

**İMİDAZOLİN 3-OKSİTLER İLE  
N-ARİL MALEİMİDLERİN  
DİPOLAR HALKAKATILMALARININ  
STEREOKİMYASINI BELİRLEYEN  
FAKTÖRLERİN ARAŞTIRILMASI**

**YELİZ ULAŞ**



T.C.  
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**İMİDAZOLİN 3-OKSİTLER İLE N-ARİL MALEİMİDLERİN  
DİPOLAR HALKAKATILMALARININ  
STEREOKİMYASINI BELİRLEYEN  
FAKTÖRLERİN ARAŞTIRILMASI**

**YELİZ ULAŞ**

Prof. Dr. Necdet COŞKUN  
(Danışman)

DOKTORA TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI

BURSA 2012  
Her hakkı saklıdır

## TEZ ONAYI

Yeliz ULAŞ tarafından hazırlanan “ İmidazolin 3-Oksitler ile N-Aril Maleimidlerin Dipolar Halkakatılmalarının Stereokimyasını Belirleyen Faktörlerin Araştırılması” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından Kimya Anabilim Dalı’da **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Danışman** : Prof. Dr. Necdet COŞKUN

**Başkan:** Prof. Dr. Necdet COŞKUN  
U.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi,  
Kimya Anabilim Dalı  
İmza

**Üye:** Prof. Dr. Mustafa TAVASLI  
U.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi,  
Kimya Anabilim Dalı  
İmza

**Üye:** Prof. Dr. Serap ALP  
Dokuz Eylül Üniversitesi  
Fen-Edebiyat Fakültesi,  
Kimya Anabilim Dalı  
İmza

**Üye:** Prof. Dr. Muhitdin AHMETOĞLU  
U.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi,  
Fizik Anabilim Dalı  
İmza

**Üye:** Doç. Dr. Nevin ARIKAN ÖLMEZ  
U.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi,  
Kimya Anabilim Dalı  
İmza

**Yukarıdaki sonucu onaylarım**

**Prof.Dr.Kadri ARSLAN**  
**Enstitü Müdürü**

..../..../.....

**U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada ;**

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfa bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

**beyan ederim.**

**15/11/2012**

**İmza**

**Yeliz ULAŞ**

## ÖZET

Doktora tezi

### İMİDAZOLİN 3-OKSİTLER İLE N-ARİL MALEİMİDLERİN DİPOLAR HALKAKATILMALARININ STEREOKİMYASINI BELİRLEYEN FAKTÖRLERİN ARAŞTIRILMASI

Yeliz ULAŞ

Uludağ Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

**Danışman:** Prof. Dr. Necdet COŞKUN

Sitrakonik anhidrit ile aril aminler, süstitüent kontrollü (Z)-2-metil-ve (Z)-3-metil-4-okso-4-(arilamino)büt-2-enoik asit regioizomerik denge karışımını vermek üzere reaksiyona girerler. Elektron salıcı gruplar, C-5 karbonil grubuna nükleofilik saldırıda bulunurken elektron çekici gruplar C-2 karbonil grubuna nükleofilik saldırıda bulunurlar. Maleik anhidrit ve aril aminlerin süstitüentlere bağlı olarak maleimid ve 3-kloro-1-arilpirolidin-2,5-dion'u oluşturduğu koşullarda (Z)-2-metil- ve (Z)-3-metil-4-okso-4-(arilamino)büt-2-enoik asitlerin THF içerisinde  $\text{SOCl}_2\text{-Et}_3\text{N}$  beraberindeki reaksiyonları yüksek verimlerle karşılık gelen maleimidleri oluşturur. İmidazolin 3-oksit **6** (X süstitüenti ile) ve süstitüe N-arilmaleimidlerin (R süstitüenti ile) benzen ve toluen içerisindeki tersinir halkakatılma reaksiyonları detaylıca incelenmiş ve  $(\Delta\Delta G)_{X,R} = \rho^{\sigma}(\sigma_{(X)} + \sigma_{(R)}) + \delta$  ve  $\delta = (\Delta\Delta G)_{X=R} - \rho^{\sigma}(\sigma_{(X)} + \sigma_{(R)})_{X=R}$  eşitlikleri ifade edilmiştir. N-fenilmaleimidlerin, **6a-e** ile olan halkakatılmaları da benzer şekilde  $(\Delta\Delta G)_{X,R} = \rho^{\sigma}(\sigma_{R(X)} + \sigma_{R(R)}) + (\Delta\Delta G)_{X=R=H}$  eşitliği ile tanımlanmıştır.  $(\Delta\Delta G)_{X,R}$  ve sadece dipole ait  $\sigma$  sabitleri ile olan korelasyon için  $(\Delta\Delta G)_X = \rho^{\sigma}\sigma_{R(X)} + (\Delta\Delta G)_{X=H}$  eşitliği ile tanımlanmıştır. Ürünlerin termodinamik kararlılığında R süstitüentinin etkisini ifade eden  $\delta$  terimi dipolarofildeki süstitüentlerin  $\sigma$  sabitleriyle lineer ilişkide olduğu belirtilmiştir.  $(\Delta\Delta G)_X$ ; **4** için R=H ve MeO iken  $\sigma_R$  ile R= NO<sub>2</sub> iken  $\sigma$  ile korele edilmiştir. Çözücü polaritesinin artması karışımda endo ürün miktarını azaltmaktadır. Çözücünün diastereomerik orana etkisi doğrudan  $\Delta\Delta G_{7/8}$  ile ilişkilidir. Diastereomerik oranın oldukça yüksek olduğu düşük polariteye sahip çözücülerde  $\Delta\Delta G_{7/8}$  büyük negatif değere sahip olduğu görülmektedir. Bu durum Endo ürün kararlılığını sağlamaktadır. NHC-Ag kompleksi  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  içinde  $\text{Ag}_2\text{O}$  ile 1-etoksikarbonilmetil-3-vinil-3H-imidazol-1-ium-bromürün oda koşullarındaki reaksiyonundan elde edilmektedir. NHC-Ag kompleksinin  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$  veya  $\text{Pd}(\text{AcO})_2$  ile olan reaksiyonu NHC-Pd(II) komplekslerini verir. Pd(II) komplekslerinin, monomerik ve polimerik hallerinin termal olarak muamele edilmiş formlarının Heck reaksiyonundaki katalitik etkileri araştırılmış ve Yüksek TON'lara sahip oldukları ortaya konmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Dipolar halkakatılma; imidazolin 3-oksit, maleimid, halkakatılma ürünleri, LFER, NHC-metal kompleksleri.

2012, xvii + 168

## ABSTRACT

PhD Thesis

### AN INVESTIGATION OF THE FACTORS GOVERNING THE STEREOCHEMISTRY OF DIPOLAR CYCLOADDITION OF IMIDAZOLINE 3-OXIDES WITH N-ARYL MALEIMIDES

Yeliz ULAŞ

Uludağ University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry

**Supervisor:** Prof. Dr. Necdet COŞKUN

Citraconic anhydride reacts with aryl amines to give a substituent controlled equilibrium mixture of regioisomeric (Z)-2-methyl- and (Z)-3-methyl-4-oxo-4-(arylamino)but-2-enoic acids. Electron-donating groups favour nucleophilic attack to C-5 carbonyl while the presence of electron-withdrawing groups enhances the bias for attack to C-2 carbonyl. The treatment of (Z)-2-methyl- and (Z)-3-methyl-4-oxo-4-(arylamino)but-2-enoic acids with  $\text{SOCl}_2\text{-Et}_3\text{N}$  in THF provided the corresponding maleimides in high yields while at the same conditions the maleic anhydride aryl amine addition products gave predominately the corresponding 3-chloro-1-arylpyrrolidine-2,5-diones and maleimides in substituent dependent ratio.

Detailed investigation of reversible 1,3-dipolar cycloaddition reactions of a series of imidazoline 3-oxides **6** (with substituent X) with substituted N-arylmaleimides **4** (with substituent R) in benzene and toluene revealed that the latter can be described by the equations  $(\Delta\Delta G)_{X,R} = \rho^{\sigma}(\sigma_{(X)} + \sigma_{(R)}) + \delta$ ; where  $\delta = (\Delta\Delta G)_{X=R} - \rho^{\sigma}(\sigma_{(X)} + \sigma_{(R)})_{X=R}$ . For the cycloadditions with **6a-e** and N-phenylmaleimide the equation is simply  $(\Delta\Delta G)_{X,R} = \rho^{\sigma}(\sigma_{R(X)} + \sigma_{R(R)}) + (\Delta\Delta G)_{X=R=H}$ . The correlations of  $(\Delta\Delta G)_{X,R}$  with corresponding  $\sigma$  constants only on the dipole produce equations  $(\Delta\Delta G)_X = \rho^{\sigma}\sigma_{R(X)} + (\Delta\Delta G)_{X=H}$ . The terms  $\delta$  reflecting the effect of the substituent R on the thermodynamic stability of the adducts are linear with the  $\sigma$  constants of the substituents (R) on the dipolarophile.  $(\Delta\Delta G)_X$  correlate with  $\sigma_R$  in the cases of **4** with R=H and MeO while in the case of R=NO<sub>2</sub> they are linear with  $\sigma$ .

The increases of the polarity of the solvent decreases the *endo* adduct contents in the mixture. The solvent effect on the diastereomeric ratio is directly related with the change of the  $\Delta\Delta G_{7/8}$ . The more negative values are in the case of less polar solvents where the diastereomeric ratios are higher too which implies that *endo* adducts are better stabilized by non-polar solvents.

NHC-Ag complex prepared by the treatment of 1-ethoxycarbonylmethyl-3-vinyl-3*H*-imidazol-1-ium bromide with Ag<sub>2</sub>O in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> provides NHC-Pd(II) complexes in high yields upon reaction with Pd(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> or Pd(AcO)<sub>2</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at room temperature. The monomeric Pd(II) complexes as well as their thermally treated and polymeric forms were screened for their catalytic efficiency in the Heck reaction. High TONs were achieved.

**Key words:** Dipolar cycloaddition; stereoselectivity; Hammett correlations; imidazoline 3-oxide, maleimide, cycloaddition products, LFER, NHC-metal complexes.

2012, xvii+ 168 page

## ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Doktora çalışmalarım boyunca bana her türlü imkanı sağlayan, bilgi ve tecrübesi ile yol gösteren danışman hocam Sayın Prof.Dr. Necdet Coşkun'a teşekkür ederim.

Doktora sürecinin her anında desteğini esirgemeyen Sayın Prof.Dr. Mustafa Tavaslı'ya, tez izleme komitemde yer alan ve kendisini tanımış olmaktan memnun olduğum Sayın Prof.Dr. Serap Alp'e, yardımları ve desteği için Sayın Doç.Dr. Nevin Arıkan Ölmez ve Arş.Gör.Dr. Meliha Çetin'e ve de Araş.Gör.Dr. Bilgen Osman başta olmak üzere tüm araştırma görevlisi arkadaşlarıma ve aynı laboratuarda çalıştığım doktora öğrencimiz Gökhan Kaplan'a bilimsel destek ve güzel dostlukları için teşekkür ederim.

Doktora sürecimin her aşamasını enaz benim kadar yaşayan, maddi manevi desteğini sürekli hissettiğim, varlığı ile bana ışık olan güzel kardeşim ve dostum Özlem Faturacı'ya sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Doktora sürecimin son kısmında hayatıma giren, anlayışı ve sevgisiyle bu zorlu süreci benim için kolaylaştıran eşim Metin Ulaş'a sevgilerimi sunuyorum.

Yeliz ULAŞ

15/11/2012

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT .....	ii
ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER .....	iv
SİMGE ve KISALTMALAR DİZİNİ .....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	x
FORMÜLLER TABLOSU.....	xi
1.GİRİŞ .....	1
2.KAYNAK ARAŞTIRMASI .....	3
2.1 1,3-Dipolar Halkakatılma Reaksiyonları .....	3
2.1.1 1,3-Dipolar halkakatılma reaksiyonlarında Hammett eşitliğinin yeri ve önemi .....	13
3.MATERYAL VE YÖNTEM.....	16
3.1. Materyal .....	16
3.2. Yöntem.....	18
3.2.1 (Z)-2-Metil-4-okso-4-(arilamino)büt-2-enoik asitlerin <b>3</b> sentezi.....	18
3.2.2 N-arilmaleimidlerin <b>4a-f</b> ve <b>4g-l</b> sentezi.....	20
3.2.3 3-Kloro-1-arilsuksinimidlerin <b>5</b> sentezi .....	25
3.2.4 4-Fenil-1-aril-2,5-dihidro-1 <i>H</i> -imidazol 3-oksitlerin <b>6a-g</b> sentezi.....	28
3.2.5 1,3-Diarilimidazolin-3-oksitler <b>6a-g</b> (a=MeO; b=Me; c= H; d=NO <sub>2</sub> ; e=3-NO <sub>2</sub> ; f=Cl; g=Br) ile N-Aril maleimidlerin <b>4g,i,j</b> (g=H; i=MeO; j=NO <sub>2</sub> ) dipolar halkatılması sonucu oluşan endo ve ekzo ürünler .....	29
3.2.5.1 1,3-Diarilimidazolin-3-oksitler <b>6a-g</b> (a=MeO; b=Me; c= H; d=NO <sub>2</sub> ; e=3-NO <sub>2</sub> ; f=Cl; g=Br) ile N-aril maleimidlerin <b>4g</b> (g=H ) dipolar halkatılması sonucu oluşan <i>endo</i> ve <i>ekzo</i> ürünler.....	30
3.2.5.2 1,3-Diarilimidazolin-3-oksitler <b>6a-g</b> (a=MeO; b=Me; c= H; d=NO <sub>2</sub> ; e=3-NO <sub>2</sub> ; f=Cl; g=Br) ile N-Aril maleimidlerin <b>4i</b> (b=MeO ) dipolar halkatılması sonucu oluşan Endo ve Ekzo ürünler .....	37
3.2.5.3 1,3-diarilimidazolin-3-oksitler <b>6a-g</b> (a=MeO; b=Me; c= H; d=NO <sub>2</sub> ; e=3-NO <sub>2</sub> ; f=Cl; g=Br) ile N-Aril maleimidlerin <b>4j</b> (c=NO <sub>2</sub> ) dipolar halkatılması sonucu oluşan Endo ve Ekzo ürünler .....	42
3.2.6 1-Etoksikarbonilmetil-3-vinil-3 <i>H</i> -imidazol-1-ium bromür sentezi, <b>10</b> .....	47
3.2.7 C-2 Gümüşlenmiş 1-etoksikarbonilmetil-3-vinil-3 <i>H</i> -imidazol-1-ium bromür sentezi, <b>11</b> .....	48
3.2.8 <b>12</b> Komplekslerinin sentezi.....	49
3.2.9 1-Etoksikarbonilmetil-3-vinil-3 <i>H</i> -imidazol-1-ium bromürün Pd komplekslerinin <b>15a,b</b> DMF içinde polimerleştirilmesi <b>13 a,b</b> .....	50
3.2.10 Polimer destekli NHC-Pd komplekslerinin sentezi <b>13b</b> . (Yöntem B) .....	51
4.BULGULAR VE TARTIŞMA .....	52
4.1 Maleimik Asitlerin Oluşumunda Sübstitüent Etkileri ve N-Arilmaleimidler ile 3-Kloro-1-arilpirolidin-2,5-dionlara Halkalaşmaları .....	52
4.2 İmidazolin-3-oksitler ile N-Arilmaleimidlerin 1,3-Dipolar Halkakatılma Reaksiyonlarının Gerçekleştirilmesi .....	58
4.2.1. N-Arilmaleimidler ile nitronların diastereoselektivitesinde dipol ve dipolarofildeki sübstitüentlerin etkileri .....	60



4.2.1.1 Benzende R=H olduğu durum için süstituent sabitleri ile ( $\Delta\Delta G$ ) <sub>X,R</sub> arasındaki korelasyonlar .....	62
4.2.1.2 Benzen ve toluen içinde süstituent sabitleri ile ( $\Delta\Delta G$ ) <sub>X,R</sub> arasındaki korelasyonlar .....	64
4.2.2 İmidazolin-3-oksitlerin arilmaleimidler ile olan dipolar halkakatılmalarının <i>endo-ekzo</i> seçiciliği üzerinde çözücünün dipol momenti ( $\mu$ ) ve dielektrik sabitinin etkisinin araştırılması .....	70
4.2.3 İmidazolin-3-oksitlerin arilmaleimidler ile olan dipolar halkakatılmalarının <i>endo-ekzo</i> seçiciliği üzerinde derişim etkisi.....	72
4.2.4 İmidazolin-3-Oksitlerin arilmaleimidler ile olan dipolar halkakatılmalarının <i>endo-ekzo</i> ürünlerine ait <sup>1</sup> H-NMR karakteristikleri .....	73
4.2.4.1 İmidazolin-3-oksitlerin arilmaleimidler ile olan dipolar halkakatılmalarının <i>endo-ekzo</i> ürünlerine ait <sup>1</sup> H-NMR karakteristikleri üzerinde sıcaklık, çözücü ve süstitüent etkileri .....	73
4.3 3-(2-Etoksi-2-oksoetil)-1-vinil-1 <i>H</i> -imidazol-2(3 <i>H</i> )-iliden)-Pd(II) Komplekslerinin Sentezi ve 1,3-Dipolar Halkakatılma Reaksiyonunda Kullanılması...	80
<b>5. SONUÇLAR .....</b>	<b>88</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>89</b>
<b>EKLER.....</b>	<b>92</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>168</b>

## KISALTMALAR DİZİNİ

COSY	-	Correlation Spectroscopy
DMA	-	N,N-Dimetilasetamid
DMF	-	N,N-Dimetilformamid
DMSO	-	Dimetilsulfoksit
DTG	-	Diferansiyel Termal Gravimetri
HMBC	-	Heteronuclear Multiple Bond Correlation experiment
HMQC	-	Heteronuclear Multiple Quantum Coherence
NMR	-	Nükleer Magnetik Rezonans
NOE	-	Nuclear Overhauser Effect
NOESY	-	Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy
FMO	-	Sınır Moleküler Orbital Teorisi

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.1 1,3-dipolar halkakatılma reaksiyonlarının genel gösterimi .....	3
Şekil 2.1.2 a) allil anyon tipinde olanlar b) propargil /allenil anyon tipinde olan 1,3 dipoller .....	4
Şekil 2.1.3 1,3-dipolar halkatılma reaksiyonlarının mekanizmaları .....	5
Şekil 2.1.4. Sustmann'ın sınır orbital etkileşimlerinin gösterimi .....	6
Şekil 2.1.5. Dipolar halkakatılma reaksiyonu.....	7
Şekil 2.1.6 Ekzo ürün oluşumuna yönelik 1,3 dipolar halkakatılma reaksiyonu .....	8
Şekil 2.1.7 Azometin ilidler ile N-fenilmaleimidlerin asimetric 1,3-dipolar halkakatılması.....	8
Şekil 2.1.8 Nitronların 1,3-dipolar halkakatılma reaksiyonu .....	9
Şekil 2.1.9 Diazometan ve nitril oksitlerin yüksek stereoselektiviteli reaksiyonları.....	10
Şekil 2.1.8 Reaksiyonun ilk basamağı imidazolin 3-oksidin maleimid ile olan reaksiyonu, ikinci basamak ise oluşan ürünlerin sekonder amin varlığındaki davranışları göstermektedir.....	11
Şekil 2.1.9 Nitronlardan ZnBr <sub>2</sub> - nitron komplekslerinin sentezi ve endo-ekzo bileşiklerinin elde edilmesi .....	12
Şekil 2.2.1 Log k/k <sub>0</sub> ile $\sigma$ arasındaki ilişki .....	14
Şekil 2.2.2 Halka-zincir tautomerleri .....	15
Şekil 4.1.1. Sübstitüent kontrollü 3/3' oranı için önerilen muhtemel mekanizma.....	52
Şekil 4.1.2 3a ve 3'd bileşikleri için seçilen NOESY1D deneyleri.....	53
Şekil 4.1.3 3-metilmaleik anhidritin halka açılmasının regioselektivitesinde sübstituentlerin etkisi.....	54
Şekil 4.1.4 N-arilmaleamik asitlerin SOCl <sub>2</sub> -Et <sub>3</sub> N ile halkalaşması .....	55
Şekil 4.1.5 4 ve 5 bileşikleri için önerilen muhtemel mekanizma .....	55
Şekil 4.1.6 N-arilmaleimidlere HCl katılmasında sübstitüentlerin etkisi .....	57
Şekil 4.2.1 1,3-diarilimidazolin-3-oksitler 6a-g ile arilmaleimidlerin 4g-l dipolar halkatılması sonucu endo-XR ve ekzo-XR ürünlerin oluşumu .....	58
Şekil 4.2.2 3aH protonunun ışınlanması ile NOESY1D deneylerinde elde edilen sinyal artışları (%) ve endo-7cg / ekzo-8cg ürünlerin yapısal aydınlatılması.....	59
Şekil 4.2.1.1 Ekzo-8 bileşiklerinin çevrilmeye uğraması sonucu oluştuğu düşünülen 8' bileşikleri.....	60
Şekil 4.2.1.2 Ekzo-8 bileşiklerinin yükseltgenmesi sonucu oluşan 8'' bileşikleri.....	61
şekil 4.2.1.1.1 4g ile 6a-g nin benzen içindeki reaksiyon için $(\Delta\Delta G)_{X,R}$ ve $\sigma_{R(X)} + \sigma_{R(R)}$ ilişkisi .....	64

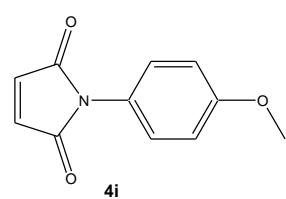
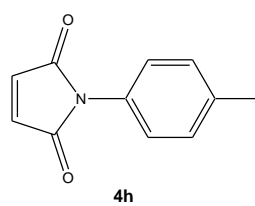
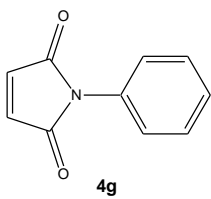
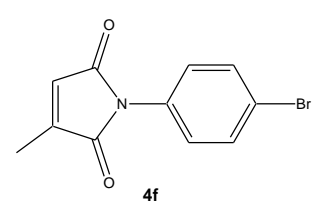
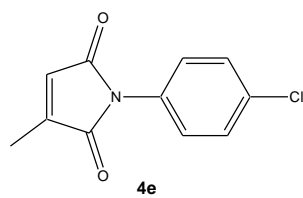
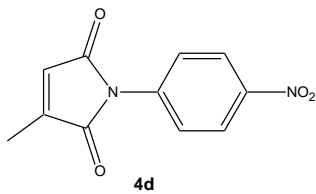
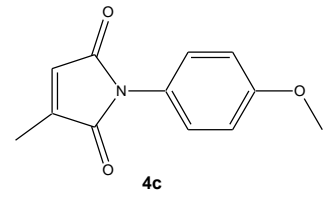
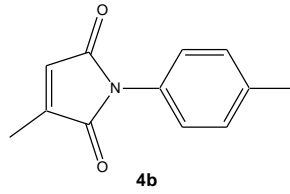
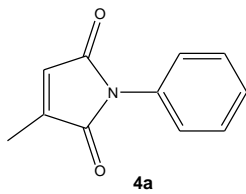
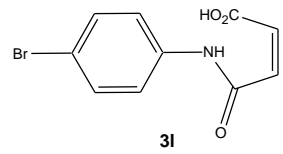
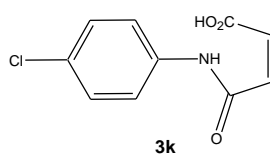
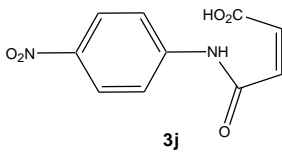
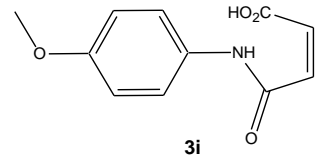
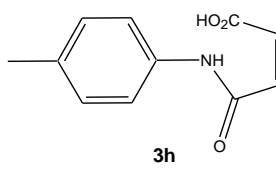
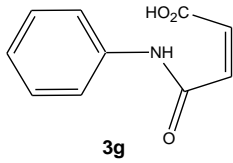
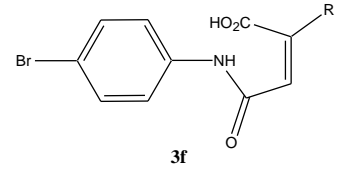
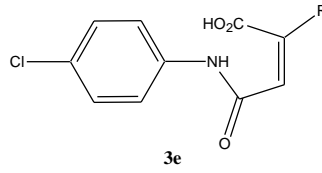
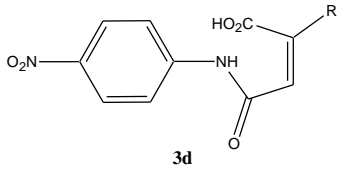
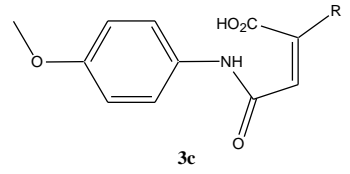
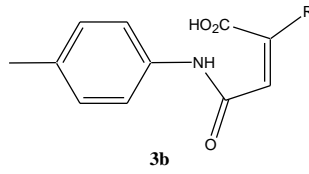
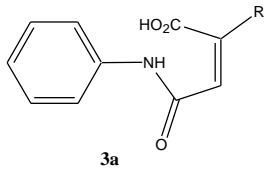
Şekil 4.2.1.2.1 $\rho^{\delta}$ ve $\delta$ ile benzende $[\sigma_{R(R)}]$ veya $\sigma_{(R)}$ değerleri ile toluende $[\sigma_{(R)}]$ ve $\sigma_{(R)}$ arasındaki korelasyonlar .....	65
Şekil 4.2.1.2.2 Elektronca zengin maleimidler ile olan dipolar halkakatılmanın muhtemel mekanizması .....	69
Şekil 4.2.2.1 Farklı çözücülerde imidazolin-3-oksit <b>6b</b> ile arilmaleimid <b>4i</b> 'nin dipolar halkatılması sonucu <i>endo</i> -XR ve <i>ekzo</i> -XR'nin oluşumu .....	70
Şekil 4.2.2.2 Farklı çözücülerde gerçekleşen reaksiyonlar için hesaplanan $\Delta\Delta G_{7/8}$ ile $\mu$ arasındaki ilişki.....	71
Şekil 4.2.2.3 Farklı çözücülerde gerçekleşen reaksiyonlar için hesaplanan $\Delta\Delta G_{7/8}$ ile $\varepsilon$ arasındaki ilişki.....	71
Şekil 4.2.2.4 dipolar halkakatılma reaksiyonu sonucu oluşan <i>endo ekzo</i> ürünlerin $\mu$ ve $\varepsilon$ ile olan ilişki .....	72
Şekil 4.2.3.2 Farklı derişimlerde gerçekleşen reaksiyonlar için hesaplanan $\Delta\Delta G_{7/8}$ ile çözücü miktarı arasındaki ilişki .....	73
Şekil 4.2.4.1.1 25 °C'de farklı çözücülerde <i>endo</i> -XR ve <i>ekzo</i> -XR için $\Delta\delta_x$ ve $\Delta\delta_{x=H}$ ilişkisi: a) CDCl <sub>3</sub> b) Aseton-d <sub>6</sub> c) DMSO-d <sub>6</sub> .....	78
Şekil 4.2.4.1.2 30 °C'de farklı çözücülerde <i>endo</i> -XR ve <i>ekzo</i> -XR için $\Delta\delta_x$ ve $\Delta\delta_{x=H}$ ilişkisi: a) Aseton-d <sub>6</sub> b) DMSO-d <sub>6</sub> .....	78
ekil 4.2.4.1.3 35 °C'de farklı çözücülerde <i>endo</i> -XR ve <i>ekzo</i> -XR için $\Delta\delta_x$ ve $\Delta\delta_{x=H}$ ilişkisi: a) Aseton-d <sub>6</sub> b) DMSO-d <sub>6</sub> .....	78
Şekil 4.2.4.1.4 Çözücü polaritelerine bağlı duyarlılık sabitleri ( $\rho$ ) .....	79
Şekil 4.2.4.1.5 Sıcaklığa bağlı duyarlılık sabitleri ( $\rho$ ) .....	79
Şekil 4.3.1 Reaksiyon koşulları i) BrCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Et, toluen, 80 °C, 2sa; ii) Ag <sub>2</sub> O, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , moleküler elek, 4A, rt. iii) <b>12a</b> için Pd(AcO) <sub>2</sub> veya <b>12b</b> için Pd(CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ; CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , oda koşulları; iv) DMF, 90 °C, 10 mol% AIBN, <b>12a</b> için 18 sa ve <b>12b</b> için 36 saat.....	80
Şekil 4.3.2 1-Etoksikarbonilmetil-3-vinil-3H-imidazol-1-ium bromüre ait proton kimyasal kayma değerleri.....	81
Şekil 4.3.3 <b>11</b> kompleksinin termal bozunma süreci.....	81
Şekil 4.3.4 <b>12a</b> kompleksinin termal bozunma süreci .....	82
Şekil 4.3.5 <b>12b</b> kompleksinin termal bozunma süreci.....	83
Şekil 4.3.6 %1'lik NHC-Pd kompleksi beraberinde gerçekleştirilen 1,3-dipolar halkakatılma reaksiyonları .....	84
Şekil 4.3.7 a) Benzen içerisinde 4-fenil-1-p-tolil-2,5-dihidro-1H-imidazol 3-oksit ile N-fenilmaleimidin (1:1) mol oranlarında gerçekleştirilen 1,3-dipolar halkakatılma reaksiyonu için a) %1'lik <b>12a</b> bileşiğinin varlığında ve yokluğunda zamana bağlı <i>endo/ekzo</i> değişimi	

b ) %1'lik <b>12b</b> bileşiminin varlığında ve yokluğunda zamana bağlı <i>endo/ekzo</i> değişim .....	<b>85</b>
<b>Şekil 4.3.3</b> Benzen içerisinde 4-fenil-1-p-tolil-2,5-dihidro-1H-imidazol 3-oksit ile N-fenilmaleimidin (1:4) mol oranlarında gerçekleştirilen 1,3-dipolar halkakatlama reaksiyonu için	
a) %1'lik <b>12a</b> bileşiminin varlığında ve yokluğunda zamana bağlı <i>endo/ekzo</i> değişimi	
b ) %1'lik <b>12b</b> bileşiminin varlığında ve yokluğunda zamana bağlı <i>endo/ekzo</i> değişimi .....	<b>87</b>

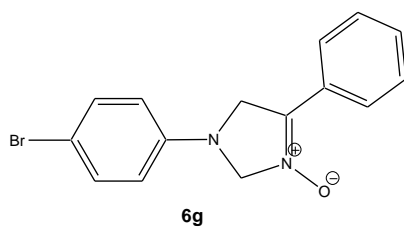
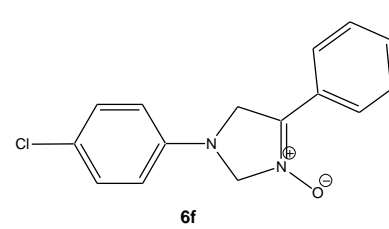
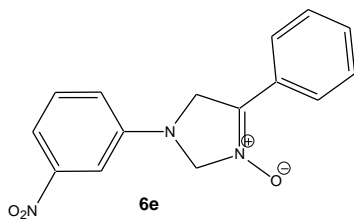
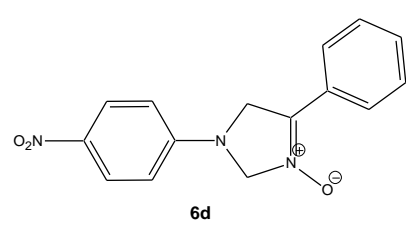
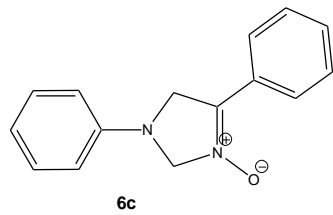
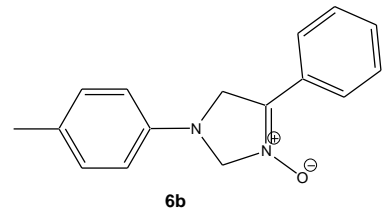
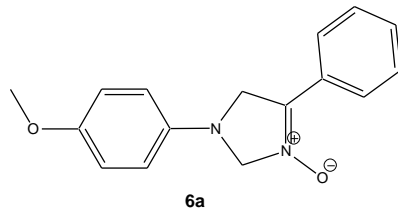
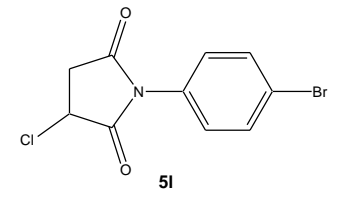
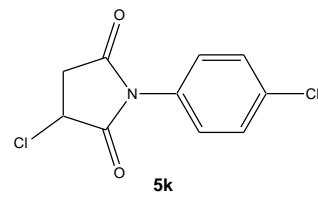
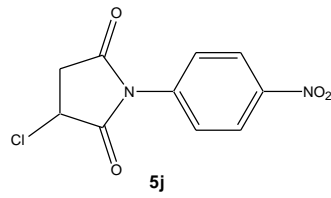
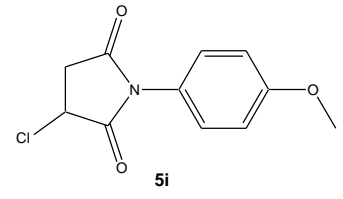
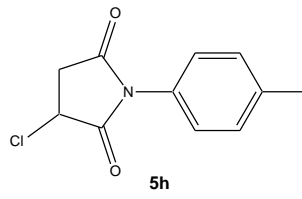
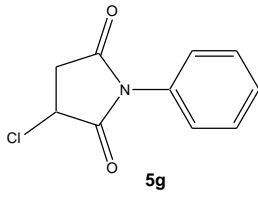
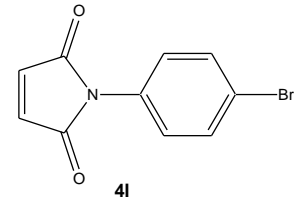
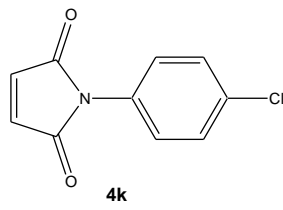
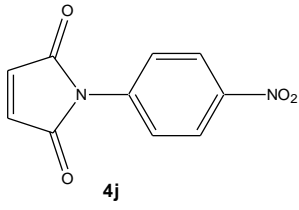
## ÇİZELGELER DİZİNİ

<b>Çizelge 4.1.1</b> (Z)-4-okso-4-(arilamino)büt-2-enoik asitlerin oluşumuna sübstituent etkisi ve SOCl <sub>2</sub> -Et <sub>3</sub> N varlığındaki halkalaşmalar .....	<b>53</b>
<b>Çizelge 4.2.1</b> <i>Endo-8cg</i> / <i>ekzo-9cg</i> ürünlere ait protonların ışınlanması ile NOESY1D (CDCl <sub>3</sub> ) deneylerinde elde edilen sinyallerin artışları .....	<b>59</b>
<b>Çizelge-4.2.1.1.1</b> Benzen içerisinde imidazolin-3-oksitler <b>6a-g</b> ( <b>6</b> ; X=MeO(a); Me(b); H(c); 4-NO <sub>2</sub> (d); 3-NO <sub>2</sub> (e),Cl(f); Br(g)) ile N-arilmaleimidlerin <b>4g,i,j</b> (R=H(g); MeO(i); NO <sub>2</sub> (j)) 1,3-dipolar halkakatalizmalarının süseptibilite ve selektivitesinde dipol ve dipolarofildeki sübstitüentlerin etkileri .....	<b>63</b>
<b>Çizelge 4.2.1.2.1</b> Toluen içerisinde gerçekleştirilen imidazolin-3-oksitler <b>6a-g</b> ve N-arilmaleimidler <b>4g,i,j</b> dipolar halkakatalizmalarının süseptibilite ve selektivitesinde çözücü ve sıcaklık etkisi .....	<b>67</b>
<b>Çizelge 4.2.2.1</b> İmidazolin-3-oksitler, <b>6b</b> , ( <b>6</b> ; X=Me(b)) ile N-arilmaleimid <b>4i</b> (R=MeO(b))'nin, farklı çözücülerde gerçekleşen 1,3-dipolar halkakatalizma reaksiyonlarına ait <i>endo</i> -XR ve <i>ekzo</i> -XR ürün dağılımları .....	<b>70</b>
<b>Çizelge 4.2.3.1</b> İmidazolin-3-oksit <b>6b</b> (X=Me(b)) ile N-arilmaleimid <b>4i</b> (R=MeO(b))'in farklı derişimlerde gerçekleşen 1,3-dipolar halkakatalizma reaksiyonlarına ait <i>endo</i> -XR <i>ekzo</i> -XR ürün dağılımları .....	<b>72</b>
<b>Çizelge 4.2.4.1.1</b> Farklı sıcaklık ve çözücülerde <i>endo</i> -XR ve <i>ekzo</i> -XR için belirlenen <sup>1</sup> H NMR değerleri.....	<b>74</b>
<b>Çizelge 4.2.4.1.2</b> <i>Endo</i> -XR ve <i>ekzo</i> -XR ürünlerin 25 °C'de CDCl <sub>3</sub> , asetone-d <sub>6</sub> ve DMSO-d <sub>6</sub> daki <sup>1</sup> H NMR Kimyasal kayma değerlerindeki (Δδ <sub>X</sub> ) değışimler .....	<b>76</b>
<b>Çizelge 4.2.4.1.3</b> <i>Endo</i> -XR ve <i>ekzo</i> -XR ürünleri için Δδ <sub>X</sub> ile Δδ <sub>H</sub> korelasyonundan ele geçen γ değerleri .....	<b>77</b>
<b>Çizelge 4.2.4.1.4</b> <i>Endo</i> -XR ve <i>ekzo</i> -XR Hammett σ sabitleri ile log(γ) korelasyonundan elde edilen reaksiyon duyarlılıkları (ρ) .....	<b>79</b>
<b>Çizelge 4.3.1</b> Benzen içerisinde 4-fenil-1-p-tolil-2,5-dihidro-1H-imidazol 3-oksit ile N-fenilmaleimidin <sup>a</sup> 1,3-dipolar halkakatalizma reaksiyonu üzerindeki katalizör etkisinin incelenmesi .....	<b>84</b>
<b>Çizelge 4.3.2</b> Benzen içerisinde 4-fenil-1-p-tolil-2,5-dihidro-1H-imidazol 3-oksit ile N-fenilmaleimidin <sup>a</sup> 1,3- dipolar halkakatalizma reaksiyonu üzerindeki katalizör etkisinin incelenmesi.....	<b>86</b>

## FORMÜLLER TABLOSU

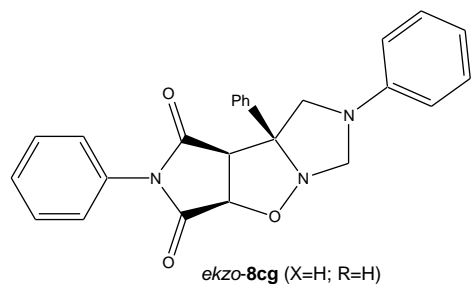
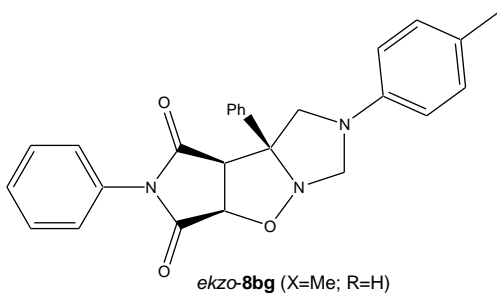
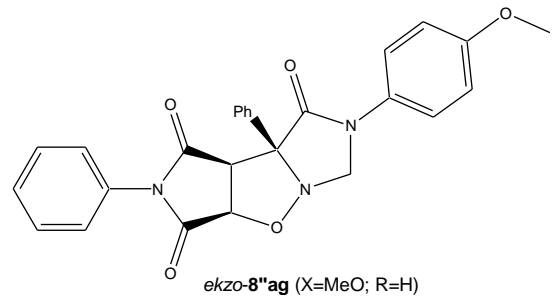
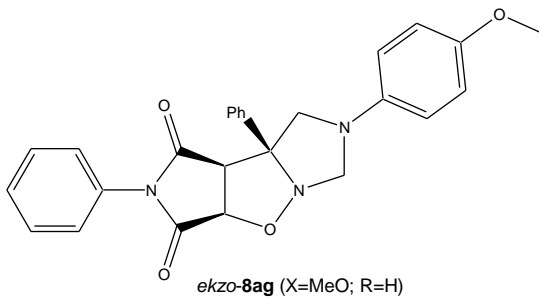
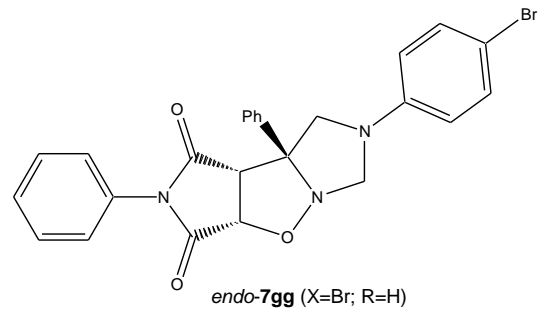
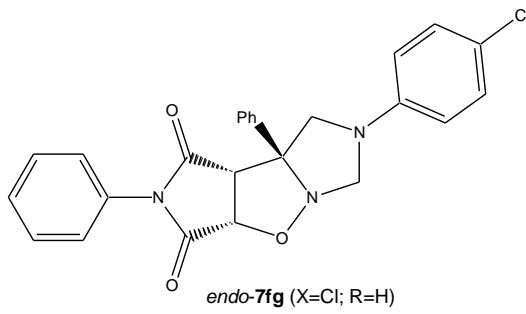
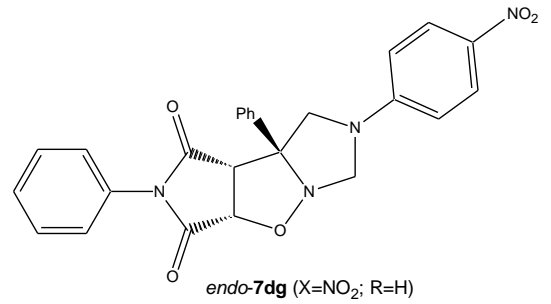
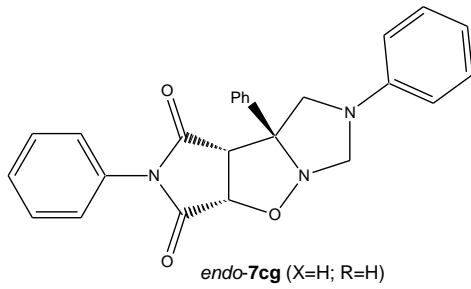
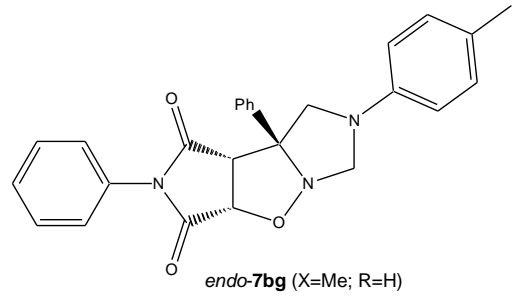
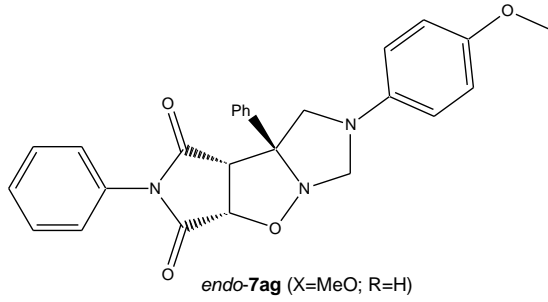


## FORMÜLLER TABLOSU (devam ediyor)

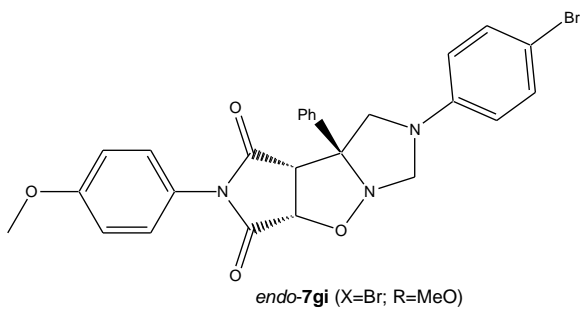
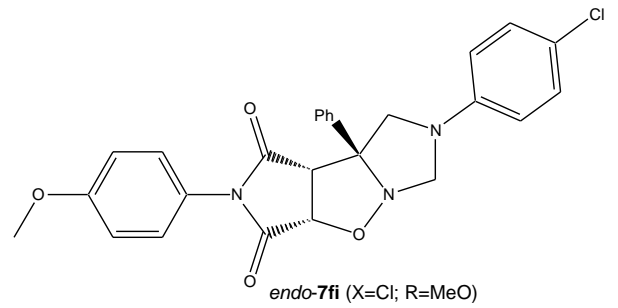
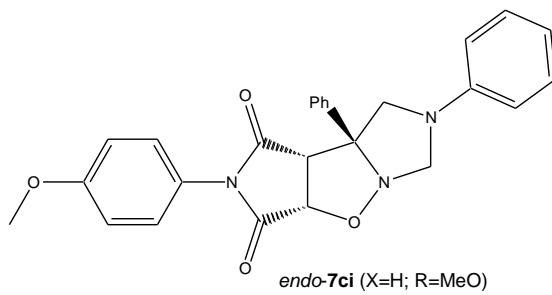
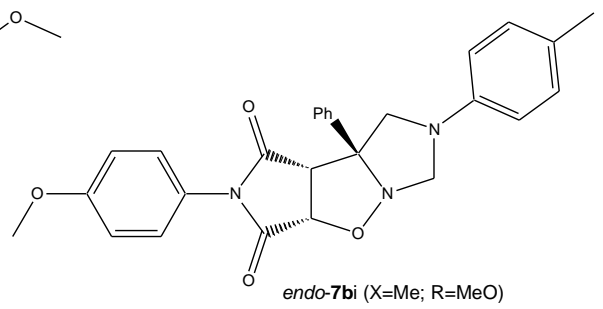
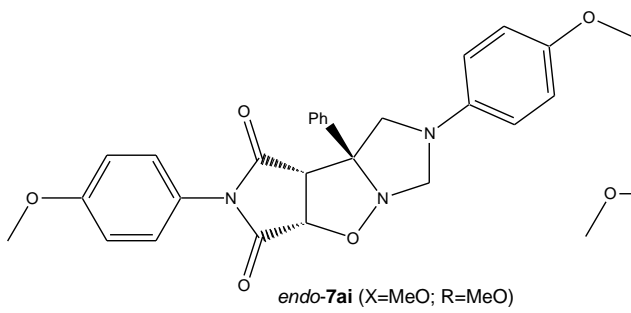
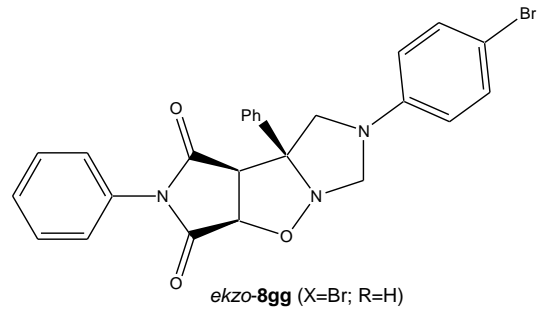
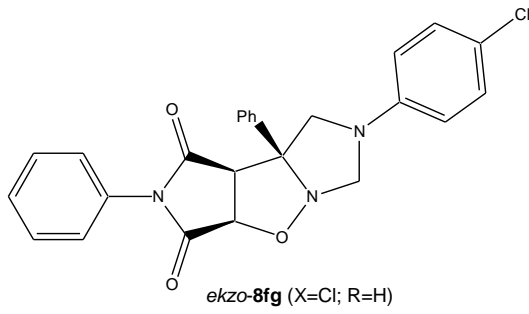




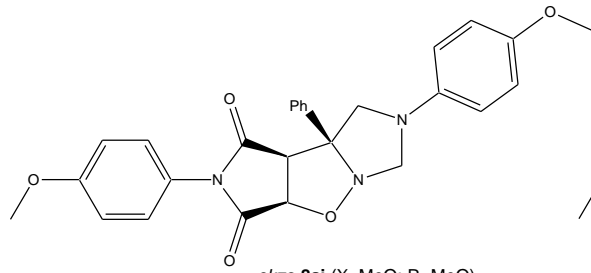
## FORMÜLLER TABLOSU (devam ediyor)



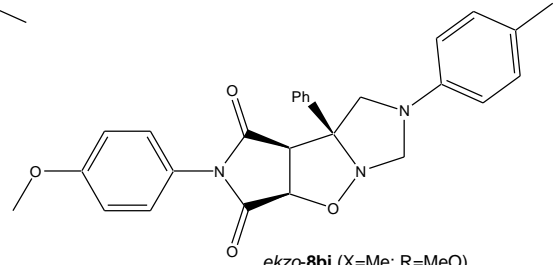
## FORMÜLLER TABLOSU (devam ediyor)



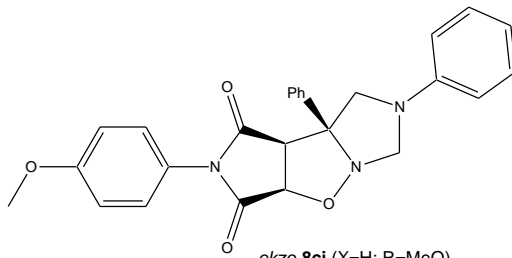
## FORMÜLLER TABLOSU (devam ediyor)



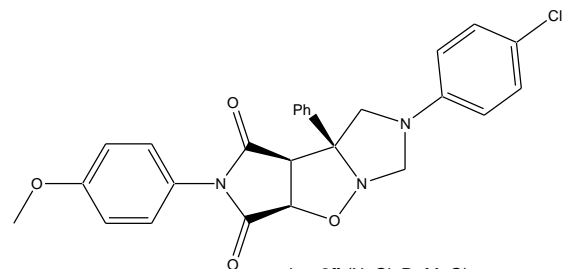
**ekzo-8ai** (X=MeO; R=MeO)



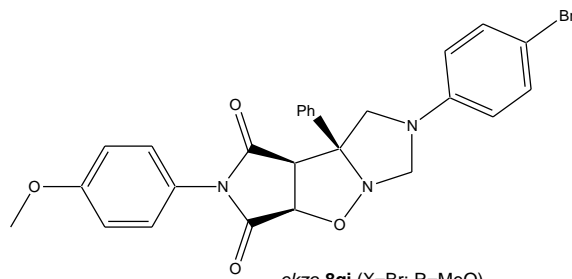
**ekzo-8bi** (X=Me; R=MeO)



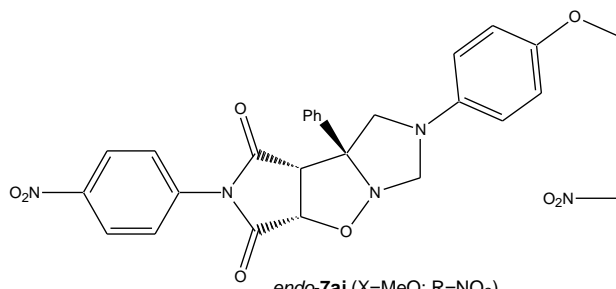
**ekzo-8ci** (X=H; R=MeO)



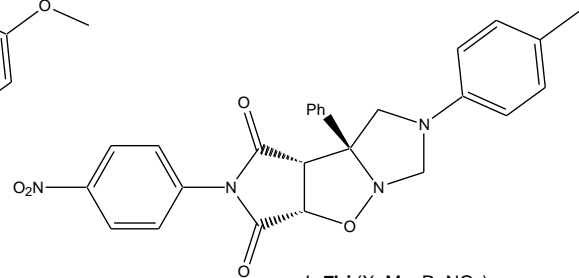
**ekzo-8fi** (X=Cl; R=MeO)



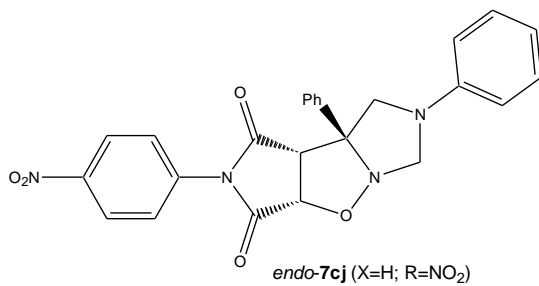
**ekzo-8gi** (X=Br; R=MeO)



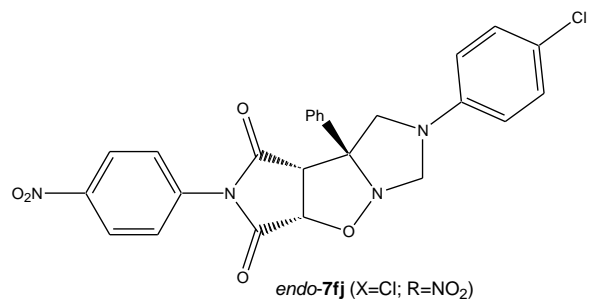
**endo-7aj** (X=MeO; R=NO<sub>2</sub>)



**endo-7bj** (X=Me; R=NO<sub>2</sub>)

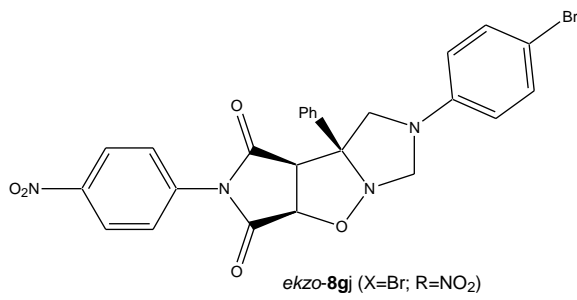
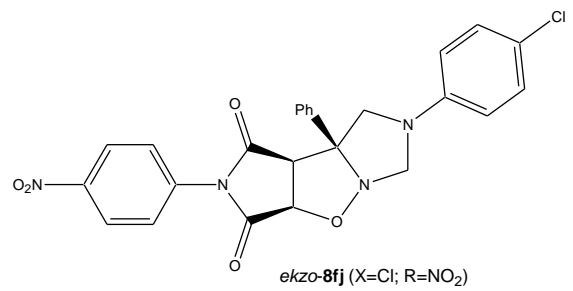
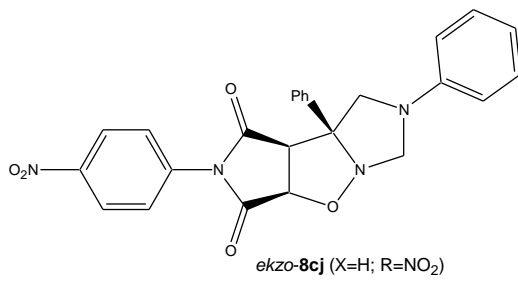
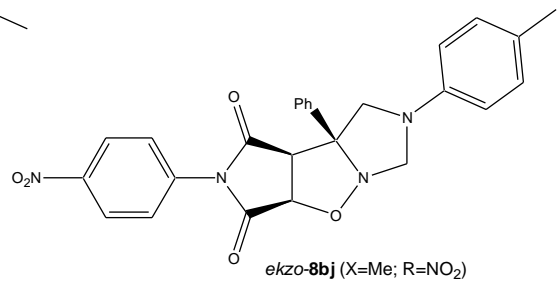
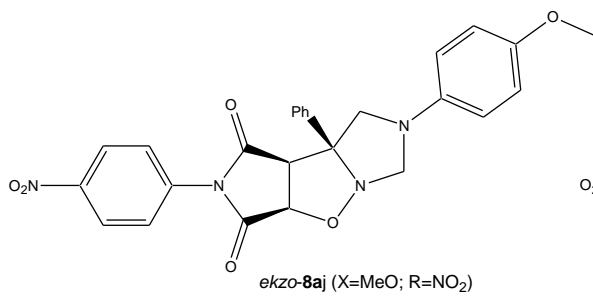
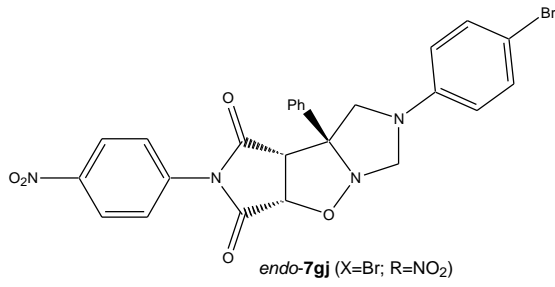


**endo-7cj** (X=H; R=NO<sub>2</sub>)

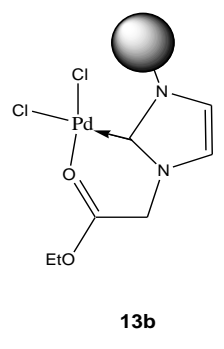
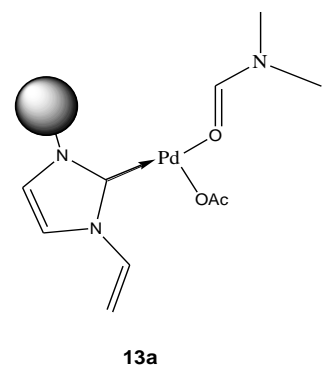
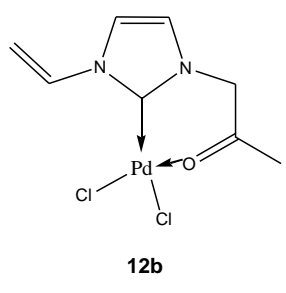
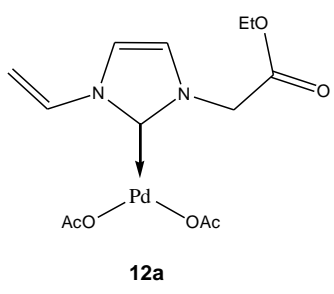
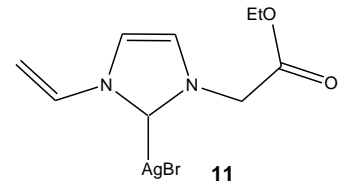
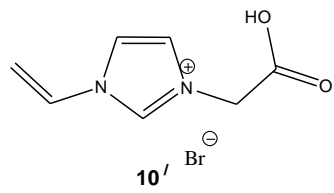
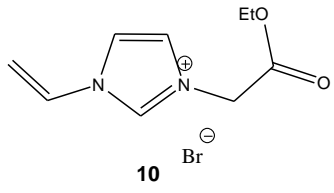


**endo-7fj** (X=Cl; R=NO<sub>2</sub>)

## FORMÜLLER TABLOSU (devam ediyor)



## FORMÜLLER TABLOSU (devam ediyor)



## 1.GİRİŞ

1,3-Dipolar halkakatlma reaksiyonları son yıllarda geniş kullanım alanı bulmaktadırlar. Bunlar, bazı doğal bileşiklerin sentezlerinde kullanıldıkları kadar biyolojik aktiviteye sahip sentetik beş üyeli birimleri içeren bileşiklerin sentezlerinde de yer almaktadırlar. 1,3-Dipol yapısında olan türler alkil azidler, nitril oksitler, azometin ylidler vb karşılık gelen alken veya alkin yapısında olan (dipol sevenler) türlerle termal koşullarda beş üyeli heterohalkaları vermek üzere reaksiyona girerler. Bu reaksiyonların perisiklik mekanizmalar üzerinden ilerledikleri genel bir kanı olmakla beraber bazı çalışmalarda bunun her zaman böyle olmadığı tartışılmaktadır. 1,3-Dipolar halkakatlma reaksiyonları perisiklik halkakatlma reaksiyonlarının heterobenzeri olarak ele alınabilirler. Dipollerle gerçekleşen halkakatlma reaksiyonlarını dipol olmayan dien veya polienlerle olan reaksiyonlardan önemli bazı farklılıkları vardır. Bunlardan en önemlisi dipollerdeki  $\pi$ -elektron yoğunluğunun atomlar üzerinde olan dağılımıdır.

Dipolar halkakatlma reaksiyonlarının mekanizmaları somut dipol ve dipolseven örneklerinde hala araştırılan bir konudur ve her geçen gün bu konuda yeni mekanistik öneriler (deneye ve veya teoriye dayalı olarak ortaya konmuş) literatürde yer almaktadır. Dipolar halkakatlma reaksiyonlarının önemi bunlarla sentezlenen birincil katılma ürünlerinin yapı ve stereokimyası ile sınırlı olmayıp bu bileşiklerin çevrilmeleri açısından da büyük önem taşımaktadırlar. Halen bu reaksiyonların yer ve stereoseçicilikleri üzerinde etkili olan faktörlerle ilgili genel geçerliliği olan kurallar ortaya konamamıştır.

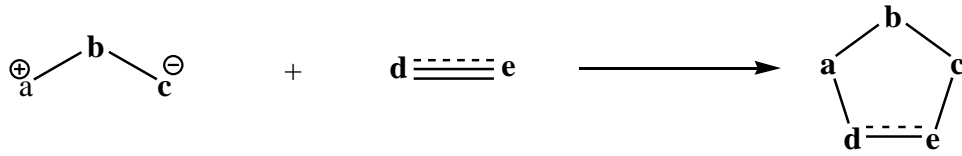
Bu tezde; imidazolin 3-oksitler ile N-arilmaleimidlerin 1,3-dipolar halkakatlma reaksiyonlarının regio ve stereoseçicilikleri üzerinde etkili olan faktörlerin araştırılması hedeflenmiştir. Bu amaçla ilk olarak dipolar halkakatlma kullanılacak olan dipol ve dipol sevenlerin sentezleri gerçekleştirilecektir. Ardından dipolar halkakatlmalılarının regio ve stereoseçiciliği üzerindeki sıcaklık, substitüent, derişim ve çözücü etkileri araştırılacak ve elde edilen sonuçlar genel eşitliklerle ifade edilecektir. Ayrıca dipolar halkakatlma ürünleri olan endo-ekzo bileşiklerine ait  $^1\text{H-NMR}$  karakteristikleri üzerindeki çözücü ve sıcaklık etkileri araştırılarak, halkakatlma ürünlerinin çevrilmeye uğrayıp uğramadığı incelenecektir. Son olarak; 1,3-dipolar halkakatlma reaksiyonlarındaki metal katalizörlerin etkisini araştırmak için polimer destekli NHC-Pd

katalizörleri sentezlenmesi ve bu katalizörlerin 1,3-dipolar halkakatlama reaksiyonundaki etkisinin incelenmesi planlanmıştır.

## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

### 2.1 1,3-Dipolar Halkakatılma Reaksiyonları

Katılma reaksiyonlarının önemli ve büyük bir sınıfını oluşturur. 1,3-Dipol ve dipolarofil olarak adlandırılan bir alken/alkin arasında gerçekleşen reaksiyondur. 1,3-Dipolar halkakatılma reaksiyonları bimolekülerdir ve 1,3-dipolün çoklu bağ sistemine katılması ile beş üyeli heterohalkalı bileşiklerin sentezinde kullanılır (Nair 2007).

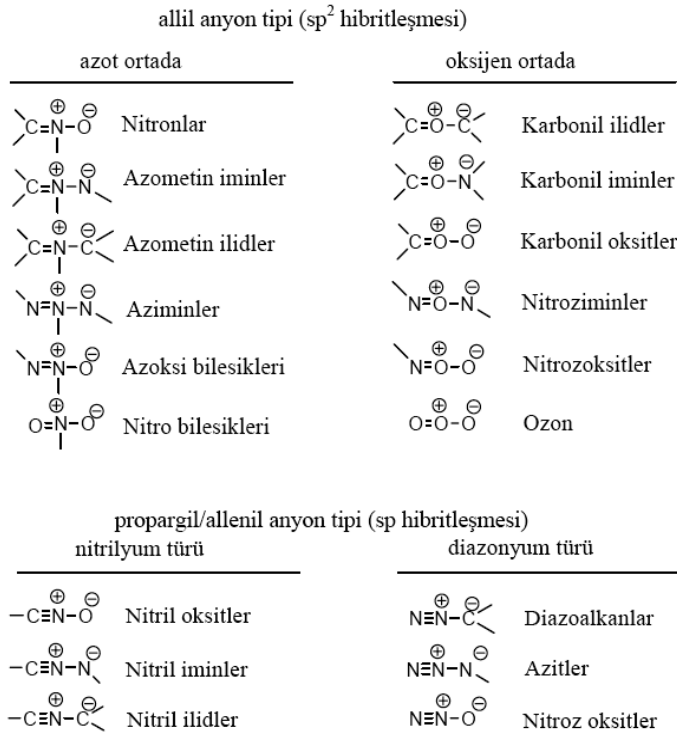


**Şekil 2.1.1.** 1,3-Dipolar halkakatılma reaksiyonlarının genel gösterimi

1,3-Dipoller  $4\pi$  elektronunun üç atom üzerine dağıldığı sistemlerdir. Bu üç atom C, O ve N'un değişik kombinasyonlarından oluşabilir. Dipolarofil olarak isimlendirilen bileşikler ise  $\text{C}\equiv\text{C}$ ,  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}\equiv\text{N}$ ,  $\text{C}=\text{N}$ ,  $\text{C}=\text{O}$  ve  $\text{C}=\text{S}$  gibi fonksiyonel gruplar taşırlar. Temel olarak 1,3-dipoller iki farklı sınıfta toplanabilir (Şekil 2.1.2) (Carey ve Sundberg 2000).

Bu tür bileşiklerin çoğu reaksiyon ortamında oluşur. Bununla birlikte diazoalkanlar ve azidler gibi ortamdan izole edilebilen kararlı dipollerde vardır. Ancak termal olarak kararsız olan dipollerin çoğu sentezlendikten hemen sonra kullanılmalıdır. Kararlı dipollerde, genellikle merkez atom ortaklanmamış elektron çifti taşıyan karbondan farklı bir atomdur.





**Şekil 2.1.2.** a) allil anyon tipinde olanlar b) propargil /allenil anyon tipinde olan 1,3-dipoller

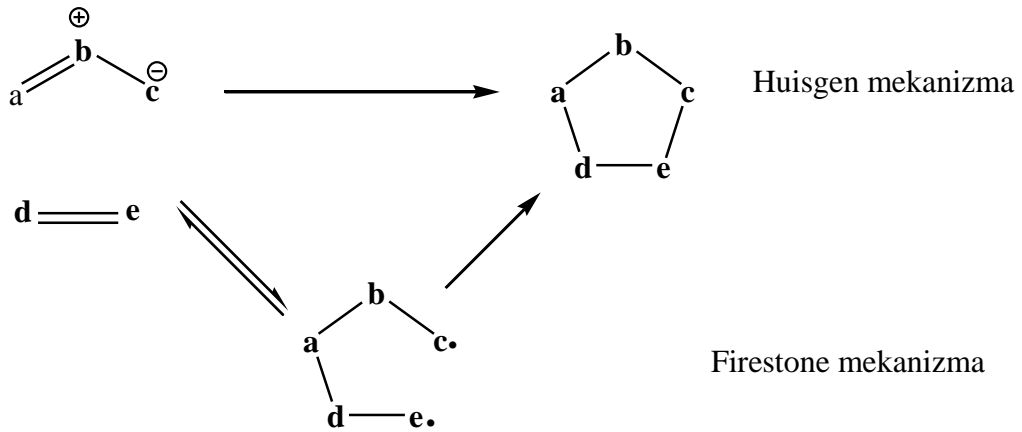
Reaksiyonda dipolarofil etkinliği,  $\pi$  bağı üzerindeki elektron çeken veya elektron salan gruplarla yani çoklu bağı konjuge durumundaki substitüentlerle ve reaksiyonda kullanılan 1,3-dipol yapısına bağlı olarak artar (Huisgen 1968). Huisgen bu durumu iki şekilde açıklamıştır.

- $\pi$  bağının polaritesi konjugasyonla artar
- İki yeni  $\sigma$  bağı oluşumu tam olarak eş zamanlı olmak zorunda değildir. Bu durumda, geçiş durumunda eşit olarak gerçekleşmeyen bağ oluşumu kısmi yük oluşumuna neden olur.

1,3-Dipolar halkakatılma reaksiyonun mekanizmasının aydınlatılmasına yönelik çok sayıda çalışma mevcut olmasına rağmen en çok kabul edilen ve tartışılan Huisgen ve Firestone'un önerileridir.

Huisgen (1968) 1,3-dipolar halkakatılma reaksiyonlarının tek basamakta ve dört merkezli bir geçiş durumu üzerinden iki yeni bağın oluşumuyla gerçekleştiğini belirtmiştir.

Ancak Firestone (1968) ; Huisgenin önerdiğinin aksine reaksiyonun iki basamaklı olup, diradikal bir araürün üzerinden spinlerin çiftleşmesiyle gerçekleştiğini belirtmiştir.



**Şekil 2.1.3.** 1,3-dipolar halkatılma reaksiyonlarının mekanizmaları

Firestone'un önerdiği mekanizmayı Huisgen, kabul etmemiş ve diradikalik türlerin sahip oldukları enerjinin halkakapanması için yeterli olmadığı ve diradikalik türlerin başlangıçtaki reaktanlara doğru istemli olduğunu belirtmiştir.

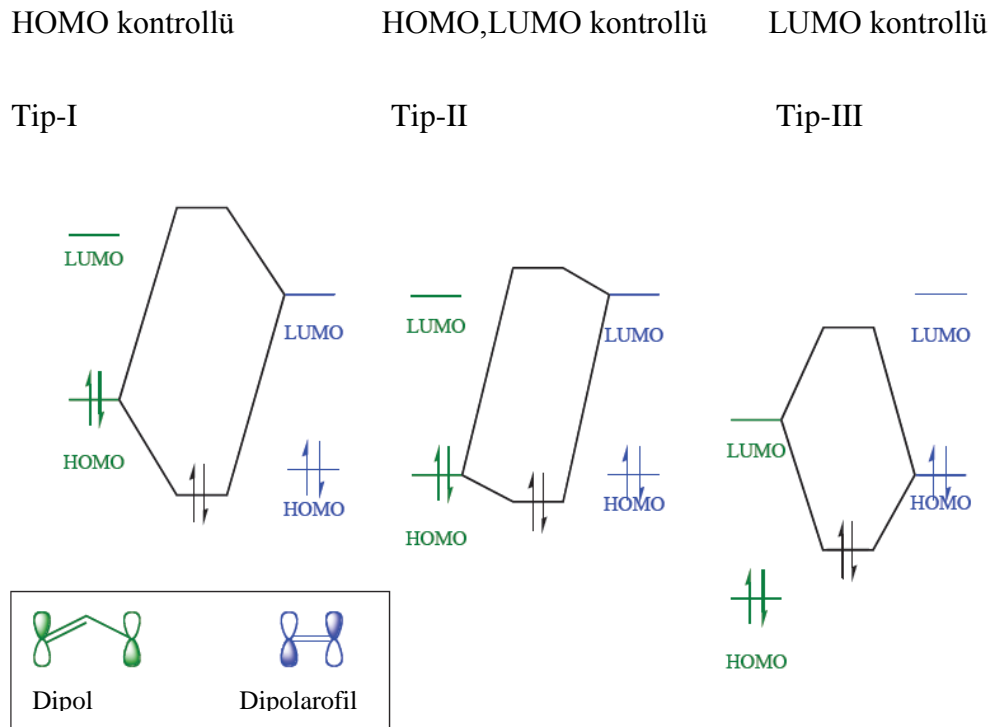
Firestone ve Huisgenin önerdiği mekanizmalara ek olarak, polaritesi yüksek dipolarofillerle yapılan katılmalar için tamamen rededilmeyen iki basamaklı reaksiyonlarda mevcuttur.

1,3-Dipolar halkakatılma reaksiyonlarının geçiş durumu, Sınır Moleküler Orbital Teorisi ile (FMO) açıklanmaktadır. FMO dipol ve dipolarofil arasındaki orbital etkileşimini açıklar. 1,3-Dipolar halkakatılma reaksiyonlarının geçiş durumu, dipolün  $4\pi$  elektron sistemi ile dipolarofilin  $2\pi$  sistemi arasındaki etkileşimi göstermektedir. Bu etkileşim termal izinli bir işlemdir. Teori, reaktanlardan birinin dolu  $\pi$  orbitali ile diğerinin boş  $\pi^*$  orbitali arasında etkileşim varsa, reaksiyonun geçiş durumunu tercih ettiğini önermektedir. Orbitaler etkileşim için doğru fazda, sterik olarak mümkün, etkileşimleri güçlü ve orbital enerjileri birbirine yakın olmalıdır. Bu etkileşimler, iki

reaktanın en yüksek enerjili dolu  $\pi$  orbital (HOMO) ve en düşük enerjili boş  $\pi^*$  orbital (LUMO) arasında baskındır. Bunlar bağıl enerjilerine göre sınır orbitaller olarak adlandırılır. Bileşenlerden birisi güçlü nükleofil, diğeri güçlü elektrofil ise reaksiyon tercihlidir. Orbital enerjileri her iki bileşenin iskelet atomlarıyla ve bunların süstitüentleri ile belirlenir. Daha elektronca eksik dipolarofiller daha düşük LUMO değerine sahipken, daha nükleofilik yapılar daha yüksek HOMO enerji değerine sahiptirler.

1,3-Dipolar halkakatılma reaksiyonları 1,3-dipol ve dipolarofilin sınır orbitallerinin durumuna göre Sustmann tarafından üç tipte sınıflandırılmıştır.

- HOMO-kontrollü (dipolün HOMO'su ile dipolarofilin LUMO'su arasındaki etkileşim en büyük), Sustmann tip I katılmalar
- HOMO-LUMO kontrollü (her iki sınır orbitalinin enerjisi büyük) Sustmann II tip katılmalar
- LUMO-kontrollü (dipolün LUMO'su ile dipolarofilin HOMO'su arasındaki etkileşim en büyük) Sustmann tip III katılmalar (Sustmann 1971).

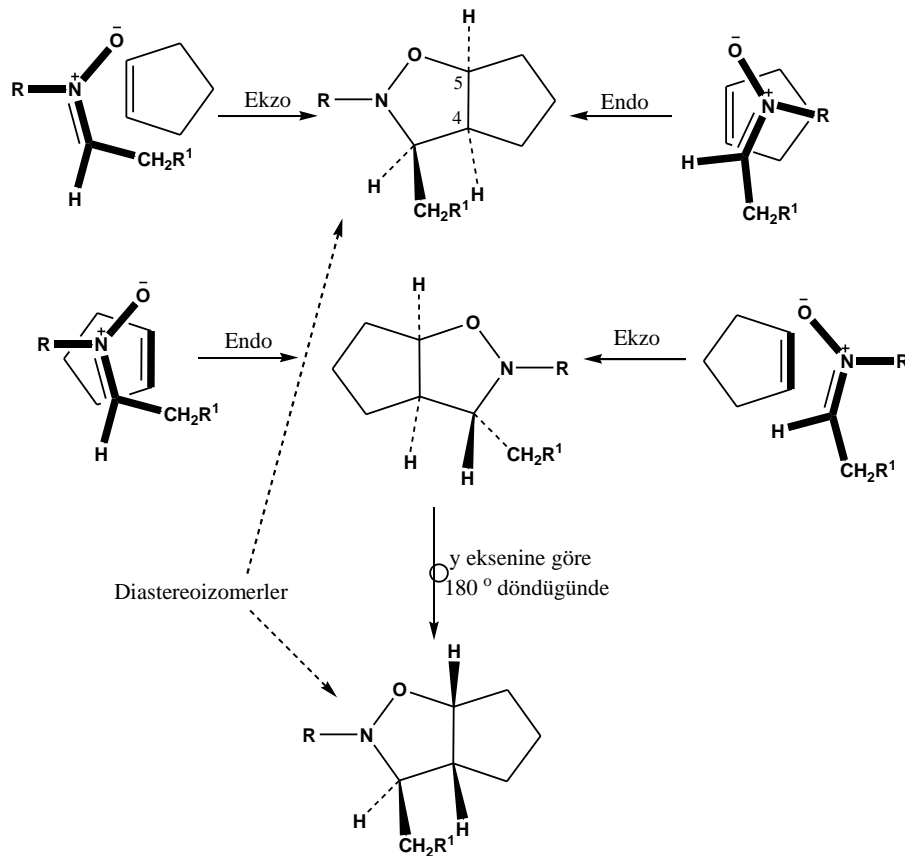


**Şekil 2.1.4.** Sustmann'ın sınır orbital etkileşimlerinin gösterimi

Kalitatif olarak HOMO-kontrollü reaksiyonların hızı, dipolün HOMO enerjisini arttıran substitüentlerle veya dipolarofilin LUMO enerjisini azaltan substitüentlerle (elektron çekici) artarken, LUMO-kontrollü reaksiyon hızı yavaşlayacaktır. Tersi durumda, yani dipolün LUMO enerjisini azaltan veya dipolarofilin HOMO enerjisini arttıran substitüentler (elektron salıcı) HOMO kontrollü reaksiyonları yavaşlatırken, LUMO-kontrollü reaksiyonları hızlandıracaktır. HOMO, LUMO-kontrollü reaksiyonlarda iki sınır orbitalinin etkileşiminin artmasıyla reaksiyon hızı artacaktır (Hook ve ark. 1967, 1973).

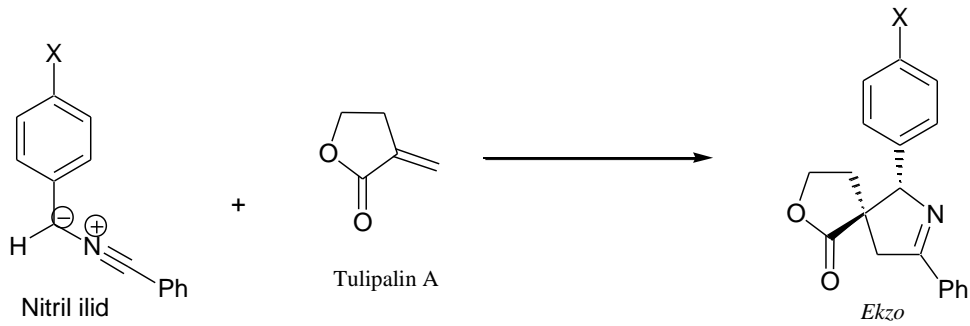
Dipolar halkakatılma reaksiyonları, eşzamanlı reaksiyonlar olduğundan, çift bağların geometrisi, halkakatılma ürününe ilgili stereokimyanın belirlenmesi için anahtar rolü oynar.

Reaksiyonda dipolarofil etkinliği,  $\pi$  bağı üzerindeki elektron çeken veya elektron salan gruplarla yani çoklu bağa konjuge durumdaki substitüentlerle ve reaksiyonda kullanılan 1,3-dipol yapısına bağlı olarak artar.



