

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Büşra Köroğlu'nun “Bazı 1,1’-Bisferrosen Amitlerin Mikrodalga Işması ile Organik Sentezi” başlıklı **Kimya** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 10.07.2012 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. Deniz HÜR
Üye	: Yrd. Doç. Dr. Handan C. SAKARYA
Üye	: Yrd. Doç. Dr. Filiz YILMAZ

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi
BAZI 1,1'-BİSFERROSEN AMİTLERİN MİKRODALGA IŞIMASI İLE
ORGANİK SENTEZİ

Büşra KÖROĞLU

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Deniz HÜR

2012, 33 sayfa

Ferrosen, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ molekül formülüne sahip, disiklopentadienil demir adıyla da anılan organometalik bir bileşiktir. Yapısında iki siklopentadienil (Cp) halkası arasında demir atomu bağlı bulunmaktadır. Bu özelliğinden dolayı sandviç yapıli bileşikler grubundadır. Aromatik özellik sergilemektedir ve kararlı bir yapı göstermektedir. Bu bileşiklerin kullanım alanlarına bakıldığında ise redoks sensörü, optik malzeme üretimi ve ilaç endüstrisinde kullanıldıkları görülür. Bu çalışmada amaç, literatürde sentezlenmemiş, redoks sensörü olarak kullanılabilcek yeni 1,1'-bis sübtitüe ferrosen amit türevleri sentezlemektir. Gerçekleştirilen sentezler için öncelikle başlangıç maddesi 1,1'-Bis-(N-benzotriazolil karbonil) ferrosen, $\text{Fc}(\text{COBt})_2$, 1H-Benzotriazol/ SOCl_2 yönteminden yararlanılarak sentezlenmiştir. Daha sonra ise elde edilen bu madde, çeşitli aminlerle mikrodalga ışması altında reaksiyona sokularak yeni 1,1'-Bis-ferrosen amit türevleri sentezlenmiştir.

Anahtar Kelimeler : Ferrosen, 1,1'-Bisferrosen, Ferrosen amitler, Benzotriazol, Mikrodalga organik sentez.

ABSTRACT

Master of Science Thesis
ORGANIC SYNTHESIS WITH MICROWAVE IRRADIATION OF SOME
1,1'-BISFERROCENE AMIDES

Büşra KÖROĞLU

Anadolu University
Graduate School of Sciences
Chemistry Program

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Deniz HÜR

2012, 33 Pages

Ferrocene is an organometallic compound that its molecular formula is $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ also called dicyclopentadienyl iron. It's structure has one iron atom between two cyclopentadienyl (Cp) rings. Because of this property ferrocene is a member of sandwich compounds. It shows aromatic character and stable structure on. Ferrocene derivatives have been used to use in redox sensor applications, preparation of optic materials and in drug industry. The aim of this work is to prepare novel 1,1'-Bis substitue ferrocene amide as redox potential sensor. First of all the starting material 1,1'-Bis-(*N*-benzotriazolyl carbonyl) ferrocene, $\text{Fc}(\text{COBt})_2$, which has prepared with the method of 1H-Benzotriazol/ SOCl_2 . After that this material react with some amines under microwave irradiation for synthesis of novel 1,1'-Bisferrocene amide derivatives.

Keywords : Ferrocene, 1,1'-Bisferrocene, Ferrocene amides, Benzotriazole, Microwave organic synthesis.

TEŞEKKÜR

Organik kimyayı bana sevdiren, öğreten ve hayatımın bir parçası haline getirmemde büyük katkısı olan, tez çalışmalarım süresince yol gösteren danışman hocam sayın **Doç. Dr. Deniz HÜR**'e,

Jürimde bulunan değerli hocalarım **Yrd. Doç. Dr. Handan CAN SAKARYA** ve **Yrd. Doç. Dr. Filiz YILMAZ**'a

Bilgilerini, tecrübelerini özveri ile paylaşan; samimiyetlerini her zaman hissettiren **Araş. Gör. Sultan Funda EKTİ DAL**, **Uzman Sibel BÜYÜKTİRYAKI** ve **Uzman Şenay ARIKAN ESER**'e,

Laboratuvar atmosferini keyifli hale getiren çalışma arkadaşlarıma,

Destek ve sevgilerini esirgemeyen anne ve babama,

Birlikte büyüyerek geçen yılların ardından hayatımın Eskişehir hikayelerinde de başrolü paylaştığım ve manevi olarak hep yanımda olduğumu bildiğim dostum, kardeşim **Atakan AKAY**'a,

Uzun yıllardır hayatımın içinde olmasını büyük bir şansım olarak gördüğüm, beni kızı olarak gördüğünü her zaman derinden hissettiren, baba yarısı, dost, ağabey **Deniz ODABAŞ**'a varlıklarından ötürü sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Bu tezi, attığım her adımda yanımda duran ve bu yolda en büyük desteği veren, bana beni bıkmadan gösteren ve sabırla anlatan, insan olmanın güzelliklerini ve inceliğini onunla öğrendiğim, gönlüne eş tanımadığım biricik teyzem, dostum, ustam **NAZGÜL ODABAŞ**'a ithaf ediyorum.

Büşra KÖROĞLU

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
SİMGE VE KISALTMALARIN DİZİNİ	viii
1. GİRİŞ	1
1.1. Benzotriazol Kimyası.....	5
1.1.1. <i>N</i> -Açıl Benzotriazololler.....	8
1.2. Mikrodalga Organik Sentez.....	9
1.2.1. Mikrodalga teknolojisinin gelişimi.....	9
1.2.2. Mikrodalgaın teorisi.....	10
1.2.3. Mikrodalga ısıtmanın mekanizması.....	12
1.2.4. Mikrodalgada çözücü ve madde etkileşimleri.....	15
1.2.5. Mikrodalga ile sentez yöntemleri.....	16
2. DENEYSEL KISIM	19
2.1. Kimyasal Madde ve Reaktifler.....	19
2.2. Kullanılan Cihazlar.....	19
2.3. Sentez Çalışmaları.....	20
2.3.1. 1,1'-Bis-(<i>N</i> -benzotriazolil karbonil) ferrosen bileşiğinin sentezi..	21
2.3.2. 1,1'-Bis-Ferrosen Amitlerin genel sentezi.....	20
2.4. Karakterizasyon Çalışmaları.....	21
2.4.1. 1,1'-Bis-(<i>N</i> -benzotriazolil karbonil) ferrosen karakterizasyonu....	21
2.4.2. 1,1'-Bis-(<i>N</i> -piperidinil karbonil) ferrosen karakterizasyonu.....	22
2.4.3. 1,1'-Bis-(<i>N</i> -piperazinil karbonil) ferrosen karakterizasyonu.....	22
2.4.4. 1,1'-Bis-(<i>N</i> -oktilamino karbonil) ferrosen karakterizasyonu.....	23
2.4.5. 1,1'-Bis-(<i>N</i> -etilamino karbonil) ferrosen karakterizasyonu.....	23
2.4.6. 1,1'-Bis-(<i>N</i> -morfolinil karbonil) ferrosen karakterizasyonu.....	24



2.4.7. 1,1'-Bis-(<i>N</i> -benzilamino karbonil) ferrosen karakterizasyonu.....	24
2.4.8. 1,1'-Bis-(<i>N</i> -pirolidinil karbonil) ferrosen karakterizasyonu.....	25
2.4.9. 1,1'-Bis-(<i>N</i> -3-pirolinil karbonil) ferrosen karakterizasyonu	25
2.4.10. 1,1'-Bis-(<i>N</i> -sikloheksilamino karbonil) ferrosen karakterizasyonu.....	26
3. SONUÇ VE TARTIŞMA	27
KAYNAKLAR	31
Ek-1 1,1'-Bis-(<i>N</i>-benzotriazolil karbonil) ferrosenin ¹H NMR spektrumu	34
Ek-2 1,1'-Bis-(<i>N</i>-benzotriazolil karbonil) ferrosenin ¹³C NMR spektrumu	35
Ek-3 1,1'-Bis-(<i>N</i>-3-pirolinil karbonil) ferrosenin ¹H NMR spektrumu	36
Ek-4 1,1'-Bis-(<i>N</i>-3-pirolinil karbonil) ferrosenin ¹³C NMR spektrumu	37
Ek-5 1,1'-Bis-(<i>N</i>-etilamino karbonil) ferrosenin ¹H NMR spektrumu	38
Ek-6 1,1'-Bis-(<i>N</i>-etilamino karbonil) ferrosenin ¹³C NMR spektrumu	39

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
1.1. Çeşitli metallosen türevleri.....	1
1.2. Ferrosendikarboksilik asitin fonksiyonelleştirme reaksiyonları.....	3
1.3. Ferrosendikarboksilik asidin benzotriazol ile fonksiyonelleştirilmesi.....	4
1.4. 1,1'-Bis-sübstitueferrosen amit türevlerinin mikrodalga ile sentez yöntemi	5
1.5. Benzotriazol ile <i>N</i> -sübstitue benzotriazollerin tipik reaksiyonları.....	6
1.6. Benzotriazolün bazı sübstitüsyon reaksiyonları.....	7
1.7. Benzotriazolün bazı katılma reaksiyonları.....	7
1.8. Literatürde yapılan bazı <i>N</i> -açıl benzotriazol elde etme yöntemleri.....	8
1.9. MW ile geleneksel ısıtmada yüzey sıcaklıklarının farkı.....	12
1.10. Dioksan ve suyun moleküler yapısı.....	13
1.11. Dioksan ve suyun mikrodalga ısıtmayla oluşan zamana bağlı grafikleri...	13
1.12. Elektromanyetik spektrum.....	14
1.13. Damıtık su ve musluk suyunun MW ısıtmayla oluşan zamana bağlı sıcaklık artışları.....	15
2.1. 1,1'-Bis-(<i>N</i> -benzotriazolil karbonil) ferrosen bileşiği.....	21
2.2. 1,1'-Bis-(<i>N</i> -piperidinil karbonil) ferrosen bileşiği.....	22
2.3. 1,1'-Bis-(<i>N</i> -piperazinil karbonil) ferrosen bileşiği.....	22
2.4. 1,1'-Bis-(<i>N</i> -oktilamino karbonil) ferrosen bileşiği.....	23
2.5. 1,1'-Bis-(<i>N</i> -etilamino karbonil) ferrosen bileşiği.....	23
2.6. 1,1'-Bis-(<i>N</i> -morfolinil karbonil) ferrosen bileşiği.....	24
2.7. 1,1'-Bis-(<i>N</i> -benzilamino karbonil) ferrosen bileşiği.....	24
2.8. 1,1'-Bis-(<i>N</i> -pirolidinil karbonil) ferrosen bileşiği.....	25
2.9. 1,1'-Bis-(<i>N</i> -3-pirolinil karbonil) ferrosen bileşiği.....	25
2.10. 1,1'-Bis-(<i>N</i> -sikloheksilamino karbonil) ferrosen bileşiği.....	26

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
1.1. Çözücü ve çözücüsüz mikrodalga tepkime sistemlerin karşılaştırılması.....	18
3.1. 1,1'-Bisferrosen amitlerin sentezinde kullanılan mono- ve di- aminler ile elde edilen ürünlerin verimleri.....	30

SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ

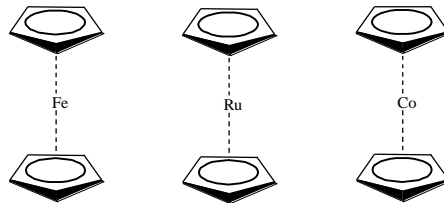
CDCl_3	: Dötorokloroform
CHCl_3	: Kloroform
Cp	: Siklopentadienil ligandı
EtOAc	: Etil asetat
GHz	: Gigahertz
MHz	: Megahertz
Mw	: Mikrodalga
N	: Normalite
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
^1H NMR	: Proton Nükleer Manyetik Rezonansı
^{13}C NMR	: Karbon Nükleer Manyetik Rezonansı
SOCl_2	: Tiyonil klorür
THF	: Tetrahidrofur
TMS	: Tetrametilsilan
UV	: Ultraviyole
W	: Watt
eq	: eşdeğer gram
mmol	: Milimol
İTK	: İnce Tabaka Kromatografisi

1. GİRİŞ

Ferrosen, iki siklopentadienil (Cp) halkası arasında demir atomu bağlı olan organometalik bir bileşiktir. Diğer bir ismi disiklopentadienil demir'dir. Bu özelliğinden dolayı literatürde sandviç yapılı bileşik olarak anılmaktadır. Yapısındaki siklopentadienil halkalarından ötürü aromatik özellik gösterir ve reaktivitesi yüksek bir maddedir. Kararlı bir yapı sergilemektedir. Sebebi, ferrosen bileşiklerinde demir, +2 yükseltgenme basamağındadır. Demire bağlanan siklopentadienil grupları eksi yüklü anyonlar olduğundan her biri bileşiğe altı elektron katkı yapar. Demir katyonu da altı elektron sağladığından bileşiğin toplamdaki elektron sayısı on sekiz olur ve s, p, d orbitallerinin tamamı dolu olduğu için bileşik 18 elektron kuralına uyar. Bu sonuca dayanarak en kararlı metalosen olduğu söylenir. Aromatik katılma tepkimelerinde etkin rol oynar. Günümüzde modern sentetik benzen olarak kabul edilir. Ferrosen zehirli olmayan bir maddedir.

