

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Ayşegül GÜRLEYEN DEMİRTOPUZ'un "Bazı Beş Üyeli Heterosiklik Bileşiklerin Sentezi ve İncelenmesi" başlıklı Kimya Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 18/10/2004 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı-Soyadı

İmza

Üye (Tez Danışmanı) : Öğr. Gör. Dr. Nevin KANIŞKAN

Üye : Prof. Dr. D. Lale ZOR

Üye : Prof. Dr. Şeref DEMİRAYAK

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun
10.11.2004 tarih ve38/2..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

Prof. Dr. Altuğ İFTAR
Fen Bilimleri Enstitüsü
Müdürü

ABSTRACT**Master of Science Thesis****SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF SOME FIVE MEMBERED
HETEROCYCLIC COMPOUNDS****Ayşegül GÜRLEYEN DEMİRTOPUZ****Anadolu University
Graduate School of Sciences
Chemistry Program****Supervisor: Dr. Nevin KANIŞKAN****2004, 54 pages**

In this study, 2-methyl-5-(2-pyridyl)pyrole, 2-methyl-5-(2-pyridyl)furan, 2-methyl-5-(2-pyridyl)thiophen and 2-methyl-5-(4-chlorophenyl)pyrole, 5-(4-chlorophenyl)furan, 5-(4-chlorophenyl)thiophen compounds were synthesized from 1-(2-pyridyl)-1,4-pentadione and 1-(4-chlorophenyl)-1,4-pentadion which were synthesized from methyl vinyl ketone and 2-pyridyl formaldehyde or 4-chlorobenzaldehyde with Stetter method. In the last step, the structures of these compounds were characterized by using spectroscopic methods.

Keywords: Methyl vinyl ketone, 1,4-diketone , Stetter , Pyroles, Furans , Thiophens.

TEŞEKKÜR

Öncelikle bu tez çalışması boyunca beni yönlendiren ve her yönden beni destekleyen, ilgi ve yardımlarını benden esirgemeyen danışmanım Sayın Öğr. Gör. Dr. Nevin KANIŞKAN'a teşekkür ederim.

Çalışmam boyunca yaptığı yardımlar için Sayın Öğr. Gör. Dilek ELMALI'ya ve çalışmam süresince bölüm imkanlarını kullanmamı sağlayan Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Lale ZOR'a teşekkür ederim.

Ayrıca jürimde bulunma nezaketini gösteren Sayın Prof.Dr. Şeref DEMİRAYAK'a , bilgi ve tecrübelerini bizden esirgemeyerek yardımda bulunan Sayın Doç. Dr. Pervin CİVCİR'e ve bölümdeki diğer tüm hocalarıma çok teşekkür ederim.

Tüm bunların yanında öğrenim hayatım boyunca bana daima destek olan aileme, her zaman moral kaynağım olan eşim Burak DEMİRTOPUZ'a ve bölümdeki bütün dostlarıma beni hiçbir zaman yalnız bırakmadıkları için teşekkür ederim

Ayşegül GÜRLEYEN DEMİRTOPUZ

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	vii
1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
2. 1,4-DİKETON BİLEŞİKLERİNİN VE PİROL, FURAN, TİYOFEN HALKALARININ GENEL SENTEZ YÖNTEMLERİ.....	3
2.1. 1,4-Diketon Bileşiklerinin Genel Sentez Yöntemleri.....	4
2.1.1. Katalitik olmayan yöntemler.....	4
2.1.2. Katalitik yöntemler.....	6
2.1.2.a. Siyanür iyon katalizli yöntem.....	6
2.1.2.b. Tiazolyum tuzu katalizli yöntem.....	8
2.2. Beş Üyeli Heterosiklik Bileşiklerin Genel Sentez Yöntemleri.....	10
2.2.1. Pırol halka sentezi.....	10
2.2.1.1. Paal-Knorr sentezi.....	10
2.2.1.2. Knorr sentezi.....	11
2.2.1.3. Hantzsch sentezi.....	12
2.2.2. Furan halka sentezi.....	12
2.2.2.1. Paal-Knorr sentezi.....	12
2.2.2.2. Feist-Benary sentezi.....	13
2.2.2.3. Diğer yöntemler.....	14
2.2.3. Tiyofen halka sentezi.....	15
2.2.3.1. 1,4-Dikarbonil bileşiklerinden tiyofen eldesi.....	16
2.2.3.2. Tiyodiasetatlar ve merkaptto asetatlardan eldesi.....	18

2.2.3.2.a. Tiyodiasetatlar İle 1,2-dikarbonil bileşiklerinin reaksiyonundan tiyofen eldesi.....	18
2.2.3.2.b. Merkpto asetatalar ile 1,3-dikarbonil bileşiklerinin reaksiyonundan tiyofen eldesi.....	18
3. DENEYSEL KISIM	19
3.1. Materyal.....	19
3.1.1. Kimyasal maddeler ve reaktifler.....	19
3.1.2. Aletler ve analizler.....	19
3.2. Sentezi Gerçekleştirilen Bileşikler.....	20
3.3. Yöntem.....	21
3.3.1. 3-Benzil-5-(2-hidroksietil)-4-metil-1,3-tiyazolyumklorür (tiyazolyum tuzu katalizörü) sentezi.....	21
3.3.2. 1-(2-Piridil)pentan-1,4-dion sentezi.....	21
3.3.3. 1-(4-Klorofenil)pentan-1,4-dion sentezi.....	22
3.3.4. 2-Metil-5-(2-piridil)pirol sentezi.....	23
3.3.5. 2-Metil-5-(2-piridil)furan sentezi	23
3.3.6. 2-Metil-5-(2-piridil)tiyofen sentezi.....	24
3.3.7. 2-Metil-5-(4-klorofenil)pirol sentezi.....	25
3.3.8. 2-Metil-5-(4-klorofenil)furan sentezi.....	25
3.3.9. 2-Metil-5-(4-klorofenil)tiyofen sentezi.....	26
3.4. Sentezlenen Bileşiklerin Spektroskopik Analizlerine Ait Spekturumlar.....	27
4. SONUÇ VE TARTIŞMA	42
4.1. Sentezlenen Bileşiklerin Spektral Analizleri.....	45
4.1.1. 1-(2-Piridil)pentan-1,4-dion karakterizasyonu.....	45
4.1.2. 1-(4-Klorofenil)pentan-1,4-dion karakterizasyonu.....	46
4.1.3. 2-Metil-5-(2-piridil)pirol karakterizasyonu.....	47
4.1.4. 2-Metil-5-(2-piridil)furan karakterizasyonu.....	47
4.1.5. 2-Metil-5-(2-piridil)tiyofen karakterizasyonu.....	48
4.1.6. 2-Metil-5-(4-klorofenil)pirol karakterizasyonu.....	49

4.1.7. 2-Metil-5-(4-klorofenil)furan karakterizasyonu.....	50
4.1.8. 2-Metil-5-(4-klorofenil)tiyofen karakterizasyonu.....	50
8. KAYNAKLAR	52

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No</u>	<u>Sayfa No</u>
1.1. Amaçlanan reaksiyonların özeti	2
2.1. Cis-yasmon sentezi.....	3
2.2. 3-(3,4-dihidro-2H-piron-2-yl)-2-n-pentil-2-siklopenten-1-on Sentezi	3
2.3. Cis ve trans-2-etil-4-n-pentilpirolidin sentezi	4
2.4. CuCl ₂ Katalizörü ile 1,4-Diketon sentezi.....	5
2.5. Morfolin'e Michael katılması reaksiyonu.....	5
2.6. Stetter yöntemi ile 1,4-Diketon sentezi	6
2.7. Siyano iyon katalizi ile 1,4-Diketon sentezi.....	7
2.8. Tiyazolyum tuzu katalizi ile 1,4-Diketon sentezi.....	8
2.9. Pirol'ün izolasyonu.....	9
2.10. Paal-Knorr Yöntemi ile pirol sentezi.....	10
2.11. Knorr yöntemi ile pirol sentezi.....	10
2.12. Hantzsch yöntemi ile pirol sentezi.....	11
2.13. 1,4-Diketonlardan genel furan sentezi.....	12
2.14. ZnCl ₂ Dehidrasyon ajanı ile furan sentezi.....	12
2.15. Feist-Benary yöntemi ile furan sentezi.....	13
2.16. α-hidroksi ketonlardan furan sentezi.....	13
2.17. Asetilenik sülfonyum tuzundan furan sentezi.....	14
2.18. a. Paal yöntemi ile tiyofen sentezi	15
2.18. b. Lawesson Reaktifi kullanılarak tiyofen sentezi.....	16
2.19. Asetilenlerden tiyofen sentezi.....	16
2.20. Bütan' dan tiyofen sentezi.....	17
2.21. Aril tiyofen sentezi.....	17
2.22. Hinsberg yöntemi ile tiyofen sentezi.....	18
2.23. Merkapto asetatlar ile 1,3-Dikarbonil bileşiklerinin reaksiyonundan tiyofen sentez.....	18
2.24. Dieckmann halkalaşma reaksiyonu ile vitamin-H sentezi.....	19

3.1. Sentezi gerçekleştirilen moleküller.....	21
3.2. Sentezlenen bileşiklere ait IR spektrumları.....	27
3.2.1. 1-(2-Piridil)pentan 1,4-diketon IR spektrumu.....	27
3.2.2. 2-Metil-5-(2-piridil)pirol IR spektrumu.....	27
3.2.3. 2-Metil-5-(2-piridil)furan IR spektrumu.....	28
3.2.4. 2-Metil-5-(2-piridil)tiyofen IR spektrumu.....	28
3.2.5. 1-(4-klorofenil)pentan-1,4-dion IR spektrumu.....	29
3.2.6. 2-Metil-5-(4-klorofenil)pirol IR spektrumu.....	29
3.2.7. 2-Metil-5-(4-klorofenil)furan IR spektrumu.....	30
3.2.8. 2-Metil-5-(4-klorofenil)tiyofen IR spektrumu.....	30
3.3. Sentezlenen bileşiklere ait NMR spektrumları.....	31
3.3.1. 1-(2-Piridil)pentan-1,4-dion ¹ H-NMR spektrumu.....	31
3.3.2. 1-(2-Piridil)pentan-1,4-dion ¹³ C-NMR spektrumu.....	32
3.3.3. 2-Metil-5-(2-piridil)pirol ¹³ C-NMR spektrumu.....	33
3.3.4. 2-Metil-5-(2-piridil)furan ¹³ C-NMR spektrumu.....	34
3.3.5. 2-Metil-5-(2-piridil)tiyofen ¹ H-NMR spektrumu.....	35
3.3.6. 2-Metil-5-(2-piridil)tiyofen ¹³ C-NMR spektrumu.....	36
3.3.7. 1-(4-klorofenil) pentan 1,4-dion ¹ H- NMR spektrumu.....	37
3.3.8. 1-(4-klorofenil) pentan 1,4-dion ¹³ C-NMR spektrumu.....	38
3.3.9. 2-Metil-5-(4-klorofenil)furan ¹³ C-NMR spektrumu.....	39
3.3.10. 2-Metil-5-(4-klorofenil)tiyofen ¹ H-NMR spektrumu.....	40
3.3.11. 2-Metil-5-(4-klorofenil)tiyofen ¹³ C-NMR spektrumu.....	41
4.1. 1,4-Diketon türevlerinin sentez reaksiyonu.....	42
4.2. 2,5-Disüstitüe pirol, furan, tiyofen türevlerinin sentez reaksiyonu.....	43
4.3. LR ile Paal-Knorr Reaksiyonu.....	44
4.4. 1-(2-Piridil)pentan-1,4-dion bileşiğinin molekül yapısı.....	45
4.5. 1-(4-Klorofenil)pentan-1,4-dion bileşiğinin molekül yapısı.....	46
4.6. 2-Metil-5-(2-piridil)pirol bileşiğinin molekül yapısı.....	47
4.7. 2-Metil-5-(2-piridil)furan bileşiğinin molekül yapısı.....	48
4.8. 2-Metil-5-(2-piridil)tiyofen bileşiğinin molekül yapısı.....	48
4.9. 2-Metil-5-(4-klorofenil)pirol bileşiğinin molekül yapısı.....	50

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

NMR	:	Nükleer Magnetik Rezonans
IR	:	Infra Red
LR	:	Lawesson Reaktifi
İTK	:	İnce Tabaka Kromatografisi
ν_{\max}	:	IR Bölgesinde bağların maksimum titreşme frekansları
δ_C	:	NMR bölgesinde ^{13}C atomu kimyasal kayma değeri
δ_H	:	NMR bölgesinde ^1H atomu kimyasal kayma değeri
CDCl_3	:	Dötero Kloroform
C-H	:	Karbon- hidrojen bağı
N-H	:	Azot- hidrojen bağı
C=C	:	Karbon- karbon bağı
C=N	:	Karbon- azot bağı
C=O	:	Karbon- oksijen bağı

1. GİRİŞ

Organik kimya literatürünün önemli bir kısmı heterosiklik bileşiklerle ilgilidir. Örneğin pek çok alkaloid (örneğin; morfin, nikotin), genetik şifremizi taşıyan DNA' daki nükleik asitler, pirimidin-purin halka sistemleri, tiyamin, histidin, riboflavin, nikotinamid ve puridoksal gibi biyolojik proseslerde hayati önem taşıyan daha pek çok madde heterosiklik yapıdadır. Buna bağlı olarak ilaç kimyasında da heterosiklik yapıli bileşikler yaygın bir çalışma alanı bulmuştur.

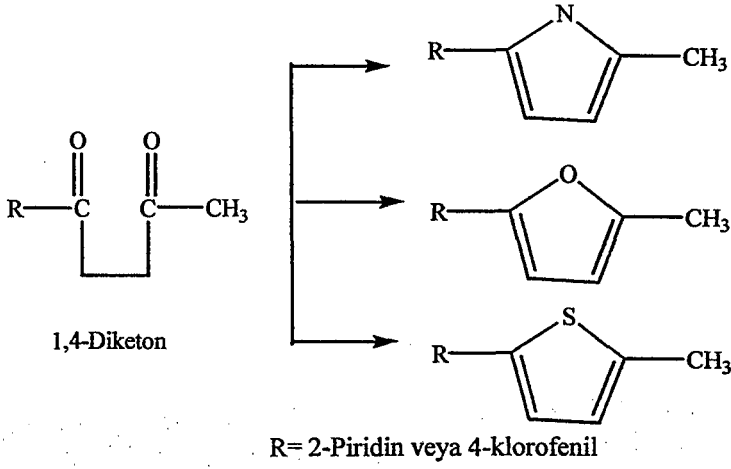
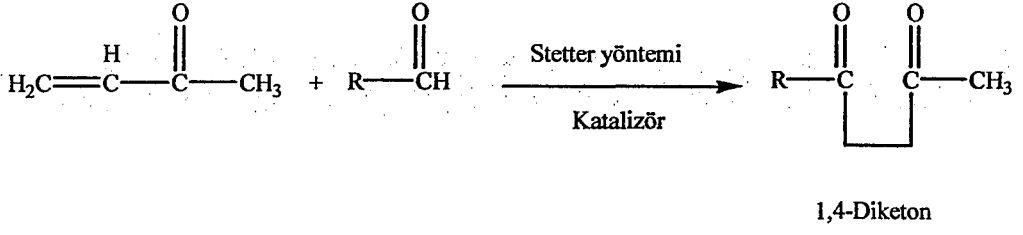
Özellikle pirol porfirinlerin yapısında bulunduğu için çok önemlidir. Bazı önemli porfirinler; porfin (hem), klorin (klorofil A), Sitokrom C ve vitamin B₁₂' dir. Biliverdin ve bilirubin de boyar madde yapımında kullanılan pirol bazlı pigmentlerdir. Antibiyotik etkili pirolnitritin de bir pirol bileşigidir (Fessenden ve Fessenden,1992).

Furan ise özellikle tetrahidrofuran (THF) yapısı ile çözücü olarak çok geniş kullanım alanına sahiptir. Ayrıca furan, sebze atıklarından elde edilen furfural (2-karboksaldehit)' ın gaz fazında dekarboksilasyonundan veya çam ağaçlarından izole edilebilir(Gupta, Kumar ve Gupta,1999).

Tiyofen türevleri de farmasötikler ve boyar madde sentezi için çok önemli halka sistemleridir. Tetrahidrotiyofen içeren Biotin (Vitamin H) ise doğada bulunan en önemli Tiyofen türevidir. Tiyofen ile benzenin biyoisosterik ilişkileri, benzen ile tiyofenin birbiri yerine geçebilmesi, pek çok biyolojik aktivitesi olan ilaçların sentezinde kullanılmıştır(Gupta, Kumar ve Gupta,1999).

Aromatik heterosiklik bileşikler, doğada çok yaygın olmaları nedeniyle halkalarında yalnızca karbon içeren çok halkalı aromatik bileşiklerden çok daha fazla ilgi çekmişlerdir. Sentetik çalışmaların da amacı genellikle doğal ürünleri ve benzeri yapıları sentezlemektir. Bu tür çalışmalar çoğu kez önemli kimyasal buluşlara ve yararlı sanayi ürünlerine kaynaklık ederler. Bu çalışmada da beş üyeli heterosiklik bileşiklerden bazı simetrik olmayan disüstitüe pirol, furan, tiyofen türevlerinin sentezlenmesi için öncelikle metil vinil keton ve ilgili aldehit üzerinden nükleofilik katılma reaksiyonu ile 1,4-diketon sentezi, ardından diketonun halkalaşma reaksiyonları ile ilgili pirol, furan ve tiyofen türevlerinin

elde edilmesi (Şekil1.1.) ve saflaştırılarak molekül yapılarının aydınlatılması amaçlanmıştır.



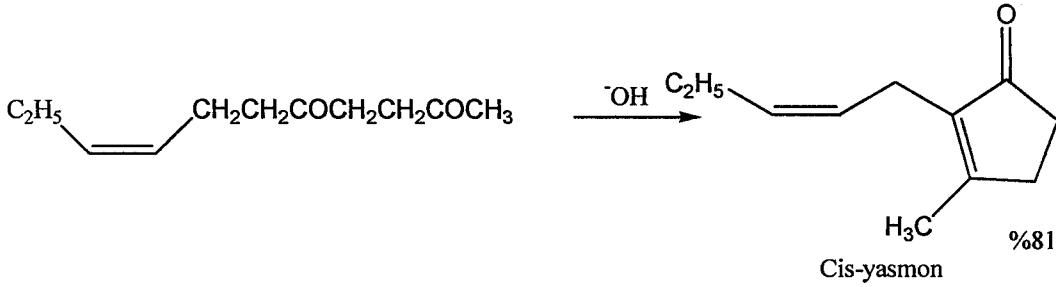
Şekil 1.1. Amaçlanan Reaksiyonlar

2. 1,4-DİKETON BİLEŞİKLERİ VE BEŞ ÜYELİ HETEROSİKLIK BİLEŞİKLERİN KULLANIM ALANLARI VE SENTEZ YÖNTEMLERİ

2.1. 1,4- Diketon Bileşikleri Kullanım Alanları ve Sentez Yöntemleri

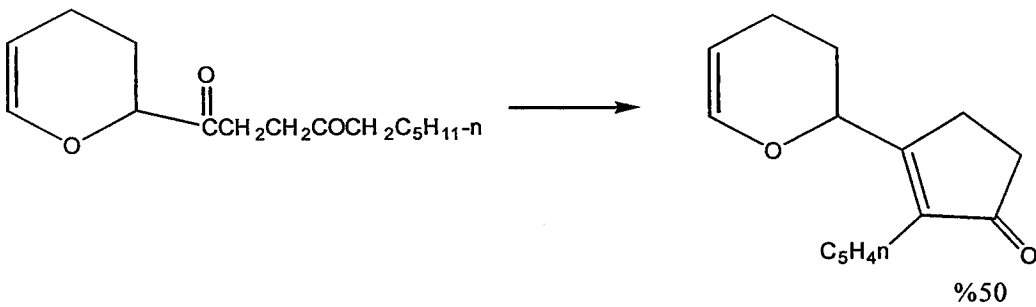
2.1.1 1,4- Diketon bileşikleri kullanım alanları

1,4-Diketonlar kolaylıkla molekül içi kondenzasyona uğratılıp siklopentenonlar elde edilebilir. Bu reaksiyon önemlidir çünkü, yasemin türü, güzel kokulu esanslar ve prostaglandinler gibi doğal ürünler bu şekilde elde edilebilir. Şekil 2.1' de doğal yasemin esansının sentezi gösterilmiştir. (Stetter ve Kuhlmann, 1975)



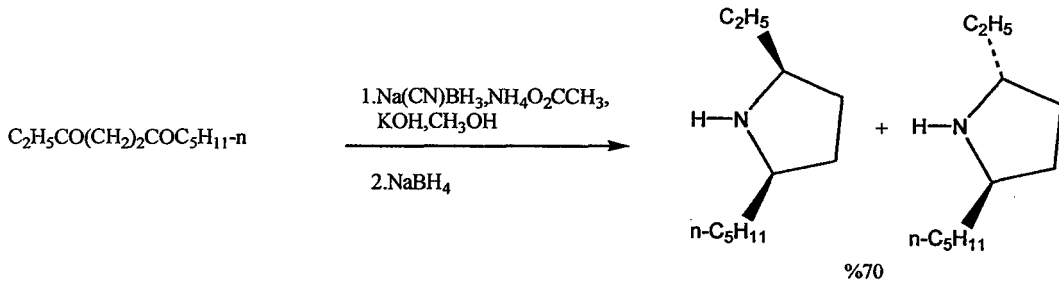
Şekil 2.1. Cis-Yasmon Sentezi

Daha büyük sübstitüentlere sahip birçok siklopentenon türevi aynı şekilde sentezlenebilir. Bunlardan bazıları çok kıymetli parfüm esanslarıdır. Örneğin, 3-(3,4-dihidro-2H-piron-2-yl)-2-n-pentil-2-siklopenten-1-on yasemin türü çok kuvvetli kokuya sahip bir bileşiktir. 1,4-diketon bileşiğinden sentezi Şekil 2.2' de verilmiştir (Stetter, Mohrmann ve Schlenker, 1981).



Şekil 2.2. 3-(3,4-dihidro-2H-piron-2-yl)-2-n-pentil-2-siklopenten-1-on Sentezi

1,4-diketonların diğere bir önemli kullanım alanı; pirol, furan, tiyofen ve pirolidin gibi heterosiklik bileşiklerin sentezidir (Bknz. 5 üyeli heterosiklik halkaların genel sentez yöntemleri). Pirolidinler de 1,4-diketonların aminasyonu ile elde edilirler. Örneğin cis ve trans-2-etil-4-n-pentilpirolidinler Pharaoh karıncasının zehiri olup bu yöntemle aşağıda görüldüğü gibi sentezlenir (Şekil2.3) (Jones, Franko ve Blum, 1980).