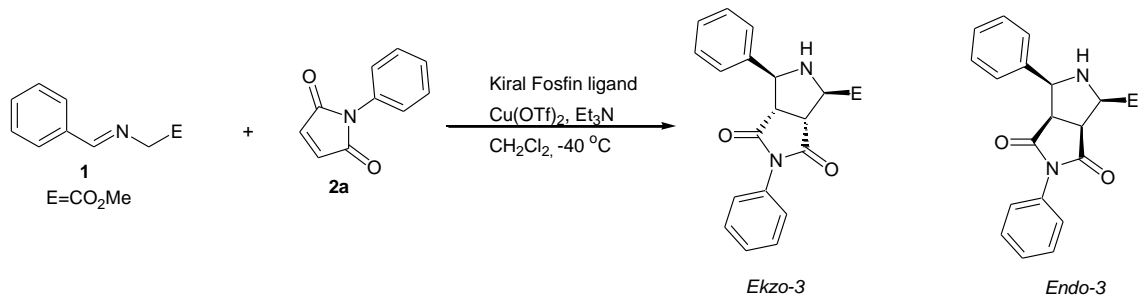
Şekil 2.1.5 Dipolar halkakatılma reaksiyonu

Melsa ve ark.(2008) dihidro-3-metilen-2(3*H*)-furanon (Tulipalin A) ile çeşitli benzonitril ilidler (p-X-benzilid) ile olan 1,3-dipolar halkakatılma reaksiyonu sonunda ürünün tercihli olarak ekzo yönünde oluştuğu, 1,3-Dipolarofildeki benzilid fenil halkasının para pozisyonundaki X substitüentin elektron salıcı özelliğinin artması ile ürünün bu yönelimde bulunduğunu rapor etmişlerdir. 1,3-Dipolar halkakatılma reaksiyonun diastereoselektivitesinde substitüent etkisi, ekzo geçiş durumunda dipol ve dipolarofil arasındaki CH/ $\pi$  etkileşimi olarak tanımlanır. Böyle bir etkileşim; substitüentlerin Hammett  $\sigma$  sabitleri ile gözlenen diastereoselektivitenin korelasyonu ile açıklanabilir (Şekil 2.1.6).



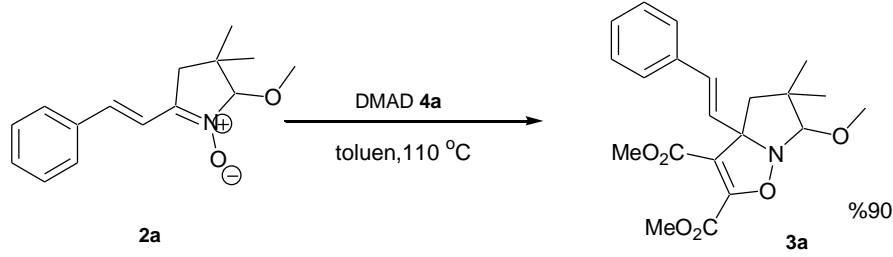
**Şekil 2.1.6** Ekzo ürün oluşumuna yönelik 1,3-dipolar halkakatılma reaksiyonu

Oderaotshi ve ark. (2003) katalizör olarak kiral fosfin-bakır kompleksi kullanarak dipolarofil ile N-alkilidenglisin esterlerinden elde edilen azometin ilidlerin asimetrik 1,3-dipolar halkakatılmalarını yüksek diastereo ve enantiyoselektivite ile gerçekleştirmişlerdir. Azometinilidlerin metal katalizörleri beraberindeki halkakatılmaları sonucu endo ürün oluşurken, buldukları yöntemle ekzo seçici halkakatılmayı gerçekleştirmişlerdir (Şekil 2.1.7).



**Şekil 2.1.7** Azometin ilidler ile N-Fenilmaleimidlerin asimetrik 1,3-dipolar halkakatılması

Buchlovic ve ark. (2012) 2 ve 5 pozisyonlarında fonksiyonel grup içeren yeni beş üyeli siklik nitronları, çeşitli dipolarofillerle olan 1,3-dipolar halkakatlama reaksiyonlarını gerçekleştirmişlerdir. Reaksiyon sonunda oldukça yüksek verimde tek diastereomer ürün ele geçirmişlerdir (Şekil 2.1.8.).

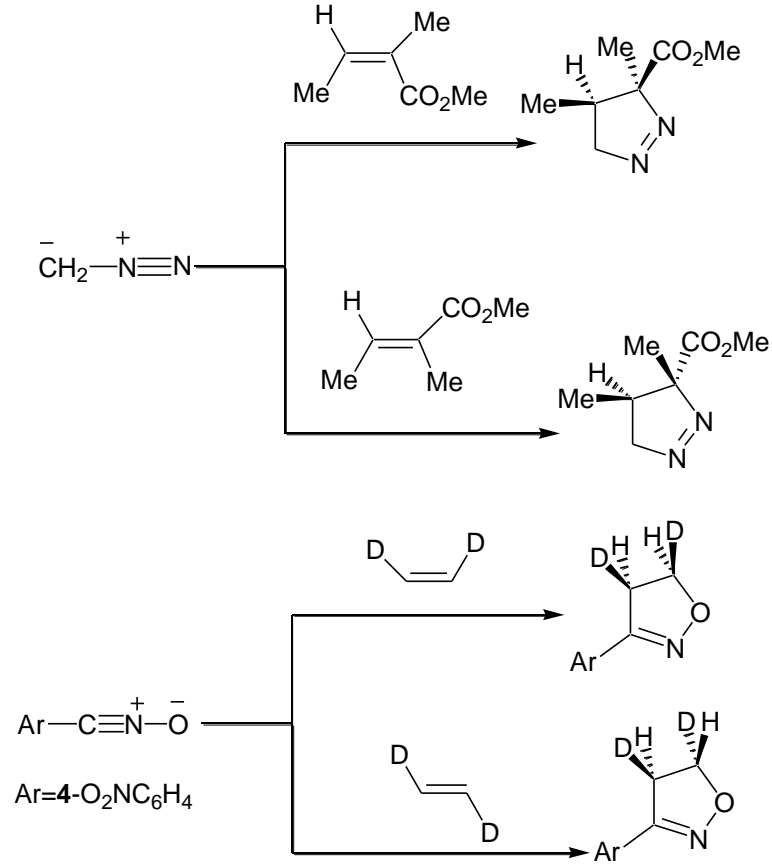


**Şekil 2.1.8** Nitronların 1,3-dipolar halkakatlama reaksiyonu

Regiokimyanın önceden tahmini için, orbital enerjilerinin hesaplanması veya tahmin edilmesiyle sınır orbitallerinin tanımlanması gerekir. Tercih edilen yönlenmeye bağlı olarak regioseçicilik, en yüksek katsayılı iki sınır orbitale sahip atomlar arasında bağ oluşumu ile belirlenir. Regioseçiciliğin belirlenmesini sağlayan dipolarofil etkinliği, substitüent etkisi dışında, diğer birkaç yapısal faktörden de etkilenir. Yapısal gerginlik dipolarofil etkinliğini artırır. Örneğin gergin bir yapıya sahip norbornen, 1,3-dipolar halkakatlama reaksiyonlarında, sikloheksen'den daha aktiftir. Konjuge fonksiyonel gruplar da genellikle aktiviteyi artırır. Artan bu etkinlik, çoğu zaman elektron çekici substitüentlerle kanıtlanır ancak elektron salıcı substitüenti olan enaminler, enol eterleri ve diğer alkenler bazı 1,3-dipollere de oldukça etkin davranırlar (Carey ve Sundberg 2000).

Cossio ve ark. (1999) karbon-karbon çoklu bağları ve nitril oksitler veya nitronlar arasındaki 1,3-dipolar halkakatlama reaksiyonlarının düzlem-aromatik geçiş yapıları üzerinden gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Reaksiyonların aktivasyon eşiğine çözücülerin katkıda bulunarak artırdığını ve reaksiyonun eş zamanlı gerçekleşme durumunun engellendiğini belirtmişlerdir. Süstitüe alkenler ve nitril oksitler arasındaki reaksiyonun regiokimyası, geçiş durumunda atomlar ve gruplar arasındaki elektrostatik etkileşimler nedeniyle belirlenememiş olsa substitüe alkenler ile nitronlar arasındaki

reaksiyonun yereçiciliđi belirlenmiştir. Endo ürünün tercihli olarak oluştuğu çalışmada rapor edilmiştir (şekil 2.1.9)



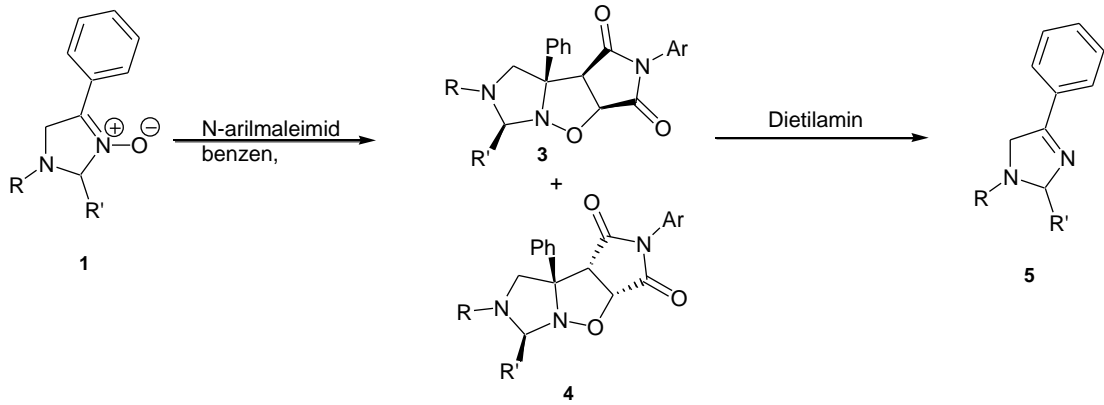
**şekil 2.1.9.** Diazometan ve nitril oksitlerin yüksek stereoselektiviteli reaksiyonları

Williams ve ark. (1992) (5R,6S)-2,3,5,6-tetrahidro-5,6-difenil-1,4-oksazin-2-on ile çeşitli aldehit ve dimetil maleatın 1,3-dipolar halkakatılma reaksiyonu sonucu azometin ilidlerin oluştuğunu rapor etmişlerdir. Reaksiyonların oldukça yüksek endo-selektiviteye sahip olduğunu ve yeni oluşan beş üyeli halkanın üç stereomerkeziyle stereokontrollü olarak gerçekteştiğini belirlemişlerdir. Formaldehit haricinde diğer aldehitlerin kullanımının dördüncü stereomerkezi oluşturduğunu ve bu durumun selektiviteyi azaltığını rapor etmişlerdir.

Alsbaie ve Shaikh (2008) mono ve disubstitüe alkenler ile 4-butiloksikarbonil-3,4,5,6-tetrahidropiridin 1-oksidin halkakatılma reaksiyonlarının stereo ve yüzey selektivitesini rapor etmiştir. Nitron ve metil akrilat, stiren ve metil metakrilatın halkakatılmalarının

hız sabitlerini çeşitli sıcaklıklarda <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisi ile belirlemişlerdir. Reaksiyonun doğasına uygun aktivasyon parametrelerini belirlenmiş ve 4-süstitüe nitronların süstitüe olmayan 3,4,5,6-tetrahidropiridin-1-oksitlerden daha reaktif olduğu rapor edilmiştir.

Coşkun ve ark. (2006) 1,4-diarilimidazolin 3-oksitlerin N-arilmaleimidler ile olan reaksiyonunu benzen içerisinde gerçekleştirmişlerdir. Oluşan ürünlerden endo ürünün baskın şekilde oluştuğunu rapor etmişlerdir. Kiral imidazolin 3-oksitlerin diastereospesifik (tetrahidroimidazo halkası) ve diastereoselektif olarak cis-endo ürünü vermek üzere reaksiyon verdiği belirtilmiştir. Çalışmada ayrıca maleimidlerin aromatik halkasındaki süstitüentlerin etkileri araştırılmıştır. Elektron çekici veya salıcı grupların total verim üzerindeki etkisi oldukça küçük olmasına rağmen oluşan diastereomerlerin oranını oldukça yüksek oranda etkilediği rapor edilmiştir. Çalışma, oluşan ürünlerin sekonder amin varlığında cis eliminasyon yerine bugüne dek görülmeyen halka açılması ile deoksijene olmuş imidazolin-oksite vermesi yönüyle ilginçtir (Şekil 2.1.8).

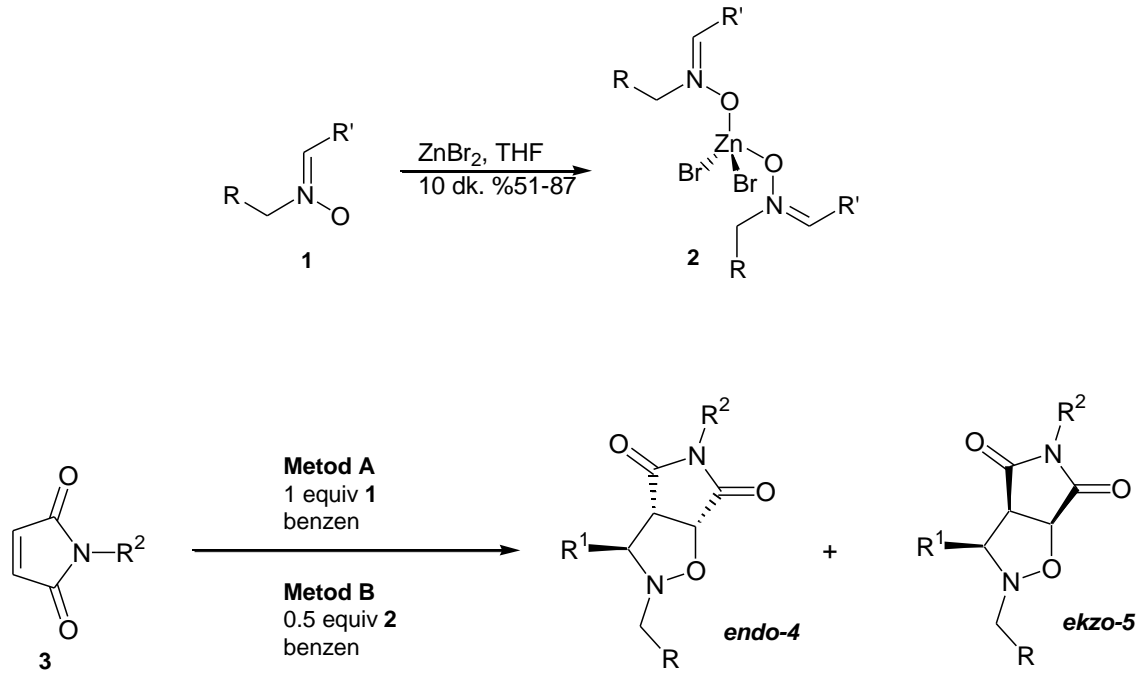


**Şekil 2.1.8.** Reaksiyonun ilk basamağı imidazolin 3-oksidin maleimid ile olan reaksiyonu, ikinci basamak ise oluşan ürünlerin sekonder amin varlığındaki davranışları göstermektedir.

Coşkun ve Öztürk (2007) 1,3-dipolar halkakatılma reaksiyonu sırasında maleimidlerin ve nitronların aromatik halkaları arasındaki  $\pi$ - $\pi$  stacking etkileşiminin reaksiyonun endo-ekzo selektivitesini kontrol ettiğini rapor etmişlerdir. Endo-ekzo oranı süstitüentlere bağlı olarak değişmektedir. Elektron salıcı gruplar, endo ürünün



oluşumunu sağlarken, elektron çekici gruplar ekzo ürünün oluşumunu sağlamaktadır. Serbest nitrona göre  $ZnBr_2$  kompleksinin varlığı reaksiyonun daha yavaş gerçekleşmesini sağlamakta ayrıca maleimid halkasındaki sübstitüentlerden bağımsız olarak halkakatılma reaksiyonu ekzo seçici olarak gerçekleşmektedir. Oluşan ürünlerin retrohalkakatılması karşılık gelen nitronları oluşturur. Sekonder aminlerin varlığında gerçekleşen halka açılma reaksiyonu imin oluşumunu sağlamamaktadır. Endo ürünlerin kararlı ve paramanyetik bileşikler olduğu çalışmada rapor edilmiştir.



**Şekil 2.1.9.** Nitronlardan  $ZnBr_2$ - nitron komplekslerinin sentezi ve endo-ekzo bileşiklerinin elde edilmesi

1,3-Dipolar halkakatılma reaksiyonlarında Lewis asidi gibi bir metalin varlığı, Lewis asidi veya reaksiyona giren dipol ve dipolarofilin elektronik özelliklerine bağlı olarak 1,3-dipol ve dipolarofilin sınır orbitallerinin enerjilerini ve reaksiyona girme yatkınlığı olan atomların orbital katsayılarını değiştirebilir. Bu durum Metal katalizli reaksiyonlarda özellikle önemlidir. Lewis asitleri halkakatılma reaksiyonlarının selektivitesini (seçiciliğini) etkilemektedir. Metal-Ligand kompleksleri varlığında bu reaksiyonların regio-, diastereo-, enantiyoselektiviteleri kontrol edilebilmektedir. Halkakatılma reaksiyonunu gerçekleştirmek üzere reaktifler bir araya geldiğinde reaksiyonda kullanılan katalizör LUMO-HOMO orbitalleri arasındaki enerji farkını

azaltır. Bunun sonucu olarak LUMO'nun enerjisi düşer. Dipol ve dipolarofilin HOMO ve LUMO ları arasındaki enerji yoğunluğunu düşüşü reaktivitenin artmasını sağlar (Gothelf ve Jorgensen 1994).

### 2.1.1 1,3-Dipolar halkakatlma reaksiyonlarında Hammett eşitliğinin yeri ve önemi

Organik Kimyada önemli bir yer tutan Hammett eşitliği, reaksiyon hızları ve denge sabitlerine bağlı bir serbest enerji ilişkisini ifade eder. Bu eşitlik, meta veya para substitüentine sahip benzoik asit türevlerinin bulunduğu birçok reaksiyon için geçerli olup, substitüent sabiti ve reaksiyon sabiti olmak üzere iki sabit içerir.

Bu eşitliğin doğmasındaki temel fikri Hammett şöyle açıklamaktadır: “Her ikisi de aromatik reaktan ihtiva eden herhangi iki reaksiyonda, substitüentin değişimiyle birlikte meydana gelen Serbest Aktivasyon Enerjisindeki değişim Gibbs Serbest Enerjisi ile doğru orantılıdır.”

Hammett eşitliğinin basit hali şu şekildedir:

$$\text{Log (K/K}_0\text{)} = \sigma \cdot \rho$$

Burada

<b>K,</b>	R substitüentli bir reaksiyonun denge sabitini,
<b>K<sub>0</sub>,</b>	R substitüentinin H olduğu referans denge sabitini,
<b>σ,</b>	Sadece R substitüentine bağlı sabiti,
<b>ρ,</b>	Sadece reaksiyon türüne bağlı sabiti, ifade eder.

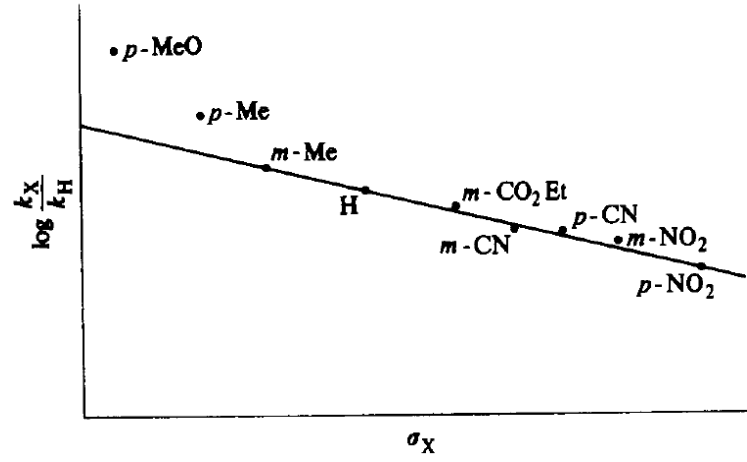
Bu eşitlik aynı zamanda substitüe benzen türevleri ihtiva eden bir dizi reaksiyonun Reaksiyon Hızları (k) için de geçerlidir.

$$\text{Log (k/k}_0\text{)} = \sigma \cdot \rho$$

Burada

<b>k<sub>0</sub>,</b>	Substitüe olmayan reaktan içeren referans reaksiyonun hızını,
<b>k,</b>	Substitüe reaktan içeren reaksiyonun hızını, ifade eder.

Bu iki eşitlik birbirine eşitlendiği zaman görülecektir ki, herhangi bir denge reaksiyonunda substitüentleri değiştirdiğimiz zaman  $\log(K/K_0)$ 'a karşılık çizilecek  $\log(k/k_0)$  grafiği bir doğru şeklinde olmaktadır (Hammett 1935, 1937)



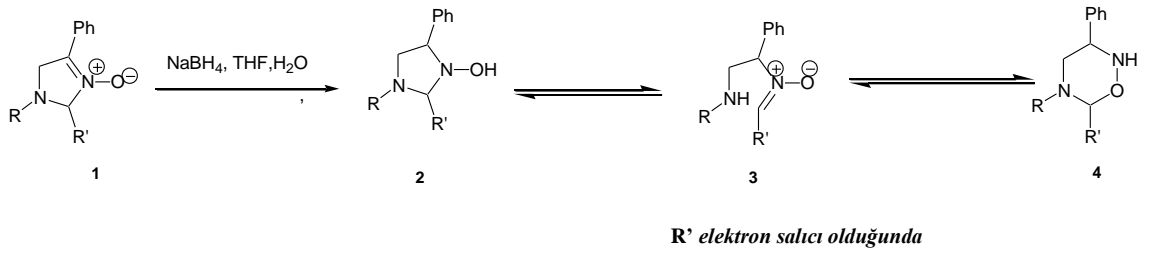
Şekil 2.2.1.  $\log k/k_0$  ile  $\sigma$  arasındaki ilişki

Reaksiyon sabitleri, standart olarak kabul edilen bir reaksiyona göre diğer reaksiyonların substitüent değişimlerine verdiği tepkilerin oranlanmasıyla hesaplanırlar. Bekkum, Verkade, Wepster ile Taft ve Lewis birçok reaksiyon serisi üzerinde çalışarak bunların reaksiyon sabitlerini ayrı ayrı hesaplamışlardır. Bu reaksiyon serilerinden bazıları sıcaklık ve çözücü şartlarını da içermektedir.

Substitüentlerin polar etkilerini ölçerek hesaplanan sigma değerleri sayesinde, belirli reaksiyon serileri için elektrostatik ve elektronik etkileri barındıran reaksiyon sabiti ( $\rho$ ) değerlerinin tanımlanması da mümkün olmaktadır. Sigma değerlerinin atanmasındaki tanımdan yararlanarak da şu iki genelleme yapılabilir:

- Elektron çekici unsurlarca yürütülen reaksiyonlar pozitif  $\rho$  değeri alırlar,
- Elektriksel etkilere benzoik asitin su içindeki ayrışmasından yünden bağımsız olarak daha fazla etkilenen reaksiyonlar mutlak değer olarak daha büyük  $\rho$  değeri alırlar. (Bu genellemelerin bazı sınırlamaları vardır.)

Coşkun ve Asutay (2007) imidazoline-3-oksitlerin  $\text{NaBH}_4$  beraberinde THF içerisinde ısıtılması ile karşılık gelen 2,3,5-triarilimidazolidin-1 oller 2'yi verdiği bunlarında halka-zincir-halka tautomerik dengesiyle N-2-aminoetil nitronlar 3 ile 3,5,6-trifenil-1,2,5-oksadiazinanları 4 verdiğini rapor etmişlerdir. Halka ve zincir formlarının oranı reaksiyon merkezinde substitüentler ile tayin edilmiş ve  $\log K_X = \rho\sigma^+ + \log K_{X=H}$  eşitliği ile tanımlanmıştır. İlk kez üç bileşenli halka-zincir-halka tautomerik dengesi Hammett tipi eşitlikle karakterize edilmiştir.



### Şekil 2.2.2 Halka-zincir tautomerleri

Toplam halka ürünleri ve zincir yapısı için denge sabitleri  $\log(K_X/K_{X=H})$  ile hesaplanıp literatürde mevcut  $\sigma^+$  sabitleri ile korele edildiğinde bir doğrusallığın olduğu gösterilmiştir.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

Fenasil bromür	Aldrich	11,583-5
Hidroksilamin sülfat	Across	198530010
p-Toluidin	Merck	8,08315
p-Anisidin	Aldrich	A8,825-5
Trietilamin	Merck	808352
4-Bromanilin	Aldrich	10,090-0
4-Kloranilin	Aldrich	C22415
Anilin	Sigma-Aldrich	132934
Formaldehid %37	Merck	K13413808
Gümüş Oksit	Merck	119208
Bis(asetonitril)dikloropalladyum(II)	Aldrich	225657
Palladyum(II) asetat	Fluka	76044
2,2'-Azobis(2-metilpropionitril)	Acros	105151000
Stiren	Sigma-Aldrich	S497-2
4-Metoksistiren	Aldrich	14,100-3
4-Brombenzaldehyd	Aldrich	B5-740-0
3-Brombenzaldehyd	Aldrich	B5-720-6
Sezyum karbonat	Aldrich	44,1902
Sodyum karbonat	Sigma-Aldrich	22,358-0
Potasyum karbonat	Sigma-Aldrich	31,026-3
Kalsiyum oksit	Merck	732F821112
Sodyum bikarbonat	31,026-3	S6014

Sodyum asetat	Merck	1.06268
DMSO-d <sub>6</sub>	Merck	1034240
CDCl <sub>3</sub>	Merck	103296
Etanol	Merck	1.00983
Metanol	Merck	8.22283
Dietil eter	Merck	1009215000
Petrol eteri	Merck	159542
Etil asetat	Merck	1.00864
Benzen	Merck	1.01782
Toluen	Merck	1.08323
Kloroform	Merck	8.222.65
Diklorometan	Merck	8.22271
Asetonitril	Merck	1.15500
Tetrahidrofuran	Merck	1.08114
Formamid	Merck	K13413808
N,N-Dimetilformamid	Merck	8.22275
N,N-Dimetilasetamid	Merck	8.03235
Sodyum sülfat	Merck	1.06643
4-Vinilanilin	Aldrich	536180
Etilbrom asetat	Fluka	17020

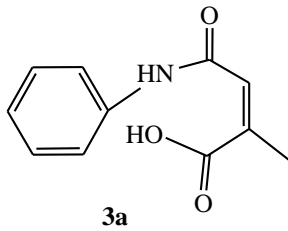
## 3.2. Yöntem

### 3.2.1 (Z)-2-Metil-4-okso-4-(arilamino)büt-2-enoik asitlerin 3 sentezi

#### Genel Prosedür:

THF içerisindeki 3-metilmaleik anhidrit **2b** (R=Me) çözeltisine (20 mmol, 2.2872 g) anilin türevi **1** ilave edilir (20 mmol). Karışım 2 saat kaynatılır. Çözücü kısmen evaporatörde uçurular ve karışım oda koşullarında kristallenmesi için bırakılır. Oluşan kristaller süzülür ve vakum altında kurutulur.

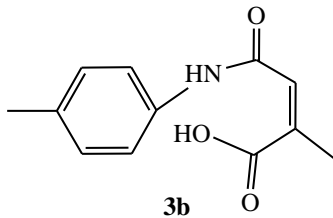
#### (Z)-2-Metil-4-okso-4-(fenilamino)büt-2-enoik asit **3a**



Verim 3.893 g, %95; beyaz kristaller, EN 175-176 °C. Lit. ( Mehta ve ark. 1960) EN 172 °C. IR (KBr)  $\nu_{OH}$  3449,  $\nu_{NH}$  3287,  $\nu_{C=O}$  1709,  $\nu_{C=C}$  1631  $cm^{-1}$ ;  $^1H$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  1.96 (3H, s), 6.08 (1H, s), 7.03 (1H, t, J = 7.0 Hz), 7.28 (2H, t, J = 7.6 Hz), 7.59 (2H, d, J = 8.8 Hz), 10.14 (1H, s), 12.9 (1H, brs).  $^{13}C$  NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  21.0; 119.6; 123.6; 123.9; 129.2; 139.4; 143.1; 163.1; 170.7.

$C_{11}H_{11}NO_3$  (205.21) için hesaplanan C, 64.38; H, 5.40; N, 6.83; Bulunan C, 64.50; H, 5.25; N, 6.90.

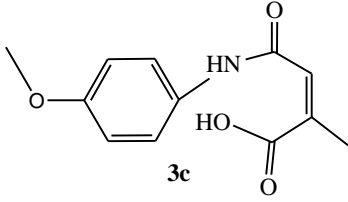
#### (Z)-4-(p-Tolidino)-2-metil-4-okzobüt-2-enoik asit **3b**



Verim 3.771 g, %86; sarımtarak kristaller, EN 179-180 °C. IR (KBr)  $\nu_{OH}$  3477,  $\nu_{NH}$  3289,  $\nu_{C=O}$  1700,  $\nu_{C=C}$  1632  $cm^{-1}$ ;  $^1H$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  1.96 (3H, s), 2.23 (3H, s), 6.06 (1H, s), 7.09 (2H, d, J = 8.0 Hz) 7.47 (2H, d, J = 8.0 Hz), 10.07 (1H, s), 12.9 (1H, s).  $^{13}C$  NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  20.9, 21.0; 119.6; 123.6; 129.6; 132.9, 136.8, 143.0; 162.9; 170.6.

$C_{12}H_{13}NO_3$  (219.24) için hesaplanan C, 65.74; H, 5.98; N, 6.39; Bulunan C, 66.00; H, 6.04; N, 6.59.

**(Z)-4-(4-Metoksifenilamino)-2-metil-4-okzobüt-2-enoik asit 3c**

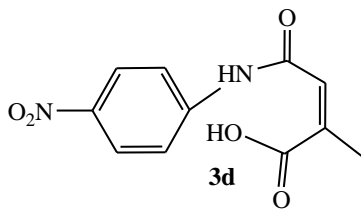


Verim 4.517 g, %96; yeşil toz, EN 181-182 °C. IR (KBr)  $\nu_{OH}$  3500,  $\nu_{NH}$  3279,  $\nu_{C=O}$  1690,  $\nu_{C=C}$  1627  $cm^{-1}$ ;  $^1H$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  1.96 (3H, s), 3.70 (3H, s), 6.06 (1H, s), 6.87 (2H, d, J = 7.6 Hz) 7.51 (2H, d, J = 7.6 Hz), 10.06 (1H, s), 13.0 (1H, s).

$^{13}C$  NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  21.1; 55.6; 114.3; 121.2; 123.7; 132.4; 142.8; 155.8; 162.7; 170.5.

$C_{12}H_{13}NO_4$  (235.24) için hesaplanan C, 61.27; H, 5.57; N, 5.95; Bulunan C, 61.13; H, 5.60; N, 6.00.

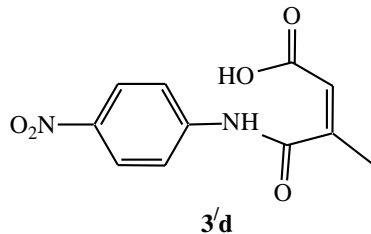
**(Z)-2-Metil-4-(4-nitrofenilamino)-4-okzobüt-2-enoik asit 3d**



Verim 1.5 g, %30; sarı iğne , EN 166-167 °C. IR (KBr)  $\nu_{OH}$  3473  $cm^{-1}$ ,  $\nu_{NH}$  3279,  $\nu_{C=O}$  1702,  $\nu_{C=C}$  1633  $cm^{-1}$ ;  $^1H$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  1.98 (3H, s), 6.11 (1H, s), 7.83 (2H, d, J = 9.2 Hz) 8.2 (2H, d, J = 9.2 Hz), 10.71 (1H, s), 12.9 (1H, s).  $^{13}C$  NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  20.8; 119.3; 123.2; 125.5; 142.7; 144.2; 145.7; 163.9; 170.5.

$C_{11}H_{10}N_2O_5$  (250.21) için hesaplanan C, 52.80; H, 4.03; N, 11.20; Bulunan C, 53.00; H, 3.91; N, 11.30.

**(Z)-2-Metil-4-(4-nitrofenilamino)-4-okzobüt-2-enoik asit 3'd**

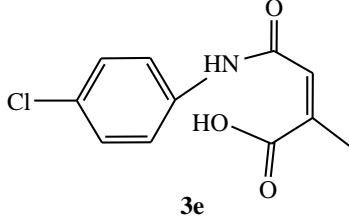


$^1H$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  2.05 (3H, s), 5.87 (1H, s), 7.83 (2H, d, J = 9.2 Hz) 8.2 (2H, d, J = 9.2 Hz), 10.74 (1H, s), 12.69 (1H, s).

% 41 oranında 3d' içeren, 3d ve 3d' karışımının spektrumundan uygun pikler seçilerek hesaplama yapılmıştır.



### (Z)-4-(4-Klorofenilamino)-2-metil-4-okzobüt-2-enoik asit 3e



Verim 3.834 g, %80; krem toz, EN 188-189 °C. IR(KBr)

$\nu_{\text{OH}}$  3464,  $\nu_{\text{NH}}$  3280,  $\nu_{\text{C=O}}$  1707,  $\nu_{\text{C=C}}$  1631  $\text{cm}^{-1}$ ;

$^1\text{H}$  NMR(400 MHz, DMSO):  $\delta$  1.96 (3 H, s), 6.06 (1H, s),

7.34 (2H, d, J = 8.8 Hz), 7.62 (2H, d, J = 8.8 Hz), 10.26

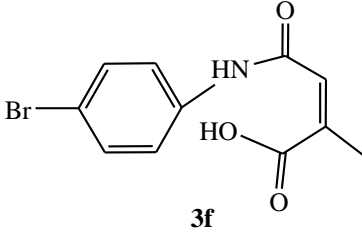
(1H, s), 12.86 (1H, s).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ ):

$\delta$  20.9; 121.2; 123.4; 127.4; 129.1; 138.4; 143.3; 163.2;

170.6.

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{ClNO}_3$  (239.65) için hesaplanan C, 55.13; H, 4.21; N, 5.84; Bulunan C, 55.30; H, 3.97; N, 6.01.

### (Z)-4-(4-Bromofenilamino)-2-metil-4-oksobüt-2-enoik asit 3f



Verim 5.284 g, %93; sarı toz, EN 185-186 °C. IR (KBr)

$\nu_{\text{OH}}$  3456,  $\nu_{\text{NH}}$  3282,  $\nu_{\text{C=O}}$  1710,  $\nu_{\text{C=C}}$  1634  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR

(400 MHz, DMSO):  $\delta$  1.96 (3 H, s), 6.06 (1H, s), 7.47 (2H,

d, J = 9.2 Hz), 7.57 (2H, d, J = 9.2 Hz), 10.26 (1H, s), 12.86

(1H, s).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  20.9; 115.4;

121.5; 123.4; 132.0; 138.8; 143.3; 163.2; 170.6.

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{BrNO}_3$  (284.11) için hesaplanan C, 46.50; H, 3.55; N, 4.93; Bulunan C, 46.55; H, 3.38; N, 5.10.

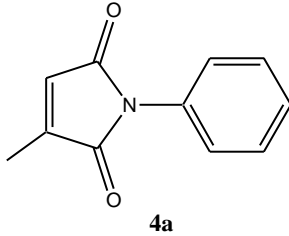
### 3.2.2 N-Aril maleimidlerin 4a-f ve 4g-l sentezi

#### Genel prosedür 1:

THF (60mL) içerisindeki **2b** (R=Me) maleik anhidrit çözeltisine (20 mmol, 2.2872 g) anilin türevi **1** (20 mmol) eklenir. Reaksiyon karışımı 2 saat karıştırılır. Trietilamin (20 mmol, 2.8 mL) ve  $\text{SOCl}_2$  (24 mmol, 1.76 mL) eklenerek karışım 6 saat boyunca kaynatılır. Çözücü uçurulur ve karışım su içerisinde boşaltılır (80 mL) kloroform ile ekstrakte edilir (3X15 mL). Birleştirilen ekstraktlar uçurulur ve  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ile kurutulur.

Organik çözücü evaporatörde uçurulur. Kalan katı etanol-eter(1:2) karışımında çözülerek kristallenmesi için buzdolabına kaldırılır.

### 3-Metil-1-fenil-1H-pirol-2,5-dion 4a.

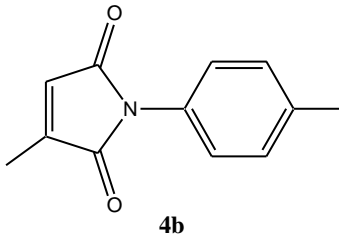


Verim 2.471 g, %66; kahverengi toz, EN 93-94 °C. IR (KBr)  $\nu_{C=O}$  1709  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu_{C=C}$  1653  $\text{cm}^{-1}$ ;

$^1\text{H}$  NMR(400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  2.17 (3H, d,  $J = 2.0$  Hz), 6.48 (1H, q,  $J = 2.0$  Hz), 7.35 (3H, t,  $J = 7.2$  Hz), 7.46 (2H, t,  $J = 7.2$  Hz).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  11.2; 125.9; 127.5; 127.7; 129.1; 131.6; 145.8; 169.6; 170.6.

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_2$  (187.19) için hesaplanan C, 70.58; H, 4.85; N, 7.48; Bulunan C, 70.75; H, 4.73; N, 7.70.

### 3-Metil-1-p-tolil-1H-pirol-2,5-dion 4b

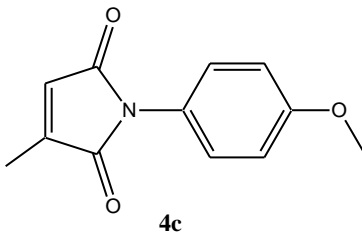


Verim 2.696 g, %67; kahverengi toz, EN 112-113 °C. IR (KBr)  $\nu_{C=O}$  1701  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu_{C=C}$  1638  $\text{cm}^{-1}$ ;

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  2.16 (3H, d,  $J = 2.0$  Hz), 2.38 (3H, s), 6.46 (1H, q,  $J = 2.0$  Hz), 7.2 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz), 7.26 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  11.2; 21.2; 125.9; 127.4; 128.9; 129.7; 137.8; 145.7; 169.8; 170.8.

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_2$  (201.22) için hesaplanan C, 71.63; H, 5.51; N, 6.96; Bulunan C, 71.70; H, 5.65; N, 7.17.

### 1-(4-Metoksifenil)-3-metil-1H-pirol-2,5-dion 4c



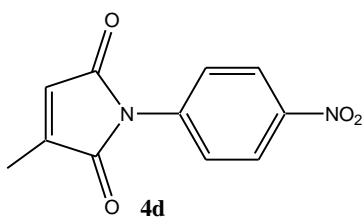
Verim 3.345 g, %77; kahverengi toz, EN 115-116 °C. IR (KBr)  $\nu_{C=O}$  1708  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu_{C=C}$  1641  $\text{cm}^{-1}$ ;

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  2.16 (3H, d,  $J = 2.0$  Hz), 3.82 (3H, s), 6.46 (1H, q,  $J = 2.0$  Hz), 6.97 (2H, d,  $J = 8.8$

Hz), 7.23 (2H, d, J = 8.8 Hz). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 11.2; 55.5; 114.4; 124.2; 127.4; 127.5; 145.7; 159.0; 169.9; 170.9.

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub> (217.22) için hesaplanan C, 66.35; H, 5.10; N, 6.45; Bulunan C, 66.50; H, 5.14; N, 6.55.

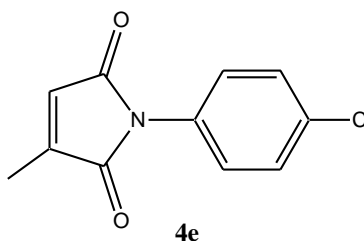
### 3-Metil-1-(4-nitrofenil)-1H-pirol-2,5-dion 4d



Verim 3.111 g, %67; kahvemsiz toz, EN 154-155 °C. IR (KBr) ν<sub>C=O</sub> 1721 cm<sup>-1</sup>; ν<sub>C=C</sub> 1642 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 2.22 (3H, d, J = 2.0 Hz), 6.57 (1H, q, J = 2.0 Hz), 7.69 (2H, d, J = 9.6 Hz), 8.32 (2H, d, J = 9.6 Hz). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 11.3; 124.4; 125.2; 127.9; 137.5; 145.9; 146.4; 168.5; 169.7.

C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (232.19) için hesaplanan C, 56.90; H, 3.47; N, 12.06; Bulunan C, 56.88; H, 3.48; N, 12.20.

### 1-(4-Klorofenil)-3-metil-1H-pirol-2,5-dion 4e

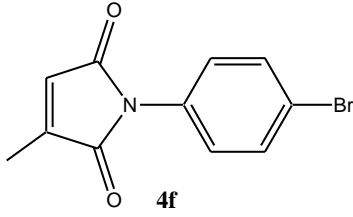


Verim 3.236 g, %73; kahvemsiz toz, EN 114-115 °C. IR (KBr) ν<sub>C=O</sub> 1710 cm<sup>-1</sup>; ν<sub>C=C</sub> 1638 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 2.17 (3H, d, J = 1.6 Hz), 6.49 (1H, q, J = 1.6 Hz), 7.32 (2H, d, J = 8.8 Hz), 7.42 (2H, d, J = 8.8 Hz). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 11.2; 126.9; 127.6; 129.2; 130.2; 133.3; 146.0; 169.2; 170.3.

C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>ClNO<sub>2</sub> (221.64) için hesaplanan C, 59.61; H, 3.64; N, 6.32; Bulunan C, 59.70; H, 3.75; N, 6.50.

### 1-(4-Bromofenil)-3-metil-1H-pirol-2,5-dion 4f

Verim 3.725 g, %70; kahvemsiz pellet, EN 113-114 °C. IR (KBr) ν<sub>C=O</sub> 1711 cm<sup>-1</sup>; ν<sub>C=C</sub> 1642 cm<sup>-1</sup>;



$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  2.18 (3H, d,  $J = 2.0$  Hz), 6.49 (1H, q,  $J = 2.0$  Hz), 7.26 (2H, d,  $J = 9.2$  Hz), 7.58 (2H, d,  $J = 9.2$  Hz).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  11.2; 121.3; 127.2; 127.6; 130.7; 132.2; 146.0; 169.1; 170.2.

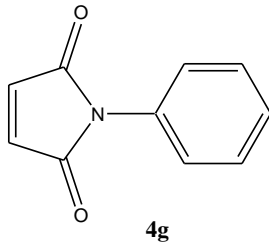
$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{BrNO}_2$  (266.09) için hesaplanan C, 49.65; H 3.03; N, 5.26; Bulunan C, 49.80; H, 3.35; N, 5.37.

## N-Aril maleimidlerin sentezi 4g-1

### Genel prosedür 2:

THF (15mL) içerisindeki **2a(R=H)** maleik anhidrit çözeltisine (5 mmol, 0.49 g) **1a-f** (**a=H**; **b=Me**; **c=MeO**; **d=NO<sub>2</sub>**; **e=Cl**; **f=Br**) anilin türevi (5 mmol) eklenir. Reaksiyon karışımı 2 saat kaynatılır. Karışıma Trietilamin (5 mmol, 0.7 mL) ve  $\text{SOCl}_2$  (6 mmol, 0.44 mL) eklenir ve 6 saat ısıtılır. Halkalaşan maleamik asitler **3** oda koşullarına kadar soğutulur. Trietilaminin aşırısı (4.1 mmol, 0.57 mL) eklenir. Karışım yarım saat karıştırıldıktan sonra 20 g buzlu su içerisine eklenip süzülür. Daha sonra etanol veya etanol-eter (1:2) de kristallendirilmeye bırakılır böylece ürün **4**, saf halde ele geçmektedir. Ürünün vakum altında kurutulmasının ardından spektal analizler gerçekleştirilir.

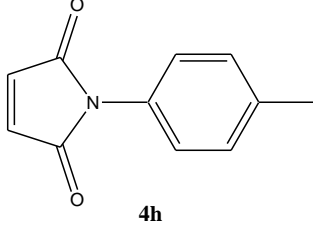
### 1-Fenil-1H-pirol-2,5-dion 4g



Verim 0.614 g, %71; sarı renkli kristaller, EN 87-88 °C; Lit. (Gaina ve Gaina 2005) EN 89-90 °C. IR (KBr)  $\nu_{\text{C=O}}$  1710  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{C=C}}$  1653  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR(400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  6.85 (2H, s), 7.34 (2H, d,  $J = 7.6$  Hz), 7.38 (2H, d,  $J = 7.6$  Hz), 7.47 (1H, t,  $J = 7.6$  Hz).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  126.1; 128.0; 129.2; 131.2; 134.2; 169.6.

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2$  (173.17) için hesaplanan C, 69.36; H, 4.07; N, 8.09; Bulunan C, 69.62; H, 4.09; N, 8.15

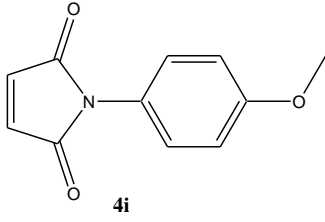
### 1-p-Tolil-1H-pirol-2,5-dion 4h



Verim 0.861 g, %92; kirli sarı renkli kristaller, EN 147-148 °C; Lit. (Gaina ve Gaina 2005) EN 145-146 °C. IR (KBr)  $\nu_{C=O}$  1720  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu_{C=C}$  1638  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR(400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  2.38 (3H, s), 6.83 (2H, s), 7.20 (2H, d, J = 8 Hz), 7.27 (2H, d, J = 8.8 Hz).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  21.2; 126.0; 128.5; 129.8; 134.2; 138.1; 169.7.

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_2$  (187.19) için hesaplanan C, 70.58; H, 4.85; N, 7.48; Bulunan C, 70.65; H, 4.65; N, 7.62

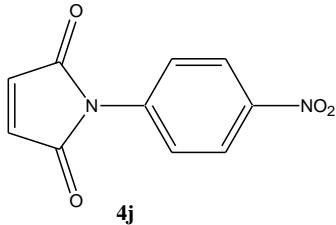
### 1-(4-Metoksifenil)-1H-pirol-2,5-dion 4i



Verim 0.945 g, %93; ohra renkli kristaller, EN 150-151 °C; Lit. (Roderick 1956) EN 148-148.5 °C. IR (KBr)  $\nu_{C=O}$  1709  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu_{C=C}$  1607  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR(400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3.83 (3H, s), 6.84 (2H, s), 6.98 (2H, d, J = 9.2 Hz), 7.23 (2H, d, J = 9.2 Hz).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  55.5; 114.5; 123.7; 127.6; 134.2; 159.2; 169.9.

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_3$  (203.19) için hesaplanan C, 65.02; H, 4.46; N, 6.89; Bulunan C, 65.32; H, 4.52; N, 6.91

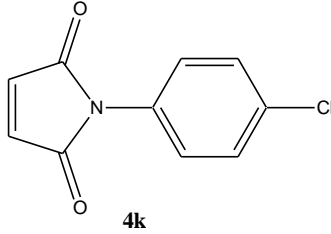
### 1-(4-nitrofenil)-1H-pirol-2,5-dion 4j



Verim 0.993 g, %91; krem renkli kristaller, EN 167-168 °C; Lit. (Gaina ve Gaina 2005) EN 168-170 °C. IR (KBr)  $\nu_{C=O}$  1717  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu_{C=C}$  1598  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR(400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  6.94 (2H, s), 7.69 (2H, d, J = 8.8 Hz), 8.34 (2H, d, J = 9.2 Hz).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  124.5; 125.5; 134.6; 137.1; 146.2; 168.5.

$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4$  (218.17) için hesaplanan C, 55.05; H, 2.77; N, 12.84; Bulunan C, 55.01; H, 2.82; N, 12.91

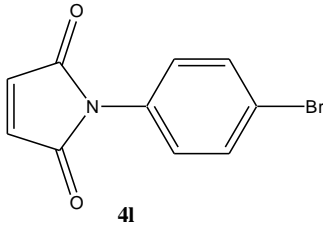
### 1-(4-Klorfenil)-1*H*-pirol-2,5-dion 4k



Verim 0.851 g, %82; açık sarı renkli kristaller, EN 116-117 °C; Lit. (Gaina ve Gaina 2005) EN 114-115 °C. IR (KBr)  $\nu_{C=O}$  1722  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu_{C=C}$  1656  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR(400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  6.86 (2H, s), 7.32 (2H, d,  $J = 8.8$  Hz), 7.44 (2H, d,  $J = 9.2$  Hz).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  127.1; 129.3; 129.7; 133.6; 134.3; 169.2.

$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{ClNO}_2$  (207.61) için hesaplanan C, 57.85; H, 2.91; N, 6.75; Bulunan C, 58.01; H, 3.02; N, 6.95

### 1-(4-Bromfenil)-1*H*-pirol-2,5-dion 4l



Verim 1.184 g, %94; açık sarı renkli kristaller, EN 126-127 °C; Lit. (Olson ve Butler 1984) EN 123-124 °C. IR (KBr)  $\nu_{C=O}$  1710  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu_{C=C}$  1636  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR(400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  6.87 (2H, s), 7.26 (2H, d,  $J = 8.8$  Hz), 7.44 (2H, d,  $J = 10.4$  Hz).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  121.6; 127.4; 130.3; 132.3; 134.3; 169.1

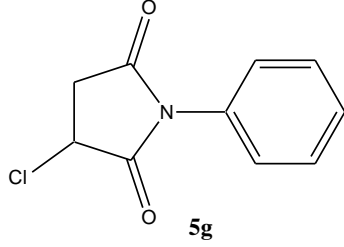
$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{BrNO}_2$  (252.06) için hesaplanan C, 47.65; H, 2.40; N, 5.56; Bulunan C, 48.01; H, 2.70; N, 5.58

### 3.2.3 3-Kloro-1-arilsuksinimidlerin 5 sentezi

#### Genel Prosedür:

THF(15 mL) içerisindeki maleik anhidride **2a** (R=H) anilin türevi **1** (5 mmol) eklenir ve 2 saat boyunca karıştırılır. Trietilamin(5 mmol, 0.7 mL) ve  $\text{SOCl}_2$ (6 mmol, 0.44 mL) eklenerek karışım 6 saat boyunca kaynatılır. Çözücü uçurulur ve karışım buzlu suya boşaltılır (20 g). Oluşan amorf katı **5** süzülür vakum altında kurutulur. THF-ether (1:2) ile kristallenme için bırakılır.

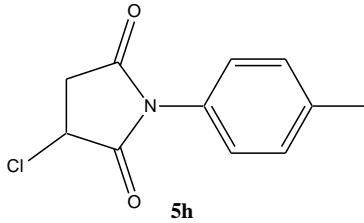
### 3-Kloro-1-fenilsuksinimid 5g



Verim 0.755 g, %72; kahvemsi toz, EN 114-116, Lit. (Kumar ve ark. 1986) EN 115 °C. IR (KBr)  $\nu_{C=O}$  1722  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3.09 (1H, dd, J = 18.8; 4 Hz), 3.48 (1H, dd, J = 18.8; 9.2 Hz), 4.79 (1H, dd, J = 9.2; 4.4 Hz), 7.31 (2H, d, J = 7.2 Hz), 7.41-7.51 (3H, m).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  39.4; 48.9; 126.3; 129.2; 129.3; 131.2; 171.9; 172.0.

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{ClNO}_2$  (209.63) için hesaplanan C, 57.30; H, 3.85; N, 6.68; Bulunan C, 57.45; H, 3.95; N, 6.80.

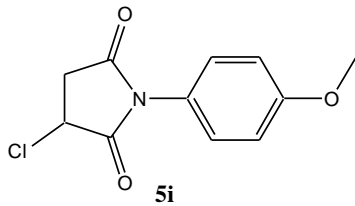
### 3-Kloro-1-p-tolilsuksinimid 5h



Verim 0.850 g, %76; sarı toz, EN 157-158 °C, Lit. (Gaina ve Gaina 2005) EN 157-158 °C. IR (KBr)  $\nu_{C=O}$  1720  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  2.39 (3H, s), 3.07 (1H, dd, J = 18.8; 4.4 Hz), 3.46 (1H, dd, J = 18.8; 8.8 Hz), 4.77 (1H, dd, J = 8.8; 4.4 Hz), 7.18 (2H, d, J = 8.4 Hz), 7.29 (2H, d, J = 8.4 Hz).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  21.3; 39.4; 48.9; 126.0; 128.5; 130.0; 139.4; 172.1; 172.2.

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{ClNO}_2$  (223.66) için hesaplanan C, 59.07; H, 4.51; N, 6.26; Bulunan C, 59.17; H, 4.50; N, 6.46.

### 3-Kloro-1-(4-metoksifenil)suksinimid 5i

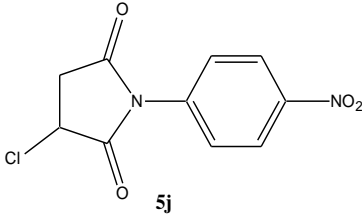


Verim 0.911 g, %76; kahverengi toz, EN 145-146, Lit. (Gaina ve Gaina 2005) EN 144-145.5 °C. IR (KBr)  $\nu_{C=O}$  1712  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3.07 (1H, dd, J = 18.8; 4.0 Hz), 3.46 (1H, dd, J = 18.8; 8.4 Hz), 3.83 (3H, s), 4.77 (1H, dd, J = 8.4; 4.0 Hz), 6.99 (2H, d, J = 8.8 Hz), 7.22

(2H, d, J = 8.8 Hz).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  39.3; 48.9; 55.5; 114.6; 123.7; 127.5; 159.9; 172.2; 172.3.

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{ClNO}_3$  (239.66) için hesaplanan C, 55.13; H, 4.21; N, 5.84; Bulunan C, 54.95; H, 4.19; N, 6.01

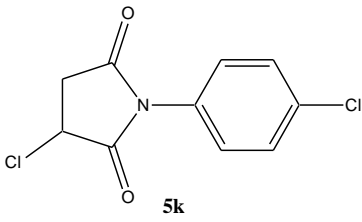
### 3-Kloro-1-(4-nitrofenil)suksinimid 5j



Verim 0.611 g, %48; kahve renkli toz, EN 167-170, Lit. (Gaina ve Gaina 2005) EN 173-174 °C. IR (KBr)  $\nu_{\text{C=O}}$  1722  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3.16 (1H, dd, J = 19.2; 4.4 Hz), 3.50 (1H, dd, J = 19.2; 8.4 Hz), 4.84 (1H, dd, J = 8.4; 4.4 Hz), 7.63 (2H, d, J = 9.2 Hz), 8.37 (2H, d, J = 9.2 Hz).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  39.4; 48.7; 124.6; 126.8; 134.6; 136.5; 171.1; 171.2.

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{ClN}_2\text{O}_4$  (254.63) için hesaplanan C, 47.17; H, 2.77; N, 11.00; Bulunan C, 47.30; H, 2.78; N, 11.15

### 3-Kloro-1-(4-klorofenil)suksinimid 5k



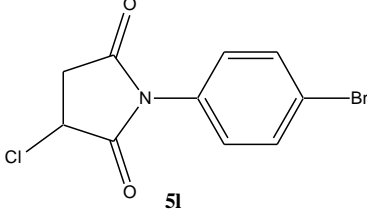
Verim 0.659 g, %54; krem toz, EN 151-152, Lit. (Gaina ve Gaina 2005) EN 153-154 °C. IR (KBr)  $\nu_{\text{C=O}}$  1722  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3.10 (1H, dd, J = 19.2; 4.4 Hz), 3.49 (1H, dd, J = 19.2; 8.8 Hz), 4.78 (1H, dd, J = 8.8; 4.4 Hz) 7.29 (2H, d, J = 9.2 Hz), 7.47 (2H, d, J = 9.2 Hz).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  39.3; 48.8; 127.5; 129.6; 135.0; 171.1(2 C).

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Cl}_2\text{NO}_2$  (244.07) için hesaplanan C, 49.21; H, 2.89; N, 5.74; Bulunan C, 49.10; H, 2.90; N, 6.00.



### 1-(4-Bromofenil)-3-klorosuksinimid 5l

Verim 0.779 g, %54; krem toz, EN 162-163 °C. IR (KBr)  
 $\nu_{C=O}$  1720  $\text{cm}^{-1}$ ;



$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3.09 (1H, dd,  $J = 18.8$ ; 4.4 Hz), 3.48 (1H, dd,  $J = 18.8$ ; 8.8 Hz), 4.78 (1H, dd,  $J = 8.8$ ; 4.4 Hz) 7.23 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz), 7.63 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz).  
 $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  39.4; 48.8; 123.1; 127.7; 130.1; 132.5; 171.6 (2 C).

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{BrClNO}_2$  (288.53) için hesaplanan C, 41.63; H, 2.45; N, 4.85; Bulunan C, 41.42; H, 2.50; N, 5.05.

### 3.2.4 4-Fenil-1-aril-2,5-dihidro-1H-imidazol 3-oksitlerin 6a-g sentezi

#### Genel Prosedür 1:

İmidazolin 3-oksitler literatürde yeralan prosedüre göre hazırlanmıştır (Coşkun ve Asutay 1997, Coşkun ve Asutay 1999, Coşkun ve Çetin 2009, Kaplan G 2012)

#### 1-(4-Metoksifenil)-4-fenil-2,5-dihidro-1H-imidazol 3-oksit 6a

EN 189-190 °C; Lit. (Coşkun ve Asutay 1997, 1999) EN 189-190 °C.

#### 4-Fenil-1-p-tolil-2,5-dihidro-1H-imidazol 3-oksit 6b

EN 223-224 °C; Lit. (Coşkun ve Asutay 1997, 1999) EN 223-224 °C.

#### 1,4-Difenil-2,5-dihidro-1H-imidazol 3-oksit 6c

EN 206-207.5 °C; Lit. (Coşkun ve Asutay 1997, 1999) EN 186-187 °C.

**1-(4-Nitrofenil)-4-Fenil-2,5-dihidro-1H-imidazolin 3-oksit 6d**

EN 245-246 °C; Lit. (Kaplan G, 2012) EN 245-246 °C

**1-(3-Nitrofenil)-4-Fenil-2,5-dihidro-1H-imidazolin 3-oksit 6e**

EN 227-228 °C; Lit. (Kaplan G, 2012) EN 226-227 °C

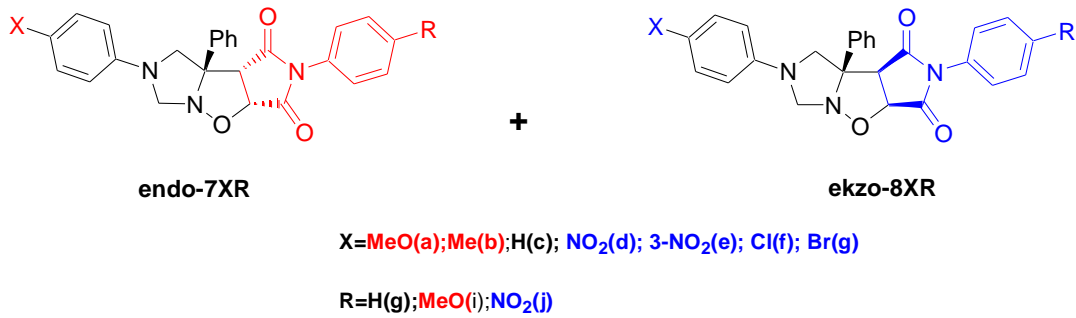
**1-(4-Klorofenil)-4-fenil-2,5-dihidro-1H-imidazol 3-oksit 6f**

EN 231-232 °C; Lit. (Coşkun ve Çetin 2009) EN 230-232 °C

**1-(4-Bromofenil)-4-fenil-2,5-dihidro-1H-imidazol 3-oksit 6g**

EN 236-237 °C; Lit. (Coşkun ve Çetin 2009) EN 234-236 °C

**3.2.5 1,3-Diarilimidazolin-3-oksitler 6a-g (a=MeO; b=Me; c= H; d=4-NO<sub>2</sub>; e=3-NO<sub>2</sub>; f=Cl; g=Br) ile N-Aril maleimidlerin 4g,i,j (g=H; i=MeO; j=NO<sub>2</sub>) dipolar halkatılması sonucu oluşan endo ve ekzo ürünler**



**Genel Prosedür:**

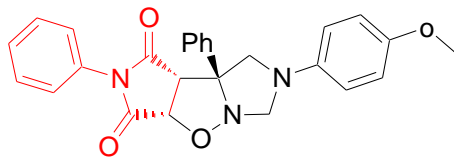
Çözücü içerisindeki imidazolin 3-oksit 6 (0.12 mmol) çözeltisine N-arilmaleimid 4 (0.48 mmol) eklenerek bir süre karıştırılarak ısıtılır. Bu sürenin sonunda çözücü uçurulur ve ürünler kolon kromatografisi ile petroleteri ve etilasetat çözücü karışımından yararlanılarak izole edilir. Ele geçen ürünler eter veya etanolden kristallendirilir.

## Endo ve Ekzo ürünlerin yükseltgenmelerine yönelik prosedür :

KMnO<sub>4</sub> (3 mmol) ve FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O (1 mmol) havanda iyice toz haline getirildikten sonra buz banyosunda soğutulur. Üzerine 1 damla su ve diklorometan (2.5 mL) eklenir. Soğutulmaya devam edilir. Halkakatılma ürünü (0.25 mmol) eklenerek, oda koşullarında 15 dakika karıştırılır. Daha sonra karışım selitten tersiyer bütillalkol yardımıyla süzülür. Çözücü uçurulur ve ürün %5'lik metanol-su sistemiyle preparatif TLC'ye uygulanarak ayrılır.

### 3.2.5.1 1,3-Diarilimidazolin-3-oksitler 6a-g (a=MeO; b=Me; c=H; d=4-NO<sub>2</sub>; e=3-NO<sub>2</sub>; f=Cl; g=Br) ile N-aril maleimidlerin 4g (g=H) dipolar halkatılması sonucu oluşan *endo* ve *ekzo* ürünler

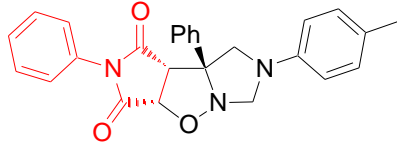
#### Endo-5-(4-Metoksi-fenil)-2,3b-difenil-hekzahidro-7-oksa-2,5,6a-triaza siklopenta[a]pentalen-1,3-dion, 7ag



**endo-7ag ( X=MeO; R=H)**

Verim 0.020 g, %38; beyaz kristaller; EN 175-176<sup>o</sup>C; Lit. (Coşkun ve ark 2006) EN 182-183<sup>o</sup>C; IR (KBr)  $\nu_{C=O}$  1715 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  3.06 (1H, d, J = 9.6 Hz), 3.76 (3H, s), 4.02 (1H, d, J = 8.4 Hz), 4.45 (1H, d, J = 9.2 Hz), 4.56 (1H, d, J = 10.0 Hz), 4.64 (1H, d, J = 9.2 Hz), 5.16 (1H, d, J = 8.4 Hz), 6.57 (2H, d, J = 9.2 Hz), 6.82 (2H, d, J = 9.2 Hz), 6.91 (2H, d, J = 9.6 Hz), 7.2-7.25 (3H, m), 7.35 (1H, t, J = 7.2 Hz), 7.44 (2H, t, J = 8.0 Hz), 7.66 (2H, d, J = 8.4 Hz). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  54.6; 55.7; 59.6; 75.7; 80.5; 80.7; 115.0; 116.1; 125.6; 126.3; 128.1; 128.7; 129.0; 129.1; 131.1; 139.1; 141.3; 153.9; 172.8; 174.0. C<sub>26</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (441.48) için hesaplanan C, 70.73; H, 5.25; N, 9.52; Bulunan C, 70.91; H, 5.27; N, 9.37.

**Endo-2,3b-Difenil-5-p-tolil-hekzahidro-7-oksa-2,5,6a-triaza siklopenta[a]pentalen-1,3-dion, 7bg**



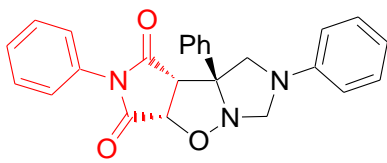
**endo-7bg ( X=Me; R=H)**

Verim 0.028 g, %55; krem renkli kristaller; EN 185-186°C; Lit. (Coşkun ve ark 2006) 185-186°C; IR (KBr)  $\nu_{C=O}$  1709  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$  2.27 (3H, s), 3.11 (1H, d, J = 10.0 Hz), 4.02 (1H, d, J = 8.8 Hz), 4.50 (1H, d, J = 9.2 Hz), 4.60 (1H, d, J = 10.0 Hz), 4.66 (1H, d, J = 9.2 Hz), 5.15 (1H, d, J = 8.4 Hz), 6.52 (2H, d, J = 8.4 Hz), 6.89 (2H, d, J = 7.2 Hz), 7.05 (2H, d, J = 7.6 Hz), 7.19-7.27 (3H, m), 7.35 (1H, t, J = 8.0 Hz), 7.44 (2H, t, J = 7.6 Hz), 7.67 (2H, d, J = 8.4 Hz).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  20.4; 53.9; 59.5; 75.0; 80.4; 80.6; 114.8; 125.6; 126.3; 128.1; 128.7; 129.0; 129.1; 129.5; 130.0; 131.1; 141.3; 142.7; 172.8; 173.9.

$\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_3$  (425.48) için hesaplanan C, 73.39; H, 5.45; N, 9.88; Bulunan C, 73.29; H, 5.52; N, 10.43.

**Endo-2,3b,5-trifenil-hekzahidro-7-oksa-2,5,6a-triaza siklopenta[a]pentalen-1,3-dion, 7cg**



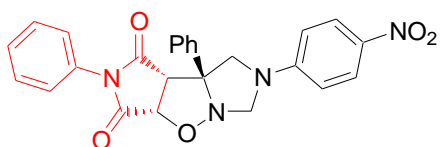
**endo-7cg ( X;R=H)**

Verim 0.024 g, %49; Krem renkli kristaller; EN 177-178°C; IR (KBr)  $\nu_{C=O}$  1712  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3.18 (1H, d, J = 10.0 Hz), 4.03 (1H, d, J = 8.4 Hz), 4.56 (1H, d, J = 9.6 Hz), 4.63 (1H, d, J = 9.6 Hz), 4.68 (1H, d, J = 9.6 Hz), 5.16 (1H, d, J = 8.4 Hz), 6.61 (2H, d, J = 8.0 Hz), 6.87-

6.91 (3H, m), 7.19-7.27(5H, m), 7.36 (1H, t, J = 7.2 Hz), 7.47 (2H, t, J = 7.6 Hz), 7.67 (2H, d, J = 7.2 Hz).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  53.6; 59.5; 74.6; 80.2; 80.6; 114.6; 120.1; 125.6; 126.2; 128.2; 128.7; 129.0; 129.1; 129.5; 131.0; 141.2; 144.9; 172.8; 173.8.

$\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3$ (411.45) için hesaplanan C, 72.98; H, 5.14; N, 10.21; Bulunan C, 72.67; H, 5.16; N, 10.61.

**Endo-5-(4-Nitro-fenil)-2,3b-difenil-hekzahidro-7-oksa-2,5,6a-triaza  
siklopenta[a]pentalen-1,3-dion, 7dg**



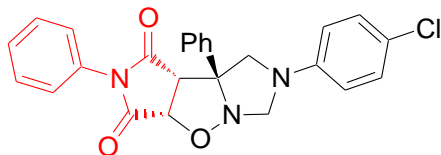
**endo-7dg ( X=NO<sub>2</sub>, R=H)**

Verim 0.036 g, % 65; krem renkli kristaller; EN 148-149 °C; IR (KBr)  $\nu_{C=O}$  1704  $\text{cm}^{-1}$ ;

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  3.70 (1H, d, J = 10 Hz), 4.09 (1H, d, J = 8.0 Hz), 4.40 (1H, d, J = 10.4 Hz), 4.76 (2H, q, J = 10.4 Hz), 5.18 (1H, d, J = 8.0 Hz), 6.52 (2H, d, J = 9.2 Hz), 7.04-7.06 (2H, m), 7.35-7.46 (6H, m), 7.67 (2H, d, J=7.2 Hz), 8.14 (2H, d, J=9.2 Hz).

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  53.1; 59.3; 72.1; 78.6; 79.9; 112.3; 125.5; 125.8; 126.1; 128.7; 129.1; 129.2; 129.3; 130.7; 139.5; 139.8; 149.3; 171.8; 172.6.

**Endo-5-(4-Kloro-fenil)-2,3b-difenil-hekzahidro-7-oksa-2,5,6a-triaza  
siklopenta[a]pentalen-1,3-dion, 7fg**



**endo-7fg ( X=Cl; R=H)**

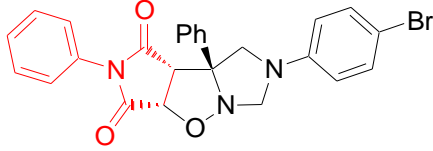
Verim 0.056 g, %52; krem renkli kristaller; EN 186-187°C; IR (KBr)  $\nu_{C=O}$  1715  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR

(400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3.19 (1H, d, J = 10.4 Hz), 4.04 (1H, d, J = 8.4 Hz), 4.54 (1H, d, J = 9.6 Hz), 4.57 (1H, d, J = 10.4 Hz), 4.64 (1H, d, J = 9.2 Hz), 5.16 (1H, d, J = 8.4 Hz), 6.52 (2H, d, J = 8.8 Hz),

6.91 (2H, d, J = 9.6 Hz), 7.20 (2H, d, J = 8.8 Hz), 7.24-7.30 (3H, m), 7.36 (1H, t, J = 7.6 Hz), 7.45 (2H, t, J = 8.0 Hz), 7.66 (2H, d, J = 8.0 Hz).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  53.7; 74.5; 77.03; 80.1; 80.5; 115.7; 125.2; 125.5; 126.1; 128.3; 128.8; 129.0; 129.1; 129.4; 130.9; 140.9; 143.5; 172.7; 173.6.

$\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{ClN}_3\text{O}_3$  (445.9) için hesaplanan C, 67.34; H, 4.52; N, 9.42; Bulunan C, 67.19; H, 4.48; N, 9.88.

**Endo-5-(4-Bromofenil)-2,3b-difenil-hekzahidro-7-oksa-2,5,6a-triaza  
siklopenta[a]pentalen-1,3-dion, 7gg**



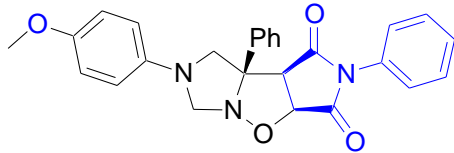
**endo-7gg (X=Br; R=H)**

Verim 0.060 g, %51; krem renkli kristaller; EN 194-195°C; IR (KBr)  $\nu_{C=O}$  1715  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3.20 (1H, d, J = 10.0 Hz), 4.04 (1H, d, J = 8.8 Hz), 4.54 (1H, d, J = 9.2 Hz), 4.56 (1H, d, J = 9.6 Hz), 4.64 (1H, d, J = 9.6 Hz), 5.16 (1H, d, J = 8.4 Hz), 6.47 (2H, d, J = 8.8 Hz), 6.90 (2H, d, J = 8.8 Hz), 7.27-7.31 (3H, m), 7.33-7.38 (3H, m), 7.45 (2H, t, J = 8.0 Hz), 7.66 (2H, d, J = 7.6 Hz).

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  53.6; 74.3; 77.03; 80.1; 80.6; 112.4; 116.1; 125.5; 126.0; 128.3; 128.8; 129.0; 129.1; 130.9; 132.3; 140.9; 143.9; 172.7; 173.5.

$\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{BrN}_3\text{O}_3$  (490.35) için hesaplanan C, 61.24; H, 4.11; N, 8.57; Bulunan C, 61.64; H, 4.54; N, 8.39.

**Ekzo-5-(4-Metoksi-fenil)-2,3b-difenil-hekzahidro-7-oksa-2,5,6a-triaza  
siklopenta[a]pentalen-1,3-dion, 8ag.**



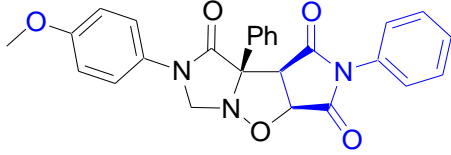
**ekzo-8ag (X=MeO; R=H)**

Verim 0.009 g, %17; krem renkli kristaller; EN 172-173°C; Lit (Coşkun ve ark. 2006) EN 120-121°C; IR (KBr)  $\nu_{C=O}$  1722  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3.74 (3H, s), 3.81 (1H, d, J = 8.4 Hz), 3.99 (1H, d, J = 7.6 Hz), 4.13 (1H, d, J = 8.4 Hz), 4.53 (1H, d, J = 10.4 Hz), 4.77 (1H, d, J = 10.4 Hz), 5.18 (1H, d, J = 7.6 Hz), 6.46 (2H, d, J = 8.8 Hz), 6.83 (2H, d, J = 8.8 Hz), 6.99 (2H, d, J = 7.6 Hz), 7.30-7.40 (6H, m), 7.57 (2H, d, J = 7.2 Hz).

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  55.8; 56.7; 56.9; 71.3; 77.03; 80.6; 113.0; 115.1; 125.9; 126.3; 128.8; 128.9; 129.0; 129.1; 131.0; 135.8; 140.3; 152.0; 171.0; 173.8.

$\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_4$  (441.48) için hesaplanan C, 70.73; H, 5.25; N, 9.52; Bulunan C, 70.96; H, 5.22; N, 10.03.

**Ekzo-5-(4-Metoksi-fenil)-2,3b-difenil-hekzahidro-7-oksa-2,5,6a-triaza siklopenta[a]pentalen-1,3,4-dion, 8''ag**

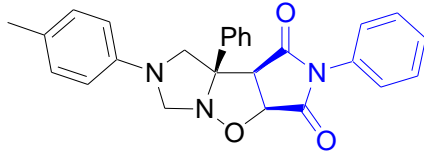


**8''ag (X=MeO; R=H)**

Verim 0.010 g, %10; krem renkli toz halinde kristaller; EN 209-210 °C; IR (KBr)  $\nu_{C=O}$  1728, 1691  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3.80 (3H, s), 4.51 (1H, d, J = 7.6 Hz), 4.96 (1H, d, J = 11.2 Hz), 5.12 (1H, d, J = 11.2 Hz), 5.18 (1H, d, J = 7.6 Hz), 6.92 (2H, d, J = 8.8 Hz), 7.08 (2H, d, J = 8.8 Hz), 7.36-7.43 (8H, m), 7.71 (2H, d, J = 6.8 Hz).

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  54.7; 55.5; 68.9; 81.5; 114.5; 121.7; 125.9; 128.8; 129.1; 129.2; 129.7; 129.7; 129.8; 129.9; 131.0; 157.5; 169.5; 170.2; 173.5.

**Ekzo-2,3b-Difenil-5-p-tolil-hekzahidro-7-oksa-2,5,6a-triaza siklopenta[a]pentalen-1,3-dion, 8bg**



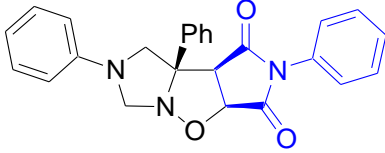
**ekzo-8bg (X=Me; R=H)**

Verim 0.020 g, %39; krem renkli kristaller; EN 178-179°C; Lit. (Coşkun ve ark. 2006) EN 177-178°C; IR (KBr)  $\nu_{C=O}$  1718  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  2.24 (3H, s), 3.79 (1H, d, J = 8.8 Hz), 3.97 (1H, d, J = 7.6 Hz), 4.16 (1H, d, J = 8.8 Hz), 4.53 (1H, d, J = 11.2 Hz), 4.79 (1H, d, J = 11.2 Hz),

5.16 (1H, d, J = 7.6 Hz), 6.42 (2H, d, J = 8.4 Hz), 7.00-7.05 (4H, m), 7.31-7.40 (6H, m), 7.57 (2H, d, J = 7.2 Hz).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  20.3; 56.5; 56.6; 70.8; 80.5; 112.0; 125.9; 126.3; 126.6; 128.8; 128.9; 129.0; 129.1; 129.9; 131.0; 135.8; 143.4; 171.0; 173.9.

$\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_3$  (425.48) için hesaplanan C, 73.39; H, 5.45; N, 9.88; Bulunan C, 72.92; H, 5.32; N, 9.96.

**Ekzo-2,3b,5-trifenil-hekzahidro-7-oksa-2,5,6a-triaza siklopenta[a]pentalen-1,3-dion, 8cg**



**ekzo-8cg (X;R=H)**

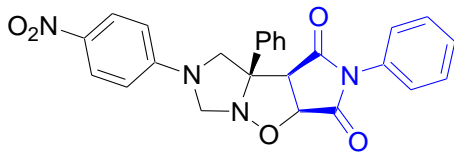
Verim 0.018 g, %37; beyaz iğne şeklinde kristaller; EN 208-209°C; IR (KBr)  $\nu_{C=O}$  1715  $\text{cm}^{-1}$ ;

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3.80 (1H, d, J = 8.8 Hz), 3.98 (1H, d, J = 7.2 Hz), 4.21 (1H, d, J = 8.8 Hz), 4.55 (1H, d, J = 11.2 Hz), 4.82 (1H, d, J = 11.2 Hz), 5.17 (1H, d, J = 7.2 Hz), 6.49 (2H, d, J = 8.0 Hz), 6.74 (1H, t, J = 7.2 Hz), 7.02-7.25 (3H, m), 7.32-7.41 (7H, m), 7.57 (2H, d, J = 7.2 Hz),

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  56.2; 56.5; 70.4; 76.9; 80.5; 112.0; 117.4; 125.9; 126.3; 128.8; 129.0; 129.1; 129.2; 129.4; 131.0; 135.6; 145.3; 170.9; 173.9.

$\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3$  için hesaplanan C, 72.98; H, 5.14; N, 10.21; Bulunan C, 73.39; H, 5.16; N, 10.08.

**Ekzo-5-(4-Nitro-fenil)-2,3b-difenil-hekzahidro-7-oksa-2,5,6a-triaza siklopenta[a]pentalen-1,3-dion, 8dg**



**ekzo-8dg (X=NO<sub>2</sub>; R=H)**

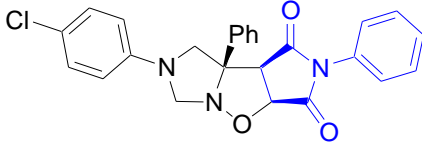
Verim 0.035 g, %.63, sarı renkli kristaller; EN 214-215 °C ; IR (KBr)  $\nu_{C=O}$  1724  $\text{cm}^{-1}$ ;

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  3.82 (1H, d, J = 9.2 Hz), 3.95 (1H, d, J = 7.2 Hz), 4.27 (1H, d, J = 9.6 Hz), 4.53 (1H, d, J = 11.2 Hz), 4.86-4.89 (2H, m), 5.15 (1H, d, J = 7.6 Hz), 5.43 (1H, t, J = 7.6 Hz), 6.39 (2H, d, J=9.2 Hz), 6.54 (1H, d, J = 8.8 Hz), 6.99 (2H, d, J=9.6 Hz), 7.29-7.36 (4H, m), 7.43-7.40 (3H, m).

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  56.0; 69.8; 80.6; 110.6; 111.0; 125.8; 126.3; 126.5; 126.8; 129.0; 129.2; 129.3; 129.6; 130.9; 131.6; 134.7; 138.3; 149.4; 170.4; 173.4.



**Ekzo-5-(4-Kloro-fenil)-2,3b-difenil-hekzahidro-7-oksa-2,5,6a-triaza  
siklopenta[a]pentalen-1,3-dion, 8fg**



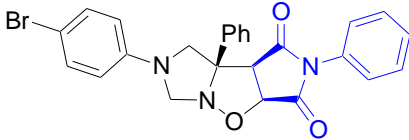
ekzo-8fg (X=Cl;R=H)

Verim 0.018 g, %33; beyaz renkli kristaller; EN 169-170°C; IR (KBr)  $\nu_{C=O}$  1717  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3.78 (1H, d, J = 8.4 Hz), 3.98 (1H, d, J = 7.6 Hz), 4.18 (1H, d, J = 8.4 Hz), 4.53 (1H, d, J = 11.2 Hz), 4.79 (1H, d, J = 11.2 Hz), 5.18 (1H, d, J = 7.6 Hz), 6.41 (2H, d, J = 9.2 Hz), 7.03 (2H, d, J = 9.2 Hz), 7.34-7.42 (8H, m), 7.56 (2H, d, J = 7.2 Hz).

