

2,3-DİOKSABİSİKLO [2,2,2] OKTANIN CoTPP İLE
PARÇALANMA MEKANİZMASI VE 3,4,5,8-TETRAHİDRO-5,8-
EPİDİOKSİ-1(2H) AZULENONUN SENTEZ VE REAKSİYONLARI

Abdullah MENZEK
Araştırma Görevlisi

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN-EDEBİYAT FAKÜLTESİ
KİMYA BÖLÜMÜ

Erzurum - 1986

T E Ş E K K Ü R

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışma, Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümü öğretim üyesi sayın hocam Doç.Dr. Metin FALCI yöneticiliğinde yapılmıştır.

Laboratuvar çalışmalarımda ve diğer bir çok konularda büyük yardımlarını gördüğüm sayın hocam Doç.Dr. Metin BALCI'ya, ayrıca Dr. Nihat AKBULUT, Dr. Basri ATASOY, Dr. Yaşar SÜTBEYAZ, Laborant Şahmettin YILDIZ ve bölümümüzün bütün elamanlarına çok teşekkür ederim.

Abdullah MENZEK

Eylül 1986

24

Ö Z E T

Bu çalışmada 2,3-dioksabisiklo [2,2,2] oktanın(18) CoTPP ile çeşitli çözücü ve sıcaklıklarda parçalanması incelendi ve reaksiyon ürünlerinden diolün(21) katalizörü zehirleyerek, reaksiyon hızını önemli derecede düşürdüğü belirlendi. Sıcaklık arttıkça diolün(21) zehirleme etkisinin azaldığı gözlemlendi. Ayrıca oluşan ürünlerin, diol için proton kaynağı olduğu bulundu.

3-Fenil propanoik asitten(81) başlayarak sırayla 3-fenil propanoil klorür(42), diazoketon(43), trienon(44) ve 3,4,5,8-tetrahidro-5,8-epidioksi-1(2H) azulenon(65) sentezlendi. Trienonun(44) singlet oksijenle reaksiyonunda literatürden farklı olarak iki endoperoksitin(65 ve 66) yanında diğer ürünlerin(84, 85 ve 86) oluştuğu belirlenerek ayrıldı ve yapıları karakterize edildi.

Trienonun(44) indirgenmesi gerçekleştirildi. Ayrıca endoperoksitin(65) tiyoüre, CoTPP ve ışınlı (fotokimyasal olarak) olan reaksiyonları incelendi. Endoperoksitin(65) tiyoüre ile indirgendiği, CoTPP ve ışınlı (UV) düzenlendiği belirlendi. Fotokimyasal yolla olan düzenlenme, CoTPP e göre oldukça düşüktür.

S U M M A R Y

In this work, the decomposition of 2,3-dioxbicyclo-[2,2,2]octane(18) by CoTPP in different solvents and at various temperatures has been investigated and shown that the formed diol(21) poisons the catalyst which decreases the rate of the reaction dramatically. It has been observed that poisonnig effect of diol(21) has been decreased by increasing the temperature. In addition to that, it has been established that the formed products are hydrogen sources for diol(21)

Beginning form 3-phenyl propionic acid(81), 3-phenyl propionyl chloride(42), diazoketone(43), trienone(44), 3,4,5,8-tetrahydro-5,8-epidiox-1(2H) azulenone(65) have been consecutively synthesized. By the trienone(44) with singlet oxygen has given two endoperoxides(65 and 66) besides these same other products(84, 85 and 86) which have not beer reported before. These compounds have been isolated and their structures have been clarified.

The reduction of trienone(44) has been made and also the reactions of the endoperoxide(65) with thiorea, CoTPP and UV-light have been studied. It has been that it is reduced by thiurea and rearranged by CoTPP and UV-light. Photochemical rearrangement is quite slow with respect to CoTPP reaction.

İ Ç İ N D E K İ L E R

I.	BÖLÜM	
	2,3-DİOKSABİSİKLO [2,2,2] OKTAN'IN KOBALT TETRAFENİLPOR- FİRİN (CoTPP) İLE PARÇALANMA MEKANİZMASI	
I.	GİRİŞ	1
I.1.	Singlet Oksijen	1
	a) Oksijen molekülünün elektronik yapısı	1
	b) Singlet oksijenin eldesi	2
	c) Singlet oksijenin katılma reaksiyonları	3
I.2.	Doymamış Bisiklik Endoperoksitlerin sentezi ve reaksiyonları	4
	a) Sentezi	4
	b) Diimin indirgenme reaksiyonu	5
	c) LiAlH ₄ , tiyüre ve katalitik hidrojenle indir- genme reaksiyonları	5
	d) Isı ve CoTPP ile reaksiyonları	6
I.3.	Doymuş Bisiklik Endoperoksitlerin sentezi ve reak- yonları	7
	a) Sentezi	7
	b) Isı ve CoTPP ile parçalanma reaksiyonları	7
I.4.	Doymuş Bisiklik Endoperoksitlerin CoTPP ile parça- lanma mekanizması	
I.5.	Amaç	10
II.	METARYAL VE YÖNTEMLER	11
II.1.	Sikloheksadien(40) Sentezi	11
II.2.	2,3-Dioksabisiklo [2,2,2]okt-5-enin(16) Sentezi	11
II.3.	2,3-Dioksabisiklo [2,2,2]oktanın(18) Sentezi	13
II.4.	1,4-Cis-sikloheksandiölün(21) Sentezi	14
II.5.	Dipotasyum Diazodikarboksilatın Sentezi	15
II.6.	CoTPP nin Sentezi	15
III.	DOYMUŞ ENDOPEROKSİTLERİN PARÇALANMA REAKSİYON- LARININ İNCELENMESİ	16
III.1.	Doymuş Endoperoksitin(18) CDCl ₃ deki Çözeltisinin CoTPP ile Değişik Sıcaklardaki Parçalanması	18
III.2.	Karbonil Grubunun Katalizöre Etkisi	24
III.3.	Doymuş Endoperoksitin(18) Alkol ve Diğer Bazı Çözücülerdeki Parçalanma Reaksiyonları	26

III.4.	Doymuş Endoperoksitin(13) Diollü(21) Ortamda Parçalanma Reaksiyonları	31
IV.	2,3-DİOKSABİSİKLO [2,2,2] OKT-5-EN'İN(16) CD ₃ OD'DE CoTPP İLE REAKSİYONU	35
V.	PROTON KAYNAĞI	39
VI.	SONUÇ	40
II.	BÖLÜM 3,4,5,8-TETRAHİDRO-5,8-EPİDİOKSİ-1(2H) AZULENONUN SENTEZ VE REAKSİYONLARI	
I.	GİRİŞ	42
I.1.	Azulen(45) ve Azulen Kinonların Önemi	42
I.2.	Azulen(45)	
I.3.	Azulen Kinonlar	43
	a) Azulen kinonların kararlılıkları	44
	b) Azulen kinonların indirgeme potansiyelleri	47
I.4.	Azulen Kinonların Sentezi	47
I.5.	Azulen Kinonların Bazı Reaksiyonları	49
I.6.	Amaç	
II.	3,4,5,8-TETRAHİDRO-5,8-EPİDİOKSİ-1(2H) AZULENONUN(65) SENTEZİ	50
II.1.	3-Fenil Propanoil Klorürün(42) Sentezi	50
II.2.	1-Diazo-4-Fenil-2-Bütanonun(43) Sentezi	51
II.3.	3,4-Dihidro-1(2H) Azulenonun(44) Sentezi	52
II.4.	3,4,5,8-Tetrahidro-5,8-Epidioksi-1(2H) Azulenonun(65) Sentezi	54
III.	3,4-DİHİDRO-1(2H) AZULENONUN(44) NaBH ₄ İLE İNDİR- GENMESİ	59
IV.	3,4,5,8-TETRAHİDRO-5,8-EPİDİOKSİ-1(2H) AZULENONUN(65) BAZI REAKSİYONLARI	61
IV.1.	CoTPP ile Reaksiyonu	61
IV.2.	Fotokimyasal Reaksiyonu	62
IV.3.	Tiyöre ile İndirgenmesi	64
IV.4.	İndirgenme Ürününün(91) MnO ₂ ile Yükseltgenmesi	65
V.	SONUÇ	69
	DENEYSEL KISIM	70
	KAYNAKLAR	79

I. BÖLÜM

2,3-DİOKSABİSİKLO [2,2,2] OKTAN'IN KOBALT TETRAFENİLPOR- FİRİN (CoTPP) İLE PARÇALANMA MEKANİZMASI

I. GİRİŞ

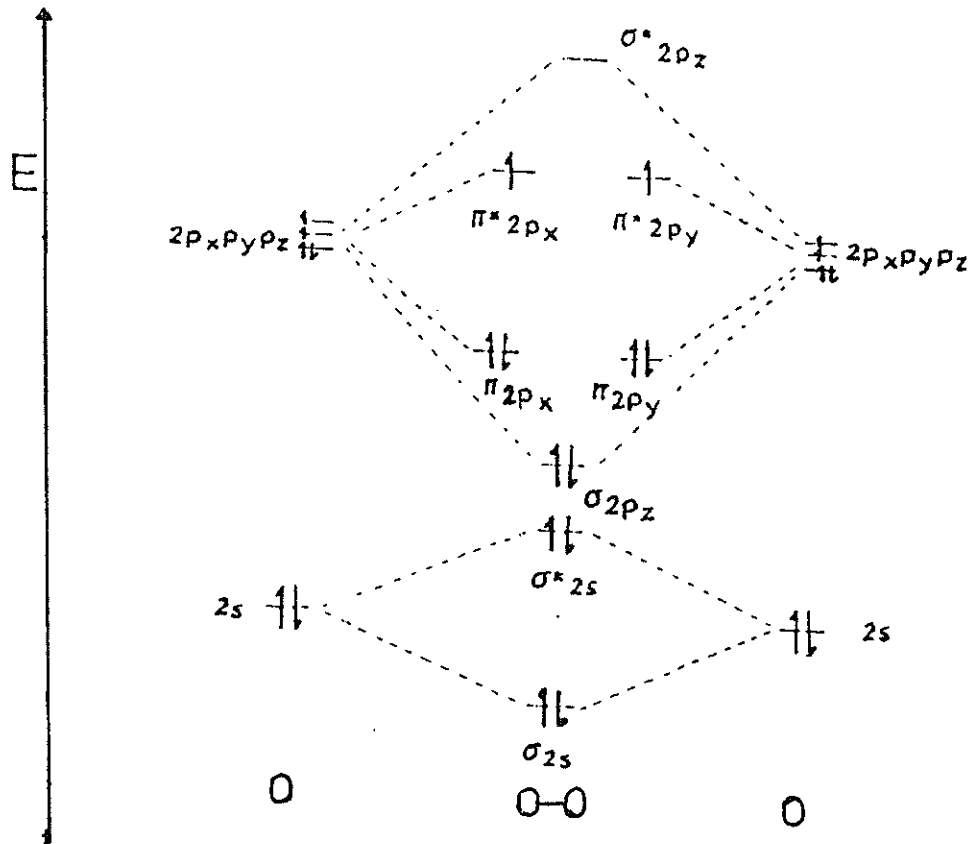
Doymamış bisiklik endoperoksitler kimyasal¹ ve biyokimya-
sal² dönüşümleri bakımından her geçen gün önem kazanmaktadır.
Dolayısıyla bu konudaki çalışmalar son yıllarda oldukça yoğun-
laşmıştır.

İnceleyeceğimiz 2,3-dieksabisiklo [2,2,2] oktanın(18)CoTPP
ile parçalanma mekanizmasına geçmeden önce bu bileşiğin sente-
zinde kullanılan singlet oksijenin yapısını ve endoperoksitle-
rin eldesini özetliyelim.

I.1. SİNGLET OKSİJEN

a) Oksijen molekülünün elektronik yapısı:

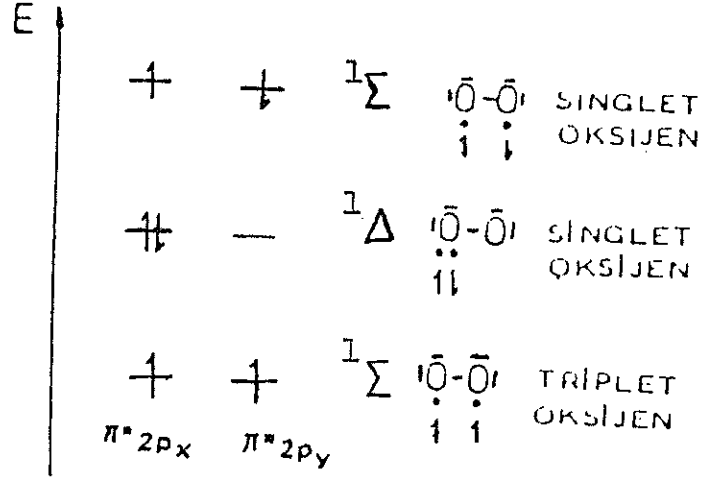
Singlet oksijen (¹O₂) 1924'lerde bilinmesine rağmen kim-
yası, ancak son 20-25 yılda gelişebilmiştir. Deneyler, oksi-



Şekil-1. Oksijen molekülünün basit moleküler orbitalleri

jen molekülünün temel halinde oluşturduğu paramağnetizmadan dolayı triplet durumda olduğunu göstermektedir. Oksijen molekülünün değerlik elektronlarını içeren basit moleküler orbitalleri şekil-1 de görülmektedir.³

Şekil-1 den de görüldüğü gibi oksijen molekülünün temel halinde iki elektron π^*_{2px} ve π^*_{2py} orbitallerinde paralel spinlerle bulunurlar. Bu da oksijen molekülünün temel halde triplet olduğunu ortaya koyar. Oksijen molekülünün triplet konfigürasyonu dışında yüksek enerji seviyeli iki singlet konfigürasyonu vardır³(şekil-2). Şekil-2 den de görüleceği gibi triplet haldeki oksijenin π^*_{2px} ve π^*_{2py} deki paralel yönlü elektronun uyarılma sonucu $^1\Delta$ ve $^1\Sigma$ şeklindeki singlet oksijen molekülleri oluşur.



Şekil-2. Oksijen molekülünün singlet ve triplet durumlarını gösteren enerji diyagramı.

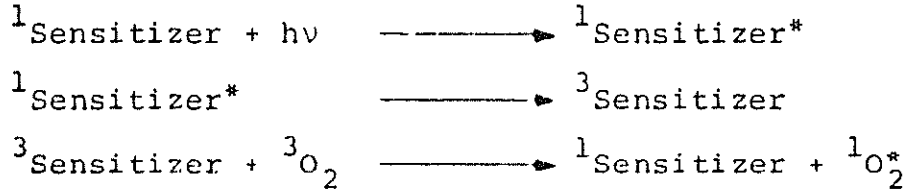
b) Singlet oksijenin eldesi:

Singlet oksijenin elde edilmesi için birkaç yöntem olmakla birlikte, bu çalışmada sadece fotouyarma yöntemi uygulandı.

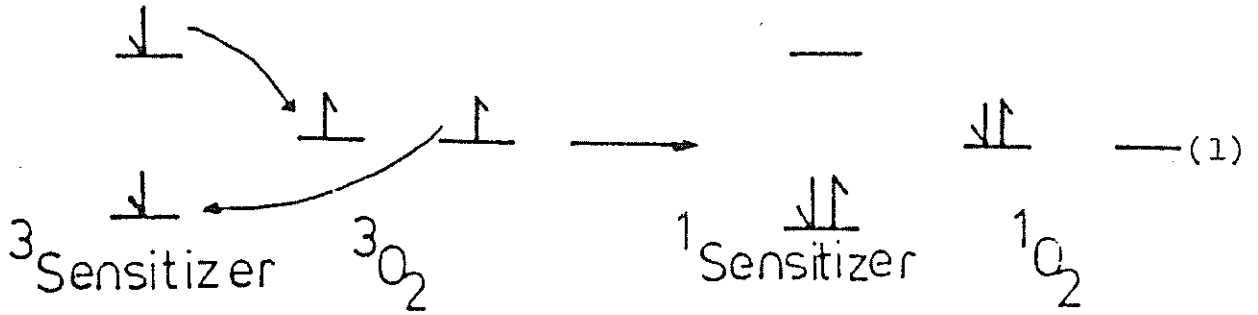
Singlet oksijenin ($^1O_2$) yaşam süresi çok kısa (10^{-3} saniye) olduğundan singlet oksijen reaksiyona gireceği bileşiğin bulunduğu çözeltide elde edilir⁴. Bunun için bazı aktifleştiricilere (sensitizer) genellikle, triplet enerjileri 30 ile 70 k.cal./mol arasında olan bileşiklere gerek duyulur. Bunlardan bazıları: Benzofenon, Eosin, Rose Bengal, Tetrafenilporfirin(TPP), metilen mavisi v.b. dir.

Oksijen gazı, sensitizer içeren bir çözeltiden geçerken

ışınlandırılır. Böylece, sensitizer uyarılmış singlet durumuna geçer. Bu da ISC (Inter System Crossing) ile triplete dönüşür. Uyarılmış triplet sensitizer, triplet oksijenle etkileşerek singlet oksijeni oluşturur.



Genel olarak son aşamanın elektron değişme mekanizmasına göre olduğu kabul edilmiştir.



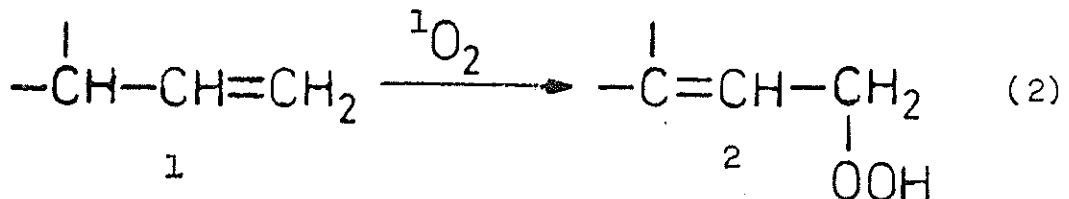
c) Singlet oksijenin katılma reaksiyonları:

1- En Reaksiyonları

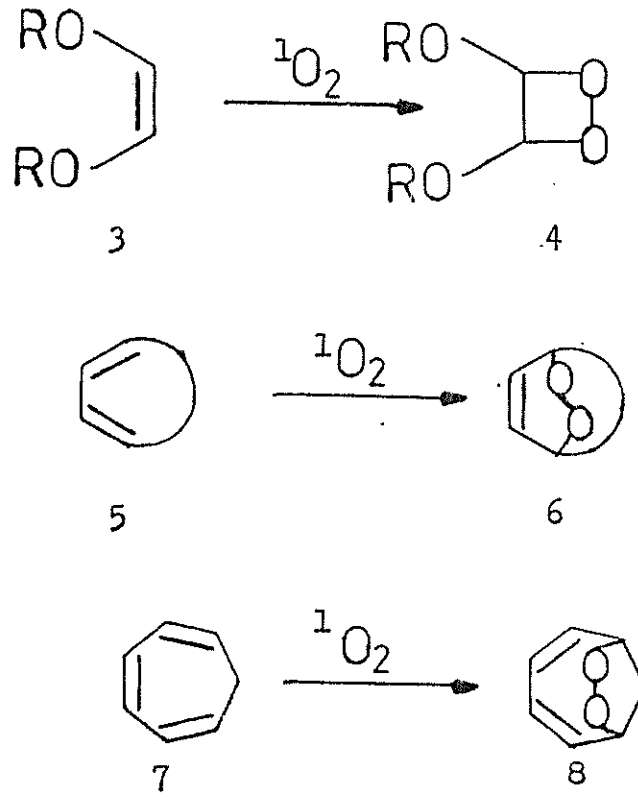
2- Diels-Alder Katılma Reaksiyonları(2+2,2+4 ve 2+6)

Sıvı fazda molekül çarpmaları sonucu singlet oksijenin yaşam süresi, gaz fazına göre kıyaslanmayacak ölçüde azalmıştır. ${}^1\Sigma$ (singlet oksijen) kimyasal reaksiyonlar için yaşam süresi kısa olup, enerji düzeyi de yüksektir. ${}^1\Delta$ (singlet oksijen) in elektronik yapısına göre iki elektron çiftleşmemiş olarak bir orbitalde bulunduğundan, bir çift bağ gibi kimyasal reaksiyonlara katılırlar^{3a}.

1- En-Reaksiyonu: Singlet oksijen α -durumunda hidrojen bulunduran çift bağlı bileşiklerde (1), genel olarak en reaksiyona girer ve doymamış hidroperoksitleri oluşturur.



2-Diels-Alder Katılma Reaksiyonları: Singlet oksijen al-
lilik hidrojeni olmayan ve elektron yoğunluğu fazla olan çift
bağlarla(3) (2+2) katılma reaksiyonuna girerek dioksetanları
(4) verir. 1,3-dienlere(5), (2+4) katılma reaksiyonuna girerek
doymamış 1,4-bisiklik endoperoksitleri(6) oluştururlar. Ayrıca
singlet oksijen sikloheptatriene(7), (2+4)'ün yanında (2+6)
katılma ürünü de vererek bisiklik doymamış endoperoksiti(8)
meydana getirir⁵. Bu Diels-Alder katılma ürünleri şema-1 de
görülmektedir.



Şema-1

I.2. DOYMAMIŞ BİSİKLIK ENDOPEROKSİKLERİN SENTEZİ VE RE- SİYONLARI

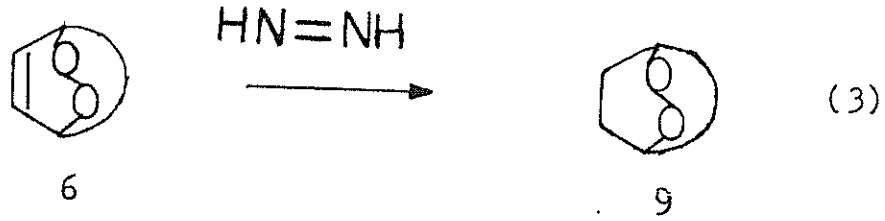
a) SENTEZİ

Doymamış bisiklik endoperoksitler, fotouyarma yöntemiyle
singlet oksijenin 1,3-siklik dienlere katılması ile kolayca
elde edilebilir. Katılma reaksiyonlarında, yukarıda açıklandı-
ğı gibi (2+4) katılma ürünü yanında diğer katılma ürünleri de
meydana gelebilir. Bu bölümde yalnız (2+4) katılma ürünlerinin

genel reaksiyonları üzerinde durulacaktır.

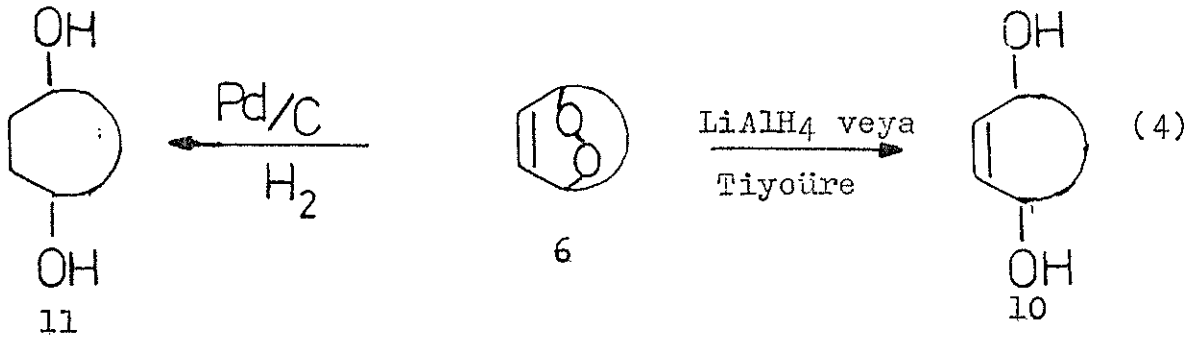
b) DİİMİN İNDİRGENME REAKSİYONU¹

Doymamış bisiklik endoperoksitler doymuş endoperoksitler için önemli bir basamak oluşturlar. Endoperoksitlerde oksijen-oksijen bağının enerjisi 38 k.cal./mol dür. Dolayısıyla zayıf olan bu bağ bir çok indirgeyicilere karşı oldukça hassastır. Ancak gerilimli doymamış bisiklik endoperoksitlerdeki çift bağlar, oksijen-oksijen bağına dokunulmadan diiminle kolayca indirgenebilirler.



c) LiAlH_4 , TİYOÜRE VE KATALİTİK HİDROJENLE İNDİRGENME REAKSİYONLARI¹

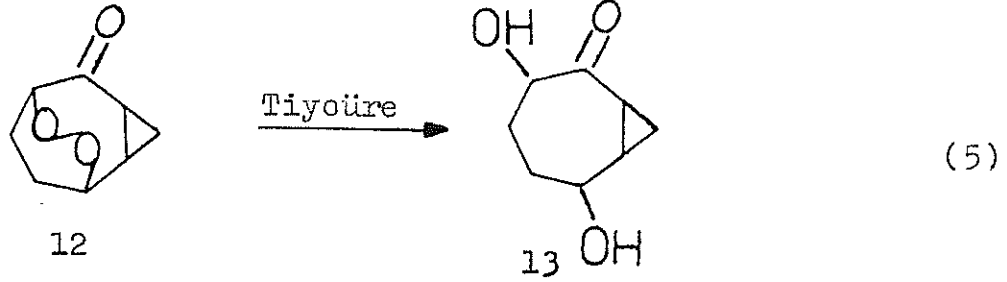
Doymamış bisiklik endoperoksitler(16) LiAlH_4 ve tiyoüre ile 2-en,1,4-diol(10) vererek indirgenirler. Katalitik hidrojen ise hem çift bağı indirger hem de oksijen-oksijen bağını açarak 1,4-diolleri(11) oluşturlar.



Tiyoüre ile yapılan indirgenmenin, diğer indirgeyicilere (LiAlH_4 , H_2) göre özelliği endoperoksitlerde oksijen-oksijen bağının yanı sıra başka fonksiyonel gruplar (karbon-karbon çift bağı, karbonil grubu v.s.) varsa, bu gruplara dokunulmadan selektif olarak oksijen-oksijen bağını indirgemesidir.

5 denkleminde de görüleceği gibi doymamış keto endoperoksit(12), tiyoüre ile indirgenildiğinde sadece oksijen-oksijen bağı indirgenir. Moleküldeki diğer fonksiyonel gruplar

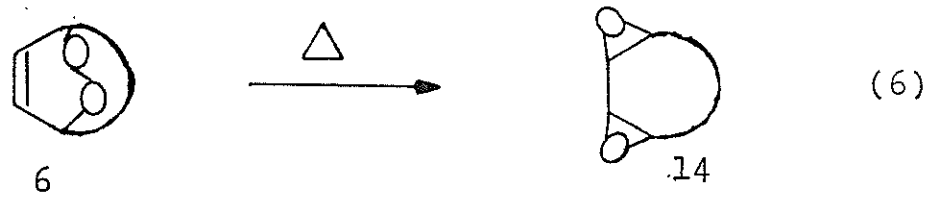
indirgenmez. Halbuki LiAlH_4 ve katalitik hidrojenle bu doyma-



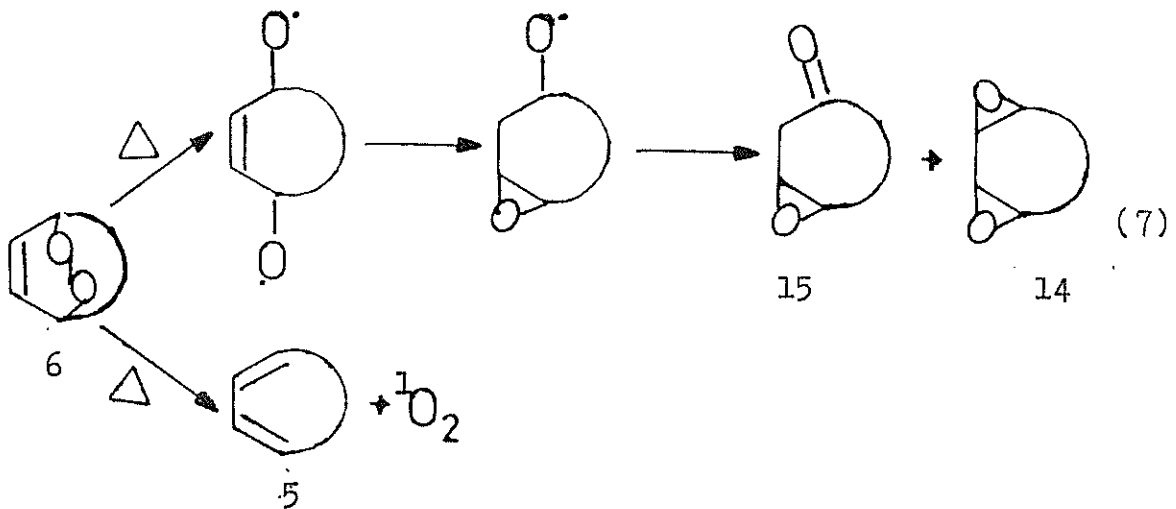
mış keto endoperoksit(12) molekülü indirgenirse moleküldeki oksijen-oksijen bağının yanı sıra karbonil, çift bağ gibi diğer fonksiyonel gruplar da indirgenir.

d) ISI VE CoTPP İLE REAKSİYONLARI

Doymamış bisiklik endoperoksitlerin(6) en önemli reaksiyonlarından biri ısıyla syn-bis-epoksitlere(14) dönüşmeleridir. Simetrik endoperoksitlerde çift bağ karbonları ile oksijen atomlarının bağlı oldukları köprü başı protonları bir düzlem o-



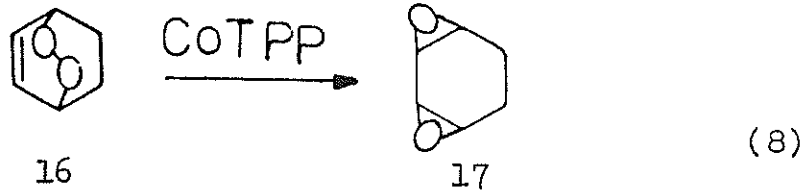
luştururlar. Ancak herhangi bir nedenle yukarıda açıklanan düzlemi oluşturamayan ve gerilimli bisiklik endoperoksitler



ise termoliz ürünü olarak daha çok epoksi ketonları(15) verir-

ler. Bazı bisiklik endoperoksitler ısıyla $^1O_2$ çıkararak aromatik bileşikleri(5) oluşturabilirler¹. Bu tip bileşiklerde molekül, oksijen-oksijen bağının kopmasından ziyade, kazanılan rezonans enerjisinden dolayı $^1O_2$ çıkarmayı tercih eder.

Son zamanlarda yapılan çalışmalar, CoTPP ile bu endoperoksitlerin aşağı sıcaklıklarda çoğu kez kantitatif olarak bis-epoksitlere dönüştüğü gözlenmiştir. Ayrıca [n,2,2] bisiklik endoperoksitlerde ısıyla açılmaya oranla, CoTPP ile bis-epoksit verimi de arttırılmıştır⁶. Örneğin 2,3-dioksabisiklo [2,2,2] okt-5-en(16), CoTPP ile aşağıda görüldüğü gibi oda sıcaklığında kantitatif olarak bis-epoksite(17) dönüşmektedir.



I.3. DOYMUŞ BİSİKLIK ENDOPEROKSİTLERİN SENTEZİ VE REAKSİYONLARI

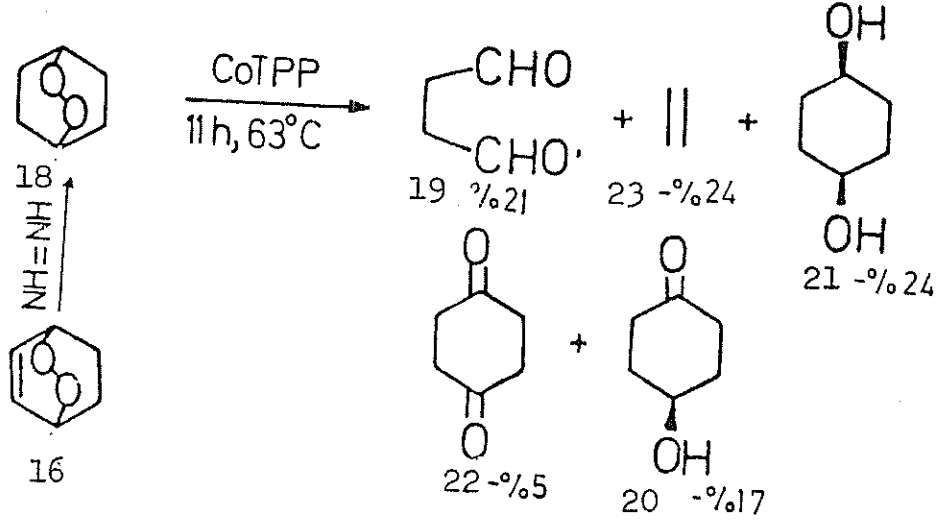
a) SENTEZİ

Doymuş bisiklik endoperoksitler denklem 3 ve şema 2 de gösterildiği gibi doymamış bisiklik endoperoksitlerin diiminle indirgenmesi sonucu elde edilir.

b) ISI VE CoTPP İLE PARÇALANMA REAKSİYONLARI

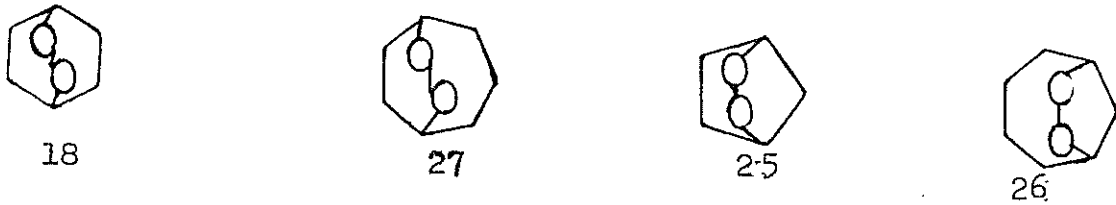
Doymuş bisiklik endoperoksitlerde karbon-karbon çift bağı bulunmadığından, bunların CoTPP ile reaksiyonları tamamen farklıdır. Doymuş bisiklik endoperoksitler üzerine yapılan çalışmalardan biri 2,3-dioksabisiklo [2,2,2] oktanın(18) incelenmesidir. Doymamış bisiklik endoperoksit(16), oda sıcaklığında kantitatif olarak bis-epoksite(17) dönüşmektedir. Halbuki bunun doymuş şekli olan 2,3-dioksabisiklo [2,2,2] oktan(18), şema-2 de gösterildiği gibi CoTPP ile 60°C ve 11 saatte dialdehit(19), ketol (20), 1,4-diol(21), 1,4-diketon(22) ve etilen(23) parçalanma ürünleri vermektedir.⁷

Doymuş 2,3-dioksabisiklo [2,2,1] heptan(25) ve 2,3-dioksa-



Şema-2

bisiklo [4,2,1] nonan(26) endoperoksitler ana ürün olarak epoksi aldehit ve 1,3-diol vermek üzere parçalanıp, düzenlenirler. Adı geçen her iki endoperoksit bir karbonlu köprüye sahip olup,



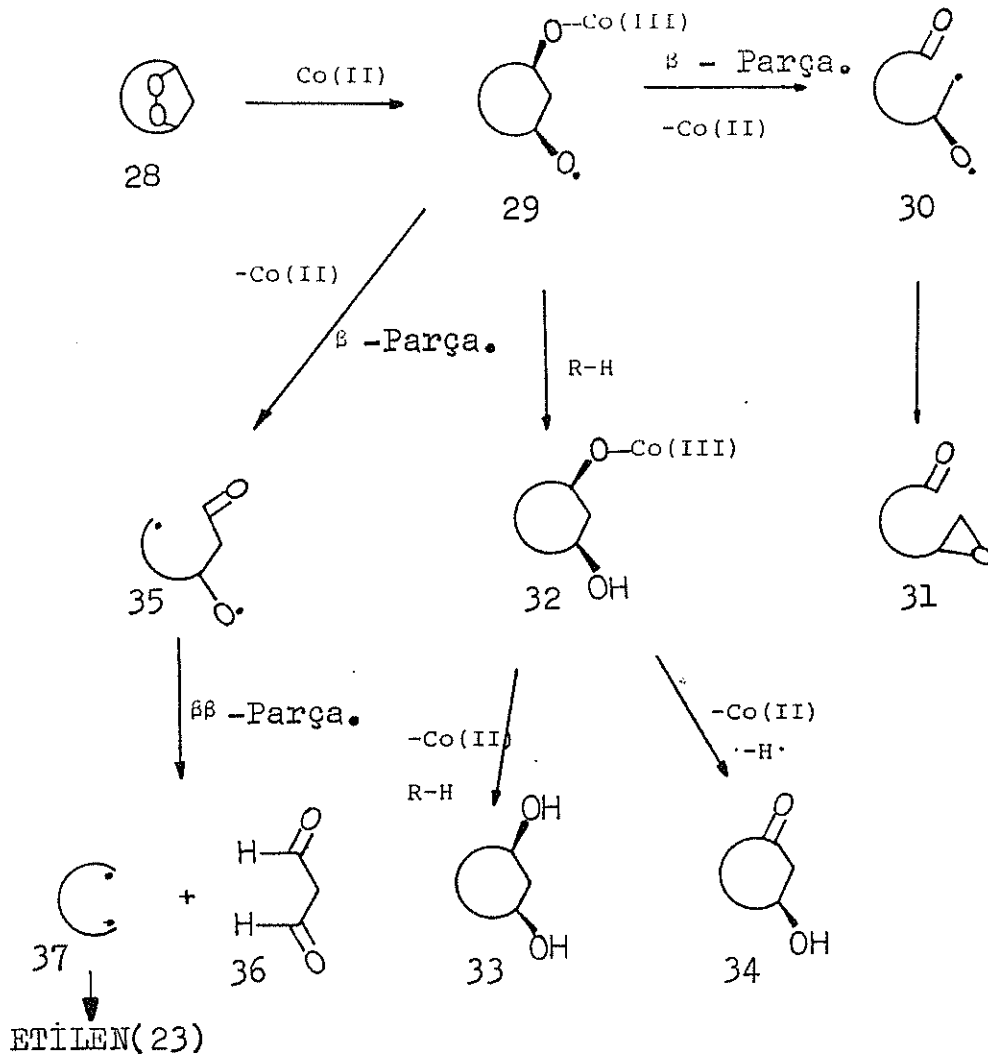
Doymuş Bisiklik Endoperoksitler

herhangi bir epoksi aldehit vermezler. Ama 2,3-dioksabisiklo [2,2,2] oktan(18) ve 2,3-dioksabisiklo [2,2,3]nonan(27) doymuş endoperoksitler, iki karbonlu bir köprüye sahip olduklarından parçalanma, etilenin(23) eliminasyonu şeklinde olmaktadır. Di-aldehit(19) ve etilen(23) parçalanma ürünlerinin oranı moleküldeki gerilimin artmasıyla artmaktadır⁷.