Şekil 2.3. Cis ve Trans-2-etil-4-n-pentilpirolidin sentezi

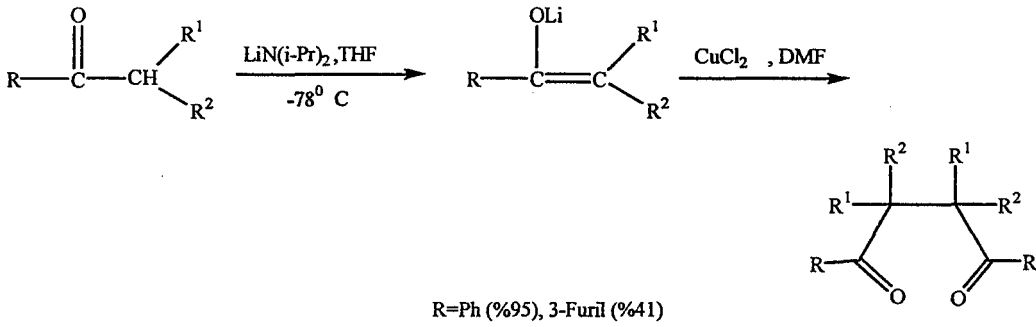
2.1.2. 1,4-Diketon bileşiklerinin genel sentez yöntemleri

2.1.2.1. Katalitik olmayan yöntemler

1,4-Diketon bileşiği hazırlanmasında kullanılan yöntemlerin büyük bir kısmı katalitik olmayan yöntemlerdir. En çok bağlananlar polariteyi ters çeviren (umpolung) karbonil gruplarıdır. En çok kullanılan anyonlar ise siyanohidrin türevleri ve α -dialkilaminonitrillerdir. Anyonlar organolityum ajanları veya lityum amitlerden temin edilir. Koşullara bağlı olarak reaksiyon, bu anyonlar ile α , β -doymamış ketonlar arasında gerçekleştirilir (Stetter, Schreckenber ve Wiemann, 1976).

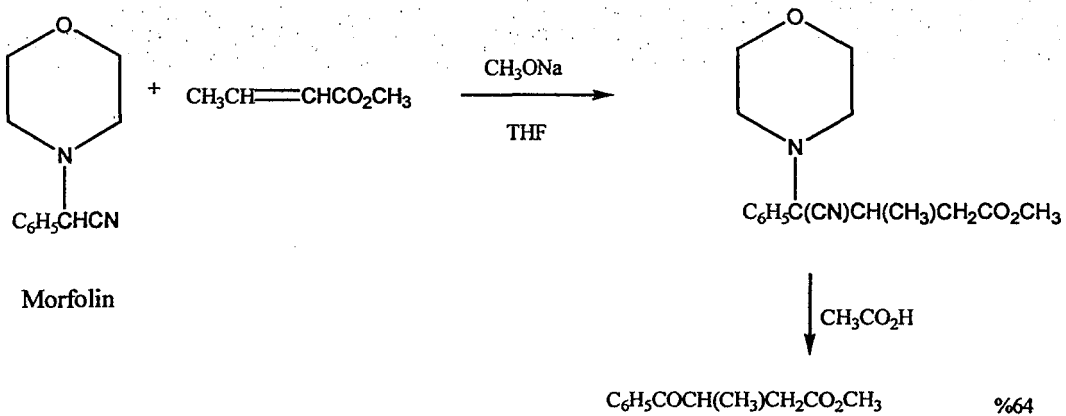
1,4-diketonların sentez yöntemlerinin çoğu Ritchie ve Rio tarafından gerçekleştirilmiştir (Ritchie ve Rio. Ellison (Ellison, 1973), Ho (Ho, 1974) ve Nimgirawath (Nimgirawath, Ritchie ve Taylor, 1976) ise saf alifatik 1,4-diketonları sentezlemişlerdir. Aril 1,4-diketonlar ile ilgili pek çok sentez olmasına rağmen bunlardan çoğu $CuCl_2$ (Ito ve arkadaşları, 1487), $CuOTf$ (Kobayashi,

(Moriarty, Prakash ve Duncan, 1985) ve $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (Moriarty, Penmasta ve Prakash, 1987) gibi katalizörler kullanılarak keton enolatlarının katılma reaksiyonu üzerine yapılmıştır. Örneğin, İto ve arkadaşları lityum enolatlarının DMF içinde CuCl_2 ile muamele edilmiş keton enolatlarına oksidatif katılmasını gerçekleştirmişlerdir. Şekil 2.4'de görüldüğü gibi keton enolatlarının -78°C de THF içerisinde keton ve lityumdiisopropilamid'den hazırlanması çok yüksek verimle gerçekleşir (İto ve arkadaşları, 1487).



Şekil 2.4. CuCl_2 ile 1,4-Diketon Sentezi

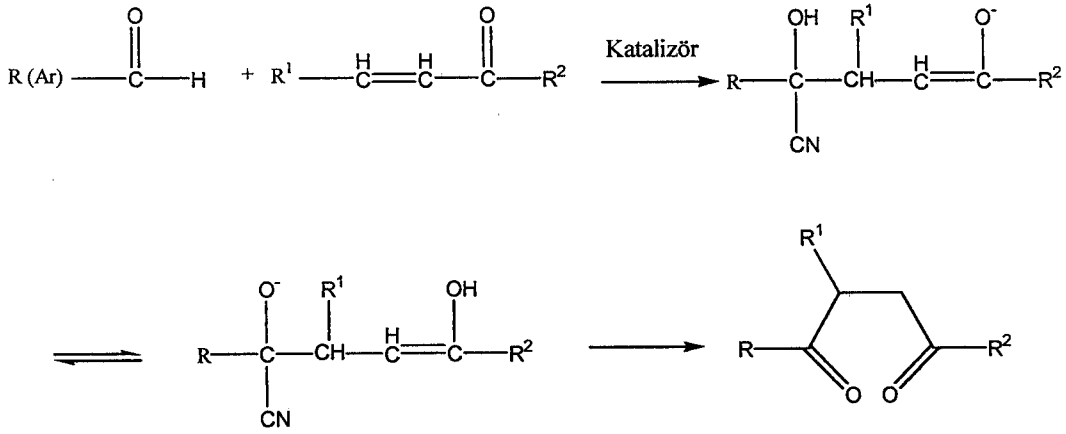
Karbonil gruplarının polarite çevrilmesinde daha kullanışlı bir metot α - dialkilaminonitrillerin kullanılmasıdır. Bu da aldehitlerden Strecker reaksiyonu ile kolaylıkla hazırlanır. En sık ikincil amin olarak morfolin kullanılır. NaOMe veya KOH' ın EtOH ile reaksiyonu ile meydana getirilen anyonlar akrillere veya akrilonitrillere Micheal Katılması verirler (Stetter ve Kuhlmann, 1991)(Şekil2.5.).



Şekil 2.5. Morfolin'in Michael Katılması Reaksiyonu

2.1.2.2. Katalitik yöntemler

Bu çalışmada da kullanılan Stetter' in yönteminde ise Tiyazolyum tuzu veya siyanür iyonu kataliziyle alifatik, aromatik ve heterosiklik aldehitleri α,β -doymamış karboksilik esterler, aldehitler, ketonlar, nitriller, divinil sülfonlar veya 3-(N,N- dimetilamino)-1-oxopropil bileşikleri aprotik çözücüler içinde reaksiyona sokularak; 1,4-diketonlar, 4-karboksilik esterler ve 4-oxonitriller elde edilir (Stetter ve Shreckenbergl,1973). Aldehit ve α,β - doymamış keton kullanılarak stetter yöntemi ile 1,4-diketon sentezi Şekil2.6.'da özetlenmiştir.

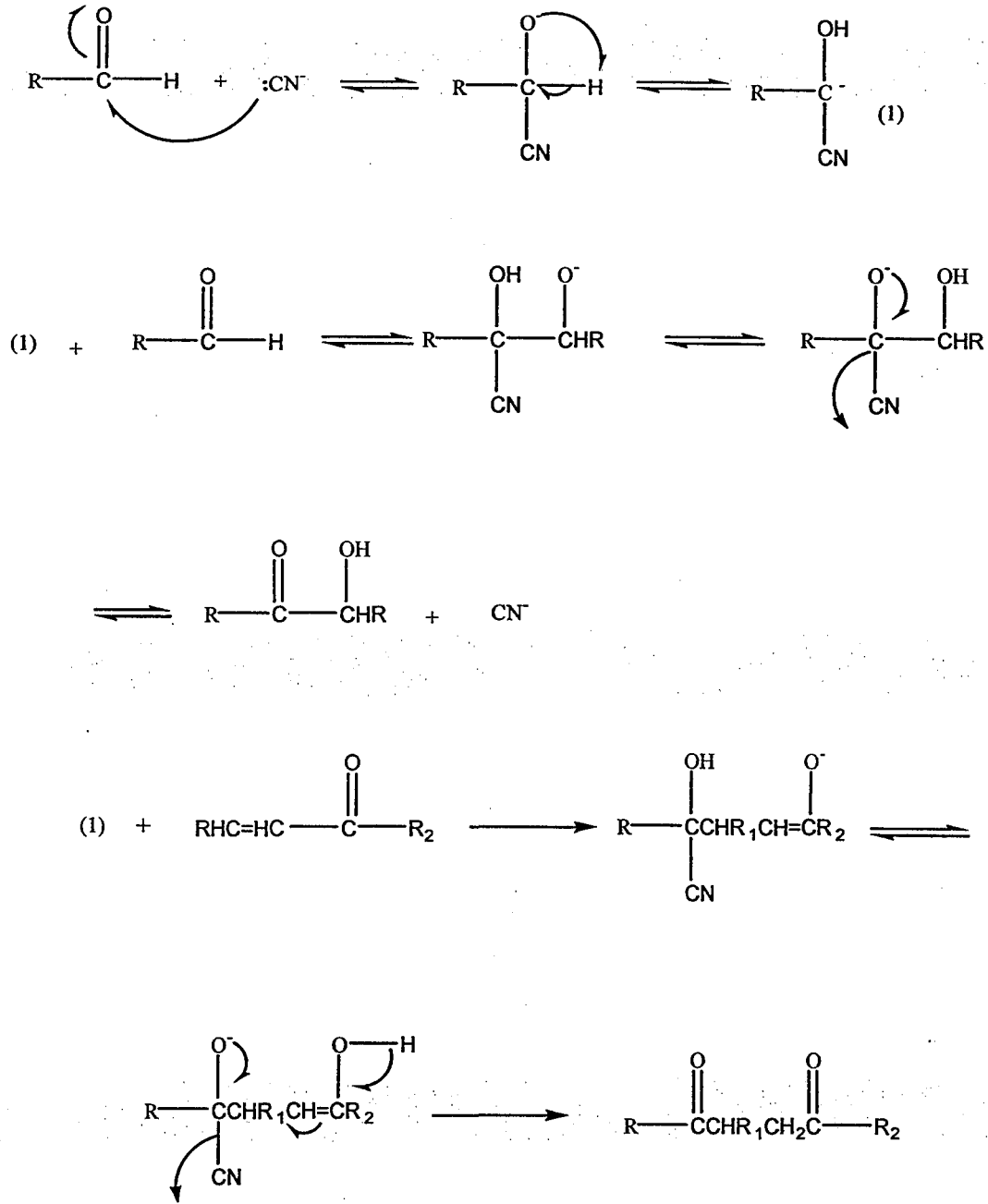


Şekil 2.6. Stetter Yöntemi İle 1,4-Diketon Sentezi

2.1.2.2.a. Siyanür iyon katalizli yöntem

Benzoin kondenzasyonunda siyanür iyon katalizörü aromatik ve heterosiklik aldehitleri dimerleştirerek β -hidroksiketonlara çevirir. Stetter reaksiyonunda ise araürün 1'in α,β -doymamış ketona saldırması amaçlanmaktadır. Bu reaksiyon da sadece aprotik çözücüde (tercihen THF) başarıya ulaşır.

Kataliz reaksiyon mekanizması Şekil 2.7'de görüldüğü gibi gerçekleşmektedir (Nimgrawath, Ritchie ve Taylor, 1976).



R= Aromatik veya heterosiklik süstituent, R₂= Aril yada alkil

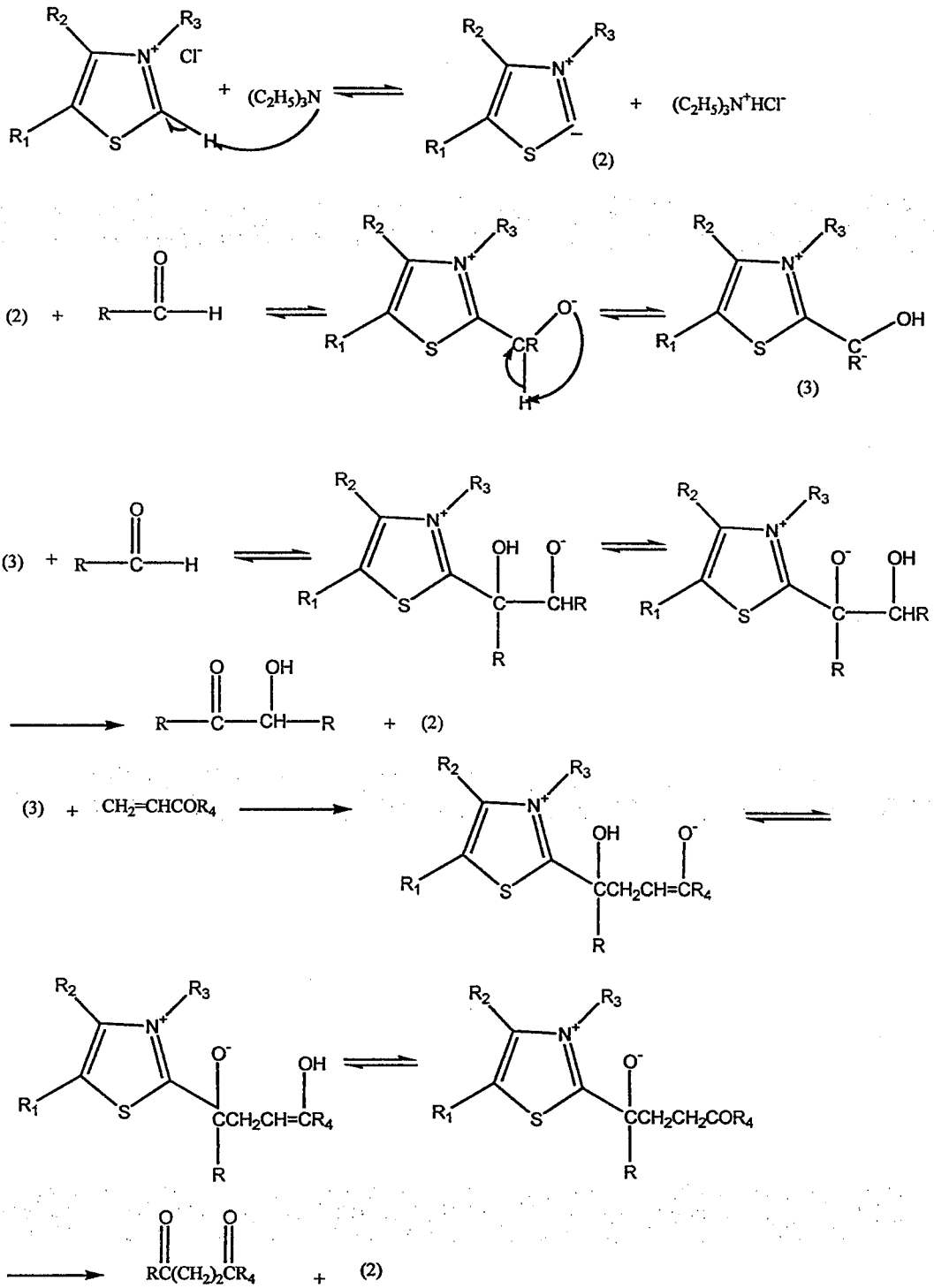
Şekil 2.7. Siyano İyon Katalizi İle 1,4-Diketon Sentezi

Siyanür iyonu alifatik aldehytleri katalizleyemez, çünkü kuvvetli bazik ortamda kararsızdırlar.

2.1.2.2.b. Tiyazolyum tuzu katalizli yöntem;

Tiyazolyum tuzları bazik ortamda protonun uzaklaştırılması ile oluşturulan katalitik yilidlerdir (Stetter ve Kuhlmann 1976). Vitamin B₁ (tiyamin)'in; alifatik aldehitleri tamponlanmış sulu çözeltiler içinde asiloinlere çevirdiği uzun süredir bilinir (Jantz ve Monahan, 1964). Tiyazolyum katyonunun katalitik etkisi de B₁ Vitamini' ne benzer. Tiyazolyum tuzları genellikle asiloinleri diğer azolyum tuzları (Hawkins ve Janz, 1952) kadar iyi katalizler. Tiyazolyum tuzları alifatik, aromatik ve heterosiklik aldehitlerin α,β - doymamış karbonil bileşiklerine katılmasını katalizler. 1,4-Diketonlar, 4-ketokarboksilik esterler ve 4-ketokarbonitriller de iyi ürünler verir. Siyanür iyon ve tiyazolyum tuzu katalitik olarak bu reaksiyonlarda birbirlerini tamamlarlar.

Tiyazolyum tuzu katalizörü de siyanür iyon katalizörü gibi aldehitler ile benzoin kondenzasyonu verir. Fakat ortamda α,β -doymamış karbonil bileşiği bulunduğu zaman aldehitin 1,4 katılması yaparak 1,4-diketon oluşturmasını sağlayan Stetter reaksiyonunu katalizler (Şekil 2.8.) Çünkü bu reaksiyon benzoin kondenzasyonunun aksine tersinir olmayan katalitik kontrollü bir reaksiyondur.



$\text{R}_1 = 2\text{-Hidroksietil}$ $\text{R}_2 = \text{Metil}$ $\text{R}_3 = \text{Benzil}$

Şekil 2.8. Tiazolyum Tuzu Katalizi İle 1,4-Diketon Sentezi

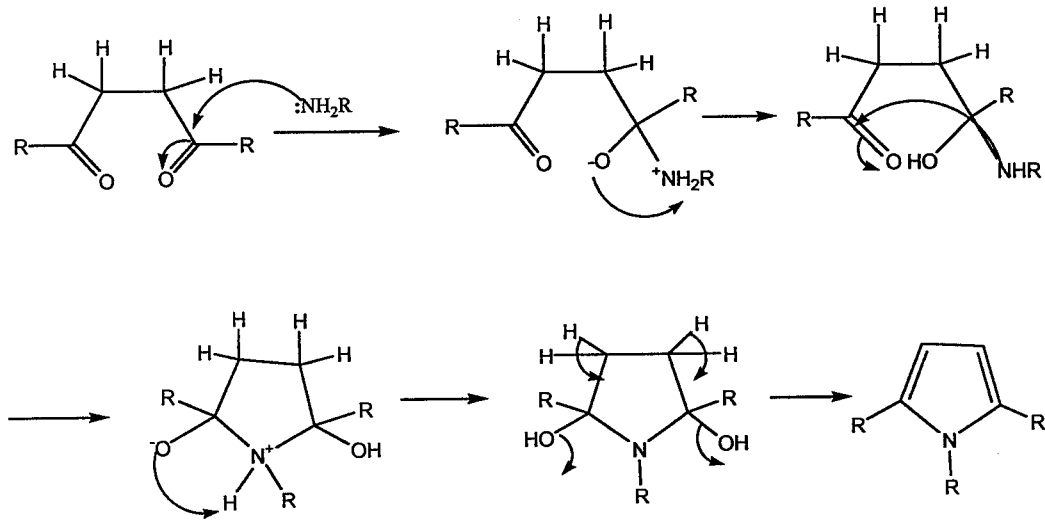
2.2. BEŞ ÜYELİ HETEROSİKLİK HALKALARIN GENEL SENTEZ YÖNTEMLERİ

2.2.1. Pirol halkası izolasyonu ve genel sentez yöntemleri

Pirol, tarihte ilk kez 1857' de kemik yağından saf olarak izole edilmiştir. Yapısı ise 1870' de aydınlatılabildiği (Gupta, Kumar ve Gupta 1999). Günümüzde bu önemli bileşiğin üç ana sentez yöntemi vardır.

2.2.1.1. Paal-Knorr sentezi; 1,4-Dikarbonil bileşiklerinin amonyak veya birincil aminler ile reaksiyonundan pirol eldesi

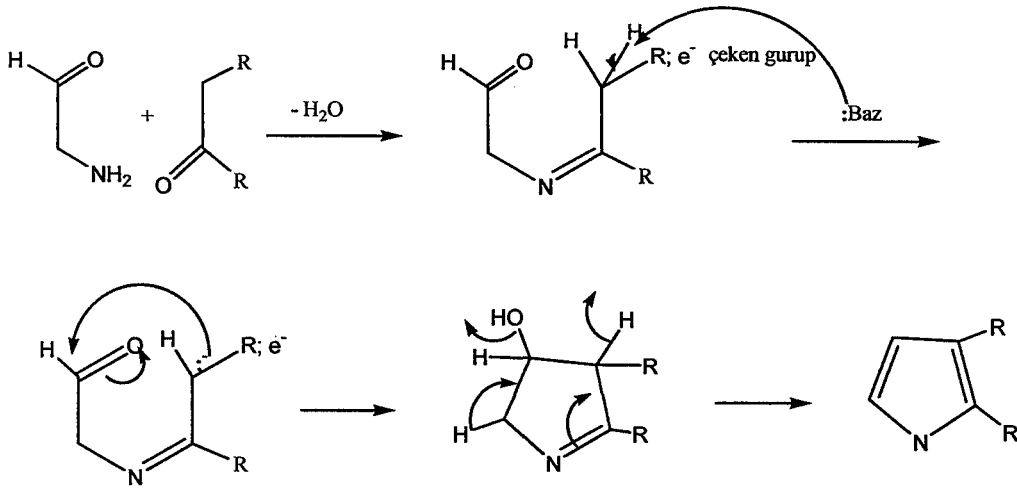
1,4-Dikarbonil bileşiklerinin amonyak veya birincil aminler ile reaksiyonundan piroler elde edilir. Amin'in iki karbonil karbonu'na nükleofilik katılması ve iki molekül su çıkışı ile reaksiyon gerçekleşir (Joule ve Smith, 1978) (Şekil 2.10.).