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  56.3; 56.4; 70.5; 76.9; 80.6; 113.1; 122.3; 125.9; 126.2; 128.8; 129.1; 129.16; 129.21; 131.0; 135.4; 144.0; 170.8; 173.7.

$\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{ClN}_3\text{O}_3$  (445.9) için hesaplanan C, 67.34; H, 4.52; N, 9.42; Bulunan C, 67.77; H, 4.43; N, 9.08.

**Ekzo-5-(4-Bromo-fenil)-2,3b-difenil-hekzahidro-7-oksa-2,5,6a-triaza  
siklopenta[a]pentalen-1,3-dion, 8gg**



ekzo-8gg (X=Br;R=H)

Verim 0.020 g, %34; beyaz renkli kristaller; EN 173-174°C; IR (KBr)  $\nu_{C=O}$  1717  $\text{cm}^{-1}$ ;

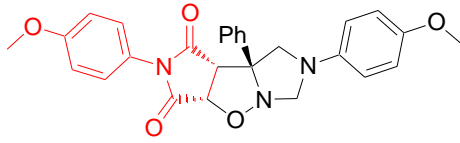
$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3.76 (1H, d, J = 8.4 Hz), 3.97 (1H, d, J = 7.2 Hz), 4.18 (1H, d, J = 8.4 Hz), 4.51 (1H, d, J = 10.8 Hz), 4.78 (1H, d, J = 10.8 Hz), 5.18 (1H, d, J = 7.2 Hz), 6.36 (2H, d, J = 8.8 Hz), 7.03 (2H, d, J = 8.8 Hz), 7.2-7.38 (8H, m), 7.56 (2H, t, J = 7.2 Hz).

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  56.3; 56.4; 70.4; 76.9; 80.6; 109.4; 113.6; 125.9; 126.3; 128.8; 129.1; 129.17; 129.23; 131.0; 132.1; 135.4; 144.3; 170.8; 173.7.

$\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{BrN}_3\text{O}_3$  (490.35) için hesaplanan C, 61.24; H, 4.11; N, 8.57; Bulunan C, 61.16; H, 4.01; N, 8.76.

**3.2.5.2 1,3-Diarilimidazolin-3-oksitler 6a-g (a=MeO; b=Me; c=H; d=NO<sub>2</sub>; e=3-NO<sub>2</sub>; f=Cl; g=Br) ile N-Aril maleimidlerin 4i (b=MeO) dipolar halkatılması sonucu oluşan Endo ve Ekzo ürünler**

**Endo-2,5-bis-(4-Metoksi-fenil)-3b-fenil-hekzahidro-7-okza-2,5,6a-triaza-siklopenta[a]pentalen-1,3-dion, 7ai.**



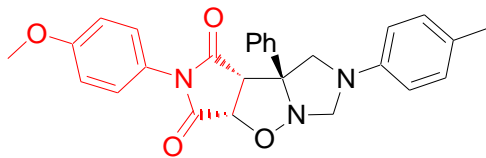
**endo-7ai ( X;R=MeO)**

Verim 0.028 g, %49; beyaz renkli kristaller; EN 192-193 °C; IR (KBr)  $\nu_{C=O}$  1715  $\text{cm}^{-1}$ ; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  3.052 (1H, d, J = 10.0 Hz), 3.75 (3H, s), 3.77 (3H, s), 4.02 (1H, d, J = 8.4 Hz), 4.45 (1H, d, J = 9.2 Hz), 4.56 (1H, d, J = 10.0 Hz), 4.64 (1H, d, J = 9.2 Hz), 5.15 (1H, d, J = 8.4 Hz), 6.57 (2H, d, J = 9.2 Hz), 6.73 (2H, d, J = 9.6 Hz), 6.82 (2H, d, J = 9.2 Hz), 6.83 (2H, d, J = 9.6 Hz), (3H, m), 7.35 (1H, t, J = 7.2 Hz), 7.44 (2H, t, J = 8.0 Hz), 7.66 (2H, d, J = 8.4 Hz).

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  54.6; 55.4; 55.7; 59.5; 75.6; 80.5; 80.7; 114.3; 114.9; 116.1; 123.7; 125.6; 127.5; 128.1; 129.1; 139.1; 141.4; 153.8; 159.5; 173.1; 174.3.

C<sub>27</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub> (471.5) için hesaplanan C, 68.78; H, 5.34; N, 8.91; Bulunan C, 68.90; H, 5.38; N, 8.84

**Endo-2,3b-Difenil-5-p-tolil-hekzahidro-7-okza-2,5,6a-triaza-siklopenta[a]pentalen-1,3-dion, 7bi**



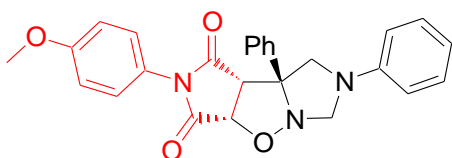
**endo-7bi ( X=Me; R=MeO)**

Verim 0.030 g, %55; beyaz renkli kristaller; EN 184-185°C IR (KBr)  $\nu_{C=O}$  1708  $\text{cm}^{-1}$ ; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  2.28 (3H, s), 3.11 (1H, d, J = 10.0 Hz), 3.75 (3H, s), 4.01 (1H, d, J = 8.4 Hz), 4.49 (1H, d, J = 9.2 Hz), 4.59 (1H, d, J = 10.4 Hz), 4.65 (1H, d, J = 9.2 Hz), 5.14 (1H, d, J = 8.8 Hz), 6.52 (2H, d, J = 8.4 Hz), 6.72 (2H, d, J = 8.8 Hz), 6.80 (2H, d, J = 9.2 Hz), 7.06 (2H, d, J = 8.4 Hz), 7.35 (1H, t, J = 8.0 Hz), 7.44 (2H, t, J = 7.6 Hz), 7.67 (2H, d, J

= 8.4 Hz).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  20.5; 53.9; 55.4; 59.4; 75.0; 80.3; 80.6; 114.3; 114.7; 123.7; 125.6; 127.5; 128.1; 129.1; 129.5; 130.01; 141.3; 142.7; 159.5; 173.0; 174.2.

$\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_4$  (455.51) için hesaplamalar C, 71.19; H, 5.53; N, 9.22; Bulunan C, 69.92; H, 5.51; N, 8.92.

**Endo-2,3b,5-trifenil-hekzahidro-7-okza-2,5,6a-triaza-siklopenta[a]pentalen-1,3-dion, 7ci.**



**endo-7ci (X=H; R=MeO)**

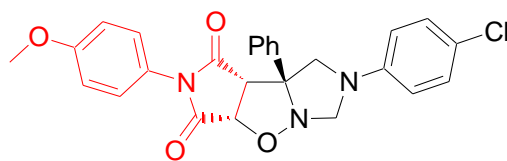
Verim 0.030 g, %57; sarı renkli kristaller; EN 173-174°C; IR (KBr)  $\nu_{\text{C=O}}$  1707  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3.18 (1H, d, J = 10.0 Hz), 3.74 (3H, s), 4.03 (1H, d, J = 8.8 Hz), 4.56 (1H, d, J = 9.2 Hz), 4.62 (1H, d, J = 10.4 Hz), 4.68 (1H, d, J = 9.2 Hz), 5.15 (1H, d, J = 8.4 Hz), 6.61 (2H, d, J = 9.2 Hz), 6.79 (2H, d, J = 8.8 Hz), 6.89 (1H, t, J = 7.6 Hz), 7.45 (2H, t, J = 7.6 Hz), 7.67 (2H, d, J = 7.2 Hz).

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  53.5; 55.4; 59.4; 74.5; 80.2; 80.5; 114.3; 114.6; 120.1; 123.6; 125.6; 127.5; 128.2; 129.1; 129.6; 141.2; 144.9; 159.5; 173.0; 174.0.

$\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_4$  (441.48) için hesaplanan C, 70.73; H, 5.25; N, 9.52; Bulunan C, 70.64; H, 5.03; N, 9.70.

**Endo-5-(4-Kloro-fenil)-2,3b-difenil-hekzahidro-7-okza-2,5,6a-triaza-siklopenta[a]pentalen-1,3-dione, 7fi**

Verim 0.031 g, %54; beyaz renkli kristaller; EN 190-191 °C; IR (KBr)  $\nu_{\text{C=O}}$  1715  $\text{cm}^{-1}$ ;



**endo-7fi (X=Cl; R=MeO)**

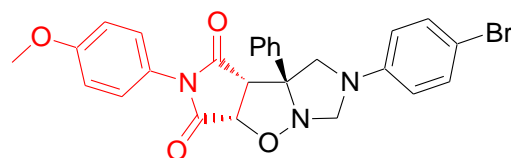
$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3.18 (1H, d, J = 10.4 Hz), 3.77 (3H, s), 4.03 (1H, d, J = 8.4 Hz), 4.53 (1H, d, J = 9.2 Hz), 4.56 (1H, d, J = 10.4 Hz), 4.64 (1H, d, J = 9.2 Hz), 5.15 (1H, d, J = 8.4 Hz), 6.52 (2H, d, J = 8.4 Hz), 6.77

(2H, d, J = 8.8 Hz), 6.81 (2H, d, J = 8.8 Hz), 7.21 (2H, d, J = 8.4 Hz), 7.36 (1H, t, J = 7.6 Hz), 7.44 (2H, t, J = 8.0 Hz), 7.66 (2H, d, J = 8.0 Hz). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 53.7; 55.5; 59.3; 74.4; 80.1; 80.5; 114.3; 115.6; 123.5; 125.1; 125.5; 127.3; 128.3; 129.1; 129.4; 140.9; 143.5; 159.6; 173.0; 173.9.

C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (475.92) için hesaplanan C, 65.62; H, 4.66; N, 8.83; Bulunan C, 65.67; H, 4.59; N, 8.72.

**Endo-5-(4-Bromo-fenil)-2,3b-difenil-hekzahidro-7-okza-2,5,6a-triaza-siklopenta[a]pentalen-1,3-dion, 7gi.**

Verim 0.032 g, %52; turuncu renkli kristaller; EN 190-191°C; IR (KBr) ν<sub>C=O</sub> 1715 cm<sup>-1</sup>;



**endo-7gi (X=Br; R=MeO)**

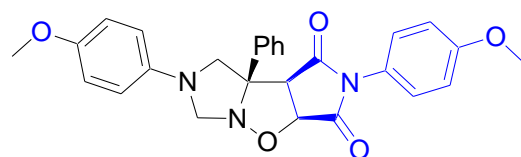
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 3.19 (1H, d, J = 10.0 Hz), 3.77 (3H, s), 4.03 (1H, d, J = 8.4 Hz), 4.53 (1H, d, J = 9.6 Hz), 4.55 (1H, d, J = 10.0 Hz), 4.63 (1H, d, J = 9.2 Hz), 5.15 (1H, d, J = 8.4 Hz), 6.46 (2H, d, J = 8.8 Hz), 6.76-

6.83 (4H, m), 7.33-7.38 (3H, m), 7.44 (2H, t, J = 7.6 Hz), 7.65 (2H, d, J = 7.6 Hz). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ 53.6; 55.5; 59.7; 74.3; 80.0; 80.4; 112.3; 114.3; 116.0; 123.5; 125.25; 127.3; 128.3; 129.1; 132.3; 140.9; 143.9; 159.6; 173.0; 173.8.

C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>BrN<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (520.37) için hesaplanan C, 60.01; H, 4.26; N, 8.07; Bulunan C, 59.82; H, 4.78; N, 8.51.

**Ekzo-2,5-Bis-(4-metoksi-fenil)-3b-fenil-hekzahidro-7-okza-2,5,6a-triaza-siklolopenta[a]pentalen-1,3-dion, 8ai**

Verim 0.017 g, %30; krem renkli kristaller; EN 179-180°C; IR (KBr) ν<sub>C=O</sub> 1721 cm<sup>-1</sup>;



**ekzo-8ai (X;R=MeO)**

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 3.74 (3H, s), 3.78 (3H, s), 3.81 (1H, d, J = 8.8 Hz), 3.98 (1H, d, J = 7.6 Hz), 4.12 (1H, d, J = 8.4 Hz), 4.53 (1H, d, J = 10.4 Hz), 4.76 (1H, d, J = 10.4 Hz), 5.17 (1H, d, J = 7.6 Hz), 6.46 (2H,

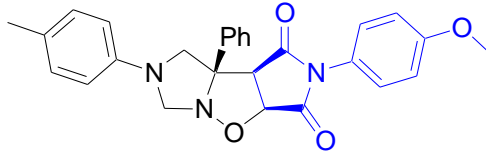
d, J = 9.2 Hz), 6.83 (2H, d, J = 9.2 Hz), 6.87-6.93 (4H, m), 7.32 (1H, t, J = 7.2 Hz), 7.38

(2H, t, J = 8.0 Hz), 7.56 (2H, d, J = 7.2 Hz).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  55.5; 55.8; 56.6; 56.9; 71.3; 76.8; 80.5; 113.0; 114.4; 115.1; 123.6; 126.3; 127.2; 128.9; 129.0; 135.9; 140.2; 152.0; 159.5; 171.3; 174.1.

$\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_5$  (471.50) için hesaplanan C, 68.78; H, 5.34; N, 8.91; Bulunan C, 68.34; H, 5.22; N, 8.34.

**Ekzo-2-(4-metoksi-fenil)-3b-fenil-5-p-tolil-hekzahidro-7-okza-2,5,6a-triaza-siklopenta[a]pentalen-1,3-dion, 8bi**

Verim 0.020 g, %36; krem renkli kristaller; EN 195-196°C; IR (KBr)  $\nu_{\text{C=O}}$  1718  $\text{cm}^{-1}$ ;



**ekzo-8bi (X=Me;R=MeO)**

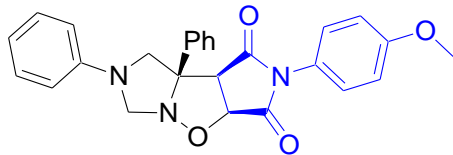
$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  2.24 (3H, s), 3.78 (3H, s), 3.80 (1H, d, J = 8.4 Hz), 3.97 (1H, d, J = 7.2 Hz), 4.16 (1H, d, J = 8.8 Hz), 4.53 (1H, d, J = 10.8 Hz), 4.79 (1H, d, J = 10.8 Hz), 5.16 (1H, d, J = 7.2 Hz), 6.42 (2H, d, J = 8.8

Hz), 6.87-6.94 (4H, m), 7.03 (4H, d, J = 8 Hz), 7.32 (1H, t, J = 7.6 Hz), 7.38 (2H, t, J = 8.0 Hz), 7.56 (2H, d, J = 7.2 Hz).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  20.3; 55.5; 56.4; 56.5; 70.7; 77.0; 80.4; 112.1; 114.4; 123.6; 126.3; 126.6; 127.2; 128.9; 129.0; 129.9; 135.8; 143.4; 159.5; 171.3; 174.2.

$\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_4$  (455.51) için hesaplanan C, 71.19; H, 5.53; N, 9.22; Bulunan C, 71.08; H, 5.54; N, 9.45.

**Ekzo-2-(4-metoksi-fenil)-3b,5-difenil-hekzahidro-7-okza-2,5,6a-triaza-siklopenta[a]pentalen-1,3-dion, 8ci**

Verim 0.019 g, %36; beyaz iğne şeklinde kristaller; EN 203-204 °C; IR (KBr)  $\nu_{\text{C=O}}$



**ekzo-8ci (X=H;R=MeO)**

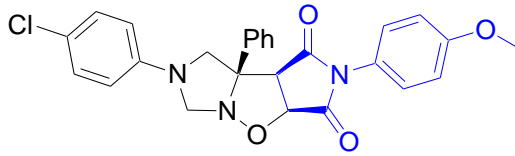
1717  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3.79 (3H, s), 3.82 (1H, d, J = 8.8 Hz), 3.98 (1H, d, J = 7.6 Hz), 4.21 (1H, d, J = 8.8 Hz), 4.55 (1H, d, J = 11.2 Hz), 4.83 (1H, d, J = 11.2 Hz), 5.17 (1H, d, J = 7.6 Hz), 6.50 (2H, d, J = 8.0 Hz), 6.74 (1H, t, J = 7.2 Hz), 6.87-6.96 (4H, m), 7.21-7.25 (2H, m), 7.33 (1H, t, J = 7.2 Hz), 7.39 (2H, t, J

= 8.0 Hz), 7.56 (2H, d, J = 7.2 Hz). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 55.5; 56.2; 56.5; 70.4; 76.9; 80.4; 112.0; 114.4; 117.3; 123.6; 126.3; 127.2; 129.0; 129.1; 129.4; 135.7; 145.3; 159.6; 171.2; 174.1.

C<sub>26</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (441.48) için hesaplanan C, 70.73; H, 5.25; N, 9.52; Bulunan C, 70.69; H, 5.00; N, 9.31.

**Ekzo-5-(4-Kloro-fenil)-2,3b-difenil-hekzahidro-7-okza-2,5,6a-triaza-siklopenta[a]pentalen-1,3-dion, 8fi**

Verim 0.021 g, %37; krem renkli kristaller; EN 196-197°C; IR (KBr) ν<sub>C=O</sub> 1722 cm<sup>-1</sup>;



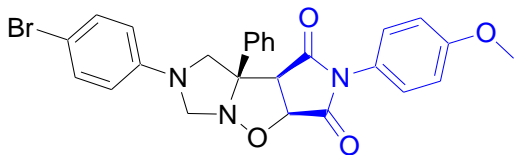
**ekzo-8fi (X=Cl;R=MeO)**

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 3.78 (1H, d, J = 8.4 Hz), 3.79 (3H, s), 3.96 (1H, d, J = 7.6 Hz), 4.18 (1H, d, J = 8.4 Hz), 4.52 (1H, d, J = 11.2 Hz), 4.78 (1H, d, J = 11.2 Hz), 5.18 (1H, d, J = 7.6 Hz), 6.41 (2H, d, J = 8.8 Hz), 6.88-

6.96 (4H, m), 7.17 (2H, d, J = 9.2 Hz), 7.34 (1H, t, J = 7.6 Hz), 7.40 (2H, t, J = 7.6 Hz), 7.55 (2H, d, J = 7.6 Hz). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ 55.5; 56.3; 56.4; 70.4; 76.8; 80.5; 113.1; 114.5; 122.3; 123.5; 126.2; 127.1; 129.1; 129.2; 135.4; 143.9; 159.6; 171.1; 174.0 C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (475.92) için hesaplanan C, 65.62; H, 4.66; N, 8.83; Bulunan C, 65.13; H, 4.44; N, 8.65.

**Ekzo-5-(4-Bromofenil)-2,3b-difenil-hekzahidro-7-okza-2,5,6a-triaza-siklopenta[a]pentalen-1,3-dion, 8gi**

Verim 0.023 g, %37; açık kahve renki kristaller; EN 192-193 °C; IR (KBr) ν<sub>C=O</sub> 1725



**ekzo-8gi (X=Br;R=MeO)**

cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 3.77 (1H, d, J = 8.4 Hz), 3.79 (3H, s), 3.96 (1H, d, J = 7.2 Hz), 4.17 (1H, d, J = 8.4 Hz), 4.51 (1H, d, J = 10.8 Hz), 4.77 (1H, d, J = 10.8 Hz), 5.17 (1H, d, J = 7.2 Hz), 6.36 (2H, d, J =

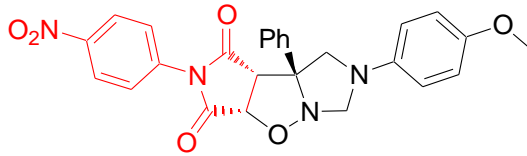
8.8 Hz), 6.88-6.96 (4H, m), 7.03 (2H, d, J = 8.8 Hz), 7.34 (1H, t, J = 7.6 Hz), 7.40 (2H, t, J = 7.6 Hz), 7.55 (2H, d, J = 7.6 Hz). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 55.5; 56.2; 56.4;

70.4; 76.8; 80.5; 109.4; 113.6; 114.5; 123.5; 126.2; 127.1; 129.1; 129.2; 132.1; 135.4; 144.3; 159.6; 171.0; 174.0. C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>BrN<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (520.37) için hesaplanan C, 60.01; H, 4.26; N, 8.07; Bulunan C, 60.34; H, 4.06; 8.32.

### 3.2.5.3 1,3-diarilimidazolin-3-oksitler 6a-g (a=MeO; b=Me; c=H; d=4-NO<sub>2</sub>; e=3-NO<sub>2</sub>; f=Cl; g=Br) ile N-Aril maleimidlerin 4j (c=NO<sub>2</sub>) dipolar halkatılması sonucu oluşan Endo ve Ekzo ürünler

#### Endo-5-(4-Methoxy-phenyl)-2-(4-nitro-phenyl)-3b-phenyl-hexahydro-7-oxa-2,5,6a-triaza-cyclopenta[a]pentalene-1,3-dione, 7aj

Verim 0.036 g, % 62; açık kahve renkli kristaller; EN 170-171°C; IR(KBr)  $\nu_{C=O}$  1716



endo-7aj ( X=MeO;R=NO2)

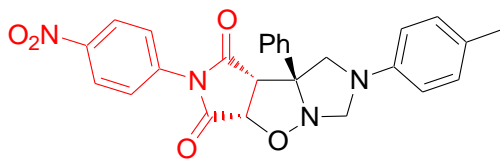
cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  3.04 (1H, d, J = 10.4 Hz), 3.77 (3H, s), 4.07 (1H, d, J = 8.4 Hz), 4.43 (1H, d, J = 9.6 Hz), 4.55( 1H, d , J = 10.4 Hz), 4.61 (1H, d, 9.6 Hz) , 5.20 (1H, d, J = 8.4 Hz) , 6.56 (2H, d,

J = 8.8 Hz), 6.82 (2H, d, J = 8.8 Hz), 7.17 (2H, d, J = 9.2 Hz), 7.37 (1H, t, J = 7.2 Hz), 7.45 (2H, t, J = 7.2 Hz), 7.66 (2H, d, J = 7.2 Hz), 8.07 (2H, d, J = 9.2 Hz) <sup>13</sup>C NMR (100 MHz,CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  54.6; 55.6; 59.7; 75.7; 80.5; 81.2; 115.0; 116.1; 124.1; 125.5; 126.8; 128.3; 129.2; 136.6; 138.6; 140.8; 147.0; 154.2; 172.1; 173.4.

C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub> (486.48) için hesaplanan C, 64.19; H, 4.56 ; N, 11.52; Bulunan C, 64.65; H, 4.60; N, 11.23.

#### Endo- 2-(4-Nitro-fenil)-3b-fenil-5-p-tolil-hekzahidro-7-okza-2,5,6a-triaza-siklopenta[a]pentalen-1,3-Dion, 7bj

Verim 0.034 g, %60; turuncu renkli kristaller; EN 175-176°C; IR (KBr)  $\nu_{C=O}$  1717 cm<sup>-1</sup>;



endo-7bj ( X=Me; R=NO2)

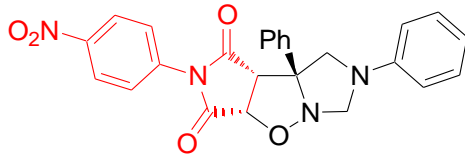
<sup>1</sup>H NMR(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  2.29 (3H, s), 3.08 (1H, d, J = 10.0 Hz), 4.05 (1H, d, J = 8.0 Hz), 4.48 (1H, d, J = 9.6 Hz), 4.60 (1H, d, J = 10.0 Hz), 4.62 (1H, d, J = 9.6 Hz), 5.20 (1H, d, J = 8.0 Hz), 6.51 (2H, d, J = 8.4 Hz), 7.06 (2H,

d, J = 8.4 Hz ), 7.14 (2H, d, J = 8.8 Hz), 7.37 (1H, t, J = 7.2 Hz), 7.46 (2H, t, J = 7.2 Hz), 7.66 (2H, d, J = 7.2 Hz), 8.05 (2H, d, J = 9.2 Hz). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ 20.5; 54.0; 59.6; 75.1; 80.4; 81.1; 114.8; 124.1; 125.5; 126.9; 128.3; 129.2; 130.1; 130.2; 136.5; 140.8; 142.3; 146.9; 172.1; 173.3.

C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub> (470.48) için hesaplanan C, 66.37; H, 4.71 ; N, 11.91; Bulunan C, 67.7; H, 4.93; N, 11.52.

**Endo-2-(4-Nitro-fenil)-3b,5-difenil-hekzahidro-7-okza-2,5,6a-triaza-siklopenta[a]pentalen-1,3-dion, 7cj**

Verim 0.030 g, %55; sarı renkli kristaller; EN 175-176°C; IR (KBr) ν<sub>C=O</sub> 1717 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H



**endo-7cj ( X=H;R=NO2)**

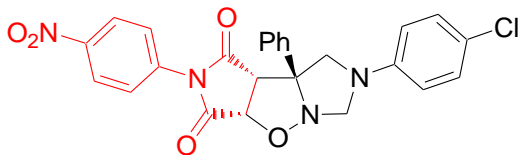
NMR(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 3.15 (1H, d, J = 10.0 Hz), 4.08 (1H, d, J = 8.4 Hz), 4.55 (1H, d, J = 10.0 Hz), 4.65 ( 1H, d , J = 10.0 Hz), 5.21 (1H, d, J = 8.4 Hz) , 6.60 (2H, d, J = 8.0 Hz), 6.94 (2H, m), 7.11 (2H, d, J = 8.8 Hz), 7.24-7.28 (2H, m),

7.38 (1H, t, J = 7.2 Hz), 7.46 (2H, t, J = 7.2 Hz) , 7.68 (2H, d, J = 7.2 Hz), 8.04 (2H, d, J = 9.2 Hz). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz,CDCl<sub>3</sub>): δ 53.5; 59.6; 74.6; 80.4; 81.1; 114.6; 120.7; 124.1; 125.5; 126.8; 128.4; 129.2; 129.7; 136.4; 140.7; 144.5; 147.0; 172.1; 173.2.

C<sub>25</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub> (456.45) için hesaplanan C, 65.78; H, 4.42 ; N, 12.27; Bulunan C, 65.72; H, 4.32; N, 11.97.

**Endo-5-(4-Kloro-fenil)-2-(4-nitro-fenil)-3b-fenil-hekzahidro-7-okza-2,5,6a-triaza-siklopenta[a]pentalen-1,3-dion, 7fj**

Verim 0.026 g, %44; krem renkli kristaller; EN 166-167°C; IR (KBr) ν<sub>C=O</sub> 1720 cm<sup>-1</sup> ;



**endo-7fj ( X=Cl; R=NO2)**

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 3.16 (1H, d, J = 10.4 Hz), 4.08 (1H, d, J = 8.4 Hz), 4.52 (1H, d, J = 9.6 Hz), 4.57 ( 1H, d , J = 10.4 Hz), 4.61 (1H, d, J = 9.6 Hz), 5.20 (1H, d, J = 8.4 Hz) , 6.52 (2H, d, J = 8.8 Hz), 7.16-7.22 (4H, m),

7.37 (1H, t, J = 7.6 Hz), 7.46 (2H, t, J = 7.6 Hz), 7.65 (2H, d, J = 7.6 Hz), 8.10 (2H,

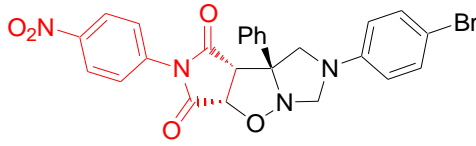


d, J = 9.2 Hz). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 53.8; 59.5; 74.7; 80.2; 81.0; 115.7; 124.2; 125.5; 125.8; 126.6; 128.5; 129.2; 129.6; 136.4; 140.5; 143.2; 147.0; 172.0; 173.0.

C<sub>25</sub>H<sub>19</sub>ClN<sub>4</sub>O<sub>5</sub>(490.90) için hesaplanan C, 61.17; H, 3.90 ; N, 11.41; Bulunan C, 61.33; H, 4.08; N, 11.20.

**Endo-5-(4-Bromo-fenil)-2-(4-nitro-fenil)-3b-fenil-hekzahidro-7-okza-2,5,6a-triaza-siklopenta[a]pentalen-1,3-dion, 7gj**

Verim 0.028 g, %44; açık kahve renkli kristaller; EN 167-168°C; IR (KBr) ν<sub>C=O</sub> 1716 cm<sup>-1</sup>;



endo-7gj ( X=Br; R=NO<sub>2</sub>)

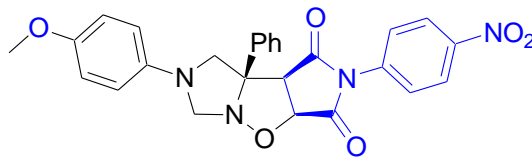
<sup>1</sup>H NMR(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 3.17 (1H, d, J = 10.4 Hz), 4.08 (1H, d, J = 8.4 Hz), 4.52 (1H, d, J = 9.6 Hz), 4.57 (1H, d, J = 10.4 Hz), 4.61 (1H, d, J = 9.6 Hz), 5.20 (1H, d, J = 8.4 Hz), 6.47 (2H, d, J = 8.8 Hz), 7.17 (2H, d, J = 8.8 Hz), 7.34-7.39 (3H, m), 7.46(2H, t, J = 7.6 Hz), 7.65 (2H, d, J = 7.6 Hz), 8.12 (2H, d, J = 9.2 Hz).

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 53.6; 59.4; 74.5; 80.2; 81.0; 113.0; 116.1; 124.2; 125.4; 126.6; 128.5; 129.2; 132.5; 136.3; 140.4; 143.6; 147.0; 172.0; 173.0.

C<sub>25</sub>H<sub>19</sub>BrN<sub>4</sub>O<sub>5</sub>(535.35) için hesaplanan C, 56.09; H, 3.58 ; N, 10.47; Bulunan C, 56.22; H, 3.57; N, 10.52.

**Ekzo-5-(4-metoksi-fenil)-2-(4-nitro-fenil)-3b-fenil-hekzahidro-7-okza-2,5,6a-triaza-siklopenta[a]pentalen-1,3-dion, 8aj**

Verim 0.018 g, %31; krem renkli kristaller; EN 170-171°C; IR (KBr) ν<sub>C=O</sub> 1727 cm<sup>-1</sup>;



ekzo-8aj (X=MeO; R=NO<sub>2</sub>)

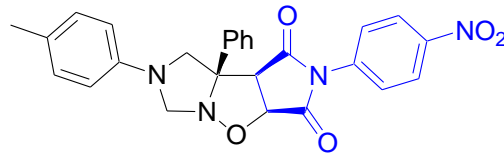
<sup>1</sup>H NMR(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 3.74 (3H, s), 3.82 (1H, d, J=8.8 Hz), 4.04 (1H, d, J=7.2 Hz), 4.14 (1H, d, J=8.8 Hz), 4.53(1H, d, J=11.2 Hz), 4.77 (1H, d, J = 11.2 Hz), 5.23 (1H, d, J = 7.2 Hz), 6.46 (2H, d, J = 8.8

Hz), 6.83 (2H, d, J = 8.8 Hz ), 7.24 (2H, d, J = 9.2 Hz), 7.35-7.42 (3H, m), 7.52-7.56 (2H, m), 8.23 (2H, d, J = 9.2 Hz). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 55.8; 56.7; 56.9; 68.2; 71.3; 80.7; 113.1; 115.1; 124.4; 124.5; 125.5; 126.2; 126.4; 128.8; 129.1; 129.2; 130.8; 135.7; 136.4; 140.1; 142.3; 147.0; 152.2; 170.2; 173.2.

C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub> (486.48) için hesaplanan C, 64.19; H, 4.56; N, 11.52; Bulunan C, 64.16; H, 4.27; N, 11.52.

**Ekzo-2-(4-Nitro-fenil)-3b-fenil-5-p-tolil-hekzahidro-7-okza-2,5,6a-triaza-siklopenta[a]pentalen-1,3-Dion, 8bj**

Verim 0.019 g, %34; krem renkli kristaller; EN 178-179°C; Lit EN. 177-178°C; IR



ekzo-8bj (X=Me;R=NO2)

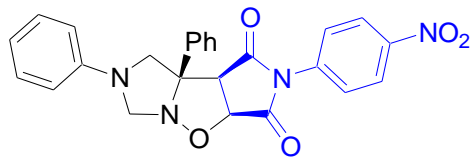
(KBr)  $\nu_{C=O}$  1723 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 2.24 (3H, s), 3.82 (1H, d, J = 8.8 Hz ), 4.04 (1H, d, J = 7.2 Hz), 4.19 (1H, d, J = 8.8 Hz), 4.55 (1H, d, J = 11.6 Hz), 4.81 (1H, d, J = 11.6 Hz ), 5.23 ( 1H, d, J = 7.2 Hz ), 6.43 (2H,

d, J = 8.8 Hz), 7.05 (2H, d, J = 8.8 Hz ), 7.25-7.27 ( 2H, m ), 7.34-7.42 ( 2H, m), 7.55 ( 2H, d, J = 7.6 Hz), 7.68 ( 1H, d, J = 9.2) Hz, 8.24 ( 2H, d, J = 9.2 Hz ). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 20.3; 56.5; 56.6; 70.7; 80.6; 112.1; 124.4; 124.5; 125.5; 126.4; 126.8; 129.1; 129.3; 129.9; 134.6; 135.5; 136.3; 143.2; 170.3; 173.2.

C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub> (470.48) için hesaplanan C, 66.37; H, 4.71; N, 11.91; Bulunan C, 66.47; H, 4.83; N, 11.56.

**Ekzo-2-(4-Nitro-fenil)-3b,5-difenil-hekzahidro-7-okza-2,5,6a-triaza-siklopenta[a]pentalen-1,3-dion, 8cj**

Verim 0.021 g, %38; açık sarı kristaller; EN 208-209°C; IR (KBr)  $\nu_{C=O}$  1724 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H



ekzo-8cj (X=H;R=NO2)

NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 3.73 (1H, d, J = 6.8 Hz), 3.83 (1H, d, J = 8.8 Hz), 4.04 ( 1H, d, J = 6.8 Hz), 4.24 (1H, d, J = 8.8 Hz), 4.56 (1H, d, J = 11.2 Hz), 4.84 (1H, d, J = 11.2 Hz), 5.24 (1H, d, J = 6.8 Hz), 6.50 (2H, d, J = 8.0 Hz), 6.76 (1H, t,

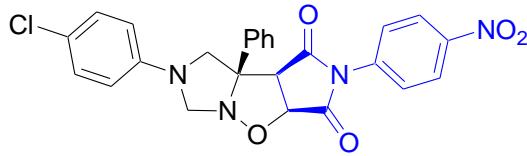
J = 7.2 Hz), 7.22-7.28 ( 4H,m), 7.40 (2H, d, J = 7.6 Hz), 7.55 ( 2H, d, J = 7.6 Hz), 8.25

(2H,d, J = 8.8 Hz).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  56.2; 56.5; 70.3; 76.8; 77.2; 80.6; 112.0; 117.6; 124.4; 126.4; 129.2; 129.3; 129.5; 135.4; 136.3; 145.2; 147.0; 170.3; 173.2.

$\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_5$ (456.45) için hesaplanan C, 65.78; H, 4.42; N, 12.27; Bulunan C, 65.70; H, 4.70; N, 12.53.

**Ekzo-5-(4-Kloro-fenil)-2-(4-nitro-fenil)-3b-fenil-hekzahidro-7-okza-2,5,6a-triaza-siklopenta[a]pentalen-1,3-dion, 8fj**

Verim 0.024 g, %41; krem renkli kristaller; EN 105-107°C; IR (KBr)  $\nu_{\text{C=O}}$  1736  $\text{cm}^{-1}$



**ekzo-8fj (X=Cl;R=NO<sub>2</sub>)**

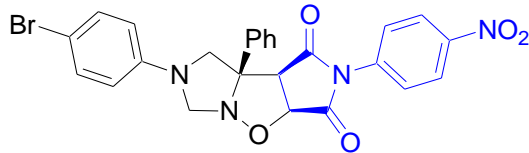
NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3.79 (1H, d, J = 8.8 Hz), 4.04 (1H, d, J = 7.2 Hz), 4.19 (1H, d, J = 8.8 Hz), 4.52 (1H, d, J = 11.2 Hz), 4.78 (1H, d, J = 11.2 Hz), 5.24 (1H, d, J =

7.2 Hz), 6.40 (2H, d, J = 8.8 Hz), 7.17 (2H, d, J = 8.8 Hz), 7.27 (2H, d, J = 9.2 Hz), 7.37-7.42(3H,m), 7.52-7.55(2H, m), 8.23 (2H, d, J = 9.2 Hz).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  56.3; 56.5; 61.6; 68.1; 70.4; 80.6; 113.1; 122.5; 124.4; 126.1; 126.4; 128.8; 129.2; 130.0; 135.3; 136.3; 143.8; 147.0; 170.2; 173.1.

$\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{ClN}_4\text{O}_5$  (490.90) için hesaplanan C, 61.17; H, 3.90 ; N, 11.41; Bulunan C, 61.56; H, 4.28; N, 11.05.

**Ekzo-5-(4-Bromo-fenil)-2-(4-nitro-fenil)-3b-fenil-hekzahidro-7-okza-2,5,6a-triaza-siklopenta[a]pentalen-1,3-dion 8gj**

Verim 0.026 g, %41 ; açık kahve renkli kristaller; EN 82-83°C; IR (KBr)  $\nu_{\text{C=O}}$  1724  $\text{cm}^{-1}$ ;



**ekzo-8gj (X=Br;R=NO<sub>2</sub>)**

$^1\text{H}$  NMR(400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3.78 (1H, d, J = 9.2 Hz), 4.05 (1H, d, J = 7.2 Hz), 4.18 (1H, d, J = 9.2 Hz), 4.51 (1H, d, J = 11.2 Hz), 4.77 (1H, d, J = 11.2 Hz), 5.25 (1H, d, J = 7.2 Hz), 6.36 (2H, d, J = 8.8 Hz), 7.26-

7.30(2H, m), 7.37-7.43 (4H, m), 7.52-7.54 (3H, m), 8.23 (2H, d, J = 8.8 Hz).

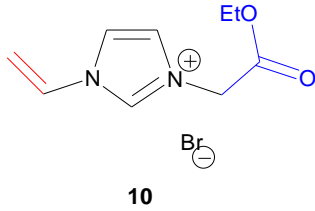
$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  56.2; 56.5; 61.6; 68.1; 70.3; 80.6; 109.5; 113.6; 124.4; 125.5; 126.1; 126.4; 128.8; 129.2; 129.4; 130.9; 132.1; 135.3; 136.4; 144.2; 147.0; 170.2; 173.1.

$\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{BrN}_4\text{O}_5$  (535.35) için hesaplanan C, 56.09; H, 3.58; N, 10.47; Bulunan C, 55.89; H, 3.67; N, 10.17.

### 3.2.6 1-Etoksikarbonilmetil-3-vinil-3*H*-imidazol-1-ium bromür sentezi, 10

#### Genel Prosedür:

Vinil imidazolün (10 mmol, 0.9412 g) toluen (33 mL) içindeki çözeltisine etil 2-



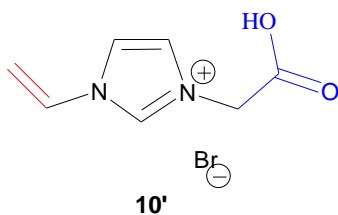
bromasetat (30 mmol, 5.1654 g) eklenerek karışım  $90\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 2 saat ısıtılır. Çözücü uçurular ve etil 2-bromasetatın fazlası vakum altında uzaklaştırılır. Kalıntı asetonla kristallendirilir. Ürün süzülerek ayrılır ve kurutulur.

Verim 1.929 g, %74; beyaz kristaller, EN  $89\text{-}90\text{ }^\circ\text{C}$ . IR (KBr)  $\nu_{\text{C=O}}$  1751;  $\nu_{\text{C=C}}$  1647  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  1.23 (3H, t,  $J = 7.2$  Hz), 4.20 (2H, t,  $J = 7.2$  Hz), 5.28 (2H, s), 5.45 (1H, dd,  $J = 8.4; 2.2$ ), 5.99 (1H, dd,  $J = 15.6; 2.2$  Hz), 7.4 (1H, dd,  $J = 15.6; 8.4$  Hz), 7.88 (1H, t,  $J = 1.6$  Hz), 8.25 (1H, t,  $J = 1.6$  Hz), 9.46 (1H, t,  $J = 1.6$  Hz);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  14.4; 50.3; 62.5; 109.7; 119.1; 125.1; 129.3; 137.1; 167.1

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{BrN}_2\text{O}_2$  (261.12) için hesaplanan C, 41.40; H, 5.02; N, 10.73; Bulunan C, 41.57; H, 5.23; N, 10.85.

1-Etoksikarbonilmetil-3-vinil-3*H*-imidazol-1-ium bromür tuzunun durdukça havanın nemiyle hidroliz olduğu gözlenmiştir.

#### 1-Karboksümetil-3-vinil-3*H*-imidazol-1-ium bromür, 10'



Beyaz toz, EN  $195\text{-}196\text{ }^\circ\text{C}$ . IR (KBr)  $\nu_{\text{C=O}}$  1740;  $\nu_{\text{C=C}}$  1649  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  5.18 (2H, s), 5.45 (1H, dd,  $J = 8.4; 2.0$  Hz), 5.99 (1H, dd,  $J = 15.6; 2.0$  Hz), 7.40 (1H, dd,  $J = 15.6; 8.4$  Hz), 7.89 (1H, t,  $J = 1.6$  Hz), 8.25 (1H, t,  $J = 2.0$  Hz), 9.48 (1H, t,  $J = 1.6$  Hz)

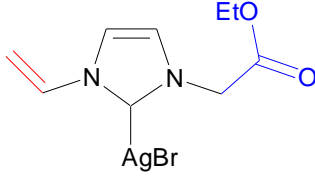
$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  50.5; 109.6; 119.0;  
125.1; 129.3; 137.0; 168.4.

$\text{C}_7\text{H}_9\text{BrN}_2\text{O}_2$  (233.06) için hesaplanan C, 36.07; H, 3.89; N, 12.02; Bulunan C, 36.16;  
H, 3.85; N, 12.11.

### 3.2.7 C-2 Gümüşlenmiş 1-etoksikarbonilmetil-3-vinil-3H-imidazol-1-ium bromür sentezi, 11

#### Genel Prosedür:

**10** bileşiğinin (2 mmol, 0.5222 g)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL) içindeki çözeltisine moleküler elek (4A, 1 g) 20 dk içinde kısım kısım  $\text{Ag}_2\text{O}$  (1.0 mmol, 0.2317 g) eklenerek karışım süzülür. Süzüntü uçurulur ve kalıntı vakum etüvünde kurutulur.



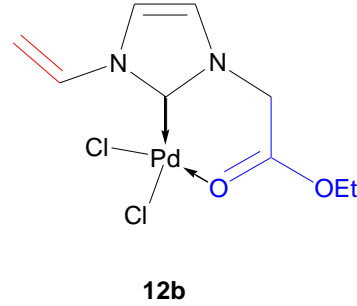
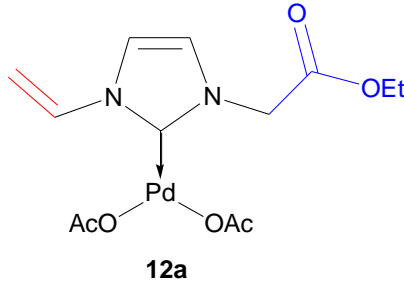
**11**

Verim 0.621 g, %84; beyaz toz, EN 48-49 °C. IR (KBr)  $\nu_{\text{C=O}}$  1743;  $\nu_{\text{C=C}}$  1646  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  1.21 (3H, t, J=7.6 Hz), 4.16 (2H, q, J= 5.6 Hz), 5.11 (1H, dd, J = 7.6; 2.0 Hz) 5.16 (2H, s), 5.72 (1H, dd, J = 15.6; 2 Hz), 7.42 (1H, dd, J = 15.6; 8.8 Hz), 7.59 (1H, q, J = 2 Hz), 7.99 (1H, d, J = 2 Hz )  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  14.5; 50.5; 61.9; 104.7; 118.1; 124.8; 134.4; 168.7; 184.7.

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{AgBrN}_2\text{O}_2$  (367.98) için hesaplanan C, 29.38; H, 3.29; N, 7.61; Bulunan C, 29.50; H, 2.98; N, 7.70.

### 3.2.8 12 Komplekslerinin sentezi

#### Genel Prosedür:



**11** Bileşiminin (2.42 mmol, 0.890 g)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL) içindeki çözeltisine  $\text{Pd}(\text{AcO})_2$  veya  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$  (2.42 mmol, 0.628 g, %99) eklenir ve reaksiyon karışımı karanlıkta 1.5 saat karıştırılır. Çöken  $\text{AgBr}$  selit yatağından süzülerek ayrılır ve süzütünün çözücüsü düşük basınçta oda koşullarında uçurulur.

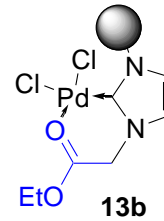
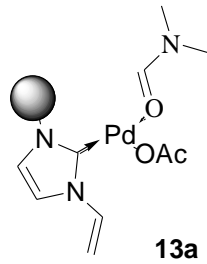
**12a.** Verim 0.769 g, %79; ohra renkli toz, EN 104 °C. IR (KBr)  $\nu_{\text{C=O}}$  1750;  $\nu_{\text{C=C}}$  1646  $\text{cm}^{-1}$ ,  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.33 (3H, t,  $J = 7.2$  Hz), 1.65, 1.74, 1.84, 1.88, 1.96, 2.0, 2.02 (6H singletlerin kompleksi), 4.25 (2H, q,  $J = 7.2$  Hz), 5.08 (1H, dd,  $J = 8.8$ ; 2.0 Hz), 5.31 (1H, dd,  $J = 16.0$ ; 2.0 Hz), 5.64 (2H, s), 6.98 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz), 7.24 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz), 8.21 (1H, dd,  $J = 16.0$ ; 8.8 Hz),  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  14.1 ( $\text{CH}_3$ ); 21.7 ( $\text{CH}_3\text{CO}_2$ ); 23.1 ( $\text{CH}_3\text{CO}_2$ ); 51.8 ( $\text{CH}_2$ ); 61.8 ( $\text{CH}_2$ ); 102.3 ( $\text{CH}_2$ -vinil); 116.6 (CH-imidazol); 122.4 (CH-imidazol); 133.8 (CH-vinil); 145.4 (C2-Pd); 168.3 ( $\text{CO}_2\text{Et}$ ); 172.5 ( $\text{CH}_3\text{CO}_2$ ); 177.5 ( $\text{CH}_3\text{CO}_2$ ).  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6\text{Pd}$  (404.71) için hesaplanan C, 38.58; H, 4.48; N, 6.92; Bulunan C, 38.70; H, 4.60; N, 7.02.

**12b.** Verim 0.789 g, %91; sarı renkli toz, EN 112-113 °C. IR (KBr)  $\nu_{\text{C=O}}$  1744  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=C}}$  1647  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.38 (3H, t,  $J = 7.2$  Hz), 2.93 (1H, d,  $J = 29.6$  Hz), 4.35 (2H, q,  $J = 7.2$  Hz), 5.32 (1H, d,  $J = 7.6$  Hz), 5.41 (2H, s), 5.48 (1H, d,  $J = 16.0$  Hz), 7.15 (1H, s), 7.31 (1H, s), 8.18 (1H, dd,  $J = 16.0$ ; 7.6 Hz).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  14.2 ( $\text{CH}_3$ ); 52.1 ( $\text{CH}_2$ ); 62.6 ( $\text{CH}_2$ ); 105.6 ( $\text{CH}_2$ -vinil); 118.8 (CH-imidazol); 124.4 (CH-imidazol); 132.3 (CH-vinil); 145.4 (C2-Pd); 166.7 ( $\text{CO}_2\text{Et}$ ).

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Pd (357.53) için hesaplanan C, 30.23; H, 3.38; N, 7.84; Bulunan C, 30.40; H, 3.45; N, 7.90.

### 3.2.9 1-Etoksikarbonilmetil-3-vinil-3*H*-imidazol-1-ium bromürün Pd komplekslerinin 11a,b DMF içinde polimerleştirilmesi 13 a,b

#### Genel Prosedür: (Yöntem A)



**12a**'nın (0.5 mmol, 0.202 g) DMF (2 mL) içindeki çözeltisine AIBN (0.05 mmol, 0.0084 g) eklenerek karışım 90 °C' de 18 saat ısıtılır (ürün reaksiyon esnasında çöker). Çözücü vakum altında uçurulur ve kalıntı ılık THF (3X5 mL) ile yıkanır. Toz haldeki katı vakum etüvünde kurutulur.

**13a**. Verim 0.121 g, %81; siyah toz, EN 190 °C (bozunma). IR (KBr)  $\nu_{C=O}$  1736;  $\nu_{C=C}$  1617 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  1.83 (3H, s, CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>), 4.4 (1H, d, J = 7.2 Hz), 5.47 (1H, d, J = 15.6 Hz), 6.47 (1H, dd, J = 15.6; 7.2), 7.68 (1H, s), 7.82 (1H, s). Bileşiğin <sup>1</sup>H NMR spektrumunda kurutma işlemleri ile uzaklaşmayan DMF olduğuna işaret eden pikler bulunmaktadır. Tüm denemelere rağmen <sup>13</sup>C spektrumlarında karbon pikleri detekte edilememiştir.

**12b**'nin (0.5 mmol, 0.178 g) DMF (2 mL) içindeki çözeltisine AIBN (0.05 mmol, 0.0084 g) eklenerek karışım 90 °C' de 36 saat ısıtılır. Çözücü vakum altında uçurulur ve kalıntı ılık THF (3X5 mL) ile yıkanır. Toz haldeki katı vakum etüvünde kurutulur.

**13b.** Verim 0.128 g, 72%; gri renkli toz, EN 190 °C. IR (KBr)  $\nu_{C=O}$  1742;  $\nu_{C=C}$  1642  $cm^{-1}$ ;  $^1H$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  1.23 (3H, br s), 1.74, 2.71, 3.45, 3.58 ( 2H, singletler), 4.19 (2H, br s), 5.27-5.89 (2H, m) 7.42-8.30 (2H, m).

$C_9H_{12}N_2O_2Pd$  (357.53) için hesaplanan C, 30.23; H, 3.38; N, 7.84; Bulunan C, 30.06; H, 3.37; 7.90.

### 3.2.10 Polimer destekli NHC-Pd komplekslerinin sentezi 12b. (Yöntem B)

#### Genel Prosedür:

1-Etoksikarbonilmetil-3-vinil-3*H*-imidazol-1-ium bromür **10** (1.91 mmol, 0.499 g) 140 °C' de %14 mol AIBN (0.027 mmol, 0.046 g) varlığında 1 saat ısıtılır.

Verim 0.485 g, %97. ATR spektrumu,  $\nu_{C=O}$  1738;  $\nu_{C=C}$  görülmemektedir.

Polimerleşmiş **10** bileşiği (1.53 mmol, 0.400 g) DMF (5 mL) içinde çözülür ve  $Ag_2O$  (0.765 mmol, 0.179 g) eklenerek karışım 20 saat oda koşullarında karıştırılır. Reaksiyon karışımı karıştırılmak suretiyle damla damla THF (5 mL) içine eklenir. Oluşan gri renkli katı süzülerek ayrılır ve vakum altında kurutulur. Verim 0.410 g, 73%.

Polimer-NHC-Ag kompleksi (1.09 mmol, 0.400 g) eşmolar miktarda  $Pd(CH_3CN)_2Cl_2$  (1.09 mmol, 0.282 g, %99) ile karıştırılarak 140 °C' de 10 dk ısıtılır. Oluşan siyah katı birkaç kez  $CH_2Cl_2$  ile yıkanarak reaksiyona girmemiş  $Pd(CH_3CN)_2Cl_2$  uzaklaştırılır ve katı vakum altında 100 °C' de kurutulur.

Verim 0.537 g. Ürünün IR spektrumu ester fonksiyonunun değiştiğini göstermektedir. Bunun yerine 1630  $cm^{-1}$ 'de yeni bir pik görülmektedir.

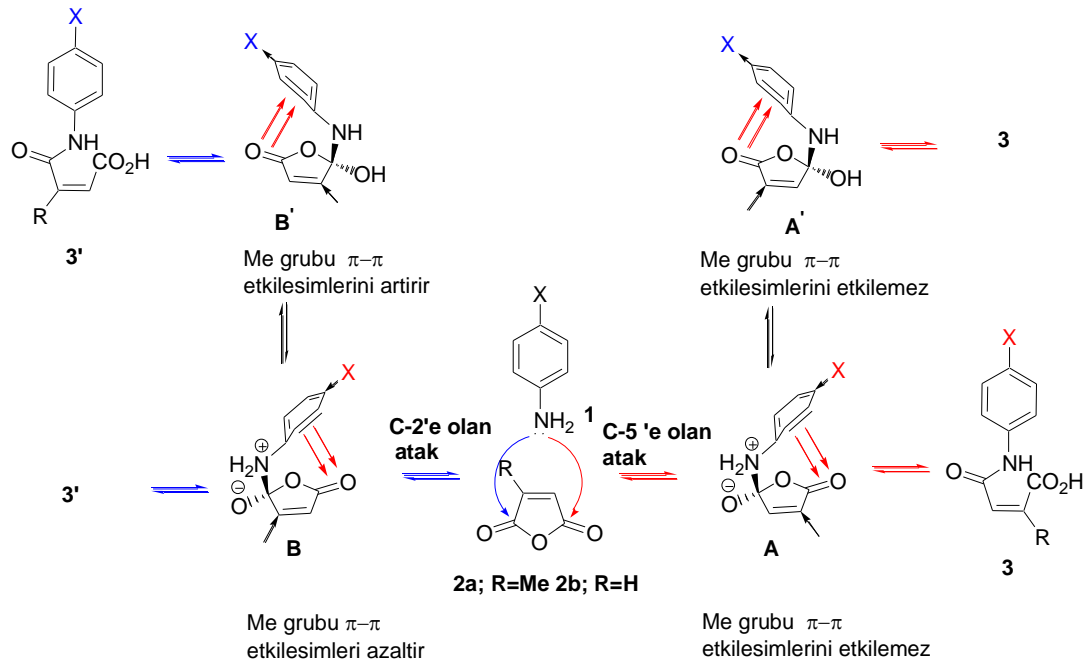


## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1 Malemaik Asitlerin Oluşumunda Sübstitüent Etkileri ve N-Arilmaleimidler ile 3-Kloro-1-arilpirolidin-2,5-dionlara Halkalaşmaları

Tez kapsamında; halkakatlma reaksiyonlarının diastereoselektivitesinde sübstitüent etkisini incelemek için bir seri N-arilmaleimide ihtiyaç duyulmuştur. Sentez için optimizasyon koşulları belirlenirken (Z)-2-metil- **3** ve (Z)-3-metil-4-okso-4-(arilamino)büt-2-enoik asid **3'** regioizomerik transamidasyon dengesini sübstitüentlerin kontrol ettiği görülmüş ve sübstitüentlere bağlı mevcut reaksiyonların regiokimyası için muhtemel mekanizmalar önerilmiştir.

Sübstitüe anilinler **1**, THF içerisinde maleik anhidritlerle **2** ısıtıldığında karşılık gelen **3** ve **3'** maleamik asitleri vermek üzere reaksiyona girmektedir (Şekil 4.1.1). Reaksiyon karışımının **2a** olması durumu için, <sup>1</sup>H-NMR ile **3** ve **3'** oranları araştırılmıştır (Çizelge 4.1.1).



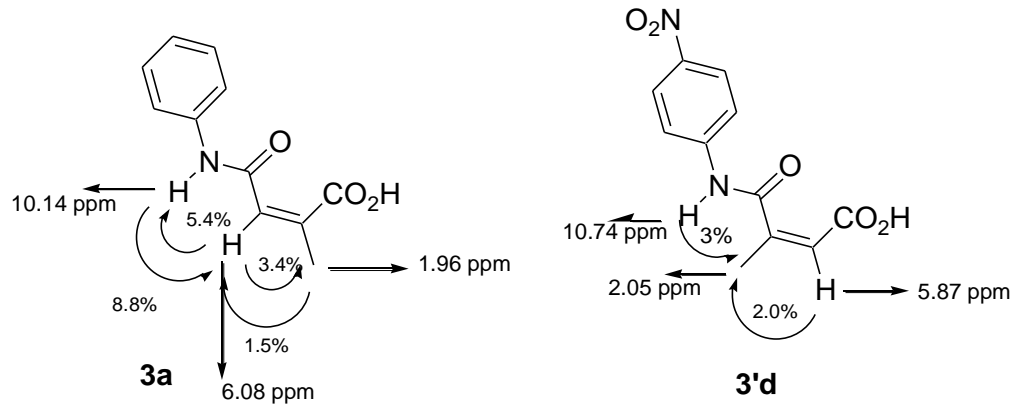
Şekil 4.1.1. Sübstitüent kontrollü **3/3'** oranı için önerilen muhtemel mekanizma

**Çizelge 4.1.1** (Z)-4-okso-4-(arilamino)büt-2-enoik asitlerin oluşumuna sübstituent etkisi ve SOCl<sub>2</sub>-Et<sub>3</sub>N varlığındaki halkalaşmaları

1-5	X	R	3 <sup>a</sup>	3'	4 <sup>a</sup>	5	Log(K <sub>4/5</sub> )
a	H	Me	82.4 <sup>b</sup>	17.6	100	0	
b	Me	Me	91.1	8.9	100	0	
c	MeO <sup>c</sup>	Me	95.1	4.9	100	0	
d	NO <sub>2</sub>	Me	50.2	49.8	100	0	
e	Cl	Me	80.2	19.8	100	0	
f	Br	Me	83.4	16.6	100	0	
g	H	H	50	50	21.9	78.1	-0,55
h	Me	H	50	50	18	82	-0,66
i	MeO	H	50	50	20.6	79.4	-0,59
j	NO <sub>2</sub>	H	50	50	38.3	61.7	-0,21
k	Cl	H	50	50	25.4	74.6	-0,47
l	Br	H	50	50	25.9	74.1	-0,46

<sup>a</sup> <sup>1</sup>H NMR ile belirlenen üç deneyin ortalama değerleri; **3/3'** ve **4/5** oranları için standart sapma aralığı 0.01-0.07'dir. <sup>b</sup> izole edilen **3** bileşikleri THF içerisinde kaynama sıcaklığında 24 saat ısıtıldığında karşılık gelen **3** ve **3'** denge karışımını verir. **3d** olması durumunda karşılık gelen amin (%22) ve 3-metilfuran-2,5-dion (%9)'un reaksiyon karışımında bulunduğu belirlenmiştir. <sup>c</sup> 3-metoksianilin ve **2a**'nın reaksiyonu sonunda 70/30 oranına sahip **3** ve **3'** oluşur. Antranilik asidin **3** ve **3'** oranının elektron çekici gruplar için beklendiği gibi 52/48 olduğu görülmüştür. Elektron salıcı grup içeren ,SH, 2-aminobenzenitiyolün ise, karşılık gelen maleamik asidi vermek üzere C-5'e saldırıda bulunduğu ve 2-(3-okso-3,4-dihidro-2H-benzo[b][1,4]tiazin-2-il)propanoik asidi oluşturduğu görülmektedir. Ardından halkalaşma gerçekleşmiştir.

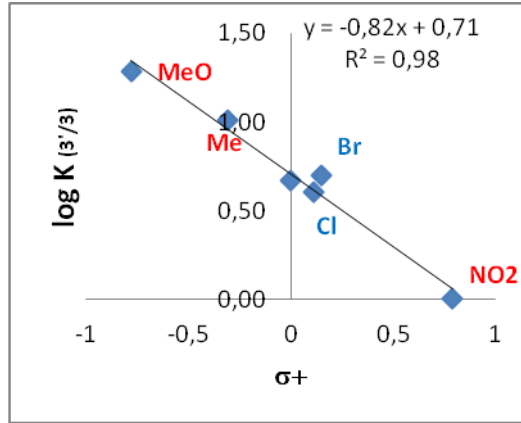
Bu bileşiklerin (**3** ve **3'**) regio ve stereokimyası NOESY1D deneyleri ile doğrulanmıştır (Şekil 4.1.2).



**Şekil 4.1.2** **3a** ve **3'd** bileşikleri için seçilen NOESY1D deneyleri

1.96 ppm'de metil'in singletinin ışınlanması C3-H singletini %1.5 artırmıştır. 6.08 'deki C3-H'in ışınlanması metal ve amid singletlerini artırdığı, amid protonlarının singletinin ışınlanmasının C3-H proton sinyalini artırdığı görülmüştür. **3'd** bileşiğinin 5.87 deki singletinin ışınlanmasının 2.05 ppm'deki metil singletini artırdığı görülmüştür. Gerçekleştirilen analizler dikkate alınarak **3** ve **3'** bileşiklerinin regio ve stereokimyası kanıtlanmıştır (Şekil 4.1.2).

$\log(K_{3/3'})_X$  regioizomer oranı ile sübstituent sabitleri  $\sigma$  ve  $\sigma^-$  arasındaki ilişki incelendiğinde anilin türevlerinde bulunan sübstitüentlerin reaksiyonu kontrol ettiği görülür.  $\sigma$  ve  $\sigma^-$  sabitleri ile olan korelasyonlarda sırasıyla  $\rho=-1,08$  ve  $r^2=0,93$  ve  $\rho=-0,74$  ve  $r^2=0,88$  dir. Şaşırtıcı bir şekilde;  $\sigma^+$  ile olan korelasyonun karbokatyona benzer elektronca eksik durumlarda  $\log(K_{3/3'})_X = -0,82 \sigma^+ + \log(K_{3/3'})_{X=H}$  olduğu görülmüştür (Şekil 4.1.3).



**Şekil 4.1.3** 3-metilmaleik anhidritin halka açılmasının regioselektivitesinde sübstituentlerin etkisi

Elektron salıcı grupların C-5 karbonil grubuna, elektron çekici grupların ise C-3 sübstitüentine yakın olan C-2 karbonil grubuna saldırıda buldukları görülmüştür.

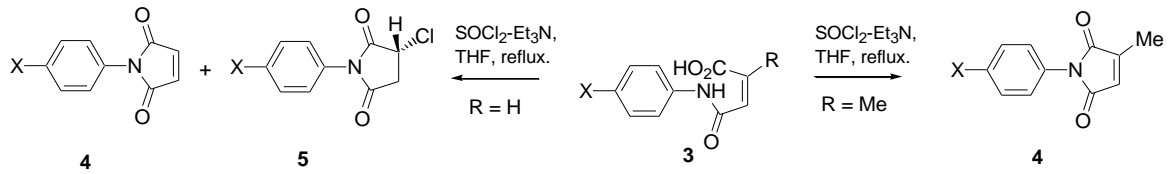
**3** ve **3'** üne götüren hız belirleyici geçiş basamaklarında sübstitüentler pozitif yada yüksüz merkezlerle etkileşmektedir. Geçiş durumları **A**, **B** ve **A'**, **B'**, Şekil 4.1.1'de görülmektedir.

C-5 ve C-2 'ye olan nükleofilik saldırılar sırasıyla **A** ve **B**'yi oluşturur. Hammett korelasyonları; elektron salıcı grupların **A** ve **B** geçiş durumlarını kararlı kıldığını

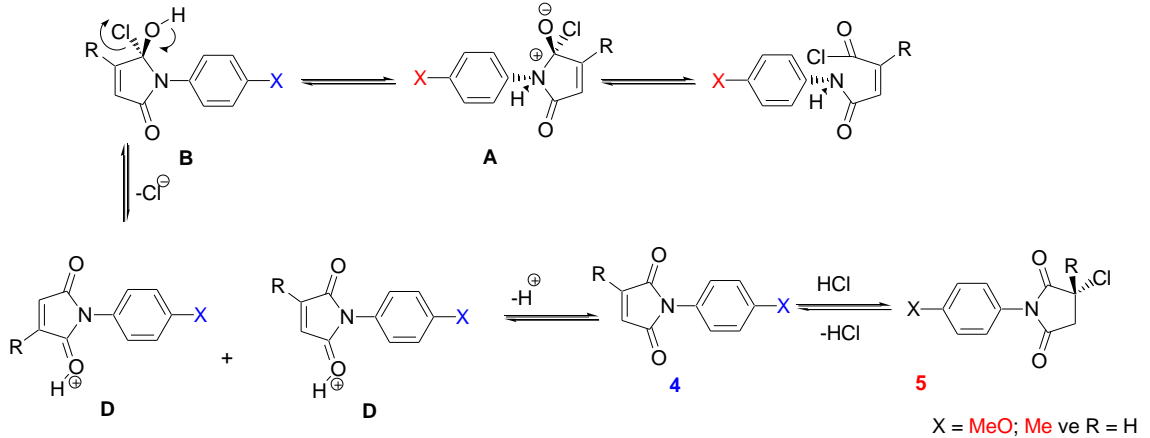
açıklamaktadır. N- aromatik halkası ve lakton karbonili arasındaki  $\pi$ - $\pi$  stacking etkileşimlerin önemli rol oynadığı tahmin edilmektedir. Elektron salıcı substitüentler; **A** geçiş durumunu **B** ye göre daha kararlı kılmaktadır. Bu durum C-3 te bulunan elektron salıcı metilin etkisinden kaynaklanmaktadır. Bu yüzden **3** bileşiklerinin halka açılma reaksiyonları, **A** nın proton göçü aracılığı ile oluşmaktadır. Elektron çekici substitüentler kolaylıkla **A** ve **B** yi kararsız kılabilmekte ve dengenin **A'** ve **B'** ne kaymasına neden olmaktadır.

Yük transfer yönünün tersine burada  $\pi$ - $\pi$  etkileşimlerinin aynı gruplar arasında olduğu düşünülmektedir.

**B'** deki C-3 metili  $\pi$ - $\pi$  staking etkileşimlerini desteklemede ve **3'** nün oluşmasını sağlamaktadır. Aynı grup **A'** nün kararlılığı üzerinde etki göstermez.



**Şekil 4.1.4** N-arilmaleamik asitlerin  $\text{SOCl}_2\text{-Et}_3\text{N}$  ile halkalaşması

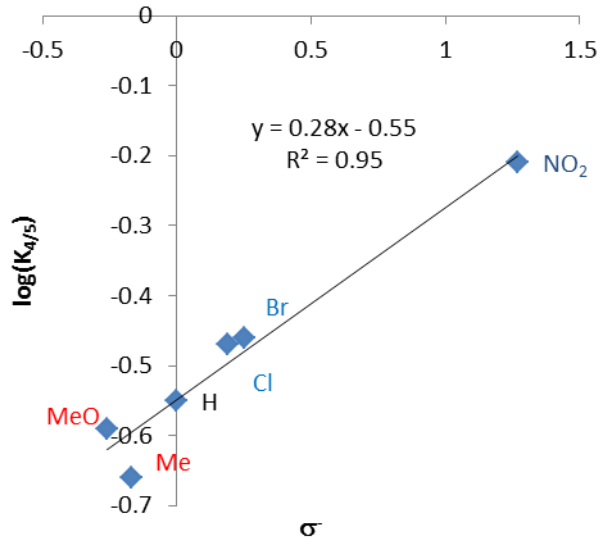


**Şekil 4.1.5** **4** ve **5** bileşikleri için önerilen muhtemel mekanizma

Maleamik asit bitene kadar **3** ve **3'** bileşikleri THF içerisinde kaynama sıcaklığında eşmolar  $\text{Et}_3\text{N}$  ve  $\text{SOCl}_2$  ile ısıtılır. Aynı koşullarda R=H sahip **3g-1** bileşikleri

sübstitüentlere bağlı olarak maleimid **4** ve suksinimid **5** karışımını verirken; R=Me grubunun olduğu **3-3'/a-f** maleamik asitlerin halkalaşması yalnız karşılık gelen maleimidleri oluşturur (Şekil 4.1.4; Çizelge 4.1.1). **4** ve **5** (R=H olduğu zaman) bileşiklerinin eş zamanlı oluşumu; C asit klorürün oluşumu ve ardından moleküliçi halkalaşmayla **A** ve **B** geçiş durumlarının oluşumu ile açıklanabilir (Şekil 4.1.5).

Az bazik anilin türevleri, HCl eliminasyonunu sağlayarak karşılık gelen maleimidleri **4** oluşturur. Bununla birlikte elektron salıcı sübstitüentler içeren anilin türevleri **3** 3-klorosuksinimidler **5**'i oluşturur. **4**'e HCl'in elektrofilik katılımı ile **5** bileşiklerinin oluştuğu ve **4a-f** nin, oldukça kararlı tersiyer karbokasyon oluşumuna bağlı olarak **5a-f** bileşiklerini verebileceği beklenebilir. Ancak ürünün yalnızca karşılık gelen maleimidleri **4a-f** oluşturduğu deneysel işlemler esnasında görülmüştür. Oda sıcaklığında **4f** ve **4l** çözeltilerine HCl(g) 1 gece boyunca geçirilmiştir. Şaşırtıcı bir şekilde metil sübstitüentli **4f** nin değişikliğe uğramadığı oysa **4l** nin **5l**'ye dönüştüğü kantitatif olarak belirlenmiştir. Maleimidlerin çift bağına HCl katılımı; alkenlere HCl'in katılımı için bilinen elektrofilik katılma mekanizmasına uymadığı görülmektedir. Elektron salıcı alkil grubunun varlığı **D** tipi araürünleri kararlı kılmaktadır (Şekil 4.1.5). **D** geçiş durumunda; olefinik karbonlara klorür iyonu katılması R'in hidrojen olduğu duruma kıyasla daha az istemlidir. C-3 konumunda sübstitütent olmayan **4g-1** de sübstituent etkisi incelendiğinde; elektron salıcı grupların HCl katılmasını desteklediği ve karışımda **5** bileşiğinin ağırlıklı olarak oluştuğu; NO<sub>2</sub> gibi elektron çekici bir grubun bulunması halinde ise **4** bileşiğinin karışımda ağırlıklı olarak oluştuğu görülmektedir.



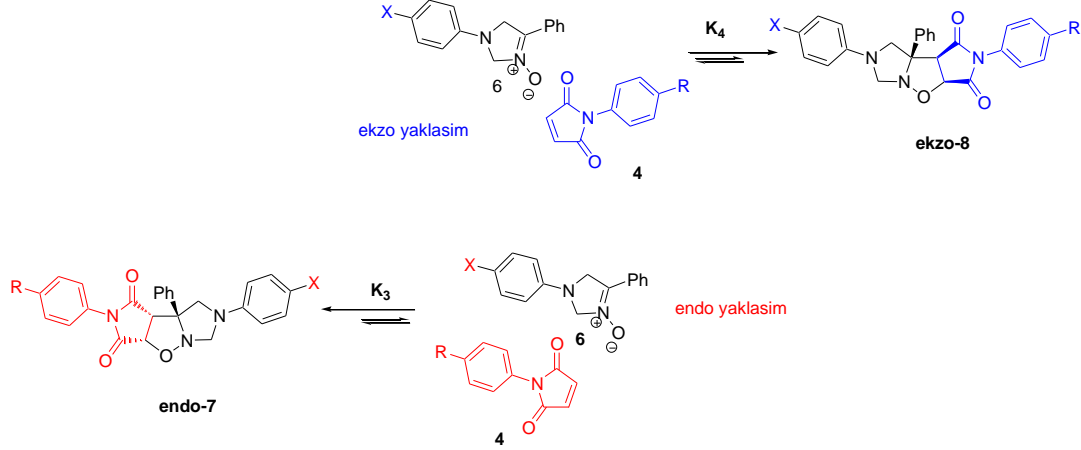
**Şekil 4.1.6** N-Arilmaleimidlere HCl katılmasında sübstitüentlerin etkisi

$\log(K_{4/5})$ 'in  $\sigma^-$  sabitlerine karşı çizilen doğrudan,  $\log(K_{4/5})_X = 0,28\sigma + \log(K_{4/5})_{X=H}$ , insitu olarak oluşan 4g-1 maleimidlerin elektrofilik katılma reaksiyonunda, sübstitüentlerin etkili olduğu sonucu çıkarılabilir.  $\sigma$  ile olan korelasyonlarda  $\rho$  sabiti 0,39( $r^2=0,93$ ) bulunmuş,  $\sigma^+$  sabitleriyle ise herhangi bir korelasyon gözlenmemiştir.

Literatürde ilk kez; (Z)-2-metil- **3** ve (Z)-3-metil-4-okso-4-(arilamino)büt-2-enoik asid **3'** için birbirlerine dönüşümlerinde sübstitüentlerin etkili olduğu rapor edilmiştir (Faturacı ve Coşkun 2012). C-3(2) sübstitüe olmamış analoglarının; 3-klorosuksinimidlere **5** dönüştüğü koşullarda **3** ve **3'** lerin maleimidlere dönüştüğü belirtilmiş ve halkalaşmaları kadar, maleamik asitlerin regioselektivitesi için olası mekanizmalar önerilmiştir.

## 4.2 İmidazolin-3-oksitler ile N-Arilmaleimidlerin 1,3-Dipolar Halkakatılma Reaksiyonlarının Gerçekleştirilmesi

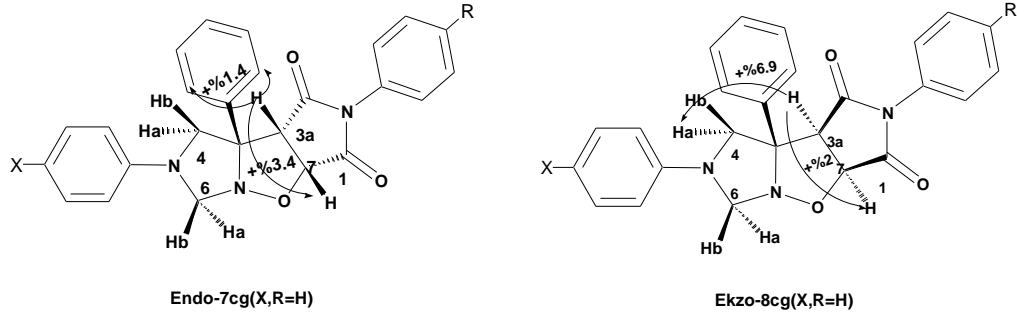
1,3-Diarilimidazolin-3-oksitler **6** ile N-Arilmaleimidlerin **4** dipolar halkakatılması sonucu *endo-XR* ve *ekzo-XR* ürünlerin oluştuğu bilinmektedir ( Coşkun ve ark. 2006 ).



**Şekil 4.2.1** 1,3-diarilimidazolin-3-oksitler **6a-g** ile Aril maleimidlerin **4g-l** dipolar halkatılması sonucu *endo-7* ve *ekzo-8* ürünlerin oluşumu.

Çalışmada; 0.012 M nitron ve 0.048 M derişimlerde maleimid serileri alınarak 1,3-dipolar halkakatılma reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonunda  $^1\text{H}$  NMR spektrumundan karışımda mevcut *endo-XR* *ekzo-XR* ürünlere ait pikler seçilerek sıcaklık, çözücü, substitüent ve derişimin bunlar üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Bu etkiler araştırılırken, 1,3-dipolar halkakatılma reaksiyonu sonucu oluşan *endo-XR* ve *ekzo-XR* ürünlerin izolasyonu da gerçekleştirilmiştir.

NOESY1D deneyleri ile 1,3-dipolar halkakatılma reaksiyonları sonucu oluşan bu ürünlerin stereokimyasal yapıları aydınlatılmıştır.



**Şekil 4.2.2** 3aH protonunun ışınlanması ile NOESY1D deneylerinde elde edilen sinyal artışları (%) ve *endo-7cg* / *ekzo-8cg* ürünlerin yapısal aydınlatılması.

**Çizelge 4.2.1** *Endo-8cg* / *ekzo-9cg* ürünlere ait protonların ışınlanması ile NOESY1D (CDCl<sub>3</sub>) deneylerinde elde edilen sinyal artışları .

	<i>Endo-7cg</i>								<i>Ekzo-8cg</i>							
	3aH	4Ha	4Hb	6Ha	6Hb	7aH	3bPhH	5NArH	3aH	4Ha	4Hb	6Ha	6Hb	7aH	3bPhH	5NArH
	4,03	3,2	4,63	4,56	4,68	5,16	7,57		3,98	3,81	4,21	4,83	4,55	5,17		
<b>3aH</b>						2,66	2,47			1,45						
<b>4Ha</b>			19,2					0,45	6,92		19,6					4,76
<b>4Hb</b>		18,7					3,19	7,63		19,2					9,34	7,13
<b>6Ha</b>		0,6			14,3			3,78					18			6,34
<b>6Hb</b>				9,48				4,97				20,8			3,75	4,27
<b>7aH</b>	3,42								2							
<b>3bPhH</b>	1,44		0,57								2,42					
<b>5NArH</b>			1,65	0,72	1,53					1,77	2,48	2,67	1,7			

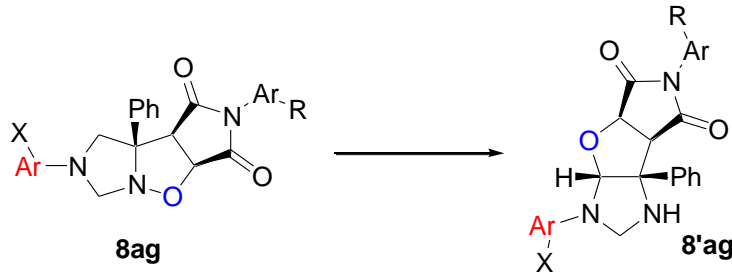
4,03 ppm değerine sahip 3aH protonu ışınlandığında 7aH ta bulunan protonun %3,42 kadar 3bPhH fenil halkasının orto protonlarının %1,44 kadar arttığı görülmüştür. 3,98 ppm de yeralan proton ışınlandığında ise 7aH protonunu %2 kadar 4Ha protonlarını ise %6.92 kadar artırdığı ancak 3bPhH protonlarını görmediği belirlenmiştir.

NOESY1D deneyleri ile muhtemel yapıları verilen *endo-7cg* ve *ekzo-8cg* ürünlerin stereokimyasal yapıları, 3aH proton yanısıra diğer protonların da ışınlanmaları ile kesinlik kazanmıştır. Benzer işlemler diğer 1,3-diarilimidazolin-3-oksit ile aril maleimid serileri içinde gerçekleştirilmiştir.