Sandviç bileşiklerinin rutenyum, osmilyum, renyum gibi türevleri vardır. Ancak renksizdirler ve bu sebeple kullanım alanları daha kısıtlıdır. Demir kadar ucuz değildirler. Ferrosen, sandviç yapılı komplekslerin ilk örneğidir ve bu tip bileşiklerde aromatik halka geçiş metaline bağlıdır.

Ferrosen, 1950'li yılların başında bulunmuştur ve karakterizasyonu yapılmıştır. Ferrosenin bulunuşuyla beraber d blok organometalik sentez ve karakterizasyonu ile ilgili yeni araştırma ve çalışma alanları bulunmuştur. Buna benzer aromatik bileşikler de bulunmuştur ve bunlara metalosen adı verilmiştir. 5-8 halkalı yapılı metalosenler zirkonyum, mangan, kobalt, nikel, krom, uranyum gibi metallerin sentezinden elde edilir. Ferrosende metal-Cp bağ uzunluğu diğer metalosenlere göre daha kısadır.



Şekil 1.1. Çeşitli metalosen türevleri

Ferrosen haricindeki disiklopentadienil türevlerinin çok kararlı oldukları söylenemez. Ferrosenin sandviç yapıda olduğunun aydınlatılması NMR ve X-Ray tekniklerinin gelişmesiyle gerçekleşmiştir ve 1954 yılında yapılan çalışmalarla tespit edilmiştir. İleriki yıllarda ise Ernst Fisher ve Geoffrey Wilkinson önemli çalışmalar yaparak 1973 yılında Nobel ödülüne layık görülmüşlerdir.

X-ray analizi yapıldığında ferrosendeki C-C bağları arasındaki mesafe 1.40 Å, C-Fe bağları arasındaki mesafenin bütün molekülde 2.04 Å olduğu tespit edilmiştir. Bu halkadaki her C atomunun Fe atomuyla aynı etkileşimde olduğunun kanıtıdır. Bu sebeple son derece kararlıdır.

Ferrosen ve türevlerinin fiziksel özelliklerine bakıldığında turuncu-kırmızı renklere oldukları görülür. Bunun sebebi ferrosendeki Fe(II) atomunun yarı dolu d-orbitallerine sahip olmasıdır. Bilindiği üzere geçiş metalleri bu özelliklerinden ötürü genellikle renklidirler. Bu durumun reaksiyon takibinde önemli bir avantaj sağladığı görülmektedir. Gerek ince tabaka kromatografisi (İTK) ile gerekse kolon kromatografisi ile maddenin değişimi rahatlıkla gözlenebilmektedir.

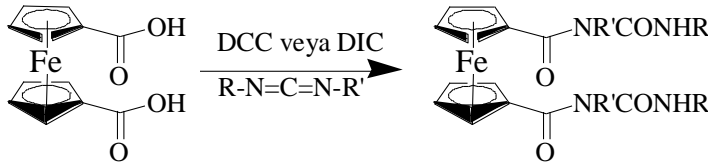
Bugün organometalik bileşikler, birçok maddenin endüstriyel ölçekte üretilmesinde katalizör olarak kullanılmaktadır. Organometalik kimya bugün iki alanda geniş uygulama alanı bulmaktadır. Bunlardan biri, organometalik bileşiklerin homojen katalizör olarak kullanılmasıdır ki bu hem endüstriyel hem de biyo-organometalik kimyayı kapsamaktadır. İkincisi ise, ileri malzemelerin geliştirilmesidir. Organometalik kimyada uzun yıllar boyu sürdürülen temel düzeydeki araştırmalardan sağlanan bilgi ve veri birikiminden ileri malzemeler geliştirilmesinde geniş ölçüde yararlanılmaktadır.

Ferrosenin uygulama alanlarına bakıldığında;

- Roket yakıtlarında yakıt katalizörü olarak kullanılır.
- Dizel oil, fuel oil gibi çeşitli yapılarda kullanıldığında hava kirliliğini azaltır.
- Polipropilen, poliester gibi polimerik malzemelerin UV ışınlarına karşı dayanıklılığını artırır.
- Foto kimyasal plastik filmlerinin çözünmesini artırır.

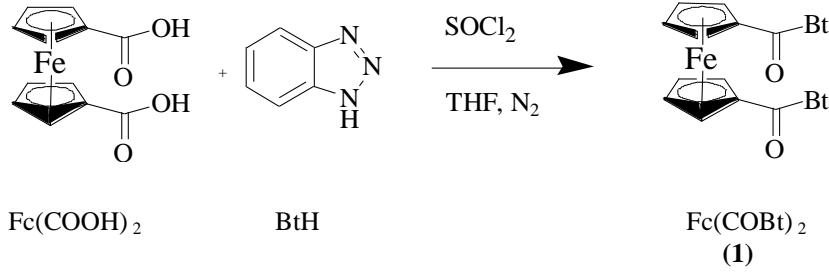
- Anti kanser, antibiyotik ve kan toniği gibi ilaçların yapımında kullanılır.
- Gübre yapımında kullanılır.
- Biyokimyasal ve analitik madde olarak kullanılır.
- İlaç endüstrisinde, optik malzeme üretiminde, organik sentez çalışmalarında katalizör olarak kullanımları da mevcuttur.

Ferrosen türevleri kimyada pek çok alanda kullanılmaktadır ve yeşil kimyaya önemli katkıları vardır (Imrie, C. ve ark., 2002). Çeşitli redoks sensörleri, ligantlar ve kompleksleri farklı amaçlarla yapılmış ve uygulamacılarla buluşturulmuştur (Grinstaff, Mark W. ve ark., 2004). Bu çalışmanın başlangıcında kullanılan ve bir ferrosen türevi olan 1,1'-Ferrosendikarboksilik asidin fonksiyonelleştirilmesinde *N,N'*-disikloheksilkarbodiimit (DCC) ve *N,N'*-diisopropilkarbodiimit (DIC) kullanıldığı görülmüştür (Schetter B., 2004). (Şekil 1.2.)



Şekil 1.2. Ferrosen dikarboksilik asidin fonksiyonelleştirme reaksiyonları

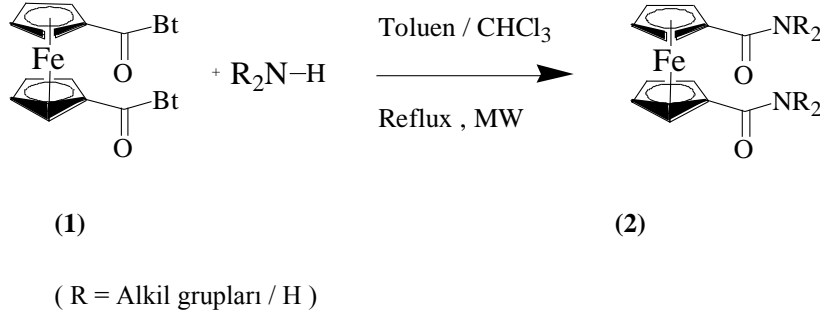
Bu tez çalışmasında, literatürde yapılanlardan farklı olarak 1,1'-Ferrosendikarboksilik asidin fonksiyonelleştirilmesinde benzotriazol kimyasından yararlanılmıştır (Şekil 1.3.). Bu madde, triazol türevi olan heterosiklik bir bileşiktir. Ucuz, sentez koşullarına dayanıklı, toksik özellik göstermeyen, çıkıcı grup özelliği taşıyan, UV aktif bir maddedir. Çalışmadaki önemli avantajları, reaksiyon takibinin kolay yapılmasına olanak vermesi ve çıkıcı grup olma özelliği taşımasıdır. Bu amaçla kullanılan benzer özellikli halojen gruplarına (Cl, Br) göre sahip olduğu en büyük avantaj ise yeniden kullanılabilir olmasıdır. Ayrıca, halojenler yapıdan ayrıldıktan sonra çeşitli yan reaksiyonlara sebep olurken benzotriazol 1 ve 2 konumlarından bağlanıp aynı ürünün farklı formlarını oluşturmaktadır.



Şekil 1.3. Ferrosendikarboksilik asidin benzotriazol ile fonksiyonelleştirilmesi

Başlangıç maddesinin sentezlenmesinin ardından sentezlerin ikinci aşamasında mikrodalga ısıtma tekniğinden yararlanılmıştır (Şekil 1.4.). Mikrodalga ısıtmanın kökeni 1950 yıllarına dayanmasına rağmen mikrodalga organik sentez, sentetik kimya uygulamalarında 1986 yılından itibaren yaygın olarak kullanılmıştır (Westman, J. ve ark., 2001). Sentez çalışmalarında oldukça avantaj sağlaması, bu yöntemin bilim dünyasında oldukça fazla kabul görmesini sağlamaktadır. Geleneksel ısıtma ile yan ürün oluşma olasılığı oldukça fazladır ve reaksiyon süreleri uzundur. Bu da kimyasal sentezlerde kısıtlamalara neden olmaktadır. Diğer yandan mikrodalga ısıtma ile yapılan aynı reaksiyonlarda ürün verimliliğinin geleneksel ısıtma ile yapılabilecek olan nazarın fazla olması ve reaksiyon sürelerinin de oldukça kısa olması, bu yöntemin organik sentezlerde kullanılmasında önemli avantaj sağlamaktadır. Bu özellikleri ile mikrodalga organik sentez, “yeşil kimya” uygulamaları arasında kabul görmektedir (Imrie, C. ve ark., 2002).

İkincil olarak yapılan deneysel çalışmalarda, başlangıçta sentezlenen (1) ürününden yola çıkılarak mikrodalga ısıtma tekniğinden yararlanılıp benzotriazolün çıkıcı grup olarak davrandığı nükleofilik yer değiştirme reaksiyonları yapılmıştır. Nükleofil olarak herhangi bir sistemle konjugasyonu olmayan çeşitli aminler kullanılmıştır.



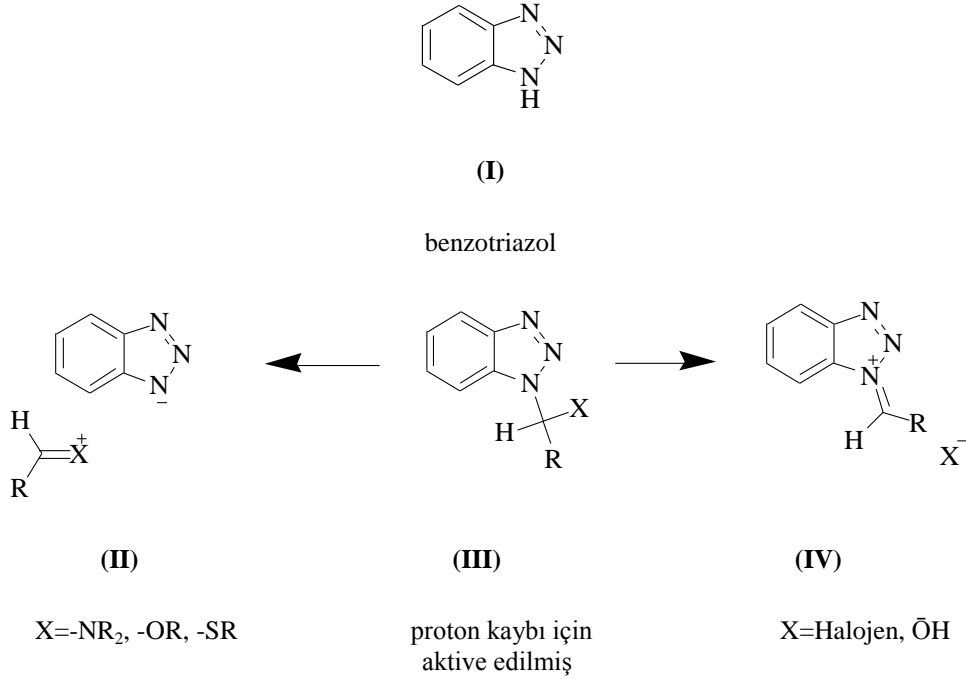
Şekil 1.4. 1,1'-Bis-sübstitue ferrosen amit türevlerinin mikrodalga ile sentez yöntemi

1.1. Benzotriazol Kimyası

Benzotriazol, pek çok avantajı olan yeni bir sentetik yardımcı elemandır. Ucuz ve kararlıdır. Etanol, benzen, toluen, kloroform, DMF gibi organik çözücülerde çözünebilmektedir. Su içerisinde eser miktarda çözünmektedir; ancak basit çözücülerde daha kolay çözünmektedir; çünkü dayanıklılığı oldukça yüksek bir asittir (pKa = 8.2).

Benzotriazolün sentetik yardımcı olarak rol alması çeşitli karakteristik özellikler sergilemesine bağlanabilir. İlk olarak, reaksiyon sonunda ortamdan kolaylıkla uzaklaştırılabilir olması ve yeniden kullanılabilir olması en faydalı özelliklerindedir. Geri kazanılması atom ekonomisi açısından yararlıdır. İkinci olarak, reaksiyon başlangıcında kolaylıkla tanınabilir ve reaksiyon takibi yapılmasında avantajlı durum oluşturur. Üçüncü olarak, çeşitli reaksiyon koşullarında kararlılık gösterir ve mümkün olan durumlarda bağlı olduğu molekülde de etki gösterir. Benzotriazol bütün bu etkileri yüksek derecede gösterebilen bir moleküldür (Katritzky, A. R., ve ark., 2004).

Benzotriazolün *N*-sübstitue türevleri değişik özellikler göstermektedirler. Benzotriazol hem elektron alıcı hem elektron verici özelliğe sahiptir. Benzotriazole α -konumundan bağlı olan ve N, O, S gibi heteroatom içeren bileşikler benzotriazolün anyonu ile birlikte iminyum, oksonyum ve titonyum katyonlarını oluşturabilirler.



