

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YENİ LİGANDLAR VE ORGANİK REAKSİYONLARDA KULLANILMALARI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Şebnem SARIŞAN**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Kimya Programı**

**HAZİRAN 2013**



**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YENİ LİGANDLAR VE ORGANİK REAKSİYONLARDA KULLANILMALARI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Şebnem SARIŞAN  
(509101104)**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Kimya Programı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Naciye TALINLI**

**HAZİRAN 2013**



İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509101104 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Şebnem SARIŞAN**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**YENİ LİGANDLAR VE ORGANİK REAKSİYONLARDA KULLANILMALARI**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

**Tez Danışmanı :**      **Prof. Dr. Naciye TALINLI**      .....

İstanbul Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyeleri :**      **Prof. Dr. Okan SİRKECİOĞLU**      .....

İstanbul Teknik Üniversitesi

**Doç. Dr. Çiğdem SAYIL**      .....

İstanbul Üniversitesi

**Teslim Tarihi :**      **3 Mayıs 2013**

**Savunma Tarihi :**      **5 Haziran 2013**



*Sevgili Aileme,*





## ÖNSÖZ

Çalışmam boyunca her konuda desteğini ve yardımını gördüğüm sevgili danışman hocam Prof. Dr. Naciye Talınlı'ya, deneysel çalışmalarım sırasında bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım Araş. Gör. Dr. Volkan Kumbaracı'ya ve tezimin oluşum aşamasında her türlü yardımı yapan sevgili çalışma arkadaşım Hande Gündüz'e ve İTÜ'deki öğrenim sürecimde emeği geçen tüm hocalarıma ve yanımda olan tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Her zaman beni destekleyen ve bana inanan sevgili aileme teşekkürler...

Haziran 2013

Şebnem SARIŞAN  
Kimyager



## İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER .....	ix
KISALTMALAR .....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xv
SUMMARY .....	xvii
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>2. TEORİK KISIM .....</b>	<b>3</b>
2.1 Friedel-Crafts Reaksiyonları .....	3
2.1.1 Aromatik hidrokarbonların alkillenmesi.....	3
2.2.1.1 Alkenlerle alkileme .....	<b>Hata! Yer işareti tanımlanmamış.</b>
2.2.1.2 Alkoller, eterler, epoksitler ve laktonlarla alkileme reaksiyonları.....	4
2.2.1.3 Hidroksi aromatik bileşiklerin alkileme reaksiyonları.....	4
2.1.2 Friedel-crafts açilleme reaksiyonları.....	5
2.1.2.1 Aromatik bileşiklerin açilleme reaksiyonları.....	5
2.1.2.2 Hidroksi aromatik bileşiklerin açilleme reaksiyonları .....	5
2.2 Asetalleşme Reaksiyonları ve Asetaller .....	5
2.2.1 Asit ortamda asetalleşme reaksiyonu .....	6
2.2.2 Bazik ortamda asetalleşme reaksiyonu .....	7
2.2.3 Metal katalizör ile asetalleşme reaksiyonu .....	7
2.2.4 Halkalı asetalleri .....	7
2.3 Naftofuranofuran ve Türevi Bileşiklerin Sentezi.....	8
2.4 Fosfin Ligandları .....	10
2.5 Binaftil (BINOL) Tipi Fosfin Ligandları .....	10
2.6 Helisenler .....	13
2.6.1 Helisen yapılarının önemi .....	13
2.6.2 Heteroaromatik helisenler .....	14
<b>2. DENEYSEL KISIM.....</b>	<b>17</b>
3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	17
3.2 Kullanılan Cihaz ve Teknikler .....	17
3.2.1 İnce tabaka kromatografisi.....	17
3.2.2 Kolon kromatografisi .....	18
3.2.3 FT-IR spektrofotometresi .....	18
3.2.4 Nükleer manyetik rezonans.....	18
3.2.5 Erime noktası tayini .....	18
3.3 Naftofuranofuran Bileşiklerinin Sentezi .....	18
3.3.1 Genel yöntem 1 .....	18
3.3.2 2,13-Dihidroksi-7a,14c-dihidronafto[1',2':4,5]furo[3,2-d]furan sentezi... 19	
3.3.3 6,9-Dihidroksi-7a,14e-dihidronafto[2,1-b]nafto[1',2':4,5]furo[3,2-d]furan sentezi .....	19

3.4 Fosforlu Naftofuranofuran Bileşiklerinin Türevlerinin Sentezi.....	20
3.4.1 26-Fenil-8,10,25,25-tetra-26 $\lambda^5$ -fosfoheptasiklo[1',2':4,5]furo[3,2-d]furan sentezi.....	20
3.4.2 13-Hidroksi-7a,14c-dihidronafto[2,1-b]nafto[1',2':4,5]furo[3,2-d]furan-2-il metil fenil fosfonat sentezi.....	20
3.4.3 13-Hidroksi-7a,14c-dihidronafto[2,1-b]nafto[1',2':4,5]furo[3,2-d]furan-2-il hidrojen fenil fosfonat sentezi.....	21
3.4.4 13-((Difenilfosfonil)oksi)-7a,14c-dihidronafto[2,1-b]nafto[1',2':4,5]..... furo[3,2-d]furan-2-ol sentezi.....	21
3.5 Helisen Yapısında Naftofuranofuran Bileşiklerinin Türevlerinin Sentezi.....	22
3.5.1 Genel yöntem 2.....	22
3.5.2 2,13-Dihidroksi-nafto[2,1-b]nafto[1',2':4,5]furo[3,2-d]furan sentezi.....	22
3.5.3 6,9-Dihidroksi-nafto[2,1-b]nafto[1',2':4,5]furo[3,2-d]furan sentezi.....	23
<b>4. SONUÇ ve TARTIŞMA.....</b>	<b>25</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>43</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>45</b>

## **KISALTMALAR**

<b>H-NMR</b>	: H-Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
<b>C-NMR</b>	: C-Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
<b>FT- IR</b>	: Infrared Spektroskopisi
<b>MS</b>	: Kütle Spektroskopisi
<b>TLC</b>	: Thin Layer Chromatography (İnce Tabaka Kromatografisi)
<b>THF</b>	: Tetrahidrofur
<b>UV</b>	: Ultraviyole
<b>P-NMR</b>	: Fosfor Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
<b>NBS</b>	: N-Bromsuksinimid



## ŞEKİL LİSTESİ

## Sayfa

Şekil 1.1 : Fosfin ve fosfat grubu içeren naftofuranofuran türevi bileşikler. ....	2
Şekil 2.1 : Etilen ile alkilleme reaksiyonu.....	3
Şekil 2.2 : Eter ile yapılan friedel-crafts alkilleme reaksiyonu. ....	4
Şekil 2.3 : Ester ile yapılan friedel-crafts alkilleme reaksiyonu.....	4
Şekil 2.4 : Fenolün alkillenme reaksiyonu. ....	5
Şekil 2.5 : Reaktant olarak açılflorür kullanılan Friedel-Crafts açilleme reaksiyonu. ....	5
Şekil 2.6 : Asetal oluşumunun reaksiyon mekanizması. ....	6
Şekil 2.7 : Asit ortamdaki asetalleşme reaksiyon mekanizması.....	6
Şekil 2.8 : Asetal değişimi ile asimetric asetaleldesi.....	7
Şekil 2.9 : Trans asetalleşme reaksiyonu ile asimetric asetaleldesi.....	7
Şekil 2.10 : Halkalı asetale türleri. ....	7
Şekil 2.11 : Molekül içi asetalleşme ile kroman türü bileşik eldesi. ....	8
Şekil 2.12 : Naftofuranofuran ve türevi bileşikler. ....	8
Şekil 2.13 : (5) numaralı bileşiğin reaksiyon mekanizması.....	9
Şekil 2.14 : Dihidroksinaftalen ve dialdehitden oluşan dimerik ve polimerik ürünler.....	9
Şekil 2.15 : (S)-BINAPO sentezi.....	10
Şekil 2.16 : (S)-BINAPO ile oluşan aldol reaksiyonu.....	11
Şekil 2.17 : Aldehite dialkilçinko katılma reaksiyonu.....	11
Şekil 2.18 : P=O grubunu taşıyan R-3-3'-disübstitüye BINOL sentezi.....	11
Şekil 2.19 : Asimetric Suzuki-Miyaura cross-coupling reaksiyonu.....	12
Şekil 2.20 : Fosfor taşıyan ligand türevleri.....	12
Şekil 2.21 : Fosfor taşıyan ligand türevlerinin sentezi. ....	13
Şekil 2.22 : 7,8-dioksa[6] helisen.. ....	14
Şekil 2.23 : Helisenlerin yapı modeli.. ....	14
Şekil 2.24 : Naftofuranonaftofuran ve dehidrojene edilmiş naftofuranonaftofuran bileşik türleri.....	15
Şekil 4.1 : A, B, C ve D bileşiklerinin yapıları.....	26
Şekil 4.2 : (1) numaralı ürünün yapısı. ....	26
Şekil 4.3 : (1) numaralı ürüne ait FT-IR spekturumu. ....	27
Şekil 4.4 : (1) numaralı ürüne ait 1H-NMR spekturumu.....	28
Şekil 4.5 : (1) numaralı ürüne ait 13C-NMR spekturumu.....	28
Şekil 4.6 : (2) numaralı ürünün yapısı. ....	29
Şekil 4.7 : (2) numaralı ürüne ait 1H-NMR spekturumu.....	29
Şekil 4.8 : (2) numaralı ürüne ait 13C-NMR spekturumu.....	30
Şekil 4.9 : (3) numaralı bileşiğin sentezi ve oksitlenmesi.....	30
Şekil 4.10 : (3) numaralı ürüne ait FT-IR spekturumu.....	31
Şekil 4.11 : (3) numaralı ürüne ait 31P-NMR spekturumu.....	31
Şekil 4.12 : (3) numaralı ürüne ait 1H-NMR spekturumu.....	32
Şekil 4.13 : (3) numaralı ürüne ait 13C-NMR spekturumu.....	32
Şekil 4.14 : (6) numaralı bileşiğin sentezi. ....	33
Şekil 4.15 : (6) numaralı ürüne ait 1H-NMR spekturumu.....	33
Şekil 4.16 : (6) numaralı ürüne ait 31P-NMR spekturumu.....	34
Şekil 4.17 : (6) numaralı ürüne ait 13C-NMR spekturumu.....	34

<b>Şekil 4.18</b> : (4) numaralı bileşiğin sentezi. ....	35
<b>Şekil 4.19</b> : (5) numaralı bileşiğin yapısı. ....	35
<b>Şekil 4.20</b> : (4) numaralı ürüne ait FT-IR spekturumu .....	36
<b>Şekil 4.21</b> : (4) numaralı ürüne ait <sup>1</sup> H-NMR spekturumu.....	36
<b>Şekil 4.22</b> : (4) numaralı ürüne ait <sup>31</sup> P-NMR spekturumu. ....	37
<b>Şekil 4.23</b> : (5) numaralı bileşiğin sentezi. ....	37
<b>Şekil 4.24</b> : (5) numaralı ürüne ait FT-IR spekturumu .....	38
<b>Şekil 4.25</b> : (5) numaralı ürüne ait <sup>31</sup> P-NMR spekturumu .....	38
<b>Şekil 4.26</b> : (5) numaralı ürüne ait <sup>1</sup> H-NMR spekturumu.....	39
<b>Şekil 4.23</b> : (7) numaralı bileşiğin sentezi. ....	39
<b>Şekil 4.28</b> : (7) numaralı ürüne ait <sup>1</sup> H-NMR spekturumu.....	40
<b>Şekil 4.29</b> : (7) numaralı ürüne ait <sup>31</sup> P-NMR spekturumu. ....	40
<b>Şekil 4.30</b> : (8) numaralı bileşiğin sentezi. ....	41



## YENİ LİGANDLAR VE ORGANİK REAKSİYONLARDA KULLANILMALARI

### ÖZET

Organik sentezlerde, reaksiyon hızının, veriminin ve seçiciliğin kontrol edilebilmesi büyük önem taşır. Bu kontrollerin sağlanabilmesi için ligand içeren kompleks yada katalizör kullanılır. Fosfor ligandları enantiyoseçici özellik gösteren farklı türlerdeki birçok ligand arasında öne çıkmaktadır. Fosfor ligandları sahip oldukları sterik ve elektronik özellikleriyle seçiciliği sağlar. Optikçe aktif yada kiral özelliği taşıyan fosfor ligandları kullanılarak asimetrik sentez de gerçekleştirilebilir.

Son yıllarda yapılan çalışmalarda BINOL tipi fosfor içeren ligandlar kullanılarak yüksek verim, kısa reaksiyon süresi ve enantiyoseçicilik sağlanmıştır. Fosfor ligandlarının kullanıldığı reaksiyonlardaki etkinliği kadar elde edildiği reaksiyonların verimi de önemlidir. Fosfor ligandlarının sentezi için çeşitli reaksiyon mekанизmaları kullanılmaktadır.

Helisenler düzlemsel olmayan karakteristik şekilleri ve kiralite özellikleri sebebiyle bilimsel araştırmalarda ilgi çekmektedir. Son yıllarda yapılan araştırmalarda helisenlerin kiral molekül yapısından dolayı asimetrik katalizör olarak kullanılabilirliği gözlenmiştir.

Son on yılda helisen sentezi için farklı metotlar geliştirilmiş olsa da bunlardan sadece bir kısmı stereoseçicilik özelliği gösterir. Karakteristik helisen yapısında olan heteroaromatik helisenler enantiyomer seçiciliği sağlayan güçlü optik rotasyona sahiptir.

Bu çalışmada fosfor ligandlarının sentezi amaçlanmıştır. Bunun için de naftofuranofuran ve bunun doymamış türevlerinin fosforlanması ile yeni fosfor ligandlarının elde edilmiştir.

İlk temel bileşik olarak, 2,13-Dihidroksi-7a,14c-dihidronafto[1',2':4,5]furo[3.2-d]furan (**1**), 2,7-dihidroksinaftalenin glioksalbisülfid ile hafif asidik ortamdaki reaksiyonu ile sentezlenmiştir.

İkinci temel bileşik olarak naftofuranofuran olan, 6,9-Dihidroksi-7a,14e-dihidronafto[2,1-b]nafto[1',2':4,5]furo[3,2-d]furan (**2**), 2,3-dihidroksinaftalenin glioksalbisülfid ile hafif asidik ortamdaki reaksiyonu ile sentezlenmiştir.

Daha sonra bileşik (**1**), ilk hedef olan fosfin içeren naftofuranofuran ligantını sentezlemek için diklorofenilfosfin ile sodyum hidrür ve THF varlığında reaksiyona konulmuştur.

Çalışmanın ilerleyen kısımlarında ligand türlerini çeşitlendirebilmek için diklorofenilfosfin oksit kullanılarak çeşitli sentezler yapılmıştır.

İlk olarak fosfinin naftalen üzerindeki bir hidroksil grubuna bağlanıp kendi üzerinde de bir metoksi taşıması hedeflenmiştir. Bunun için naftofuranofuran ile diklorofenilfosfin oksit reaksiyona konulmuş, ürün izolasyon aşamasında metanole dökülerek metoksi fosfor bağı oluşturulmuştur.

İkinci olarak ligant türlerini çeşitlendirebilmek için yine diklorofenilfosfin oksit ile (1) nolu naftofuranofuran bileşiği aynı koşullarda reaksiyona konmuştur. Fakat ürünün izolasyon aşamasında suya dökülerek, fosfinin naftalen üzerindeki bir hidroksil grubuna bağlanıp kendi üzerinde de bir hidroksil taşıması sağlanmıştır.

Ayrıca çalışmanın devamında elde edilen helisen tipi bileşik 2,13-Dihidroksi-nafto[2,1-b]nafto[1',2':4,5]furo[3.2-d]furan (7), N-bromsuksinimid (NBS) ile reaksiyona konularak furanofuran halkalarında doymamış yapı oluşturuldu. Yapılan deney sonucunda, gün ışığında NBS ile reaksiyon sonucunda bileşik (7) başarılı bir şekilde elde edildi.

Çalışmanın devamında benzer tipte konjuge naftofuranofuran sentezleyebilmek için (2) numaralı bileşik, bileşik (1) ile aynı şartlar altında NBS ile reaksiyona konularak konjuge yapılmaya çalışılmıştır.

## NEW LIGANDS AND THEIR APPLICATION IN ORGANIC CHEMISTRY

### SUMMARY

Naftofuranofuran type compounds have the property of many biological activity. Therefore, these compounds are widely used in many fields, these fields could be classified as agriculture and industry in its own. Benzofuranofuran also used in industries such as dyes in laser technology and fluorescent materials for visualization of biomolecules. Structures of naftofuranofuran compounds have resemblance to chiral phosphine ligands, and hence dibenzofuranofuran is possible to use as a catalyst like phosphine ligands in the organic chemistry.

Usage of ligand or catalyst obtain the control for selectivity, purity, speed and yield in organic reaction. Due to the fact that the chiral information in the organic products prepared by enantioselective catalysis derives from the optically active ligands bound to the transition metal, the design of these ligands constitutes a meticulous research.

Although other ligand types continue to be employed in some enantioselective catalysis, optically active phosphines play a key role as chiral ligands in various transition metal-catalyzed asymmetric synthesis because of their steric and electronic variability. Moreover, it has been reported that sterically congested phosphine ligands remarkably increase the catalytic activities of the metal complexes.

In last years, the excellent yield and selectivity of many reactions obtain by using 1,1'-binaphthyl-2,2'-diol (BINOL). Furthermore, BINOL also used as a chiral agent in asymmetric synthesis. After the new information of BINOL, numerous publications apperead reporting new or more efficient synthetic routes using this ligand. A broad selection of new substituted chiral auxiliaries which improved the enantioselectivity of certain reaction are developed by using BINOLs.

The naphthelene units partially hydrogenate to modification of the classic binaphthyl structure. This hydrogenation provide the corresponding H<sub>4</sub>-H<sub>8</sub>-BINOL ligands. Phosphorus containing BINOL ligands increased an unwieldy largeness and diedral angle often give improved results regarding the selectivity of several asymmetric reactions.

Modern advanced asymmetric catalysis demands both maximum efficiency in terms of yield and enantioselectivity. Reactions using phosphorus ligand demands the same properties, too. A variety of reaction mechanisms are used for the synthesis of phosphorus ligands. These mechanism could obtain maximum yield, purity and short reaction time.

Helicenes have been interesting for academic researcher because helicenes and helicen-like molecules show non-planar characteristics and the feature of helical chirality. In the recent advances shows that helicenes and helicen-like molecules to be potential as liquid crystal molecules, sensors, and dyes. Research give information that helicenes have been applications in areas of asymmetric catalysis and chiral molecular recognition.

Oxidative photocyclization of bis(stilbene)s is a traditionally synthesized of helicen method. In past ten years, several new synthetic methods have been developed that contain Diels-Alder cycloaddition, [2+2+2] cycloisomerization, carbenoid coupling, radical tandem cyclization, domino Friedel-Crafts type cyclization, Pd-mediated techniques, intramolecular McMurry reaction, and olefin metathesis. However, some of them obtain high diastereoselectivity or regioselectivity. Aromatic and heteroaromatic helicenes are classes of molecules with a characteristic helical structure and a high specific optical rotation of the separated enantiomers.

Our interest in compounds such as 7,8-dioxo[6]helicene is a simple model of the new horseshoe shaped molecule. There is a low inversion barrier between helical enantiomers. A low-energy barrier between the P and M forms. Interconversion of the two forms which are racemic mixture occurs readily at room temperature in solution due to the geometric features of the five membered furane rings.

Structures of naphthofuranofuran compounds have resemblance to chiral phosphine ligands, and hence dibenzofuranofuran is possible to use as a catalyst like phosphine ligands in the organic chemistry.

In the present study, synthesis of phosphorus have being aimed. For this purpose, new ligand obtain with phosphorylation of naphthofuranofuran and unsaturated derivatives of naphthofuranofuran.

The first compound, 2,13-Dihydroxy-7a,14c-dihydronaphto[1',2':4,5]furo[3.2-d]furan, is synthesized by the reaction of 2,7-dihydroxynaphthalene and glyoxal bisulfite in slightly acidic medium.

The second compound, 6,9-Dihydroxy-7a,14e-dihidronaptho [2,1-b]naphto[1',2':4,5]furo[3,2-d]furan, is synthesized by the reaction of 2,3-dihydroxynaphthalene and glyoxal bisulfite in slightly acidic environment.

After that these compounds are derived with dichloro phenyl phosphine or dichlorophenyl phosphine oxide for the synthesis of phosphorus group containing naphthofuranofuran ligand.

Firstly, 2,13-Dihydroxy-7a,14c-dihydronaphto[1',2':4,5]furo[3.2-d]furan and dichlorophenylphosphine react with sodyum hidrür in tetrahidrofuran for the synthesize of naphthofuranofuran ligand including phoshine.