Şekil 2.10. Paal-Knorr Yöntemi İle Pirol Sentezi

2.2.1.2. Knorr sentezi; α -aminoketonların karbonil bileşikleriyle reaksiyonundan pirol eldesi

Bu yöntem pirol sentezinde en sık kullanılan yöntemdir (Joule ve Mills, 2000) (şekil 2.11.). İki yönden avantaj sağlar. Birincisi; α -aminokarbonil yönünden pirol halkasının 2 ve 3 konumları ile karbonil bileşiği yönünden de 5 konumuna süstitüent yerleştirilebilir. Bu reaksiyonun gerçekleşebilmesi için ikinci karbonil gurubuna komşu elektron çekici bir gurup bulunmalıdır. Böylelikle oynaklaşan ilgili α - protonu baz tarafından koparılıp karbanyon oluşturulabilir.

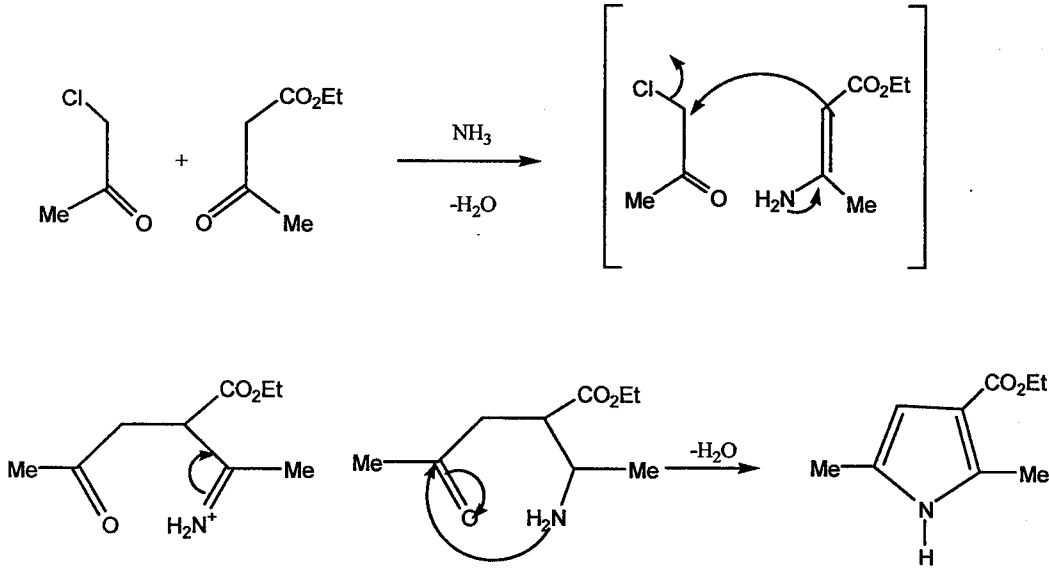


Şekil 2.11. Knorr Yöntemi İle Pirol Sentezi

R = CO_2H kullanılırsa reaksiyon sonunda ürün ısıtılarak dekarboksilasyon işlemi ile R grubu uzaklaştırılabilir.

2.2.1.3. Hantzsch sentezi; α -halokarbonil bileşiklerinden pirol eldesi

Bu yöntem furanların Feist-Benary Sentezinin pirol'e modifiye edilmiş halidir (Joule ve Smith, 1978) (Şekil 2.12.).



Şekil 2.12. Hantzsch Yöntemi İle Pirol Sentezi

2.2.2. Furan halkasının izolasyonu ve genel sentez yöntemleri

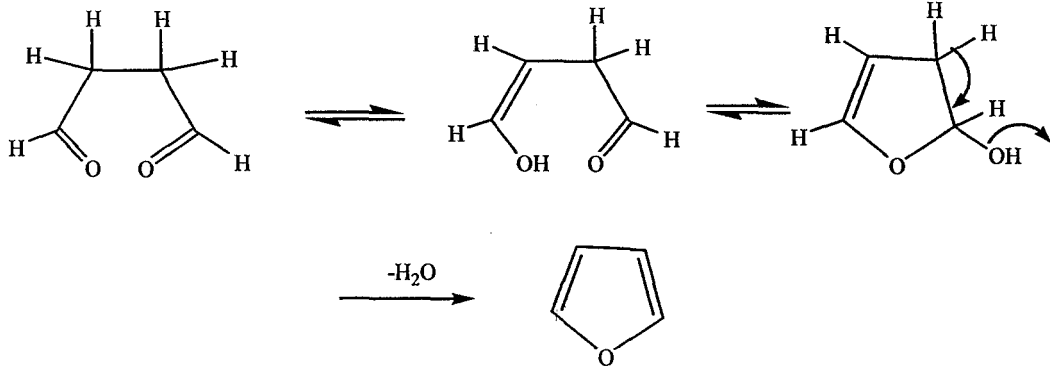
İlk furan türevi 1780'de Sheele tarafından musik asit'in susuz damıtılması ile furan 2-karboksilik asit veya 2-furanoik asit olarak sentezlenmiştir. İlk saf furan ise 1870'de çam ağacından izole edilmiştir (Gupta, Kumar ve Gupta 1999). Furan halka sentez yöntemleri aşağıda açıklanmıştır.

2.2.2.1. Paal-Knorr sentezi; 1,4-dikarbonil bileşiklerinden furan eldesi

Bu yöntemde önemli olan basamak kullanılacak 1,4-dikarbonil bileşiğinin hazırlanmasıdır. Çünkü halkalaşma prosedürü genellikle yüksek verimle gerçekleşir.

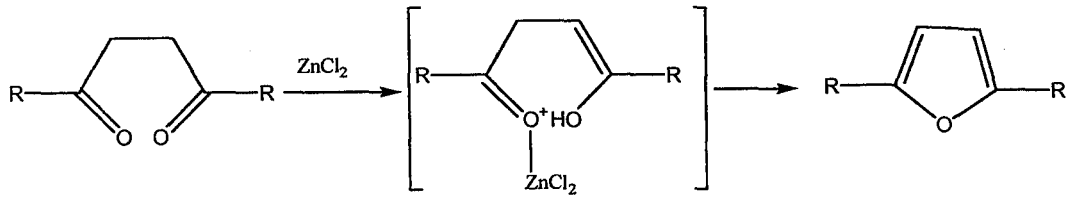
Genellikle susuz asidik koşullar gerekli su çıkışını sağlamak için kullanılır. Mekanizma bir karbonil enol formunun oksijeninin, diğer karbonil

grubunun karbonuna bağlanması ve ardından su çıkışı ile işlem tamamlanır (Joule ve Smith, 1978) (Şekil 2.13.).



Şekil 2.13. 1,4-Diketonlardan Genel Furan Sentezi

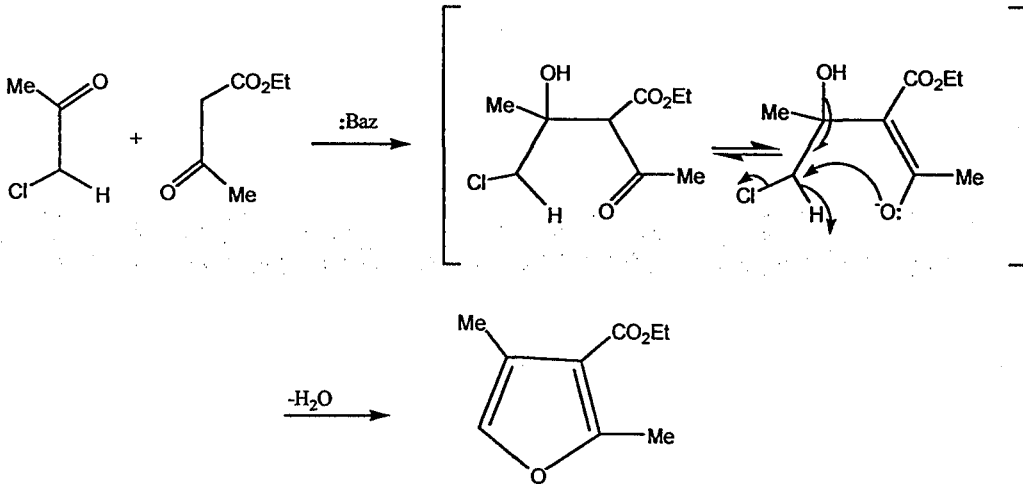
Furan halka sentezi; 1,4-diketon bileşiğinin sülfürik asit, fosforpentaoksit, asetik anhidrit, çinko klorür veya diğer uygun dehidrasyon ajanlarıyla ısıtılması sonucu gerçekleşir. Piridin halkalı sistemler için polifosforik asit yüksek verim sağladığı için özellikle tercih edilmelidir. Dehidrasyon ajanları çoğunlukla karboksil grubu oksijeni ile koordine olarak etki gösterirler (Smith,1890, Taylor 1933 ve Lutz ve Kibler,1940)(Şekil 2.14.).



Şekil 2.14. ZnCl₂ Dehidrasyon Ajani İle Furan Sentezi

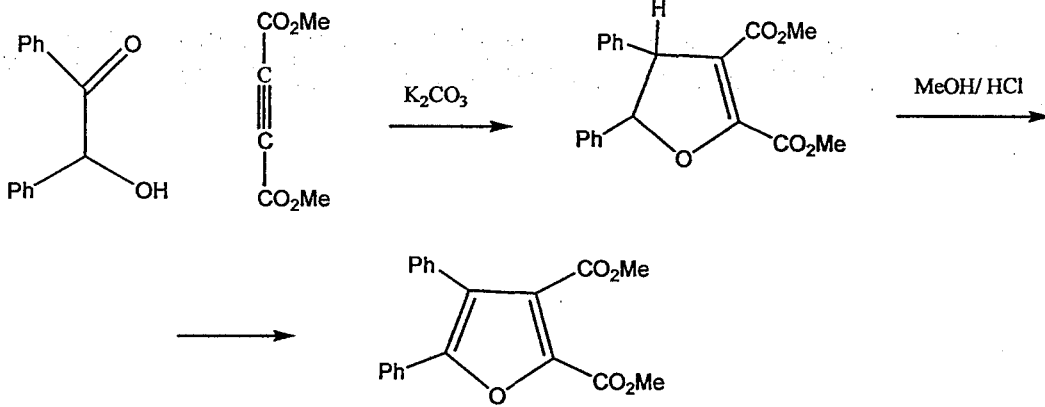
2.2.2.2. Feist-Benary sentezi; α -halokarbonil bileşiklerinden furan eldesi

Feist-Benary sentezinde furan, α -halokarbonil bileşiklerinin 1,3-dikarbonil bileşikleri ile baz katalizli aldol kondenzasyonundan elde edilir (Joule ve Smith, 1978) (şekil2.15.).



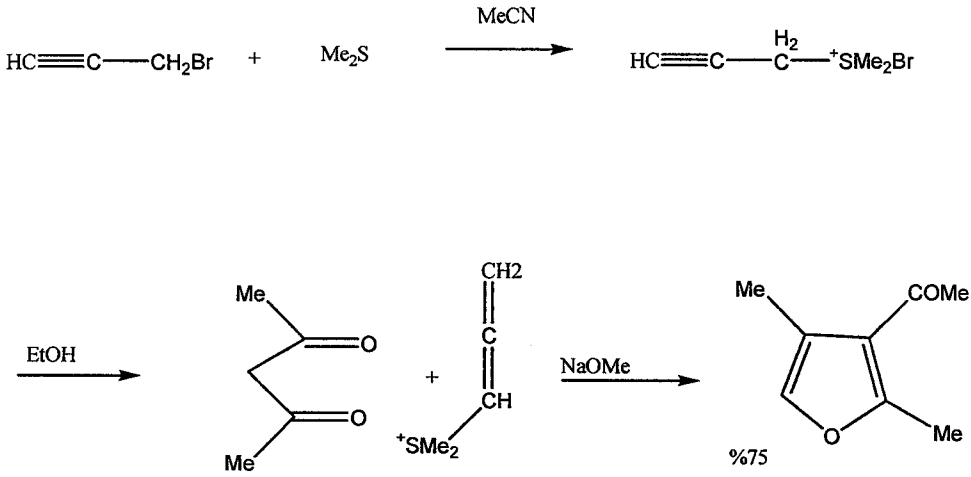
2.15. Feist-Benary Yöntemi İle Furan Sentezi

Furan eldesi için kullanılan diğer yöntemlerden biri α -hidroksi ketonların asetilenler ile reaksiyona sokulmasıdır (Joule ve Smith 1978) (Şekil 2.16.).



Şekil 2.16. α -Hidroksi Ketonlardan Furan Sentezi

Benzer bir yöntem de asetilenik sülfonyum tuzu kullanılmasıdır. % 75 verimle furan verir(Şekil 2.17.).



Şekil 2.17 Asetilenik Sülfonyum Tuzundan Furan Sentezi

2.2.3. Tiyofen halkasının genel sentez yöntemleri

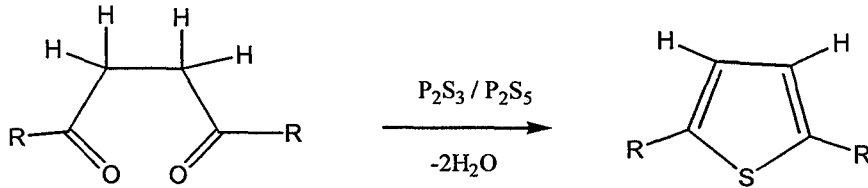
Tiyofen ilk kez 1882’ de Victor Mayer tarafından benzenin katrandan izolasyonu sırasında keşfedilmiştir.

Tiyofen’ in keşfi aslında benzenin indofenin testine (isatin ve derişik sülfürik asitin benzen varlığında mavi renk vermesi) dayanır. Benzen doğada biraz tiyofenle beraber bulunduğundan bu testi verirken, benzoik asidin dekarboksilasyonu ile elde edilen saf benzen bu teste cevap vermez. Bu durumun araştırılması sonucu tiyofenin varlığı ortaya çıkmıştır. Fakat benzen (80 °C) ile tiyofen (84 °C)’in kaynama noktaları yakın olduğu için, fraksiyonel damıtma ile ayrılmaları çok zordur. Bu yüzden karışıma soğuk derişik sülfürik asit eklenmesi ile suda çözünebilen tiyofen-2-sülfonik asit oluşturulur ve tiyofen su yardımı ile benzenden ayrılarak izole edilebilir (Gupta, Kumar ve Gupta, 1999).

Joule ve Smith (1978), tiyofen halkasının heterosiklik olmayan işlemler ile genel sentezini iki grupta toplamışlardır;

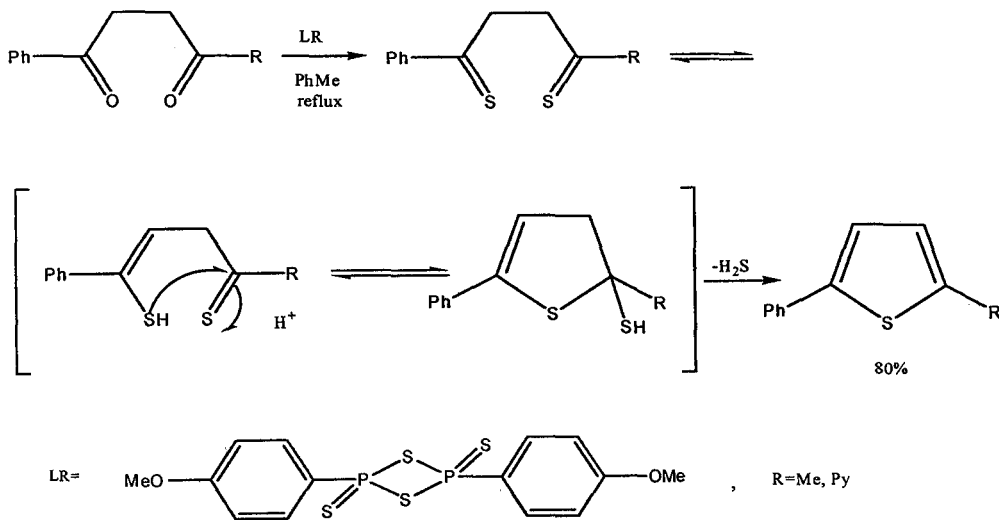
2.2.3.1. 1,4-Dikarbonil bileşiklerinden tiyofen eldesi

İlk yöntemde, kükürt karbon iskeletine katılarak tiyofen halkasını oluşturur (Şekil 2.18-a).



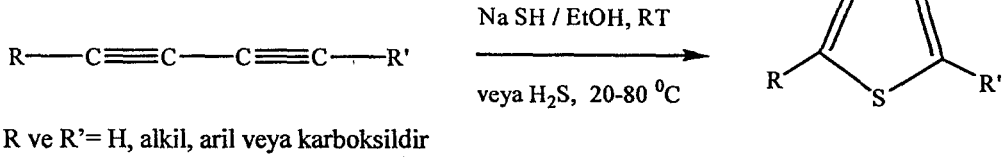
Şekil 2.18-a. Paal Sentezi İle Tiyofen Sentezi

Paal sentezinde şekil 2.18-a'dan görüldüğü gibi 1,4-diketon bileşiği fosfor trisülfid veya fosfor pentasülfid ile reaksiyona girer. Son zamanlara kadar laboratuvarında tiyofenin ana sentez yöntemi olarak kullanılmıştır. Burada dikarbonil bileşiğinin; 1,4-diketon, 1,4-dialdehit veya δ -keto asitler olması şart değildir, süksinik asitler esterler veya levulinik asit bileşikleri de olabilir. Genel yöntem başlangıç maddelerinin hassasça ısıtılıp karıştırılmasıdır. Reaksiyon mekanizması henüz bilinmemekle beraber pirollerin Paal-Knorr Sentezi'ne benzediği sanılmaktadır (Philips, 1943). Kükürt kaynağı olarak Lawesson Reaktifi (LR) kullanıldığında %80 verimle tiyofen elde edilebilir (Şekil 2.18-b).



Şekil 2.18-b. Lawesson Reaktifi Kullanılarak Tiyofen Sentezi

Paal uygulamasının bir modifikasyonu da asetilenler kullanılarak yapılmıştır. Tabii ki, asetilenler 1,4-diketonlar ile aynı oksidasyon basamağında bulunurlar ve hidrosülfid iyonu ile yumuşak koşullar altında reaksiyon verirler. (Şekil 2.19.) (Bohlmann ve ark. 1966).



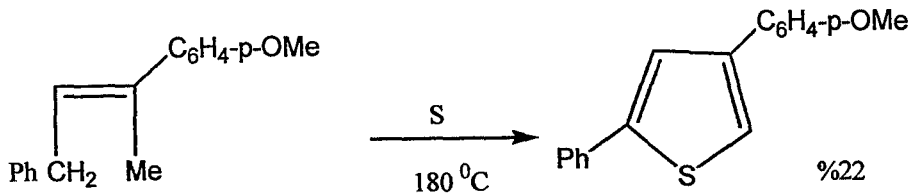
Şekil 2.19. Asetilenlerden Tiyofen Sentezi

Başka bir önemli endüstriyel tiyofen sentezi ise asetilen, bütan, isopiren veya heksan gibi bir hidrokarbonun kükürt, hidrojen sülfid veya metal sülfitlerden biri ile yüksek sıcaklıklarda ısıtılmasıdır. Bu tür reaksiyon örnekteki gibi bütanın; kükürt doymamış araürün' e katılırken dehidrojenasyonu yoluyla buhar fazında gerçekleşir(Şekil2.20).



Şekil 2.20. Bütan'dan Tiyofen Sentezi

Bu tür tiyofen eldesi yalnızca düşük molekül ağırlıklı hidrokarbonlar ile çalışarak iyi sonuç verir. Heksan' dan büyük moleküller için kraking işlemi uygun değildir. Aril tiyofenler için ise Şekil 2.21' deki metod kullanılabilir.

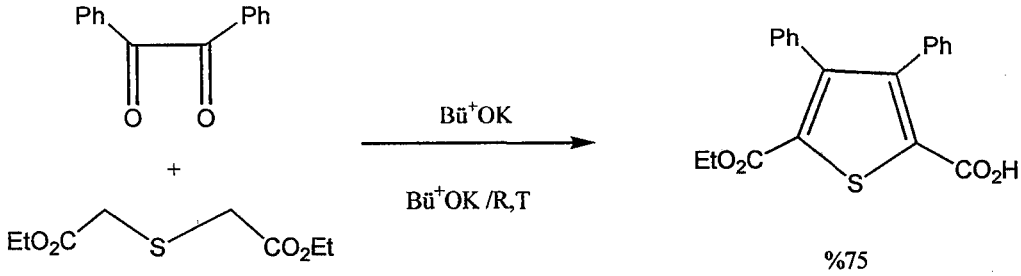


Şekil 2.21. Aril Tiyofen Sentezi

2.2.3.2. Tiyodiasetatlar ve merkapto asetatlar' dan tiyofen halkası eldesi

2.2.3.2.a. Tiyodiasetatlar ile 1,2-Dikarbonil bileşiklerinin reaksiyonundan tiyofen halkası eldesi; Hinsberg Sentezi

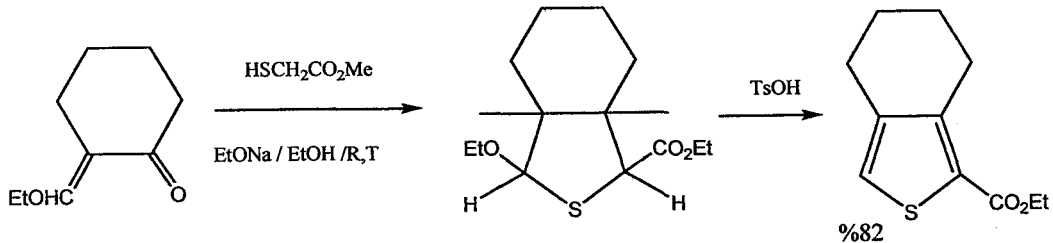
Bu reaksiyon 1,2-dikarbonil bileşiği ile dietil tiyodiasetat arasındaki ard arda iki aldol kondenzasyonu ile gerçekleşir. Bu yöntem dikarbonil bileşiklerinin okzalik esterleri de kapsayan büyük bir kısmına uygulanabilir(Şekil2.22).



