

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SUBSTİTUE FLUOREN BİLEŞİKLERİNİN
OKSİDASYONU VE 1,3-DİPOLAR KATILMA
REAKSİYONLARI**

DOKTORA TEZİ

Hülya DEMİRHAN

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : ORGANİK KİMYA
Tez Danışmanı : Doç. Dr. Mustafa ARSLAN

Şubat 2010

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SUBSTİTUE FLUOREN BİLEŞİKLERİNİN
OKSİDASYONU VE 1,3-DİPOLAR KATILMA
REAKSİYONLARI**

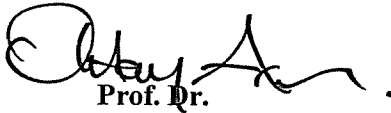
DOKTORA TEZİ

Hülya DEMİRHAN

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ORGANİK KİMYA

Bu tez 26/02/2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.



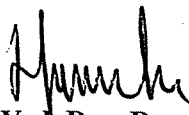
**Prof. Dr.
Oktay ARSLAN
Jüri Başkanı**



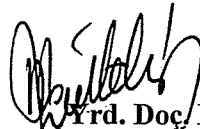
**Doç. Dr.
Mustafa ARSLAN
Tez Danışmanı**



**Doç. Dr. Mustafa
KÜÇÜKİSLAMOĞLU
Üye**



**Yrd. Doç. Dr.
İzzet KURBANOĞLU
Üye**



**Yrd. Doç. Dr.
M. Serdar GÜLTEKİN
Üye**

TEŞEKKÜR

Çalıőmalarım boyunca yardımlarını, bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen değerli danıőman hocam sayın Doç.Dr. Mustafa ARSLAN'a teőekkürlerimi sunarım.

Çalıőmalarım sırasında bana her türlü desteği sağlayan ve hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan hocalarım Doç.Dr. Mustafa KÜÇÜKİSLAMOğLU, Yrd.Doç.Dr. Mustafa ZENGİN, Yrd.Doç.Dr. Mehmet NEBİOğLU ve Yrd.Doç.Dr. İzzet KURBANOğLU'na sonsuz teşekkür ederim.

Laboratuarda birlikte çalıőtıęım ve çalıőmalarımın her aőamasında yanımda olan Fatih SÖNMEZ ve Hayriye GENÇ başta olmak üzere tüm Organik Kimya yüksek lisans ve doktora öğrencilerimize teşekkür ederim.

Ayrıca Kimya Bölümü öğretim üyelerine teőekkürü bir borç bilirim.

Bu süre zarfında onları ihmal etmeme rağmen hayatımın her aőamasında maddi manevi desteklerini esirgemeyen aileme, her daim yanımda olan ve gösterdiği büyük sabırdan dolayı sevgili eőim Mehmet DEMİRHAN'a ve hayatıma anlam katan canım oğlum Osman Gökay'a sonsuz teşekkür ederim.

şubat 2010
Hülya DEMİRHAN

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	viii
TABLolar LİSTESİ.....	xvi
ÖZET	xvii
SUMMARY.....	xviii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
GENEL BİLGİ.....	8
2.1. Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlara (PAH) Genel Bakış.....	8
2.2. PAH'ların Sağlığa Etkileri	9
2.3. Fluoren.....	10
2.3.1. Fluoren kimyası.....	11
2.3.2. Fluoren sentezi	11
2.3.3. Fluoren-9-on.....	15
2.3.3.1 Fluorenonun bazı sentez yöntemleri.....	15
2.3.4. 9-Benziliden-9H-fluoren ve türevlerinin sentezi	18
2.3.5. Substitue fluorenler.....	20
2.3.6. Biyolojik aktiviteye sahip bazı fluoren türevleri.....	21
2.4. Organik Kimyadaki Radikalik Reaksiyonlar.....	22
2.4.1. Mangan(III)asetat ile radikalik reaksiyonlar.....	24
2.4.2. Seryum amonyum nitrat ile radikalik reaksiyonlar.....	28

2.5. 1,3-Dipolar Siklokatılma Reaksiyonları.....	34
2.5.1. 1,3-Dipolün yapısı ve sınıflandırılması.....	34
2.5.2. 1,3-Dipolar katılma mekanizması.....	36
2.5.3. Organik azitler.....	37
2.5.4. Triazoller.....	38
2.5.4.1. Triazollerin elde edilme yöntemleri.....	38
BÖLÜM 3.	
MATERYAL VE METOT.....	42
3.1. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasallar.....	42
3.2. Deneysel Çalışmalar.....	42
3.2.1. 9-Benziliden-9H-fluoren türevlerinin sentezi.....	42
3.2.2. 9-Benziliden-9H-fluoren türevlerine seryum amonyum nitrat (CAN) varlığında 1,3-dikarbonil bileşiklerinin katılması.....	43
3.2.3. 9-Benziliden-9H-fluoren türevlerine mangan (III) asetat varlığında 1,3-dikarbonil bileşiklerinin katılması.....	44
3.2.4. 9 - (Prop-2-inil) - 9H-fluoren ve 9,9 - di - (prop-2-inil) - 9H-fluoren eldesi.....	44
3.2.5. Benzil azid, 1-(azidometil)naftalen ve 9,10- bis(azidometil) antresen eldesi.....	45
3.2.6. 1,4-Disubstitue 1,2,3-triazol bileşiklerinin eldesi.....	45
3.2.7. Bis- 1,4-disubstitue 1,2,3-triazol bileşiklerinin eldesi.....	46
BÖLÜM 4.	
DENEYSEL BULGULAR.....	48
4.1. 9-Benziliden-9H-fluoren Türevlerinin Sentezi	48
4.2. 9-Benzylidene-9H-fluorene Türevlerine Seryum Amonyum Nitrat (CAN) ve Mangan (III) Asetat Varlığında 1,3-dikarbonil Bileşiklerinin Katılması Sonucu Elde Edilen Katılma ve Siklizasyon Ürünleri.....	49
4.3. 9-(Prop-2-inil)-9H-fluoren ve 9,9-di-(prop-2-inil)-9H-fluoren Sentezi.....	61

4.4. 1,4 - Disubstitue ve Bis- 1,4 - Disubstitue 1,2,3 - Triazol Bileşiklerinin Eldesi.....	62
BÖLÜM 5.	
SONUÇLAR.....	66
5.1. 9-Benziliden-9H-fluoren Türevlerine Seryum Amonyum Nitrat (CAN) Varlığında 1,3-Dikarbonil Bileşiklerinin Katılması Sonucu % Verimleri.....	66
5.2. 9-Benziliden-9H-fluoren Türevlerine Mangan (III) Asetat Varlığında 1,3-Dikarbonil Bileşiklerinin Katılması Sonucu % Verimleri.....	66
5.3. 9-Benziliden-9H-fluorene Seryum Amonyum Nitrat (CAN) Varlığında 1,3-Dikarbonil Bileşiklerinin Katılması Sonucu Elde Edilen Ürünler.....	67
5.4. 9-(4-Metilbenziliden)-9H-fluorene Seryum Amonyum Nitrat (CAN) Varlığında 1,3-Dikarbonil Bileşiklerinin Katılması Sonucu Elde Edilen Ürünler.....	68
5.5. 9-(4-Klorobenziliden)-9H-fluorene Seryum Amonyum Nitrat (CAN) Varlığında 1,3-Dikarbonil Bileşiklerinin Katılması Sonucu Elde Edilen Ürünler.....	69
5.6. 9-Benziliden-9H-fluorene Mangan (III) Asetat Varlığında 1,3-Dikarbonil Bileşiklerinin Katılması Sonucu Elde Edilen Ürünler..	70
5.7. 9-(4-Metilbenziliden)-9H-fluorene Mangan (III) Asetat Varlığında 1,3- Dikarbonil Bileşiklerinin Katılması Sonucu Elde Edilen Ürünler.....	71
5.8. 9-(4-Klorobenziliden)-9H-fluorene Mangan (III) Asetat Varlığında 1,3-Dikarbonil Bileşiklerinin Katılması Sonucu Elde Edilen Ürünler.....	72
5.9. 1,3-Dipolar Siklo Katılmalar Sonucunda Elde Edilen 1,4-Disubstitue 1,2,3-Triazol Bileşikleri.....	73
5.10. 1,3-Dipolar Siklo Katılmalar Sonucunda Elde Edilen Bis-1,4-Disubstitue 1,2,3-Triazol Bileşikleri.....	74
5.11. Elde Edilen Ürünlerin NMR Yorumları.....	74

BÖLÜM 6.

TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....	87
KAYNAKLAR.....	94
EKLER.....	103
ÖZGEÇMİŞ.....	196

SİMGELER VE KISALTMALAR

AcOH	: Asetik asit
CAN	: Seryum(IV) amonyum nitrat
°C	: Derece santigrad
d	: Dublet
DME	: 1,2-dimetoksi etan
DMF	: Dimetilformamit
EDA	: Elektron Donor Akseptör
g	: Gram
m	: Multiplet
MHz	: Megahertz
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
OLED	: Organik ışık yayıcı diod
PAH	: Polisiklik aromatik hidrokarbon
pKa	: Asitlik değeri
s	: Singlet
t	: Triplet
TBAF	: Tetra butil amonyum florür
THF	: Tetrahirofuran
TMSN ₃	: Trimetil silil azit
UV	: Ultra viyole
α	: Alfa
β	: Beta
γ	: Gama

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Fluorenin molekül yapısı.....	10
Şekil 2.2.	Bifenil ve metilen klorür ile fluoren eldesi.....	12
Şekil 2.3.	9-siyanofluoren eldesi.....	12
Şekil 2.4.	9-fenilfluoren eldesi.....	12
Şekil 2.5.	2-(triflorometil)bifenilden fluoren eldesi.....	12
Şekil 2.6.	Fenantrakinondan 9-hidroksifluoren-9-karboksilik asit eldesi.....	13
Şekil 2.7.	Nitril iminlerin molekül içi siklizasyonu sonucunda fluoren eldesi	13
Şekil 2.8.	Grignard reaktifi ile substitue fluoren eldesi.....	14
Şekil 2.9.	2-(aril)benzil klorürlerin Pd-katalizli siklizasyonu ile fluoren eldesi.....	14
Şekil 2.10.	Au(I) katalizörü ile substitue fluoren eldesi.....	15
Şekil 2.11.	Difenilik asitten fluorenon eldesi.....	15
Şekil 2.12.	<i>o</i> -Bromobenzofenondan fluorenon eldesi.....	16
Şekil 2.13.	<i>o</i> -aminofenil <i>p</i> -toluil ketondan 3-metilfluorenon eldesi.....	16
Şekil 2.14.	2-Halobenzaldehitlerden fluorenon eldesi.....	16
Şekil 2.15.	<i>o</i> -Halobiarillerin siklokarbonilasyonu sonucunda fluorenon eldesi	17
Şekil 2.16.	Cs ₂ CO ₃ kullanılarak fluorenden fluorenon eldesi.....	17
Şekil 2.17.	Fluorenin Laccase ile oksidasyonu sonucu fluorenon eldesi.....	18
Şekil 2.18.	Fluoren ile aromatik aldehitlerin kondensasyonu sonucu 9-benziliden-9H-fluoren eldesi.....	18
Şekil 2.19.	Paladyum katalizörü ile 9-benziliden-9H-fluoren eldesi.....	19
Şekil 2.20.	[3+2] siklo katılma reaksiyonu ile 9-benziliden-9H-fluoren eldesi.....	19
Şekil 2.21.	Grignard reaktifleri kullanılarak 9-benziliden-9H-fluoren eldesi...	20
Şekil 2.22.	2-amino-7-nitro fluorene türevlerinin eldesi.....	20
Şekil 2.23.	Grignard reaktifleri kullanılarak Pd(OAc) ₂ katalizli substitue	

fluorenlerin eldesi.....	20
Şekil 2.24. <i>N</i> -2fluorenilasetamit (2-asetilamido fluoren)'in molekül yapısı.....	21
Şekil 2.25. a) 7H-benzo[c]fluoren'in (BcF) b) benzo[b]fluoren'in molekül yapısı.....	22
Şekil 2.26. Karbon-karbon bağları oluşum reaksiyonu.....	23
Şekil 2.27. Alkenlere oksidatif olarak elektrofilik karbon merkezli radikal ilavesi.....	23
Şekil 2.28. Elektronca zengin aromatik sistemlere azid katılması.....	23
Şekil 2.29. İminlere 1,3 dikarbonil bileşiklerinin katılması.....	23
Şekil 2.30. Siklik α - β doymamış ketonların üçüncül α^1 -pozisyonuna seçici oksidasyonu.....	24
Şekil 2.31. Mn (III) ün yapısı.....	24
Şekil 2.32. Mono karbonil bileşiklerinin Mn(OAc) ₃ ile oksidasyonunda hız belirleyen basamak.....	25
Şekil 2.33. Mn(OAc) ₃ varlığında furanların sentezi.....	25
Şekil 2.34. Mn(OAc) ₃ varlığında dihidrofuranların sentezi.....	25
Şekil 2.35. Mn(OAc) ₃ varlığında 2-karbamoil dihidrobenzofuranlar sentezi...	26
Şekil 2.36. 4,5-dihidrofuranların ve dihidro piranların eldesi.....	26
Şekil 2.37. Mn(OAc) ₃ varlığında bütirolaktonların oluşumu.....	26
Şekil 2.38. β -keto asitlerden laktonların oluşumu.....	27
Şekil 2.39. β -keto amitlerden γ -laktamların oluşumu.....	27
Şekil 2.40. Radikalik asetonilasyon ile 1,4-diketonların sentezi.....	27
Şekil 2.41. Mn(OAc) ₃ ve LiCl kombinasyonu ile molekül içi siklizasyon reaksiyonları.....	28
Şekil 2.42. Mn(OAc) ₃ ile α , β -doymamış sistemlerinin regioselektif yükseltgenme reaksiyonları.....	28
Şekil 2.43. Ce ^{IV} ortamında karbon merkezli radikallerin alkenlere katılması...	29
Şekil 2.44. Ce ^{IV} ortamında asetonun 1-oktene katılma reaksiyonunu.....	30
Şekil 2.45. CAN ortamında karbon merkezli radikallerin alkenlere katılması...	30
Şekil 2.46. CAN ortamında allil nitratların oluşumu.....	30
Şekil 2.47. CAN ortamında -ONO ₂ ve -OMe katılma ürünlerinin oluşumu....	31
Şekil 2.48. CAN ortamında metoksi stirenin dimerleşme reaksiyonu.....	31
Şekil 2.49. CAN katalizörlüğünde alkenlere dibrom katılması.....	31

Şekil 2.50.	CAN katalizörlüğünde alkenlere LiBr katılması.....	32
Şekil 2.51.	Dihidropiridin türevlerinin eldesi.....	32
Şekil 2.52.	Tersiyer 1,4- ve 1,5-diollerde stereoseçici olarak tetrahidrofuran ve tetrahidropiran türevlerinin eldesi.....	32
Şekil 2.53.	CAN varlığında spiro dihidrofuran türevi bileşiklerinin eldesi.....	33
Şekil 2.54.	Naftofurandionların eldesi.....	33
Şekil 2.55.	Koruyucu grupların uzaklaştırılması.....	34
Şekil 2.56.	1,3-dipolar siklokatalıma reaksiyon mekanizması.....	36
Şekil 2.57.	Organik azitlerin rezonans yapıları.....	37
Şekil 2.58.	Organik azitlerin konfigürasyon yapıları.....	37
Şekil 2.59.	1,2,3-triazol ve 1,2,4-triazol yapıları.....	38
Şekil 2.60.	CuSO ₄ katalizörüyle 1,4-disubstitue 1,2,3-triazol eldesi.....	39
Şekil 2.61.	Cu-katalizli, azitlerin terminal alkinlere siklokatalıma mekanizması	39
Şekil 2.62.	CuI-katalizli 1,4-disubstitue 1,2,3-triazollerin eldesi.....	40
Şekil 2.63.	Cu/Ckatalizli 1,4-disubstitue 1,2,3-triazollerin eldesi.....	40
Şekil 2.64.	Enol eterler ile azitlerden 1,2,3-triazol eldesi.....	40
Şekil 2.65.	Banert düzenlemesi.....	41
Şekil 2.66.	4-aril-5-siyano- 1H-1,2,3-triazol ve 4-aril-5- karbetoksi -1H-1,2,3-triazolün eldesi.....	41
Şekil 3.1.	9-benziliden-9H-fluoren ve türevlerinin sentezi.....	42
Şekil 3.2.	9-benziliden-9H-fluorene CAN varlığında 1,3-dikarbonil bileşiklerinin katılması.....	43
Şekil 3.3.	9-benziliden-9H-fluorene Mn(OAc) ₃ varlığında 1,3-dikarbonil bileşiklerinin katılması.....	44
Şekil 3.4.	9-(prop-2-inil)-9H-fluorene ve 9,9-di-(prop-2-inil)-9H-fluorene eldesi.....	44
Şekil 3.5.	Benzil azid, 1-(azidometil)naftalen ve 9,10-bis(azidometil)antresen eldesi.....	45
Şekil 3.6.	1,4-disubstitue 1,2,3-triazol bileşiklerinin eldesi.....	46
Şekil 3.7.	Bis- 1,4-disubstitue 1,2,3-triazol bileşiklerinin eldesi.....	46
Şekil 5.1.	CAN varlığında 9-benziliden-9H-fluorenlerin dimetil malonat ile reaksiyonu % verimleri.....	66
Şekil 5.2.	CAN varlığında 9-benziliden-9H-fluorenlerin asetil aseton ile	

	reaksiyonu % verimleri	66
Şekil 5.3.	CAN varlığında 9-benziliden-9H-fluorenlerin dimedon ile reaksiyonu % verimleri	66
Şekil 5.4.	Mn(OAc) ₃ varlığında 9-benziliden-9H-fluorenlerin dimetil malonat ile reaksiyonu % verimleri	66
Şekil 5.5.	Mn(OAc) ₃ varlığında 9-benziliden-9H-fluorenlerin asetil aseton ile reaksiyonu % verimleri	67
Şekil 5.6.	Mn(OAc) ₃ varlığında 9-benziliden-9H-fluorenlerin dimedon ile reaksiyonu % verimleri	67
Şekil 5.7.	CAN varlığında 9-benziliden-9H-fluorenin dimetil malonat ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünler.....	67
Şekil 5.8.	CAN varlığında 9-benziliden-9H-fluorenin asetil aseton ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünler.....	67
Şekil 5.9.	CAN varlığında 9-benziliden-9H-fluorenin dimedon ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünler.....	67
Şekil 5.10.	CAN varlığında 9-(4-metilbenziliden)-9H-fluorenin dimetil malonat ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünler.....	68
Şekil 5.11.	CAN varlığında 9-(4-metilbenziliden)-9H-fluorenin asetil aseton ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünler.....	68
Şekil 5.12.	CAN varlığında 9-(4-metilbenziliden)-9H-fluorenin dimedon ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünler.....	68
Şekil 5.13.	CAN varlığında 9-(4-klorobenziliden)-9H-fluorenin dimetil malonat ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünler.....	69
Şekil 5.14.	CAN varlığında 9-(4-klorobenziliden)-9H-fluorenin asetil aseton ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünler.....	69
Şekil 5.15.	CAN varlığında 9-(4-klorobenziliden)-9H-fluorenin dimedon ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünler.....	69
Şekil 5.16.	Mn(OAc) ₃ varlığında 9-benziliden-9H-fluorenin dimetil malonat ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünler.....	70
Şekil 5.17.	Mn(OAc) ₃ varlığında 9-benziliden-9H-fluorenin asetil aseton ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünler.....	70
Şekil 5.18.	Mn(OAc) ₃ varlığında 9-benziliden-9H-fluorenin dimedon ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünleri.....	70

Şekil 5.19.	Mn(OAc) ₃ varlığında 9-(4-metilbenziliden)-9H-fluorenin dimetil malonat ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünler.....	71
Şekil 5.20.	Mn(OAc) ₃ varlığında 9-(4-metilbenziliden)-9H-fluorenin asetil aseton ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünler.....	71
Şekil 5.21.	Mn(OAc) ₃ varlığında 9-(4-metilbenziliden)-9H-fluorenin dimedon ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünler.....	71
Şekil 5.22.	Mn(OAc) ₃ varlığında 9-(4-klorobenziliden)-9H-fluorenin dimetil malonat ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünler.....	72
Şekil 5.23.	Mn(OAc) ₃ varlığında 9-(4-klorobenziliden)-9H-fluorenin asetil aseton ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünler.....	72
Şekil 5.24.	Mn(OAc) ₃ varlığında 9-(4-klorobenziliden)-9H-fluorenin dimedon ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünler.....	72
Şekil 5.25.	4-((9H-fluoren-9-il)metil)-1-benzil-1H-1,2,3-triazol eldesi.....	73
Şekil 5.26.	4-((9H-fluoren-9-il)metil)-1-naftalen-1-ilmetil)-1H-1,2,3-triazol eldesi.....	73
Şekil 5.27.	9,10-bis((4-((9H-fluoren-9-il)metil)-1H-1,2,3-triazol-1-il)metil) antrasenin eldesi.....	73
Şekil 5.28.	1-benzil-4-((1-benzil-1H-1,2,3-triazol-4-il)metil)-9H-fluoren-9-il)metil)-1H-1,2,3-triazol eldesi.....	74
Şekil 5.29.	4,4'-(9H-fluoren-9,9-diil)bis(metilen)bis(1-(naftalen-1-ilmetil))-1H-1,2,3 triazol.....	74
Şekil 6.1.	CAN katalizörlüğünde A1 molekülü için önerilen mekanizma.....	88
Şekil 6.2.	CAN katalizörlüğünde A3 molekülü için önerilen mekanizma.....	89
Şekil 6.3.	CAN katalizörlüğünde A-4 molekülü için önerilen mekanizma.....	90
Şekil 6.4.	Mn(OAc) ₃ katalizörlüğünde B-3 molekülü için önerilen mekanizma.....	91
Şekil 6.5.	1,3-dipolar siklo katılma sonucu oluşan D1 molekülü için önerilen mekanizma.....	92
Şekil A.1.	A Bileşiğinin 300 MHz ¹ H NMR spektrumu.....	103
Şekil A.2.	A Bileşiğinin 75 MHz ¹³ C NMR spektrumu.....	104
Şekil A.3.	B Bileşiğinin 300 MHz ¹ H NMR spektrumu.....	105
Şekil A.4.	B Bileşiğinin 75 MHz ¹³ C NMR spektrumu.....	106
Şekil A.5.	C Bileşiğinin 300 MHz ¹ H NMR spektrumu.....	107

Şekil A.6.	C Bileşiğinin 75 MHz ¹³ C NMR spektrumu.....	108
Şekil A.7.	A-1 Bileşiğinin 300 MHz ¹ H NMR spektrumu.....	109
Şekil A.8.	A-1 Bileşiğinin 75 MHz ¹³ C NMR spektrumu.....	110
Şekil A.9.	A-1 Bileşiğinin DEPT spektrumu.....	111
Şekil A10.	A-1 Bileşiğinin IR spektrumu.....	112
Şekil A11.	A-2 Bileşiğinin 300 MHz ¹ H NMR spektrumu.....	113
Şekil A12.	A-2 Bileşiğinin 75 MHz ¹³ C NMR spektrumu.....	114
Şekil A13.	A-2 Bileşiğinin DEPT spektrumu.....	115
Şekil A14.	A-2 Bileşiğinin IR spektrumu.....	116
Şekil A15.	A-3 Bileşiğinin 300 MHz ¹ H NMR spektrumu.....	117
Şekil A16.	A-3 Bileşiğinin 75 MHz ¹³ C NMR spektrumu.....	118
Şekil A17.	A-3 Bileşiğinin DEPT spektrumu.....	119
Şekil A18.	A-3 Bileşiğinin IR spektrumu.....	120
Şekil A19.	A-4 Bileşiğinin 300 MHz ¹ H NMR spektrumu.....	121
Şekil A20.	A-4 Bileşiğinin 75 MHz ¹³ C NMR spektrumu.....	122
Şekil A21.	A-4 Bileşiğinin DEPT spektrumu.....	123
Şekil A22.	A-4 Bileşiğinin IR spektrumu.....	124
Şekil A23.	A-5 Bileşiğinin 300 MHz ¹ H NMR spektrumu.....	125
Şekil A24.	A-5 Bileşiğinin 75 MHz ¹³ C NMR spektrumu.....	126
Şekil A25.	A-5 Bileşiğinin DEPT spektrumu.....	127
Şekil A26.	A-5 Bileşiğinin IR spektrumu.....	128
Şekil A27.	A-6 Bileşiğinin 300 MHz ¹ H NMR spektrumu.....	129
Şekil A28.	A-6 Bileşiğinin 75 MHz ¹³ C NMR spektrumu.....	130
Şekil A29.	A-6 Bileşiğinin DEPT spektrumu.....	131
Şekil A30.	A-6 Bileşiğinin IR spektrumu.....	132
Şekil A31.	A-7 Bileşiğinin 300 MHz ¹ H NMR spektrumu.....	133
Şekil A32.	A-7 Bileşiğinin 75 MHz ¹³ C NMR spektrumu.....	134
Şekil A33.	A-7 Bileşiğinin DEPT spektrumu.....	135
Şekil A34.	A-7 Bileşiğinin IR spektrumu.....	136
Şekil A35.	A-8 Bileşiğinin 300 MHz ¹ H NMR spektrumu.....	137
Şekil A36.	A-8 Bileşiğinin 75 MHz ¹³ C NMR spektrumu.....	138
Şekil A37.	A-8 Bileşiğinin DEPT spektrumu.....	139
Şekil A38.	A-8 Bileşiğinin IR spektrumu.....	140

Şekil A39.	B-1 Bileşiğinin 300 MHz ^1H NMR spektrumu.....	141
Şekil A40.	B-1 Bileşiğinin 75 MHz ^{13}C NMR spektrumu.....	142
Şekil A41.	B-1 Bileşiğinin DEPT spektrumu.....	143
Şekil A42.	B-1 Bileşiğinin IR spektrumu.....	144
Şekil A43.	B-2 Bileşiğinin 300 MHz ^1H NMR spektrumu.....	145
Şekil A44.	B-2 Bileşiğinin 75 MHz ^{13}C NMR spektrumu.....	146
Şekil A45.	B-2 Bileşiğinin DEPT spektrumu.....	147
Şekil A46.	B-2 Bileşiğinin IR spektrumu.....	148
Şekil A47.	B-3 Bileşiğinin 300 MHz ^1H NMR spektrumu.....	149
Şekil A48.	B-3 Bileşiğinin 75 MHz ^{13}C NMR spektrumu.....	150
Şekil A49.	B-3 Bileşiğinin DEPT spektrumu.....	151
Şekil A50.	B-3 Bileşiğinin IR spektrumu.....	152
Şekil A51.	B-4 Bileşiğinin 300 MHz ^1H NMR spektrumu.....	153
Şekil A52.	B-4 Bileşiğinin 75 MHz ^{13}C NMR spektrumu.....	154
Şekil A53.	B-4 Bileşiğinin DEPT spektrumu.....	155
Şekil A54.	B-5 Bileşiğinin 300 MHz ^1H NMR spektrumu.....	156
Şekil A55.	B-5 Bileşiğinin 75 MHz ^{13}C NMR spektrumu.....	157
Şekil A56.	B-5 Bileşiğinin DEPT spektrumu.....	158
Şekil A57.	B-5 Bileşiğinin IR spektrumu.....	159
Şekil A58.	C-1 Bileşiğinin 300 MHz ^1H NMR spektrumu.....	160
Şekil A59.	C-1 Bileşiğinin 75 MHz ^{13}C NMR spektrumu.....	161
Şekil A60.	C-1 Bileşiğinin DEPT spektrumu.....	162
Şekil A61.	C-1 Bileşiğinin IR spektrumu.....	163
Şekil A62.	C-2 Bileşiğinin 300 MHz ^1H NMR spektrumu.....	164
Şekil A63.	C-2 Bileşiğinin 75 MHz ^{13}C NMR spektrumu.....	165
Şekil A64.	C-2 Bileşiğinin IR spektrumu.....	166
Şekil A65.	C-3 Bileşiğinin 300 MHz ^1H NMR spektrumu.....	167
Şekil A66.	C-3 Bileşiğinin 75 MHz ^{13}C NMR spektrumu.....	168
Şekil A67.	C-3 Bileşiğinin IR spektrumu.....	169
Şekil A68.	C-4 Bileşiğinin 300 MHz ^1H NMR spektrumu.....	170
Şekil A69.	C-4 Bileşiğinin 75 MHz ^{13}C NMR spektrumu.....	171
Şekil A70.	C-4 Bileşiğinin DEPT spektrumu.....	172
Şekil A71.	C-4 Bileşiğinin IR spektrumu.....	173

Şekil A72.	C-5 Bileşiğinin 300 MHz ¹ H NMR spektrumu.....	174
Şekil A73.	C-5 Bileşiğinin 75 MHz ¹³ C NMR spektrumu.....	175
Şekil A74.	C-6 Bileşiğinin 300 MHz ¹ H NMR spektrumu.....	176
Şekil A75.	C-6 Bileşiğinin 75 MHz ¹³ C NMR spektrumu.....	177
Şekil A76.	C-6 Bileşiğinin IR spektrumu.....	178
Şekil A77.	D Bileşiğinin 300 MHz ¹ H NMR spektrumu.....	179
Şekil A78.	D Bileşiğinin 75 MHz ¹³ C NMR spektrumu.....	180
Şekil A79.	D Bileşiğinin DEPT spektrumu.....	181
Şekil A80.	E Bileşiğinin 300 MHz ¹ H NMR spektrumu.....	182
Şekil A81.	E Bileşiğinin 75 MHz ¹³ C NMR spektrumu.....	183
Şekil A82.	E Bileşiğinin DEPT spektrumu.....	184
Şekil A83.	D-1 Bileşiğinin 300 MHz ¹ H NMR spektrumu.....	185
Şekil A84.	D-1 Bileşiğinin 75 MHz ¹³ C NMR spektrumu.....	186
Şekil A85.	D-2 Bileşiğinin 300 MHz ¹ H NMR spektrumu.....	187
Şekil A86.	D-2 Bileşiğinin 75 MHz ¹³ C NMR spektrumu.....	188
Şekil A87.	D-3 Bileşiğinin 300 MHz ¹ H NMR spektrumu.....	189
Şekil A88.	D-3 Bileşiğinin 75 MHz ¹³ C NMR spektrumu.....	190
Şekil A89.	E-1 Bileşiğinin 300 MHz ¹ H NMR spektrumu.....	191
Şekil A90.	E-1 Bileşiğinin 75 MHz ¹³ C NMR spektrumu.....	192
Şekil A91.	E-2 Bileşiğinin 300 MHz ¹ H NMR spektrumu.....	193
Şekil A92.	E-2 Bileşiğinin 75 MHz ¹³ C NMR spektrumu.....	194

TABLolar LİSTESİ

Tablo 1.1.	9-benziliden-9H-fluoren türevlerinin CAN varlığında 1,3-dikarbonil bileşikleri ile reaksiyonu sonucu elde edilen katılma ve siklizasyon ürünleri.....	2
Tablo 1.2.	. 9-benziliden-9H-fluoren türevlerinin Mn (III)Asetat varlığında 1,3-dikarbonil bileşikleri ile reaksiyonu sonucu elde edilen katılma ve siklizasyon ürünleri.....	4
Tablo 1.3.	1,3-Dipolar siklo katılmalar sonucunda elde edilen 1,4-disubstitue ve Bis- 1,4-disubstitue 1,2,3-triazol bileşikleri.....	6
Tablo 2.1.	Propargil-allenil tipi 1,3-dipollerin sınıflandırılması.....	35
Tablo 2.2.	Allil tipi 1,3-dipollerin sınıflandırılması.....	35

ÖZET

Anahtar Kelimeler : PAH, fluoren, 9-benziliden-9H-fluoren, Mangan(III)asetat, Seryum amonyum nitrat

Bu çalışmada; kanserojen özelliğe sahip fluoren bileşiklerinin γ -lakton, dihidrofuran ve triazol türevi siklizasyon ürünleri ile hidroksil, metoksil ve nitrat gruplarının katılmaları ile oluşan bileşiklerin biyolojik aktivite göstereceği ve dolayısıyla da bu kanserojen özelliğinin anti-kanserojen özelliğe sahip olan bileşiklerine dönüşeceği düşünüldüğü için, çıkış bileşikleri olarak 9-benziliden-9H-fluoren türevleri sentezlendi ve daha sonra bu sentezlenen bileşiklerin mangan(III) asetat ve seryum amonyum nitrat (CAN) varlığında 1,3-dikarbonil bileşikleriyle reaksiyonları incelendi. 1,3-Dikarbonil bileşikleriyle dimetil malonat, asetil aseton ve dimedon kullanıldı. Reaksiyonlar sonunda, katılma ve siklizasyon ürünleri elde edildi. CAN ile yapılan reaksiyonlarda oluşan katılma ürünlerinin, $Mn(OAc)_3$ ile yapılan reaksiyonlarda oluşan katılma ürünlerinden daha fazla olduğu gözlemlendi. Dimetil malonat kullanıldığında γ -lakton türevi bileşikler, asetil aseton ve dimedon kullanıldığında ise dihidrofuran türevi bileşikler elde edildi. γ -Lakton türevleri dihidrofuran türevlerinden daha düşük verimle elde edildi. 1,3-Dikarbonil bileşikleriyle arasında en hızlı reaksiyona giren ve en yüksek verimle siklizasyon ürünleri elde edilen dimedondur.

Diğer yandan $Mn(OAc)_3$ katalizör olarak reaksiyonlarda tek başına kullanıldığında, 9-benziliden-9H-fluoren türevleri başlangıç maddeleri olan fluoren ve benzaldehit türevine parçalandıkları için kullanılan katalizör miktarının % 10'u kadar LiCl ilave edilerek reaksiyonlar gerçekleştirildi.

Çalışmanın ikinci kısmında ise fluorenin mono ve di-propargil türevlerinin 1,3-dipolar katılma reaksiyonları incelendi. Benzil azit, 1-(azidometil) naftalen ve 9,10-bis (azidometil)antrasen 1,3-dipolar moleküller olarak kullanıldı. Sonuç olarak 1,4-disubstitue-1,2,3-triazol bileşikleriyle elde edildi.

Elde edilen ürünler kromatografik olarak saflaştırıldıktan sonra yapıları 1H NMR, ^{13}C NMR, DEPT, FT-IR spektrumları, elemental analiz ve erime noktalarına bakılarak aydınlatılmıştır.

OXIDATION OF SUBSTITUTED FLUORENE COMPOUNDS AND 1,3-DIPOLAR ADDITION REACTIONS

SUMMARY

Key Words : PAH, fluorene, 9-benzylidene-9H-fluorene, manganese (III) acetate, cerium ammonium nitrate

In this study, fluorene compounds which have carcinogen properties will be converted to the compounds such as γ -lactones, dihydrofuranes, triazole cyclization and hydroxyl, methoxyl and nitrate addition compounds which have anti-carcinogen properties. 9-Benzylidene-9H-fluorene derivatives were synthesized and then reactions of these compounds were investigated with 1,3-dicarbonyl compounds in the presence $Mn(OAc)_3$ and cerium ammonium nitrate (CAN). Dimethylmalonate, acetylacetone and dimedone were used as 1,3-dicarbonyl compounds. At the end of reactions, cyclization and additional products were obtained. The reactions which are made in the presence CAN gave mostly additional products than in the presence $Mn(OAc)_3$. When dimethylmalonate was used, cyclization products are γ -lactone units and when acetyl acetone and dimedone were used, cyclization products are dihydrofuran units. γ -Lactone compounds were obtained with lower yield than dihydrofuran derivatives. Among 1,3-dicarbonyl compounds, dimedone has given fastest reaction and cyclization products with highest yields.

On the other hand, when $Mn(OAc)_3$ was used alone in the reactions, 9-benzylidene-9H-fluorene derivatives were broken up to the fluorene and benzaldehyde derivatives which were starting compounds. So, LiCl was added upto 10% of catalyst.

In addition, 1,3-dipolar cycloaddition reactions of mono and di-propargyl derivatives of fluorene were investigated. Benzylazide, 1-(azidomethyl)naphthalene and 9,10-bis(azidomethyl)anthracene were used as 1,3-dipolar compounds. Consequently, 1,2,3-triazole compounds were obtained.

After chromatographical purification of the products, the structures of products were determined by 1H NMR, ^{13}C NMR, DEPT, FT-IR spectroscopy, elemental analyses and melting points.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Fluoren, üç halkalı bir organik bileşik olup, polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) olarak adlandırılan kimyasal grubun bir üyesidir [1]. Fluoren ve türevleri organik sentezlerde, eczacılık endüstrisinde, sentetik reçine endüstrisinde, iletkenlik araştırmalarında kullanılan önemli materyallerdir [2]. Bunların yanı sıra, fluoren ve türevleri antiinflamatuvar, antitümör aktiviteleri gibi çeşitli biyolojik aktiviteye sahiptirler. Çoğu kanserojen etki gösteren fluoren bileşiklerinin farklı pozisyonlarına halojen, hidroksil, nitro gibi grupların bağlanması sonucu kanserojen etkilerinin azaldığı ve hatta antitümör aktiviteye sahip oldukları belirtilmiştir [2,3].

Organik kimyanın gelişiminde yeni alanlar açan serbest radikallerin kullanımı son yılların en rağbet gören konularından olmuştur [4]. Serbest radikal reaksiyonlarında kullanılan katalizörler arasında, seryum (IV) tuzları ve Mn (III) tuzları önemli rol oynamaktadır [5].

Diğer yandan organik kimyanın en ilgi gören konuları arasında 1,3-dipolar katılma reaksiyonları bulunur. Huisgen reaksiyonu olarak bilinen 1,3-dipolar siklokatılma reaksiyonunda, bir 1,3-dipol molekülünün bir dipolarofil ile etkileşmesi sonucunda 5'li heterosiklik bileşikler oluşur [6].

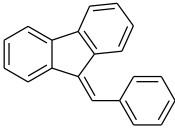
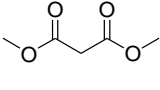
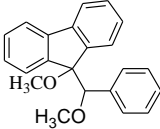
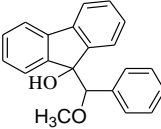
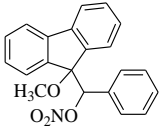
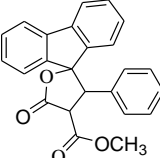
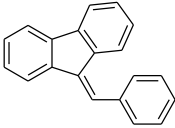

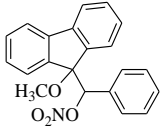
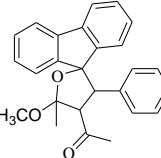
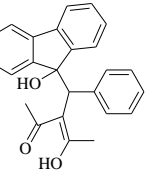
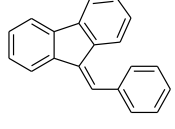
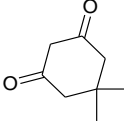
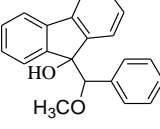
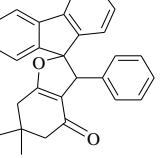
Bu çalışmanın ilk kısmında, mangan(III)asetat ve seryum(IV)amonyumnitrat (CAN) katalizörleri varlığında fluoren türevlerinden yola çıkarak siklizasyon ürünleri hedeflendi. Kenetlenme yapılacak moleküller için 1,3-dikarbonil bileşikler kullanılıp, reaksiyon sonunda oluşması beklenen siklizasyon ve katılma ürünlerinin oranlarının belirlenmesi ve oluşum mekanizmalarının aydınlatılması amaçlandı.

Çalışmanın ikinci kısmında ise 1,3-dipolar katılma reaksiyonları sonucunda triazol bileşiklerinin eldesi hedeflendi. Öncelikle, dipolarofil molekül olarak fluorenin

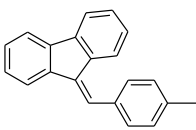
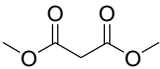
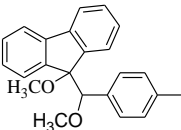
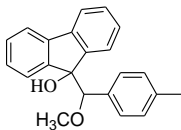
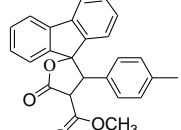
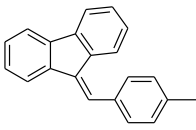
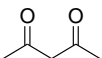
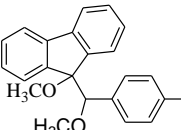
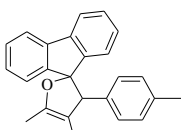
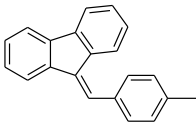
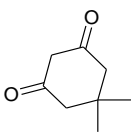
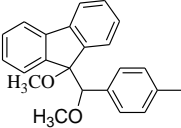
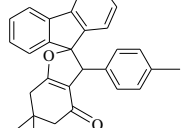
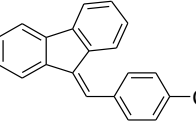
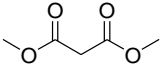
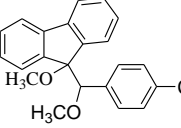
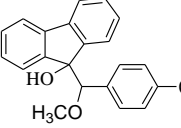
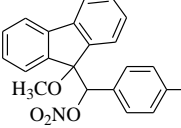
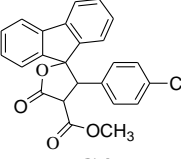
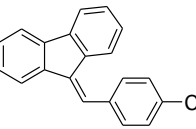
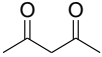
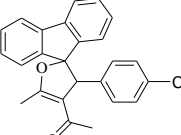
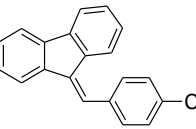
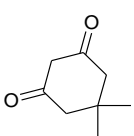
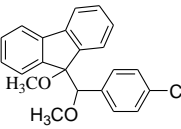
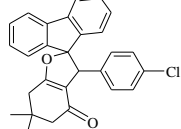
propargil türevleri sentezlenerek bu moleküllere, 1,3-dipolar yapısına sahip, bazı azit türevlerinin siklokatalmaları planlandı.

Bu çalışma sonucunda kanserojen özelliğe sahip fluoren bileşiklerinin γ -lakton, dihidrofuran ve triazol türevi siklizasyon ürünleri ile hidroksil, metoksil ve nitrat gruplarının katılmaları ile oluşan bileşiklerin biyolojik aktivite göstereceği ve dolayısıyla da bu kanserojen özelliğinin anti kanserojen özelliğe sahip olacağı düşünülmektedir. Bu tür bileşiklerin enzim inhibe özellikleri bilinmektedir.

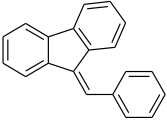
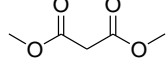
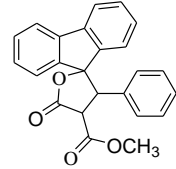
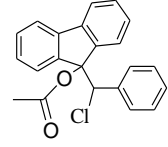
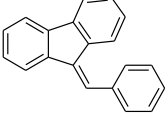
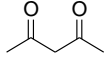
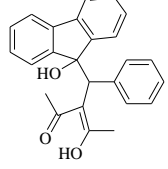
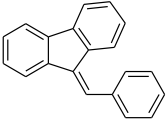
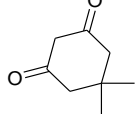
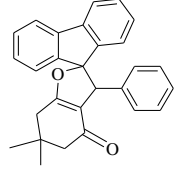
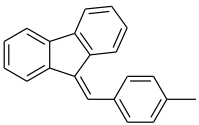
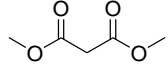
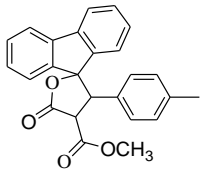
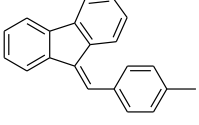
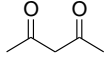
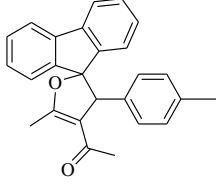
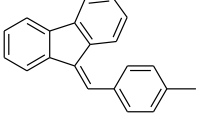
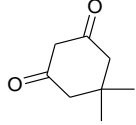
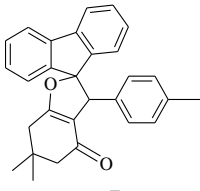
Tablo 1.1. 9-benziliden-9H-fluoren türevlerinin CAN varlığında 1,3-dikarbonil bileşikleri ile reaksiyonu sonucu elde edilen katılma ve siklizasyon ürünleri

9-Benziliden-9H-Fluoren Türevleri	1,3-Dikarbonil Bileşikleri	İzole Edilen Ürünler		
 A		 A1	 A2	 A3
		 A4		
 A		 A3	 A5	 A6
 A		 A2	 A7	

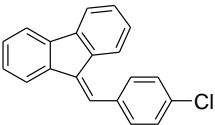
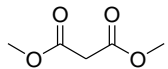
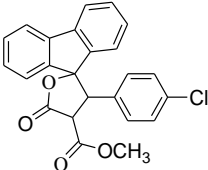
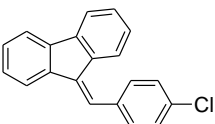
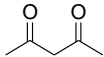
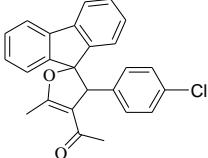
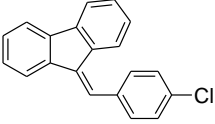
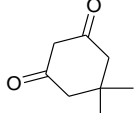
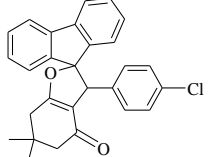
Tablo 1.1'in Devamı

 B		 B1	 B2	 B3
 B		 B1	 B4	
 B		 B1	 B5	
 C		 C1	 C2	 C3
		 C4		
 C		 C5		
 C		 C1	 C6	

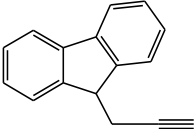
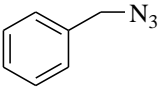
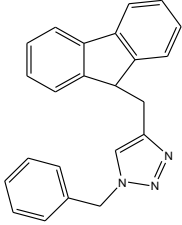
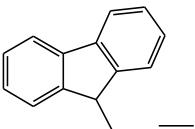
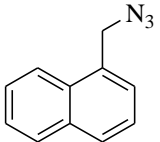
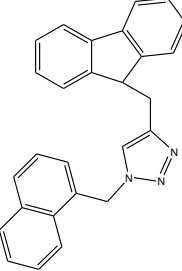
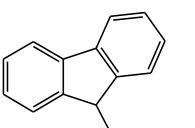
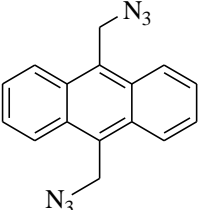
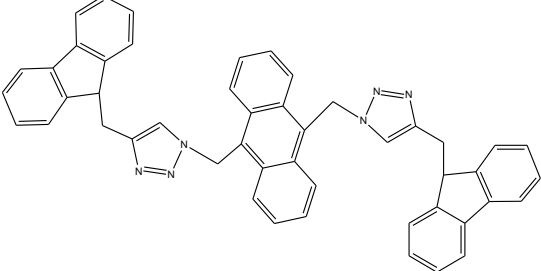
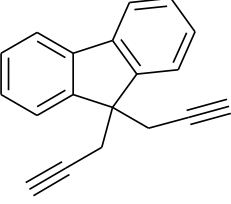
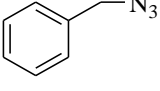
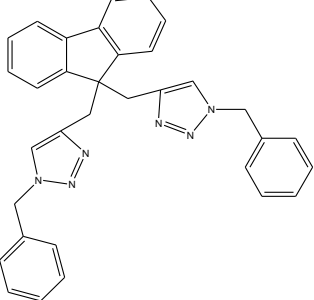
Tablo 1.2. 9-benziliden-9H-fluoren türevlerinin Mn (III)Asetat varlığında 1,3-dikarbonil bileşikleri ile reaksiyonu sonucu elde edilen katılma ve siklizasyon ürünleri

9-benziliden-9H-fluoren türevleri	1,3-Dikarbonil bileşikleri	İzole Edilen Ürünler	
 A		 A4	 A8
 A		 A6	
 A		 A7	
 B		 B3	
 B		 B4	
 B		 B5	

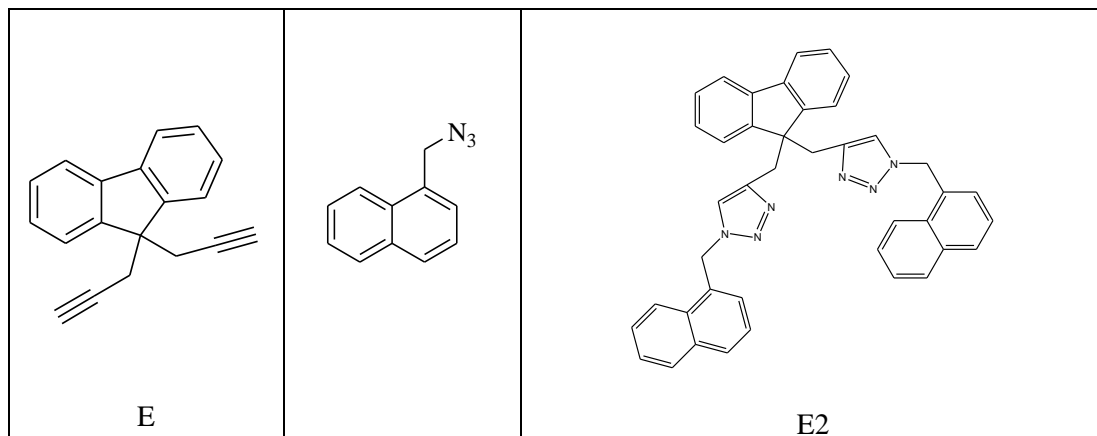
Tablo 1.2'nin Devamı

 C		 C4
 C		 C5
 C		 C6

Tablo 1.3. 1,3-Dipolar siklo katılmalar sonucunda elde edilen 1,4-disubstitue ve Bis- 1,4-disubstitue 1,2,3-triazol bileşikleri

Dipolarofil moleküller	1,3-Dipolar moleküller	İzole Edilen Ürünler
 <p style="text-align: center;">D</p>		 <p style="text-align: center;">D1</p>
 <p style="text-align: center;">D</p>		 <p style="text-align: center;">D2</p>
 <p style="text-align: center;">D</p>		 <p style="text-align: center;">D3</p>
 <p style="text-align: center;">E</p>		 <p style="text-align: center;">E1</p>

Tablo 1.3'ün Devamı



BÖLÜM 2. GENEL BİLGİ

2.1. Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlara (PAH) Genel Bakış

Poliarenler olarak da adlandırılan polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH), organik moleküllerin büyük bir kısmını ve farklı bir sınıfını oluştururlar [1]. Polisiklik aromatik hidrokarbonlar sıklıkla iki veya daha fazla halkalı grubun bir arada olması şeklinde bulunurlar [7].

Polisiklik aromatik hidrokarbonlar çevrede doğal olarak bulunurlar ve aynı zamanda sentetik olarak da elde edilebilirler. Kömür, rafine edilmemiş yağ, gaz ve çöplerin yanması sonucunda ve katrandan saflaştırılarak elde edilirler. Egzos dumanları, kömür, asfalt, söndürülmesi güç yangın, tarımsal yakma ve zehirli atık bölgeleri, sigara ve tütün, ızgara veya yanmış yiyecekler PAH'ların olası buldukları yerlerdir [8]. Dünya endüstrisi için birincil enerji kaynağını fosil kaynaklardan üretilen yakıtlar oluşturur ve rafine edilmemiş maddelerden elde edilen petrokimyasallar sentetik lif ve plastik endüstrisinin temelidir. Kömür katranları ve rafineri proseslerinde üretilen petrol atıkları, poliarenlerin büyük bir yüzdelik kısmını oluşturur [1].

İnsanların PAH'lara maruz kalacağı birincil kaynaklar ise tütün dumanının solunması, bozulmuş yiyecekler, kirletilmiş sular, endüstriyel kimyasallar ve bulunan kapalı ve açık çevrenin kirletilmesidir [8,9].

Tarihsel olarak bakıldığında, poliaren kimyasının araştırmalarını, ticari ve endüstriyel olarak büyük öneme sahip kinoid boyaların keşfi tetiklemiştir. Araştırmaların hızlanmasını sağlayan bir diğer etken ise benzo[a]piren, dibenz[a,h]antresen ve diğer aromatik hidrokarbonların kanserojen özelliklerinin 1930'lu yılların ortalarında aydınlatılmış olmasıdır. Bu sadece mikroorganizmaların

değil aynı zamanda oldukça basit organik moleküllerin de neden olduğu hastalıkların ilk belirtisi olması nedeniyle, biyomedikal biliminde önemli bir dönüm noktası olmuştur. Bu keşif polisiklik aromatik bileşiklerin sentezi için yeni metodların gelişimini hızlandırmıştır [1].

Polisiklik aromatik hidrokarbonlar alternant (ardı ardına gelen) ve nonalternant olmak üzere iki ana kategoride sınıflandırılabilirler. Bu kategoriler daha sonra kendi içlerinde de farklı sınıflara ayrılmıştır. Alternant polisiklik aromatik hidrokarbonlar, sadece altı üyeli benzenoid halkalarının kaynaşmasıyla oluşur. Antresen, fenantren ve krisen bu gruba örnek olarak verilebilir. Nonalternant polisiklik aromatik hidrokarbonlar ise dört, beş, yedi ve diğer büyüklükteki halkaları içerebilirler. Bu gruba örnek olarak bifenilen, fluoren, aseantrilen ve rubisen verilebilir [10].

2.2. PAH'ların Sağlığa Etkileri

Polisiklik aromatik hidrokarbonlar insan vücuduna yaygın olarak kirli havanın solunmasıyla girer. PAH'ların bulunduğu zehirli atıklarla ilgili yerlerde çalışanların fluoren ve PAH'ları solması muhtemeldir. Bu yüzden, PAH'ların bulunduğu ağır yağlar, kömür, asfalt ve katran gibi ürünlere cildimizin teması halinde de PAH'ları vücuda alabiliriz. PAH'lar petrol, kömür, sigara gibi organik maddelerin tamamlanmamış yanması sonucu ortaya çıkan kanserojen maddelerdir. PAH'ların vücudumuzda etkin olduğu organlar, böbrekler ve ciğerlerdir. Bunun yanı sıra yüksek oranda PAH'lara maruz kalmanın damar sertliğinin artmasına katkı sağladığı ve insanlardaki kardiovasküler hastalıkların oranında yükselmeye neden olduğu ileri sürülmektedir [8,9].

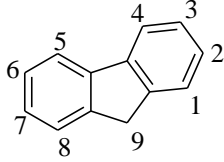
Tütün dumanına maruz kalmak, hava kirliliği ve zehirli maddelerle meşguliyyete bağlı yüksek ölüm oranı göz önüne alındığında, PAH'ların kardiovasküler hastalıkların yaygınlığına ve bu hastalıkların ölümcül oranına önemli bir katkı sağladığı muhakkaktır [8].

Deri teması, yiyecek veya soluma yoluyla PAH'lara maruz kalan laboratuvar hayvanlarında tümörler oluştuğu gözlenmiştir. Hamile farelere yüksek dozda PAH

yedirildiğinde üreme sorunları meydana gelmiştir. İlâveten anne karnındaki bebekte de doğumsal bozukluklar gözlenmiştir. Bunun haricinde deriye zarar verir. Bağışıklık sistemine etkileri de gözlenmiş olup bu etkilerin insan vücudunda gözlenmesi konusunda detaylı bir araştırma yapılmamıştır [8,11].

2.3. Fluoren

Fluoren, iki benzen halkasının siklo pentan halkasına bağlanmış şekli olup polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) olarak adlandırılan kimyasal grubun bir üyesidir. [1,7,12].



Şekil 2.1. Fluorenin molekül yapısı

PAH'lar katı olup, görünüşleri renksizden açık sarı-yeşil veya beyaza doğru sınıflandırılır. Fluoren kokusuz beyaz kristal formundadır. Suda çözünmez ancak farklı çözücülerde çözünürlük ölçümleri araştırılmış ve fluoren için en iyi çözücünün glacial asetik asit olduğu, eter, aseton, izopropanol, etanol daha sonra metil benzen ve dimetil benzende çözünürlüğünün olduğu tesbit edilmiştir [7,12,13]. Molekül ağırlığı 166g/mol, erime noktası 116-117 °C, kaynama noktası 298 °C, yoğunluğu $d(4-17.9^\circ) : 0,91648$, pKa sı 22,6 olarak kaydedilmiştir. Ayrıca floresans etkili bir bileşiktir [2,13-16].

Fluoren organik sentezlerde, eczacılık endüstrisinde, sentetik reçine endüstrisinde, iletkenlik araştırmalarında kullanılan önemli bir materyal olmasının yanı sıra fluoren ailesi bileşikler ışık ve sıcaklık duyarlılığı, ısı direnci, iletkenlik, yayılabilirlik, korozyon direnci ve amino gruplarının tespiti gibi fonksiyonları nedeni ile boya sanayisinde, optik aydınlatma araçlarında, sıcaklık ve ışık duyarlaştırıcı (sensitizör) uygulamalarında, sıvı kristal kimyasında, lüminesans kimyasında, spektrofotometrik analizlerde, moleküler kimyada, organik ışık yayıcı cihazlarda (OLED),

organometalik komplekslerde, sıtmaya karşı kullanılan ilaç yapımında ve diğer farmasötiklerin yapımında ve biyokemorfoloji endüstrisinde kullanılırlar [11,17,18].

2.3.1. Fluoren kimyası

Fluoren kimyası, organik kimya tarihinin nispeten ilk yıllarında başladı. 1867 yılında College de France'de pirogenetik hidrokarbonlar hakkındaki araştırması sırasında Marcellin Berthelot, ham antresen yağının 300-310 °C arasındaki fraksiyonlarından yeni bir ürün izole etti. Sıcak alkolden keskin fosforlu maddeyi yeniden kristallendirdi ve 113 °C'de eriyen beyaz, fosforlu Laminae elde edildi. Berthelot antresenden daha belirgin fluoresans etki gösteren bu maddeye hayranlıkla fluoren adını verdi. Fluoreni retenin bozunması sonucu oluşan bir ürün olarak tanımladı. Berthelot fiziksel özelliklerinin tetkik edilmesiyle ve bir elementel analiz sonucunda (%93.5 – 94 karbon, %6.2-6.5 hidrojen) o zamana kadar bilinen diğer hidrokarbonlar ve fluoren arasındaki farkları belirledi [2].

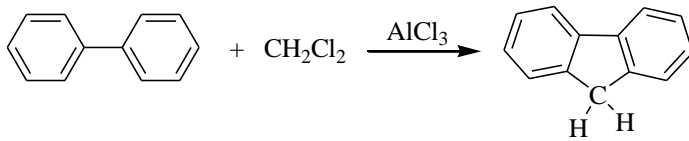
Fluorenin fosforesans etkisi ise 1920'li yıllarda bir quartz-civa lambasından ultraviyole ışığına maruz bırakılmasıyla gözlenmiştir [2].

Fluorenin 9-pozisyonundaki metilen grubu (etilenik çift bağın polar etkisiyle) reaktiftir. 2-pozisyonunda substituentlerin varlığı bu metilen grubunun aktivasyonunu daha da artırmaktadır [2,19].

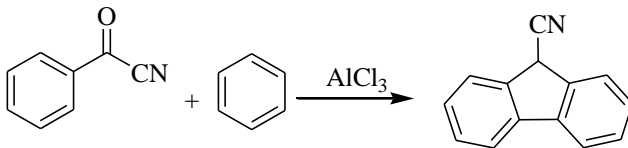
2.3.2. Fluoren sentezi

Yöntem 1

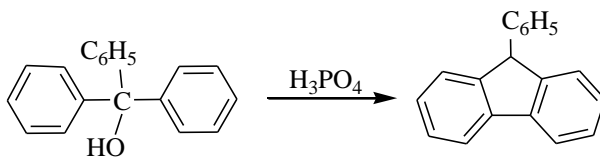
Fluoren eldesinde ilk veri bifenil ve metilen klorürün $AlCl_3$ ile Friedel-Crafts reaksiyonudur (Şekil 2.2). Bu reaksiyon, komşu fenil gruplarının halka kapanmasıyla ir şekilde göstermektedir [2]. Benzoilsiyaniürün $AlCl_3$ varlığında benzen ile reaksiyonu sonucunda 9-siyanofluoren eldesi (Şekil 2.3) ve kristal fosforik asit ile trifenilkarbinolün destilasyonu sonucunda oluşan 9-fenilfluoren eldesi (Şekil 2.4), halka kapanma reaksiyonlarına verilebilecek diğer örneklerdir.



Şekil 2.2. Bifenil ve metilen klorür ile fluoren eldesi



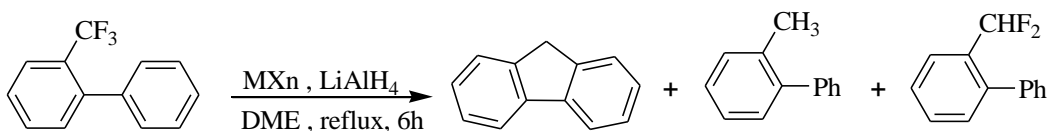
Şekil 2.3. 9-siyanofluoren eldesi



Şekil 2.4. 9-fenilfluoren eldesi

Yöntem 2

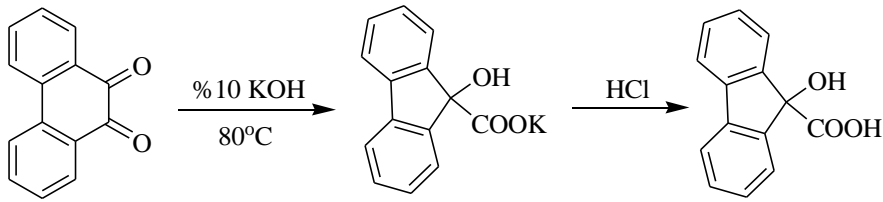
C-F bağı karbon atomuna bağlanan en güçlü tekli bağıdır. Bir aromatik halkaya atak yapan CF_3 grubu şaşırtıcı şekilde düzenlidir ve bu tür benzilik C-F bağlarının aktivasyonu oldukça sınırlıdır. Bazı *o*-aril triflorotoluen molekülleri, düşük bağlanma gücüne sahip katalizörler (niobium gibi) kullanılarak çift C-F/C-H bağı etkileşimi vasıtasıyla uygun fluoren türevlerine dönüştürülebilmektedir. C-O, C-S, C-N ve aromatik C-F bağlarını içeren hetero atom substituentli fluoren elde etmek için önce CF_3 grubu aktifleştirilmektedir. Reaksiyon toluen içerisinde gerçekleştirildiğinde 9-monotoluil ve 9,9-ditoluil fluorenlerin regioizomerik karışımların oluştuğu gözlenmiştir [20].



Şekil 2.5. 2-(triflorometil)bifenilden fluoren eldesi

Yöntem 3

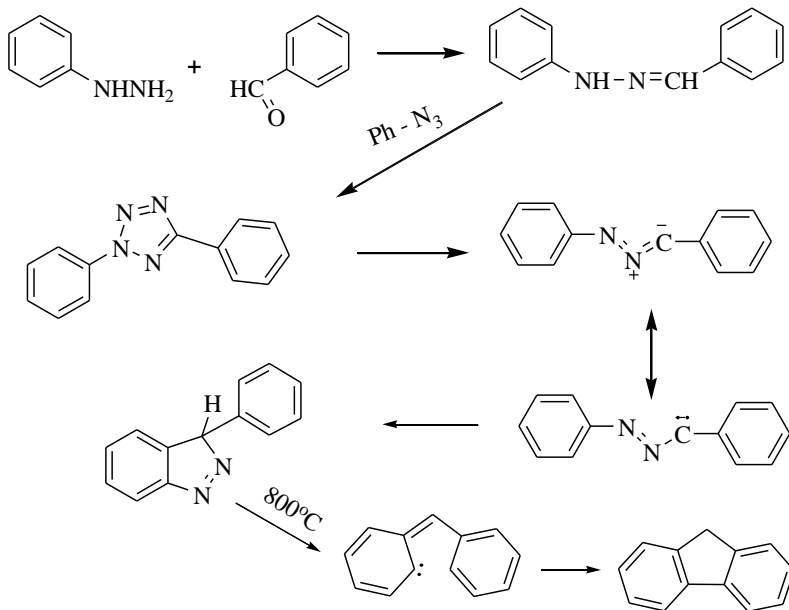
Fenantrakinon türevlerinin fluoren türevlerine dönüşümü en güvenli metodlardan biridir. α -Diketonların halka kapanmasına benzer bir yapısal görünüşü olan fenantrakinon benzilik asit düzenlenmesine maruz kalmaktadır. Ürün 9-hidroksifluoren-9-karboksilik asit veya bifenilen glikolik asittir [2].



Şekil 2.6. Fenantrakinondan 9-hidroksifluoren-9-karboksilik asit eldesi

Yöntem 4

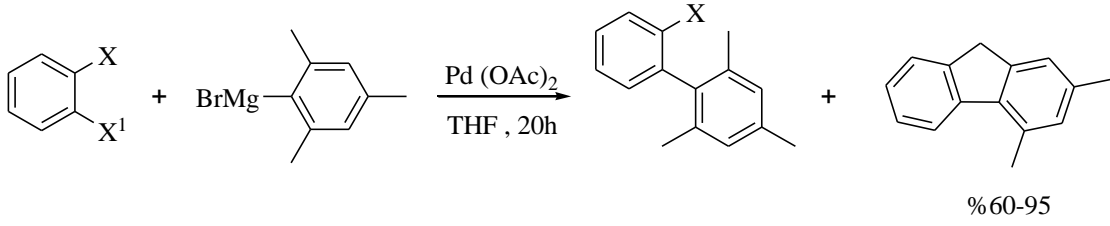
1,3-Dipolar katılma reaksiyonları, beşli heterosiklik halkalı bileşiklerin sentezinde kullanılan bir diğer önemli yöntemdir. Örneğin 2,5-disubstitue tetrazollerin termal bozunmasıyla nitril iminler oluşur. Bu nitril iminlerin molekül içi siklizasyonu sonucunda fluoren ve türevleri elde edilir [21].



Şekil 2.7. Nitril iminlerin molekül içi siklizasyonu sonucunda fluoren eldesi

Yöntem 5

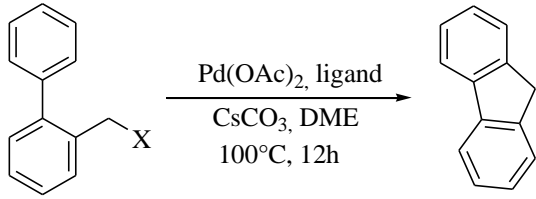
Son yıllarda organik sentezlerde en çok kullanılan katalizörlerden olan paladyum katalizörleri, fluoren sentezinde de karşımıza çıkmaktadır. Grignard reaktifi ile 1,2-dihalobenzenler ve 2-haloaril arenüsülfonatların Pd(OAc)₂ katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonu sonucunda substitue fluorenler elde edilmektedir [22].



Şekil 2.8. Grignard reaktifi ile substitue fluoren eldesi

Yöntem 6

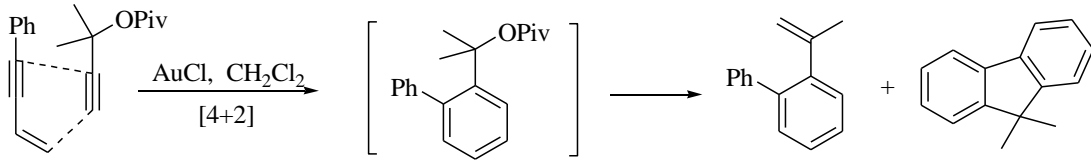
2-(aril) benzil klorürlerin Pd-katalizli siklizasyon reaksiyonunda CsCO₃ ve çeşitli ligandlar kullanılarak fluorenlerin yüksek verimle sentezi gerçekleştirilmiş ve bu sayede çok iyi verimlilik, seçicilik ve fonksiyonel grup toleransı ile birçok fluoren türevinin eldesi mümkün olmuştur [23].



Şekil 2.9. 2-(aril)benzil klorürlerin Pd-katalizli siklizasyonu ile fluoren eldesi

Yöntem 7

Alkin ve eninlerin Au(I) katalizörü kullanılarak [4+2] siklokattılması sonucunda fluorenler sentezlenmiştir [24].



Şekil 2.10. Au(I) katalizörü ile substitue fluoren eldesi

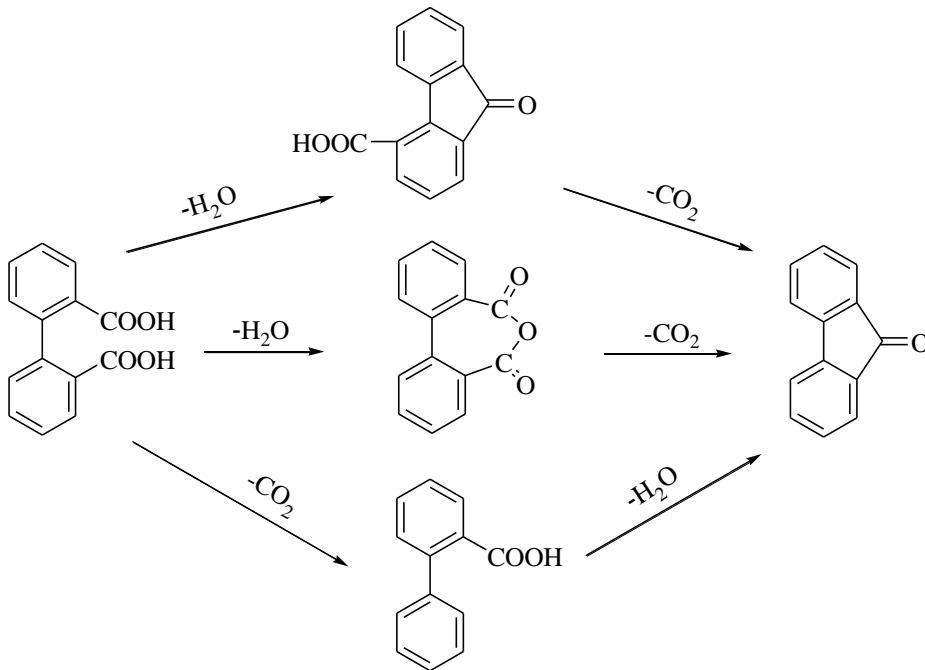
2.3.3. Fluoren-9-on

Fluorenon (fluoren-9-on), fluorenin oksidasyon ürünü olup sarı kristalimsi bir maddedir. Erime noktası 83-84 °C, kaynama noktası 341 °C'dir. En iyi benzende çözünür [2]. Fluorenonlar önemli bazı biyomedikal uygulamaları nedeniyle fluorenin en ilgi duyulan türevlerindedir [25,26].

2.3.3.1. Fluorenon'un bazı sentez yöntemleri

Yöntem 1

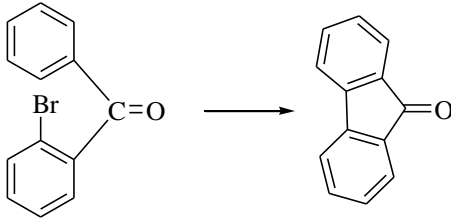
1930'lu yılların başlarında Huntress, Herschberg ve Cliff fluorenonu difenilik asitten çıkararak 360 °C'de sentezlenmiştir [2].



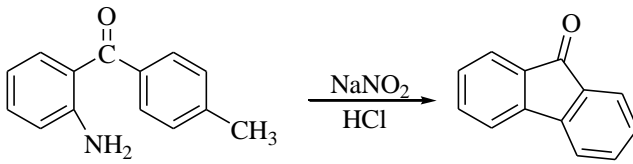
Şekil 2.11. Difenilik asitten fluorenon eldesi

Yöntem 2

Fluorenon *o*-halobenzofenon türevlerinden de sentezlenmektedir. Ancak bu yöntemin dezavantajlarından olan düşük verim ve yüksek sıcaklık nedeniyle düzenlenmelerin de olabileceği bildirilmiştir. Benzer şekilde, *o*-aminofenil *p*-toluil ketondan nitroz asidi etkisiyle 3-metilfluorenon sentezlenmiştir (Şekil 2.13) [2].



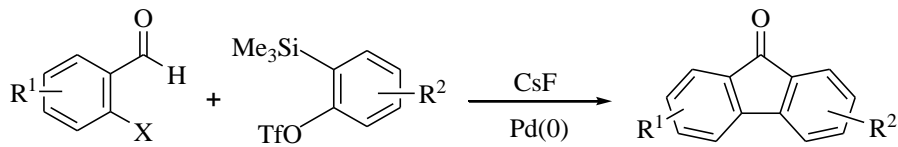
Şekil 2.12. *o*-Bromobenzofenondan fluorenon eldesi



Şekil 2.13. *o*-aminofenil *p*-toluil ketondan 3-metilfluorenon eldesi

Yöntem 3

2-Halobenzaldehytlerin arinlerle paladyum katalizli annulasyon reaksiyonu sonucunda fluorenon elde edilmiştir [27].

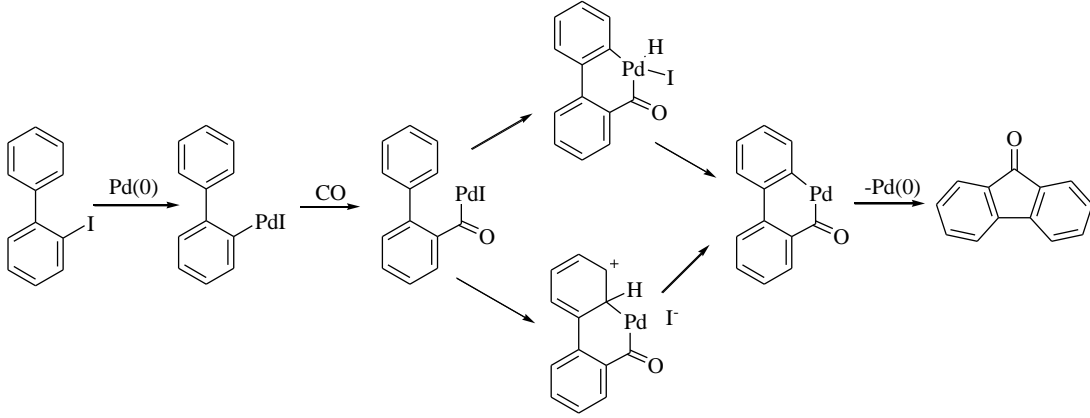


Şekil 2.14. 2-Halobenzaldehytlerden fluorenon eldesi

Yöntem 4

Yine paladyum katalizörü kullanılarak *o*-halobiarillerin siklokarbonilasyonu sonucunda fluorenonlar elde edilebilmektedir. 1 atm karbon monoksit ortamında DMF içerisinde paladyum katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyonun verimi bazı

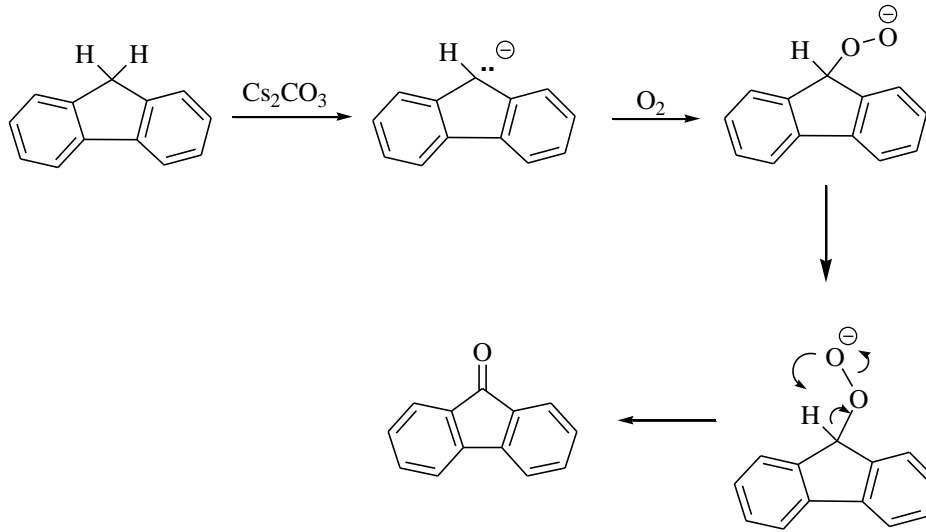
nedenlerle değişiklik göstermektedir. Örneğin, Őelat ligantların (1,10-fenantrolin gibi) varlığında verim düşükken elektronca zayıf fosfin ligantlarının (tri(*p*-klorofenil) fosfin gibi) varlığında verim daha yüksektir. Verime etki eden diğer etkenler kullanılan baz ve sıcaklıktır [25].



Şekil 2.15. *o*-Halobiarillerin siklokarbonilasyonu sonucunda fluorenon eldesi

Yöntem 5

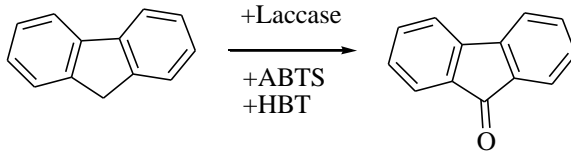
Bazı karbonatlı bazların (Cs_2CO_3 , K_2CO_3 , Na_2CO_3 , Li_2CO_3 gibi) kullanılmasıyla da fluoren ve türevleri fluorenona yükseltgenmektedir. Burada önemli olan çözücü seçimi ve reaksiyonun hangi koşullarda yapıldığıdır. Reaksiyonlar en iyi DMSO içerisinde sonuç vermektedir. Ayrıca inert atmosfer kullanıldığında iyi sonuçlar elde edilememektedir [26].



Şekil 2.16. Cs_2CO_3 kullanılarak fluorenden fluorenon eldesi

Yöntem 6

Fluorenonun bir diğer sentez yöntemi ise fluorenin baktariyel oksidasyonudur. *Coriolopsis gallica* ile fluorenin oksidasyonu bu yöntemle örnek olarak verilebilir [28].

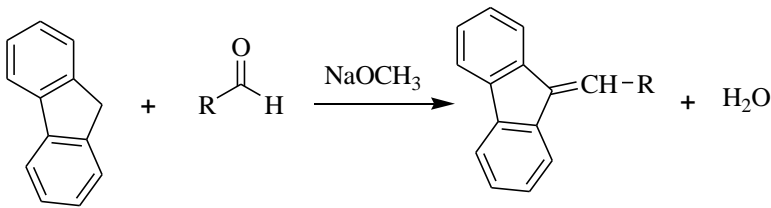


Şekil 2.17. Fluorenin Laccase ile oksidasyonu sonucu fluorenon eldesi

2.3.4. 9-Benziliden-9H-fluoren ve türevlerinin sentezi

Yöntem 1

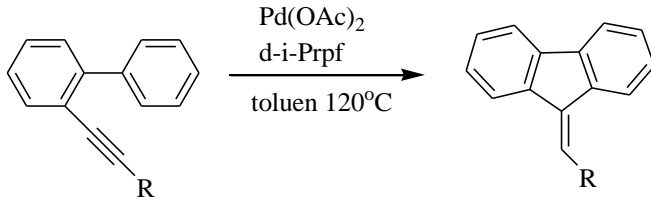
Mono aromatik fluoren türevleri ilk olarak fluoren ile aromatik aldehytlerin kondensasyonu sonucunda elde edildi. Bu reaksiyon için katalizör olarak sodyum veya potasyum etoksit gibi alkoloatlar kullanılmıştır. Aynı reaksiyon alifatik aldehytlerle de yapılmış ancak aromatik aldehytlerde olduğu kadar iyi sonuç vermemiştir [2,29].



Şekil 2.18. Fluoren ile aromatik aldehytlerin kondensasyonu sonucu 9-benziliden-9H-fluoren eldesi

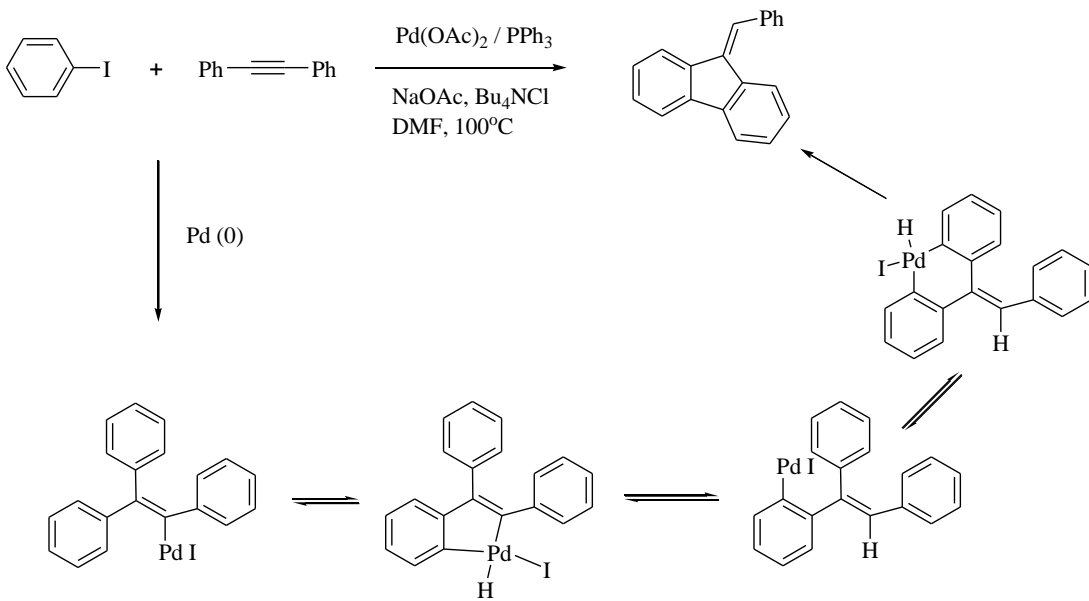
Yöntem 2.

