

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

OKSAZOLİN SÜBSTİTÜE KSANTEN SENTEZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Zeynep KÖKÇE

Anabilim Dalı : Kimya

Programı : Kimyagerlik

ŞUBAT 2009

OKSAZOLİN SÜBSTİTÜE KSANTEN SENTEZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Zeynep KÖKÇE

(509061225)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 29 Aralık 2008

Tezin Savunulduğu Tarih : 21 Ocak 2009

Tez Danışmanı : Prof. Dr. E. Naciye TALINLI (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Hüsnü ATAKÜL (İTÜ)
Doç. Dr. Okan SİRKECİOĞLU (İTÜ)

ŞUBAT 2009

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmalarım süresince danışmanım olarak, her zaman beni yönlendiren, her konuda desteğini gördüğüm değerli hocam Prof. Dr. E. Naciye TALINLI'ya, yardımlarını gördüğüm değerli hocam Doç. Dr. Okan SİRKECİOĞLU'na teşekkürü borç bilirim.

Çalışmam boyunca benimle bilgilerini paylaşan ve her konuda yardımcı olan Araş. Gör. Duygu ERGÜNEŞ'e ve Araş. Gör. İ. Volkan KUMBARACI'ya, Organik Kimya Anabilim dalındaki diğer hocalarım ve çalışma arkadaşlarıma, ayrıca Melis GİRAY, Melike MİDİLLİ, A. Dilek TERZİ ve diğer laboratuvar çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Her zaman desteklerini gördüğüm değerli arkadaşlarım Şerife BAYAR ve E. Gülruh DURUK'a teşekkür ederim.

Ayrıca yüksek lisans çalışmam boyunca verdiği maddi destekten dolayı TÜBİTAK'a (Türkiye Bilimsel Ve Teknolojik Araştırma Kurumu) teşekkürü borç bilirim.

Son olarak, her zaman yanımda olan, tez çalışmam sırasında da desteklerini esirgemeyen annem İsmihan KÖKÇE, babam Necdet KÖKÇE, kardeşlerim Selim ve Burak KÖKÇE'ye ve özellikle babaannem Emine KÖKÇE ve dedem Yusuf KÖKÇE 'ye çok teşekkür ederim.

Aralık 2008

Zeynep KÖKÇE
Kimyager

İÇİNDEKİLER

Sayfa

KISALTMALAR.....	v
ÇİZELGE LİSTESİ.....	vi
ŞEKİL LİSTESİ.....	vii
ÖZET.....	ix
SUMMARY.....	xiv
1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
2. TEORİK KISIM.....	2
2.1. Oksazolinler.....	2
2.1.1. Oksazolinlerin Elde Ediliş Yöntemleri.....	3
2.1.1.1. Amino Alkollerden Eldesi.....	3
2.1.1.2. Amidlerden Eldesi.....	4
2.1.1.3. Haloamidlerden Eldesi.....	4
2.1.1.4. Aldehitlerden Eldesi.....	5
2.1.1.5. Karboksilik Asit ve Esterlerden Eldesi.....	5
2.1.1.6. Aziridinlerden Eldesi.....	6
2.1.1.7. Epoksitlerden Eldesi.....	6
2.1.1.8. Grignard Reaktanlarından Eldesi.....	7
2.1.1.9. Tiyonil Klorürün Hidroksiamidler ile Reaksiyonundan Eldesi.....	7
2.1.1.4. Bis(oksazolin)lerin Eldesi.....	7
2.1.2. Oksazolinlerin Reaksiyonları.....	8
2.1.3. Oksazolin-Metal Kompleksleri.....	8
2.1.3.1. Tek Dişli Oksazolin Ligandları.....	9
2.1.3.2. Çift Dişli Mono Oksazolin Ligandları.....	11
2.1.3.3. Çift Dişli Bis(oksazolin) Ligandları.....	17
2.1.3.4. Çok Dişli Oksazolin Ligandları.....	21
2.1.3.5. Diğer Metal Kompleksleri.....	23
2.1.4. Asimetrik Kataliz Reaksiyonlarında Oksazolin Ligandları.....	24
2.1.4.1. Diels-Alder Reaksiyonu.....	24
2.1.4.2. 1, 3-Dipolar Halka Katılma Reaksiyonu.....	25
2.1.4.3. Halojenasyon Reaksiyonu.....	26
2.1.4.4. Siklopropanlama Reaksiyonu.....	28
2.1.4.5. Aldol ve Aldol Benzeri Reaksiyon.....	28
2.1.3. Kullanım Alanları.....	29
2.1.3.1. Koruyucu Kaplamalar.....	29
2.1.3.2. Yüzey Aktif Araçları.....	29
2.1.3.3. Korozyon İnhibitörleri.....	29
2.1.3.4. Antiköpük Maddeleri.....	30
2.1.3.5. Tekstil Kimyasalları.....	30
2.1.3.4. İlaç Yapımı.....	30

3. DENEYSEL KISIM.....	31
3.1. Kullanılan Cihaz ve Teknikler.....	31
3.2. Reaksiyonlarda Kullanılan Yöntemler ve Aletler.....	32
3.2.1. 1,8-Dihidroksi-9H-Ksanten-2,7-Dikarboksilik Asit Sentezi.....	32
3.2.2. 7-Hidroksi-2,2-Dimetil-4H-Benzo[d][1,3]Dioksin-4-on Sentezi.....	32
3.2.3. 7-Hidroksi-2,2-Dimetil-4H-Benzo[d][1,3]Dioksin-4-on Üzerinden Ksanten Sentezi.....	33
3.2.4. 3,6-Dihidroksi-9H-Ksanten-4,5-Dikarboksilik Asit Sentezi.....	33
3.2.5. 2-(4-Formilfenoksi)Asetik Asit Sentezi.....	33
3.2.6. 2-(4-(14H-Dibenzo[a, j]Ksanten-14-il)Fenoksi)Asetik Asit Sentezi.....	34
3.2.7. 2-((4-(14H-Dibenzo[a, j]Ksanten-14-il)Fenoksi)Metil)-4,5- Dihidrooksazol Sentezi.....	35
3.2.8. Oksazolin Ligandları ile Metal Tuzları Arasındaki Kompleks Oluşum Reaksiyonu.....	37
3.2.9. Katalitik Halojenasyon Reaksiyonu.....	37
3.2.10. Katalitik Siklopropanlama Reaksiyonu.....	38
3.2.11. 2-(4-Formil-2-Metoksifenoksi)Asetik Asit Sentezi.....	38
3.2.12. 2-((4-(14H-Dibenzo[a, j]Ksanten-14-il)-2-MetoksiFenoksi)Asetik Asit Sentezi.....	39
3.2.13. 3,11-Dihidroksi-14H-Dibenzo[a, j]Ksanten-2,12-Dikarboksilik Asit Sentezi.....	39
4. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	41
4.1. Sonuç.....	52
KAYNAKLAR.....	54
EKLER.....	56
ÖZGEÇMİŞ.....	73

KISALTMALAR

TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
GC-MS	: Gaz Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi
DMAP	: Dimetilaminopiridin
Oda Sıc.	: Oda Sıcaklığı
Ee.	: Enantiyomerik Fazlalık

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1 : Aldehitlerden 2-Süstitüe Oksazolinlerin Eldesine Ait Veriler...	5
Çizelge 2.2 : DBFOX/Ph-Metal katalizörü aracılığıyla Diels-Alder reaksiyonunda siklopentadien ile 3-akriloil-2-oksazolidinonun (2a) reaksiyonu 3a reaksiyonları.....	25
Çizelge 2.3 : (1-metil-2-okso-2-fenil-etil)fosfonoik asit dietil ester 1a ile NCS 2a'nın CH ₂ Cl ₂ içerisinde oda sıcaklığında değişik kiral ligandlar Lewis asitler tarafından katalizlenen katalitik enantioseçici klorlanma reaksiyonu.....	27

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1 : Oksazolin ve Bis(oksazolin) Yapısı.....	3
Şekil 2.2 : Oksazolinlerin reaksiyonları.....	8
Şekil 2.3 : Naftil ve fenil oksazolinlerin koordinasyon kompleksleri.....	10
Şekil 2.4 : [Pd(12) ₂] kompleksinin moleküler yapısı (X=Y=H, R=Et).....	14
Şekil 2.5 : [Zn(12) ₂] kompleksinin moleküler yapısı (X=Y=H, R=i-Pr)...	14
Şekil 2.6 : [Cu(12) ₂] (X=Y=H, R=i-Pr) kompleksinin moleküler yapısı ve ikinci moleküldeki O(2) atomunun etkileşiminden kaynaklanan Cu(1) atomunun psödo-pentakoordinasyonu.....	16
Şekil 2.7 : [VCl(13) ₂ (THF)] kompleksinin moleküler yapısı (X=Y=R''=H, R=R'=Me).....	16
Şekil 2.8 : Beş ve altı-üyelî şelat halkalı Tungsten bileşikleri.....	17
Şekil 2.9 : 24 ligandının koordinasyon davranışı.....	18
Şekil 2.10 : [W(CO) ₄ L] L=25, 26 komplekslerinin yapısı.....	19
Şekil 2.11 : [ZnCl ₂ (28)] kompleksinin moleküler yapısı. (R=i-Pr).....	20
Şekil 2.12 : 40 numaralı ligand ve [Cu(OTf)(40)] kompleksinin moleküler yapısı.....	21
Şekil 2.13 : Üç dişli 32 ligandı ile hegzakoordine Ni(II) kompleksi.....	22
Şekil 2.14 : 33–35 ligandlarının koordinasyon davranışı.....	23
Şekil 2.15 : Tetra- ve pentakoordineli kalay kompleksleri.....	23
Şekil 2.16 : [Al(NO) ₃] kompleksinin moleküler yapısı.....	24
Şekil A-1 : 7-Hidroksi-2,2-dimetil-4 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>][1,3]dioksin-4-on'un IR spektrumu.....	57
Şekil A-2 : 7-Hidroksi-2,2-dimetil-4 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>][1,3]dioksin-4-on'un ¹ HNMR spektrumu.....	58
Şekil A-3 : 2-(4-Formilfenoksi)asetik asitin IR spektrumu.....	59
Şekil A-4 : 2-(4-(14 <i>H</i> -Dibenzo[<i>a, j</i>]ksanten-14-il)fenoksi)asetik asitin IR spektrumu.....	60
Şekil A-5 : 2-(4-(14 <i>H</i> -Dibenzo[<i>a, j</i>]ksanten-14-il)fenoksi)asetik asit'in ¹ HNMR spektrumu.....	61
Şekil A-6 : 2-(4-(14 <i>H</i> -Dibenzo[<i>a, j</i>]ksanten-14-il)fenoksi)asetik asit'in ¹³ CNMR spektrumu.....	62
Şekil A-7 : 2-((4-(14 <i>H</i> -Dibenzo[<i>a, j</i>]ksanten-14-il)fenoksi)metil)-4,5- dihidrooksazol'un IR spektrumu.....	63
Şekil A-8 : 2-((4-(14 <i>H</i> -Dibenzo[<i>a, j</i>]ksanten-14-il)fenoksi)metil)-4,5- dihidrooksazol'un ¹ HNMR spektrumu.....	64
Şekil A-9 : (3) Numaralı ligand ve ZnCl ₂ metal tuzunun reaksiyonu sonucu oluşan kompleksin IR spektrumu.....	65
Şekil A-10 : (3) Numaralı ligand ve ZnCl ₂ metal tuzunun reaksiyonu sonucu oluşan kompleksin ¹ HNMR spektrumu.....	66

Şekil A-11 : Katalitik halojenasyon reaksiyonuna ait IR spektrumu.....	67
Şekil A-12 : Katalitik halojenasyon reaksiyonuna ait ¹ H NMR spektrumu.....	68
Şekil A-13 : 2-(4- Formil-2-metoksifenoksi)asetik asitin IR spektrumu.....	69
Şekil A-14 : 3,11-Dihidroksi-14H-dibenzo[a, j]ksanten-2,12-dikarboksilik asitin IR spektrumu.....	70
Şekil A-15 : 3,11-Dihidroksi-14H-dibenzo[a, j]ksanten-2,12-dikarboksilik asitin ¹ H NMR spektrumu.....	71
Şekil A-16 : 3,11-Dihidroksi-14H-dibenzo[a, j]ksanten-2,12-dikarboksilik asitin ¹³ C NMR spektrumu.....	72

OKSAZOLİN SÜBSTİTÜE KSANTEN SENTEZİ

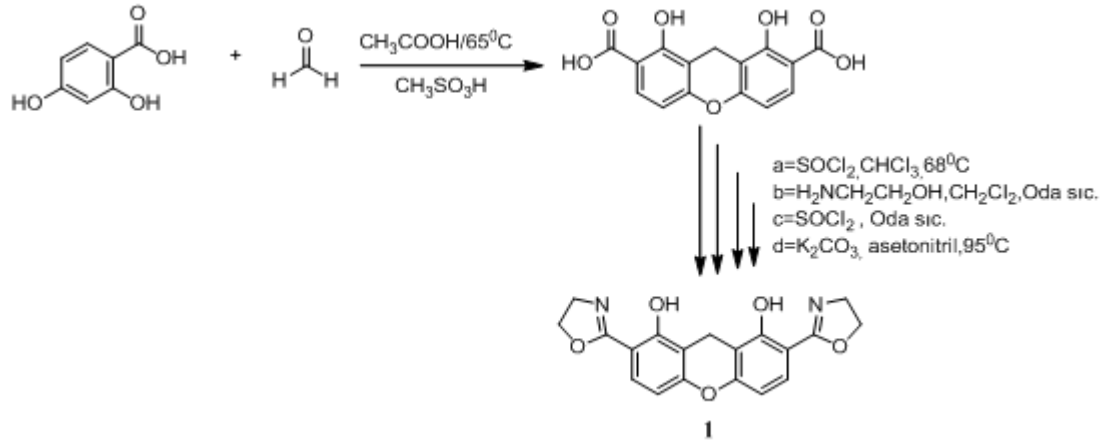
ÖZET

Asimetrik kataliz son yıllarda büyük ilgi toplamış ve ligandların dizaynını sentetik kimyada önemli bir konu haline getirmiştir. Bu durum göz önünde bulundurulduğunda tasarlanan ligandlar ekonomik elde edilme, kimyasal seçiciliği kontrol edebilme, farklı reaksiyonlarda kullanılacağı için çeşitli şartlara karşı dayanıklı olabilme gibi bazı avantajlara sahip olmalıdır.

Oksazolin ligandları, doğal amino asitlerden ve sentetik amino alkollerden kolayca hazırlanabilmeleri ve oksazolin halkasının kararlı olmasından dolayı bu şartları sağlayan ligand türlerinden biridir. Her ne kadar başlarda bu amaç için kullanılmamış olsalar da son 20 yıldır oksazolin halkasının asimetrik katalitik proseslerde kullanımı yoğun ilgi görmektedir.

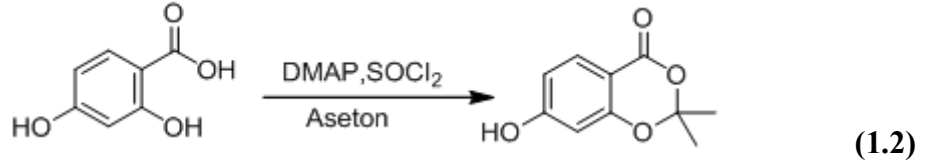
Bu çalışmada ligand olarak kullanılabilen yeni çok dişli oksazolin türevlerinin sentezlenmesi ve bunların metal bağlama özellikleri ve reaksiyonlardaki katalitik aktivitelerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Oksazolinlerin sentezi ksanten halkasına bağlı olarak hedeflenmiştir. Ksanten halkasına bağlı olan oksazolin sentezi için hedeflenen 1 numaralı bileşiği sentezlemek için 2,4-dihidroksibenzoik asit ile formaldehit reaksiyona sokulmuş fakat TLC'de birçok ürün gözlemlendiğinden reaksiyondan sonuç alınamamıştır.

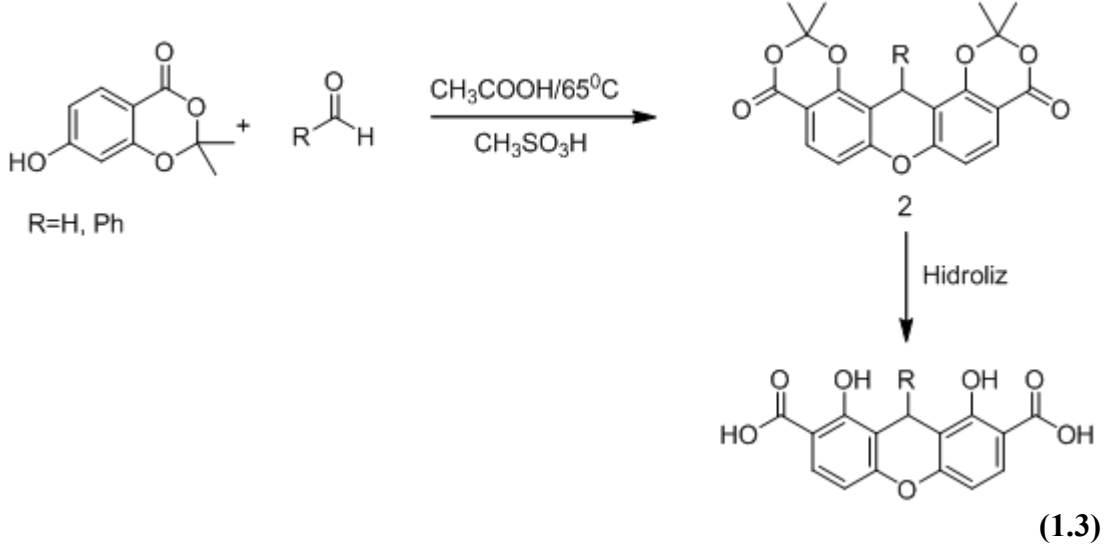


(1.1)

–OH Gruplarının farklı yönlendirme etkileri nedeni ile oluşan yan ürünlerin sayısını azaltabilmek için karboksil ve –OH grupları tek aşamada korunmuştur.

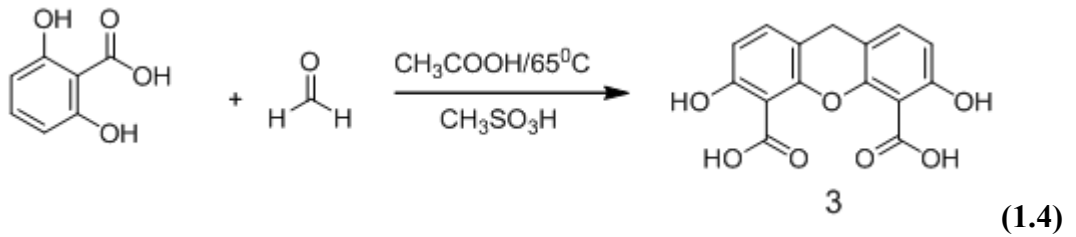


Sentezlenen dioksinon bileşiğinden 2,4-dihidroksibenzoik asitte olduğu gibi asetik asit içinde $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ katalizörlüğünde 2 numaralı ksanten bileşiği sentezlenmeye çalışılmış fakat yine başarılı olunamamıştır.

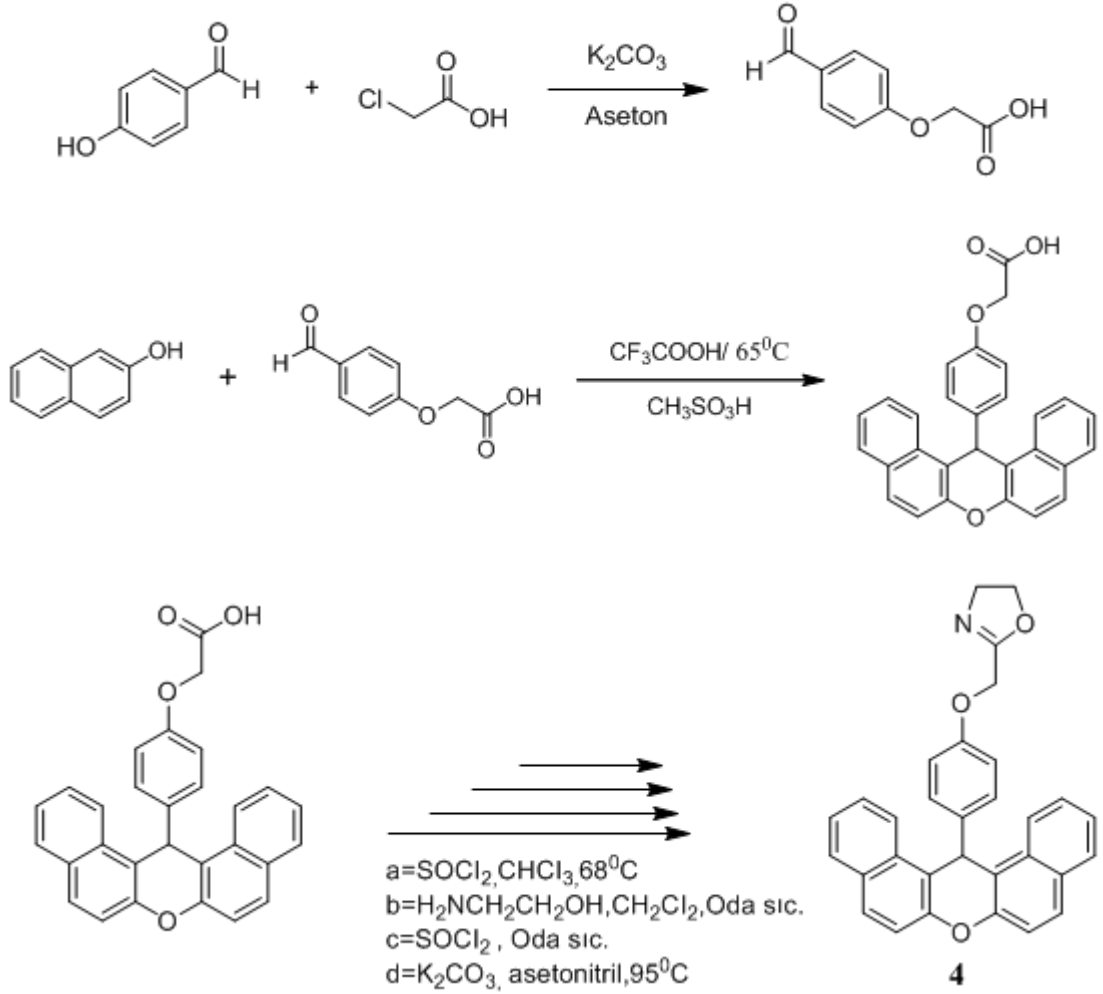


Reaksiyonda çok reaktif bir aldehit olan formaldehit yerine benzaldehit kullanılması düşünülmüş ancak, yapılan reaksiyonda yine sonuç alınamamıştır.

2,6-Dihidroksibenzoik asit üzerinden ksanten bileşiği sentezlenmesine karar verilmiş ve böylelikle asetalleşme reaksiyonu yapmaya gerek duyulmadan ksanten oluşum basamağına geçilmiştir. Fakat reaksiyon sonucunda hedeflenen ksanten bileşiği elde edilememiştir.



Tüm denemelerde olumsuz sonuç elde edilmesi nedeniyle, oksazolinin fenil halkası yerine piran halkası üzerinde olması, ayrıca oksazolinin çift dişli ligand olarak davranabilmesi için de N atomuna yakın heteroatom bulundurması hedeflenmiştir. Hedeflenen 4 numaralı bileşik ve 4 numaralı bileşiğin sentezlenmesi için gerekli olan sentez aşamaları aşağıda gösterilmektedir.

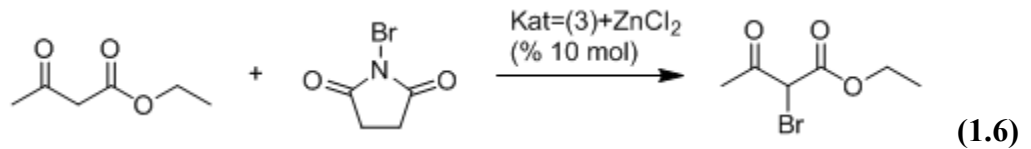


(1.5)

Sentezlenen 4 numaralı ligandın metal bağlama özelliğini incelemek için çeşitli metal tuzlarıyla reaksiyonu denenmiştir.

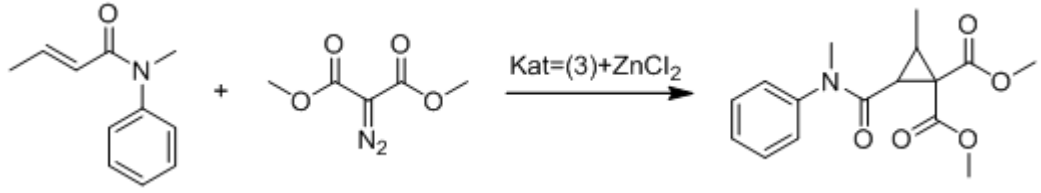
Bunlardan biri ZnCl₂'dir. Elde edilen spektroskopik veriler oksazolinin Zn(II) metali ile kompleks oluşturduğunu göstermiştir.

Halojenasyon reaksiyonunda ligand-Zn kompleksi kullanılarak etilasetoasetatın katalitik bromlanması gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonucunda bromlanmış ürün elde edilmiştir.



Reaksiyon aynı koşullar altında katalizörsüz yapıldığında reaksiyonun gerçekleşmediği görülmüştür. Bu sonuç, katalizörün bu reaksiyon için uygun olduğunu göstermiştir.

Siklopropanlama reaksiyonunda ise N-metil-N-fenilbüt-2-enamid ile dimetil-2-diazomalonatın katalitik siklopropanlama reaksiyonu denenmiş fakat reaksiyon gerçekleşmemiştir.

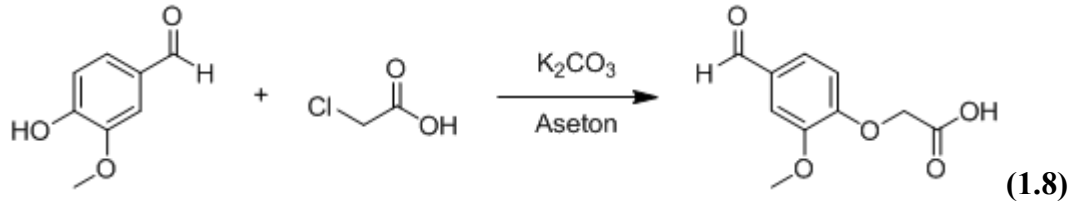


(1.7)

4 Numaralı bileşik ile kompleks oluşturma özelliği incelenen diğer metal tuzları CuCl_2 ve $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ 'tür. Bu metal tuzlarıyla ligandın kompleks vermediği gözlenmiştir.

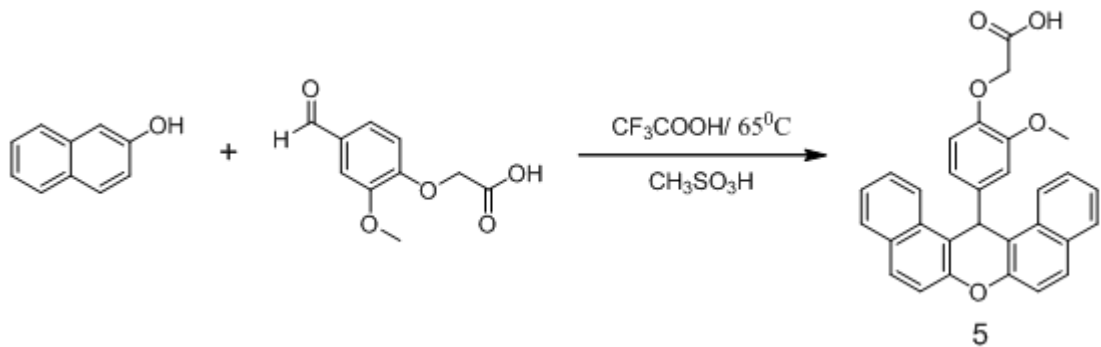
4 Numaralı ligandın tek veya çift dişli yerine çok dişli ligand olarak davranmasını sağlamak amacıyla aldehit olarak 2-(4-formilfenoksi)asetik asit yerine 2-(4-formil-2-metoksifenoksi)asetik asit kullanılarak 5 numaralı oksazolin sübstitüe ksanten bileşiğinin sentezlenmesi amaçlanmıştır.

Bu amaçla 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehit ile 2-kloroasetik asit reaksiyona sokulup 2-(4-formil-2-metoksifenoksi)asetik asit sentezlenmiştir.



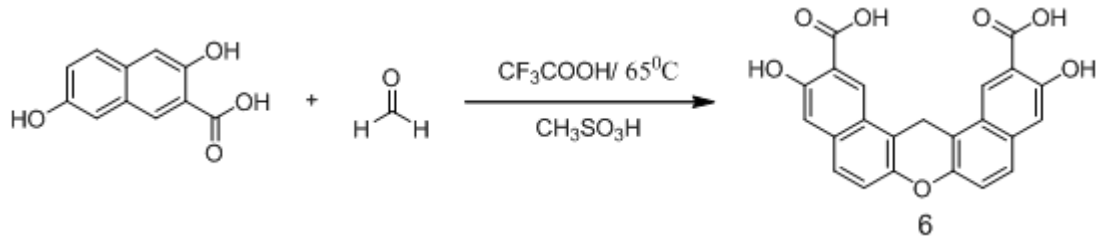
(1.8)

Sentezlenen 2-(4-formil-2-metoksifenoksi)asetik asit ile β -naftolun reaksiyonundan istenilen 5 numaralı bileşik sentezlenememiştir. Bunun nedeninin $-\text{OCH}_3$ grubunun sterik etkisinden kaynaklandığı düşünülmüştür.



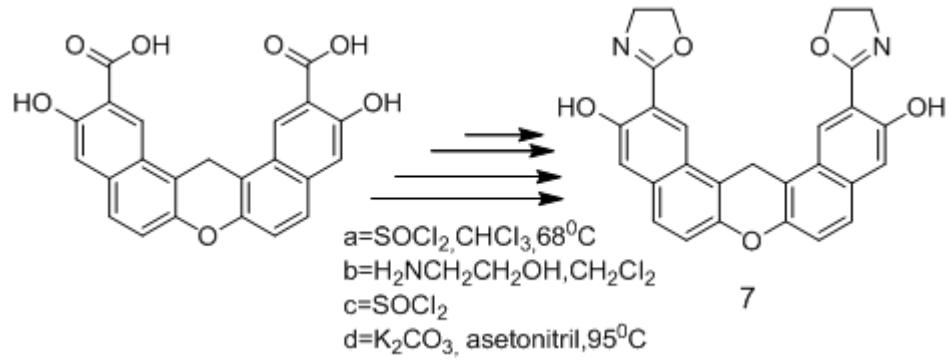
(1.9)

-OH Gruplarının farklı yönlendirme etkileri nedeniyle birçok yan ürün oluşumundan dolayı izole edilemeyen 1 numaralı bileşikte 2,4-dihidroksibenzoik asit yerine 3,7-dihidroksinaftoik asit kullanılarak 6 numaralı bileşik sentezlenmiştir.



(1.10)

Sentezlenen 6 numaralı bileşikten 7 numaralı oksazolin bileşiği sentezlenmesi amaçlanmıştır. Reaksiyon başarılı ancak reaksiyon sonucunda istenen ürün düşük verimle ele geçirilmiştir. Verim artırma çalışmaları devam etmektedir.



(1.11)

SYNTHESIS OF OXAZOLINE SUBSTITUTED XANTHENE

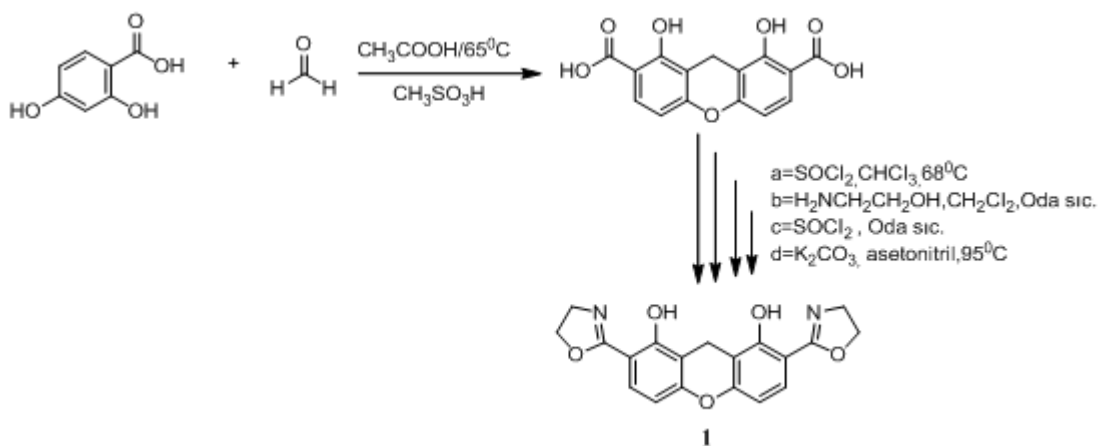
SUMMARY

Asymmetric catalysis has drawn significant attention in recent years and caused ligand design to become an important topic in synthetic chemistry. When this situation is considered, the designed ligands should have some advantages; such as, ease of economic availability, controllable chemical selectivity, and resistivity to various conditions due to use in different reactions.

Oxazolines are one of these advantageous ligand groups, because they can easily be synthesized from natural amino acids and synthetic amino alcohols. Moreover, oxazolines are stable. Although they weren't used for this purpose at the beginning, they are widely used in asymmetric catalysis especially for the last two decades.

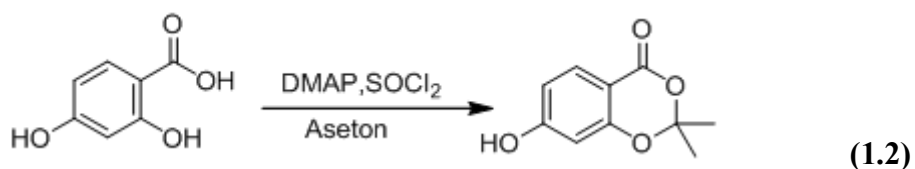
In this research it is aimed to synthesize new polydentate oxazoline derivatives which can be utilized as ligands, and examining their metal binding properties and catalytic activities.

For these aims, it was targeted to synthesize oxazolines attached to xanthene chain. In order to synthesize oxazoline groups attached to xanthene chain, such as compound 1. 2,4-Dihydroxybenzoic acid and formaldehyde were chosen as starting compounds. However, reaction failed because many types of the products were observed on TLC.