Şekil 2.22. Hinsberg Yöntemi İle Tiyofen Sentezi

2.2.3.2.b. Merkapto asetatlar ile 1,3-Dikarbonil bileşiklerinin reaksiyonundan tiyofen halkası eldesi

Merkapto asetik esterler; 1,3-dikarbonil bileşikleri ve türevleri ya da konjuge asetilenik ester ve ketonlar gibi bifonksiyonel bileşiklerin büyük bir kısmı ile kullanılabilir. Reaksiyon, tiyolat anyonunun nükleofilik saldırısı ardından halkalı Claisen Kondenzasyonu ile gerçekleşir (Şekil 2.23.) (Paquette,1961, Joule ve Smith,1978).



Şekil 2.23 Merkapto asetatlar ile 1,3-Dikarbonil bileşiklerinin reaksiyonundan tiyofen sentezi

3. DENEYSEL KISIM

3.1. Materyal

3.1.1. Kimyasal maddeler ve reaktifler

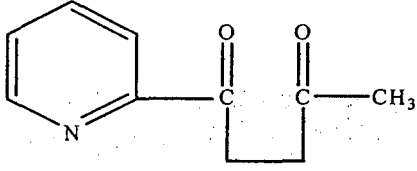
Bu çalışmada kullanılan reaktifler; Metil Vinil Keton, NaCN, trimetilamin Lawesson Reaktifi ile kullanılan çözücüler; aseton, etil alkol, toluen, THF, n-heksan, benzen, kloroform, dietiler, diklorometan Merck ve Fluka Reidel deHaen marka olup çözücüler sentezlerde taze damıtma yaparak kullanılmıştır.

3.1.2. Aletler ve analizler

Infra-Red bölgesi spektrofotometrik ölçümleri ve Elementel Analiz işlemleri Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan FT/IR 300E Jasco ve Elementel Vario EL III cihazları ile hassas bir şekilde gerçekleştirilirken, moleküllerin $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ analizleri Anadolu Üniversitesi Bitki ve İlaç Araştırma Merkezince JEOL 90MHz NMR cihazı ile ve TUBİTAK M.A.M. tarafından $^1\text{H-NMR}$ analizleri Bruker Avance-500 NMR cihazı ile yapılmıştır. Moleküllerin erime noktaları ise Sanyo Gallenkamp Erime Noktası Tayin Cihazı ile belirlenmiştir.

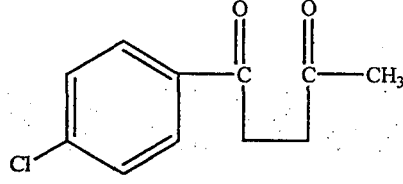
Ayrıca laboratuvarlarda bulunan döner buharlaştırıcı, ısıtıcı karıştırıcı, kuş yuvası, çeker ocak, terazi, etüv, vakum desikatör, gaz maskesi gibi ekipman ile çeşitli cam malzemeler sürekli kullanılmıştır.

3.2. Sentezi Gerçekleştirilen Moleküller



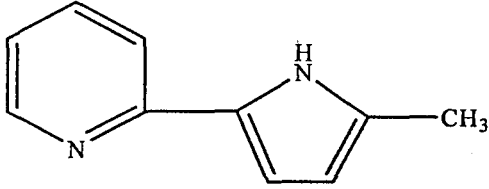
1-(2-Piridil)-1,4-pentadion

(1)



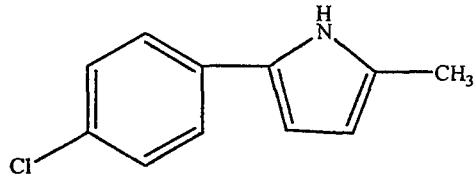
1-(4-klorofenil)-1,4-pentadion

(2)



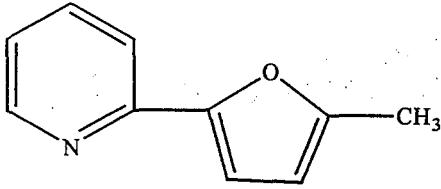
2-Metil-5-(2-piridil)pirol

(3)



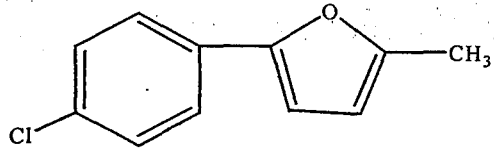
2-Metil-5-(4-klorofenil)pirol

(6)



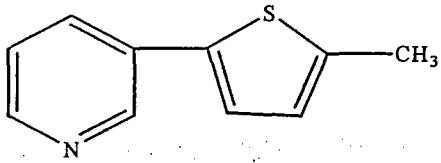
2-Metil-5-(2-piridil)furan

(4)



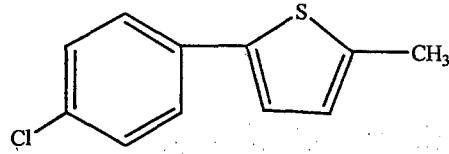
2-Metil-5-(4-klorofenil)furan

(7)



2-Metil-5-(2-piridil)tiyofen

(5)



2-Metil-5-(4-klorofenil)tiyofen

(8)

Şekil 3.1. Sentezi gerçekleştirilen moleküller

3.3 YÖNTEM

3-Benzil-5-(2-hidroksietil)-4-metil-1,3-tiyazolyumklorür tuzu (tiyazolyum katalizörü) sentezi.

5-(2-Hidroksietil)-4-metil-1,3-tiyazol (71.6 g, 0.5 mol) ile taze distillenmiş benzilchlorür (63.3 g, 0.5 mol), 250 mL susuz asetonitril içinde ısıtılarak ve karıştırılarak 24 saat reaksiyona sokuldu. Karışım oda sıcaklığına getirildikten sonra 12 saat kristallenmeye bırakıldı. Oluşan kirli beyaz kristaller dietil eter ile rengi açılana kadar yıkandı. (110.4 g., % 82)

Erime Noktası : 141 – 143 °C

1-(2-piridil)pentan-1,4-dion sentezi (1)

Stetter yöntemine göre ve tiyazolyum katalizörü kullanılarak yapılmıştır. Üzerine soğutucu takılmış üç boyunlu, dibi yuvarlak balonun bir boyunundan azot gazı verilmiştir. Balona önce (3.5 g, 0.5 mol) metil vinil keton ile 1.62 g, 0.006 mol tiyazolyum katalizörü 40 ml susuz dioksan içinde çözülerek konuldu. Azot atmosferinde 90 – 100 °C' ye ısıtıldıktan sonra damlatma hunisine koyulan (3.303 g, 0.03 mol) trietilamin ve 2-formilpiridin (4.2 g, 0.04 mol) ile 80 mL susuz dioksan karışımı balona 2 saat süresince yavaş yavaş damlatıldı. İTK ile ürün oluşumu takip edilerek 18 saat boyunca 90 – 100 °C' de reaksiyon karıştırılarak sürdürüldü. Daha sonra reaksiyon sonlandırılarak karışım oda sıcaklığına getirildi ve çözücüsü uzaklaştırıldı. Balona 300 mL su ilave edilerek 3 kez 50 mL diklorometan ile ürün ekstrakte edildi ve organik ekstrakt, tuzlu su ile yıkandı. Diklorometan uzaklaştırıldıktan sonra kahverengi kristaller elde edildi. Ürün etanol'den üç kez geri kristallendirildikten sonra saflaşmış ve rengi parlak kahverengi olmuştur. (4.1 g, % 60)

Erime noktası : 45 °C)

IR (KBr) analizi sonuçları : ν_{maks} ; 1736, 1715, 1608, 1590, 1578.

Elementel analiz sonuçları : $C_{10}H_{11}NO_2$ Bulunan; C: 67.3, H: 6.0, N: 7.7 % ; Hesaplanan; C: 67.7, H:6.2, N: 7.9 %

¹H-NMR sonuçları : (90 MHz, CDCl₃) δ_H ; 2.19 (3H, s, CH₃); 2.82 (2H, t, CH₂), 7.2-8.0 (3H, m, 3-H, 4-H ve 5-H), 8.62(1H, d, 6-H)

¹³C-NMR sonuçları : (90MHz, CDCl₃), δ_C ; 29.64 (CH₃), 31.72 ve 26.97 (CH₂), 121.47, 126.97, 136.62, 148.75, 152.91 aromatik C, 200.07 ve 206.95 (C=O)

1-(4-Klorofenil)pentan-1,4-dion sentezi (2)

Bu sentez de Stetter yöntemi ile ancak siyanür iyon katalizi ile gerçekleştirilmiştir. Üzerine geri soğutucu takılmış üç boyunlu, dibu yuvarlak balonun bir boyunundan azot gazı verilmiştir. Balona öncelikle (14 g, 0.1 mol) 4-klorobenzaldehit ile 50 mL susuz DMF içinde çözülmüş (0.49 g, 0.1 mol) NaCN çözeltisi ile 35°C' de karıştırılırken üzerlerine damlatma hunisi ile (5.3 g, 75 mmol) Metil vinil keton' un 100 mL DMF içerisindeki çözeltisi 20 dk. süresince damlatılmıştır. Reaksiyonun ilerleyişi ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek aynı sıcaklıkta reaksiyon 4 saat sürdürüldükten sonra reaksiyon sonlandırılarak, oda sıcaklığına, karıştırılarak soğutulmuştur. Çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra 70 mL eter ile çözümlenerek balondan alınan madde 4 kez 50 mL pH 2' lik sülfürik asit çözeltisi ile yıkanmıştır. Yıkama suları 4 kez 50 mL eter ile ekstrakte edilmiştir. Eterli fazlar birleştirilerek eter çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra ince tabakada ikili spot veren, açık sarı renkli sıvı ürün elde edilmiştir. Bu ürün izopropil alkolden geri kristallendirildiğinde ise parlak beyaz renkli saf kristaller elde edilmiştir. 15.5 g (% 98).

Erime Noktası : 76 °C.

IR (KBr) analiz sonuçları : ν_{maks} ; 1690, 1715 (Çift dış, C=O), 1601 (C=C)

Elementel Analiz Sonuçları : C₁₁H₁₁O₂Cl Bulunan; C:63.05; H: 5.15 %.

Hesaplanan; C:63.0; H: 5.22 %.

¹H-NMR sonuçları : (90 MHz, CDCl₃), δ_H ; 2.32 (3H, s, CH₃); 2.95 (2H, t, CH₂); 3.24 (2H,t,CH₂); 7.36-8.04 (3H,m, 3-H, 4-H ve 5-H)

¹³C-NMR sonuçları : (90 MHz, CDCl₃), δ_C ; 29.92 (CH₃); 32.29 ve 36.97 (CH₂); 128.84, 129.41, 135.03 ve 139.52 aromatik C, 197.21 ve 206.91 (C=O)

2-Metil 5-(2-Piridil)pirol sentezi (3)

Paal-Knorr Yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. 1.25 mmol, 0.26 g 1-(2-piridil)pentan-1,4-diketon ile 12.5 mmol, 1.93 g amonyum asetat bir balon içerisine konularak 125 °C' de 2 saat süreyle karıştırılarak ısıtıldıktan sonra reaksiyon sonlandırılmıştır ve oda sıcaklığına soğutulduktan sonra balona 40 mL su eklenmiş ve ayırma hunisine alınarak 3x100 mL diklorometan ile ekstrakte edilmiştir. Çözücü uçurulduktan sonra elde edilen kahverengi, saf olmayan ürünün, pirolil türevlerinden ayrılması için kolon kromatografisi kullanılmıştır. (Yürütücü 10:1, Diklorometan: Etil Asetat) Daha açık kahve renkli saf ürün elde edilmiştir.

Erime Noktası : 73 °C.

IR (KBr) Analiz Sonuçları : ν_{maks} 775 ve 755 cm^{-1} (pirol C-H pikleri) 3200 cm^{-1} (N-H piki)

$^1\text{H-NMR}$ Sonuçları : (90 MHz, CDCl_3), δ_{H} ; 2.28 (3H, s, CH_3), 5.95 (1H, m, CH), 6.60 (1H, m, CH), 6.9 - 7.03 (1H, m, CH), 7.49 - 7.59 (2H, m, CH_2), 9.72 (1H, s, CH)

$^{13}\text{C-NMR}$ Sonuçları : (90 MHz, CDCl_3), δ_{C} ; 11.85 (CH_3), 137.07 ve 148.47 (piridin C), 108.0, 108.89 ve 119.81 (pirol C)

2-Metil-5-(2-piridil)furan sentezi (4)

Üzerine soğutucu takılmış iki boyunlu, dibi yuvarlak, 25 mL' lik balon içerisine (0.23 g, 0.0013 mol) 1-(2-piridil)pentan-1,4-diketon ile 2 g polifosforik asit konulup 140 °C' de karıştırılarak 3 saat süreyle ısıtıldı. Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra balona 10 g kırık buz atılarak oluşan karışım doygun Na_2CO_3 (sodyum karbonat) çözeltisi ile nötrleştirildi. Ürün, karışımdan 2x10 mL diklorometan ile ekstrakte edildi. Diklorometan uçurulduğunda saf olmayan, kıvamlı kahverengi ürün elde edilmiştir. Bu ürün etil asetat yürütücüsü ile silikajel-kolon kromatografisi ile saflaştırılarak açık sarı renkli sıvı ürün elde edilmiştir.

Kaynama Noktası : 106 °C.

IR (film) Analiz Sonuçları : ν_{maks} 1608, 1596, 1550, 1481, 1434 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ Sonuçları : (500 MHz, CDCl_3), δ_{H} ; 2.48 (3H, s, CH_3), 6.93 (1H, d, 4'-H), 7.11 (1H, m, 5-H), 7.27 (1H, d, 3'-H), 7.63 (2H, m, 3-H ve 4-H), 8.5-8.89 (1H, m, 6-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ Sonuçları : (90 MHz, CDCl_3), δ_{C} ; 121.47, 124.73, 132.63 ve 136.91 (piridin C), 105.71, 113.49 ve 140.16 (furan C)

2-Metil-5-(2-piridil)tiyofen sentezi (5)

Üzerine soğutucu takılmış, üç boyunlu, 250 mL' lik balon içerisine 1.77 g, 0.01 mol 1-(2-piridil)pentan-1,4-diketon ile 2.42 g, 0.006 mol Lawesson Reaktifi ve 100 mL susuz toluen konulmuş, karıştırılarak 110 °C' ye ısıtılmıştır. İTK ile reaksiyon ilerleyişi kontrol edilerek reaksiyon aynı sıcaklıkta 56 saat azot atmosferi altında sürdürülmüştür. Karışım, oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, çözücü uzaklaştırıldığında saf olmayan koyu kahve renkli ürün elde edilmiştir. bu karışım iki kez etil asetat, n-heksan karışımından geri kristallendirme ile renksiz katı halinde saflaştırılmıştır. (1.15 g % 66 verim.)

Erime Noktası : 77 °C.

Elementel Analiz Sonuçları : ($\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NS}$) Bulunan; C: 68.3, H: 5.2, N: 7.9, S: 18.95 Hesaplanan; C: 68.5, H: 5.2, N: 8.0, S: 18.28 %)

IR (KBr) Analizi Sonuçları : ν_{maks} : 1605, 1595, 1575, 1599, 1465 ve 1435 cm^{-1} (C=C, C=N)

$^1\text{H-NMR}$ Sonuçları : (500MHz), δ_{H} ; 2.53 (3H, s, CH_3), 6.76 (1H, d, 4'-H), 7.11 (1H, m, 5-H), 7.38 (1H, d, 3'-H), 7.57 (2H, m, 3-H ve 4-H), 8.53 (1H, d, 6-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ Sonuçları : (22.5 MHz, CDCl_3), δ_{C} ; 15.51 (CH_3), 121.31, 126.27, 136.41 ve 149.45 (piridin C), 124.65 ve 142.40 (tiyofen C)

2-Metil-5-(4-klorofenil)pirol sentezi (6)

Paal-Knorr yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Üzerine soğutucu takılmış, iki boyunlu, dibi yuvarlak 25 mL' lik balon içerisine (1.25 mmol, 0.263 g.) 1-(4-kloro fenil)pentan-1,4-diketon ile (12.5 mmol, 1.93 g.) amonyumasetat koyularak 125 °C' de 1.30 saat sureyle karıştırılarak ısıtıldıktan sonra reaksiyon sonlandırılmıştır. Balon oda sıcaklığına soğutulduktan sonra içine 40 mL su eklenmiş ve ayırma hunisine alınarak 3x100 mL diklorometan ile ekstrakte edilmiştir. Çözücü uçurulduktan sonra elde edilen saf olmayan kahve renkli katı ürün 10:1, diklorometan: etilasetat karışımından geri kristallendirilerek saflaştırılmıştır. Erime Noktası : 116 °C.

IR (KBr) Analiz Sonuçları : ν_{maks} : 1141.7, 3360 – 3340 cm^{-1} geniş N-H piki

Elementel Analiz Sonuçları : (C₁₁H₁₀NCl) Bulunan; C: 68.58; H: 5.26; N: 7.00 %
Hesaplanan; C: 68.93; H: 5.22; N: 7.36 %.

¹H-NMR sonuçları : (90 MHz, CDCl₃), δ_H ; 2.42 (3H, s, CH₃)

6.52 (1H, d, 3'-H), 6.78 (1H, d, 4'-H), 7.41 (4H, m, fenil H-leri) ,

¹³C-NMR sonuçları : (90 MHz, CDCl₃), δ_C ; 29.93 (CH₃), 106.81, 108,23 (pirol halkasındaki aromatik C), 124.48, 128.96, 134.62 (fenil halkasının aromatik C)

2-Metil-5-(4-klorofenil)furan sentezi (7)

Üzerine soğutucu takılmış, iki boyunlu, dibi yuvarlak balon içerisine (4 mmol, 0.85 g) 1-(4-klorofenil)pentan-1,4-diketon ile 6 g polifosforik asit konulup 130 – 170 °C' de 7 saat suresince İTK analizi ile reaksiyonun ilerleyişi kontrol edilerek ısıtılıp-karıştırılmıştır. Balon oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 50 g kırık buz içine atılıp, karışım doygun Na₂CO₃ özeltisi ile ntralleştirildikten sonra 2x50 mL diklorometan ile ürün ekstrakte edilmiştir. Diklorometan urulduğunda safsızlık içeren koyu kahve renkli katı ürün elde edilmiştir. Etanol, dietileter karışımından geri kristallendirme işlemi yapılarak saf parlak kahverengi kristaller elde edilmiştir.

Erime Noktası : 233 °C

Elementel Analiz Sonuçları : (C₁₁H₉OCl) Bulunan; C: 68.82, H: 4.68 %, hesaplanan; C: 68.57, H: 4.67 %.

IR (KBr) Analizi Sonuçları : ν_{maks} ; 1598, 1550, 1485 cm⁻¹ (C=C ve furan halkası)

¹H-NMR Sonuçları : (90 MHz, CDCl₃), δ_{H} ; 2.74 (3H, s, CH₃), 6.51 (1H, d, 4'-H), 6.78 (1H, d, 3'-H), 7.40 (2H, m, 5-H ve 6-H), 7.50 (2H, m, 3-H ve 2-H).

¹³C-NMR Sonuçları : (90 MHz, CDCl₃), δ_{C} ; 125.13 ve 127.94 (piridin C), 115.08 ve 153.68 (furan C).

2-Metil-5-(4-klorofenil)tiyofen sentezi (8)

Üzerine soğutucu takılmış, üç boyunlu, dibi yuvarlak balon içerisine 4 mmol, 0.85 g 1-(4-klorofenil)pentan-1,4-diketon ile 2.75 mmol, 1.15 g Lawesson Reaktifi 50 mL susuz toluen ile birlikte konuldu. Balonun bir boynundan azot gazı verilerek 110 °C' de karıştırılarak ve reaksiyon ilerleyişi ince tabaka analizi ile kontrol edilerek reaksiyon 60 saat sürdürülmüştür. Karışım oda sıcaklığına getirildikten sonra çözücü uçurulmuş ve elde edilen bulanık turuncu-kahve renkli, çok kötü kokulu ürün, diklorometan-dietileter karışımından geri kristallendirilerek saflaştırılmış, sonuçta parlak sütlü kahve renkli, saf kristaller elde edilmiştir.

Erime noktası :120°C.

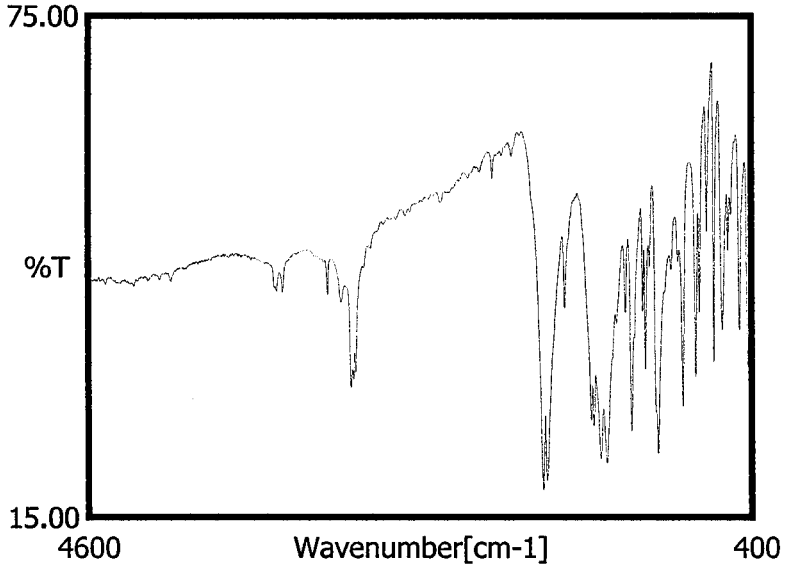
IR (KBr) Analizi Sonuçları : ν_{maks} ; 1627, 1525, 1295 cm⁻¹

¹H-NMR Sonuçları : (500 MHz), δ_{H} ; 2.50 (3H, s, CH₃), 6.71 (1H, m, 3-H), 7.07 (1H, d, 3'-H), 7.25 (1H, d, 4'-H), 7.34 (2H, m, 5-H ve 6-H), 7.45 (1H, m, 2-H).

