

NAFTOFURAN VE NAFTODİOKSOSİN

TÜREVLERİNİN SENTEZİ

39260

DOKTORA TEZİ

Y. Müh. Ayşegül ACUNER TUNCA

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 11.12.1992

Tezin Savunulduğu Tarih : 21.4.1993

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ahmet AKAR

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Çakıl ERK

: Prof. Dr. Hadi ÖZBAL

ÖNSÖZ

Doktora çalışmalarım boyunca, danışmanım olarak her konuda desteğini gördüğüm hocam Prof. Dr. Ahmet AKAR'a; deneysel çalışmalarım sırasında bilgisi ve deneyimlerinden yararlandığım Doç. Dr. Naciye TALINLI'ya; her konuda yardımlarını gördüğüm Okan SİRKECİOĞLU ve Dr. Turan ÖZTÜRK'e; ayrıca Organik Kimya Anabilim Dalı'ndaki diğer hocalarıma ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Son olarak tüm eğitim yaşantım süresince bana her konuda destek olan annem ve babam ile eşime gösterdikleri her türlü yardım için teşekkür ederim.

Aralık 1992

Ayşegül ACUNER TUNCA

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	V
SUMMARY.....	VI
BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
BÖLÜM 2. TEORİK KISIM.....	3
2.1. Asetalleşme Tepkimeleri ve Asetaller.....	3
2.1.1. Asit Ortamda Asetalleşme Tepkimesi.....	3
2.1.2. Bazik Ortamda Asetalleşme Tepkimesi.....	7
2.1.3. Metal Katalizörler.....	7
2.1.4. Fotolitik Asetalleşme.....	7
2.1.5. Halkalı Asetaller.....	7
2.2. Naftofuronaftofuran Türü Bileşikler.....	9
2.3. Nafto[1,3]dioksosin Türü Bileşikler.....	15
BÖLÜM 3. DENEYSEL KISIM.....	17
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	17
3.2. Kullanılan Teknikler ve Aletler.....	17
3.2.1. İnce Tabaka Kromatografisi.....	17
3.2.2. Kolon Kromatografisi.....	18
3.2.3. Viskozite Ölçümleri.....	18
3.2.4. FTIR Spektrofotometresi.....	18
3.2.5. NMR Spektrofotometresi.....	18
3.2.6. Kütle Spektrofotometresi.....	18
3.3. Aldehitlerin Bisülfid Türevlerinin Eldesi...18	
3.3.1. Glioksalbisülfid Sentezi.....	18
3.3.2. Glutardialdehitbisülfid Sentezi.....	19
3.4. Naftollerin Mono Metoksi Türevlerinin Eldesi19	
3.4.1. 1-Hidroksi-5-metoksinaftalin Sentezi.....	19
3.5. Aldehitbisülfid Türevlerinin Naftollerle Tepkimeleri.....	20
3.5.1. Standart Yöntem.....	20
3.5.2. 7a,14c-Dihidronaftofuro[2,1-b]naftofuran Sentezi.....	20
3.5.3. 2-(2-Tiyonaftalin)[2,1-b]naftotiyofen Sentezi.....	20

3.5.4.	2,13-Dihidroksi-7a,14c-dihidronaftofuro [2,1-b]naftofuran Sentezi.....	21
3.5.5.	6,9-Dihidroksi-7a,14c-dihidronaftofuro [2,1-b]naftofuran Sentezi.....	21
3.5.6.	4,9-Dimetoksi-6b,13a-dihidronaftofuro [1,2-b]naftofuran Sentezi.....	21
3.5.7.	Polimerik Naftofuronaftofuran I Sentezi...	22
3.5.8.	Polimerik Naftofuronaftofuran II Sentezi..	22
3.5.9.	8,16-Propano-16H-dinafto[2,1-d,g] [1,3] dioksosin Sentezi.....	22
3.5.10.	8,16-Propano-16H-dinafto[2,1-d,g] [1,3] ditiyosin Sentezi.....	23
3.5.11.	4,10-Dimetoksi-7,15-propano-7H-dinafto [1,2-d,g] [1,3]dioksosin Sentezi.....	23
3.5.12.	Polimerik Naftodioksosin I Sentezi.....	23
3.5.13.	Polimerik Naftodioksosin II Sentezi.....	24
3.5.14.	Polimerik Naftodioksosin III Sentezi.....	24
3.6.	Hidroksi Naftofuran Bileşiklerinin Türevlerinin Sentezi.....	24
3.6.1.	2-Hidroksi-13-metoksi-7a,14c-dihidro naftofuro[2,1-b]naftofuran Sentezi.....	24
3.6.2.	2-Hidroksi-13-asetoksi-7a,14c-dihidro naftofuro[2,1-b]naftofuran Sentezi.....	25
3.6.3.	2-Hidroksi-13-benzoksi-7a,14c-dihidro naftofuro[2,1-b]naftofuran Sentezi.....	25
3.6.4.	6,9-Diasetoksi-7a,14c-dihidronaftofuro [2,1-b]naftofuran Sentezi.....	26
3.6.5.	6,9-Dibenzoksi-7a,14c-dihidronaftofuro [2,1-b]naftofuran Sentezi.....	26
BÖLÜM 4.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	28
4.1.	Glioksal ile Gerçekleştirilen Tepkimelerin İncelenmesi.....	30
4.1.1.	Dimerik Ürünler.....	30
4.1.2.	Polimerik Ürünler.....	43
4.2.	Glutardialdehit ile Gerçekleştirilen Tepkimelerin İncelenmesi.....	50
4.2.1.	Dimerik Ürünler.....	50
4.2.2.	Polimerik Ürünler.....	59
4.3.	Hidroksi Naftofuran Bileşikleri ile Gerçekleştirilen Tepkimelerin İncelenmesi...	65
KAYNAKLAR.....		78
ÖZGEÇMİŞ.....		84

ÖZET

Bu çalışmada glioksal ve glutardialdehit'in 2-naftol, 2-tiyonaftol, 2,7-dihidroksinaftalin, 2,3-dihidroksi naftalin, 2,6-dihidroksinaftalin, 1,5-dihidroksinaftalin ve 1-hidroksi-5-metoksinaftalin ile asitli ortamda kondensasyonu incelenmiştir.

Glioksal'in 2-naftol, 2-tiyonaftol, 2,7-dihidroksi naftalin, 2,3-dihidroksinaftalin ve 1-hidroksi-5-metoksi naftalin ile tepkimesi sonucunda sırasıyla, 7a,14c-dihidronaftofuro[2,1-b]naftofuran, 7a,14c-dihidronaftotiyofeno[2,1-b]naftotiyofen, 2,13-dihidroksi-7a,14c-dihidronaftofuro[2,1-b]naftofuran, 6,9-dihidroksi-7a,14c-dihidronaftofuro[2,1-b]naftofuran ve 4,9-dimetoksi-6b,13a-dihidronaftofuro[1,2-b]naftofuran ele geçmiştir.

Glutardialdehit ise 2-naftol, 2-tiyonaftol ve 1-hidroksi-5-metoksinaftalin ile tepkimesi sonucunda 8,16-propano-16H-dinafto[2,1-d,g][1,3]dioksosin, 8,16-propano-16H-dinafto[2,1-d,g][1,3]ditiyosin ve 4,10-dimetoksi-7,15-propano-7H-dinafto[1,2-d,g][1,3]dioksosin bileşiklerini oluşturmuştur.

2,6-Dihidroksinaftalin ve 1,5-dihidroksinaftalin ile gerçekleştirilen tepkimelerde hem glioksal hem de glutardialdehit ile beklenen dimerik ürün yerine polimer ele geçmiştir. Yalnız glutardialdehit glioksal'den farklı olarak 2,7-dihidroksinaftalin ile de polimer oluşturmuştur.

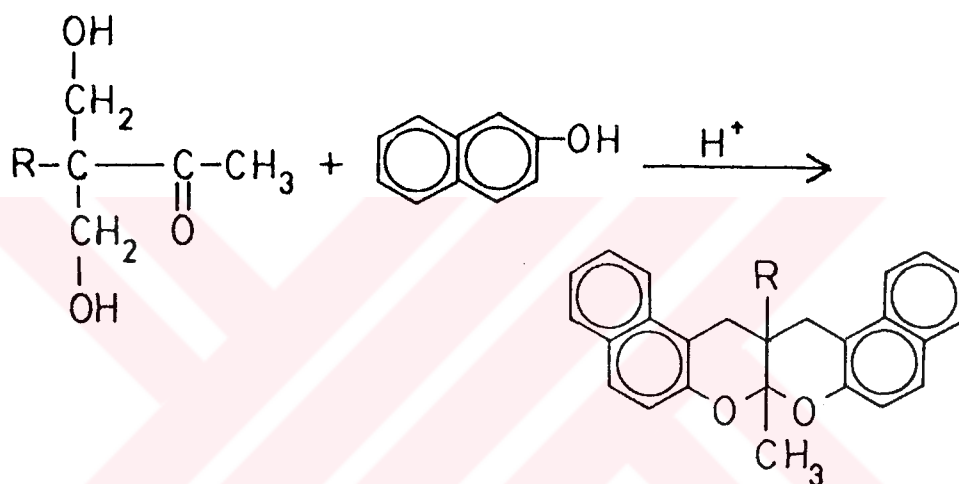
Ayrıca elde edilen hidroksinaftofuran bileşikleri üzerinde de tepkimeler gerçekleştirilerek bunların mono ve di metoksi, asetoksi ile benzoksi türevleri elde edilmiştir.

Ürünlerin yapılarının incelenmesinde FTIR, NMR ve kütle spektroskopisi yöntemleri kullanılmıştır. Polimerlerin tanımlanmasında ise viskozite ölçümlerinden yararlanılmıştır.

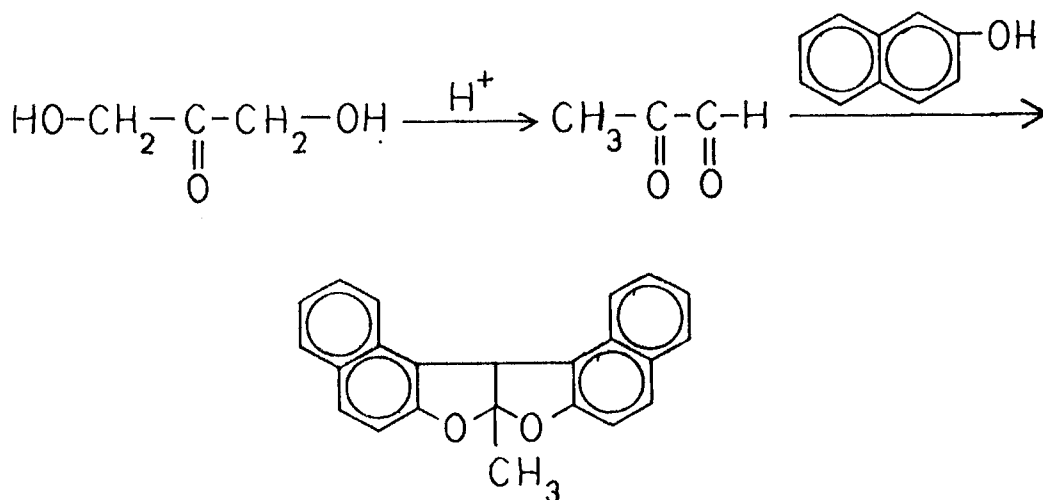
SUMMARY

SYNTHESIS OF NAPHTHOFURAN AND NAPHTHODIOXOCIN DERIVATIVES

Naphthopyranonaphthopyran derivatives were synthesized via the condensation reaction between dimethylol ketones and 2-naphthol in our laboratories previously.

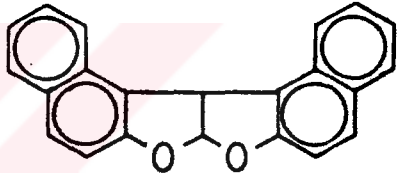
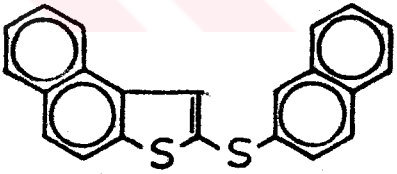
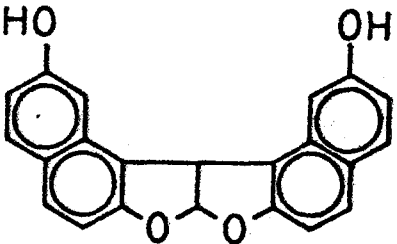


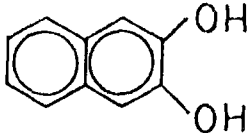
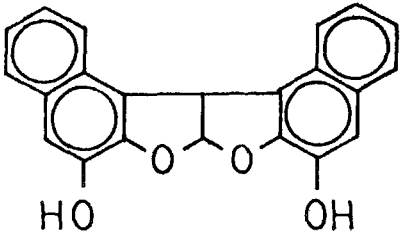
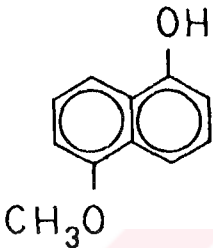
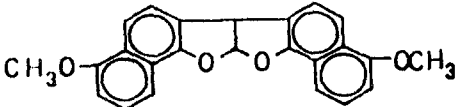
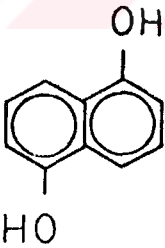
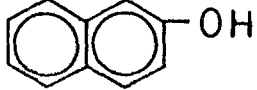
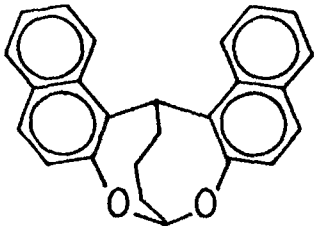
Similar condensation reaction was carried out by 1,3-dihydroxyacetone with 2-naphthol and it was observed that the product was formed via methyl glyoxal and 2-naphthol. It was suggested that 1,3-dihydroxyacetone first transformed to methyl glyoxal in acidic media and then reacted with naphthol.

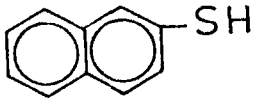
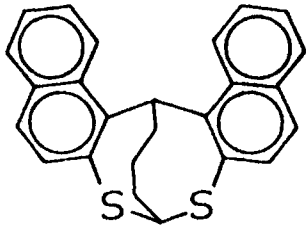
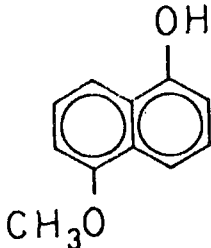
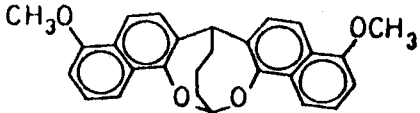
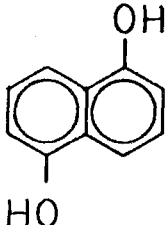


In this work, the reaction of dicarbonyl compounds such as glyoxal (ethanedial) and glutardialdehyde (1,5-pentandial) with 2-naphthol, 2-thionaphthol, 2,7-dihydroxynaphthalene, 2,6-dihydroxynaphthalene, 2,3-dihydroxynaphthalene, 1,5-dihydroxynaphthalene and 1-hydroxy-5-methoxynaphthalene in acidic media were studied and the resulting products were characterized with FTIR, ^1H -NMR and mass spectra. In the table 1, the reaction conditions, yields and structures of products were summerized.

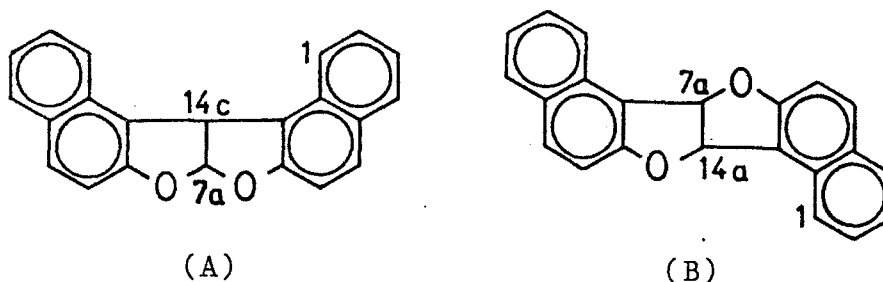
Table 1 : The reaction products of dicarbonyl compounds with naphthols. Reaction temperature:50-60°C
Reaction time:4 h

Dicarbonyl Compound	Naphthol Compound	Structure
$\begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{CHO} \end{array}$		 (I)
$\begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{CHO} \end{array}$		 (II)
$\begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{CHO} \end{array}$		 (III)

Dicarbonyl Compound	Naphthol Compound	Structure
$\begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{CHO} \end{array}$		 (IV)
$\begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{CHO} \end{array}$		 (V)
$\begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{CHO} \end{array}$		Polymeric product (VI)
$\begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{CHO} \end{array}$		Polymeric product (VII)
$\begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ (\text{CH}_2)_3 \\ \\ \text{CHO} \end{array}$		 (VIII)

Dicarbonyl Compound	Naphthol Compound	Structure
$\begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ (\text{CH}_2)_3 \\ \\ \text{CHO} \end{array}$		 (IX)
$\begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ (\text{CH}_2)_3 \\ \\ \text{CHO} \end{array}$		 (X)
$\begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ (\text{CH}_2)_3 \\ \\ \text{CHO} \end{array}$		Polymeric product (XI)
$\begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ (\text{CH}_2)_3 \\ \\ \text{CHO} \end{array}$		Polymeric product (XII)
$\begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ (\text{CH}_2)_3 \\ \\ \text{CHO} \end{array}$		Polymeric product (XIII)

7a,14c-Dihydronaphthofuro[2,1-b]naphthofuran (I) was synthesized by the reaction with glyoxal and 2-naphthol. The product was a mixture of two isomers and these were observed in the ^1H -NMR spectrum.



(A) isomer has acetal structure and showed two doublets at 5.5 ppm ($J=5.9$ Hz) and 7.1 ppm ($J=6.1$ Hz) due to the protons H14c and H7a respectively. But (B) isomer has ether structure and two identical protons (H7a and H14a) because of the symmetry. These protons showed a singlet peak at 5 ppm.

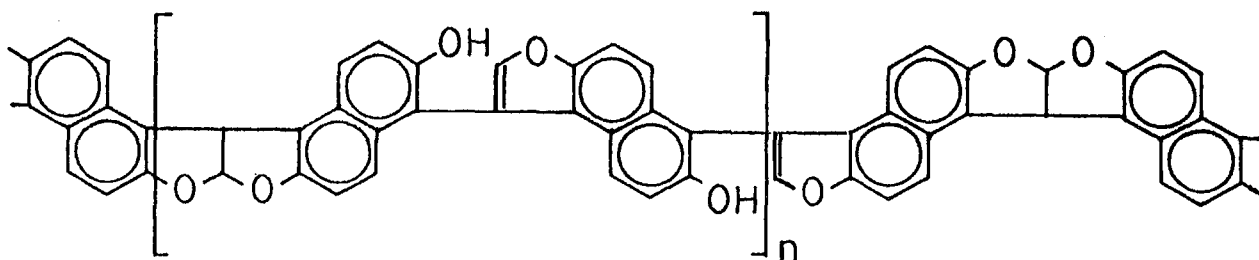
The existence of two isomers was not observed in other reactions and only acetal type products were recovered.

In the case of using 2-thionaphthol, the sulphur derivative of this structure was not produced, but 2-(2-thionaphthalene)[2,1-b]naphthothiophene (II) was obtained.

Similarly, 2,13-dihydroxy-7a,14c-dihydronaphthofuro[2,1-b]naphthofuran (III), 6,9-dihydroxy-7a,14c-dihydronaphthofuro[2,1-b]naphthofuran (IV) and 4,9-dimethoxy-6b,13a-dihydronaphthofuro[1,2-b]naphthofuran (V) were synthesized by the reactions of glyoxal with 2,7-dihydroxynaphthalene, 2,3-dihydroxynaphthalene and 1-hydroxy-5-methoxynaphthalene respectively.

However, in the case of using 2,6-dihydroxynaphthalene and 1,5-dihydroxynaphthalene, dimeric products could not be obtained, instead only polymeric products were formed. Although, these reactions were repeated under the same conditions except naphthol/glyoxal mol ratio was increased 2 to 6, the same polymer formation could not be prevented.

The structures of polymers were elucidated by using FTIR, $^1\text{H-NMR}$ spectra and solution viscosity. FTIR spectra showed that the hydroxyl content of the polymers were much higher than the chain end hydroxyls. Furthermore the same result was observed in $^1\text{H-NMR}$ spectra by calculating the ratio of hydroxyl protons to H14c proton of the acetal structure. From these results, the structure of polymers were proposed as follows.

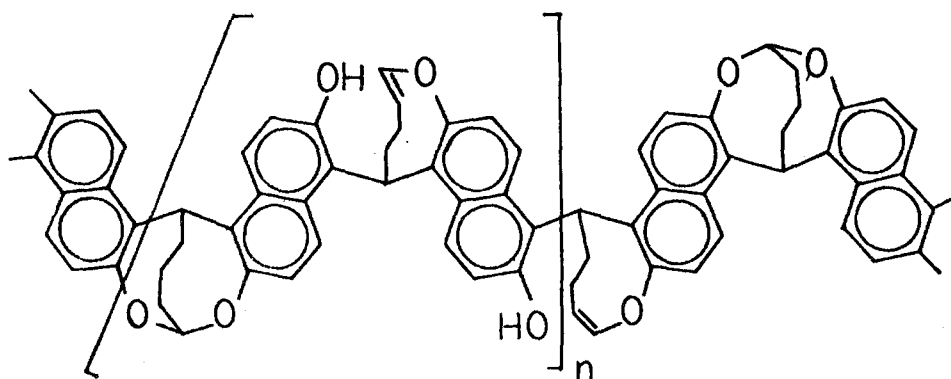


Glutardialdehyde was also reacted with naphthols. Dimeric products such as 8,16-propano-16H-dinaphtho[2,1-d,g][1,3]dioxocin (VIII), 8,16-propano-16H-dinaphtho[2,1-d,g][1,3]dithiocin (IX) and 4,10-dimethoxy-7,15-propano-7H-dinaphtho[1,2-d,g][1,3]dioxocin (X) were produced from the reactions of glutardialdehyde with 2-naphthol, 2-thionaphthol and 1-hydroxy-5-methoxynaphthalene respectively.

Polymeric products (XII and XIII) were obtained by using 2,6-dihydroxynaphthalene and 1,5-dihydroxynaphthalenes. However in the case of using 2,7-dihydroxynaphthalene, dimeric product could not be obtained, instead only polymeric product (XI) was isolated.

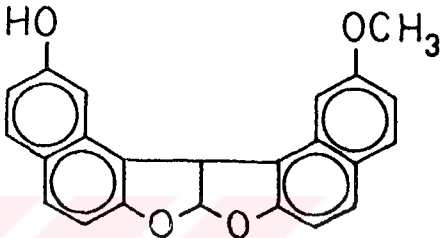
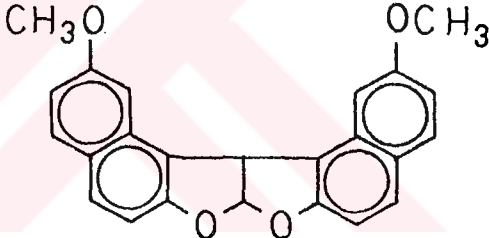
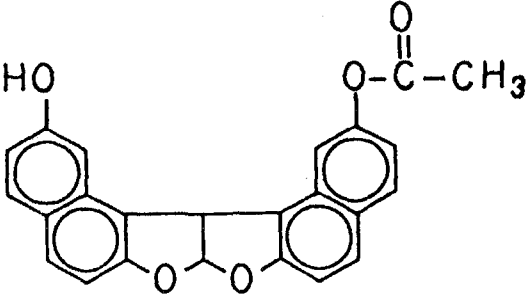
The difference between the products of glyoxal and glutardialdehyde with 2,7-dihydroxynaphthalene was explained by the structures of furofuran and dioxocin rings. In furofuran ring which formed by glyoxal, the hydroxyl groups of the compound were in 2 and 13 positions of the naphthofuran structure and close to each other. But in the dioxocin ring which formed by the corresponding dialdehyde, the hydroxyl groups were in 2 and 14 positions of the structure so that any steric hindrance was eliminated for polymerization.

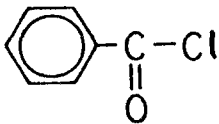
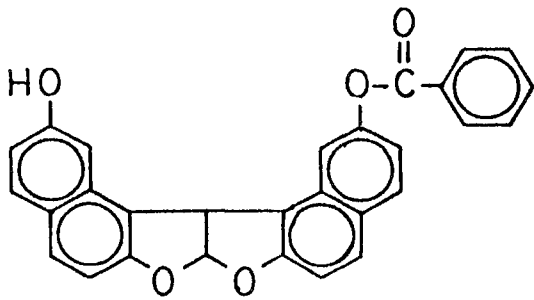
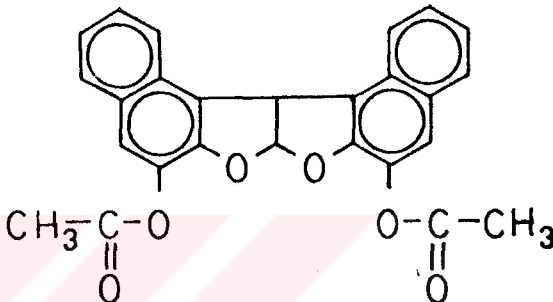
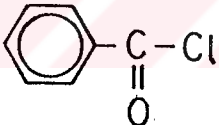
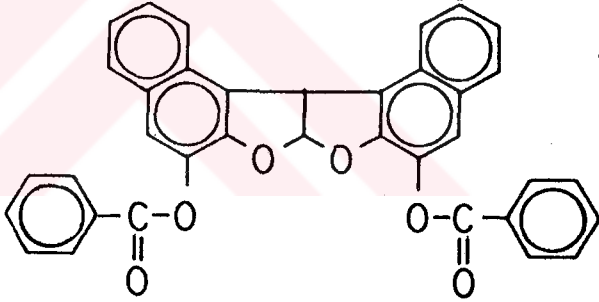
The polymers containing free hydroxyls were produced as in the case of using glyoxal and the structure of polymers was proposed as follows.



Naphthofuronaphthofuran ring is known to have some anti-cancer and anti-AIDS properties, so that some reactions such as methylation, acetylation and benzylation were carried out with resulting hydroxy naphthofuran compounds. In the following table, the reaction reagents and structures of the products were listed.

Table 2 : The functional derivatives of hydroxynaphthofuran compounds.

Naphthofuran Compound	Substitution Reagent	Structure
III	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$	  (XIV)
III	$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{Cl}$	 (XV)

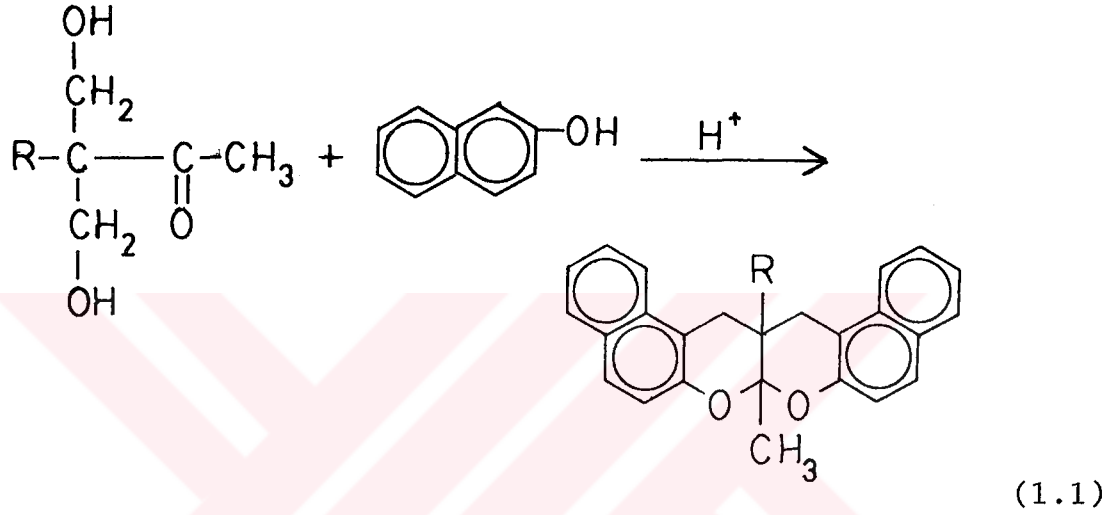
Naphthofuran Compound	Substitution Reagent	Structure
III		 (XVI)
IV	$\text{CH}_3\text{-C(=O)-Cl}$	 (XVII)
IV		 (XVIII)

As can be seen in the table 2, only the mono derivatives could be obtained from 2,13-dihydroxy-7a,14c-dihydronaphthofuro[2,1-b]naphthofuran (III) and di derivatives were obtained from 6,9-dihydroxy-7a,14c-dihydronaphthofuro[2,1-b]naphthofuran (IV).

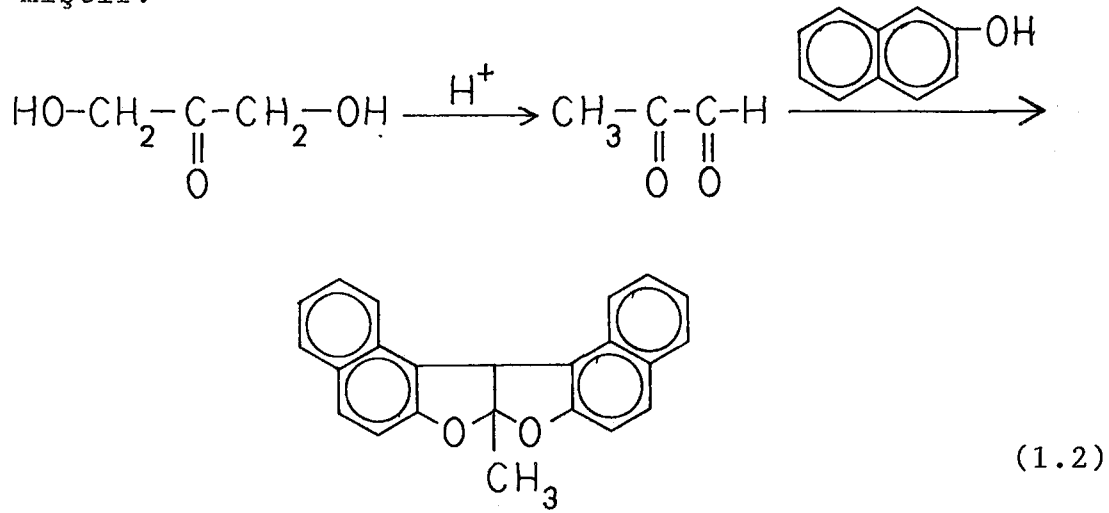
The difference between the formation of mono and di derivatives was probably due to the location of the hydroxyl groups of the compounds. It was suggested that 2 and 13 positions were sterically close enough so that the second was prevented as in acetylation and benzylation reactions. However in the case of methylation, dimethoxy derivative was obtained with low yield. This may be considered due to smaller size of methoxy groups.

BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Dimetilol ketonlarla 2-naftol'ün kondensasyonu sonucunda naftopiranon-naftopiran türü bileşiklerin sentezlenmesi daha önce birimimizde gerçekleştirilmiştir [1].



Benzeri kondensasyon tepkimesi 1,3-dihidroksiaseton ile gerçekleştirildiği zaman, oluşan ürünün metil glioksal ile 2-naftol'ün kondensasyon ürünü olduğu ortaya çıkmıştır [2]. 1,3-Dihidroksiaseton'un asitli ortamda önce metil glioksale dönüştüğü, sonra tepkimeye girdiği anlaşılmıştır.



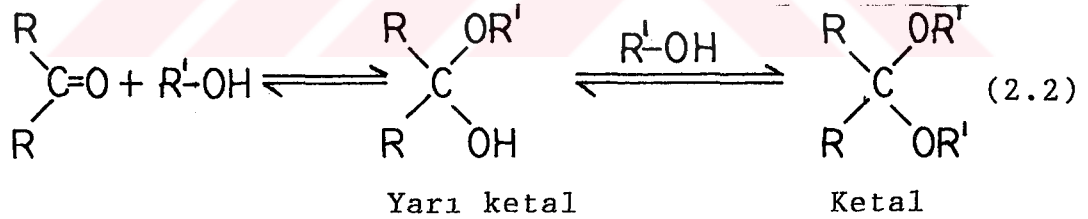
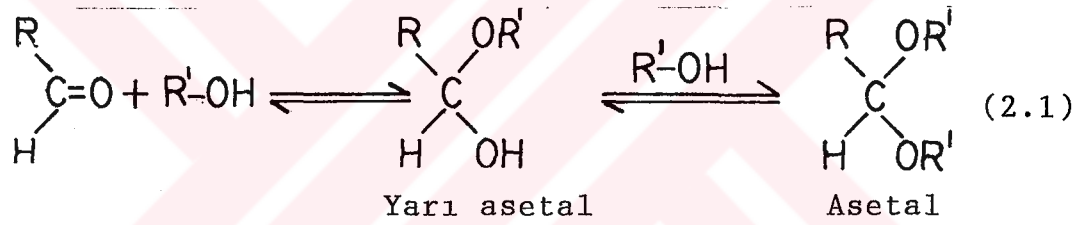
Bir α -dikarbonil bileşiği olan metil glioksal'in verdiği bu tepkimeyi en basit dikarbonil bileşiği olan glioksal ile gerçekleştirmek amacıyla bu çalışmaya başlanmıştır. Ayrıca bir başka dialdehit olarak karbonil gruplarının birbirine uzak olduğu glutardialdehit de kondensasyon için kullanılmıştır.

Naftofuronaftofuran ve naftopiranonaftopiran türü bileşikler anti-kanser ve anti-AIDS araştırmacıları tarafından test için denemeye alınan bileşik sınıfındandır. Daha önce birimimizde sentezlenen bileşiklerin bir kısmı ABD'den denemek amacıyla istenmiş ve testleri yapılmıştır. Bu çalışmanın bir amacı da bu yapıdaki bileşikleri sentezleyerek anti-kanser ve anti-AIDS zelliklerinin incelenmesini sağlamaktır. Sentez yönteminin basit ve kolay olması ile kullanılan hammaddelerin ucuz olmasına zen gösterilmiştir.

BÖLÜM 2. TEORİK KISIM

2.1. ASETALLEŞME TEPKİMELERİ VE ASETALLER

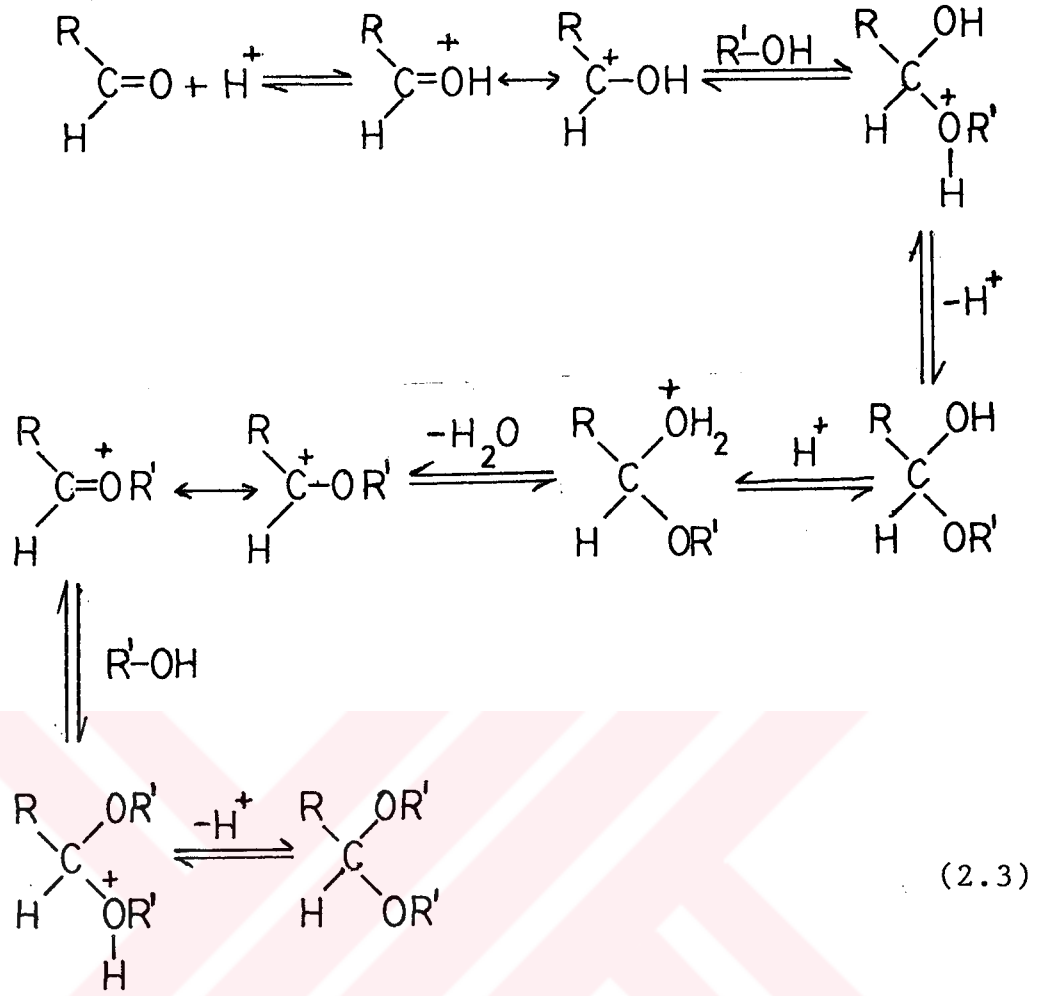
Asetal, iki molekül hidroksi bileşiği ile bir molekül karbonil bileşiğinin kondensasyon ürünüdür. Hidroksi bileşiği genellikle alkol ve nadiren de fenol veya naftoldür. Karbonil bileşiği ise aldehit veya ketondur [3]. Ketondan türeyen bileşiklere ketal adı verilmekle birlikte genel olarak hem ketondan hem de aldehitten oluşan ürünler asetal olarak adlandırılır. Tepkime aşağıdaki gibi yürür.



Aldehitlerden elde edilen asetal bileşikleri ketonlardan elde edilenlere kıyasla daha kolay oluşmaktadır [4].

2.1.1. Asit Ortamda Asetalleşme Tepkimesi

Asit ortamda asetalleşme tepkimesi aşağıdaki basamaklar üzerinden yürür [5].