Şekil 1.5. Benzotriazol ve *N*-süstitue benzotriazollerin tipik reaksiyonları

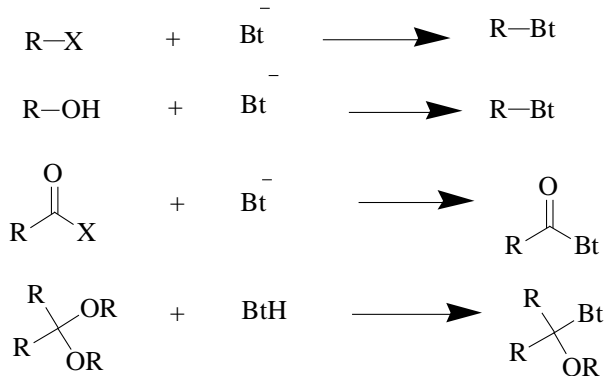
Benzotriazol ve diğer aktive edici grupları karşılaştırdığımızda, benzotriazolün ayrılma özelliği ve CH aktivasyonu, siyano ve fenil sülfonil gruplarına göre daha avantajlıdır. α -CH atomundan proton koparmak ve elektron donörü olma konusunda fenil ve vinil yapılarda da daha etkili olduğu söylenebilir. Feniltiyo gibi gruplar da bu özellikleri sergilerler fakat sonuçlara bakıldığında benzotriazolün çok daha fazla avantajı olduğu görülmektedir.

Benzotriazol ve diğer halojen gruplarının ile çıkıcı grup özellikleri karşılaştırılabilir. Benzotriazol daha kararlı, uçucu özellik sergilemeyen, kolay hazırlanabilir, çok yönlü davranış özellikleri sergiler.

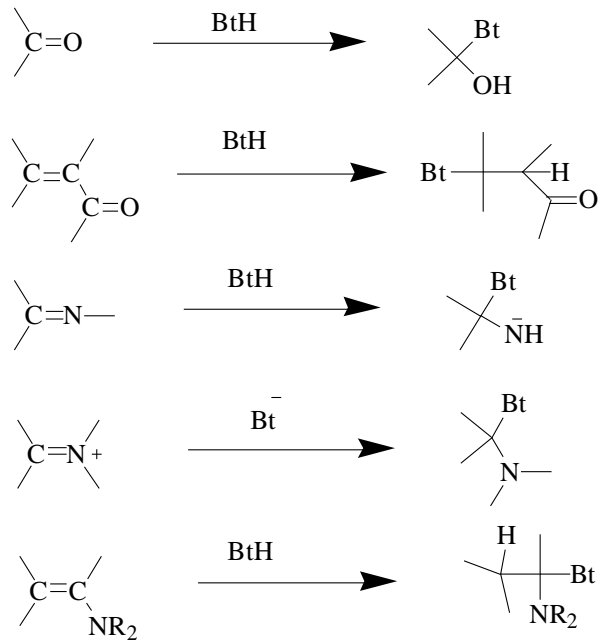
N-süstitue benzotriazoller 1- ve 2- süstitue şeklinde iki izomer halinde bulunurlar.

Benzotriazolil grupların kullanıldığı metotlar, süstitusyon ve katılma reaksiyonlarını kapsar. Genellikle, bir benzotriazol türevi alkil ya da aril gruplarındaki halojenlerin, alkollerdeki hidroksi gruplarının, asetal ya da ketallardaki alkoksi gruplarının yer değiştirmesiyle elde edilir (Şekil 1.6.). Diğer

önemli yöntemler, benzotriazolün aldehitlere ve onun konjuge türevlerine, iminlere, iminyum tuzlarına ve enaminlere katılmasıyla gerçekleşir (Şekil 1.7.).



Şekil 1.6. Benzotriazolün bazı süstitüsyon reaksiyonları

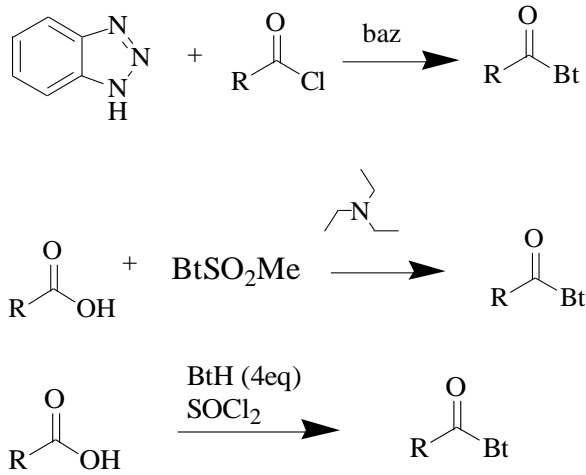


Şekil 1.7. Benzotriazolün bazı katılma reaksiyonları

1.1.2. *N*-Açıl Benzotriazoller

N-açıl azollerin asetilleme ajanı olarak kullanımı yeni değildir. H. A. Staab'ın 1960'lı yıllarda yaptığı çalışmalar açıl imidazollerin ve diğer açıl azollerin asetilleme ajanı olarak kullanımının avantajlarını göstermiştir (Staab, H. A., ve Vögtle, F., 1965).

N-açıl benzotriazol eldesi için literatürde üç yöntem vardır (A. R. Katritzky ve ark., 2004). İlk olarak, açıl klorür ve benzotriazol baz varlığında reaksiyona girer. Diğer iki yöntemde ise karboksilik asit kullanılır. Karboksilik asit türevlerinin trietilamin varlığında metansülfonil benzotriazol ile tiyoniklorür varlığında benzotriazol ile tepkimeye girdiği bilinmektedir (Şekil 1.8.).



Şekil 1.8. Literatürde yapılan bazı *N*-açıl benzotriazol elde etme yöntemleri

1.2. Mikrodalga Organik Sentez

1.2.1. Mikrodalga teknolojisinin gelişimi

Elektromanyetik spektrumda mikrodalga ışınları, infrared ışınları ve radyo dalgaları arasında yer almaktadır. Mikrodalgaların dalga boyları 1mm-1m arasında frekansı 0.3 ve 300 GHz aralığında değişmektedir. Telekomünikasyon ve mikrodalga radar donanımları bu alandaki birçok bant frekanslarından faydalanır.

Mikrodalga kimyası, mikrodalga ışığının kimyasal reaksiyonlara uygulanmasıdır. Mikrodalgalar yüksek frekanslı elektrik alan görevini üstlenirler ve polar molekül içeren çözücülerini veya iletken iyon içeren katıları yani hareketli elektrik yüklerini içeren maddeleri ısıtırlar. Yarı iletken ve iletken numuneler içerdikleri iyon veya elektronlar elektrik akımı içerdiğinde ısınırlar ve enerji maddenin elektriksel dayanıklılığına rağmen kaybolur. Mikrodalga uzun yıllardır maddeleri ısıtmak için kullanılmaktadır. Aslında yiyecek ısıtmak için geliştirilen mikrodalga fırınların geçmişi 50 yıldan fazla bir tarihe sahiptir. 1970’lerde mikrodalga üretimi teknolojisi geliştirilerek basitleştirilmiştir. Anorganik kimyada 1970’lerden beri mikrodalga teknolojisi kullanılmaktadır, ancak organik kimya alanında 1980’lerin ortalarından beri uygulamaya geçirilmiştir. Mikrodalga ısıtma kökeni 1950 yıllarına dayanmasına rağmen laboratuvarındaki mikrodalga ısıtma 1986’den bu yana makalelerde de görüldüğü üzere yaygın olarak kabullenilmiştir. Mikrodalğanın bazı organik reaksiyonlardaki hızlandırıcı etkisi ilk kez Robert Gedye tarafından yapılan çalışmada görülmüştür. Gedye “mikrodalğanın özel etkisi”ni tartışmıştır (Gedye, R. ve ark., 1986). Mingos ve arkadaşları “mikrodalga dielektrik ısıtma” teorisinin altında yatanları açıklamışlardır (Mingos, P. ve ark., 1998). Loupy ve arkadaşları çok sayıda “çözücüsüz reaksiyon” ile alakalı makale yayımlamışlardır (Loupy ve ark., 1996, 1998, 2001, 2004). Strauss, “sıvı sistemlerde yüksek sıcaklıkta organik sentezler” konulu araştırmalarını yayınlamıştır (Strauss, C. R., 1999). 1995 yılında Caddick ise bir mikrodalga organik sentez makalesi yayınlamıştır (Caddick, 1995).

Mikrodalga kullanımının yavaş şekilde yayılmasında başlıca iki faktör etkili olmuştur. Bunlardan ilki teknolojinin yavaş yaygınlaşması ve denetlenebilirliğinin



ilk aşamada zor olması; ikinci faktör de mikrodalga ısıtmanın temellerinin net bir şekilde anlaşılabilmesi ve bakış açısındaki güvensizlikler, eksikliklerdir. 1990'ların ortalarından beri ise uygulamaların sayısı artmıştır. Bu yükselişin ana sebebi ticari mikrodalga ekipmanların organik kimya için kullanılabilir olması yani ticari olarak üretiminin yapılması ve çözücüsüz tekniklerin gelişmesidir. Bunlara ilaveten güvenli görünüşü ve kısa süreli reaksiyon zamanları önemli avantaj oluşturmuştur. Bu durum, endüstride taleplerin artmasına neden olmuştur. Mikrodalganın yüksek verimle kısa sürede ürün elde etmeye katkıları endüstri için ucuz üretim demektir. Özellikle farmasötik kimya alanında yeni kimyasal oluşumların var olmasına gereksinim vardır ve bu nedenle ürünlerin üretim zamanlarının az olması istenmektedir.

1.2.2. Mikrodalganın teorisi

Mikrodalga teknolojisinin laboratuvar çalışmalarında kullanımı fikri enteresan sayılabilecek bir olayla keşfedilmiştir. Dr. Percy Le Baron Spencer laboratuvar çalışmalarını yürütürken cebinde bulunan çikolata mikrodalga ışınlarına maruz kalmış ve erimiştir. Böylece mikrodalga teknolojisi ilk olarak 1946 yılında ortaya çıkmıştır.

Ev tipi mikrodalga cihazlarından laboratuvar çalışmaları için kullanılan mikrodalga cihazına geçiş de aşamalı olmuştur. Önceleri ev tipi kullanılan cihazların bazı modifikasyonlarla laboratuvar çalışmalarında kullanılabilen hale getirilmesine çalışılmıştır. Ancak emniyetli olmamasından dolayı farklı ve güvenliği yüksek tasarımlar yapılma gereksinimi duyulmuştur. Organik çözücülerin yanıcı özelliğinin mikrodalga alanında risk taşımasından dolayı sistem içerisinde sabit sıcaklık ve basınçta kontrollü olması gerekmektedir. Bu anlamda Michael J. Collins tarafından 1978 yılında ilk mikrodalga laboratuvar cihazının tasarlandığı söylenebilir.

Mikrodalga 1980 yıllarında organik maddeleri ısıtmak için kullanılırken sonraki 10 yıl süresince kimyasal analizler için kullanılmıştır. Sentez için kullanılan mikrodalga cihazının yapımında ise Robert Gedye, George Majetich,

Raymond Giguere ortak çalışmalar yaparak girişimde bulunmuşlardır (Giguere ve ark., 1986). Gedye ve Giguere-Majetich grubunun yaptığı organik kimyasal transformasyon çalışmaları, mikrodalga destekli organik sentez çalışmalarını hızlandırmıştır ve bu alanda 2000'den fazla yayın yapılmasına neden olmuştur.

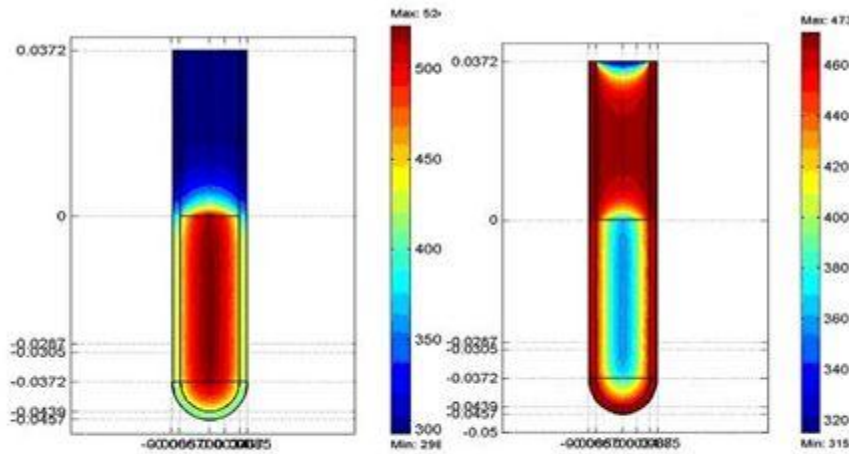
Keşfedilen bu yeni teknolojinin popülerliğinin günden güne artmasında elbette klasik ısıtmaya göre sahip olduğu avantajlar etkili olmuştur. Genellikle birçok organik reaksiyonda ısı transferi için yağ banyoları, kum banyoları gibi geleneksel ısıtma metotları kullanılır. Bu teknikler yavaştır ve ısı değişimi derece derece ilerlemektedir. Ayrıca sabit ısıtma ürün, substrat ve reaktifin bozunmasına sebep olmaktadır. Bu durumun tersine, mikrodalga dielektrik ısıtmada, mikrodalga enerjisi reaktöre az miktarda aktarılır ve enerji kaynağından reaksiyon kabına direk erişim sağlanmış olur. Mikrodalga ışınları yalnızca reaksiyon kabını ısıtmaz, duvarları doğrudan geçerek reaktantları ve çözücüyü ısıtır. Cihaz düzgün bir şekilde tasarlandığında, örnek içerisinde sıcaklık artışı düzgün biçimde olacaktır. Basınçlı sistemlerde, sıcaklığı hızlı artırılarak bilinen kaynama noktası değerini aşmak da mümkündür.