#### 4.2.1. N-Arilmaleimidler ile nitronların diastereoselektivitesinde dipol ve dipolarofildeki sübstitüentlerin etkileri

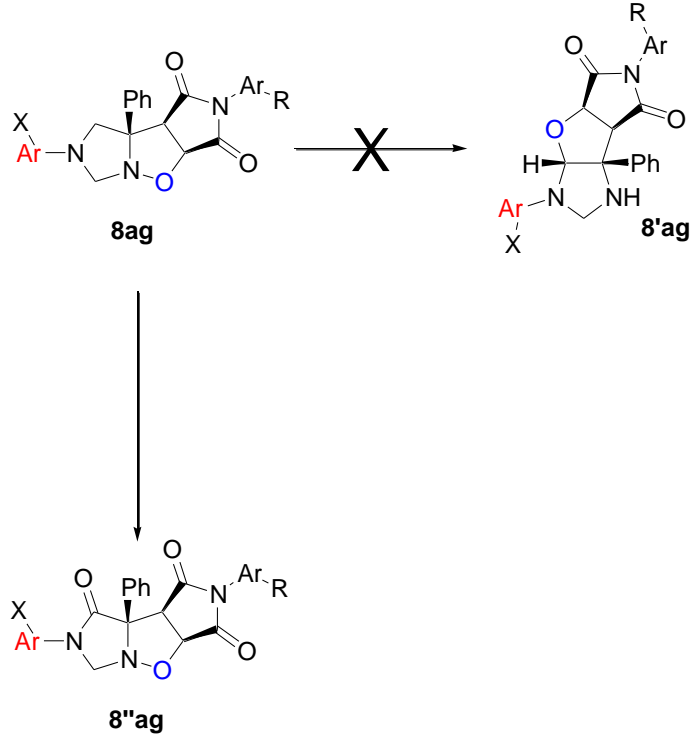
Çalışmada; **6a-g** ile **4g**'nin 1,3-dipolar halkakatılma reaksiyonları sonucu elde edilen **7a-g** ve **8a-g** halkakatılma ürünlerinin 20°C'de CDCl<sub>3</sub> içerisindeki davranışları <sup>1</sup>H-NMR ile takip edilmiştir. Bir haftalık takip sonunda *endo* ürünlerin herhangi bir değişime uğramadığı görülürken *ekzo* ürünlerde bir değişimin olduğu gözlenmiştir. Bu durum bize **8'a-g** gibi bir çevrilme ürününün oluştuğunu düşündürmüştür. *Ekzo* üründe X'in elektron salıcı olduğu durumda değişimin, sübstitüe durumunda **4j** gibi elektron çekici grup olması halinde olan dönüşümden (%3) daha fazla olduğu görülmüştür. **6** ve **4**'ün dipolar halkakatılmalarının diastereoselektivitesi *ekzo* ürünlerin çevrilmelerinin (Şekil 4.2.1.1) lehine olmadığı rapor edilmiş ve tercihli olarak *ekzo* ürünlerin çevrilmelerinde etkili olan sübstitüent etkilerinin araştırılmasına karar verilmiştir.



Şekil 4.2.1.1 *Ekzo-8* bileşiklerinin çevrilmeye uğraması sonucu oluştuğu düşünülen **8'** bileşikleri

Çevrildiği düşünülen ürünün izolasyon işlemleri sırasında; bir çevrilmenin olmadığı ürünün, havanın oksijeni ve ışık etkisiyle yükseltgendiği belirlenmiştir.

KMnO<sub>4</sub> / FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O ile sınırlı sayıda örneklerle gerçekleştirilen yükseltgenme işlemi sonunda ele geçen ürünlerin Şekil 4.2.1.2 de belirtildiği gibi **8'ag** değil **8''ag** olduğu kanıtlanmıştır.



**Şekil 4.2.1.2** Ekzo-8 bileşiklerinin yükseltgenmesi sonucu oluşan 8'' bileşikleri

Benzen ve toluen içerisinde dipolarofilde **4** H(g); MeO(i); NO<sub>2</sub>(j) süstitüentlerin olduğu ve dipolün **6a-g** olduğu reaksiyon serileri için halkakatılmalar gerçekleştirilmesi ve Hammett tipi korelasyonlar ışığında halkakatılmaların diastereoselektivitesini etkileyen faktörlerin araştırılması kararlaştırılmıştır. Hammett türü lineer serbest enerji ilişkileri geçiş durumdaki yapıların ölçümleri olarak kabul edilir. Bazı enerji korelasyonlarındaki sapmalar ise büyük ölçüde mekanistik değişim göstergesi olarak kabul edilebilir. Bu durum birçok mekanistik araştırmalarda kullanılmıştır (Johnson 1975). Yaygın olarak kullanılan teorik sonuçlar Hammond'a aittir (Hammond 1955). Birçok bilim insanı halen kural olarak reaktivitenin artışı ile selektivitenin azalışını kabul etmektedir (Williams R.W. ve ark. 1992). Reaktivite-selektivite ilişkisiyle ilgili bazı sapmalar mevcuttur. Son yıllarda yeniden reaktivite ve selektivite ilkesi tartışılmaktadır (Parkanyi C, 1998; Shenga Y.H. ve ark, 1999).

Tez kapsamında; nitron ve dipolarofildeki süstitüentlerin endo ve ekzo ürün oluşumlarını nasıl etkilediği sorularına yanıt verilecektir.

Imidazolin-3-oksitler **6** ile (X süstitüentli) N-Arilmaleimidler **4** (R süstitüentli) serilerinin tersinir 1,3-dipolar halkakatılma reaksiyonlarının diastereoselektivitesi benzen ve toluen içerisinde  $\delta = (\Delta\Delta G)_{X=R} - \rho^g(\sigma_{(X)} + \sigma_{(R)})_{X=R}$  olmak üzere

$(\Delta\Delta G)_{X,R} = \rho^g(\sigma_{(X)} + \sigma_{(R)}) + \delta$ ; eşitliği ile ifade edilmiştir.

**6a-g** ve N-Arilmaleimidlerin halkakatılmaları için;

$(\Delta\Delta G)_{X,R} = \rho^g(\sigma_{R(X)} + \sigma_{R(R)}) + (\Delta\Delta G)_{X=R=H}$  yazılabilir.

$\sigma$  sabitleri ile  $(\Delta\Delta G)_{X,R}$  arasındaki korelasyonlar; sadece dipol için

$(\Delta\Delta G)_X = \rho^g(\text{süstituent sabiti}) + (\Delta\Delta G)_{X=H}$  eşitliği yazılabilir.

Benzen içerisinde gerçekleştirilen deneylerde **4** te R=H ve MeO olduğu durumlarda

$(\Delta\Delta G)_{X,R}$   $\sigma$  ile korele edilmekte; toluende ise  $\sigma^+$  ile aynı korelasyon gerçekleştirilmektedir. Benzen ve toluende R=NO<sub>2</sub> durumunda  $\sigma$  ile olan korelasyonlar lineardir. **6a-g** ile **4g, i, j** reaksiyon serisi için duyarlılık sabiti  $\rho^g$ ;  $\sigma_{R(R)}$  ile lineardir.

Benzen ve toluen içerisinde  $\delta$  terimi  $\sigma_{(R)}$  ilişkilidir.

Benzen içerisinde mevcut korelasyonlardan elde edilen ana eşitlik;

$(\Delta\Delta G)_{X,R} = (-1,02 * [\sigma_{R(R)}] + \rho^g_{R=H} (\sigma_{(X)} + \sigma_{(R)}) - (0,49 * \sigma_{p(R)}) + \delta_{R=H}$  iken toluende

$(\Delta\Delta G)_{X,R} = (0,74 * [\sigma]_{R=H} + \rho^g_{R=H}) * (\sigma_{(R)} + \sigma_{(X)}) - 1,27 \sigma_{(R)} - \rho^g_{R=H}$  dir.

Mekanizma; dipolar halkakatılma reaksiyonunun duyarlılığı ve selektivitesi için bulunan veriler ışığında tartışılmıştır. Duyarlılık ve selektivitenin reaksiyon serileri için süstituent etkisi genel bir prensip ile ifade edilmiştir. Sıcaklık artışı ve yapısal değişime bağlı olarak duyarlılık artışının  $\rho^g$  (düşük  $\Delta\Delta G$ ) halkakatılmanın selektivitesini artırdığı sonucuna varılmıştır.

#### **4.2.1.1 Benzende R=H olduğu durum için süstituent sabitleri ile $(\Delta\Delta G)_{X,R}$ arasındaki korelasyonlar**

Benzen içerisinde tüm reaksiyon serileri için dipolar halkakatılma reaksiyonları gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.2.1). Reaksiyon karışımından *endo* ve *ekzo* ürün pikleri seçilerek karışımındaki oluşum miktarları belirlenmiştir.

**4g** ile **6a-g** arasında gerçekleşen reaksiyonda dipoldeki süstitüentler değiştikçe  $\Delta\Delta G$  değerinin değiştiği görülmektedir. Rezonansla elektron salıcı grupların artışı ürünlerin

yüksek enerji farklılığına sahip olmasını bu da termodinamiksel olarak endo ürünün seçiciliğini sağlamaktadır.

$\Delta\Delta G$  ile  $\sigma_R$  sabitleri arasında lineer bir ilişki olup (Şekil 4.2.1) aşağıdaki eşitlikle tanımlanmıştır.

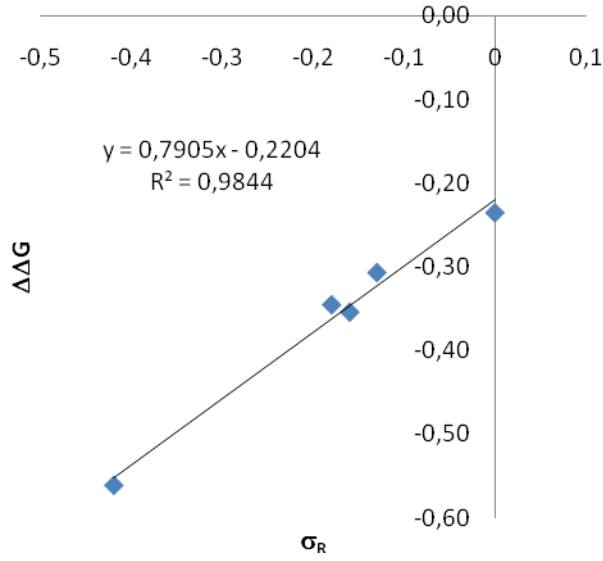
$$(\Delta\Delta G)_{X,R} = \rho^g(\sigma_{R(X)} + \sigma_{R(R)}) + \delta \text{ olup } \delta = (\Delta\Delta G)_{X=R} - \rho^g(\sigma_{R(X)} + \sigma_{R(R)})_{X=R} \text{ dir.}$$

Benzen ve toluen içerisinde gerçekleştirilen halkakatılma reaksiyonlarından elde edilen deneysel veriler Çizelge 4.2.1.1.1 ve Çizelge 4.2.1.2.1 ile Şekil 4.2.1.2.1 de verilmiştir.

**Çizelge-4.2.1.1.1** Benzen içerisinde imidazolin 3-oksitler **6a-g** (6;X=**MeO(a)**; **Me(b)**; **H(c)**; **Cl(f)**; **Br(g)**) ile N-arilmaleimidlerin **4g,i,j** (**R=H(g)**; **MeO(i)**; **NO<sub>2</sub>(j)**) 1,3-dipolar halkakatılmalarının süseptibilite ve selektivitesinde dipol ve dipolarofildeki sübstitüentlerin etkileri

<b>R=H</b>	[7] <sup>a</sup>	[8]	DR <sub>7/8</sub>	$\Delta\Delta G^b$	$\sigma_{R(R)} + \sigma_{R(X)}^c$	$(\Delta\Delta G)_{X,R} = \rho^g(\sigma_{R(X)} + \sigma_{R(R)}) + \delta$
<b>X=MeO</b>	69,00	31,00	2,23	-0,56	-0,42	$y = 0.79m + 0,22$ $R^2 = 0,98$
<b>Me</b>	60,78	39,22	1,55	-0,31	-0,13	
<b>H</b>	58,33	41,67	1,40	-0,24	0	
<b>Cl</b>	62,12	37,95	1,64	-0,35	-0,18	
<b>Br</b>	62,55	37,74	1,66	-0,35	-0,16	
<b>R= MeO</b>					$\sigma_{R(R)} + \sigma_{R(X)}^c$	$(\Delta\Delta G)_{X,R} = \rho^g(\sigma_{R(X)} + \sigma_{R(R)}) + \delta$
<b>X=MeO</b>	64,29	35,71	1,8	-0,41	-0,84	$y = 0.37m - 0,1$ $R^2 = 0,99$
<b>Me</b>	61,09	38,91	1,57	-0,32	-0,55	
<b>H</b>	58,85	41,15	1,43	-0,25	-0,42	
<b>Cl</b>	61,54	38,46	1,6	-0,33	-0,6	
<b>Br</b>	61,32	38,68	1,52	-0,32	-0,58	
<b>R= NO<sub>2</sub></b>					$\sigma_{R(R)} + \sigma_{R(X)}^c$	$(\Delta\Delta G)_{X,R} = \rho^g(\sigma_{R(X)} + \sigma_{R(R)}) + \delta$
<b>X=MeO</b>	59,02	40,98	1,44	-0,26	0,53	$y = 0.68m - 0,63$ $R^2 = 0,99$
<b>Me</b>	56,71	43,29	1,31	-0,19	0,67	
<b>H</b>	52,83	47,17	1,12	-0,08	0,81	
<b>Cl</b>	46,52	53,48	0,87	0,098	1,05	
<b>Br</b>	46,81	53,19	0,88	0,09	1,07	

<sup>a</sup>Sırasıyla endo ve ekzo ürünler için <sup>1</sup>H-NMR pik değerleri 4.08 ve 3.97 ppm alınarak hesaplamalar yapılmıştır. Deneysel işlemler en az 2 kez tekrarlanmıştır (stdsapma 0,00-0,06) <sup>b</sup>Hesaplamalar  $\Delta\Delta G_{3/4} = -RT \ln([7]/[8])$ 'ya göre hesaplanmış olup T= Kelvin cinsinden, R=8.314 J/Kmol olup  $\Delta\Delta G_{7/8}$  kcal'ye dönüştürülmüştür (1cal=4.18 joule). <sup>c</sup>(Jaffe 1953) ve (March 1985) kaynaklarındaki sabitler kullanılmıştır.



**Şekil 4.2.1.1.1** **4g** ile **6a-g** nin benzen içindeki reaksiyon için  $(\Delta\Delta G)_{X,R}$  ve  $\sigma_{R(X)+\sigma_{R(R)}}$  ilişkisi

#### 4.2.1.2 Benzen ve toluen içinde sübstituent sabitleri ile $(\Delta\Delta G)_{X,R}$ arasındaki korelasyonlar

**4i-j** ile **6** reaksiyon serileri için  $(\Delta\Delta G)_{X,R}$  değerleri **4g** için olan durumdan daha fazladır. Reaksiyonların endo selektivitesi daha düşüktür. **4i** olması durumundaki  $\Delta\Delta G$  karşılık gelen  $\sigma_R$  sabitleriyle linear korelasyona sahiptir.

$$(\Delta\Delta G)_{X,R} = \rho^g(\sigma_{R(R)} + \sigma_{R(X)}) + \delta ; \quad \delta = (\Delta\Delta G)_{X=R} - \rho^g(\sigma_{R(R)} + \sigma_{R(X)})_{X=R} \text{ dir.}$$

Benzende **4i** (MeO) ile reaksiyon serisi için  $\delta$  aşağıdaki eşitlikle hesaplanabilir.

$$\begin{aligned} \delta &= (\Delta\Delta G)_{X=R=MeO} - \rho^g(\sigma_{R(R)} + \sigma_{R(X)})_{X=R=MeO} \\ \delta &= (-0,41) - (0,37 * -0,84) = -0,1 \end{aligned}$$

$(\Delta\Delta G)_{X=R=MeO}$  değeri 2 bölümden oluşmaktadır. İlki  $(\Delta\Delta G)_{X=H,R=MeO}$  olup 0,25kcal/mol değerine sahiptir. İkinci bölüm  $\rho^g(\sigma_{R(R)} + \sigma_{R(X)})_{X=H,R=MeO}$  olup, -0,16kcal/mol değerine sahiptir. Buyüzden üstteki eşitlik yeniden yazıldığında

$$(\Delta\Delta G)_{X=R=MeO} = (\Delta\Delta G)_{X=H,R=MeO} + \rho^g(\sigma_{R(R)} + \sigma_{R(X)})_{X=H,R=MeO}$$

Benzer şekilde  $\sigma$  sabitleriyle **4j** halkakatılmaları için olan korelasyonlardan eşitlik

$$(\Delta\Delta G)_{X,R} = \rho^{\delta}(\sigma_{(R)} + \sigma_{(X)}) + \delta \text{ olup } \delta = -0,63 \text{ dir.}$$

$(\Delta\Delta G)_{X=R=NO_2}$  için eşitlik  $0,68(0,81 + 0,81) - 0,63 = 0,47 \text{ kcal/mol}$  olarak hesaplanabilir.

$DR_{X=R=NO_2}$  (%21 *endo* ve %79 *exo*) için diastereoselektivite değeri 0,26 olarak hesaplanabilir.

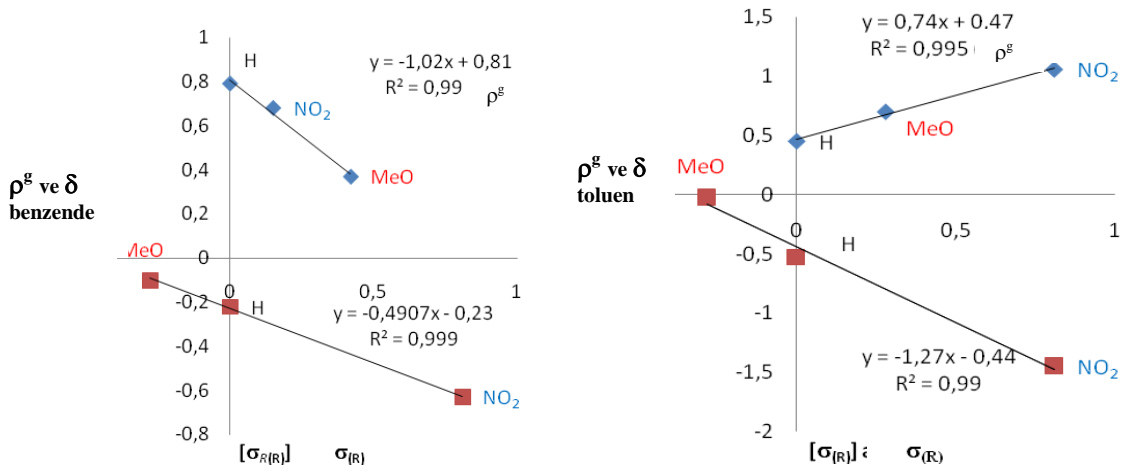
Herhangi bir sübstituent sabiti için  $\Delta\Delta G$  genel eşitlikle tanımlanabilir.

$$(\Delta\Delta G)_{X,R} = \rho^{\delta}(\sigma_{(X)} + \sigma_{(R)}) + [(\Delta\Delta G)_{X=R} - \rho^{\delta}(\sigma_{(X)} + \sigma_{(R)})_{X=R}]$$

Köşeli parantez içerisindeki terim; reaksiyon serileri için dipolarofildeki sübstitüentlere bağlı olarak  $(\Delta\Delta G)_{X,R}$  nin değişimidir ( $\delta$ ).

$NO_2$  sübstitüentinin olması durumunda düşük  $\delta$  değeri *ekzo* selektiviteyi artırırken,  $MeO$  sübstitüentinin olması durumunda düşük  $\delta$  değeri *endo* selektiviteyi favore etmektedir.

Benzen içerisindeki 3 reaksiyon serisi için  $\delta$  değerine bakıldığında mükemmel denecek kadar lineer ilişkinin olduğu görülmektedir (Şekil 4.2.1.2.1)



**Şekil 4.2.1.2.1**  $\rho^{\delta}$  ve  $\delta$  ile benzende  $[\sigma_{R(R)}]$  veya  $\sigma_{(R)}$  değerleri ile toluende  $[\sigma_{(R)}]$  ve  $\sigma_{(R)}$  arasındaki korelasyonlar

Dipolarofildeki sübstitüentün  $\delta$  büyüklüğüne olan katkısına bakıldığında diastereoselektivitenin olduğu görülür. Korelasyonlar, reaksiyon boyunca olan elektronik etkileşimlerin 1 Tipini kanıtlamadığını göstermektedir. Benzende 3 reaksiyon

serisi için  $\rho^g$  değeri  $\sigma_{R(R)}$  ile lineer olup 4g serisi ile kesişmektedir. Sübstitüentler için  $\rho^g$  ve  $\delta$  değerlerini benzen içerisinde

$$(\Delta\Delta G)_{X,R} = (-1,02*[\sigma_{R(R)}] + \rho_{R=H}^g) (\sigma_{(X)} + \sigma_{(R)}) - (0,49*\sigma_{p(R)}) + \delta_{R=H}$$
 ile ifade edebiliriz.

R sübstitüentlerin total etkisi ile  $E_{HOMO(6)}-E_{LUMO(4)}$  arasındaki  $(\Delta\Delta G)_{X,R}$  değeri  $\delta$  değeri ile belirlenebileceği düşünülmektedir.

Toluen içerisinde **6a-g** ve **4g,i** arasında gerçekleşen reaksiyon serileri için  $(\Delta\Delta G)_{X,R}$  değeri karşılıklı gelen  $\sigma^+$  ile lineer ilişkidir. **4j** için ise  $\sigma$  ilişkili olup, genel eşitlik;

$$(\Delta\Delta G)_{X,R} = \rho^g(\sigma^+_{(R)} + \sigma^+_{(X)}) + \delta ; \delta = (\Delta\Delta G)_{X=R} - \rho^g(\sigma^+_{(R)} + \sigma^+_{(X)})_{X=R}$$

$$(\Delta\Delta G)_{X,R} = \rho^g(\sigma_{(R)} + \sigma_{(X)}) + \delta ; \delta = (\Delta\Delta G)_{X=R} - \rho^g(\sigma_{(R)} + \sigma_{(X)})_{X=R}$$
 dir.

Toluen içerisinde oluşan *endo* ve *ekzo* oranları ile bunlarla ilişkili veriler Çizelge 4.2.1.2.1 belirtilmiştir. Toluen içerisinde gerçekleşen reaksiyon serileri için  $\rho^g$  ve  $\delta$  değerleri benzen içerisindeki benzer olup

$$(\Delta\Delta G)_{X,R} = (0,74*[\sigma_{(R)}] + \rho_{R=H}^g) * (\sigma_{(R)} + \sigma_{(X)}) - 1,27\sigma_{(R)} - \rho_{R=H}^g$$

ile ifade edilebilir (Şekil 4.2.1.2.1) toluen ve benzen içerisinde gerçekleşen reaksiyonlar karşılaştırıldığında sekonder orbital etkileşiminin her iki reaksiyonda etkilediği görülmüştür.  $\delta$  ile  $\sigma$  arasındaki korelasyonlar benzen ve toluende farklıdır. Benzende  $\delta_{R=H}$  olan değer tolunde karşılığı  $\rho_{R=H}^g$  dir. Bu durum  $(\Delta\Delta G)_{X,R}$  için olan ana eşitliğe farklılık olarak yansımaktadır.

Çizelge 4.2.1.2.1 de dipolarofildeki X sübstitüentinin değişimine bağlı olarak gerçekleşen değişimler görülmektedir.  $\Delta\Delta G_{X,R}$  değerinin N-aromatik halkaya bağlı dipoldeki sübstitüentin elektron salıcı karakterinin azalıp, artmasıyla ilişkili olduğu görülür.  $\Delta\Delta G_{7/8}$  büyüklüğü dipolarofildeki sübstitüentin yapısı ile kontrol edilir. Dipolarofildeki sübstitüentle ilişkili olarak elektron salıcı veya çekici grupların ikisinde değer artmasını sağlar. Elektron çekiciler **4j** daha az seçici reaksiyon serisi oluşturmaktadır. Elektron salıcı gruplar *endo* ürünlerini geçiş durumunu kararlı kılmaktadır.

Reaksiyonlar; termodinamiksel ve kinetik açıdan sübstitüentlerin reaksiyon hızlarına ve ürün kararlılığına olan etkileri yönünden tartışılabilir. Toluen içerisinde aynı

reaksiyon serisi (Çizelge 4.2.1.2.1) 80 °C’de gerçekleştirilerek çözücü ve sıcaklık etkisinin  $\Delta\Delta G$  değişimindeki etkisine bakılmıştır. **6a-g** ve **4i** arasında gerçekleşen reaksiyon benzen ve toluen açısından karşılaştırıldığında çözücü polaritesinin reaksiyon mekanizmasını değiştirdiği görülmektedir. Toluende reaksiyon serisinin; düşük  $\Delta\Delta G$  değerine sahip olduğu buyüzden de yüksek *endo* seçiciliğe sahip olduğu görülmektedir.

Toluende aynı serinin 80°C’deki 1,3 dipolar halkakatılma reaksiyonu gerçekleştirilmiş ve 110°C’deki haliyle karşılaştırılmıştır. Endo ve ekzo oranlarının sıcaklık artışına bağlı olarak arttığı görülmüştür. Sıcaklık artışının  $\Delta\Delta G$  değerini düşürdüğü dolayısıyla da *endo* seçiciliğin yüksek sıcaklıklarda daha fazla olduğu görülmektedir. Sıcaklık artışına bağlı olarak suseptibilite sabitinin de arttığı görülmüştür.

**Çizelge 4.2.1.2.1** Toluen içerisinde gerçekleştirilen imidazolin-3-oksitler **6a-g** ve N-arilmaleimidler **4g,i,j** in dipolar halkakatılmalarının suseptibilite ve selektivitesinde çözücü ve sıcaklık etkisi

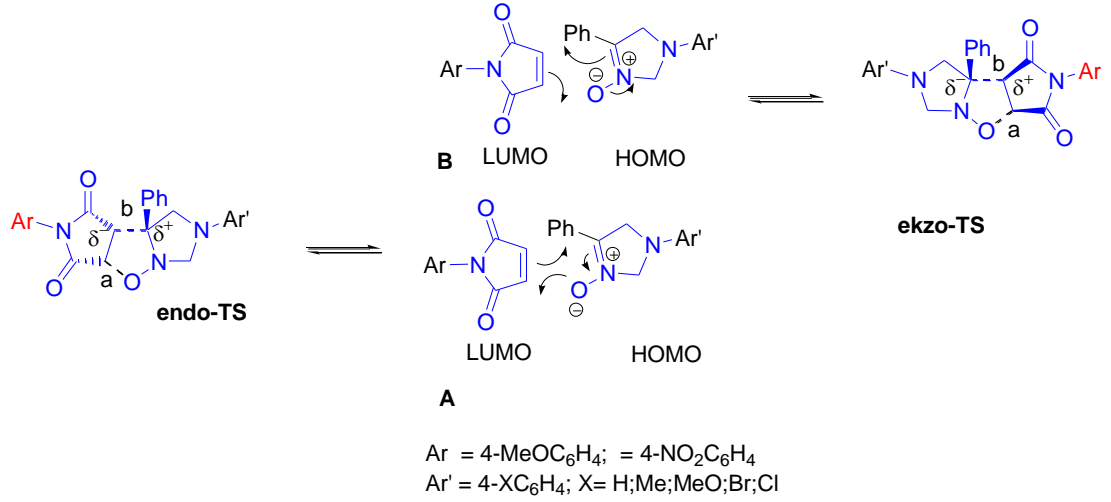
R=H	1	[7] <sup>a</sup>	[8]	DR <sub>7/8</sub>	$\Delta\Delta G_{7/8}$	$\sigma^+_{(R)} + \sigma^+_{(X)}$	$(\Delta\Delta G)_{X,R} = \rho^g(\sigma^+_{(R)} + \sigma^+_{(X)}) + \delta$ ;
X=MeO		76,44	23,56	3,24	-0,90	-0,78	y= 0,45x-0,53 R <sup>2</sup> =0,98
Me		69,88	30,12	2,32	-0,64	-0,31	
H		67,79	32,21	2,10	-0,57	0	
Cl		64,79	35,21	1,84	-0,46	0,11	
Br		64,97	35,03	1,85	-0,47	0,15	
R=MeO						$\sigma^+_{(R)} + \sigma^+_{(X)}$	$(\Delta\Delta G)_{X,R} = \rho^g(\sigma^+_{(R)} + \sigma^+_{(X)}) + \delta$
X=MeO	5,66	76,7	17,63	4,35	-1,12	-1,56	y= 0,9x-0,018 R <sup>2</sup> =0,99
Me	8,17	67,14	24,69	2,72	-0,76	-1,09	
H	8	62,03	29,97	2,07	-0,55	-0,78	
Cl	6,1	61,18	32,72	1,87	-0,48	-0,67	
Br	7,32	60,61	32,06	1,89	-0,48	-0,63	
R= NO <sub>2</sub>						$\sigma_{(R)} + \sigma_{(X)}$	$(\Delta\Delta G)_{X,R} = \rho^g(\sigma^+_{(R)} + \sigma^+_{(X)}) + \delta$
X=MeO	6,97	69,95	23,08	3,03	-0,84	0,53	y= 1,06x-1,45 R <sup>2</sup> =0,98
Me	11,93	65,02	23,05	2,82	-0,79	0,67	
H	13,44	59,43	27,13	2,19	-0,60	0,81	
Cl	14,75	51,81	33,43	1,55	-0,33	1,05	
Br	13,98	51,33	34,68	1,48	-0,30	1,07	
R=MeO <sup>d</sup>						$\sigma^+_{(R)} + \sigma^+_{(X)}$	$(\Delta\Delta G)_{X,R} = \rho^g(\sigma^+_{(R)} + \sigma^+_{(X)}) + \delta$
X=MeO		70,06	29,94	2,34	-0,60	-1,56	y= 0,21x-0,26 R <sup>2</sup> =0,99
Me		66,6	33,4	1,99	-0,48	-1,09	
H		65,28	34,72	1,88	-0,44	-0,78	



Cl		63,9	36,1	1,77	-0,40	-0,67	
Br		63,5	36,5	1,74	-0,39	-0,63	

<sup>a</sup> Sırasıyla endo ve ekzo ürünler için <sup>1</sup>H-NMR pik değerleri 4.08 ve 3.97 ppm alınarak hesaplamalar yapılmıştır. Deneysel işlemler en az 2 kez tekrarlanmıştır (stdsapma 0,00-0,06) <sup>b</sup>Hesaplamalar  $\Delta\Delta_{7/8} = -RT\ln([7]/[8])$ 'ya göre hesaplanmış olup T= Kelvin cinsinden, R=8.314 J/Kmol olup  $\Delta\Delta_{3/4}$  kcal'ye dönüştürülmüştür (1cal=4.18 joule).<sup>d</sup> Reaksiyon serileri toluen içerisinde 80 °C de 54 saat boyunca ısıtılmıştır.

Farklı sıcaklıklarda benzen ve toluen içerisinde gerçekleşen halkakatılma reaksiyonlarından elde edilen korelasyonlar diastereoselektiviteyi kontrol eden dipol ve dipolarofildeki substitüentlerin; HOMO(6)-LUMO(4) aralığını artırıp veya azalttığını göstermektedir. Dipoldeki elektron salıcı substitüentler  $E_{HOMO(6)}$  artırmakta buyüzden *endo* ürün için aralık düşmektedir. Elektron salıcı gruplarla elektron çekici gruplar yerdeğiştirdiğinde dipolarofilin  $E_{LUMO}$  değeri artmaktadır. Bu  $\Delta\Delta G$  değerinin artmasına ve *endo* selektivitenin azalmasına neden olur. Benzen içerisinde **4g,i,j** maleimidlerle olan halkakatılmalarda *endo* ürün oluşturmak için geçiş durumunda maleimidin N-aromatik halkasından nitronun N-aromatik halkasına doğru elektron salınıminin olduğu düşünülmektedir. Toluende  $\sigma^+$ ( **4i** için) ve  $\sigma$  (**4j** için) ile olan korelasyonlarda dipolün HOMO'su ile dipolarofin LUMO'sunun örtüşerek sigma bağı oluşturduğu ifade edilir. Maleimidin elektronca zengin **4i** olması durumunda geçiş durumu *endo* ürüne götürür. Sekonder orbital etkileşimleri karşılık gelen HOMO ve LUMO orbitallerindeki elektron yoğunluğunun yeniden düzenlenmesini sağlar. Saat yönünde elektron akışı ile **A** *endo* ürün oluşumunu artırır. Elektron çekici substitüentlerin pozitif etkisi *ekzo* ürün oluşumunu destekler. Endo ve ekzo ürünleri için geçiş durumunun oluşumunda asimetri önemlidir. Korelasyonlar dipol ve dipolarofildeki aromatik halkalar arasındaki sekonder etkileşimleri açıklamaktadır. Maleimid halkasında negatif yük, elektron yoğunluğunun maleimid azotundan aromatik halkaya doğru akmasını sağlamaktadır.  $\Delta G_{endo}$  değeri düştüğünde *endo* ürün oluşur. Benzer şekilde *ekzo* ürün oluşumu; Nitronun aromatik halkadaki C-3 ve N-arilmaleimidlere halkaların polarizasyonları tartışılmıştır. *Endo* ürün oluşumunda bağ oluşumlarının tersinir sırası *endo* ürüne karşılık gelen halkalar arasında etkileşimlerin olduğu rapor edilmiştir.



**Şekil 4.2.1.2.2** Elektronca zengin maleimidler ile olan dipolar halkakatılmanın muhtemel mekanizması

Dipol ve dipolarofildeki süstitüent sabitleriyle  $(\Delta\Delta G)_{X/R}$  arasındaki korelasyonlar mekanistik tartışmalar için önemli bilgiler vermektedir. Toluende reaksiyon serileri için reaksiyon mekanizması eşzamanlılıktan sapmaktadır. HOMO(6)-LUMO(4) farkına R süstitüent etkisi fazla olup, sekonder orbital eşleşmelerine olan katkı ise benzen içerisindekinden düşüktür.

Toluen ve benzende imidazoline-3-oksitler **6a-e** ile süstitüe N-Arilmaleimid **4g,i,j** dipolar halkakatılmasının diastereoselektivitesi için

$(\Delta\Delta G)_{X,R} = \rho^{\delta}(\sigma_{(X)} + \sigma_{(R)}) + \delta$ ;  $\delta = (\Delta\Delta G)_{X=R} - \rho^{\delta}(\sigma_{(X)} + \sigma_{(R)})_{X=R}$  kantitatif olarak yazılabilir.

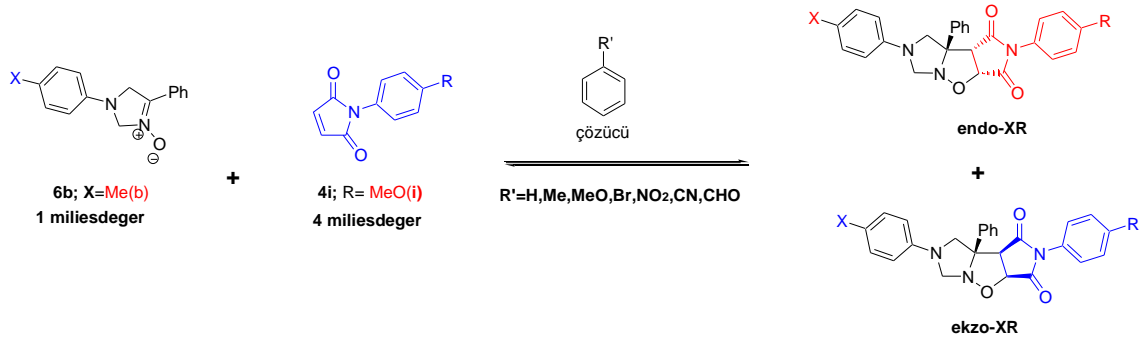
Yüksek duyarlılık  $\rho^{\delta}$  (düşük  $\Delta\Delta G$ ); yapısal değişimler, sıcaklık artışı halkakatılmaların selektivitesini artırır. Son olarak nitron ve maleimidlerin benzen ve toluendeki dipolar halkakatılmalarının diastereoselektivitesi basit bir eşitlikle ifade edildiğinde

$$(\Delta\Delta G)_{X,R} = (-1,02 * [\sigma_{R(R)}] + \rho_{R=H}^{\delta} (\sigma_{(X)} + \sigma_{(R)}) - (0,49 * \sigma_{p(R)}) + \delta_{R=H};$$

$$(\Delta\Delta G)_{X,R} = (0,74 * [\sigma_{(R)}] + \rho_{R=H}^{\delta} * (\sigma_{(R)} + \sigma_{(X)}) - 1,27 \sigma_{(R)} - \rho_{R=H}^{\delta} \text{ yazılabilir.}$$

#### 4.2.2 İmidazolin-3-oksitlerin arilmaleimidler ile olan dipolar halkakatılmalarının *endo ekzo* seçiciliği üzerinde çözücünün dipol momenti ( $\mu$ ) ve dielektrik sabitinin etkisinin araştırılması

Çözücü polaritesinin tersinir dipolar halkakatılma reaksiyonlarını etkileyip etkilemediğini belirlemek için farklı polariteye sahip benzen, toluen, anisol, brombenzen, nitrobenzen, benzonitril ve benzaldehid gibi bir seri benzen türevi seçilmiş ve çözücülerde imidazolin-3-oksitlerden **6b** ile N-arilmaleimidlerden **4i** 'nin 110 °C'de 1,3-dipolar halkakatılma reaksiyonları gerçekleştirilmiştir.



**Şekil 4.2.2.1** Farklı çözücülerde imidazolin-3-oksit **6b** ile arilmaleimid **4i**'nin dipolar halkatılması sonucu *endo-XR* ve *ekzo-XR*'nin oluşumu.

**Çizelge 4.2.2.1** İmidazolin-3-oksitler, **6b**, (6; X=**Me(b)**) ile N-arilmaleimid **4i** (R=**MeO(b)**)'nin, farklı çözücülerde gerçekleşen 1,3-dipolar halkakatılma reaksiyonlarına ait *endo-XR* ve *ekzo-XR* ürün dağılımları.

Çözücü	R'	$\epsilon$	$\mu$	$k_{7bi}$ (endo)	$k_{8bi}$ (ekzo)	$DR_{7bi/8bi}$	$\Delta\Delta G_{7bi/8bi}$
<b>Benzen</b>	<b>H</b>	<b>2.30</b>	<b>0</b>	66.19	30.90	2.14	-0.581
<b>Toluen</b>	<b>Me</b>	<b>2.40</b>	<b>0.43</b>	65.47	30.96	2.11	-0.571
<b>Anisol</b>	<b>MeO</b>	<b>4.30</b>	<b>1.2</b>	59.72	35.29	1.69	-0.401
<b>Brombenzen</b>	<b>Br</b>	<b>5.40</b>	<b>1.52</b>	60.55	35.15	1.72	-0.415
<b>Nitrobenzen</b>	<b>NO<sub>2</sub></b>	<b>35.7</b>	<b>3.93</b>	44.88	49.49	0.91	0.075
<b>Benzonitril</b>	<b>CN</b>	<b>26.0</b>	<b>4.18</b>	41.65	51.63	0.81	0.164
<b>Benzaldehit</b>	<b>CHO</b>	<b>17.8</b>	<b>2.8</b>	43.15	42.96	1.00	-0.003

Reaksiyon sonunda herbir çözücü için  $DR_{7bi/8bi}$ ,  $\Delta\Delta G_{7bi/8bi}$  değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan değerler ile Hammett sabitleri korele edildiğinde anlamlı ilişki gözlenememiş, bu nedenle sözü edilen verilerin çözücülerin dipol moment ve dielektrik sabitleri ile arasındaki ilişki belirlenmeye çalışılmıştır (Şekil 4.2.2.2; Şekil-4.2.2.3).

**Dielektrik sabiti,  $\epsilon$ ,** çözücü polaritesini yaklaşık olarak veren bir niceliktir. Dielektrik sabiti, çözücünün zıt yükleri birbirinden ayırma yeteneğinin bir ölçüsüdür.

**Dipol moment,  $\mu$ ,** bir sistemin dipol gibi davranma ölçütüne verilen isimdir. Aralarında bağ olan iki atomun birbirlerine olan uzaklıklarıyla, yüklerinin çarpımı şeklinde tanımlanır.

Serbest enerji değişimi ( $\Delta\Delta G$ ) ile dipol moment ( $\mu$ ) ve dielektrik sabiti ( $\epsilon$ ) arasında;

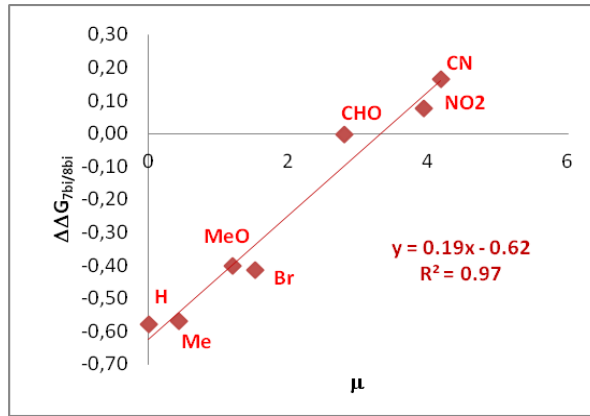
$$\Delta\Delta G_{7/8} = \rho\mu + \text{sabit}$$

$$\text{ve } \Delta\Delta G_{7/8} = \rho' \ln(\epsilon) + \text{sabit}$$

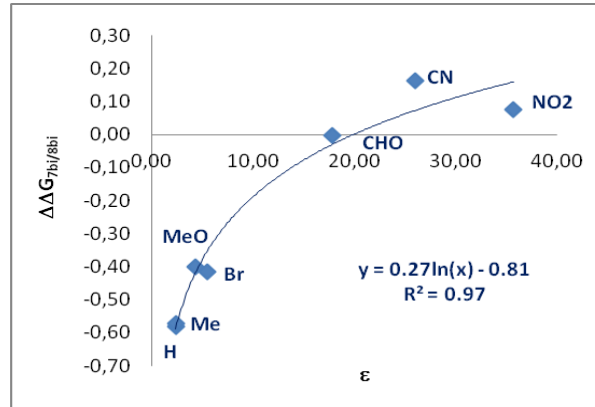
şeklinde bir ilişkiden sözedilebilir. Burada;

$\rho$  ; İlgili diastereomerin çözücü dipol momentine bağlı duyarlılık sabiti

$\rho'$  ; İlgili diastereomerin çözücünün dielektrik sabitine bağlı duyarlılık sabitidir.



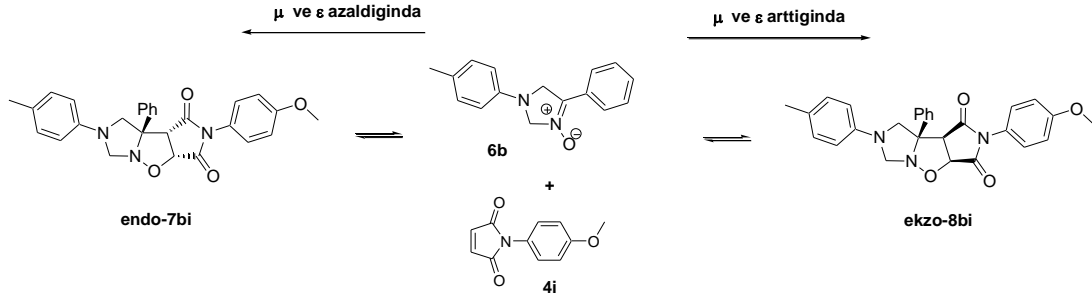
**Şekil 4.2.2.2** Farklı çözücülerde gerçekleşen reaksiyonlar için hesaplanan  $\Delta\Delta G_{7bi/8bi}$  ile  $\mu$  arasındaki ilişki.



**Şekil 4.2.2.3** Farklı çözücülerde gerçekleşen reaksiyonlar için hesaplanan  $\Delta\Delta G_{7bi/8bi}$  ile  $\epsilon$  arasındaki ilişki.

1,3-Dipolar halkakatılmalarının *endo-ekzo* dengesine çözücünün dipol momentinin lineer, dielektrik sabitlerinin ise exponansiyel olarak ilişkili olduğu görülmüştür.

Çözücünün polaritesi arttığında karışımdaki *endo* ürün miktarı azalır.



Şekil 4.2.2.4 Dipolar halkakatılma reaksiyonu sonucu oluşan *endo ekzo* ürünlerin  $\mu$  ve  $\epsilon$  ile olan ilişkisi.

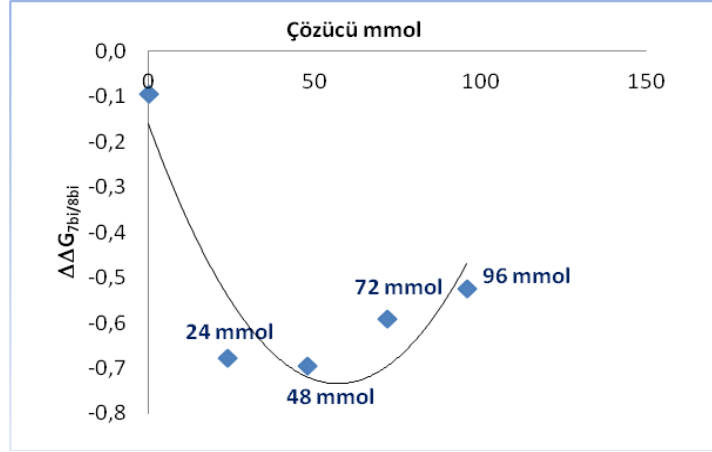
### 4.2.3 İmidazolin-3-oksitlerin arilmaleimidler ile olan dipolar halkakatılmalarının *endo-ekzo* seçiciliği üzerinde derişim etkisi

1,3-Dipolar halkakatılma reaksiyonlarına derişimin etkisini belirlemek üzere seçilen imidazolin-3-oksit ile **6b** (X=**Me(b)**) arilmaleimidin **4i** (R=**MeO(i)**) 0, 24, 48, 72 ve 96 mmol'lük çözücü miktarlarındaki reaksiyonları gerçekleştirilmiştir.

Reaksiyon sonunda DR<sub>7bi/8bi</sub> ve  $\Delta\Delta G_{7bi/8bi}$  değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 4.2.3.1 İmidazolin-3-oksit **6b** (X=**Me(b)**) ile N-arilmaleimid **4i**(R=**MeO(b)**)'in farklı derişimlerde gerçekleşen 1,3-dipolar halkakatılma reaksiyonlarına ait *endo-XR* *ekzo-XR* ürün dağılımları.

<b>(endo-XR+ekzo-XR); (X=Me; R=MeO)</b>				
<b>çözücü(mmol)</b>	<b>k<sub>7bi</sub> (endo)</b>	<b>k<sub>8bi</sub> (ekzo)</b>	<b>DR<sub>7bi/8bi</sub></b>	<b><math>\Delta\Delta G_{7bi/8bi}</math></b>
0	53.12	46.88	1.13	-0.095
24	68.88	28.27	2.44	-0.679
48	69.48	27.91	2.49	-0.695
72	66.10	30.43	2.17	-0.591
96	64.22	32.21	1.99	-0.526



**Şekil 4.2.3.2** Farklı derişimlerde gerçekleşen reaksiyonlar için hesaplanan  $\Delta\Delta G_{7bi/8bi}$  ile çözücü miktarı arasındaki ilişki.

$\Delta\Delta G_{3/4}$  değerlerine bakıldığında 48 mmol'lük çözücü ortamında gerçekleştirilen halkakatılma reaksiyonunun maksimum miktarda *endo* oluşumunu sağladığı ancak bu değerden sonra *endo* ürün miktarında azalmanın gerçekleştiği görülmektedir.

Bu durum 1,3-dipolar halkakatılma reaksiyonlarında derişimin belirli bir düzeye kadar etkili olduğunu gösterir.

#### 4.2.4 İmidazolin-3-Oksitlerin arilmaleimidler ile olan dipolar halkakatılmalarının *endo-ekzo* ürünlerine ait $^1\text{H-NMR}$ karakteristikleri

##### 4.2.4.1 İmidazolin-3-oksitlerin arilmaleimidler ile olan dipolar halkakatılmalarının *endo-ekzo* ürünlerine ait $^1\text{H-NMR}$ karakteristikleri üzerinde sıcaklık, çözücü ve sübtitüent etkileri

İmidazolin-3-oksitler **6a-g** (X=MeO(a); Me(b); H(c); Cl(f); Br(g)) ile arilmaleimidin **4i** (R=MeO(b)) dipolar halkakatılması sonucu ele geçen *endo-XR* ve *ekzo-XR* ürünlerin  $\text{CDCl}_3$ , Aseton- $d_6$ , DMSO- $d_6$  çözücülerinde 25 °C, 30 °C ve 35 °C'lerde  $^1\text{H-NMR}$ 'ları alınmış ve  $^1\text{H-NMR}$  karakteristikleri üzerinde nasıl bir etkileri olduğu araştırılmıştır.

**Çizelge 4.2.4.1.1** Farklı sıcaklık ve çözücülerde *endo-XR* ve *ekzo-XR* için belirlenen <sup>1</sup>H NMR değerleri.

25 °C aseton-d <sub>6</sub>												
	<i>Endo-7XR</i>						<i>Ekzo-8XR</i>					
	3aH	4Ha	4Hb	6Ha	6Hb	7aH	3aH	4Ha	4Hb	6Ha	6Hb	7aH
(X,R=MeO)	4,1	3,054	4,587	4,432	4,649	5,292	4,217	3,813	4,273	4,683	4,514	5,344
(X=Me;R=MeO)	4,107	3,13	4,605	4,486	4,666	5,287	4,222	3,817	4,308	4,71	4,516	5,345
(X=H;R=MeO)	4,124	3,221	4,633	4,556	4,686	5,294	4,239	3,844	4,352	4,753	4,539	5,357
(X=Cl;R=MeO)	4,136	3,295	4,592	4,571	4,686	5,29	4,24	3,847	4,361	4,758	4,534	5,362
(X=Br;R=MeO)	4,137	3,309	4,589	4,564	4,683	5,289	4,24	3,84	4,358	4,755	4,527	5,362
30 °C aseton-d <sub>6</sub>												
	<i>Endo-7XR</i>						<i>Ekzo-8XR</i>					
	3aH	4Ha	4Hb	6Ha	6Hb	7aH	3aH	4Ha	4Hb	6Ha	6Hb	7aH
(X,R=MeO)	4,102	3,057	4,584	4,43	4,65	5,291	4,217	3,82	4,269	4,685	4,514	5,343
(X=Me;R=MeO)	4,109	3,131	4,603	4,485	4,662	5,285	4,22	3,822	4,305	4,711	4,516	5,345
(X=H;R=MeO)	4,127	3,223	4,631	4,555	4,689	5,292	4,237	3,848	4,35	4,754	4,54	5,356
(X=Cl;R=MeO)	4,138	3,297	4,591	4,567	4,688	5,288	4,238	3,851	4,358	4,759	4,535	5,361
(X=Br;R=MeO)	4,139	3,31	4,588	4,563	4,684	5,287	4,238	3,843	4,355	4,756	4,528	5,361
35 °C aseton-d <sub>6</sub>												
	<i>Endo-7XR</i>						<i>Ekzo-8XR</i>					
	3aH	4Ha	4Hb	6Ha	6Hb	7aH	3aH	4Ha	4Hb	6Ha	6Hb	7aH
(X,R=MeO)	4,104	3,059	4,582	4,43	4,652	5,289	4,216	3,826	4,266	4,687	4,515	5,343
(X=Me;R=MeO)	4,111	3,134	4,601	4,485	4,664	5,284	4,22	3,822	4,305	4,711	4,516	5,345
(X=H;R=MeO)	4,129	3,225	4,629	4,554	4,691	5,292	4,235	3,851	4,346	4,754	4,54	5,354
(X=Cl;R=MeO)	4,14	3,298	4,59	4,566	4,689	5,287	4,237	3,854	4,356	4,759	4,535	5,359
(X=Br;R=MeO)	4,14	3,311	4,586	4,561	4,685	5,285	4,236	3,846	4,352	4,756	4,528	5,359

25 °C DMSO-d <sub>6</sub>												
	<i>Endo-7XR</i>						<i>Ekzo-8XR</i>					
	3aH	4Ha	4Hb	6Ha	6Hb	7aH	3aH	4Ha	4Hb	6Ha	6Hb	7aH
(X,R=MeO)	3,963	2,995	4,424	4,334	4,527	5,246	4,118	3,621	4,139	4,575	4,35	5,266
(X=Me;R=MeO)	3,965	3,079	4,421	4,388	4,529	5,233	4,123	3,627	4,174	4,606	4,351	5,27
(X=H;R=MeO)	3,981	3,175	4,441	4,466	4,559	5,242	4,138	3,656	4,215	4,655	4,374	5,279
(X=Cl;R=MeO)	3,983	3,241	4,394	4,459	4,563	5,231	4,129	3,65	4,216	4,661	4,36	5,281
(X=Br;R=MeO)	3,981	3,249	4,378	4,457	4,555	5,227	4,131	3,643	4,211	4,657	4,352	5,282
30 °C DMSO-d <sub>6</sub>												
	<i>Endo-7XR</i>						<i>Ekzo-8XR</i>					
	3aH	4Ha	4Hb	6Ha	6Hb	7aH	3aH	4Ha	4Hb	6Ha	6Hb	7aH
(X,R=MeO)	3,969	3	4,421	4,335	4,528	5,247	4,118	3,627	4,139	4,578	4,352	5,269
(X=Me;R=MeO)	3,972	3,084	4,419	4,39	4,532	5,235	4,124	3,632	4,173	4,609	4,353	5,272
(X=H;R=MeO)	3,987	3,179	4,447	4,46	4,561	5,243	4,139	3,662	4,215	4,657	4,377	5,282
(X=Cl;R=MeO)	3,989	3,245	4,392	4,461	4,563	5,232	4,131	3,656	4,216	4,662	4,362	5,283
(X=Br;R=MeO)	3,988	3,254	4,376	4,46	4,557	5,228	4,132	3,648	4,211	4,659	4,354	5,284
35 °C DMSO-d <sub>6</sub>												
	<i>Endo-7XR</i>						<i>Ekzo-8XR</i>					
	3aH	4Ha	4Hb	6Ha	6Hb	7aH	3aH	4Ha	4Hb	6Ha	6Hb	7aH
(X,R=MeO)	3,975	3,004	4,418	4,338	4,529	5,248	4,119	3,637	4,139	4,581	4,354	5,271
(X=Me;R=MeO)	3,977	3,088	4,417	4,392	4,533	5,236	4,125	3,638	4,172	4,611	4,355	5,274
(X=H;R=MeO)	3,993	3,183	4,44	4,465	4,563	5,244	4,14	3,667	4,214	4,659	4,379	5,284
(X=Cl;R=MeO)	3,995	3,251	4,39	4,463	4,565	5,233	4,132	3,66	4,215	4,664	4,364	5,285
(X=Br;R=MeO)	3,994	3,254	4,374	4,461	4,559	5,229	4,133	3,653	4,21	4,66	4,357	5,286



*endo* ve *ekzo* ürünlerin kimyasal kayma değerlerindeki değişimler;  
Süstitüe olan ürünler için ;

$$\Delta\delta_X = (\delta_{endo}-\delta_{exo})_X$$

Süstitüe olmayan ürünler için;

$$\Delta\delta_H = (\delta_{endo}-\delta_{exo})_{X=H}$$

olarak hesaplanmıştır.

Farklı sıcaklık ve çözücülerde hesaplanan  $\Delta\delta_X$  değerlerine aşağıdaki tabloda yer verilmiştir.

**Çizelge 4.2.4.1.2** *Endo-7XR* ve *ekzo-8XR* ürünlerin 25 °C'de CDCl<sub>3</sub>, aseton-d<sub>6</sub> ve DMSO-d<sub>6</sub> daki <sup>1</sup>H NMR Kimyasal kayma değerlerindeki ( $\Delta\delta_X$ ) değişimler.

<b>XR(CDCl<sub>3</sub>)</b>	<b>3aH</b>	<b>4Ha</b>	<b>4Hb</b>	<b>6Ha</b>	<b>6Hb</b>	<b>7aH</b>
(X,R=MeO)	0.042	-0.747	0.435	-0.316	0.110	-0.016
(X=Me;R=MeO)	0.055	-0.703	0.433	-0.291	0.125	-0.006
(X=H;R=MeO)	0.050	-0.630	0.413	-0.265	0.125	-0.017
(X=Cl;R=MeO)	0.067	-0.595	0.385	-0.243	0.105	-0.020
(X=Br;R=MeO)	0.066	-0.570	0.386	-0.239	0.120	-0.020
<b>XR(asetone-d<sub>6</sub>)</b>	<b>3aH</b>	<b>4Ha</b>	<b>4Hb</b>	<b>6Ha</b>	<b>6Hb</b>	<b>7aH</b>
(X,R=MeO)	-0.117	-0.759	0.314	-0.251	0.135	-0.052
(X=Me;R=MeO)	-0.115	-0.687	0.297	-0.224	0.15	-0.058
(X=H;R=MeO)	-0.115	-0.623	0.281	-0.197	0.147	-0.063
(X=Cl;R=MeO)	-0.104	-0.552	0.231	-0.187	0.152	-0.072
(X=Br;R=MeO)	-0.103	-0.531	0.231	-0.191	0.156	-0.073
<b>XR(DMSO-d<sub>6</sub>)</b>	<b>3aH</b>	<b>4Ha</b>	<b>4Hb</b>	<b>6Ha</b>	<b>6Hb</b>	<b>7aH</b>
(X,R=MeO)	-0.155	-0.626	0.285	-0.241	0.177	-0.02
(X=Me;R=MeO)	-0.158	-0.548	0.247	-0.218	0.178	-0.037
(X=H;R=MeO)	-0.157	-0.481	0.226	-0.189	0.185	-0.037
(X=Cl;R=MeO)	-0.146	-0.409	0.178	-0.202	0.203	-0.050
(X=Br;R=MeO)	-0.150	-0.394	0.167	-0.200	0.203	-0.055

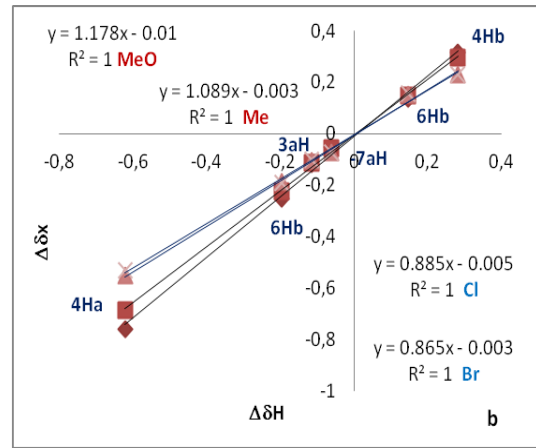
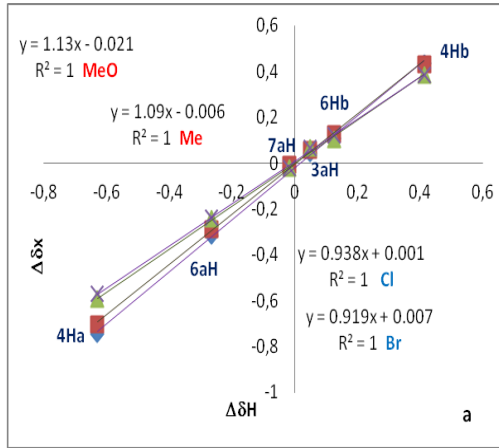
*Endo-7XR* ve *ekzo-8XR* ürünlerin CDCl<sub>3</sub> teki 3aH, 4Hb ve 6Hb protonları düşük alanda bulunmaktadır. Elektron çekici süstitüentlerin artışı ile 3aH da değişim artarken, 4Hb de bu değişim azalır. 6Hb ise nerdeyse aynı kalır. 7aH, 4Ha ve 6Ha protonları karşılaştırıldığında düşük alanda oldukları görülmektedir. Bu protonlar elektron çekici süstitüentlerin gücünün artışı ile azalmaktadır. CDCl<sub>3</sub> tartışılan bu

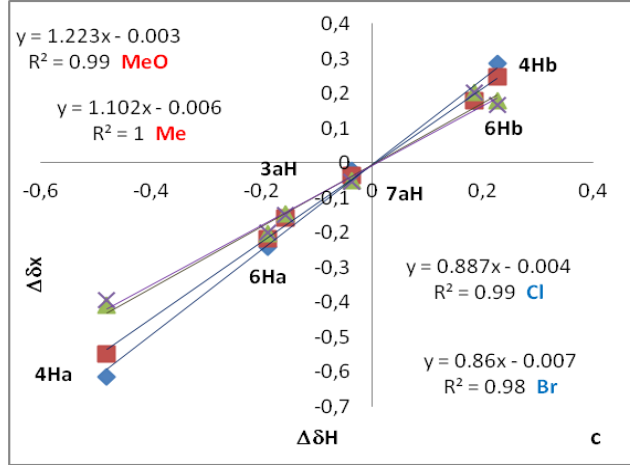
veriler aseton-d<sub>6</sub> ve DMSO-d<sub>6</sub> te gerçekleştirilen ölçümler içinde geçerlidir. Yalnız *endo*-7XR ürünlerin 3aH protonları karşılık gelen *ekzo*-8XR protonlarına göre daha yüksek alana kaymaktadır. Sübstituent ve çözücü etkileri  $\Delta\delta_X$  ve  $\Delta\delta_{X=H}$  değişimlerinden yararlanılarak ifade edilebilir.

Değişimler korele edildiğinde  $\Delta\delta_X = \gamma\Delta\delta_{X=H}$  elektron salıcı gruplar  $\gamma$  değerini artırır, elektron çekiciler düşürür.

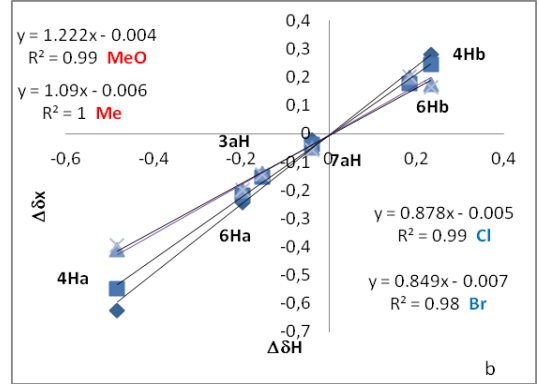
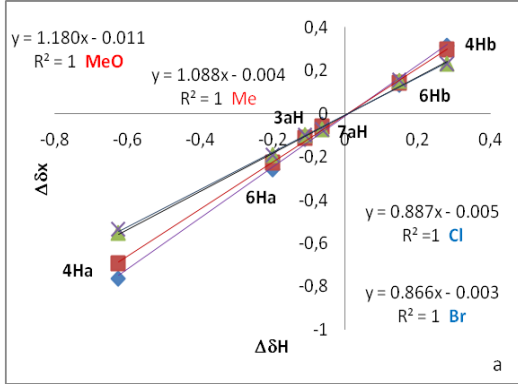
**Çizelge 4.2.4.1.3** *Endo*-7XR ve *ekzo*-7XR ürünleri için  $\Delta\delta_X$  ile  $\Delta\delta_H$  korelasyonundan ele geçen  $\gamma$  değerleri.

çözücü	CDCl <sub>3</sub>	Aseton-d <sub>6</sub>			DMSO-d <sub>6</sub>		
T (°C)	25	25	30	35	25	30	35
MeO	1.13	1.178	1.180	1.182	1.223	1.222	1.233
Me	1.09	1.089	1.088	1.080	1.102	1.090	1.099
H	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Cl	0.938	0.885	0.887	0.887	0.887	0.878	0.879
Br	0.919	0.865	0.866	0.866	0.860	0.849	0.857

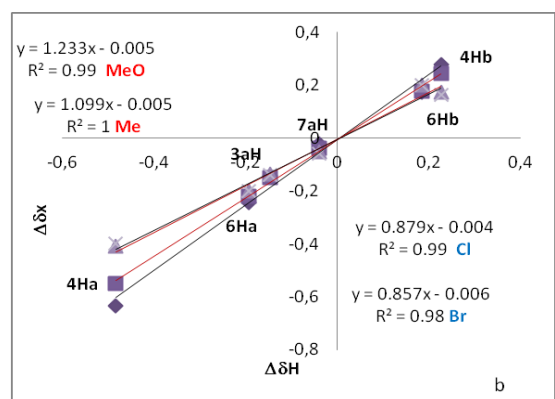
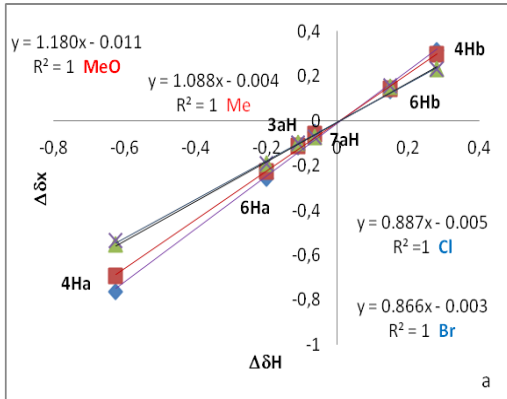




Şekil 4.2.4.1.1 25 °C’de farklı çözücülerde *endo-7XR* ve *ekzo-7XR* için  $\Delta\delta_X$  ve  $\Delta\delta_{X=H}$  ilişkisi: a)  $CDCl_3$  b) Aseton- $d_6$  c)  $DMSO-d_6$ .



Şekil 4.2.4.1.2 30 °C’de farklı çözücülerde *endo-XR* ve *ekzo-XR* için  $\Delta\delta_X$  ve  $\Delta\delta_{X=H}$  ilişkisi: a) Aseton- $d_6$  b)  $DMSO-d_6$ .



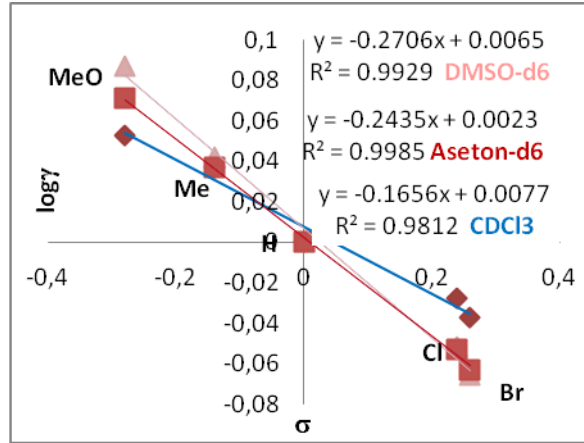
Şekil 4.2.4.1.3 35 °C’de farklı çözücülerde *endo-XR* ve *ekzo-XR* için  $\Delta\delta_X$  ve  $\Delta\delta_{X=H}$  ilişkisi: a) Aseton- $d_6$  b)  $DMSO-d_6$ .

*endo-7XR* ve *ekzo-7XR*'nin  $\Delta\delta_X$  ile  $\Delta\delta_{X=H}$  arasındaki korelasyonlardan ele geçen  $\gamma$  değerlerinin  $\log(\gamma)_X$  alınarak Hammett sabitleri ile olan ilişkileri incelenmiştir.

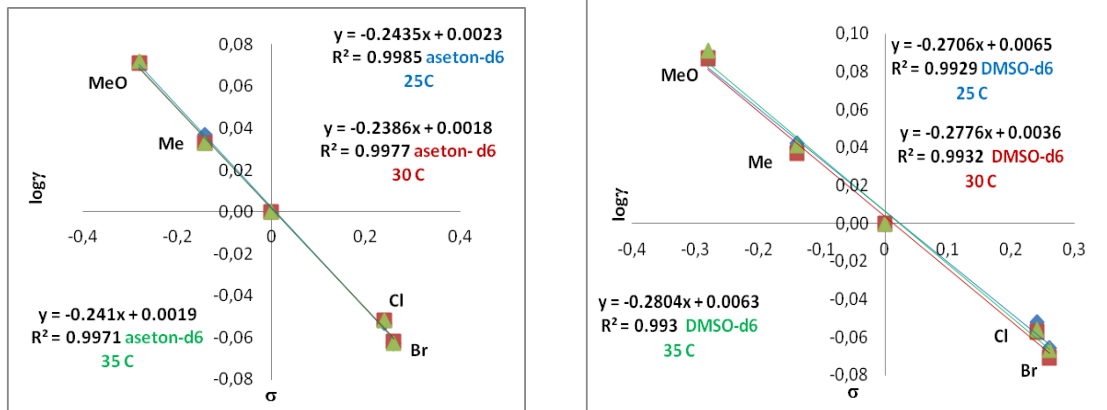
$\log(\gamma)_X = \rho\sigma$  eşitliği esas alındığında elde edilen grafikler kimyasal kayma duyarlılığına çözücü ve sıcaklık etkisini ortaya koymaktadır.

**Çizelge 4.2.4.1.4** *Endo-7XR* ve *ekzo-7XR* Hammett  $\sigma$  sabitleri ile  $\log(\gamma)$  korelasyonundan elde edilen kimyasal kayma duyarlılıkları ( $\rho$ )

çözücü	CDCl <sub>3</sub>	Aseton-d <sub>6</sub>			DMSO-d <sub>6</sub>		
T (°C)	25	25	30	35	25	30	35
$\rho$	-0.1656	-0.2435	-0.2386	-0.2410	-0.2706	-0.2776	-0.2804
R <sup>2</sup>	0.9812	0.9985	0.9977	0.9971	0.9929	0.9932	0.9930



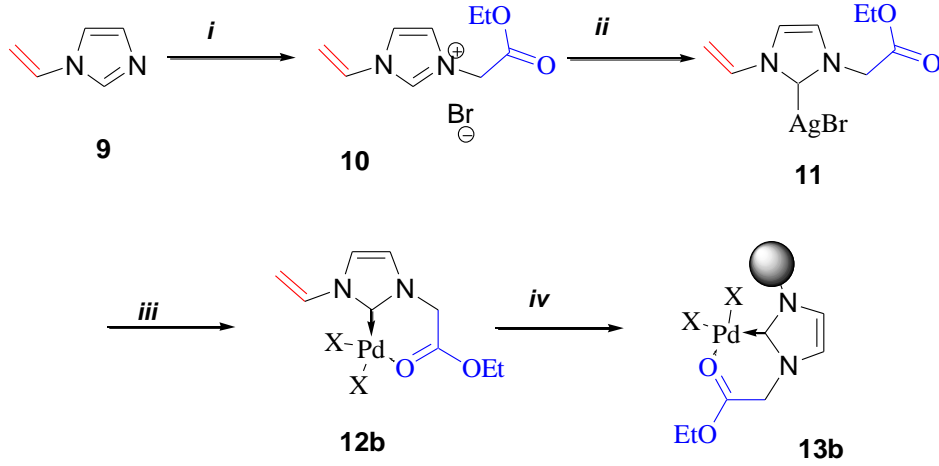
**Şekil 4.2.4.1.4** Çözücü polaritelerine bağlı duyarlılık sabitleri ( $\rho$ )



**Şekil 4.2.4.1.5** Sıcaklığa bağlı duyarlılık sabitleri ( $\rho$ )

Çözücü polaritelerinin artması ile suseptibilitenin arttığı, sıcaklık artışının ise  $^1\text{H-NMR}$  karakteristikleri üzerinde etkili olmadığı görülmektedir.

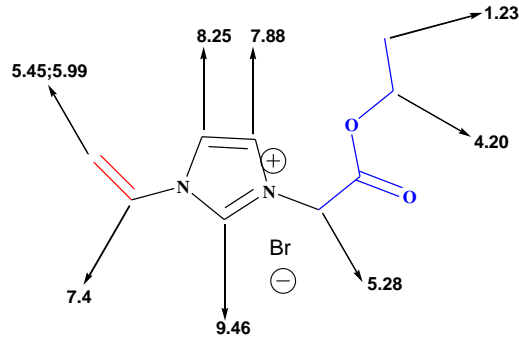
### 4.3 3-(2-Etoksi-2-oksoetil)-1-vinil-1*H*-imidazol-2(3*H*)-yliden)-Pd(II) Komplekslerinin Sentezi ve 1,3-Dipolar Halkakatlama Reaksiyonunda Kullanılması



**Şekil 4.3.1** Reaksiyon koşulları i) BrCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Et, toluen, 80 °C, 2sa; ii) Ag<sub>2</sub>O, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, moleküler elek, 4A, rt. iii) **12a** için Pd(AcO)<sub>2</sub> or **12b** için Pd(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, oda koşulları; iv) DMF, 90 °C, 10 mol% AIBN, **13a** için 18 sa ve **13b** için 36

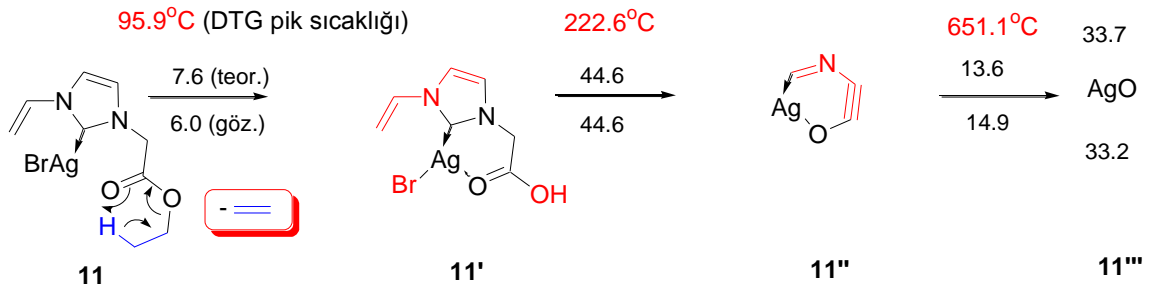
Çalışmanın bu bölümünde; ilk olarak polimer destekli NHC-Pd komplekslerinin hazırlanmalarında monomer olarak kullanılabilen vinil grubu içeren bir bileşiğin sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla 1-vinil-1*H*-imidazol' ün etil 2-bromasetatın reaksiyonu gerçekleştirilmiş ve %74 verimle 1-etoksikarbonilmetil-3-vinil-3*H*-imidazol-ium bromürün sentezi sağlanmıştır. Ayrıca bu bileşiğin oda koşullarında bekledikçe havanın nemiyle hidroliz olduğu da araştırmalar esnasında tesbit edilmiştir.

1-Etoksikarbonilmetil-3-vinil-3*H*-imidazol-ium bromürün IR (KBr) spektrumunda  $\nu_{\text{C=O}}$  1751 ve  $\nu_{\text{C=C}}$  1647 cm<sup>-1</sup> de görülmektedir.  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) spektrumları imidazolium tuzunun yapısını ortaya koymaktadır. Vinil grubunun ABX sistemi, etil grubunun triplet ve quartetinin yanı sıra imidazolium halka protonları 3 tek protonluk tripletler halinde  $\delta$  7.88, 8.25 ve 9.46 ppm' de J = 1.6 Hz ile görülmektedir. Ester karbonil karbonu 167.1' de, C-2 karbonu 137.1 ppm' de rezonans olmaktadır.



**Şekil 4.3.2** 1-Etoksikarbonilmetil-3-vinil-3*H*-imidazol-1-ium bromüre ait proton kimyasal kayma değerleri

**10** nolu bileşiğin  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  içinde oda koşullarında 0.5 ekivalent  $\text{Ag}_2\text{O}$  ile reaksiyonu karşılık gelen C-2 gümüş türevi **11**'i vermektedir. Ancak yarışır durumda ikinci bir reaksiyon, imidazolium tuzunun hidroliz ürününün kompleksleşme reaksiyonudur ve 1 saat içinde  $^1\text{H}$  NMR ile bu iki ürün arasında tespit edilen oran 70:30 olmuştur. Reaksiyonun moleküler elek beraberinde gerçekleştirilmesi **10** bileşiğinin yüksek verimle ( $^1\text{H}$ -NMR ile kantitatif olarak) Ag-NHC kompleksine **11** dönüşümünü sağlamıştır. Bileşiğin IR (KBr) spektrumu molekülde vinil ve ester gruplarının varlığını göstermiştir.  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda 9.48 ppm' de görülen imidazolium halkasının C2-H' a ait piki kaybolmaktadır. Gümüş atomunu taşıyan karbonun sinyalinin 184.7 ppm' de görülmesi Ag kompleksinin oluştuğunu kanıtlamaktadır. TGA analizleri 100 °C civarında kompleksin fragmentasyonla etilen kaybettiğini ve **11**' ara ürününü verdiğini göstermektedir. Daha ileri kütle kaybı, 222 °C civarında HBr,  $\text{H}_2\text{O}$  ve muhtemelen vinilazirin gibi küçük molekül kütleli moleküllerin eliminasyonu ile halkalı **11**' yapısının oluşmasına sebep olmaktadır. Son olarak 950 °C' de geriye kalan kararlı yapının kütlesi  $\text{AgO}$ ' ya karşılık gelmektedir (Şekil 4.3.3).

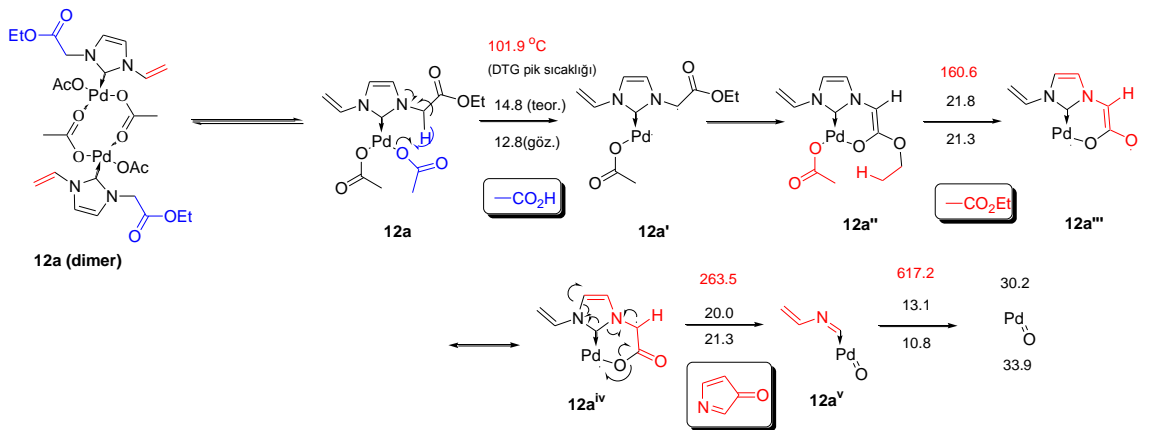


**Şekil 4.3.3** **11** Kompleksinin termal bozunma süreci

**11** kompleksi CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> içinde oda koşullarında eşmolar miktarda Pd(AcO)<sub>2</sub> veya Pd(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ile etkileştirildiğinde karşılık gelen NHC-Pd(II) kompleksleri **12a,b**'yi oluşturur. **12a** bileşiğinin karbonil ve ikili bağlarının gerilmeleri 1750 ve 1646 cm<sup>-1</sup>'de görülürken, **12b** bileşiğine ait olanlar 1744 ve 1646 cm<sup>-1</sup>'de görülmektedir. <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) karakteristikleri, her iki bileşikte aynıdır. **12a** olması durumunda iki protonluk singlet 5.64 de rezonans olurken(dimerik yapıda olduğunu gösterir) **12b** için AB sisteminde her proton 2.93 ve 5.41 J=29.6 olup 52.1 ppm de (HMQC ile belirlenen) rezonansa sahip karbona bağlıdır.

**12b**'nin IR spektrumunda karbonil frekanslarının düşük olması ester karbonilinin metal merkezine metal atomu etrafındaki düzlemselliği bozacak şekilde bağlandığını göstermektedir. **12b**'nin <sup>13</sup>C NMR spektrumunda karben karbonu 145.4 ppm' de görülmektedir. HMBC spektrumunda karben karbonunun imidazol halkasındaki C-4- ve C-5H ile olan çapraz pikleri görülmektedir.

**12a**'nın azot atmosferi altındaki termolizi önce asetik asit kaybı ile diradikalik **12a'** yapısının oluştuğunu ve devamında bu yapının **12a''** ara ürününe halkalaştığını göstermektedir (Şekil 4.3.4).