Secondly, 2,13-Dihydroxy-7a,14c-dihydronaphto[1',2':4,5]furo[3.2-d]furan and diphenilphophine react with piridin and tetrahidrofuran for the derivation.

Later part of study various synthesis is made for increase ligand types with dichlorophenylphosphine oxide. Firstly, phosphine connect to hydroxyl group on naphthalene and purpose is phosphine is intended to carry methoxy group. For this purpose naphthofuranofuran and dichlorophenylphosphine oxide react with sodyum hidrür in tetrahidrofuran, product of reaction pour into methanol to make methoxy-phosphorus bond.

In the following stages of study, 2,13-Dihydroxy-7a,14c-dihydronaphto[1',2':4,5]furo[3.2-d]furan reacted with N-Bromosuccinimide in carbon tetrachloride under daylight to obtain 2,13-Dihydroxy-naptho[2,1-b]naphto[1',2':4,5]furo[3.2-d]furan which is helicen type unsaturated molecule. The aim here is to achieve a helicen type characteristic structure. We want to observe to variation of catalytic activity due formed a helix structure.

The experiment successfully performed in this manner helicene type 2,13- Dihydroxy-naphtho[2,1-b]naphtho[1',2':4,5]furo[3,2-d]furan is obtained.

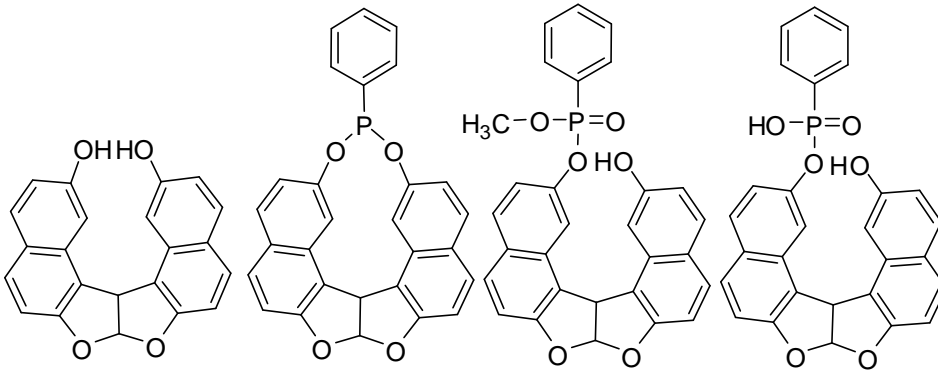
Following the part of the study, the purpose is synthesize of similar type conjugate naphthofuranofuran. For this purpose, 6,9- Dihydroxy -7a,14e-dihidronaphtho [2,1-b]naphtho[1',2':4,5]furo[3,2-d]furan and excess N-Bromosuccinimide reacted under daylight to obtain 6,9-Dihidroksi-naphtho[2,1-b]naphtho[1',2':4,5]furo[3,2-d]furan. The experiment is ineffectice so that the reaction conditions should change.

In conclusion, phosphorous containing naftofuranofuran type ligands were succesfully synthesized. However these compounds have properties of high volatility, unair-stable, toxicity, stench and spantaneous inflammability. Because of these properties, phosphorous compound are very difficult to work. Otherwise, naphthofuranofuran compound react with N-Bromosuccinimide in daylight over radical mechanism. Naphtofuranofuran compound is transform to conjugate planar form with have unsaturated form.



## 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Naftofuranofuran türü bileşikler birçok biyolojik aktivite özelliği taşımaktadırlar. Bu yüzden bu bileşikler birçok alanda sıkça kullanılmaktadırlar, bu alanlar kendi içinde tarım, endüstri gibi sınıflandırılabilir. Tarım alanında bakterisid olarak sıkça kullanılmaktadır. Endüstri alanında ise lazer teknoloji boyaları, biyomoleküllerin görselleştirilmesinde floresans özelliğe sahip bileşikler olarak kullanılabilir. Kullanım alanı çok geniş olan bu bileşik türleri, yapılarının kiral fosfin ligantlarına benzer olmasından dolayı, sentezlerde fosfin ligantlarına benzer ligant katalizör olarak da organik kimyada kullanılmasının mümkün olduğunu göstermektedir.



**Şekil 1.1 :** Fosfin ve fosfat grubu içeren naftofuranofuran türevi bileşikler.

Bu çalışmada ilk olarak katalizör olarak kullanılacak fosfin ve fosfat grubu içeren naftofuranofuran türevi bileşiklerin sentezlenmesi amaçlanmıştır (Şekil 1.1). Daha sonra konjuge tipli naftofuranofuranlar sentezlenerek fosfor bağlanması hedeflenmiştir. Bunun için ilk temel bileşik olarak naftofuranofuran olan, 2,13-Dihidroksi-7a,14c-dihidronafto[1',2':4,5]furo[3.2-d]furan, 2,7-dihidroksinaftalenin glioksalbisülfid ile hafif asidik ortamdaki reaksiyonu ile sentezlenecektir. Daha sonra bu bileşik, fosfor grubu içeren naftofuranofuran tipi ligantını sentezlemek için diklorofenilfosfin ya da diklorofenil fosfin oksit ile türevlendirilecektir. Ayrıca elde edilen naftofuranofuran bileşikleri NBS ile reaksiyona sokularak konjuge hale getirilecektir.

## 2.TEORİK KISIM

### 2.1 Friedel-Crafts Reaksiyonları

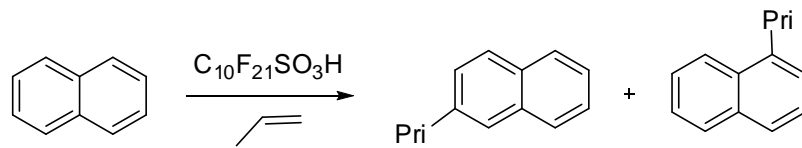
Friedel-Crafts Alkilleme ve Açılleme reaksiyonları, alkil benzen ve açıl benzen eldesi için ilk kez 1877’de Fransız kimyacı Charles Friedel ve Amerikalı kimyacı James M. Crafts tarafından geliştirilmiştir. Bu kısımda Friedel-Crafts Reaksiyonlarını, alkilleme ve açılleme reaksiyonları olarak ayrı ayrı incelenecektir. Genel olarak Friedel-Crafts alkilleme ve açılleme reaksiyonları birer Aromatik Elektrofilik Yerdeğiştirme reaksiyonlarıdır [1]. Oluşan ürünler alkil aromatik bileşikler ve aromatik ketonlardır. Reaktantlardan biri aromatik ve alifatik doymamış hidrokarbon türevleri ikincisi ise alkoller, alkenler, asitklorürler, asit anhidritler, eterler, alkilhalojenürler, aldehitler, ketonlar ve karboksilli asitlerdir [1]. Katalizör olarak Lewis asitleri, metal alkil ve alkoksitleri, asit oksitler, sülfidler, modifiye zeolitler, katyonik reçineler, proton asitler (Bronsted Asitleri ), süperasitler ve katı süperasitler kullanılmaktadır [1,2].

#### 2.1.1 Aromatik hidrokarbonların alkillenmesi

Aromatik hidrokarbonların Friedel-Crafts Alkilleme Reaksiyonları karbokatyon üzerinden elektrofilik aromatik yerdeğiştirme mekanizmasına göre ilerler [3]. İlk kez metil ve benzil halojenürler kullanılarak,  $AlCl_3$  eşliğinde aromatik hidrokarbonlar alkillenmiştir [4].

##### 2.1.1.1 Alkenlerle alkilleme

Günümüzde ticari olarak büyük önem taşıyan petrokimyasal ürünlerin bir kısmı da toluen, naftalen ve bifenil aromatik hidrokarbonların etilen ile alkilleme reaksiyonundan elde edilir [5].



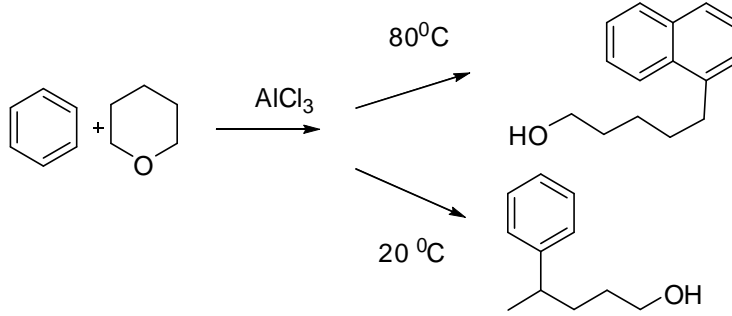
Şekil 2.1 : Etilen ile alkilleme reaksiyonu.



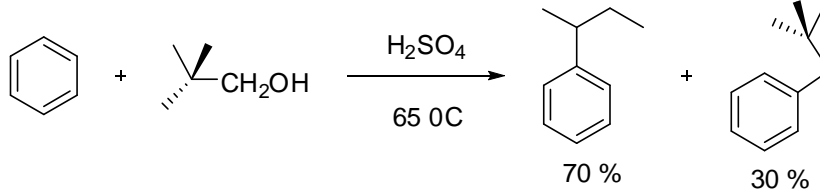
### 2.1.1.2 Alkoller, eterler, esterler, epoksitler ve laktonlarla alkilleme

#### reaksiyonları

Friedel-Crafts Alkilleme reaksiyonları arasında eterler, esterler, epoksitler ve laktonlar yapılan reaksiyonlara örnekler aşağıda gösterilmiştir [6].



Şekil 2.2 : Eter ile yapılan friedel-crafts alkilleme reaksiyonu.



Şekil 2.3 : Ester ile yapılan friedel-crafts alkilleme reaksiyonu.

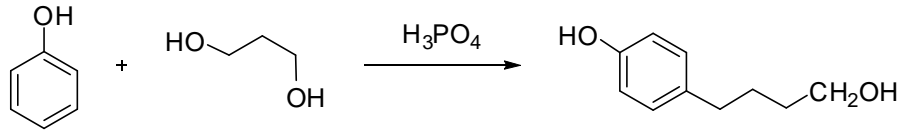
Alkilleme vasıtası olarak alkollerin kullanıldığı reaksiyonlarda, reaksiyon karbokatyon üzerinden yürür. Oluşan karbokatyon molekül içi çevrilme ile daha kararlı karbokatyona çevrilebilir ve ana ürün 2. karbokatyondan olan üründür.

### 2.1.1.3 Hidroksi aromatik bileşiklerin alkilleme reaksiyonları

Fenol ve naftol gibi bileşikler hidroksi fonksiyonlarından dolayı alkilleme reaksiyonları normal Friedel-Crafts Alkilleme reaksiyonlarından prosedür olarak farklılıklar içermektedir [7].

Bu reaksiyonları açıklamak için en aktif bileşik olan fenol örnek alındığında; fenolün alkilleme reaksiyonlarında 3 ana sorunu vardır. Birinci sorun katalizörler ile hidroksi grubunun reaksiyon sırasında kompleks vermesidir. İkinci sorun fenolün kullanılan katalizör ile polimerleşmesidir. Üçüncü sorun ise fenolün ilk basamakta reaktantlar ile eterleşmesidir. Bu sorunlar yüzünden fenollerin alkillenme reaksiyonlarında daha fazla katalizör ve alkilleyici kullanılmaktadır.

Yapılan çalışmalarda fenolün alkillenmesinde en etkili katalizör olarak H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ve en etkili alkilleyicilerin de alkoller olduğu görülmüştür [8].

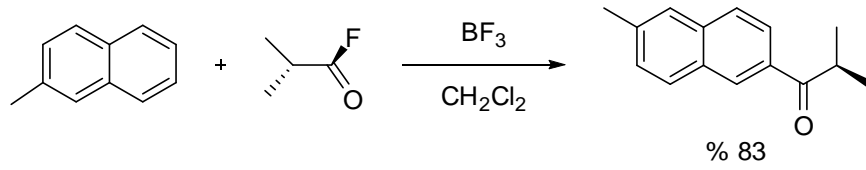


**Şekil 2.4 :** Fenolün alkillenme reaksiyonu.

## 2.1.2 Friedel-Crafts açilleme reaksiyonları

### 2.1.2.1 Aromatik bileşiklerin açilleme reaksiyonları

Aromatik bileşiklerin açilleme reaksiyonlarında genellikle karboksilli asitler ve açil halojenürler kullanılmaktadır. Reaktant olarak açilflorür kullanılan Friedel-Crafts açilleme reaksiyonlarında en etkili katalizörün borontriflorit olduğu görülmüştür [9].



**Şekil 2.5 :** Reaktant olarak açilflorür kullanılan Friedel-Crafts açilleme reaksiyonu.

### 2.1.2.2 Hidroksi aromatik bileşiklerin açilleme reaksiyonları

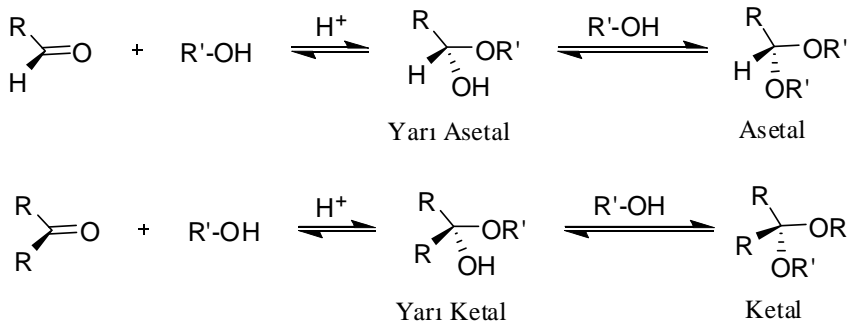
Hidroksi aromatik bileşiklerini açilleme reaksiyonu için kullanılan iki temel metot vardır. Bunlar Fries çevrilmesi ve metilasyon / dimetilasyon teknikleridir. Fries reaksiyonu; fenol esterin Lewis asit katalizörü eşliğinde, o-substitue fenolik ketonları verdiği tepkimedir [10].

Metilasyon / Dimetilasyon tekniğinde fenol ve fenol türevleri ilk önce dimetilsülfoksit ile metoksi türevine dönüştürülür. İkinci basamakta metoksi fonksiyonu dimetilasyon tekniği ile tekrar hidroksi formuna dönüştürülür [11].

## 2.2 Asetalleşme Reaksiyonları ve Asetaller

Asetal iki molekül hidroksi bileşiği ile bir molekül karbonil bileşiğinin kondenzasyon ürünüdür . Karbonil bileşiği aldehit veya ketondur. Hidroksi bileşiği ise genellikle alkol bazen de fenol yada naftoldur [12]. Aldehitlerden elde edilen asetal bileşikleri ketonlardan elde edilenlere kıyasla daha kolay oluşmaktadır [13].

Asetal, hem ketondan hem de aldehitten oluşan ürünlere denir. Reaksiyon mekanizması Şekil 2.6 da görülmektedir.

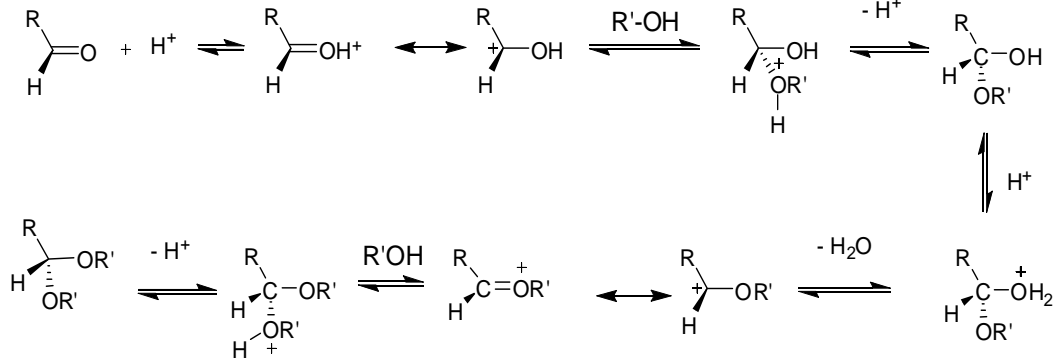


**Şekil 2.6 :** Asetal oluşumunun reaksiyon mekanizması.

### 2.2.1 Asit ortamda asetalleşme reaksiyonu

Asetalleşme reaksiyonu bir denge reaksiyonudur. Verimi artırmak için reaksiyon sırasında açığa çıkan suyun ortamdan uzaklaştırılması gerekir. Bunun için çeşitli yöntemler uygulanabilir. Bunlar, alkol fazlasında çalışmak, suyu fiziksel yöntemle uzaklaştırmak yada su ile hemen reaksiyona girerek suyu tutabilen maddeleri reaksiyon ortamına katmaktır.

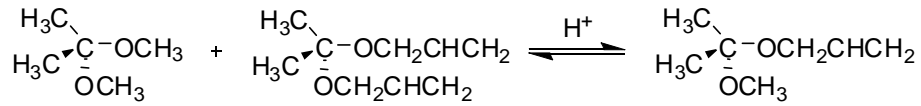
Asit ortamdaki asetalleşme reaksiyon mekanizması aşağıdaki gibi yürür.



**Şekil 2.7 :** Asit ortamdaki asetalleşme reaksiyon mekanizması.

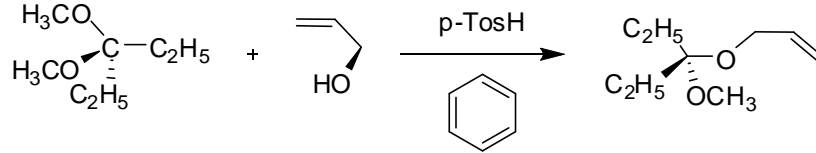
Elektron çekici gruplar asetal oluşumunu artırırken, elektron verici gruplar asetal oluşumunu azaltır. Aldehitlerin kullanıldığı reaksiyonlarda  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{SnCl}_4$  gibi zayıf asitler katalizör olarak kullanırken, ketonlarda ise  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  gibi daha kuvvetli asitleri kullanmak gerekir [13].

Asit ortamda karbonil bileşiğinden oluşmuş simetrik asetaller eşdeğer miktarlarda karıştırılırsa asetal değişimi olur ve asimetrik asetal elde edilir [14].



**Şekil 2.8 :** Asetal değişimi ile asimetrik asetal eldesi.

Asimetrik asetal elde etmenin diğer bir yöntemi de, bir asetal ile başka bir hidroksil bileşiğini karıştırarak alkol değişimi ile trans asetalleşme reaksiyonu gerçekleştirmektir [15].



**Şekil 2.9 :** Trans asetalleşme reaksiyonu ile asimetrik asetal eldesi.

### 2.2.2 Bazık ortamda asetalleşme reaksiyonu

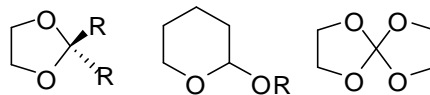
Karbonil grubunun çok kuvvetli elektrofil olduğu aldehit veya ketonlar bazık ortamda asetal oluşturabilirler. Bazık ortamda  $\alpha$ -halo karbonil bileşikleri kullanılarak  $\alpha$ -hidroksi asetaller elde edilebilir [16].

### 2.2.3 Metal katalizör ile asetalleşme reaksiyonu

Aktif kömüre emdirilmiş rodyum, iridyum, platin veya palladyum katalizör olarak kullanılarak, karbonil bileşiği ve diolden asetaller elde edilebilir. Doymamış aldehitlerin asetalleşmesi için kuvvetli katalizörler, doymuş aldehitlerin asetalleşmesi içinse daha zayıf katalizörler kullanılabilir [16].

### 2.2.4 Halkalı asetaller

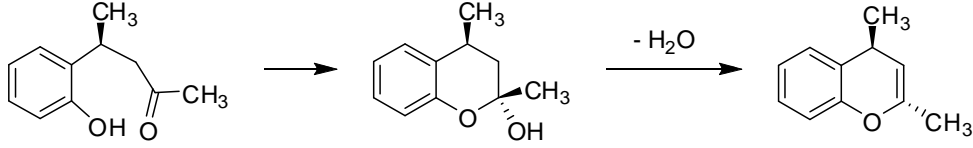
Halkalı asetalleri 3 gruba ayırılır. Her iki oksijen atomunu aynı halkada taşıyan asetaller, oksijen atomlarından birini halka içinde taşıyan asetaller ve iki oksijen atomunu da ayrı halkalarda taşıyan asetaller.



**Şekil 2.10 :** Halkalı asetal türleri.

Moleküller arası asetalleşme olabildiği gibi molekül içi asetalleşme de olabilir. Bir molekülde hem hidroksil grubu hem de karbonil grubu varsa ve molekülün stereokimyası uygun ise molekül içi asetalleşme olabilir.