2000 yılında Fujiwara tarafından alkinlerin paladyum katalizörü ile molekül içi hidroarilasyonu gerçekleştirilmiş ve bu sayede 9-benziliden-9H-fluoren ve türevleri elde edilmiştir [30].



Şekil 2.19. Paladyum katalizörü ile 9-benziliden-9H-fluoren eldesi

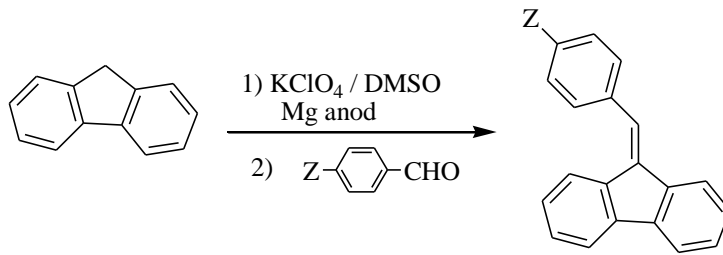
Yine Larock ve grubu disubstitue alkinleri kullanılarak [3+2] siklo katılma reaksiyonu ile 9-benziliden-9H-fluoren elde etmişlerdir. Burada $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ve PPh_3 varlığında iyodo benzenin difenilasetilen ile reaksiyonu gerçekleştirilmiş olup iyi bir verim ile 9-benziliden-9H-fluoren sentezlenmiştir. Proses iyodobenzenin $\text{Pd}(0)$ 'a oksidatif katılması, bunu takiben alkin inzersiyonu, bir düzenlenme ve aril-aril kenetlenme sırasını takip eder [31,32].



Şekil 2.20. [3+2] Siklo katılma reaksiyonu ile 9-benziliden-9H-fluoren eldesi

Yöntem 3.

Grignard reaktifleri kullanılarak 9-benziliden-9H-fluoren ve türevleri elde edilmiştir. Fluorenin zayıf asit olarak kullanılmasıyla grignard reaktifi elde edilmiş ve nükleofilik katılma reaksiyonu sonucu hedef moleküle ulaşılmıştır [33].

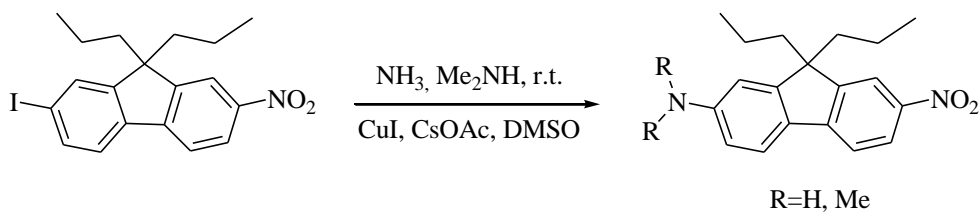


Şekil 2.21. Grignard reaktifleri kullanılarak 9-benziliden-9H-fluoren eldesi

2.3.5. Substitue fluorenler

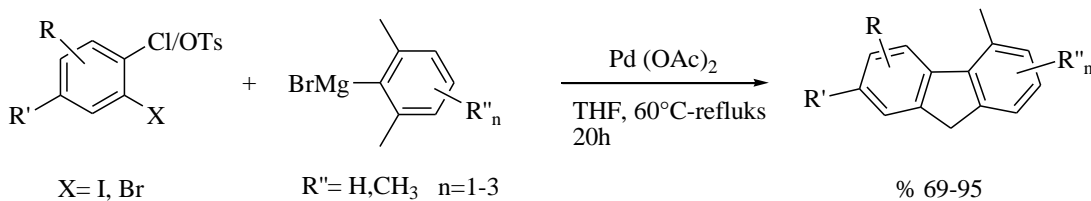
Fluoren ve türevleri çeşitli sentetik amaçlar için kullanılan çok yönlü bileşenlerdir. Substitue fluorenlerin bazıları polinükleotidlerde enerji çözücü problemler olarak kullanılmak üzere araştırılmıştır [34].

2-Amino-7-nitro fluoren türevlerinin çözünürlükleri, iki foton absorblanan olgular ve tıbbi uygulamalardaki etkinlikleri nedeniyle elektron donör akseptör (EDA) sistemleri için uygun yapılarıdır. Fosforlu EDA molekülleri lazer uygulamalarındaki boyalar olarak ve çeşitli metodik montajlarda mikro moleküller olarak kullanılmaktadır [35].



Şekil 2.22. 2-Amino-7-nitro fluorene türevlerinin eldesi

1-Kloro-2-halobenzenler ve 2-haloaril tosilatlardan $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ katalizörü kullanılarak Grignard reaktifleriyle reaksiyonu sonucu potansiyel olarak faydalı substitue fluorenlerin tek adımda yüksek verimlerde eldesi sağlanmıştır [36].



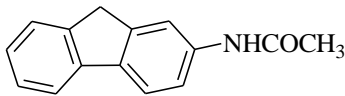
Şekil 2.23. Grignard reaktifleri kullanılarak $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ katalizli substitue fluorenlerin eldesi

Spirofluoren bileşiklerinin mavi ışığı yayıcı cihazlarda kullanışlı olması ve spiro bağlanmaların yararları nedeniyle LED'lerle uğraşan bilim adamları için ilgi kaynağı olmuştur. Bunun içinde çeşitli sentez yöntemleri geliştirilmiş ve elde edilen fluoren bileşiklerinin farklı fazlarda floresans özellikleri araştırılmıştır [37].

Polifluorenler optoelektronik uygulamalar için en faydalı konjuge polimerler arasındadır. Kısa dalga boylu floresans özelliğe sahip fluoren tipi polimerler OLED (Organik ışık yayıcı diod) uygulamaları için uygunluk göstermektedir. Düşük bant aralıklı monomerlerin kopolimerizasyonu ile spektrumun kırmızı bölgesinde bunları içeren fluoren kopolimerlerinin ışınması daha büyük dalga boyuna ayarlanabilir. Donor-akseptor substituentli fluoren bileşiklerinin büyük bir kısmı bilinir ancak hiçbiri kırmızı bölgede ışınma göstermez. Çeşitli elektronik özellikler gösteren 2 ve 7 substituentli türevlerin yanında katı halde moleküler etkileşimi kontrol edilebilir 9-fonksiyonlu fluoren türevleri de önerilir [38].

2.3.6. Biyolojik aktiviteye sahip bazı fluoren türevleri

Kanserojen olmayan poliaromatik hidrokarbonlardan fluoren 2 pozisyonuna asetilamino, diasetilamino, amino ve nitro gibi grupların bağlanmasıyla kanserojen hale gelmektedir [19]. Toksikite testleri sonucunda da 2-asetilamido fluoren ve 2-amino fluorenin kanserojen etkiye sahip olduğu kanıtlanmıştır [39].

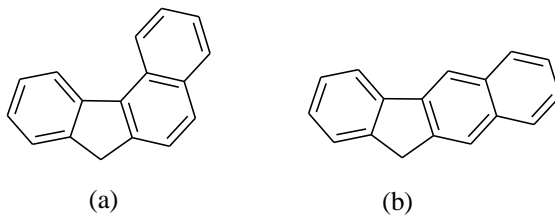


Şekil 2.24. N-2fluorenilasetamid (2-asetilamido fluoren)'in molekül yapısı

Kanser Kemoterapi Merkezi halojenlenmiş fluoren ve türevlerinin çeşitli derecelerde antitümör aktiviteye sahip olduğunu belirtmiştir. Polifluoren türevlerinin farelerde yapılan araştırmalarda kimi tümörlere karşı etkili olduğu bulunmuştur. En aktif gruplara N-2-(1,3-dikloro-7-nitro florenil) asetamid (Adenocarcinoma 755), N-2-(7-bromo-1,3,4-trikloro florenil) asetamid (Sarcoma 180), N-2-(1,3,7-trikloro florenil) asetamid (Cloudman melanoma), 1,3-dibromo-7-nitro-2-fluorenamin

(Adencarcinoma ve Sarcoma), 1,3,7-tribromo-2-fluorenamin (Adencarcinoma) ve N-2(1,3,4,6,7-pentaklorofluorenil) asetamit (Sarcoma) örnek olarak verilmiştir [40].

Bir katran bileşeni olan 7H-benzo[c]fluoren'in (BcF) karsinojenik metabolitlerinin akciğer tümörlerinin oluşumunda etkisi olduğu düşünülmektedir. Yapılan çalışmalarda bu maddelerin 3 DNA bağına bağlandığı ve tümörlerin oluşumunu tetiklediği belirtilmiştir. Ayrıca BcF'nin otomobil egzozlarında ve sigarada olduğu vurgulanmıştır [41]. Bunun yanında benzo[b]fluorenler ise kinamisin antibiyotiklerin merkez molekülleridir [42].



Şekil 2.25. a) 7H-benzo[c]fluoren'in (BcF) b) benzo[b]fluoren'in molekül yapısı

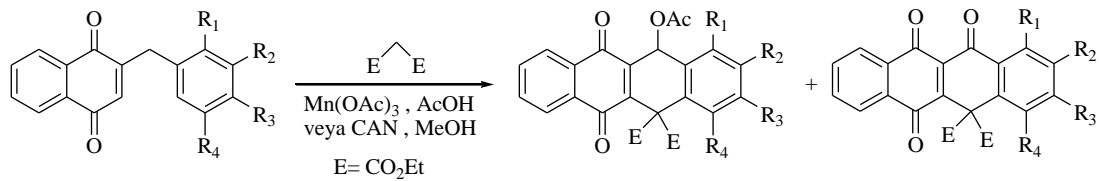
Bazı çalışmalar sonucunda kanserojen etkisi olan fluoren bileşiklerinin tümör etkisi araştırılırken 1,3,5,7 ve 8 pozisyonları hidroksillenmiş ve özellikle 7 pozisyonunun hidroksillenmesinin denekler üzerinde tümör oluşumunu büyük ölçüde azaltmış olduğu bildirilmiştir [43].

2.4. Organik Kimyadaki Radikalik Reaksiyonlar

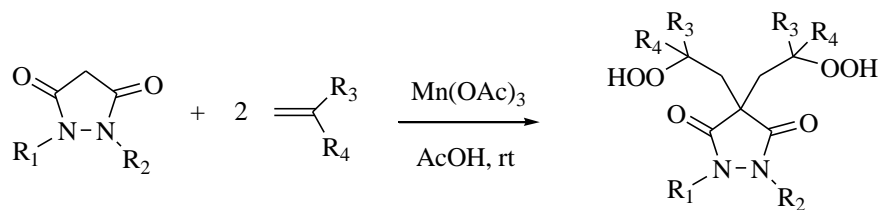
Organik kimyanın gelişiminde yeni alanlar açan serbest radikallerin kullanımı son yılların en rağbet gören konularından olmuştur [4]. Normal radikalik reaksiyonlar üç basamakta gerçekleşir. Bunlar radikallerin oluşumu, bir radikalın diğer radikale dönüşümü ve radikalın sönümüdür. İlk basamak için gerekli olan enerji fotokimyasal, ısıl ve redoks sistemlerinden sağlanır. Son basamak ise radikallerin dimerleşmesi, disproporsiyonlanma veya indirgenme ve yükseltgenmeyle bir elektron transferi ile olur [44,45].

Çeşitli metal tuzları (Mn^{+3} , Ce^{+4} , Co^{+3} , Cu^{+2} , gibi) kullanılarak oluşturulan radikaller ile karbon-karbon bağları ve karbon-hetero atom bağlarının oluşum reaksiyonları

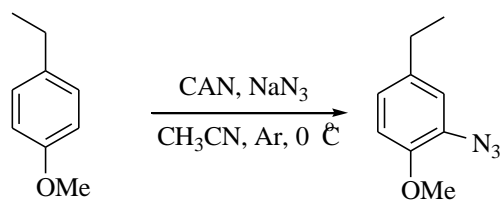
(Şekil 2.26) [46], alkenlere oksidatif olarak elektrofilik karbon merkezli radikal ilavesi (Şekil 2.27) [47], elektronca zengin aromatik sistemlere azid katılması (Şekil 2.28) [48], iminlere, alken ve alkinlere 1,3 dikarbonil bileşiklerinin katılması (Şekil 2.29) [5, 49-51], siklik α,β -doymamış ketonların üçüncül α^1 -pozisyonuna seçici oksidasyonu (Şekil 2.30) [52] gibi birçok reaksiyonu gerçekleştirmek mümkün olmaktadır. Bu tuzlar arasında en etkili olanları ise mangan(III)asetat [50,51, 53-56] ve seryum(IV)amonyum nitrat'tır [57-59].



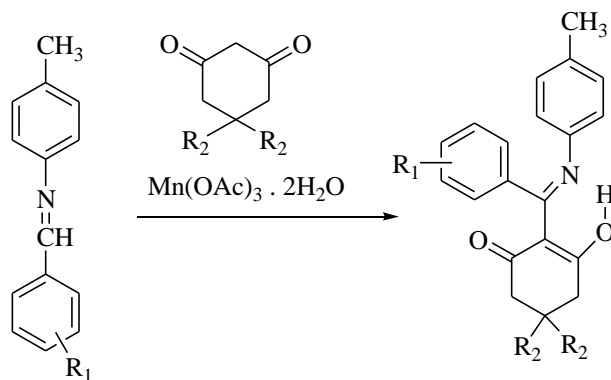
Şekil 2.26. Karbon-karbon bağları oluşum reaksiyonu



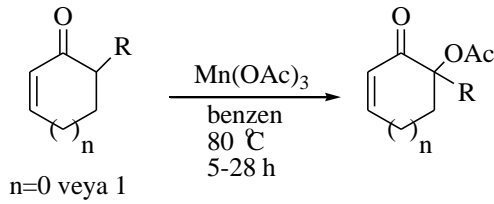
Şekil 2.27. Alkenlere oksidatif olarak elektrofilik karbon merkezli radikal ilavesi



Şekil 2.28. Elektronca zengin aromatik sistemlere azid katılması



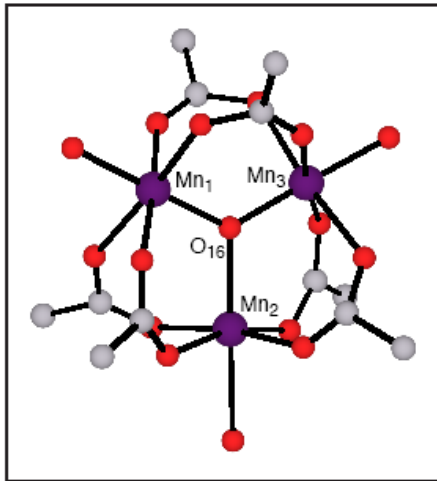
Şekil 2.29. İminlere 1,3 dikarbonil bileşiklerinin katılması



Şekil 2.30. Siklik α,β -doymamış ketonların α' -pozisyonuna seçici oksidasyonu

2.4.1. Mangan(III)asetat ile radikalik reaksiyonlar

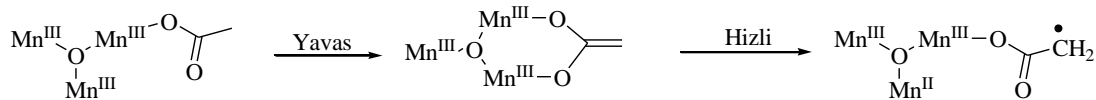
Yapısı Hessel tarafından açıklanan Mn(III) reaktifi, oksa merkezli, üçgen yapıda ve asetatlarla köprülüdür [45].



Şekil 2.31. Mn (III) ün yapısı

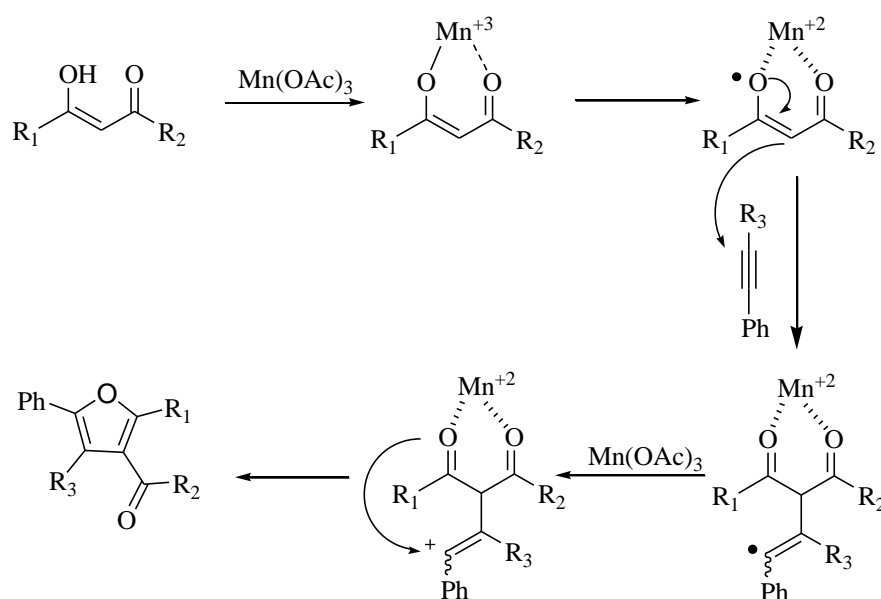
Tek elektron oksidantı olan mangan(III)asetat kullanılarak yapılan radikalik reaksiyonların çoğu, aktif metilen bileşikleri veya enol türevlerinden α -karbonil radikallerinin eldesi ile başlar. Molekül içi veya moleküller arası karbon-karbon bağ oluşumları, radikalik aktif metilen bileşikleri ile elektronca zengin alken veya alkinler arasındaki reaksiyon sonucu oluşmaktadır [45,60].

Fristad ve Peterson mono karbonil bileşiklerinin Mn(OAc)_3 ile oksidasyonunda hız belirleyen basamağı belirlemek için ayrı günlerde 0-140 °C'de dakikada bir toplanan örneklerle hem enolizasyon hem de asetik asitin yükseltgendiği basamağı araştırmış ve asetik asitin yükseltgendiği basamağın hız belirleyen basamak olduğunu göstermişlerdir [61,62].



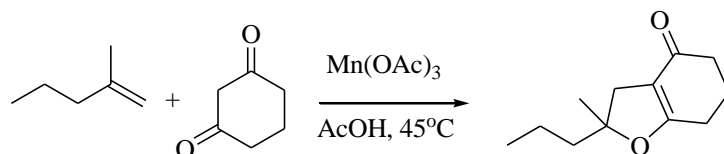
Şekil 2.32. Mono karbonil bileşiklerinin $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ ile oksidasyonunda hız belirleyen basamak

Furanların, dihidrofuranların, laktonların, biyolojik aktiviteye sahip bileşiklerin ve doğal ürünlerin sentezinde molekül içi ve moleküller arası siklizasyonunda bir aracı olarak $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ sıklıkla kullanılır [54].



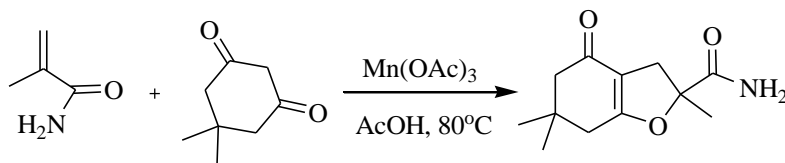
Şekil 2.33. $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ varlığında furanların sentezi

Burada $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ 1,3-dikarbonil bileşiklerinin enol formuyla $\text{Mn}(\text{III})$ -enolat kompleksini verir. Bu yapı Mn^{+3} 'ün Mn^{+2} 'ye indirgenmiş halidir ve bir okso radikal formundadır. Okso radikal oldukça kararsız olan α -karbon radikaline dönüşür ve bu radikal alkine bağlanır. Oluşan bu ürün $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ ile karbokatyona yükseltgenir ve oksanyonun molekül içi siklizasyonu ile tetrahidrofuran türevleri elde edilir [51]. Eğer α -karbon radikali alkenlere bağlanmış olsaydı oluşan ürünler dihidrofuran türevleri olurdu.



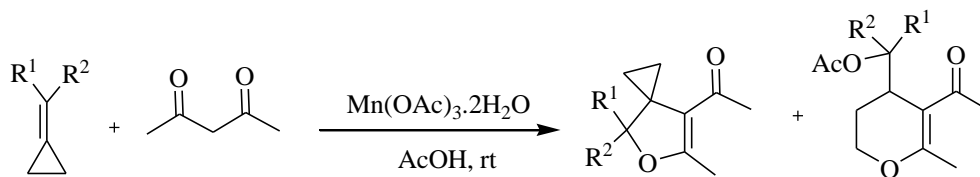
Şekil 2.34. $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ varlığında dihidrofuranların sentezi

Benzer şekilde α,β -doymamış amitler ile aktif metilen gruplarının $Mn(OAc)_3$ varlığındaki reaksiyonları çalışılmıştır. Burada alken olarak metakrilamit kullanılarak 2-karbamoil dihidrobenzofuranlar sentezlenmiştir [50].



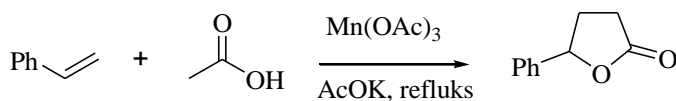
Şekil 2.35. $Mn(OAc)_3$ varlığında 2-karbamoil dihidrobenzofuranlar sentezi

Metilen siklopropanların 1,3-dikarbonyl bileşikleriyle asetik asit içerisinde, oda sıcaklığında ve $Mn(OAc)_3$ ile oksidatif halkalaşması sonucunda yüksek verimle 4,5-dihidrofuranların eldesi yanında siklopropanın halka açılma reaksiyonu ürünü olan dihidro pيرانların da oluştuğu gözlenmiştir [63].



Şekil 2.36. 4,5-dihidrofuranların ve dihidropiranların eldesi

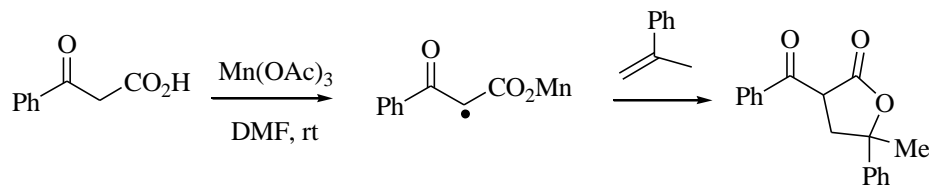
Mono ve di substitue alkenlerin asetik asit ile etkileşimi sonucunda bütirolaktonlar oluşur [61].



Şekil 2.37. $Mn(OAc)_3$ varlığında bütirolaktonların oluşumu

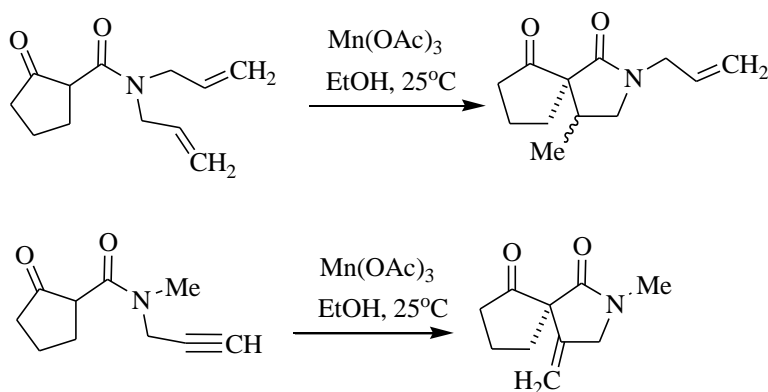
β -keto esterlerin $Mn(III)$ ile oksidatif siklizasyonu yaygın şekilde kullanılmaktadır. Bu esterler siklik, asiklik olabileceği gibi substitue içermeyen veya α -alkil veya klor substituent içerebilir. Doymamış zincirin ketona bağlanmasıyla sikloalkanonlar oluşur. Allilik asetoasetatlardan γ -laktonlar oluşur. β -diketonlar hem alkenlerin hem de aromatik halkaların siklizasyonu için kullanılmaktadır. Diğer asidik karbonil bileşikleri β -keto asitler, β -keto sülfoksitler, β -ketosülfonlar ve β -nitro ketonlar sınırlı

kullanım alanlarına sahiptir. β -keto asit radikalinin α -metilstirene bağlanmasıyla da başka bir lakton türevi elde edilmiştir [62].



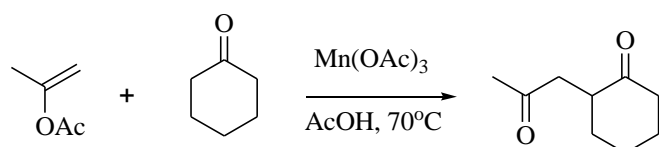
Şekil 2.38. β -keto asitlerden laktonların oluşumu

N,N-bis alil ve N-propargil β -keto amitlerin $Mn(OAc)_3$ ile etanolde, oda sıcaklığında oksidatif siklizasyonu sonucu iyi verimle γ -laktamlar oluşmuştur [61].



Şekil 2.39. β -keto amitlerden γ -laktamların oluşumu

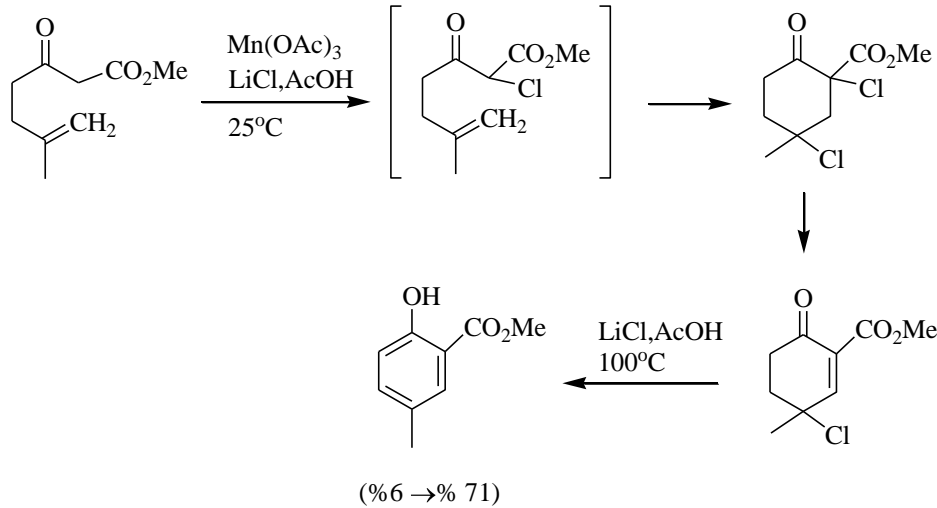
Birçok pratik uygulamalarıyla organik bileşiklerin önemli bir sınıfını oluşturan diketonlar da, $Mn(OAc)_3$ varlığında ketonların enol asetata radikalik katılmasıyla daha kolay elde edilebilir duruma gelmiştir [61].



Şekil 2.40. Radikalik asetonilasyon ile 1,4-diketonların sentezi

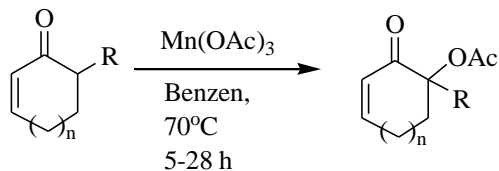
Molekül içi siklizasyon reaksiyonlarında $Mn(OAc)_3$ ve LiCl kombinasyonunun siklizasyon ürünleri yanında klor bağlanması sonucu beklenmeyen katılma

ürünlerinin de oluşması nedeniyle kullanımının sınırlı olduğu açıklanmıştır. Bu da istenilen ürünün veriminde farklılıklar yaratmıştır [62].



Şekil 2.41. $Mn(OAc)_3$ ve $LiCl$ kombinasyonu ile molekül içi siklizasyon reaksiyonları

2-siklopentenon ve 2-sikloheksanon gibi α,β -doymamış sistemlerinin benzen içerisinde $Mn(OAc)_3$ katalizli regioselektif yükseltgenmesi sonucu α^1 -asetoksi yükseltgenme ürünleri elde edilmiştir [52].

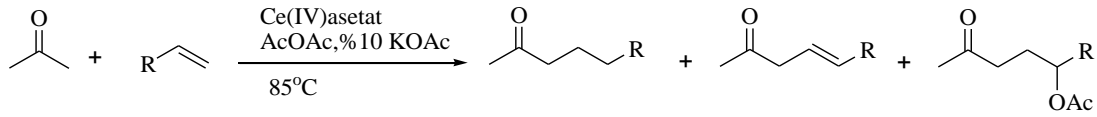


Şekil 2.42. $Mn(OAc)_3$ ile α,β -doymamış sistemlerinin regioselektif yükseltgenme reaksiyonları

2.4.2. Seryum amonyum nitrat ile radikalik reaksiyonlar

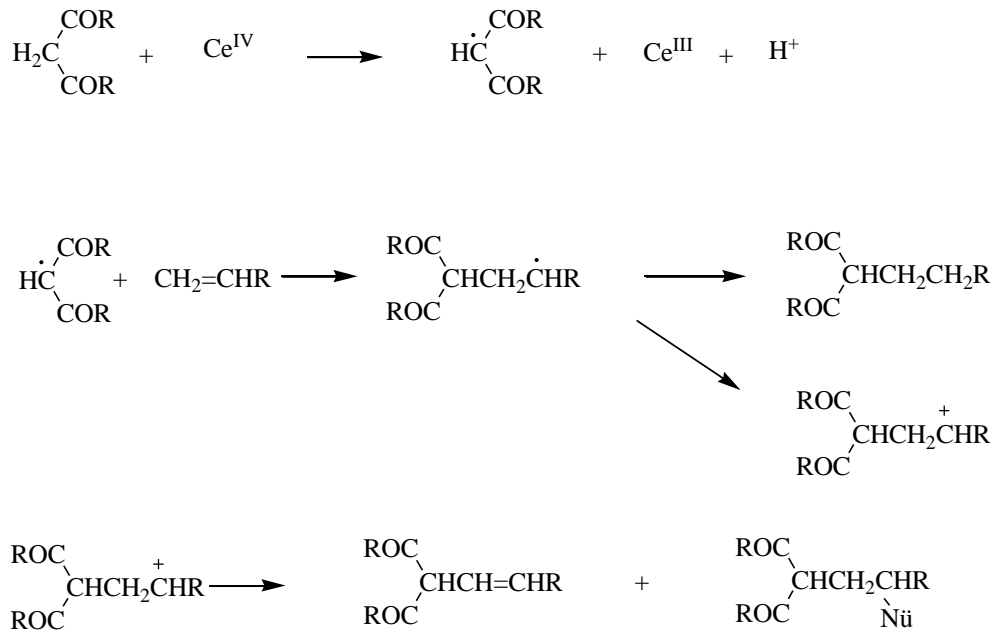
Seryum amonyum nitrat (CAN) $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ molekül formülü ile gösterilen inorganik bir reaktiftir. Portakal renkli, su, asetik asit gibi polar çözücülerde kolay çözünebilir bu tuz organik sentezlerde bir yükseltgeyici ajan ve kantitatif analizde standart bir oksidant olarak geniş bir kullanım alanına sahiptir [64]. İlk olarak 1936 yılında Smith grubu tarafından keşfedilmiştir [65].

1971 yılında Heiba ve Dessau, Ce^{IV} tuzu ortamında asetonun 1-oktene katılma reaksiyonunu gerçekleştirmişlerdir [67].



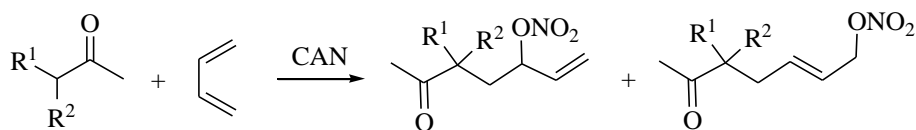
Şekil 2.44. Ce^{IV} ortamında asetonun 1-oktene katılma reaksiyonunu

Karbon merkezli radikallerin eldesinde CAN ortamındaki ilk örnek ise elektrofilik karbon radikallerinin CAN'ın diketonlarla etkileşimi ve oluşan bu radikalın alkenlere katılması ile son bulmasıdır [45].



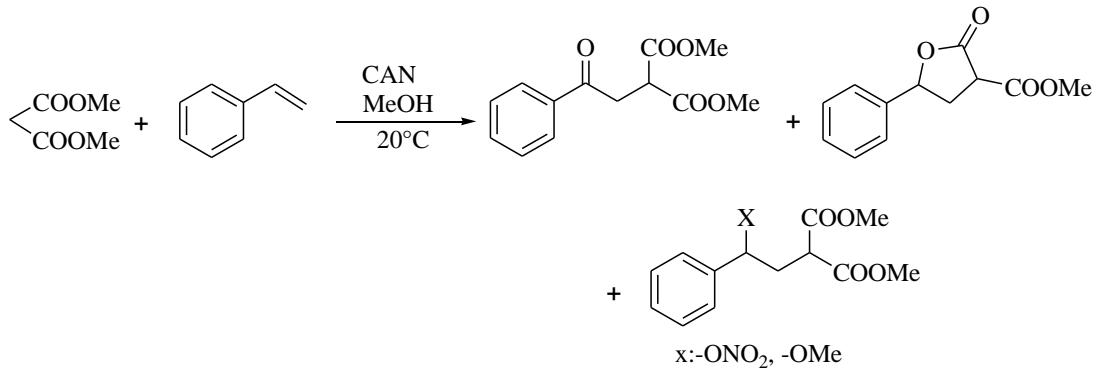
Şekil 2.45. CAN ortamında karbon merkezli radikallerin alkenlere katılması

Bir radikal kapanı gibi davranan 1,3-dienlere CAN varlığında karbonil bileşiklerinin oksidatif katılması sonucu 1-2 ve 1-4 katılma ürünleri olan allil nitratların karışımı gözlenmektedir [66,68].



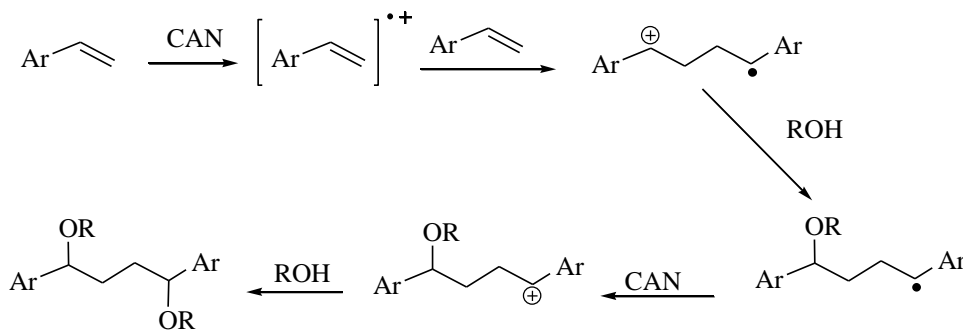
Şekil 2.46. CAN ortamında allil nitratların oluşumu

Stirenin CAN ortamında metanol içerisinde dimetil malonat ile reaksiyonu sonucunda ana ürünler olarak keton ve lakton oluşumu yanında az miktarda $-\text{ONO}_2$ ve $-\text{OMe}$ katılma ürünleri de izole edilmiştir [66].



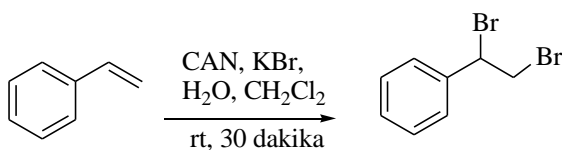
Şekil 2.47. CAN ortamında $-\text{ONO}_2$ ve $-\text{OMe}$ katılma ürünlerinin oluşumu

Bir başka çalışmada CAN katalizörlüğünde metoksi stirenin alkol içerisinde dimerleşme ürünleri incelenmiştir [66,69].



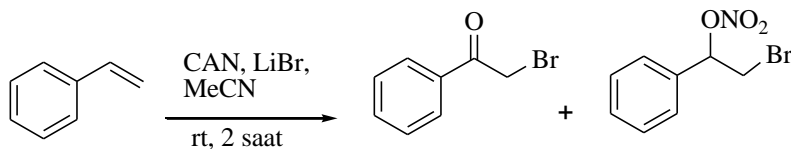
Şekil 2.48. CAN ortamında metoksi stirenin dimerleşme reaksiyonu

Alkenlerin bromlanması önemli bir organik dönüşümdür ve bromlama yoluyla çift bağların korunması organik sentezlerde oldukça çok kullanılan metodlardandır. Alkenlere, CAN ortamında su ve diklorometan içerisinde potasyum bromür ilavesi sonucunda dibromo ürünleri elde edilmektedir.



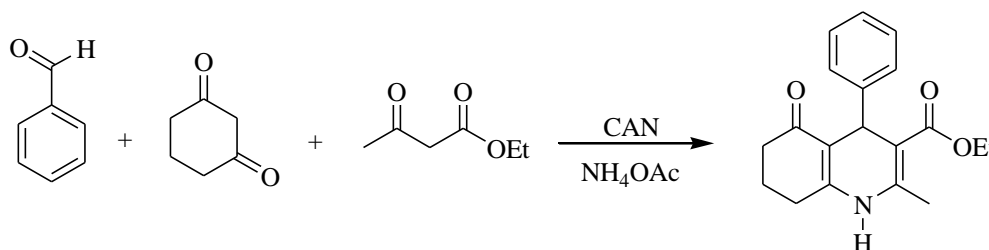
Şekil 2.49. CAN katalizörlüğünde alkenlere dibrom katılması

Argon atmosferinde asetonitril içerisinde alkenlere LiBr ilavesi sonucunda nitro bromür içeren yapı oluşurken; oksijen atmosferinde keto ürünleri de oluşmaktadır [70].



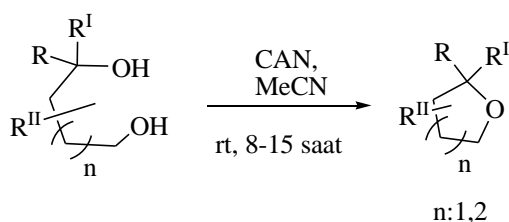
Şekil 2.50. CAN katalizörlüğünde alkenlere LiBr katılması

Benzaldehit ve β-diketonlarla amonyum asetatın CAN ortamında yapılan reaksiyonu sonucu ilaç aktif maddesi olan dihidropiridin türevleri elde edilmektedir [71].



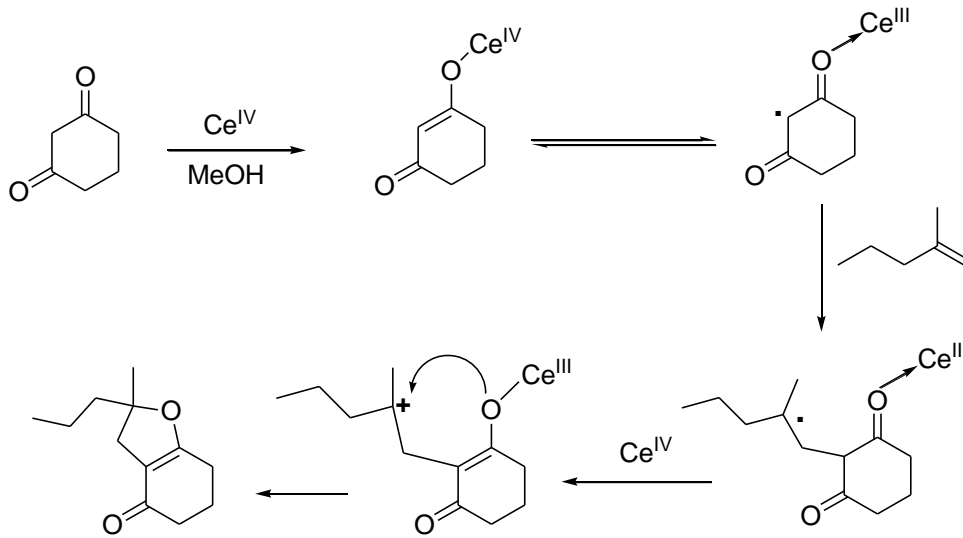
Şekil 2.51. Dihidropiridin türevlerinin eldesi

Tersiyer 1,4- ve 1,5-diollerin oda sıcaklığında asetonitril içerisinde seryum amonyum nitrat ile reaksiyonu tetrahidrofuran ve tetrahidropiran türevlerini stereoseçici olarak ve yüksek verimde vermektedir. Bu metod kullanılarak çeşitli güzel kokulu bileşikler sentezlenmiştir [72].



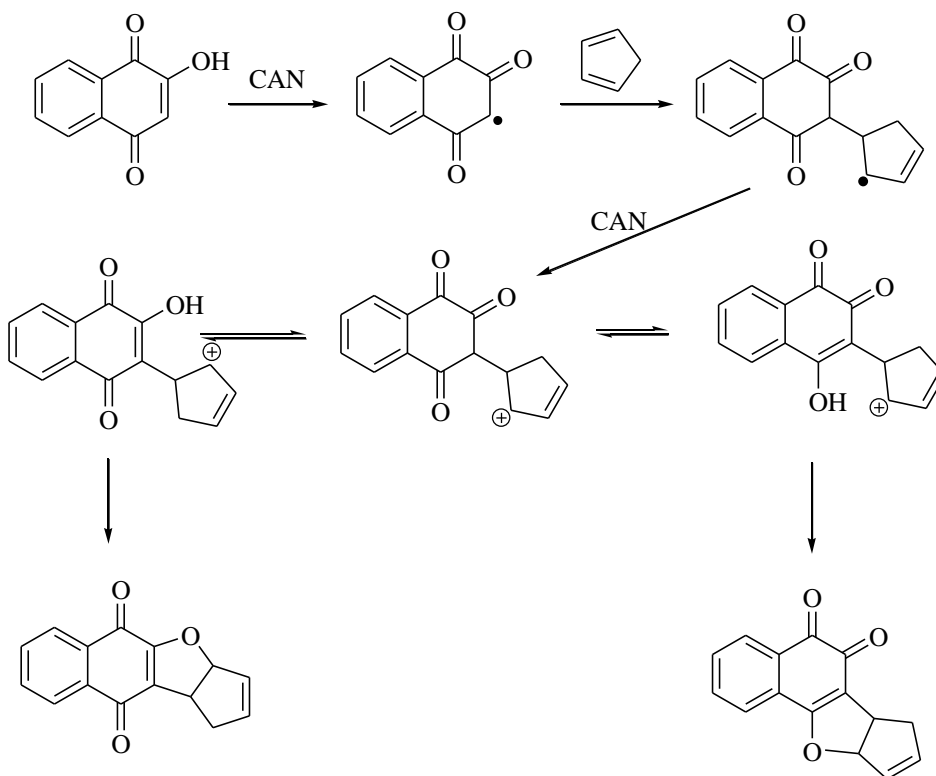
Şekil 2.52. Tersiyer 1,4- ve 1,5-diollerde stereoseçici olarak tetrahidrofuran ve tetrahidropiran türevlerinin eldesi

Siklik ve asiklik 1,3-dikarbonil bileşiklerinin CAN katalizörlüğünde alkenlere [3+2] oksidatif siklo katılması sonucu spiro dihidrofuran türevi bileşikler sentezlenmiştir [67,73].



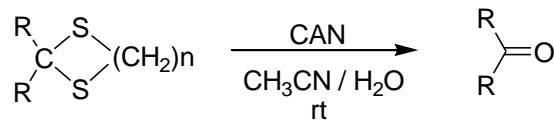
Şekil 2.53. CAN varlığında spiro dihidrofuran türevi bileşiklerinin eldesi

Biyolojik aktiviteye sahip doğal ürünlerden olan naftofurandionların eldesi de CAN ortamında mümkündür ve aşağıdaki mekanizmayı takip eder [57].



Şekil 2.54. Naftofurandionların eldesi

Yükseltgen olarak CAN, koruyucu grupların uzaklaştırılmasında da kullanılmaktadır [45,74].



Şekil 2.55. Koruyucu grupların uzaklaştırılması

2.5. 1,3-Dipolar Siklokatılma Reaksiyonları

Siklo katılma reaksiyonunun kimyası hakkındaki birçok yayın, bu genel reaksiyon tipinin uzun süredir bilinen eliminasyon, süstitüsyon ve diğer katılma reaksiyonları kadar önemli olduğunu göstermektedir [6]. Huisgen reaksiyonu olarak bilinen 1,3-dipolar siklokatılma reaksiyonunda, azit, nitriloksit veya diazoalken gibi bir 1,3-dipol molekülünün alken, alkin veya karbonil gibi bir dipolarofil ile etkileşmesi sonucunda 5'li heterosiklik moleküllerin oluşumu gerçekleşir. [3+2] Türündeki bu siklokatılma reaksiyonlarında molekülün toplam yükü kaybolur [6, 75-77].

Bu reaksiyonlarda diğer katılma reaksiyonlarında olduğu gibi π bağları açılarak 2σ bağı oluşturur. Bu açıdan siklokatılma reaksiyonları bir π bağının σ bağına net dönüşümü ile oluşan elektrosiklik reaksiyonlar olarak değerlendirilebilir [6].

2.5.1. 1,3-Dipolün yapısı ve sınıflandırılması

1,3-dipol, merkez atomu negatif yükün iki uç üzerinde dağılımıyla dengelenen bir formal pozitif yüke sahip olduğunda, üç paralel atomik p-orbitalinde dört elektron içeren bir sistemdir. 1,3 dipollerde 4π elektronundan ikisi merkez atomuna yönelerek buradaki (+) yükü yok eder ve uçlarda elektron çiftleri oluşturarak negatif yükü dağıtır. Bu sistemler propargil-allenil tipi ve allil tipi şeklinde iki formda olabilirler. Bazen allil anyon moleküler orbitaline dik bir π bağı içerebilir. Bu ekstra π bağının bulunuşu genelde molekülü doğrusal yapar ve propargil-allenil tip

($a \equiv b^+ - c^- \longleftrightarrow \bar{a} = b^+ = c$) 1,3 dipolleri oluşturur. Allil tip ($a = b^+ - c^- \longleftrightarrow \bar{a} - b^+ = c$) 1,3 dipoller ise bükülmüş durumdadır [6,78]. Tablo 2.1 ve Tablo 2.2’de temel 1,3-dipolleri sınıflandırması verilmektedir.

Tablo 2.1. Propargil-allenil tipi 1,3-dipollerin sınıflandırılması

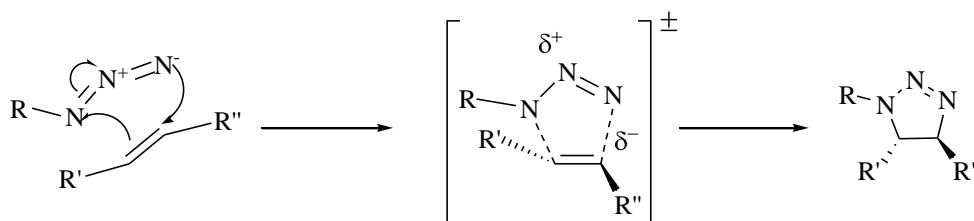
Nitrilyum Betainleri			
$\text{—C} \equiv \text{N}^+ - \ddot{\text{C}} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	\longleftrightarrow	$\ddot{\text{C}} = \text{N}^+ = \text{C} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	Nitril Ylidler
$\text{—C} \equiv \text{N}^+ - \ddot{\text{N}} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	\longleftrightarrow	$\ddot{\text{C}} = \text{N}^+ = \text{N} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	Nitril Aminler
$\text{—C} \equiv \text{N}^+ - \ddot{\text{O}}$	\longleftrightarrow	$\ddot{\text{C}} = \text{N}^+ = \text{O}$	Nitril Oksitler
Diazonyum Betainleri			
$\text{N} \equiv \text{N}^+ - \ddot{\text{C}} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	\longleftrightarrow	$\ddot{\text{N}} = \text{N}^+ = \text{C} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	Diazoalkanlar
$\text{N} \equiv \text{N}^+ - \ddot{\text{N}} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	\longleftrightarrow	$\ddot{\text{N}} = \text{N}^+ = \text{N} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	Azitler
$\text{N} \equiv \text{N}^+ - \ddot{\text{O}}$	\longleftrightarrow	$\ddot{\text{N}} = \text{N}^+ = \text{O}$	Nitro Oksitler

Tablo 2.2. Allil tipi 1,3-dipollerin sınıflandırılması

Merkez Atomu Azot Olanlar			
$\begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C} = \text{N}^+ - \ddot{\text{C}} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	\longleftrightarrow	$\begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \ddot{\text{C}} - \text{N}^+ = \text{C} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	Azometin Ylidler
$\begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C} = \text{N}^+ - \ddot{\text{N}} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	\longleftrightarrow	$\begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \ddot{\text{C}} - \text{N}^+ = \text{N} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	Azometin İminler
$\begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C} = \text{N}^+ - \ddot{\text{O}}$	\longleftrightarrow	$\begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \ddot{\text{C}} - \text{N}^+ = \text{O}$	Nitronlar
$\begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{N} = \text{N}^+ - \ddot{\text{N}} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	\longleftrightarrow	$\begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \ddot{\text{N}} - \text{N}^+ = \text{N} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	Aziminler
$\text{O} = \text{N}^+ - \ddot{\text{O}}$	\longleftrightarrow	$\ddot{\text{O}} - \text{N}^+ = \text{O}$	Nitro Bileşikler

Merkez Atomu Oksijen Olanlar	
$\text{>C=O}^+ - \bar{\text{C}} \longleftrightarrow \bar{\text{C}} - \text{O}^+ = \text{C} <$	Karbonil Ylidler
$\text{>C=O}^+ - \bar{\text{N}} \longleftrightarrow \bar{\text{C}} - \text{O}^+ = \text{N} <$	Karbonil İminler
$\text{>C=O}^+ - \bar{\text{O}} \longleftrightarrow \bar{\text{C}} - \text{O}^+ = \text{O}$	Karbonil Oksitler
$\text{>N=O}^+ - \bar{\text{N}} \longleftrightarrow \bar{\text{N}} - \text{O}^+ = \text{N} <$	Nitrosiminler
$\text{O}=\text{O}^+ - \bar{\text{O}} \longleftrightarrow \bar{\text{O}} - \text{O}^+ = \text{O}$	Ozon

2.5.2. 1,3-Dipolar katılma mekanizması



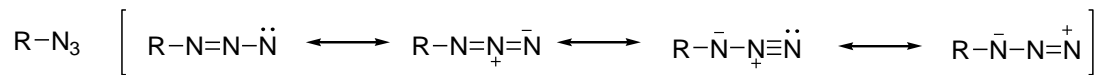
Şekil 2.56. 1,3-dipolar siklokatılma reaksiyon mekanizması

Reaksiyona dipolarofil olarak katılan 1,2-disübstitüe etilen molekülüne 1,3-dipolün katılması reaksiyonunda alkenin π bağı açıldığında tek bağı ara ürün oluşur. Ana madde de artık π elektronları dönmeyi engellemediğinden tek bağı dipolarofilin bir kısmı hem bu bağı çevresinde dönme, hem de halkalanma eğilimindedir. Eğer molekülün halka kapanmasının hızı dönme hızından fazla olursa, halkalı yapı hemen oluşacağından ürün cis formda, dönme hızı daha fazla olursa, halkalanma dönmenin ardından oluşacağı için ürün trans formda açığa çıkar. Sonuç olarak reaksiyonun ürün karışımında her iki izomere de rastlanabilir [6,79].

2.5.3. Organik azitler

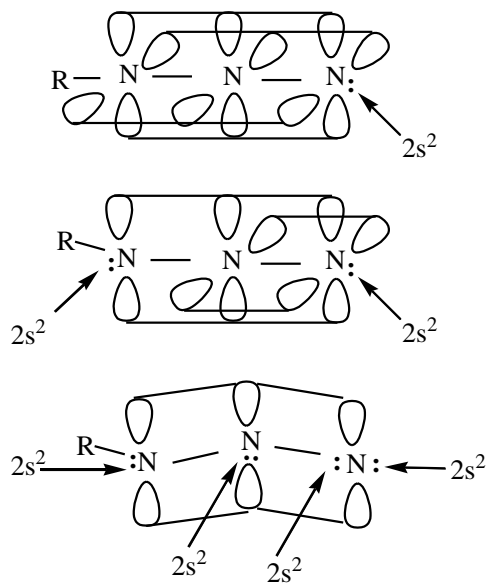
140 yıldan daha uzun zaman önce Peter Griess'in organik azitleri keşfinden beri bu yüksek enerjili moleküllerin birçok sentez yöntemi geliştirilmiştir. Son yıllarda bu moleküllerin peptit sentezi, heterosiklik sentezi gibi alanlarda kullanılmaya başlanması bu konuya tam olarak yeni bir bakış açısı kazandırmıştır. Organik azitler, kimya, biyoloji, tıp ve metalurji dallarının her birisi için önemli bir pozisyonda bulunmaktadır [80].

Curtius ve Hantzsch ilk organik azit olan fenil azitin siklik yapıda olduğunu öne sürmüşlerdir [81-82]. Ancak yapılan çalışmalarda fenil azitin siklik yapıyı tercih etmediği ve lineer yapıyı tercih ettiği görülmüştür.



Şekil 2.57. Organik azitlerin rezonans yapıları

Azitler arasındaki temel fark, fizikokimyasal özelliklerindeki polarlık ve mezomerik yapıların farklı olmasından kaynaklanır [83]. Organik azitler Şekil 2.55'te gösterilen konfigürasyon yapılarına sahiptir. Bunlar en iyi organik azit yapılarını gösterir ve deneysel gözlemlerde bunu doğrular.



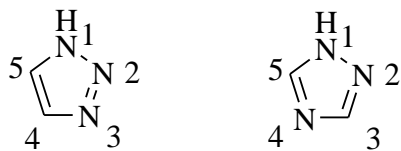
Şekil 2.58. Organik azitlerin konfigürasyon yapıları

Organik azitlerin sentezi için 5 farklı metod önerilmektedir [81].

- 1) N3 grubunun eklenmesi (değiştirme ya da katılma)
- 2) N2 grubunun eklenmesi (diazot transferi)
- 3) N atomunun eklenmesi (diazolama)
- 4) Benzer bileşikler ve triazinlerin parçalanması ile
- 5) Azitlerin yeniden düzenlenmesi ile

2.5.4. Triazololler

Triazololler 2 karbon atomu ve 3 azot atomu içeren 5 üyeli heterohalkalı bileşiklerdir. 1,2,3-triazol ve 1,2,4-triazol şeklinde bulunabilirler [84].



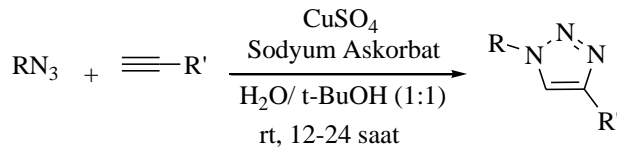
Şekil 2.59. 1,2,3-triazol ve 1,2,4-triazol yapıları

1,2,3-triazoller, tarımsal kimyasallar yani hormonlar, mantar öldürücüler, böcek öldürücüler gibi tarım ürünlerinin verimini artıran maddeler, korozyon önleyiciler, boyalar, optik parlaticılar, sitostatik, virostatik ve antiproliferatif maddeler, GABA antagonistleri gibi çeşitli endüstriyel alanlarda ve antibiyotiklerin ve antihistaminiklerin sentezinde kullanılırlar [84]. Doğada 1,2,3-triazol yapısı mevcut olmadığı halde biyolojik aktivite gösterirler ve anti-HIV aktivitesi, Gram pozitif bakterilerine karşı anti-mikrobiyal aktivite, anti-inflamatuar aktivite, anti-alerjik aktivite ve seçici β_3 adrenerjik reseptör gibi özelliklerine literatürde sıkça rastlanmaktadır [85-88]. Ayrıca farmasötiklerde yaygın olarak bulunurlar [89].

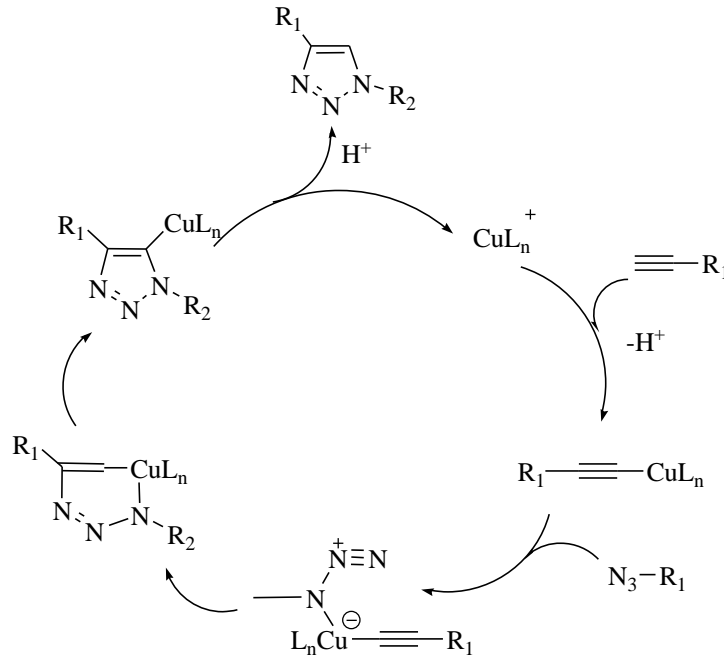
2.5.4.1. Triazolollerin elde edilme yöntemleri

1,3-dipol molekülü olan azit ile dipolarofil alkin arasındaki siklokatılmaları triazololler için direk ve uygun bir yoldur. Klik kimyanın en önemli reaksiyonu bir 1,2,3-triazol ürünü veren bir alkin ve bir azit arasındaki siklokatılmadır. Huisgen reaksiyonunun

bir değişiği Meldal grubu ve Sharpless grubu tarafından geliştirildi. Bu reaksiyon sonunda sadece 1,4-disubstitue 1,2,3-triazol çok yksek verimle ve yksek regioselektivite ile elde edildi (şekil 2.60). Bakır katalizli azit/alkin siklo katılma kimyası, peptid/protein modifikasyonu, tedavi bilimi, kombinasyon sentezleri, polimer, malzeme ve yzey kimyası uygulama alanlarına sahiptir. şekil 2.61’de ise Cu^{I} -katalizli, azitlerin terminal alkinlere siklokatılması kapsamlı olarak gsterilmektedir [90, 91].

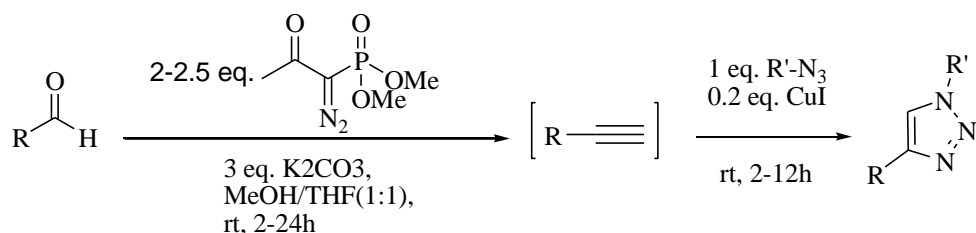


şekil 2.60. CuSO_4 katalizryle 1,4-disubstitue 1,2,3-triazol eldesi



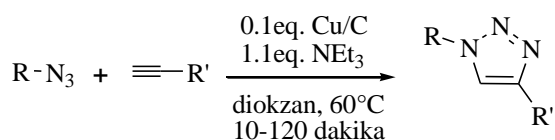
şekil 2.61. Cu-katalizli, azitlerin terminal alkinlere siklokatılma mekanizması

Luvino grubunun çalışması sonucu yksek verimle 1,4-disubstitue 1,2,3-triazollerin eldesi Cu-katalizli azit-alkin klik reaksiyonuna bir diğer örnektir [92].



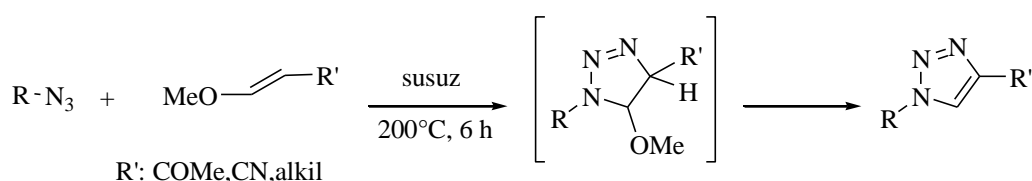
Şekil 2.62. CuI-katalizli 1,4-disubstitue 1,2,3-triazollerin eldesi

Terminal alkin ile azitin arasında yüksek etkiye sahip klik kimyası aktif karbonun gözeneklerine monte edilmiş bakır nanopartikülleri ile de katalizlenebilir. Reaksiyon sitokimetric oranda Et_3N ilavesi ile veya mikrodalga kullanılarak reaksiyon sıcaklığının yükseltilmesi ile hızlandırılabilir [93].



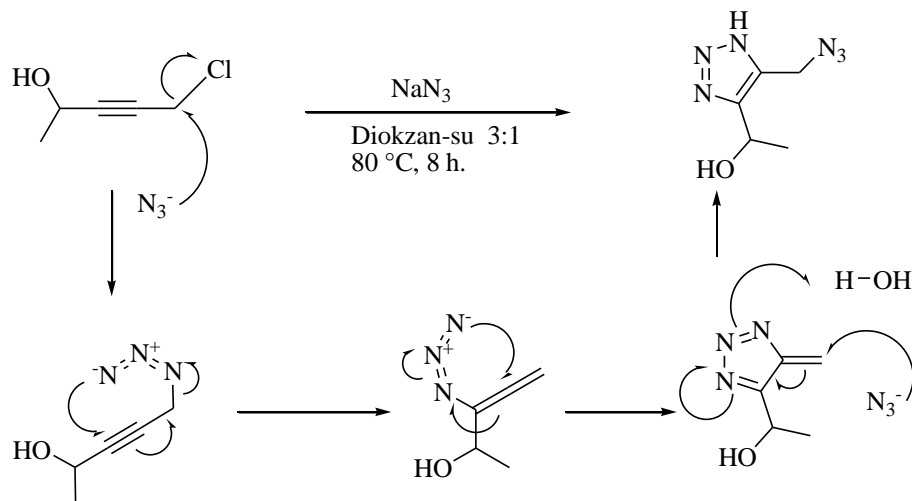
Şekil 2.63. Cu/C katalizli 1,4-disubstitue 1,2,3-triazollerin eldesi

Enol eterleri ile azitlerin çözücüsüz ortamda yüksek sıcaklıklarda yapılan siklokatalıma reaksiyonu neticesinde de 1,2,3-triazoller elde edilebilmektedir [94].



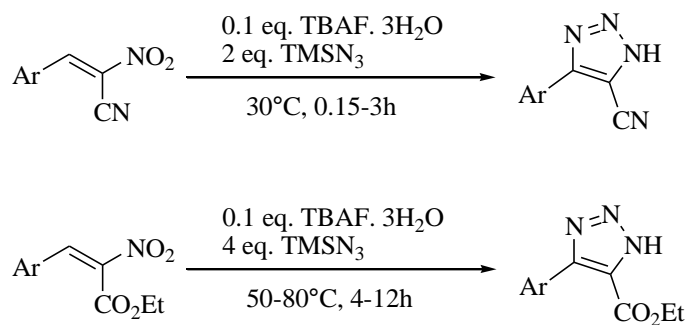
Şekil 2.64. Enol eterler ile azitlerden 1,2,3-triazol eldesi

Propargil halojenür ve sodyum azitin diokzan-su karışımı içerisinde yüksek sıcaklıktaki reaksiyonu diğer bir 1,2,3-triazol elde etme yöntemidir ve Banert düzenlemesi olarak bilinir [95].



Şekil 2.65. Banert düzenlemesi

TBAF katalizörlüğünde, çözücüsüz ortamda TMSN_3 ile 2-aril-1-siyano- veya 2-aril-1-karbetoksi-1-nitroetenlerin [3+2] siklokatalizasyon reaksiyonu sonucunda ılıman koşullar altında çok iyi verimlerle 4-aril-5-siyano- veya 4-aril-5- karbetoksi -1H-1,2,3-triazoller elde edilmiştir [96].



Şekil 2.66. 4-aril-5-siyano- 1H-1,2,3-triazol ve 4-aril-5- karbetoksi -1H-1,2,3-triazolün eldesi

BÖLÜM 3. MATERYAL VE METOD

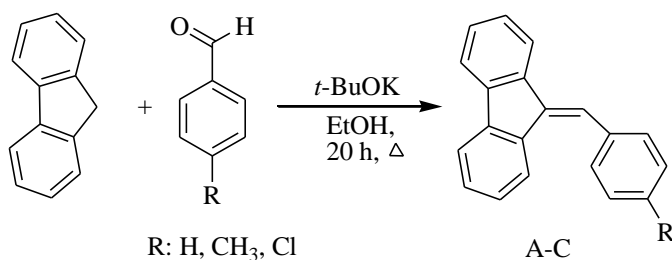
3.1. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasallar

^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları VARIAN marka Infinity Plus model 300 MHz'lik NMR cihazı ile elde edildi. IR spektrumları Shimadzu IR Prestige 21 marka cihazla alındı. Elde edilen bileşiklerin elemental analiz sonuçları Leco CHNS-932 marka cihazla belirlendi. Erime noktalarına Barnstead Electrothermal marka cihazla bakıldı. Tartımlarda Ohaus marka hassas terazi kullanıldı. Reaksiyonlar Yellow Line marka magnetik karıştırıcılı ısıtıcılar ile yapıldı. Çözücülerin uzaklaştırılmasında İKA-WERKE markalı evaporatör kullanıldı.

Çalışmada kullanılan çözücü ve kimyasallar Fluka, Merck, Sigma Aldrich firmalarından temin edildi. Çözücülerin tamamı reaksiyon öncesinde yüksek düzeyde saflaştırıldı.

3.2. Deneysel Çalışmalar

3.2.1. 9-benziliden-9H-fluoren türevlerinin sentezi

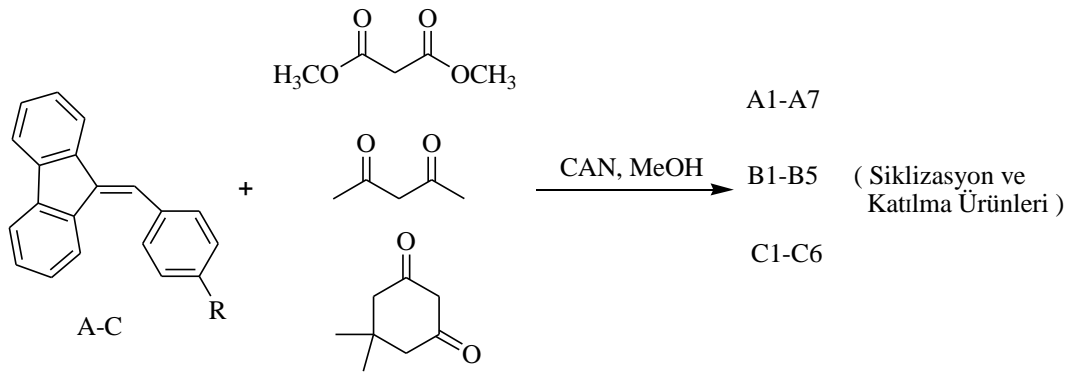


Şekil 3.1. 9-benziliden-9H-fluoren ve türevlerinin sentezi

250 ml'lik iki boyunlu reaksiyon balonuna potasyum tersiyer bütoksit (1.12 gram, 10 mmol) ile etanol (50 ml) konuldu. Üzerine fluorene (1.66 gram, 10 mmol) ilave

edildi ve fluorene çözününceye kadar ısıtılarak karıştırıldı. Damlatma hunisi ile etanolde (5 ml) çözünmüş benzaldehit türevi eklendi. Karışım 20 saat refluks edildi. Alkol rotary evaporatör ile uzaklaştırıldı. Su ile yıkanarak kristallenmesi sağlandı. İçerisinde kalan fluoreni uzaklaştırmak için az miktarda metanol ile yıkandı [17,29].

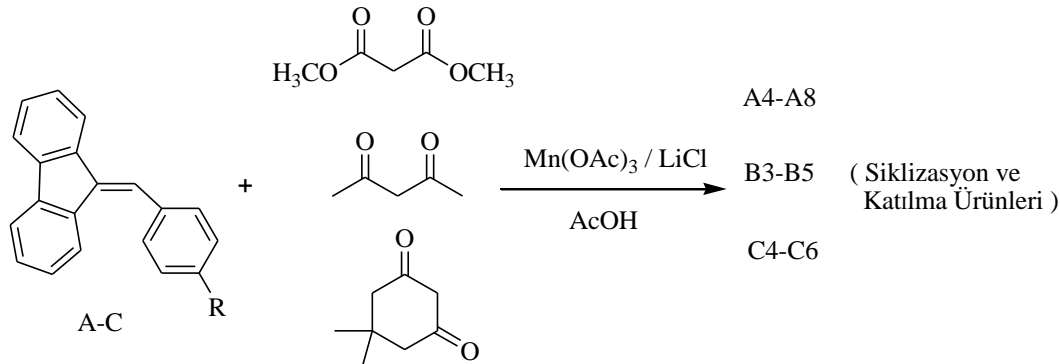
3.2.2. 9-benziliden-9H-fluoren türevlerine seryum amonyum nitrat (CAN) varlığında 1,3-dikarbonil bileşiklerinin katılması



Şekil 3.2. 9-benziliden-9H-fluorene CAN varlığında 1,3-dikarbonil bileşiklerinin katılması

9-benziliden-9H-fluoren türevi (2 mmol) metanol içerisinde çözününceye kadar karıştırıldı (gerekirse ısıtılarak). Üzerine metanol içerisinde çözülen 1,3-dikarbonil bileşiği (2 mmol) ilave edildi. İçerisinden argon gazı geçirilerek yarım saat karıştırıldı. Damlatma hunisi ile metanol içerisinde çözülen CAN (4 mmol) yine argon gazı geçirilerek yavaş yavaş ilave edildi ve reaksiyonun rengi açılıncaya kadar karıştırılmaya (buz banyosu veya oda sıcaklığında) devam edildi. Rotary evaporatör ile alkol uçuruldu. Kloroform ile ekstrakte edildi. Kloroform fazı CaCl₂ ile kurutuldu ve çözücü uzaklaştırıldı. Elde edilen ham ürün kolon kromatografisi kullanılarak EtOAc/Hegzan'da ayrıştırıldı.

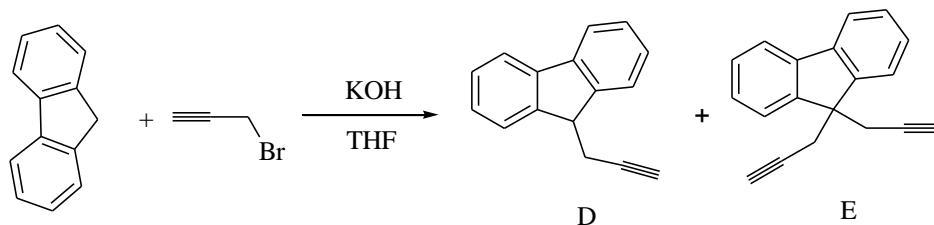
3.2.3. 9-benziliden-9H-fluoren türevlerine mangan (III) asetat varlığında 1,3-dikarbonil bileşiklerinin katılması



Şekil 3.3. 9-benziliden-9H-fluorene Mn(OAc)₃ varlığında 1,3-dikarbonil bileşiklerinin katılması

Mn(III)OAc (2.7 mmol) 50 ml benzen içerisinde azeotropik destilasyon sisteminde kurutuldu. Asetik asetik içinde çözülerek üzerine LiCl (0.3 mmol) ilave edildi ve argon gazı geçirilerek yine asetik asitte çözünmüş 1,3-dikarbonil bileşiği (1 mmol) eklendi. Yarım saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra damlatma hunisi ile asetik asit içerisinde çözünmüş 9-benziliden-9H-fluoren türevi (1 mmol) yavaş yavaş eklendi. Sıcaklık 80 °C'ye çıkarıldı. Renk açılınca reaksiyon sonlandırıldı. Metilen klorür ile ekstrakte edildi. Organik faz CaCl₂ ile kurutuldu. Çözücü rotary evaporatörle uzaklaştırıldı. Elde edilen ham ürün kolon kromatografisi kullanılarak EtOAc/Hegzan'da ayrıştırıldı.

3.2.4. 9-(prop-2-inil)-9H-fluoren ve 9,9-di-(prop-2-inil)-9H-fluoren eldesi

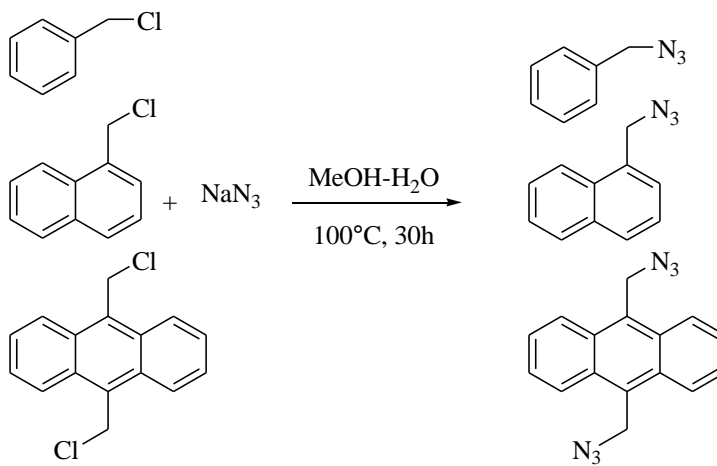


Şekil 3.4. 9-(prop-2-inil)-9H-fluorene ve 9,9-di-(prop-2-inil)-9H-fluorene Eldesi

100 ml'lik reaksiyon balonunda fluorene (0.5 gram, 3mmol) THF içerisinde çözüldü ve üzerine KOH (0.7 gram, 12 mmol) ilave edilerek 30 dakika oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra propargil bromür (0.54 gram, 3.6 mmol) eklenerek geri

soğutucu takıldı ve 20 saat refluks edildi. Metilen klorür ile ekstrakte edildi. Na_2SO_4 ile kurutuldu ve organik çözücü rotary evaporatör ile uzaklaştırıldı [97]. Reaksiyon sonunda 9-(prop-2-inil)-9H-fluorene ve 9,9-di-(prop-2-inil)-9H-fluoren birlikte elde edildi. Bu iki madde kromatografi kolonunda silikajelde ayrıldı. 9-(prop-2-inil)-9H-fluoren hegzanda ve 9,9-di-(prop-2-inil)-9H-fluoren %8 Etilasetat-Hegzan ile birbirinden ayrıldı.

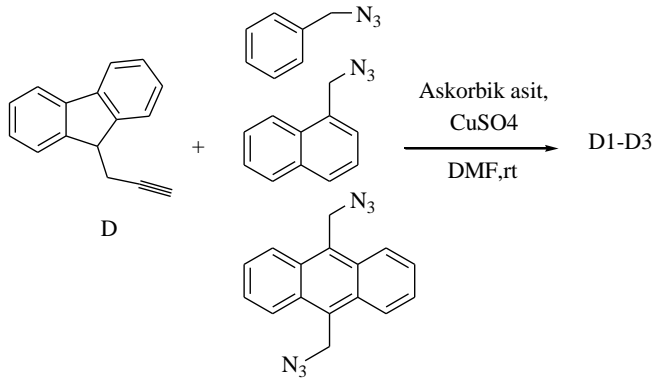
3.2.5. Benzil azid, 1-(azidometil)naftalen ve 9,10-bis(azidometil)antresen eldesi



Şekil 3.5. 9 Benzil Azid, 1-(Azidometil)naftalen ve 9,10-Bis(azidometil)antresen Eldesi

Su-metanol karışımına sodyum azid (2mmol) katılarak üzerine benzil klorür (1mmol) veya 1-(klorometil)naftalen (1mmol) veya 9,10-Bis(klorometil)antresen (1mmol) ilave edildi. Sıcaklık 100°C 'ye çıkartılarak 30 saat refluks edildi. Reaksiyon sonunda metanol uzaklaştırıldı. Etil asetat ile ekstrakte edildi. Çözücü Na_2SO_4 ile kurutuldu ve etil asetat rotary evaporatör ile uzaklaştırıldı [83].

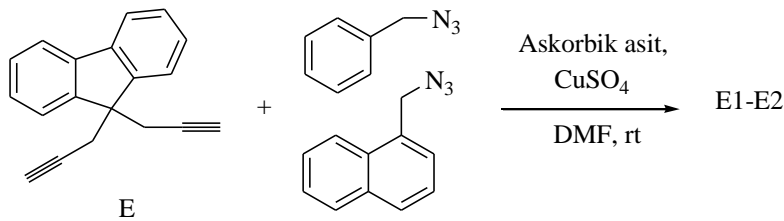
3.2.6. 1,4-Disubstitue 1,2,3-triazol bileşiklerinin eldesi



Şekil 3.6. 1,4-disubstitue 1,2,3-triazol bileşiklerinin eldesi

9-(prop-2-inil)-9H-fluorene (1.5 mmol) iki boyunlu ve üzerine CaCl₂ tüpü takılmış destilasyon balonunda DMF içerisinde çözüldü. Üzerine benzil azid (1.5 mmol) veya 1-(Azidometil)naftalen (1.5 mmol) veya 9,10-Bis(azidometil)antresen (1.5 mmol), askorbik asit (0.15 mmol) ve 2 ml su içerisinde çözülmüş CuSO₄ (0.15 mmol) ilave edildi ve 8 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon karışımına doymuş NH₄Cl çözeltisi ve eter eklendi. Eter fazı ayrılıp NaCl çözeltisi ile yıkandı. Na₂SO₄ ile kurutuldu ve eter rotary evaporatör ile uzaklaştırıldı. Elde edilen ürün kristallendirilerek saflaştırıldı.

3.2.7. Bis- 1,4-disubstitue 1,2,3-triazol bileşiklerinin eldesi



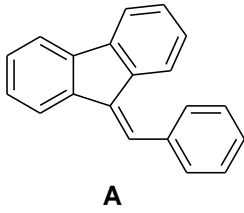
Şekil 3.7. Bis- 1,4-disubstitue 1,2,3-triazol bileşiklerinin eldesi

9,9-di-(prop-2-inil)-9H-fluorene (1.2 mmol) iki boyunlu ve üzerine CaCl₂ tüpü takılmış destilasyon balonunda DMF içerisinde çözüldü. Üzerine benzil azid (2.4 mmol) veya 1-(Azidometil)naftalen (2.4 mmol), askorbik asit (0.2 mmol) ve 2 ml su içerisinde çözülmüş CuSO₄ (0.2 mmol) ilave edildi ve 8 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon karışımına doymuş NH₄Cl çözeltisi ve eter eklendi. Eter fazı

ayrılıp NaCl çözeltisi ile yıkandı. Na₂SO₄ ile kurutuldu ve eter rotary evaporatör ile uzaklaştırıldı. Elde edilen ürünler kristallendirilerek saflaştırıldı.

BÖLÜM 4. DENEYSEL BULGULAR

4.1. 9-benziliden-9H-fluoren türevlerinin sentezi

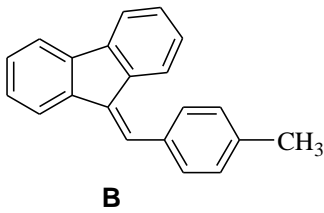


9-benziliden-9H-fluoren:

Etanol içinde *t*-BuOK, fluoren ve benzaldehit kullanılarak %87 verimle A maddesi elde edildi. Erime noktası: 74-75 °C. ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrumları sırasıyla Şekil A.1 ve Şekil A.2’de verilmiştir.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ(ppm)= 7.03-7.80 (13H, m, Ar-**H**), 7.70(1H, s, **CH=**).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ(ppm)= 119.8, 119.9, 120.5, 124.6, 126.9, 127.2, 127.5, 128.3, 128.4, 128.8, 129.5, 136.7, 137.1, 139.4, 139.7, 141.5.