(2.3)

Karbonil bileşiğindeki konjugasyon asetal oluşumunu deaktifler. Elektron çekici gruplar asetal oluşumunu arttırırken, elektron verici gruplar asetal oluşumunu azaltırlar [4].

Asetalleşme tepkimesi bir denge tepkimesidir. Verimi arttırmak için tepkime sırasında açığa çıkan suyun ortamdan uzaklaştırılması gerekmektedir. Bunun için çeşitli yöntemler uygulanabilir. Bunlar, alkol fazlasında çalışmak, suyu azeotropik damıtma veya başka bir fiziksel yöntemle uzaklaştırmak, sülfüröz asit esterleri veya ortoformatlar gibi su ile hemen tepkimeye girip suyu tutabilen maddeleri tepkime ortamına katmaktır.

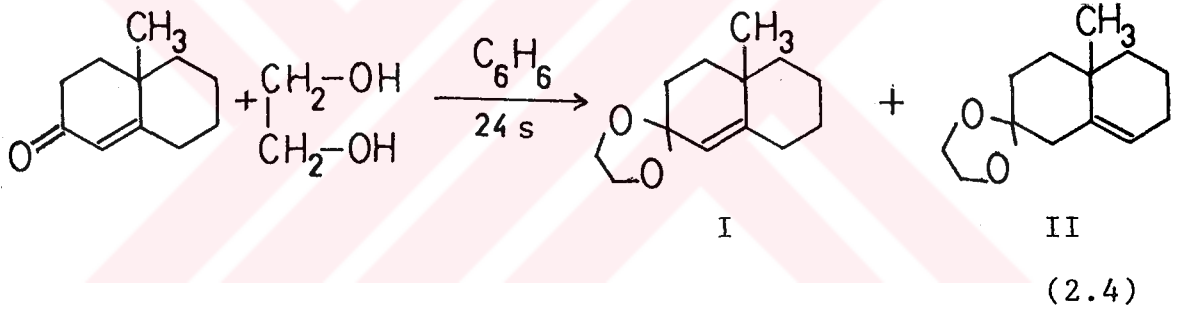
Aldehitlerin kullanıldığı tepkimelerde NH_4Cl , NH_4NO_3 , CaCl_2 , ZnCl_2 , FeCl_3 , SnCl_4 vb gibi zayıf asitler katalizör olarak kullanılır. Ketonların kullanıldığı

tepkimelerde ise H_2SO_4 , HNO_3 , $p-CH_3-C_6H_4-SO_3H$ gibi daha kuvvetli asitlere gereksinim vardır [4].

Tepkime sırasında suyu tutmak için ortoformatların kullanıldığı durumlarda katalizör olarak H_2SO_4 kullanımı, ortoester yüksek sıcaklıkta H_2SO_4 içinde bozunduğundan sakıncalıdır [6].

Ayrıca ketonlarla yapılan tepkimelerde aldehitlere kıyasla daha fazla katalizör kullanılır. Benzer şekilde konjuge ketonların kullanıldığı durumlarda da konjuge olmayanlara kıyasla daha fazla katalizör kullanılmalıdır [7].

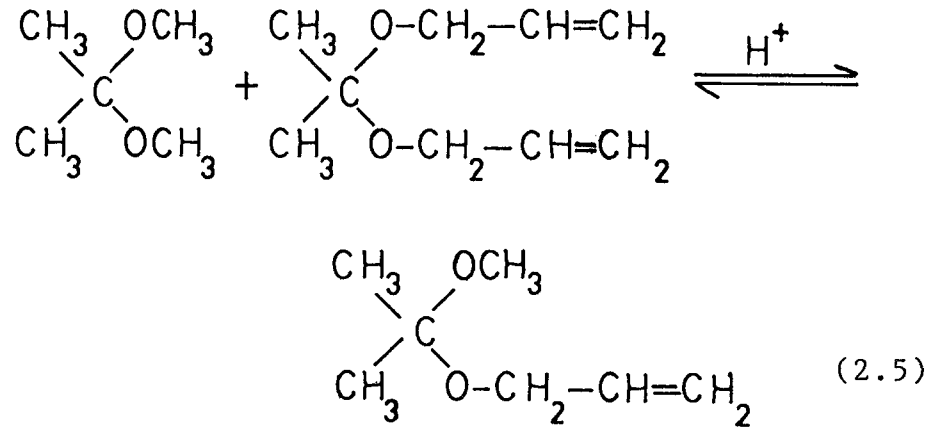
α, β -Doymamış asetallerin eldesinde çift bağın göçü $pK_a > 3$ olan asitlerin katalizör olarak kullanımıyla önlenabilir [4].



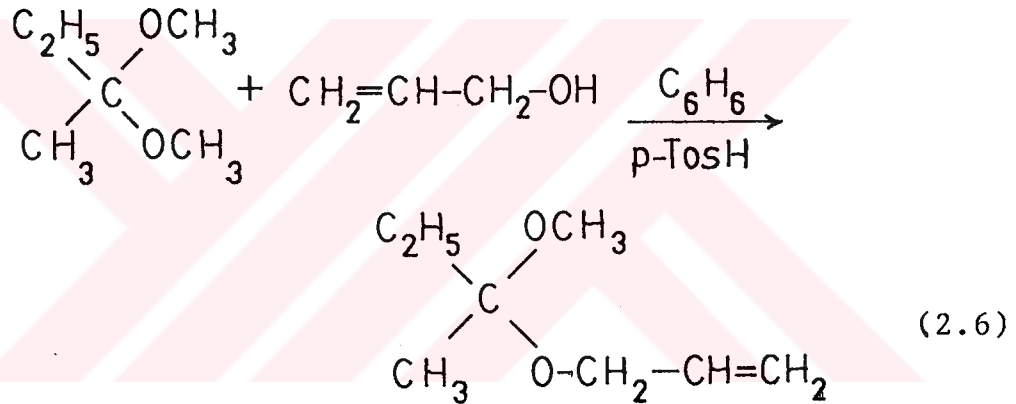
Katalizör	Ürün I	Ürün II
Fumarik asit ($pK_a=3.03$)	% 100	% 0
p-TosH ($pK_a=1$)	% 0	% 100

Asit ortamda karbonil bileşiği ile alkolden asetal elde edildiği gibi trans asetalleşme tepkimeleri de gerçekleştirilebilir.

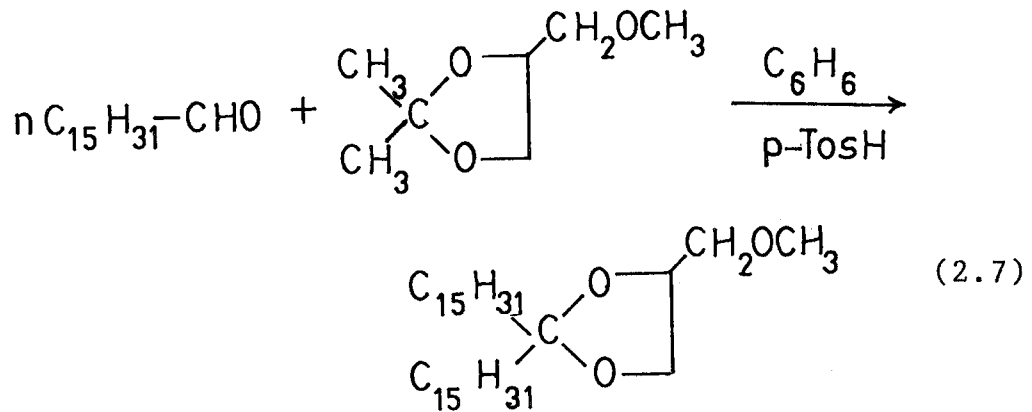
Aynı karbonil bileşiğinden oluşmuş simetrik asetal-ler eşdeğer miktarda karıştırılırsa asetal değişimi olur ve asimetrik asetal elde edilir [8].



Benzer şekilde bir asetalde, başka bir hidroksil bileşiğini karıştırarak alkol değişimi ile trans asetalleşme tepkimesi sonucu simetrik veya asimetrik asetaller elde edilebilir [9].



Yine trans asetalleşme tepkimesi sonucunda karbonil bileşiği de değiştirilebilir [10].



2.1.2. Bazik Ortamda Asetalleşme Tepkimesi

Karbonil grubunun çok kuvvetli elektrofil olduğu aldehit veya ketonlar bazik ortamda asetal oluşturabilirler. Bazik ortamda α -halo karbonil bileşikleri kullanılır ve α -hidroksi asetaller elde edilir [11]. α, β -dihalo karbonil bileşiklerinden ise α -epoksi asetaller elde edilir [12].

2.1.3. Metal Katalizörler

Karbonil bileşiği ve diolden, aktif kömüre emdirilmiş rodyum, iridyum, palladyum veya platin katalizörlüğünde de asetaller elde edilebilir [13].

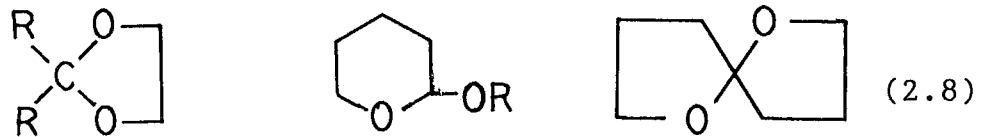
α, β -Doymamış aldehitlerin asetalleşmesi etkin bir şekilde $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ ile katalizlenir. Doymuş aldehitler için daha zayıf katalizörler de kullanılabilir [14].

2.1.4. Fotolitik Asetalleşme

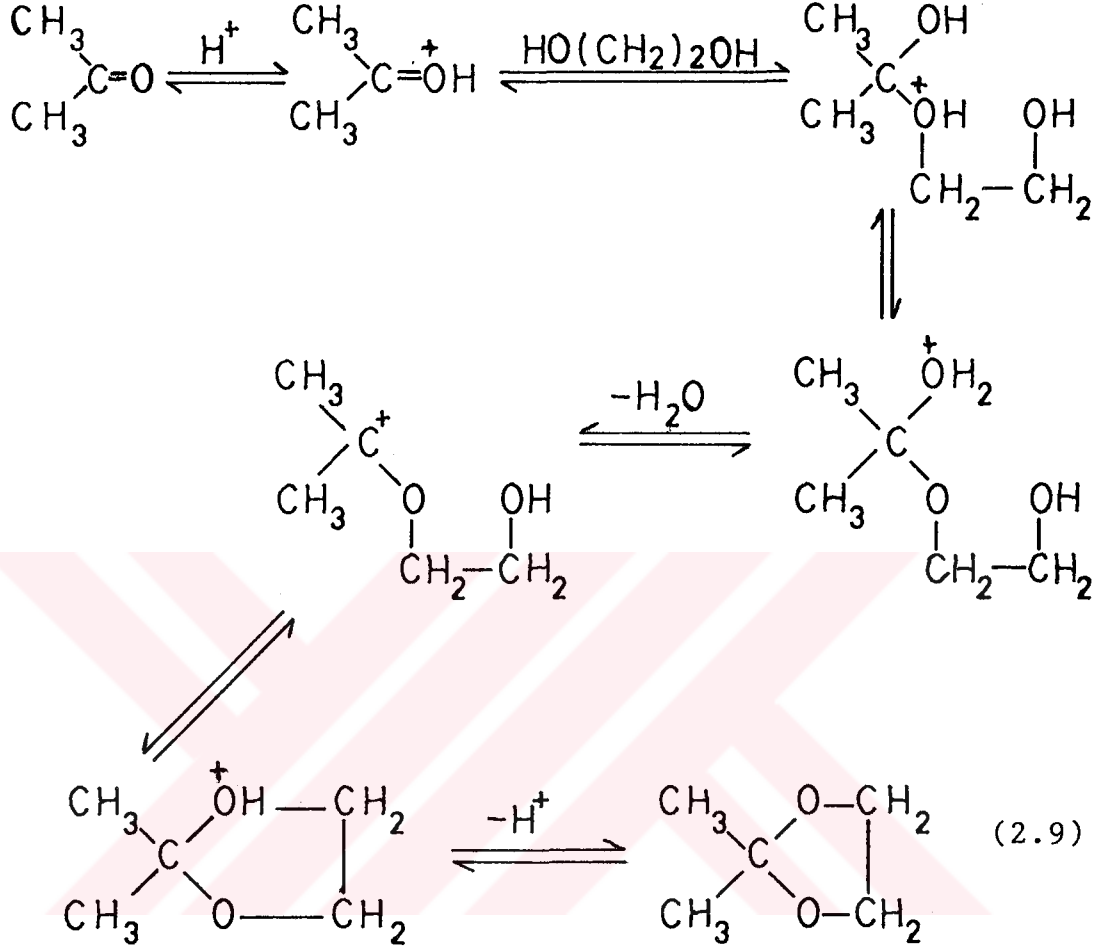
α -Ari-loksi asetonların metanol, etanol ve benzil alkol içerisinde foto asetalleşme tepkimeleri denenmiş ve sadece metanol içinde tatmin edici sonuçlar alınmıştır. Foto asetalleşme tepkimesi sırasında asit katalizör kullanımı verimi arttırmaktadır [15].

2.1.5. Halkalı Asetaller

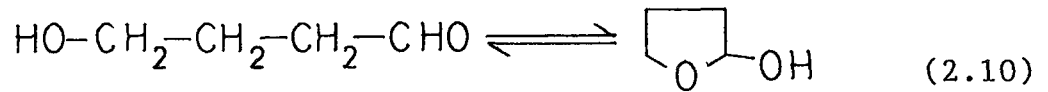
Halkalı asetaller, her iki oksijen atomunu aynı halkada, oksijen atomlarından birini halka içinde veya iki oksijen atomunu ayrı halkalarda taşıyan asetaller olmak üzere üç gruba ayrılabilir.



Halkalı asetal oluşumuna örnek olarak aseton ile etilen glikol arasında p-TosH katalizörlüğünde gerçekleşen tepkimeyi gösterebiliriz [16].

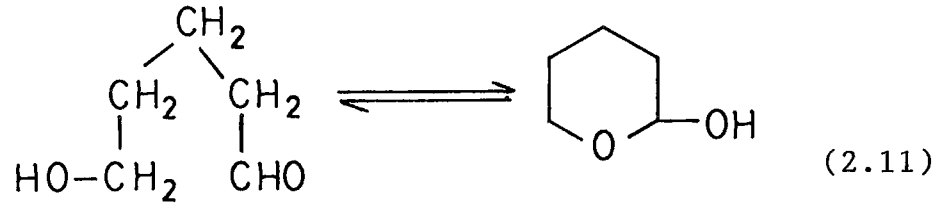


Moleküller arası asetalleşme gibi molekül içi asetalleşme de olasıdır. Bir molekülde hem hidroksil hem de karbonil grubu varsa ve molekül geometrisi uygunsa molekül içi asetalleşme olabilir. En az beş üyeli hidroksi aldehytlar veya hidroksi ketonlar yarı asetal oluşturmaya yatkındırlar [17].



25°C'da : %11.5 %88.5

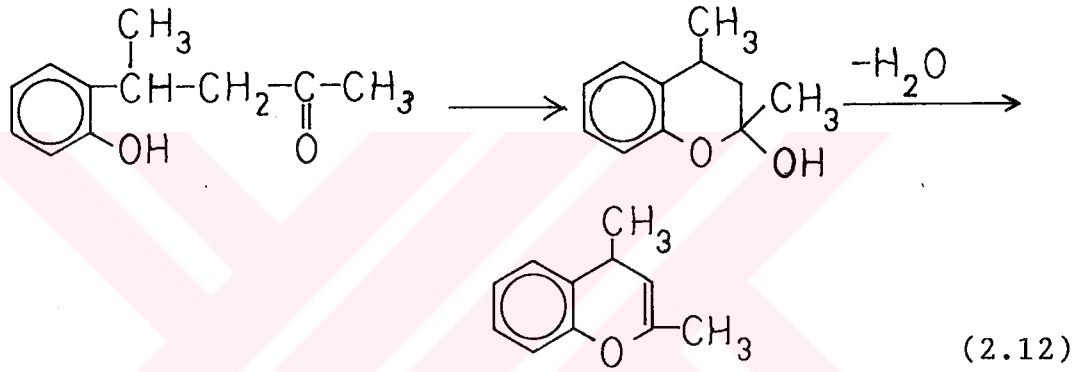
35°C'da : %13.5 %86.5



25°C'da : %6.1 %93.9

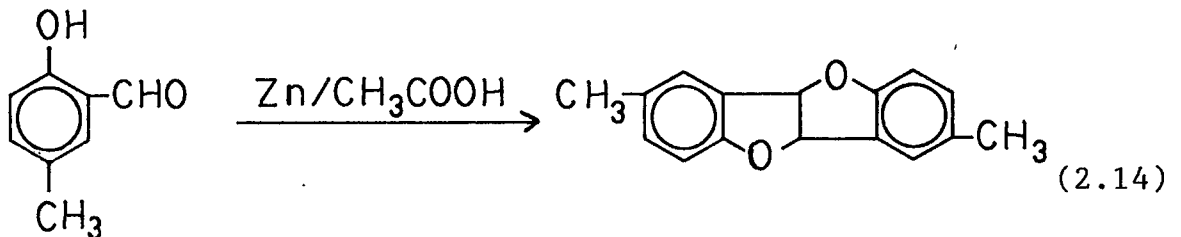
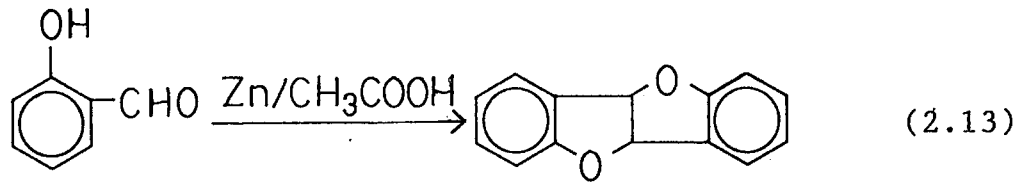
35°C'da : %6.8 %93.2

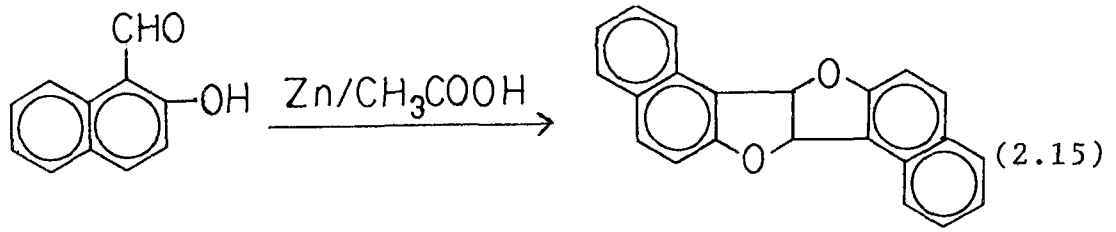
Fenolik hidroksil grubu içeren aldehit veya ketonlardan da molekül içi asetalleşme yolu ile kroman türü bileşikler elde edilir [17].



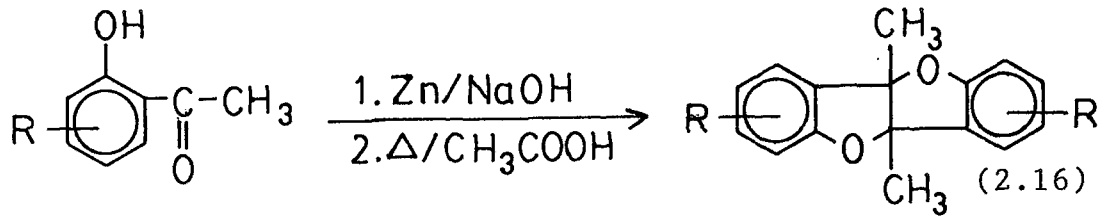
2.2. NAFTOFURONAFTOFURAN TÜRÜ BİLEŞİKLER

Bu tür bileşiklerin ilk sentezi o-hidroksi aromatik aldehitlerin indirgenmesiyle gerçekleştirilmiş ancak yapıları tam ve ayrıntılı açıklanamamıştır [18, 19, 20].





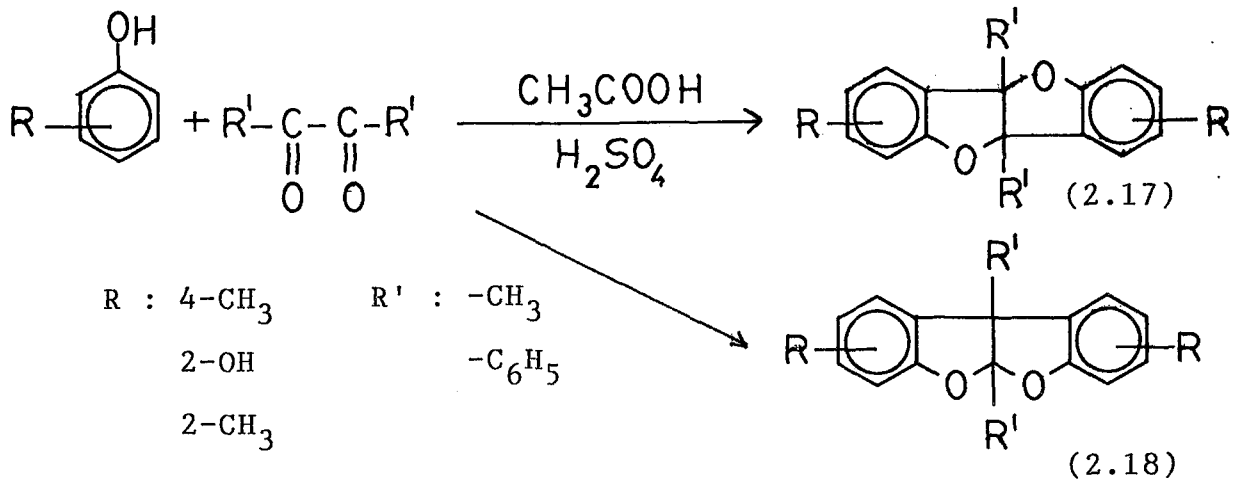
Daha sonraları geliştirilen bir yöntemde ise o-hidroksi asetofenonların pinakol çevrilmesinden yararlanılmıştır [21, 22].



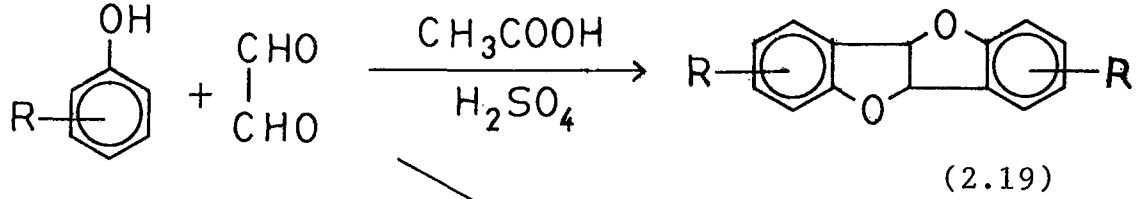
R : 4-CH₃
3-Cl, 5-Cl

Furofuran türü bileşikler fenollerle α-dikarbonil bileşikleri arasındaki kondensasyon tepkimeleri sonucunda da elde edilmektedirler.

α-Dikarbonil bileşiği olarak α-diketonlar kullanıldığı zaman hem eter (2.17) hem de asetal (2.18) yapısında ürünler elde edildiği öne sürülmüştür [23, 24, 25].



Fenollerle glioksal arasındaki tepkimelerde de benzeri durum söz konusudur. Fenolik bileşikte orto konumu boş iken yine eter ve asetal yapısında bileşikler elde edilmiştir [26, 27, 28, 29, 30].



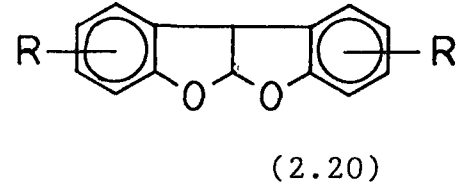
R : 4-CH₃

4-Cl

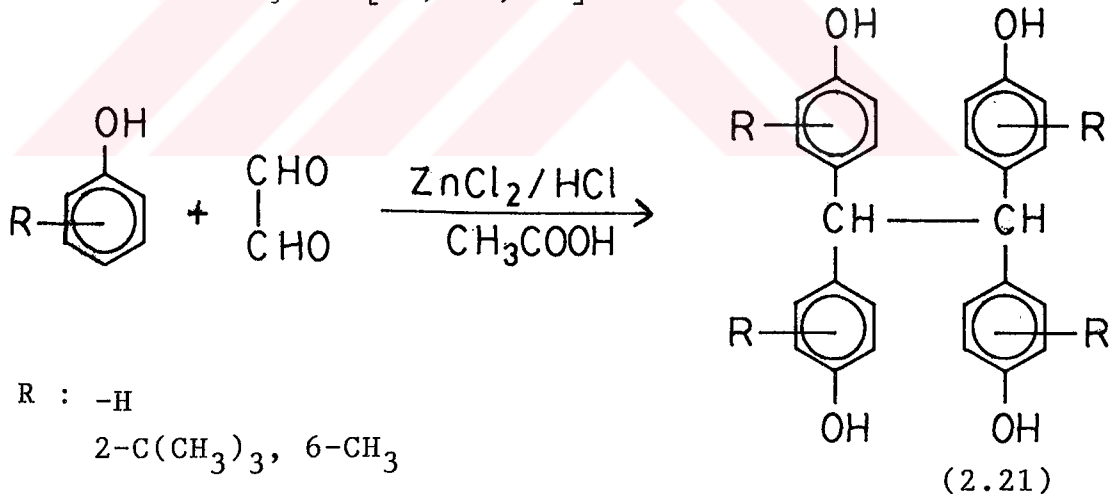
2-Cl, 4-Cl

4-OCH₃

2-C(CH₃)₃, 4-CH₃



Fenolik bileşikte para konumu boş ise beklenen furo furan türü ürün yerine tetrakisfeniletan yapısında bileşikler elde edilmiştir [30, 31, 32].

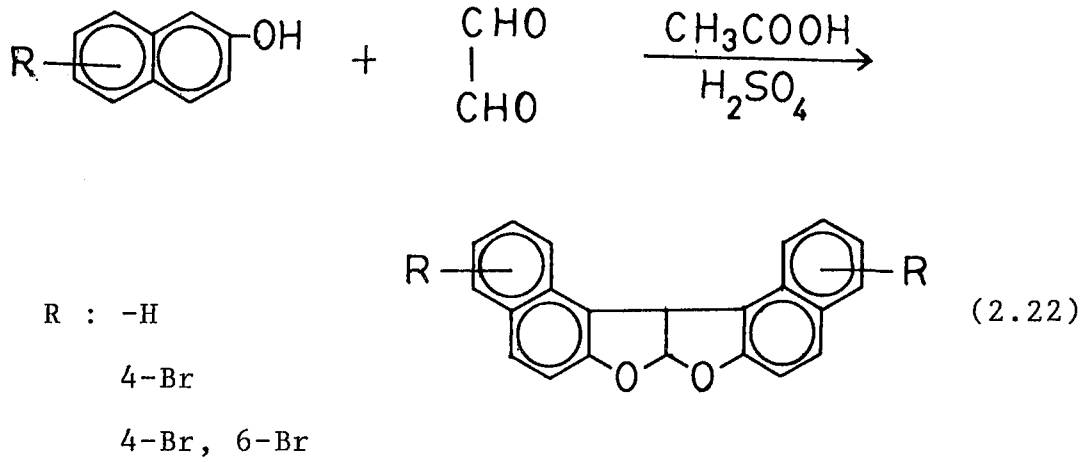


R : -H

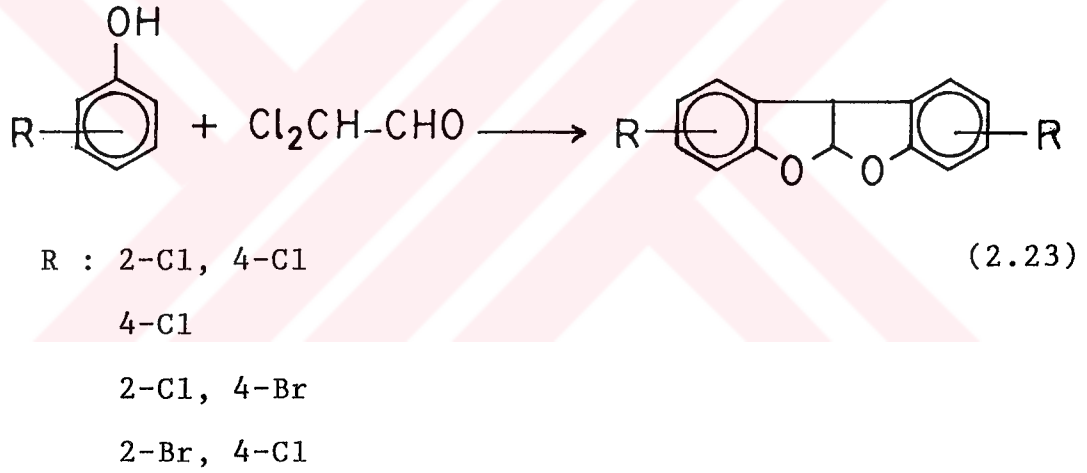
2-C(CH₃)₃, 6-CH₃

2-CH₃, 6-CH₃

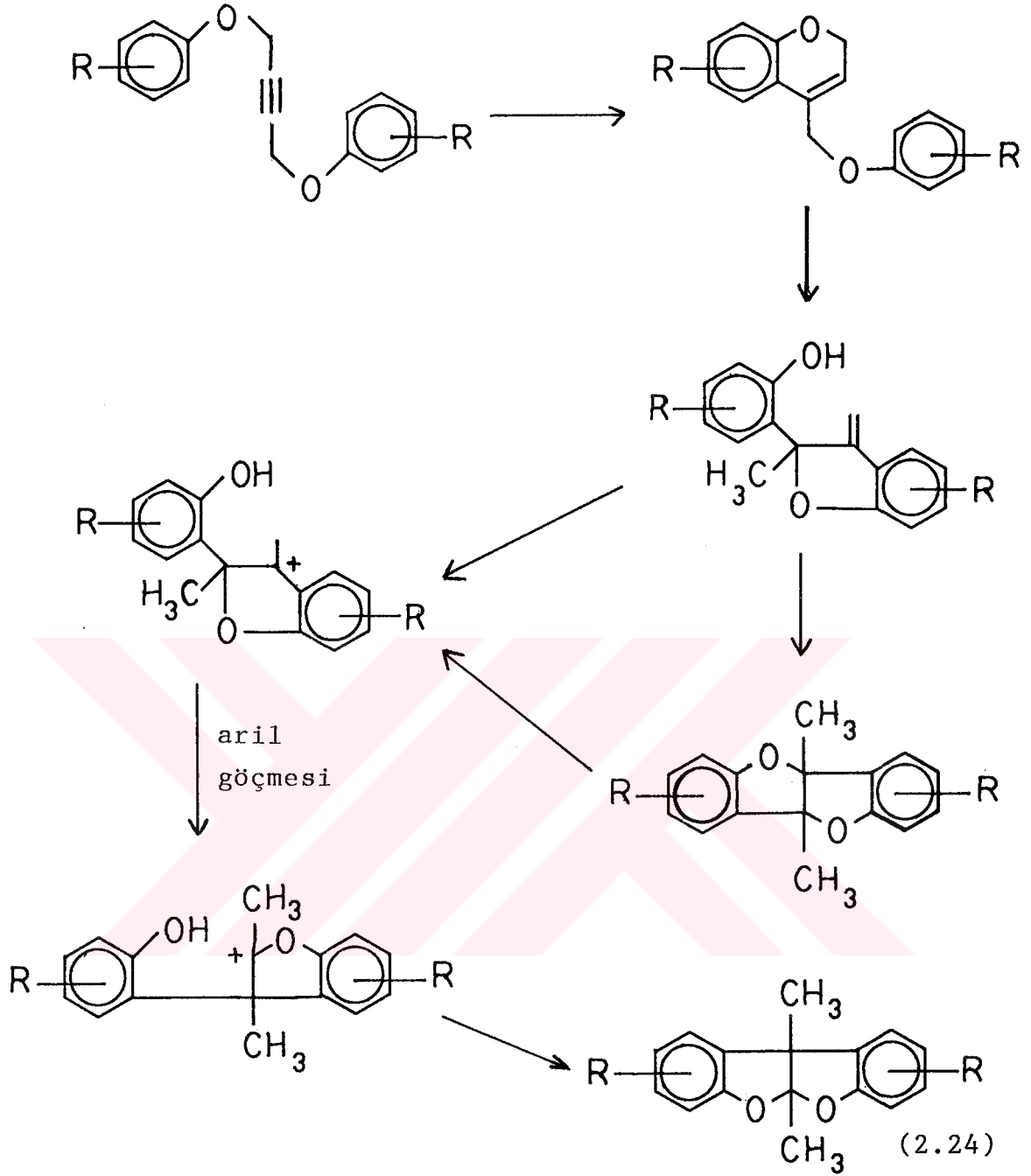
Fenolik bileşik olarak 2-naftol'ün kullanıldığı tepkimelerde ise naftofuronaftofuran türü bileşikler ele geçmiştir [29, 33, 34, 35, 36].



Benzer tepkimeler α -dikarbonil bileşiği yerine diklorasetaldehyt ile de gerçekleştirilmiş ve benzofuro benzofuran türevleri sentezlenmiştir [37, 38, 39].

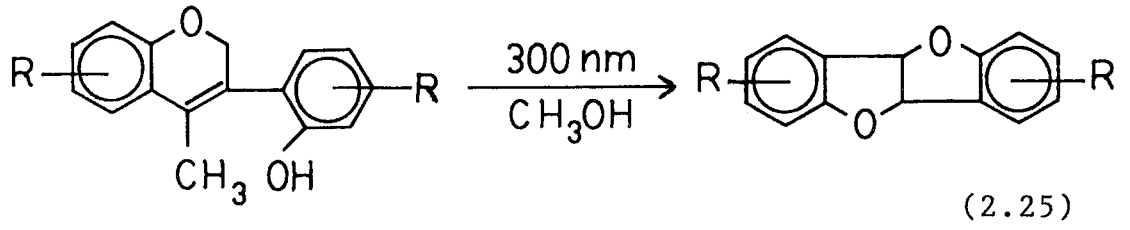


Bu tür bileşiklerin sentezi için son yıllarda geliştirilen bir yöntem de 1,4-diariloksi-2-butan'lerin ısısal Claisen çevrilmesidir [40, 41, 42, 43, 44, 45, 46]. Çevrilme yüksek sıcaklıkta gerçekleşmekte ve [2,3-b] benzofuran ile [3,2-b] benzofuran karışım halinde ele geçmektedir. Tepkimenin yürüyüşünün aşağıdaki gibi olduğu ile ri sürülmüştür.

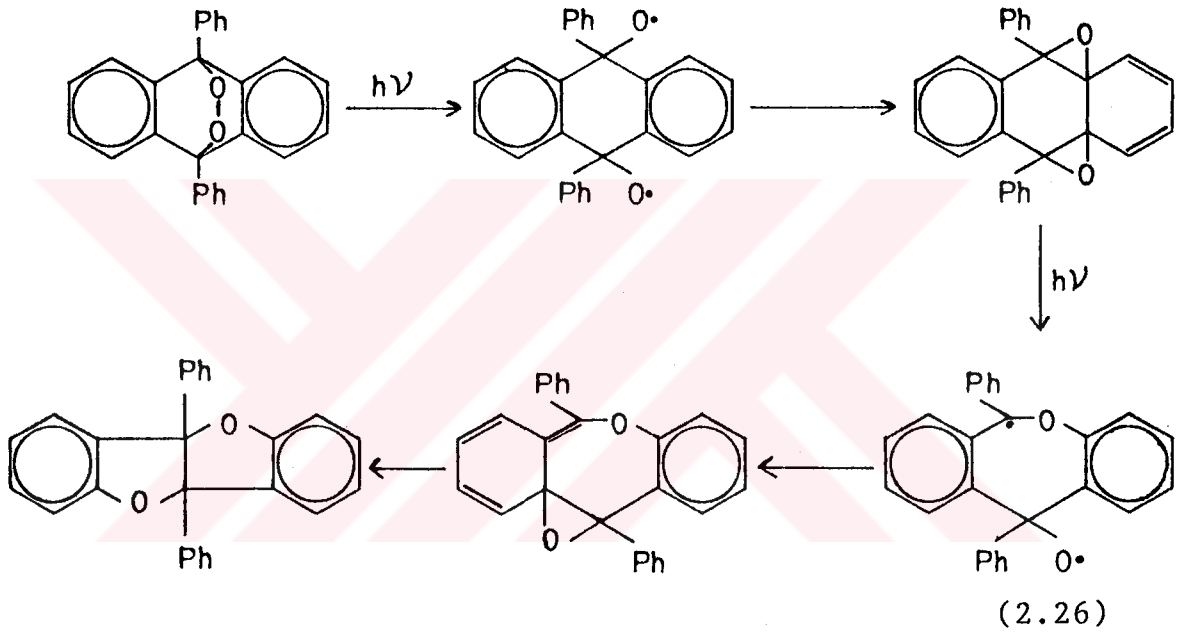


Bu konuda yapılan diğer bir çalışmada ise çevrilme, Lewis asitleri varlığında oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir [47].

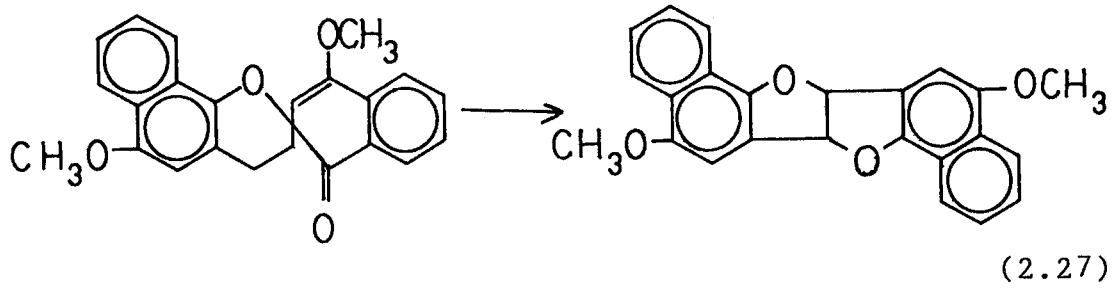
Benzofurobenzofuran türü bileşiklerin eldesinde fotokimyasal yöntemler de kullanılmıştır. 4-Metil-2'-hidroksiizoflaven'in fotokimyasal dönüşümü sonucunda benzofurobenzofuran ele geçmiştir [48].