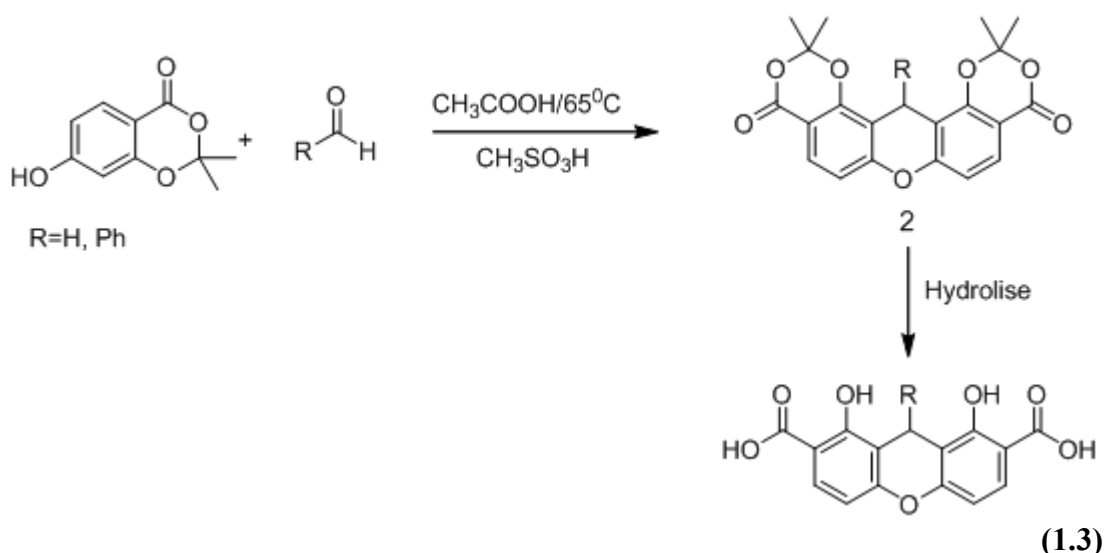


(1.1)

We protected carboxyl and –OH groups in one step reaction in order to decrease numbers of by products resulting from orientation effects of –OH groups.

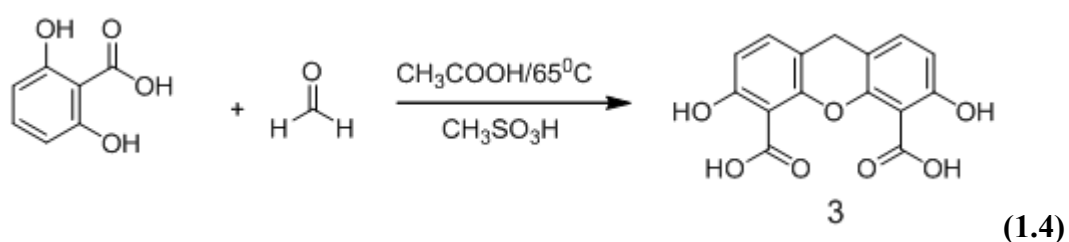


We tried to synthesize xanthone compound 2 from dioxinone compound in acetic acid in the presence of $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ as catalyst, but the reaction failed again.

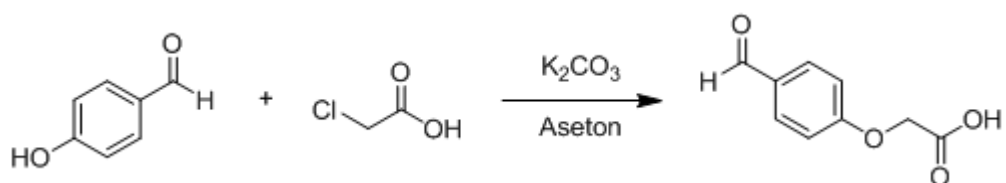


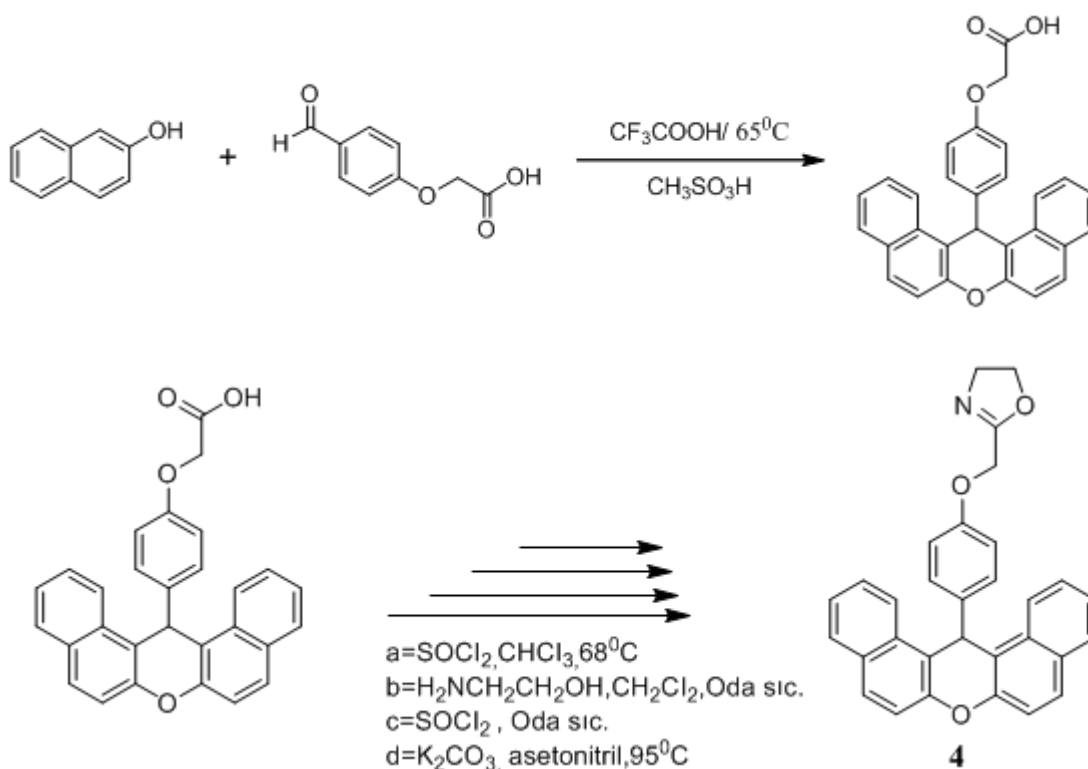
We considered to use benzaldehyde instead of formaldehyde, which have high reactivity, but the reaction failed, too.

We decided to synthesize xanthone compound from 2,6-dihydroxybenzoic acid. We also could not obtain desired product 3.



Because of the unsuccessful outcome in all experiments, we targeted to synthesize bidentand oxazoline ligands in which oxazoline ring attached to pyran ring instead of phenyl groups. Preparation steps of desired compound 4 was given below.



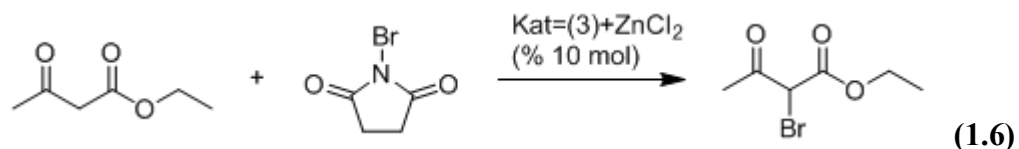


(1.5)

We tested reactions of number 4 ligand with various metal salts for analysing metal binding characteristics of ligand.

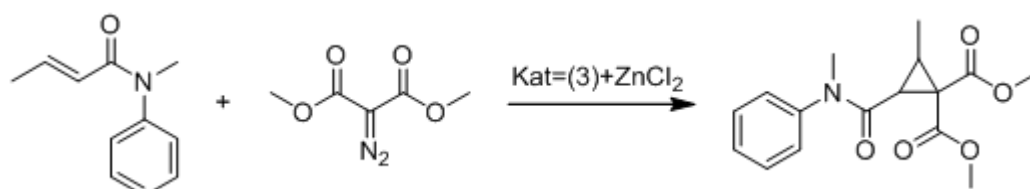
One of them is ZnCl_2 . It was shown from spectroscopic data that Zn(II) and oxazoline reaction causing complex formation.

In halogenation reaction, catalytic bromination of ethylacetoacetat was carried out, using this ligand- Zn complex. As a result of the reaction brominated product was synthesized.



When the same reaction was tested under same conditions without catalyst, it failed and none of the products formed. This result showed that the catalyst was appropriate one this reaction.

In cyclopropanation reaction, the cyclopropanation of *N*-methyl-*N*-phenylbut-2-enamide with dimethyl 2-diazomalonate was tested but the reaction was failed.

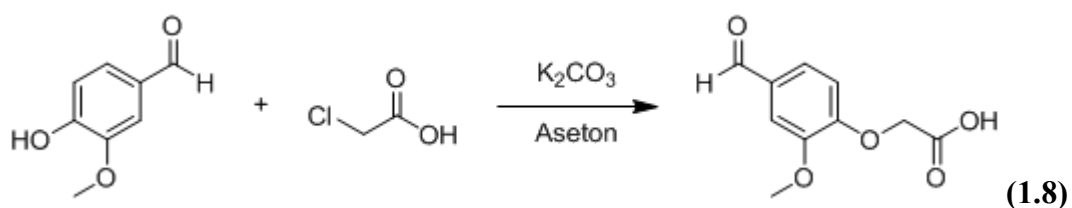


(1.7)

Other metal salts whose complex formation features with compound 4 examined were CuCl_2 and $\text{Yb}(\text{OTf})_3$. The ligand didn't form any complex with these metal salts.

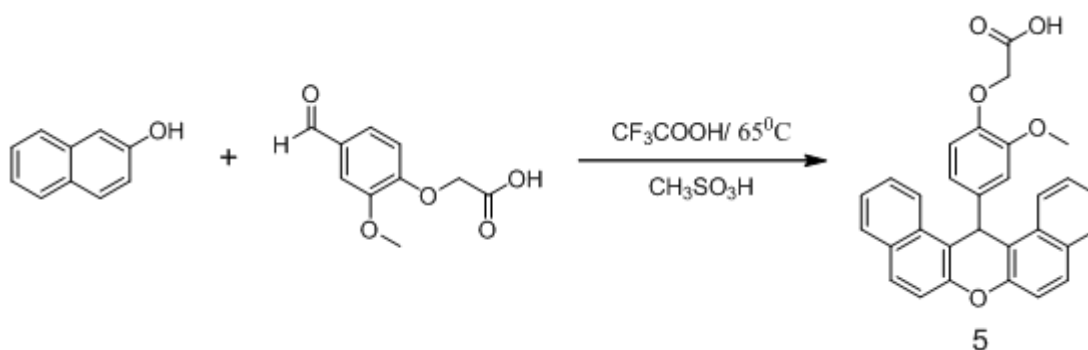
In order to providing that number 4 ligand act as polydentate instead of monodentate or bidentate ligand, 2-(4-formyl-2-methoxyphenoxy)acetic acid was used as aldehyde instead 2-(4-formylphenoxy)acetic acid and aimed to synthesize oxazoline substituted xanthene compound, number 5.

For this aim, 2-(4-formylphenoxy)acetic acid was synthesized by reacting 4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde with 2-chloroacetic acid.



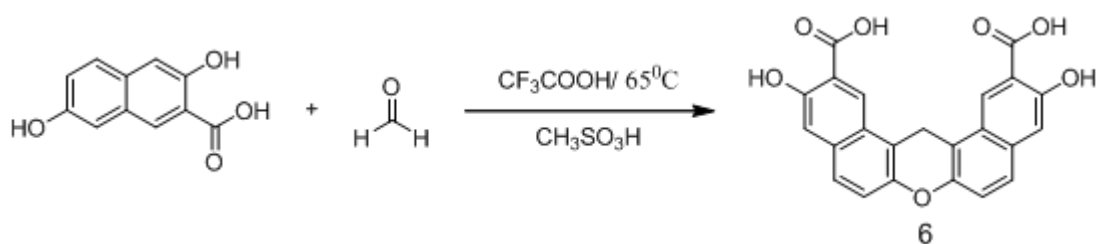
(1.8)

But the desired 5 compound couldn't synthesized from the reaction of 2-(4-formylphenoxy)acetic acid and β -naphthol. It was concluded that the reaction didn't work well because of the steric effect of the $-\text{OCH}_3$ group.



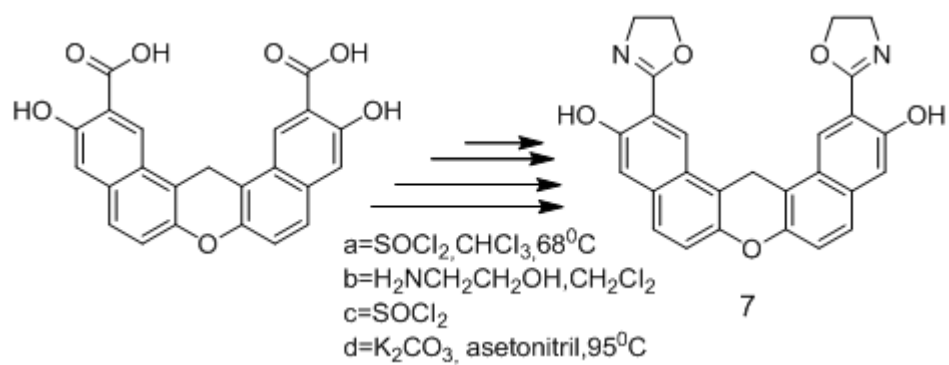
(1.9)

Because of the different orientation effects of $-\text{OH}$ groups causing formation of by products, we didn't isolate 1 compound. So, Compound 6 was synthesized using 3,7-dihydroxynaphthoic acid instead of 2,4-dihydroxybenzoic acid.



(1.10)

We aimed to synthesize number 7 oxazoline compound using compound 6. Reaction was successful but the desired product obtained in low yield.



(1.11)

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Oksazolin halkası ilk kez 1884'te sentezlenmiş olmasına rağmen 1949 yılında oksazolinlerin temel kimyasal özelliklerinin bulunmasına kadar olan araştırmaların çoğu polimerik oksazolinler üzerine odaklanmıştır. Polimerik oksazolinler, koruyucu yüzey kaplamaları, korozyon inhibitörleri, tekstil kimyasalları ve yüzey aktif maddeleri gibi birçok endüstriyel uygulamada kullanılmıştır. 1970'de Oksazolinlerin özellikle 2-oksazolinlerin (4,5-dihidro-1,3-oksazol) organik sentezlerdeki sentetik uygulamaları incelenmeye başlanmıştır. 1976 Yılında 2-alkiloksazolinlerin kiral ve kiral olmayan karboksilik asitlerin, kiral alkollerin, amino asitlerin, aldehytlerin ve ketonların sentezlenmesi için ideal reaktifler olduğu ve dahası oksazolin halkasının mineral ve Lewis asitlerinden başka çeşitli reaktiflere karşı kararlı olduğunun bulunması onların koruma grubu olarak kullanılmasını sağlamıştır. Bununla birlikte bu periyotta 2-ariloksazolinlerin nükleofilik veya elektrofilik reaktif olarak kullanıldığı yeni bir aromatik süstitüsyon reaksiyonları bulunmuş, böylelikle diğer yollarla elde edilemeyen poli-süstitüe benzen ve bifeniller elde edilmiştir[1]. Oksazolinler, çeşitli doğal deniz ürünlerinin yapısında bulunmuştur. Özellikle makrosiklik peptidlerden oksazolin ve dihidrooksazol içeren lissoclinamide ailesi, oksazolinlerin sentezi açısından büyük ilgi çekmiştir[2]. Son 20 yıldır oksazolin kimyasındaki diğer önemli bir gelişme oksazolinlerin asimetric katalitik proseslerde (siklopropanlamalar, aldol ve aldol benzeri reaksiyonlar, allilik süstitüsyonlar, Diels-Alder reaksiyonları, halojenasyon reaksiyonları, Michael reaksiyonları, radikal reaksiyonlar, v.b.) ligand olarak kullanılmalarıdır. Oksazolinlerin diğer ligandlara olan üstünlüğü doğal amino asitlerden ve sentetik amino alkollerden kolayca hazırlanabilmeleridir. Son 20 yıl boyunca oksazolinlerin bu ilginç kullanımı üzerine pek çok yayın bulunmaktadır[3].

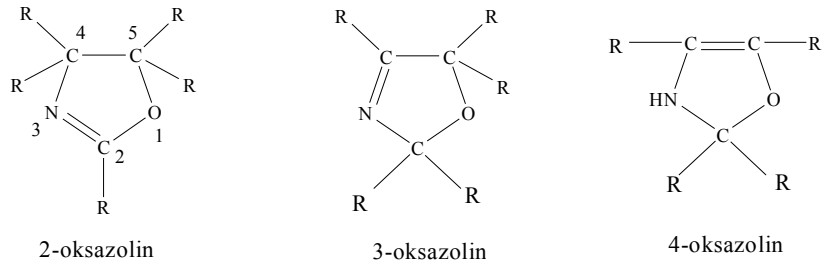
Bu çalışmanın amacı, ligand olarak kullanılabilen yeni çok dişli oksazolin türevlerini sentez etmek ve bunların metal bağlama özellikleri ve bazı reaksiyonlardaki katalitik aktivitelerini incelemektir.

2. TEORİK KISIM

2.1 Oksazolinler

Oksazolin halka sistemi ilk olarak 1881’te sentezlenmiş, ancak son on yılda çeşitli fonksiyonel organik bileşiklerin sentezinde yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Bunun nedeni, oksazolin halkalarından başlayarak aldehit, keton, lakton, karboksilli asit vb. elde edilebilmesidir. Ayrıca karboksilli asit için koruma grubu olarak oksazolin halkaları kullanılabilir. Oksazolinlerin kullanım alanı ikiye ayrılır: Birincisi karboksilli asit, keton, alkol ve olefinlerin asimetrik sentezi, diğeri ise aril oksazolinlerin nükleofilik veya elektrofilik reaktif olarak kullanıldığı yeni bir aromatik süstitüsyon reaksiyonlarıdır. İkinci yolla, diğeri yollarla elde edilemeyen poli-süstitüe benzen ve bifeniller elde edilir[1].

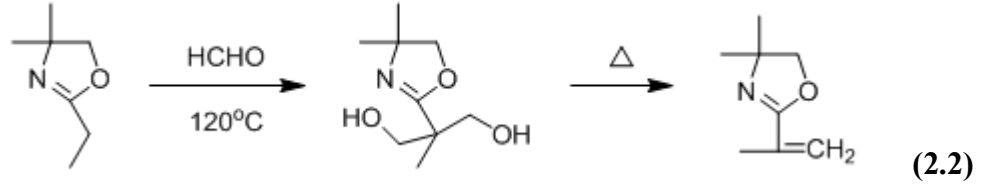
Oksazolinler, bir çift bağ içeren heterosiklik bileşiklerdir. Bu çift bağ; oksazolin halkası üzerinde 3 farklı pozisyonda bulunabilir. Mevcut çift bağın pozisyonuna göre oksazolinleri 2-oksazolinler, 3-oksazolinler ve 4-oksazolinler olarak sınıflandırmak mümkündür. Bu oksazolin türevleri içerisinde en yaygın olanı 2-oksazolinlerdir. 3-Oksazolinler ile 4-oksazolinler ise daha çok laboratuvar araştırma bileşikleri olarak kullanılmaktadırlar[4].



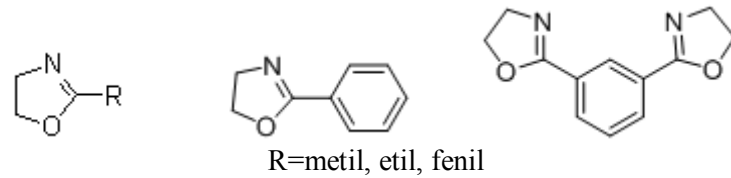
(2.1)

2-Pozisyonundaki alkil grubunun α -pozisyonunda hidrojen atomu bulunan oksazolinlerde, bu hidrojenler asidik özellik taşır. Oksazolin halkası üzerinde bulunan azot atomu, asitler ile tuz oluşturur. Bütün bu özellikler oksazolin bileşiklerinin çok değişik alanlardaki kullanılabilirliğini arttırmaktadır.

2-Süstitüe 2-oksazolinler α -hidrojen içerdiği zaman aldol tipi kondenzasyon verirler. α -Hidrojeni sayesinde formaldehitte reaksiyon verdiğinde elde edilen monometilolden ısı ile su çıkışıyla doymamış zincirler elde edilir[5].



2-Alkil veya 2-aril süstitüe oksazolinlerin yanı sıra bir veya daha fazla oksazolin halkası aynı organik yapıya kovalent olarak bağlanabilir. Şekil 2.1’de benzen halkasına bağlı bir veya iki oksazolin halkası gösterilmektedir.



Şekil 2.1. Oksazolin ve Bis(oksazolin) Yapısı.

2.1.1 Oksazolinlerin Elde Ediliş Yöntemleri

2.1.1.1 Amino Alkollerden Eldesi

Oksazolinler, aminoalkollerden çeşitli yöntemlerle elde edilebilir. Ancak bu yöntemler içerisinde en basit ve en ekonomik olanı amino alkollerin karboksilli asitler ile olan reaksiyonudur. Amino alkolün, $-NH_2$ grubu ile buna komşu karbon atomunda $-OH$ grubu taşınması gerekmektedir. Asitler ise alifatik ya da aromatik olabilir. Amino alkolün dallanmış olması durumunda reaksiyon son derece problemsiz gerçekleşir ve öncelikle amid oluşur. Daha sonra suyun eliminasyonu ile oksazolin yapısı meydana gelir.

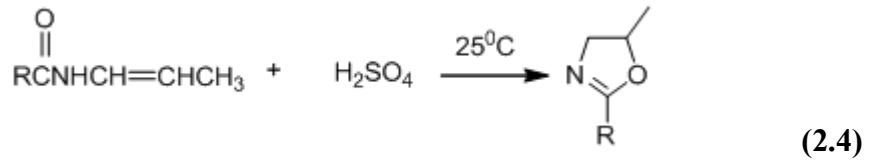
2-Amino-2-hidroksimetil-1,3-propandiol, asetik asit içerisinde teorik olarak hesaplanan su uzaklaşımaya kadar kaynatıldığında, 2-metil-4,4-bis(hidroksimetil)-2-oksazolin oldukça yüksek verimle elde edilir. Reaksiyon aşağıdaki eşitlik ile gösterilmektedir[6].



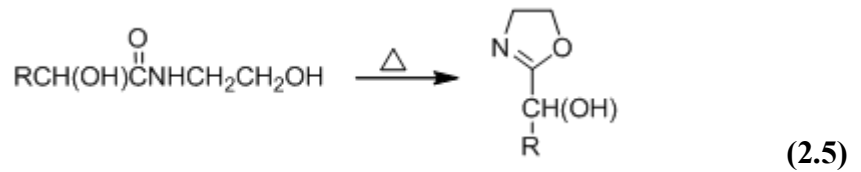
2.1.1.2 Amidlerden Eldesi

Amidlerden oksazolin eldesinde, halkalaşma için bazı amidler su çekici bir madde ve çok yüksek sıcaklıklar istediğinden reaksiyon oldukça güç gerçekleşirken, bazı amidler ise herhangi bir su çekici birim olmaksızın, yalnızca ılımlı sıcaklıklar varlığında oksazolinleri meydana getirebilirler.

N-(Alil)amidler, 25 °C'den düşük sıcaklıklarda derişik H₂SO₄ ile reaksiyona sokularak 2-sübstitüe-5-metil-2-oksazolinler elde edilir.

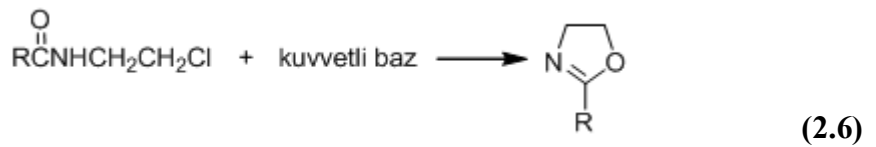


α-Hidroksiasidin amino alkol ile reaksiyonundan elde edilen N-(2-hidroksietil)hidroksi amid, 3-4 mmHg'de içi kaolin dolu olan bir reaktörde 280 °C'ye ısıtıldığında 2-(1-hidroksialkil)-2-oksazolin elde edilir [6].



2.1.1.3 Haloamidlerden Eldesi

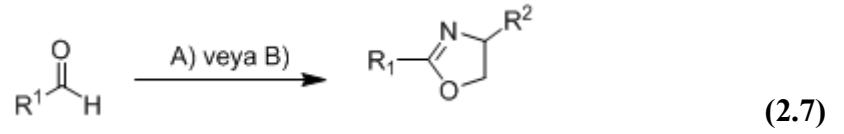
Haloamidlerden oksazolinlerin eldesi güçlü bir baz varlığında son derece hızlı bir şekilde gerçekleşirken, zayıf bir baz varlığında ise oldukça yavaş gerçekleşir.



Örneğin; N-(2-bromoetil)benzamid, güçlü bir baz ile (%100 sodyum etoksit ile) muamele edildiğinde 2-fenil-2-oksazolin, yüksek bir verimle elde edilir[6].

2.1.1.4 Aldehitlerden Eldesi

Aldehitlerden 2-süstitüe oksazolinlerin eldesi (diasetoksiido)benzen (DIB) ve oksidant olarak hipervalent iyot(III) kullanılarak gerçekleşir. DIB, ilk oluşan oksazolidini son ürün olan 2-oksazoline çevirmek için yumuşak bir dehidrasyon ajanı gibi davranır(Çizelge 2.1 A). Daha iyi verim moleküler iyot ve potasyum karbonat kullanılarak elde edilir(Çizelge 2.1 B)[7].

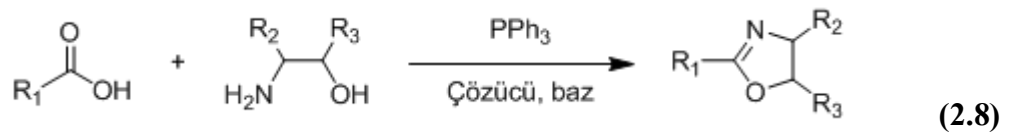


Çizelge 2.1. Aldehitlerden 2-Süstitüe Oksazolinlerin Eldesine Ait Veriler

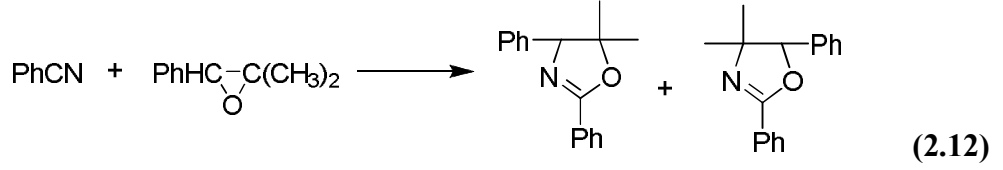
Reaktifler ve Koşullar	Verim
A: H ₂ NCHR ² CH ₂ OH, PhI(OAc) ₂ , MeCN, Oda sic.	52-72% R ¹ =Ar, Bn, C ₆ H ₁₃ R ² =H,Et
B: H ₂ NCHR ² CH ₂ OH, I ₂ , K ₂ CO ₃ , t-BuOH, 70 ⁰ C	17-88% R ¹ =Ar, Het, C ₆ H ₁₁ R ² =H

2.1.1.5 Karboksilik Asit ve Esterlerden Eldesi

Karboksilik asitlerden oksazolinlerin eldesi, karboksilik asit ve β-aminoalkollerin siklodehidrasyonu sonucunda zorlayıcı şartlar altında gerçekleşir. Reaksiyon trifenilfosfin varlığında; karbontetraklorür (CCl₄), asetonitril (MeCN) veya hegzakloroetan içerisinde, baz olarak trietilamin (Et₃N) veya diizopropiletilamin (DIPEA) kullanılarak gerçekleştirilir[7].



Alifatik ve aromatik karboksilik esterler, amino alkoller kullanılarak tek basamaklı reaksiyonla oksazolinlere çevrilirler. Reaksiyon zorlayıcı şartlar altında, katalitik miktarda dibromo- veya diklorometilstannen varlığında ksilen içerisinde gerçekleşir. Son zamanlarda katalizör olarak lantanit klorür ve samaryum klorür de kullanılmaktadır[7].

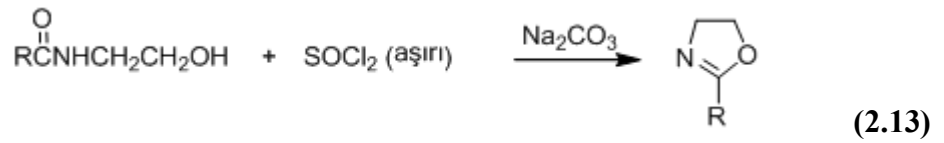


2.1.1.8 Grignard Reaktanlarından Eldesi

Alkil ve arilmagnezyum halojenürlerin, doymamış oksazolinler ile reaksiyonu, 4-süstitüe-5-keto-2-oksazolinleri verir. Örneğin; 2-fenil-4-benziliden-5-keto-2-oksazolin ve n-alkil magnezyum halojenürler, 2-fenil-4-(α -fenil)alkil-5-keto-2-oksazolin verir[9].

2.1.1.9 Tiyoniklorürün Hidroksiamidler ile Reaksiyonundan Eldesi

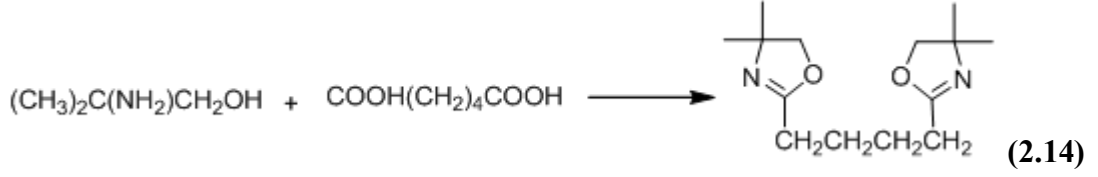
Tiyoniklorürün 2-hidroksialkil amidler ile reaksiyonu tamamen incelenmiştir. Soğukta SOCl_2 aşırısında kompleks tuzları oluşur. SOCl_2 ile kaynatıldığında %85 verimle 2-kloroalkilamid elde edilir. Kloro türevinin su içinde ısıtılması ile %80 verimle aminhidroklorid ester oluşur. SOCl_2 Aşırısından elde edilen kompleks tuz, Na_2CO_3 çözeltisi içerisinde bozduğunda %70 verimle oksazolin ele geçer[10].



2.1.1.10 Bis(oksazolin)lerin Eldesi

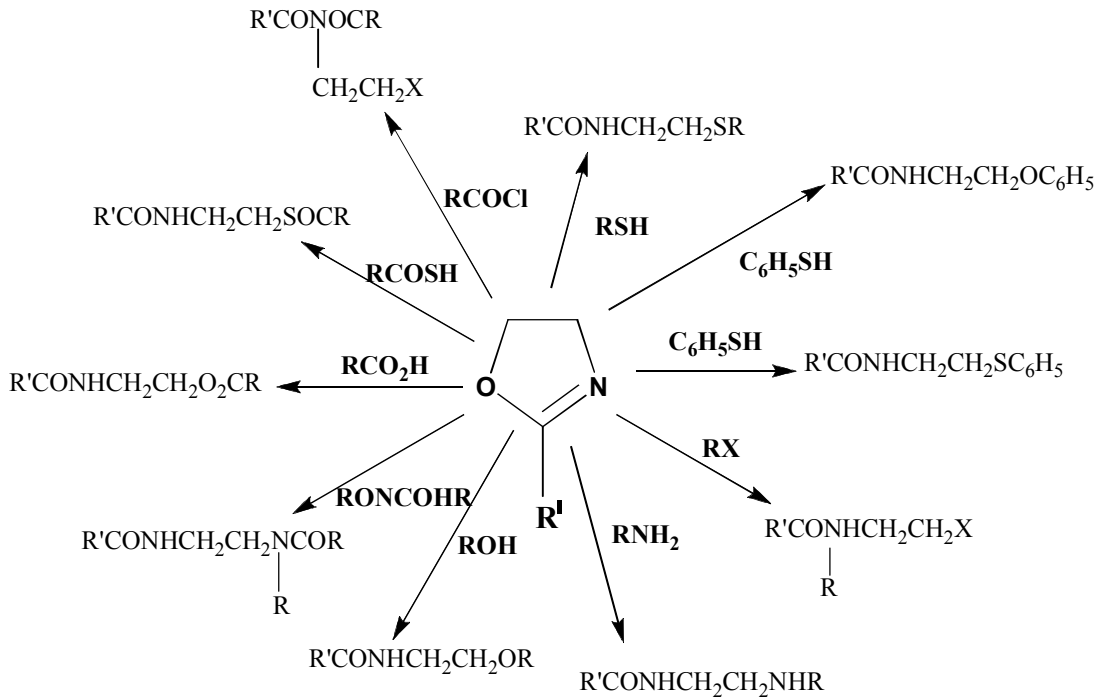
Bis(oksazolin)ler, dikarboksilli asitlerin amino alkoller ile reaksiyonlarından oluşturulur. Adipik asit ve 1-amino-2-propanol azot altında yaklaşık 200°C 'ye ısıtıldığında, %74 verimle 2,2'-tetrametilenbis(5-metil-2-oksazolin) elde edilir. Aynı amino alkolün azelaik asit ile reaksiyonundan ise %48 verimle 2,2'-heptametilenbis(5-metil-2-oksazolin) elde edilir.

Benzer bir yöntem ile bis(oksazolin)ler, 2-amino-2-metil-1-propanolün dikarboksilli asitler ile reaksiyonundan hazırlanır. Adipik asitin reaksiyonu %84 verimle 2,2'-tetrametilenbis(4,4-dimetil-2-oksazolin)'i verir[6].



2.1.2 Oksazolinlerin Reaksiyonları

Oksazolinler bazı bileşiklerle 1:1 oranda reaksiyona girerler. Katılma ya da kondenzasyon mekanizmalarıyla gerçekleşen bu reaksiyonlar sonucunda oksazolin halkaları açılarak monomerleri veya polimerleri oluşturur. Şekil 2.2’de oksazolinlerin karboksilli asitler, tiyoasitler, açilklorürler, kloroformik asit esterleri, merkaptanlar, fenoller, tiyofenoller, alkil halojenürler, aminler ve alkollerle verdiği reaksiyonlar görülmektedir[11].



Şekil 2.2. Oksazolinlerin reaksiyonları

2.1.3 Oksazolin-Metal Kompleksleri

Son zamanlarda daha önce P-donör ligandlarının kullanıldığı birkaç katalitik reaksiyonda (örneğin; allilik süstitüsyonlar, Heck reaksiyonları, hidrosilemeler, siklopropanlamalar ve Diels-Alder katılmaları) yeni N-donör ligandlarının aktivitesi araştırılmaya başlanmıştır. Kiral N-donör ligandları katalitik reaksiyonların asimetrik

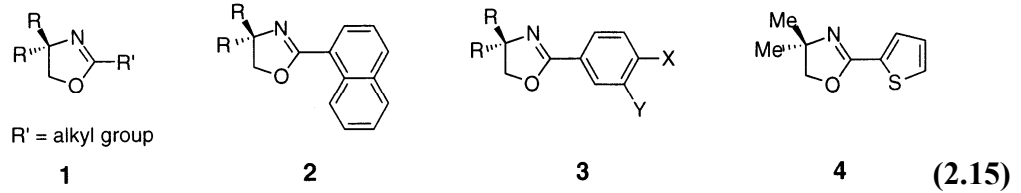
çevriminde başarılı bir şekilde kullanılmıştır. Bunun için oksazolinler ve onların benzer molekülleri kiral azot ligandları olarak yüksek enantiyo seçiciliklerinden dolayı sıklıkla kullanılmaktadır[12].