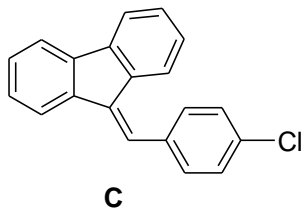


9-(4-metilbenziliden)-9H-fluoren:

t-BuOK, fluoren ve toluilaldehit kullanılarak %75 verimle B maddesi elde edildi. Erime noktası: 93-94 °C. ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrumları sırasıyla Şekil A.3 ve A.4’de verilmiştir.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ(ppm)= 2.43 (3H, s, Ar-**CH**₃), 7.04-7.79 (12H, m, Ar-**H**), 7.7 (1H, s, **CH=**)

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})= 21.7, 119.8, 119.9, 120.4, 124.6, 126.8, 127.2, 127.8, 128.3, 128.6, 129.47, 129.52, 134.1, 136.2, 136.9, 138.25, 139.3, 139.8, 141.4.$



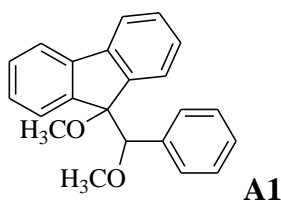
9-(4-klorobenziliden)-9H-fluoren:

t-BuOK, fluoren ve *p*-klorobenzaldehit kullanılarak %80 verimle C maddesi elde edildi. Erime noktası: 145-146 °C. ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları sırasıyla Şekil A.5 ve A.6'de verilmiştir.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})= 7.04-7.78$ (12H, m, Ar-**H**), 7.507 (1H, s, **CH=**).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})= 119.9, 120.1, 120.5, 124.5, 125.9, 126.99, 127.3, 128.7, 129.03, 130.9, 134.1, 135.5, 136.5, 137.3, 139.4, 141.6.$

4.2. 9-Benzilidene-9H-Fluorene Türevlerine Seryum Amonyum Nitrat (CAN) ve Mangan (III) Asetat Varlığında 1,3-Dikarbonil Bileşiklerinin Katılması Sonucu Elde Edilen Katılma ve Siklizasyon Ürünleri



9-metoksi-9-(metoksi(fenil)metil)-9H-fluoren:

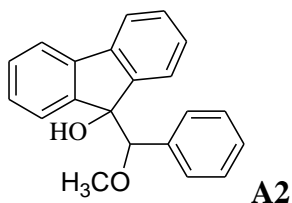
MeOH içerisinde CAN varlığında 9-benziliden-9H-fluoren'e dimetoksi katılma ürünü olan A1 maddesi beyaz kristal halde % 32 verimle izole edildi. Erime noktası: 123-124 °C. ^1H NMR, ^{13}C NMR, DEPT ve IR spektrumları sırasıyla Şekil A.7-A.10'da verilmiştir.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})= 2.86$ (3H, s, $-\text{OCH}_3$), 3.26 (3H, s, $-\text{OCH}_3$), 4.58 (1H, s, Ar-**CH-O-**), 6.75-7.05 (5H, m, Ar-**H**), 7.2-7.55 (8H, m, Ar-**H**).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})= 52.2, 57.9, 88.9, 90.8, 119.6, 119.9, 125.6, 127.1, 127.2, 127.3, 127.7, 129.1, 129.3, 129.3, 136.8, 141.3, 141.8, 142.2, 143.7.$

IR, ν_{max} : 3052, 2945 (C-H), 1448 (C=C), 1099 (C-O).

Elemental Analiz Sonuçları: $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_2$ için hesaplanan C 83.51, H 6.37 bulunan C 83.23, H 6.82.



9-(metoksi(fenil)metil)-9H-fluoren-9-ol:

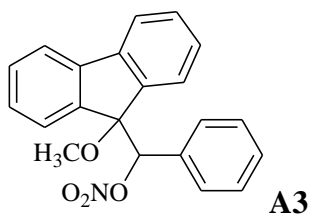
MeOH içerisinde CAN varlığında 9-benziliden-9H-fluoren ile dimetil malonat ve dimedonun etkileşmesi sonucu oluşan katılma ürünlerinden biri olan A2 maddesi beyaz kristal halde sırasıyla %7 ve %4 verimle izole edildi. Erime noktası: 123-124 °C. ^1H NMR, ^{13}C NMR, DEPT ve IR spektrumları sırasıyla Şekil A.11- A.14'de verilmiştir.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})= 2.90$ (3H, s, $-\text{OCH}_3$), 3.64 (1H, s, $-\text{OH}$), 5.53 (1H, s, Ar-CH-O-), $6.64-6.94$ (5H, m, Ar-H), $7.28-7.71$ (8H, m, Ar-H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})= 52.3, 80.1, 91.3, 119.8, 120.1, 124.8, 126.5, 126.8, 127.2, 127.3, 127.5, 127.6, 129.3, 129.6, 137.3, 141.3, 141.5, 141.6, 142.8.$

IR, ν_{max} : 3402 (O-H), 3052, 2821 (C-H), 1448 (C=C), 1092 (C-O).

Elemental Analiz Sonuçları: $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_2$ için hesaplanan C 83.42, H 6.0 bulunan C 83.03, H 6.06.



(9-metoksi-9H-fluoren-9-il)(fenil)metil nitrat:

MeOH içerisinde CAN varlığında 9-benziliden-9H-fluoren ile dimetil malonat ve asetil asetonun etkileşmesi sonucu oluşan katılma ürünlerinden biri olan A3 maddesi beyaz kristal halde sırasıyla %13 ve %5 verimle izole edildi. Erime noktası:

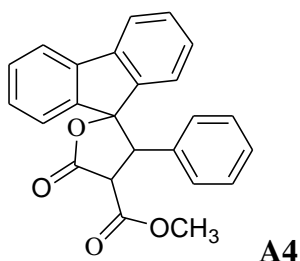
132.5-133.5 °C. ^1H NMR, ^{13}C NMR, DEPT ve IR spektrumları sırasıyla Şekil A.15- A.18'de verilmiştir.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})= 2.87$ (3H, s, $-\text{OCH}_3$), 6.25 (1H, s, Ar-**CH**- $\text{O}-\text{NO}_2$), 6.78-7.10 (5H, m, Ar-**H**), 7.25-7.67 (8H, m, Ar-**H**).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})= 52.1, 88.6, 89.5, 120.1, 120.3, 125.2, 127.0, 127.5, 127.7, 127.8, 128.5, 128.7, 130.1, 133.3, 140.3, 141.2, 141.8, 142.0$.

IR, ν_{max} : 3061, 2943 (C-H), 1630 ($-\text{O}-\text{NO}_2$), 1450 (C=C), 1279 (C-O).

Elemental Analiz Sonuçları: $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{NO}_4$ için hesaplanan C 72.61, H 4.93, N 4.03 bulunan C 72.18, H 5.02, N 4.015.



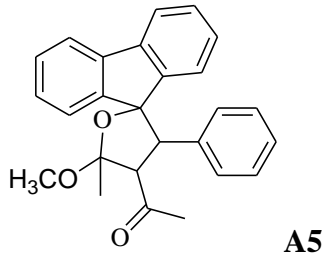
A4 maddesi MeOH içerisinde CAN varlığında ve asetik asit içerisinde $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ varlığında 9-benziliden-9H-fluoren ile dimetil malonatın etkileşimi sonucunda oluşan siklizasyon ürünüdür. Sırasıyla %28 ve %40 verimle izole edilmiştir. Renksiz kristal haldedir. Erime noktası: 190-192 °C. ^1H NMR, ^{13}C NMR, DEPT ve IR spektrumları sırasıyla Şekil A.19- A.22'de verilmiştir.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})= 3.80$ (3H, s, $-\text{COOCH}_3$), 4.73 (1H, d, $J=4.5$, Ar-**CH**-), 4.86 (1H, d, $J=4.5$, $-\text{CO}-\text{CH}-\text{CO}-$), 6.67 (2H, d, $J=3.2$, Ar-**H**), 6.96 (3H, m, Ar-**H**), 7.16-7.82 (8H, m, Ar-**H**)

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})= 50.9, 53.6, 54.6, 93.3, 120.4, 120.7, 124.4, 124.5, 127.1, 127.8, 128.1, 128.4, 128.8, 130.3, 130.9, 132.2, 140.5, 141.0, 141.5, 142.8, 167.8, 171.2$.

IR, ν_{max} : 3047, 2950 (C-H), 1776, 1738 (C=O), 1450 (C=C), 1195 (C-O).

Elemental Analiz Sonuçları: $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_4$ için hesaplanan C 77.82, H 4.90 bulunan C 77.54, H 5.18.



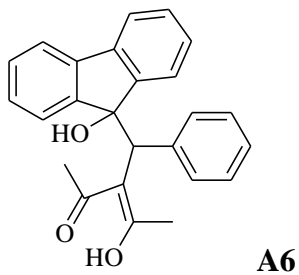
A5 maddesi MeOH içerisinde CAN varlığında 9-benziliden-9H-fluoren ile asetil asetonun etkileşimi sonucunda oluşan siklizasyon ürünüdür. %34 verimle izole edilmiştir. Beyaz katı kristal haldedir. Erime noktası: 192-193 °C. ^1H NMR, ^{13}C NMR, DEPT ve IR spektrumları sırasıyla Şekil A.23- A.26'da verilmiştir.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})= 1.83$ (3H, s, $-\text{CH}_3$), 2.22 (3H, s, $-\text{CO}-\text{CH}_3$), 3.48 (3H, s, $-\text{OCH}_3$), 3.92-3.97 (1H, d, $J=4.5$ Hz, Ar- CH -), 4.92-4.96 (1H, d, $J=4.5$ Hz, $-\text{CO}-\text{CH}$ -), 6.55-6.91 (5H, m, Ar- H), 7.02-7.76 (8H, m, Ar- H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})= 21.8, 29.9, 49.7, 55.2, 65.4, 93.7, 107.3, 119.9, 120.0, 124.6, 125.2, 127.1, 127.5, 128.1, 128.5, 129.0, 129.5, 135.3, 139.8, 140.9, 145.5, 147.7, 205.8$.

IR, ν_{max} : 3038, 2945, 2845 (C-H), 1667 (C=O), 1448 (C=C), 1280 (C-O).

Elemental Analiz Sonuçları: $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_3$ için hesaplanan C 80.12, H 6.29 bulunan C 79.67, H 6.54.



(Z)-4-hidroksi-3-((9-hidroksi-9H-fluoren-9-il)(fenil)metil)pent-3-en-2-on:

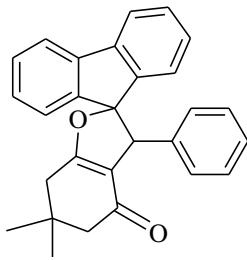
MeOH içerisinde CAN varlığında ve asetik asit içerisinde $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ varlığında 9-benziliden-9H-fluoren ile asetil asetonun etkileşimi sonucunda oluşan katılma ürünüdür. Sırasıyla %36 ve %85 verimle izole edilmiştir. Beyaz katı kristal haldedir. Erime noktası: 142,5-143,5°C. ^1H NMR, ^{13}C NMR, DEPT ve IR spektrumları sırasıyla Şekil A.27- A.30'de verilmiştir.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})= 1.99$ (3H, s, $=\text{C}-\text{CH}_3$), 2.58 (3H, s, $-\text{CO}-\text{CH}_3$), 4.79 (1H, s, Ar- CH -), 6.41-6.44 (1H, d, $J=2.65$ Hz, Ar- H), 6.78-6.84 (1H, t, $J=2.6$ Hz, Ar- H), 6.92(1H, s, $-\text{OH}$), 7.17-7.70 (9H, m, Ar- H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})= 15.8, 30.0, 57.6, 96.5, 115.4, 119.8, 120.3, 122.6, 126.8, 127.3, 127.8, 128.6, 128.8, 129.6, 130.2, 139.2, 139.6, 140.7, 141.5, 148.6, 171.2, 195.6$.

IR, ν_{max} : 3450 (O-H), 3044, 2920 (C-H), 1666,1587 (C=O), 1449 (C=C), 1260 (C-O).

Elemental Analiz Sonuçları: $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{O}_3$ için hesaplanan C 81.06, H 5.99 bulunan C 81.55, H 5.83



A7

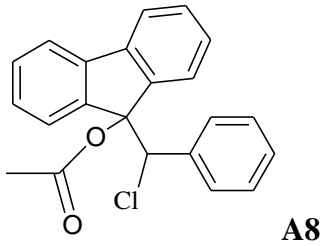
A7 maddesi hem CAN varlığında hemde $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ varlığında 9-benziliden-9H-fluoren ile dimedonun etkileşimi sonucunda oluşan siklizasyon ürünüdür. Sırasıyla %61 ve %95 verimle renksiz katı kristal halde izole edilmiştir. Erime noktası: 168-169 °C. ^1H NMR, ^{13}C NMR, DEPT ve IR spektrumları sırasıyla Şekil A.31-A.34'de verilmiştir.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})= 1.29$ (3H, s, $-\text{CH}_3$), 1.37 (3H, s, $-\text{CH}_3$), 2.43-2.69 (4H, m, $-\text{CH}_2-$), 4.92 (1H, s, Ar- CH -), 6.52-6.55 (1H, d, $J= 2.7$ Hz, Ar- H), 6.77-6.86 (3H, m, Ar- H), 7.06-7.64 (9H, m, Ar- H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})= 29.2, 29.4, 34.4, 38.7, 51.8, 53.8, 99.3, 114.4, 119.9, 120.3, 123.1, 126.8, 127.3, 127.3, 128.2, 128.3, 128.9, 129.6, 130.3, 138.1, 139.7, 140.6, 141.7, 148.0, 178.2, 193.9$.

IR, ν_{max} : 3028, 2960 (C-H), 1657,1585 (C=O), 1450 (C=C), 1229 (C-O).

Elemental Analiz Sonuçları: $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_2$ için hesaplanan C 85.68, H 6.16 bulunan C 86.08, H 6.18



9-(kloro(fenil)metil)-9H-fluoren-9-il asetat:

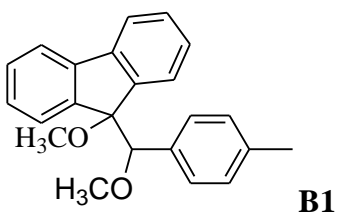
Mn(OAc)₃ varlığında 9-benziliden-9H-fluoren ile dimetil malonatın etkileşimi sonucunda oluşan katılma ürünüdür. %20 verimle beyaz katı kristal halde izole edilmiştir. Erime noktası: 185-186 °C. ¹H NMR, ¹³C NMR, DEPT ve IR spektrumları sırasıyla Şekil A.35- A.38'de verilmiştir.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ(ppm)= 2.14 (3H, s, CO-CH₃), 5.58 (1H, s, Ar-CH-Cl), 6.75 (2H, d, *J*= 2.5 Hz, Ar-H), 6.93 (2H, t, *J*= 2.6 Hz, Ar-H), 7.05 (1H, t, *J*= 2.5 Hz, Ar-H), 7.21-7.60 (8H, m, Ar-H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ(ppm)= 21.9, 67.7, 88.8, 120.1, 120.3, 124.3, 125.5, 127.3, 127.4, 127.4, 127.6, 128.4, 129.3, 129.7, 129.8, 135.7, 140.7, 141.0, 141.9, 143.3, 168.7.

IR, ν_{max}: 3061, 2960 (C-H), 1742 (C=O), 1452 (C=C), 1227 (C-O).

Elemental Analiz Sonuçları: C₂₂H₁₇ClO₂ için hesaplanan C 75.75, H 4.91 bulunan C 76.17, H 5.03.



9-metoksi-9-(metoksi(*p*-toluil)metil)-9H-fluoren:

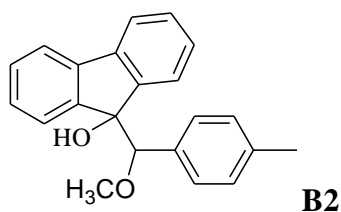
MeOH içerisinde CAN varlığında 9-(4-metilbenziliden)-9H-fluoren'e dimetoksi katılma ürünü olan B1 maddesi beyaz kristal halde sırasıyla malonat esterinde % 49, asetil asetonunda %5, dimedonda %5 verimle izole edildi. Erime noktası: 146-147 °C. ¹H NMR, ¹³C NMR, DEPT ve IR spektrumları sırasıyla Şekil A.39-A.42'de verilmiştir.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})= 2.19$ (3H, s, $\text{CH}_3\text{-Ar}$), 2.85 (3H, s, $-\text{OCH}_3$), 3.24 (3H, s, $-\text{OCH}_3$), 4.55 (1H, s, Ar-CH-), 6.69-6.85 (4H, d-d, $J= 2.7, 9.9$ Hz, Ar-H), 7.19-7.55 (8H, m, Ar-H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})= 21.4, 52.2, 57.8, 88.8, 90.8, 119.9, 125.6, 127.1, 127.2, 127.3, 127.9, 129.0, 129.2, 129.2, 133.2, 137.7, 141.3, 141.8, 142.3, 143.9$.

IR, ν_{max} : 3047, 2928 (C-H), 1450 (C=C), 1080 (C-O).

Elemental Analiz Sonuçları: $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_2$ için hesaplanan C 83.6, H 6.71 bulunan C 83.19, H 7.02.



9-(metoksi(*p*-toluyl)metil)-9H-fluoren-9-ol:

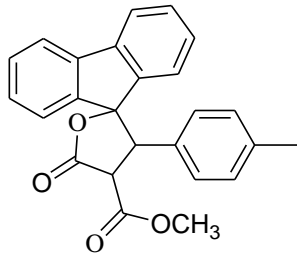
MeOH içerisinde CAN varlığında 9-(4-metilbenziliden)-9H-fluoren ile dimetil malonatın etkileşimin esnasında oluşan katılma ürünü olan B2 maddesi beyaz kristal halde %4 verimle izole edildi. Erime noktası: 142,5-143,5 °C. ^1H NMR, ^{13}C NMR, DEPT ve IR spektrumları sırasıyla Şekil A.43-A.46'de verilmiştir.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})= 2.09$ (3H, s, $\text{CH}_3\text{-Ar-}$), 2.92 (3H, s, $-\text{OCH}_3$), 3.54 (1H, s, Ar-CH-), 5.25 (1H, s, $-\text{OH}$), 6.54-6.66 (4H, d-d, $J= 2.7, 9.9$ Hz, Ar-H), 7.25-7.70 (8H, m, Ar-H)

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})= 21.3, 52.2, 79.9, 91.3, 119.9, 120.1, 124.8, 126.6, 127.2, 127.4, 127.5, 127.6, 129.3, 129.5, 134.4, 136.8, 141.5, 141.5, 151.6, 142.9$.

IR, ν_{max} : 3440 (O-H), 3058-2820 (C-H), 1444 (C=C), 1085 (C-O).

Elemental Analiz Sonuçları: $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_2$ için hesaplanan C 83.51, H 6.38 bulunan C 83.01, H 6.43.

**B3**

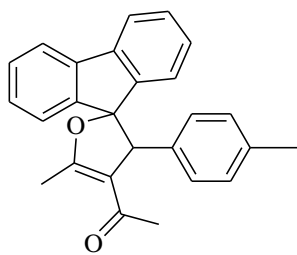
B3 maddesi CAN varlığında ve $Mn(OAc)_3$ varlığında 9-(4-metilbenziliden)-9H-fluoren ile dimetil malonatın etkileşimi sonucunda oluşan siklizasyon ürünüdür. Sırasıyla %28 ve %65 verimle izole edildi. Beyaz kristal haldedir. Erime noktası: 175-177 °C. 1H NMR, ^{13}C NMR, DEPT ve IR spektrumları sırasıyla Şekil A.47-A.50'de verilmiştir.

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 2.09 (3H, s, CH_3 -Ar-), 3.83 (3H, s, -CO-O CH_3), 4.72 (1H, d, $J=4.5$ Hz, Ar- CH -), 4.84 (1H, d, $J=4.5$ Hz, -CO- CH -CO-), 6.54-6.76 (4H, d-d, $J= 2.7, 9.9$ Hz, Ar- H), 7.16-7.79 (8H, m, Ar- H)

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 21.2, 51.2, 53.6, 54.4, 93.3, 120.7, 124.4, 124.5, 127.1, 127.8, 128.7, 129.1, 130.2, 130.8, 137.7, 140.6, 141.0, 141.6, 142.9, 167.9, 171.3.

IR, ν_{max} : 3025, 2933 (C-H), 1776,1740 (C=O), 1450 (C=C), 1169 (C-O).

Elemental Analiz Sonuçları: $C_{25}H_{20}O_4$ için hesaplanan C 78.11, H 5.24 bulunan C 77.77, H 5.33.

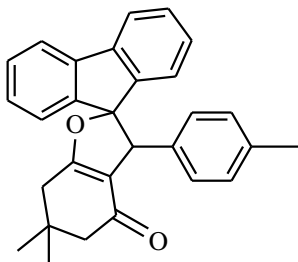
**B4**

B4 maddesi CAN varlığında ve $Mn(OAc)_3$ varlığında 9-(4-metilbenziliden)-9H-fluoren ile asetilasetonun etkileşimi sonucunda oluşan siklizasyon ürünüdür. Sırasıyla %65 ve %81 verimle izole edildi. Açık sarı yağimsı haldedir. 1H NMR, ^{13}C NMR ve DEPT spektrumları sırasıyla Şekil A.51 ve A.53'de verilmiştir.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})= 1.97$ (3H, s, $\text{CH}_3\text{-Ar}$), 2.27 (3H, s, $=\text{C-CH}_3$), 2.55 (3H, s, $-\text{CO-CH}_3$), 4.72 (1H, s, Ar-CH-), 6.45 (1H, d, $J= 2.6$ Hz, Ar-H), $6.8\text{-}7.68$ (11H, m, Ar-H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})= 15.7, 21.4, 29.9, 57.2, 96.4, 115.6, 119.8, 120.2, 122.6, 126.9, 127.3, 128.5, 128.8, 129.3, 129.6, 130.1, 136.5, 137.3, 139.2, 140.7, 141.5, 148.6, 171.0, 195.8$.

Elemental Analiz Sonuçları: $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_2$ için hesaplanan C 85.22, H 6.05 bulunan C 84.87, H 6.12.



B5

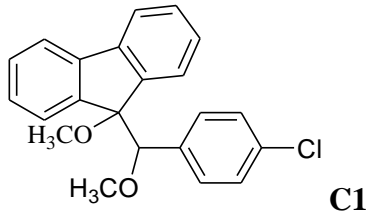
B5 maddesi CAN varlığında ve $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ varlığında 9-(4-metilbenziliden)-9H-fluoren ile dimedonun etkileşimi sonucunda oluşan siklizasyon ürünüdür. Sırasıyla %65 ve %97 verimle izole edildi. Açık sarı katı kristal haldedir. Erime noktası: $87\text{-}89$ $^\circ\text{C}$. ^1H NMR, ^{13}C NMR, DEPT ve IR spektrumları sırasıyla Şekil A.54-A.57'de verilmiştir.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})= 1.28$ (3H, s, $-\text{CH}_3$), 1.36 (3H, s, $-\text{CH}_3$), 2.17 (3H, s, $\text{CH}_3\text{-Ar}$), $2.47\text{-}2.63$ (4H, m, $-\text{CO-CH}_2\text{-}$), 4.87 (1H, s, Ar-CH-), $6.55\text{-}7.63$ (12H, m, Ar-H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})= 21.3, 29.2, 29.4, 34.4, 38.7, 51.8, 53.4, 99.2, 114.7, 119.8, 120.3, 123.0, 126.9, 127.4, 128.1, 128.8, 128.9, 129.6, 130.2, 135.0, 136.8, 139.6, 140.6, 141.7, 148.1, 178.0, 193.9$.

IR, ν_{max} : 3068, 2964 (C-H), 1639, 1616 (C=O), 1452 (C=C), 1231 (C-O).

Elemental Analiz Sonuçları: $\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{O}_2$ için hesaplanan C 85.68, H 6.45 bulunan C 86.15, H 6.36.



9-((4-klorofenil)(metoksi)metil)-9-metoksi-9H-fluoren:

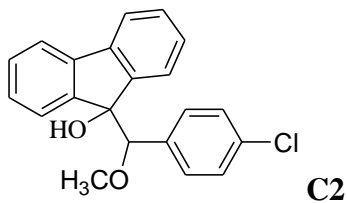
MeOH içerisinde CAN varlığında 9-(4-klorobenziliden)-9H-fluoren'e dimetoksi katılma ürünü olan C1 maddesi beyaz kristal halde sırasıyla malonat esterinde % 20, dimedonda %15 verimle izole edildi. Erime noktası: 145-146 °C. ¹H NMR, ¹³C NMR, DEPT ve IR spektrumları sırasıyla Şekil A.58- A.61'da verilmiştir.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ(ppm)= 2.86 (3H, s, -O-CH₃), 3.25 (3H, s, -O-CH₃), 4.57 (1H, s, Ar-CH- O-), 6.71 (2H, d, *J*= 2.7 Hz, Ar-**H**), 6.94 (2H, d, *J*= 2.7 Hz, Ar-**H**).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ(ppm)= 52.2, 58.0, 88.3, 90.7, 119.8, 120.1,125.4, 127.1, 127.3, 127.4, 129.4, 130.3, 133.4, 135.4, 141.3, 141.8, 141.9, 143.4.

IR, ν_{max}: 3049, 2928, 2825 (C-H), 1450 (C=C), 1082 (C-O), 745 (C-Cl).

Elemental Analiz Sonuçları: C₂₂H₁₉ClO₂ için hesaplanan C 75.32, H 5.46 bulunan C 75.15, H 5.58



9-((4-klorofenil)(metoksi)metil)-9H-fluoren-9-ol:

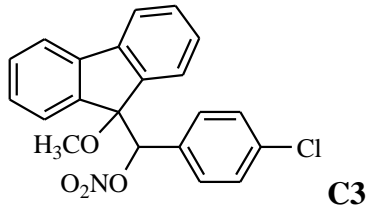
MeOH içerisinde CAN varlığında 9-(4-klorobenziliden)-9H-fluorenin dimetil malonat ile etkileşimi esnasında oluşan katılma ürünü olan C2 maddesi beyaz kristal halde %4 verimle izole edildi. Erime noktası: 146-147 °C. ¹H NMR, ¹³C NMR ve IR spektrumları sırasıyla Şekil A.62- A.64'de verilmiştir.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ(ppm)= 2.91 (3H, s, -O-CH₃), 3.74 (1H,s,-OH), 5.25 (1H, s, Ar-CH- O-), 6.58 (2H, d, *J*= 2.2 Hz, Ar-**H**), 6.83 (2H, d, *J*= 2.2 Hz, Ar-**H**).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ(ppm)= 52.3, 79.7, 91.2, 119.8, 120.1, 124.8, 126.5, 126.8, 127.2, 127.3, 127.5, 129.3, 129.6, 137.3, 141.3, 141.5, 141.6, 142.5.

IR, ν_{\max} : 3370 (O-H), 3045-2827 (C-H), 1440 (C=C), 1090 (C-O), 742 (C-Cl).

Elemental Analiz Sonuçları: $C_{21}H_{17}ClO_2$ için hesaplanan C 74.89, H 5.09 bulunan C 74.40, H 5.15.



(4-klorofenil)(9-metoksi-9H-fluoren-9-il) metil nitrat:

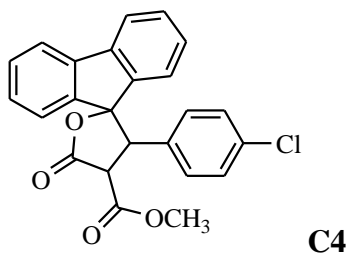
MeOH içerisinde CAN varlığında 9-(4-klorobenziliden)-9H-fluoren ile dimetil malonatın etkileşmesi sonucu oluşan katılma ürünlerinden biri olan C3 maddesi beyaz kristal halde %4 verimle izole edildi. Erime noktası: 135-136 °C. 1H NMR, ^{13}C NMR ve IR spektrumları sırasıyla Şekil A.65- A.67' de verilmiştir.

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 2.88 (3H, s, -O-CH₃), 6.22 (1H, s, Ar-CH- O-), 6.72 (2H, d, $J=2.9$, Ar-H), 6.93 (2H, d, $J=2.9$, Ar-H), 7.29-7.51 (8H, m, Ar-H).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 52.1, 88.4, 89.6, 120.1, 120.3, 126.2, 126.8, 127.5, 127.8, 128.5, 128.7, 130.1, 132.9, 133.3, 140.3, 141.2, 141.8, 142.0.

IR, ν_{\max} : 3067, 2855 (C-H), 1640 (-O-NO₂), 1445 (C=C), 1278 (C-O), 735 (C-Cl).

Elemental Analiz Sonuçları: $C_{21}H_{16}ClNO_4$ için hesaplanan C 66.06, H 4.22, N 3.67 bulunan C 65.78, H 4.27, N 3.6.



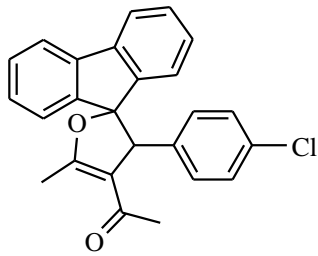
C4 maddesi CAN varlığında ve $Mn(OAc)_3$ varlığında 9-(4-klorobenziliden)-9H-fluoren ile dimetil malonatın etkileşimi sonucunda oluşan siklizasyon ürünüdür. Sırasıyla %46 ve %75 verimle izole edildi. Beyaz kristal halledir. Erime noktası: 177-179 °C, 1H NMR, ^{13}C NMR, DEPT ve IR spektrumları sırasıyla Şekil A.68- A.71' de verilmiştir.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})= 3.85$ (3H, s, $-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_3$), 4.68 (1H, d, $J= 4.5$ Hz Ar- $\text{CH}-$), 4.80 (1H, d, $J= 4.5$ Hz, $-\text{CO}-\text{CH}-\text{CO}$), 6.60 (2H, d, $J= 2.8$ Hz, Ar- H), 6.93 (2H, d, $J= 2.8$ Hz, Ar- H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})= 50.9, 53.8, 54.2, 92.9, 120.5, 121.0, 124.2, 124.4, 128.0, 128.5, 128.6, 128.9, 130.5, 130.7, 131.0, 134.0, 140.5, 140.9, 141.2, 142.5, 167.6, 170.8$.

IR, ν_{max} : 3048, 2955 (C-H), 1779,1734 (C=O), 1450 (C=C), 1281 (C-O), 745 (C-Cl).

Elemental Analiz Sonuçları: $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{ClO}_4$ için hesaplanan C 71.2, H 4.23 bulunan C 72.74, H 4.24



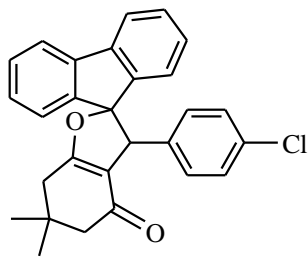
C5

C5 maddesi CAN varlığında ve $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ varlığında 9-(4-klorobenziliden)-9H-fluoren ile asetilasetonun etkileşimi sonucunda oluşan siklizasyon ürünüdür. Sırasıyla %40 ve %90 verimle izole edildi. Açık sarı yağimsı haldedir. ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları sırasıyla Şekil A.72 ve A.73'de verilmiştir.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})= 2.05$ (3H, s, $-\text{CH}_3$), 2.56 (3H, s, $-\text{CO}-\text{CH}_3$), 4.76 (1H, s, Ar- $\text{CH}-$), 6.46 (1H, d, $J= 2.5$ Hz, Ar- H), 6.83-7.67 (11H, m, Ar- H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})= 15.7, 29.7, 57.2, 96.4, 115.6, 120.2, 122.6, 124.9, 125.3, 128.5, 128.8, 129.3, 129.6, 130.1, 136.5, 137.3, 139.2, 140.7, 141.5, 142.6, 171.0, 195.8$.

Elemental Analiz Sonuçları: $\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{ClO}_2$ için hesaplanan C 77.61, H 4.95 bulunan C 77.27, H 5.12.

**C6**

C6 maddesi CAN varlığında ve $Mn(OAc)_3$ varlığında 9-(4-klorobenziliden)-9H-fluoren ile dimedonun etkileşimi sonucunda oluşan siklizasyon ürünüdür. Sırasıyla %65 ve %97 verimle izole edildi. Sarı katı kristal haldedir. Erime noktası: 152-153 °C. 1H NMR, ^{13}C NMR ve IR spektrumları sırasıyla Şekil A.74-A.76'de verilmiştir.

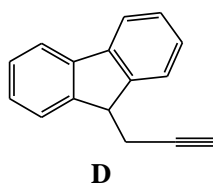
1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 1.28 (3H, s, $-CH_3$), 1.36 (3H, s, $-CH_3$), 2.41-2.64 (4H, m, $-CH_2-$), 4.89 (1H, s, Ar- $CH-$), 6.58-7.63 (12H, m, Ar- H).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 29.1, 29.3, 34.4, 38.7, 51.8, 53.4, 99.2, 114.7, 120.0, 120.4, 123.1, 126.9, 127.5, 128.4, 128.9, 129.6, 129.9, 130.4, 133.0, 136.6, 139.7, 140.5, 141.5, 147.7, 178.5, 193.9.

IR, ν_{max} : 2923, 3040 (C-H), 1630, 1716 (C=O), 1483 (C=C), 1290 (C-O), 745 (C-Cl).

Elemental Analiz Sonuçları: $C_{28}H_{23}ClO_2$ için hesaplanan C78.77, H 5.43 bulunan C 79.37, H 5.436

4.3. 9-(Prop-2-inil)-9H-Fluoren ve 9,9-Di-(Prop-2-inil)-9H-Fluoren Sentezi

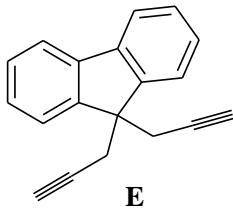
**D**

9-(prop-2-inil)-9H-fluorene:

THF içerisinde, KOH kullanılarak fluorenin propargil bromür ile reaksiyonu sonucunda D maddesi sarı balımsı formda %5-35 verimle elde edildi [96]. 1H NMR, ^{13}C NMR ve DEPT spektrumları sırasıyla Şekil A.77-A.79'de verilmiştir.

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 2.12 (1H, t, R-C=C- H), 2.74(2H, d-d, $-CH_2-$), 4.13 (1H, t, Fluorene-9- H), 7.34-7.42 (4H, m, Ar- H), 7.71-7.80 (4H, m, Ar- H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})= 23.5, 45.9, 69.9, 82.9, 120.1, 124.8, 127.3, 127.8, 141.1, 146.3.$



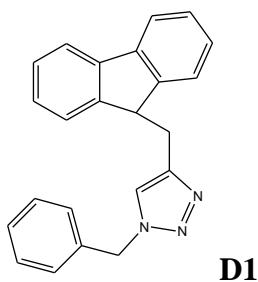
9,9-di-(prop-2-inil)-9H-fluorene:

Fluorenin propargil bromür ile reaksiyonu sonucunda E maddesi sarı kristal formda % verimle elde edildi. ^1H NMR, ^{13}C NMR ve DEPT spektrumları sırasıyla Şekil A.80-A.82’de verilmiştir.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})= 1,98$ (2H, s, R-C=C-H), 2.82 (4H, s, metilen H), 7.33-7.42 (4H, m, Ar-H), 7.69-7.81 (4H, m, Ar-H)

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})=$); 27.8, 50.2, 70.9, 81.2, 120.2, 124.1, 127.6, 128.3, 140.3, 148.7.

4.4. 1,4-Disubstitue ve Bis- 1,4-Disubstitue 1,2,3-Triazol Bileşiklerinin Eldesi

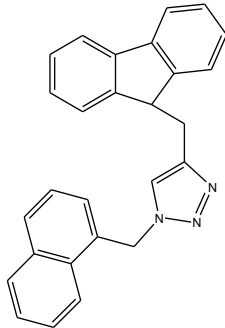


4-((9H-fluoren-9-il)metil)-1-benzil-1H-1,2,3-triazol:

DMF içerisinde askorbik asit ve CuSO_4 varlığında 9-(prop-2-inil)-9H-fluoren ile benzil azitin reaksiyonu sonucunda D1 maddesi elde edildi. . ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları sırasıyla Şekil A.83-A.84’de verilmiştir.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})= 3.34$ (2H, d, =-CH), 4.32 (1H, t, Fluoren-9-H), 5.39 (2H, s, Ar-CH), 6.63 (1H, s, -C=C-H), 7.04-7.68 (13H, m, Ar-H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 29.9, 46.8, 54.0, 120.0, 121.8, 124.8, 127.1, 127.5, 127.8, 128.7, 129.2, 135.2, 141.2, 145.7, 146.5$.

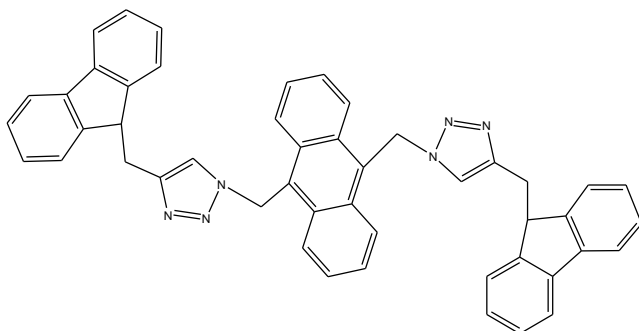
**D2**

4-((9H-fluoren-9-il)metil)-1-)naftalen-1-ilmetil)-1H-1,2,3-triazol:

DMF içerisinde askorbik asit ve CuSO_4 varlığında 9-(prop-2-inil)-9H-fluoren ile 1-(Azidometil)naftalen'in reaksiyonu sonucunda D2 maddesi elde edildi. ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları sırasıyla Şekil A.85 -A.86'da verilmiştir.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 3.23$ (2H, d, $=-\text{CH}_2-$), 4.32 (1H, t, Fluoren-9-**H**), 5.84 (2H, s, Ar-**CH**), 6.44 (1H, s, $-\text{C}=\text{C}-\text{H}$), $6.99-7.95$ (15H, m, Ar-**H**).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 30.0, 46.8, 52.5, 119.9, 121.9, 123.1, 123.4, 124.7, 125.5, 126.6, 126.9, 127.3, 127.5, 127.7, 129.1, 130.1, 130.2, 131.3, 134.1, 141.0, 146.4$.

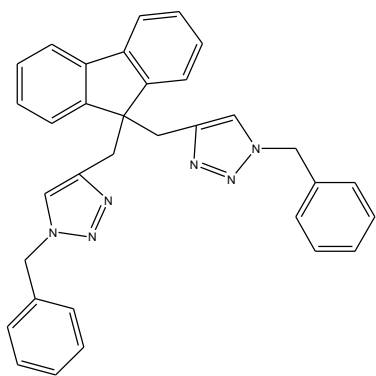
**D3**

9,10-bis ((4-((9H-fluoren—9-il)metil)- 1H-1,2,3-triazol-1-il)metil)antrasen:

DMF içerisinde askorbik asit ve CuSO_4 varlığında 9-(prop-2-inil)-9H-fluoren ile 9,10-Bis(azidometil)antrasen'in reaksiyonu sonucunda D3 maddesi elde edildi. ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları sırasıyla Şekil A.87-A.88'de verilmiştir.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})= 3.14$ (4H, d, $-\text{CH}=\text{}$), 4.24 (2H, t, fluoren-9H), 6.24 (2H, s, $=\text{CH}$), 6.46 (4H, s, Ar-CH), $6.89\text{-}8.43$ (24H, m, Ar-H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})= 31.2, 45.9, 49.8, 119.8, 121.4, 123.5, 123.8, 124.3, 125.5, 126.6, 126.9, 127.3, 127.5, 127.7, 129.1, 130.1, 130.2, 131.3, 134.1, 140.4, 146.3, 147.6$.

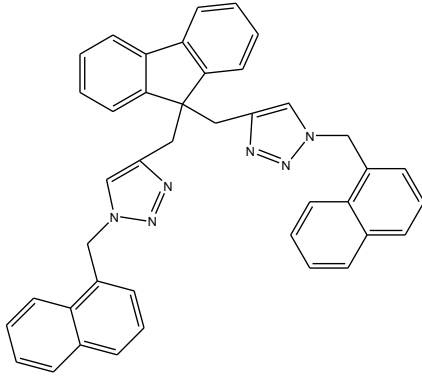


E1

1-benzil-4-((1-benzil-1H-1,2,3-triazol-4-il)metil)-9H-fluoren-9-il)metil)-1H-1,2,3-triazol: DMF içerisinde askorbik asit ve CuSO_4 varlığında 9,9-di-(prop-2-inil)-9H-fluorene ile benzil azitin reaksiyonu sonucunda E1 maddesi elde edildi. ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları sırasıyla Şekil A.89-A.90'de verilmiştir.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})= 3.53$ (4H, s, $=\text{CH}-$), 5.21 (4H, s, Ar-CH-), 6.13 (2H, s, $=\text{CH}$), 6.83 (4H, d, Ar-H), 7.17 (4H, d, Ar-H), $7.26\text{-}7.34$ (10H, m, Ar-H)

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})= 35.4, 53.8, 54.5, 119.7, 120.6, 122.0, 124.2, 124.6, 127.6, 127.8, 128.5, 129.1, 134.9, 140.8, 148.0$.

**E2**

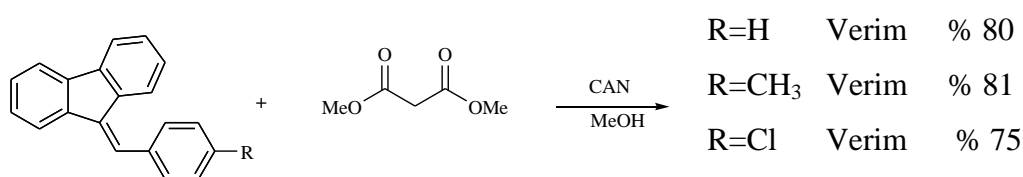
4,4'-(9H-fluorene-9,9-diil)bis(metilen)bis(1-(naftalen-1-ilmetil))-1H-1,2,3-triazol:
DMF içerisinde askorbik asit ve CuSO_4 varlığında 9,9-di-(prop-2-inil)-9H-fluorene ile 1-(Azidometil)naftalen'in reaksiyonu sonucunda E2 maddesi elde edildi. ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları sırasıyla Şekil A.91-A.92'de verilmiştir.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})= 3.28$ (4H, s, = -**CH**-), 5.73 (4H, s, Ar-**CH**-), 6.09 (2H, s, =**CH**), 6.69 - 7.95 (22H, m, Ar-**H**)

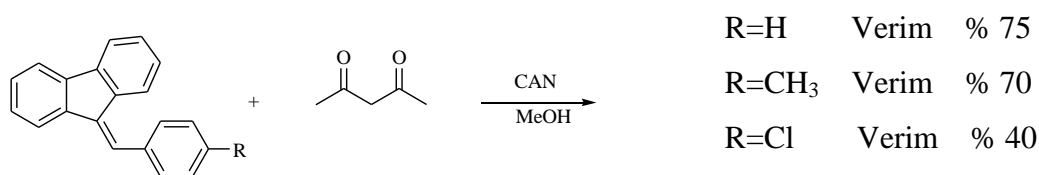
^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})= 37.2, 52.55, 55.1, 19.9, 121.9, 123.1, 123.4, 124.7, 125.5, 126.6, 126.9, 127.3, 127.5, 127.7, 129.1, 130.1, 130.2, 131.3, 134.1, 141.0, 146.4.$

BÖLÜM 5. SONUÇLAR

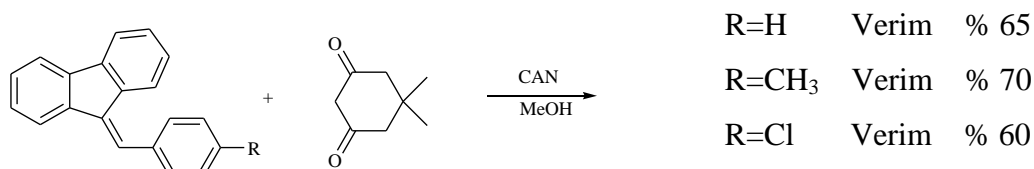
5.1. 9-Benziliden-9H-Fluoren Türevlerine Seryum Amonyum Nitrat (CAN) Varlığında 1,3-Dikarbonil Bileşiklerinin Katılması Sonucu % Verimleri



Şekil 5.1. CAN varlığında 9-benziliden-9H-fluorenlerin dimetil malonat ile reaksiyonu % verimleri

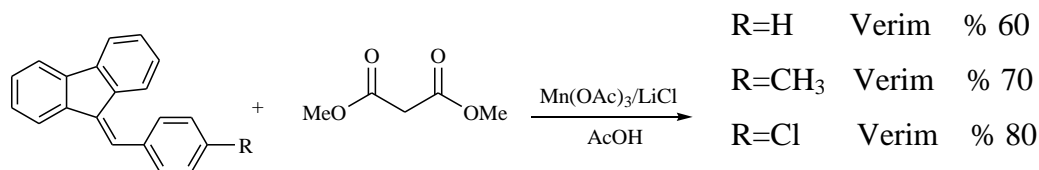


Şekil 5.2. CAN varlığında 9-benziliden-9H-fluorenlerin asetil aseton ile reaksiyonu % verimleri

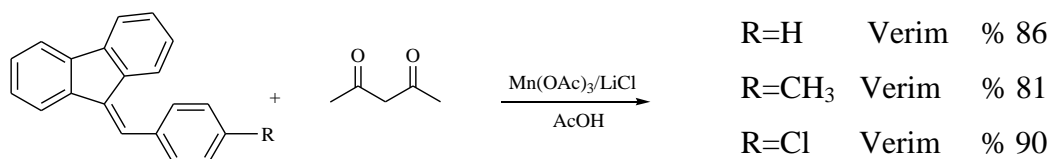


Şekil 5.3. CAN varlığında 9-benziliden-9H-fluorenlerin dimedon ile reaksiyonu % verimleri

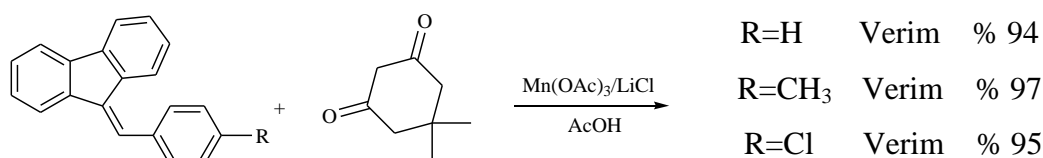
5.2. 9-Benziliden-9H-Fluoren Türevlerine Mangan (III) Asetat Varlığında 1,3-Dikarbonil Bileşiklerinin Katılması Sonucu % Verimleri



Şekil 5.4. Mn(OAc)₃ varlığında 9-benziliden-9H-fluorenlerin dimetil malonat ile reaksiyonu % verimleri

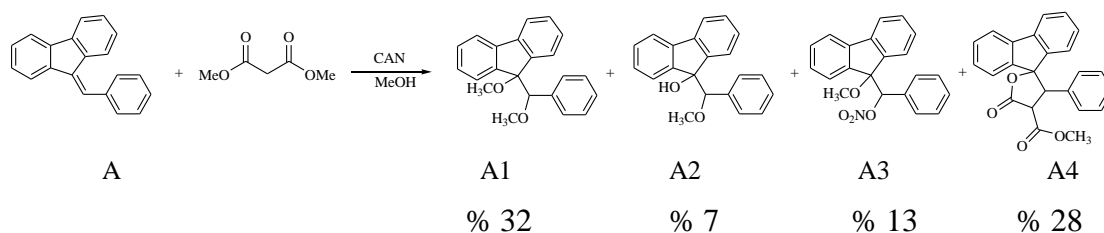


Şekil 5.5. Mn(OAc)₃ varlığında 9-benziliden-9H-fluorenlerin asetil aseton ile reaksiyonu % verimleri

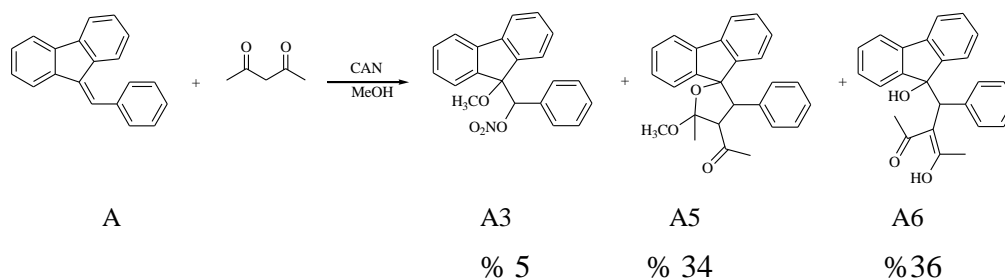


Şekil 5.6. Mn(OAc)₃ varlığında 9-benziliden-9H-fluorenlerin dimedon ile reaksiyonu % verimleri

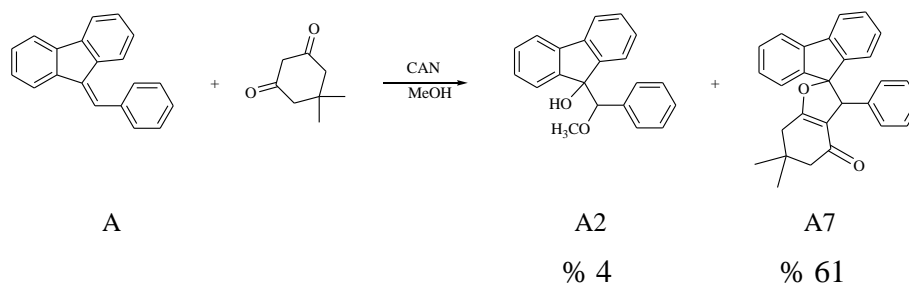
5.3. 9-Benziliden-9H-Fluorene Seryum Amonyum Nitrat (CAN) Varlığında 1,3-Dikarbonil Bileşiklerinin Katılması Sonucu Elde Edilen Ürünler



Şekil 5.7. CAN varlığında 9-benziliden-9H-fluorenin dimetil malonat ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünler

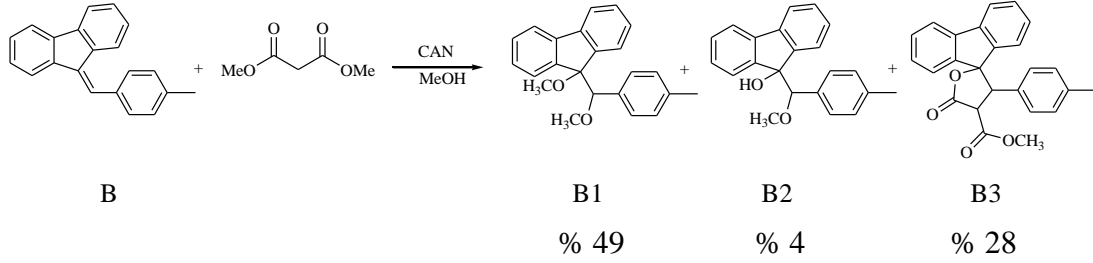


Şekil 5.8. CAN varlığında 9-benziliden-9H-fluorenin asetil aseton ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünler

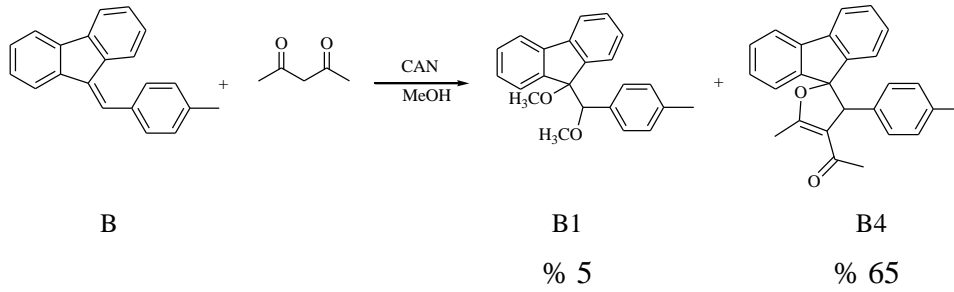


Şekil 5.9. CAN varlığında 9-benziliden-9H-fluorenin dimedon ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünler

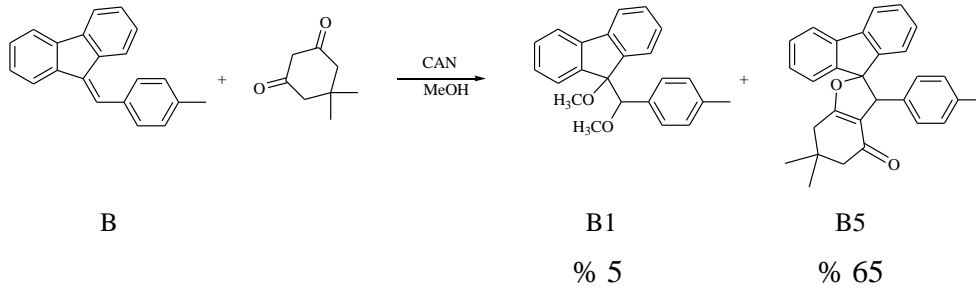
5.4. 9-(4-Metilbenziliden)-9H-Fluorene Seryum Amonyum Nitrat (CAN) Varlığında 1,3-Dikarbonil Bileşiklerinin Katılması Sonucu Elde Edilen Ürünler



Şekil 5.10. CAN varlığında 9-(4-metilbenziliden)-9H-fluorenin dimetil malonat ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünler

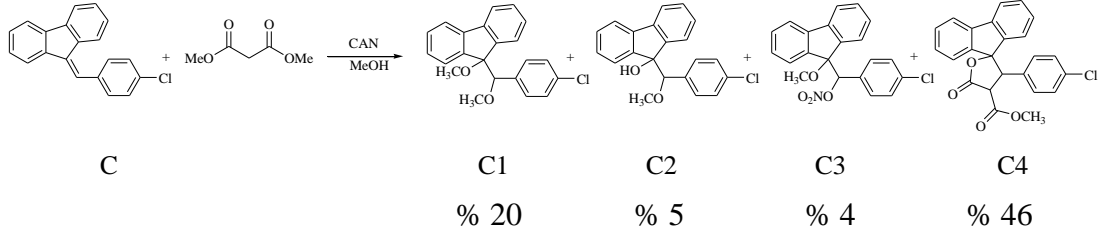


Şekil 5.11. CAN varlığında 9-(4-metilbenziliden)-9H-fluorenin asetil aseton ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünler

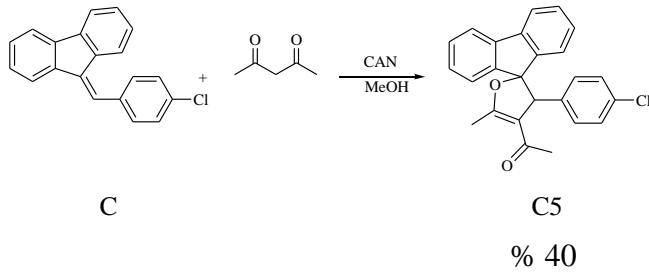


Şekil 5.12. CAN varlığında 9-(4-metilbenziliden)-9H-fluorenin dimedon ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünler

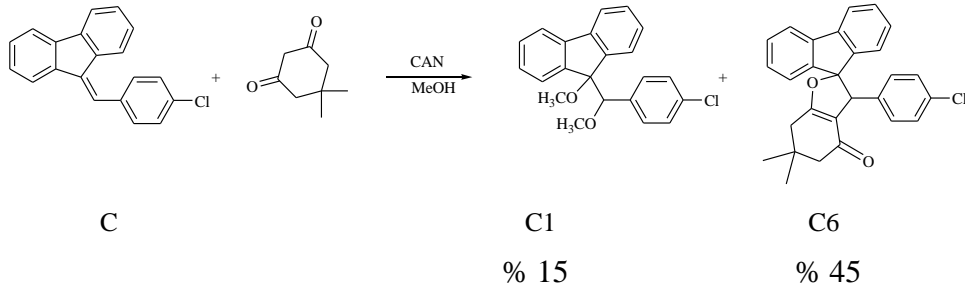
5.5. 9-(4-Klorobenziliden)-9H-Fluorene Seryum Amonyum Nitrat (CAN) Varlığında 1,3-Dikarbonil Bileşiklerinin Katılması Sonucu Elde Edilen Ürünler



Şekil 5.13. CAN varlığında 9-(4-klorobenziliden)-9H-fluorenin dimetil malonat ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünler

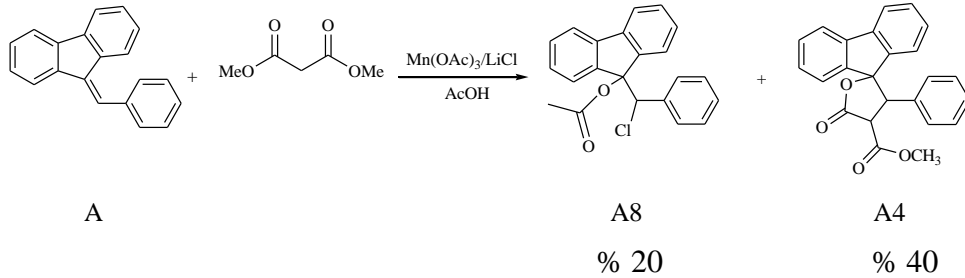


Şekil 5.14. CAN varlığında 9-(4-klorobenziliden)-9H-fluorenin asetil aseton ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünler

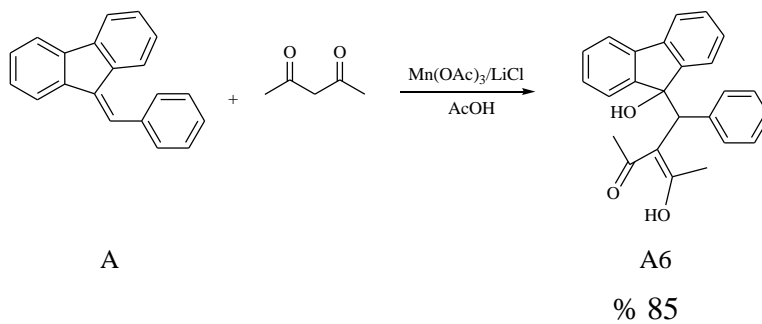


Şekil 5.15. CAN varlığında 9-(4-klorobenziliden)-9H-fluorenin dimedon ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünler

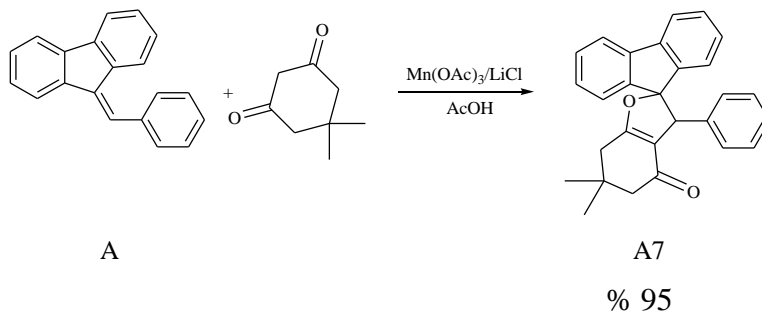
5.6. 9-Benziliden-9H-Fluorene Mangan (III) Asetat Varlığında 1,3-Dikarbonil Bileşiklerinin Katılması Sonucu Elde Edilen Ürünler



Şekil 5.16. $Mn(OAc)_3$ varlığında 9-benziliden-9H-fluorenin dimetil malonat ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünler

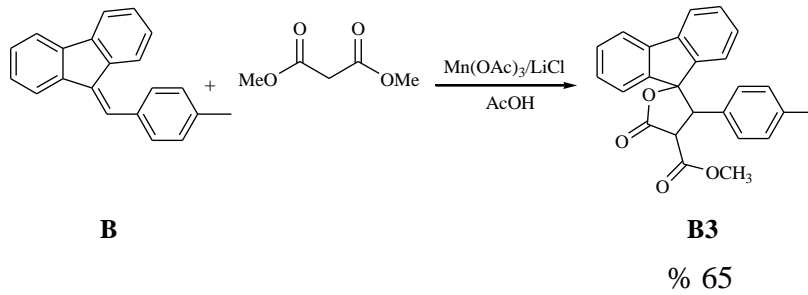


Şekil 5.17. $Mn(OAc)_3$ varlığında 9-benziliden-9H-fluorenin asetil aseton ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünler

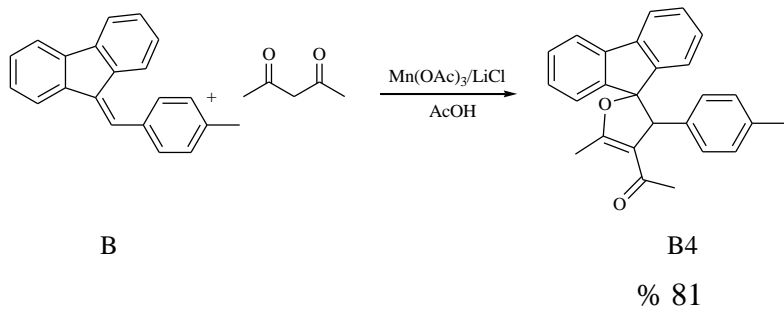


Şekil 5.18. $Mn(OAc)_3$ varlığında 9-benziliden-9H-fluorenin dimedon ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünler

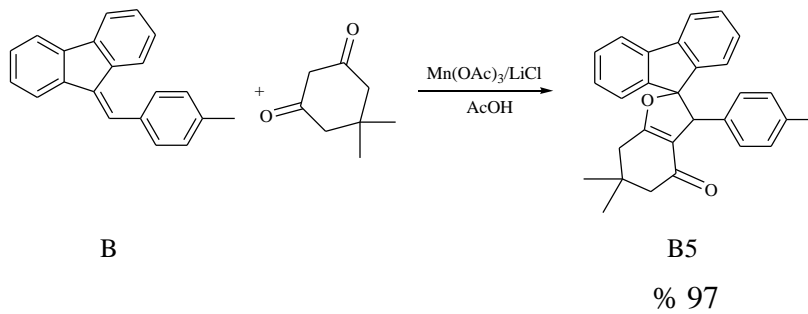
5.7. 9-(4-Metilbenziliden)-9H-Fluorene Mangan (III) Asetat Varlığında 1,3-Dikarbonil Bileşiklerinin Katılması Sonucu Elde Edilen Ürünler



Şekil 5.19. $Mn(OAc)_3$ varlığında 9-(4-metilbenziliden)-9H-fluorenin dimetil malonat ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünler

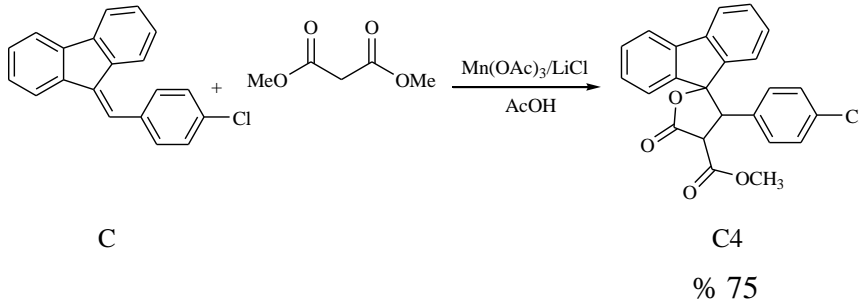


Şekil 5.20. $Mn(OAc)_3$ varlığında 9-(4-metilbenziliden)-9H-fluorenin asetil aseton ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünler

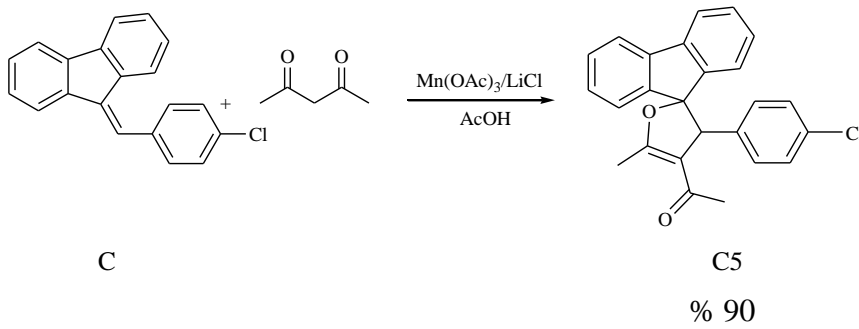


Şekil 5.21. $Mn(OAc)_3$ varlığında 9-(4-metilbenziliden)-9H-fluorenin dimedon ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünler

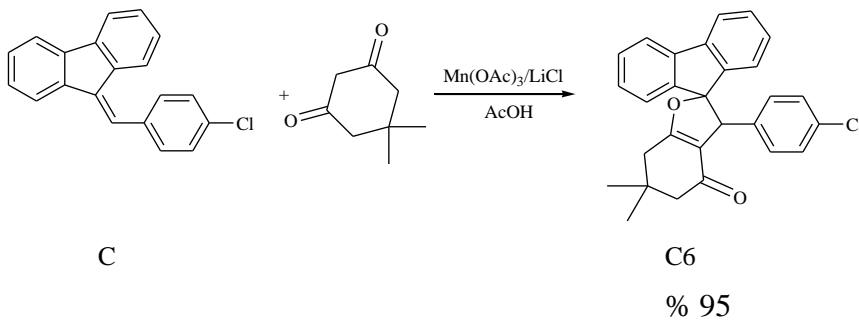
5.8. 9-(4-Klorobenziliden)-9H-Fluorene Mangan (III) Asetat Varlığında 1,3-Dikarbonil Bileşiklerinin Katılması Sonucu Elde Edilen Ürünler



Şekil 5.22. $Mn(OAc)_3$ varlığında 9-(4-klorobenziliden)-9H-fluorenin dimetil malonat ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünler

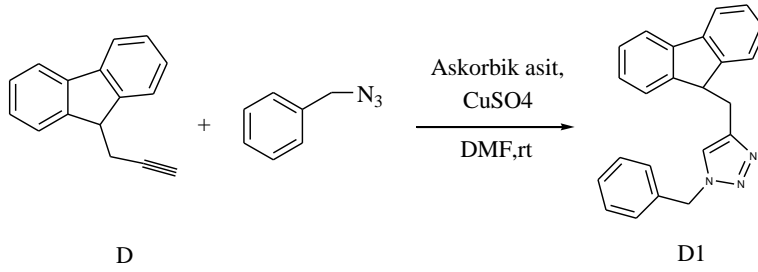


Şekil 5.23. $Mn(OAc)_3$ varlığında 9-(4-klorobenziliden)-9H-fluorenin asetil aseton ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünler

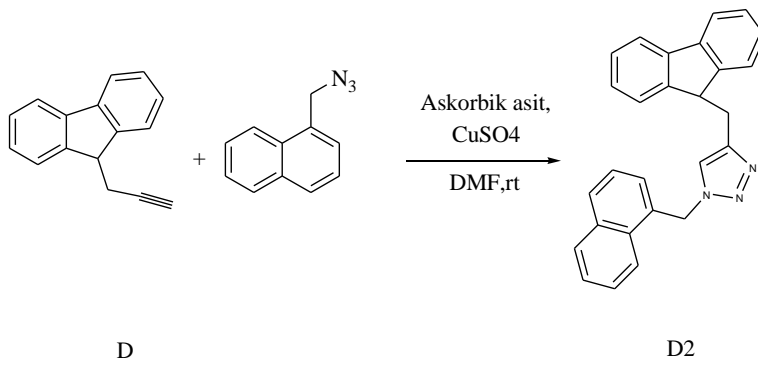


Şekil 5.24. $Mn(OAc)_3$ varlığında 9-(4-klorobenziliden)-9H-fluorenin dimedon ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünler

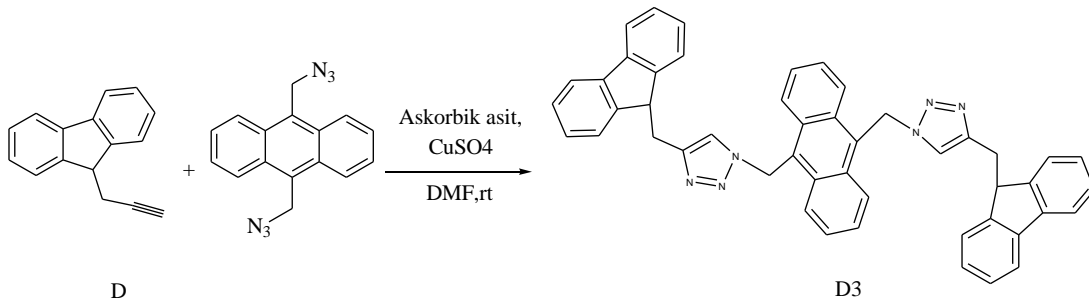
5.9. 1,3-Dipolar Siklo Katılmalar Sonucunda Elde Edilen 1,4-Disubstitue 1,2,3-Triazol Bileşikleri



Şekil 5.25. 4-((9H-fluoren-9-il)metil)-1-benzil-1H-1,2,3-triazol eldesi

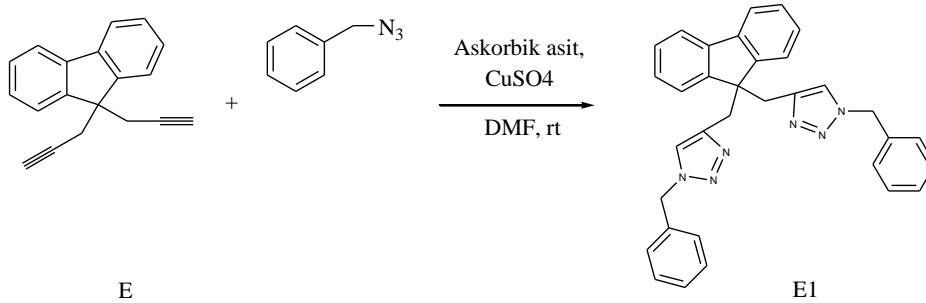


Şekil 5.26. 4-((9H-fluoren-9-il)metil)-1-(naftalen-1-ilmetil)-1H-1,2,3-triazol eldesi

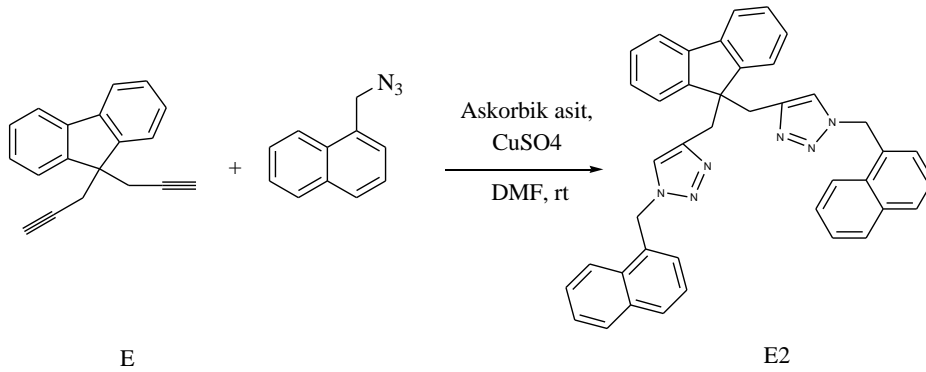


Şekil 5.27. 9,10-bis ((4-((9H-fluoren-9-il)metil)- 1H-1,2,3-triazol-1-il)metil)antrasenin eldesi

5.10. 1,3-Dipolar Siklo Katılmalar Sonucunda Elde Edilen Bis-1,4-Disubstitue 1,2,3-Triazol Bileşikleri

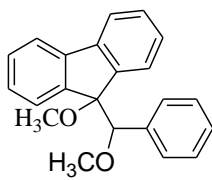


Şekil 5.28. 1-benzil-4-((1-benzil-1H-1,2,3-triazol-4-il)metil)-9H-fluoren-9-il)metil)-1H-1,2,3-triazol eldesi



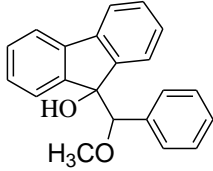
Şekil 5.29. 1-benzil-4-((1-benzil-1H-1,2,3-triazol-4-il)metil)-9H-fluoren-9-il)metil)-1H-1,2,3-triazol eldesi

5.11. Elde Edilen Ürünlerin NMR Yorumları

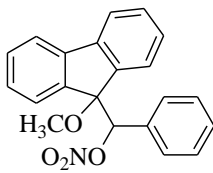


A1 molekülünün ^1H NMR spektrumunda (Şekil A.7) 2.86 ppm'de görülen pik benzilik karbondaki metoksi protonlarına aittir ve ^{13}C NMR spektrumunda (Şekil A.8) karbonu 52.2 ppm'de gözlenir. 3.26 ppm'deki ise fluorenenin 9 pozisyonundaki karbona bağlı metoksi protonlarına ait singlet piktir. Metoksi gruplarının varlığı IR spektrumunda (Şekil A.10) 1099 cm^{-1} 'deki C-O etkileşimini gösteren pikle de kanıtlanmaktadır. Bağlı olduğu karbonun ^{13}C NMR spektrumundaki yeri 57.9 ppm'dir. 4.57 ppm'de benzilik singlet protonu gözlenirken,

benzilik karbon 88.98 ppm'de yer almaktadır. Fluorenin 9 pozisyonundaki karbonu 90.83 ppm'de görmekteyiz. 6.75-7.05 ppm arasındaki aromatik proton pikleri benzen halkasına ait olup 7.21-7.54 ppm arasındaki aromatik pikler fluoren halkasındaki protonlara aittir. Bu bileşiğin erime noktası 123-124 °C bulunmuştur.

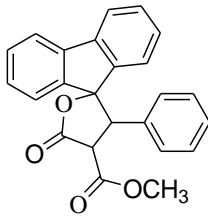


A2 molekülünün ^1H NMR spektrumunda (Şekil A.11) 2.90 ppm'de görülen metoksi hidrojenleri ve ^{13}C NMR spektrumunda (Şekil A.12) 52.3 ppm'de görülen ise metoksi karbonunun pikleridir. 3.64 ppm'de hidroksil protonunu gözlerken IR spektrumundaki (Şekil A.14) 3402 cm^{-1} 'deki geniş O-H piki hidroksil grubunun varlığını kanıtlamıştır. Bu grubun bağlı olduğu fluorenin 9-pozisyonundaki karbon 91.3 ppm'de rezonans olmuştur. Benzilik proton 5.25 ppm'de singlet olarak kendini gösterirken benzilik karbonu 80.1 ppm'de gelmiştir. DEPT'teki (Şekil A.13) -CH değeri de bunu doğrulamaktadır. 6.64-6.99 ppm arasında 5 protonu içeren mono substitüeli benzen halkasına ait olduğu gözlenen pikler yer almaktadır. 7.28-7.71 ppm arasındaki aromatik pikler fluorenin protonlarına aittir. Bu bileşiğin erime noktası 190-191 °C bulunmuştur.

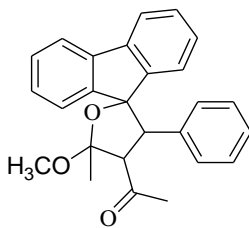


A3 molekülünün ^1H NMR spektrumunda (Şekil A.15) 2.87 ppm'de gözlenen singlet pik metoksi hidrojenlerine aittir. Bu hidrojenleri bağlı olduğu karbon ise ^{13}C NMR spektrumundan (Şekil A.16) görüldüğü üzere 52.1 ppm'de rezonansa gelmiştir. IR spekturmunda (Şekil A.18) 1630 cm^{-1} 'de gözlenen pik (-O-NO₂) grubunun göstergesidir. -ONO₂ grubuna bağlı olan karbon 82.6 ppm'de, protonu ise 6.25 ppm'de pik vermiştir. Bunun nedeni hem benzilik proton olması hem de komşu nitrat grubunun etkisindedir. 6.78-6.81 ppm'deki integrasyon değerinden iki protona ait olduğu anlaşılan dublet pik benzen halkasında substitüsyona yakın olan ^{13}C NMR'ında 127.4 ppm'de gelen karbonun hidrojenlerine aittir. 6.95-7.00 ppm arasında iki protona ait olan pik meta konumundaki

protonlarıdır. Komşu iki proton tarafından triplete yarılmıştır. 7.07-7.1 ppm'de dublet olarak gözlenen pik ise benzen halkasının para pozisyonunu göstermektedir. 7.25-7.67 ppm arasında fluoren halkasının protonları gelirken, ^{13}C NMR'ında 89.5 ppm'de fluoren halkasının 9 pozisyonunda yer alan karbona ait pik gözlenmektedir. Bu bileşiğin erime noktası 132,5-133,5 °C olarak bulunmuştur.

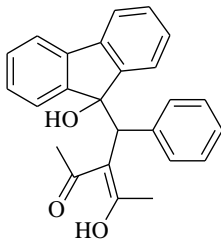


A4 molekülüne ait (Şekil A.19) 3.80 ppm'de singlet olarak karşımıza çıkan ester protonlarının karbonu ^{13}C NMR spektrumunda (Şekil A.20) gözlenen 53.6 ppm'de rezonans olmuştur. Bu molekülün ^1H NMR spektrumunda 4.73-4.86 ppm'de bir AB sistemi gözlenmektedir. Bu sistemdeki benzilik karbon 50.9 ppm'de, dikarbonil arasındaki karbon 54.6 ppm'de pik vermiştir. 6.67-6.96 ppm arasında gözlenen pik benzen halkasına aittir. 7.16-7.82 ppm arasında ise fluoren protonları rezonansa gelmektedir. ^{13}C NMR spektrumunda 167.8 ve 171.2 ppm'de gelen ve IR spektrumunda (Şekil A.22) 1776,1738 cm^{-1} 'de gelen pikler bize 1,3-dikarbonil grubunun var olduğunu göstermektedir. Bu bileşiğin erime noktası 190-192 °C olarak bulunmuştur.

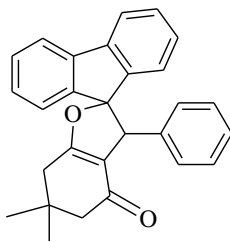


A5 molekülünün ^1H NMR spektrumunda (Şekil A.23) 1.83 ppm'de metil protonları rezonansa gelirken karbonu (Şekil A.24) 21.8 ppm'de gelmiştir. Karbonil grubuna komşu metil protonlarına ait pikler ise 2.22 ppm'de ve karbonunu 29.9 ppm'de görmekteyiz. Metoksi protonları komşu oksijen atomunun etkisiyle 3.48 ppm'e kadar kaymıştır. Metoksi karbonu 49.7 ppm'de rezonans olmuştur. Bu yapıda da bir AB sistemiyle karşılaşmaktayız. Bu sistemin 3.92-3.97 ppm arasında gözlenen dublet kısmı karbonile komşu olan ve ^{13}C NMR spektrumunda 65.4 ppm'de gözlenen karbonun protonunu gösterirken, 4.92-4.96

ppm arasındaki dublet kısmı benzilik protonları göstermektedir. Benzilik karbon 55.24 ppm'de pik vermektedir. 6.55-6.91 ppm arasında 5 protona karşılık gelen pikler benzen halkasındaki protonlara aittir. Fluoren halkasındaki protonlar ise 7.02-7.76 ppm arasında rezonans olmuşlardır. IR spekturumunda (Şekil A.26) 1667 cm^{-1} 'de gözlenen karbonil grubunun karbonu 205.8 ppm'de gelmektedir. Bu bileşiğin erime noktası $192\text{-}193\text{ }^{\circ}\text{C}$ bulunmuştur.

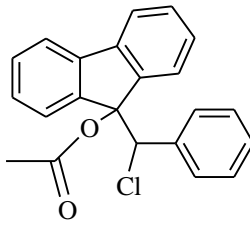


A6 molekülünün ^1H NMR spekturumunda (Şekil A.27) 1.99 ppm'de allilik protonlar rezonans olmuşlardır. Allilik karbonu ^{13}C NMR spekturumunda (Şekil A.28) 15.8 ppm'de gelmiştir. Karbonil grubuna komşu hidrojenler karbonil grubunu etkisiyle 2.58 ppm'de karbonu ise 29.9 ppm'de rezonans olmuşlardır. Bu yapının IR spekturumunda (Şekil A.30) $1666,1587\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen bir α - β doymamış sistemi bulunmaktadır. DEPT (Şekil A.29) spekturumuna bakıldığında ise aromatik kısımlar haricinde sadece bir tane $-\text{CH}$ pikinin varlığı yapıyı desteklemektedir. Bu $-\text{CH}$ piki 57.6 ppm'de gözlenmekle birlikte benzilik karbona aittir. Benzilik protonu ise 4.79 ppm'de rezonansa gelmiştir. Fluoren halkasını 9 pozisyonuna bağlı $-\text{OH}$ pikini 6.92 ppm'de görmekteyiz. Bu bileşiğin erime noktası $142,5\text{-}143,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ bulunmuştur.

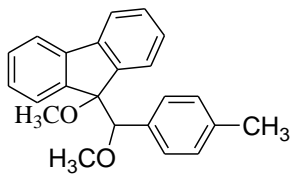


A7 molekülünün ^1H NMR spekturumuna (Şekil A.31) bakıldığında dimedonun metil protonları 1.29 ve 1.37 ppm'de görülmektedir. Bu metil gruplarını karbonları ise ^{13}C NMR spekturumunda (Şekil A.32) 29.2 ve 29.4 ppm'de pik vermektedir. DEPT spekturumunda da (Şekil A.33) iki $-\text{CH}_3$ gözlenmektedir. Dimedonun metilen protonları 2.43 ve 2.69 ppm'de rezonans olmuşlardır. 2.43 ppm'de gelen pik allilik kısım, 2.69 ppm'de gelen ise karbonil

grubuna komşu olan kısma aittir. Oluşan furan halkasının fenil substituentli karbonu 53.8 ppm'de gelirken (yani benzilik karbon), bu karbonun protonu 4.92 ppm'de rezonansa gelmiştir. Bu molekülün IR spekturumunda (Şekil A.34) 1657,1585 cm^{-1} 'de gözlenen bir α,β -doymamış sistemi gözlenmektedir. ^{13}C NMR spekturumunda ise bu $\alpha\text{-}\beta$ doymamış sisteminin 193.9 ppm'de karbonil karbonunu, 178.2 ppm'de β - karbonunu ve 114.4 ppm'de α -karbonunu görmekteyiz. Bu da yapımızın doğruluğunu desteklemektedir. Bu bileşiğin erime noktası 168-169 $^{\circ}\text{C}$ bulunmuştur.