Benzer şekilde 9,10-difenilantrasenendoperoksit'in fotokimyasal çevrilmesi sonucunda da benzofuro[3,2-b]benzofuran ele geçmiştir [49, 50]. Tepkimenin aşağıdaki gibi gerçekleştiği söylenmektedir.

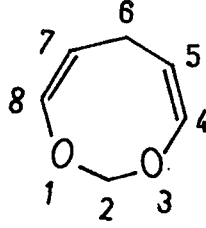


3',4'-Dihidro-4,6'-dimetoksispiro[naftalin-2(1H), 2'(2H)nafto[1,2-b]piran]-1-on bileşiğinin ısısal çevrilmesi sonucunda da naftofuronaftofuran ele geçmiştir [51].



2.3. NAFTO[1,3]DİOKSOSİN TÜRÜ BİLEŞİKLER

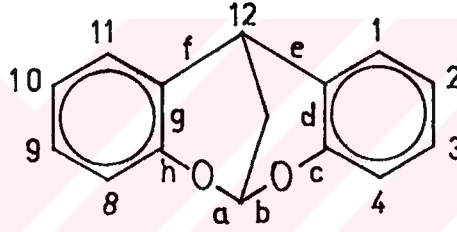
Dioksosin, yapısında iki oksijen atomu içeren sekiz üyeli heterosiklik bileşiktir.



(2.28)

6H-[1,3]Dioksosin

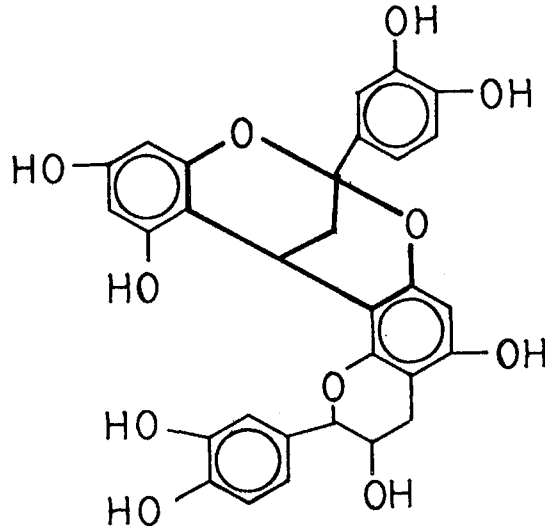
Dioksosin halkasında doymuş iki karbon atomu (2 ve 6 numaralı karbon atomları) arasında bir, iki veya üç üyeli köprüler bulunabilir.



(2.29)

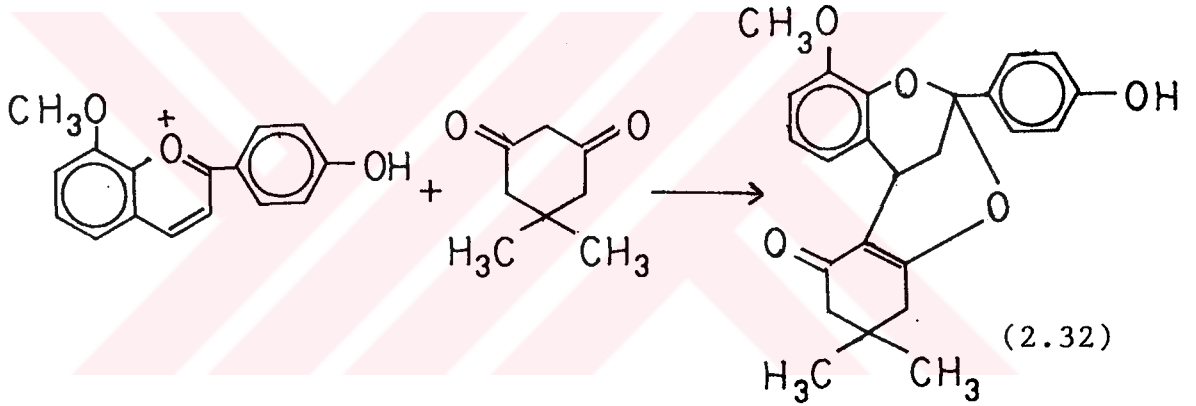
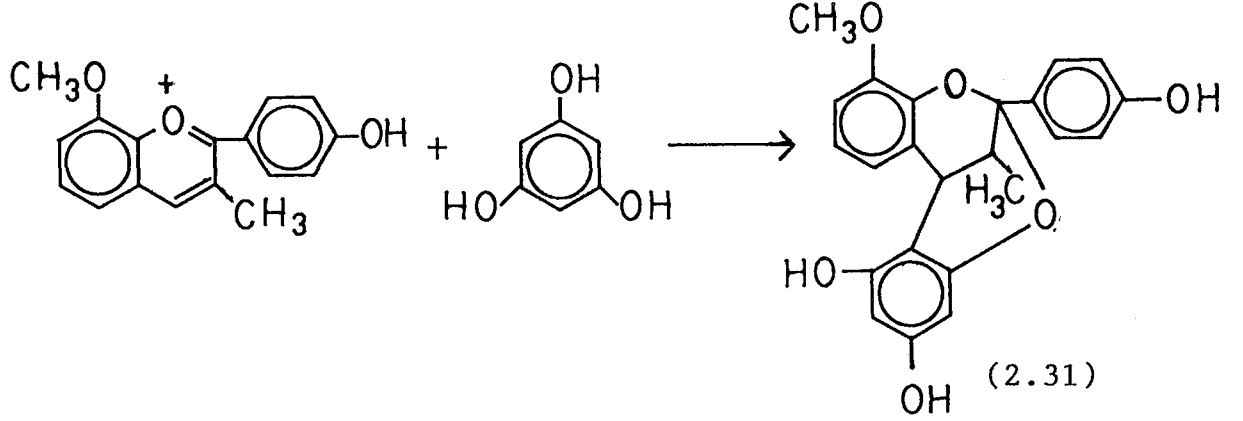
6,12-Metano-12H-dibenzo[d,g][1,3]dioksosin

Aromatik [1,3]dioksosin türü bileşiklerin elde edilme yöntemleri pek fazla değildir. Doğal ürünlerdir. Örneğin bazı meyvalarda bulunan Procyanidin bileşiği bu yapıyı içermektedir [52, 53].

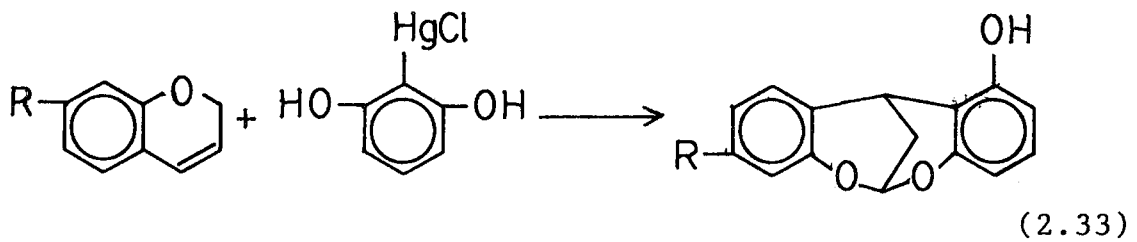


(2.30)

Bu tür bileşiklerin sentezi için literatürde en çok rastlanan yöntemler flavilyum tuzları ile gerçekleştirilenlerdir [54, 55, 56, 57].



Son yıllarda geliştirilen bir yöntemde de 2H-1-benzopiran'ların 2-klorocivaresorsinol ile kondensasyonu sonucunda da metano köprülü aromatik [1,3]dioksosinler elde edilmiştir [58].



R : $-\text{OCH}_3$
 $-\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$
 $-\text{OCOCH}_3$
 $-\text{H}$

BÖLÜM 3. DENEYSEL KISIM

3.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

Glioksal : Glioksal (Aldrich) % 30 sulu çözelti halinde kullanılmıştır.

Glutardialdehit : Glutardialdehit (Merck) % 25 sulu çözelti halinde kullanılmıştır.

2-Naftol : 2-Naftol (Merck) sudan kristallendirilerek kullanılmıştır.

2-Tiyonaftol : 2-Tiyonaftol (Merck) etanolden kristallendirilerek kullanılmıştır.

2,7-Dihidroksinaftalin : 2,7-Dihidroksinaftalin (Aldrich) hiçbir işlem uygulanmadan kullanılmıştır.

2,6-Dihidroksinaftalin : 2,6-Dihidroksinaftalin (Aldrich) hiçbir işlem uygulanmadan kullanılmıştır.

2,3-Dihidroksinaftalin : 2,3-Dihidroksinaftalin (Aldrich) hiçbir işlem uygulanmadan kullanılmıştır.

1,5-Dihidroksinaftalin : 1,5-Dihidroksinaftalin (Aldrich) hiçbir işlem uygulanmadan kullanılmıştır.

3.2. KULLANILAN TEKNİKLER VE ALETLER

3.2.1. İnce Tabaka Kromatografisi

Ürünlerin ayrımı ve tanımı için ince tabaka kromatografisinden yararlanılmış ve 0.25 mm kalınlığında 254 nm floresans indikatörlü silikajel tabakalar kullanılmıştır. Belirleyici olarak UV ışık ve/veya vanilin-sülfat asidi çözeltisi (3 g vanilin + 3 ml sülfat asidi + 100 ml etanol) kullanılmıştır. Spreylenen plakalar etüvde 150°C'da 5 dakika ısıtılmıştır. Yürütücü olarak hacimce 5/1 oranında benzen/etanol karışımı kullanılmış ve yürüme uzaklığı 15 cm tutulmuştur.

3.2.2. Kolon Kromatografisi

Ürünlerin ayrımı ve saflaştırılması için kolon kromatografisinden yararlanılmış ve 25 cm uzunluğunda, 2.5 cm çapında, 254 nm floresans indikatörlü silikajel dolgulu kolon kullanılmıştır.

3.2.3. Viskozite Ölçümleri

Elde edilen polimerik ürünlerin viskoziteleri DMF içinde, 0.5 g/dl derişimde, 30°C'daki sabit sıcaklık banyosunda Cannon-Fenske tipi viskozimetre ile ölçülmüştür.

3.2.4. FTIR Spektrofotometresi

Ürünlerin FTIR spektrumları Jasco FTIR-5300 model aygıtta kaydedilmiştir.

3.2.5. NMR Spektrofotometresi

Ürünlerin ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları TÜBİTAK'da Bruker (200 MHz) aygıtında alınmıştır.

3.2.6. Kütle Spektrofotometresi

Ürünlerin kütle spektrumları İngiltere'de East Anglia Üniversitesi'nde DS-55 model aygıtta kaydedilmiştir. İyonlaşmayı sağlamak amacıyla elektron çarpması (electron impact) tekniği kullanılmıştır.

3.3. ALDEHİTLERİN BİSÜLFİT TÜREVLERİNİN ELDESİ

3.3.1. Glioksalbisülfite Sentezi

360 ml %30'luk NaHSO_3 çözeltisi üzerine karıştırarak 100 ml %30'luk glioksal çözeltisi yavaş yavaş eklenir. 10 dakika karıştırmadan sonra çözelti bulanıklaşmaya kadar etanol eklenir ve glioksalbisülfite çökmeye

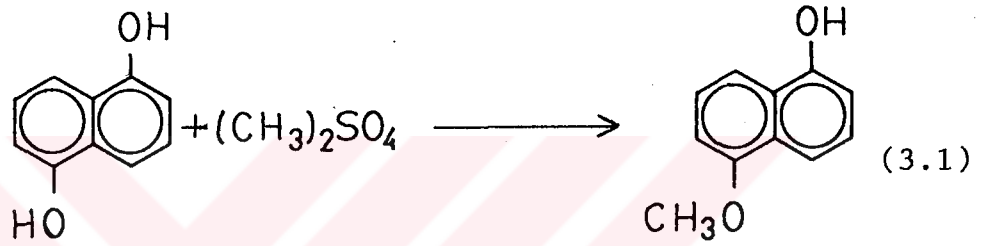
başlar. Süzülerek alınan ürün önce etanolle sonra eterle yıkanır ve kurutulur. Verim : %57.3

3.3.2. Glutardialdehitbisülfid Sentezi

173 ml %30'luk NaHSO_3 çözeltisi üzerine karıştırarak 100 ml %25'lik glutardialdehit çözeltisi yavaş yavaş eklenir ve 3.3.1.'deki yöntem uygulanır. Verim : %58.8

3.4. NAFTOLLERİN MONO METOKSİ TÜREVLERİNİN ELDESİ

3.4.1. 1-Hidroksi-5-metoksinaftalin Sentezi [59]



Üç boyunlu bir balona karıştırıcı, damlatma hunisi ve termometre takılır. İçine 128 g (0.8 mol-g) 1,5-dihidroksinaftalin, 140 g (2.5 mol-g) KOH ve 150 ml su konur. Oluşan bu çözeltiye soğutarak 105 ml (1.25 mol-g) %37'lik HCl eklenir. Sonra kuvvetli karıştırma ve buz ile soğutarak 126 g (1 mol-g) dimetilsülfat yavaş yavaş damlatılır. 4 saat karıştırmadan sonra çöken katı süzülür. Çökelti KOH çözeltisinde çözülür. Çözünmeyen kısım dimetoksi türevidir. Ana çözelti ve ikinci KOH çözeltisi birleştirilir ve HCl ile asitlendirilir. Çöken kristaller süzülür, yıkanır ve kurutulur. Vakum damıtması uygulanarak saflaştırılır. K.n.:190-200°C (15 mm-Hg). Ele geçen katı destilat izo-oktan'dan kristallendirilerek son saflaştırması yapılır. E.n.:135-136°C Verim : %54

3.5. ALDEHİTBİSÜLFİT TÜREVLERİNİN NAFTOLLERLE TEPKİMELERİ

3.5.1. Standart Yöntem

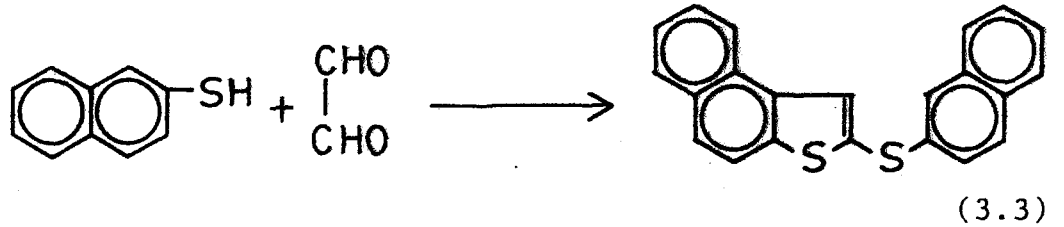
2 mol-g naftol bileşiği %98'lik formik asit içinde çözülür ve 50-60°C'a ısıtılır. 1 mol-g aldehytbisülfid bileşiği bu çözeltiye yavaş yavaş katılır ve karışım 50-60°C sıcaklıkta 4 saat karıştırılır. Tepkime sona erdikten sonra çözelti suya dökülür ve çöken ürün süzülür. Nötralleşinceye kadar su ile yıkanır. Tepkimeye girmemiş naftolu uzaklaştırmak için suda kaynatılır. Bütün naftol türevleri suda çözünürken ürünler çözünmeden kalır. Süzülür, kurutulur ve saflaştırılır.

3.5.2. 7a,14c-Dihidronaftofuro[2,1-b]naftofuran Sentezi



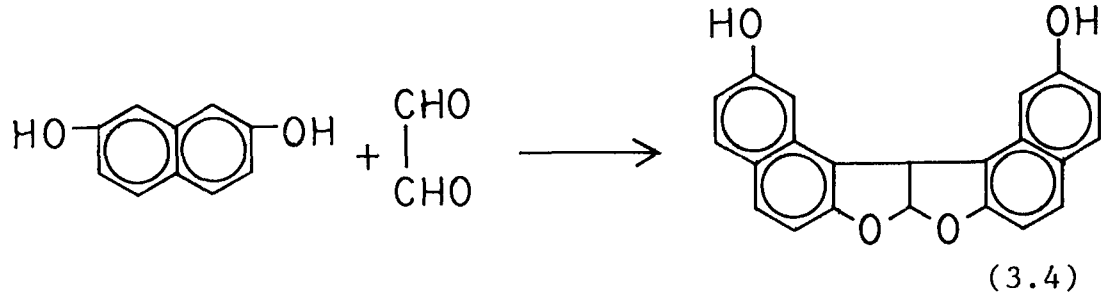
2-Naftol ile glioksalbisülfid arasındaki tepkimeden elde edilir ve buzlu asetik asitten kristallendirilerek saflaştırılır. E.n.:224-226°C Verim : %73.2

3.5.3. 2-(2-Tiyonaftalin)[2,1-b]naftotiyofen Sentezi



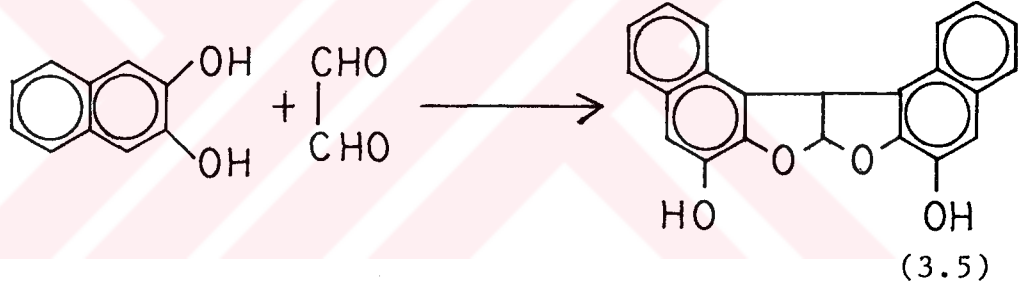
2-Tiyonaftol ile glioksalbisülfid arasındaki tepkimeden elde edilir ve mutlak etanol içinde kaynatılarak saflaştırılır. E.n.:155-157°C Verim : %63.7

**3.5.4. 2,13-Dihidroksi-7a,14c-dihidronaftofuro
[2,1-b]naftofuran Sentezi**



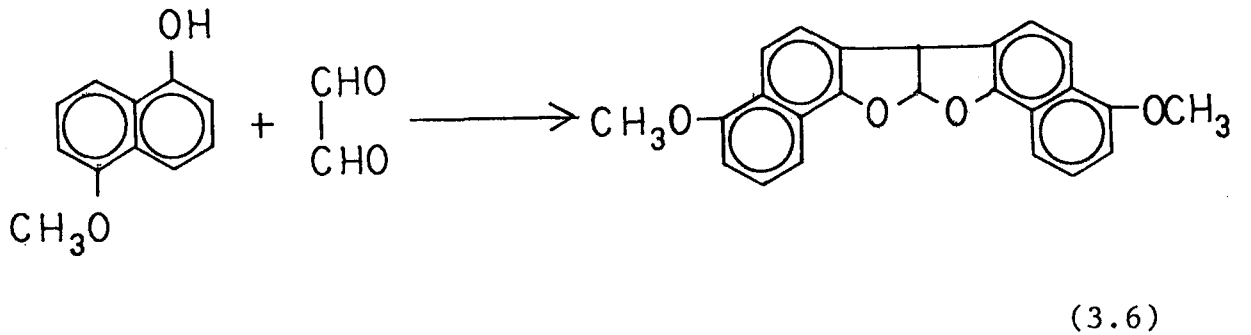
2,7-Dihidroksinaftalin ile glioksalbisülfid arasındaki tepkimeden elde edilir ve buzlu asetik asitten kristallendirilerek saflaştırılır. E.n.:295-296°C (bozunarak)
Verim : %78.1

**3.5.5. 6,9-Dihidroksi-7a,14c-dihidronaftofuro
[2,1-b]naftofuran Sentezi**



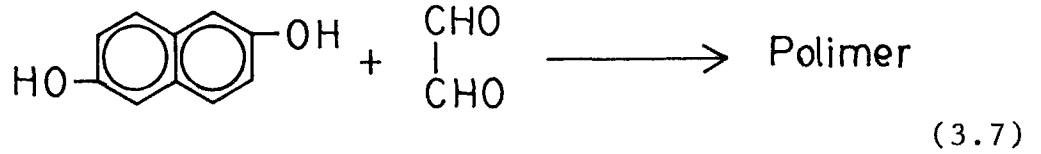
2,3-Dihidroksinaftalin ile glioksalbisülfid arasındaki tepkimeden elde edilir. E.n.:220-222°C (bozunarak)
Verim : %72.6

**3.5.6. 4,9-Dimetoksi-6b,13a-dihidronaftofuro
[1,2-b]naftofuran Sentezi**



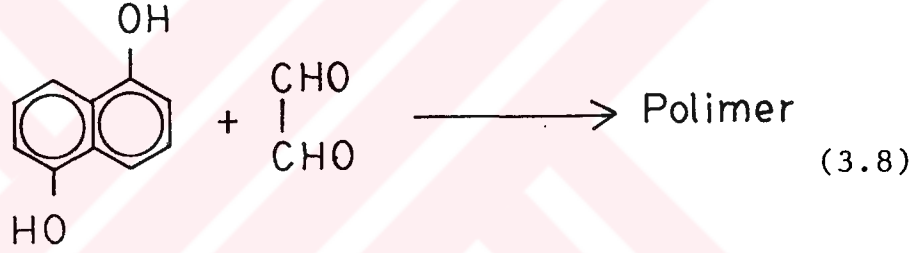
1-Hidroksi-5-metoksinaftalin ile glioksalbisülfite arasındaki tepkimeden elde edilir ve toluen yürütücülüğünde kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırılır. E.n.: 210-212°C (bozularak) Verim : %54

3.5.7. Polimerik naftofuronaftofuran I Sentezi



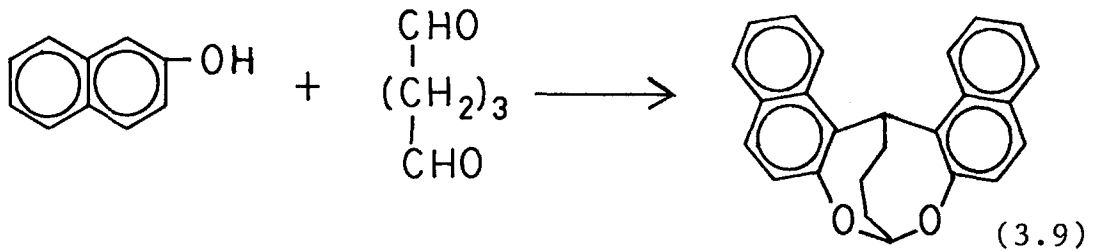
2,6-Dihidroksinaftalin ile glioksalbisülfite arasındaki tepkimeden elde edilir. E.n.: 300°C $\eta_{inh}=0.39$ Verim : %83

3.5.8. Polimerik naftofuronaftofuran II Sentezi



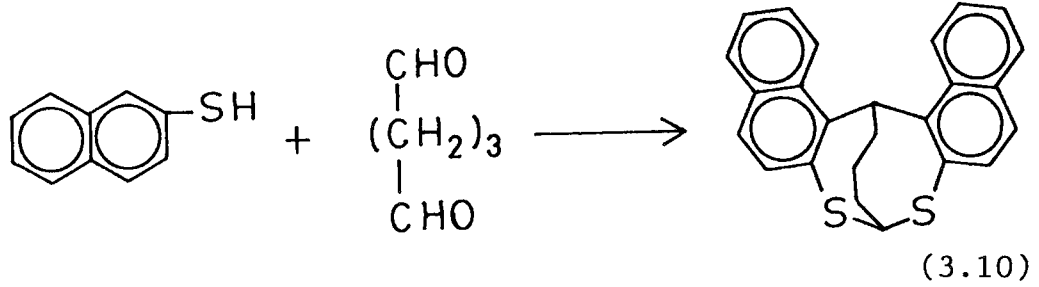
1,5-Dihidroksinaftalin ile glioksalbisülfite arasındaki tepkimeden elde edilir. E.n.: 300°C $\eta_{inh}=0.57$ Verim : %79.5

3.5.9. 8,16-Propano-16H-dinafto[2,1-d,g][1,3]dioksosin Sentezi



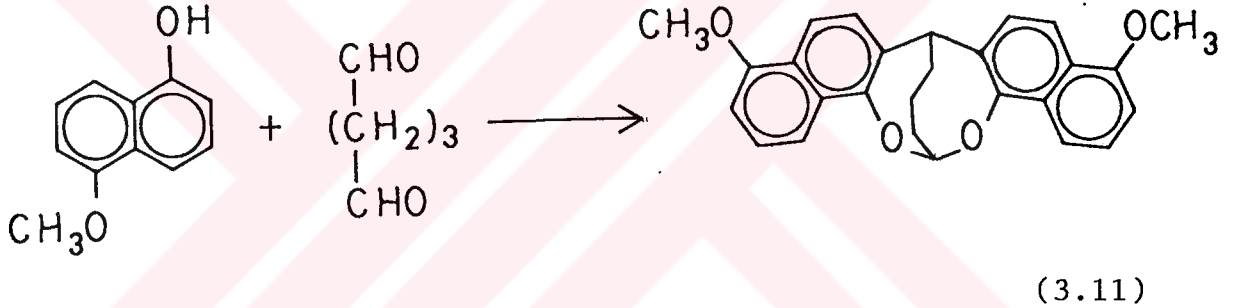
2-Naftol ile glutardialdehitbisülfite arasındaki tepkimeden elde edilir ve ligroin içinde kaynatılarak saflaştırılır. E.n.: 230-232°C Verim : %21

3.5.10. 8,16-Propano-16H-dinafto [2,1-d,g] [1,3] ditiyosin Sentezi



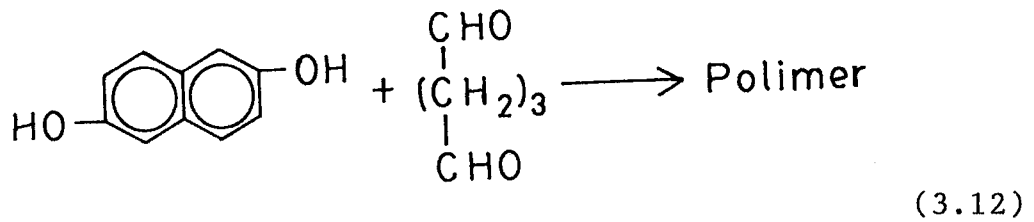
2-Tiyonaftol ile glutardialdehitbisülfid arasında-
ki tepkimeden elde edilir ve mutlak etanol içinde kayna-
tılarak saflaştırılır. E.n.:106-107°C Verim : %18

3.5.11. 4,10-Dimetoksi-7,15-propano-7H-dinafto [1,2-d,g] [1,3]dioksosin Sentezi



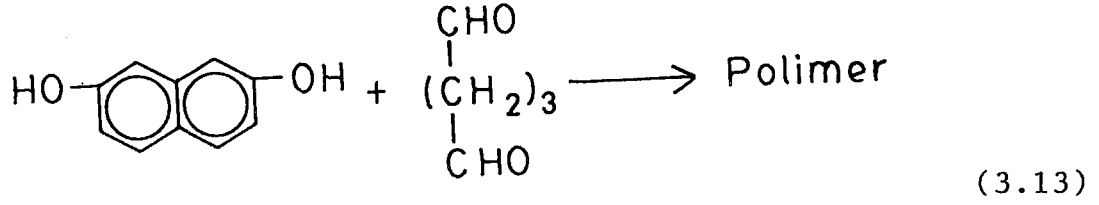
1-Hidroksi-5-metoksinaftalin ile glutardialdehit
bisülfid arasındaki tepkimeden elde edilir ve izo-oktan
içinde kaynatılarak saflaştırılır. E.n.:190-192°C
Verim : %21

3.5.12. Polimerik naftodioksosin I Sentezi



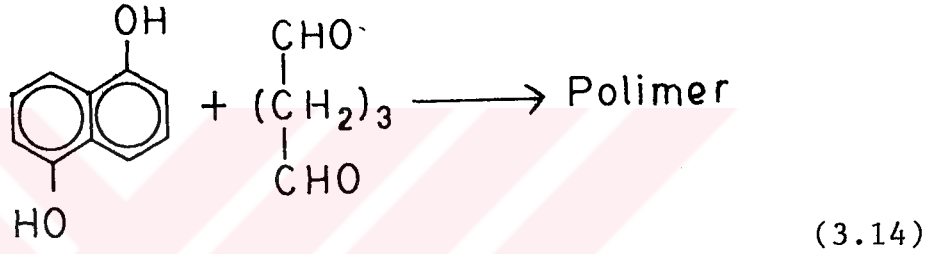
2,6-Dihidroksinaftalin ile glutardialdehitbisülfid
arasındaki tepkimeden elde edilir. E.n.:Yok (260°C'da bo-
zundu) $\eta_{inh}=0.347$ Verim : %56

3.5.13. Polimerik naftodioksosin II Sentezi



2,7-Dihidroksinaftalin ile glutardialdehitbisülfid arasındaki tepkimeden elde edilir. E.n.:Yok (233°C'da bozundu) $\eta_{inh}=0.472$ Verim : %46

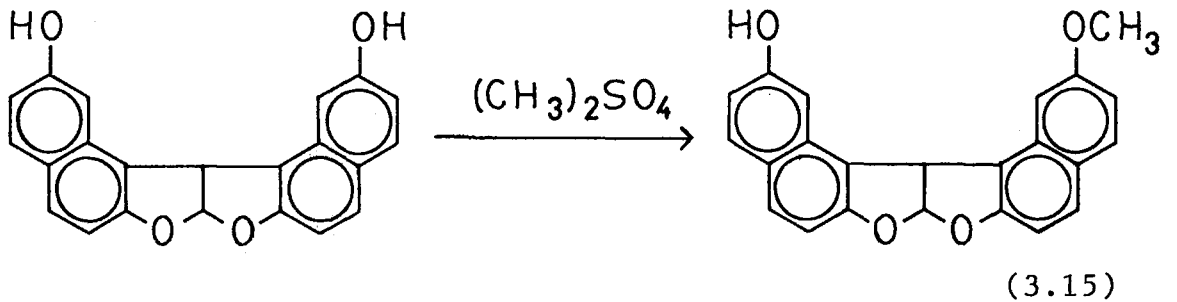
3.5.14. Polimerik naftodioksosin III Sentezi



1,5-Dihidroksinaftalin ile glutardialdehitbisülfid arasındaki tepkimeden elde edilir. E.n.:Yok (275°C'da bozundu) $\eta_{inh}=0.353$ Verim : %66

3.6. HİDROKSİ NAFTOFURAN BİLEŞİKLERİNİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ

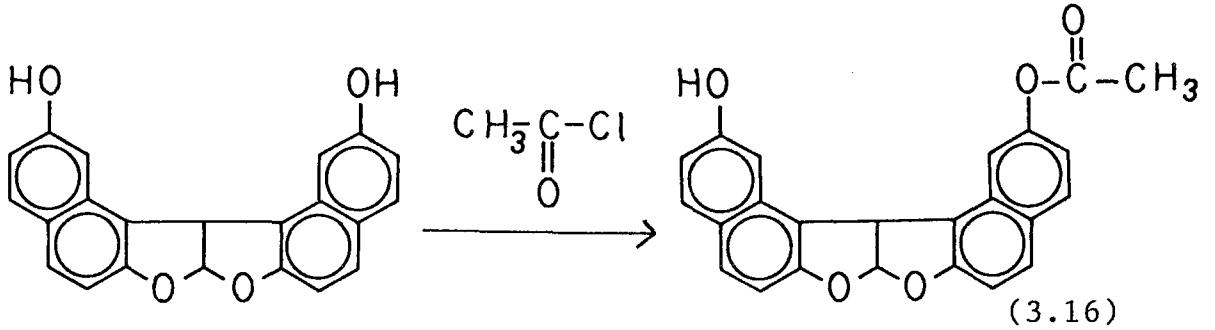
3.6.1. 2-Hidroksi-13-metoksi-7a,14c-dihidronaftofuro[2,1-b]naftofuran Sentezi



0.5 g (0.0015 mol-g) 2,13-dihidroksi-7a,14c-dihidronaftofuro[2,1-b]naftofuran, 0.12 g (0.003 mol-g) NaOH içeren 25 ml su içinde çözülür. Bu çözeltiye 0.5 ml (0.005

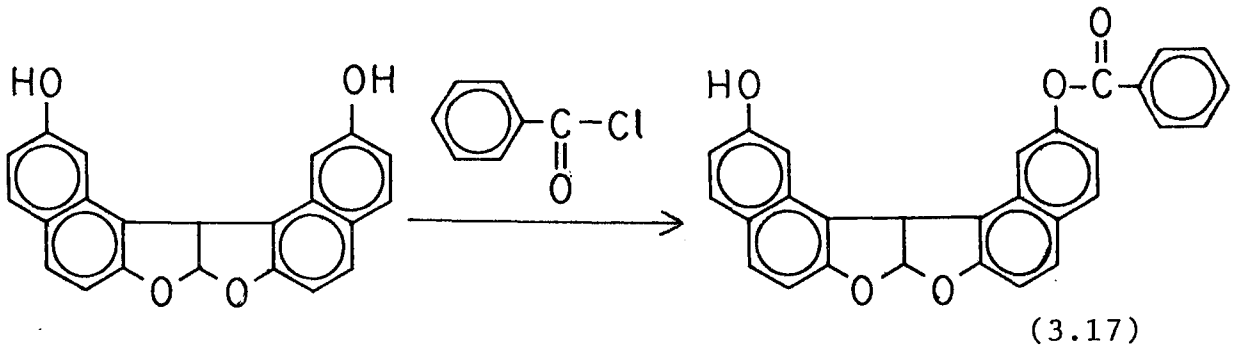
mol-g) dimetilsülfat eklenir. Oda sıcaklığında 4 saat karıştırılır. Çöken kristaller nötralleşinceye kadar su ile yıkanır ve petrol eterinden kristallendirilerek saflaştırılır. E.n.:250-257°C (bozunarak) Verim : %78

3.6.2. 2-Hidroksi-13-asetoksi-7a,14c-dihidronaftofuro[2,1-b]naftofuran Sentezi



2.4 g (0.007 mol-g) 2,13-dihidroksi-7a,14c-dihidronaftofuro[2,1-b]naftofuran 80 ml kuru asetonunda çözülür. Açığa çıkacak HCl'i tutmak amacıyla 1.2 ml piridin eklenir. 1 ml (0.015 mol-g) asetilklorür 20 ml kuru asetonunda çözülür ve ortama damla damla katılır. Oda sıcaklığında 6 saat karıştırılır. Çöken kristaller nötralleşinceye kadar su ile yıkanır. E.n.:297-299°C Verim : %96

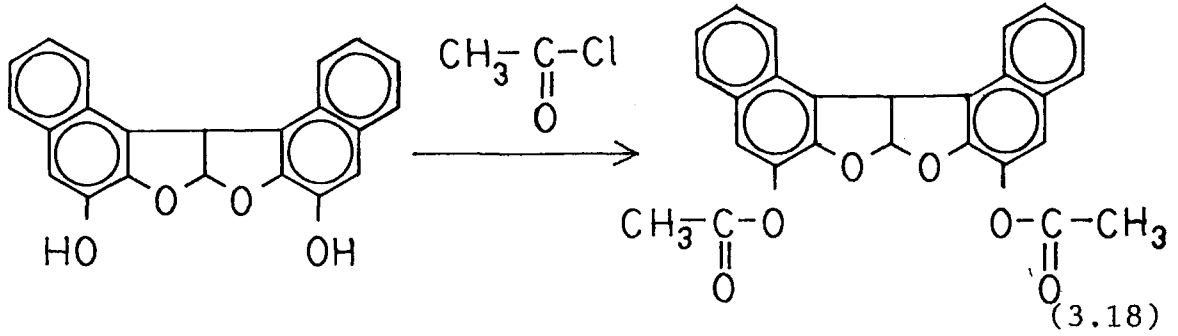
3.6.3. 2-Hidroksi-13-benzoksi-7a,14c-dihidronaftofuro[2,1-b]naftofuran Sentezi



1.6 g (0.0046 mol-g) 2,13-dihidroksi-7a,14c-dihidronaftofuro[2,1-b]naftofuran 80 ml kuru asetonunda çözülür. Açığa çıkacak HCl'i tutmak amacıyla 0.4 ml piridin eklenir. 0.7 ml (0.0046 mol-g) benzoilklorür 20 ml kuru asetonunda çözülür ve ortama damla damla katılır. Oda

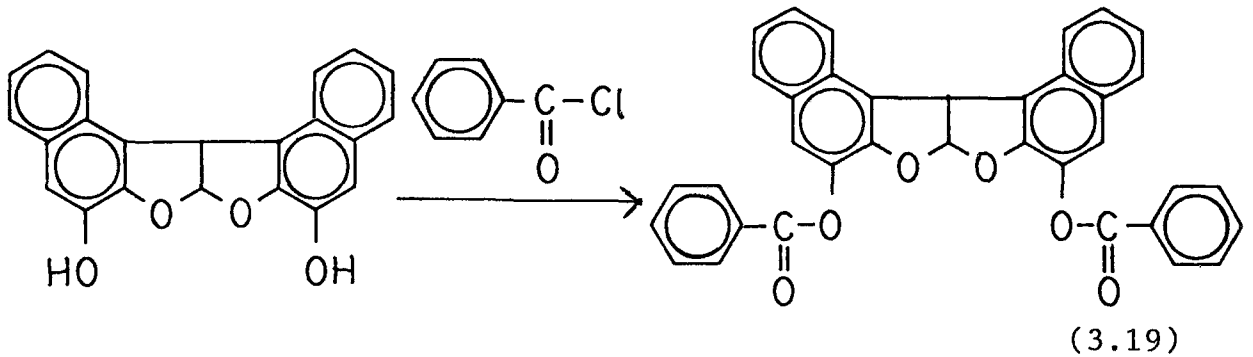
sıcaklığında 6 saat karıştırılır. Çöken kristaller nötralleşinceye kadar su ile yıkanır ve toluenden kristallendirilerek saflaştırılır. E.n.:290-292°C Verim : %94

**3.6.4. 6,9-Diasetoksi-7a,14c-dihidronaftofuro
[2,1-b]naftofuran Sentezi**



2.3 g (0.0067 mol-g) 6,9-dihidroksi-7a,14c-dihidro naftofuro[2,1-b]naftofuran 80 ml kuru asetonunda çözülür. Açığa çıkacak HCl'i tutmak amacıyla 1 ml piridin eklenir. 1.5 ml (0.02 mol-g) asetilklorür 20 ml kuru asetonunda çözülür ve ortama damla damla katılır. Oda sıcaklığında 6 saat karıştırılır. Çöken kristaller nötralleşinceye kadar su ile yıkanır ve etanolden kristallendirilerek saflaştırılır. E.n.:174-176°C Verim : %93

**3.6.5. 6,9-Dibenzoksi-7a,14c-dihidronaftofuro
[2,1-b]naftofuran Sentezi**



2.3 g (0.0067 mol-g) 6,9-dihidroksi-7a,14c-dihidro naftofuro[2,1-b]naftofuran 80 ml kuru asetonunda çözülür. Açığa çıkacak HCl'i tutmak amacıyla 1 ml piridin eklenir. 2.5 ml (0.02 mol-g) benzoiklorür 20 ml kuru asetonunda çözülür ve ortama damla damla katılır. Oda sıcaklığında

6 saat karıştırılır. Çöken kristaller nötralleşinceye kadar su ile yıkanır ve etanol içinde kaynatılarak saflaştırılır. E.n.:264-266⁰C Verim : %88

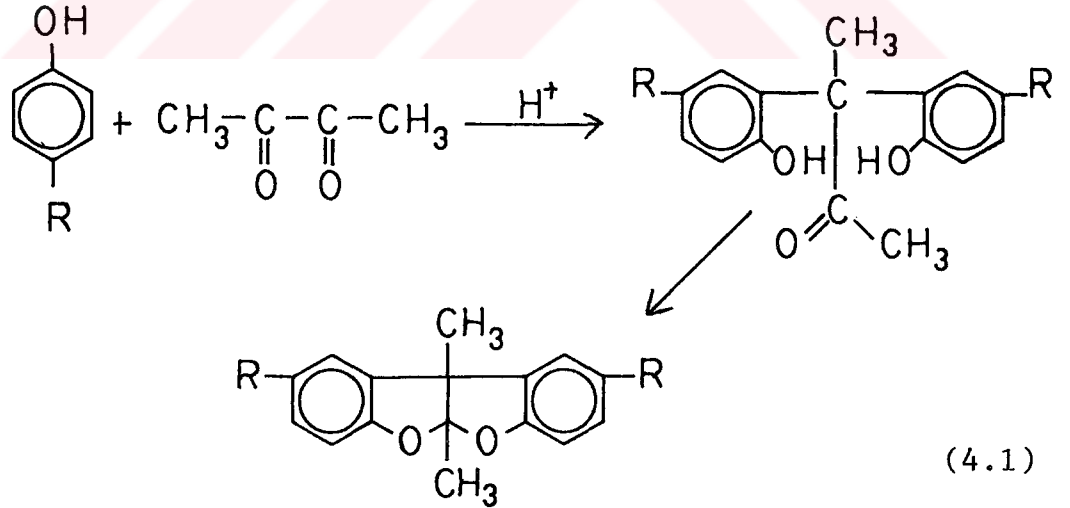


BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

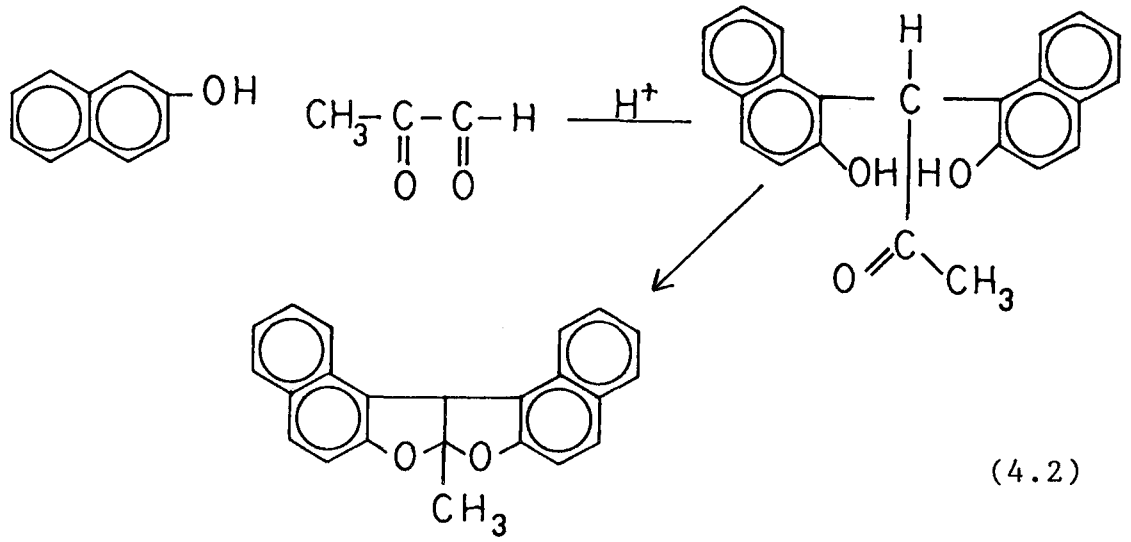
Karbonil bileşikleri ile fenoller arasında asit katalizörlüğünde Friedel-Crafts alkillleme tipi bir tepkime gerçekleşir. Bu tepkimelerin en bilinen örneği aseton ile fenol arasında gerçekleşen ve Bisfenol-A'nın elde edildiği tepkimedir.

