

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

**DİMETİLOKSALAT BİLEŞİĞİNİN ÇEŞİTLİ
AROMATİK KETONLARLA REAKSİYONU**

**Tezi Hazırlayan
Tuğba ARSLANTAŞ**

**Tezi Yöneten
Prof. Dr. Behzat ALTURAL**

**Kimya Ana Bilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

**Ocak 2008
KAYSERİ**

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

**DİMETİLOKSALAT BİLEŞİĞİNİN ÇEŞİTLİ
AROMATİK KETONLARLA REAKSİYONU**

**Tezi Hazırlayan
Tuğba ARSLANTAŞ**

**Tezi Yöneten
Prof. Dr. Behzat ALTURAL**

**Kimya Ana Bilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

**Bu çalışma Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından
FBT-07-43 kodlu proje ile desteklenmiştir.**

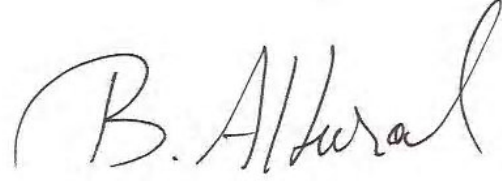
**Ocak 2008
KAYSERİ**

Prof. Dr. Behzat ALTURAL danışmanlığında Tuğba ARSLANTAŞ tarafından hazırlanan “Dimetilokzalat Bileşiğinin Çeşitli Aromatik Ketonlarla Reaksiyonları” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

29.01.2008

JÜRİ :

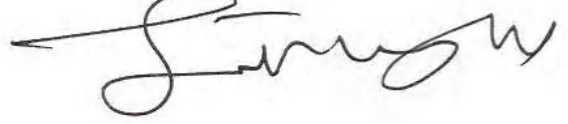
Başkan : Prof. Dr. Behzat ALTURAL



Üye : Prof. Dr. İsmail YILDIRIM



Üye : Doç. Dr. Orhan TÜRKÖĞLU



ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulunun 01/02/2008 tarih ve 2008/04-39 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

01./02./2008



N. Ayyıldız

Prof. Dr. Nusret AYYILDIZ
Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen, her türlü maddi ve manevi desteğini gördüğüm tez danışmanım değerli hocam Sayın Prof. Dr. Behzat ALTURAL'a içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım asistanlarımız Sayın Elif KORKUSUZ'a ve Z. Dilek ÜNAL'a bu aşamaya kadar olan süreçte üzerimde emeği olan bütün hocalarıma, çalışma arkadaşlarıma ve bu araştırmayı destekleyen Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi yetkililerine teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım esnasında yardımını gördüğüm, her zaman yanımda olan sevgili arkadaşlarım Ayşe TAN, Emine BÜYÜKBAŞ ve İbrahim Evren KIBRIZ'a çok teşekkür ederim.

Ayrıca maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen sevgili anneme, babama, aileme ve eşime saygı ve sevgilerimi sunarım.

DİMETİLOKZALAT BİLEŞİĞİNİN ÇEŞİTLİ AROMATİK KETONLARLA REAKSİYONLARI

Tuğba ARSLANTAŞ
Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi, Ocak 2008
Tez Danışmanı; Prof. Dr. Behzat ALTURAL

ÖZET

Bu çalışmada; lakton halkası içeren bazı yeni furan-dion türevlerinin sentezine çalışıldı. Başlangıç maddesi olarak kullanacağımız ester yapısındaki dimetilokzalit bileşiminin önce aromatik metilketon yapısındaki asetofenon, metoksiasetofenon ve metilasetofenon ile Claisen kondenzasyonu yapıldı. Sonuç olarak sırası ile metil-2,4-diokso-4-fenilbutanoat (TA1), metil-4-(4-metoksifenil)-2,4-dioksobutanoat (TA2), metil-4-(4-metilfenil)-2,4-dioksobutanoat (TA3) bileşiklerinin sentezi gerçekleştirildi.

Bu çalışmanın diğerk kısmında TA1 bileşimi asitli ortamda hidrolize uğratarak 2,4-diokso-4-fenilbutanoik asit (TA4), bileşimi elde edildi.

Elde edilen metil-4-(4-metoksifenil)-2,4-dioksobutanoat (TA2), metil 4-(4-metilfenil)-2,4-dioksobutanoat (TA3) bileşikleri okzalil klorürle lakton halkası ihtiva eden furan türevi bileşiklerin sentezi yapılarak, metil-3-[(4-metoksifenil)karbonil]-4,5-diokso-4,5-dihidrofuran-2-karboksilat (TA5) ve metil-3-[(4-metilfenil)karbonil]-4,5-diokso-4,5-dihidrofuran-2-karboksilat (TA6) bileşikleri elde edildi.

Son olarak yaptığımız metil-3-[(4-metoksifenil) karbonil]- 4,5- dihidrofuran –2-karboksilat (TA5) bileşimi ile etil karbamatin reaksiyonu yapılarak 4-[(etoksikarbonil)amino]-5-metoksi-3-[(4-metoksifenil)karbonil]-2,5-dioksopent-3-enoik asit (TA7) bileşimi sentezlendi.

Sentezlediğimiz yeni bileşiklerin karakterizasyonları elementel analiz, IR, H-NMR ve C-NMR yöntemleri ile yapıldı. Sonuçlar preparatif Organik Kimya açısından tartışıldı.

Anahtar kelimeler; Dimetil okzalit, Aromatik Metilketonlar, Claisen Kondenzasyonu, Furan-2,3-dion

REACTIONS OF DIMETHYLOXALATE WITH VARIOUS AROMATIC KETONES

Tuğba ARSLANTAŞ
Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences
M. Sc. Thesis, January 2008
Thesis Supervisor: Prof. Dr. Behzat Altural

ABSTRACT

In this study we intended to synthesize some new furandion derivatives having a lactone ring. Dimethyloxalate, easily prepared from oxalyl chloride and methanol at first, was realized to react with aromatic methyl ketones to give the moiety of 2,4-dioxo-4-phenyl butanoates as Claisen condensation products. Methyl-2,4-dioxo-4-phenyl butanoate (**TA1**), methyl 4-(4-methoxyphenyl)-2,4-dioxo butanoate (**TA2**) and methyl 4-(4-methylphenyl)-2,4-dioxo butanoate (**TA3**) were obtained by using dimethyloxalate and respectively acetophenone, p-methoxyacetophenone and p-methylacetophenone.

2,4-dioxo-4-phenylbutanoic acid (**TA4**) was prepared from TA1 by acidic hydrolysis.

In another part of this study, methyl-3-[(4-methoxyphenyl)carbonyl]-4,5-dioxo-4,5-dihydrofuran-2-carboxylate (**TA5**) and methyl-3-[(4-methylphenyl)carbonyl]-4,5-dioxo-4,5-dihydrofuran-2-carboxylate (**TA6**) were acquired from the reaction of oxalylchloride, in order with TA2 and TA3.

At the end of this study, 4-[(ethoxycarbonyl)amino]-5-methoxy-3-[(4-methoxyphenyl)carbonyl]-2,5-dioxopent-3-enoic acid (**TA7**) compound was prepared by being made up the reaction of TA5 and ethylcarbamate

The structure of these synthesized new compounds were determined by being interpreted the results of the elemental analysis and IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR spectra.

Keywords: Dimethyloxalate, Aromatic Methylketones, Claisen Condensation, Furan-2,3-dion

ŞEKİLLER LİSTESİ

SAYFA NO

Şekil 3.1. TA1 Bileşiğinin IR Spektrumu.....	15
Şekil 3.2. TA1 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	16
Şekil 3.3. TA1 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	17
Şekil 3.4. TA2 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	20
Şekil 3.5. TA2 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	21
Şekil 3.6. TA3 Bileşiğinin IR Spektrumu.....	24
Şekil 3.7. TA3 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	25
Şekil 3.8. TA3 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	26
Şekil 3.9. TA4 Bileşiğinin IR Spektrumu.....	28
Şekil 3.10. TA4 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	29
Şekil 3.11. TA5 Bileşiğinin IR Spektrumu.....	32
Şekil 3.12. TA5 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	33
Şekil 3.13. TA5 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	34
Şekil 3.14. TA6 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	37
Şekil 3.15. TA6 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	38
Şekil 3.16. TA7 Bileşiğinin IR Spektrumu.....	41
Şekil 3.17. TA7 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	42
Şekil 5.1. TA7 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	55

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY.....	i
TEŞEKKÜR.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	viii
1. BÖLÜM	
GİRİŞ.....	1
2. BÖLÜM	
GENEL BİLGİLER	
2.1. Literatür Bilgisi.....	3
2.2. Dimetilokzalal Bileşiği ile İlgili Bazı Reaksiyonlar.....	7
3. BÖLÜM	
MATERYAL VE YÖNTEMLER	
3.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	10
3.2. Deneylerde Faydalanılan Araç ve Cihazlar.....	10
3.3. Deneylerde Kullanılan Yöntemler.....	11
3.4. Dimetilokzalal Bileşiğinin Sentezi.....	12
3.5. Metil-2,4-diokso-4-fenilbutanoat Bileşiğinin (TA1) Sentezi.....	12
3.6. Metil-4-(4-metoksifenil)-2,4-dioksobutanoat Bileşiğinin (TA2) Sentezi.....	18
3.7. Metil-4-(4-metilfenil)-2,4-dioksobutanoat (TA3) Bileşiğinin Sentezi.....	22
3.8. 2,4-diokso-4-fenilbutanoik asit (TA4) Bileşiğinin Sentezi.....	27
3.9. Metil 3-[(4-metoksifenil)karbonil]-4,5-diokso-4,5-dihidrofuran-2-karboksilat (TA5) Bileşiğinin Sentezi.....	30
3.10. Metil3-[(4-metilfenil)karbonil]-4,5-diokso-4,5-dihidrofuran-2-karboksilat (TA6) Bileşiğinin Sentezi.....	35
3.11. 4-[(etoksikarbonil)amino]-5-metoksi-3-[(4-metoksifenil)karbonil]-2,5-dioksopent- 3-enoik asit (TA7) Bileşiğinin Sentezi.....	39
3.12. TA1, TA2, TA3 Bileşiklerinin Öngörülen Reaksiyon Mekanizması.....	43

3.13. TA4 Bileşiği için Öngörülen Reaksiyon Mekanizması.....	44
3.14. TA5, TA6, Bileşiklerinin Öngörülen Reaksiyon Mekanizması.....	45
3.15. TA7 Bileşiğinin Öngörülen Reaksiyon Mekanizması.....	48

4. BÖLÜM

BULGULAR

4.1. Metil 2,4-diokso-4-fenil butanoat (TA1).....	49
4.2. Metil 4-(4-metoksifenil)-2,4-dioksobutanoat (TA2).....	50
4.3. Metil 4-(4-metilfenil)-2,4-dioksobutanoat (TA3).....	50
4.4. 2,4-diokso-4-fenilbutanoik asit (TA4).....	51
4.5 Metil 3-[(4-metoksifenil)karbonil]-4,5-diokso-4,5-dihidrofuran-2-karboksilat (TA5).....	51
4.6. Metil 3-[(4-metilfenil)karbonil]-4,5-diokso-4,5-dihidrofuran-2-karboksilat (TA6).....	52
4.7. 4-[(etoksikarbonil)amino]-5-metoksi-3-[(4-metoksifenil)karbonil]-2,5-dioksopent- 3-enoik asit (TA7).....	53

5. BÖLÜM

TARTIŞMA VE SONUÇ.....	54
KAYNAKLAR.....	57
ÖZGEÇMİŞ.....	60

1. BÖLÜM

GİRİŞ

Literatür araştırıldığında, dimetilokzalal bileşiği kullanılarak 1,3-dikarbonil bileşiklerinin sentez edildiği görülmüştür [1-4]. 1,3-dikarbonil bileşikleriyle okzalilklorürden değişik furandion sentezleri gerçekleştirilmiştir [5-7]. 1982 yılında yapılan çalışmada dimetilokzalal bileşiğinden elde edilen 2,4-diokso-bütanoik asit türevleri idrar yolları sisteminde kalsiyum okzalal taş oluşumu tedavisinde kullanılmaktadır [1].

Bu çalışmamızda, dimetilokzalal bileşiğinin baz katalizörlüğünde metil aromatik ketonlarla 1,3-dikarbonil yapısında bileşikler elde edilmeye çalışıldı. Bu 1,3-dikarbonil bileşiklerinin okzalil klorürle sikloadisyon reaksiyonları yapıldığında yeni furandion türevi bileşiklerin elde edilebileceği düşünüldü. Bu yeni furan türevlerinin azot nükleofilli reaktiflerle yeni heterosiklik bileşiklerin elde edilmesinin mümkün olacağı öngörülmüştür. Bu elde edilecek yeni heterosiklik bileşiklerin biyolojik ve farmakolojik yönden önemli olacağını düşünmekteyiz.

Diğer taraftan heterosiklik bileşikler kullanılarak ziraat ve tarım alanlarında istenmeyen ot ve haşarelerle ekolojik dengeyi bozmadan mücadele etmekte son derece önemlidir. Bu mücadelede herbisit (ot yok edici) ve insektisit (böcek öldürücü) adı altında heterosiklik bileşiklerden üretilen ilaçlar kullanılmaktadır. Ayrıca heterosiklik yapıya sahip kimyasal bileşiklerin farmakoloji ve kemoterapide de büyük önemleri vardır.

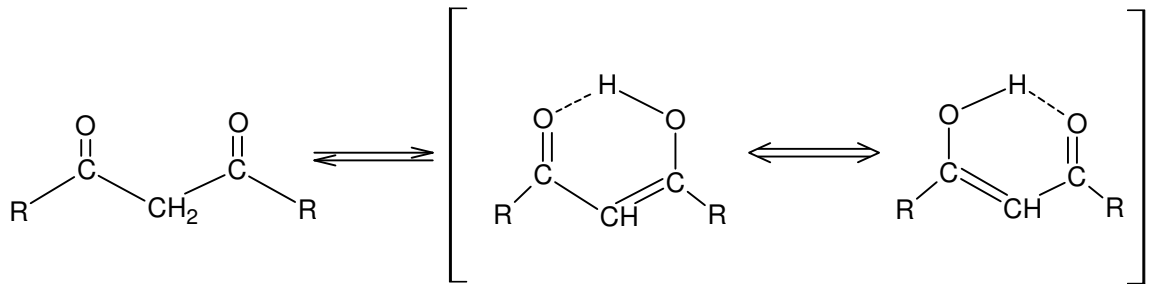
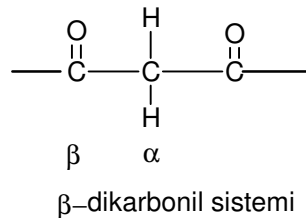
Bu çalışmada amaç; başlangıç maddesi olarak kullanacağımız ester yapısındaki dimetiloksalat bileşiğinin önce aromatik metilketonlarla Claisen kondenzasyonu yapılarak 1,3-dikarbonil bileşikleri elde edilerek, 1,3-dikarbonil bileşiklerinin okzalil klorürle reaksiyonundan lakton halkası ihtiva eden furandion türevi bileşiklerin sentez edilmesi amaçlanmıştır. Çalışmamızda planlanan söz konusu reaksiyonlar şimdiye kadar araştırılması yapılmamış reaksiyonlardır. Ayrıca bu çalışmamızda elde edilebileceğini düşündüğümüz asiklik yada heterosiklik bileşiklerin ateş düşürücü, ağrı kesici, herbisit, insektisit gibi biyolojik etkinliği olan bileşikler arasında yer aldığıda bilinmektedir [8-10].

2. BÖLÜM

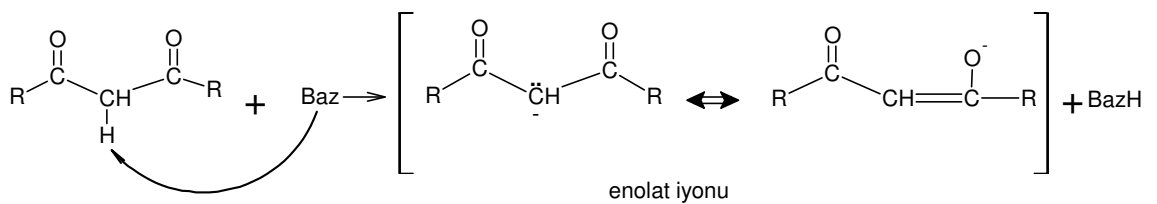
GENEL BİLGİLER

2.1.Literatür Bilgisi

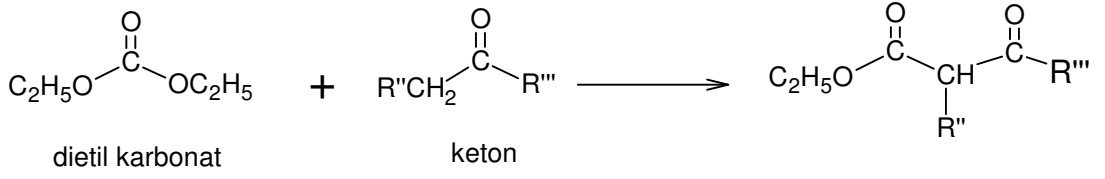
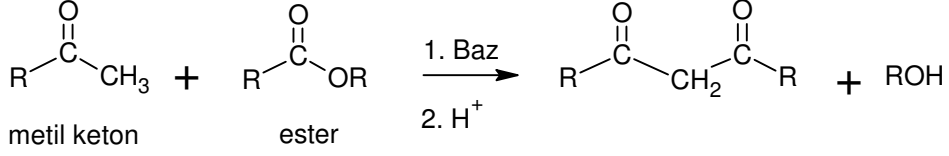
Metilen (-CH₂-) grubuna bağlı iki karbonil fonksiyonel grubu bulunduran organik moleküllere β-dikarbonil (1,3-dikarbonil) bileşikler denir [11-12]. 1,3-dikarbonil bileşikler aktif metilen grubundan dolayı organik bileşiklerin sentezi açısından oldukça önemlidir.



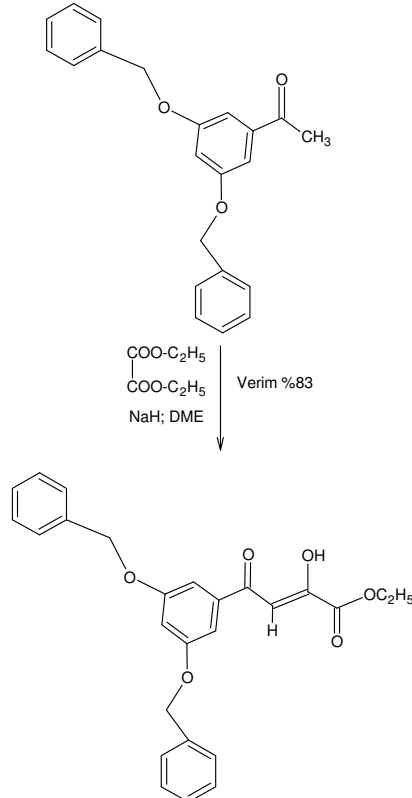
1,3-dikarbonil bileşiklerinde α-karbonuna bağlı α-hidrojenlerinin asitliği nedeni ile bu bileşiklerden uygun bazlarla enolat iyonları oluşturulabilir.



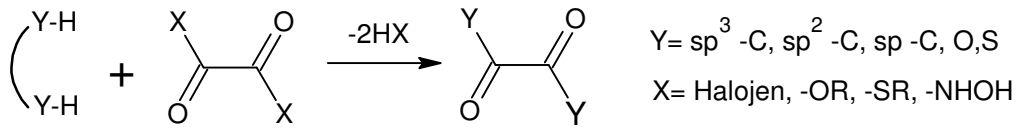
Bu tip kondenzasyonlar bir çok esterde meydana gelir ve genel olarak Claisen kondenzasyonu olarak bilinir. Claisen kondenzasyonu bir molekülün α karbonunu ve diğer bir molekülün karbonil grubunu içine alır. Claisen kondenzasyonu şu şekilde gösterilebilir [11].