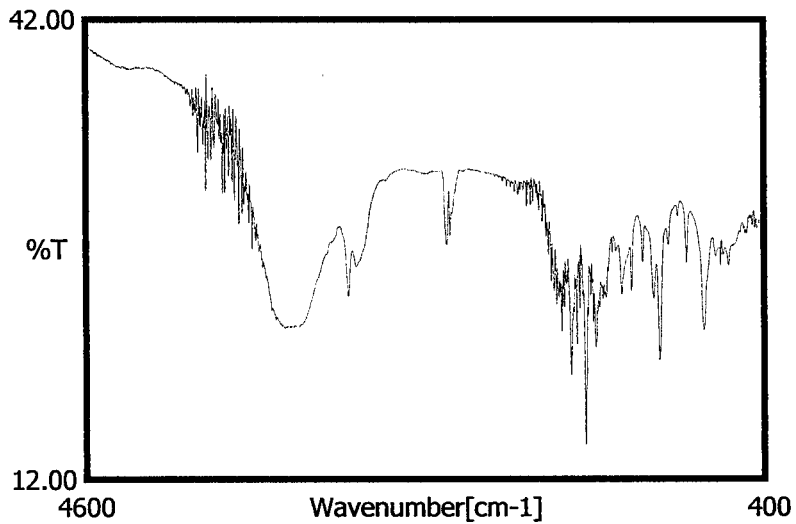
¹³C-NMR Sonuçları : (90 MHz, CDCl₃), δ_{C} ; 29.72 (CH₃), 123.30, 126.32, 126.68, 128.96, 133.32, 140.00 (aromatik C'lar).

3.2. SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN SPEKTROSKOPİK ANALİZLERİNE AİT SPEKTRUMLAR

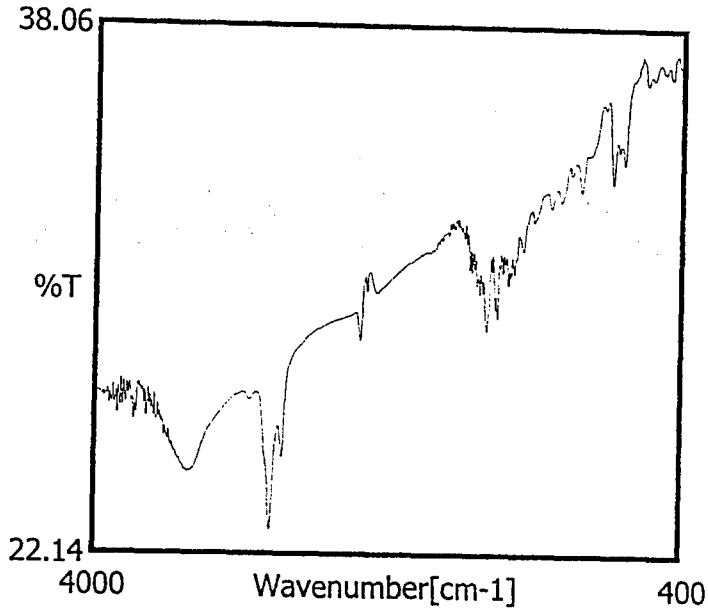
Bu çalışmada sentezlenen bileşiklerin IR spektrumları Şekil 3.2.1.-3.2.8, NMR spektrumları ise Şekil 3.3.1.-3.3.11.'de verilmiştir.



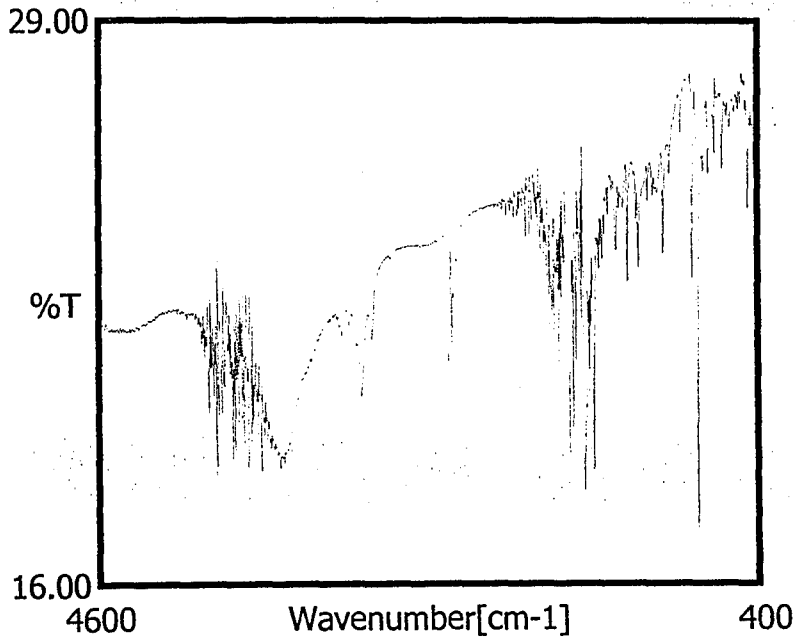
Şekil 3.2.1. 1-(2-Piridil)-1,4-pentadion bileşiğinin IR (KBr) spektrumu



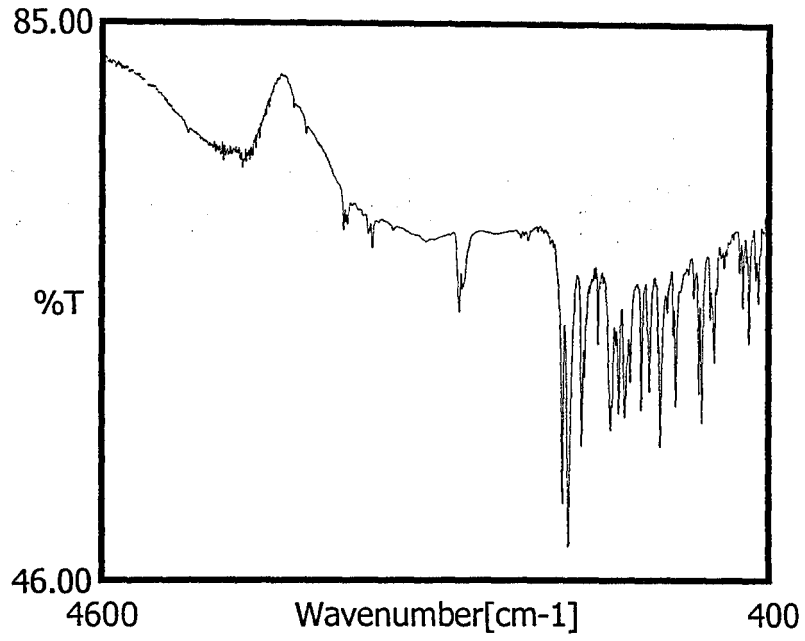
Şekil 3.2.2. 2-Metil-5-(2-piridil)pirol bileşiğinin IR (KBr) spektrumu



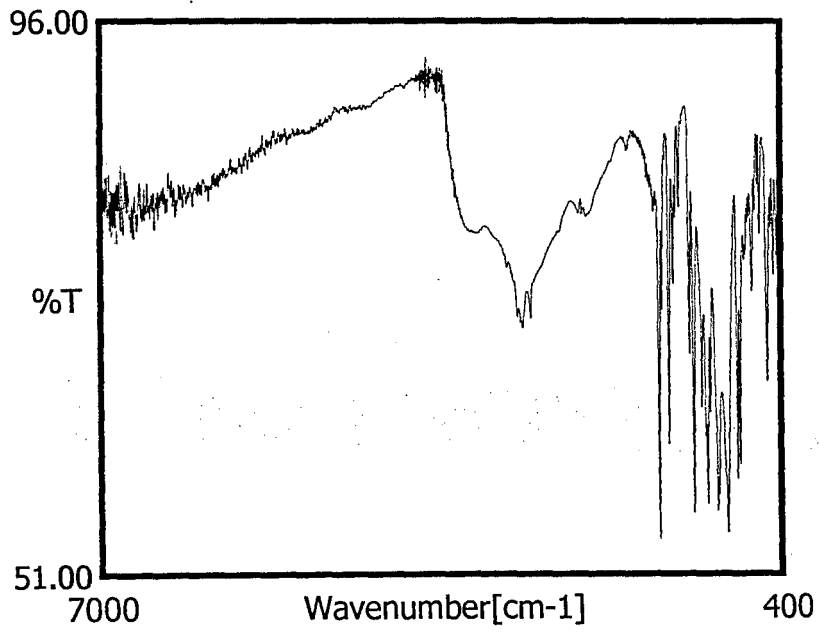
Şekil 3.2.3. 2-Metil-5-(2-piridil) furan bileşiğinin IR (KBr) spektrumu



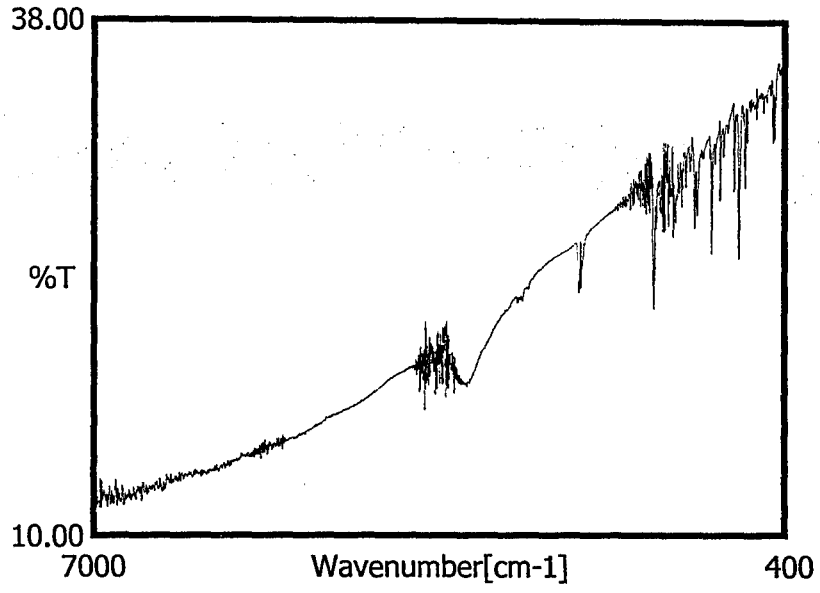
Şekil 3.2.4. 2-Metil-5-(2-piridil) tiyofen bileşiğinin IR (KBr) spektrumu



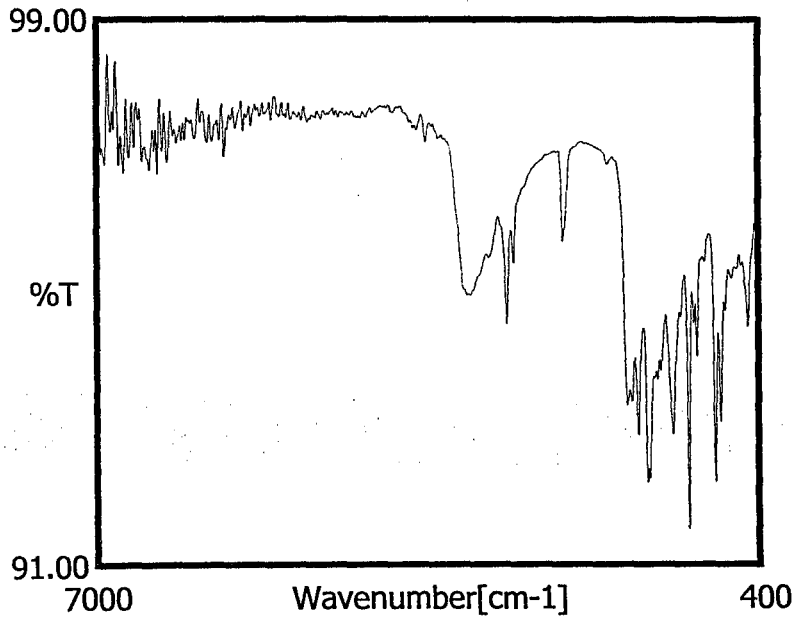
Şekil 3.2.5. 1-(4-Klorofenil)-1,4-pentadion bileşiğinin IR (KBr) spektrumu



Şekil 3.2.6. 2-Metil-5-(4-klorofenil)pirol bileşiğinin IR (KBr) spektrumu.

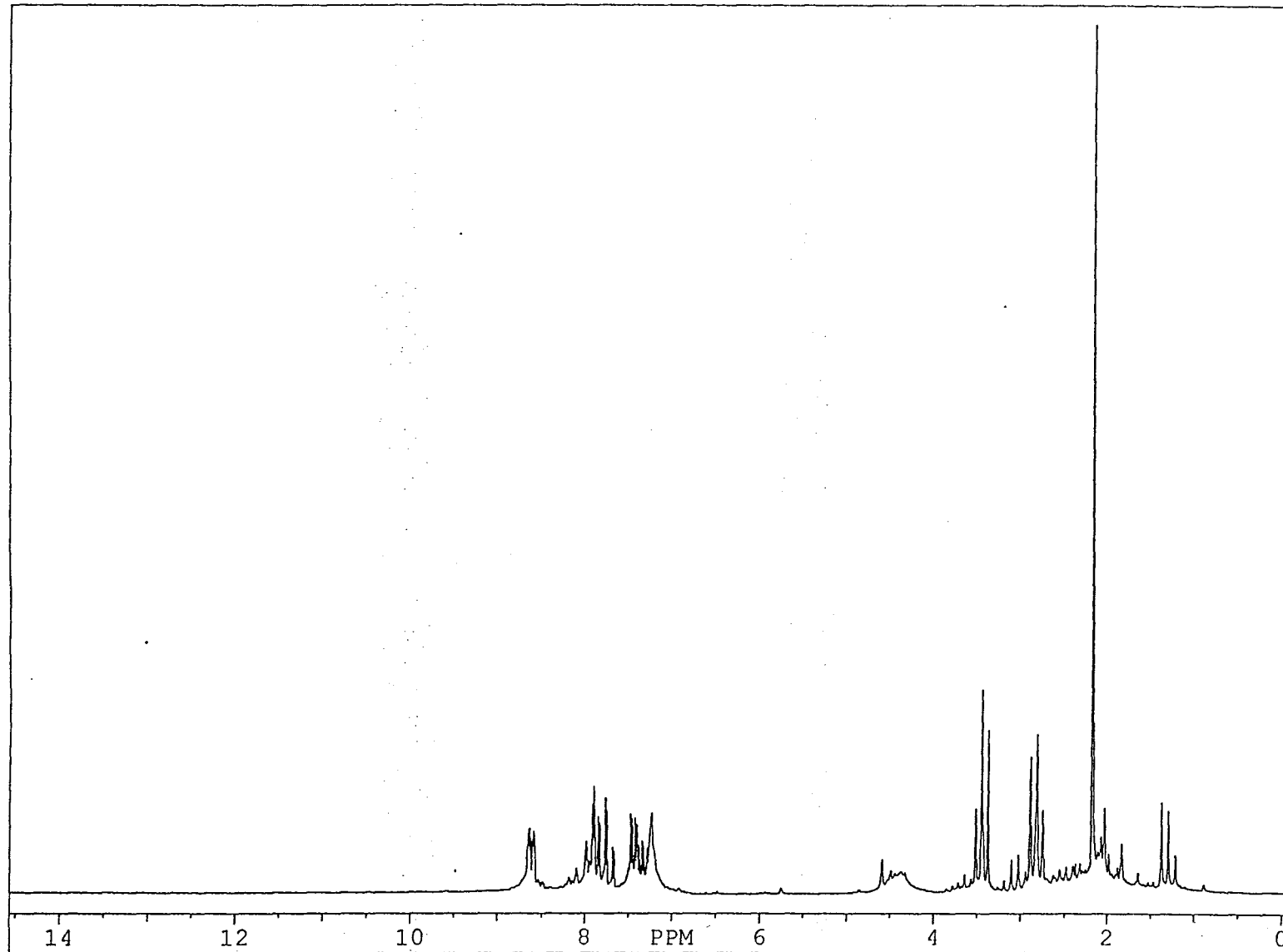


Şekil 3.2.7. 2-Metil-5-(4-klorofenil)furan bileşiğinin IR (KBr) spektrumu.

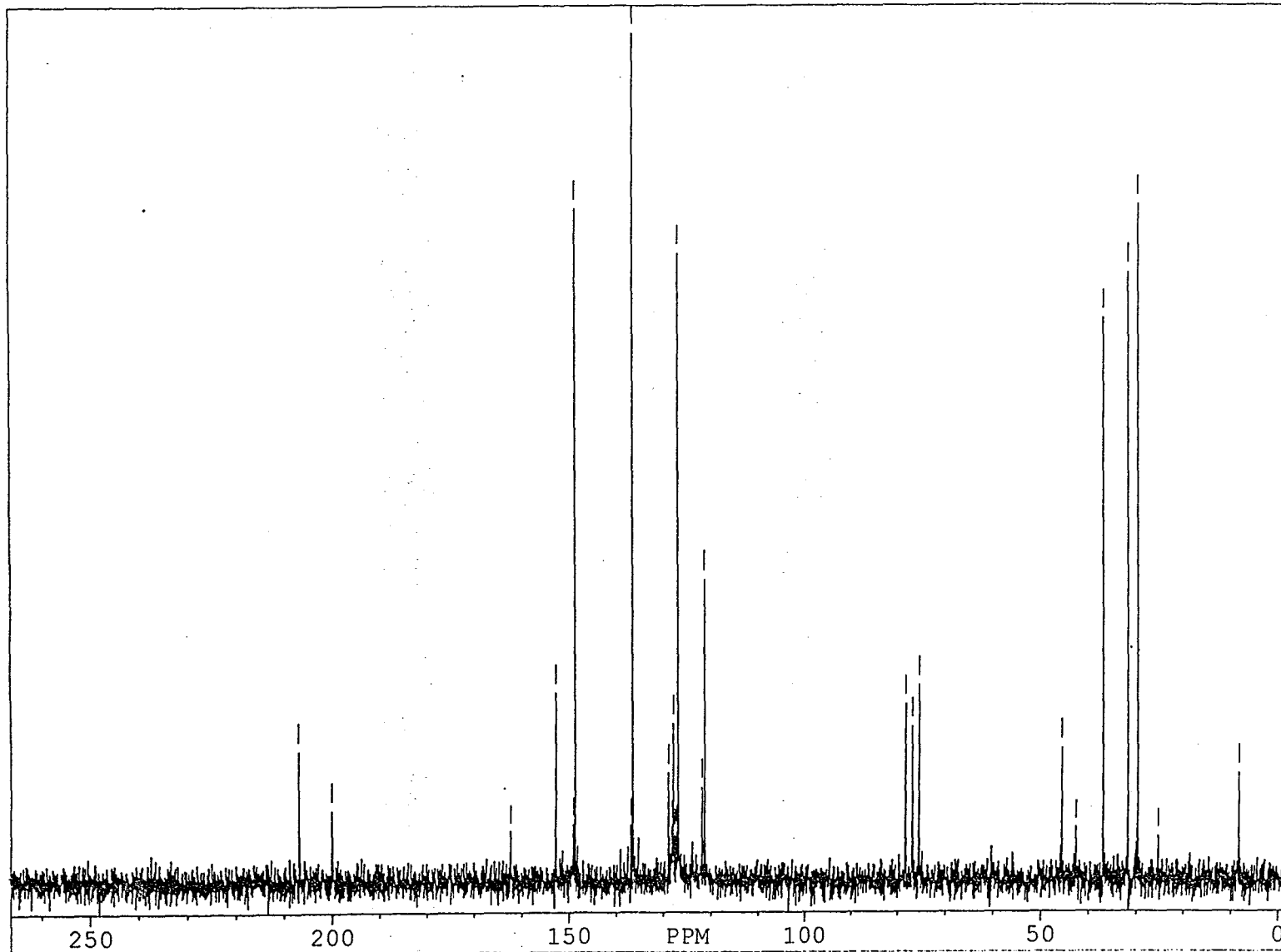


Şekil 3.2.8. 2-Metil-5-(4-klorofenil)tiyofen bileşiğinin IR (KBr) spektrumu.