Dikarbonil bileşikleri de fenollerle benzer ürünler oluştururlar. Gliksal ile fenol arasındaki tepkimeden tetrakis(oksifenil)etan bileşiği elde edilmiştir [31].

Fenolik bileşikte para konumu dolu ise sübstitüsyon orto yerinden gerçekleşmekte ve oluşan ara üründe, birbirine yakın konumda bulunan karbonil ve hidroksil grupları tepkimeye girerek asetal yapısı oluşturmaktadırlar [32].

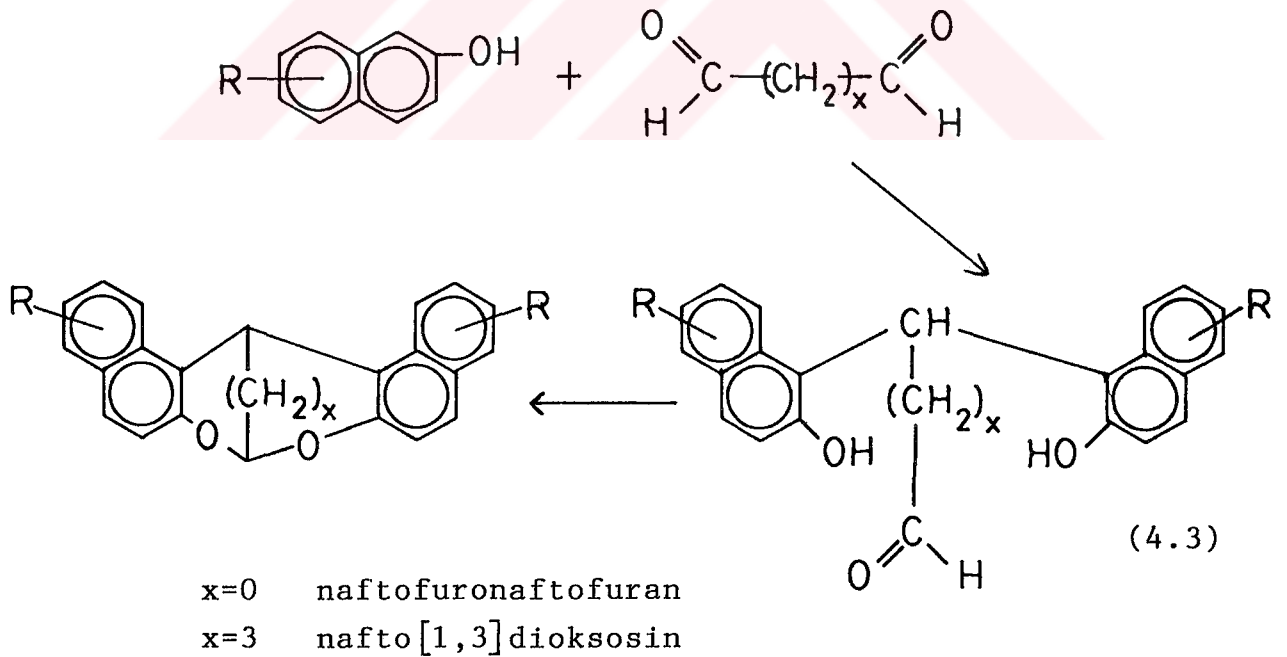


Benzer durum 2-naftol için de söz konusudur. Naf-talin halkasında 2- konumunda bulunan hidroksil grubu, sübstitüsyonda 1- yerini aktiflediğinden; serbest kalan ikinci karbonil grubu ile hidroksil grubu kolaylıkla molekül içi asetalleşme verirler ve furofuran türü yapı oluştururlar [2].



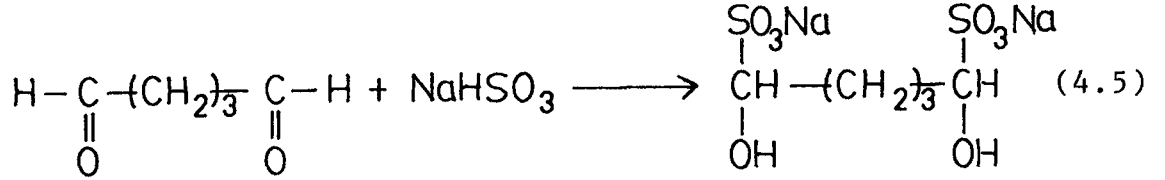
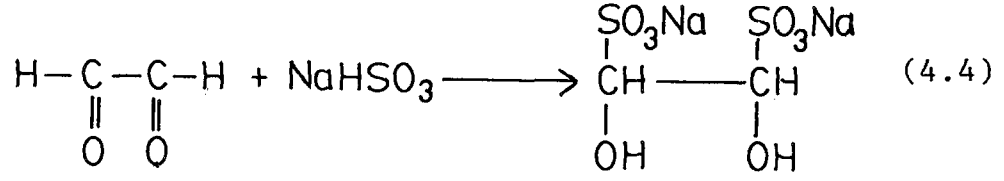
Bu çalışmada, birer dikarbonil bileşiği olan glioksal ve glutardialdehit ile naftol bileşikleri tepkimeye sokulmuş ve oluşan ürünlerin yapısı araştırılmıştır.

Tepkimeler önce kondensasyon sonra da molekül içi asetalleşme üzerinden yürümekte ve ürün oluşmaktadır.

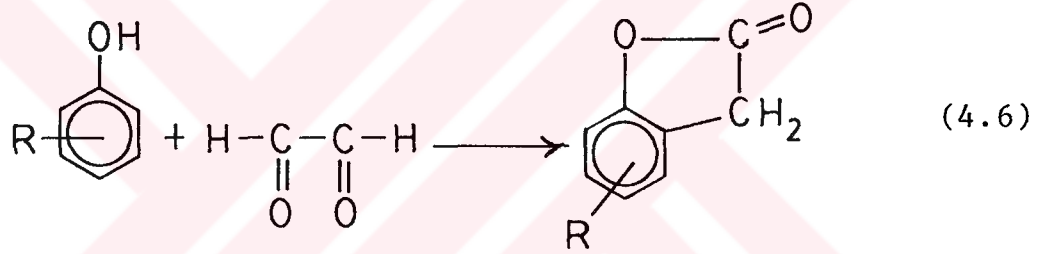


İkinci basamak asetalleşme olduğu için ortamda bulunan suyun verimi düşüreceği açıktır. Oysa hem glioksal hem de glutardialdehit sulu çözeltileri halinde bulunduklarından bunlar yerine bisülfite katılma ürünleri

kullanılmıştır.



Tepkimeler düşük sıcaklıkta ve asit katalizörlüğünde gerçekleştirilmiştir. Çünkü yüksek sıcaklıkta yan ürün olarak 2(3H)benzofuranon oluşumu artmakta, dolayısı ile tepkime verimi düşmektedir [60].



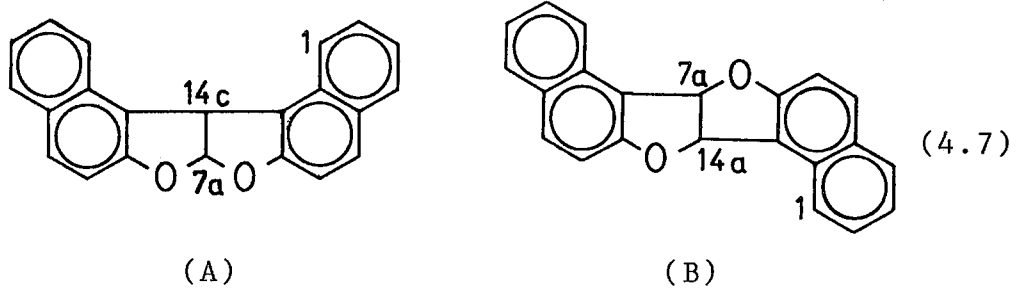
4.1. GLİOKSAL İLE GERÇEKLEŞTİRİLEN TEPKİMLERİN İNCELENMESİ

4.1.1. Dimerik Ürünler

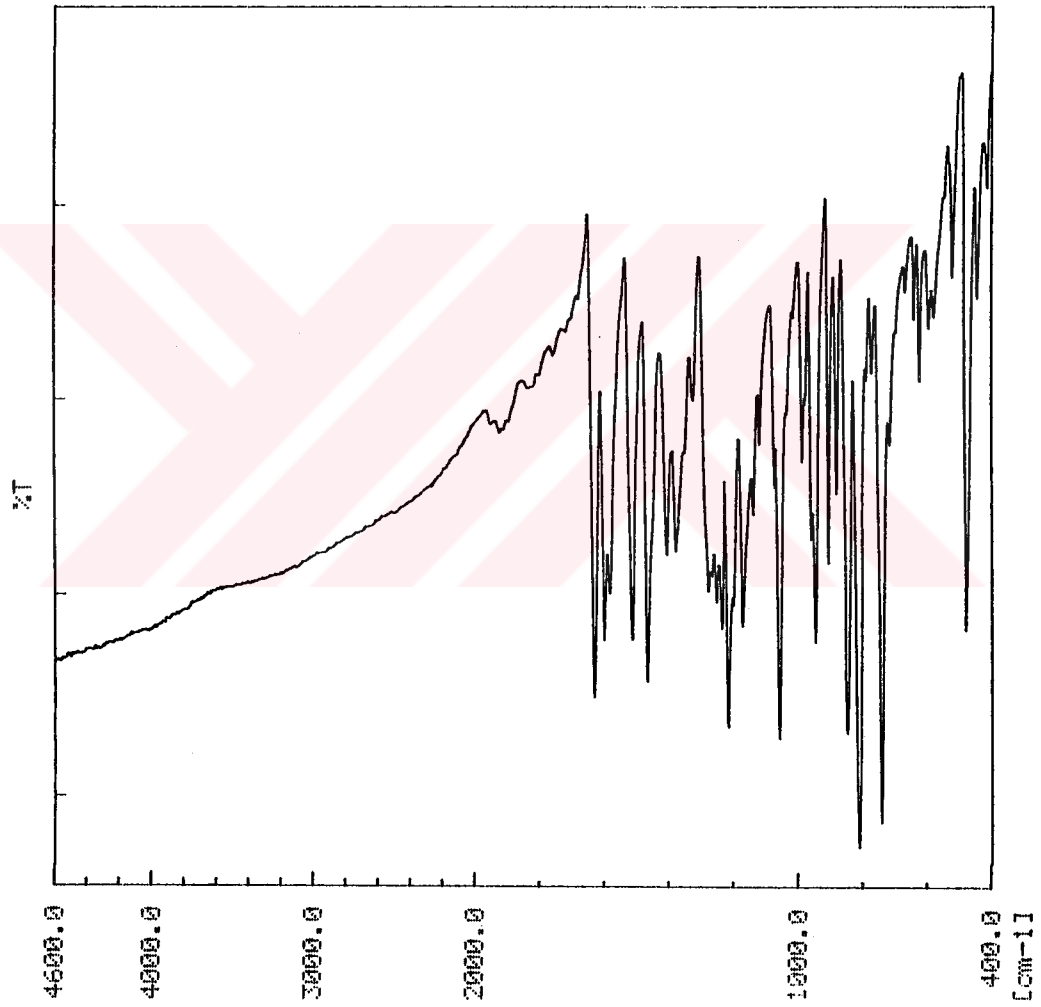
Bir α -dialdehit olan glioksal kullanıldığı zaman ele geçen ürünlerin naftofuronaftofuran yapısında olması beklenmektedir.

2-Naftol'den oluşan ürün :

İlk olarak literatürde [29] başka yollarla sentezlenmiş olan 7a,14c-dihidronaftofuro[2,1-b]naftofuran bileşiği 2-naftol ile glioksalbisülfite arasındaki tepkimeden elde edilmiştir.



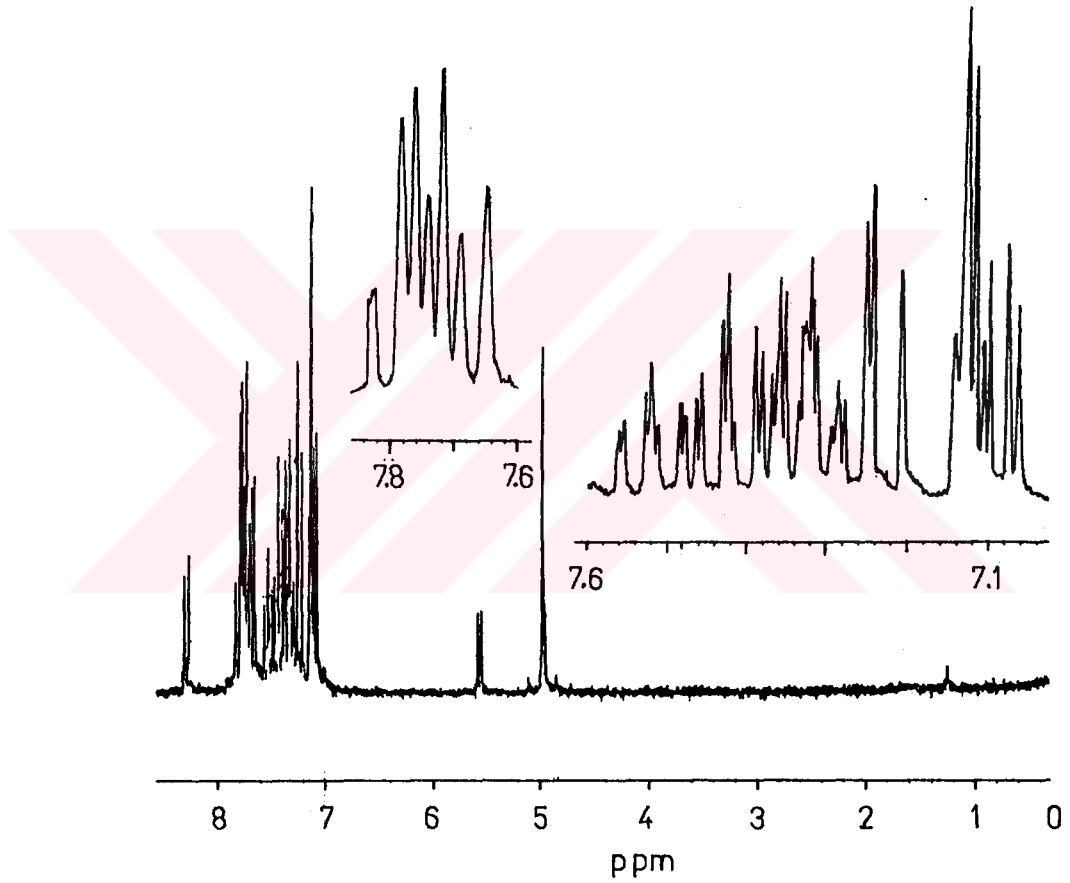
Ürünün FTIR spektrumunda (şekil 4.1) 1260 cm^{-1} ve 1040 cm^{-1} 'de $=\text{C}-\text{O}-\text{C}-$, 1120 cm^{-1} 'de de $-\text{O}-\text{CH}-\text{O}-$ gruplarına ait bantlar görülmüştür.



Şekil 4.1. 7a,14c-Dihidronaftofuro[2,1-b]naftofuran bileşiğinin FTIR spektrumu

Bu bileşiğin ^1H -NMR spektrumunda (şekil 4.2) iki farklı yapının oluştuğu gözlemlenmiştir. 4.7 no'lu for-

mülde görülen bu iki izomerden (A) bileşiği asetal yapısında ve (B) bileşiği ise eter yapısındadır. (A) bileşiğindeki H14c protonu 5.5 ppm'de ($J=5.9$ Hz) bir dublet, H7a protonu ise 7.1 ppm'de ($J=6.1$ Hz) bir başka dublet vermektedir. H14c protonuna ait pik spektrumda rahatlıkla görülmekte, oysa H7a protonuna ait pik aromatik bölgeye girdiğinden yarılma sabitleri yardımıyla bulunmaktadır. (B) bileşiği ise simetrik yapıda olduğundan H7a ve H14a protonları birbirine özdeştir. Dolayısı ile bu iki proton 5 ppm'de bir singlet pik vermektedir.

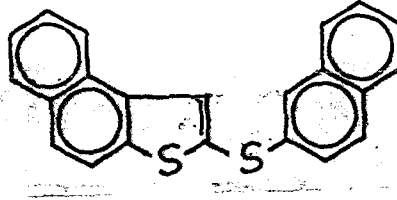


Şekil 4.2. 7a,14c-Dihidronaftofuro[2,1-b]naftofuran bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (Çözücü : CDCl_3)

Biri asetal diğeri eter yapısında iki izomer oluşması durumu bundan başka elde edilen ürünlerin hiçbirinde gözlemlenmemiş ve ele geçen ürünler hep asetal yapısında olmuştur.

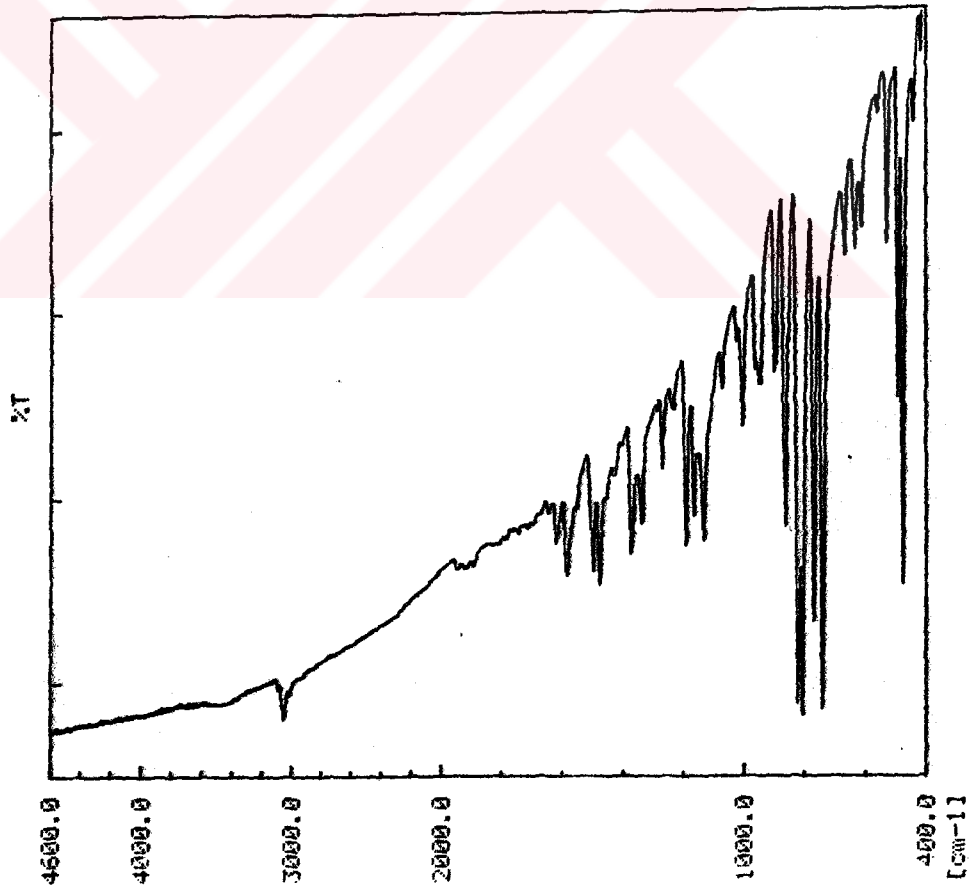
2-Tiyonaftol'den oluşan ürün :

2-Tiyonaftol ile glioksalbisülfid arasında gerçekleşen tepkimeden ise naftofuran yapısının kükürtlü türevi olan naftotiyofenonaftotiyofen oluşması beklenirken, bu ürün yerine 2-(2-tiyonaftalin)[2,1-b]naftotiyofen ele geçmiştir.



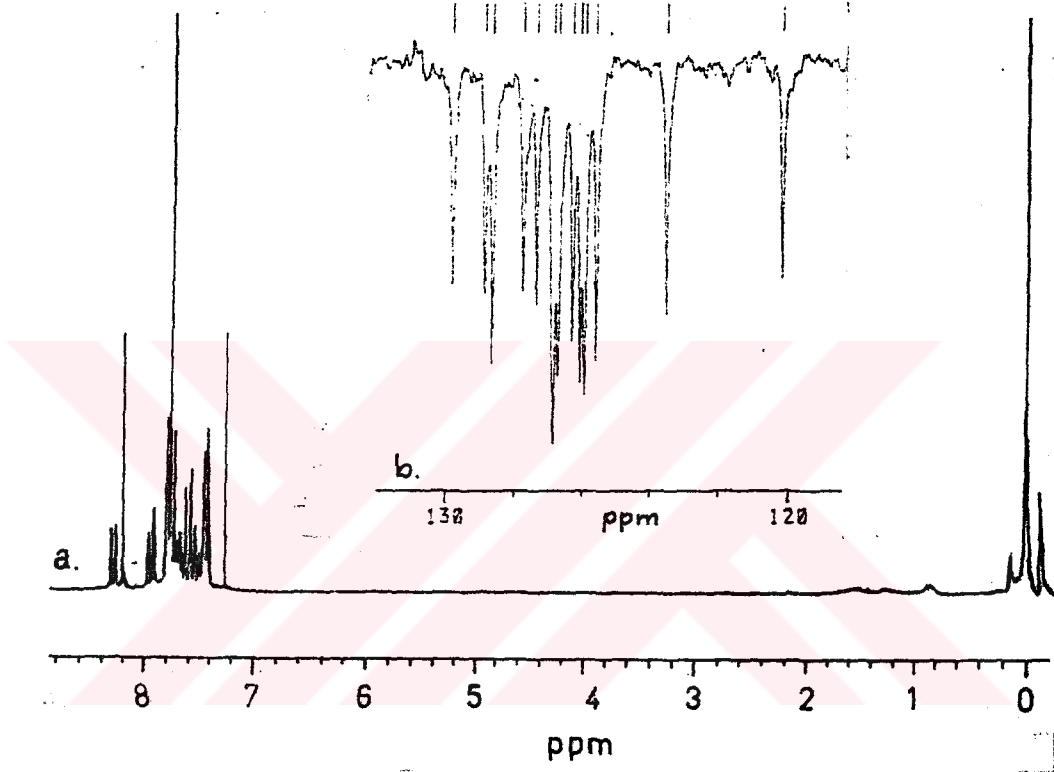
(4.8)

Ürünün FTIR spektrumunda (şekil 4.3) 1190 cm^{-1} ve 1000 cm^{-1} 'de $=\text{C}-\text{S}-\text{C}-$, 1160 cm^{-1} 'de ise $-\text{S}-\text{CH}-\text{S}-$ gruplarına ait bantlar yapıda tiyofen halkasının varlığını göstermiştir.



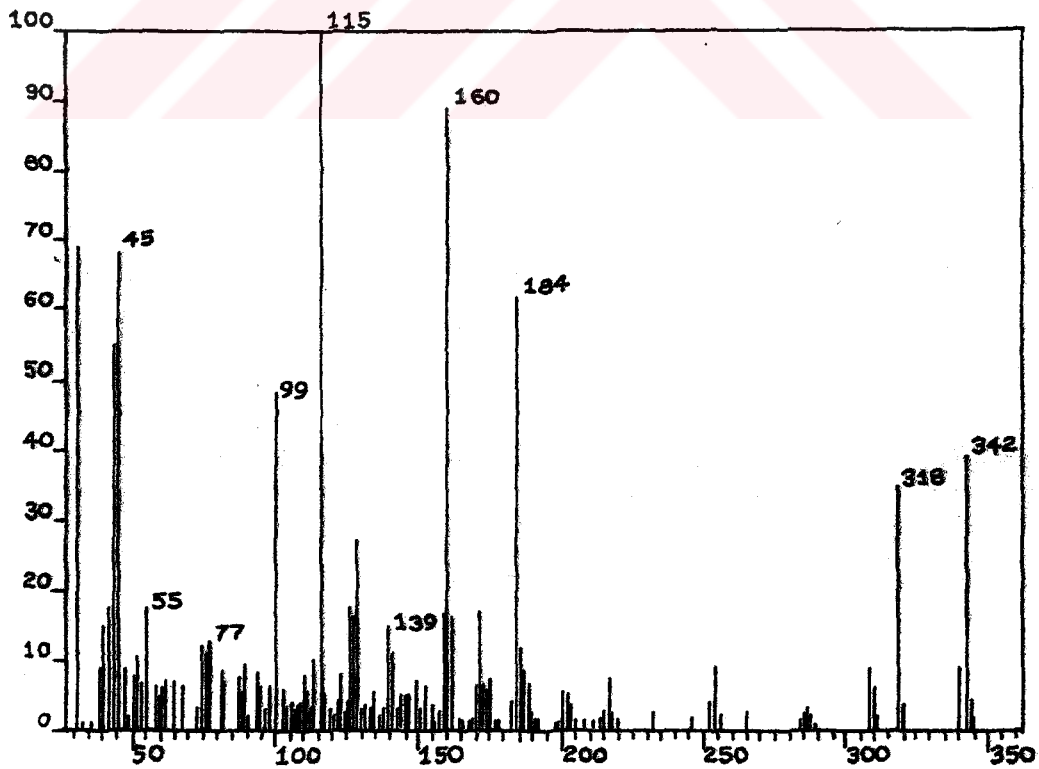
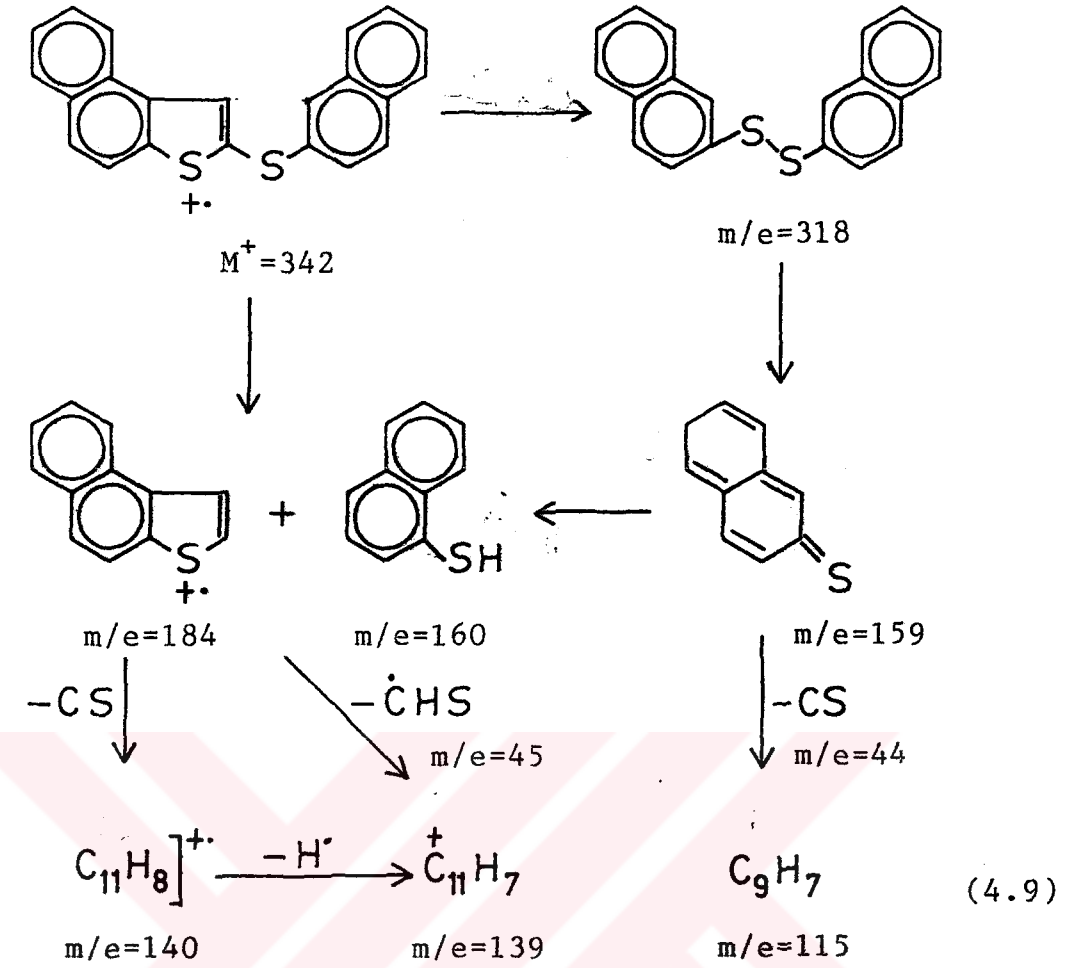
Şekil 4.3. 2-(2-Tiyonaftalin)[2,1-b]naftotiyofen bileşiğinin FTIR spektrumu

Bileşiğin ^1H -NMR spektrumunda (şekil 4.4a) görüldüğü gibi alifatik bölgede hiç pik yoktur. Gene bileşiğin ^{13}C -APT spektrumunda da (şekil 4.4b) alifatik bölgede hiç karbon atomu görülmemekte ve tüm karbon atomlarının tek sayıda hidrojen taşıdığı anlaşılmaktadır. Bu da ürünün beklenen naftotiyofenonaftotiyofen yapısında olmadığını, ama 2-(2-tiyonaftalin)[2,1-b]naftotiyofen olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.4. a. 2-(2-Tiyonaftalin)[2,1-b]naftotiyofen bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (Çözücü : CDCl_3)
b. 2-(2-Tiyonaftalin)[2,1-b]naftotiyofen bileşiğinin ^{13}C -APT spektrumu (Çözücü : CDCl_3)

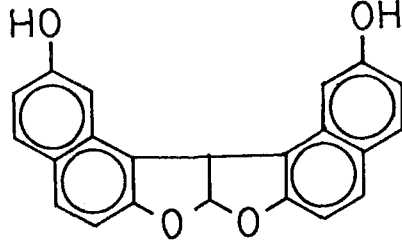
Bu ürünün kütle spektrumundan (şekil 4.5) molekül ağırlığı 342 olarak bulunmuştur. Parçalanma biçimi aşağıdaki gibidir ve literatürdeki benzer yapılara uymaktadır [61].



Şekil 4.5. 2-(2-Tiyonaftalin)[2,1-b]naftotiyofen bileşiğinin kütle spektrumu

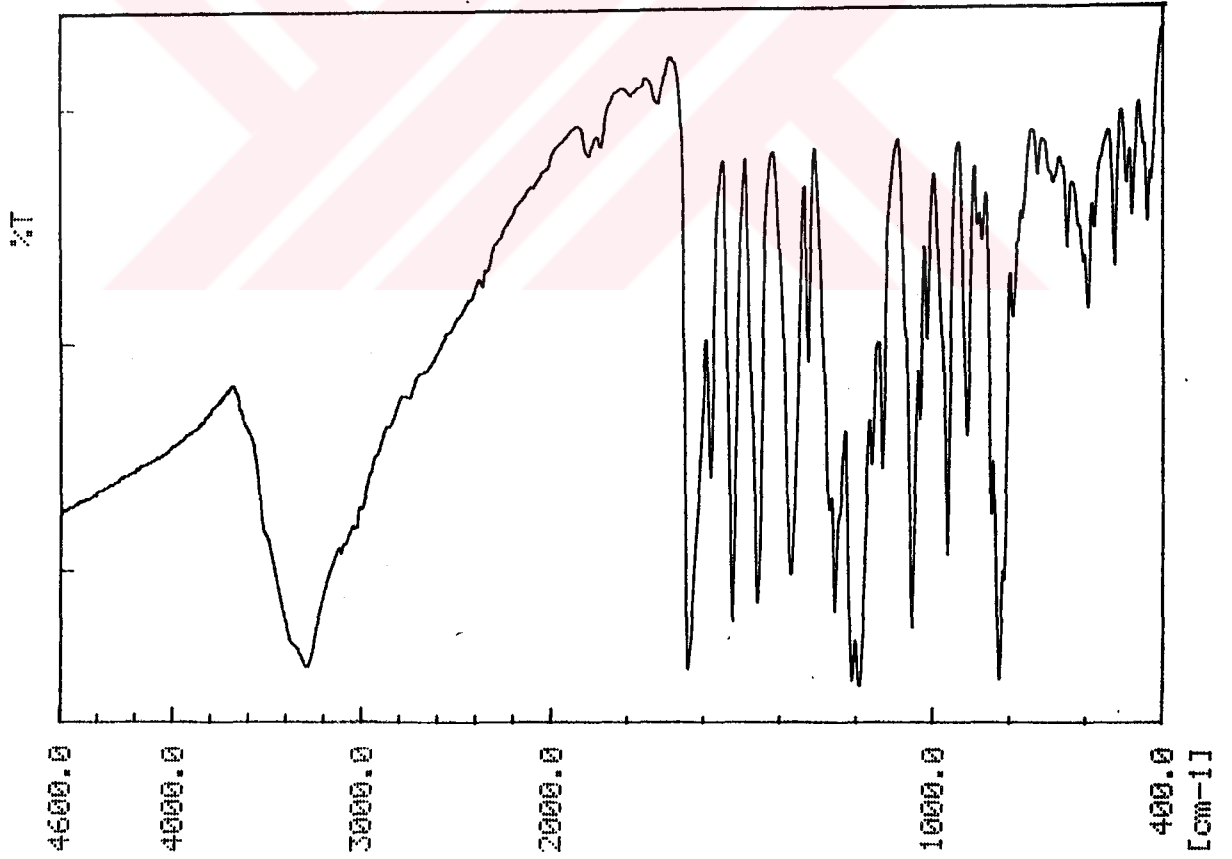
2,7-Dihidroksinaftalin'den oluşan ürün :

Süstitüe naftofuronaftofuran sentezi için ilk olarak 2,7-dihidroksinaftalin kullanılmış ve 2,13-dihidroksi-7a,14c-dihidronaftofuro[2,1-b]naftofuran bileşiği elde edilmiştir.