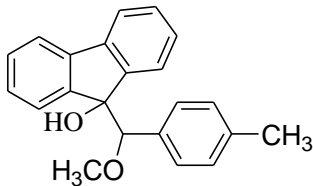


A8 molekülüne bakıldığında kullanılan LiCl tuzu dolayısıyla bir klor katılması görülmektedir. ^1H NMR spekturumunda (Şekil A.35) 2.14 ppm'de çift bağın diğer kısmına yani fluorenin 9 pozisyonuna bağlanan asetat grubunun protonlarını ve 5.58 ppm'de ise klorun bağlandığı benzilik protonunu görmekteyiz. Bu yapının DEPT (Şekil A.37) spekturumundan aromatik kısım haricinde bir $-\text{CH}$ grubu gözlenmesi bu 67.7 ppm'de gelen $-\text{CH}$ 'in benzilik karbonuna ait olduğunu göstermektedir. Eğer bu katılma tam tersine klor 9-pozisyonuna, asetat benzilik karbona katılsaydı; 67.7 ppm'de gelen pikin ~ 90 ppm civarında gelmesi fluoren halkasının 9 pozisyonundaki karbonun ise 88.8 ppm yerine ~ 80 ppm civarında gelmesi gerekirdi. Birde benzilik protonunun 6'nın üzerine çıkması gerekirken 5.58 ppm'de gözlenmesi katılmanın bu şekilde olduğunu doğrulamaktadır. IR spekturumunda (Şekil A.38) ester karbonili 1742 cm^{-1} 'de gelmiştir. Bu bileşiğin erime noktası 185-186 $^{\circ}\text{C}$ bulunmuştur.

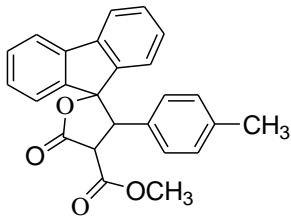


B1 molekülünün ^1H NMR spekturumunda (Şekil A.39) benzen halkasına bağlı metil protonları 2.19 ppm'de pik vermiştir. Metoksi metillerinin protonlarını ise 2.85 ve 3.24 ppm'de görmekteyiz. ^{13}C NMR spekturumuna (Şekil A.40) bakıldığında benzen halkasına bağlı metil karbonunun

21.4 ppm'de, metoksi karbonlarının 52.2 ve 57.8 ppm'de rezonans olduğu gözlenmektedir. Metoksi grubunun varlığını IR spektrumunda (Şekil A.42) 1080 cm^{-1} 'de görülen C-O gerilme pikinden de anlamaktayız. 4.55 ppm'de rezonansa gelen singlet ve integrasyonundan bir protona denk gelen pik benzilik protona aittir. Bu protonun karbonunu 88.8 ppm'de görmekteyiz. Fluorenin 9 pozisyonundaki karbon ise 90.8 ppm'de gelmektedir. 6.69-6.85 ppm arasındaki çatı sistemi bize benzen halkasına birbirlerine para konumunda iki grubun bağlı olduğunu göstermektedir. Fluoren halkasının protonları 7.19-7.55 ppm arasında rezonans olmuştur. Bu bileşiğin erime noktası $122\text{-}123\text{ }^{\circ}\text{C}$ olarak bulunmuştur.

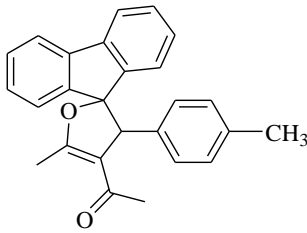


B2 molekülünde ^1H NMR spektrumunda (Şekil A.43) 2.09 ppm'deki pik benzene bağlı metil grubuna aittir. Bu grubun karbonunu ^{13}C NMR spektrumunda (Şekil A.44) 21.3 ppm'de görmekteyiz. 2.92 ppm'deki singlet ve üç protona karşılık gelen pik metoksi hidrojenlerindedir. Metoksi karbonu ise 52.2 ppm'de rezonans olmuştur. Hidroksil grubunun hidrojeni 5.25 ppm'de gözlenirken bağlı olduğu fluorenin 9 pozisyonuna ait karbon 91.3 ppm'de gözlenmektedir. 6.54-6.66 ppm'de benzen halkasının çatı sistemi bulunurken fluorenin protonları 7.25-7.70 ppm arasında pik vermişlerdir. Bu bileşiğin erime noktası $142,5\text{-}143,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ olarak bulunmuştur.

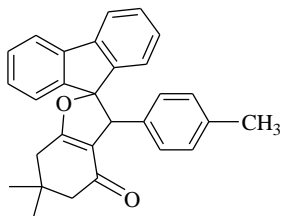


B3 molekülünün ^1H NMR spektrumunda (Şekil A.47) 2.09 ppm'de Ar- CH_3 protonları rezonans olmuştur. ^{13}C NMR spektrumunda (Şekil A.48) bu grubun karbonu 21.2 ppm'de pik vermiştir. Ester CH_3 protonları 3.83 ppm'de singlet olarak, karbonu 53.6 ppm'de gelmektedir. Proton NMR'ında görülen iki çatı sisteminden 4.72-4.84 ppm arasında lakton halkasının $-\text{CH}$ protonları rezonansa gelirken, 6.54-6.76 ppm arasında benzen halkasının protonları rezonans olmaktadır.

171.3 ppm ve 167.9 ppm de gelen karbonil piklerini IR spektrumunda (Şekil A.50) 1776 cm^{-1} ve 1740 cm^{-1} 'de görülen ester gerilme pikleri desteklemektedir. Fluoren halkasının protonları 7.16—7.79 ppm arasında gözlenirken fluorenin 9-pozisyonunun karbon piki 93.3 ppm'de gelmektedir. Bu molekülün erime noktası 175-177 °C olarak bulunmuştur.

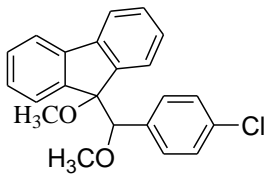


B4 molekülünün ^1H NMR spektrumunda (Şekil A.51) 1.97 ppm'de görülen 3 hidrojene eşdeğer singlet pik benzen halkasındaki metil protonlarına aittir. Bu metil grubu karbonunun ^{13}C NMR spektrumundaki (Şekil A.52) yeri 15.7 ppm'dir. Bu yapıya ait 2.27 ppm ve 2.55 ppm'de iki metil protonları daha vardır. Bu piklerden 2.27 ppm'deki çift allilik karbonun protonlarına ait iken 2.55 ppm'deki karbonil grubuna komşu olan karbonun protonlarını temsil etmektedir. Bu karbonları sırasıyla 21.4 ve 29.9 ppm'de görmekteyiz. Oluşan furan halkasının tek protonu olan benzilik proton 4.72 ppm'de, benzilik karbon ise 57.2 ppm'de rezonans olmaktadır. Fluorenin 9-pozisyonundaki karbon da 96.4 ppm'de pik vermektedir. ^{13}C NMR spektrumunda görülen α,β doymamış sisteminde 195.8 ppm'de karbonil piki, 170.9 ppm'de β -karbonuna ait pik ve 115.6 ppm'de ise α -karbonu piki gelmektedir. Fluorenin 9-pozisyonundaki karbon 96.4 ppm'de rezonans olurken, ^1H NMR spektrumunda 6.44-6.47 ppm arasındaki AB sistemi benzen halkasının protonlarını, 6.80-7.68 ppm arasındaki pikler fluoren halkasının protonlarını göstermektedir.

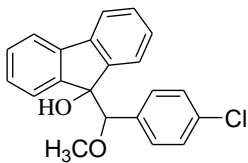


B-5 molekülünün ^1H NMR spektrumunda (Şekil A.54) 1.28 ppm ve 1.36 ppm'de gözlenen singlet pikler dimedonun CH_3 'lerine aittir ve ^{13}C NMR spektrumunda (Şekil A.55) bu metil karbonları 29.2 ve 29.4 ppm'de rezonansa

gelmektedir. 2.17 ppm'deki gözlenen aromatik halkaya bağlı CH₃ protonlarının bağlı olduğu karbon 21.3 ppm'de rezonans olmuştur. 2.47-2.63 ppm arasında dimedonun metilen protonlarının pikleri yer almaktadır. Bu metilen karbonlarından karbonil grubuna komşu olan 51.8 ppm'de rezonansa gelirken diğerini 38.7 ppm'de görmekteyiz. 4.87 ppm'de benzilik protonun singlet piki, 53.4 ppm'de benzilik karbonun piki bulunmaktadır. 6.55-7.63 ppm arasında aromatik protonların pikleri vardır. 34.4 ppm'de iki CH₃ grubunun bağlı dimedon karbonu yer alırken 99.2 ppm'de fluorenin 9 pozisyonundaki karbonu görmekteyiz. Molekülde α , β -doymamış sistemi gözlenirken 193.9 ppm'de karbonil karbonu rezonansa gelmiştir. α , β -doymamış sisteminin varlığını IR spektrumunda (Şekil A.57) 1639, 1616 cm⁻¹'de gelen piklerde doğrulamaktadır. Bu maddenin erime noktası 87-89 °C olarak ölçülmüştür.

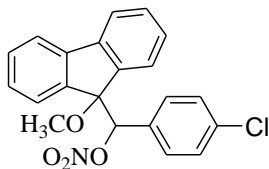


C1 molekülünde ¹H NMR spektrumunda (Şekil A.58) görülen 2.86 ve 3.25 ppm'deki 3'er protona karşılık gelen singlet pikler metoksi protonlarına aittir. Metoksi karbonlarının ise ¹³C NMR spektrumunda (Şekil A.59) 52.2 ve 57.9 ppm'de rezonans olduğunu görmekteyiz. Benzilik protonu 4.57 ppm'de gözlerken benzilik karbonu 88.3 ppm'de rezonans olmuştur. Fluorenin 9-pozisyonundaki karbon 90.7 ppm'de pik vermektedir. 6.71 ve 6.94 ppm'de gözlenen çatı sistemi benzen halkasının protonlarına aittir. Bu molekülün IR spektrumunda (Şekil A.61) 745 cm⁻¹'de C-Cl etkileşimi gözlenmektedir. Bu maddenin erime noktası 145-146 °C olarak ölçülmüştür.

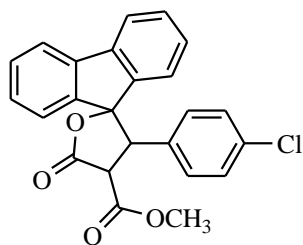


C2 molekülünün ¹H NMR spektrumunda (Şekil A.62) 2.91 ppm'de görülen metoksi hidrojenleri ve ¹³C NMR spektrumunda (Şekil A.63) 52.3 ppm'de görülen ise metoksi karbonunun pikleridir. 3.74 ppm'de hidroksil protonunu

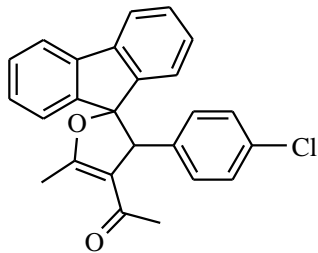
de gözlenen pik doğrulamaktadır. 6.58 ve 6.83 ppm'deki AB sistemi benzen halkasının para pozisyonunda bir grubun varlığı gösterirken, IR spektrumunda (Şekil A.64) 742 cm^{-1} 'de bu konumda bulunan C-Cl etkileşimini göstermektedir. Erime noktası: $146\text{-}147\text{ }^{\circ}\text{C}$



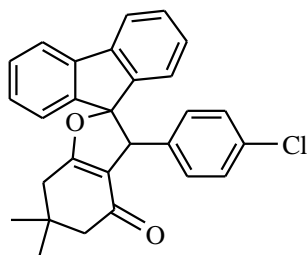
C3 molekülünün ^1H NMR spektrumunda (Şekil A.65) 2.88 ppm'de gelen 3 protona eşdeğer olduğu anlaşılan singlet pik metoksi protonlarını göstermektedir. Metoksi karbonunu 52.1 ppm'de gözlemekteyiz. 6.22 ppm'de benzilik proton rezonansa gelmiştir. Bu pik $-\text{ONO}_2$ grubunun etkisiyle bu kadar aşağı alana kaymaktadır. 6.72 ve 6.93 ppm'de yine benzen halkasına ait AB sisteminin varlığı bize benzen halkasının birbirine para konumunda olan di-substitue olduğunu göstermektedir. Fluoren protonları 7.29-7.51 ppm arasıyla gelirken fluorenin 9-pozisyonundaki karbon 89.6 ppm'de rezonans olmaktadır. Erime noktası: $135\text{-}136\text{ }^{\circ}\text{C}$.



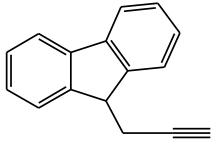
C4 molekülünün ^1H NMR spektrumunda (Şekil A.68) 3.85 ppm'de ester grubuna ait metil protonları rezonans olmuştur. Karbonu ise ^{13}C NMR spektrumuna (Şekil A.69) bakıldığında 53.8 ppm'de pik vermektedir. 4.68 ve 4.80 ppm'de gözlenen çatı sisteminde 4.80 ppm'de iki karbonil grubu arasındaki karbonun protonları rezonansa gelirken 4.68 ppm'de benzilik protonu dublet olarak rezonans olmuştur. Bu sistemin karbonlarını 50.9 ve 54.2 ppm'de görmekteyiz. IR spektrumunda (Şekil A.71) 1779 ve 1734 cm^{-1} 'de iki karbonil grubunun varlığı ^{13}C NMR spektrumunda 167.6 ve 170.8 ppm'de kendini göstermektedir. 6.60ppm ile 6.93 ppm arasındaki bir diğer çatı sistemi benzen halkasına aittir. Bu molekülün erime noktası $177\text{-}179\text{ }^{\circ}\text{C}$ olarak ölçülmüştür.



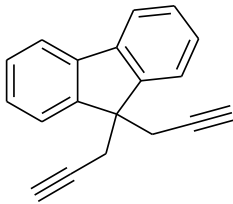
C5 molekülünde ^1H NMR spektrumunda (Şekil A.72) 2.05 ppm'de allilik metil protonları rezonans olurken, ^{13}C NMR spektrumuna (Şekil A.73) bakıldığında bu metil karbonu 15.7 ppm'de rezonans olmuştur. Karbonil grubuna komşu olan metil protonlarını 2.56 ppm'de singlet olarak, karbonunu 29.7 ppm'de gözlemekteyiz. 4.76 ppm'de benzilik protonu rezonansa gelmiştir. Moleküldeki α , β -doymamış sistemine ait karbonlardan karbonil karbonunu 195.8 ppm'de, β -karbonunu 171 ppm'de ve α -karbonunu 115.6 ppm'de görmekteyiz. Fluorenin 9 pozisyonuna ait karbon ise 96.4 ppm'de rezonans olmuştur.



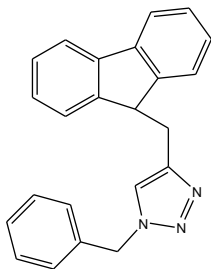
C6 molekülünün ^1H NMR spektrumunda (Şekil A.74) 1.28 ppm'de ve 1.36 ppm'de iki singlet pik dimedonun metil protonlarını belirtir. Ait oldukları metil karbonlarını ^{13}C NMR spektrumuna (Şekil A.75) 29.1 ve 29.3 ppm'de görmekteyiz. Dimedonun metilen protonları 2.41-2.64 ppm arasında rezonans olmaktadır. 4.89 ppm'de gördüğümüz singlet ve bir protona ait olan pik benzilik protonuna aittir. Fluorenin 9-pozisyonundaki karbon 99.1 ppm'de rezonansa gelmiştir. Molekülde α , β -doymamış sistemi olduğu hem IR spektrumundaki (Şekil A.76) 1640 cm^{-1} 'deki geniş karbonil pikinden, hem de 193.9 ppm'de gözlenen karbonil karbonuna ait, 178.5 ppm'de β -karbonuna ve 113.9 ppm'de α -karbonuna ait piklerden anlaşılmaktadır. Ayrıca IR spektrumunda 760 cm^{-1} 'de C-Cl gerilim piki gözlenmektedir. Bu molekülün erime noktası $152\text{-}153\text{ }^\circ\text{C}$ olarak ölçülmüştür.



D molekülünün ^1H NMR spektrumuna (Şekil A.77) bakıldığında 2.12 ppm'de metin protonu rezonans olmuştur. Bu proton üçlü bağın perdeleme bölgesinde olduğu için yukarı alan yani düşük ppm'de gözlenmektedir. Üçlü bağın uç karbonu ^{13}C NMR spektrumuna (Şekil A.78) bakıldığında 69.9 ppm'de, diğer karbonu 82.9 ppm'de rezonansa gelmiştir. 23.5 ppm'de metilen karbonu gözlenirken protonları dubletin dubleti şeklinde 2.74 ppm'de rezonans olmuştur. 4.13 ppm'de karşımıza çıkan triplet pik metilen protonları tarafından yarılmış olan fluorenin 9-pozisyonundaki protona ait piktir. Fluorenin 9-pozisyonundaki karbonu 45.9 ppm'de görmekteyiz.

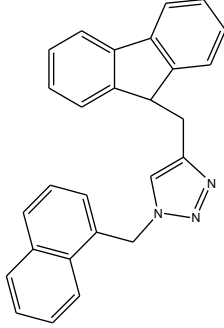


E molekülünün ^1H NMR spektrumunda (Şekil A.80) iki protona ait olduğu integrasyonundan anlaşılan 1.98 ppm'deki singlet pik alkin protonlarına aittir. ^{13}C NMR spektrumundaki (Şekil A.81) 70.9 ppm'deki pik alkinin uç karbonuna ait iken 81.2 ppm'deki diğer karbonu temsil eder. 2.82 ppm'de metilen protonları rezonans olurken metilen karbonları 27.8 ppm'de rezonans olmuştur. Fluorenin 9-pozisyonundaki karbon 50.2 ppm'de pik vermektedir.

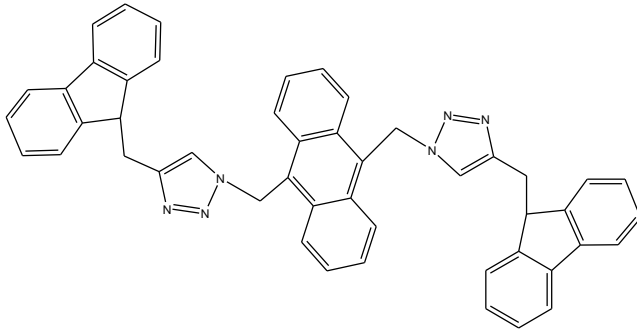


D1 molekülüne ait ^1H NMR spektrumunda (Şekil A.83) 3.34 ppm'de gözlenen pik allil protonlarını, ^{13}C NMR spektrumunda (Şekil A.84) 29.9 ppm'de gözlenen pik ise allil karbonlarını temsil etmektedir. Benzilik protonu 5.39 ppm'de, karbonu ise 54.0 ppm'de rezonans olmuştur. Fluorenin 9-pozisyonundaki protonu 46.8 ppm'de rezonansa gelmiştir. 6.63'ppm'teki singlet pik çift bağ protonunu, 120.0 ppm'deki pik ise triazolun 1 nolu karbonunu yani çift bağ

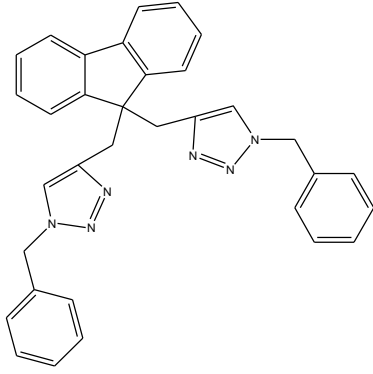
karbonunun birini göstermektedir. Diğer çift bağ karbonu ise 145.7 ppm'de rezonans olmuştur.



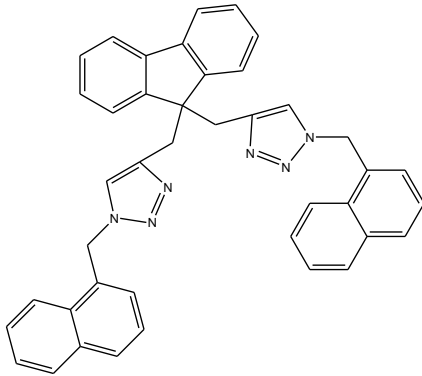
D2 molekülünün ^1H NMR spektrumunda (Şekil A.85) 3.23 ppm'de dublete ayrılmış metilen protonları, 4.32 ppm'de triplete ayrılmış fluoren-9-H protonu, 5.84 ppm'de siglet benzilik protonları ve 6.44 ppm'de ise çift bağ protonu görülmektedir. ^{13}C NMR spektrumunda (Şekil A.86) 30.0 ppm'de metilen karbonu, 46,8 ppm'de fluorenin 9 pozisyonunun karbonu, 52.5 ppm'de benzilik karbon, 119,89 ppm'de ise çift bağ potonu rezonans olmuştur. 6.99-7.95 ppm arasında aromatik protonlar pik vermektedir.



D3 molekülünün ^1H NMR spektrumunda (Şekil A.87) 3.14 ppm'de gelen dublet pik fluorenin 9 pozisyonuna komşu olan allilik karbonun protonlarına aittir. ^{13}C NMR spektrumunda (Şekil A.88) allilik karbonunu 31.2 ppm'de gözlemekteyiz. 4.24 ppm'de fluorenin 9 pozisyonundaki proton rezonans olurken karbonu 45.9 ppm'de rezonans olmaktadır. Antresen halkasına bağlı benzilik proton 6.46 ppm'de gelirken karbonu 49.8 ppm'de rezonansa gelmiştir.



E1 molekülünün ^1H NMR spektrumunda (Şekil A.89) 3.53 ppm'de gelen singlet ve dört protona eşdeğer pik allilik protonlarına aittir. ^{13}C NMR spektrumuna (Şekil A.90) bakıldığında allilik karbonunun 35.4 ppm'de rezonans olduğu görülmektedir. 5.21 ppm'de benzilik protonlar, 53.8 ppm'de benzilik karbonlar rezonansa gelmektedir. 6.13 ppm'de gözlediğimiz bir diğer singlet pik iki protona eşdeğer olup alken protonunu, temsil etmektedir. Fluorenin 9-pozisyonuna ait karbonu 54.5 ppm'de rezonans olmuştur.



E2 molekülünün ^1H NMR spektrumunda (Şekil A.91) 3.28 ppm'de gözlenen singlet pik allilik protonlara aittir. Allilik karbon ^{13}C NMR spektrumuna (Şekil A.92) bakıldığında 37.2 ppm'de rezonansa gelmiştir. Benzilik protonlar aynı zamanda azot atomuna da komşu oldukları için 5.73 ppm'de rezonans olmuşlardır. Benzilik karbonunu 55.1 ppm'de görmekteyiz. Fluorenin 9-pozisyonundaki karbon 55.1 ppm'de pik vermiştir. 6.09 ppm'de çift bağ protonları rezonans olmuştur.

BÖLÜM 6. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Fluoren türevleri organik sentezlerde, eczacılık ve sentetik reçine endüstrisinde, iletkenlik araştırmalarında kullanılan önemli materyallerdir [2]. Bunların yanı sıra, fluoren türevleri antiinflamatuvar, antitümör aktiviteleri gibi çeşitli biyolojik aktiviteye sahiptirler. Çoğu kanserojen etki gösteren fluoren bileşiklerinin farklı pozisyonlarına halojen, hidroksil, nitro gibi grupların bağlanması sonucu kanserojen etkilerinin azaldığı ve hatta antitümör aktiviteye sahip oldukları belirtilmiştir [2,3].

Bu çalışma sonucunda kanserojen özelliğe sahip fluoren bileşiklerinin γ -lakton, dihidrofuran ve triazol türevi siklizasyon ürünleri ile hidroksil, metoksil ve nitrat gruplarının katılmaları ile oluşan bileşiklerin biyolojik aktivite göstereceği ve dolayısıyla da bu kanserojen özelliğinin anti kanserojen özelliğe sahip olacağı düşünülmektedir [2,3]. Ayrıca bu tür bileşiklerin enzim inhibe özellikleri bilinmektedir.

Bu çalışmanın ilk kısmında katalizör olarak seryum amonyum nitrat (CAN) ve mangan(III)asetat kullanılmıştır. CAN kullanıldığında katılma ürünlerinin $Mn(OAc)_3$ kullanıldığından daha fazla olduğu gözlemlendi. Siklizasyon ürünleri ise $Mn(OAc)_3$ varlığında daha yüksek verimle elde edildi.

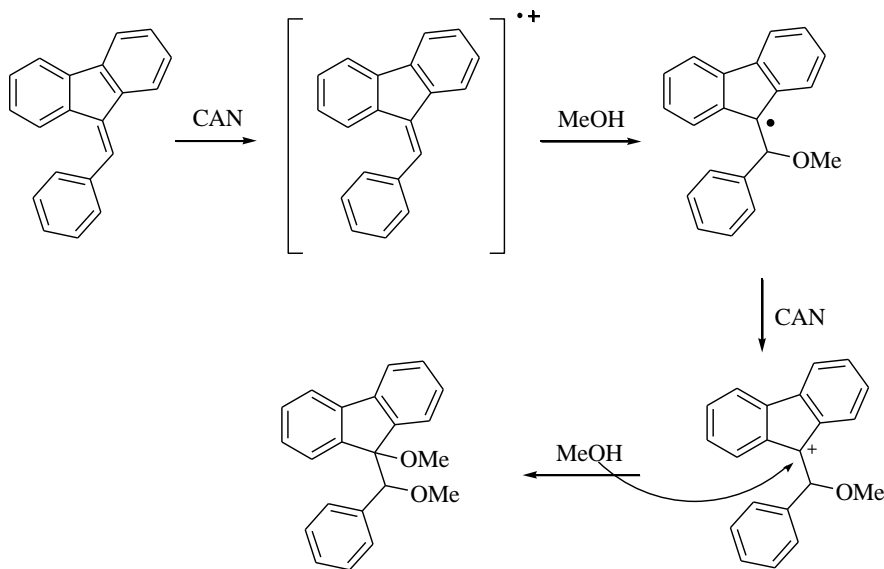
9-benziliden-9H-fluoren türevlerine 1,3-dikarbonil bileşiklerinin [3+2] oksidatif siklo katılmasıyla fluorenin dihidrofuran ve γ -lakton türevleri elde edildi. Bu siklizasyon ürünleri 1,3-dikarbonil bileşiği olarak dimetil malonat kullanıldığında γ -lakton türevi bileşikler, asetil aseton ve dimedon kullanıldığında dihidrofuran türevi bileşikler olup γ -lakton türevleri dihidrofuran türevlerinden daha düşük verimle elde edilmiştir. Birçok furan türevi biyolojik aktiviteye sahiptir ve fotokromik moleküllerin sentezinde, gıda katkı maddelerinde ve ilaç yapımında kullanılan faydalı ürünlerdir [51,55].

Kimyasal analizler göstermektedir ki mikroorganizmaların bazıları (*Saccharomyces*, *Candida*, *Cladosporium*, *Sarcina* gibi) α ve γ -laktonları üretmektedir [98]. Doğal ve yarısentetik γ -laktonlar gıdaların aroma komplekslerinde sıklıkla bulunmalarının yanı sıra anti-inflamatuar, anti-bakteriyal, anti-hiperlipidemik, antialerjik ve bilhassa sitotoksik aktiviteye sahiptirler [99,100].

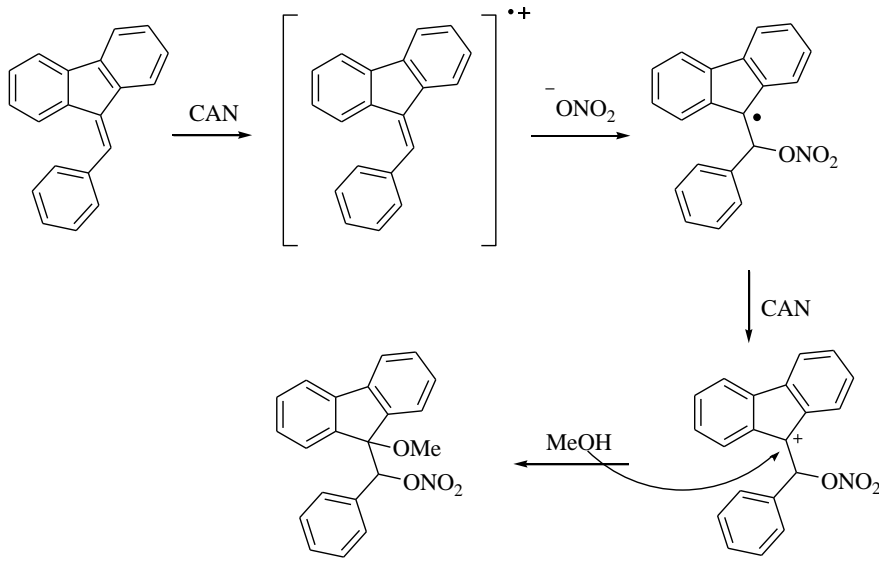
Kullanılan 1,3-dikarbonil bileşikleri arasında yüksek reaktivitesi nedeniyle en hızlı reaksiyona giren ve en yüksek verimle siklizasyon ürünleri elde edilen dimedondur. Daha çok katılma ürünleri veren ve siklizasyon ürünlerini daha az elde ettiğimiz 1,3-dikarbonil bileşiği ise dimetil malonattır.

Katalizör olarak $Mn(OAc)_3$ kullanıldığında 9-benziliden-9H-fluoren türevlerinin başlangıç maddeleri olan fluoren ve aldehite parçalandıkları gözlenmiş olup kullanılan katalizör mol oranının %10'u kadar LiCl kullanılarak yüksek verimle siklizasyon ürünleri elde edilmiştir. Burada da tuz etkisinin önemini gözlemlemekteyiz. Literatürde de $Mn(OAc)_3$ 'ın yanında bir başka tuz ilavesinin ürün dağılımına etkisi araştırılmış ve tuzun varlığının serbest radikal reaksiyonları pozitif yönde etkilediği bildirilmiştir [101,102].

Seryum amonyum nitrat katalizörlüğünde elde edilen katılma ürünleri için önerilen mekanizmalar Şekil 6.1 ve Şekil 6.2.'de gösterilmektedir.



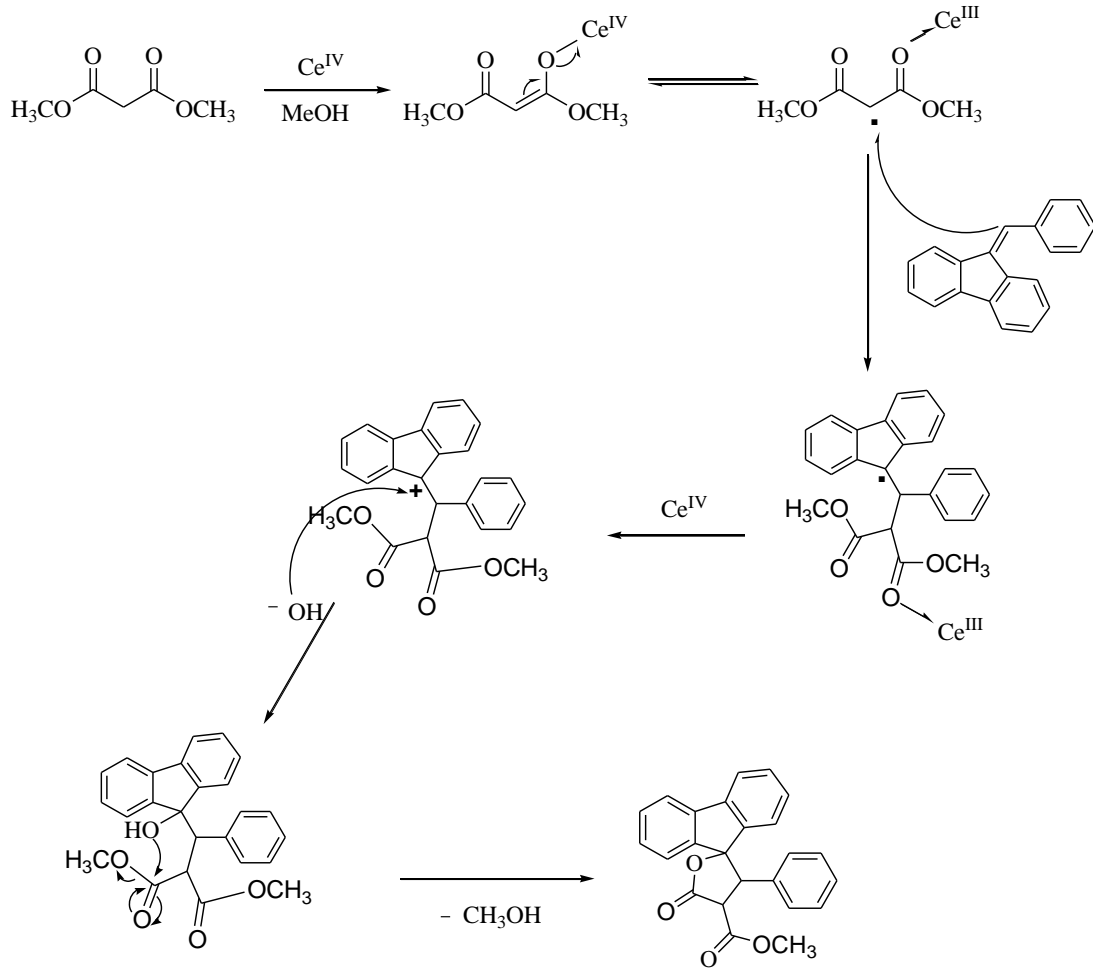
Şekil 6.1. CAN katalizörlüğünde A1 molekülü için önerilen mekanizma



Şekil 6.2. CAN katalizörlüğünde A3 molekülü için önerilen mekanizma

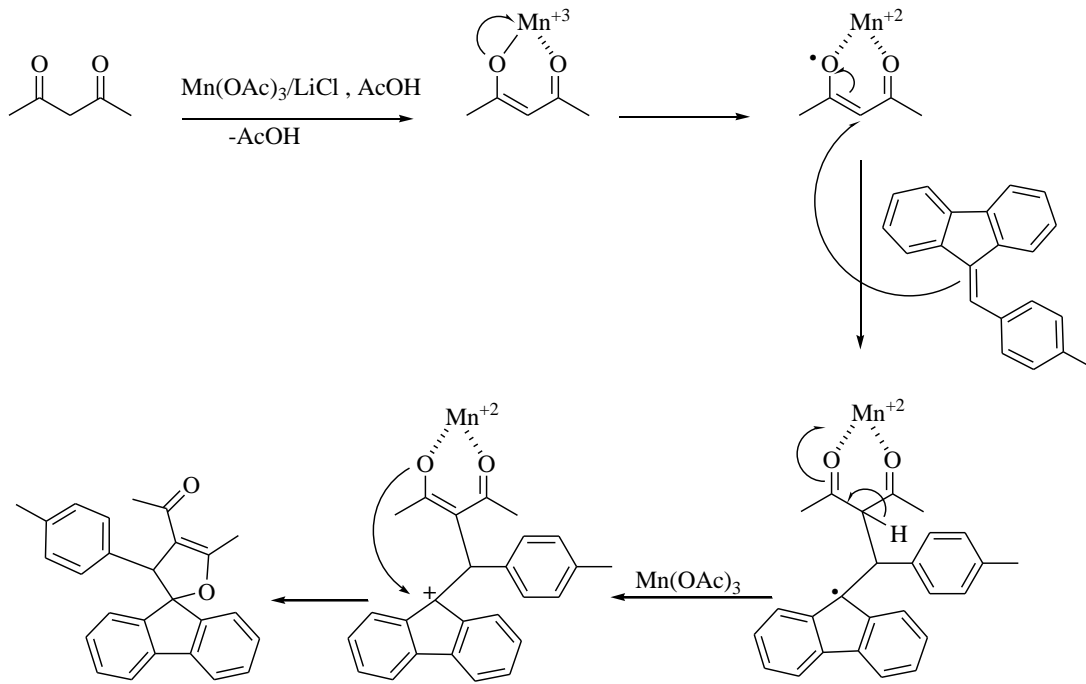
Şekil 6.1 ve 6.2’de önerilen katılma mekanizmalarında önce bir radikal katyon oluşarak, buradan metoksi veya nitrat katılması ile kararlı bir radikal ara ürüne geçilir. Bu ürün CAN ile karbokatyona yükseltgenir [103]. Reaksiyonda çözücü olarak MeOH kullandığımız için bu karbokatyona bir metoksi katılması daha gerçekleşir. Literatürde de bu tür katılma ürünleri ile karşılaşmaktadır. Ayrıca katılma ürünlerinin çözücü olarak kullanılan alkole bağlı olduğu gösterilmektedir [45,66,68,69].

Seryum amonyum nitrat ve mangan(III)asetat katalizörlüğünde elde edilen siklizasyon ürünleri için önerilen mekanizmalar Şekil 6.3. ve Şekil 6.4.’de gösterilmektedir.



Şekil 6.3. CAN katalizörlüğünde A4 molekülü için önerilen mekanizma

Şekil 6.3’de önerilen mekanizmaya göre CAN ve dimetilmalonat Ce^{IV} -enolat kompleksi verir. Ce^{IV} , Ce^{III} e indirgenir. Oluşan α -karbon radikalının 9-benziliden-9H-fluoren ile etkileşimi sonucunda bir ara radikal ürünü oluşur. Bu ürün CAN ile karbokatyona yükseltgenir. Reaksiyon ortamındaki hidroksil iyonunun karbokatyona saldırmasıyla bir ara katılma ürünü meydana gelir. Molekül içi siklizasyon sonucunda bir lakton bileşiği olan A4 molekülü oluşur.



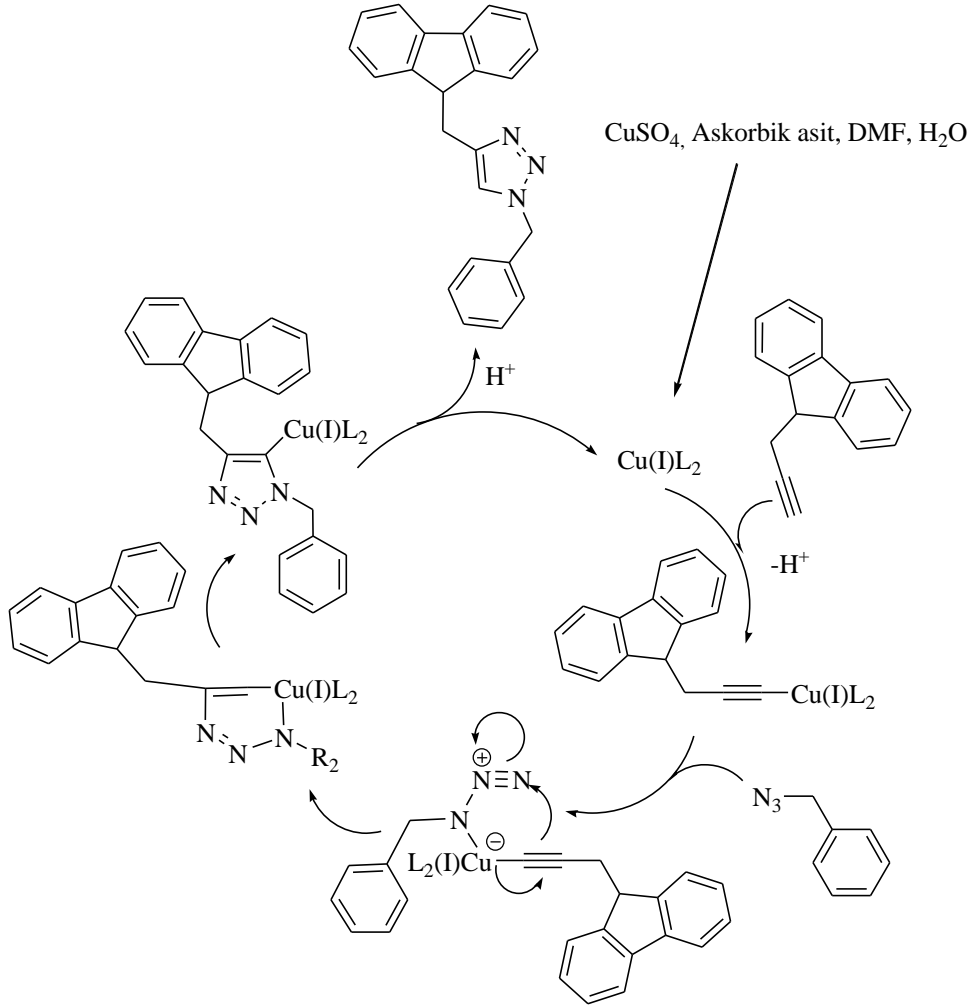
Şekil 6.4. $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ katalizörlüğünde B4 molekülü için önerilen mekanizma

Şekil 6.4’de önerilen mekanizmaya göre $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ ve asetil aseton Mangan(III)-enolat kompleksi verir. Daha sonra Mn^{+3} Mn^{+2} ’ye indirgenir. Kararlı radikal ara ürünün 9(4-metilbenziliden)-9H-fluoren ile etkileşimi sonucunda bir radikal ara ürün daha oluşur. Bu ürün $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ ile karbokatyona yükseltgenir ve bir molekül içi siklizasyonu ile B4 molekülünü verir.

Çalışmanın ikinci kısmının konusu 1,3-dipolar katılma reaksiyonlarıdır. Başlangıçta fluoren ile propargil bromürün reaksiyonu sonucunda dipolarofil moleküller olarak 9-(prop-2-inil)-9H-fluoren ve 9,9-di-(prop-2-inil)-9H-fluoren sentezlendi. Bu bileşiklerin çeşitli azitler ile 1,3-dipolar siklokatılmaları sonucunda 1,2,3-triazol bileşikleri elde edildi. 1,3-dipolar bileşikler olarak benzil azid, 1-(Azidometil)naftalen ve 9,10-Bis(azidometil)antresen kullanılmıştır. 9-(prop-2-inil)-9H-fluoren ile oluşturulan ürünler daha kararlı olup 9,9-di-(prop-2-inil)-9H-fluoren ile elde edilen bis-ürünler ışık ve sıcaklıktan çok çabuk etkilenmektedir. 1,2,3-triazol bileşikleri boyamaddeleri, optik parlaticılar, korozyon önleyiciler, farmasetikler ve tarımsal kimyasallar olarak kullanılırlar [84,89,104]. Ayrıca antibakteriyal,

herbisidal, fungisidal, antialerjik ve anti-HIV gibi biyolojik aktiviteye sahiptirler [85-88,105].

1,3-dipolar siklokatılmalar için önerilen mekanizma Şekil 6.5'te gösterilmektedir.



Şekil 6.5. 1,3-dipolar siklo katılma sonucu oluşan D1 molekülü için önerilen mekanizma

Yukarıdaki mekanizmaya göre, CuSO₄ askorbik asit ile Cu(I) tuzuna indirgenir. Burada dipolarofil molekül olan 9-(prop-2-inil)-9H-fluoren'e önce katalizör olarak kullanılan Cu(I) tuzuna bağlanır. Daha sonra 1,3 dipol molekülü olan benzil azit Cu(I) tuzuna katılarak molekül içi halka kapanması gerçekleşir. Düzenlenme sonucunda katalizör olarak kullandığımız Cu(I) molekülden ayrılarak bir 1,2,3-triazol türevi olan D1 ürünü elde edilmiş olur.

Bu çalışmada elde edilen ürünlerin anti-inflamatuar, anti-bakteriyal, anti-hiperlipidemik, antialerjik, fungisidal, anti-HIV ve enzim inhibisyonu gibi biyolojik aktiviteleri incelenebilir. Triazol bileşiklerine substitue fluorenler üzerinden geçilebilir. Fluorenin nitril türevleri elde edilip, buradan tetrazol bileşiklerine geçilebilir. Ayrıca, okzadiazol bileşiklerine geçilerek elde edilen ürünlerin biyolojik aktiviteleri incelenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] HARVEY, R.G., Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Wiley-VCH, 1-19, Canada, 1997.
- [2] RIEVESCHL, G., RAY, F.E., The Chemistry of Fluorene and Its Derivatives, Thesis for the degree of Doctor of Philosophy, University of Cincinnati, Ohio 1937.
- [3] RONG, L., HAN, H., JIANG, H., TU, S., Efficient and Facile Synthesis of 3-Amino-1-aryl-9H-fluorene-2,4-dicarbonitrile Under Solvent-Free Conditions, Synth. Com., 39, 3493-3499, 2009.
- [4] JULIA, M., Free-radical cyclization, Acc. Chem. Res., 4, 386-392, 1971.
- [5] YILMAZ, M., BICER, E., PEKEL, A.T., Manganese(III) acetate-mediated free radical cyclization of 1,3-dicarbonyl compounds with sterically hindered olefins, Turk. J. Chem., 29, 579-587, 2005.
- [6] HUISGEN, R., 1,3-Dipolar Cycloadditions Chemistry, ed. by A. Pawda, 1, Wiley, New York 1984.
- [7] ZOU, Z., DANG, L., LIU, P., WEI, H., Solubility of Fluorene in Different Solvents from 278.98 K to 338.35 K, J. Chem. Eng. Data, 52, 1501-1502, 2007.
- [8] CLARK, J.D., Body Burden of PAHs and Cardiovascular Disease in the United States, Thesis for the degree of Doctor of Philosophy, 11-12, Florida, 2008.
- [9] BABOSHIN, M.A., FINKELSTEIN, Z.I., GOLOVLEVA, L.A., Fluorene Comatabolism by Rhodococcus rhodochrous and Pseudomonas fluorescens Cultures, Microbiology, 72, 194-198, 2003.
- [10] DIAS, J.R., Handbook of Polycyclic Hydrocarbons, Part A, Elsevier, Amsterdam, 1987.
- [11] SCHULMAN, S., Fluorene Derivatives for Cancer Research, Contribution from the University of Cincinnati, 382-387, 1948.
- [12] HAN, Y., WANG, Z., Solubility of Fluorene in Benzene, Chloroform, Acetone, 1-Propanol, Isobutanol and Methylbenzene from (283 to 323)K,

- J. Chem. Eng. Data, 54, 148-149, 2009.
- [13] <http://en.wikipedia.org/wiki/Fluorene>, 2008.
- [14] ISAACS, N.S., Physical Organic Chemistry, Addison Wesley Longman, England, Second addition, 1995.
- [15] BOO, B.H., LEE J.K., LIM, E.C., Abinitio, DFT, and spectroscopic studies of excited-state structure and dynamics of 9-ethylfluorene, J. Mol. Struct., 892, 110–115, 2008.
- [16] BORDWELL, F.G., Equilibrium acidities in dimethyl sulfoxide solution, Acc. Chem. Res., 21, 12, 456-463, 1988.
- [17] LUKES, V., VEGH, D., HRDLOVIC, P., STEFKO, M., MATUSZNA, K., LAURINC, V., Synthesis, theoretical characterisation and spectra of thiophene-fluorene π -conjugated derivatives, Synth. Com., 148, 179-186, 2005.
- [18] TAO, B.S., PENG, Z., ZHANG, X., WANG, P., LEE, C.S., LEE, S.T., Highly Efficient Non-Doped Blue Organic Light-Emitting Diodes Based on Fluorene Derivatives with High Thermal Stability, Adv. Funct. Mater., 15, 1716-1721, 2005.
- [19] PINCK, L.A., On the Carcinogenesis of 2-Substituted Fluorenes, Comments and Communications, 109, 209, 1949.
- [20] FUCHIBE, K., AKIYAMA, T., Low-Valent Niobium-Mediated DoubleActivation of C-F/C-H Bonds: Fluorene Synthesis from o-Arylated α,α,α -Trifluorotoluene Derivatives, J. Am. Chem. Soc., 128, 1434-1435, 2006.
- [21] WENTRUP, C., DAMERIUS, A., REICHEN, W., Intramolecular Cyclization of Nitrile Imines. Synthesis of Indazole, Fluorene and Aza Analogues, J. Org. Chem., 43, 10, 2037, 1978.
- [22] DONG, C.G., HU, Q.S., Pd(OAc)₂-catalyzed domino reactions of 1,2-dihaloarenes and 2-haloaryl arenesulfonates with Grignard reagents: efficient synthesis of substituted fluorenes, Tetrahedron, 64, 2537-2552, 2008.
- [23] HWANG, S.J., KIM, H.J., CHANG, S., Highly Efficient and Versatile Synthesis of Polyarylfluorenes via Pd-Catalyzed C-H Bond Activation, Org. Lett. 11, 20, 4588-4591, 2009.
- [24] GORIN, D.J., WATSON, I.D.G., TOSTE, F.D., Fluorenes and Styrenes by Au(I)-Catalyzed Annulation of Enynes and Alkynes, J. Am. Chem. Soc., 130, 3736-3737, 2008.

- [25] CAMP, M., LAROCK, R.C., Synthesis of Fluoren-9-ones via Palladium-Catalyzed Cyclocarbonylation of *o*-Halobiaryls, *Org. Lett.*, 2, 23, 3675-3677, 2000.
- [26] PARK, K.K., TSOU, L.K., HAMILTON, A.D., Facile and Selective Aerobic Oxidation of Arylalkanes to Aryl Ketones Using Cesium Carbonate, *Synthesis*, 21, 3617-3618, 2006.
- [27] ZHANG, X., LAROCK, R.C., Palladium-Catalyzed Annulation of Arynes by 2-Halobenzaldehydes: Synthesis of Fluoren-9-ones, *Org. Lett.*, 7, 18, 3973-3976, 2005.
- [28] BRESSLER, D.C., FEDORAK, P.M., PICKARD, M.A., Oxidation of carbazole, *N*-ethylcarbazole, fluorene, and dibenzothiophene by the laccase of *Coriolopsis gallica*, *Biotechnology Letters*, 22, 1119-1125, 2000.
- [29] SCHULTZ, R.F., SMULLIN, C.F., Preparation of Alkylidene Fluorenes from Fluorene with Aliphatic Aldehydes, 62, 2904-2905, 1940.
- [30] CHERYAK, N., GEVORGYAN, V., Exclusive 5-exo-dig Hydroarylation of *o*-Alkynyl Biaryls Proceeding via C-H Activation Pathway, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 5636-5637, 2008.
- [31] TAN, Q., LAROCK, R.C., Synthesis of 9-Alkylidene-9H-fluorenes by a Novel Palladium-Catalyzed Rearrangement, *Org. Lett.*, 2, 3329-3332, 2000.
- [32] SRIDHARAN, V., Organometallic chemistry Part (i) Palladium- and nickel-catalysed methods, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. B*, 97, 91-112, 2001.
- [33] LUND, H., SVITH, H., PEDERSEN, S.U., DAASBJERG, K., Versatile electrochemically based preparation of unusual Grignard reagents containing electrophilic substituents, *Electrochimica Acta*, 51, 655-664, 2005.
- [34] KARUNAKARAN, V., PFAFFE, M., IOFFE, I., SENYUSHKINA, T., KOVALENKO, S.A., MAHRWALD, R., FARTZDINOV, V., SKLENAR, H., ERNSTING, N.P., Solvation Oscillations and Excited-State Dynamics of 2-Amino- and 2-Hydroxy-7-nitrofluorene and Its 2'-deoxyriboside, *J. Phys. Chem. A*, 112, 4294-4307, 2008.
- [35] SARKAR, M., SAMANTA, A., Structure-Property Relationship of Aminonitrofluorenes Synthesized by Copper-Mediated Ullmann-Type C-N Bond Formation, *Synthesis*, 20, 3425-3430, 2006.
- [36] DONG, C.G., HU, Q.S., Pd(OAc)₂-Catalyzed Domino Reactions of 1-Chloro-2-haloarenes and 2-Haloaryl Tosylates with Hindered Grignard

- Reagents via Palladium-Associated Arynes, *Org. Lett.*, 8, 22, 5057-5060, 2006.
- [37] XIE, L.H., LIU, F., TANG, C., HOU, X.Y., HUA, Y.R., FAN, Q.L., HUANG, W., Unexpected One-Pot Method to Synthesize Spiro[fluorene-9,9'-xanthene] Building Blocks for Blue-Light-Emitting Materials, *Org. Lett.*, 8, 2787-2790, 2006.
- [38] CHIANG, C.L., WU, M.F., DAI, D.C., WEN, Y.S., WANG, J.K., CHEN, C.T., Red-Emitting Fluorenes as Efficient Emitting Hosts for No-Doped, Organic Red-Light-Emitting Diodes, *Adv. Funct. Mater.*, 15, 2, 231-238, 2005.
- [39] SCHULMAN, S., Fluorene Derivatives for Cancer Research¹, *J. Org. Chem.*, 14, 3, 382-387, 1949.
- [40] PAN H.L., FLETCHER, T.L., Derivatives of Fluorene. XXI. New Halogenofluorenes. II. Further Potential Antitumor Agents, *J. Med. Chem.*, 8, 4, 491-497, 1965.
- [41] WANG, J.Q., WEYAND, E.H., HARVEY, R.G., Synthesis of Suspected Carcinogenic Metabolites of 7H-Benzo[c]fluorene, a Coal Tar Component Implicated in Causation of Lung Tumors, *J. Org. Chem.*, 67, 6216-6219, 2002.
- [42] CHINCHILLA, R., NA'JERA, C., The Sonogashira Reaction: A Booming Methodology in Synthetic Organic Chemistry, *Chem. Rev.*, 107, 874-922, 2007.
- [43] WEISBURGER, J.H., WEISBURGER, E.K., MORRIS, H.P., Orientation of Biochemical Hydroxylation in Aromatic Compounds, *Science*, 125, 503, 1957.
- [44] FOSSEY, J., LETFORT, D., SORBA, J., Free Radicals in Organic Chemistry, Mason:Paris, 1995.
- [45] ZENGIN, M., Konjuge Sistemlerin Mn(III) Asetat ve Seryum Amonyum Nitrat Varlığında 1,3-Diketonlar ile Oksidasyon Reaksiyonları, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi, 3-4:12-13, 2007.
- [46] TSAI, A.; WU, Y., CHUANG, C., Oxidative free radical reactions between 2-benzyl-1,4-naphthoquinones and β -dicarbonyl compounds, *Tetrahedron*, 57, 7829-7837, 2001.
- [47] RAHMAN, M.T., NISHINO, H., Manganese(III)-based oxidation of 1,2-disubstituted pyrazolidine-3,5-diones in the presence of alkenes, *Tetrahedron*, 59, 8383-8392, 2003.
- [48] NAHIR, V., SUJA, T.D., MOHANAN, K., A convenient protocol for C-

- H oxidation mediated by an azido radical culminating in Ritter-type amidation, *Tetrahedron Lett.*, 46, 3217-3219, 2005.
- [49] ZHANG, Z., WANG, G., MIAO, C., DONG, Y., SHEN, Y., Solid-state radical reactions of 1,3-cyclohexanediones with in situ generated imines mediated by manganese(III) acetate under mechanical milling conditions, *Chem. Com.*, 1832-1833, 2004.
- [50] YILMAZ, M., PEKEL, A.T., Synthesis of benzofuran derivatives using manganese(III) acetate mediated addition of β -dicarbonyl compounds to alkyne and alkenes-a comparative study, *Synth. Commun.*, 31, 3871-3876, 2001.
- [51] ALAGOZ, O., YILMAZ, M., PEKEL, A.T., Free radical cyclization of 1,3-dicarbonyl compounds mediated by manganese(III) acetate with alkynes and synthesis of tetrahydrobenzofurans, naphthalene and trifluoroacetyl substituted aromatic compounds, *Synth. Commun.*, 36, 1005-1013, 2006.
- [52] TANYELI, C., IYIGUN, Ç., Manganese (III) acetate based oxidation of substituted α' -position on cyclic α,β -unsaturated ketones, *Tetrahedron*, 59, 7135-7139, 2003.
- [53] YILMAZ, M., PEKEL, A.T., Regioselective synthesis of 5-carbamoyl-dihydrofurans mediated manganese (III) acetate in acetic acid, *Synth. Commun.*, 31, 2189-2194, 2001.
- [54] YILMAZ, M., PEKEL, A.T., Manganese(III) acetate mediated synthesis of 3-trifluoroacetyl 4,5-dihydrofurans and 3-(dihydrofuran-2(3H)-ylidene)-1,1,1-trifluoroacetones by free radical cyclization part 1, *J. Fluorine Chem.*, 126, 401-406, 2005.
- [55] YILMAZ, M., UZUNALIOGLU, N., PEKEL, A.T., Manganese(III) acetate-based oxidative cyclizations of 3-oxopropanenitriles with conjugated alkenes and synthesis of 4,5-dihydrofuran-3-carbonitriles containing heterocycles, *Tetrahedron*, 61, 8860-8867, 2005.
- [56] BURGAZ, E.V., YILMAZ, M., PEKEL, A.T., OKTEMER, A., Oxidative cyclization of 3-oxopropanenitriles with α,β -unsaturated amides by manganese(III) acetate. Regio- and stereoselective synthesis of 4-cyano-2,3-dihydrofuran-3-carboxamides, *Tetrahedron*, 63, 7229-7239, 2007.
- [57] NAIR, V., TREESA, P.M., MALIAKAL, D., RATH, N.P., CAN Mediated oxidative addition of 2-hydroxynaphthoquinone to dienes: a facile synthesis of naphthofurandiones, *Tetrahedron*, 57, 7705-7710, 2001.
- [58] KOBAYASHI, K., SAKASHITA, K., AKAMATSU, H., TANAKA, K., UCHIDA, M., UNEDA, T., KITAMURA, T., MORIKAWA, O.,

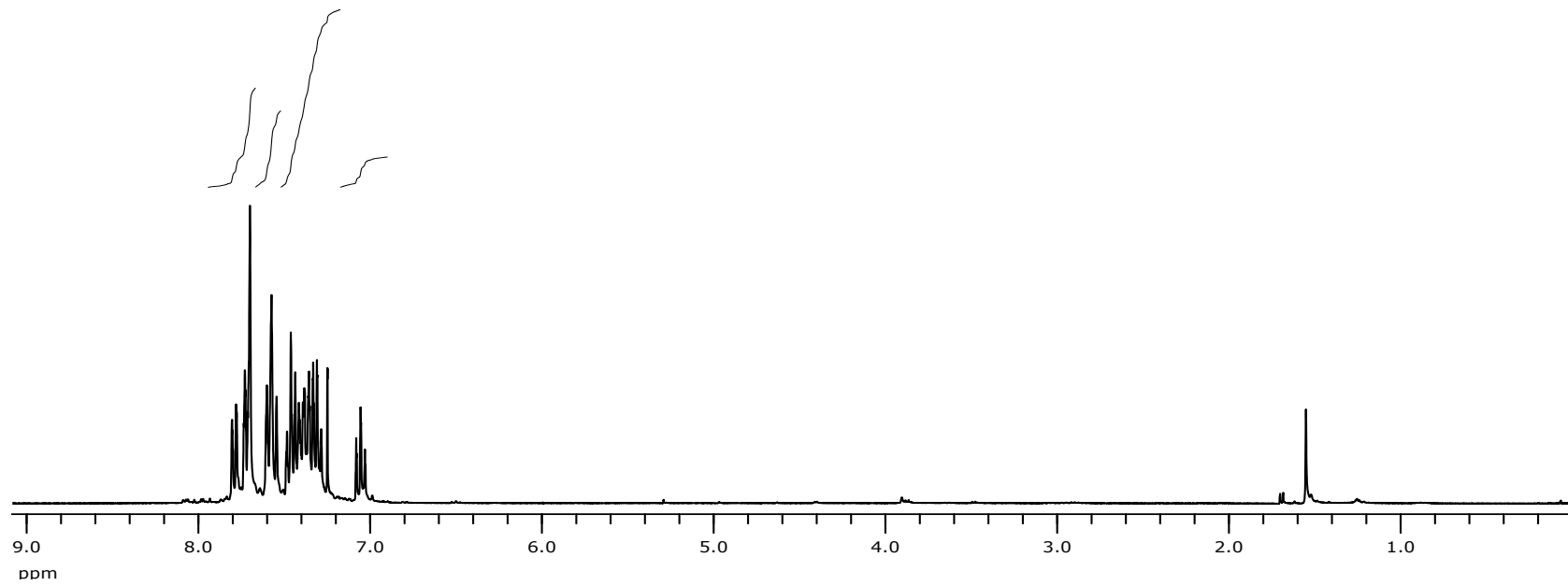
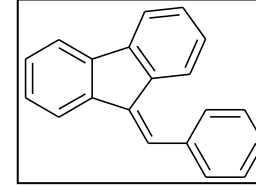
- KONISHI, H., CAN Mediated formation of furopyranones and furoquinolinones, *Heterocycles*, 51, 2881–2892, 1999.
- [59] KAJIKAWA, S., NISHINO, H., KUROSAWA, K., Convenient construction of hexahydrobenzo-[b] furan keleton containing heteroatoms: Choice of Mn(III)- and Ce(IV)-based radical cyclization, *Heterocycles*, 54, 171–183, 2001.
- [60] HEIBA, E.I., DESSAU, R.M., KOEHL Jr, W.J., Oxidation by metal salts. IV. A new method for the preparation of .gamma.-lactones by the reaction of manganic acetate with olefins, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 5905-5906, 1968.
- [61] MELIKYAN, G.G., Manganese-Based Organic and Bioinorganic Transformations, *Aldirichimica Acta*, 31, 50-64, 1998.
- [63] SNIDER, B.B., Manganese (III)-Based Oxidative Free-Radical Cyclizations, *Chem. Rev.*, 96, 339–364, 1996.
- [64] HUANG, J.W., SHI, M., Manganese(III)-Mediated Oxidative Annulation of Methylene cyclopropanes with 1,3-Dicarbonyl Compounds, *J. Org. Chem.*, 70, 3859-3863, 2005.
- [65] SMITH, G.F., SULLIVAN, V.R., FRANK, G., Hexanitrate Ammonium Cerate as a Standard in Oxidimetry, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 8, 449, 1936.
- [66] NAIR, V., MATHEW, J., PRABHAKARAN, J., Carbon-carbon bond forming reactions mediated by cerium(IV) reagents, *Chem. Soc. Rev.*, 127-132, 1997.
- [67] NAIR, V., BALAGOPAL, L., RAJAN, R., MATHEW, J., Recent Advances in Synthetic Transformations Mediated by Cerium(IV) Ammonium Nitrate, *Acc. Chem. Res.*, 37, 21, 2004.
- [68] BACIOCCHI, E., RUZZICONI, R., 1,2- and 1,4-Addition in the Reactions of Carbonyl Compounds with 1,3-Butadiene Induced by Cerium(IV) Ammonium Nitrate, *J. Org. Chem.*, 51, 1645-1649, 1986.
- [69] NAIR, V., SHEEBA, V., PANICKER, S.B., George, T.G., Rajan, R., Balagopal, L., Vairamani, M., Prabhakar, S., Cerium(IV) Ammonium Nitrate Induced Dimerization of Methoxystyrenes, *Tetrahedron*, 56, 2461, 2000.
- [70] NAIR, V., PANICKER, S.B., AUGUSTINE, A., GEORGE, T.G., THOMAS, S., VAIRAMANI, M., An efficient bromination of alkenes using cerium(IV) ammonium nitrate (CAN) and potassium bromide, *Tetrahedron*, 57, 7417, 2001.

- [71] KO, S., YAO, C.F., Ceric Ammonium Nitrate (CAN) catalyzes the one-pot synthesis of polyhydroquinoline via the Hantzsch reaction, *Tetrahedron*, 62, 7293, 2006.
- [72] ALVAREZ-MANZANEDA, E.J., CHABOUNA, R., ALVAREZ, E., CABRERA, E., ALVAREZ-MANZANEDA, R., HAIDOUR, A., RAMOS, J.M., Cerium (IV) Ammonium Nitrate (CAN): A Very Efficient Reagent for the Synthesis of Tertiary Ethers, *Synlett*, 1756-1758, 2006.
- [73] SAVITHA, G., SUDHAKAR, R., PERUMAL, P.T., An efficient one-pot synthesis of spiro dihydrofuran fluorene and spiro 2-hydroxytetrahydrofuran fluorene derivatives via [3+2] oxidative cycloaddition mediated by CAN, *Tetrahedron Lett.*, 49, 7260-7263, 2008.
- [74] KAGAN, H.B., NAMY, J.L., Lanthanides in organic synthesis, *Tetrahedron*, 42, 24, 6573-6614, 1986.
- [75] LAUE, T., PLAGENS, A. *Named Organic Reactions*, John Wiley, Wolfsburg, Germany, 2005.
- [76] HUISGEN, R., Kinetics and Mechanism of 1,3-Dipolar Cycloadditions, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2, 11, 633-645, 1963.
- [77] HUISGEN, R., 1,3-Dipolar Cycloadditions, Past and Future, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2, 10, 565-598, 1963.
- [78] BOHM, T., WEBBER, A., SAUER, J., Nonstereospecific 1,3-Dipolar Cycloadditions of Azomethine Ylides and Enamines, *Tetrahedron*, 55, 9535-9558, 1999.
- [79] HUISGEN, R., GRASHEY, R., SAUER, J., *The Chemistry of Alkenes: Cycloaddition Reactions of Alkenes*, Interscience, New York, 806-877, 1964.
- [80] BRÄSE, S., GIL, C., KNEPPER, K., ZIMMERMANN, V., *Organic Azides: An Exploding Diversity of a Unique Class of Compounds*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 5188 - 5240, 2005.
- [81] SEYIDOGLU, A., *Azitlerin Sentezi ve Reaksiyonları*. Bitirme ödevi, Sakarya Üniversitesi, 2-5, 2007.
- [82] GLUKHOVTSEV, M.N., BACH, R.D., LAITER, L., Properties, Dynamics, and Electronic Structure of Atoms and Molecules High-level computational study on the thermochemistry of saturated and unsaturated three- and four-membered nitrogen and phosphorus rings, *Int. J. Quantum Chem.*, 62, 373- 384, 1997,
- [83] SCRIVEN, E.F.V., TURNBULL, K., *Azides: their preparation and synthetic uses*, *Chem. Rev.*, 88, 297-368, 1988.

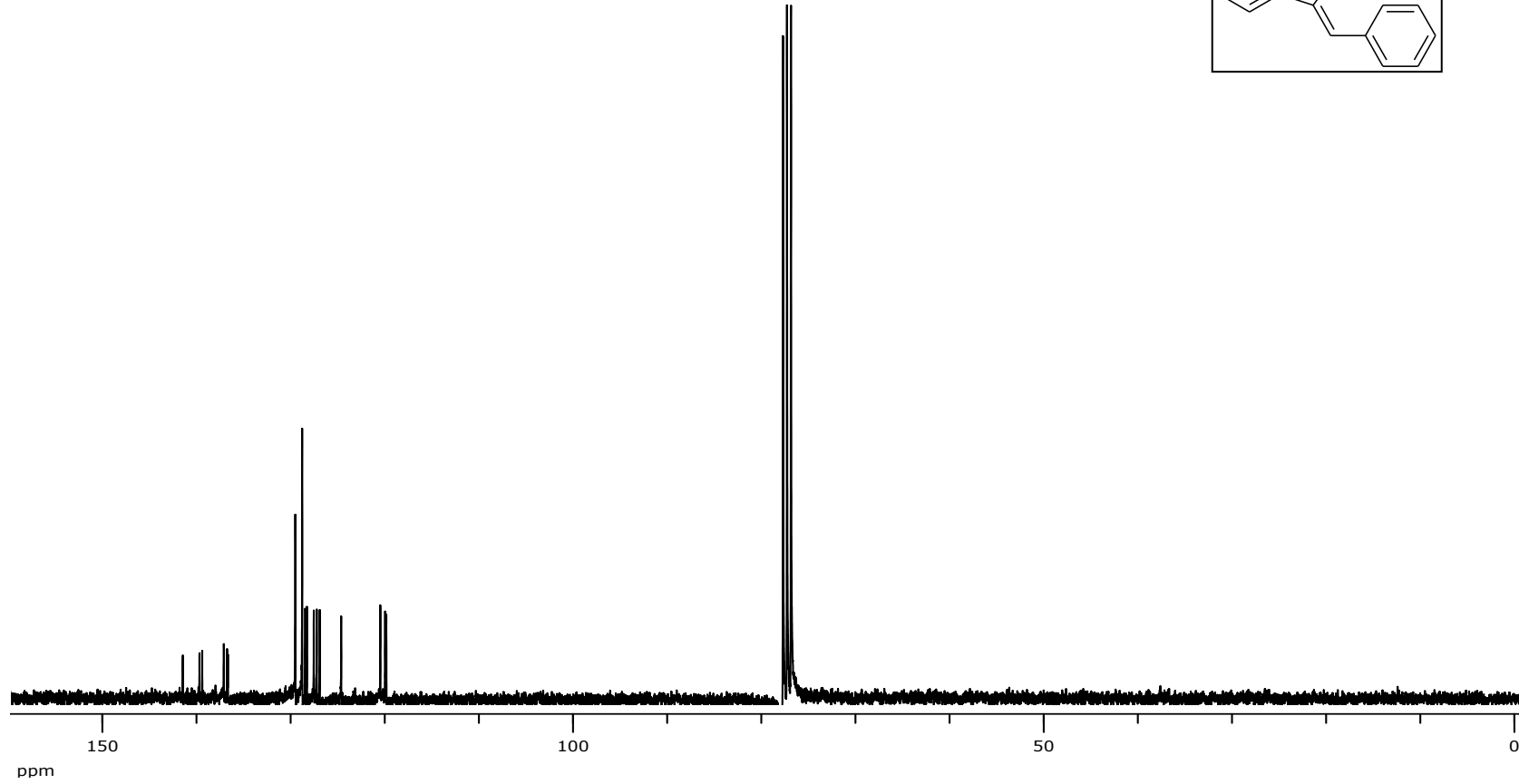
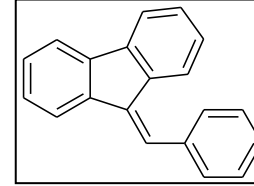
- [84] LIA, P., WANG, L., One-Pot Synthesis of 1,2,3-Triazoles from Benzyl and Alkyl Halides, Sodium Azide and Alkynes in Water Under Transition-Metal-Catalyst Free Reaction Conditions, *Lett. in Org. Chem.*, 4, 23-26, 2007,
- [85] ABU-ORABI, S.T., 1,3-Dipolar Cycloaddition Reactions of Substituted Benzyl Azides with Acetylenic Compounds, *Molecules*, 7, 302-314, 2002.
- [86] TAO, L., ZHANG, L.L., SHEN, S.J., HAN, X.P., Microwave-Promoted Rapid Synthesis of 1-Aryl-1, 2, 3-Triazoles, *Chinese Chem. Lett.*, 12, 9, 763-764, 2001.
- [87] MEKNI, N., BAKLOUTI, A., Regioselective Synthesis of Triazole-Oligomers Via 1,3-Dipolar Cu(I)-Catalyzed Cycloaddition, *J. Soc. Chim. Tunisie*, 11, 15-20, 2009.
- [88] SINGH, R.J., A facile synthesis of novel 1, 2, 3-triazole derivatives, *Int. J. Appl. Chem.*, 2009.
- [89] GALLARDO, H., CONTE, G., BRYK, F., LOURENÇO, M.C., COSTA, M.S., FERREIRA, V.F., Synthesis and evaluation of 1-alkyl-4-phenyl-[1,2,3]-triazole derivatives as antimycobacterial agent, *J. Braz. Chem. Soc.*, 18, 1285-1291, 2007.
- [90] TORNOE, C.W., CHRISTENSEN, C., MELDAL, M., Peptidotriazoles on Solid Phase: [1,2,3]-Triazoles by Regiospecific Copper(I)-Catalyzed 1,3-Dipolar Cycloadditions of Terminal Alkynes to Azides, *J. Org. Chem.*, 67, 9, 3057-3064, 2002.
- [91] ROSTOVTSEV, V.V., GREEN, L.G., FOKIN, V.V., SHARPLESS, K.B., A Stepwise Huisgen Cycloaddition Process: Copper(I)-Catalyzed Regioselective Ligation of Azides and Terminal Alkynes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41, 2596-2599, 2002.
- [92] LUVINO, D., AMALRIC, C., SMETANA, M., VASSEUR, J.J., Sequential Seyferth-Gilbert/CuAAC Reactions: Application to the One-Pot Synthesis of Triazoles from Aldehydes, *Synlett*, 3037-3041, 2007.
- [93] LIPSHUTZ, B.H., TAFT, B.R., Heterogeneous Copper-in-Charcoal-Catalyzed Click Chemistry, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45, 8235-8238, 2006.
- [94] ROGUE, D.R., NEILL, J.L., ANTOON, J.W., STEVENS, E.P., Synthesis of 1,2,3-Triazoles by Cycloadditions of Azides with Enol Ethers, *Synthesis*, 2497-2501, 2005.
- [95] LOREN, J.C., SHARPLESS, K.B., The Banert Cascade: A Synthetic Sequence to Polyfunctional NH-1,2,3-Triazoles, *Synthesis*, 9, 1514-1520, 2005.

- [96] AMANTINI, D., FRINGUELLI, F., PIERMATTI, O., PIZZO, F., ZUNINO, E., VACCARO, L., Synthesis of 4-Aryl-1H-1,2,3-triazoles through TBAF-Catalyzed [3 + 2] Cycloaddition of 2-Aryl-1-nitroethenes with TMSN₃ under Solvent-Free Conditions, *J. Org. Chem.*, 70, 6526-6529, 2005.
- [97] GAL, Y.S., JIN, S.H., GUI, T.L., CHUN, J.H., KOH, K., KIM, S.H., LEE, W.C., PARK, J.W., Electro-optical properties of fluorene derivative with acetylenic functionalities, *Materials Science and Engineering C*, 24, 173-176, 2004.
- [98] MUYS, G.T., VAN DER VEN, B., DE JONGE, A.P. Preparation of Optically Active γ and α -Lactones by Microbiological Reduction of the Corresponding Keto Acids, *Appl. Microbiol.*, 11, 389-393, 1963.
- [99] FARDELLA, G., BARBETTI, P., GRANDOLINI, G., CHIAPPINI, I., AMBROGI, V., SCARCIA, V., CANDIANI, A.F. Phenylthio-derivatives of α -methylene- γ -lactones as Pro-drugs of Cytotoxic Agents, *Eur. J. Med. Chem.*, 34, 515-523, 1999.
- [100] MULLER, C.J., KEPNER, R.E., WEBB, A.D. Identification of 4-Ethoxy-4-hydroxybutyric Acid γ Lactone [5-Ethoxydihydro-2 (3*H*) -furanone] as an Aroma Component of Wine from *Vitis vinifera* var. Ruby Cabernet, *J. Agr. Food Chem.*, 20, 2, 1972.
- [101] ÇALIŞKAN, R., ALI, M.F., ŞAHİN, E., WATSON, W.H., BALCI, M., Unusual Manganese (III)-Mediated Oxidative Free Radical Additions of 1,3-Dicarbonyl Compounds to Benzonorbornadiene and 7-Heterobenzonorbornadienes: Mechanistic Studies, *J. Org. Chem.*, 72, 3353-3359, 2007.
- [102] HULCOOP, D.G., SHELDRAKE, H.M., BURTON, J.W., Manganese (III) acetate mediated synthesis of oxygen heterocycles. Influence of copper (II) salts on product distribution, *Org. Biomol. Chem.*, 2, 7, 965 – 967, 2004.
- [103] NAIR, V., PANICKER, S.B., THOMAS, S., SANTHI, V., MATHAI, S. Oxidative Fragmentation of 1-aryl-1-cycloalkanes Usin Cerium (IV) Ammonium Nitrate (CAN): Some Novel Observations, *Tetrahedron*, 58, 3229-3234, 2002.
- [104] LU, L.H., Wu, J.H., YANG, C.H., Preparation of 1H-1,2,3-Triazoles by Cuprous Ion Mediated Cycloaddition of Terminal Alkyne and Sodium Azide, *Journal of the Chinese Chemical Society*, 55, 414-417, 2008.
- [105] LEE, B.Y., PARK, S.R., JEON, H.B., KIM, K.S., A new solvent system for efficient synthesis of 1,2,3-triazoles, *Tetrahedron Lett.*, 47, 5105-5109, 2006.