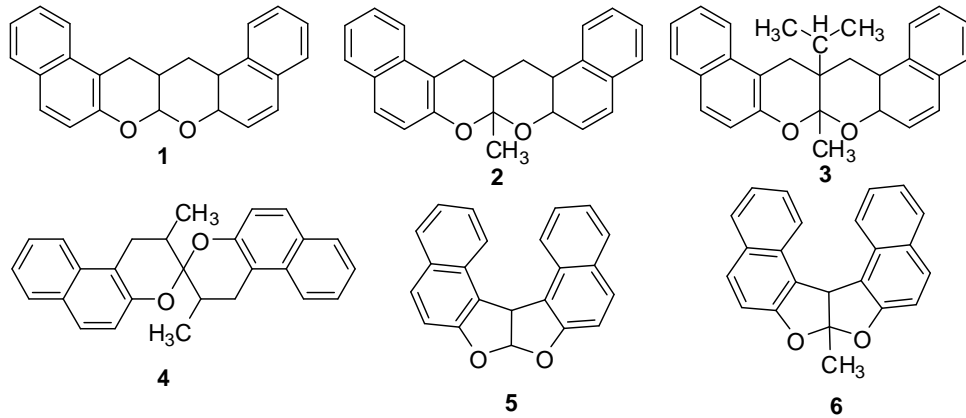
Fenolik hidroksil grubu içeren aldehit veya ketonlardan molekül içi asetalleşme yolu ile kroman türü bileşikler elde edilir [17].



**Şekil 2.11** : Molekül içi asetalleşme ile kroman türü bileşik eldesi.

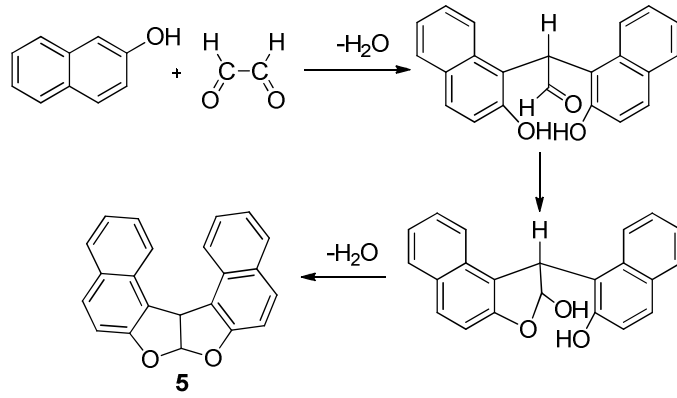
### 2.3 Naftofuronofuran ve Türevi Bileşiklerin Sentezi

Glioksal ve 2-naftol yada dihidroksinaftelenler kullanarak oluşan kondenzasyon reaksiyonu sonucunda naftofuranofuran 5 tipi bileşikler elde edilmiştir.



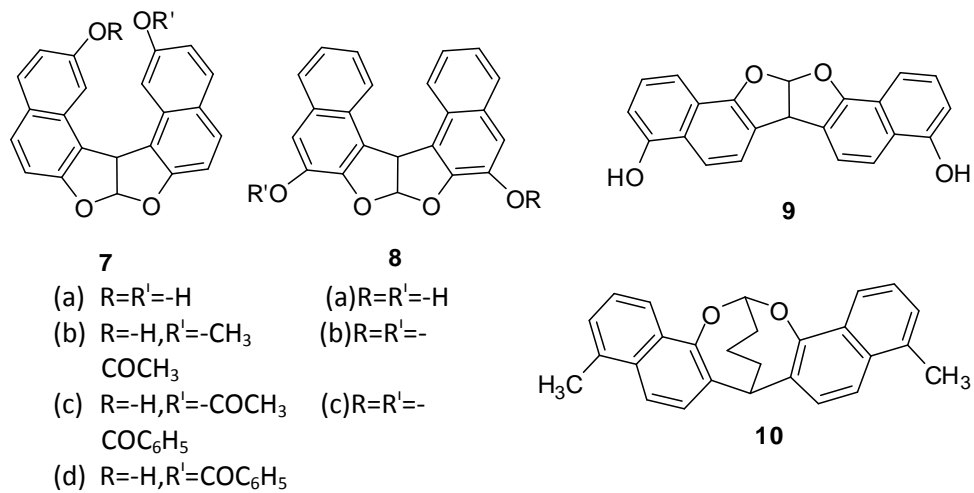
**Şekil 2.12** : Naftofuronofuran ve türevi bileşikler.

Glioksal bisülfitin, 2-naftol ile hafif asit varlığında kondenzasyonu sonucu naftofuranofuran 5 bileşiği oluşmuştur [18]. İki mol 2-naftol ve bir mol karbonil grubu olan aldehitin kondenzasyon reaksiyonu sırasında molekül içi asetalleşme reaksiyonu gerçekleşir.



Şekil 2.13 : 5 numaralı bileşiğin reaksiyon mekanizması.

Dihidroksinaftalenler ve dialdehitler arasında oluşan kondenzasyon reaksiyonları sonucu hidroksil gruplarının konumlarına bağlı olarak dimerik ve polimerik ürünler oluşmuştur. 2,7- Dihidroksinaftalen, glioksal ile reaksiyona girdiğinde 7a numaralı bileşik elde edilmiştir. 2,3-Dihidroksinaftalen, 2,7-dihidroksinaftalen ile benzer özellikler göstererek glioksal ile reaksiyonu sonucu 8a ürünü oluşturmaktadır [18]. Monometileler türevleri 1,5-dihidroksinaftalen ile hazırlanan kondenzasyon polimerizasyonu sonucu 9 ve 10 ürünleri kolayca üretilmiştir. Ayrıca, metoksi (7c ve 8b) ve benzoksi (7d ve 8c) türevleri de 7a ve 8a bileşiklerinin metilasyon, asetilasyon ve benzilasyonu ile hazırlanmıştır. 8a bileşiğindeki iki hidroksil grubu türevlenebilir iken 7a bileşiğindeki bir hidroksil grubu sadece uygun türevlere dönüşebilmektedir. Daha önce de açıklandığı gibi, bunun sebebi iki naftol halkasının sterik engeli olabilmektedir. Bu durum glioksal ile 2-hidroksi-7- metoksinaftalen arasındaki reaksiyondan hiçbir ürünün oluşmaması kanıt gösterilerek desteklenmektedir.



Şekil 2.14 : Dihidroksinaftalen ve dialdehitden oluşan dimerik ve polimerik ürünler.

## 2.4 Fosfin Ligandları

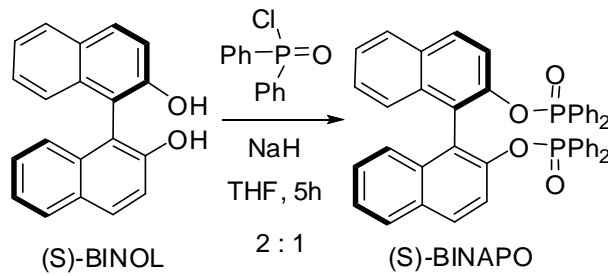
Organik sentezlerde, ligand içeren bir kompleks veya katalizör kullanılarak reaksiyon hızının, veriminin ve ürün seçiciliğin kontrolü sağlanabildiği gibi; asimetrik ligand kullanılarak stereoseçicilik ve asimetrik sentez gerçekleşir [19]. Enantioseçicilik sağlayan farklı türdeki birçok ligandın arasından fosfin ligandları öne çıkmaktadır. Optikçe aktif fosfinler kiral ligandlar gibi çeşitli asimetrik sentezlerde anahtar rol üstlenir. Fosfin ligandları sterik ve elektronik özellikleriyle seçicilik sağlar. Fosfin ligandlarının seçicilik aktivitesini arttırmak için metallerle kompleks haline getirilirler [20].

Fosfinler aynı zamanda çalışması zor bileşiklerdir. Bunun sebebi fosfinlerin havadan hızla oksitlenebilen, uçucu, zehirli, kötü kokulu ve yanıcı olmalarıdır [21].

## 2.5 Binaftil (BINOL) Tipi Fosfin Ligandlar

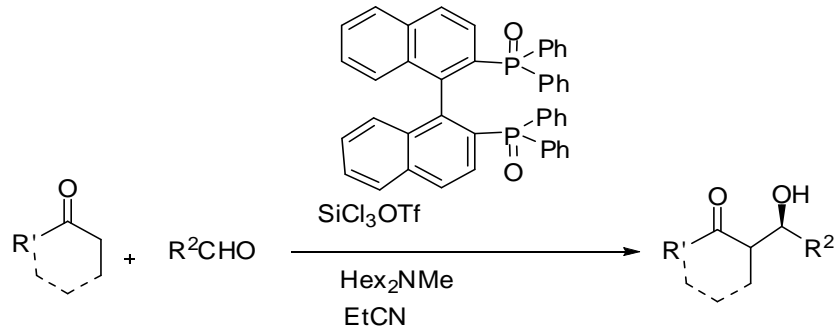
Gelişmiş modern asimetrik katalizlerden verim ve enantioseçicilik açısından en yüksek etkinliğin yanı sıra katalizörler, tuzlar, çözücüler, reaktifler vb. açısından en az atık talep edilmektedir [22].

Dolayısıyla katalizör sentezinin yüksek verim ile kısa sürede gerçekleşmesi beklenmektedir. Aşağıda yer alan kiral fosfin oksit ligand sentezi kısa sürede yüksek verimle gerçekleşmektedir (Şekil 2.15).



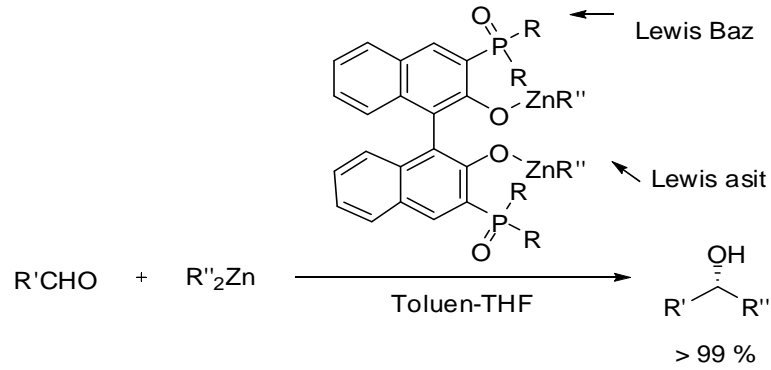
Şekil 2.15 : (S)-BINAPO sentezi.

Elde edilen kiral fosfin oksit ligandı aldol reaksiyonunda kullanılmış enantiyoselektif özellik göstermiştir.



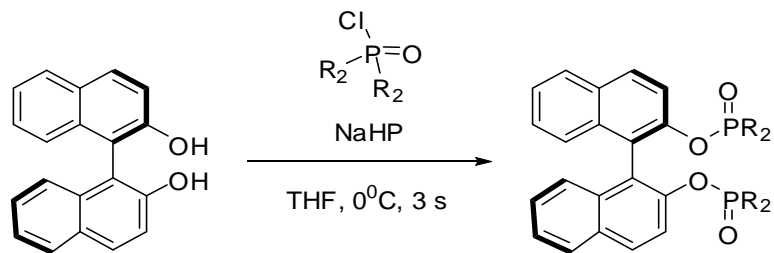
**Şekil 2.16 :** (S)-BINAPO ile oluşan aldol reaksiyonu.

Karbon-karbon bağı oluşturan aldehite dialkilçinko katılma reaksiyonu optik olarak aktif sekonder alkollerin sentetik elde edilışinde ve kullanışlı farmasötik bileşiklerin elde edilışinde en önemli reaksiyonlardan birini oluşturmaktadır [22].



**Şekil 2.17 :** Aldehite dialkilçinko katılma reaksiyonu.

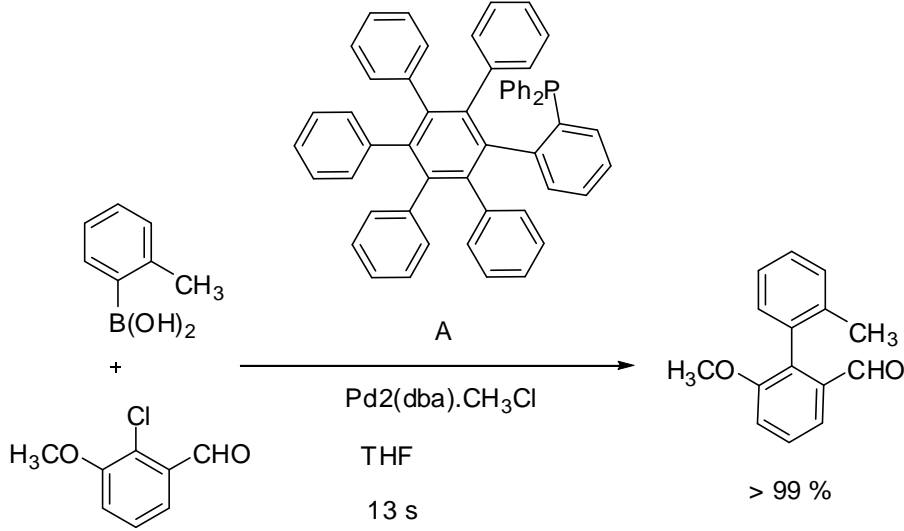
Aromatik, alifatik ve heteroaromatik aldehit serisine dialkilçinko katılma reaksiyonu oldukça enantiyoseçicidir. Bu reaksiyon konjuge Lewis asit-Lewis baz katalize dayalı olarak geliştirilmiştir. 3,3'-pozisyonunda fosfinoksitler, fosfonatlar ya da fosforamidler taşıyan hazırlanmaktadır. 3-3'-difosforil-BINOL-Zn(II) katalizöründe bulunan substrattaki karbonil grubuna bağılı NaphO-Zn(II)-R'' merkezi Lewis asidi olarak ve fosforil grubu ile etkinleştirilmiş R''Zn(II) Lewis bazı olarak karbon-karbon bağı oluşumundaki enantiyoseçiciliğı yükseltmektedir [23].



**Şekil 2.18 :** P=O grubunu taşıyan R-3-3'-disübstitüye BINOL sentezi.

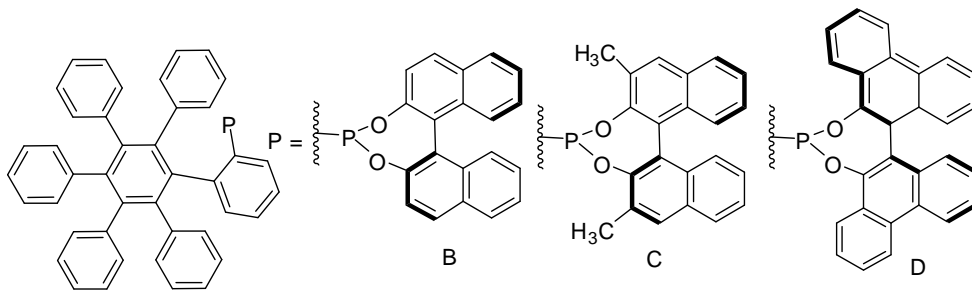


Binol tipi ligandlar enantiyoseçiciliği arttırırken fosfin içeren BINOL tipi ligand enantiyoseçiciliğin yanında yüksek verim elde edilmesinde de önemli rol oynamaktadır. Aşağıda gösterilen asimetrik Suzuki-Miyaura cross-coupling reaksiyonunda ligand A kullanıldığında yüksek verimde ürün elde edilirken reaksiyon süresi uzundur.



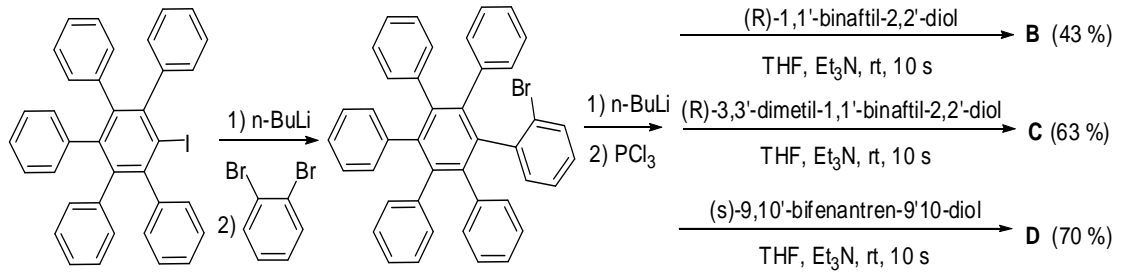
**Şekil 2.19 :** Asimetrik Suzuki-Miyaura cross-coupling reaksiyonu.

A ligandı ile yüksek verimli ürün eldesi mümkün olmasına rağmen reaksiyon süresinin uzunluğu baz alınarak, süreyi kısaltmak ve kullanılan katalizör miktarını azaltmak için A ligandında bulunan fosfora bağlı yapılar türevlendirilerek çeşitli ligandlar üretilmektedir [24].



**Şekil 2.20 :** Fosfor taşıyan ligand türevleri.

Bu ligandlar 3 basamaklı reaksiyon mekanizmasıyla elde edilmiştir. İstenilenin aksine ligand sentezinde verimin azaldığı ve reaksiyon süresinin arttığı gözlenmiştir (Şekil 2.21).



**Şekil 2.21** :Fosfor taşıyan ligand türevlerinin sentezi.

## 2.6 Helisenler

### 2.6.1 Helisen Yapılarının Önemi

Helisenler ve helisen benzeri moleküller akademik bir merak uyandırıyor. Bunun sebebi helisal kiralite özelliği sunması ve düzlemsel olmayan karakteristik özellik göstermesidir.

Son yıllarda yapılan bu alandaki çalışmalarda helisen ve helisen benzeri moleküllerin boyalar, sensörler ve likit kristallerdeki gibi bir potansiyel taşıdığı gözlenmiştir. Aynı zamanda kiral molekül yapısından dolayı asimetrik katalizör alanında kullanılabilirliği keşfedildi.

Geleneksel olarak, helisenler bisstilbenlerin oksidatif foto-halkalaşma reaksiyonu ile elde edilir. Son on yılda birçok yeni sentez metodu geliştirilmiştir. Örnek olarak Diels-Alder halka katılması, Pd kullanılan teknikler, Mc Murry reaksiyonları, Friedel-Crafts tipi halka oluşması ve olefin metatezi verilebilir. Bunlardan bir kısmı yüksek stereo ve yer seçiciliğe sahiptir. Fakat, birçok literatür araştırması arasında sadece birkaçı heterohelisenlerin sentezini açıklayabilmektedir [25].

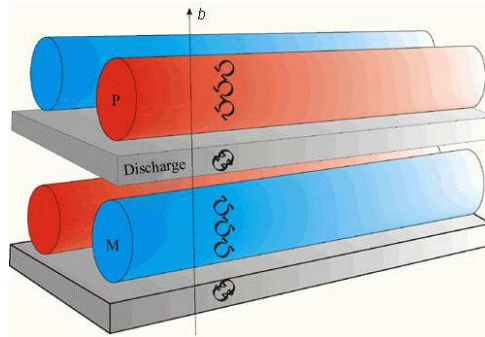
## 2.6.2 Heteroaromatik Helisenler

7,8-dioksa[6] helisen helisen yapısında olan heteroaromatik bileşiklerin basit bir modelidir. Şekli nal'a benzetilmektedir. 7,8-dioksa[6] helisen helisal enantiyomerler arasında alçak inversion engeli göstermektedir. Dolayısıyla enantiyomerleri arasında dönüşümler olacaktır.



Şekil 2.22: 7,8-dioksa[6] helisen.

Düşük enerji engelli P ve M şeklinde ikiye ayrılır. Benzenoid[6] helisen yapı sınıfının aksine beş halkalı furanların geometrik özellikleri oda sıcaklığında P ve M yapılarının birbirine dönüşümüne neden olur.

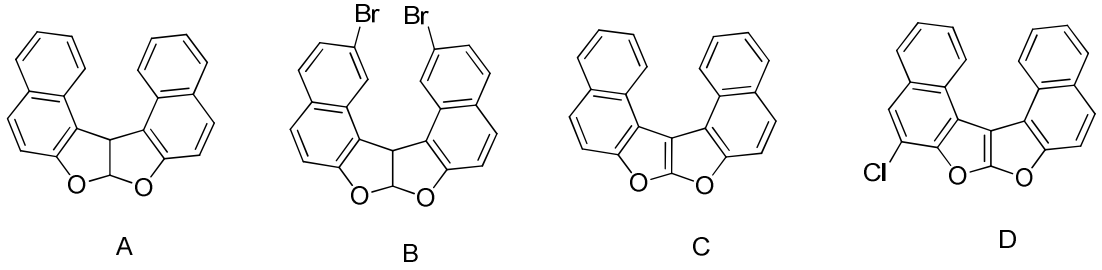


Şekil 2.23: Helisenlerin yapı modeli.