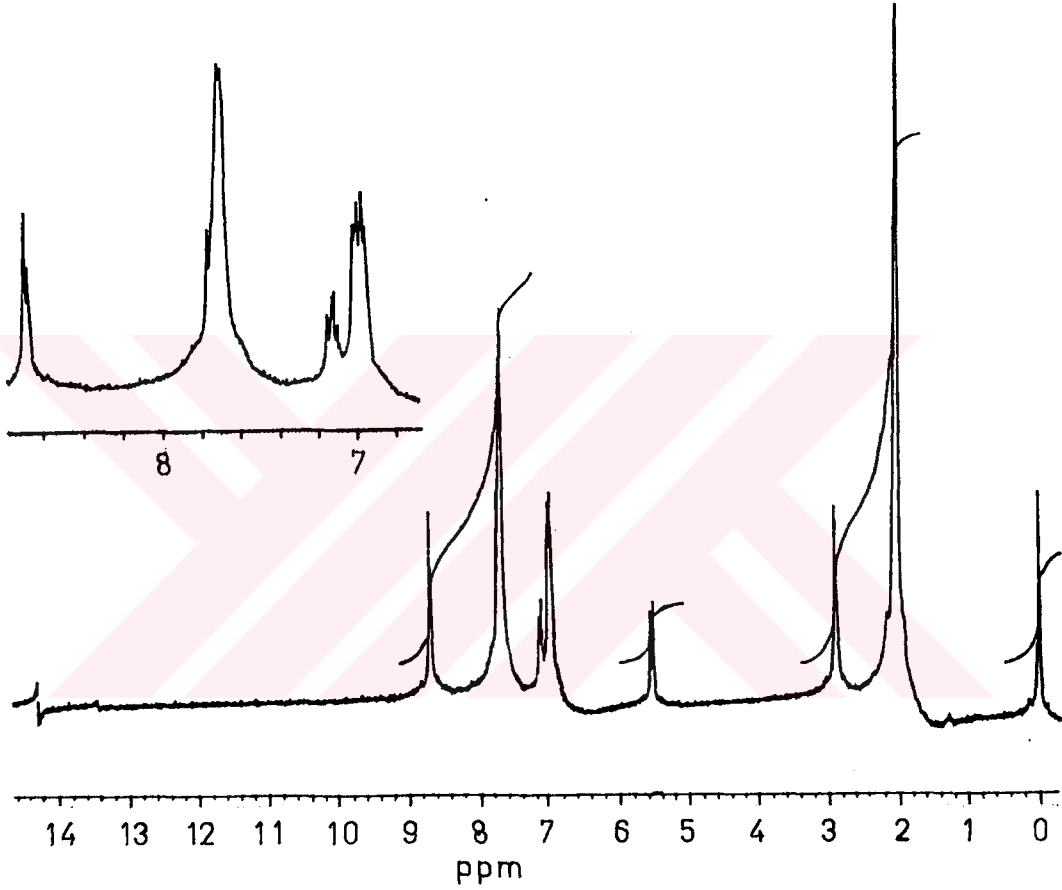
(4.10)

Ürünün FTIR spektrumunda (şekil 4.6) yapıya uygun olarak 3400 cm^{-1} 'de $-\text{OH}$, 1260 cm^{-1} ve 1060 cm^{-1} 'de $=\text{C}-\text{O}-\text{C}-$, 1130 cm^{-1} 'de de $-\text{O}-\text{CH}-\text{O}-$ gruplarına ait bantlar vardır.



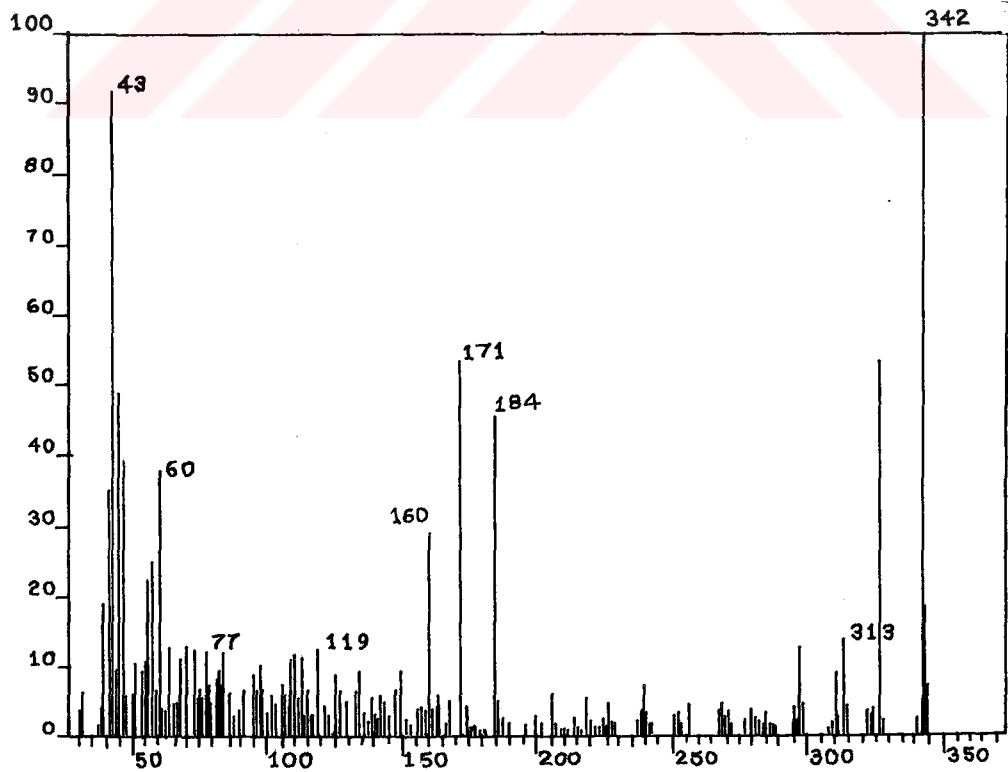
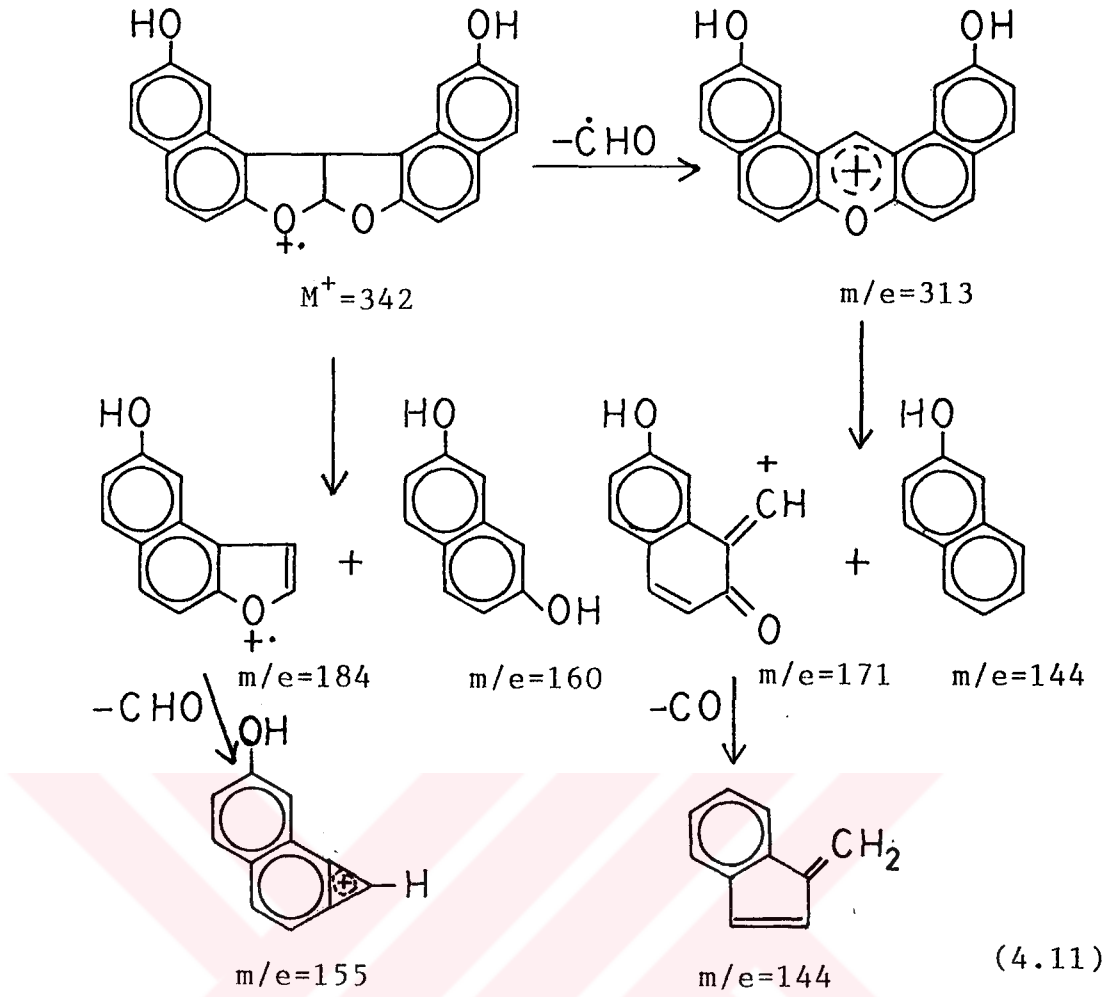
şekil 4.6. 2,13-Dihidroksi-7a,14c-dihidronaftofuro[2,1-b]naftofuran bileşiğinin FTIR spektrumu

Bileşiğin ^1H -NMR spektrumunda (şekil 4.7), furofuran halkasının H14c protonu 5.5 ppm'de $J=5.7$ Hz olan bir dublet, H7a protonu ise aromatik bölgede 7.1 ppm'de $J=6.0$ Hz olan bir başka dublet pik vermiştir. Ayrıca 8.7 ppm'de gözlemlenen aromatik hidroksil grubuna ait pik ve hidroksil/aromatik/H14c protonlarına ait pik alanları oranının da 2/11/1 olması yapıyı desteklemektedir.



Şekil 4.7. 2,13-Dihidroksi-7a,14c-dihidronaftofuro[2,1-b]naftofuran bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (Çözücü : Aseton- d_6)

Kütle spektrumunda (şekil 4.8) moleküler iyon piki $M^+=342$ olarak görülmüş ve parçalanma biçimi yapıya uymuştur.

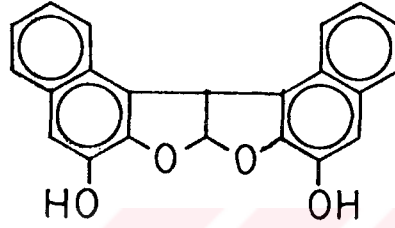


Şekil 4.8. 2,13-Dihidroksi-7a,14c-dihidronaftofuro[2,1-b]naftofuran bileşiğinin kütle spektrumu

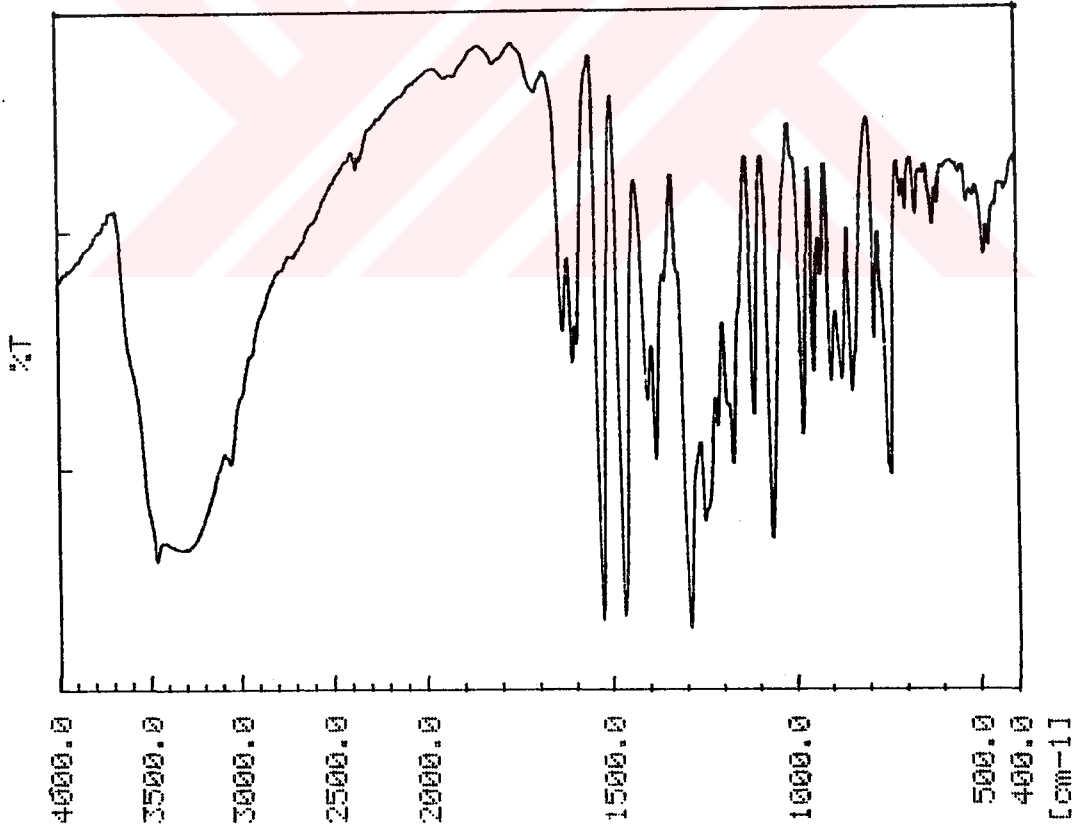
4.11 no'lu formülde de görüldüğü gibi moleküler iyon kolaylıkla retro-Diels-Alder tepkimesi ile $m/e=184$ olan oldukça kararlı naftofurilyum iyonunu oluşturmaktadır ve bu da yapıyı desteklemektedir.

2,3-Dihidroksinaftalin'den oluşan ürün :

Benzer şekilde 2,3-dihidroksinaftalin kullanılarak gerçekleştirilen tepkimeden de 6,9-dihidroksi-7a,14c-dihidronaftofuro[2,1-b]naftofuran elde edilmiştir.



(4.12)

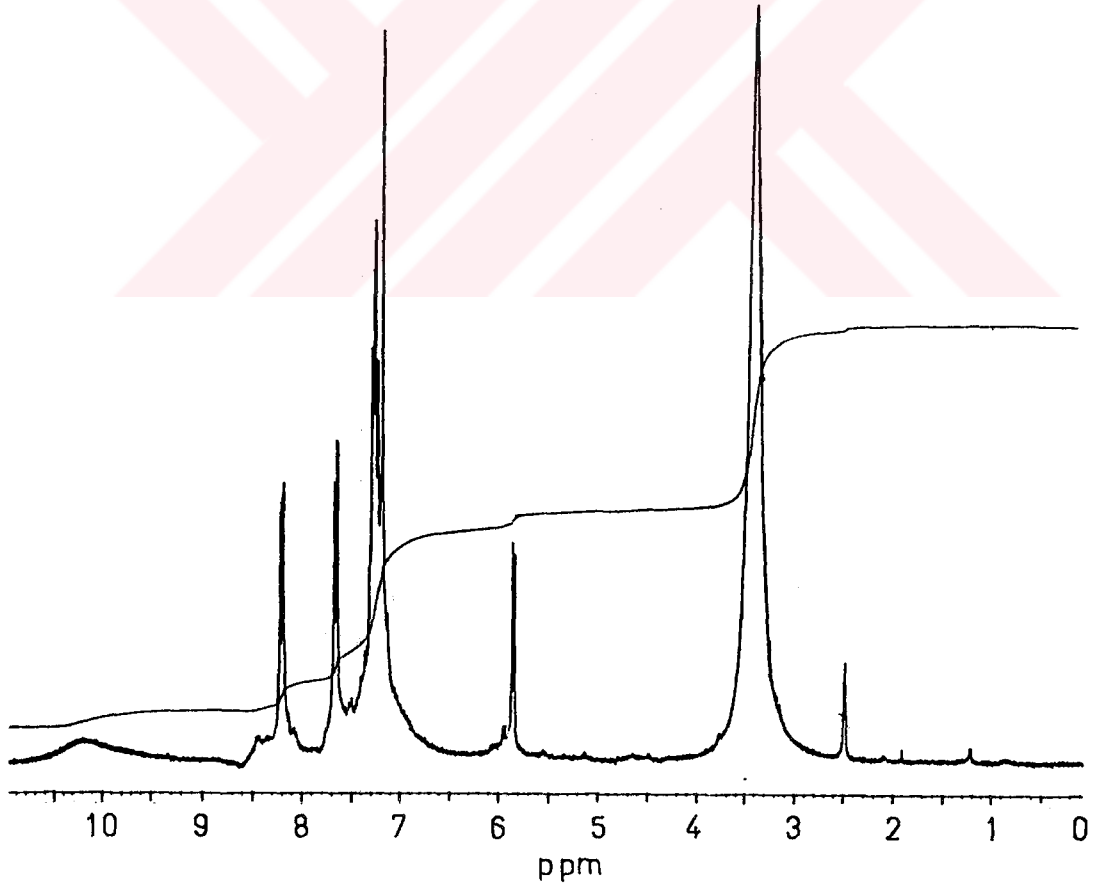


Şekil 4.9. 6,9-Dihidroksi-7a,14c-dihidronaftofuro[2,1-b]naftofuran bileşiğinin FTIR spektrumu

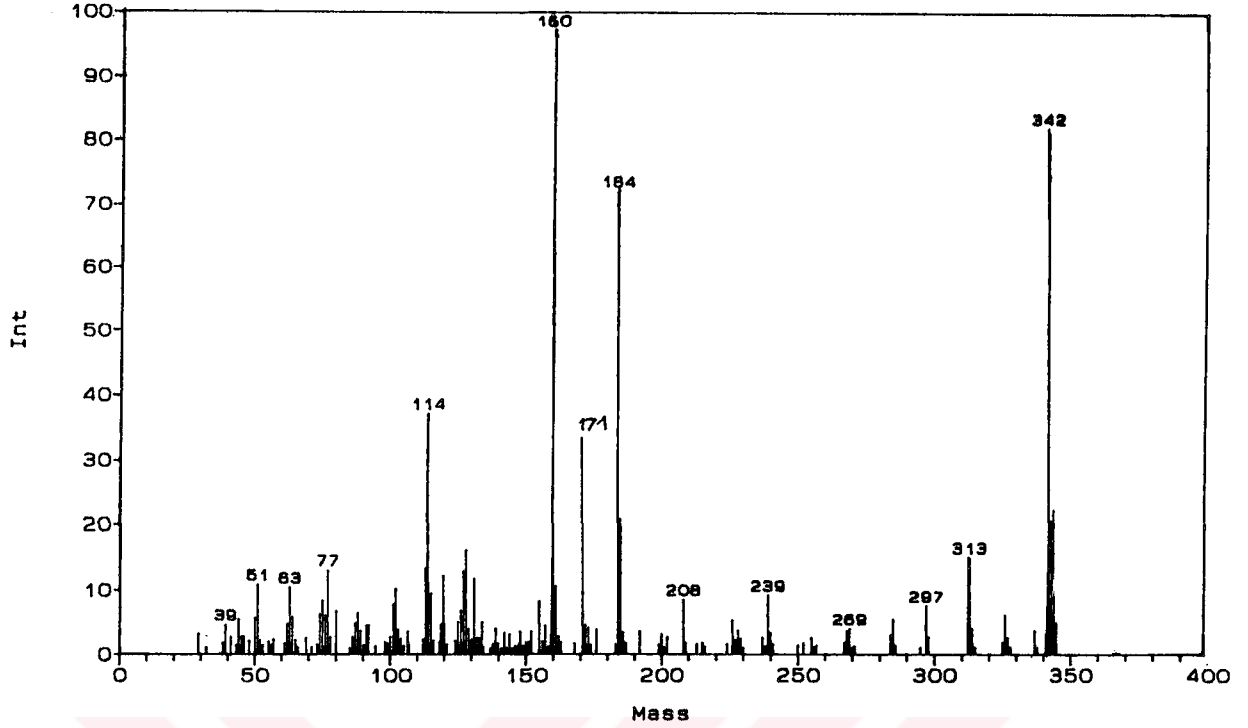
Ürünün FTIR spektrumunda (şekil 4.9) beklenildiği gibi 3400 cm^{-1} 'de -OH, 1290 cm^{-1} ve 1060 cm^{-1} 'de =C-O-C-, 1110 cm^{-1} 'de ise -O-CH-O- gruplarına ait bantlar vardır.

^1H -NMR spektrumunda da (şekil 4.10) H14c protonuna ait dublet 5.8 ppm 'de ($J=5.9\text{ Hz}$), H7a protonuna ait diğer dublet ise 7.3 ppm 'de ($J=6.1\text{ Hz}$) gözlemlenmiştir. Ayrıca hidroksil/aromatik/H14c protonlarına ait pik alanları oranı 2/11/1 olarak bulunmuştur.

Yine bileşiğin kütle spektrumundan (şekil 4.11) molekül ağırlığı 342 olarak bulunmuş ve moleküler iyonun retro-Diels-Alder tepkimesi ile oluşturduğu $m/e=184$ ve $m/e=160$ iyonları görülmüştür. Parçalanma biçimi 4.11 no'lu formülde verilen 2,13-dihidroksi-7a,14c-dihidronaftofuro [2,1-b]naftofuran'ın parçalanması ile aynıdır.



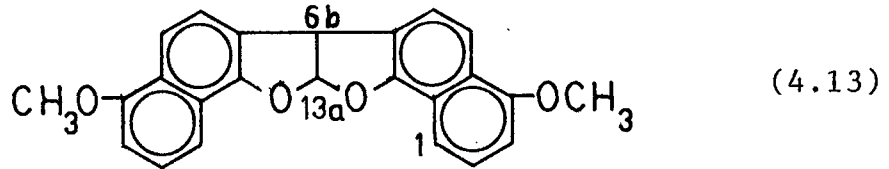
Şekil 4.10. 6,9-Dihidroksi-7a,14c-dihidronaftofuro [2,1-b] naftofuran bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (Çözücü : DMSO-d_6)



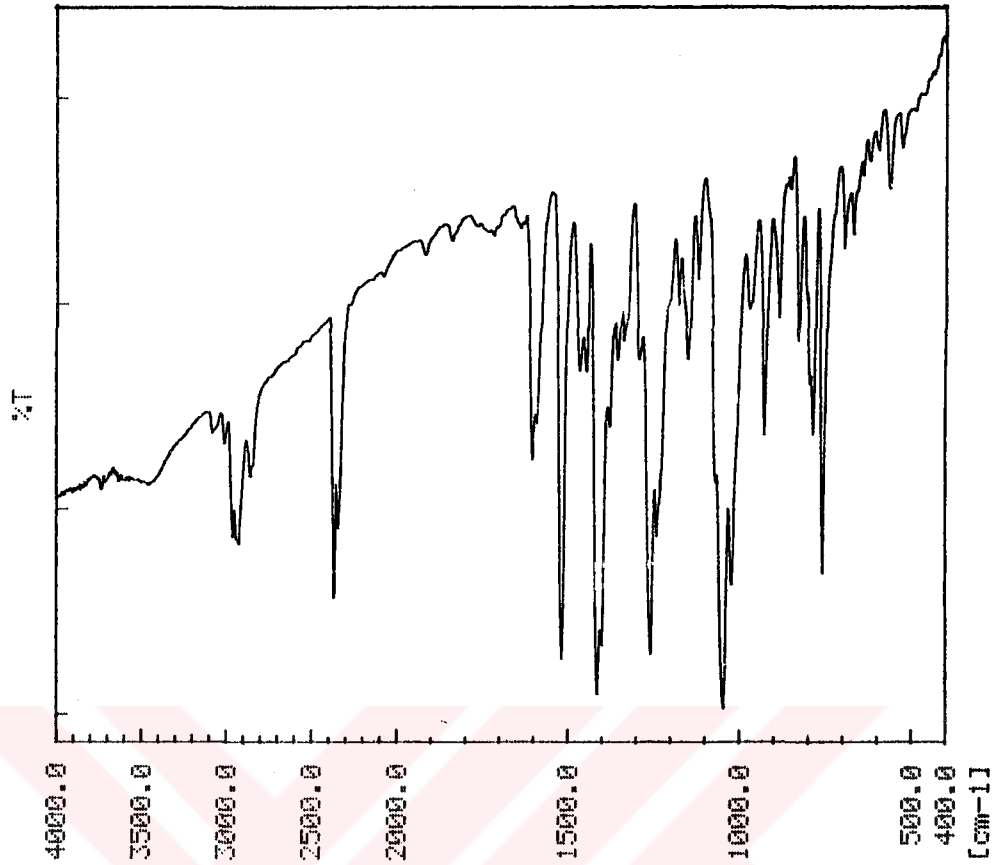
Şekil 4.11. 6,9-dihidrokso-7a,14c-dihidronaftofuro[2,1-b]naftofuran bileşiğinin kütle spektrumu

1-Hidroksi-5-metoksinaftalin'den oluşan ürün :

Bir başka türev olarak 4,9-dimetoksi-6b,13a-dihidro naftofuro[1,2-b]naftofuran, 1-hidroksi-5-metoksinaftalin kullanılarak elde edilmiştir.



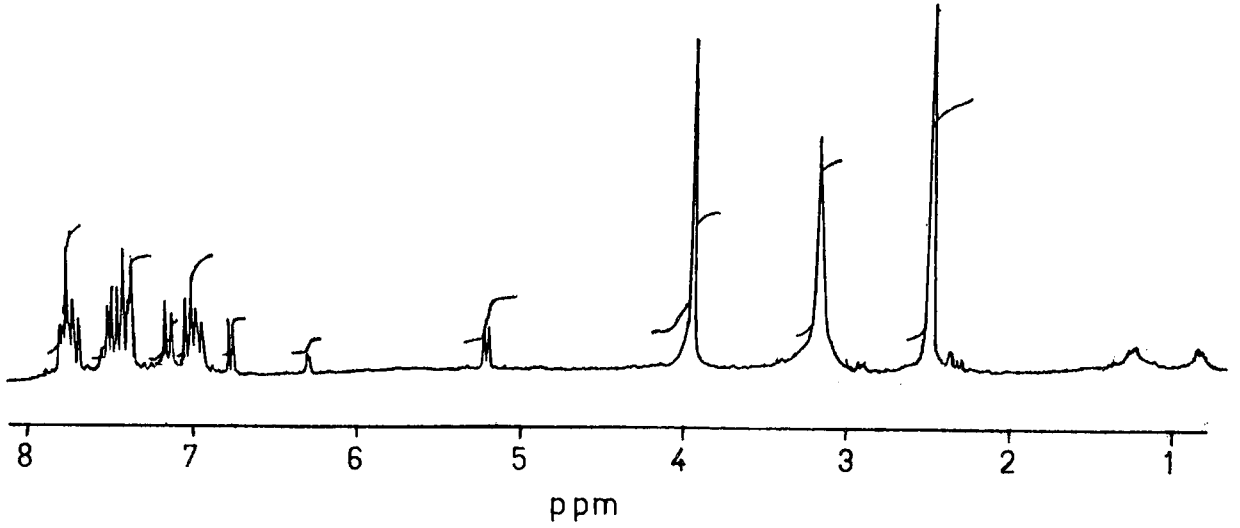
Bileşiğin FTIR spektrumunda (şekil 4.12) 2800-3000 cm^{-1} 'de alifatik $-\text{CH}_2$, 1260 cm^{-1} ve 1060 cm^{-1} 'de $=\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ ve 1150 cm^{-1} 'de de $-\text{O}-\text{CH}-\text{O}-$ gruplarına ait bantlar görülmüştür.



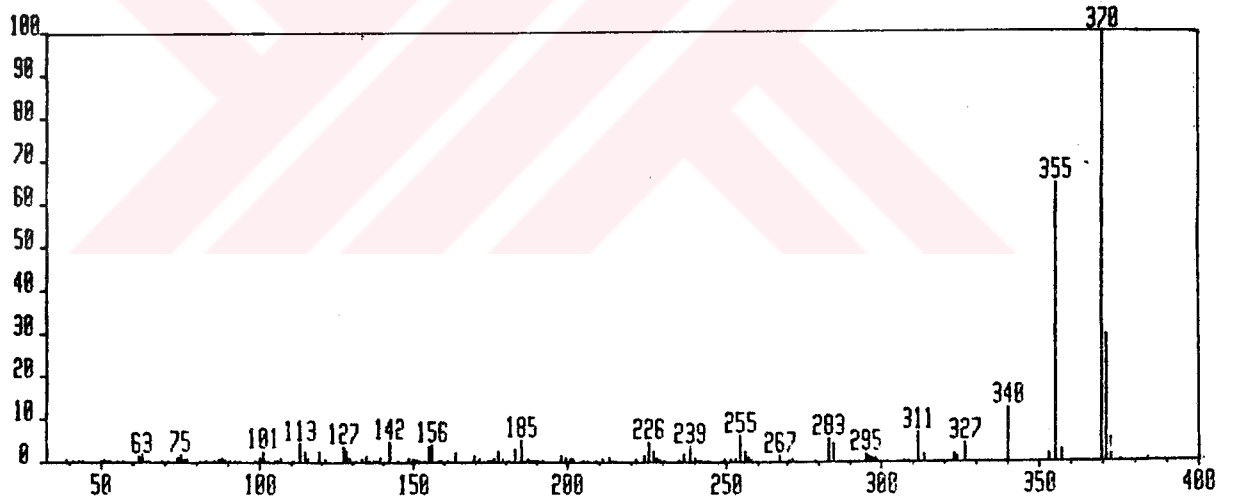
Şekil 4.12. 4,9-Dimetoksi-6b,13a-dihidronaftofuro[1,2-b] naftofuran bileşiğinin FTIR spektrumu

¹H-NMR spektrumunda da (şekil 4.13) yapıyı destekleyen pikler 5.2 ppm (d, J=5.6 Hz, H6b), 6.8 ppm (d, J=5.8 Hz, H13a) ve 3.9 ppm'de (s, -OCH₃) vardır. Ayrıca pik alanları oranı da yapıya uygun olarak metoksi/aromatik/H6b 6/11/1 şeklinde bulunmuştur.

Kütle spektrumunda da (şekil 4.14) moleküler iyon- na ait pik M⁺=370'de bulunmuş ve m/e=184 ve m/e=160'da görülen pikler ile parçalanma biçimi naftofuronaftofuran yapısının oluştuğunu göstermiştir.



Şekil 4.13. 4,9-Dimetoksi-6b,13a-dihidronaftofuro[1,2-b] naftofuran bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (Çözücü : DMSO-d_6)



Şekil 4.14. 4,9-Dimetoksi-6b,13a-dihidronaftofuro[1,2-b] naftofuran bileşiğinin kütle spektrumu

4.1.2. Polimerik Ürünler

Naftalin halkasında 2,6- ve 1,5- konumlarında hidroksil grupları içeren bileşiklerle glioksal arasındaki tepkimeler sonucunda beklenen dimerik ürün yerine

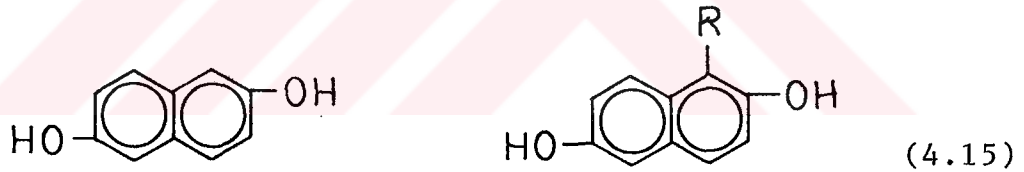
polimerik bileşik ele geçmiştir.

Polimer oluşumunu önlemek amacıyla, değişik naf-tol/glioksal mol oranlarında çalışılmıştır. Çünkü kondensasyon polimerleşmesinde, polimerleşme derecesinin ($\overline{DP}_n$) yüksek çıkabilmesi için aşağıdaki formülde $r \approx 1$ olmalı, yani diğer bir deyişle iki bileşiğin mol sayıları eşit olmalıdır.

$$\overline{DP}_n = \frac{1+r}{1-r} \quad (4.14)$$

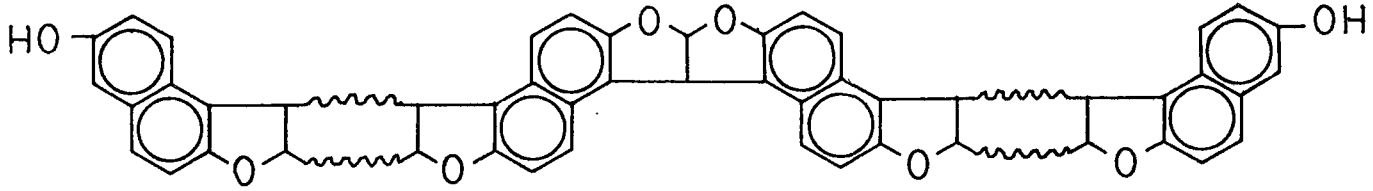
r =Tepkimeye giren bileşiklerin mol oranı

Oysa hem 2,6-dihidroksinaftalin hem de 1,5-dihidroksinaftalin ile gerçekleştirilen tepkimelerde 1/1, 2.5/1 ve 6/1 mol oranları kullanılmasına rağmen polimer oluşumunu önlemek mümkün olmamıştır. Bu olay, dihidroksinaftalin ile ilk glioksal molekülünün katılımıyla oluşan ara yapının reaktiviteleri arasındaki farklılıktan kaynaklanmaktadır.



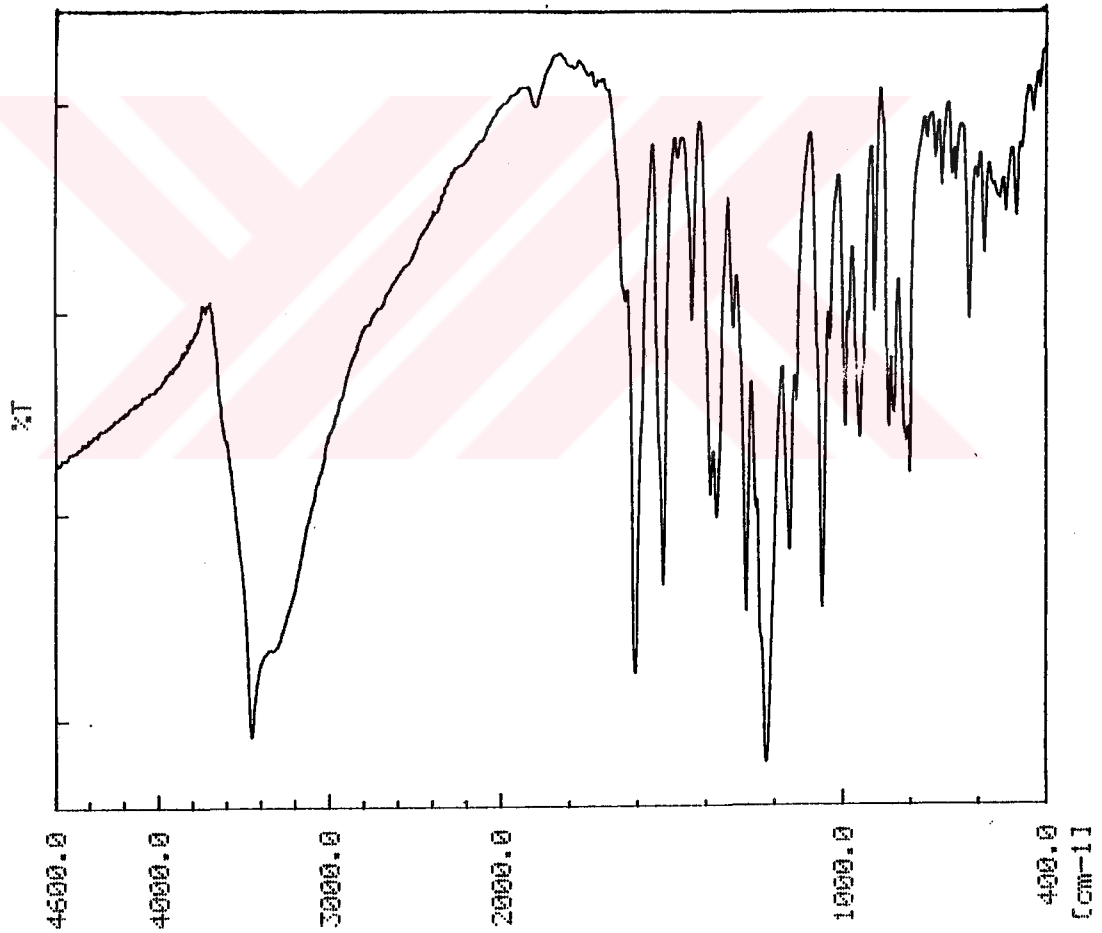
4.15 no'lu formülde görülen ara yapı, aynı halka üzerinde iki aktifleyici grup taşıdığından (-R ve -OH), dihidroksinaftalin'e kıyasla daha reaktiftir. Dolayısı ile ortamdaki ikinci glioksal molekülünün katılımı bu yapıya olmakta ve polimerleşme gerçekleşmektedir.

Literatürde, benzer polimerlerin lineer yapıda oldukları söylenmekte ve 2,6-dihidroksinaftalin'den elde edilen polimerin yapısının aşağıdaki gibi olduğu söylenmektedir [62].