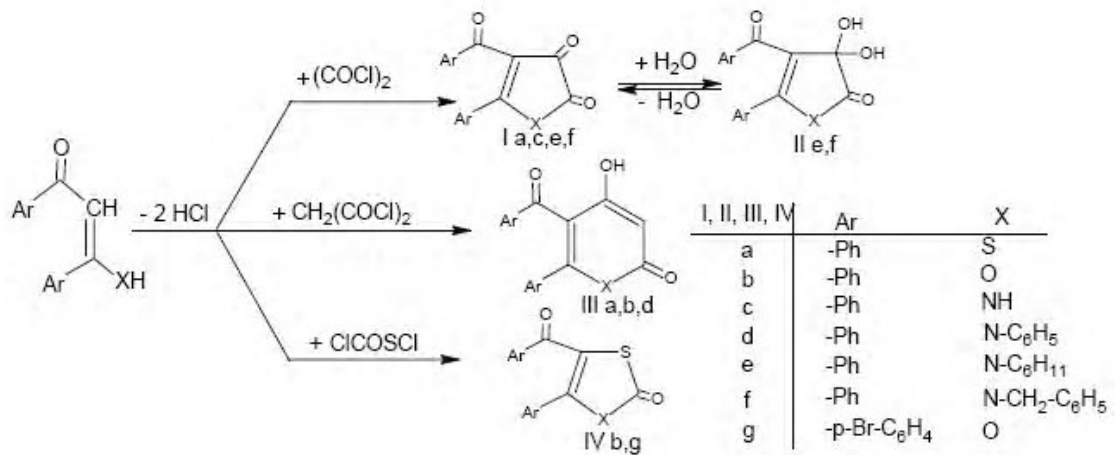
α -hidrojeni olan bu bileşiklerden uygun bazlarla enolat iyonu oluşturulur. Bu enolat iyonları ile esterlerle Claisen kondenzasyonu reaksiyonları yapılabilmektedir [11-12]. Bir diester olan dimetilokzalit ve dietilokzalit bileşikleri aynı zamanda bir 1,2-dikarbonil bileşimidirler. Bu bileşikler enolat iyonlarıyla Claisen kondenzasyonu vermektedir. K. Wiesener ve arkadaşları tarafından metil aromatik keton olan 3,5-difenilmetoksi asetofenon ile dietilokzalatin reaksiyonu yapılarak değişik bir 1,3 – dikarbonil bileşiği sentezlenmiştir [13].



Literatür araştırıldığında, aşağıdaki reaksiyon şemasında gösterilen okzaliklorür ve türevlerinin çeşitli substratlarla reaksiyonları sonunda, bu tür visinal-dion sistemlerinin oluştuğu gözlenmiştir. Okzalik asit ve türevlerinin çeşitli nükleofillerle, direk olarak, siklo açillenmesinde de yine aktif dionlar meydana gelmektedir. Bunlar, uygun bileşiklerle siklokondenzasyon reaksiyonları verdikleri gibi, katalitik şartlar altında termik yönden de parçalanmaya uğramaktadırlar [14].

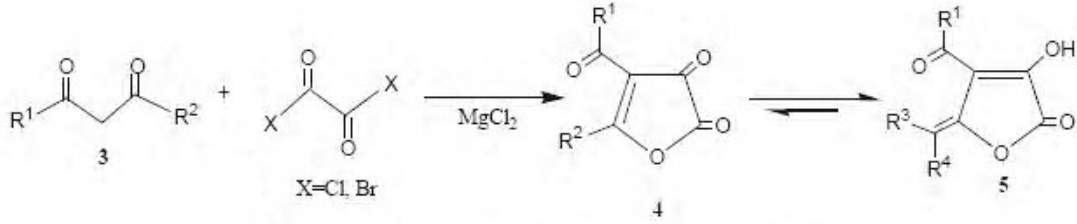


Sentezlerde önem taşıyan ve başlangıç maddesi olan visinal-dion sistemi, E.Ziegler ve çalışma grubu tarafından, 1,3-diketon olan dibenzoil metan'ın okzalil klorür ile siklo kondenzasyonundan elde edilmiştir [5]. Dibenzoilmetanın susuz eterli ortamda okzalil klorürle, oda sıcaklığındaki reaksiyonundan sarı renkte, heterosiklik bir bileşik olan 4-benzoil-5-fenil-2,3-furandion (**1**) elde edilir. Elde edilen **1** bileşiği, P₂O₅ üzerinde vakumda kararlılık göstermektedir [5]. Literatür araştırmalarında, dibenzoilmetan ve türevlerinin okzalil klorür ile siklokondenzasyonu sonucunda, beşli heterosiklik sistemler, malonil klorür ile siklokondenzasyonundan da altılı heterosiklik bileşiklerin elde edildiği görülür [5-7]. Lakton halkası içeren diğer bir örnek olarak da dibenzoilmetan veya di-*p*-brombenzoilmetanın klorokarbonil sülfoniklorürle reaksiyonundan, benzer tipte 4-aroil-5- aril-1,3-okstiol-2-on bileşiği sentez edilmiştir [15].



Yine 1,3-dikarbonil bileşiklerinin MgCl₂ eşliğinde okzalil klorür ile reaksiyonlarından heterosiklik yapıya sahip çeşitli furan-2,3-dionlar sentezlenmiştir [16].

Furan-dion türevi **1**, **2**, ve **3** bileşikleri su ve alkol gibi nükleofillere karşı çok hassas oldukları için, sentez edildikten sonra sürekli vakumlu bir desikatörde P₂O₅ üzerinde muhafaza edilmelidirler. **1** bileşiğinin sentezi için gerekli olan dibenzoilmetan, literatürde verildiği gibi bir seri reaksiyonlar sonunda elde edilir [5,17]. Bilindiği üzere, dibenzoilmetan 1,3-diketon olup, keto-enol tautomer özelliği gösterir ve denge daha ziyade enol tarafındadır [18].



3,4,5	a	b	c	d	e	f
R ¹	Et	CHMe ₂	CHMe ₂	CMe ₃	CH ₂ CHMe ₂	OMe
R ²	Et	CHMe ₂	Et	Et	Et	CH ₂ CHMe ₂
R ³	H	Me	H	H	H	H
R ⁴	Me	Me	Me	Me	Me	CHMe ₂

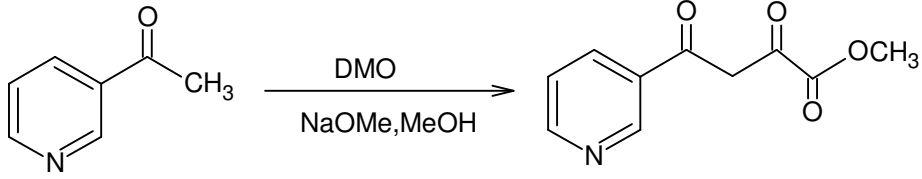
3,4	g	h	i	j	k	l	m	n	o	p
R ¹	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OEt	OEt	OEt	OEt	OEt
R ²										

Yukarıda incelenen literatür bilgileri sonucunda, **1**, **2** ve **3** bileşiklerinin karbonil grupları ve bilhassa lakton halkaları bulundurmaları nedeniyle oldukça aktif oldukları ve bir çok heterosiklik bileşiklerin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanıldıkları görülmektedir [17,19-21].

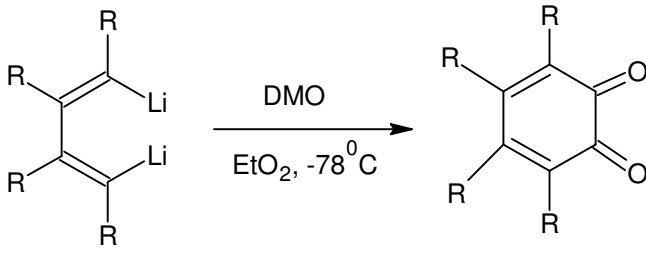
Bu nedenle yeni furandion türevi bileşiklerin sentez çalışmalarına girmeden önce literatürdeki dimetil okzalot bileşiği reaksiyonlarının incelenmesi, çalışmalarımız sonucu elde edilen bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında ve reaksiyon mekanizmalarının açıklanmasında büyük önem taşır.

2.2. Dimetilokzalat Bileşiği ile İlgili Bazı Reaksiyonlar

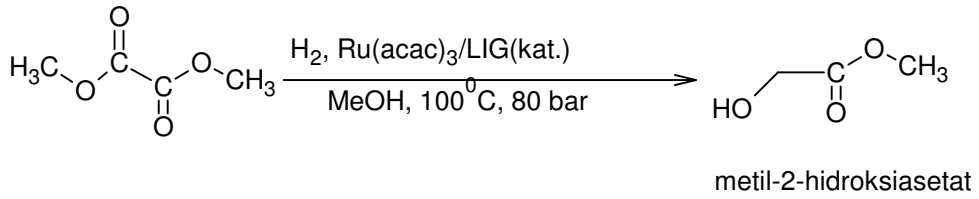
Literatürde yer alan dimetilokzalat bileşiğinin çeşitli nükleofillerle yapılan reaksiyonlarından bazıları aşağıda verilmektedir. 1-piridin-3-il-etanon maddesinin dimetilokzalat bileşiği ile NaOMe katalizörlüğünde gerçekleşen reaksiyonu sonunda metil-2,4-diokso-4-piridin-3-il-butanoat oluşmuştur [2].



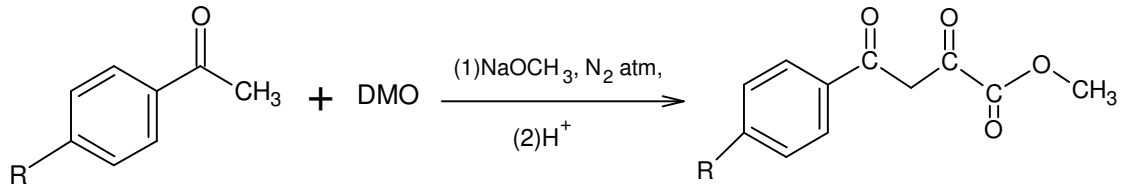
Dimetilokzalat bileşiğinin 1,4-dilyum-1,3-dienlerle olan reaksiyonundanda halkalı yapılar meydana gelmiştir [3].



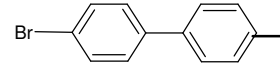
Bir başka çalışmada DMO bileşiği katalizörle indirgenerek metil-2-hidroksiasetat elde edilmiştir [22].



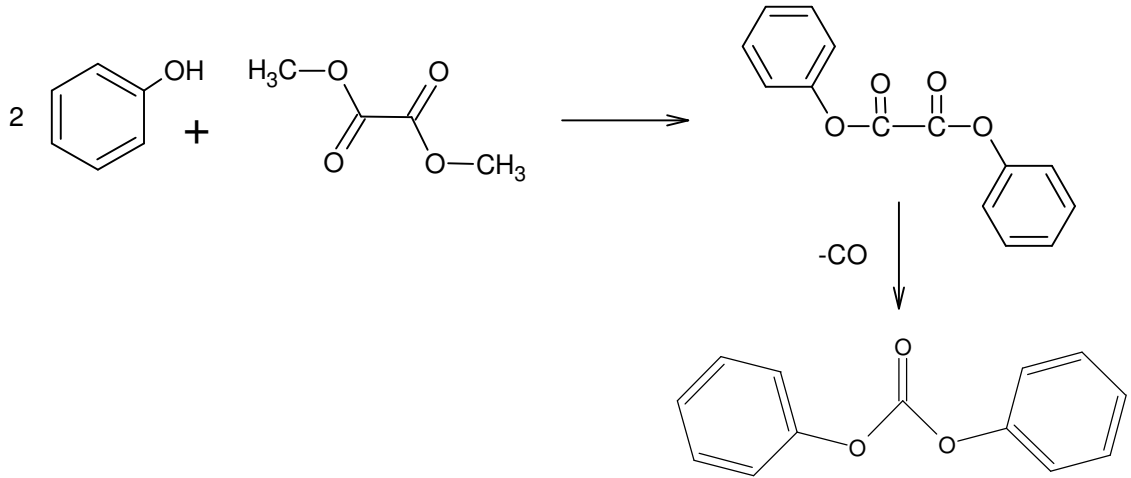
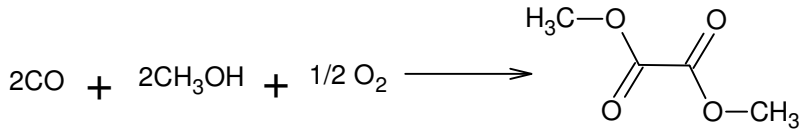
Dimetilokzalat ile 4-sikloheksil asetofenonun reaksiyonundan elde edilen bileşiğin idrardaki taş oluşumuna karşı ilaç sanayinde kullanıldığı görülmüştür [1].



R: sikloheksil-, C₉H₁₉-, 1,2,3,4-tetra hidro-1-naftil-,

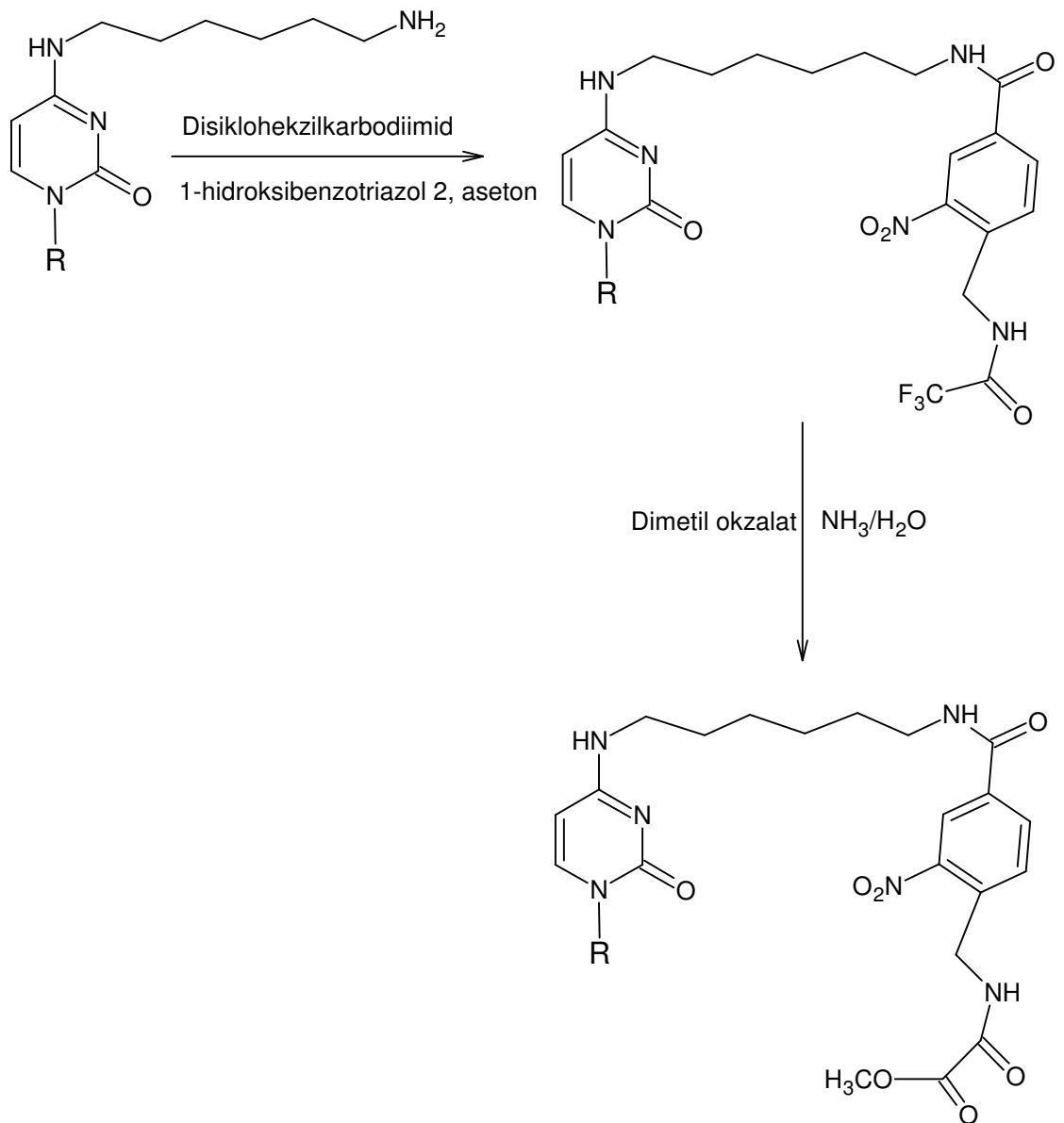


Dimetilokzalat bileşiğinin fenollerle olan reaksiyonundan difenilokzalat bileşiği ve bu bileşikten CO ayrılmasıyla difenil karbonatın meydana geldiği gözlenmiştir [4].



Difenil karbonat

Dimetilokzalat ile yapılan bir diğer reaksiyon aşağıda görülmektedir [23].



3. BÖLÜM

MATERYAL VE YÖNTEMLER

3.1. Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneylerimizde kullanılan başlıca kimyasal maddeler analitik saflıkta olup Merck, Fluka, Sigma gibi firmalara ait maddelerdir. Bu maddelerden asetofenon, metoksiasetofenon, metilasetofenon Claisen kondenzasyonunda, okzalil klorür furan türevinin sentezinde ve etil karbamat ise nükleofilik adisyon reaksiyonunda kullanılmıştır.

Çözücü olarak: metanol, benzen, toluen, dietil eter, petrol eteri (K.N= 50⁰C-60⁰C) kullanılmıştır.

3.2. Deneylerde Kullanılan Araç ve Cihazlar

Deney ve analizlerde kullanılan araç ve cihazlar aşağıdaki sıramada görülmektedir. Bunlardan gerektiği yerde yararlanılmıştır.

- Bruker-Avance DPX 300 MHz ¹H-NMR Spektrofotometresi,
- Gemini-Varian 200 MHz ¹H-NMR Spektrofotometresi,
- Shimadzu 8400 FTIR Spektrofotometresi,
- Carlo-Erba 1108 HP 105 Model Elementel Analiz Cihazı,
- Electrothermal Marka 9200 Model Erime Noktası Cihazı.

Ayrıca deneyler süresince;

-Su Banyosu,

-Vakum Pompası,

-Isıtcılı Magnetik Karıştırıcı,

-Buchi RE 111 Marka Rotary Evaporator,

-Camag Marka İnce Tabaka Kromotogram Cihazı (254/366nm),

-DC Alufolien Kiesegel 60/254 Merck TLC Levhaları,

-Nüve Marka FN-500 Model Etüv (0-300°C),

-R 17 Cot Marka Karıştırıcı

3.3. Deneylerde Kullanılan Yöntemler

Bilindiği gibi kimyasal reaksiyonların gidişini belirleyen en önemli parametreler; sıcaklık, zaman, konsantrasyon, çözücünün cinsi, reaktiflerin yapısı ve substratın aktifliğidir. Çalışmalarımızda herhangi bir reaksiyon için bu parametreler gözönüne alınarak, defalarca yapılan denemelerde en uygun reaksiyon şartları belirlenmiştir. Genelde bütün reaksiyonlar, organik kimya preparatif çalışma metotlarına göre kurutma başlığıyla uygun çözücülerde gerektiğinde etkin karıştırma ile gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonun yürüyüşü ve sentezlenen ürünlerin saflığı TLC metoduyla kontrol edilmiştir. Deneylerimizde Claisen kondenzasyonu, hidroliz, siklo kondenzasyon ve nükleofilik katılma reaksiyonları uygulanmıştır.

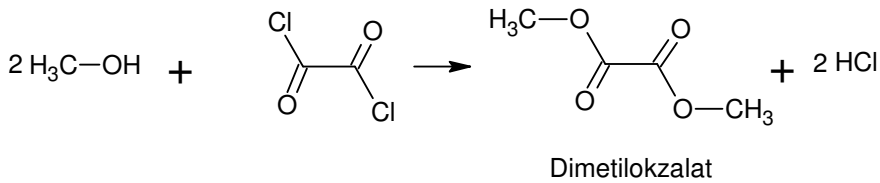
Sentezlenen bileşiklerin yapı aydınlatılmasında ise; elementel analiz sonuçlarıyla IR, ¹H-NMR , ¹³C-NMR spektrumlarından faydalanılmıştır. Bilindiği gibi IR spektroskopisi tekniği, organik bileşiklerin fonksiyonel grupların tespit edilmesinde kullanılır. Alınan IR spektrumların değerlendirilmesinde IR korelasyon tabloları ve bazı yardımcı kitaplardan yararlanılmıştır.

Elementel analizler Malatya İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde IR spektrumları Erciyes Üniversitesi Fen- Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde , ¹H-

NMR, ve ^{13}C -NMR ise Malatya İnönü Üniversitesi Fen- Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde yaptırılmıştır.

3.4. Dimetilokzalat Bileşiğinin Sentezi

100mL'lik kuru rodajlı balona (0,01 mol, 1 mL) metanol ilave edilip buzlu suda soğutuldu. Üzerine (0,1 mol, 1 mL) okzaliklorür damla damla eklenmeye başlandı. Reaksiyon ekzotermik olduğu için ortamın soğutulmasına dikkat edildi. Ekleme işlemi tamamlandıktan sonra ani bir reaksiyonla dimetilokzalat (DMO) bileşiği oluşumu gözlemlendi. Oluşan DMO süblimleşme özelliğine sahip olduğu için dikkatli bir şekilde süzgeç kağıdına alınarak bir gece vakumlu desikatörde kurumaya bırakıldı (E.N.:54⁰C Verim:%60).