I.4. DOYMUŞ BİSİKLIK ENDOPEROKSİTLERİN CoTPP İLE PARÇALANMA MEKANİZMASI

CoTPP ile katalizlenen endoperoksitlerin parçalanma reaksiyonları radikalik mekanizma üzerinden olmaktadır⁷. Şema 3 de görüldüğü gibi, CoTPP oksijen-oksijen bağını homolitik olarak parçalar ve Co bir elektronunu da oksijene vererek Co^{+3} sek-

inde 29 araürünü oluşturur. Bu 29 radikali çeşitli transformasyonlara uğrayabilir. 29 Ara ürünü bir C - C bağının parçalanması ile diradikali(30) meydana getirip, bunun da siklizasyonu epoksi aldehytleri oluşturabilir. Bisiklik endoperoksitler(18 ve 27) iki tane karbon-karbon bağının parçalanmasıyla da etilen(23) ve dialdehit(21) i oluşturabilmektedir. Diğer taraftan 29 radikali dışardan proton alarak 1,4- diol veya yapısından hidrojen çıkararak hidroksi ketonu oluşturabilmektedir.⁷



Şema-3

Protonsuz çözücülerde (CCl_4 gibi) yapılan işlemler, 1,4-siklo alkan diollerin oluştuğunu göstermektedir. Bundan dolayı bir kısım başlangıç maddesinin veya oluşan ürünlerin, 1,4-siklo alkanların oluşumu için hidrojen kaynağı olabileceği sonucu-

na varılmıştır. 29 radikalinin bisiklik endoperoksitlerin termoliz ve fotoliz yoluyla oluşturduğu serbest radikallerden farklı şekilde davrandığı tesbit edilmiştir⁷. Vakum piroliziyle dioksabisiklo [n,2,2] alkanlar, hidrojen ve etilen(23) kaybederek siklo alkan 1,4-dion ve dialdehitlerin bir karışımını vermektedir⁸.

I.5. AMAÇ

Daha önce değinildiği gibi bisiklik endoperoksitlerin kimyasal¹ ve biyokimyasal² önemi, günümüzde gittikçe artmaktadır. Bunun için de bu konuda yapılan araştırmalar, daha da yoğunluk kazanmaktadır. Doymamış endoperoksitlerin, CoTPP ile olan düzenlenmelerinde ısıyla olan reaksiyonlarına göre epoksit veriminin yüksek olduğu belirtilmiştir.5a,b Ayrıca doymuş endoperoksitlerinde CoTPP ile olan düzenlenmeleri Balcı ve Akbulut tarafıncelenmiş ve doymuş bisiklik endoperoksitlerin CoTPP ile parçalanma mekanizmaları araştırılmıştır⁷.

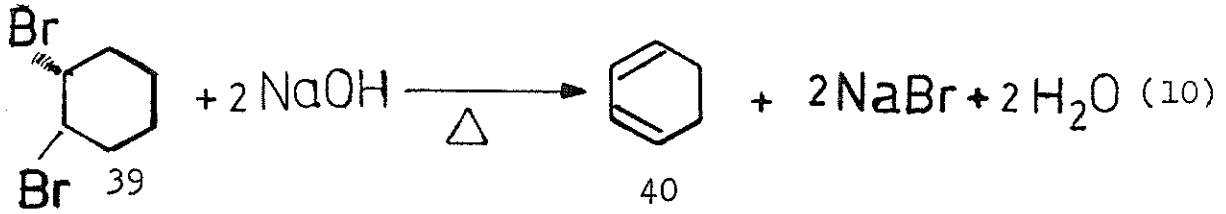
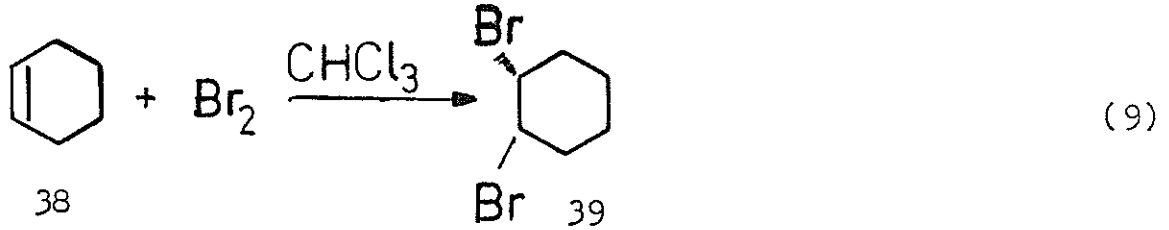
Bu çalışmanın amacı, doymuş bisiklik endoperoksitlerin CoTPP ile reaksiyonun daha detaylı bir şekilde incelenmesidir. Bugüne kadar yapılan çalışmalarda çözücü ve sıcaklığın etkisi dikkate alınmamıştır. Bu çalışmada CoTPP reaksiyonlarında çözücünün ve sıcaklığın reaksiyona olan etkisinin incelenmesi için 2,3-dioksabisiklo [2,2,2] oktan(13) model bileşik olarak seçildi. Bu bileşiğin 25-60°C arasında ve kloroform(CHCl₃), karbon tetraklorür(CCl₄), karbon sülfür(CS₂) ve metanol(CH₃OH) gibi çözücülerde, reaksiyonun parçalanma hızı incelendi.

Yapılan denemelerde değişkenlerden biri sabit tutularak diğerinin etkisi incelendi. Bulunan sonuçlar karşılaştırılarak herbir durum için gözlenen farklılıklara neden olan faktörler araştırıldı.

II. METARYAL VE YÖNTEMLER

II.1. SİKLOHEKZADİEN SENTEZİ

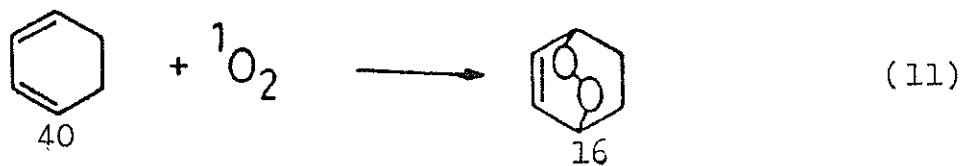
Çıkış maddesi olarak siklohekzen(38) alınarak CHCl_3 içerisinde çözöldü. Bu çözeltiye Br_2 çözeltisi damlatılarak, siklohekzan dibromür(39) oluşturuldu. Oluşan ürün(39) distile edilerek saflaştırıldı.



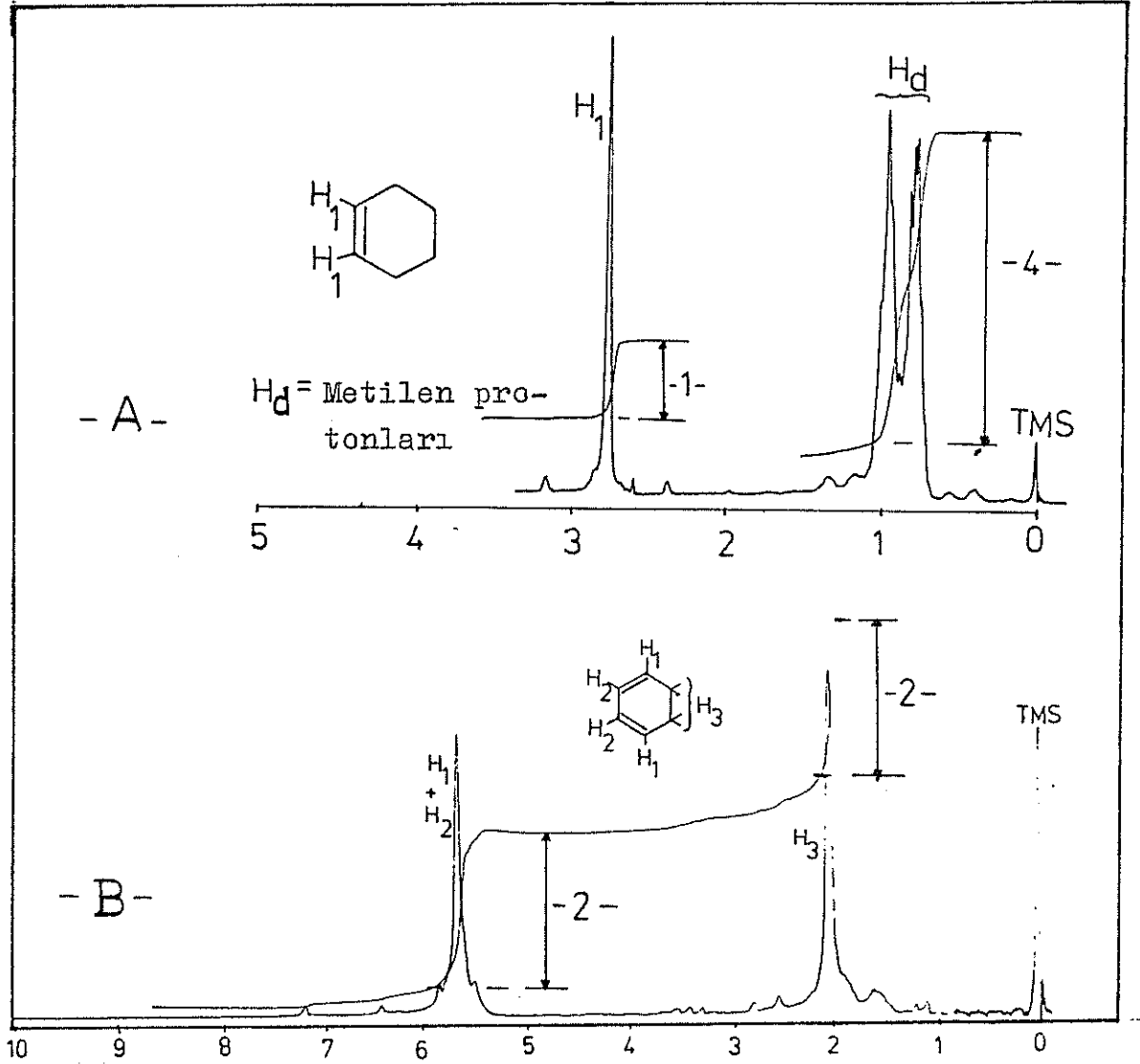
Siklohekzan dibromür(39) NaOH ile etilen glikollü ortamda HBr çıkışıyla siklohekzadien(40) elde edildi. Reaksiyon karışımından siklohekzadien(40) destile edilerek saflaştırıldı. Siklohekzen(38) ile siklohekzadienin(40) yapısı ^1H -NMR ile kontrol edildi(şekil-3).

II.2. 2,3-DİOKSABİSİKLO[2,2,2] OKT-5-EN'İN SENTEZİ⁹

Siklohekzadienin(40) CCl_4 deki çözeltisi TPP katalizörlüğünde singlet oksijenle reaksiyona sokularak doymamış endope-



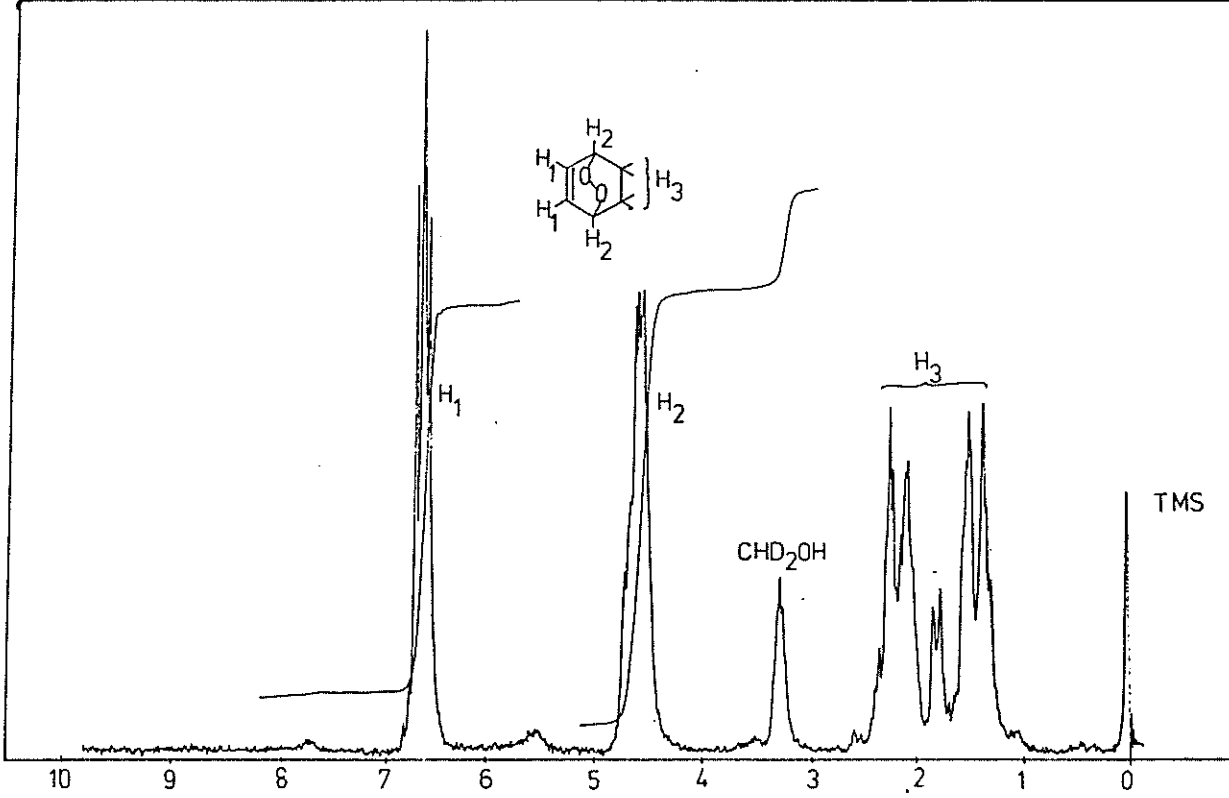
roksit 2,3-dioksabisiklo [2,2,2] okt-5-enin(16), elde edilerek kolon kromatografisiyle saflaştırıldı. Ürünün(16) yapısı ^1H -NMR



Şekil-3. Siklohekzen(A) ve sikloheksadienin(B) ^1H -NMR spektrumları (CCl_4 - 60 MHz.)

ile kontrol edildi(şekil-4).

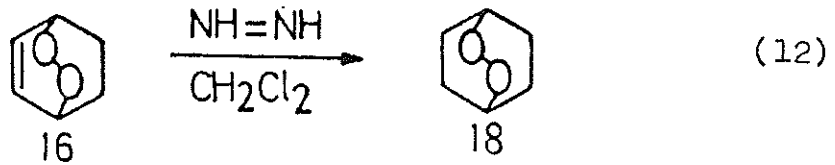
Şekil-4 de görüldüğü gibi doymamış endoperoksitin(16) ^1H -NMR spektrumunda çift bağ protonları(H_1) ile köprü başı protonları(H_2) $\text{AA}'\text{XX}'$ sistemi oluştururlar. H_1 protonlarına ait sinyal 6,66 ppm de triplet görünümündedir(gerçekte bu triplet değildir). H_2 protonları metilen protonlarıyla etkileştiklerinden multipler olarak 4,8 ppm de rezonans olurlar. Metilen protonları(H_3) da 1,2-2,5 ppm arasında $\text{AA}'\text{BB}'$ sistemi vermektedirler.



Şekil-4. 2,3-Dioksabisiklo-[2,2,2] okt-5-enin ¹H-NMR spektrumu (CD₃OD - 60 MHz.)

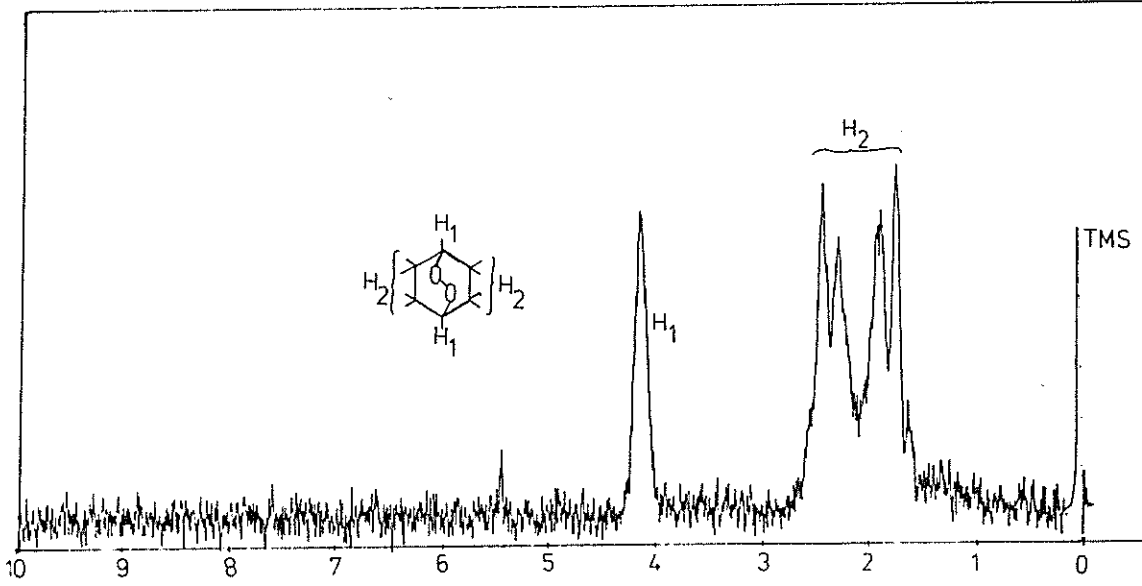
II.3. 2,3-DİOKSABİSİKLO [2,2,2] OKTAN'IN SENTEZİ¹⁰

Doymamış endoperoksit(16) yeni sentezlenen azodikarboksi diamitin potasyum tuzunun (K-OOC-N=N-COO-K) bulunduğu ortamda



indirgenerek doymuş endoperoksit 2,3-dioksabisiklo [2,2,2]oktan(18) elde edildi. Doymuş endoperoksit(18) saflaştırıldıktan sonra yapısı ¹H-NMR ile kontrol edildi(şekil-5).

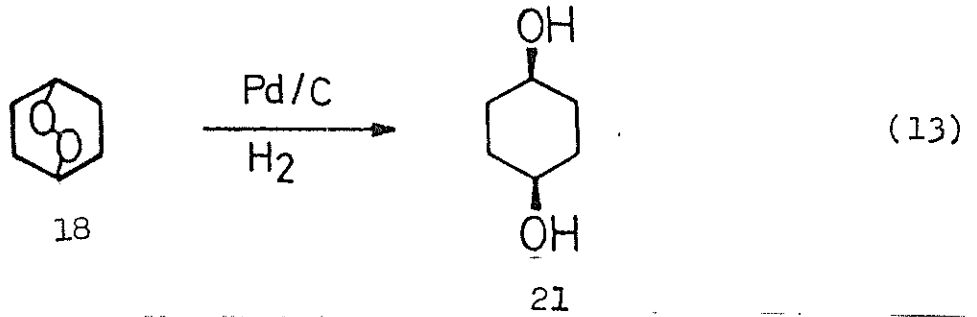
Şekil-5 de görüldüğü gibi doymuş endoperoksit spektrumunda köprü başı protonları (H₁) eşdeğer olup 4,1 ppm civarında multiplet, metilen protonları (H₂) da 1,5-2,7 ppm arasında bir AA'BB' sistemi verdiği görülmektedir.



Şekil-5. 2,3-Dioksabisiklo-[2,2,2]oktanın ¹H-NMR spektrumu (CCl₄ - 60 MHz.)

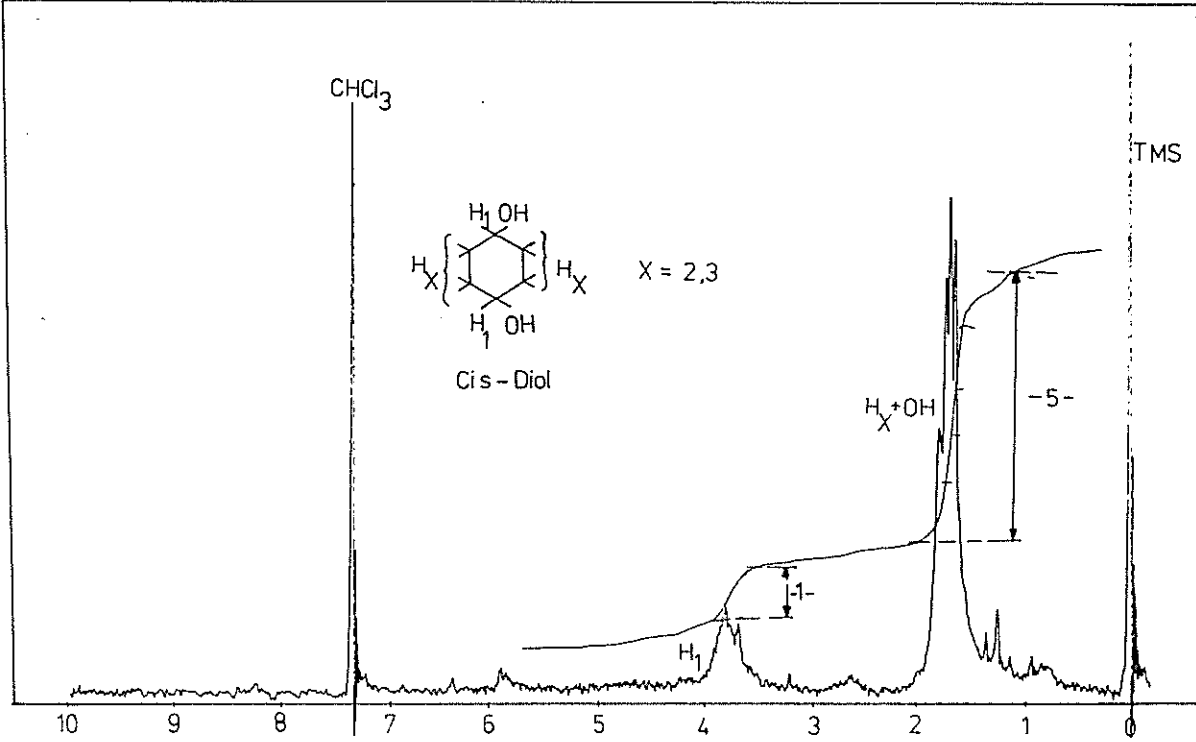
II.4. 1,4-CIS-SIKLOHEKZANDIOL-ÜN SENTEZİ¹⁰

Doymuş endoperoksit, 2,3-dioksabisiklo [2,2,2]oktanın(18) CoTPP ile parçalanma reaksiyonunda, en fazla diol(21, ürünün oluştuğu bilinmektedir⁷. Bunun da parçalanmaya etkisini incelemek



için yukarıdaki yolla diol(21) elde edildi. Bunun için doymuş endoperoksit(18) gözeltisi Pd/C katalizörlüğünde H₂ ile reaksiyona sokuldu. Kromatografik yöntemle ve süblimleştirmeyle saflaştırıldıktan sonra yapısı ¹H-NMR ile kontrol edildi.

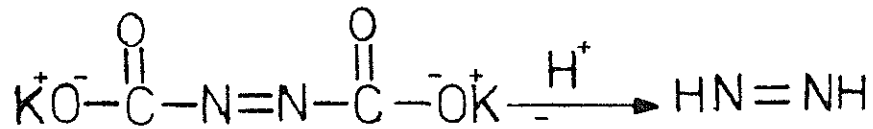
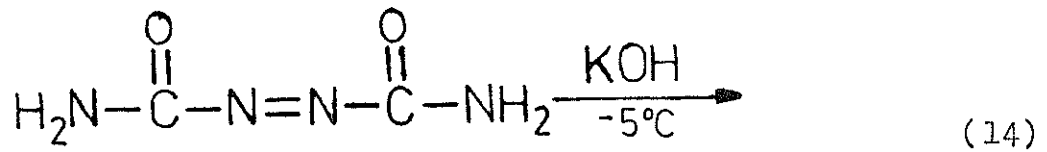
Şekil-6 da görüldüğü gibi 1,4-cis-diollun(21) ¹H-NMR spektrumunda OH'ın bağlı olduğu karbonlardaki protonlar(H₁), komşu protonlarla etkileştiklerinden dolayı 4,0-4,35 ppm civarında multiplet vermektedirler. Metilen protonları(H_x) ve OH protonlarının pikleri de 1,2-2,0 ppm arasında bulunmaktadır.



Şekil-6. 1,4-Cis-sikloheksandiolün(21) ¹H-NMR spekt-
rumu (CDCl₃ - 60 MHz.)

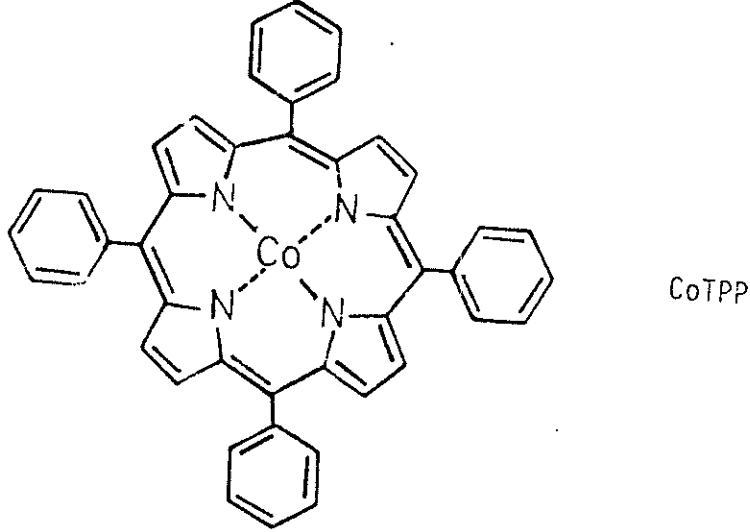
II.5. DİPOTASYUM DIAZODİKARBOKSİLAT'IN SENTEZİ⁹

Sulu KOH çözeltisi soğutularak azodikarbamit yavaş yavaş ilave edilerek, dipotasyum diazodikarboksilat oluşturuldu. Bu tuzun CH₂Cl₂ deki süspansiyonu asetik asitle muamele edilerek diimine (HN=NH) çevrildi.



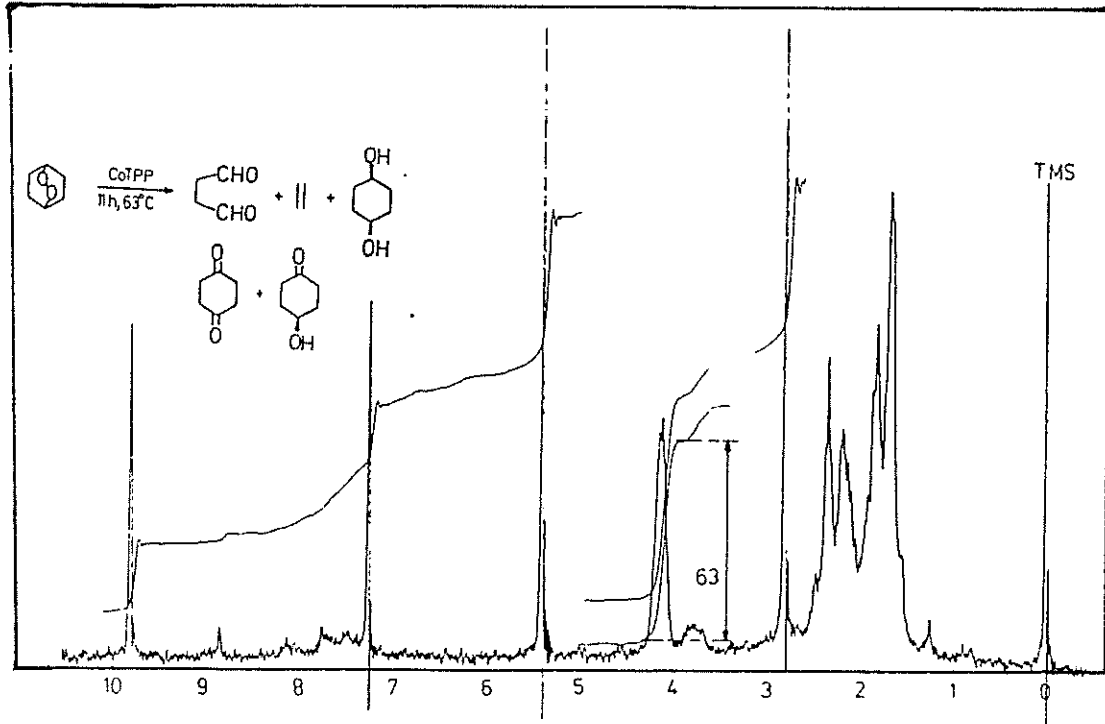
II.6. CoTPP'NİN SENTEZİ⁹

CoTPP literatürdeki verilere göre sentezlendi.



III. DOYMUŞ ENDOPEROKSİTLERİN PARÇALANMA REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ

Doymuş bisiklik endoperoksitlerin parçalanma reaksiyonlarının gidişini takip etmek için, 2,3-dioksabisiklo [2,2,2] oktanın (13) CDCl_3 deki çözeltisi alındı. Bu çözelti oda sıcaklığında



Şekil-7. 0,807 M 2,3-Dioksabisiklo-[2,2,2] oktanın(13) CDCl_3 deki çözeltisinin % 5 CoTPP ile parçalanma reaksiyonunun başlangıcından 120 dak. sonra alınan ^1H -NMR spektrumu(CDCl_3 -60 Mhz.)

% 5 CoTPP ile reaksiyona sokulduktan sonra, olan reaksiyonun kontrolu için, reaksiyon başlangıcından 120 dakika(dak.) sonra bir ^1H -NMR spektrumu alınarak incelendi. Bu spektrum şekil-7 de görülmektedir. Spektrum üzerindeki denklemden de anlaşılacağı gibi doymuş endoperoksitin(18) CoTPP ile parçalanma ürünleri etilen(23), ketol(20), dialdehit(19) ve diketon(22). Şekil-7 deki ^1H -NMR spektrumu reaksiyon başlangıcından 120 dak. sonra alındığından, ürünlerin ve doymuş endoperoksitin(18) piklerini içeren bir spektrumdur.

Burada 9,8 ppm deki singlet, dialdehit protonlarını, 5,3 ppm deki singlet, etilen(23) protonlarını ve 2,8 ppm deki singlet ise diketondaki(22) metilen protonlarını göstermektedir. 4,1 ppm civarındaki multipler, endoperoksitteki(18) köprü başı protonlarını, 3,8 ppm deki multipler de OH'ın bağlı olduğu karbondaki protonların pikidir. 1,3-3,0 ppm arasındaki karışık pik grubu ise reaksiyon karışımındaki ürün ve reaktandın diğer protonlarını göstermektedir.

Reaksiyonu ^1H -NMR spektrumlarıyla izleyerek kontrol edebilmek için; ya doymuş endoperoksitin(18) yada ürünlerden herhangi birisinin pikini dikkate almak gerekir. Ürünlerden herhangi birisinin piki dikkate alınamaz. Çünkü doymuş endoperoksit(18) parçalandığında dialdehit(19), etilen(23), diol(21), ketol(20) ve diketon(22) farklı oranlarda oluşmaktadır. O halde reaksiyonun ne derece olduğunu izlemek için, doymuş endoperoksitin(18) konsantrasyonunu kontrol etmek gerekir. Bu kontrol için reaksiyon boyunca doymuş endoperoksitin(18) açıkça izlenebilecek bir pikinin bulunması lazımdır.

Bu spektrumda doymuş endoperoksitin(18) açık olarak izlenebilecek piki 4,1 ppm civarındadır. Bu pik de köprü başı protonlarına aittir. Spektrumdaki piklerin şiddeti o maddenin konsantrasyonlarıyla orantılı olduğundan; pik şiddeti azaldıkça o maddenin konsantrasyonu da azalacaktır. Reaksiyon başlangıcından itibaren alınan ^1H -NMR spektrumlarında 4,1 ppm deki pikin şiddeti azalırken, 9,8-5,3-3,8 ve 2,8 ppm lerdeki piklerin şiddetleri artacaktır. 1,5-3,0 ppm arasındaki pik grubunda da değişiklikler olacaktır. Bu durum ilerideki spektrumlarda açıkça görülecektir.

Doymuş endoperoksitin(18) değişik sıcaklık ve çözücülerde parçalanması incelenirken, yukarıda bahsedildiği gibi köprü başı protonlarının piki dikkate alındı. Reaksiyon boyunca herhangi bir andaki doymuş endoperoksitin(18) konsantrasyonu şöyle belirlendi. CoTPP konmadan önce belirli konsantrasyonda, doymuş endoperoksitin(18) çözeltisi hazırlanarak, bunun ^1H -NMR spektrumu alındı. Spektrum üzerinde her pikin (özellikle doymuş endoperoksitin(18) 4,1 ppm deki pikin) integrali alınarak standart bir birim seçildi. Seçtiğimiz bu standart birim dikkate alınarak reaksiyon başlangıcından itibaren herhangi bir andaki, doymuş endoperoksitin(18) konsantrasyonunun hesaplanmasına geçildi. Burada CoTPP katıldıktan sonra, CoTPP den dolayı oluşacak hacim değişikliği ihmal edildi.