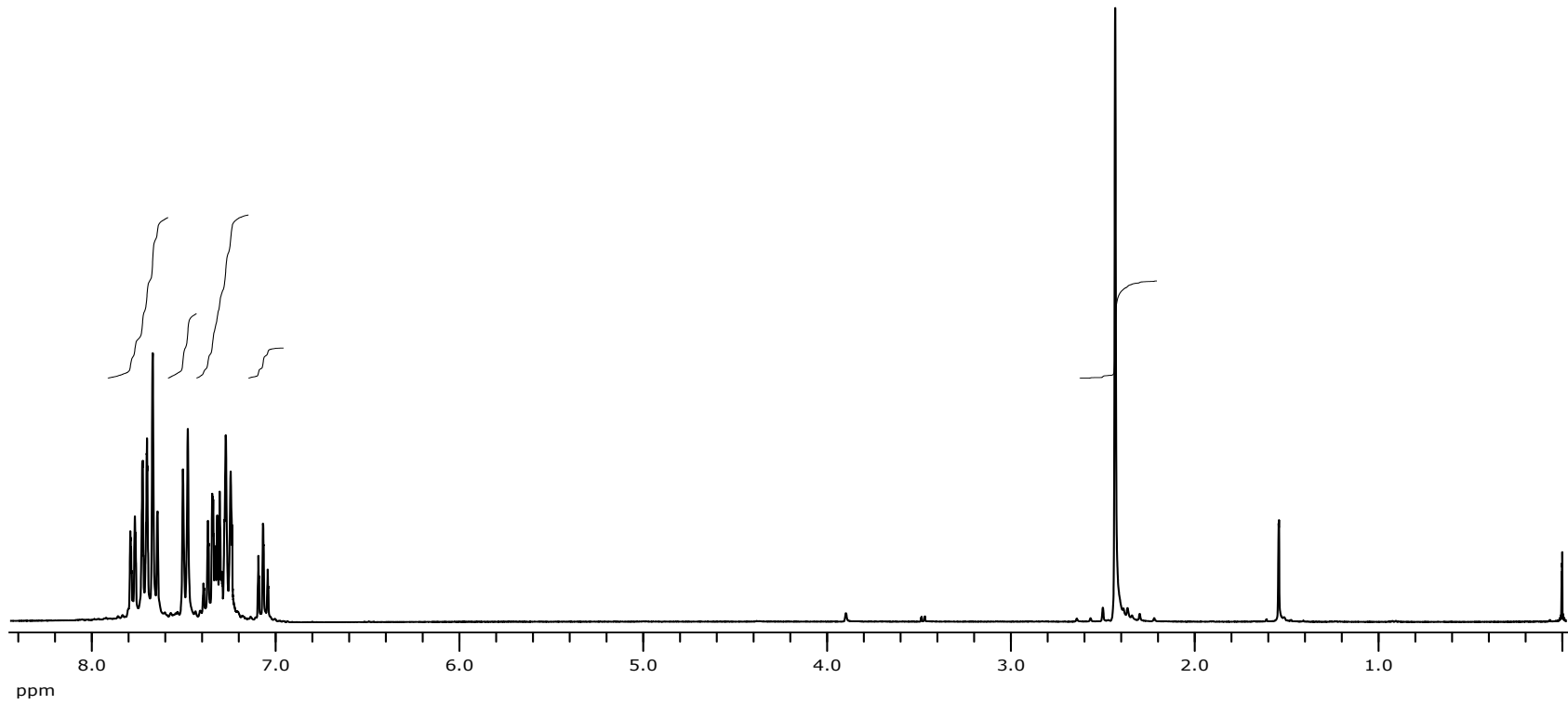
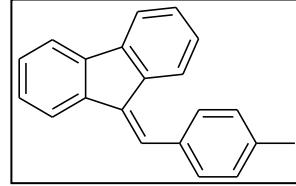
EKLER



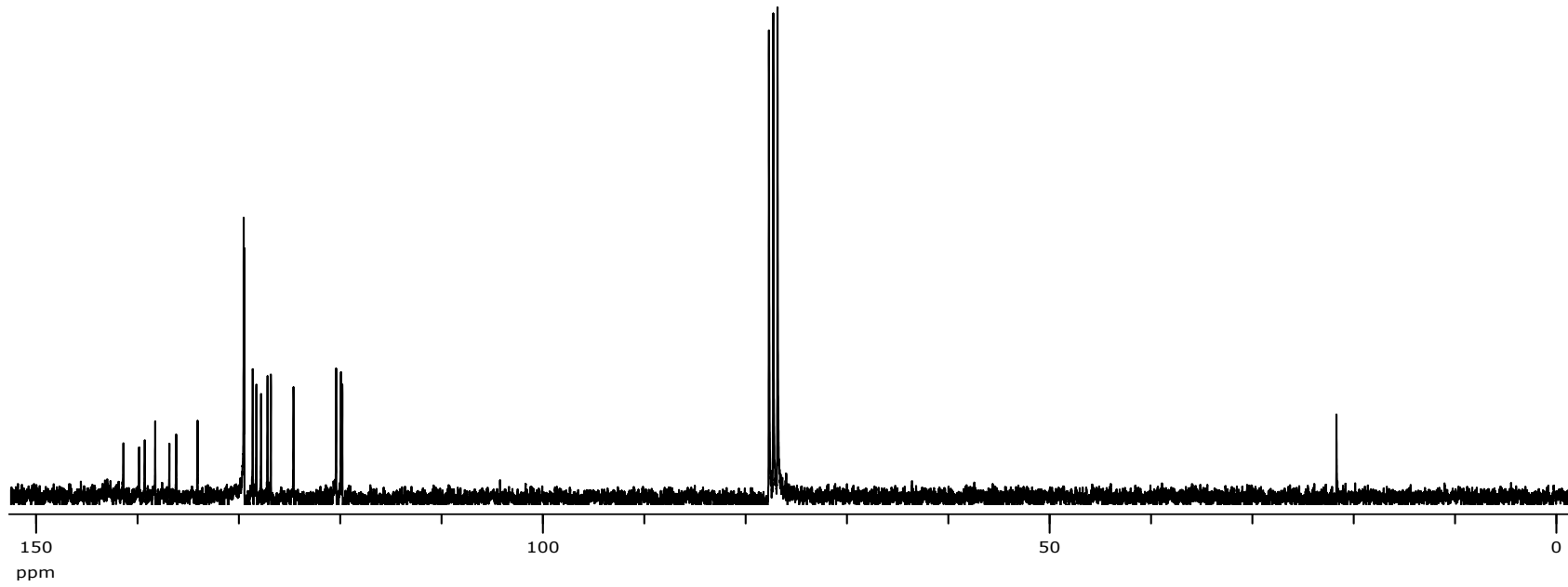
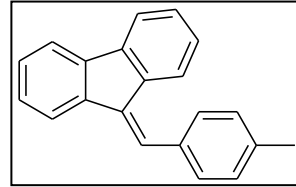
Şekil A.1. A molekülünün ^1H NMR spektrumu



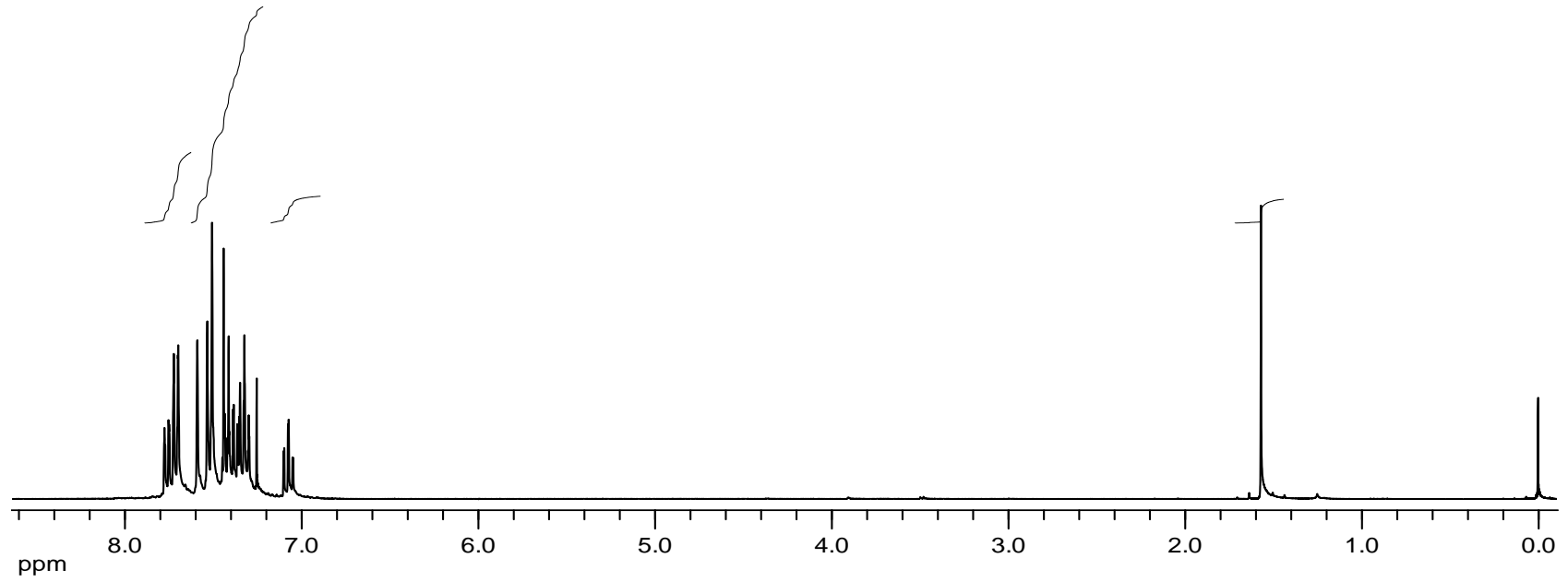
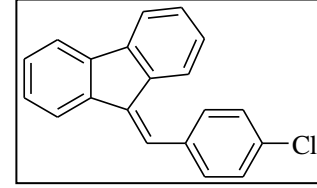
Şekil A.2. A molekülünün ^{13}C NMR spektrumu



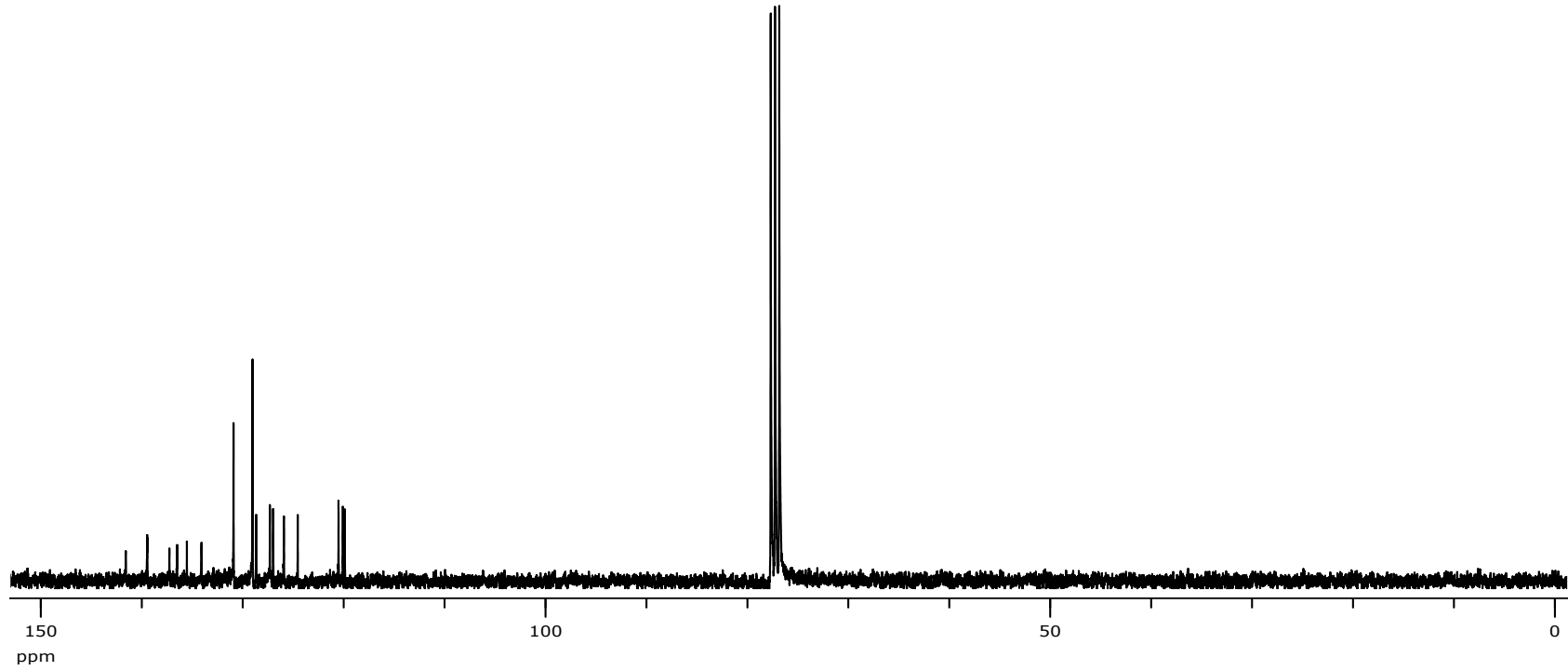
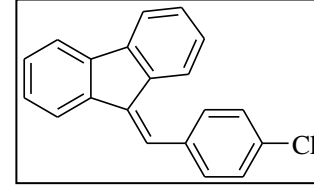
Şekil A.3. B molekülünün ¹H NMR spektrumu



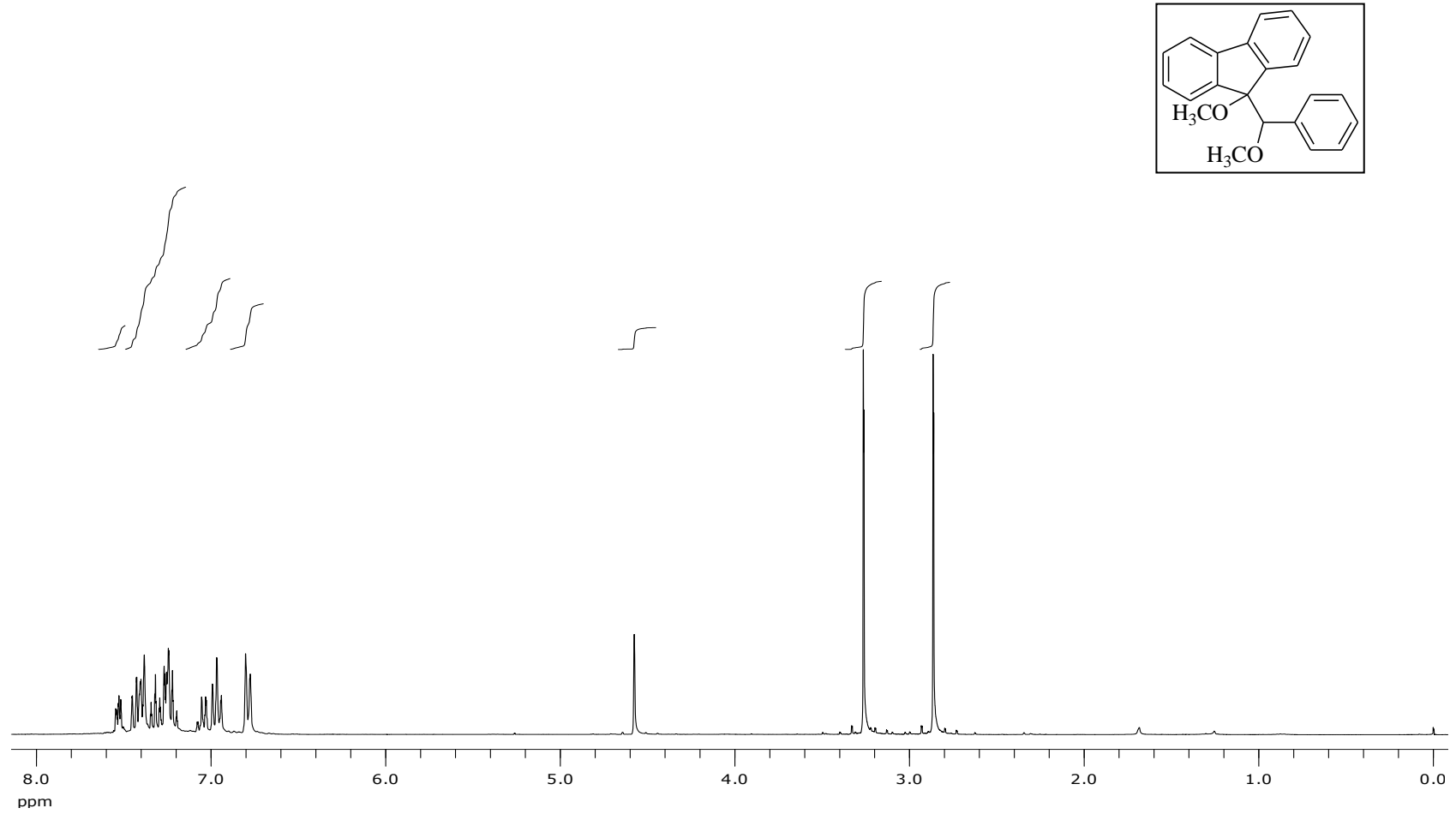
Şekil A.4. B molekülünün ^{13}C NMR spektrumu



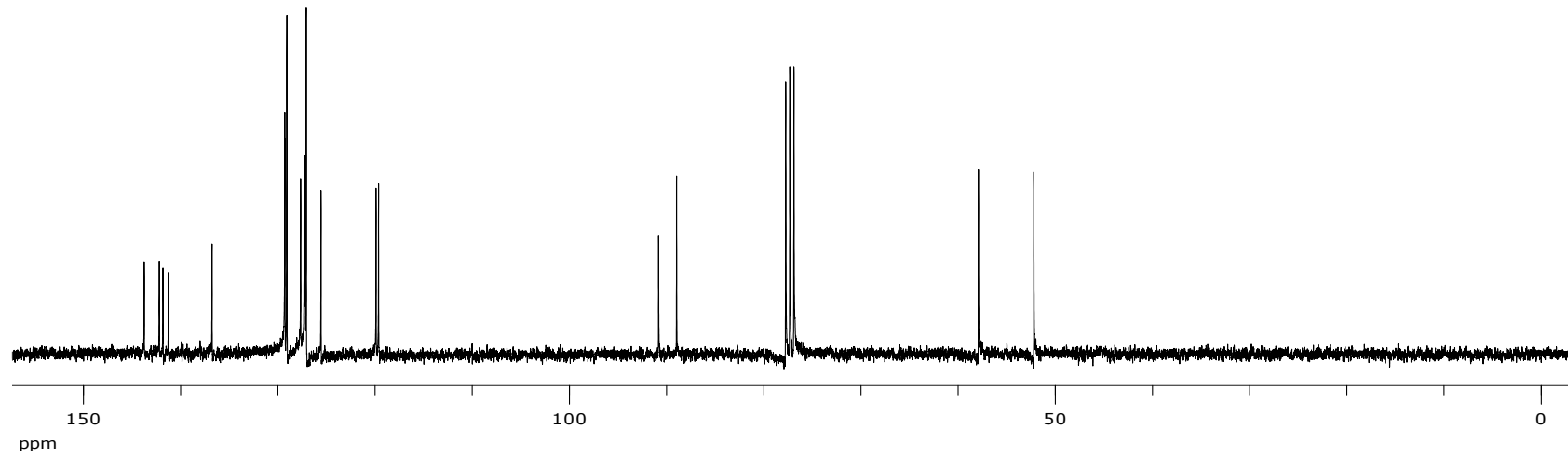
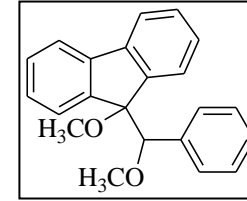
Şekil A.5. C molekülünün ¹H NMR spektrumu



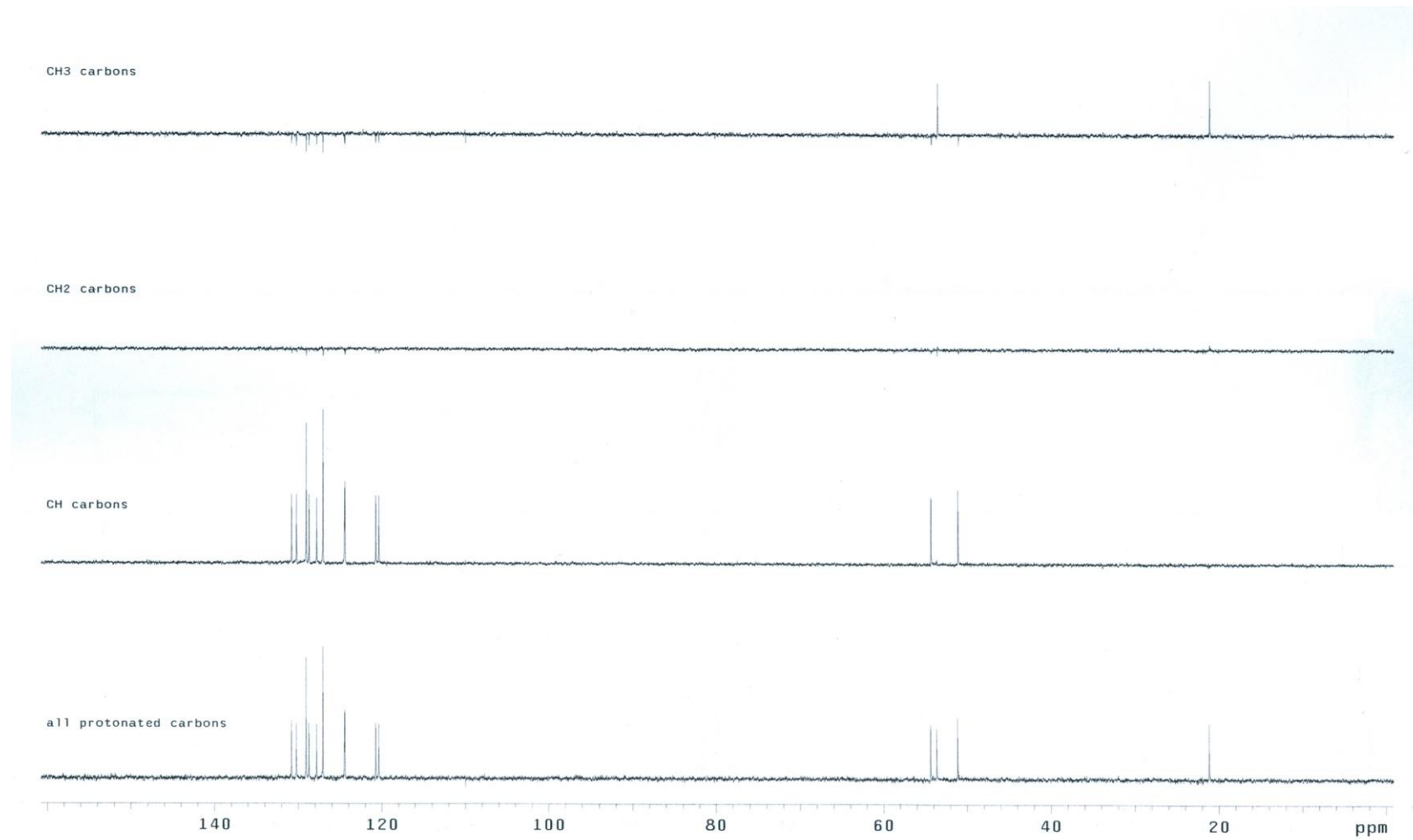
Şekil A.6. C molekülünün ¹³C NMR spektrumu



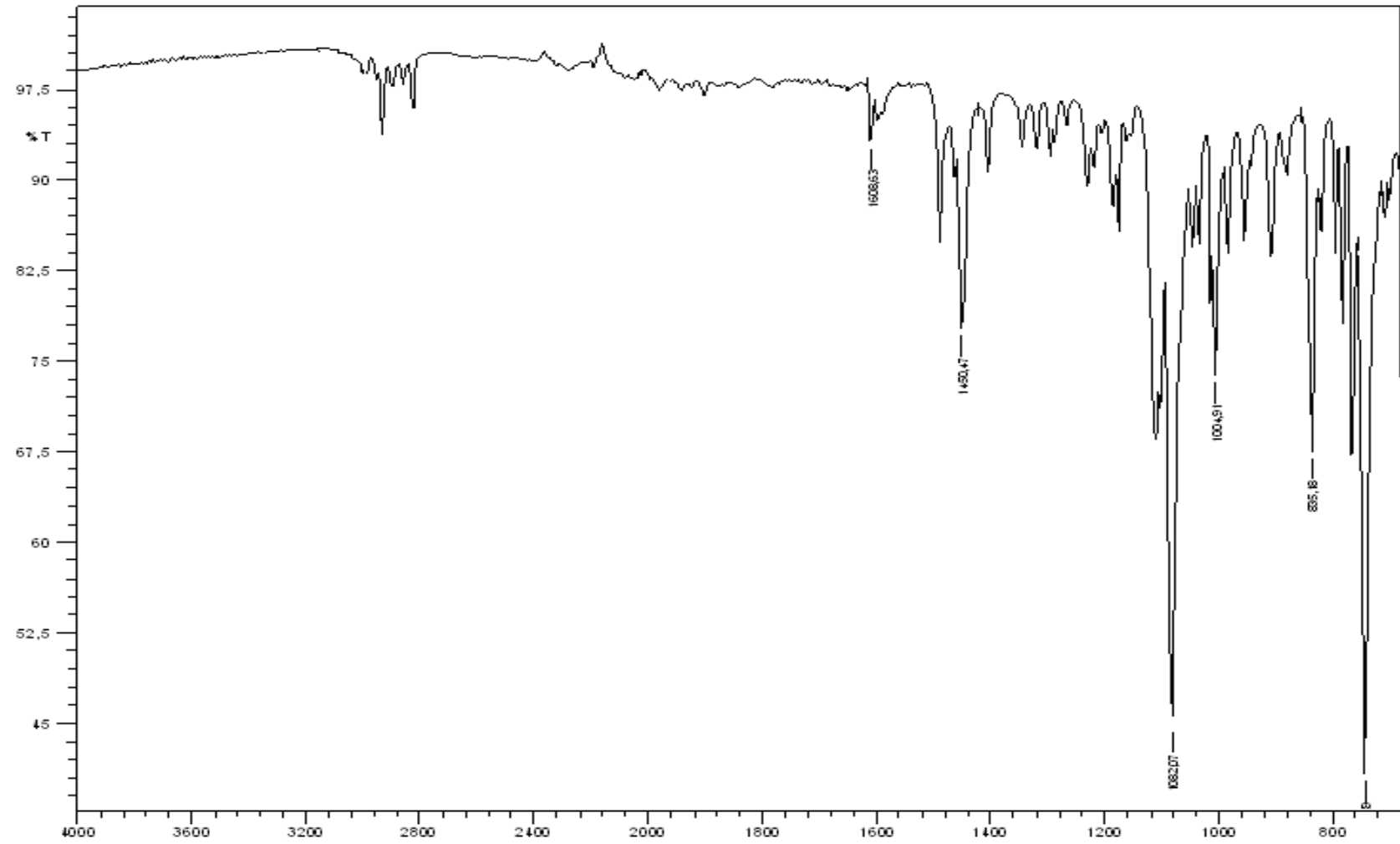
Şekil A.7. A1 molekülünün ^1H NMR spektrumu



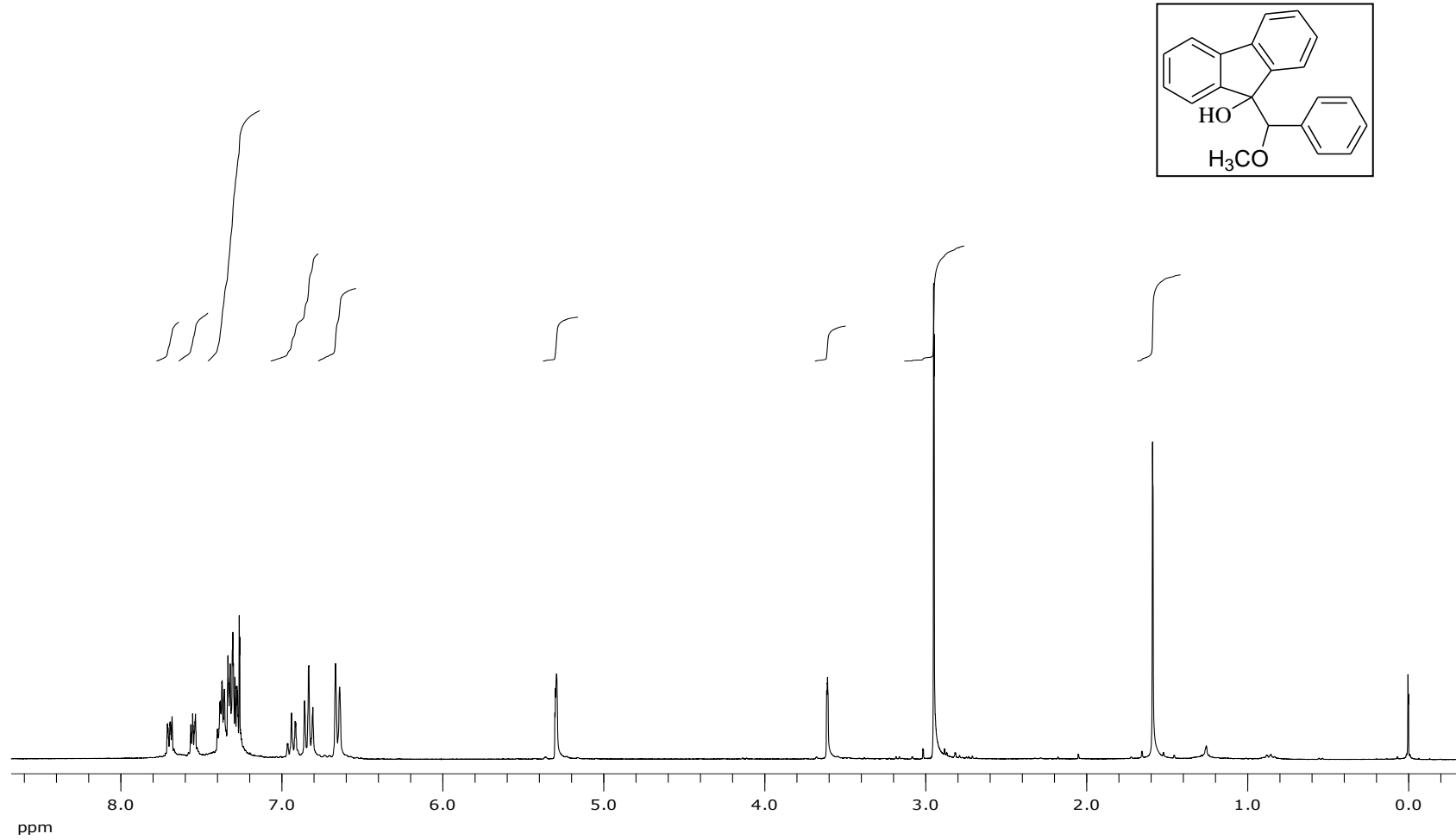
Şekil A.8. A1 molekülünün ¹³C NMR spektrumu



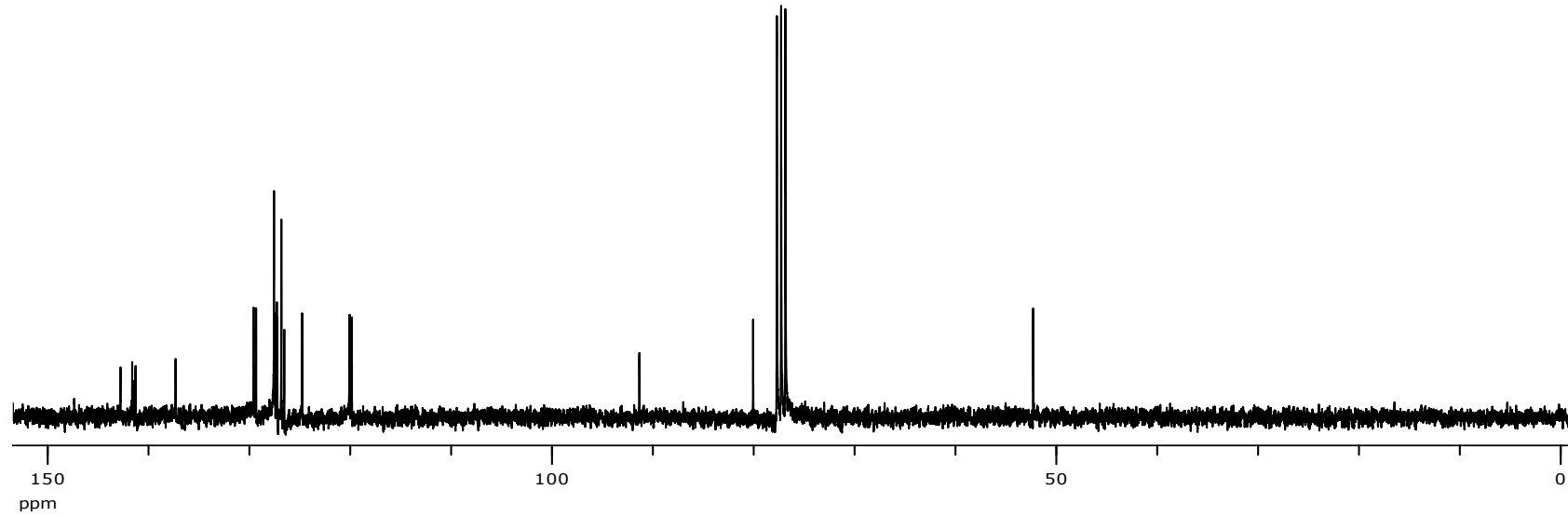
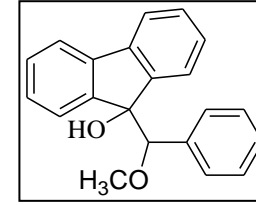
Şekil A.9. A1 molekülünün DEPT spektrumu



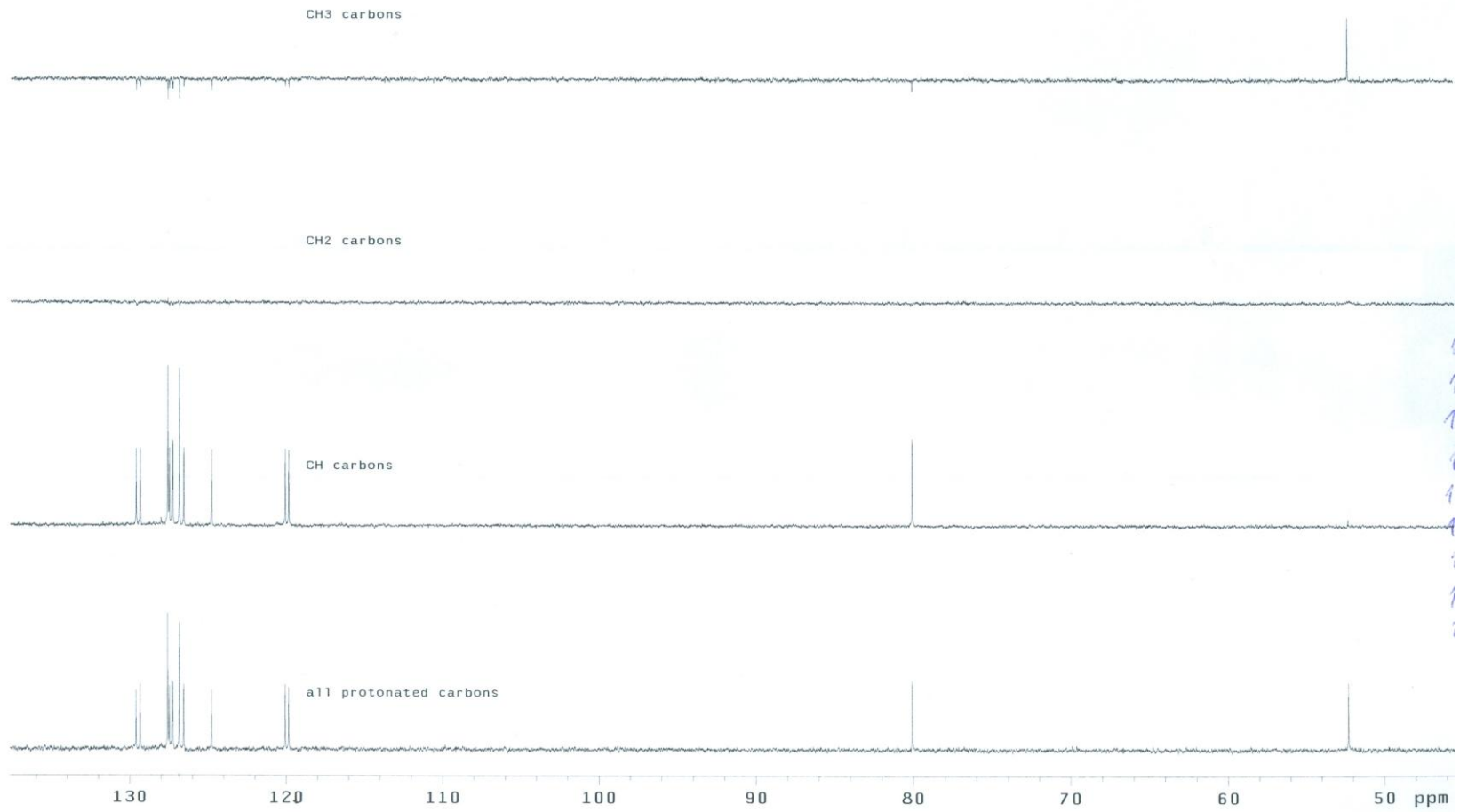
Şekil A.10. A1 molekülünün IR spektrumu



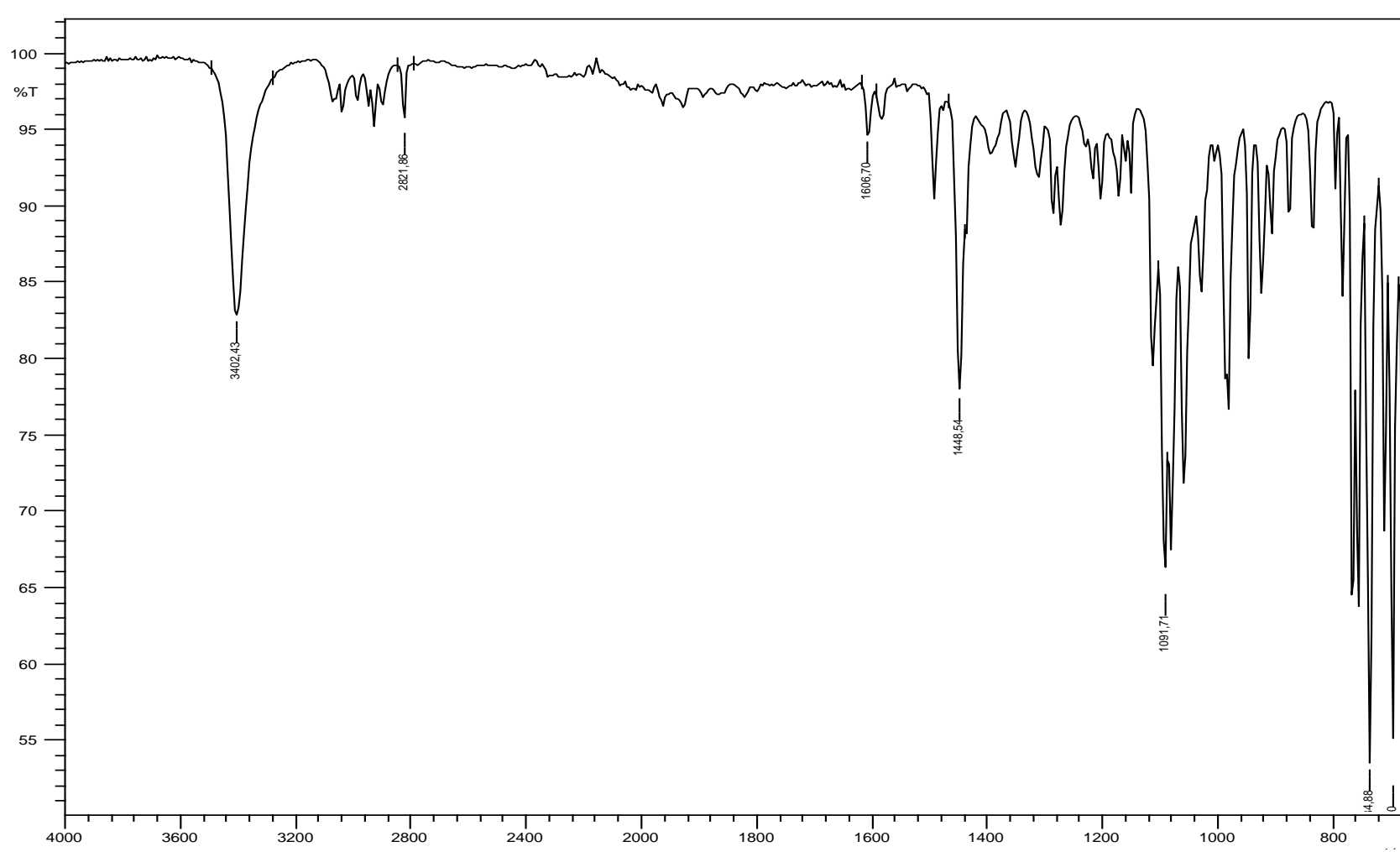
Şekil A.11. A2 molekülünün ¹H NMR spektrumu



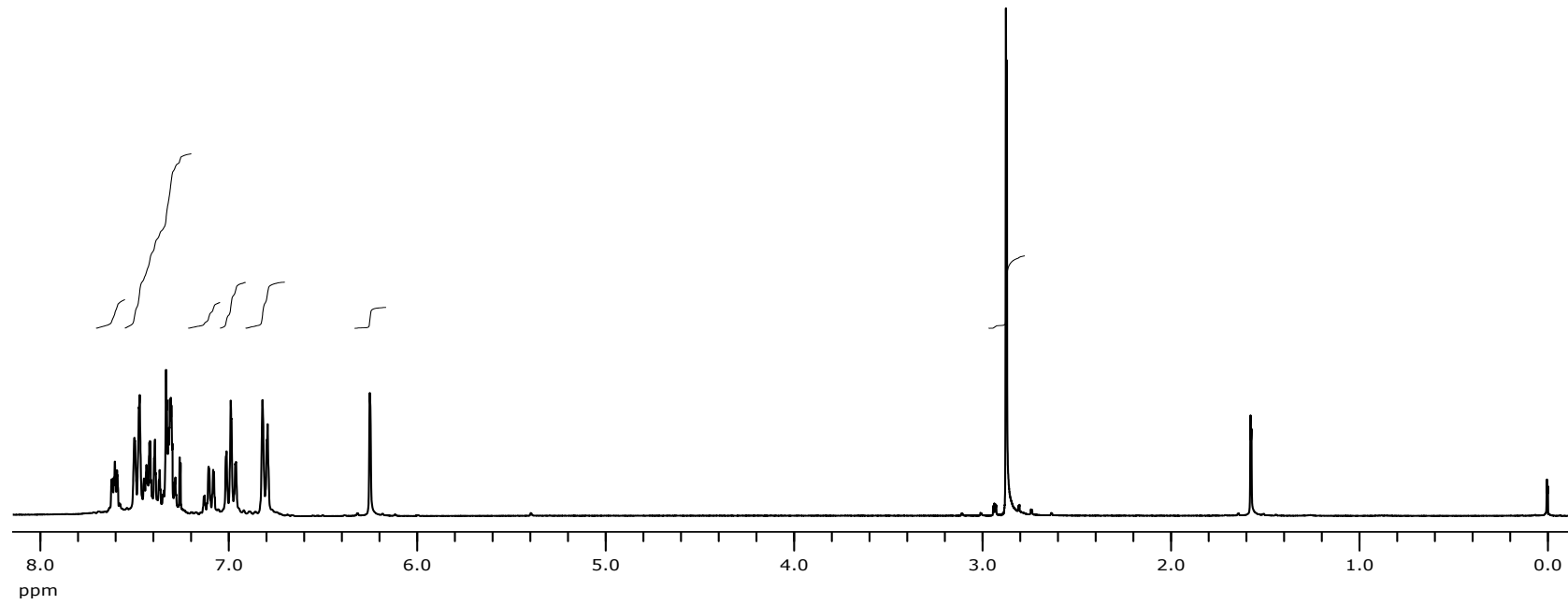
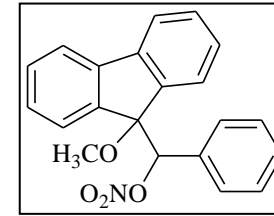
Şekil A.12. A2 molekülünün ¹³C NMR spektrumu



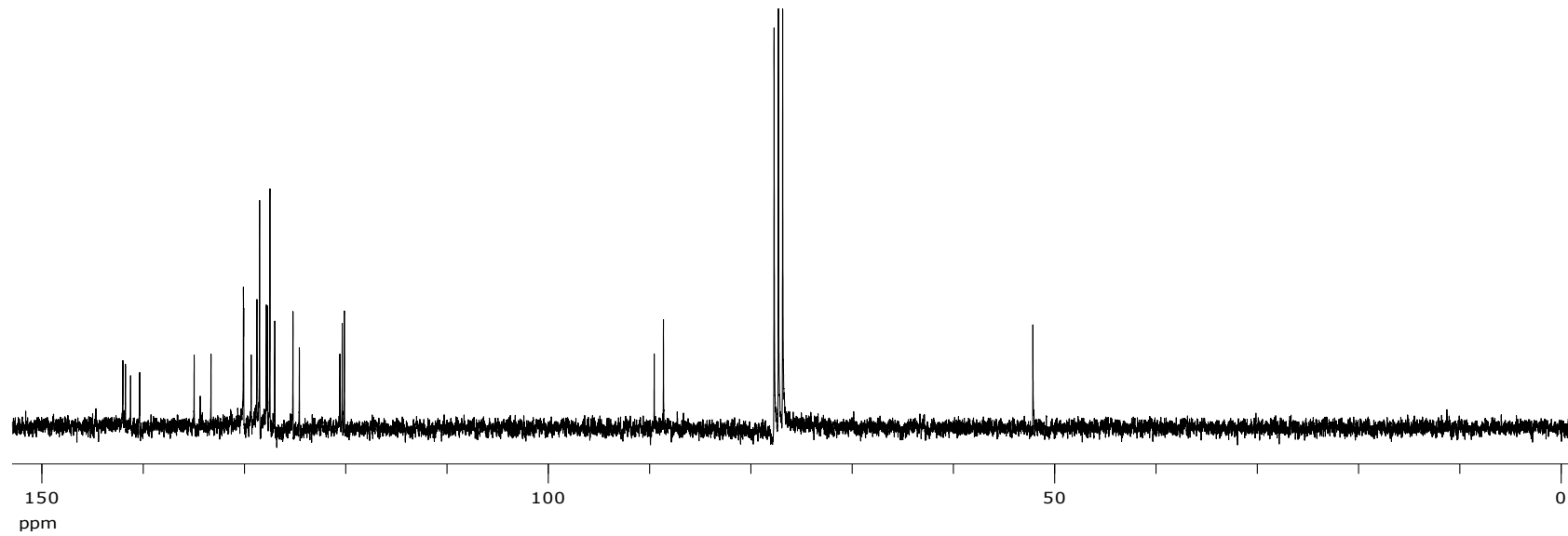
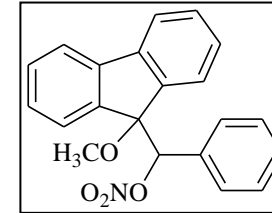
Şekil A.13. A2 molekülünün DEPT spektrumu



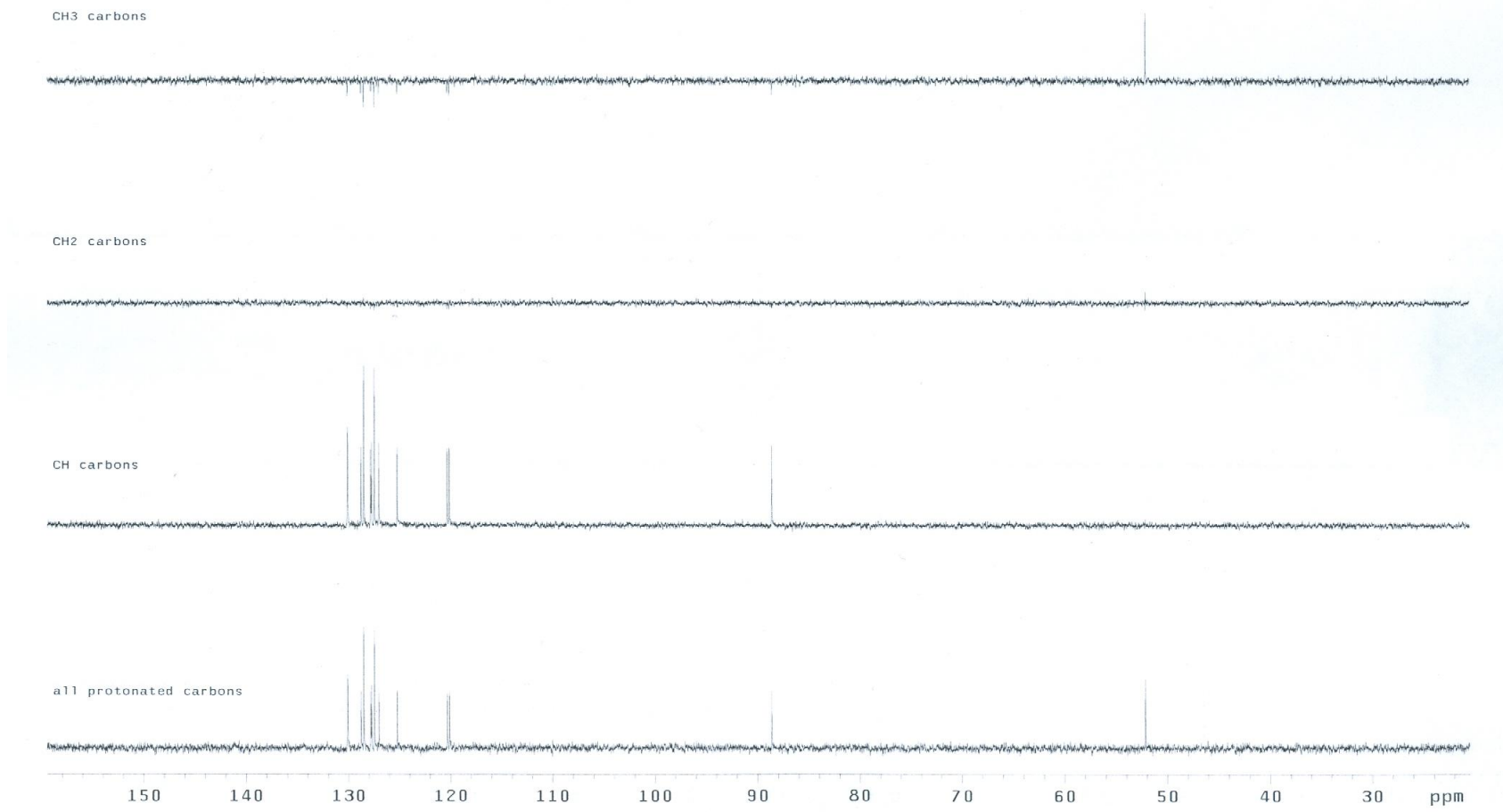
Şekil A.14. A2 molekülünün IR spektrumu



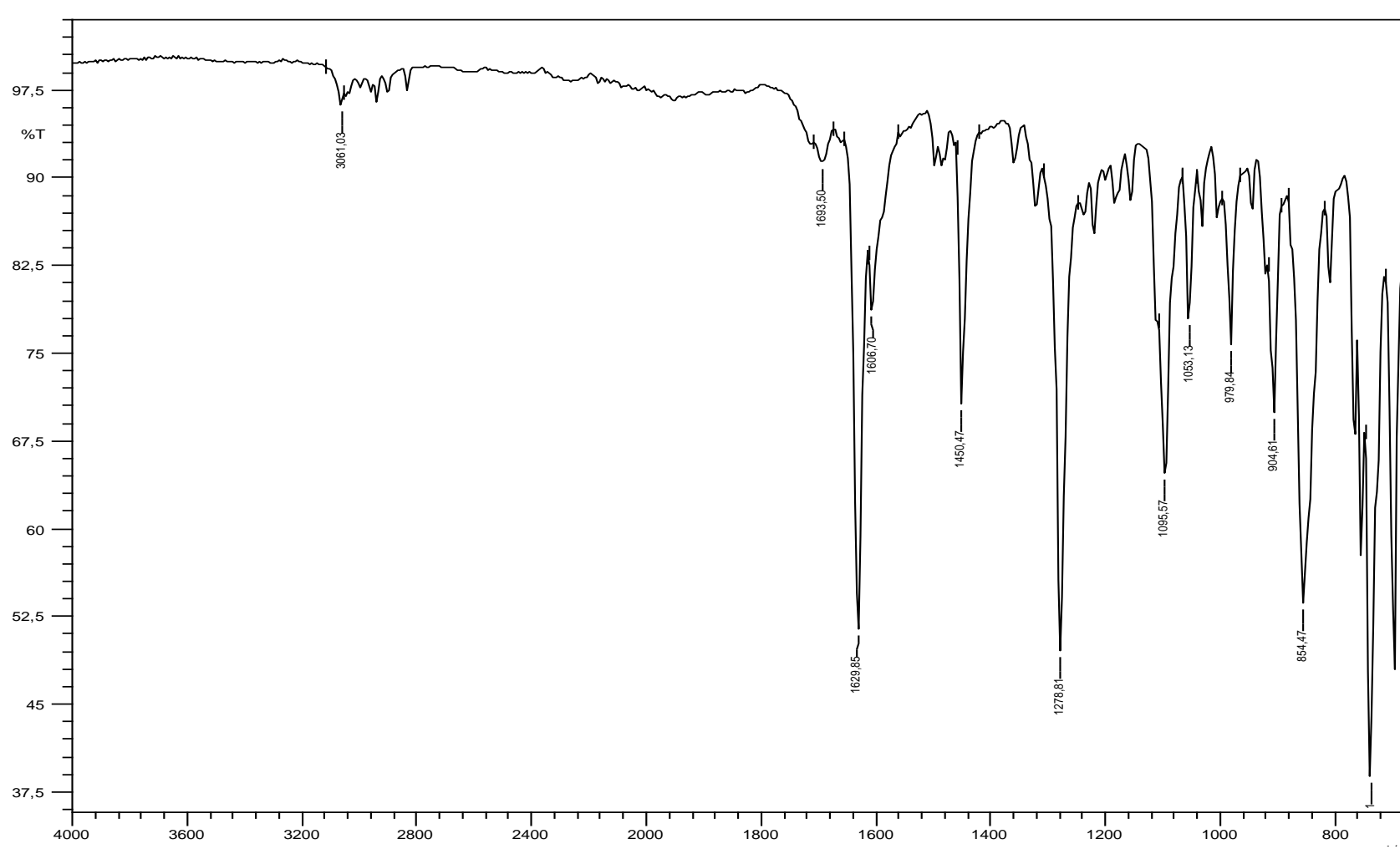
Şekil A.15. A3 molekülünün ¹H NMR spektrumu



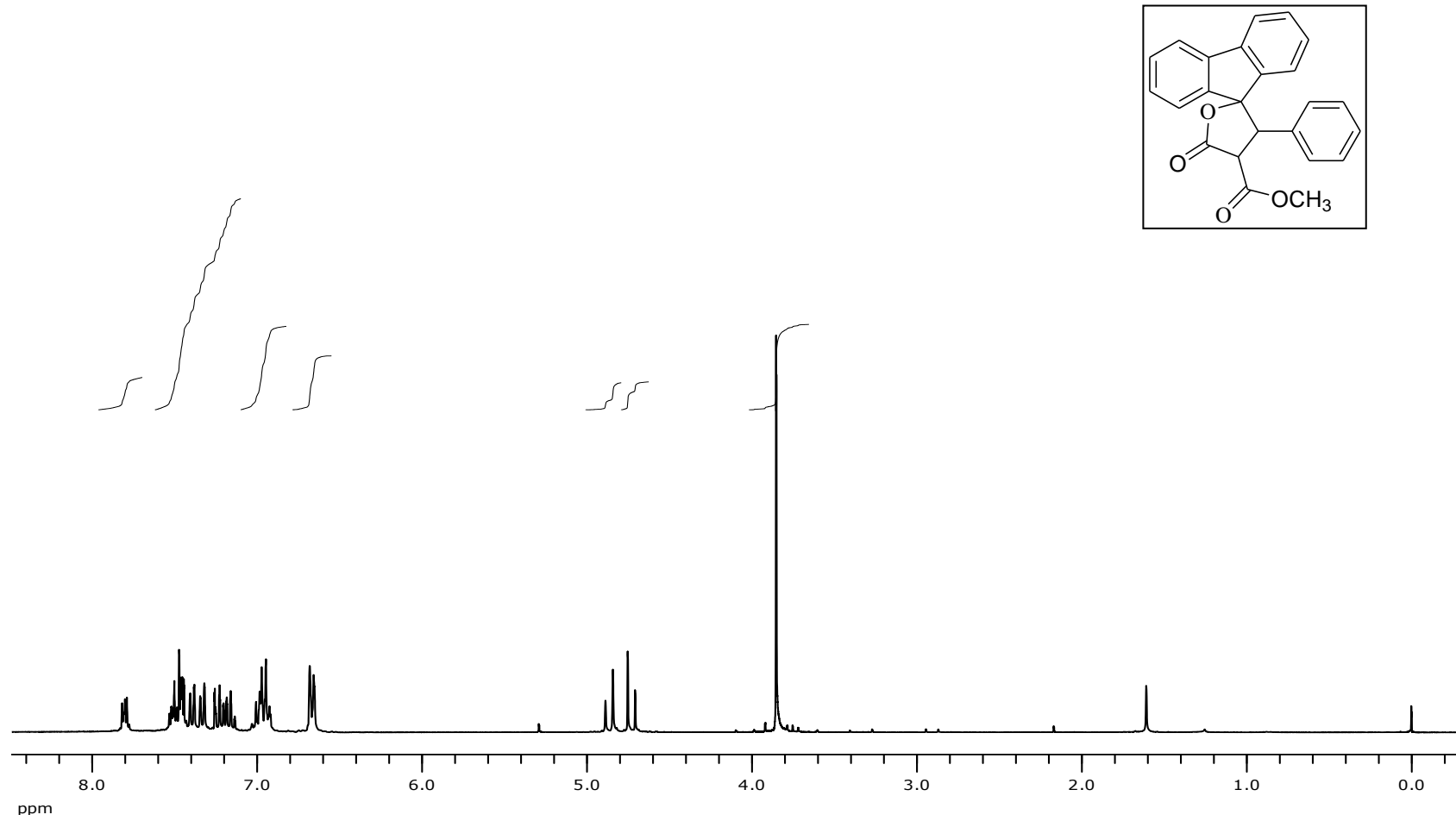
Şekil A.16. A3 molekülünün ^{13}C NMR spektrumu



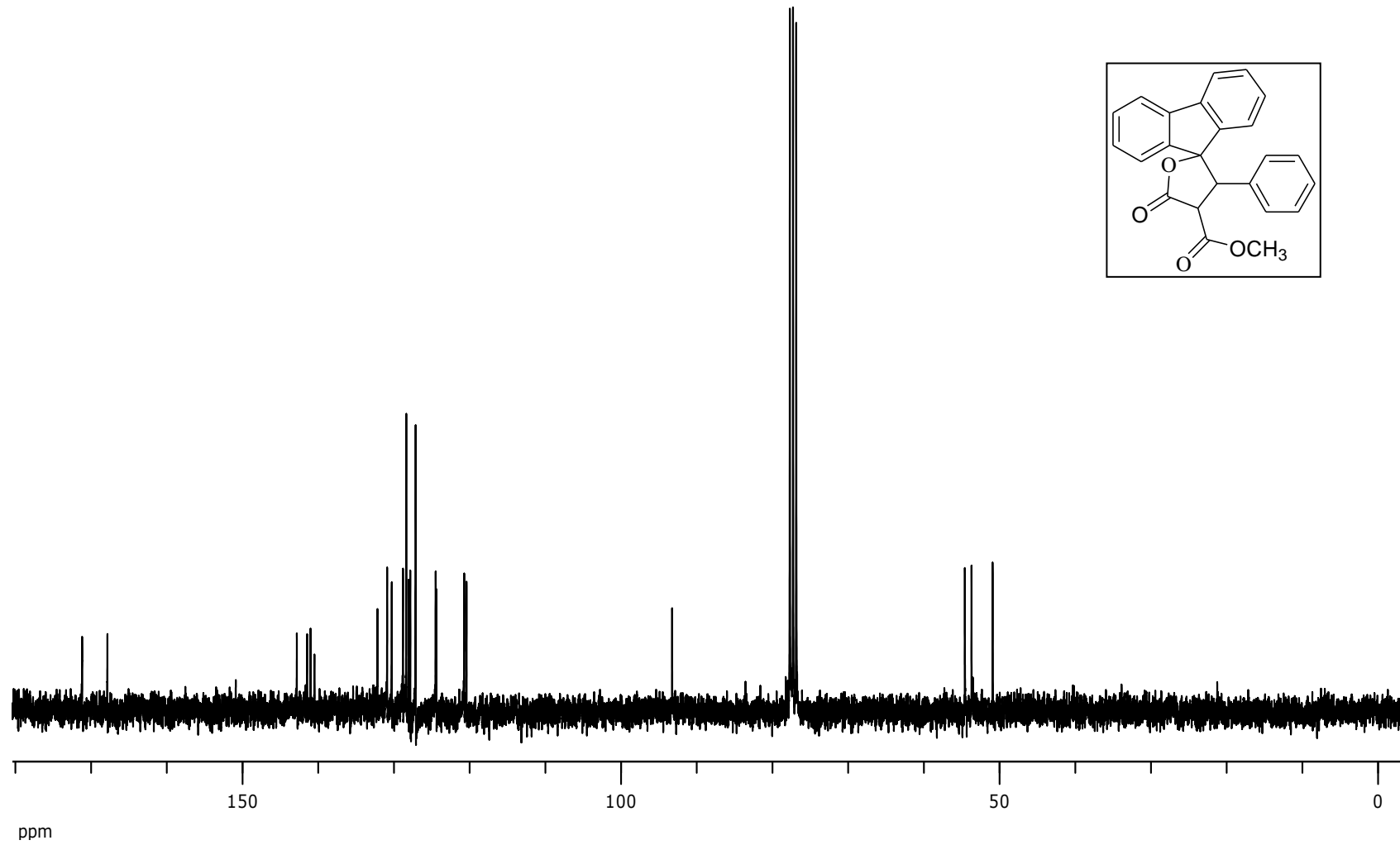
Şekil A.17. A3 molekülünün DEPT spektrumu



Şekil A.18. A3 molekülünün IR spektrumu



Şekil A.19. A4 molekülünün ^1H NMR spektrumu



Şekil A.20. A4 molekülünün ^{13}C NMR spektrumu

CH3 carbons



CH2 carbons



CH carbons

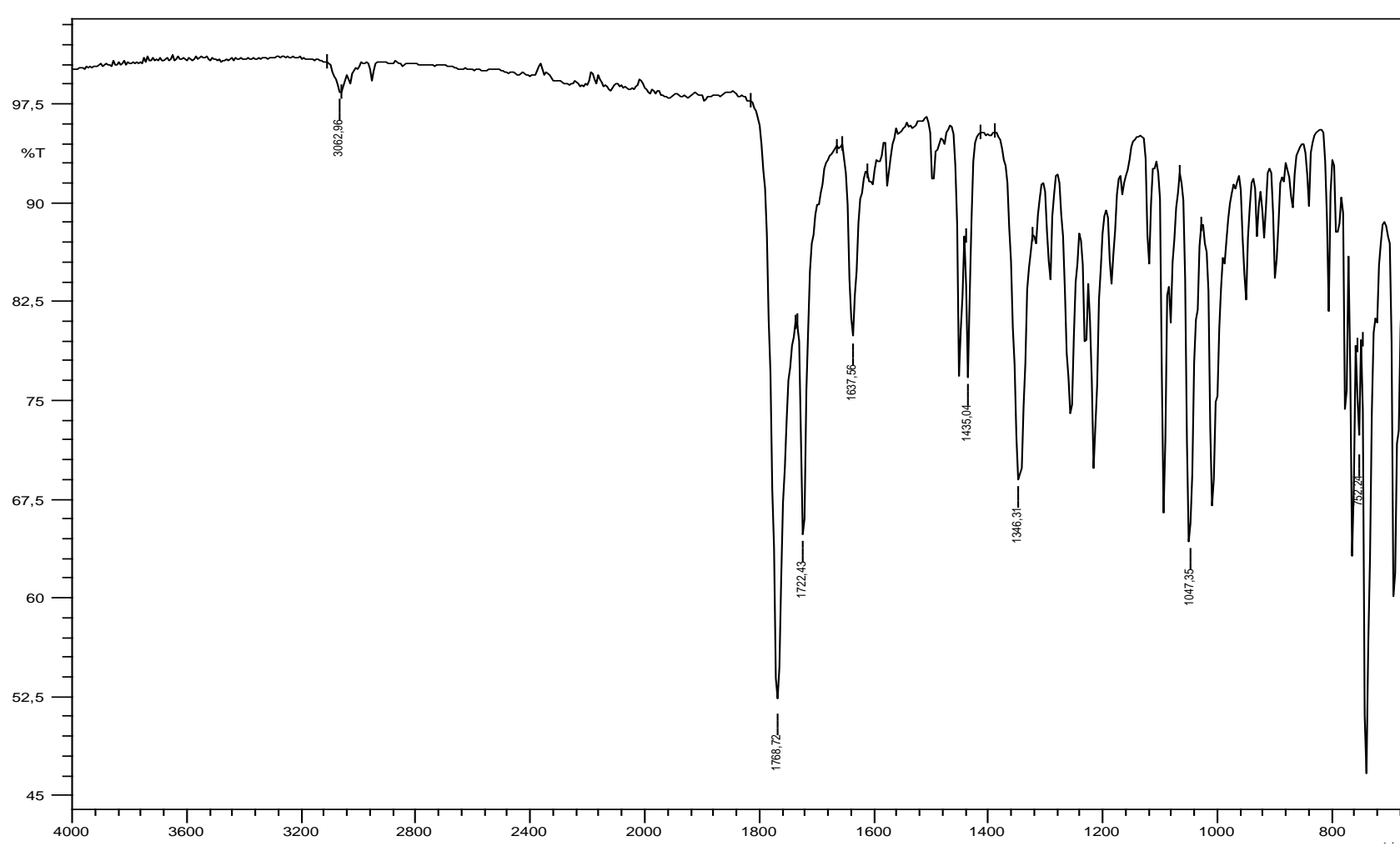


all protonated carbons

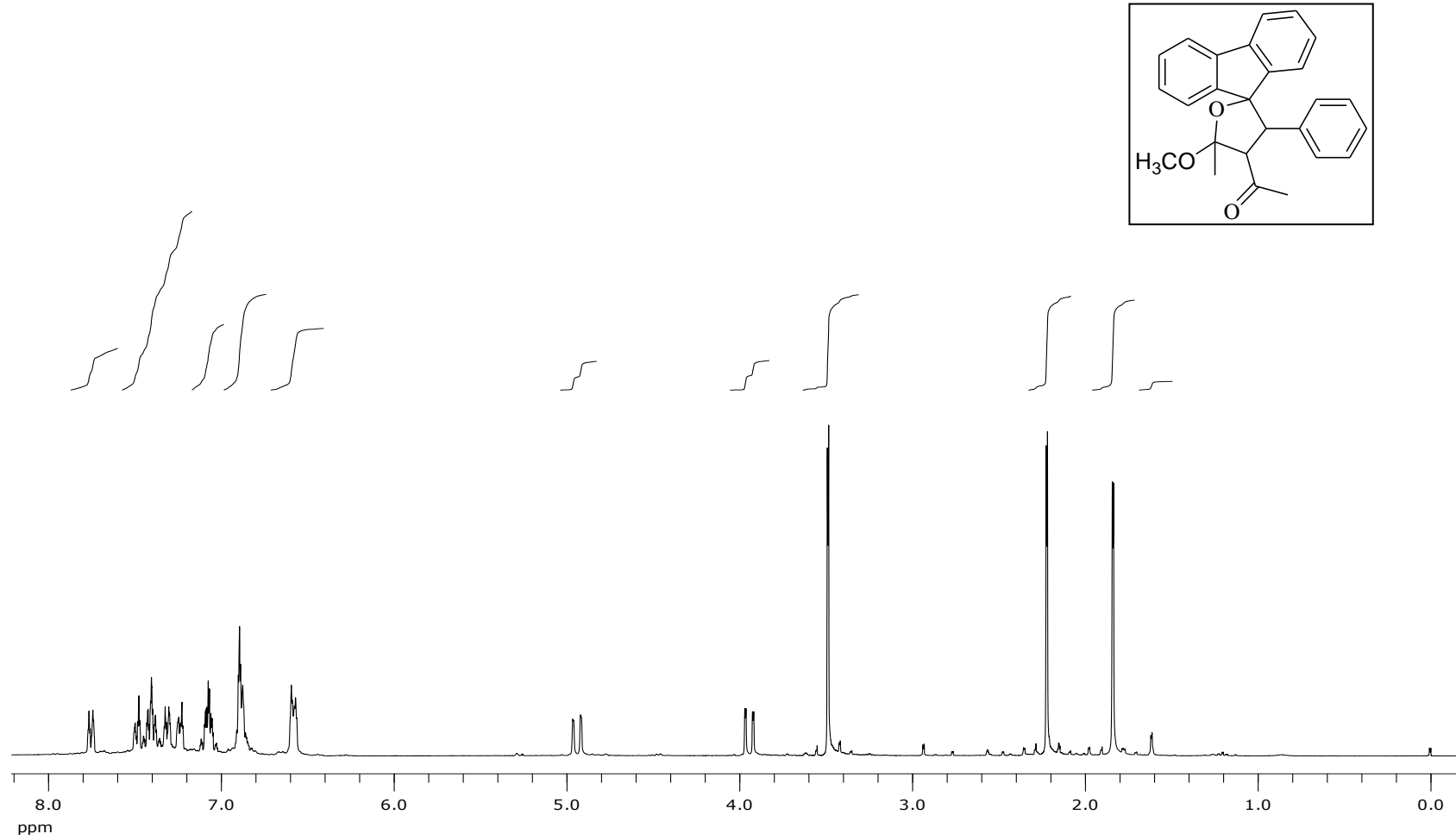


150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 ppm

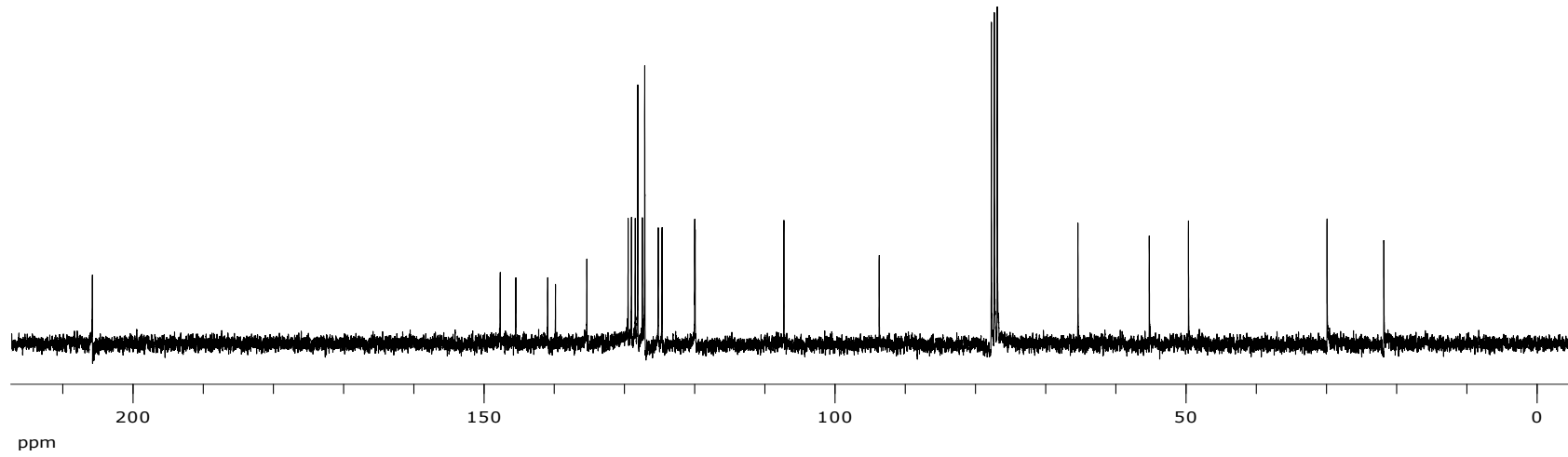
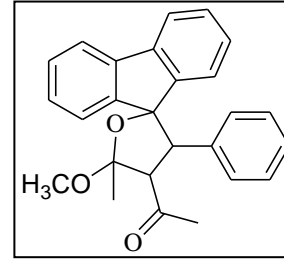
Şekil A.21. A4 molekülünün DEPT spektrumu



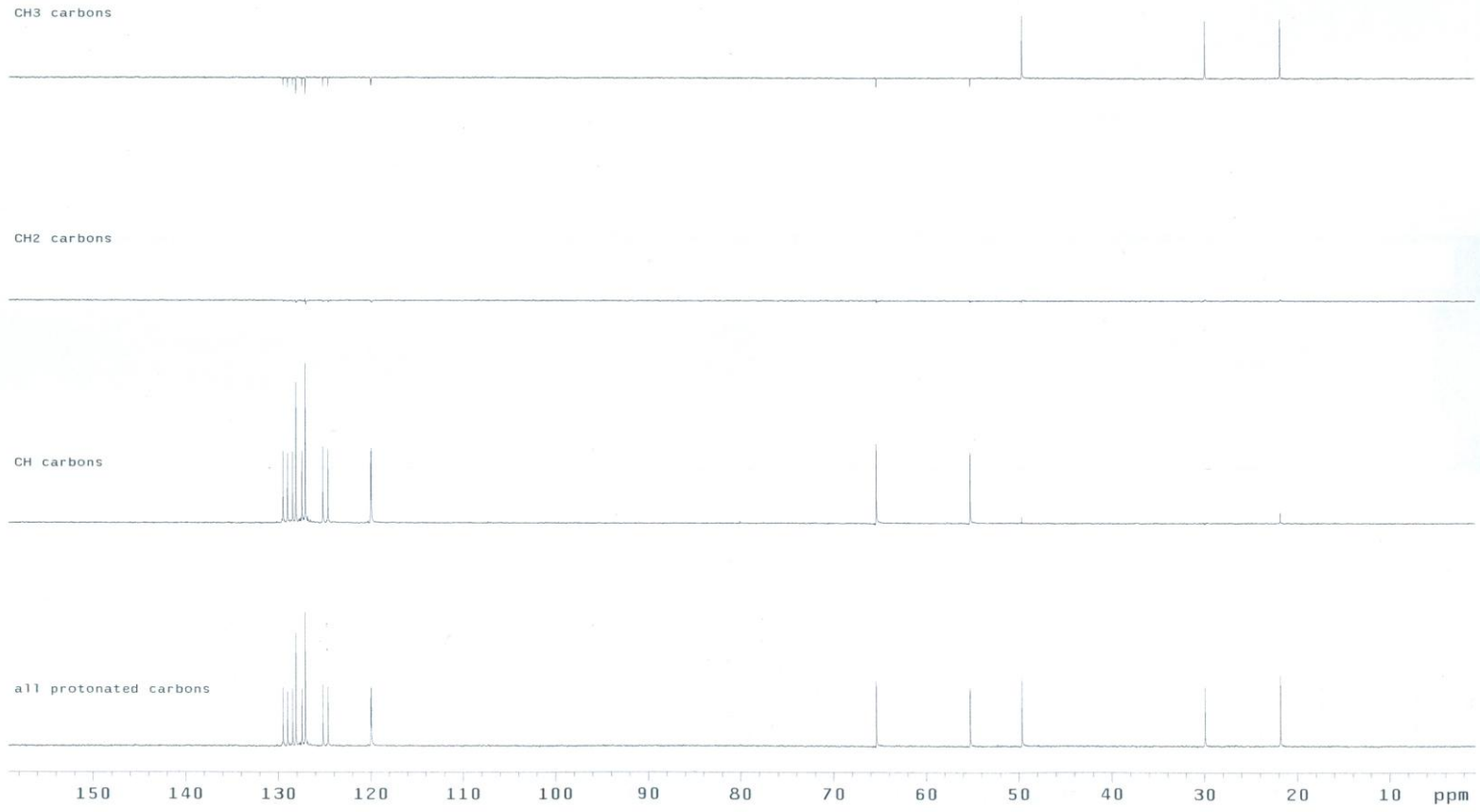
Şekil A.22. A4 molekülünün IR spektrumu



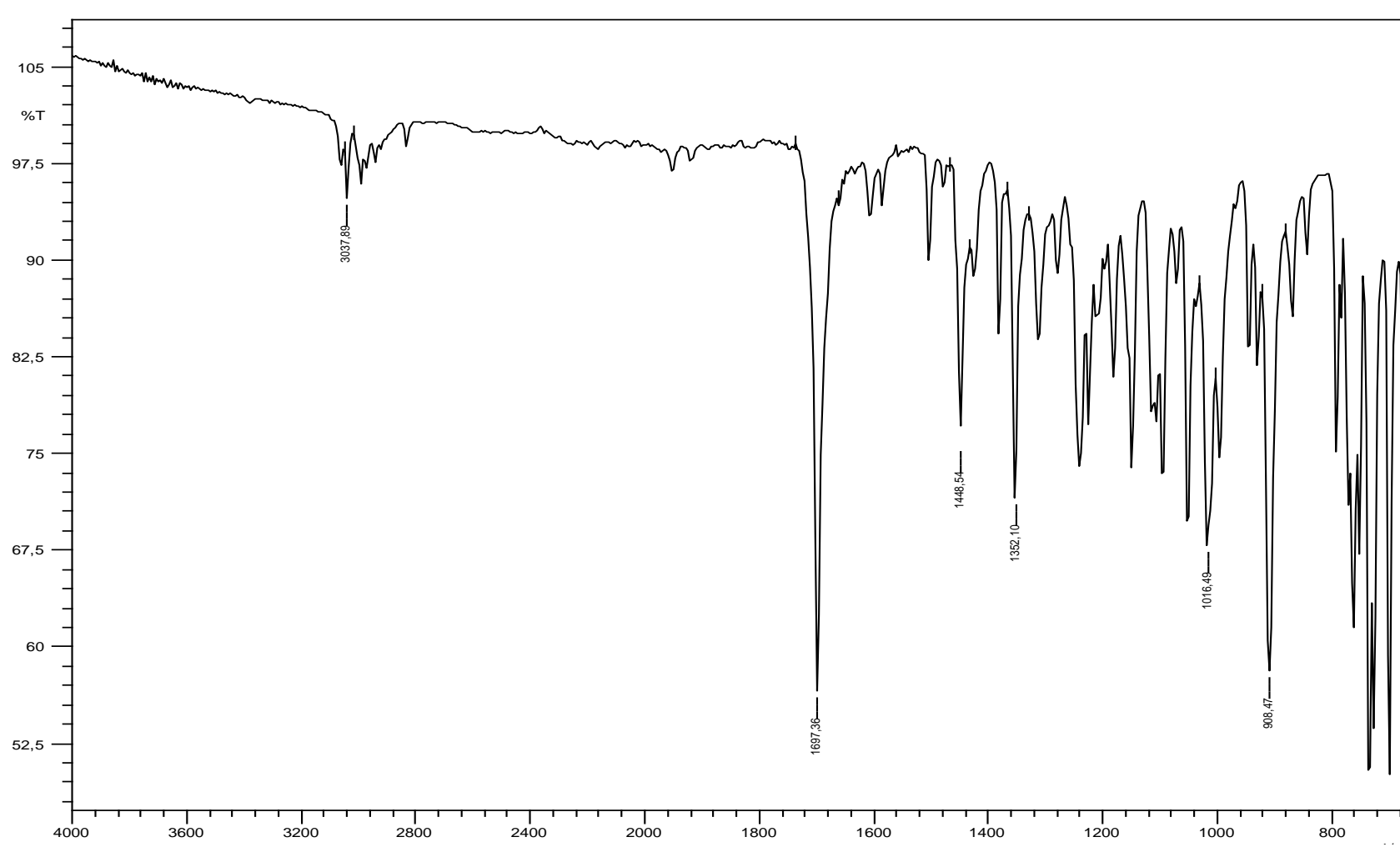
Şekil A.23. A5 molekülünün ^1H NMR spektrumu



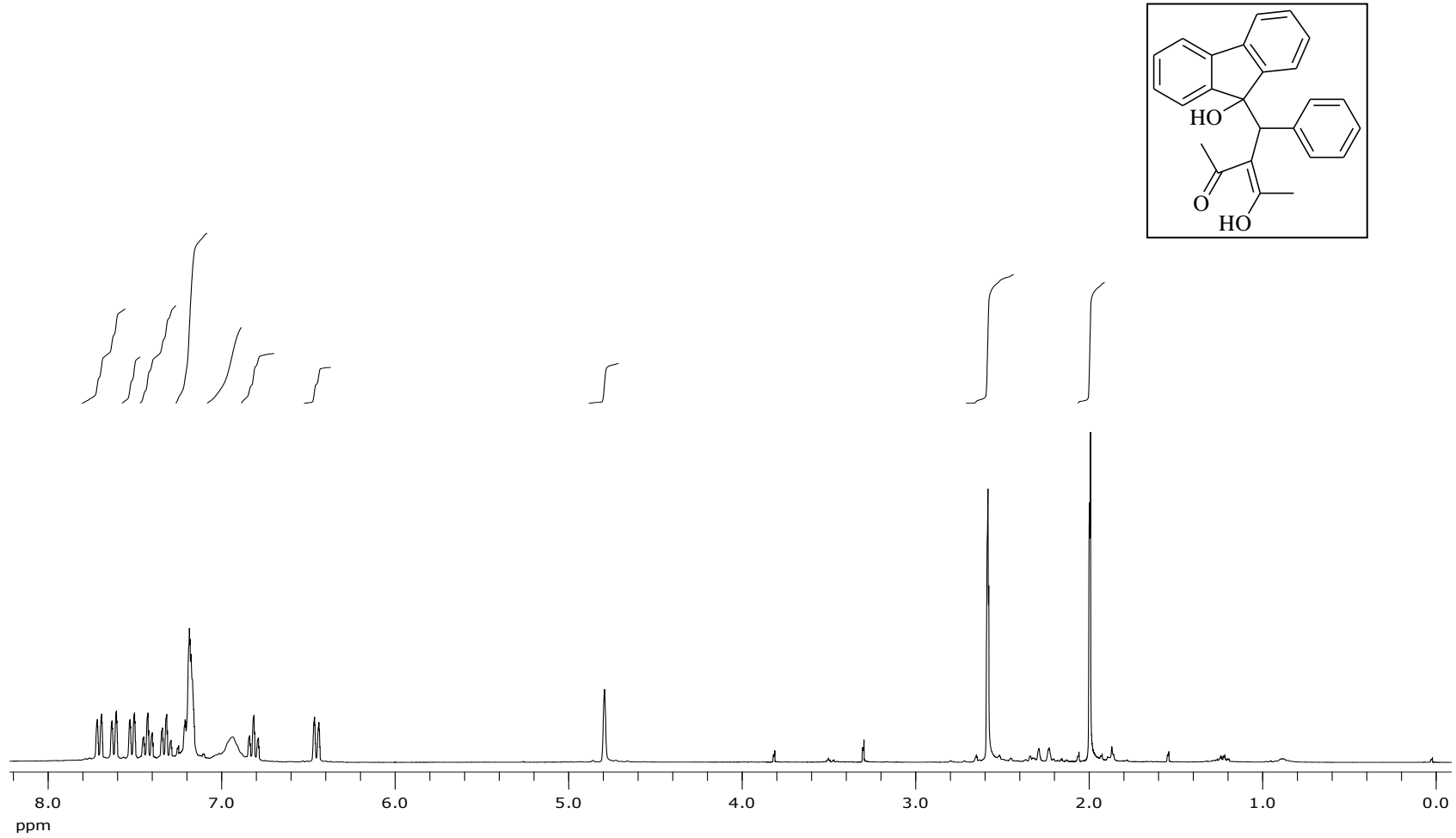
Şekil A.24. A5 molekülünün ¹³C NMR spektrumu



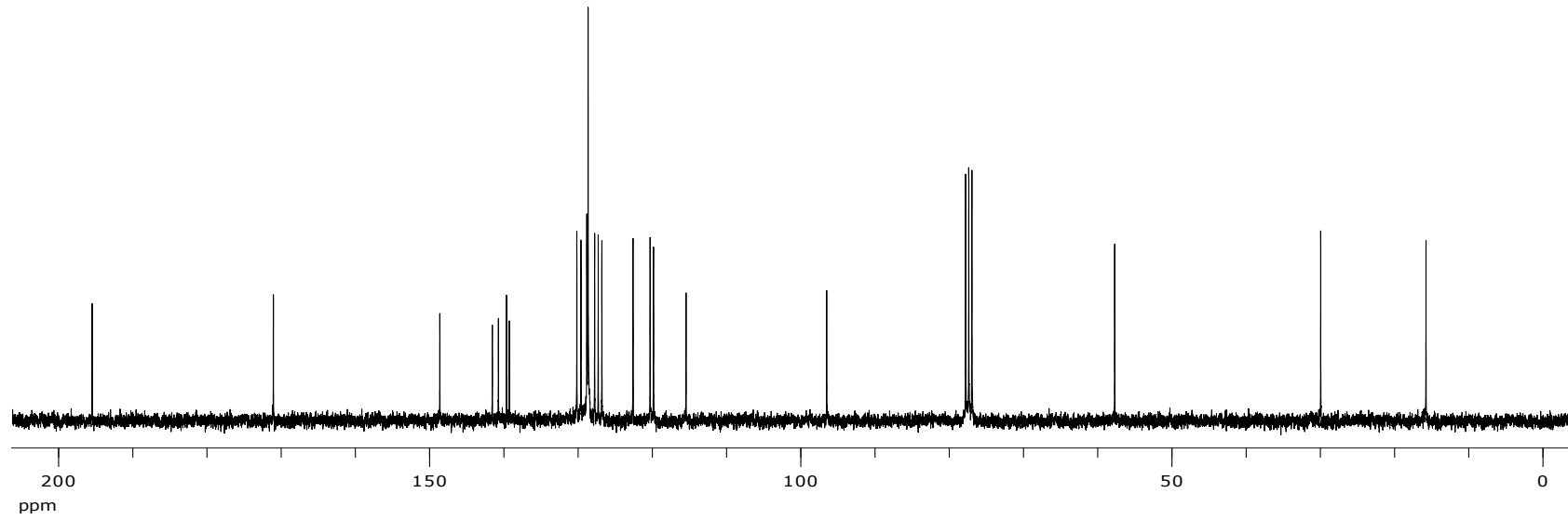
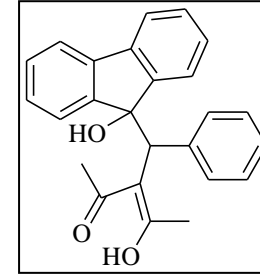
Şekil A.25. A5 molekülünün DEPT spektrumu