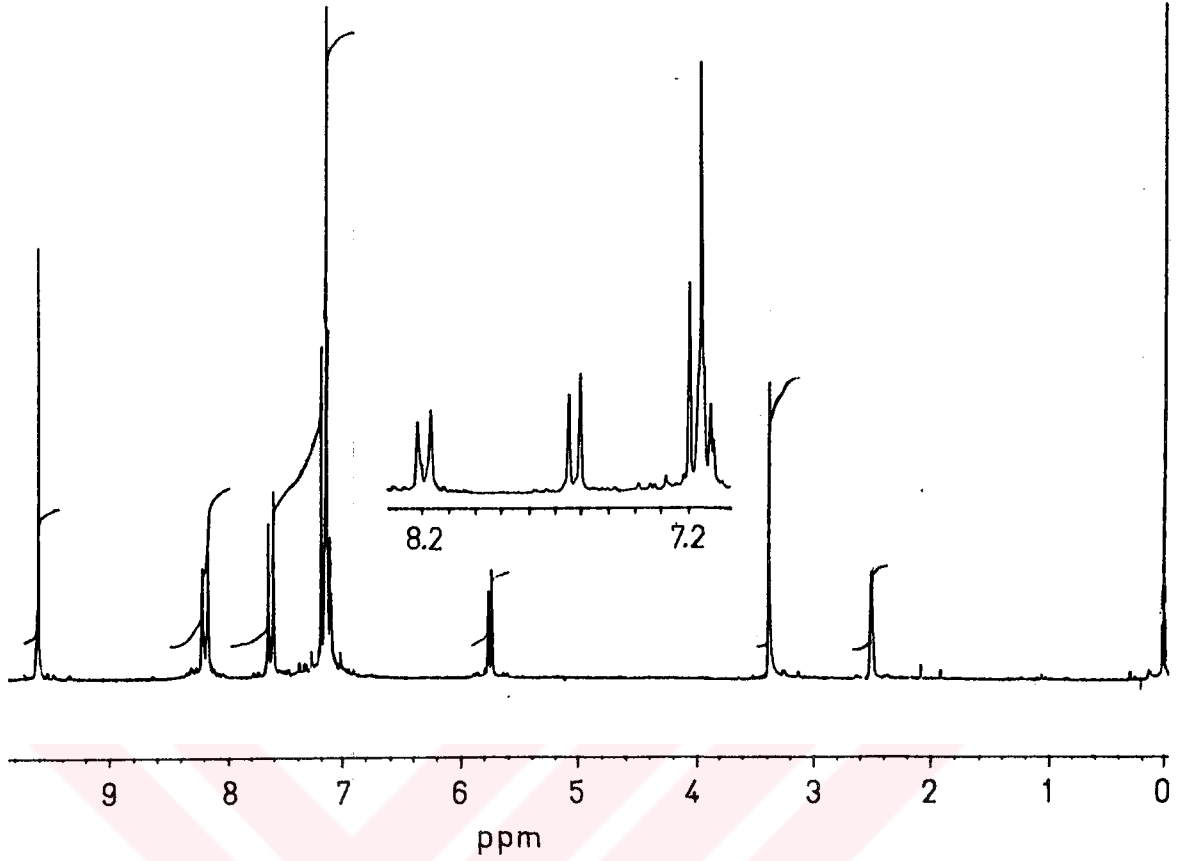


(4.16)

Oysa bu çalışmada 2-6-dihidroksinaftalin'den elde edilen polimerin FTIR spektrumunda (şekil 4.15) görülen derin -OH bandı ve ^1H -NMR spektrumundan (şekil 4.16) bulunan hidroksil/aromatik/asetal(H14c) protonlarına ait 2/10/1 şeklindeki pik alanları oranı yapının böyle olmadığını göstermektedir.

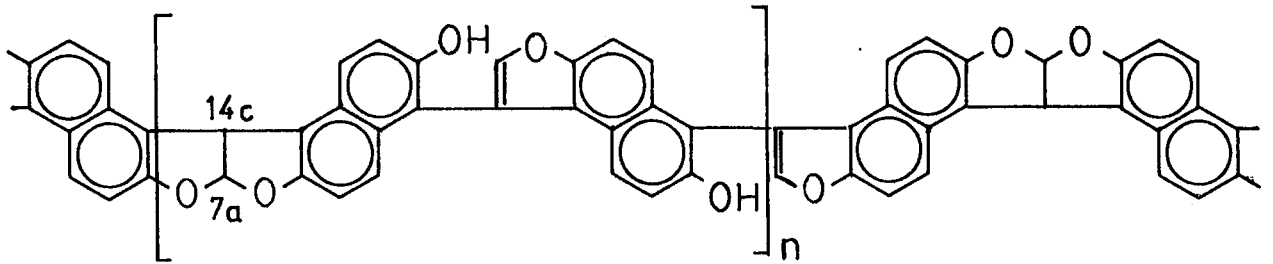


Şekil 4.15. Polimerik naftofuronaftofuran I bileşiğinin FTIR spektrumu



Şekil 4.16. Polimerik naftofuronaftofuran I bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (Çözücü : DMSO-d_6)

4.16 no'lu formülde görüldüğü gibi lineer yapıda polimer oluşsaydı, $-\text{OH}$ uç grupta bulunacağı için $-\text{OH}$ 'a ait pik alanı oranının çok daha düşük olması gerekirdi. Bu da yapıda uç grup dışında polimer zinciri üzerinde de $-\text{OH}$ gruplarının bulunması gerekliliğini ortaya çıkarır. FTIR ve ^1H -NMR verilerine dayanarak aşağıdaki yapı öne sürülmüştür.



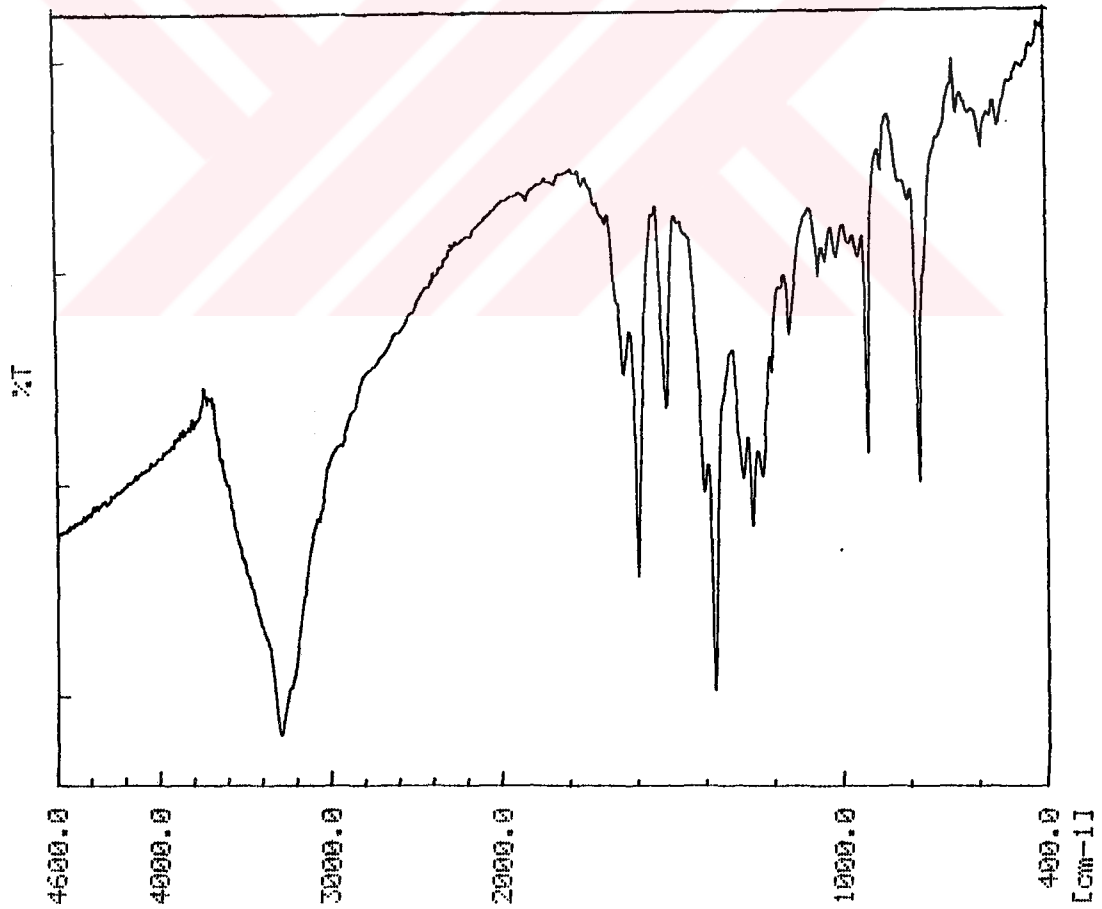
(4.17)

4.17 no'lu formülde verilen yapı iki hidroksil protonu, bir $\text{H}_{14\text{c}}$ protonu ve aromatik bölgede

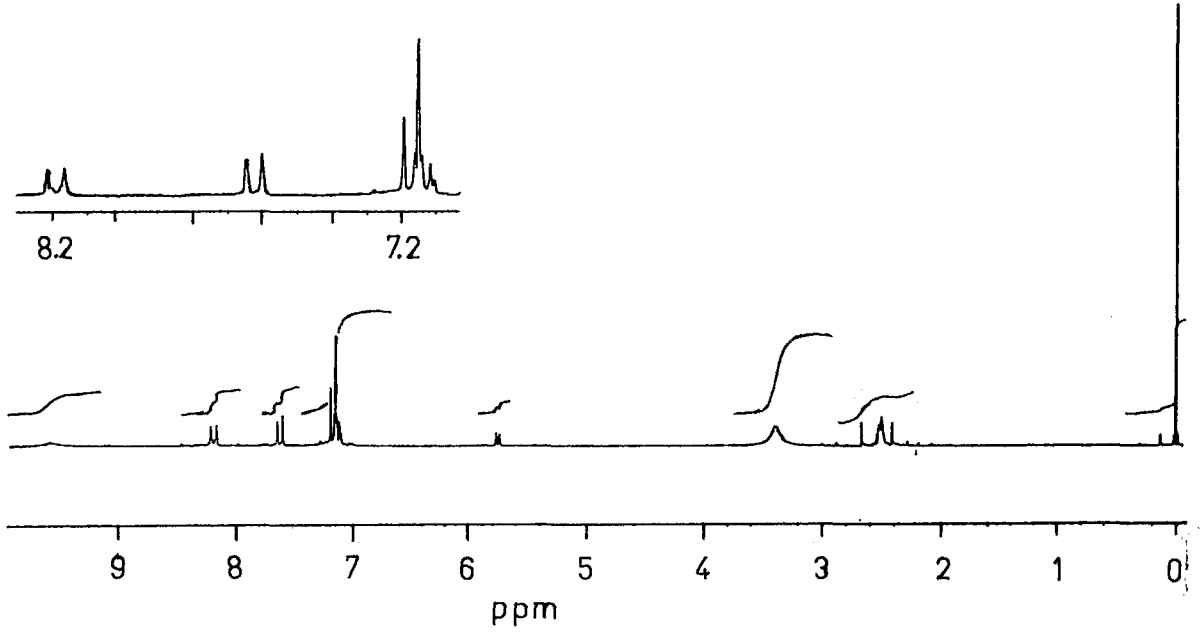
naftalin halkalarına bağlı sekiz proton ile bir H7a protonu ve furan halkasına ait bir proton olmak üzere toplam on proton içermektedir.

Diğer taraftan elde edilen polimerin yüksek molekül ağırlıklı olması bu yapıyı desteklemektedir. Halkaların bir kısmının bu şekilde açık olması zincire bir esneklik kazandırmış ve yüksek molekül ağırlıklı polimer eldesini mümkün kılmıştır.

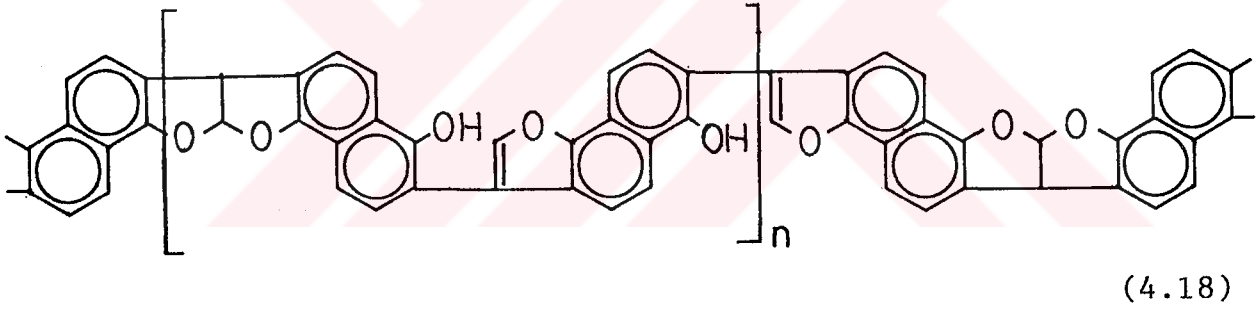
Aynı durum 1,5-dihidroksinaftalin ile çalışıldığı zaman elde edilen polimerlerde de gözlemlenmiştir. Bu polimerin FTIR spektrumu (şekil 4.17) ve ^1H -NMR spektrumu (şekil 4.18) 4.18 no'lu formülde verilen, kapalı ve açık halkalardan oluşmuş yapıyı desteklemektedir.



Şekil 4.17. Polimerik naftofuronaftofuran II bileşiğinin FTIR spektrumu



Şekil 4.18. Polimerik naftofuronaftofuran II bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (Çözücü : DMSO-d_6)



Bu şekilde açık ve kapalı halkalardan meydana gelmiş polimer oluşumunu açıklamak amacıyla aşağıda verilen mekanizma öne sürülmüştür.

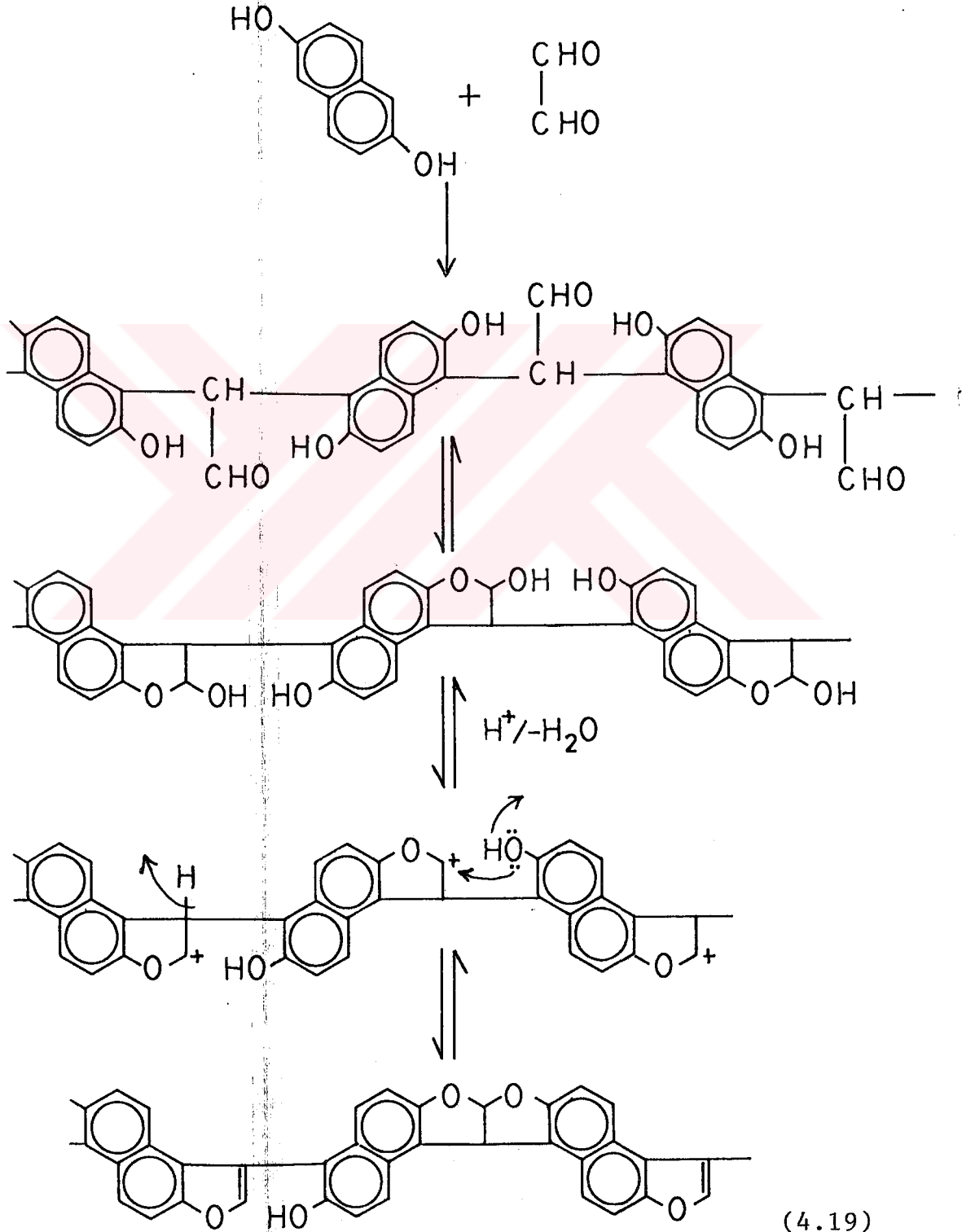
Birinci aşamada, glioksaldeki bir karbonil grubu ile dihidroksinaftalin arasında polikondensasyon gerçekleşmiş ve bunu molekül içi yarı asetalleşme izlemiştir.

İkinci aşamada, oluşan yarı asetalik yapı protonlanmış ve su ayrılmasıyla karbokasyon oluşmuştur.

Üçüncü aşamada ise oluşan katyonik merkez üzerinde hem asetalleşme hem de eliminasyon tepkimeleri

gerçekleşmiş, böylelikle zincirde sırasıyla naftofuranil naftol ve naftofuronaftofuran yapıları oluşmuştur.

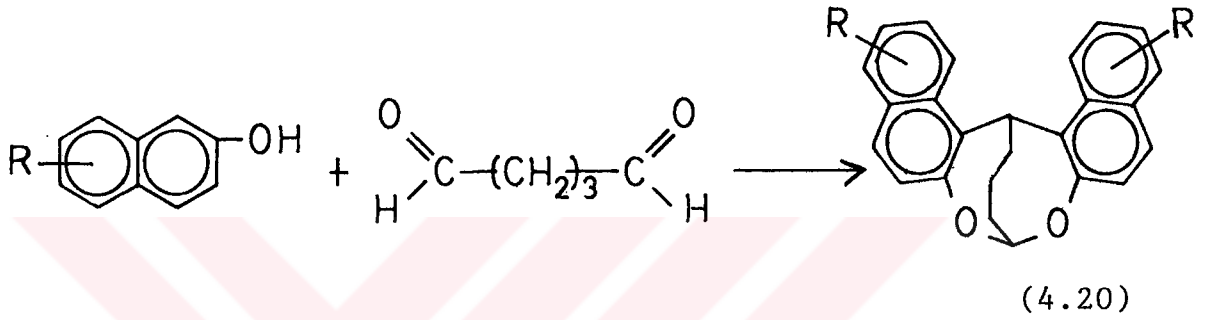
Eliminasyon ve asetalleşme tepkimeleri arasındaki oran 2/1'dir. Eliminasyon tepkimesinin daha çok tercih edilmesinin nedeni yapının konjugasyonla daha kararlı duruma gelmesidir.



4.2. GLUTARDIALDEHİT İLE GERÇEKLEŞTİRİLEN TEPKİMELERİN İNCELENMESİ

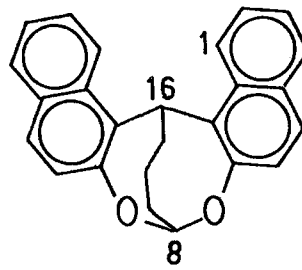
4.2.1. Dimerik Ürünler

Glutardialdehit (1,5-pentandial) bir δ -dialdehit bileşiğidir. Bu bileşik ile gerçekleştirilen tepkimelerde elde edilen ürünlerin, glioksal'den elde edilen bileşiklerin yapısı göz önüne alınarak, propano köprüsü içeren dinafto[1,3]dioksosin yapısında olması beklenmektedir.

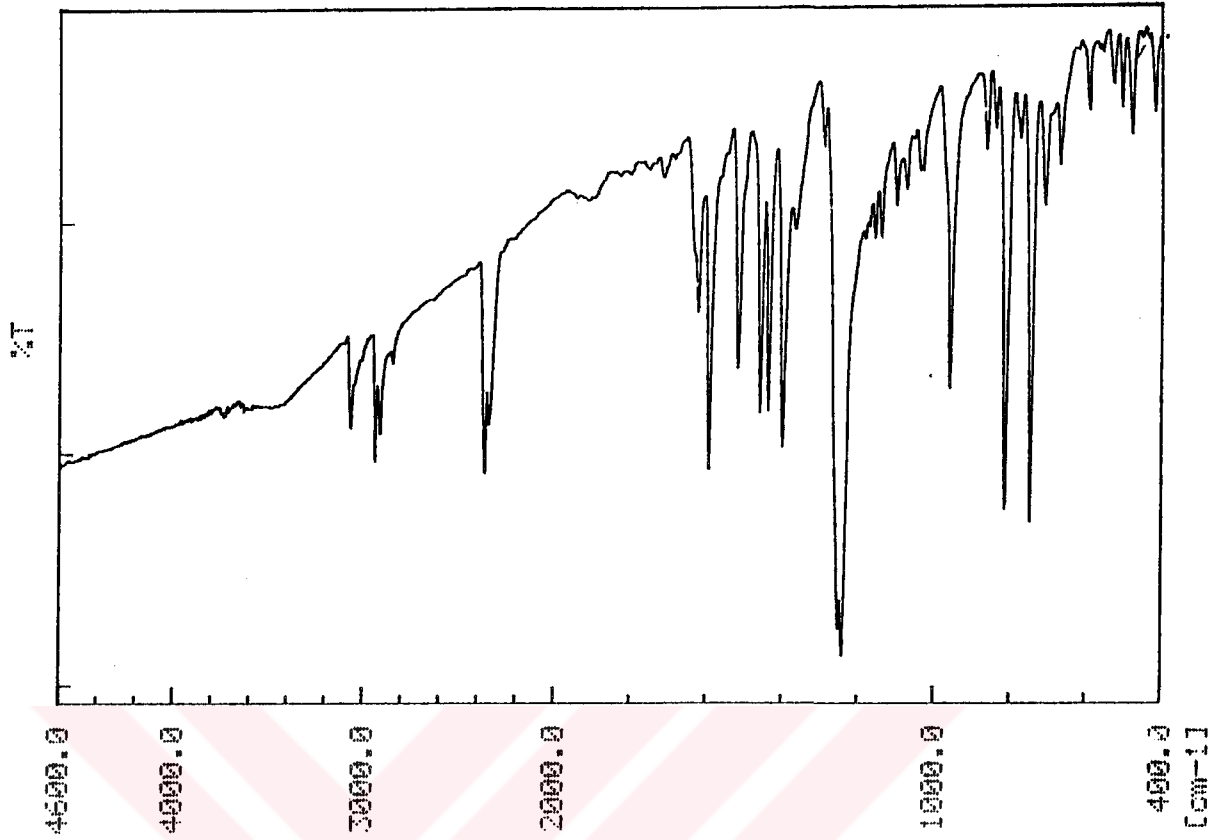


2-Naftol'den oluşan ürün :

Bu amaçla ilk olarak 2-naftol glutardialdehitbisülfit ile tepkimeye sokulmuş ve 8,16-propano-16H-dinafto [2,1-d,g] [1,3]dioksosin bileşiği elde edilmiştir.



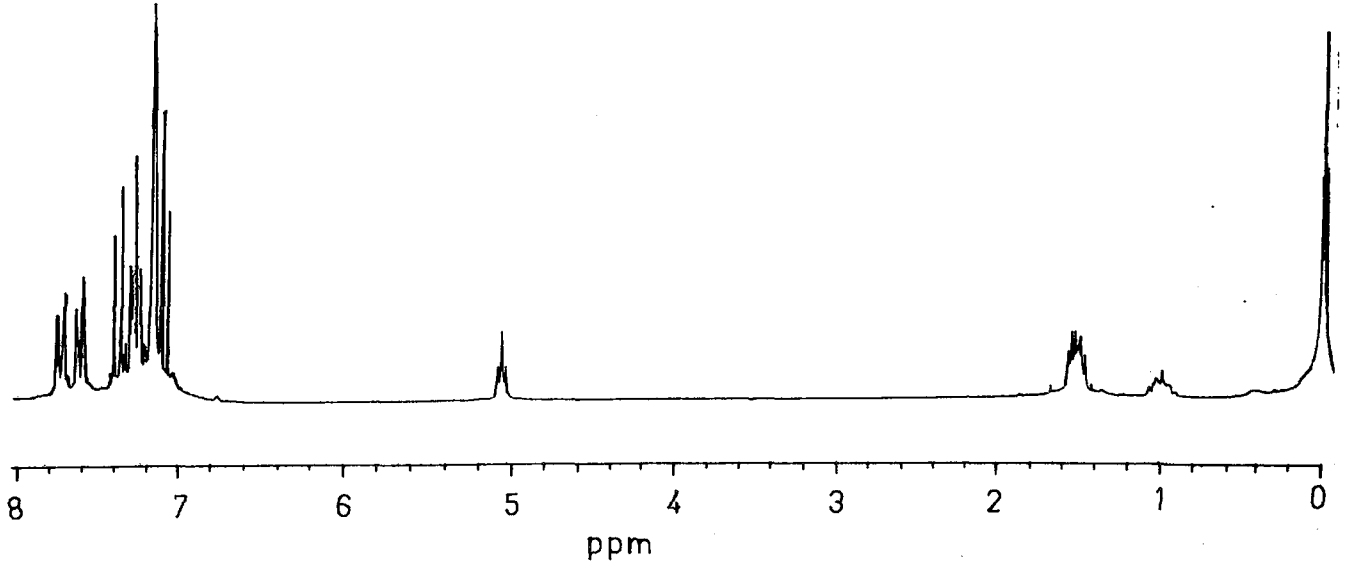
Ürünün FTIR spektrumunda (şekil 4.19) 2900-3000 cm^{-1} 'de alifatik $-\text{CH}_2$, 1240 cm^{-1} ve 1070 cm^{-1} 'de $=\text{C}-\text{O}-\text{C}-$, 1160 cm^{-1} 'de de $-\text{O}-\text{CH}-\text{O}-$ gruplarına ait bantlar görülmüştür.



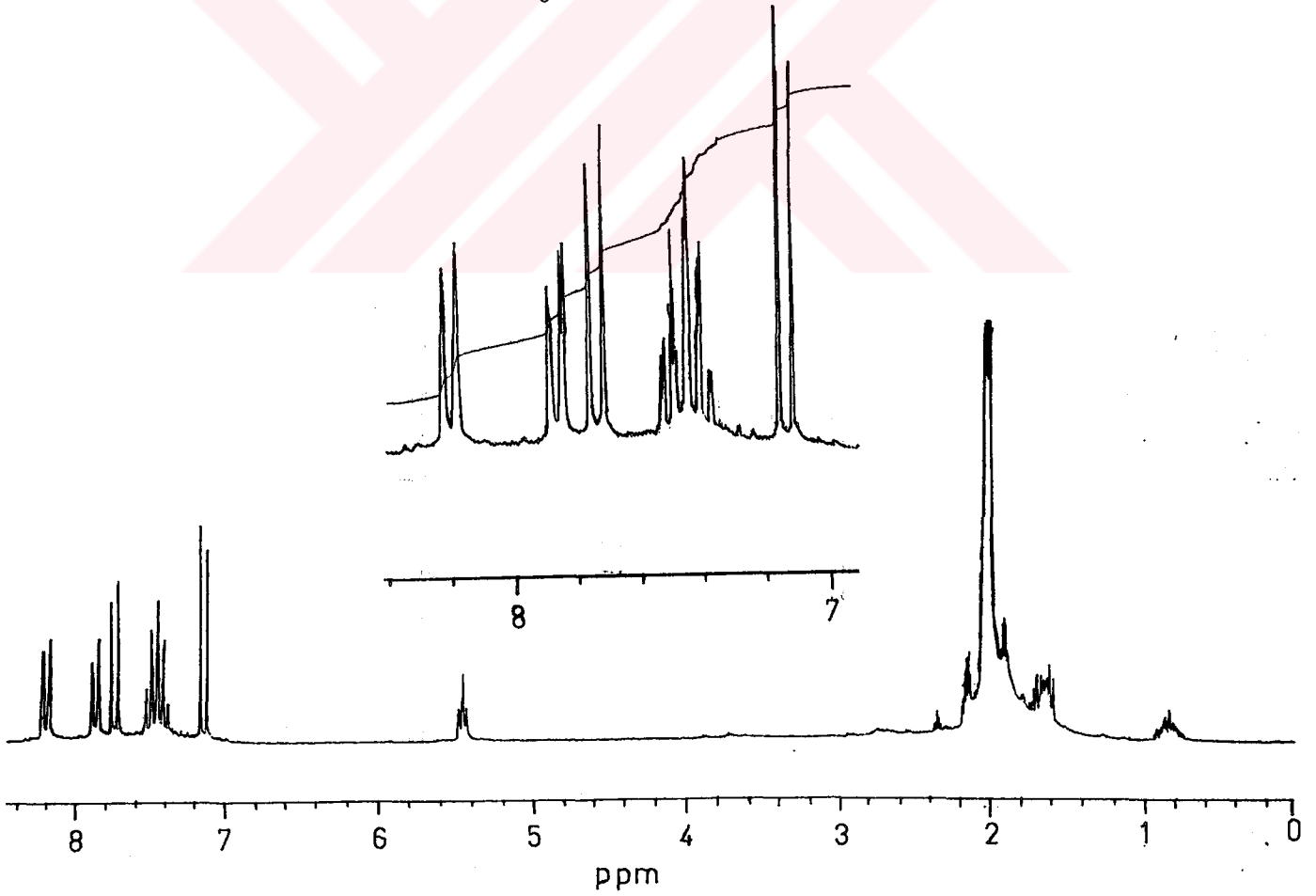
Şekil 4.19. 8,16-Propano-16H-dinafto[2,1-d,g][1,3]diok-sosin bileşiğinin FTIR spektrumu

Bu bileşiğin ^1H -NMR spektrumu yapıyı ayrıntılı bir şekilde inceleyebilmek amacıyla iki farklı çözücü içerisinde alınmıştır. Benzen içerisinde alınan spektrumda (şekil 4.20) alifatik bölge incelenmiştir. 5 ppm'de görülen triplet pik H16 protonuna aittir. 1.5 ppm'de propano köprüsündeki H17 ve H19 protonlarına ait kuartet pik ve 1 ppm'de ise yine köprüdeki H18 protonlarına ait multiplet pik vardır. Bu protonlara ait pik alanları oranı da beklenildiği gibi 1/4/2 olarak bulunmuştur.

Aseton içerisinde alınan spektrumda (şekil 4.21) ise aromatik bölgede pikler birbirinden ayrıldığı için, bu bölgenin incelenmesi ayrıntılı bir şekilde yapılabilmiştir. H16 protonuna ait triplet bu kez 5.4 ppm'e kaymıştır. H8 protonuna ait diğer triplet pik ise aromatik protonların arasında 7.4 ppm'de bulunmuştur.

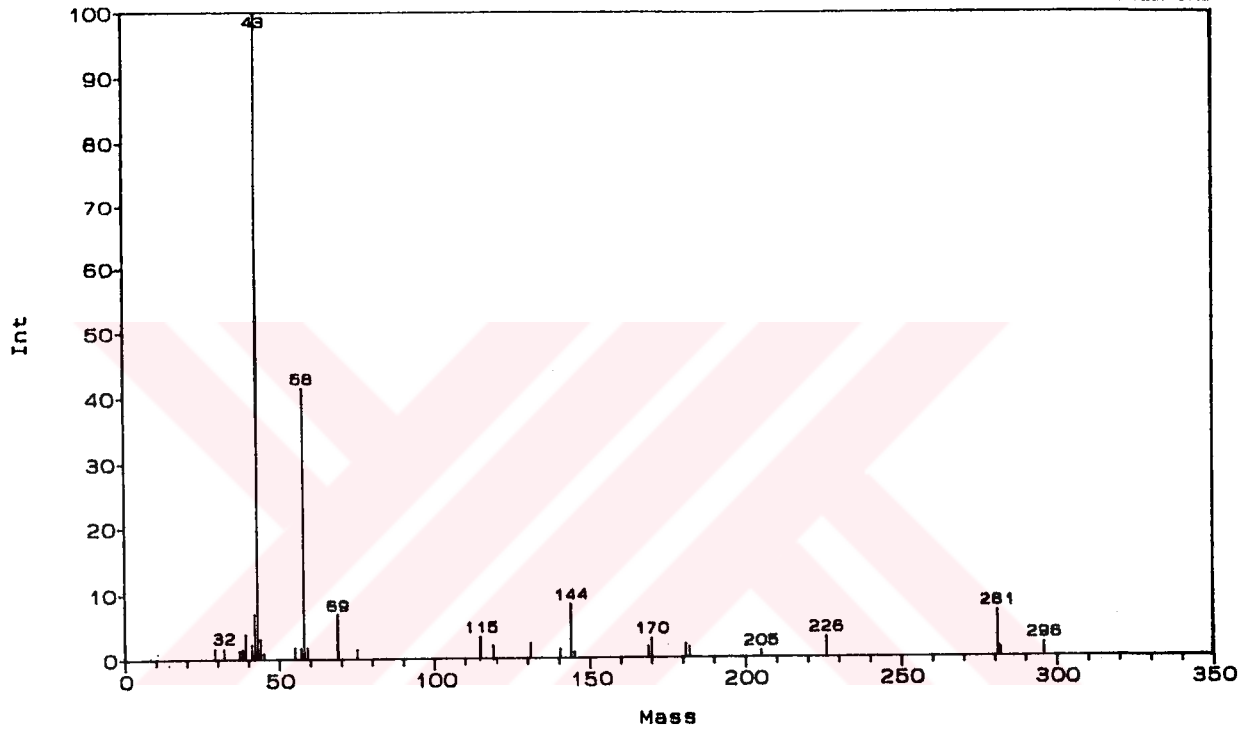


Şekil 4.20. 8,16-Propano-16H-dinafto[2,1-d,g][1,3]diok-
sosin bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (Çözücü :
Benzen-d₆)

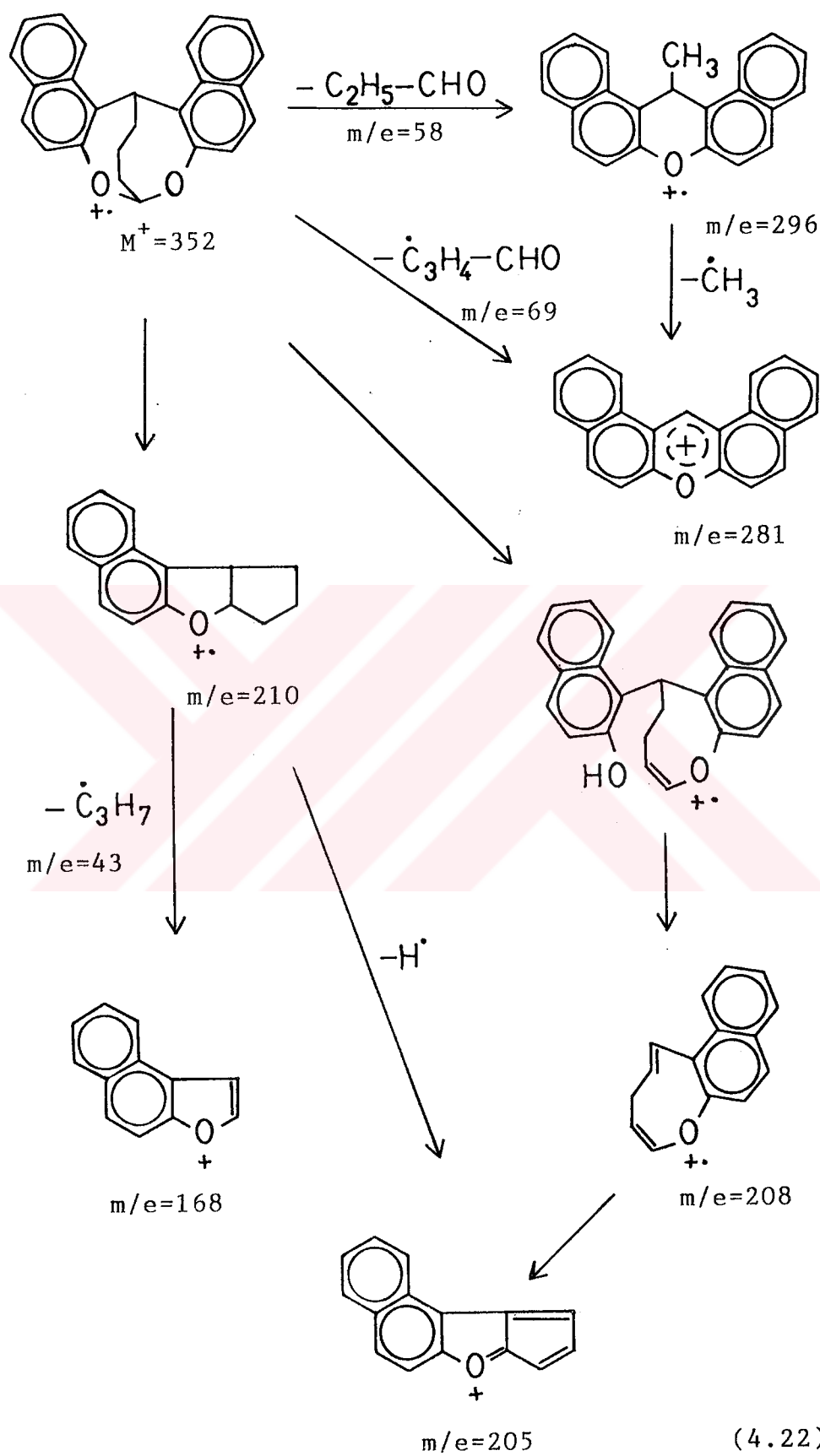


Şekil 4.21. 8,16-Propano-16H-dinafto[2,1-d,g][1,3]diok-
sosin bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (Çözücü :
Aseton-d₆)

Ürünün molekül ağırlığı 352 olarak hesaplanmış, fakat kütle spektrumunda (şekil 4.22) moleküler iyon piki görülmemiştir. Bileşik halkalı asetal yapısındadır ve asetallerde moleküler iyon çok kararsız olduğu için spektrumlarda görülemeyebilmektedir [63]. Bileşiğin parçalanma ürünleri aşağıdaki gibidir ve benzeri yapıların parçalanmasına benzemektedir [58].

