

**SENTETİK VE KUANTUM KİMYASAL
YÖNTEMLERİ KULLANARAK HETEROSİKLİK
BİLEŞİKLER ÜZERİNE ÇALIŞMALAR**

Deniz HÜR
Doktora Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Temmuz - 2004

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Deniz Hür'ün Sentetik ve Kuantum Kimyasal Yöntemleri Kullanarak Heterosiklik Bileşikler Üzerine Çalışmalar başlıklı Kimya Anabilim Dalındaki, Doktora tezi, 19 Temmuz 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)	: Doç. Dr. Alaattin GÜVEN	
Üye	: Prof. Dr. Lale ZOR	
Üye	: Prof. Dr. Cemil ÖĞRETİR	
Üye	: Prof. Dr. Şeref DEMİRAYAK	
Üye	: Yrd. Doç. Dr. Mahmut KÖSE	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 26.08.2004.. tarih ve 28/1.... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü
Prof. Dr. Altuğ İFTAR
Fen Bilimleri Enstitüsü
Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

SENTETİK VE KUANTUM KİMYASAL YÖNTEMLERİ KULLANARAK HETEROSİKLIK BİLEŞİKLER ÜZERİNE ÇALIŞMALAR

DENİZ HÜR

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Alaattin GÜVEN

İkinci Danışman: Prof.Dr. Alan Roy KATRITZKY

2004, 157 sayfa

Bu tez çalışmasında, benzotriazol kimyası kullanılarak çeşitli heterosiklik bileşiklerin sentezleri gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen maddelerin ve kullanılan yöntemlerin birçoğu yeni madde ve yöntemlerdir.

Tezin ikinci bölümünde, 3-alkil-3-aril-2,3-dihidrobenzofuran-2-on bileşiklerinin, 2-alkil-2-aril-2,3-dihidrobenzotiyofen-3-on bileşiklerinin 3-alkil-3-aril-2,3-dihidrobenzotiyofen-2-on bileşiklerinin ve bazı benzotiyofen bileşiklerinin sentezleri gerçekleştirilmiş olup, üçüncü bölümde, bazı 2,4-disüstitüe furan bileşikleri ve 4,6-diaril süstitüe 2,3-benzo-1,3a,6a-triazapentalen bileşiklerinin sentezleri verilmiştir. Dördüncü bölümde ise, bazı *N*-süstitüe benzotriazol bileşiklerinin asitlik sabitleri deneysel olarak UV spektroskopik yöntemle ve bilgisayar hesaplamalarıyla yarı deneysel ve *ab initio* yöntemler kullanılarak saptanmıştır. Yine aynı *N*-süstitüe benzotriazol türevlerinin NMR kimyasal kayma değerleri *ab initio* yöntemler ile hesaplanmıştır.

Anahtar kelimeler: Benzotriazol, benzofuran, benzotiyofen, furan, triazapentalen, asitlik

ABSTRACT**Ph.D Thesis****INVESTIGATION OF SOME HETEROCYCLIC COMPOUNDS
VIA SYNTHETIC AND QUANTUM CHEMICAL METHODS****DENİZ HÜR****Anadolu University****Graduate School of Natural and Applied Sciences****Chemistry Program****Supervisor: Doç.Dr. Alaattin GÜVEN****Co-Supervisor: Prof. Dr. Alan Roy KATRITZKY****2004, 157 pages**

In this thesis, syntheses of some heterocyclic compounds were investigated using benzotriazole methodology. Most of the compounds and methods used in this work are novel.

In the second chapter of this thesis, the syntheses of 3-alkyl-3-aryl-2,3-dihydrobenzofuran-2-on, 2-alkyl-2-aryl-2,3-dihydrobenzothiophen-3-on, 3-alkyl-3-aryl-2,3-dihydrobenzothiophen-2-on and some benzothiophene derivatives were investigated.

In chapter three, the syntheses of some 2,4-disubstitued furans and 4,6-diaryl substituted 2,3-benzo-1,3a,6a-triazapentalene derivatives were studied respectively. Additionally, in fourth chapter, acidities of some *N*-substitued benzotriazole derivatives were measured using UV-spectroscopic technique and, semi-empirical and ab initio methods were used in calculations of acidities. NMR chemical shifts of some *N*-substitued benzotriazole derivatives were also calculated using ab initio methods.

Keywords: Benzotriazole, benzofuran, benzothiophen, furan, triazapentalene, acidity

TEŞEKKÜR

- Danışmanım Doç. Dr. Alaattin Güven'e
 - İkinci Danışmanım Prof. Dr. Alan Roy Katritzky'e
 - Eşim Arş. Gör. Evrim Hür'e
- Katritzky Grubu'ndaki arkadaşlarım;**
- Dr. Sergey Bobrov'a
 - Dr. Konstantyn Kirichenko'ya
 - Dr. Prabhu Mohapatra'ya
 - Dr. Novruz Akmedov'a
- Sayın Hocalarım;**
- Prof. Dr. Lale Zor'a
 - Prof. Dr. Cemil Öğretir'e
 - Prof. Dr. Şeref Demirayak'a
 - Yrd.Doç.Dr. Mahmut Köse'ye
- Çalışma arkadaşlarım;**
- Arş. Gör. Emel Ermiş'e
 - Arş. Gör. Yasemin Süzen'e
 - Arş. Gör. Mutlu Şahin'e
 - Arş. Gör. Filiz Yılmaz'a
 - Arş. Gör. Sibel Emir Diltemiz'e
 - Arş. Gör. R. Sulhi Özkütük'e
- ve
- Anadolu Üniversitesi'ne
 - Florida Üniversitesi Heterosiklik Bileşikler Merkezi'ne

Desteklerinden ve katkılarından dolayı teşekkürler...

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKÜR	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. 2,3-DİHİDROBENZOFURAN-2-ON VE 2,3 DİHİDROBENZO TİYOFEN-2-ON VE 3-ON BİLEŞİKLERİNİN BAZI TÜREVLERİNİN, 3-HİDROKSİ ANALOGLARININ YENİDEN DÜZENLENMESİ YOLUYLA SENTEZİ.....	5
3. BAZI 2,4-DİSÜBSTİTÜE FURAN VE 4,6-DİARİL-SÜBSTİTÜE 2,3- BENZO-1,3a,6a,TRİAZAPENTALEN TÜREVLERİNİN SENTEZİ	11
4. BAZI N-SÜBSTİTÜE BENZOTRIAZOL TÜREVLERİNİN ASİTLİK SABİTLERİNİN TAYİNİ VE NMR KİMYASAL KAYMALARININ HESAPLANMASI	14
4.1. Asitlik ve bazlık ölçümlerinde kullanılan deneysel yöntemler.....	14
4.1.1. Potansiyometrik titrasyon yöntemi	14
4.1.2. Raman ve NMR spektroskopik Yöntemler.....	14
4.1.3. UV spektroskopik yöntem	15
4.1.4. Asitlik fonksiyonları	18
4.2. Asitlik ve bazlık ölçümlerinde kullanılan elektronik yapı yöntemleri	20
4.2.1. Yarı deneysel yöntemler	21
4.2.2. Ab initio yöntemler.....	21

4.2.2.1. Moleküllerin NMR kimyasal kayma değerlerinin ab-initio yöntemler ile hesaplanması	22
4.3. Bazı <i>N</i> -süstitüe Benzotriazol Türevlerinin Asitlik Sabitlerinin UV Spektroskopik Yöntem ile Tayininden Elde Edilen Veriler	22
4.4. Bazı <i>N</i> -süstitüe Benzotriazol Türevlerinin Asitlik Sabitlerinin Bilgisayar Hesaplamalarıyla Elde Edilen Verileri.....	31
4.5. Bazı <i>N</i> -süstitüe Benzotriazol Türevlerinin NMR Kimyasal Kayma Değerlerinin Bilgisayar Hesaplamalarıyla Elde Edilen Verileri.....	41
5. SONUÇ VE TARTIŞMA	50
5.1. 2,3-Dihydrobenzofuran-2-on, 2,3-Dihydrobenzotiyofen-2-on ve 3-on Türevlerinin, 3-Hidroksi Analoglarının Yeniden Düzenlenmesi Yoluyla Sentezinin Sonuçlarının Tartışılması	50
5.2. Bazı 2,4-Disüstitüe Furan ve 4-Diaril Süstitüe 2,3-benzo-1,3a,6a-triazapentalen Türevlerinin Sentezlerinin Sonuçlarının Tartışması.....	58
5.3. Bazı <i>N</i> -süstitüe Benzotriazol Bileşiklerinin Asitlik Sabitlerinin ve NMR Kimyasal Kaymalarının Hesaplarının Yorumlanması.....	63
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	68
6.1. Genel Deneysel Çalışmalar.....	68
6.2. Başlangıç Maddelerinin Sentezi	68
6.2.1. Fenil(2-sulfanilfenil)metanon (22a,c) bileşiklerinin genel sentezi.....	68
6.2.1.1. Fenil(2-sulfanilfenil)metanon	69
6.2.1.2. (5-metil-2-sulfanilfenil)(fenil)metanon	69
6.2.2. (4-metoksi-2-sulfanilfenil)(fenil)metanon (22b) bileşiğinin genel sentezi.....	69
6.2.2.1. <i>o</i> -(2-benzoil-5-metoksifenil) N,N-dimetilkarbamotiyoat.....	70
6.2.2.2. <i>S</i> -(2-benzoil-5-metoksifenil) N,N-dimetilkarbamotiyoat.....	71

6.2.2.3.	(4-metoksi-2-sulfanilfenil)(fenil)metanon	71
6.2.3.	1-Benzotriazol-1-il-alkilklorür 43a-c bileşiklerinin genel sentezi.....	71
6.2.3.1.	1-(Benzotriazol-1-il)-1-kloro etan	72
6.2.3.2.	1-(Benzotriazol-1-il)-1-kloro propan	72
6.2.3.3.	1-(Benzotriazol-1-il)-1-kloro butan	72
6.2.4.	Açıl asetilen bileşiklerinin 57b–h genel sentezi	73
6.2.4.1.	1-Fenil-1-pentin-3-on.....	73
6.2.4.2.	Diğer açıl asetilenlerin 57c–h genel sentezi	74
6.2.4.2.1.	4,4-Dimetil-1-fenil-1-pentin-3-on.....	74
6.2.4.2.2.	1-(4-Metilfenil)-3-fenil-2-propin-1-on	74
6.2.4.2.3.	1-(4-Klorofenil)-3-fenil-2-propin-1-on.....	75
6.2.4.2.4.	3-Fenil-1-(2-tienil)-2-propin-1-on	75
6.2.4.2.5.	1-(4-Metoksifenil)-3-fenil-2-propin-1-on	75
6.2.4.2.6.	1-(4-Nitrofenil)-3-fenil-2-propin-1-on.....	76
6.3.	<i>Orto</i> - substitute benzofenon 44a-h bileşiklerinin genel sentezi.....	76
6.3.1.	{2-[1-(1 <i>H</i> -1,2,3-Benzotriazol-1-il)etoksi]fenil}(fenil)metanon ...	76
6.3.2.	{2-[1-(1 <i>H</i> -1,2,3-Benzotriazol-1-il)propoksi]fenil}(fenil)metanon.....	77
6.3.3.	{2-[1-(1 <i>H</i> -1,2,3-Benzotriazol-1-il)butoksi]fenil}(fenil)metanon ..	77
6.3.4.	{2-[1-(1 <i>H</i> -1,2,3-Benzotriazol-1-il)etoksi]-4-metoksifenil}(fenil) metanon.....	78
6.3.5.	{2-[1-(1 <i>H</i> -1,2,3-Benzotriazol-1-il)propoksi]-4-metoksifenil}(fenil) metanon.....	78
6.3.6.	{2-[1-(1 <i>H</i> -1,2,3-Benzotriazol-1-il)butoksi]-4-metoksifenil}(fenil) metanon.....	79
6.3.7.	{2-[1-(1 <i>H</i> -1,2,3-Benzotriazol-1-il)etoksi]-5-metilfenil}(fenil) metanon.....	79
6.3.8.	{2-[1-(1 <i>H</i> -1,2,3-Benzotriazol-1-il)propoksi]-5-metilfenil}(fenil) metanon.....	80
6.4.	2-(1 <i>H</i> -1,2,3-Benzotriazol-1-il)-2-metil-3-fenil-2,3-dihidro-1-benzofuran-3-ol (15a) bileşiğinin genel sentezi	80

6.5. 3-Alkil-3-aril-2,3-dihydrobenzofuran-2-on 16a-h bileşiklerinin genel sentezi.....	81
6.5.1. 3-Metil-3-fenil-1-benzofuran-2(3H)-on.....	82
6.5.2. 3-Etil-3-fenil-1-benzofuran-2(3H)-on	82
6.5.3. 3-Fenil-3-propil-1-benzofuran-2(3H)-on.....	82
6.5.4. 6-Metoksi-3-metil-3-fenil-1-benzofuran-2(3H)-on	83
6.5.5. 6-Metoksi-3-etil-3-fenil-1-benzofuran-2(3H)-on	83
6.5.6. 6-Metoksi-3-fenil-3-propil-1-benzofuran-2(3H)-on.....	84
6.5.7. 3,5-Dimetil-3-fenil-1-benzofuran-2(3H)-on	84
6.5.8. 3-Etil-5-metil-3-fenil-1-benzofuran-2(3H)-on.....	85
6.6. 45a bileşiğinin THF içinde çinko bromür ile basınca dayanıklı kapalı (sealed) tüp içinde yeniden düzenlenme reaksiyonu	85
6.7. 2-Metil-3-fenil-benzofuran bileşiğinin genel sentezi	86
6.8. <i>Orto</i> - substitute merkaptobenzofenon 46a-h bileşiklerinin genel sentezi.....	86
6.8.1. (2-{{1-(1H-1,2,3-Benzotriazol-1-il)etil}sulfanil}-fenil) (fenil)metanon	87
6.8.2. (2-{{1-(1H-1,2,3-Benzotriazol-1-il)propil}sulfanil}-fenil) (fenil) metanon.....	87
6.8.3. (2-{{1-(1H-Benzotriazol-1-il)etil}sulfanil}-4-metoksifenil) (fenil) metanon.....	88
6.8.4. (2-{{1-(1H-Benzotriazol-1-il)propil}sulfanil}-4-metoksifenil) (fenil) metanon.....	88
6.8.5. (2-{{1-(1H-1,2,3-Benzotriazol-1-il)etil}sulfanil}-5-metilfenil) (fenil) metanon.....	89
6.8.6. (2-{{1-(1H-1,2,3-Benzotriazol-1-il)propil}sulfanil}-5-metilfenil) (fenil) metanon.....	89
6.8.7. (2-{{1-(1H-1,2,3-Benzotriazol-1-il)butil}sulfanil}-fenil) (fenil)metanon	90
6.8.8. (2-{{1-(1H-1,2,3-benzotriazol-1-il)butil}sulfanil}-5-metilfenil) (fenil) metanon.....	90
6.9. 2-Alkil-2-aril sübstittie benzotiyofen-3-on bileşiklerinin 12a-f	

genel sentezi.....	91
6.9.1. 2-(1 <i>H</i> -1,2,3-Benzotriazol-1-il)-6-metoksi-2-metil-3-fenil-2,3-dihidro-1-benzotiyofen-3-ol.....	92
6.9.2. 2-(1 <i>H</i> -1,2,3-Benzotriazol-1-il)-6-metoksi-2-etil-3-fenil-2,3-dihidro-1-benzotiyofen-3-ol.....	93
6.9.3. 2-Metil-2-fenil-1-benzotiyofen-3(2 <i>H</i>)-on.....	93
6.9.4. 2-Etil-2-fenil-1-benzotiyofen-3(2 <i>H</i>)-on.....	94
6.9.5. 6-Metoksi-2-metil-2-fenil-1-benzotiyofen-3(2 <i>H</i>)-on	94
6.9.6. 2-Etil-6-metoksi-2-fenil-1-benzotiyofen-3(2 <i>H</i>)-on	95
6.9.7. 2,5-Dimetil-2-fenil-1-benzotiyofen-3(2 <i>H</i>)-on	95
6.9.8. 2-Etil-2-fenil-5-metil-1-benzotiyofen-3(2 <i>H</i>)-on.....	96
6.10. Benzotiyofen 10a,b bileşiklerinin genel sentezi	96
6.10.1. 5-Metil-3-fenil-2-(1-propenil)-1-benzotiyofen	97
6.10.2. 3-Fenil-2-(1-propenil)-1-benzotiyofen	97
6.11. 2-Alkil-2-aril süstitüe benzotiyofen-3-on bileşiklerinin 12b,c,g ve 3-Alkil-3-aril süstitüe benzotiyofen-2-on 11b,c,g bileşiklerinin genel sentezi.....	97
6.11.1. 2-Etil-2-fenil-1-benzotiyofen-3(2 <i>H</i>)-on.....	98
6.11.2. 3-Etil-3-fenil-1-benzotiyofen-2(3 <i>H</i>)-on.....	98
6.11.3. 6-Metoksi-2-metil-2-fenil-1-benzotiyofen-3(2 <i>H</i>)-on	99
6.11.4. 6-Metoksi-3-metil-3-fenil-1-benzotiyofen-2(3 <i>H</i>)-on	99
6.11.5. 5-Metil-2-fenil-2-propil-1-benzotiyofen-3(2 <i>H</i>)-on	100
6.11.6. 5-Metil-3-fenil-3-propil-1-benzotiyofen-2(3 <i>H</i>)-on	100
6.12. β -Benzotriazolil doymamış keton 58a-h bileşiklerinin genel sentezi...	101
6.12.1. 4-(1 <i>H</i> -Benzotriazol-1-il)-4-fenil-3-buten-2-on.....	101
6.12.2. 1-(1 <i>H</i> -Benzotriazol-1-il)-1-fenil-1-penten-3-on.....	102
6.12.3. 1-(1 <i>H</i> -Benzotriazol-1-il)-4,4-dimetil-1-fenil-1-penten-3-on	102
6.12.4. 3-(1 <i>H</i> -Benzotriazol-1-il)-1-(4-metilfenil)-3-fenil-2-propen-1-on	103
6.12.5. 3-(1 <i>H</i> -Benzotriazol-1-il)-1-(4-klorofenil)-3-fenil-2-propen-1-on	103
6.12.6. 3-(1 <i>H</i> -Benzotriazol-1-il)-3-fenil-1-(2-tienil)-2-propen-1-on....	104

6.12.7. 3-(1 <i>H</i> -Benzotriazol-1-il)-1-(4-metoksifenil)-3-fenil-2-propen-1-on	105
6.12.8. 3-(1 <i>H</i> -Benzotriazol-1-il)-1-(4-nitrofenil)-3-fenil-2-propen-1	105
6.13. 2,4-Disübstitüe furan 13a-h bileşiklerinin ve 4,6-diaril sübstitüe 2,3-benzo-1,3a,6a- triazapentalen 14d-g bileşiklerinin genel sentezi.....	106
6.13.1. 4-Metil-2-fenilfuran	106
6.13.2. 4-Etil-2-fenilfuran	107
6.13.3. 4- <i>tert</i> -Butil-2-fenilfuran.....	107
6.13.4. 4-(4-Metilfenil)-2-fenilfuran.....	107
6.13.5. 4-(4-Klorofenil)-2-fenilfuran	108
6.13.6. 2-Fenil-4-(2-tienil)furan.....	108
6.13.7. 4-(4-Metoksifenil)-2-fenilfuran	108
6.13.8. 4-(4-Nitrofenil)-2-fenilfuran	109
6.13.9. 6-(4-Metilfenil)-4-fenil-2,3-benzo-1,3a,6a-triazapentalen	109
6.13.10. 6-(4-Klorofenil)-4-fenil-2,3-benzo-1,3a,6a-triazapentalen.....	110
6.13.11. 4-Fenil-6-(2-tienil)-2,3-benzo-1,3a,6a-triazapentalen	110
6.13.12. 6-(4-Metoksifenil)-4-fenil-2,3-benzo-1,3a,6a-triazapentalen .	111
6.14. Asitlik Sabitlerinin Deneysel Olarak Saptanması.....	111

KAYNAKLAR112

EKLER121

ŞEKİLLER DİZİNİ

1.1. Pürin 1a ve pirimidin 1b halka sistemleri	1
1.2. Klorofil 2, hemoglobin 3 ve porfirin 4 halka sistemleri	2
1.3. B vitamini 5 ve C vitamininin 6 molekül formülleri	2
1.4. Benzotriazol anyonu ve iminyum, oksonyum, tiyonyum kasyonlarının oluşumu	3
1.5. Benzotriazolün α -CH grubunu aktive edici özelliği.....	3
1.6. Benzotriazolün α,β -doymamış aldehit ve ketonlar ile 1,3- katılma reaksiyonu	4
2.1. 2,3-Disübstitüe benzofuran ve benzotiyofen bileşiklerinin literatür sentez yöntemleri	5
2.2. Diazonamid A 26 bileşiğinin molekül formülü	6
2.3. 3,3-disübstitüe 2,3-dihydrobenzofuran-2-on bileşiklerinin bazı sentez yöntemleri	7
2.4. Tetrahydro-1,2-benzotiyazepin-5-on 34, 3-vinil-1,2-benzoizotiyazol 35 ve 2,3-dihydrobenzotiyofen-3-on-1,1-dioksit 36 bileşiklerinin molekül formülleri	7
2.5. 2,3-Dihydrobenzotiyofen-3-on bileşiklerinin en yaygın halka sentezleri	8
2.6. Bazı 2,3-Dihydrobenzofuran-2-on bileşikleri için geliştirilen sentez yöntemi	9
2.7. Bazı 2,3-dihydrobenzotiyofen-2- ve 3-on bileşikleri için geliştirilen sentez yöntemi	10
3.1. Furan halka sisteminin literatürde bilinen bazı sentez yöntemleri	11
3.2. 2,4-disübstitüe furan ve 4,6-diaril sübstitüe 2,3-benzo-1,3a,6a- triazapentalen bileşiklerinin genel sentez yöntemi	12
4.1. Tez çalışmasında asitlik sabitleri ve NMR kimyasal kaymaları incelenen moleküller	23
4.2. 46a bileşiğinin 25 °C'de su ve H ₂ SO ₄ içindeki UV spektrumu.....	24
4.3. 46b bileşiğinin 25 °C'de su ve H ₂ SO ₄ içindeki UV spektrumu.....	24
4.4. 46e bileşiğinin 25 °C'de su ve H ₂ SO ₄ içindeki UV spektrumu.....	25
4.5. 58b bileşiğinin 25 °C'de su ve H ₂ SO ₄ içindeki UV spektrumu.....	25
4.6. 58c bileşiğinin 25 °C'de su ve H ₂ SO ₄ içindeki UV spektrumu.....	26

4.7. 58e bileşiğinin 25 °C'de su ve H ₂ SO ₄ içindeki UV spektrumu.....	26
4.8. 58g bileşiğinin 25 °C'de su ve H ₂ SO ₄ içindeki UV spektrumu.....	27
4.9. 58h bileşiğinin 25 °C'de su ve H ₂ SO ₄ içindeki UV spektrumu.....	27
4.10. 46a bileşiğinin 1. protonlanmasına ait (-H ₀ , log I) grafiği.....	28
4.11. 46b bileşiğinin 1. protonlanmasına ait (-H ₀ , log I) grafiği.....	28
4.12. 46e bileşiğinin 1. protonlanmasına ait (-H ₀ , log I) grafiği.....	28
4.13. 58b bileşiğinin 1. protonlanmasına ait (-H ₀ , log I) grafiği.....	29
4.14. 58c bileşiğinin 1. protonlanmasına ait (-H ₀ , log I) grafiği.....	29
4.15. 58e bileşiğinin 1. protonlanmasına ait (-H ₀ , log I) grafiği.....	29
4.16. 58g bileşiğinin 1. protonlanmasına ait (-H ₀ , log I) grafiği.....	30
4.17. 58h bileşiğinin 1. protonlanmasına ait (-H ₀ , log I) grafiği.....	30
4.18. Asitlik sabitleri incelenen bazı <i>N</i> -sübstitüe benzotriazol türevlerinin olası izomerleri ve olası protonlanmış halleri.....	31
4.18. (Devamı) Asitlik sabitleri incelenen bazı <i>N</i> -sübstitüe benzotriazol türevlerinin olası izomerleri ve olası protonlanmış halleri	32
5.1. Bazı 3-alkil-3-aril-sübstitüe 2,3-dihidrobenzofuran-2-on türevlerinin olası sentez mekanizması.....	51
5.2. Başlangıç maddeleri, fenil (2-fenilsulfanilfenil) metanon`ların sentez yöntemi.	52
5.3. Başlangıç maddesi (4-metoksi-2-sulfanilfenil)(fenil)metanon`un sentez yöntemi.	53
5.4. Başlangıç maddeleri 1-kloro-1-(benzotriazol-1-il) alkanlar`ın sentez yöntemi.	53
5.5. Bazı 2,3-dihidrobenzotiyofen-3-on ve 2,3-dihidrobenzotiyofen- 2-on türevlerinin olası sentez mekanizması.....	55
5.6. 10a,b bileşiklerinin olası sentez mekanizması.....	57
5.7. 11c bileşiğinin X-ışını yapısı	58
5.8. Açıl asetilenlerin genel sentez yöntemi	58
5.9. Bazı 2,4-disübstitüe furan türevlerinin olası sentez mekanizması.....	60
5.10. 14e bileşiğinin X-ışını yapısı.....	61
5.11. Triazapentalen bileşiklerinin olası sentez mekanizması.....	62
5.12. Triazapentalen bileşiklerinin literatürde bilinen sentez yöntemleri.....	63

5.13. AM1 yarı deneysel yöntemine göre hesaplanan pK_a ve deneysel pK_a 'nın korelasyonu	66
5.14. PM3 yarı deneysel yöntemine göre hesaplanan pK_a ve deneysel pK_a 'nın korelasyonu	66
5.15. B3LYP/ 6-31G(d) ab initio yöntemine göre, hesaplanan pK_a ve deneysel pK_a 'nın korelasyonu	66

ÇİZELGELER DİZİNİ

3.1.	Sentezlenen maddeler ve % olarak verimleri	13
4.1.	Çalışmada asitlik sabitleri incelenen bazı <i>N</i> -süstitüe benzotriazol türevlerinin ve protonlanmış hallerinin UV-spektrumları	23
4.2.	Bazı <i>N</i> -süstitüe benzotriazol türevlerinin nötral ve protonlanmış hallerinin sulu çözeltide ($\epsilon = 78.4$) AM1 yöntemiyle hesaplanmış termodinamik özellikleri	35
4.3.	Bazı <i>N</i> -süstitüe benzotriazol türevlerinin sulu çözeltide ($\epsilon = 78.4$) AM1 yöntemiyle hesaplanmış pK_a değerleri	36
4.4.	Bazı <i>N</i> -süstitüe benzotriazol türevlerinin nötral ve protonlanmış hallerinin sulu çözeltide ($\epsilon = 78.4$) PM3 yöntemiyle hesaplanmış termodinamik özellikleri	37
4.5.	Bazı <i>N</i> -süstitüe benzotriazol türevlerinin sulu çözeltide ($\epsilon = 78.4$) PM3 yöntemiyle hesaplanmış pK_a değerleri	38
4.6.	Bazı <i>N</i> -süstitüe benzotriazol türevlerinin sulu çözeltide ($\epsilon = 78.4$) B3LYP/6-31G(d) yöntemiyle hesaplanmış pK_a değerleri	40
4.7.	46a bileşiğinin B3LYP/ 6-31+G (d, p)// 6-31G(d) GIAO yöntemiyle hesaplanan 1H NMR ve ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri	42
4.8.	46b bileşiğinin B3LYP/ 6-31+G (d, p)// 6-31G(d) GIAO yöntemiyle hesaplanan 1H NMR ve ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri	43
4.9.	46e bileşiğinin B3LYP/ 6-31+G (d, p)// 6-31G(d) GIAO yöntemiyle hesaplanan 1H NMR ve ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri	44
4.10.	58b bileşiğinin B3LYP/ 6-31+G (d, p)// 6-31G(d) GIAO yöntemiyle hesaplanan 1H NMR ve ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri	45
4.11.	58c bileşiğinin B3LYP/ 6-31+G (d, p)// 6-31G(d) GIAO yöntemiyle hesaplanan 1H NMR ve ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri	46
4.12.	58e bileşiğinin B3LYP/ 6-31+G (d, p)// 6-31G(d) GIAO yöntemiyle hesaplanan 1H NMR ve ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri	47
4.13.	58g bileşiğinin B3LYP/ 6-31+G (d, p)// 6-31G(d) GIAO yöntemiyle hesaplanan 1H NMR ve ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri	48

4.14. 58h bileşğinin B3LYP/ 6-31+G (d, p)// 6-31G(d) GIAO yöntemiyle hesaplanan ^1H NMR ve ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri.....	49
--	----

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A	: Absorbans
A_I	: İyonik türe ait absorbans
A_m	: Moleküler türe ait absorbans
AM1	: Austin Model 1
b	: UV’de ölçüm yapılan çözeltinin kalınlığı (cm)
Bt	: Benzotriazol
Bt-1	: Benzotriazol-1-il
Bt-2	: Benzotriazol-2-il
B3LYP	: Lee Yang Parr Korelasyonunun kullanıldığı Becke üç parametrelili Hibrit Fonksiyonu
c	: UV’de ölçümü yapılan çözeltinin derişimi (mol/Lt)
°C	: Celcius (sıcaklık)
$^{13}\text{C-NMR}$: Karbon-13 Nükleer Magnetik Rezonans
d	: Doublet
dd	: Doublet’in doublet’i
dq	: Kuartet’in doublet’i
DMF	: Dimetil formamid
DFT	: Density Functional Theory
ΔG	: Gibbs serbest enerjisi (kcal/mol)
ΔH	: Oluşum ısısı (kcal/mol)
ΔS	: Entropi (cal/mol K)
$\delta\Delta G$: Dengeye ilişkin Gibbs serbest enerjisi (kcal/mol)
$\delta\Delta H$: Dengeye ilişkin oluşum ısısı (kcal/mol)
$\delta\Delta S$: Dengeye ilişkin entropi (cal/mol K)
ϵ	: Molar soğurma katsayısı
ϵ (78.4)	: Suyun dielektrik sabiti
E.N.	: Erime Noktası
FVP	: Flash Vakum Piroliz
GIAO	: Gauge-Independant Atomik Orbital
H_0	: Sülfürik asitin kuvvetli asit bölgesindeki asitlik fonksiyonu

H ₋	: Kuvvetli baz bölgesi için asitlik fonksiyonu
H ^{'''}	: Asitlik fonksiyonu
H ₁	: Asitlik fonksiyonu
H _A	: Asitlik fonksiyonu
H _R	: Asitlik fonksiyonu
H' _R	: Asitlik fonksiyonu
H _C	: Asitlik fonksiyonu
H [‡] _C	: Asitlik fonksiyonu
HRMS	: Yüksek Çözünürlüklü Kütle Spektroskopisi
¹ H-NMR	: Proton Nükleer Magnetik Rezonans
IR	: Kızıl ötesi
İTK	: İnce Tabaka Kromatografisi
J	: Eşleşme sabiti (Hz)
LDA	: Lityum diizopropil amin
λ	: Dalga boyu (nm)
m	: Multiplet
M	: Derişim (molarite)
MHz	: Megahertz
N	: Derişim (normalite)
NMR	: Nükleer Magnetik Rezonans
<i>n</i> - BuLi	: Normal bütil lityum
PA	: Proton ilgisi
pH	: Hidronyum iyonunun -log değeri
pK _a	: Asitlik sabiti
PM3	: MNDO yönteminin üçüncü parametrizasyonu
R	: Alkil veya aril sübstitüent
s	: Singlet
δ	: NMR'da kimyasal kayma (ppm)
t	: Triplet
T	: Sıcaklık (K)
TFAA	: Trifloroasetik asit
THF	: Tetrahidrofuran

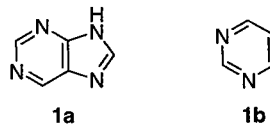
- TMEDA : *N,N,N',N'*-tetrametil-1,2-etilendiamin
TMS : Tetrametilsilan
UV : Ultraviole
6-31G(d) : George Peterson temel seti
6-31+G(d,p) : George Peterson temel seti

1. GİRİŞ

Bilinen organik bileşiklerin yapısal olarak çok büyük farklılıkları vardır. Bu yapılardan bazıları halka sistemi içerir. Eğer halkayı oluşturan atomlar, karbon ve hidrojen atomları dışında en az bir tane başka elementten oluşuyorsa bu tür bileşikler heterosiklik bileşikler olarak bilinirler. Bu halka sistemlerinde karbondan farklı olan diğer elementler genellikle azot, oksijen ve kükürttür. Doğada bulunan ve yapısı bilinen tüm organik bileşiklerin yaklaşık olarak yarısı, yapılarında heterosiklik bir kalıntı içerirler. Bu durum heterosiklik bileşiklerin incelenmesinin önemini arttırmaktadır^[1].

Heterosiklik bileşikler geniş bir uygulama alanına sahiptir. Örneğin bu bileşiklerin bazıları farmasötik kimyada^[2-5] ve ilaç kimyasında sentezlenen ve piyasada ilaç olarak kullanılan birçok bileşiğin yapısını oluştururlar. Bu bileşikler ayrıca antioksidant, korozyon inhibitörü ve birçok diğer ürün için katkı maddesi olarak da kullanılmaktadır. Bazı boyalar ve pigmentler de heterosiklik yapıdadırlar.^[6]

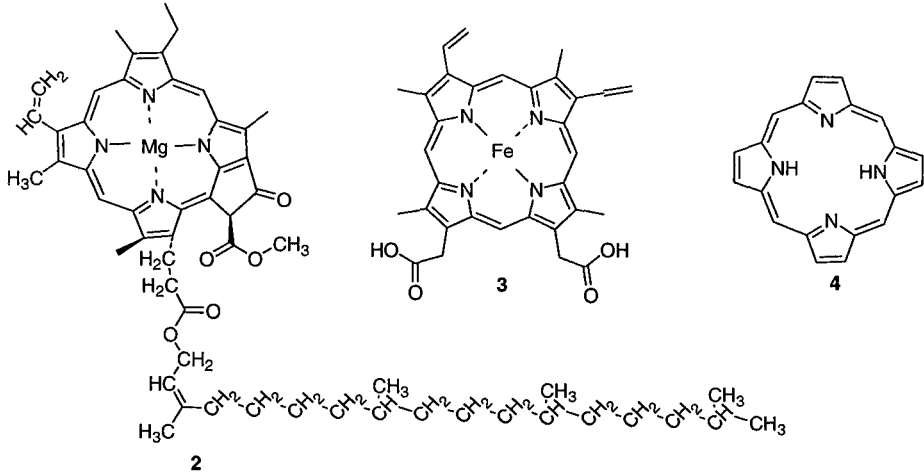
Heterosiklik bileşikler sentetik kimyadaki önemlerinin yanısıra doğada da çok yaygın olarak bulunurlar. Bunlardan bazıları yaşayan sistemler için gerekli olan temel bileşiklerdir, bu nedenle de biyolojik proseslerde bir çok aşamada heterosiklik bileşikler rol almaktadır. Biyolojik öneme sahip bazı yapılara örnek olarak canlı yapısında bulunan DNA ve RNA verilebilir. Bu bileşikler, pürin **1a** ve pirimidin **1b** halka sistemlerinin türevleridir.



Şekil 1.1. Pürin **1a** ve pirimidin **1b** halka sistemleri

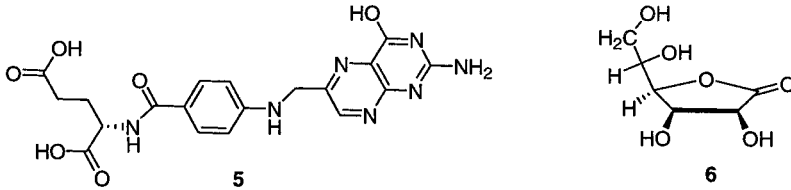
Bitkilerde fotosentez için gerekli olan klorofil **2**, insan ve hayvanlarda hücrelere oksijen taşınması için gerekli hemoglobin **3** bileşikleri, porfirin **4** halka

sisteminin türevleridir. Bunlar gibi canlı yaşamı için gerekli olan B vitamini 5, C vitamini 6 ve birçok başka bileşik heterosiklik yapıdadır.



Şekil 1.2. Klorofil 2, hemoglobin 3 ve porfirin 4 halka sistemleri.

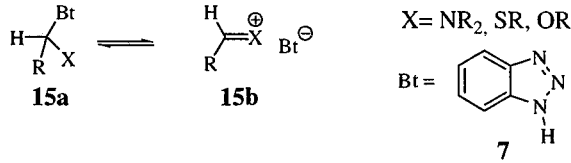
Tüm bu özelliklerinden ve öneminden dolayı heterosiklik bileşiklerin sentetik yollarla elde edilmeleri, yapılarının aydınlatılması ve bu bileşiklerin uygun amaçlarda kullanılması organik kimya ve diğer kimya alanlarında büyük önem taşımaktadır.



Şekil 1.3. B vitamini 5 ve C vitaminin 6 molekül formülleri.

Bu doktora çalışmasında benzotriazol 7 kimyası kullanılarak bazı benzofuran 8, benzofuran-2-on 9, benzotiyofen 10, benzotiyofen-2-on 11, benzotiyofen-3-on 12, furan 13 ve triazapentalen 14 türevlerinin sentezleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.6, 2.7, 3.2). Ayrıca bu çalışmada, sentezlenen bazı *N*-süstitüe benzotriazol 46a,b,e, ve 58b,c,e,g,h ara maddelerinin asitlik sabitleri, deneysel olarak UV spektroskopik yöntemle saptanmış, yarı-deneysel olarak AM1 ve PM3 yöntemleri ile MOPAC

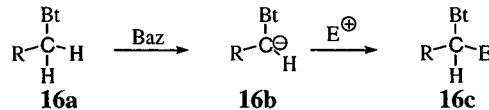
2002^[5] programında ve ab-initio DFT: B3LYP yöntemi ile GAUSSIAN98^[6b] programında hesaplanmıştır. Diğer taraftan yine aynı maddelerin ¹H ve ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri DFT: B3LYP yöntemi ile hesaplanmıştır. Literatürde benzotriazol ve bazı türevlerinin kullanılması yoluyla değişik türlerde birçok organik bileşiğin sentezi için yeni yöntemler geliştirilmiştir^[7].



Şekil 1.4. Benzotriazol anyonu ve iminyum, oksanyum, tiyonyum katyonlarının oluşumu.

Benzotriazol, organik kimyada yeni bir çok sentez yönteminin geliştirilmesinde kullanılabilir, birçok sentez koşulunda dayanıklı, toksik olmayan, ucuz ve sentez sonucunda kolaylıkla uzaklaştırılabilen önemli bir heterosiklik bileşiktir. Benzotriazol ve türevleri UV-aktif olduklarından reaksiyon süreci kolaylıkla incelenebilmektedir. Ayrıca birçok benzotriazol türevi kristal yapısındadır ve kararlılıkları dolayısıyla kromatografik yöntemlerle incelenmeleri ve saflaştırılmaları oldukça kolaydır.

Benzotriazol hem elektron verici (Şekil 3.2) hem de elektron alıcı (Şekil 1.4, Şekil 3.2) bir grup olduğundan reaksiyonlarda her iki amaç için de kullanılabilir. Benzotriazole α -konumundan N, O, S gibi bir hetero atom ile bağlanmış bileşikler kolaylıkla benzotriazol anyonu ile birlikte iminyum, oksanyum ve tiyonyum katyonları oluşturabilirler (Şekil 1.4).

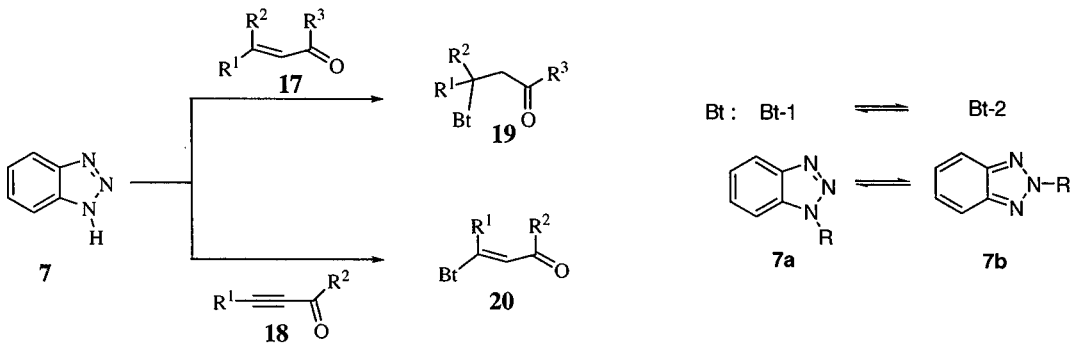


Şekil 1.5. Benzotriazolün α -CH grubunu aktive edici özelliği

Benzotriazol, ayrıca α -CH grubunu aktive edici özelliğe de sahiptir. (Şekil 1.5.) Benzotriazol elektron çekici özelliği yardımıyla α -protonlarının bir baz ile kolaylıkla kopartılmasına ve böylece α -konumunda bir karbanyon oluşmasına yardımcı olur. Bu karbanyon, kolaylıkla bir elektrofil ile reaksiyona girerek birçok organik bileşiğin sentezlenmesine yol açar.

Benzotriazol, α,β -doymamış aldehit ve ketonlar **17**, **18** ile 1,4- katılma reaksiyonu vererek β -benzotriazol-il aldehit ve ketonları **19**, **20** yüksek verimle meydana getirir^[8-9]. Bu katılma ürünleri genellikle benzotriazol-1 (Bt-1) **7a** ve benzotriazol-2 (Bt-2) **7b** izomerlerinin karışımıdır. Eğer α,β -doymamış aldehit ve keton asetilenik **18** yapıda ise, (α,β -doymamışlık bir karbon-karbon üçlü bağ ise) benzotriazolün katılma reaksiyonu ile oluşan ürün, α,β -doymamış benzotriazol-il aldehit ve ketonlar **20** olur (Şekil 1.6).

Bu tez çalışmasında benzofuran **8** ve benzotiyofen **10** heterosiklik bileşiklerinin bazı türevlerinin sentezinde, benzotriazolün α -CH grubunu aktive edici özelliğinden ve iyi çıkıcı grup özelliğinden yararlanılmıştır. Diğer taraftan, benzotriazolün α,β -doymamış ketonlar **57** ile 1,4- katılma reaksiyonu verme özelliğinden ve iyi bir çıkıcı grup olma özelliğinden yararlanılarak 2,4-disübstitüe furan **13** ve triazapentalen **14** halka sistemlerinin basit sentezleri için yeni yöntemler geliştirilmiştir (Şekil 3.2).

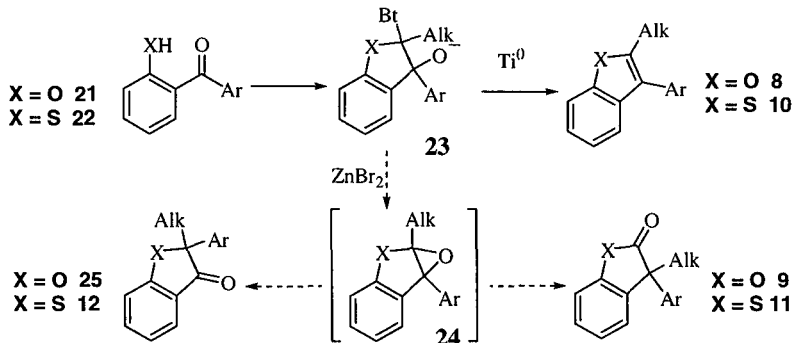


Şekil 1.6. Benzotriazolün α,β -doymamış aldehit ve ketonlar ile 1,4- katılma reaksiyonu

2. 2,3-DİHİDROBENZOFURAN-2-ON VE 2,3- DİHİDROBENZOTİYOFEN-2-ON VE 3-ON BİLEŞİKLERİNİN BAZI TÜREVLERİNİN, 3-HİDROKSİ ANALOGLARININ YENİDEN DÜZENLENMESİ YOLUYLA SENTEZİ

Aldehit ve ketonların, karbonil grubuna komşu karbon atomuna bir karbon ilavesi ile homologlaştırılma reaksiyonları, sentetik organik kimyada önemli ve çok incelenen dönüşümlerdir. Literatürde karbonil grubunun α -konumunda bir karbon taşıyan süstitüentlerin bağlanması ile ilgili bir çok derleme^[10-15] ve birçok makale^[16-19] vardır. Literatürde, karbonil bileşiklerinin benzotriazol kimyası aracılığı ile bir karbon fazla ilavesi ile fonksiyonelleştirilme çalışmaları, karbonil bileşiklerinin benzotriazol-aktifleştirilmiş nükleofillerle yeniden düzenlenme reaksiyonlarına dayanmaktadır. Son yıllarda Katritzky grubunun, bazı 2,3-disüstitüe benzofuran **8** bileşikleri^[20] ve bazı benzotiyofen **10** bileşiklerinin^[21], sırasıyla 2-hidroksibenzofenon **21** ve 2-merkaptobenzofenon **22** bileşiklerinden başlayarak sentezleri yayınlanmıştır.

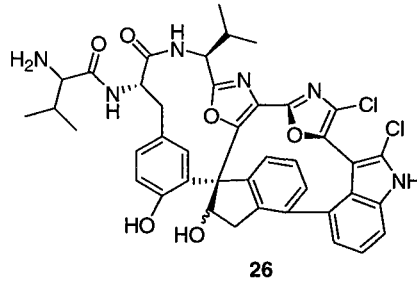
Katritzky grubunun aldehit ve ketonların homologlaştırılmalarıyla ilgili önceki benzer çalışmalarında, bileşik **23**'ün asidik ortamda yeniden düzenlenmesi ile, oksiran **24** bileşiğinin oluşumu, daha sonra bu oksiran halkasının açılması ve 3-aril grubunun 2-konumuna göç etmesiyle bileşik **25**'in sonuç maddesi olarak elde edilmesi incelenmiştir (Şekil 2.1).^[16,18,19]



Bt = Benzotriazol-1-il, Alk = Alkil, Ar = Aril

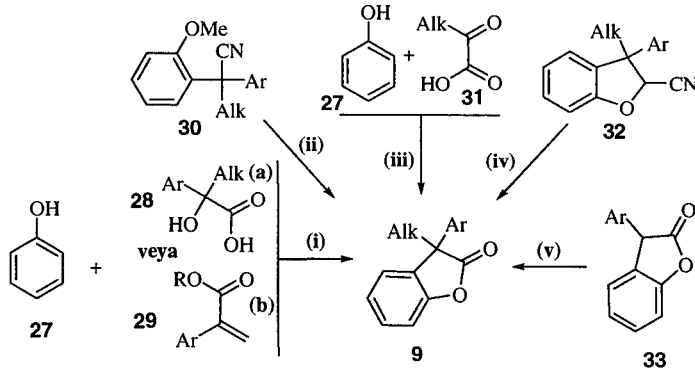
Şekil 2.1. 2,3-Disüstitüe benzofuran ve benzotiyofen bileşiklerinin literatür sentez yöntemleri

Literatürde 2-alkil-3-aryl-2,3-dihydrobenzofuran epoksitlerin **24** tetraetilamonyum bromür katalizörlüğünde düzenlenerek alkil göçü aracılığı ile 3-alkil-3-aryl-2,3-dihydrobenzofuran-2-on **9** türevlerini verdiği çalışmalar^[22-23] (Şekil 2.1) rapor edilmesine rağmen, benzotiyofen epoksitlerin benzer yollarla sentezi ve dönüşümleri rapor edilmemiştir.



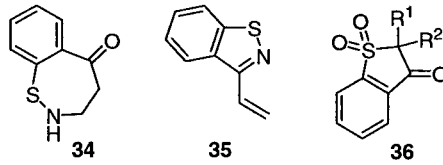
Şekil 2.2. Diazonamid A **26** bileşiğinin molekül formülü

3-Alkil-3-aryl-2,3-dihydrobenzofuran-2-on bileşikleri **9a-h**, bir anti-kanser bileşik olan diazonamid A'nın **26**, ^[24a-24b] ağrı kesici ilaçların (analjezik)^[25] ve depresif hastalıklar için kullanılan ilaçların (anti-depresan)^[25] sentezlerinde kullanılan önemli bir ara maddedir. Ayrıca 3-alkil-3-aryl-2,3-dihydrobenzofuran-2-on **9** bileşikleri, mide ve düz kas spazmları için kullanılan ilaçların (antispazmodik)^[26], oksijen azlığında hücelere oksijen taşıyan ilaçların (antihipoksik)^[27] ve mental olayları düzenleyen ilaçların (nootropik)^[27] yapısında bulunan önemli bileşiklerdir. Literatürde yapılan önceki çalışmalarda 3,3-disubstitüe 2,3-dihydrobenzofuran-2-on **9** bileşiklerinin sentezi için önerilen yöntemler (Şekil 2.3): i) fenollerin **27** (a) 2-hidroksikarboksilik asitlerle **28** ^[28] veya (b) akrilik esterlerle **29**^[29] kondenzasyonu; ii) 2-metoksifenilasetonitrillerin **30** hidrokromik asit varlığında hidrolizi ve ardından halkalaşması^[25]; iii) fenollerin **27**, 2-oksokarboksilik asitlerle **31** asit katalizörlüğünde kondenzasyonu^[30a-30c]; iv) 2-siyano-3-aryl-3-alkil-2,3-dihydrobenzofuran **32** bileşiklerinin oksidatif desiyonizasyon^[24a]; v) 3-aryl-2,3-dihydrobenzofuran-2-on **33** bileşiklerinin alkillenmesi ^[26-28, 31a-31c] olarak özetlenebilir.



Şekil 2.3. 3,3-Disübstitüe 2,3-dihidrobenzofuran-2-on bileşiklerinin bazı sentez yöntemleri

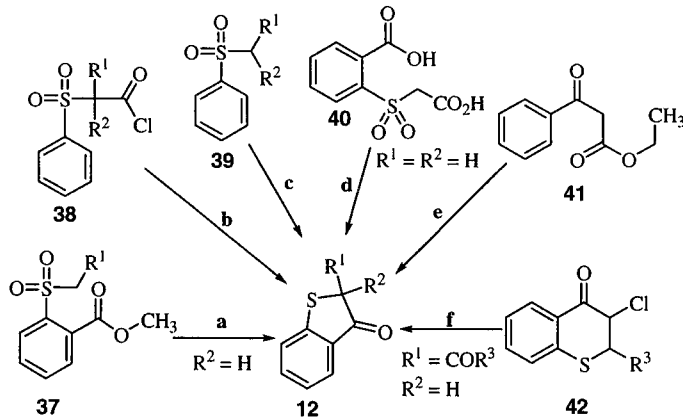
2,3-Dihidrobenzotiyofen-3-on **12** bileşikleri, tetrahidro-1,2-benzotiyazepin-5-on **34** ve 3-vinil-1,2-benzoizotiyazol **35** bileşiklerinin hazırlanmasında kullanılan önemli ara maddelerdir.^[32a-32b]



Şekil 2.4. Tetrahidro-1,2-benzotiyazepin-5-on **34**, 3-vinil-1,2-benzoizotiyazol **35** ve 2,3-dihidrobenzotiyofen-3-on-1,1-dioksit **36** bileşiklerinin molekül formülleri

2,3-dihidrobenzotiyofen-3-on **12** bileşiklerinin bilinen en yaygın halka sentezleri iki aşamadan oluşur (Şekil 2.5). Bu aşamalar; 2,3-dihidrobenzotiyofen-3-on-1,1-dioksit **36** bileşiğine halkalaşma ve ardından sulfonil gurubunun indirgenmesidir.^[31b] Bu halka kapanması: a) *o*-metoksikarbonil metil sulfonların **37** baz varlığında halkalaşması^[33]; b) α -klorokarbonil sulfonların **38** Lewis asit

katalizörlüğünde halkalaşması^[34]; c) Lityumlanmış aril alkil sulfonların **39**, fosgen ile halkalaşması^[34]; d) *o*-karboksifenilsulfonilasetik asitlerin **40**, asetik anhidrid ile potasyum asetat varlığında halkalaşması^[35] ve e) Benzoilasetik esterlerin **41** oleum içinde halkalaşması^[36a-36b] yöntemlerinden birisiyle olabilir, f) Diğer taraftan, 2,3-dihidrobenzotiyofen-3-on **12** bileşikleri, 2-sübstitüe-3-klorotiyokromen-4-on **42** bileşiklerinin halka dönüşümü yoluyla da elde edilmiştir.^[37a-37b]



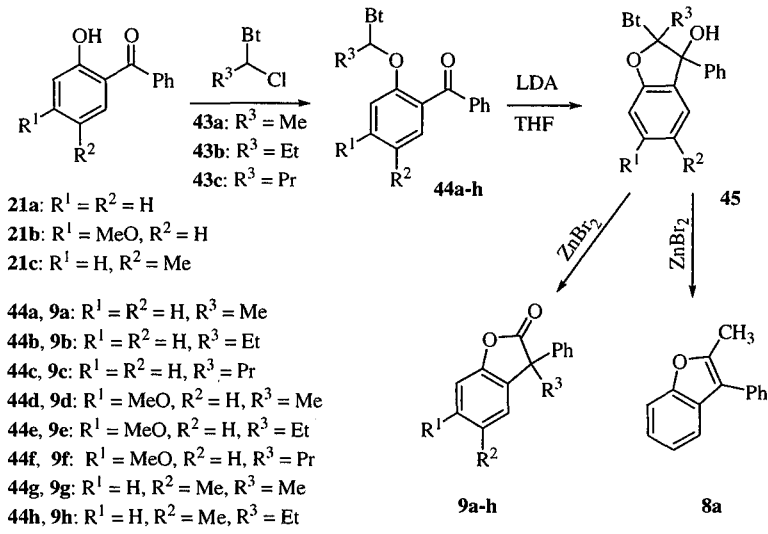
Şekil 2.5. 2,3-Dihidrobenzotiyofen-3-on bileşiklerinin en yaygın halka sentezleri

Bu bölümde, 3-alkil-3-aril-2,3-dihidrobenzofuran-2-on türevleri **9a-h**, 2-alkil-2-aril-2,3-dihidrobenzotiyofen-3-on türevleri **12a-g** ve 3-alkil-3-aril-2,3-dihidrobenzotiyofen-2-on türevlerinin **11b,c,g** sentezleri için geliştirilen yeni sentez yöntemleri ele alınmıştır.

