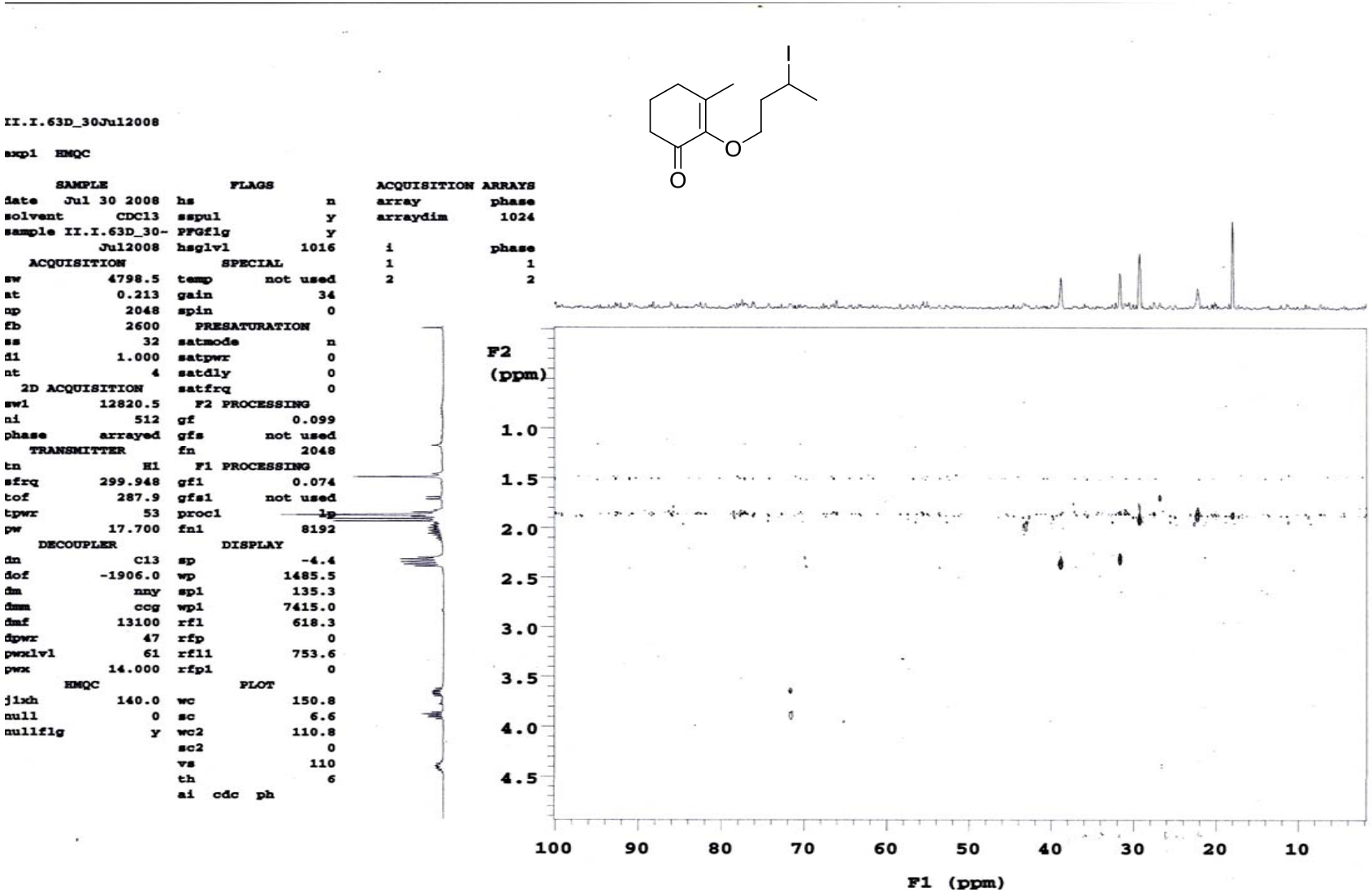
Şekil 6.7. 155 nolu bileşiğin IR spektrumu



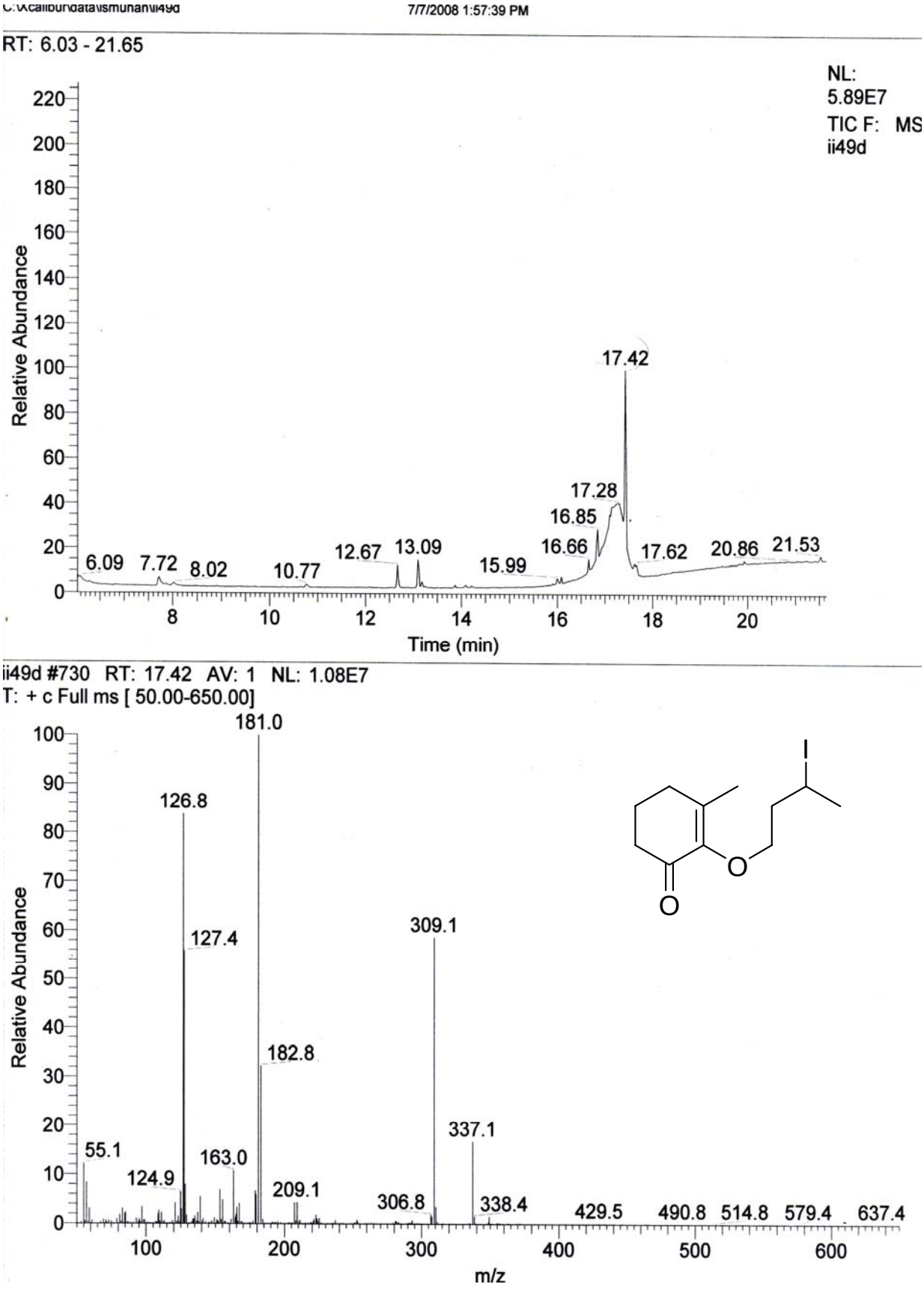
Şekil 6.8. 155 nolu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu



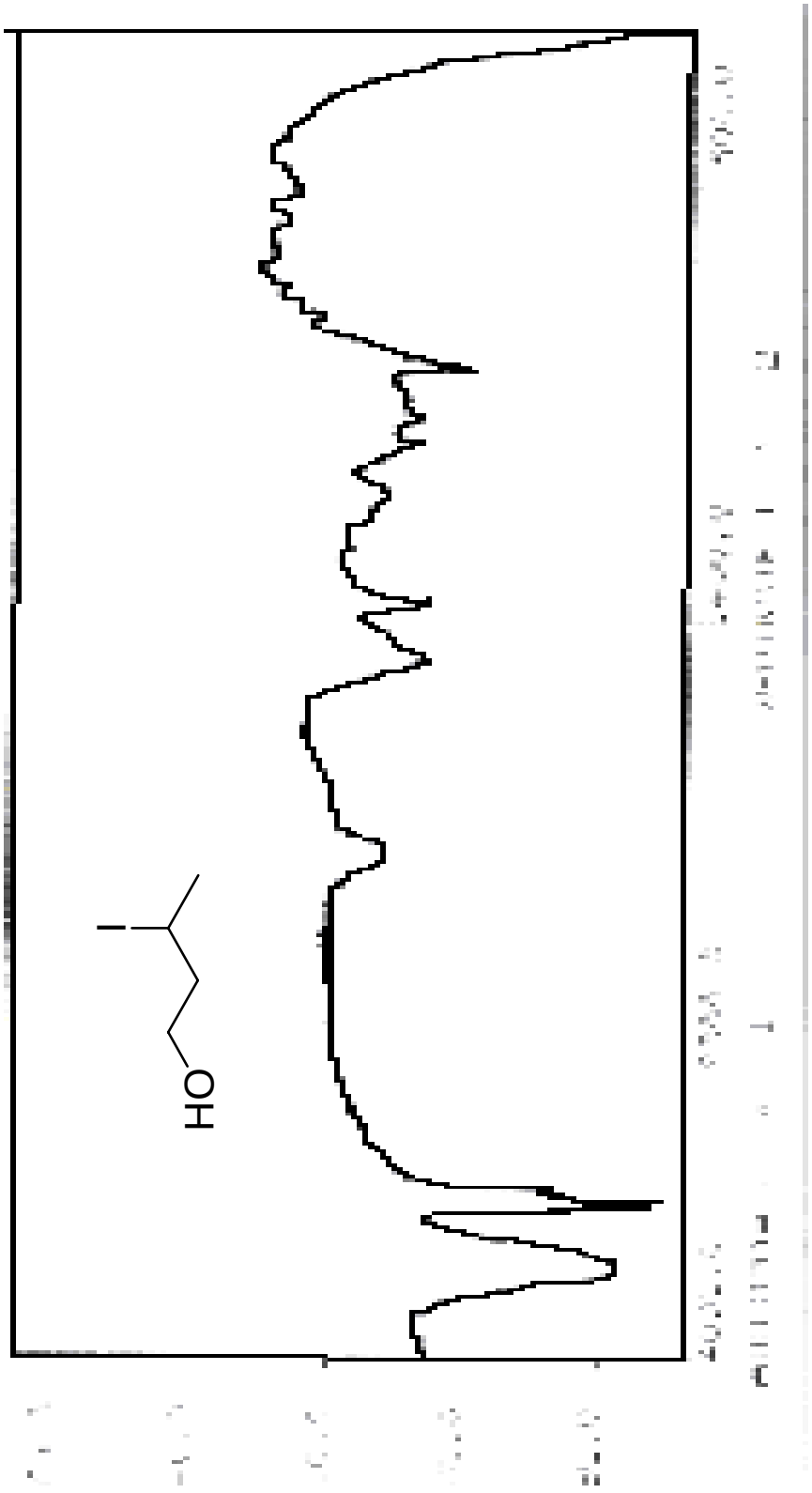
Şekil 6.9. 155 nolu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu



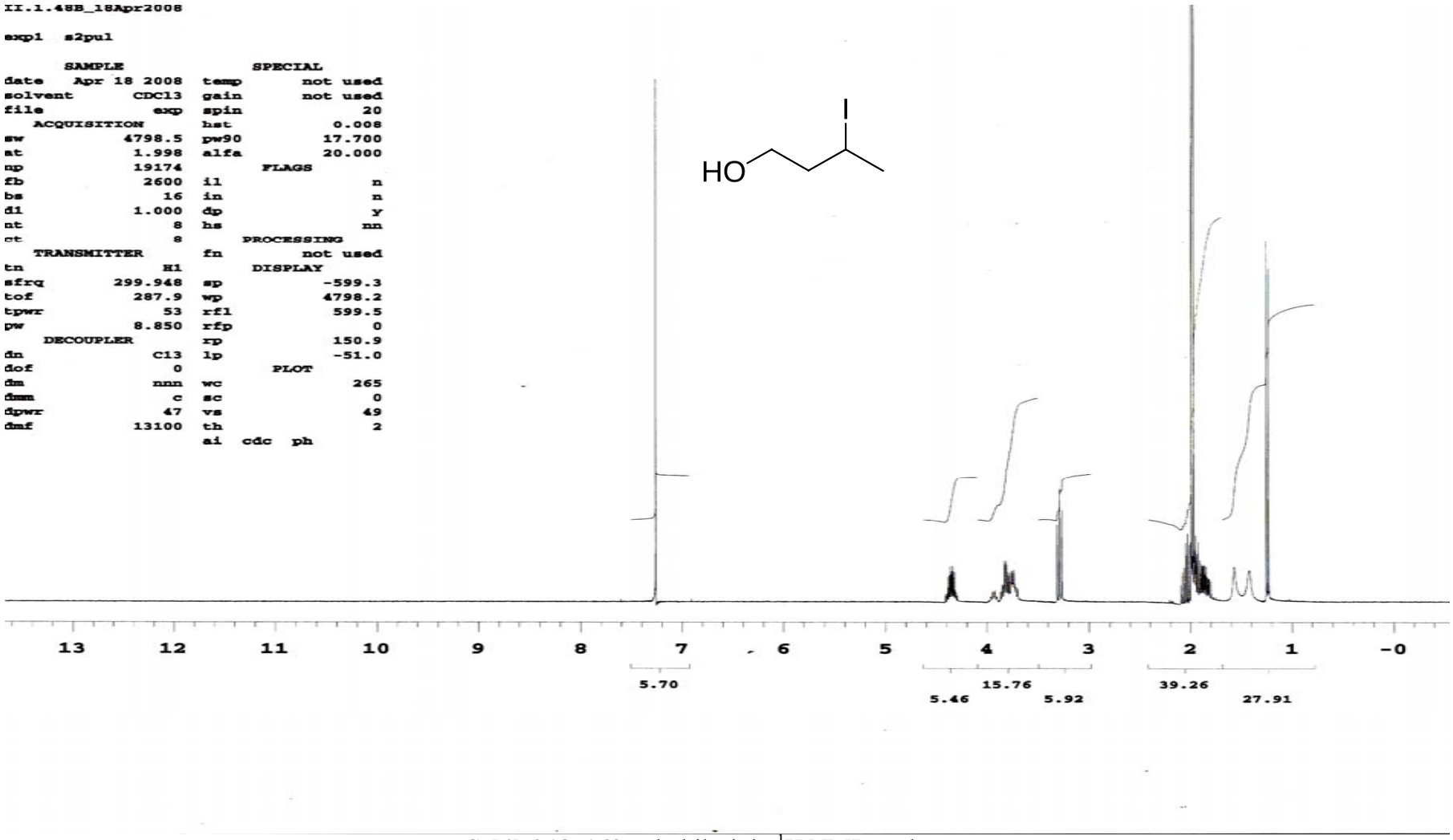
Şekil 6.10. **.** 155 nolu bileşiğin HMQC NMR spektrumu



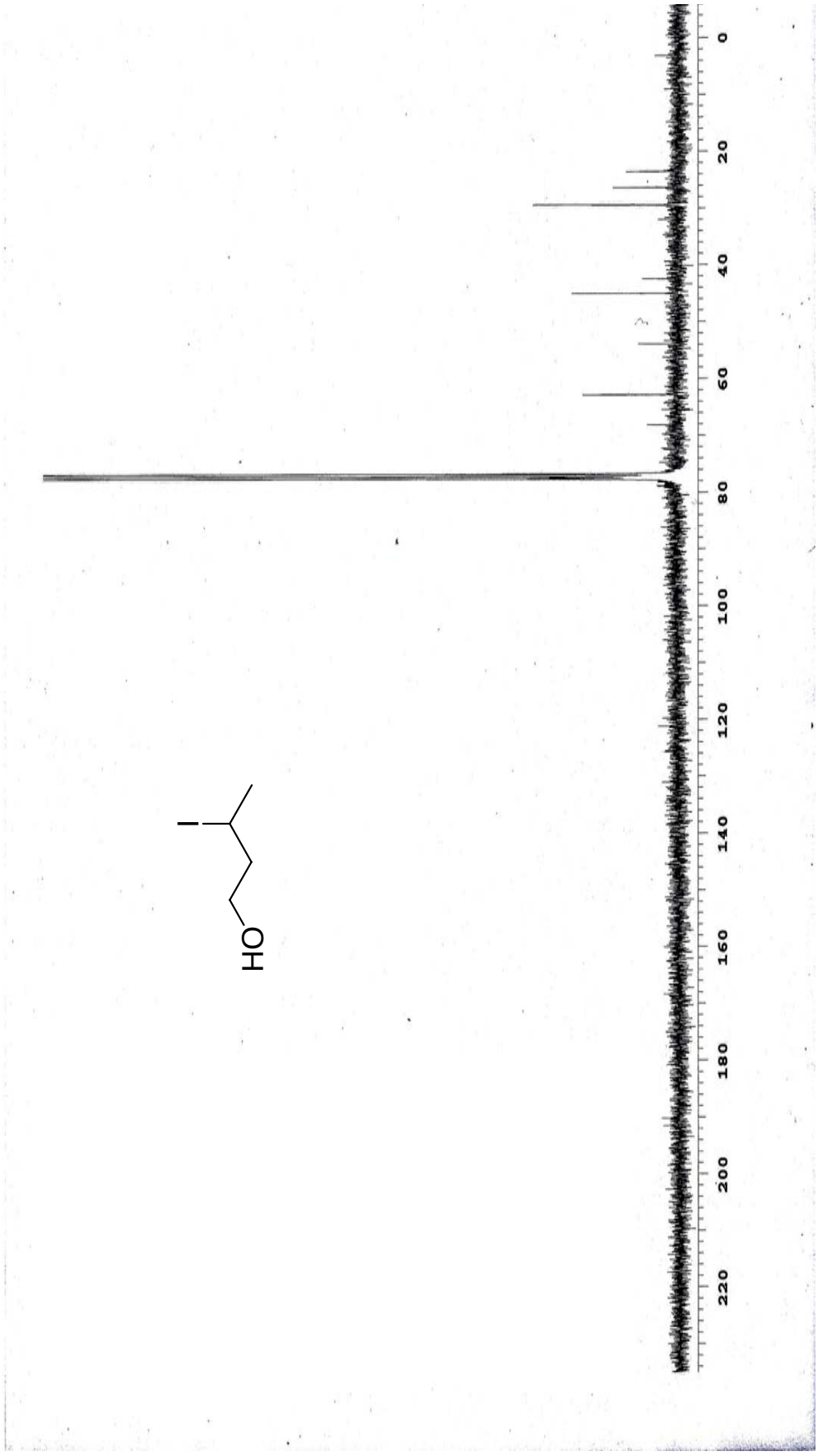
Şekil 6.11. 155 nolu bileşiğin GC spektrumu