Oksazolin ligandları genel olarak metal merkezde bulunan azot donör atomuyla koordine olurlar. Buna rağmen aminooksikarben ligandının deprotonasyonu sonucu oluşan birkaç oksazolin vardır ve bu bunlarda bağ iminik karbon atomundan olur. Komplekslerin hiçbirinde oksazolinin oksijen atomu donör atom olarak davranmaz. Oksazolin ligandlarının koordinasyonu IR spektrumunun 1600 cm^{-1} bölgesinden belirlenir. Koordinasyon olduğu takdirde $\nu(\text{C}=\text{N})$ genellikle düşük frekanslara kayar ($\sim 30\text{ cm}^{-1}$). Koordinasyonun tam olarak aydınlatılması ise X-ray yapı analizi ile olur.

Oksazolin grubu birkaç koordinasyon türü gösterir: tekdişli, çift dişli, çok dişli, köprü[12].

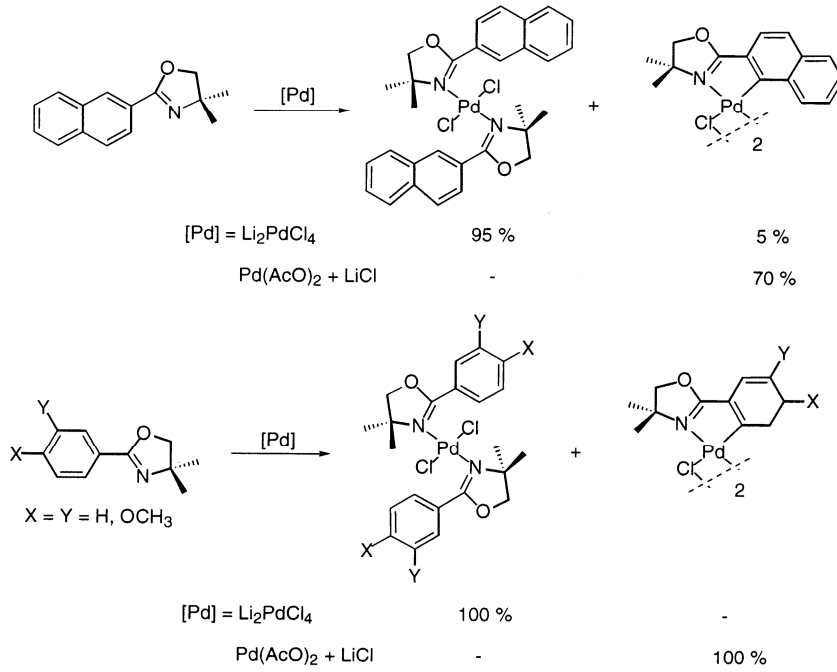
2.1.3.1 Tek Dişli Oksazolin Ligandları

Oksazolin ligandlarının koordinasyon komplekslerini içeren tek dişli ligandlar (2.15)'de gösterilmektedir. Bu tip ligandlarda metal atomu sadece oksazolin grubunun azot atomuyla koordine olur.



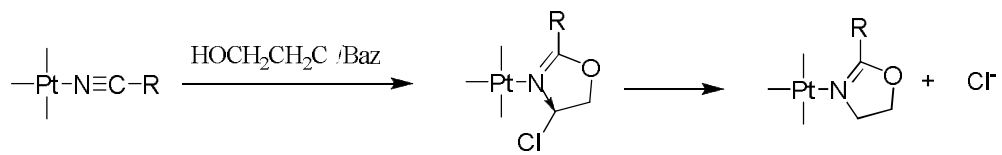
Tek dişli oksazolin ligandlarının metal tuzlarıyla reaksiyonu sonucunda karşılık gelen koordinasyon bileşiği hazırlanır. Hegzakoordine $[\text{TiX}_4(1)_2]$ bileşikleri, TiX_4 ($\text{X}=\text{Br}, \text{Cl}$) ile 1'in reaksiyonu sonucunda hazırlanır.

Fenil ve naftil oksazolinlerin palladyumlu kompleksleşme reaksiyonları üzerinde yapılan çalışmalar, 2 ve 3 numaralı ligandların Li_2PdCl_4 ile reaksiyonları sonucunda halkalı kompleks yerine $[\text{PdCl}_2(\text{N})_2]$ formunda koordinasyon komplekslerini verdiğini göstermiştir. Reaksiyonlardaki Li_2PdCl_4 yerine $\text{Pd}(\text{AcO})_2$ kullanıldığında ise halkalı metal kompleksleri yüksek verimle elde edilmiştir (Şekil 2.3) [12].



Şekil 2.3. Naftil ve fenil oksazolinlerin koordinasyon kompleksleri

Aynı metali taşıyan oksazolin halkaları organonitril ligandlarından hazırlanabilmektedir. Nötral veya katyonik nitril komplekslerinin cis- ve trans- $[PtCl_2(NCR)_2]$ (R =alkil, aril) ve trans- $[Pt(R')(NCR)(PPh_3)_2]BF_4$ (R' =H, CH_3 , CF_3 ; R =alkil, aril) 2-kloroetoksit gibi organik nükleofillerle reaksiyonlarından imido ester (2-(R)-oksazolin) türevleri elde edilir (2.16). Reaksiyonda kullanılan 2-kloroetoksit, 2-kloroetanolün bir baz ile deprotonasyonundan ya da oksiran halkasının Cl^- iyonu ile açılmasından elde edilebilir.



$R = p\text{-MeC}_6\text{H}_4, p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4, o\text{-MeC}_6\text{H}_4, \text{Et}, n\text{-Pr}, i\text{-Pr}, t\text{-Bu}$

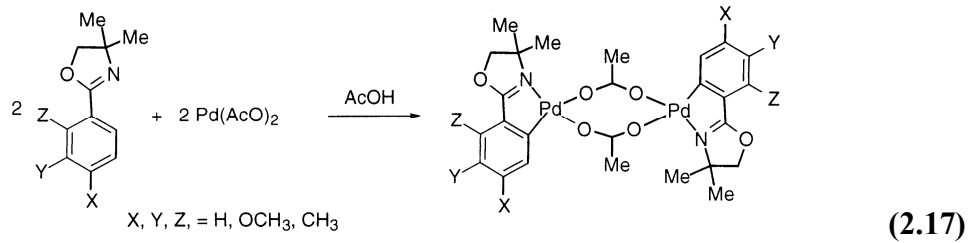
(2.16)

2.1.3.2 Çift Dişli Mono Oksazolin Ligandları

N, C-Donör Atomları

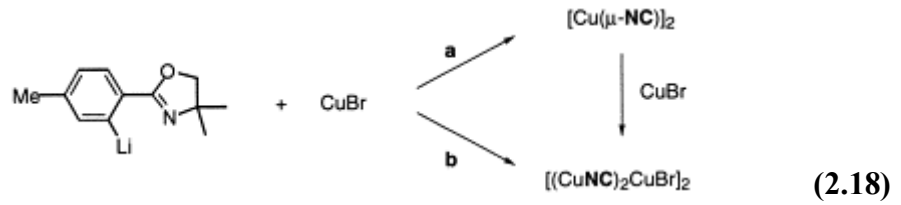
Aromatik halkada farklı sübstitüentler içeren aril oksazolin ve 1, 2, 3 numaralı alkil oksazolin ligandları (2.15) asetik asit içerisinde palladyum asetat ile reaksiyona sokulduklarında siklopalladyum komplekslerini oluştururlar. Ariloksazolinlerin siklopalladyum komplekslerini elde etmenin diğer bir yolu da aromatik halojenürlerin palladyum(0) komplekslerine oksidatif katılmasıdır.

Farklı sübstitüent içeren aromatik oksazolinlerin reaksiyonu daima dimerik türlerin oluşumuna yol açar (2.17) ve regioizomer oluşumu mümkün olduğu zaman en az engelli karbon atomunun palladyumlanması tercih edilir.



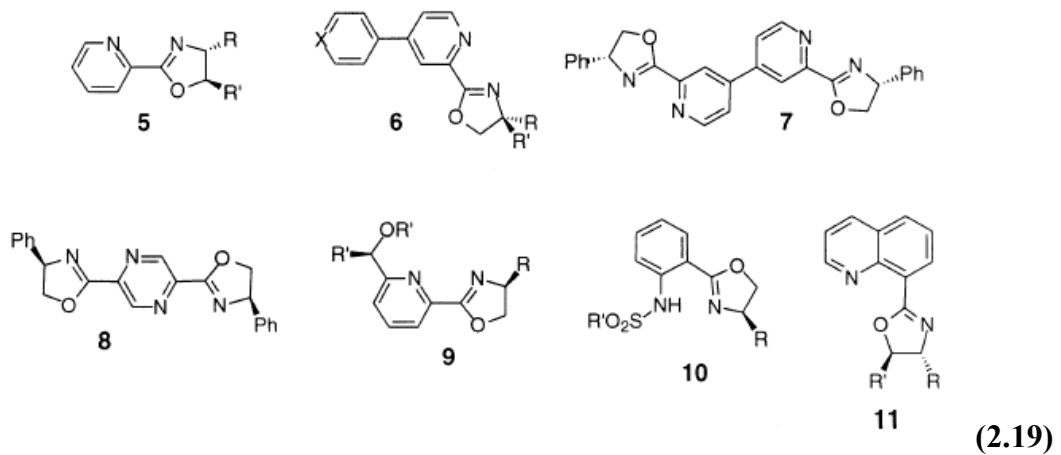
Dimerik türler için *anti* ve *syn* izomerlerinin oluşması mümkündür. Çift dişli oksazolin ligandı içeren monomerik türleri oluşturmak için ise piridin, mono ve difosfinlerle reaksiyona girerler.

Organobakır bileşikleri organik sentezlerde çok kullanılmaktadır. Bakır katalizli organik sentezlerin mekanizmasını anlamak için genellikle komplekslerin yapısını bilmek gerekir. Saf organobakır bileşiklerinin genel bir sentez yöntemi CuBr ile bir organolityum bileşiğinin reaksiyonudur. Lityumlanmış ariloksazolinler THF içerisinde n-BuLi ile düşük sıcaklıklarda doğrudan hazırlanabilirler. Cu-C Bağına orto pozisyonunda sübstitüe oksazolin içeren arilbakır(I) kompleksleri, karşılık gelen arillityum türleri ile CuBr'ün reaksiyonundan sentezlenir. Eklenmeye bağlı olarak bu reaksiyon ya saf arilbakır(I) bileşiğini (CuBr'ün arillityum reaktifine yavaş eklenmesiyle – (2.18)'deki a yolu) ya da arilbakır(I) ve [(CuNC)₂CuBr]₂ karışımını (arillityumun CuBr süspansiyonuna eklenmesi – (2.18)'deki b yolu) oluşturur[12].

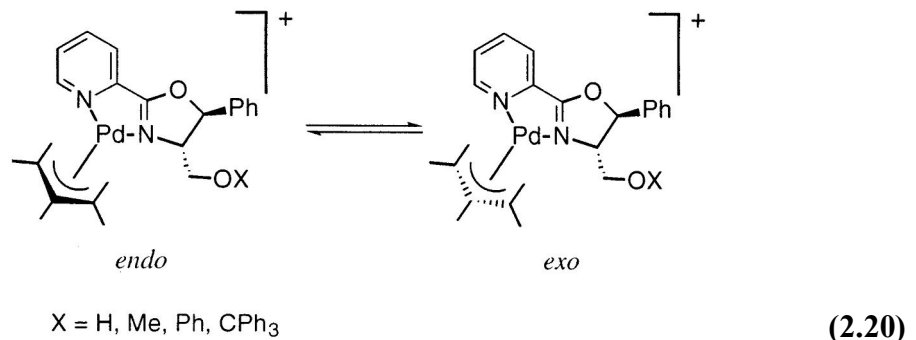


N, N'-Donör Atomları

Süstitüe (2-piridin-2-il)-2-oksazolin (5) gibi NN' ligandları, enantiyomerik olarak saf kiral $[\text{RuClCp}^*(\text{NN}')]_2$ kompleksleri hazırlamak için kiral yardımcı olarak kullanılırlar.

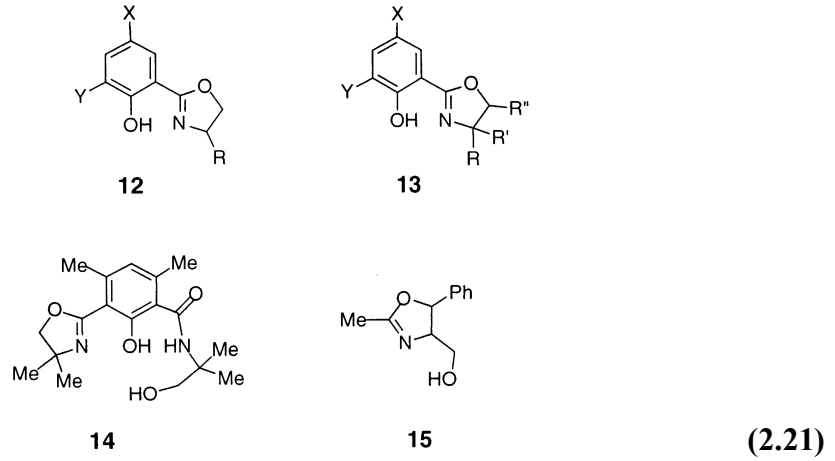


Muller ve ekibi tarafından, piridil- ve quinolinil- oksazolinlerin allilik palladyum kompleksleri (5 ve 11), $[\text{Pd}(\eta^3\text{-allil})(\text{NN}')]_2[\text{PF}_6]_2$ sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Oksazolin grubu üzerinde süstitüentler olması durumunda ekso ve endo olmak üzere iki izomer oluştuğu görülmüştür. İzomerin endo olması merkez allilik karbonun, N atomu yakınlarındaki oksazolin süstitüentinden uzakta olması anlamına gelmektedir (2.20).

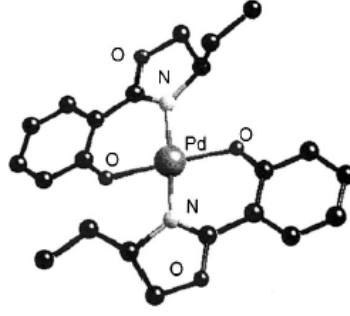


N, O- Donör Atomları

Bazı süstitüe fenoloksazolin bileşikleri, (NOH, (2.21)) proton ayrılması sonrasında iyi birer çift dişli monooksazolin ligandı (NO) gibi davranırlar. Asetat, etilasetonat veya halojenürler gibi bazik anyonik ligandları içeren metalik tuzların fenoloksazolin ile reaksiyonu sonucunda koordinasyon numarası dört, beş veya altı olan bileşikler meydana gelir.

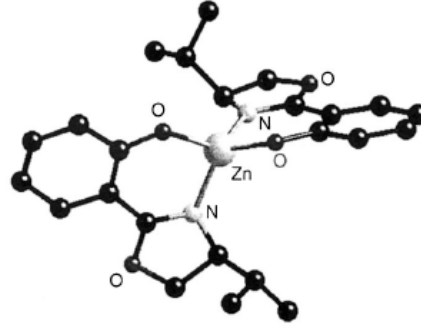


Her biri X, Y, R, R' ve R'' pozisyonlarında farklı alkil ve aril süstitüentleri taşıyan 12 ve 13 numaralı NO ligandları Cu, Zn, Ni, Co, Fe, Pd, Mn (M) metalleriyle tetrakoordine $[M(NO)_2]$ kompleksler verirler. Diyamanyetik komplekslerin bazıısı NMR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Bunlardan palladyum kompleksi $[Pd(12)_2]$ (X=Y=H, R=Et) sadece trans yapıda iken analogu olan nikel kompleksi 2:1 oranında iki izomer gösterir. Yüzdesi büyük olan muhtemelen trans izomerdir. İki izomer arasındaki geçiş NMR'da değişik sıcaklık deneyleri ile gözlenememiştir. $[M(12)_2]$ Bileşikleri ile gerçekleştirilen X-ray yapı analizleri aynı donör atomlarının N, N ve O, O birbirine trans olduğunu gösterir. Böylece çeşitli metal komplekslerinin kristal yapılarında da gösterildiği gibi oksazolin ligandları üzerindeki süstitüe gruplar moleküler düzlemin aynı tarafındadır. Bütün bu heterosiklik oksazolin kompleksleri yaklaşık olarak düzlemseldir. Fenil halkası ve 6-üyeli halka hemen hemen co-planar'dır. Şekil 2.4, 2.5 ve 2.6 $[M(12)_2]$ komplekslerinin kristal yapısını göstermektedir.



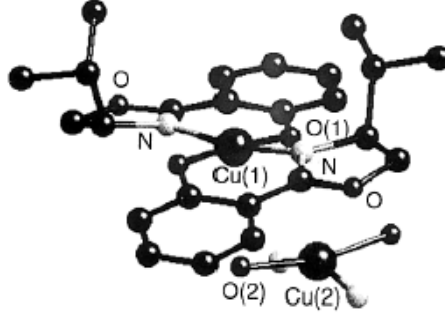
Şekil 2.4. [Pd(12)₂] Kompleksinin moleküler yapısı (X=Y=H, R=Et).

Şekil 2.4'te görüldüğü gibi, palladyum komplekslerinde merkez iyon çevresindeki koordinasyon geometrisi aslında kare-düzlemdir, nikel kompleksi ise tetrahedral konfigürasyona benzeyen bozuk kare-düzlem geometri gösterir. [Zn(12)₂]'deki Zn atomu bozuk tetrahedral koordinasyon konfigürasyonu gösterir(Şekil 2.5). Heterosiklik halka ve benzen halkası arasındaki düzlemler çok az bükülmüştür.



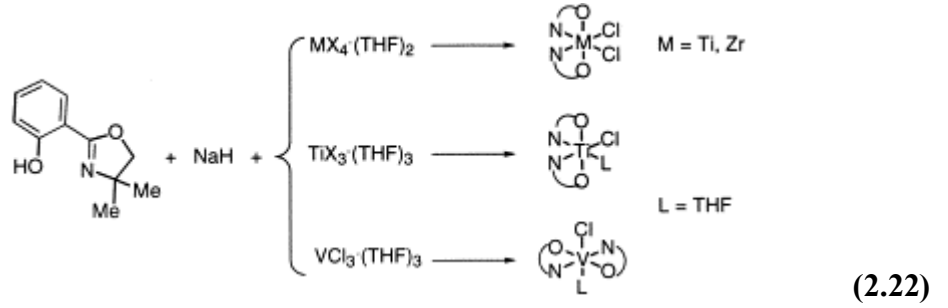
Şekil 2.5. [Zn(12)₂] Kompleksinin moleküler yapısı (X=Y=H, R=i-Pr).

Şekil 2.6'da gösterilen kompleksin Cu atomu bozuk kare-piramit konfigürasyonuna sahiptir ve komşu moleküllerin fenolat ligandlarındaki Cu ve O atomları (Cu(2)-O(1)) arasındaki etkileşimden dolayı penta-koordine hale gelir. Böylece psödodimerik türler oluşur. [M(12)₂] Kompleksleri için bükülme açısı 90,2°'den 95,2°'ye kadar değişir. [M(12)₂] Kompleksleri arasında tetrahedral yapıdaki Zn kompleksi en büyük açıya sahiptir.

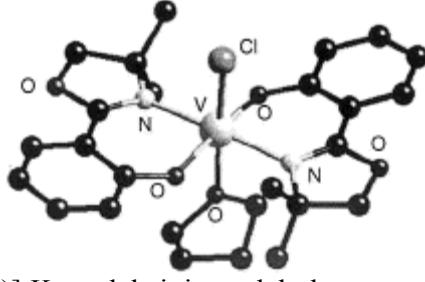


Şekil 2.6. $[\text{Cu}(12)_2]$ ($X=Y=H$, $R=i\text{-Pr}$) Kompleksinin moleküler yapısı ve moleküldeki O(2) atomunun etkileşiminden kaynaklanan Cu(1) atomunun psödo-pentakoordinasyonu.

Fenoloksazolinin NaH ile deprotonasyonu sonucunda bir THF tuz çözeltisi oluşur ve bu metal klorürler ile reaksiyona girerek $[\text{MCl}_2(\text{NO})_2]$ ve $[\text{MCl}(\text{NO})_2(\text{THF})]$ stokiometrik komplekslerini verir(2.22).



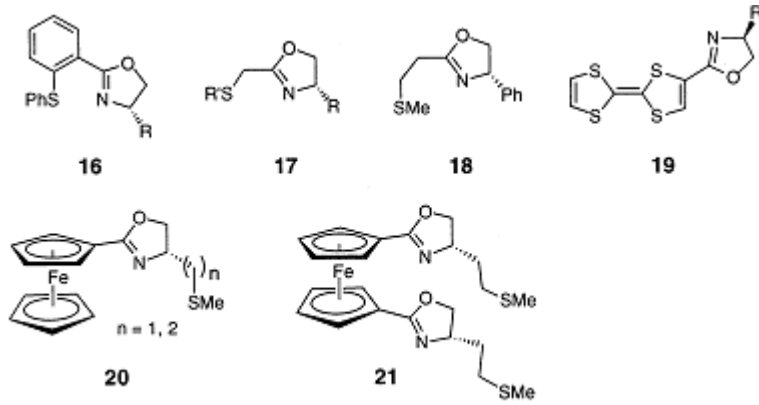
Bu komplekslerin tümü X-ray yapı analizi ile tamamen karakterize edilmiştir. Titanyum ve zirkonyum kompleksleri cis yapısına sahiptir. Bu metal-destekli organometalik geçişler için oldukça önemlidir. 6 Üyeli şelat halkalar yarı-düzlemsel ve hemen hemen birbirine diktir. Dahası oksazolinato ligandı yaklaşık olarak düzlemseldir. Titanyum(III) kompleksi için, Ti-Cl bağı (Ti-Cl=2,424 Å) Ti(IV) bileşiğinden (Ti-Cl=2,319 Å) daha uzundur. Vanadyum(III) kompleksinde $[\text{VCl}(\text{NO})_2(\text{THF})]$ (Şekil 2.7) iki oksazolinato ligandı donör atomlarını trans-düzlem konfigürasyonu içinde kalacak şekilde bulunur. Koordinasyon bir Cl atomu ve bir THF molekülünün birbirine trans olmasıyla tamamlanır. Düzlemsel oksazolinato ligandlarının metil grupları yaklaşık olarak koordinasyon düzlemiyle simetrik olacak şekilde yer alır.



Şekil 2.7. [VCl(13)₂(THF)] Kompleksinin moleküler yapısı (X=Y=R''=H, R=R'=Me).

N, S-Donör Atomları

Tiyoeter-oksazolin tipindeki karışık sülfür-azot ligandları (NS), 16-18, (2.23) hazırlanmış ve bunlar palladyum katalizli allilik sübstitüsyonda kiral yardımcı olarak kullanılmıştır. Sonuçlar aril sülfidlerin alkil sülfidlerden daha yüksek seviyelerde enantioseçicilik sağladığını göstermektedir. En iyi asimetric indüksiyon özellikleri 6-üyelı şelat halkası (16, 18) oluşumunu zorlayan rijit ligandlarla gözlenmiştir. 16 Tipindeki ligandların en iyi örnekleri (sülfoksitlerde dahil) detaylı olarak incelenmiştir. Bu ligandlar aynı reaksiyonda denenmiş, dönüşümler çok iyi olmuş, bazı reaksiyonların sonunda da iyi derecede enantioseçicilik sağlanmıştır. Asimetric indüksiyonun sülfür atomuna bağlı sübstitüente büyük ölçüde bağlı olduğu bulunmuştur.



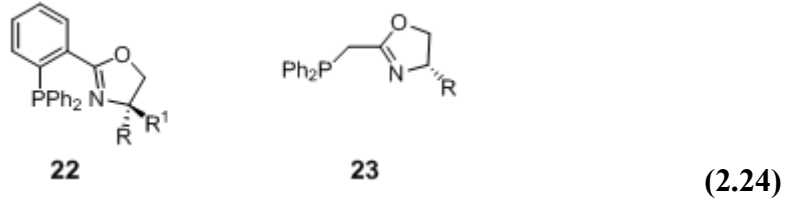
(2.23)

Kiral oksazolinler tetratiyofulvalen grubuna (19) bağlı olduğu zaman (bu yapı palladyum katalizli allilik sübstitüsyonda kullanılır) enantiyomerik fazlalık 16-18 ligandlarından daha düşüktür. Bu sülfür atomlarının π -akseptör karakterinin farklı olmasından kaynaklanabilir. 16-18 Ligandlarında π -akseptör karakteri daha fazladır ve bu durum sülfür atomuna trans nükleofilik saldırıya neden olur, böylece daha iyi enantioseçicilik sağlar. En iyi sonuçlar tiyoeter yapısının yer aldığı ferrosenil-

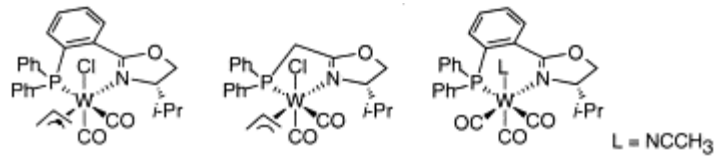
oksazolinler (20, 21) ile elde edilmiştir. Bu durumda 6-üyelik bir metalosikliği kapsayan palladyum komplekslerinin daha yüksek kararlılık gösterdiği gözlemlenmiştir. Katalitik reaksiyonun dönüşüm ve seçiciliği büyük şelat kolu (n=2) olan ligand 20 için daha yüksektir.

N, P-Donör Atomları

Fosfino-oksazolin ligandları (NP, (2.24)) birkaç katalitik reaksiyonda kullanılmak üzere Pfaltz, Williams ve Helmchen tarafından büyük ölçüde geliştirilmiştir. Koordinasyon bileşikleri, bu reaksiyonların ara ürünleri hakkında daha fazla bilgi edinmek ve seçicilik kontrolünü geliştirmek için çalışılmıştır.



Pd-Katalizli enantiyoselektif allilik süstitüsyon, asimetrik sentez için çok kullanılan bir metoddur. Ancak, simetrik olmayan allilik sistemlerde nükleofilik saldırıların regioseçiciliğinin kontrolü sağlanamamıştır. W(0) ve W(II) Fosfino-oksazolin kompleksleri bu durumu incelemek için hazırlanmıştır. Beş veya altı üyelik şelat halkaları oluşturmak için ligandlar (22 ve 23 R=i-Pr; R¹=H) kullanılmıştır. Beş üyelik halka içeren komplekslerin çözeltideki kararlılığı altı üyelik halkaya kıyasla düşüktür. Şekil 2.8’de komplekslerin kristal yapıları gösterilmektedir[12].

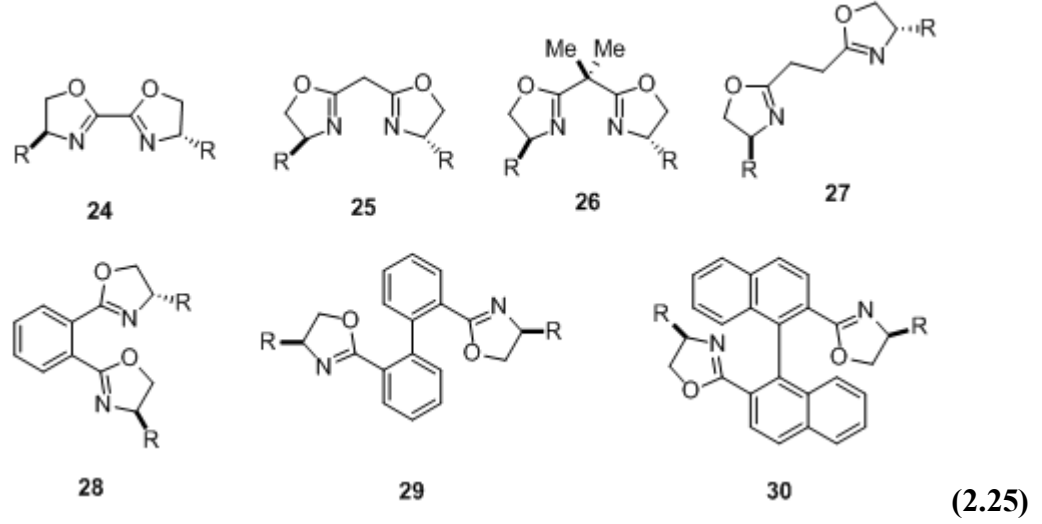


Şekil 2.8. Beş ve altı-üyelik şelat halkalı Tungsten bileşikleri

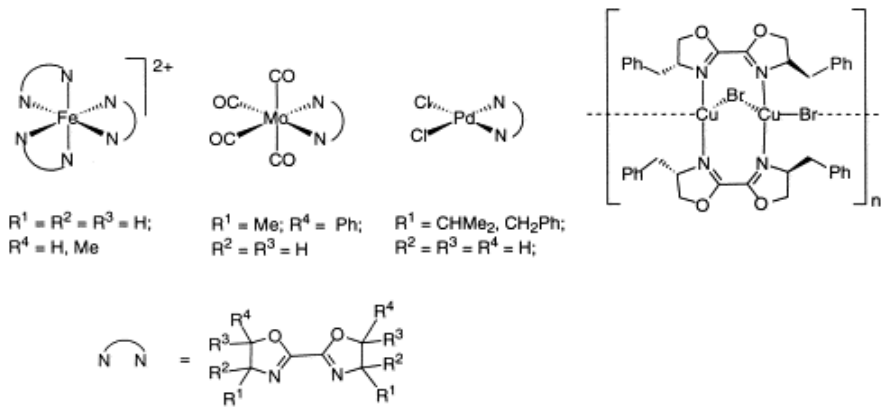
2.1.3.3 Çift Dişli Bis(oksazolin) Ligandları

Son yirmi yılda C₂-simetrik kiral bis(oksazolin) ligandları (NN) asimetrik organik reaksiyonlarda yoğun olarak kullanılmaya başlanmıştır. Bu organik reaksiyonların seçiciliklerinin ve aktivitelerinin anlaşılması ve geliştirilebilmesi için katalitik başlatıcıların ve ara ürünlerin yapısı üzerinde çalışılmaya başlanmıştır. Bu yapı tayini

araştırmalarında en çok kullanılan NN ligandları (2.25)'de verilmiştir. Bu bileşikler genellikle merkezindeki azot donör atomu aracılığıyla çift dişli türdeki beş ila dokuz üyeli halkaları oluştururlar. Fakat bunların bazısı köprü ligandları gibi davranır, bu durumda her azot atomu bir metal merkeze koordine olur. Böylece polimerik komplekslerin kararlılığı sağlanır.



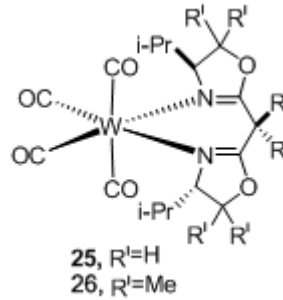
24 Numaralı oksazolin ligandları oksalik asitten sentezlenir. Beş üyeli şelat halkalı ve değişik metal koordinasyon numarasına sahip monometalik kompleksler verirler(Şekil 2.9): $[\text{Fe}(24)_3](\text{ClO}_4)_2$ veya $[\text{Mo}(\text{CO})_4(24)]$ gibi oktahedral yapıda kompleksler ya da dört koordinasyon numarasına sahip $[\text{PdCl}_2(24)]$ veya $[\text{Cu}(24)_2]\text{PF}_6$ gibi kompleksler oluştururlar. Bununla birlikte bu çeşit ligandlar değişik metalik merkezler arasında köprü yaparak inorganik polimerlerin $[\text{CuBr}(24)]_n$ ve $[\text{Cu}_2\text{I}_2(24)]_n$ oluşumunu sağlarlar.



Şekil 2.9. 24 Ligandının koordinasyon davranışı.

25 ve 26 Ligandları 6-üyelik anyonik veya nötral şelat kompleksleri verirler. Oksazolin grubunun nötral veya iyonik olması metilen köprü grubunun Brønsted bazlığından dolayıdır. 25 Numaralı bis(oksazolinler) (CH₂ köprü grubunun deprotonasyonundan dolayı) anyonik veya nötral ligandlar gibi davranırken, 26 (süstitüe CH₂ köprü grubu olmadığından, CR₂) sadece nötral ligand olarak koordine olur.

Ayrıca nötral 25 ve 26 ligandlarının Lewis bazlıkları da farklıdır. Woodward tarafından [W(CO)₄(25)] ve [W(CO)₄(26)] (25 ve 26, R=i-Pr, Şekil 2.10) tungsten kompleksleri ile yapı çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar 26'nın, analogu olan 25'den daha güçlü σ donör ligandı olduğunu kanıtlamaktadır. Bundan dolayı [W(CO)₄(26)] (2.187, 2.192 Å) kompleksleri için W-N bağ uzunluğu [W(CO)₄(25)] (2.261, 2.256 Å) komplekslerinininkinden daha kısadır. Bunun yanı sıra, iki oksazolin parçası arasındaki CMe₂ köprü grubu aslında düz halka olan [W(CO)₄(25)]'dan zarf konformasyonuna sahip [W(CO)₄(26)]'a deformasyona neden olur.

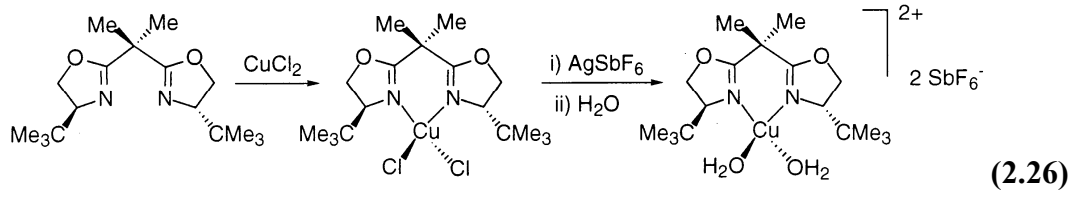


Şekil 2.10. [W(CO)₄L] L=25, 26 Komplekslerinin yapısı.

Evans ve grubu, komplekslerin kristal yapıları ve ara ürünlerin bilgisayarda yaratılan yapılarından yararlanarak yaptıkları çalışmada Cu-bis(oksazolin) katalizörlerinin, Lewis asit metal sistemlerinden daha iyi aktivite gösterdiği sonucunu bulmuşlardır.