3.5. Metil-2,4-diokso-4-fenil butanoat (TA1) Sentezi

100 mL'lik kuru rodajlı balona çözücü olarak 30 mL analitik saflıkta metanol konuldu. Üzerine (0,5 mL, 0,004 mol) asetofenon sonra da (0,5 g, 0,004 mol) dimetilokzalat eklenerek kurutma başlığı takılı bir geri soğutucuda karıştırılarak ısıtılmaya başlandı. Baz katalizörü olarak kullanılan sodyum metilat (1 mL) dikkatli bir şekilde reaksiyon ortamına damla damla eklendi. Katalizör ilavesi ile renk değişimi gözlemlendi. 1,5 saatlik süre sonunda reaksiyon durdurularak %37'lik HCl ilavesi yapıldı. Ortamın pH'ı 2 olana kadar asit ilavesine devam edildi. Asit ilavesi ile oluşan beyaz renkli çökelek süzülerek çözelti buzdolabında 2 saat bekletildi. Asidik ortamda oluşan kristaller vakumda süzülerek su ile yıkandı ve vakumlu desikatörde kuruması için 6 saat bekletildi (E.N.:58⁰C , verim: %60).

Bilindiği gibi, IR spektroskopisi tekniği yardımıyla temel titreşim frekansları IR bölgede olan organik bileşiklerin fonksiyonel grupları belirlenir ve yapıları hakkında bazı ön bilgiler

elde edilir. Bazı katı ve sıvı maddelerin infrared spektrumları kırılma indisi yüksek bir malzeme içinde ışığın tam yansımından yararlanılarak elde edilebilir. Bu uygulamada genellikle talyum bromür/talyum iyodürün bir karışık kristali veya germanyum ve çinko selenür levhalar kullanılır. İncelenecek örnek bu malzeme ile dıştan temas halindedir. Bu olayda ışık ara yüzeyden tam yansırken içinde örnek bulunan tarafa birkaç µm kadar girmekte ve kristale yeniden geri dönüp yoluna devam etmektedir. Işığın örnekle etkileştiği her ara yüzey bölgesinde absorpsiyon olanağı doğmakta ve böylece örneğin infrared spektrumu elde edilmektedir. Bu yönteme iç yansıma spektroskopisi (IRS) veya azalan tam yansıma spektroskopisi (ATR) adı verilir [24]. Bu çalışmada FT-IR spektrumları araştırma laboratuvarımızda ATR tekniği ile alındı.

ATR spektrumları alışılmış absorpsiyon spektrumlarına benzerler, fakat onların tam aynısı değildirler. Genel olarak aynı pikler gözleendiği halde, bu piklerin bağıl şiddetleri farklıdır. Absorbans, gelme açısına bağılı olduğu halde numunenin kalınlığına bağılı değildir. Çünkü ışın numune içine doğru sadece birkaç mikrometrelik yol alır. Toplam azaltılmış yansıma spektroskopisinin absorpsiyon spektrumlarına başlıca üstünlüğü; oldukça az emekle, çok çeşitli numune tiplerine uygulanabilmesidir. İplikler, pamuk lifler, bezler ve yapay lifler yoğun bir kristal üzerine preslenerek incelenebilir. Pasta, toz veya süspansiyon halindeki numuneler de benzer bir kristal kullanılarak incelenebilir. Sıvı numuneler için ATR kristali sıvıya batırılarak spektrum alınır. Toplam azaltılmış yansıma spektroskopisi polimerler, kauçuk ve diğer benzeri katılar gibi bir çok maddeye uygulanmaktadır [24].

Alınan spektrumların değerlendirilmesinde, IR korelasyon tabloları ve bazı yardımcı kitaplardan yararlanılmıştır [25-29].

Şekil 3.1.'de görülen bileşiğin IR spektrumu incelendiğinde; hidrojen gerilme bölgesinde 3000 cm^{-1} de görülen pikler aromatik C-H gerilme titreşimlerini yani moleküldeki fenil gruplarını göstermektedir. 2968 cm^{-1} deki pikler metil gruplarındaki C-H gerilme titreşimlerini gösterir. $1722-1600\text{ cm}^{-1}$ civarındaki piklerin karbonil gruplarına ait olacağı

IR korelasyon tabloları yardımıyla belirlendi [27]. 1179 cm^{-1} deki pik C-O-C gerilme titreşimlerine karşılık gelir.

Şekil 3.2`de verilen CDCl_3 `da çözülerek alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumundaki protonlara ait sinyallerin değerleri, kimyasal kayma değerleri, elektronegatif ve anizotropi etkileri göz önüne alınarak yorumlandığında $\delta=7,943$ ppm ile $\delta=7,399$ ppm arasındaki piklerin aromatik protonlara; $\delta=7,02$ ppm`deki pikin C-H protonuna; $\delta=3,877$ ppm`deki pikin -OCH₃ deki protonlara ait olduğu düşünülmektedir.

Kimyasal Kayma (δ =ppm) : 7,943-7,399: 7,02: 3,877:

İntegrasyon (proton sayısı) : 5 2 3

Şekil 3.3`de verilen ürünümüzün $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu piklerinin tablolardan yararlanılarak yapılan yorumlar ve sinyal değerleri aşağıdaki gibidir.

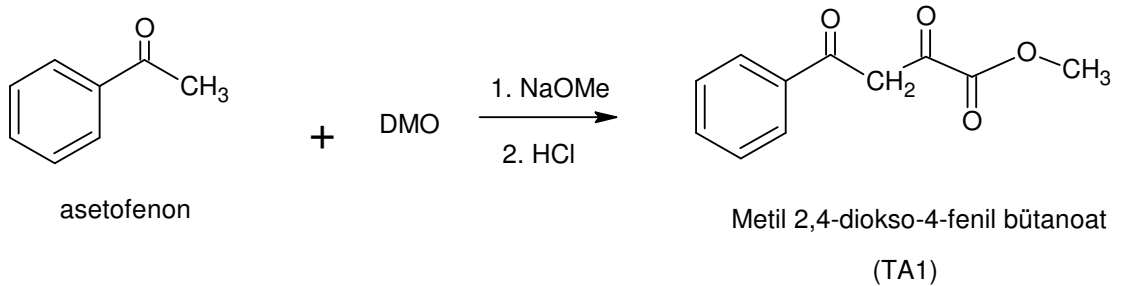
C₁ 53,14 ppm

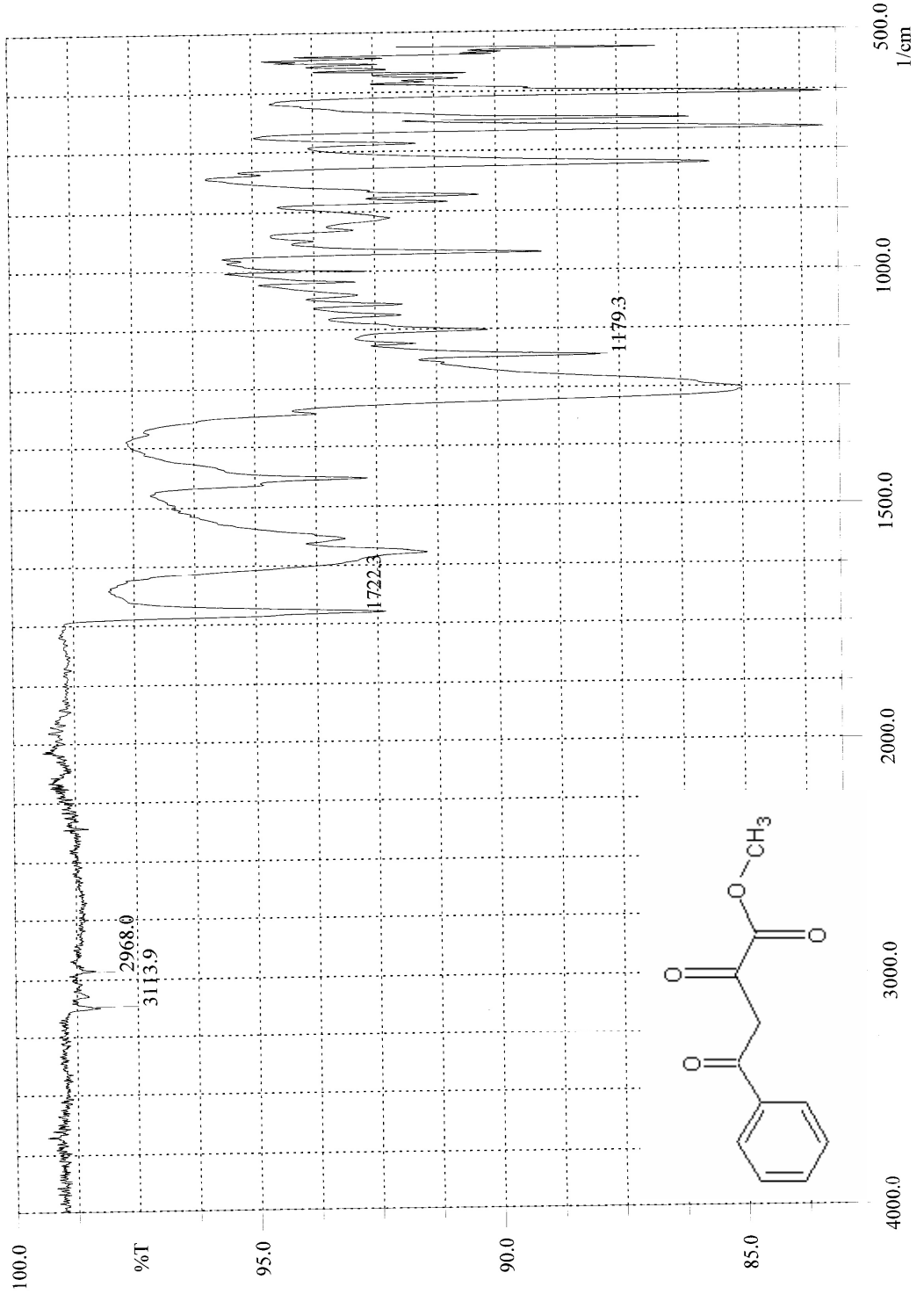
C₄ 98,04 ppm

Aromatik C lar 127,86-128,86 ppm

Karbonil C ları 162,55-190,74 ppm

Bu spektral ve elementel analiz bilgileri ışığında bileşiğin reaksiyon denklemi ve yapı formülü aşağıdaki gibi olup IUPAC adlandırma sistemine göre metil-2,4-diokso-4-fenil butanoat (TA1) şeklinde adlandırıldı. Adlandırmalar için ACD (Advanced Chemistry Development inc.) firmasının “IUPAC Name Generator” ve internetten alınan “Beilstein AutoNom (ISIS draw 2,5)” ve “Chemsketch 10,00” programlarından yararlanılmıştır.





Şekil 3.1 TA1 Bileşiğinin ölçülen IR Spektrumu



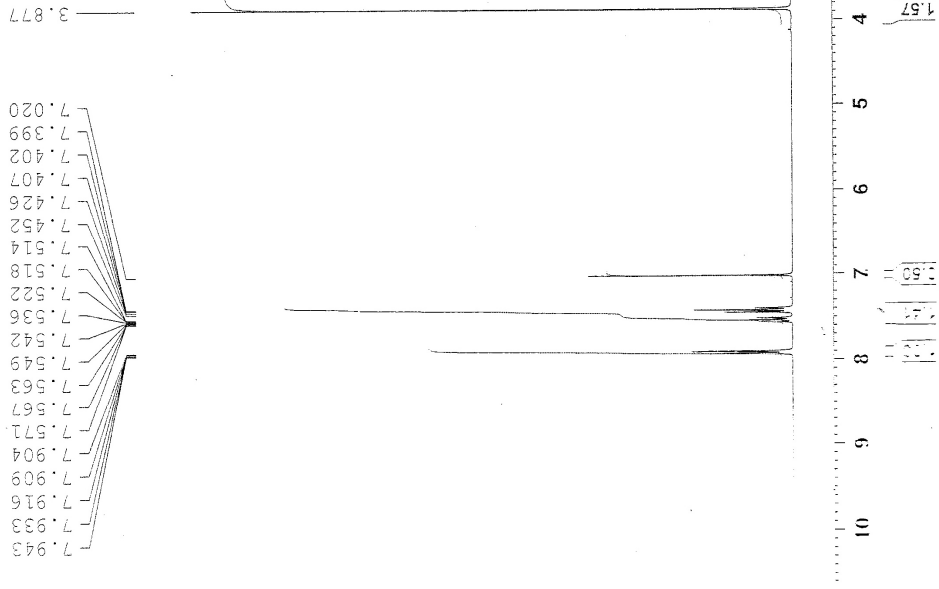
```

Current Data Parameters
NAME      TA1_1H
EXPNO     1
PROCNO    1

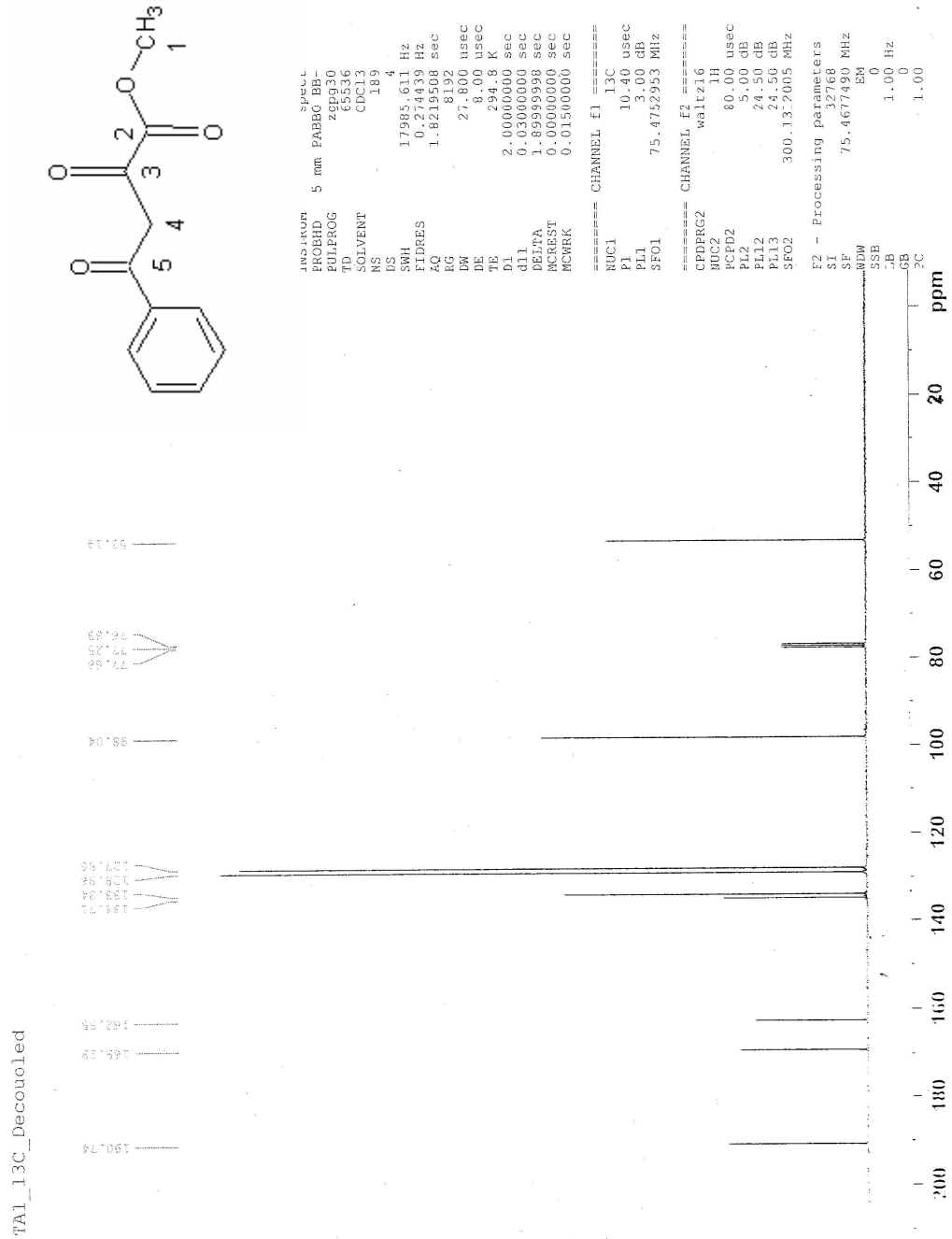
F2 -- Acquisition Parameters
Date_     20070821
Time      8.54
INSTRUM   spect
PROBHD    5 mm PABBO BB-
PULPROG   zg
TD         32768
SOLVENT   CDCl3
RS         16
DS         2
SFO1      6172.835 Hz
SFO2      0.188380 Hz
AQ         2.6542580 sec
RG         4
DA         81.000 usec
DE         8.00 usec
TE         294.3 K
DT         1.0000000 sec
MCREST    0.0000000 sec
MCWRK     0.0150000 sec

===== CHANNEL f1 =====
NUC1       1H
P1         13.20 usec
PL1        5.00 dB
SFO1      300.1318534 MHz

F2 -- Processing parameters
SI         32768
SF         300.1300000 MHz
WDW        EM
SSB        0
LB         0.30 Hz
GB         0
PC         1.40
    
```



Şekil 3.2 TA1 Bileşiğinin ölçülen ¹H-NMR Spektrumu

Şekil 3.3 TA1 Bileşiğinin ölçülen ^{13}C -NMR Spektrumu

3.6. Metil-4-(4-metoksifenil)-2,4-dioksobutanoat (TA2) Sentezi

100 mL'lik kuru rodajlı balona çözücü olarak 30 mL analitik saflıkta metanol konuldu. Üzerine (0,632 g, 0,004 mol) metoksiasetofenon sonra da (0,5 g, 0,004 mol) dimetilokzalot eklenerek kurutma başlığı takılı bir geri soğutucuda karıştırılarak ısıtılmaya başlandı. Baz katalizörü olarak kullanılan sodyum metilat (1 mL) dikkatli bir şekilde reaksiyon ortamına damla damla eklendi. Katalizör ilavesi ile renk değişimi gözlemlendi. 1,5 saatlik süre sonunda reaksiyon durdurularak %37'lik HCl ilavesi yapıldı. Ortamın pH'ı 2 olana kadar asit ilavesine devam edildi. Asit ilavesi ile oluşan anorganik tuzlar süzülerek çözelti buzdolabında 2 saat bekletildi. Oluşan beyaz renkli çökelek süzülerek su ile yıkandı ve vakumlu desikatörde kuruması için 15 saat bekletildi (E.N.: 95 °C , verim: %75).

Şekil 3.4`de verilen CDCl_3 da çözülerek alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumundaki protonlara ait sinyallerin değerleri, kimyasal kayma değerleri, elektronegatif ve anizotropi etkileri göz önüne alınarak yorumlandığında $\delta=7,981\text{ppm}$ ile $\delta=7,025\text{ ppm}$ arasındaki piklerin aromatik protonlara; $\delta=6,851\text{ ppm}$ deki pikin C-H protonuna; $\delta=4,062$ ile $\delta=3,752\text{ ppm}$ deki piklerin $-\text{OCH}_3$ deki protonlara ait olduğu düşünülmektedir.

Kimyasal Kayma ($\delta=\text{ppm}$) : 7,025 -7,981: 6,851: 4,062-3,752:

İntegrasyon (proton sayısı) : 4 2 6

Şekil 3.5`de verilen ürünümüzün $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu piklerinin tablolardan yararlanılarak yapılan yorumlar ve sinyal değerleri aşağıdaki gibidir.