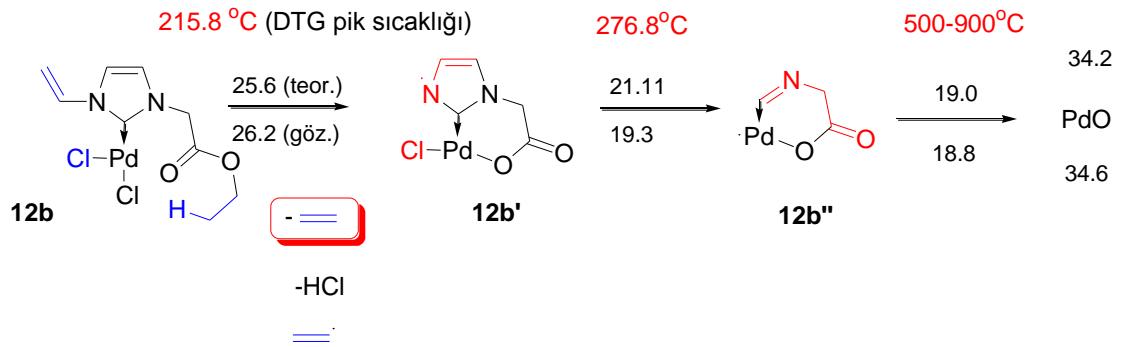


**Şekil 4.3.4** **12a** Kompleksinin termal bozunma süreci

160 °C civarında teorik olarak beklenen etil asetat kaybı deneysel değerle uyum içindedir. Böylece oluşan rezonans halindeki **12a'''** ve **12a<sup>iv</sup>** yapıları 3H-pirol-3-on kaybederek **12a<sup>v</sup>** yapısını verirler. Sona kalan yapı PdO'dur. <sup>1</sup>H NMR verileriyle

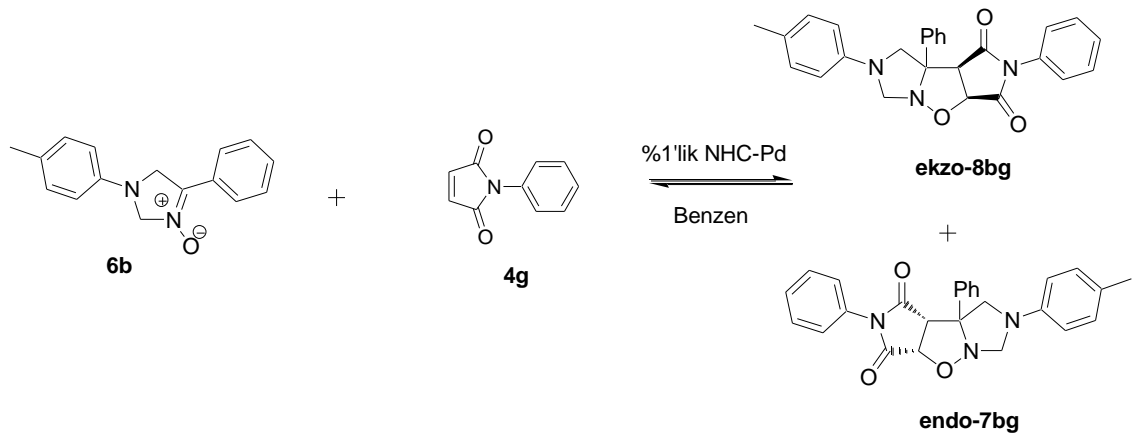
önerilmiş olan dimerleşmiş yapının termal koşullarda monomerik **12a** ya dönüşmesi muhtemeldir ve parçalanmaların böyle bir ürün üzerinden anlamlı olduğu görülmektedir.

**12b** yapısının termal analizleri bu yapının **12a**' ya göre daha kararlı olduğunu ortaya koymuştur. 215 °C civarında bileşik kütlesinin %26.2' sini kaybeder ve bu kayıp teorik olarak hesaplanmış etilen, HCl ve vinil radikal ürünlerinin toplamıyla uyumludur (Şekil 4.3.5). Son iki basamakta kütle kayıpları **12b''** ara ürününün ve PdO'nun varlığına işaret etmektedir.



Şekil 4.3.5 **12b** Kompleksinin termal bozunma süreci

Sentezlenen yeni NHC-Pd komplekslerinin 1,3-dipolar halkakatılma reaksiyonlarındaki etkilerini belirlemek için benzen içerisinde 1:1 ve 1:4 mol oranlarında 4-fenil-1-p-tolil-2,5-dihidro-1H-imidazol 3-oksit ile N-fenilmaleimidin 1,3-dipolar halkakatılma reaksiyonu gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.3.6 %1'lik NHC-Pd kompleksi beraberinde gerçekleştirilen 1,3-dipolar halkakatılma reaksiyonları



Seçilen model reaksiyonda, belirli zaman dilimlerinde reaksiyonun başlangıç ürünündeki (imidazolin-3 oksit) azalma miktarı ve reaksiyon sonunda oluşan endo ekzo katılma ürünlerinin oluşum miktarları kaydedilmiştir. Böylece Pd komplekslerinin halkakatılma reaksiyon üzerindeki etkileri **Çizelge 4.3.1**'de rapor edilmiştir.

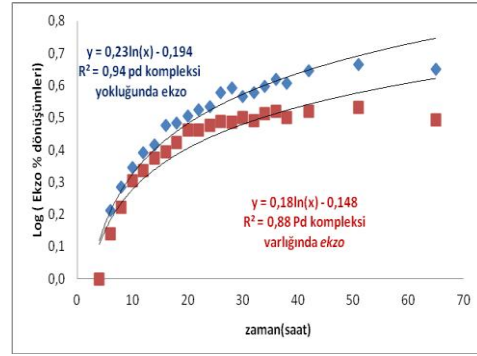
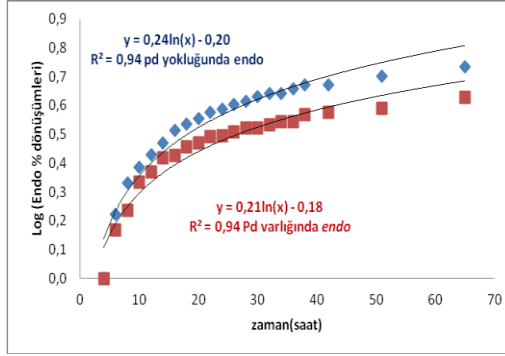
**Çizelge 4.3.1** Benzen içerisinde 4-fenil-1-p-tolil-2,5-dihidro-1H-imidazol 3-oksit ile N-fenilmaleimidin<sup>a</sup> 1,3-dipolar halkakatılma reaksiyonu üzerindeki katalizör etkisinin incelenmesi

Zaman (saat)	Pd kompleksleri olmadan			12a varlığında			12b varlığında		
	%nitron	%ekzo	%endo	%nitron	%ekzo	%endo	%nitron	%ekzo	%endo
4	83,33	7,12	9,55	79,37	8,93	11,70	76,50	9,25	14,25
6	72,46	11,62	15,92	70,42	12,33	17,26	67,57	12,52	19,91
8	65,79	13,74	20,47	64,94	14,92	20,14	60,98	15,93	23,09
10	60,98	15,80	23,22	56,82	17,99	25,19	54,35	18,12	27,53
12	56,82	17,55	25,63	53,19	19,34	27,47	50,51	19,80	29,69
14	53,19	18,58	28,23	48,08	21,19	30,73	47,17	21,22	31,61
16	47,62	21,29	31,09	46,73	22,10	31,17	41,67	23,81	34,52
18	45,45	21,73	32,82	43,1	23,61	33,53	38,76	24,40	36,84
20	43,10	22,76	34,14	39,68	25,78	34,54	36,23	27,02	36,75
22	40,32	23,78	35,90	37,88	25,78	36,34	34,01	26,61	39,38
24	38,76	24,30	36,94	36,76	26,68	36,56	31,85	27,70	40,45
26	34,72	26,86	38,42	34,72	27,54	37,74	29,07	28,60	42,33
28	32,89	27,85	39,26	33,78	27,36	38,86	26,74	31,58	41,68
30	32,89	26,21	40,90	32,87	28,21	38,92	26,46	30,90	42,64
32	31,25	26,96	41,79	32,47	27,68	39,85	25,91	29,40	44,69
34	29,94	28,14	41,92	30,12	29,0	40,88	24,27	29,70	46,03
36	26,88	29,6	43,52	29,59	29,58	40,83	22,03	30,94	47,03

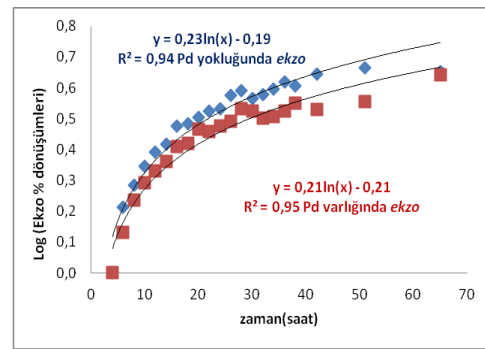
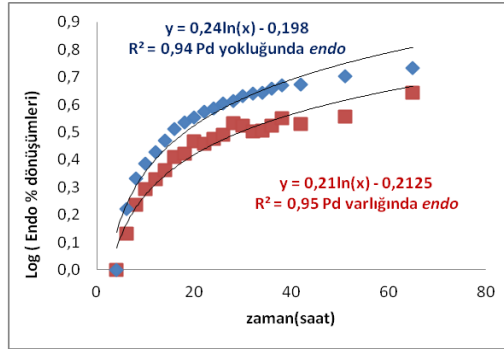
38	26,46	28,84	44,70	28,41	28,30	43,29	22,03	32,90	45,07
42	23,70	31,40	44,90	26,32	29,47	44,21	20,66	31,24	48,10
51	19,01	32,92	48,07	24,27	30,29	45,44	16,89	33,24	49,87
65	16,39	31,91	51,70	22,62	27,83	49,55	5,84	40,59	53,57

<sup>a</sup> Reaktan mol oranları (1:1)

a)



b)



**Şekil 4.3.7 a)** Benzen içerisinde 4-fenil-1-p-tolil-2,5-dihidro-1H-imidazol 3-oksit ile N-fenilmaleimidin (1:1) mol oranlarında gerçekleştirilen 1,3-dipolar halkakatılma reaksiyonu için

a) %1'lik **12a** bileşiğinin varlığında ve yokluğunda zamana bağlı *endo/ekzo* değişimi

b) %1'lik **12b** bileşiğinin varlığında ve yokluğunda zamana bağlı *endo/ekzo* değişimi

1,3-Dipolar halkakatılmalarının *endo-ekzo* dengesine katalizörün eksponansiyel olarak ilişkili olduğu görülmektedir.

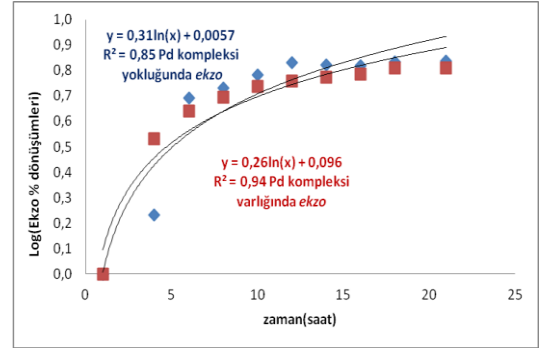
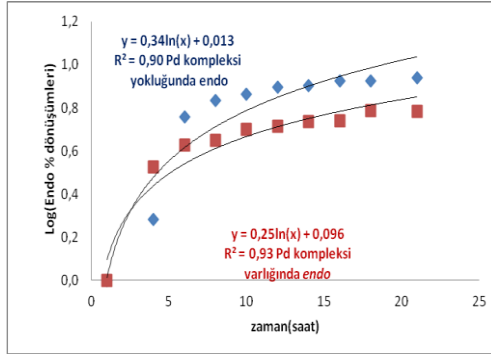
Aynı işlemler 4-fenil-1-p-tolil-2,5-dihidro-1H-imidazol 3-oksit ile N-fenilmaleimidin (1:4) mol oranlarında gerçekleştirilen 1,3-dipolar halkakatlama reaksiyonuna da uygulanmıştır.

**Çizelge 4.3.2** Benzen içerisinde 4-fenil-1-p-tolil-2,5-dihidro-1H-imidazol 3-oksit ile N-fenilmaleimidin<sup>a</sup> 1,3-dipolar halkakatlama reaksiyonu üzerindeki katalizör etkisinin incelenmesi

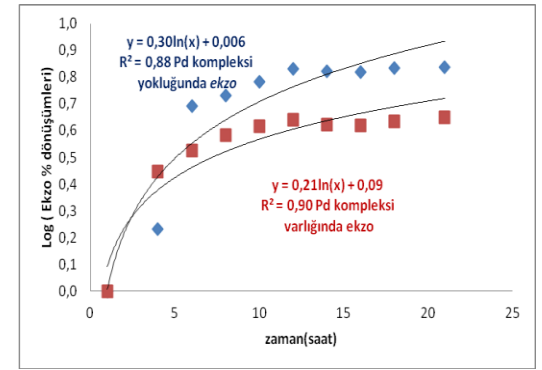
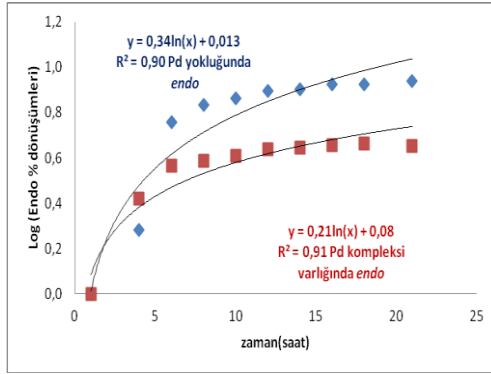
Zaman (saat)	Pd kompleksleri olmadan			12a varlığında			12b varlığında		
	%nitron	ekzo	endo	%nitron	ekzo	endo	%nitron	ekzo	endo
1	87,5	5,73	6,77	84,6	6,14	9,26	77,7	9,29	13,01
4	47	9,76	12,98	47,62	20,87	31,09	39,8	25,95	34,25
6	33	28,15	38,85	32,77	26,78	39,11	21	31,10	47,90
8	23	30,80	46,20	23,81	30,35	41,28	14	35,54	50,46
10	15,82	34,79	49,39	16,08	33,43	46,47	8,5	38,54	53,05
12	8,16	38,75	53,09	11,63	35,21	47,88	3,03	40,57	56,40
14	7,89	38,06	54,05	8,58	36,42	50,63	3,6	38,87	57,53
16	5,36	37,71	56,93	6,01	37,45	50,93	2,6	38,65	58,75
18	4,02	39,18	56,80	4,1	39,63	56,67	0	40,0	60,0
21	1,8	39,28	58,92	3,87	39,56	56,17	0	41,49	58,51

<sup>a</sup>Reaktan mol oranları (1:4)

a)



b)



**Şekil 4.3.3** Benzen içerisinde 4-fenil-1-p-tolil-2,5-dihidro-1H-imidazol 3-oksit ile N-fenilmaleimidin (1:4) mol oranlarında gerçekleştirilen 1,3-dipolar halkakatılma reaksiyonu için

**a)** %1'lik **12a** bileşiğinin varlığında ve yokluğunda zamana bağlı endo/ekzo değişimi

**b)** %1'lik **12b** bileşiğinin varlığında ve yokluğunda zamana bağlı endo/ekzo değişimi

Mevcut veriler dikkate alındığında; sentezlenen **12a** ve **12b** komplekslerinin 1,3-dipolar halkakatılma reaksiyonunda etkili bir katalizör olduğu ve reaksiyon seçiciliği üzerinde beklenen yönde bir etkiye sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

## 5. SONUÇ

- \* Maleimid sentezlerine ilişkin yöntem geliştirme çabası sırasında; maleimidlere HCl katılması ve maleamik asit oluşumunun regioselektivitesindeki süstitüent etkileri belirlenmiştir.
- \* Süstitüentlerin, imidazolin 3-oksit **6** ve N-arilmaleimidlerin **4** 1,3-dipolar halkakatılmalarının diastereoselektivitesini kontrol ettiği belirlenmiş ve genel eşitliklerle tanımlanmıştır.
- \* 1,3-Dipolar halkakatılma reaksiyonlarında çözücünün dipol momenti ve dielektrik sabiti arttığında reaksiyonun ekzo ürün lehine, dipol moment ve dielektrik sabiti azaldığında da endo ürün lehine gerçekleştiği belirlenmiştir.
- \* İmidazolin 3-oksitler **6b** ile N-arilmaleimidlerin **4** 1,3-dipolar halkakatılma reaksiyonlarının belirli bir derişim değerine kadar *endo* oluşumunu sağladığı ancak daha yüksek derişimlerde reaksiyondaki *endo* ürün miktarında azalmanın olduğu tesbit edilmiştir.
- \* 1,3-Dipolar halkakatılma ürünlerinden ekzo ürünlerinin havanın oksijeni ve ışık etkisiyle yükseltgendikleri belirlenmiştir. Endo ürünlerin bu koşullarda değişmediği belirlenmiştir.
- \* 1,3-Dipolar halkakatılma ürünlerine ait <sup>1</sup>H-NMR karakteristikleri çözücü ve süstitüent sabitleriyle kantitatif olarak ilişkilendirilmiştir.
- \* Polimer destekli NHC-Pd kompleksleri hazırlanmış ve 1,3-dipolar halkakatılma reaksiyonlarındaki etkinlikleri araştırılmıştır.

Bu çalışma kapsamında; dipolar halkakatılma reaksiyonlarının katılma ürünlerinin yer ve stereoseçicilikleri üzerinde etkili olan faktörlerle ilgili genel geçerliliği olan kurallar ortaya konmuştur. Bu doğrultuda elde edilen sonuçlar yeni araştırmalara kaynaklık edebilecek niteliktedir.

## KAYNAKLAR

**Alsbaiee A., Ali S.A., 2008.** The face selectivity of 1,3-dipolar cycloaddition reactions of 4-butyloxycarbonyl-3,4,5,6-tetrahydropyridine 1-oxide, *Tetrahedron*, 64: 6635-6644

**Buchlovic, M., Hebanova, s., Potacek, M., 2012.** 1,3-Dipolar cycloadditions of new 2,5-bifunctionalized five-membered cyclic nitrones. *Tetrahedron*, 68:3117-3122.

**Carey, F.A., Sundberg R.J., 2000.** Advanced Organic Chemistry, Part A: Structure and Mechanism, 4th Edition, Kluwer Academic P.Publishers, p: 605-642.

**Carey, F.A., Sundberg R.J., 2000.** Advanced Organic Chemistry, Part B: Reaction and Synthesis, 4th Edition, Kluwer Academic P.Publishers, p:331-351

**Cosso, F.P., Morao, I., Jiao, H., Von Ragu Schleyer, P., 1999.** In-Plane Aromaticity in 1,3-Dipolar Cycloadditions. Solvent Effects, Selectivity, and Nucleus-Independent Chemical Shifts, *J. Am. Chem. Soc.*, 121: 6737-6746.

**Coşkun, N., Asutay, O. 1997.** A Novel Synthesis of 1,4-Diaryl- and 1,2,4-Triaryl- $\Delta^3$ -imidazoline-3-oxides. *Chim. Acta Turc.*, 25: 69-72.

**Coşkun, N., Asutay, O. 1999.** Convenient Synthesis of 1,4-Diaryl- and 1,2,4-Triaryl- $\Delta^3$ -imidazoline-3-oxides. *Chim. Acta Turc.*, 27: 17-23.

**Coşkun, N., Mert, H., Arıkan, N. 2006.** Dipolar cycloadditions of imidazoline 3-oxides with N-arylmaleimides. Synthesis and diethylamine induced ring-opening of *exo* and *endo* hexahydro-7-oxa-2,5,6a-triaza-cyclopenta[a]pentalene-1,3-diones. *Tetrahedron*, 62: 1351-1359.

**Coşkun, N., Asutay, O. 2007.** Imidazolidin-1-oles, N-2-aminoethyl nitrones and 1,2,5-oxadiazinanes. A novel ring-chain tautomerism. *Tetrahedron Letters*, 48: 5151-5155.

**Coşkun, N., Öztürk A., 2007.** Substituent control in the diastereoselectivity of dipolar cycloadditions of nitrones and their Zn(II) complexes with N-arylmaleimides. *Tetrahedron*, 63: 1402-1410.

**Coşkun, N., Çetin, M. 2009.** Rearrangements of tetrahydroimidazo[1,5-b]isoxazole-2,3-dicarboxylates to pyrrolo[1,2e]imidazol-6-ols, precursors of 2,5-dihydro-1H-pyrrole derivatives. *Tetrahedron*, 65 (3): 648-658.

**Faturacı Y., Coşkun N., 2012.** Substituent effects on the regioselectivity of maleamic acid formation and hydrogen chloride addition to N-aryl maleimides. *Turk J. Chem.* Doi: 10.3906/kim-1203-34.

**Firestone R.A., 1968.** On the Mechanism of 1,3-Dipolar Cycloadditions. *The Journal of Organic Chemistry*, 33: 2285-2290.

**Gaina, C., Gaina, V. 2005.**  $\alpha$ -Chlorosuccinimides-A New Source for Maleimides and Succinimides, *Rev. Roum. Chim.*, 50: 655-661.

**Gothelf, K.V., Jorgensen, K.A., 1994.** Transition-Metal Catalyzed Asymmetric 1,3-Dipolar Cycloaddition Reactions between Alkenes and Nitrones. *J. Org. Chem.* 59: 5687-5691.

**Gothelf, K.V., Jorgensen, K.A., 2000.** Catalytic enantioselective 1,3-dipolar cycloaddition reactions of nitrones. *Chem. Commun.*, 1449–1458.

**Hammett, L.P., 1935.** Some Relations between Reaction Rates and Equilibrium Constants. *Chem. Rev.*, 17: 125–136.

**Hammett, L.P., 1937.** The Effect of Structure upon the Reactions of Organic Compounds. Benzene Derivatives. *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, 59: 96–103

**Hammond, G.S., 1955.** A Correlation of Reaction Rates. *J. Am. Chem.*, 70: 334-338.

**Houk, K.N., 1967.** In pericyclic Reactions, Vol. II, A.P. Marchand and R.E. Lehr, eds., Academic press, New York, p: 181-171

**Houk, K.N., Sims, J., Watts, C.R., Luskus, L.J., 1973.** The Origin of Reactivity, Regioselectivity, and Periselectivity in 1,3-Dipolar Cycloadditions. *J. Am. Chem. Soc.*, 95:22 7301-7315.

**Huisgen R., 1968.** On the Mechanism of 1,3-Dipolar Cycloadditions. *J. Org. Chem.*, 33: 2231-2297.

**Johnson, C.D., 1975.** Linear free energy relations and the reactivity-selectivity principle, *Chem. Reviews*, 75: 755-765.

**Jaffe, H., 1953.** A Reexamination of the Hammett Equation, *Chem. Rev.*, 53:19-261

**Kaplan, G. 2012.** Bis-İmidazol-Pd(II)-asetat komplekslerinin sentezi ve Heck reaksiyonundaki uygulamaları, *Yüksek Lisans Tezi*, U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Bursa.

**March, J., 1985.** Advanced Organic Chemistry Reactions, Mechanism and Structure, *J. Wiley and Sons*, Third ed. 244.

**Mehta, N.B., Phillips, A. P., Lui, F.F., Brooks, R. E., 1960.** Maleamic and Citraconamic Acids, Methyl Esters, and Imides, *J. Org. Chem.*, 25: 1012-1015.

**Melsa, P., Cajan, C., Havlas, Z., Mazal, C., 2008.** Substituent Effect on *exo* Stereoselectivity in the 1,3-Dipolar Cycloaddition Reaction of Tulipalin A with Nitrile Ylides, *J. Org. Chem.*, 73: 3032-3039.

**Nair, V., Suja, T.D., 2007.** Intramolecular 1,3-Dipolar Cycloaddition Reactions in

Targeted Syntheses, *Tetrahedron* 63: 12247–12275.

**Oderaotoshi, Y., Cheng, W., Fujitomi, S., Kasano, Y., Minakata, S., Komatsu, M., 2003.** *exo*- and Enantioselective Cycloaddition of Azomethine Ylides Generated from *N*-Alkylidene Glycine Esters Using Chiral Phosphine-Copper Complexes, *Org.Lett.*, 5:5043-5046

**Parkanyi C, 1998.** *Theoretical organic Chemistry*, Elsevier, Volume 5, 95-135

**Roderick, W.R., 1956.** The “Isomerism” of *N*-Substituted Maleimides, *J. Am. Chem. Soc.*, 79: 1710-1712.

**Shenga Y. H., Fangb De-Cai, Wuc Y.D, Fub X-Y, Jianga Y., 1999.** DFT studies on the mechanism of the 1,3–dipolar cycloaddition reaction between methyleneketene and pyrroline–1–oxide, *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 467: 31–36

**Sustmann, R., 1971.** Simple model for substituent Effects in Cycloaddition Reactions, 1,3-dipolar Cycloadditions. *Tetrahedron Letters*, 29: 2717-2720

**Williams R.W., Zhai W., Aldous D.J, Aldous S. C., 1992.** Asymmetric [1,3]-Dipolar Cycloaddition Reactions: Synthesis of Highly Substituted Proline Derivatives. *J. Org. Chem.*, 57: 6527-6532

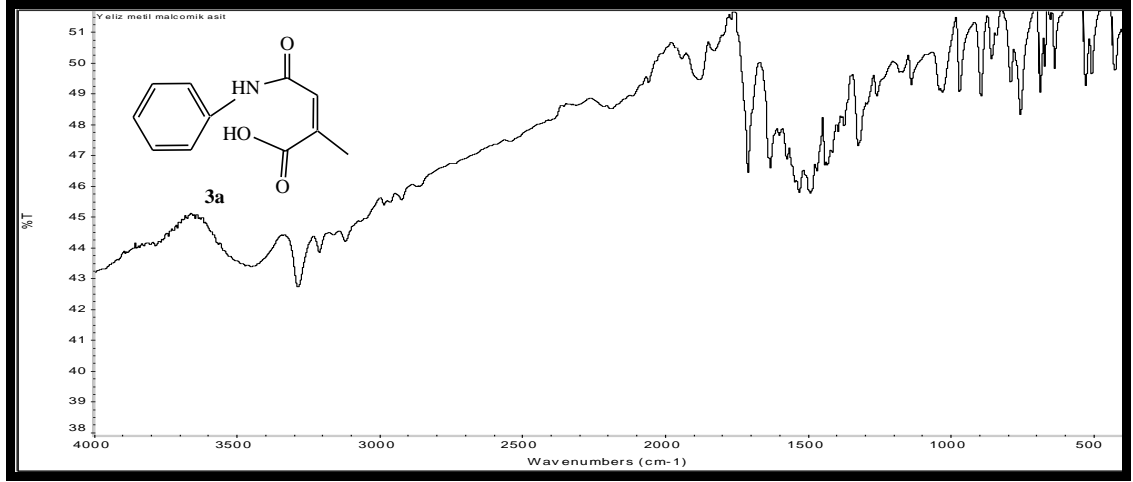


## **EKLER**

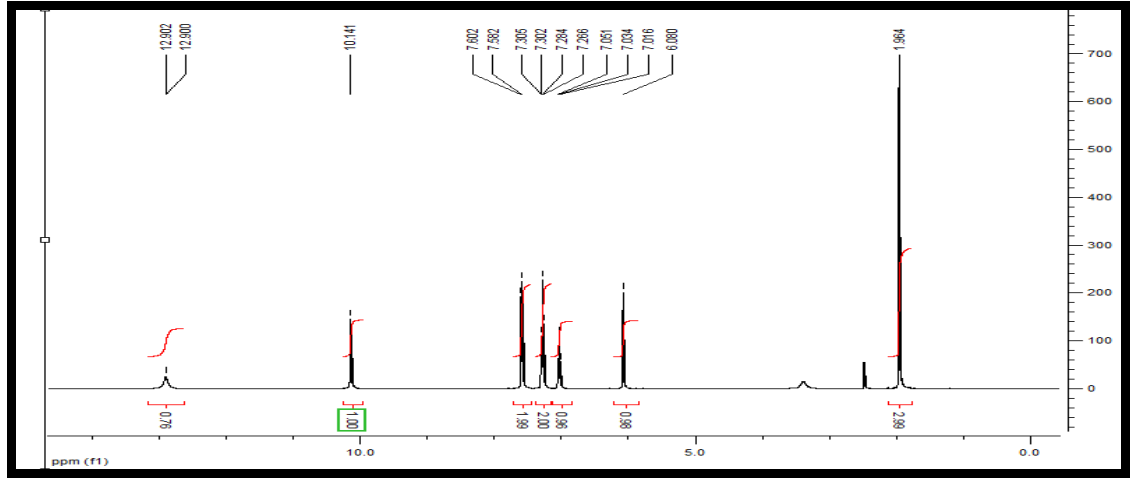
**Ek-1:** Çalışmada yer alan bileşiklerin IR, <sup>1</sup>H NMR ve <sup>13</sup>C NMR Spektrumları

**Ek-2:** Çalışmada yer alan bileşiklerin TGA Spektrumları

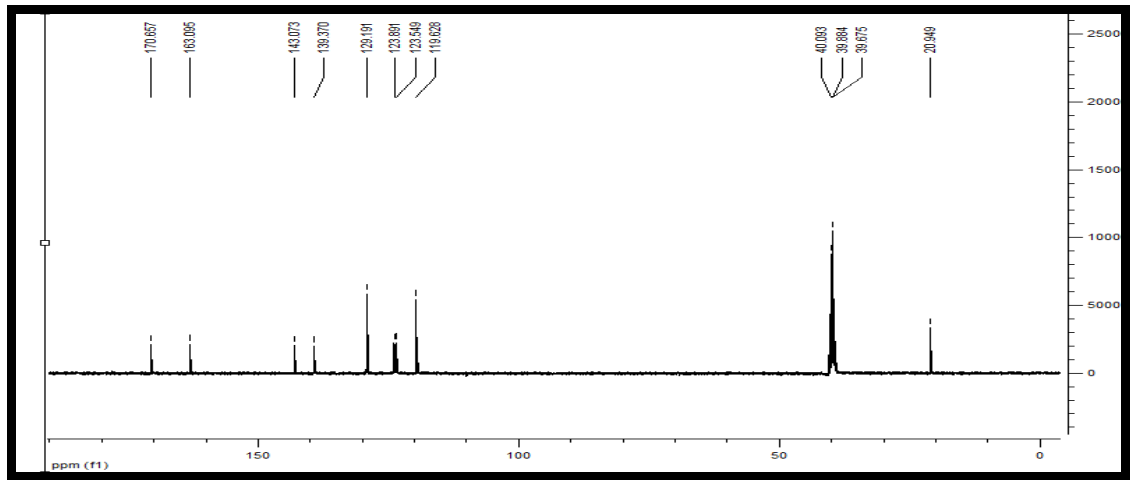
## Ek-1: Çalışmada yer alan bileşiklerin IR, <sup>1</sup>H NMR ve <sup>13</sup>C NMR Spektrumları



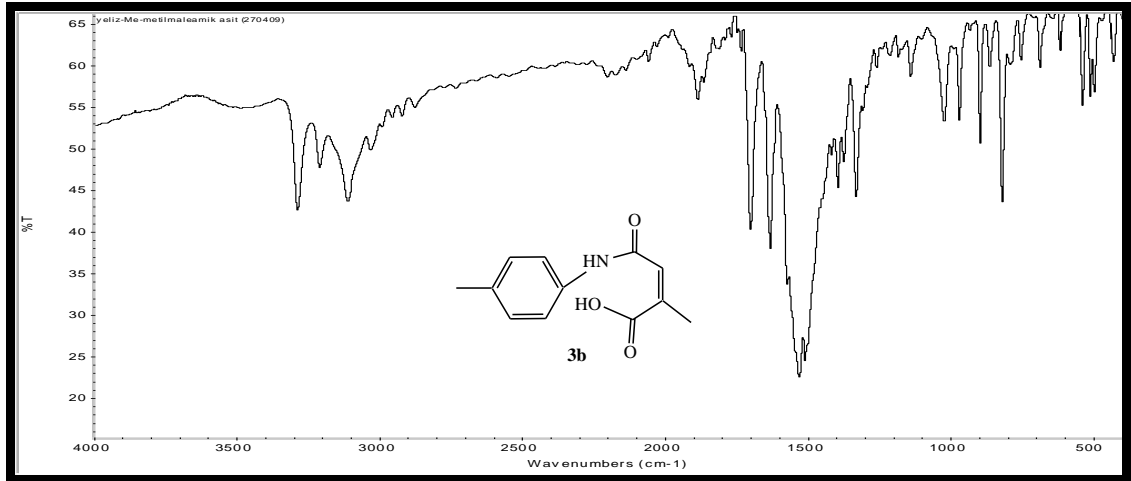
EK-1.1 3a Bileşiğinin IR spektrumu



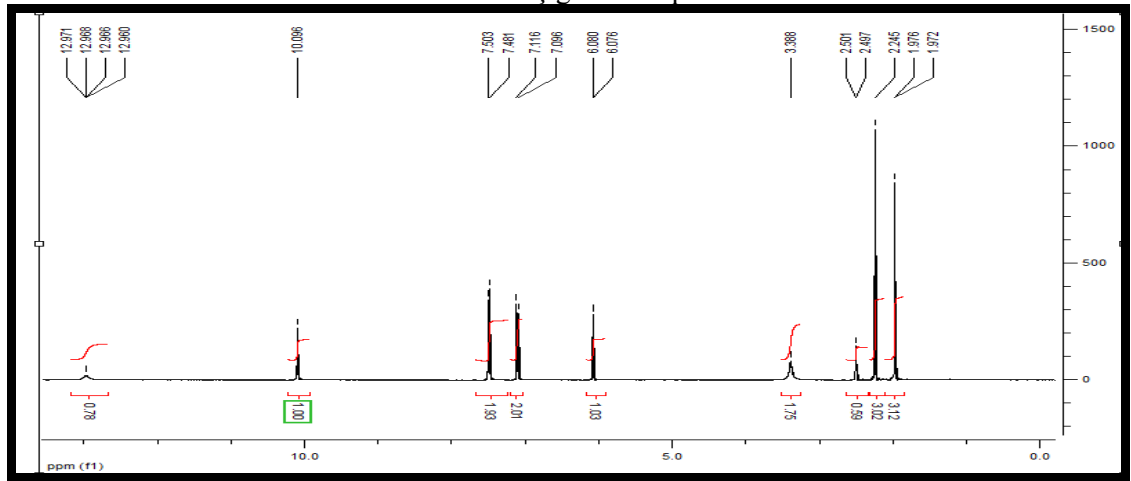
EK-1.2 3a Bileşiğinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu



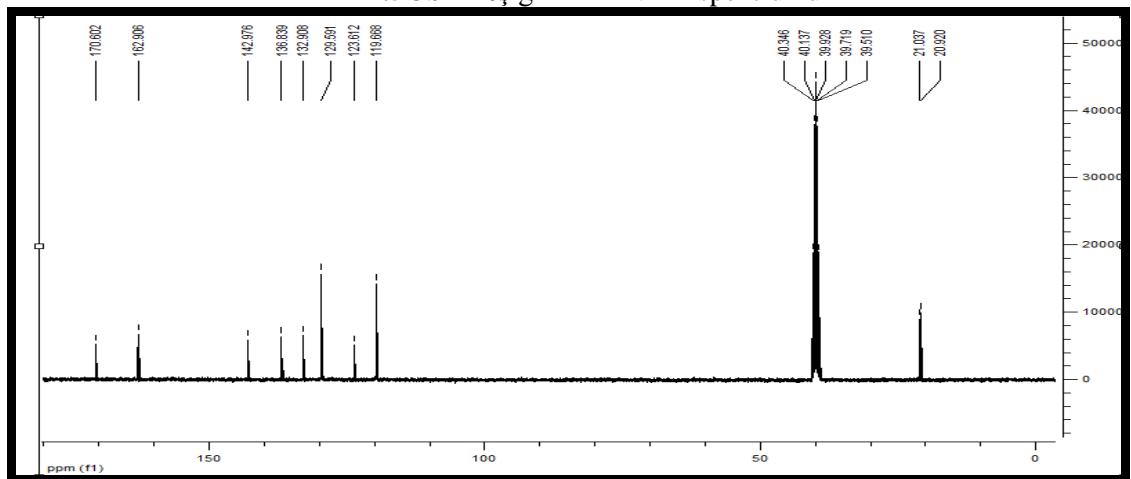
EK-1.3 3a Bileşiğinin <sup>13</sup>C NMR spektrumu



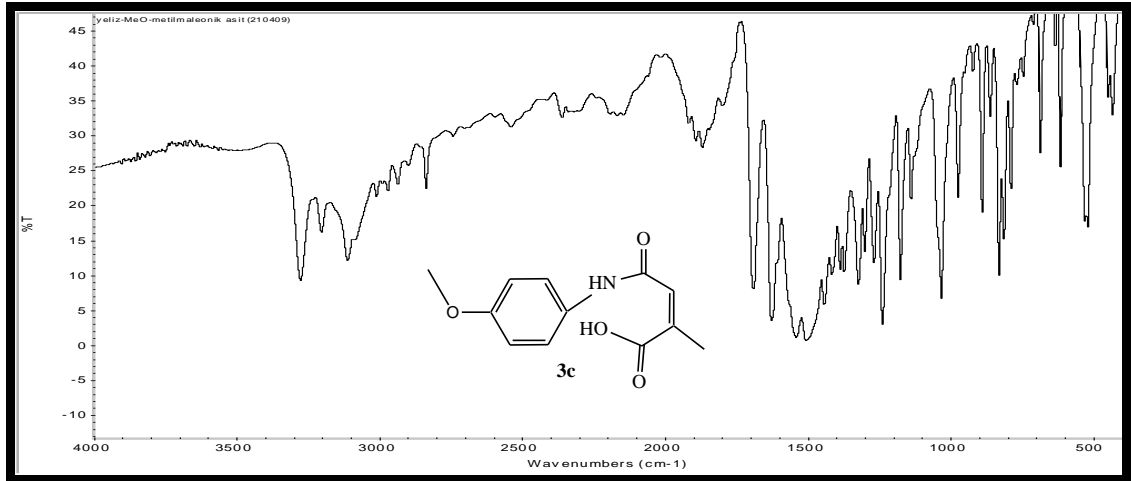
EK-1.4 3b Bileşğinin IR spektrumu



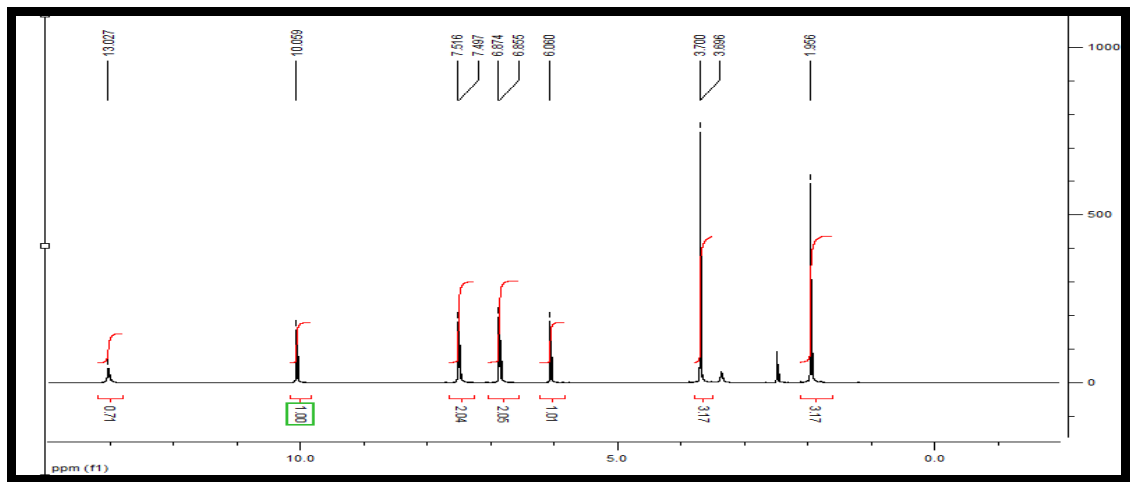
EK-1.5 3b Bileşğinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu



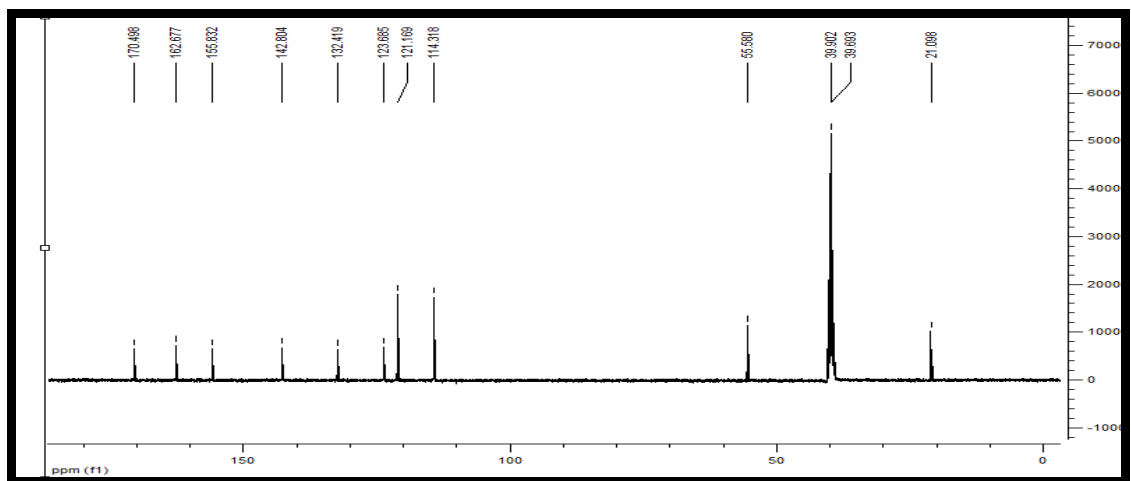
EK-1.6 3b Bileşğinin <sup>13</sup>C NMR spektrumu



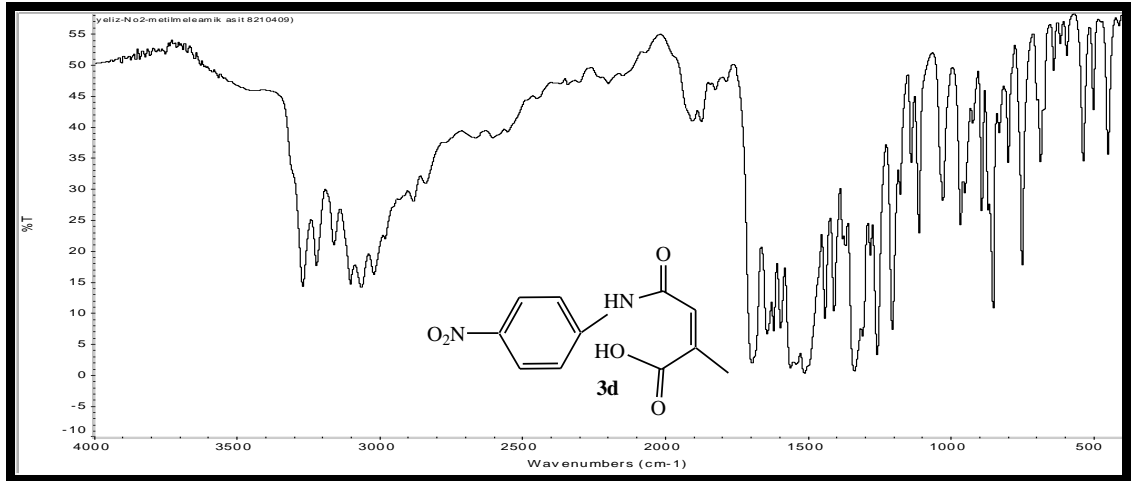
EK-1.7 3c Bileşinin IR spektrumu



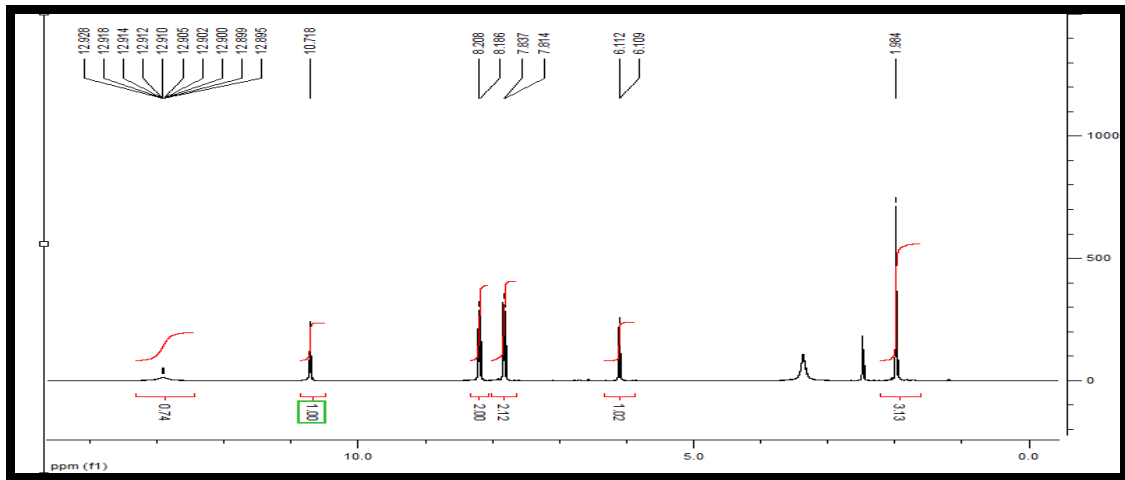
EK-1.8 3c Bileşinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu



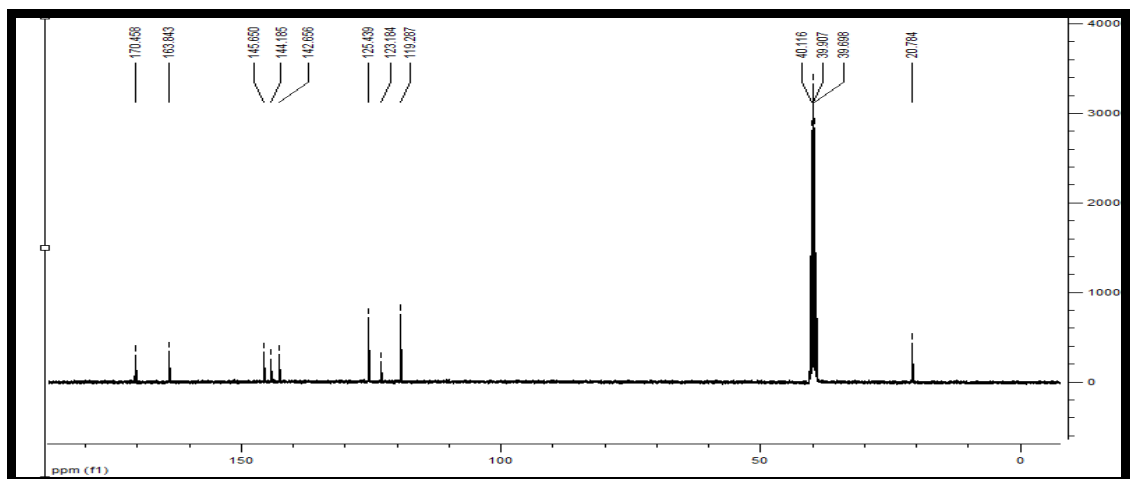
EK-1.9 3c Bileşinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu



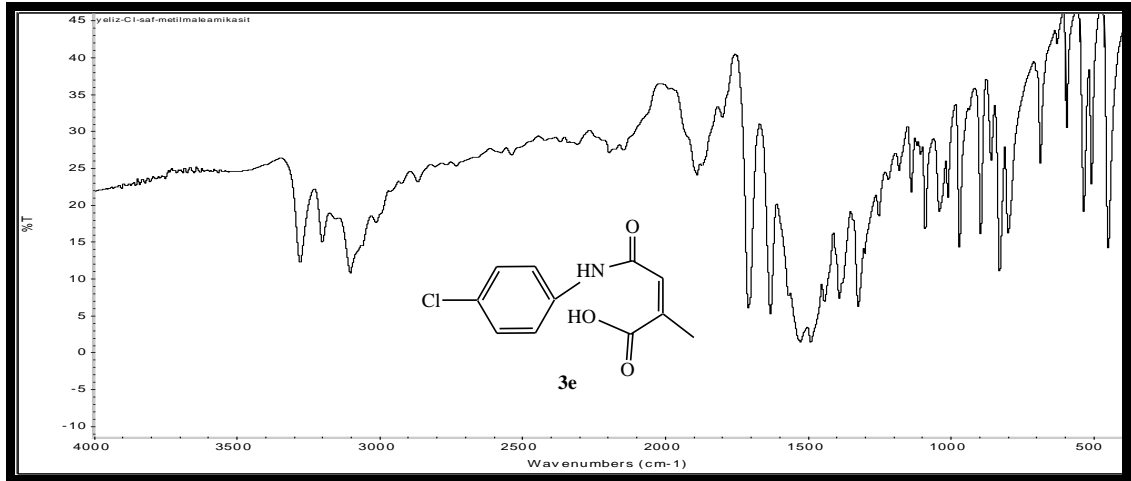
EK-1.10 3d Bileşğinin IR spektrumu



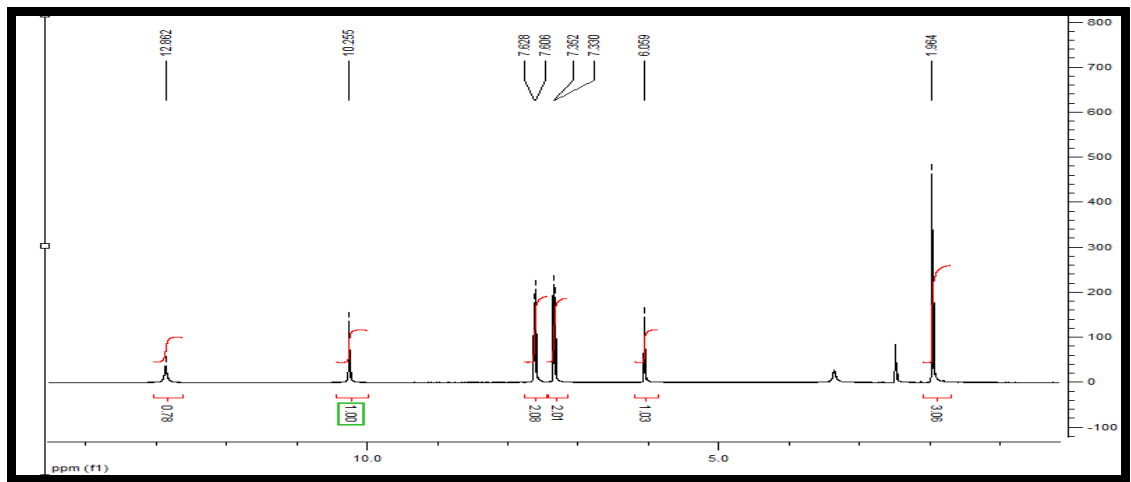
EK-1.11 3d Bileşğinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu



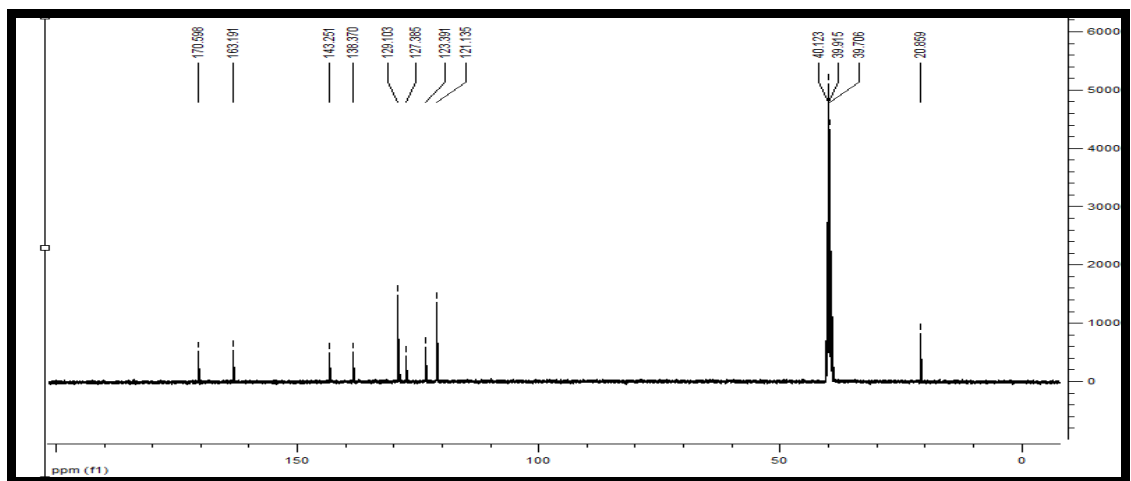
EK-1.12 3d Bileşğinin <sup>13</sup>C NMR spektrumu



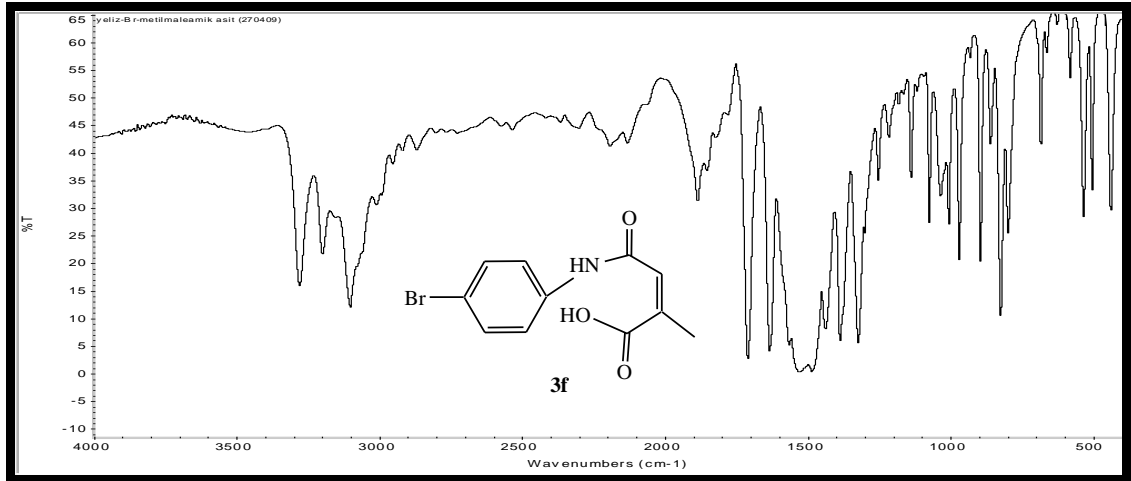
EK-1.13 3e Bileşğinin IR spektrumu



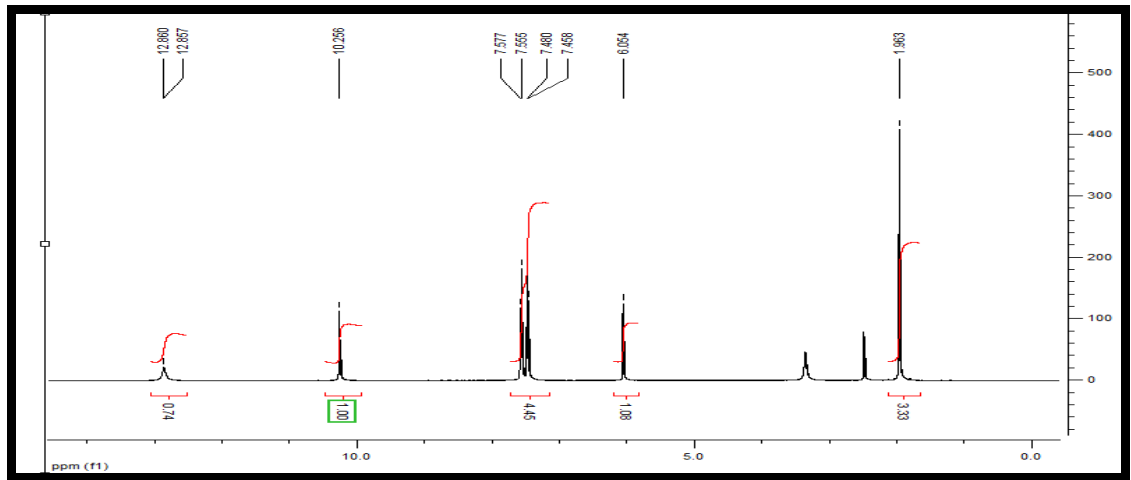
EK-1.14 3e Bileşğinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu



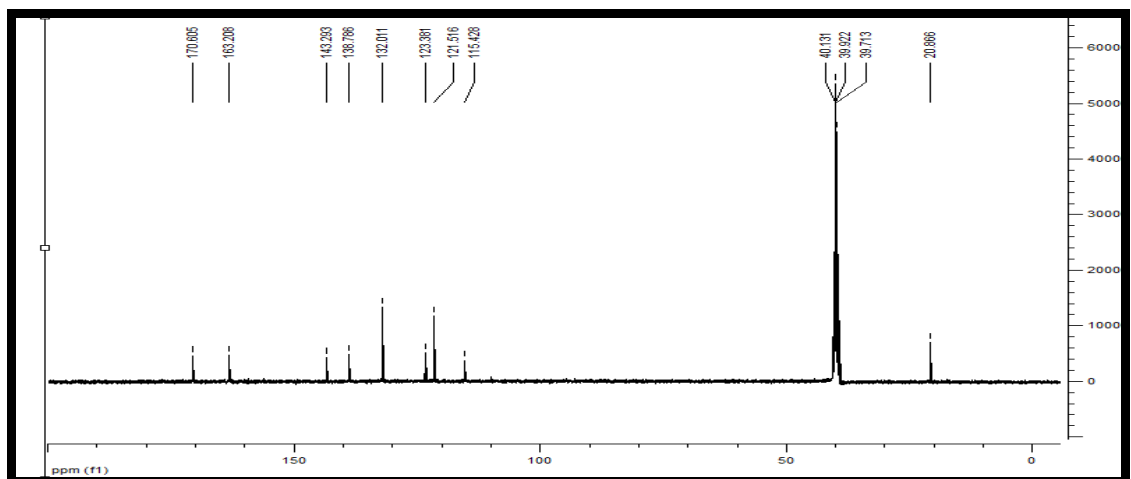
EK-1.15 3e Bileşğinin <sup>13</sup>C NMR spektrum



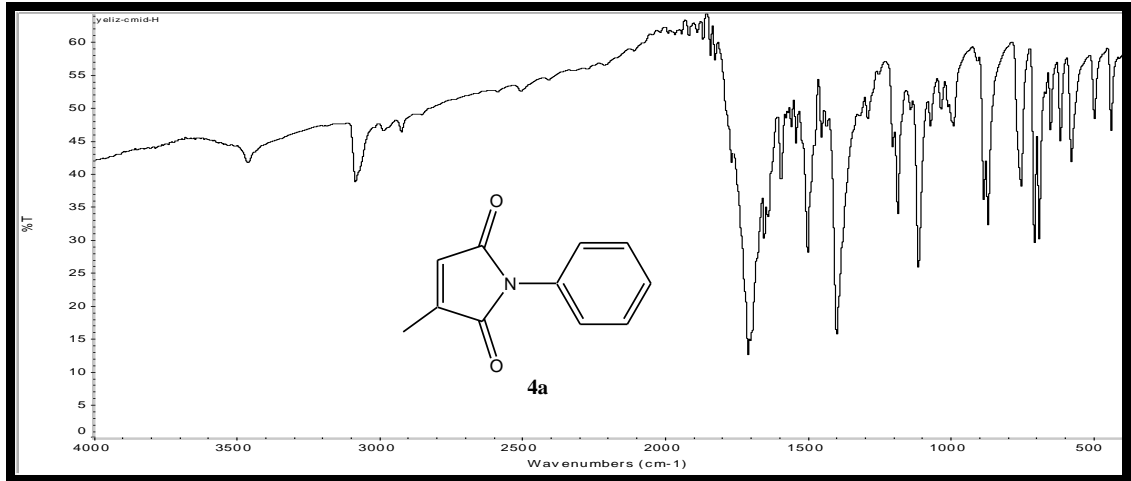
EK-1.16 3f Bileşğinin IR spektrumu



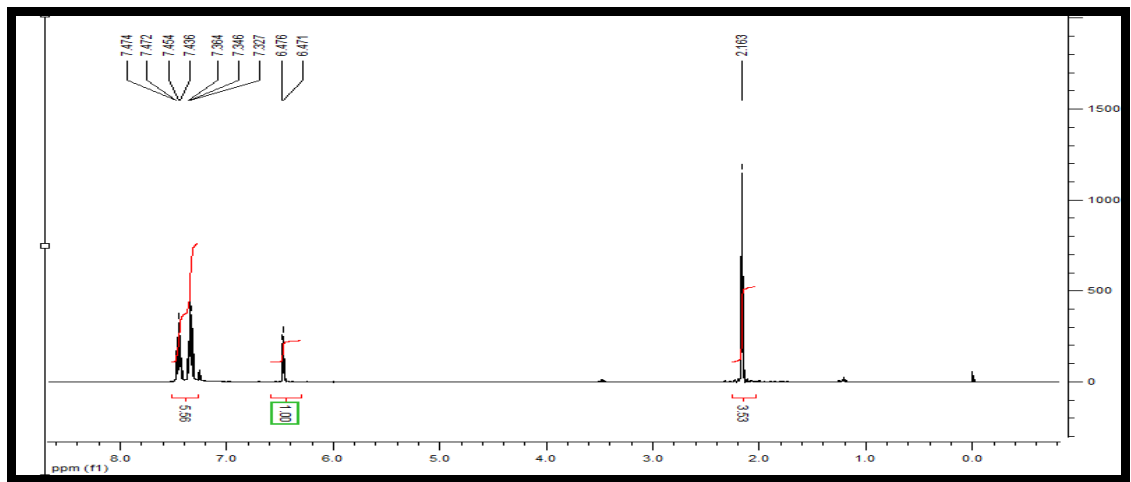
EK-1.17 3f Bileşğinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu



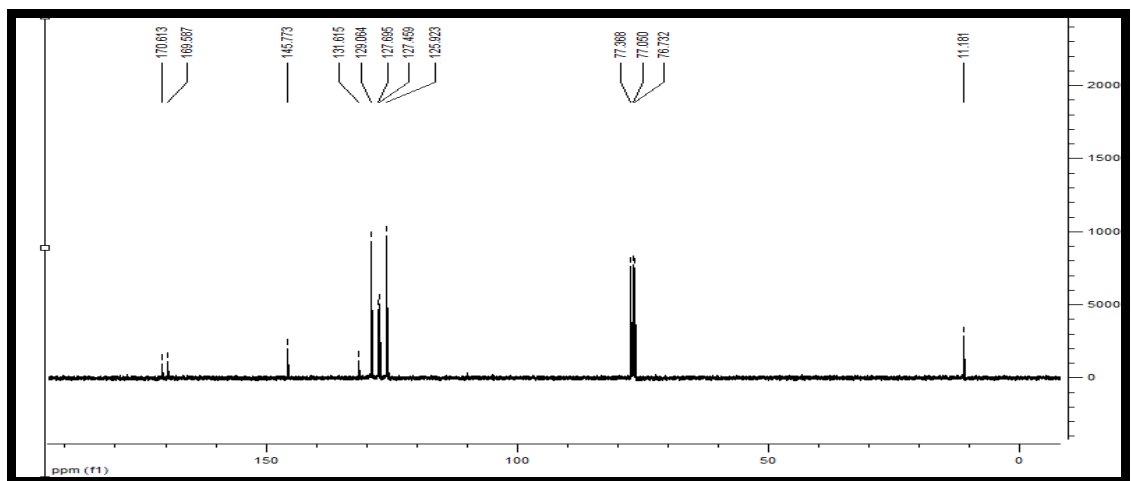
EK-1.18 3f Bileşğinin <sup>13</sup>C NMR spektrumu



EK-1.19 4a Bileşinin IR spektrumu

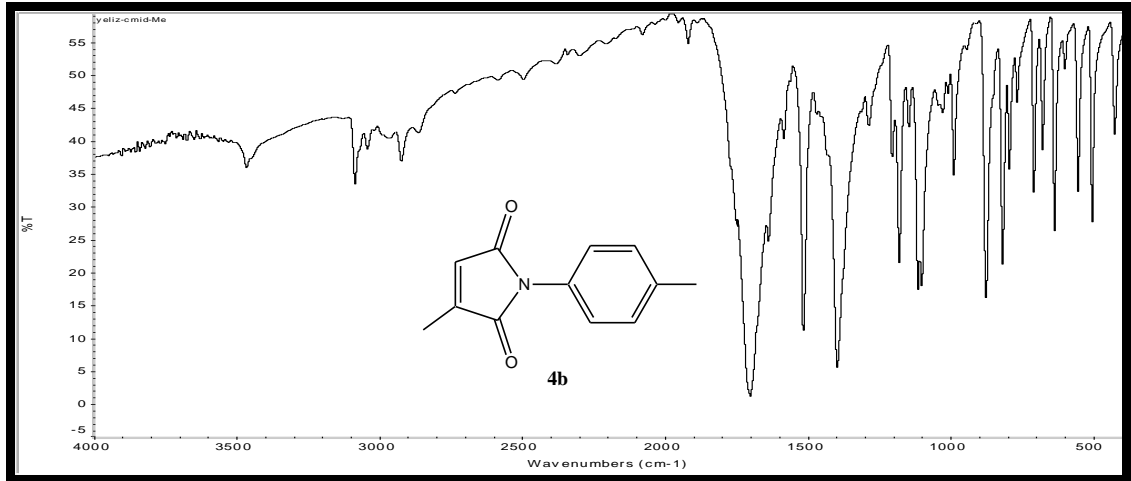


EK-1.20 4a Bileşinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu

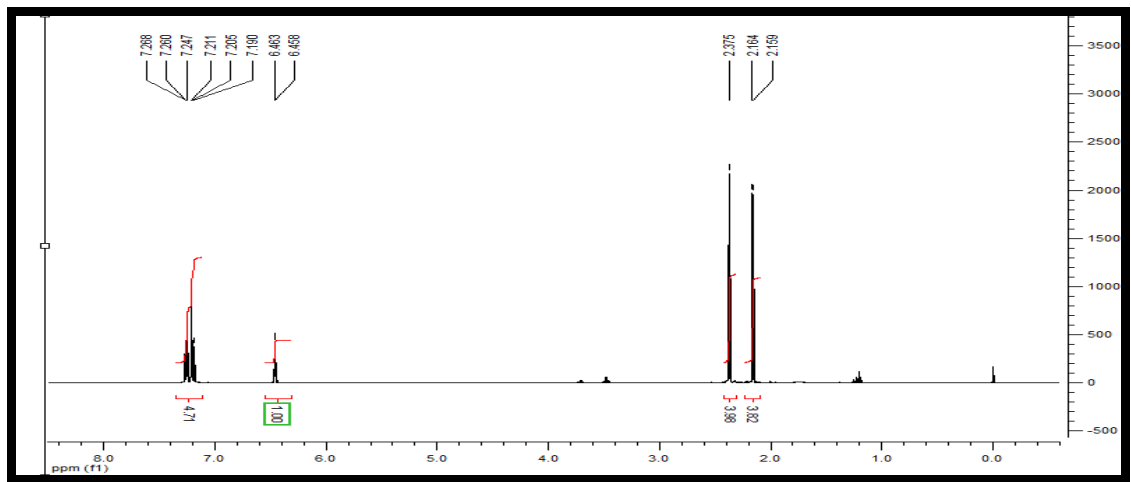


EK-1.21 4a Bileşinin <sup>13</sup>C NMR spektrumu

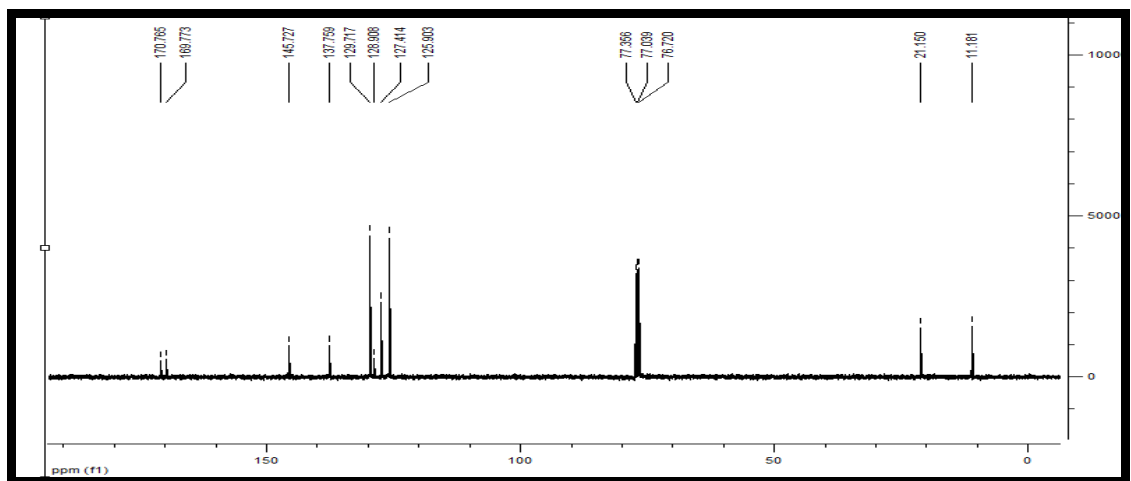




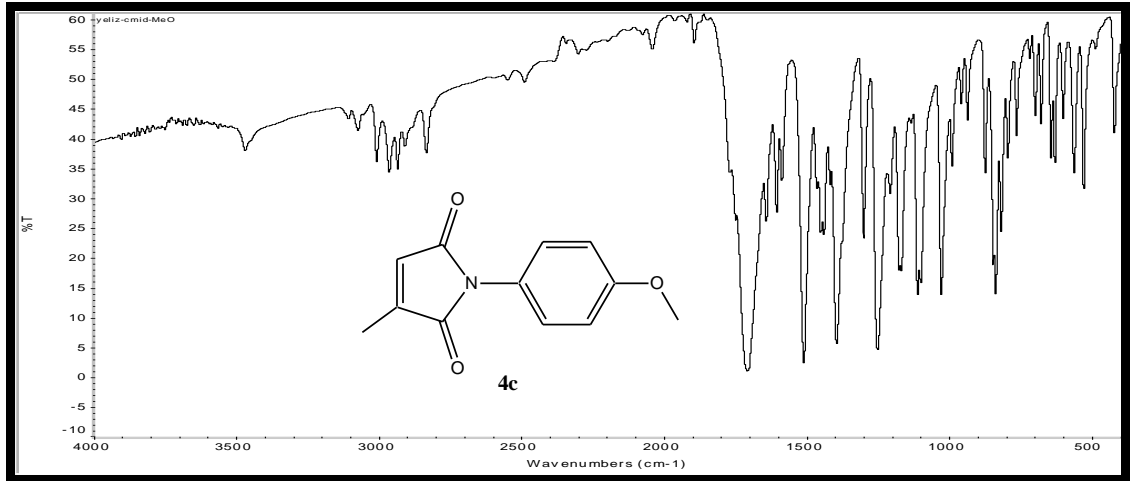
EK-1.22 4b Bileşğinin IR spektrumu



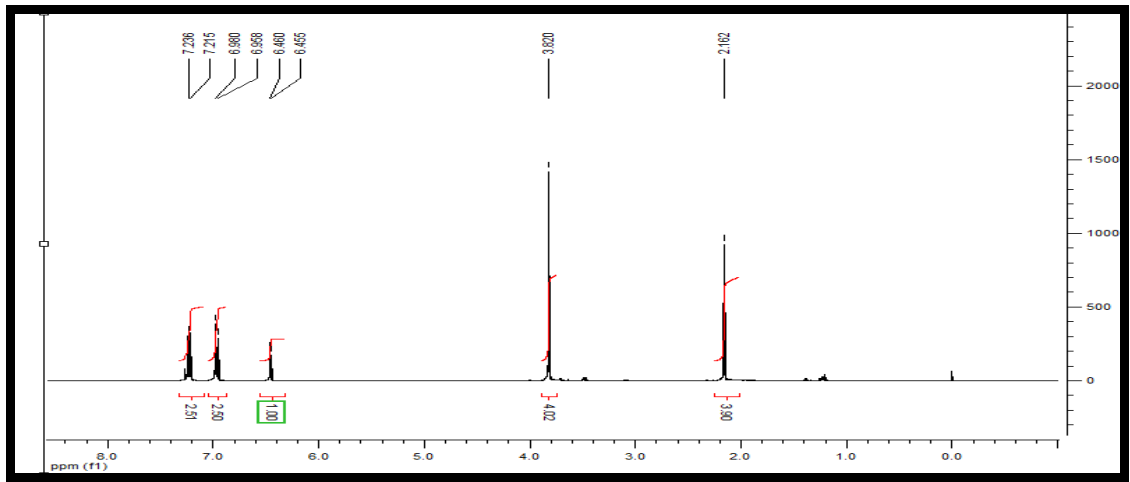
EK-1.23 4b Bileşğinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu



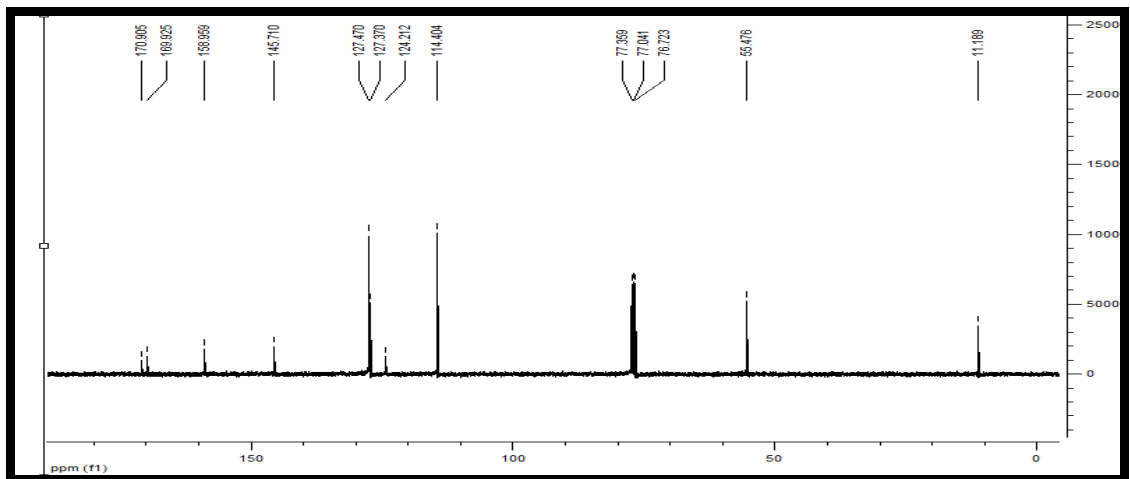
EK-1.24 4b Bileşğinin <sup>13</sup>C NMR spektrumu



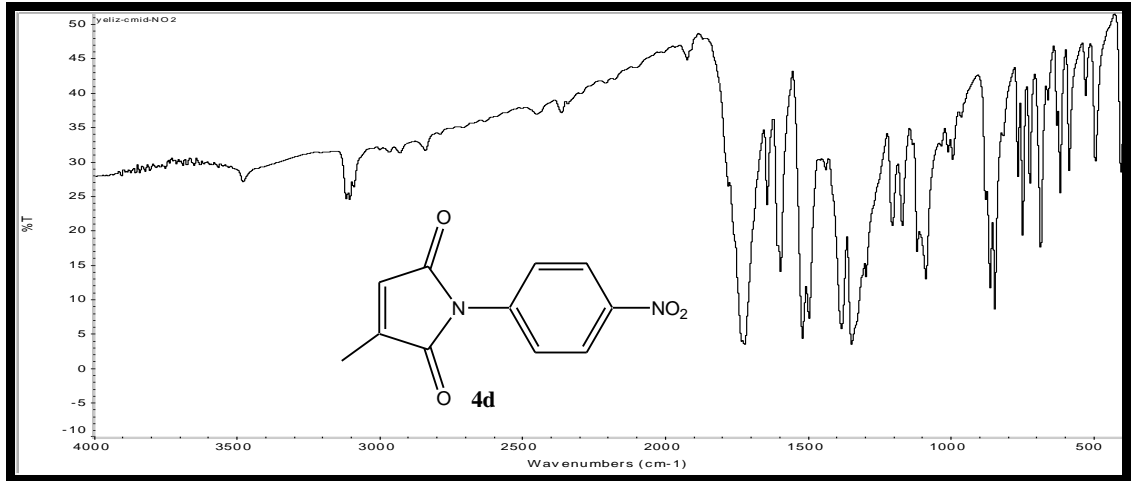
EK-1.25 4c Bileşinin IR spektrumu



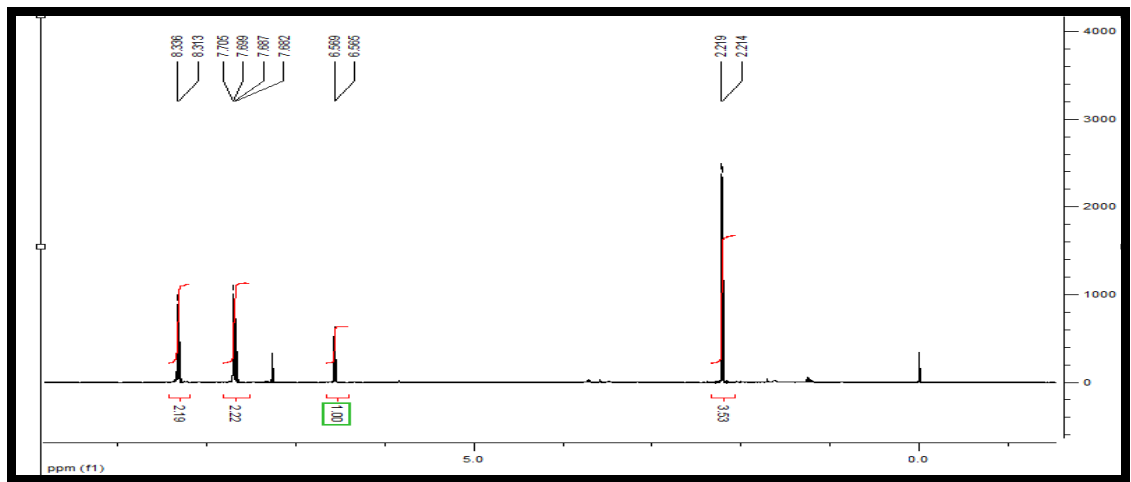
EK-1.26 4c Bileşinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu



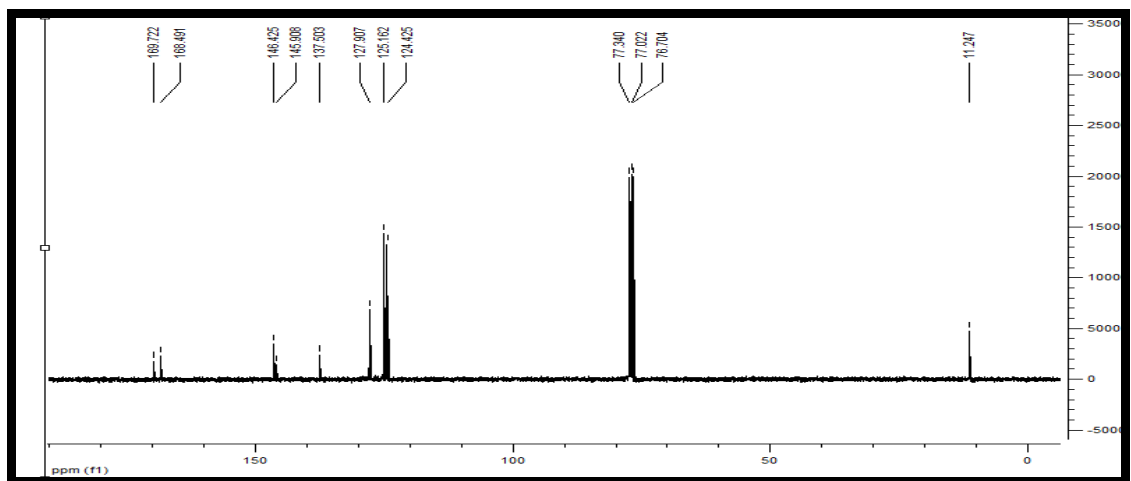
EK-1.27 4c Bileşinin <sup>13</sup>C NMR spektrumu



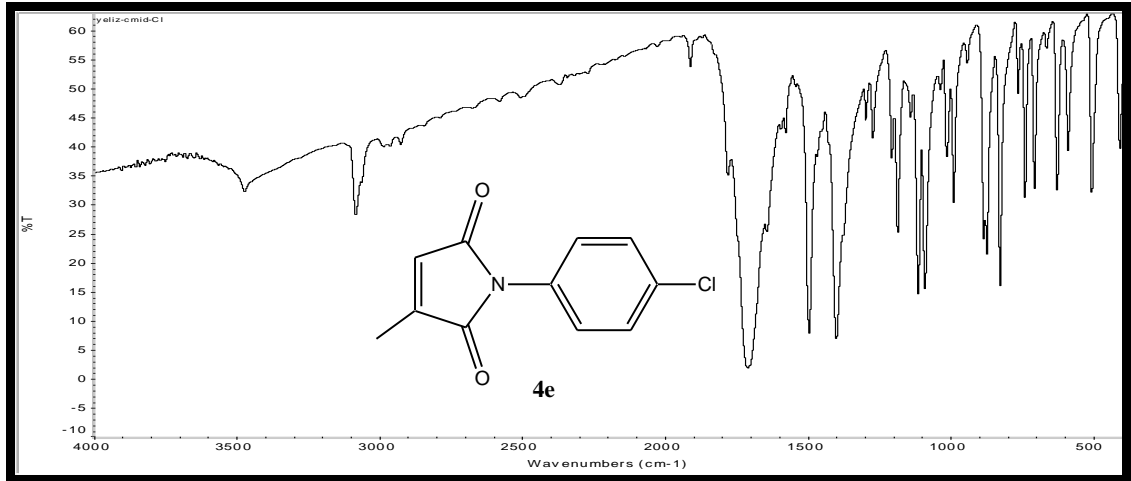
EK-1.28 4d Bileşinin IR spektrumu



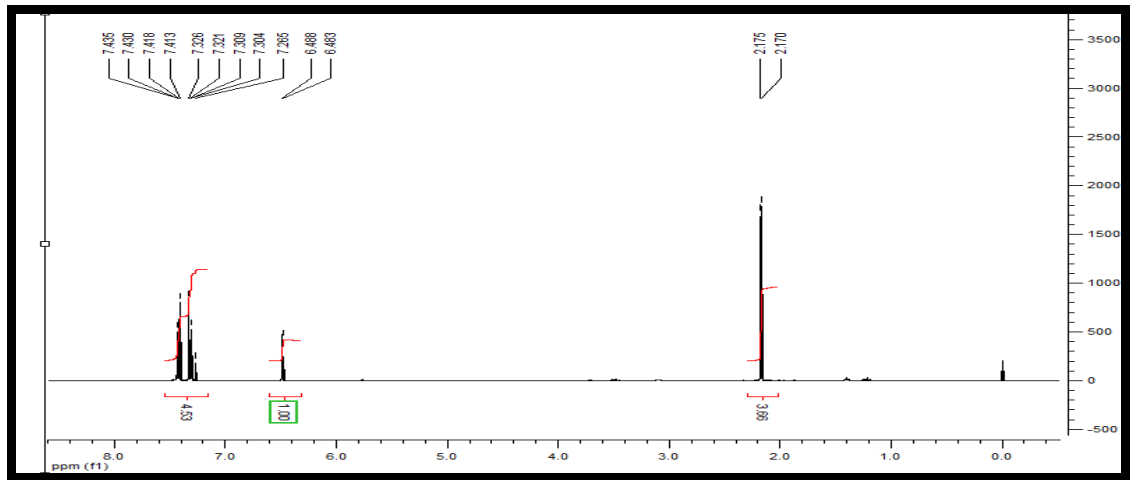
EK-29 4d Bileşinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu



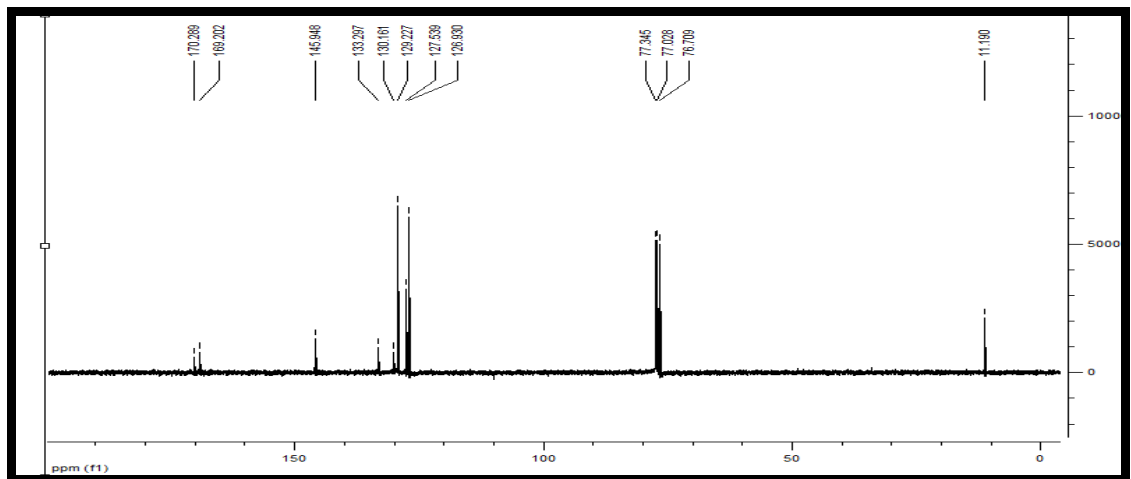
EK-1.30 4d Bileşinin <sup>13</sup>C NMR spektrumu



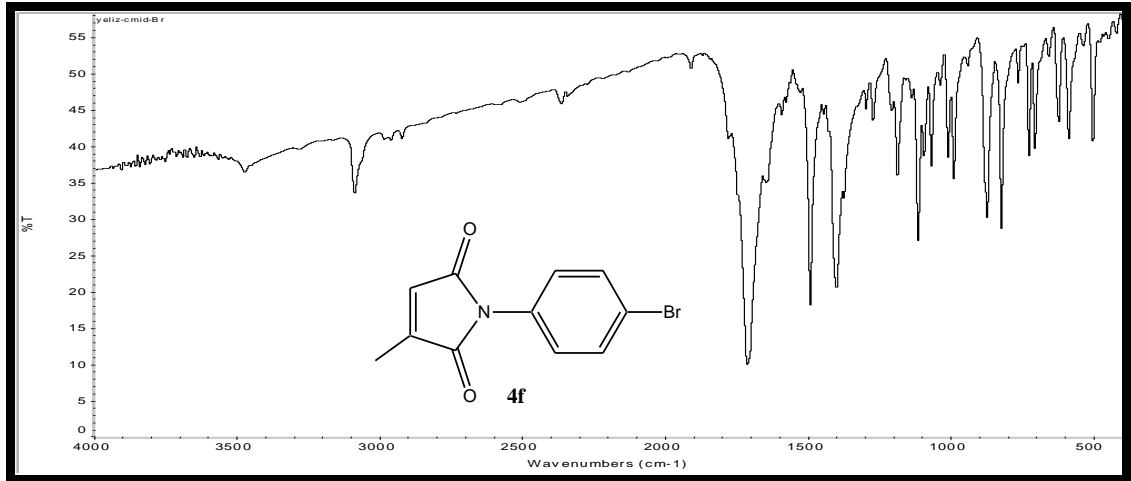
EK-1.31 4e Bileşinin IR spektrumu



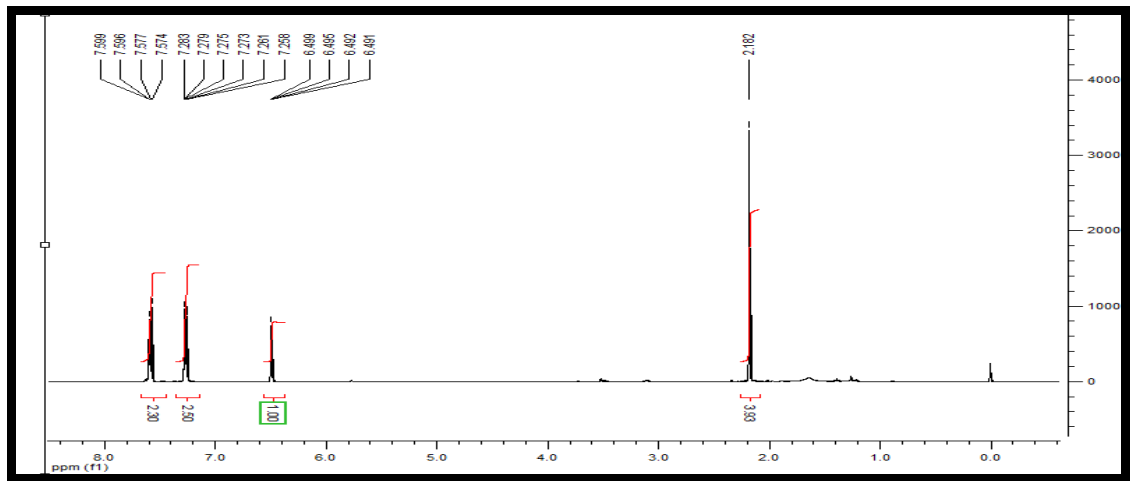
EK-1.32 4e Bileşinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu



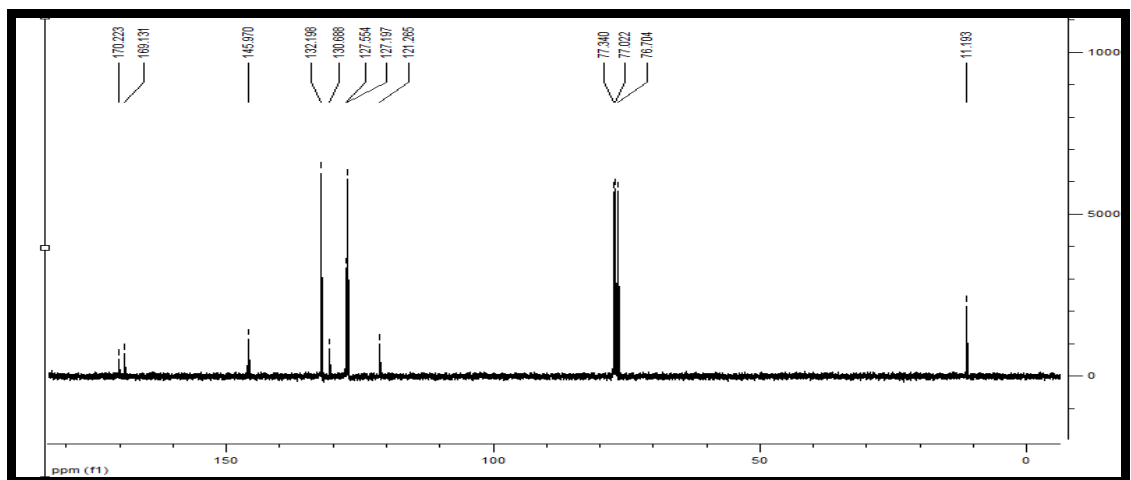
EK-1.33 4e Bileşinin <sup>13</sup>C NMR spektrumu



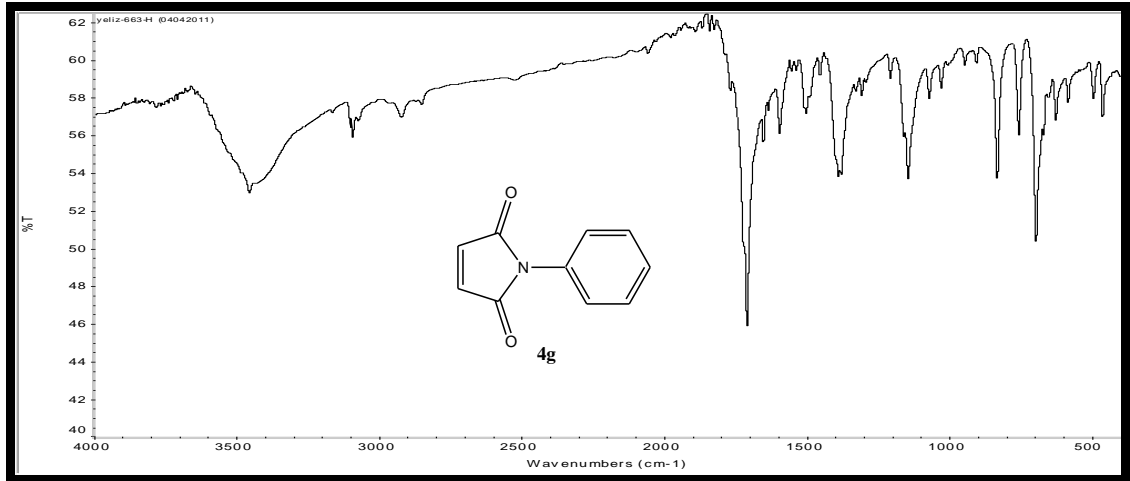
EK-1.34 4f Bileşğinin IR spektrumu



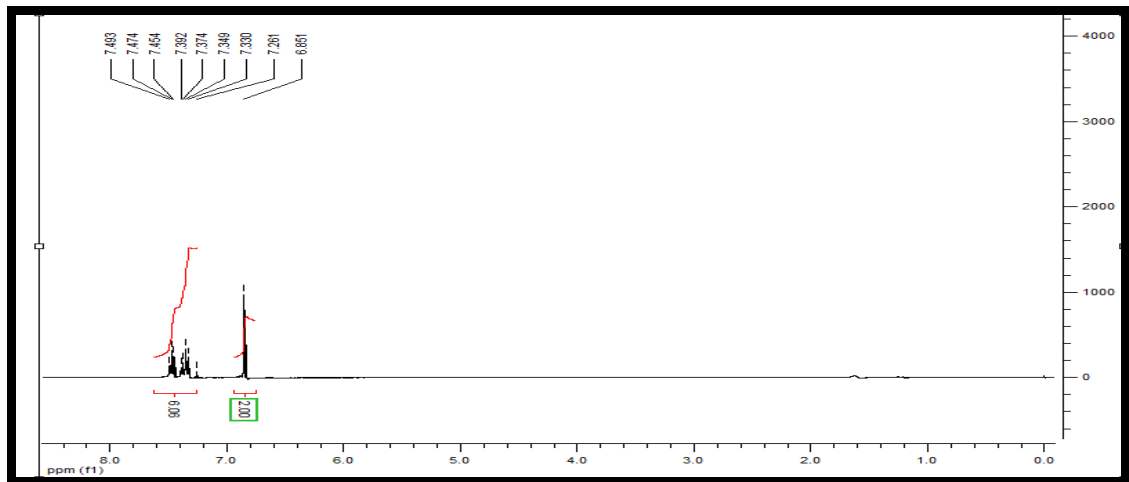
EK-1.35 4f Bileşğinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu



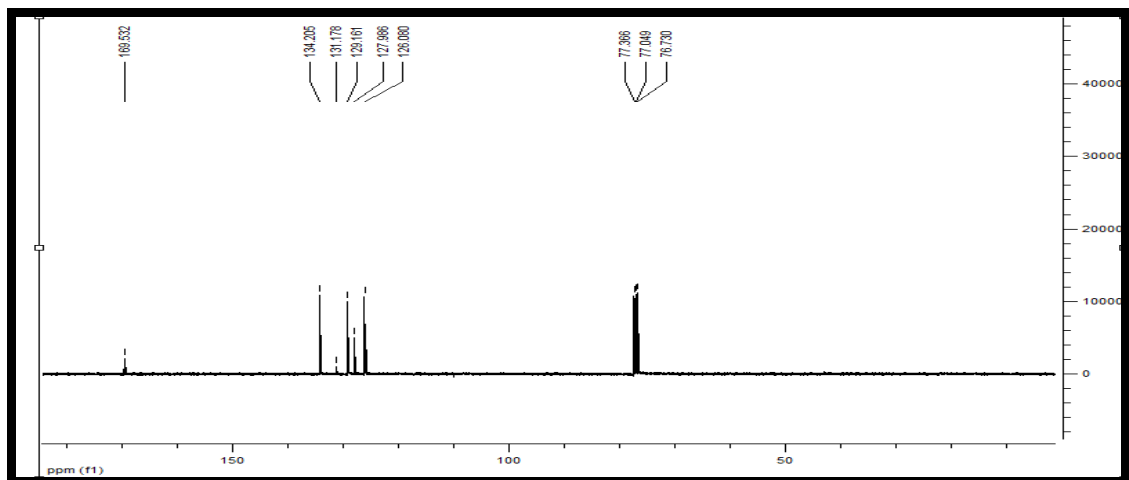
EK-1.36 4f Bileşğinin <sup>13</sup>C NMR spektrumu



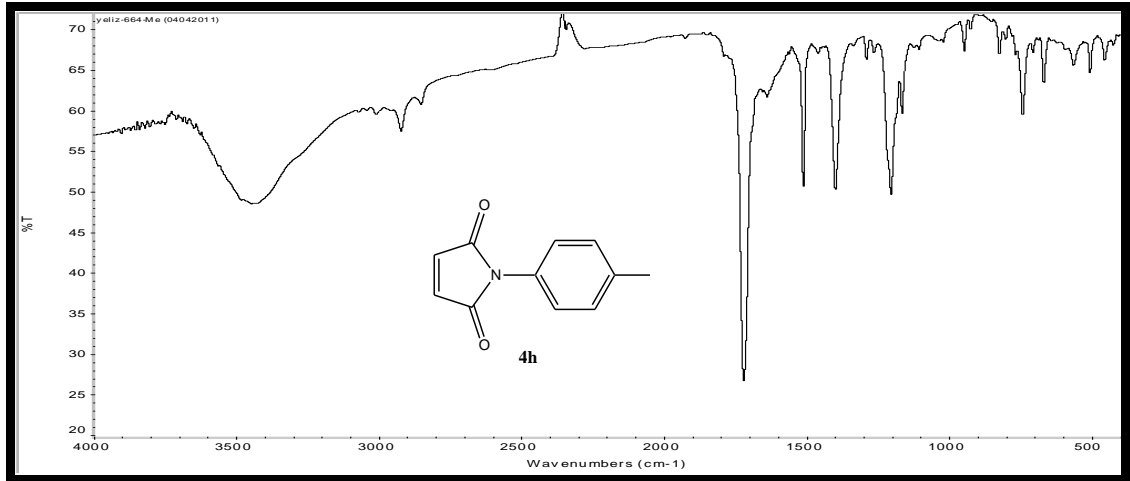
EK-1.37 4g Bileşğinin IR spektrumu



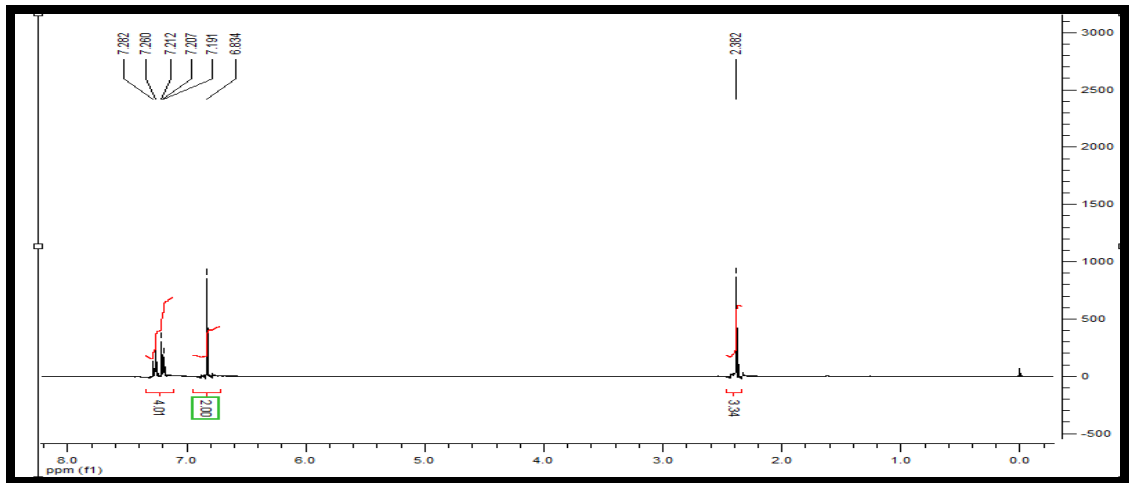
EK-1.38 4g Bileşğinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu



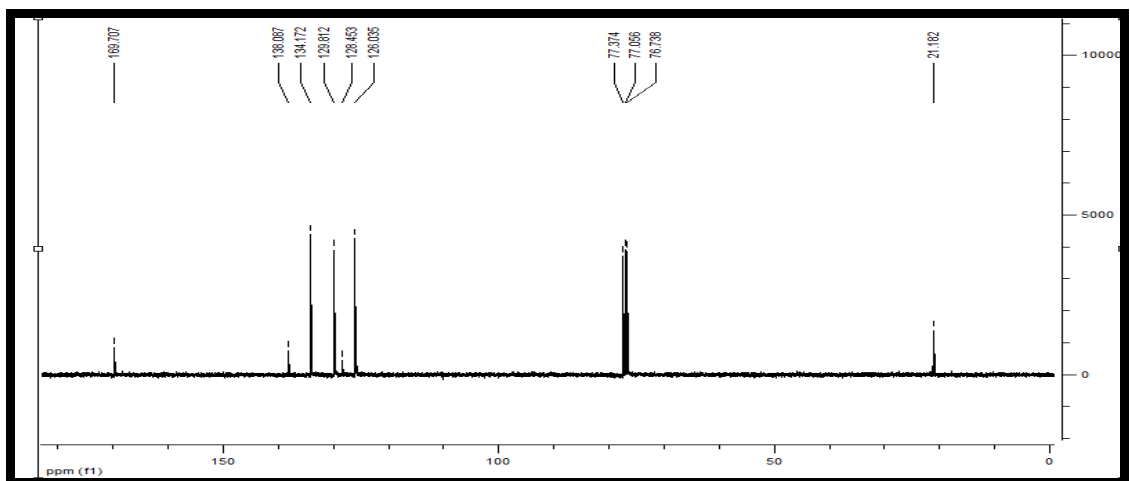
EK-1.39 4g Bileşğinin <sup>13</sup>C NMR spektrumu



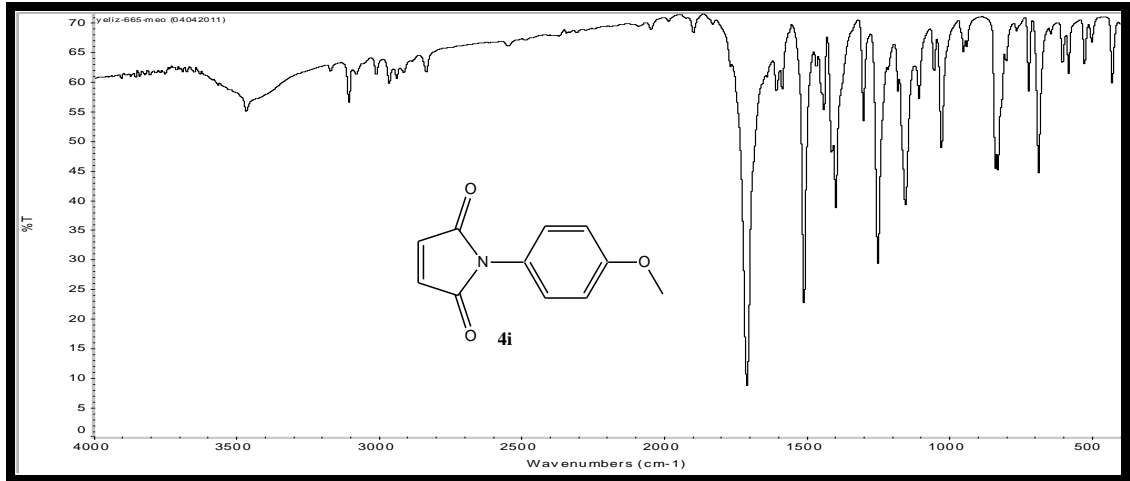
EK-1-40 4h Bileşğinin IR spektrumu



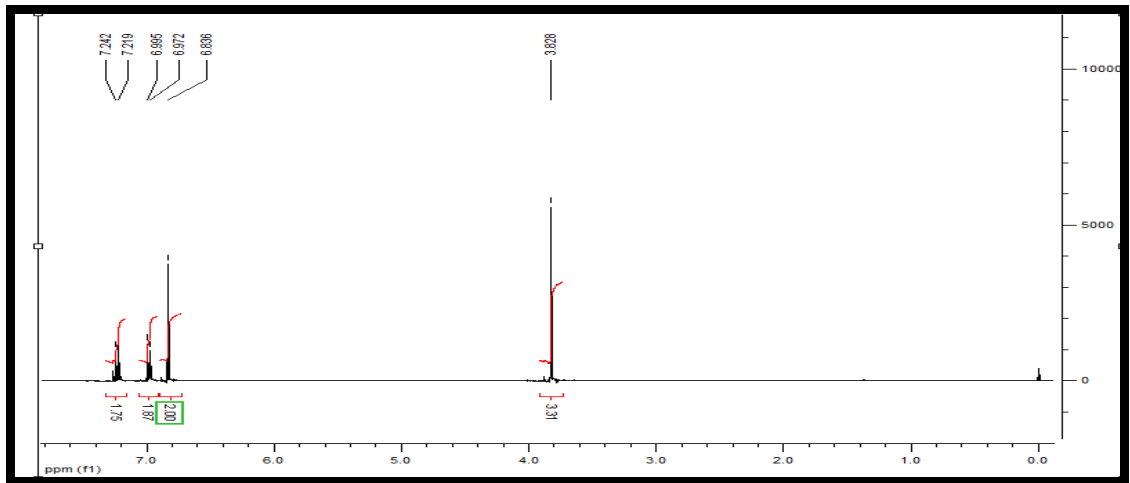
EK-1.41 4h Bileşğinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu



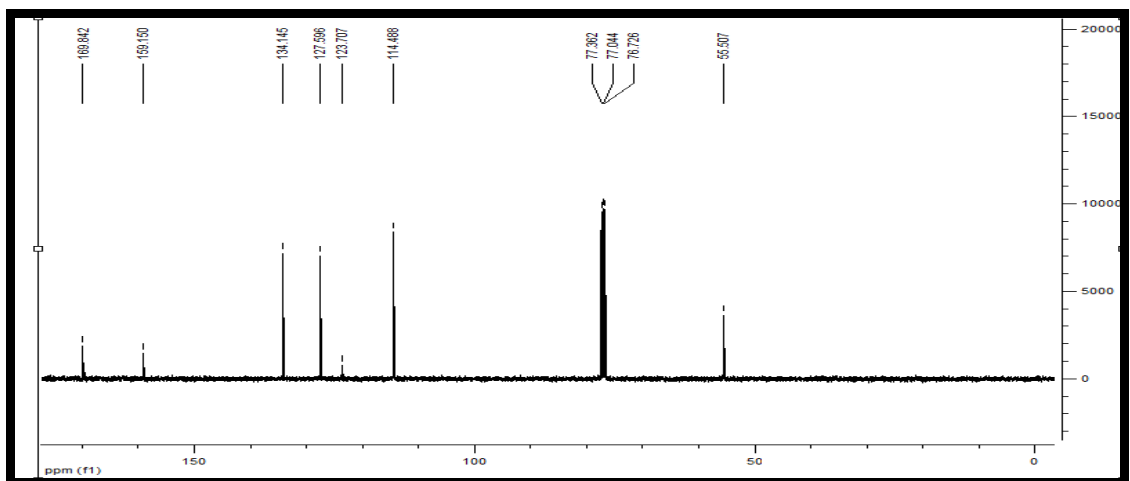
EK-1.42 4h Bileşğinin <sup>13</sup>C NMR spektrumu



EK-1.43 4i Bileşğinin IR spektrumu

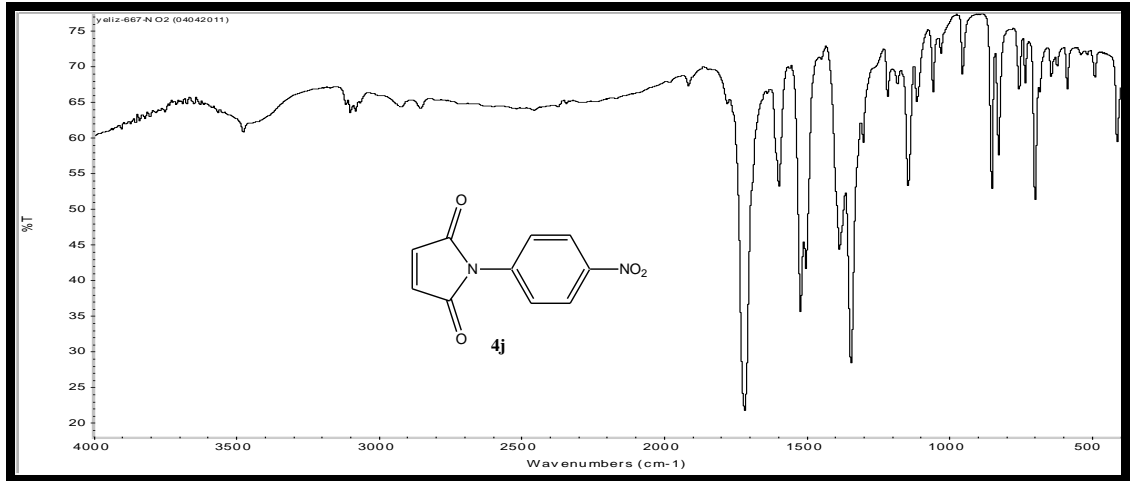


EK-1.44 4i Bileşğinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu

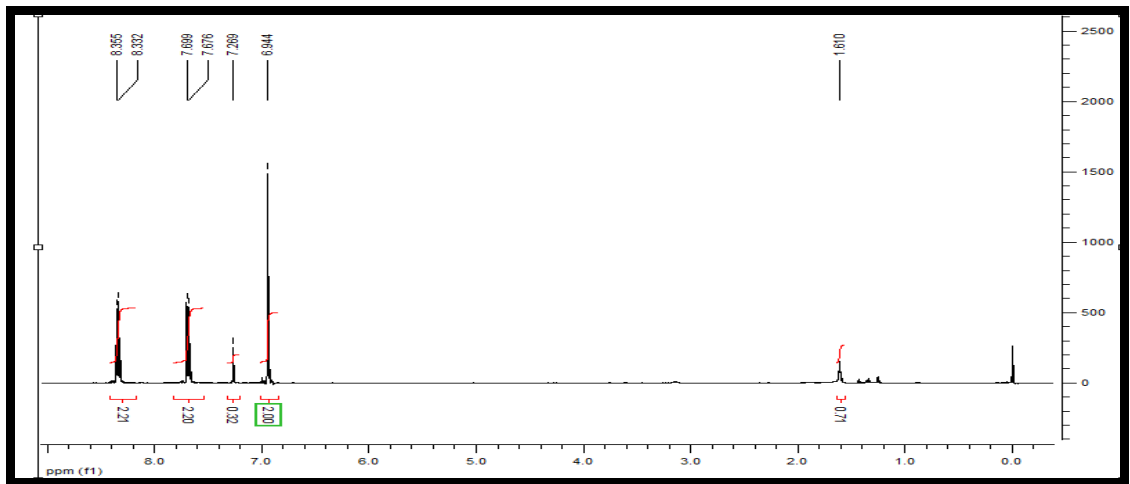


EK-1.45 4i Bileşğinin <sup>13</sup>C NMR spektrumu

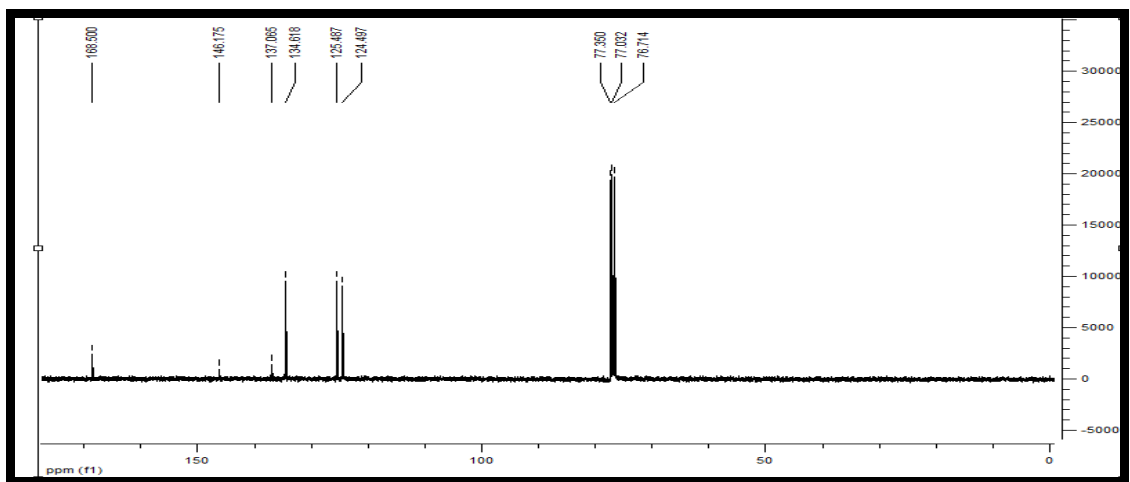




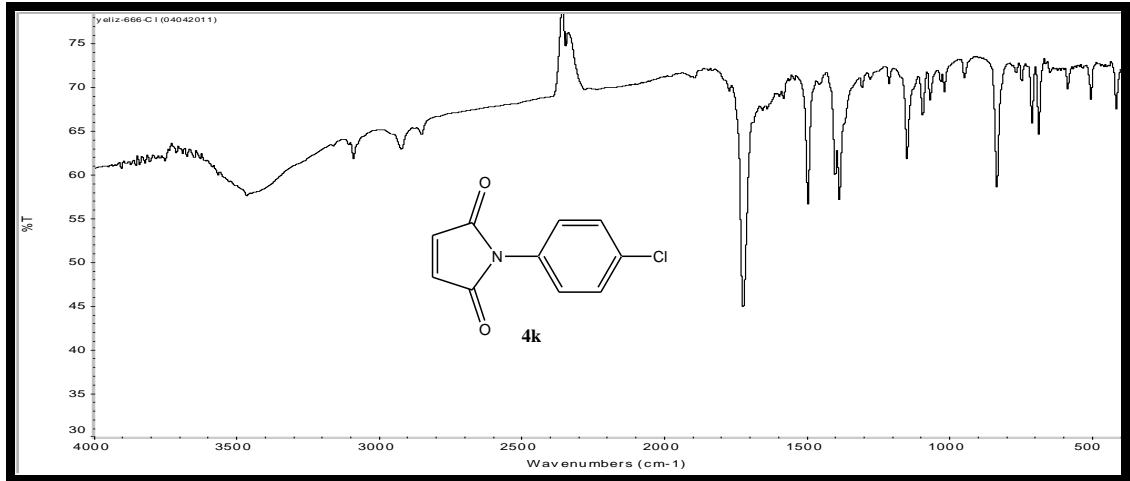
EK-1.46 4j Bileşiğinin IR spektrumu



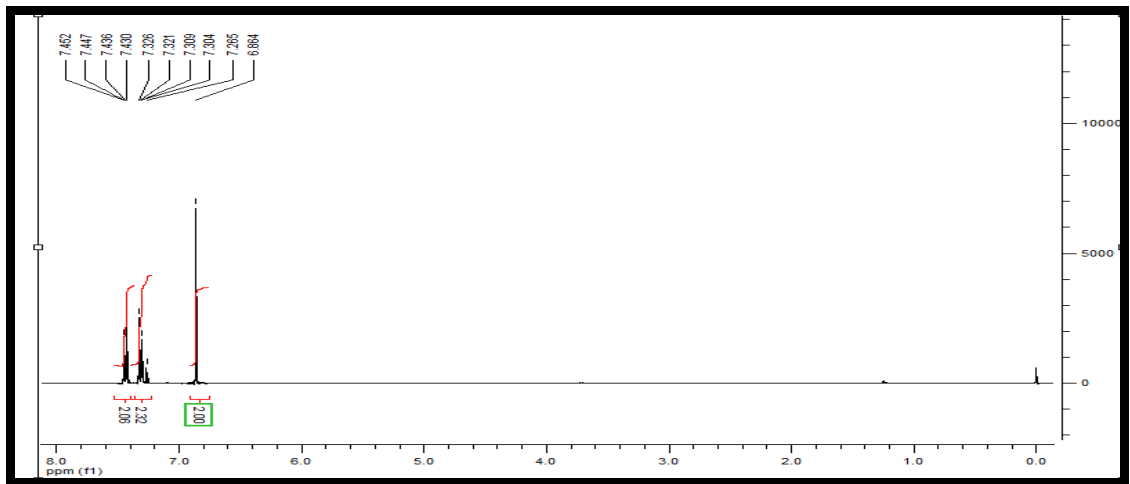
EK-1.47 4j Bileşiğinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu



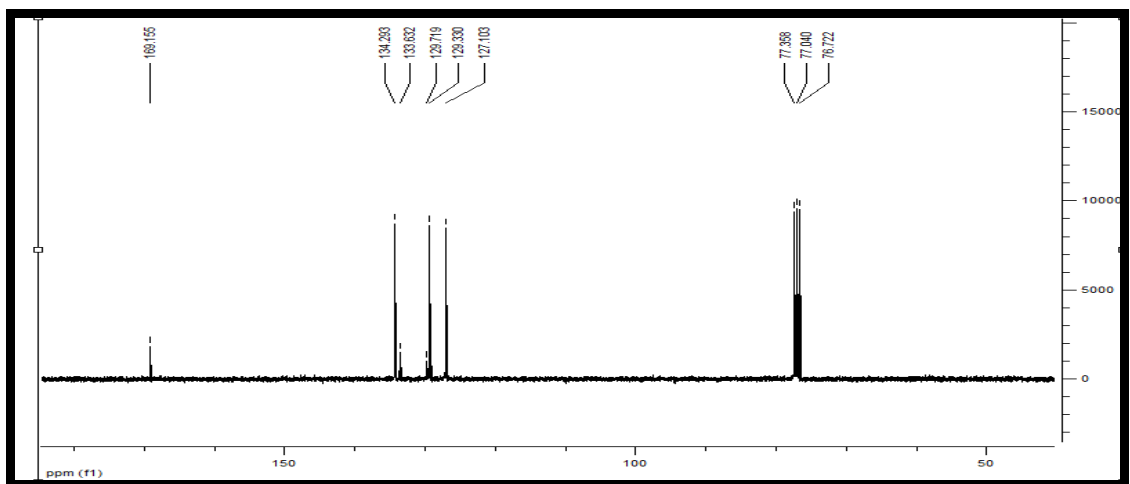
EK-1.48 4j Bileşiğinin <sup>13</sup>C NMR spektrumu



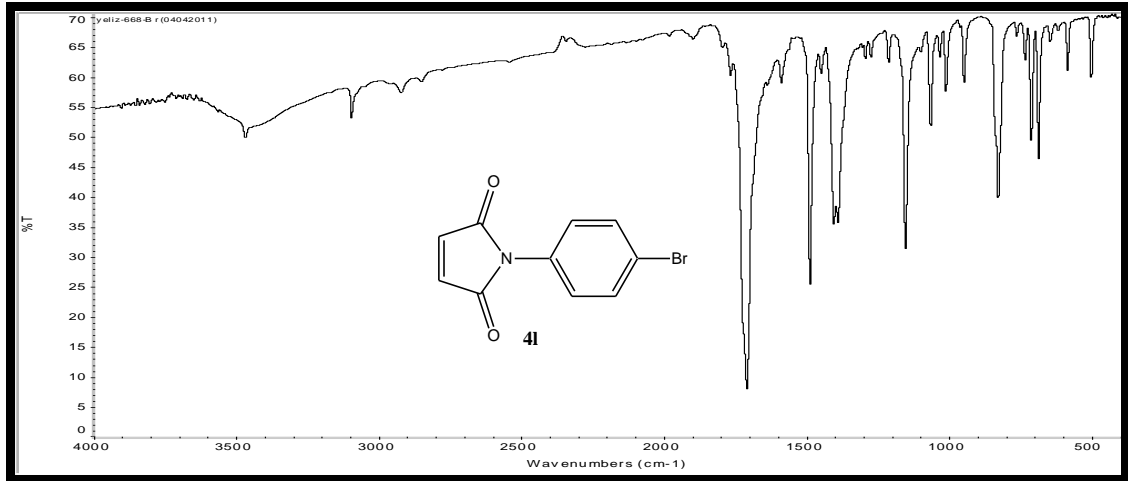
EK-1.49 4k Bileşğinin IR spektrumu



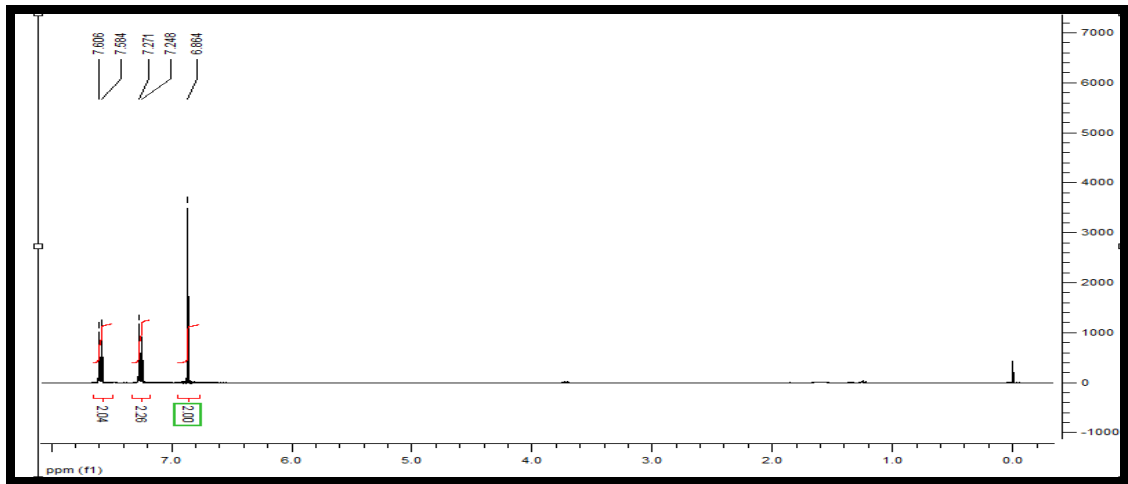
EK-1.50 4k Bileşğinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu



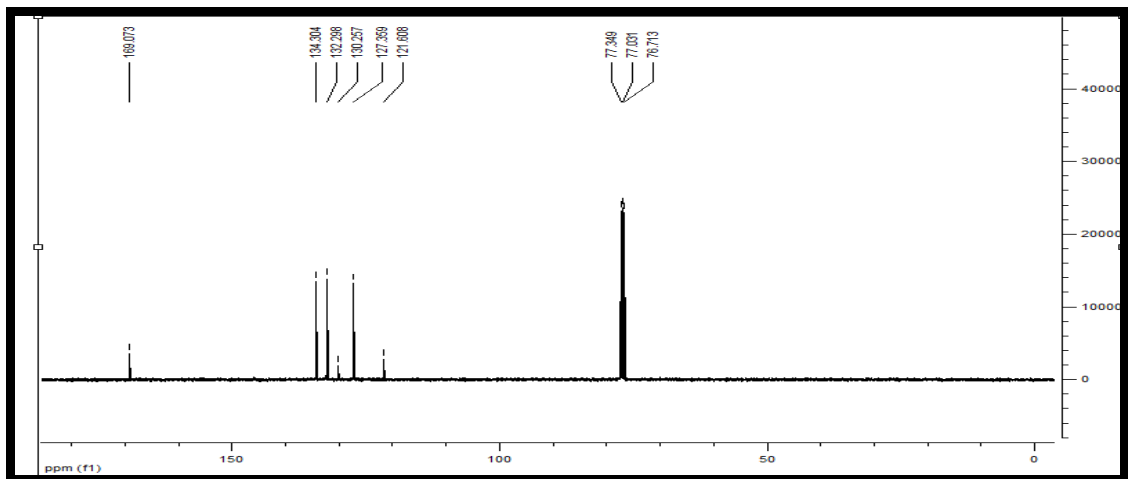
EK-1.51 4k Bileşğinin <sup>13</sup>C NMR spektrumu



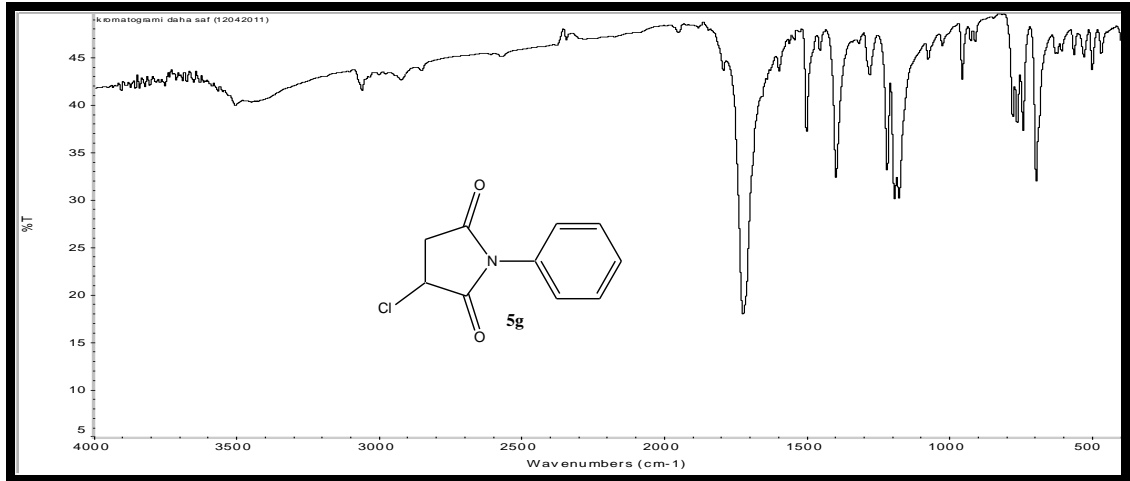
EK-1.52 4I Bileşğinin IR spektrumu



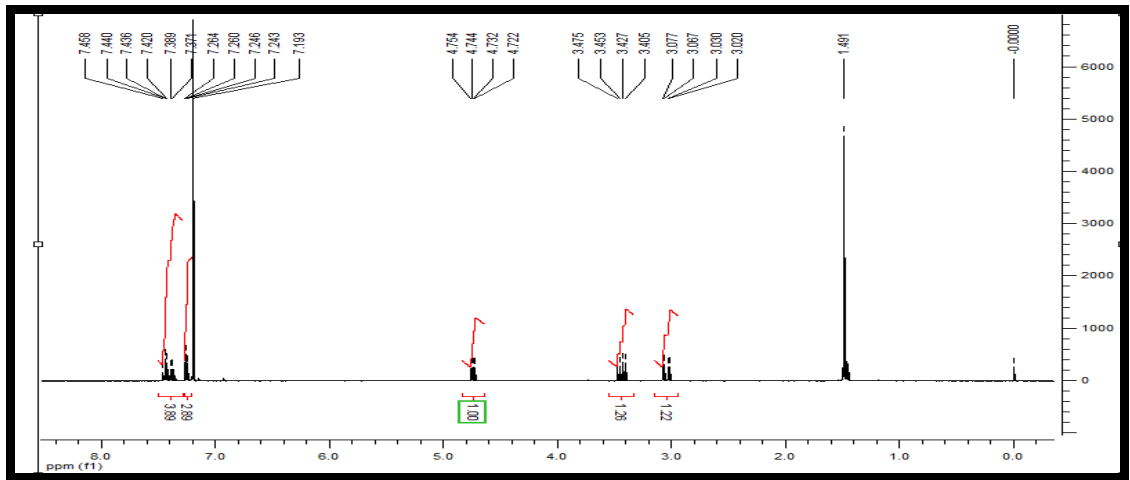
EK-1.53 4I Bileşğinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu



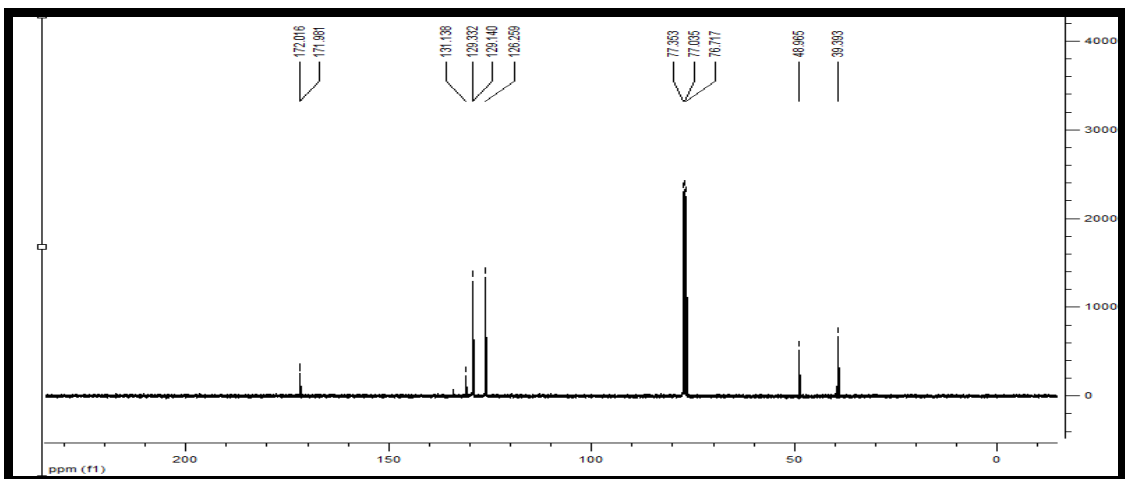
EK-1.54 4I Bileşğinin <sup>13</sup>C NMR spektrumu



EK-1.55 5g Bileşiminin IR spektrumu



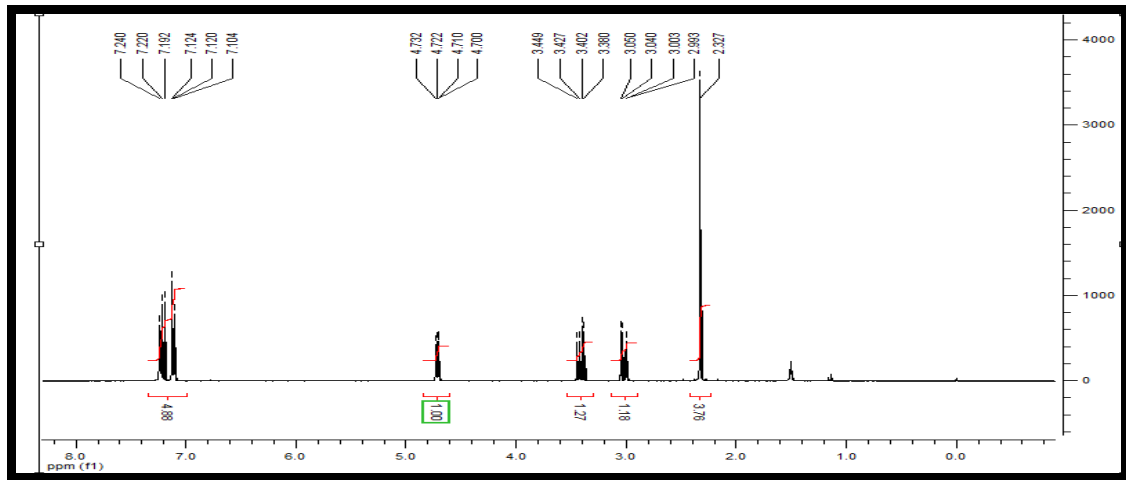
EK-1.56 5g Bileşiminin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu



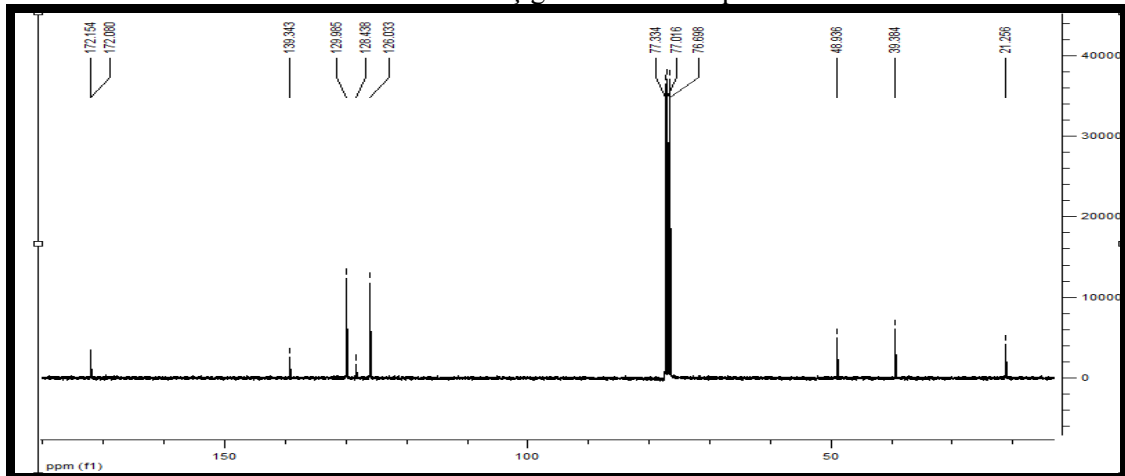
EK-1.57 5g Bileşiminin  $^{13}\text{C}$  NMR



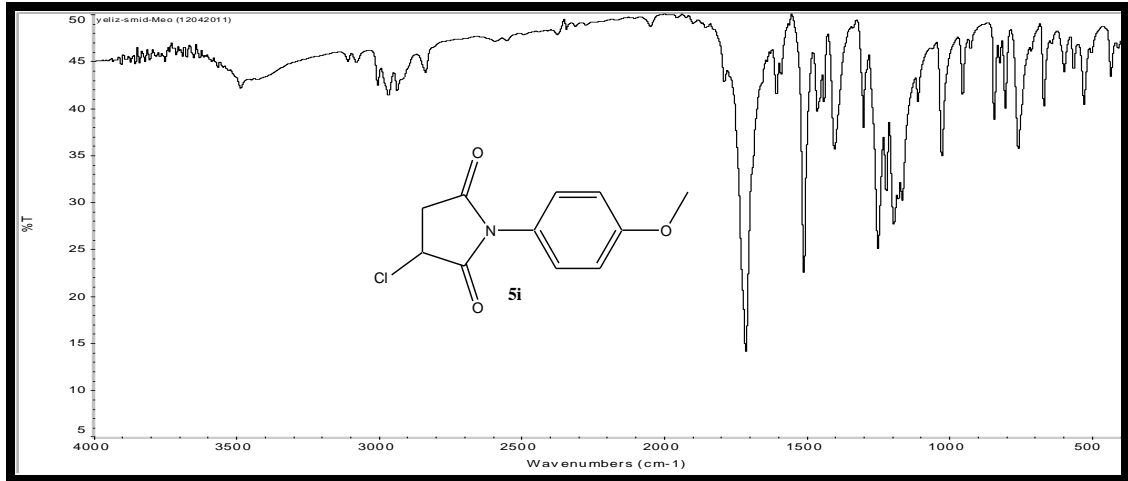
EK-1.58 5h Bileşğinin IR spektrumu



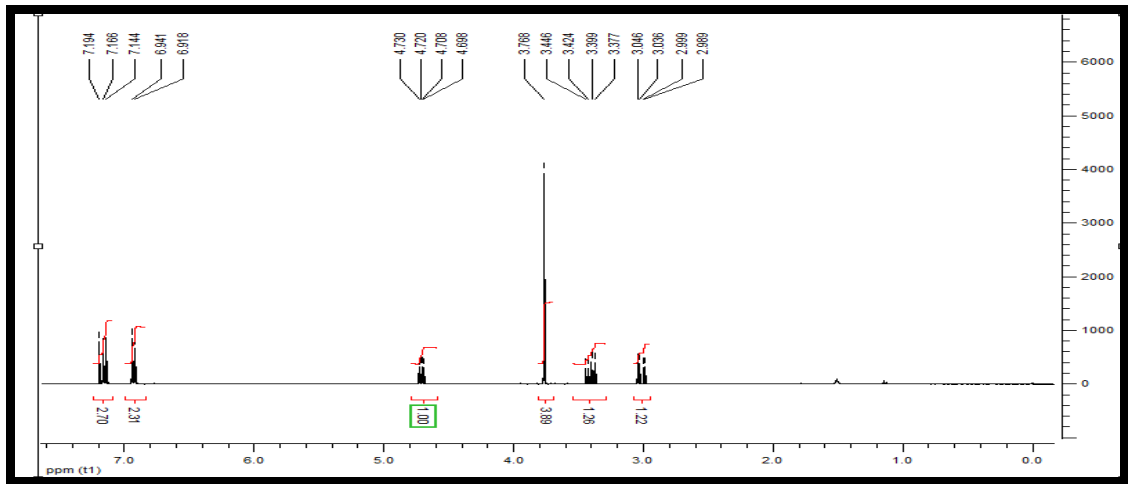
EK-1.59 5h Bileşğinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu



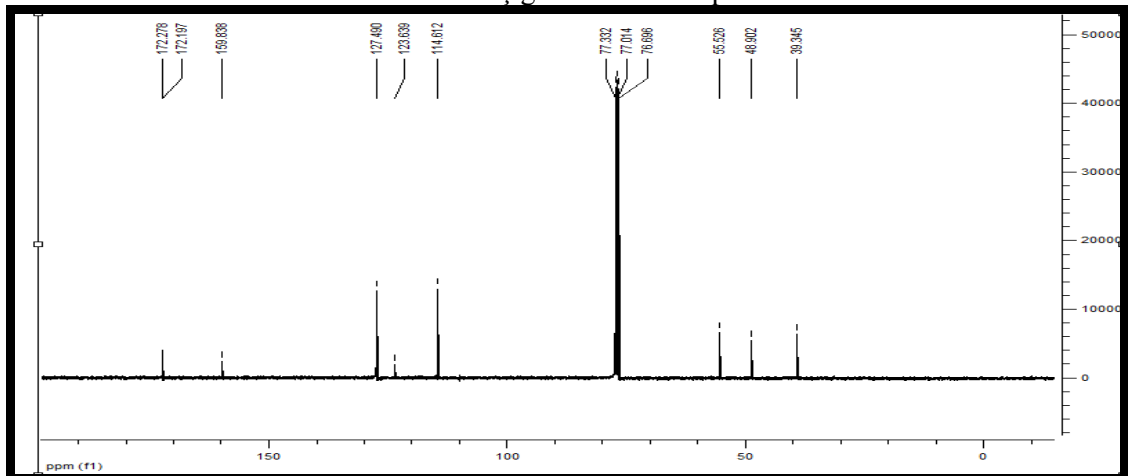
EK-1.60 5h Bileşğinin <sup>13</sup>C NMR spektrumu



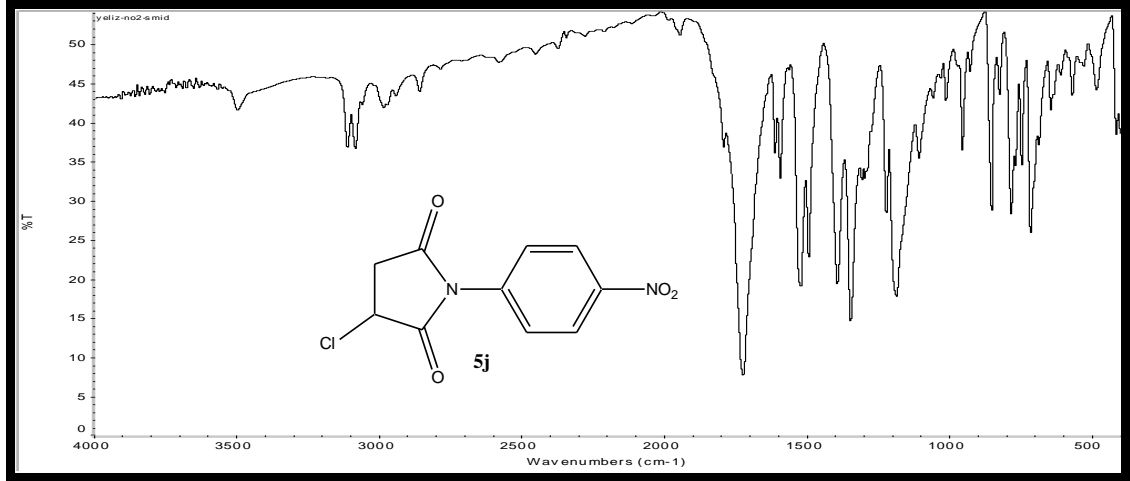
EK-1.61 5i Bileşğinin IR spektrumu



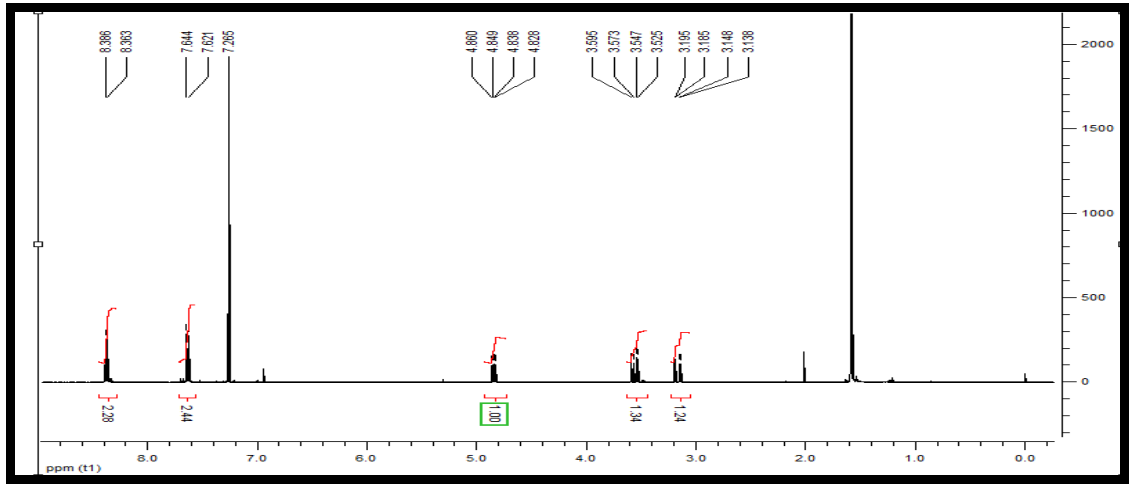
EK-1.62 5i Bileşğinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu



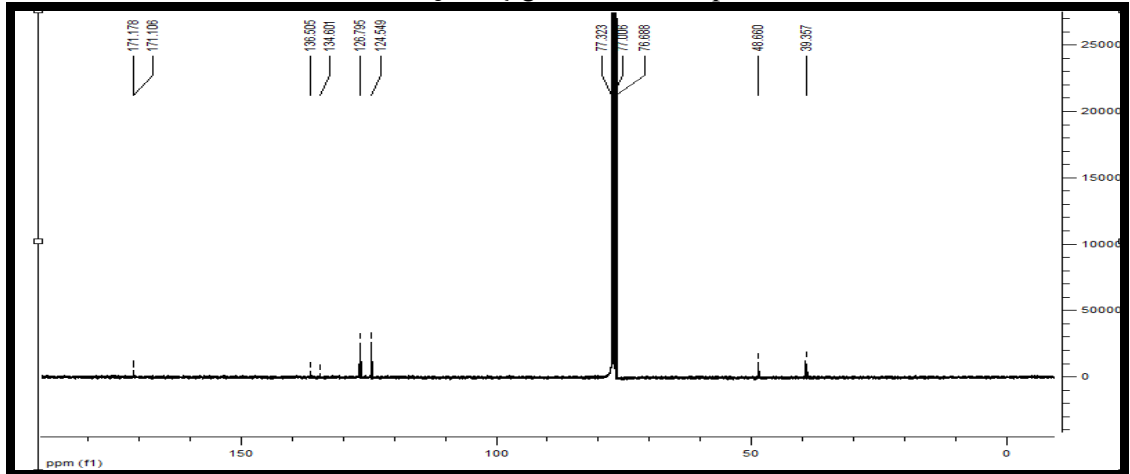
EK-1.63 5i Bileşğinin <sup>13</sup>C NMR spektrumu



EK-1.64 5j Bileşğinin IR spektrumu



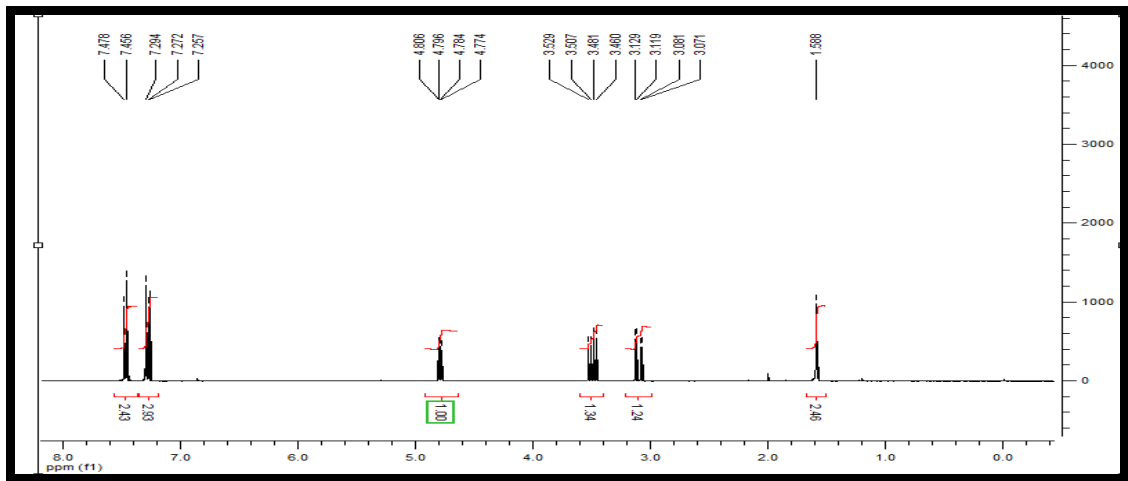
EK-1.65 5j Bileşğinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu



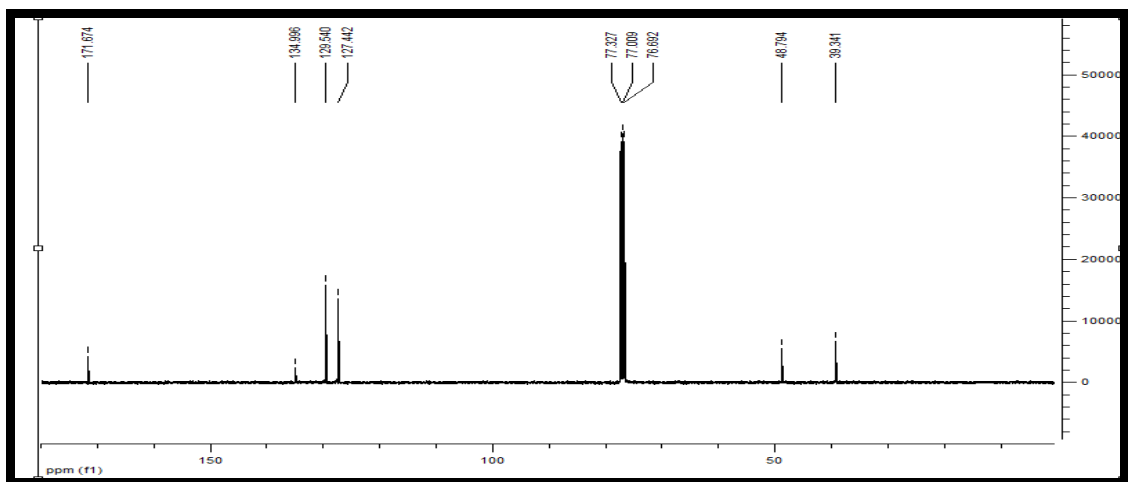
EK-1.66 5j Bileşğinin <sup>13</sup>C NMR spektrumu



EK-1.67 5k Bileşğinin IR spektrumu

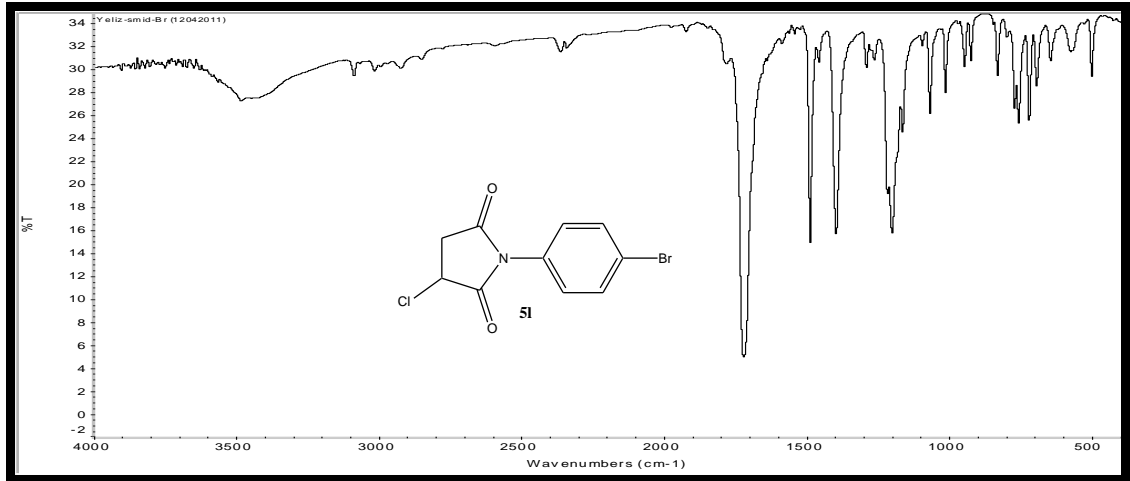


EK-1.68 5k Bileşğinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu

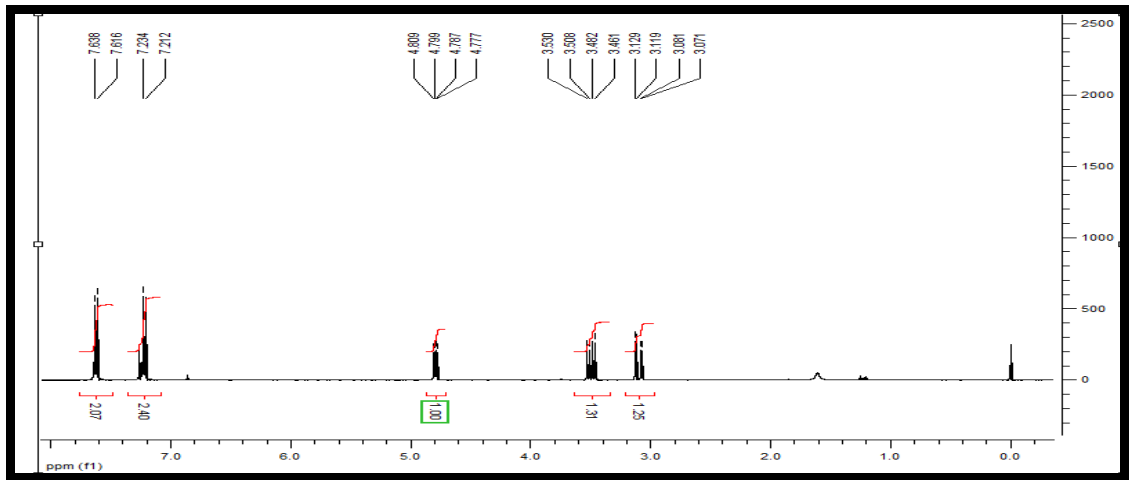


EK-69 5k Bileşğinin <sup>13</sup>C NMR spektrumu

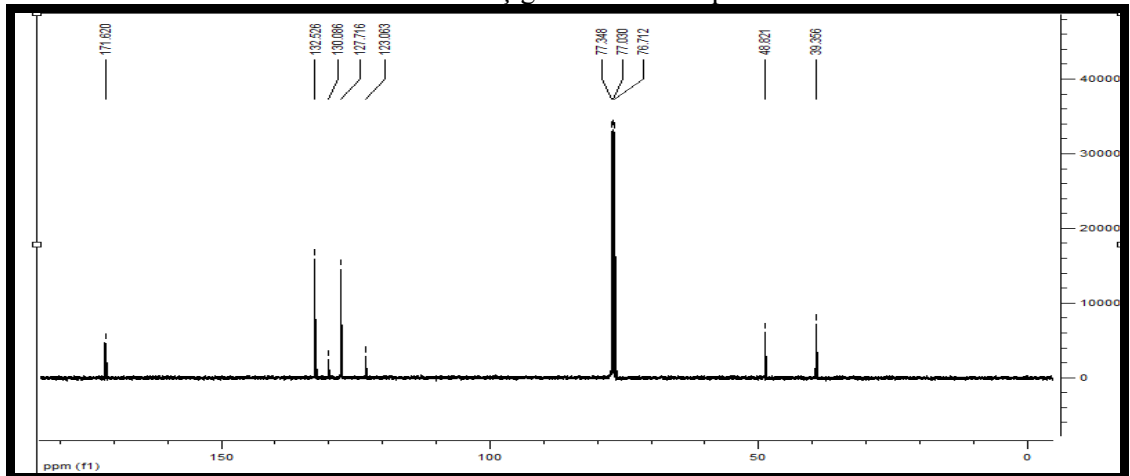




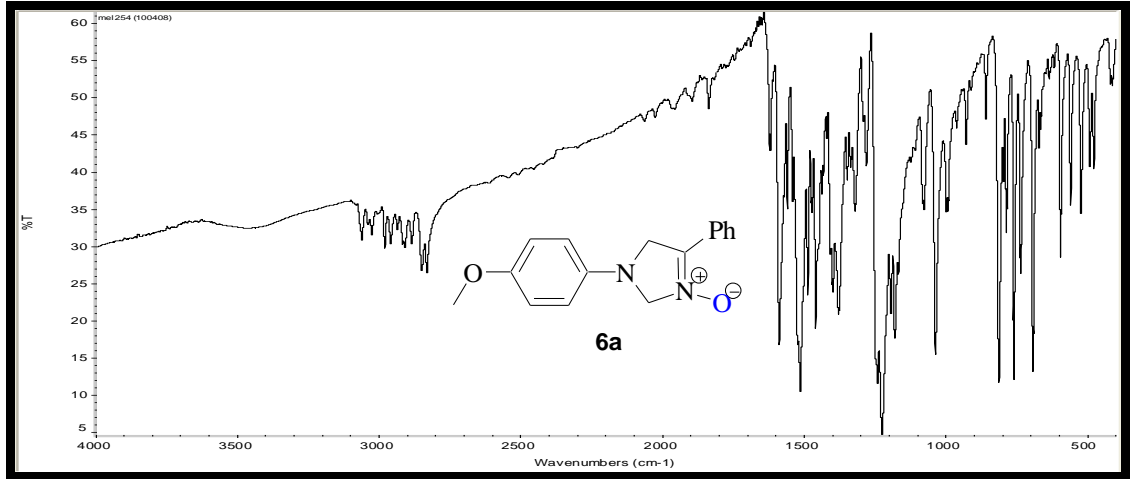
EK-1.70 5I Bileşğinin IR spektrumu



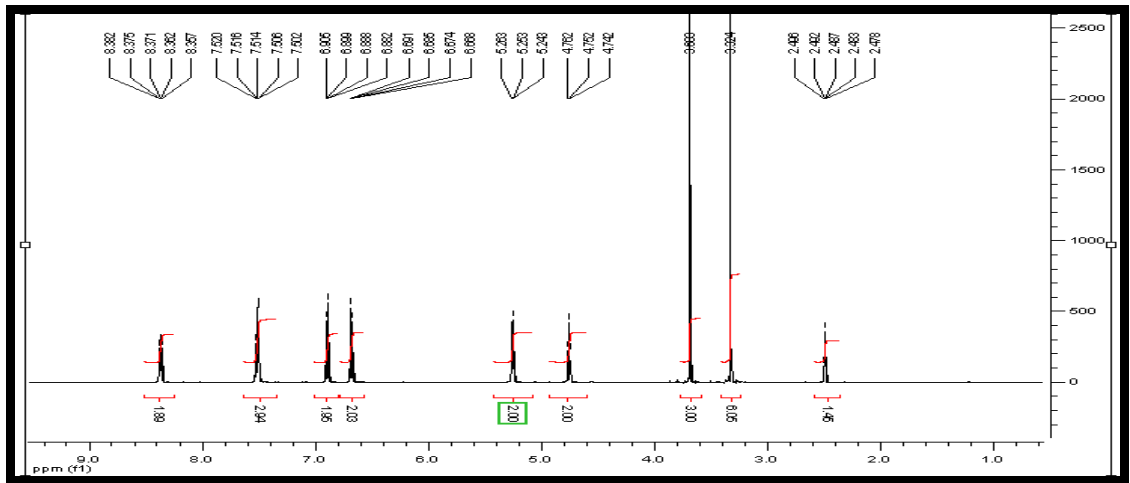
EK-1.71 5I Bileşğinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu



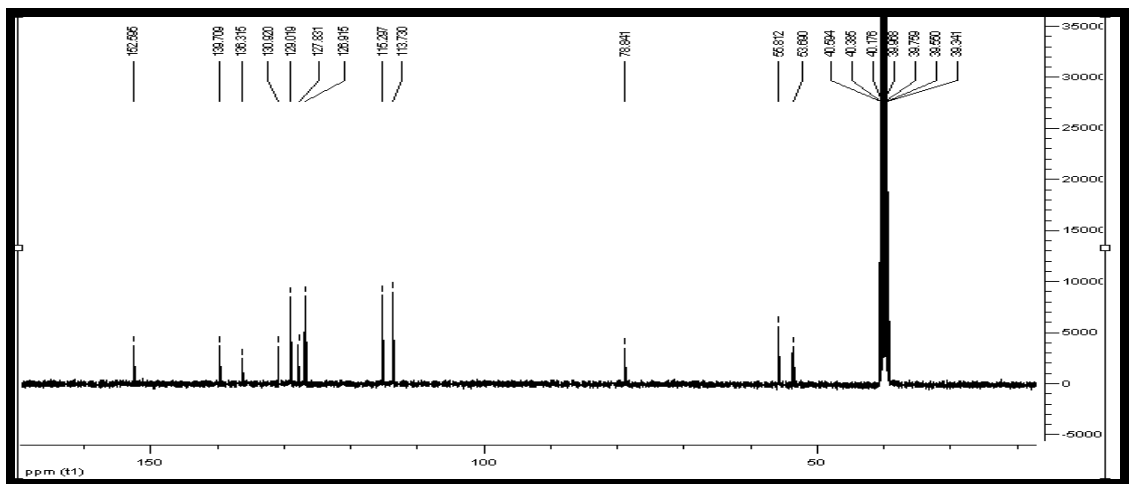
EK-1.72 5I Bileşğinin <sup>13</sup>C NMR spektrumu