Bu yeni ısıtma yönteminin temelini elektromanyetik alan konusu oluşturmaktadır. Bilindiği gibi elektromanyetik alan temelde iki bileşenden oluşmaktadır. Bunlar; manyetik alan ve ona 90° açıyla dik konumlanmış elektrik alan bileşenleridir. Mikrodalga ısıtma işlemi için gerekli enerji transferi elektrik alan ile sağlanır. Manyetik alanla etkileşimin pek bir önemi yoktur. Isıtmanın temel mekanizmasında polar molekül veya iyonların elektrik ve manyetik alan içerisinde uyarılması yer alır.

Mikrodalga ışınları, moleküldeki bağları kıracak veya onlara doğrudan zarar verecek bir etkiye sahip değildir. Çünkü herhangi bir kimyasal bağın ortalama enerjisi 84–335 kJ/mol iken 2450 MHz ışın altında bir mikrodalga fotonunun enerjisi yalnızca 0.123 kJ/mol'dür. Mikrodalga enerjisinin sadece moleküldeki dönme hareketlerini etkilediğini söyleyebiliriz. Böylelikle mikrodalga enerjisini soğuran maddelerin yalnızca kinetik enerjisi artar ve aktivasyon enerjisinin hızlı aşılması sağlanır. Bu durum, reaksiyonun hızında artışa sebep olur.

1.2.3. Mikrodalga ısıtmanın mekanizması

Isı iletiminin sağlanmasında klasik yöntem ve mikrodalga ısıtma birbirlerinden farklıdır. Klasik ısıtmada ısının yayılımı iletim yoluyla olur. Önce reaksiyon kabının dışı, sonrasında çözücü ve reaktifler ısınır. Dış sıcaklık ve iç sıcaklık arasında fark olduğu gözlenir. 60 dakika için yapılan mikrodalga ve geleneksel ısıtmada yüzey sıcaklıkları Şekil 1.9.'daki gibidir.



(a) Mikrodalga

(b) Geleneksel Isıtma

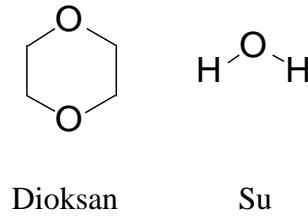
Şekil 1.9. MW ile geleneksel ısıtmada yüzey sıcaklıklarının farkı

Diğer yandan mikrodalga ısıtma, maddenin dielektrik özelliklerine göre ısınmasını sağlar. Dielektrik sabiti, bir malzemenin üzerinde yük depolayabilme yeteneğini ölçmeye yarayan katsayıdır. Bu çözücünün polaritesini yaklaşık olarak öğrenebileceğimiz ve çözücüdeki zıt yüklerin birbirinden ayrılma yeteneğini anlayabileceğimiz bir ölçüdür. Dielektrik sabiti büyük olan malzemeler mikrodalga ışınlarını daha kolay soğurur ve ısınma gerçekleşir. Bu tip maddeler iki türlü ısınma gerçekleştirir.

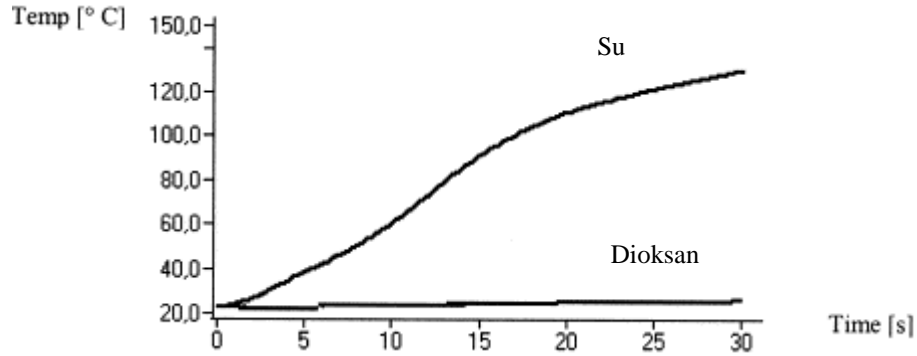
*i.*Dipolar Polarizasyon : Polar yapıdaki moleküllerin oluşturduğu ısı ile ilgili bir kavramdır. Dipol özellikteki maddeler dıştaki elektrik alana duyarlıdır. Dönme hareketleri yaparak bu alanla aynı hizaya gelmek isterler. Uygulanan elektrik alan dönme hareketlerinin gerçekleşmesini ve maddelerin ısınmasını sağlarlar. Bu

şekilde ısı oluşumu molekülün polaritesine, elektrik alana göre dizilme eğilimine ve durulma zamanlarına bağlılık gösterir.

Örnek olarak su ve dioksan çözücülerinin davranışları verilebilir (Şekil 1.10.). Tek oyuklu bir mikrodalga düzeneğinde sabit radyasyon enerjisi ve zamanda bu iki örnek ısıtıldıklarında, suyun son sıcaklığının daha yüksek olduğu görülür (Şekil 1.11.). Bunun sebebi suyun polar yapıda olup dioksanın dipol momentinin sıfır olmasıdır.



Şekil 1.10. Dioksan ve suyun moleküler yapısı

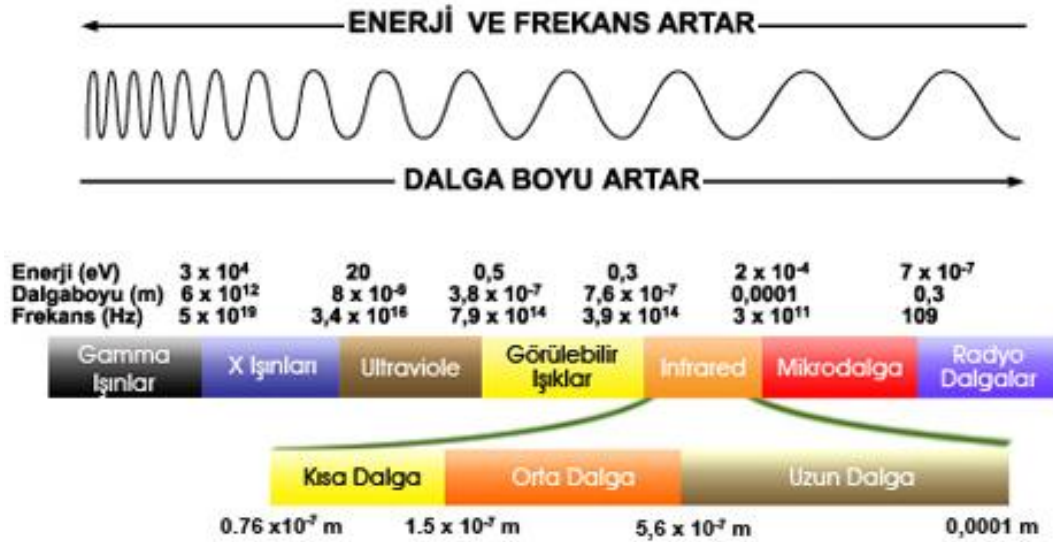


Şekil 1.11. Dioksan ve suyun mikrodalga ısıtımaya bağlı zamana bağlı grafikleri

Bir elektromanyetik spektrum incelendiğinde mikrodalga ışınlarının kısmen düşük enerji ve frekans aralığında olduğu görülür. Şekil 1.12’de verilen spektruma genel çerçevede bakıldığında düşük frekanslı ışınların enerjileri az olduğundan, bu tip ışınların madde ile etkileşimden az ısı açığa çıkar. Çünkü dipol, uyarılmış halden temel hale dönmek için gereken süreye sahiptir. Buna karşit olarak ise

yüksek frekanslı ışınların dipollerle etkileşiminde, dipollerin temel hale dönmeleri için gereken süre zarfında elektrik alan daha hızlı değişir ve dönme eylemi gerçekleşemez. Dolayısıyla enerji transferi yapılamamış olur, ısınma gerçekleşmez.

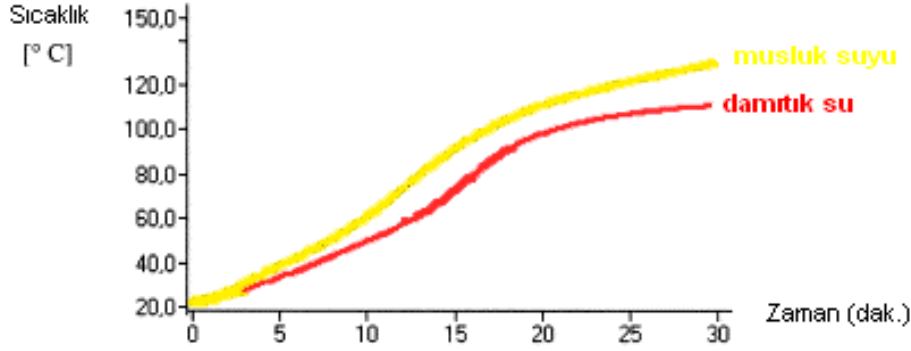
Bu genel tespitlerin ışığında mikrodalga değerlendirilecek olursa 2450 MHz'de mikrodalgadaki polarizasyon elektrik alan değişiminden az etkilenir. Meydana gelen hareketlenmeler ise moleküller arasında sürtünme ve çarpışmaya neden olur. Sonuç olarak ısı oluşur. Bu şekilde MW etkisiyle ısıtma dielektrik ısıtmadır. Polar yapılı reaktiflerin ve çözücülerin yer aldığı reaksiyonlarda meydana gelen dipolar polarizasyon sebebiyle reaksiyon çok daha hızlı ilerler.



Şekil 1.12. Elektromanyetik spektrum

ii. İyonik İletim : İyon veya iyonik tür içeren çözelti, elektrik alan etkisi altında bırakıldığında bu iyonların çözelti boyunca hareket ettiği görülür. Bu sırada meydana gelen çarpışmalardan dolayı enerji harcanır ve harcanan kinetik enerji ısıya dönüşür.

İyonik iletim ısı oluşturma kapasitesi bakımından dipolar polarizasyon mekanizmasından daha kuvvetli bir etkileşmedir. Çünkü dipolar polarizasyon mekanizmasıyla oluşan ısı iletim mekanizmasına eklenir. Saf su ve musluk suyu aynı şartlarda mikrodalga içinde ısıtıldıkları zaman musluk suyunun daha hızlı ısındığı görülmüştür (Şekil 1.13.).



Şekil 1.13. Damıtık su ve musluk suyunun MW ısıtma ile oluşan zamana bağlı sıcaklık artışları

1.2.4. Mikrodalgada çözücü ve madde etkileşimleri

Mikrodalga cihazlarında yapımında her maddenin kullanımı uygun değildir. Sebep olarak her maddenin etkileşimlerinin farklı olacağı söylenebilir. En yaygın kullanılan malzeme teflondur. Teflon, mikrodalgaya karşı geçirgen olma özelliğine sahiptir. Bunun yanı sıra plastik, cam, seramik malzemeler de kullanılmaktadır. Metaller mikrodalga ışınlarını yansıtırlar, ancak bu esnada ısınmazlar. Bu nedenle metaller de kullanılabilir.

Çözücü etkileşimine baktığımızda mikrodalga ile çözücü etkileşiminin karmaşık yapıda olduğu söylenebilir. Çünkü etkileşim, çözücünün dielektrik özelliklerine ve viskozitesine bağlıdır ve bunlar her madde için ayırt edici özelliktir.

Mikrodalga cihazı içerisindeki çözücüler normal kaynama noktalarından 13-26°C daha yüksek sıcaklıklarda kaynamaya başlarlar. Bu olaya “süper ısıtma

etkisi” denmektedir ve yeni kaynama noktası “gecikmiş kaynama noktası” olarak adlandırılmaktadır.

Süper ısıtma etkisi, polar olan yani dielektrik sabiti büyük çözücü sistemlerinde geçerlidir. Polar çözücüde meydana gelen süper ısıtma etkisi sebebiyle ısınma ve dolayısıyla reaksiyon hızlı olur. Apolar çözücüler ise mikrodalga ışıması altında ısınmazlar ancak eser miktarda dahi polar çözücü ilave edildiğinde karışım ısınabilir. Enerji transferi polar moleküller yüzünden olsa da apolar çözücü de ısınır. Bu yöntemle apolar çözücülerin de kullanılması mümkün olur.

Son zamanlarda mikrodalga ile organik sentezde iyonik sıvıların kullanımı göze çarpmaktadır. Bunun sebebi, iyonik sıvıların dielektrik özelliklerinin iyi olması, düşük buhar basıncına sahip olmaları, çoğu organik çözücüde çözünerek mikrodalgayı absorbe etmeyen çözücü varlığında mikrodalgayı soğurma reaktifi olarak kullanılmalarıdır.

Mikrodalga, yüksek aktivasyon enerjisi gerektiren reaksiyonlar için oldukça kullanışlı bir yöntemdir.

1.2.5. Mikrodalga ile sentez yöntemleri :

Organik sentez reaksiyonlarında mikrodalga yöntemi kullanımı başlıca iki şekilde yaygındır. Bunlar; çözücü içerisinde gerçekleşen ve çözücüsüz yapılabilen reaksiyonlardır.