OBNUC 1H
FREQU 1800.5 Hz
POINT 32768
ACQTM 9.100 sec
PD 3.000 sec
PW1 15.3 us
SCANS 256
CTEMP 32.7 c
EXMOD NON
SLVNT CDCL3



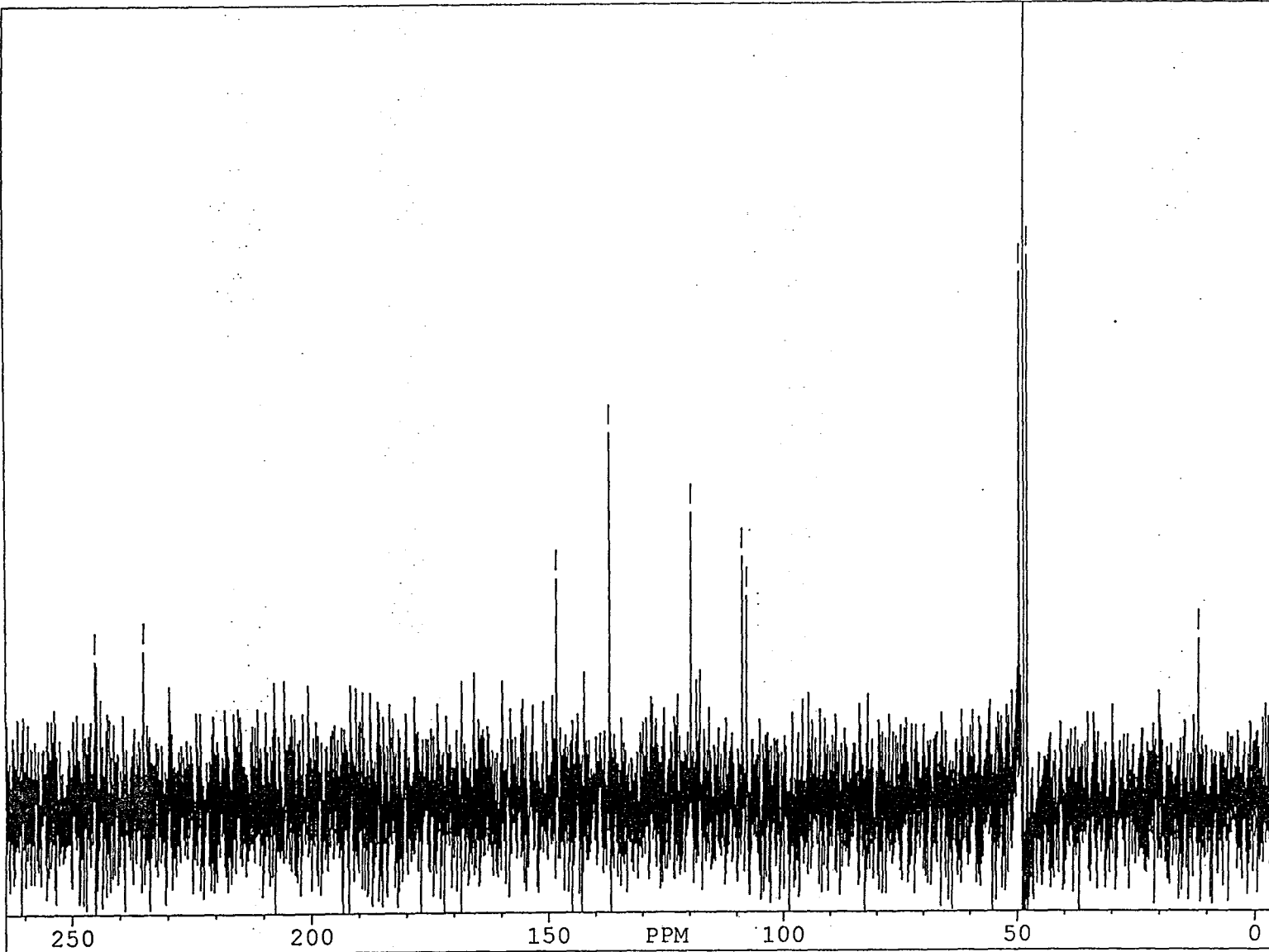
1H-NON/2P4RDK/NEK2.in.CDCL3
Şekil 3.3.1. 1-(2-Piridil)pentan-1,4-dion'un ¹H-NMR spektrumu



OBNUC 13C
FREQU 7507.5 Hz
POINT 16384
ACQTM 1.091 sec
PD 4.000 sec
PW1 6.8 us
SCANS 10000
CTEMP 31.1 c
EXMOD BCM
SLVNT CDCL3

Şekil 3.3.2. 1-(2-Piridil)pentan-1,4-dion'un ¹³C-NMR spektrumu

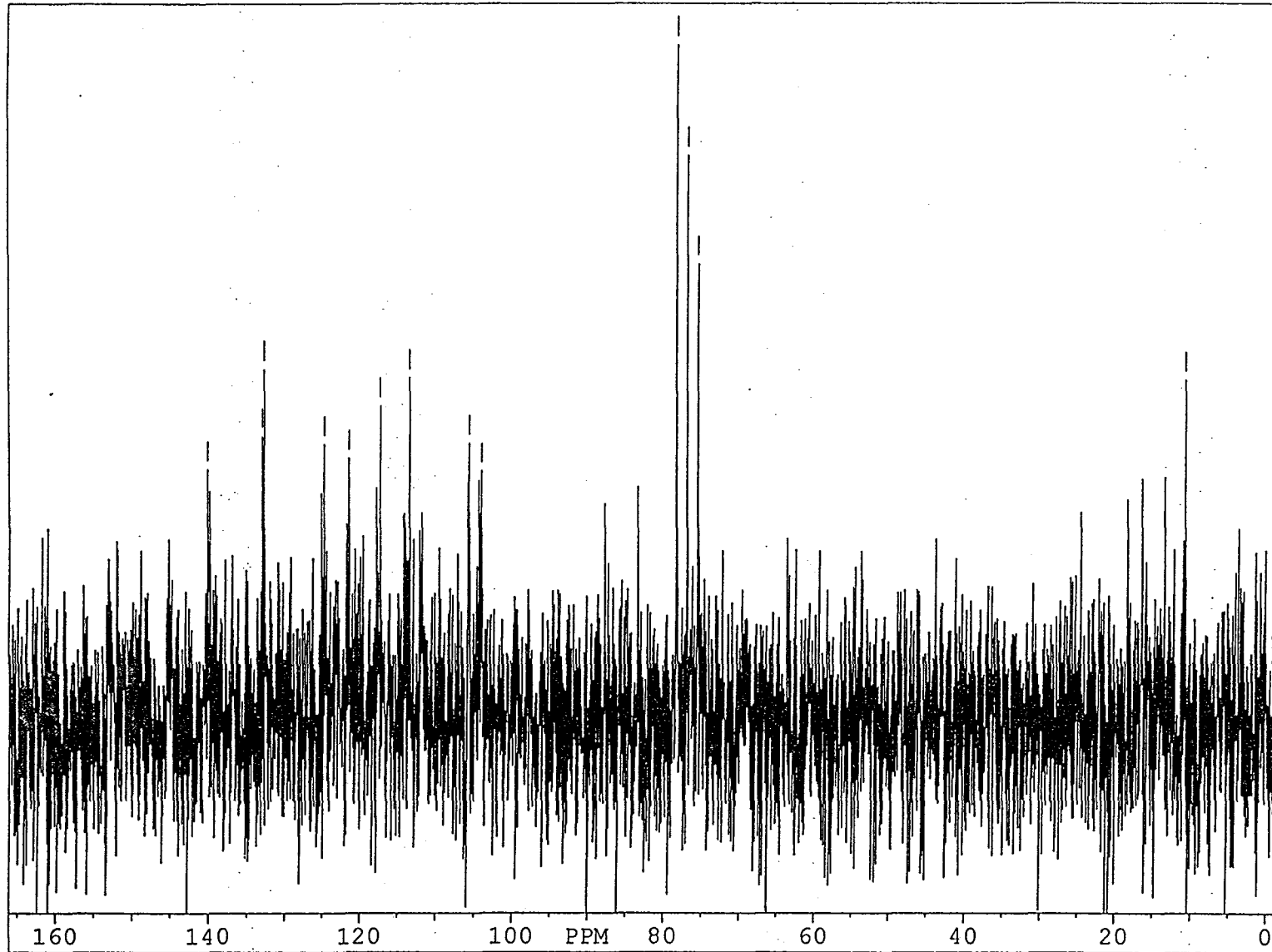
OBNUC 13C
FREQU 7507.5 Hz
POINT 16384
ACQTM 1.091 sec
PD 4.000 sec
PW1 6.8 us
SCANS 1000
CTEMP 31.5 c
EXMOD BCM
SLVNT CD3OD



13C-BCM/2PyrPir/NEK4C.in.CD3OD

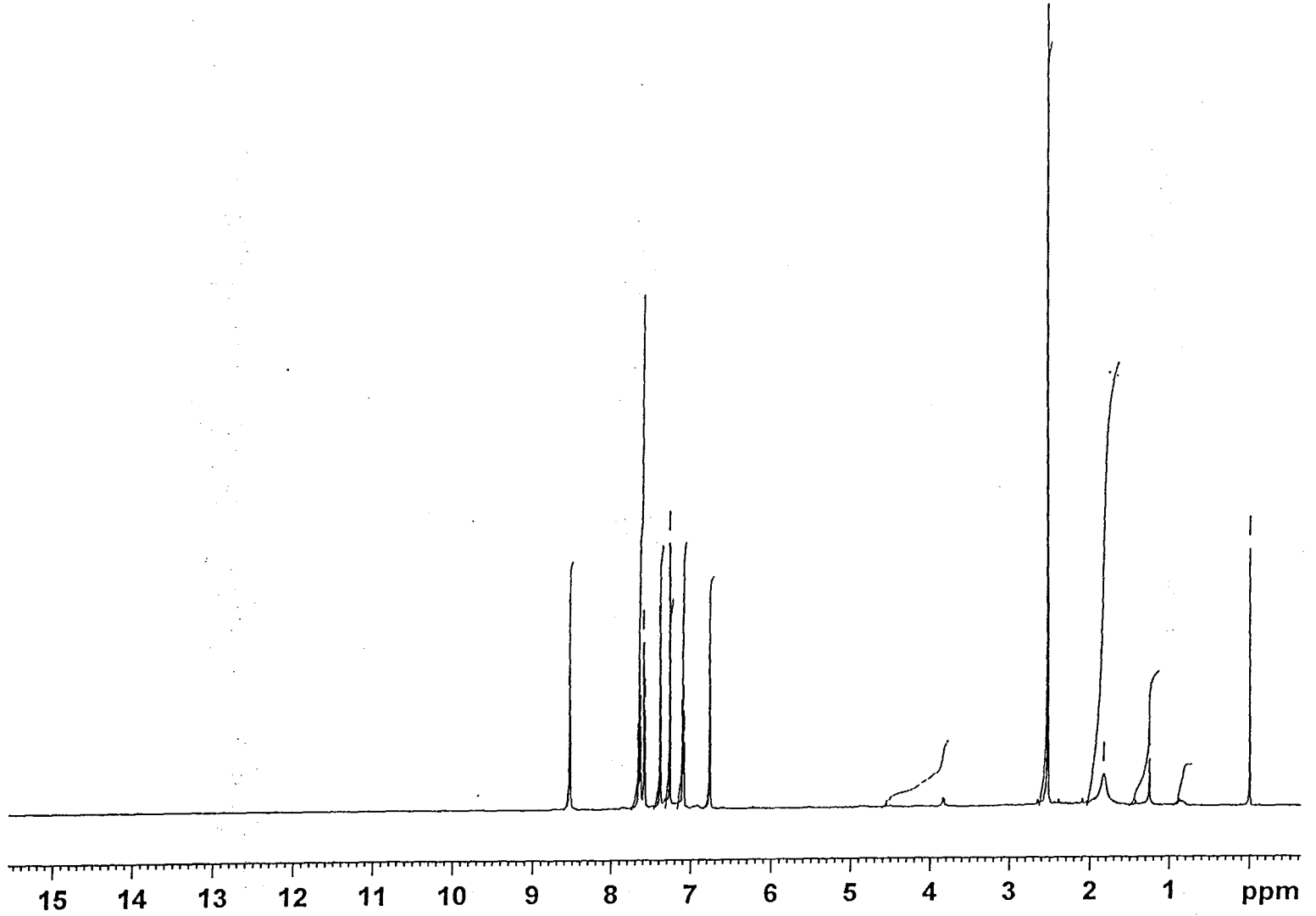
Şekil 3.3.3. 2-Metil-5-(2-piridil)pirol'ün ¹³C- NMR spektrumu

OBNUC 13C
FREQU 7507.5 Hz
POINT 16384
ACQTM 1.091 sec
PD 4.000 sec
PW1 15.5 us
SCANS 2000
CTEMP 28.4 c
EXMOD NON
SLVNT CDCL3



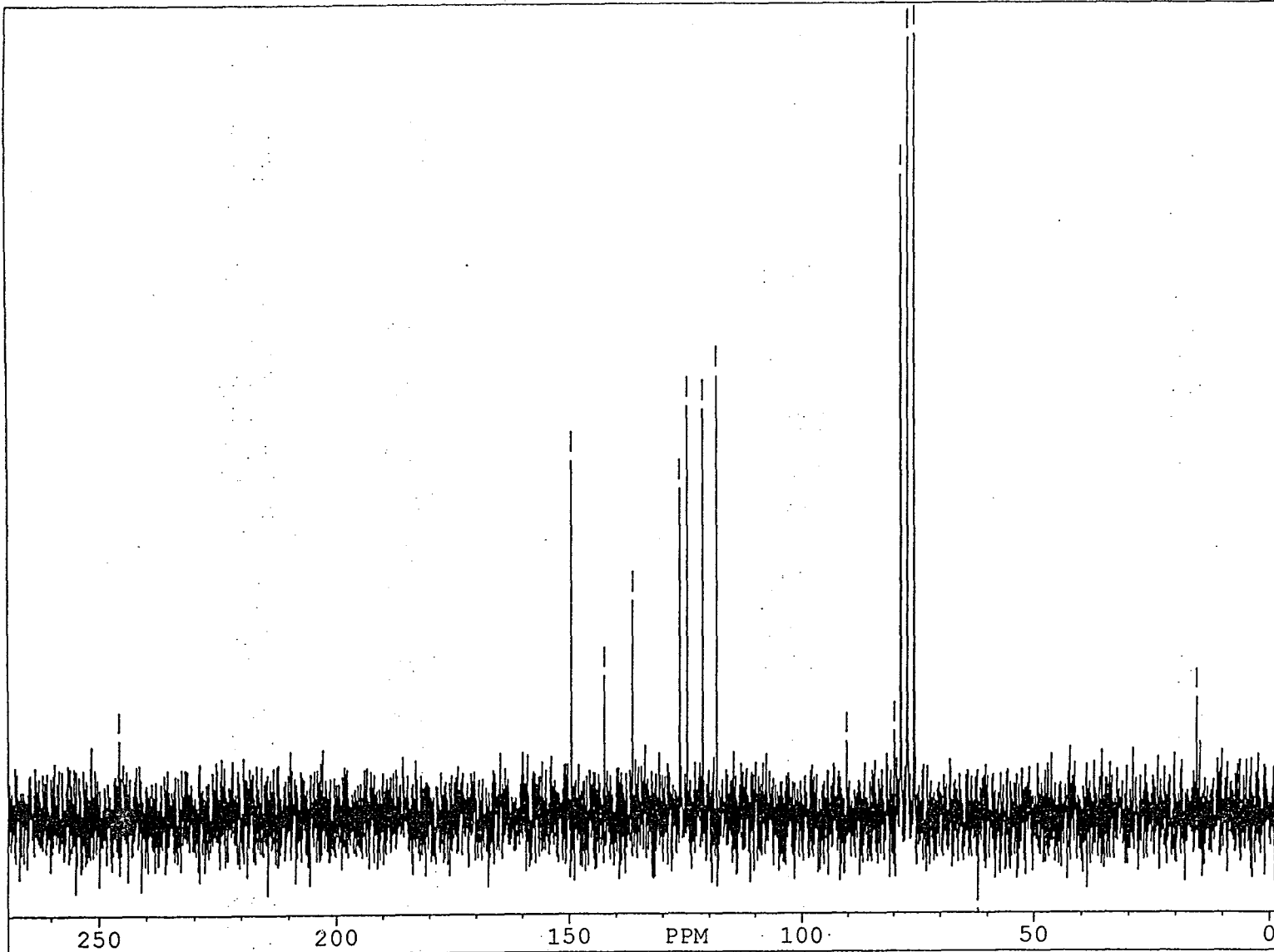
13C-BCM/2PyrFur/NEK3C.in.CDCL3

Şekil 3.3.4. 2-Metil-5-(2-piridil)furan'ın ¹³C- NMR spektrumu



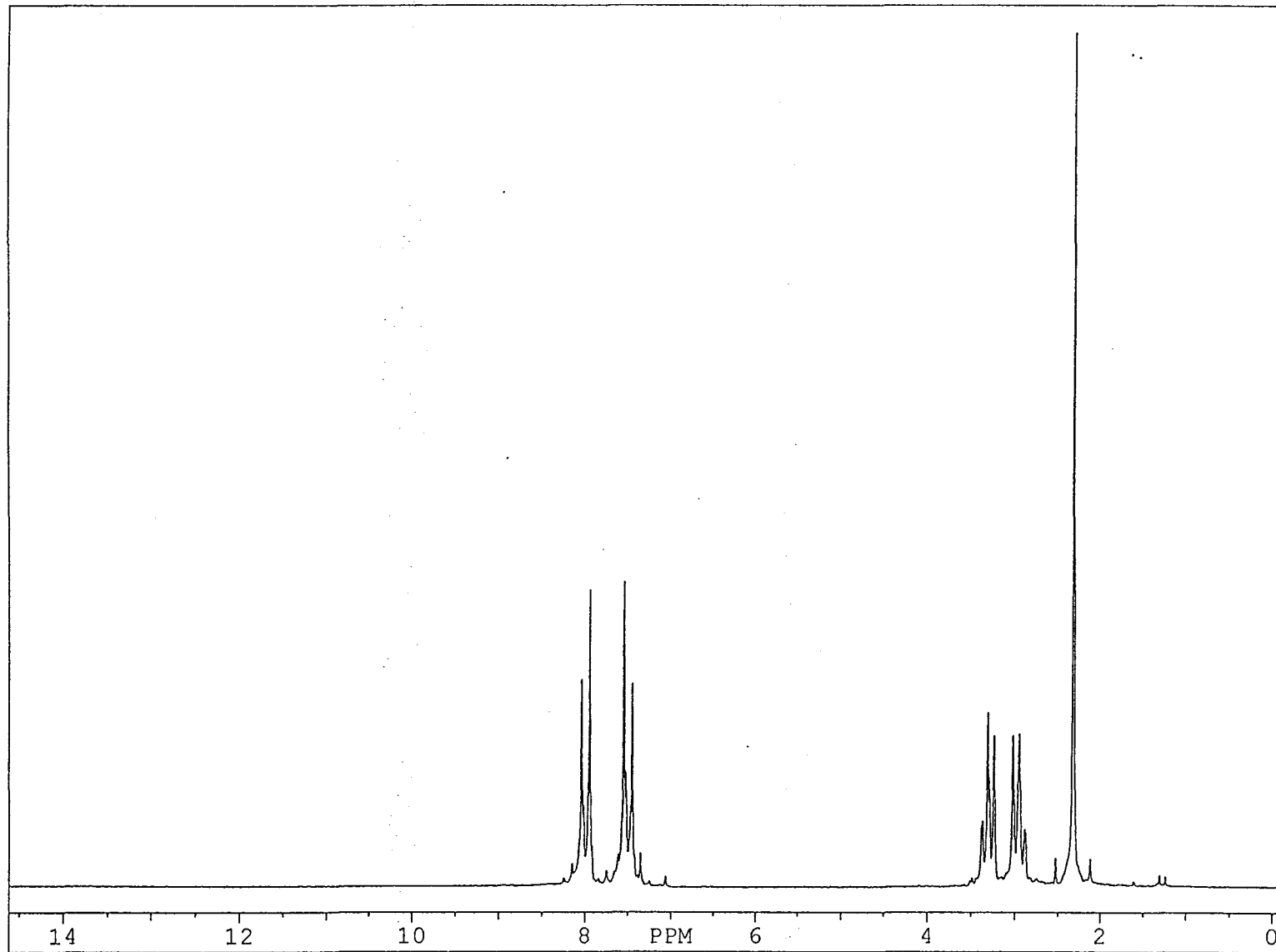
Şekil 3.3.5. 2-Metil-5-(2-piridil)tiyofen'in ¹H- NMR spektrumu

OBNUC 13C
FREQU 7507.5 Hz
POINT 16384
ACQTM 1.091 sec
PD 4.000 sec
PW1 6.8 us
SCANS 3152
CTEMP 23.5 c
EXMOD BCM
SLVNT CDCL3



13C-BCM/2PYRTIO/NEK5C.in.CDCL3

Şekil 3.3.6. 2-Metil-5-(2-piridil)tiyofen'in ¹³C- NMR spektrumu

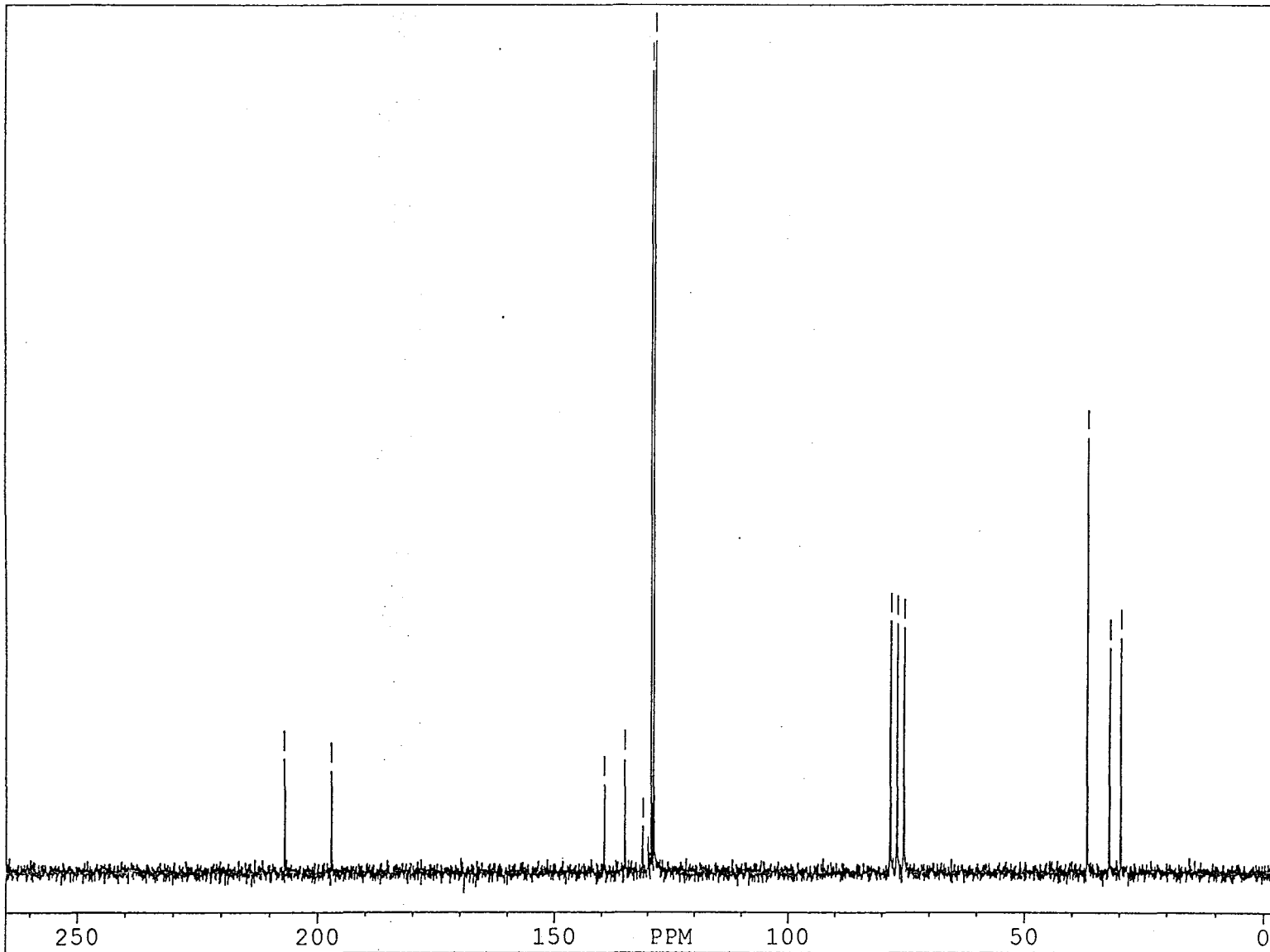


OBNUC 1H
FREQU 1800.5 Hz
POINT 32768
ACQTM 9.100 sec
PD 3.000 sec
PW1 15.3 us
SCANS 256
CTEMP 32.4 c
EXMOD NON
SLVNT CDCL3