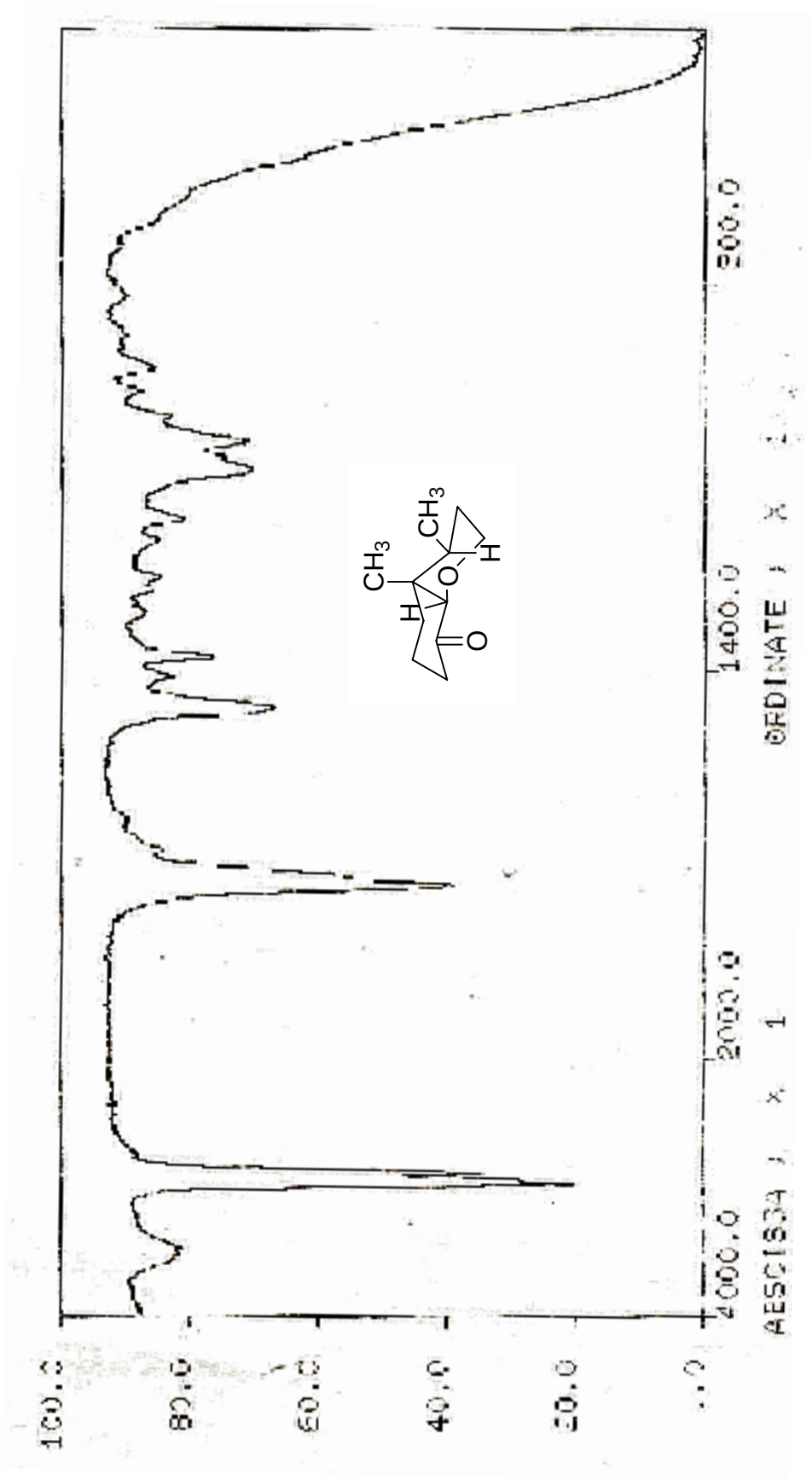
Şekil 6.12. 160 nolu bileşiğin IR spektrumu



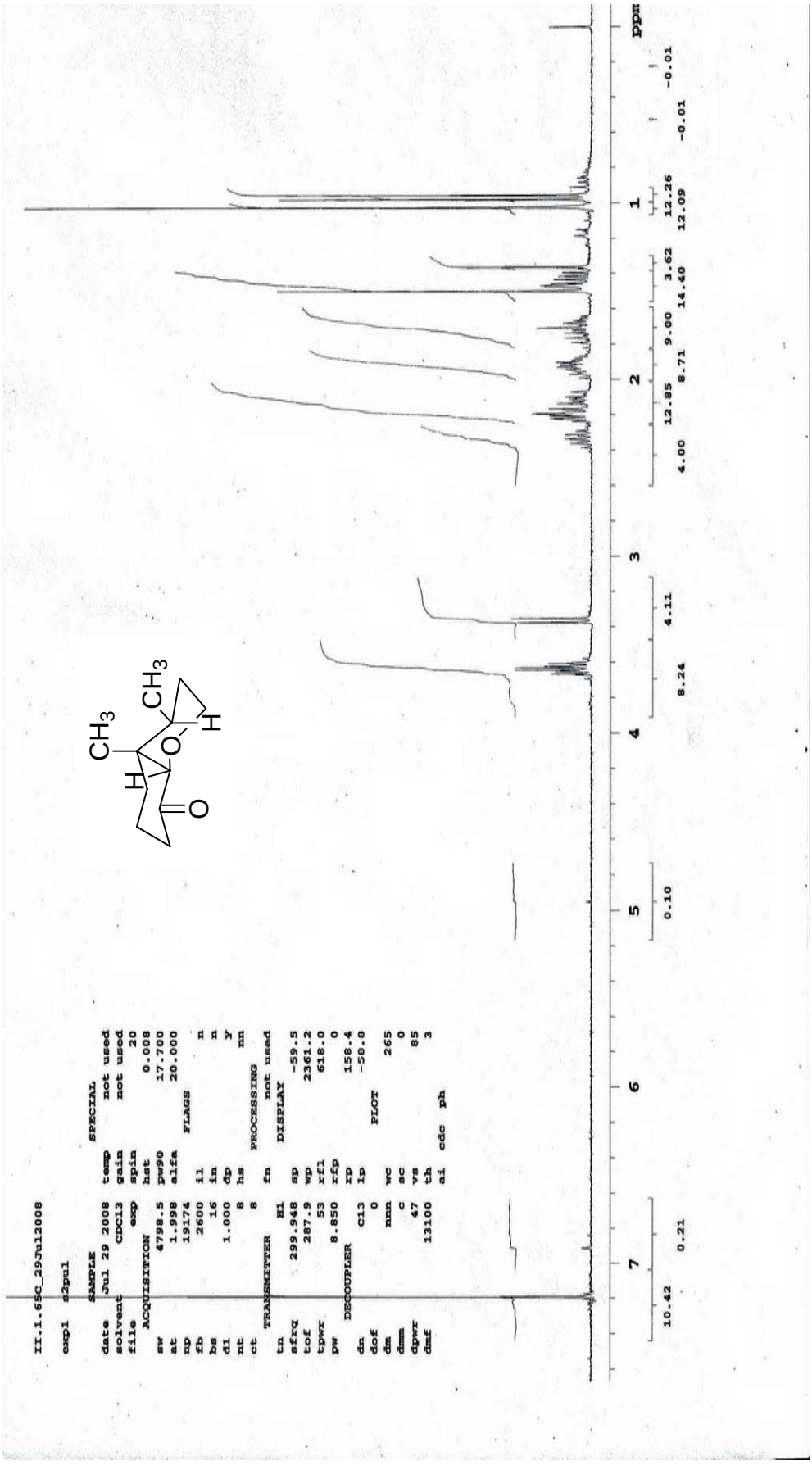
Şekil 6.13. 160 nolu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu



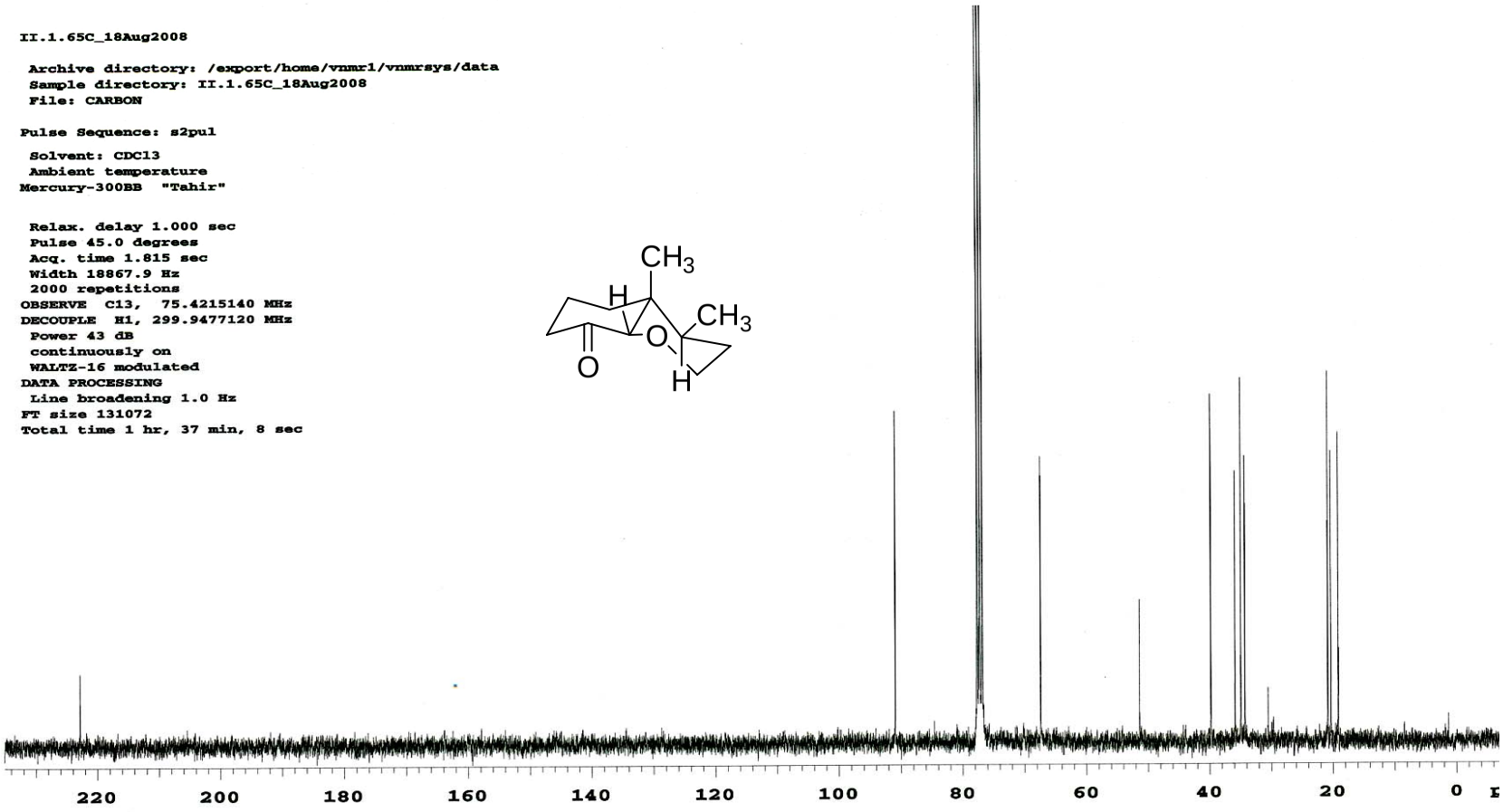
Şekil 6.14. 160 nolu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu



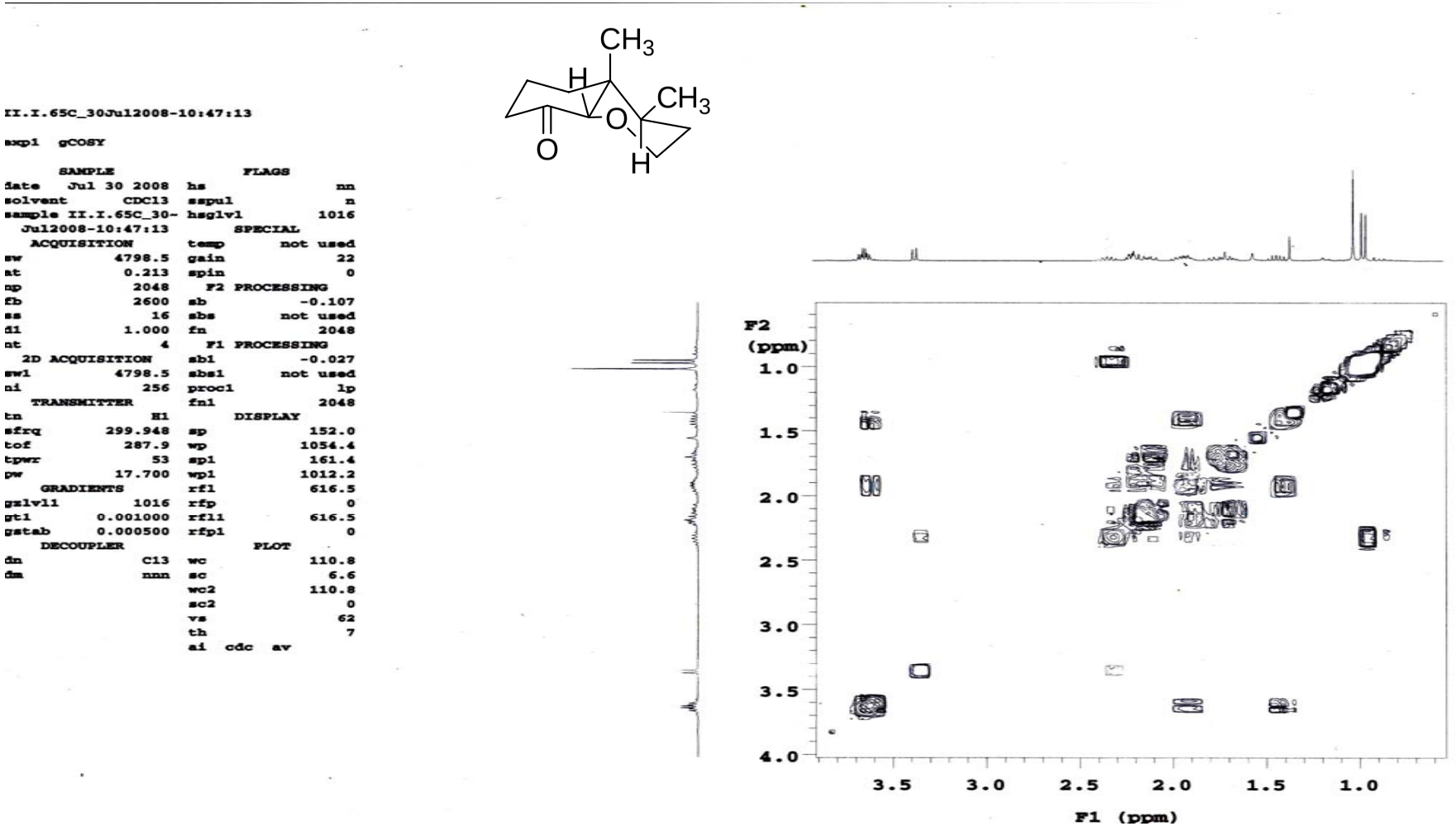
Şekil 6.15. 161 nolu bileşiğin IR spektrumu