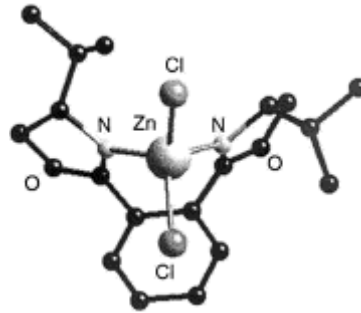
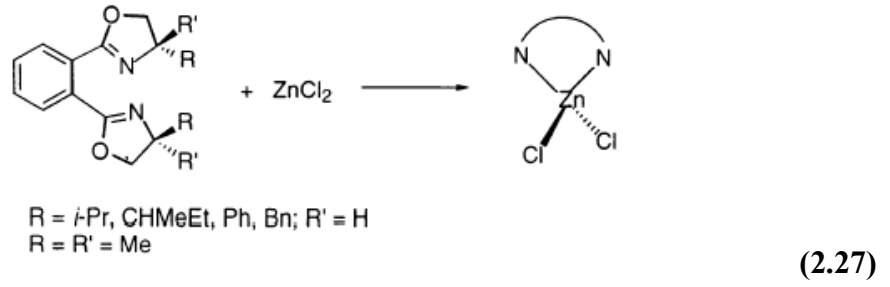
[CuCl₂(26)] ve [Cu(H₂O)₂(26)]-(SbF₆)₂ (26, R=t-Bu) (2.26) Bakır komplekslerinin X-ray yapıları, metal atomunun bozuk kare-düzlem yapıya sahip olduğunu ve koordine olan Cl veya H₂O ligandlarının Cu-bis(oksazolin) düzleminin 33-37° dışında yer aldığını göstermektedir. Bu özellik, Diels-Alder

reaksiyonlarında dienofillerin katalitik başlatıcıya koordine olarak şelat oluşturmasını sağlar. Bu durum reaksiyonun enantiyoseçiciliğini artırır.



Bununla birlikte tetrahedral çinko kompleksleri X-ray kırınımı ile analiz edilmiştir: $[ZnCl_2(26)]$, yukarıda tarif edilen kloro-bakır kompleksine (2.26) ve $[ZnCl_2(27)]$ (27, R=t-Bu) komplekslerine benzer.

28 Ligandlarını içeren tetrahedral ve kare-düzlem kompleksler karakterize edilmiştir. Bolm ve grubu oksazolin azotuna yakın C_{sp^3} üzerinde farklı sübstitüentler içeren bir seri Zn bileşiği $[ZnCl_2(28)]$ hazırlamışlardır(2.27).

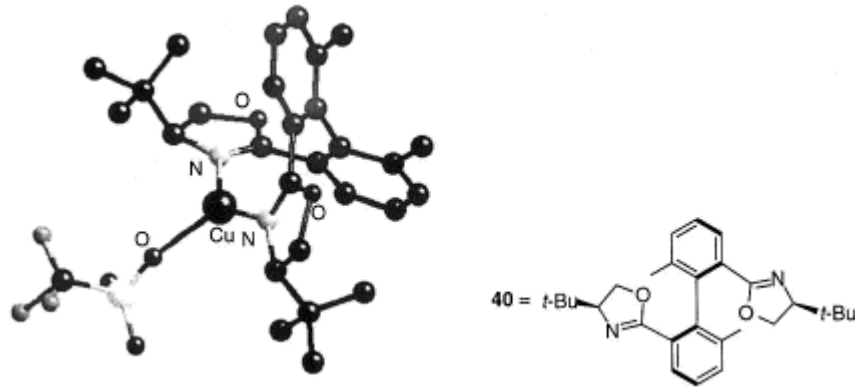


Şekil 2.11. $[ZnCl_2(28)]$ Kompleksinin moleküler yapısı. (R=i-Pr).

Bu komplekslerden birinin yapısı (R=i-Pr, R'=H), çinko atomu çevresindeki geometrinin tetrahedral olduğunu, ayrıca çinkonun iki klor atomu ve şelat bis(oksazolin)'e bağlandığını göstermiştir. Şekil 2.11'de gösterildiği gibi, izopropil gruplarından biri metalik halkaya yönelmişken diğeri halka dışına yönelmiştir. Bu durum iki sübstitüent'in eşit olmamasına neden olur. 7-üyelî halka, fenil köprüsü ve

oksazolin parçaları arasındaki dihedral açıdan ($46,6^\circ$) dolayı düzlemsel değildir. $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu oda sıcaklığındaki çözeltide C_2 simetrik yapının olduğunu gösterirken düşük sıcaklıklarda simetrisinin kaybolduğu görülmektedir.

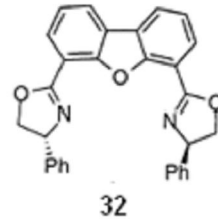
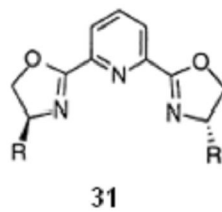
1995’de Corey ve grubu ilk defa bifenil türevinde (40), $[\text{Cu}(\text{OTf})(40)]$ (40, $\text{R}=\text{t-Bu}$) iki metil ve iki oksazolin grubunun olduğu dört orto süstitüent içeren $\text{Cu}(\text{I})$ yapısını yayınlamıştır. Şekil 2.12’de gösterildiği gibi, bakır atomu trikoordine yapıdadır. N-ligandının iki azot atomu ve triflat anyonunun oksijen atomuna bağlanarak 9-üyelî şelat halkası verir. İki fenil halkası yaklaşık olarak dik olduğu zaman bis(oksazolin) şelatını içeren yapı için N-Cu-N açısı 134° ’lik en büyük değeri alır.



Şekil 2.12. 40 Numaralı ligand ve $[\text{Cu}(\text{OTf})(40)]$ kompleksinin moleküler yapısı.

2.1.3.4 Çok Dişli Oksazolin Ligandları

Çok dişli oksazolin ligandları arasında en çok bilineni “Pybox” olarak tanınan 2,6-bis(oksazolin-2-il) piridin ligandlarıdır (31, (2.28)). Pybox Komplekslerinde metalin koordinasyon sayısı genellikle altı (Ru, Rh, Mo, W, Re) veya dördtür (Pd, Cu).

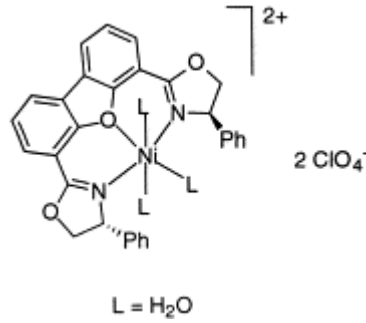


(2.28)

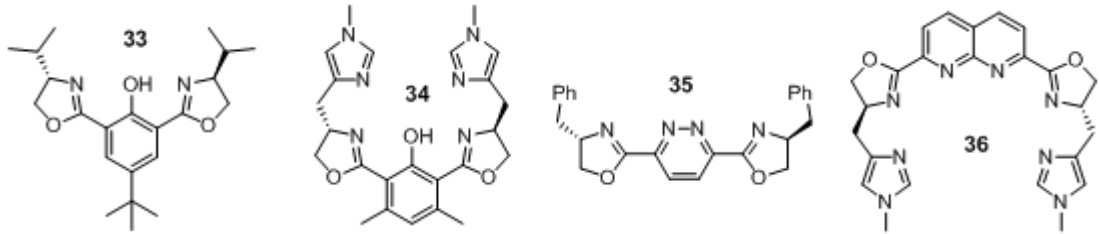
Pybox Ligandlarının $\text{Cu}(\text{II})$ kompleksleri enantioseçici Diels-Alder veya aldol katılması gibi reaksiyonlarda kullanışlı kiral Lewis asitlerdir. Aldol

reaksiyonunun ara ürünlerinin yapısının kare-piramit koordinasyonunda olduğu EPR spektroskopisi ile kanıtlanmıştır.

NON Ligandı (32) Fe, Co, Ni, Cu ve Zn geçiş metal(II) perkloratlarını verir. $[\text{Ni}(32)(\text{H}_2\text{O})_3](\text{ClO}_4)_2$ 'nin X-ray Analizi, 174.2° 'lik (pybox analoglarına kıyasla $15-20^\circ$ daha büyük) neredeyse lineer N-Ni-N açısıyla, 2.059 ve 2.065 Å'luk Ni-N mesafesiyle yapının C_2 -simetrik bir trans-şelat ligandı olduğunu gösterir(Şekil 2.13). Bu bileşikler Diels-Alder reaksiyonundaki mükemmel katalitik aktivite ve enantiyoseçiciliklerinden dolayı oldukça ilginçtirler.

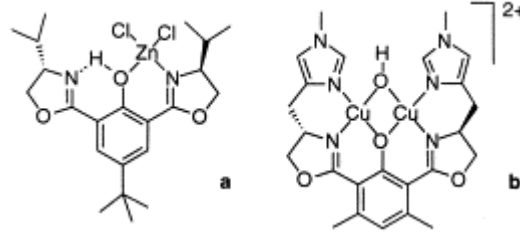


Şekil 2.13. Üç dişli 32 ligandı ile hegzakoordine Ni(II) kompleksi.



(2.29)

Son zamanlarda Zn(II), Ni(II) ve Cu(II)'nin çok dişli kiral ligandlarla (33-36, (2.29)) koordinasyonu incelenmiştir. ZnCl_2 ve 33 Ligandı arasında oluşan 1:1 kompleks NMR çalışmalarıyla desteklenmiştir(Şekil 2.14a). Bununla birlikte 33'ün sodyum tuzu kullanıldığında, binükleer kompleks $[\text{Zn}_2(33)_3]\text{Cl}$ oluşur. Uygun kristallerin X-ray analizi C_3 -simetri düzeni ile oksijen köprülerini göstermektedir. Benzer nikel bileşiği de saptanmıştır. 34 Ligandının metanol içerisinde $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile dinükleer kompleks (Şekil 2.14) verdiği X-ray analizi ile kanıtlanmıştır[12].

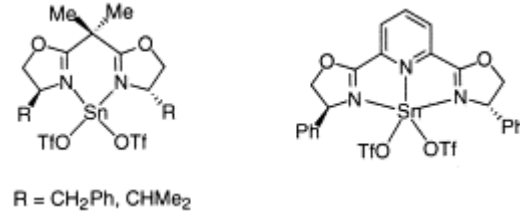


Şekil 2.14. 33–35 ligandlarının koordinasyon davranışı.

2.1.3.5 Diğer Metal Kompleksleri

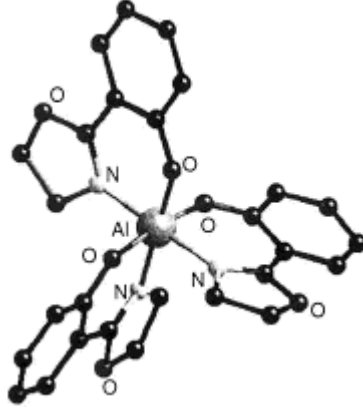
Son 20 yılda oksazolinler ile s- ve p-blok metallerinin kompleksleri Diels-Alder ve aldol reaksiyonlarında etkin Lewis asidi olmalarından dolayı ilgi görmüştür. Lantanit ve aktinitlerin yapısal verileri mevcut değildir. Bununla birlikte, uranyum(VI) ve toryum(IV) iyonlarının benzoksazollerle oluşturduğu bazı kompleksler tarif edilmiştir.

Evans ve grubu p-blok metalleri için katalitik enantiyo-seçici aldol katılmalarını çalışmıştır. Bu çalışmada katalitik başlatıcılar kiral bis(oksazolin) ve pybox ligandları ile nötral Sn(II)'den oluşan komplekslerdir. [Sn(OTf)₂(26)] (26, R=Bn, i-Pr) ve [Sn(OTf)₂(31)] (31, R=Ph) (Şekil 2.15).



Şekil 2.15. Tetra- ve pentakoordineli kalay kompleksleri.

Oksazolin ligandlarının Grup 13 metal iyonlarıyla koordinasyonundan üç anyonik şelat halkası içeren nötral kompleksler elde edilmiştir [M(NO)₃] (M=Al, Ga, In, Tl) (Şekil 2.16)[12].

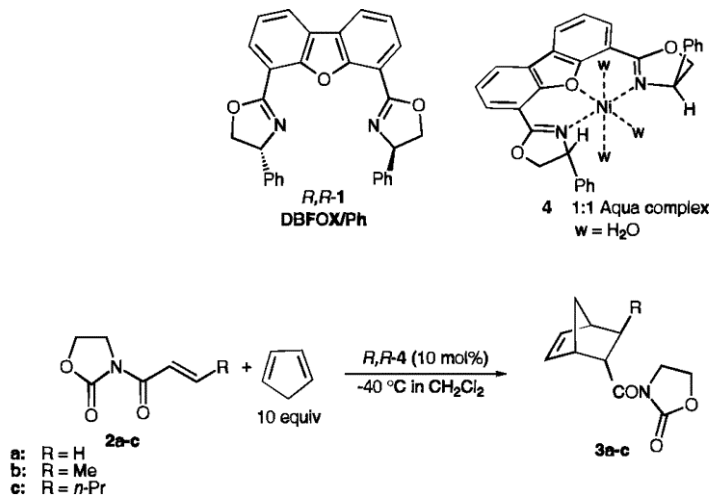


Şekil 2.16. $[Al(NO)_3]$ kompleksinin moleküler yapısı.

2.1.4 Asimetrik Kataliz Reaksiyonlarında Oksazolin Ligandları

2.1.4.1 Diels-Alder Reaksiyonu

Kanemasa ve grubu yeni bir takım geçiş metal Lewis asit katalizörü yayımlamıştır. Bunlar siklopentadien ve 3-akriloil-2-oksazolidinon (2a) arasındaki Diels-Alder reaksiyonlarında yüksek katalitik aktivite göstermiştir. Bu reaksiyon, C_2 -simetrik trans-şelat yapıcı ligandın, (R,R)-4,6-dibenzofurandil-2,2'-bis(4-feniloksazolin) (1. DBFOX/Ph), metal kompleksleriyle katalizlenmiştir (2.30) (Çizelge 2.2). İki kiral 4-feniloksazolin halkası dibenzofuranın 4 ve 6 pozisyonlarına bağlanır. Bu yüzden iki azot atomu arasındaki mesafe küçülür. X-Ray analizinde bu mesafenin 4,1 Å olduğu ve reaksiyonun endo-seçici olduğu bulunmuştur[13].



(2.30)

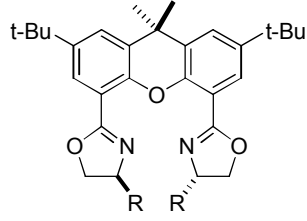
Çizelge 2.2. DBFOX/Ph-Metal katalizörü aracılığıyla Diels-Alder reaksiyonunda siklopentadien ile 3-akriloil-2-oksazolidinonun (2a) reaksiyonu **3a**^a

metal tuzu ^b	Sıc./ °C	Zaman/ s	Verim/ % ^c	endo/ exo ^d	% ee ^e
1 Mn(ClO ₄) ₂	rt	2	91	89/11	64
2 Fe(ClO ₄) ₂	-40	48	90	99/1	98
3 Co(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O	-40	48	97	97/3	99
4 Ni(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O	-40	14	96	97/3	>99
5 Ni(ClO ₄) ₂	-40	24	quant	95/5	96
6 Cu(ClO ₄) ₂ + 3H ₂ O	-40	15	99	97/3	96
7 Zn(ClO ₄) ₂ + 3H ₂ O	-40	15	99	96/4	97

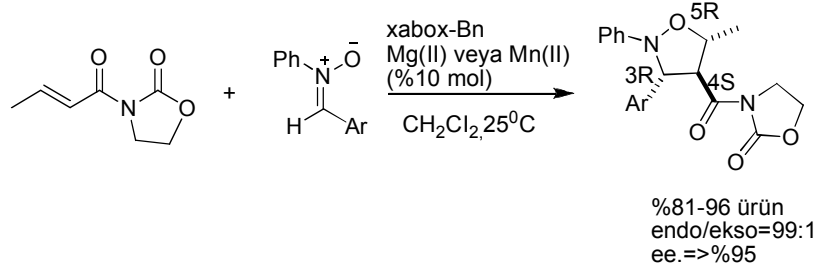
^a Katalizör:%10 mol. ^b Katalizör, DBFOX/Ph ve metal tuzlarının reaksiyonu sonucunda hazırlandı. ^c Safleştirilen ürünün verimi. ^d ¹H NMR ile ölçüm yapıldı. Endo-siklokatılma ürününün 2a optikçe saflığı HPLC ile belirlendi.

2.1.4.2 1, 3-Dipolar Halka Katılma Reaksiyonu

Enantioseçici Diels-Alder reaksiyonundan sonra ikinci en önemli perisiklik reaksiyon muhtemelen 1,3-dipolar halka katılma reaksiyonudur. Üç yakın kiral merkezli izoksazolidinlerin sentetik uygulamaları, nitron ve alkenlerin 1,3-dipolar halka katılma reaksiyonu katalizlenir, bu amaç için bir seri uygun katalizörün yapılmasına neden olmuştur. Bu reaksiyon için uygulanan kiral ligandlardan biri bis(2-oksazolinil)ksantenlerdir (xabox-R). Iwasa ve grubu xabox ligandının Mn(II) ve Mg(II) komplekslerini Lewis asit katalizörü olarak kullanarak nitronun 3-krotonil-2-oksazolidinon ile enantioseçici 1,3-dipolar halka katılma reaksiyonunu yapmışlardır(2.31). Reaksiyonda xabox üç dişli ligand olarak kullanılmıştır. Metal atomu iki oksazolinin N atomuna ve piran halkasının O atomuna bağlanmıştır. Reaksiyon sonucunda halka katılma ürünü 96:4 - >99:1 endo:ekso oranında ve ee endo ürün için %91-%98 aralığında olduğu bulunmuştur[14].



xabox-R: R=i-Pr, R=Ph, R=Bn



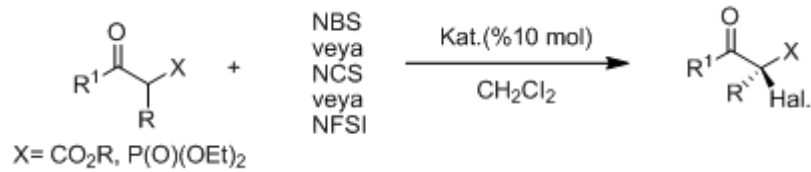
(2.31)

2.1.4.3 Halojenasyon Reaksiyonu

Biyolojik önemi olan bileşiklere, amino asitler ve türevlerine ek olarak diğer biyoaktif bileşikler, halojenlerin stereoseçici girişi; kimyasal kararlılık sağlama, asıl aktiviteyi artırma ve metabolik kararlılığı geliştirmek gibi yararlı özellikler sağlar. Dahası kiral merkeze bağlı C-X (X=halojen) bağına sahip organik bileşikler değişik sentetik ara ürünler gibi büyük öneme sahiptir.

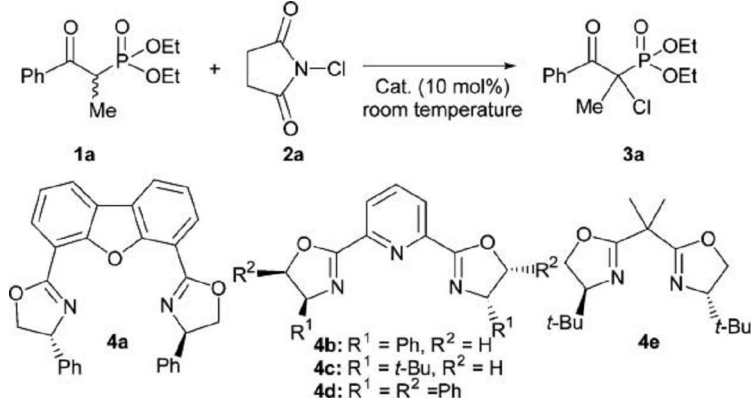
C-X Bağına sahip bu optikçe aktif organik bileşiklerin önemi bu bileşiklerin stereoseçici sentezlerinin gelişimine olan ilginin artmasına neden olmuştur.

C-H Bağının C-X bağına katalitik enantioseçici dönüşümü β -ketoester ve β -ketofosfonatlar için çözülmüştür. Reaksiyon sonucunda karşılık gelen α -halojenlenmiş ürün elde edilir. N-Klorosüksinimid (NCS) ve N-bromosüksinimid (NBS) klor ve brom kaynağı, N-florobenzensülfonimid (NFSI) florlama ajanı olarak ve kiral Lewis asitler katalizör olarak kullanılır(2.32)[3].



Bernardi ve grubu (1-metil-2-okso-2-fenil-etil)fosfonik asit dietil esterinin (1a) katalitik enantioseçici klorlama reaksiyonunu gerçekleştirmiştir (2.33). Bu

reaksiyonlar üç dişli ligand olan (R,R)-4,5-dibenzofurandil-2,2'-bis(4-feniloksazolin) (Ph-DBFOX) 4a ve fenil-sübstitüe 2, 6-bis(oksazolinil)-piridin (PyBOX) 4b, d ayrıca çift dişli ligand olan bis(oksazolin) 4e'nin Zn(II), Sc(III) ve Cu(II) kompleksleriyle katalizlenmiştir. Reaksiyon sonucunda halojenlenmiş optikçe aktif ürün 3a yüksek verim ve yüksek enantiyomerik fazlalıkla elde edilmiştir(Çizelge 2.3)[15].



(2.33)

Çizelge 2.3. (1-metil-2-okso-2-fenil-etil)fosfonoik asit dietil ester 1a ile NCS 2a'nın CH₂Cl₂ içerisinde oda sıcaklığında değişik kiral ligandlar ve Lewis asitler tarafından katalizlenen katalitik enantiyoseçici klorlanma reaksiyonu.

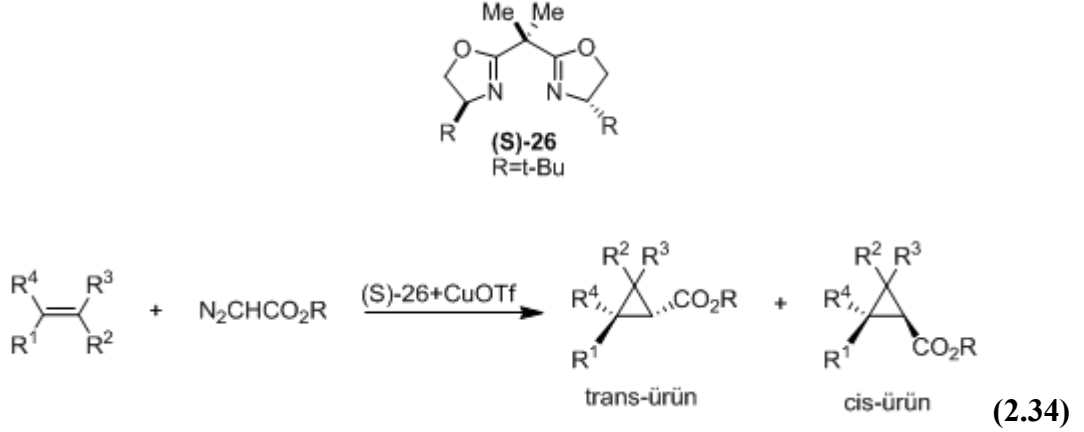
Giriş	Ligand	Lewis asit	Reak. Zamanı (sa)	Verim (%)	Ee ^a (%)
1	4a	Zn(OTf) ₂	20	>95	74
2	4a	Zn(SbF ₆) ₂	20	>95	92
3	4b	Sc(OTf) ₃	1	>95	75
4	4b	Zn(OTf) ₂	20	25	Ras.
5	4c	Sc(OTf) ₃	5	95	Ras.
6	4d	Sc(OTf) ₃	20 ^b	>95	91 ^c
7	4e	Zn(OTf) ₂	20	>95	45
8	4e	Cu(OTf) ₂	20	>95	64

^a Enantiyomerik fazlalık kiral sabit faz HPLC ile ölçülmüştür. ^b Reaksiyon sıcaklığı 0°C, çözücü THF.

Bernardi ve grubu β-keto fosfonatların florlama reaksiyonunu aynı katalizörleri kullanarak gerçekleştirmiş ve yine yüksek verim ve yüksek enantiyomerik fazlalık sağlanmıştır[15].

2.1.4.4 Siklopropanlama Reaksiyonu

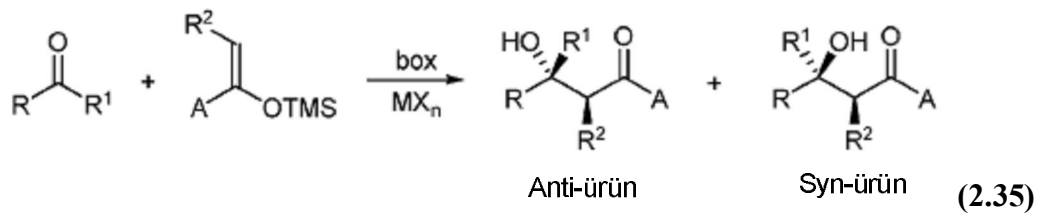
Alkenler ve diazoasetat (2.34) arasındaki siklopropanlama reaksiyonu (S)-26 (R=t-bu) CuOTf ile katalizlenmiş; iyi verim, diastereoseçicilik ve enantiyoseçicilik sağlanıp trans- ve cis-siklopropanlar elde edilmiştir.



Yapılan deneylerde diazoester yapısının stereoseçicilik üzerine etkisi incelenmiştir. Sonuç olarak diazoester üzerindeki sterik engelin artması trans seçiciliğe neden olmuştur. Örneğin; R=2,6-di-tert-bütil-4-metilfenol olduğunda trans:cis oranı 94:6 olarak bulunmuştur. En iyi enantiyoseçicilik 3-fenilpropen, 1,1-difeniletan ve 2-metilpropen gibi simetrik disubstitüe alkenlerle sağlanmış ve böylelikle tek enantiyomer elde edilmiştir[3].

2.1.4.5 Aldol ve Aldol Benzeri Reaksiyon

Aldol katılması asimetrik katalizle ilgili hemen hemen tüm makalelerin ana konularından biridir, çünkü C-C bağlarının yapımında kullanılan en popüler reaksiyonlardan biridir ve neredeyse tüm kiral ligand ailesi ve onlardan türeyen optikçe aktif katalizörler Diels-Alder reaksiyonu ile birlikte bu reaksiyonda denenmiştir, kiral katalizörlerin etkinliğinin bir ölçümü olarak düşünülebilir.



Evans ve diğçerlerinin box ve pybox ligandlarının Mukaiyama-aldol reaksiyonları için kullanımını üzerine öncü çalışmaları bu ligandların uygulamaları için temel oluşturmuştur. Aldehitler ($R^1=H$) veya aktive edilmiş ketonlar ($R^1\neq H$) ile silliketen asetaller (2.35) arasındaki aldol reaksiyonu anti- ve syn- olmak üzere iki açıl ürün vermiştir. Reaksiyon; (S)-26 ($R=t\text{-Bu}$) ligandı, $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ ve $\text{Cu}(\text{SbF}_6)$ ile katalizlenmiştir[3].

2.1.5 Kullanım Alanları

2.1.5.1 Koruyucu Kaplamalar

Oksazolinler, yüzey kaplamaları alanında oldukça geniş kullanım alanına sahiptirler. Susuz sistemlerde emülgatör ya da yüzey aktif ajanları olarak kullanılırlar. 2-Heptadesenil-4,4-bis(hidroksimetil)-2-oksazolin, su bazlı boyalarda metalik alüminyum pigmenti olarak etkili bir dağılıma sahiptir[6].

2.1.5.2 Yüzey Aktif Araçları

Uzun zincirli yağ asitleri ve amino alkollerden hazırlanan oksazolinler, hardal gazının gerilimini ve hardal gazı ile su arasındaki gerilimi düşürmek için kullanılmaktadır.

Uzun zincirli oksazolinlerin organik asit tuzları, sulu sistemlerde iyi katyonik yüzey maddeleridir [6].

2.1.5.3 Korozyon İnhibitörleri

Organik fosfat ve sülfonat tuzlarıyla karışım halinde bulunan yağda çözünen oksazolinler, yağlara eklendiğinde etkili bir pas inhibitörü olurlar. Metallerin korozyonunu mükemmel bir şekilde engelleyen ürünler, oksazolin tiplerinden 2-alkenil- veya 2-alkil-2-oksazolinlerin CrO_3 ile muamelesiyle elde edilirler.

Amino alkol ve dikarboksilli asitlerden elde edilen bis(oksazolin)ler, tuz çözeltilerinde çelik için mükemmel korozyon önleyicilerdir [16].

2.1.5.4 Antiköpük Maddeleri

Oksazolinler, etkili anti-köpük maddeleridirler ve fermantasyon sırasında köpürmenin kontrolünde kullanılmaktadırlar. 2-Pozisyonunda C₇'den C₁₇'ye kadar olan grupları taşıyan süstitüe oksazolinler bu amaçla en aktif olanlardır [6].

2.1.5.5 Tekstil Kimyasalları

Doymuş uzun zincirli yağ asitlerinin oksazolin diesterleri, selüloz kumaşlarından suyu itici, suya dayanıklı madde eldesi için kullanışlıdır.

Oksazolinler, oda sıcaklığında elastik olan liflere dönüşen lineer polimerlerin hazırlanmasında kullanışlıdır. Ayrıca, bis(oksazolin)lerin dikarboksilli asitler ile muamelesi plastik ve lif üretiminde yararlı olan poli(ester-amid)leri verir. Adipik asit ve 2,2'-etilen-bis(2-oksazolin), bu amaç için polimer üretmek üzere kullanılmaktadırlar[17].

2.1.5.6 İlaç Yapımı

2-Amino-2-oksazolinler, özellikle merkezi sinir sistemi düzenleyicileri ve de sakınleştirici olarak kullanılmaktadırlar. 2-(1-Naftilmino)-2-oksazolin, süstitüe ve süstitüe olmayan benzofuranilamino-2-oksazolin ve süstitüe ve süstitüe olmayan 2-(1-indanilamino)-2-oksazolinler araştırılan ve faydalı bulunanlar arasındadır.

Süstitüe arilamino-2-oksazolinler, örneğin; 2-fenil-amino-2-oksazolinler, kan şekeri seviyesinin artırılmasında, lokal anesteziye, yatıştırıcı ve damar daraltıcı olarak kullanılmaktadırlar[18].

Alkil-süstitüe oksazolinler, etkili antimikrobiyallerdir. 2-Metil-2-oksazolinler, özellikle *Staphylococcus aureus*'a karşı etkili olup, çözelti ya da sprey formda kullanılmaktadırlar[19].

3. DENEYSEL KISIM

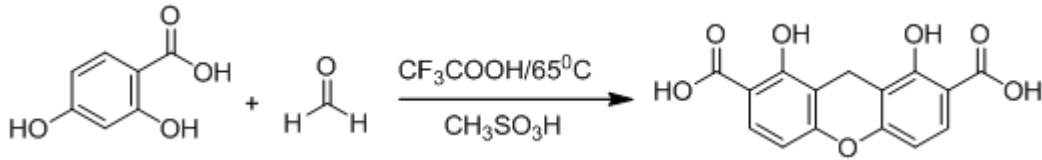
3.1 Kullanılan Cihaz ve Teknikler

Erime noktası ölçümleri, Gallenkamp marka elektrotermal cam banyolu düzenekte gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen ürünlerin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları, İstanbul Teknik Üniversitesi Bruker 250.133 MHz cihazında alınmıştır. Kimyasal kaymalar TMS iç standartına göre δ (ppm) cinsinden, etkileşme sabitleri (^1H ve ^{13}C için 250 MHz), J ise Hz cinsinden verilmiştir. Gaz kütle spektrumları, Thermo Finnigan Trace DSQ cihazında, Zebron ZB-5MS (5% silarilen, 95% polidimetilsiloksan) kolonu kullanılarak alınmış, ayrıca cihaza entegre direkt prob kullanılarak da doğrudan kütle spektrumları alınmıştır. UV Spektrumları, Shimadzu UV-1601 spektrometre ile alınmıştır. FT-IR Spektrumları Perkin Elmer FT-IR Spectrum One B spektrometresinde ölçülmüştür. Reaksiyonlar Merck marka analitik ince tabaka kromatografi tabakaları (TLC) (Silica gel HF₂₅₄) ile izlenmiş, 254 nm UV ışık kullanılarak görünür hale getirilmiştir. Kolon kromatografisi için E. Merck marka (Silica gel 60, 230-400 mesh) silikajel kullanılmıştır. Preparatif ince tabaka kromatografisi için Merck marka Silica gel 60 HF₂₅₄ kullanılmıştır. Reaksiyonlarda kullanılan kimyasal maddeler Aldrich, Acros, Alfa-Aesar, Merck firmalarından sağlanmış ve direkt kullanılmıştır. Susuz reaksiyonlarda kullanılan tüm cam malzemeler 110 °C'de 5 saat süreyle etüvde kurutulmuş, azot atmosferinde ortam sıcaklığına getirilerek kullanılmıştır. Benzen, sodyum teli üzerinden, diklorometan CaH₂ üzerinden, aseton 4 Å moleküler sieve üzerinden damıtılarak kullanılmıştır.

3.2 Reaksiyonlarda Kullanılan Yöntemler

3.2.1 1,8-Dihidroksi-9H-Ksanten-2,7-Dikarboksilik Asit Sentezi[21]

3.08 gr 2,4-Dihidroksibenzoik asit (20 mmol) 15 mL trifloroasetik asit içerisinde 60-65°C'ta çözüldü. Üzerine katalizör olarak kullanılan 0.1 mL metansülfonik asit ve 0.1 mL %37'lik formaldehit çözeltisi (10 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında 60-65°C'ta 18 saat karıştırıldı. Karışım buzlu suya döküldü. Oluşan katılar nuche erleninde süzülde ve nötral hale gelene dek suyla yıkandı. Ürün oluşmadı.



3.2.2 7-Hidroksi-2,2-Dimetil-4H-Benzo[d][1,3]Dioksin-4-on Sentezi[22]

11.6 gr 2,4-Dihidroksibenzoik asit (75 mmol) içerisine 916 mg DMAP (7.5 mmol), 30 mL etilen glikol dimetil eter ve 13 mL aseton (113 mmol) eklenip çözelti azot atmosferi altında 0°C'a getirildi. Damlatma hunisine 8.2 mL tiyonil klorür (113 mmol) ve 5 mL etilen glikol dimetil eter konup yavaşça reaksiyon karışımına ilave edildi. Reaksiyon oda şartlarında azot atmosferi altında 18 saat karıştırıldı. Çözücü vakum altında uzaklaştırıldı. Önce aseton sonra diklorometan eklenip çözücü uzaklaştırma işlemi tekrarlandı. Asetal hidrolizini engellemek için silika dolgulu kolonda %50 petrol eteri-%50 diklorometan çözücü sistemi kullanılarak süzme işlemi yapıldı. Ürün silika dolgulu kolonda %85 heksan-%15 etilasetat çözücü sistemi kullanılarak saflaştırıldı. 7-Hidroksi-2,2-dimetil-4H-benzo[d][1,3]dioksin-4-on %40 verimle elde edildi.