Bir heterohelisen olan 7,8-dioksa [6] helisenin düzensiz bir yapıyla kombinasyonu enantiyomerik fazlası ile polimerik organik kristaller verir [26].

Aromatik ve heteroaromatik helisenler karakteristik helisal yapı özelliğini taşır. Helisen yapısında olan heteroaromatik bileşikler enantiyomerlerin ayrımını sağlayan kuvvetli seçici optik rotasyon özelliğine sahiptirler [27].

Helisen yapısına sahip bileşik olarak Naftofuranonaftofuran ve Dehidrojene edilmiş Naftofuranonaftofuran bileşikleri üzerine çalışmalar yapılmıştır [27].



**Şekil 2.24:** Naftofuranonaftofuran ve dehidrojene edilmiş naftofuranonaftofuran bileşik türleri.

A yapısından yola çıkılarak B, C ve D yapıları elde edilmiştir. Bu yapıların kiral özellikleri ve enantiyomer yapıları incelenmiştir.

A bileşiği gaz fazda kiral konformasyona sahip olduğu gözlenmiştir. A bileşiğinin enantiyomerleri arasındaki dönüşüm için gerekli olan enerji düşük olduğu görülmüştür.

B bileşiğinin ise single kristal yapısı elde edilmiştir. Bu yapının katı halde iken kiral özellik taşıdığı bulunmuştur. C bileşiği 3 adet M, 3 adet P ve 2 adet düzensiz yapı olmak üzere toplam 8 olası enantiyomer karışımının bir yığını olduğu belirtilmiştir. D bileşiğinin ise kristal halde düzenli bir yapıya sahip olduğu ve toplam 2 adet enantiyomerden oluştuğu tespit edilmiştir.

Bu bileşikler katı halde kiral konformasyona sahiptirler. Çözelti halinde ise dinamik bir dengede olurlar ve bu sebeple konformasyonel dönüşümler mümkündür.



### **3. DENEYSEL KISIM**

#### **3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler**

2,7-Dihidroksinaftalen (Fluka)  
2,3-Dihidroksinaftalen (Fluka)  
Sodyum Hidrür (Fluka)  
Glioksalbis(sodyumhidrojensülfat) (Aldrich)  
Diklorofenil fosfin (Merck)  
Diklorofenil fosfin oksit (Merck)  
N-Bromosüksinimid (Meck)  
Etanol (J.T.Baker)  
Metanol (Lab-Scan)  
Eter (Lab-Scan)  
Petrol Eteri (Lab-Scan)  
Kloroform (J.T.Baker)  
Dimetil Sülfoksit (Lab-Scan)  
Formik Asit (J.T.Baker)  
Karbontetraklorür (Merck)  
d<sub>6</sub>-Dimetilsülfoksit (Merck)  
d<sub>1</sub>-Kloroform (Merck)

#### **3.2 Kullanılan Cihaz ve Teknikler**

##### **3.2.1 İnce Tabaka Kromatografisi**

Ürünlerin ayrımı ve tanımı için ince tabaka kromatografisinden yararlanılmıştır. 2.25 mm kalınlığında 245 mm floresans indikatörlü silikajel tabakalar kullanılmıştır. Belirleyici olarak UV ışık kullanılmıştır.

### 3.2.2 Kolon Kromatografisi

Ürünlerin ayrımı ve saflaştırılması için kolon kromatografisinden yararlanılmış ve 25 cm uzunluğunda, 2.5 cm çapında, 254 nm UV ışığı altında görünür floresans indikatörlü silikajel dolgululu kolon kullanılmıştır.

### 3.2.3 FT-IR Spektrofotometresi

FT-IR spektrumları Perkin-Elmer FT-IR Spektrum One B spektrometre cihazıyla kaydedilmiştir.

### 3.2.4 NMR Spektrofotometresi

<sup>1</sup>H-NMR spektrumları üniversitemizde bulunan Bruker AC250 (250.133 MHz) cihazda, uygun çözücü içinde kimyasal kaymalar Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> iç standardına göre δ(ppm) cinsinden kaydedilmiştir. <sup>31</sup>P-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumları ise üniversitemizde bulunan ARIAN (300 MHz) uygun çözücü içinde kaydedilmiştir.

### 3.2.5 Erime Noktası Tayini

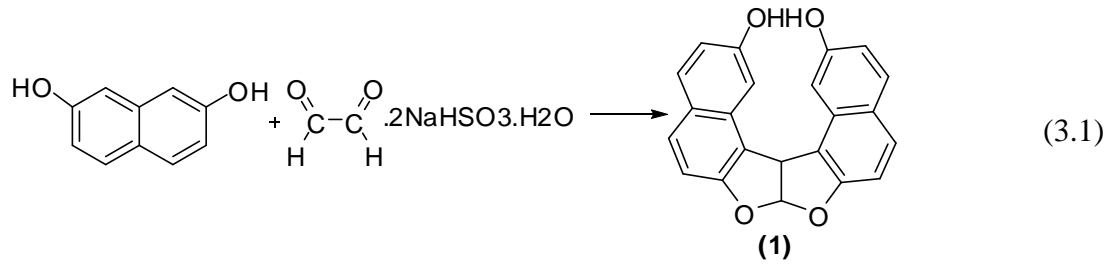
Erime noktası tayinleri üniversitemizde bulunan Büchi Melting Point B-540 cihazında yapılmıştır.

## 3.3 Naftofuranofuran Bileşiklerinin Sentezi

### 3.3.1 Genel Yöntem 1

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

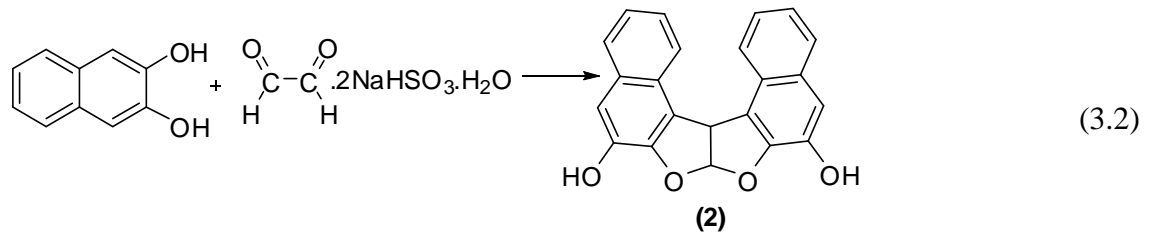
### 3.3.2 2,13-Dihidroksi-7a,14c-dihidronafto[1',2':4,5]furo[3.2-d]furan Sentezi [18]



5 gr (0,030 mol) 2,7-Dihidroksinaftalen, 3,99 gr (0,015 mol) glioksalbis[sodyumhidrojensülfat] ve 50 ml formik asit konularak genel yöntem 1 koşulları uygulanır. Ürün sulu etanol ile kristallendirilerek saflaştırılır. Ürünün E.N : 295<sup>0</sup> C (bozularak). Verim: 78% <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>) : 9.9 (s, 2H, -OH), 6.8-7.8 ( m, 10H, Ar), 7.2 (d, 2H, asetalik), 5.5 (d, 1H, CH). <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>): 156.7 (C-OCH), 156.6 (C-OH), 108.9, 106.3(alifatik), 48.9(alifatik). FT-IR (cm<sup>-1</sup>) : 3318, 1634, 1256, 1191, 1053.

### 3.3.3 6,9-Dihidroksi-7a,14e-dihidronafto[2,1-b]nafto[1',2':4,5]furo[3,2-d]furan

#### Sentezi [28]



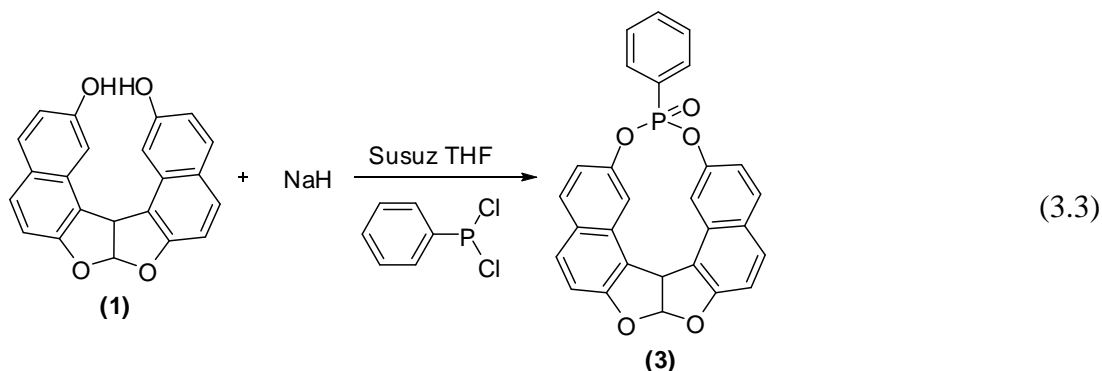
5 gr (0,030 mol) 2,3-Dihidroksinaftalen, 3,99 gr (0,015 mol) glioksalbis[sodyumhidrojensülfat] ve 50 ml formik asit konularak genel yöntem 1 koşulları uygulanır. Ürün sulu etanol ile kristallendirilerek saflaştırılır. Ürünün E.N : 220-222<sup>0</sup> C (bozularak). Verim: 72%. <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>) : 9.2 (s, 2H, -OH), 7.4-8.5 ( m, 10H, Ar), 7.4 (d, 2H, asetalik), 5.9 (d, 1H, CH). <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>): 147.1 (C-OH), 140.5 (C=CHO), 107.1 (alifatik), 50.5 (alifatik).

### 3.4 Fosforlu Naftofuranofuran Bileşiklerinin Türevlerinin Sentezi



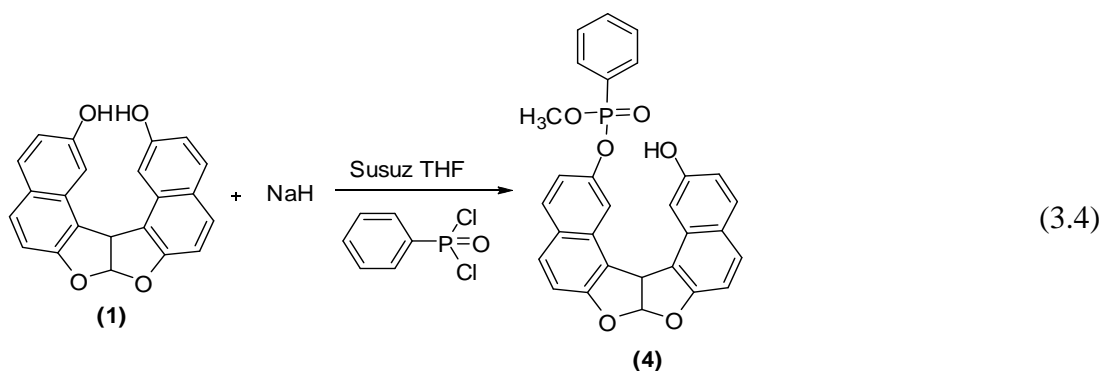
### 3.4.1 26-Fenil-8,10,25,25-tetra-26λ<sup>5</sup>-fosfoheptasiklo[1',2':4,5]furo[3,2-d]furan

#### Sentezi [28]



0,16 gr (0,006 mol) sodyum hidrür azot atmosferinde 0<sup>0</sup>C'de 100 ml susuz tetrahidrofuran ile 30 dakika karıştırılarak çözülür. Çözünme gerçekleştikten sonra 1 gr (0,003 mol) (1) nolu naftofuranofuran bileşiği eklenerek 30 dakika daha karıştırılır. Reaksiyon devam ederken 0,8 ml (0,006 mol) diklorofenil fosfin yavaşça eklenir. Reaksiyon 4 saat oda sıcaklığında karıştırılır. Reaksiyon sonucu metanole dökülerek çökme gözlenir. Çöken katı süzülür. Yapılan analizler sonucu ürünün metanolün içinde olduğu saptanmıştır. <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>) : 7.2 (d, 1H, asetalik H), 6.9-8.0 ( m, 15H, Ar), 5.5 (d, J=5.87 Hz, 1H). <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>): 156.7, 156.6, 132.2, 106.3, 49.0. <sup>31</sup>P-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>): 5 ppm. FT-IR (cm<sup>-1</sup>) : 3485, 3213, 1625, 1204, 825.

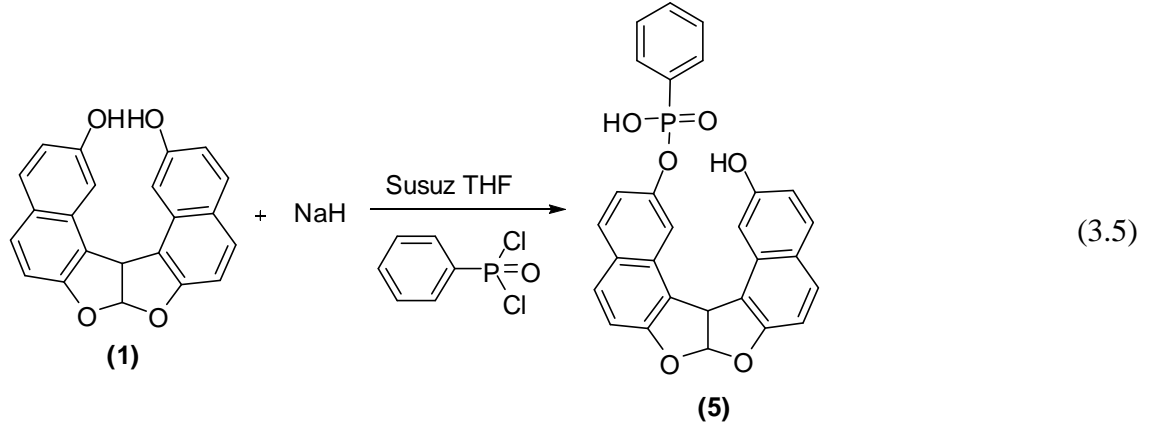
### 3.4.2 13-Hidroksi-7a, 14c-dihidronafto[2,1b]nafto[1',2':4,5]furo[3,2-d]furan-2-il metil fenil fosfonat Sentezi [28]



0,16 gr (0,006 mol) sodyum hidrür azot atmosferinde 0<sup>0</sup>C'de 100 ml susuz tetrahidrofuran ile 30 dakika karıştırılarak çözülür. Çözünme gerçekleştikten sonra 1 gr (0,003 mol) (1) nolu naftofuranofuran bileşiği eklenerek 30 dakika daha karıştırılır. Reaksiyon devam ederken 0,8 ml (0,006 mol) diklorofenil fosfin oksit yavaşça eklenir.

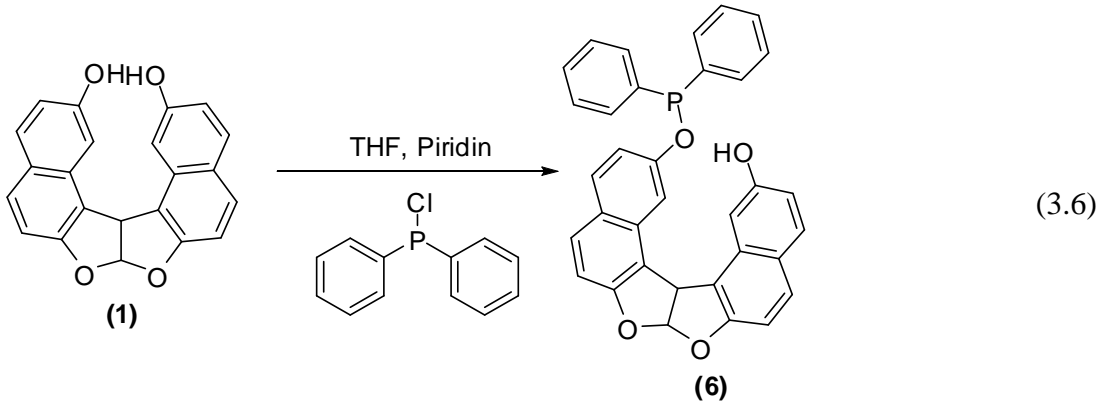
Reaksiyon 4 saat oda sıcaklığında karıştırılır. Reaksiyon sonucu metanole dökülerek çökme gözlenir. Çöken katı süzülür. Ürünün çöken katı olduğu saptanmıştır.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-D}_6$ ) : 6.9 (d, 1H, asetalik H), 6.8-8.0 ( m, 15H, Ar), 4.8 (d, CH), 3.7 (d,  $\text{OCH}_3$ )  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{D}_6\text{-DMSO}$ ): 18 ppm, 13 ppm. FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 3063, 2955, 2848, 1630, 1252, 1160, 830.

### 3.4.3 13-Hidroksi-7a, 14c-dihidronafto[2,1b]nafto[1',2':4,5]furo[3,2-d]furan-2-il hidrojen fenil fosfonat Sentezi [28]



0,16 gr (0,006 mol) sodyum hidrür azot atmosferinde  $0^{\circ}\text{C}$ 'de 100 ml susuz tetrahidrofuran ile 30 dakika karıştırılarak çözülür. Çözünme gerçekleştikten sonra 1 gr (0,003 mol) (1) nolu naftofuranofuran bileşiği eklenerek 30 dakika daha karıştırılır. Reaksiyon devam ederken 0,8 ml (0,006 mol) diklorofenil fosfin oksit yavaşça eklenir. Reaksiyon 4 saat oda sıcaklığında karıştırılır. Reaksiyon sonucu suya dökülerek çökme gözlenir. Çöken katı süzülür. Katı kloroform ile çözülerek içerisine petrol eteri damlatılarak ürün çöktürülür.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-D}_6$ ) : 9.7 (s, OH), 6.8 (d, 1H, asetalik H), 6.8-8.2 ( m, 15H, Ar), 4.6 (d,  $J=5.87$  Hz, 1H).  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{DMSO-D}_6$ ): 13 ppm. FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 355, 3059, 2959, 1632, 1208, 1130, 827.

### 3.4.4 13-((Difenilfosfonil)oksi)-7a,14c-dihidronafto[2,1b]nafto[1',2':4,5]furo[3,2-d]furan-2-ol Sentezi [29]



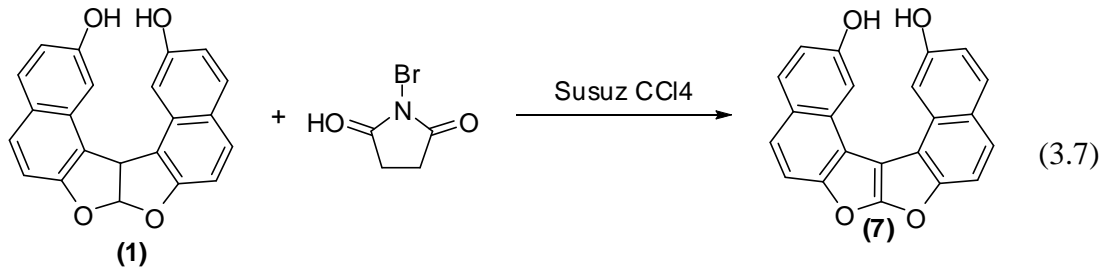
0,5 g (10 mol) (1) numaralı naftofuranofuran bileşiği, 1,1 mL (10 mol) piridin ve 20 mL THF üç boyunlu bir balon içerisinde N<sub>2</sub> atmosferinde 60°C'de karıştırılır. THF içerisinde çözülmüş halde bulunan 1,8 mL (10 mol) klorodifenilfosfin reaksiyon ortamına 2 saat boyunca yavaş yavaş ilave edilir. Fosfin ilavesinden sonra reaksiyon 2 saat daha karıştırılmaya devam ettirildikten sonra sıcaklık 50°C'ye düşürülüp 1,4 mL (10 mol) dietilamin ortama ilave edilerek reaksiyon 50°C'de bir gece boyunca devam ettirilir. Reaksiyon sonucunda oluşan karışım % 10'luk HCl çözeltisi ile yıkandıktan sonra kloroform ve su ile ekstrakte edilir. Elde edilen organik faz 20:80/etil asetat:hekzan çözücü sisteminde kolon kromatografisi ile saflaştırılarak istenilen ürün elde edilir. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 9.7 (s, OH), 6.7 (d, 1H, aetalik H), 6.9-8.1 ( m, 15H, Ar), 5.1 (d, J=5.87 Hz, 1H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 160.9, 157.2, 157.0, 130.1, 106.3, 100.1, 49.5. <sup>31</sup>P-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>): 32 ppm.