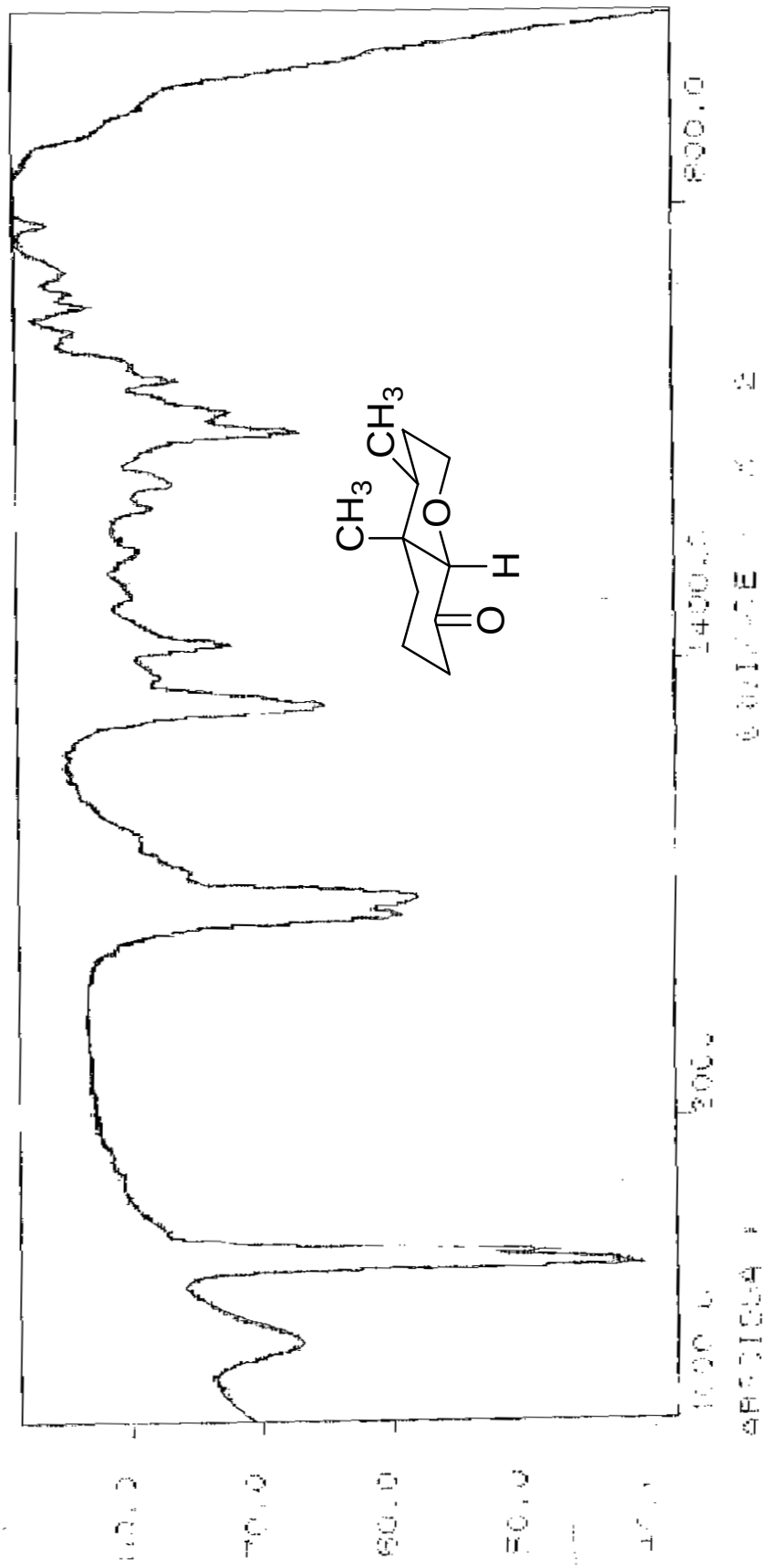
Şekil 6.16. 161 nolu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu



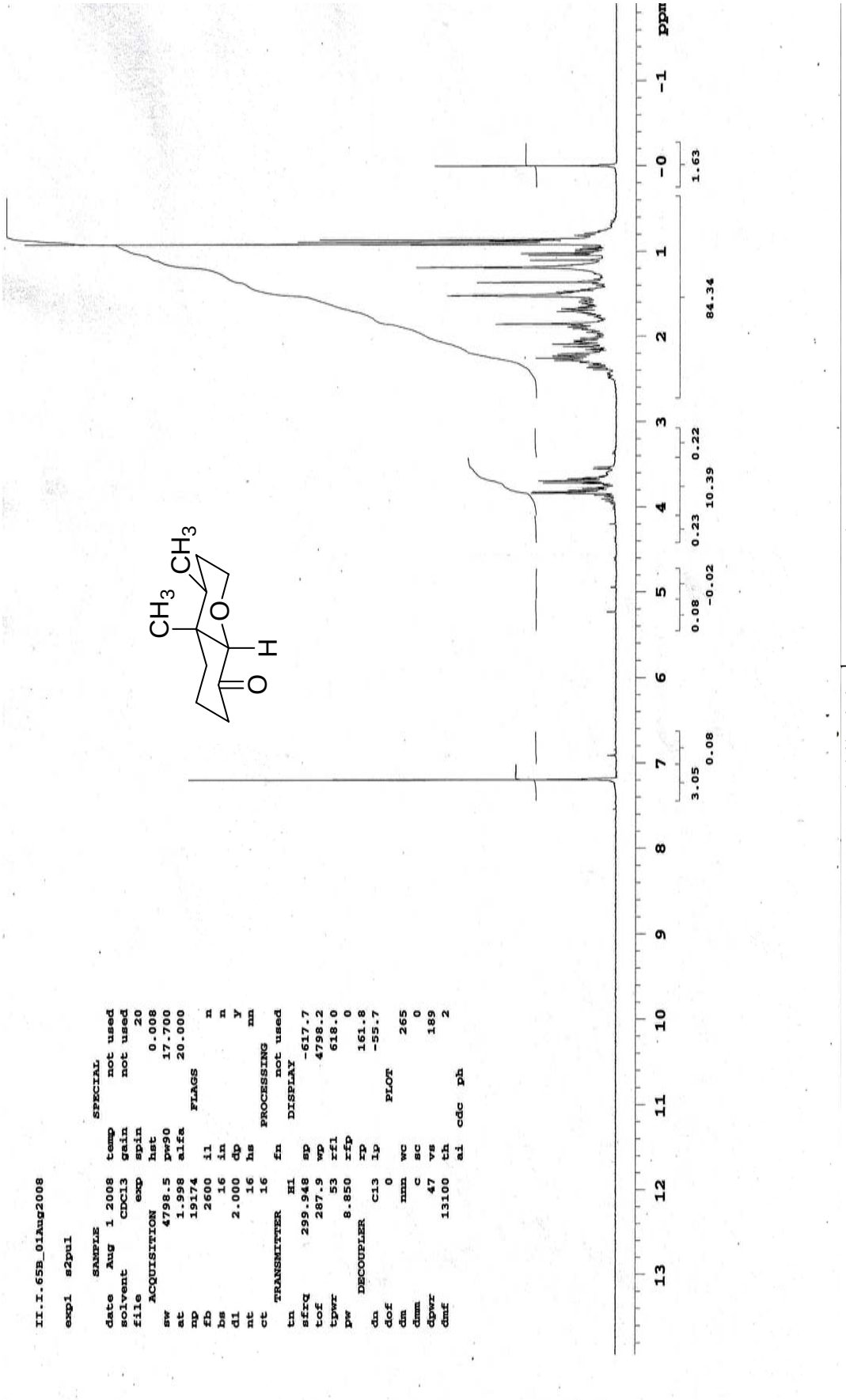
Şekil 6.17. 161 nolu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu



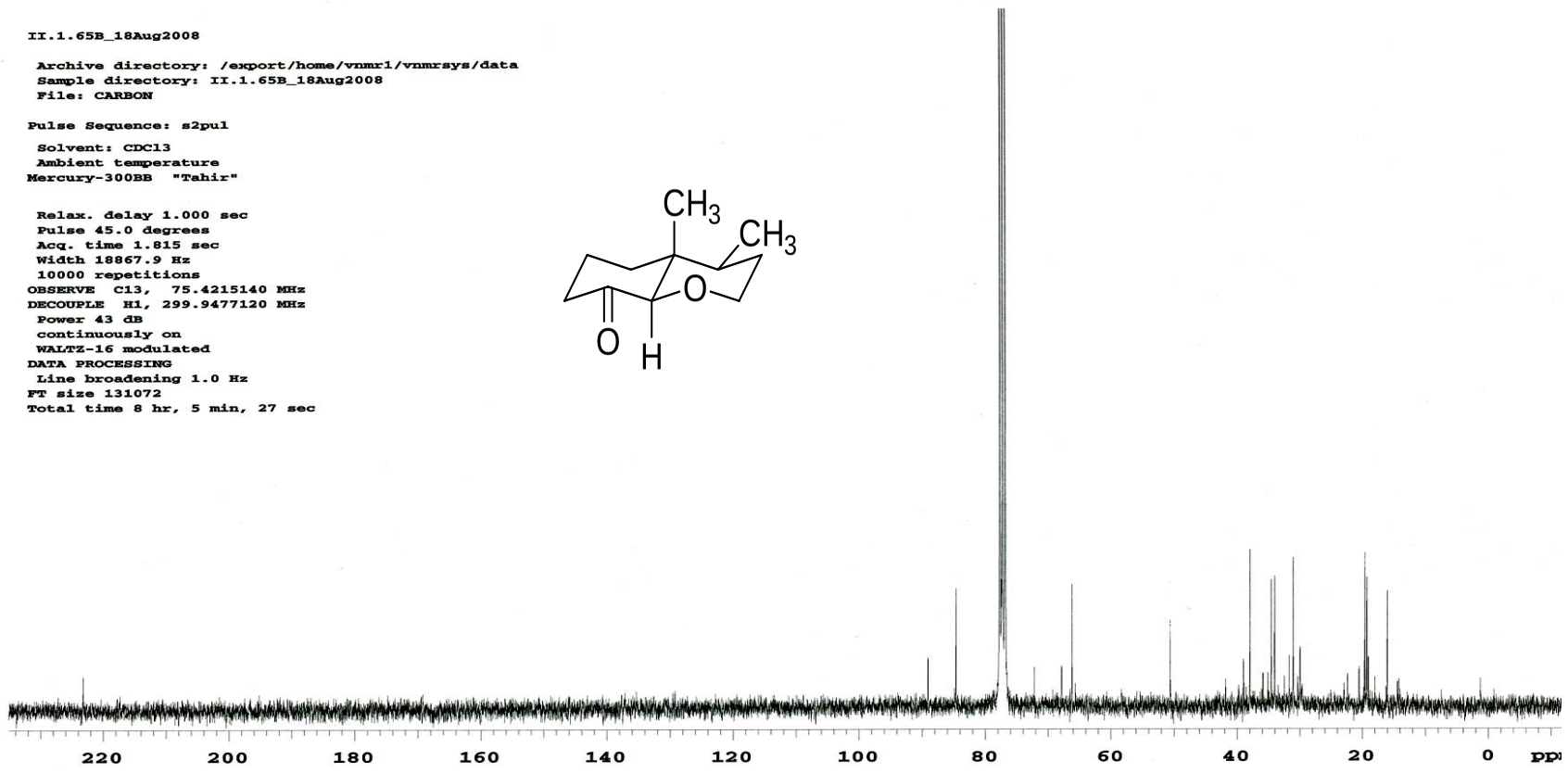
Şekil 6.18. 161 nolu bileşiğin COSY NMR spektrumu