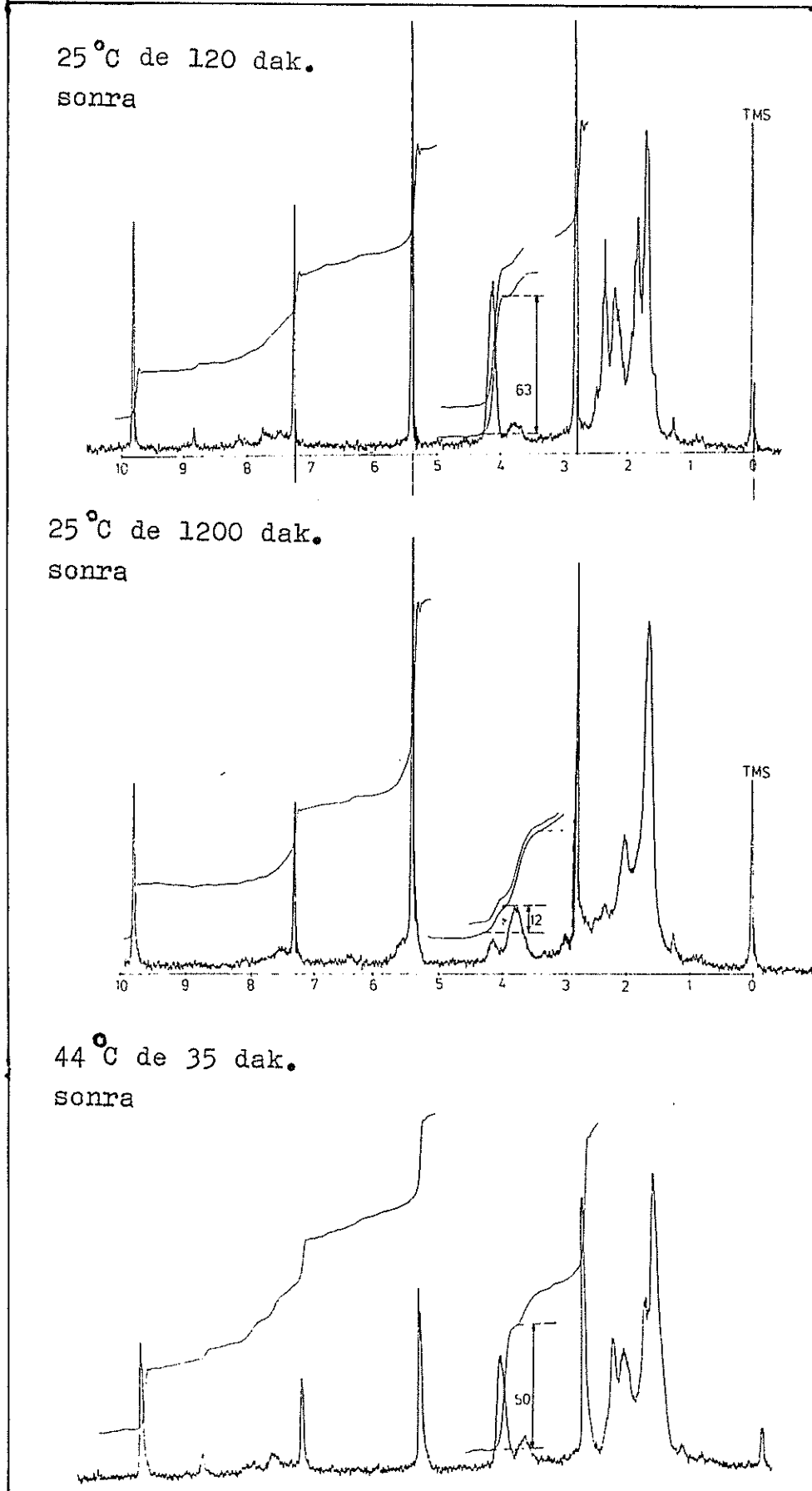
Ayrıca herhangi bir reaksiyon için belirli anlarda integral alınırken, her seferinde(başlangıçta, 0, 20, 50, ...dak. sonra) cihaz aynı standartlarda tutularak spektrum alındı.

III.1. DOYMUŞ ENDOPEROKSİTİN(18) CDCl_3 DEKİ ÇÖZELTİSİNİN CoTPP İLE DEĞİŞİK SICAKLIKLARDAKİ PARÇALANMASI

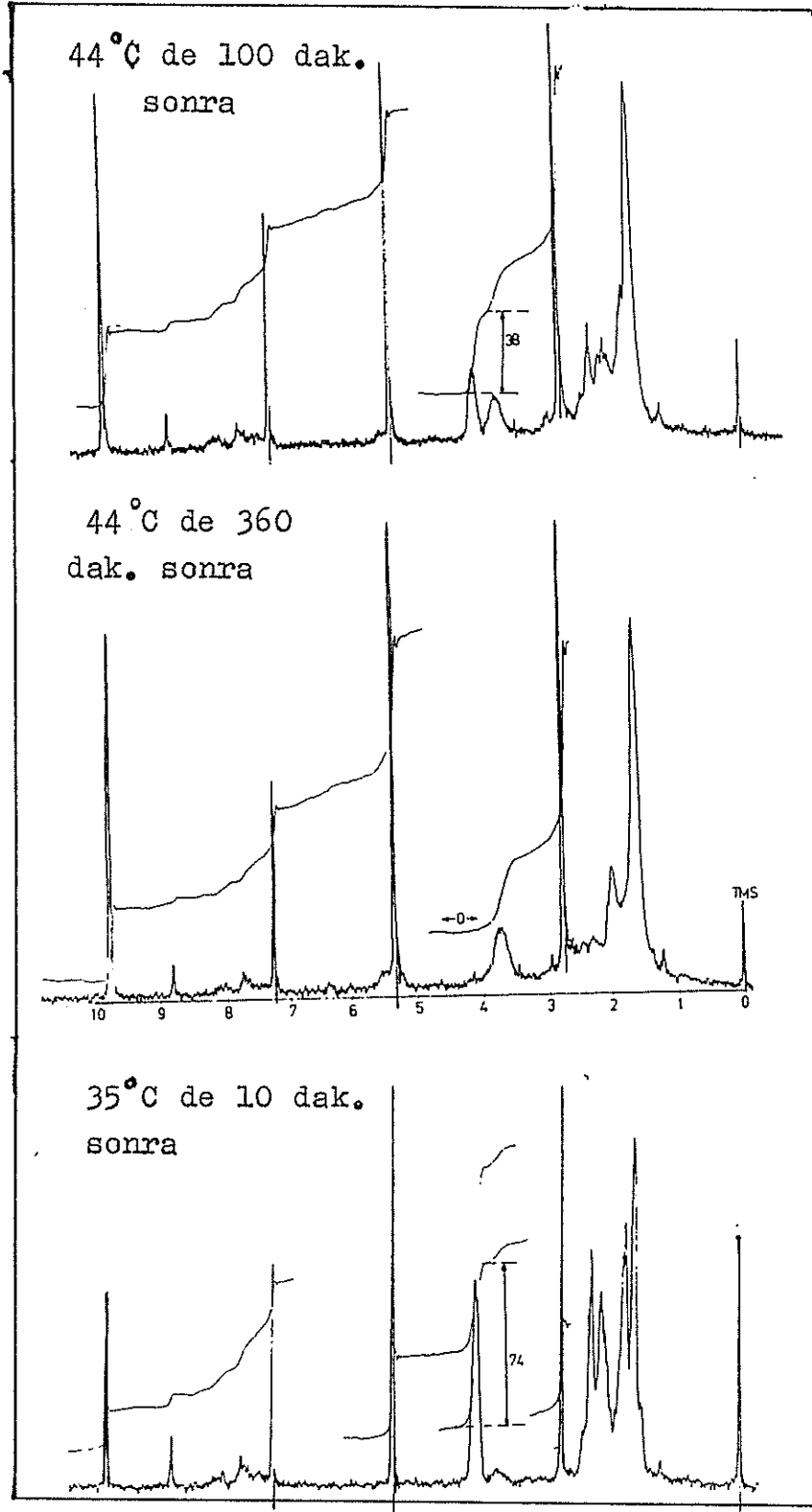
Bu parçalanma reaksiyonu CDCl_3 içerisinde 25, 35, 44 ve 57°C (santigrat derece) sıcaklıklarda incelendi. Reaksiyon NMR tüpünde gerçekleştirilirken, sabit sıcaklıklar yağ banyolarında sağlandı.

0,807 M 2,3-dioksabisiklo [2,2,2] oktanın(18) CDCl_3 deki çözeltisinin % 5 CoTPP ile değişik sıcaklıklarda reaksiyonları için ^1H -NMR spektrumları alındı. Bunlardan bazıları şekil-8, 9 ve 10 da görülmektedir.

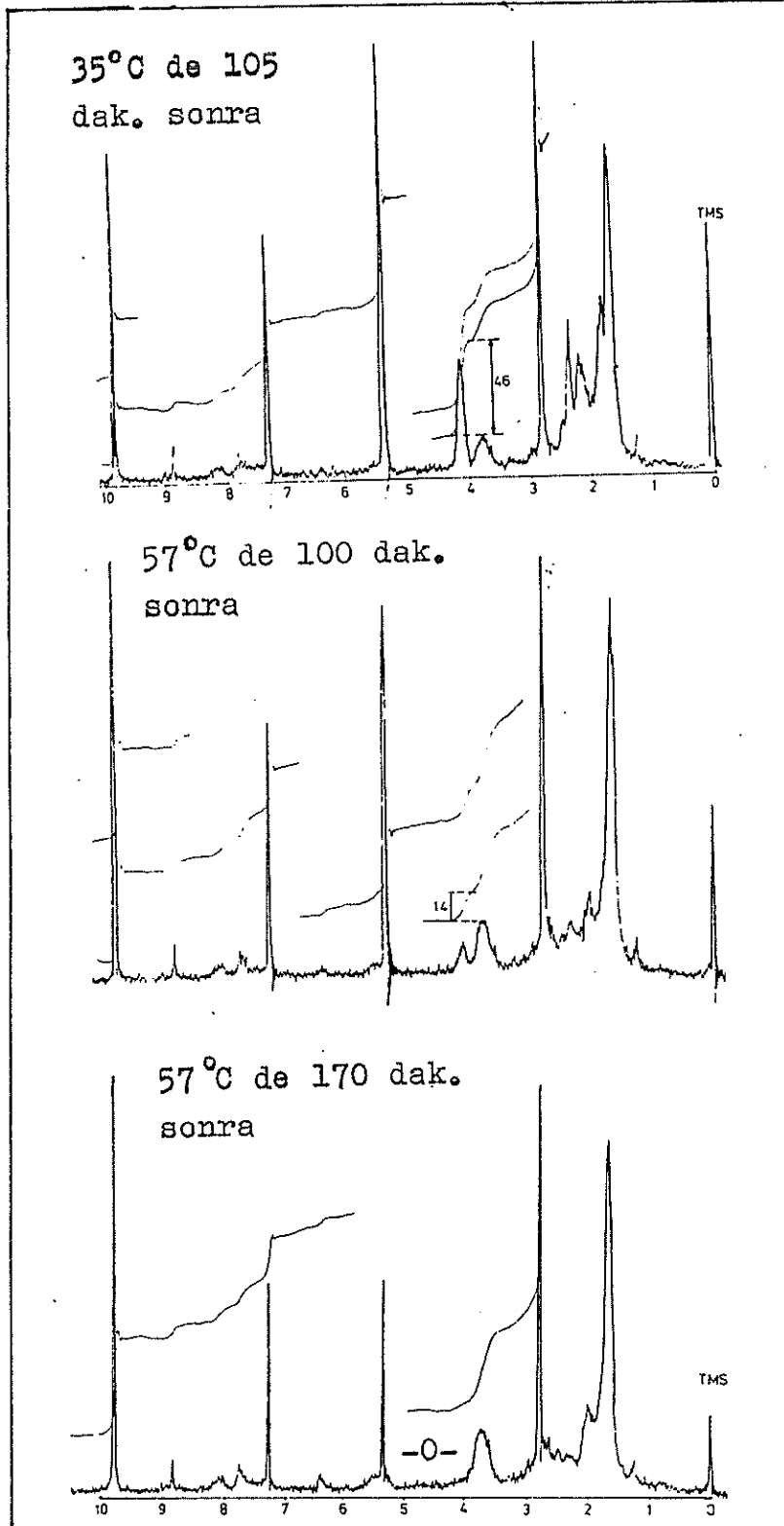
İlerideki şekil-8, 9 ve 10 ile tablo-1 e bakılırsa 57°C de reaksiyon yaklaşık 3 saat içerisinde tamamlanırken, 25°C de 5 saat sonra doymuş endoperoksitin(18) yalnız yarısı parçalanmıştır. Yine reaksiyon 57°C de 3 saat içerisinde tamamlanırken, 44°C de 6 saat, 35°C de 7 saat ve 25°C de ise 27 saatte tamamlanmıştır. Daha önce de açıklandığı gibi, doymamış endoperoksit(16) için aynı şartlarda reaksiyon anında tamamlanmaktadır.



Şekil-8. CHCl_3 içinde doymuş bisiklik endoperoksitin(18) CoTPP ile farklı sıcaklıklarda parçalanma reaksiyonunu gösteren ^1H -NMR spektrumları(CDCl_3 - 60 MHz.)



Şekil-9. CHCl_3 içinde doymuş bisiklik endoperoksitin(18) CoTPP ile farklı sıcaklıklarda parçalanma reaksiyonunu gösteren ^1H -NMR spektrumları(CDCl_3 - 60 MHz.)



Şekil-10. CHCl₃ içinde doymuş bisiklik endoperoksitin (18) CoTPP ile farklı sıcaklıklarda parçalanma reaksiyonunu gösteren ¹H-NMR spektrumları (CDCl₃ - 60 MHz.)

Tablo-1. 0,807 M 2,3-dioksabisiklo [2,2,2] oktanın(18) CDCl_3 gözeltisinde % 5 CoTPP ile değişik sıcaklıklardaki konsantrasyon, zaman ve integral birimleri arasındaki bağıntılar.

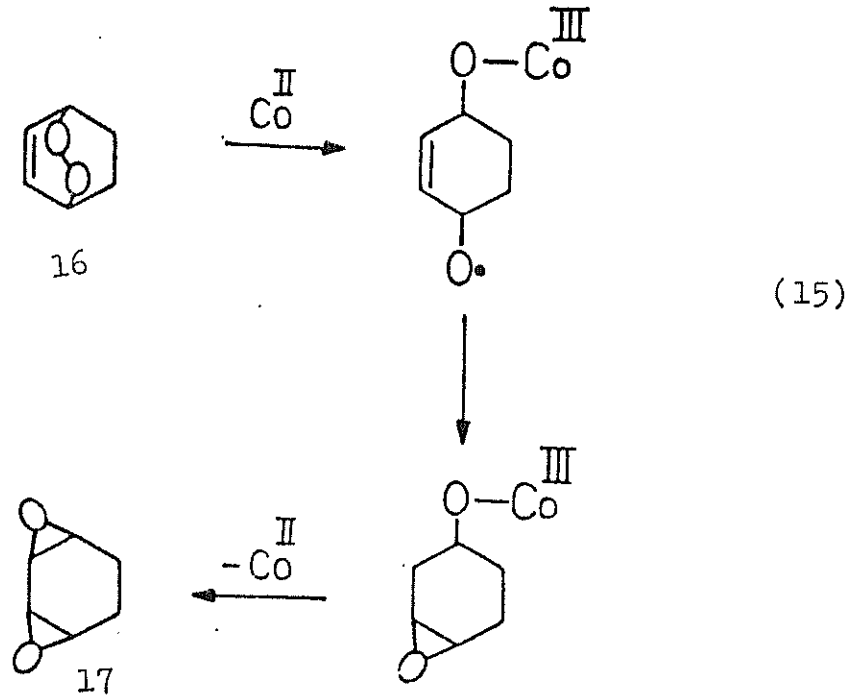
No	Sıcaklık($^{\circ}\text{C}$)	Konsantrasyon(mol/lt)	Zaman(dak.)	İnteg. Bi.
1	25	0,807	0,0	85
2	"	0,674	10	71
3	"	0,598	120	63
4	"	0,465	270	49
5	"	0,114	1200	12
6	"	0,019	1500	02
7	"	0,000	<u>1645</u>	00

1	35	0,807	0,0	94
2	"	0,635	10	74
3	"	0,524	55	61
4	"	0,395	105	46
5	"	0,300	165	35
6	"	0,180	245	21
7	"	0,094	335	11
8	"	0,000	<u>410</u>	00

1	44	0,807	0,0	100
2	"	0,654	10	81
3	"	0,454	35	65
4	"	0,371	65	50
5	"	0,306	100	38
6	"	0,194	150	24
7	"	0,024	290	03
8	"	0,000	<u>360</u>	00

1	57	0,807	0,0	76
2	"	0,616	12	58
3	"	0,414	32	39
4	"	0,287	65	27
5	"	0,147	110	14
6	"	0,000	<u>170</u>	00

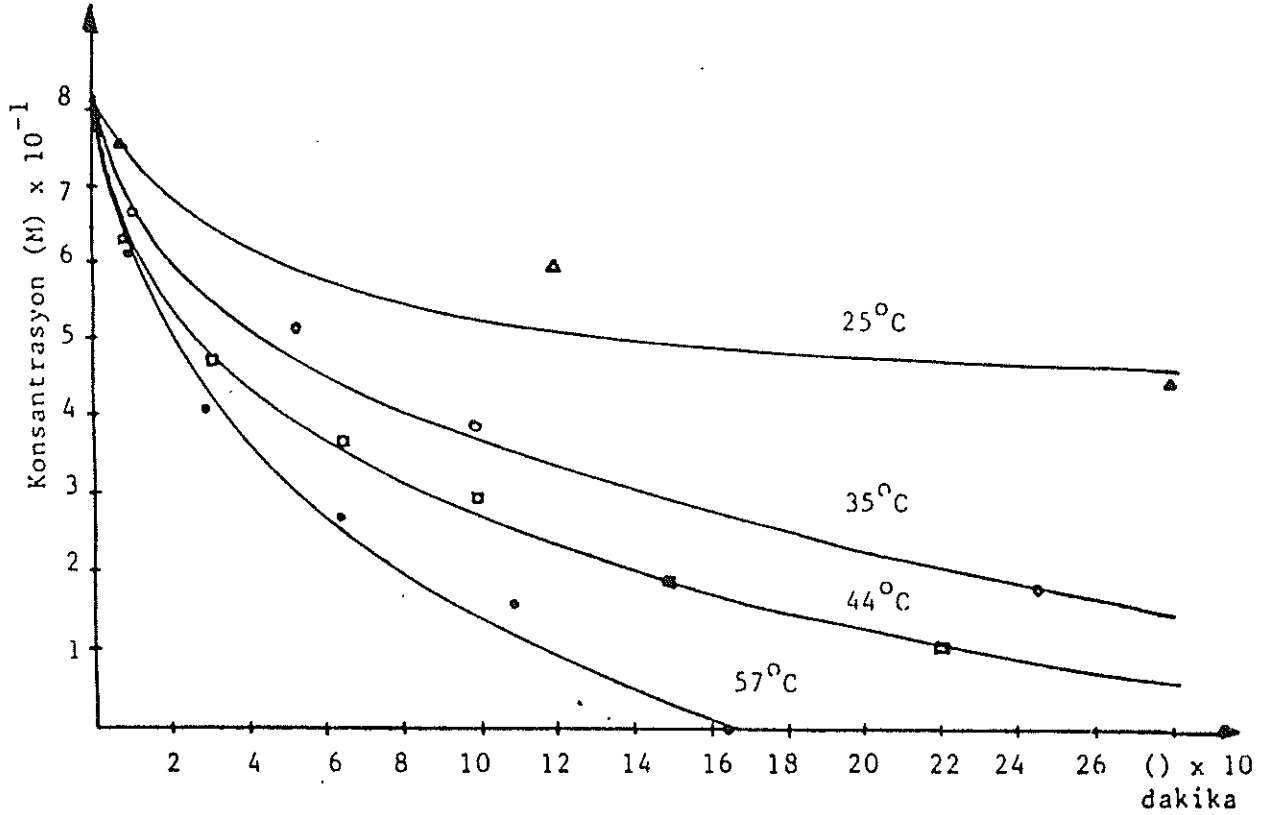
Hem doymuş hem de doymamış endoperoksitlerin CoTPP ile reaksiyonlarında (molekülde çift bağ olsun-olmasın) ilk kademe CoTPP'nin oksijen-oksijen bağını parçalamasıdır. Reaksiyon mekanizması aşağıda gösterilmiştir. Doymuş endoperoksitlerde



ilk kademe oksijen-oksijen bağının parçalanması olup, bu reaksiyonda anında tamamlanması gerekir. Halbuki farklı sıcaklıklarda olan parçalanma, tablo-1 ve şekil-8, 9, 10 ve 11 de görüldüğü gibi ilk dakikalarda doymuş endoperoksitin(18) yaklaşık olarak % 25'inin hemen parçalandığı ve daha sonra da parçalanma hızının yavaşladığı anlaşılmaktadır. Böyle bir durum doymamış endoperoksit(16) için söz konusu değildir. Bu gözlem zamanla katalizörün (CoTPP' nin) zehirlenerek etkisini, kaybettiğini göstermektedir. Böyle bir zehirlenme doymamış endoperoksitlerde gözlenmemiştir⁶. Doymuş endoperoksitin(18) parçalanma reaksiyonunda katalizör zehirlendiğinden dolayı düşünülen kinetik çalışma yapılamadı.

O halde doymuş endoperoksitlerde katalizörü etkileyen faktörler nelerdir? Doymuş ve doymamış endoperoksitlerde parçalanma ürünleri farklı bileşikler olduklarından, oluşan bu ürünler katalizörü zehirleyebilir. Doymamış endoperoksitlerde

genelde bis-epoksitler meydana gelmektedir. Epoksitlerin katalizör üzerine herhangi bir etkisi yoktur. Diğer taraftan, doymuş endoperoksitlerin parçalanmasında çeşitli ürünler meydana



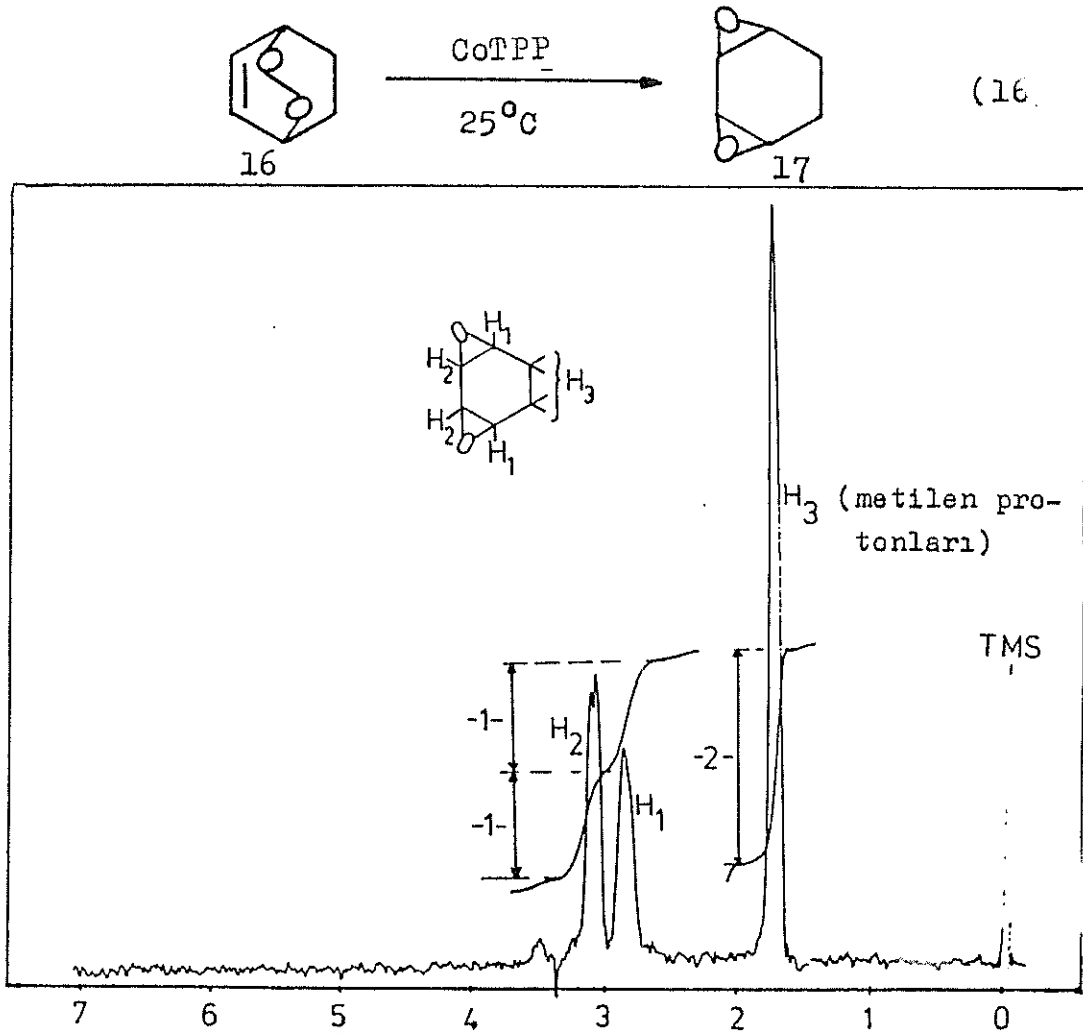
Şekil-11. 2,3-Dioksabisiklo [2,2,2] oktanın(18) 0,807 M CHCl_3 çözeltisinin % 5 CoTPP ile farklı sıcaklıklarda parçalanmasında konsantrasyonun zamana göre değişimi.

gelmektedir. Bu ürünler giriş bölümünde şema-1 ve şekil-7 de görüldüğü gibi karbonil ve alkol fonksiyonel grubunu içeren bileşiklerdir. O halde katalizörün sadece bu fonksiyonel gruplar tarafından zehirlenebileceği tahmin edildi. Oluşan ürünlerden hangisinin katalizör üzerine zehirleyici bir etki yaptığını araştırmak için aşağıdaki deneyler yapıldı.

III.2. KARBONİL GRUBUNUN KATALİZÖRE ETKİSİ

Yukarıda katalizörü karbonil ve alkol fonksiyonel gruplarının zehirleyebileceği belirtildi. Karbonil grubunun katalizöre etkisini incelemek için çözücü olarak aseton kullanıldı. Doymamış endoperoksitin(16) asetonlu çözeltide CoTPP ile dönüşme reaksi-

yomu incelendi. Reaksiyon ürünü olan bis-epoksitin(17) ^1H -NMR spektrumu şekil-12 de görülmektedir. Buradan da görüleceği gibi epoksit protonları (H_1' ve H_1) 2,9; diğer epoksit protonları(H_2' ve H_2) 3,1 ve metilen protonları(H_3) da 1,9 ppm civarlarında rezonans olmaktadır.

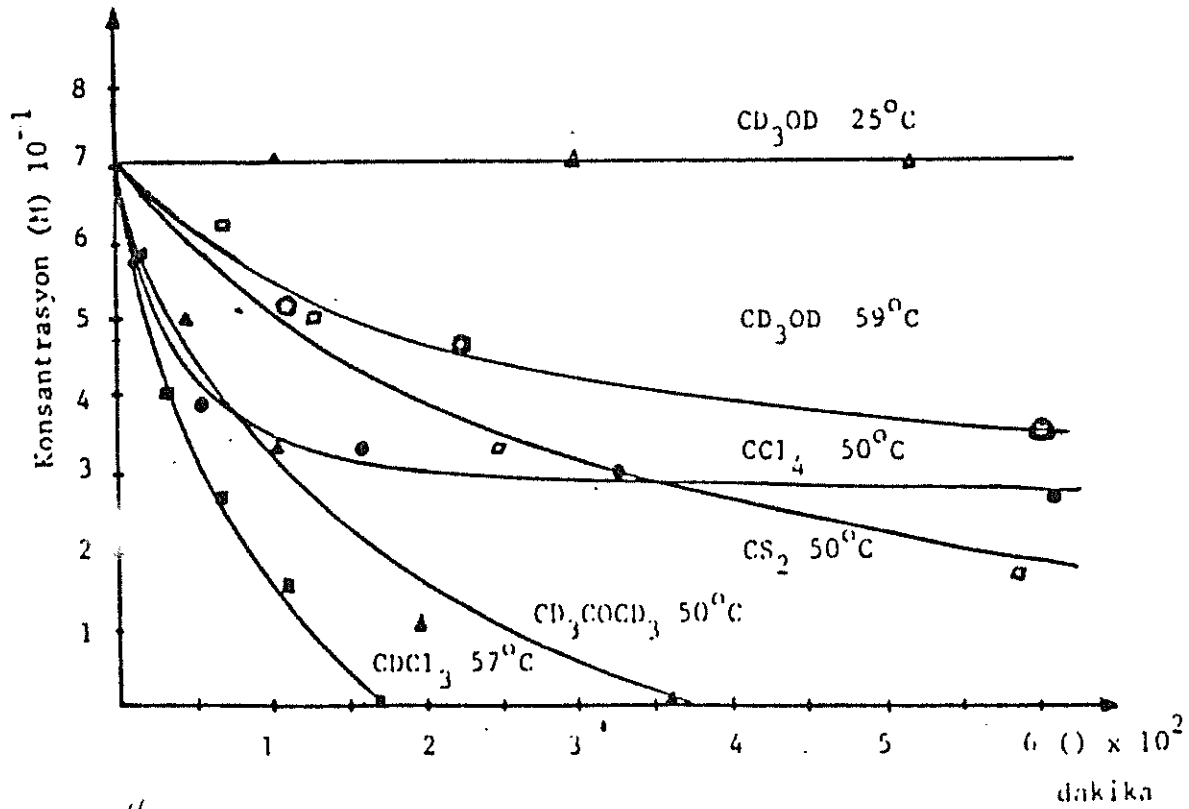


Şekil-12. 2,3-Dioksabisiklo [2,2,2] okt-5-enin(16) aseton-daki çözeltisinin % 5 CoTPP ile reaksiyonu sonucu oluşan bis-epoksitin(17). ^1H -NMR spektrumu (CCl_4 - 60 MHz.)

Doymamış endoperoksitin(16) aseton içindeki reaksiyonundan, diğer çözücülerde olduğu gibi anında bis-epoksit(17) oluşmaktadır. Doymuş endoperoksitin(13) de asetonlu ortamdaki parçalanması ileride görülecektir. Dolayısıyla bu deneyden, karbonil grubunun herhangi bir şekilde katalizörü zehirleyici bir özelliğinin olmadığı anlaşıldı.

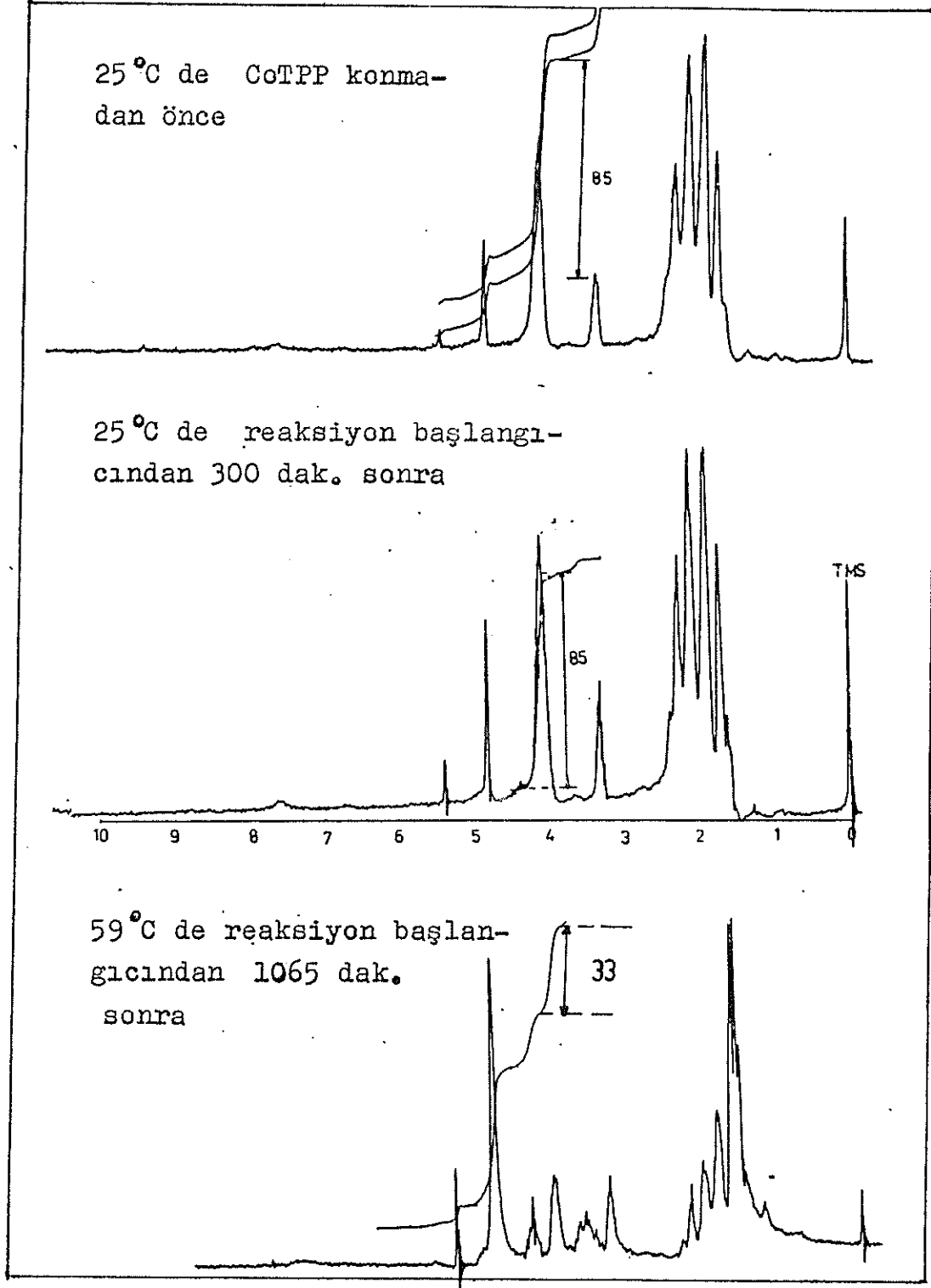
III.3. DOYMUŞ ENDOPEROKSİTİN(18) ALKOL VE DİĞER BAZI ÇÖZÜLERDEKİ PARÇALANMA REAKSİYONLARI

Karbonil grubunun katalizörü etkilemediği anlaşıldığından, alkol grubunun etkileyebileceği düşünüldü. Doymuş bisiklik endoperoksitin(18) parçalanmasında ana ürün olarak 1,4-cis-diol(21) % 28 lik bir verimle oluşmaktadır⁷. Bu deneyde çözücü olarak dötero metanol alındı ve doymuş endoperoksitin(18) parçalanması gözlemlendi. Diğer çözücüler olarak dötero kloroform(CDCl_3), karbon tetraklorür(CCl_4), karbon sülfür (CS_2) ve dötero aseton ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) alındı ve doymuş endoperoksitin(18) parçalanması gözlenerek, dötero metanoldaki parçalanmayla karşılaştırıldı.