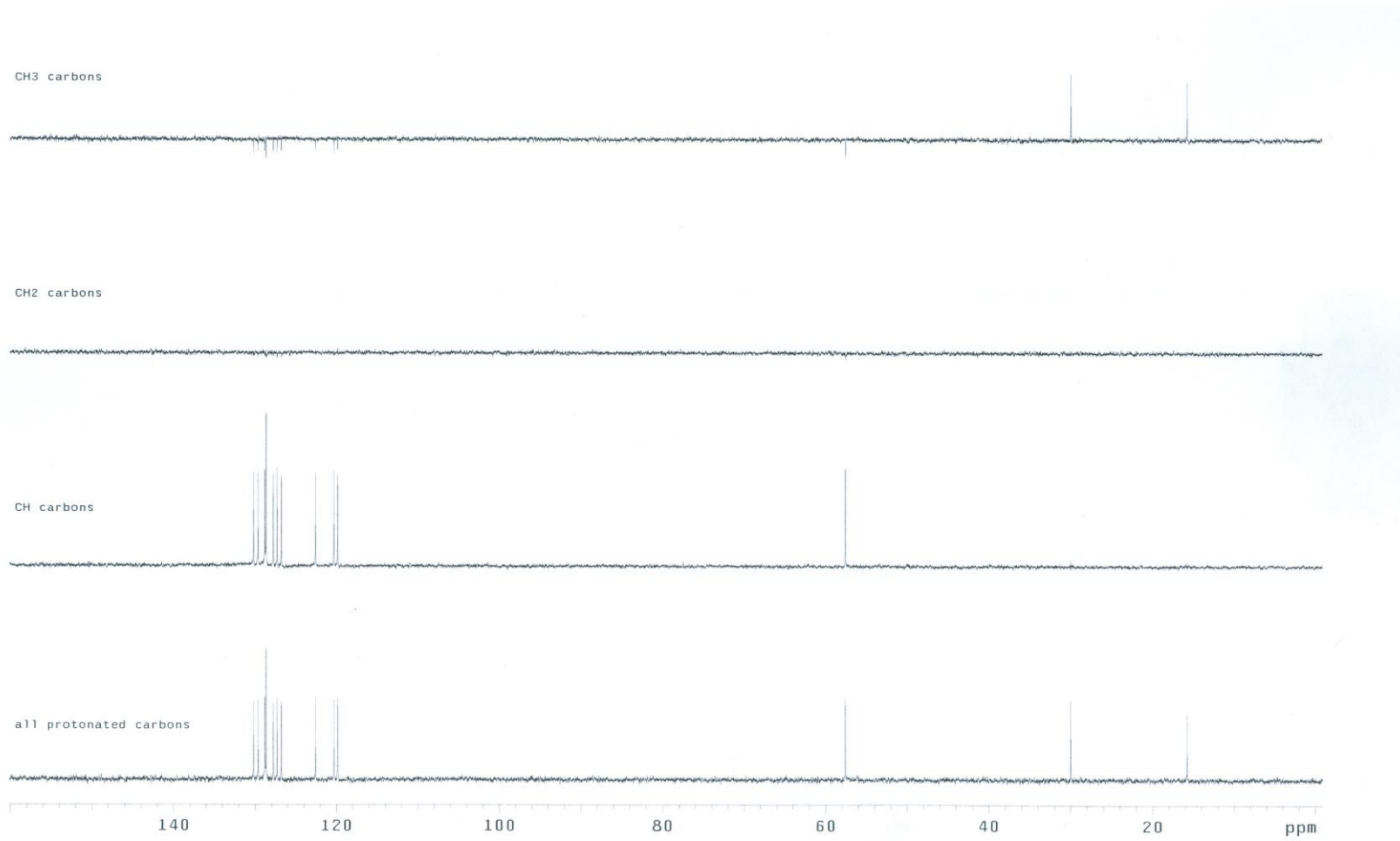
Şekil A.26. A5 molekülünün IR spektrumu



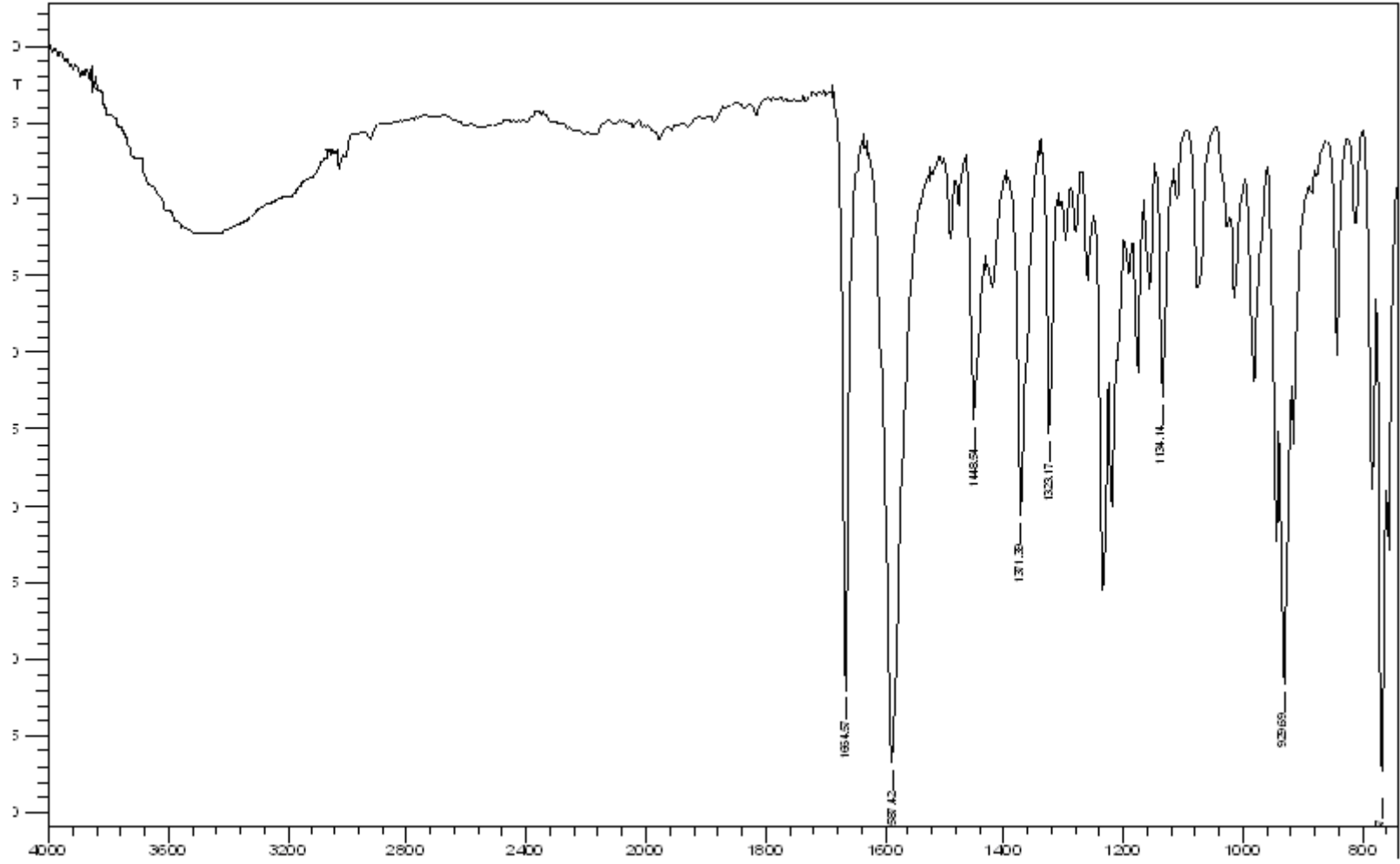
Şekil A.27. A6 molekülünün ¹H NMR spektrumu



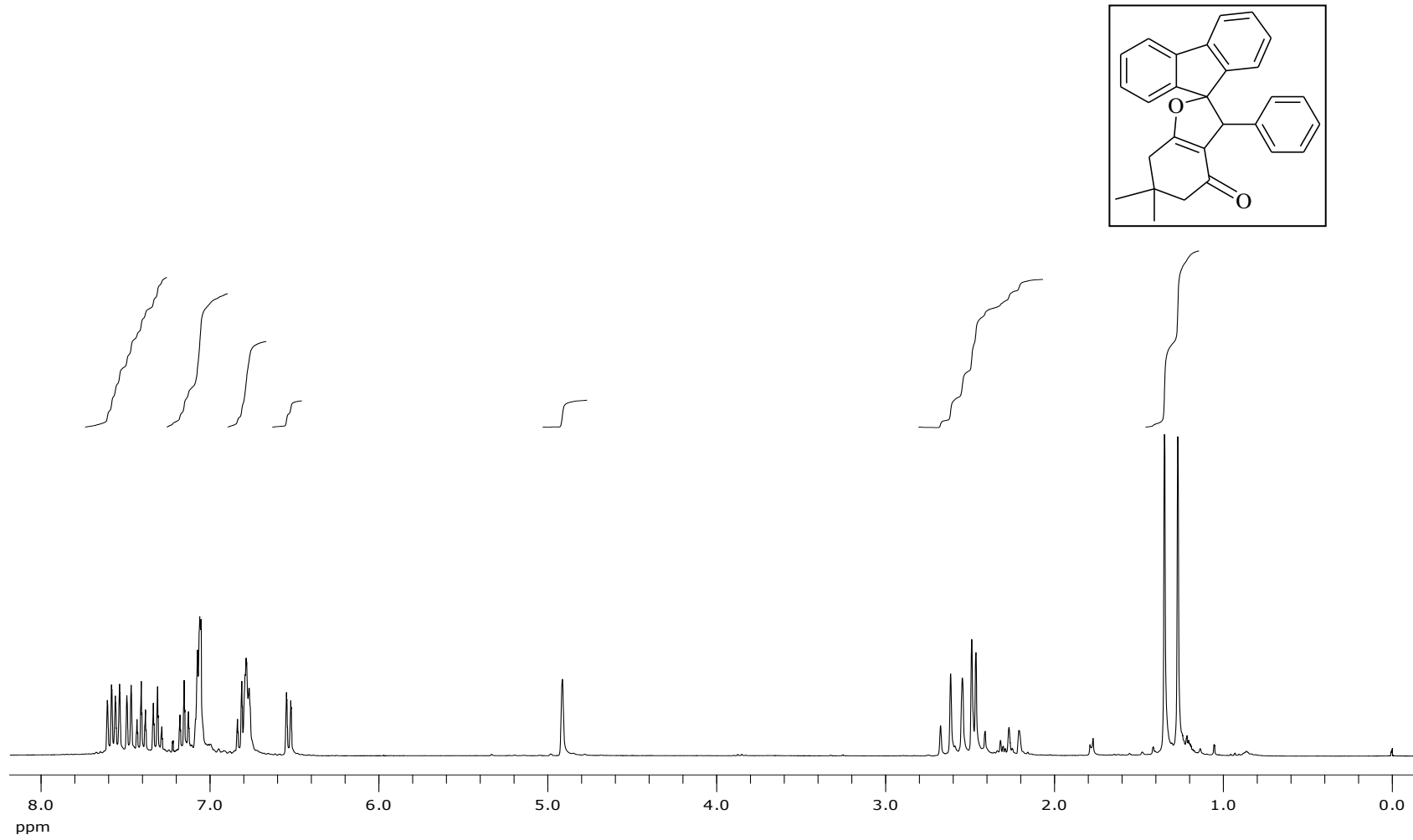
Şekil A.28. A6 molekülünün ^{13}C NMR spektrumu



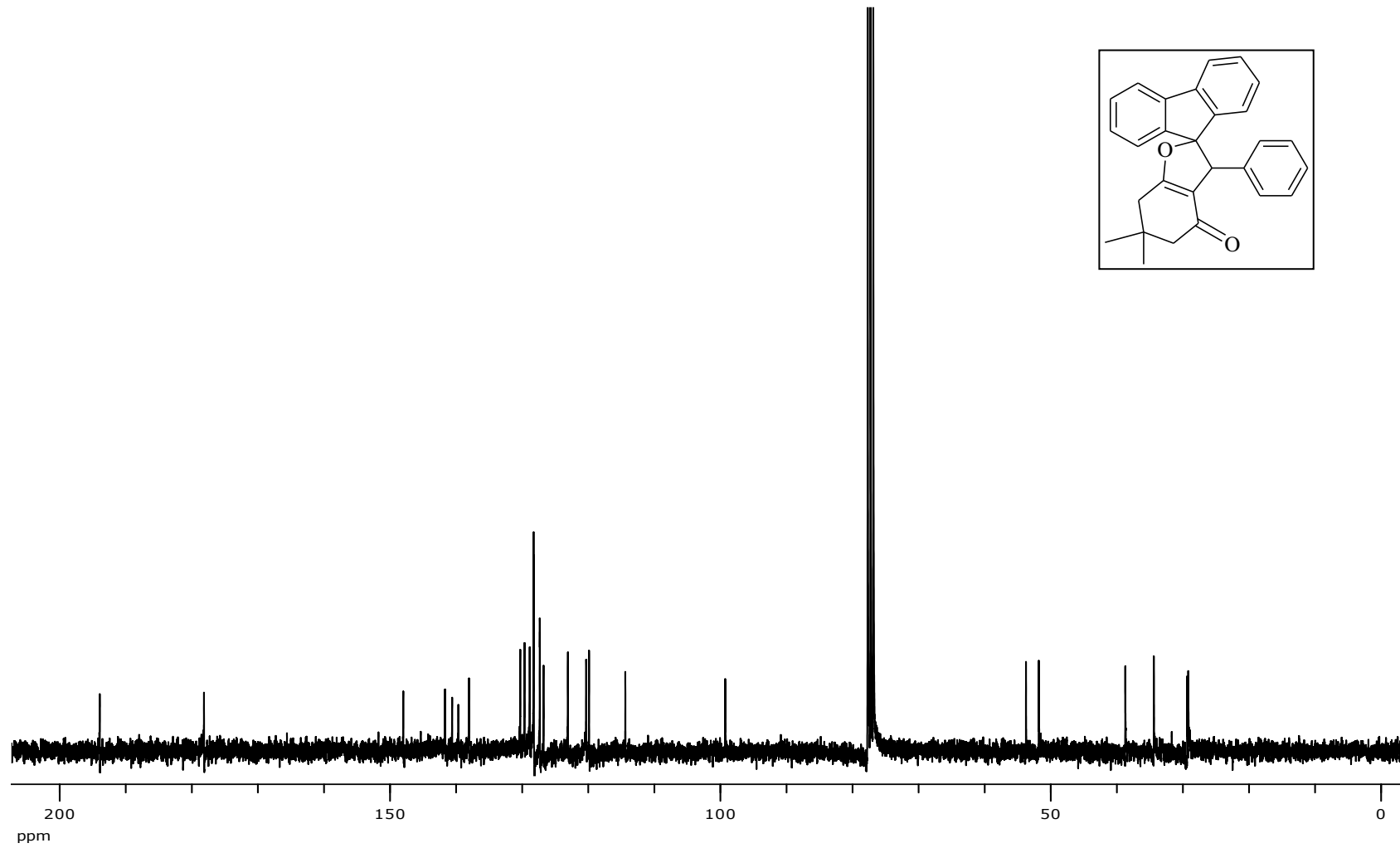
Şekil A.29. A6 molekülünün DEPT spektrumu



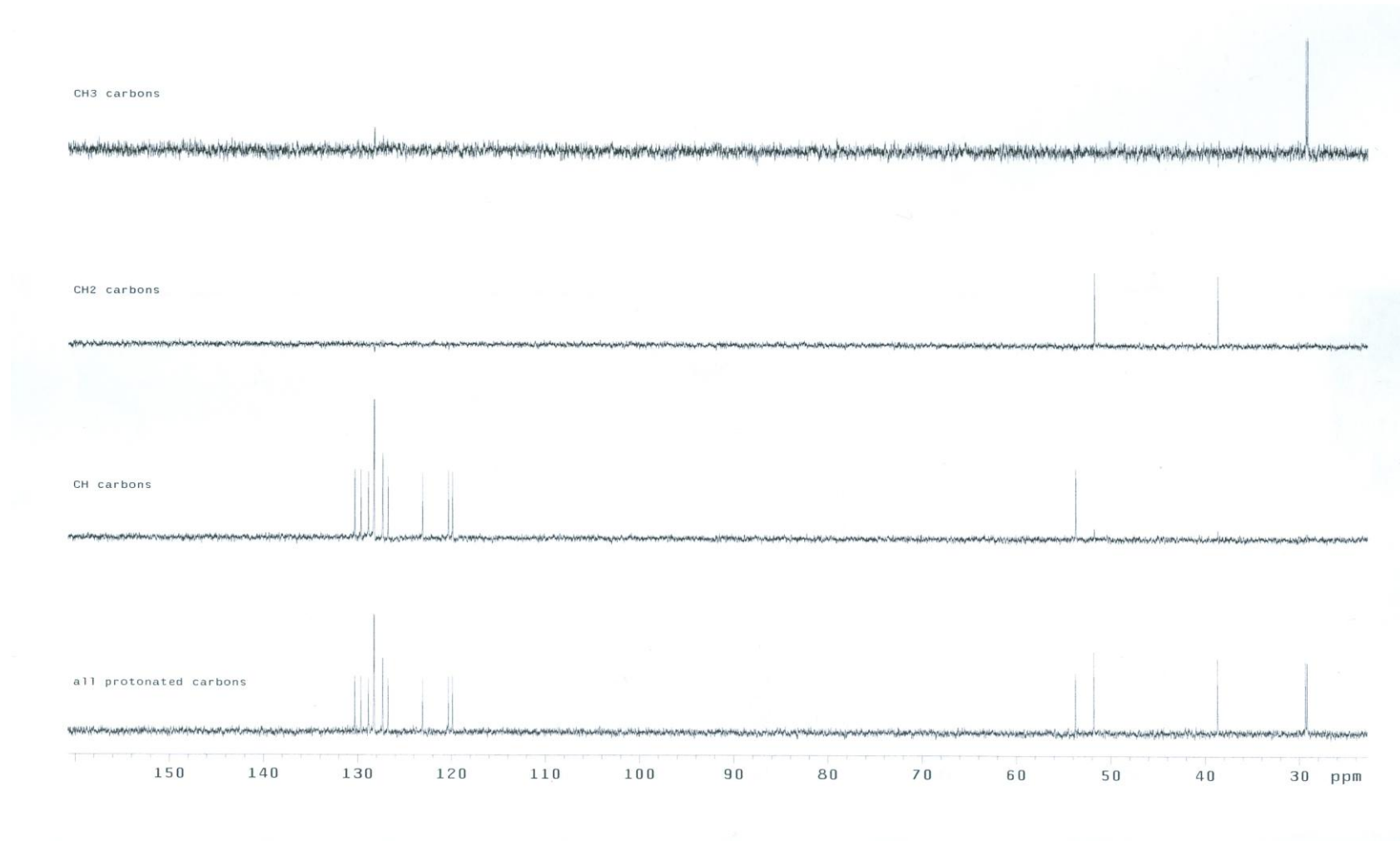
Şekil A.30. A6 molekülünün IR spektrumu



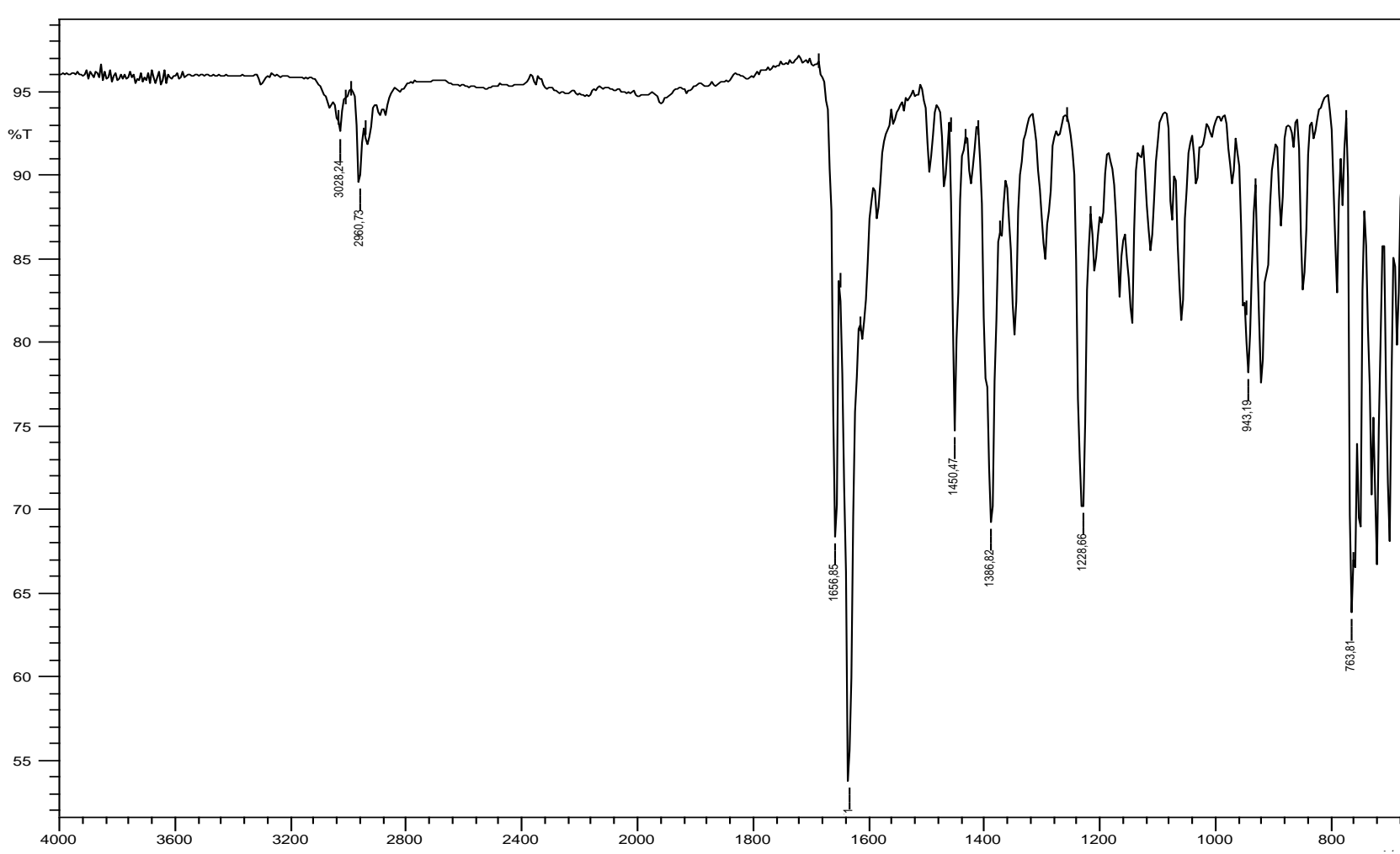
Şekil A.31. A7 molekülünün ¹H NMR spektrumu



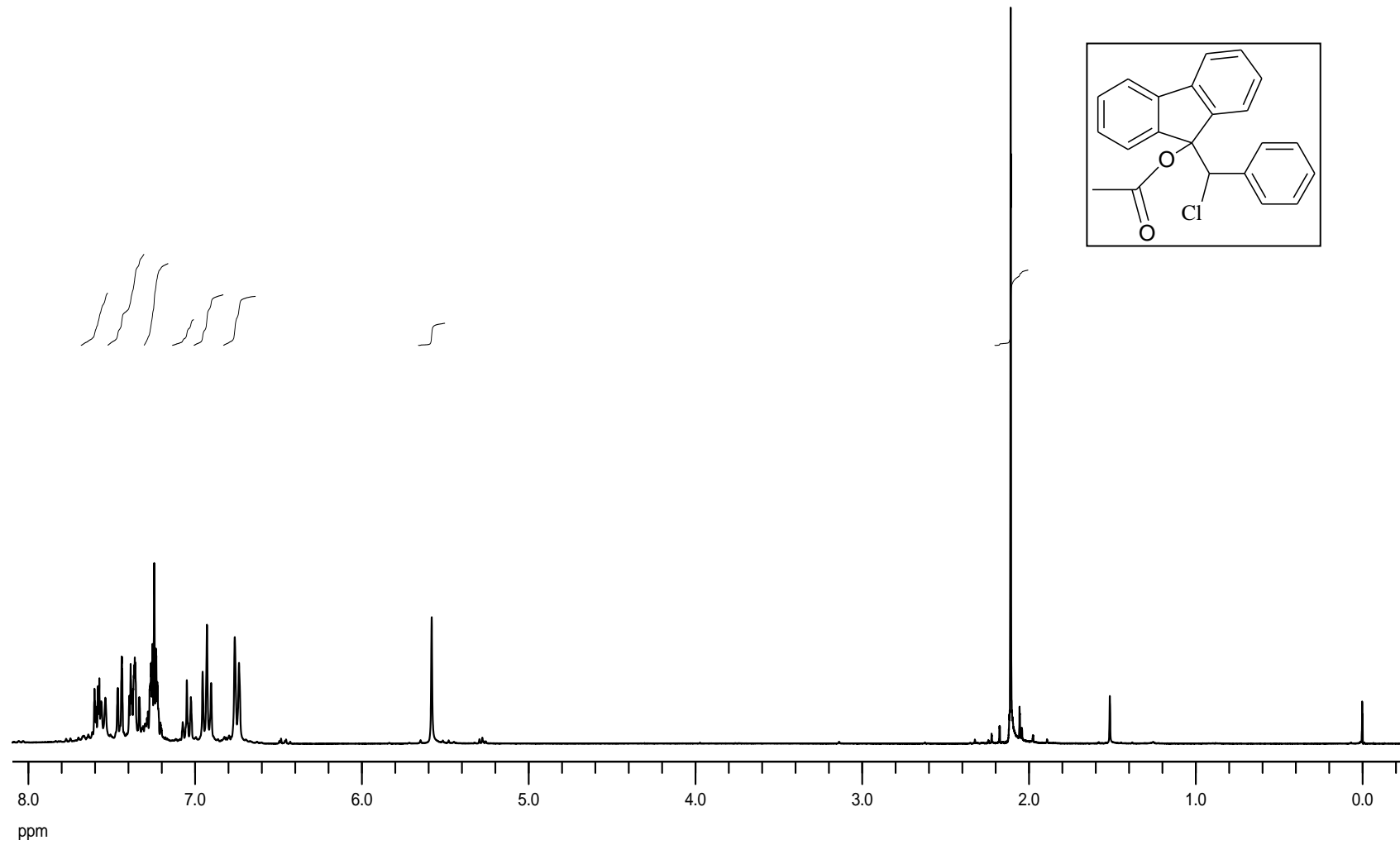
Şekil A.32. A7 molekülünün ^{13}C NMR spektrumu



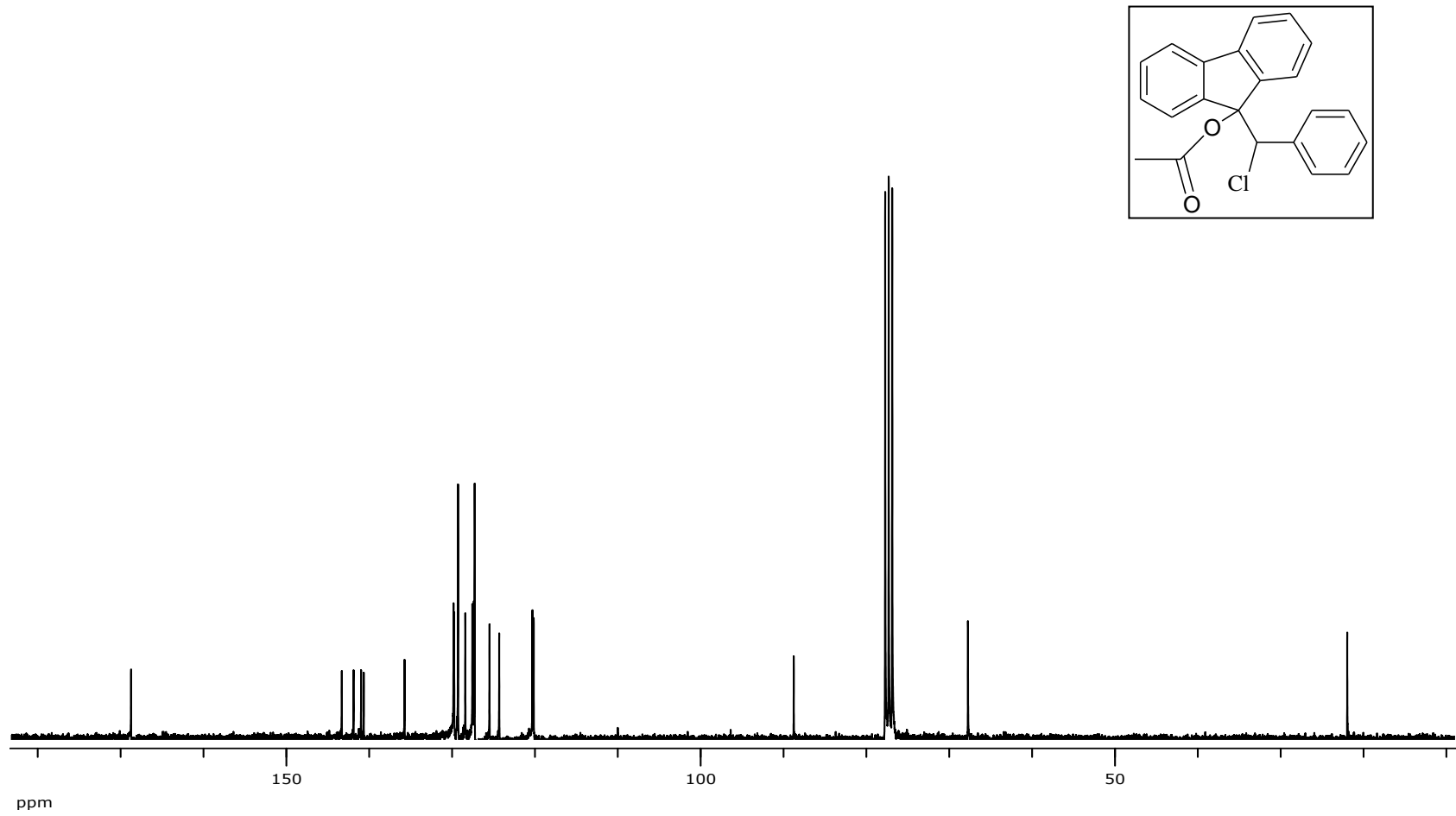
Şekil A.33. A7 molekülünün DEPT spektrumu



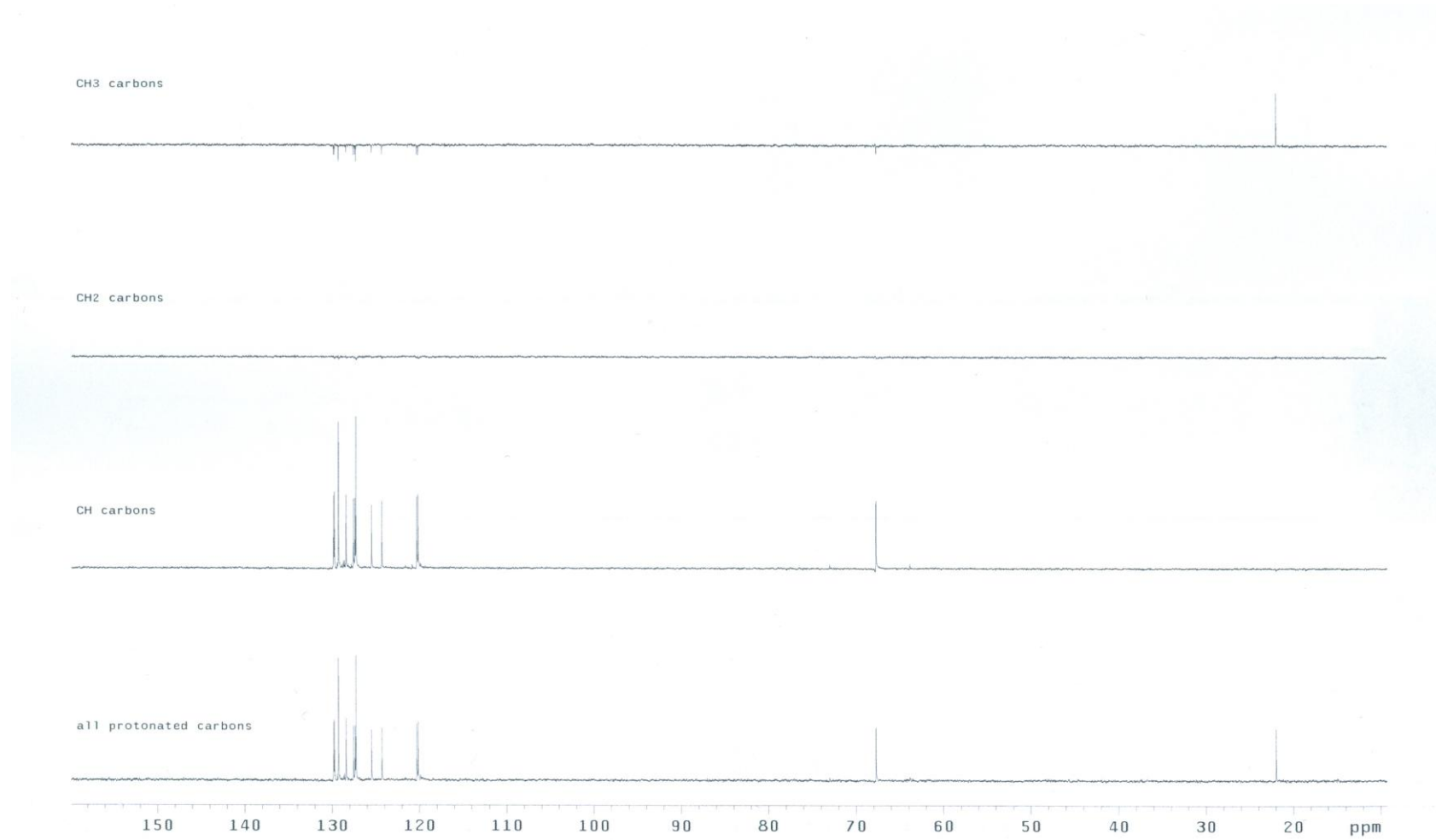
Şekil A.34. A7 molekülünün IR spektrumu



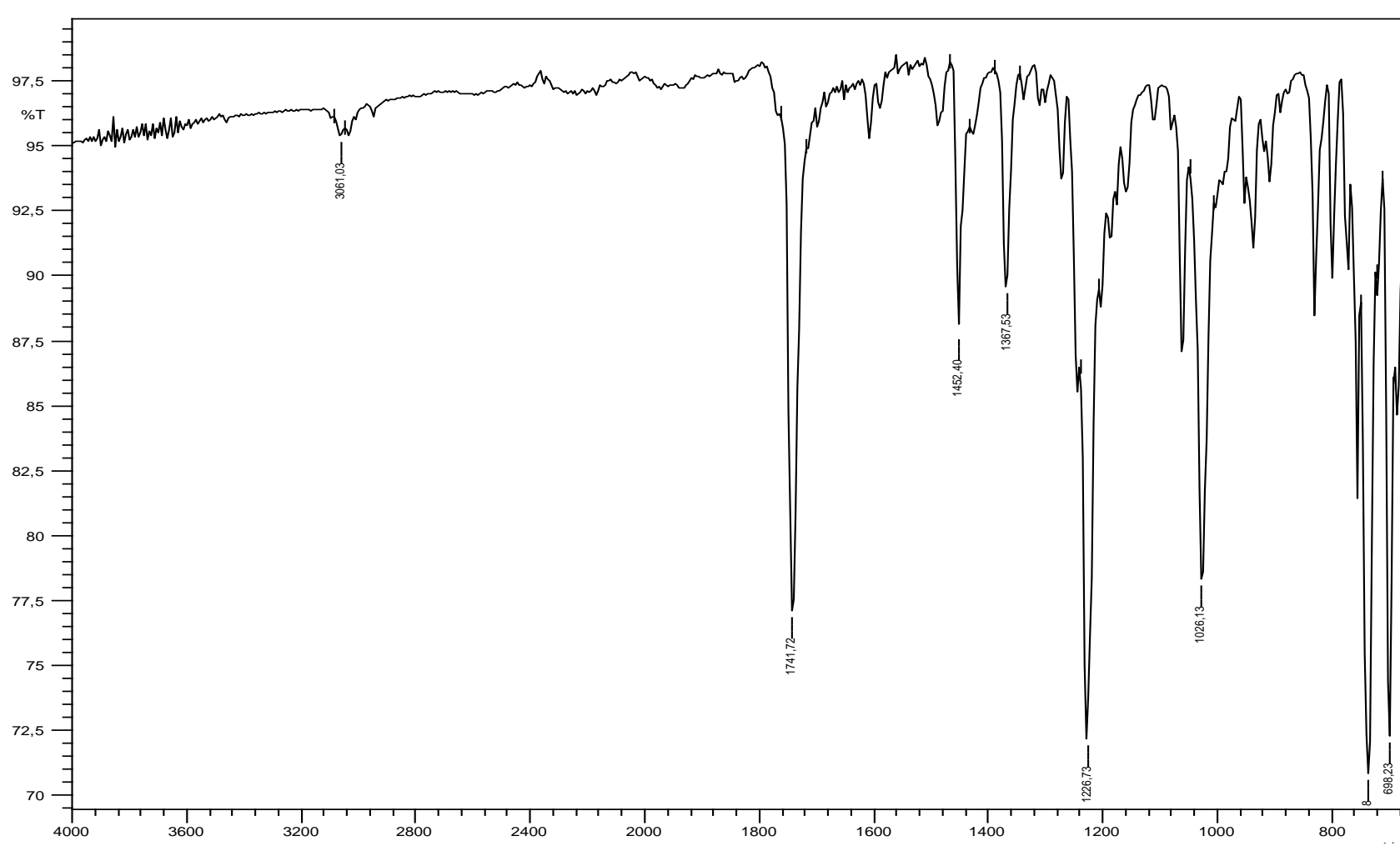
Şekil A.35. A8 molekülünün ¹H NMR spektrumu



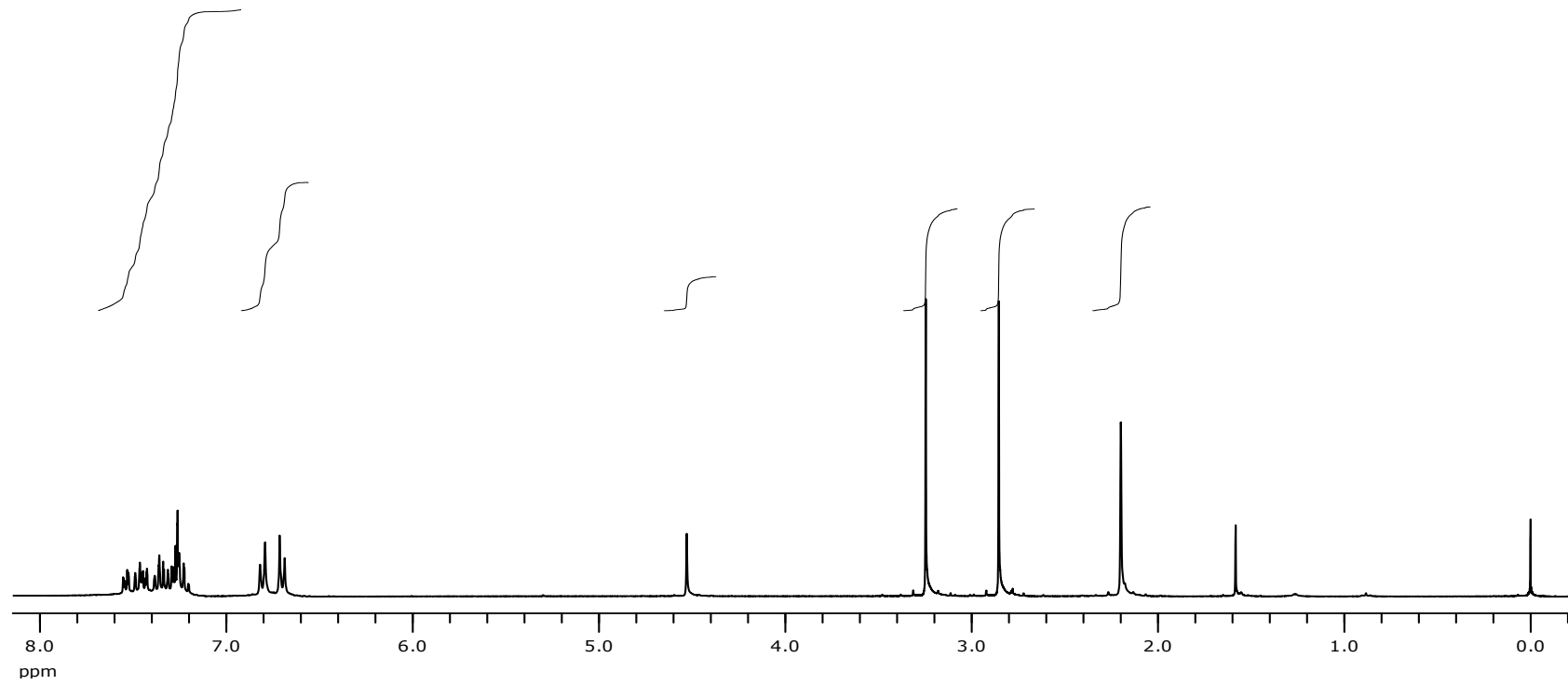
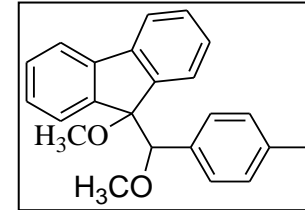
Şekil A.36. A8 molekülünün ¹³C NMR spektrumu



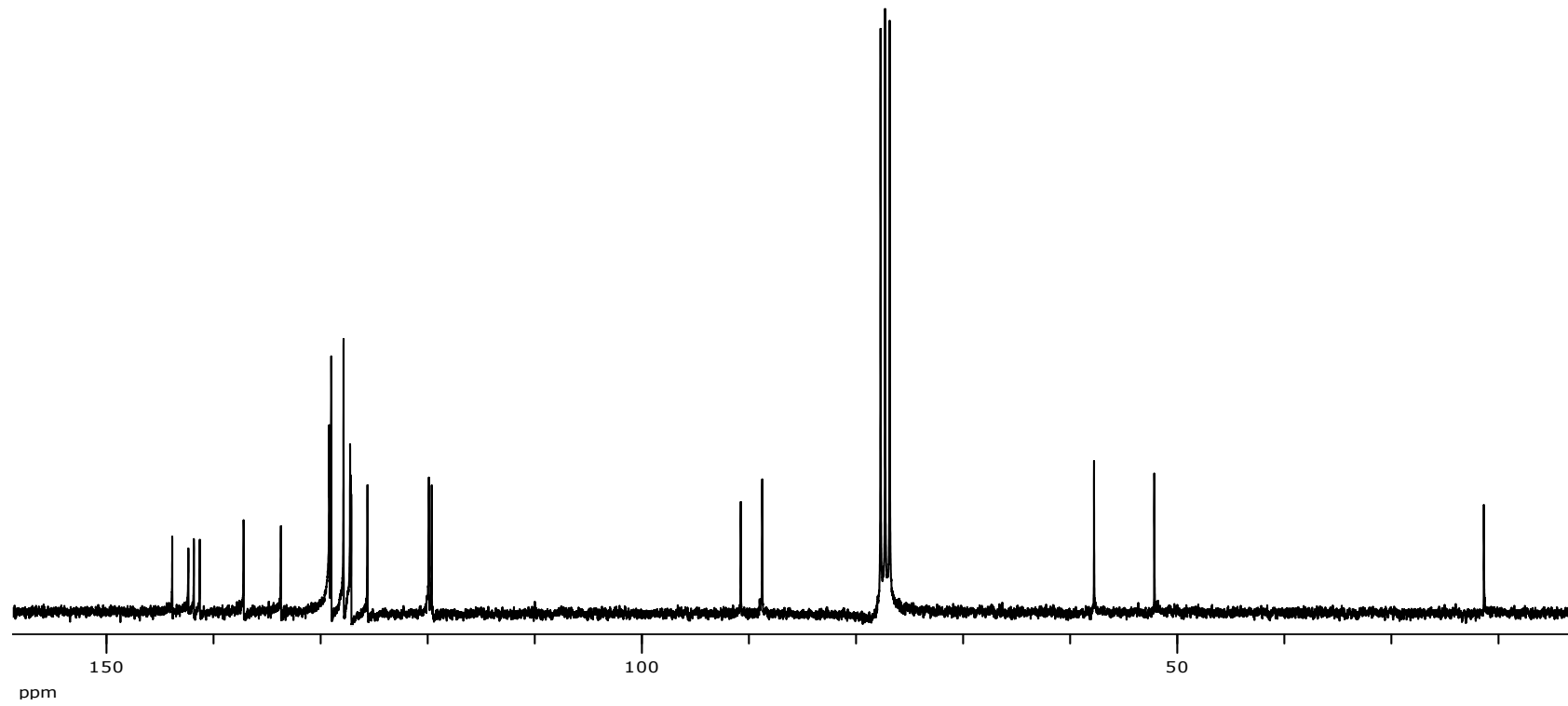
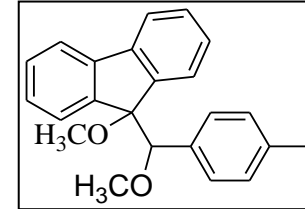
Şekil A.37. A8 molekülünün DEPT spektrumu



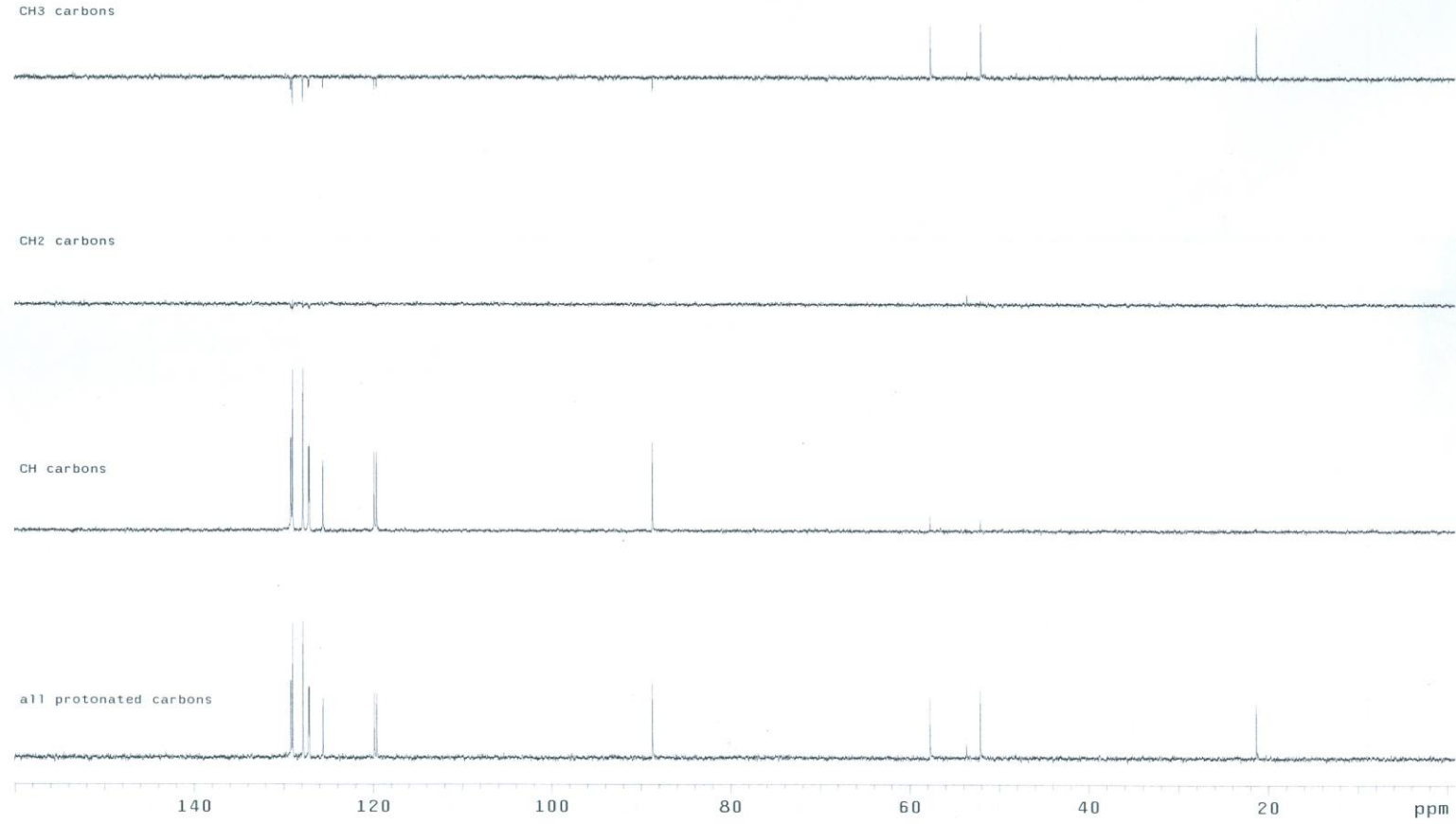
Şekil A.38. A8 molekülünün IR spektrumu



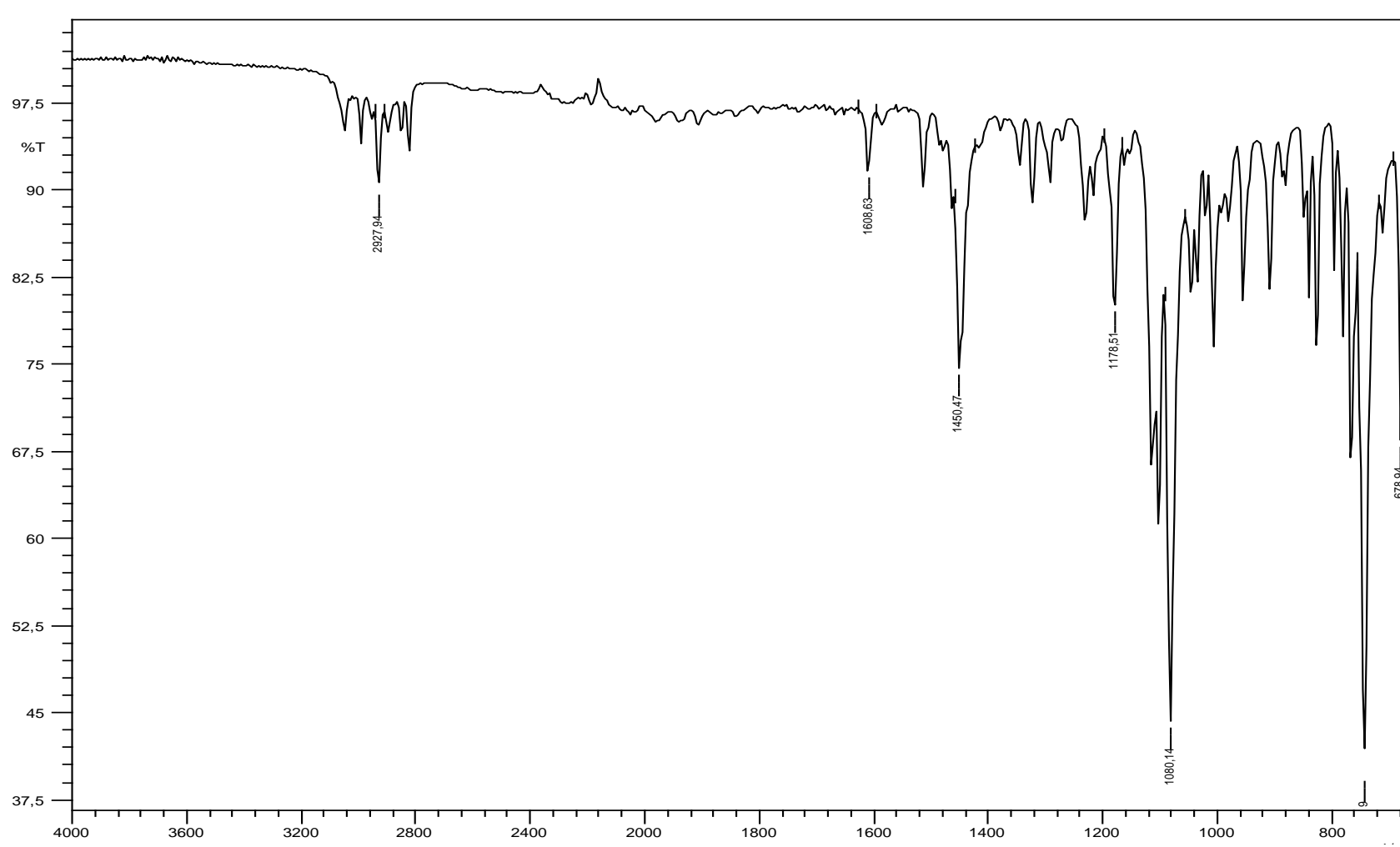
Şekil A.39. B1 molekülünün ¹H NMR spektrumu



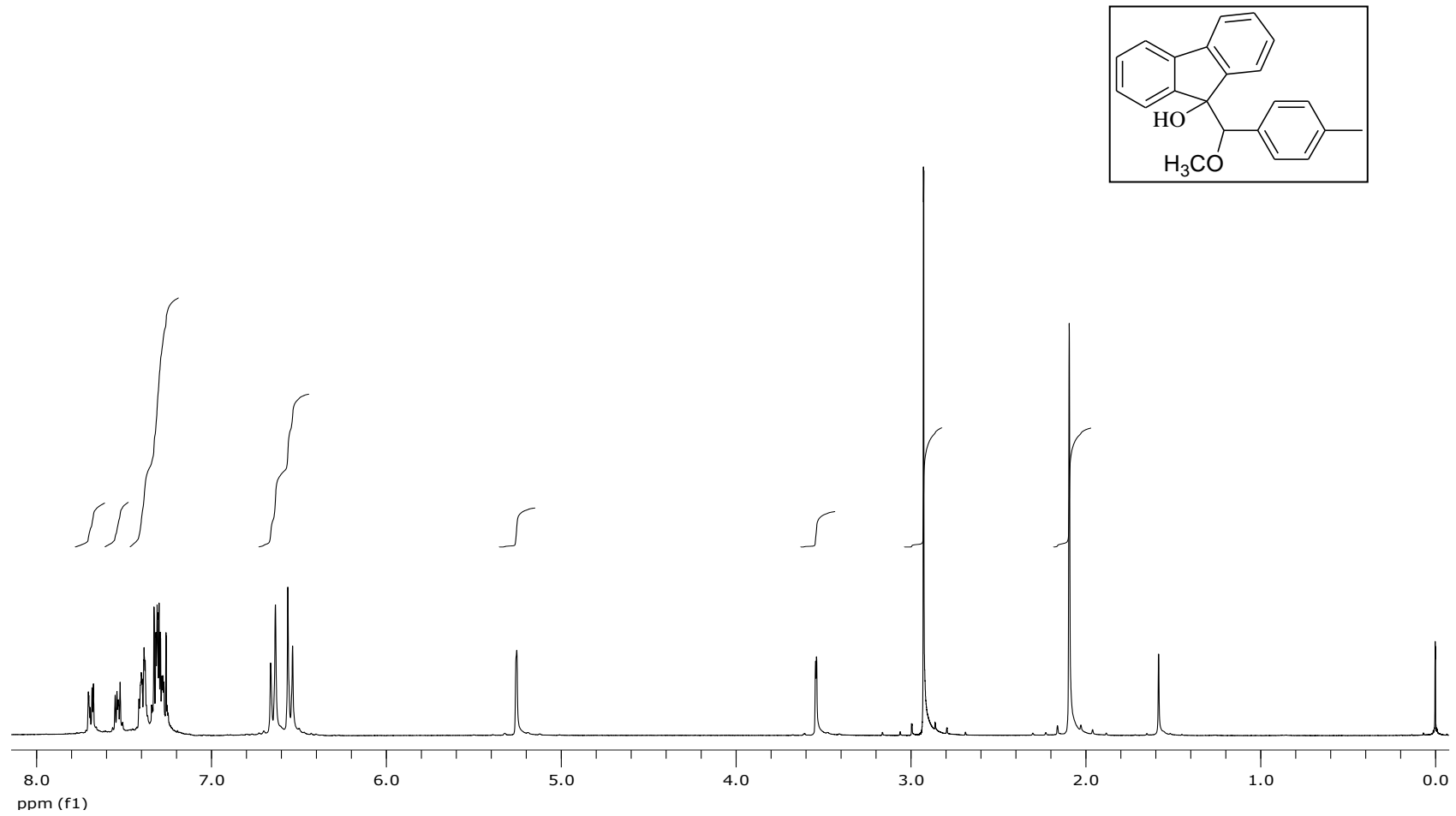
Şekil A.40. B1 molekülünün ¹³C NMR spektrumu



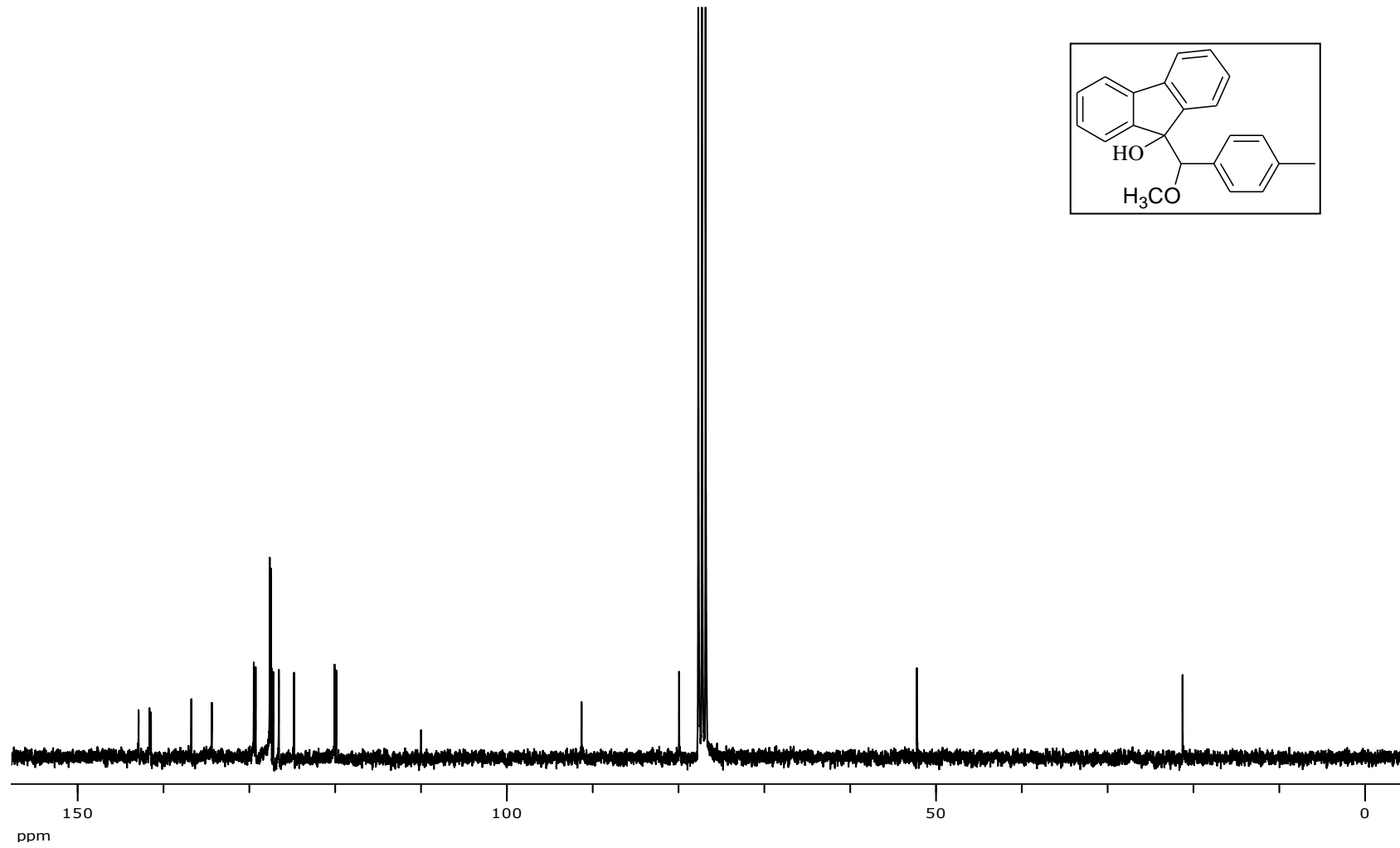
Şekil A.41. B1 molekülünün DEPT spektrumu



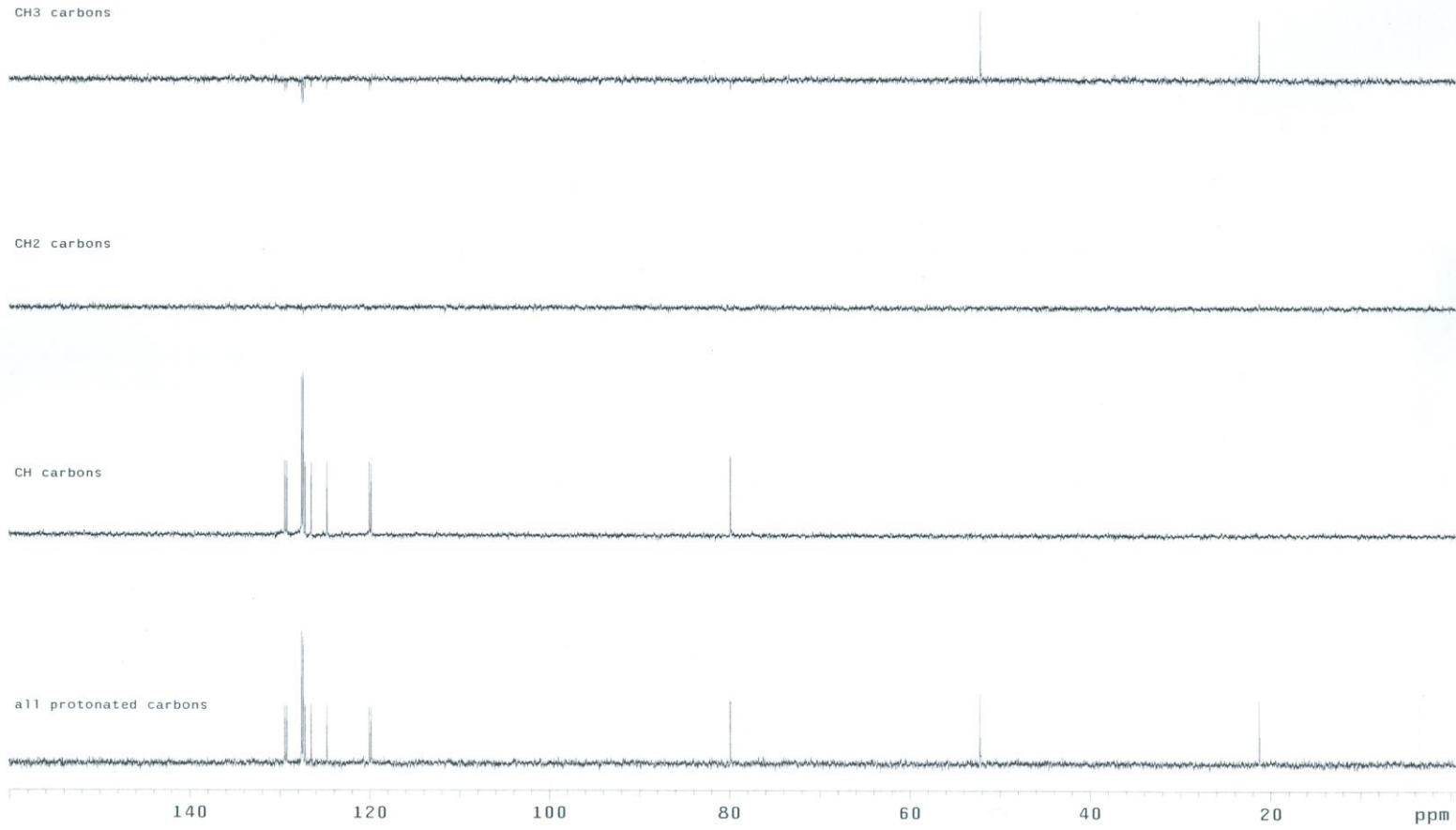
Şekil A.42. B1 molekülünün IR spektrumu



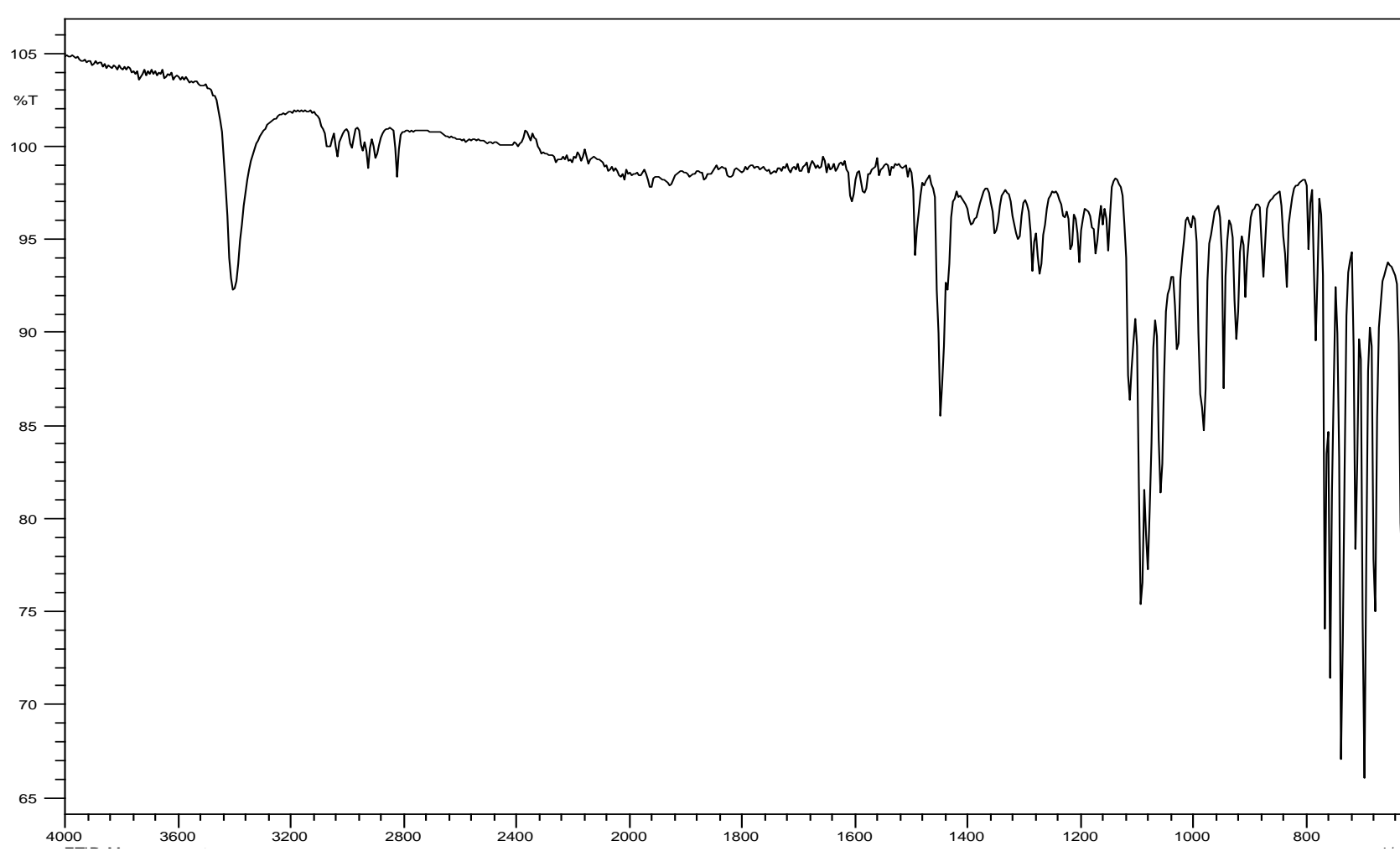
Şekil A.43. B2 molekülünün ¹H NMR spektrumu



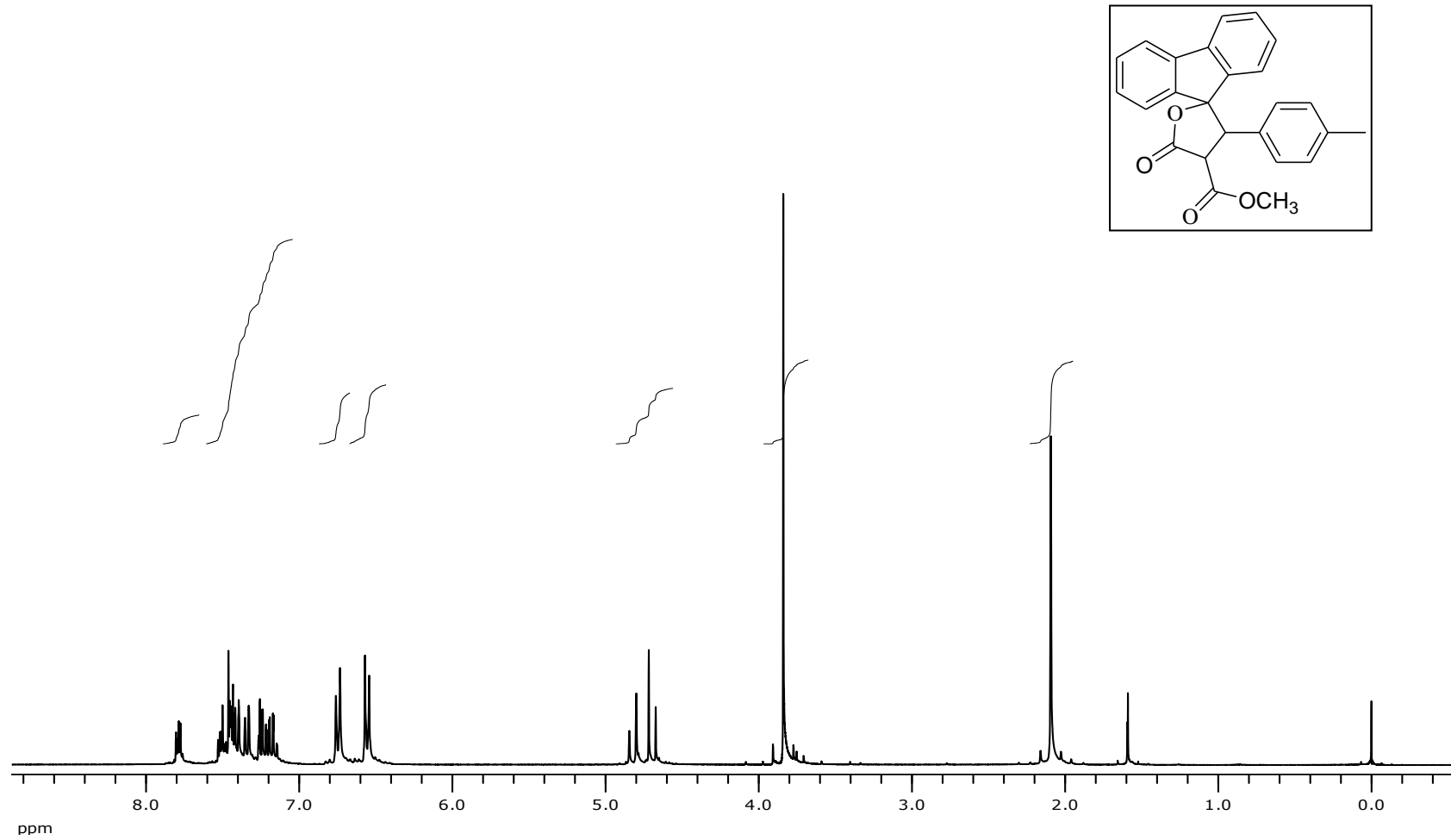
Şekil A.44. B2 molekülünün ^{13}C NMR spektrumu



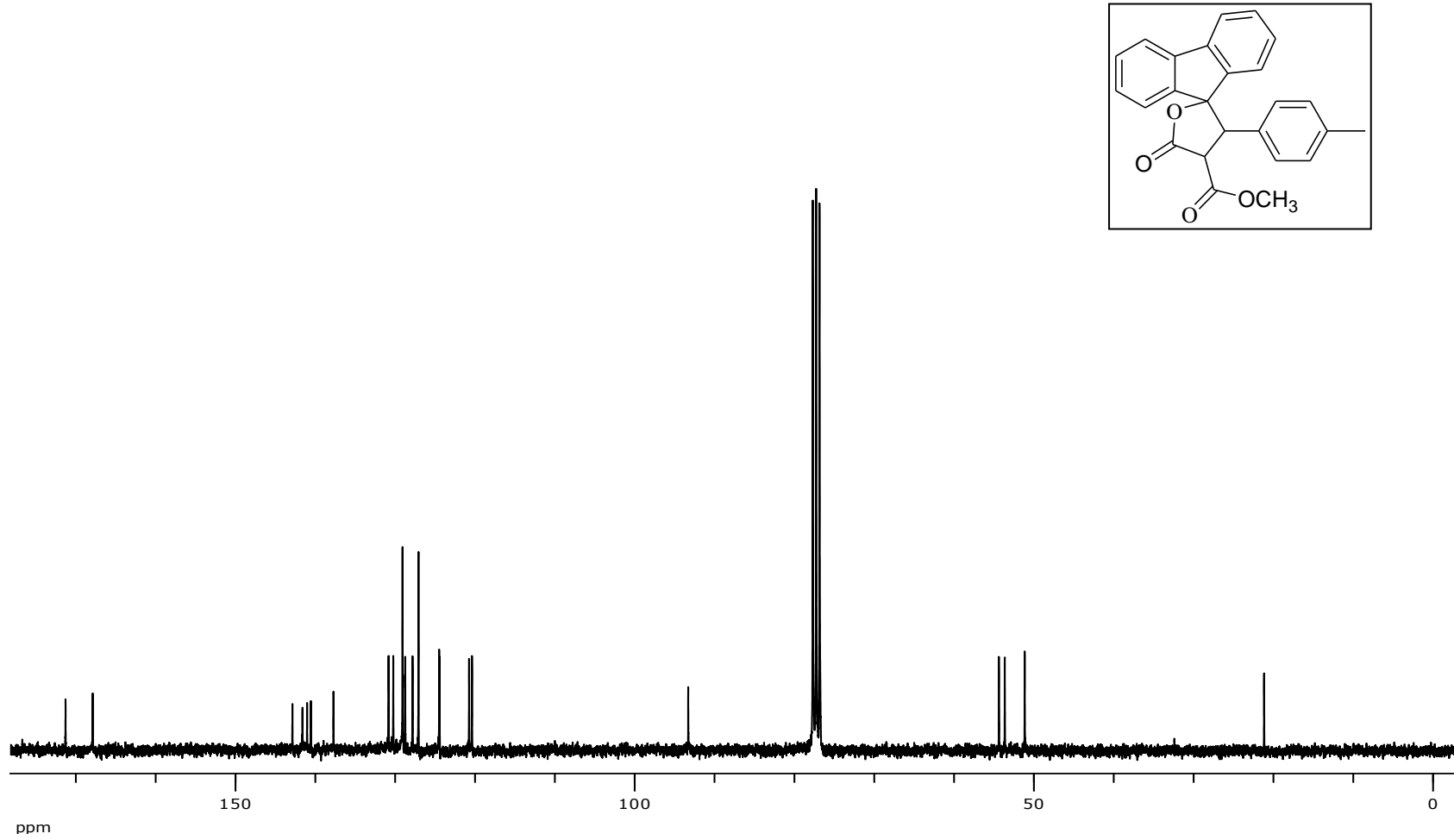
Şekil A.45. B2 molekülünün DEPT spektrumu



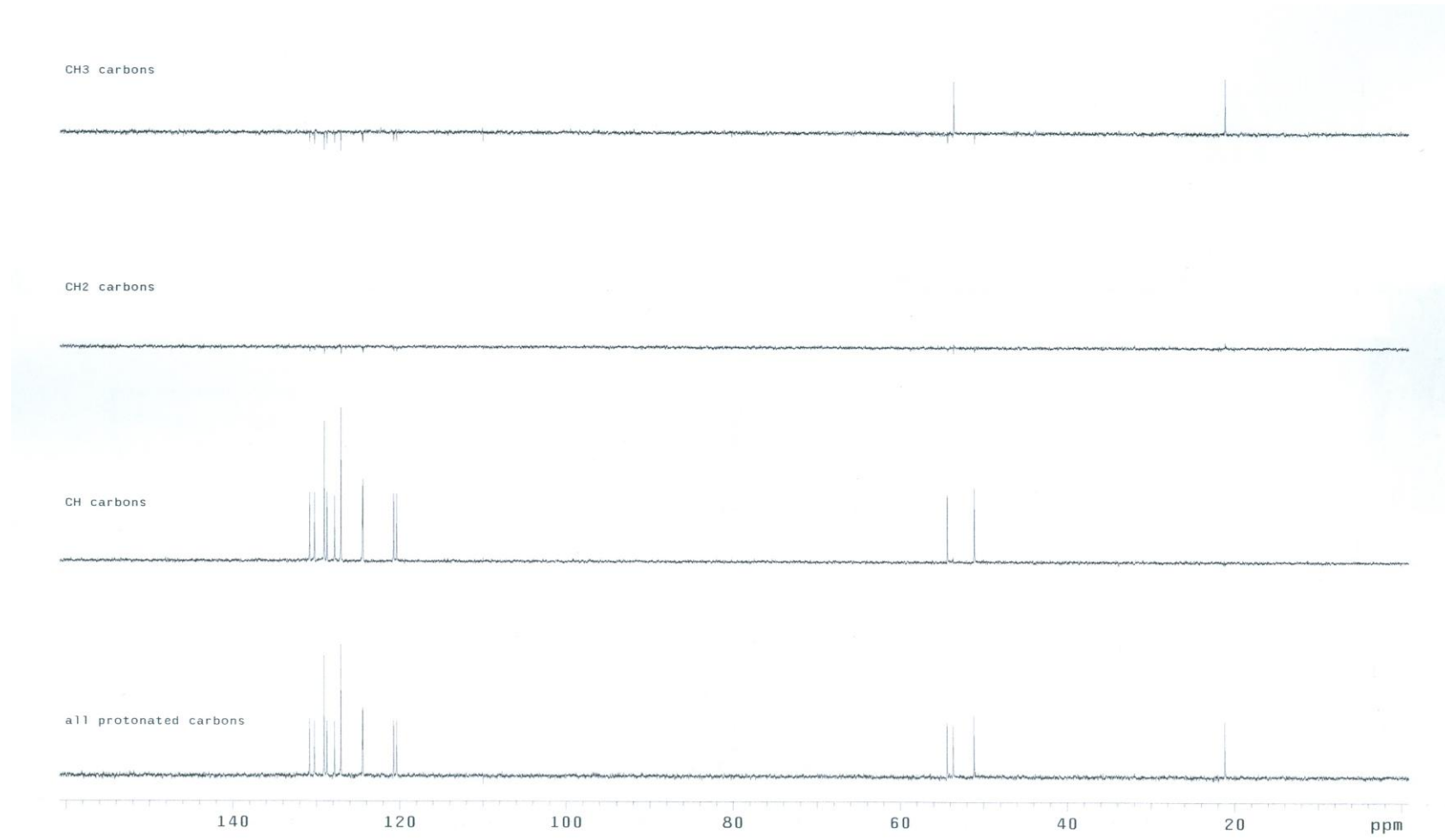
Şekil A.46. B2 molekülünün IR spektrumu



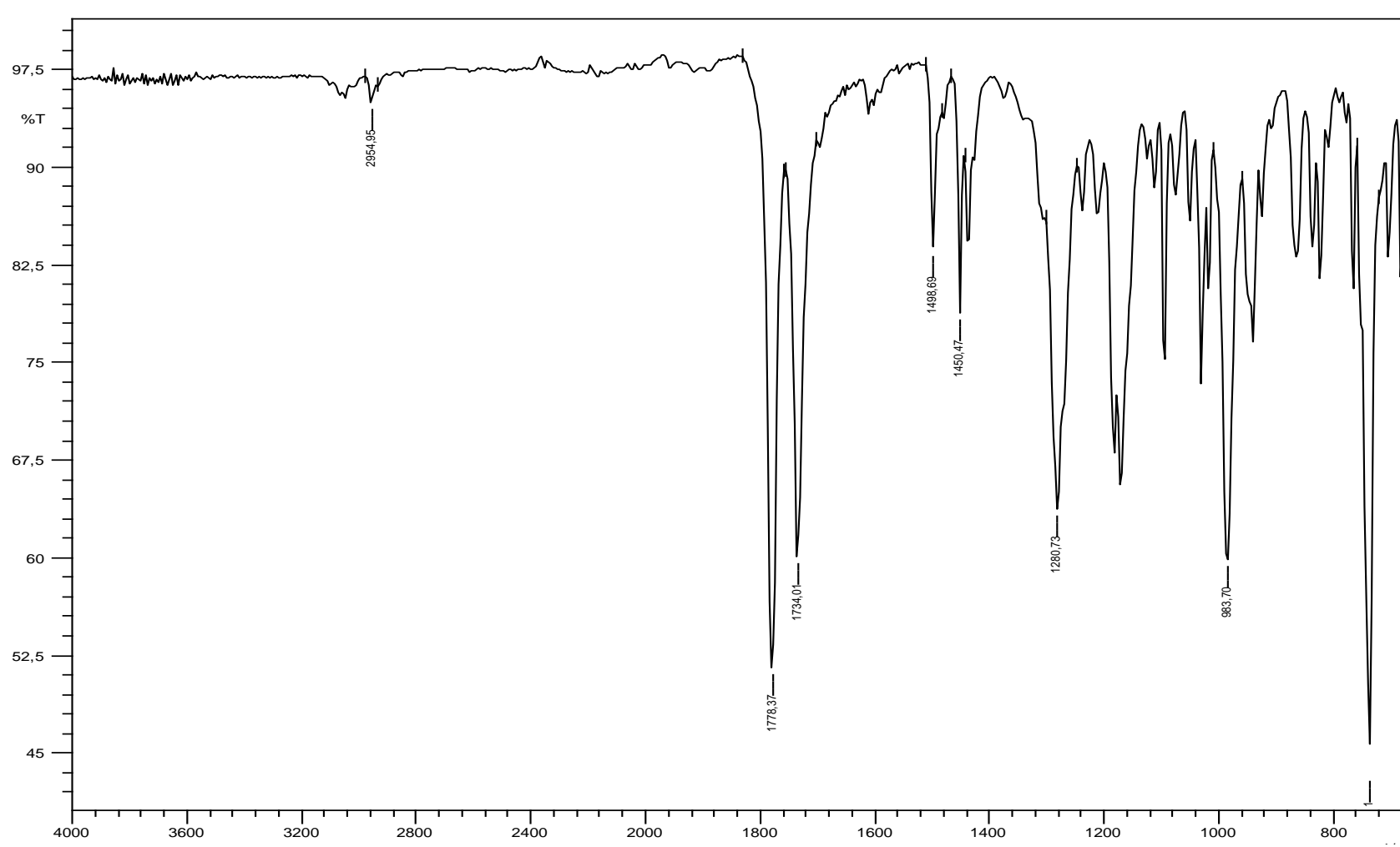
Şekil A.47. B3 molekülünün ¹H NMR spektrumu