1H-NON/PCLDK/NEK7.in.CDCL3

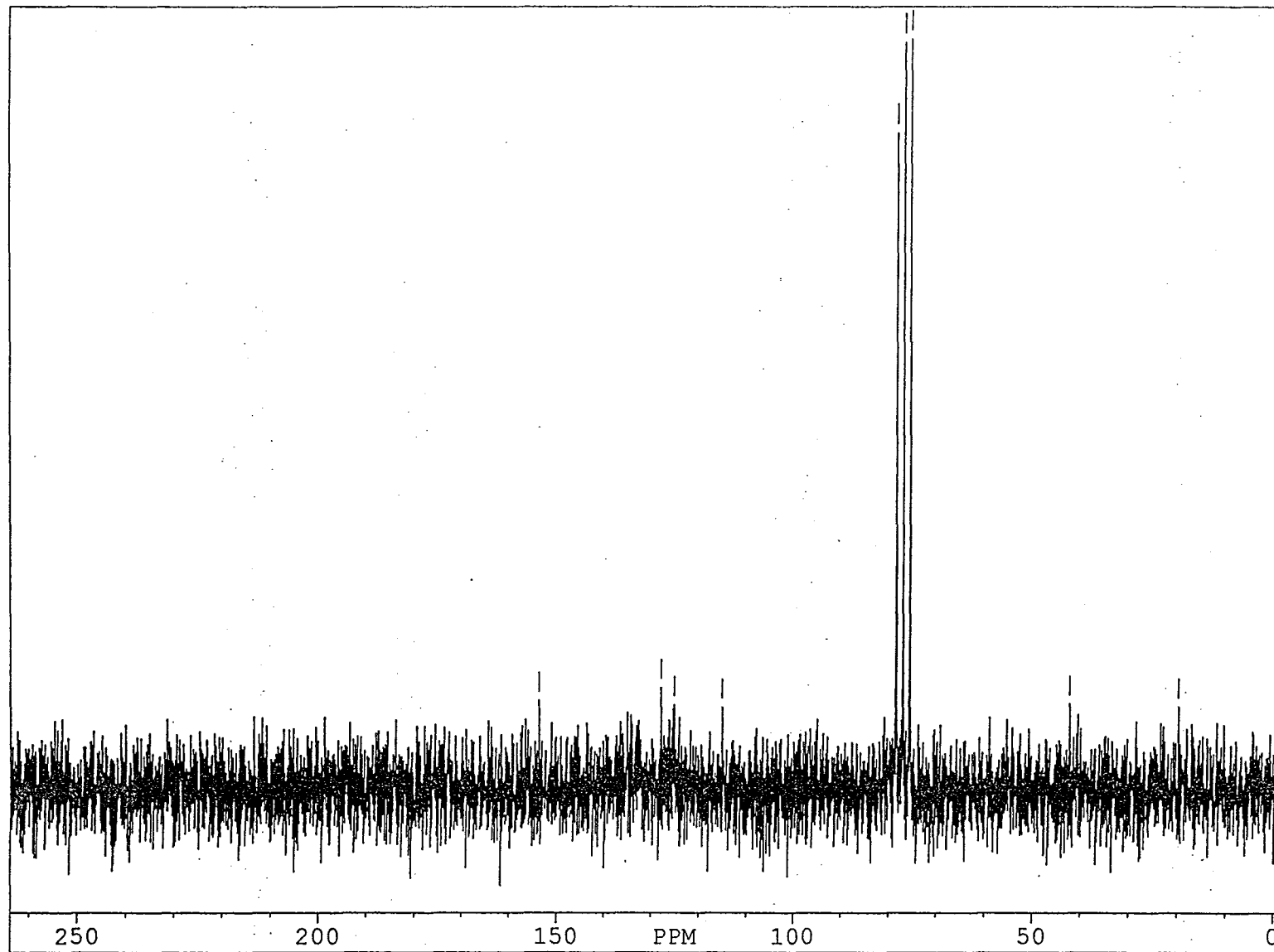
Şekil 3.3.7. 1-(4-Klorofenil)pentan-1,4-dion'un ¹H- NMR spektrumu

OBNUC 13C
FREQU 7507.5 Hz
POINT 16384
ACQTM 1.091 sec
PD 4.000 sec
PW1 6.8 us
SCANS 10000
CTEMP 30.8 c
EXMOD BCM
SLVNT CDCL3



13C-BCM/PCLDK/NEK7C.in.CDCL3

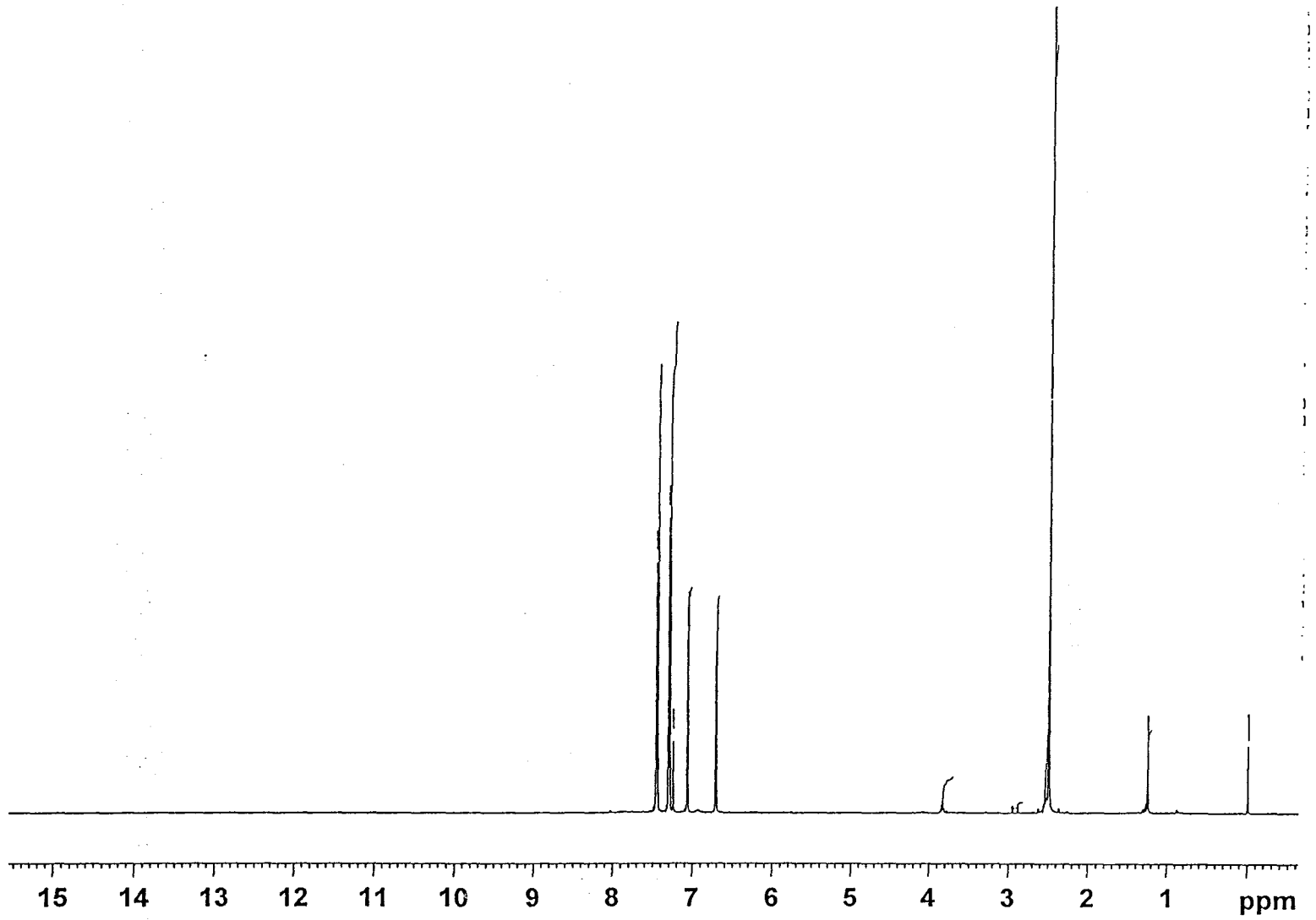
Şekil 3.3.8. 1-(4-Klorofenil)pentan-1,4-dion'un ¹³C- NMR spektrumu



OBNUC 13C
FREQU 7507.5 Hz
POINT 16384
ACQTM 1.091 sec
PD 4.000 sec
PW1 15.5 us
SCANS 10000
CTEMP 27.2 c
EXMOD NON
SLVNT CDCL3

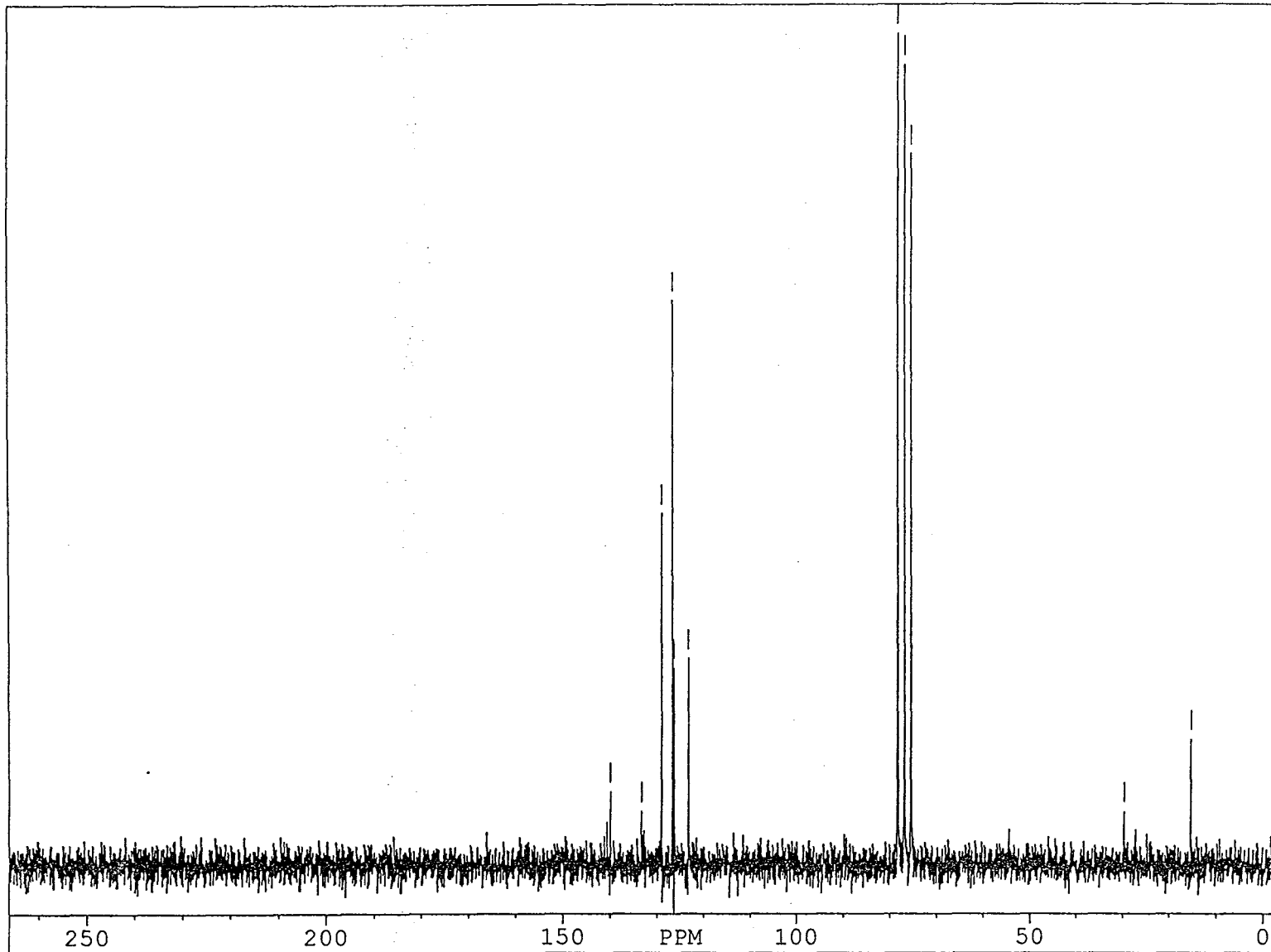
13C-BCM/PCIFUR/NEK9C.in.CDCL3

Şekil 3.3.9. 2-Metil-5-(4-klorofenil)furan'ın ¹³C -NMR spektrumu



Şekil 3.3.10. 2-Metil-5-(4-klorofenil)tiyofen'in ¹H -NMR spektrumu

OBNUC 13C
FREQU 7507.5 Hz
POINT 16384
ACQTM 1.091 sec
PD 4.000 sec
PW1 6.8 us
SCANS 10000
CTEMP 31.2 c
EXMOD BCM
SLVNT CDCL3

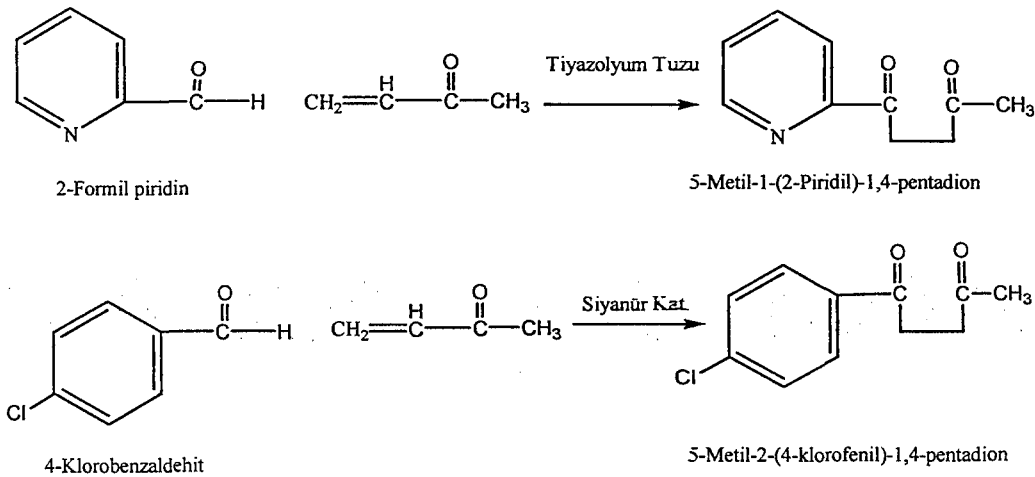


13C-BCM/PCITIO/NEK10C.in.CDCL3

Şekil 3.3.11. 2-Metil-5-(4-klorofenil)tiyofen'in ^{13}C -NMR spektrumu

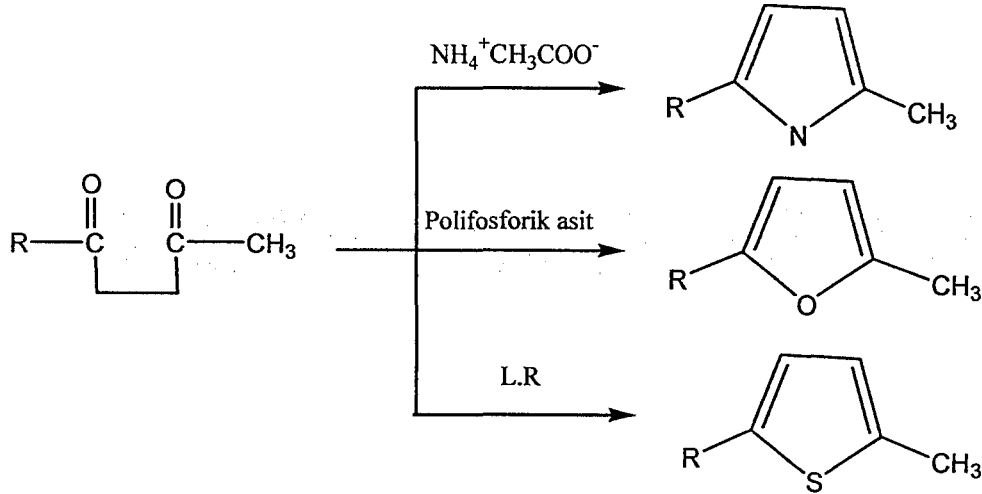
4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, 2,5-disübstitüe pirol, furan ve tiyofen türevlerinin sentezleri gerçekleştirilmiştir. Sentezlerin ilk basamağında 1,4-diketon sentezinde en uygun yöntem olarak belirlenen Stetter ve arkadaşları (Stetter ve ark., 1971-1991) tarafından geliştirilen sentez yönteminin kullanılması kararlaştırılmıştır. Bu reaksiyonun mekanizması, benzoin kondenzasyonu ile paralellik gösteren Michael tipi katılma ile gerçekleşmektedir. Reaksiyonda katalizör olarak siyanür iyonu veya yilid yapısı oluşturabilen tiyazolyum tuzları kullanılır. Bu yilid, benzoin kondenzasyonundaki siyano iyonunun katalitik etkisine benzer bir etki gösterir. 1-(2-Piridil)-1,4-pentadion bileşiğinin sentezi; tiyazolyum tuzu katalizörü ile, 1-(4-klorofenil)-1,4-pentadion bileşiğinin sentezi ise siyanür iyon katalizörü ile gerçekleştirilmiştir. Literatürde her iki katalizörün de kullanımı yer almakta olup, siyanür katalizörünün zararlı etkilerinden kaçınmak üzere öncelikle tiyazolyum katalizörü kullanılmıştır, ancak karşılaşılan saflaştırma güçlüğü ve verim düşüklüğü nedeniyle 1-(4-klorofenil)-1,4-pentadion bileşiğinin sentezinde siyanür iyon katalizörü ile dikkatli bir şekilde çalışılarak yüksek verimle saf ürün elde edilmiştir. (Şekil 4.1.)



Şekil 4.1. 1,4-diketon türevlerinin sentez reaksiyonu

Elde edilen 1,4-diketon türevlerinden Paal-Knorr Yöntemi ile 2,5-disübstitüe pirol, furan ve tiyofen türevleri sentezlenmiştir (Şekil 4.2.).

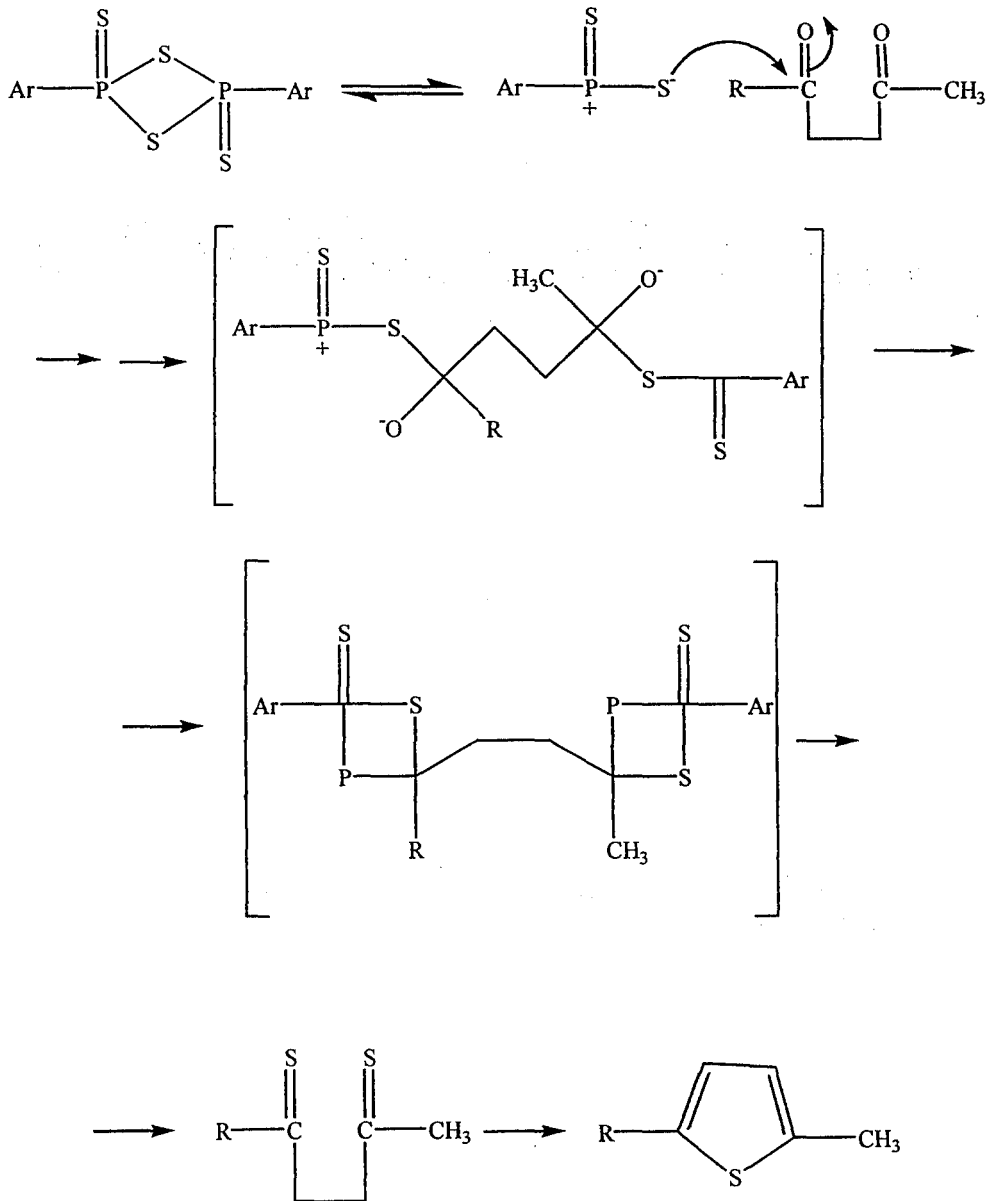


R= 2-piridil veya 4-klorofenil

Şekil 4.2. 2,5-disübstitüe pirol, furan ve tiyofen türevlerinin sentez reaksiyonları

1,4-Diketon bileşiklerinden Paal-Knorr yöntemi ile 2,5-disübstitüe pirol türevleri eldesinde reaktif olarak amonyum asetat kullanılmıştır. 2,5-Disübstitüe furan türevlerinin sentezinde 1,4-diketon bileşiklerinin susuz asidik ortamda Paal-knorr yöntemi ile su kaybederek halkalaşmasında ise dehidrasyon ajanı olarak polifosforik asit kullanılmıştır.