Çözücü içerisinde yapılan reaksiyonlar şu şekilde özetlenmiştir :

- i. MORE Yöntemi (Microwave Organic Reaction Enhancement) : Bu yöntemde seçilen çözücü mikrodalga ışınını absorplar ve hızlıca ısınır. Beklenen kaynama noktasının oldukça üstüne çıkar. Yüksek kaynama noktalı çözücüler kullanılır. Orta düzeyde madde miktarı ile çalışıldığında verimli bir yöntemdir. Dezavantajı reaksiyon sonrasında, çalışılan yüksek kaynama noktalı çözücünün uzaklaştırılmasıdır.

- ii. Geri Soğutucu Altında Isıtma Sistemleri : Sistemin avantajı reaksiyon sıcaklığının çözücünün kaynama sıcaklığı ile kontrol altında tutulabilmesi ve patlama riskinin az olmasıdır.
- iii. Basıncılı Sistemler : Çözücülerin alev almasını önlemek için geliştirilmiştir. Kullanılan kapalı kaplar reaktörde basıncın artmasına yol açar. Yüksek sıcaklık gerektiren reaksiyonlar hızlandırılır. Bu tip sistemlerdeki hız artışı kap hacmine, çözücüye ve çözücünün kaynama noktasına bağlıdır.

Çözücüsüz yapılan sentezlerde reaktifler mikrodalga ışına ile direkt olarak etkileştirilir. Katalizör veya katı destek maddeleri kullanılarak reaksiyonlar gerçekleşir.

Çözücüsüz ortamda yapılan reaksiyonlar ise aşağıdaki gibi özetlenmektedir:

- i. Katı Destek Maddeleri Kullanılarak Yapılan Reaksiyonlar (Kuru Ortam Reaksiyonları) : Alümina, silika, zeolitler, bentonit gibi malzemeler katı destek olarak kullanılır ve reaksiyonlar bu malzemeler üzerinde gerçekleşir. Sentezlerde verim artışı ve reaksiyon sürelerinde kısalma görülmüştür.
- ii. Katı Destek Maddesi ve Çözücü Kullanılmadan Yapılan Reaksiyonlar: Katı faz reaksiyonları da denmektedir. Reaktiflerin ıslanacağı kadar az miktarda çözücü kullanılır ve MW ışınlarının absorplanması sağlanır. Bu doğrudan soğrulmanın neticesinde reaksiyon hızında, verimde ve saflıkta artış olur.
- iii. Isı Tutucu Kullanılarak Yapılan Reaksiyonlar : Grafit kimyasal olarak inerttir ve mikrodalga ile iyonik iletim prosesi üzerinden kuvvetli girişim yapabilir. Bu sayede de reaktiflere yüksek miktarda termal enerji iletebilir.

Çözücüsüz katı fazda çalışmanın çözücü kullanımına göre birtakım avantaj ve dezavantajları vardır. Çizelge 1.1.'de bunlar kıyaslamalı olarak verilmiştir.

Çizelge 1.1. Çözücü ve çözücüsüz mikrodalga tepkime sistemlerin karşılaştırılması

Çözücü İçerisinde Gerçekleşen Reaksiyonlar	Çözücüsüz Gerçekleşen Reaksiyonlar
Organik çözücülerin maliyeti fazladır ve çalışmaların yürütülmesinde zaman zaman kısıtlayıcı bir faktördür.	Çözücü maliyeti ile ilgili bir problem yaşanmadığından çalışma istenilen tempoda ilerleyebilir.
Organik çözücüler çevreye zarar verir	Çözücü kullanılmadan gerçekleştirilen sentez çevre için zararsızdır.
Çözücülerin geri kazanılması için zaman ve enerji gereklidir.	Geri kazanım problemi yoktur.
Kaynama noktası düşük çözücülerin istenmeyen basınç artışları meydana getirmesi istenmeyen durum yaratabilir.	Düşük kaynama noktalı çözücülerin yarattığı basınç artışının dezavantaj oluşturması sorunu yoktur.
Çözücü ve reaktifler tarafından mikrodalga ışınları absorplanır.	Yalnızca reaktiflerin mikrodalga ışınlarını doğrudan soğurmaları söz konusudur.
Saflaştırma için büyük miktarlarda çözücü harcanır.	Az miktarda çözücü yardımıyla ürünler çözümlenip saflaştırılır.
Reaktifler ve elde edilen ürünler çözücü içerisinde serbest halde bulunurlar.	Reaktif ve ürünlerin katı destek üzerinde tutunmaları düşük orandadır.
Reaksiyonların tekrarlanabilirliği fazladır.	Reaksiyonların tekrarlanabilirliği zordur.

2. DENEYSEL KISIM

2.1. Reaktif ve Kimyasallar

Deneysel çalışmalarda kullanılan çeşitli kimyasal maddeler herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanılmıştır. Reaksiyonlarda kullanılan çözücüler için ise aşağıdaki saflaştırma ve kurutma yöntemleri kullanılmıştır.

Tetrahidrofuran (THF) : Sodyum metali ve benzofenon varlığında damıtılarak saflaştırılmıştır.

Toluen ($C_6H_5-CH_3$) : Kalsiyum hidrür (CaH_2) eklenerek damıtılmıştır.

Kloroform ($CHCl_3$) : Kalsiyum hidrür (CaH_2) eklenerek damıtılmıştır.

Kolon kromatografisi için Fluka 60 F₂₅₄, 0.035-0.070 mm (220-440 mesh ASTM) partikül boyutlu silikajel kullanılmıştır.

Deneylerde farklı amaçlar için kullanılan cam malzemeler borasilikattan yapılmış ısıya dayanıklı malzemelerdir.

2.2. Deneysel Kısımda ve Karakterizasyonda Kullanılan Cihazlar

1,1'-Bis-ferrosen amitlerin sentezinde mikrodalga ısıtmadan yararlanılmıştır. Bu reaksiyonlar için 2450 MHz'de sürekli ışınlama yapan, tek oyuklu Discover marka (CEM, NC) cihaz kullanılmıştır. Cihazın fonksiyonları 0-300 PSI basınç, 0-300°C sıcaklık aralığında çalışmaya olanak sağlar. Ayrıca, parametrelerin değişimi bilgisayar ekranından gözlenebilmekte ve duruma göre anlık değişimler yapılabilmektedir.

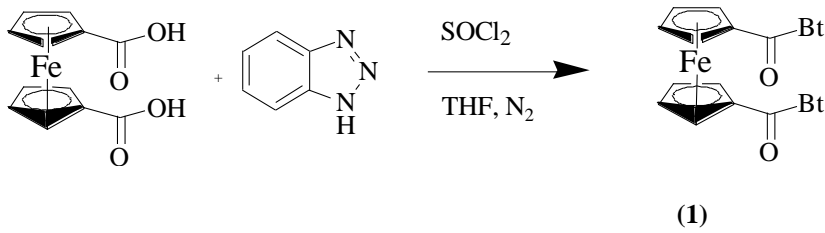
Sentezlenen maddelerin erime noktaları Sanyo Gallenkamp Hot Stage cihazı kullanılarak tespit edilmiştir.

Ürünlerin karakterizasyonlarında Bruker UltraShield marka 500 MHz ¹H-NMR ve 125 MHz ¹³C-NMR cihazı kullanılmıştır. Sonuçlar $CDCl_3$ çözücüsü içerisinde TMS standartına göre kaydedilmiştir.

2.3. Sentez Çalışmaları

2.3.1. 1,1'-Bis-(*N*-benzotriazolil karbonil) ferrosen bileşiğinin sentezi

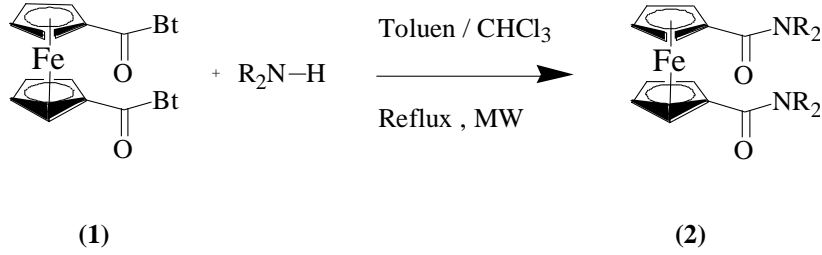
İki boyunlu cam reaksiyon balonu içerisine benzotriazol (3.48 g, 3.65mmol, 8 eq.) konulmuş ve üzerine kuru THF eklenerek N₂ atmosferinde çözülmüştür. Çözeltiye SOCl₂ (0.6 ml, 8.03 mmol, 2.2 eq.) eklenerek 30 dakika süre ile karıştırılmış ve ferrosen dikarboksilik asit (1 g, 3.65 mmol, 1 eq.) eklenerek balon alüminyum folyo ile sarılmıştır. Reaksiyonun tamamlanması için oda sıcaklığında 3 saat karışmaya bırakılmıştır. Tamamlanan sürenin ardından çöken benzotriazol tuzları süzölmüş ve süzöntünün çözücüsü uçurulmuştur. Balonda kalan katı etil asetat ile yıkanarak benzotriazol fazlası uzaklaştırılmıştır. Çözünmeden kalan koyu kırmızı toz madde kurutularak erime noktası tespit edilmiş ve verim hesaplanmıştır (Erime noktası : > 400 °C, Verim %82). (1)



2.3.2. 1,1'-Bis-Ferrosen Amitlerin genel sentezi

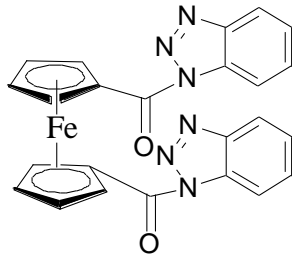
1,1'-Bis-(*N*-benzotriazolil karbonil) ferrosen (1 eq.) ve reaksiyona girecek amin (2 eq.) bileşiğine uygun çözücüler eklenerek çözünmeleri sağlanır. Reaksiyon balonu, tek oyuklu mikrodalga cihazına yerleştirilerek geri soğutucu bağlanmıştır. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında 30-60 dakika mikrodalga ışınması ile ısıtılmıştır. Ardından ince tabaka kromatografisi yardımıyla reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı kontrol edilmiştir. Son olarak, çöken katılar süzölerek çözücülerini uçurulmuştur. Kalan kalıntılar diklorometan içerisinde çözümlenip 2N NaOH (3x50 ml) ile ekstraksiyon yapılmıştır. Organik faz magnezyum sülfat ile kurutularak çözücüsü uçurulmuştur. Gerektiği durumlarda

EtOAc – Hekzan çözücü karışımı ile kolon kromatografisi uygulanıp saflaştırılmıştır. (2)



2.4. Karakterizasyon Çalışmaları

2.4.1. 1,1'-Bis-(*N*-benzotriazolil karbonil) ferrosen (1) karakterizasyonu : (Koyu kırmızı toz, Verim %82). ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25°C) δ = 8.12 (d, $^3\text{J}_{\text{H,H}}$ = 8,22 Hz, 2 H), 8,02 (d, $^3\text{J}_{\text{H,H}}$ = 8,21 Hz, 2 H), 7,59 (t, $^3\text{J}_{\text{H,H}}$ = 7,57 Hz, 2 H), 7,49 (t, $^3\text{J}_{\text{H,H}}$ = 7,63 Hz, 2 H), 5,65 (s, 4 H), 4,78 (s, 4 H) ppm. ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3 , 25°C) δ = 168,5; 145,3; 131,8; 130,2; 126,0; 119,9; 114,9; 75,2; 74,7; 7,4 ppm.



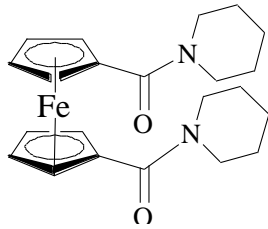
Şekil 2.1. 1,1'-Bis-(*N*-benzotriazolil karbonil) ferrosen bileşiği

2.4.2. 1,1'-Bis-(*N*-piperidinil karbonil) ferrosen (2a) karakterizasyonu :

Reaktifler toluende çözüldü ve 110 °C, 90 watt, 60 dakika verileri ile reaksiyon tamamlandı. (Koyu kahverengi toz, Verim % 58) Erime noktası : 169-170 °C.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ = 4,59 (t, $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 1,75$; 2,05 Hz, 4H), 4,39 (t, $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 1,75$; 2,05 Hz, 4H), 3,60 (t, $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 5,26$ Hz, 8H), 1,52-1,72 (m, 12H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ = 168,6; 81,0; 71,9; 71,2; 47,9; 44,2; 26,5; 25,2; 24,8 ppm.



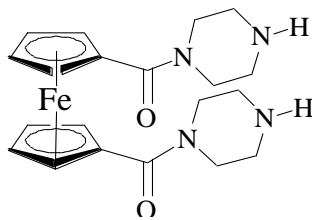
Şekil 2.2. 1,1'-Bis-(*N*-piperidinil karbonil) ferrosen bileşiği

2.4.3. 1,1'-Bis-(*N*-piperazinil karbonil) ferrosen karakterizasyonu (2b) :

Reaktifler toluende çözüldü ve 120 °C, 100 watt, 60 dakika verileri ile reaksiyon tamamlandı. (Kahverengi-sarı yağ, Verim % 65) ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 ,

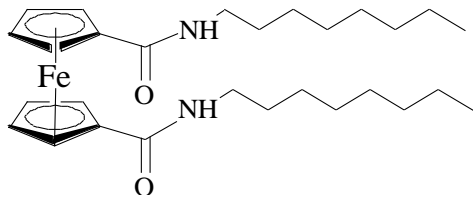
25 °C) δ = 4,59 (s, 4H), 4,40 (s, 4H), 3,55-3,76 (m, 8H), 2,79-2,90 (m, 8H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ = 168,8; 80,7; 72,3; 71,3; 46,4; 46,2 ppm.