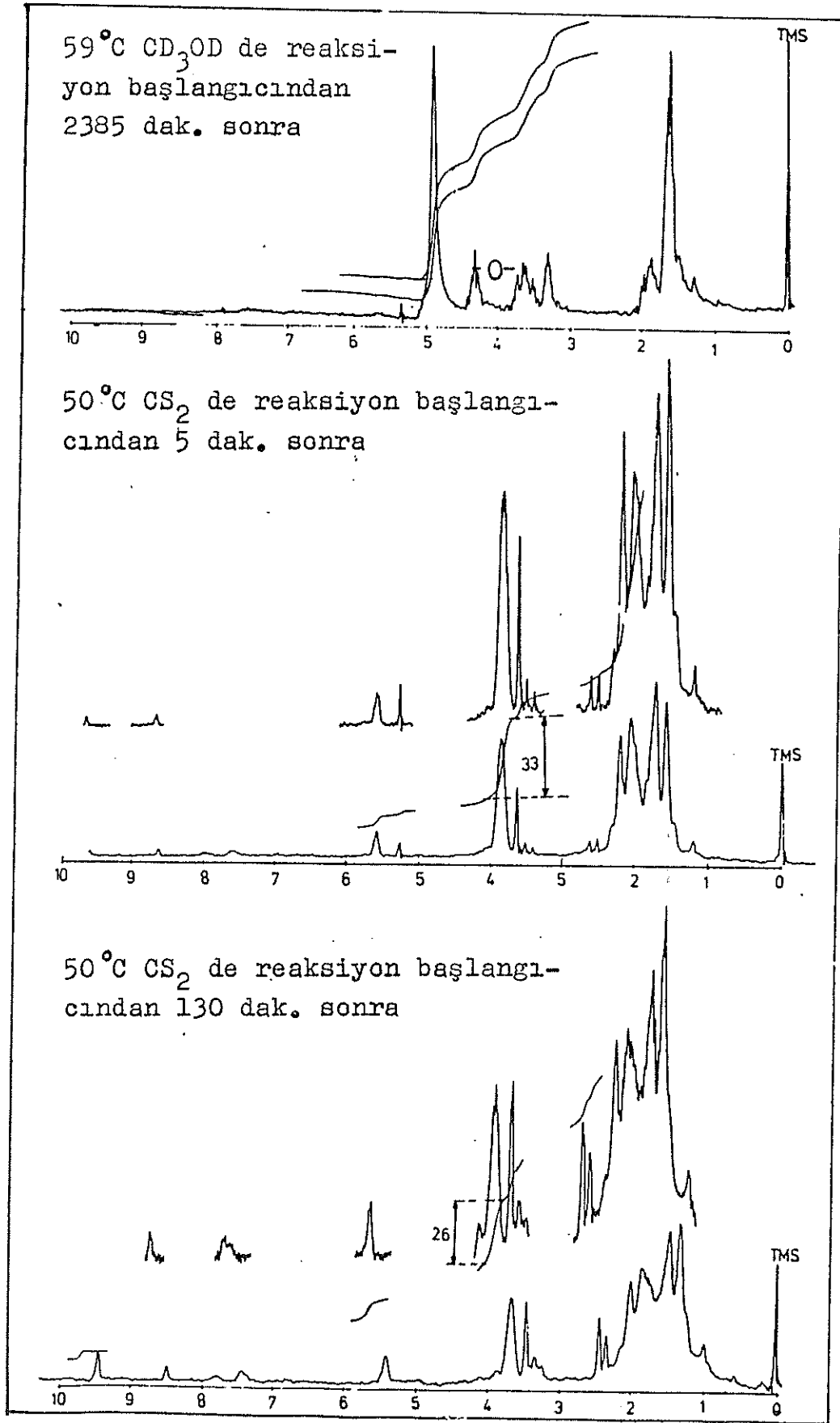


Şekil-13. 2,3-Dioksabisiklo[2,2,2] oktanın(18) farklı çözücü ve sıcaklıklarda CoTPP ile parçalanmasında konsantrasyonun zamana göre değişimi.

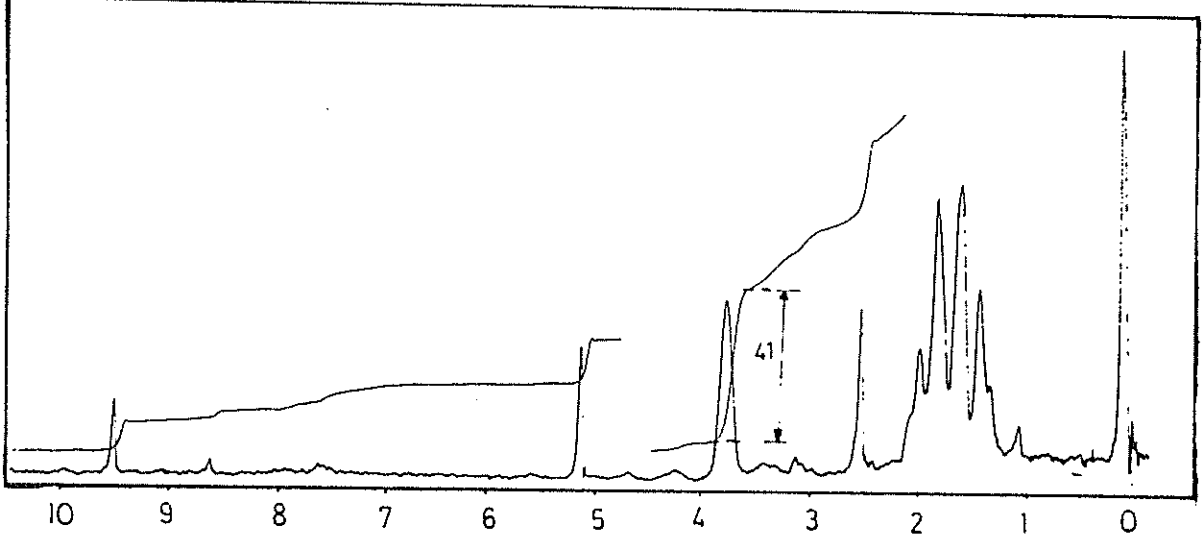
Doymuş endoperoksitin(18) bu farklı çözücü ve sıcaklıklarda CoTPP ile parçalanma reaksiyonları için, alınan ¹H-NMR spektrumlarından bazıları şekil-14, 15 ve 16 da görülmektedir.



Şekil- 14. Doymuş bisiklik endoperoksitin(18) CoTPP ile farklı çözücü ve sıcaklıklarda parçalanma reaksiyonunu gösteren ^1H -NMR spektrumları (60 MHz.)



Şekil- 15. Doymuş bisiklik endoperoksitin(18) CoTPP ile farklı çözücü ve sıcaklıklarda parçalanma reaksiyonunu göste-



Şekil-16. doymuş endoperoksitin(18) dötero asetonlu gözeltisi % 5 CoTPP ile 50°C deki reaksiyonu için, 15 dakika sonra alınan ^1H -NMR spektrumu ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ - 60 MHz.)

Tablo-2. Doymuş bisiklik endoperoksitin(18) farklı çözücü ve sıcaklıklarda CoTPP ile parçalanma reaksiyonları için, sıcaklık, çözücü, konsantrasyon, zaman, integral birimleri arasındaki bağıntılar.

No	Sıcaklık (°C)	Çözücü	Konsantrasyon (mol/lt.)	Zaman (dak.)	İntegral B.
1	25	CD_3OD	0,702	0,0	35
2	"	"	"	120	"
3	"	"	"	300	"
4	"	"	"	540	"
5	"	"	"	900	"
1	59	"	0,702	0,0	"
2	"	"	0,512	105	62
3	"	"	0,471	225	57
4	"	"	0,365	600	44
5	"	"	0,273	1065	33
6	"	"	0,099	1425	12
7	"	"	0,000	2335	00

No	Sıcaklık (°C)	Çözücü	Konsantrasyon (mol/lt.)	Zaman (dak.)	İntegral Birimi
1	50	CCl ₄	0,702	0,0	61
2	"	"	0,564	15	49
3	"	"	0,391	55	34
4	"	"	0,334	160	29
5	"	"	0,311	325	27

1	"	CS ₂	0,702	0,0	35
2	"	"	0,662	5	33
3	"	"	0,622	70	31
4	"	"	0,521	130	26
5	"	"	0,341	250	17
6	"	"	0,080	910	04
7	"	"	0,040	1610	02

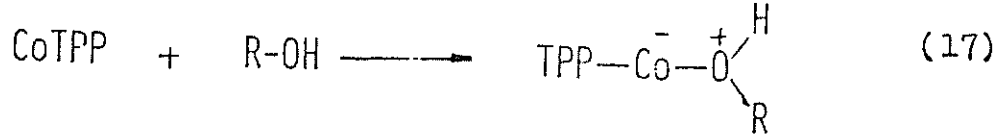
1	"	(CH ₃) ₂ CO	0,702	0,0	49
2	"	"	0,587	15	41
3	"	"	0,503	45	35
4	"	"	0,301	105	21
5	"	"	0,101	195	07
6	"	"	0,029	375	02
7	"	"	0,000	840	00

1	59	CDCl ₃	0,807	0,0	76
2	"	"	0,616	12	58
3	"	"	0,414	32	39
4	"	"	0,287	65	27
5	"	"	0,147	110	14
6	"	"	0,000	170	00

Yukarıdaki şekil-13, 14 ve 15 ile tablo-2 de görüldüğü gibi doymuş endoperoksitin(18) metanol, CCl₄, CS₂, aseton ve CHCl₃ çözücülerdeki CoTPP ile parçalanması incelendi. Metanolda oda sıcaklığında yapılan deneyde, doymuş endoperoksitin(18) hemen hemen hiç parçalanmadığı, 59°C de ise parçalanma reaksiyonunun olduğu gözlemlendi. Yaklaşık aynı sıcaklıklarda metanoldaki par-

parçalanma reaksiyonu kloroform, aseton, karbon tetraklorür karbon sülfürdekilere göre az olduğu şekil-13, 14, 15 ve 16 ile tablo-2 den görülmektedir.

Doymuş endoperoksitin(18) metanoldaki parçalanmasının diğer çözücülere göre farklı olması şöyle açıklanabilir. Co-iyonlarının oluşturduğu kare yapısındaki komplekslerin özelliklerinden biri de, O₂ gazını reversible olarak taşıyabilmeleridir. Bu kompleksler OH grublarıyla koordinasyon bağı yapabilecek özelliktedirler.

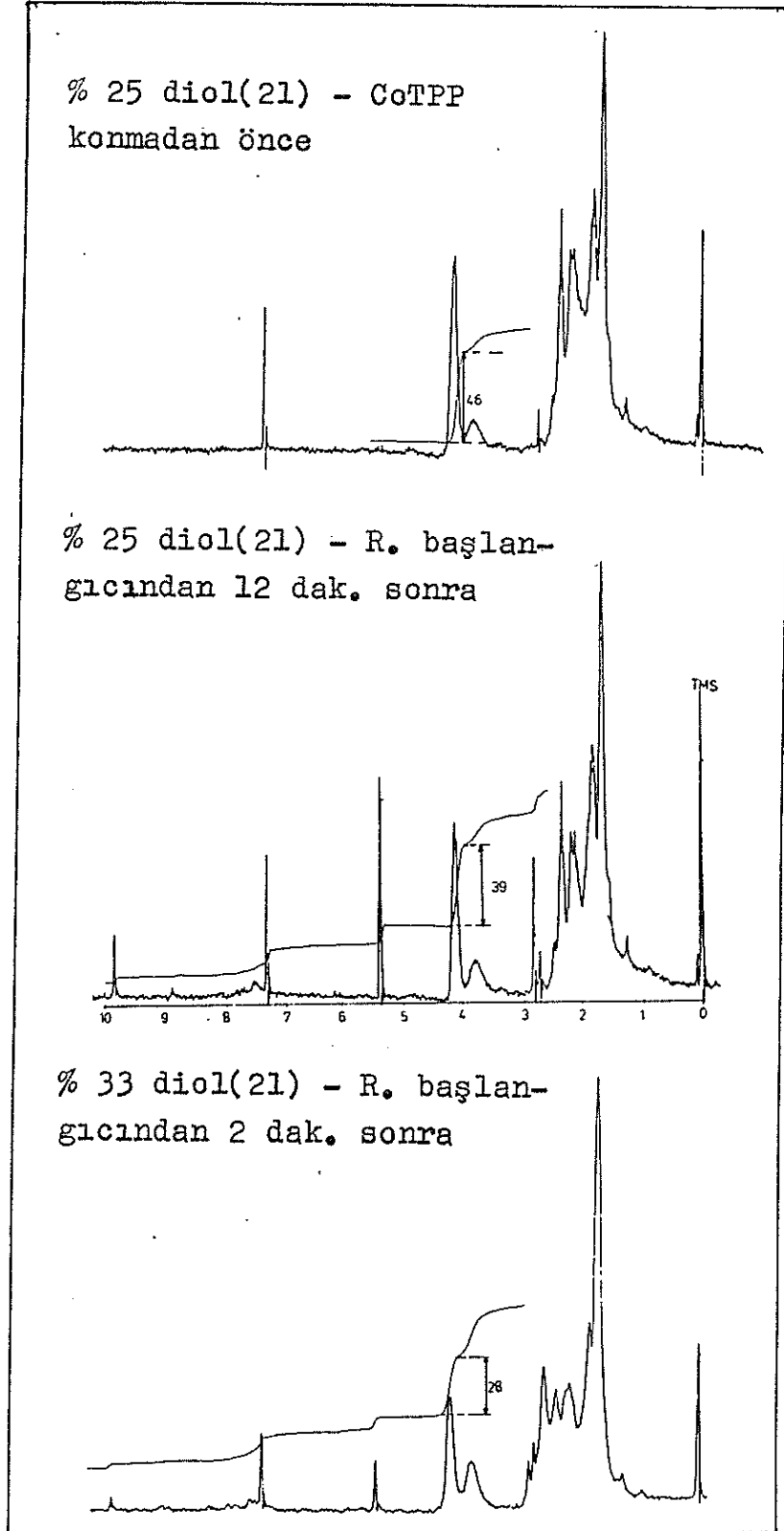


Bu nedenle, reaksiyon hızlarında gözlenen düşüşler oluşan alkol moleküllerinin CoTPP ile koordinasyon bağları yaparak katalizörü zehirlemesidir. Dolayısıyla reaksiyon hızı ilk anda çok fazla olup, diol(21) konsantrasyonu belirli bir seviyeye erişdikten sonra azalmaktadır.

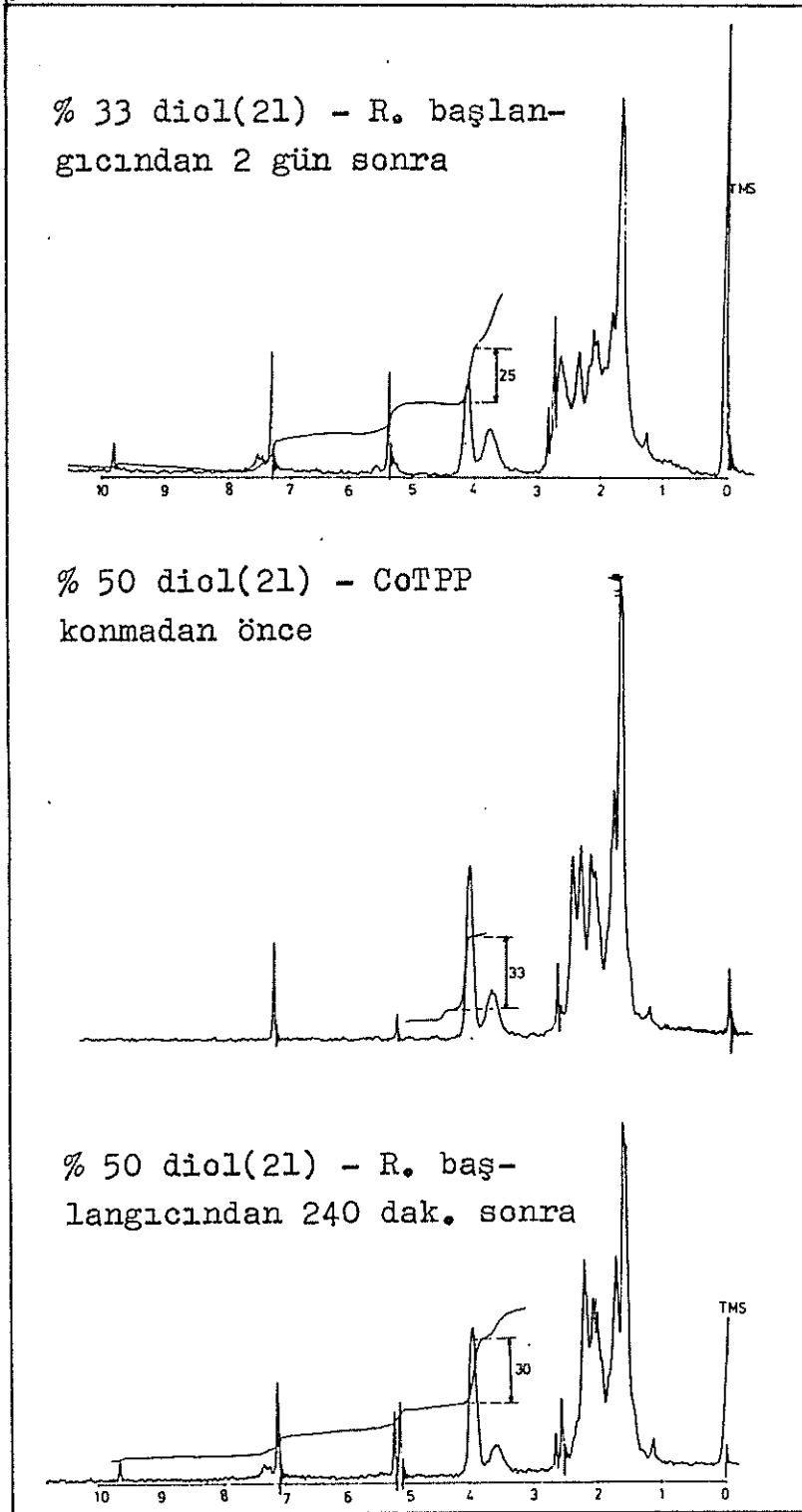
III.4. DOYMUŞ BİSİKLİK ENDOPEROKSİTİN(18) DİOLLÜ(21) ORTALDA PARÇALANMA REAKSİYONLARI

Doymuş endoperoksitin(18) parçalanma reaksiyonlarında katalizörün zehirlenmesiyle ilgili düşüncenin, doğruluğunu kanıtlamak için şu deneyler gerçekleştirildi. Reaksiyon ortamına CoTPP verilmeden önce, doymuş endoperoksit(18), başka bir yöntemle sentezlenen (denklem 13'e göre) diol(21) ile belirli bir oranda karıştırıldı. Daha sonra % 5 oranında CoTPP ilave edildi.

25°C de doymuş bisiklik endoperoksitin(18) diollü(21) ortamlarda CoTPP ile parçalanma reaksiyonları için, ¹H-NMR spektrumları alındı. Bunlardan bazıları şekil-17 ve 18 de görülmektedir.



Şekil-17. CHCl_3 içersinde doymuş bisiklik endoperoksitin (18) CoTPP ile farklı diollü(21) ortamlarda parçalanma reaksiyonunu gösteren ^1H -NMR spektrumları(CDCl_3 - 60 MHz.)



Şekil-18. CHCl_3 içersinde doymuş bisiklik endoperoksitin (18) CoTPP ile farklı diollü(21) ortamlarda parçalanma reaksiyonunu gösteren ^1H -NMR spektrumları(CDCl_3 - 60 MHz.)

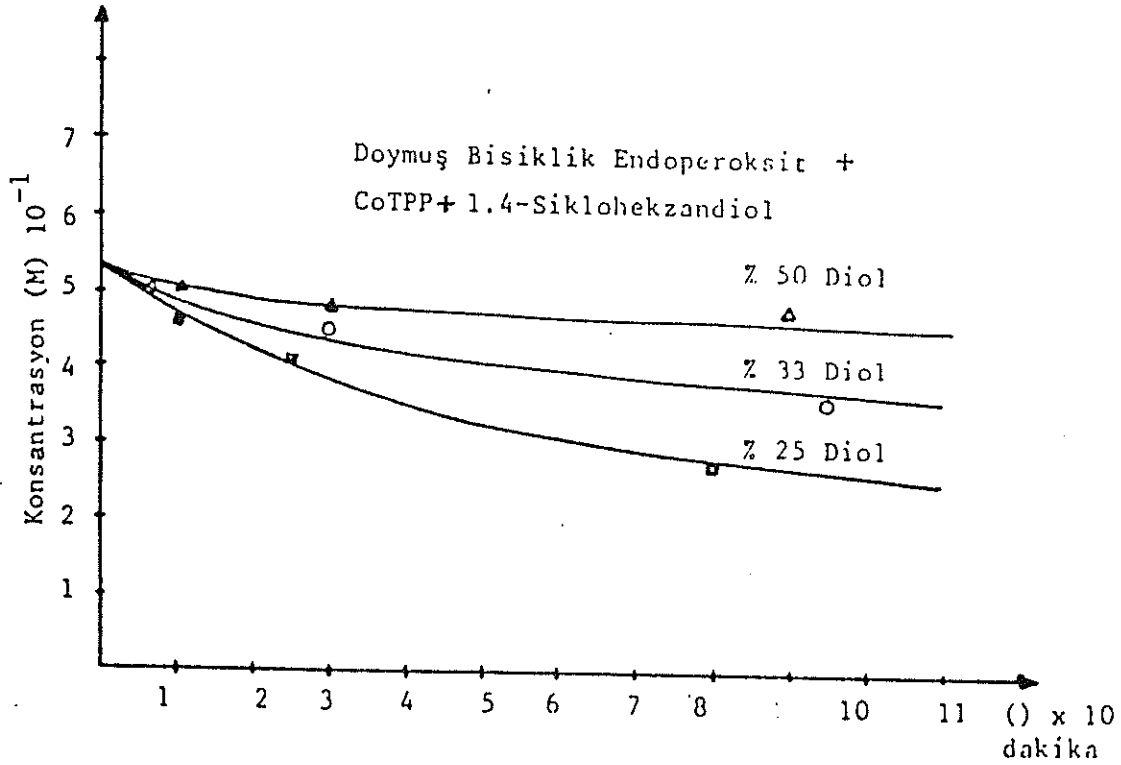
Tablo-3. 0,526 M 2,3-Dioksabisiklo [2,2,2]oktanın(18) CDCl_3 gözeltisinde CoTPP ile 25°C de reaksiyonları için, diol (21) oranı, konsantrasyon, zaman, integral birimleri arasındaki bağıntılar.

No	Diol(21) yüzdesi	Konsantrasyon(mol/lt.)	Zaman(dak.)	Integ.B.
1	25	0,526	0,0	46
2	"	0,450	12	39
3	"	0,408	25	36
4	"	0,380	80	33
5	"	0,345	105	30

1	33	0,526	0,0	29
2	"	0,505	5	28
3	"	0,455	30	25
4	"	0,395	95	22
5	"	0,345	1320	20

1	50	0,526	0,0	33
2	"	0,508	12	32
3	"	0,495	33	31
4	"	0,490	90	30,7
5	"	0,480	240	30

Şekil- 17, 18 ve 19 ile tablo-3 den görüleceği gibi doymuş endoperoksitin(18) farklı diollü(21) ortamlarda CoTPP ile parçalanma reaksiyonları gözlemlendi. Bunlardan anlaşılacağı üzere ortamdaki diol(21) konsantrasyonu artınca, reaksiyon hızında bir azalma gözlenmektedir. Hatta diol oranı % 50 olan reaksiyonda, endoperoksitin(18) parçalanması, belirli bir zamandan sonra tamamen durmaktadır. Örneğin; doymuş endoperoksitin(18) % 25 diollü(21) ortamda 105 dakika sonra konsantrasyon 0,345 M iken, % 33 diollü(21) ortamda 1320 dakika sonra 0,353 M ve % 50 diollü(21) ortamda ise 240 dakika sonra 0,480 M dir. Buradan da anlaşılacağı gibi % 25 diollü(21) ortamda belirli bir zaman sonra dönüşen doymuş endoperoksit miktarı, % 33 ve % 50 diollü(21) ortamlarda aynı zamanın en az on katı kadar bir süreye ihtiyaç duyulacağı aşıkardır.

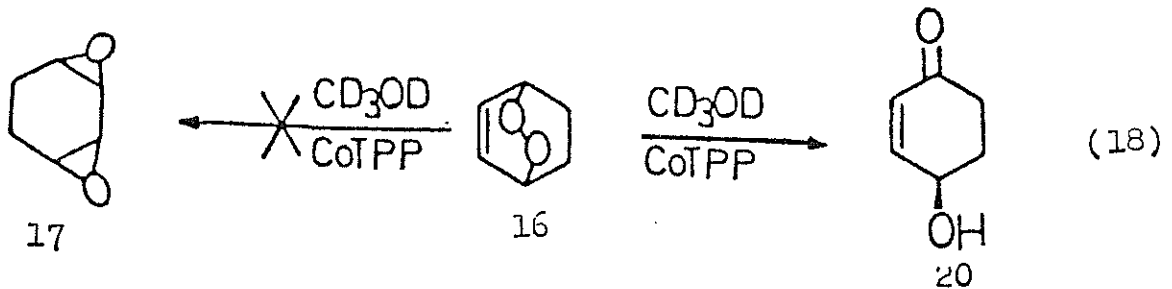


Şekil - 19. 2,3-Dioksabisiklo[2,2,2] oktanın(18) 1,4-sikloheksandiol(21) eşliğinde CoTPP ile parçalanmasında konsantrasyonun zamana göre değişimi.

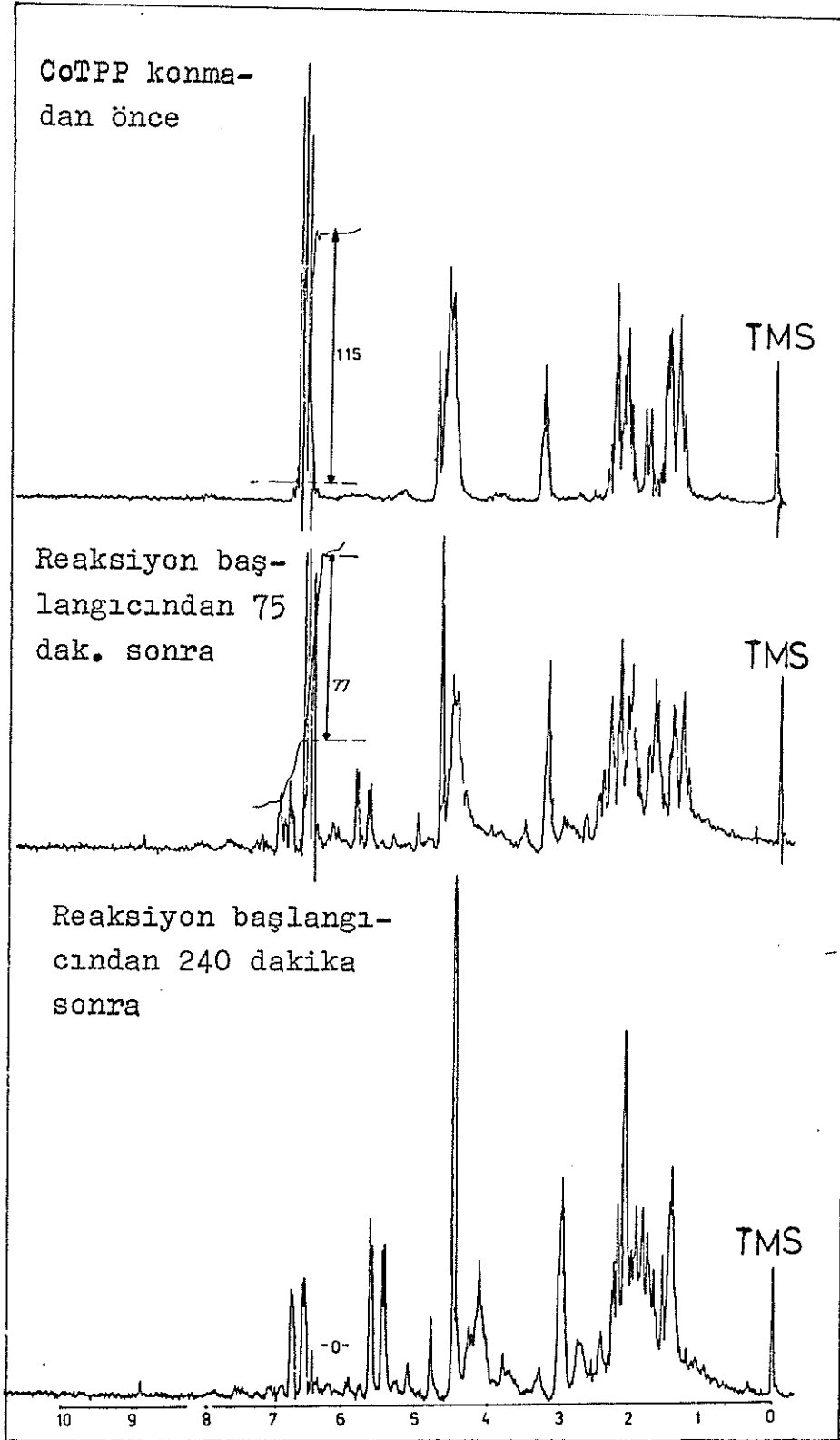
Bu gözlemler, CoTPP nin ortamda oluşan diol(21) ile gerçekten zehirlendiğini göstermektedir. Bu da alkol grublarının Co ile koordinasyon bağı yaparak, parçalanmada aktif rol oynayan merkezin bloke edilmesinden kaynaklanmaktadır.

IV. 2,3-DİOKSABİSİKLO [2,2,2] OKT-5-EN'İN(16) CD_3OD 'DE CoTPP İLE REAKSİYONU

Doymamış bisiklik endoperoksit (16) $CHCl_3$, CCl_4 gibi çözücülerde anında bis-epoksite(17) dönüşürken, oda sıcaklığın-



da metanolda yapılan reaksiyonda bis-epoksite(17) dönüşmediği



Şekil-20. Doymamış bisiklik endoperoksitin(16) metanol-
da 25°C de CoTPP ile olan reaksiyonu için, belirli zamanlarda
alınan ^1H -NMR spektrumları. (CD_3OD - 60 MHz.)

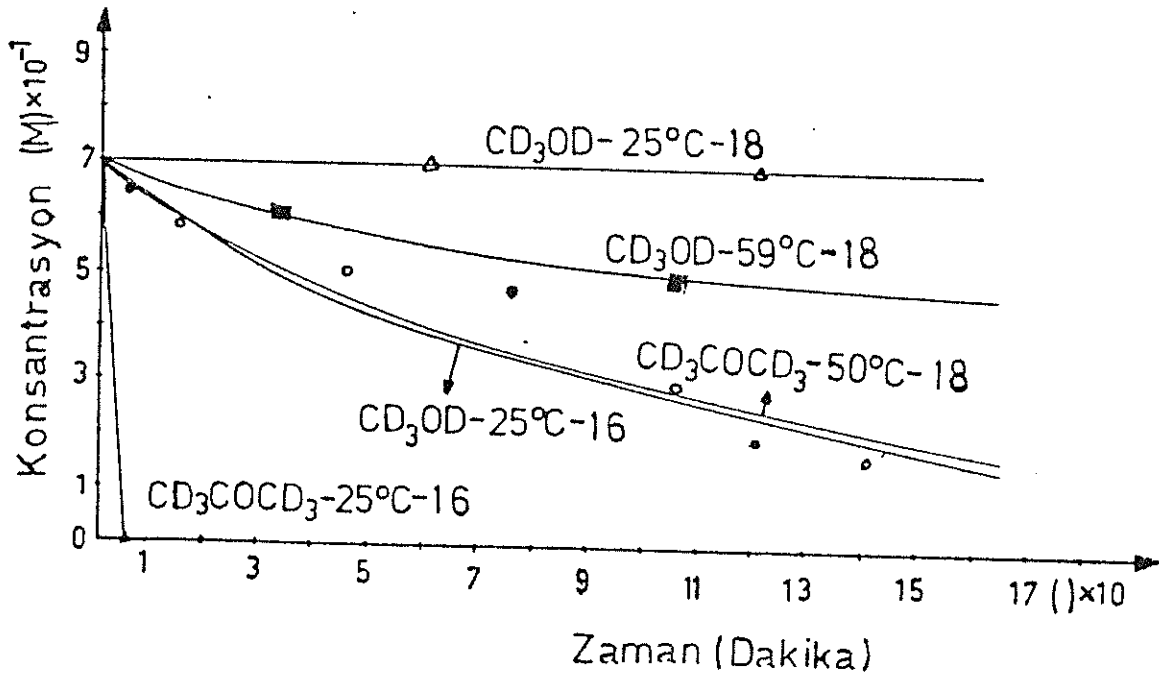
ve çok yavaş olarak doymamış hidroksi ketona (24) açıldığı gözlemlendi.

Doymamış bisiklik endoperoksitin(16) metanol içersindeki reaksiyonları için alınan ¹H-NMR spektrumlarından bazıları şekil-20 de görülmektedir.

Tablo-4. Doymamış ve doymuş bisiklik endoperoksitlerin(16 ve 18) metanol ve aseton içersinde CoTPP ile reaksiyonları için, çözücü, sıcaklık, konsantrasyon, zaman ve integral birimleri arasındaki bağıntılar.

No	Çözücü	Sıcaklık (°C)	Konsantrasyon (mol/lt.)	Zaman (dak.)	İntegral	B. Bileşik
1	CD ₃ OD	25	0,702	0,0	85	18
2	"	"	"	120	"	"
3	"	"	"	300	"	"
4	"	"	"	540	"	"
5	"	"	"	900	"	"
1	"	59	"	0,0	"	"
2	"	"	0,512	105	62	"
3	"	"	0,471	225	57	"
4	"	"	0,365	600	44	"
5	"	"	0,273	1065	33	"
1	"	25	0,702	0,0	115	16
2	"	"	0,641	5	105	"
3	"	"	0,470	75	77	"
4	"	"	0,000	240	00	"
1	(CD ₃) ₂ CO	"	0,702	0,0	55	"
2	"	"	0,000	5	00	"
1	"	50	0,702	0,0	49	18
2	"	"	0,587	15	41	"
3	"	"	0,503	45	35	"
4	"	"	0,301	105	21	"
5	"	"	0,101	195	07	"

Denklem 17 den görüleceği gibi doymamış bisiklik endoperoksit(16) doymamış hidroksi ketona(24) açılmaktadır. Dolayısıyla reaksiyonunun başlangıcından itibaren alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarından ya doymamış endoperoksit(16) ile doymamış hidroksi ketonun(24) bir karışımının yada sadece doymamış hidroksi ketonun(24) piklerine rastlanmaktadır. Doymamış bisiklik endoperoksitin(16) $^1\text{H-NMR}$ yorumu, onun sentezi kısmında verilmiştir. Doymamış hidroksi ketonun(24) $^1\text{H-NMR}$ yorumunu şekil-20'deki spektrumlardan çıkarmak mümkündür. Doymamış hidroksi ketondaki(24) çift bağ protonları 5,5-6,7 ppm civarında bir AB sistemi vermektedir. 6,7 ppm'deki OH'nin bağlı olduğu karbona komşu, çift bağ protonu dubletin dubletine (dd) ayrılmıştır. 5,6 ppm'deki çift bağ protonun ketona komşu olduğu anlaşılmaktadır. 4,5 ppm civarındaki singlet de gözücüden gelen OH protonuna aittir.



Şekil-21. 2,3-Dioksabisiklo [2,2,2] okt-5-enin(16) ve 2,3-dioksabisiklo [2,2,2] oktamin (18) farklı çözücü ve sıcaklıklarda CoTPP ile parçalanmasında konsantrasyonun zamana göre değişimi.

Reaksiyon boyunca doymamış endoperoksitin(16) reaksiyona girdiğini 6,6 ppm de tripletin küçülmesinden, doymamış hidroksi ketonun(24) oluşuna da 5,5-6,7 ppm civarındaki AB sistemini veren piklerin artışından anlaşılmaktadır. Dolayısıyla integral birimi 6,6 ppm deki triplet dikkate alınarak bulundu, Buradan da doymamış endoperoksitin(16) konsantrasyonuna geçildi.

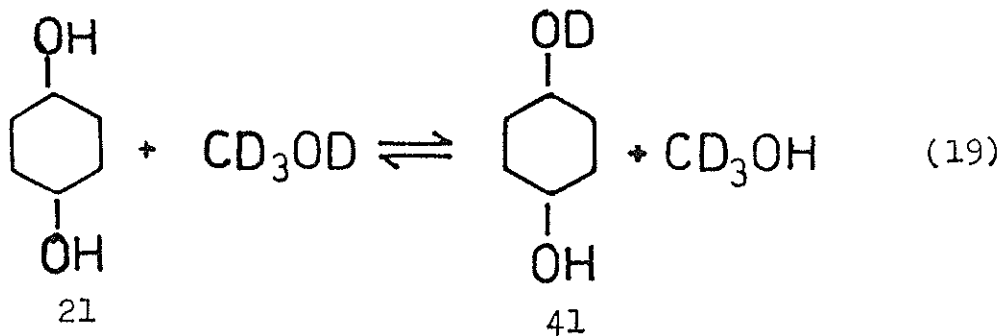
Bu reaksiyon, katalizörün metanollü ortamda reaktivitesini tamamen kaybettiğini göstermektedir.