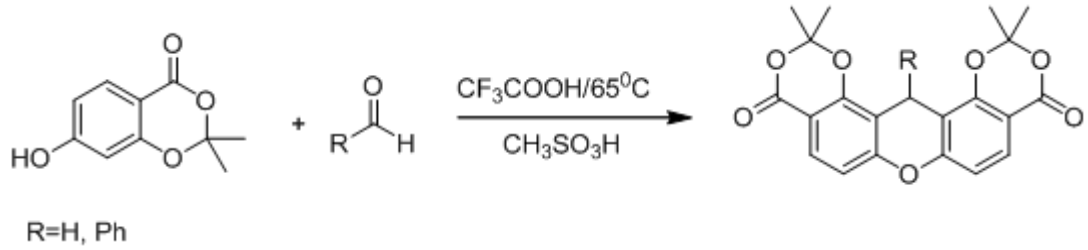


IR; 3200-3127 cm^{-1} (OH), 2988 cm^{-1} (aromatik C-H), 1689 cm^{-1} (C=O), 1589 cm^{-1} (aromatik C=C), 1254, 1111 cm^{-1} (C-O-C).

$^1\text{HNMR}$; 1.7 ppm (s, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 5.29 ppm (s, OH), 6.39 ppm (d, H_2 , $J=2.4$), 6.56 ppm (dd, H_4 , $J=8.5$, $J=2.4$), 7.82 ppm (d, H_5 , $J=8.5$).

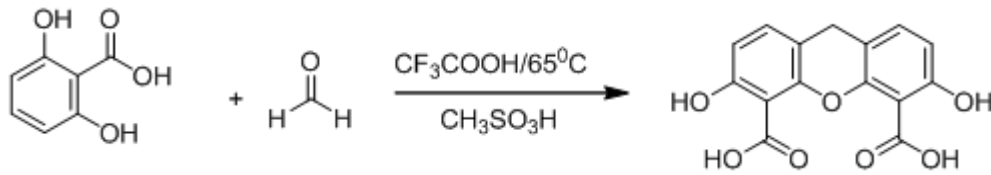
3.2.3 7-Hidroksi-2,2-Dimetil-4H-Benzo[d][1,3]Dioksin-4-on Üzerinden Ksanten Sentezi[21]

3.88 gr 7-Hidroksi-2,2-dimetil-4H-benzo[d][1,3]dioksin-4-on (20 mmol) kullanılarak 3.2.1'deki işlem tekrarlandı. Formaldehit çözeltisi yerine 1 mL benzaldehit çözeltisi (10 mmol) kullanılarak reaksiyon tekrarlandı. Reaksiyon sonucunda ürün oluşmadı.



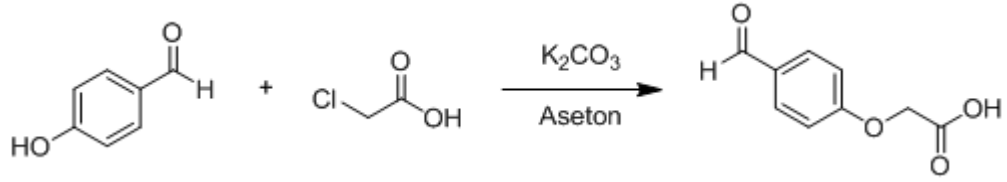
3.2.4 3,6-Dihidroksi-9H-Ksanten-4,5-Dikarboksilik Asit Sentezi[21]

3.08 gr 2,6-Dihidroksibenzoik asit (20 mmol) kullanılarak 3.2.1'deki işlem tekrarlandı. Reaksiyon sonucunda ürün oluşmadı.



3.2.5 2-(4-Formilfenoksi)Asetik Asit Sentezi

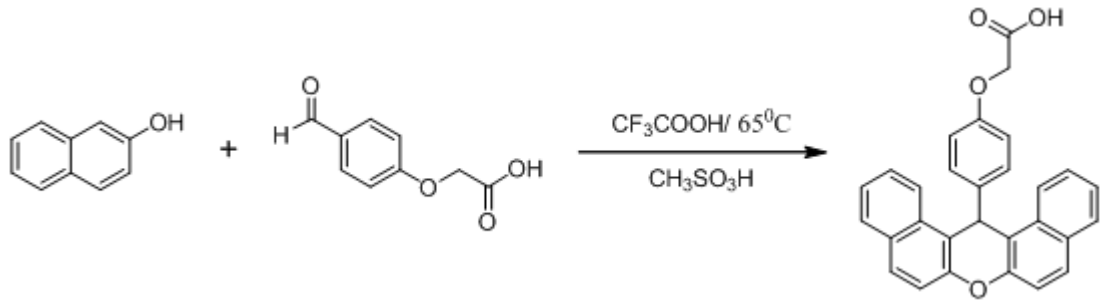
2 gr 4-Hidroksibenzaldehit (16.4 mmol) 80 mL aseton içinde çözüldü. İçerisine 11.32 gr potasyum karbonat (81.9 mmol) eklenip oda şartlarında 4 saat daha sonra 1.55 gr kloroasetik asit (16.4 mmol) ilave edilip 70°C'ta 24 saat karıştırıldı. Karışım nuche erleninde süzülüp katılar asetonla yıkandı. Ele geçirilen katılar suda çözülüp çözelti hidroklorik asit ile asitlendirildi. Çöken katılar nuche erleninde süzüldü. %46 verimle 0.7 gr 2-(4-Formilfenoksi)asetik asit elde edildi (E.N=185°C).



IR; 3000 cm^{-1} (aromatik C-H), 2913 cm^{-1} (alifatik C-H), 1752 cm^{-1} (C=O, -COH için), 1717 cm^{-1} (C=O, -COOH için), 1645, 1590, 1573 cm^{-1} (aromatik C=C), 1219, 1160 cm^{-1} (C-O-C), 840 cm^{-1} (p-disüstitüe benzen için).

3.2.6 2-(4-(14H-Dibenzo[a, j]ksanten-14-il)Fenoksi)Asetik Asit Sentezi[21]

2.88 gr β -Naftol (20 mmol) 10 mL trifloroasetik asit içerisinde çözülüp sıcaklık 60-65°C'a getirildi. 0,1 mL Metansülfonik asit ve 1.8 gr 2-(4-formilfenoksi)asetik asit (10 mmol) eklenerek 60-65°C'ta 18 saat karıştırıldı. Karışım buzlu suya döküldü. Oluşan katılar nuche erleninde süzülde ve suyla yıkanarak nötral hale getirildi. %46 Verimle 1.32 gr 2-(4-(14H-dibenzo[a, j]ksanten-14-il)fenoksi)asetik asit elde edildi (E.N=175°C).



IR; 3079 cm^{-1} (aromatik C-H), 2930 cm^{-1} (alifatik C-H), 2500 cm^{-1} (OH, COOH için) 1734 cm^{-1} (C=O, -COOH için), 1645, 1592, cm^{-1} (aromatik C=C), 1225, 1216, 1076 cm^{-1} (C-O-C), 1076, 830, 805 cm^{-1} (p-disüstitüe benzen için).

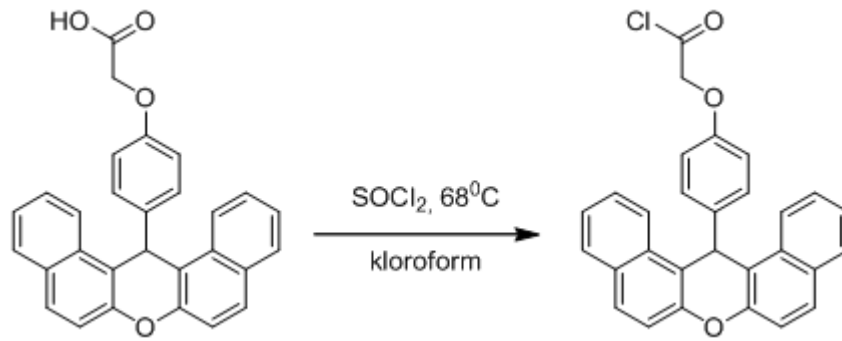
^1H NMR; 4.45 ppm (s, O-CH₂), 6.67-6.65 ppm (s, 1H, benzilik), 6.67 ppm (d, H₇, H₁₂, $J=8.4$), 7.48 ppm (d, H₂₄, H₂₆, $J=9$), 7.55 ppm (d, H₂₃, H₂₇, $J=9$), 7.6 ppm (dd, H₃, H₁₆, $J=7.4$, $J=8$), 7.63 ppm (dd, H₂, H₁₇, $J=8.4$, $J=8$), 7.91 ppm (d, H₆, H₁₃, $J=8.4$), 7.93 ppm (d, H₄, H₁₅, $J=7.4$), 8.66 ppm (d, H₁, H₁₈, $J=8.4$).

^{13}C NMR; 40.88 ppm (C, benzilik), 64.92 ppm (O-CH₂), 114.56 ppm (C₂₄, C₂₆), 117.78 ppm (C₇, C₉, C₁₂, C₂₀), 123.51 ppm (C₃, C₁₆), 124.61 ppm (C₁, C₁₈), 127.03 ppm (C₂, C₁₇), 128.74 ppm (C₅, C₁₄, C₂₇), 129.01 ppm (C₁₃, C₁₅, C₆, C₄, C₂₃), 130.88

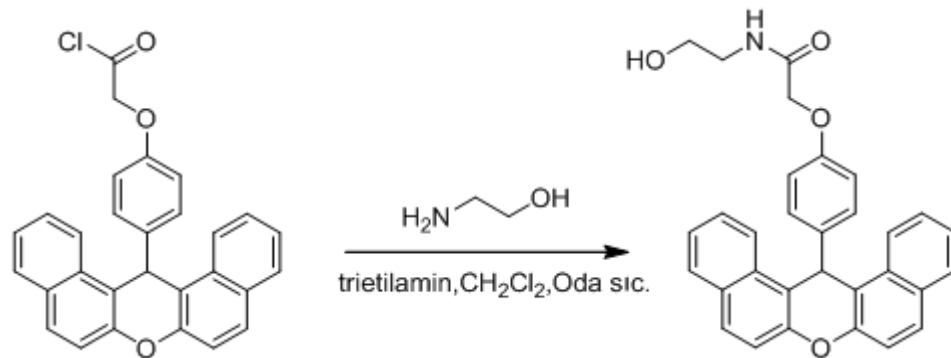
ppm (C₁₀, C₁₉), 131.09 ppm (C₈, C₁₁), 148.22 ppm (C₂₂), 156.33 ppm (C₂₅), 170.14 ppm (C=O).

3.2.7 2-((4-(14H-Dibenzo[*a, j*]ksanten-14-il)Fenoksi)Metil)-4,5-Dihidrooksazol Sentezi[23]

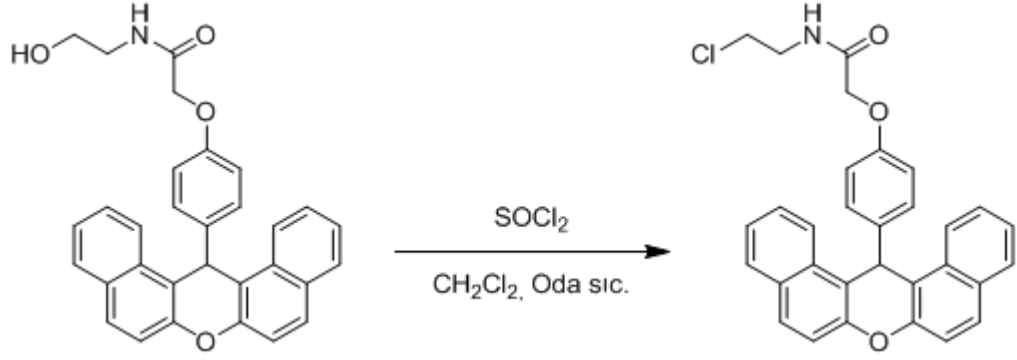
0.2 gr 2-(4-(14H-Dibenzo[*a, j*]ksanten-14-il)fenoksi)asetik asit (0.46 mmol) 20 mL kloroformda çözülüp 1.034 mL tyoniklorür (8.69 mmol) eklenerek 68°C'ta 24 saat karıştırıldı. Vakum altında çözücü ve tyoniklorür uzaklaştırıldı.



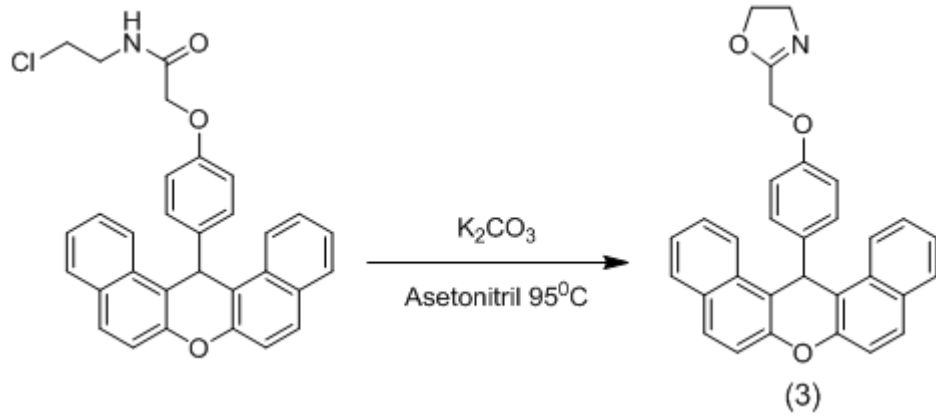
Kalan karışım 12 mL diklorometanda çözüldü (1. Balon). Buz banyosunda tutulan 2. Balona 0.062 mL etanolamin (1.02 mmol), 0.1 mL trietilamin (0.72 mmol) ve 10 mL diklorometan eklendi. Azot atmosferi altında 1. balondaki çözelti 0°C'ta 2. balondaki çözeltiliye eklenerek oda şartlarında 24 saat karıştırıldı.



Karışıma 0°C'ta azot atmosferi altında, 4 mL diklorometan içerisinde 0.44 mL tyoniklorür (6.03 mmol) eklenip 24 saat oda şartlarında karıştırıldı. Karışıma su ilave edilerek organik faz ekstrakte edildi. Ayrılan organik faz üç defa su ile yıkanıp sodyum sülfat anhidrit ile kurutuldu. Çözücü vakum altında uzaklaştırıldı.



Elde edilen katı ürün 18 mL asetonitril ile çözülüp içerisine 4 mL suda çözülmüş 0.345 gr potasyum karbonat (2.5 mmol) eklenip 24 saat 95°C'ta karıştırıldı. Çözücü vakum altında uzaklaştırıldı. İçerisine su ve diklorometan eklenip organik faz ekstrakte edildi. Ekstrakte edilen organik faz 1.0 M hidroklorik asit ile yıkanıp tekrar organik faz ayrıldı. Ayrılan organik faz sodyum sülfat anhidrit ile kurutulup çözücü vakumda uzaklaştırıldı. %40 Verimle 0.05 gr 2-((4-(14*H*-dibenzo[*a, j*]ksanten-14-il)fenoksi)metil)-4,5-dihidroksazol 1/20 metanol/diklorometan çözücü sistemiyle preparatif TLC yöntemi kullanılarak elde edildi (E.N= >300°C).



IR; 3100 cm^{-1} (aromatik C-H), 2932 cm^{-1} (alifatik C-H), 1658 cm^{-1} (C=N), 1645, 1592 cm^{-1} (aromatik C=C), 1239, 1177 cm^{-1} (C-O-C), 1057, 964, 805 cm^{-1} (p-disüstitüe benzen için).

$^1\text{HNMR}$; 3.37 ppm (t, -NCH₂, $J=4.7$), 3.59 ppm (t, -OCH₂, $J=4.7$), 4.28 ppm (s, -OCH₂), 6.43 ppm (s, 1H, benzilik), 6.63 ppm (d, H₂₄, H₂₆, $J=8.6$), 7.42 ppm (d, H₂₃, H₂₇, $J=8.6$), 7.44 ppm (t, H₃, H₁₆, $J=9.2$, $J=6.9$), 7.46 ppm (d, H₇, H₁₂, $J=9$), 7.56 ppm (t, H₂, H₁₇, $J=8.5$, $J=6.9$), 7.77 ppm (d, H₆, H₁₃, $J=9$), 7.81 ppm (d, H₄, H₁₅, $J=9.2$), 8.33 ppm (d, H₁, H₁₈, $J=8.5$).

3.2.8 Oksazolin Ligandları ile Metal Tuzları Arasındaki Kompleks Oluşum Reaksiyonu[15]

Argon atmosferi altında oksazolin ligandı diklorometan içerisinde çözülüp 1:1 oranında metal tuzu ($ZnCl_2$, $CuCl_2$, $Yb(OTf)_3$) ilave edilip oda şartlarında 3 saat karıştırıldı.

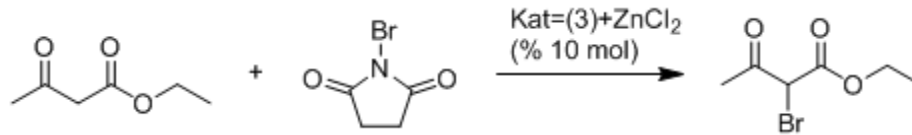
(3) Numaralı ligand ve $ZnCl_2$ metal tuzunun reaksiyonu sonucu oluşan kompleks:

IR; 3080 cm^{-1} (aromatik C-H), 2932 cm^{-1} (alifatik C-H), 1637 cm^{-1} (C=N), 1590 , 1578 cm^{-1} (aromatik C=C), 1248 , 1184 cm^{-1} (C-O-C).

$^1\text{HNMR}$; 3.11 ppm (dd, - NCH_2 , $J=6$), 3.60 ppm (t, - OCH_2 , $J=6$), 4.64 ppm (t, - OCH_2 , $J=6$), 4.27 ppm (s, - OCH_2).

3.2.9 Katalitik Halojenasyon Reaksiyonu[15]

Argon atmosferi altında, karanlık ortamda 0.01 gr 2-((4-(14*H*-dibenzo[*a, j*]ksanten-14-il)fenoksi)metil)-4,5-dihidrooksazol (3) (0.022 mmol) 2mL diklorometanda çözüldü. 0.003 gr $ZnCl_2$ (0.02 mmol) Eklenerek oda şartlarında 3 saat karıştırıldı. Üzerine 0.025 mL etilasetoasetat (0.2 mmol) ve 0.0534 gr N-bromosüksinimid ilave edilip oda şartlarında 18 saat karıştırıldı.



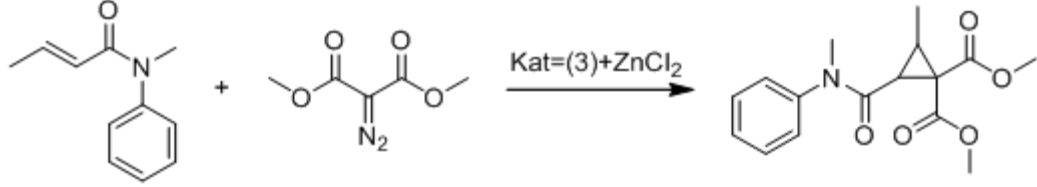
IR; 2932 cm^{-1} (alifatik C-H), 1706 cm^{-1} (C=O), 1293 , 1178 cm^{-1} (C-O-C), 740 , 701 cm^{-1} (C-Br).

$^1\text{HNMR}$; 1.29 ppm (t, - CH_3 , $J=7.1$), 2.41 ppm (s, - $COCH_3$), 2.73 ppm (NBS'e ait -CH piki), 4.26 ppm (q, - OCH_2 , $J=7.1$), 4.75 ppm (s, - $CHBr$), 8.81 ppm (NBS'e ait -NH piki).

3.2.10 Katalitik Siklopropanlama Reaksiyonu[24]

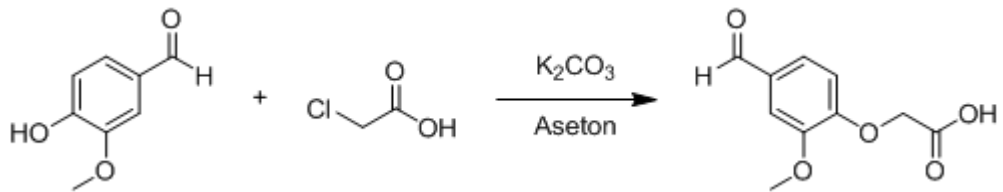
Azot atmosferi altında, 0.01 gr 2-((4-(14*H*-dibenzo[*a, j*]ksanten-14-il)fenoksi)metil)-4,5-dihidrooksazol (0.022 mmol) 2mL diklorometanda çözüldü. 0.003 gr $ZnCl_2$ (0.02

mmol) Eklerek oda şartlarında 3 saat karıştırıldı. Üzerine 0.1 gr N-metil-N-fenilbüt-2-enamid (0.57 mmol) ve 10 mL benzen ilave edildi. Reaksiyon 110°C'ta tutuldu. Damlatma hunisine 0.0752 g dimetil-2-diazomalonat (0.47 mmol) ve 10 mL benzen konup damla damla 48 boyunca reaksiyon ortamına ilave edildi. İlave etme işlemi bittikten sonra reaksiyon 24 saat daha 110°C'ta karıştırıldı.



3.2.11 2-(4-Formil-2-Metoksifenoksi)Asetik Asit Sentezi

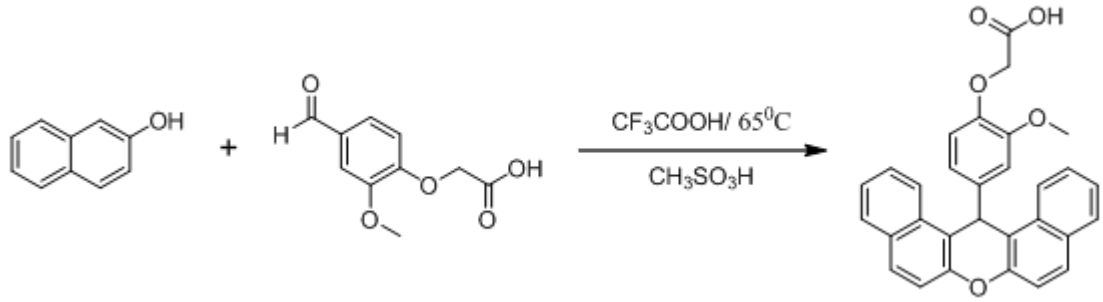
2 gr Vanilin (13.14 mmol), 9.08 gr potasyum karbonat (65.7 mmol) ve 80 mL aseton oda şartlarında 4 saat karıştırıldı. 1.242 gr Kloroasetik asit (13.14 mmol) eklenip 70°C'ta 24 saat karıştırıldı. Karışım nuche erleninde süzülüp katılar asetonla yıkandı. Ayrılan katılar suda çözülüp çözelti hidroklorik asit ile asitlendirildi. Çökme olmadığından dolayı su fazından etilasetat ile organik faz ekstrakte edildi. Organik faz sodyum sülfat anhidrit ile kurutulup vakum altında çözücü uzaklaştırıldı. İçerisinde bulunan vanilini uzaklaştırmak için katıya dietileter eklenip çözünen vanilin süzüldü. %27 Verimle 0.54 gr 2-(4-formil-2-metoksifenoksi)asetik asit elde edildi (E.N =171°C).



IR; 3400-2500 cm^{-1} (O-H), 1761 cm^{-1} (C=O, COOH için), 1735 cm^{-1} (C=O, COH için), 1666, 1580 cm^{-1} (aromatik C=C), 1261, 1245 cm^{-1} (C-O), 1204, 1150 cm^{-1} (C-O-C), 854, 812 cm^{-1} (1, 2, 4-trisüstitüe benzen için).

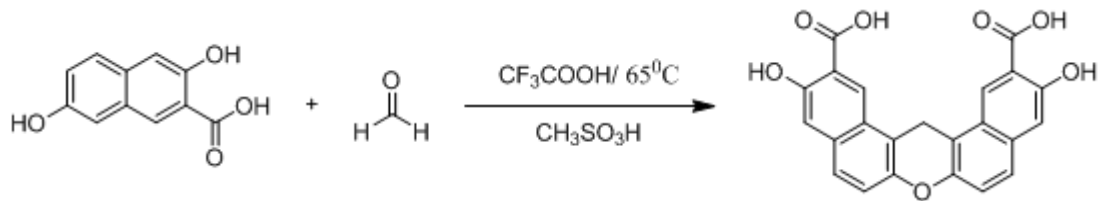
3.2.12 2-((4-(14*H*-Dibenzo[*a, j*]Ksanten-14-il)-2-MetoksiFenoksi)Asetik Asit Sentezi[21]

2.88 gr β -Naftol (20 mmol) 10 mL trifloroasetik asit içerisinde çözülüp sıcaklık 60-65°C'a getirildi. 0,1 mL Metansülfonik asit ve 2.1 gr 2-(4-formil-2-metoksifenoksi)asetik asit (10 mmol) eklenerek 60-65°C'ta 18 saat karıştırıldı. Karışım buzlu suya döküldü. Oluşan katılar nuche erleninde süzüldü ve suyla yıkanarak nötral hale getirildi. Reaksiyon sonucunda ürün oluşmadı.



3.2.13 3,11-Dihidroksi-14*H*-Dibenzo[*a, j*]Ksanten-2,12-Dikarboksilik Asit Sentezi[21]

4.08 gr 3,7-Dihidroksi-2-naftoik asit (20 mmol) içerisine 10 mL trifloroasetik asit eklendi. Balon 60-65°C'a geldiğinde içerisine katalizör olarak kullanılan 0.1mL metansülfonik asit ve 0.1 mL %37'lik formaldehit çözeltisi (10 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında 60-65°C'ta 18 saat karıştırıldı. Karışım buzlu suya döküldü. Oluşan katılar nuche erleninde süzüldü ve nötral hale gelene dek suyla yıkandı. %96 Verimle 3.92 gr 2,12-dihidroksi-14*H*-[*a, j*]ksanten-3,11-dikarboksilik asit elde edildi(E.N=>300°C).



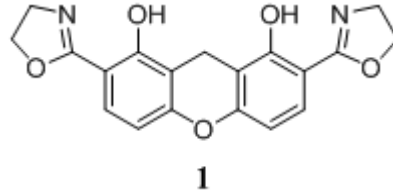
IR; 3600-2400 cm^{-1} (O-H), 1670 cm^{-1} (C=O, COOH için), 1650, 1516 cm^{-1} (aromatik C=C), 1261, 1245 cm^{-1} (C-O), 1210, 1153 cm^{-1} (C-O-C).

$^1\text{HNMR}$; 4.63 ppm (s, 2H, H₂₁), 7.38 ppm (d, H₆, H₁₃), 7.4 ppm (s, H₄, H₁₅), 7.75 ppm (d, H₇, H₁₂), 8.63 ppm (s, H₁, H₁₈).

^{13}C NMR; 26.6 ppm (C_{21}), 116.94 ppm (C_4 , C_{15}), 117.27 ppm (C_2 , C_{17}), 121.28 ppm (C_9 , C_{20}), 125.96 ppm (C_7 , C_{12}), 130.24 ppm (C_6 , C_{13}), 131.82 ppm (C_{10} , C_{19}), 131.98 ppm (C_1 , C_{18}), 139.69 ppm (C_5 , C_{14}), 150.83 ppm (C_3 , C_{16}), 160.82 ppm (C_8 , C_{11}), 176.69 ppm ($\text{C}=\text{O}$).

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmanın amacı, çok dişli oksazolin ligandları sentezlemek ve bunların metal bağlama özellikleri ve bazı reaksiyonlardaki katalitik aktivitelerini incelemektir. Çok dişli ligand olarak davranacak ve katalitik aktivite gösterebilecek hedeflenen bileşik aşağıda gösterilmiştir.



Hedeflenen 1 numaralı bileşik gibi fenoloksazolin bileşikleri proton ayrılması sonucunda iyi birer çift dişli monooksazolin ligandı gibi davranırlar ve asetat, etilasetonat veya halojenürler gibi bazik anyonik ligandları içeren metalik tuzların bu ligandlar ile reaksiyonu sonucunda koordinasyon numarası dört, beş veya altı olan bileşikler meydana gelir.

Bu nedenle hedeflenen 1 numaralı bileşiğin çeşitli metaller ile oluşturacağı komplekslerin aşağıda da gösterildiği gibi koordinasyon numarasının dört, beş veya altı olması beklenir. Metal atomu oksazolinin N atomu, fenolün O atomu ve metalik tuzun anyonu ile koordine olur. Komplekslerin hiçbirinde oksazolinin O atomu donör atom olarak davranmaz[12].

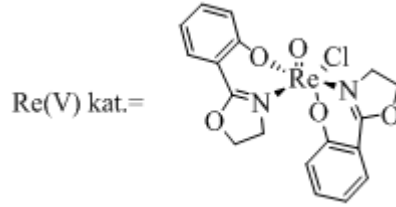
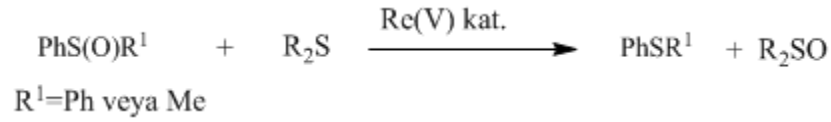


Farklı metallerle 1 numaralı bileşiğin farklı koordinasyonu sonucunda kompleksin Lewis asit özelliği ve buna bağlı olarak da katalitik aktivitesi değişir. Bu nedenle, ligand sentezlendikten sonra farklı metallerle komplekslerinin oluşturulması, oluşan bu komplekslerin katalitik aktivitesini incelemek amacıyla da bazı reaksiyonlarda

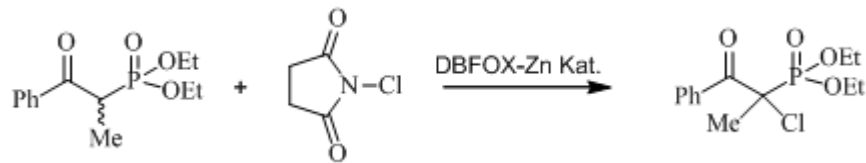
(oksijen atom transferi reaksiyonu, halojenasyon, siklopropanlama reaksiyonu, vb.) kullanılması amaçlanmıştır.

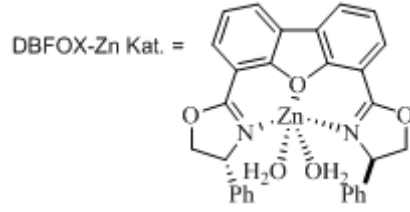
Kompleksin katalitik aktivitesini incelemek amacıyla kullanılmasını düşündüğümüz reaksiyonlardan biri oksijen atom transferi (OAT) reaksiyonudur. Bu reaksiyonun seçilmesinin nedeni, bu tip reaksiyonlarda oksazolin türevi fenolatların kullanılmasıdır. Bu reaksiyonda, 1 numaralı bileşik ile Re(V) metalinin oluşturduğu kompleks oksidasyon katalizörü görevi görecektir.

OAT Reaksiyonu zorlayıcı koşullar olmadan normal şartlar altında gerçekleşmez. Oksazolin türevi fenolatların ligand olarak kullanıldığı Re(V) kompleksleri kullanılarak bu tip reaksiyonlar yumuşak koşullar altında gerçekleştirilir. Aşağıda oksazolin-Re(V) kompleksinin katalizlediği alkil sülfidlerin aril sülfoksitlerle yükseltgenme reaksiyonu gösterilmektedir[20].

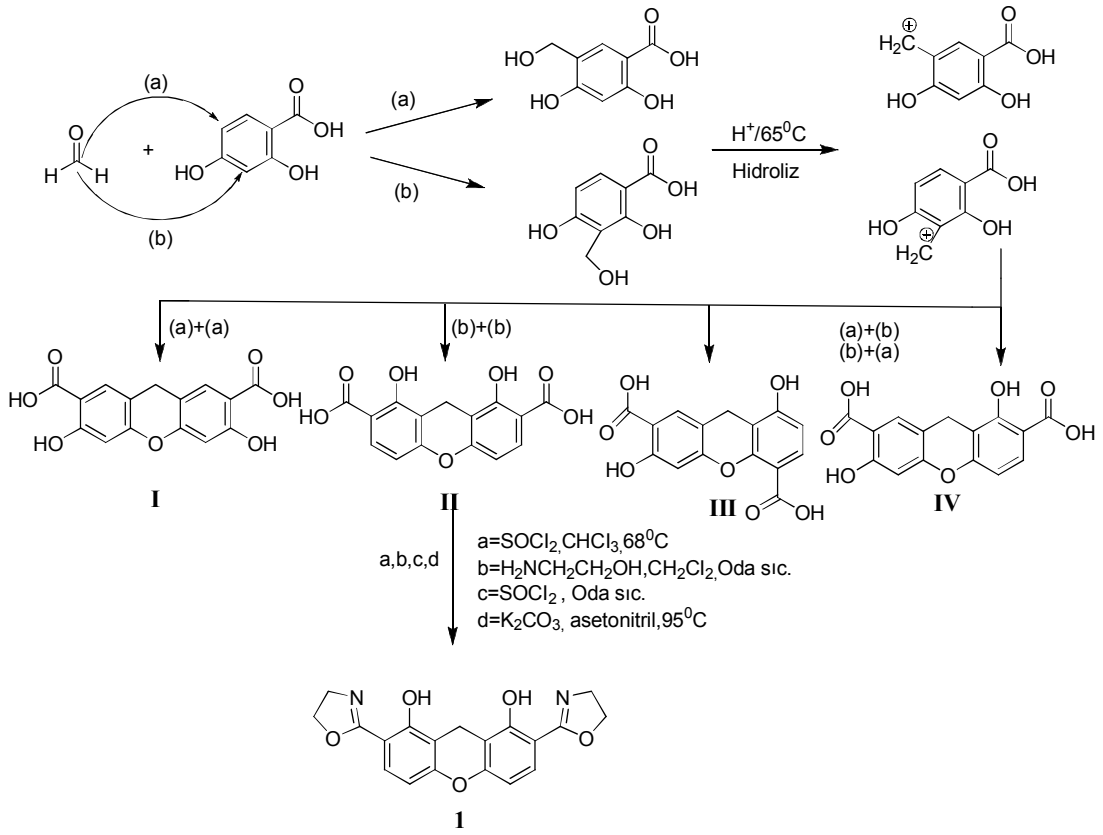


1 Numaralı bileşiğin katalitik aktivitesini incelemek amacıyla kullanılmasını düşündüğümüz diğer bir reaksiyon halojenasyon reaksiyonudur. Bu reaksiyonun seçilmesinin nedeni, literatürde oksazolin süstitüe ksanten bileşiklerine benzer yapıdaki DBFOX türevlerinin bu reaksiyon için uygun ligandlar olmasıdır. Aşağıda Ph-DBFOX ve Zn(II) metali ile katalizlenen β -ketofosfanatların halojenasyon reaksiyonu gösterilmektedir[15].





Bu amaçla hedeflenen oksazolini sentezlemek için ilk önce aromatik halkalarında -COOH ve -OH süstitüe ksanten bileşiği daha sonra süstitüe olan -COOH gruplarından amid ara ürün aracılığıyla oksazolin sentezlenmesi planlanmıştır. Kullanılan reaktantlar ve beklenen reaksiyon ürünleri aşağıda verilmektedir.