Şekil 6.19. 162 nolu bileşiğin IR spektrumu



Şekil 6.20. 162 nolu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu

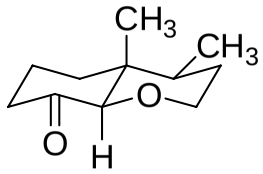


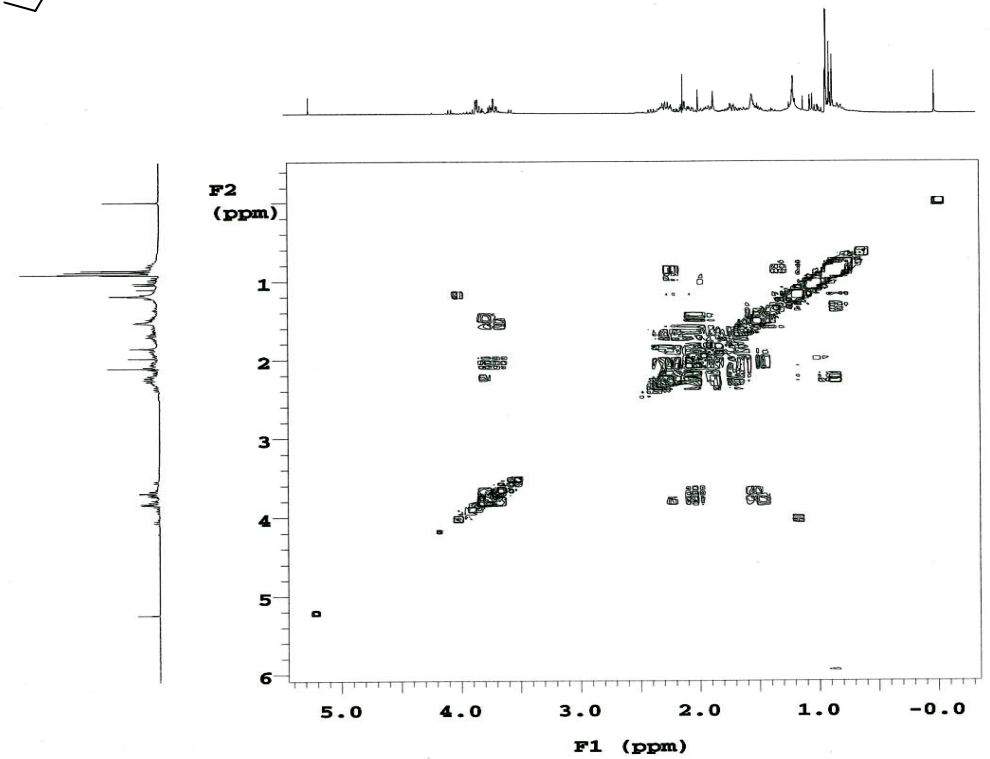
Şekil 6.21. 162 nolu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu

II.1.65B_19Aug2008

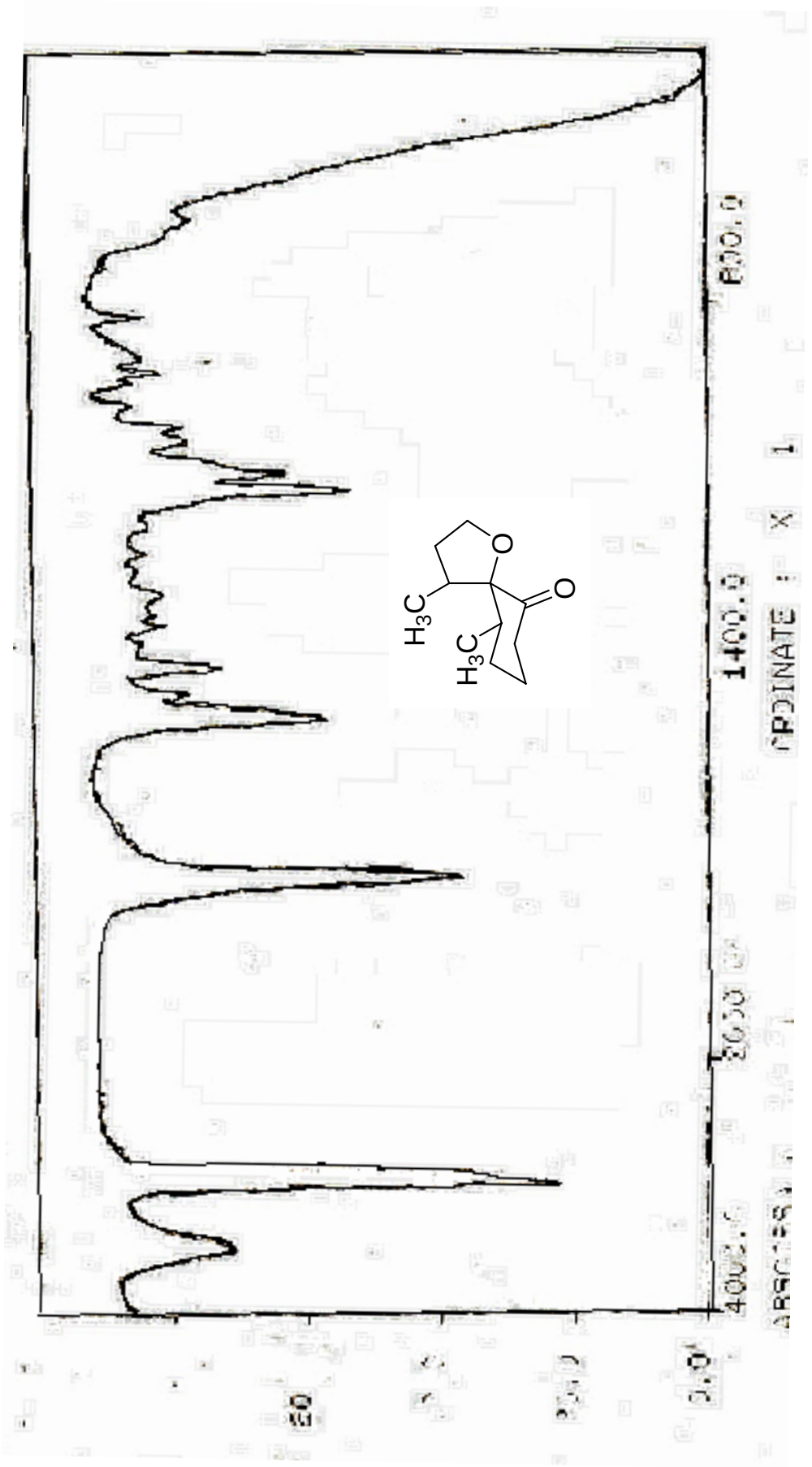
exp1 gCOSY

SAMPLE		FLAGS	
date	Aug 19 2008	hs	nn
solvent	CDCl3	sspul	n
sample	II.1.65B_19-Aug2008	hsglvl	1016
ACQUISITION		SPECIAL	
sw	4798.5	temp	not used
at	0.213	gain	28
np	2048	spin	0
fb	2600	F2 PROCESSING	
ss	16	sb	-0.107
d1	1.000	sbs	not used
nt	1	fn	2048
2D ACQUISITION		F1 PROCESSING	
sw1	4798.5	sb1	-0.027
ni	256	sbs1	not used
TRANSMITTER		proc1	lp
tn	H1	fn1	2048
sfrq	299.948	DISPLAY	
tof	287.9	sp	-157.3
tpwr	53	wp	1982.2
pw	17.700	sp1	-105.7
GRADIENTS		wp1	1738.5
gzlvl1	1016	rf1	616.5
gt1	0.001000	rfp	0
gstab	0.000500	rfl1	616.5
DECOUPLER		rfp1	0
dn	C13	PLOT	
dm	nnn	wc	138.5
		sc	10.0
		wc2	138.5
		sc2	0
		vs	173
		th	6
		ai cdc av	