### 3.5 Helisen Yapısında Naftofuranofuran Bileşiklerinin Türevlerinin Sentezi

#### 3.5.1 Genel Yöntem 2

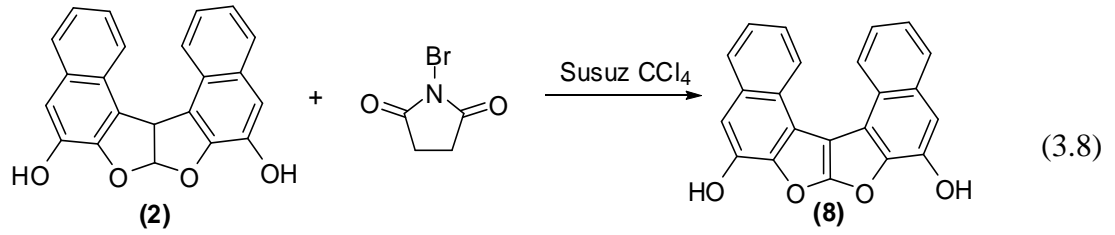
Güneş ışığında 1 mol-g naftofuranofuran bileşiği 100 ml susuz karbontetraklorür içinde çözülür ve 76°C'a ısıtılır. Çözünme gerçekleştiikten sonra 1 mol-g N-Bromosüksinimid bileşiği bu çözeltiliye yavaş yavaş katılır. Reaksiyon 2 gün reflux altında devam eder. Reaksiyon sona erdikten sonra çözeltili süzülür. Ürünün sıvı kısımda olduğu görülmüştür. Kolon kromatografisi ile ürün saflaştırılır.

#### 3.5.2 2,13-Dihidroksi-nafto[2,1-b]nafto[1',2':4,5]furo[3.2-d]furan Sentezi [27]



5 gr (0,015 mol) (1) nolu naftofuranofuran bileşiği, 3,7 gr (0,021 mol) N-Bromosüksinimid ve 100 ml susuz karbontetraklorür kullanılarak genel yöntem 2 koşulları uygulanır.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 6.8-7.8 ( m, 10H, Ar), 7.4 (d, 2H, asetalik),  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 155.4 (C-OH), 151.2 (C=C), 107.9, 104.5.

### 3.5.3 6,9-Dihidroksi-nafto[2,1-b]nafto[1',2':4,5]furo[3,2-d]furan Sentezi [27]



5 gr (0,015 mol) (2) nolu naftofuranofuran bileşiği, 3,7 gr (0,021 mol) N-Bromosüksinimid ve 100 ml susuz karbontetraklorür kullanılarak genel yöntem 2 koşulları uygulanır.



#### 4.SONUÇ VE TARTIŞMA

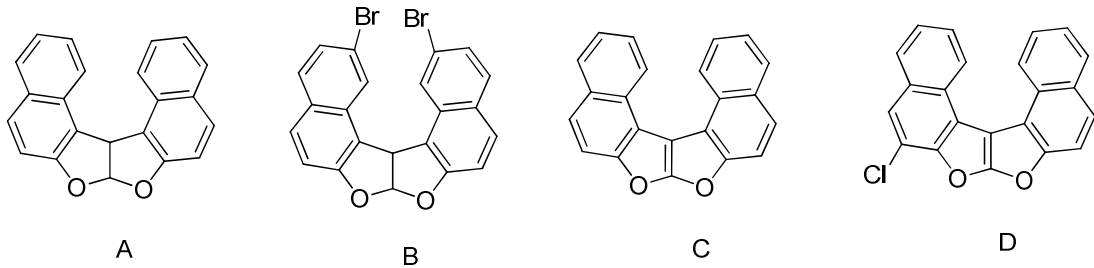
Organik sentezlerde, reaksiyon hızının, veriminin ve seçiciliğin kontrol edilebilmesi büyük önem taşır. Bu kontrollerin sağlanabilmesi için ligand içeren kompleks yada katalizör kullanılır. Fosfor ligandları enantiyoseçici özellik gösteren farklı türlerdeki birçok ligand arasında öne çıkmaktadır. Fosfor ligandları sahip oldukları sterik ve elektronik özellikleriyle seçiciliği sağlar. Optikçe aktif yada kiral özelliği taşıyan fosfor ligandları kullanılarak asimetrik sentez de gerçekleştirilebilir.

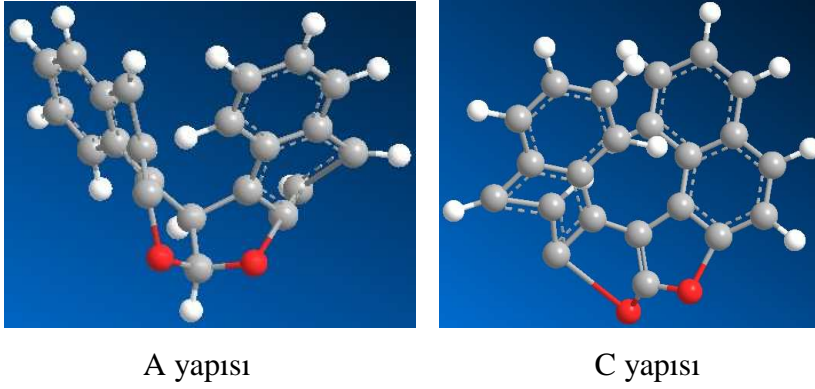
Son yıllarda yapılan çalışmalarda BINOL tipi fosfor içeren ligandlar kullanılarak yüksek verim, kısa reaksiyon süresi ve enantiyoseçicilik sağlanmıştır. Fosfor ligandlarının kullanıldığı reaksiyonlardaki etkinliği kadar elde edildiği reaksiyonların verimi de önemlidir. Fosfor ligandlarının sentezi için çeşitli reaksiyon mekanizmaları kullanılmaktadır.

Helisenler düzlemsel olmayan karakteristik şekilleri ve kiralite özellikleri sebebiyle bilimsel araştırmalarda ilgi çekmektedir. Son yıllarda yapılan araştırmalarda helisenlerin kiral molekül yapısından dolayı asimetrik katalizör olarak kullanılabilirliği gözlenmiştir.

Son on yılda helisen sentezi için farklı metotlar geliştirilmiş olsa da bunlardan sadece bir kısmı stereoseçicilik özelliği gösterir. Karakteristik helisen yapısında olan heteroaromatik helisenler enantiyomer seçiciliği sağlarlar. Helisenler antrop izomerisine sahip bileşiklerdir yani kiral özellik taşırlar.

Helisen yapısına sahip bileşik olarak Naftofuranonaftofuran ve dehidrojene edilmiş Naftofuranonaftofuran bileşikleri üzerine çalışmalar yapılmıştır [27].





**Şekil 4.1** : A, B, C ve D bileşiklerinin yapıları

A bileşiğinin gaz fazda kiral konformasyon sahip olduğu ancak enantiyomerler arasındaki dönüşüm için düşük bir enerjinin yeterli olduğu bulunmuştur.

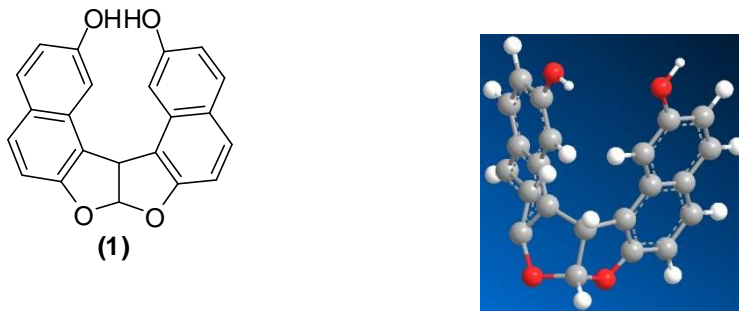
B bileşiğinin tek kristal yapısı elde edilebilmiş ve yapı analizinden katı halde iken kiral özellik taşıdığı belirlenmiştir. C bileşiğinin ise 8 olası enantiyomer ( 3 adet M , 3 adet P ve 2 adet düzensiz yapı) karışımının bir yığınınından oluştuğu tesbit edilmiştir.

Buna karşılık D yapısının kristal halde iken gayet düzenli bir yapıda ve iki enantiyomerden oluştuğu belirlenmiştir.

Ancak, bu bileşikler katı halde kiral konformasyona sahip iken çözeltide dinamik bir dengeye sahiptirler ve konformasyonel dönüşümler mümkündür.

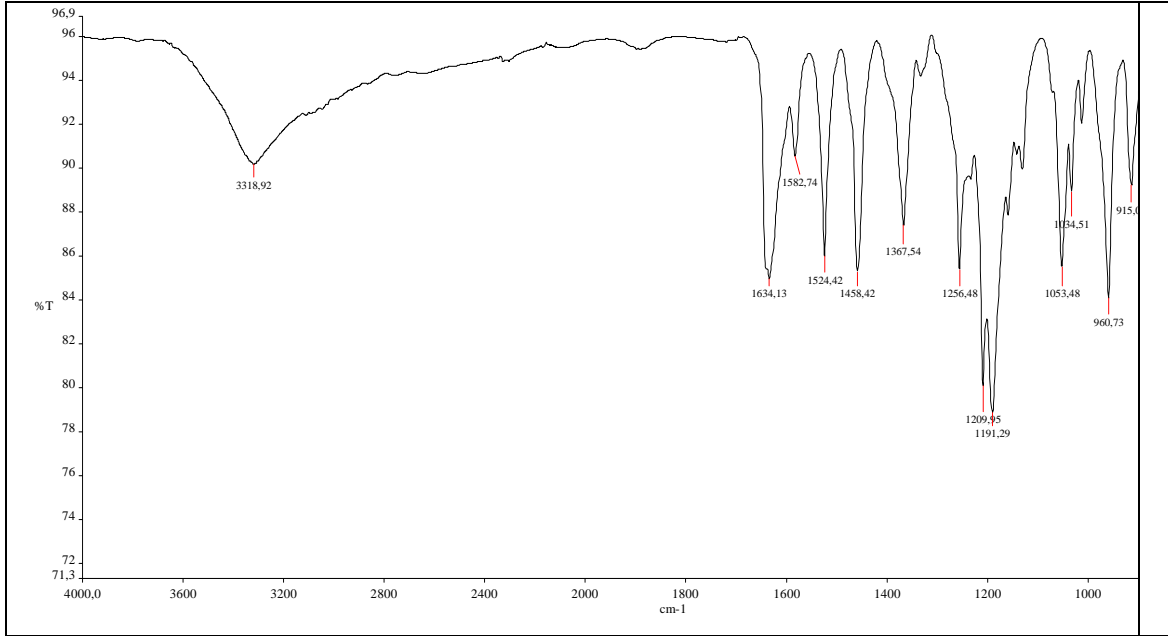
Bu çalışmada helisen formundaki bileşiklerden başlayarak çözeltide de kiral olabilecek helisen yapısındaki fosfor ligandlarının sentezi amaçlanmıştır. Bunun için de dihidroksi naftofuranofuran ve bunların doymamış türevlerinin fosforlanması ile yeni fosfor ligandlarının sentez edilmesi planlanmıştır.

İlk temel bileşik olarak naftofuranofuran olan, 2,13-Dihidroksi-7a,14c-dihidronafto[1',2':4,5]furo[3.2-d]furan, 2,7-dihidroksinaftalenin glioksalbisülfid ile hafif asidik ortamdaki reaksiyonu ile sentezlenmiştir ( Şekil 4.2).



**Şekil 4.2** : (1) numaralı ürünün yapısı

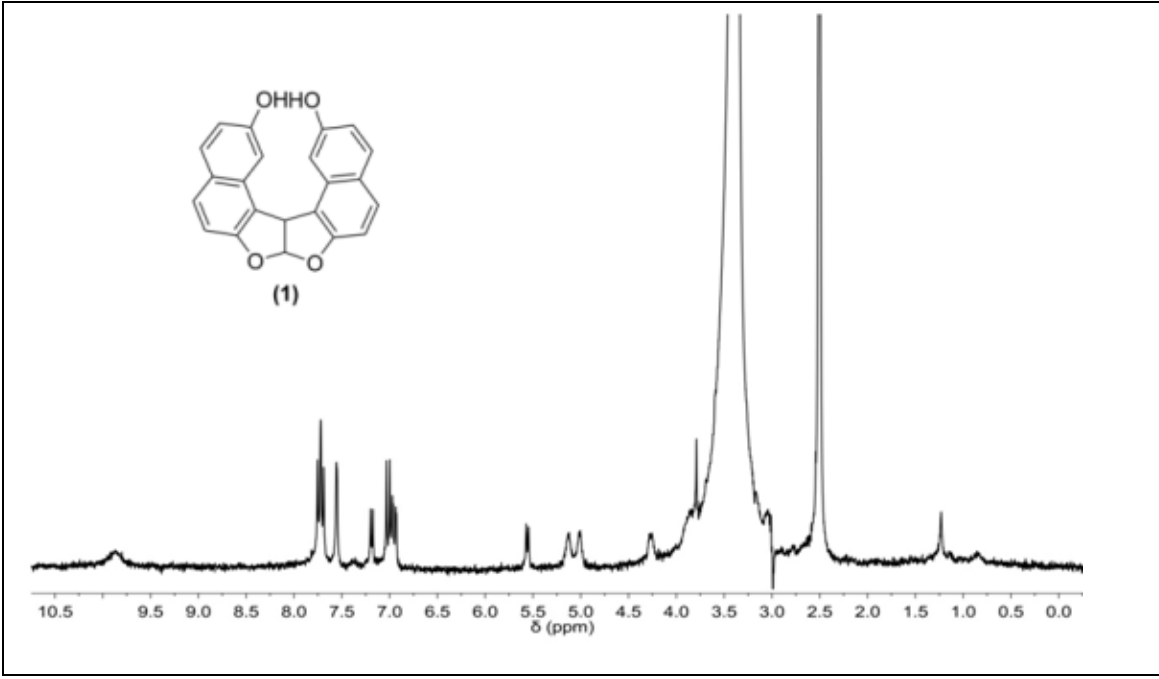
Elde edilen (1) numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu aşağıda gösterilmiştir (Şekil 4.3). 3318  $\text{cm}^{-1}$  deki OH bandı, 1256  $\text{cm}^{-1}$  deki asetalik yapı olduğunu gösteren band ve 1634  $\text{cm}^{-1}$  deki aromatiklik yapıyı işaret eden band şekilde görülmektedir.



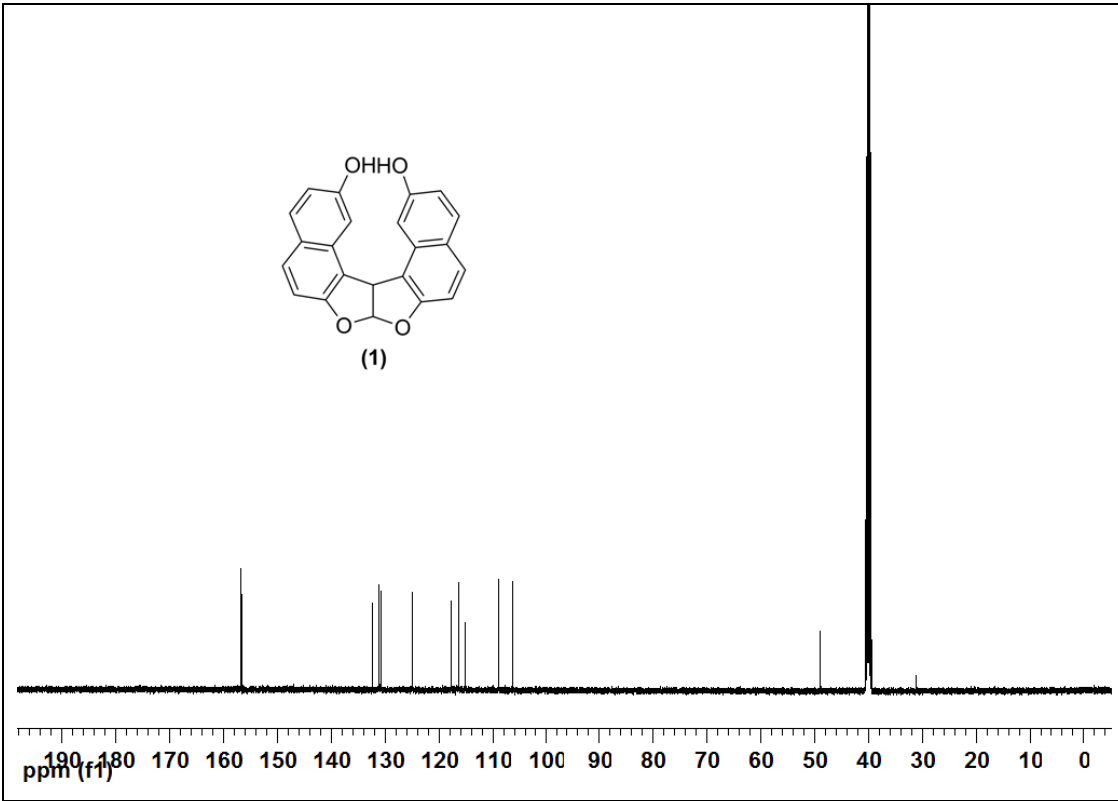
**Şekil 4.3 :** (1) numaralı ürüne ait FT-IR spektrumu

Elde edilen (1) numaralı bileşiğe ait  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda furanofuran halkalarına ait CH protonu 5.5 ppm (dublet), asetalik CH protonu 7.2 ppm'de görülmüştür (Şekil 4.4).





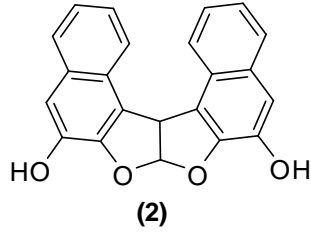
Şekil 4.4 : (1) numaralı ürüne ait <sup>1</sup>H-NMR spekturumu



Şekil 4.5 : (1) numaralı ürüne ait <sup>13</sup>C-NMR spekturumu

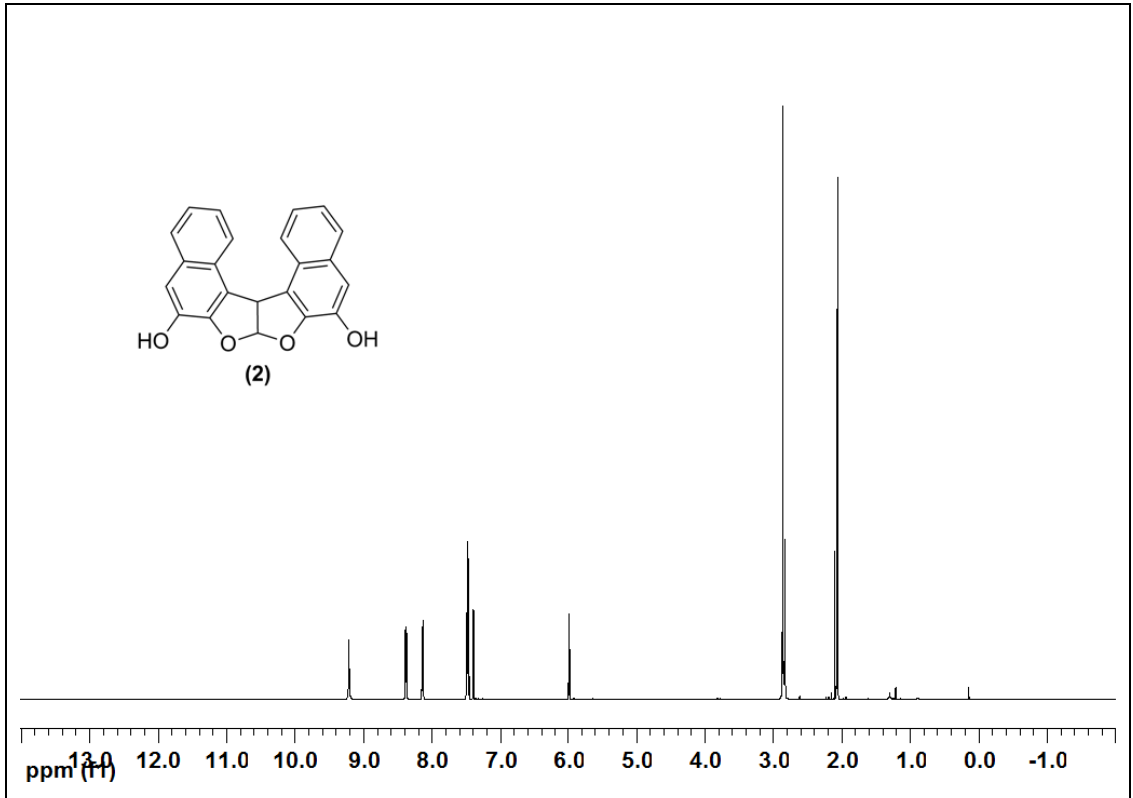
İkinci temel bileşik olarak naftofuranofuran olan, 6,9-Dihidroksi-7a,14e-

dihidronafto[2,1-b]nafto[1',2':4,5]furo[3,2-d]furan hafif asidik ortamdaki glioksalbisülfid ile 2,3-dihidroksinaftalenin reaksiyonu ile sentezlenmiştir (Şekil 4.6).