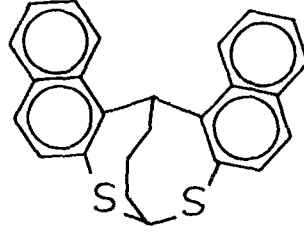


Şekil 4.22. 8,16-Propano-16H-dinafto[2,1-d,g][1,3]diok-
sosin bileşiğinin kütle spektrumu



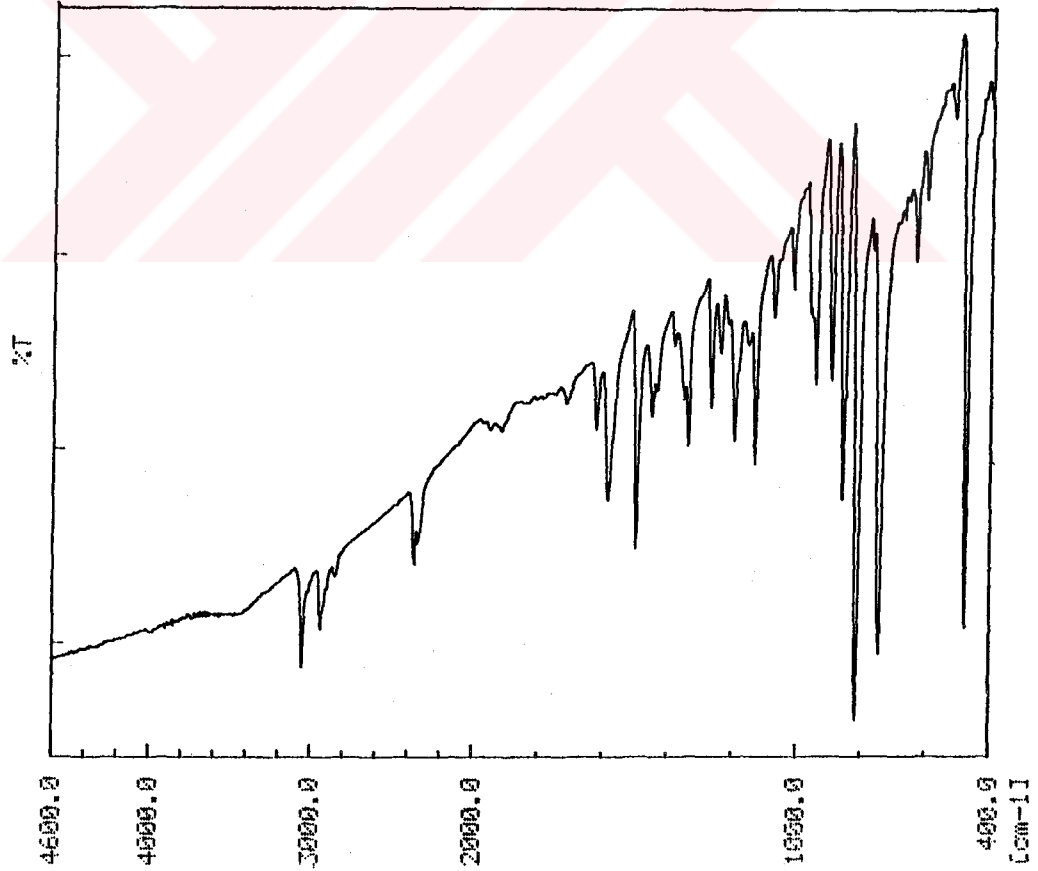
2-Tiyonaftol'den oluşan ürün :

Bu yapının kükürtlü türevi olan 8,16-propano-16H-dinafto[2,1-d,g][1,3]ditiyosin bileşiği de benzer şekilde 2-tiyonaftol ile glutardialdehitbisülfit arasında gerçekleştirilen tepkimeden elde edilmiştir.



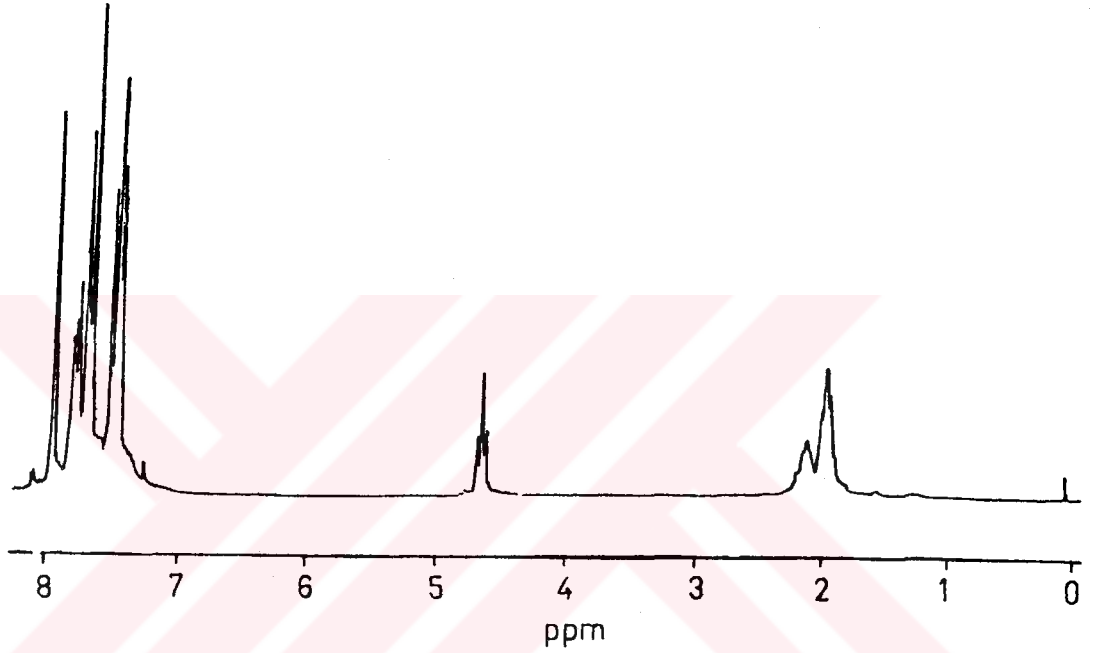
(4.23)

Bileşiğin FTIR spektrumunda (şekil 4.23) 2900-3000 cm^{-1} 'de alifatik $-\text{CH}_2$, 1190 cm^{-1} ve 1010 cm^{-1} 'de $=\text{C}-\text{S}-\text{C}-$, 1130 cm^{-1} 'de de $-\text{S}-\text{CH}-\text{S}-$ gruplarına ait bantlar görülmüştür.



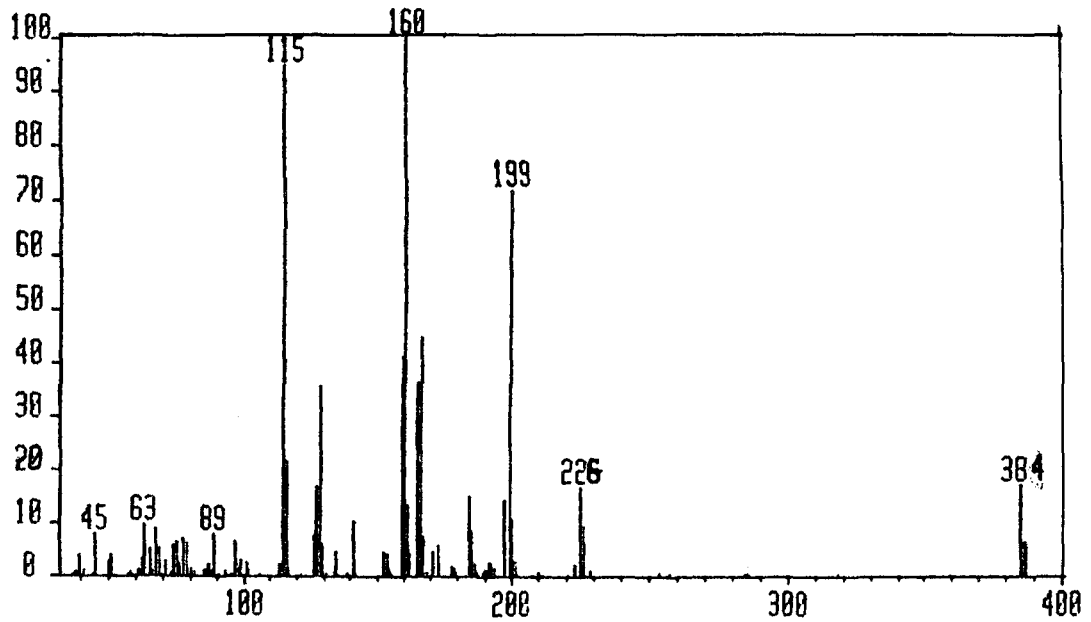
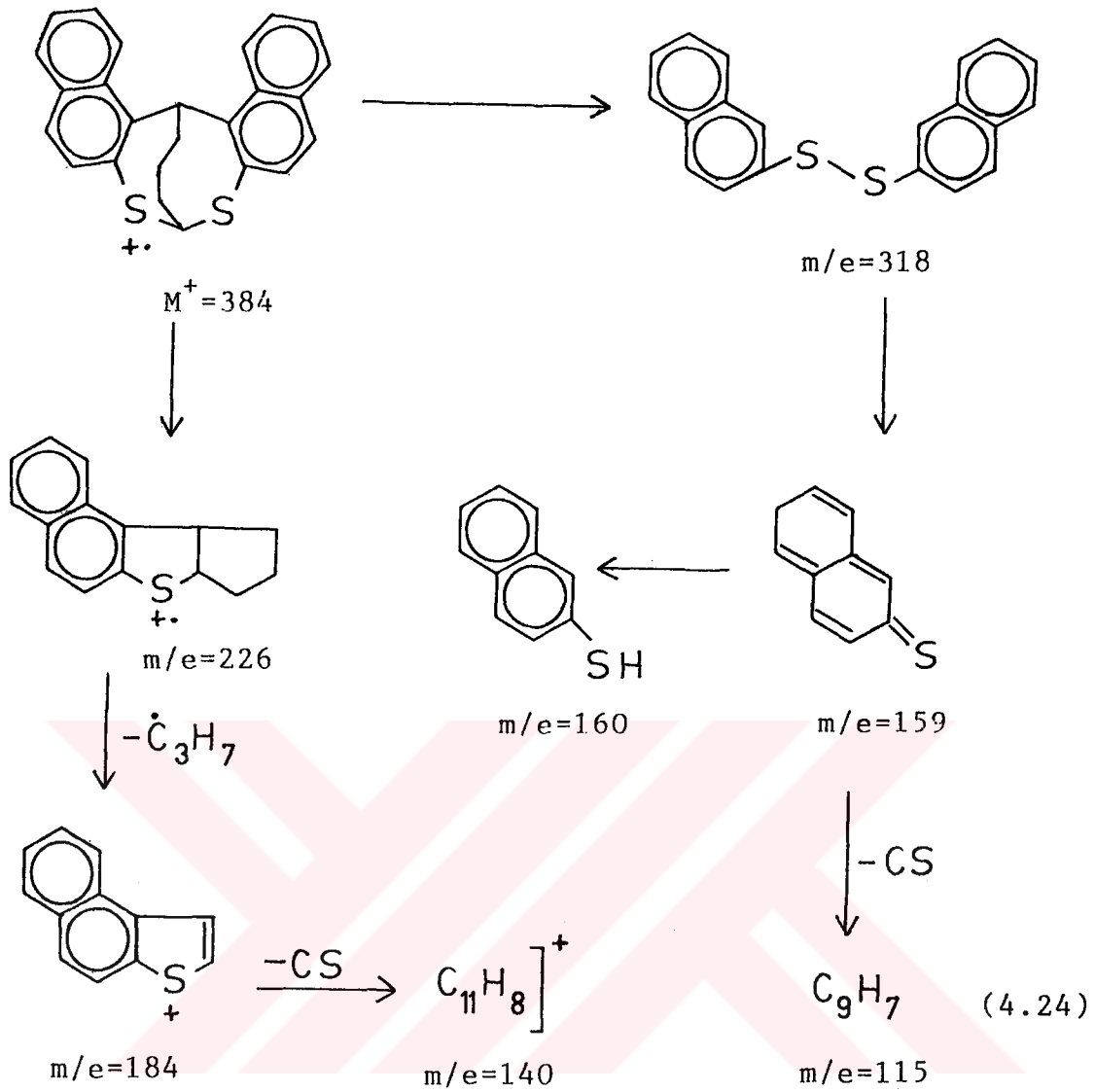
Şekil 4.23. 8,16-Propano-16H-dinafto[2,1-d,g][1,3]ditiyosin bileşiğinin FTIR spektrumu

^1H -NMR spektrumunda da (şekil 4.24) 2 ppm dolaylarında altı alifatik protona karşı gelen multiplet pik vardır ve bu pik, propano köprüsündeki $-\text{CH}_2$ protonlarına aittir. Yapıda ditiyosin halkasının oluştuğunu gösteren en önemli pik, 4.6 ppm'de görülen H16 protonuna ait triplettir. Aromatik bölgede ise (7.3-8.1 ppm arası) onüç protona karşı gelen pikler vardır ve bu pikler H8 protonu ile naftalin halkasındaki oniki protondur.



Şekil 4.24. 8,16-Propano-16H-dinafto[2,1-d,g][1,3]ditiyosin bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (Çözücü : CDCl_3)

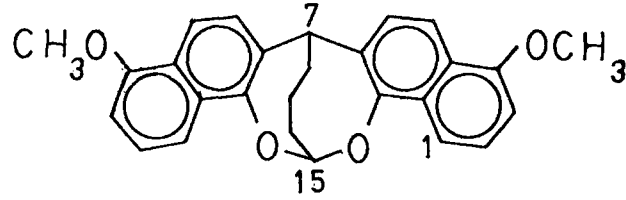
Bileşiğin kütle spetrumunda (şekil 4.25) moleküler iyon piki $\text{M}^+=384$ olarak bulunmuştur. Bu değer, hesaplanan değer ile aynıdır. Ayrıca bileşiğin parçalanma biçimi de yapıyı desteklemektedir.



Şekil 4.25. 8,16-Propano-16H-dinafto[2,1-d,g][1,3]ditiyosin bileşiğinin kütle spektrumu

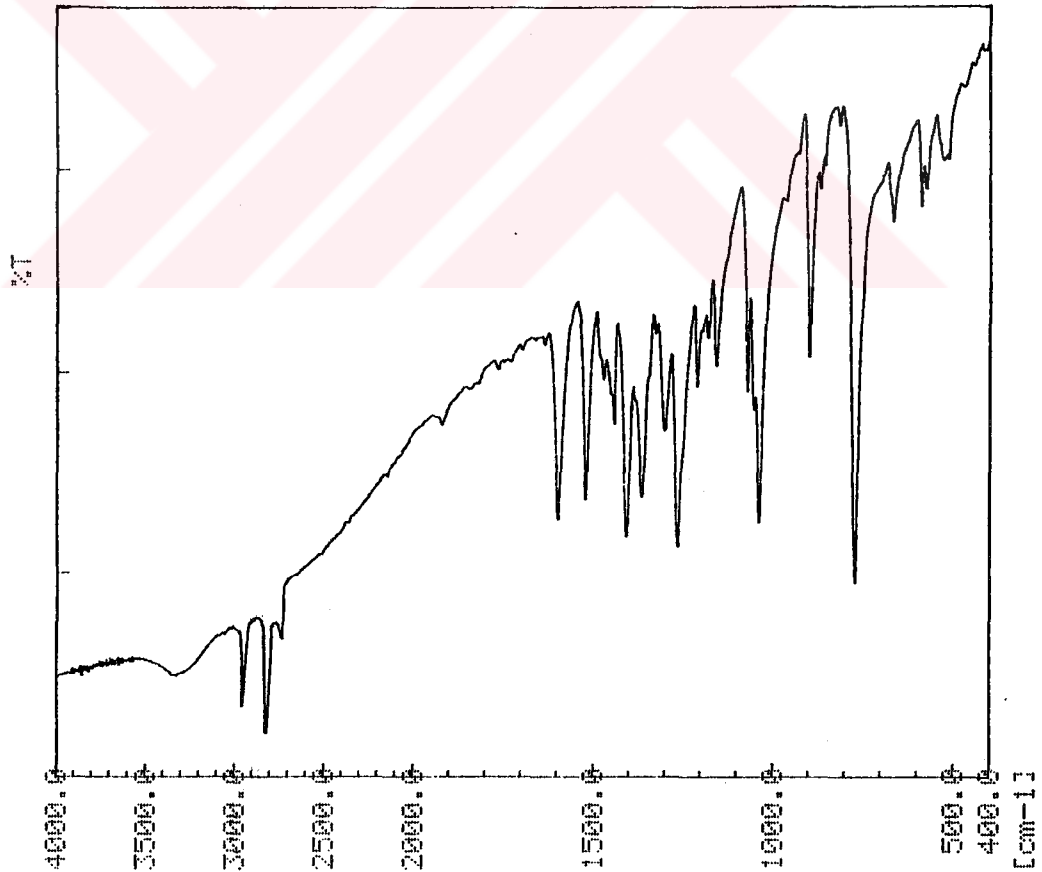
1-Hidroksi-5-metoksinaftalin'den oluşan ürün :

1-Hidroksi-5-metoksinaftalin ile glutardialdehit bisülfid arasında gerçekleşen tepkimeden ise 4-10-dimetoksi-7,15-propano-7H-dinafto [1,2-d,g] [1,3]dioksosin elde edilmiştir.



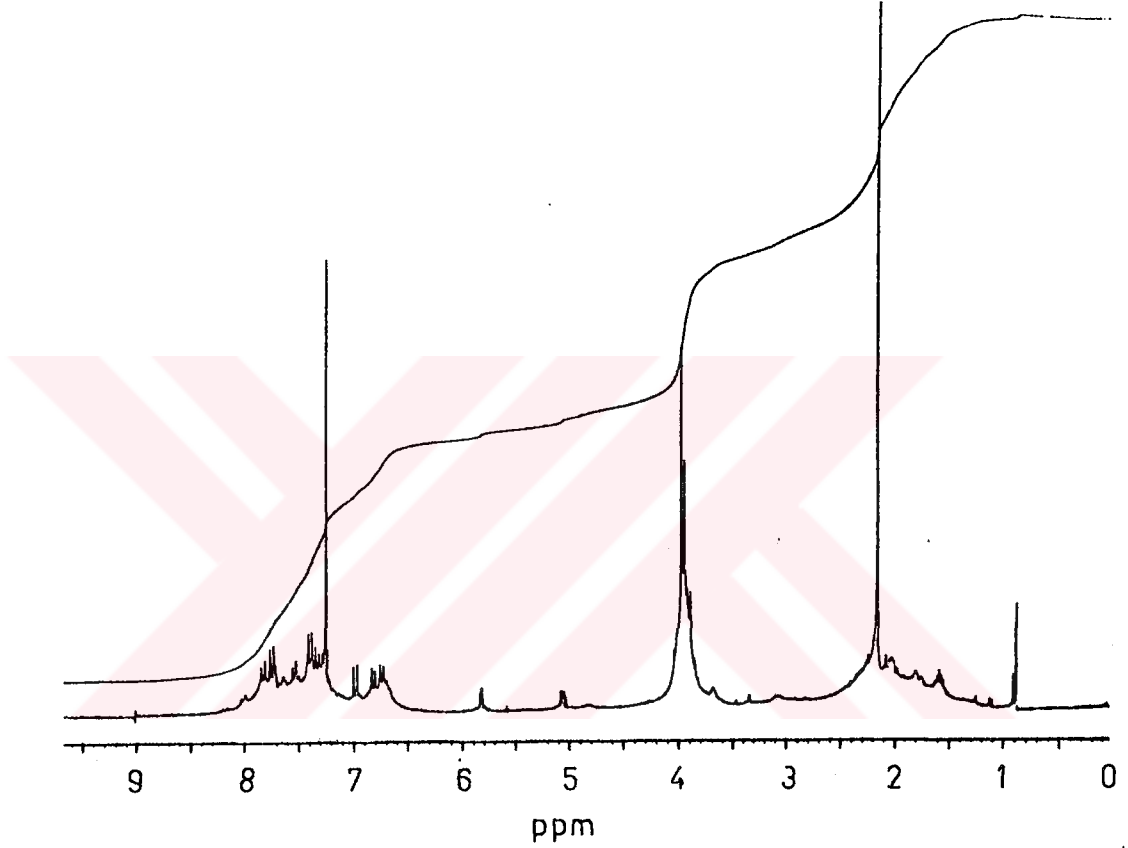
(4.25)

Bileşiğin FTIR spektrumunda (şekil 4.26) beklenildiği gibi 2800-3000 cm^{-1} 'de alifatik $-\text{CH}_2$, 1260 cm^{-1} ve 1050 cm^{-1} 'de $=\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ ve 1120 cm^{-1} 'de $-\text{O}-\text{CH}-\text{O}-$ gruplarına ait bantlar vardır.



Şekil 4.26. 4,10-Dimetoksi-7,15-propano-7H-dinafto [1,2-d,g] [1,3]dioksosin bileşiğinin FTIR spektrumu

Yine bileşiğin ^1H -NMR spektrumunda (şekil 4.27) beklenen pikler görülmüş ve yapı desteklenmiştir. 2 ppm dolaylarında multipler alifatik $-\text{CH}_2$ pikleri, 3.9 ppm'de naftalin halkasına bağlı $-\text{OCH}_3$ grubundaki protonlara ait singlet pik, 5.1 ppm'de H7 protonuna ait triplet pik ve 6.5-8.0 ppm arasında ise H15 protonuna ve diğer aromatik protonlara ait pikler vardır.



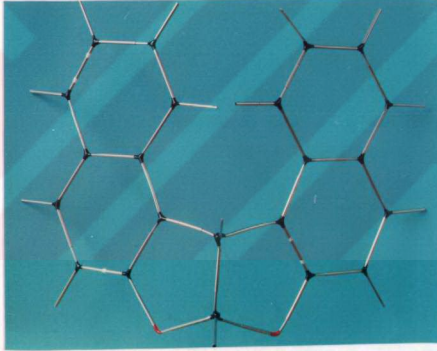
Şekil 4.27. 4,10-Dimetoksi-7,15-propano-7H-dinafto[1,2-d,g][1,3]dioksosin bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu
(Çözücü : CDCl_3)

4.2.2. Polimerik Ürünler

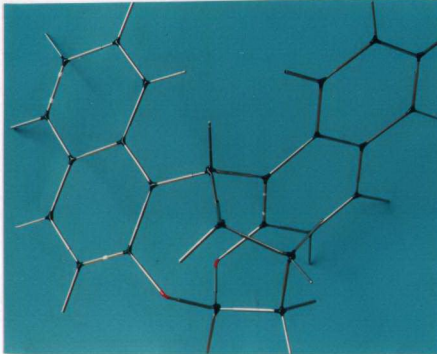
Glutardialdehit ile gerçekleştirilen tepkimelerde, glioksal ile gerçekleştirilenlere kıyasla farklı bir durum ortaya çıkmış ve tüm dihidroksi naftalin türevlerinin kullanıldığı tepkimelerde polimerik ürünler elde edilmiştir. 2,6-Dihidroksinaftalin ve 1,5-dihidroksinaftalin

kullanıldığı zaman polimerik ürün eldesi beklenen bir sonuç iken 2,7-dihidroksinaftalin'den de bu tür ürün eldesi şaşırtıcı olmuştur.

Şekil 4.28'de görüldüğü üzere naftofuronaftofuran halkası çatı şeklinde ve oldukça gergin bir yapıdadır. 2,7-Dihidroksinaftalin ele alınırrsa, polimerleşmeyi gerçekleştirecek diğer -OH grupları 2 ve 13 konumlarında bulunmaktadır. Oysa halkada bu konumların birbirine yakın olması polimerleşmeyi engellemektedir. Şekil 4.29'da ise naftodioksosin halkasında çatı yapısının oluşmadığı ve polimerleşmeyi gerçekleştirecek 2 ve 14 konumlarında bulunan -OH gruplarının birbirinden uzakta olduğu için sterik engel kalmadığı görülmektedir ve bu durum polimerleşmeyi elverişli kılmaktadır.



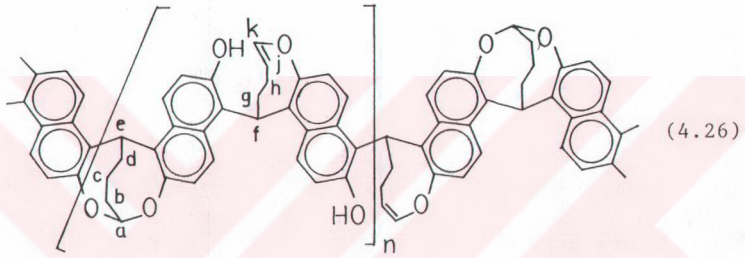
Şekil 4.28. Naftofuro[2,1-b]naftofuran halkası



Şekil 4.29. Propano-dinafto[1,3]dioksosin halkası

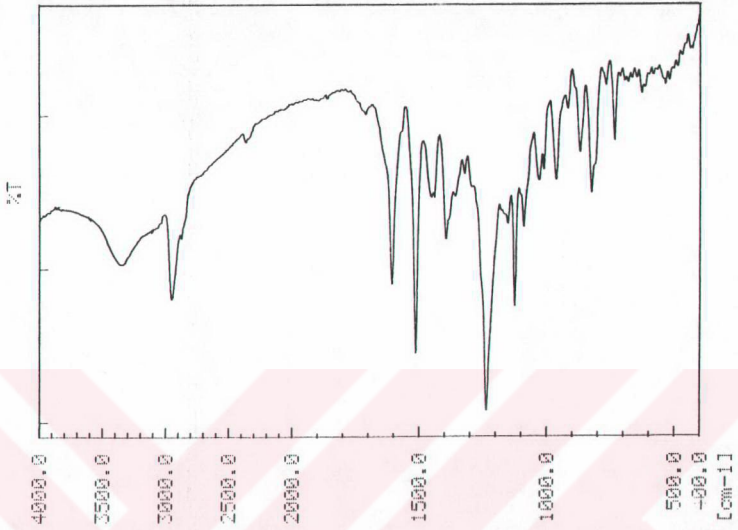
Tıpkı gliksal kullanılarak elde edilen polimerlerde olduğu gibi, FTIR spektrumlarında görülen derin -OH bandı ve $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda -OH'a ait pik alanının beklenenden çok daha fazla olması, bu polimerlerin de zincir üzerinde serbest -OH grupları içerdiğini göstermiştir.

Buna dayanarak 2,6-dihidroksinaftalin ve glutardi-aldehitbisülfite'ten oluşan polimerin yapısının aşağıdaki gibi olduğu ileri sürülebilir.

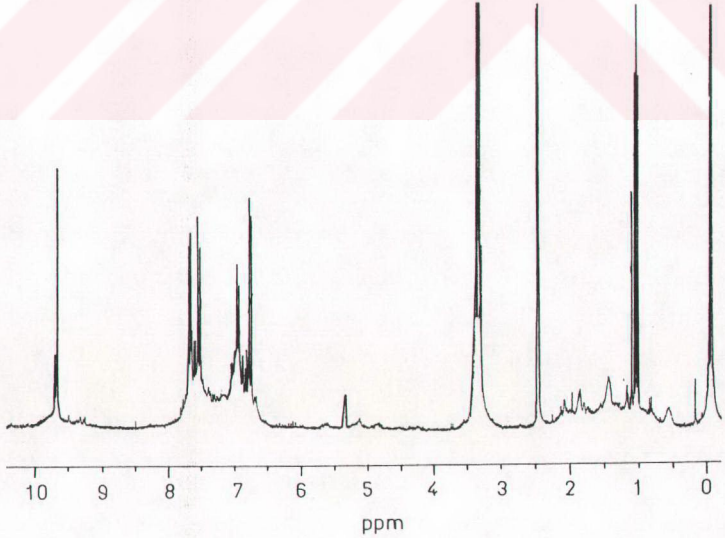


Polimerin FTIR spektrumunda (şekil 4.30) 3400 cm^{-1} de -OH, $2900-3000\text{ cm}^{-1}$ de alifatik $-\text{CH}_2$, 1240 cm^{-1} ve 1040 cm^{-1} de $=\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ ve 1150 cm^{-1} de $-\text{O}-\text{CH}-\text{O}-$ gruplarına ait bantlar vardır.

$^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (şekil 4.31) ise yapıyı destekleyen pikler ve bu piklere ait hidroksil/aromatik/alifatik pik alanları oranı 2/10/10 olarak bulunmuştur. 4.26 no'lu formülde verilen yapıda görüldüğü gibi (b), (c), (d), (g) ve (h) protonları toplam on tane olup spektrumda 1 ppm dolaylarında bir multipleret vermişlerdir. (a) protonuna ait triplet ve (k) protonu ile naftalin halkalarındaki sekiz proton $6.5-8.0\text{ ppm}$ arasındadır. 5.5 ppm 'deki pik (e) protonuna, 4.5 ppm 'deki pik ise (f) protonuna aittir

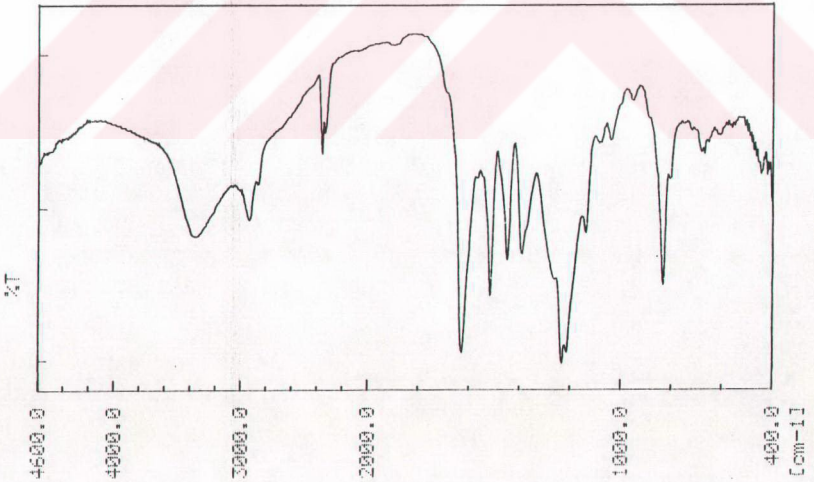
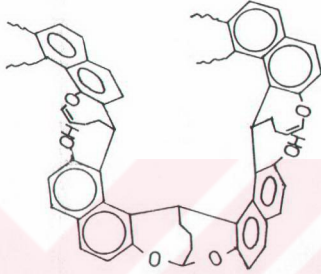


Şekil 4.30. Polimerik naftodioksosin I bileşiğinin FTIR spektrumu

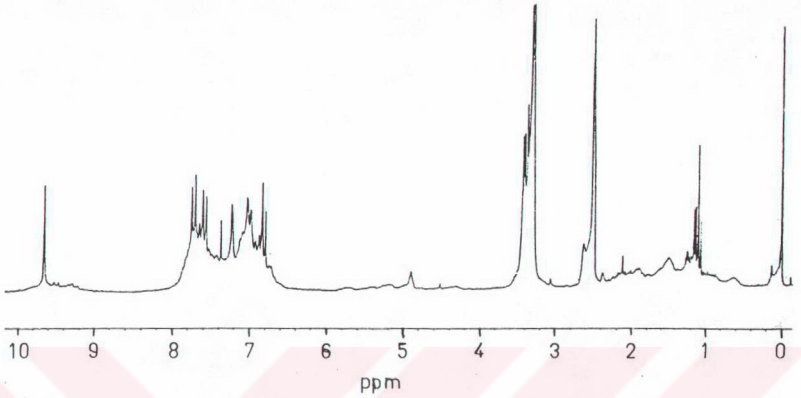


Şekil 4.31. Polimerik naftodioksosin I bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (Çözücü : DMSO-d₆)

2,7-Dihidroksinaftalin ile glutardialdehitbisülfid arasındaki tepkimeden elde edilen polimer için de aynı durum söz konusudur. FTIR spektrumu (şekil 4.32) ve ^1H -NMR spektrumuna (şekil 4.33) dayanarak polimerin yapısının aşağıdaki gibi olduğu söylenebilir.

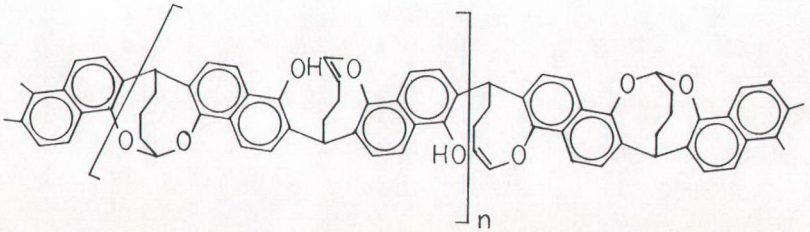


Şekil 4.32. Polimerik naftodioksosin II bileşiğinin FTIR spektrumu

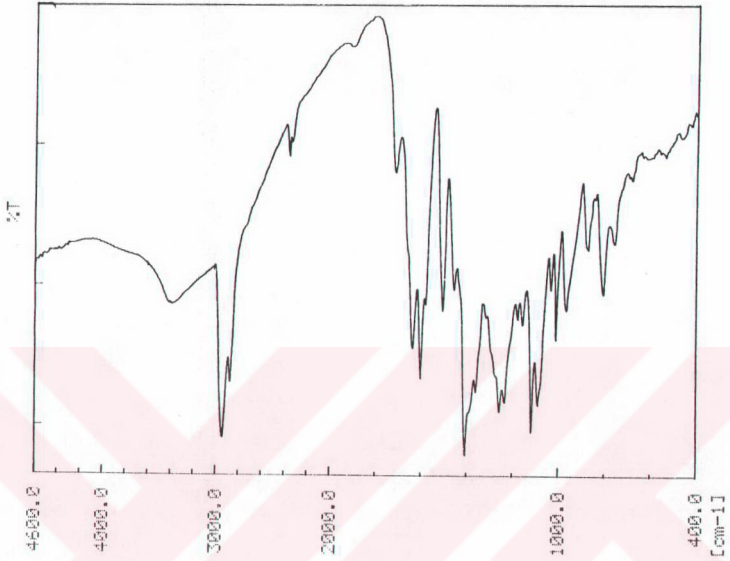


Şekil 4.33. Polimerik naftodioksosin II bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (Çözücü : DMSO-d_6)

Benzeri durum 1,5-dihidroksinaftalin'den elde edilen polimer için de geçerlidir ve yapısı 4.28 no'lu formülde görüldüğü gibidir. Polimerin FTIR spektrumu şekil 4.34'te verilmiştir.



(4.28)



Şekil 4.34. Polimerik naftodioksosin III bileşiğinin FTIR spektrumu

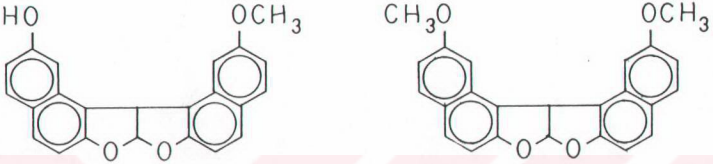
4.3. HİDROKSİ NAFTOFURAN BİLEŞİKLERİ İLE GERÇEKLEŞTİRİLEN TEPKİMELERİN İNCELENMESİ

Naftofuronaftofuran halkası, anti-kanser özellik göstermesi beklenen bir yapıdadır. Dolayısıyla bu yapının aktivitesinin araştırılması için değişik türevlerinin eldesi amaçlanmıştır. Bu amaçla çıkış bileşikleri olarak daha önce sentezlenen hidroksi naftofuran'lar kullanılmıştır.

Metoksi türevleri :

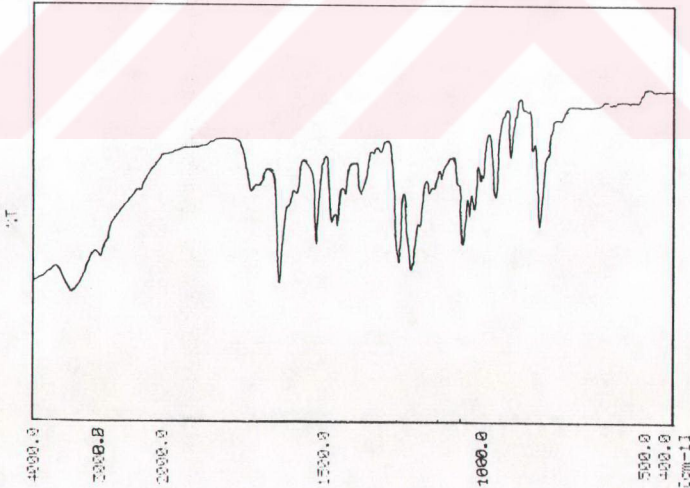
İlk olarak 2,13-dihidroksi-7a,14c-dihidronaftofuro [2,1-b]naftofuran'ın metillenmesi amaçlanmış ve

dimetilsülfat kullanılarak tepkime gerçekleştirilmiştir. Ürünün ince tabaka kromatografik incelemeleri sonucunda mono ve di metoksi türevlerinin karışımından oluştuğu saptanmıştır. Dimetilsülfat fazlasında tepkime tekrarlanmasına rağmen tamamen dimetoksi türevinin eldesi mümkün olmamıştır.



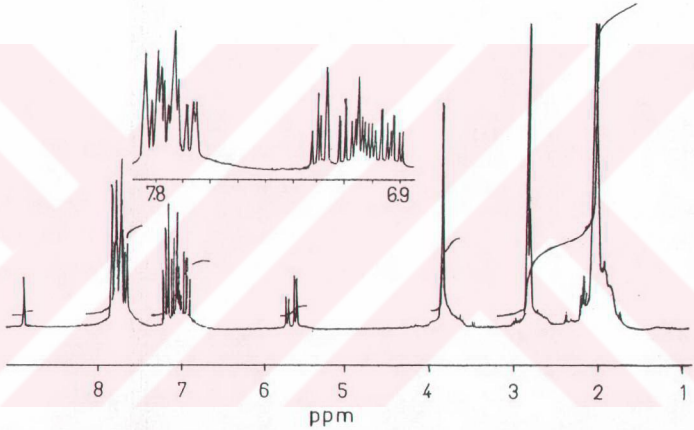
(4.29)

Bu bileşiğin FTIR spektrumunda (şekil 4.35) 3400 cm^{-1} 'de -OH, 2900-3000 cm^{-1} 'de ise alifatik -CH₂ gruplarına ait bantlar vardır.