C₁ 53,16 ppm

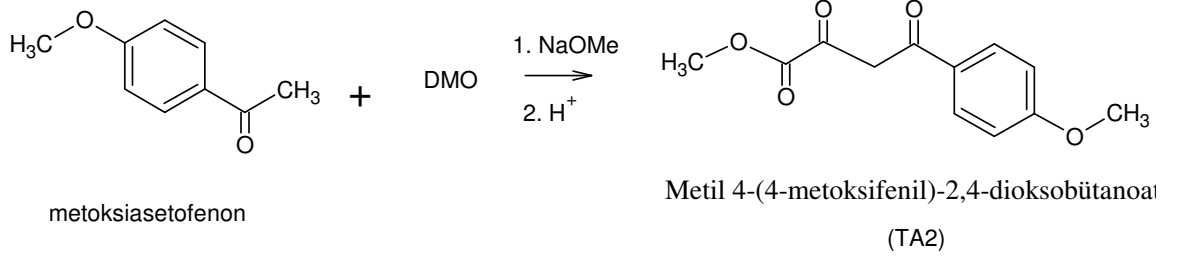
C₁₂ 55,49 ppm

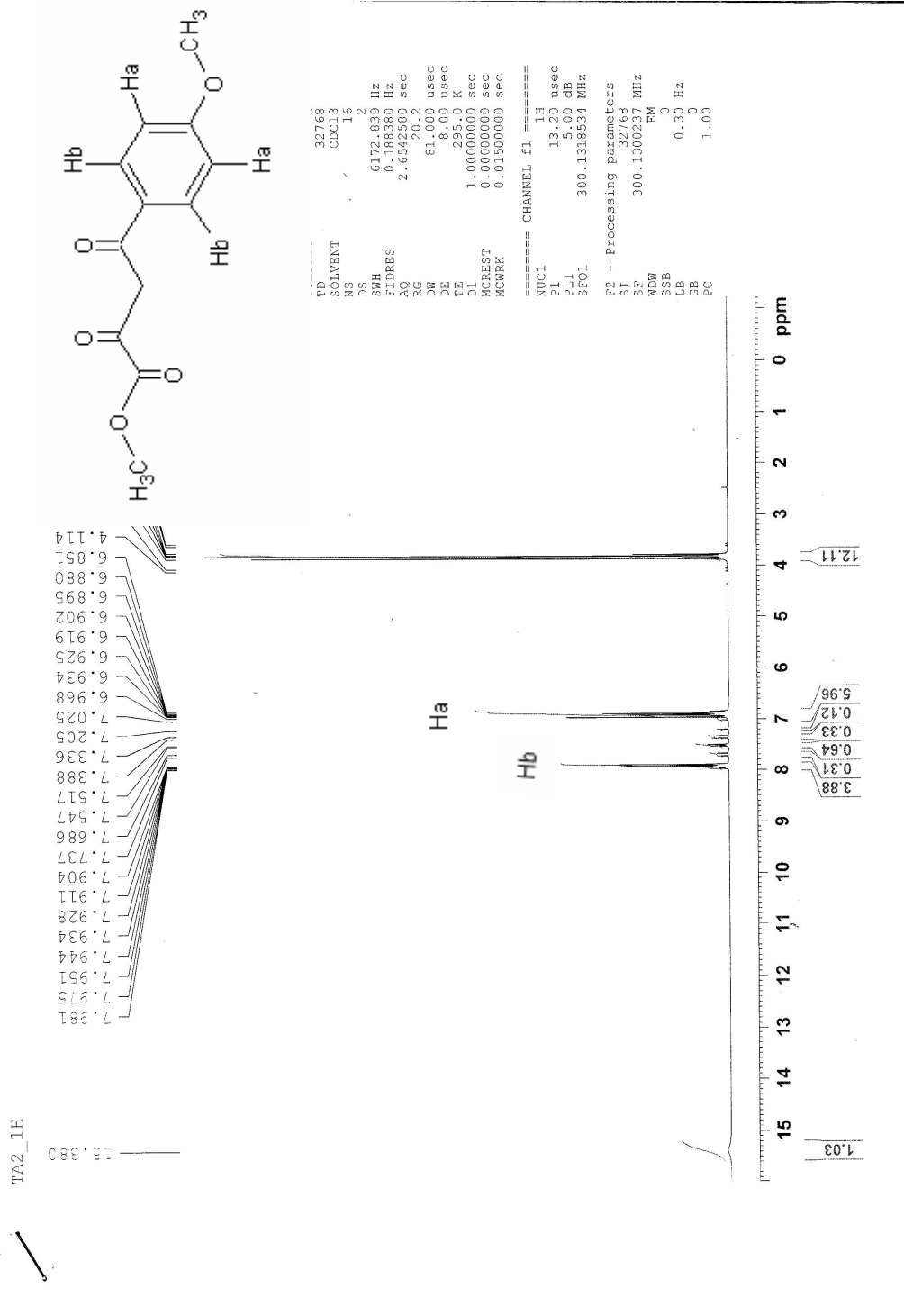
C₄ 97,99 ppm

Aromatik C`lar 113,64-131,32 ppm

Karbonil C ları 163,28-190,41 ppm

Bu spektral ve elementel analiz bilgileri ışığında bileşiğin reaksiyon denklemi ve yapı formülü aşağıdaki gibi olup IUPAC adlandırma sistemine göre Metil 4-(4-metoksifenil)-2,4-dioksobütanoat (TA2) şeklinde adlandırıldı.



Şekil 3.4 TA2 Bileşiğinin ölçülen $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

3.7. Metil-4-(4-metilfenil)-2,4-dioksobutanoat (TA3) Sentezi

100 mL'lik kuru rodajlı balona çözücü olarak 30 mL analitik saflıkta metanol konuldu. Üzerine (0,5 mL, 0,004 mol) metilasetofenon sonra da (0,5 g, 0,004 mol) dimetilokzalot eklenerek kurutma başlığı takılı bir geri soğutucuda karıştırılarak ısıtılmaya başlandı. Baz katalizörü olarak kullanılan sodyum metilat (1 mL) dikkatli bir şekilde reaksiyon ortamına damla damla eklendi. Katalizör ilavesi ile renk değişimi gözlemlendi. 1,5 saatlik süre sonunda reaksiyon durdurularak %37'lik HCl ilavesi yapıldı. Ortamın pH'ı 2 olana kadar asit ilavesine devam edildi. Asit ilavesi ile oluşan beyaz renkli çökelek vakumda süzülerek çözelti buzdolabında 2 saat bekletildi. Asidik ortamda oluşan kristaller süzülerek su ile yıkandı ve vakumlu desikatörde kuruması için 9 saat bekletildi (E.N.: 80 °C, verim: %70).

Sentez edilen TA3 bileşiği literatüre göre daha önceden sentezlenmemiş yeni bir bileşik olup IR spektrumu şekil 3.6'de verilmiştir. Bileşiğin IR spektrumu incelendiğinde; hidrojen gerilme bölgesinde 3000 cm⁻¹ de görülenler pik aromatik C-H gerilme titreşimlerini yani moleküldeki fenil grubunu göstermektedir. 2958 cm⁻¹ deki pikler metil gruplarındaki C-H gerilme titreşimlerini gösterir. 1726 cm⁻¹ civarındaki pik kimyasal çevresi farklı olan karbonil gruplarını göstermektedir. 1174 cm⁻¹ civarındaki pikler C-O-C gerilme titreşimlerini verir.

Şekil 3.7'de verilen CDCl₃'de çözülerek alınan ¹H-NMR spektrumundaki protonlara ait sinyallerin değerleri, kimyasal kayma değerleri, elektronegatif ve anizotropi etkileri göz önüne alınarak yorumlandığında δ=7,894 ppm ile δ=7,269 ppm arasındaki piklerin aromatik protonlara; δ=7,049 ppm'deki pikin C-H protonuna; δ=3,929 ppm'deki pikin -OCH₃ deki protonlara ve δ=2,418 ppm'deki pikin CH₃ deki protonlara ait olduğu düşünülmektedir.

Kimyasal Kayma (δ=ppm) : 7,894-7,269: 7,049: 3,929: 2,418:

İntegrasyon (proton sayısı) : 4 2 3 3

Şekil 3.8`de verilen ürünümüzün ^{13}C -NMR spektrumu piklerinin tablolardan yararlanılarak yapılan yorumlar ve sinyal değerleri aşağıdaki gibidir.

C_1 53,15 ppm

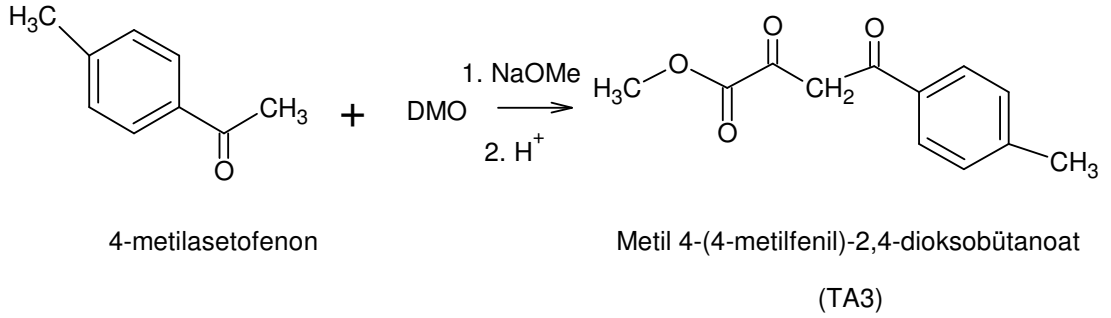
C_{12} 21,75 ppm

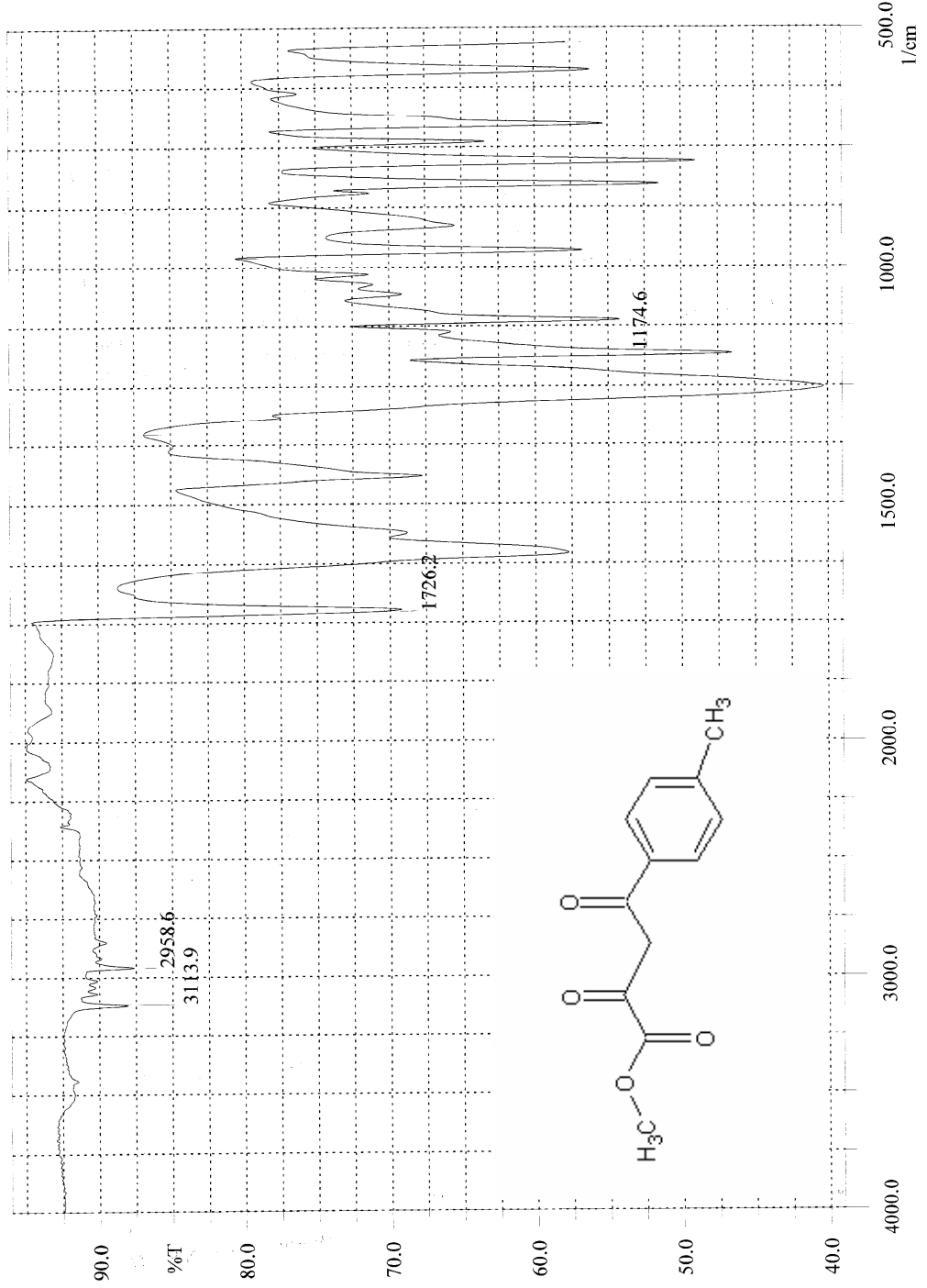
C_4 97,99 ppm

Aromatik C'lar 128,03-132,23 ppm

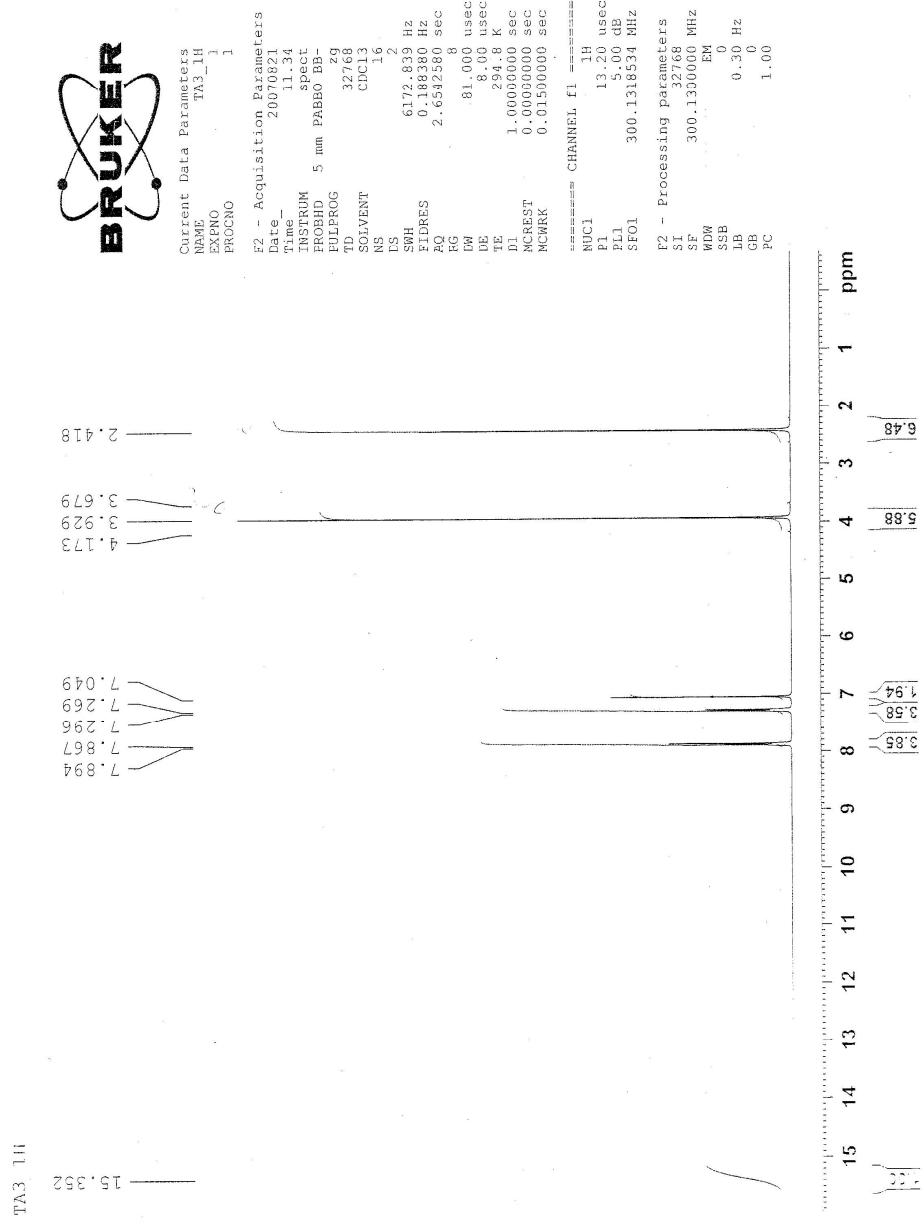
Karbonil C' ları 162,76-190,83 ppm

Bu spektral ve elementel analiz bilgileri ışığında bileşiğin reaksiyon denklemi ve yapı formülü aşağıdaki gibi olup IUPAC adlandırma sistemine göre Metil 4-(4-metilfenil)-2,4-dioksobütanoat (TA3) şeklinde adlandırıldı.

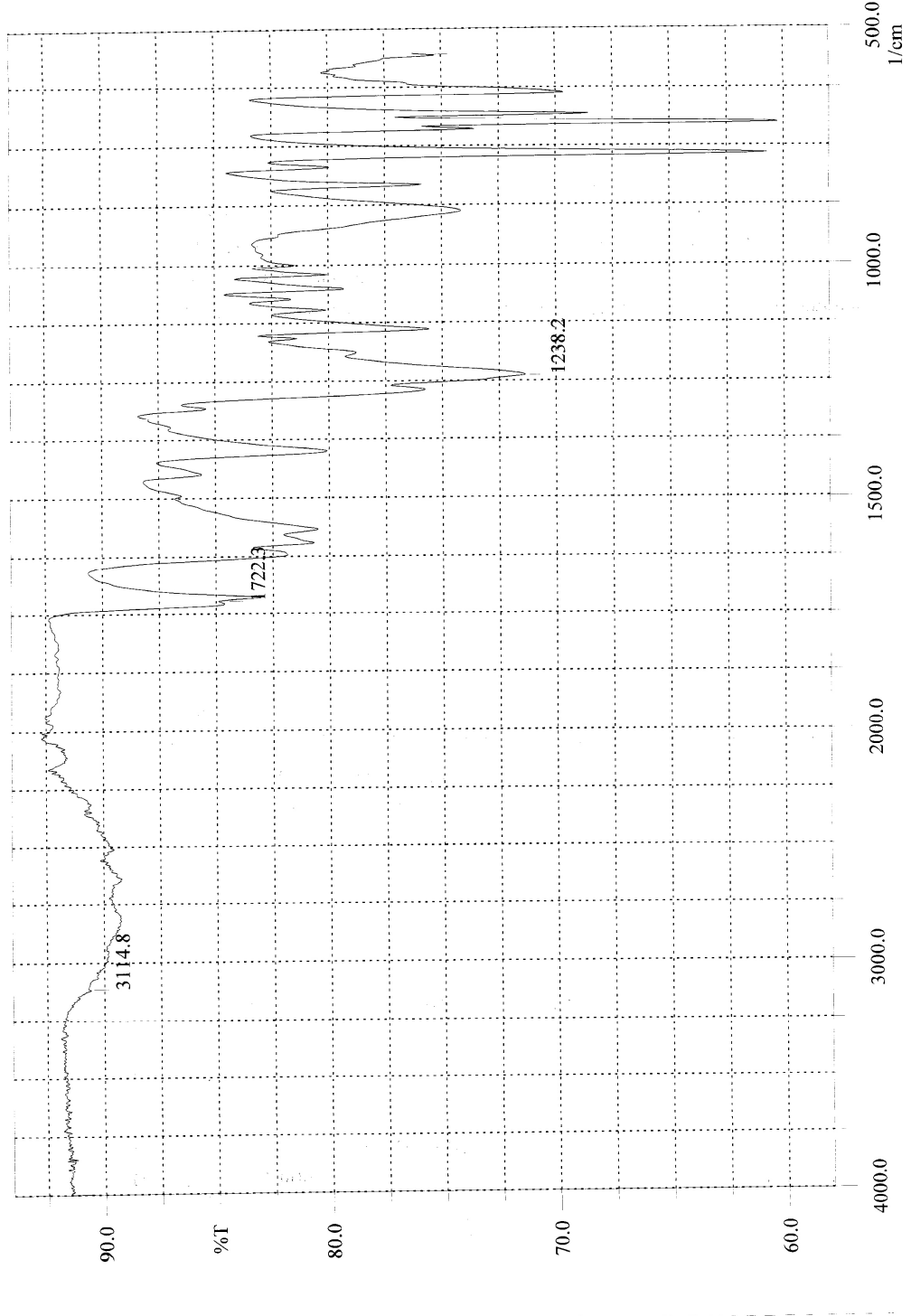




Şekil 3.6 TA3 Bileşiğinin ölçülen IR Spektrumu

Şekil 3.7 TA3 Bileşiğinin ölçülen ¹H-NMR Spektrumu

Şekil 3.8 TA3 Bileşiğinin ölçülen ^{13}C -NMR Spektrumu



Şekil 3.9 TA4 Bileşiğinin ölçülen IR Spektrumu

TA4_1H



Current Data Parameters
 NAME TA4-altural_1H
 EXPNO 1
 PROCNO 1

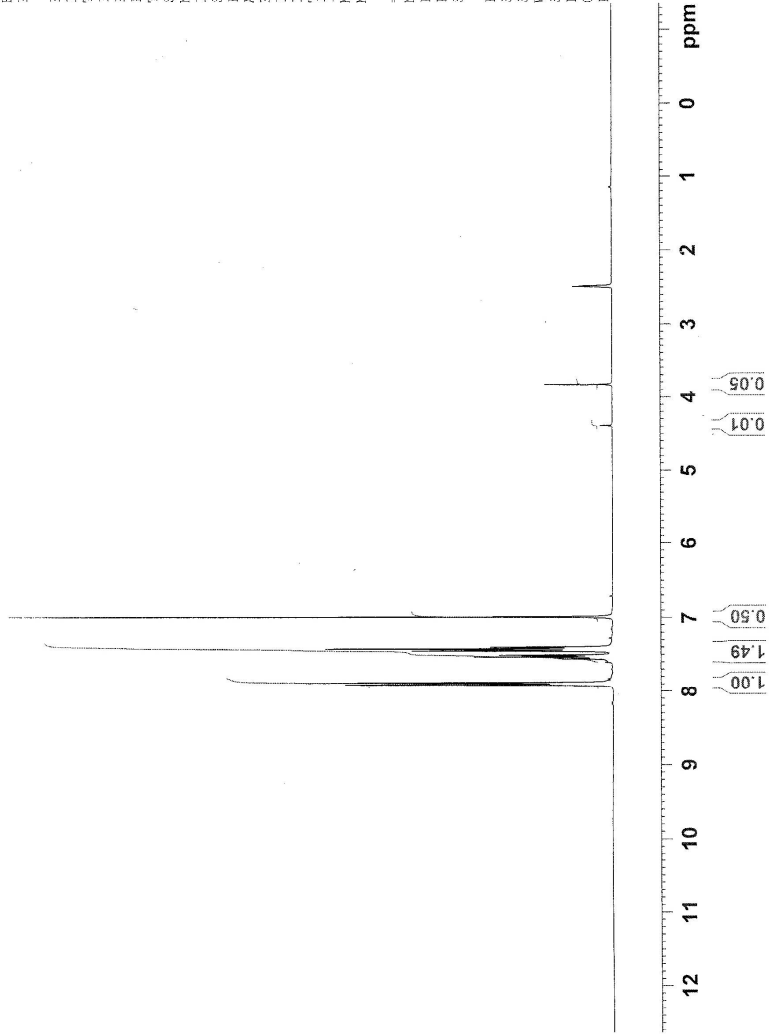
F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20071102
 Time_ 14.48
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm PABBO BB
 PULPROG zgpg30
 TD 32768
 SOLVENT DMSO
 NS 32
 DS 2
 SWH 6172.839 Hz
 FIDRES 0.186380 Hz
 AQ 2.6342380 sec
 RG 28.5
 CW 81.000 usec
 DE 8.00 usec
 TE 294.1 K
 D1 1.0000000 sec
 MCREST 0.0000000 sec
 MCWRK 0.0150000 sec