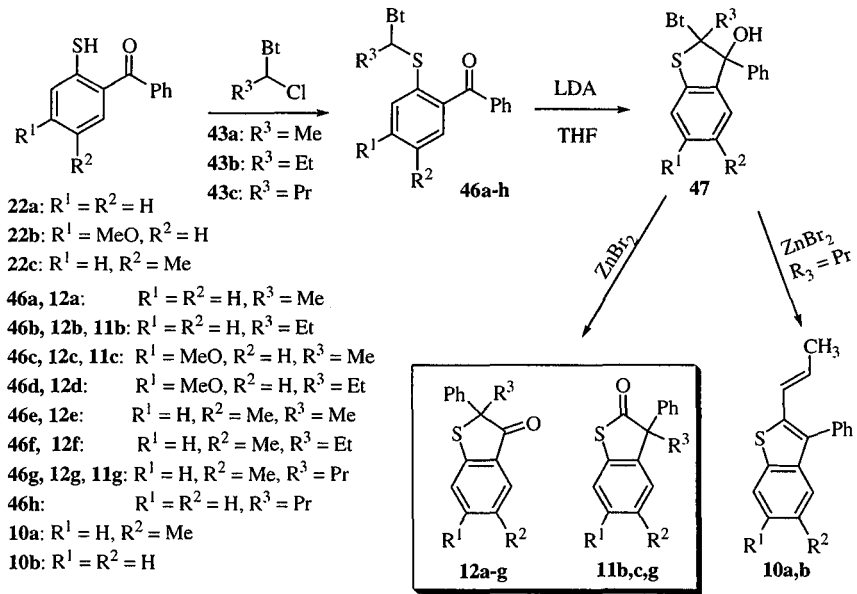
Bu yöntemler aşağıdaki gibi özetlenebilir (Şekil 2.6, Şekil 2.7):

2-Hidroksifenil ketonların **21a-c** ve 2-sulfanilfenil ketonların **22a-c**, 1-kloro-1-(benzotriazol-1-il) alkanlarla **43a-c** reaksiyonları sonucunda sırasıyla reaksiyon ara maddeleri olan **44a-h** ve **46a-h** bileşikleri elde edilir. **44a-h** ve **46a-h** bileşiklerinin LDA (Lityum Diizopropil Amin) ile reaksiyonu sonucunda 2-(benzotriazol-1-il)-3-sübstitüe 2,3-dihidrobenzofuran-3-ol türevleri **45a-h** ve -2,3-dihidrobenzotiyofen-3-ol türevleri **47a-h** meydana gelir. **45a-h** bileşiklerinin çinko bromür ile yeniden

düzenlenme reaksiyonları sonucunda 3-alkil-3-aril-2,3-dihidrobenzofuran-2-on **9a-h** ve **47a-h** bileşiklerinin çinko bromür ile yeniden düzenlenme reaksiyonları sonucunda ise, sırasıyla 2-alkil-2-aril-2,3-dihidrobenzotiyofen-3-on **12a-g**, 3-alkil-3-aril-2,3-dihidrobenzotiyofen-2-on **11b,c,g** ve tiyofen türevleri **10a,b** reaksiyon koşullarına bağlı olarak sentezlenir. Yukarıda kısaca özetlenmiş olan sentez yöntemi Şekil 2.6 ve Şekil 2.7’de şematik olarak gösterilmiştir. Maddelerin elde edilmeleriyle ilgili genel deneysel yöntemler Bölüm 6’da her madde için ayrıntılı olarak verilmiştir.



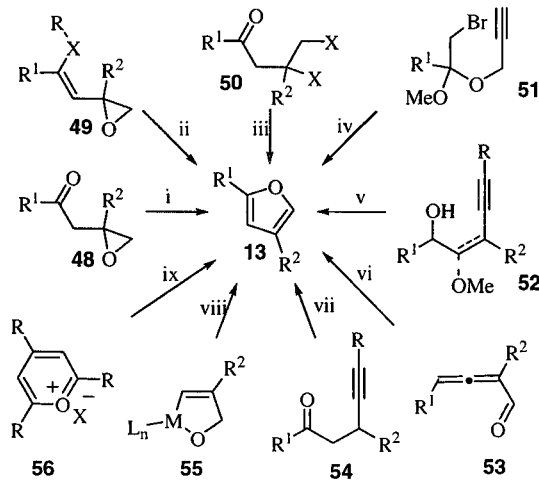
Şekil 2.6. Bazı 2,3-Dihidrobenzofuran-2-on bileşikleri için geliştirilen sentez yöntemi



Şekil 2.7.Bazı 2,3-dihydrobenzotiyofen-2- ve 3-on bileşikleri için geliştirilen sentez yöntemi

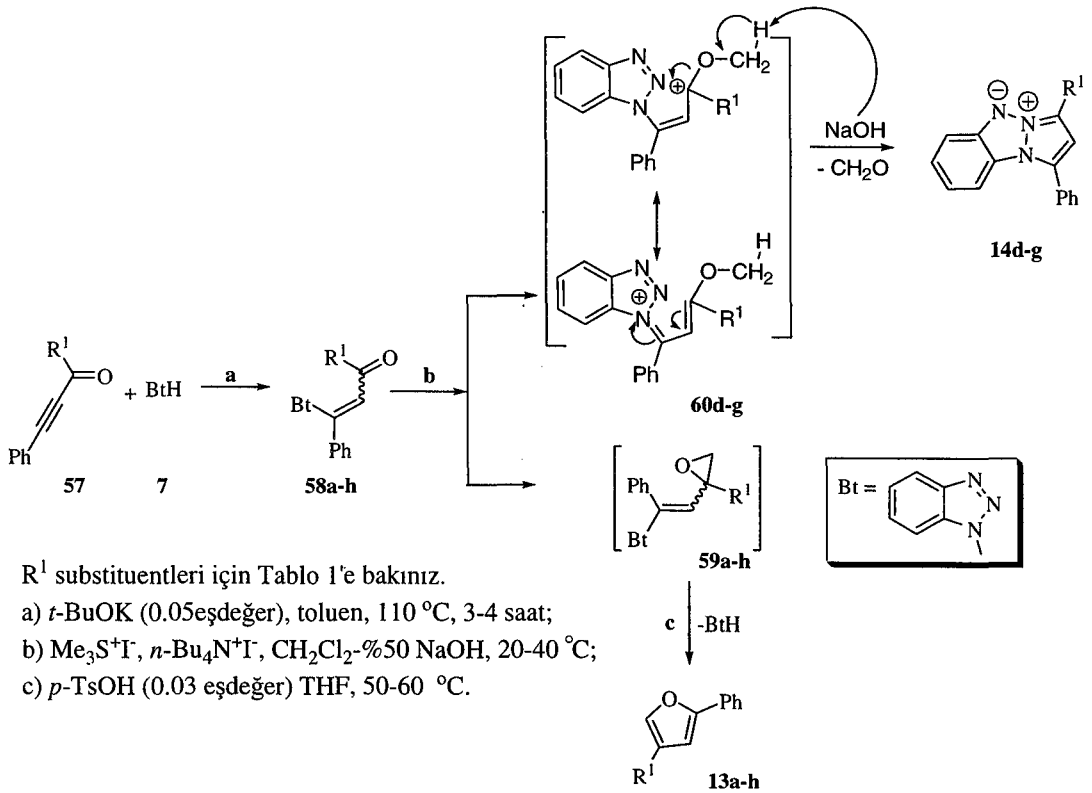
3. BAZI 2,4-DİSÜBSTİTÜE FURAN VE 4,6-DİARİL-SÜBSTİTÜE 2,3-BENZO-1,3a,6a,TRİAZAPENTALEN TÜREVLERİNİN SENTEZİ

Furan halkası **13**, birçok biyolojik aktif maddenin ve doğal bileşiğin yapısında bulunan önemli bir bileşiktir.^[38] Furan sentezi ve uygulamaları literatürde ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir^[38a,39]. 2,4-disübstitüe furanların **13a-h** sentezi için literatürde var olan sentez yöntemleri (Şekil 3.1) : i) oksiranil ketonların **48** asit katalizörlüğünde yeniden düzenlenmesi^[38c,40]; ii) oksiranil ketonların enol (veya tiyoenol) eterlerinin **49** asit katalizörlüğünde yeniden düzenlenmeleri (Garst-Spencer sentezi)^[38a, 38e-g, 41]; iii) 3,4-dihalo ketonların **50** termal halkalaşması^[42]; iv) bromoketal **51** bileşiklerinin radikal halkalaşma-indirgeyici demetoksilasyonu^[43]; v) 2-metoksi veya 2-doymamış pent-4-in-1-ol^[44] **52**; vi) allenil aldehytlerin^[45] **53** paladyum katalizörlüğünde halkalaşması; vii) γ -alkinil ketonların^[46] **54** baz katalizörlüğünde halkalaşması; viii) halkalı enol-metal komplekslerine **55** karbon eklenmesi^[47] ve ix) pirilyum tuzlarının **56** oksidatif halka dönüşümü, olarak özetlenebilir.



Şekil 3.1. Furan halka sisteminin literatürde bilinen bazı sentez yöntemleri

Bu tez çalışmasında, simetrik olmayan 2,4-disübstitüe furan **13a-h** bileşiklerinin bölge-seçici olarak hazırlanması amaçlanmıştır. Bu amaçla, 2-oksiranil vinil benzotriazol **59** bileşiklerinin yeniden düzenlenme ve ardından benzotriazol eliminasyonu ile furan **13** bileşiklerini oluşturma reaktiviteleri incelenmiştir. Çalışmada geliştirilen yöntem ile 2,4-disübstitüe furan türevlerinin **13a-h**, açıl asetilen **57a-h** bileşiklerinden başlayarak iki basamakta, önce benzotriazolün α,β -doymamış ketonlara **18**, 1,4-katılma özelliğinden ve sonra da çıkıcı grup özelliğinden yararlanarak Garst-Spencer^[38a] benzeri furan sentezi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, bu çalışma sırasında heteropentalen halka sistemlerinin **14d-g**, benzoilasetilen **57d-g** bileşiklerinden başlayarak elde edilmeleri için yeni bir sentez yöntemi geliştirilmiştir.



Şekil 3.2. 2,4-disübstitüe furan ve 4,6-diaril sübstitüe 2,3-benzo-1,3a,6a-triazapentalen bileşiklerinin genel sentez yöntemi

Çizelge 3.1. Sentezlenen maddeler ve % olarak verimleri

R ¹		Verim, %		
		58	13	14
a	Me	67	38	–
b	Et	81	33	–
c	<i>t</i> -Bu	84	28	–
d	<i>p</i> -Tol	83	27	71
e	4-Cl-C ₆ H ₄	72	50	8
f	2-Tiyenil	84	12	42
g	4-MeO-C ₆ H ₄	64	18	42
h	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	89	83	–

4. BAZI N-SÜBSTİTÜE BENZOTRIAZOL TÜREVLERİNİN ASİTLİK SABİTLERİNİN TAYİNİ VE NMR KİMYASAL KAYMALARININ HESAPLANMASI

Literatürde asitlik sabitlerinin tayininde bir çok yöntem kullanılmaktadır, bu yöntemler genel bir çerçeveye ile; deneysel yöntemler, yarı-deneysel hesaplama yöntemleri ve ab-initio hesaplama yöntemleri olarak sınıflandırılabilirler.

4.1. Asitlik ve bazlık ölçümlerinde kullanılan deneysel yöntemler

4.1.1. Potansiyometrik titrasyon yöntemi

Ölçümde çok madde gerektirmesine rağmen, çalışmaların kısa zaman alması nedeniyle çok kullanılan bir yöntemdir. Yöntemin esası, referans elektrodu ile indikatör elektrodu arasındaki potansiyel farkının ölçülmesine ve bu ölçümler kullanılarak çeşitli grafiksel hesaplamalarla titrasyonun dönüm noktasının bulunmasına dayanır. Günümüzde bu titrasyonlarda hem referans hem de indikatör elektrodu bünyesinde bulunduran kombine cam elektrodlar kullanılmaktadır. Ancak cam elektrodun pH= 2-11 aralığının altındaki ve üstündeki değerlerde sapmalar göstermesi nedeniyle bu bölgenin dışında kalan kuvvetli asit ve kuvvetli baz bölgelerinde yapılan çalışmalarda potansiyometrik titrasyon yöntemi kullanılmamaktadır.

4.1.2. Raman ve NMR spektroskopik yöntemler

Bu yöntemler, çok madde gerektirmeleri ve duyarlılıklarının düşük olması nedeniyle çok kullanılmayan yöntemlerdir.

4.1.3. UV spektroskopik yöntem

Spektrofotometrik yöntemler arasında en çok kullanılan ve en duyarlı olanı UV görünür bölge spektrometrik yöntemidir. Çok zaman almasına rağmen, az madde gerektirmesi ve duyarlılığının yüksek olması nedeniyle tercih edilen bir yöntemdir. Bu yöntemle bütün pH bölgesinde ve $-8'$ e kadar uzanan $H_0^{[38h]}$ ve H. alanlarında çalışılabilir.

Bir maddenin asitlik sabitinin UV görünür bölge spektrofotometresiyle saptanabilmesi için maddenin moleküler türü ile iyonlaşmış türünün spektrumlarının farklı olması gerekir. Yöntem moleküler türün iyonlaşmış türe oranının saptanmasına dayanır.

Lambert-Beer yasalarının her iki türe de uyduğu varsayılarak;

$$A = A_I + A_m \quad (1)$$

A : maddenin seçilen dalgaboyundaki soğurması,

A_I : iyonlaşmış türün soğurması,

A_m : moleküler türün soğurması.

$$A = \epsilon . b . c \quad (2)$$

ϵ : molar soğurma katsayısı,

b : ölçümün yapıldığı çözeltinin kalınlığı,

c : çözeltinin derişimi, (mol/Lt).

İyonlaşan kısım F_I olursa, iyonlaşan türün molar soğurması $\epsilon_I . F_I'$ dir. Böylece iyonlaşan kısmının soğurması,

$$A_I = \epsilon_I . F_I . b . c \text{ olur.} \quad (3)$$

Aynı eşitlik moleküler tür için de yazıldığında,

$$A_m = \epsilon_m . F_m . b . c \text{ dir.} \quad (4)$$

Eşitlik (3) ve (4), eşitlik (1)'de yerine koyulursa;

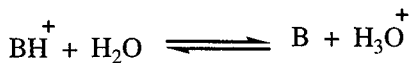
$$A = A_l + A_m$$

$$\epsilon \cdot b.c = \epsilon_l \cdot F_l \cdot b.c + \epsilon_m \cdot F_m \cdot b.c$$

$$\frac{\epsilon \cdot b.c}{b.c} = \frac{b.c}{b.c} [\epsilon_l F_l + \epsilon_m F_m] \text{ ise,}$$

$$\epsilon = \epsilon_l F_l + \epsilon_m F_m \text{ elde edilir.} \quad (5)$$

Bazı incelenen maddenin konjuge asidinin sudaki ayrışma dengesi aşağıdaki gibi yazılabilir;



$$K_d = \frac{[B][H_3O^+]}{[BH^+][H_2O]} \text{ ve } K_a = K_d \cdot [H_2O] \text{ olduğuna göre,}$$

$$K_a = \frac{[B][H_3O^+]}{[BH^+][H_2O]} \cdot [H_2O] \text{ ise, } [BH^+] = \frac{1}{K_a} [B][H_3O^+] \quad (6)$$

$$F_l = \frac{[BH^+]}{[B] + [BH^+]} \quad (7)$$

$$F_m = \frac{[B]}{[B] + [BH^+]} \quad (8)$$

Eşitlik (6)'daki $[BH^+]$ değeri eşitlik (7) ve (8) de yerine koyulduğunda aşağıdaki ifadeler elde edilir:

$$\begin{aligned}
F_l &= \frac{[B][H_3O^+] \frac{1}{K_a}}{[B] + [B][H_3O^+] \frac{1}{K_a}} \Rightarrow F_l = \frac{[B][H_3O^+] \frac{1}{\cancel{K_a}}}{\frac{[B]K_a + [B][H_3O^+]}{\cancel{K_a}}} \Rightarrow F_l = \frac{\cancel{[B]}[H_3O^+]}{\cancel{[B]}([H_3O^+] + K_a)} \\
&\Rightarrow F_l = \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+] + K_a} \tag{9}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
F_m &= \frac{[B]}{[B] + [B][H_3O^+] \frac{1}{K_a}} \Rightarrow F_m = \frac{[B]}{\frac{[B]K_a + [B][H_3O^+]}{K_a}} \Rightarrow F_m = \frac{\cancel{[B]}K_a}{\cancel{[B]}([H_3O^+] + K_a)} \\
&\Rightarrow F_m = \frac{K_a}{[H_3O^+] + K_a} \tag{10}
\end{aligned}$$

Eşitlik (9) ve (10)'daki değerler eşitlik (5)'de yerine koyulduğunda,

$$\epsilon = \epsilon_l F_l + \epsilon_m F_m$$

$$\epsilon = \epsilon_l \cdot \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+] + K_a} + \epsilon_m \frac{K_a}{[H_3O^+] + K_a} \Rightarrow \epsilon = \frac{[H_3O^+] \epsilon_l + \epsilon_m \cdot K_a}{[H_3O^+] + K_a}$$

$$\Rightarrow \epsilon \cdot ([H_3O^+] + K_a) = [H_3O^+] \epsilon_l + \epsilon_m \cdot K_a$$

$$\Rightarrow \epsilon \cdot [H_3O^+] + \epsilon K_a = [H_3O^+] \epsilon_l + \epsilon_m \cdot K_a \text{ olur.}$$

$$\Rightarrow [H_3O^+] (\epsilon_l - \epsilon) = K_a \cdot (\epsilon - \epsilon_m) \text{ eşitliğin her iki tarafının logaritması}$$

alındığında;

$$\Rightarrow \log[H_3O^+] + \log(\epsilon_l - \epsilon) = \log K_a + \log(\epsilon - \epsilon_m)$$

$\Rightarrow -pH = -pK_a + \log(\epsilon - \epsilon_m) - \log(\epsilon_l - \epsilon)$ her iki taraf eksi(-) ile çarpılırsa,

$$\Rightarrow pH = pK_a - \log(\epsilon - \epsilon_m) + \log(\epsilon_l - \epsilon)$$

$$\Rightarrow pH = pK_a + \log \frac{\epsilon_l - \epsilon}{\epsilon - \epsilon_m} \text{ veya } H_0 = pK_a + \log \frac{\epsilon_l - \epsilon}{\epsilon - \epsilon_m} \text{ olur.} \quad (11)$$

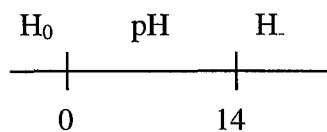
$I = \frac{\epsilon_l - \epsilon}{\epsilon - \epsilon_m}$ alınarak, eşitlik (11) düzenlendiğinde,

$$pK_a = H_0 + \log \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon_l - \epsilon} \text{ ve } \log I = -H_0 + pK_a \text{ olur.} \quad (12)$$

4.1.4. Asitlik fonksiyonları

Seyreltik çözeltilerde H^+ iyonunun ölçüsü olarak kullanılan pH değerleri 0-14 arasındadır. Örneğin 0,1 N HCl asit çözeltisinin pH değeri 1'dir. Ancak çok derişik asit ve baz çözeltileri için pH skalası kullanılamaz. pH skalasının altında ve üstünde kalan kuvvetli asit ve kuvvetli baz bölgeleri için Hammett ve Deyrup tarafından H_0 ve H asitlik fonksiyonları geliştirilmiştir.

H_0 fonksiyonu üzerine yapılan ilk çalışmada nitroanilinler gibi bir zayıf organik baz serisinin değişik derişimlerdeki asit çözeltileri ile protonlanma derecelerinin spektroskopik olarak saptanmasına dayanan bir yöntem uygulanmıştır. Bu yöntem kısaca şöyle özetlenebilir:





$$K_a = \frac{[B][H_3O^+]}{[BH^+][H_2O]} \cdot [H_2O] \Rightarrow pK_a = \log \frac{[BH^+]}{[B]} + pH(H_0) \text{ formülüne göre } pK_a$$

değeri bilinen p-Nitroanilin'in artan asitliklerdeki çözeltilerde protonlanması ile $\frac{[BH^+]}{[B]}$ oranları saptanmış, oran çok yükselince aynı seriden daha az bazik olan bir diğer nitroanilin türevi önceki indikatörün yerini almıştır. Yeni indikatörün pKa değeri bir önceki indikatör yardımıyla elde edilmiş olan H_0 değerlerini veren çözeltilerde $\frac{[BH^+]}{[B]}$ oranlarının ölçülmesiyle elde edilmiştir. Kuvvetli bazik bölgeye ait asitlik fonksiyonu H_0 değerlerinin elde edilmesi için indoller ve fluorenler kullanılmıştır.

Süstitüe anilinlerin H_0 fonksiyonunu belirlemedeki başarısından sonra başka birçok bileşiğin de asitlik fonksiyonlarının belirlenmesinde kullanılabileceği düşünülmüştür. Bundan sonra da yukarıda verilen eşitliğe dayanarak Arnett ve March bir *N,N*-dialkil nitroanilin ve *N*-alkilnitroanilin serisini indikatör olarak kullanmış ve H_0 'dan farklı olarak H''' asitlik skalasını bulmuştur. Bir grup halkalı amin (genelde indoller) Hinman ve Lang tarafından indikatör olarak incelenmiştir. Bu indikatörler de bir başka asitlik skalası olan ve H''' asitlik skalasından biraz daha farklı olan H_1 asitlik skalasını oluşturmuştur. Diğer bir asitlik skalası olan H_A , bir dizi amidin indikatör olarak kullanılmasıyla Yates, Stevens ve Katritzky tarafından oluşturulmuştur.

Yine bir başka asitlik fonksiyonu olan H_R , triaril karbonillerin davranışlarına dayanılarak oluşturulmuştur. Deno, Jaruzelski ve Schriesheim tarafından incelenen bu bileşikler asidik ortamda bir karbokasyon ve su oluştururlar. Buna göre H_R fonksiyonu suyun miktarına ek olarak aktivitesini de içerir. H'_R asitlik fonksiyonu ise

suyun aktivitesinin logaritmik değerinin H_R 'den çıkartılmasıyla elde edilmiştir ve diaril alkenlerin protonlanmasına dayanır.

$$H'_R = H_R - \log a_{H_2O}$$

H_C fonksiyonu, direkt olarak alkenler üzerinde ölçüm yapılmasından türetilmiştir ve H_C 'nin modifikasyonu olan H^{\ddagger}_C , asit katalizinde proton-dötöryum değişim oranının, karbon bazlarındaki oranı üzerine kurulmuştur.

Asitlik skalalarının artması çözünlük hesaplarında dikkatli olunması gerektiğini göstermiştir. Zorluk $\frac{[B]}{[BH^+]}$ oranındadır. Bu oran, tüm organik bazların

benzer yüklü türleri için aynı olmak yerine, protonlanmış fonksiyonel gruplarla ve daha az derecede verilen bir fonksiyonel gruptaki süstitüentlerin değiştirilmesiyle önemli farklılıklar gösterir. Bundan dolayı zayıf bazların universal uygulamalarında H_0 'a ek olarak, su-asit karışımının belirli solvasyon özelliklerinin önemli olduğu bileşikler için $\frac{[B]}{[BH^+]}$ oranını karakterize eden ikinci bir parametre gerektirir.

Bunnet ve Olsen, bütün bu asitlik fonksiyonlarının bulunmasından sonra H_0 'ın tüm bazlar için tek bir asitlik fonksiyonu olarak kullanılmasına olanak sağlayan, ancak her bazın karakterine göre bir düzeltme faktörü kullanmayı gerektiren bir şema türettiler.

Bu çalışmada kullanılan H_2SO_4 çözeltilerinin H_0 değerleri literatür ve elkitaplarından elde edilen $\%H_2SO_4$ - H_0 ve $\%H_2SO_4$ - $H_2SO_4(N)$ tablolarından bulunan değerlerin ($N_{H_2SO_4}$, H_0) grafiğinde yerine koyulmasıyla elde edilen 2.derece denkleminin çözümlüyle bulunmuştur.

4.2. Asitlik ve bazlık hesaplamalarında kullanılan elektronik yapı yöntemleri ^[6b]

Elektronik yapı yöntemleri, hesaplamalarında klasik fizik yasaları yerine kuantum mekanik yasalarını kullanmaktadır. Kuantum mekaniği, bir molekülün

enerjisinin ve diğer birçok özelliklerinin Schrödinger eşitliğinin çözülmesi ile elde edilebileceği düşüncesi üzerine kurulmuştur.

Ancak Schrödinger eşitliğinin büyük moleküller için günümüzde kesin ve tam bir çözümü henüz mümkün olmadığından, elektronik yapı yöntemleri bazı yaklaşımlar yaparak bu denklemin yaklaşık çözümünü gerçekleştirmeye çalışmaktadır. Bilgisayar teknolojisinin gelişmesiyle gelecekte, daha kompleks ve büyük sistemler için Schrödinger eşitliğinin çözümü mümkün olabilir. Elektronik yapı yöntemleri, yarı deneysel yöntemler ve ab initio yöntemler olarak iki ana gruba ayrılmıştır.

4.2.1.Yarı deneysel yöntemler

Bu yöntemlerde MOPAC, Gaussian, AMPAC ve HyperChem gibi programlara yerleştirilmiş, AM1, MNDO, PM3 ve benzeri yöntemlerle, deneysel çalışmalardan elde edilen bazı parametrelerin kullanılmasıyla hesaplamalar basitleştirilmektedir. Hesaplamalarda kullanılan parametreler incelenen sistem için uygun olduğunda bu yöntemler ile yapılan hesaplamalarda Schrödinger eşitliğinin yaklaşık çözümü ile iyi sonuçlar elde etmek mümkündür.

4.2.2. Ab-initio yöntemler

Ab-initio temel prensiplerden türetilmiş ve hazır parametreler kullanılmadan yapılan hesaplama uygulamaları demektir. Moleküler mekanik yöntemlerden ve yarı deneysel yöntemlerden farklı olarak bu yöntemler ile yapılan hesaplamalarda herhangi bir hazır deneysel parametre kullanılmamaktadır. Bunun yerine ab initio yöntemlerde hesaplamalar, bütünüyle sadece kuantum mekanik yasalarına ve bazı fiziksel sabitlerin (ışık hızı, elektronların ve çekirdeğin kütleleri ve yükleri, Planck sabiti) değerlerine bağımlı olarak yapılmaktadır. Bu yöntemlerde Schrödinger eşitliğinin çözümleri için birçok karmaşık matematiksel yaklaşımlar kullanılmaktadır.

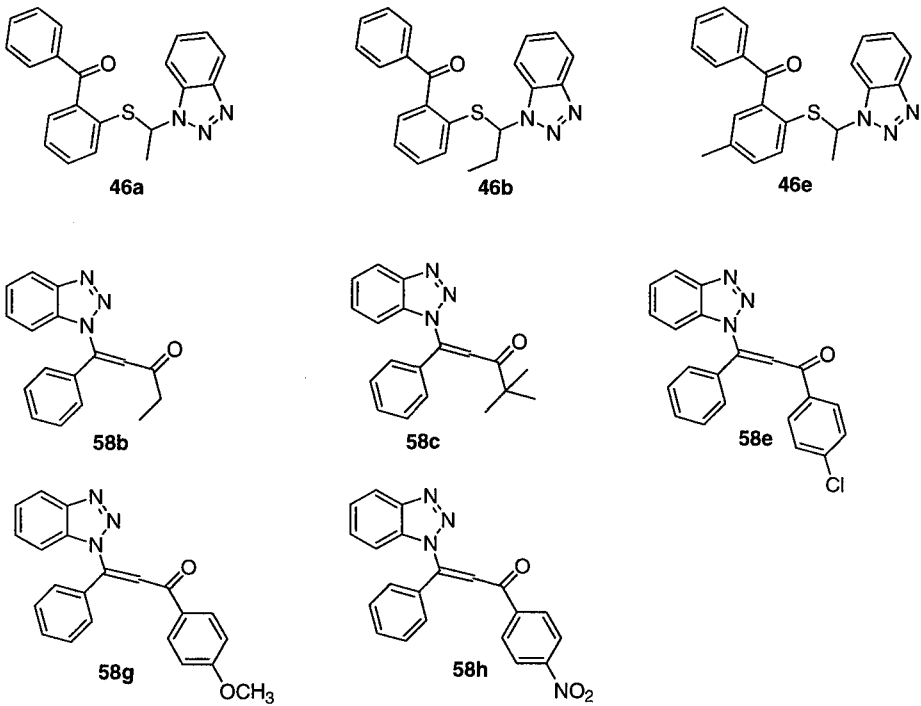
Yarı deneysel ve ab initio yöntemler hesaplama maliyetleri (hız, zaman) ve sonuçlarının doğrulukları bakımından büyük farklılıklar göstermektedir. Yarı deneysel yöntemler, ab initio yöntemlere göre daha hızlıdır ve iyi parametreleri olan sistemlerde kabul edilebilir düzeyde yaklaşımlar sağlamaktadır. Bununla birlikte, ab initio yöntemler hesaplama maliyetleri (hız, zaman) bakımından yarı deneysel yöntemlere göre dezavantajlı olmalarına rağmen, incelenen birçok sistem için yüksek kaliteli yaklaşımlar sunmaktadır. Bu yöntemlerde yarı deneysel yöntemlerdeki gibi incelenen sistemle ilgili herhangi bir kısıtlama (atom sayısı, atom türü) yoktur. Günümüzde kullanılan ab initio yöntemleri yüzlerce atomdan oluşan çok karmaşık yapıların bile çeşitli özelliklerinin hesaplanmasını, iyi bilgisayar donanımlarıyla birkaç dakikada gerçekleştirebilmektedir.

4.2.2.1.Moleküllerin NMR kimyasal kayma değerlerinin ab-initio yöntemler ile hesaplanması

Literatürde, bileşiklerin NMR kimyasal kaymalarının bilgisayar hesaplamalarıyla saptanmasında birçok yöntem denenmesine rağmen bu yöntemlerden, DFT (Density Functional Theory) yönteminin en iyi sonuçları verdiği saptanmıştır. Bu nedenle bu çalışmada literatürdeki öngörülere dayanılarak DFT B3LYP yöntemi ile 6-31+G(d,p)//6-31G(d) temel seti kullanılarak NMR hesaplamaları yapılmış ve elde edilen sonuçlar deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

4.3. Bazı N-süstitüe Benzotriazol Türevlerinin Asitlik Sabitlerinin UV Spektroskopik Yöntem ile Tayininden Elde Edilen Veriler

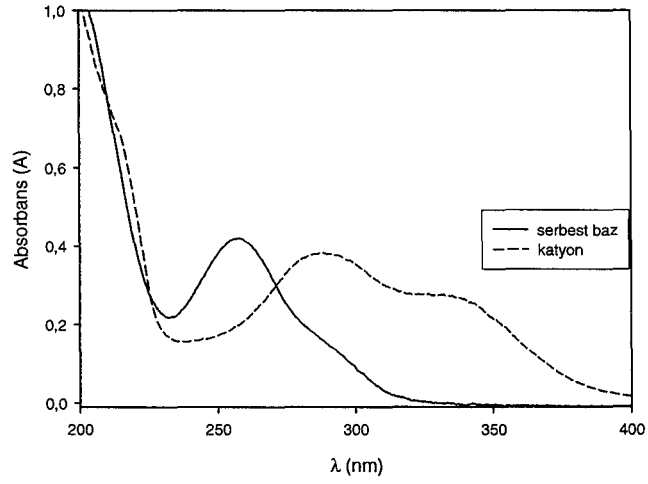
Aşağıda (Şekil 4.1.), bu tez çalışmasında asitlik sabitleri UV spektroskopik yöntemle ve bilgisayar hesaplama yöntemleriyle incelenmiş bazı N-süstitüe benzotriazol bileşiklerinin formülleri ile moleküler (nötral) ve iyonik (protonlanmış-katyonik) formlarına ait UV spektrumları verilmiştir.



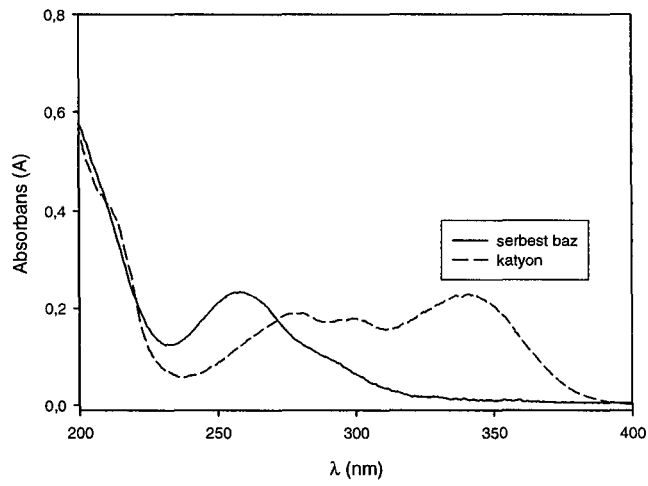
Şekil 4.1. Tez çalışmasında asitlik sabitleri incelenen moleküller

Çizelge 4.1. Çalışmada asitlik sabitleri incelenen bazı *N*-süstitüe benzotriazol türevlerinin ve protonlanmış hallerinin UV-spektrumları

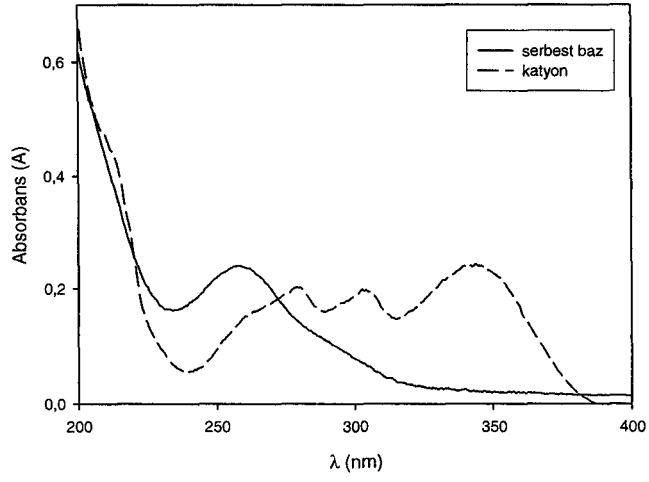
Bileşik	Serbest baz		Kation (konjuge asit)		
	λ_{nm} (log ϵ)	λ_{nm} (log ϵ)	λ_{nm} (log ϵ)	λ_{nm} (log ϵ)	λ_{nm} (log ϵ)
46a	252,5 (1,45)	-	337,0 (4,22)	288,0 (4,37)	-
46b	258,2 (1,16)	-	340,8 (4,25)	299,2 (4,14)	280,6 (4,17)
46e	257,5 (1,16)	-	343,8 (4,27)	304,0 (4,18)	280,2 (4,19)
58b	312,5 (0,90)	267,5 (1,07)	349,0 (4,62)	273,8 (4,28)	234,8 (3,98)
58c	269,5 (1,42)	-	328,0 (4,33)	273,0 (4,26)	-
58e	283,5 (1,31)	-	400,5 (4,72)	305,5 (4,14)	276,0 (4,16)
58g	296,0 (1,32)	286,0 (1,32)	442,0 (4,47)	343,0 (4,15)	275,5 (4,19)
58h	316,0 (0,93)	264,5 (1,25)	383,0 (4,51)	332,5 (4,46)	270,0 (4,45)



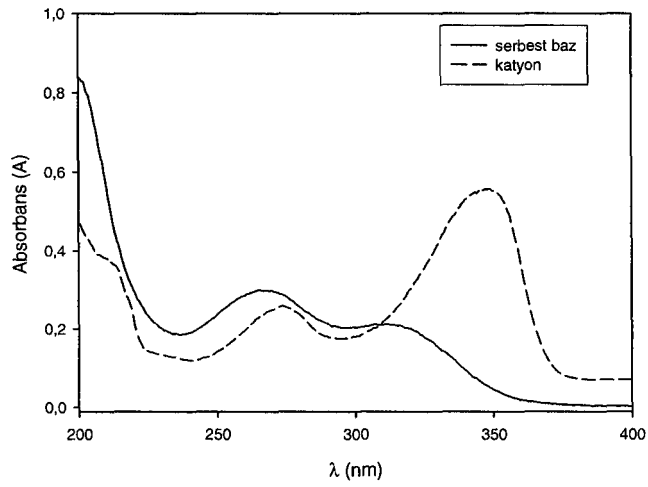
Şekil 4.2. 46a bileşiğinin 25 °C'de su ve H₂SO₄ içindeki UV spektrumu



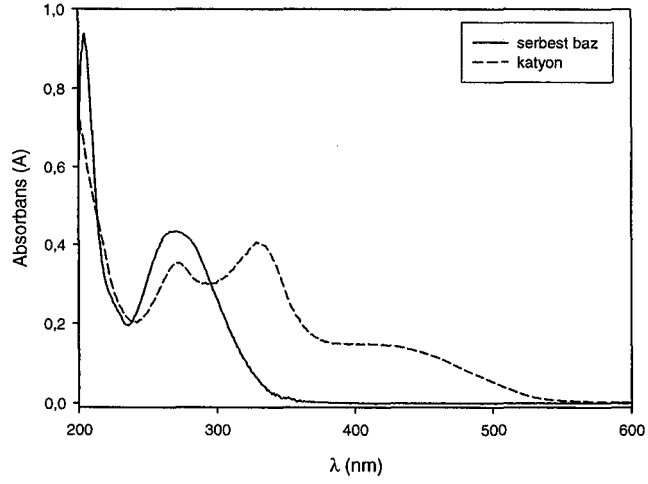
Şekil 4.3. 46b bileşiğinin 25 °C'de su ve H₂SO₄ içindeki UV spektrumu



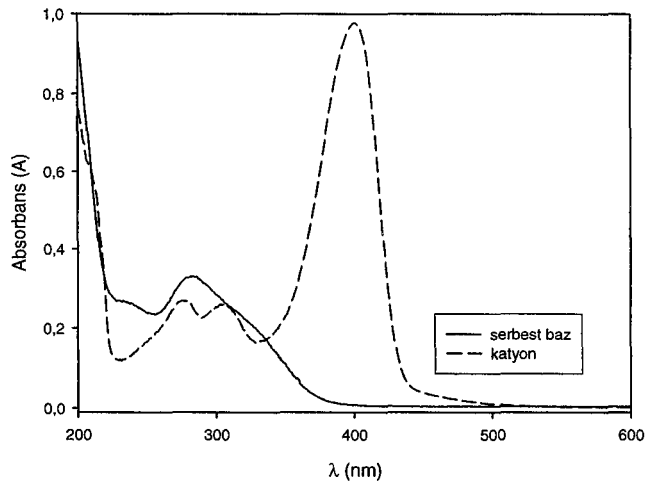
Şekil 4.4. 46e bileşiğinin 25 °C'de su ve H₂SO₄ içindeki UV spektrumu



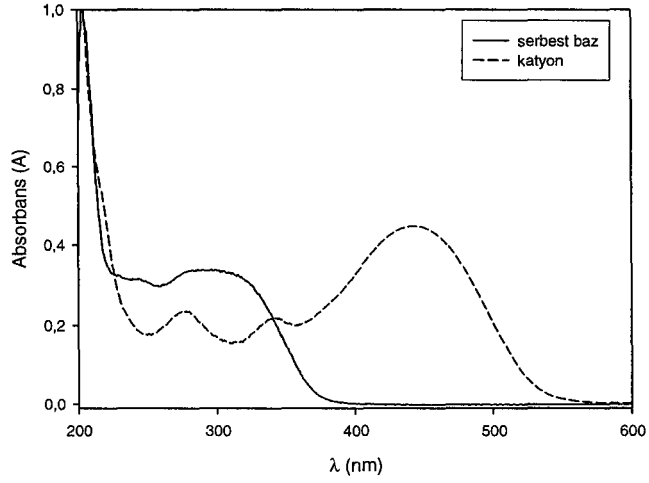
Şekil 4.5. 58b bileşiğinin 25 °C'de su ve H₂SO₄ içindeki UV spektrumu



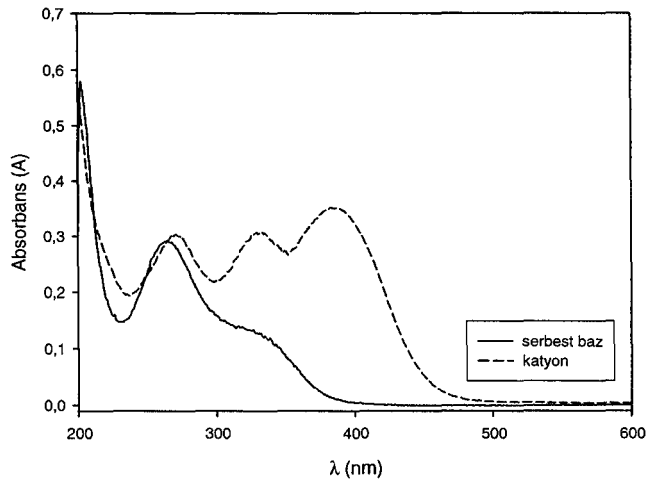
Şekil 4.6. 58c bileşiğinin 25 °C'de su ve H₂SO₄ içindeki UV spektrumu



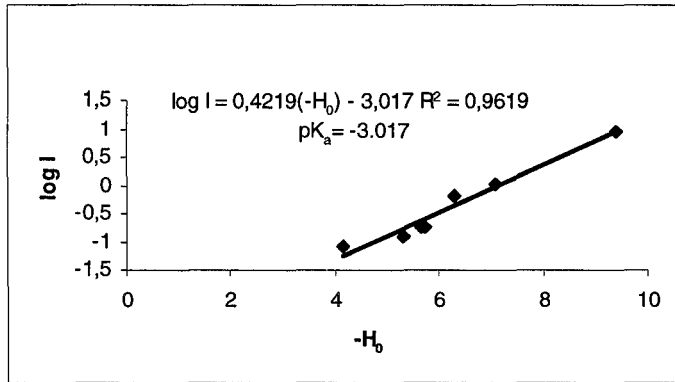
Şekil 4.7. 58e bileşiğinin 25 °C'de su ve H₂SO₄ içindeki UV spektrumu



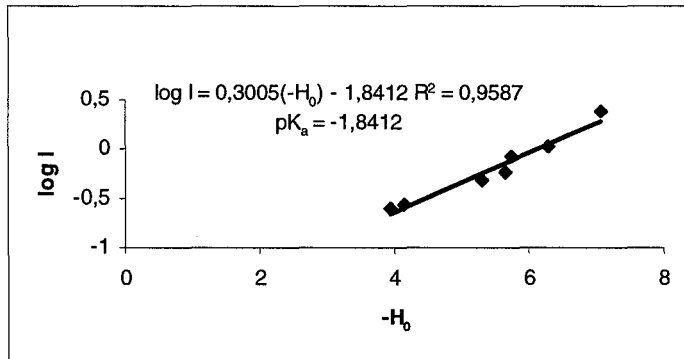
Şekil 4.8. 58g bileşiğinin 25 °C'de su ve H₂SO₄ içindeki UV spektrumu



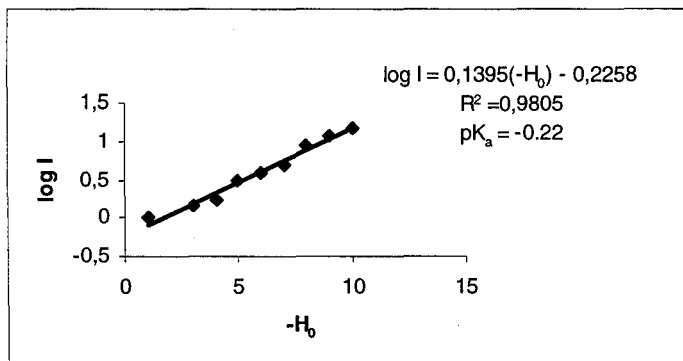
Şekil 4.9. 58h bileşiğinin 25 °C'de su ve H₂SO₄ içindeki UV spektrumu



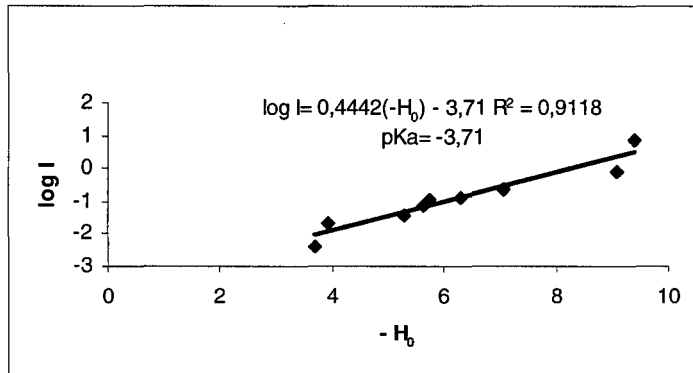
Şekil 4.10. 46a bileşiğinin 1. protonlanmasına ait ($-H_0$, $\log I$) grafiği



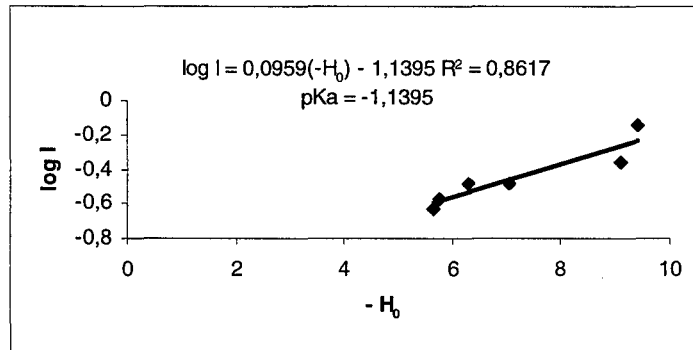
Şekil 4.11. 46b bileşiğinin 1. protonlanmasına ait ($-H_0$, $\log I$) grafiği



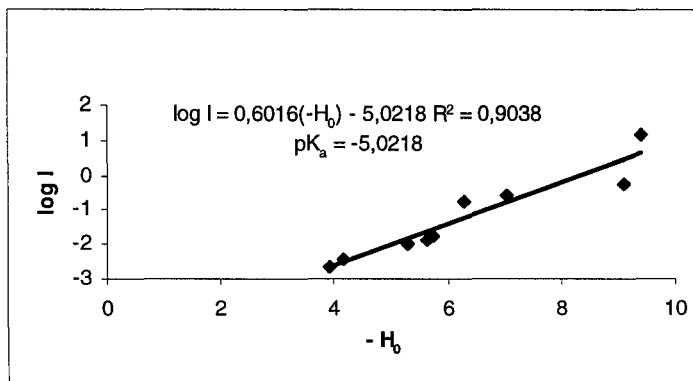
Şekil 4.12. 46e bileşiğinin 1. protonlanmasına ait ($-H_0$, $\log I$) grafiği



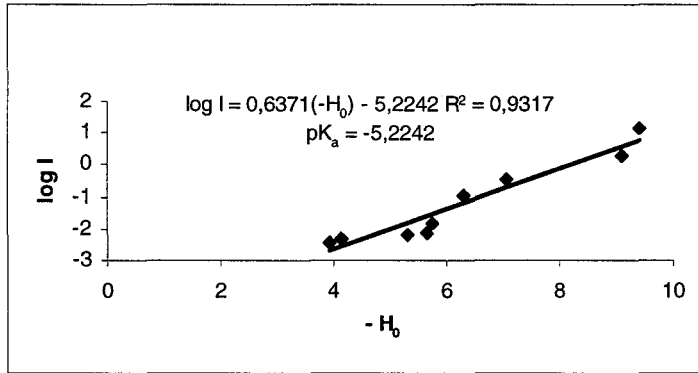
Şekil 4.13. 58b bileşiğinin 1. protonlanmasına ait ($-H_0$, $\log I$) grafiği



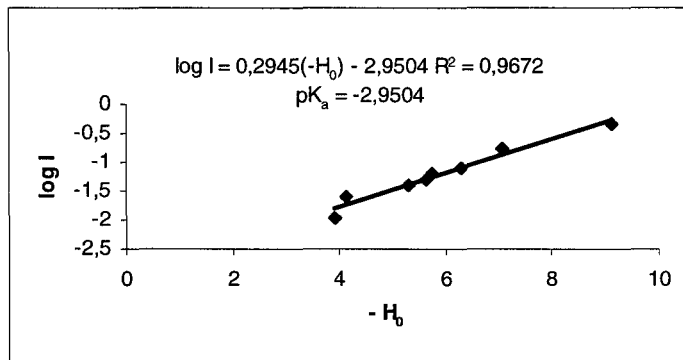
Şekil 4.14. 58c bileşiğinin 1. protonlanmasına ait ($-H_0$, $\log I$) grafiği



Şekil 4.15. 58e bileşiğinin 1. protonlanmasına ait ($-H_0$, $\log I$) grafiği

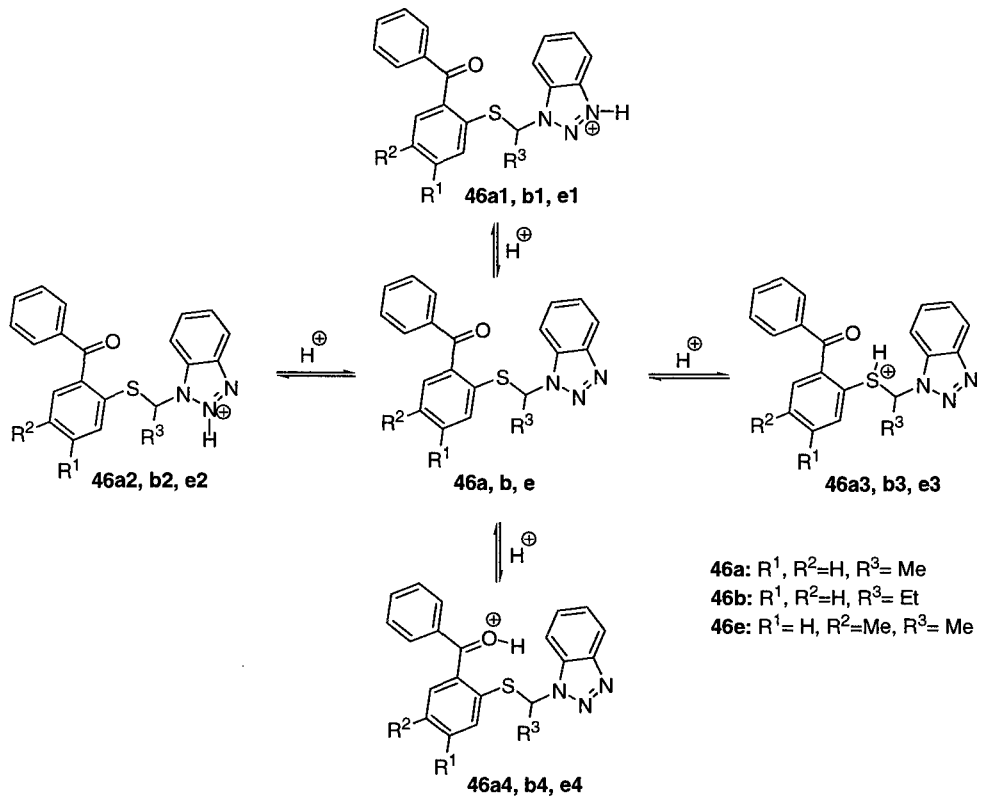


Şekil 4.16. 58g bileşiğinin 1. protonlanmasına ait (-H₀, log I) grafiği

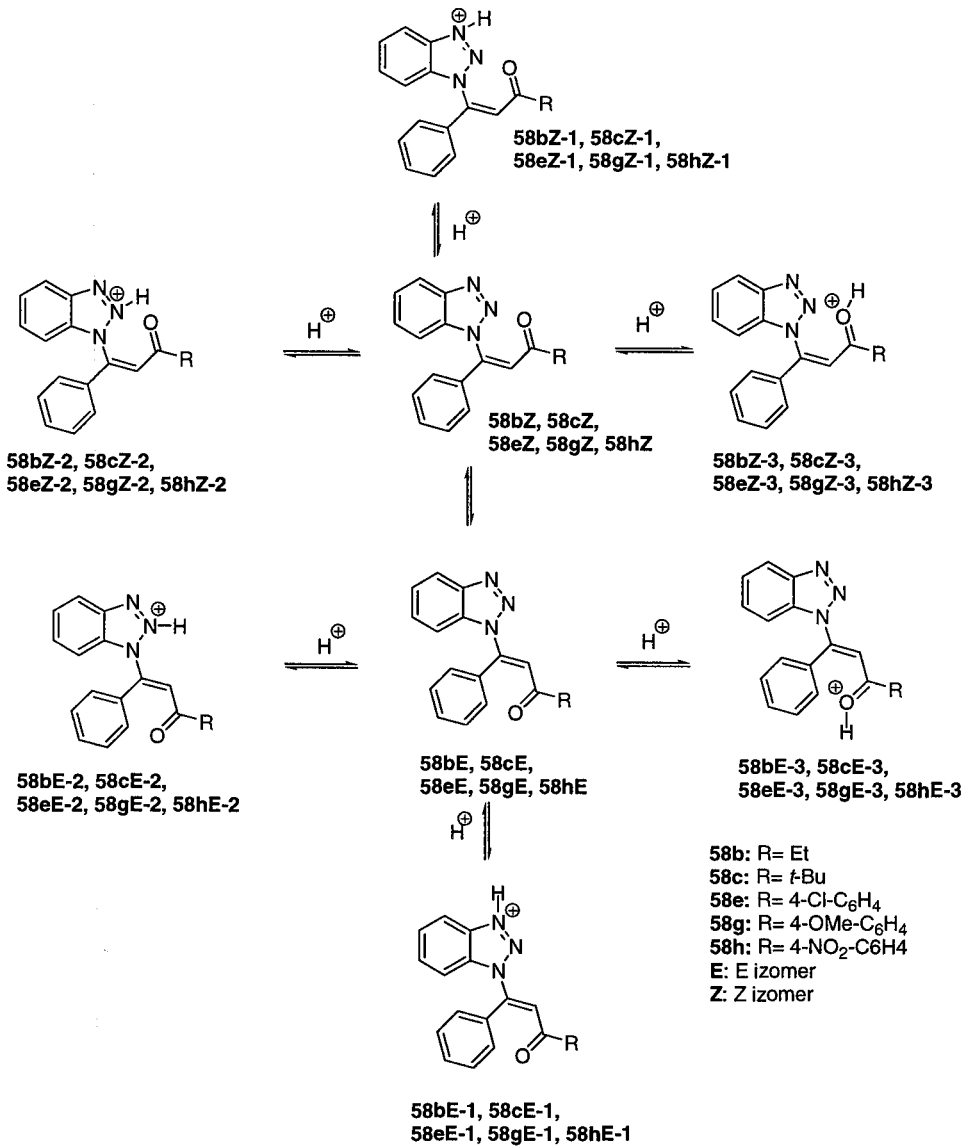


Şekil 4.17. 58h bileşiğinin 1. protonlanmasına ait (-H₀, log I) grafiği

4.4. Bazı *N*-süstitüe Benzotriazol Türevlerinin Asitlik Sabitlerinin Bilgisayar Hesaplamalarıyla Elde Edilen Verileri



Şekil 4.18. Asitlik sabitleri incelenen bazı *N*-süstitüe benzotriazol türevlerinin olası izomerleri ve olası protonlanmış halleri



Şekil 4.18. (Devamı) Asitlik sabitleri incelenen bazı N-sübstitüe benzotriazol türlerinin olası izomerleri ve olası protonlanmış halleri

Çalışmanın bu bölümünde yukarıda nötral ve protonlanmış halleri şekiller ile verilen N-sübstitüe benzotriazol bileşiklerinin çeşitli termodinamik değerleri MOPAC2002 programında AM1 ve PM3 yarı deneysel yöntemleri ve GAUSSIAN98

programında DFT B3LYP yöntemi kullanılarak, aşağıda verilen genel formüller yardımıyla hesaplanmış ve çizelgelerde verilen değerler elde edilmiştir.