Şekil 4.35. 2-Hidroksi-13-metoksi-7a,14c-dihidronaftofuro [2,1-b]naftofuran ve 2,13-dimetoksi-7a,14c-dihidronaftofuro[2,1-b]naftofuran karışımının FTIR spektrumu

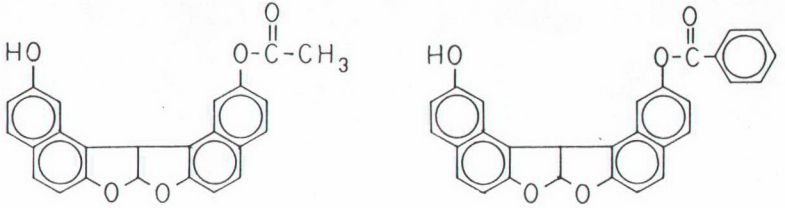
^1H -NMR spektrumundan (şekil 4.36) monometoksi türevinin % 65, dimetoksi türevinin ise % 35 dolaylarında oluştuğu saptanmıştır. Monometoksi türevinin H14c protonuna ait dublet 5.7 ppm'de ($J=5.8$ Hz), H7a protonuna ait dublet ise 7.2 ppm'de ($J=5.8$ Hz) ve dimetoksi türevinin H14c protonuna ait dublet 5.6 ppm'de ($J=5.9$ Hz), H7a protonuna ait dublet ise 7.1 ppm'de ($J=6.0$ Hz) bulunmaktadır. Ayrıca 3.8 ppm'de toplam dokuz protona karşı gelen ve metoksi grubuna ait olan singlet pik ile 8.9 ppm'de hidrosil grubuna karşı gelen pik vardır.



Şekil 4.36. 2-Hidroksi-13-metoksi-7a,14c-dihidronaftofuro[2,1-b]naftofuran ve 2,13-dimetoksi-7a,14c-dihidronaftofuro[2,1-b]naftofuran karışımının ^1H -NMR spektrumu (Çözücü : Aseton- d_6)

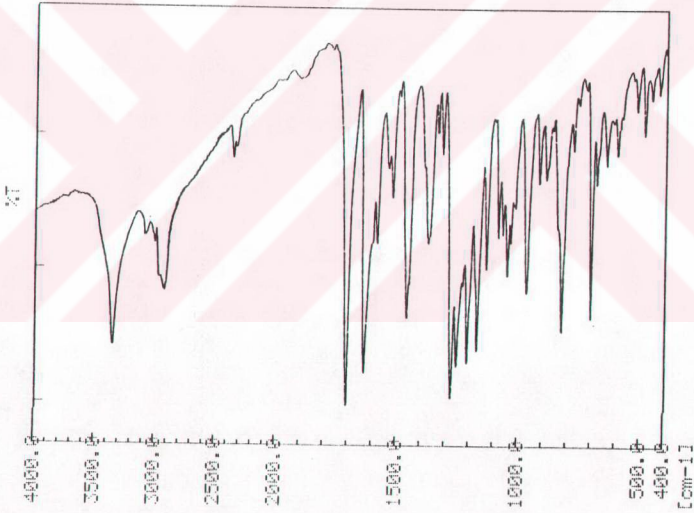
Asetoksi ve benzoksi türevleri :

2,13-Dihidroksi-7a,14c-dihidronaftofuro[2,1-b]naftofuran'ın asetilklorür ve benzoilklorür ile verdiği esterleşme tepkimeleri sonucunda ise sadece monoasetoksi ve monobenzoksi türevleri elde edilmiştir.



(4.30)

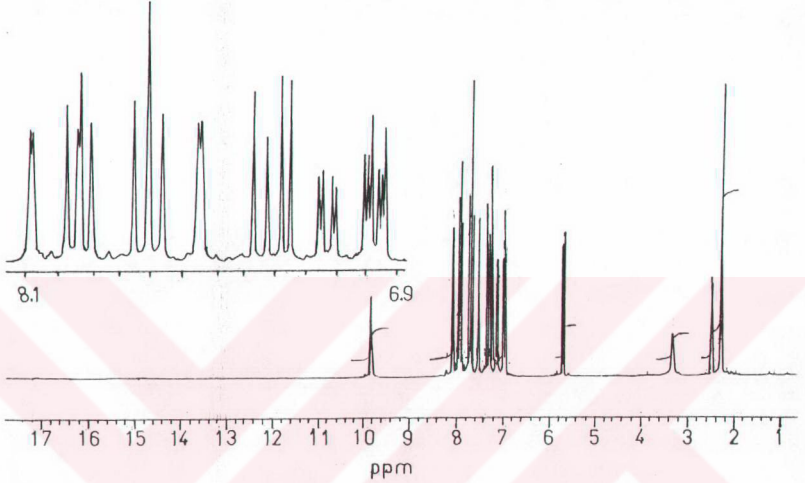
Monoasetoksi türevinin FTIR spektrumunda (şekil 4.37) 3410 cm^{-1} 'de keskin bir -OH bandı ve 1740 cm^{-1} 'de -O-C=O bandı görülmüştür.



Şekil 4.37. 2-hidroksi-13-asetoksi-7a,14c-dihidronaftofuro[2,1-b]naftofuran bileşiğinin FTIR spektrumu

$^1\text{H-NMR}$ spektrumunda da (şekil 4.38) 9.7 ppm'de -OH protonuna ait pik ve 2.3 ppm'de asetoksi grubundaki protonlara ait singlet pik görülmüştür. Ayrıca yapıya ait diğer

pikler 5.7 ppm (d, J=6.0 Hz, H14c), 7.2 ppm (d, J=6.0 Hz, H7a) ve 6.9-8.2 ppm'de (aromatik protonlar) görülmüştür.

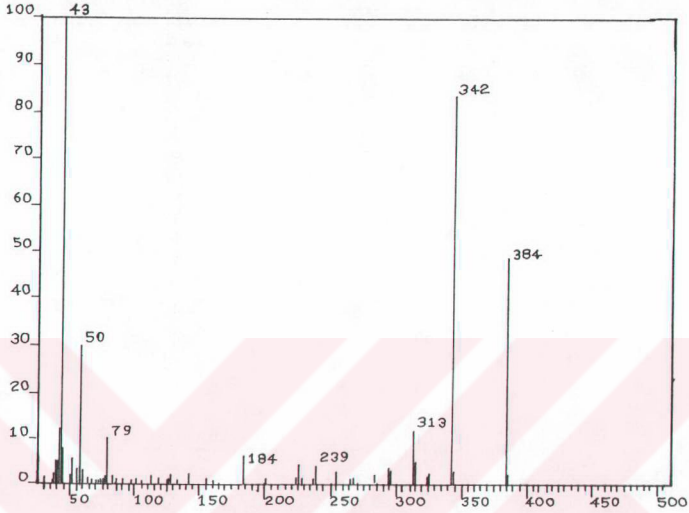


Şekil 4.38. 2-Hidroksi-13-asetoksi-7a,14c-dihidronaftofuro[2,1-b]naftofuran bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (Çözücü : $\text{DMSO}-d_6$)

Kütle spektrumundan (şekil 4.39) molekül ağırlığı 384 olarak bulunmuş ve $\text{CH}_3-\overset{+}{\text{C}}=\text{O}$ iyonuna karşı gelen $m/e=43$ piki görülmüştür.

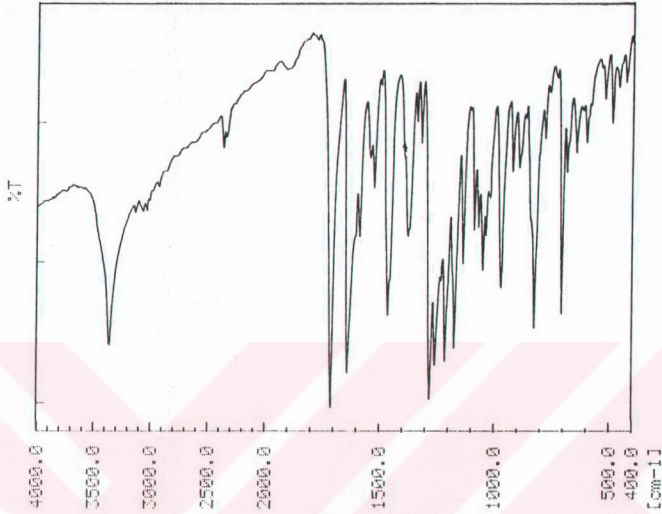
Benzer şekilde monobenzoksi türevinin FTIR spektrumunda (şekil 4.40) hem serbest -OH grubuna (3350 cm^{-1}) hem de $-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ grubuna (1720 cm^{-1}) ait bantlar vardır.

^1H -NMR spektrumunda da (şekil 4.41) 5.7 ppm'de H14c protonuna ait dublet (J=6.0 Hz) ve 7.2 ppm'de H7a protonuna ait diğer dublet (J=6.1 Hz) vardır. 9.5 ppm'de -OH protonuna ait pik ve 6.9-8.4 ppm arasında da aromatik pikler görülmüştür. Bu pikler toplam onbeş protona karşı gelmektedir. Bu protonlar naftalin halkalarındaki (on adet) ve benzoksi grubunun fenil halkasındaki (beş adet) protonlardır.

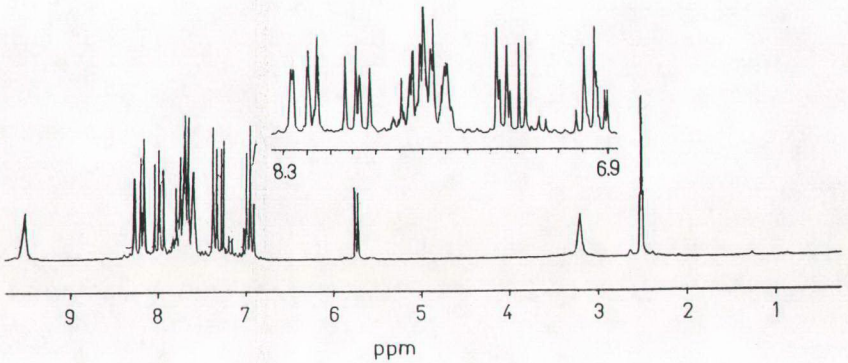


Şekil 4.39. 2-hidroksi-13-asetoksi-7a,14c-dihidronaftofuro[2,1-b]naftofuran bileşiğinin kütle spektrumu

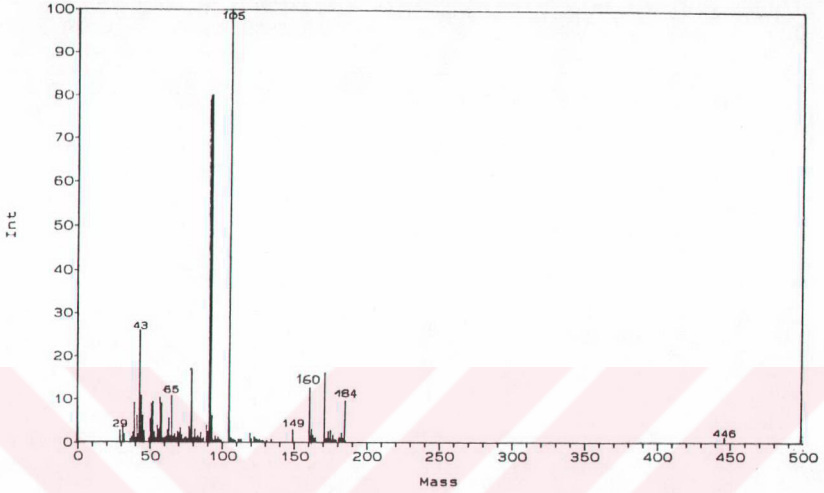
Kütle spektrumunda da (şekil 4.42) $C_6H_5-\dot{C}=O$ eliminasyonuna karşı gelen $m/e=105$ piki ve $m/e=446$ 'daki moleküler iyon piki yapının monobenzoksi türevi olduğunu göstermiştir.



Şekil 4.40. 2-Hidroksi-13-benzoksi-7a,14c-dihidronafto furo[2,1-b]naftofuran bileşiğinin FTIR spektrumu

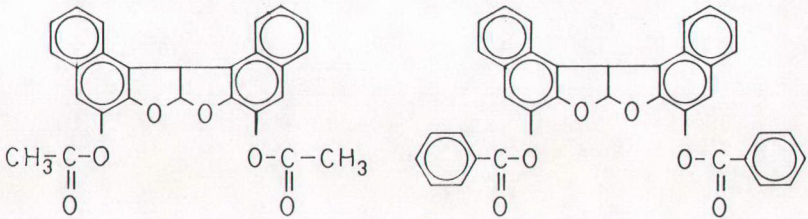


Şekil 4.41. 2-Hidroksi-13-benzoksi-7a,14c-dihidronafto furo[2,1-b]naftofuran bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (Çözücü : DMSO-d₆)



Şekil 4.42. 2-Hidroksi-13-benzoksi-7a,14c-dihidronaftofuro[2,1-b]naftofuran bileşiğinin kütle spektrumu

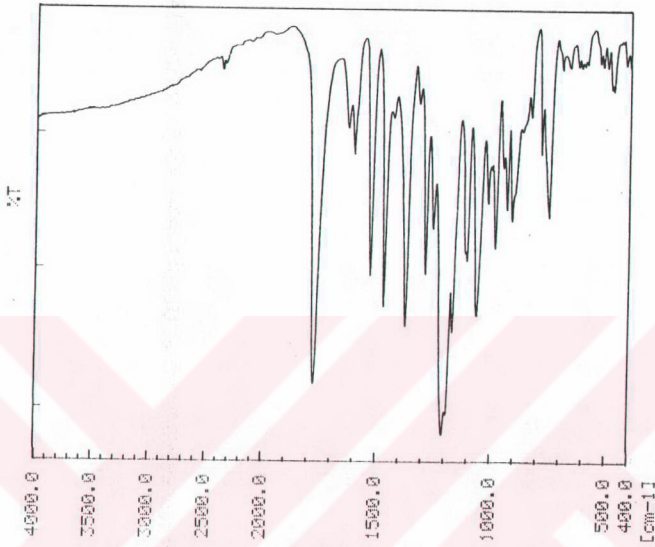
6,9-Dihidroksi-7a,14c-dihidronaftofuro[2,1-b]naftofuran kullanılarak gerçekleştirilen asetilleme ve benzoilleme tepkimelerinden ise diasetoksi ve dibenzoksi türevleri elde edilmiştir.



(4.31)

Diasetoksi türevinin FTIR spektrumunda (şekil 4.43) -OH bandı görülmemiş, fakat 1760 cm^{-1} 'de -O-C=O bandı

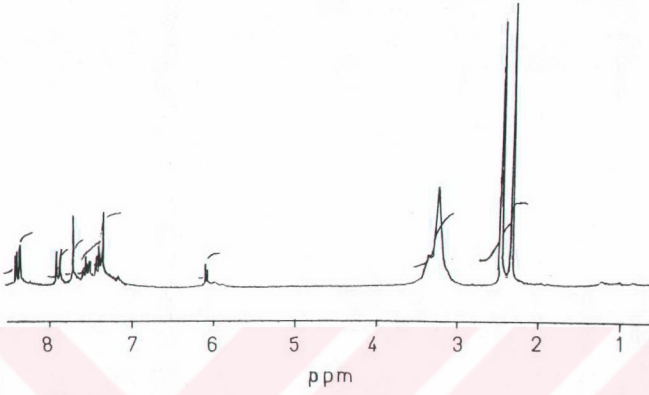
ortaya çıkmıştır.



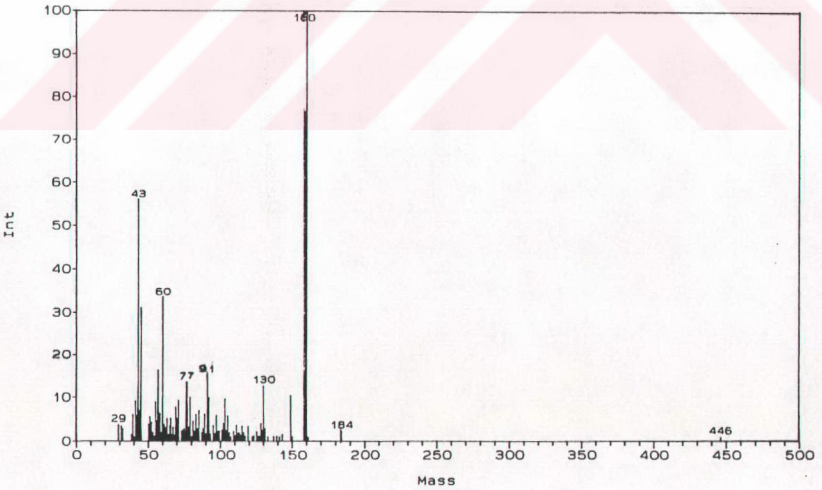
Şekil 4.43. 6,9-Diasetoksi-7a,14c-dihidronaftofuro[2,1-b]naftofuran bileşiğinin FTIR spektrumu

¹H-NMR spektrumunda da (şekil 4.44) -OH piki görülmemiş, buna karşılık 6.1 ppm'de H14c protonuna ait dublet (J=5.8 Hz), 7.3 ppm'de H7a protonuna ait dublet (J=5.7 Hz) ve 2.3 ppm'de asetoksi grubuna ait singlet pik, 7.1-8.4 ppm arasında ise aromatik protonlara ait pikler görülmüştür. Aromatik/H14c/asetoksi protonlarının pik alanları oranının 11/1/6 olması yapının diasetoksi türevi olduğunu göstermiştir.

Kütle spektrumunda da (şekil 4.45) CH₃-C=O iyonuna karşı gelen m/e=43 piki yapıyı desteklemiştir.



Şekil 4.44. 6,9-Diasetoksi-7a,14c-dihidronaftofuro[2,1-b]naftofuran bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (Çözücü : DMSO-d_6)

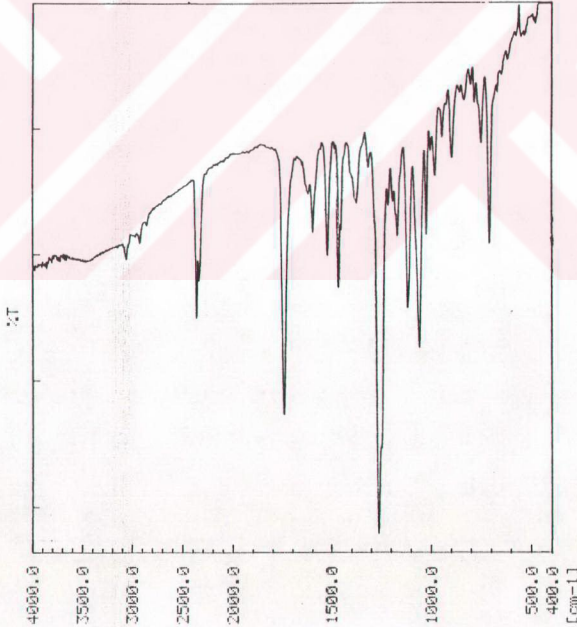


Şekil 4.45. 6,9-Diasetoksi-7a,14c-dihidronaftofuro[2,1-b]naftofuran bileşiğinin kütle spektrumu

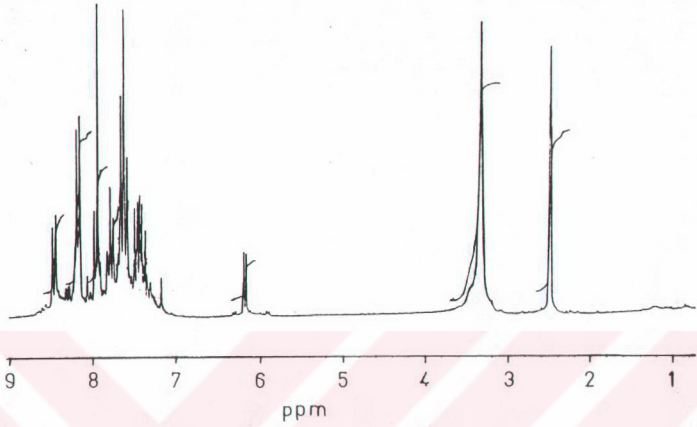
Dibenzoksi türevinin FTIR spektrumunda da (şekil 4.46) yine -OH bandı görülmemiş, buna karşılık 1740 cm^{-1} 'de $-O-C=O$ bandı bulunmuştur.

$^1\text{H-NMR}$ spektrumundan da (şekil 4.47) dibenzoksi türevinin oluştuğu ispatlanmıştır. -OH pikinin bulunmaması, fakat buna karşılık 6.2 ppm (d, $J=5.8\text{ Hz}$, H14c) ve 7.2 ppm (d, $J=5.8\text{ Hz}$, H7a) piklerinin yanı sıra $7.1-8.6\text{ ppm}$ arasında toplam yirmi aromatik protona karşı gelen bulunması bunu göstermiştir.

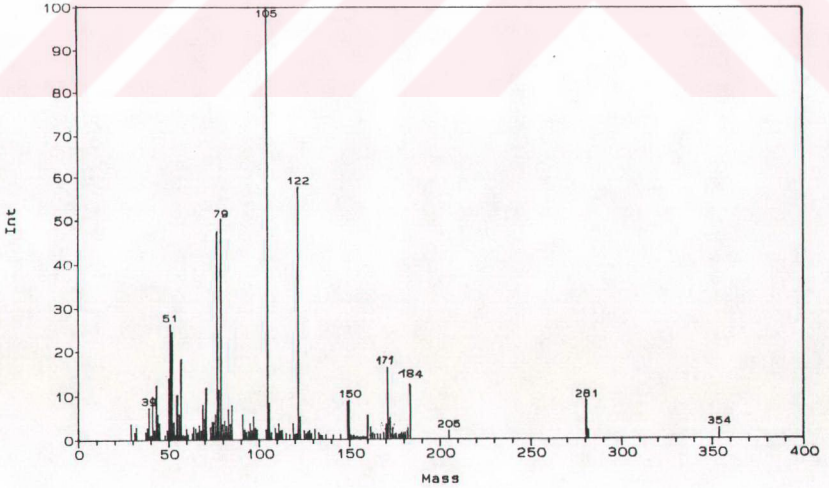
Ayrıca kütle spektrumunda (şekil 4.48) $m/e=105$ 'de bulunan ve $\text{C}_6\text{H}_5-\dot{\text{C}}=O$ iyonuna karşı gelen pik yapıda benzoksi grubunun varlığını desteklemiştir.



Şekil 4.46. 6,9-Dibenzoksi-7a,14c-dihidronaftofuro[2,1-b]naftofuran bileşiğinin FTIR spektrumu



Şekil 4.47. 6,9-Dibenzoksi-7a,14c-dihidronaftofuro[2,1-b]naftofuran bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (Çözücü : DMSO-d_6)

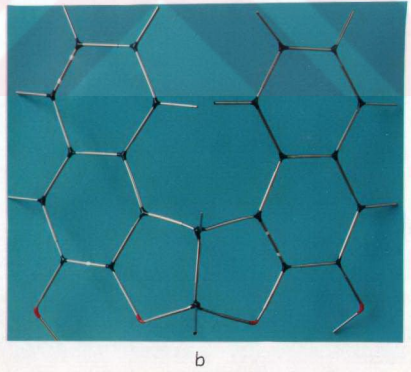
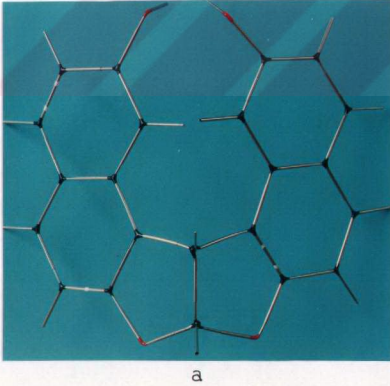


Şekil 4.48. 6,9-Dibenzoksi-7a,14c-dihidronaftofuro[2,1-b]naftofuran bileşiğinin kütle spektrumu

2,13-Dihidroksi-7a,14c-dihidronaftofuro[2,1-b]naftofuran kullanıldığı zaman mono türevlerin oluşması, buna karşılık 6,9-dihidroksi-7a,14c-dihidronaftofuro[2,1-b]naftofuran kullanılması halinde de di türevlerin oluşması, yapıdaki hidroksil gruplarının birbirlerine göre konumları göz önüne alınarak açıklanabilir.

Şekil 4.49'da görüldüğü gibi 2 ve 13 konumlarındaki iki hidroksil grubu, birbirlerine yakın olduklarından, ikinci bir kondensasyonu sterik açıdan zorlaştırmaktadırlar. Asetoksi ve benzoksi gibi hacimli gruplar söz konusu olduğu zaman, kondensasyon ancak tek hidroksil grubu üzerinde gerçekleşmekte, buna karşılık, metoksi gibi daha küçük bir grup olduğunda ise az da olsa her iki hidroksil grubu üzerinde tepkime gerçekleşmektedir.

Oysa 6 ve 9 konumlarında bulunan iki hidroksil grubu furofuran halkasının çatı şeklinde olmasından dolayı birbirlerinden uzak durmakta ve her iki hidroksil grubu üzerinde kondensasyon elverişli olmaktadır.



Şekil 4.49. a. 2,13-dihidroksinaftofuran halkası
b. 6,9-dihidroksinaftofuran halkası

KAYNAKLAR

- [1] TALINLI, N., AKAR, A., AYDOĞAN, A.C., A New Method for Preparation of Dihydronaphthopyrans, Tetrahedron, 3505-3508 (1987)
- [2] TALINLI, N., Yayınlanmamış Sonuçlar
- [3] SCHMITZ, E., EICKHORN, I., Acetals and Hemiacetals, The Chemistry of Ether Linkage (Ed. Patai, S.), John Wiley and Sons (1967)
- [4] MESKENS, F.A.J., Methods for the Preparation of Acetals from Alcohols or Oxiranes and Carbonyl compounds, Synthesis, 501-522 (1981)
- [5] WARREN, S., Chemistry of the Carbonyl Group, John Wiley and Sons (1976)
- [6] HOWARD, W.L., LORETTE, N.B., Ketals of Monohydric Secondary Alcohols, J. Org. Chem., 25, 525-529 (1960)
- [7] ROELOFSEN, D.P., VAN BEKKUM, H., Use of Molecular Sieves in Synthesis Aldehyde and Ketone Di-Sec-Allyl Acetals, Synthesis, 419-420 (1972)
- [8] MOEDRITZER, K., VAN WAZER, J.R., Scrambling Equilibria on Carbon II : Alkoxy Group Exchange Reactions in Acetals and Ortho Formates, J. Org. Chem., 30, 3925-3926 (1965)
- [9] LORETTE, N.B., HOWARD, W.L., Preparation of Ketals from 2,2-Dimethoxypropane, J. Org. Chem., 25, 521-524 (1960)
- [10] ANDERSON, L.C., PINNICK, H.W., Preparation of Carboxylic Acids from Protected Aldehydes, J. Org. Chem., 43, 3417-3420 (1978)
- [11] LOFTFIELD, R.B., SCHAAD, L., The Alkaline Rearrangement of α -Haloketones III : Effect of Changing the Halogen, J. Am. Chem. Soc., 76, 35-36 (1954)
- [12] SEARLES, S., LIEPINS, R., KASH, H.M., Reactions of Sodiummethoxide with 2-Allyl-2,3-dichloro Aldehydes II : Methacroleindichloride, J. Org. Chem., 26, 36-37 (1961)

- [13] WADDAN , D.Y., British Patent 104 66 08 (1965),
CA(66) : 18714 (1967)
- [14] HOFFMAN, R.V., Tetracarbonyldichlorodirrhodium
Catalyzed Acetalization of Crotonaldehyde,
Tetrahedron Letters, 2415-2416 (1974)
- [15] DIRANIA , M.K.M., HILL, J., Photoacetalization of
 α -(aryloxy)acetones, J. Chem. Soc., 1213-
1215 (1971)
- [16] DAUBEN , H.J., Preparation of Ethylenedioxy Deriva-
tives of Keto Steroids by Exchange Dioxola-
nation, J. Am. Chem. Soc., 76, 1359-1363
(1954)
- [17] MULLER , E., Methoden der Organischen Chemie, Sauer-
stoff Verbindungen, Auflage : 6, Teil : 4,
Houben - Weyl (1963)
- [18] TIEMANN, F., Zur Reduction der Aromatischen Aldehyde,
Chem. Ber., 24, 3169-3175 (1891)
- [19] ANSELMINO, O., Reduktionsprodukte Schiffischer Basen,
Chem. Ber., 41, 621-623 (1908)
- [20] BETTI , G., MUNDICI, A.R., Reduction of 2-Hydroxy-
1-naphthaldehyde, Gazetta, 36, 656-659
(1906)
- [21] BAKER , W., MC GOWAN, J.C., Pinacols Derived from
o-Hydroxyacetophenones, J. Chem. Soc., 559-
562 (1937)
- [22] ZIEGLER, E., ROSSMANN, U., LITVAN, F., Zur Chemie
des 4-Hydroxy-cumarins, Monatsh., 88, 587-
596 (1957)
- [23] NIEDERL, J.B., NAGEL, R.H., Coumarano-coumaranes,
J. Am. Chem. Soc., 63, 580-581 (1941)
- [24] SISIDO , K., NOZAKI, H., IWAKO T., Preparation of
Synthetic Estrogens IV : Condensation of
Biacetyl with Phenols, J. Am. Chem. Soc.,
71, 2037-2041 (1949)
- [25] BUNN , A., CUDBY, M.A.E., MC GOWAN, J.C., The Con-
densation of Resorcinol with Benzil, Recueil,
87, 599-609 (1968)
- [26] ROSENTHAL, A., ZAINCHOVSKY A., The Condensation of
Glyoxal with p-Cresol, Can. J. Chem., 38,
2277-2278 (1960)
- [27] COXWORTH, E.C.M., Synthesis of Chlorinated 2-(3-Ben-
zofuranyl)phenols, Can. J. Chem., 44, 1092-
1096 (1966)

- [28] NANBU , M., MOMONOI, K., OGURO, S., KAWASE, Y., The Synthesis of the Benzofuro[3,2-b]benzofuran Derivatives, Bull. Chem. Soc. Jap., 48, 3421-3422 (1975)
- [29] COXWORTH, E.C.M., Reaction of Glyoxal at the Ortho Position of Phenols. Synthesis of 5a,10b-dihydrobenzofuro[3,2-b]benzofurans and 2-(3-benzofuranyl)phenols, Can. J. Chem., 45, 1777-1784 (1967)
- [30] STEVENS, D.R., DUBBS, A.C., US Patent 2 515 909 (1950) CA(44) : 9483e (1951)
- [31] CHWALA , A., BARTEK, W., Über einige Kondensationsreaktionen des Glyoxals, Monatsh., 82, 652-655 (1951)
- [32] MC GOWAN, J.C., ANDERSON, J.M., WALKER, N.C., The Condensation of 2,6-Dimethylphenol with Glyoxal and with Benzil, Recueil, 83, 597-603 (1964)
- [33] ECKELMANN, A., German Patent 744 372 (1945)
- [34] DISCHENDORFER, O., Über die Kondensation mit Aldehyden und Phenolen VII : Die Kondensation von Glyoxal und β -Naphthol, Monatsh., 73, 45-56 (1940)
- [35] DISCHENDORFER, O., Über die Kondensation mit Aldehyden mit Phenolen VIII : Die Bromierung des Kondensationproduktes, Monatsh., 73, 171-179 (1940)
- [36] DISCHENDORFER, O., LAPAINE, H., Über die Kondensation mit Aldehyden und Phenolen X : Konstitution des 3,3-[2'-Oxy-4'-oxo-1',4'-dihydro-naphthylen-(1',1')]-2-oxo-4,5-benzo-cumarans, Monatsh., 82, 397-410 (1951)
- [37] RIEMSCHNEIDER, R., COHNEN, W., Über das Unterschiedliche Verhalten von 2,4-Dichlor-anisol und 2,4-Dichlor-phenol bei der Kondensation mit Aldehyden, Chem. Ber., 90, 2720-2727 (1957)
- [38] RIEMSCHNEIDER, R., COHNEN, W., Über das Verhalten von 2,4-Dichlor-anisol gegenüber Chloral und Dichloracetal, Chem. Ber., 91, 2600-2605 (1958)
- [39] RIEMSCHNEIDER, R., AHRLE, I., COHNEN, W., HEILMANN, E., Über das Verhalten einiger β - β -Dichlor- α - α -bis-[halogen-phenyl]äthane gegenüber Alkali, Chem. Ber., 92, 900-909 (1959)

- [40] THYAGARAJAN, B.S., BALASUBRAMANIAN, K.K., BHIMA RAO, R., Studies in Claisen Rearrangement I : 2-Butyn-1,4-diylbis-(arylethers), Tetrahedron Letters, 1393-1398 (1963)
- [41] THYAGARAJAN, B.S., BALASUBRAMANIAN, K.K., BHIMA RAO, R., Studies in Claisen Rearrangement II : 2-Butyn-1,4-diylbis-(arylethers) Tetrahedron, 21, 2289-2295 (1965)
- [42] THYAGARAJAN, B.S., BALASUBRAMANIAN, K.K., BHIMA RAO, R., Studies in Claisen Rearrangement IV : 4-Phenoxyethyl- Δ^3 -Chromene as an Intermediate in the Formation of 6H-Benzofuro [3,2-c] [1]-(11a,6a-dihydro-11a-methyl)benzopyran, Tetrahedron, 23, 1893-1899 (1967)
- [43] MAJUMDAR, K.C., THYAGARAJAN, B.S., A Short Synthesis of 4-Aryloxymethyl- Δ^3 -chromenes and 3-(β -Aryloxy)ethylbenzofurans, J. Heterocycl. Chem., 9, 489-494 (1972)
- [44] MAJUMDAR, K.C., THYAGARAJAN, B.S., Studies in the Claisen Rearrangement XII : Synthesis of Benzofuro [3,2-c] [1]-6a,11a-dihydro-11a-methylbenzopyrans from 1,4-Diaryloxy-2-butyne, J. Heterocycl. Chem., 10, 159-164 (1973)
- [45] RAMAKANTH, S., NARAYANAN, K., BALASUBRAMANIAN, K.K., On the Claisen Rearrangement of 1,4-Diaryl oxy-2-butyne, Tetrahedron, 40, 4473-4481 (1984)
- [46] KIEHLMANN, E., LI, E.P.M., MILLAR, J.G., The Claisen Rearrangement of 1,4-Bis(m-methoxyphenoxy)-2-butyne, Can. J. Chem., 64, 1989-1997 (1986)
- [47] BATES, D.K., JONES, M.C., Acid Catalysis of the Claisen Rearrangement 2 : Formation of the Benzofurobenzopyran and Benzofuro [3,2-b] benzofuran Skeletons from 1,4-Bis(aryloxy)-2-butyne, J. Org. Chem., 43, 3856-3861 (1978)
- [48] RAMAKANTH, S., USHA, R., NARAYANAN, K., BALASUBRAMANIAN, K.K., Novel Photochemical Transformation of 4-Methyl-2'-hydroxyisoflavens to Benzofuro [3,2-b] benzofurans, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 842-843 (1983)
- [49] RIGAUDY, J., BRELIERE, C., SCRIBE, P., Photochemistry of 9,10-Diphenylantraceneendoperoxide, Tetrahedron Letters, 687-690 (1978)

- [50] LOGANI , M.K., AUSTIN, A.W., DAVIES, R.E., A Novel Photorearrangement of 7,12-Dimethylbenz(a) anthracene-7,12-epidioxide into 6b,11b-Dihydro-6b,11b-dimethyl-benzofuro[3,2-b] naphtho[1,2-d]furan, Tetrahedron Letters, 511-514 (1978)
- [51] LAATSCH, H., 3',4'-Dihydro-4,6'-dimethoxyspiro[naphthalin-2(1H),2'(2H)-naphtho[1,2-b]pyran]-1-on : Bildung und Thermolyseprodukte eines ungewöhnlichen Spirochinoletthers, Liebigs Ann. Chem., 1808-1828 (1982)
- [52] WEINEGES, K., THEOBALD, H., Synthese des 6-Phenyl-12H-6,12-methano-dibenzo[d,g][1,3]dioxocins, einer Modells substanz für die $C_{30}H_{24}O_{12}$ -Procyanidine, Liebigs Ann. Chem., 203-206 (1971)
- [53] SCHILLIG, G., Isomerie der $C_{30}H_{24}O_{12}$ -Procyanidine; eine 1H - und ^{13}C - NMR spektroskopische Untersuchung, Liebigs Ann. Chem., 1822-1830 (1975)
- [54] JURD , L., WAISS JR., A.C., Anthocyanins and Related Compounds VI : Flavylum Salt - Phlorglucinol Condensation Products, Tetrahedron, 21, 1471-1483 (1965)
- [55] JURD , L., BERGOT, B.J., Anthocyanidins and Related Compounds VII : Reactions of Flavylum Salts with 5,5-Dimethyl-1,3-cyclohexanedione at pH 5.8, Tetrahedron, 21, 3697-3705 (1965)
- [56] JURD , L., Anthocyanidins and Related Compounds VIII : Condensation Reactions of Flavylum Salts with 5,5-dimethyl-1,3-cyclohexanedione in Acid Solutions, Tetrahedron, 21, 3707-3714 (1965)
- [57] POMILIO, A., MÜLLER, O., SCHILLIG, G., WEINGES, K., Zur Kenntnis der Proanthocyanidine XXII : Über die Konstitution der Kondensationsprodukte von Phenolen mit Flavylumsalzen, Liebigs Ann. Chem., 597-601 (1977)
- [58] BREYTENBACH, J.C., RALL, G.J.H., ROUX, D.G., A Direct Synthesis of Methanodibenzo[1,3]dioxocins, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 2604-2607 (1981)
- [59] FIERZ-DAVID, H.E., BLANGEY, L., VON KRANNICHFELDT, W., Darstellung einiger Substituierter Triphthaloylbenzole als Ausgangsmaterialien für grüne Küpenfarbstoffe, Helv. Chim. Acta, 30, 816-830 (1947)

- [60] LAYER , R.W., Synthesis of 2(3H)Benzofuranones from Glyoxal and Phenols, J. Heterocycl. Chem., 12, 1067-1068 (1975)
- [61] PORTER , Q.N., BALDAS, J., Mass Spectrometry of Heterocyclic Compounds, John Wiley and Sons (1971)
- [62] MARAVIGNA, P., Thermally Stable Polymers by Condensation of Diphenols with Glyoxal, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 26, 2475-2485 (1988)
- [63] SILVERSTEIN, R.M., BASSLER, G.C., MORRILL, T.C., Spectrometric Identification of Organic Compounds, 4th. Ed., John Wiley and Sons (1981)

ÖZGEÇMİŞ

1965 yılında Ankara'da doğdu. 1982'de Özel Moda Lisesi'ni bitirdi ve aynı yıl girdiği İ.T.Ü. Kimya - Metalurji Fakültesi'nden 1987 yılında Kimya Mühendisi olarak mezun oldu. İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü'nde 1989 yılında yüksek lisans eğitimini tamamladı ve aynı yıl doktora çalışmalarına başladı.

Ocak 1988'den bu yana İ.T.Ü. Fen - Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Anabilim Dalı'nda araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.

Yurt dışı dergilerde yayınlanmış bir adet yayını vardır.

Evli ve bir çocuk annesidir.