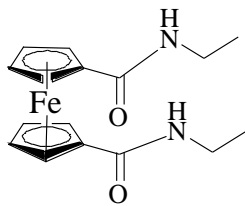
Şekil 2.3. 1,1'-Bis-(*N*-piperazinil karbonil) ferrosen bileşiği

2.4.4. 1,1'-Bis-(*N*-oktilamino karbonil) ferrosen karakterizasyonu (2c) : Reaktifler toluende çözüldü ve 100 °C, 120 watt, 60 dakika verileri ile reaksiyon tamamlandı. (Turuncu katı, Verim % 61) Erime noktası : 80-84 °C. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 25°C) δ = 6,75 (geniş,s, 2H), 4,48 (t, ³J_{H,H} = 1,75; 2,05 Hz, 4H), 4,36 (t, ³J_{H,H} = 1,75; 2,05 Hz, 4H), 3,36-3,44 (m, 4H), 1,58-1,68 (m, 6H), 1,23-1,46 (m, 20H), 0,85-0,95 (m, 4H) ppm. ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 25°C) δ = 170,2; 79,0; 70,8; 70,8; 40,0; 31,9; 29,8; 29,4; 29,3; 27,1; 22,7; 14,2 ppm.



Şekil 2.4. 1,1'-Bis-(*N*-oktilamino karbonil) ferrosen bileşiği

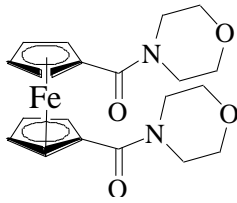
2.4.5. 1,1'-Bis-(*N*-etilamino karbonil) ferrosen karakterizasyonu (2d) : Reaktifler toluende çözüldü ve 100 °C, 120 watt, 60 dakika verileri ile reaksiyon tamamlandı. (Turuncu katı, Verim % 79) Erime noktası : 194-195 °C. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 25°C) δ = 6,75 (geniş,s, 2H), 4,48 (t, ³J_{H,H} = 1,75; 2,05 Hz, 4H), 4,37 (t, ³J_{H,H} = 1,75; 2,05 Hz, 4H), 3,45 (dq, ³J_{H,H} = 7,02; 7,31 Hz, 4H), 1,28 (t, ³J_{H,H} = 7,31 Hz, 6H) ppm. ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 25°C) δ = 170,2; 79,0; 70,8; 70,8; 34,7; 15,1 ppm.



Şekil 2.5. 1,1'-Bis-(*N*-etilamino karbonil) ferrosen bileşiği

2.4.6. 1,1'-Bis-(*N*-morfolinil karbonil) ferrosen karakterizasyonu (2e) :

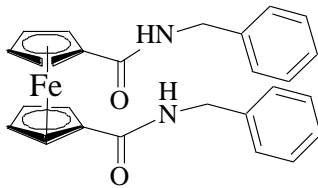
Reaktifler toluende çözüldü ve 120 °C, 100 watt, 60 dakika verileri ile reaksiyon tamamlandı. (Hardal rengi toz, Verim % 68) Erime noktası : 174-175 °C. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 25°C) δ = 4,60 (t, ³J_{H,H} = 1,75; 2,05 Hz, 4H), 4,40 (t, ³J_{H,H} = 1,75; 2,05 Hz, 4H), 3,64-3,72 (m, 16H) ppm. ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 25°C) δ = 168,9; 80,3; 72,1; 71,3; 67,0; 48,0; 42,5 ppm.



Şekil 2.6. 1,1'-Bis-(*N*-morfolinil karbonil) ferrosen bileşiği

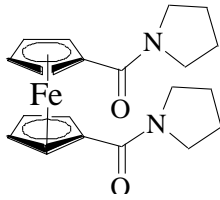
2.4.7. 1,1'-Bis-(*N*-benzilamino karbonil) ferrosen karakterizasyonu (2f) :

Reaktifler toluende çözüldü ve 120 °C, 100 watt, 60 dakika verileri ile reaksiyon tamamlandı. (Kahverengi-sarı toz, Verim %52) Erime noktası : 167-168 °C. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 25°C) δ = 7,39 (t, ³J_{H,H} = 7,02; 9,65 Hz, 4H), 7,35 (t, ³J_{H,H} = 7,02; 7,60 Hz, 2H), 7,29 (d, ³J_{H,H} = 7,31 Hz, 4H), 6,96 (geniş,s, 2H), 4,57 (d, ³J_{H,H} = 6,14 Hz, 4H), 4,48 (t, ³J_{H,H} = 1,75; 2,05 Hz, 4H) 4,34 (t, ³J_{H,H} = 1,75; 2,05 Hz, 4H) ppm. ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 25°C) δ = 170,2; 138,8; 128,7; 128,0; 127,5; 43,6 ppm



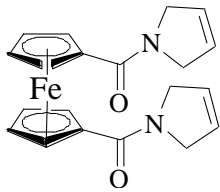
Şekil 2.7. 1,1'-Bis-(*N*-benzilamino karbonil) ferrosen bileşiği

2.4.8. 1,1'-Bis-(*N*-pirolidinil karbonil) ferrosen karakterizasyonu (2g) : Reaktifler toluende çözüldü ve 120 °C, 100 watt, 60 dakika verileri ile reaksiyon tamamlandı. (Açık kahverengi katı, Verim % 89) Erime noktası : 176-177 °C. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 25°C) δ = 4,77 (t, ³J_{H,H} = 1,75; 2,05 Hz, 4H), 4,38 (t, ³J_{H,H} = 1,75; 2,05 Hz, 4H), 3,64 (t, ³J_{H,H} = 6,72 Hz, 4H), 3,57 (t, ³J_{H,H} = 6,72 Hz, 4H), 1,97 (p, ³J_{H,H} = 6,43; 12,86 Hz, 4H) 1,89 (p, ³J_{H,H} = 6,43; 12,86 Hz, 4H) ppm. ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 25°C) δ = 168,2; 48,2; 26,8; 24,0 ppm



Şekil 2.8. 1,1'-Bis-(*N*-pirolidinil karbonil) ferrosen bileşiği

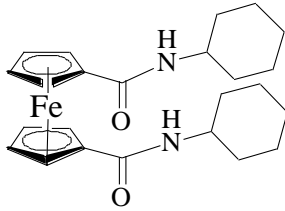
2.4.9. 1,1'-Bis-(*N*-3-pirolinil karbonil) ferrosen karakterizasyonu (2h) : Reaktifler toluende çözüldü ve 120 °C, 100 watt, 60 dakika verileri ile reaksiyon tamamlandı. (Siyahımsı katı, Verim % 96) Erime noktası : 136-138 °C. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 25°C) δ = 4,84 (t, ³J_{H,H} = 1,92; 2,30 Hz, 2H), 4,83 (t, ³J_{H,H} = 1,92; 2,30 Hz, 2H), 4,77 (geniş,s, 4H), 4,38 (geniş,s, 4H) 3,50-3,67 (m, 4H), 1,83-2,01 (m, 4H) ppm. ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 25°C) δ = 168,2; 125,6; 125,5; 58,3; 54,6 ppm



Şekil 2.9. 1,1'-Bis-(*N*-3-pirolinil karbonil) ferrosen bileşiği

2.4.10. 1,1'-Bis-(*N*-sikloheksilamino karbonil) ferrosen karakterizasyonu (2i):

Reaktifler kloroform içinde çözüldü ve 170 °C, 90 watt, 60 dakika verileri ile reaksiyon tamamlandı. 2 N NaOH ile ekstraksiyonun ardından 1 : 2 EtOAc – Hekzan ile kolon kromatografisi yapıldı. (Sarı mikrokristal, Verim %29) ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 25°C) δ = 6,56 (d, ³J_{H,H} = 7,88 Hz, 2H), 4,48 (t, ³J_{H,H} = 1,65 Hz, 4H), 4,37 (t, ³J_{H,H} = 1,63 Hz, 4H), 3,98-3,80 (m, 2H), 2,06 (d, J=11,95 Hz, 4H), 1,84-1,78 (m, 5H), 1,77-1,59 (m, 15H) ppm. ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 25°C) δ = 169,8; 78,3; 74,2; 73,3; 71,9; 71,7; 51,9 ppm.



Şekil 2.10. 1,1'-Bis-(*N*-sikloheksilamino karbonil) ferrosen bileşiği

3. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada ferrosen dikarboksilik asit, benzotriazol kimyasından faydalanılarak fonksiyonelleştirilmiştir ve başlangıç maddesi olan 1,1'-Bis-(*N*-benzotriazolil karbonil) ferrosen sentezi yapılmıştır. Bu madde ile çeşitli aminlerin nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu yapmasıyla birlikte çeşitli 1,1'-Bis-ferrosen amitlerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Karboksilik asitlerdeki hidroksi grupları iyi çıkıcı grup özelliği göstermezler, bu sebeple ilk aşamada hidroksi grubunun yerine çıkıcı grup özelliği gösteren benzotriazol bağlanmıştır. Elde edilen *N*-Açıl benzotriazoller iyi birer açilleme reaktifidirler. Çalışmada benzotriazol yapıdan ayrılıp yerine aminler bağlanmıştır ve böylece yeni ferrosen türevleri elde edilmiştir.

Ferrosen dikarboksilik asitteki –OH gruplarına ait protonlar ¹H-NMR spektrumunda 8,6 ppm civarında yayvan bir pik olarak görülmektedir. Benzotriazol ile tepkimesi sonucu aydınlatılan NMR spektrumuna bakıldığında, bu pikin kaybolduğu ve yerine 8,02–8,12 ppm civarında görülen dublet pikler ile 7,49–7,59 ppm aralığında görülen triplet pikler bulunmaktadır. Bu pikler, *N*-süstitüe benzotriazolün karakteristik pikleridir ve yapıya bağlandığının kanıtıdır. Diğer yandan ise 4,78–5,56 ppm arasında görülen pikler ise di-süstitüe ferrosen halkasına aittir. ¹³C NMR spektrumunu incelediğimizde, 110,0–148,0 ppm arasındaki pikler *N*-süstitüe benzotriazole ait sinyallerdir. Ferrosenin pikleri ise 69,0–74,0 ppm arasında bulunmaktadır. 168,5 ppm civarındaki pik, başlangıç maddesinin karbonil (C=O) grubuna aittir.

1,1'-Bisferrosen amitlerin ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrumları incelendiğinde *N*-süstitüe benzotriazollere ait karakteristik piklerin yapıda olmadığı görülmüştür. Bu sonuç, yapıda benzotriazol olmadığını ve nükleofilik yer değiştirme reaksiyonlarının başarıyla gerçekleştiğini göstermiştir. Sentezlenmesi beklenen ürünlerin ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrumlarında ferrosene ait pikler görülmüş ve yapıda bulunduğu kanıtlanılmıştır.

Sentezlenen amitlerin ¹H NMR spektrumları incelendiğinde **2a** maddesinde ferrosene ait sinyaller 4,00-5,00 ppm aralığında görülmektedir. Yapıdaki multiplet

ve triplet sinyaller ise alifatik yapıli aminden kaynaklanan, ferrosene göre yukarı alanda rezonans olan piklerdir. **2b** maddesinde beklenen pikler 2,50–4,00 ppm civarında multipler olarak ortaya çıkmıştır. **2c**, **2d**, **2f** ürünlerinde 6,50–8,00 ppm aralığında yayvan –NH pikleri görülmektedir. Benzer yapıdaki alifatik yapıli aminlerle elde edilen **2c** ve **2d** ürünlerinin ¹H NMR spektrumları benzemektedir. Yarılmaları ve integrasyonları farklı olsa da her iki ürünün de 1,00-3,50 ppm aralığında alifatik bölgede pikler verdikleri görülmektedir. **2e** ürününde 3,50-4,00 ppm’de multipler pikler görülmektedir. **2f** maddesinin sentezinde benzilamin kullanılmıştır ve benzen grubunun dublet ve triplet yarılmaları 7,00–7,50 ppm aralığına isabet etmektedir. Kimyasal kayma değeriindeki yükseklik fenil grubundan kaynaklanmaktadır. **2g** ürünündeki pentet ve triplet yarılmalar 1,50-4,00 ppm arasında gözlemiştir. **2h** ürününde ise 2,00–4,00 ppm aralığında multipler pikler gözüktüğü söylenebilir.

Benzer sentez çalışmaları aromatik aminler ile de denenmiş ancak başarılı sonuçlar elde edilememiştir. Bunun sebebinin aromatik aminlerde nükleofillikten sorumlu azot üzerindeki ortaklanmamış elektronların aromatik halka ile delokalizasyonudur. Örneğinin anilin ve benzilaminle yapılan reaksiyon denemelerinde anilinden herhangi bir verim elde edilemezken benzil aminden ürün elde edilmiştir.