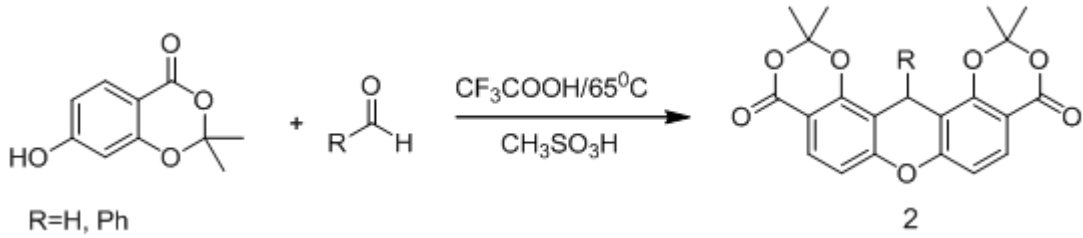


Yukarıdaki şemada da görüldüğü gibi -OH gruplarının farklı yönlendirme etkileri nedeniyle dört farklı ürün beklenmektedir. Oluşan yan ürünlerin sayısı fazla olduğu için istenilen II numaralı bileşik izole edilememiş ve bu yüzden oksazolin basamağına geçilememiştir. -OH Gruplarının farklı yönlendirme etkileri nedeni ile oluşan yan ürünlerin sayısını azaltabilmek için karboksil ve -OH grupları tek aşamada korunmuştur.



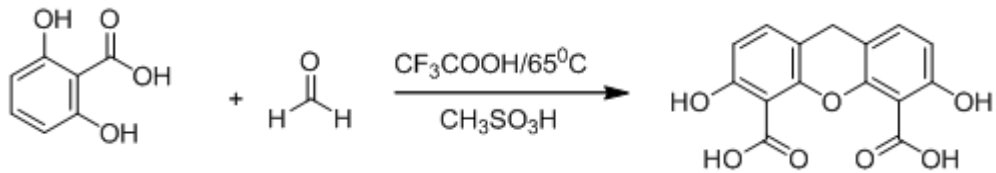
Bileşiğin IR spektrumu EK-A Şekil 1’de gösterilmiştir. IR’de 3200-3127 cm⁻¹’de OH gerilmesi, 1689 cm⁻¹’de karbonil bandı, 1254 cm⁻¹’de C-O-C bandı görülmesi ve ¹HNMR spektrumunda (EK-A Şekil 2), 1.7 ppm’de altı metil protonuna ait singlet, 5.29 ppm’de OH protonuna ait singlet piklerinin gözlenmesi yapıyı doğrulamıştır.

Sentezlenen dioksinon bileşiğinden 2,4-dihidroksibenzoik asitte olduğu gibi trifloroasetik asit içinde CH₃SO₃H katalizörlüğünde 2 numaralı ksanten bileşiği sentezlenmeye çalışılmış fakat yine başarılı olunamamıştır.



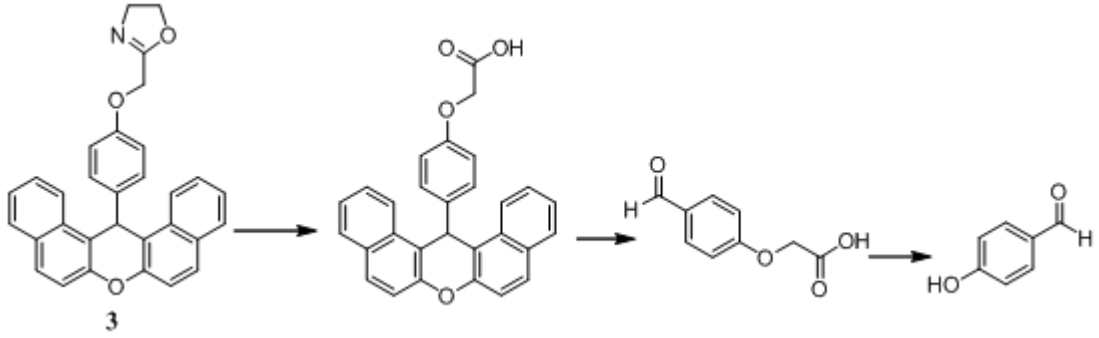
Reaksiyonda çok reaktif bir aldehit olan formaldehit yerine benzaldehit kullanılması düşünülmüş ancak, yapılan reaksiyonda yine sonuç alınamamıştır.

2,4-Dihidroksibenzoik asitten daha simetrik yapıda olan 2,6-dihidroksibenzoik asit üzerinden ksanten bileşiği sentezlenmesine karar verilmiş ve böylelikle -OH gruplarının farklı yönlendirmelerinden kaynaklanan yan ürünlerin oluşumunu engellemek için asetalleşme reaksiyonu yapmaya gerek duyulmadan ksanten oluşum basamağına geçilmiştir. Fakat reaksiyon sonucunda hedeflenen ksanten bileşiği elde edilememiştir.

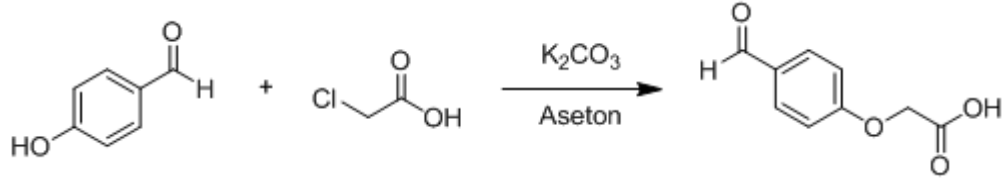


Hedeflenen oksazolin süstitüe ksanten bileşiği sentezlenemediği için, oksazolinin benzen halkası yerine pıran halkası üzerinde olması, ayrıca oksazolinin çift dişli ligand olarak davranabilmesi için de N atomuna yakın heteroatom bulundurması

hedeflenmiştir. Hedeflenen 3 numaralı bileşik ve 3 numaralı bileşiğin sentezlenmesi için gerekli olan sentez aşamaları aşağıda gösterilmektedir.

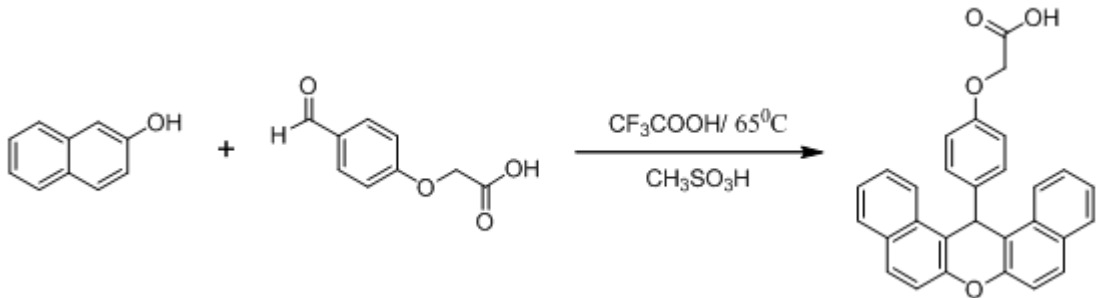


Hedeflenen 3 numaralı bileşiği sentezlemek için ilk önce kullanılacak aldehit fonksiyonlandırılarak karboksilli grubu halkaya süstitüe edilmiştir.



Yapının IR spektroskopik verilerinde (EK-A Şekil 3), 1752 cm^{-1} 'de aldehit grubunun karboniline ait band, 1717 cm^{-1} 'de karboksilli grubunun karboniline ait band ve $1219, 1160\text{ cm}^{-1}$ 'de C-O-C bandı görülmesi yapıyı doğrulamıştır.

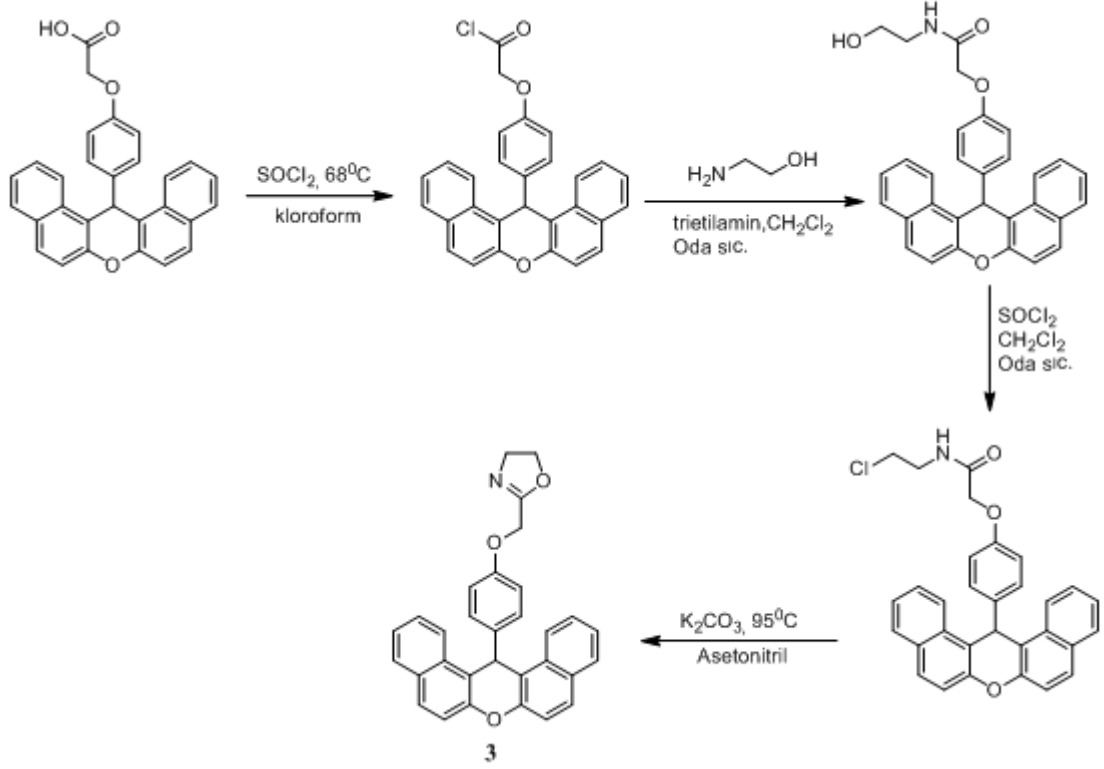
Sentezlenen 2-(4-formilfenoksi)asetik asit ile β -naftol reaksiyona sokularak karboksilli asit süstitüe ksanten bileşiği sentezlenmiştir.



IR'de (EK-A Şekil 4), aldehit grubuna ait 1752 cm^{-1} 'deki karbonil bandının kaybolup yerine 1734 cm^{-1} 'de karboksilli grubuna ait karbonil bandının gözlenmesi, 1H NMR'da (EK-A Şekil 5), 4.45 ppm'de O-CH₂ protonuna ait singlet, 6.66 ppm'de benzilik protona ait singlet, ^{13}C NMR'da (EK-A Şekil 6), 170.14 ppm'de karbonil

karbonuna ve 64.92 ppm'de O-CH₂ karbonuna ait pikler yapının doğruluğunu kanıtlamıştır.

Sentezlenen ksanten üzerindeki sübstitüe karboksilli asitten amid ara ürün aracılığıyla 3 numaralı oksazolin bileşiği elde edilmiştir.



IR'de (EK-A Şekil 7), 1658 cm^{-1} 'de oksazoline ait C=N gerilmesi, 1239 ve 1177 cm^{-1} 'de C-O-C gerilmesi, $^1\text{HNMR}$ 'da (EK-A Şekil 8), 3.37 ppm 'de -NCH₂ protonuna ait triplet, 3.59 ppm 'de yine oksazolinin -OCH₂ protonuna ait triplet ve 4.28 ppm 'de -OCH₂ protonuna ait, 6.43 ppm 'de benzilik protona ait singlet yapının doğruluğunu kanıtlamıştır.

Elde edilen 3 numaralı oksazolin sübstitüe ksanten ligandı çift dişli veya tek dişli olarak davranabilir. Tek dişli ligand olarak davrandığında metal sadece oksazolinin N atomuna bağlanır. Çift dişli ligand olarak davrandığında ise metal hem oksazolinin N atomuna hem de benzen halkasına sübstitüe O atomuna bağlanır.

Sentezlenen 3 numaralı ligandın metal bağlama özelliğini incelemek için çeşitli metal tuzlarıyla reaksiyonu denenmiştir.

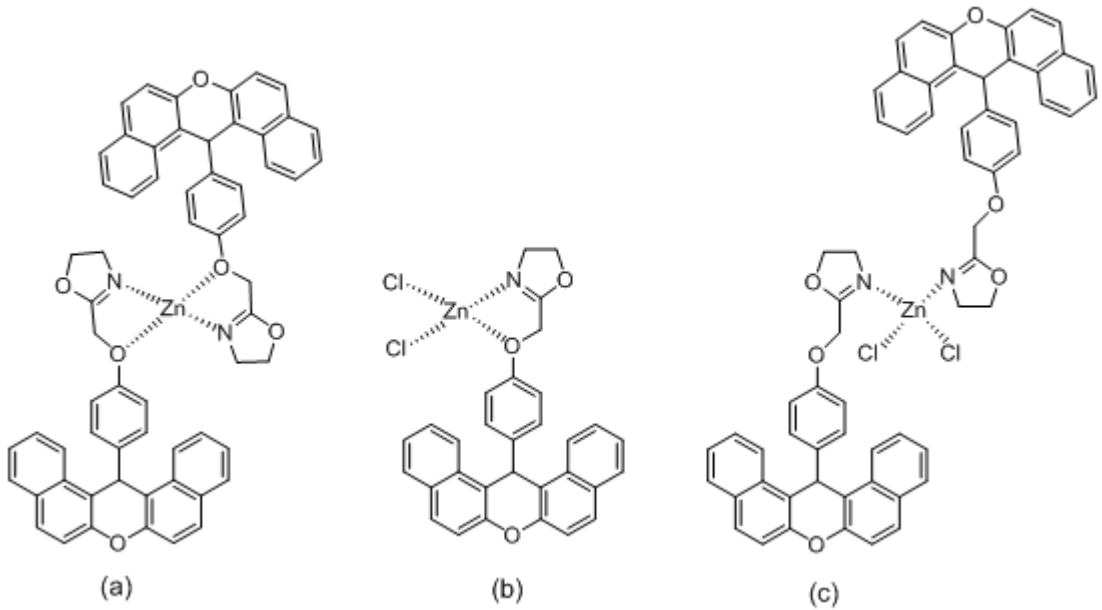
Bunlardan biri $ZnCl_2$ 'dir. IR, UV ve NMR Verileri oksazolinin $Zn(II)$ metali ile kompleks oluşturduğunu göstermiştir.

Oksazolin ligandlarının koordinasyonu IR spektrumunun 1600 cm^{-1} bölgesinden belirlenir. Koordinasyon olduğu takdirde $\nu(C=N)$ bandı genellikle düşük frekanslara kayar ($\sim 30\text{ cm}^{-1}$). Koordinasyonun tam olarak aydınlatılması ise X-ray yapı analizi ile olur.

Sentezlenen 3 numaralı oksazolin ile $Zn(II)$ metalinin reaksiyonu sonucu 3 numaralı bileşiğe ait 1658 cm^{-1} 'deki $C=N$ bandı reaksiyon sonucunda $C=N$ bağının uzamasından dolayı 1637 cm^{-1} 'e kaymıştır. Komplekse ait IR spektrumu EK-A Şekil 9'da verilmektedir.

1H NMR'da (EK-A Şekil 10), liganda 3.37 ppm 'deki triplet olan $N-CH_2$ piki komplekste 3.1 ppm 'de dd- olarak gözlenmiştir. Oksazolin grubuna ait $O-CH_2$ piki, liganda 3.59 ppm 'de triplet verirken komplekste 4.64 ppm ve 3.6 ppm 'de iki triplet vermiştir.

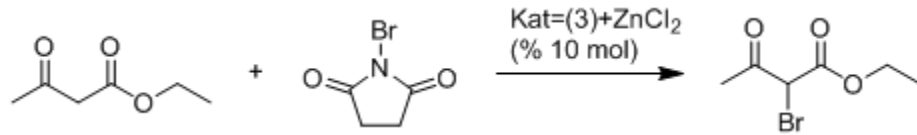
Tüm bu veriler oksazolin ve $Zn(II)$ metalinin kompleks oluşturduğunu göstermiştir. X-ray yapı analizi yapılamadığından yapı tam olarak aydınlatılamamakla birlikte $Zn(II)$ metali oksazolin ligandları ile tetrahedral kompleksler oluşturduğundan oluşabilecek muhtemel ürünler şunlardır;



(a) ve (b) Yapılarında 3 numaralı bileşik çift dişli ligand olarak davranır. (a) Yapısında Zn metali iki oksazolin molekülü ile koordine olurken, (b) yapısında bir oksazolin molekülü ile koordine olur. (c) Yapısında ise 3 numaralı bileşik tek dişli ligand olarak davranarak Zn metalini tutar.

Sentezlenen kompleksin aktivasyonunu incelemek amacıyla kompleks, halojenasyon ve siklopropanlama reaksiyonlarında Lewis asit katalizörü olarak kullanılmıştır. Kompleksin oksijen atom transferi reaksiyonunda kullanılmamasının nedeni bu tip reaksiyonlarda oksazolin tipi fenolatların ligand olarak kullanılmasıdır.

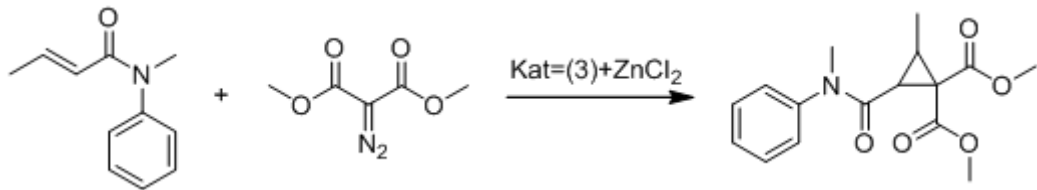
Halojenasyon reaksiyonunda etilasetoasetatın katalitik bromlanması gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyonda NBS brom kaynağı, 3 numaralı bileşik ile $ZnCl_2$ 'nin oluşturduğu kompleks Lewis asit katalizörü olarak kullanılmıştır. Reaksiyon sonucunda bromlanmış ürün elde edilmiştir.



IR'de (EK-A Şekil 11), 740, 701 cm^{-1} 'de etilasetoasetatta gözlenmeyen C-Br bandı gözlenmesi, 1H NMR'da 4.78 ppm'de -CHBr protonuna ait singlet reaksiyonun gerçekleştiğini göstermiştir. Yapıya ait 1H NMR spektrumu, EK-A Şekil 12'de verilmektedir.

Reaksiyon aynı koşullar altında katalizörsüz yapıldığında reaksiyonun gerçekleşmediği görülmüştür (IR'de C-Br bandı ve 1H NMR'da -CHBr protonuna ait pik olmamasından dolayı).

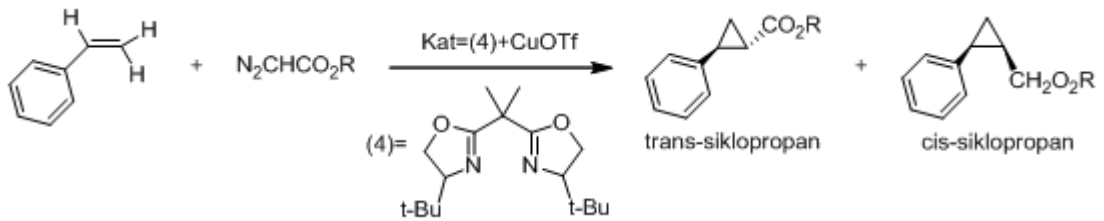
Siklopropanlama reaksiyonunda ise N-metil-N-fenilbüt-2-enamid ile dimetil-2-diazomalonatın katalitik siklopropanlama reaksiyonu denenmiştir.



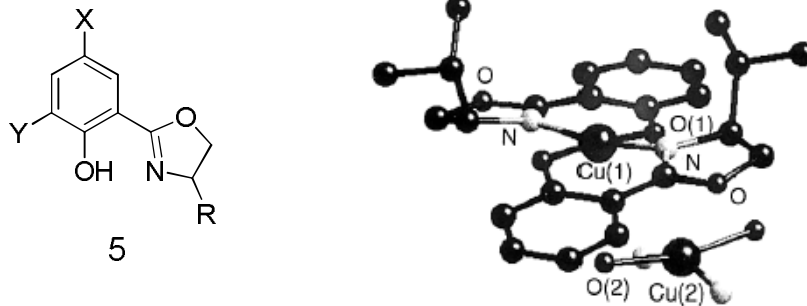
Reaksiyon sonucu elde edilen GC-MS verilerinden reaksiyonun gerçekleşmediği gözlenmiştir.

Siklopropanlama reaksiyonunun gerçekleşmemesi kullanılan 3 numaralı bileşik ile Zn(II) metalinin oluşturduğu kompleksin bu reaksiyon için uygun Lewis asit katalizörü olmadığını göstermiştir.

Literatürde siklopropanlama reaksiyonu için en uygun katalizörler, iyi çift dişli ligand olan bis(oksazolin)ler ile metalik tuzların, özellikle Cu(I) ve Cu(II) metallerin tuzları, oluşturduğu komplekslerdir. Aşağıda gösterilen bis(oksazolin) (4) ligandı ve Cu(I) metali ile katalizlenen siklopropanlama reaksiyonunun verimi %75'ten yüksektir. Reaksiyon sonucunda cis- ve trans-siklopropanlanmış ürünler elde edilir.

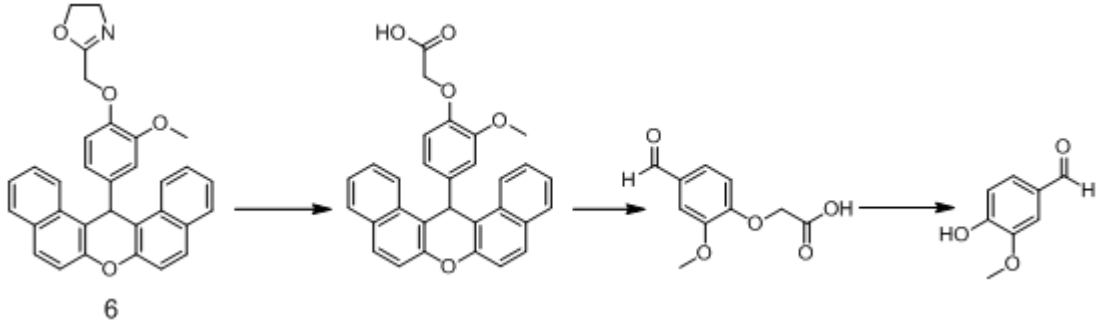


3 Numaralı bileşik ile kompleks oluşturma özelliği incelenen ikinci metal tuzu $CuCl_2$ 'dür. Reaksiyon sonucunda elde edilen IR verisinden kompleks oluşmadığı gözlenmiştir. Bunun nedeninin, Cu atomunun komplekslerinde bozuk kare-piramit konfigürasyona sahip olması ve 3 numaralı bileşiğin oksazolin halkası yakınındaki O atomundan dolayı ($Cu(2)-O(1)$) etkileşime girmesiyle yapının penta-koordine hale gelmeye zorlanmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. Sözü edilen durum literatürde 5 numaralı bileşik ile Cu atomu arasındaki $[Cu(5)_2]$ kompleksinde gözlenmiştir[3].

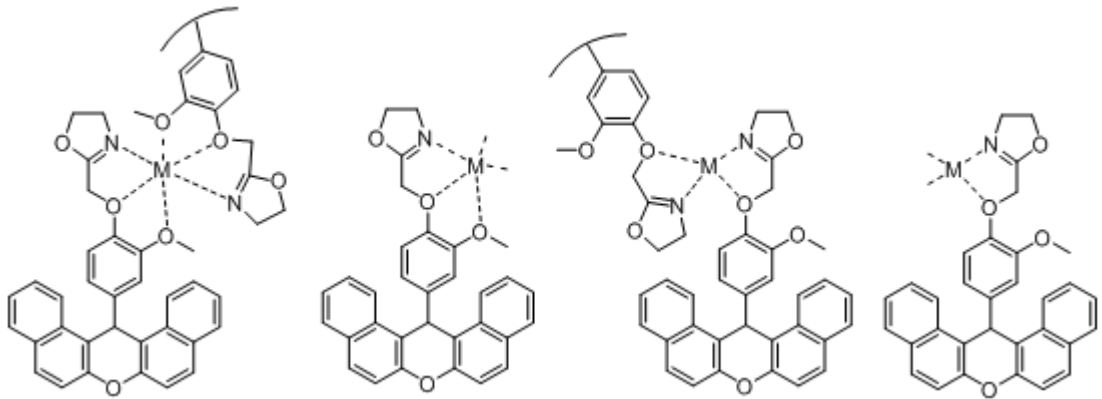


3 Numaralı bileşik ile reaksiyona sokulan diğer metal tuzu $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ 'tür. IR'de Değişim olmaması 3 numaralı bileşiğin $\text{Yb}(\text{III})$ metali ile de kompleks oluşturmadığını göstermiştir.

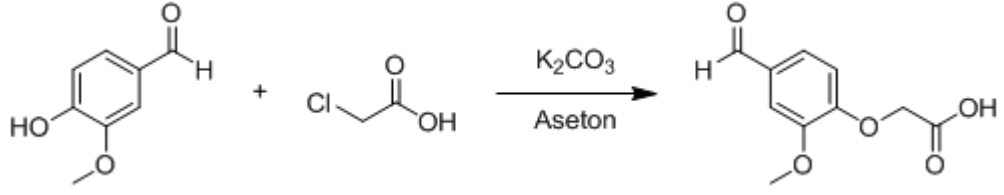
3 Numaralı ligandın tek veya çift dişli yerine çok dişli ligand olarak davranmasını sağlamak amacıyla aldehit olarak 2-(4-formilfenoksi)asetik asit yerine 2-(4-formil-2-metoksifenoksi)asetik asit kullanılarak 6 numaralı oksazolin süstitüe ksanten bileşiğinin sentezlenmesi amaçlanmıştır.



Çok dişli ligand olarak davranması düşünülen 6 numaralı bileşik sentezlendikten sonra 3 numaralı bileşik ile kompleks oluşturma reaksiyonlarında kullanılan metal tuzları (ZnCl_2 , CuCl_2 , $\text{Yb}(\text{OTf})_3$) ile 6 numaralı bileşiğin de reaksiyonu denenip ve oluşan komplekslerin katalitik aktivitesi de yine aynı reaksiyonlarda (halojenasyon, siklopropanlama reaksiyonu) kullanılarak iki ligand arasındaki farkın incelenmesi amaçlanmıştır. Aşağıdaki şekilde de görüldüğü gibi 6 numaralı ligand $-\text{OCH}_3$ grubunu da kullanarak çok dişli ligand olarak davranabileceği gibi 3 numaralı ligand gibi de davranabilir.

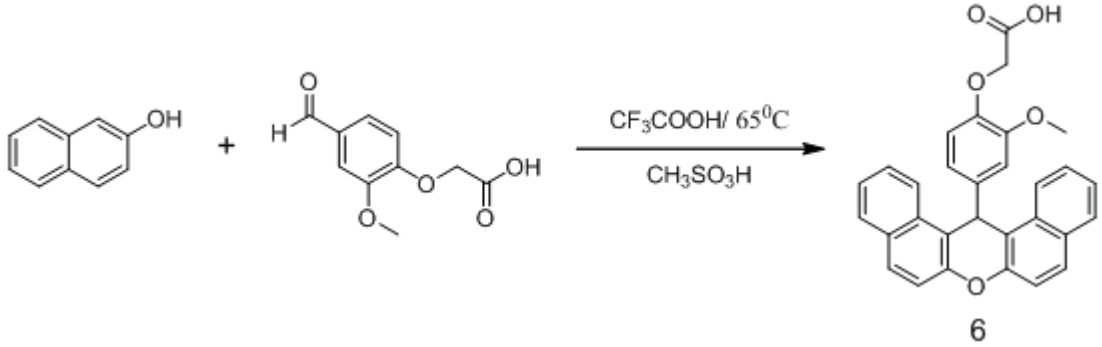


Bu amaçla 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehit ile 2-kloroasetik asit reaksiyona sokulup 2-(4-formil-2-metoksifenoksi)asetik asit sentezlenmiştir.

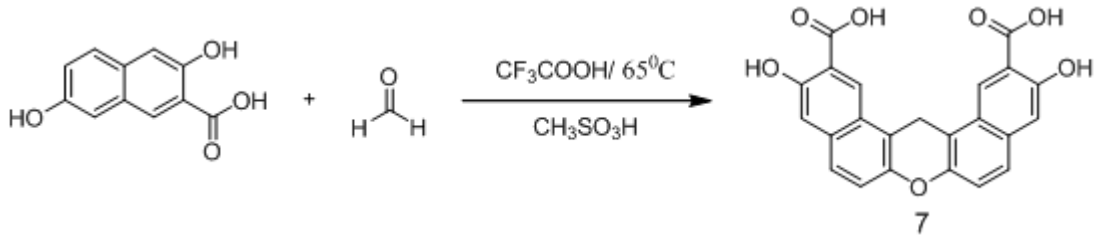


IR'de (EK-A Şekil 13), 3400-2500 cm^{-1} 'de gözlenen geniş OH bandı, 1761 cm^{-1} 'de karboksilli grubun karboniline ait, 1735 cm^{-1} 'de aldehit karboniline ait band ve 1204, 1150 cm^{-1} 'de C-O-C bandları yapıyı doğrulamıştır.

Sentezlenen 2-(4-formil-2-metoksifenoksi)asetik asit ile β -naftolun reaksiyonundan istenilen 6 numaralı bileşik sentezlenememiştir. Bunun nedeninin $-\text{OCH}_3$ grubunun sterik etkisinden kaynaklandığı düşünülmüştür.

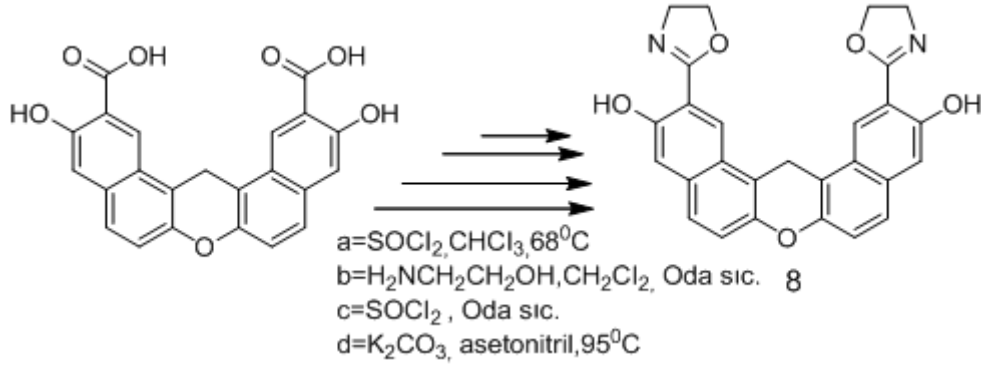


-OH Gruplarının farklı yönlendirme etkileri nedeniyle birçok yan ürün oluşumundan dolayı izole edilemeyen 1 numaralı bileşikte 2,4-dihidroksibenzoik asit yerine 3,7-dihidroksinaftoik asit kullanılarak 7 numaralı bileşik sentezlenmiştir.



IR'de (EK-A Şekil 14), 3600-2400 cm^{-1} 'de geniş OH bandı, 1670 cm^{-1} 'de karboksilli karboniline ait band gözlenmesi, ^1H NMR'da (EK-A Şekil 15), 4.63 ppm'de piran halkasına ait 2 protona karşılık gelen siglet ve ^{13}C NMR'da (EK-A Şekil 16), 176.69 ppm'de karbonil karbonuna, 26.6 ppm'de piran halkasının karbonuna ait pik yapıyı doğrulamıştır.

Sentezlenen 7 numaralı bileşikten 8 numaralı oksazolin bileşiği sentezlenmesi amaçlanmıştır. Reaksiyon başarılı ancak reaksiyon sonucunda istenen ürün düşük verimle ele geçirilmiştir. Verim artırma çalışmaları devam etmektedir.



4.1 Sonuç

Bu çalışmada ligand olarak kullanılabilecek yeni çok dişli oksazolin türevlerinin sentezlenmesi ve bunların metal bağlama özellikleri ve reaksiyonlardaki katalitik aktivitelerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu bağlamda; yapılan çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmektedir.

- Benzoik asit türevlerinde (2,4-dihidroksibenzoik asit, 2,6-dihidroksibenzoik asit) –OH gruplarının farklı yönlendirme etkileri nedeniyle oluşan yan ürünlerin sayısının fazla olmasından dolayı ksanten türevleri elde edilememiş ve bu yüzden oksazolin basamağına geçilememiştir.
- 2,4-Dihidroksibenzoik asitte –OH gruplarının farklı yönlendirme etkileri nedeni ile oluşan yan ürünlerin sayısını azaltabilmek için karboksil ve –OH grupları tek aşamada korunmuş fakat sentezlenen dioksinon bileşiği üzerinden de ksanten elde edilememiştir.
- 2,4-Dihidroksibenzoik asit reaksiyonunda reaktif olan ve ürün çeşitliliğinin azaltılması amacıyla formaldehit yerine benzaldehit kullanılmış fakat yapılan reaksiyondan sonuç alınamamıştır.
- Oksazolinin benzen halkası yerine piran halkası üzerinde olduğu, ayrıca oksazolinin çift dişli ligand olarak davranabilmesi için de N atomuna yakın heteroatom bulunduran oksazolin süstitüe ksanten bileşiği sentezlenmiştir.