1.Genel:

$$\text{Asitlik} \quad : \quad \delta\Delta G_{BH^+}^0 = (\Delta G_B^0 + \Delta G_{AH^+}^0) - (\Delta G_{BH^+}^0 + \Delta G_A^0)$$

$$\text{Bazlık} \quad : \quad \delta\Delta G_B^0 = (\Delta G_{BH^+}^0 + \Delta G_A^0) - (\Delta G_B^0 + \Delta G_{AH^+}^0)$$

$$\delta\Delta G_B^0 = -\delta\Delta G_{BH^+}^0$$

$$\text{Proton ilgisi: } PA_B = (\Delta H_B + \Delta H_{AH^+}) - (\Delta H_{BH^+} + \Delta H_A)$$

$$PA_B = -\delta\Delta H_B^0 = \delta\Delta H_{BH^+}^0$$

$$\delta\Delta S_{BH^+}^0 = (\Delta S_B^0 + \Delta S_{AH^+}^0) - (\Delta S_{BH^+}^0 + \Delta S_A^0)$$

$$pKa_{BH^+} = \frac{\delta\Delta G_{BH^+}^0}{2,303RT} \text{ ve } pKb_B = \frac{\delta\Delta G_B^0}{2,303RT}$$

$$\delta\Delta G_{BH^+}^0 = \delta\Delta H_{BH^+}^0 - T\delta\Delta S_{BH^+}^0$$

$$\delta\Delta G_{BH^+}^0 = PA_{BH^+} - T\delta\Delta S_{BH^+}^0$$

$$\text{Bağıl bazlık:} \quad \delta\Delta G = \Delta G_A^0 - \Delta G_B^0$$

$$\delta\Delta H = PA_B - PA_A$$

$$\text{Bağıl asitlik:} \quad \delta\Delta G = \Delta G_{AH^+}^0 - \Delta G_{BH^+}^0$$

2. Sulu Faz ($\epsilon=78.4$):



$$\text{Asitlik} \quad : \quad \delta\Delta G_{BH^+}^0 = (\Delta G_B^0 + \Delta G_{H_3O^+}^0) - (\Delta G_{BH^+}^0 + \Delta G_{H_2O}^0)$$

$$\text{Bazlık} \quad : \quad \delta\Delta G_B^0 = (\Delta G_{BH^+}^0 + \Delta G_{H_2O}^0) - (\Delta G_B^0 + \Delta G_{H_3O^+}^0)$$

$$\delta\Delta G_B^0 = -\delta\Delta G_{BH^+}^0$$

$$\text{Proton ilgisi: } PA_B = (\Delta H_B + \Delta H_{H_3O^+}) - (\Delta H_{BH^+} + \Delta H_{H_2O})$$

$$PA_B = -\delta\Delta H_B^0 = \delta\Delta H_{BH^+}^0$$

$$\delta\Delta S_{BH^+}^0 = (\Delta S_B^0 + \Delta S_{H_3O^+}^0) - (\Delta S_{BH^+}^0 + \Delta S_{H_2O}^0)$$

$$pKa_{BH^+} = \frac{\delta\Delta G_{BH^+}^0}{2,303RT} \text{ ve } pKb_B = \frac{\delta\Delta G_B^0}{2,303RT}$$

$$\delta\Delta G_{BH^+}^0 = \delta\Delta H_{BH^+}^0 - T\delta\Delta S_{BH^+}^0$$

$$\delta\Delta G_{BH^+}^0 = PA_{BH^+} - T\delta\Delta S_{BH^+}^0$$

$$\text{Bağıl bazlık:} \quad \delta\Delta G = \Delta G_{H_2O}^0 - \Delta G_B^0$$

$$\delta\Delta H = PA_B - PA_{H_2O}$$

$$\text{Bağıl asitlik:} \quad \delta\Delta G = \Delta G_{AH^+}^0 - \Delta G_{BH^+}^0$$

3. Gaz Fazı ($\epsilon=1$):



$$\text{Asitlik} \quad : \quad \delta\Delta G_{BH^+}^0 = (\Delta G_B^0 + \Delta G_{H^+}^0) - (\Delta G_{BH^+}^0)$$

$$\text{Bazlık} \quad : \quad \delta\Delta G_B^0 = (\Delta G_{BH^+}^0) - (\Delta G_B^0 + \Delta G_{H^+}^0)$$

$$\delta\Delta G_B^0 = -\delta\Delta G_{BH^+}^0$$

$$\text{Proton ilgisi: } PA_B = (\Delta H_B + \Delta H_{H^+}) - (\Delta H_{BH^+})$$

$$PA_B = -\delta\Delta H_B^0 = \delta\Delta H_{BH^+}^0$$

Çizelge 4.2. Bazı *N*-süstitüe benzotriazol türevlerinin nötral ve protonlanmış hallerinin sulu çözeltide ($\epsilon = 78.4$) AM1 yöntemiyle hesaplanmış termodinamik özellikleri

Bileşik	ΔH_f	ΔS	ΔG	Bileşik	ΔH_f	ΔS	ΔG
46a	133,263	150,256	88,487	58bZ-1	225,550	144,312	182,545
46b	124,013	160,084	76,308	58bZ-2	240,539	141,901	198,253
46e	125,376	155,371	79,076	58bZ-3	225,198	139,626	183,590
58bE	109,743	133,997	69,812	58cE-1	222,255	158,714	174,958
58bZ	106,618	132,903	67,013	58cE-2	239,256	157,567	192,301
58cE	103,931	154,658	57,843	58cE-3	222,680	156,177	176,139
58cZ	101,151	142,466	58,696	58cZ-1	225,159	154,744	179,045
58eE	142,313	144,648	99,208	58cZ-2	235,249	153,629	189,468
58eZ	139,556	144,168	96,594	58cZ-3	222,861	151,196	177,805
58gE	105,836	149,871	61,175	58eE-1	260,789	160,989	212,814
58gZ	108,067	149,038	63,654	58eE-2	278,225	160,507	230,394
58hE	149,291	150,119	104,556	58eE-3	260,554	157,095	213,740
58hZ	146,374	148,814	102,027	58eZ-1	259,802	160,077	212,099
46a1	247,564	161,905	199,316	58eZ-2	274,308	156,553	227,655
46a2	264,951	164,440	215,948	58eZ-3	260,555	156,289	213,981
46a3	249,228	162,875	200,691	58gE-1	227,070	165,760	177,673
46a4	251,675	161,527	203,540	58gE-2	240,308	162,355	191,926
46b1	246,795	167,164	196,980	58gE-3	225,820	162,001	177,544
46b2	259,615	165,234	210,375	58gZ-1	225,825	165,657	176,459
46b3	245,600	168,797	195,298	58gZ-2	244,122	166,161	194,606
46b4	243,939	170,057	193,262	58gZ-3	225,445	162,539	177,008
46e1	239,595	171,385	188,522	58hE-1	268,085	165,962	218,628
46e2	256,372	171,074	205,392	58hE-2	284,519	168,252	234,380
46e3	244,266	170,135	193,566	58hE-3	269,053	165,065	219,864
46e4	241,295	179,259	187,876	58hZ-1	266,116	166,722	216,433
58bE-1	228,092	142,607	185,595	58hZ-2	281,680	163,521	232,951
58bE-2	245,263	145,681	201,850	58hZ-3	269,518	163,304	220,853
58bE-3	226,464	142,793	183,912				

^a ΔH_f oluşum ısısı (kcal/mol)

^b ΔS entropi ($\text{cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)

^c $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (kcal/mol)

Çizelge 4.3. Bazı *N*-süstitüe benzotriazol türevlerinin sulu çözeltide ($\epsilon = 78.4$) AM1 yöntemiyle hesaplanmış pK_a değerleri

(B) ^a	(BH ⁺) ^b	ΔG_f^c	$pK_a(BH^+)^d$	pK_a^e	Deneysel $pK_a(BH^+)$
46a	46a1	1,190	0,306		
46a	46a2	-27,620	-7,101		
46a	46a3	-9,596	-2,467	-2,20	-3,02
46a	46a4	-3,033	-0,780		
46b	46b1	-8,652	-2,225		
46b	46b2	-22,047	-5,669		
46b	46b3	-6,970	-1,792	-1,61	-1,84
46b	46b4	-4,934	-1,269		
46e	46e1	2,573	0,662		
46e	46e2	-14,296	-3,676		
46e	46e3	-2,470	-0,635	-0,59	-0,23
46e	46e4	3,220	0,828		
58bE	58bE-1	-3,763	-0,968		
58bE	58bE-2	-20,018	-5,147		
58bE	58bE-3	-2,080	-0,535		
58bZ	58bZ-1	-3,512	-0,903		
58bZ	58bZ-2	-19,220	-4,942	-4,37	-3,71
58bZ	58bZ-3	-4,557	-1,172		
58cE	58cE-1	-5,095	-1,310		
58cE	58cE-2	-22,438	-5,769		
58cE	58cE-3	-6,276	-1,614	-1,45	-1,14
58cZ	58cZ-1	-8,329	-2,141		
58cZ	58cZ-2	-18,752	-4,821		
58cZ	58cZ-3	-7,088	-1,822		
58eE	58eE-1	-1,587	-0,408		
58eE	58eE-2	-19,166	-4,928	-4,36	-5,02
58eE	58eE-3	-2,512	-0,646		
58eZ	58eZ-1	-3,485	-0,896		
58eZ	58eZ-2	-19,041	-4,896		
58eZ	58eZ-3	-5,367	-1,380		
58gE	58gE-1	-2,000	-0,514		
58gE	58gE-2	-18,732	-4,816		
58gE	58gE-3	-1,870	-0,481		
58gZ	58gZ-1	-3,265	-0,839		
58gZ	58gZ-2	-18,933	-4,868	-4,31	-5,22
58gZ	58gZ-3	-3,814	-0,981		
58hE	58hE-1	-2,053	-0,528		
58hE	58hE-2	-17,804	-4,578	-4,06	-2,95
58hE	58hE-3	-3,288	-0,845		
58hZ	58hZ-1	-2,385	-0,613		
58hZ	58hZ-2	-18,904	-4,860		
58hZ	58hZ-3	-6,806	-1,750		

^a Konjuge baz, ^b Konjuge asit

$$^c \delta \Delta G(\text{BH}^+) = [\Delta G(\text{B}) + \Delta G(\text{H}_3\text{O}^+)] - [\Delta G(\text{BH}^+) + \Delta G(\text{H}_2\text{O})]$$

$$\Delta G(\text{H}_3\text{O}^+) = 30.11 \text{ kcal/mol}, \Delta G(\text{H}_2\text{O}) = -81.91 \text{ kcal/mol}$$

$$^d \text{p}K_a(\text{BH}^+) = \delta \Delta G(\text{BH}^+) / [2.303RT] \quad R = 1.987 \times 10^{-3} \text{ kcal/mol}, T = 298 \text{ K}^\circ.$$

$$^e \text{Regrasyon hesaplamasından } \text{p}K_a = 0.8786 \text{p}K_{a(\text{BH}^+)} - 0.0327 \quad R^2 = 0.81$$

Çizelge 4.4. Bazı *N*-süstitüe benzotriazol türevlerinin nötral ve protonlanmış hallerinin sulu çözeltide ($\epsilon = 78.4$) PM3 yöntemiyle hesaplanmış termodinamik özellikleri

Bileşik	ΔH_f	ΔS	ΔG	Bileşik	ΔH_f	ΔS	ΔG
46a	106,069	150,213	61,306	58bZ-1	190,656	145,294	147,358
46b	103,032	158,189	55,892	58bZ-2	205,977	140,927	163,981
46e	96,403	159,686	48,817	58bZ-3	203,392	143,403	160,658
58bE	76,811	131,198	37,714	58cE-1	181,051	153,975	135,166
58bZ	77,363	133,482	37,585	58cE-2	196,252	156,085	149,739
58cE	67,687	149,721	23,070	58cE-3	192,475	154,154	146,537
58cZ	68,669	142,309	26,261	58cZ-1	182,283	155,457	135,957
58eE	109,798	161,765	61,592	58cZ-2	197,005	151,002	152,006
58eZ	109,829	144,997	66,620	58cZ-3	194,056	151,814	148,815
58gE	76,407	153,615	30,630	58eE-1	223,018	159,617	175,452
58gZ	76,422	150,190	31,665	58eE-2	237,682	164,016	188,805
58hE	98,327	168,103	48,232	58eE-3	232,705	158,256	185,545
58hZ	100,076	172,069	48,799	58eZ-1	223,374	161,140	175,354
46a1	220,131	161,411	172,031	58eZ-2	238,738	159,959	191,070
46a2	237,728	161,531	189,592	58eZ-3	234,814	158,374	187,619
46a3	235,727	161,019	187,743	58gE-1	189,097	165,210	139,864
46a4	230,756	165,946	181,304	58gE-2	205,346	167,944	155,299
46b1	219,020	170,208	168,298	58gE-3	197,843	166,418	148,250
46b2	232,179	163,031	183,596	58gZ-1	189,730	167,507	139,813
46b3	229,928	173,715	178,161	58gZ-2	205,105	162,724	156,613
46b4	232,836	167,012	183,067	58gZ-3	200,236	165,817	150,823
46e1	210,479	172,230	159,154	58hE-1	213,205	170,114	162,511
46e2	226,412	174,529	174,402	58hE-2	225,561	169,274	175,117
46e3	223,407	175,825	171,011	58hE-3	229,825	172,931	178,292
46e4	226,285	170,234	175,555	58hZ-1	214,574	171,204	163,555
58bE-1	189,681	140,724	147,745	58hZ-2	229,640	165,855	180,215
58bE-2	205,909	141,865	163,633	58hZ-3	226,369	168,545	176,143
58bE-3	200,390	146,792	156,646				

^a ΔH_f oluşum ısısı (kcal/mol), ^b ΔS entropi ($\text{cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}$),

^c $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (kcal/mol)

Çizelge 4.5. Bazı *N*-süstitüe benzotriazol türevlerinin sulu çözeltide ($\epsilon = 78.4$) PM3 yöntemiyle hesaplanmış pK_a değerleri

(B) ^a	(BH ⁺) ^b	$\Delta\Delta G_f$ ^c	$pK_a(BH^+)$ ^d	pK_a ^e	Deneysel pK_a
46a	46a1	11,665	8,55		
46a	46a2	-5,896	-4,32		
46a	46a3	-4,048	-2,96	-3,48	-3,02
46a	46a4	2,391	1,75		
46b	46b1	9,984	7,32		
46b	46b2	-5,314	-3,89		
46b	46b3	0,121	0,09	-0,84	-1,84
46b	46b4	-4,785	-3,51		
46e	46e1	12,052	8,84		
46e	46e2	-3,196	-2,34		
46e	46e3	0,195	0,14	-0,79	-0,23
46e	46e4	-4,349	-3,19		
58bE	58bE-1	12,359	9,06		
58bE	58bE-2	-3,529	-2,59		
58bE	58bE-3	3,458	2,53		
58bZ	58bZ-1	12,617	9,25		
58bZ	58bZ-2	-4,005	-2,94	-3,46	-3,71
58bZ	58bZ-3	-0,683	-0,50		
58cE	58cE-1	10,294	7,55		
58cE	58cE-2	-4,278	-3,14		
58cE	58cE-3	-1,077	-0,79	-1,60	-1,14
58cZ	58cZ-1	12,694	9,31		
58cZ	58cZ-2	-3,355	-2,46		
58cZ	58cZ-3	-0,164	-0,12		
58eE	58eE-1	8,530	6,25		
58eE	58eE-2	-4,823	-3,54	-3,97	-5,02
58eE	58eE-3	-1,562	-1,15		
58eZ	58eZ-1	13,655	10,01		
58eZ	58eZ-2	-2,060	-1,51		
58eZ	58eZ-3	1,391	1,02		
58gE	58gE-1	13,155	9,65		
58gE	58gE-2	-2,279	-1,67		
58gE	58gE-3	3,769	2,76		
58gZ	58gZ-1	14,243	10,44		
58gZ	58gZ-2	-2,558	-1,87	-2,54	-5,22
58gZ	58gZ-3	-26,767	-19,63		
58hE	58hE-1	8,111	5,95		
58hE	58hE-2	-4,495	-3,29	-3,77	-2,95
58hE	58hE-3	-7,669	-5,62		
58hZ	58hZ-1	7,634	5,60		
58hZ	58hZ-2	-9,026	-6,62		
58hZ	58hZ-3	-4,953	-3,63		

^a Konjuge baz

^b Konjuge asit

$$\text{c } \delta\Delta G(\text{BH}^+) = [\Delta G(\text{B}) + \Delta G(\text{H}_3\text{O}^+)] - [\Delta G(\text{BH}^+) + \Delta G(\text{H}_2\text{O})]$$

$$\Delta G(\text{H}_3\text{O}^+) = 47.06 \text{ kcal/mol}, \Delta G(\text{H}_2\text{O}) = -75.33 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{d } \text{p}K_a(\text{BH}^+) = \delta\Delta G(\text{BH}^+) / [2.303RT] \quad R = 1.987 \times 10^{-3} \text{ kcal/mol}, T = 298 \text{ K}^\circ.$$

$$\text{e } \text{Regrasyon hesaplamasından } \text{p}K_a = 0.8657\text{p}K_{a(\text{BH}^+)} - 0.9135 \quad R^2 = 0.77$$

Çizelge 4.6. Bazı *N*-süstitüe benzotriazol türevlerinin sulu çözeltide ($\epsilon = 78.4$) B3LYP 6-31G(d) yöntemiyle hesaplanmış pK_a değerleri

(B) ^a	(BH ⁺) ^b	$\delta\Delta G_f^c$	$pK_a(BH^+)^d$	Deneysel pK_a
46a	46a1	-0,91	-0,66	-3,02
46a	46a2	-1,90	-1,39	
46a	46a3	-2,73	-2,00	
46a	46a4	-0,92	-0,67	
46b	46b1	0,10	0,07	-1,84
46b	46b2	-4,32	-3,16	
46b	46b3	-1,52	-1,11	
46b	46b4	-3,58	-2,63	
46e	46e1	-3,88	-2,85	-0,23
46e	46e2	-3,91	-2,87	
46e	46e3	-1,20	-0,88	
46e	46e4	-1,90	-1,39	
58bE	58bE-1	-0,10	-0,07	
58bE	58bE-2	-0,92	-0,67	
58bE	58bE-3	-0,44	-0,32	
58bZ	58bZ-1	-0,20	-0,14	-3,71
58bZ	58bZ-2	-7,74	-5,67	
58bZ	58bZ-3	0,08	0,06	
58cE	58cE-1	0,10	0,07	-1,14
58cE	58cE-2	0,09	0,07	
58cE	58cE-3	-0,20	-0,15	
58cZ	58cZ-1	-0,67	-0,49	
58cZ	58cZ-2	0,09	0,07	
58cZ	58cZ-3	-0,71	-0,52	
58eE	58eE-1	2,10	1,54	
58eE	58eE-2	0,08	0,06	
58eE	58eE-3	-0,21	-0,15	
58eZ	58eZ-1	-0,89	-0,65	-5,02
58eZ	58eZ-2	-3,89	-2,85	
58eZ	58eZ-3	-0,21	-0,15	
58gE	58gE-1	2,10	1,54	
58gE	58gE-2	-0,71	-0,52	
58gE	58gE-3	0,10	0,07	
58gZ	58gZ-1	0,10	0,08	-5,22
58gZ	58gZ-2	-1,48	-1,09	
58gZ	58gZ-3	-0,88	-0,65	
58hE	58hE-1	0,46	0,33	-2,95
58hE	58hE-2	-1,12	-0,82	
58hE	58hE-3	-0,91	-0,67	
58hZ	58hZ-1	3,10	2,27	
58hZ	58hZ-2	0,10	0,07	
58hZ	58hZ-3	-0,90	-0,66	

^a Konjuge baz

^b Konjuge asit

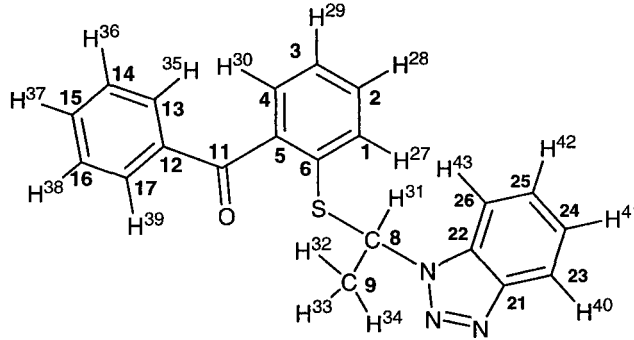
$${}^c \delta\Delta G(\text{BH}^+) = [\Delta G(\text{B}) + \Delta G(\text{H}_3\text{O}^+)] - [\Delta G(\text{BH}^+) + \Delta G(\text{H}_2\text{O})]$$

$${}^d \text{p}K_a(\text{BH}^+) = \delta\Delta G(\text{BH}^+) / [2.303RT] \quad R = 1.987 \times 10^{-3} \text{ kcal/mol}, \quad T = 298 \text{ K}^\circ.$$

4.5. Bazı *N*-süstitüe Benzotriazol Türevlerinin NMR Kimyasal Kayma Değerlerinin Bilgisayar Hesaplamalarıyla Elde Edilen Verileri

Çalışmanın bu bölümünde, bazı *N*-süstitüe benzotriazol bileşiklerinin **46**, **58** NMR kimyasal kayma değerleri ab initio B3LYP yöntemi ile GAUSSIAN98 programında hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar sırasında moleküllerin önce mutlak kimyasal kayma değerleri hesaplanmış, daha sonra bu değerler aynı yöntem ile TMS için hesaplanmış kimyasal kayma değerlerinden çıkartılarak, moleküllerin TMS'e göre bağlı NMR kimyasal kaymaları hesaplanmıştır. Bu hesaplamaların sonuçları aşağıda çizelgeler halinde verilmiştir.

Çizelge 4.7. 46a bileşiğinin B3LYP/ 6-31+G (d, p)// 6-31G(d) GIAO yöntemiyle hesaplanan ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri

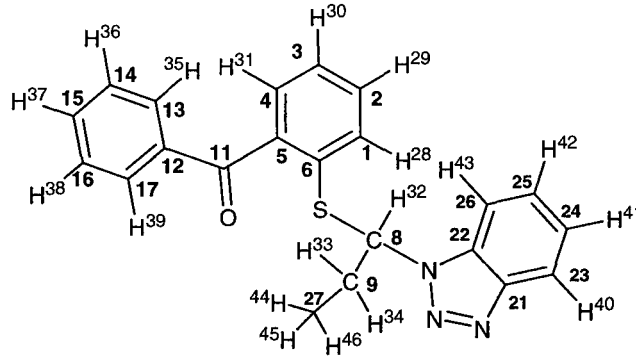


No	Hesaplanan		Deneysel	No	Hesaplanan		Deneysel
	δ	δ ortalama			δ	δ	
H-27	7,09		fenil	C-1	135,81	fenil	
H-28	6,96			C-2	125,06		
H-29	7,22			C-3	123,97		
H-30	7,24			C-4	124,48		
H-31	7,09		6,46	C-5	145,26		
H-32	1,70	2,12	2,03	C-6	135,21		
H-33	2,95			C-8	70,51	62,90	
H-34	1,70			C-9	21,54	20,50	
H-35	7,58		fenil	C-11	195,73	196,60	
H-36	7,50			C-12	134,28	fenil	
H-37	7,82			C-13	130,18		
H-38	7,78			C-14	124,12		
H-39	8,92			C-15	129,59		
H-40	7,99		Bt	C-16	124,57		
H-41	7,20			C-17	127,37		
H-42	7,14			C-21	142,37	143,50	
H-43	7,87			C-22	132,02	131,80	
				C-23	116,92	128,30	
				C-24	118,56	119,80	
				C-25	123,31	123,80	
				C-26	105,89	110,70	

TMS ^1H : 31,64 ppm

TMS ^{13}C : 192,58 ppm

Çizelge 4.8. 46b bileşiğinin B3LYP/ 6-31+G (d, p)// 6-31G(d) GIAO yöntemiyle hesaplanan ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri

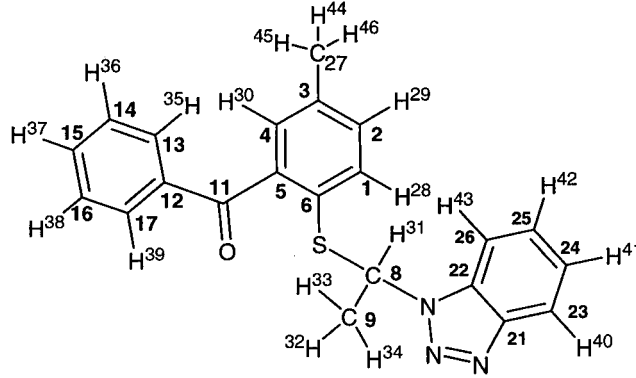


No	Hesaplanan		Deneysel	No	Hesaplanan	Deneysel
	δ	δ ortalama	δ		δ	δ
H-28	8,11		fenil	C-1	134,66	
H-29	7,96			C-2	124,98	
H-30	7,81			C-3	125,24	
H-31	7,55			C-4	124,64	
H-32	5,05	5,05	6,16	C-5	147,41	
H-33	3,17	2,91	2,38	C-6	134,32	
H-34	2,65			C-8	77,46	69,10
H-35	7,21		fenil	C-9	31,82	27,70
H-36	7,31			C-11	193,26	196,50
H-37	7,61			C-12	134,90	
H-38	7,71			C-13	129,44	
H-39	8,74			C-14	123,91	
H-40	8,22		Bt	C-15	129,32	
H-41	7,48			C-16	124,16	
H-42	7,64			C-17	126,66	
H-43	7,58			C-21	143,83	146,10
H-44	1,08	0,72	0,88	C-22	130,12	131,70
H-45	0,40			C-23	118,31	119,80
H-46	0,70			C-24	119,40	123,90
				C-25	122,74	128,10
				C-26	104,61	110,80
				C-27	13,45	11,10

TMS ^1H : 31,64 ppm

TMS ^{13}C : 192,58 ppm

Çizelge 4.9. 46e bileşiğinin B3LYP/ 6-31+G (d, p)// 6-31G(d) GIAO yöntemiyle hesaplanan ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri

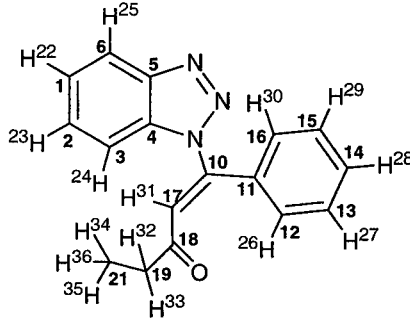


No	Hesaplanan		Deneysel	No	Hesaplanan	Deneysel
	δ	δ ortalama	δ		δ	δ
H-28	7,90		6,88	C-1	134,48	fenil
H-29	7,50		6,79	C-2	125,90	
H-30	7,46		7,05	C-3	136,94	
H-31	5,36		6,37	C-4	124,74	
H-32	1,56	2,33	2,00	C-5	146,60	
H-33	2,96			C-6	130,32	
H-34	2,45			C-8	72,74	62,90
H-35	7,31		fenil	C-9	22,51	20,20
H-36	7,36			C-11	194,09	196,50
H-37	7,66			C-12	135,36	fenil
H-38	7,74			C-13	129,23	
H-39	8,80			C-14	123,87	
H-40	8,21		Bt	C-15	129,20	
H-41	7,49			C-16	124,35	
H-42	7,60			C-17	126,20	
H-43	7,52			C-21	143,84	145,80
H-44	2,59	2,40	2,25	C-22	129,51	131,50
H-45	2,48			C-23	118,50	119,50
H-46	2,12			C-24	119,18	123,60
				C-25	122,56	128,20
				C-26	105,51	110,60
				C-27	22,52	20,80

TMS ^1H : 31,64 ppm

TMS ^{13}C : 192,58 ppm

Çizelge 4.10. 58b bileşiğinin B3LYP/ 6-31+G (d, p)// 6-31G(d) GIAO yöntemiyle hesaplanan ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri

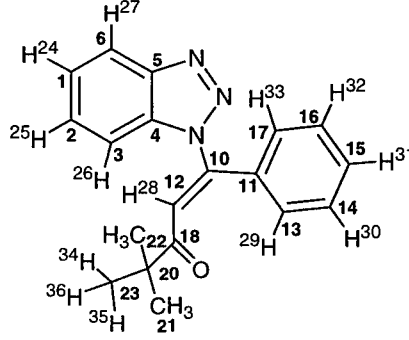


No	Hesaplanan		Deneysel	No	Hesaplanan		Deneysel
	δ	δ ortalama	δ		δ	δ	
H-22	7,39		Bt	C-1	119,66	128,20	
H-23	7,29			C-2	123,77	124,30	
H-24	6,36			C-3	108,10	110,60	
H-25	8,21			C-4	133,03	133,30	
H-26	7,12		fenil	C-5	145,27	145,80	
H-27	7,39			C-6	117,70	120,30	
H-28	7,73			C-10	146,04	144,90	
H-29	7,71			C-12	125,47	119,70	
H-30	8,60			C-11	130,08	fenil	
H-31	7,25		6,82	C-13	123,09		
H-32	2,63	2,77	2,54	C-14	126,36		
H-33	2,91			C-15	123,58		
H-34	0,76	1,05	1,07	C-16	132,28		
H-35	1,14			C-17	115,48	120,30	
H-36	1,23			C-18	192,34	199,20	
				C-19	41,22	37,30	
				C-21	10,17	8,00	

TMS ^1H : 31,64 ppm

TMS ^{13}C : 192,58 ppm

Çizelge 4.11. 58c bileşiğinin B3LYP/ 6-31+G (d, p)// 6-31G(d) GIAO yöntemiyle hesaplanan ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri

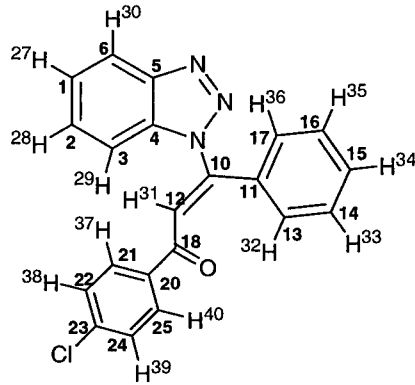


No	Hesaplanan		Deneysel	No	Hesaplanan	Deneysel
	δ	δ ortalama	δ		δ	δ
H-24	7,50		Bt	C-1	119,61	128,20
H-25	7,27			C-2	124,09	124,50
H-26	6,49			C-3	108,81	111,80
H-27	8,22			C-4	130,61	130,60
H-28	7,65		6,31	C-5	145,52	145,90
H-29	8,75		fenil	C-6	118,55	120,40
H-30	7,73			C-10	147,08	146,80
H-31	7,59			C-12	115,43	115,90
H-32	7,34			C-11	128,39	fenil
H-33	6,95			C-13	132,87	
H-34	0,36	1,21	1,26	C-14	123,02	
H-35	1,36			C-15	127,11	
H-36	1,20			C-16	124,01	
H-37	1,07			C-17	124,53	
H-38	1,08			C-18	199,94	204,00
H-39	1,99			C-20	49,56	44,30
H-40	1,12			C-21	26,59	26,40
H-41	1,67			C-22	27,81	
H-42	1,06			C-23	28,52	

TMS ^1H : 31,64 ppm

TMS ^{13}C : 192,58 ppm

Çizelge 4.12. 58e bileşiğinin B3LYP/ 6-31+G (d, p)// 6-31G(d) GIAO yöntemiyle hesaplanan $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ kimyasal kayma değerleri.

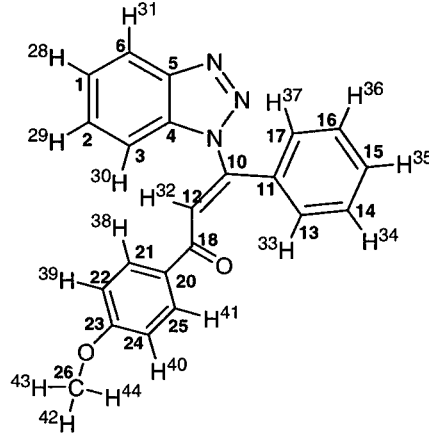


No	Hesaplanan	deneysel	No	Hesaplanan	Deneysel
	δ	δ		δ	δ
H-27	7,46	Bt	C-1	119,63	120,50
H-28	7,30		C-2	124,01	124,70
H-29	6,45		C-3	108,52	111,80
H-30	8,20	8,12	C-4	130,62	131,00
H-31	8,14	7,60	C-5	144,85	146,80
H-32	7,05	fenil	C-6	118,14	128,40
H-33	7,41		C-10	147,69	146,30
H-34	7,69		C-11	129,69	fenil
H-35	7,89		C-12	117,33	117,50
H-36	9,17		C-13	125,73	fenil
H-37	8,37		C-14	123,79	
H-38	7,60		C-15	127,00	
H-39	7,59		C-16	123,34	
H-40	8,50		C-17	132,14	
			C-18	182,41	189,10
			C-20	133,66	fenil
			C-21	127,61	
			C-22	125,26	
			C-23	146,15	
			C-24	124,62	
			C-25	125,96	

TMS ^1H : 31,64 ppm

TMS ^{13}C : 192,58 ppm

Çizelge 4.13. 58g bileşiğinin B3LYP/ 6-31+G (d, p)// 6-31G(d) GIAO yöntemiyle hesaplanan ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri.

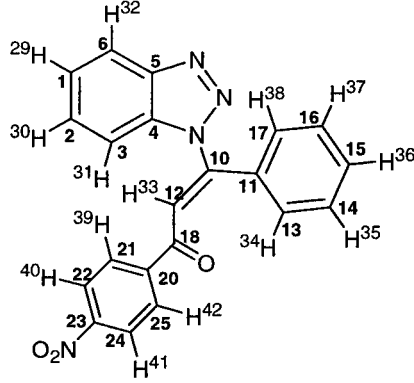


No	Hesaplanan		Deneysel	No	Hesaplanan		Deneysel
	δ	δ ortalama	δ		δ	δ	
H-28	7,39		Bt	C-1	119,87	121,60	
H-29	7,30			C-2	123,54	124,10	
H-30	6,51			C-3	108,67	110,80	
H-31	8,19		8,11	C-4	131,04	131,10	
H-32	8,18		7,57	C-5	145,07	145,80	
H-33	7,04		fenil	C-6	117,82	128,00	
H-34	7,39			C-10	146,16	142,50	
H-35	7,68			C-11	130,24	fenil	
H-36	7,87			C-12	119,46	120,10	
H-37	9,32			C-13	125,61	fenil	
H-38	8,47			C-14	123,64		
H-39	6,84			C-15	126,15		
H-40	7,13			C-16	123,29		
H-41	8,56			C-17	132,33		
H-42	4,15	3,87	3,78	C-18	181,16	188,90	
H-43	3,72			C-20	128,04	fenil	
H-44	3,76			C-21	128,43		
				C-22	105,20		
				C-23	159,64	163,80	
				C-24	114,52	fenil	
				C-25	126,28		
				C-27	53,74	55,50	

TMS ^1H : 31,64 ppm

TMS ^{13}C : 192,58 ppm

Çizelge 4.14. 58h bileşiğinin B3LYP/ 6-31+G (d, p)// 6-31G(d) GIAO yöntemiyle hesaplanan $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ kimyasal kayma değerleri.



No	Hesaplanan	Deneysel	No	Hesaplanan	Deneysel
	δ	δ		δ	δ
H-29	7,53	Bt	C-1	119,73	120,60
H-30	7,32		C-2	124,47	124,90
H-31	6,44		C-3	108,48	111,80
H-32	8,24		C-4	130,47	131,40
H-33	8,28	7,65	C-5	144,81	146,80
H-34	7,12	fenil	C-6	118,44	116,40
H-35	7,46		C-10	149,50	147,80
H-36	7,75		C-11	129,17	fenil
H-37	7,93		C-12	115,43	111,80
H-38	9,07		C-13	125,95	fenil
H-39	8,52		C-14	124,08	
H-40	8,71		C-15	127,79	
H-41	8,71		C-16	123,52	
H-42	8,74		C-17	132,08	
			C-18	182,72	188,80
			C-20	140,17	fenil
			C-21	127,58	
			C-22	120,75	
			C-23	147,11	149,70
			C-24	120,85	fenil
			C-25	125,50	

TMS ^1H : 31,64 ppm

TMS ^{13}C : 192,58 ppm

5. SONUÇ VE TARTIŞMA

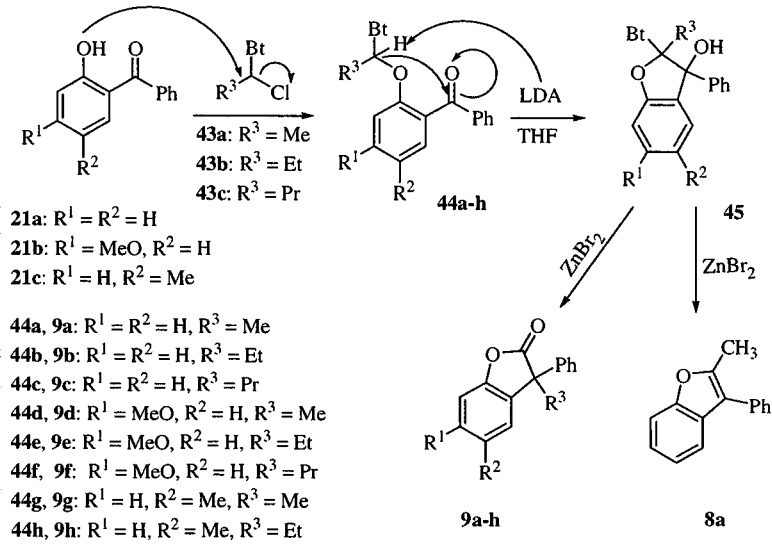
5.1. 2,3-Dihydrobenzofuran-2-on, 2,3-Dihydrobenzotiyofen-2-on ve 3-on Türevlerinin, 3-Hidroksi Analoglarının Yeniden Düzenlenmesi Yoluyla Sentezinin Sonuçlarının Tartışılması.

Reaksiyon ara maddeleri **44a-h**, *o*-hidroksibenzofenonların **21a-c**, 1-kloro-1-(benzotriazol-1-il) alkanlar **43a-c** ile reaksiyonundan literatürdeki^[20,48] benzer sentez yönteminde, baz olarak NaOH yerine susuz K₂CO₃ kullanılarak DMF içinde 20-25 °C sıcaklıkta elde edilmiştir.

44a-h bileşikleri, eşdeğer miktarda LDA ile THF içinde -78 ile 0 °C aralığında reaksiyona sokulmuş ve 2-(benzotriazol-1-il)-3-sübstitüe-2,3-dihydrobenzofenon-3-ol bileşiklerinin **45a-h** lityum tuzları izomerler karışımı olarak (**44a**'nın reaksiyonunda bir tek izomer gözlemlenmiştir) elde edilmiştir^[20]. Bu tuzlar herhangi bir saflaştırma yapılmaksızın 1,1,2,2-tetrakloroetan içinde 2-3 eşdeğer miktarda çinko bromür ile 24 saat azot atmosferinde geri soğutucu altında kaynatılarak reaksiyon sonuç maddelerini meydana getirmişlerdir. Bu bileşiklerin ¹H-NMR spektrumlarında, başlangıç maddeleri olan **44a-h** bileşiklerinde bulunan *N*-sübstitüe benzotriazolere ait sinyaller (7,2-8,1 ppm) görülmemiştir. Aynı zamanda bileşiklerin ¹³C-NMR spektrumları da *N*-sübstitüe benzotriazolere ait 120 ppm ve 146 ppm'deki sinyalleri ve **44a-h** bileşiklerinin karbonil karbonuna ait 195-196 ppm aralığındaki sinyalleri içermemektedir.

Sonuç maddelerinin karbonil sinyalleri bileşik **25** için beklenen aksine 190-200 ppm^[49,50] aralığında değil, 178-180 ppm aralığında görülmüştür. Bu durum, **45a-h** bileşiklerinin çinko bromür ile yeniden düzenlenme reaksiyonlarında, aril göçü yerine alkil göçünün gerçekleştiğini ve böylece reaksiyon sonuç maddesi olarak 2,3-dihydrobenzofuran-3-on **25** yerine 2, 3-alkil göçü ile; 3-alkil-3-aril-sübstitüe 2,3-dihydrobenzofuran-2-on **9a-h** bileşiklerinin elde edildiğini göstermektedir (Şekil 5.1).

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda, sonuç maddeleri **9a-h** % 41-70 verimle elde edilmişlerdir.



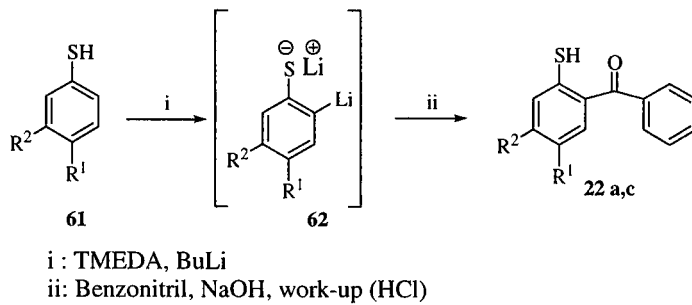
Şekil. 5.1. Bazı 3-alkil-3-aril-sübstitüe 2,3-dihydrobenzofuran-2-on türevlerinin olası sentez mekanizması

Reaksiyon koşullarının değiştirilmesinin, reaksiyon ürünleri üzerindeki etkisini incelemek üzere **45a** ve **45c** bileşiklerinin lityum tuzları herhangi bir izolasyon yapılmaksızın 2-3 eşdeğer mol miktarda çinko bromür ile THF içinde 150-155 °C sıcaklığında basınca dayanıklı kapalı (sealed) tüp içinde reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyon sonucunda **9a** ve **9c** bileşikleri sırasıyla %95 ve %42 verimle elde edilmiştir. Bu reaksiyon sırasında çinko bromür ile yeniden düzenlenmenin başlaması, süspansiyon (benzotriazol-çinko bromür kompleksi) oluşumundan anlaşılmıştır. **45a** bileşiğinin 2,5 eşdeğer mol çinko bromür ile THF içinde 155-160 °C sıcaklıktaki bir diğer reaksiyonu da, beklenmedik şekilde 2-metil-3-fenilbenzofuran **8a** bileşiğinin %65 verimle elde edilmesiyle sonuçlanmıştır. Bu

bileşiğin ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları, literatürde^[20] aynı madde için verilen spektrumlar ile aynıdır. **45a**→**8a** dönüşümü ile ilgili reaksiyon mekanizması kesin olmamakla birlikte **45a** bileşiğinin bromür anyonu ile indirgenmiş olabileceği düşünülmüştür.

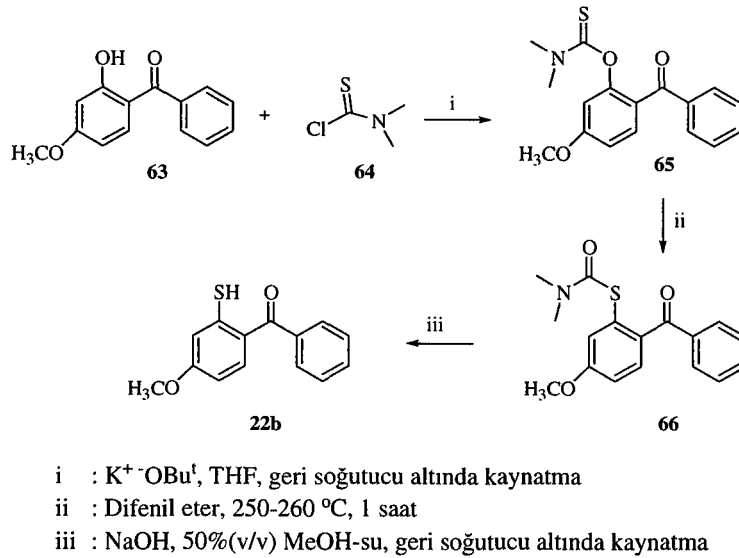
Reaksiyonların ara madde **45** üzerinden yürüdüğünü (Şekil 5.1) kanıtlamak üzere, **45a** bileşiği %82 verimle tek izomer olarak izole edilmiştir. Bu bileşiğin yapısı ^1H ve ^{13}C -NMR verilerinden yararlanılarak aydınlatılmıştır. **45a**'nın ^1H -NMR spektrumu, başlangıç maddesi olan **44a** bileşiğine ait etoksi grubu sinyallerini (1,8 ppm, d ve 6,93-7,08 ppm, m) göstermemekle birlikte **45a** bileşiğindeki 2-metil grubu için beklenen 1,77 ppm'deki singlet ve 3-hidroksi grubu için beklenen 3,03 ppm'deki singlet sinyallerini göstermiştir. **45a** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda karbonil grubu sinyali görülmemiştir, bununla birlikte 106,0 ppm ve 86,7 ppm'de görülen iki yeni sinyal 2,3-dihydrobenzofuran halkasının sırasıyla C-2 ve C-3 karbonlarına aittir.

Başlangıç maddeleri fenil (2-fenilsulfanilfenil) metanonlar **22a-c** literatürdeki benzer sentez yöntemi ile, uygun tiyofenol türevlerinin TMEDA ve *n*-BuLi varlığında dianyonlarının **62** oluşturulması ve bu dianyonların benzonitril ile reaksiyonundan elde edilmiştir^[21] (Şekil 5.2). Sentez yöntemi ile ilgili ayrıntılar deneysel bölümde verilmiştir.

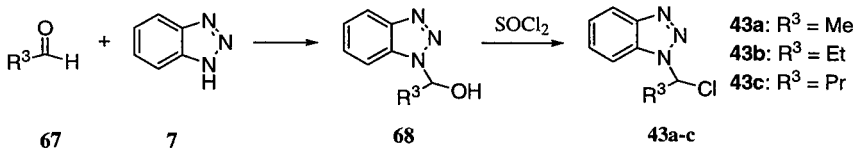


Şekil 5.2. Başlangıç maddeleri, fenil (2-fenilsulfanilfenil) metanonların sentez yöntemi.

Bir diğ er başlangıç maddesi olan (4-metoksi-2-sulfanilfenil)(fenil)metanon **22b**, 2-hidroksi-4-metoksi benzofenon **63** bileş iğ inden, uygun dialkil-tiyokarbamat **65** bileş iğ inin Newman-Kwart^[51,52] yöntemi ile yeniden düzenlenmesi ile elde edilmiştir (Ş ekil 5.3). Ayrıca başlangıç maddeleri 1-kloro-1-(benzotriazol-1-il) alkanlar **43a-c** uygun aldehit türevlerinin **67**, benzotriazol **7** ve tiyonil klorür (SOCl₂) ile reaksiyonundan literatürde^[53] kullanılan benzer sentez yöntemine göre elde edilmiştir (Ş ekil 5.4). Bu maddelerin elde edilmeleriyle ilgili ayrıntılar deneysel bölümde verilmiştir.



Ş ekil 5.3. Başlangıç maddesi (4-metoksi-2-sulfanilfenil)(fenil)metanon'un sentez yöntemi.