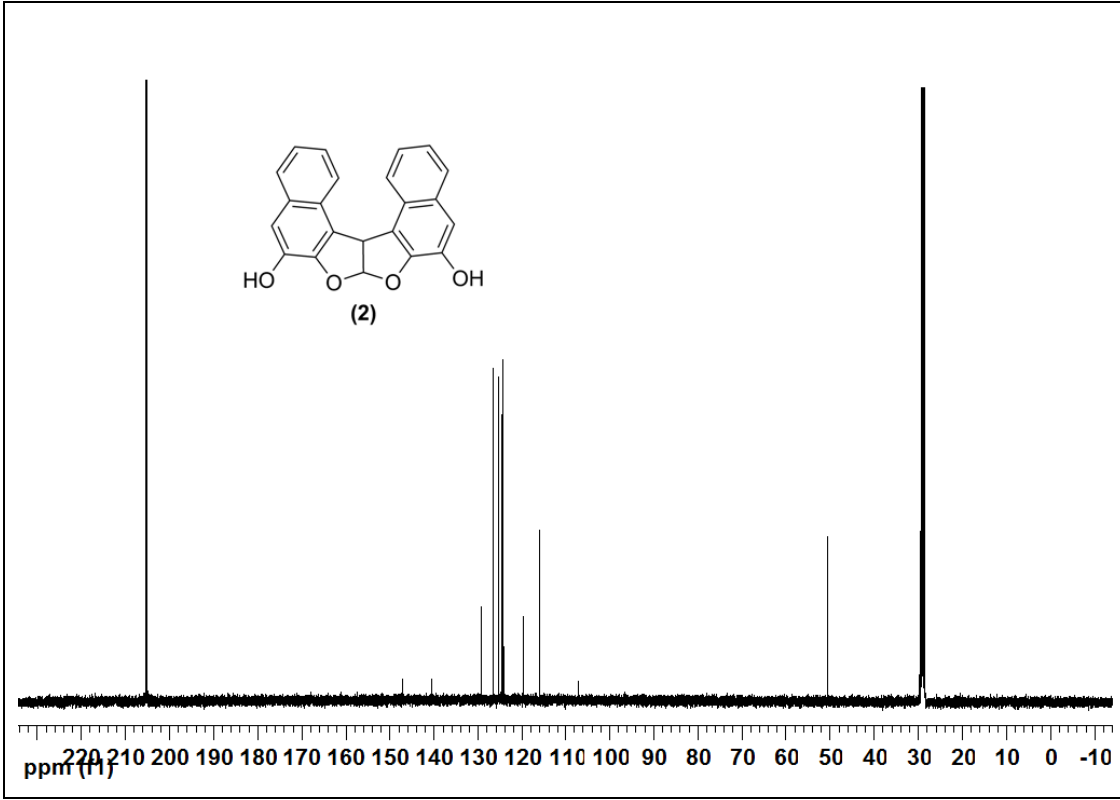


Şekil 4.6 : (2) numaralı ürünün yapısı

Elde edilen (2) numaralı bileşiğe ait  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda furanofuran halkalarına ait CH protonu 5.7 ppm (dublet), asetalik CH protonu 7.2 ppm'de, -OH grubunun hidrojen pikleri 9.2 ve aromatik yapıyı gösteren 7.4-8.5 arasında görülmektedir (Şekil 4.7).

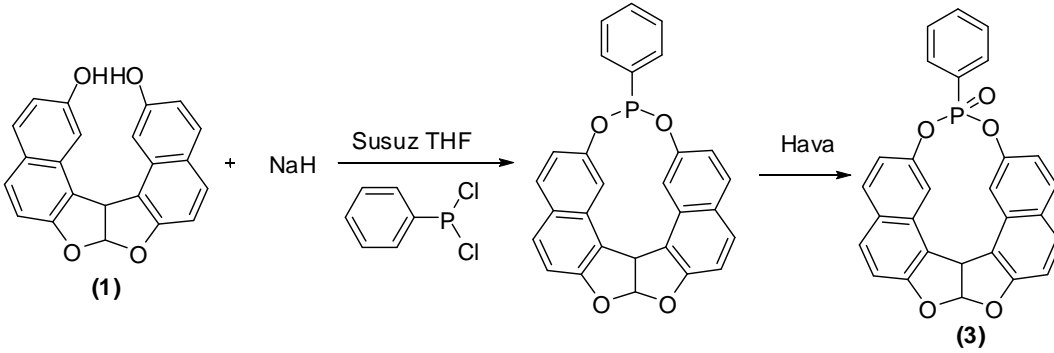


Şekil 4.7 : (2) numaralı ürüne ait  $^1\text{H-NMR}$  spekturumu



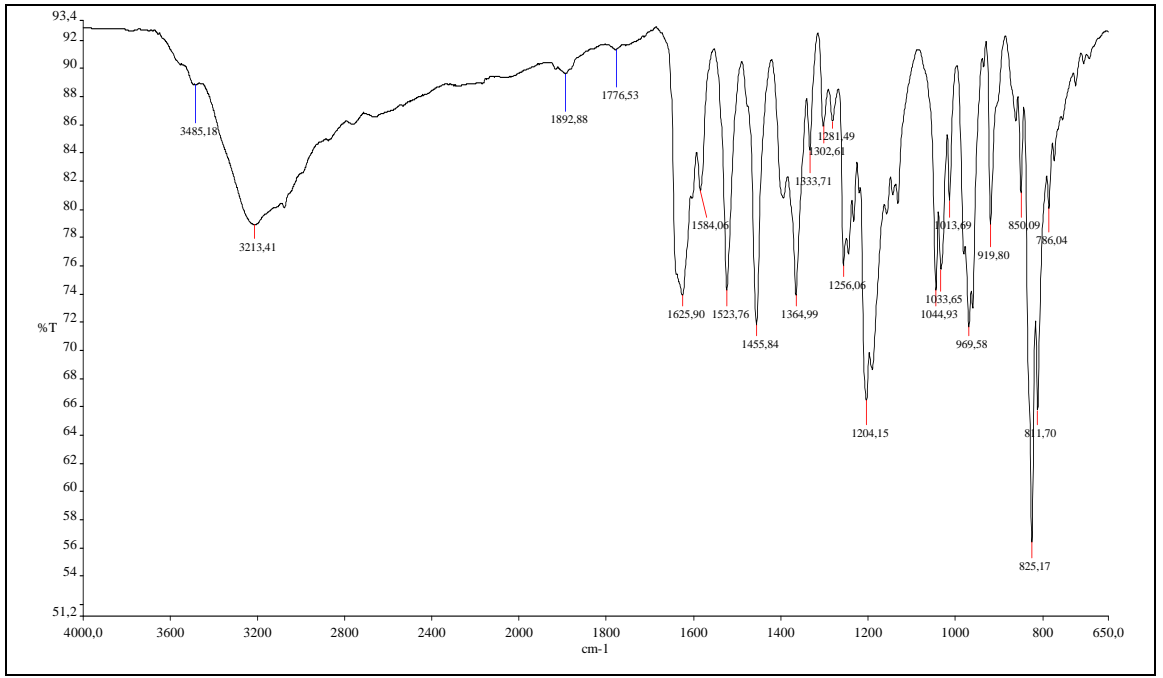
Şekil 4.8 : (2) numaralı ürüne ait  $^{13}\text{C}$ -NMR spekturumu

Daha sonra bileşik (1), ilk hedef olan fosfin içeren naftofuranofuran ligantını sentezlemek için diklorofenilfosfin ile sodyum hidrür ve THF varlığında reaksiyona konulmuştur.



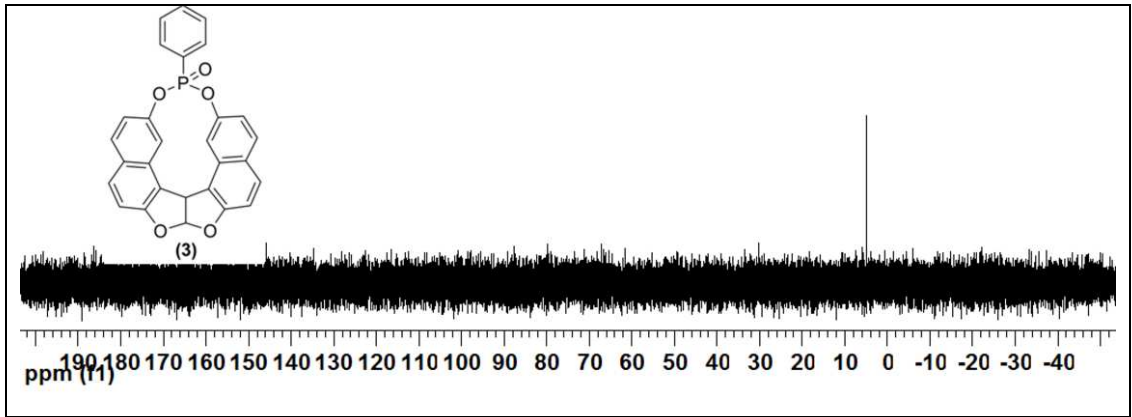
Şekil 4.9 : (3) numaralı bileşiğin sentezi ve oksitlenmesi

Elde edilen bileşiğin (3) spektral verileri incelendiğinde ürün aşamasında fosfinin oksitlenmiş olduğu görülmektedir. (3) numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu incelendiğinde  $825\text{ cm}^{-1}$ 'de  $\text{P}=\text{O}$  grubuna ait bant ve  $3213\text{ cm}^{-1}$ 'de hidroksil bandı görülmektedir. Bu durum bileşiğin çok nem çekici olmasından kaynaklanmaktadır.



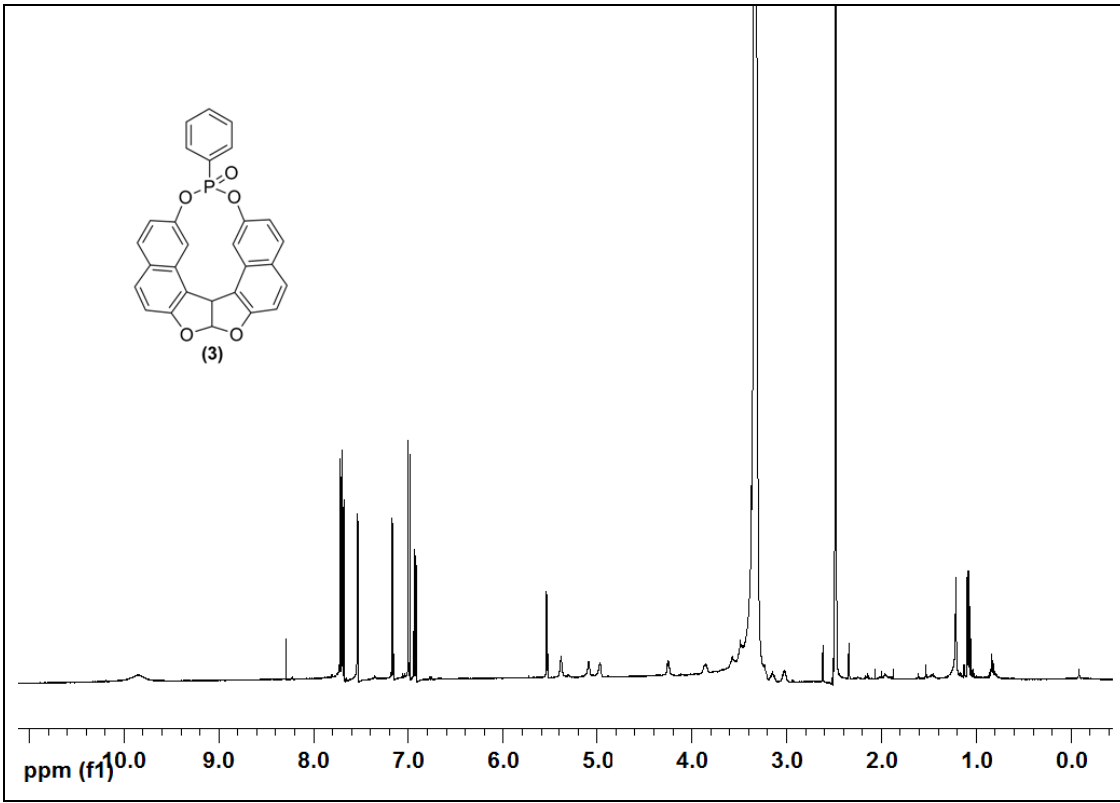
**Şekil 4.10 :** (3) numaralı ürüne ait FT-IR spektrumu

Aşağıdaki Şekil 4.11 da yer alan  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumunda 5 ppm'de tek pik görülmektedir. Bu yapının okside olduğunun göstergesidir. Çünkü okside olmamış olsa idi  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumunda 160 ppm civarında bir fosfor pikinin çıkması beklenirdi.

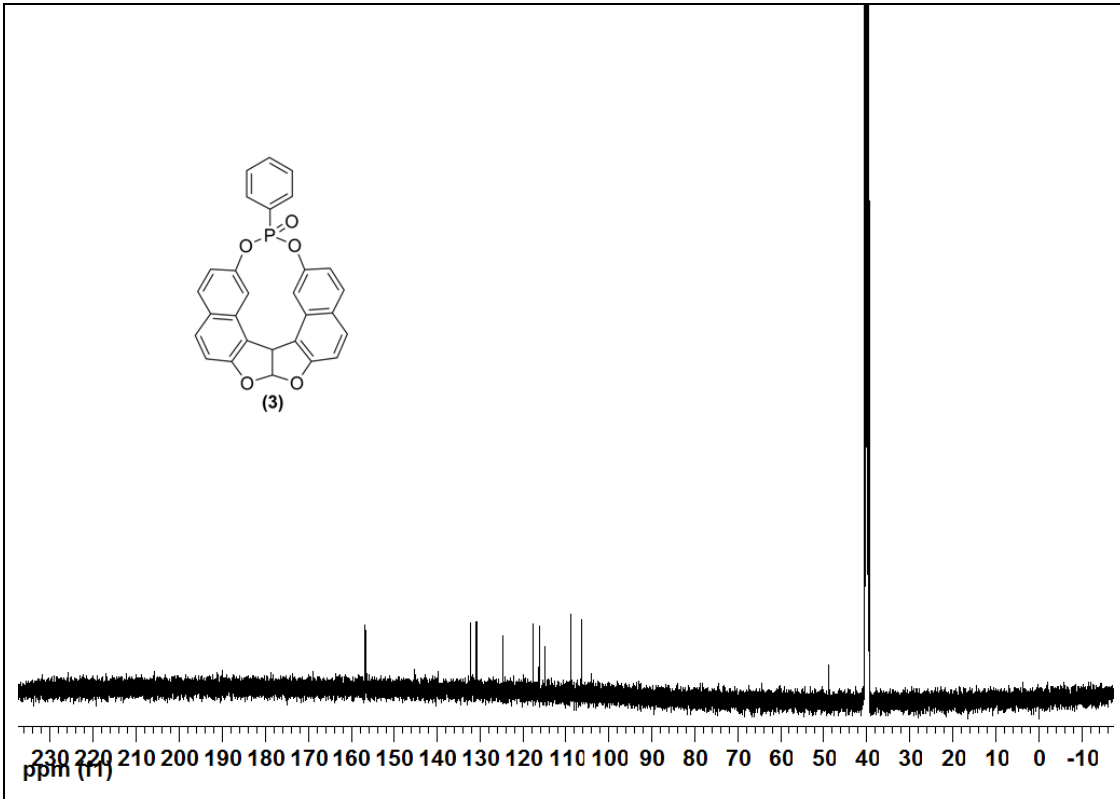


**Şekil 4.11 :** (3) numaralı ürüne ait  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumu

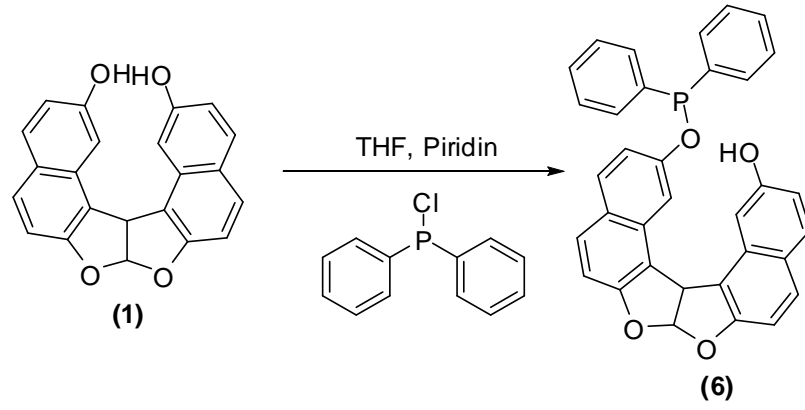
(3) numaralı bileşiğe ait  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda asetalik proton 7.2 ppmde CH protonu 5.5 ppm'de  $J=5.87$  Hz yarıma ile görülmektedir.



Şekil 4.12 : (3) numaralı ürüne ait <sup>1</sup>H-NMR spekturumu ( DMSO-D<sub>6</sub>)



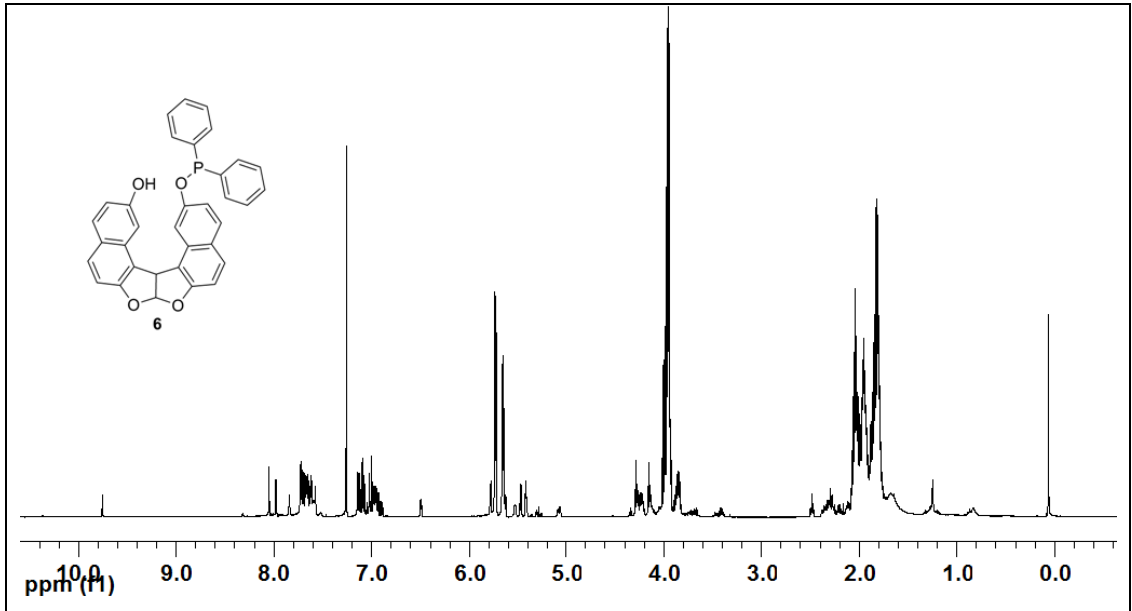
Şekil 4.13 : (3) numaralı ürüne ait <sup>13</sup>C-NMR spekturumu



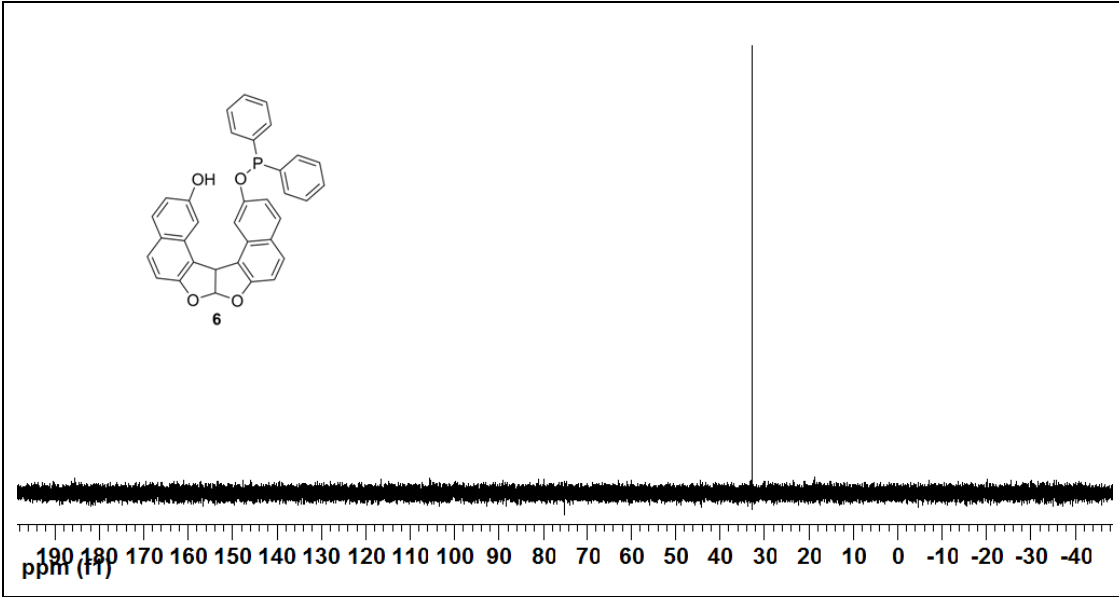
**Şekil 4.14 :** (6) numaralı bileşiğin sentezi

Daha sonra 1 numaralı bileşik difenilklorofosfin ile reaksiyona konularak türevlendirilmiştir. Burada difenil fosfin grubunun hacimsel yapısı nedeni ile tek bir süstitüsyon olması beklenmektedir. Bu istenilen bir durumdur ve molekülün asimetrik özellik kazanabilmesi söz konusu olmaktadır. Ancak enantiyomer ayrımı yapılamamıştır. Yapılan spektral analizler sonucu başarılı bir şekilde elde edildiği görülmektedir.