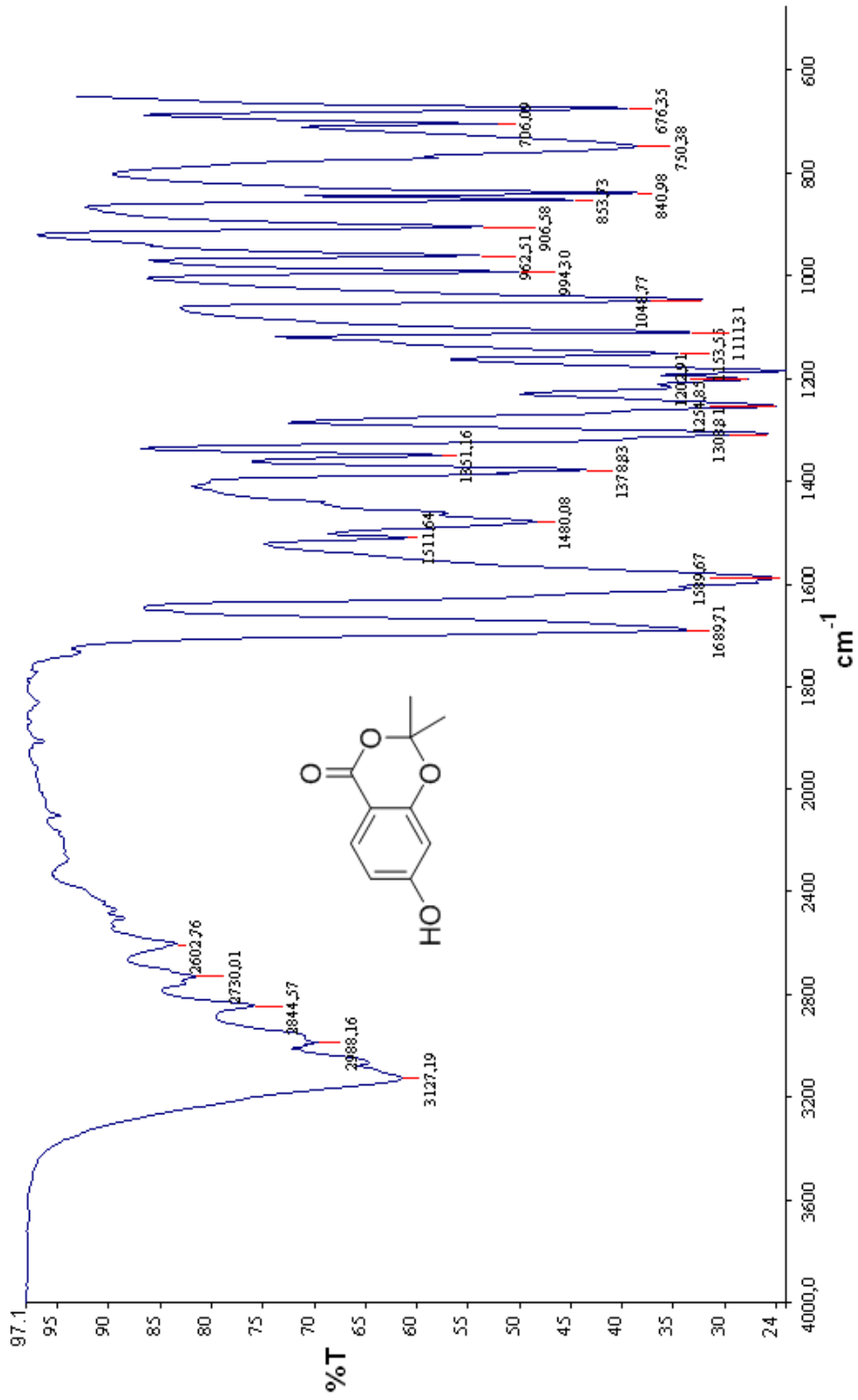
- Sentezlenen oksazolin süstitüe ksanten bileşğinin ZnCl₂, CuCl₂, Yb(OTf)₃ metal tuzlarıyla kompleks oluşum reaksiyonu denenmiştir.
- Sadece ZnCl₂ metal tuzu ile kompleks oluşumu gözlenmiştir.
- Oluşan kompleksin katalitik aktivitesi çeşitli reaksiyonlarda (halojenasyon, siklopropanlama reaksiyonu) denenmiştir.
- Halojenasyon reaksiyonunda, etilasetoasetatın katalitik bromlanması, kompleks katalitik aktivite göstermiştir.
- Siklopropanlama reaksiyonunda, N-metil-N-fenilbüt-2-enamid ile diazomalonatın katalitik siklopropanlanması, kompleks katalitik aktivite göstermemiştir.
- CuCl₂ ile kompleks oluşumu gözlenememesinin nedeni oksazolin halkası yakınındaki O atomundan dolayı (Cu(2)-O(1)) etkileşime girmesiyle yapının penta-koordine hale gelmeye zorlanmasından kaynaklandığı düşünülmüştür.
- Ligandın çok dişli ligand olarak davranmasını sağlamak amacıyla oksazolin grubuna yakın konumda, piran halkasına bağlı fenil halkasında –OCH₃ grubunun olduğu, yeni bir oksazolin süstitüe ksanten türevi sentezlenmesi amaçlanmış fakat –OCH₃ grubunun sterik etkisi nedeniyle ksanten bileşği sentezlenememiştir.
- -OH Gruplarının farklı yönlendirme etkileri nedeniyle birçok yan ürün oluşumundan dolayı izole edilemeyen ksanten bileşğinde 2,4-dihidroksibenzoik asit yerine 3,7-dihidroksinaftoik asit kullanılarak – OH gruplarının süstitüe olduğu benzoksanten bileşği sentezlenmiştir.
- Sentezlenen ksanten türevinden oksazolin bileşği sentezlenmesi amaçlanmıştır. Reaksiyon başarılı ancak reaksiyon sonucunda istenen ürün düşük verimle ele geçirilmiştir. Verim arttırma çalışmaları devam etmektedir.

KAYNAKLAR

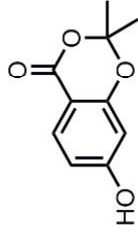
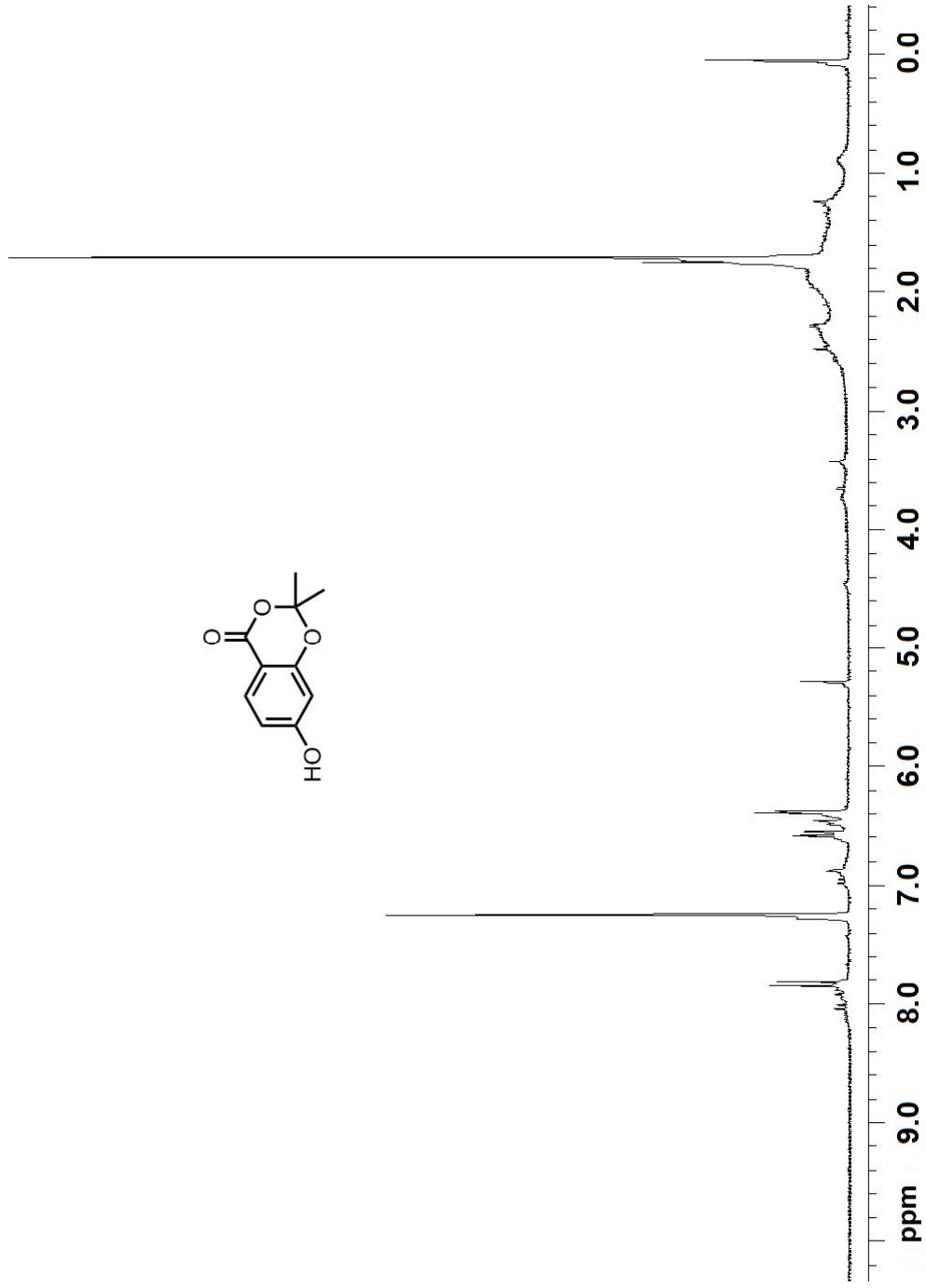
- [1] Meyers, A. I., Mihelich, E. D., 1976, The synthetic stility of 2-oxazolines, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* , **15**, 270-281.
- [2] Wipf, P., 1995, Synthetic studies of biologically active marine cyclopeptides, *Chem. Rev.* , **95**, 2115-2134.
- [3] Desimoni, G., Faita, G., Jørgensen, K. A., 2006, C₂-symmetric chiral bis(oxazoline) ligands in asymmetric catalysis, *Chemical Reviews*, **106**, 3561-3651.
- [4] Moersch, G. W., 1951, Oxazoline compounds, *US.Patent*, No:2, 562, 113.
- [5] Wehrmeister, H. L., 1962, Condensation of aromatic aldehydes with oxazolines and a new synthesis of cinnamic acids, *Tetrahedron*, **27**, 4418-4420.
- [6] Frump, A. J., 1971, Oxazolines. Their preparation, reactions and applications, *Chemical Reviews*, **71**, 483-505.
- [7] Palmer, D. C., 2004, Oxazoles: synthesis, reactions and spectroscopy, *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, ISBN: 0-471-21925-8.
- [8] Lambert, R. F., Thompson, G., 1996, Preparation of 2-Oxazolines and 2-Thiazolines, *U.S.Patent*, No: 3, 268, 544.
- [9] Killmer, L. B., Pridgen, L. N., 1981, New synthesis of 2-substituted-2-oxazolines:transition –metal-catalyzed cross-coupling of grignards with 2-(methylthio)-4,4-dimethyl-2- oxazoline, *J. Org. Chem*, **46**, 5402- 5404.
- [10] Krespan, C. G., 1963, Selected 2-oxazolines and 2-thiazolines and their preparation, *U.S.Patent*, No: 3, 108, 114.
- [11] Culbertson, B. M., 2002, Cyclic imino ethers in step-growth polymerizations, *Prog. Polym. Sci.*, **27**, 579-626
- [12] Gómez, M., Muller, G., Rocamora, M., 1999, Coordination chemistry of oxazoline ligands, *Coordination Chemistry Reviews*, **193-195**, 769-835.

- [13] Curran, D., Kanemasa, S., Oderaotoshi, Y., Tanaka, J., Wada, E. P., Yamamoto, H., 1997, Cationic aqua complexes of the C_2 -symmetric *trans*-chelating ligand (*R,R*)-4,6-dibenzofurandiyl-2,2'-bis(4-phenyloxazoline). Absolute chiral induction in Diels–Alder reactions catalyzed by water-tolerant enantiopure Lewis acids, *J. Org. Chem.* , **62**, 6454.
- [14] Aoki, K., Iwasa, S., Ishima, Y., Widagdo, H. S., Nishiyama, H., 2004, Synthesis of novel chiral bis(2-oxazoliny)l)xanthene (xabox) ligands and their evaluation in catalytic asymmetric 1,3-dipolar cycloaddition reactions of nitrones with 3-crotonoyl-2-oxazolidinone, *Tetrahedron Lett.* , **45**, 2121-2124.
- [15] Bernardi, L., Jørgensen, K. A., 2005, *Chem. Commun.* , 1324-1326.
- [16] Hughes, W. B., 1960, Method of inhibiting corrosion of metals, *U.S. Patent*, No: 2, 924, 571.
- [17] Donaldson, R. E., Thompson, H. A., White, C. C., 1961, Treated textile fiber, *U.S. Patent*, No: 2, 976, 186.
- [18] Hiltmann, R., Stdepel, K., Puls, W., Woolweber, H., 1969, 2-Phenylamino-2-oxazolines and their production, *British Patent*, No:1, 139, 458.
- [19] Woolf, C., 1968, Method for combating microorganisms with an alkyl substituted oxazoline, *U.S. Patent*, No:3,366,537.
- [20] Abu-Omar, M. M., Drees, M., McPherson, L. D., Khan, S. I., Strassner T., 2004, Multielectron atom transfer reactions of perchlorate and other substrates catalyzed by rhenium oxazoline and thiazoline complexes: reaction kinetics, mechanisms, and density functional theory calculations, *Inorg. Chem.* , **43**, 4036-4050.
- [21] Akar, A., Sirkecioglu, O., Tahnh, N., 1995, Synthesis of 14-alkyl-14H-dibenzo[a, j]xanthenes, *J. Chem. Research (S)*, 502.
- [22] Hadfield, A., Green, K., Schweitzer, H., Trova, M. P., 1994, *Syn. Commun.* , **24**, 1025-1028.
- [23] Curran, D., Kanemasa, S., Oderaotoshi, Y., Tanaka, J., Wada, E. P., Yamamoto, H., 1988, Transition-metal aqua complexes of 4,6-dibenzofurandiyl-2,2-bis(4-phenyl oxazoline). effective catalysis in diels-alder reactions showing excellent enantioselectivity, extreme chiral amplification, and high tolerance to water, alcohols, amines, and acids, *Journal of American Chemical Society*, **110**, 3074-3088.
- [24] Andersson, P. G., Temme, O., Taj, S. A., 1998, Highly Enantioselective intermolecular Cu(I)-catalyzed cyclopropanation of cyclic enol ethers. Asymmetric total synthesis of (+)-quebrachamine, *J. Org. Chem.* , **63**, 6007-6015.

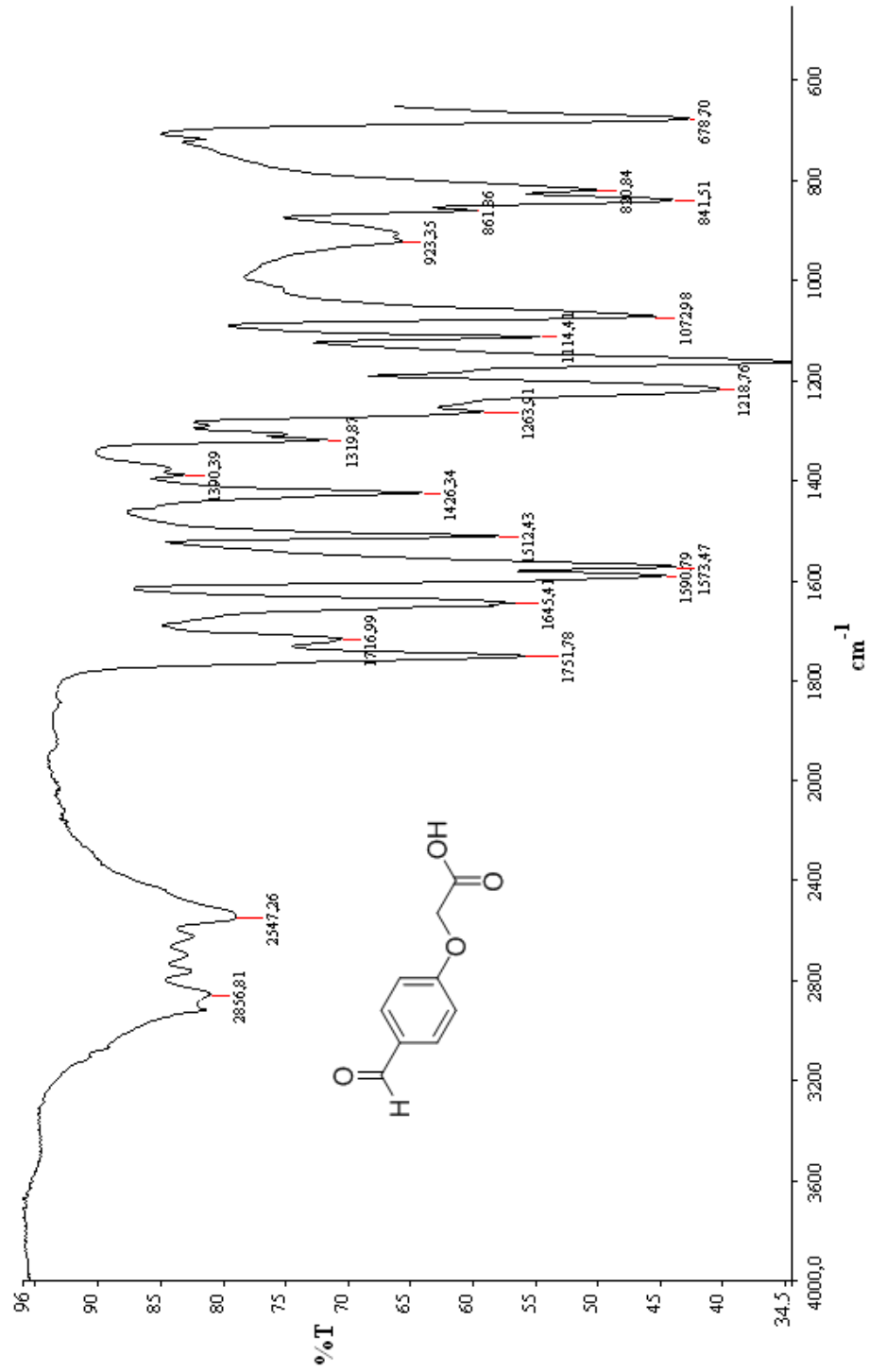
EKLER



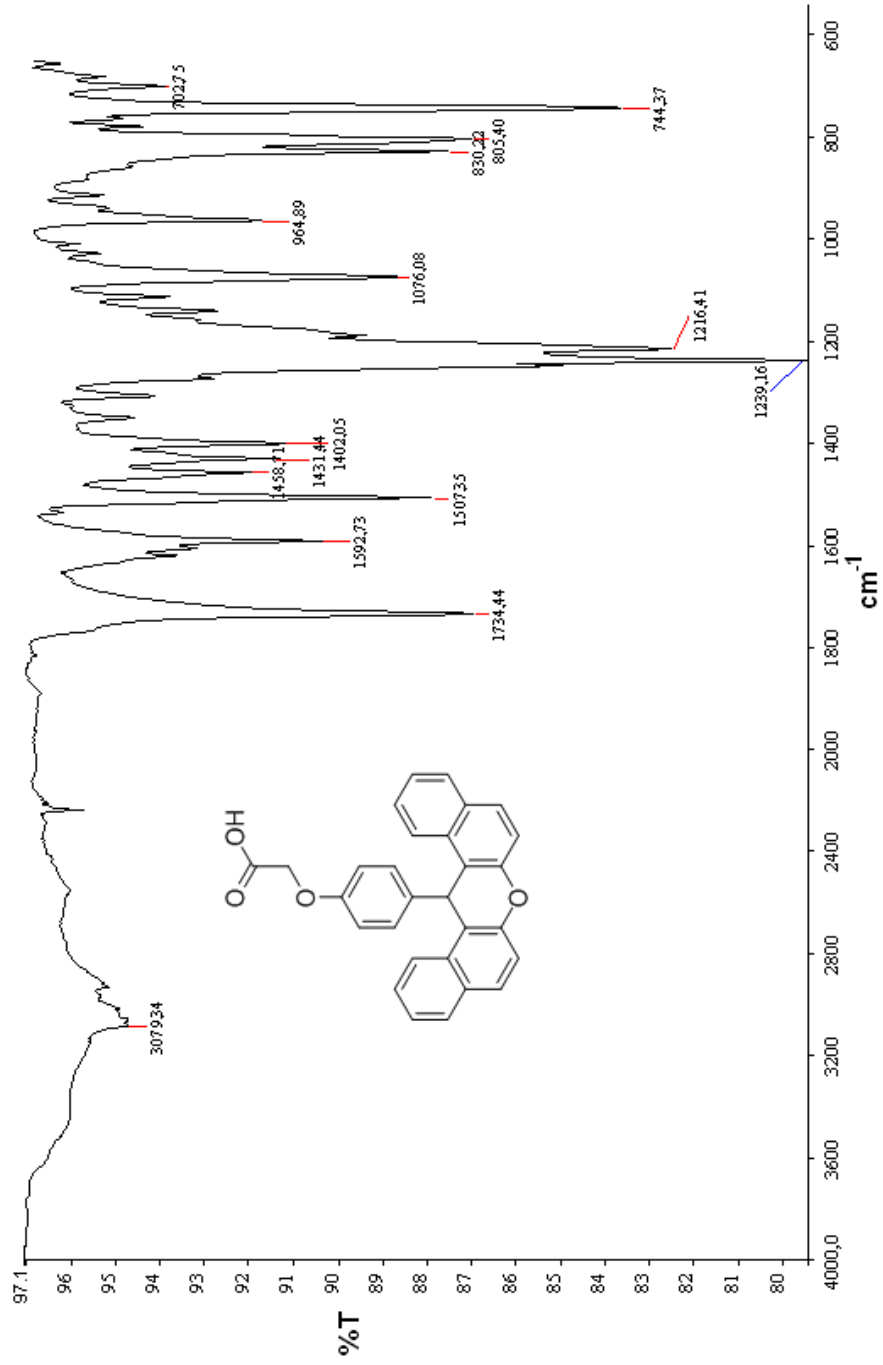
Şekil A-1: 7-Hidroksi-2,2-Dimetil-4H-Benzo[d][1,3]Dioksin-4-onun IR Spektrumu.



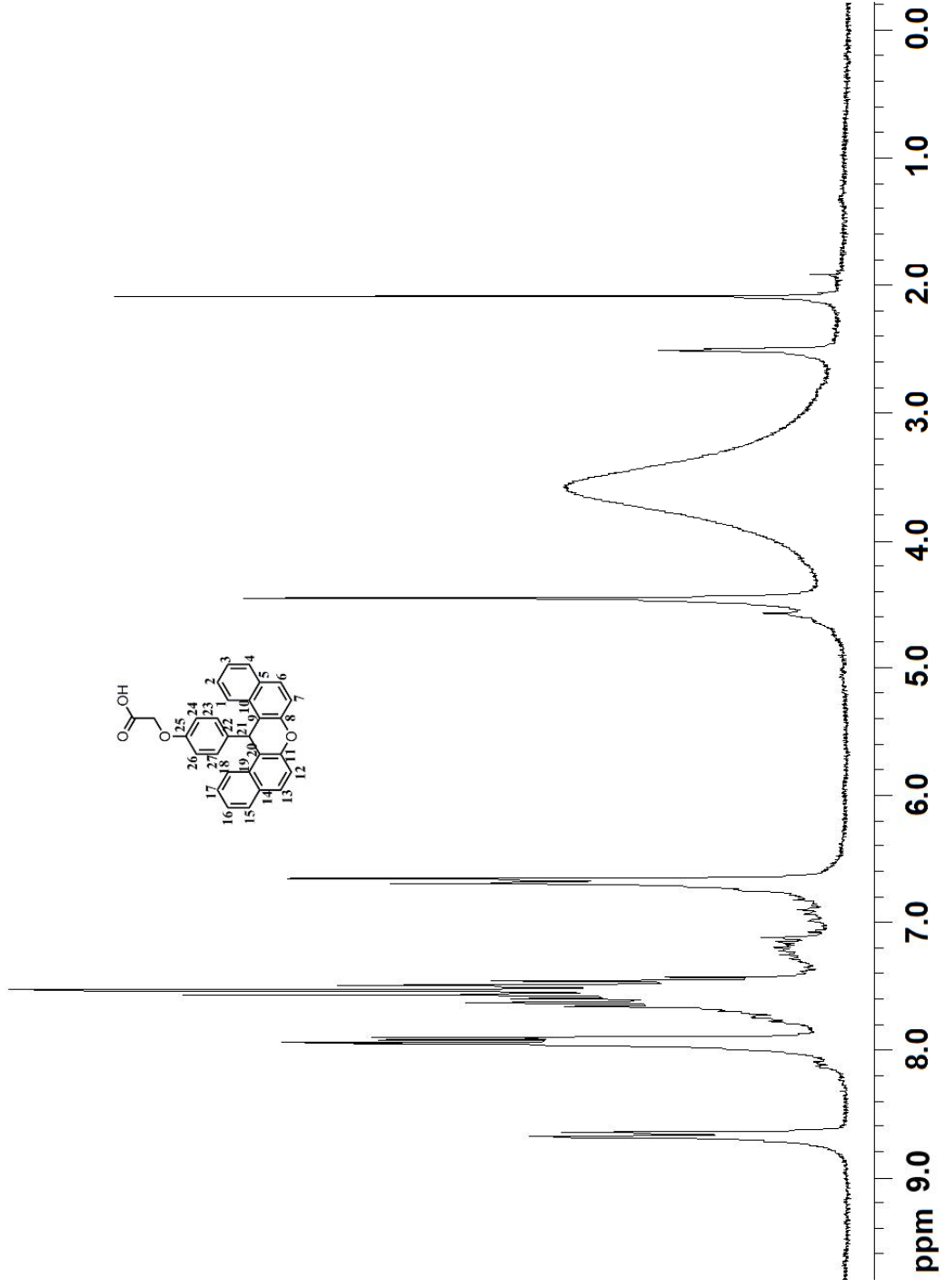
Şekil A-2: 7-Hidroksi-2,2-Dimetil-4H-Benzo[d][1,3]Dioksin-4-onun ¹HNMR spektrumu.
(Çözücü: d-CHCl₃).



Şekil A-3: 2-(4-Formilfenoksi)Asetik Asitin IR Spektrumu.

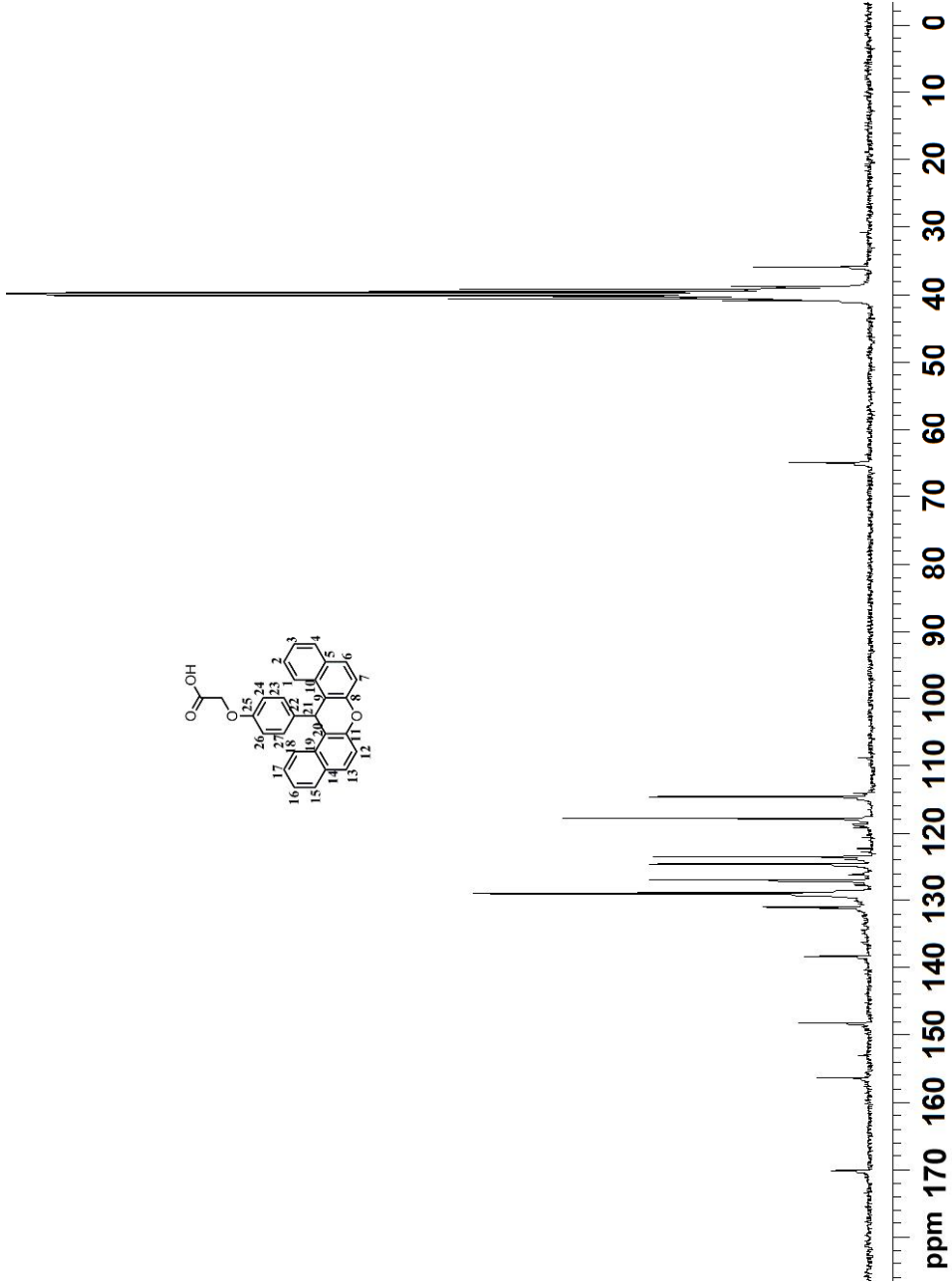


Şekil A-4: 2-(4-(14H-Dibenzo[a,j]Ksanten-14-yl)Fenoksi)Asetik Asitin IR



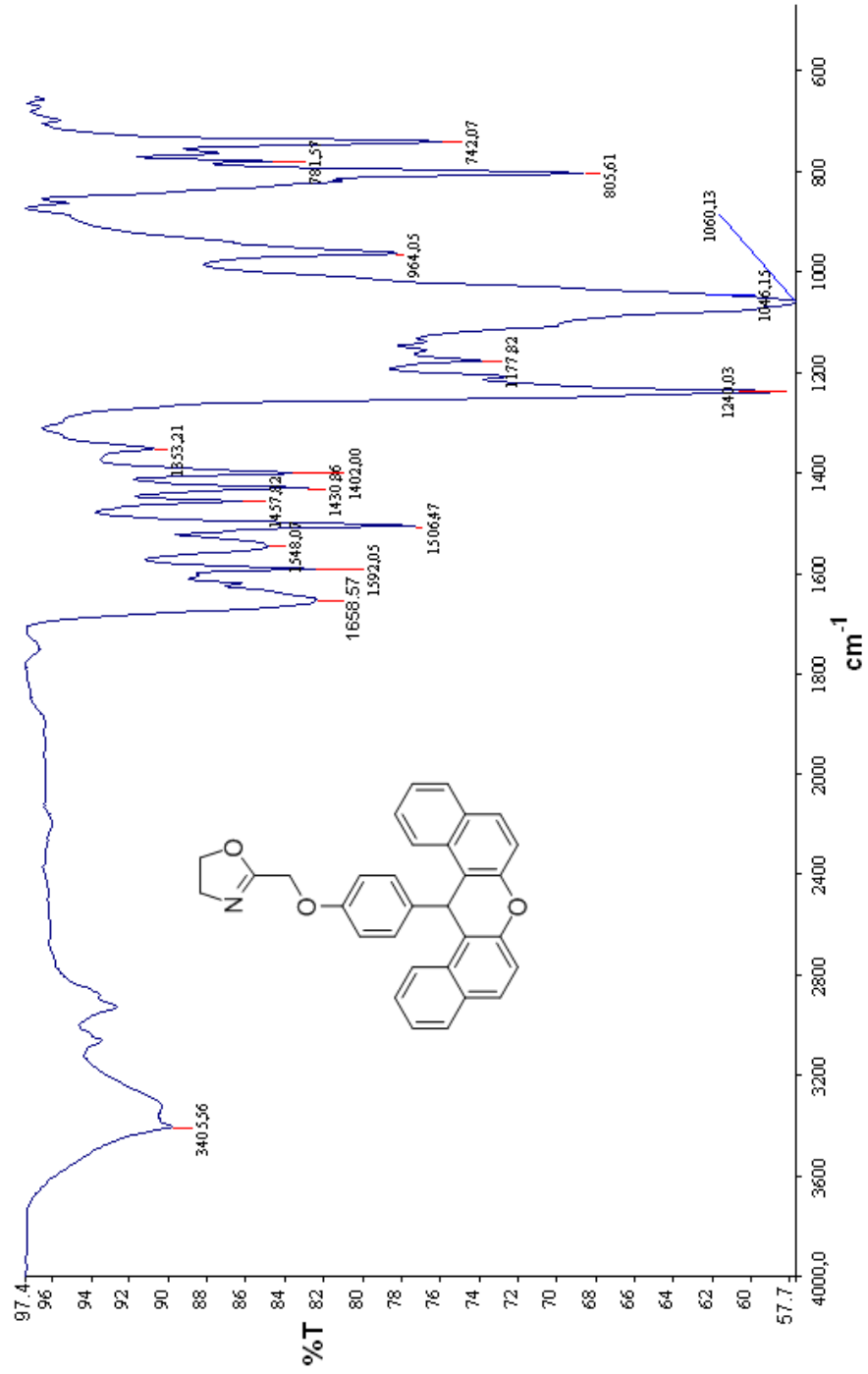
Şekil A-5: 2-(4-(14*H*-Dibenzo[*a, j*]Ksanten-14-*il*)Fenoksi)Asetik Asitin ¹H NMR Spektrumu.

(Çözücü: d-DMSO).