Bilindiği gibi bisiklik doymamış endoperoksitler bazlı ortamda doymamış hidroksi ketonlara dönüşürler¹. Metanol bir Lewis bazı olduğundan endoperoksitlerin hidroksi ketona açılmasını gerçekleştirebilir. Ancak, CoTPP içermeyen bir ortamda yapılan deneyde endoperoksitin açılmadığı ve kararlı olduğu belirlendi. Böylece CoTPP nin porfirin halkasında bulunan azot atomlarının baz görevi görerek bu reaksiyonu gerçekleştirdikleri anlaşıldı.

Doymamış endoperoksitin(16) daha yüksek sıcaklıklarda CoTPP ye karşı davranışı (metanollü ortamda) incelenmedi. Çünkü yüksek sıcaklıklarda doymamış endoperoksitler, kolayca bis-epoksitlere dönüşmektedir. Doymamış endoperoksitlerin parçalanmasında ortamda katalizörü zehirleyici dioller oluşmadığından, bu peroksitler aşağı sıcaklıklarda dahi (-10°C) anında bis-epoksitlere dönüşmektedir.

V. PROTON KAYNAĞI

Doymuş endoperoksitlerin(18) farklı çözücülerde parçalandıkları zaman, oluşturdıkları ana ürünlerden birinin diol



(21) olduğu açıklandı ⁷. Burada ortaya çıkan bir soru, molekül

Yapısına giren protonların(OH) kaynağı nedir? Proton içermeyen çözücülerde de (CS_2 , CCl_4 gibi) - OH fonksiyonel grubunun oluştuğu açıkça belirlendi. Bu gözlemle, oluşan ürünlerin bir kısmının aynı zamanda proton kaynağı oldukları sonucuna varıldı. Ayrıca CD_3OD li ortamda yapılan parçalanmada ($59^\circ C$) diol- D_2 nin oluşması gerekirdi. Ancak ^1H -NMR spektrumlarında (şekil-13, 14 ve 20) CD_3OH pikinin reaksiyon esnasında giderek arttığı gözlemlendi. Bu da reaksiyonda önce Diol- H_2 oluştuğunu ve 19. denklemdeki dengeye göre $R - OH$ ile CD_3OD arasında bir değişimin olduğunu göstermektedir. Böylece bu reaksiyon, ortamda oynak döteryum olmasına rağmen, proton kaynağının ürünler olduğunu ortaya koymaktadır.

VI. SONUÇ

Bu çalışmada 2,3-dioksabisiklo [2,2,2] oktanın(18) CoTPP ile parçalanma reaksiyonu incelendi. Parçalanma hızının reaksiyon başlangıcında büyükken, daha sonra alışılmışın dışında oldukça azaldığı gözlemlendi. Halbuki doymamış endoperoksit 2,3-dioksabisiklo[2,2,2]okt-5-en(16), diğer doymamış endoperoksitler gibi anında parçalanmaktadır.

Doymuş endoperoksitin CoTPP ile parçalanma reaksiyonunun düzensiz bir hızla, hatta bazı çözücü ve sıcaklıklarda ($25^\circ C$, metanol gibi) hiç olmamasının nedenleri araştırıldı. Doymuş ve doymamış endoperoksitler, CoTPP ile parçalandığında farklı ürünler oluşmaktadır. Doymamış endoperoksitin düzenlenme ürünü olan bis-epoksitin, katalizöre hiç bir etkisi yokken, doymuş endoperoksitin parçalanma ürünlerinin etkisinin olduğu anlaşıldı. Bu doymuş endoperoksitlerin parçalanma ürünleri alkol ve karbonil gruplarını içeren bileşiklerdir. Katalizörün zehirlenmesi alkol ve karbonil grubu içeren moleküllerin her ikisinden mi yoksa bunlardan sadece birinden mi olmuştur? Yapılan inceleme sonucunda katalizöre karbonil grubunun hiçbir etkisinin olmadığı, alkol grubunun ise etkili olduğu anlaşıldı.

Doymuş endoperoksitin parçalanma hızı sıcaklıkla orantılı olarak artmaktadır.

Doymuş endoperoksitin parçalanma hızı alkol fonksiyonel grubunun olmadığı ortamlarda yaklaşık olarak birbirine yakındır. Metanol gibi OH fonksiyonel grubunun bulunduğu ortamlarda, CoTPP bu fonksiyonel grupla koordinasyon bağı yaptığı tahmin edildi. Bu tahmin, yapılan deneylerle doğrulandı. Dolayısıyla metanolde 25 °C de doymuş endoperoksit hemen hemen hiç parçalanmazken, yüksek sıcaklıkta parçalanması, bu koordinasyon bağıının yüksek sıcaklıkta oldukça azaldığını göstermektedir.

Doymuş endoperoksitin proton içermeyen çözücülerde bile CoTPP ile parçalandığında, oluşan ürünlerin dışardan proton aldıkları gözlemlendi. Dışardan alınan bu proton ya çözücüden yada reaktantdan sağlanmaktadır.

II. BÖLÜM

3,4,5,8-TETRAHİDRO-5,8-EPİDİOKSİ-1(2H) AZULENONUN(65) SENTEZ VE REAKSİYONLARI

I. GİRİŞ

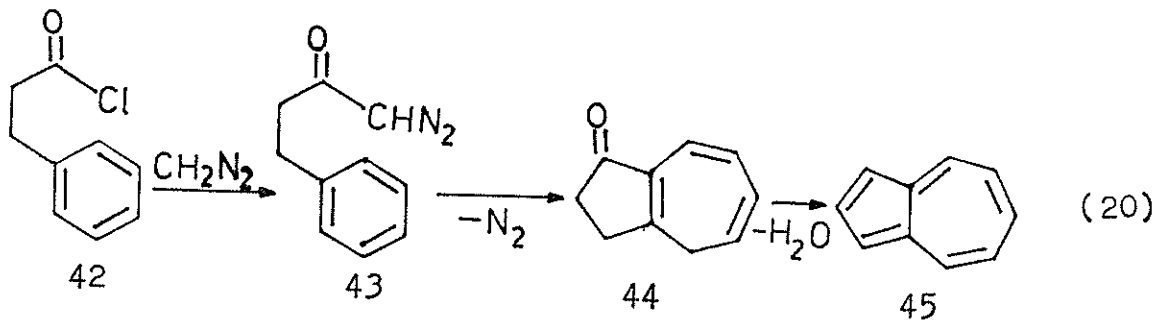
I.1. AZULEN VE AZULEN KİNONLARIN ÖNEMİ

Kekule döneminden ve kimyadaki modern yapı teorisinden önceki yıllarda kinonların kimyası, genel olarak aromatik bileşiklerin kimyasına benzetilmiştir¹³. Bu benzetme detaylı bir şekilde de değildir. Boya endüstrisinde, tıpta biyolojik elektron taşıma işlemlerinde ve diğer birçok sahalarda, onların önemi yıllarca vurgulanmıştır. 1935 de Plattern ve Pfau¹⁴ tarafından ilk önce azulen(45) sentezlendikten sonra nonbenzenoid hidrokarbonlar, bilinen aromatik bileşiklerin yeni bir sınıfını oluşturmaya başlamıştır. Daha sonraki yıllarda bu sınıfın hızlı bir şekilde gelişmesine rağmen, bugün kinon molekülleri hakkında çok az şey bilinmektedir.

Bütün nonbenzenoid hidrokarbonların en eskisi ve en çok çalışılanı azulen(45), son kırk yıl boyunca moleküler orbital teorisinin gelişmesinde önemli bir rol oynamıştır¹⁵. Bu klasik nonalternant hidrokarbon, benzenoid bileşiklerden ve diğer alternant hidrokarbonlardan farklı bir özelliğe sahiptir¹⁶.

I.2. AZULEN(45)

1980 yılında L.T. Scott ve grubu tarafından aşağıda gösterilen denkleme göre kısa yoldan yeni azulen(45) sentezi gerçekleştirildi¹⁷. Bu yolla azuleni(45) sentezlemek, bundan ön-



cekilere göre daha avantajlıdır. Bu avantaj, sentez yolunun kısa ve kolay olması, dehidrogenasyon kademesinin olmaması ve bir önceki kademesinde fonksiyonel karbonil grubunun bulunmasıdır.

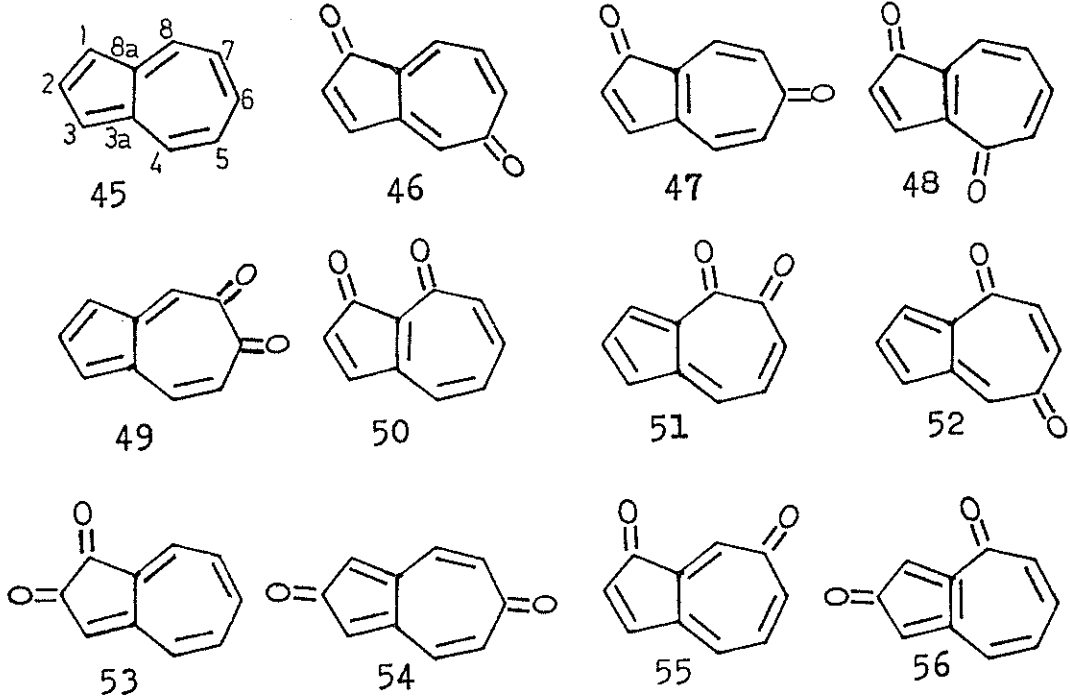
Bu sahada bilinen önemli bir reaksiyon, azulenin(45) naptaline¹⁸ termal olarak düzenlenmesidir¹⁹. Aromatik hidrokarbonların bu şekilde birbirine dönüşümünü izlemek için ¹³C'le işaretlenmiş moleküllerin kullanılması düşünülmüştür. Ancak bu sentez yolu bulunmadan önce, bilinen sentezlerden hiçbirisinin ¹³C'le işaretlenmesi (özellikle beşli halkada) mümkün olamamıştır. Örneğin Hafner - Ziegler metodu, siklopentadien anyonuyla başlar ve özellikle beş üyeli halkaya işaretleme yapılamaz. Ama denklem 20'deki sentez metodu kullanılırsa bu işaretlemeyi yapmak mümkündür²⁰.

Çok yönlü doymamış bağ ve karbonil grubu gibi fonksiyonel grupları içeren halka sistemlerinin, basit bir benzen türevinden tek bir kademede oluşumu belki de bu sentezin en ilgi çekici yönünü göstermektedir. Bir fransız grup, diazoketonun(43) farklı siklizasyonunu yayınladılar²¹. Bu farklı siklizasyonla oluşan bisiklik trienonda çift bağların durumu yukarıdaki trienondan(44) farklı olduğu belirtilmektedir.

I.3. AZULEN KİNONLAR

Azulen halkasının değişik pozisyonlarına iki karbonil grubunun girmesi ve çift bağların da birbirlerine göre konjuge olması durumlarında azulen kinonların yapısı oluşur. Dolayısıyla bu şekilde 11 tane azulen kinonun olması mümkündür. Azulenin(45) ve 11 azulen kinonun moleküler yapıları aşağıda verilmiştir.

1976'nın sonlarına doğru ilgi çekmeye başlayan bu 11 molekülün hiçbirisi sentezlenip yayınlanmamıştı. Bugüne kadar sentezlenen azulen kinonlarda genel olarak teorik ve deneysel araştırmaların sonuçları iyi bir uyum içindedir. Deneysel ve teorik sonuçlar arasındaki farklılıkların bulunduğu durumlarda, bu farklılıkların sadece teorik ifadelerde yapılan bazı sadeleştirmelerden ileri geldiği belirtilmektedir. Şimdiye kadar yapılan teorik ve deneysel çalışmaların sonucu, bir takım problemlerin çözümünde ve çözülmüş problemlerin de daha iyi anlaşılmasına yardımcı olmaktadır.



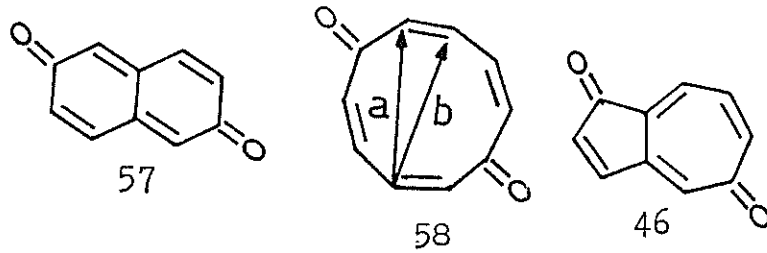
Azulenin(45) ve 11 tane azulen kinonun moleküler yapıları.

Yukarıda gösterilen azulen kinonların bir çoğu kararsızdır. Sentetik kimyacılar, elbette ayrılabilen kadar kararlı azulen kinonları bilip, sentezlemek isterler. Böyle hesaplamalar büyük titizlikle yapılabilir ama yapıldığında da mantıklı olarak olabilecek moleküllerin seçiminde oldukça yararlı olmaktadır. Burada incelemek için mümkün olan 11 azulen kinondan 1,5 (46), 1,4 (48), 1,6 (47) ve 1,2 (53) azulen kinonlar seçilerek bunların teorik ve deneysel sonuçları tartışılmıştır²².

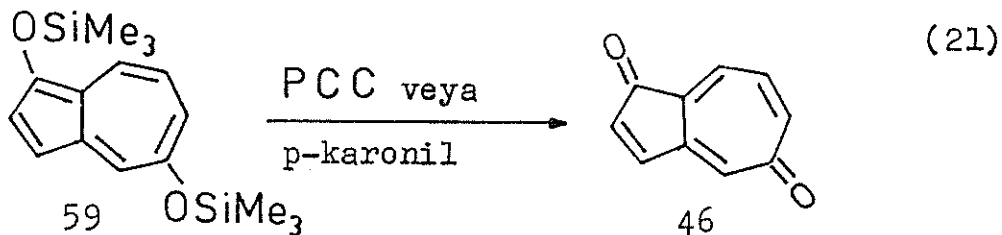
a) AZULEN KİNONLARIN KARARLILIKLARI

Azulen kinon izomerleri için yapılan teorik hesaplamalarda; en negatif oluşma ısılarına (H_f), en pozitif π -delokalizasyon enerjisine (π -DE), HOMO ve LUMO arasında en büyük enerji geçişine ve en yüksek enerjili LUMO ya sahip olan 1,5 azulen kinon(46) termodinamik anlamda en kararlı olması gerekir. Herhangi bir bileşiğin izolasyonunda, o bileşiğin ΔH_f sinin etkisi, onun kimyasal reaksiyonlara karşı direncinden ve kinetik kararlılığından dolayı etkilerden daha azdır. Özellikle bunlar dikkate alındığında; büyük bir π -DE, hemen hemen konjuge bir

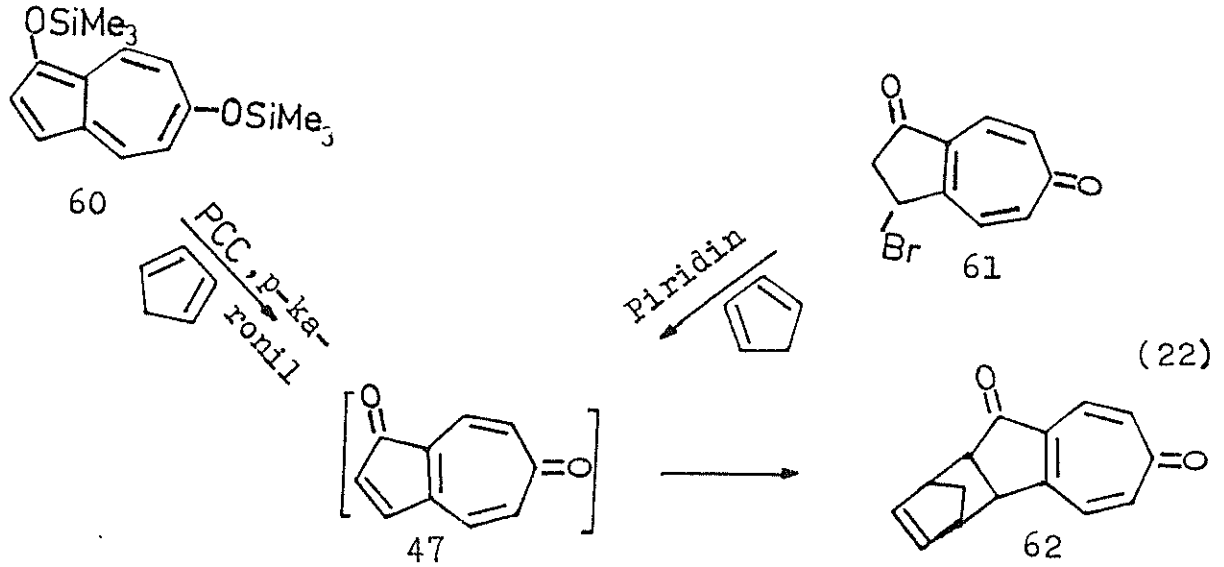
sisteme dış reaktiflerle yapılan saldırıya karşı direnci, büyük bir HOMO/LUMO geçişi genellikle dimerleşmeye karşı meylin az olduğunu ve yüksek bir LUMO enerjisi de indirgemenin ve nükleofilik saldırının uygun olmadığını göstermektedir. o zaman bütün bu değerlendirmelerden 1,5 azulen kinon(46) kinetik anlamda en kararlı olması gerekendir. Kapalı formülleri $C_{10}H_6O_2$ olan 1,5 (46), 1,6 (47) ve 1,2 (53) azulen kinonlar ile 2,6 naftakinon(57) için, ΔH_f MIND/3 (K.Cal./mol), π -DE MIND/3 (K.Cal./mol), REPE HÜCKEL/3, π -HOMO/LUMO aralığı MIND/3 (e.v.), π -HOMO/LUMO aralığı HÜCKEL(3) ve π - LUMO enerji MIND/3 (e.v.) ları hesaplanmıştır²².



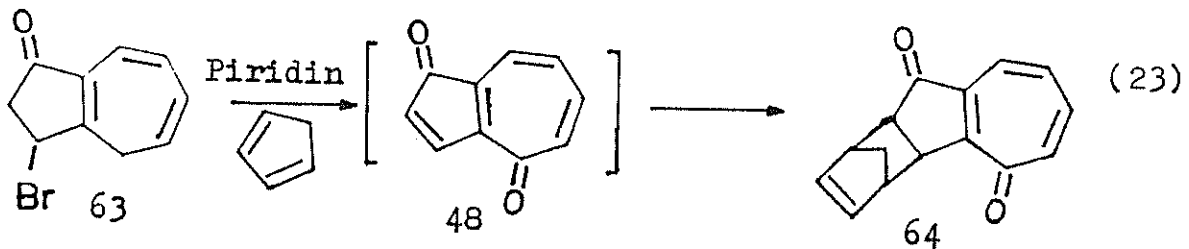
2,6 Naftakinon(57) izomeri standart madde olarak seçilmiştir. Willstter tarafından 1907 de ilk önce sentezlenen ve izoedilen bu naftakinon(57), 1,5 azulen kinonla(46) aynı kapalı formüle sahiptir²³. 1,5 Azulen kinon(46) ve 2,6 naftakinonun (57) her ikisi de teorik olarak kabul edilen 10 anulenin(58) (sırayla a ve b türevleri olarak görülebilir. 1,5 Azulen kinonun(46) 2,6 naftakinon(57) izomerine göre teorik olarak pozitif bir π -DE, büyük bir HOMO/LUMO geçişine, büyük bir LUMO enerjisine ve daha az ΔH_f değerine sahip olduğu bulunmuştur. 1,5 Azulen kinonun(46) 2,6 naftakinona(57) göre daha az ΔH_f değerine sahip olması onun gerilimli yapıda olmasına bağlanmıştır.



Denklem 21 e göre 1,5 azulen kinon(46) sentezlenmiş ve onun tamamen kararlı, kristal şeklinde bulunduğu yayınlanmıştır¹⁹. Bu yeni kinonun vakum altında 90°C de süblime edilebildiği ve bir kaç ay çözeltide ve katı halde bozunmadan kalabildiği belirtilmiştir. Bu kararlı bileşiğin şimdiye kadar sentezlenmemesi süprizdir.



1,6 (47) ve 1,4 (48) Azulen kinonlar denklem 22 ve 23 de gösterilen reaksiyonlarla sentezlenmiştir¹⁹. Bu iki azulen kinon(47 ve 48) yapılarında bir siklopentadienon halkası bulunduğundan 1,5 azulen kinona(48) göre oldukça reaktif bileşiklerdir. Bundan dolayı bu reaktif bileşikler, siklopentadien eşliğinde Diels-Alder katılma reaksiyonlarıyla kolayca yakalanabilmektedir. Fakat yakalayıcı reaktifin olmaması durumunda ürünler karışımı (dimer v.b.) elde edilmiştir. Ayrıca diğer süstitüe azulen kinon olarak bilinen 1,2 azulen kinon (53) yakın zamanda Morita ve grubu tarafından sentezlenerek izole edilmiştir^{24,25}.

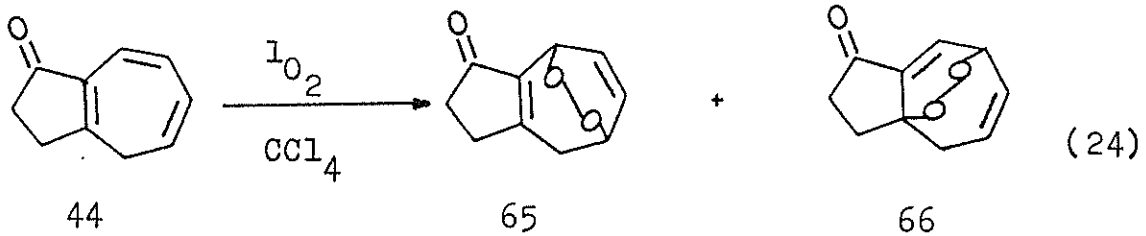


b) AZULEN KİNONLARIN İNDİRGEME POTANSİYELLERİ¹⁶

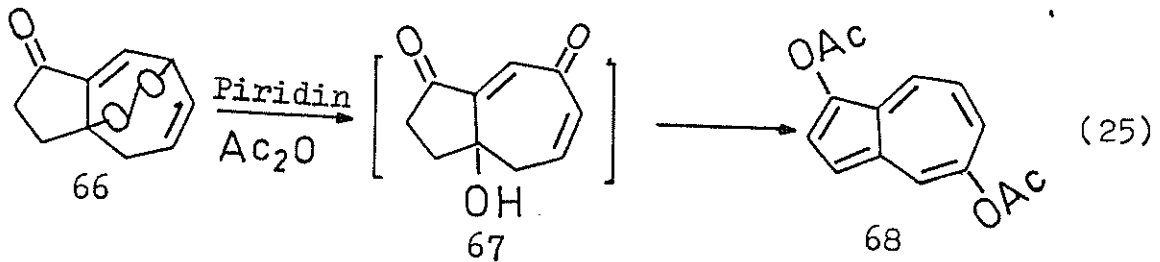
Kinonların redoks özellikleri bir asır boyunca büyük oranda dikkatleri üzerine çekmiştir. Yapılan hesaplamalara (π - LUMO enerjilerine) göre 1,5 (46) ve 1,2 (53) azulen kinonların her ikisi de 2,6 naftakinondan(59) daha zor indirgenmesi gerektiğini, 1,5 (46) ve 1,2 (53) azulen kinonların indirgenme potansiyellerinin tetra kloro p-benzokinondan (p-karonil) bile düşük olması gerektiğini bildirmiştir. Bütün azulen kinonların halihazırda indirgeme potansiyelleri henüz hesaplanmamış olmasına rağmen 1,6 (47) ve 1,4 (48) azulen kinonların indirgenme potansiyelleri, onların sentezleri için PCC gibi oksitleyici olarak kullanılan p-karonilden fazla olamaz.

I.4. AZULEN KİNONLARIN SENTEZİ²⁶

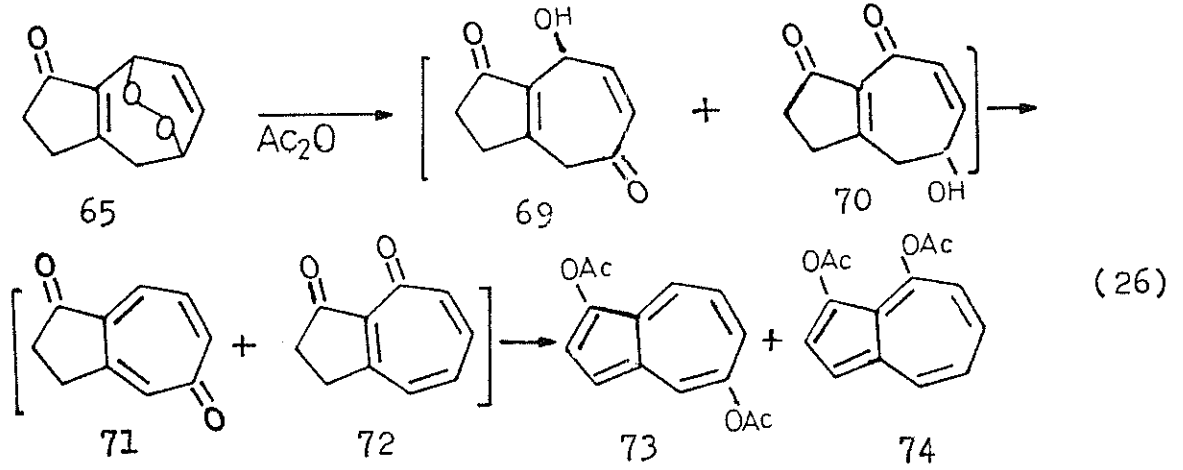
Kolayca bisiklik trienondan(44), singlet oksijenle($^1O_2$) katılma reaksiyonu sonucu denklem 24 de gösterilen ürünler oluşmaktadır. 3,4,5,8-tetrahidro-5,8-epidioksi-1(2H) azulenon (65) diğer ürüne göre oldukça fazla oluşmaktadır.



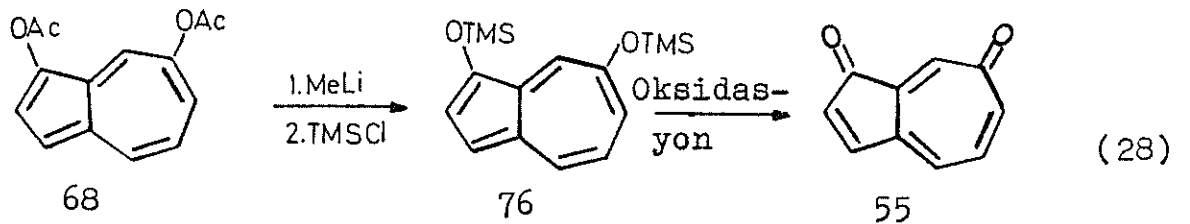
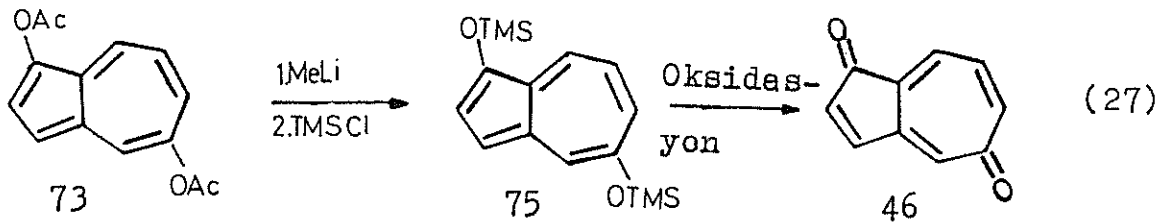
Bisiklik trienondan(44) istenen azulen kinonun sentezlenmesi için istenen pozisyonda bir oksijenin girmesi gerekir. 1,5 Azulen kinonun(46) oluşması için 5; 1,7 azulen kinon için de 7 pozisyonunda birer oksijenin girmesi gerekmektedir.



Piridinli ortamda 3,4,7-trihidro-3a,7-epidioksi-1(2H) azulenon(66) aset anhidritle muamele edilerek denklem 25 de görülen azulen diasetat(68) bileşiği sentezlenmiştir. Benzer yolla 3,4,5,8-tetrahidro-5,8-epidioksi-1(2H) azulenon(65) da iki tane diasetatlı azulenleri vermiştir. Moleküldeki oksijenlerin



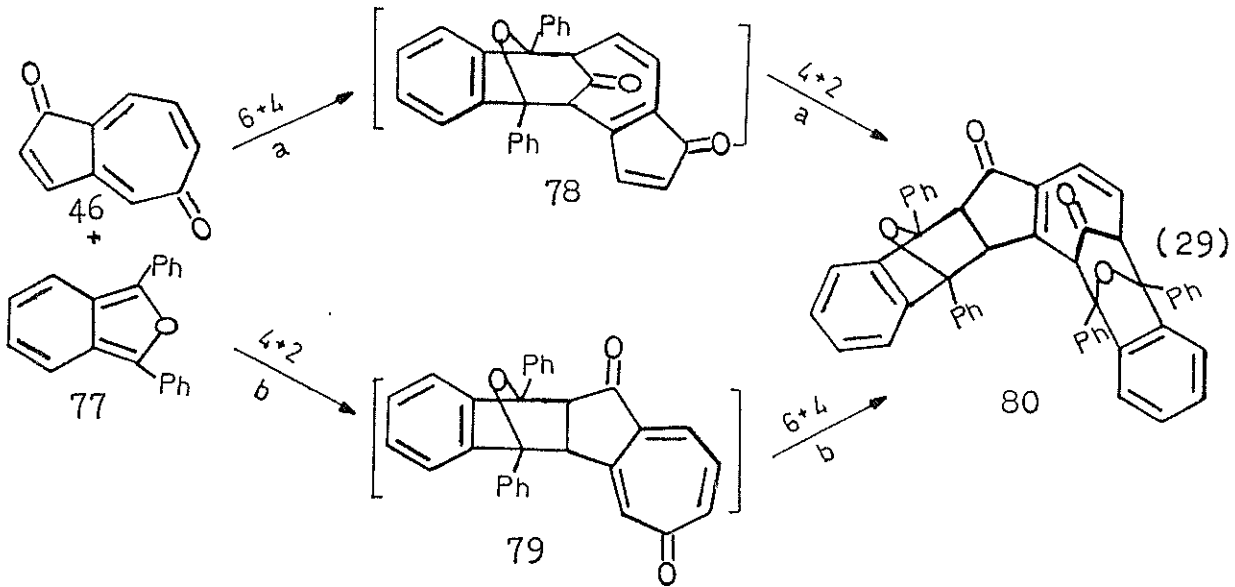
etkinliklerine göre ürün dağılımı değişmektedir. Ac'nin bağlanması etkin olan oksijenendir. Dolayısıyla 3,4,5,8-tetrahidro-5,8-epidioksi-1(2H) azulenonda(65) 5 durumundaki oksijen etkiliyse 1,5 diasetatlı ürün(73) daha çok oluşacaktır.



İki kademede kolayca trienondan(44) elde edilen diasetatlı azulen kinonlar(68,73 ve 74), azulen kinonlar için ümit kaynağıdır.

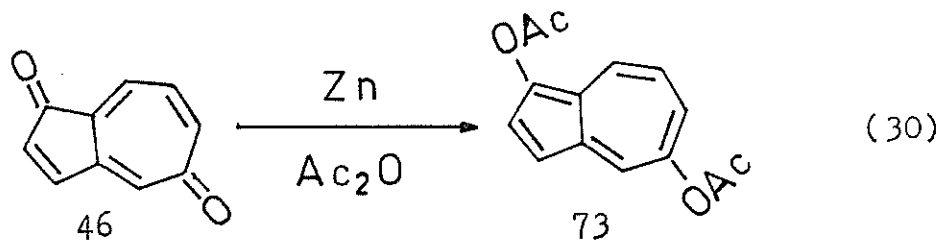
1.5. AZULEN KİNONLARIN BAZI REAKSİYONLARI²⁶

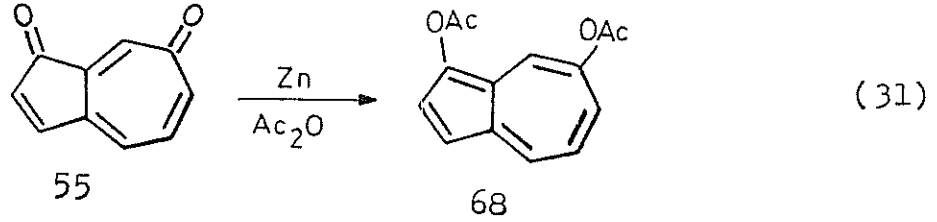
Azulen kinonların reaktifliği için, onların basit yapıları dikkate alınarak bir şeyler söylemek mümkündür. Bütün azulen kinonlar, yapılarında bir tropon ve birde tropona bağlı beşli halka bulundurulurlar. Beşli halkası siklopentadienon özelliği taşıyan azulen kinonlar oldukça kararsız olup, laboratuvar şartlarında izole edilemezler. Ancak kararsız bileşikler bölüm II.1 a da belirtildiği gibi yakalayıcı bir reaktifle yakalanabilirler. Beşli halkası siklopentadienon özelliği taşımayan azulen kinonlarda belirli bir kararsızlık beklenmez. Bunlarda Diels-Alder katılma reaksiyonlarında elektrophil olarak davranırlar.



Reaktif bir dienofil olan difenil izobenzofuran(DPIBF) ile 1,5 azulen kinon(46), 2 : 1 oranında katılma ürünü(80) vermektedir. Siklo katılmanın a veya b ile mi olduğu hakkında bir şey söylenememektedir. İki reaktant(46 ve 77) mole-mol alındığında yine 2 : 1 oranında katılma ürününün(80) oluştuğu gözlenmiştir.

Azulen kinonların bir diğer reaksiyonu ise indirgenme reaksiyonudur.





I.6. AMAÇ

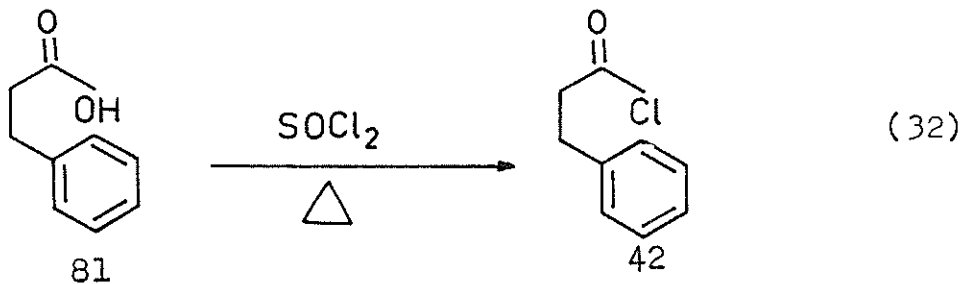
Azulen(45) ve azulen kinonlarının önemi, sentezi ve özelliklerinden bahsedildi. Azulen veya azulen kinonlar, bir seri reaksiyonların sonucu sentezlenmektedir. Bu seri reaksiyonların bir basamağı da bisiklik trienonun(44) singlet oksijenle reaksiyonu sonucu oluşan peroksit ürünleridir. Bu çalışmada 3,4,5,8-tetrahidro-5,8-epidioksi-1(2H) azulenon(65) model bileşik olarak seçildi.