===== CHANNEL f1 =====
 NUC1 1H
 P1 12.90 usec
 PL1 5.00 dB
 SFO1 300.1318534 MHz

F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 300.1300069 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 1.00

7.912
7.888
7.884
7.858
7.858
7.603
7.559
7.535
7.514
7.510
7.451
7.426
7.401
6.997

4.390
3.836
2.501
2.495
2.489
2.483



Şekil 3.10 TA4 Bileşiğinin ölçülen ¹H-NMR Spektrumu

3.9. Metil 3-[(4-metoksifenil)karbonil]-4,5-diokso-4,5-dihidrofuran-2-karboksilat (TA5) Sentezi

1,0 g (0,004 mol) metil 4-(4-metoksifenil)-2,4-dioksobutanoat (TA2) yaklaşık 30 mL benzende çözüldü. Üzerine 0,4 mL okzalil klorür ilave edilip geri soğutucu altında 50-60 dakika kaynatıldı. Bu süre sonunda benzen evaporatordan atıldı. Geriye kalan yağimsı ürün üzerine petrol eteri ilave edilip yaklaşık 3 saat karıştırıldı. Oluşan turuncu renkli madde süzülüp vakumlu desikatörde kurutuldu (E.N.:130 °C, verim: % 62,5).

Şekil 3.11.'de TA5 bileşiğinin IR spektrumu görülmektedir. 2968 cm⁻¹ deki pik aromatik C-H gerilme titreşimlerini temsil eder. 1170 cm⁻¹ civarındaki pikler -OCH₃ gruplarına ait gerilme titreşimlerini gösterir. 1825 cm⁻¹ deki pik ester karboniline ve 1662 cm⁻¹ deki pik moleküldeki diğer karbonil (C=O) gruplarına aittir. 1525-1662 cm⁻¹ deki pik aromatik halkaların C=C gerilme titreşimlerine karşılıktır.

Şekil 3.12`de verilen DMSO`da çözümlenerek alınan ¹H-NMR spektrumundaki protonlara ait sinyallerin değerleri, kimyasal kayma değerleri, elektronegatif ve anizotropi etkileri göz önüne alınarak yorumlandığında δ=8,606 ppm ile δ=6,964 ppm arasındaki piklerin aromatik protonlara; δ=4,022 ppm ile δ=3,892 ppm arasındaki pikin -OCH₃ deki protonlara ait olduğu düşünülmektedir.

Kimyasal Kayma (δ=ppm) : 8,606-6,964: 4,022: 3,892

İntegrasyon (proton sayısı) : 4 3 3

Şekil 3.13`de verilen ürünümüzün ¹³C-NMR spektrumu piklerinin tablolardan yararlanılarak yapılan yorumlar ve sinyal değerleri aşağıdaki gibidir.

C₁ 53,20 ppm

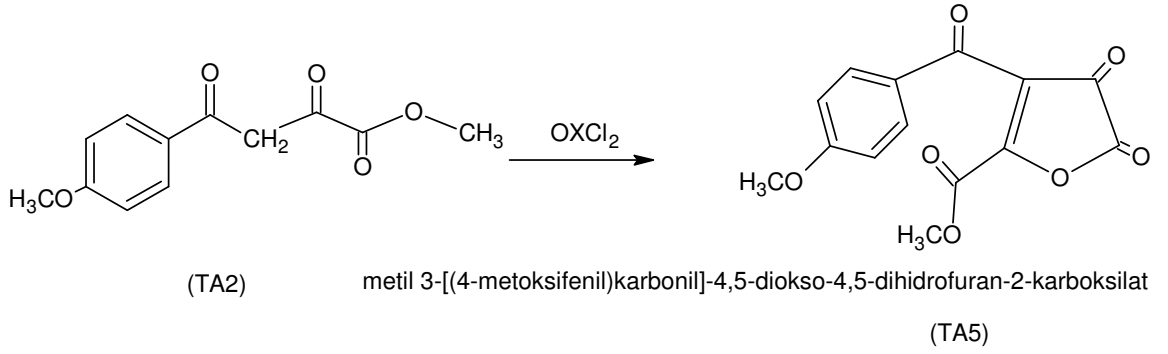
C₁₄ 55,64 ppm

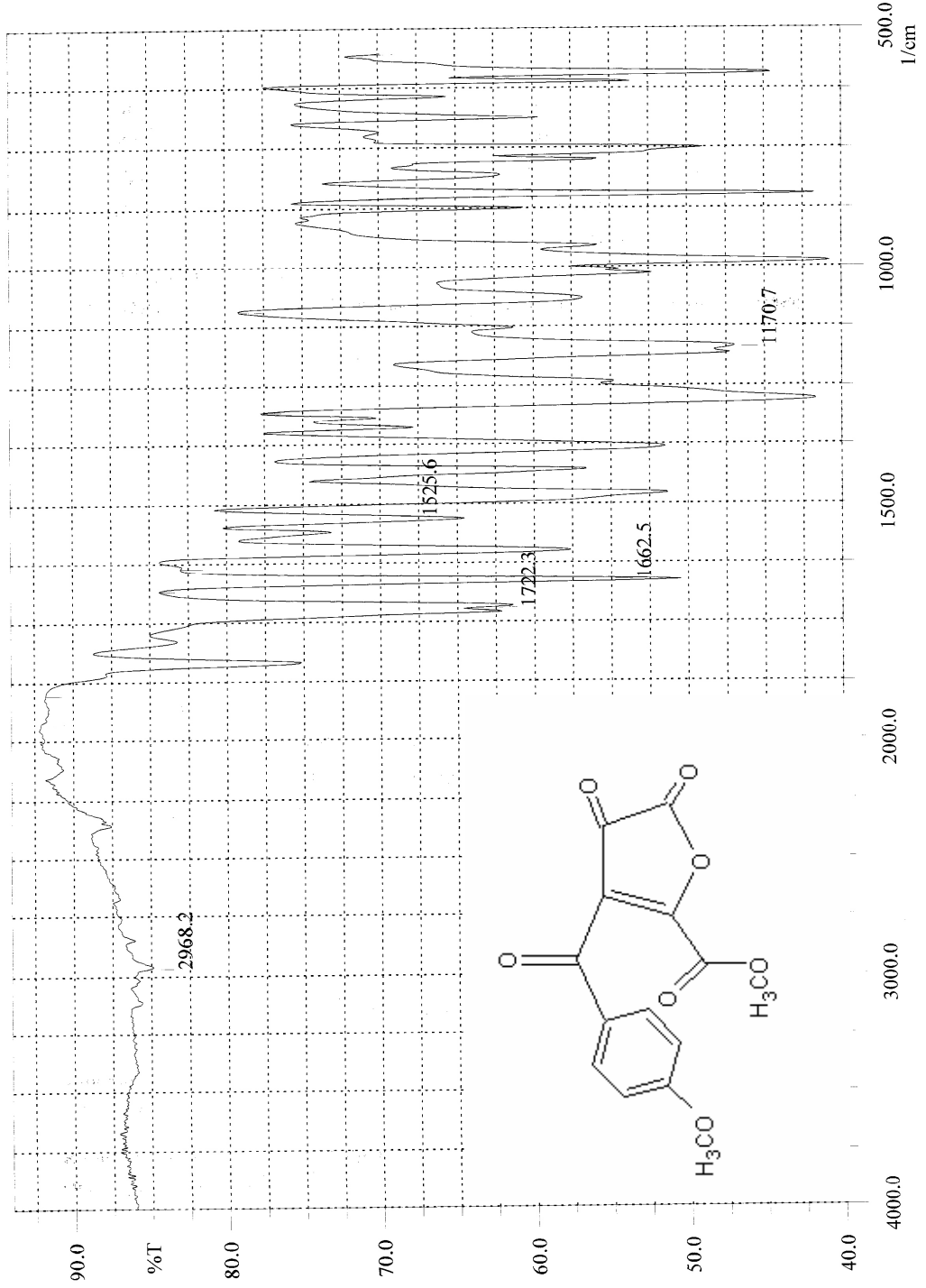
C₄ 152,85 ppm

Aromatik C`lar 114-135 ppm

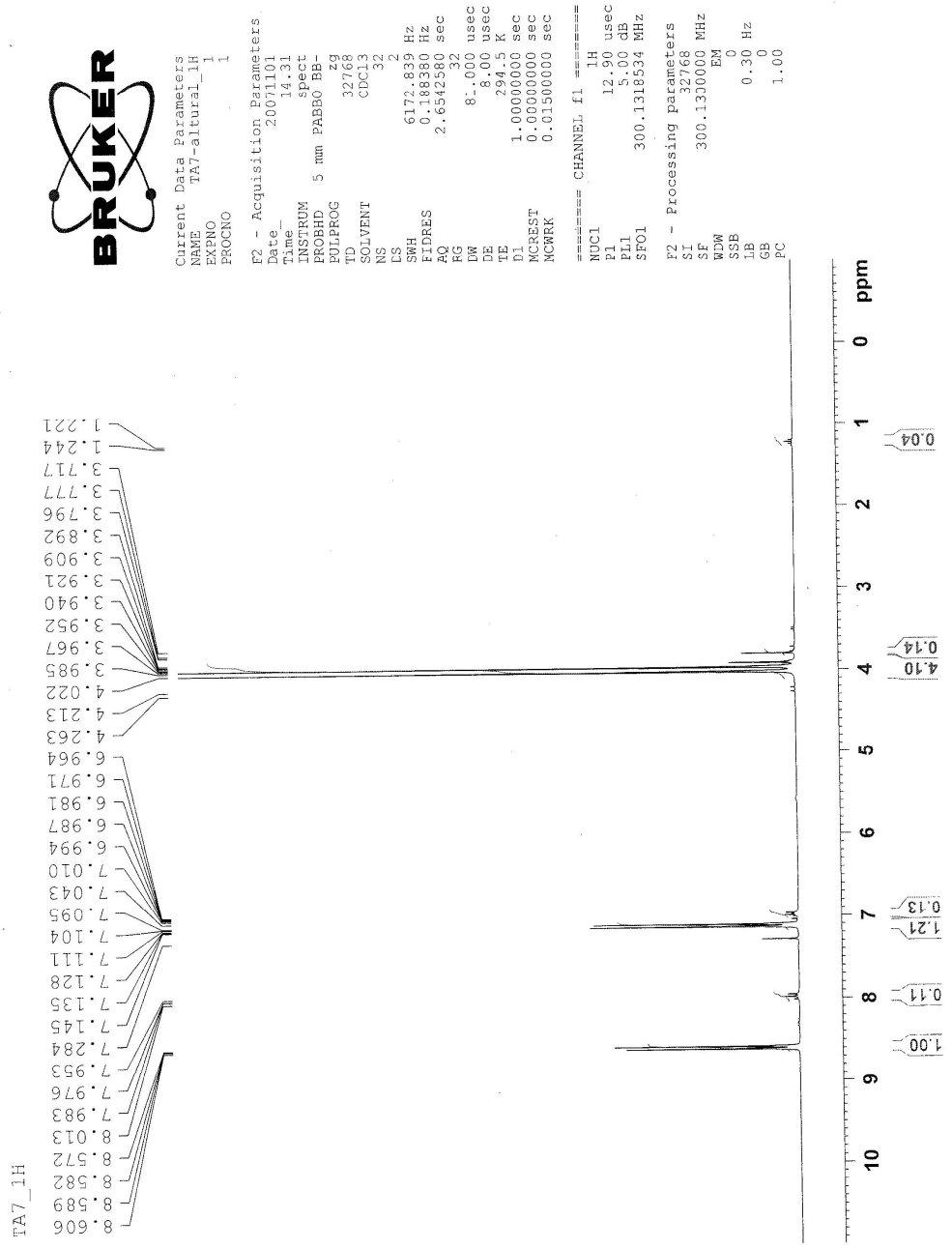
Karbonil C ları 163,60-180,50 ppm

Bu spektral ve elementel analiz bilgileri ışığında bileşiğin reaksiyon denklemi ve yapı formülü aşağıdaki gibi olup IUPAC adlandırma sistemine göre Metil 3-[(4-metoksifenil)karbonil]-4,5-diokso-4,5-dihidrofuran-2-karboksilat (TA5) şeklinde adlandırıldı .

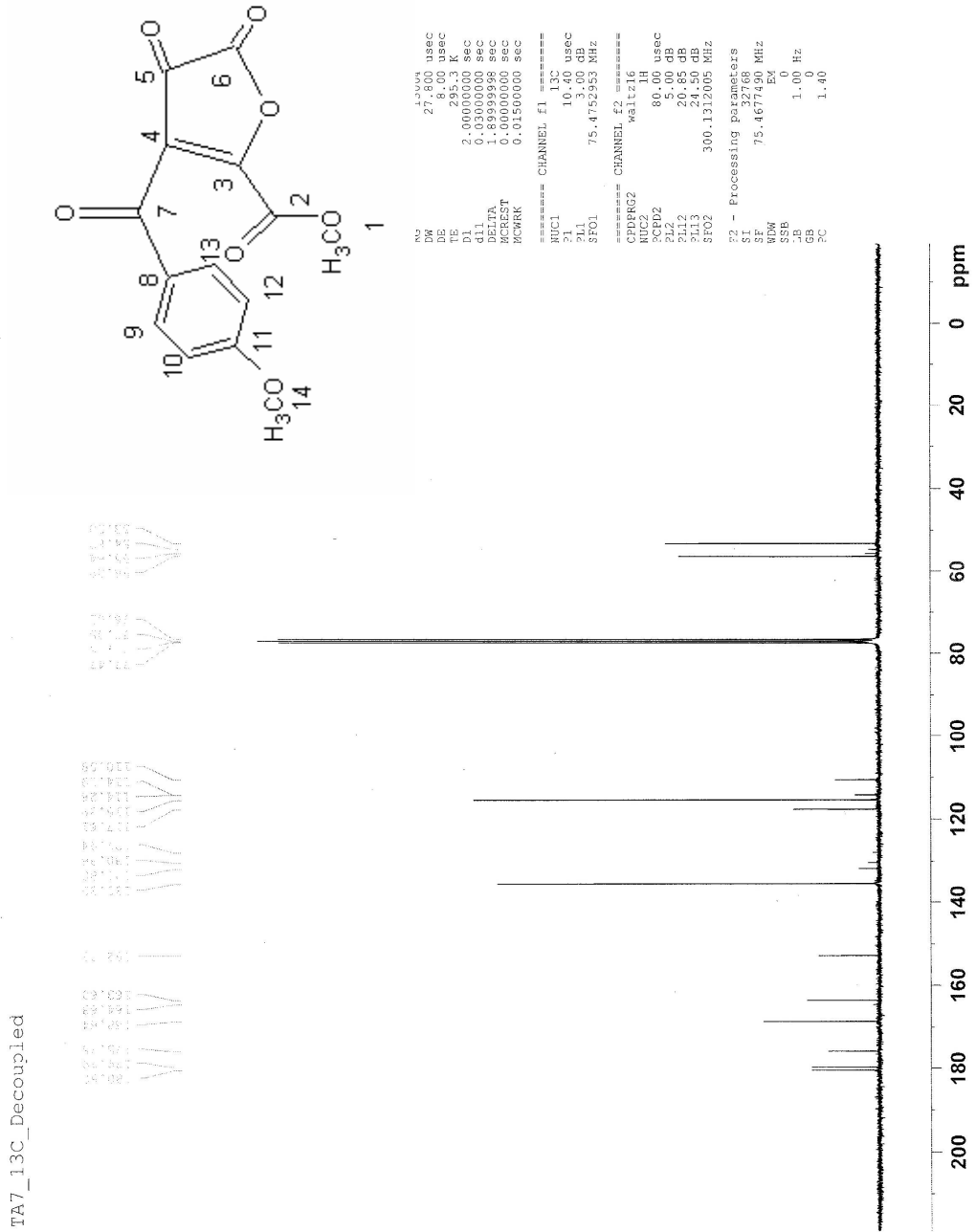




Şekil 3.11 TA5 Bileşiminin ölçülen IR Spektrumu



Şekil 3.12 TA5 Bileşiminin ölçülen ¹H-NMR Spektrumu



Şekil 3.13 TA5 Bileşiğinin ¹³C-NMR Spektrumu

3.10. Metil 3-[(4-metilfenil)karbonil]-4,5-diokso-4,5-dihidrofuran-2-karboksilat (TA6)

Sentezi

1,0 g (0,005 mol) metil 4-(4-metilfenil)-2,4-dioksobutanoat (TA3) yaklaşık 30 mL benzende çözüldü. Üzerine 0,4 mL okzalilklorür ilave edilip geri soğutucu altında 50-60 dakika kaynatıldı. Bu süre sonunda benzen evaporatordan atıldı. Geriye kalan yağimsı ürün üzerine petrol eteri ilave edilip yaklaşık 3 saat karıştırıldı. Çöken sarı renkli ürün süzülüp vakum desikatöründe kurutuldu (E.N.: 110 °C, verim: % 66,6).

Şekil 3.14`de verilen $CDCl_3$ `da çözümlenerek alınan 1H -NMR spektrumundaki protonlara ait sinyallerin değerleri, kimyasal kayma değerleri, elektronegatif ve anizotropi etkileri göz önüne alınarak yorumlandığında $\delta=7,284$ ppm ile $\delta=8,320$ ppm arasındaki piklerin aromatik protonlara; $\delta=2,554$ ppm`deki pikin CH_3 grubundaki protonlara; $\delta=3,977$ ppm`deki pikin $-OCH_3$ deki protonlara ait olduğu düşünülmektedir.

Kimyasal Kayma (δ =ppm) : 7,284-8,320: 3,977: 2,554:

İntegrasyon (proton sayısı) : 4 3 3

Şekil 3.15`de verilen ürünümüzün ^{13}C -NMR spektrumu piklerinin tablolardan yararlanılarak yapılan yorumlar ve sinyal değerleri aşağıdaki gibidir.