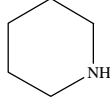
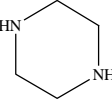
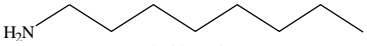
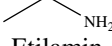
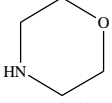
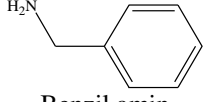


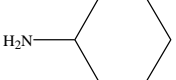
Başlangıç maddesinin modifiye edilmesinin ardından karbonil karbonu pikinin çok fazla kimyasal kaymaya maruz kalmadığı ve 170,0 ppm civarında olduğu görülmüştür. Birtakım inorganik safsızlıklardan ötürü sinyallerde genişleme olduğu ve yarılmaların net olmadığı görülmüştür.

Çözücü seçiminde THF, Toluen, CH₂Cl₂, CHCl₃ gibi çeşitli çözücüler denenmiş ve en verimli sonuçlar apolar yapıdaki Toluen ve CHCl₃ içerisinde elde edilmiştir. 90W güç altında reaksiyonların tamamlanmasının daha zor olduğu görülmüş ve genellikle 90-120W güç aralığında çalışılmıştır.

Sentezlenen 1,1'-Bisferrosen türevleri üzerine mikrodalga etkisini araştırmak için **2i** maddesi hem klasik yöntemle hem mikrodalga yöntemiyle sentezlenmiştir. Klasik yöntemde amin ve başlangıç maddesi geri soğutucu altında 6 saat süreyle

karıştırılarak %18 verimle ürün elde edilmiştir. Diğer yandan mikrodalga yöntemiyle yapılan sentezde ise 1 saat reflux düzeneği altında karışan reaksiyondan %29 verim elde edilmiştir. Bu sonuçlara dayanarak mikrodalga yönteminin reaksiyon süresi ve ürün verimi üzerinde etkili olduğu görülmüştür. Elde edilen bir diğer sonuç ise mikrodalğanın reaksiyonlar üzerindeki termal etkisi ile alakalıdır. Aynı mikrodalga güç optimizasyonları altında soğutucu ünite kullanılarak -17°C 'de yapılan reaksiyondan herhangi bir verim elde edilememiştir. Bu sonuç hedef moleküllerin sentezinde mikrodalğanın termal etkisi olduğunu göstermektedir.

Çizelge 3.1. 1,1'-Bisferrosen amitlerin sentezinde kullanılan mono- ve di- aminler ile elde edilen ürünlerin verimleri

Sıra No	Ürün	Amin	% Verim
1	2a	 Piperidin	58
2	2b	 Piperazin	65
3	2c	 Oktilamin	61
4	2d	 Etilamin	79
5	2e	 Morfolin	68
6	2f	 Benzil amin	52
7	2g	 Pirolidin	89
8	2h	 3-Pirolin	96
9	2i	 Sikloheksilamin	29(18) ^a

^a : Klasik yöntemle sentezlenen ürünün verimi

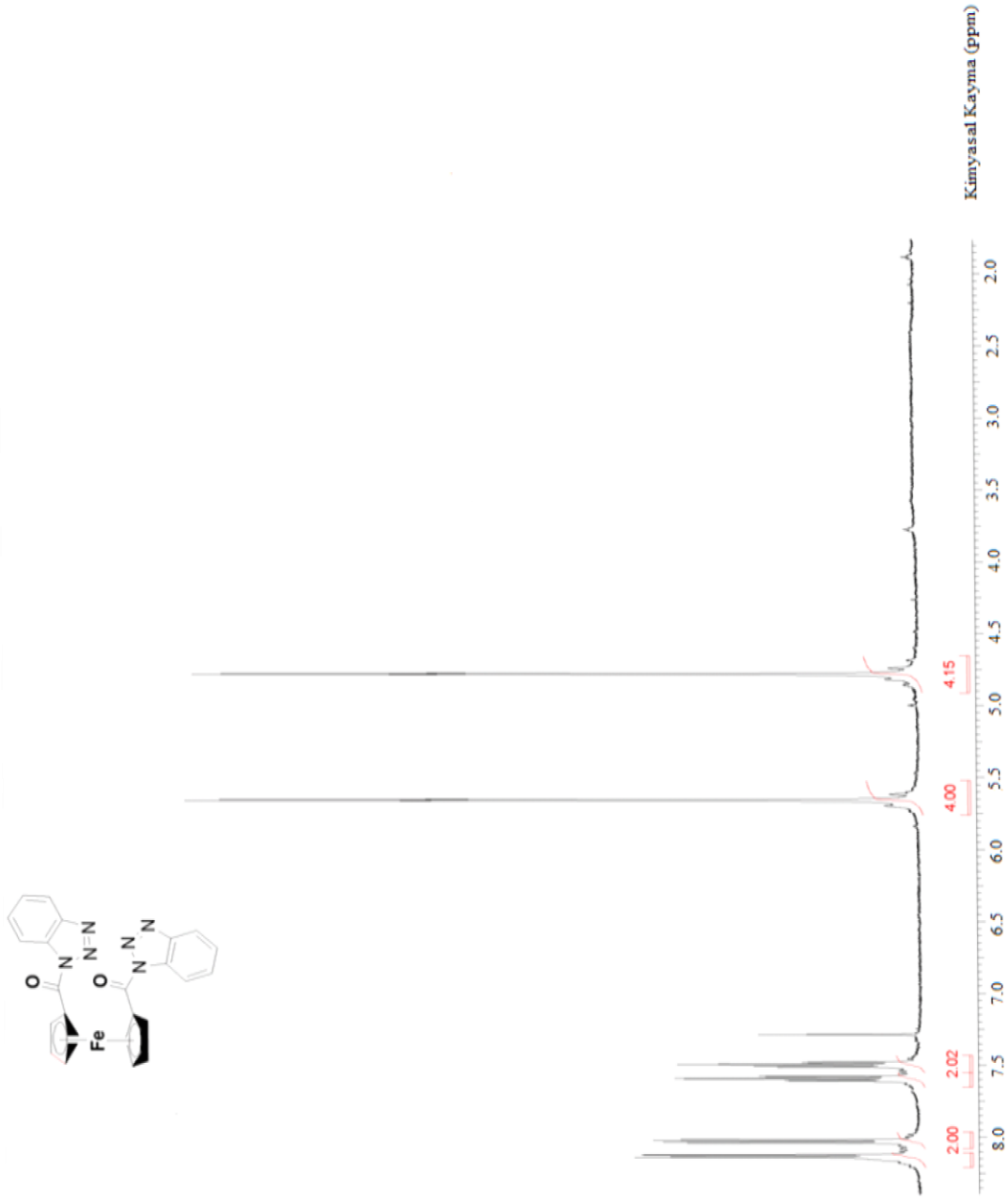
KAYNAKLAR

- Britanny L. Hayes, Ph.D. (2002), *Microwave Synthesis: Chemistry at the Speed of Light*, New York, A.B.D..
- Caddick, S. (1995), "Microwave Assisted Organic Reactions," *Tetrahedron*, **51**, 10403-10432.
- Immoos, Chad E., Lee, J. Stephen, and Grinstaff, Mark W. (2004), "DNA-PEG-DNA Triblock Macromolecules for Reagentless DNA Detection," *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 10814-10815.
- Ekti, S. F., Hür, D. (2008), "Microwave assisted synthesis of ferrocene amides," *Inorganic Chemistry Communications*, **11**, 1027–1029.
- Garcia, V. R. (2004), *Efficient Methodology for The Synthesis of 2.4-Benzodiazepin-1-Ones, Sulfonylbenzotriazoles, Sulfonylamides, Ethylene Sulfonamides, Thiocarbamates and Thioamides*, The Degree of Doctor of Philosophy, University of Florida, Florida, A.B.D..
- Gedye, R. N., Wei, J. B. (1998), "Rate enhancement of organic reactions by microwaves at atmospheric pressure," *Can. J. Chem.*, **76**, 525-532.
- R. J. Giguere, T. L. Bray, S. M. Duncan, G. Majetich (1986), "Application of commercial microwave ovens to organic synthesis," *Tetrahedron Lett.*, **27**, 4945–4958.
- Hur, D., Ekti, S.F., Dal, H. (2010), "N-ferrocenoyl Benzotriazole: A Convenient Tool for the Synthesis of Ferrocenoyl Esters," *Journal of Organometallic Chemistry*, **695**, 1031–1034.
- Imrie, C., Elago, E.R.T., McClelland, Cedric W. ve Williams N. (2002), "Esterification reactions in ionic liquids. The efficient synthesis of ferrocenyl esters in the ionic liquids [bmim][BF₄] and [bmim][PF₆]", *Green Chemistry*, **4**, 159-160..
- Jacobs, D. L. (2006), *Microwave Assisted Organic Synthesis*, Crimmins Group Meeting.
<http://www.unc.edu/depts/mtcgroup/litmeetings/microwaves.pdf>.

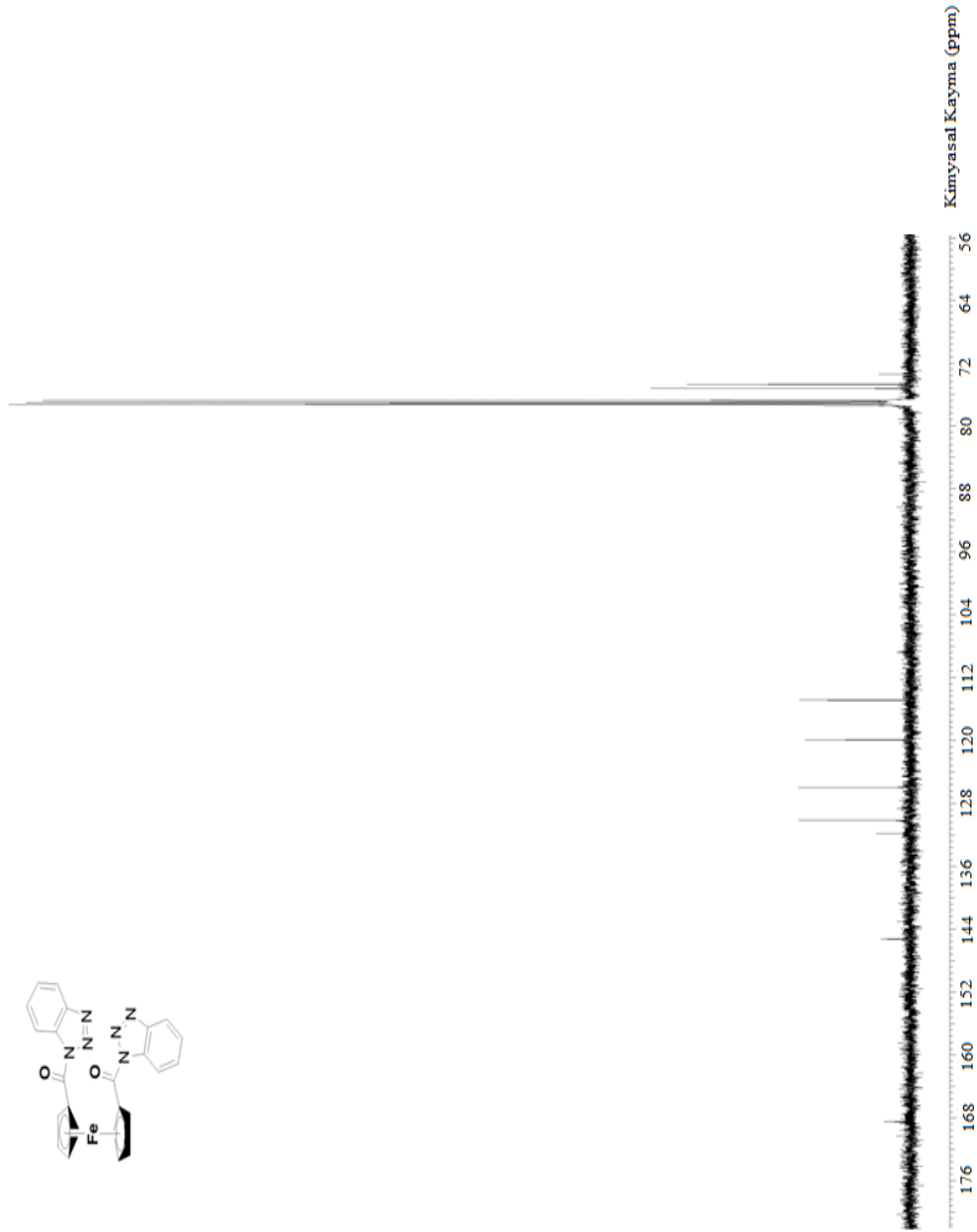
- Kappe, C. O. (2004), "Controlled Microwave Heating in Modern Organic Synthesis", *Wiley – VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim*, **43**, 6250–6284.
- Kappe, C. O., Damm, M. (2011), "Parallel Microwave Chemistry in Silicon Carbide Microtiter platforms : A Review, Springer Science and Business Media B. V." *Mol. Divers.*, **16**, 2-25.
- Katritzky, A. R., Lan, X., Yang, J. Z., Denisko, O. V. (1998), "Properties and Synthetic Utility of *N*-Substituted Benzotriazoles," *Chem. Rev.*, **98**, 409-548.
- Katritzky, A. R., Singh, S., Manju, K., Suzuki, K., Wang, Z., Witek, R., Rodriguez-Garcia, V., Kirichenko, K., Bobrov, S. (2004), "Benzotriazole Synthetic Methodology Topical Aspects : Lecture I, Reviews of Benzotriazole Chemistry," *Arkivoc.*, syf 8.
<http://www.ark.chem.ufl.edu/Lectures/Lecture1.pdf>
- Lidström, P., Tierney, J., Wathey, B., Westman, J. (2001), "Microwave Assisted Organic Synthesis – A Review," *Tetrahedron*, **57**, 9225–9283.
- Loupy, A. (2004), "Solvent-free Microwave Organic Synthesis as an Efficient Procedure for Green Chemistry," *C.R. Chimie*, **7**, 103-112.
- Loupy, A., Monteux, D. Petit A., Aizpurua, J.M., Palomo, C., and Dominguez, E. (1996), "Towards the rehabilitation of the Leuckart reductive amination reaction using microwave technology," *Tetrahedron Lett.*, **37**, 8177-8180.
- Mingos, D. Michael P., Gabriel, C., Gabriel, S., Grant, Edward H., Halstead, Ben S. J., (1998), "Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating," *Chem. Soc. Rev.*, **27**, 213-224.