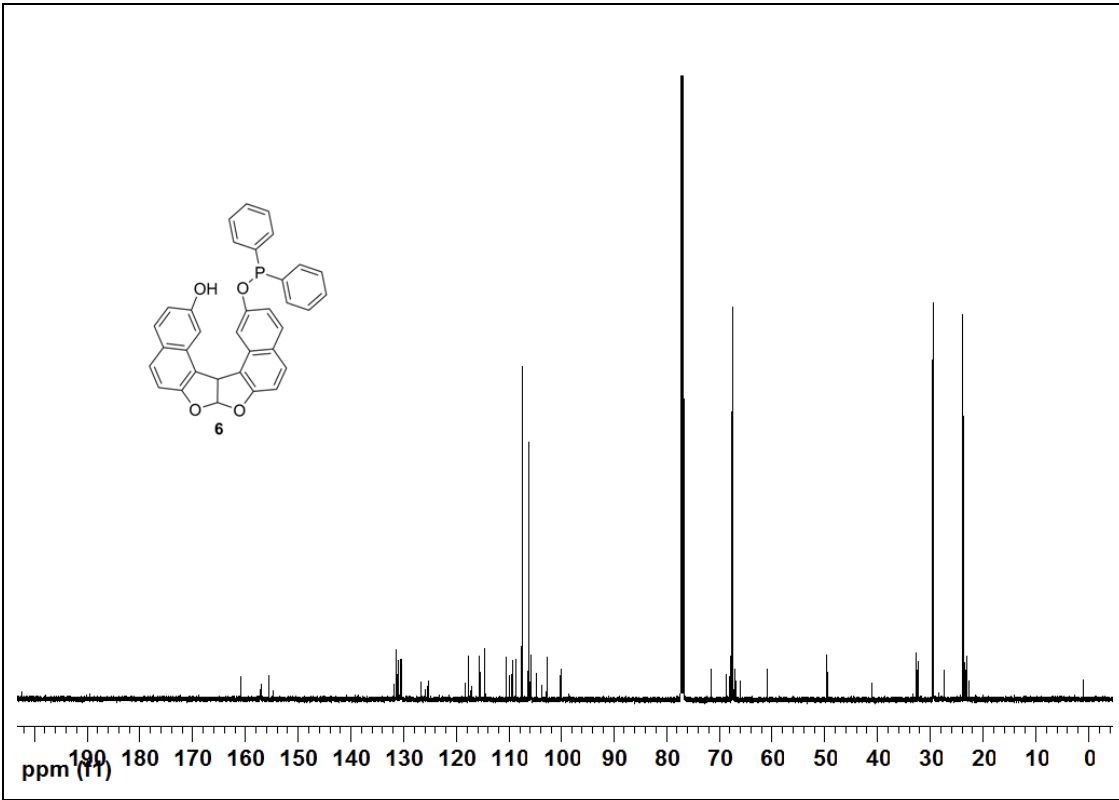
P-NMR analizi sonucu 32 ppm de tek pik görülmesi bunun en önemli kanıtıdır. Bileşiğe ait  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  ve  $^{31}\text{P-NMR}$  aşağıdaki şekillerde yer verilmiştir (Şekil 4.15, Şekil 4.16 ve Şekil 4.17).



**Şekil 4.15 :** (6) numaralı ürüne ait  $^1\text{H-NMR}$  spekturumu



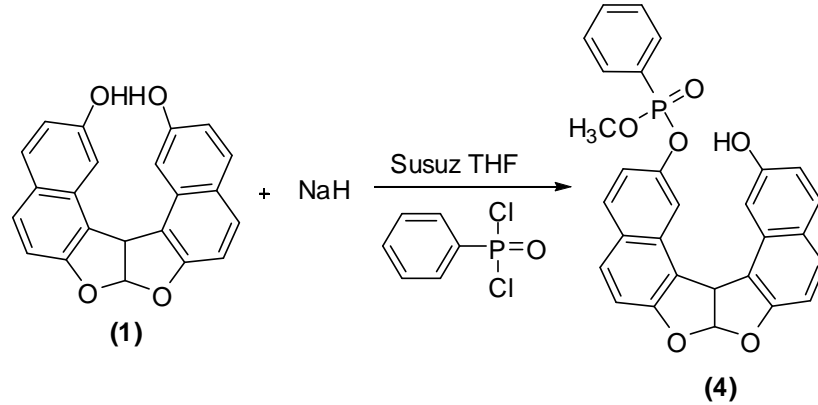
Şekil 4.16 : (6) numaralı ürüne ait  $^{31}\text{P}$ -NMR spekturumu



Şekil 4.17: (6) numaralı ürüne ait  $^{13}\text{C}$ -NMR spekturumu

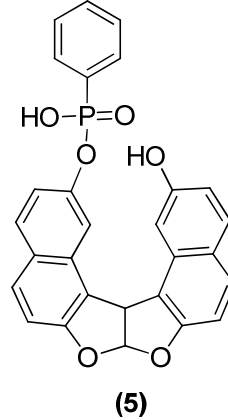
Çalışmanın ilerleyen kısımlarında asimetrik ligant türlerini çeşitlendirebilmek için diklorofenilfosfin oksit kullanılarak çeşitli sentezler yapılmıştır. İlk olarak fosfinin naftalen üzerindeki bir hidroksil grubuna bağlanıp kendi üzerinde de bir metoksi

taşıması hedeflenmiştir. Bunun için naftofuranofuran ile diklorofenilfosfin oksit reaksiyona konulmuş, ürün izolasyon aşamasında metanole dökülerek metoksi fosfor bağı oluşturulmuştur.



Şekil 4.18 : (4) numaralı bileşiğin sentezi

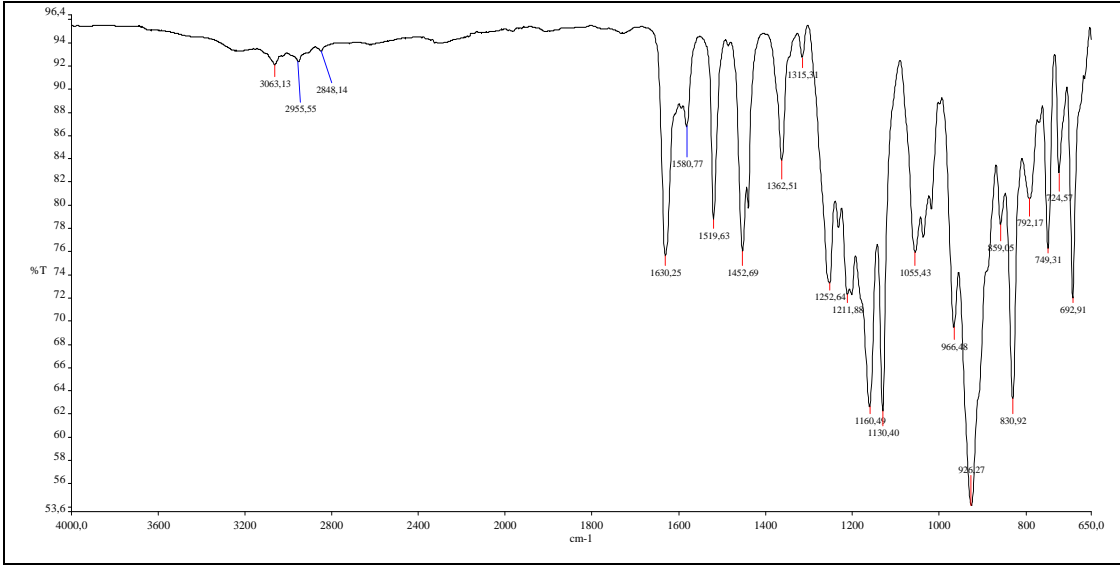
Elde edilen (4) nolu bileşiğe ait  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{31}\text{P-NMR}$  ve FT-IR spektrumları aşağıdadır.  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda, 4.8 ppm'de dublet olarak görünen CH protonu yapının naftofuranofuran olduğunu ve 3.7 ppm'de de  $\text{OCH}_3$ 'e ait olan dublet pik ise  $\text{OCH}_3$  un fosfora komşu olduğunu göstermektedir. Ancak ürün saf değildir. İçerisine (5) numaralı ürünün de olduğu düşünülmektedir.



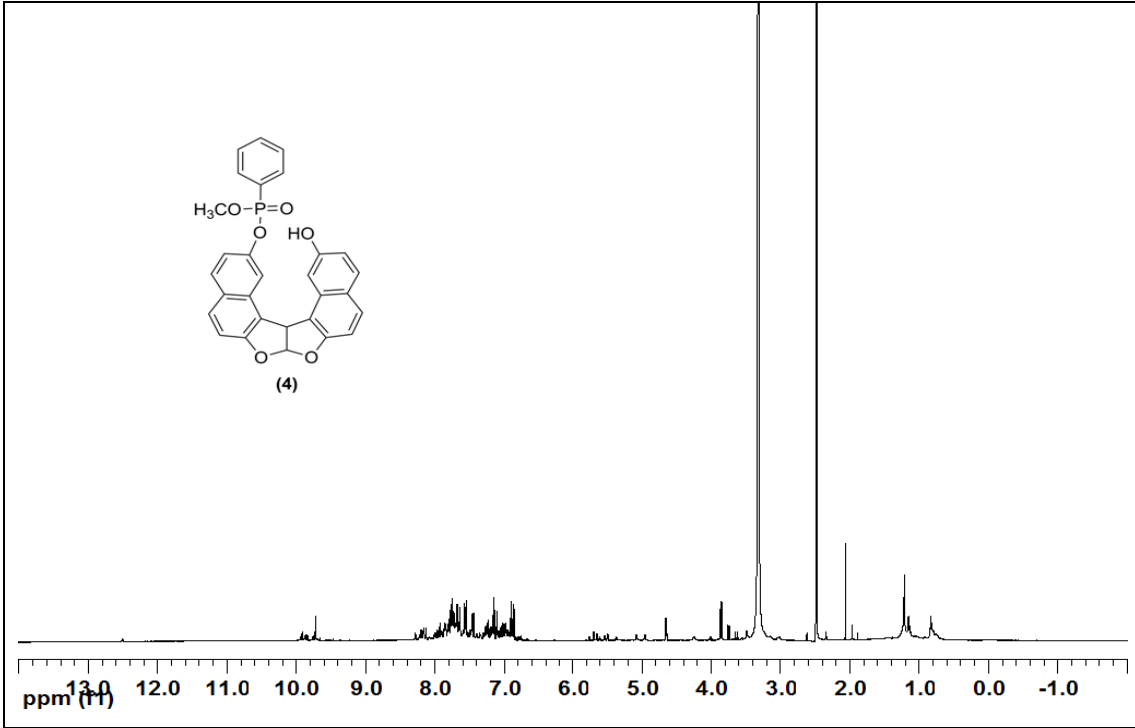
Şekil 4.19 : (5) numaralı bileşiğin yapısı

Bunun nedeni  $^{31}\text{P-NMR}$  spektrumunda görülen 13 ppm ve 18 ppm piklerinin çıkmış olmasıdır.

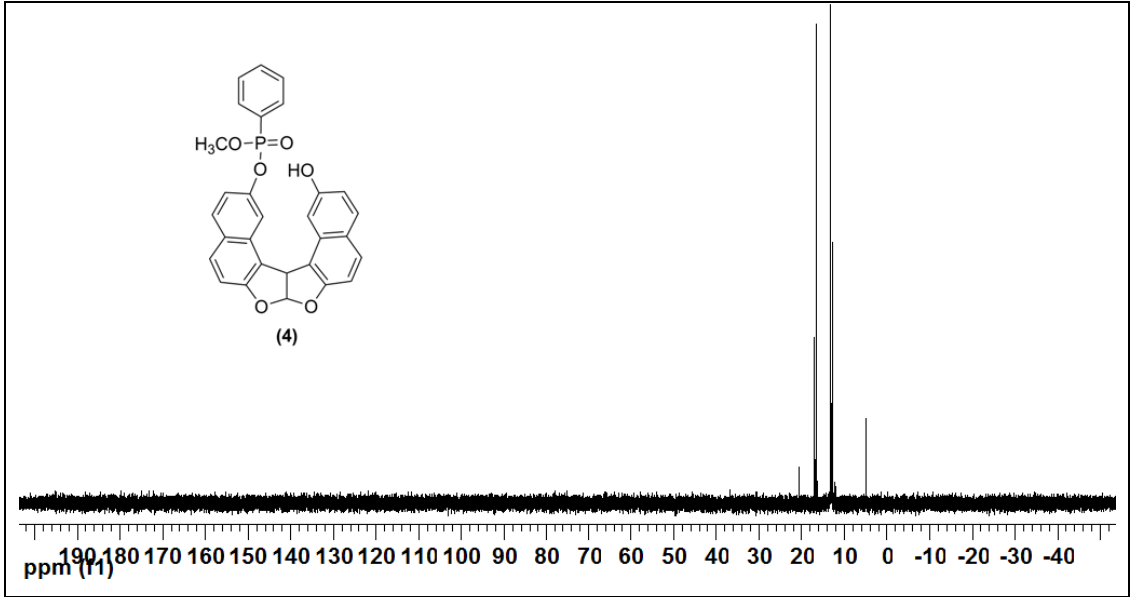




Şekil 4.20 : (4) numaralı ürüne ait FT-IR spekturumu

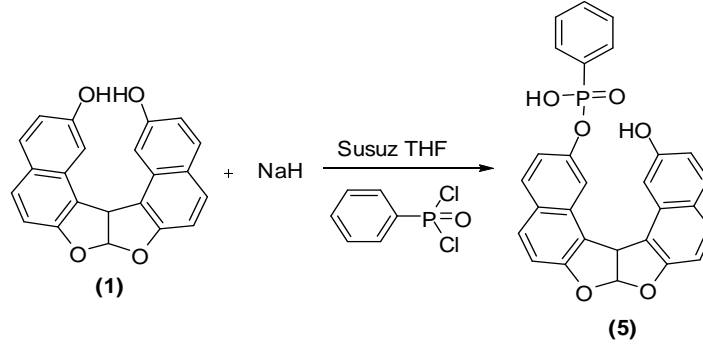


Şekil 4.21 : (4) numaralı ürüne ait <sup>1</sup>H-NMR spekturumu



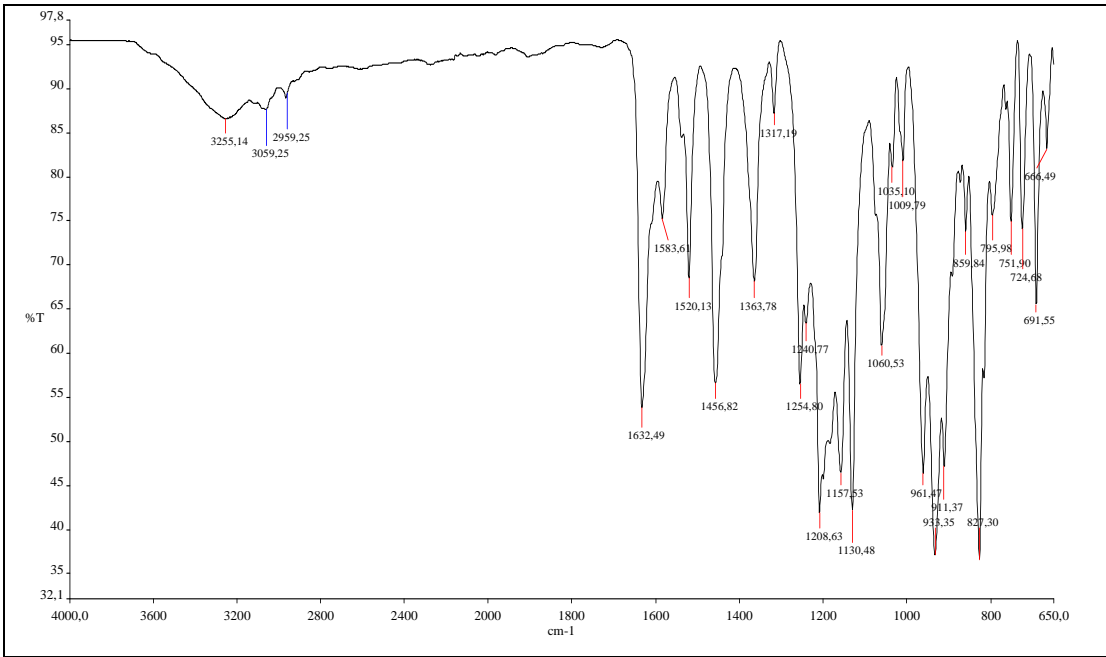
Şekil 4.22 : (4) numaralı ürüne ait  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumu

Oluşan ikinci yapının (5) nolu ürün olduğunu kantlamak için yine diklorofenilfosfin oksit ile (1) nolu naftofuranofuran bileşiği aynı koşullarda reaksiyona konmuştur. Fakat ürünün izolasyon aşamasında suya dökülerek, fosfinin naftalen üzerindeki bir hidroksil grubuna bağlanıp kendi üzerinde de bir hidroksil taşıması sağlanmıştır.