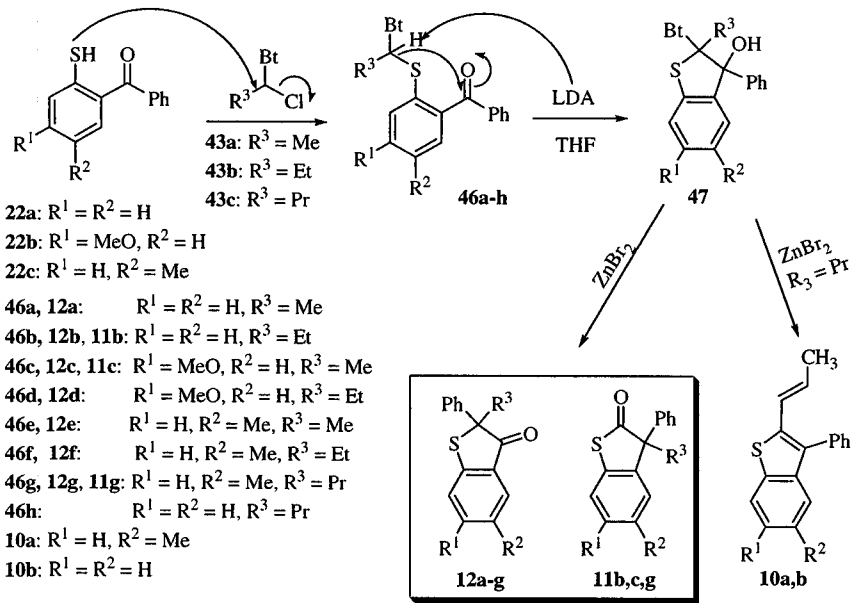
Ş ekil 5.4. Başlangıç maddeleri 1-kloro-1-(benzotriazol-1-il) alkanlar'ın sentez yöntemi.

Reaksiyon ara maddeleri **46a-h**, *o*-sulfanil ketonların **22a-c**, 1-(benzotriazol-1-il)alkil klorürler **43a-c** ile susuz potasyum karbonat (K_2CO_3) varlığında dimetilformamid (DMF) içinde 20-25 °C sıcaklıkta azot atmosferi altında reaksiyonundan, literatürdeki ile benzer koşullarda^[21] sentezlenmiştir (Şekil 5.5). Bu reaksiyondan elde edilen **46a-h** bileşiklerinin eşdeğer mol miktarda LDA ile THF içinde -78 ile 0 °C sıcaklık aralığında reaksiyonundan 2,3-dihidrobenzotiyofen-3-ol bileşikleri **47** ^[21] diastereoizomerler karışımı olarak (**46d** reaksiyonundan **47d** tek izomer olarak izole edilmiştir) elde edilmiştir.

Bu çalışmada **47c** (**47c'** ve **47c''** olarak 56:44 oranında iki izomer) ve **47d** (tek izomer) bileşikleri, reaksiyonların Şekil 2.7 ve Şekil 5.5'de önerilen yol ile **47** bileşiği üzerinden ilerlediğini kanıtlamak için izole edilmiş ve yapıları ¹H ve ¹³C-NMR ile aydınlatılmıştır. **47c**'nin her iki izomerinin (**47c'** ve **47c''**) ¹H-NMR spektrumlarında **46c** bileşiğinde bulunan *S*-etil grubunun metil protonlarına ait 2,06 ppm'deki doublet sinyaller görülmemiştir. Diğer taraftan bu izomerlerin spektrumlarında 2,58 ppm (**47c'**) ve 2,04 ppm'de (**47c''**) görülen singlet pikler **47c** bileşiğinin 2-metil grubuna ait piklerdir. D₂O ilavesiyle **47c'** bileşiğine ait 3,05 ppm ve **47c''** bileşiğine ait 4,02 ppm singlet piklerinin yok olması bu bileşiğin yapısında hidroksi- (OH) grubunun varlığını kanıtlamıştır. **47c'**'nin diastereoizomerlerinin ¹³C-NMR spektrumlarında **46c** bileşiğinde görülen 195,8 ppm karbonil karbonu sinyali ve benzotriazol ile kükürt arasındaki karbona ait 62,4 ppm sinyali görülmemiştir. Baskın diastereoizomer olan **47c'** ¹³C-NMR spektrumundaki 90,2 ppm ve 87,5 ppm'deki yeni sinyaller ile **47c''**diastereoizomerinin ¹³C-NMR spektrumundaki 90,3 ppm ve 86,3 ppm'deki yeni sinyaller 2,3-dihidrobenzotiyofen **47c** halkasındaki C-2 ve C-3 karbonlarına aittir.

Sentez çalışmasının bundan sonraki aşamasında **47a-h** bileşikleri herhangi bir saflaştırma yapılmaksızın 2-3 eşdeğer mol susuz çinko bromür ile 1,1,2,2-tetrakloroetan içinde, 100-110 °C sıcaklık aralığında, 0,3-2 saat süre ile reaksiyona sokularak 2,3-dihidrobenzotiyofen-3-on **12a-g** bileşikleri ve iki durumda da **10a,b** bileşikleri elde edilmiştir (Şekil 5.5).

12a-g bileşiklerinin yapıları ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumlarının yardımı ile aydınlatılmıştır. Bu bileşiklerin ^1H spektrumlarında **46a-f** ve **47c,d** bileşiklerinin yapılarında bulunan *N*-süstitüe benzotriazol grubuna ait karakteristik 7,2-8,0 ppm sinyallerini görülmemiştir. Diğer taraftan, bu bileşiklerin ^{13}C -NMR spektrumlarında, **46a-f** bileşiklerindeki *N*-süstitüe benzotriazol grubuna ait 110 ppm, 120 ppm, 132 ppm ve 146 ppm sinyalleri görülmezken 200,6-203,2 ppm aralığında **12a-g** bileşiklerinin yeni sinyalleri görülmüştür.

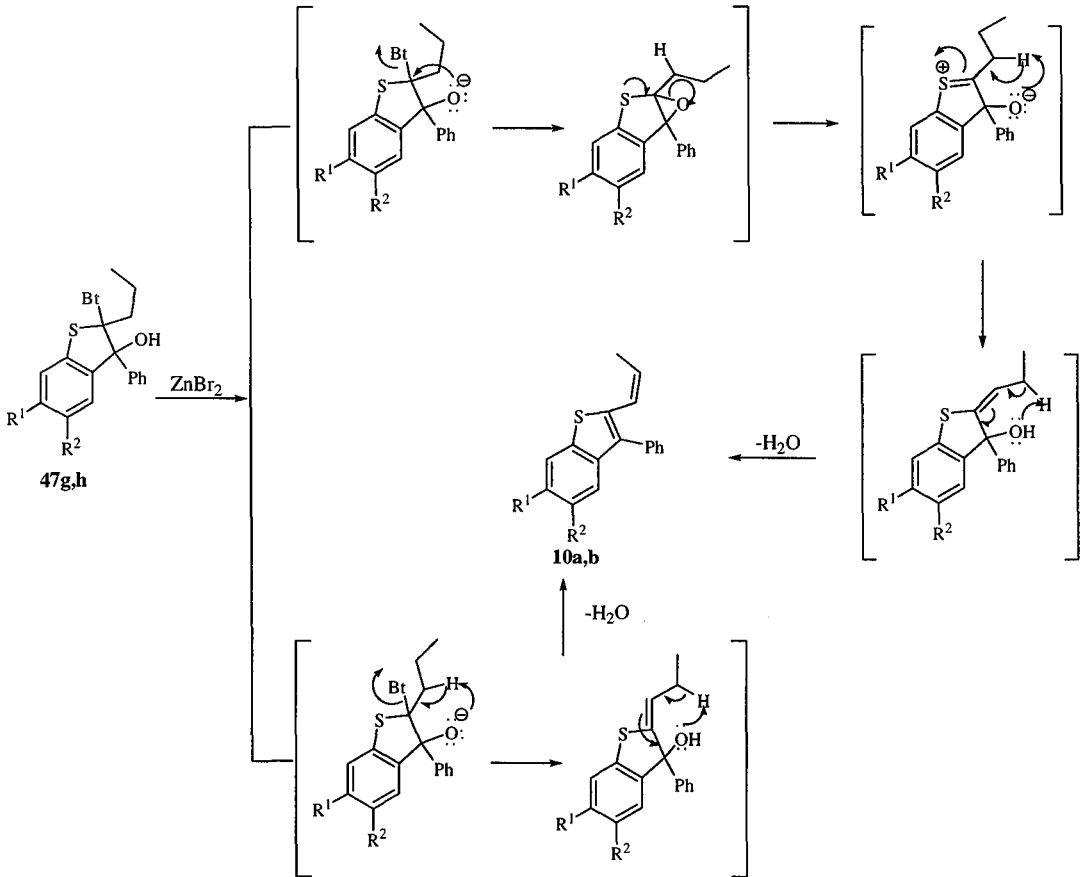


Şekil 5.5. Bazı 2,3-dihydrobenzotriofen-3-on ve 2,3-dihydrobenzotriofen-2-on türevlerinin olası sentez mekanizması

47g,h reaksiyon ara maddelerinin çinko bromür ile aynı şartlardaki reaksiyonları, dehidrasyon ve benzotriazol eliminasyonunun eş zamanlı olduğu bir reaksiyon mekanizması yoluyla 2-(1-propenil)benzotriofen bileşiklerini **10a,b** oluşturmuştur (Şekil 5.6). Bu bileşiklerin yapıları ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları ile aydınlatılmıştır. Bu bileşiklerin ^1H -NMR spektrumlarında, **46g,h** bileşiklerinde bulunan *N*-süstitüe benzotriazol grubunun karakteristik 7,2-8,0 ppm aralığındaki

sinyalleri ve propil grubu sinyalleri görülmemiştir. 1,83 ppm'deki doublet'in doublet'i, 6,13-6,28 ppm aralığındaki multiplet ve 6,52-6,54 ppm ($J = 15,5$ Hz) aralığındaki doublet'in quarted'i sinyaller **10a,b** bileşiklerinin *trans*-propenil grubuna aittir. **10a,b** bileşiklerinin ^{13}C -NMR spektrumlarında karbonil karbonunun ve benzotriazol-il grubunun karakteristik sinyalleri görülmemekle birlikte, alifatik bölgede sadece propenil grubunun metil karbonuna ait 18,6-18,7 ppm sinyalleri görülmüştür.

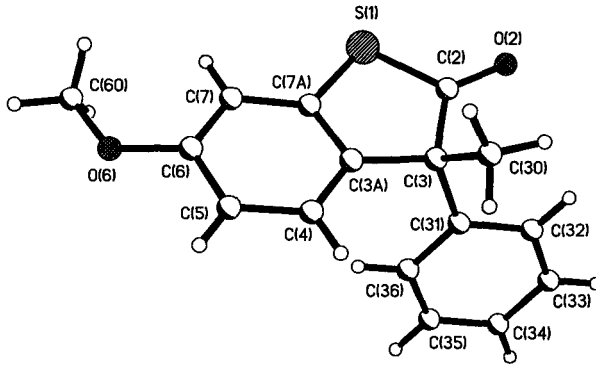
Sentez yöntemini optimize etmek amacıyla **46b,c,g** bileşiklerinin 1 eşdeğer mol miktarda LDA ile THF içinde -78 ile 0 °C aralığında reaksiyonları gerçekleştirilmiş, ardından reaksiyon karışımına 2-3 eşdeğer mol susuz çinko bromür ilave edilerek **47b,c,g** bileşiklerinin lityum tuzları elde edilmiştir. Bu lityum tuzlarının 90-100 °C aralığında 0,5-2 saat süre ile basınca dayanıklı kapalı (sealed) tüp içinde yeniden düzenlenme reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Bu yeniden düzenlenme reaksiyonları, 1,1,2,2-tetrakloroetan içindeki yeniden düzenlenme reaksiyonlarının aksine iki farklı ürün vermiştir (Şekil 5.5., bileşikler **11** ve **12**). **46b,c** bileşiklerinin yeniden düzenlenme reaksiyonlarının sonucunda oluşan ürünlerden birisi NMR spektrumlarına göre **12b,c** türü bileşiklerdir. **46g** bileşiğinin reaksiyon ürünlerinden birisinin ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları **12a-f** bileşiklerinin NMR spektrumlarıyla aynı sinyalleri vermiştir (karbonil karbonuna ait sinyal 202,7 ppm). **46b,c,g** bileşiklerinin benzer reaksiyonlarındaki ikinci ürün de **12b,c,g** yapılarını doğrulayan NMR sinyalleri vermiştir. Ancak, bu spektrumlardaki tek farklılık ^{13}C -NMR spektrumlarında karbonil karbonuna ait sinyallerin 202 ppm civarında değil 207,2-208,0 ppm civarında görülmesidir. Bu sonuçlara dayanarak, **46b,c,g** bileşiklerinin yeniden düzenlenme reaksiyonlarında eş zamanlı olarak hem alkil göçü (**24**→**11**) ve hem de aril göçü (**24**→**12**) gerçekleştiği ve böylece iki farklı ürün elde edildiği sonucuna varılmıştır.



Şekil 5.6. 10a,b bileşiklerinin olası sentez mekanizmaları

^{13}C -NMR spektrumlarında 201-203 ppm aralığında karbonil sinyali görülen ürünlerin IR spektrumlarında $1696\text{-}1701\text{ cm}^{-1}$ 'de karbonil absorpsiyon bandı görülürken, ^{13}C -NMR'da karbonil sinyali 207,2-208,0 ppm aralığında görülen ürünlerin IR spektrumlarında karbonil absorpsiyon bandı $1712\text{-}1707\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmüştür. Bu spektroskopik bilgilere dayanarak, karbonil karbonu 201-203 ppm'de görülen (IR absorpsiyon bandı $1696\text{-}1701\text{ cm}^{-1}$) ürünlerin 2,3-dihydrobenzotiyofen-3-on türevleri **12b,c,g** olduğu ve karbonil karbonu 207,2-208,0 ppm'de görülen (IR absorpsiyon bandı $1712\text{-}1707\text{ cm}^{-1}$) ürünlerin ise 2,3-dihydrobenzotiyofen-2-on türevleri **11b,c,g** olduğu sonucuna varılmıştır. **11c** bileşiği

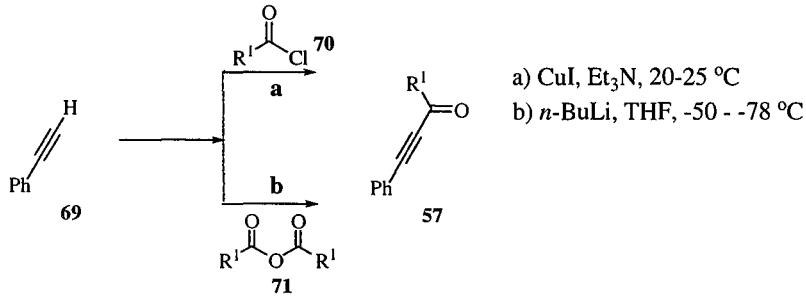
için yapılan tek kristal X-ışını analizi bu sonucu kanıtlamıştır. Bu bileşiğin X-ışını yapısı Şekil 5.7’de ve analiz sonuçları Ek. 2’de verilmiştir.



Şekil 5.7. 11c bileşiğinin X-ışını yapısı

5.2. Bazı 2,4-Disübstitüe Furan ve 4,6-Diaril Sübstitüe 2,3-benzo-1,3a,6a-triazapentalen Türevlerinin Sentezinin Sonuçlarının Tartışılması.

Başlangıç maddeleri açıl asetilenler **57a-h** literatürde bilinen sentez yöntemiyle asetilenlerin **69**, a) açıl halojenürler **70** ile trietil amin (Et_3N) içinde, katalitik miktarda bakır(I)iyodür (CuI) varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonlarından^[54], ve b) simetrik anhidridler **71** ile $n\text{-BuLi}$ varlığında -50 ile -78 °C aralığındaki reaksiyonundan^[55] %35-90 verimle elde edilmiştir(Şekil 5.8).

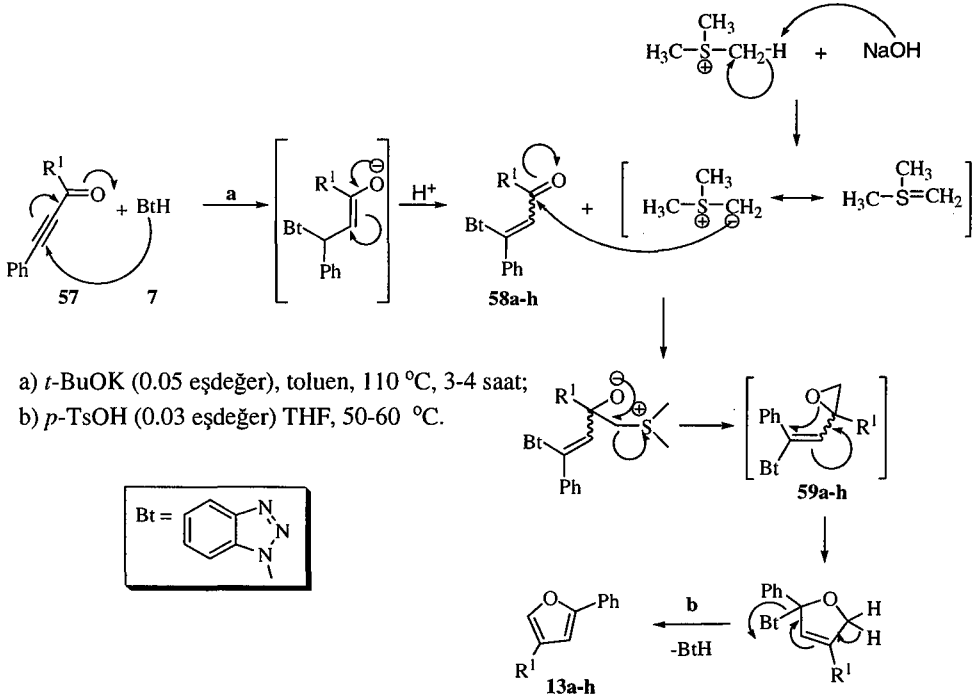


Şekil 5.8. Açıl asetilenlerin genel sentez yöntemi

Açıl asetilen **57a-h** bileşikleri ve benzotriazolün **7**, katalitik miktarda *tert*-potasyum butoksit (*t*-BuOK) varlığında, toluen içinde, azot atmosferindeki reaksiyonlarından, β -benzotriazol-il doymamış ketonlar **58a-h** *cis* ve *trans* izomerler karışımı olarak yüksek verimle elde edilmiştir (Şekil 5.9). **58a-h** bileşiklerinin yapıları ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları yardımıyla aydınlatılmıştır. Elde edilen β -benzotriazol-il doymamış ketonlar 1,3-2,0 eşdeğer mol miktarda trimetilsulfonyum iyodür ile metilen klorür- %50 NaOH iki faz sisteminde, tetrabutil amonyum iyodür ($\text{Bu}_4\text{N}^+\text{I}^-$) faz transfer katalizörü varlığında, 20-40 °C sıcaklık aralığında 12-48 saat süre ile reaksiyona girerek oksiran **59a-h** halka sistemini oluşturmuştur (Şekil 5.9). Bu oksiranlar herhangi bir izolasyon veya saflaştırma yapılmaksızın direkt olarak *p*-toluensulfonik asit katalizörlüğünde, THF içinde 0,5 saat süreyle geri soğutucu altında kaynatılarak furan **13a-h** bileşiklerini meydana getirmiştir (Şekil 5.9). Bu çalışma için önerilen sentez yönteminin gerçekten oksiran **59** ara ürünü üzerinden Şekil 5.9'da gösterildiği gibi yürüdüğünü kanıtlamak üzere oksiran ara maddelerinden biri olan **59a** izole edilerek, yapısı kararsızlığı dolayısıyla sadece ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları ile aydınlatılmıştır. **59a** bileşiğinin ^1H spektrumunda yeni sinyaller görülmüştür. 2,49 ppm ve 2,60 ppm'de görülen iki singlet pik, oksiran halka sistemine ve 1,28 ppm'de görülen diğer bir singlet sinyal de **59a** grubunun metil grubuna aittir. ^{13}C -NMR spektrumunda karbonil karbonuna ait sinyal görülmezken, 54,8 ppm ve 55,0 ppm'de görülen iki yeni sinyal oksiran halkasının varlığını göstermiştir.

Furan **13a-h**, bileşiklerinin yapıları ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumlarının yardımıyla aydınlatılmıştır. Bu bileşiklerin ^1H -NMR spektrumlarında **58a-h** ve **59a** bileşiklerinin yapılarında bulunan *N*-süstitüe benzotriazol grubunun 7,0-8,2 ppm aralığındaki karakteristik sinyalleri ve **59a** oksiran ara maddesinin oksiran halka protonları görülmemiştir. Diğer taraftan **13a-h** bileşiklerinin ^{13}C -NMR spektrumlarında **58a-h** bileşiklerinin yapısında bulunan karbonil karbonu için beklenen 181-204 ppm arasındaki sinyaller ve *N*-süstitüe benzotriazol grubuna ait 111 ppm, 120 ppm, 133 ppm ve 146 ppm'deki sinyaller de gözlenmemiştir. **13a-h**

bileşiklerinin ^{13}C -NMR spektrumlarında görülen yeni 103,3-107,7 ppm, 137,1-139,0 ppm ve 153,8-155,8 ppm'deki sinyaller 2,4-disübstitüe furanlar için bilinen^[47b,56] ve furan halkasının karbon atomlarına ait sinyallerdir.

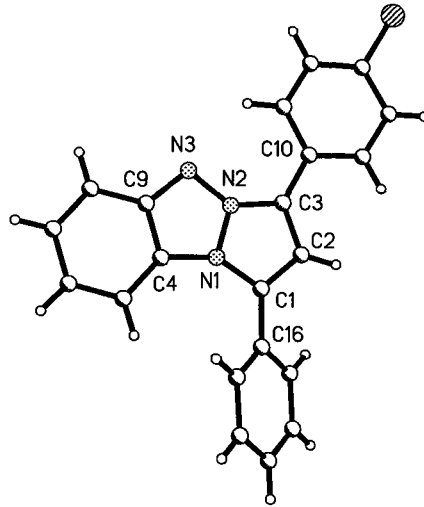


Şekil 5.9. Bazı 2,4-disübstitüe furan türevlerinin olası sentez mekanizması

58a-h bileşiklerinin trimetilsulfonyum iyodür ile iki fazlı sistemde, bazik ortamda gerçekleştirilen reaksiyonları **13a-h** bileşiklerinin yanı sıra (Şekil 5.9), izole edilebilen beklenmedik yan ürünler vermiştir (Şekil 5.11). Bu ürünlerin ^1H -NMR spektrumlarında **58a-h** bileşiklerinin *N*-sübstitüe benzotriazol grubu için 7,0-8,2 ppm civarında beklenen tipik NMR sinyalleri yerine, 8,0-8,2 ppm bölgesinde yeni sinyaller görülmüştür. Bununla birlikte bu yeni ürünlerin ^{13}C -NMR spektrumlarında 111 ppm, 120 ppm ve 147 ppm civarında görülen sinyaller ve elementel analiz sonuçları benzotriazol grubunun varlığını, ancak bu grubun, **58a-h** bileşiklerindeki gibi *N*-sübstitüe benzotriazol olmadığını göstermiştir. Ayrıca ^{13}C -NMR spektrumlarında 105,0-105,5 ppm ve 113,1-113,7 ppm aralığında yeni sinyaller görülmüştür. **58e** bileşiğinin reaksiyonundan elde edilen **14e** yan ürününün tek kristal

X-ışını analizi bu ürünlerin düşünüldüğü gibi; benzotriazol grubunu da içeren benzo-1,3a,6a-triazapentalen bileşikler olduğunu göstermiştir (Şekil 5.11).

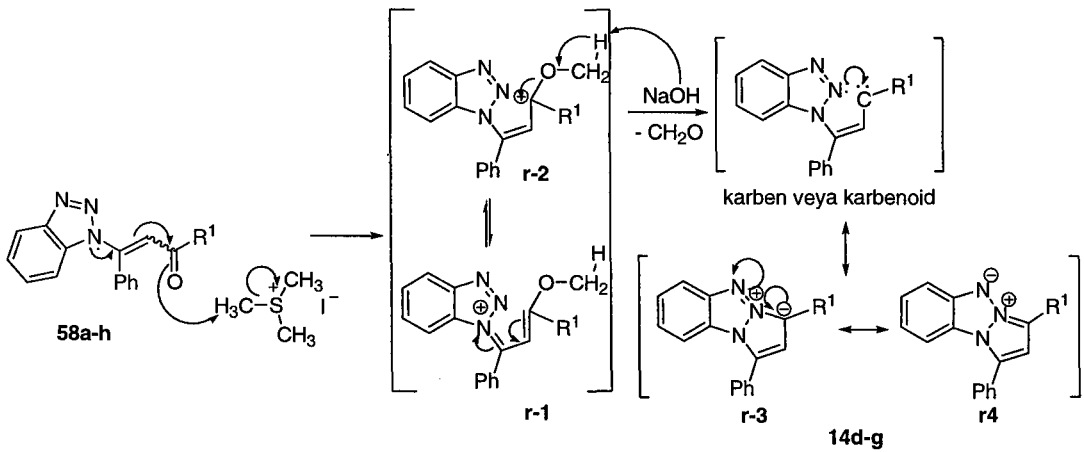
14e bileşiğinin X-ışını (Şekil 5.10) analiz sonuçlarında verilen bağ geometrileri, heteropentalen yapısı içeren bileşikler için daha önce verilen^[57] bağ geometrileriyle uyum göstermiştir. Bu tür heteropentalen yapıları bir tek valens yapısıyla sınırlandırılarak gösterilemedikleri gibi birden fazla rezonans yapıları vardır. **14e** bileşiğinin X-ışını yapısındaki kloro fenil halkası yaklaşık olarak benzopentalen halka sistemiyle aynı düzlemde bulunurken [ana düzlemler arası açı = $5,9(1)^\circ$], fenil halkası, halka düzlemi dışına itilmiştir [düzlemler arası açı = $45,2(1)^\circ$]. Büyük olasılıkla C-3 numaralandırılmış karbon atomu belirgin bir eksi (-) yük taşımaktadır. Buna göre de C3-C10 bağı, C1-C16 bağından belirgin şekilde daha kısadır (Şekil 5.10).



Şekil 5.10. 14e bileşiğinin X-ışını yapısı.

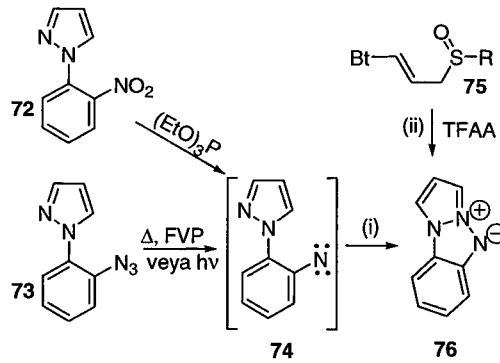
Heteropentalen **14d-g** bileşiklerinin ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları da X-ışını yapılarıyla uygunluk göstermiştir. Bu bileşiklerin oluşumu ile ilgili mekanizma, kanıtlanmamakla birlikte, reaksiyonun benzotriazol-1-il doymamış ketonların **58a-h**,

benzotriazol grubunun enamin reaktivitesi yoluyla, oksijen atomundan trimetilsulfonyum iyodür tuzunun metil grubuna saldırmasıyla başlamış olabileceği, ardından X-ışını yapısında C-3 ile numaralandırılmış karbon atomunda önce bir karbokasyon oluştuğu, oluşan bu ara üründen formaldehit eliminasyonu sonucu aynı karbon üzerinde bu sefer karben veya karbenoid yapısının meydana geldiği düşünülmüştür. Bu mekanizma önerisini destekleyebilecek iki sonuç görülmüştür: Triazapentalen bileşiklerinin elde edilme verimlerine bakıldığında, R¹ grubunun 4-NO₂-C₆H₄- olduğu durumda triazapentalen bileşiği hiç elde edilememiş, süstitüentin 4-MeO-C₆H₄- olması durumunda ve 2-tiyenil olması durumunda triazapentalen bileşiği %42 verimle elde edilmiş ve son olarak da süstitüentin 4-Cl-C₆H₄- olması durumunda triazapentalen %8 verimle elde edilmiştir. Elde edilen bu verimler aril grubunun p-konumuna bağlı fonksiyonel grupların elektron iticilikleriyle paralellik göstermektedir. Dolayısıyla formaldehit eliminasyonundan önce yapıda C-3 üzerinde bir karbokasyon oluşmuş olabileceği olasılığını desteklemektedir. Nitekim, aril grubunun p-konumundaki fonksiyonel grubun elektron iticiliği arttıkça, aşağıdaki şekilde r-2 rezonans yapısıyla verilen karbokasyonun kararlılığının arttığı ve buna bağlı olarak da triazapentalen ürününün veriminin arttığı düşünülmüştür. Bunun yanında bileşiğin Şekil 5.9'da verilen tek kristal X-ışını yapısı da Şekil 5.11'de gösterilen r-3 rezonans yapısı ile aynıdır.



Şekil 5.11. Triazapentalen bileşiklerinin olası sentez mekanizması

Sonuç olarak, bu çalışma ile 2,4-disübstitüe furan **13** ve 4,6-diaril sübstitüe-2,3-benzo-1,3a,6a-triazapentalen **14** halka sistemleri için benzotriazol metodolojisi kullanılarak uygun sentez yöntemleri geliştirilmiştir. Bu yöntemle simetrik olmayan furanların ortalama bir verimle sentezleri gerçekleştirilirken, aynı zamanda bu yöntem 4,6-diarilsübstitüe 2,3-benzo-1,3a,6a-triazapentalen bileşiklerinin iyi verimle elde edilmesine imkan sağlamıştır. Pirazolo[1,2-a]benzotriazol **76** bileşikleri için literatürde önerilen sentez yöntemleri (Şekil 5.12); i) 1-(2-nitrofenil)pirazol **72** bileşiklerinin deoksijenasyonu ile elde edilen 1-(2-azidofenil)pirazollerin **74** molekül içi halka kapanması^[58], 1-(2-azidofenil)pirazol **73** bileşiklerinin termolizi veya fotolizi^[58b,59] ve ii) son zamanlarda rapor edilmiş γ -(benzotriazol-1-il)allil sulfoksitlerin **75** Pummerer tipi halkalaşması^[57] yöntemlerini içerir.



Şekil 5.12. Triazapentalen bileşiklerinin literatürde bilinen bazı sentez yöntemleri

5.3. Bazı *N*-sübstitüe Benzotriazol Bileşiklerinin Asitlik Sabitlerinin Tayininin Yorumlanması

Eğer incelenen bileşikte birden fazla protonlanma merkezi varsa, asitlik sabitinin (pK_a) saptanması için yapılan deneysel çalışmalarda bu merkezlerin ayrı ayrı protonlanmalarını incelemek mümkün olmamaktadır. Deneysel çalışmalar sonucunda, incelenen molekül için tek bir pK_a değeri elde edilir ve bu değer

molekülde bulunan tüm türlerin kendi varlıkları oranında, deneysel çalışmanın yapıldığı ortamda, verdiği ortalama bir pK_a değeridir. Ancak bilgisayar hesaplamalarıyla yapılan pK_a çalışmalarında, bir molekül için olası tüm protonlanma ve proton verme merkezlerini, ortamda bulunabilecek izomerleri modellemek ve her birinin ayrı ayrı pK_a değerlerini saptamak mümkün olmaktadır. Dahası, deneysel çalışmalar ile bilgisayar hesaplamalarından elde edilen sonuçları karşılaştırabilmek için bu önemli ve gereklidir.

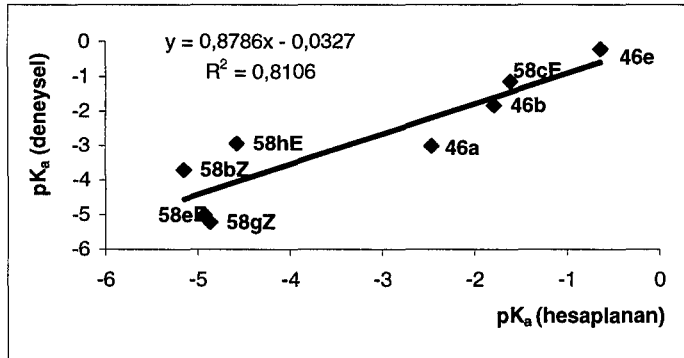
Bu çalışmada, yukarıda anlatılan temel bilgiye dayanılarak bazı *N*-süstitüe benzotriazol türevlerinin önce deneysel olarak pK_a değerleri saptanmış, ardından yarı deneysel ve ab initio bilgisayar hesaplama yöntemleriyle olası tüm protonlanma merkezlerinin pK_a değerleri saptanmış ve bunlardan deneysel pK_a değerine en yakın olanları seçilerek, moleküllerin deneysel çalışma sırasında hangi merkezden protonlanarak, 1. protonlanmalarına ait pK_a değerini vermiş olabileceği belirlenmeye çalışılmıştır. Bu hesaplamalar yapılırken olası tüm protonlanma merkezleri ve bileşiklerin, eğer varsa, olası E ve Z izomerleri modellenmiştir. Daha sonra modellenen bu izomerlerin asitlik sabitleri bilgisayar hesaplamaları ile ayrı ayrı belirlenerek, deneysel sonuca en yakın izomerin hangisi olduğu tahmin edilmiştir.

46a, **46b** ve **46e** molekülleri için dört ayrı protonlanma merkezi olasıdır (Şekil 4.18). Bunlar benzotriazol halkasının 2-N ve 3-N azot atomları, kükürt atomu ve karbonil grubunun oksijen atomudur. Bilgisayar hesaplamaları sonucunda bu merkezlerin her birinin konjuge asitlerinin (örneğin; **46a1**, **46a2**, **46a3**, **46a4**) proton vermesine ilişkin pK_a değerleri saptanmış ve bu bileşiklerin hepsinin kükürt atomundan protonlanmasının modellendiği **46a3**, **46b3**, **46e3** konjuge asitlerinin her üç yöntemle (AM1, PM3 ve B3LYP) hesaplanan pK_a değerlerinin, deneysel pK_a değerlerine yakın olduğu görülmüştür. Böylece bu üç madde için deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen pK_a değerlerinin bileşiklerin, H_2SO_4 içinde, kükürt atomundan protonlanması sonucunda elde edilmiş olabileceği düşünülmüştür. Bu bileşiklerin kükürt atomlarından protonlanmasıyla oluşabilecek konjuge asitler **46a3**, **46b3**, **46e3**, kükürt atomuna bağlı hidrojen ile karbonil karbonu arasında oluşabilecek bir H-

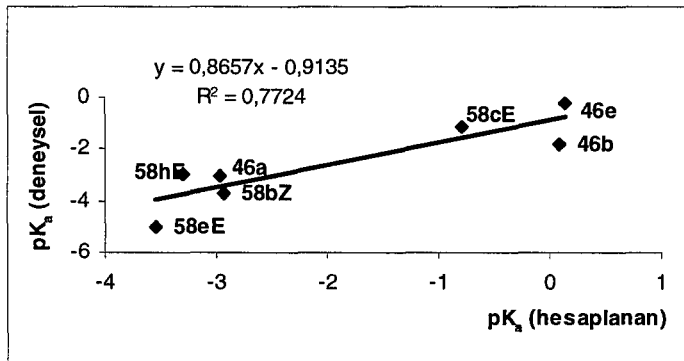
bağlanması nedeniyle diğer konumlardan protonlanmalara göre daha kararlı olacağından, bu merkezden protonlanmanın, diğer merkezlerden protonlanmaya göre daha fazla tercih edilebilir olduğu düşünülmüştür.

Çalışmada kullanılan diğer tür *N*-süstitüe benzotriazol bileşikler olan **58b**, **58c**, **58e**, **58h**, **58g** bileşiklerinden **58b**, **58e**, **58g**, **58h** bileşiklerinin benzotriazole ait 2-N azotundan ve **58c** bileşiğinin ise karbonil karbonundan protonlanmış olabileceği sonucuna, deneysel ve bilgisayar hesaplamalarıyla elde edilen pK_a değerlerinin karşılaştırılması ile varılmıştır. Bu bileşiklerde, 2-N azotundan protonlanmayla oluşan konjuge asitlerin, 2-N azot atomuna bağlanan H atomu ile karbonil karbonu arasında ve karbonil oksijeninden protonlanmayla oluşan konjuge asitlerin, oksijene bağlı H atomu ile 2-N azot atomu arasında bir H-bağlanması olabileceğinden bu konjuge asitlerin kararlılığı daha fazla olacaktır, yani bu merkezlerden protonlanma olasılığı, diğer merkezlerden protonlanmaya göre daha da artacaktır. Yine bu bileşiklerden **58c** ve **58h** bileşiklerinin E formlarının, **58b** ile **58g** bileşiklerinin Z formlarının her üç yöntemle hesaplanan pK_a değerlerinin, deneysel pK_a değerlerine daha yakın olduğu görülmüştür. Diğer taraftan AM1 ve PM3 yarı deneysel hesaplamaları sonucunda, **58e** bileşiğinin E formunun, B3LYP ab initio hesaplamalarında ise Z formunun hesaplanan pK_a değerinin deneysel pK_a değerine daha yakın olduğu görülmüştür.

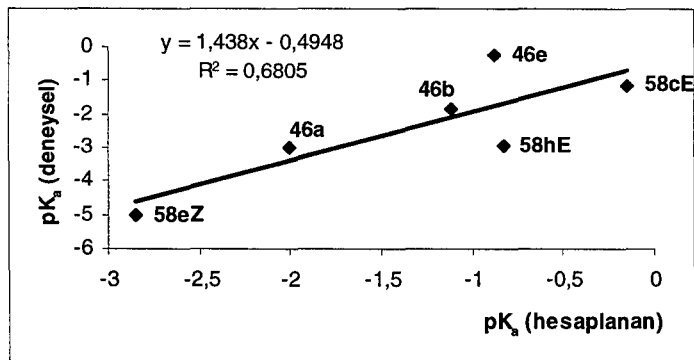
Son olarak deneysel yöntemler ile AM1, PM3 ve B3LYP yöntemleriyle yapılan bilgisayar hesaplamalarından elde edilen pK_a değerleri grafiğe geçilerek deneysel ve bilgisayar hesaplama yöntemleri arasındaki doğrusal ilişki ve regrasyon sabiti elde edilmiştir. Yapılan regrasyon analizlerinden de anlaşılacağı gibi, yarı deneysel AM1 ve PM3 yöntemleriyle elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlar arasında sırasıyla %81, %77 uyum görülürken, B3LYP ab initio yöntemiyle, deneysel sonuçlar arasında %68'lik daha düşük bir uyum görülmüştür.



Şekil 5.13. AM1 yarı deneysel yöntemine göre hesaplanan pK_a ve deneysel pK_a 'nın korelasyonu



Şekil 5.14. PM3 yarı deneysel yöntemine göre hesaplanan pK_a ve deneysel pK_a 'nın korelasyonu



Şekil 5.15. B3LYP 6-31G(d) ab initio yöntemine göre, hesaplanan pK_a ve deneysel pK_a 'nın korelasyonu

Ab initio bilgisayar hesaplama yöntemleriyle yapılan NMR hesaplamalarında, bileşikte bulunan herbir atom için ayrı ayrı, kendi kimyasal çevresinden kaynaklanan, bir NMR kimyasal kayması elde edilebilmektedir. Oysa deneysel NMR yapı aydınlatmalarında, kullanılan aletten kaynaklanan bazı kısıtlamalar dolayısıyla herbir atoma veya fonksiyonel guruba ait ayrı sinyalleri görmek her zaman mümkün olmamaktadır. Nitekim bu çalışmada, bilgisayar hesaplamalarıyla bulunan NMR kimyasal kaymaları, incelenen bileşiklerin herbir atomu ve fonksiyonel grubu için ayrı ayrı görülebilirken, deneysel çalışmalarda özellikle de aromatik bölgede fenil gruplarının piklerindeki çakışmalar nedeniyle görülememiştir. Bu nedenle de deneysel ve hesaplanan NMR kimyasal kaymaları arasında tam bir karşılaştırma yapılamamıştır. Ancak her iki yöntem ile de açıkça tanımlanabilen gruplar için, yöntemler arasında %70 ve üzeri yakınlık görülmüştür (çizelge 4.7 – 4.14).

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1. Genel Deneysel Çalışmalar

Erime noktaları hot-stage cihazı ile tayin edilmiştir. Bu erime noktaları keskin gözlenmesine rağmen, tek bir kere ölçüldüğü için kesin değildir. NMR spektrumları $CDCl_3$ içinde TMS standardına göre 1H için 300 MHz ve ^{13}C için 75 MHz'de kaydedilmiştir. DMF moleküler-sieve ile kurutulmuştur. THF sodyum/benzofenon karışımından saflaştırılmış ve taze distillenmiştir. LDA, *n*-BuLi bileşiğinin, diizopropil amin ile reaksiyonundan hazırlanarak taze kullanılmıştır. Diizopropil amin CaH_2 ile kurutulmuştur. $ZnBr_2$, metalik çinkonun, brom (Br_2) ile THF içindeki reaksiyonundan elde edilmiştir. Kolon kromatografisi 200-425 mesh silikajel ile gerçekleştirilmiştir.

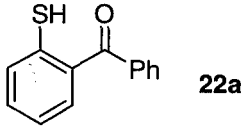
6.2. Başlangıç Maddelerinin Sentezi

6.2.1. Fenil(2-sulfanilfenil)metanon (22a,c) bileşiklerinin genel sentezi.

TMEDA'nın (tetrametiletilendiamin) (119,8 mmol, 18,05 mL) sikloheksan (30mL) içindeki çözeltisi 0 °C ye soğutulur. Bu çözeltiye *n*-BuLi bileşiğinin heksan içindeki çözeltisi (1,56M; 119,8 mmol; 78 mL) azot atmosferi altında ilave edilir. Uygun tiyofenol türevi **61** (54,46 mmol) oluşan reaksiyon karışımına ilave edilir ve reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 17 saat karıştırılır. Reaksiyon karışımına benzonitril (54,46 mmol) yavaş yavaş ilave edilerek 4 saat karıştırılır. Bu süre sonunda reaksiyon karışımına su ilave edilir ve 30 dakika daha karıştırılır. Su fazı organik fazdan ayrılır ve NaOH ile pH= 14 olacak şekilde bazikleştirilir ve bu çözelti 1 saat süre ile azot atmosferi altında geri soğutucu altında kaynatılır . Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulur ve derişik HCl ile muamele edilir, etil asetat ile ekstraksiyon yapılır, organik faz ile su fazı ayrılır, organik faz magnezyum sülfat ile

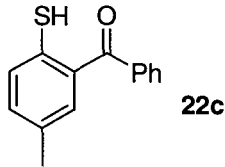
kurutulur. Çözücü vakum altında uçurulur. Kalan karışım kolon kromatografisi ile etil asetat-hekzan karışımı kullanılarak saflaştırılır^[21].

6.2.1.1. Fenil(2-sulfanilfenil)metanon



Etil asetat / hekzan karışımından sarı mikrokristaller olarak elde edilmiştir. (%75), E.N: 50-52 °C. ¹H-NMR δ 7,77 (d; *J* = 7,3 Hz; 2H); 7,61–7,56 (m; 1H); 7,49–7,39 (m; 4H); 7,36–7,31 (m; 1H); 7,20–7,15 (m, 1H); 4,21 (s; 1H); ¹³C-NMR δ 124,5; 128,3; 130,1; 131,3; 131,5; 131,6; 132,9; 134,4; 135,4; 137,4; 196,8.

6.2.1.2. (5-Metil-2-sulfanilfenil)(fenil)metanon



Benzen ve hekzan karışımından kahverengi mikrokristaller olarak elde edilmiştir. (%80), E.N: 72-74 °C. ¹H-NMR δ 7,78-7,76 (m; 2H); 7,61-7,56 (m; 1H); 7,49-7,44 (m; 2H); 7,30 (d; *J*= 8,0 Hz; 1H); 7,24 (s; 1H); 7,16 (d; *J*=8,0 Hz; 1H); 4,05 (s; 1H); 2,30 (s; 3H); ¹³C-NMR δ 20,7; 128,4; 129,9; 130,1; 131,6; 131,7; 132,1; 132,8; 134,6; 136,0; 137,4; 197,0.

6.2.2. (4-Metoksi-2-sulfanilfenil)(fenil)metanon (22b) bileşiğinin genel sentezi.

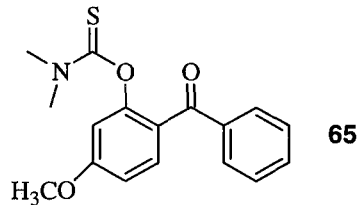
(2-Hidroksi-4-metoksifenil)(fenil)metanon'un **63** (43,8 mmol; 10g) ve *N,N*-dimetilkarbamatiyoik klorür'ün **64** (44,23 mmol; 5,46g) THF (150mL) içindeki çözeltilisine potasyum-*tert*-butoksit (43,8 mmol; 4,915g) ilave edilerek azot atmosferi altında 6 saat geri soğutucu altında kaynatılır . Bu süre sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 15 saat daha karıştırılır. Reaksiyon karışımı %10`luk (w/w) K₂CO₃

ile muamele edilir. Etil asetat ile ekstraksiyon yapılır, organik faz $MgSO_4$ ile kurutulur, çözücü vakum altında uzaklaştırılır ve kalan madde metil alkolden yeniden kristallendirilerek *o*-(2-benzoil-5-metoksifenil)*N,N*-dimetilkarbamotiyoat **65** elde edilir (9,33g; %67).

Bileşik **65**'in (26,31mmol; 8,3g) difenil eter (50mL) içindeki çözeltisi 250-260 °C`de 1 saat süre ile ısıtılır. Reaksiyon karışımı koyu mavi renk olur. Bu renk kaybolduktan sonra reaksiyon durdurulur ve reaksiyon karışımı kolon kromatografisinde etil asetat-hekzan karışımında saflaştırılarak bileşik **66** elde edilir (5,41g; %65).

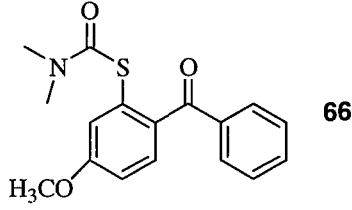
Bileşik **66**'nın %20 (w/w) `lik NaOH (50mL) ve metil alkol (50mL) karışımı içindeki çözeltisi 5,5 saat süre ile azot atmosferinde geri soğutucu altında kaynatılır. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulur, etil asetat ile ekstraksiyon yapılır. Organik faz $MgSO_4$ ile kurutulur, çözücü vakum altında uzaklaştırılır ve (4-metoksi-2-sulfanilfenil) (fenil)metanon **22b** elde edilir (3,83g; %100) ^[51,52].

6.2.2.1. *o*-(2-benzoil-5-metoksifenil) *N,N*-dimetilkarbamotiyoat



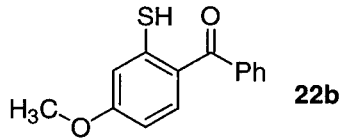
Metanol'den yeşil, kübik kristaller olarak elde edilmiştir. (%67), E.N.: 97,2 - 97,6 °C (lit.^[60] 94,0 - 96,0 °C) , ¹H-NMR δ 7,77-7,74 (m; 2H); 7,55-7,39 (m; 4H); 6,82 (dd; $J = 8,5; 2,5$ Hz; 1H); 6,73 (d; $J = 2,5$ Hz; 1H); 3,86 (s; 3H); 3,27 (s; 3H); 3,08 (s; 3H); ¹³C-NMR δ 38,5; 43,0; 55,6; 109,8; 110,9; 125,0; 128,0; 129,8; 132,1; 132,6; 138,5; 154,0; 162,7; 186,2; 194,0. Hesaplanan $C_{17}H_{17}NO_3S$: C; 64,74; H; 5,43; N; 4,44. Deneysel: C; 64,70; H; 5,36; N; 4,35.

6.2.2.2. S-(2-benzoil-5-metoksifenil) N,N-dimetilkarbamotiyoat



Etil asetat / hekzan karışımından sarı mikrokristaller olarak elde edilmiştir. (% 65); E.N: 92 - 93 °C. (lit.^[60] 96,0 - 98,0 °C); ¹H-NMR δ 7,80-7,77 (m; 2H); 7,56-7,51 (m; 1H); 7,44-7,38 (m; 3H); 7,20 (d; *J* = 2,5 Hz; 1H); 6,96 (dd; *J* = 8,5; 3 Hz; 1H); 3,87 (s; 3H); 2,88 (s; 6H); ¹³C-NMR δ 36,8; 55,5; 114,5; 122,8; 128,1; 129,7; 130,1; 130,9; 132,6; 135,8; 137,9; 160,7; 165,6; 196,1. Hesaplanan C₁₇H₁₇NO₃S: C 64,74; H 5,43; N 4,44. Deneysel: C 64,67; H 5,17; N 4,39.

6.2.2.3. (4-Metoksi-2-sulfanilfenil)(fenil)metanon



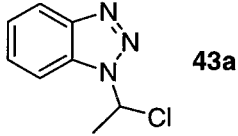
Turuncu yağmsı sıvı olarak elde edildi. (% 100), ¹H-NMR δ 7,69 (d; *J*=7,7 Hz; 2H); 7,56-7,51 (m; 1H); 7,48-7,41 (m; 3H); 6,89 (d; *J*=2,4 Hz; 1H); 6,64 (dd; *J*=2,4 Hz; *J*= 8,7 Hz; 1H); 4,76 (s; 1H); 3,81 (s; 3H); ¹³C-NMR δ 55,4; 110,0; 116,0; 126,6; 128,1; 129,6; 132,0; 135,1; 138,3; 139,1; 161,5; 195,9. Hesaplanan C₁₄H₁₂O₂S: C 68,83; H 4,95; N 0,0. Deneysel: C 68,52; H 4,89; N 0,02.

6.2.3. 1-Benzotriazol-1-il-alkil klorür 43a-c bileşiklerinin genel sentezi.

Benzotriazol'ün **7** (0,086 mol.) kloroform (30mL) içindeki çözeltisine uygun aldehit (0,0715 mol) ilave edilir. Bu karışıma damla damla SOCl₂ ilave edilir. SOCl₂ ilavesi bittikten sonra reaksiyon karışımı 30 dakika geri soğutucu altında kaynatılır. Çözücüvakum altında uzaklaştırılır, kalan karışım kolon kromatografisi ile etil asetat /

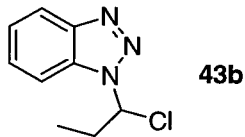
hekzan karışımından saflaştırılır ve 1-benzotriazol-1-il-alkilklorür **43a-c** bileşikleri elde edilir (%75-80) ^[61].

6.2.3.1. 1-(Benzotriazol-1-il)-1-kloro etan



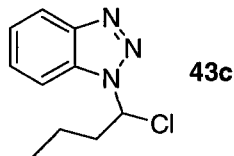
Turuncu yağimsı sıvı elde edilmiştir. (%78); ¹H-NMR δ 8,09 (d; *J* = 8,2 Hz; 1H); 7,74 (d; *J* = 8,2 Hz; 1H); 7,57 (t; *J* = 14,4; 7,2 Hz; 1H); 7,43 (t; *J* = 14,4; 7,2 Hz; 1H); 6,88 (q; *J* = 15,2; 6,5 Hz; 1H); 2,42 (d; *J* = 6,6 Hz; 3H); ¹³C-NMR δ 24,4; 66,7; 110,3; 120,4; 124,7; 128,1; 131,5; 146,6.

6.2.3.2. 1-(Benzotriazol-1-il)-1-kloro propan



Sarı yağimsı sıvı elde edilmiştir. (%75); ¹H-NMR δ 8,10 (d; *J* = 8,3 Hz; 1H); 7,74 (d; *J* = 8,3 Hz; 1H); 7,56 (t; *J* = 14,4; 7,2 Hz; 1H); 7,43 (t; *J* = 14,4; 7,2 Hz; 1H); 6,88 (t; *J* = 14,7; 7,2 Hz; 1H); 2,81-2,65 (m; 2H); 1,08 (t; *J* = 14,7; 7,2 Hz); ¹³C-NMR δ 10,8; 31,3; 72,4; 110,5; 120,4; 124,7; 128,1; 131,4; 146,6.