2,5-Disübstitüe tiyofen türevlerinin sentezinde ise reaktif olarak literatürde sık kullanıldığı saptanan Lawesson Reaktifi (2,4-bis(4-metoksifenil)-1,3-ditiyofosfetan-2,4-disülfit) (Cava ve Levinson,1985; Vogel,1989; Walter ve Proll,1979; Peterson, Lawesson ve ark., 1978)' nin kullanımı tercih edilmiştir. Lawesson Reaktifi ile 1,4-diketonlardan tiyofen halkasının sentez reaksiyonu sabit reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi, çözücü ve reaktant miktarlarına hassasiyetle bağlıdır. Reaksiyon süresinin uzun tutulması ve çözücü ile reaktant miktarlarının fazla olması gereklidir. Reaksiyon mekanizması LR'den daha aktif olan ditiyofosfin yilidi gibi Wittig tipi ara ürün ile açıklanabilir (Şekil 4.3.).



R; 2-Piridil veya 4-klor fenil, Ar; 4-metoksifenil

Şekil 4.3. LR ile Paal-Knorr reaksiyonu.

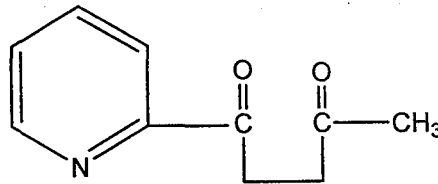
4.1. Sentezlenen Bileşiklerin Spektral Analizleri

4.1.1. 1-(2-Piridil)pentan-1,4-dion karakterizasyonu (1)

Erime noktası (45 °C) ve elementel analiz sonuçları (C:67.3; H:6.0; N:7.7 %) literatür ile tutarlı olan bileşiğin KBr tableti ile IR spektrumu alındığında 1,4-diketon bileşiklerinin en karakteristik piki olan çift dişli karbonil piki beklendiği gibi 1736 ve 1715 cm^{-1} ' te gelmiştir. IR spektrumunda ketonların C=O gerilme piki bölgesi 1720-1710 cm^{-1} ' dir fakat 1,4-diketonlar için bu değer 1600-1750 cm^{-1} ' dir. Bölgenin yanısıra esas belirleyici özellik bu bölgede çift dişli ve şiddetli bir pik görülebilmektedir. Bunun haricinde piridin halkasına ait C=C ve C=N çift bağ gerilme titreşimlerine ait 1570-1610 cm^{-1} bölgesinde beklenen orta şiddetteki pikler 1608, 1590 ve 1578 cm^{-1} ' de gelmiştir.

Alınan $^1\text{H-NMR}$ sonuçları (Şekil 3.3.1.); 2.19 : 3H singlet CH_3 piki; 2.82 : 2H triplet CH_2 ; 3.46 : 2H triplet CH_2 ; 7.2 – 8.0 : 3H multipl aromatik 3-H, 4-H ve 5-H; 8.62 : 1H dublet aromatik 1-H. Bu verilere dayanarak yapıda bir adet komşu H bulunmayan CH_3 , birbirine komşu farklı etkilere sahip iki CH_2 grubu ile yine farklı etkilere maruz kalan dört adet aromatik hidrojenin de monosüstitüe piridin halkası bulunduğu sonucuna varılmıştır.

Alınan $^{13}\text{C-NMR}$ sonuçları (Şekil 3.3.2.) ise; 29.64 : CH_3 karbonu, 31.72 ve 36.97; komşu CH_2 karbonları ve 121.47, 126.97, 136.62, 148.75 ve 152.91 pikleri de aromatik piridin halkasının karbonlarına ait 200.07 ve 206.95 pikleri ise yapıdaki karbonil karbonlarına aittir. Bütün bu veriler yardımıyla bileşiğin yapısı (Şekil 4.4.) aydınlatılmıştır.



1-(2-Piridil)-1,4-pentadion

Şekil 4.4. 1-(2-Piridil)pentan-1,4-dion bileşiğinin molekül yapısı

4.1.2. 1-(4-Klorofenil)pentan-1,4-dion bileşiğinin karakterizasyonu (2)

Erime noktası (76°C) ve elementel analiz sonuçları (C:61.03; H:8.2; N: 6.69 %) literatüre uygun olan bileşiğin de piridinli diketon bileşiğindeki gibi beklenen karakteristik çift dişli karbonil piki 1690, 1715 cm^{-1} şeklinde gelmiştir. 1-(2-Piridil)pentan-1,4-dion bileşiğinden daha düşük frekansta gelmesi bu diketona 1-konumunda aromatik bir halka süstitüe iken 1-(2-piridil)-1,4-diketone' da aynı konumda heterosiklik piridin halkası bulunmasından kaynaklanır. Bunun dışında beklenen benzen halkasına ait C=C çift bağ gerilme titreşimi piki ise 1601 cm^{-1} de gelmiştir.

Alınan $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisi sonuçları (Şekil 3.3.7.);

2.32: 3H singlet CH_3 piki; 2.95: 2H triplet ve 3.24: 2H, triplet pikleri birbirlerine komşu iki CH_2 piki; 7.36 – 8.04: 4H multipllet para disüstitüe benzen halkasındaki dört aromatik hidrojene ait piklerdir.

Alınan $^{13}\text{C-NMR}$ spektroskopisi sonuçları (Şekil 3.3.8.);

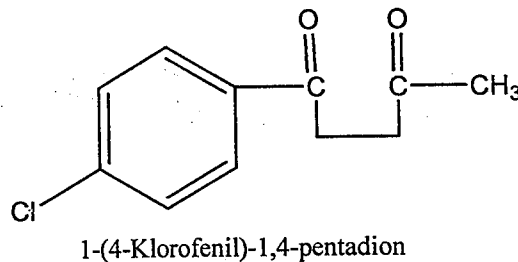
29.92; CH_3 karbonu piki,

32.29 ve 36.97; iki komşu CH_2 karbonunun pikleri,

128.84, 129.41, 135.03 ve 139.51 2.5 di süstitüe benzen halkasının aromatik karbon pikleri,

197.21 ve 206.91 pikleri ise karbonil karbonlarına ait piklerdir.

Bütün bu bilimsel verilere dayanılarak bileşiğin molekül yapısı Şekil 4.5.' te olduğu gibi aydınlatılmıştır.

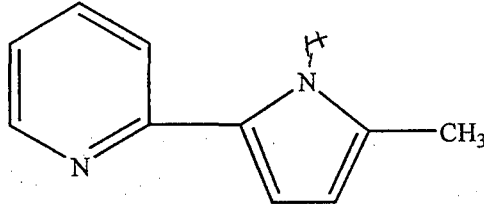


Şekil 4.5. 1-(4-klorofenil)pentan-1,4-dion

4.1.3. 2-Metil-5-(2-piridil)pirol' ün Karakterizasyonu (3)

Erime noktası 73 °C ile literatüre uygun olan bileşiğin IR spektrumu KBr tableti ile alınmıştır. IR spektrumu alındığında ilk dikkati çeken nokta 1-(2-piridil)penta-1,4-dion' a ait çift dişli karbonil pikinin kaybolduğu ve N-H gerilmesine ait 3200 cm^{-1} ' de geniş pikin görülmesi olmuştur. C=N gerilme titreşiminin piki ise 2800 cm^{-1} ' de gözlenmiştir.

Alınan $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisi sonuçları incelendiğinde başlangıç maddesi olan 1-(2-piridil)pentadion'a ait 2H integrasyonlu triplet CH_2 piklerinin kaybolduğu ve pirol C-H gerilmesine ait 2H integrasyonlu 6.50 dublet piki gözlenmiştir. Bütün bu veriler ışığında bileşiğin molekül yapısı Şekil 4.6'daki gibi aydınlatılmıştır.



2-Metil-5-(2-piridil)pirol

Şekil 4.6. 2-Metil-5-(2-piridil)pirol molekül yapısı

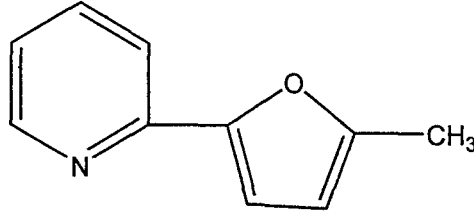
4.1.4 2-Metil-5-(2-piridil)furan' ın karakterizasyonu (4)

Kaynama noktası (120°C) literatüre uygun olan sıvı ürünün KBr tabletleri ile film tabakası oluşturularak IR spektrumu alındı. Başlangıç maddelerine ait karakteristik piklerin pirol türevinde olduğu gibi kaybolduğu ve furan halkasına ait C=O pikinin 1596 cm^{-1} ' de geldiği görülmüştür. Piridin halkasına ait C=C piki 1608' de, C=N piki ise 1550' de gözlenmiştir.

Alınan $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisi sonuçları; 2.48: 3H singlet CH_3 hidrojenleri; 6.93: 1H dublet furan halkasının 4'-H aromatik hidrojeni; 7.11: 1H multipl piridin halkası 5-H' ye ait; 7.27: 1H dublet furan halkasının 3'-H

aromatik hidrojeni; 7.63: 2H multiyet piridin halkası 3-H ve 4-H' lerine ait; 8.5 – 8.89: 1H multiyet piridin halkasının 6-H' ne aittir.

Elde edilen bütün bu verilerin sonucunda yapı Şekil 4.7.' deki gibi aydınlatılmıştır.



2-Metil-5-(2-piridil)furan

Şekil 4.7. 2-Metil-5-(2-piridil)furan molekül yapısı

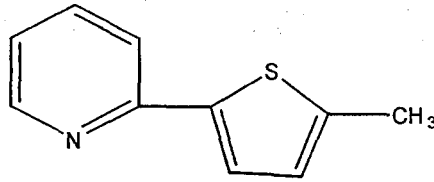
4.1.5. 2-Metil-5-(2-piridil)tiyofen' in Karakterizasyonu (5)

Erime noktası (77 °C) ve elementel analiz sonuçları literatür ile aynı olan bileşiğin KBr tableti ile alınan IR spektrumunda da ilgili 1,4-diketona ait karakteristik piklerin kaybolduğu ve tiyofen ile piridil aromatik halkalarının 1605 ve 1500 cm^{-1} ile aynı zamanda 1575 ve 1465 cm^{-1} pikleri ile varlıkları anlaşılmıştır.

Alınan $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisi sonuçları (Şekil 3.3.5.); 2.53: 3H singlet şiddetli pik CH_3 hidrojenlerine; 6.76: 1H dublet tiyofen halkasındaki aromatik 4'-H' ye ait; 7.11: 1H multiyet piridin halkasının 5-H' ye ait; 7.38: 1H dublet tiyofen halkasındaki aromatik 3'-H' ye ait; 7.57: 2H multiyet piridin halkasının 3-H ve 4-H' lerine ait; 8.53: 1H dublet piridin halkasının 6-H' nine aittir.

$^{13}\text{C-NMR}$ spektroskopisi sonuçları (Şekil 3.3.6.)'nda ise başlangıç maddesine ait olan 31.72 ve 36.97 komşu CH_2 pikleri ile 200.07 ve 206.95 çift dişli C=O piklerinin kaybolmuş ve tiyofen halkasına ait 124.65 ile 142.40 pikleri gözlenmiştir.

Bütün bu verilere dayanarak bileşiğin yapısı (Şekil 4.8.) aydınlatılmıştır.



2-Metil-5-(2-piridil)tiyofen

Şekil 4.8. 2-Metil-5-(2-piridil)tiyofen bileşiğinin moleküler yapısı

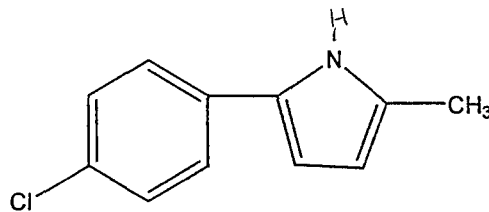
4.1.6. 2-Metil-5-(4-klorofenil)pirol' ün karakterizasyonu (6)

Erime noktası 116 °C olarak saptanmış ve elementel analiz sonuçları hesaplanan değerler ile örtüşmüştür. Bileşiğin KBr tableti ile IR spektrumu alındığında Pirool halkasına ait N-H gerilme titreşiminin 3360 – 3340 cm^{-1} ' de geniş bir pik olarak görülmesi ve C-N gerilmesine ait 1268 cm^{-1} , C=N gerilmesi 2931 ve 2854 cm^{-1} (iki farklı sübstitüent) ve 2368 cm^{-1} N-H katlı ton gerilmesi 2.5-disübstitüe pirol halkasındaki iki komşu aromatik hidrojeni temsil eden 887 cm^{-1} pikleri gözlenmiştir.

Alınan $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisi Sonuçları; 2.42: 3H singlet CH_3 piki;
6.04: 1H dublet ve 6.46: 1H dublet pirol halkasının iki komşu aromatik H' si,
7.30 – 8.09: 4H multipllet disübstitüe fenil halkasının protonlarıdır.

Alınan $^{13}\text{C-NMR}$ spektroskopisi Sonuçları ;
106.81 ve 108.23 pirol 3. ve 4. karbonlarına ait, 124.48, 128.96, 134.62 ve 142.56 pikleri 2.5 disübstitüe benzen halkasının karbon atomlarına aittir.

Bütün bu bilimsel veriler yardımı ile bileşiğin yapısı Şekil 4.9.' daki gibi aydınlatılmıştır.



2-Metil-5-(4-klorofenil)pirol

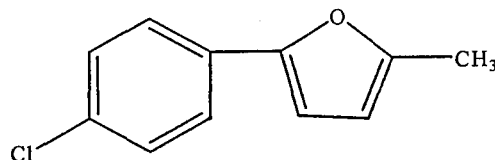
Şekil 4.9. 2-Metil-5-(4-klorofenil)pirol bileşiğinin moleküler yapısı

4.1.7. 2-Metil-5-(4-klorofenil)furan' ın karakterizasyonu (7)

Erime noktası 233 °C olarak saptanan ve elementel analiz sonuçları hesaplanan değerler ile uyuşan bileşiğin KBr tableti ile IR spektrumları alındı. IR spektrumunda başlangıç maddesi olan 1-(4-Klorofenil)-1,4-pentadion' a ait karakteristik piklerin kaybolduğu ve aromatik C=C gerilmesine ait 1254, 1295 cm^{-1} ve furan çekirdeğine ait 1595 cm^{-1} pikleri beklendiği gibi gözlemlendi.

Alınan $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisi Sonuçları; 2.74: 3H singlet CH_3 protonlarına ait; 6.51: 1H dublet furan halkası 4'-H, 6.78: 1H dublet furan halkası 3'-H; 7.40: 2H multiyet 2,5-disübstitüe fenil halkasının 4-H ve 6-H; 7.50: 2H multiyet 2,5-disübstitüe fenil halkasının 1-H ve 3-H pikleridir.

Elde edilen bu veriler değerlendirilerek bileşiğin yapısı Şekil 4.10.' daki gibi aydınlatılmıştır.



2-Metil-5-(4-klorofenil)furan

Şekil 4.10. 2-Metil-5-(4-klorofenil)furan bileşiğinin molekül yapısı

4.1.8. 2-Metil-5-(4-klorofenil)tiyofen' in karakterizasyonu (8)

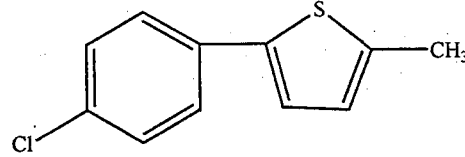
Erime noktası 120 °C olarak saptanan ve bileşiğin KBr tableti ile IR spektrumu alındığında başlangıç maddelerinin (1,4-diketon ve LR) karakteristik piklerinin kaybolduğu ve tiyofen halkasına ait C=S gerilmesinin pikinin 1268

cm^{-1} ' de geldiği gözlemlendi. 1653, 1627 ve 1525 cm^{-1} piklerinin de aromatik C=C gerilmelerine ait olduğu düşünülmüştür.

Alınan $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisi Sonuçları (Şekil 3.3.10.); 2.50: 3H singlet CH_3 protonlarına ait; 6.71: 1H multipllet 2,5-disübstitüe fenil halkası 3-H.; 7.07: 1H dublet tiyofen halkası 3'-H.; 7.25: 1H dublet tiyofen halkası 4'-H.; 7.34: 2H multipllet 2,5-disübstitüe fenil halkası 4-H ve 6-H.; 7.45: 1H multipllet 2,5-disübstitüe fenil halkası 1-H.

Alınan $^{13}\text{C-NMR}$ spektroskopisi sonuçları (Şekil 3.3.11.); 29.72; CH_3 karbonu., 126.32; tiyofen halkası 2. C atomuna ait., 126.68; tiyofen halkası 5. C atomuna ait., 128.96; tiyofen halkası 3'. ve 4'. C atomlarına ait., 133.32; 2,5-disübstitüe benzen halkasına ait 1., 2., 3., 4. ve 6. C atomlarının ve 140.0; 2,5-disübstitüe benzen halkası 5. C pikleridir.

Bütün bu elde edilen değerler yardımı ile bileşiğin yapısı aşağıdaki gibi aydınlatılmıştır.



2-Metil-5-(4-klorofenil)tiyofen

Şekil 4.11. 2-Metil-5-(4-klorofenil)tiyofen bileşiğinin molekül yapısı

KAYNAKLAR

- BOHLMANN, F., WOTSCHOKOWSKY, M., HINZ, U., ve LUCAS, *Chem.Ber.*, **99**, 984, (1996).
- BOSSHARD, P., ve EUGSTER, C.H. , *Adv. Heterocycl. Chem.*, **7**, 377, (1966).
- CAVA, M.P., ve LEVINSON, M.I., *Tetrahedron*, **41**, 5061, (1985).
- DESSAU, R.M. ve HEİBA,E.I., *J.Org.chem.*, **39**, 3457, (1974).
- ELLISON, R.A., *Synthesis*, 397, (1973).
- FESSENDEN, R.J., FESSENDEN, J.S., *Organic Chemistry 4th. Edition;* Brooks/Cole Publishing Comp., Pacific Grove, California, U.S.A., (1992).
- GUPTA, R.R., Kumar, M., Gupta, V., *Heterocyclic Chemistry2., (five Membred Heterocyles: New York, Sa:40-41, (1999).*
- HO, T.L., *Synth,Comm.*, 265, (1974).
- ITO, Y., KONOIKE, T., HARADA ve SAEGUSO, T., *J.Am.Chem.Soc.*, **99**, 1487, (1977).
- JONAS, R.A., KARATZA, M., VORO, N. M. ve arkadaşları. *Tetrahedron*, vol **52**, No.26, 8710, (1996).
- JONES, T. H., FRANKO, B.J., BLUM, M. S. Ve FALES, H. M., *Tetrahedron Letters*, 789, (1980).
- JOULE, J.A., MILLS ,K., *Heterocyclic Chemistry forth edition*, VNR, Manchester, USA., (2000).
- JOULE, J.A., ve SMITH, G.F., *Heterocyclic Chemistry second edition;* Van Norstrand Reinhold, Manchester, USA. , 192, (1978).
- LUTZ, R.E., *J.Am.Chem.Soc.*, **48**, 2916, (1926).
- LUTZ, R.E., *J.Am.Chem.Soc.*, **51**, 3008, (1926).
- LUTZ, R.E., ve REVELEY, W.G., *J.Am.Chem.Soc.*, **61**, 1854, (1939).
- LUTZ, R.E., JOHNSON, E.C., ve WOOD, J.L., *J.Am.Chem.Soc.* , **60**, 716, (1938).
- LUTZ,R.E., ve KIBLER, C.J., *J.Am.Chem.Soc.*, **62**, 360, (1940).

- MORIARTY, R. M., PRAKASH, O., ve DUNCAN, M. P., *J.Chem.Soc., Chem. Commun.*, 420, (1985).
- MORIARTY, R.M., PRAKASH, O., ve DUNCAN, M .P., *J.Chem.Soc. Perkin Trans.1* , 559, (1987).
- MORIARTY, R.M., PENMASTA, R., ve PRAKASH, O. , *Tetrahedron Letters.*, **28**, 873, (1987).
- NIMGIRAWATH, S., RITCHIE, E., TAYLOR, .C., *Aust.J.Chem.* , **29**, 339, (1976).
- NOWLIN, G., *J.Am.Chem.Soc.*, **72**, 5754, (1950).
- PAQUETTE , L.A., *Principles of Modern Heterocyclic Chemistry*, W.A. BENJAMIN, NewYork, (1961).
- PETERSON, B.S., SCHEIBYE, S., NISSON, N.H., ve LAWESSON, S.O., *Bull.Soc.Chim.Belg*, **87**, 223, (1978).
- PHILIPS, R., *Organic Synthesis*, Collective Vol.2 , 578, (1943).
- SMITH, A., *J.Chem.Soc.*, **57**, 643, (1890).
- STETTER, H., SHRECKENBERG, M., *Angew.Chem.*, **85**, 89, (1973).
- STETTER, H., SHRECKENBERG, M., *Chem.Ber.*, **107**, 2453-2458, (1974).
- STETTER, H., KUHLMANN, H., *Synthesis*, 379, (1975).
- STETTER, H., KUHLMANN, H., *Chem.Ber.*, **109**, 2891, (1976).
- STETTER, H., SHRECKENBERG, M., ve WIEMANN, K., *Chem.Ber.*, **109**, 541, (1976).
- STETTER, H., *Angewandte Chemie*, **15**, 639-712, (1976).
- STETTER, H., KRASSELT, J., *J.Heterocyclic Chem.*, **14**, 573, (1977).
- STETTER, H., SHRECKENBERG ve M., SCHMITZ, *Chem.Ber.*, **110**, 1971, (1977)
- STETTER, H., MOHRMANN, K.H., SCHLENKER, W., *Chem.Ber.*, **114**, 581, (1981).
- STETTER, H., JONAS, F., *Chem.Ber.*, **114**, 564-580, (1981).
- STETTER, H., KUHLMANN, H., *Organic reactions*, **40**, 407-496, (1991).
- TAYLOR, R.J., *J.Am.Chem.Soc.* , **55**, 1933, (1593).
- THOMAS, L., GILCHRIST, *Heterocyclic Chemistry 3rth Edition*: N.Y., USA., Sa: 195, (1997).

VOGEL, A.I., *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, 5th Edition, Longman, Harlow, (1989).

WALTER, W., ve PROLL, T., *Synthesis*, 941, (1979).