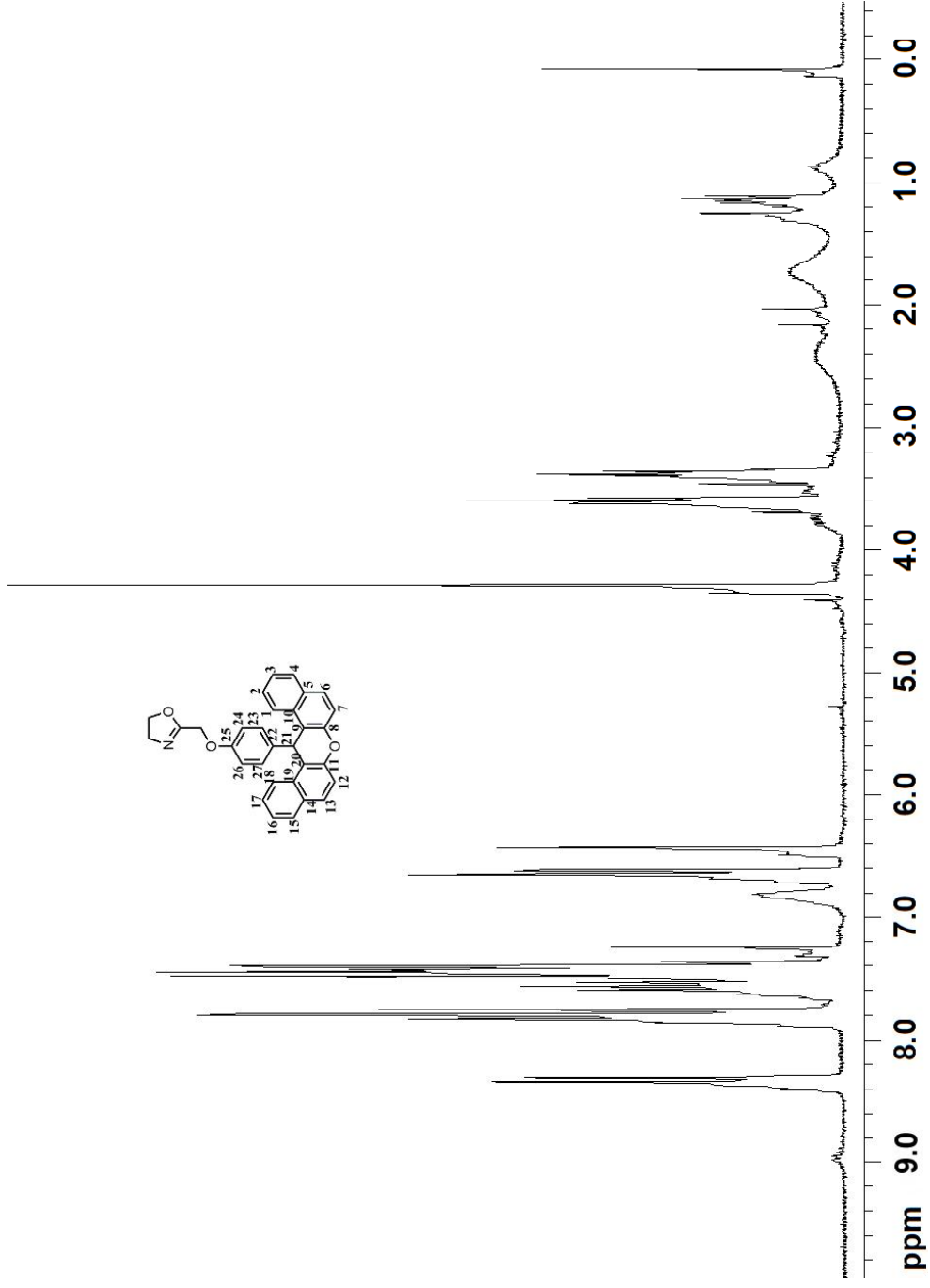


Şekil A-6: 2-(4-(14*H*-Dibenzo[*a, j*]Ksanten-14-il)Fenoksi)Asetik Asitin ¹³CNMR Spektrumu.

(Çözücü: d-DMSO).

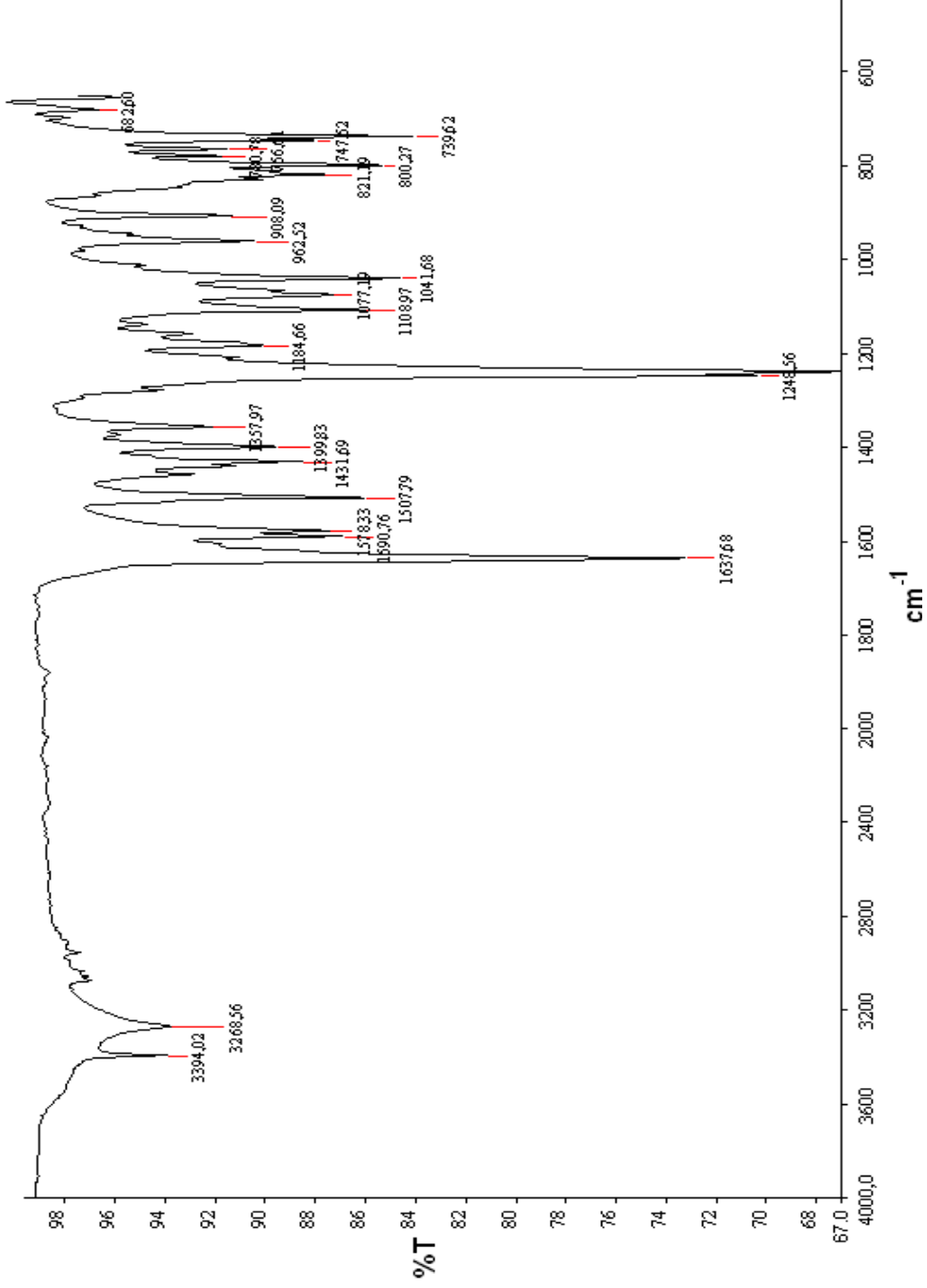


Şekil A-7: 2-((4-(14H-Dibenzo[a, j]ksanten-14-il)Fenoksi)Metil)-4,5-Dihidroksazolün IR Spektrumu



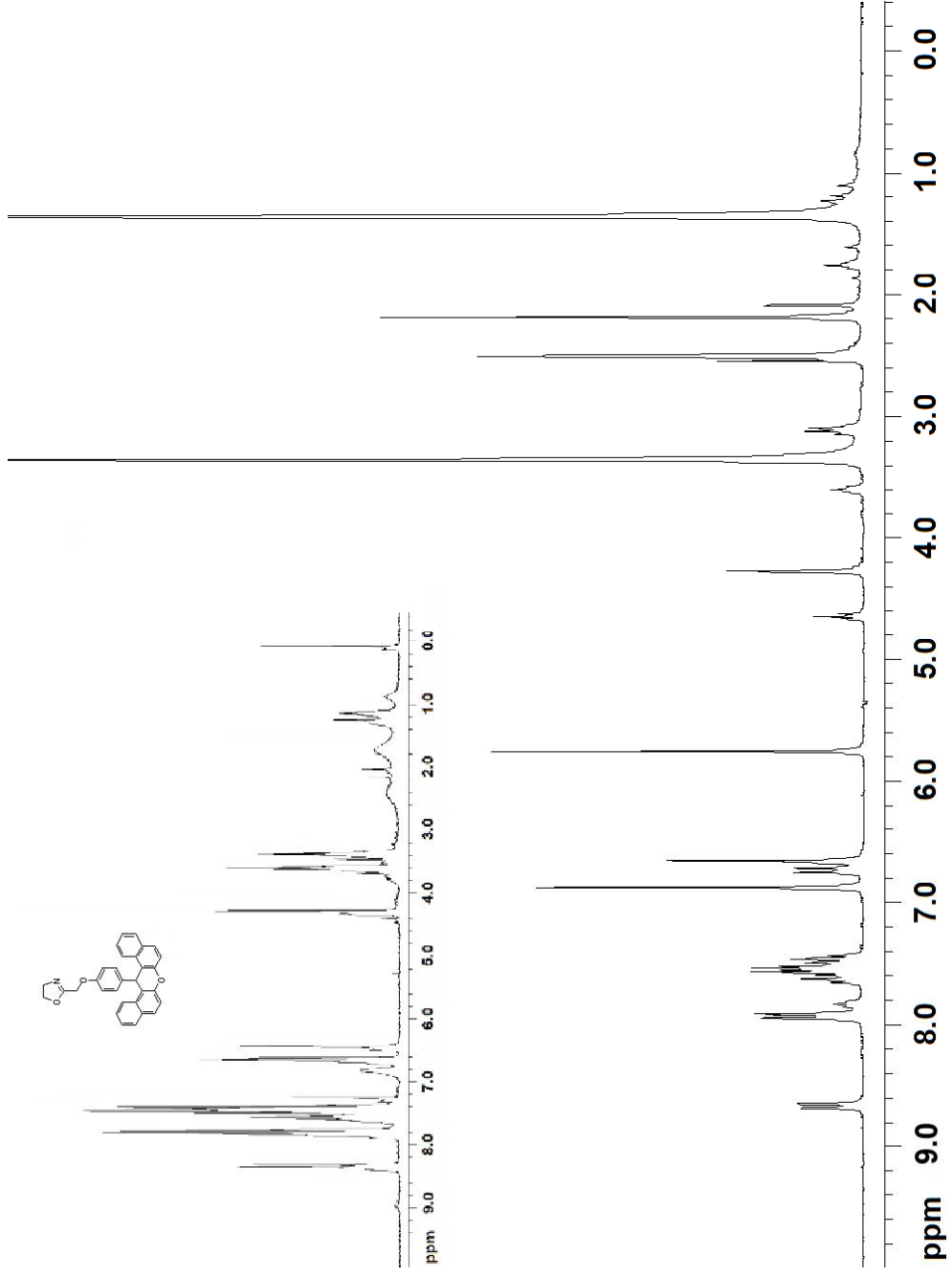
Şekil A-8: 2-((4-(14H-Dibenzo[a, j]Ksanten-14-yl)Fenoksi)Metil)-4,5-Dihidrooksazolün ¹H NMR Spektrumu.

(Çözücü: d-CHCl₃).



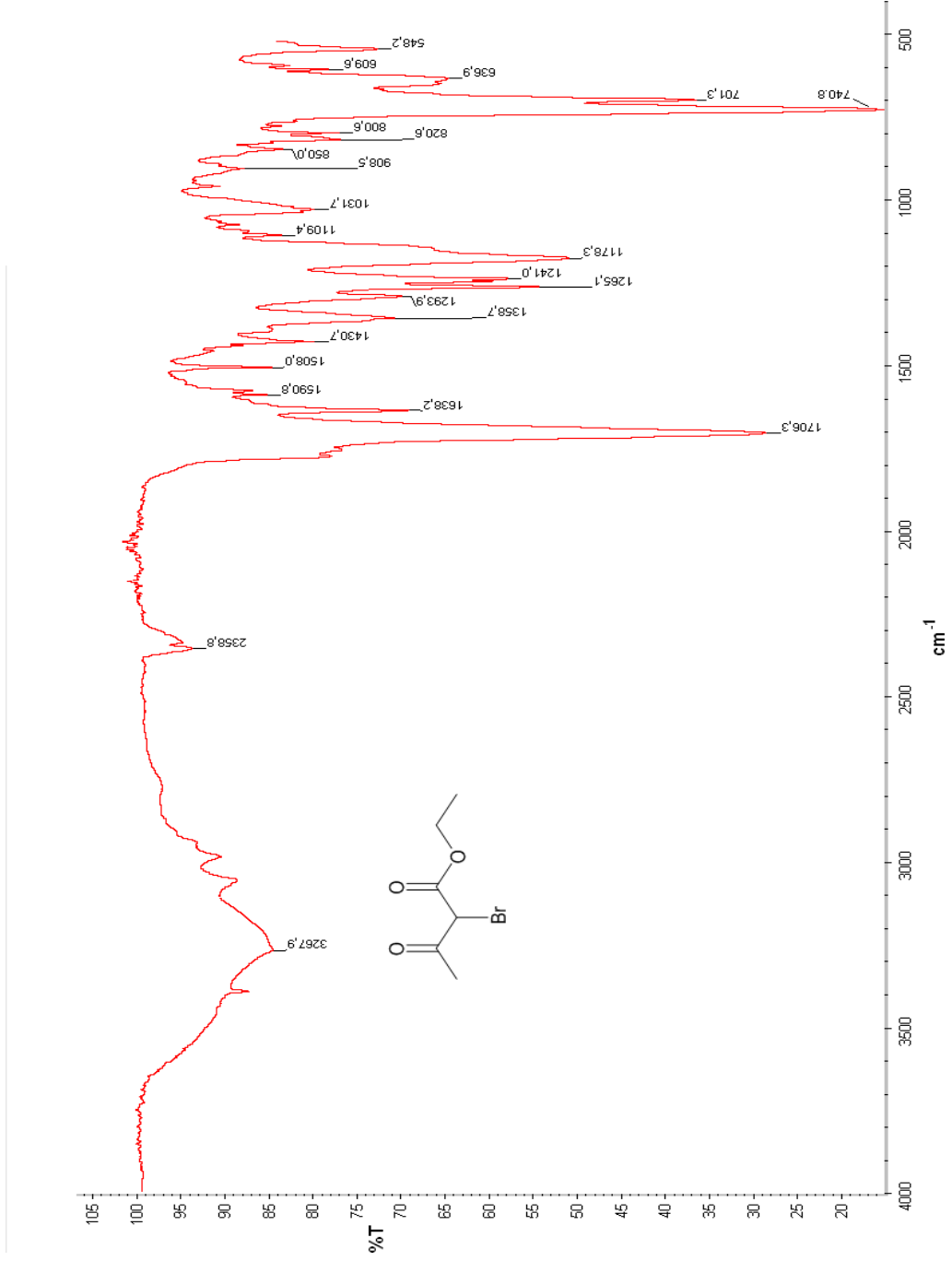
Şekil A-9: 2-((4-(14*H*-Dibenzo[*a, j*]Ksanten-14-*il*)Fenoksi)Metil)-4,5-Dihidrooksazolün ZnCl₂ ile Reaksiyonu

Sonucu Oluşan Kompleksin IR Spektrumu.

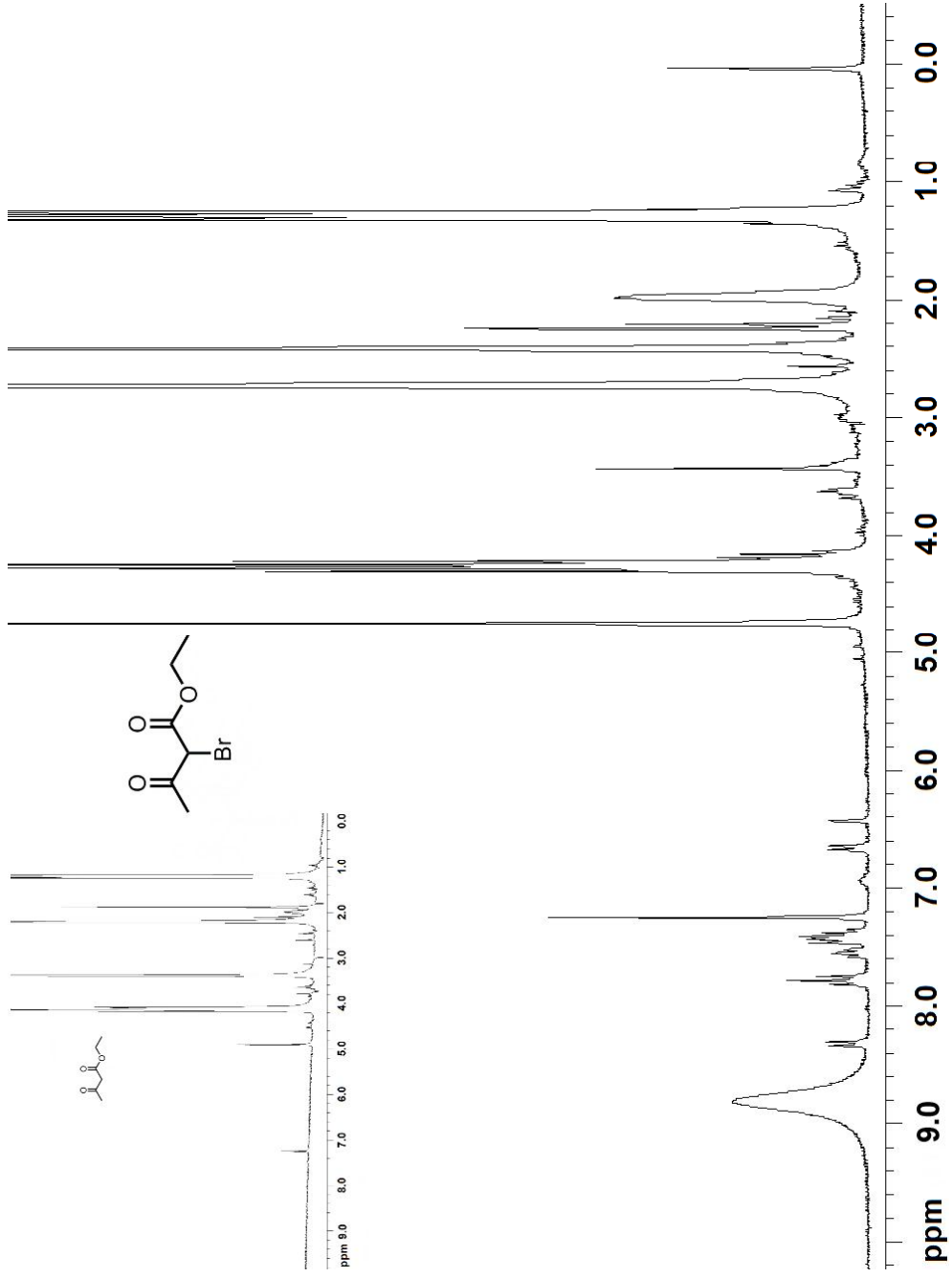


Şekil A-10: 2-((4-(14*H*-Dibenzo[*a, j*]Ksanten-14-*i*)Fenoksi)Metil)-4,5-Dihidrooksazolün ZnCl₂ ile Reaksiyonu

Sonucu Oluşan Kompleksin ¹H NMR Spektrumu. (Çözücü: d-DMSO).

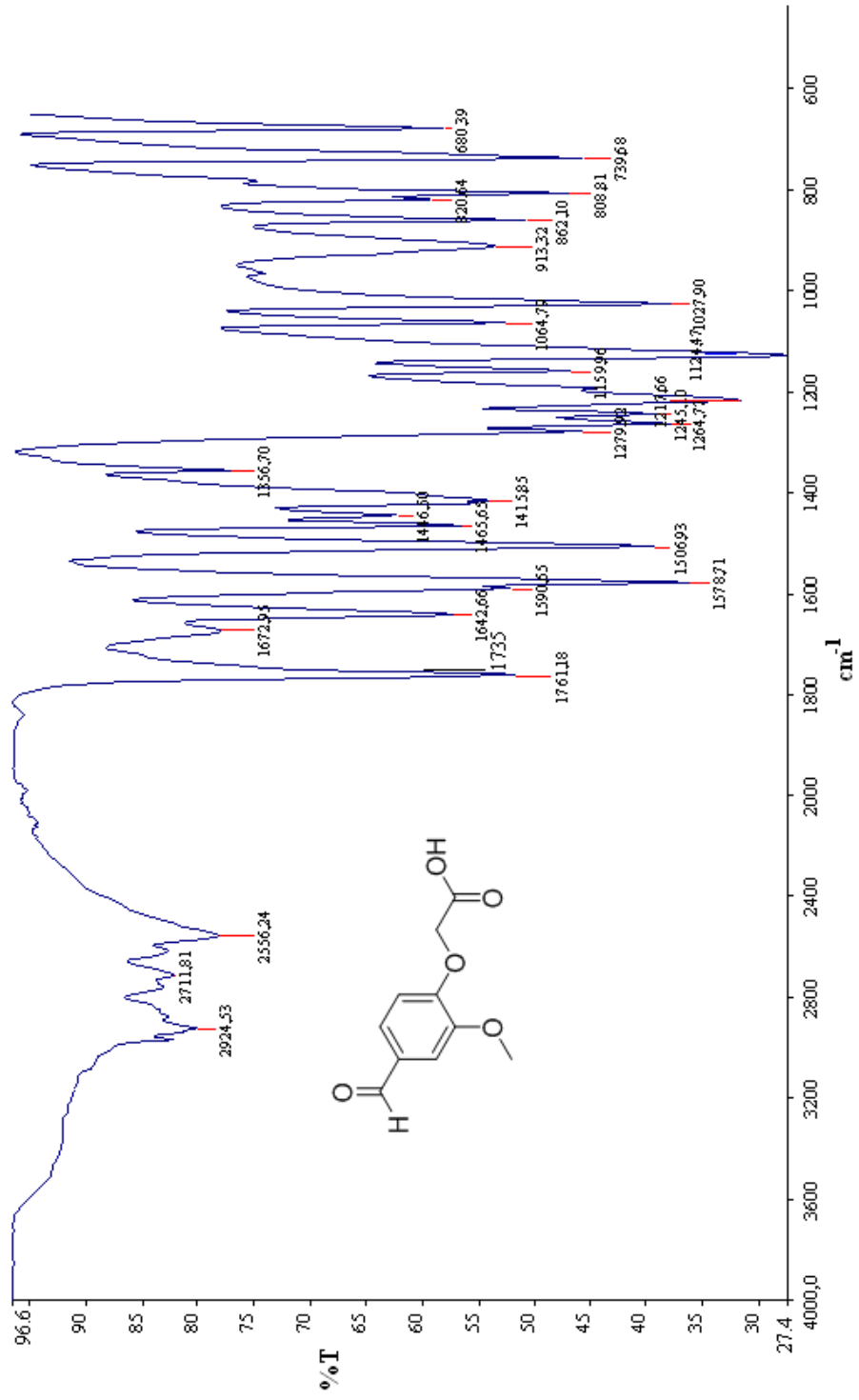


Şekil A-11: Etilasetoasetatın Katalitik Halojenasyon Reaksiyonuna ait IR Spektrumu.

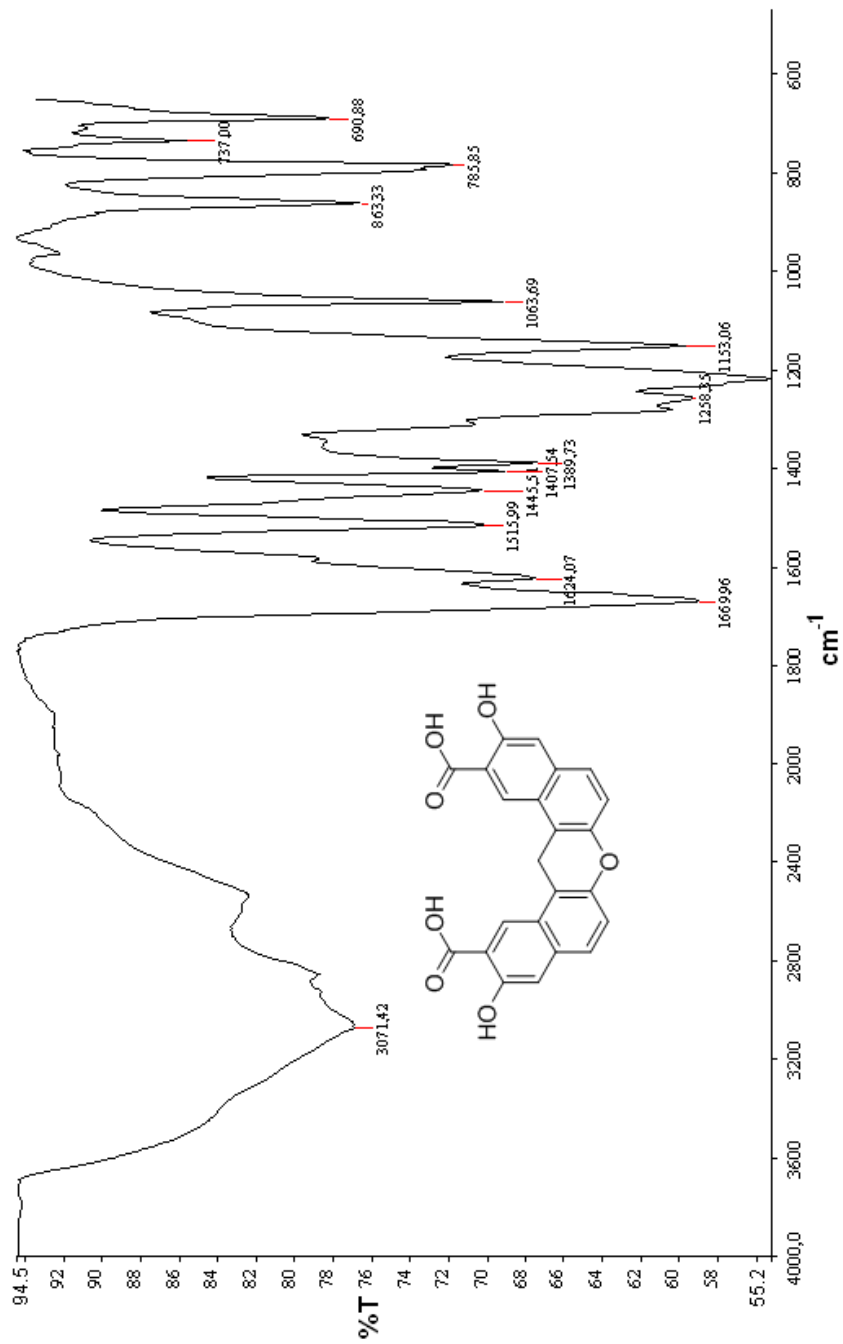


Şekil A-12: Etilasetatın Katalitik Halojenasyon Reaksiyonuna ait ^1H NMR Spektrumu.

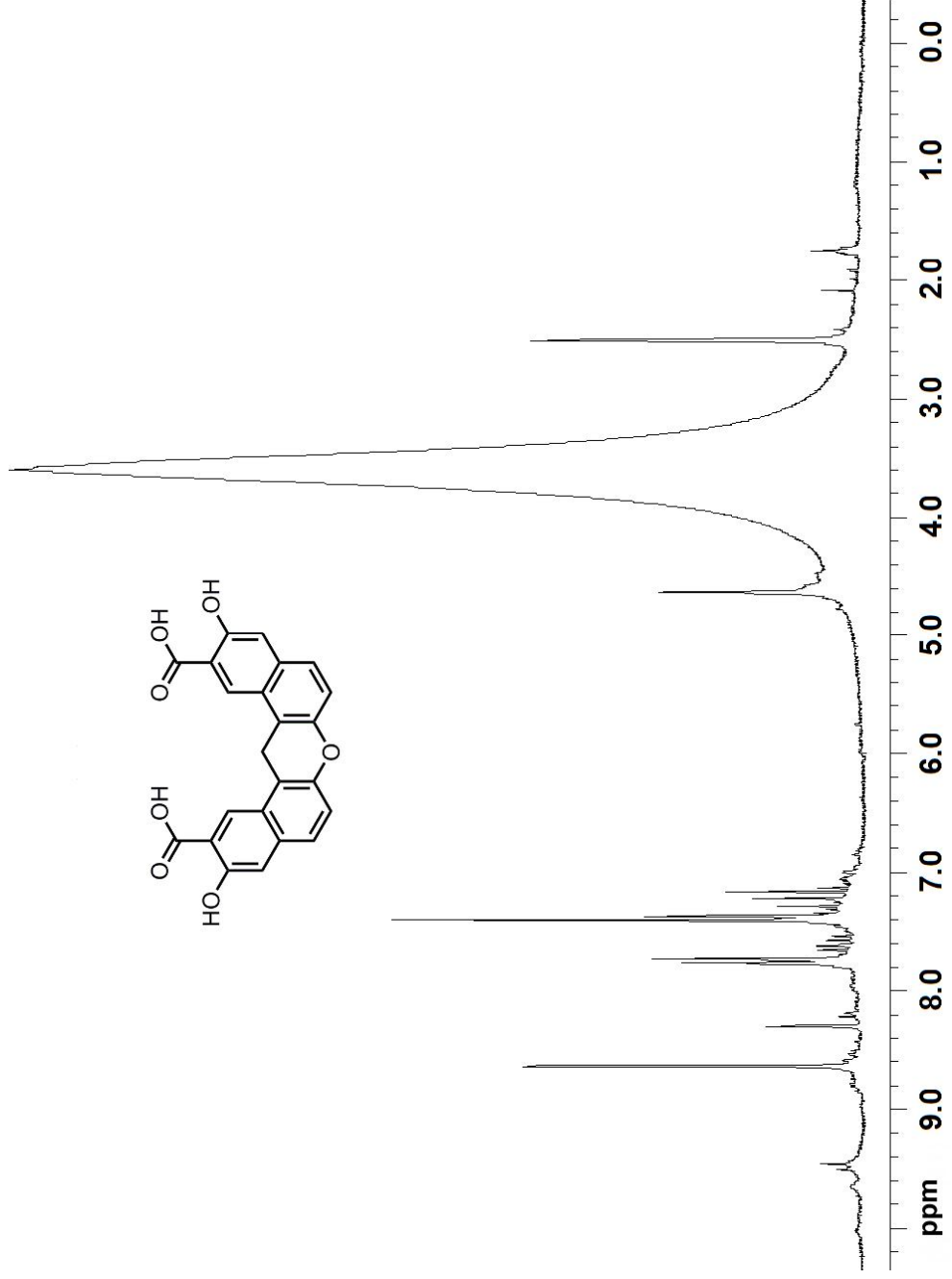
(Çözücü: d-CHCl_3).



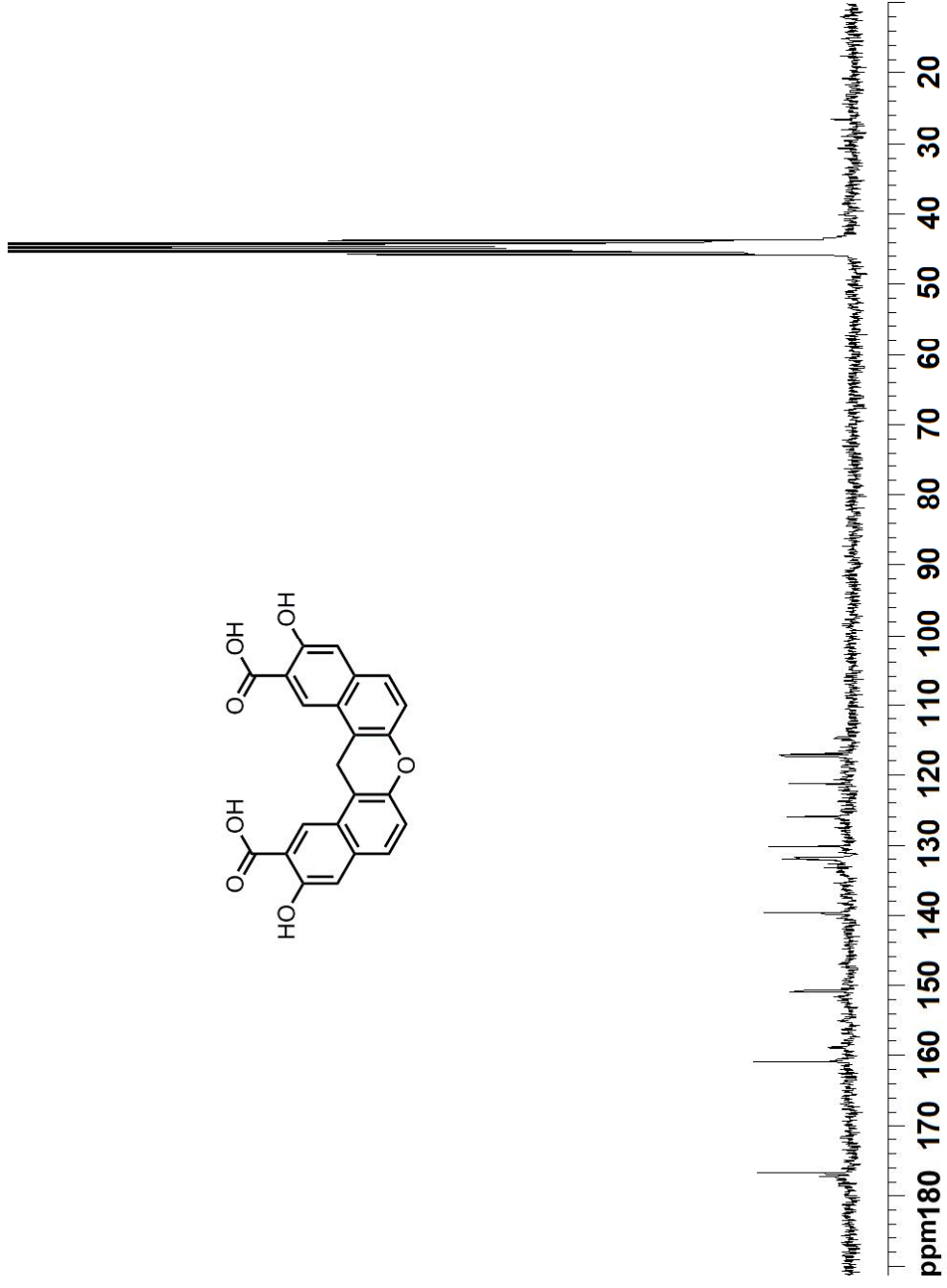
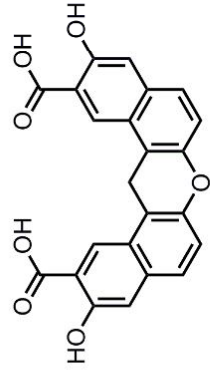
Şekil A-13: 2-(4-Formil-2-Metoksifenoksi)Asetik Asitin IR Spektrumu.



Şekil A-14: 3,11-Dihidroksi-14*H*-Dibenzo[*a,j*]Ksanten-2,12-Dikarboksilik Asitin IR Spektrumu.



Şekil A-15: 3,11-Dihidroksi-14H-Dibenzo[a,j]Ksanten-2,12-Dikarboksilik Asitin ¹H NMR Spektrumu.
(Çözücü: d-DMSO).



Şekil A-16: 3,3'-Dihidroksi-1,1'-Dibenzo[*a, a'*]Ksanten-2,2'-Dikarboksilik Asitin ¹³CNMR Spektrumu.

(Çözücü: d-DMSO).

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Zeynep KÖKÇE

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul-18/10/1983

Adres: Yıldırım Mah. Tamer Sok. No:22/3 B.Paşa/İST

Lisans Üniversitesi: Anadolu Üniversitesi