- Schetter, B. ve Speiser, B. (2004), “Reaction of ferrocenecarboxylic acid with *N,N*-disubstituted carbodiimides: synthesis, spectroscopic and X-ray crystallographic analysis of *N,N*-disubstituted *N*-ferrocenoylureas and identification of a one-pot coupling reagent for the formation of ferrocenecarboxamides in a non-aqueous solvent,” *J. Organomet. Chem.*, **689**, 1472–1480.
- Staab, H. A. and Vögtle, F. (1965), “Studies on Schiff bases, I: presentation and features double aldimines and ketimines of ethylenediamines,” *Chem. Ber.*, **98**, 2681-2690.
- Strauss, C. R. (1999), “Invited Review. A Combinatorial Approach to the Development of Environmentally Benign Organic Chemical Preparations,” *Aust. J. Chem.*, **52**, 83-96.
- Perreux, L., Loupy, A. (2001), “A tentative rationalization of microwave effects in organic sythesis according to the reaction medium, and mechanistic considerations,” *Tetrahedron*, **57**, 9199-9223.

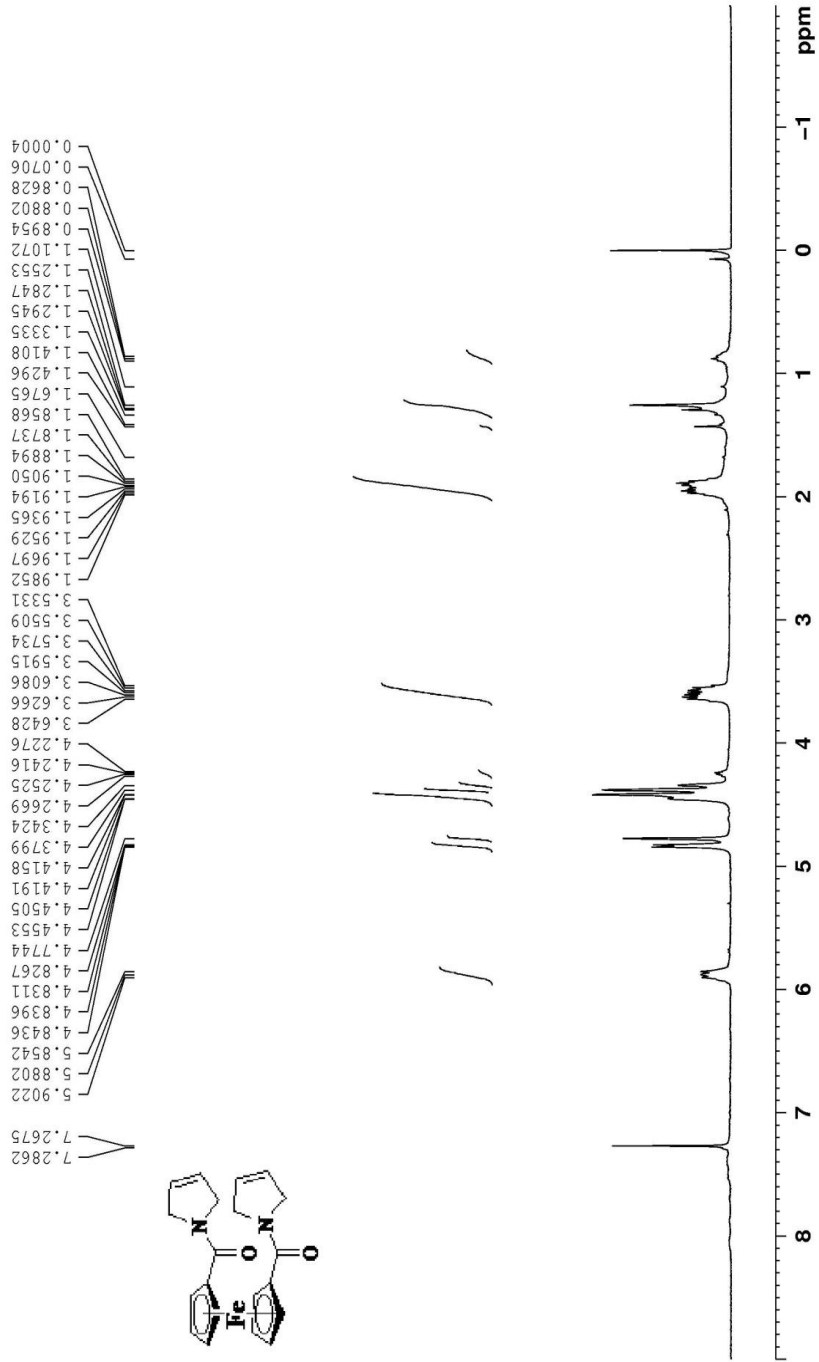
Ek-1 1,1'-Bis-(*N*-benzotriazolil karbonil) ferrosenin ¹H NMR spektrumu



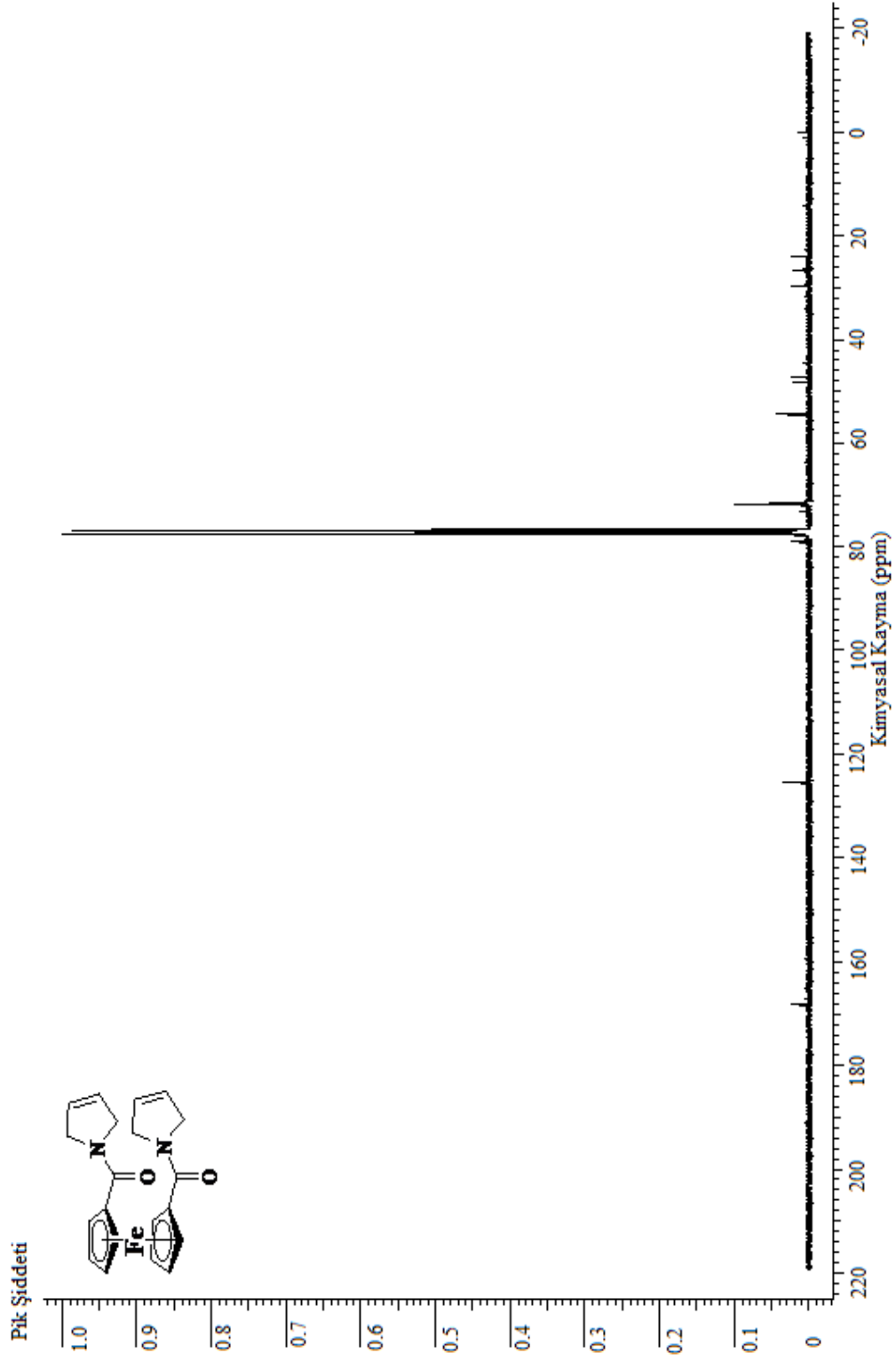
Ek-2 1,1'-Bis-(*N*-benzotriazolil karbonil) ferrosenin ¹³C NMR spektrumu

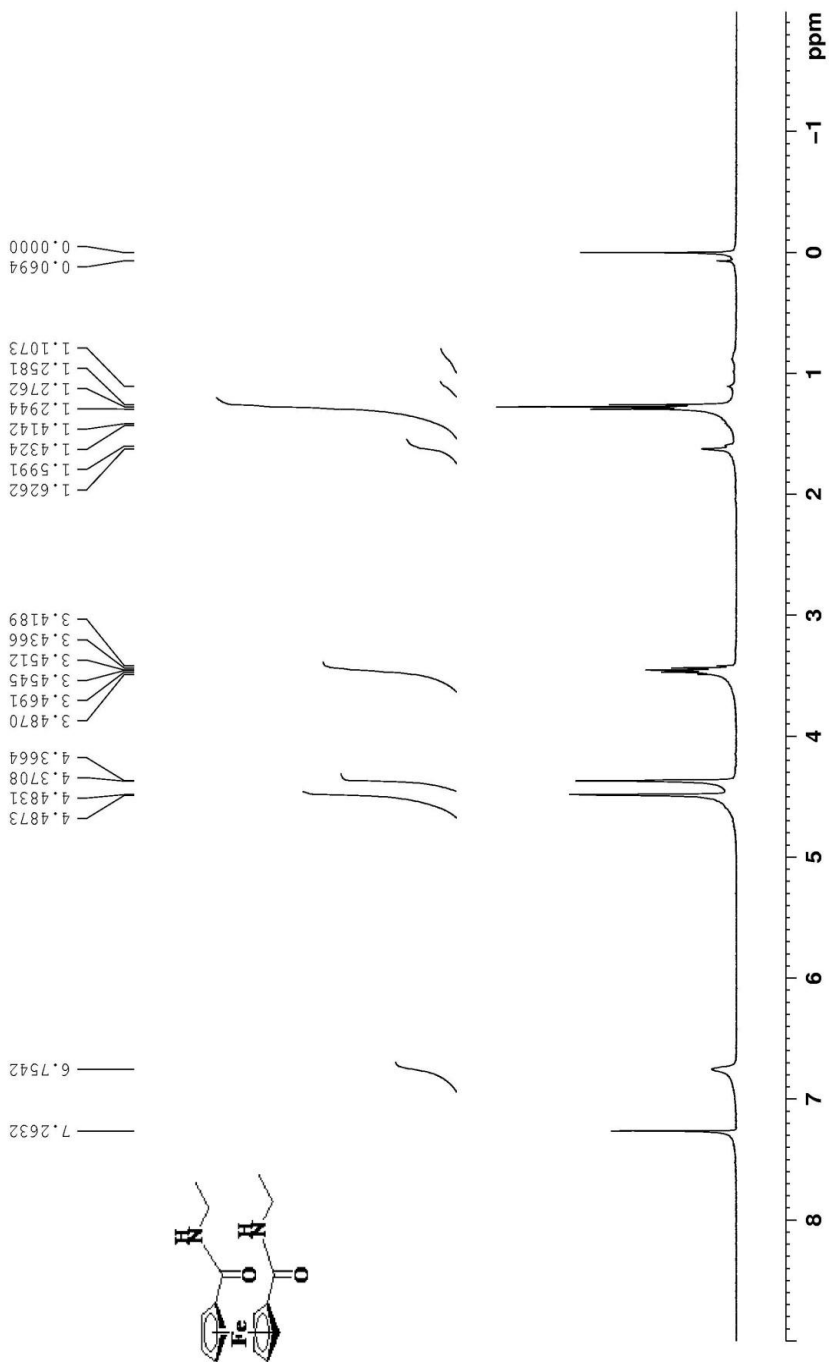


Ek-3 1,1'-Bis-(*N*-3-pirolinil karbonil) ferrosenin ¹H NMR spektrumu



Ek-4 1,1'-Bis-(*N*-3-pirolinil karbonil) ferrosenin ¹³C NMR spektrumu



Ek-5 1,1'-Bis-(N-etilamino karbonil) ferrosenin ¹H NMR spektrumu

Ek-6 1,1'-Bis-(*N*-etilamino karbonil) ferrosenin ¹³C NMR spektrumu