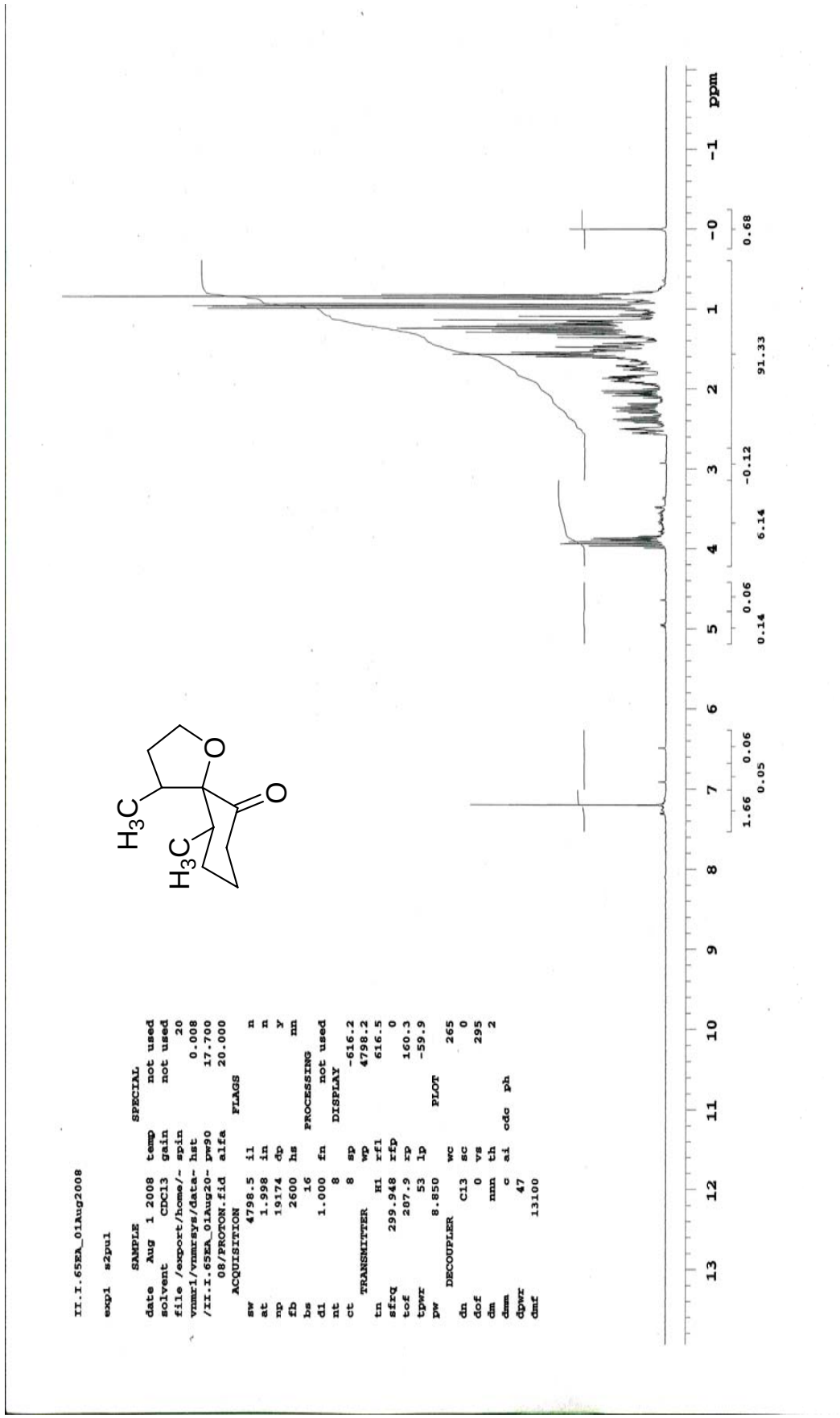




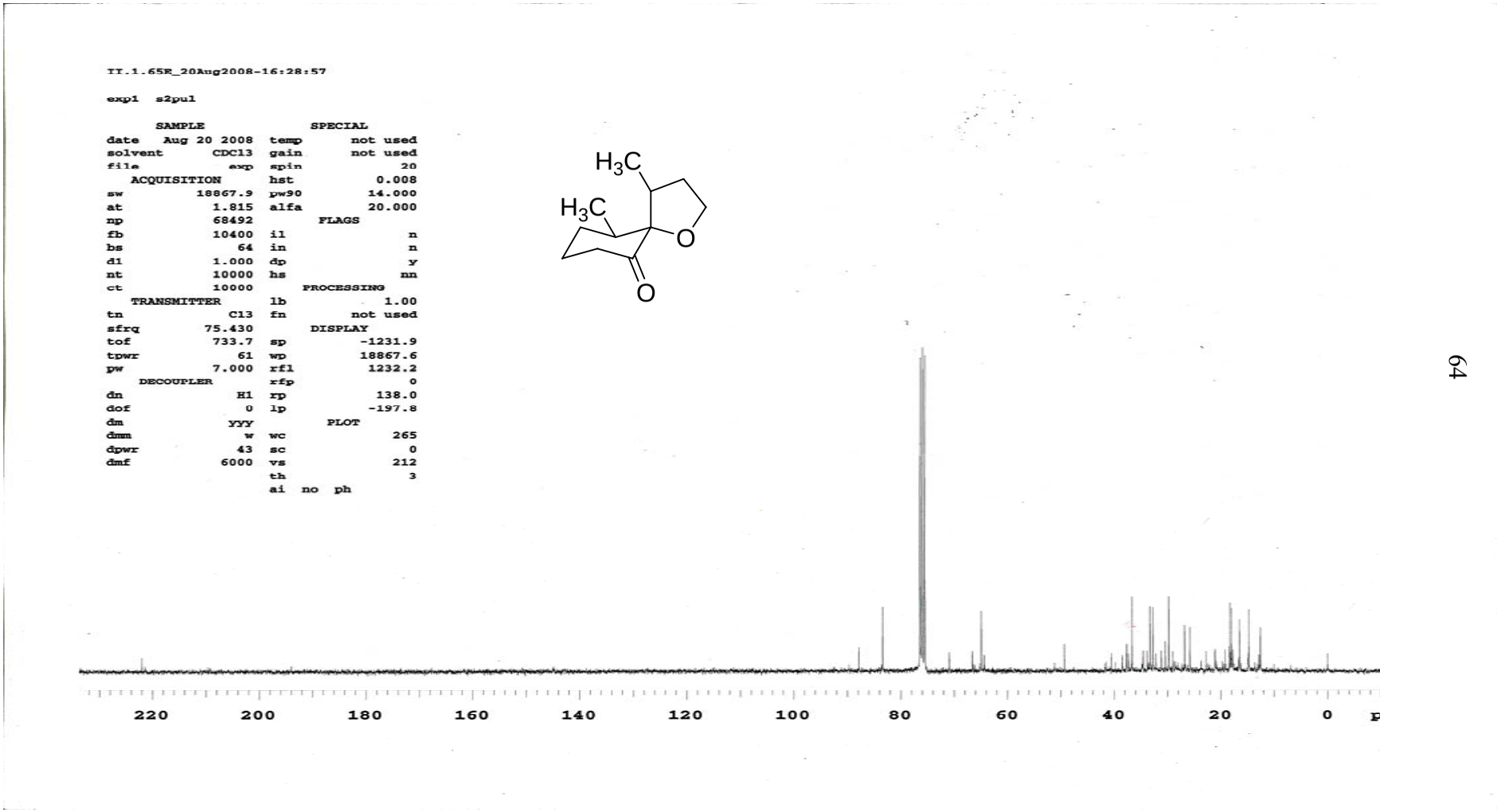
Şekil 6.22. 162 nolu bileşiğin COSY NMR spektrumu