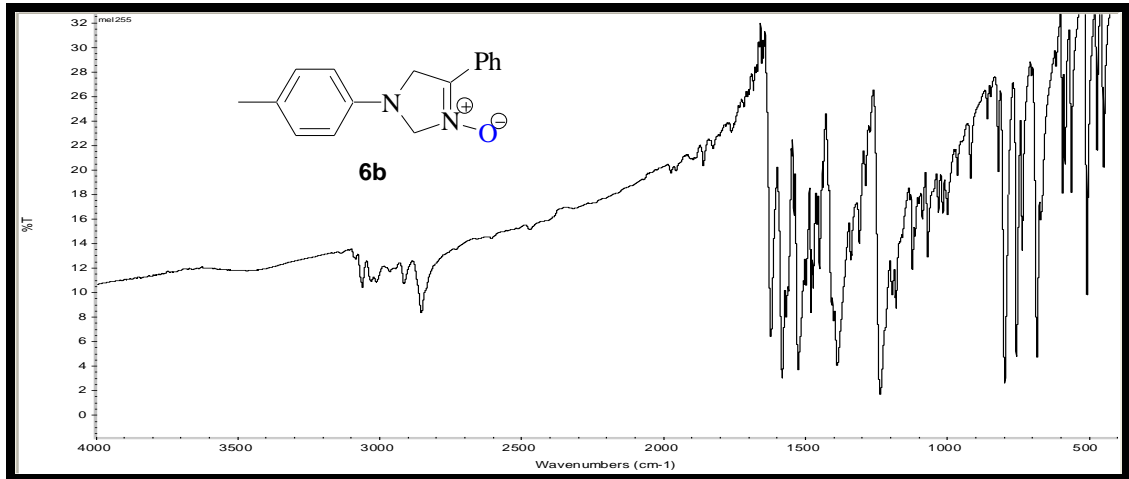
EK-1.73 6a Bileşinin IR spektrumu



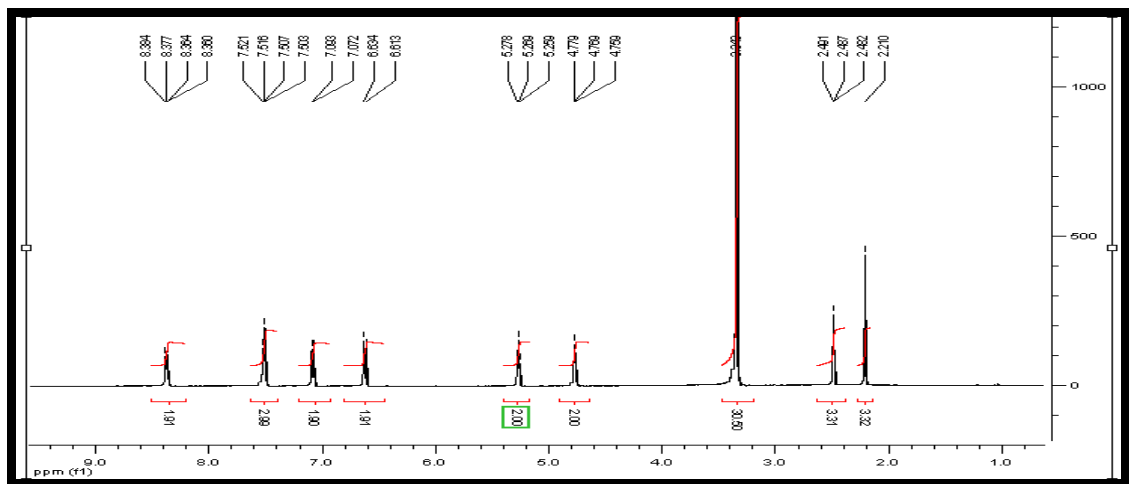
EK-1.74 6a Bileşinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu



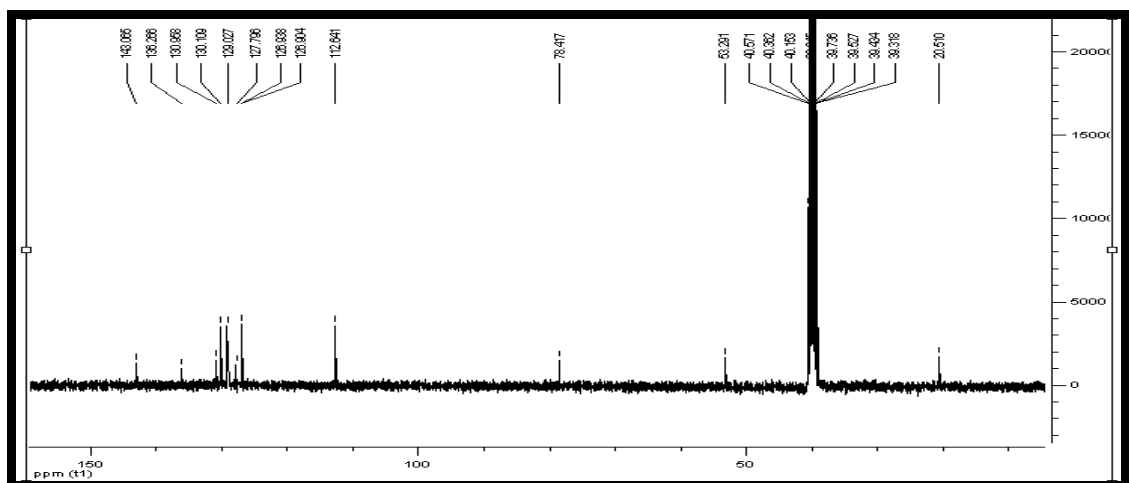
EK-1.75 6a Bileşinin <sup>13</sup>C NMR spektrumu



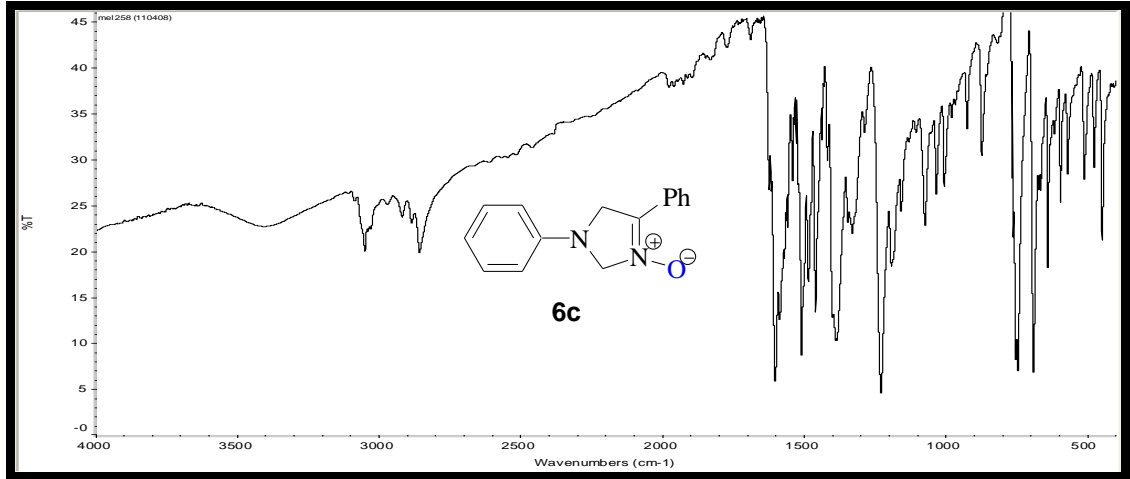
EK-1.76 **6b** Bileşğinin IR spektrumu



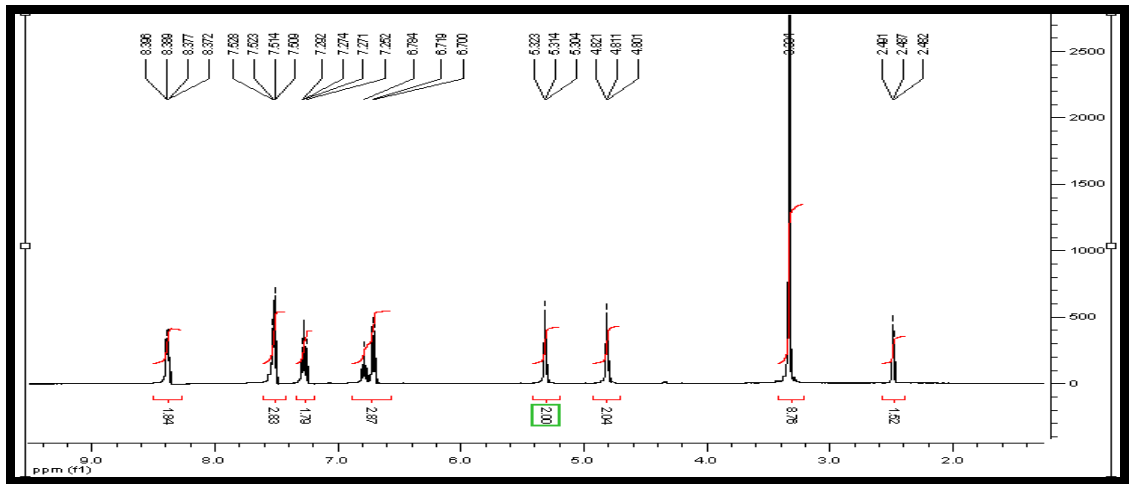
EK-1.77 **6b** Bileşğinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu



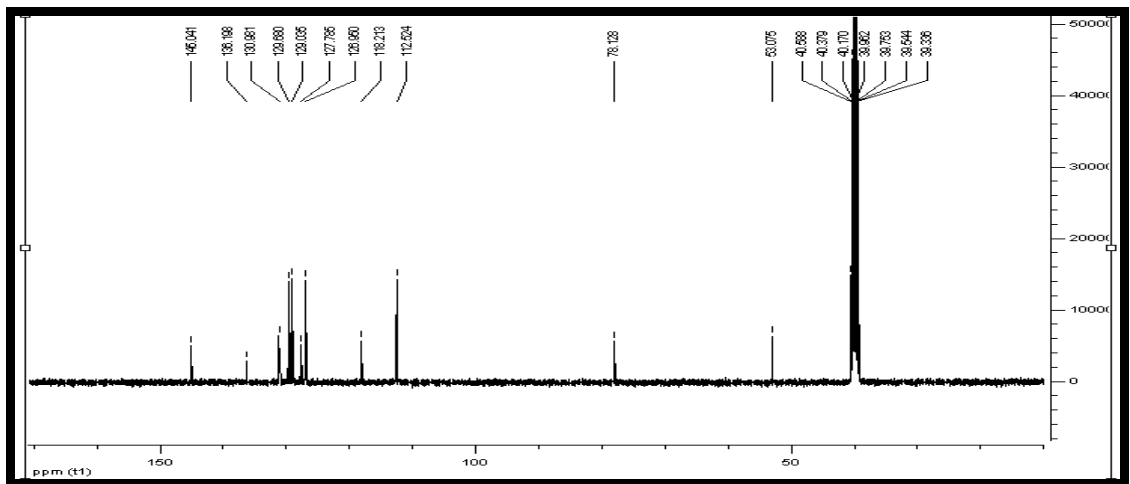
EK-1.78 **6b** Bileşğinin <sup>13</sup>C NMR spektrumu



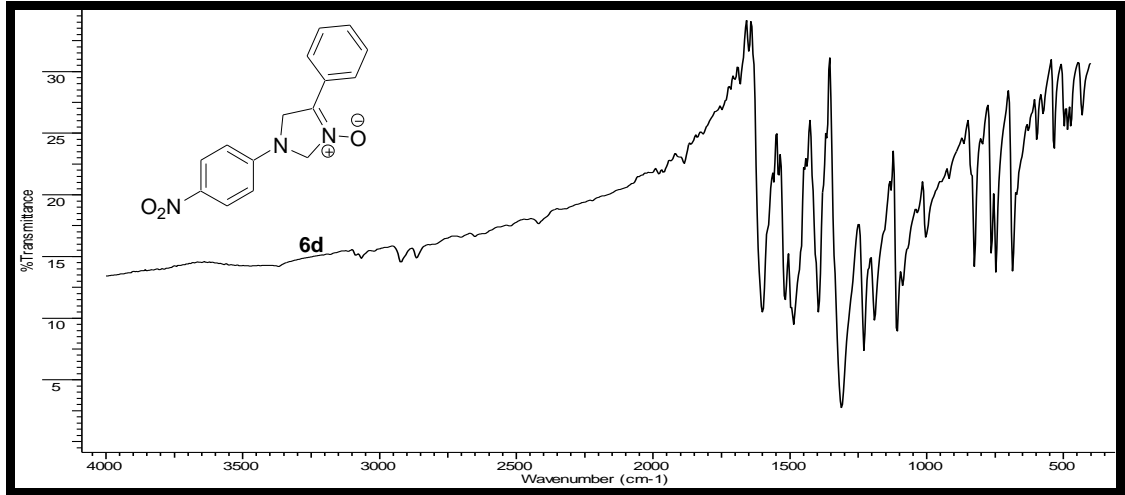
EK-1.79 6c Bileşinin IR spektrumu



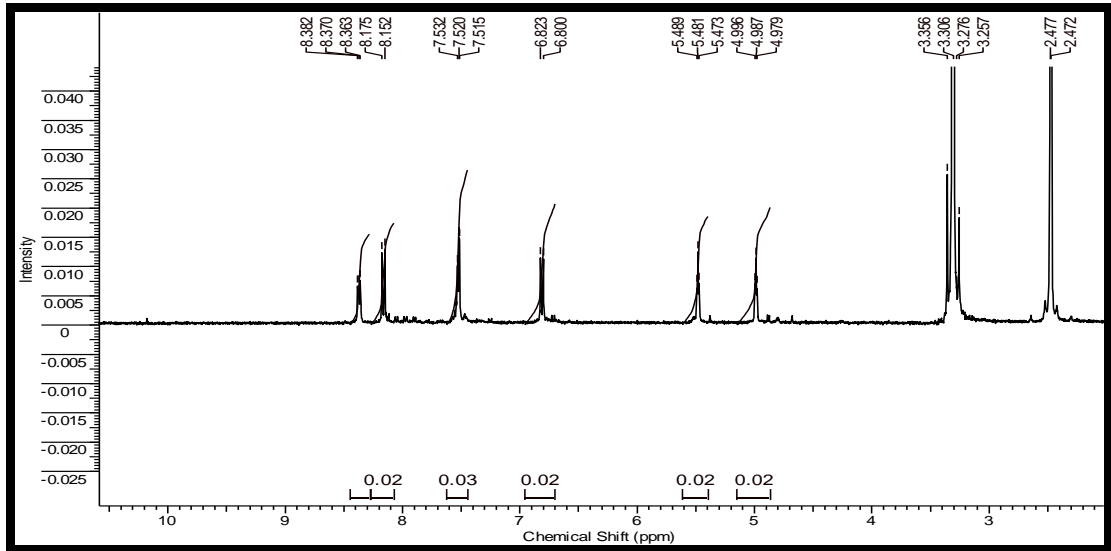
EK-1.80 6c Bileşinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu



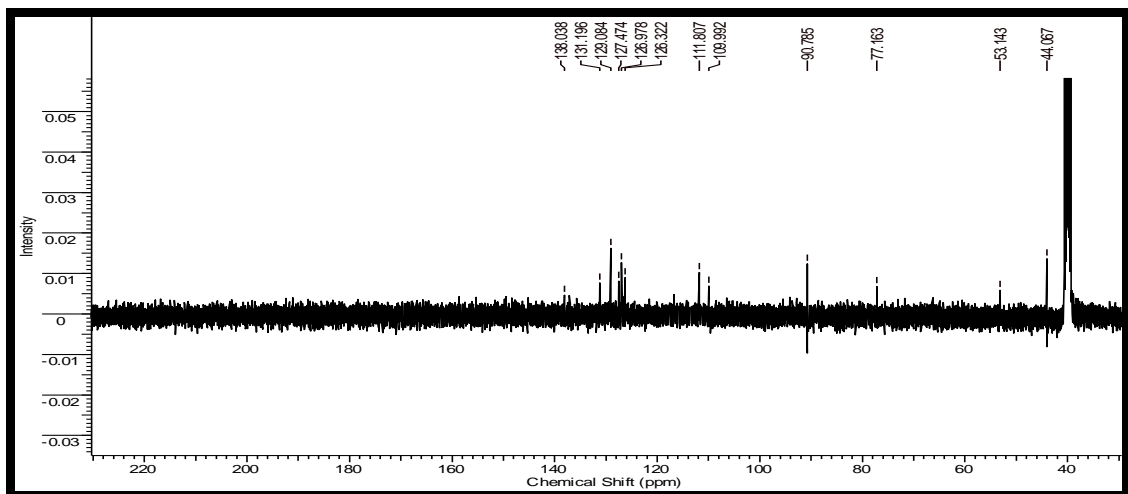
EK-1.81 6c Bileşinin <sup>13</sup>C NMR spektrumu



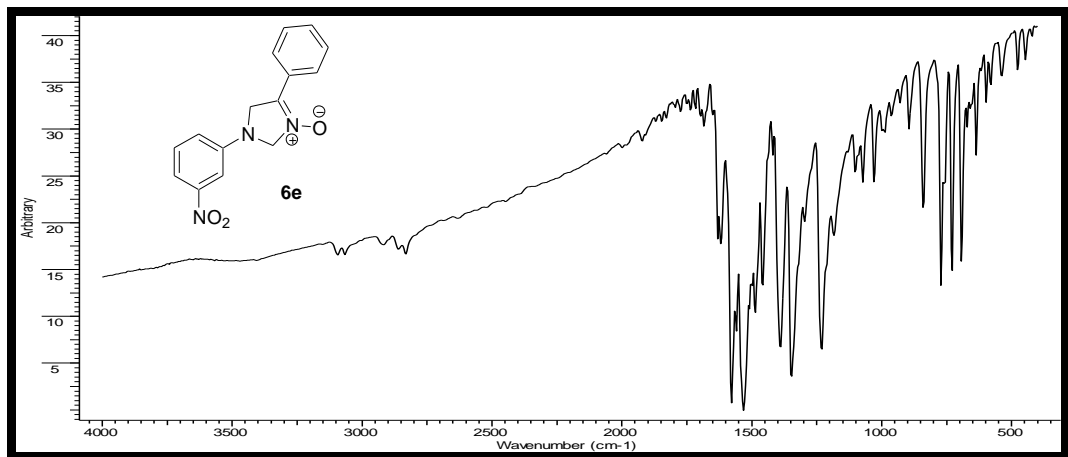
EK-1.82 6d Bileşğinin IR spektrumu



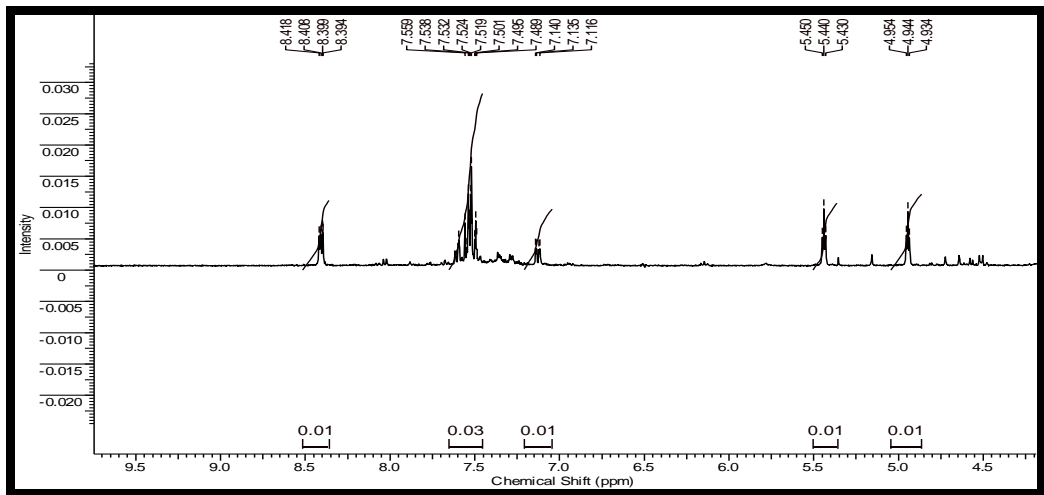
EK-1.83 6d Bileşğinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu



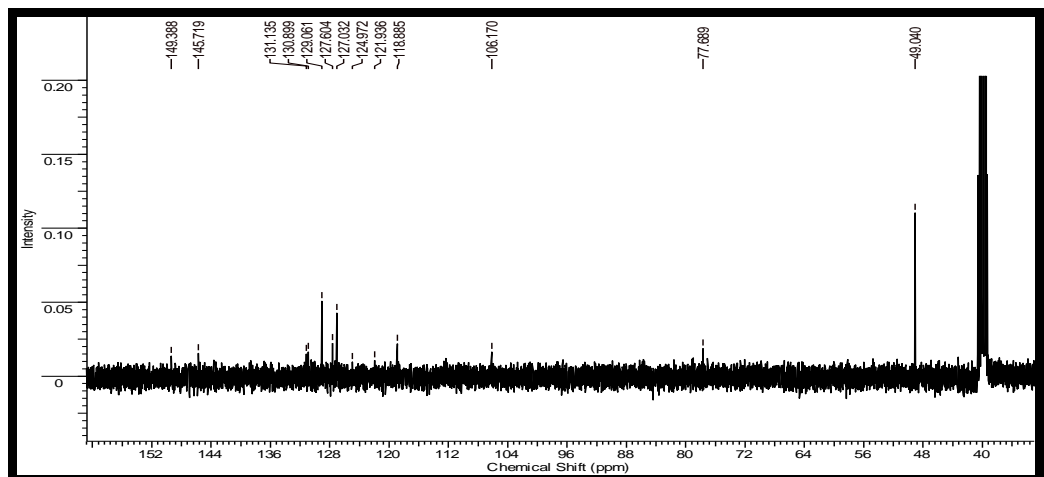
EK-1.84 6d Bileşğinin <sup>13</sup>C NMR spektrumu



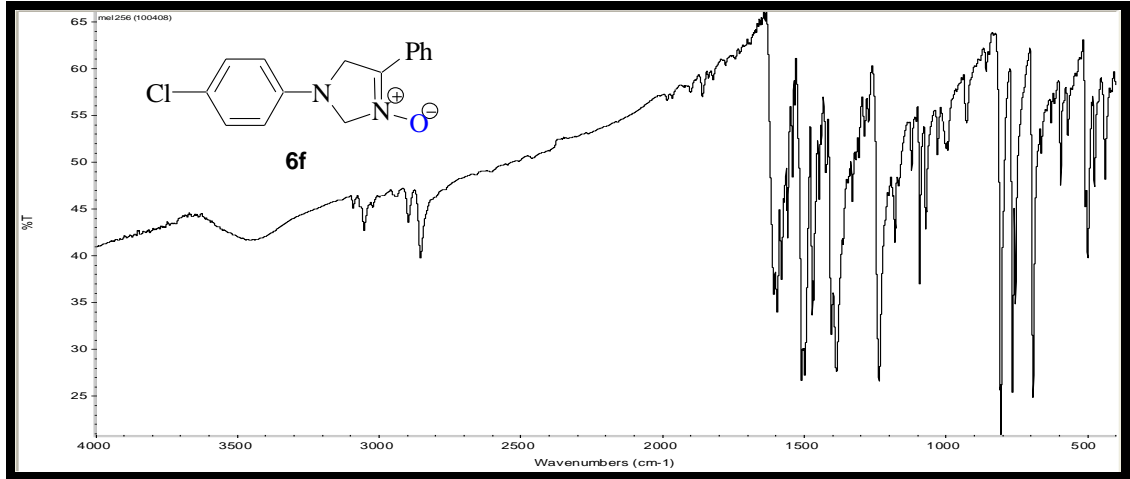
EK-1.85 6e Bileşğinin IR spektrumu



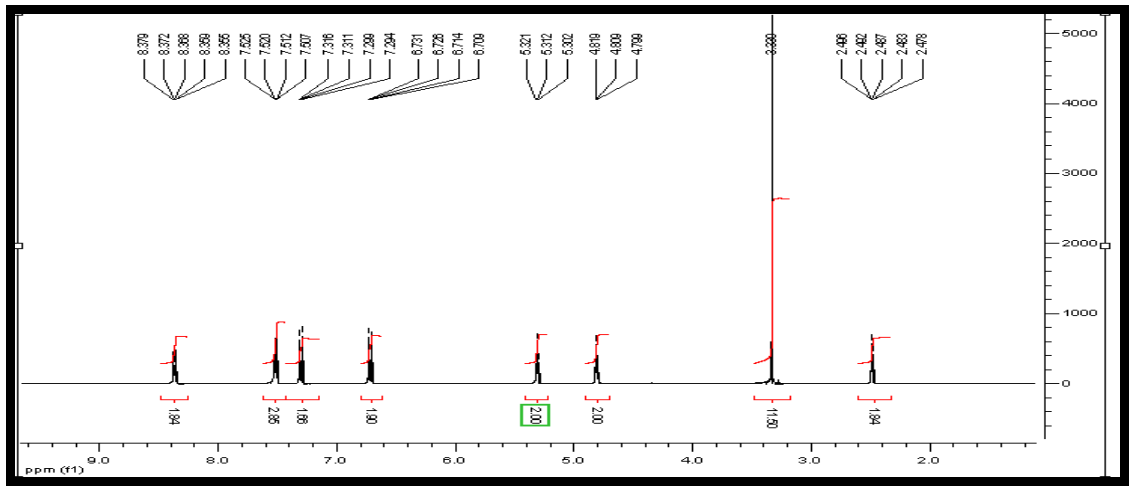
EK-1.86 6e Bileşğinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu



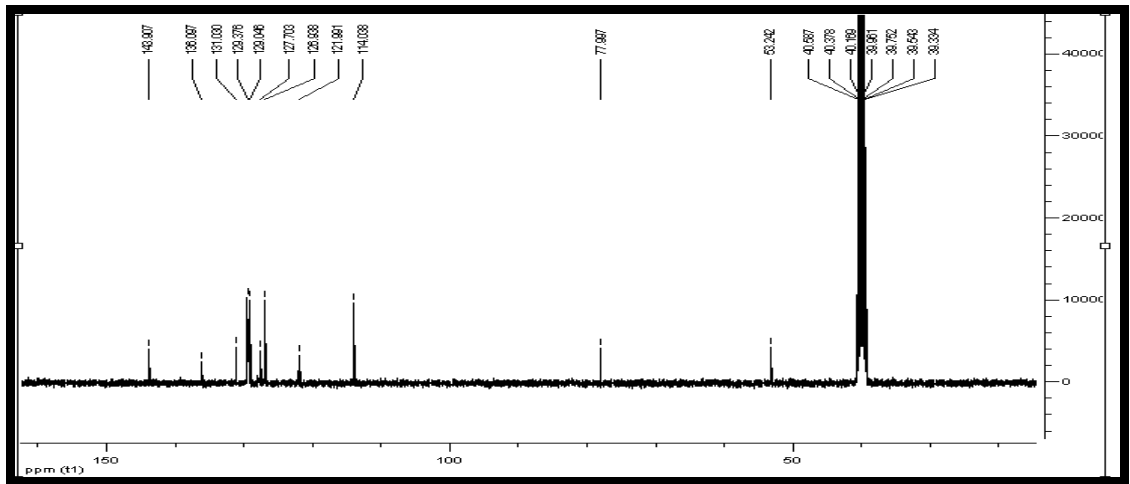
EK-1.87 6e Bileşğinin <sup>13</sup>C NMR spektrumu



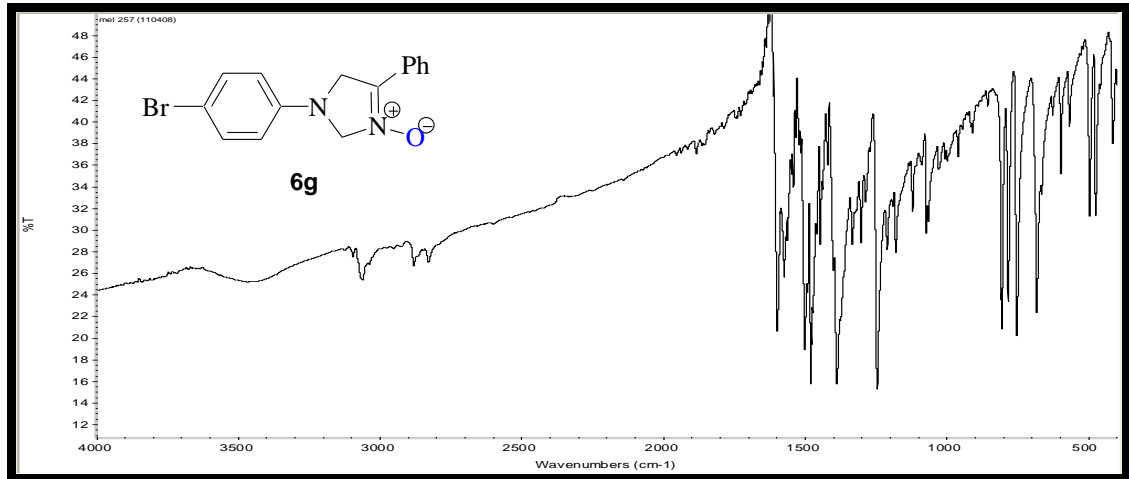
EK-1.88 6f Bileşğinin IR spektrumu



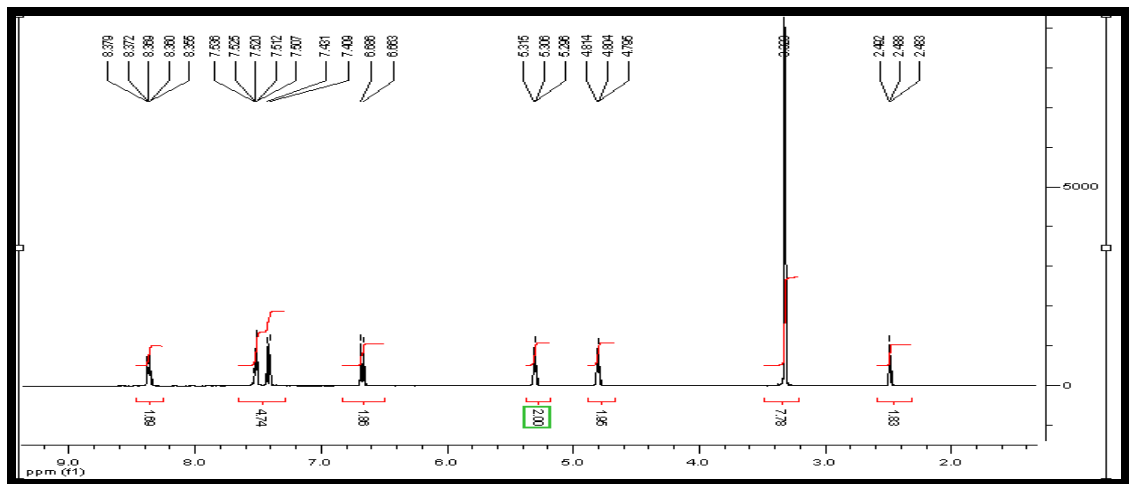
EK-1.89 6f Bileşğinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu



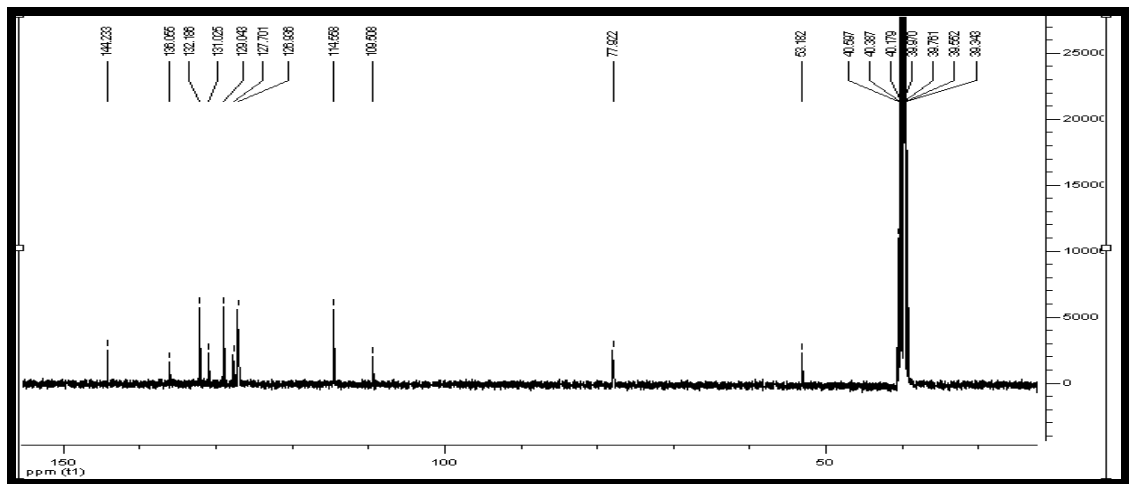
EK-1.90 6f Bileşğinin <sup>13</sup>C NMR spektrumu



EK-1.91 6g Bileşğinin IR spektrumu

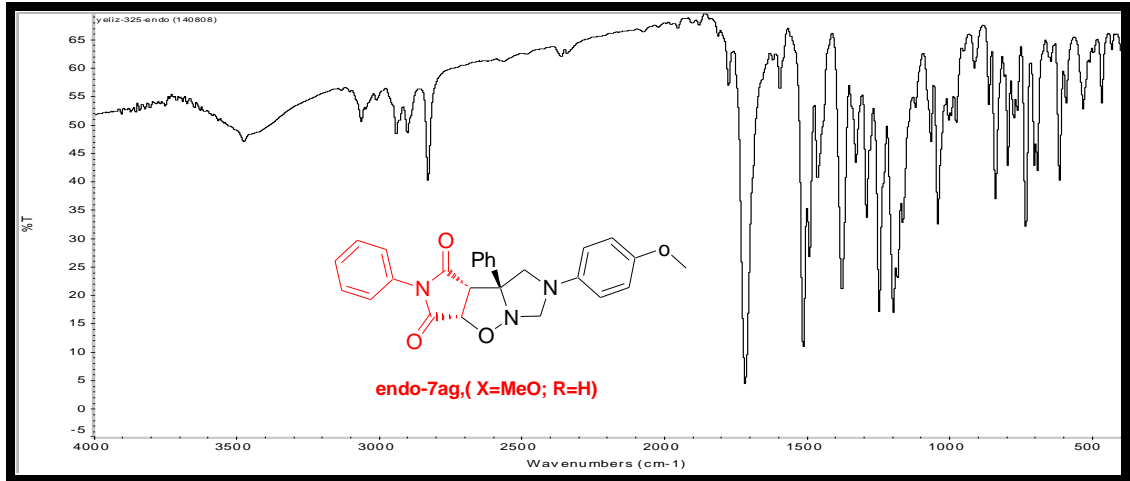


EK-1.92 6g Bileşğinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu

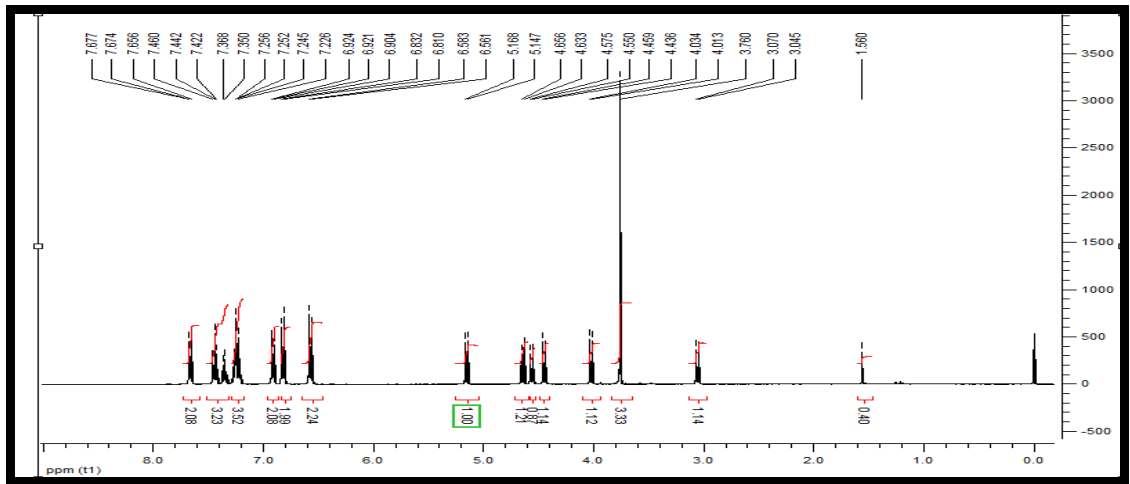


EK-1.93 6g Bileşğinin <sup>13</sup>C NMR spektrumu

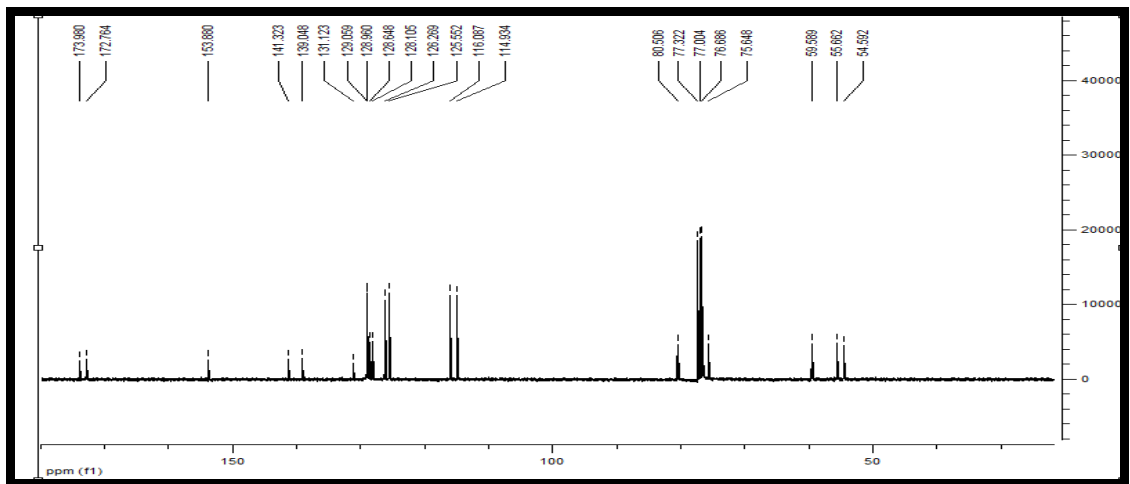




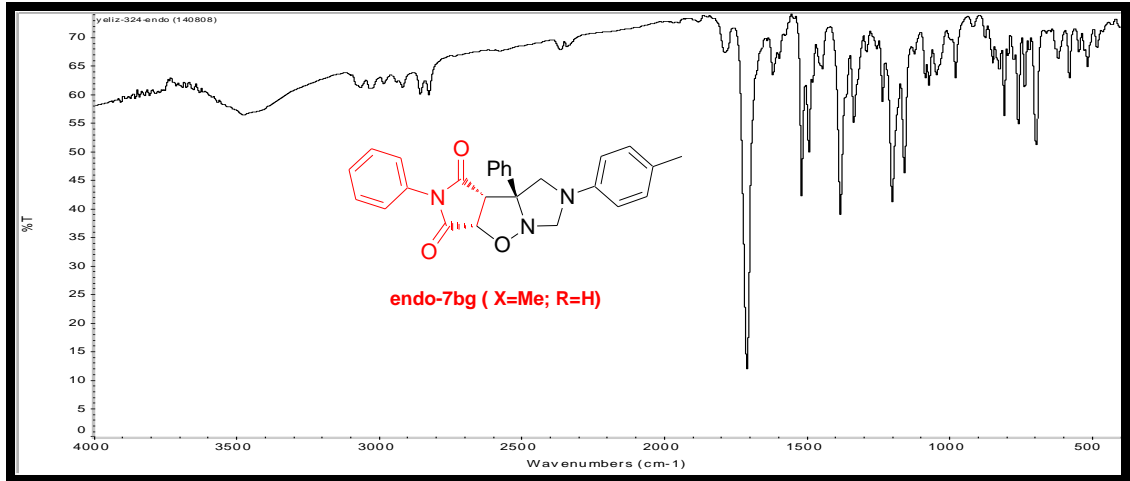
EK-1.94 7ag Bileşiminin IR spektrumu



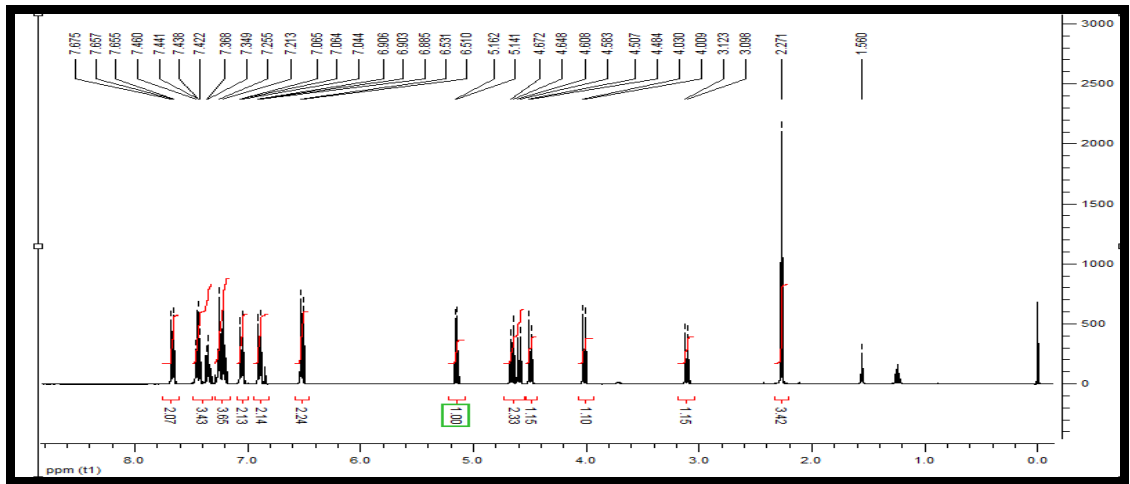
EK-1.95 7ag Bileşiminin <sup>1</sup>H NMR spektrumu



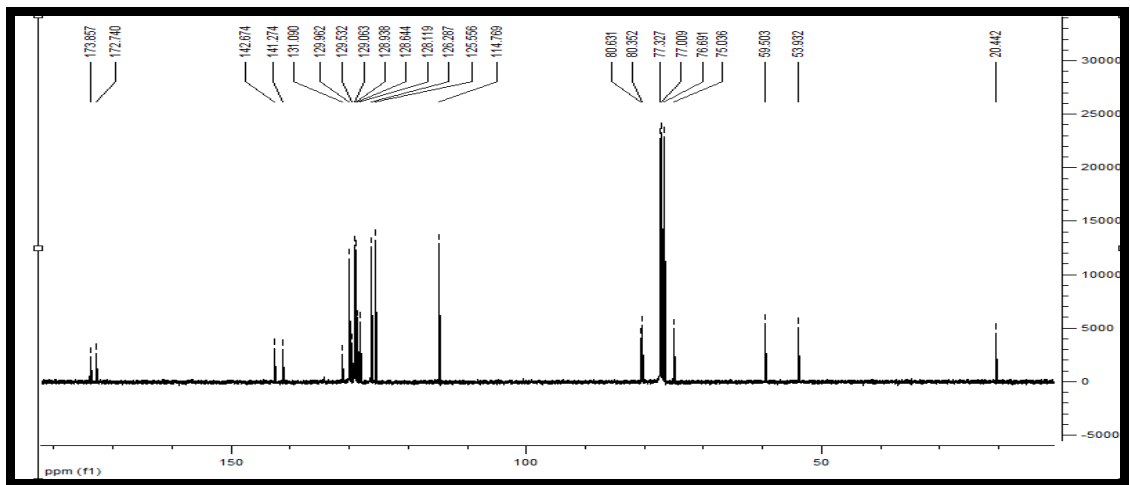
EK-1.96 7ag Bileşiminin <sup>13</sup>C NMR spektrumu



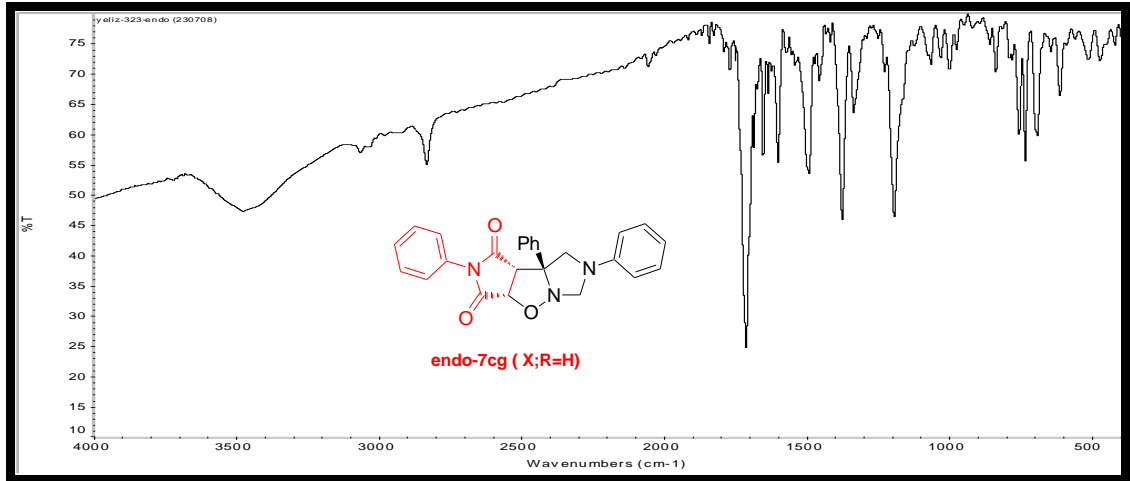
EK-1.97 7bg Bileşiğinin IR spektrumu



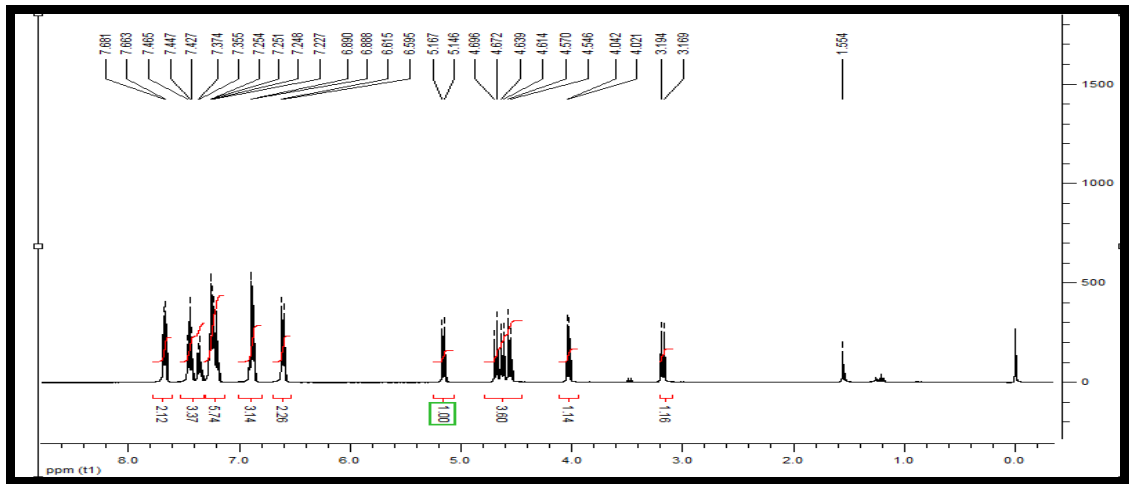
EK-1.98 7bg Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu



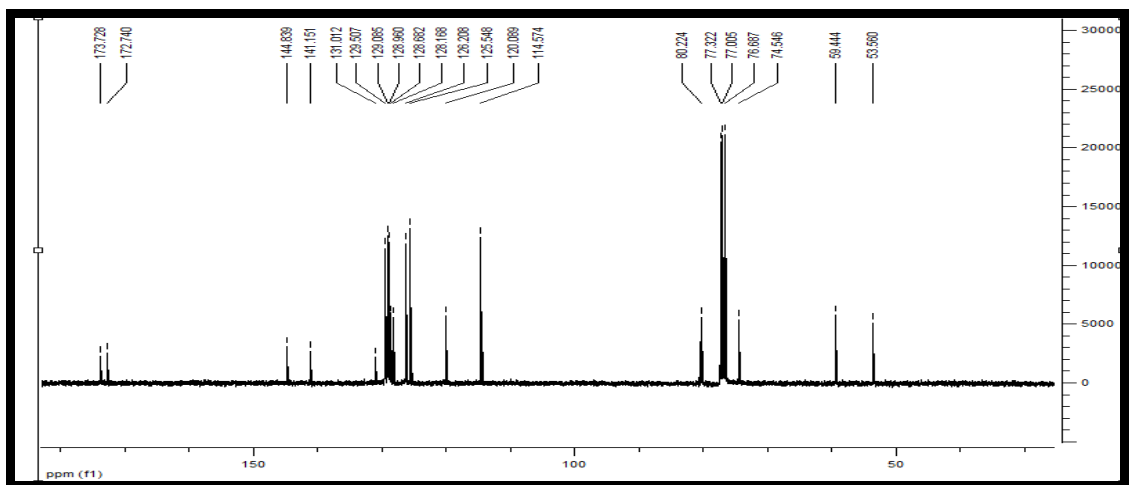
EK-1.99 7bg Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu



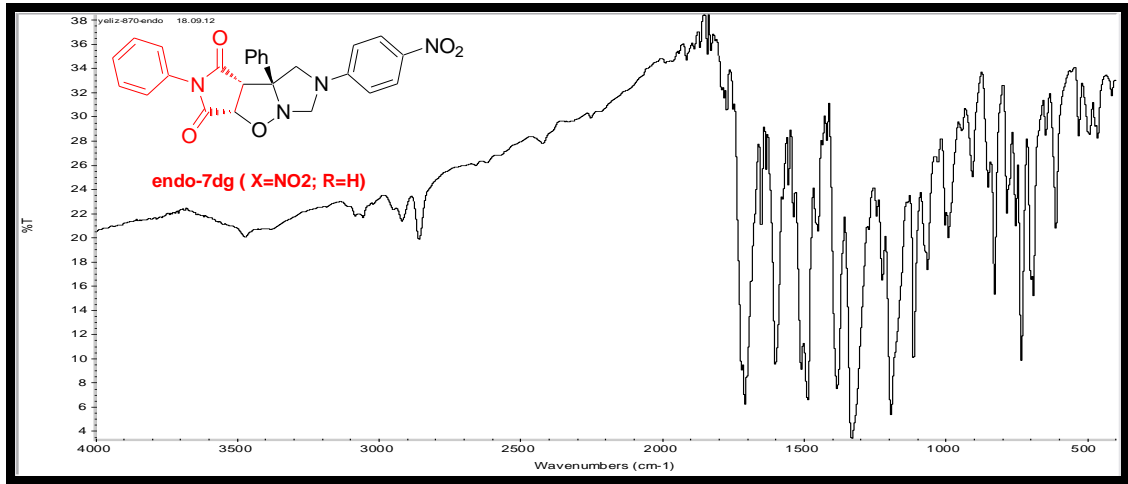
EK-1.100 7cg Bileşiğinin IR spektrumu



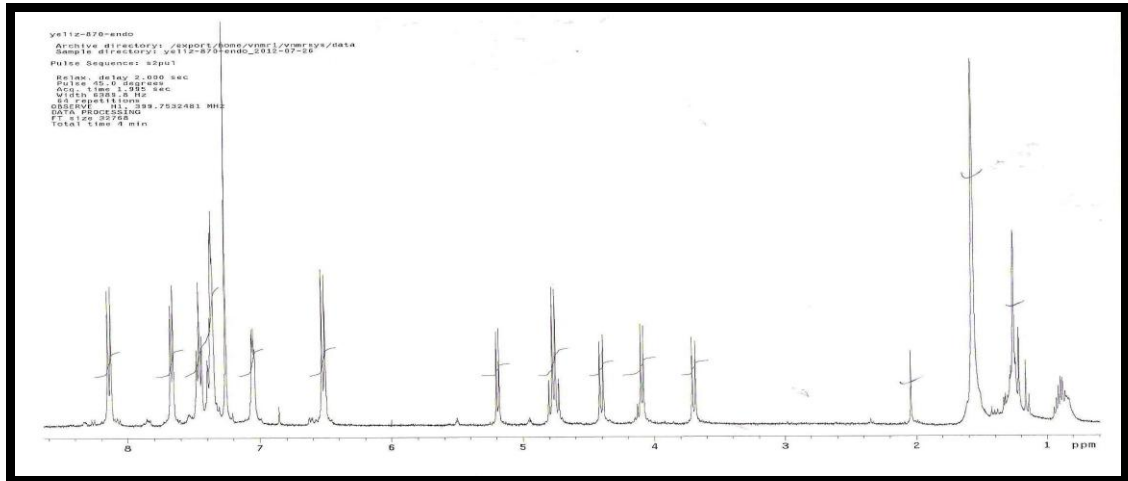
EK-1.101 7cg Bileşiğinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu



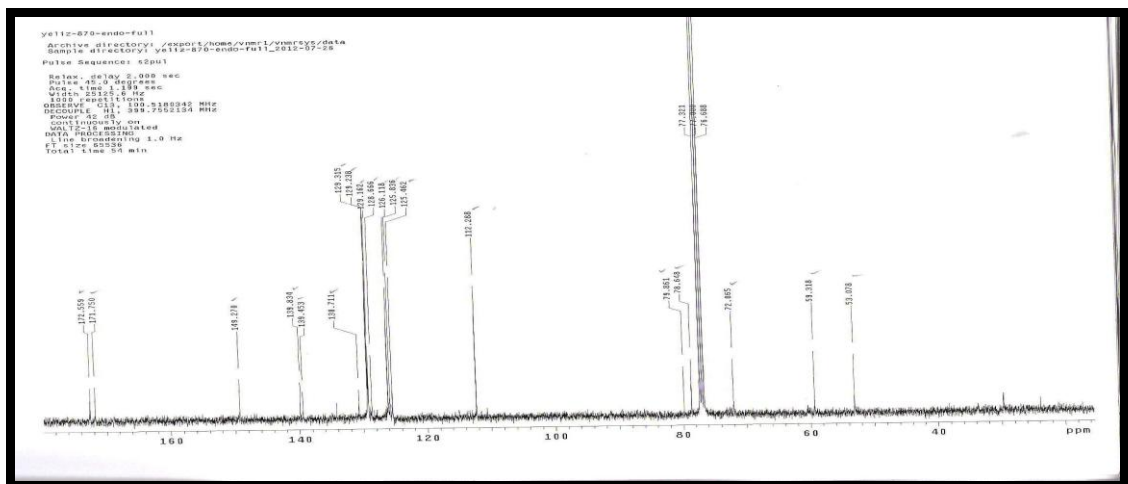
EK-1.102 7cg Bileşiğinin <sup>13</sup>C NMR spektrumu



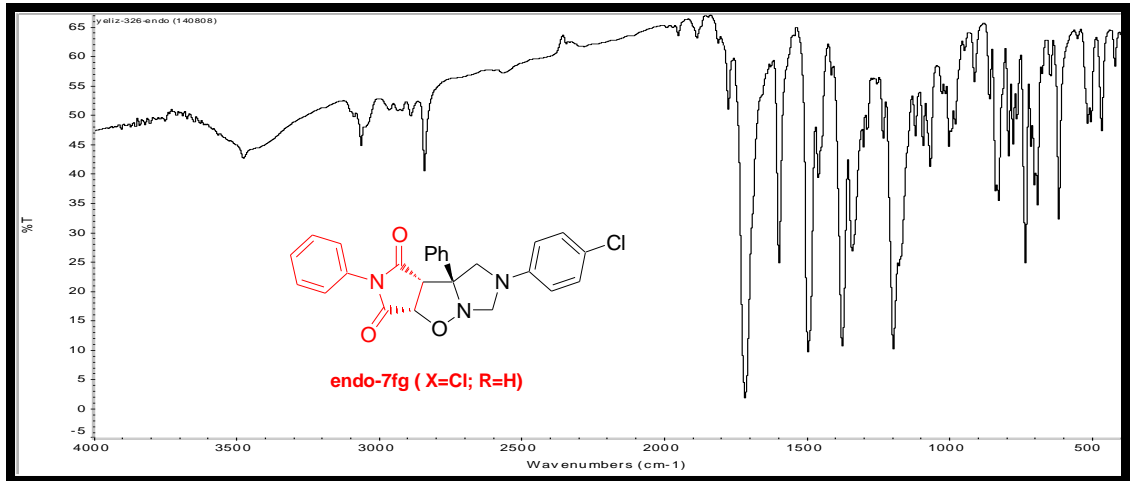
EK-1.103 7dg Bileşiminin IR spektrumu



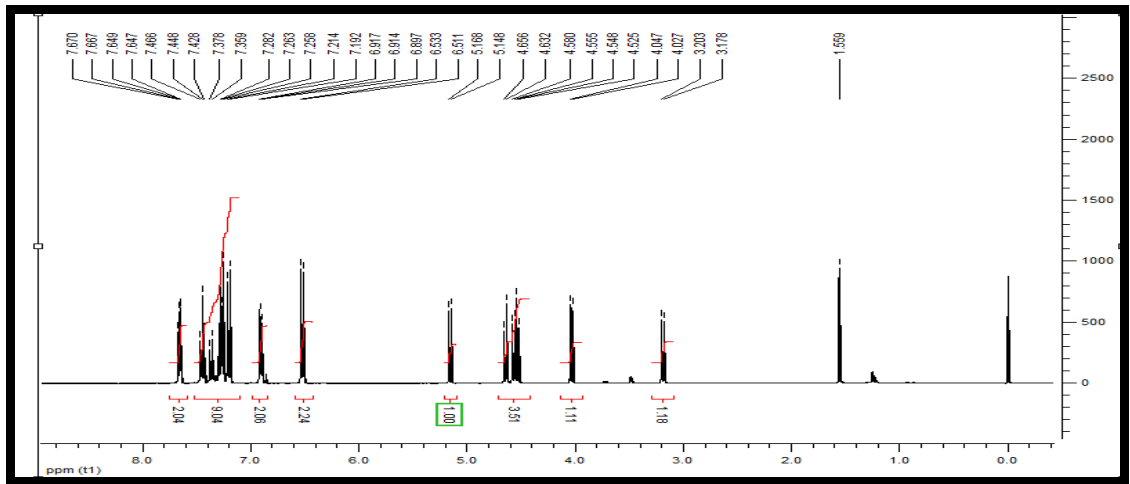
EK-1.104 7dg Bileşiminin <sup>1</sup>H NMR spektrumu



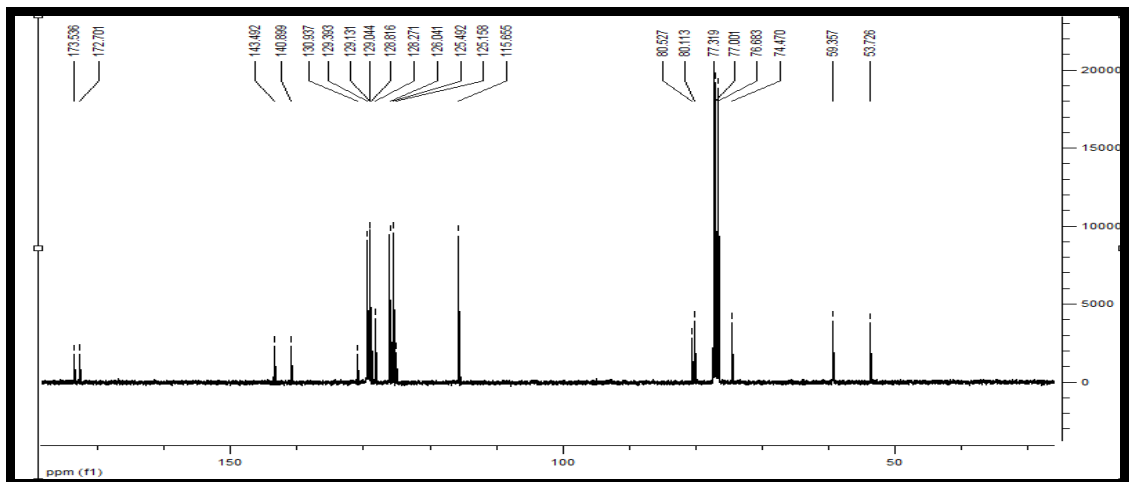
EK-1.105 7dg Bileşiminin <sup>13</sup>C NMR spektrumu



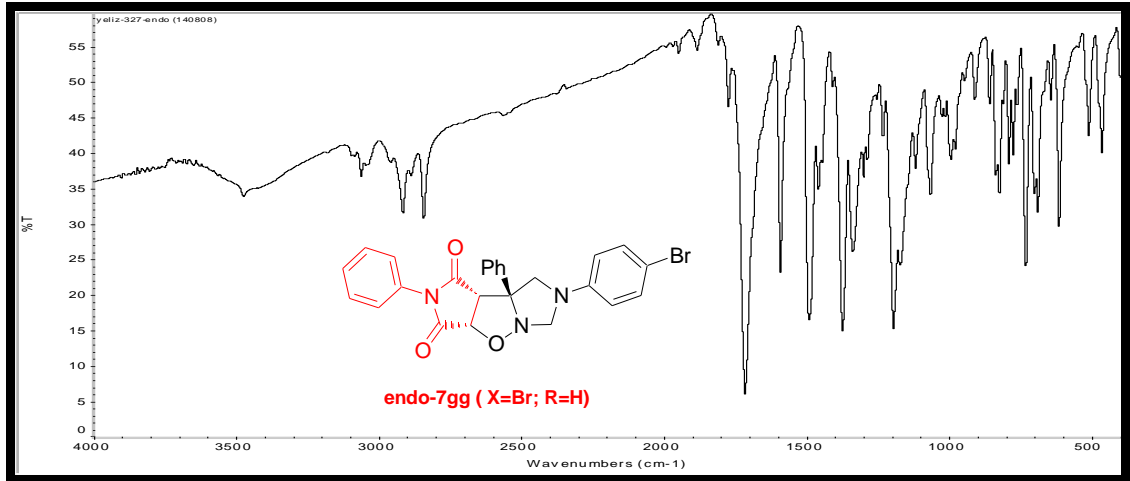
EK-1.106 7fg Bileşiğinin IR spektrumu



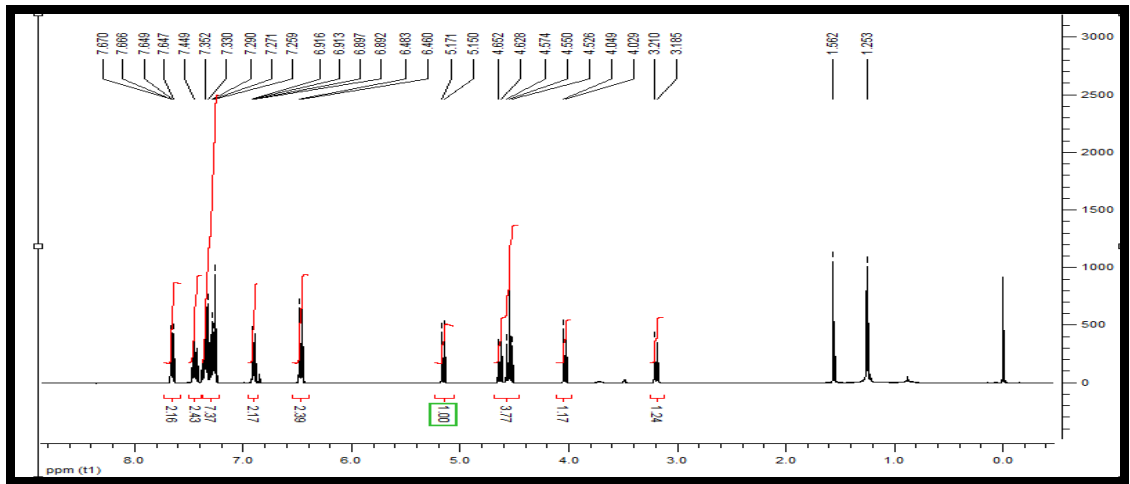
EK-1.107 7fg Bileşiğinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu



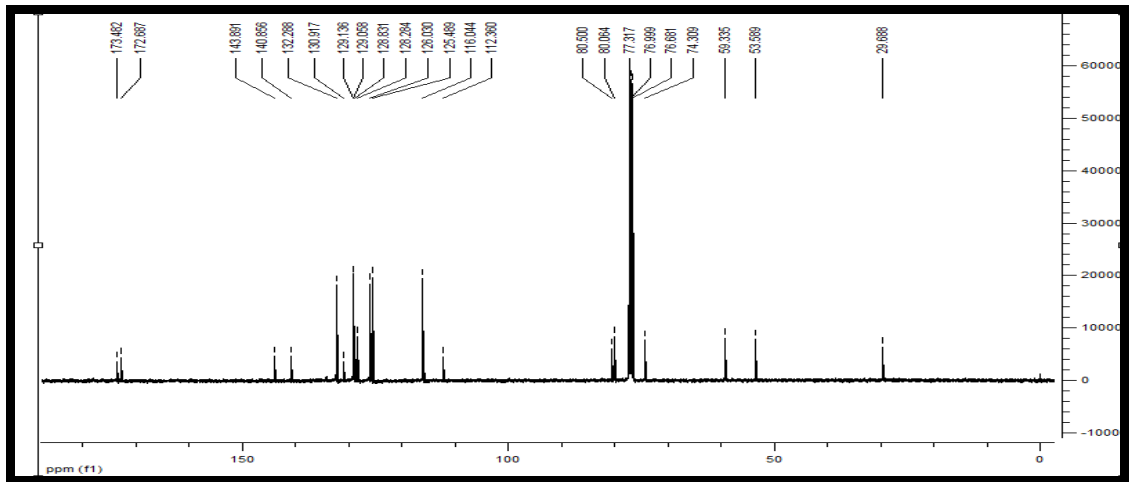
EK-1.108 7fg Bileşiğinin <sup>13</sup>C NMR spektrumu



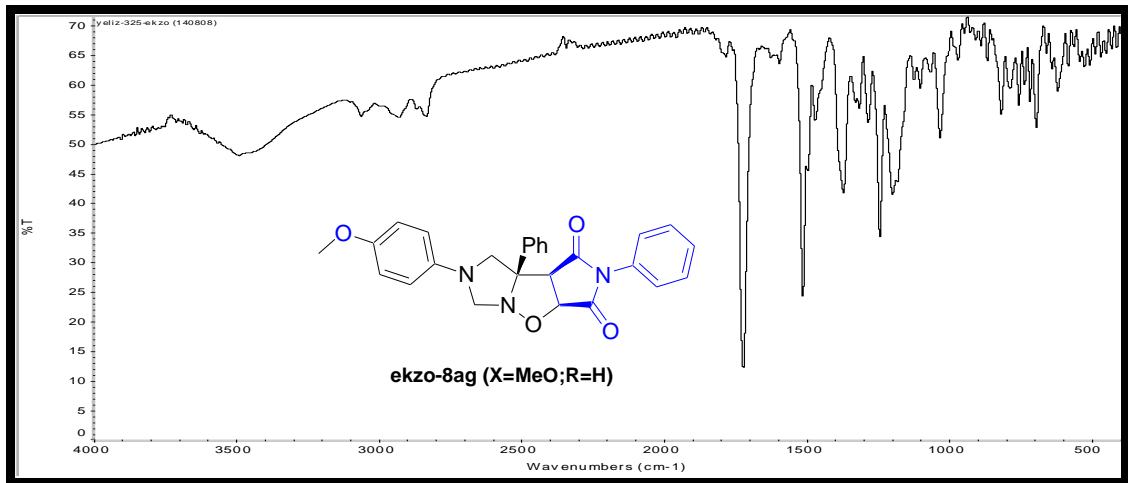
EK-1.109 7gg Bileşğinin IR spektrumu



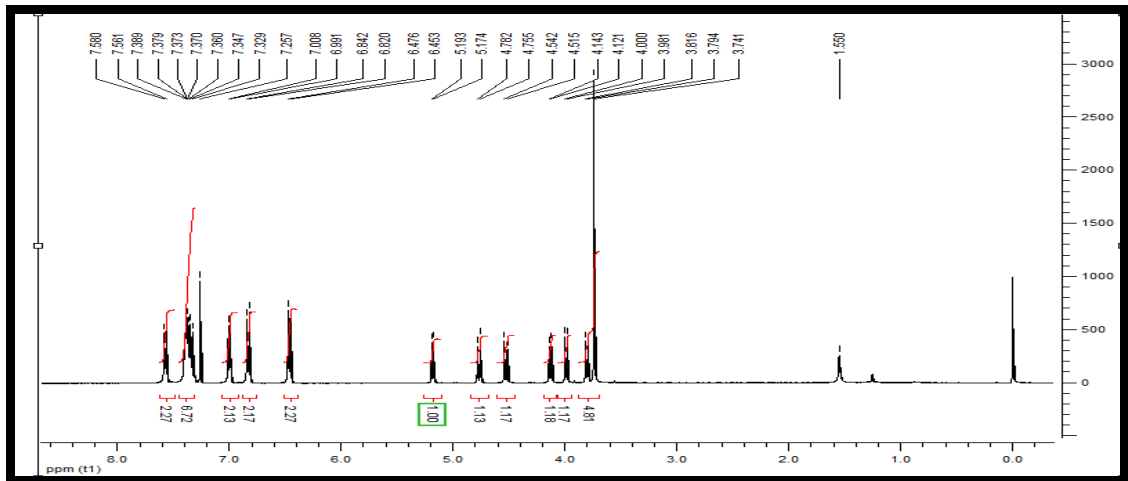
EK-1.110 7gg Bileşğinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu



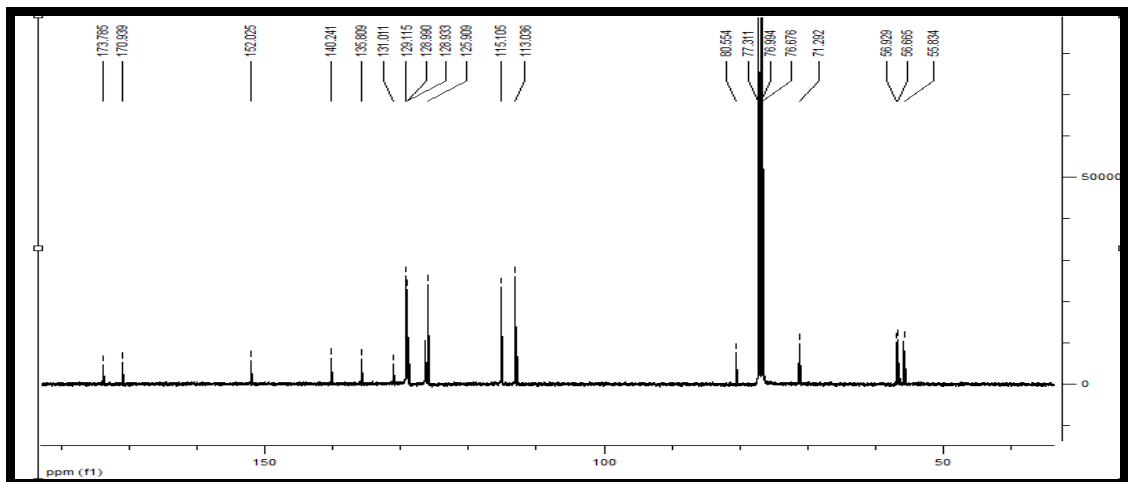
EK-1.111 7gg Bileşğinin <sup>13</sup>C NMR spektrumu



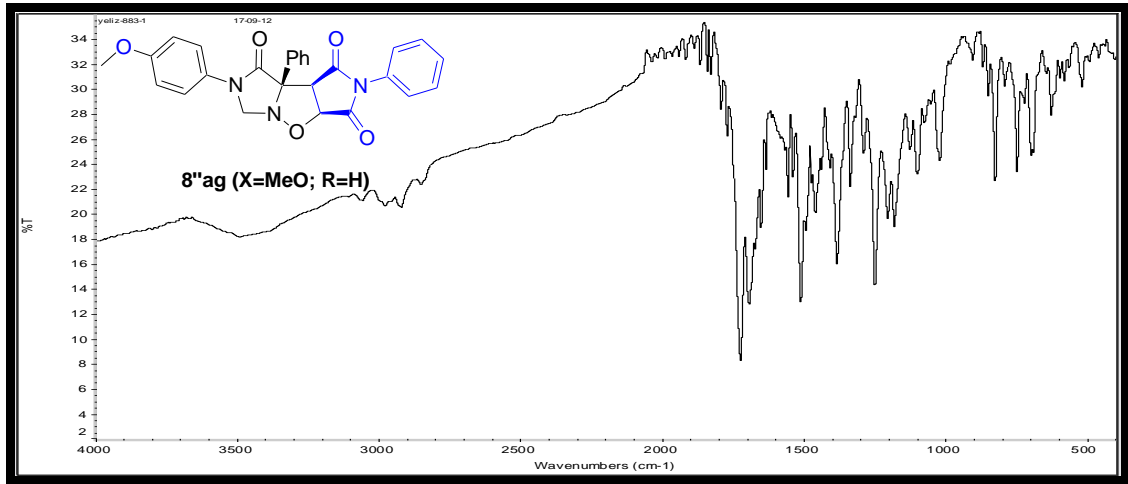
EK-1.112 8ag Bileşiğinin IR spektrumu



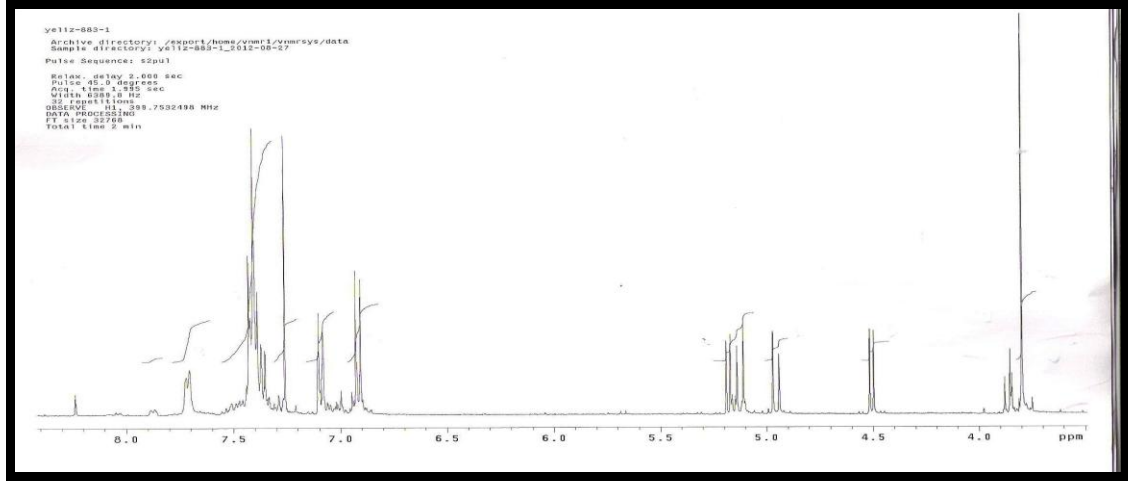
EK-1.113 8ag Bileşiğinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu



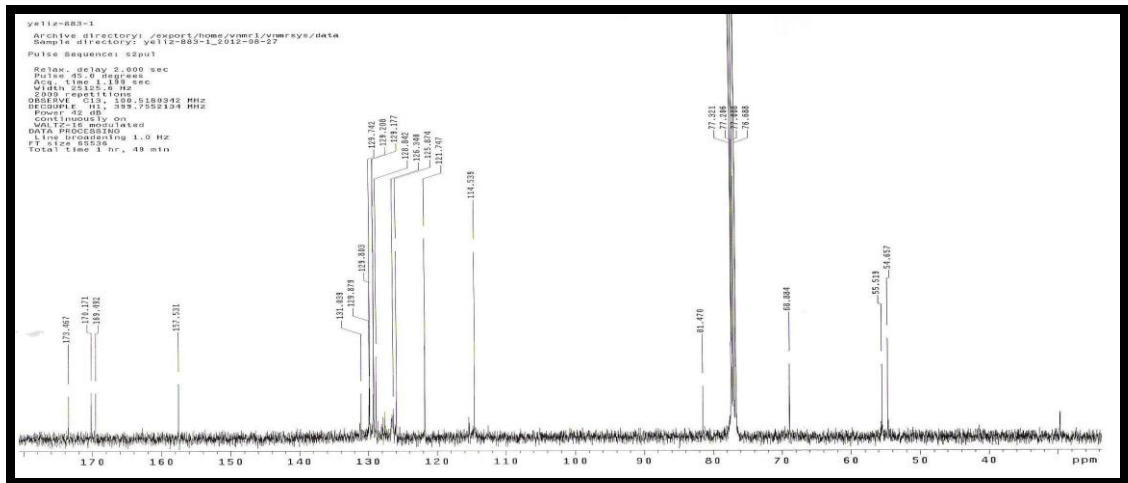
EK-1.114 8ag Bileşiğinin <sup>13</sup>C NMR spektrumu