6.2.3.3. 1-(Benzotriazol-1-il)-1-kloro butan

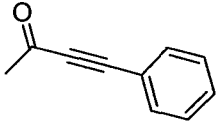


Turuncu yağimsı sıvı elde edilmiştir. (%80); ¹H-NMR δ 8,10 (d; *J* = 8,3 Hz; 1H); 7,74 (d; *J* = 8,3 Hz; 1H); 7,56 (t; *J* = 15,2; 7,2 Hz; 1H); 7,43 (t; *J* = 15,2; 7,2 Hz; 1H); 6,88 (t; *J* = 14,8; 7,4 Hz; 1H); 2,75-2,63 (m; 2H); 1,60-1,50 (m; 1H); 1,48-1,33

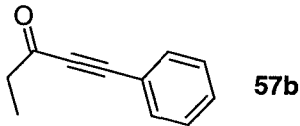
(m; 1H); 0,99 (t; $J = 14,8; 7,4$ Hz); ^{13}C -NMR δ 13,0; 19,4; 39,6; 70,8; 110,5; 120,5; 124,6; 128,1; 131,4; 146,6

6.2.4. Açıl asetilen bileşiklerinin 57b–h genel sentezi

4-Fenil-but-3-in-2-on **57a** ticari kaynaklardan hazır alınmıştır.



6.2.4.1. 1-Fenil-1-pentin-3-on



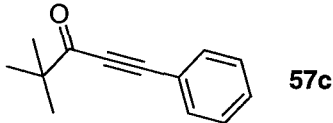
Fenil asetilen'in (2g; 19,58 mmol) THF (15mL) içindeki çözeltisine, *n*-BuLi (17,8 mmol; 1,6 M hekzan içinde) -30 ile -60 °C aralığında damla damla ilave edilir. Bu reaksiyon karışımı azot atmosferi altında 15 dakika karıştırıldıktan sonra yine azot atmosferi altında damlatma hunisine aktarılarak 30 dakika süre içinde propiyonik anhidrit'in (5,6g; 43,08 mmol) THF (20mL) içindeki çözeltisine damla damla ilave edilir. Sıcaklık kurubuz-aseton banyosu yardımıyla -50 ile -70 °C aralığında tutularak reaksiyon karışımı 20 dakika karıştırılır. Bu süre sonunda 20 mL doymuş amonyum klorür çözeltisi reaksiyon karışımına ilave edilir, ardından sulu amonyak çözeltisi ilave edilerek pH = 8,0 yapılır. Reaksiyon karışımı dietil eter ile ekstrakte edilir. Organik faz magnezyum sülfat ile kurutulur. Çözücü, vakum altında uzaklaştırılır, kalan madde kolon kromatografisi ile saflaştırılır^[62].

Sarı yağlımsı sıvı elde edilmiştir. (%45); ^1H -NMR δ 7,58 - 7,55 (m; 2H); 7,45-7,35 (m; 3H); 2,70 (q; $J = 14,7; 7,4$ Hz; 2H); 1,21 (t; $J = 7,4$ Hz; 3H); ^{13}C -NMR δ 8,0; 38,7; 87,5; 90,5; 119,9; 128,5; 130,6; 132,9; 188,5.

6.2.4.2. Diğer açil asetilenlerin 57c–h genel sentezi

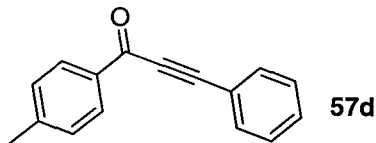
Fenil asetilenin (1 eşdeğer mol) ve katalitik miktarda bakır iyodürün (0,02 eşdeğer mol) trietil amin (50 mL) içindeki çözeltisine azot atmosferi altında, uygun açil klorür (1,25 eşdeğer mol) damla damla ilave edilir. Oluşan reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 30 saat süre ile karıştırılır. Bu süre sonunda reaksiyon karışımına su ilave edilir ve etil asetat ile ekstraksiyon yapılır. Organik faz tekrar su ile yıkanır, magnezyum sülfat ile kurutulur. Çözücü vakum altında uzaklaştırılır ve kalan madde kolon kromatografisi ile saflaştırılır^[54].

6.2.4.2.1. 4,4-Dimetil-1-fenil-1-pentin-3-on



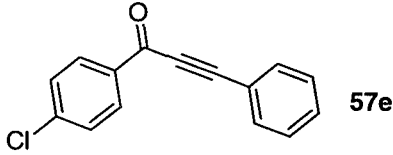
Sarı yağimsı sıvı elde edilmiştir. (%98); ¹H-NMR δ 7,60–7,57 (m; 2H); 7,48–7,35 (m; 3H); 1,28 (s; 9H); ¹³C-NMR δ 194,2; 132,9; 130,5; 128,6; 120,2; 92,2; 86,0; 44,8; 26,1.

6.2.4.2.2. 1-(4-Metilfenil)-3-fenil-2-propin-1-on



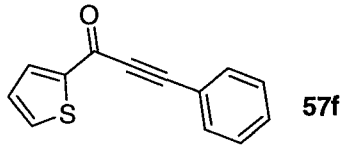
Etil asetat / hekzan karışımından beyaz mikrokristaller şeklinde elde edilmiştir. (%76); E.N. 69–70 °C (lit.^[54] 86–88 °C); ¹H-NMR δ 8,11 (d; *J* = 8,2 Hz; 2H); 7,69–7,66 (m; 2H); 7,47–7,38 (m; 3H); 7,30 (d; *J* = 8,2 Hz; 2H); 2,44 (s; 3H); ¹³C-NMR δ 177,6; 145,2; 134,5; 133,0; 130,6; 129,6; 129,3; 128,6; 120,2; 92,5; 86,9; 21,8. Hesaplanan C₁₆H₁₂O: C 87,25; H 5,49; Deneysel: C 87,14; H 5,37.

6.2.4.2.3. 1-(4-Klorofenil)-3-fenil-2-propin-1-on



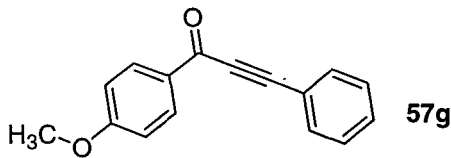
Etil asetat / hekzan karışımından beyaz mikrokristaller şeklinde elde edilmiştir. (%39); E.N. 101–102 °C; ¹H-NMR δ 8,15 (d; *J* = 8,5 Hz; 2H); 7,69–7,66 (m; 2H); 7,52–7,40 (m; 5H); ¹³C-NMR δ 176,7; 140,7; 135,3; 133,1; 131,0; 130,9; 129,0; 128,8; 119,9; 93,6; 86,6. Hesaplanan C₁₅H₉ClO: C 74,85; H 3,77; Deneysel: C 74,83; H 3,55.

6.2.4.2.4. 3-Fenil-1-(2-tienil)-2-propin-1-on



Methanolden kahverengi mikrokristaller şeklinde elde edilmiştir. (%90); E.N. 56–57 °C; ¹H-NMR δ 8,01 (dd; *J* = 3,8; 1,0 Hz; 1H); 7,73 (dd; *J* = 4,8; 1,0 Hz; 1H); 7,67–7,64 (m; 2H); 7,51–7,39 (m; 3H); 7,20–7,18 (m; 1H); ¹³C-NMR δ 169,7; 144,9; 135,2; 135,0; 133,0; 130,8; 128,6; 128,3; 119,9; 91,7; 86,4. Hesaplanan C₁₃H₈OS: C 73,56; H 3,80; Deneysel: C 73,16; H 3,67.

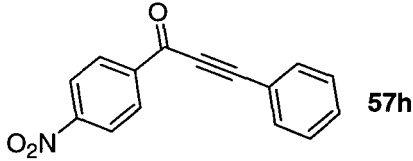
6.2.4.2.5. 1-(4-Metoksifenil)-3-fenil-2-propin-1-on



Etil asetat / hekzan karışımından kahverengi mikrokristaller şeklinde elde edildi. (%35); E.N. 93–94 °C; ¹H-NMR δ 8,21–8,17 (m; 2H); 7,69–7,65 (m; 2H); 7,47–7,39 (m; 3H); 7,00–6,97 (m; 2H); 3,89 (s; 3H); ¹³C-NMR δ 176,6; 164,4; 132,9;

131,9; 130,5; 130,2; 128,6; 120,3; 113,8; 92,2; 86,9; 55,5. Hesaplanan $C_{16}H_{12}O_2$: C 81,34; H 5,12; Deneysel: C 81,13; H 5,18.

6.2.4.2.6. 1-(4-Nitrofenil)-3-fenil-2-propin-1-on

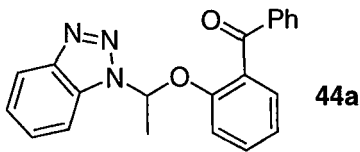


Etil asetat / hekzan karışımından kahverengi mikrokristaller şeklinde elde edilmiştir. (%77); E.N. 160–161 °C (lit.^[54] 162–163 °C); 1H -NMR δ 8,42–8,34 (m; 4H); 7,73–7,70 (m; 2H); 7,57–7,44 (m; 3H); ^{13}C -NMR δ 175,8; 150,8; 141,0; 133,2; 131,4; 130,4; 128,8; 123,8; 119,3; 95,3; 86,5.

6.3. Orto- substitute benzofenon 44a-h bileşiklerinin genel sentezi

Potasyum karbonat (0,83g; 6,0 mmol), 1-(2-hidroksifenil) ketonlar **21a-c** (4,0 mmol) ve 1-(benzotriazol-1-il)alkyl klorürlerin **43a-c** (5,0 mmol), DMF (20 mL) içindeki çözeltisi oda sıcaklığında 4 saat süre ile karıştırılır. Reaksiyonun ilerlemesi ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilir. Reaksiyon bittikten sonra reaksiyon karışımına buz-su karışımı ilave edilir ve etil asetat ile ekstraksiyon yapılır. Organik faz magnezyum sülfat ile kurutulur. Çözücü vakum altında uzaklaştırılır. Kalan madde kolon kromatografisi ile saflaştırılır^[20].

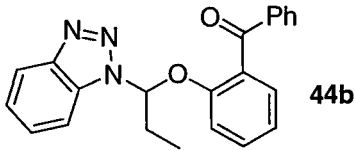
6.3.1. {2-[1-(1H-1,2,3-Benzotriazol-1-il)etoksi]fenil}(fenil)metanon



Etil asetat / hekzan karışımından beyaz mikrokristaller şeklinde elde edilmiştir. (%65); E.N. 80–81 °C (lit.^[20] 65–66 °C); 1H -NMR δ 8,02–7,98 (m; 1H);

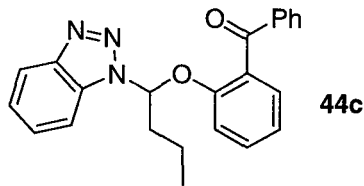
7,74–7,71 (m; 2H); 7,61–7,56 (m; 1H); 7,44–7,39 (m; 3H); 7,33–7,26 (m; 4H); 7,08–6,92 (m; 3H); 1,80 (d; $J = 6,2$ Hz; 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ δ 195,8; 153,6; 146,6; 137,7; 133,1; 131,9; 130,8; 130,2; 129,7; 129,6; 128,3; 127,7; 124,3; 122,8; 119,9; 115,4; 111,1; 85,2; 20,5.

6.3.2. {2-[1-(1*H*-1,2,3-Benzotriazol-1-il)propoksi]fenil}(fenil)metanon



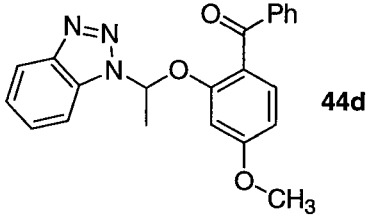
Etil asetat / hekzan karışımından beyaz tabaka kristaller (%60); E.N. 94–95 °C; $^1\text{H-NMR}$ δ 0,78 (t; $J = 7,4$ Hz; 3H); 2,06–2,27 (m; 2H); 6,73 (t; $J = 6,9$ Hz; 1H); 6,97–7,08 (m; 2H); 7,27–7,45 (m; 7H); 7,59 (t; $J = 7,4$ Hz; 1H); 7,74 (d; $J = 7,3$ Hz; 2H); 7,98–8,02 (m; 1H); $^{13}\text{C-NMR}$ δ 195,8; 153,7; 146,6; 137,7; 133,1; 131,8; 130,9; 130,1; 129,7; 129,5; 128,4; 127,7; 124,3; 122,6; 119,9; 114,8; 111,2; 89,5; 27,6; 8,8. Hesaplanan $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$: C 73,93; H 5,36; N 11,76. Deneysel: C 73,71; H 5,48; N 11,82.

6.3.3. {2-[1-(1*H*-1,2,3-Benzotriazol-1-il)butoksi]fenil}(fenil)metanon



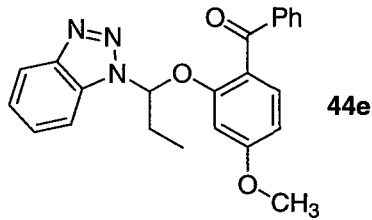
Etil asetat / hekzan karışımından beyaz mikrokristaller şeklinde elde edilmiştir. (%70); E.N. 85–87 °C (lit.^[20] 85–87 °C); $^1\text{H-NMR}$ δ 0,83 (t; $J = 7,3$ Hz; 3H); 1,00–1,14 (m; 1H); 1,18–1,33 (m; 1H); 2,00–2,22 (m; 2H); 6,81 (t; $J = 6,8$ Hz; 1H); 6,97–7,07 (m; 2H); 7,26–7,45 (m; 7H); 7,59 (t; $J = 7,0$ Hz; 1H); 7,73 (d; $J = 8,0$ Hz; 2H); 7,98–8,02 (m; 1H); $^{13}\text{C-NMR}$ δ 195,9; 153,7; 146,6; 137,8; 133,1; 131,9; 130,9; 130,2; 129,7; 129,5; 128,4; 127,7; 124,3; 122,6; 119,9; 114,7; 111,3; 88,2; 36,1; 17,7; 13,2.

6.3.4. {2-[1-(1*H*-1,2,3-Benzotriazol-1-il)etoksi]-4-metoksifenil}(fenil)metanon



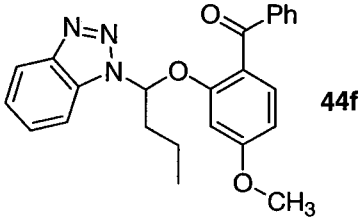
Etil asetat / hekzan karışımından beyaz tabaka kristaller şeklinde elde edilmiştir. (%75); E.N. 138–140 °C (lit.^[20] 138–140 °C); ¹H-NMR δ 1,80 (d; *J* = 6,2 Hz; 3H); 3,65 (s; 3H); 6,40 (s; 1H); 6,55 (d; *J* = 8,7 Hz; 1H); 6,95 (q; *J* = 6,2 Hz; 1H); 7,28–7,50 (m; 6H); 7,57 (t; *J* = 7,2 Hz; 1H); 7,72 (d; *J* = 8,0 Hz; 2H); 8,01 (d; *J* = 8,2 Hz; 1H); ¹³C-NMR δ 195,1; 162,9; 155,8; 146,6; 138,8; 132,5; 132,1; 131,0; 129,5; 128,2; 127,7; 124,3; 122,5; 119,9; 111,1; 108,4; 102,1; 85,3; 55,4; 20,4.

6.3.5. {2-[1-(1*H*-1,2,3-Benzotriazol-1-il)propoksi]-4-metoksifenil}(fenil)metanon



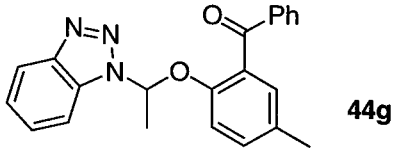
Etil asetat / hekzan karışımından beyaz tabaka kristaller (%56); E.N. 93–94 °C; ¹H-NMR δ 0,78 (t; *J* = 7,5 Hz; 3H); 2,07–2,25 (m; 2H); 3,68 (s; 3H); 6,48 (d; *J* = 2,1 Hz; 1H); 6,54 (dd; *J* = 2,1 Hz; *J* = 8,5 Hz; 1H); 6,71 (t; *J* = 6,9 Hz; 1H); 7,27–7,46 (m; 6H); 7,57 (t; *J* = 7,4 Hz; 1H); 7,71–7,74 (m; 2H); 7,98–8,02 (m; 1H); ¹³C-NMR δ 195,2; 162,9; 155,8; 146,6; 138,8; 132,6; 132,0; 131,0; 129,6; 128,2; 127,8; 124,4; 122,3; 120,0; 111,2; 108,1; 101,3; 89,6; 55,5; 27,5; 8,8. Hesaplanan C₂₃H₂₁N₃O₃: C 71,30; H 5,46; N 10,85. Deneysel: C 71,41; H 5,77; N 11,17.

6.3.6. {2-[1-(1*H*-1,2,3-Benzotriazol-1-il)butoksi]-4-metoksifenil}(fenil)metanon



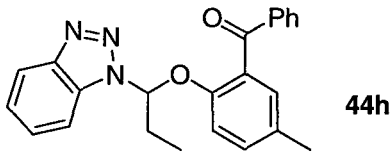
Sarı yağimsı sıvı elde edilmiştir. (%72); $^1\text{H-NMR}$ δ 0,83 (t; $J = 7,4$ Hz; 3H); 1,01–1,12 (m; 1H); 1,20–1,32 (m; 1H); 2,01–2,20 (m; 2H); 3,67 (s; 3H); 6,48–6,58 (m; 2H); 6,80 (t; $J = 6,9$ Hz; 1H); 7,29–7,48 (m; 6H); 7,57 (t; $J = 7,4$ Hz; 1H); 7,73 (d; $J = 7,3$ Hz; 2H); 8,01 (d; $J = 7,3$ Hz; 1H); $^{13}\text{C-NMR}$ δ 195,1; 162,8; 155,7; 146,5; 138,8; 132,4; 131,9; 130,9; 129,4; 128,1; 127,7; 124,3; 122,2; 119,8; 111,2; 108,0; 101,2; 88,1; 55,3; 35,8; 17,6; 13,2.

6.3.7. {2-[1-(1*H*-1,2,3-Benzotriazol-1-il)etoksi]-5-metilfenil}(fenil)metanon



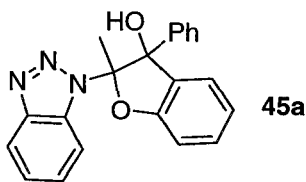
Etil asetat / hekzan karışımından beyaz mikrokristaller şeklinde elde edilmiştir. (%77); E.N. 80–81 °C (lit.^[20] 80–81 °C); $^1\text{H-NMR}$ δ 1,78 (d; $J = 6,2$ Hz; 3H); 2,23 (s; 3H); 6,77 (d; $J = 8,4$ Hz; 1H); 6,92 (q; $J = 6,2$ Hz; 1H); 7,02–7,08 (m; 1H); 7,11 (s; 1H); 7,26–7,44 (m; 5H); 7,57 (t; $J = 7,3$ Hz; 1H); 7,71–7,75 (m; 2H); 7,95–8,01 (m; 1H); $^{13}\text{C-NMR}$ δ 195,9; 151,4; 146,5; 137,6; 133,0; 132,5; 132,3; 130,8; 130,1; 130,0; 129,6; 128,2; 127,6; 124,2; 119,8; 115,7; 111,1; 85,5; 20,4; 20,3.

6.3.8. {2-[1-(1*H*-1,2,3-Benzotriazol-1-il)propoksi]-5-metilfenil}(fenil)metanon



Etil asetat / hekzan karışımından beyaz tabaka kristaller şeklinde elde edilmiştir. (%73); E.N. 99–100 °C; $^1\text{H-NMR}$ δ 0,76 (t; $J = 7,4$ Hz; 3H); 2,04–2,23 (m; 5H); 6,67 (t; $J = 6,9$ Hz; 1H); 6,82 (d; $J = 8,2$ Hz; 1H); 7,05–7,10 (m; 2H); 7,27–7,32 (m; 2H); 7,37–7,45 (m; 3H); 7,58 (t; $J = 7,5$ Hz; 1H); 7,74 (d; $J = 7,3$ Hz; 2H); 7,97–8,01 (m; 1H); $^{13}\text{C-NMR}$ δ 196,0; 151,5; 146,6; 137,8; 133,1; 132,4; 132,3; 131,9; 130,0; 129,9; 129,7; 128,3; 127,6; 124,3; 120,0; 115,0; 111,2; 90,0; 27,6; 20,3; 8,8. Hesaplanan $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2$: C 74,37; H 5,70; N 11,31. Deneysel: C 73,93; H 5,84; N 11,31.

6.4. 2-(1*H*-1,2,3-Benzotriazol-1-il)-2-metil-3-fenil-2,3-dihidro-1-benzofuran-3-ol bileşiğinin genel sentezi



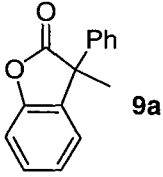
44a bileşiğinin (1 mmol) susuz THF (10mL) içindeki çözeltisine LDA'nın THF içindeki çözeltisi (0,6 ml; 1,2 mmol; 2M) -78 °C'de kurubuz-aseton banyosunda, azot atmosferi altında, damla damla ilave edilir. Elde edilen reaksiyon karışımı -78 ile 0 °C aralığında 12 saat süre ile karıştırılır. Reaksiyonun tamamlandığı ince tabaka kromatografisi ile gözlendikten sonra, reaksiyon karışımına oda sıcaklığında doymuş amonyum klorür (20 mL) çözeltisi ilave edilir, etil asetat ile ekstraksiyon yapılır. Organik faz su ile yıkanır, magnezyum sülfat ile kurutulur. Çözücü vakum altında uzaklaştırılır, saf ürün, kalan maddenin kolon kromatografisi ile etil asetat / hekzan karışımından saflaştırılması sonucunda elde edilir.

Etil asetat /hekzan karışımından beyaz mikrokristaller şeklinde elde edilmiştir. (%82); E.N. 179–181 °C; ¹H-NMR δ 7,98 (d; *J* = 8,2 Hz; 1H); 7,72 (d; *J* = 8,1 Hz; 1H); 7,50–7,44 (m; 1H); 7,39–7,28 (m; 8H); 7,18–7,11 (m; 2H); 3,03 (s; 1H); 1,77 (s; 3H); ¹³C-NMR δ 157,2; 145,9; 139,2; 134,1; 131,5; 130,5; 128,6; 128,3; 127,7; 127,6; 126,2; 123,9; 122,9; 119,7; 113,4; 111,1; 106,0; 86,7; 25,4. Hesaplanan C₂₁H₁₇N₃O₂: C 73,45; H 4,99; N 12,24. Deneysel: C 73,53; H 5,11; N 12,31.

6.5. 3-Alkil-3-aril-2,3-dihydrobenzofuran-2-on 9a-h bileşiklerinin genel sentezi

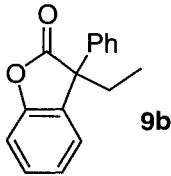
44a-h bileşiklerinin (1 mmol) susuz THF (10mL) içindeki çözeltisine LDA'nın THF içindeki çözeltisi (0,6 ml; 1,2 mmol; 2M) -78 °C'de kurubuz-aseton banyosunda, azot atmosferi altında, damla damla ilave edilir. Elde edilen reaksiyon karışımı -78 ile 0 °C aralığında 12 saat süre ile karıştırılır. Böylece **44a-h** bileşiklerinin lityum tuzları elde edilir (bu tuzlar herhangi bir saflaştırma yapılmaksızın bir sonraki basamakta kullanılırlar). Ardından reaksiyon karışımına 1,1,2,2-tetrakloro etan (30mL) ve ZnBr₂'nin (2,5 mL; 1M) THF içindeki çözeltisi ilave edilir. Deney düzeneğine damıtma başlığı takılır ve THF normal basınç altında damıtılır. Reaksiyon karışımı 12-24 saat süre ile geri soğutucu altında kaynatılır. Reaksiyonun ilerleyişi ince tabaka kromatografisi ile takip edilir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, reaksiyon karışımına kloroform (20mL) ilave edilir ve bu karışım önce seyreltik HCl çözeltisi ile daha sonra su ile yıkanır. Organik faz ve su fazı ayrılır, organik faz magnezyum sülfat ile kurutulur, çözücü vakum altında buharlaştırılır. Ürünler **9a-h**, buharlaştırma sonucunda kalan karışımın kolon kromatografisi ile saflaştırılması sonucu elde edilir.

6.5.1. 3-Metil-3-fenil-1-benzofuran-2(3H)-on



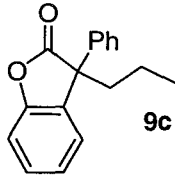
Renksiz yağimsı sıvı elde edilmiştir. (%70); $^1\text{H-NMR}$ δ 7,30–7,19 (m; 6H); 7,16–7,09 (m; 3H); 1,81 (s; 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ δ 178,6; 152,7; 139,4; 132,6; 129,0; 128,7; 127,8; 126,4; 124,5; 124,5; 110,9; 50,8; 24,7.

6.5.2. 3-Etil-3-fenil-1-benzofuran-2(3H)-on



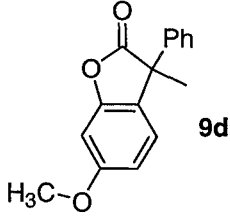
Sarı yağimsı sıvı elde edilmiştir. (%50); $^1\text{H-NMR}$ δ 7,42–7,15 (m; 9H); 2,56–2,44 (m; 1H); 2,35–2,21 (m; 1H); 0,79 (t; $J = 7,3$ Hz; 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ δ 178,1; 153,4; 138,8; 130,0; 129,0; 128,8; 127,8; 126,7; 125,1; 124,3; 110,9; 56,4; 32,0; 9,3. HRMS $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2$ için hesaplanan $[M]$: 238,0994; Deneysel: 238,0995.

6.5.3. 3-Fenil-3-propil-1-benzofuran-2(3H)-on



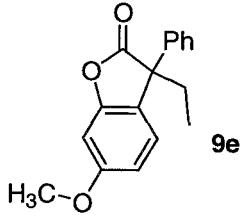
Sarı yağimsı sıvı elde edilmiştir. (%41); $^1\text{H-NMR}$ δ 7,41–7,16 (m; 9H); 2,47–2,37 (m; 1H); 2,26–2,15 (m; 1H); 1,35–1,16 (m; 1H); 1,08–0,90 (m; 1H); 0,88 (t; $J = 7,1$ Hz; 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ δ 178,3; 153,3; 139,0; 130,4; 129,0; 128,8; 127,8; 126,7; 125,1; 124,4; 111,0; 55,9; 41,1; 18,3; 14,0. HRMS $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2$ için hesaplanan $[M]$: 252,1150; Deneysel: 252,1151.

6.5.4. 6-Metoksi-3-metil-3-fenil-1-benzofuran-2(3H)-on



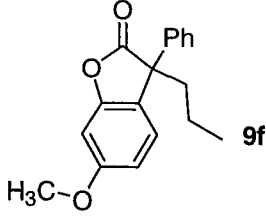
Sarı yağimsı sıvı elde edilmiştir. (%41); $^1\text{H-NMR}$ δ 7,36–7,26 (m; 5H); 7,12 (d; $J = 8,2$ Hz; 1H); 6,77–6,72 (m; 2H); 3,84 (s; 3H); 1,88 (s; 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ δ 179,0 ; 160,5; 153,7; 139,9; 128,7; 127,7; 126,5; 125,0; 124,2; 110,3; 97,6; 55,7; 50,6; 25,1. HRMS $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3$ için hesaplanan $[\text{M}]$: 254,0942; Deneysel: 254,0929.

6.5.5. 6-Metoksi-3-etil-3-fenil-1-benzofuran-2(3H)-on



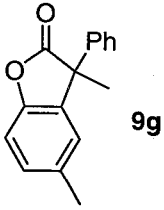
Etil asetat / hekzan karışımından beyaz mikrokristaller şeklinde elde edilmiştir. (%43); E.N. 88–89 °C; $^1\text{H-NMR}$ δ 7,41–7,25 (m; 5H); 7,15 (d; $J = 9,1$ Hz; 1H); 6,80–6,76 (m; 2H); 3,85 (s; 3H); 2,50–2,40 (m; 1H); 2,30–2,17 (m; 1H); 0,79 (t; $J = 7,4$ Hz; 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ δ 178,5; 160,5; 154,3; 139,1; 128,7; 127,7; 126,8; 125,6; 121,4; 110,2; 97,4; 56,2; 55,6; 32,1; 9,3. Hesaplanan $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3$: C 76,10; H 6,01; Deneysel: C 76,03; H 6,19.

6.5.6. 6-Metoksi-3-fenil-3-propil-1-benzofuran-2(3H)-on



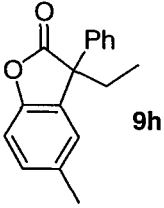
Etil asetat / hekzan karışımından beyaz mikrokristaller şeklinde elde edilmiştir. (%41); E.N. 86–87 °C; $^1\text{H-NMR}$ δ 7,41–7,25 (m; 5H); 7,16 (d; $J = 8,9$ Hz; 1H); 6,79–6,75 (m; 2H); 3,84 (s; 3H); 2,44–2,33 (m; 1H); 2,21–2,11 (m; 1H); 1,28–1,16 (m; 1H); 1,10–0,97 (m; 1H); 0,88 (t; $J = 7,1$ Hz; 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ δ 178,6; 160,5; 154,2; 139,3; 128,7; 127,7; 126,7; 125,6; 121,7; 110,2; 97,4; 55,7; 55,5; 41,2; 18,3; 14,0. Hesaplanan $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_3$: C 76,57; H 6,43; Deneysel C 76,44; H 6,70.

6.5.7. 3,5-Dimetil-3-fenil-1-benzofuran-2(3H)-on



Sarı yağimsı sıvı elde edilmiştir. (%41); $^1\text{H-NMR}$ δ 7,34–7,28 (m; 5H); 7,17–7,11 (m; 1H); 7,07 (d; $J = 8,2$ Hz; 1H); 7,01 (geniş s; 1H); 2,35 (s; 3H); 1,89 (s; 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ δ 179,1; 150,6; 139,6; 134,2; 132,6; 129,4; 128,8; 127,8; 126,5; 124,9; 110,6; 51,0; 24,7; 21,2. HRMS $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2$ için hesaplanan[M]: 238,0994; Deneysel: 238,0991.

6.5.8. 3-Etil-5-metil-3-fenil-1-benzofuran-2(3H)-on

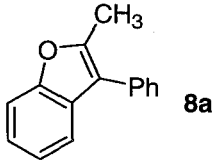


Sarı yağmsı sıvı elde edilmiştir. (%43); $^1\text{H-NMR}$ δ 7,41–7,25 (m; 5H); 7,15 (d; $J = 8,1$ Hz; 1H); 7,06 (d; $J = 8,2$ Hz; 2H); 2,55–2,18 (m; 5H); 0,79 (t; $J = 7,4$ Hz; 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ δ 178,5; 151,3; 139,0; 134,0; 129,9; 129,4; 128,7; 127,7; 126,7; 125,4; 110,5; 56,6; 31,8; 21,2; 9,3. HRMS $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2$ için hesaplanan $[\text{M}]^+$: 252,1150; Deneysel: 252,1151.

6.6. 45a bileşiğinin THF içinde çinko bromür ile basınca dayanıklı kapalı (sealed) tüp içinde yeniden düzenlenme reaksiyonu

45a bileşiğinin (0,34g; 1mmol) THF (10 mL) içindeki çözeltisine azot atmosferi altında, -78 °C'de *n*-BuLi (0,7 mL; 1,12 mmol, hekzan içinde 1,6 M çözelti) ilave edilir. Bu reaksiyon karışımı 20 dakika aynı sıcaklıkta karıştırıldıktan sonra çinko bromür'ün (2,5 mL; 2,5 mmol; 1M) THF içindeki çözeltisi ilave edilir. Reaksiyon karışımı 20-25 °C sıcaklığa kadar ısıtılır ve azot atmosferi altında basınca dayanıklı (sealed) tüpe aktarılır. Reaksiyon karışımı 1 saat süre ile 160-165 °C aralığında yağ banyosunda ısıtılır. Reaksiyon tamamlandıktan sonra oda sıcaklığına soğutulur, süzülür. Süzüntü, vakum altında çözücüsü uzaklaştırılarak deriştirilir. Kalan madde kolon kromatografisi ile etil asetat / hekzan çözücü karışımından saflaştırılarak saf ürün **9a** renksiz yağ olarak elde edilir (0,21g; %93)^[23,63].

6.7. 2-Metil-3-fenil-benzofuran bileşiğinin genel sentezi



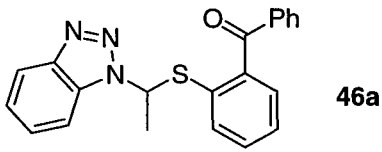
15a bileşiğinin (0,34g; 1 mmol), çinko bromür (0,9 g; 4 mmol; vakum altında 220–225 °C sıcaklıkta 1 saat süre ile ısıtılarak kurutulmuştur) ile THF (10 mL) içindeki çözeltisi 155–162 °C sıcaklık aralığında 30 dakika süre ile karıştırılır (bu süre içinde oluşan beyaz katı madde benzotriazol-çinko bromür kompleksidir), reaksiyon bittikten sonra oda sıcaklığına soğutulur. Katı maddeler süzme ile ayrılır, çözücü vakum altında uzaklaştırılır. Kalan madde kolon kromatografisi ile çözücü olarak hekzan kullanılarak saflaştırılır ve saf ürün **8a** elde edilir (135 mg; %65).

Renksiz yağmsı sıvı elde edilmiştir. (%65); ¹H-NMR δ 7,59–7,55 (m; 1H); 7,52–7,43 (m; 5H); 7,38–7,32 (m; 1H); 7,28–7,18 (m; 2H); 2,53 (s; 3H); ¹³C-NMR δ 154,0; 151,2; 132,8; 128,9; 128,7; 126,9; 123,5; 122,6; 119,3; 116,9; 110,7; 12,8.

6.8. Orto- süstitüe merkaptobenzofenon 46a-h bileşiklerinin genel sentezi

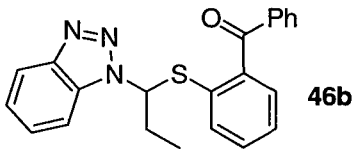
Potasyum karbonat (0,83g; 6.0 mmol), 1-(2-sulfanilfenil) ketonlar **22a-c** (4,0 mmol) ve 1-(benzotriazol-1-il)alkil klorürlerin **43a-c** (5,0 mmol), DMF (20 mL) içindeki çözeltisi oda sıcaklığında 4 saat süre ile karıştırılır. Reaksiyonun ilerlemesi ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilir. Reaksiyon bittikten sonra reaksiyon karışımına buz-su karışımı ilave edilir ve etil asetat ile ekstraksiyon yapılır. Organik faz magnezyum sülfat ile kurutulur. Çözücü vakum altında uzaklaştırılır. Kalan madde kolon kromatografisi ile saflaştırılarak saf ürünler **46a-h** elde edilir^[20].

6.8.1. (2-[[1-(1*H*-1,2,3-Benzotriazol-1-il)etil]sulfanil]-fenil)(fenil)metanon



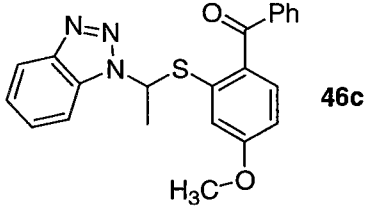
Etil asetat / hekzan karışımından beyaz mikrokristaller şeklinde elde edilmiştir. (%93); E.N. 125–126 °C (lit.^[21] 135–136 °C); ¹H-NMR δ 8,00–7,94 (m; 1H); 7,64–7,54 (m; 3H); 7,52–7,46 (m; 1H); 7,40 (t; *J* = 7,8 Hz; 2H); 7,26–7,20 (m; 4H); 7,14–7,04 (m; 1H); 7,00–6,97 (m; 1H); 6,46 (q; *J* = 7,0 Hz; 1H); 2,03 (d; *J* = 7,0 Hz; 3H); ¹³C-NMR δ 196,6; 146,0; 143,5; 136,7; 135,3; 133,4; 131,8; 130,3; 130,1; 130,0; 129,8; 128,4; 128,3; 127,0; 123,8; 119,8; 110,7; 62,9; 20,5.

6.8.2. (2-[[1-(1*H*-1,2,3-Benzotriazol-1-il)propil]sulfanil]-fenil)(fenil)metanon



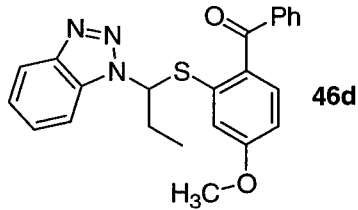
Metanolden beyaz mikrokristaller şeklinde elde edildi. (%95); E.N. 114–115 °C; ¹H-NMR δ 7,99–7,95 (m; 1H); 7,62–7,51 (m; 4H); 7,39 (t; *J* = 7,5 Hz; 2H); 7,28–7,23 (m; 4H); 7,14–7,08 (m; 1H); 7,00 (d; *J* = 7,5 Hz; 1H); 6,22–6,16 (m; 1H); 2,50–2,25 (m; 2H); 0,88 (t; *J* = 7,3 Hz; 3H); ¹³C-NMR δ 196,5; 146,1; 143,3; 136,8; 134,9; 133,3; 131,7; 130,3; 129,9; 129,8; 128,4; 128,3; 128,1; 127,0; 123,9; 119,8; 110,8; 69,1; 27,7; 11,1. Hesaplanan C₂₂H₁₉N₃OS: C 70,75; H 5,13; N 11,25. Deneysel: C 70,83; H 5,01; N 11,24.

6.8.3. (2-[[1-(1*H*-Benzotriazol-1-il)etil]sulfanil]-4-metoksifenil)(fenil)metanon



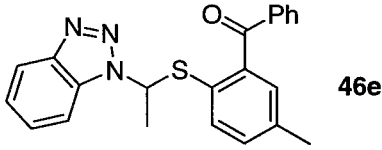
Etil asetat / hekzan karışımından beyaz prizma kristaller şeklinde elde edilmiştir. (%98); E.N. 118–119 °C; ¹H-NMR δ 7,99–7,97 (m; 1H); 7,62–7,52 (m; 4H); 7,42–7,37 (m; 2H); 7,28–7,22 (m; 3H); 6,68–6,59 (m; 3H); 3,57 (s; 3H); 2,06 (d; *J* = 6,7 Hz; 3H); ¹³C-NMR δ 195,8; 161,0; 146,3; 137,6; 134,5; 133,4; 132,8; 131,6; 130,0; 128,3; 127,1; 124,0; 119,8; 117,5; 114,0; 111,1; 100,2; 62,4; 55,4; 20,6. Hesaplanan C₂₂H₁₉N₃O₂S: C 67,84; H 4,92; N 10,79. Deneysel: C 68,07; H 4,82; N 10,92.

6.8.4. (2-[[1-(1*H*-Benzotriazol-1-il)propil]sulfanil]-4-metoksifenil)(fenil)metanon



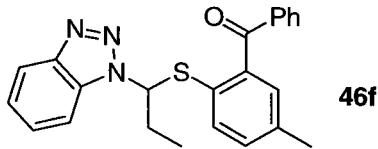
Etil asetat / hekzan karışımından beyaz mikrokristaller şeklinde elde edilmiştir. (%89); E.N. 114–115 °C; ¹H-NMR δ 8,00–7,97 (m; 1H); 7,67–7,52 (m; 4H); 7,40 (t; *J* = 7,5 Hz; 2H); 7,29–7,23 (m; 3H); 6,67–6,65 (m; 2H); 6,36 (dd; *J* = 8,6 ; 6,6 Hz; 1H); 3,60 (s; 3H); 2,45–2,35 (m; 2H); 0,92 (t; *J* = 7,2 Hz; 3H); ¹³C-NMR δ 195,8; 161,1; 146,4; 137,7; 135,0; 133,0; 132,7; 131,8; 131,6; 130,0; 128,3; 127,1; 124,0; 119,8; 116,9; 113,7; 111,2; 68,4; 55,4; 27,8; 11,2. Hesaplanan C₂₃H₂₁N₃O₂S: C 68,46; H 5,25; N 10,41. Deneysel: C 68,49; H 5,22; N 10,49.

6.8.5. (2-[[1-(1*H*-1,2,3-Benzotriazol-1-il)etil]sulfanil]-5-metilfenil)(fenil)metanon



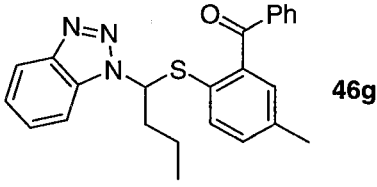
Etil asetat / hekzan karışımından beyaz prizma kristaller şeklinde elde edilmiştir. (%43); E.N. 112–113 °C (lit.^[21] 109–111 °C); ¹H-NMR δ 8,00–7,95 (m; 1H); 7,64 (d; *J* = 7,6 Hz; 2H); 7,60–7,49 (m; 2H); 7,40 (t; *J* = 7,7 Hz; 2H); 7,25 (d; *J* = 7,7 Hz; 2H); 7,05 (s; 1H); 6,88 (d; *J* = 8,0 Hz; 1H); 6,79 (d; *J* = 8,0 Hz; 1H); 6,37 (q; *J* = 7,0; 1H); 2,25 (s; 3H); 2,00 (d; *J* = 7,0 Hz; 3H); ¹³C-NMR δ 196,5; 145,8; 143,8; 138,8; 136,6; 135,5; 133,2; 131,5; 130,8; 129,7; 128,5; 128,2; 126,7; 125,6; 123,6; 119,5; 110,6; 62,9; 20,8; 20,2.

6.8.6. (2-[[1-(1*H*-1,2,3-Benzotriazol-1-il)propil]sulfanil]-5-metilfenil)(fenil)metanon



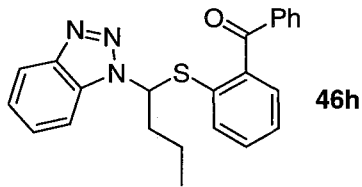
Etil asetat / hekzan karışımından kahverengi mikrokristaller şeklinde elde edilmiştir. (%76); E.N. 107–108 °C; ¹H-NMR δ 7,99–7,96 (m; 1H); 7,63–7,51 (m; 4H); 7,42–7,36 (m; 2H); 7,29–7,22 (m; 2H); 7,04 (s; 1H); 6,89 (d; *J* = 8,0 Hz; 1H); 6,79 (d; *J* = 8,0 Hz; 1H); 6,13–6,07 (m; 1H); 2,44–2,20 (m; 2H); 2,24 (s; 3H); 0,86 (t; *J* = 7,3 Hz; 3H); ¹³C-NMR δ 196,7; 146,2; 143,8; 138,8; 136,9; 135,4; 133,3; 131,8; 131,0; 129,9; 128,8; 128,4; 126,9; 125,9; 123,8; 119,8; 110,9; 69,5; 27,6; 20,9; 11,1. Hesaplanan C₂₃H₂₁N₃OS: C 71,29; H 5,46; N 10,84. Deneysel: C 71,47; H 5,43; N 11,22.

6.8.7. (2-{{1-(1*H*-1,2,3-Benzotriazol-1-il)butil}sulfanil}-fenil)(fenil)metanon



Etil asetat / hekzan karışımından renksiz prizma kristaller şeklinde elde edilmiştir. (%62); E.N. 97–98 °C; ¹H-NMR δ 7,99–7,95 (m; 1H); 7,63–7,59 (m; 2H); 7,56–5,50 (m; 2H); 7,42–7,37 (m; 2H); 7,28–7,19 (m; 4H); 7,12–7,06 (m; 1H); 6,98 (d; *J* = 7,7 Hz; 1H); 6,29 (dd; *J* = 9,1; 6,3 Hz; 1H); 2,45–2,17 (m; 2H); 1,36–1,14 (m; 2H); 0,87 (t; *J* = 7,3 Hz; 3H); ¹³C-NMR δ 196,5; 146,1; 143,3; 136,8; 134,9; 133,3; 131,8; 130,2; 130,0; 129,8; 128,4; 128,3; 128,1; 127,0; 123,8; 119,8; 110,8; 67,4; 36,1; 19,7; 13,1. Hesaplanan C₂₃H₂₁N₃OS: C 71,29; H 5,46; N 10,84. Deneysel: C 70,97; H 5,35; N 10,85.

6.8.8. (2-{{1-(1*H*-1,2,3-benzotriazol-1-il)butil}sulfanil}-5-metilfenil)(fenil)metanon

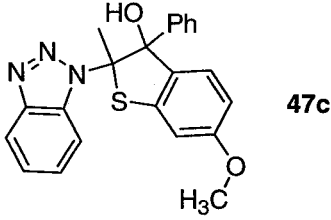


Petrol eteri / etil asetat karışımından beyaz mikrokristaller şeklinde elde edilmiştir. (%86); mp 71–71 °C; ¹H-NMR δ 7,99–7,96 (m; 1H); 7,63 (d; *J* = 7,42 Hz; 2H); 7,59–7,51 (m; 2H); 7,40 (t; *J* = 7,7 Hz; 2H); 7,28–7,22 (m; 2H); 7,04 (s; 1H); 6,87 (d; *J* = 8,0; 1H); 6,77 (d; *J* = 8,0 Hz; 1H); 6,20 (dd; *J* = 9,1 Hz; 6,2 Hz; 1H); 2,39–2,30 (m; 1H); 2,26–2,16 (m; 1H); 2,23 (s; 3H); 1,36–1,10 (m; 2H); 0,85 (t; *J* = 7,4 Hz; 3H); ¹³C-NMR δ 196,7; 146,1; 143,8; 138,8; 136,9; 135,4; 133,3; 131,8; 131,0; 129,9; 128,7; 128,4; 126,9; 125,9; 123,8; 119,8; 110,9; 67,7; 36,0; 20,9; 19,7; 13,1. Hesaplanan C₂₄H₂₃N₃OS: C 71,79; H 5,77; N 10,46. Deneysel: C 71,55; H 5,74; N 10,45.

6.9. 2-Alkil-2-aril sübstitüe benzotiyofen-3-on bileşiklerinin 12a-f genel sentezi

46a-f bileşiklerinin (1mmol) THF (10mL) içindeki çözeltisine, LDA (0,6 mL; 1,2 mmol; 2M) -78 °C sıcaklıkta, azot atmosferi altında damla damla ilave edilir. Reaksiyon karışımı 12 saat -78 °C ile 0 °C sıcaklık aralığında azot atmosferi altında karıştırılır. Reaksiyonun tamamlandığı ince tabaka kromatografisi ile görüldükten sonra doymuş amonyum klorür çözeltisi ilave edilir. Etil asetat (3x15 mL) ile ekstraksiyon yapılır, organik faz su ile yıkanır ve magnezyum sülfat ile kurutulur. Çözücü vakum altında uzaklaştırılır (sadece **46c,d**'nin reaksiyonunda **47c,d** bileşikleri sentez yönteminin **47** üzerinden yürüdüğünü kanıtlamak amacıyla kolon kromatografisi ile saflaştırılmış ve yapıları aydınlatılmıştır. **47c,d** dışındaki ara maddeler saflaştırma yapılmaksızın bir sonraki basamakta kullanılmıştır.). **47a-f** bileşiklerinin çinko bromür (0,68g; 3 mmol) ile 1,1,2,2-tetrakloroetan (30mL) içindeki karışımı 100 – 110 °C sıcaklık aralığında 0,3 – 2 saat süre ile ısıtılır. Reaksiyonun ilerlemesi ince tabaka kromatografisi ile gözlemlenir. Başlangıç maddelerinin bittiği görüldükten sonra reaksiyon karışımı 20 – 25 °C sıcaklığa soğutulur. Reaksiyon karışımına kloroform (20 mL) ve seyreltik HCl (%5; 30 mL), ardından su ilave edilir. Organik faz ve su fazı ayrılır, organik faz magnezyum sülfat ile kurutulur ve çözücü vakum altında uzaklaştırılır. Kalan madde kolon kromatografisi ile etil asetat / hekzan çözücü karışımından saflaştırılarak saf ürünler **12a-f** elde edilir.

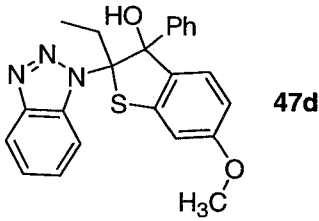
6.9.1. 2-(1*H*-1,2,3-Benzotriazol-1-il)-6-metoksi-2-metil-3-fenil-2,3-dihidro-1-benzotiyofen-3-ol



1. izomer (47c'). Etil asetat / hekzan karışımından sarı mikrokristaller şeklinde elde edilmiştir. (%35); E.N. 192–193 °C; ¹H-NMR δ 7,80–7,77 (m; 1H); 7,29–7,26 (m; 1H); 7,15–7,12 (m; 2H); 6,99–6,95 (m; 3H); 6,86–6,79 (m; 4H); 6,68 (dd; *J* = 8,5; 2,3 Hz; 1H); 3,87 (s; 3H); 3,05 (s; 1H); 2,58 (s; 3H); ¹³C-NMR δ 161,6; 146,2; 141,8; 137,7; 134,5; 132,9; 128,2; 127,7; 127,4; 126,8; 126,5; 123,1; 119,6; 112,8; 111,9; 107,6; 90,2; 87,5; 55,6; 23,5. Hesaplanan C₂₂H₁₉N₃O₂S: C 67,84; H 4,92; N 10,79. Deneysel: C 67,60; H 4,88; N 10,79.

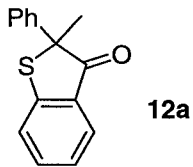
2. izomer (47c''). Etil asetat / hekzan karışımından beyaz mikrokristaller şeklinde elde edilmiştir. (%28); E.N. 160–161 °C; ¹H-NMR δ 8,01 (d; *J* = 7,8 Hz; 1H); 7,83 (d; *J* = 8,2 Hz; 1H); 7,43–7,18 (m; 8H); 6,82 (d; *J* = 1,8 Hz; 1H); 6,73 (d; *J* = 8,4 Hz; 1H); 4,21 (s; 1H); 3,81 (s; 3H); 2,04 (s; 3H); ¹³C-NMR δ 161,1; 146,1; 139,4; 138,5; 134,6; 133,8; 128,4; 128,1; 127,8; 127,3; 127,0; 123,9; 120,0; 114,5; 112,1; 108,3; 90,3; 86,3; 55,5; 26,1. Hesaplanan C₂₂H₁₉N₃O₂S: C 67,84; H 4,92; N 10,79. Deneysel: C 68,07; H 4,89; N 10,84.

6.9.2. 2-(1*H*-1,2,3-Benzotriazol-1-il)-6-metoksi-2-etil-3-fenil-2,3-dihidro-1-benzotiyofen-3-ol



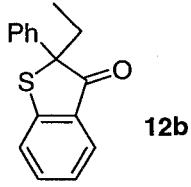
Etil asetat / hekzan karışımından beyaz mikrokristaller şeklinde elde edilmiştir. (%74); E.N. 152–153 °C; ¹H-NMR δ 7,81–7,78 (m; 1H); 7,48–7,45 (m; 1H); 7,20–7,15 (m; 2H); 6,98–6,92 (m; 3H); 6,83–6,82 (m; 4H); 6,65 (dd; *J* = 8,5; 2,3 Hz; 1H); 3,86 (s; 3H); 3,40–3,30 (m; 1H); 3,24 (s; 1H); 2,75–2,67 (m; 1H); 0,91 (t; *J* = 7,1 Hz; 3H); ¹³C-NMR δ 161,4; 146,2; 140,7; 138,3; 135,1; 133,2; 128,0; 127,3; 127,2; 126,9; 126,4; 123,1; 119,5; 112,8; 111,8; 107,7; 93,2; 90,5; 55,6; 27,5; 10,1. Hesaplanan C₂₃H₂₁N₃O₂S: C 68,46; H 5,25; N 10,41. Deneysel: C 68,23; H 5,21; N 10,45.

6.9.3. 2-Metil-2-fenil-1-benzotiyofen-3(2*H*)-on



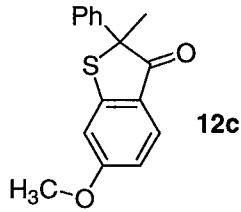
Etil asetat / hekzan karışımından sarı mikrokristaller şeklinde elde edilmiştir. (%44); E.N. 84–85 °C (lit.^[32b] 95–97 °C); ¹H-NMR δ 7,80 (d; *J* = 7,7 Hz; 1H); 7,58 (t; *J* = 7,5 Hz; 1H); 7,45 (d; *J* = 7,5 Hz; 2H); 7,39 (d; *J* = 8,0 Hz; 1H); 7,33–7,20 (m; 4H); 2,00 (s; 3H); ¹³C-NMR δ 203,2; 151,8; 140,2; 136,1; 128,9; 128,6; 127,8; 127,7; 126,6; 124,9; 123,8; 63,7; 25,5. Hesaplanan C₁₅H₁₂OS: C 74,97; H 5,03. Deneysel: C 75,30; H 4,92.