C_1 53,33 ppm

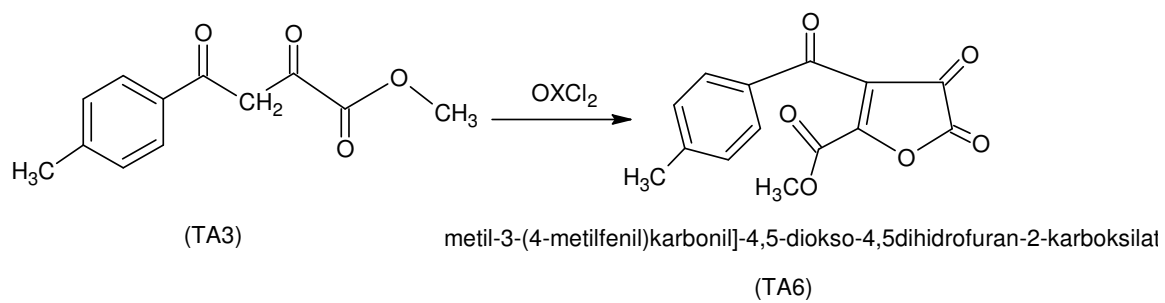
C_{14} 22,56 ppm

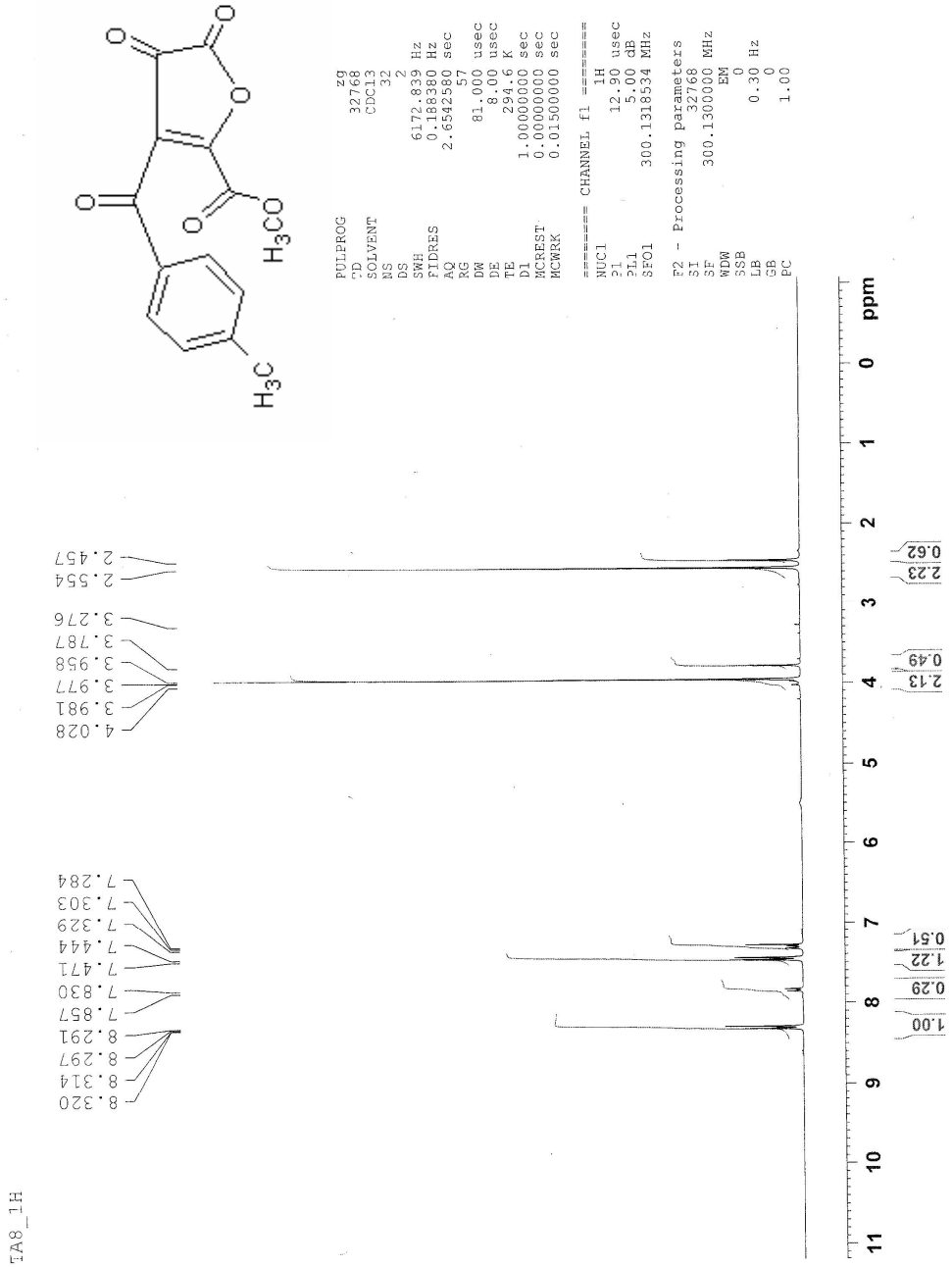
C_4 150,83 ppm

Aromatik C`lar 129-131 ppm

Karbonil C ları 162-188 ppm

Bu spektral ve elementel analiz bilgileri ışığında bileşiğin reaksiyon denklemi ve yapı formülü aşağıdaki gibi olup IUPAC adlandırma sistemine göre Metil 3-[(4-metilfenil)karbonil]-4,5-diokso-4,5-dihidrofuran-2-karboksilat (TA6) şeklinde adlandırıldı .





Şekil 3.14 TA6 Bileşiğinin ölçülen ¹H-NMR Spektrumu

3.11.4-[(etoksikarbonil)amino]-5-metoksi-3-[(4-metoksifenil)karbonil]-2,5-dioksopent-3-enoik asit (TA7)

0,5 g (0,0017 mol) TA5 bileşiği yaklaşık 30 mL toluende çözüldü. Üzerine 0,162 g etil karbamat ilave edilip geri soğutucu altında 4 saat kaynatıldı. Bu süre sonunda toluen evaporatordan atıldı. Geriye kalan yağimsı ürün üzerine petrol eteri ilave edilip yaklaşık 3 saat karıştırıldı. Çöken gri renkli ürün süzülüp vakum desikatöründe kurutuldu (E.N:150 °C, verim: % 20).

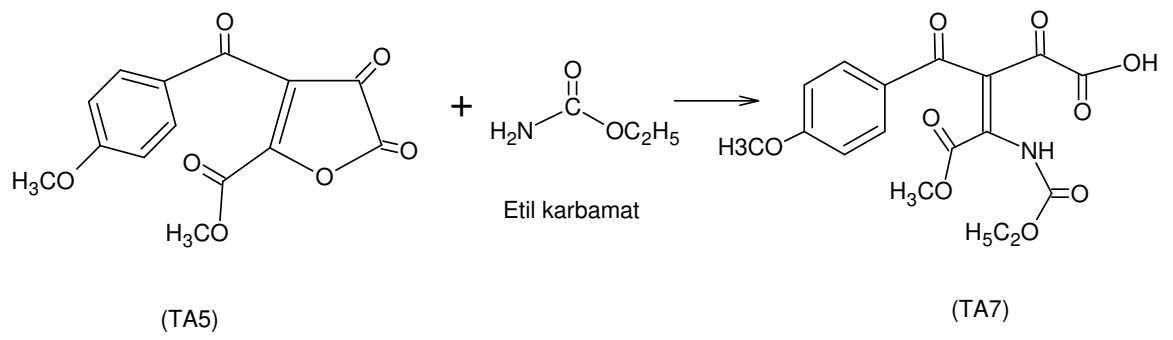
Şekil 3.16'de TA7 bileşiğinin IR spektrumu görülmektedir. 3095 cm⁻¹ aromatik C-H gerilme titreşimi ve 1800 cm⁻¹ ile 1731 cm⁻¹ deki pikler C=O grublarını, 1174 cm⁻¹ civarındaki pikler OCH₃ gruplarına ait gerilme titreşimlerini gösterir. 1535-1571 cm⁻¹ deki pik aromatik halkaların C=C gerilme titreşimlerine karşılıktır.

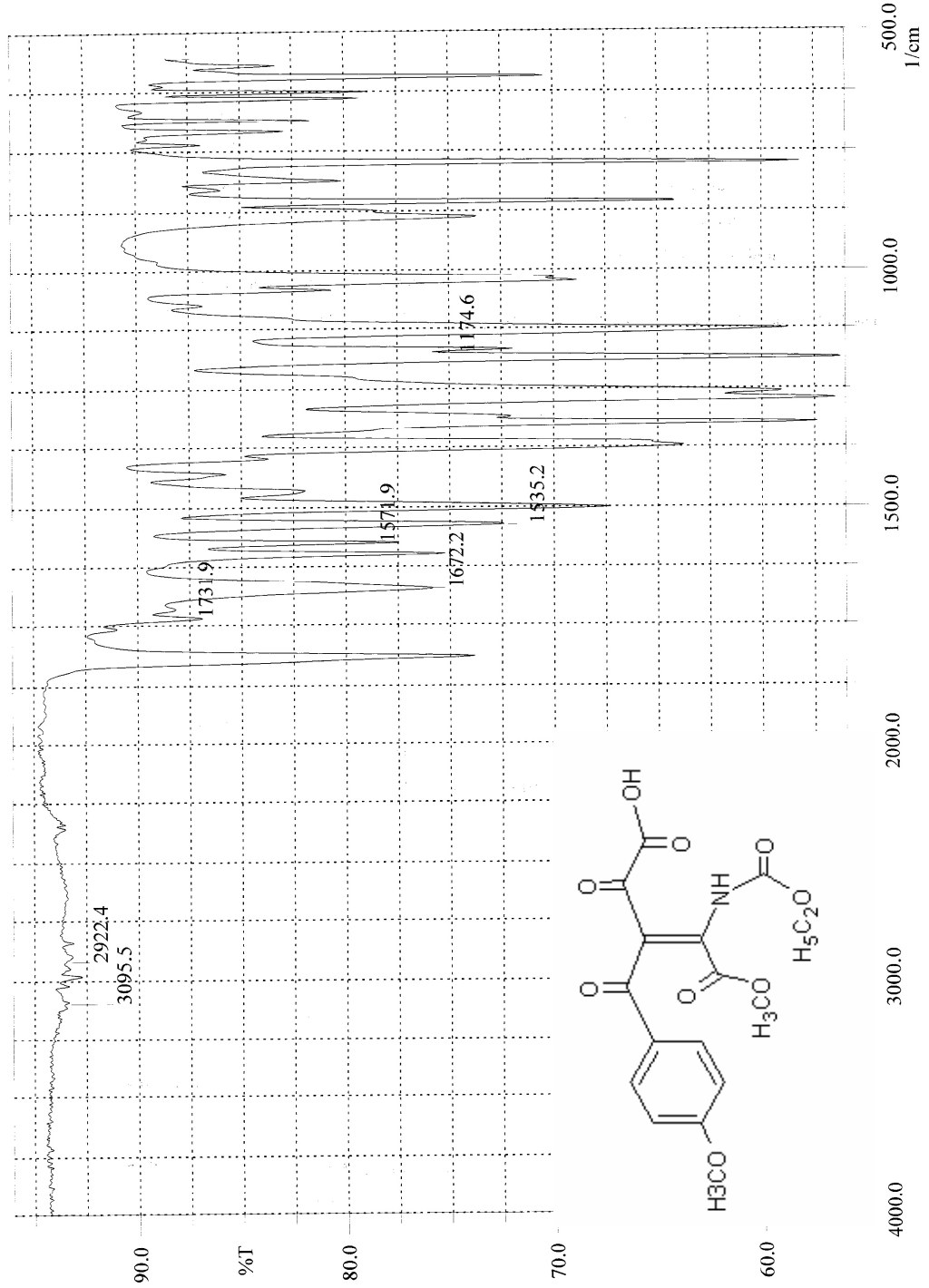
Şekil 3.17'de verilen CDCl₃'de çözümlenerek alınan ¹H-NMR spektrumundaki protonlara ait sinyallerin değerleri yorumlandığında δ=6,948 ppm ile δ=7,240 ppm arasındaki piklerin aromatik protonlara; δ=8,379 ppm'deki pikin NH₂ deki N-H protonuna; δ=3,857 ppm ile δ=3,920 ppm arasındaki piklerin -OCH₃ grubuna δ=4,464 ppm'deki pikin C-H deki H protonuna ve δ=1,421 ppm'deki pikin CH₃ deki H protonuna ait olduğu düşünülmektedir.

Kimyasal Kayma (δ=ppm): 7,240-6,948: 8,379 3,876 4,464: 1,421: 1,227

İntegrasyon (proton sayısı): 4 1 3 2 3 3

Bu spektral ve elementel analiz bilgileri ışığında bileşiğin reaksiyon denklemi ve yapı formülü aşağıdaki gibi olup IUPAC adlandırma sistemine göre 4-[(etoksikarbonil)amino]-5-metoksi-3-[(4-metoksifenil)karbonil]-2,5-dioksopent-3-enoik asit (TA7) şeklinde adlandırıldı.





Şekil 3.16 TA7 Bileşiğinin ölçülen IR Spektrumu

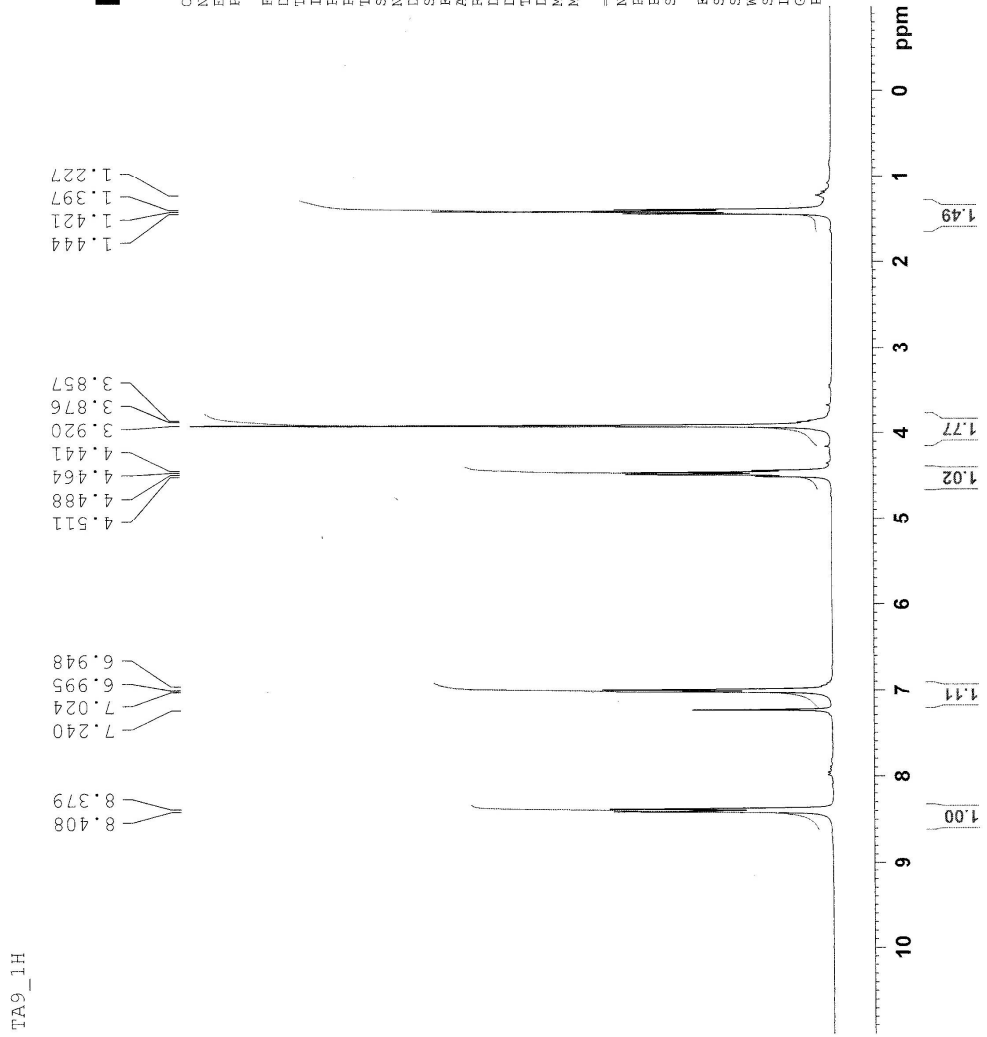


Current Data Parameters
 NAME TA9-atural_1H
 EXPNO 2
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 2007110
 Time_ 9.56
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm F4BEO BB-
 PULPROG zg
 ID 32768
 SOLVENT CDCl3
 NS 32
 DS 2
 SWH 6172.839 Hz
 FIDRES 0.188380 Hz
 AQ 2.6542580 sec
 RG 57
 DW 81.000 usec
 DE 8.00 usec
 TE 294.5 K
 D1 1.00000000 sec
 MCREST 0.00000000 sec
 MCWRK 0.01500000 sec

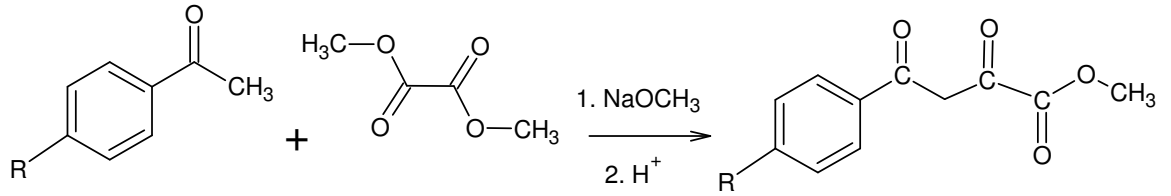
===== CHANNEL f1 =====
 NUC1 1H
 P1 12.90 usec
 PL1 5.00 dB
 SF01 300.1318534 MHz

F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 300.1300137 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 1.00