Bu çalışmanın amacı, model bileşik olarak seçilen endoperoksitin(65) çeşitli kimyasal transformasyonlarının incelenmesi ve ayrı yollardan kinonların sentezlenmesidir. Daha sonraki kademelerde bu kinonların singlet oksijenle olan reaksiyonları incelenecektir.

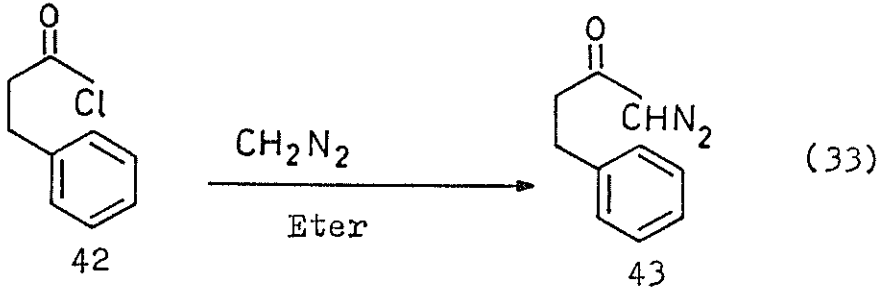
II. 3,4,5,8-TETRAHİDRO-5,8-EPİDİOKSİ-1(2H) AZULENONUN(65) SENTEZİ

II.1. 3-FENİL PROPANOİL KLORÜRÜN(42) SENTEZİ²¹

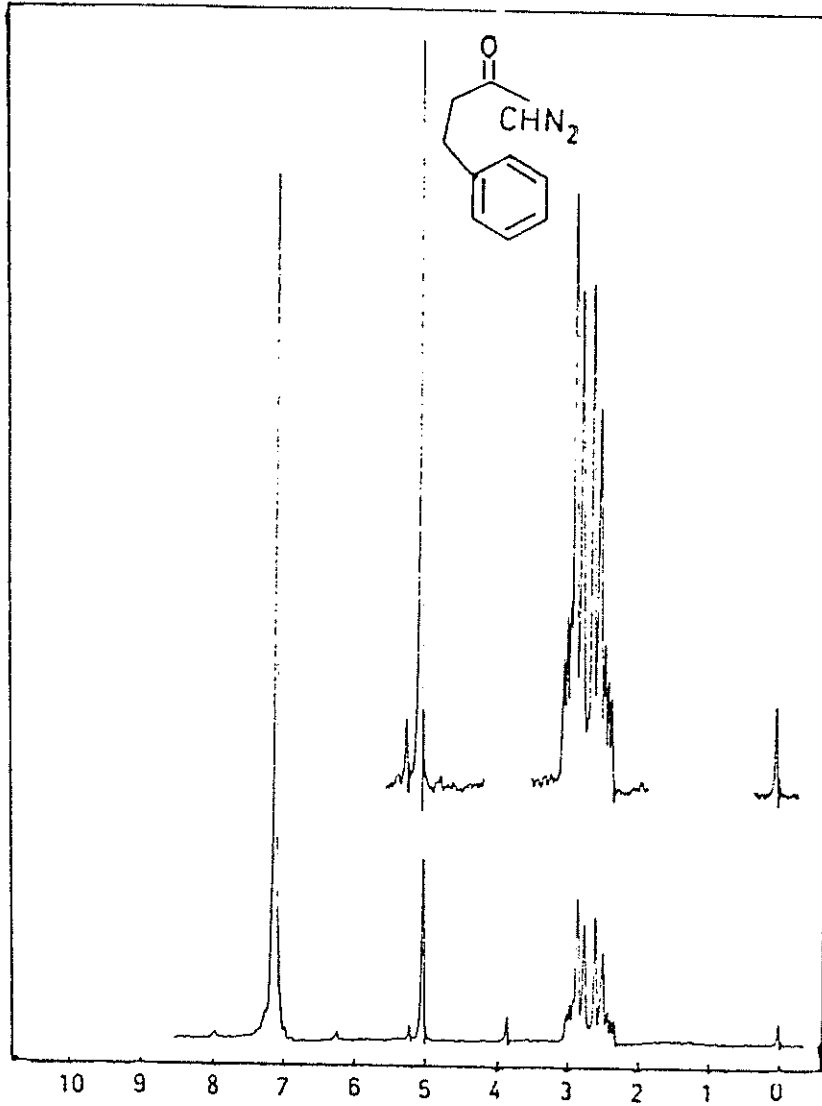
3-fenil propanoik asit(81) bir balona konarak, buna yeterli kadar tiyonil klorür(SOCl_2) damla damla verilerek ısıtıldı. Reaksiyon bitiminde SOCl_2 nin fazlası uzaklaştırıldıktan sonra yüksek sıcaklıkta 3-fenil propanoil klorür(42) elde edildi



II.2. 1-DIAZO-4-FENİL-2-BÜTANONUN(43) SENTEZİ²¹



Yeni sentezlenen diazometanın(CH_2N_2) eterli çözeltisi dışardan soğutulularak, 3-fenil propanoil klorür(42) damlatılarak karıştırıldı. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra 1-diazo-4-fenil-2-bütanon(43) elde edildi.

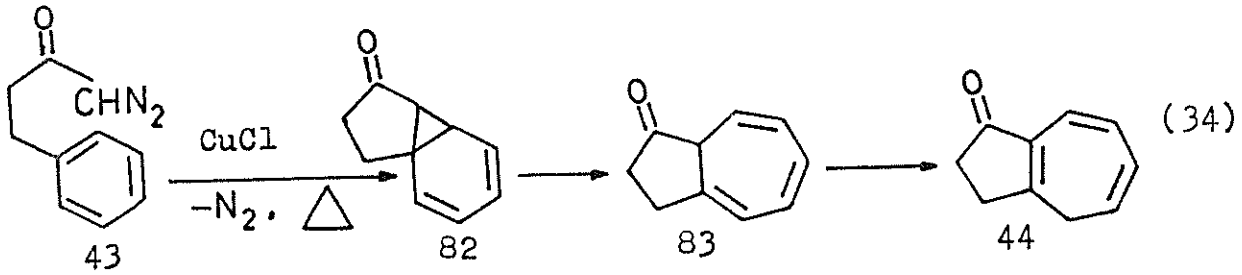


Şekil-22. 1-Diazo-4-fenil-2-bütanonun(43) ¹H-NMR spekt-
rumu (CCl_4 - 60 MHz.)

Şekil-22 deki spektruma bakılırsa; 7,1 ppm deki singlet fenil protonlarını ve 5,1 ppm deki singlet ise 1. karbondaki (azotun bağlı olduğu) protonu göstermektedir. 2,3-3.1 ppm arasındaki A_2B_2 sistemi 2. ve 3. karbonlardaki metilenik protonlara aittir. Bu protonlar iki ayrı triplet verecek gibi görüyorsa da sistemin bir tarafı karbonile diğer tarafı da fenile bağlı olduğundan tipik bir A_2B_2 sistemi çıkmaktadır. Bu bilgilerden bileşiğin(43) 1-diazo-4-fenil-2-bütanon olduğu anlaşıldı.

II. . 3,4-DİHİDRO-1(2H) AZULENONUN SENTEZİ²¹

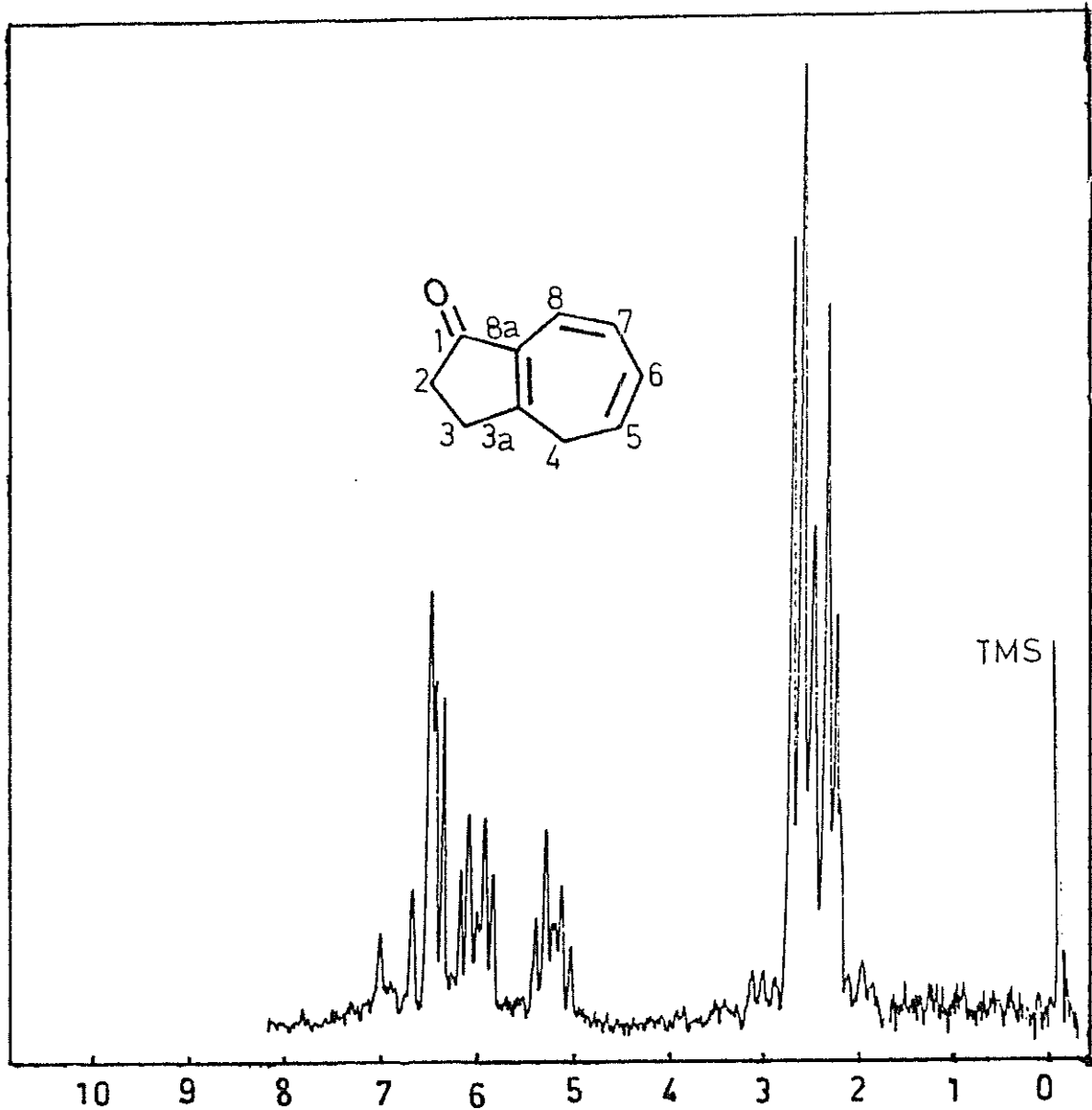
Yeni destillenen brom benzen katalitik miktarda CuCl ile. 80° C e ısıtılarak 1-diazo-4-fenil-2-bütanon(43) ilave edildi. Bu ortamda diazo ketondan(43) azot çıkışıyla ara ürün olarak



oluşan karbensterik engellemelerden dolayı senzen halkasına katılması, 1 ve 2 durumlarına olmaktadır. Kararsız norkaradien(82), hemen ham reaksiyon karışımında bisiklik trienona açılmaktadır. Reaksiyon karışımındaki konjuge olamayan bisiklik trienon(83), Al₂O₃ üzerinden süzüldükten sonra konjuge bisiklik trienona(44) dönüşmektedir.

Denklem 34 deki siklizasyon için optimum ürünün oluşmasında etkili olan bir çok değişken tayin edilmiştir. Çözücüye karben katılması bir dereceye kadar siklizasyonla yarışır. Ama brom benzendeki siklizasyon olayı, diazo ketonun (43) reaksiyon ortamına girdiği anda oluşmaktadır. Diazoketon(43), reflux olmakta olan brom benzen ile karşılaşır-karşılaşmaz azot çıkışıyla karbenin oluşması anlık bir meseledir. Brom benzen dışındaki tetrahidrofuran(THF), sikloheksan, karbon tetraklorür(CCl₄) ve klor benzen gibi çözücü ortamında kar-

ben oluşturulursa, çok az bir şekilde karbenin çözücüye katıldığı gözlenmiştir¹⁷. Reaksiyon karışımında ara ürün karbenin konsantrasyonu oldukça seyreltik olmalıdır. CuCl , susuz CuCl_2 , CuSO_4 ve metalik Cu gibi katalizörler kullanıldığında halka reaksiyonunu eşit şekilde etkilemektedir.



Şekil-23. 3,4-Dihidro-1(2H) azulenonun(44) ¹H-NMR spekt-rumu (CDCl_3 - 60 MHz.)

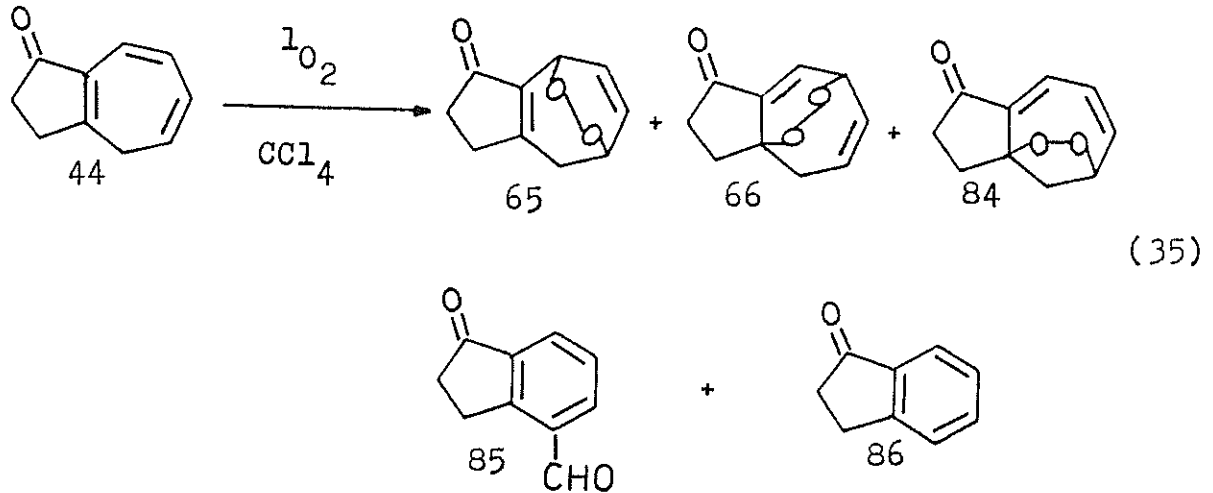
Yukarıdaki spektruma bakılırsa; 8. karbondaki proton kom-şu karbondaki bir proton bulunduğundan 6,7 ppm de dublet; 6. ve 7. karbonlardaki protonlar komşularındaki karbonlarda birer proton bulunduğundan 6,0 ve 6,4 ppm lerde dubletin dubletini

vermektedir. 5. karbondaki proton komşularındaki karbonlarda toplam 3 proton olduğundan 5,4 ppm de dubletin tripletini vermektedir. 4. karbondaki protonlar komşusundaki karbondaki(5.) bir proton olduğundan 2,8 ppm de dublet, 2. ve 3. karbonlardaki protonlar da 2,3-2,7 ppm arasında multiplet vermektedirler.

Şekil-23 deki ^1H -NMR ve deneysel kısımdaki IR spektrumlarından bileşiğin 3,4-dihidro-1(2H) azulenon(44) olduğu anlaşıldı.

II. 4. 3,4,5,8-TETRAHİDRO-5,8-EPİDİOKSİ-1(2H) AZULENON(65) SENTEZİ

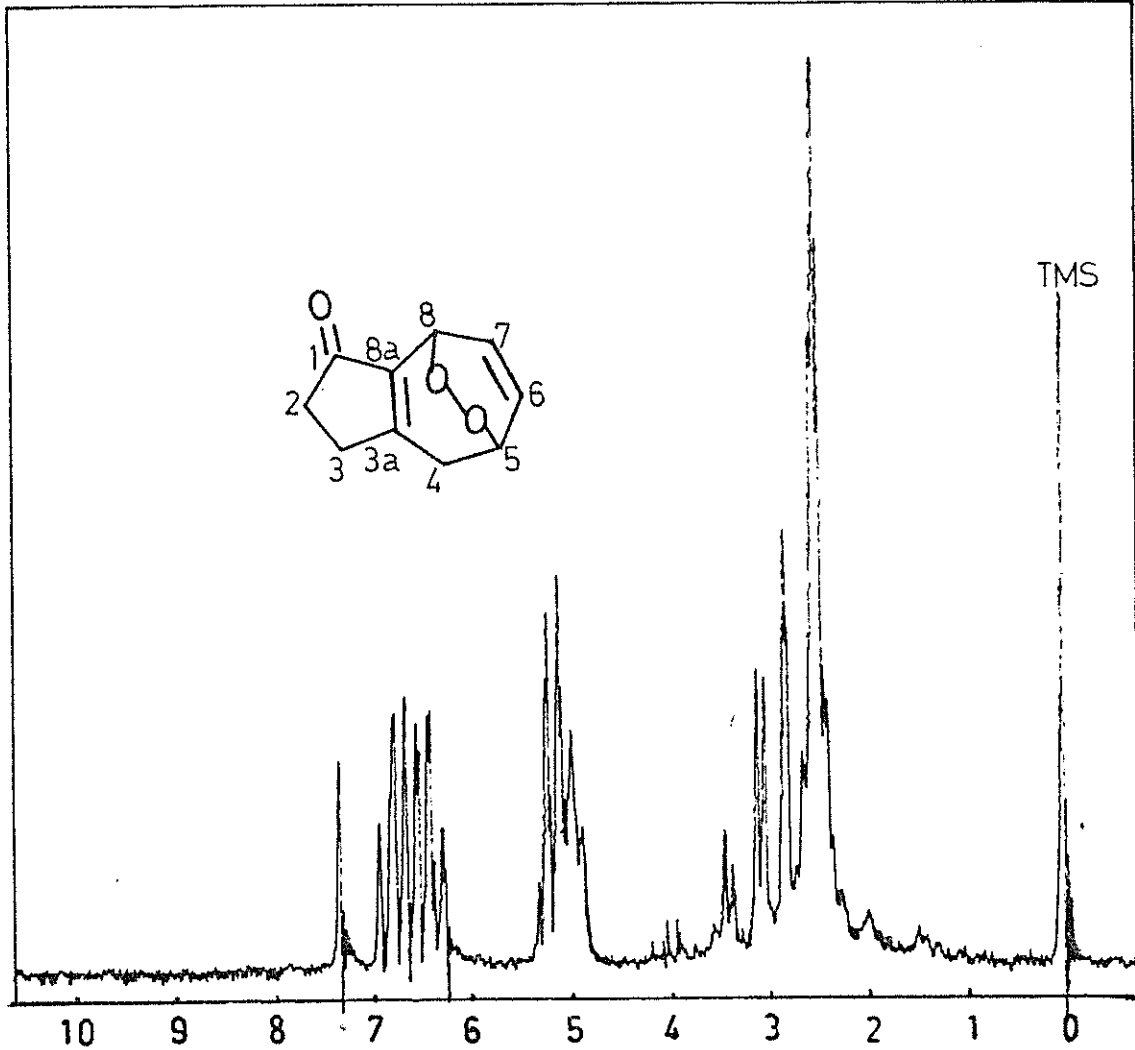
II. bölümün I.3 deki denklem 24 e göre trienonun (44) CCl_4 deki çözeltisi TPP nin katalizör olarak kullanıldığı ortamda singlet oksijenle reaksiyona sokulmuştur²⁷. Yapılan de-



neyde reaksiyon ürünleri olarak L.T.Scott'un izole ettiği iki endoperoksitin(65 ve 66) yanı sıra diğer ürünlerin(84, 85 ve 86) de oluştuğu bulundu. Bu reaksiyon sonucu oluşan ürünler (65, 66, 84, 85 ve 86) çeşitli kromatografik yöntemlerle ayrılarak yapıları spektroskopik verilerle kontrol edildi. Yapılan deneyde ana ürün olarak 3,4,5,8-tetrahidro-5,8 epidioksi-1(2H) azulenon(65) olduğu belirlendi.

Şekil-24 deki spektruma bakılırsa; 6. ve 7. karbonlardaki protonlar komşu karbonlarında birer hidrojen bulunduğundan 6,7 ve 6,4 ppm lerde dubletin dubletini(dd) vermektedir. Ayrıca 8. karbondaki proton da dd ini vermektedir. 5. karbondaki proto-

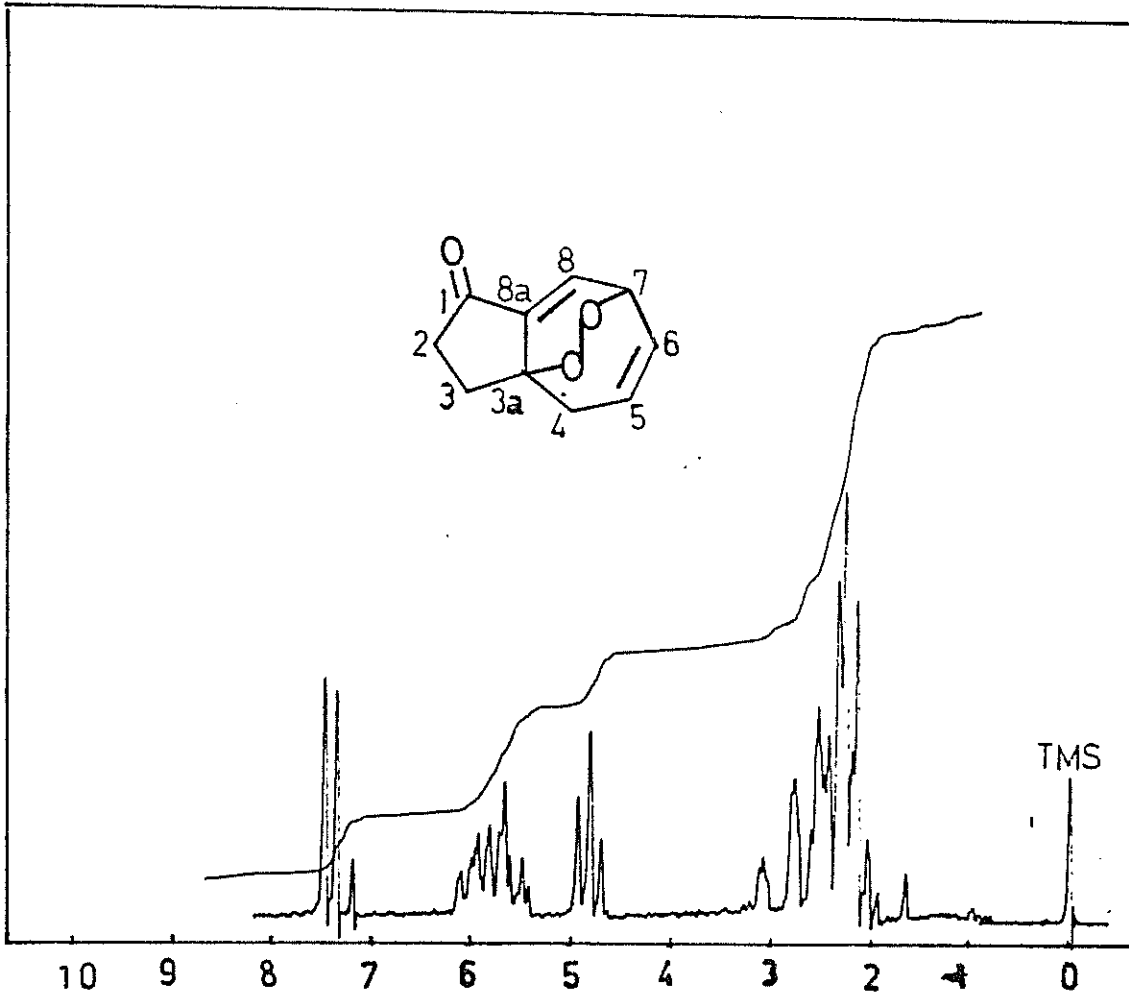
nun 5.0 ppm de bir br. triplet vermesi, bu protonun 4., 6. ve 7. karbonlardaki protonlarla etkileştiğini göstermektedir. 4. karbondaki -exo protonu, hem 4. karbondaki -endo ve 5. karbondaki protonlarla etkileşerek 3,2 ppm de dd ini verirken 4. karbondaki -endo protonunun sadece bu karbondaki -exo protonuyla etkileşerek dublet verdiği görülmektedir. Ayrıca 2. ve 3. karbonlardaki protonlarda 2,4-2,7 ppm arasında multiplet vermektedir.



Şekil-24. 3,4,5,8-Tetrahidro-5,8-epidioksi-1(2H) azuleno-6(5H) ¹H-NMR spektrumu. (CDCl₃ - 60 MHz.)

Şekil-25 deki spektruma bakılırsa; 8. karbondaki proton komşu karbondaki tek protondan etkilenecek 7,5 ppm de dublet (d), 6. karbondaki proton komşu karbonlardaki protonlarla et-

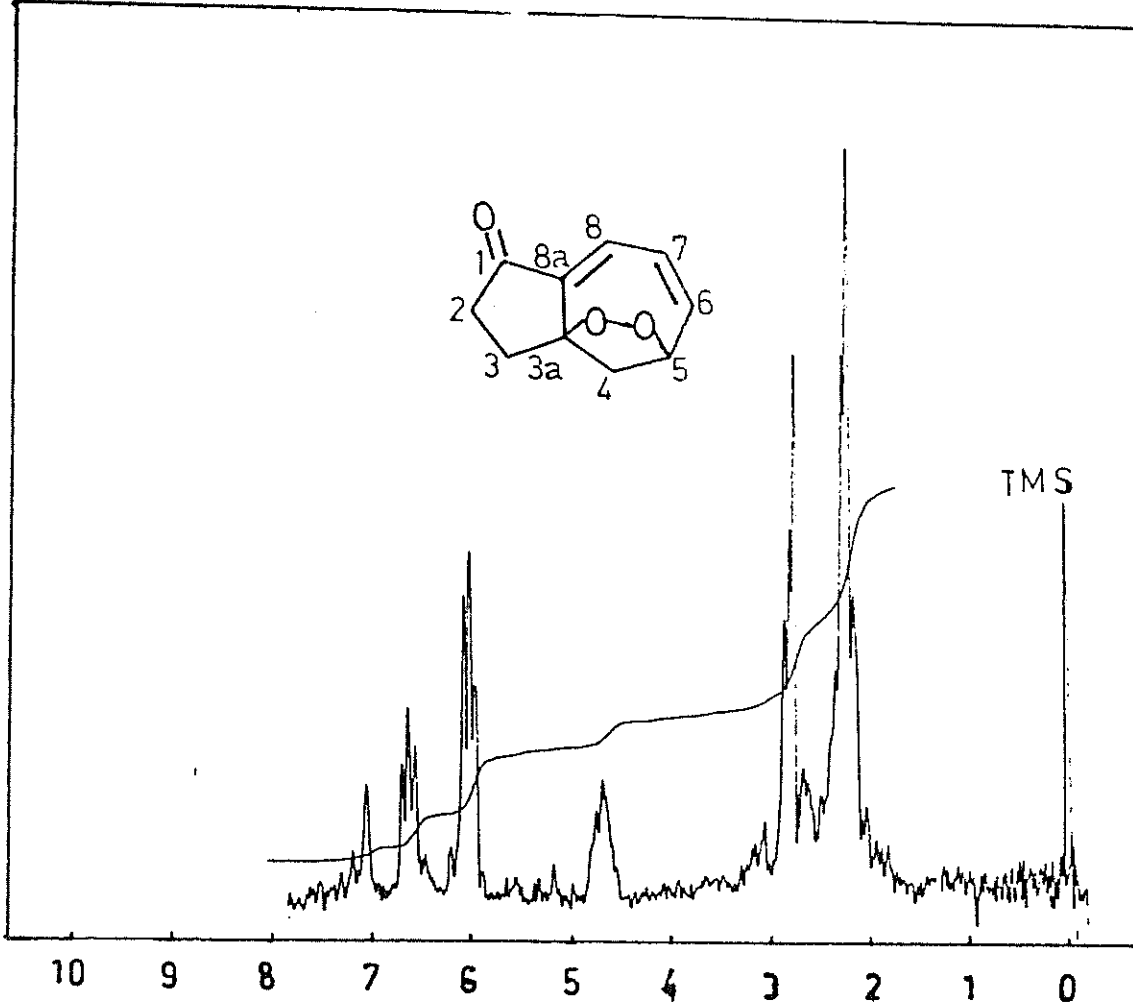
kileşerek 6,0 ppm de dd ini vermektedir. 5. karbondaki proton da 4. karbondaki protonlardan triplete ve 6. karbondakiyle dublete yarılmaları sonucu 5,7 ppm de dubletin tripletini(dt) vermektedir. 7. karbondaki proton ise komşu karbonlardaki protonlarla dd ine yarılmaları gerekirken, bu protonların etkisi hemen hemen aynı olduğundan 4,9 ppm de triplet vermektedir. 2,0-3,0 ppm arasındaki multipler ise 2., 3. ve 4. karbonlardaki protonlara aittir.



Şekil-25. 3,4,5,7-tetrahidro-3a,7-epidioksi-1(2H) azulenonun ^1H -NMR spektrumu. (CDCl_3 - 60 MHz.)

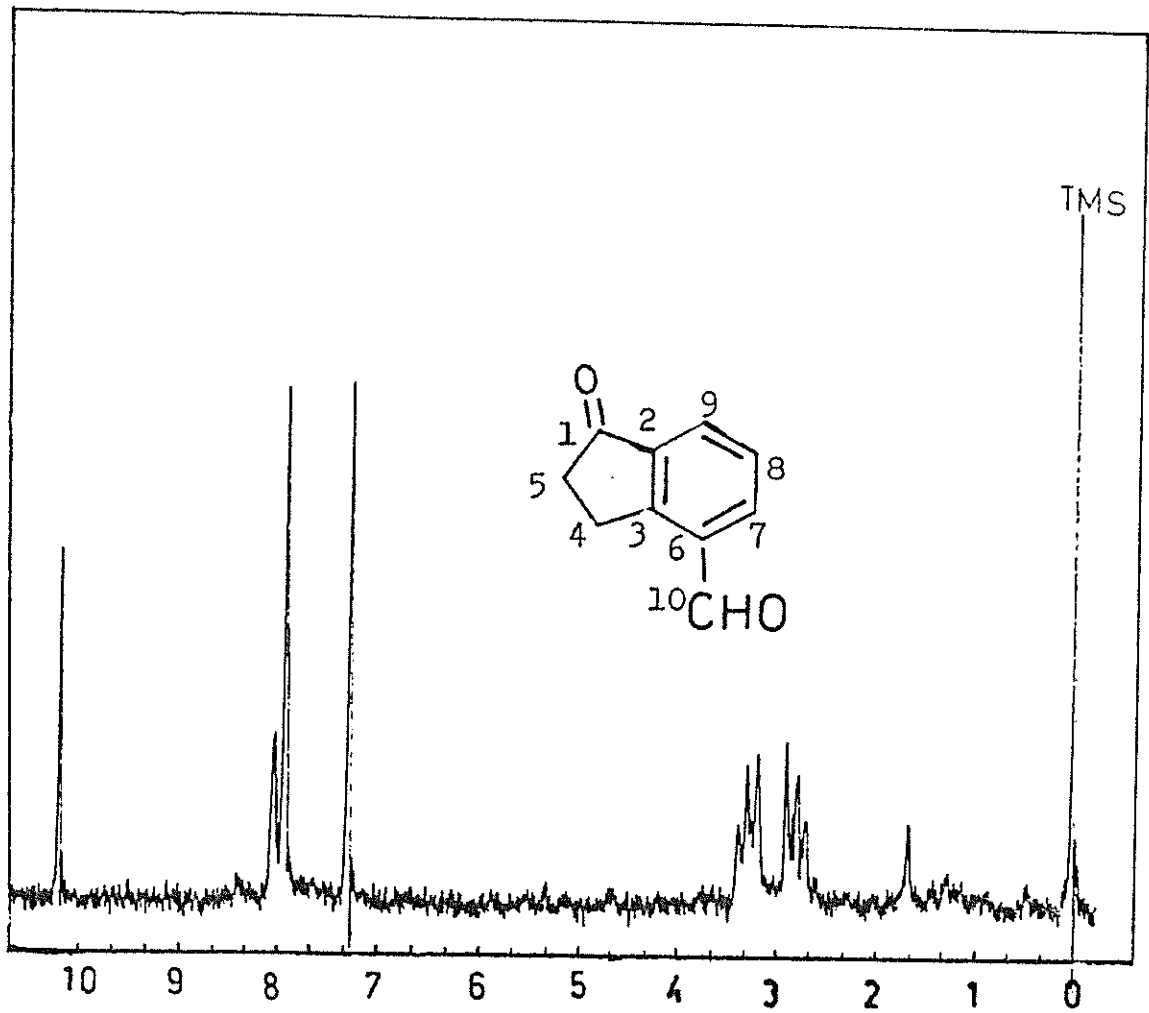
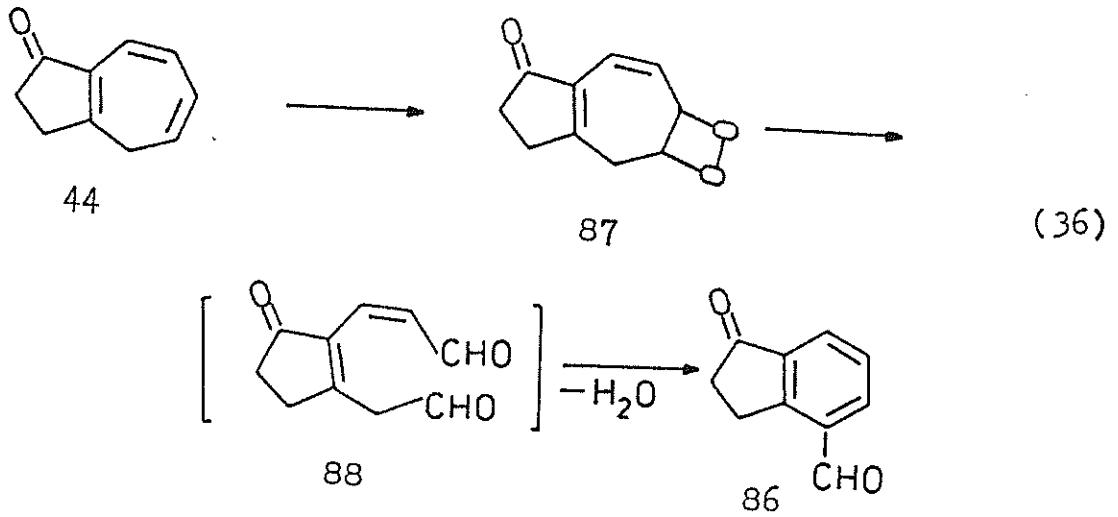
Şekil-26 daki spektruma bakılırsa; 6,6 ve 6,0 ppm lerdeki multipler 6., 7. ve 8. karbonlardaki protonlara aittir. 5. karbondaki proton 4,7 ppm de ve 4. karbondaki protonlar da 2,8 ppm de multipler vermektedirler. 2,0-2,3 ppm arasındaki

multiplet ise 2. ve 3. karbonlardaki protonlara aittir.



Şekil-26. 3,4,5-Trihidro-3a,5-epidioksi-1(2H) azuleno-
nun(84) ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃ - 60 MHz.)