6.9.4. 2-Etil-2-fenil-1-benzotiyofen-3(2H)-on



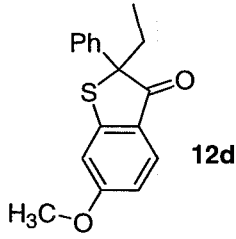
Sarı yağimsı sıvı elde edilmiştir. (%75); $^1\text{H-NMR}$ δ 7,75 (d; $J = 7,7$ Hz; 1H); 7,59–7,52 (m; 3H); 7,41 (d; $J = 7,9$ Hz; 1H); 7,33–7,17 (m; 4H); 2,50–2,29 (m; 2H); 0,97 (t; $J = 7,3$ Hz; 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ δ 202,7; 151,9; 139,1; 135,9; 130,1; 128,5; 127,7; 127,3; 127,1; 124,8; 123,8; 70,5; 32,4; 9,8; $\nu_{\text{max}}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ 1701 (C=O); Hesaplanan $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{OS}$: C 75,56; H 5,55. Deneysel: C 75,48; H 5,55.

6.9.5. 6-Metoksi-2-metil-2-fenil-1-benzotiyofen-3(2H)-on



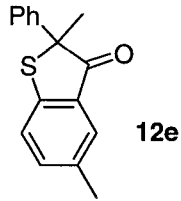
Sarı yağimsı sıvı elde edilmiştir. (%43); $^1\text{H-NMR}$ δ 7,73 (d; $J = 8,7$ Hz; 1H); 7,45–7,42 (m; 2H); 7,33–7,25 (m; 3H); 6,84 (d; $J = 2,0$ Hz; 1H); 6,77 (dd; $J = 2,0$ Hz; $J = 8,7$ Hz; 1H); 3,88 (s; 3H); 2,00 (s; 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ δ 201,2; 166,4; 154,7; 140,5; 129,1; 128,6; 127,7; 126,6; 122,1; 113,6; 106,7; 64,1; 55,8; 25,5; $\nu_{\text{max}}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ 1694 (C=O). Hesaplanan $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$: C 71,08; H 5,22; Deneysel: C 70,81; H 5,25.

6.9.6. 2-Etil-6-metoksi-2-fenil-1-benzotiyofen-3(2H)-on



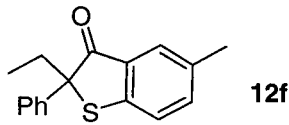
Yeşil yağimsı sıvı elde edilmiştir. (%37); $^1\text{H-NMR}$ δ 7,68 (d; $J = 8,6$ Hz; 1H); 7,57–7,81 (m; 1H); 7,33–7,22 (m; 3H); 6,86 (d; $J = 2,0$ Hz; 1H); 6,74 (dd; $J = 8,6$; 2,0 Hz; 1H); 3,87 (s; 3H); 2,45–2,31 (m; 2H); 0,97 (t; $J = 7,2$ Hz; 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ δ 200,6; 166,2; 154,9; 139,6; 128,8; 128,5; 127,6; 127,1; 123,5; 113,4; 106,7; 70,9; 55,8; 32,2; 9,8. Hesaplanan $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$: C 71,80; H 5,67; Deneysel: C 72,01; H 5,75.

6.9.7. 2,5-Dimetil-2-fenil-1-benzotiyofen-3(2H)-on



Etil asetat / hekzan karışımından sarı mikrokristaller şeklinde elde edilmiştir. (%40); E.N. 82–83 °C; $^1\text{H-NMR}$ δ 7,60 (s; 1H); 7,44–7,37 (m; 3H); 7,31–7,22 (m; 4H); 2,34 (s; 3H); 1,98 (s; 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ δ 203,1; 148,6; 140,3; 137,4; 134,9; 128,9; 128,5; 127,7; 127,5; 126,5; 123,4; 63,9; 25,5; 20,6. Hesaplanan $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{OS}$: C 75,55; H 5,55; Deneysel: C 75,93; H 5,69.

6.9.8. 2-Etil-2-fenil-5-metil-1-benzotiyofen-3(2H)-on



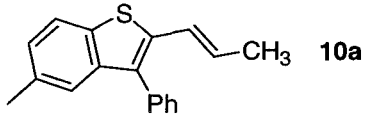
Sarı yağışmsı sıvı elde edilmiştir. (%58); $^1\text{H-NMR}$ δ 7,57–7,54 (m; 3H); 7,40–7,36 (m; 1H); 7,33–7,24 (m; 4H); 2,46–2,30 (m; 5H); 0,96 (d; $J = 7,2$ Hz; 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ δ 202,7; 148,9; 139,4; 137,2; 134,8; 130,3; 128,5; 127,6; 127,2; 127,1; 123,5; 70,8; 32,3; 20,7; 9,8. Hesaplanan $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{OS}$: C 76,08; H 6,01; Deneysel: C 76,32; H 6,51.

6.10. Benzotiyofen 10a,b bileşiklerinin genel sentezi

46g,h bileşiklerinin (1mmol) THF (10mL) içindeki çözeltisine, LDA (0,6 mL; 1,2 mmol; 2M) -78 °C sıcaklıkta, azot atmosferi altında damla damla ilave edilir. Reaksiyon karışımı 12 saat -78 °C ile 0 °C sıcaklık aralığında azot atmosferi altında karıştırılır. Reaksiyonun tamamlandığı ince tabaka kromatografisi ile görüldükten sonra doygun amonyum klorür çözeltisi ilave edilir. Etil asetat (3x15 mL) ile ekstraksiyon yapılır, organik faz su ile yıkanır ve magnezyum sülfat ile kurutulur. Çözücü vakum altında uzaklaştırılır ve reaksiyon ara maddeleri olan **47g,h** bileşikleri elde edilir. Bu maddeler, saflaştırma yapılmaksızın bir sonraki basamakta çinko bromür (0,68g; 3 mmol) ile 1,1,2,2-tetrakloroetan (30mL) içindeki karışımı $100 - 110$ °C sıcaklık aralığında 0,3 – 2 saat süre ile ısıtılır. Reaksiyonun ilerlemesi ince tabaka kromatografisi ile gözlemlenir. Başlangıç maddelerinin bittiği görüldükten sonra reaksiyon karışımı $20 - 25$ °C sıcaklığa soğutulur. Reaksiyon karışımına kloroform (20 mL) ve seyreltik HCl (%5; 30 mL), ardından su ilave edilir. Organik faz ve su fazı ayrılır, organik faz magnezyum sülfat ile kurutulur ve çözücü vakum

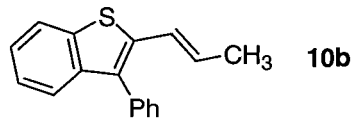
altında uzaklaştırılır. Kalan madde kolon kromatografisi ile etil asetat / hekzan çözücü karışımından saflaştırılarak saf ürünler **10a** ve **10b** elde edilir.

6.10.1. 5-Metil-3-fenil-2-(1-propenil)-1-benzotiyofen



Sarı yağimsı sıvı elde edilmiştir. (20%); $^1\text{H-NMR}$ δ 7,64 (d; $J = 8,0$ Hz; 1H); 7,53–7,47 (m; 2H); 7,43–7,38 (m; 3H); 7,27 (s; 1H); 7,12 (d; $J = 8,0$ Hz; 1H); 6,52 (dq; $J = 15,5$; 1,5 Hz; 1H); 6,20 (dq; $J = 15,5$; 6,7 Hz; 1H); 2,36 (m; 3H); 1,83 (dd; $J = 6,7$; 1,5 Hz; 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ δ 140,8; 138,9; 135,1; 134,7; 134,0; 133,2; 130,4; 128,7; 128,5; 127,4; 126,3; 124,1; 122,7; 121,7; 21,4; 18,6. $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{S}$ için hesaplanan HRMS [M]: 264,0972; Deneysel: 264,0969.

6.10.2. 3-Fenil-2-(1-propenil)-1-benzotiyofen



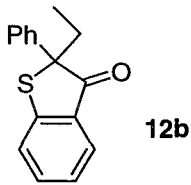
Turuncu yağimsı sıvı elde edilmiştir. (43%); $^1\text{H-NMR}$ δ 7,77–7,75 (m; 1H); 7,52–7,23 (m; 7H); 6,54 (dd; $J = 1,6$ Hz; $J = 15,5$ Hz; 1H); 6,28–6,16 (m; 1H); 1,83 (2,06) (dd; $J = 6,6$ Hz; $J = 1,6$ Hz; 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ δ 140,6; 138,7; 137,6; 135,0; 133,5; 130,4; 129,0; 128,5; 127,5; 124,6; 124,3; 124,0; 122,8; 122,0; 18,7. Hesaplanan $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{S}$: C 81,56; H 5,64; Deneysel: C 81,28; H 5,94.

6.11. 2-Alkil-2-aril sübstitüe benzotiyofen-3-on bileşiklerinin **12b,c,g** ve 3-Alkil-3-aril sübstitüe benzotiyofen-2-on **11b,c,g** bileşiklerinin genel sentezi

46b,c,g (1.0 mmol) bileşiklerinin THF içindeki çözeltisine LDA (0,6 mL; 1,2 mmol; 2M) -78 °C sıcaklıkta damla damla ilave edilir ve reaksiyon karışımı 12 saat süre ile -78 °C ile 0 °C arasında, azot atmosferi altında karıştırılır. Çinko bromür'ün

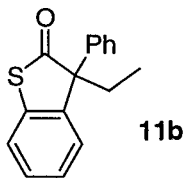
THF içindeki çözeltisi (1M; 3 mL; 30 mmol) bu reaksiyon karışımına ilave edilir. Karışım azot atmosferi altında basınca dayanıklı kapalı (sealed) tüpe aktarılır ve 90 – 100 °C sıcaklık aralığında 1-2 saat süre ile ısıtılır (Benzotriazol-çinko bromür kompleksinin oluştuğunu gösteren süspansiyon genellikle 80 °C sıcaklıkta meydana gelmiştir.). Reaksiyonun tamamlandığı ince tabaka kromatografisi ile görüldükten sonra, reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulur ve süzülür. Süzüntü, çözücüsü vakum altında uzaklaştırılarak deriştirilir. Kalan madde kolon kromatografisinde çözücü olarak hekzan kullanılarak saflaştırılır ve saf maddeler **12b,c,g** ile **11b,c,g** bileşikleri elde edilir.

6.11.1. 2-Etil-2-fenil-1-benzotiyofen-3(2H)-on



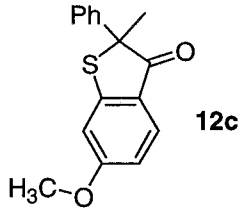
Sarı yağimsı sıvı elde edilmiştir. (20%); bileşiğin spektroskopik ve analitik verileri, **12a-f** bileşiklerinin daha önce verilen sentez yöntemiyle elde edilen **12b** bileşiği ile aynıdır.

6.11.2. 3-Etil-3-fenil-1-benzotiyofen-2(3H)-on



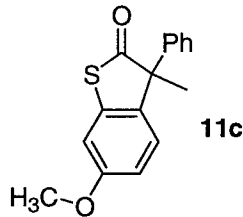
Sarı yağimsı madde elde edildi. (20%); $^1\text{H-NMR}$ δ 7,44 (d; $J = 7,7$ Hz; 1H); 7,36–7,22 (m; 7H); 7,05 (dd; $J = 7,4$; 1,0 Hz; 1H); 2,74–2,65 (m; 1H); 2,26–2,14 (m; 1H); 0,79 (t; $J = 7,4$ Hz; 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ δ 207,4; 140,7; 140,6; 136,0; 128,6; 128,4; 127,6; 126,9; 126,5; 125,8; 123,0; 68,1; 31,5; 8,8; $\nu_{\text{max}}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ 1712 (C=O). Hesaplanan $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{OS}$: C 75,56; H 5,55. Deneysel: C 75,35; H 5,66.

6.11.3. 6-Metoksi-2-metil-2-fenil-1-benzotiyofen-3(2H)-on



Sarı yağimsı sıvı elde edilmiştir. (20%); bileşiğin spektroskopik ve analitik verileri, **12a-f** bileşiklerinin daha önce verilen sentez yöntemiyle elde edilen **12c** bileşiği ile aynıdır.

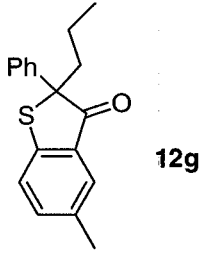
6.11.4. 6-Metoksi-3-metil-3-fenil-1-benzotiyofen-2(3H)-on



Hekzan / dietil eter karışımından iğne kristaller şeklinde elde edilmiştir. (30%); E.N. 87–88 °C; $^1\text{H-NMR}$ δ 7,33–7,20 (m; 5H); 6,98 (t; $J = 2,5$ Hz; 1H); 6,95 (s; 1H); 6,78 (dd; $J = 8,5; 2,5$ Hz; 1H); 3,83 (s; 3H); 1,85 (s; 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ δ 207,4; 159,6; 141,1; 135,4; 134,9; 128,6; 127,6; 126,7; 126,2; 112,9; 108,3; 62,5; 55,5; 24,7; $\nu_{\text{max}}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ 1707 (C=O). Hesaplanan $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$: C 71,08; H 5,22; Deneysel: C 71,03; H 5,35.

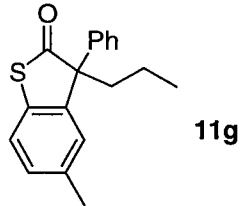
Kristal Data: $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$, MW 270.33, triclinic, space group P-1, $a = 8.3006(10)$, $b = 8.5277(11)$, $c = 11.2064(14)$ Å, $\alpha = 73.496(2)$, $\beta = 70.336(2)$, $\gamma = 62.764(2)$ °, $V = 656.1(1)$ Å³, $F(000) = 284$, $Z = 2$, $T = -105$ °C, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.241$ mm⁻¹, $D_{\text{calcd}} = 1.368$ g.cm⁻³, $2\theta_{\text{max}} 53^\circ$ (CCD area detector, MoK α radiation), GOF = 1.060, $wR(F^2) = 0.0907$ (all 2624 data), $R = 0.0328$ (2174 data with $I > 2\sigma I$). (Ayrıntılı kristal data için Ek.1'e bakınız)

6.11.5. 5-Metil-2-fenil-2-propil-1-benzotiyofen-3(2H)-on



Turuncu yağimsı sıvı elde edilmiştir. (31%); $^1\text{H-NMR}$ δ 7,64–7,55 (m; 3H); 7,39 (dd; $J = 8,1; 1,5$ Hz; 1H); 7,33–7,24 (m; 4H); 2,44–2,22 (m; 4H); 1,53–1,43 (m; 1H); 1,32–1,21 (m; 2H); 0,92 (t; $J = 7,3$ Hz; 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ δ 202,7; 148,9; 137,2; 134,8; 130,5; 130,2; 128,5; 127,6; 127,3; 127,1; 123,5; 70,1; 41,5; 20,7; 18,8; 14,1; $\nu_{\text{max}}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ 1696 (C=O). Hesaplanan $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{OS}$: C 76,55; H 6,42; Deneysel: C 76,23; H 6,72.

6.11.6. 5-Metil-3-fenil-3-propil-1-benzotiyofen-2(3H)-on

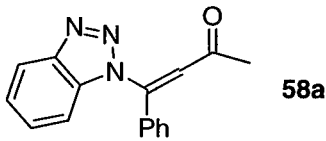


Etil asetat / hekzan karışımından beyaz mikrokristaller şeklinde elde edilmiştir. (%16); E.N. 64–65 °C; $^1\text{H-NMR}$ δ 7,33–7,20 (m; 6H); 7,15–7,13 (m; 1H); 6,86 (s; 1H); 2,65–2,55 (m; 1H); 2,32 (s; 3H); 2,17–2,07 (m; 1H); 1,35–1,22 (m; 1H); 1,07–0,94 (m; 1H); 0,89 (t; $J = 7,0$ Hz; 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ δ 208,0; 141,1; 136,5; 132,3; 129,3; 128,6; 127,6; 126,9; 126,3; 122,7; 67,7; 40,6; 21,3; 17,7; 14,3; $\nu_{\text{max}}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ 1711 (C=O). Analik hesaplama $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{OS}$: C 76,55; H 6,42; Deneysel: C 76,43; H 6,68.

6.12. β -Benzotriazolil doymamış keton 58a-h bileşiklerinin genel sentezi

Benzotriazol 7 (1,55g; 13mmol) ve benzoil asetenlerin 57 (10 mmol) toluen içindeki çözeltisine katalitik miktarda potasyum *tert*-butoksit (5-10 mg) ilave edilir ve reaksiyon karışımı 3-5 saat azot atmosferi altında kaynatılır. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, oda sıcaklığına soğutulur. Benzotriazolün fazlasını uzaklaştırmak için sulu sodium karbonat çözeltisi ile yıkanır. Organik faz su ile yıkanır ve magnezyum sülfat ile kurutulur. Çözücü vakum altında uzaklaştırılır. Kalan madde (E / Z izomer karışımı) kolon kromatografisi ile saflaştırılarak, saf 58a-h bileşikleri elde edilir (bu ürünlerin E / Z izomerleri ayrılmadan bir sonraki basamakta izomerler karışımı olarak kullanılabilir).

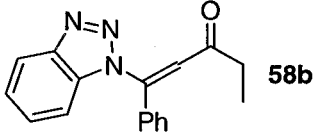
6.12.1. 4-(1H-Benzotriazol-1-il)-4-fenil-3-buten-2-on



1. izomer. Dietyl eter'den sarı iğne kristaller şeklinde elde edilmiştir. (%45); E.N. 131–132 °C; $^1\text{H-NMR}$ δ 8,09 (d; $J = 8,4$ Hz; 1H); 7,63 –7,57 (m; 1H); 7,54–7,48 (m; 2H); 7,42 (d; $J = 7,3$ Hz; 2H); 7,35 (t; $J = 7,7$ Hz; 1H); 7,29–7,24 (m; 1H); 7,03 (s; 1H); 6,43 (d; $J = 8,4$ Hz; 1H); 2,17 (s; 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ δ 197,9; 147,0; 145,8; 132,8; 132,3; 131,5; 130,1; 129,3; 128,6; 124,9; 121,1; 120,7; 111,9; 31,3. Hesaplanan $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$: C 72,99; H 4,98; N 15,96. Deneysel: C 73,17; H 5,00; N 16,15.

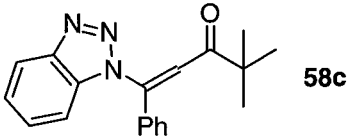
2. izomer. Dietyl eter'den renksiz iğne kristaller şeklinde elde edilmiştir. (%22); E.N. 118–119 °C; $^1\text{H-NMR}$ δ 8,17–8,12 (m; 1H); 7,52–7,37 (m; 5H); 7,25–7,23 (m; 2H); 7,06–7,01 (m; 1H); 6,79 (s; 1H); 1,91 (s; 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ δ 196,7; 146,2; 142,4; 134,0; 133,6; 131,6; 129,4; 128,7; 127,6; 124,8; 124,7; 120,5; 110,8; 30,0. Hesaplanan $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$: C 72,99; H 4,98; N 15,96. Deneysel: C 73,18; H 4,97; N 16,17.

6.12.2. 1-(1H-Benzotriazol-1-il)-1-fenil-1-penten-3-on



Etil asetat / hekzan karışımından sarı plaka kristaller şeklinde elde edilmiştir (izomer karışımı). (%81); E.N. 63–64 °C; $^1\text{H-NMR}$ δ 8,15–8,06 (m; 2H); 7,51–7,45 (m; 2H); 7,43–7,31 (m; 8H); 7,27–7,22 (m; 4H); 7,06–7,00 (m; 2H); 6,82 (s; 1H; major); 6,38 (d; $J = 8,4$ Hz; 1H; minor); 2,54 (q; $J = 14,5; 7,3$ Hz; 2H; minor); 2,34 (q; $J = 14,5; 7,3$ Hz; 2H; major); 1,07 (t; $J = 7,3$ Hz; 3H; minor); 0,99 (t; $J = 7,3$ Hz; 3H; major); $^{13}\text{C-NMR}$ δ (izomerler karışımı için): 200,2; 199,2; 146,7; 145,8; 144,9; 141,5; 133,9; 133,3; 132,6; 132,0; 131,2; 130,9; 129,7; 129,1; 128,8; 128,3; 128,2; 127,3; 124,5; 124,3; 123,4; 120,3; 120,2; 119,7; 111,7; 110,6; 37,3; 36,4; 8,0; 7,7. Hesaplanan $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}$: C 73,63; H 5,45; N 15,15. Deneysel: C 73,72; H 5,48; N 15,07.

6.12.3. 1-(1H-Benzotriazol-1-il)-4,4-dimetil-1-fenil-1-penten-3-on

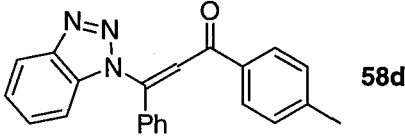


1. izomer. Etil asetat / hekzan karışımından sarı mikrokristaller şeklinde elde edilmiştir. (%37); E.N. 74–75 °C; $^1\text{H-NMR}$ δ 8,08 (d; $J = 8,2$ Hz; 1H); 7,57–7,52 (m; 1H); 7,49–7,30 (m; 6H); 7,26–7,20 (m; 1H); 6,31 (d; $J = 8,4$ Hz; 1H); 1,26 (s; 9H); $^{13}\text{C-NMR}$ δ 204,0; 146,8; 145,9; 132,6; 132,3; 130,6; 129,6; 128,7; 128,2; 124,5; 120,4; 115,9; 111,8; 44,5; 26,4. Hesaplanan $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}$: C 74,73; H 6,27; N 13,76. Deneysel: C 74,61; H 6,34; N 13,75.

2. izomer. Etil asetat / hekzan karışımından sarı mikrokristaller şeklinde elde edilmiştir. (%37); E.N. 147–148 °C; $^1\text{H-NMR}$ δ 8,12–8,09 (m; 1H); 7,51–7,33 (m; 5H); 7,27 (d; $J = 7,4$ Hz; 2H); 7,11 (s; 1H); 6,99–6,96 (m; 1H); 1,26 (s; 9H); $^{13}\text{C-NMR}$ δ 203,8; 145,9; 142,3; 134,4; 133,5; 131,1129,1; 127,9; 127,3; 124,0; 120,4;

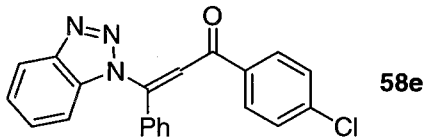
120,2; 110,8; 44,3; 26,3. Hesaplanan $C_{19}H_{19}N_3O$: C 74,73; H 6,27; N 13,76.
Deneysel: C 74,74; H 6,37; N 13,75.

6.12.4. 3-(1*H*-Benzotriazol-1-il)-1-(4-metilfenil)-3-fenil-2-propen-1-on



Etil asetat / hekzan karışımından sarı mikrokristaller şeklinde elde edilmiştir, (izomer karışımı). (%83); E.N. 105–108 °C; 1H -NMR δ 8,11 (d; $J = 8,2$ Hz; 1H; minor); 8,00 (d; $J = 7,1$ Hz; 1H; major); 7,91 (d; $J = 8,2$ Hz; 2H; minor); 7,70 (d; $J = 8,2$ Hz; 2H; major); 7,60–7,32 (m; 13H); 7,27–7,22 (m; 4H); 7,09–7,01 (m; 3H); 6,50 (d; $J = 8,4$ Hz; 1H; minor); 2,39 (s; 3H; minor); 2,31 (s; 3H; major); ^{13}C -NMR δ (izomerler karışımı için): 189,9; 189,7; 146,7; 145,8; 145,2; 144,2; 144,0; 142,8; 135,1; 134,5; 134,1; 133,4; 132,6; 132,2; 131,2; 130,6; 129,6; 129,2; 129,1; 129,0; 128,9; 128,7; 128,4; 128,2; 128,0; 127,5; 124,5; 124,1; 121,3; 120,3; 120,0; 118,7; 111,7; 110,8; 21,6; 21,5. Hesaplanan $C_{22}H_{17}N_3O$: C 77,86; H 5,05; N 12,38.
Deneysel: C 77,58; H 5,13; N 12,43.

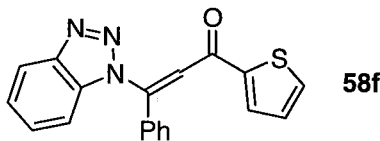
6.12.5. 3-(1*H*-Benzotriazol-1-il)-1-(4-klorofenil)-3-fenil-2-propen-1-on



1. izomer. Etil asetat / hekzan karışımından sarı mikrokristaller şeklinde elde edilmiştir. (%39); E.N. 156–157 °C; 1H -NMR δ 8,12 (d; $J = 8,24$ Hz; 1H); 7,95–7,93 (m; 2H); 7,60 (s; 1H); 7,53–7,48 (m; 1H); 7,44–7,34 (m; 7H); 7,30–7,25 (m; 1H); 6,43 (d; 8,4 Hz; 1H); ^{13}C -NMR δ 189,1; 146,8; 146,3; 139,7; 136,0; 132,6; 132,0; 131,0; 130,1; 129,7; 128,9; 128,9; 128,4; 124,7; 120,5; 117,5; 111,8. Hesaplanan $C_{21}H_{14}ClN_3O$: C 70,10; H 3,92; N 11,68. Deneysel: C 70,16; H 3,78; N 11,68.

2. izomer. Etil asetat / hekzan karışımından beyaz mikrokristaller şeklinde elde edilmiştir. (%33); E.N. 140–141 °C; $^1\text{H-NMR}$ δ 8,02–7,99 (m; 1H); 7,72–7,69 (m; 2H); 7,59–7,52 (m; 1H); 7,48–7,43 (m; 2H); 7,40–7,34 (m; 4H); 7,26–7,21 (m; 2H); 7,16 (s; 1H); 6,99–6,96 (m; 1H); $^{13}\text{C-NMR}$ δ 189,3; 146,0; 143,6; 139,4; 135,4; 133,7; 133,3; 131,5; 129,6; 129,3; 128,6; 128,2; 127,6; 124,4; 120,7; 120,3; 110,8. Hesaplanan $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{ClN}_3\text{O}$: C 70,10; H 3,92; N 11,68. Deneysel: C 70,18; H 3,80; N 11,70.

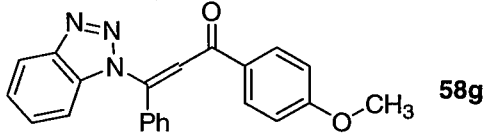
6.12.6. 3-(1H-Benzotriazol-1-il)-3-fenil-1-(2-tienil)-2-propen-1-on



1. izomer. Etil asetat / hekzan karışımından sarı mikrokristaller şeklinde elde edilmiştir. (%50); E.N. 137–138 °C; $^1\text{H-NMR}$ δ 8,11 (d; $J = 8,4$ Hz; 1H); 7,85–7,83 (m; 1H); 7,67–7,65 (m; 2H); 7,57–7,44 (m; 5H); 7,38–7,33 (m; 1H); 7,28–7,23 (m; 1H); 7,14–7,11 (m; 1H); 6,39 (d; $J = 8,4$ Hz; 1H); $^{13}\text{C-NMR}$ δ 181,6; 146,8; 146,4; 145,7; 134,5; 132,7; 132,0; 130,9; 129,8; 128,7; 128,4; 128,3; 127,9; 124,6; 120,4; 116,5; 111,9. Hesaplanan $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{OS}$: C 68,86; H 3,95; N 12,68. Deneysel: C 68,90; H 3,77; N 12,56.

2. izomer. Etil asetat / hekzan karışımından sarı plaka kristaller şeklinde elde edilmiştir. (%34); E.N. 161–162 °C; $^1\text{H-NMR}$ δ 8,09–8,06 (m; 1H); 7,69 (d; $J = 3,7$ Hz; 1H); 7,59 (d; $J = 4,9$ Hz; 1H); 7,55–7,50 (m; 1H); 7,46–7,34 (m; 6H); 7,29 (s; 1H); 7,07–7,01 (m; 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ δ 180,9; 145,8; 144,8; 143,5; 134,5; 134,3; 133,5; 132,3; 131,5; 129,2; 128,2; 128,0; 127,6; 124,2; 120,2; 119,7; 110,8. Hesaplanan $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{OS}$: C 68,86; H 3,95; N 12,68. Deneysel: C 69,02; H 3,86; N 12,59.

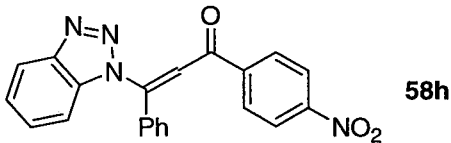
6.12.7. 3-(1H-Benzotriazol-1-il)-1-(4-metoksifenil)-3-fenil-2-propen-1-on



1. izomer. Etil asetat / hekzan karışımından sarı mikrokristaller şeklinde elde edilmiştir. (%38); E.N. 133–134 °C; ¹H-NMR δ 8,11 (d; *J* = 8,2 Hz; 1H); 8,00 (d; *J* = 8,8 Hz; 2H); 7,57 (s; 1H); 7,48–7,25 (m; 7H); 6,91 (d; *J* = 8,5 Hz; 2H); 6,52 (d; *J* = 8,4 Hz; 1H); 3,76 (s; 3H); ¹³C-NMR δ 188,9; 163,8; 146,7; 144,8; 132,6; 132,3; 131,2; 130,6; 130,6; 129,6; 128,7; 128,2; 124,5; 120,4; 119,0; 113,8; 111,8; 55,5. Hesaplanan C₂₂H₁₇N₃O₂: C 74,35; H 4,82; N 11,82. Deneysel: C 73,96; H 4,80; N 11,75.

2. izomer. Turuncu yağimsı sıvı elde edilmiştir. (%26); ¹H-NMR δ 8,02–8,00 (m; 1H); 7,80 (d; *J* = 8,8 Hz; 2H); 7,53–7,30 (m; 7H); 7,25 (s; 1H); 7,05–7,02 (m; 1H); 6,77 (d; *J* = 8,8 Hz; 2H); 3,78 (s; 3H); ¹³C-NMR δ 188,6; 163,6; 145,8; 142,5; 134,3; 133,5; 131,1; 130,7; 130,1; 129,1; 128,0; 127,4; 124,1; 121,6; 120,1; 113,6; 110,8; 55,4. Hesaplanan C₂₂H₁₇N₃O₂: C 74,35; H 4,82; N 11,82. Deneysel: C 74,27; H 4,85; N 11,74.

6.12.8. 3-(1H-Benzotriazol-1-il)-1-(4-nitrofenil)-3-fenil-2-propen-1-on



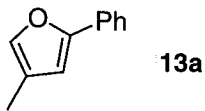
1. izomer. Etil asetat / hekzan karışımından sarı mikrokristaller şeklinde elde edilmiştir. (%48); E.N. 153–154 °C; ¹H-NMR δ 8,26–8,23 (m; 2H); 8,14–8,10 (m; 3H); 7,65 (s; 1H); 7,55–7,50 (m; 1H); 7,46–7,35 (m; 5H); 7,30–7,25 (m; 1H); 6,36 (d; *J* = 8,4 Hz; 1H); ¹³C-NMR δ 188,8; 150,1; 147,8; 147,0; 142,5; 132,6; 131,6; 131,4; 129,8; 129,6; 129,0; 128,7; 124,9; 123,7; 120,6; 116,4; 111,8. Hesaplanan C₂₁H₁₄N₄O₃: C 68,10; H 3,81; N 15,13. Deneysel: C 68,12; H 3,56; N 15,25.

2. izomer. Etil asetat / heksan karışımından sarı mikrokristaller şeklinde elde edilmiştir. (%41); E.N. 164–165 °C; ¹H-NMR δ 8,03–8,00 (m; 2H); 7,95–7,93 (m; 1H); 7,84–7,81 (m; 2H); 7,61–7,55 (m; 1H); 7,51–7,31 (m; 6H); 7,11 (s; 1H); 6,95–6,93 (m; 1H); ¹³C-NMR δ 189,4; 149,7; 146,1; 144,6; 141,7; 133,1; 131,9; 129,4; 128,8; 128,5; 127,8; 124,6; 123,3; 120,3; 120,2; 110,8. Hesaplanan C₂₁H₁₄N₄O₃: C 68,10; H 3,81; N 15,13. Deneysel: C 68,21; H 3,62; N 15,14.

6.13. 2,4-Disübstitüe furan 13a-h bileşiklerinin ve 4,6-diaril sübstitüe 2,3-benzo-1,3a,6a- triazapentalen 14d-g bileşiklerinin genel sentezi

58a-h bileşiklerinin (4 mmol) ve trimetilsulfonyum iyodür (1,06g; 5,2 mmol) bileşiğinin diklorometan-%50 NaOH karışımı içindeki çözeltisi, katalitik miktarda faz transfer katalizörü tetrabutilamonyum iyodür varlığında oda sıcaklığında 6-16 saat süre ile karıştırılır. Reaksiyonun ilerleyişi ince tabaka kromatografisi ile takip edilir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra diklorometan ile ekstraksiyon yapılır. Organik faz su ile yıkanır ve magnezyum sülfat ile kurutulur. Çözücü vakum altında uzaklaştırılır. Kalan karışım **59a-c,h** ile **59d-g** ve **14d-g** bileşiklerinin karışımıdır. Bu karışım susuz THF içinde çözülür ve katalitik miktarda *p*-toluensülfonik asit varlığında azot atmosferi altında 30 dakika süre ile kaynatılır. Reaksiyon bittikten sonra, çözücü vakum altında uzaklaştırılır ve ürünler **13a-h** ve **14d-g** kolon kromatografisi ile saflaştırılır.

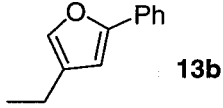
6.13.1. 4-Metil-2-fenilfuran



Hekzandan renksiz iğne kristaller şeklinde elde edilmiştir. (%38); E.N. 37–39 °C (lit.^[41a] 38–40 °C); ¹H-NMR δ 7,64–7,61 (m; 2H); 7,38–7,32 (m; 2H); 7,25–7,19

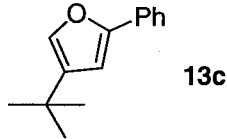
(m; 2H); 6,51 (s; 1H); 2,05 (d; $J = 0,7$ Hz; 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ δ 153,8; 138,8; 131,0; 128,6; 127,1; 123,6; 121,9; 107,7; 9,82.

6.13.2. 4-Etil-2-fenilfuran



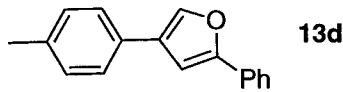
Sarı yağimsı sıvı elde edilmiştir. (%33); $^1\text{H-NMR}$ δ 7,63 (d; $J = 7,4$ Hz; 2H); 7,37–7,32 (m; 2H); 7,24–7,19 (m; 2H); 6,55 (s; 1H); 2,46 (q; $J = 7,6$ Hz; 2H); 1,21 (t; $J = 7,6$ Hz; 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ δ 153,8; 137,9; 131,1; 129,1; 128,6; 127,1; 123,6; 106,3; 18,3; 14,3. Hesaplanan $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}$: C 83,69; H 7,02; Deneysel: C 83,46; H 7,05.

6.13.3. 4-*tert*-Butil-2-fenilfuran



Etil asetat / hekzan karışımından beyaz mikrokristaller şeklinde elde edilmiştir. (%28); E.N. 168–169 °C; $^1\text{H-NMR}$ δ 7,66–7,63 (m; 2H); 7,38–7,33 (m; 2H); 7,26–7,20 (m; 2H); 6,61 (s; 1H); 1,26 (s; 9H); $^{13}\text{C-NMR}$ δ 153,8; 138,3; 136,3; 131,1; 128,6; 127,1; 123,6; 104,6; 30,8; 29,9. Hesaplanan $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}$: C 83,96; H 8,05; Deneysel: C 83,63; H 7,93

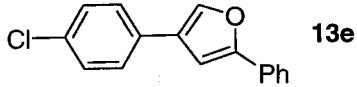
6.13.4. 4-(4-Metilfenil)-2-fenilfuran



Etil asetat / hekzan karışımından beyaz mikrokristaller şeklinde elde edilmiştir. (%27); E.N. 111–112 °C; $^1\text{H-NMR}$ δ 7,72–7,68 (m; 3H); 7,42–7,35 (m; 4H); 7,28–7,23 (m; 1H); 7,18 (d; $J = 8,1$ Hz; 2H); 6,92 (s; 1H); 2,35 (s; 3H); $^{13}\text{C-}$

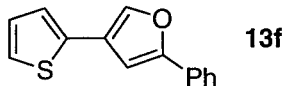
NMR δ 154,7; 137,6; 136,8; 130,7; 129,5; 128,7; 128,3; 127,5; 125,7; 123,8; 104,0; 21,1. Hesaplanan $C_{17}H_{14}O$: C 87,15; H 6,02; Deneysel: C 86,65; H 5,94.

6.13.5. 4-(4-Klorofenil)-2-fenilfuran



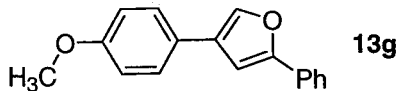
Etil asetat / hekzan karışımından beyaz mikrokristaller şeklinde elde edilmiştir. (%50); E.N. 127–128 °C; 1H -NMR δ 7,73–7,69 (m; 3H); 7,47–7,25 (m; 7H); 6,91 (d; $J = 0,8$ Hz; 1H); ^{13}C -NMR δ 155,1 137,9; 132,7; 130,9; 130,4; 128,9; 128,7; 127,7; 127,3; 127,0; 123,9; 103,7. Hesaplanan $C_{16}H_{11}ClO$: C 75,45; H 4,35; Deneysel: C 75,70; H 4,41.

6.13.6. 2-Fenil-4-(2-tienil)furan



Etil asetat / hekzan karışımından beyaz mikrokristaller şeklinde elde edilmiştir. (%12); E.N. 71–72 °C; 1H -NMR δ 7,71–7,68 (m; 3H); 7,42–7,37 (m; 2H); 7,30–7,25 (m; 1H); 7,23–7,19 (m; 1H); 7,15–7,13 (m; 1H); 7,03 (dd; $J = 4,9; 3,6$ Hz; 1H); 6,85 (s; 1H); ^{13}C -NMR δ 154,8 137,5; 134,8; 130,4; 128,7; 127,7; 127,6; 123,9; 123,7; 123,4; 122,4; 104,4. Hesaplanan $C_{14}H_{10}OS$: C 74,31; H 4,45; Deneysel: C 74,70; H 4,30.

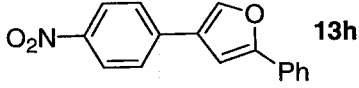
6.13.7. 4-(4-Metoksifenil)-2-fenilfuran



Etil asetat / hekzan karışımından beyaz mikrokristaller şeklinde elde edilmiştir. (%18); E.N. 122–123 °C; 1H -NMR δ 7,72–7,67 (m; 3H); 7,47–7,37 (m; 4H); 7,30–7,24 (m; 1H); 6,95–6,91 (m; 3H); 3,83 (s; 3H); ^{13}C -NMR δ 158,8 154,7;

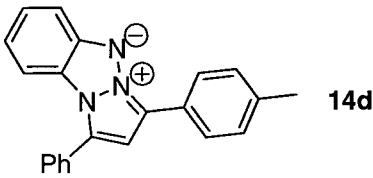
137,1; 130,7; 128,7; 128,0; 127,5; 126,9; 125,0; 123,8; 114,2; 104,0; 55,3.
Hesaplanan C₁₇H₁₄O₂: C 81,58; H 5,64; Deneysel: C 81,55; H 5,37.

6.13.8. 4-(4-Nitrofenil)-2-fenilfuran



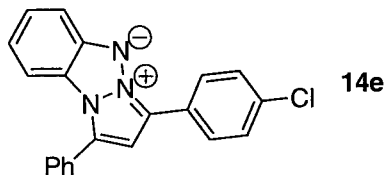
Etil asetat / hekzan karışımından kırmızı mikrokristaller şeklinde elde edilmiştir. (%83); E.N. 148–149 °C; ¹H-NMR δ 8,25 (d; *J* = 8,8 Hz; 2H); 7,88 (s; 1H); 7,74–7,65 (m; 4H); 7,46–7,41 (m; 2H); 7,35–7,30 (m; 1H); 6,98 (s; 1H); ¹³C-NMR δ 155,8 146,6; 139,5; 139,0; 130,0; 128,8; 128,1; 126,6; 126,0; 124,3; 124,0; 103,3. C₁₆H₁₁NO₃ için hesaplanan HRMS [M]: 265,0739; Deneysel: 265,0740.

6.13.9. 6-(4-Metilfenil)-4-fenil-2,3-benzo-1,3a,6a-triazapentalen



Etil asetat / hekzan karışımından sarı mikrokristaller şeklinde elde edilmiştir. (%71); E.N. 142–143 °C; ¹H-NMR δ 8,21 (d; *J* = 8,2 Hz; 2H); 7,74 (d; *J* = 7,3 Hz; 2H); 7,66–7,53 (m; 4H); 7,48–7,43 (m; 1H); 7,39–7,32 (m; 3H); 7,07 (s; 1H); 6,90–6,85 (m; 1H); ¹³C-NMR δ 147,7; 136,9; 129,5; 129,1; 128,9; 128,5; 127,5; 126,1; 125,6; 124,7; 122,5; 119,6; 118,5; 116,1; 113,3; 110,8; 105,4; 21,4. Hesaplanan C₂₂H₁₇N₃: C 81,71; H 5,30; N 12,99. Deneysel: C 81,30; H 5,32; N 12,65.

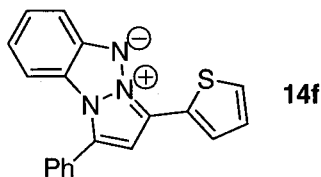
6.13.10. 6-(4-Klorofenil)-4-fenil-2,3-benzo-1,3a,6a-triazapentalen



Etil asetat / hekzan karışımından sarı mikrokristaller şeklinde elde edilmiştir. (%8); E.N. 172–173 °C; $^1\text{H-NMR}$ δ 8,27 (d; $J = 8,6$ Hz; 2H); 7,75–7,72 (m; 2H); 7,66–7,55 (m; 4H); 7,50–7,46 (m; 3H); 7,38 (t; $J = 7,8$ Hz; 1H); 7,07 (s; 1H); 6,94–6,89 (m; 1H); $^{13}\text{C-NMR}$ δ 147,5; 132,3; 129,2; 129,0; 128,7; 127,5; 126,9; 126,3; 125,8; 122,6; 119,6; 117,1; 116,8; 113,6; 110,9; 105,5. Hesaplanan $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{ClN}_3$: C 73,36; H 4,10; N 12,22. Deneysel: C 72,97; H 3,96; N 12,00.

Kristal data: $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{Cl}$, FW 343.80, triclinic, space group P-1, $a = 6.9146(6)$, $b = 8.9169(8)$, $c = 14.3617(13)$ Å, $\alpha = 88.783(1)$, $\beta = 81.345(1)$, $\gamma = 71.669(1)^\circ$, $V = 830.7(1)$ Å³, $F(000) = 356$, $Z = 2$, $T = -95$ °C, μ (MoK α) = 0.238 mm⁻¹, $D_{\text{calcd}} = 1.375$ g.cm⁻³, crystal size 0.75 x 0.23 x 0.18 mm, $2\theta_{\text{max}} 53^\circ$ (CCD area detector, MoK α radiation, 98.4% completeness), GOF = 1.05, $wR(F^2) = 0.0971$ (all 3354 data), $R = 0.0365$ (2990 data with $I > 2\sigma I$).

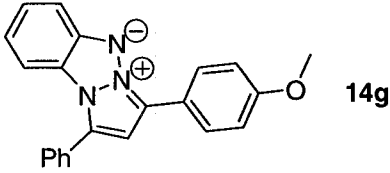
6.13.11. 4-Fenil-6-(2-tienil)-2,3-benzo-1,3a,6a-triazapentalen



Metanol / diklorometan karışımından kahverengi mikrokristaller şeklinde elde edilmiştir. (%42); E.N. 140–141 °C; $^1\text{H-NMR}$ δ 7,89 (dd; $J = 3,7$; 0,9 Hz; 1H); 7,72–7,69 (m; 2H); 7,63 (t; $J = 7,5$ Hz; 2H); 7,53 (t; $J = 7,5$ Hz; 2H); 7,46–7,41 (m; 1H); 7,38–7,31 (m; 2H); 7,17 (dd; $J = 4,9$; 3,7 Hz; 1H); 6,95 (s; 1H); 6,88 (t; $J = 7,9$ Hz; 1H); $^{13}\text{C-NMR}$ δ 147,7; 130,1; 129,1; 128,6; 128,6; 127,8; 127,4; 126,1; 123,6;

123,4; 122,5; 120,0; 116,6; 114,1; 113,7; 110,8; 105,0. Hesaplanan $C_{19}H_{13}N_3S$: C 72,36; H 4,15; N 13,32. Deneysel: C 72,32; H 3,99; N 13,19.

6.13.12. 6-(4-Metoksifenil)-4-fenil-2,3-benzo-1,3a,6a-triazapentalen



Metanol / diklorometan karışımından sarı prizma kristaller şeklinde elde edilmiştir. (%42); E.N. 182–183 °C; 1H -NMR δ 8,24–8,21 (m; 2H); 7,72–7,69 (m; 2H); 7,62–7,50 (m; 4H); 7,45–7,41 (m; 1H); 7,36–7,31 (m; 1H); 7,05–7,02 (m; 2H); 6,97 (s; 1H); 6,86–6,81 (m; 1H); ^{13}C -NMR δ 158,7 147,7; 129,0; 128,9; 128,4; 127,4; 126,2; 126,0; 122,4; 121,2; 119,6; 118,3; 115,9; 114,2; 113,1; 110,7; 105,0; 55,3. Hesaplanan $C_{22}H_{17}N_3O$: C 77,86; H 5,05; N 12,38. Deneysel: C 77,78; H 4,97; N 12,31.

6.14. Asitlik Sabitlerinin Deneysel Olarak Saptanması

Deneysel çalışma dört basamakla sınıflandırılabilir:

1) Stok çözeltinin hazırlanması ve artan pH veya H_0 değerlerinde asitlerle uygun derişimlere seyreltilmesi ($A \leq 1$)

Maddeler suda çözünmediği için önce 0,5-1 mL metanol ile çözülmüş daha sonra 100 mL'ye su ile seyreltilmiştir. Burada seyrelmeden dolayı metanolün hacime etkisi ihmal edilmiştir. Ardından çözeltilerden alınan uygun bir miktar 30 farklı derişimde H_2SO_4 ile ayrı ayrı 10 mL'ye seyreltilmiştir. Buna göre ölçümü yapılan çözeltilerin son derişimi $1.10^{-5}M$ - $9.10^{-5}M$ arasında kalmıştır.

2) Dengedeki iki türün spektrumunun incelenmesi,

3) Çalışma için uygun dalgaboyunun seçilmesi,

4) $\log I = -H_0 + pK_a$ formülünü kullanarak ($-H_0, \log I$) grafiğinden pK_a 'nın hesaplanması.

KAYNAKLAR

- [1] GILCHRIST, T.L., *Heterocyclic Chemistry*; Longman Scientific & Technical, **1**, (1992).
- [2] EVANS, W.C., Trease & Evans, *Pharmacognosy, Alkaloids*; W.B. Saunders Company Ltd., London, 4th Ed., 382-400, (1996).
- [3] CANTOROW, A., SCHEPARTZ, B., *Biochemistry*; W.B. Saunders Company Ltd., London, 4th Ed., 749-750, (1967).
- [4] BRUNETON, J., *Pharmacognosy, Phytochemistry*; Intercept Limited, Andover, England (UK), Medicinal Plants, 284, (1995).
- [5] STEWART, J.J.P., *J.Comput. Chem.*, **10**, 209, (1989).
- [6] KATRITZKY, A.R., *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, **1**, (1986).
- (b) Eleen FRISCH, Michael J. FRISCH, *Gaussian 98 User's Reference*; Gaussian, Inc., (1998)
- [7] KATRITZKY, A. R., LAN, X., YANG, J. Z., ve DENISKO, O. V., *Chem. Rev.*, **98**, 409, (1998).
- [8] WILEY, R. H.; SMITH, N. R.; JOHNSON, D. M. ve MOFFAT, J., *J. Am.Chem. Soc.*, **76**, 4933, (1954).
- [9] KATRITZKY, A. R.; RACHWAL, S.; HUGHES, C. V. ve WANG, Z. *Pol. J.Chem.*, **66**, 1633, (1992).
- [10] GUTSCHE, C. D., *Org. Reactions* , **8**, 364, (1954).
- [11] SMITH, P. A. S. ve BAER, D. R., *Org. Reactions*, **11**, 157, (1960).

- [12] GUTSCHE, C. D. ve REDMORE, D., *Carbocyclic Ring Expansion Reactions*, Academic Press: New York, **4**, 81, (1968).
- [13] COWELL, G. W.; Ledwith, A. *Q. Rev.*, **24**, 119, (1970).
- [14] PIZEY, J. S., *Synthetic reagents*, Halsted Press: New York, **2**, 102, (1974).
- [15] KROW, G. R. *Tetrahedron*, **43**, 3, (1987).
- [16] KATRITZKY, A. R.; XIE, L.; TOADER, D. ve SERDYUK, L. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 12015, (1995).
- [17] KATRITZKY, A. R.; YANG, Z. ve MOUTOU, J.-L., *Tetrahedron Lett.*, **36**, 841, (1995).
- [18] KATRITZKY, A. R.; XIE, L. ve SERDYUK, L. *J. Org. Chem.*, **61**, 7564, (1996).
- [19] KATRITZKY, A. R.; TOADER, D. ve XIE, L., *J. Org. Chem.*, **61**, 7571, (1996).
- [20] KATRITZKY, A. R.; JI, Y.; FANG, Y. ve PRAKASH, I., *J. Org. Chem.*, **66**, 5613, (2001).
- [21] KATRITZKY, A. R.; KIRICHENKO, K.; JI, Y. ve PRAKASH, I., *Chem. Heterocycl. Comp. (Engl. Transl.)*, **38**, 156, (2002).
- [22] ADAM, W.; HADJIARAPOGLOU, L.; PETERS, K. ve SAUTER, M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **32**, 735, (1993).
- [23] ADAM, W.; PETERS, K. ve SAUTER, M., *Synthesis*, 111, (1994).
- [24] (a) NICOLAOU, K. C.; SNYDER, S. A.; SIMONSEN, K. B. ve KOUMBIS, A. E., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **39**, 3473, (2000).

- (b) FUERST, D. E.; STOLTZ, B. M. ve WOOD, J. L. *Org. Lett.*, **2**, 3521, (2000).
- [25] TEGELER, J. J.; DIAMOND, C. J.; WILKER, J. C.; KRUSE, H.; SPAULDING, T. C. ve HELSLEY, G. C., *J. Pharm. Sci.*, **74**, 44, (1985).
- [26] WESTON, A. W. ve BROWNELL, W. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 653, (1952).
- [27] LAVIELLE, G. ve LEPAGNOL, J., *US Pat. 4 859 700*, (1989); *Chem. Abstr.*, **110**, 75296, (1989).
- [28] LÖWENBEIN, A.; SIMONIS, H.; LANG, H. ve JACOBUS, W., *Chem. Ber.*, **57**, 2040, (1924).
- [29] DAS GUPTA, A. K.; CHATTERJE, R. M., *J. Chem. Soc., Perkin Trans., 1*, 1802, (1973).
- [30] (a) PARRIS, C. L.; DOWBENKO, R.; SMITH, R. V.; JACOBSON, N. A.; PEARCE, J. W. ve CHRISTENSON, R. M., *J. Org. Chem.*, **27**, 455, (1962).
- (b) YONEZAWA, N.; HINO, T.; KINUNO, T.; MATSUKI, T. ve IKEDA, T., *Synth. Commun.*, **29**, 1687, (1999).
- (c) NOWAKOWSKA, E. M.; ZALESKI, J. ve KYZIOŁ, J. B., *Pol. J. Chem.*, **75**, 419, (2001).
- [31] (a) ZAUGG, H. E. ve DENET, R. W., *J. Org. Chem.*, **29**, 2769, (1964).
- (b) OUDE-ALINK, B. A. M.; CHAN, A. W. K. ve GUTSCHE, C. D., *J. Org. Chem.*, **38**, 1993, (1973).
- (c) ZAUGG, H. E.; LEONARD, J. E.; DENET, R. W. ve ARENDSSEN, D. L., *J. Heterocycl. Chem.*, **11**, 797, (1974).