Şekil 6.23. 163 nolu bileşiğin IR spektrumu



Şekil 6.24. 163 nolu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu

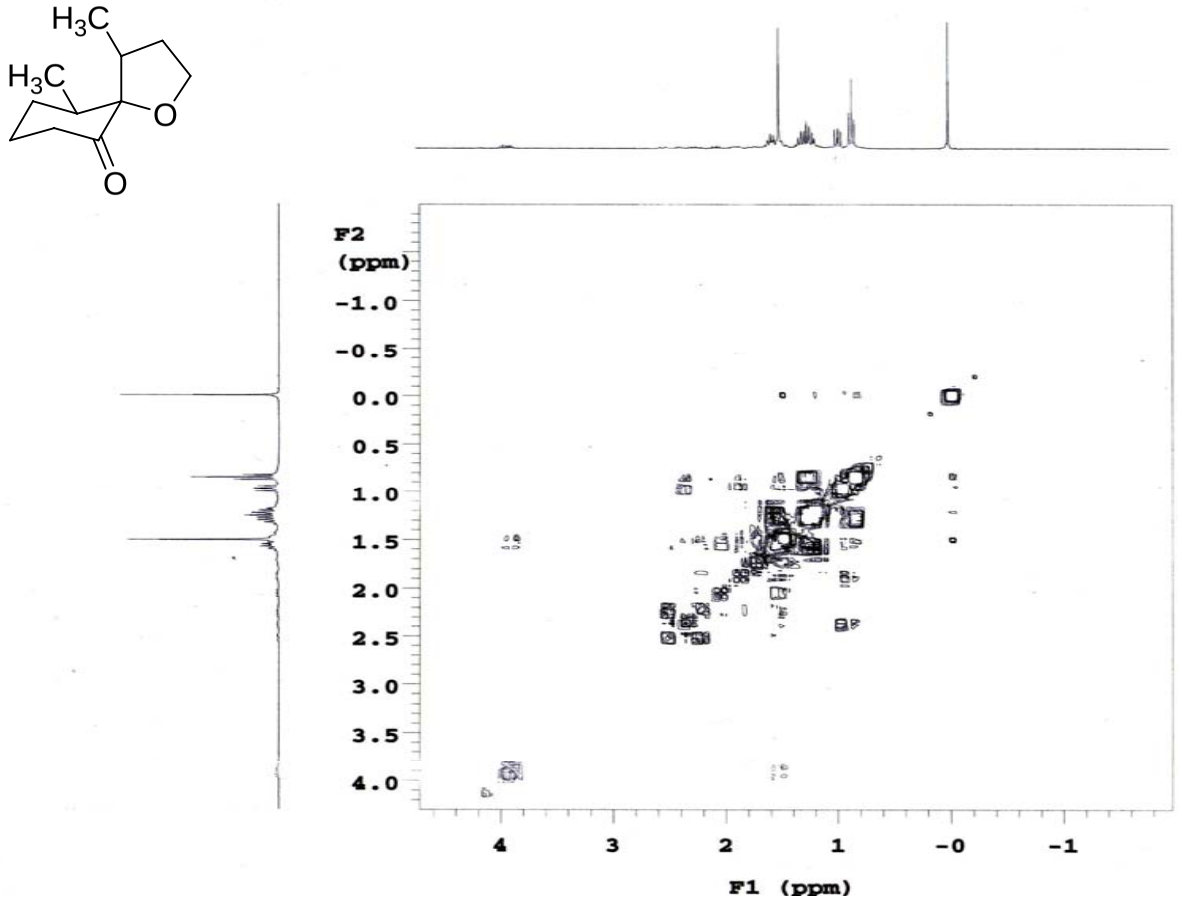


Şekil 6.25. 163 nolu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu

II.1.65E_06Aug2008

exp1 gCOSY

SAMPLE		FLAGS	
date	Aug 6 2008	hs	nn
solvent	CDCl3	sspul	n
sample	II.1.65E_06-Aug2008	hsglvl	1016
		SPECIAL	
ACQUISITION		temp	not used
sw	4798.5	gain	32
at	0.213	spin	0
np	2048	F2 PROCESSING	
fb	2600	sb	-0.107
ss	16	sbs	not used
d1	1.000	fn	2048
nt	4	F1 PROCESSING	
2D ACQUISITION		sb1	-0.027
sw1	4798.5	sbs1	not used
ni	256	proc1	lp
TRANSMITTER		fn1	2048
tn	H1	DISPLAY	
sfrq	299.948	sp	-599.2
tof	287.9	wp	1888.5
tpwr	53	sp1	-589.9
pw	17.700	wp1	2005.6
GRADIENTS		rf1	618.0
gzlvl1	1016	rfp	0
gt1	0.001000	rf11	618.0
gstab	0.000500	rfp1	0
DECOUPLER		PLOT	
dn	C13	wc	110.8
dm	nnn	sc	6.6
		wc2	110.8
		sc2	0
		vs	122
		th	10
		ai cdc av	



Şekil 6.26. 163 nolu bileşiğin COSY NMR spektrumu

KAYNAKLAR

1. Beckwith , A. L. J., 1981, “Regioselectivitiy and Stereoselectivitiy in Radical Reactions” Tetrahedron, 37, 18, 3073-3100.

2. Beckwith, A. L. J.,Gram G. E., Struble D. L., 1972, “Cyclization and Cupric İon Oxidation of 4-(Cycloheks-1-enyl)-butyl Radical” Aust.J. Chem.”, 25, 1081-1105

3. Boz M. ve Zaim Ö., 2005 “Diosfenollerde yeni reaksiyonlar:a) Diosfenol Tiyo Karbomatların –Cl, -Br, -I Dışındaki Nükleofillerle Yer Değiştirme Reaksiyonları. b) Dallanmış Diosfenol ω-Haloalkil Eterin Radikalik Halka Kapanma Reaksiyonları ve Bölge seçiciliğin incelenmesi“.

4. Carey F. A ve Sundberg R. J. 1990, “Advanced Organic Chemistriy”

5. Çelebi A., Zaim Ö., 1998 " Monomer modifikasyonu ile polimer destekli organokalay hidrürlerin sentezi" T:Ü: Fen Bilimleri Enstitüsü- Yüksek Lisans Tezi

6. Elliott Mark C. ve Nahed Nasser Eid El Sayed, 2005, “Stereodivergent radical cyclisation reactions of cyclohexa-1,4-dienes” Tetrahedron Letters 46, 2957–2959

7. Fesenden R. J., Fesenden J. S., 1992 “Organik kimya”

8. Fritz, G., Kummer, D. *2. Anorg. Allg. Chem.* 1960, 191, 322.

9. Fritz,G., Kummer, D. *Chem.* Ber. 1961, 94, 1143.

10. Keinan E. and Daniel Perez, “Diiodosilane. 1. A Novel Reagent for Deoxygenation of Alcohols and Ethers” *1987*, *J. Org. Chem., Vol.* 52, *No.* 22, 4846

11. Kuivila H.G., L.W. Menepace ve C. R. Warner. J.Am. Cem.Soc., 1962, 8, 3584).

12. March J. " Advanced Organic Chemistry-Reaction and Mechanism and Structure" third edition, wiley Interscience,1984,707

13. March J.,1992, Advanced Organic Chemistry, Wiley-Interscience Publication,Fourth Edition, Chapter 5,189.

14. Özyıldırım H., Zaim Ö. 2000,"Polimer destekli organokalay hidrür bileşiklerinin yapımı ve halka kapanma reaksiyonlarında kullanımı" T:Ü: Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi

15. Ponaras A. A., Zaim Ö.,1993, “Radical Cyclizations of Diosphenol ω-Haloalkyl Ethers to Oxabicycloalkanones” Tetrahedron Letters, 34,

16. Pirrung,M. C.,Chang, V. K.,DeAmicis,C. V. J.Am. Chem.Soc. 1989, 111, 5824

17. Ponaras A. A., Zaim Ö.,1993, “Radical Cyclizations of Diosphenol ω-Haloalkyl Ethers to Oxabicycloalkanones” Tetrahedron Letters, 34, 28792005

18. Ponaras, A. A *J. Org. Chem.* 1983, *48*, 3866.

19. Ponaras A. A., Zaim Ö., 2000, “Radical Cyclizations of 2-(omega-haloalkylthio)enones to Thiapolycycloalkanones to thiapolycyclalkanones” Tetrahedron Letters, 41, 2279

20. Ralph J. Fessenden, Joan S. Fessenden, Marshall W. Louge, “Organic Chemistriy” 269-270

21. Ramaıah M. 1987, “Radical reaction inorganic synthesis” Tetrahedron, 43, 16, 3541-3676

22. Schroeder G.M, 2005, “Cyclic 1,2-Diketones as Building Blocks in Organic Synthesis”, Department of Chemistry, Stanford University, Stanford, CA 94305-5080

23. Smith M. B.,1994, Organic Synthesis, McGraw-Hill ınternational Editions, Chapter 13,

24. Trost, B. M., Schroeder, 2000, G. M. *J. Am. Chem. Soc., 122*, 3785.

25. Takahashi, M., Uchino, T., Ohno, K., Tamura, Y. 1983, J. Org. *Chem. 48*, 4241.

26. Togo H., “Advanced free radical reactions for organic synthesis book review” 2005, 57-69

27. Zaim Ö., 1989, “Synthetic Elaboration of Diosphenols:a)Replacement of hydroxyl by halogen b) Free radical cyclization of diosphenol ω –haloalkyl ethers to heterobicycyclic compounds” Ph. D. Thesis, Washington D C.,

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimimle daha da yakından tanıma fırsatı bulduğum ve tez çalışmam boyunca beni destekleyen, sabırla bekleyen, tecrübesi, bilgisi, azmi ve çalışkanlığıyla her daim örnek alacağım sevgili danışman hocam Sayın Ömer ZAİM' e,

Bölümdeki tüm hocalarıma ve araştırma görevlisi olan Mesut BOZ ve Hafize ÇALIŞKAN'a,

Bu uzun süre boyunca yanımda olan ve desteğini esirgemeyen organik kimya ve diğer anabilim dallarında yüksek lisans yapan tüm arkadaşlarıma ve yurttaki oda arkadaşlarıma,

Manevi desteğini, her türlü yardımını, büyük bir fedakârlık ve özveri ile benden esirgemeyen Emine ve Leyla ablama,

Bugünlere gelmemi sağlayan, her başarımda gözlerindeki gururlu mutluluğu her defa görebileceğim sevgili aileme,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım…

İsmühan İNCEOĞLU

8. ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında Ayvacık/ Çanakkale'de doğdum. İlköğrenimi Küçükkuyu ilköğretim okulunda tamamladım. Lise'yi Küçükkuyu Yeşil yurt General Nihat Koca Baş Lisesinde tamamladım. 2001 yılında Trakya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde lisans eğitimime başladım. 2005 yılında mezun oldum. Bir süre MEB'e bağlı olarak ücretli fen bilgisi öğretmenliği yaptım. 2006 yılında Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Organik kimya Bölümü'nde yüksek lisans eğitimime başladım.

İsmühan İNCEOĞLU