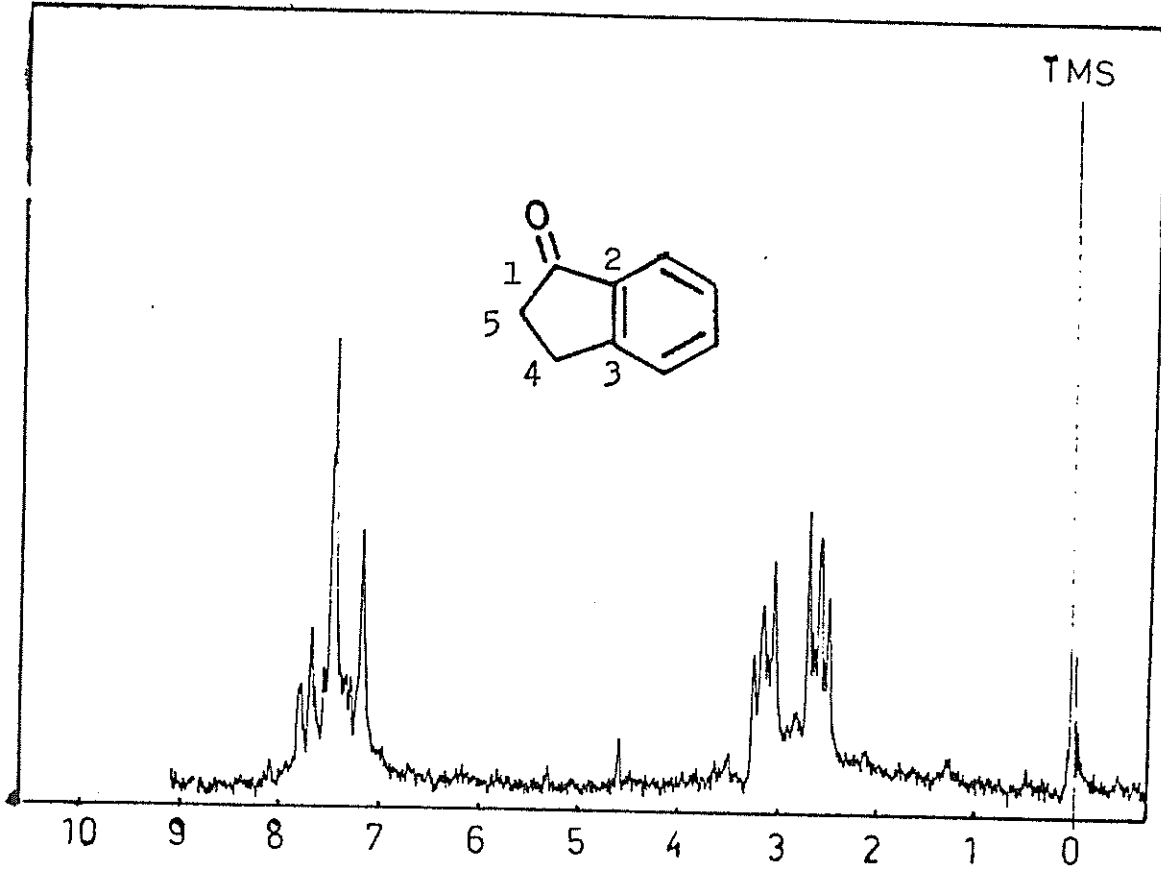
Trienonun(44) singlet oksijen katılmasıyla oluşan endo-peroksitler(65, 66 ve 84), molekülün değişik pozisyonlarına singlet oksijenin (2+4) ve (4+6) katılmasıyla elde edilmiştir. Oluşan diğer ürün(86) şu kademelerden geçebilir. Bu kademeler denklem.36 da gösterilmiştir. Çok az da olsa trienonun(44) 5. ve 6. karbonlarındaki çift bağ ile singlet oksijen arasında (2+2) katılma sonucu oluşan dioksetan ürününün(87) ısıyla parçalanma sonucu ara ürün(88) meydana gelir. Ara ürün (88) su kaybederek elde edilen ürün(36) oluşabilir. Böyle ürünlere sikloheptatrien sistemlerinde rastlanır⁵.



Şekil-27. 6-al indan-2-onun(86) ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3 - 60 MHz.)

Yukarıdaki spektrumda aldehit protonu 10,2 ppm de singlet

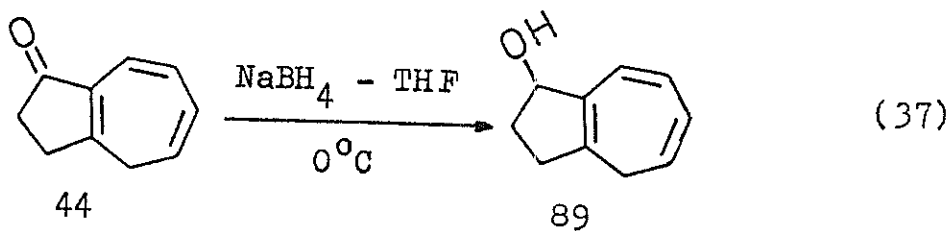
verirken, benzen halkasındaki protonlar da 8,0 ppm civarında multiplet vermektedir. Ayrıca bileşikteki(86) metilen protonlarına ait AA'BB' sistemi 2,5-3,6 ppm arasındadır.



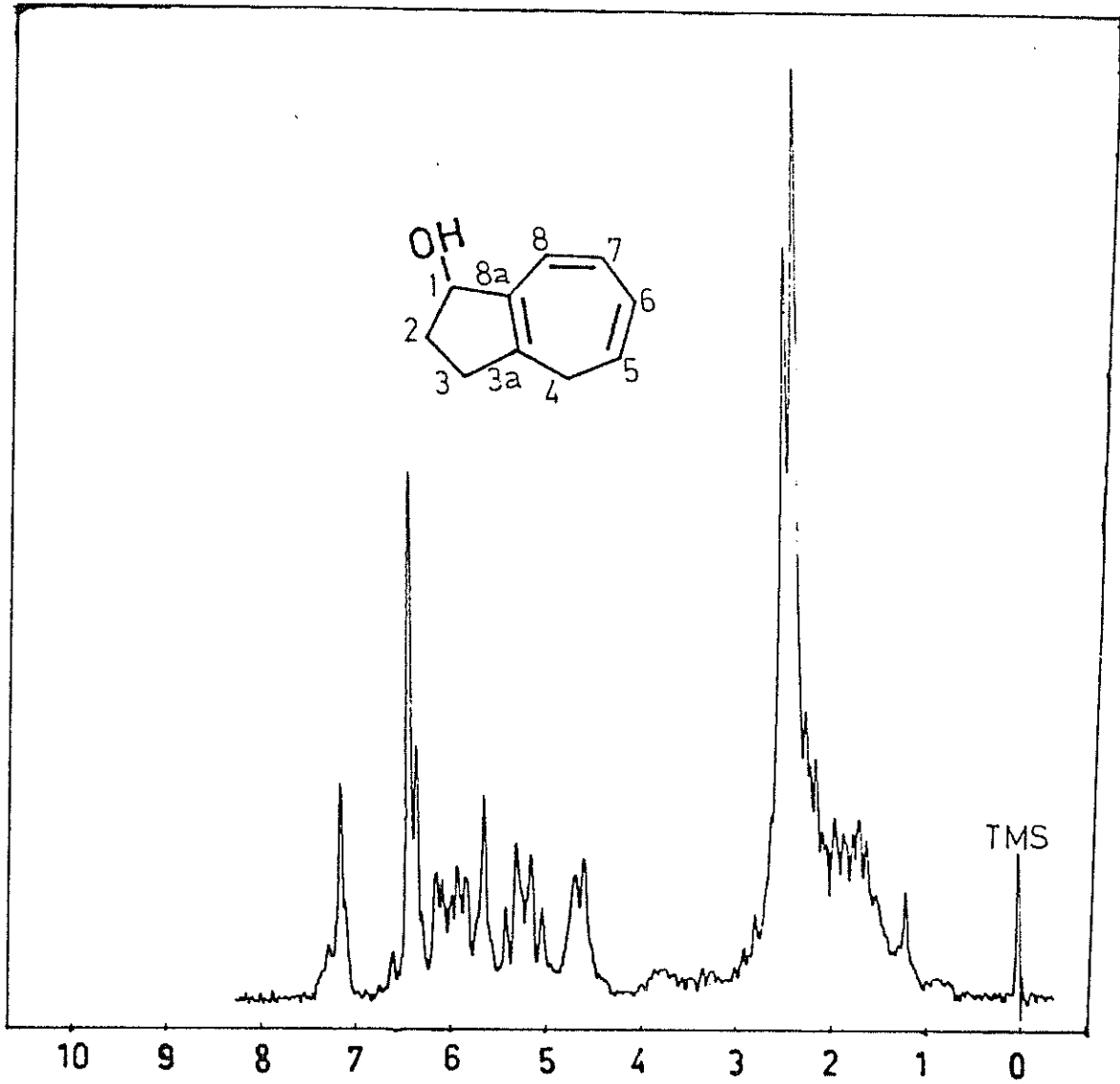
Şekil-28. İndan-2-onun(85) ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃ - 60 MHz.)

Yukarıdaki spektrumda benzen halkasındaki protonlar 7,0-7,7 ppm arasında multiplet, bileşikteki metilen protonları da 2,5-3,4 ppm arasında AA'BB' sistemi vermektedirler.

III. 3,4-DİHİDRO-1(2H) AZULENONUN(44) NaBH₄ İLE İNDİRGENMESİ



Trienonun(44) THF daki gözeltisi NaBH_4 ile reaksiyona sokuldu. Reaksiyon tamamlandıktan sonra indirgeme ürünü(89) kolon kromatografisiyle saflaştırıldı. Aynı reaksiyonun eterli ortamda NaBH_4 ile olmadığı halde, LiAlH_4 ile olduğu gözlemlendi.



Şekil-29. 3,4-Dihidro-1-hidroksi-(2H) azulenin(89) ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3 - 60 MHz.)

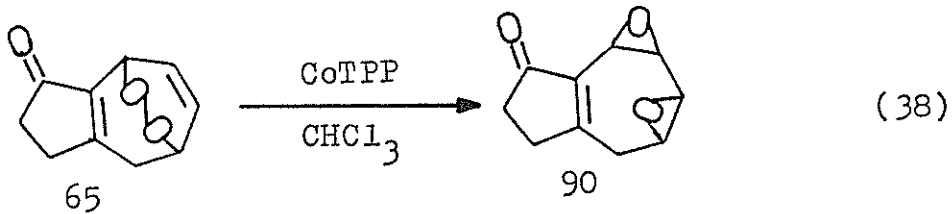
Yukarıdaki spektruma bakılırsa; 8. karbondaki proton trienonun(44) spektrumunda olduğu gibi 6,6 ppm de dublet vermektedir. 6. ve 7. karbonlardaki protonlar komşu karbonlarında birer proton olduğundan 6,4 ve 6,0 ppm lerde dd i vermiştir.

5. karbondaki protonun 5,4 ppm de dubletin tripletini vermesi, bunun 6. karbondaki protonla dublete ve 4. karbonlardaki protonlarla triplete yarıldığını göstermektedir. 1. karbon-
daki proton ile OH protonu 4,6 ppm de multiplet vermektedir. 1,2-2,7 ppm arasındaki multiplet ise 2., 3. ve 4. karbonlardaki protonlara aittir.

İndirgeme ürünü olan 3,4-dihidro-1-hidroksi-(2H) azulenin(89) ^1H -NMR ve IR spektrumları alındı. Şekil-29 daki spektruma bakılırsa; 4,6 ppm de bir multiplet görülür. Halbuki bunun indirgenmemiş şekli trienonda(44) 4,6 ppm civarında(şekil-23) böyle bir pik yoktur. Bu pikin 1. karbondaki proton ve OH aittir. Şekil-23 ve 29 daki ^1H -NMR spektrumlarında multiplet veren her iki bileşiğin(44 ve 89) 2. ve 3. karbonlarındaki metilen protonlarının pik grubunda da değişme gözlenmektedir. İndirgeme ürününün(89) IR spektrumuna (deneysel kısımda) bakıldığında, spektrumda C = O grubunun bulunmadığı, bunun yanı sıra OH grubunun varlığı görülmektedir. Dolayısıyla şekil-23 ve 29 ile IR deki veriler dikkate alındığında indirgeme reaksiyonunun gerçekleştiği sonucuna varıldı.

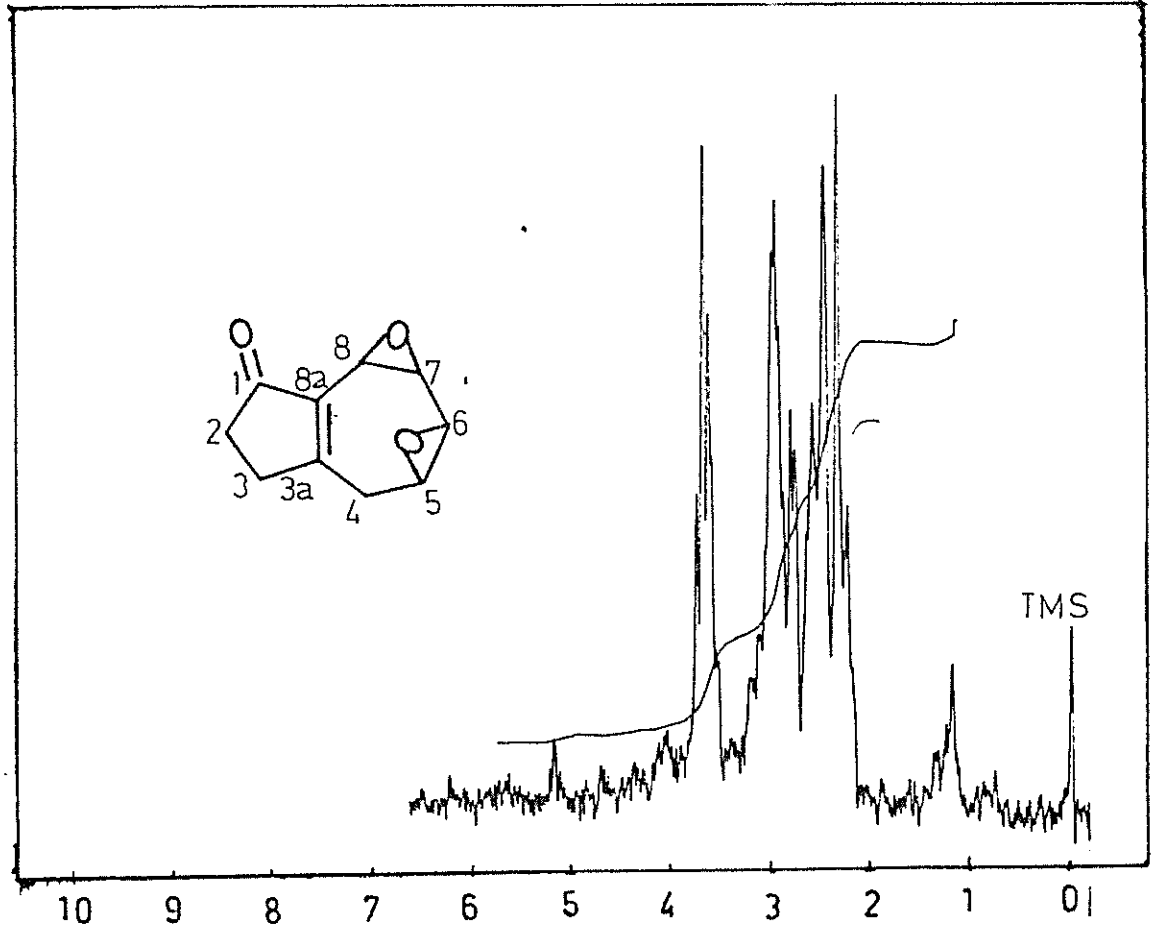
IV. 3,4,5,8-TETRAHİDRO-5,8-EPİDİOKSİ-1(2H) AZULENONUN(65) BAZI REAKSİYONLARI

IV.1. 3,4,5,8-TETRAHİDRO-5,8-EPİDİOKSİ-1(2H) AZULENONUN(65) CoTPP İLE REAKSİYONU



Endoperoksitin(65) CH_2Cl_2 deki çözeltisi CoTPP katalizörülüğünde bis-epoksite(90) dönüştüğü gözlemlendi. Reaksiyon karışımı kolon kromatografisiyle saflaştırıldı. Ürünün(90) ^1H -NMR ve IR spektrumları maddenin bis-epoksit(90) olduğunu doğ-

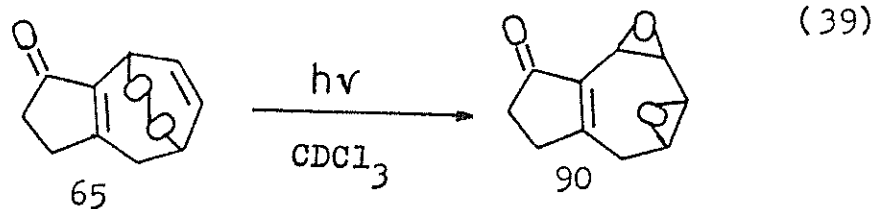
rulamaktadır.

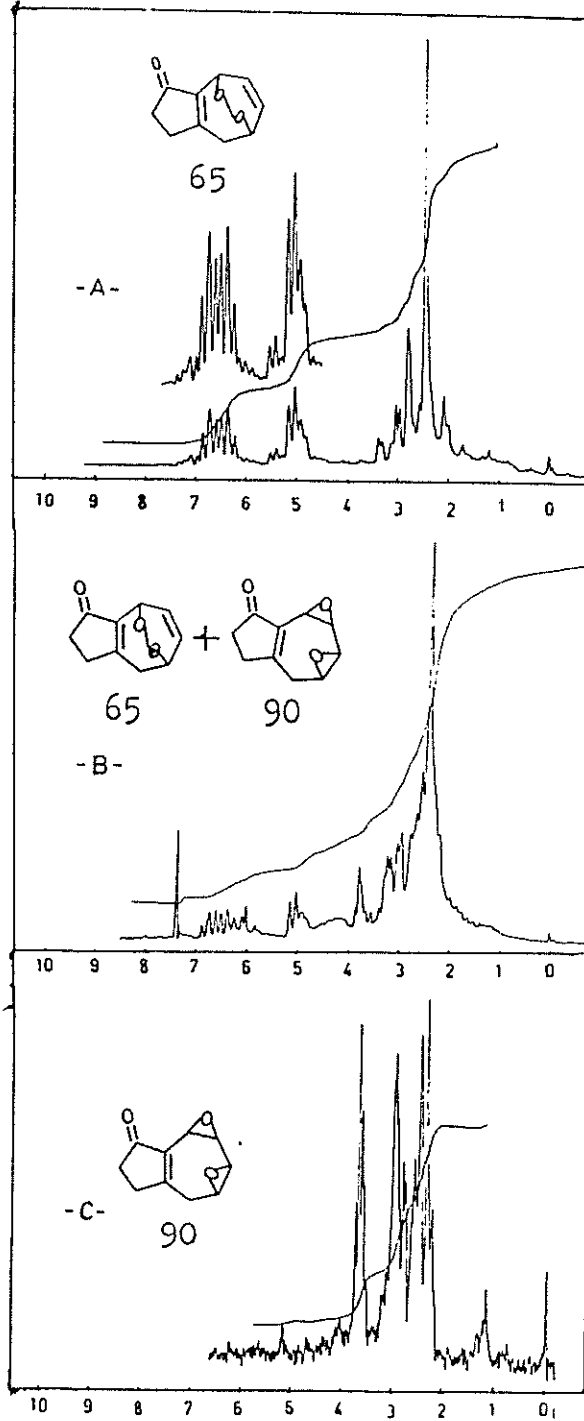


Şekil-30. Bis-epoksin(90) ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3 -60 MHz.)

Yukarıdaki spektruma bakıldığında 7. ve 8. karbonlardaki epoksit protonları 3,8 ppm de, 5. ve 6. karbonlardaki epoksit protonları ise 2,8-3,1 ppm arasında vermektedir. 2,8-2,2 ppm arasındaki multiplet ise 2., 3. ve 4. karbonlardaki metilen protonlarına aittir.

IV.2. 3,4,5,8-TETRAHİDRO-5,8-EPİDİOKSİ-1(2H) AZULENUN(65) FOTOKİMYASAL REAKSİYONU





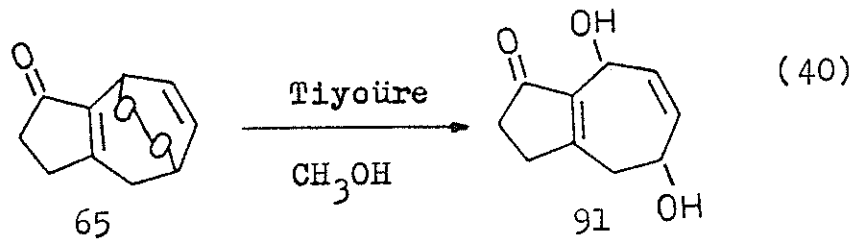
Şekil-31. A) Reaksiyon başlangıcından önceki endoperoksit(65) spektrumu. B) Reaksiyon başlangıcından 8 (sekiz) gün sonraki spektrum. C) Endoperoksitin(65) CoTPP ile reaksiyonu sonucundaki spektrum.

Endoperoksitin(65) CDCl_3 deki çözeltisi NMR tüpüne konarak bir rayonet içinde 254 nm e ışınlandırıldı. Reaksiyonun

başlangıcından itibaren değişik zaman aralıklarında alınan ^1H -NMR spektrumlarından, endoperoksitin(65) çok yavaş bir şekilde bis-epoksite(90) dönüştüğü gözlemlendi.

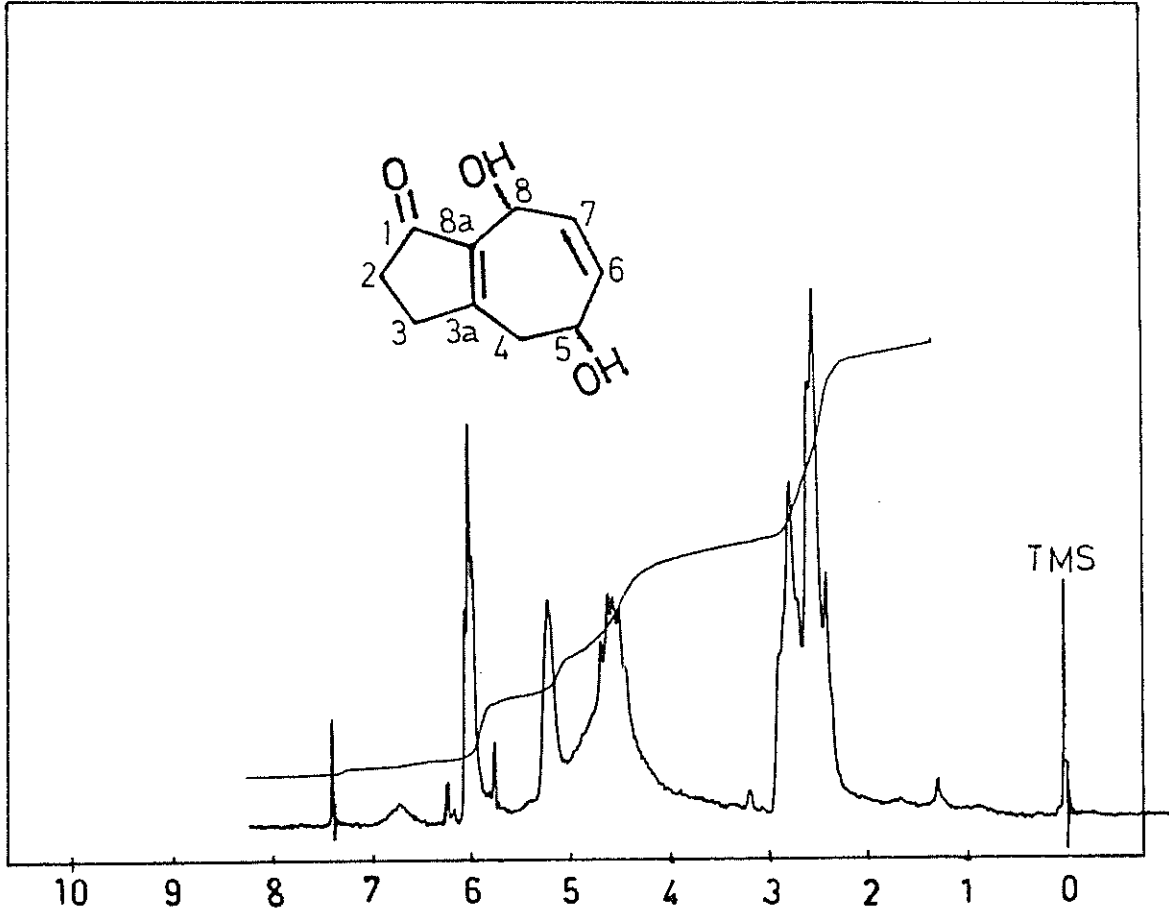
Şekil-31 de A'nın yorumu sahife 62 de verilmiştir. B ise büyük oranda endoperoksitin(65) bulunduğu, endoperoksit(65) ile bis-epoksitin(90) bir karışımını içermektedir. B'deki spektruma bakıldığında 3,8 ppm civarındaki pikin, C'deki 3,8 ppm dekiyle hemen hemen aynı olduğu görülmektedir. A spektrumunda 3,8 ppm civarında herhangi bir pik görülmemektedir. C spektrumunda 3,8 ppm deki pikin bis-epoksit(90) molekülündeki 7. ve 8. karbonlarına bağlı protonlara aittir. Reaksiyon karışımının ^1H -NMR spektrumunda bis-epoksitin(90) oluşumunu 3,8 ppm deki pik den başka açık olarak izlenebilecek pikleri yoktur. Ayrıca 2,0-3,0 ppm arasındaki pik grubunda da değişmelerin olduğu görülmektedir. Böylece, endoperoksitin(65) 254 nm de çok yavaş bir şekilde bis-epoksite(90) dönüştüğü sonucuna varıldı.

IV.3. 3,4,5,8-TETRAHİDRO-5,8-EPİDİOKSİ-1(2H) AZULENONUN (65) TIYOÜRE İLE İNDİRGENMESİ



Endoperoksit(65) metanollü ortamda tiyoüre ile indirgenerek 3,4,5,8-tetrahidro-5,8-dihidroksi-1(2H) azulenon(91) ürünü elde edildi. Bunun yanında koyu kahverenkli bir madde de oluştu. Bu maddenin çözünürlüğünün az olması nedeniyle spektroskopik yöntemlerle yapısı tayin edilemedi.

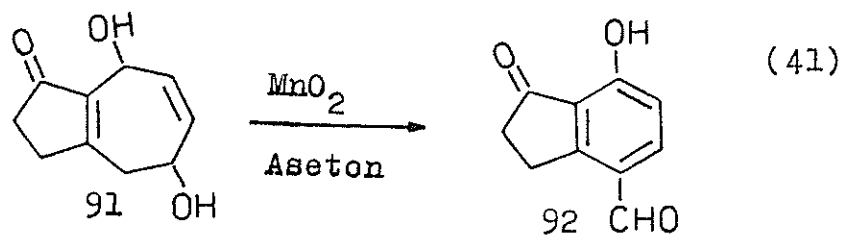
Şekil-32'deki spektruma bakıldığında; 6. ve 7. karbonlardaki protonlar 6,0 ppm'de, 8. karbondaki proton 5,2 ppm'de multiplet vermektedir. 5. ve 8. karbonlardaki OH ile 5.



Şekil-32. 3,4,5,8-Tetrahidro-5,8-dihidroksi-1(2H) azuleno-
nun(91) ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3 - 60 MHz.)

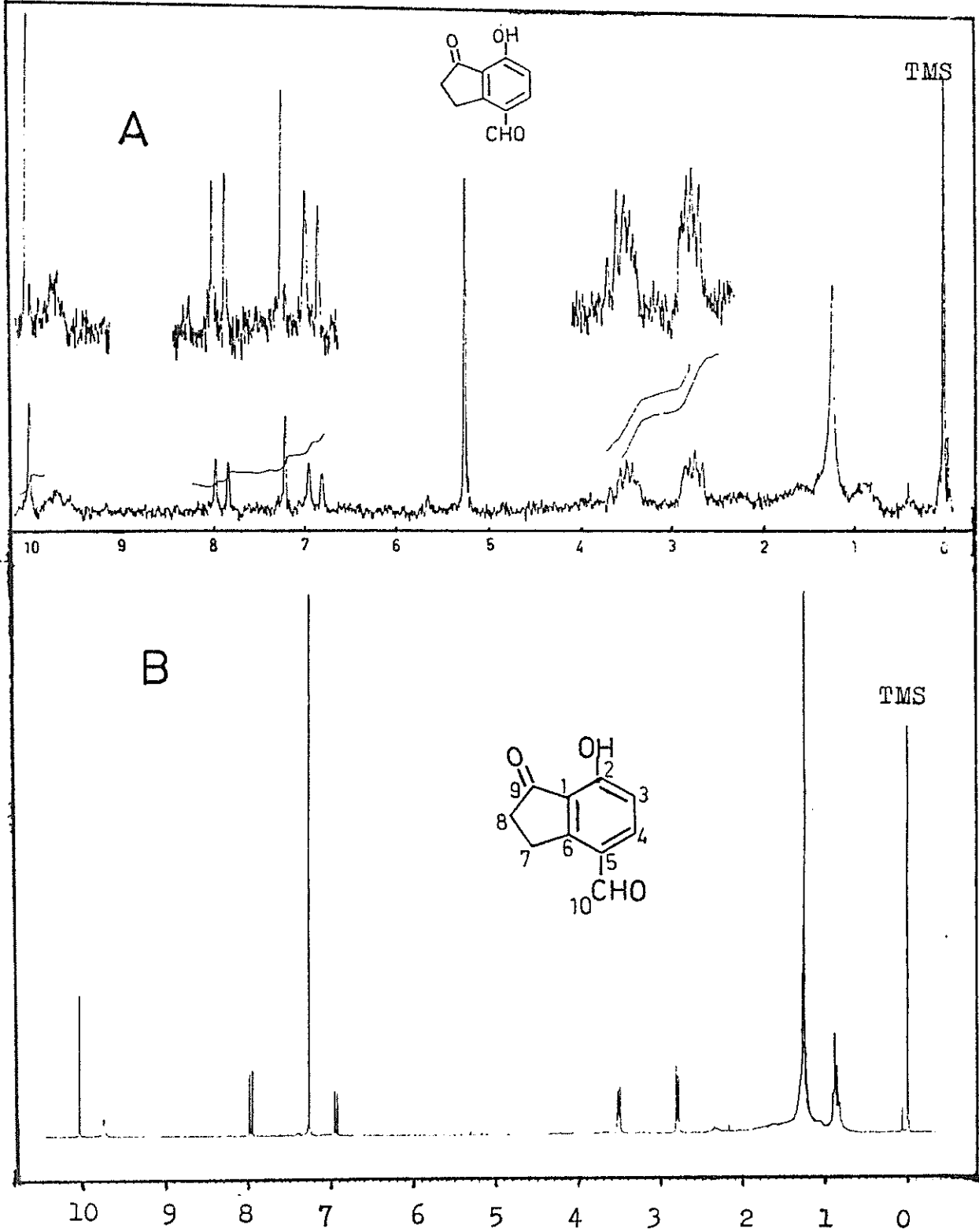
karbondaki proton 4,0-5,0 ppm de multiplet vermektedir. 2,2-
3,0 ppm arasındaki multiplet ise 2., 3. ve 4. karbonlardaki
metilen protonlarına aittir.

IV.4. 3,4,5,8-TETRAHİDRO-5,8-DİHİDROKSİ-1(2H) AZULENONUN
(91) MnO_2 İLE YÜKSELTGENMESİ



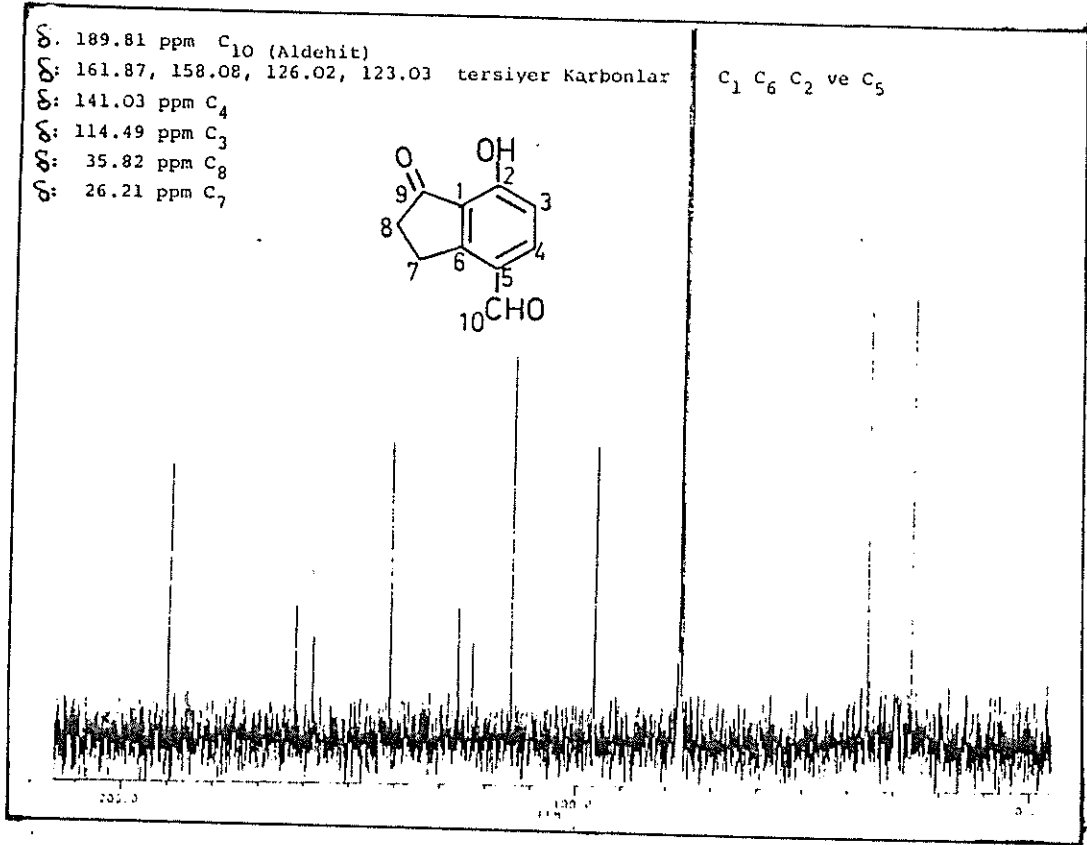
İndirgeme ürününün(91) susuz asetondaki çözeltisi yeni

sentezlenen MnO_2 ile reaksiyona sokuldu. Yükseltgenme ürünü (92) kromatografik yöntemlerle ayrıldı.



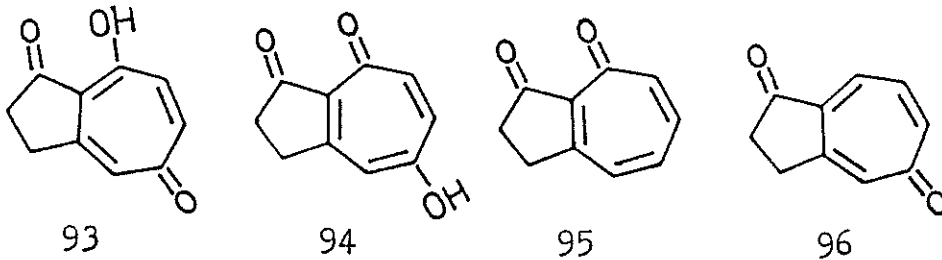
Şekil- 34. 2-Hidroksi-5-al-1,6-benzosiklopentanonun(92)
A) ^1H -NMR spektrumu (CCl_4 - 50 MHz.) B) ^1H -NMR spektrumu
(CCl_4 - 300 MHz.)

Şekil-34 deki spektrumlara bakıldığında; 10. karbondaki aldehit protonu 10,1 ppm de singlet, 4. ve 5. karbonlardaki protonların ikisi de sırayla 8,0 ve 6,9 ppmlerde dublet(AB sistemi) vermektedir. 8. ve 7. karbonlardaki protonlarla OH sırayla 3,5, 2,8 ve 9,8 ppm lerde multiplet vermektedir. Diğer pikler safsızlıklara aittir. Aşağıdaki spektrum aynı bileşiğe(92) ait olup, kimyasal kayma değerleri üzerinde bulunmaktadır.