- [32] (a) TAMURA, Y.; BAYOMI, S. M.; MUKAI, C.; IKEDA, M.; MURASE, M. ve KISE, M. *Tetrahedron Lett.*, **21**, 533, (1980).
- (b) TAMURA, Y.; BAYOMI, S. M. M.; MUKAI, C.; IKEDA, M. ve KISE, M., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, , 2830, (1980).
- [33] BECK, J. R., *J. Heterocycl. Chem.*, **15**, 513, (1978).
- [34] CABIDDU, M. G.; CABIDDU, S.; FATTUONI, C.; FLORIS, C.; GELLI, G. ve MELIS, S., *Synthesis*, **41**, (1993).
- [35] REGITZ, M., *Chem. Ber.*, **98**, 36, (1965).
- [36] (a) MATSKANOVA, M. A. ve VANAGS, G., *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **132**, 615, (1960).
- (b) SHENOY, V. U.; PATEL, V. P. ve SESHADRI, S., *Dyes and Pigments*, **11**, 37, (1989).
- [37] (a) HUDSON, A. T. ve PETHER, M. J., *J. Chem. Res. (S)*, **56**, (1983).
- (b) GABBUTT, C. D.; HEPWORTH, J. D.; HERON, B. M. ve KANJIA, M., *Tetrahedron*, **50**, 827, (1994).
- [38] (a) GARST, M. E. ve SPENCER, T. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 250, (1973).
- (b) DESIMONI, G.; TACCONI, G.; BARCO, A. ve POLLINI, G. P., *Natural Products Synthesis Through Pericyclic Reactions*; American Chemical Society: Washington, (1983).
- (c) MAURER, B. ve HAUSER, A., *Tetrahedron Lett.*, **25**, 1061, (1984).
- (d) DONNELLY, D. M. X.; MEEGAN, M. J., KATRITZKY, A. R.; REES, C. W., Eds.; *In Comprehensive Heterocyclic Chemistry*; Pergamon: Oxford, **4**, 705, (1984).

- (e) ZORETIC, P. A.; SHEN, Z.; WANG, M. ve RIBEIRO, A. A., *Tetrahedron Lett.*, **36**, 2925, (1995).
- (f) ZORETIC, P. A.; WANG, M.; ZHANG, Y; SHEN, Z. ve RIBEIRO, A. A., *J. Org. Chem.*, **61**, 1806, (1996).
- (g) FRANCESCONI, I.; WILSON, W. D.; TANIOUS, F. A.; HALL, J. E.; BENDER, B. C.; TIDWELL, R. R.; McCURDY, D. ve BOYKIN, D. W., *J. Med. Chem.*, **42**, 2260, (1999).
- (h) HAMMETT, L.P. ve DEYRUP, A.I., *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 2721, (1932).
- [39] (a) BOSSHARD, P. ve EUGSTER, C. H., *Adv. Heterocycl. Chem.*, **7**, 377, (1966).
- (b) BARTON, D. ve OLLIS, W. D., *Comprehensive Organic Chemistry*; Pergamon: Oxford, (1979).
- (c) DEAN, F. M., *Adv. Heterocycl. Chem.*, **30**, 167, (1982).
- (d) DEAN, F. M., *Adv. Heterocycl. Chem.*, **31**, 237, (1982).
- (e) D'AURIA, M. ve RACIOPPI, R., *Arkivoc*, **ii**, 133, (2000).
- (f) LEWKOWSKI, J., *Arkivoc*, **i**, 17, (2001).
- [40] (a) CORMIER, R. A. ve FRANCIS, M. D., *Synth. Commun.*, **11**, 365, (1981).
- (b) MOLINA, P.; LORENZO, A. ve FRESNEDA, P. M., *Synthesis*, **49**, (1983).
- (c) KOSUGI, M.; TAKANO, I.; HOSHINO, I.; MIGITA, T. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **989**, (1983).
- (d) CORMIER, R. A.; GROSSHANS, C. A. ve SKIBBE, S. L., *Synth. Commun.*, **18**, 677, (1988).

- (e) PADMANABHAN, S.; OGAWA, T. ve SUZUKI, H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 2114, (1989).
- (f) ARAKI, S. ve BUTSUGAN, Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, 727, (1991).
- (g) BARBA, F. ve DE LA FUENTE, J. L. *Tetrahedron Lett.*, **33**, 3911, (1992).
- (h) KEL'IN, A. V. ve KULINKOVICH, O. G., *Zh. Org. Khim.*, **30**, 197, (1994).
- (i) ZORETIC, P. A.; ZHANG, Y. ve RIBEIRO, A. A., *Tetrahedron Lett.*, **36**, 2929, (1995).
- [41] (a) HARRIS, C. M.; CLEARY, J. J. ve HARRIS, T. M., *J. Org. Chem.*, **39**, 72, (1974).
- (b) NISHIO, T.; SUGAWARA, M. ve OMOTE, Y., *J. Heterocycl. Chem.*, **16**, 815, (1979).
- (c) KUROSU, M.; MARCIN, L. R.; GRINSTEINER, T. J. ve KISHI, Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 6627, (1998).
- (d) KUROSU, M.; MARCIN, L. R. ve KISHI, Y. *Tetrahedron Lett.*, **39**, 8929, (1998).
- [42] (a) IBRAGIMOV, I. I.; MAMEDOV, E. I.; ISMAILOV, A. T.; ALIEV, A. G.; MEKHTIEVA, Sh. Z.; DZHAFAROV, V. G. ve BELYAEVA, V. I., *Zh. Org. Khim.*, **26**, 1648, (1990).
- (b) MAMEDOV, E. I.; ISMAILOV, A. G.; KOZHUSHKOV, S. I. ve ZEFIROV, N. S., *Chem. Heterocycl. Compd. (Engl. Transl.)*, **260**, (1992).
- [43] (a) SRIKRISHNA, A. ve PULLAIAH, K. C., *Tetrahedron Lett.*, **28**, 5203, (1987).

- (b) SRIKRISHNA, A.; VISWAJANANI, R. ve YELAMAGGAD, C. V., *Tetrahedron*, **53**, 10479, (1997).
- [44] (a) WAKABAYASHI, Y.; FUKUDA, Y.; SHIRAGAMI, H.; UTIMOTO, K. ve NOZAKI, H., *Tetrahedron*, **41**, 3655, (1985).
- (b) GABRIELE, B.; SALERNO, G. ve LAURIA, E., *J. Org. Chem.*, **64**, 7687, (1999).
- [45] (a) MARSHALL, J. A. ve ROBINSON, E. D., *J. Org. Chem.*, **55**, 3450, (1990).
- (b) MARSHALL, J. A. ve WANG, X.-J., *J. Org. Chem.*, **56**, 960, (1991).
- (c) HASHMI, A. S. K.; SCHWARZ, L.; CHOI, J.-H. ve FROST, T. M., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **39**, 2285, (2000).
- [46] MAGEE, D. I.; LEACH, J. D. ve SETIADJI, S., *Tetrahedron*, **55**, 2847, (1999).
- [47] (a) RATIER, M.; DROUILLARD, S.; TROUVE, B. ve DUBOUDIN, J. G., *Synth. Commun.*, **16**, 1509, (1986).
- (b) KATAOKA, Y.; TEZUKA, M.; TAKAI, K. ve UTIMOTO, K., *Tetrahedron*, **48**, 3495, (1992).
- (c) FORGIONE, P.; WILSON, P. D. ve FALLIS, A. G., *Tetrahedron Lett.*, **41**, 17, (2000).
- [48] KATRITZKY, A. R.; KIRICHENKO, K.; JI, Y.; STEEL, P. J. ve KARELSON, M., *Arkivoc*, **vi**, 49, (2003).
- [49] KRAUS, G. A. ve SY, J. O., *J. Org. Chem.*, **54**, 77, (1989).

- [50] HASEGAWA, T.; IMADA, M.; IMASE, Y.; YAMAZAKI, Y. ve YOSHIOKA, M., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1271, (1997).
- [51] NEWMAN, M. S. ve KARNES, H. A., *J. Org. Chem.*, **31**, 3980, (1966).
- [52] KWART, H. ve EVANS, E. R., *J. Org. Chem.*, **31**, 410, (1966).
- [53] KATRITZKY, A. R.; KUZMIERKIEWICZ, W.; RACHWAL, B.; RACHWAL, S. ve THOMSON, J., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 811, (1987).
- [54] CHOWDHURY, C. ve KUNDU, N. G., *Tetrahedron*, **55**, 7011, (1999).
- [55] VERKRUIJSSE, H. D.; HEUS-KLOOS, Y. A. ve BRANDSMA, L. J. *Organomet. Chem.*, **338**, 289, (1988).
- [56] (a) PADWA, A.; KASSIR, J. M. ve XU, S. L., *J. Org. Chem.*, **62**, 1642, (1997).
- (b) FRANCESCONI, I.; PATEL, A. ve BOYKIN, D. W., *Synthesis*, **61**, (1999).
- [57] KIM, T.; KIM, K. ve PARK, Y. J., *Eur. J. Org. Chem.*, **493**, (2002).
- [58] (a) LYNCH, B. M. ve HUNG, Y.-Y., *J. Heterocycl. Chem.*, **2**, 218, (1965).
- (b) McROBBIE, I. M.; METH-COHN, O. ve SUSCHITZKY, H., *Tetrahedron Lett.*, **17**, 925, (1976).
- (c) ALBINI, A.; BETTINETTI, G. F. ve MINOLI, G., *J. Org. Chem.*, **48**, 1080, (1983).
- [59] (a) ALBINI, A.; BETTINETTI, G. ve MINOLI, G., *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 6928, (1991).

- (b) CLARK, B. A. J.; McNAB, H. ve SOMMERVILLE, C. C., *Chem. Commun.*, **1211**, (1996).
- [60] BRIEADDY, L. E. ve HODGSON, G. L., Jr., *Int. Appl WO 9418184*, (1994); *Chem. Abstr.*, **122**, 314587, (1995).
- [61] KATRITZKY, A. R., MAZURKIEWICZ, R., STEVENS, C. V. ve GORDEEV, M. F., *J. Org. Chem.*, **59**, 2740, (1994).
- [62] KATRITZKY, A. R. ve LANG, H., *J. Org. Chem.*, **60**, 7612, (1995).
- [63] PADWA, A.; AU, A. ve OWENS, W., *J. Org. Chem.*, **43**, 303, (1978).

EKLER**Ek 1.**

Crystal data and structure refinement for 11c.

Identification code	3ir
Empirical formula	C ₁₆ H ₁₄ O ₂ S
Formula weight	270.33
Temperature	163(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 8.3006(10) Å α = 73.496(2)°. b = 8.5277(11) Å β = 70.336(2)°. c = 11.2064(14) Å γ = 62.764(2)°.
Volume	656.10(14) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.368 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.241 mm ⁻¹
F(000)	284
Crystal size	0.50 x 0.34 x 0.16 mm ³
Theta range for data collection	1.95 to 26.43°.
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 6, -10 ≤ k ≤ 9, -13 ≤ l ≤ 5
Reflections collected	5139
Independent reflections	2624 [R(int) = 0.0110]
Completeness to theta = 26.43°	97.4 %
Absorption correction	None
Max. and min. transmission	0.9625 and 0.8891
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2624 / 0 / 174
Goodness-of-fit on F ²	1.060
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0328, wR2 = 0.0877
R indices (all data)	R1 = 0.0417, wR2 = 0.0907
Largest diff. peak and hole	0.275 and -0.256 e.Å ⁻³

Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **11c**.

$U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
S(1)	4997(1)	7414(1)	924(1)	32(1)
C(2)	3972(2)	7769(2)	2543(1)	30(1)
C(3)	5096(2)	8368(2)	3045(1)	25(1)
C(3A)	6887(2)	8129(2)	2033(1)	23(1)
C(4)	8433(2)	8299(2)	2123(1)	28(1)
C(5)	9994(2)	8043(2)	1115(1)	29(1)
C(6)	10055(2)	7605(2)	-12(1)	27(1)
C(7)	8539(2)	7416(2)	-131(1)	28(1)
C(7A)	6990(2)	7682(2)	902(1)	25(1)
O(2)	2552(2)	7587(2)	3144(1)	46(1)
C(30)	5446(2)	7178(2)	4331(1)	35(1)
C(31)	3856(2)	10328(2)	3217(1)	23(1)
C(32)	2177(2)	10753(2)	4148(1)	30(1)
C(33)	995(2)	12517(2)	4281(2)	34(1)
C(34)	1491(2)	13879(2)	3486(2)	35(1)
C(35)	3158(2)	13475(2)	2564(2)	32(1)
C(36)	4338(2)	11710(2)	2428(1)	26(1)
O(6)	11673(1)	7368(2)	-942(1)	36(1)
C(60)	11699(2)	7158(3)	-2165(2)	41(1)

Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] for **11c**.

S(1)-C(7A)	1.7623(14)
S(1)-C(2)	1.7735(15)
C(2)-O(2)	1.2004(19)
C(2)-C(3)	1.550(2)
C(3)-C(3A)	1.502(2)
C(3)-C(31)	1.538(2)
C(3)-C(30)	1.5398(19)
C(3A)-C(7A)	1.3900(19)
C(3A)-C(4)	1.395(2)
C(4)-C(5)	1.378(2)
C(4)-H(4A)	0.9500
C(5)-C(6)	1.395(2)
C(5)-H(5A)	0.9500
C(6)-O(6)	1.3642(18)
C(6)-C(7)	1.392(2)
C(7)-C(7A)	1.387(2)
C(7)-H(7A)	0.9500
C(30)-H(30A)	0.9800
C(30)-H(30B)	0.9800
C(30)-H(30C)	0.9800
C(31)-C(36)	1.390(2)
C(31)-C(32)	1.391(2)
C(32)-C(33)	1.387(2)
C(32)-H(32A)	0.9500
C(33)-C(34)	1.384(2)
C(33)-H(33A)	0.9500
C(34)-C(35)	1.380(2)
C(34)-H(34A)	0.9500
C(35)-C(36)	1.388(2)
C(35)-H(35A)	0.9500
C(36)-H(36A)	0.9500

O(6)-C(60)	1.4234(18)
C(60)-H(60A)	0.9800
C(60)-H(60B)	0.9800
C(60)-H(60C)	0.9800
C(7A)-S(1)-C(2)	92.02(7)
O(2)-C(2)-C(3)	125.48(13)
O(2)-C(2)-S(1)	122.41(12)
C(3)-C(2)-S(1)	112.09(10)
C(3A)-C(3)-C(31)	113.39(11)
C(3A)-C(3)-C(30)	111.79(12)
C(31)-C(3)-C(30)	111.55(11)
C(3A)-C(3)-C(2)	105.75(11)
C(31)-C(3)-C(2)	105.48(11)
C(30)-C(3)-C(2)	108.38(12)
C(7A)-C(3A)-C(4)	117.62(13)
C(7A)-C(3A)-C(3)	115.71(12)
C(4)-C(3A)-C(3)	126.66(12)
C(5)-C(4)-C(3A)	120.63(13)
C(5)-C(4)-H(4A)	119.7
C(3A)-C(4)-H(4A)	119.7
C(4)-C(5)-C(6)	120.50(13)
C(4)-C(5)-H(5A)	119.7
C(6)-C(5)-H(5A)	119.7
O(6)-C(6)-C(7)	124.06(13)
O(6)-C(6)-C(5)	115.57(13)
C(7)-C(6)-C(5)	120.37(13)
C(7A)-C(7)-C(6)	117.67(13)
C(7A)-C(7)-H(7A)	121.2
C(6)-C(7)-H(7A)	121.2
C(7)-C(7A)-C(3A)	123.21(13)
C(7)-C(7A)-S(1)	123.19(11)
C(3A)-C(7A)-S(1)	113.57(11)
C(3)-C(30)-H(30A)	109.5

C(3)-C(30)-H(30B)	109.5
H(30A)-C(30)-H(30B)	109.5
C(3)-C(30)-H(30C)	109.5
H(30A)-C(30)-H(30C)	109.5
H(30B)-C(30)-H(30C)	109.5
C(36)-C(31)-C(32)	118.55(13)
C(36)-C(31)-C(3)	121.46(13)
C(32)-C(31)-C(3)	119.95(12)
C(33)-C(32)-C(31)	120.95(14)
C(33)-C(32)-H(32A)	119.5
C(31)-C(32)-H(32A)	119.5
C(34)-C(33)-C(32)	119.86(15)
C(34)-C(33)-H(33A)	120.1
C(32)-C(33)-H(33A)	120.1
C(35)-C(34)-C(33)	119.76(15)
C(35)-C(34)-H(34A)	120.1
C(33)-C(34)-H(34A)	120.1
C(34)-C(35)-C(36)	120.39(15)
C(34)-C(35)-H(35A)	119.8
C(36)-C(35)-H(35A)	119.8
C(35)-C(36)-C(31)	120.49(14)
C(35)-C(36)-H(36A)	119.8
C(31)-C(36)-H(36A)	119.8
C(6)-O(6)-C(60)	117.20(11)
O(6)-C(60)-H(60A)	109.5
O(6)-C(60)-H(60B)	109.5
H(60A)-C(60)-H(60B)	109.5
O(6)-C(60)-H(60C)	109.5
H(60A)-C(60)-H(60C)	109.5
H(60B)-C(60)-H(60C)	109.5

Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **11c**.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
S(1)	29(1)	49(1)	27(1)	-12(1)	-1(1)	-24(1)
C(2)	33(1)	33(1)	27(1)	-8(1)	-1(1)	-19(1)
C(3)	28(1)	28(1)	22(1)	-4(1)	-4(1)	-15(1)
C(3A)	25(1)	20(1)	24(1)	-2(1)	-6(1)	-9(1)
C(4)	28(1)	30(1)	27(1)	-5(1)	-9(1)	-11(1)
C(5)	23(1)	33(1)	34(1)	-5(1)	-10(1)	-11(1)
C(6)	21(1)	28(1)	27(1)	-4(1)	-4(1)	-8(1)
C(7)	28(1)	32(1)	25(1)	-7(1)	-5(1)	-13(1)
C(7A)	25(1)	27(1)	26(1)	-3(1)	-7(1)	-12(1)
O(2)	46(1)	71(1)	39(1)	-22(1)	10(1)	-45(1)
C(30)	42(1)	32(1)	26(1)	2(1)	-6(1)	-16(1)
C(31)	25(1)	29(1)	20(1)	-4(1)	-7(1)	-14(1)
C(32)	30(1)	36(1)	27(1)	-4(1)	-3(1)	-18(1)
C(33)	26(1)	43(1)	32(1)	-13(1)	-1(1)	-11(1)
C(34)	35(1)	31(1)	35(1)	-10(1)	-11(1)	-7(1)
C(35)	38(1)	28(1)	32(1)	-1(1)	-10(1)	-16(1)
C(36)	27(1)	30(1)	22(1)	-3(1)	-5(1)	-14(1)
O(6)	24(1)	53(1)	33(1)	-14(1)	0(1)	-16(1)
C(60)	34(1)	61(1)	29(1)	-14(1)	3(1)	-22(1)

Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **11c**.

	x	y	z	U(eq)
H(4A)	8410	8593	2887	33
H(5A)	11037	8166	1189	35
H(7A)	8565	7116	-893	33
H(30A)	6295	5954	4182	52
H(30B)	4258	7185	4911	52
H(30C)	6008	7638	4719	52
H(32A)	1834	9823	4700	36
H(33A)	-151	12789	4917	41
H(34A)	686	15089	3574	41
H(35A)	3501	14409	2020	39
H(36A)	5483	11445	1792	31
H(60A)	12917	7034	-2754	62
H(60B)	10715	8208	-2505	62
H(60C)	11484	6089	-2079	62

Ek 2.Crystal data and structure refinement for **14e**

Identification code	3in
Empirical formula	C ₂₁ H ₁₄ ClN ₃
Formula weight	343.80
Temperature	180(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 6.9146(6) Å α = 88.783(1)°. b = 8.9169(8) Å β = 81.345(1)°. c = 14.3617(13) Å γ = 71.669(1)°.
Volume	830.67(13) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.375 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.238 mm ⁻¹
F(000)	356
Crystal size	0.75 x 0.23 x 0.18 mm ³
Theta range for data collection	2.41 to 26.40°.
Index ranges	-5 ≤ h ≤ 8, -10 ≤ k ≤ 11, -17 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	8692
Independent reflections	3354 [R(int) = 0.0162]
Completeness to theta = 26.40°	98.4 %
Absorption correction	None
Max. and min. transmission	0.9585 and 0.8419
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3354 / 0 / 236
Goodness-of-fit on F ²	1.052
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0365, wR2 = 0.0940
R indices (all data)	R1 = 0.0410, wR2 = 0.0971
Largest diff. peak and hole	0.316 and -0.339 e.Å ⁻³

Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **14e**.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Cl(1)	777(1)	8354(1)	8928(1)	42(1)
N(1)	3301(2)	10562(1)	3429(1)	26(1)
N(2)	2547(2)	10798(1)	4381(1)	26(1)
N(3)	1823(2)	12339(1)	4669(1)	29(1)
C(1)	4115(2)	8952(2)	3235(1)	28(1)
C(2)	3820(2)	8228(2)	4079(1)	29(1)
C(3)	2826(2)	9372(2)	4805(1)	27(1)
C(4)	3105(2)	12062(2)	3068(1)	27(1)
C(5)	3669(2)	12572(2)	2178(1)	31(1)
C(6)	3282(2)	14191(2)	2078(1)	37(1)
C(7)	2338(2)	15252(2)	2847(1)	37(1)
C(8)	1770(2)	14749(2)	3733(1)	34(1)
C(9)	2180(2)	13109(2)	3855(1)	28(1)
C(10)	2224(2)	9182(2)	5805(1)	27(1)
C(11)	2463(2)	7647(2)	6142(1)	32(1)
C(12)	1996(2)	7389(2)	7091(1)	35(1)
C(13)	1278(2)	8676(2)	7722(1)	32(1)
C(14)	987(2)	10200(2)	7414(1)	33(1)
C(15)	1447(2)	10456(2)	6459(1)	31(1)
C(16)	5108(2)	8240(2)	2300(1)	29(1)
C(17)	4295(2)	8794(2)	1477(1)	37(1)
C(18)	5246(3)	8052(2)	609(1)	48(1)
C(19)	7017(3)	6753(2)	551(1)	51(1)
C(20)	7833(3)	6188(2)	1365(1)	44(1)
C(21)	6885(2)	6921(2)	2235(1)	34(1)
Cl(1')	3726(12)	15245(8)	937(5)	33(2)

Bond lengths [Å] and angles [°] for **14e**.

Cl(1)-C(13)	1.7490(14)
N(1)-N(2)	1.3840(15)
N(1)-C(1)	1.3842(17)
N(1)-C(4)	1.3974(17)
N(2)-N(3)	1.3562(15)
N(2)-C(3)	1.3684(16)
N(3)-C(9)	1.3733(17)
C(1)-C(2)	1.3798(19)
C(1)-C(16)	1.4711(18)
C(2)-C(3)	1.4097(18)
C(2)-H(2A)	0.9500
C(3)-C(10)	1.4559(18)
C(4)-C(5)	1.3887(19)
C(4)-C(9)	1.4176(18)
C(5)-C(6)	1.391(2)
C(5)-H(5A)	0.9500
C(6)-C(7)	1.407(2)
C(6)-H(6A)	0.9500
C(7)-C(8)	1.382(2)
C(7)-H(7A)	0.9500
C(8)-C(9)	1.4118(18)
C(8)-H(8A)	0.9500
C(10)-C(15)	1.4038(19)
C(10)-C(11)	1.4098(18)
C(11)-C(12)	1.3834(19)
C(11)-H(11A)	0.9500
C(12)-C(13)	1.392(2)

C(12)-H(12A)	0.9500
C(13)-C(14)	1.383(2)
C(14)-C(15)	1.3912(19)
C(14)-H(14A)	0.9500
C(15)-H(15A)	0.9500
C(16)-C(17)	1.399(2)
C(16)-C(21)	1.4013(19)
C(17)-C(18)	1.392(2)
C(17)-H(17A)	0.9500
C(18)-C(19)	1.389(3)
C(18)-H(18A)	0.9500
C(19)-C(20)	1.391(2)
C(19)-H(19A)	0.9500
C(20)-C(21)	1.391(2)
C(20)-H(20A)	0.9500
C(21)-H(21A)	0.9500
N(2)-N(1)-C(1)	108.50(10)
N(2)-N(1)-C(4)	106.06(10)
C(1)-N(1)-C(4)	145.00(11)
N(3)-N(2)-C(3)	136.02(11)
N(3)-N(2)-N(1)	114.02(10)
C(3)-N(2)-N(1)	109.87(10)
N(2)-N(3)-C(9)	102.73(10)
C(2)-C(1)-N(1)	106.15(11)
C(2)-C(1)-C(16)	129.43(12)
N(1)-C(1)-C(16)	124.41(12)
C(1)-C(2)-C(3)	110.25(11)
C(1)-C(2)-H(2A)	124.9
C(3)-C(2)-H(2A)	124.9

N(2)-C(3)-C(2)	105.21(11)
N(2)-C(3)-C(10)	124.51(11)
C(2)-C(3)-C(10)	130.26(12)
C(5)-C(4)-N(1)	132.70(12)
C(5)-C(4)-C(9)	122.93(12)
N(1)-C(4)-C(9)	104.34(11)
C(4)-C(5)-C(6)	117.01(13)
C(4)-C(5)-H(5A)	121.5
C(6)-C(5)-H(5A)	121.5
C(5)-C(6)-C(7)	120.94(13)
C(5)-C(6)-H(6A)	119.5
C(7)-C(6)-H(6A)	119.5
C(8)-C(7)-C(6)	122.21(13)
C(8)-C(7)-H(7A)	118.9
C(6)-C(7)-H(7A)	118.9
C(7)-C(8)-C(9)	117.84(13)
C(7)-C(8)-H(8A)	121.1
C(9)-C(8)-H(8A)	121.1
N(3)-C(9)-C(8)	128.10(12)
N(3)-C(9)-C(4)	112.83(11)
C(8)-C(9)-C(4)	119.06(12)
C(15)-C(10)-C(11)	118.03(12)
C(15)-C(10)-C(3)	123.09(12)
C(11)-C(10)-C(3)	118.87(12)
C(12)-C(11)-C(10)	121.39(12)
C(12)-C(11)-H(11A)	119.3
C(10)-C(11)-H(11A)	119.3
C(11)-C(12)-C(13)	119.06(13)
C(11)-C(12)-H(12A)	120.5

C(13)-C(12)-H(12A)	120.5
C(14)-C(13)-C(12)	121.06(13)
C(14)-C(13)-Cl(1)	119.58(11)
C(12)-C(13)-Cl(1)	119.35(11)
C(13)-C(14)-C(15)	119.73(13)
C(13)-C(14)-H(14A)	120.1
C(15)-C(14)-H(14A)	120.1
C(14)-C(15)-C(10)	120.70(12)
C(14)-C(15)-H(15A)	119.7
C(10)-C(15)-H(15A)	119.7
C(17)-C(16)-C(21)	118.82(13)
C(17)-C(16)-C(1)	122.32(12)
C(21)-C(16)-C(1)	118.81(12)
C(18)-C(17)-C(16)	120.43(14)
C(18)-C(17)-H(17A)	119.8
C(16)-C(17)-H(17A)	119.8
C(19)-C(18)-C(17)	120.30(15)
C(19)-C(18)-H(18A)	119.8
C(17)-C(18)-H(18A)	119.8
C(18)-C(19)-C(20)	119.75(14)
C(18)-C(19)-H(19A)	120.1
C(20)-C(19)-H(19A)	120.1
C(19)-C(20)-C(21)	120.21(15)
C(19)-C(20)-H(20A)	119.9
C(21)-C(20)-H(20A)	119.9
C(20)-C(21)-C(16)	120.48(14)
C(20)-C(21)-H(21A)	119.8
C(16)-C(21)-H(21A)	119.8

Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **14e**.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^2 U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Cl(1)	48(1)	47(1)	25(1)	7(1)	-2(1)	-10(1)
N(1)	27(1)	26(1)	24(1)	-1(1)	-2(1)	-7(1)
N(2)	27(1)	26(1)	24(1)	-1(1)	-2(1)	-7(1)
N(3)	31(1)	23(1)	30(1)	-3(1)	-2(1)	-6(1)
C(1)	27(1)	24(1)	30(1)	-3(1)	-4(1)	-6(1)
C(2)	31(1)	24(1)	31(1)	0(1)	-5(1)	-7(1)
C(3)	27(1)	25(1)	29(1)	2(1)	-6(1)	-7(1)
C(4)	24(1)	25(1)	31(1)	1(1)	-5(1)	-7(1)
C(5)	31(1)	32(1)	30(1)	1(1)	-3(1)	-10(1)
C(6)	40(1)	36(1)	35(1)	8(1)	-5(1)	-14(1)
C(7)	40(1)	27(1)	44(1)	5(1)	-7(1)	-11(1)
C(8)	35(1)	26(1)	39(1)	-2(1)	-3(1)	-8(1)
C(9)	26(1)	27(1)	30(1)	0(1)	-3(1)	-8(1)
C(10)	24(1)	29(1)	28(1)	1(1)	-6(1)	-9(1)
C(11)	36(1)	28(1)	31(1)	1(1)	-6(1)	-8(1)
C(12)	38(1)	30(1)	36(1)	6(1)	-8(1)	-9(1)
C(13)	29(1)	39(1)	27(1)	5(1)	-5(1)	-11(1)
C(14)	33(1)	33(1)	32(1)	-3(1)	-1(1)	-10(1)
C(15)	33(1)	28(1)	31(1)	1(1)	-4(1)	-10(1)
C(16)	32(1)	26(1)	29(1)	-2(1)	1(1)	-11(1)
C(17)	41(1)	36(1)	32(1)	-1(1)	-2(1)	-8(1)
C(18)	62(1)	51(1)	28(1)	0(1)	-2(1)	-14(1)
C(19)	64(1)	47(1)	33(1)	-9(1)	11(1)	-13(1)
C(20)	45(1)	32(1)	46(1)	-6(1)	7(1)	-5(1)
C(21)	39(1)	26(1)	36(1)	-1(1)	-1(1)	-8(1)
Cl(1')	45(4)	26(4)	33(4)	4(3)	-5(3)	-17(3)

Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 14e.

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	4228	7118	4160	35
H(5A)	4290	11848	1661	38
H(6A)	3662	14585	1482	44
H(7A)	2082	16352	2754	44
H(8A)	1124	15483	4243	41
H(11A)	2956	6771	5709	38
H(12A)	2163	6349	7307	41
H(14A)	475	11068	7852	40
H(15A)	1234	11504	6247	37
H(17A)	3085	9683	1511	45
H(18A)	4682	8435	55	58
H(19A)	7669	6253	-42	61
H(20A)	9042	5297	1328	53
H(21A)	7446	6524	2788	41

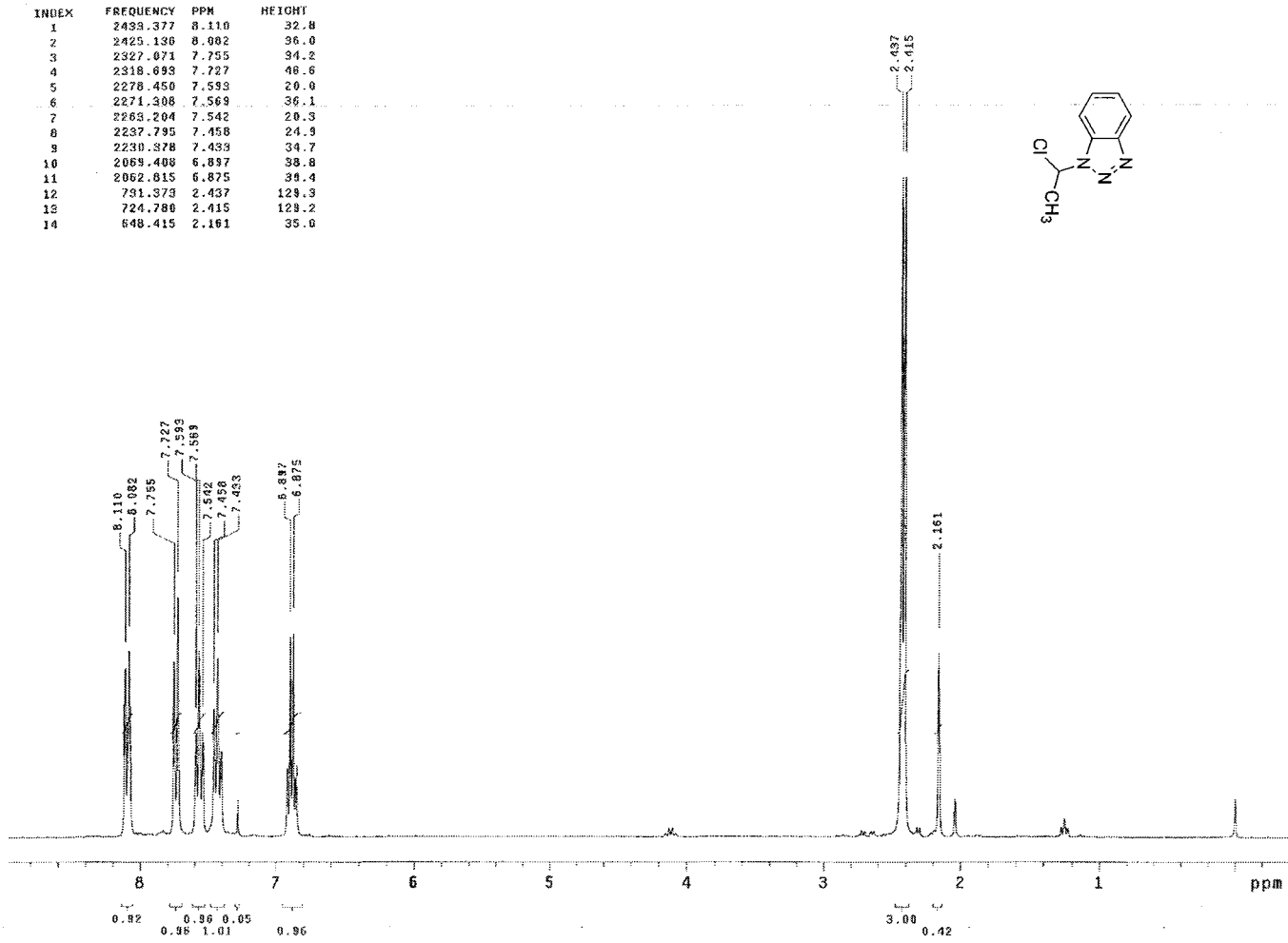
Torsion angles [°] for **14e**.

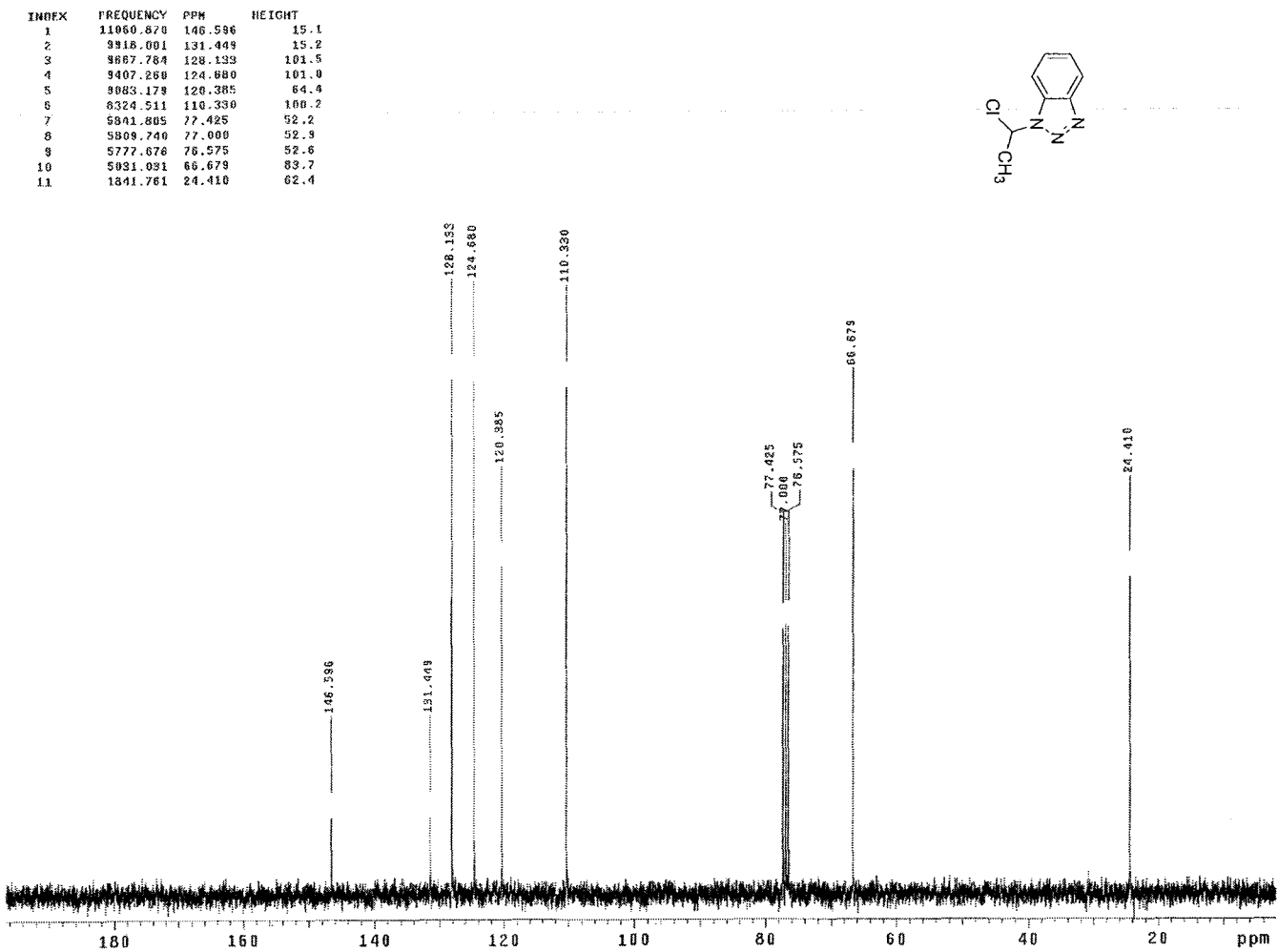
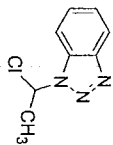
C(1)-N(1)-N(2)-N(3)	176.01(10)
C(4)-N(1)-N(2)-N(3)	1.60(13)
C(1)-N(1)-N(2)-C(3)	-1.04(13)
C(4)-N(1)-N(2)-C(3)	-175.45(10)
C(3)-N(2)-N(3)-C(9)	174.83(14)
N(1)-N(2)-N(3)-C(9)	-1.17(13)
N(2)-N(1)-C(1)-C(2)	0.68(14)
C(4)-N(1)-C(1)-C(2)	171.29(16)
N(2)-N(1)-C(1)-C(16)	-178.43(11)
C(4)-N(1)-C(1)-C(16)	-7.8(3)
N(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-0.10(15)
C(16)-C(1)-C(2)-C(3)	178.94(13)
N(3)-N(2)-C(3)-C(2)	-175.18(13)
N(1)-N(2)-C(3)-C(2)	0.94(13)
N(3)-N(2)-C(3)-C(10)	3.4(2)
N(1)-N(2)-C(3)-C(10)	179.54(11)
C(1)-C(2)-C(3)-N(2)	-0.51(14)
C(1)-C(2)-C(3)-C(10)	-179.00(13)
N(2)-N(1)-C(4)-C(5)	176.92(14)
C(1)-N(1)-C(4)-C(5)	6.2(3)
N(2)-N(1)-C(4)-C(9)	-1.25(13)
C(1)-N(1)-C(4)-C(9)	-171.98(17)
N(1)-C(4)-C(5)-C(6)	-178.06(13)
C(9)-C(4)-C(5)-C(6)	-0.2(2)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-0.8(2)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	0.6(2)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	0.5(2)
N(2)-N(3)-C(9)-C(8)	-178.64(13)
N(2)-N(3)-C(9)-C(4)	0.30(14)
C(7)-C(8)-C(9)-N(3)	177.51(13)
C(7)-C(8)-C(9)-C(4)	-1.37(19)

C(5)-C(4)-C(9)-N(3)	-177.78(12)
N(1)-C(4)-C(9)-N(3)	0.62(14)
C(5)-C(4)-C(9)-C(8)	1.26(19)
N(1)-C(4)-C(9)-C(8)	179.66(11)
N(2)-C(3)-C(10)-C(15)	-5.7(2)
C(2)-C(3)-C(10)-C(15)	172.54(13)
N(2)-C(3)-C(10)-C(11)	175.52(12)
C(2)-C(3)-C(10)-C(11)	-6.2(2)
C(15)-C(10)-C(11)-C(12)	-1.5(2)
C(3)-C(10)-C(11)-C(12)	177.37(12)
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	-0.1(2)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	1.4(2)
C(11)-C(12)-C(13)-Cl(1)	-177.56(10)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	-1.0(2)
Cl(1)-C(13)-C(14)-C(15)	177.92(10)
C(13)-C(14)-C(15)-C(10)	-0.6(2)
C(11)-C(10)-C(15)-C(14)	1.8(2)
C(3)-C(10)-C(15)-C(14)	-176.96(12)
C(2)-C(1)-C(16)-C(17)	137.96(15)
N(1)-C(1)-C(16)-C(17)	-43.1(2)
C(2)-C(1)-C(16)-C(21)	-39.4(2)
N(1)-C(1)-C(16)-C(21)	139.51(13)
C(21)-C(16)-C(17)-C(18)	-0.5(2)
C(1)-C(16)-C(17)-C(18)	-177.80(14)
C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	-0.1(3)
C(17)-C(18)-C(19)-C(20)	0.4(3)
C(18)-C(19)-C(20)-C(21)	-0.2(3)
C(19)-C(20)-C(21)-C(16)	-0.4(2)
C(17)-C(16)-C(21)-C(20)	0.7(2)
C(1)-C(16)-C(21)-C(20)	178.14(13)

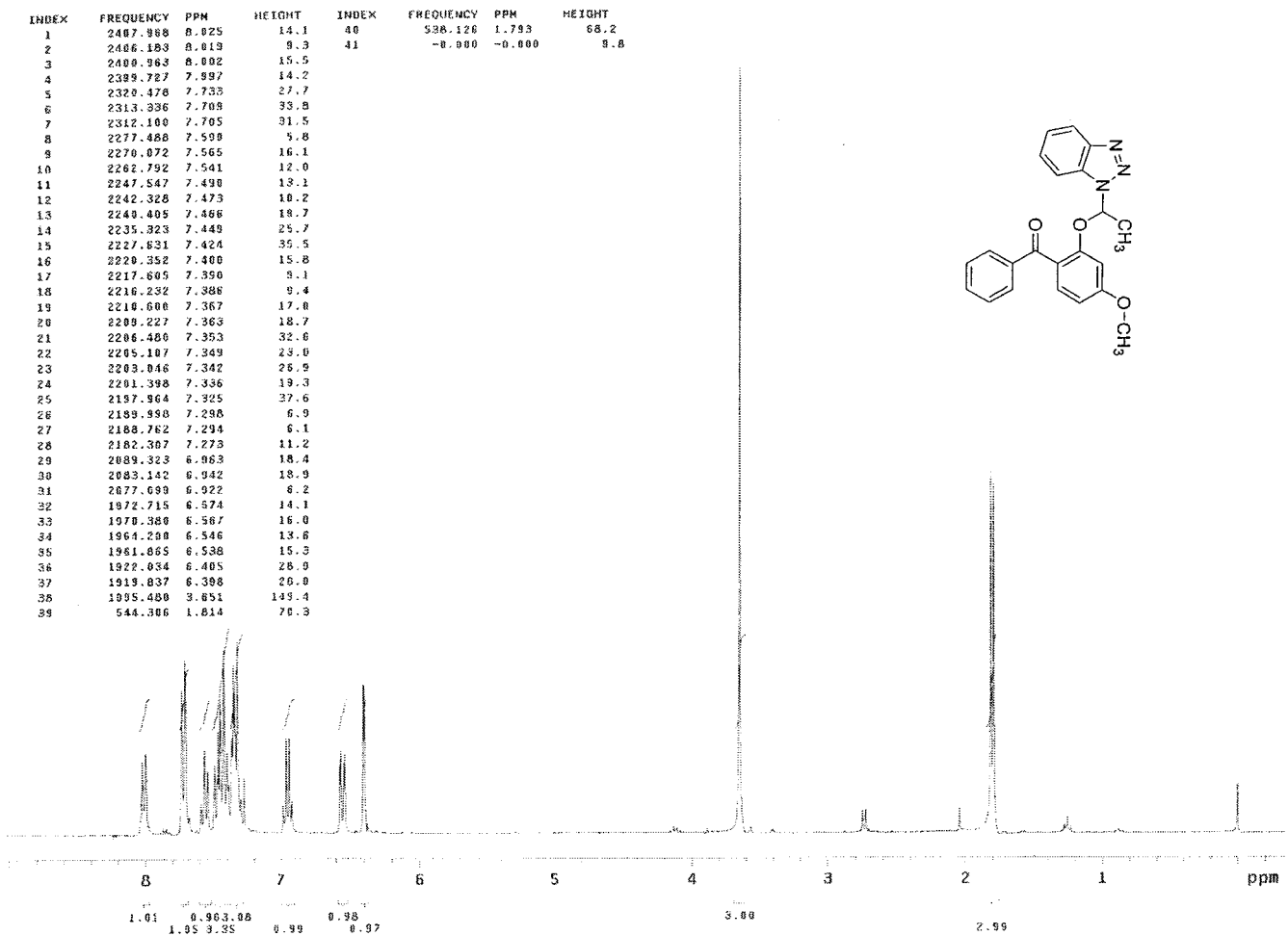
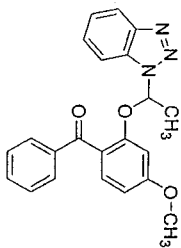
Ek.3. Sentezlenen bazı bileşiklerin örnek NMR spektrumları

1-Kloro-1-(benzotriazol-1-il)etan **43a** bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

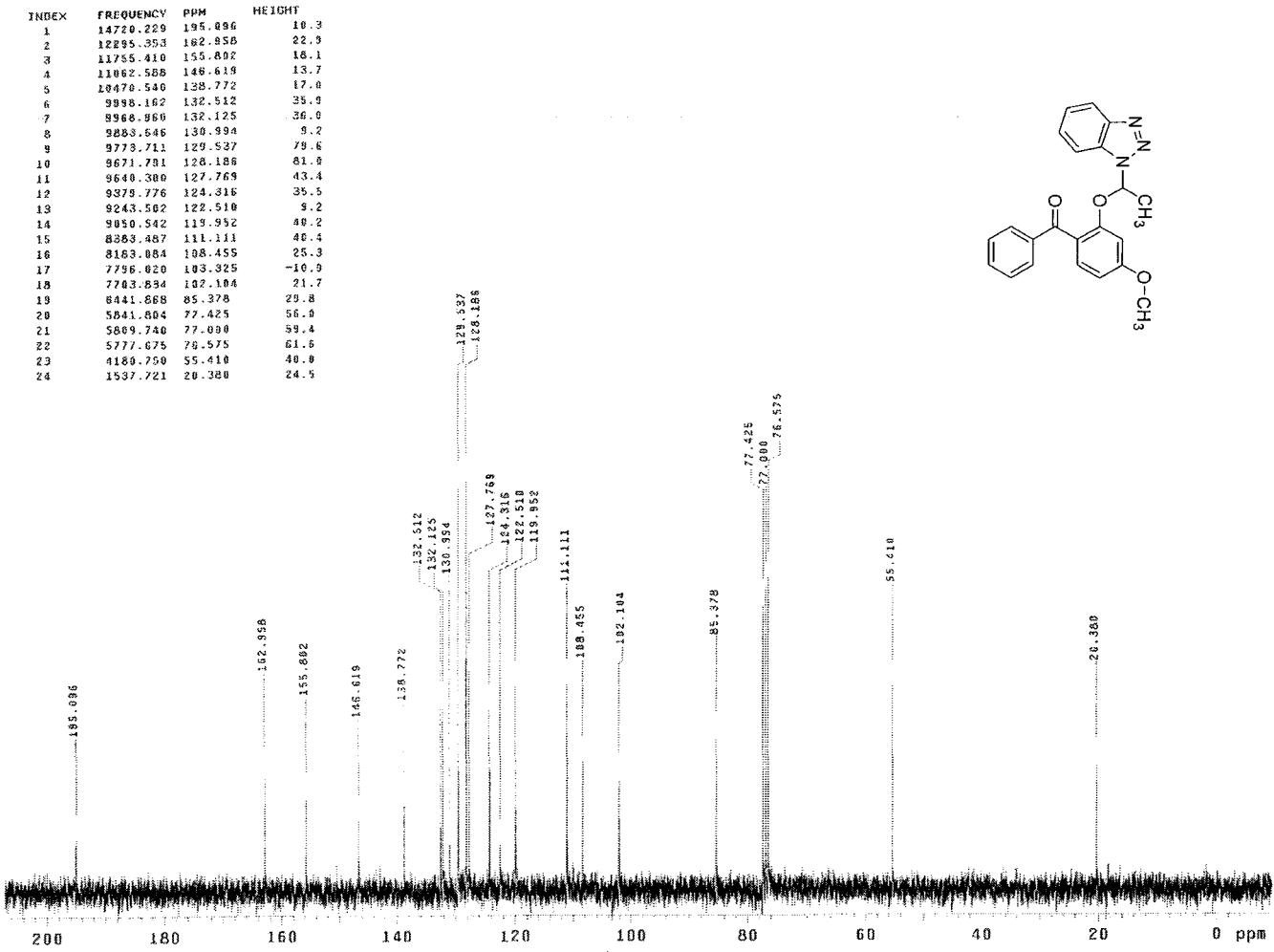
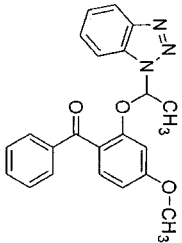


1-Kloro-1-(benzotriazol-1-il)etan 43a bileşiminin ¹³C-NMR spektrumu

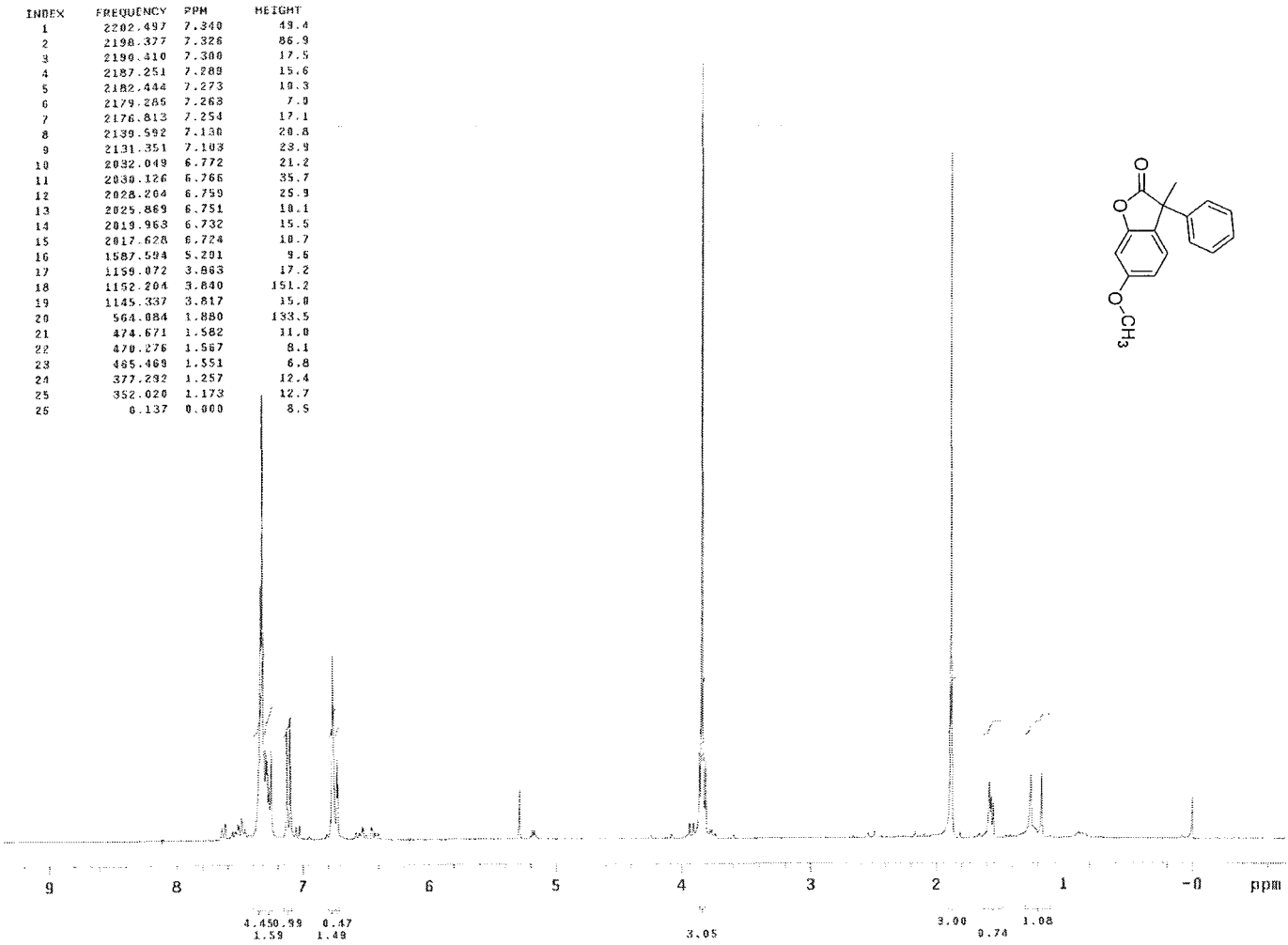
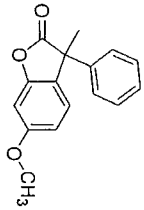
{2-[1-(1*H*-1,2,3-Benzotriazol-1-*il*)etoksi]-4-metoksifenil}(fenil)metanon 44d
bileşiminin ¹H-NMR spektrumu