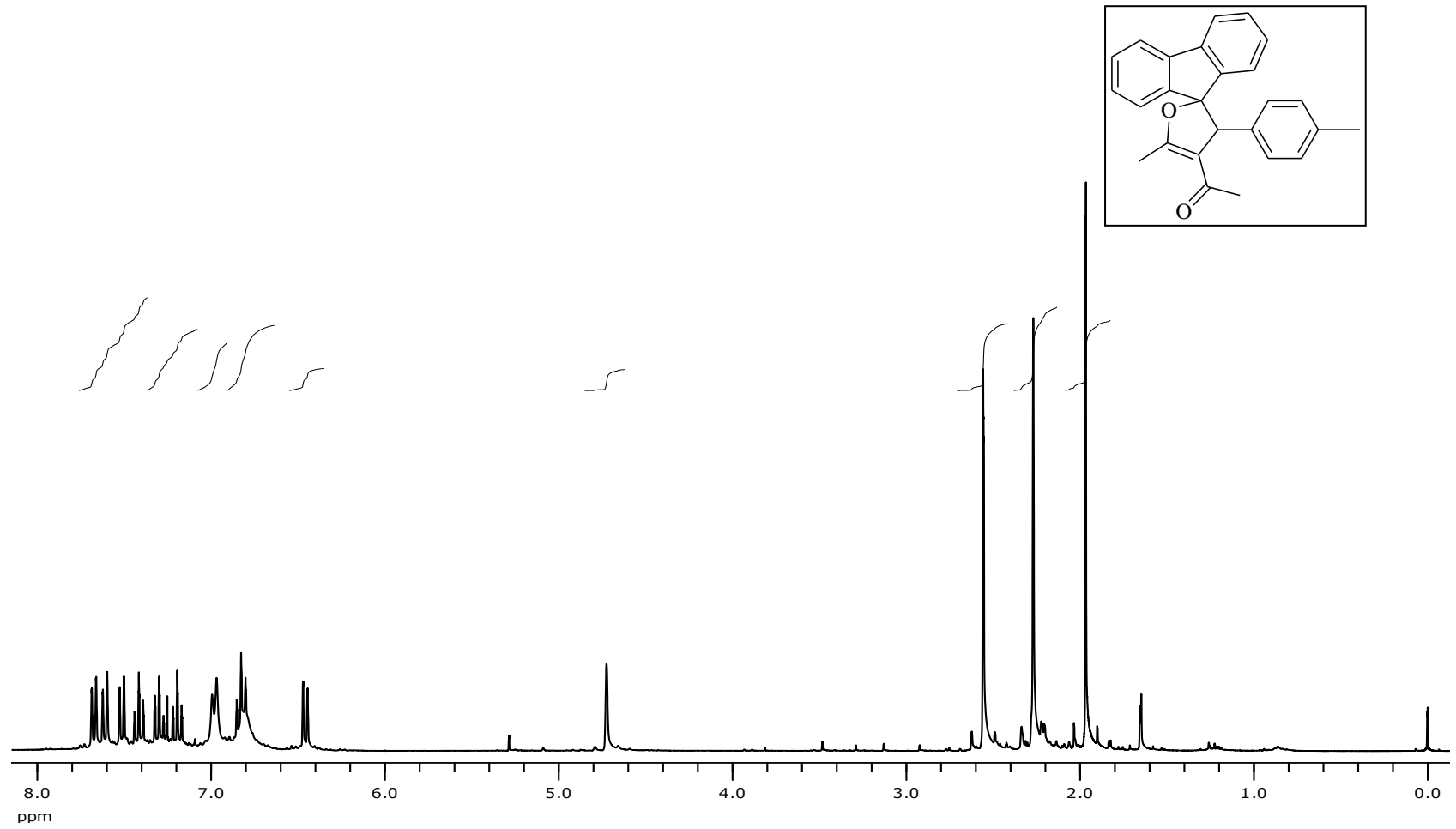
Şekil A.48. B3 molekülünün ^{13}C NMR spektrumu



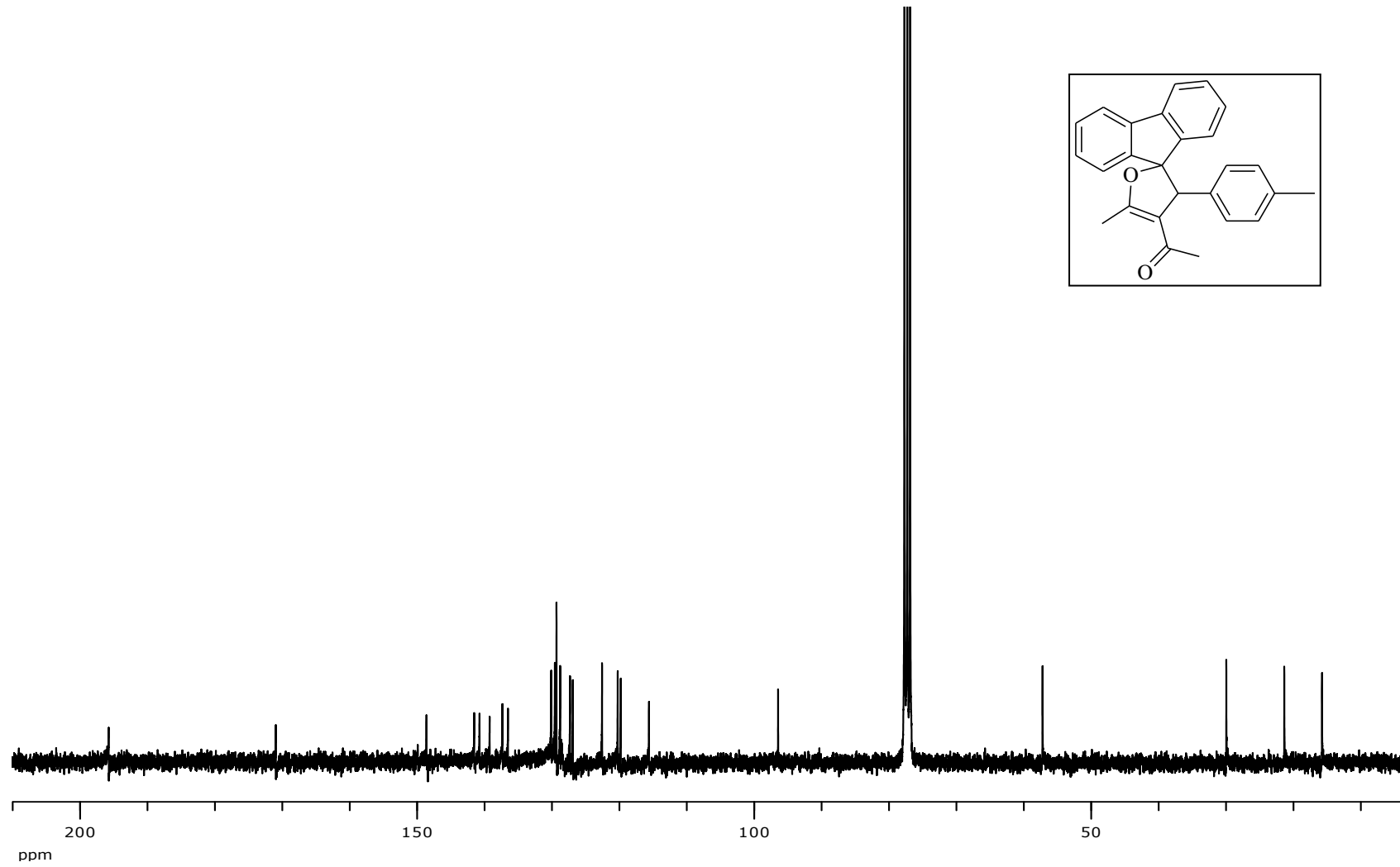
Şekil A.49. B3 molekülünün DEPT spektrumu



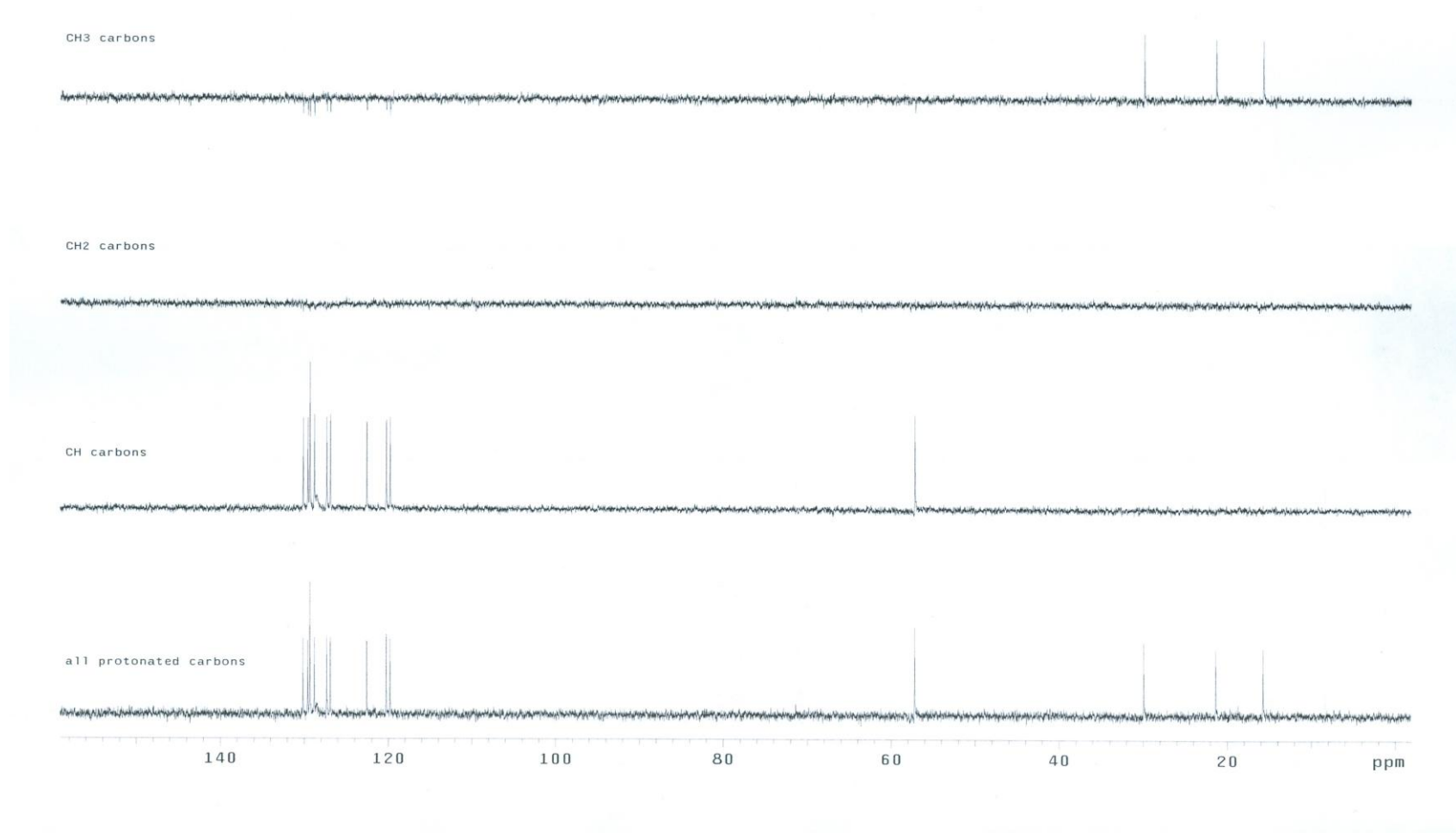
Şekil A.50. B3 molekülünün IR spektrumu



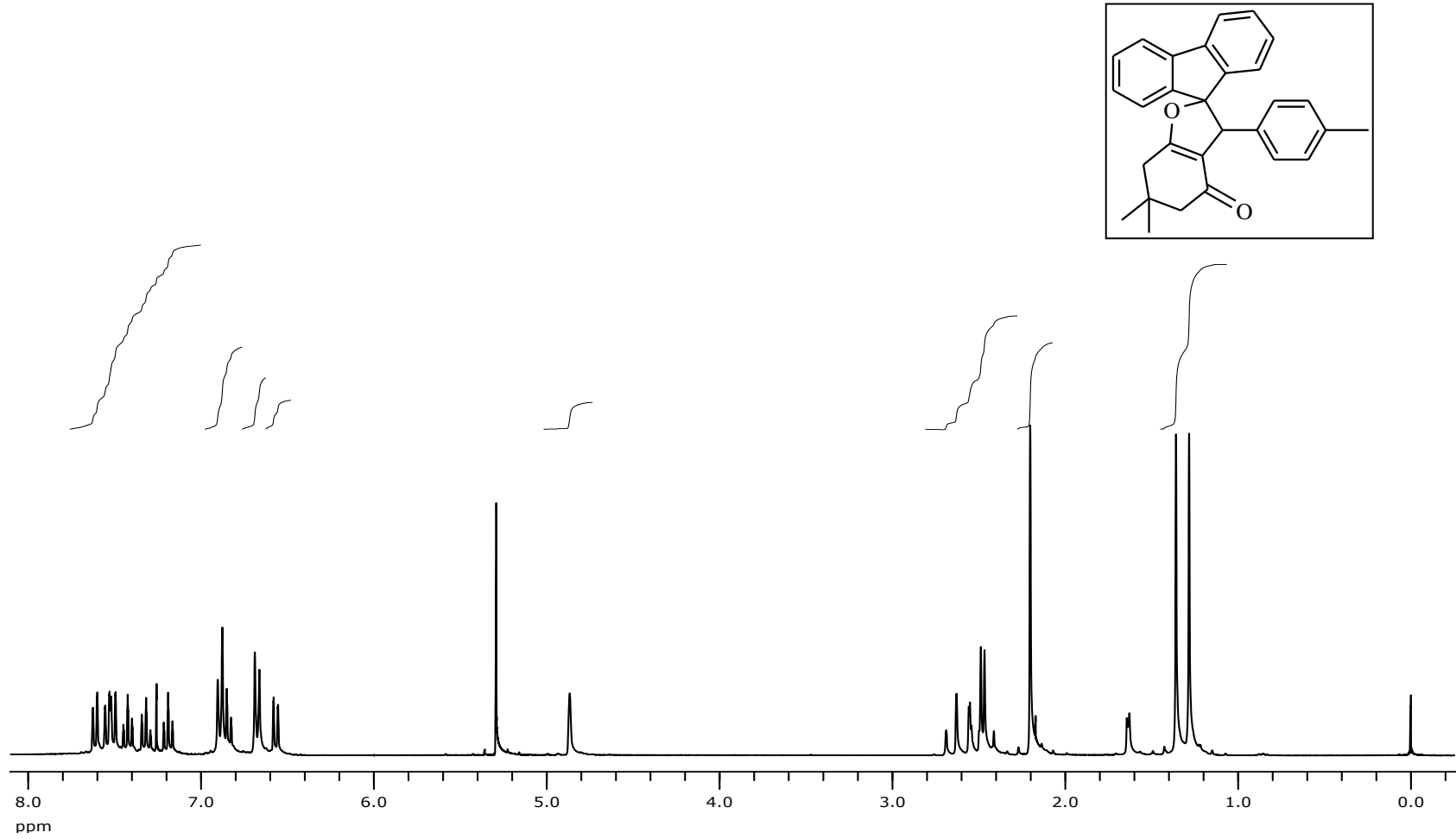
Şekil A.51. B4 molekülünün ^1H NMR spektrumu



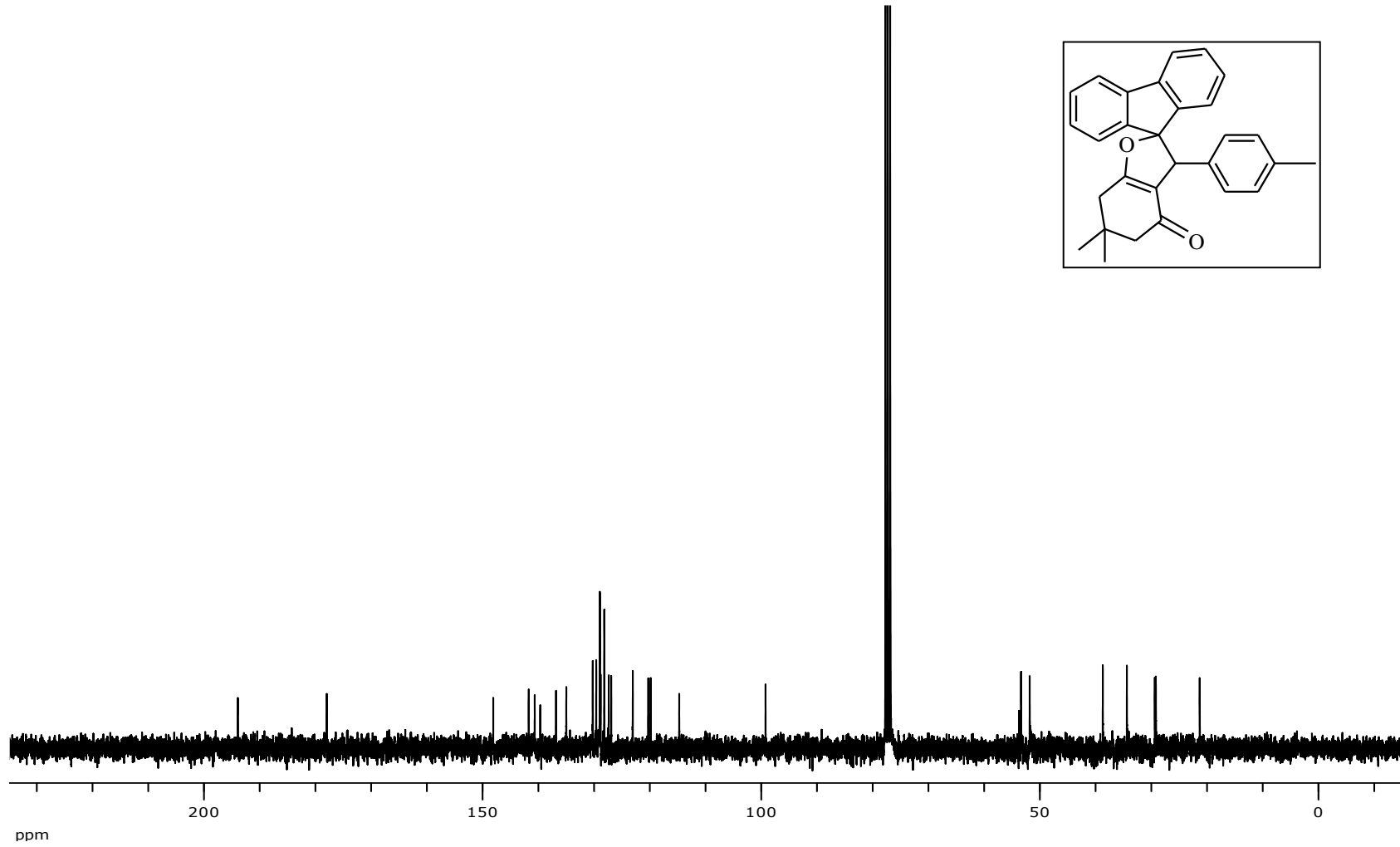
Şekil A.52. B4 molekülünün ^{13}C NMR spektrumu



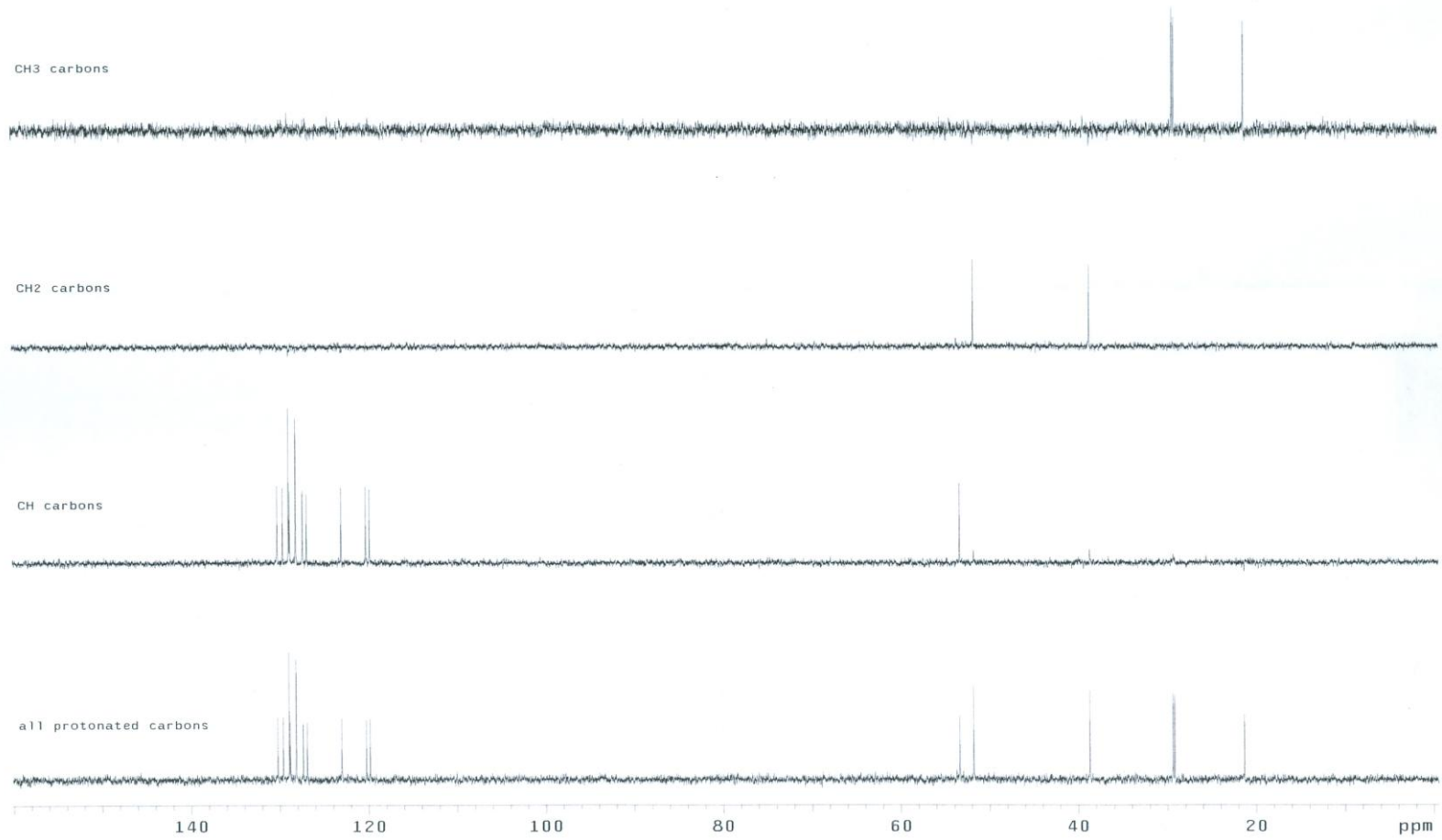
Şekil A.53. B4 molekülünün DEPT spektrumu



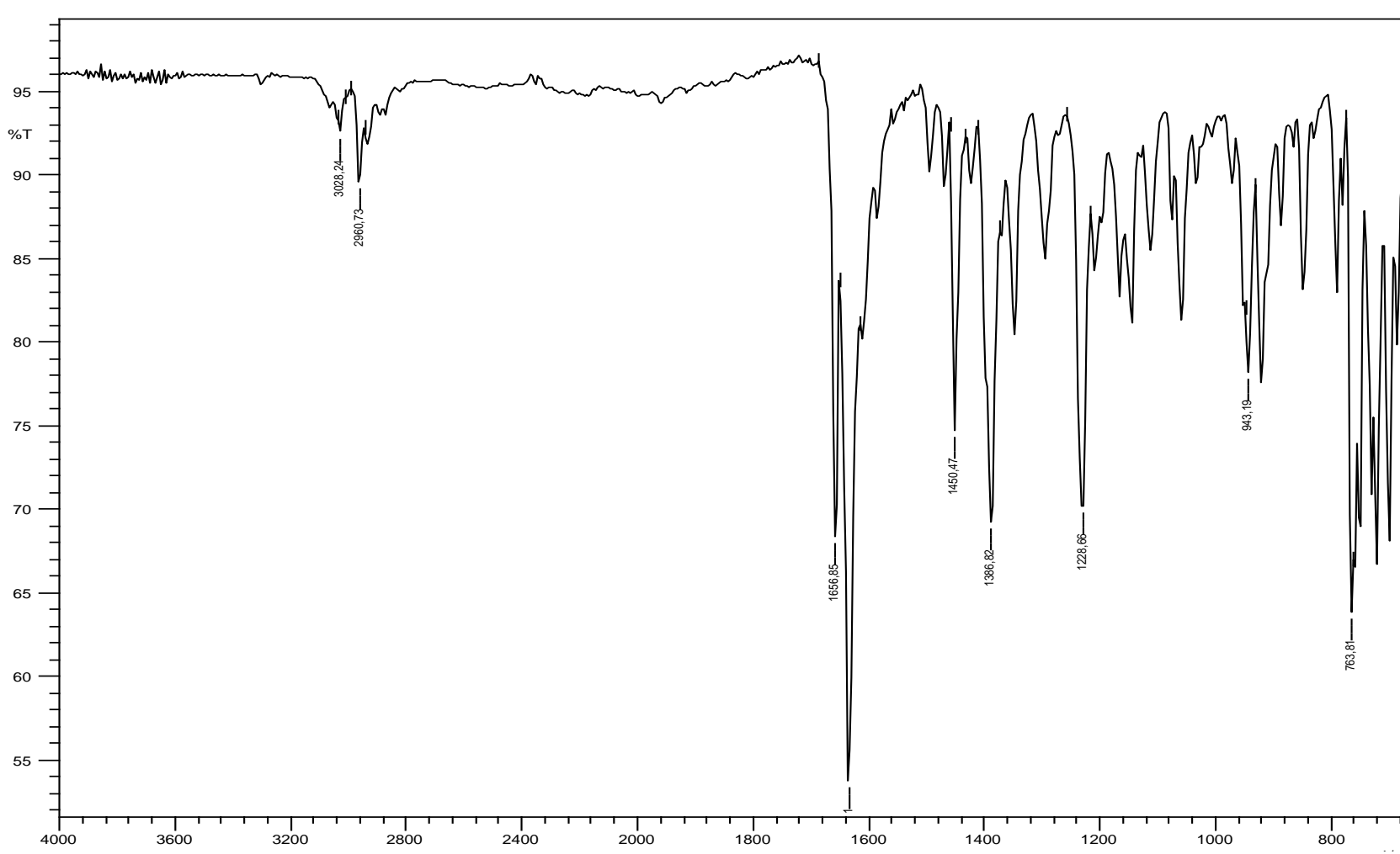
Şekil A.54. B5 molekülünün ¹H NMR spektrumu



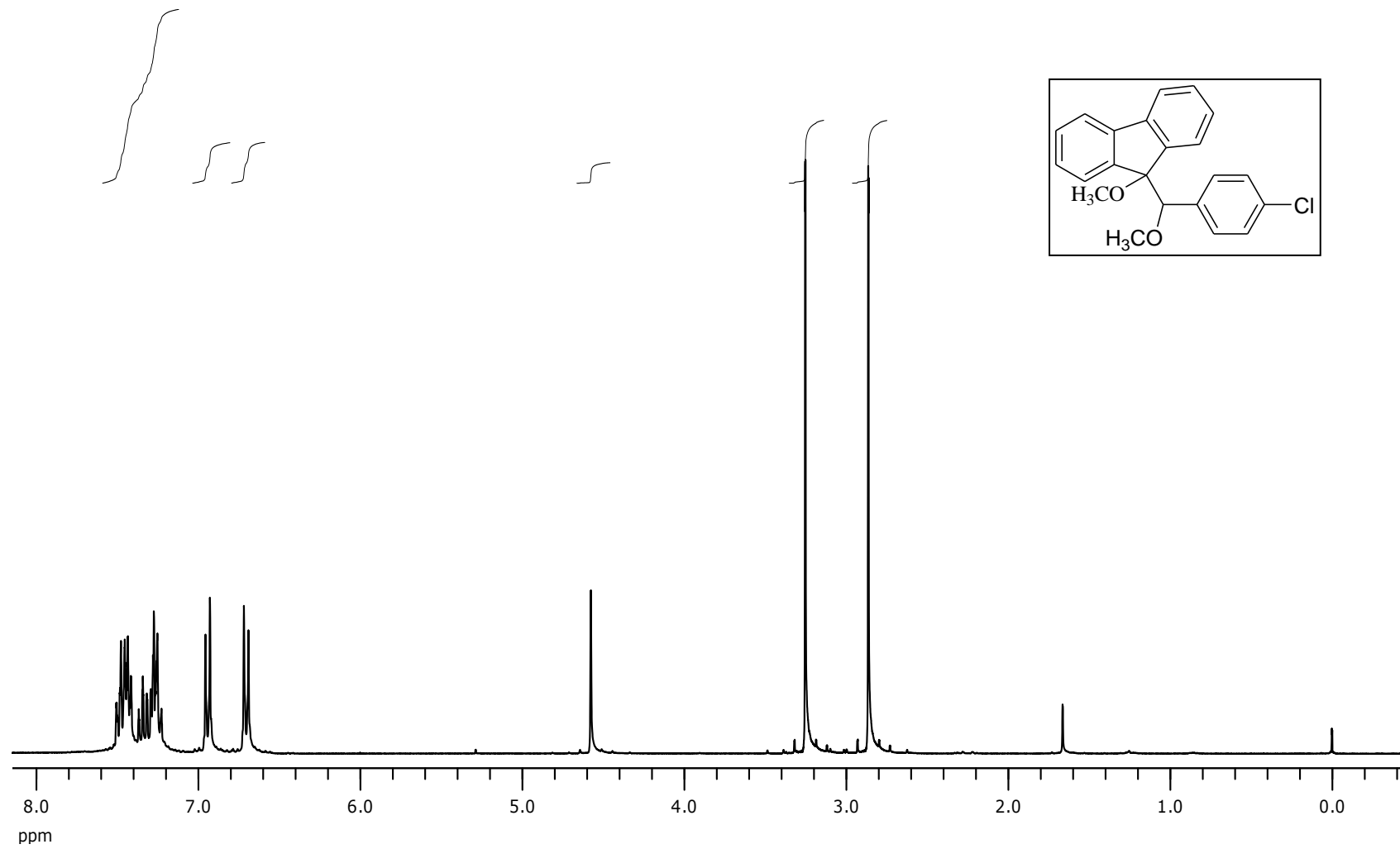
Şekil A.55. B5 molekülünün ^{13}C NMR spektrumu



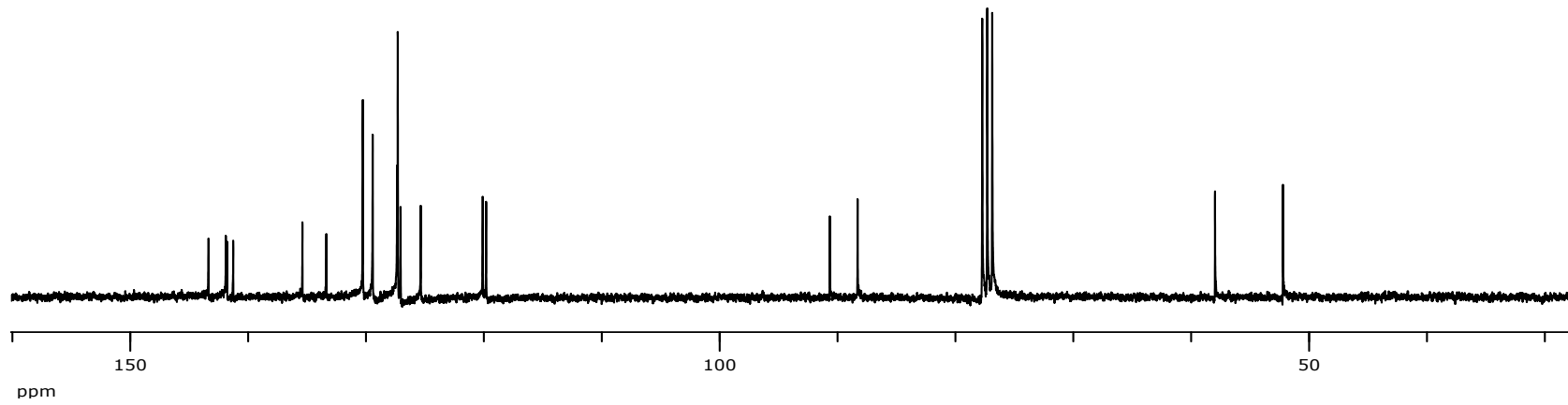
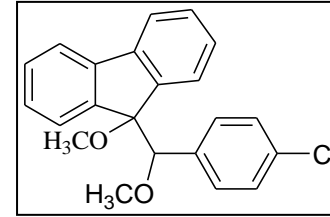
Şekil A.56. B5 molekülünün DEPT spektrumu



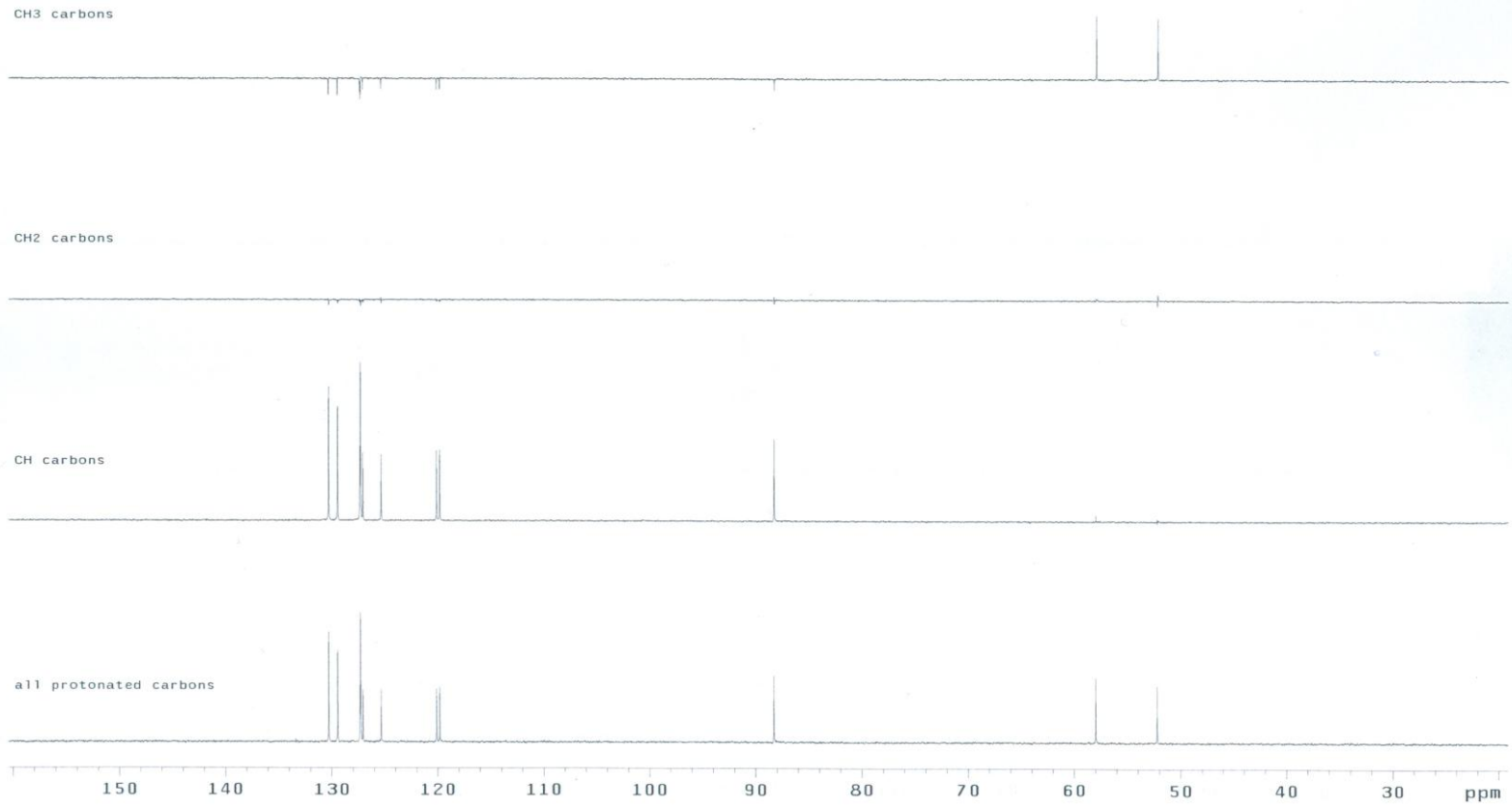
Şekil A.57. B5 molekülünün IR spektrumu



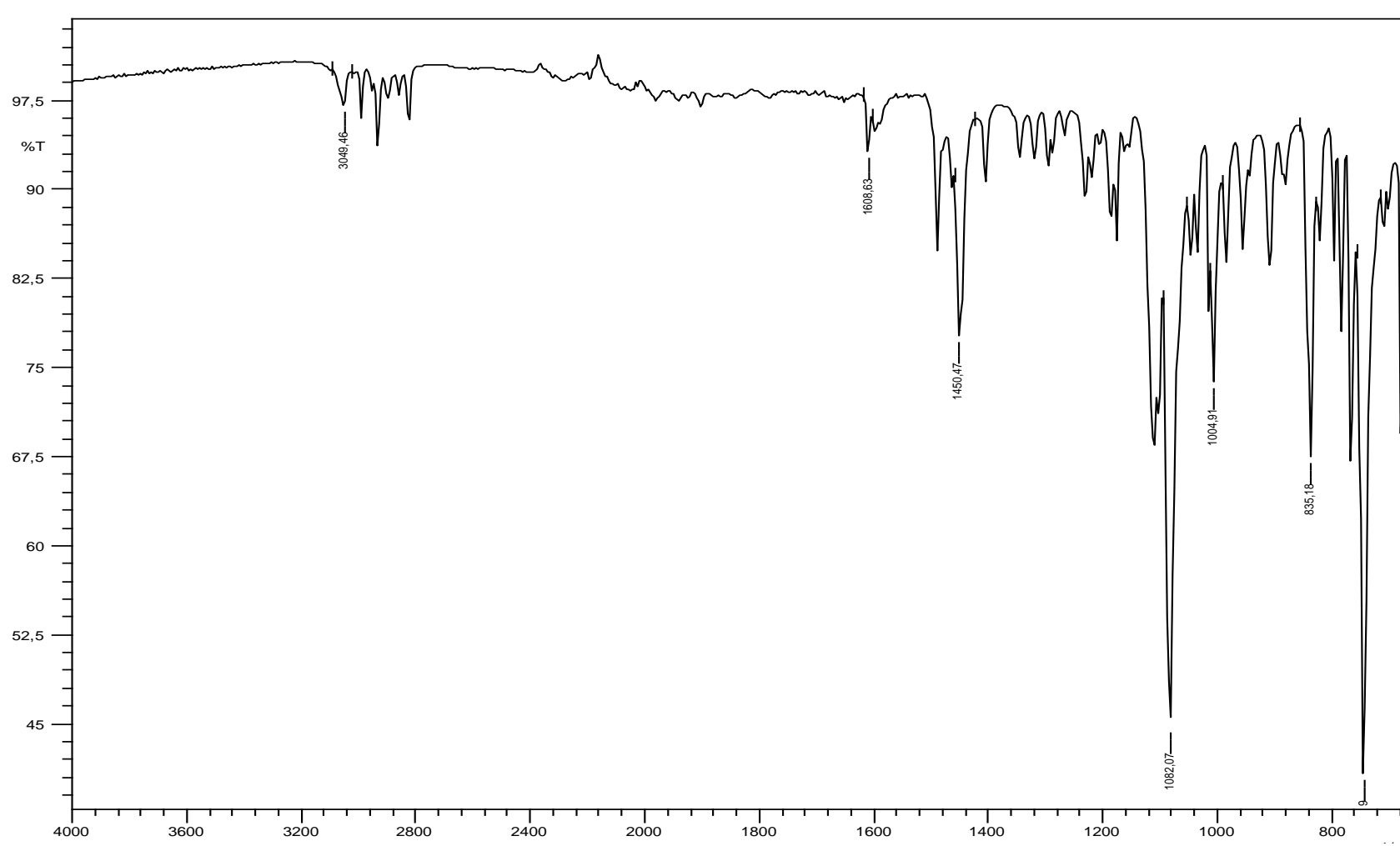
Şekil A.58. C1 molekülünün ¹H NMR spektrumu



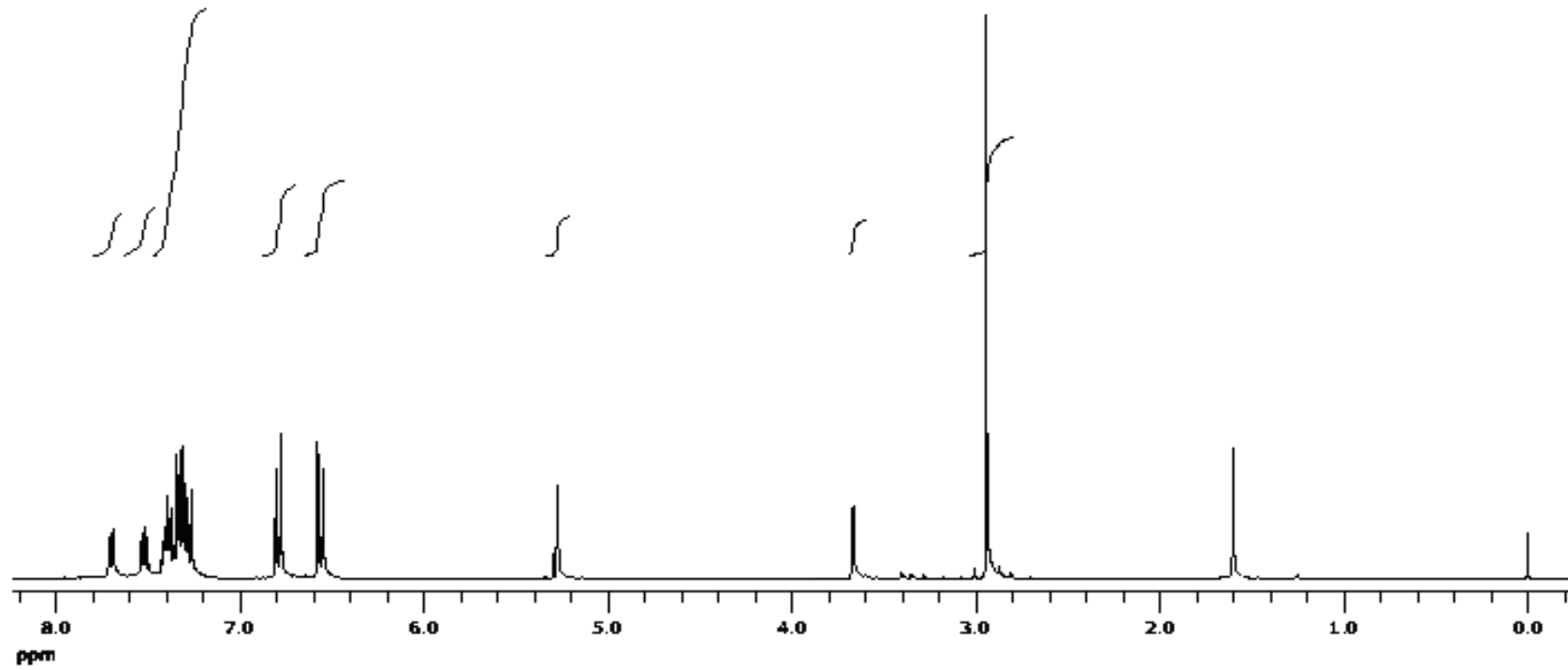
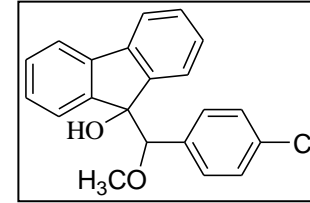
Şekil A.59. C1 molekülünün ^{13}C NMR spektrumu



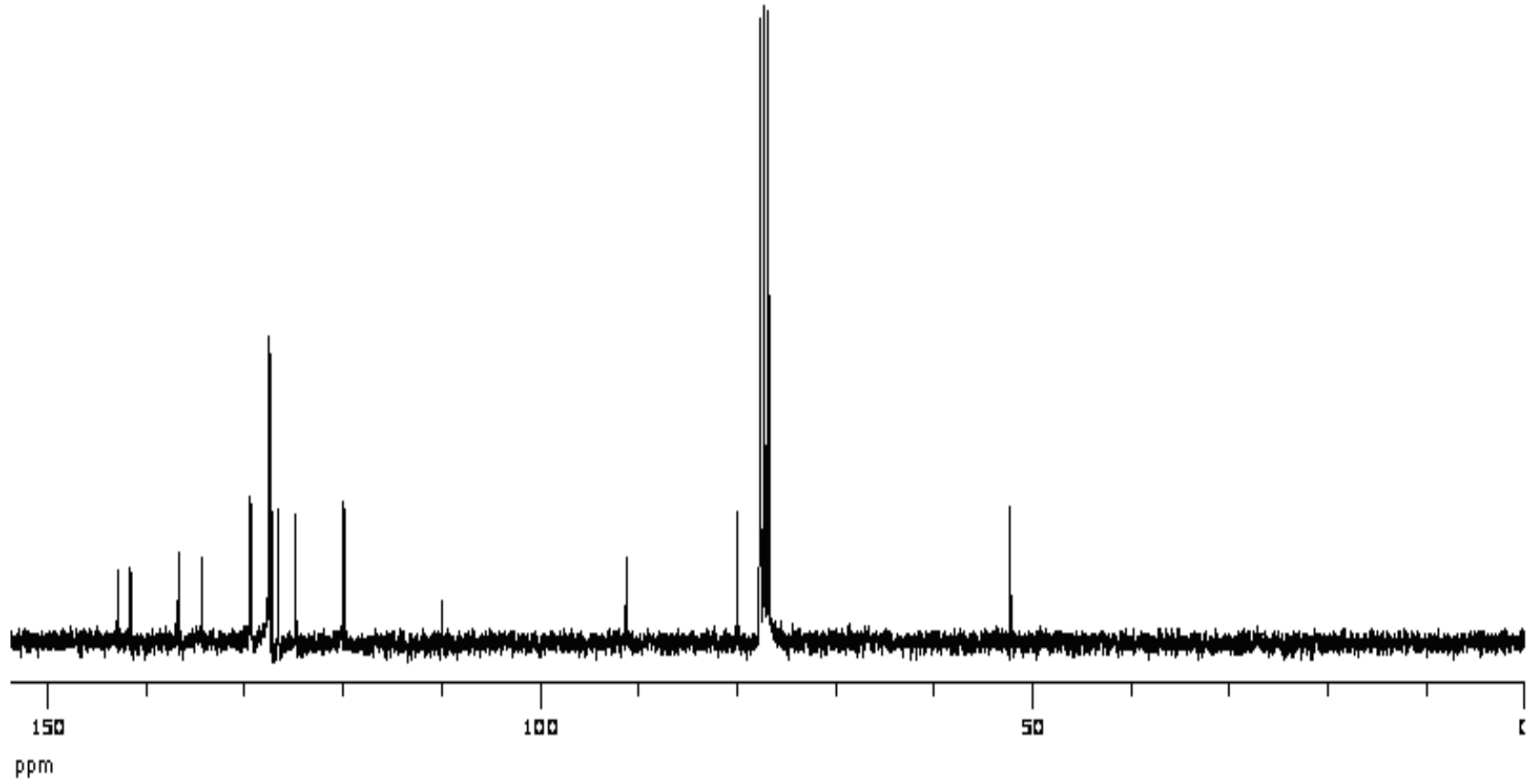
Şekil A.60. C1 molekülünün DEPT spektrumu



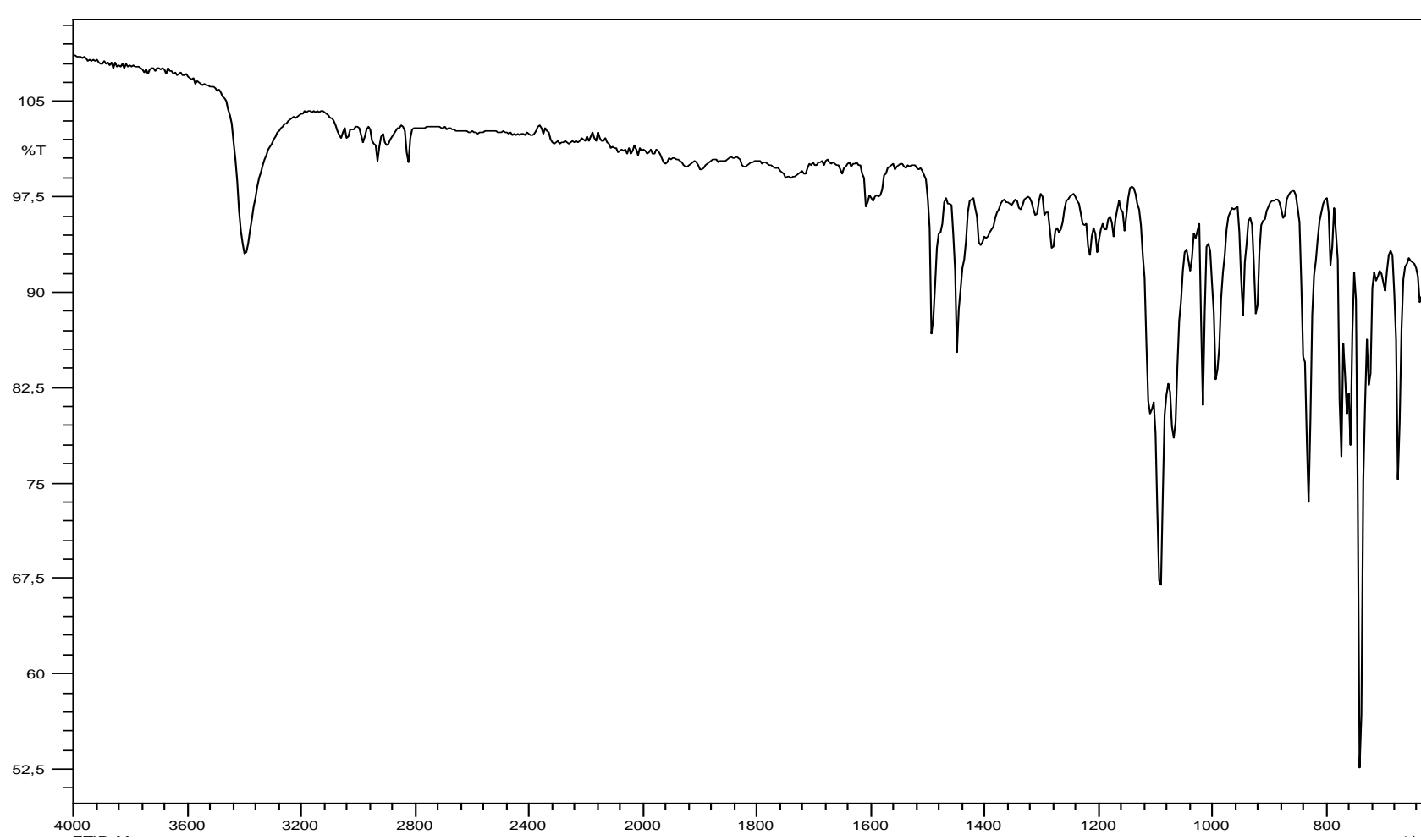
Şekil A.61. C1 molekülünün IR spektrumu



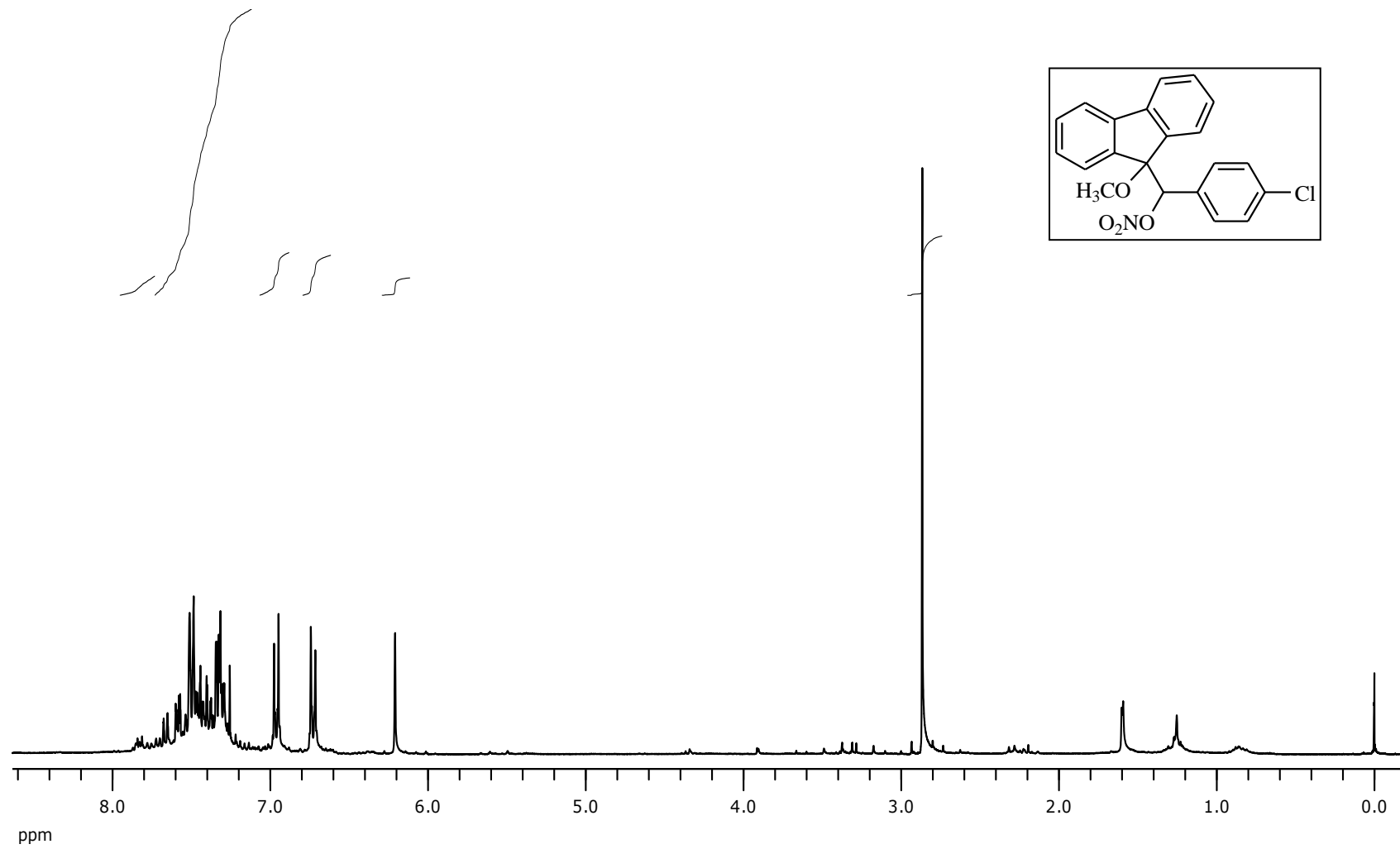
Şekil A.62. C2 molekülünün ^1H NMR spektrumu



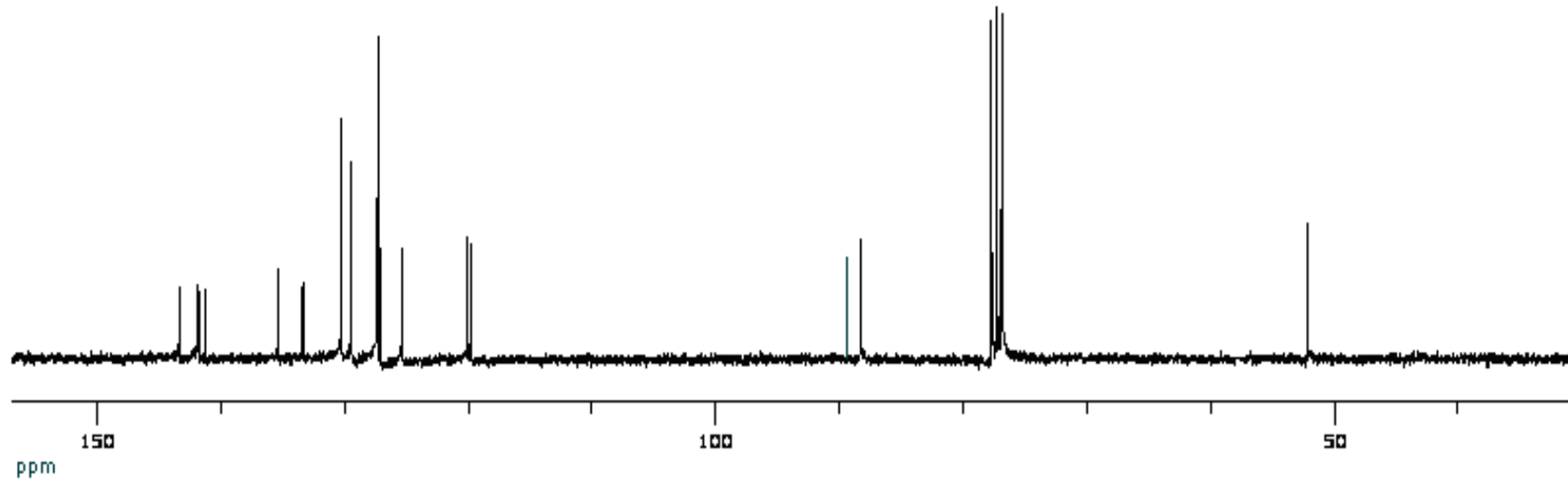
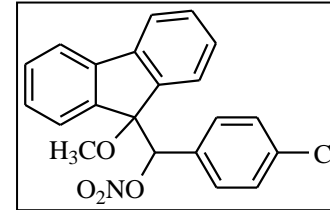
Şekil A.63. C2 molekülünün ^{13}C NMR spektrumu



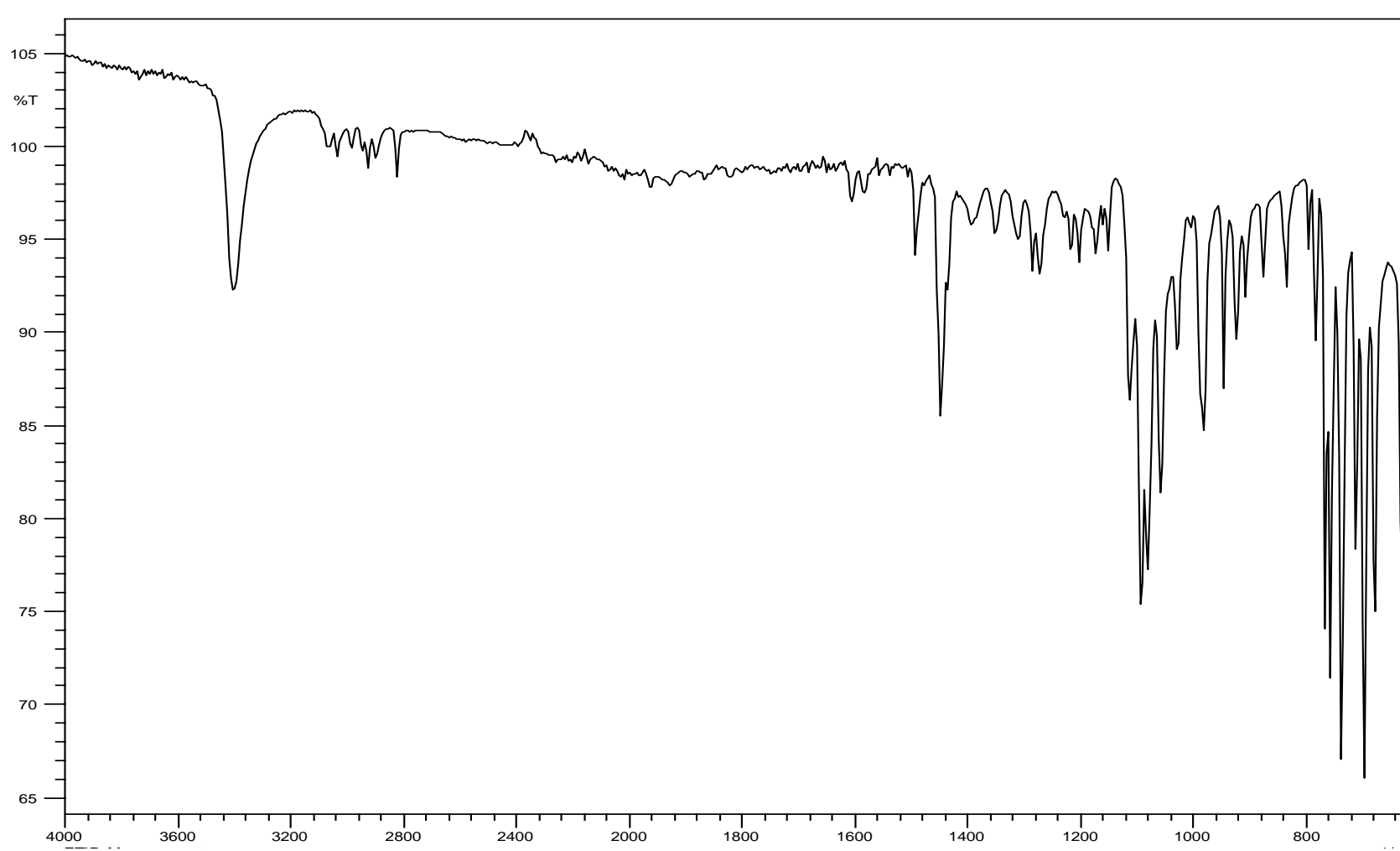
Şekil A.64. C₂ molekülünün IR spektrumu



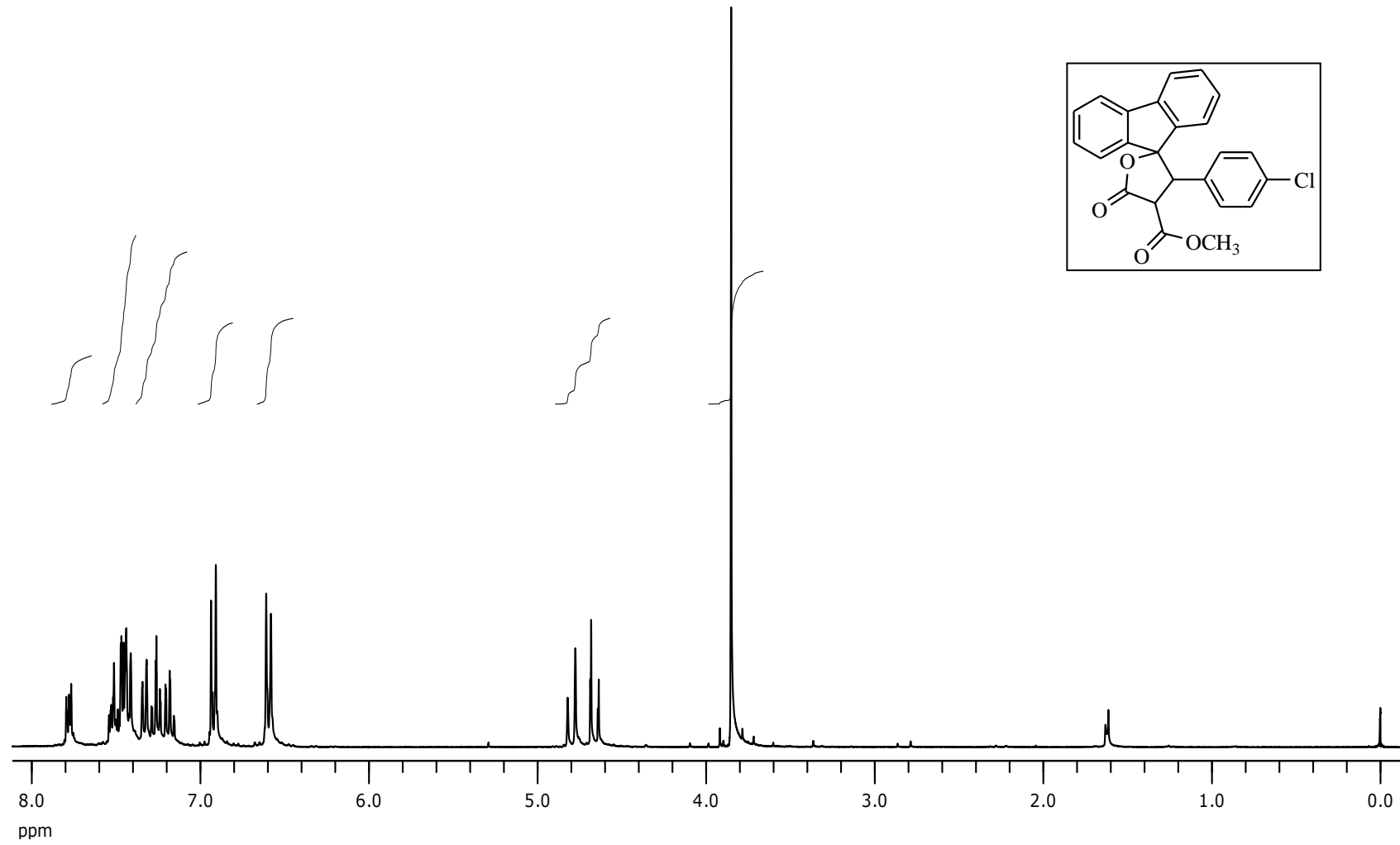
Şekil A.65. C3 molekülünün ¹H NMR spektrumu



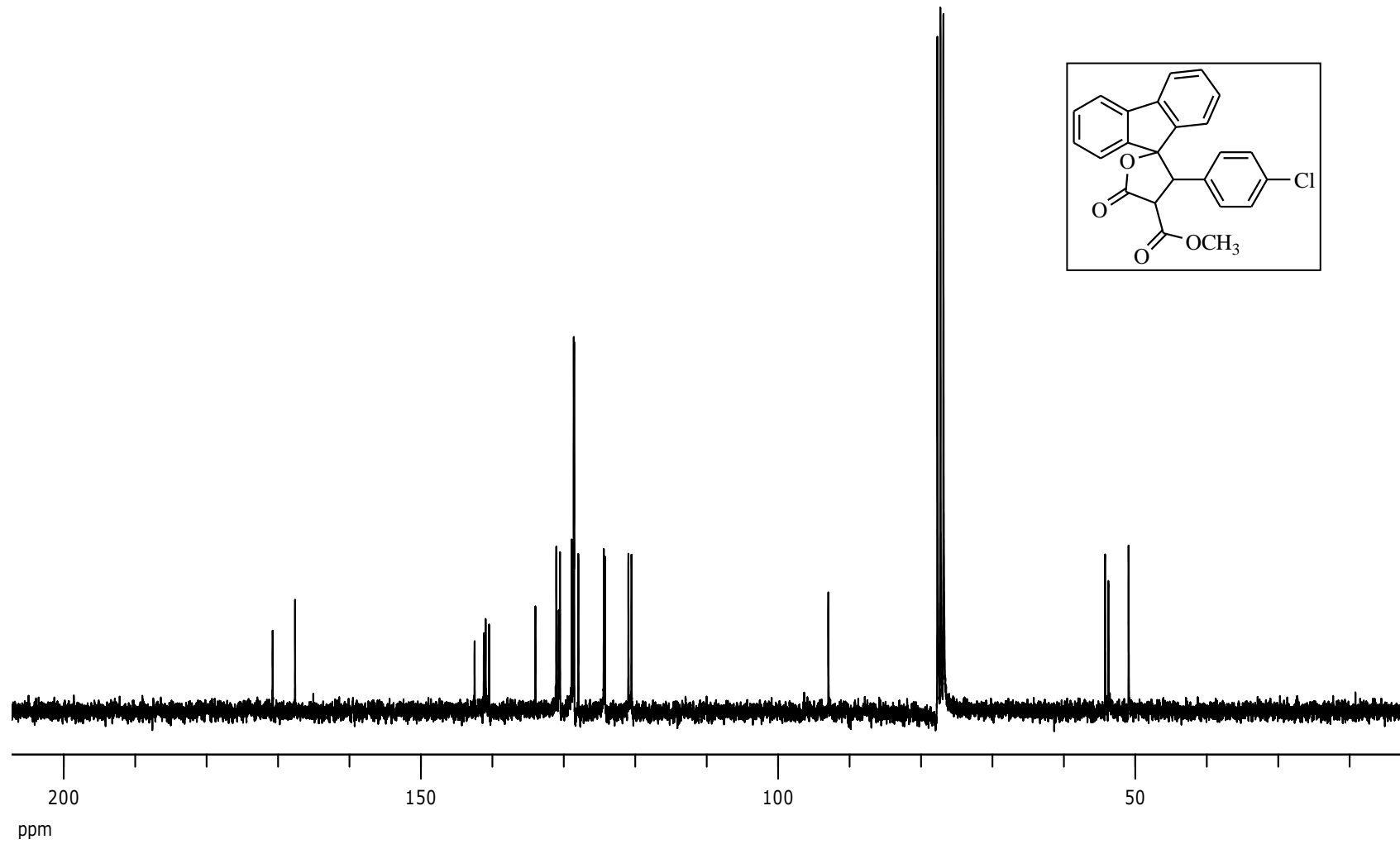
Şekil A.66. C3 molekülünün ¹³C NMR spektrumu



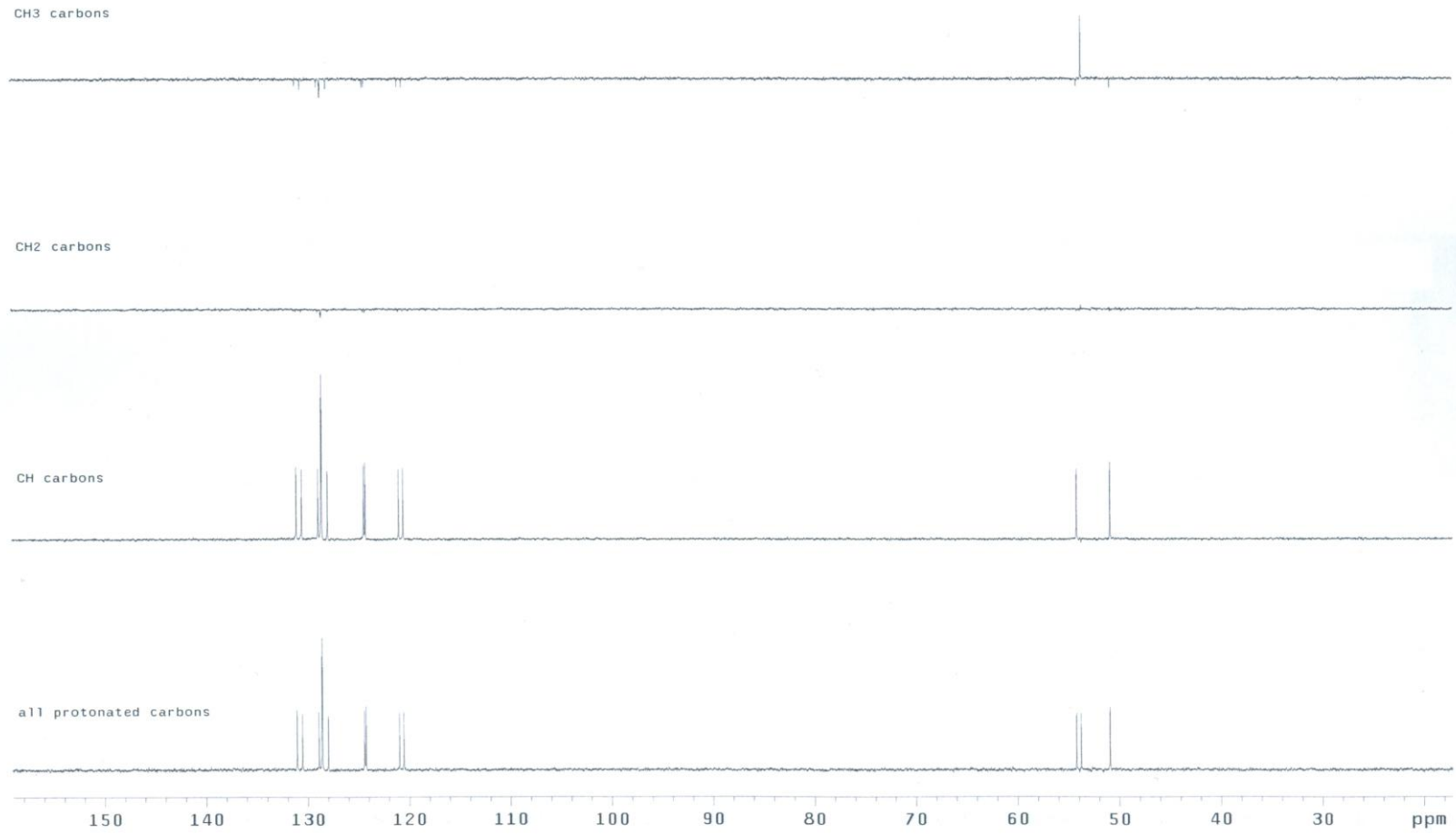
Şekil A.67. C3 molekülünün IR spektrumu



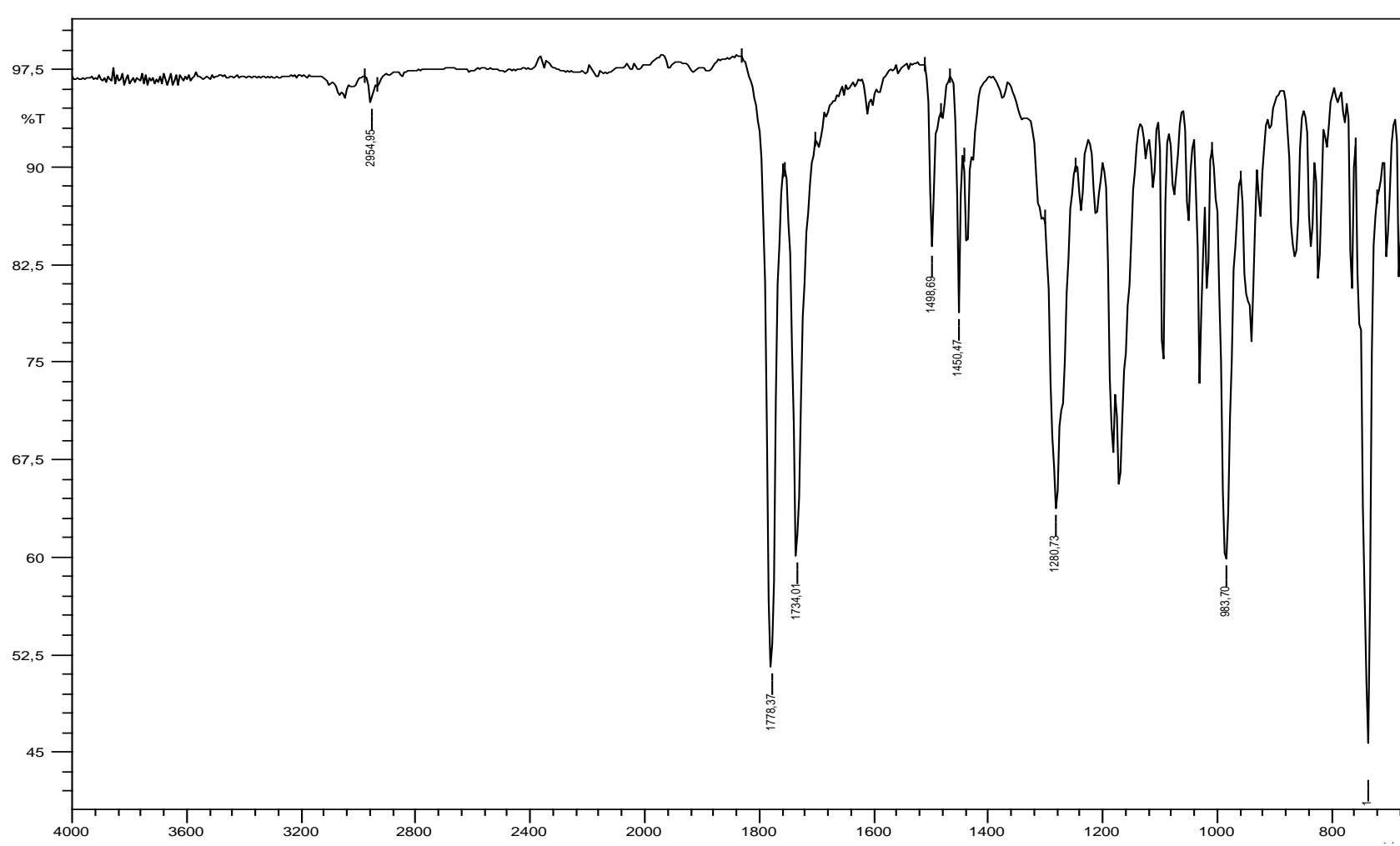
Şekil A.68. C4 molekülünün ^1H NMR spektrumu