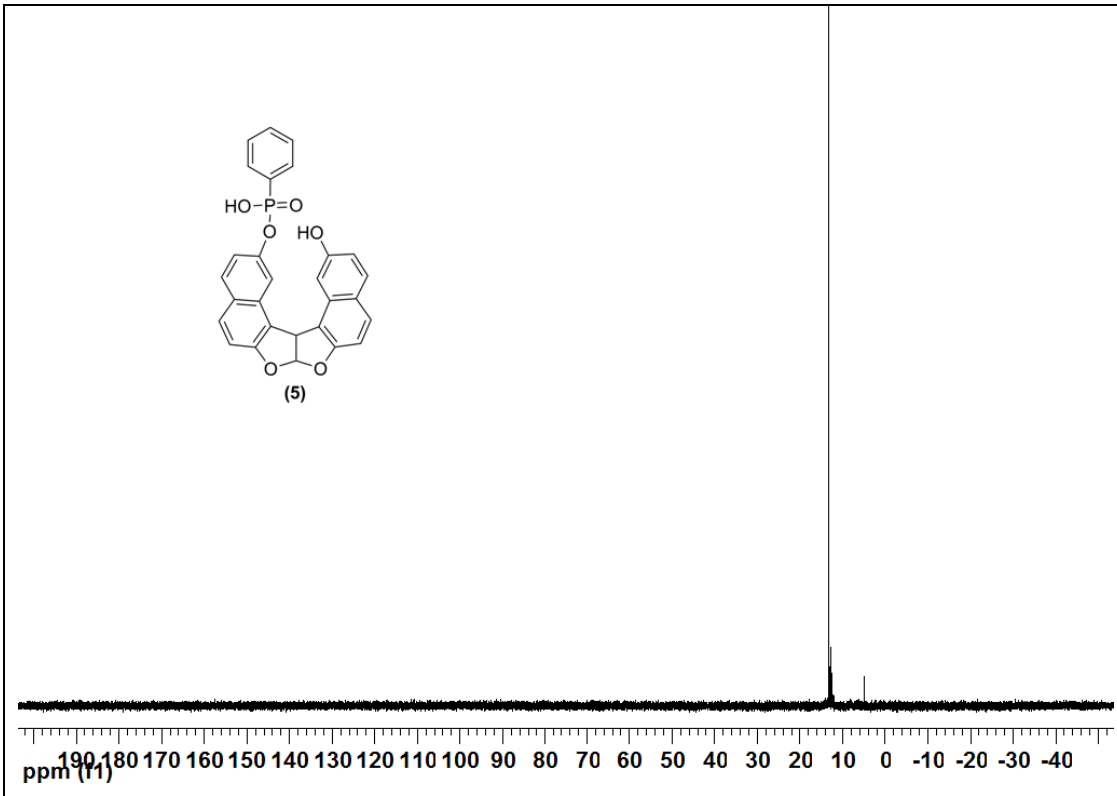


Şekil 4.23 : (5) numaralı bileşiğin sentezi

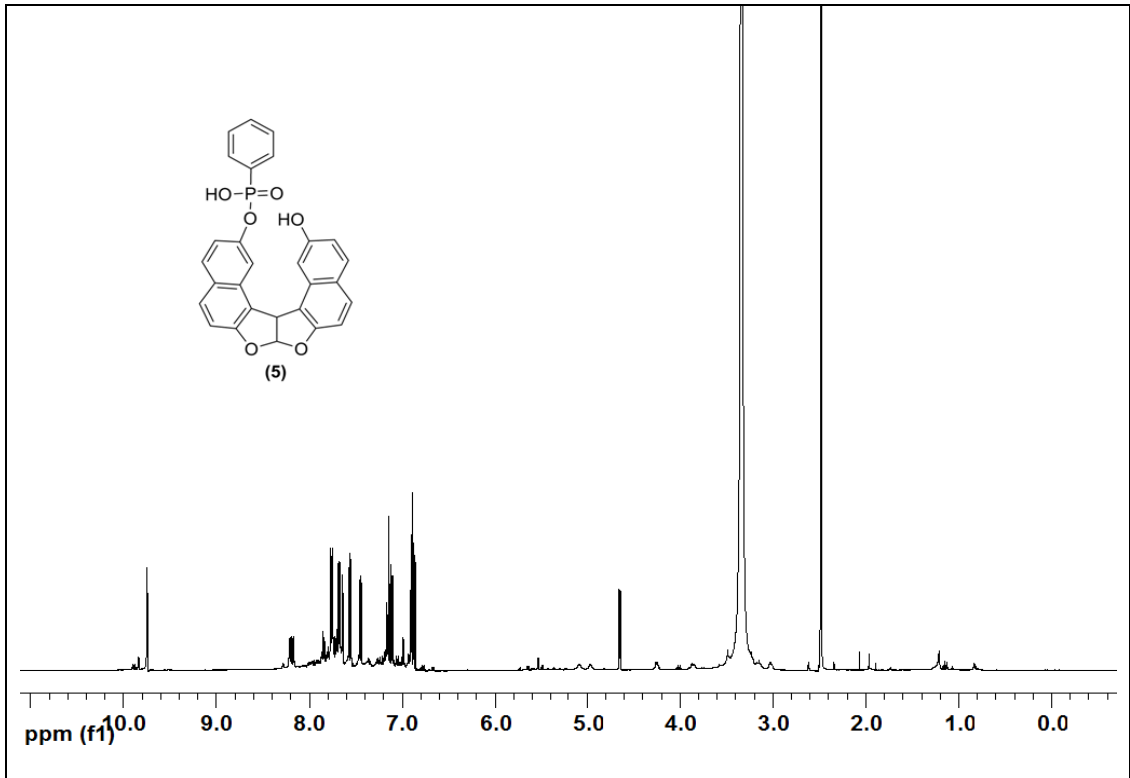
Elde edilen (5) nolu bileşiğin  $^1\text{H}$ -NMR,  $^{31}\text{P}$ -NMR ve FT-IR spektrumları aşağıdadır.  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda, 6.8 ppm'de dublet olarak görünen asetalik proton yapının naftofuranofuran olduğunu ve 9.7 ppm'de de OH'e ait olan singlet pik ise fosfor'a komşu olduğunu göstermektedir. Asetalik proton ve komşusu olan 4.6 ppm'de çıkan CH protonu 5.87 Hz ile yarılmaktadır.  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumunda 13 ppm'de tek pik olarak görülmesi ürünün saf olduğunu ve bir önceki reaksiyonda da oluştuğunu göstermiştir.



Şekil 4.24 : (5) numaralı ürüne ait FT-IR spektrumu

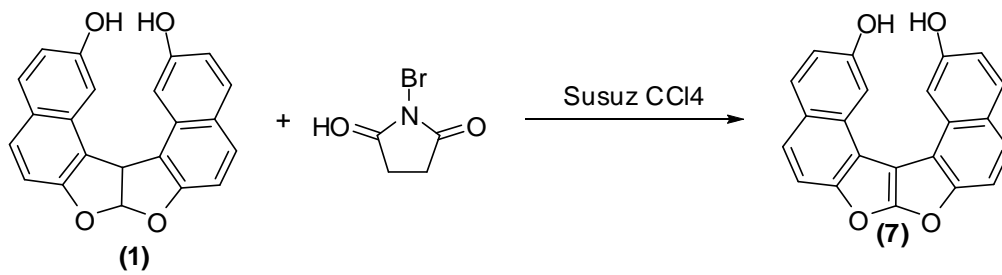


Şekil 4.25 : (5) numaralı ürüne ait  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumu



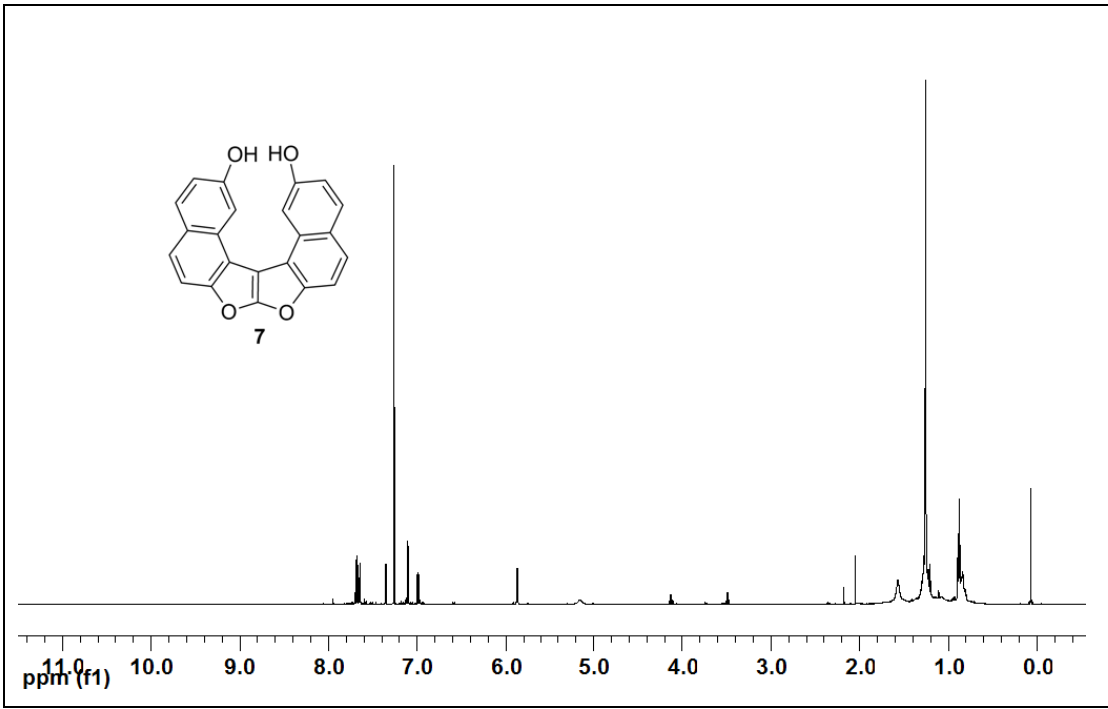
**Şekil 4.26 :** (5) numaralı ürüne ait  $^1\text{H-NMR}$  spekturumu

Çalışmanın devamında elde edilen helisen tipi bileşik (7) elde edilmiştir. Burada amaç doymuş yapılara kıyasla daha rijit helisen yapılarını elde etmek böylelikle katalitik aktivitedeki değişimini görmektir. Yapılan deney sonucunda, gün ışığında NBS ile reaksiyon sonucunda bileşik (7) başarılı bir şekilde elde edildi.

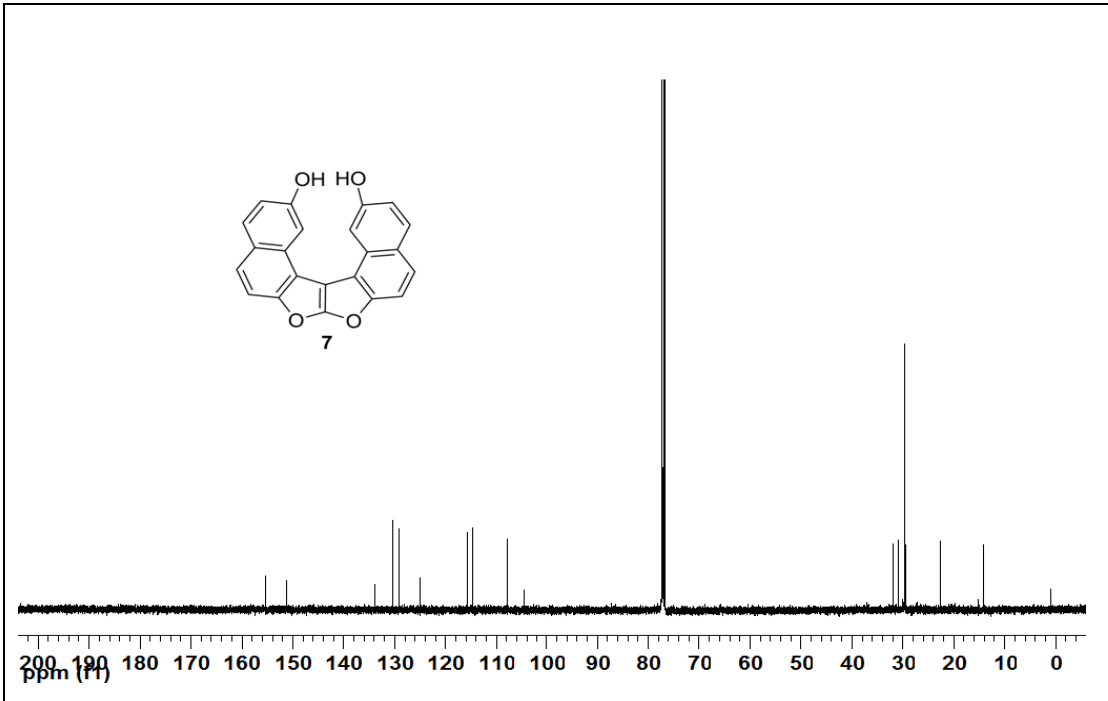


**Şekil 4.27 :** (7) numaralı bileşiğin sentezi

Yapılan  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  sonuçları aşağıdaki gibidir. Burada  $^1\text{H-NMR}$ 'dan 4.5 ppm civarında çıkan benzilik protonun kaybolması yapıda doymamışlık olduğunu göstermektedir.  $^{13}\text{C-NMR}$  'da 40-50 ppm arasında çıkan benzilik karbon yok olmuştur. Çift bağ bölgesine kaymıştır. Bu değerlerde yapının doğruluğunu göstermekte

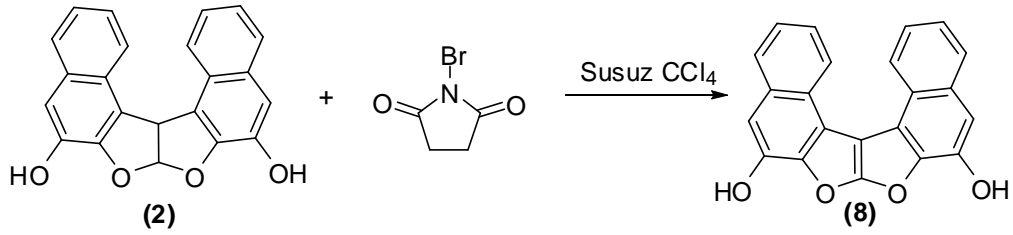


Şekil 4.28 : (7) numaralı ürüne ait <sup>1</sup>H-NMR spekturumu



Şekil 4.29 : (7) numaralı ürüne ait <sup>13</sup>C-NMR spekturumu

Çalışmanın devamında benzer tipde konjuge naftofuranofuran sentezleyebilmek için (2) numaralı bileşik (1) ile aynı şartlar altında NBS ile reaksiyona konularak konjuge yapılmaya çalışılmıştır. Reaksiyon sonunda ortamda TLC'ye göre ürün gözükmesine rağmen yapılan ayırma çalışmalarıyla ürün elde edilememiştir. Bu bileşik üzerinde çalışmalar devam etmektedir. Fenolik hidroksil gruplarının radikalleri tutucuğunu düşünerek NBS fazlasında reaksiyon tekrarlanmaktadır.



**Şekil 4.30 : (8) numaralı bileşiğin sentezi**

Sonuç olarak çalışmada hedeflenen fosfor bağlı naftofuranofuran tipi bileşikler başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Fakat bu bileşikler açık havada çabuk bozunan kararlı olmayan özelliklere sahiptirler. Ayrıca naftofuranofuran bileşikleri NBS ile gün ışığı altında radikalik mekanizma üzerinden doymamış yapı içeren konjuge bileşikler haline getirilmeye çalışılmıştır. Burada (1) numaralı bileşikten konjuge hali getirilmiş 2,13-Dihidroksi-nafto[2,1-b]nafto[1',2':4,5]furo[3.2-d]furan bileşiği sentezlenmiştir. Fakat (2) numaralı bileşikten yola çıkılarak yapılan denemeler başarılı olmamıştır. Çalışmalar ürünü elde edebilmek için halen devam etmektedir. Çalışmanın devamında elde edilecek olan hidroksil grubu içeren naftofuranofuranlar diklorofenil fosfin oksit ile reaksiyona sokularak fosfor bağlı konjuge yapılar sentezlenecektir.



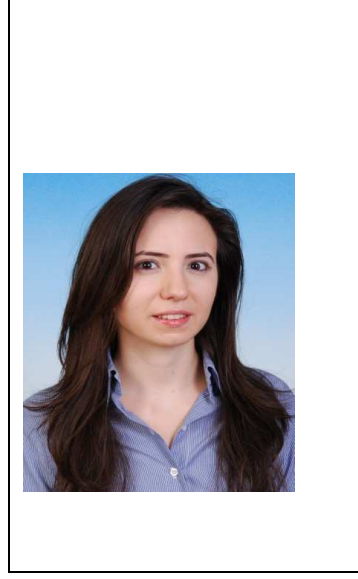
## KAYNAKLAR

- [1] Olah, G. A. (1973). Friedel-Crafts and Related Reactions, *Interscience Publishers*, Vol III, Part 1, New York.
- [2] March, J. (1968). Advanced Organic Chemistry Reaction, Mechanism and Structure, McGraw-Hill.
- [3] Hammond G. S., Hendrickson, J. B. ve Pine, S. T. (1980). Organic Chemistry, 4<sup>th</sup> ed., McGraw-Hill.
- [4] Hatch, L. F. ve Matar, S. (1981). From Hydrocarbons to Petrochemicals, *Gulf Publishing Co.*, Houston.
- [5] Leonteva, L. I. ve Tsukervank, I. P. (1968). Preparation of Alkylbenzene with Lactones, CA(68)86960.
- [6] Miller, E., (1963). Methoden der Organischen Chemie, *Houben-Weyl*, Auflage: V, Teil: 2.
- [7] Berklava, I. ve Hillers, S. (1957). Reaction of Esters with Benzene, CA(51), 5747.
- [8] Bauer, K. ve Moellehen, R. (1976). Mono-and Dihydroxyphenylalkane, CA (84), 1395-1400.
- [9] REID E. E. ve Richardson M. E. (1940). Di-p-hydroxyphenylalkanes, *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 413-415.
- [10] Olah, G. A., (1984). Friedel-Crafts and Related Reactions, *Interscience Publishers*, Vol:3, New York.
- [11] Masamichi, S., Masoto, K., Morishita, S., Takashi, S., Yasuharu, H. ve Yasuhiro, M. (1988). *J. Med. Chem.* 31, 1205-1209.
- [12] Eickhorn, I. ve Schmitz, E. (1967). Acetals and Hemiacetals, *The Chemistry of Ether Linkage*, S. Patai, John Wiley and Sons.
- [13] Meskens, F. A., J. (1981). Methods for the Preparation of Acetals From Alcohols or Oxiranes and Carbonyl Compounds, *Synthesis*, 501-522.
- [14] Moedritzer, K. ve Van Wazer, J. R. (1965). Scrambling Equilibria on Carbon II: Alkoxy Group Exchange Reactions in Acetals and Ortho Formates, *J. Org. Chem.*, 30, 3925-3926.
- [15] Howard, W. L. ve Lorette, N. B. (1978). Preparation of Ketals from 2,2-Dimethoxypropane, *J. Org. Chem.*, 43, 3417-3420.
- [16] Anderson, L. C. ve Pinnick, H. W. (1978). Preparation of Carboxylic Acids from Protected Aldehydes, *J. Org. Chem.*, 43, 3417-34220.



- [17] **Vernon, H. G. ve Victor, M.** (1984). Thermoplastic Polymers with Increased Heat Resistance, Ger. Offen. DE, CA (101), 172365.
- [18] **Akar, A., Talınlı, N. Ve Tunca, A. A.** (1995). Tetrahedron Letters, **51**, 2109.
- [19] **Bolm, C. ve Sharpless, K. B.** (1995). Ligand-Accelerated Catalysis, *Angew Chem. Int.Ed.*, **34**, 1059-1070.
- [20] **Majoral J. P.** New Aspects in Phosphorous Chemistry III 2-4.
- [21] **Gonsalvi, L. ve Peruzzini, M.** (2011). Phosphorous Compounds Advanced Tools in Catalysis and Material Sciences 1-19.
- [22] **Dehaen, W., Dobrzanska, L., Kelgtermans, H. ve Meervelt, L. V.** (2011). A convenient route towards novel H<sub>8</sub>-1,1'-bis-(dibenzofuran-2-ol)derivatives and evaluation of their use as a chiral auxiliaries, *Tetrahedron* **67**, 3685-3689.
- [23] **Hatono, M., Ishiara, K. ve Miyamoto, T.** (2006). 3,3'-Diphosphoryl-1,1'-bi-2-naphthol-Zn(II) complexes as conjugate acid-base catalysts for enantioselective dialkylzinc addition to aldehydes, *J.Org.Chem.* **71**, 6474-6484.
- [24] **Iwasawa, T., Kamei, T. ve Sato, A. H.** (2011). Asymmetric Suzuki-Miyura Cross-Coupling of Aryl Chlorides with enhancement of reaction time and catalyst turnover, *Tetrahedron Letters* **52**, 2638-2641.
- [25] **Cao, C. P., Dou, G. L., Hu, M. H., Huang, Z. B., Lin, W. ve Shi, D. Q.** (2013). Facile, Efficient and Diastereoselective synthesis of heterohelicene-like molecules, *Organic Letters*, Volume 15, No 6, 1238-1241.
- [26] **Bechgaard, K., Faldt, A., Krebs, F. C. ve Thorup N.** (1999). Arrested handedness and disordered stacking in crystals of the pre-helical molecule 7,8-dioxa[6]helicene *CrystEngComm.* **6**.
- [27] **Bechgaard, K., Eskildsen, J., Faldt, A., Krebs, F. C. ve Sommer-Larsen, P.** (2001). Preparation and Structural Properties of 7,8-dioxa[6]helicenes and 7a,14c-dihydro-7,8-dioxa[6]helicenes, *J. Org. Chem.*, **66**, 200-205.
- [28] **Akar, A., Kızılcan, N., Talınlı, N. ve Yaslak, S.** (1999). Phosphorous esters of 2,13-dihydroxy-7a,14c-dihydronaphtho[1',2':4,5furo[3,2-d]furan, *Heterocyclic Communications*, **5** (1), 27-30.
- [29] **Hay, A. S. ve Mandal, H.** (1998). Polycyclic Phosphonate resins : thermally cross-linkable intermediate for flame-retardant materials *Journal of Polymer Science: part A: Polymer chemistry*, Vol. 36, 1911-1918.

## ÖZGEÇMİŞ



**Ad Soyad:** Şebnem SARIŞAN  
**Doğum Yeri ve Tarihi:** İstanbul, 14 Nisan 1987  
**Adres:** Batıköy mah. Mustafa Kemal bulvarı. No:25/32  
B.çekmece, İstanbul  
**E-Posta:** sebnemsrsn@gmail.com  
**Lisans:** İTÜ, Kimya Bölümü 2011  
**Yüksek Lisans :** İTÜ, Kimya Bölümü 2013