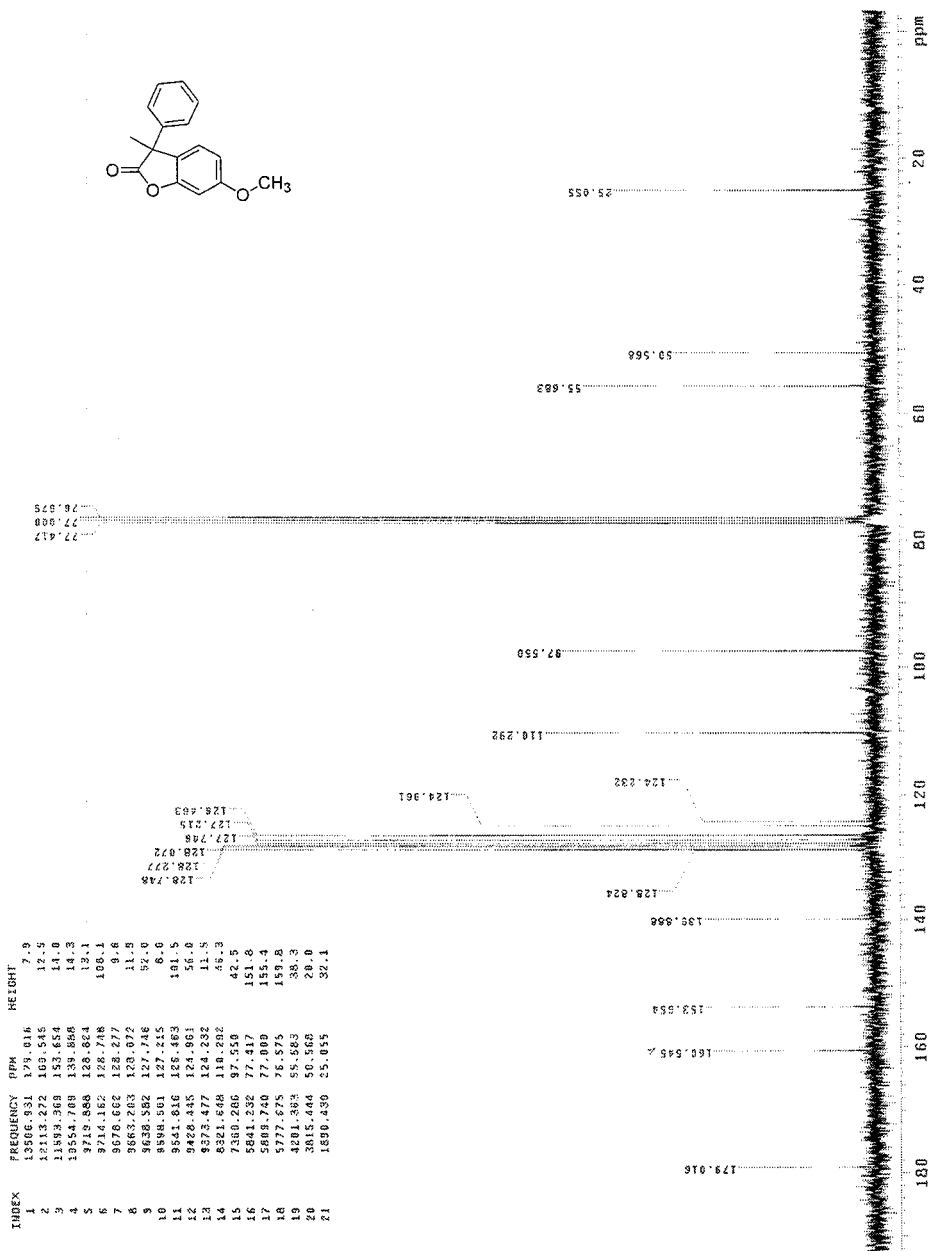
{2-[1-(1*H*-1,2,3-Benzotriazol-1-*ij*)etoksij]-4-metoksifenil]} (fenil)metanon 44d
bileşğinin ¹³C-NMR spektrumu



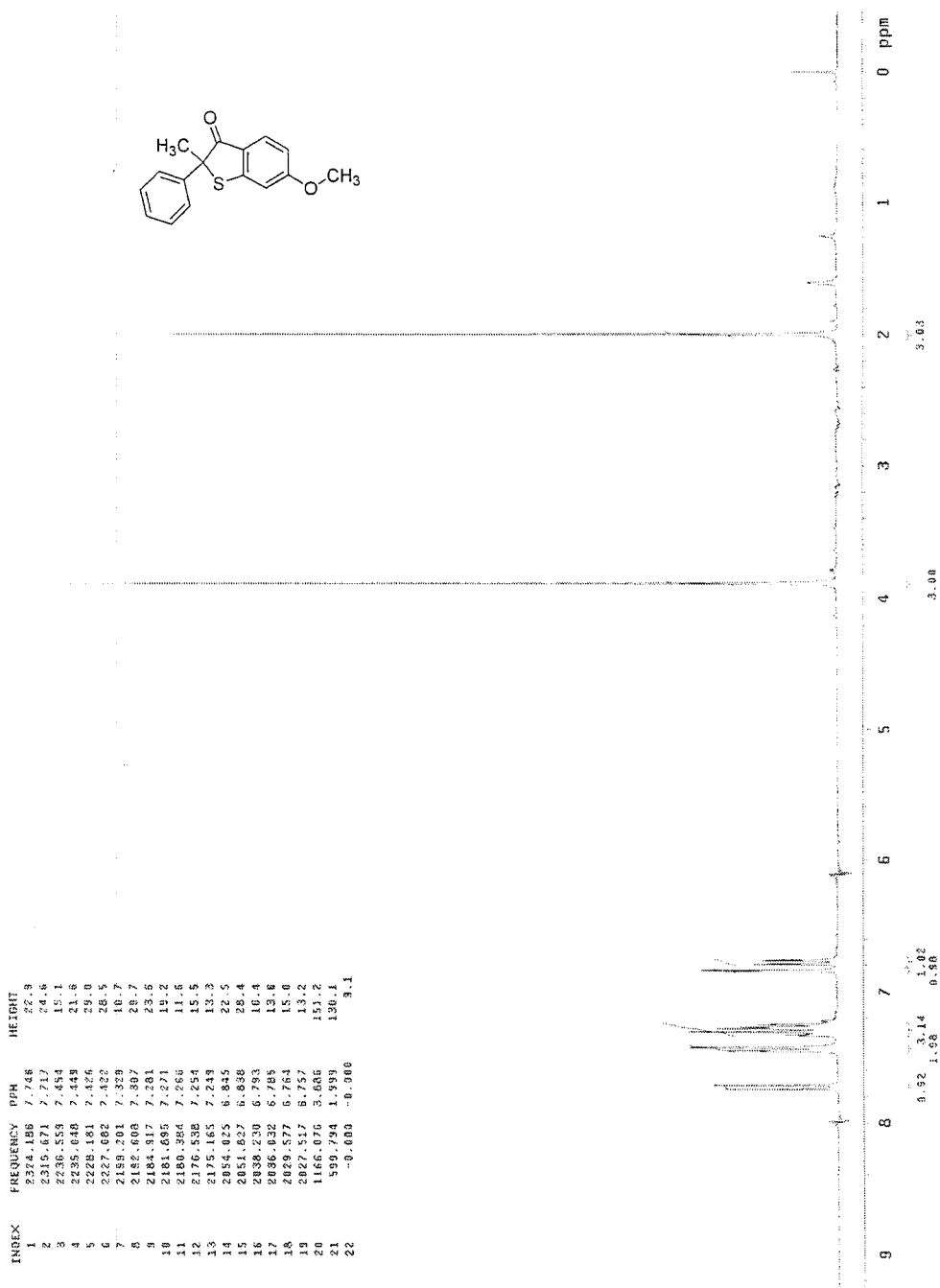
6-Metoksi-3-metil-3-fenil-1-benzofuran-2(3H)-on 9d bileşiminin ¹H-NMR spektrumu



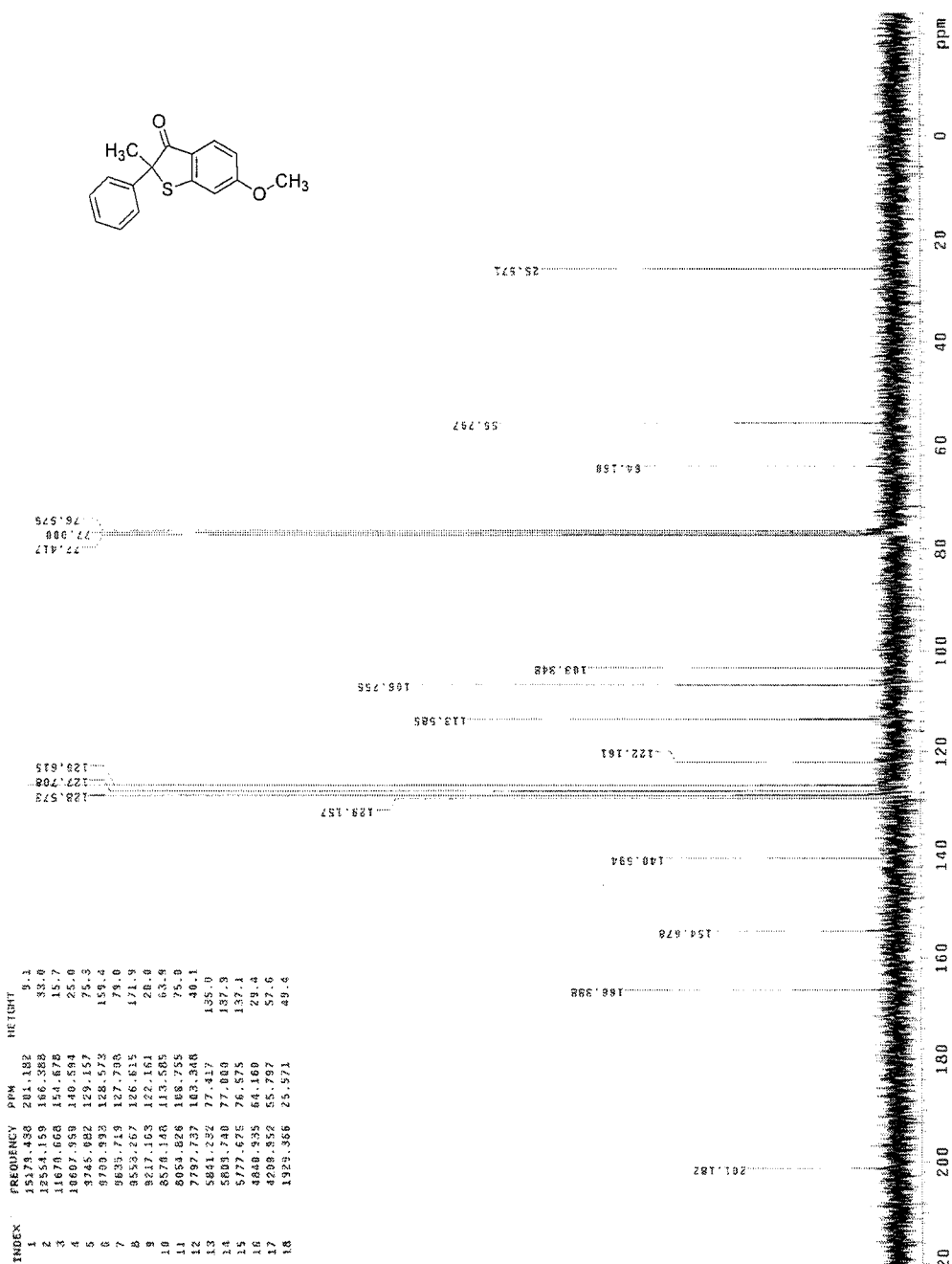
6-Metoksi-3-metil-3-fenil-1-benzofuran-2(3H)-on **9d** bileşığının ^{13}C -NMR spektrumu



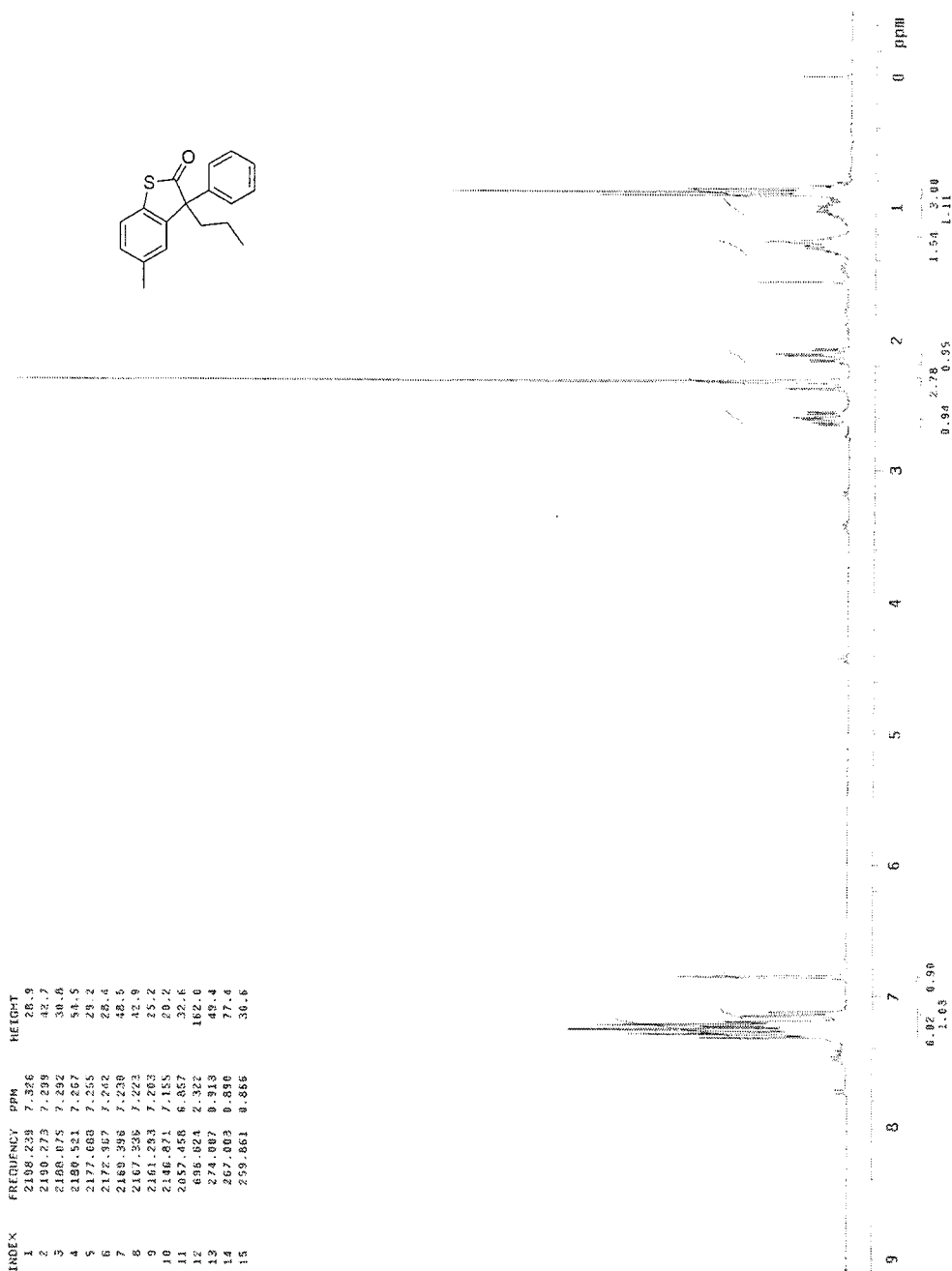
6-Metoksi-2-metil-2-fenil-1-benzotiyofen-3(2H)-on **12c** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



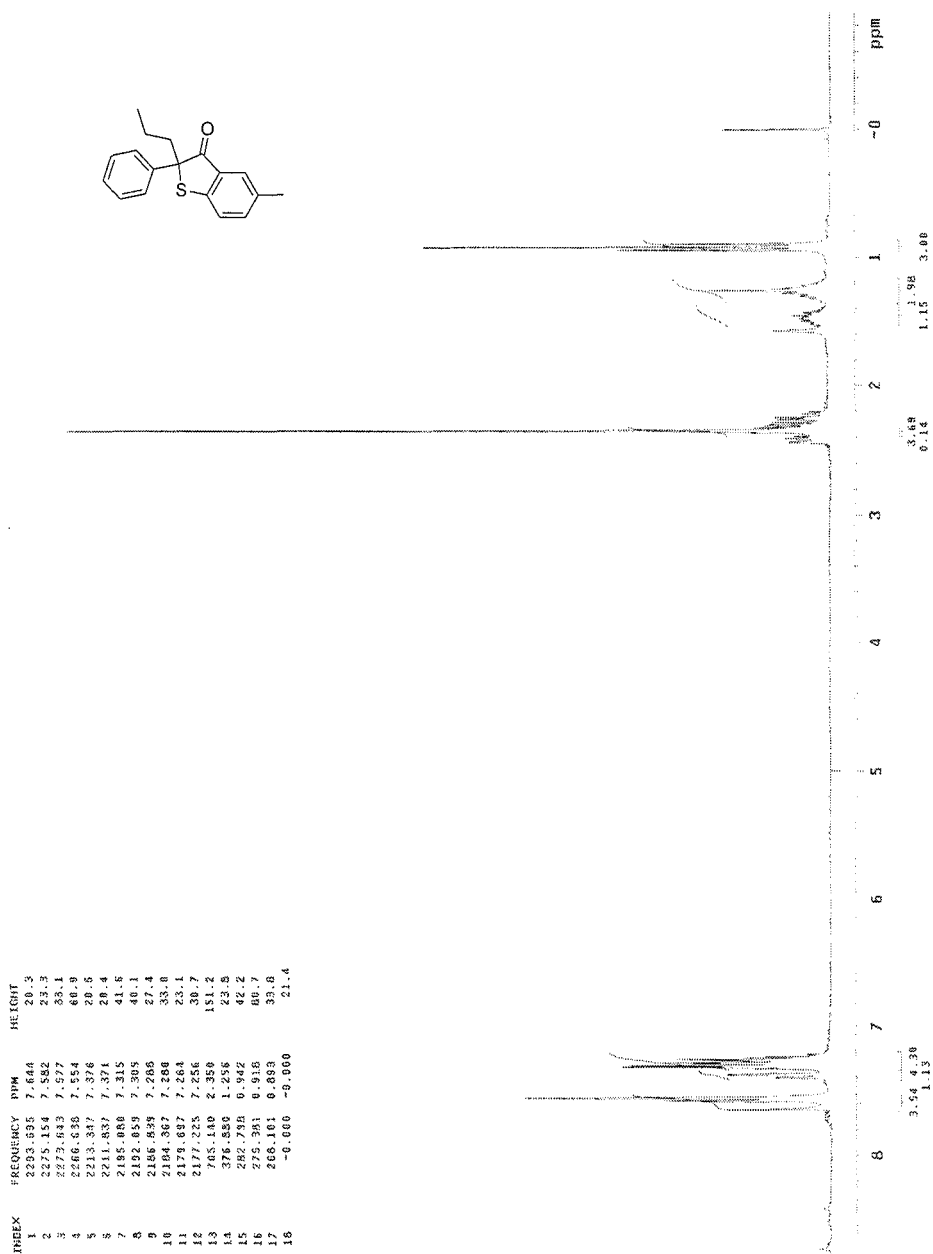
6-Metoksi-2-metil-2-fenil-1-benzotiyofen-3(2*H*)-on **12c** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



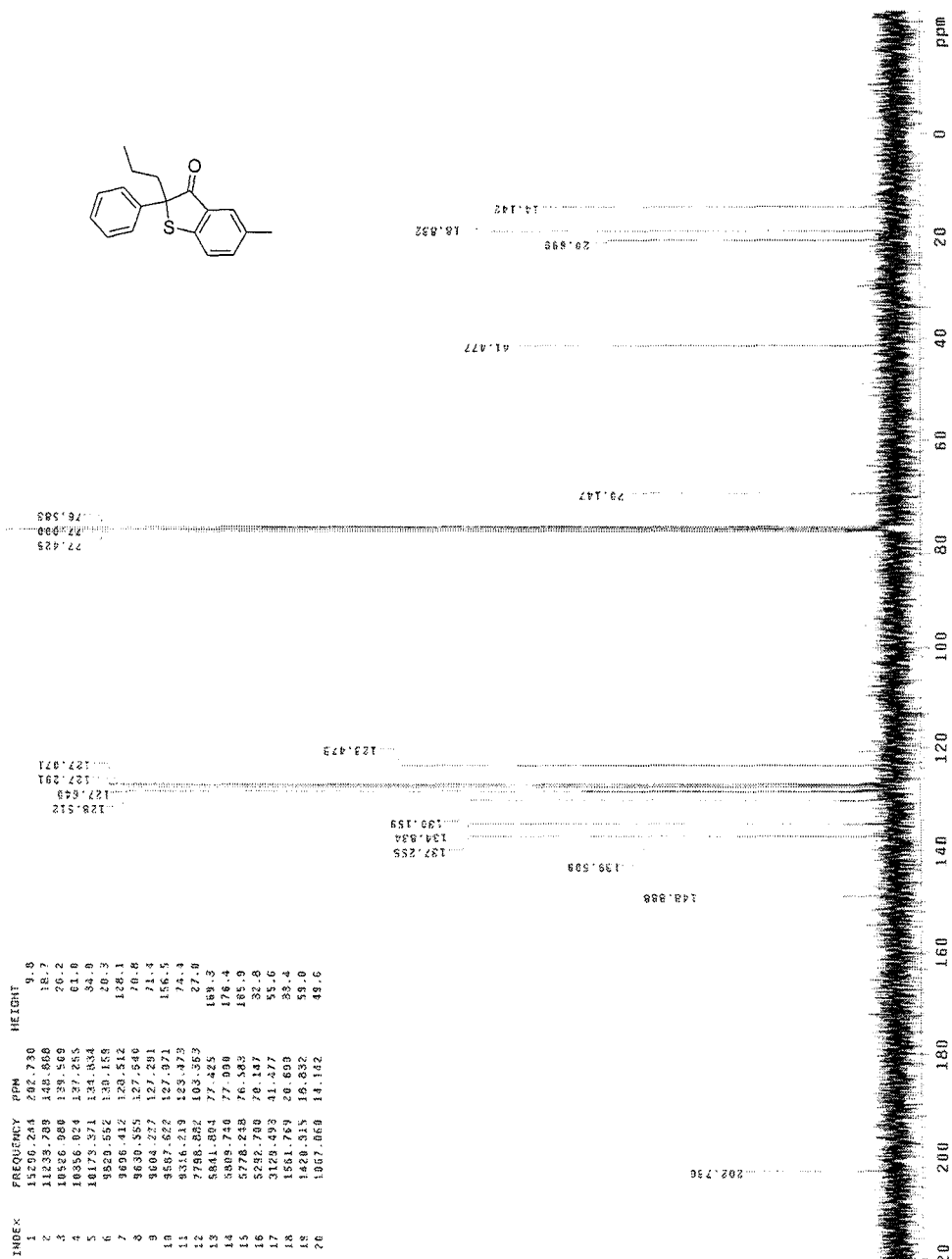
5-Metil-3-fenil-3-propil-1-benzotiyofen-2(3H)-on **11g** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



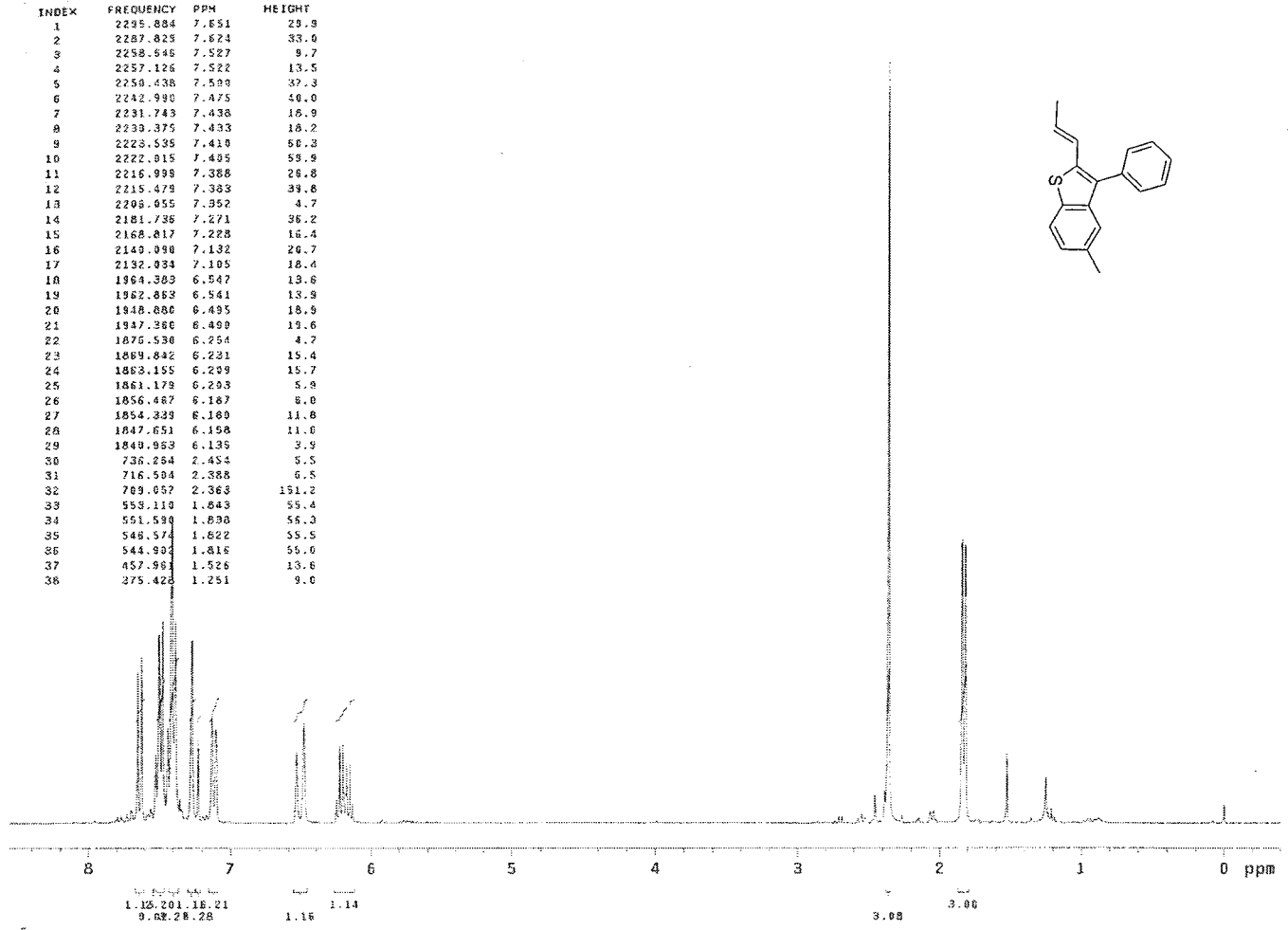
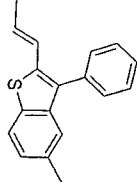
5-Metil-2-fenil-2-propil-1-benzotiyofen-3(2H)-on **12g** bileşğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



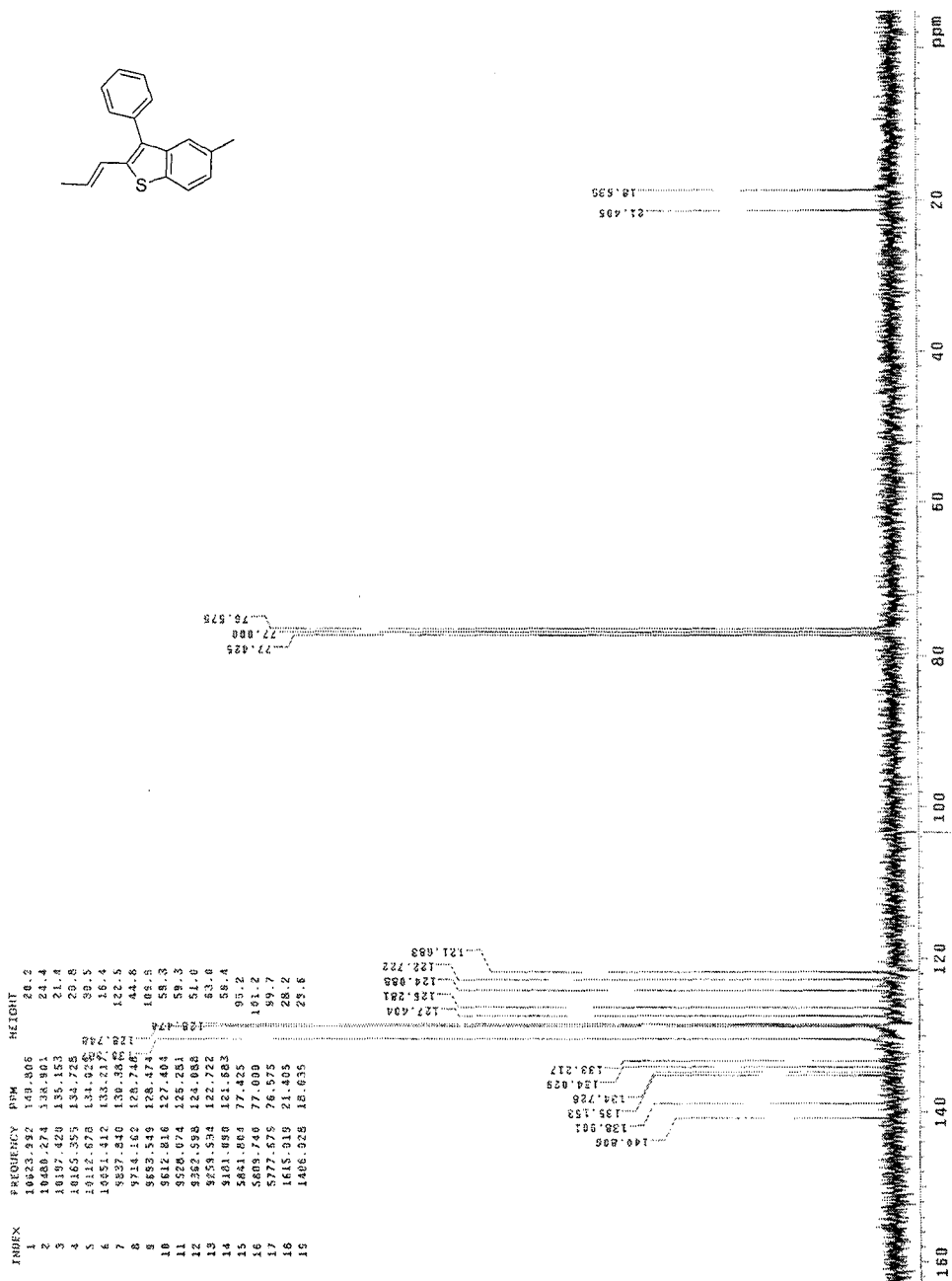
5-Metil-2-fenil-2-propil-1-benzotiyofen-3(2H)-on **12g** bileşiminin ^{13}C -NMR spektrumu.



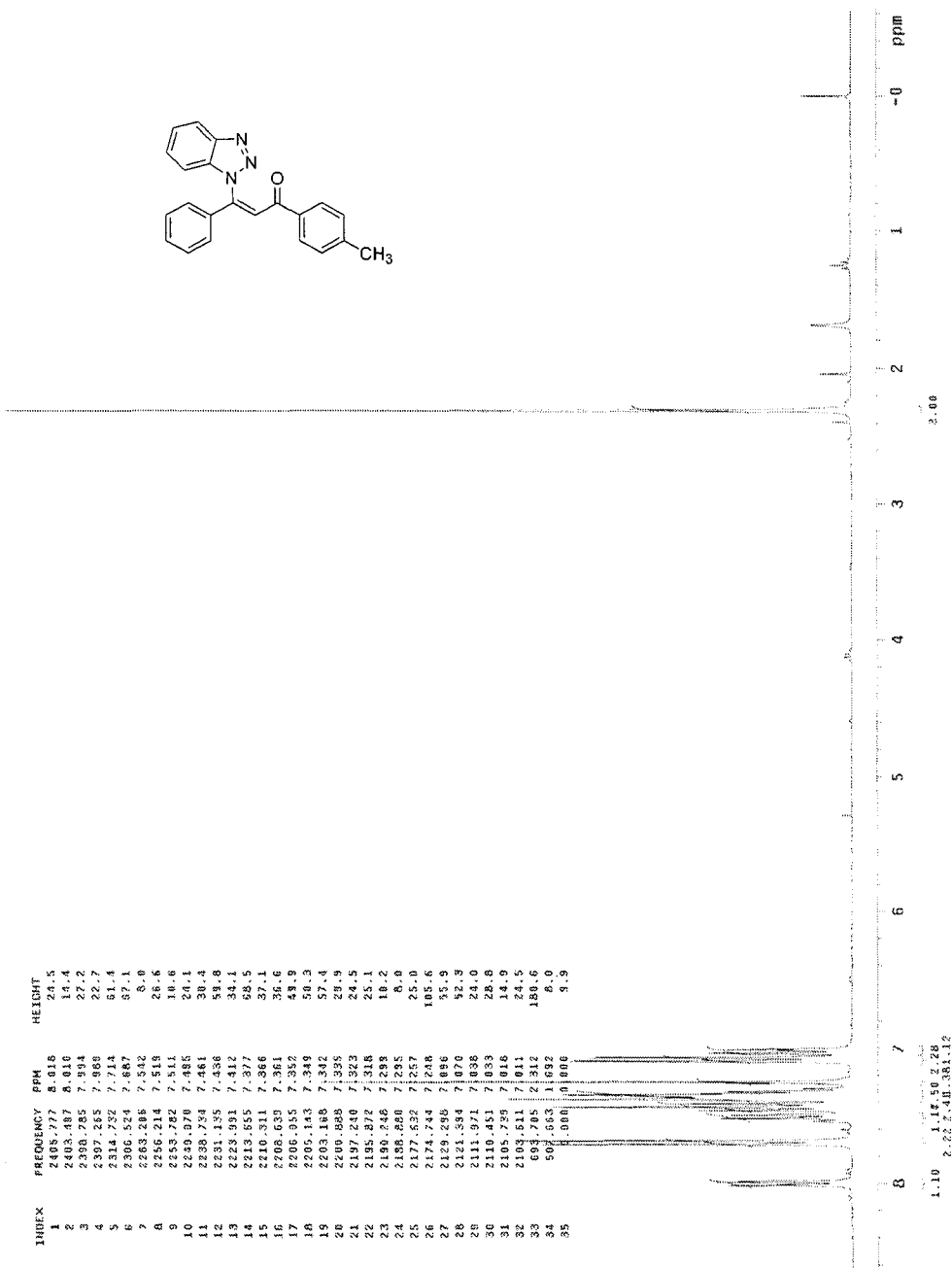
5-Metil-3-fenil-2-(1-propenil)-1-benzotiyofen 10a bileşiminin ¹H-NMR spektrumu



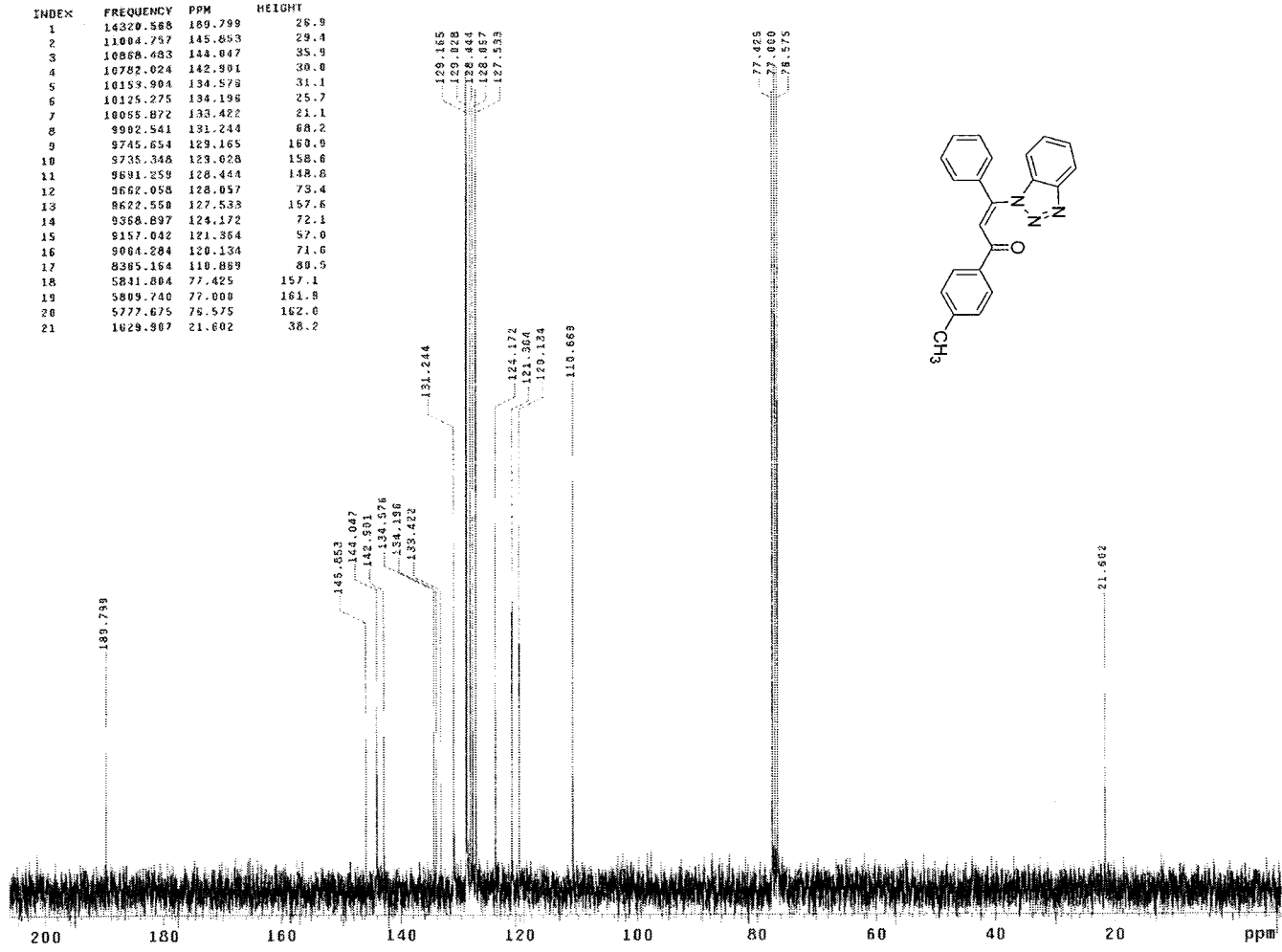
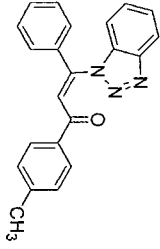
5-Metil-3-fenil-2-(1-propenil)-1-benzotiyofen **10a** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



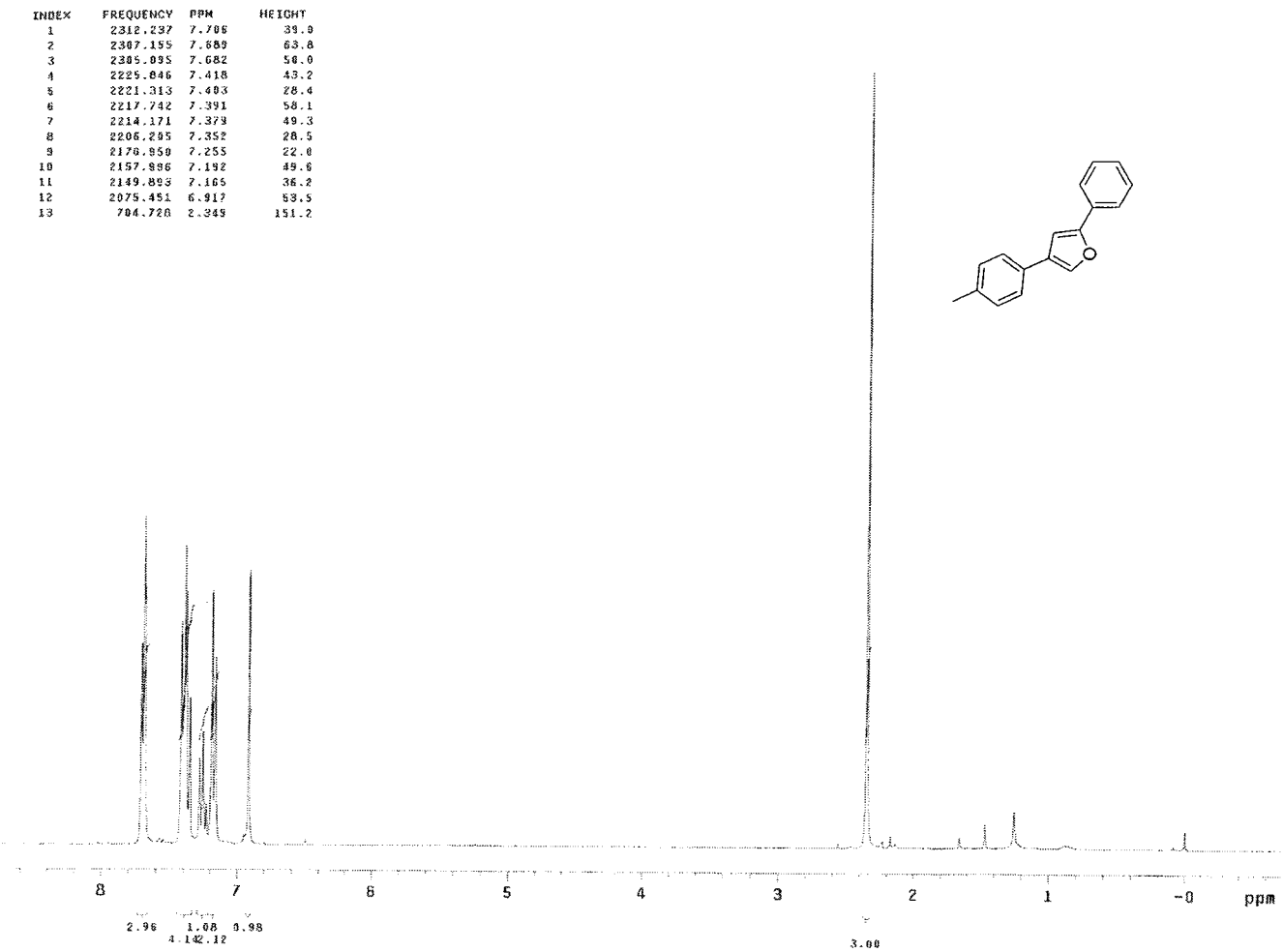
3-(1*H*-Benzotriazol-1-il)-1-(4-metilfenil)-3-fenil-2-propen-1-on **58d** bileşiğinin
¹H-NMR spektrumu

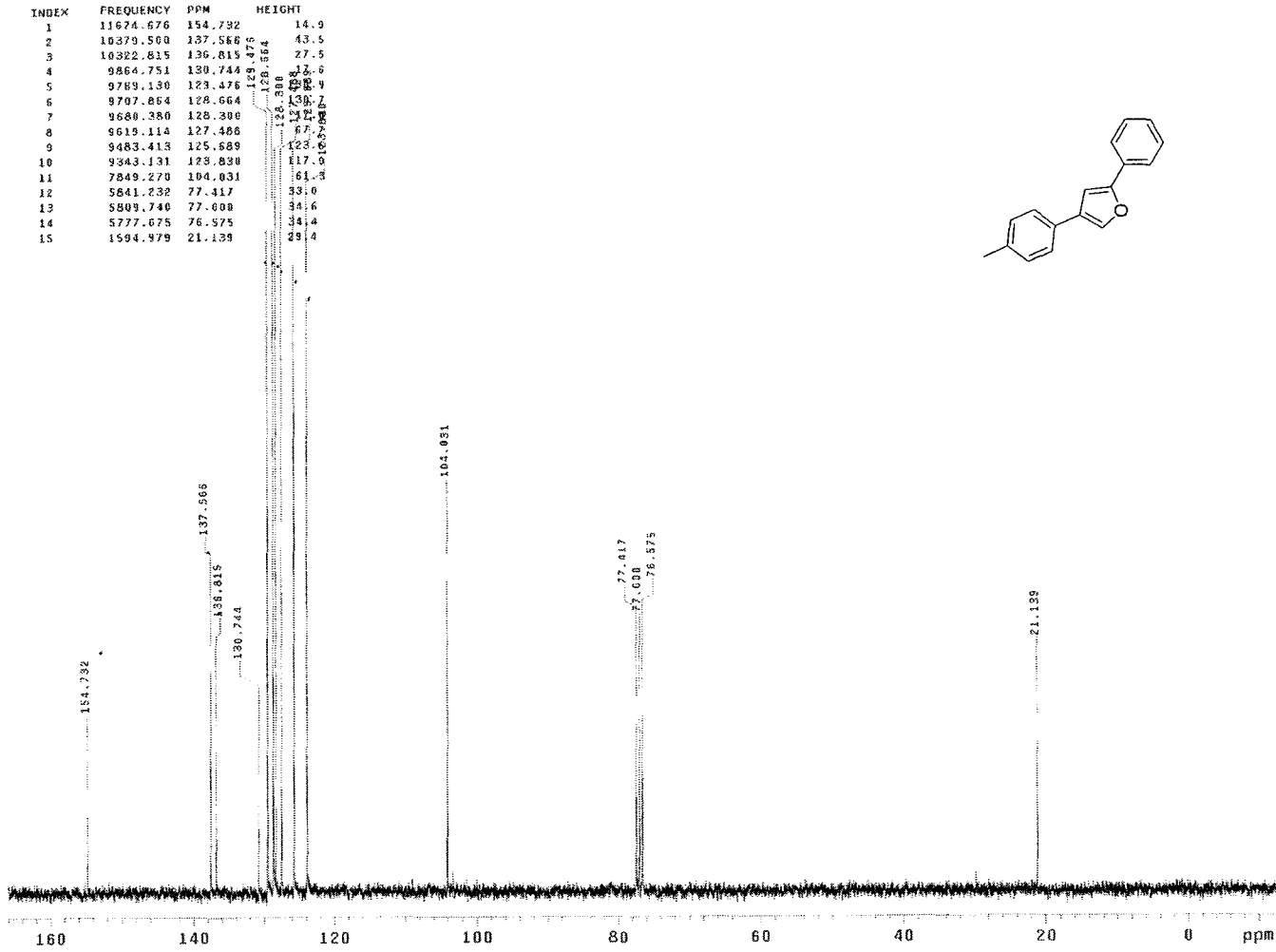
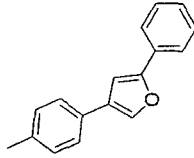


¹³C-NMR spektrumu
3-(1*H*-Benzotriazol-1-*il*)-1-(4-metilfenil)-1-(4-fenil)-2-propen-1-on **58d** bileşiminin

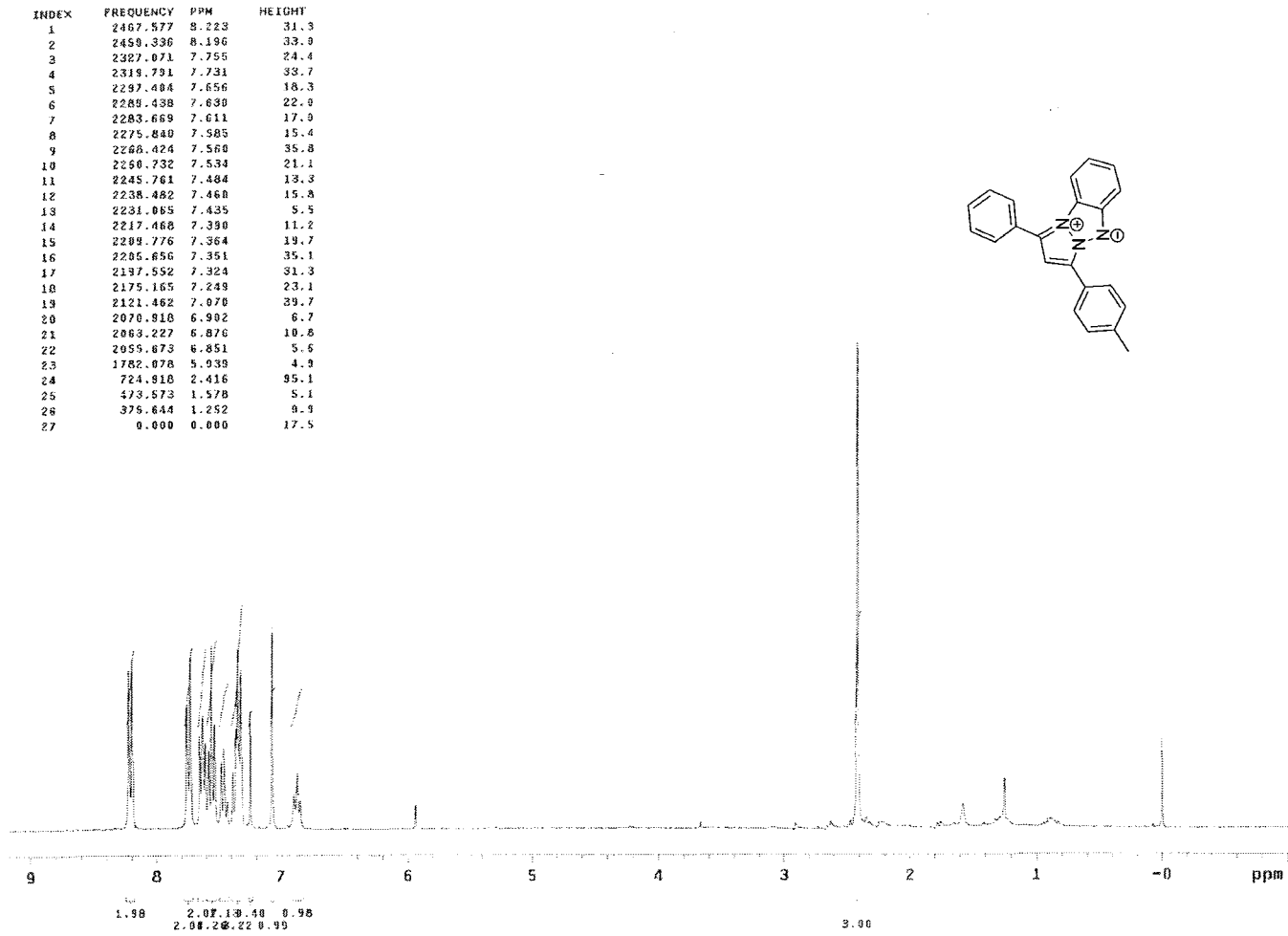
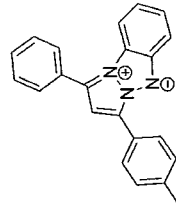


4-(4-Metilfenil)-2-fenilfuran 13d bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu.



4-(4-Metilfenil)-2-fenilfuran **13d** bileşiminin ^{13}C -NMR spektrumu.

6-(4-Metilfenil)-4-fenil-2,3-benzo-1,3a,6a-triazapentalen 14d bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



6-(4-Metilfenil)-4-fenil-2,3-benzo-1,3a,6a-triazapentalen 14d bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu