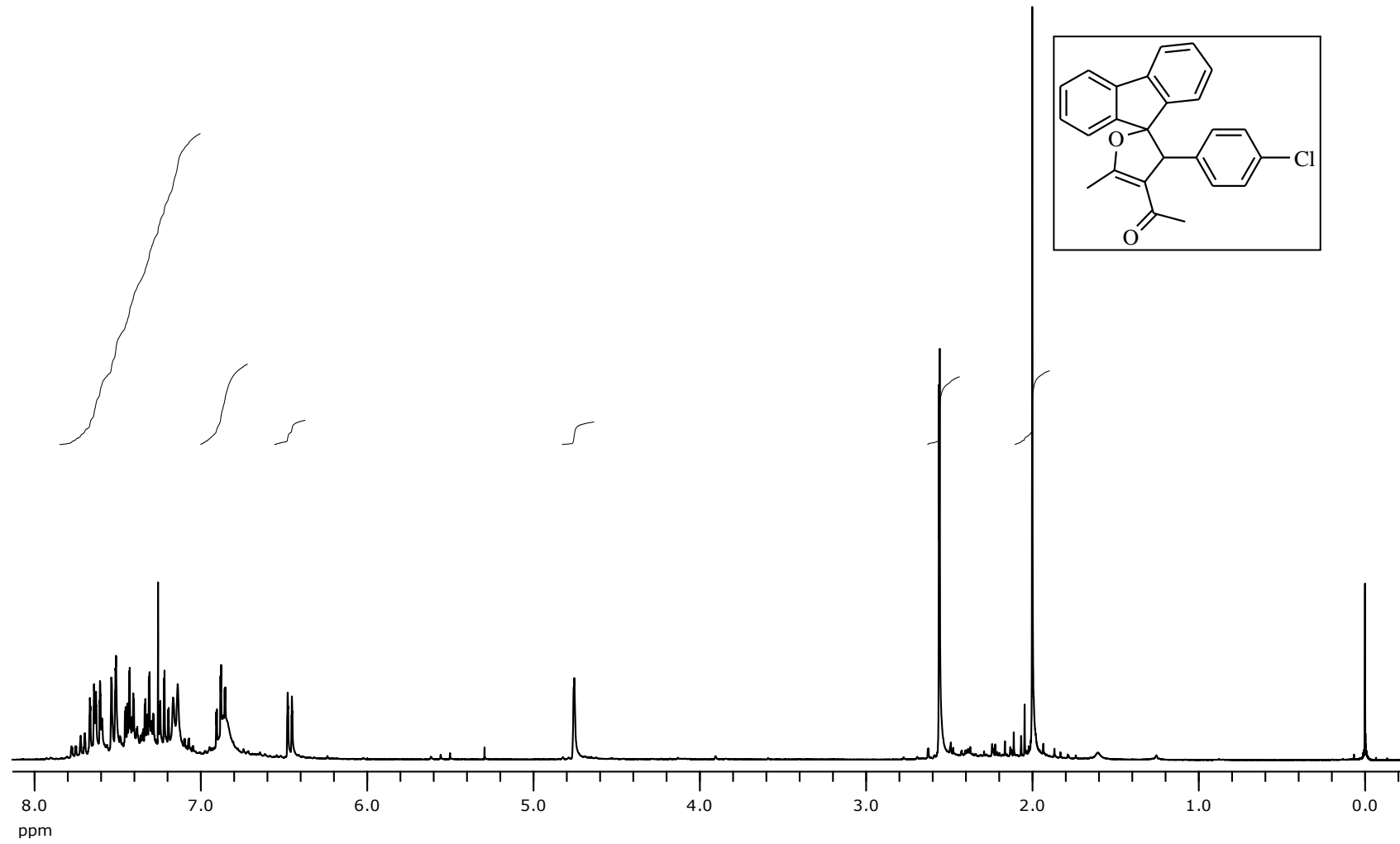
Şekil A.69. C4 molekülünün ^{13}C NMR spektrumu



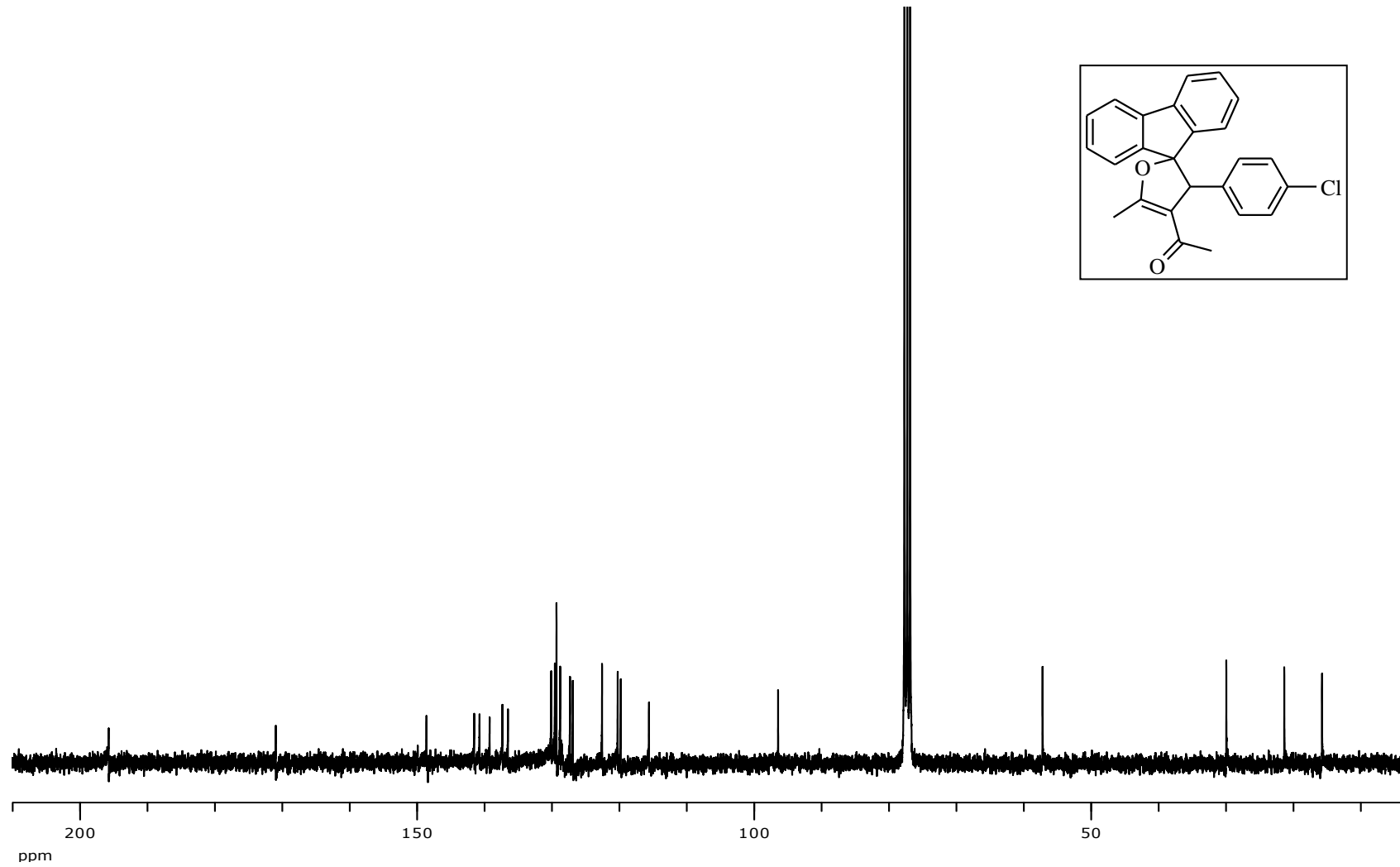
Şekil A.70. C4 molekülünün DEPT spektrumu



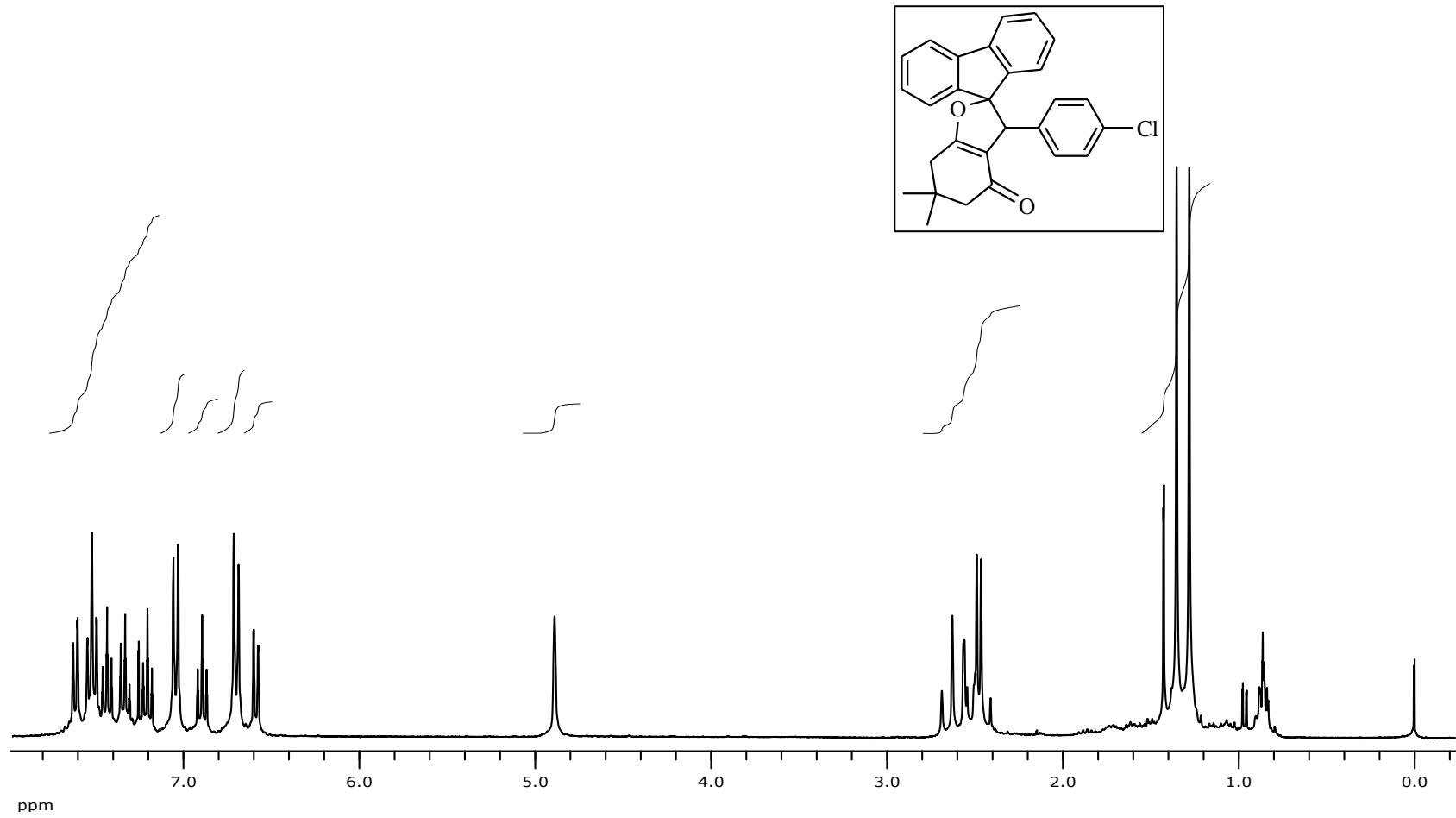
Şekil A.71. C4 molekülünün IR spektrumu



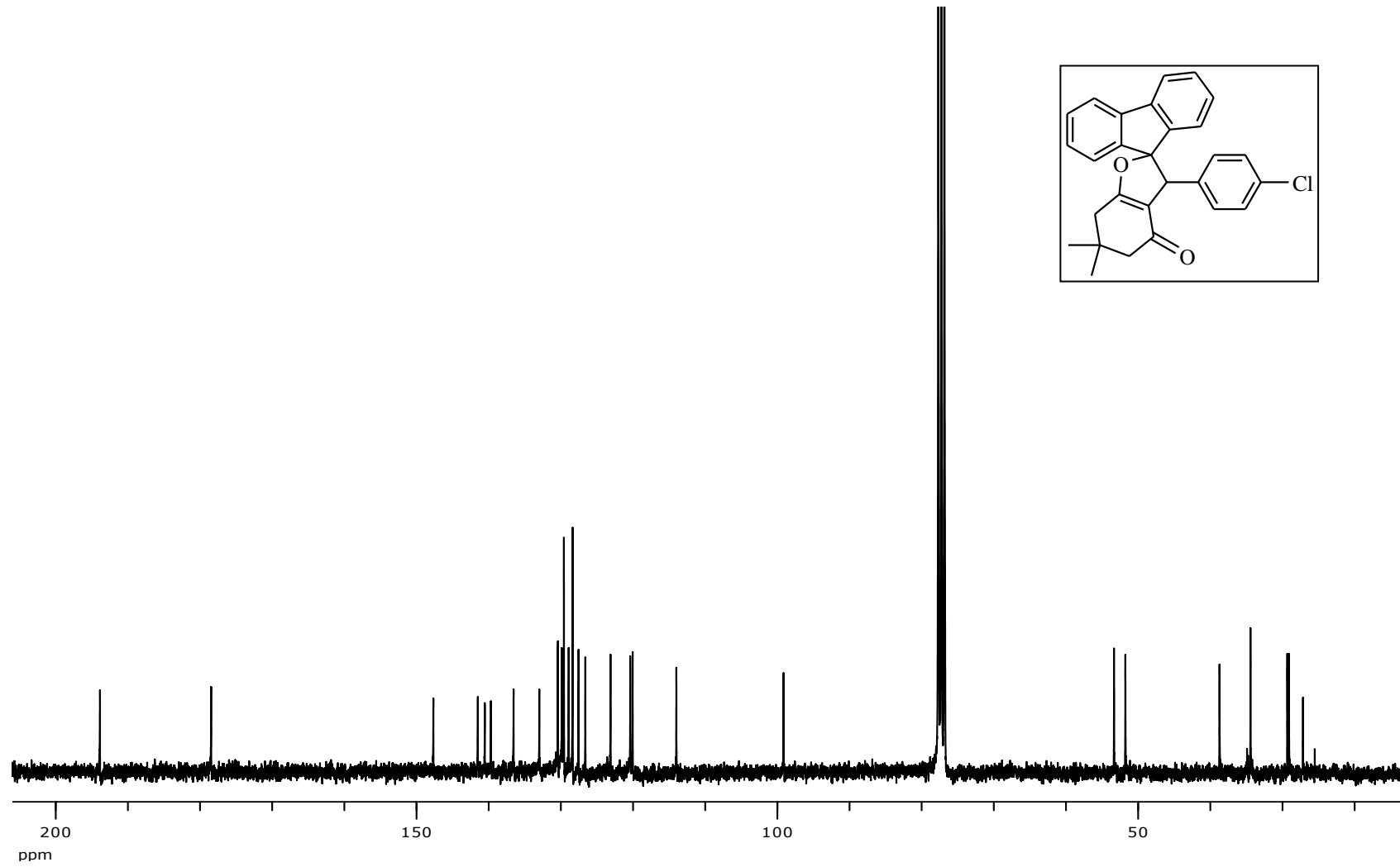
Şekil A.72. C5 molekülünün ¹H NMR spektrumu



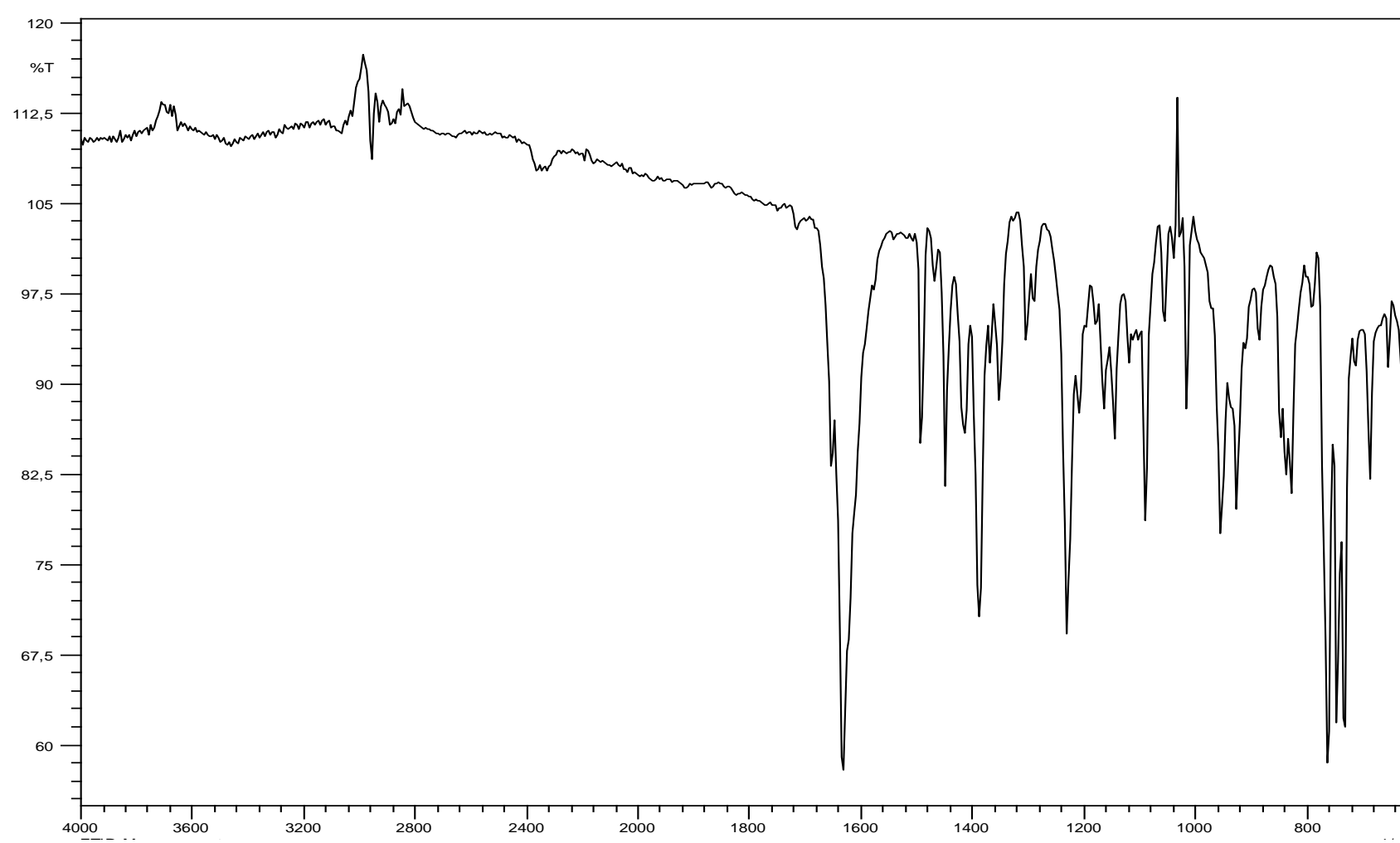
Şekil A.73. C5 molekülünün ^{13}C NMR spektrumu



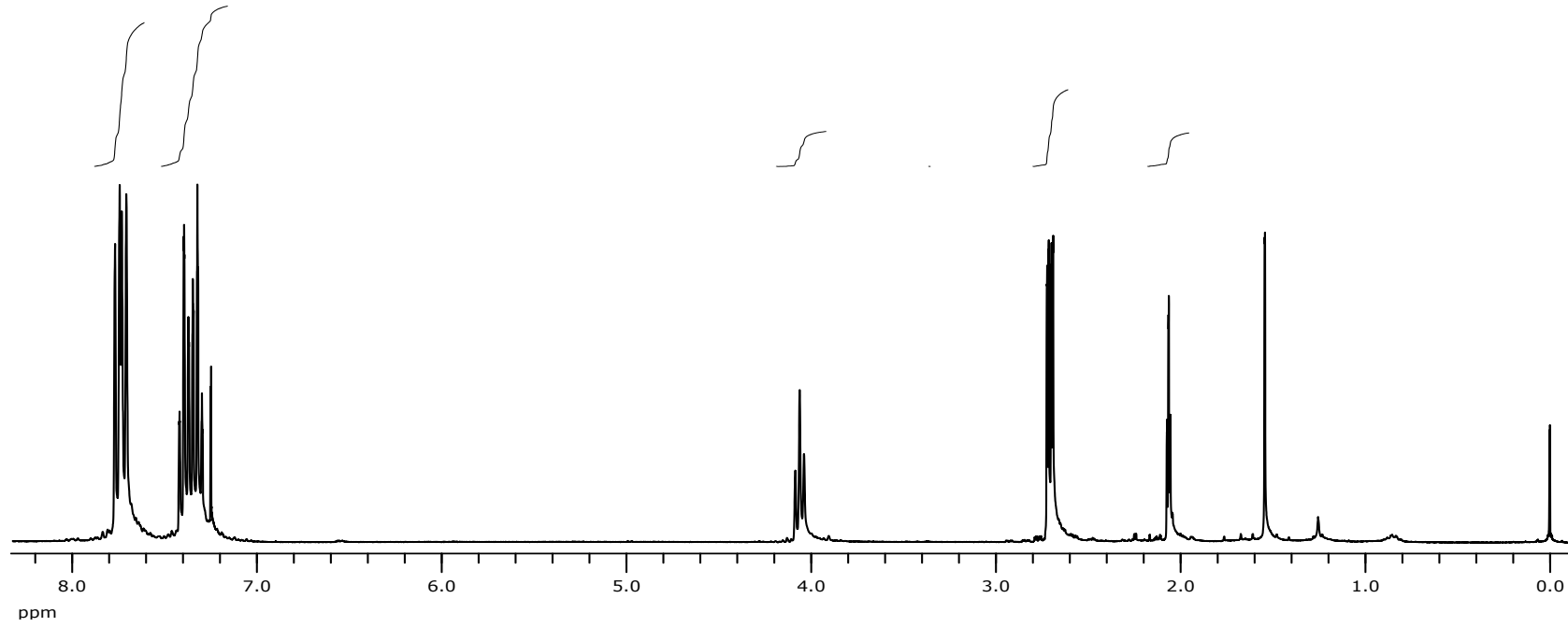
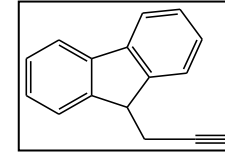
Şekil A.74. C6 molekülünün ¹H NMR spektrumu



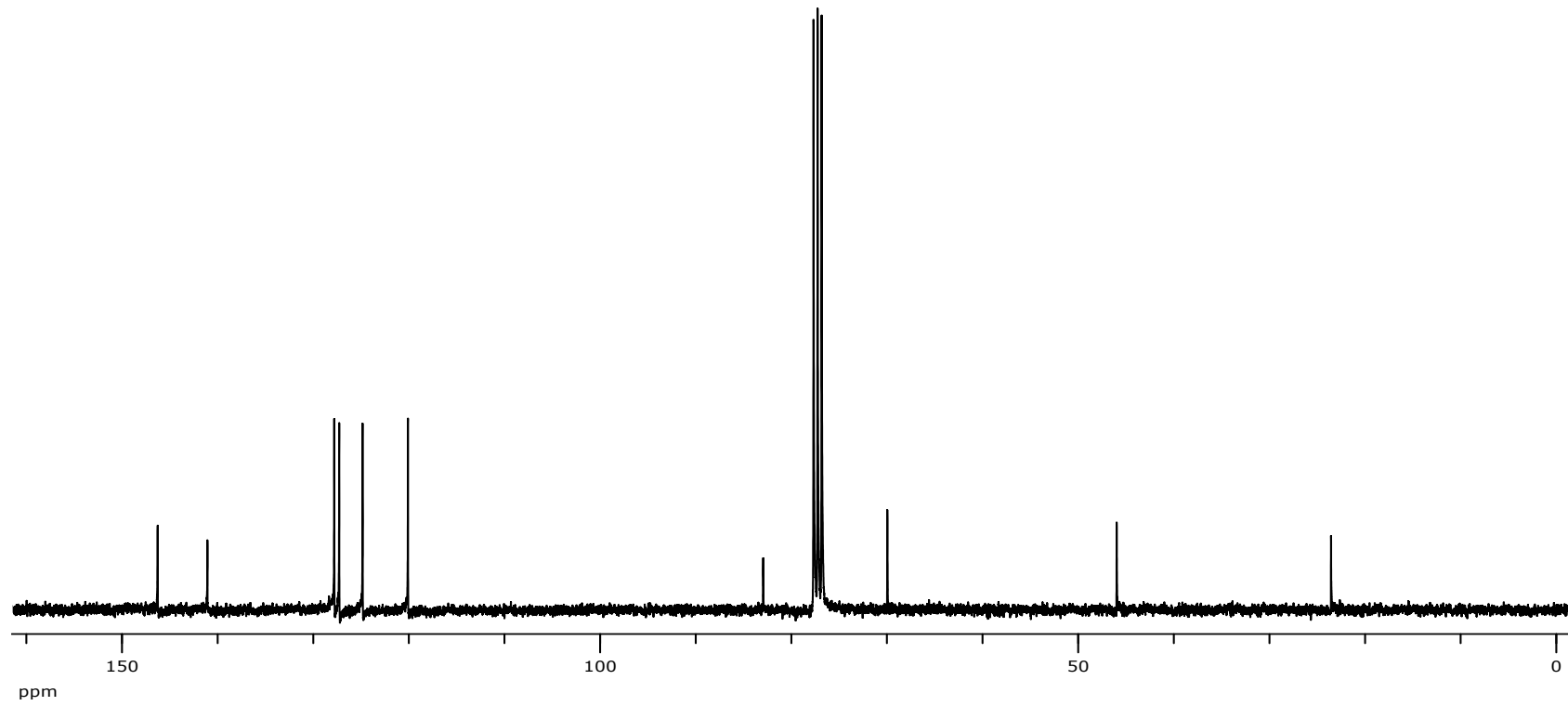
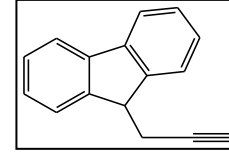
Şekil A.75. C6 molekülünün ^{13}C NMR spektrumu



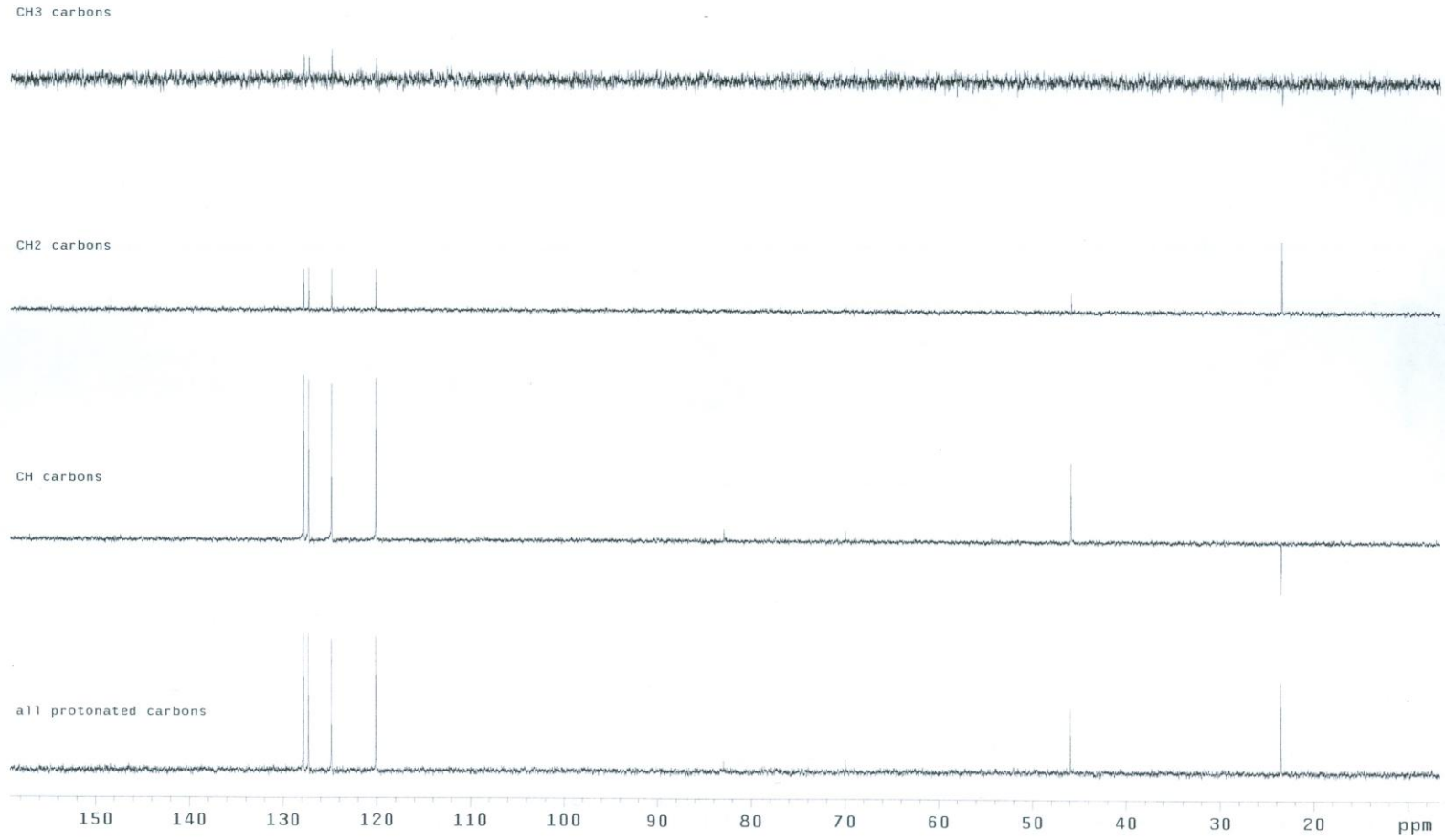
Şekil A.76. C6 molekülünün IR spektrumu



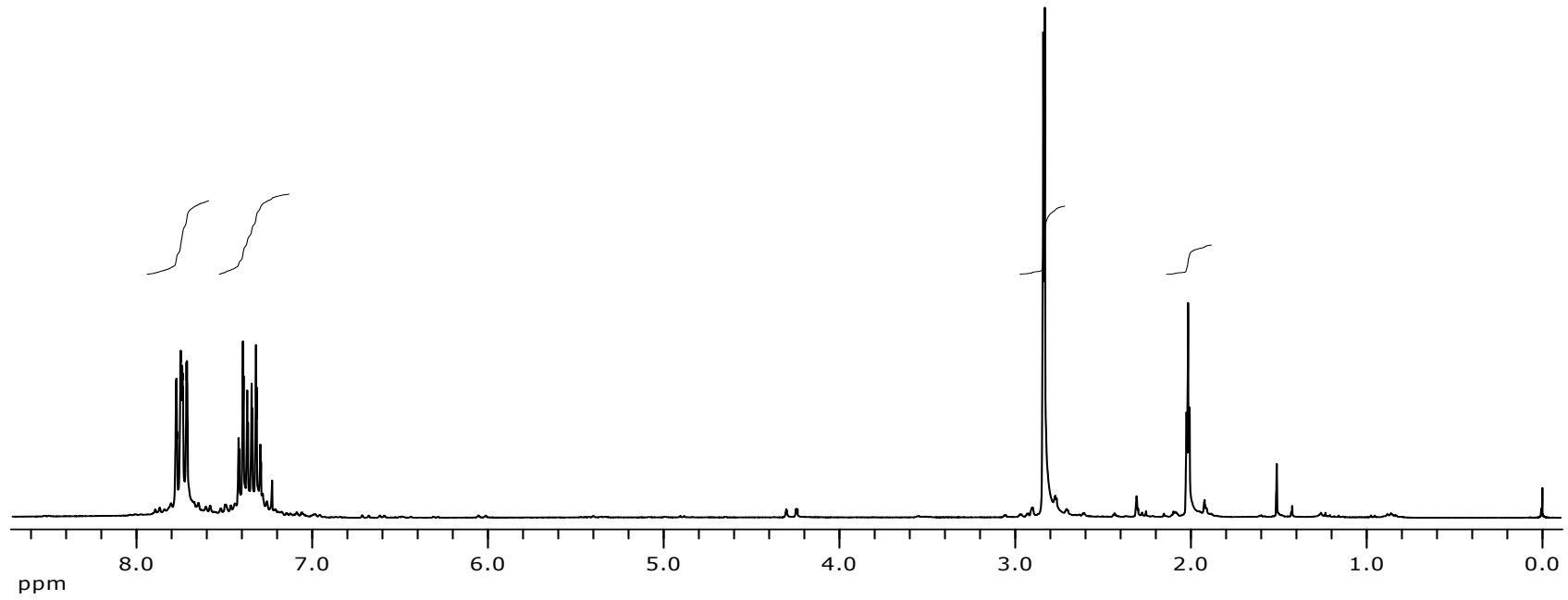
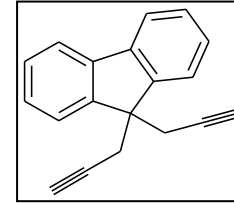
Şekil A.77. D molekülünün ^1H NMR spektrumu



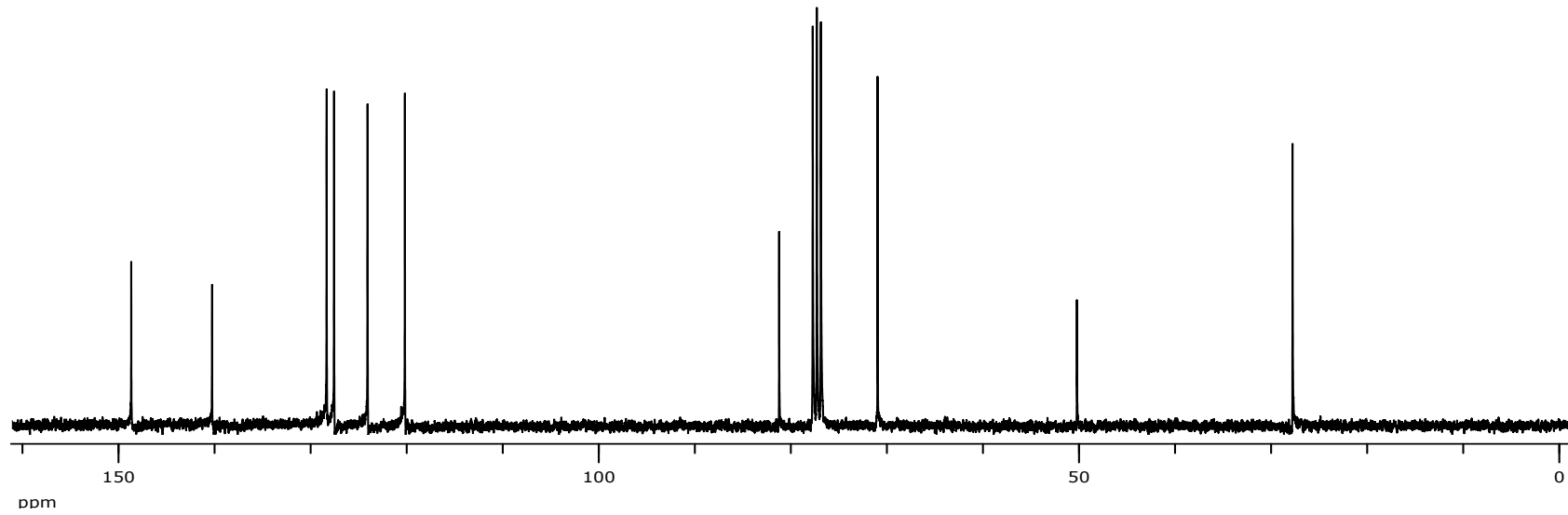
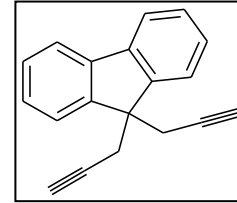
Şekil A.78. D molekülünün ¹³C NMR spektrumu



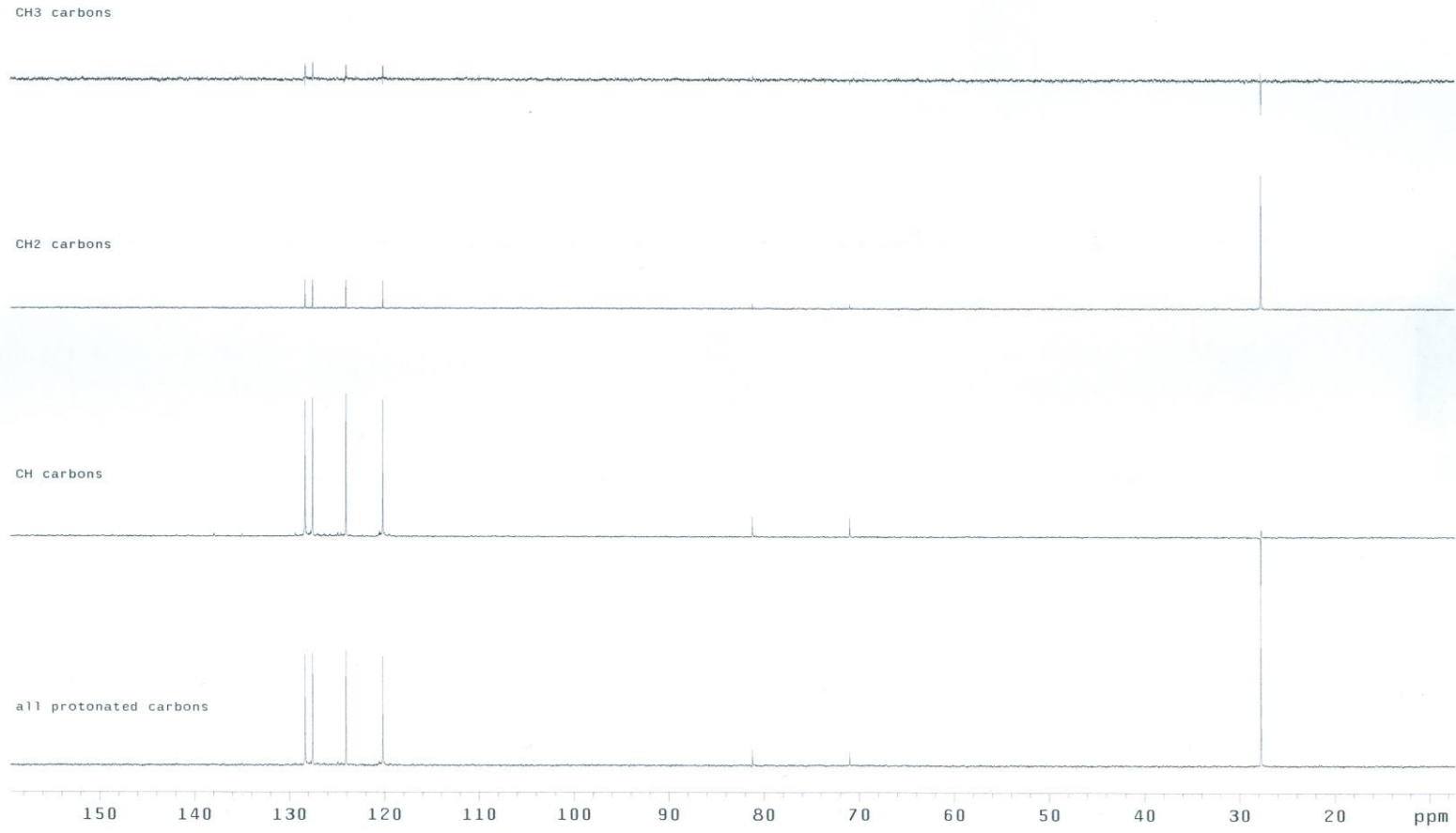
Şekil A.79. D molekülünün DEPT spektrumu



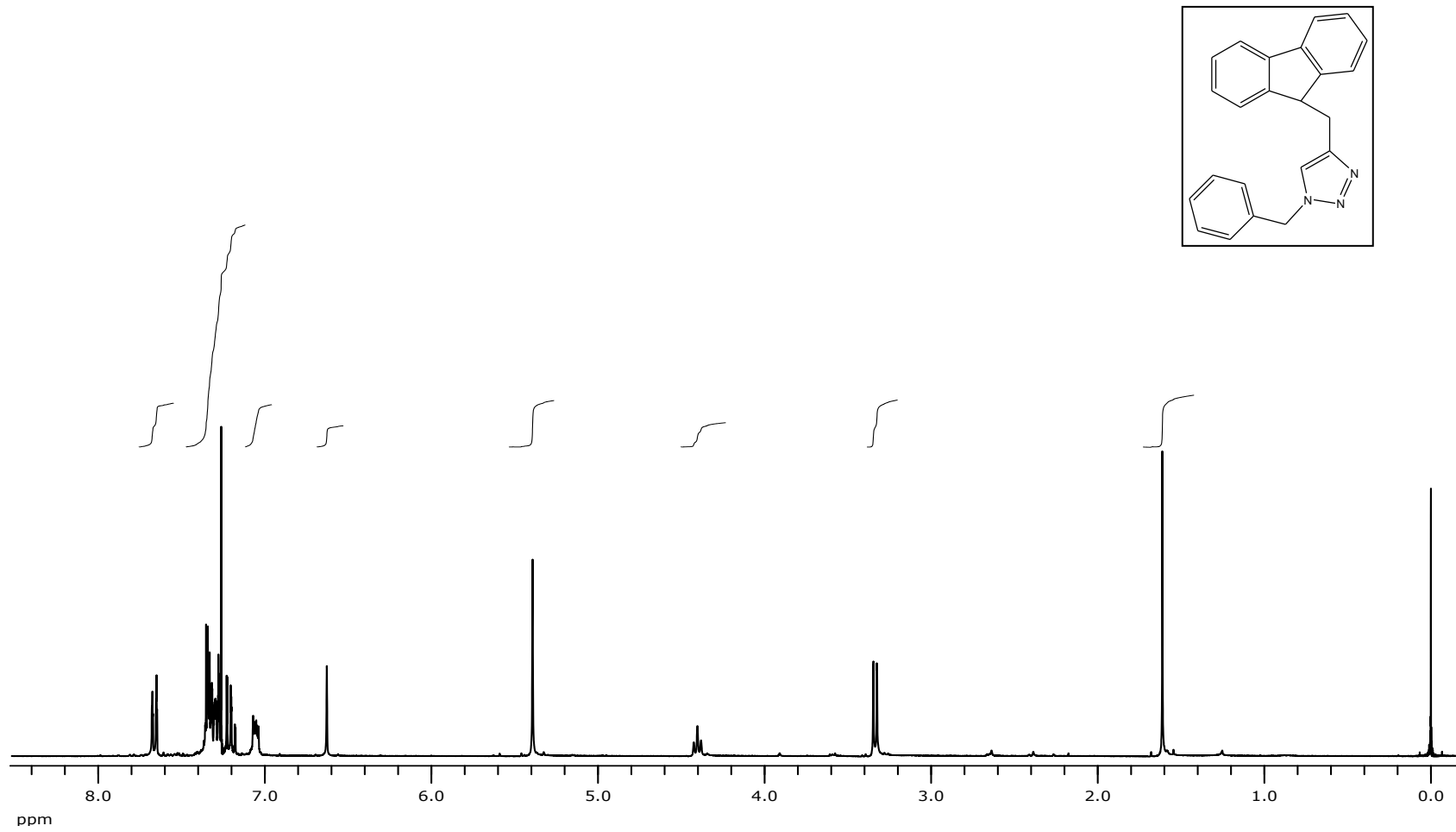
Şekil A.80. E molekülünün ^1H NMR spektrumu



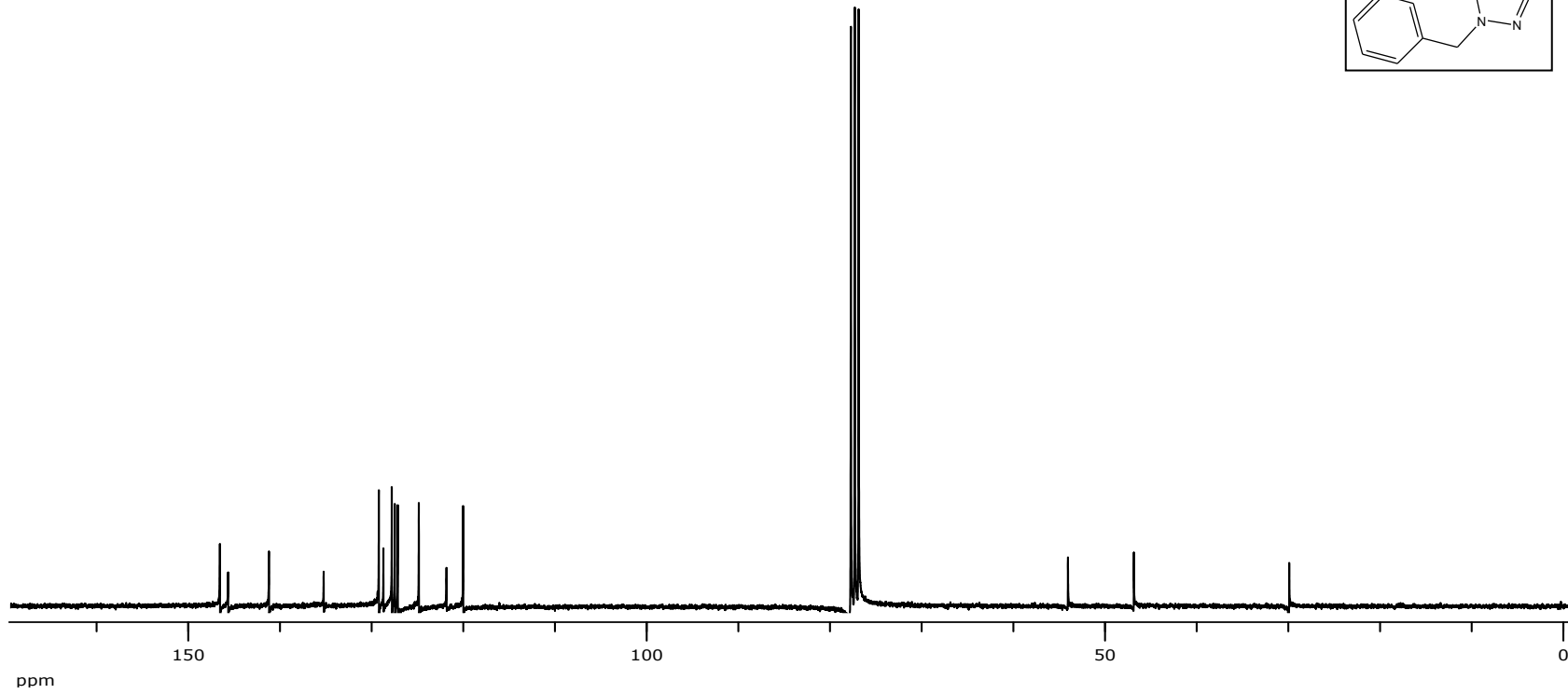
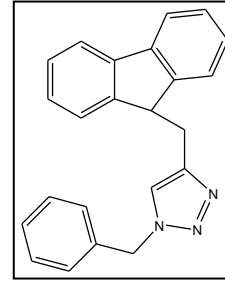
Şekil A.81. E molekülünün ^{13}C NMR spektrumu



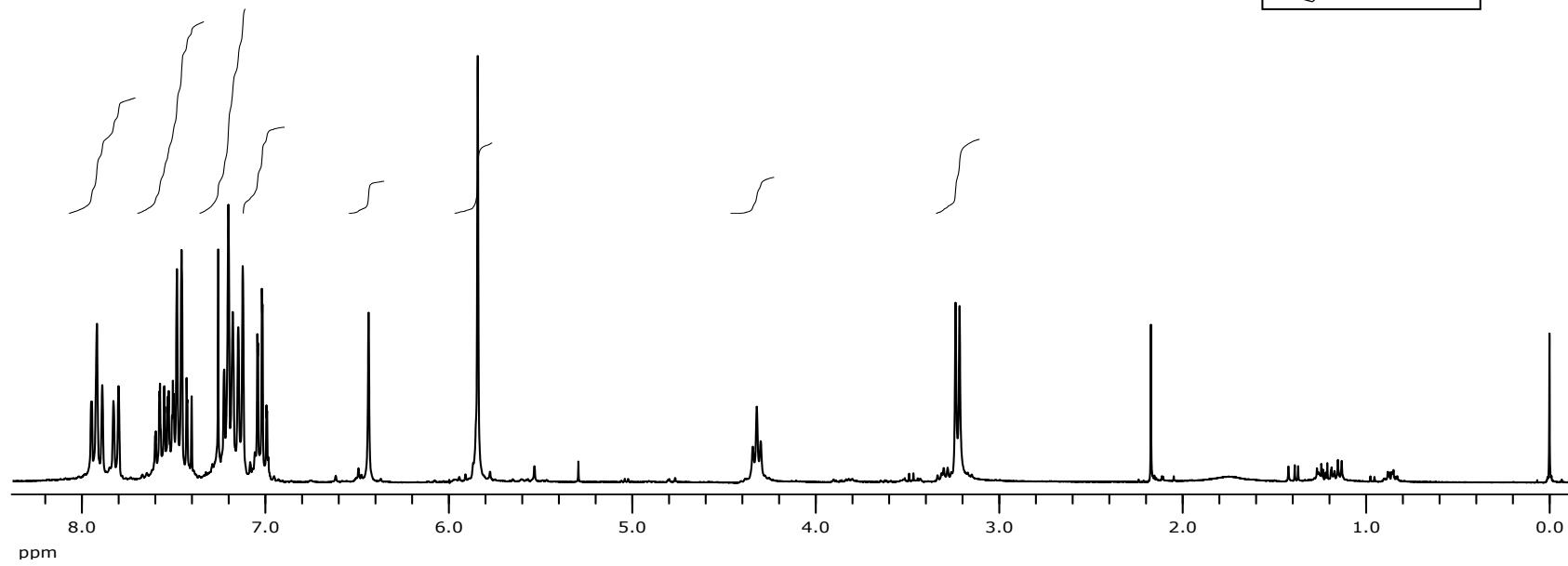
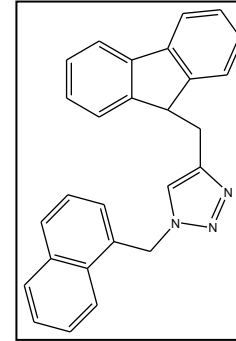
Şekil A.82. E molekülünün DEPT spektrumu



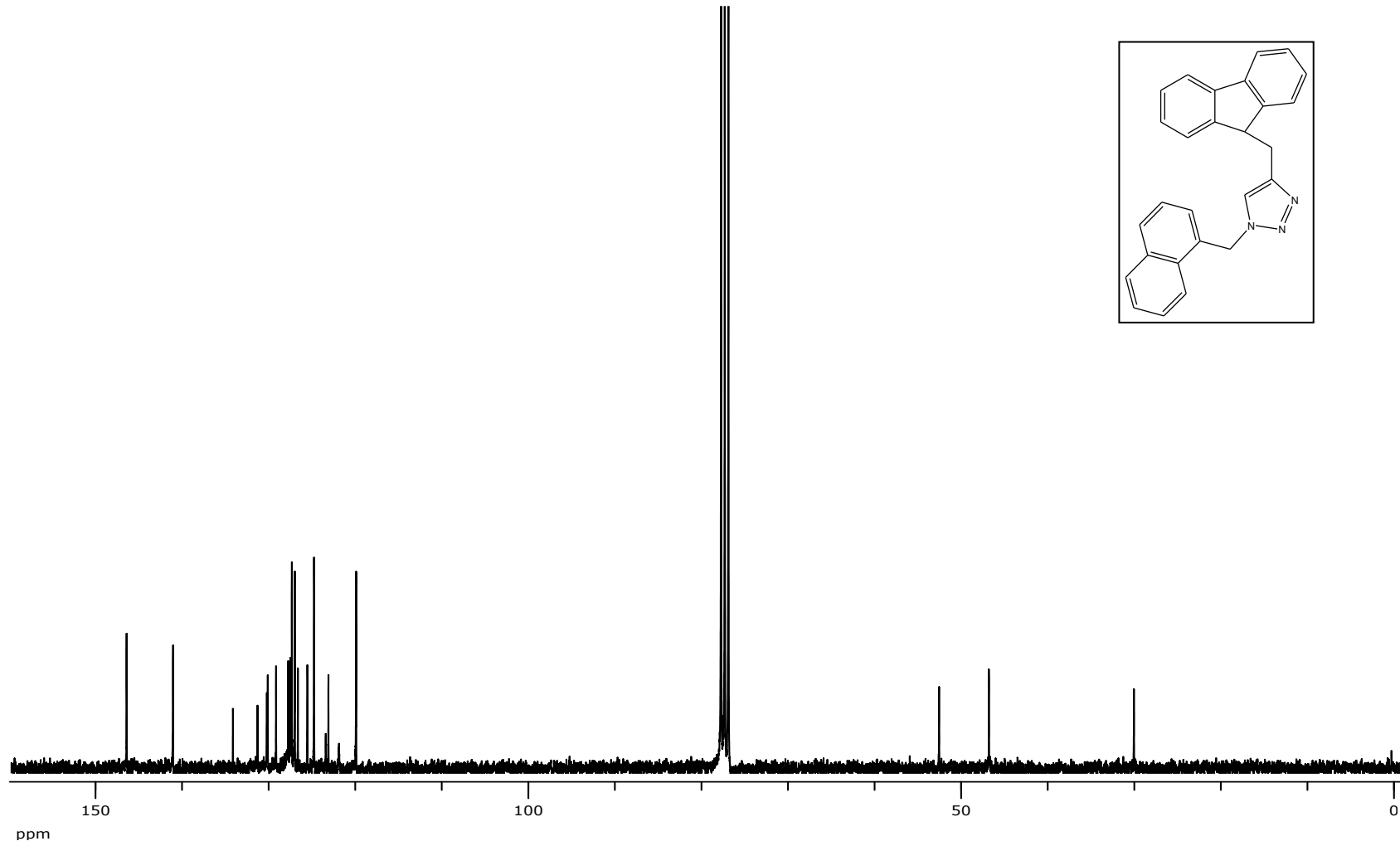
Şekil A.83. D1 molekülünün ^1H NMR spektrumu



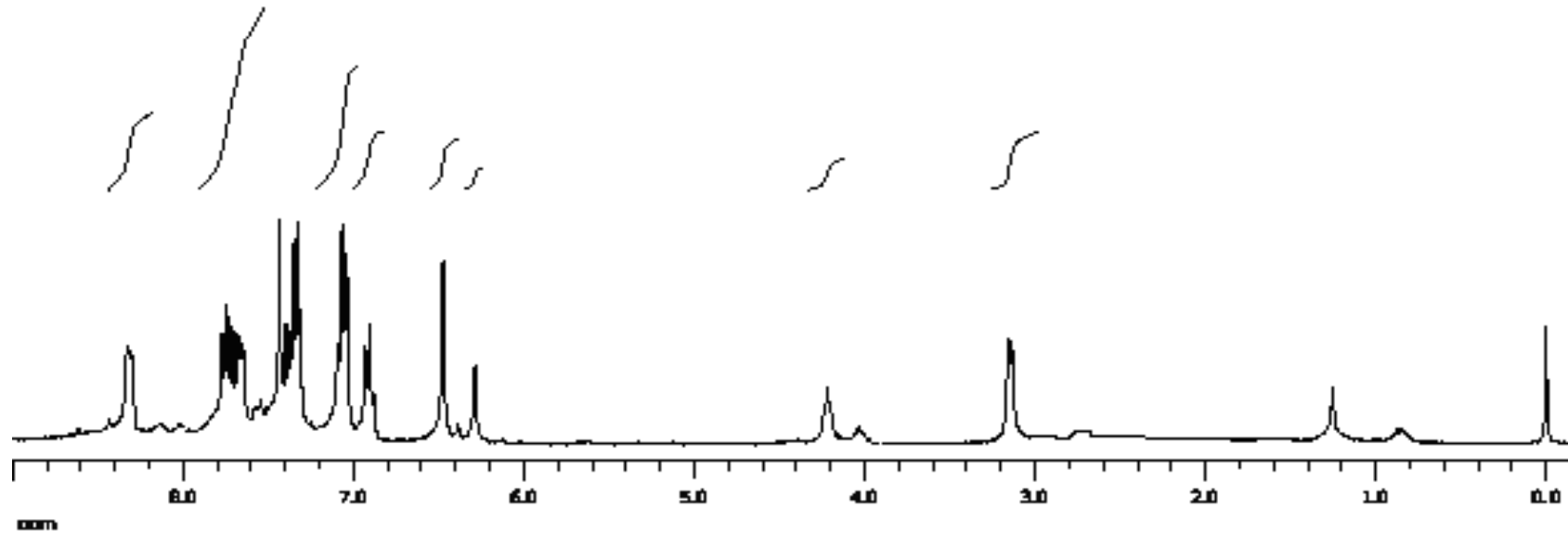
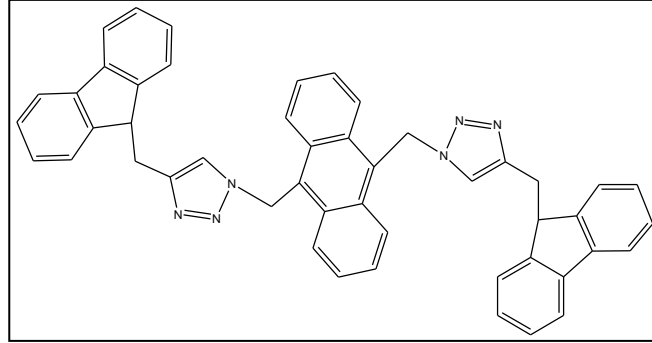
Şekil A.84. D1 molekülünün ¹³C NMR spektrumu



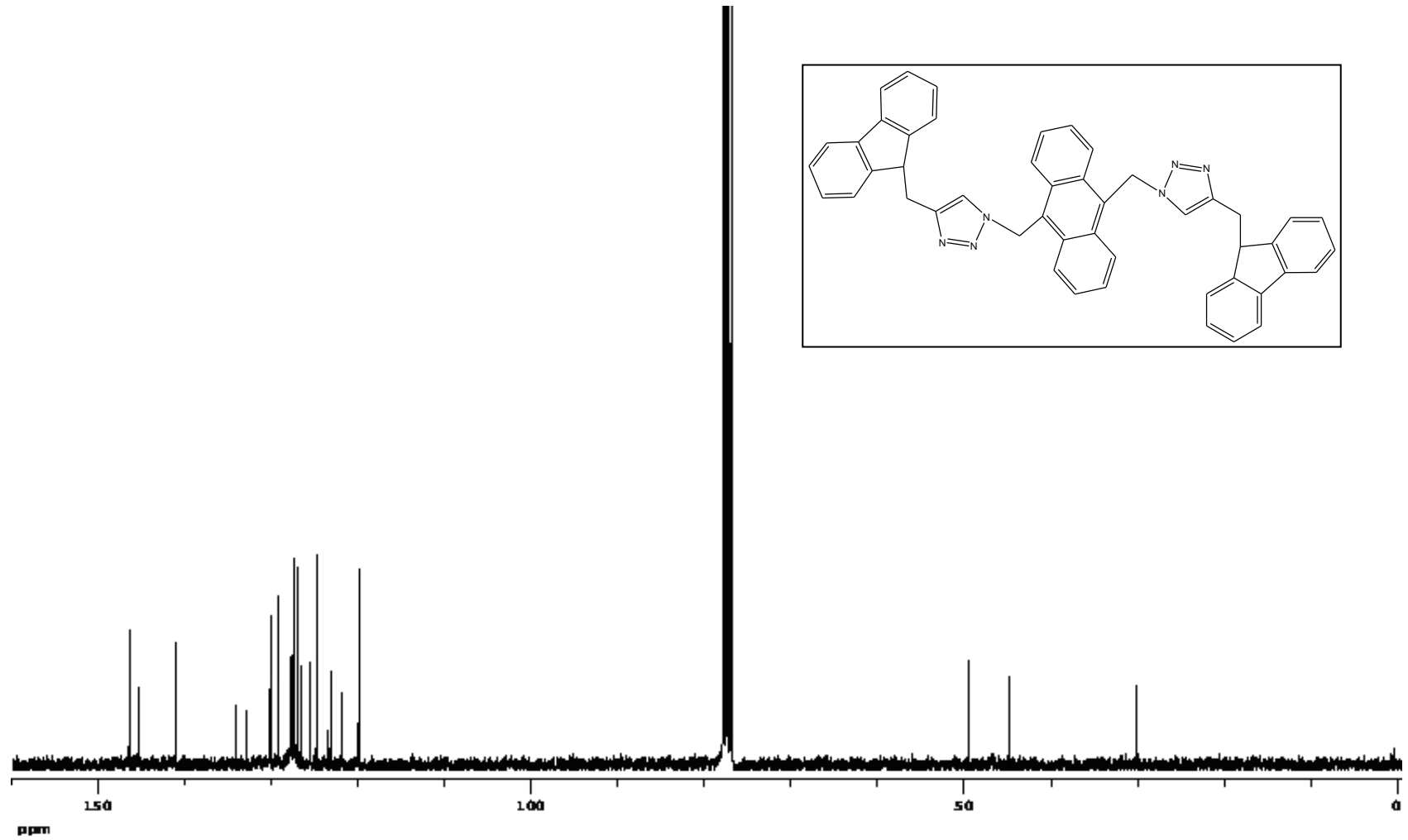
Şekil A.85. D2 molekülünün ¹H NMR spektrumu



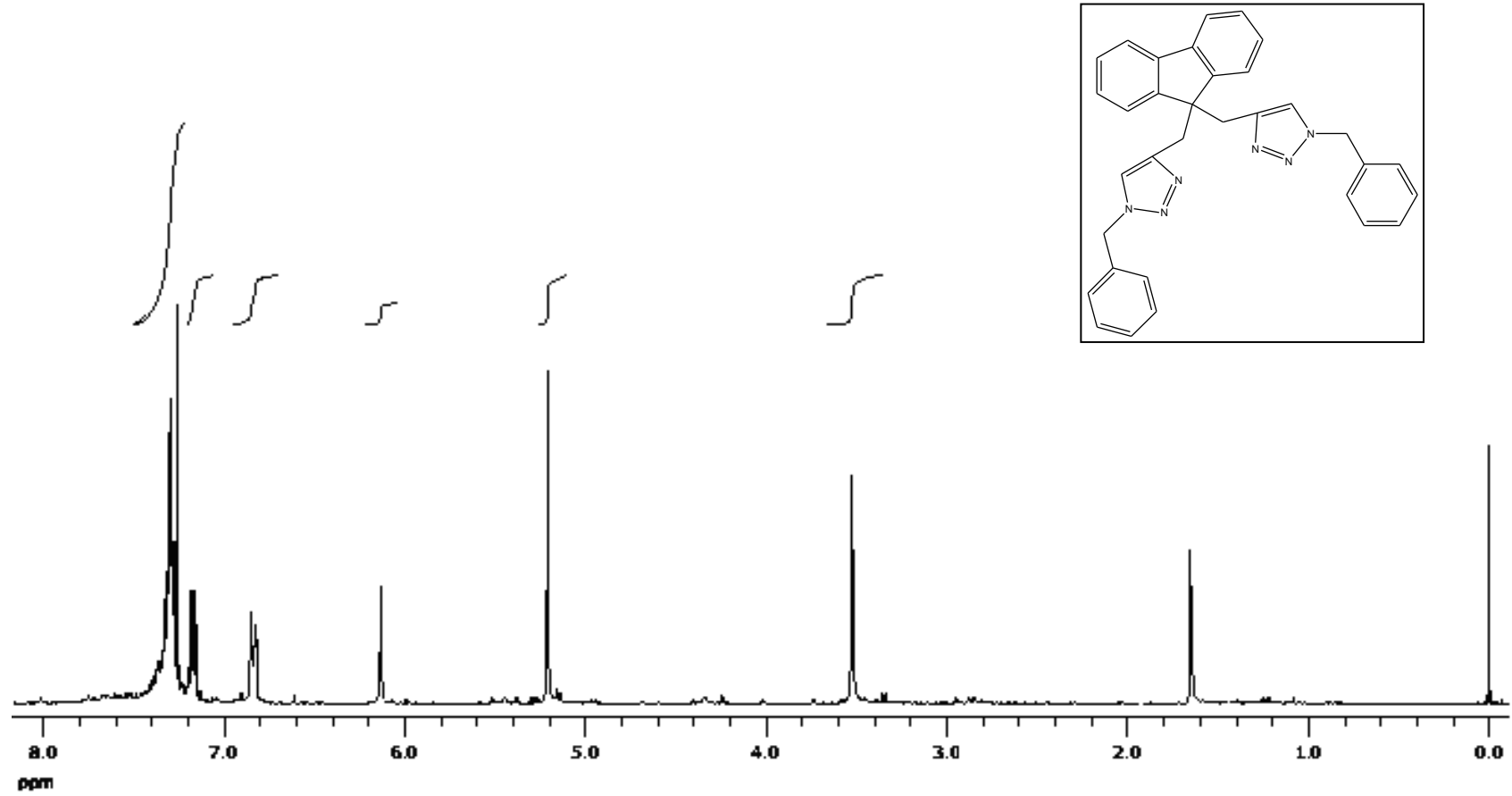
Şekil A.86. D2 molekülünün ^{13}C NMR spektrumu



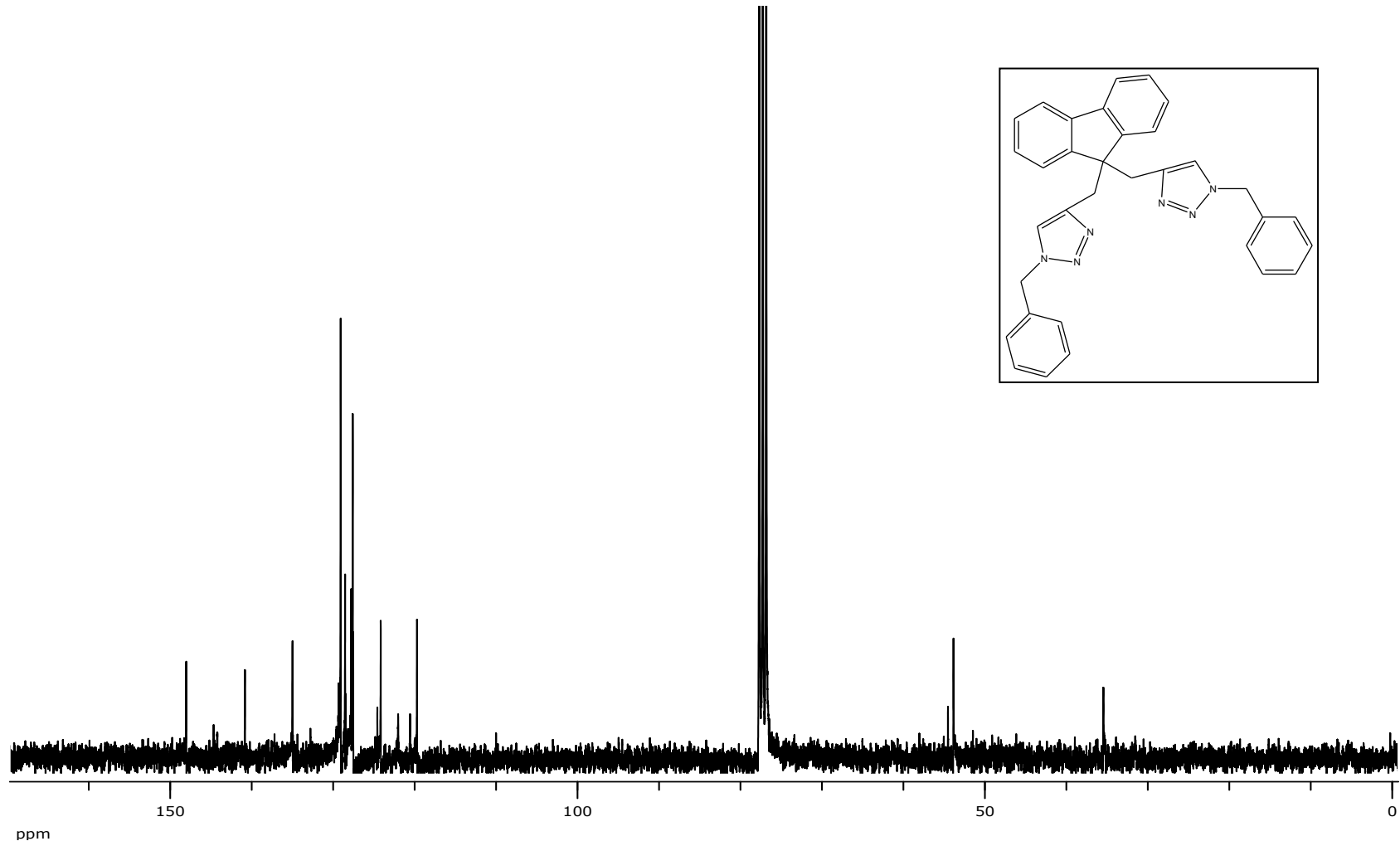
Şekil A.87. D3 molekülünün ¹H NMR spektrumu



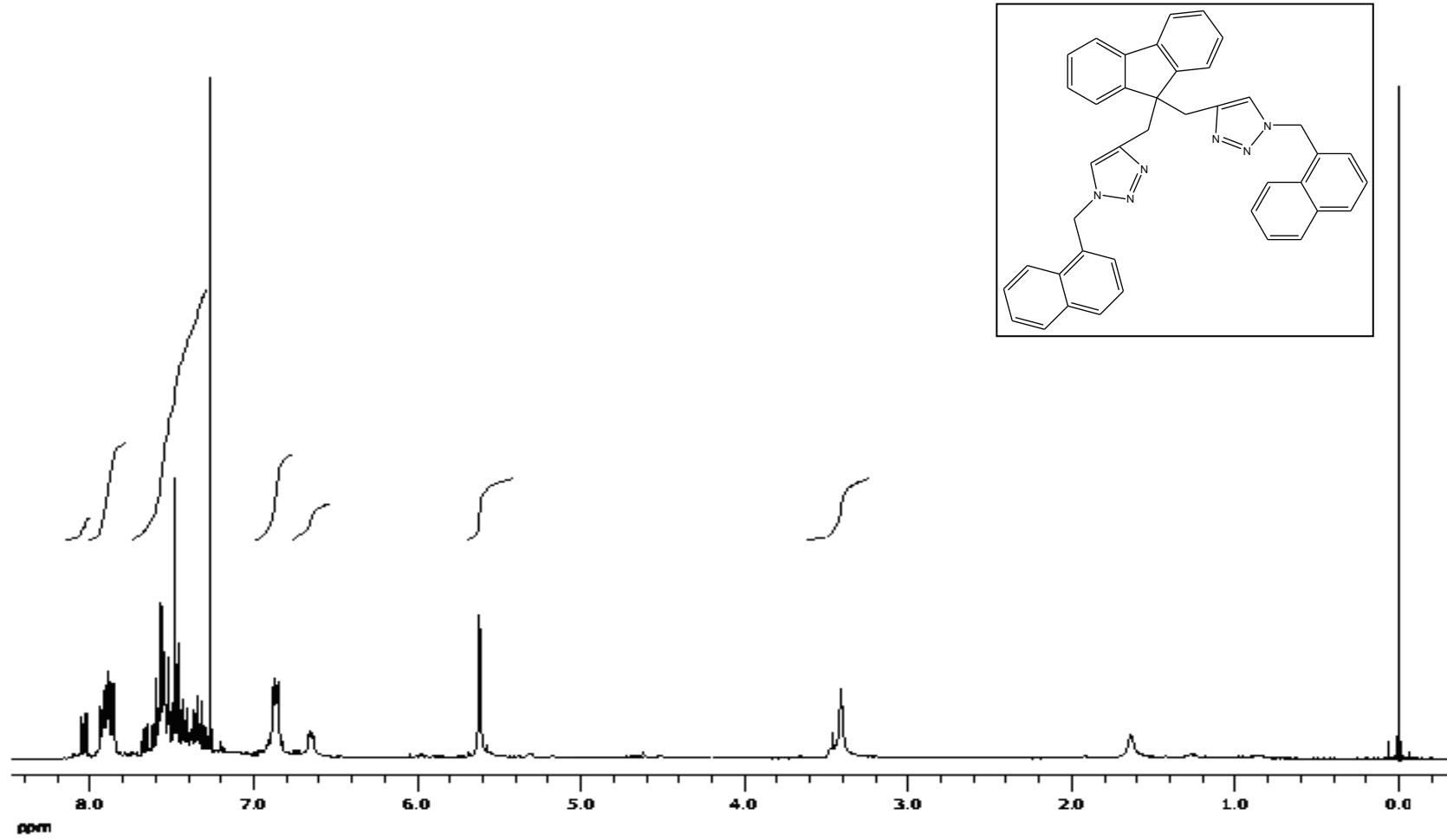
Şekil A.88. D3 molekülünün ^{13}C NMR spektrumu



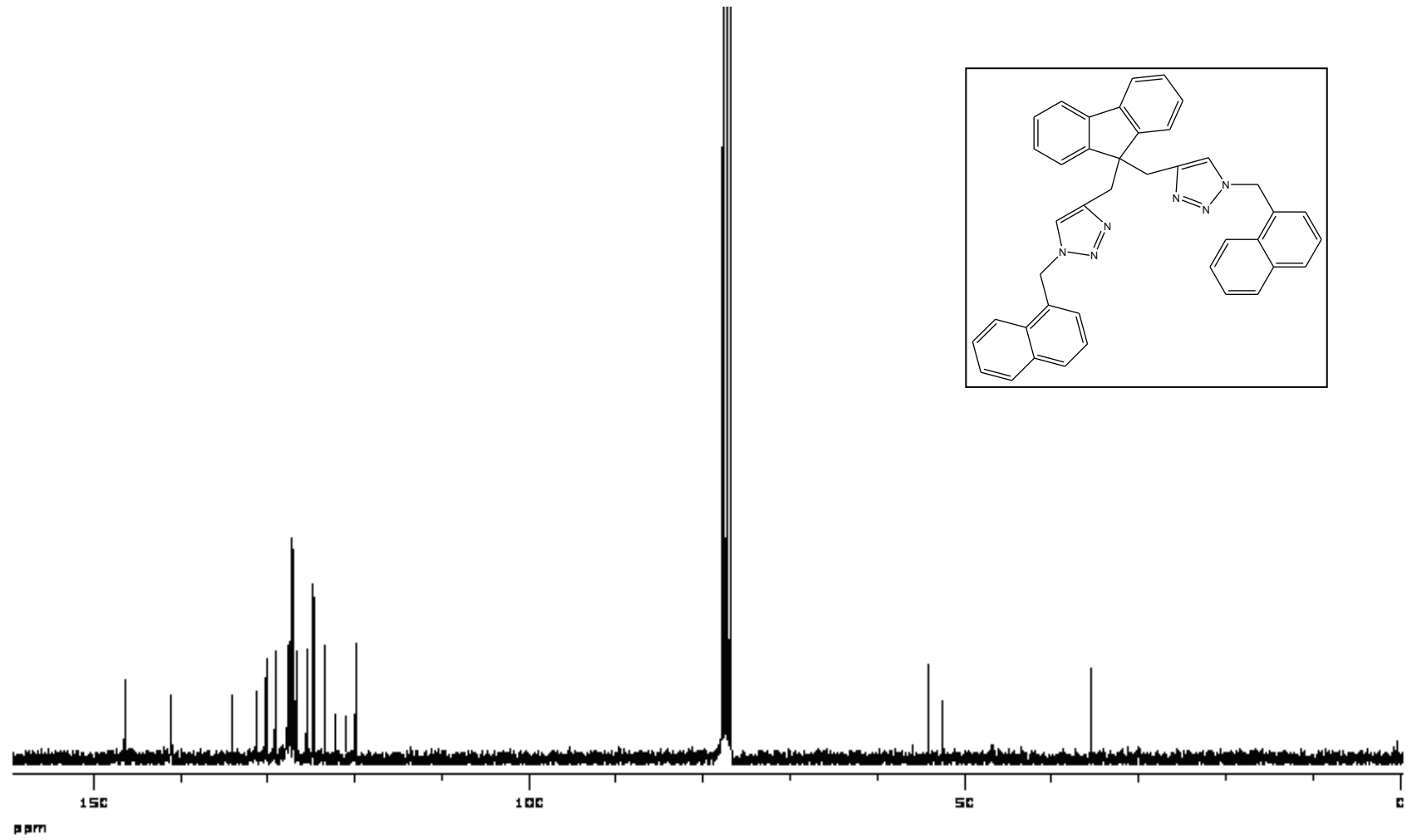
Şekil A.89. E1 molekülünün ^1H NMR spektrumu



Şekil A.90. E1 molekülünün ^{13}C NMR spektrumu



Şekil A.91. E2 molekülünün ¹H NMR spektrumu



Şekil A.92. E2 molekülünün ^{13}C NMR spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

Hülya Demirhan. 1978 yılında Kocaeli'nin Kandıra ilçesinde doğdu. İlk öğrenimini Kandıra'da tamamladı. 1996 yılında İstanbul Çapa Anadolu Öğretmen Lisesi'nden mezun oldu. 2001 yılında Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde lisansını, 2004 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisansını tamamladı. Aynı yıl doktora öğrenimine başladı. Aralık 2002 yılından beri Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Anabilim Dalı'nda Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.

OXIDATION OF SUBSTITUTED FLUORENE COMPOUNDS AND 1,3-DIPOLAR ADDITION REACTIONS

Hülya DEM RHAN

SUMMARY

Key Words : PAH, fluorene, 9-benzylidene-9H-fluorene, manganese (III) acetate, cerium ammonium nitrate

In this study, fluorene compounds which have carcinogen properties will be converted to the compounds such as γ -lactones, dihydrofuranes, triazole cyclization and hydroxyl, methoxyl and nitrate addition compounds which have anti-carcinogen properties. 9-Benzylidene-9H-fluorene derivatives were synthesized and then reactions of these compounds were investigated with 1,3-dicarbonyl compounds in the presence $Mn(OAc)_3$ and cerium ammonium nitrate (CAN). Dimethylmalonate, acetylacetone and dimedone were used as 1,3-dicarbonyl compounds. At the end of reactions, cyclization and additional products were obtained. The reactions which are made in the presence CAN gave mostly additional products than in the presence $Mn(OAc)_3$. When dimethylmalonate was used, cyclization products are γ -lactone units and when acetyl acetone and dimedone were used, cyclization products are dihydrofuran units. γ -Lactone compounds were obtained with lower yield than dihydrofuran derivatives. Among 1,3-dicarbonyl compounds, dimedone has given fastest reaction and cyclization products with highest yields.

On the other hand, when $Mn(OAc)_3$ was used alone in the reactions, 9-benzylidene-9H-fluorene derivatives were broken up to the fluorene and benzaldehyde derivatives which were starting compounds. So, LiCl was added upto 10% of catalyst.

In addition, 1,3-dipolar cycloaddition reactions of mono and di-propargyl derivatives of fluorene were investigated. Benzylazide, 1-(azidomethyl)naphthalene and 9,10-bis(azidomethyl)anthracene were used as 1,3-dipolar compounds. Consequently, 1,2,3-triazole compounds were obtained.

After chromatographical purification of the products, the structures of products were determined by 1H NMR, ^{13}C NMR, DEPT, FT-IR spectroscopy, elemental analyses and melting points.

SUBST TUE FLUOREN B LE KLER N N OKS DASYONU VE 1,3-D POLAR KATILMA REAKS YONLARI

Hülya DEM RHAN

ÖZET

Anahtar Kelimeler : PAH, fluoren, 9-benziliden-9H-fluoren, Mangan(III)asetat, Seryum amonyum nitrat

Bu çalı mada; kanserojen özelli e sahip fluoren bile iklerinin -lakton, dihidrofuran ve triazol türevi siklizasyon ürünleri ile hidroksil, metoksil ve nitrat gruplarının katılmaları ile olu an bile iklerin biyolojik aktivite gösterece i ve dolayısıyla da bu kanserojen özelli inin anti-kanserojen özelli e sahip olan bile iklerine dönü ece i dü ünülerek, çıkı bile ikleri olarak 9-benziliden-9H-fluoren türevleri sentezlendi ve daha sonra bu sentezlenen bile iklerin mangan(III) asetat ve seryum amonyum nitrat (CAN) varlı ında 1,3-dikarbonil bile ikleri ile reaksiyonları incelendi. 1,3-Dikarbonil bile ikleri olarak dimetil malonat, asetil aseton ve dimedon kullanıldı. Reaksiyonlar sonunda, katılma ve siklizasyon ürünleri elde edildi. CAN ile yapılan reaksiyonlarda olu an katılma ürünlerinin, Mn(OAc)₃ ile yapılan reaksiyonlarda olu an katılma ürünlerinden daha fazla oldu u gözlemlendi. Dimetil malonat kullanıldı ında -lakton türevi bile ikler, asetil aseton ve dimedon kullanıldı ında ise dihidrofuran türevi bile ikler elde edildi. -Lakton türevleri dihidrofuran türevlerinden daha dü ük verimle elde edildi. 1,3-Dikarbonil bile ikleri arasında en hızlı reaksiyona giren ve en yüksek verimle siklizasyon ürünleri elde edilen dimedondur.

Di er yandan Mn(OAc)₃ katalizör olarak reaksiyonlarda tek ba ına kullanıldı ında, 9-benziliden-9H-fluoren türevleri ba langıç maddeleri olan fluoren ve benzaldehit türevine parçalandıkları için kullanılan katalizör miktarının % 10'u kadar LiCl ilave edilerek reaksiyonlar gerçekte tirildi.

Çalı manın ikinci kısmında ise fluorenin mono ve di-propargil türevlerinin 1,3-dipolar katılma reaksiyonları incelendi. Benzil azit, 1-(azidometil) naftalen ve 9,10-bis (azidometil)antrasen 1,3-dipolar moleküller olarak kullanıldı. Sonuç olarak 1,4-disubstitue-1,2,3-triazol bile ikleri elde edildi.

Elde edilen ürünler kromatografik olarak safla tırıldıktan sonra yapıları ¹H NMR, ¹³C NMR, DEPT, FT-IR spektrumları, elemental analiz ve erime noktalarına bakılarak aydınlatılmı tır.