Şekil 3.17 TA7 Bileşiminin ölçülen ^1H -NMR Spektrumu

3.12. TA1, TA2, TA3 Bileşikleri için Öngörülen Reaksiyon Mekanizması

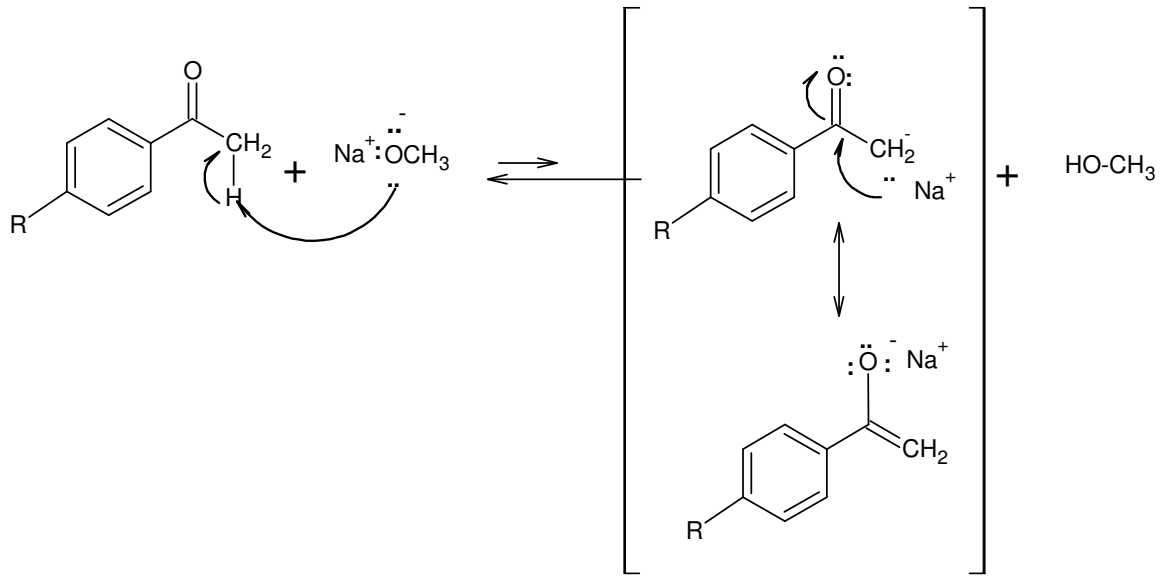


R: -OCH₃

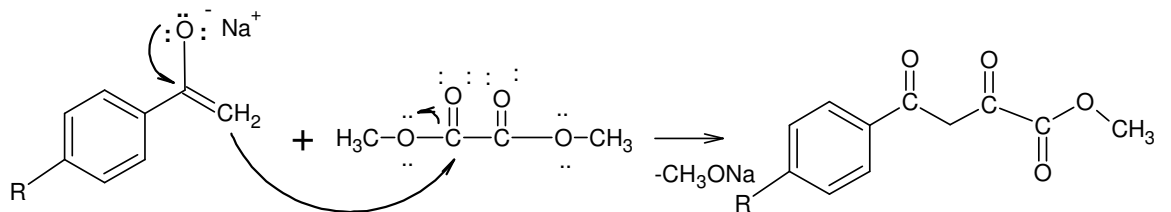
R: -CH₃

R: -H

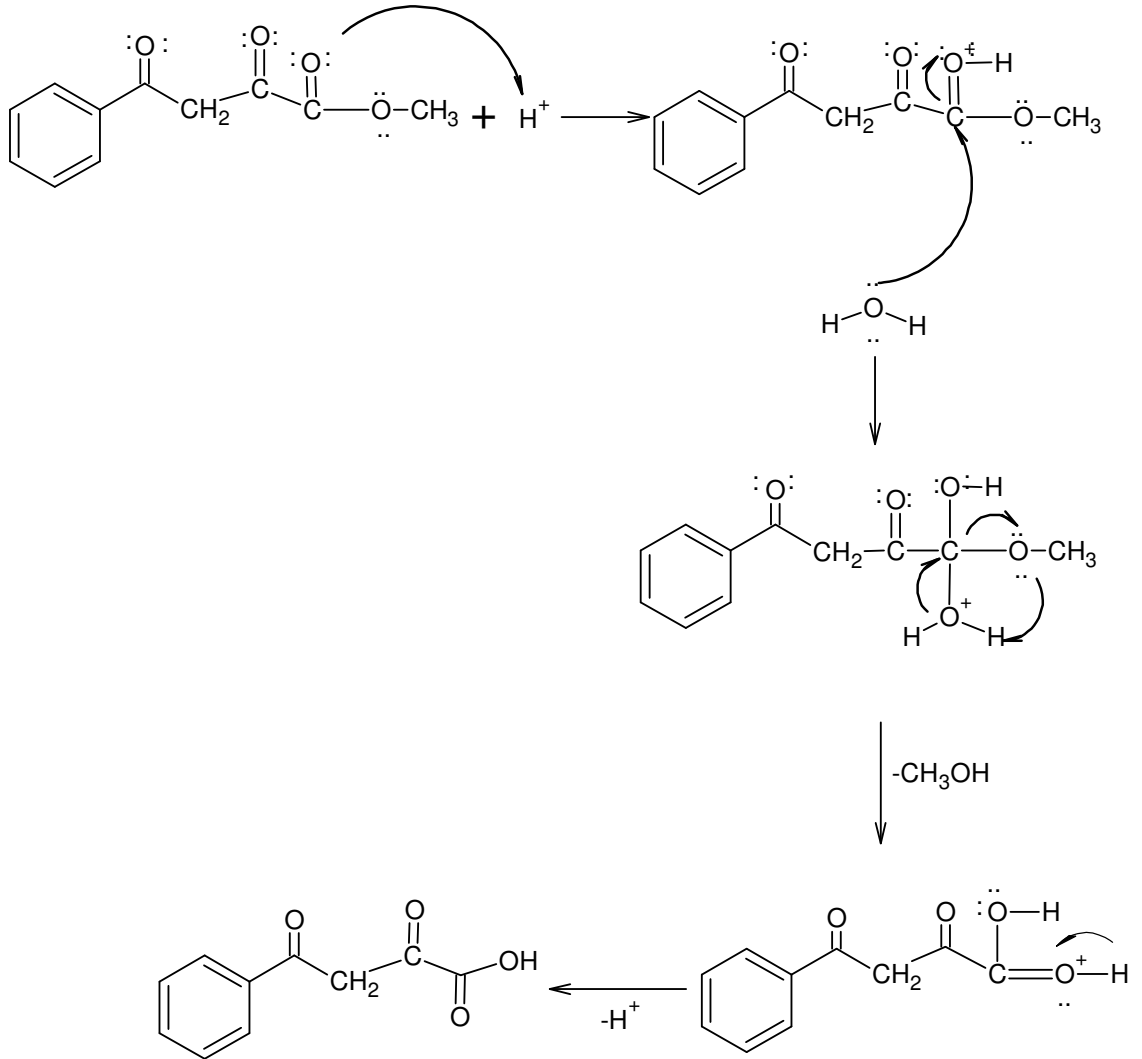
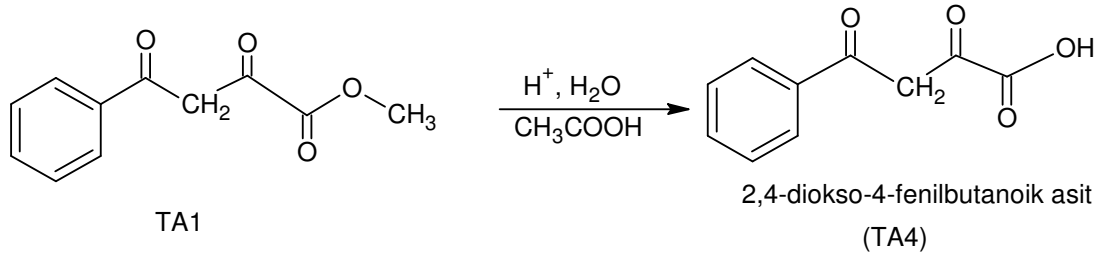
1. Basamak

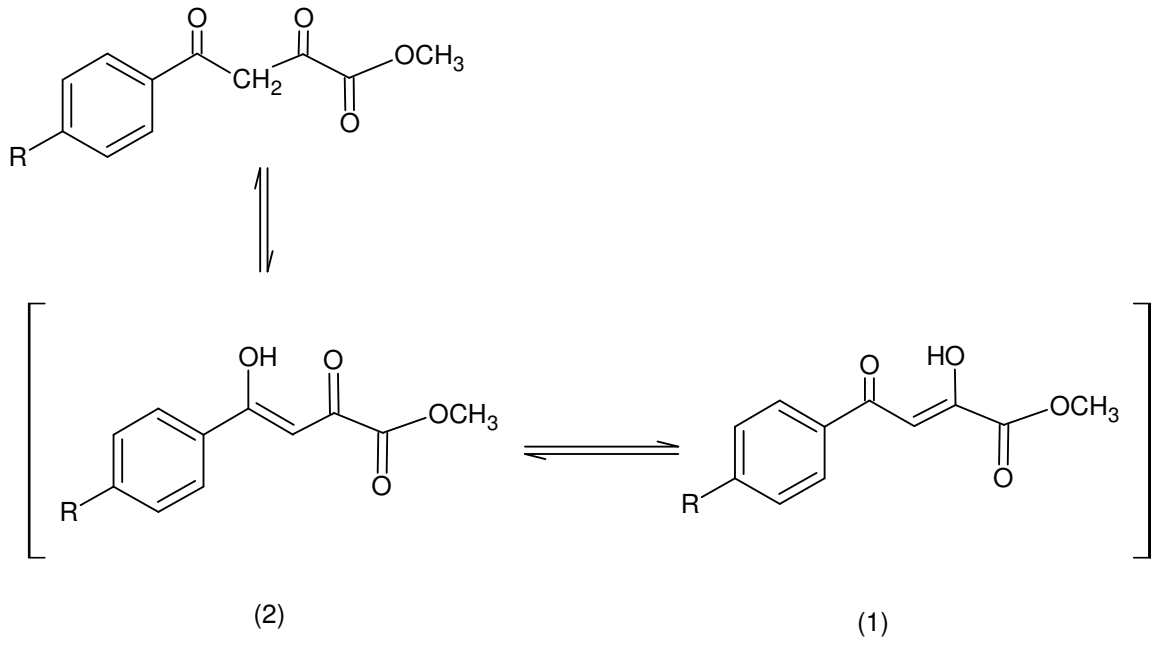


2. Basamak

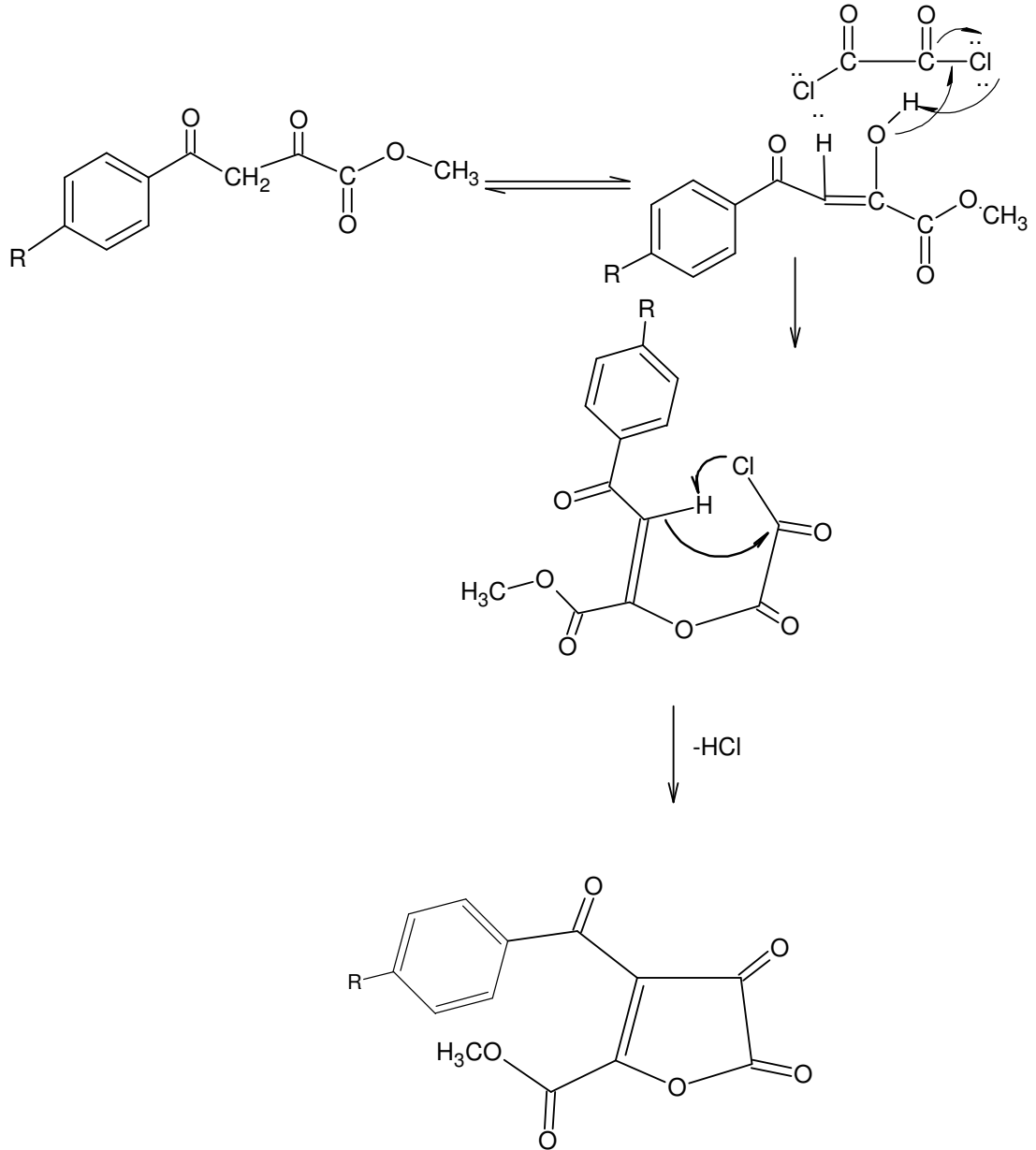


3.13. TA4 Bileşiği için Öngörülen Reaksiyon Mekanizması

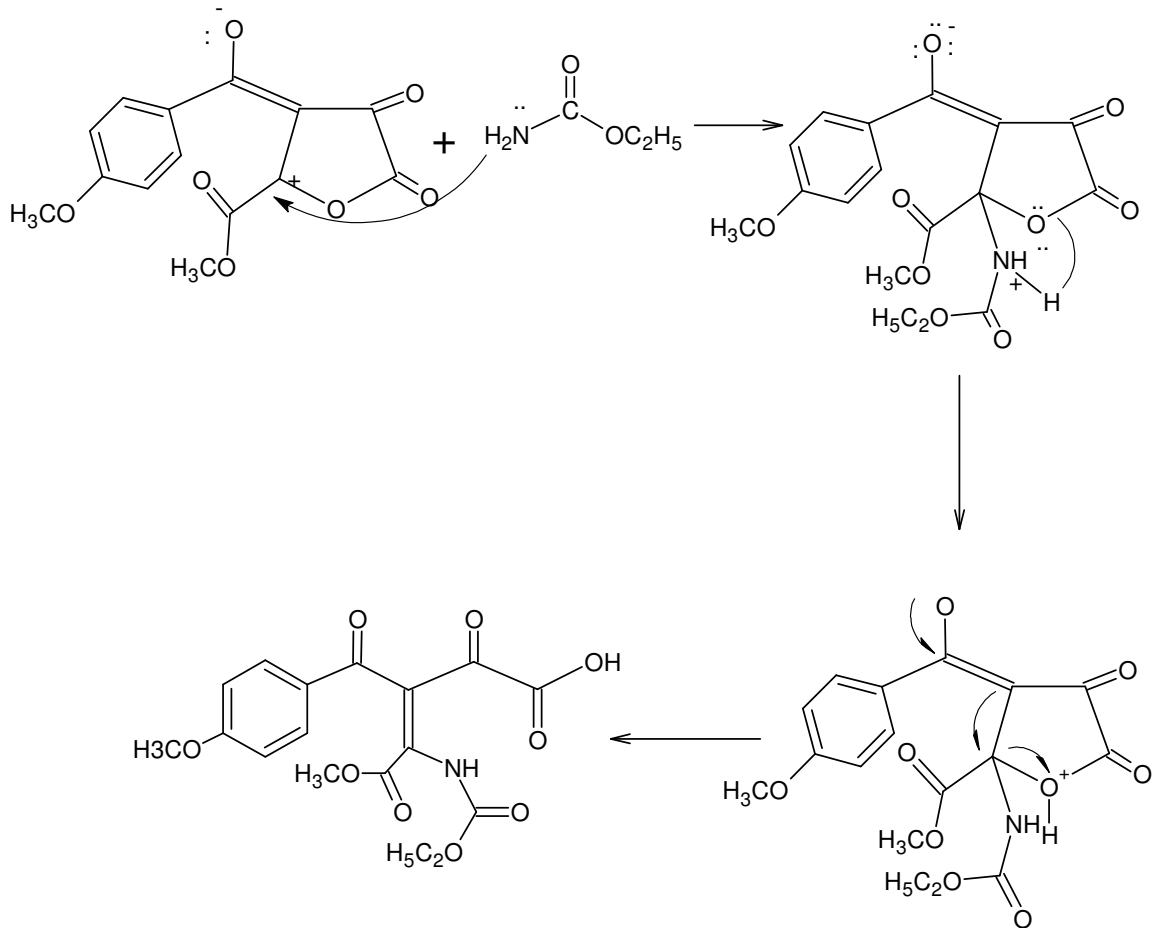


3.14. TA5, TA6, Bileşikleri için Öngörülen Mekanizma

(1) üzerinden gerçekleşen mekanizma



3.15. TA7 Bileşiği için Öngörülen Reaksiyon Mekanizması



4. BÖLÜM

BULGULAR

Bu araştırmada deneylerin nasıl yapıldığı, deney metotlarının ve sentez edilen yeni bileşiklerin reaksiyon şartlarının nasıl olduğu, bundan önceki deneysel çalışmalar bölümünde verildi. Ayrıca deneylerde kullanılan kimyasal maddeler ve yararlanılan alet ve cihazlar belirtildi, spektrumların yorumu yapıldı. Bu bölümde ise, literatüre kazandırılan bu bileşiklerin elementel analiz sonuçları, yani yapılarında yer alan C, H, N yüzde oranlarının hesaplanan ve deneysel olarak bulunan değerleri verildi.

4.1. Metil 2,4-diokso-4-fenil butanoat (TA1)

0,5 g dimetilokzalat, 1 mL asetofenon (1:1 mol) ile 1 mL NaOCH₃ katalizörlüğünde alınarak metanol içersinde CaCl₂ kurutma başlığı takılı geri soğutucu altında 1,5 saat kaynatılır. HCl ilave edilerek oluşan NaCl süzülür. 2 saat buzdolabında bekletilir ve oluşan kristaller süzülüp bol su ile yıkanır. Vakum desikatöründe kurutulur.

E.N.: 58 °C , verim: %60.

Molekül Formülü : C₁₁H₁₀O₄ (205 g/mol)

Bileşen % :	C	H
Hesaplanan % :	63,90	4,87
Bulunan % :	63,86	4,89

IR (cm⁻¹) : 3000 (aromatik, C-H); 2968 (alifatik, C-H); 1722 (C=O);

$^1\text{H-NMR}$ ($\delta = \text{ppm}$) : 7,943-7,399 (5H, Ar-H); 7,02 (2H, CH_2); 3,877 (3H, OCH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\delta = \text{ppm}$) : C_1 53,14 ppm; C_4 98,04 ppm; Aromatik C'lar 127,86-128,86 ppm ;
Karbonil Bileşiklerindeki C lar 162,55-190,74

4.2. Metil 4-(4-metoksifenil)-2,4-dioksobutanoat (TA2)

0,5 g dimetilokzalot, 0,632 g metoksi asetofenon (1:1 mol) ile 1 mL NaOCH_3 katalizörlüğünde alınarak metanol içersinde CaCl_2 kurutma başlığı takılı geri soğutucu altında 1,5 saat kaynatılır. HCl ilave edilerek oluşan NaCl süzülür. 2 saat buzdolabında bekletilir ve çöken beyaz renkli ham ürün süzülüp bol su ile yıkanır. Vakum desikatöründe kurutulur.

E.N.: 95 °C , verim: %75.

Molekül Formülü : $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_5$ (236 g/mol)

Bileşen % :	C	H
Hesaplanan % :	61,01	5,08
Bulunan % :	59,35	4,96

$^1\text{H-NMR}$ ($\delta = \text{ppm}$) : 7,025 -7,981 (4H, Ar-H); 6,851 (2H, CH_2); 4,062–3,752 (6H, OCH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\delta = \text{ppm}$) : C_1 53,16 ppm; C_4 97,99 ppm; C_{12} 55,49 ppm; aromatik C'lar 127,64-131,32 ppm; karbonil bileşiklerindeki C lar 163,28-190,41

4.3. Metil 4-(4-metilfenil)-2,4-dioksobutanoat (TA3)

0,5 g dimetilokzalot, 1 mL metil asetofenon (1:1 mol) ile 1 mL NaOCH_3 katalizörlüğünde alınarak metanol içersinde CaCl_2 kurutma başlığı takılı geri soğutucu altında 1,5 saat kaynatılır. HCl ilave edilerek oluşan NaCl süzülür. 2 saat buzdolabında bekletilir ve oluşan kristaller süzülüp bol su ile yıkanır. Vakum desikatöründe kurutulur.

E.N.: 80 °C , verim: %70.

Molekül Formülü : $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4$ (220 g/mol)

Bileşen % :	C	H
Hesaplanan % :	65,45	5,45
Bulunan % :	65,09	5,36

IR (cm⁻¹) : 3000 (aromatik, C-H); 2958 (alifatik, C-H); 1726 (C=O); 1174 (OCH₃)

¹H-NMR (δ =ppm) : 7,894 -7,269 (4H, Ar-H); 7,049 (2H, CH₂); 3,929 (3H, OCH₃); 2,418 (3H, CH₃)

¹³C-NMR (δ =ppm) : C₁ 53,15 ppm; C₁₂ 21,75 ppm; C₄ 97,99 ppm; Aromatik C`lar 128,03-132,23; Karbonil Bileşiklerindeki C lar 162,76-190,83

4.4. 2,4-diokso-4-fenilbutanoik asit (TA4)

0,5 g Metil 2,4-diokso-4-fenil bütanoat, sulu alkol çözeltisine 1mL asetik asit konularak karıştırılır ve geri soğutucu altında 4 saat kaynatılır. Soğuduktan sonra oluşan krem renkli çökelek süzülüp etil alkolde kristallendirilir.

E.N.:147 °C , verim: %40.

Molekül Formülü : C₁₀H₈O₄ (192 g/mol)

Bileşen % :	C	H
Hesaplanan % :	62,50	4,16
Bulunan % :	62,30	4,23

IR (cm⁻¹) : 3114(aromatik, C-H); 3000 (1H, OH); 1722 (C=O);

¹H-NMR (δ =ppm) : 7,912-7,401 (5H, Ar-H); : 6,997 (2H, CH₂);

4.5. Metil 3-[(4-metoksifenil)karbonil]-4,5-diokso-4,5-dihidrofuran-2-karboksilat (TA5)

0,5 g, Metil 4-(4-metoksifenil)-2,4-dioksobütanoat ve 0,4mL okzalil klorür alınarak taze destile edilmiş benzen içersinde CaCl₂ kurutma başlığı takılı geri soğutucu altında 45 dakika kaynatılır. Benzen evaporatör yardımıyla atılır. Geriye kalan katı kısım üzerine eter

ilave edilerek bir süre magnetik karıştırıcı ile karıştırılır. Çöken turuncu renkli ham ürün süzülüp alınır ve vakum desikatöründe kurutulur.

E.N.: 130 °C , verim: %62,5.

Molekül Formülü : C₁₄H₁₀O₇ (290 g/mol)

Bileşen % :	C	H
Hesaplanan % :	57,93	3,44
Bulunan % :	57,22	3,56

IR (cm⁻¹) : 2968(aromatik, C-H); 1722 (C=O); 1170 (3H, OCH₃)

¹H-NMR (δ =ppm: 8,606-6,964 (4H, Ar-H); 4,022 -3,892 (6H, OCH₃)

¹³C-NMR (δ =ppm) : C₁ 53,20 ppm; C₁₄ 55,64 ppm; C₄ 152,85 ppm; Aromatik C`lar 114-135 ppm;Karbonil Bileşiklerindeki C lar 163,60-180,50

4.6. Metil 3-[(4-metilfenil)karbonil]-4,5-diokso-4,5-dihidrofuran-2-karboksilat (TA6)

0,5 g, Metil 4-(4-metilfenil)-2,4-dioksobutanoat ve 0,4mL okzalil klorür alınarak taze destile edilmiş benzen içersinde CaCl₂ kurutma başlığı takılı geri soğutucu altında 45 dakika kaynatılır. Benzen evaporatör yardımıyla atılır. Geriye kalan yağimsı kısım üzerine eter ilave edilerek bir süre magnetik karıştırıcı ile karıştırılır. Çöken sarı renkli ham ürün süzülüp alınır ve vakum desikatöründe kurutulur.

E.N.: 110 °C , verim: %66.

Molekül Formülü : C₁₄H₁₀O₆ (264 g/mol)

Bileşen % :	C	H
Hesaplanan % :	61,31	3,64
Bulunan % :	59,24	3,74

¹H-NMR (δ =ppm) : 7,284-8,320 (4H, Ar-H); 2,554 (3H, CH₃); 3,977 (3H, OCH₃)

¹³C-NMR (δ =ppm) : C₁ 53,33 ppm, C₁₄ 22,56 ppm, C₄ 150,83 ppm, Aromatik C`lar 129-131 ppm, Karbonil C ları 162-188 ppm

4.7. 4-[(etoksikarbonil)amino]-5-metoksi-3-[(4-metoksifenil)karbonil]-2,5-dioksopent-3-enoik asit (TA7)

0,25 g, metil 3-[(4-metoksifenil)karbonil]-4,5-diokso-4,5-dihidrofuran-2-karboksilat (TA5) ve 0,16 g etil karbamat alınarak analitik saflıktaki toluen içerisinde CaCl₂ kurutma başlığı takılı geri soğutucu altında 3 saat kaynatılır ve toluen evaporatör yardımıyla atılır. Geriye kalan katı kısım üzerine eter ilave edilerek bir süre magnetik karıştırıcı ile karıştırılır. Çöken gri renkli ham ürün süzülüp alınır, vakum desikatöründe kurutulur.

E.N.: 150 °C , verim: %20.

Molekül Formülü : C₁₇H₁₇O₉N (379 g/mol)

Bileşen % :	C	H	N
Hesaplanan % :	53,82	4,48	3,70
Bulunan % :	53,37	3,92	4,25

IR (cm⁻¹) : 1174 (OCH₃, C-H); 1800-1731 (C=O); 3095 (Aromatik C-H)

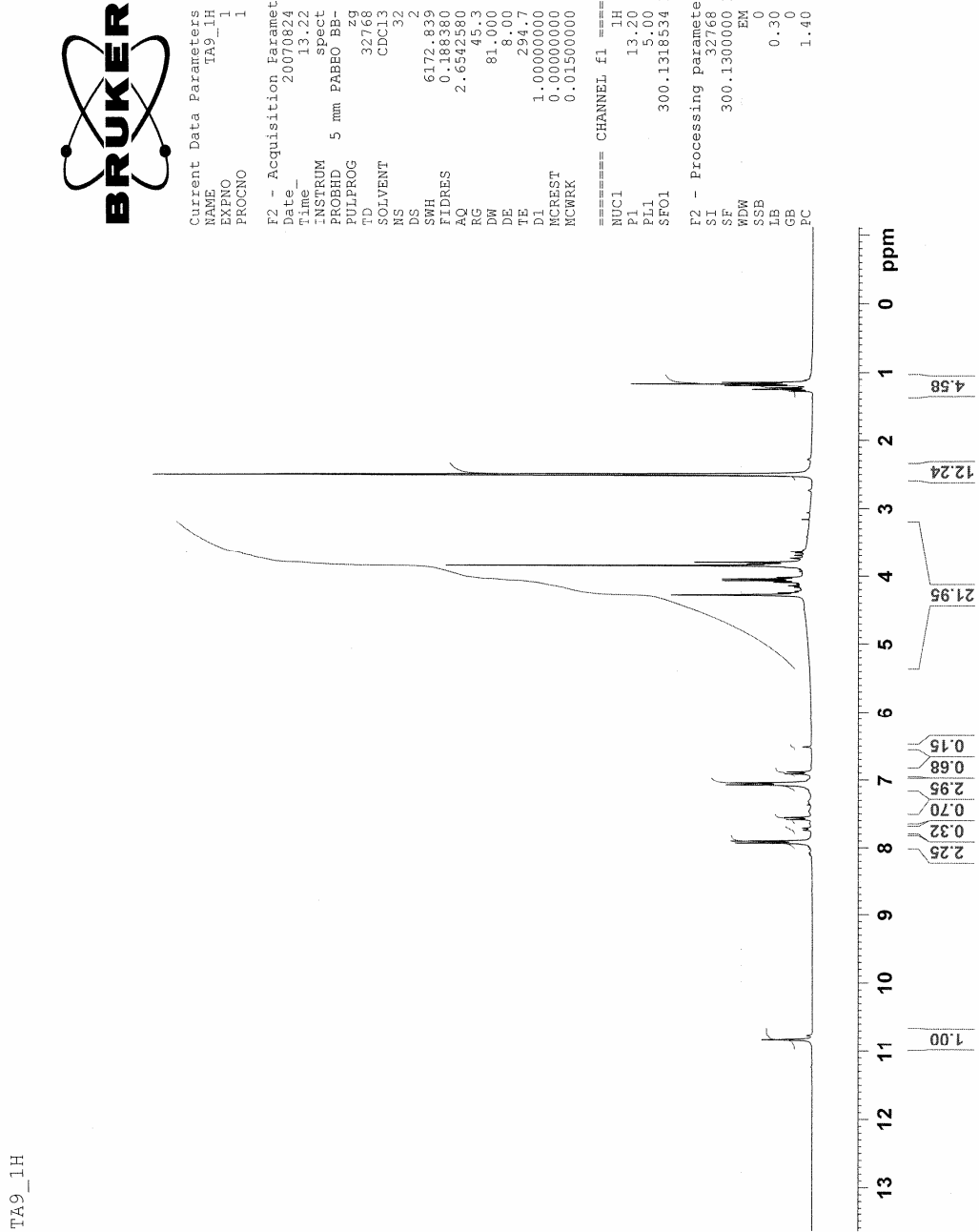
¹H-NMR (δ =ppm) : 7,240-6,948 (4H, Ar-H); 4,464 (2H, CH₂); 1,424-1,227 (6H, OCH₃); 8,379 (1H, NH); 3,876 (3H, CH₃)

5. BÖLÜM

TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmamızda aromatik metil ketonlarla DMO'nun baz katalizörlüğünde reaksiyonu yapılarak 1,3-dikarbonil bileşikleri; metil 2,4-diokso-4-fenil butanoat (TA1), metil 4-(4-metoksifenil)-2,4-dioksobutanoat (TA2) ve metil 4-(4-metilfenil)-2,4-dioksobutanoat (TA3) elde edildi. Elde edilen maddeler daha önce çalışılmamış ve sentezi ilk kez gerçekleşen maddelerdir. Bu nükleofillerin seçilmesinin nedeni ise yapılan literatür araştırmaları sonucunda benzer yapıda olan 1,3-dikarbonil bileşiklerinin ilaç sektöründe kullanılıyor olmasıdır. Elde edilen ürünlerin verimleri % 60- %75 arasındadır. Defalarca yapılan yıkama sonucu önemli miktarda ürün kayıpları olmuştur.

Çalışmamızın ikinci kısmında elde ettiğimiz TA2 ve TA3 ürünleri üzerinden okzalilklorür ile etkileştirilerek yeni furandion türevlerinin sentezleri gerçekleştirilmiş metil-3-[(4-metoksifenil)karbonil]-4,5-diokso-4,5-dihidrofuran-2-karboksilat ve metil 3-[(4-metilfenil)karbonil]-4,5-diokso-4,5-dihidrofuran-2-karboksilat bileşikleri elde edilmiştir. Elde edilen furandion türevlerinin, ester yapısının 2. sınır rezonans formülünden oluştuğu düşünülmektedir. Aynı zamanda 1,3-dikarbonil yapısındaki TA1 ürününün metoksi grubu üzerinden asidik ortamda hidrolizi ile maddenin karboksilli asidi (TA4) elde edilmiştir. Aynı reaksiyon TA2 ve TA3 ürünleri ile de yapılmış fakat başarılı sonuç alınamamıştır. Elde edilen TA4 bileşiğinin ¹H-NMR'ında; yapıdaki -OH piki gözlenememiş, bu pik sadece IR spektrumunda gözlenmiştir. Aynı şekilde TA7 maddesinin ¹H-NMR spektrumunda -OH bandı gözlenememiştir. Ancak aynı maddeden daha önce alınan spektrumda -OH piki gözlenmiştir. Bu spektrumun konmama sebebi ise spektrumdaki kirlilik gözlenmesidir.

Şekil 5.1. TA7 Bileşiminin ölçülen ^1H -NMR Spektrumu

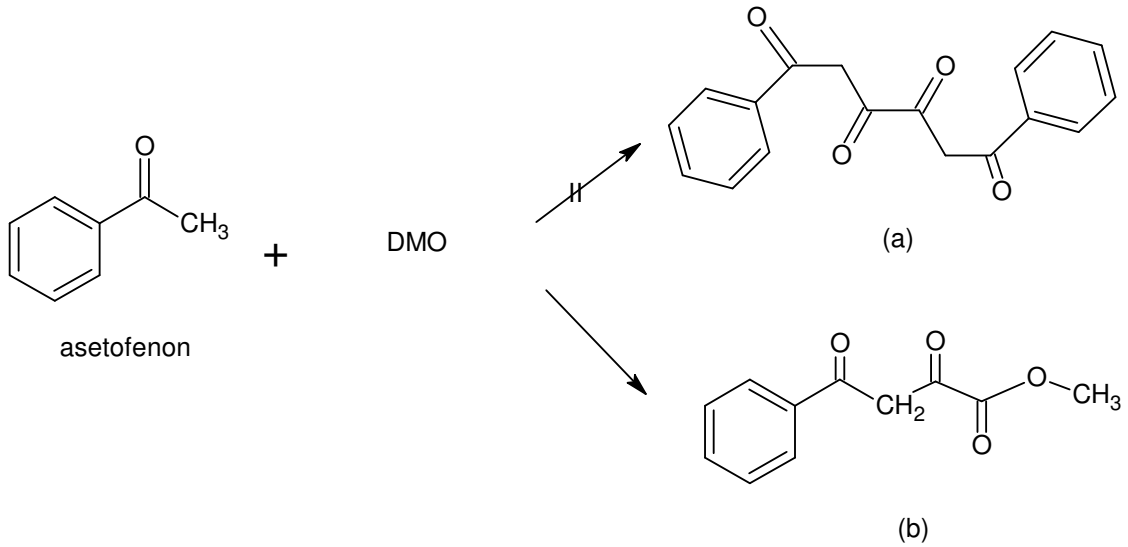
Oluşan bu ürünlerde reaksiyonlar hep 1:1 mol olarak gerçekleşti.

Oluşan ürünler sıcaklıkla bozulduğu ve farklı ürünlere dönüştüğü için kristallendirme yöntemi ile saflaştırma yapılamamıştır. Farklı çözücülerde yıkama işlemi denenmiş ve yıkamalar sonucu saflaştırma yapılabilmektedir.

Reaksiyon şartları denenirken reaksiyon önce soğukta yapılmış ve TLC yöntemiyle kontrol edildiğinde reaksiyonun gerçekleşmediği görülmüştür. Bu sonuca dayanarak reaksiyonun soğukta gerçekleşmediğine karar verilmiştir.

Bu yüzden yapılan bütün reaksiyonlar sıcakta karıştırılarak gerçekleştirilmiş ve reaksiyonun tamamlandığı anlaşılınca reaksiyon bitirilmiştir.

Elde edilen ilk ürünler 1,3-dikarbonil yapısındadır. Yapılan literatür araştırmalarına göre aromatik metil ketonlarla yapılan reaksiyonlarda (a) bileşiğinin oluşması beklenirken (b) bileşiğinin oluşumu gerçekleşmiştir [30].



Çalışmamız süresince sentezlenen bütün bileşiklerin yapısı elementel analiz, IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrum yorumları, erime noktası ve TLC metodu ile doğrulanmıştır.

Bütün bu veriler ışığında, biyolojik ve farmakolojik yönden önemli olduğu düşünülen, bakteriyel, fungusit ve herbisit özellikleri bulunabilecek yeni bileşikler literatüre kazandırılmıştır.

KAYNAKLAR

1. Cragoe, Jr., Edward, J., Patchett, Arthur, A., Rooney, Clarence, S., Williams, Haydn, W. R., 2,4-Dioxo-4-substituted-1-butanoic Acid Derivatives Useful in Treating Urinary Tract Calcium Oxalate Lithiasis, Merck & Co., Inc., Rahway, NY, US Patent 4336397, July 22, 1982.
2. Ezawa, M., Garvey, D.S., Janero, D.R., Khanapure, S.P., Letts, L.G., Martino, A., Ranatunge, R.R., Schwalb D.J., Young, D.V., Design of a Heteroaryl Modified, 1,5-Disubstituted Pyrazole Cyclooxygenase-2 (COX-2) Selective Inhibitor, Letters in Drug Design & Discovery, 40-43, 2005.
3. Mao, G., Lu, J., Xi, Z., Formation of 2,6-Dioxabicyclo[3.3.0]-octa-3,7-dienes or Multiply Substituted o-Benzoquinones from Reactions of 1,4-Dilithio-1,3-dienes with Dimethyl Oxalate, Tetrahedron Lett. 43-45, 8095-8098, 2004.
4. Gong, J., Ma, X., Yang, X., Wang, S., Wen S., A Bimetallic Molybdenum (VI) and Stannum (IV) Catalyst for the Transesterification of Dimethyl Oxalate with Phenol, Catal. Commun. 5., 179-184, 2004.
5. Ziegler, E., Eder, M., Belegatis, C., und Prewedourakis, E., Synthesen von Heterocyclen, 103 Mitt: Über Reaktionen mit Oxalylchlorid, Monatsh.Chem., 98, 2249-2251, 1967.
6. Kollenz, G., Ziegler, E., Eder, M., und E.Prewedourakis, 149. Mitt: Über Reaktionen mit Cyclischen Oxalyverbindungen, Monatsh.Chem., 1597-1605, 1970.
7. Kollenz, G., Über Reaktionen mit Cyclischen Oxalyverbindungen, Monatsh.Chem., 101, 947-950, 1972.
8. Cheng C. C Prog;med.Chem. 67, 1969, Kleeman A., Engel J Pharmazuet. Wirkstoffe 2.Aulf. Thieme Stuttgart, New York, pp 25, 225,375 ,478, 641, 1982.
9. Altural, B., Kollenz, G., Reactions of Cyclic Oxalyl Compounds, Part 30 [1]: some Reactions with N-Amino-pyrimidine Derivatives, Monatsh. Chem., 121, 677-682, 1990.
10. Solomons, T. W. G., Org. Chem., 4th. Ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 942-944, 1988.
11. March, J., Advanced Org. Chem., 3th. Ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 437-439, 1985.
12. Sugeac, E., Fosshv, C., Laduree, D., Schmidt S., Laumond, G., Aubertin, A. E., Synthesis and Anti-HIV Activity of Some [Nucleoside Reverse Transcriptase

- Inhibitor] -C5'-Linker-[Integrase Inhibitor] Heterodimers as Inhibitors of HIV Replication, *J. Enzyme Inhib. Med. Chem.*, 19 (6). pp. 497-509, December, 2004.
13. Wiesener, K., Beckert, R. und Mayer, R., Oxalylchlorid und dessen Äquivalente als C2 Synthesebausteine für Heterocyklen, *wiss. Z. Techn. Üni. Dresden*, 36, 87-96, 1987.
 14. C. He-Xi and G. Kollenz, 4-Benzoyl-5-phenyl-1,3-oxathiol-2-on. Synthesis and Reaction with N-Nucleophiles, *J. Heterocycl. Chem.*, 30, 501, 1992.
 15. Saalfrank, R.W., Lutz, T., Hörner, B., Gündel, J., Peters, K., Schnering, H.G., Vielseitige Synthese von 2,3-Dioxo-2,3-Dihydrofuranen und Alkylidenbutenoliden. Kristal- und Molekülstruktur von 5-(4-Chlorphenyl)-4-methoxycarbonyl-2,3-dioxo-2,3-Dihydrofuran, *Chem. Ber.*, 2289-2295, 1991.
 16. Sarıpınar, E., İlhan, I.Ö., Akçamur, Y., Reactions of α -oxo ketenes with amides: Experimental data and semiempirical AM1 molecular orbital calculations, *Heterocycles*, 57, 8, 2002.
 17. Allen, C.F., Abell, R.D., Nomington, J.B., *Org. Synth. Coll.*, Vol.I, 78-205, 1956.
 18. Bosshard, P., Eugster, C.H., *The Development of the Chemistry of Furans*, Academic Press, New York, 7, 377, 1966.
 19. Yıldırım, I., Bazı Furan ve Pirrol Türevi Visinal-Dion Bileşiklerinin Çeşitli Nükleofillerle Reaksiyonları, Bölüm 2, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 1992.
 20. İlhan, I.Ö., Akçamur, Y., Sarıpınar, E. and Aslan, E., Reactions of cyclic oxalyl compounds, Reaction of some furan-2,3-diones with various hydrazine derivatives, *Asian J. Chem.*, Vol.15, No. 3&4, 1373-1379, 2003.
 21. Boardman, B., Hanton, M. J., Van Rensburg, H., Tooze, R. P., A Tripodal Sulfur Ligand for the Selective Ruthenium-Catalyzed Hydrogenation of Dimethyl Oxalate, *Chem. Commun. (Cambridge)* 21, 2289-2291, 2006.
 22. Tatiana V. Abramova and Vladimir N. Silnikov, 4-aminomethyl-3-nitrobenzoic acid photocleavable linker for oligonucleotides containing combinatorial libraries, *The Institute of Chemical Biology and Fundamental Medicine, Novosibirsk, Russia, Nucleosides, Nucleotides, and Nucleic Acids*, 24 (9):1333–1343, (2005).
 23. Yıldız, A., Genç, Ö., *Enstrümental Analiz*, 112, Hacettepe Üniv. Yayınları, A-64, Ankara, 1993.

24. Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A., Fifth Edition, Çeviri Ed.; Kılıç, E., Köseoglu, F., Yılmaz, H., Enstrümental Analiz İlkeleri, Bölüm 17, 420, 421, Bilim Yayıncılık, Ankara, 1998.
25. Willard, E.D.H., Merrit, L., Dean, A., Setle, E., Instrumental Methods of Analysis, 6th von Nostrand Comp., NewYork, p. 177-216 and 316-372, 1981.
26. Silverstein, R.M., Bassler, A.C., Morrill, T.C., Spectrometric Identification of Organic Compounds, Fourth Edition, John Wiley and Sons, N.Y., p. 95-304, USA, 1981.
27. Erdik, E., Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, Bölüm 3-5, Ankara, 1993.
28. Williams, D.H., Fleming, J., Spektroskopische Methoden zur Structur Aufklärung, Stuttgart, p., 45-75, 1975.
29. Günzler, H, Böck, H., IR-Spektroskopie, Eine, Eihführung, 104-106, Verlag Chemie, Gmbh, D-6940 Weinheim, 1975.
30. Kaitner, B., Jovanovski, G., Janev, I., Structure of 3,4-Dihydroxy-1,6-diphenyl-2,4-hexadiene-1,6-dione (I) and its 1,6-Di-p-tolyl Analogue (II), Acta Cryst. C48, 127-129, 1992.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Tuğba ARSLANTAŞ

Baba Adı : Mehmet

Ana Adı : Fatma

Doğum Yeri : Kayseri

Doğum Tarihi : 15/06/1983

İlk, orta ve lise öğrenimini Kayseri’de tamamladıktan sonra, 2001 yılında Erciyes Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandı. 2005 yılında mezun oldu. Aynı yıl Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümün’de Yüksek Lisans’a başladı.

Adres: Hamidiye Mah. Başak Konutları B104 Daire 3 Kağıthane İSTANBUL

Tel : 0212 321 78 75

e-mail: tugbaarslantas@hotmail.com