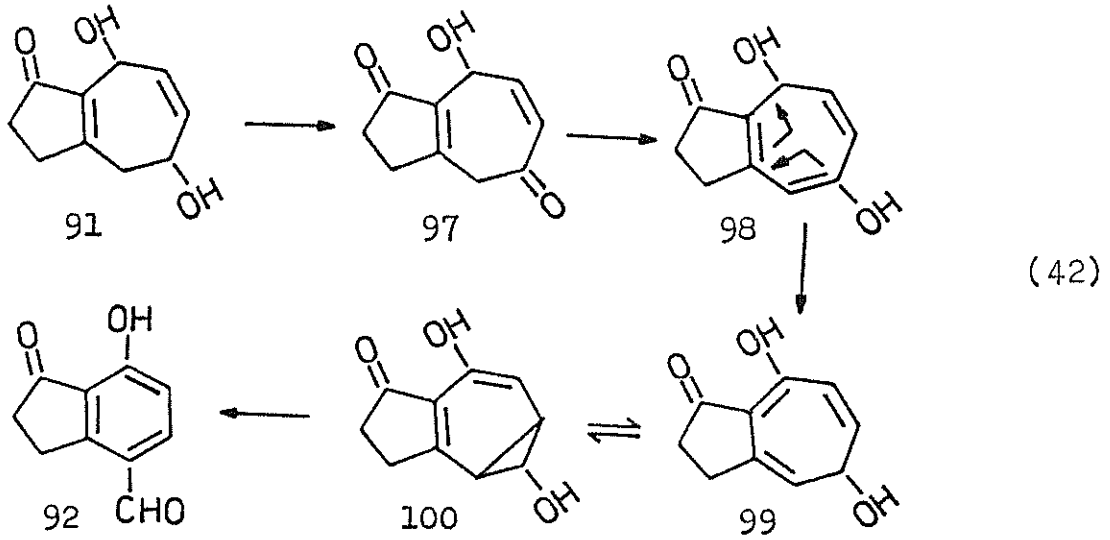
Şekil-35. 2-Hidroksi-5-oxo-1,6-benzosiklopentanonun(92) ¹³C-NMR spektrumu (CCl₄ - 75,5 MHz.)

Bu reaksiyonda 3,4,5,8-tetrahidro-5,8-epidioksi-1(2H) azulenon(91) bileşiği yükseltgenirse, moleküldeki OH(Hidroksil)



grublarından herhangi birisinin karbonil grubuna yükseltgeneceği ve yukarıdaki ürünlerden(93, 94, 95 ve 96) birinin veya bir kaçının oluşması beklendi. Reaksiyon bitiminde oluşan ürünün(92) yukarıda gösterildiği gibi alınan ^1H ve ^{13}C - NMR spektrumlarından, beklenen ürünlerden(93, 94, 95 ve 96) hiçbirisi olmayıp, denklem 41 de gösterilen ürün(92) olduğu anlaşıldı.

Oluşan ürünün(92) aşağıdaki mekanizmayla oluştuğu açıklanabilir. 3,4,5,8-Tetrahidro-5,8-dihidroksi-1(2H) azulenondaki (91) OH lerden 8. karbondaki hidrojen köprü bağı yapabileceğinden dolayı, 5. karbondaki OH yükseltgenebilir. Yükseltgenme



ürünü(97) keto-enol tautomerisiyle enol(98) şekline döndüğünden sonra denklem 42 de görüleceği gibi iki çift bağ yer değiştirebilir. Ara ürünler(99 ve 100) arasında sikloheptatrien norkaradien dengesi kurulduktan sonra norkaradien(100) çok daha kararlı olan ürüne(92) dönüşecektir.

Diğer taraftan denklem 35 de de çok az olarak elde edilen indan-2-onun(85) oluşum mekanizması bilinmemektedir. Ama sikloheptatriende de bu gibi sistemlere rastlanır. Sikloheptatrienin singlet oksijenle olan reaksiyonunda % 5 oranında benzen oluşmaktadır. Elde edilen ürünün(92) spektroskopik analizi sonucu beklenen üründen olmadığı anlaşıldı. Bu reaksiyonda bir halka kontraksiyonu meydana gelmektedir.

V. SONUÇ

Bu bölümde 3,4,5,8-tetrahidro-5,8-epidioksi-1(2H) azulenonun(65) sentez ve reaksiyonları incelendi. Bu bileşiğin(65) sentezi için, büyük oranda literatürdeki veriler dikkate alındı. Bulunan sonuçlar literatür verileriyle uyusmaktadır.

Literatürde bisiklik trienonun(44) singlet oksijenle olan ürünlerinden sadece iki endoperoksit(65 ve 66) ürünlerinin oluştuğu belirtilmektedir²⁶. Yapılan çalışmada bölüm II. 4 de görüldüğü gibi bu iki endoperoksit(65 ve 66) ürünlerinin yanında diğer ürünlerin de (84, 85 ve 86) az oranda oluştuğu tesbit edildi. Oluştugu bilinen bu ürünler(84, 85 ve 86) kromatografik yöntemlerle saflaştırılarak, yapıları spektroskopik verilerle de belirlendi.

Bisiklik trienondaki(44) karbonil grubunun indirgenmesi gerçekleştirildi. Bu indirgeme ürününün(89) azulen kinonlara gidebilecek yolun bir basamağını da oluşturabileceği düşünüldü. Bu bileşik(89) singlet oksijenle ($^1O_2$) katılma ürünlerinden de bir veya birkaç basamak sonra azulen kinonların oluşması mümkün olabilir.

3,4,5,8-Tetrahidro-5,8-epidioksi-1(2H) azulenonun(65) CoTPP ile ve fotokimyasal olarak düzenlenme sonucu oluşan ürünün(90) aynı olduğu ortaya çıktı. Ancak CoTPP ile düzenlenme hızının, fotokimyasal olarak düzenlenme hızından oldukça büyük olduğu görüldü.

İncelenen endoperoksit(65) bileşiğinin oksijen-oksijen bağı tiyüüreye indirgenmesi gerçekleştirildi. Bu indirgeme ürününün(91) de MnO_2 ile yükseltgeme yoluna gidildi. Yükseltgeme ürünü olarak elde edilen madde(92) yedili halkanın daralması sonucu oluşmuştur. Bu reaksiyon serisinde özellikle indirgeme sırasında yapısı bilinmeyen koyu kahverenkli (siyaha yakın) polimer maddeler de oluşmaktadır.

DENEYSEL KISIM

1) Saflaştırma : Bu çalışmada, kullanılan bütün çözücüler ve diğer kimyasal maddeler literatürde belirtilen şekilde saflaştırıldı.

2) Kromatografik ayırmalar :

Kolon kromatografisi	Silikajel 60 (70-230 Mesh ASTM)	(Merck)
	Aliminyum oksit (Aktivite III)	Aktif-Nötral (Merck)
İnce tabaka kromatografisi	Silikajel 60 PF ₂₅₄₊₃₆₆ (Preparatif)	(Merck)

3) Spektrumlar :

NMR	Varian	EM - 360	Spektrometre
IR	Perkin-Elmer	337 Grating	Spektrofotometre

Brucker ¹H-NMR (300 MHz.) ve ¹³C-NMR (75,5 MHz.) spektrumları Köln üniversitesi (Batı Almanya) kimya bölümünde alınmıştır.

Sikloheksadien sentezi.

20,5 g. (0,25 mol) sikloheksen(38) 30 ml. CHCl₃ de çözüldü. Oluşan çözelti 250 ml. lik balona konarak etrafı buzla soğutuldu. Mağnetik karıştırıcıyla karıştırılan bu çözeltiye 40 g(0,25 mol) bromun 100 ml CHCl₃deki çözeltisi basınç dengeli damlatma hunisiyle damla damla verildi. Damlatılan Br₂ çözeltisinin rengi hemen kayboldu. Rengin hemen kaybolması reaksiyonun hızlı olduğunu göstermektedir. Damlatma işlemi bittikten sonra çözücü uzaklaştırıldı. Oluşan sikloheksan dibromür (39) vakumda (7 cm-Hg) 145°C de destillenerek % 92 verimle 57 g. olarak elde edildi.

57 g. sikloheksan dibromür(39) 65 g. NaOH ve 160 ml. e-tilen glikol ile birlikte 500 ml. lik balona konarak yağ banyosunda, üzerinde soğutucu olduğu halde 150-160°C e kadar 1 sa-

at ısıtıldı. Daha sonra soğutulduktan sonra soğutucu üzerine bir toplama kabı takılarak iki faz halinde madde toplandı.

Atmosfer basıncında(610 mm-Hg) yapılan destilasyonda üstteki sarı renkli faz 60-64°C de, alttaki renksiz faz ise 95-96°C de geçti. 60-64°C de geçen fraksiyon toplanarak asitle yıkandı ve CaCl_2 üzerinden kurutuldu. Böylece % 60 verimle 11,3 sikloheksadien(40) elde edildi.

2,3-Dioksabisiklo 2,2,2 okt-5-enin(16) sentezi⁸.

2 g. (25 mmol) sikloheksadien(40) iki boyunlu 100 ml. lik bir balona koyuldu ve 50 ml. CCl_4 ilave edildi. Bu çözeltiye 0,2 g. TPP ilave edildi. Çözelti içersinden sürekli oksijen gazı geçirilirken, reaksiyon kabı 150 W'lık projeksiyon lambasıyla ışınlandırıldı. 8 saat sonra reaksiyonun tamamlandığı $^1\text{H-NMR}$ ile belirlendi. Çözücü oda sıcaklığında uzaklaştırıldıktan sonra karışım 20 g. silikajel üzerinden petrol eteri / CHCl_3 (1/1) karışımı ile elue edildi. İlk fraksiyonlarda TPP ayrıldı. Daha sonraki fraksiyonlardan 1,5 g. (13,4 mmol) saf doymamış endoperoksit(16) % 50 verimle elde edildi.

2,3-Dioksabisiklo 2,2,2 oktanın(18) sentezi⁹.

Yeni sentezlenen 7 g. (36 mmol) azodikarboksi diamitin potasyum tuzu ile 1,3 g. (11,6 mmol) doymamış endoperoksit(16) 100 ml. lik balona konarak 50 ml. CH_2Cl_2 ilave edildi. Oluşan süspansiyon bir manyetik karıştırıcıyla karıştırılırken, reaksiyon kabı tuz-buz karışımıyla - 5°C ye soğutuldu. Damlatma hunisinden 4,3 g. (7,16 mmol) CH_3COOH ın 15 ml. lik CH_2Cl_2 deki çözeltisi bir saat içersinde damla damla verildi. Gaz çıkışı reaksiyonun olduğunu ve tuzun sarı renginin tamamen kaybolması reaksiyonun sona erdiğini göstermektedir. Reaksiyon bitiminde karışıma 20 ml. su ilave edilerek organik faz ayırma hunisinde ayrıldı. Daha sonra organik faz su ile bir kaç defa yıkanarak CaCl_2 üzerinden kurutuldu. Vakum altında çözücü uzaklaştırıldıktan sonra 1,25 g. doymuş endoperoksit(18) % 95 verimle elde edildi.

1,4-Cis-sikloheksandiölün(21) sentezi¹⁰.

100 mg. (0,88 mmol) doymuş endoperoksit(18) 25 ml. etil asetatda çözüldü. ve 15 mg. Pd/C ilave edildi. Reaksiyon balonu vakuma bağlanarak çözücü içersindeki gazlar uzaklaştırıldı ve H₂ gazı ile yıldı. Bu işlem arka arkaya 3 kez tekrar edildi. Reaksiyon karışımı karıştırılarak 1,5 saat H₂ gazı altında bırakıldı. Daha sonra katalizör süzülerek ayrıldı ve çözücü uzaklaştırıldı. Geri kalan yağimsı kısım 10 g. silikajel üzerinden CH₃OH/CHCl₃ (1/5) karışımıyla elue edildi. Diol(21) ayrıldıktan sonra vakumda(5 mm-Hg ve 90°C de süblime edilerek saf diol(21) kristalleri elde edildi.

3-Fenil propanoil klorürün(42) sentezi¹⁷.

15 g. (0,1 mol) 3-fenil propanoik asitle(89) 18 ml.(0,25 mol) tiyonil klorür(SOCl₂) bir balonda karıştırıldı. Bu karışım bir kurutma tüpüyle atmosferden korunacak şekilde 2 saat reflux edilerek ısıtıldı. Fazla SOCl₂ önce uzaklaştırıldı. Vakum altında (0,4 mm-Hg) 72°C de destile edilerek renksiz sıvı şekilde 16 g. % 95 verimle 3-fenil propanoil klorür(42) elde edildi.

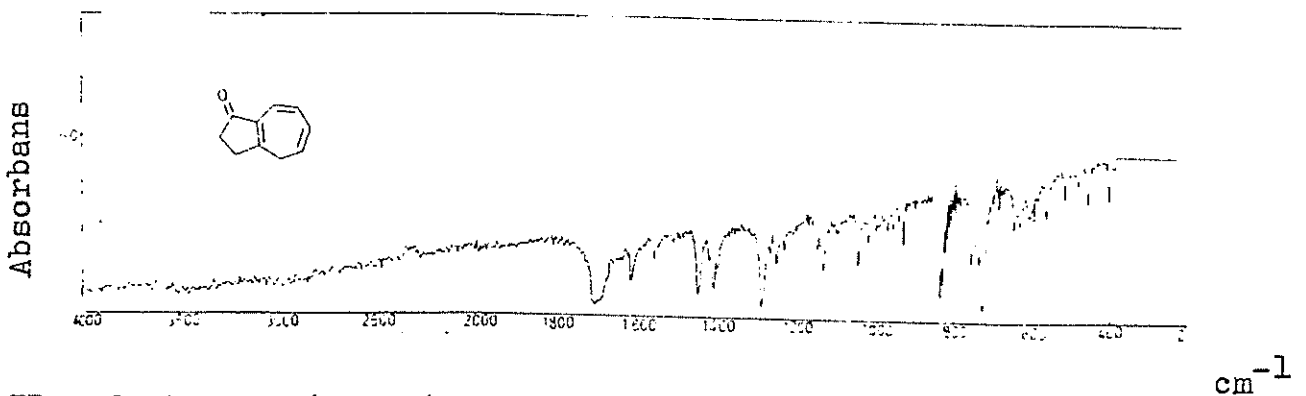
1-Diazo-4-fenil-2-bütanonun(43) sentezi¹⁷.

60 g. KOH bir erlen içinde 90 ml. suda çözülürken, dışardan soğutuldu. Soğutulan çözeltiye 250 ml. dietil eter konarak magnetik karıştırıcıyla karıştırıldı. Bu çözeltiye yeni sentezlenen 20 g. N-nitrozo-N-metil üre 1 saat içerisinde yavaş yavaş ilave edildikten sonra 1 saat daha karıştırıldı. Bir mezür kullanılarak eter fazı dekante edildi. Ayrılan eter fazı. KOH ile 1 saat kurutulduktan sonra filtre kağıdından süzüldü. Eterli süzüntü sarı renkli olup, bunda diazometan(CH₂N₂) çözülmüş haldedir. CH₂N₂ nin eterli çözeltisi dışardan tuz-buz ile soğutulduktan sonra 5,4 g. 3-fenil propanoil klorür(42) 1 saat içerisinde damla damla verildi. Damlatma işlemi bittikten sonra 1 saat daha karıştırıldı. Elde edilen 1-diazo-4-fenil-2-bütanon(43) çözeltisinin çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra 5,3 g % 94 verimle madde(43) elde edildi.

Not :Diazometan toksik ve patlayıcı olduğundan bununla ilgili deneyler daha dikkatli bir şekilde laboratuvardaki çeker ocak-
da yapıldı.

3,4-Dihidro-1(2H) azulenonun(44) sentezi¹⁷.

CaH_2 üzerinden taze olarak destillenen 1,2 lt. brom benzen ile 0,4 g. bakır klorür(CuCl), üzerinde bir kurutucu, bir mekanik karıştırıcı, bir damlatma hunisi ve bir de geri soğutucunun bulunduğu bir balona konarak bunların bir süspansiyonu elde edildi. Balondaki süspansiyonun sıcaklığı azot atmosferinde 80°C e ayarlandı ve karışmakta olan süspansiyona 10,2 g. (0,06 mol) 1-diazo-4-fenil-2-bütanonun(43) 500 ml. brom benzen-deki çözeltisi 7 saat içerisinde damla damla ilave edildi. Damlatma işlemi bittikten sonra reaksiyon karışımı soğutuldu. Ortamdan CuCl ü uzaklaştırmak konjuge izomeri olmayan trienonun(47) kararlı izomeri olan trienona(44) dönüştürmek için 200 g. alüminadan (% 6 sulu Al_2O_3) süzüldü. Alümina 500 ml. etil asetatla yıkanarak organik süzüntüler birleştirildi. Bu süzüntülerdeki çözücüler(brom benzen ve etil asetat) uzaklaştırıldıktan sonra 200 g. silikajelin bulunduğu kolonda petrol eteri / etil asetat (85/15) yürütücüsü ile saflaştırıldı. 5,7 g. madde(44) % 50 verimle elde edildi.



1690 cm^{-1}	C = O	Gerilme titreşimi
1620 "	C = C	" "
1410 "	C = C	" "

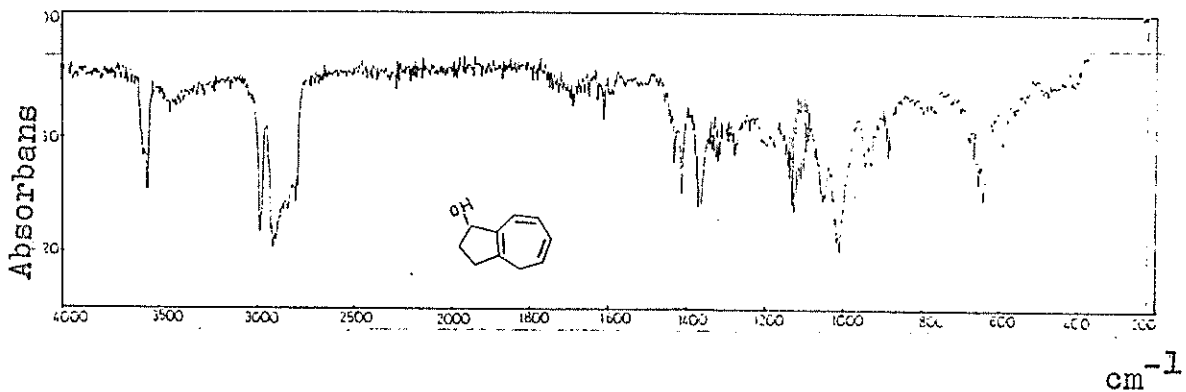
3,4-Dihidro-1(2H) azulenomun(44) NaBH_4 ile indirgenmesi.

450 mg. trienon(44) alınarak 100 ml. lik balonda 25 ml. THF de çözölüp, dışardan buzla 0°C civarına soğutuldu. Soğutulan çözelti 200 mg. NaBH_4 ilave edilerek 10 saat magnetik karıştırıcıyla karıştırıldı. Reaksiyon sırasında balonun üzerinde kurutma tüpü bulunmaktadır. Reaksiyon başlangıcından sonra değişik zaman aralıklarında alınan numuneler ince tabaka kromatografisinde petrol eteri / CH_2Cl_2 (1/1) yürütücü-süyle kontrol edilerek reaksiyonun yürüyüşü ve bitişi tayin edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra 5 ml. su damla damla verildi. Daha sonra da 50 ml. CH_2Cl_2 ilave edildi. Yarım saat karıştırıldıktan sonra su ve organik faz birbirinden ayrıldı. Organik faz suyla 3 defa yıkandıktan sonra CaCl_2 üzerinden kurutuldu. Ham ürün(89) 15 g. silikajelin bulunduğu kolondan petrol eteri / CH_2Cl_2 (1/1) ile elue edildi. % 45 verimle 200 mg. indirgenme ürünü(89) elde edildi.

^1H -NMR Spektrumu (CDCl_3 - TMS)

6,6 ppm	Dublet	1 H	8. Karbondaki proton
6,4 "	Dubletin dubleti	1 H	7. " "
6,0 "	" "	1 H	6. " "
5,4 "	" tripleti	1 H	5. " "
4,6 "	Multiplet	2 H	1. " " ve
			OH protonu
1,2-2,7 ppm	multiplet	6 H	2., 3. ve 4. karbonlar- daki metilen protonları

IR Spektrumu (CHCl_3)



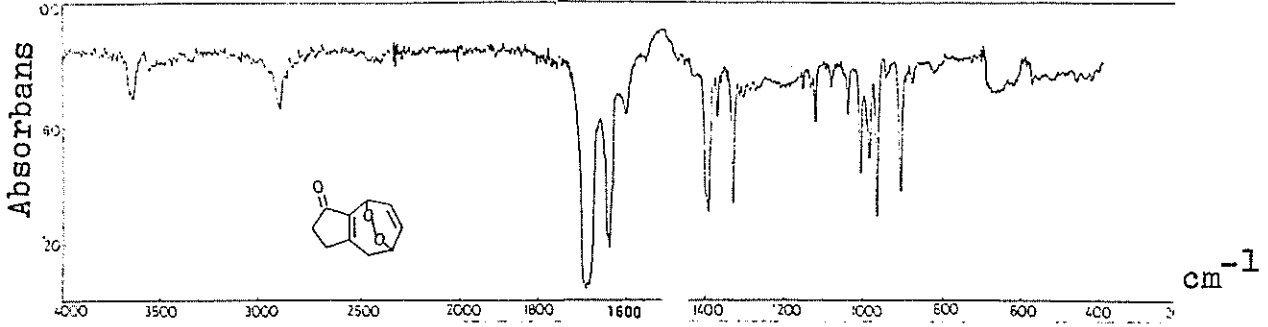
3580	cm ⁻¹	O - H	Gerilme titreşimi
2297	"	C - H	" "
1440	"	C = C	" "
1410	"	C = C	" "
1380	"	C = C	" "
1170	"	C - O	" "
1120	"	C - O	" "

3,4,5,8-Tetrahidro-5,8-epidioksi-1(2H) azulenonun(65) sentezi.

7,5 g. (51,4 mmol) trienon(44) 350 ml. CCl₄ deki çözeltisi 40 mg. TPP ile birlikte 500 ml. lik çift boyunlu balonda manyetik karıştırıcı eşliğinde singlet oksijenle (¹O₂) reaksiyona sokuldu. Trienon(44) çözeltisinden oksijen gazı geçirilirken 150 W'lık projeksiyon lambasıyla ışınlandırıldı. Reaksiyon sonunda bir miktar çözünmeyen madde(65) süzülerek ayrıldı. Süzüntü hacminin 1/3 üne kadar yoğunlaştırıldı ve çöken katı da süzülerek ayrıldı. Ayrılan her iki madde(65) birleştirildi. Geri kalan CCl₄ lü reaksiyon ürünlerinin karışımı 60 g. silikajelin bulunduğu kolonda etil asetat / petrol eteri (15/85) ile elue edildi. İlk fraksiyonlarda indan-2-on (85), daha sonra 3 ürün(sırayla 86, 84 ve 66), en sonra ise 3,4,5,8-tetrahidro-5,8-epidioksi-1(2H) azulenon(65) gelmektedir. Böylece 2 ürün(65 ve 85) reaksiyon karışımından ayrıldı.

Geriye kalan ürünler(66, 84 ve 86) 75 g. silikajelin bulunduğu kolonda etil asetat / petrol eteri (25/75) ile elue edildi. Bu kolonda da ilk fraksiyonlarda 6-al-indan-2-on(86), sonra 3,4,7-trihidro-3a,7-epidioksi-1(2H) azulenon(66) gelmektedir. Süzülerek ayrılan endoperoksit(65) ile kolondan ayrılan 3,4,5,8-tetrahidro-5,8-epidioksi-1(2H) azulenon(65) birleştirildi. Birleştirilen endoperoksit(65) petrol eteri - CHCl₃ ile kristallendirilerek % 56 verimle 5,1 g. olarak elde edildi. Diğer ürünlerin(66, 84, 85 ve 86) verimleri sırayla % 5 (66), % 8 (84), % 4 (85) ve % 4 (86) dır.

IR Spektrum (CHCl₃)

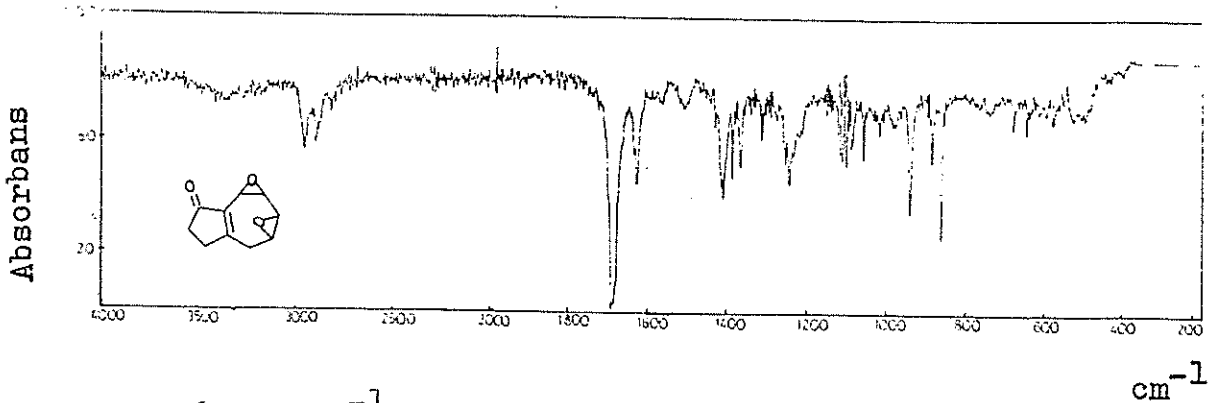


1695	cm ⁻¹	C = O	Gerilme titreşimi
1640	"	C = C	" "
1600	"	C = C	" "
1400	"	C = C	" "
1000	"	C - O	" "

3,4,5,8-Tetrahidro-5,8-epidioksi-1(2H) azulenonun(65) CoTPP ile reaksiyonu.

Endoperoksitin(65) 100 mg. ı 25 ml. CHCl₃ de çözülerek 50 ml. lik balona kondu. Magnetik karıştırıcıyla karıştırılan çözeltiye 5 mg. CoTPP ilave edildi. 20 dakika sonra 20 g silikajelin bulunduğu kolonda CHCl₃ / petrol eteri (1/2) ile elua edildi. İlk fraksiyonlarda CoTPP geldi. Daha sonra gelen epoksit(90) % 97 verimle elde edildi. Petrol eteri - eter ile kristallendirilen epoksitin(90) erime noktası 96-100°C dir.

IR Spektrum (CHCl₃)



1695	cm ⁻¹	C = O	Gerilme titreşimi
1620	"	C = C	" "

2980	cm ⁻¹	C - H	Gerilme titreşimi
2970	"	$\begin{array}{c} \text{C} - \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \end{array}$	" "
1410	"	C = C	" "
1250	"	C - O	" "

3,4,5,8-Tetrahidro-5,8-epidioksi-1(2H) azulenonun(65) foto-kimyasal reaksiyonu.

50 mg. endoperoksit(65) yaklaşık 0,5 ml. CDCl₃ deki çözeltisi ¹H-NMR tüpünde hazırlandı. 254 nm UV lambasıyla ışınlandırıldı. Reaksiyon başlangıcından itibaren değişik zaman aralıklarında alınan ¹H-NMR spektrumlarından reaksiyonun çok yavaş olduğu anlaşıldı. 8 gün sonra yaklaşık olarak % 35-40 civarında bir dönüşümün olduğu anlaşıldı.

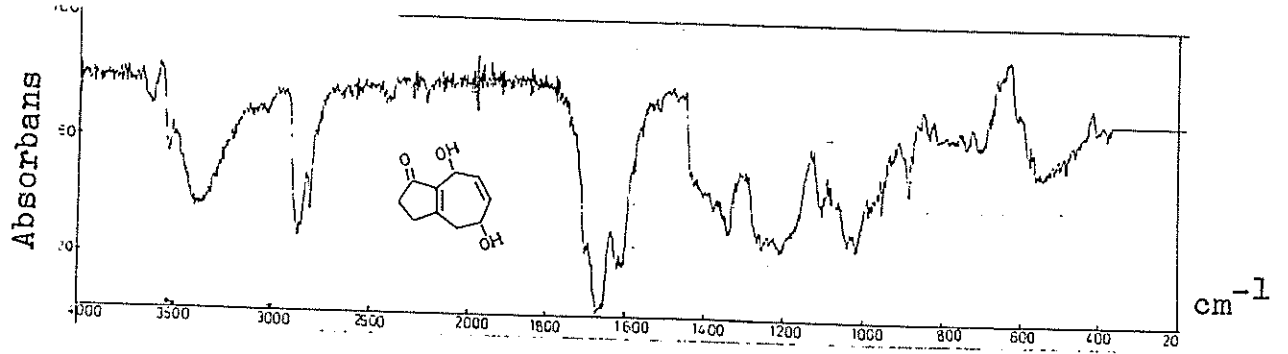
3,4,5,8-Tetrahidro-5,8-epidioksi-1(2H) azulenonun(65) tiyüüre ile indirgenmesi.

534 mg. endoperoksit(65) ile 228 mg.(3 mmol) tiyüüre alınarak 100 ml. lik beşerle 50 ml. metanolda çözüldü. 25°C de magnetik karıştırıcıyla karıştırılırken bir kurutma tüpüyle de nemden korundu. Renksiz çözelti zamanla kahverenkli olmaya başlarken balonun altında çökelek oluşmaya başladı. 1 gün sonra reaksiyon karışımı süzüldü. Çökelek metanolda yıkandı. Elde edilen süzüntünün çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra 40 g. silikajelin bulunduğu kolonda CHCl₃ / CH₃OH (99/1) ile elua edildi. 3,4,5,8-Tetrahidro-5,8-dihidroksi-1(2H) azulenon(91) % 80 verimle 432 mg. olarak elde edildi.

¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃ - TMS)

6,0	ppm	multiplet	2 H	6. ve 7. Karbonlardaki H lar
5,2	"	"	1 H	8. Karbondaki H(proton)
4,0-5,0	.	arası multiplet	3 H	5. ve 8. Karbonlardaki OH ile 5. karbondaki H
2,2-3,0	"	"	6 H	2., 3. ve 4. Karbonlardaki protonlar.

IR Spektrum (CHCl_3)



3400	cm ⁻¹	O - H	Gerilme titreşimi
2980	"	C - H	" "
1690	"	C = O	" "
1620	"	C = C	" "

3,4,5,8-Tetrahidro-5,8-dihidroksi-1(2H) azulenonun(91) MnO_2 ile yükseltgenmesi.

400 mg. indirgenme ürünü(91) 100 ml. lik balonda 30 ml. susuz asetonla birlikte kondu. Buna yeni hazırlanmış 3 g. aktif MnO_2 konarak magnetik karıştırıcıyla karıştırılırken, oda sıcaklığında kurutma tüpüyle nemden korundu. Bir gün karıştırıldıktan sonra süzüldü. Katı kısım CH_2Cl_2 ile ekstrakte edilerek önceki çözeltiyle birleştirildi. Çözücü uçurulduktan sonra 30 g. silikajelin bulunduğu kolonda CH_2Cl_2 / petrol eteri (75/25) ile daha sonra petrol eteri yerine metanol kullanılarak elua edildi. İlk fraksiyonlarda % 20 verimle 80 mg. katı madde(92) elde edildi. Daha sonra gelen fraksiyonlarda yapısı belirlenemiyen koyu kahverenkli madde geldi.

K A Y N A K L A R

- 1 - Balci, M., Chem.Rev., 81, 91-108, (1981)
- 2 - Wasserman, H.H., Murrey, R.W., Singlet Oxygen, Academic Press, New York, (1979)
- 3 - a) Wasserman, H.H., Murrey, R.W., "Singlet Oxygen" Vol., 40, Academic Press, New York, XIII, (1979)
b) Balci, M., Doğa Bilim Dergisi, A6(3), 247, (1982)
- 4 - Turro, N.S., "Modern Molecular Photochemistry" The Benjamin Cumming Publishing Company, Inc.
- 5 - Adam, W., Balci, M., J.Am.Chem.Soc., 101, 7537, (1979)
- 6 - a) Balci, M., Sütbeyaz, Y., Tetrahedron Lett., 24, 311-314, (1983)
b) Balci, M., Sütbeyaz, Y., Tetrahedron Lett., 24, 4135-4138, (1983)
- 7 - Balci, M., Akbulut, N., Tetrahedron Lett., 41, 1315-1322, (1985)
- 8 - a) Bloodworth, A.J., Baker, D.S., J.Am.Chem.Soc., Commun, 103, 206, (1981)
b) Bloodworth, A.J., Baker, D.S., Eggelte, H., J.Am.Chem.Soc., Commun 1034-1036, (1982)
- 9 - Murraye, R.M., Kaplan, M.L., J.Am.Chem.Soc., 91, 5358-5364, (1969)
- 10 - Coughlin, D.J., Brown, R.S., Salomon, R.G., J.Am.Chem.Soc., 101, 1533-1540, (1979)
- 11 - Grob, C.A., Bauman, W., Helv.Chim.Acta, 38, 594, (1955)
- 12 - Rothmund, P., Menotti, A.R., J.Chem.Soc., 70, 1808-1812, (1948)
- 13 - Patai, S., Ed. Wiley-Interscience; New York,(1974); Vol. 1 and 2 Thomson, R.H., "Naturally Occurring Quinones" Academic Press; New York, (1971)
- 14 - Plattern, P.A., Pfau, A.S., Helv.Chim.Acta, 20, 224-232, (1937)
- 15 - a) Dewar, M.J.S., The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry, Mc Grow-Hill, New York, (1969)
b) Lewis, D. nd Peters, D., Facts and Theories of Aromatity, Macmillan Press, London, (1975)

- c) Heilbronner, E., in Nonbenzenoid Aromatic Hydrocarbons, Chap.V, Ginsburg, Ed., Interscience, New York, (1959)
- 16 - Scott, L.T., Pure, P., Appl.Chem., Vol.55, No.2, pp.363-368 (1983), Printed in Great Britain.
- 17 - Scott, L.T., Minton, M.A., Kirms, A.M., J.Am.Chem.Soc., 102, 6311-6314, (1980)
- 18 - Heilbronner, E., Plattner, P.A., Wieland, K., Experientia, 3, 70, (1947). Heilbronner, E., Wieland, K., Helv.Chim. Acta, 30, 947-56, (1947)
- 19 - Kallen, H.J.Ph.Dissertation, Eidgenössischen Hochschule, Zürich, (1958). Prislopski, M.C. M.S. Thesis, Wesleyan University, Middletown, Con., (1973). Alder, R.W., Whittaker, G.J.Chem.Soc., Perkin Trans. 2, 714-23, (1975). Alder, R.W., Wilshire, C.Ibid. 1464-8, (1975). Scott, L.T., Agopian, G.K. J.Am.Chem.Soc., 99, 4506-7, (1977). Alder, R.W., Whittaker, G., Wilshire, C.Ibid. 101, 629-32, (1979)
- 20 - Scott, L.T., J.Am.Chem.Soc., Chem.Comm., 882-3, (1973)
- 21 - Costantino, A., Linstrumelle, G., Julia, S.Bull. Soc. Chim.Fr., 907-12, (1970)
- 22 - Scott, L.T., Rozeboom, M.D., Houk, K.N., Fukunaga, T., Linder, H.J., Hafner, K., J.Am.Chem.Soc., 102, 5169-5176, (1980)
- 23 - Willstätter, R., and Parnas, J., Chem.Ber., 40, 1460-1415, (1907)
- 24 - Morita, T., Karasawa M., and Takase, K., Chem.Lett., 197-200, (1980)
- 25 - Morita, T. and Takase, K., Chem.Lett., 513-516, (1977). Morita et al., at the Fourth International Symposium on Noval Aromatic Compounds, Jerusalem, (1981)
- 26 - Scott, L.T. and Adams, C.M., J.Am.Chem.Soc. 106, 4857-4861 (1984)