EK-1.115 8''ag Bileşiğinin IR spektrumu

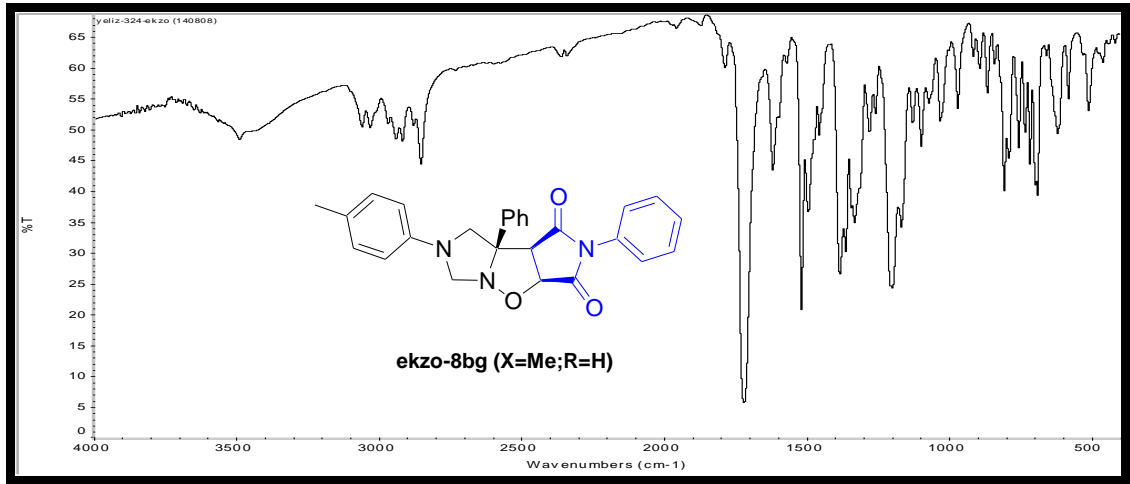


EK-1.116 8''ag Bileşiğinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu

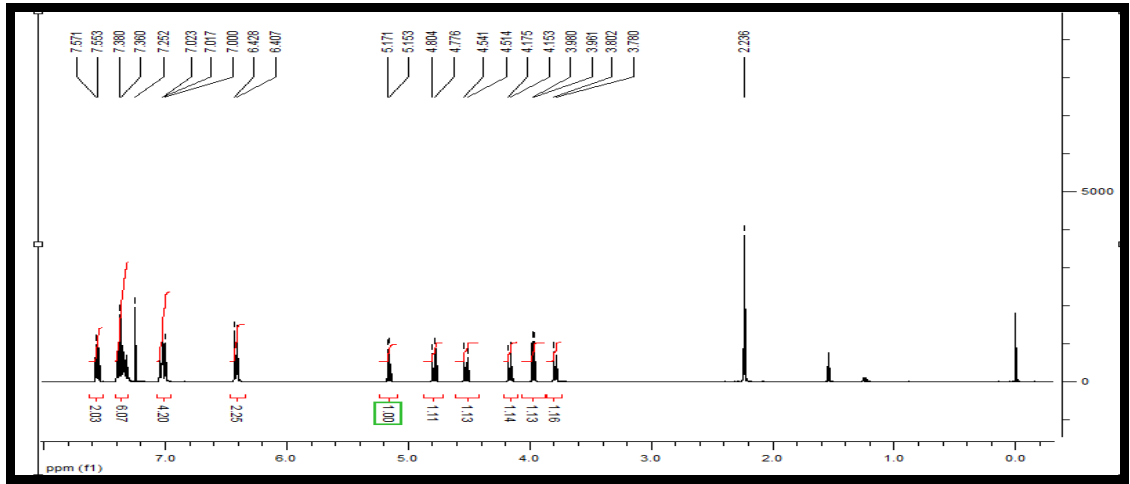


EK-1.117 8''ag Bileşiğinin <sup>13</sup>C NMR spektrumu

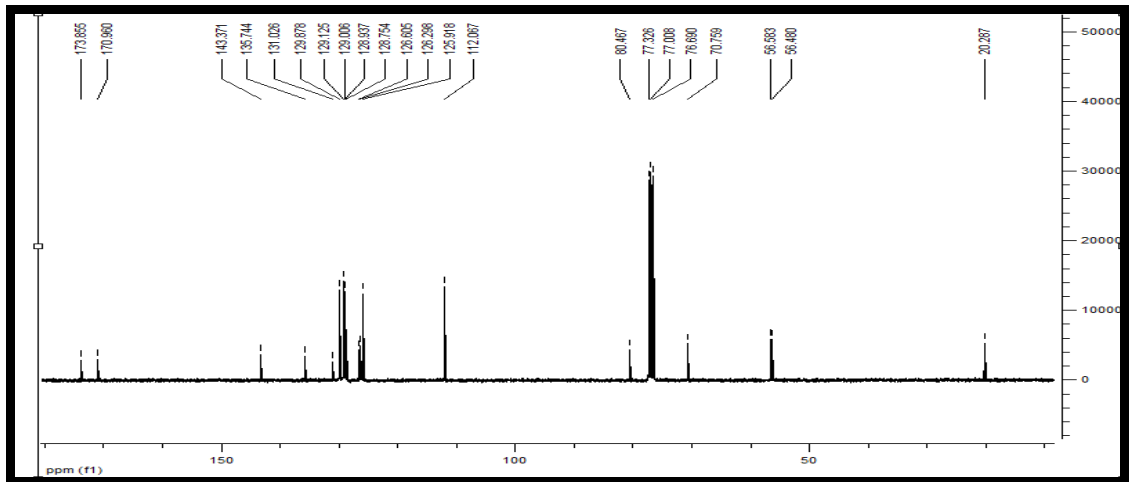




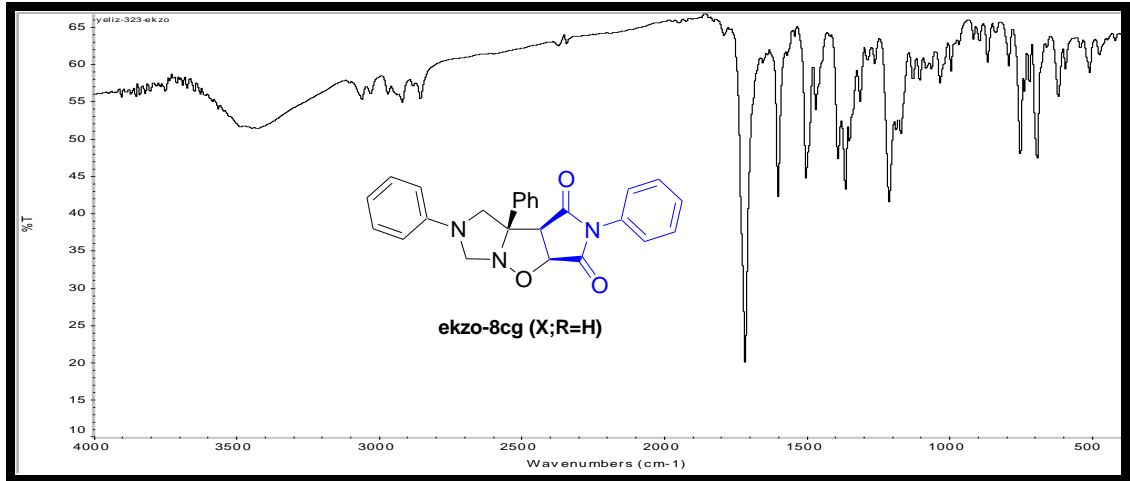
EK-1.118 8bg Bileşğinin IR spektrumu



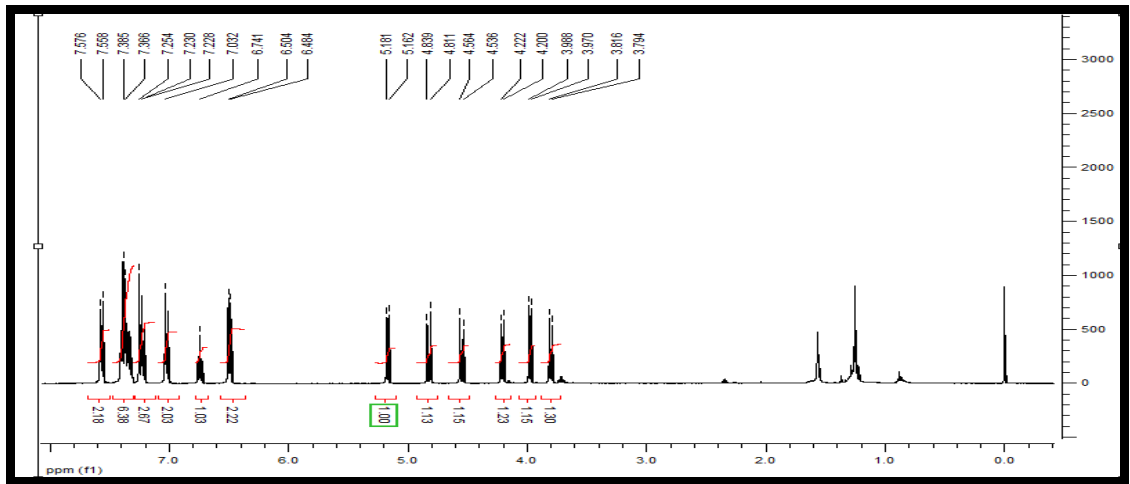
EK-1.119 8bg Bileşğinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu



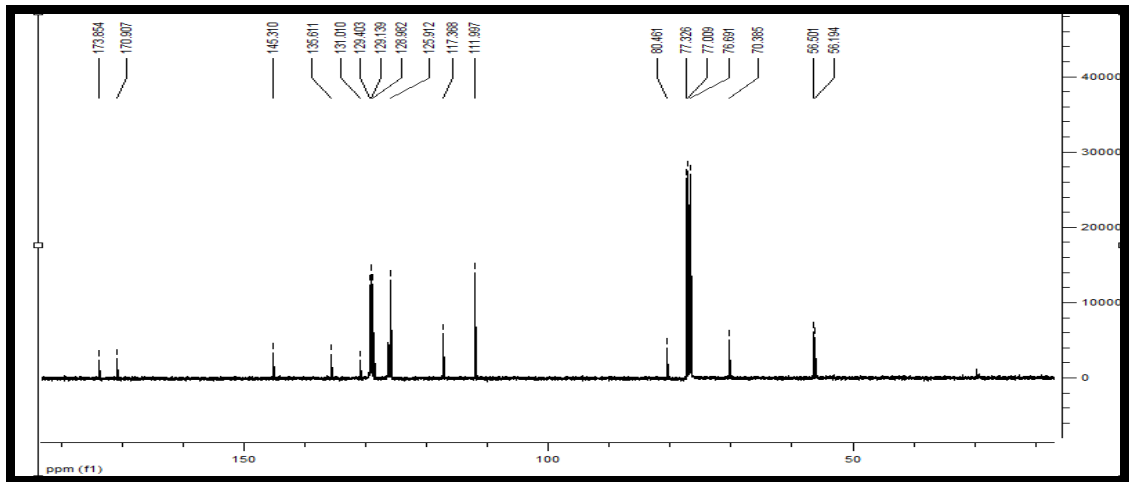
EK-1.120 8bg Bileşğinin <sup>13</sup>C NMR spektrumu



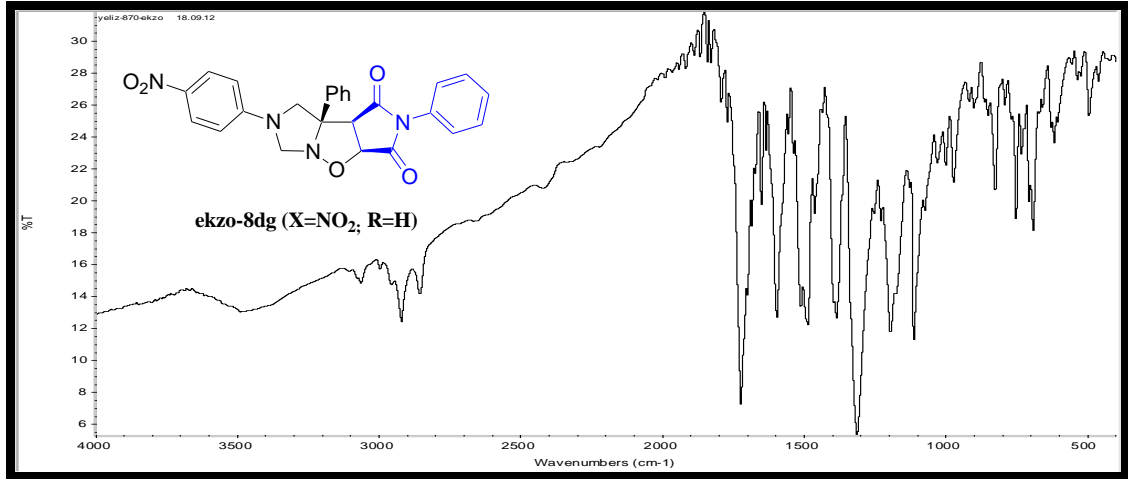
EK-1.121 8cg Bileşğinin IR spektrumu



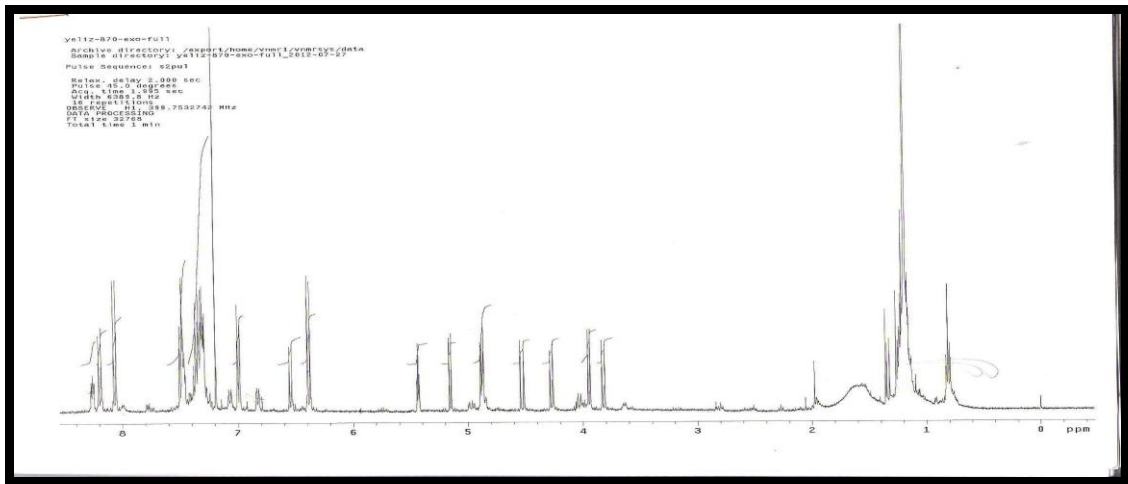
EK-1.122 8cg Bileşğinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu



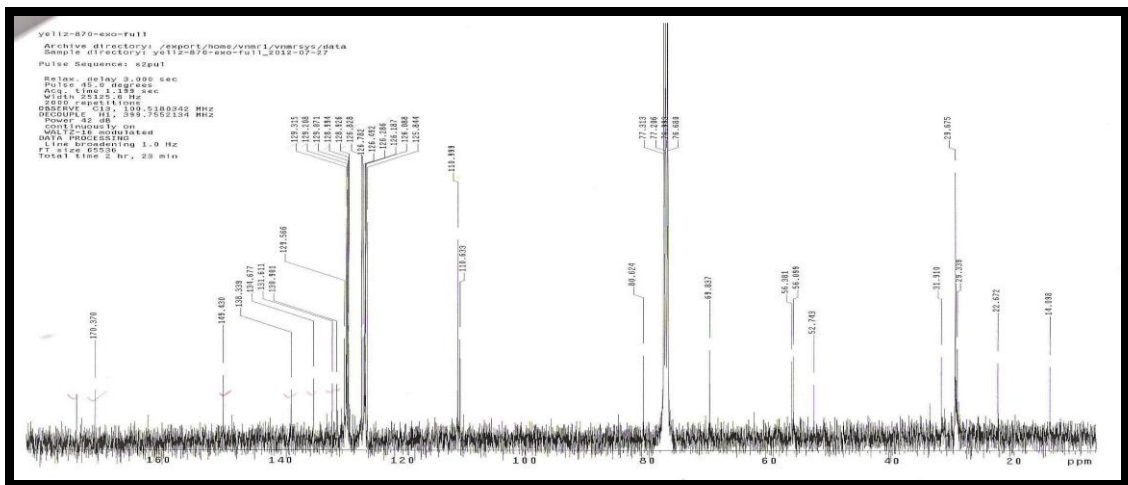
EK-1.123 8cg Bileşğinin <sup>13</sup>C NMR spektrumu



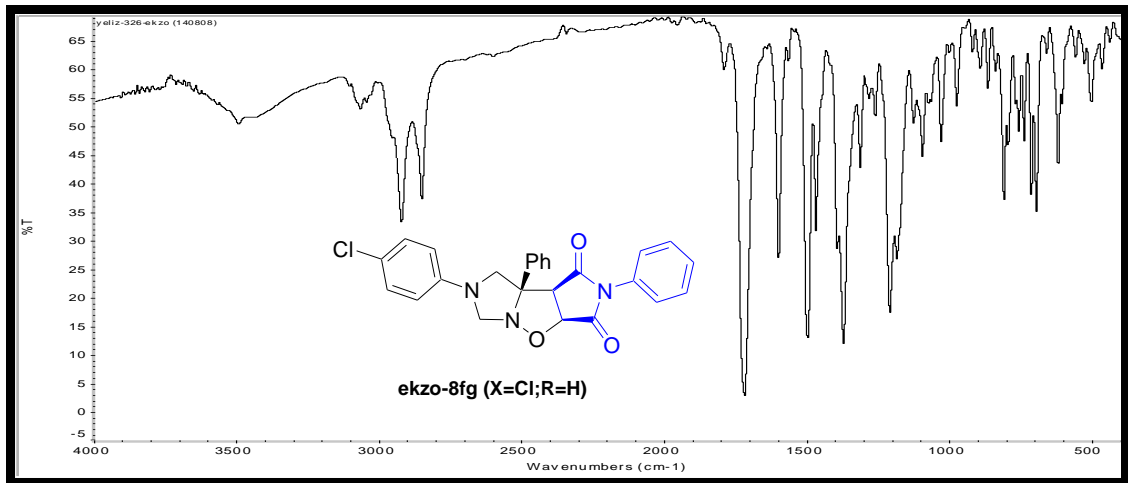
EK-1.124 8dg Bileşğinin IR spektrumu



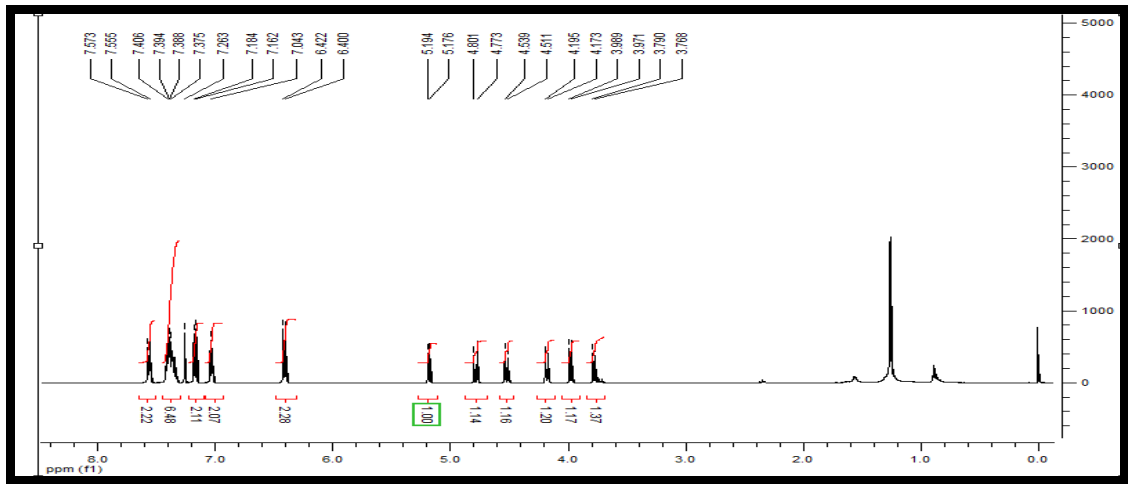
EK-1.125 8dg Bileşğinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu



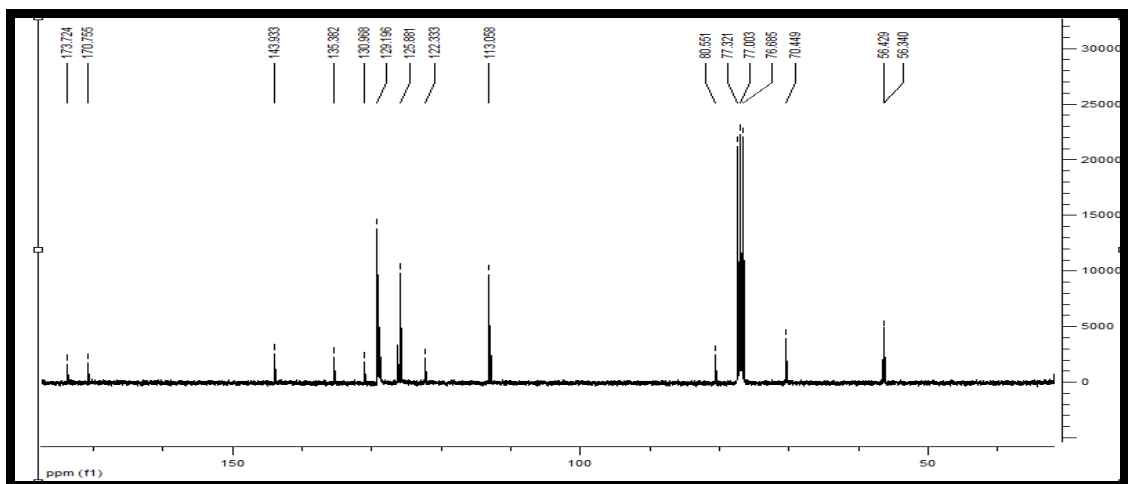
EK-1.126 8dg Bileşğinin <sup>13</sup>C NMR spektrumu



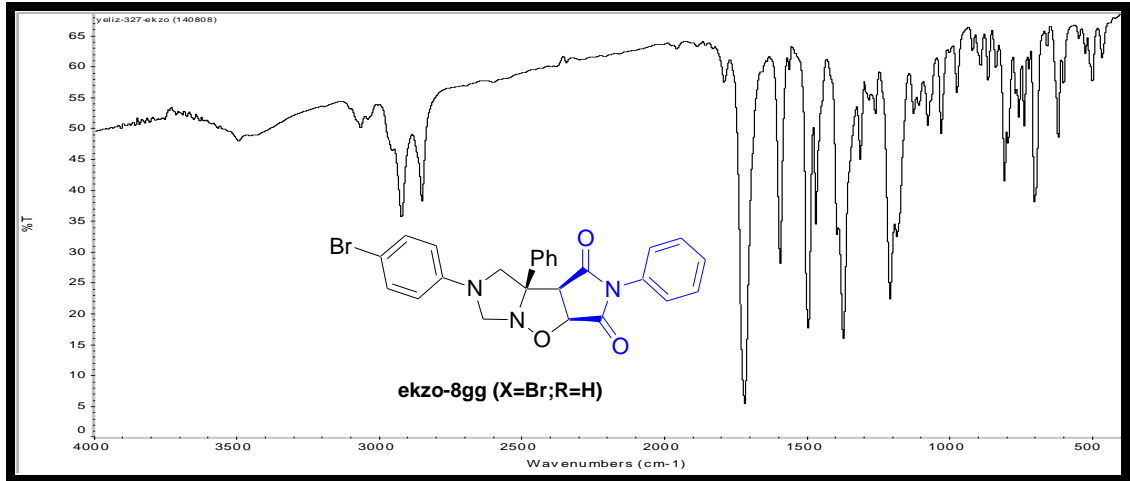
EK-1.127 8fg Bileşiğinin IR spektrumu



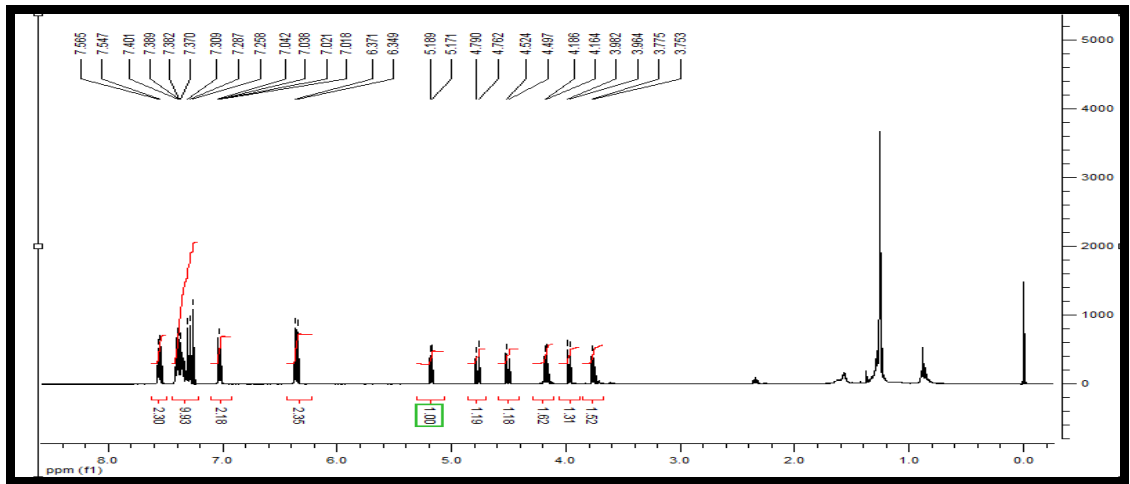
EK-1.128 8fg Bileşiğinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu



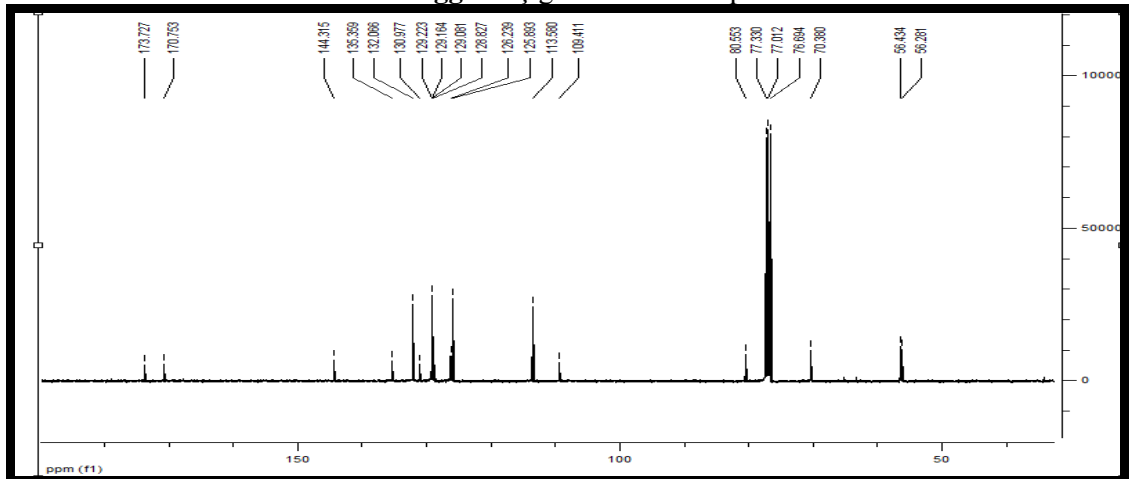
EK-1.129 8fg Bileşiğinin <sup>13</sup>C NMR spektrumu



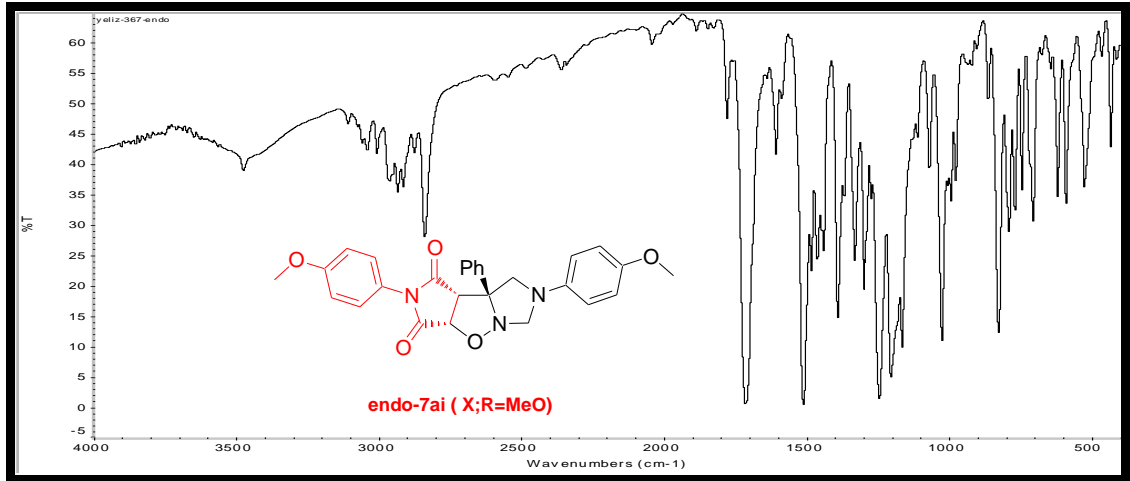
EK-1.130 8gg Bileşğinin IR spektrumu



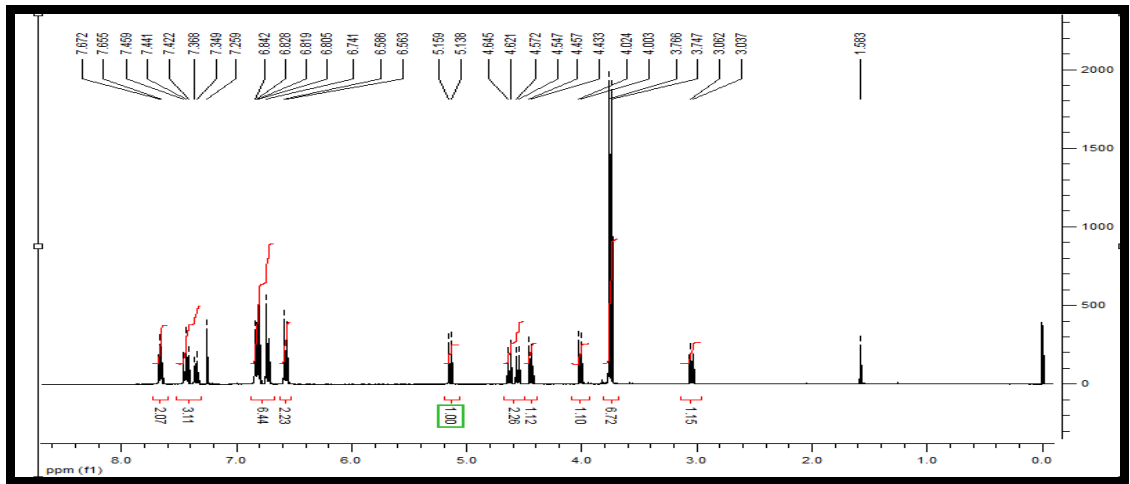
EK-1.131 8gg Bileşğinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu



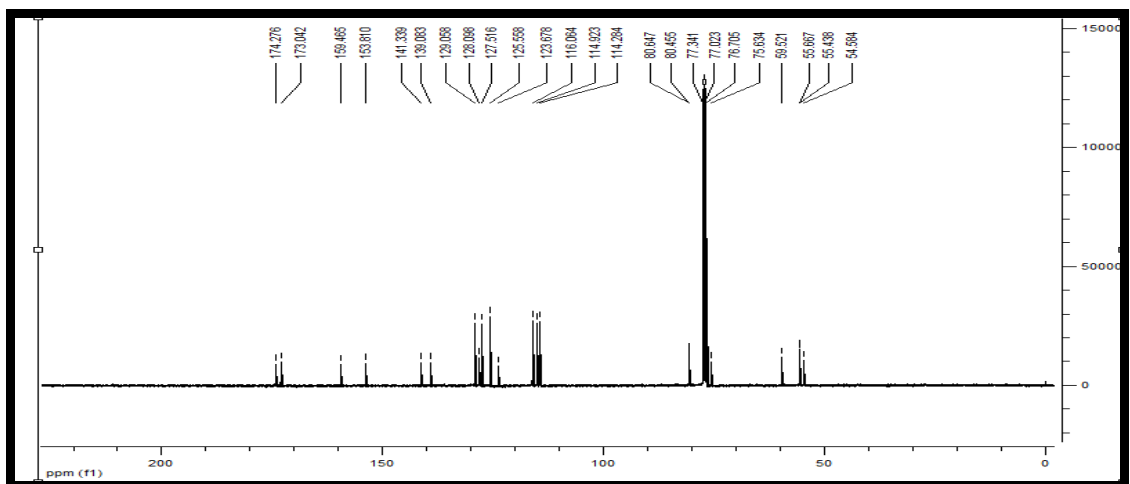
EK-1.132 8gg Bileşğinin <sup>13</sup>C NMR spektrumu



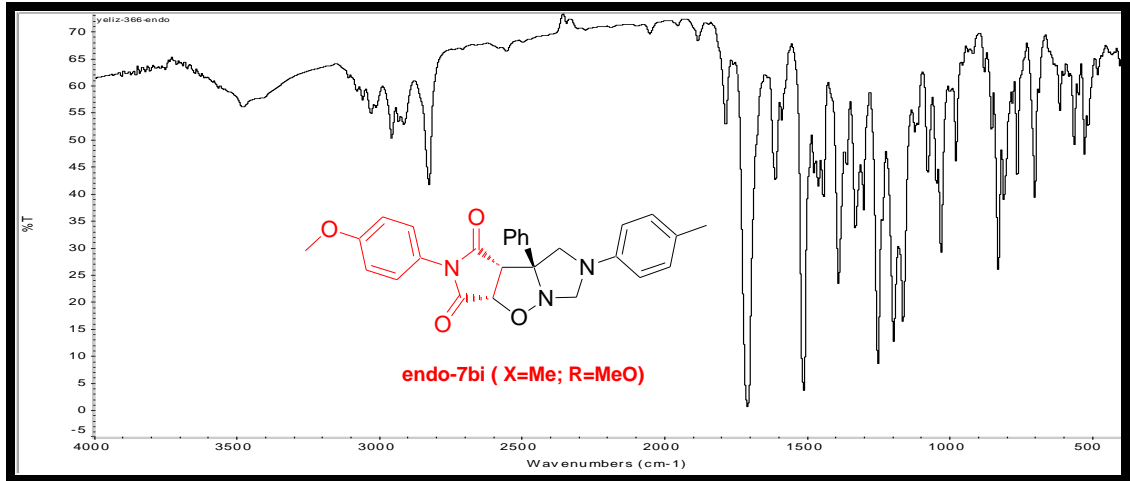
EK-1.133 7ai Bileşiminin IR spektrumu



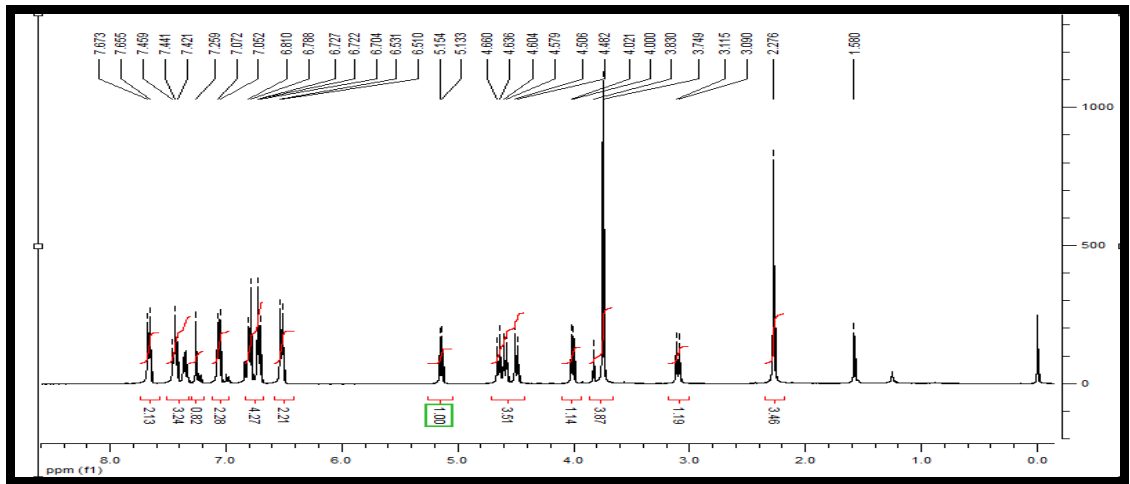
EK-1.134 7ai Bileşiminin <sup>1</sup>H NMR spektrumu



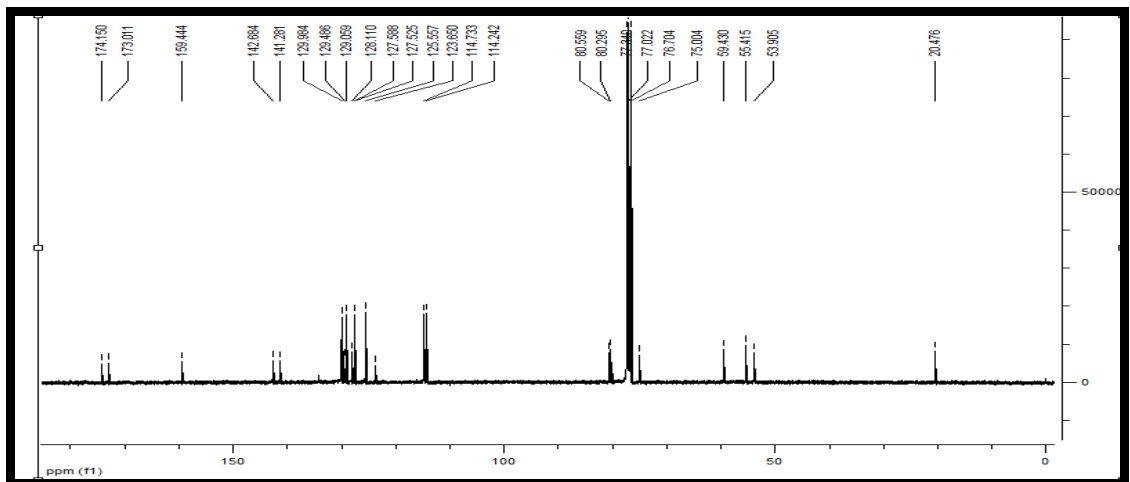
EK-1.135 7ai Bileşiminin <sup>13</sup>C NMR spektrumu



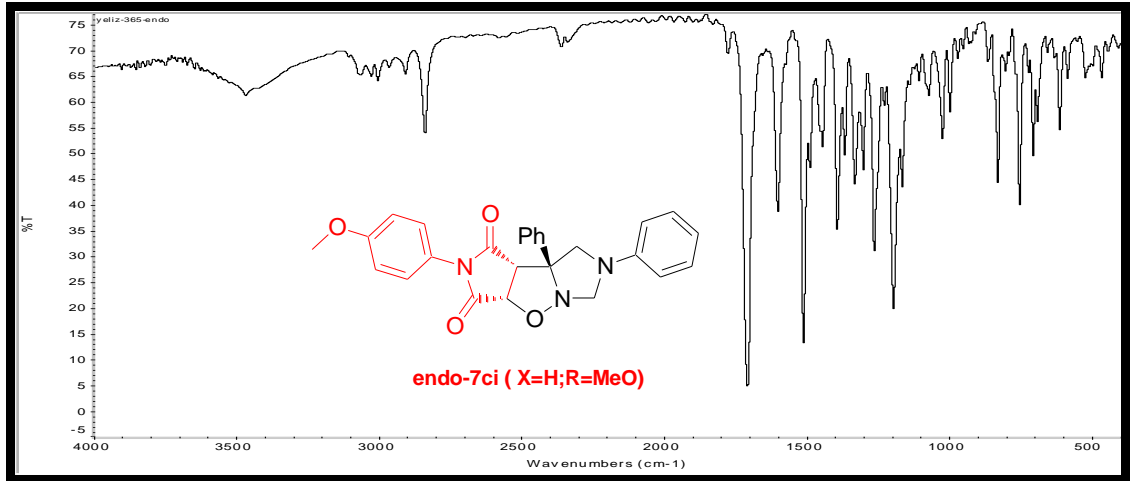
EK-1.136 7bi Bileşğinin IR spektrumu



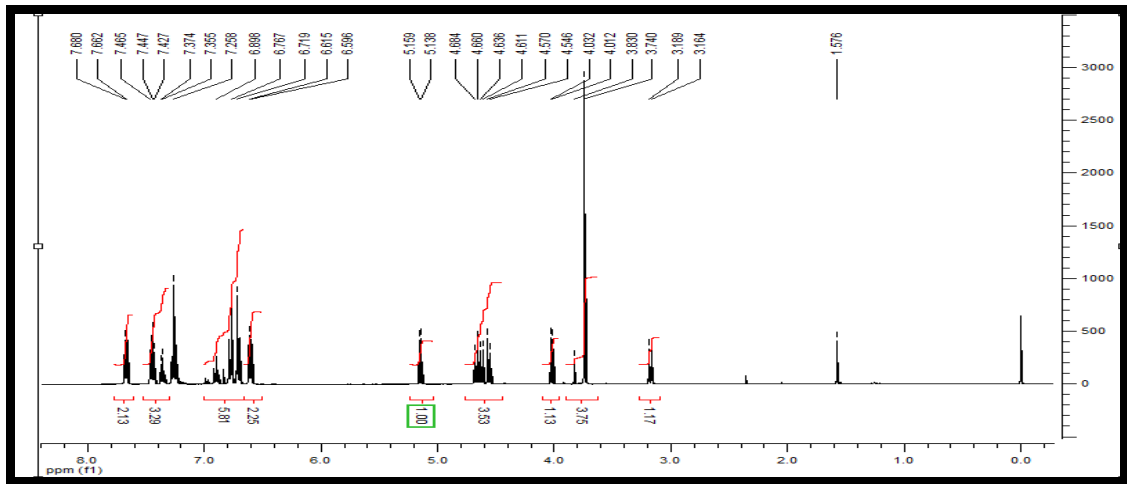
EK-1.137 7bi Bileşğinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu



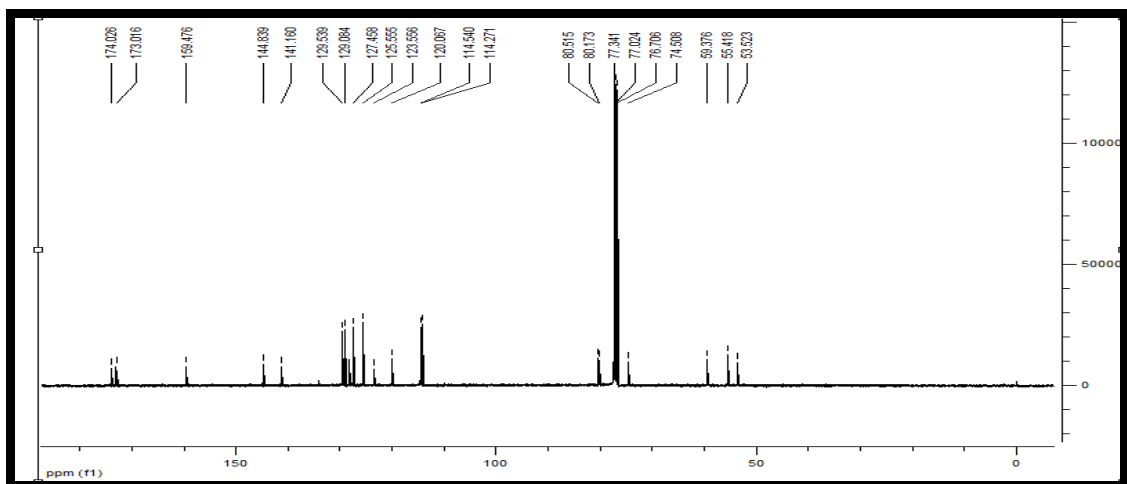
EK-1.138 7bi Bileşğinin <sup>13</sup>C NMR spektrumu



EK-1.139 7ci Bileşiminin IR spektrumu

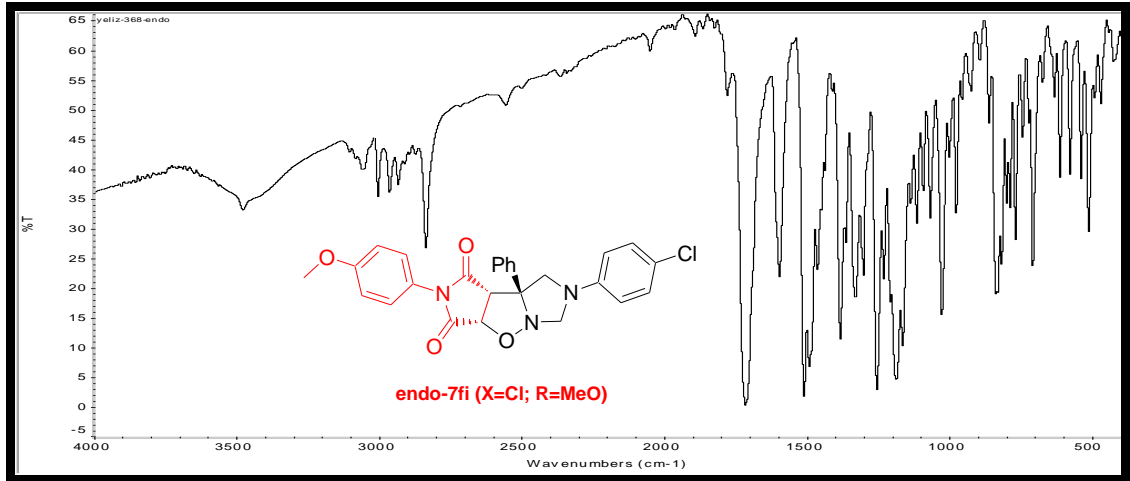


EK-1.140 7ci Bileşiminin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

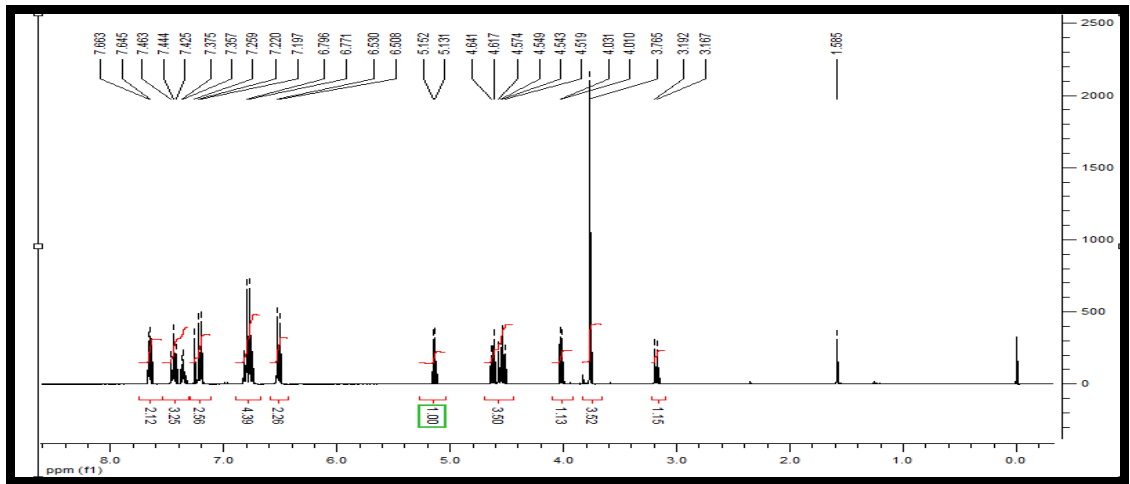


EK-1.141 7ci Bileşiminin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

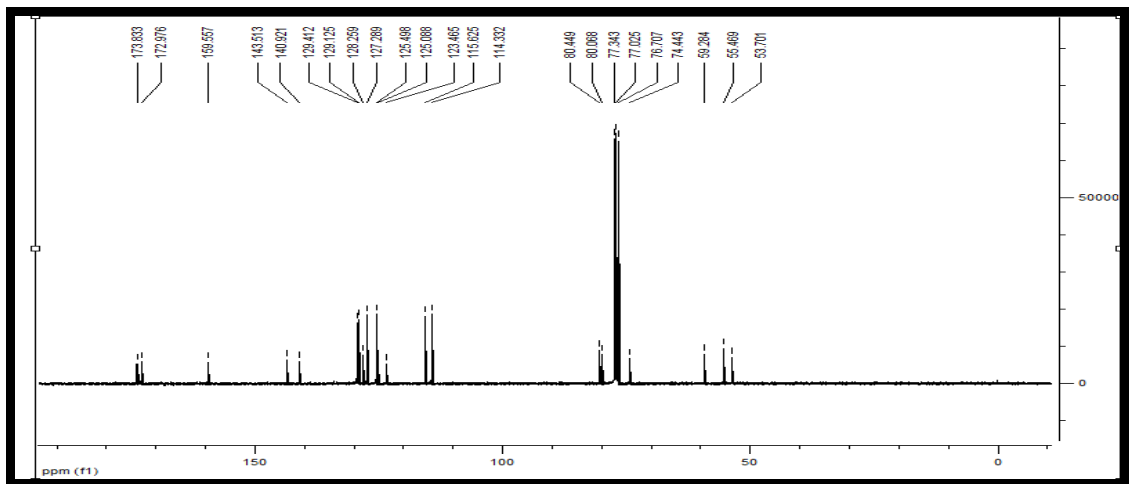




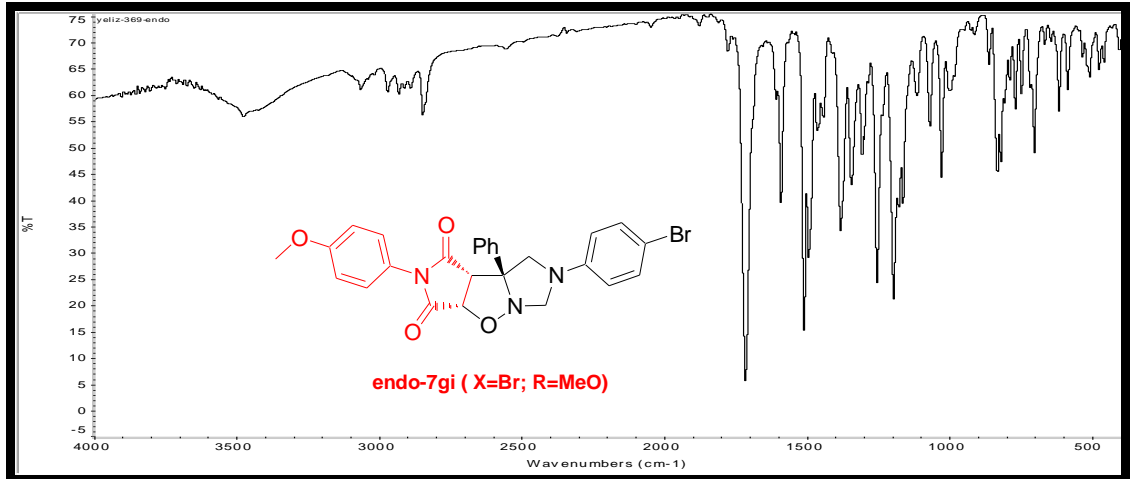
EK-1.142 7fi Bileşiminin IR spektrumu



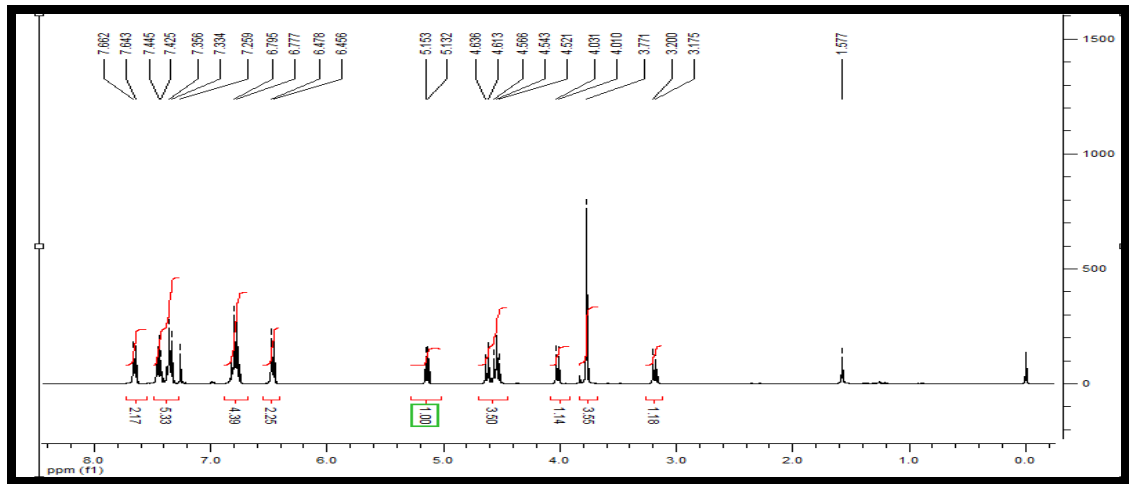
EK-1.143 7fi Bileşiminin <sup>1</sup>H NMR spektrumu



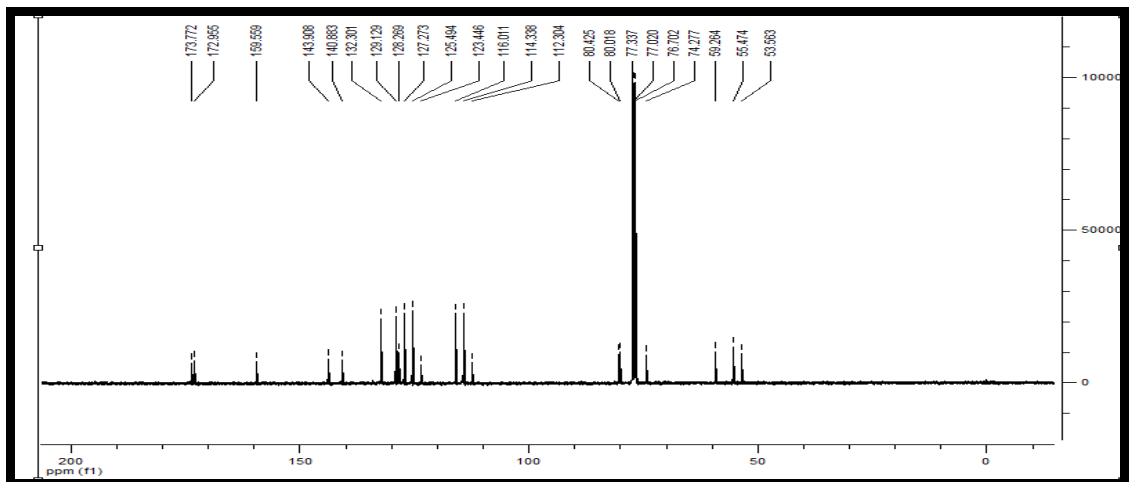
EK-1.144 7fi Bileşiminin <sup>13</sup>C NMR spektrumu



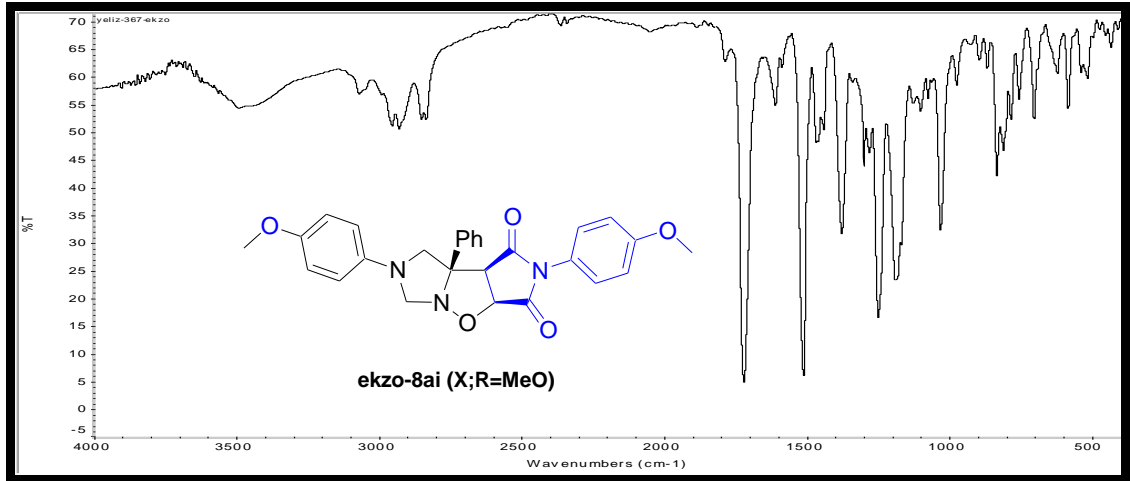
EK-1.145 7gi Bileşığının IR spektrumu



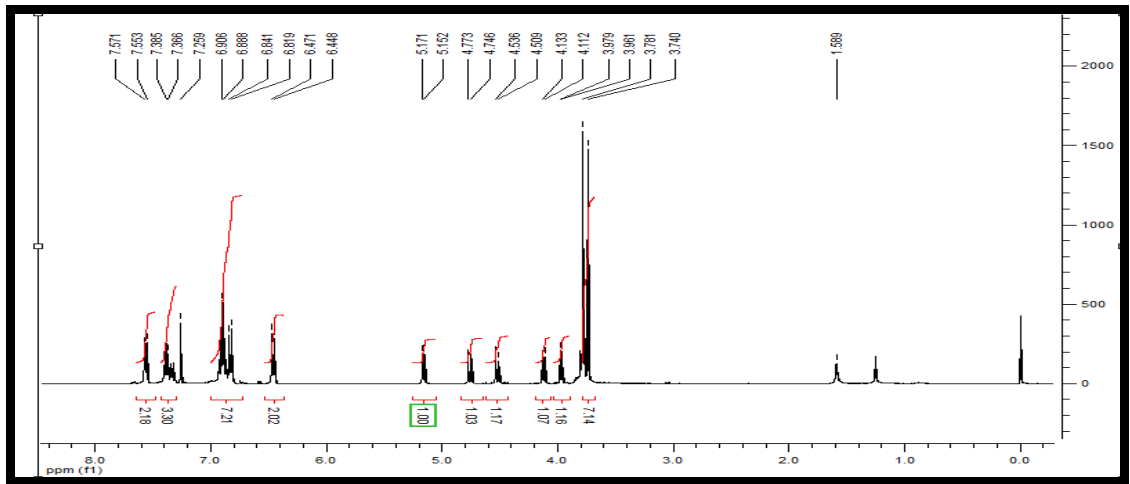
EK-1.146 7gi Bileşığının <sup>1</sup>H NMR spektrumu



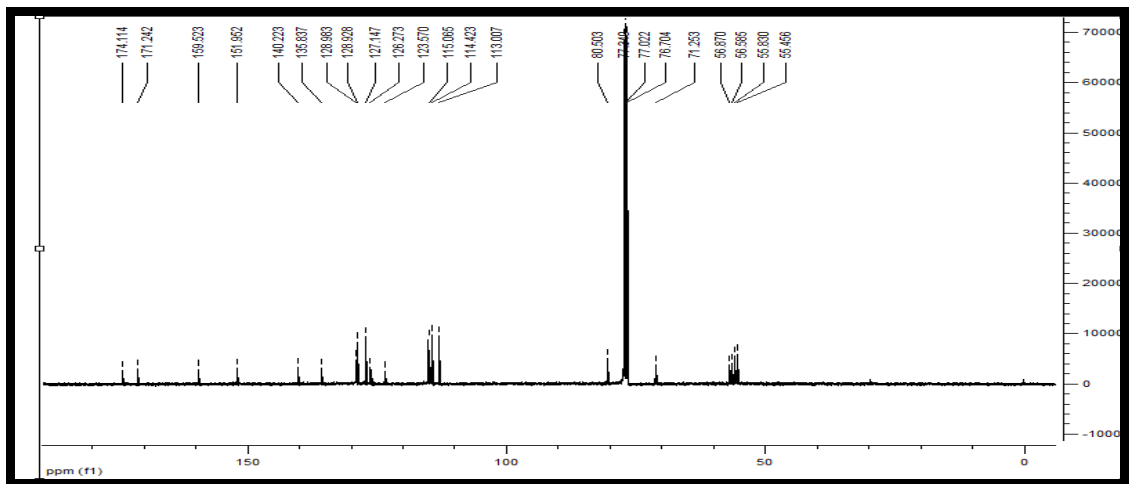
EK-1.147 7gi Bileşığının <sup>13</sup>C NMR spektrumu



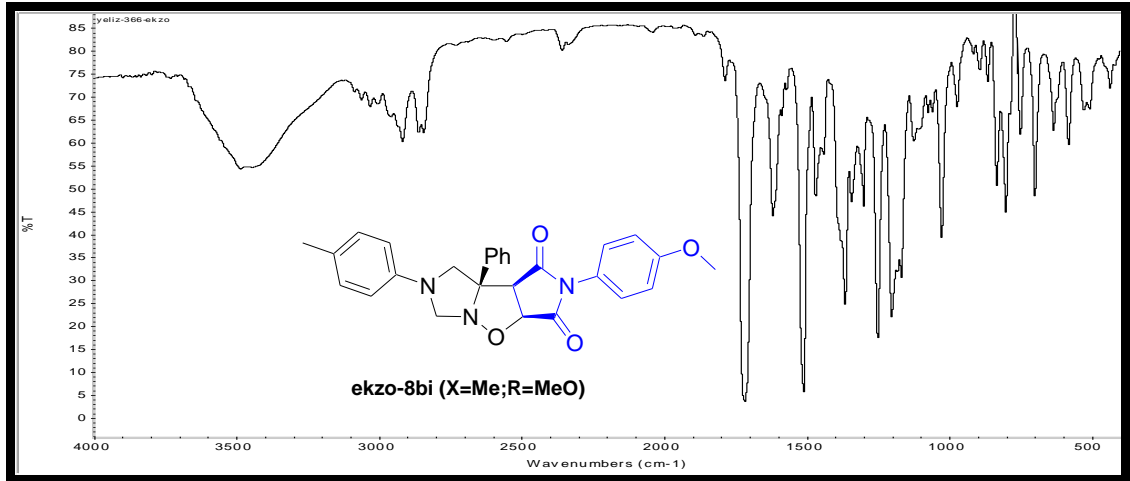
EK-1.148 8ai Bileşığının IR spektrumu



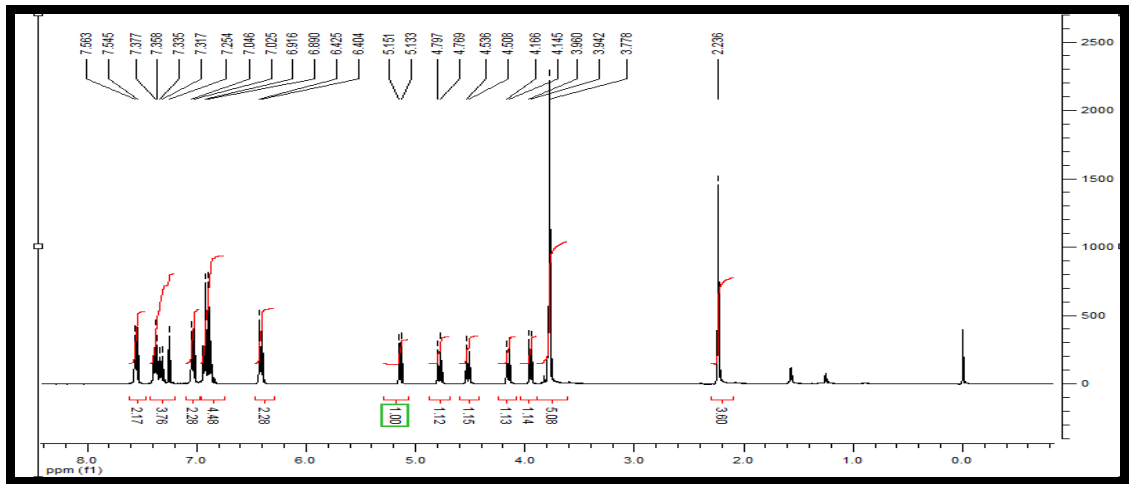
EK-1.49 8ai Bileşığının <sup>1</sup>H NMR spektrumu



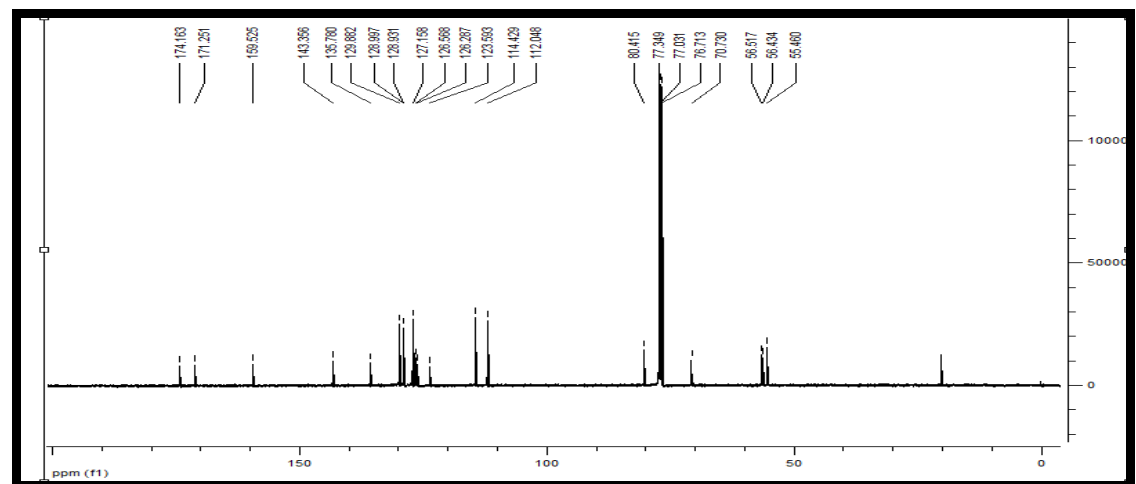
EK-1.150 8ai Bileşığının <sup>13</sup>C NMR spektrumu



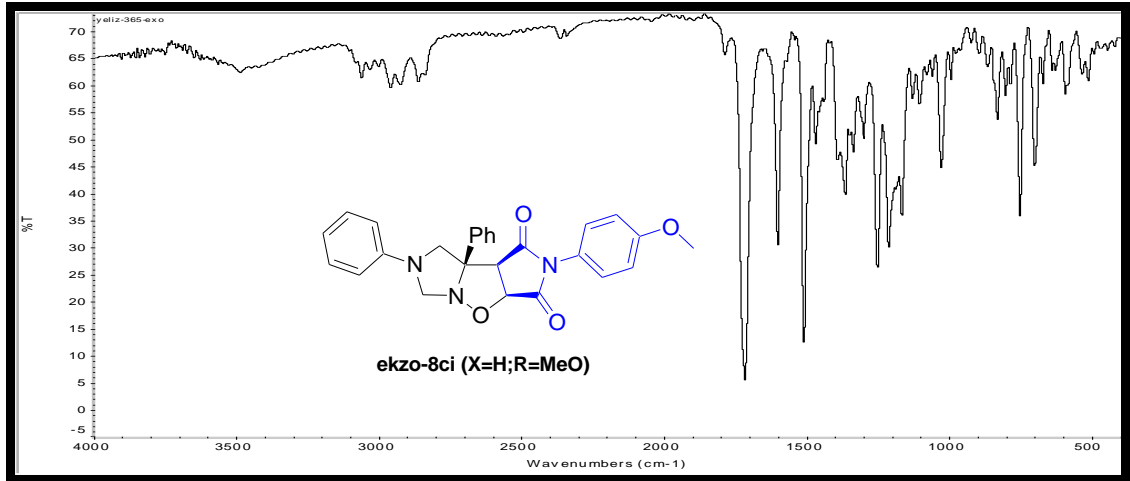
EK-1.151 8bi Bileşığının IR spektrumu



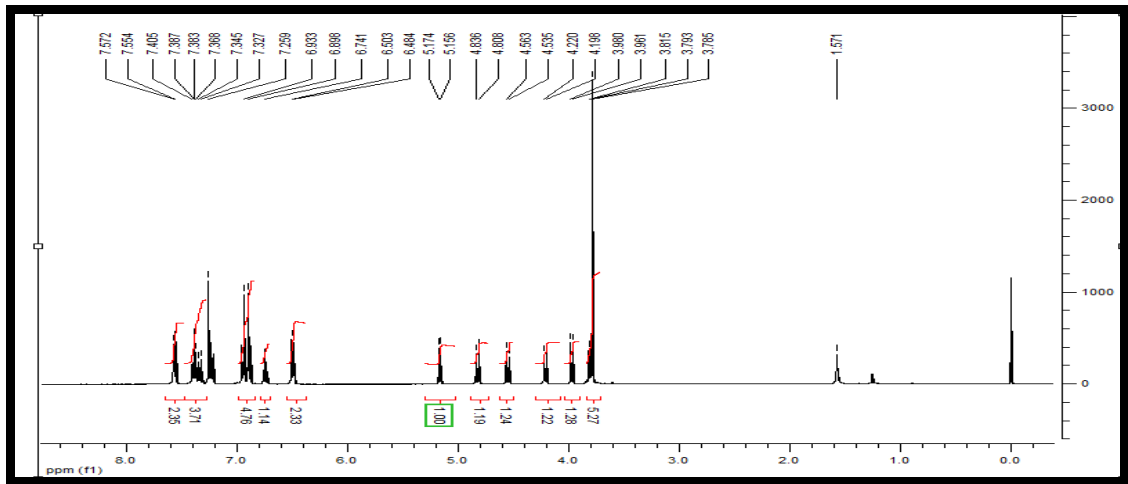
EK-1.152 8bi Bileşığının <sup>1</sup>H NMR spektrumu



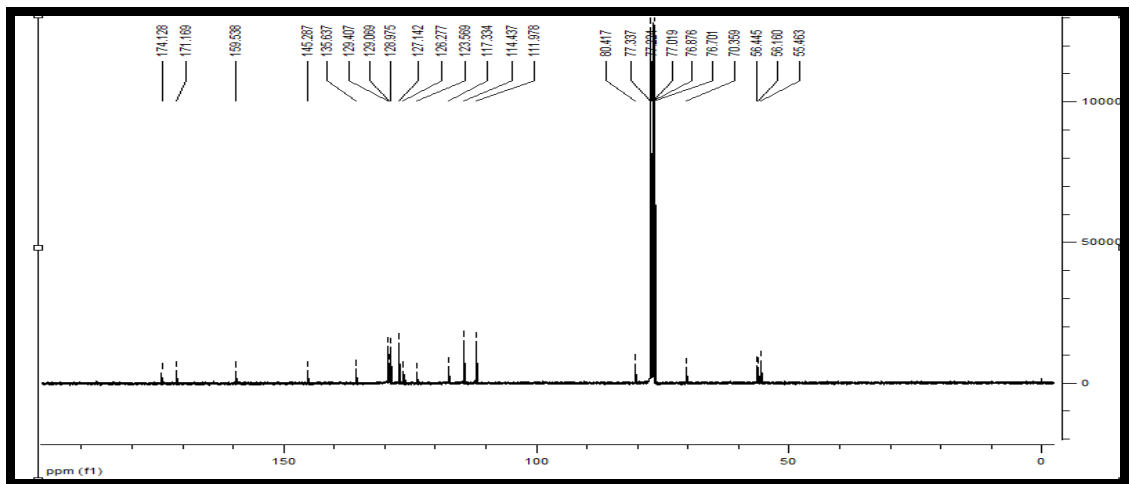
EK-1.153 8bi Bileşığının <sup>13</sup>C NMR spektrumu



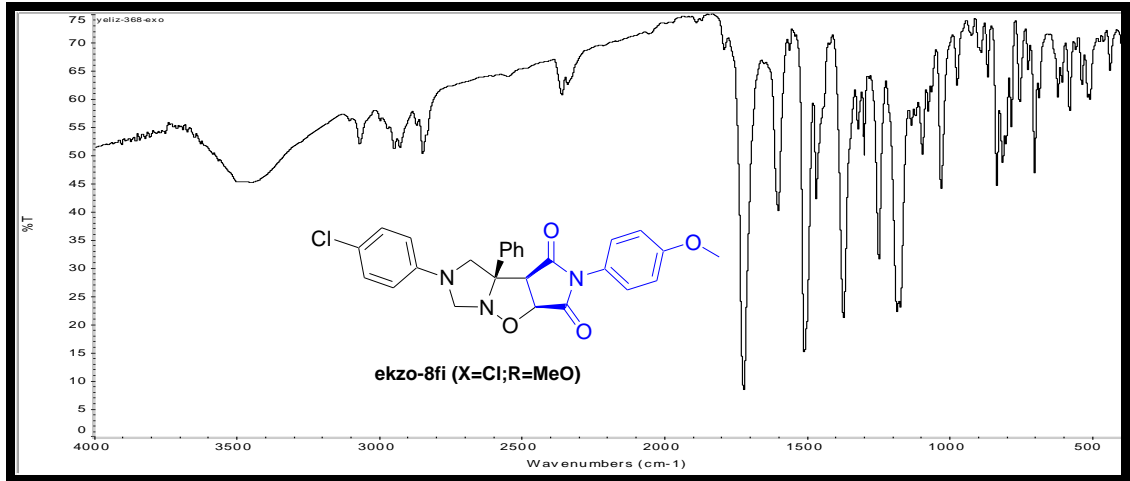
EK-1.154 8ci Bileşiminin IR spektrumu



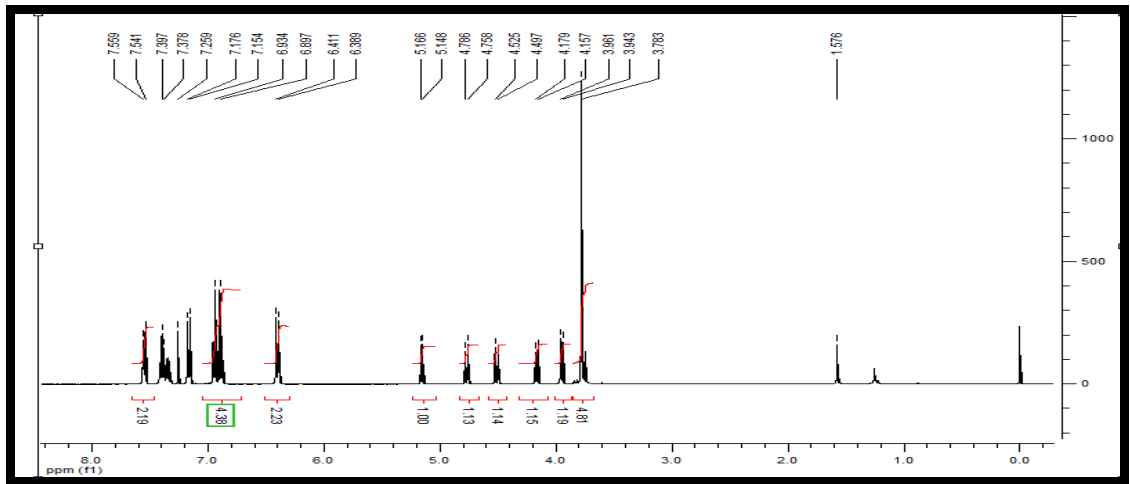
EK-1.155 8ci Bileşiminin <sup>1</sup>H NMR spektrumu



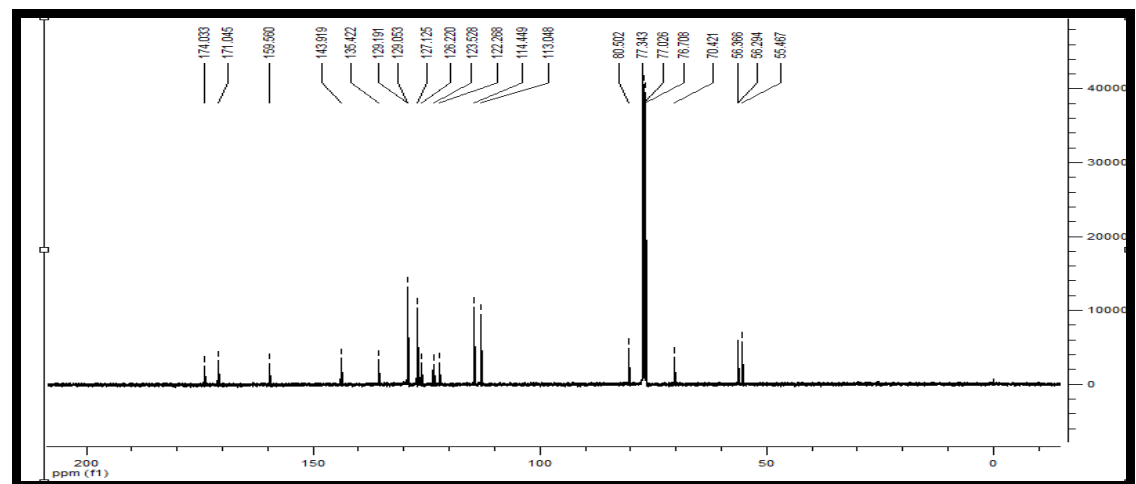
EK-1.156 8ci Bileşiminin <sup>13</sup>C NMR spektrumu



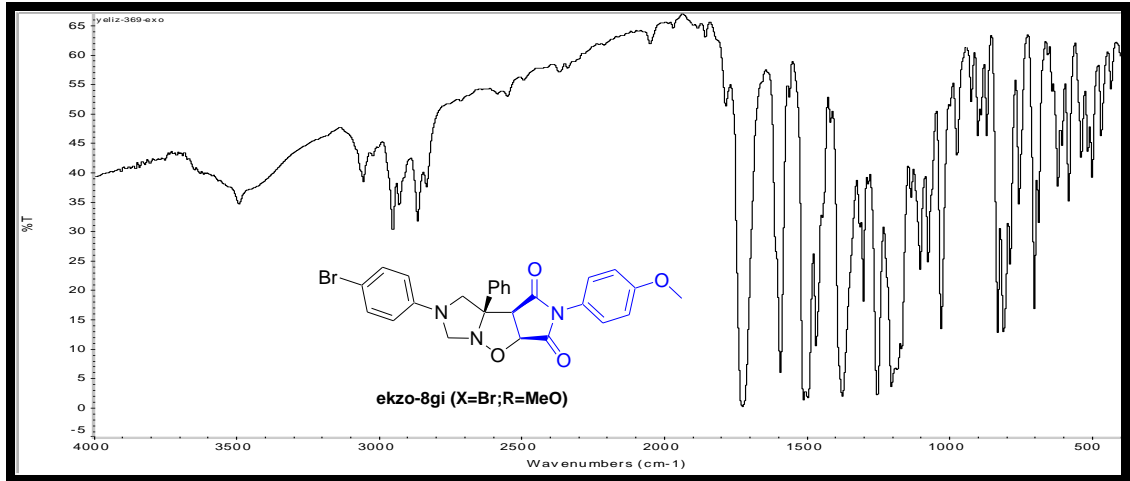
EK-1.157 8fi Bileşiğinin IR spektrumu



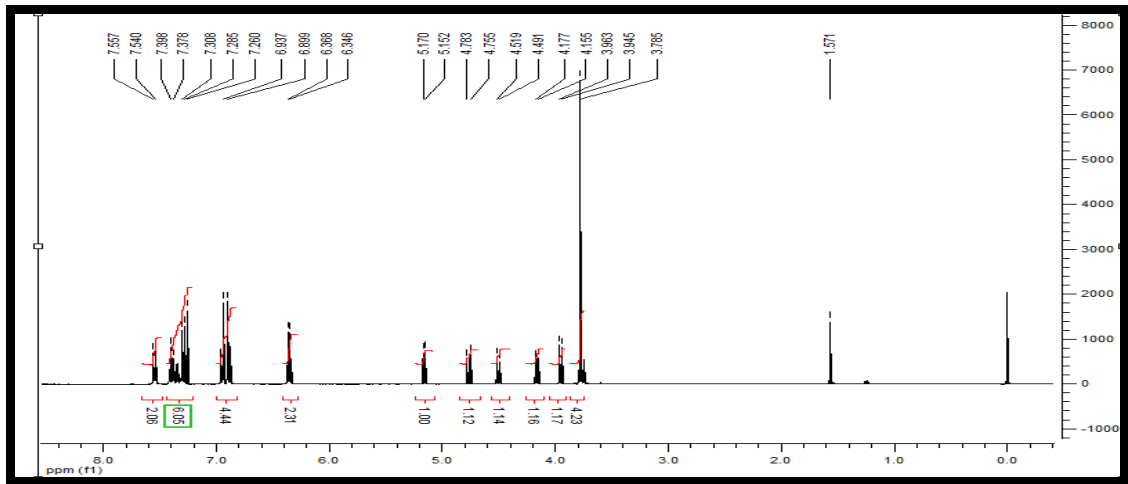
EK-1.158 8fi Bileşiğinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu



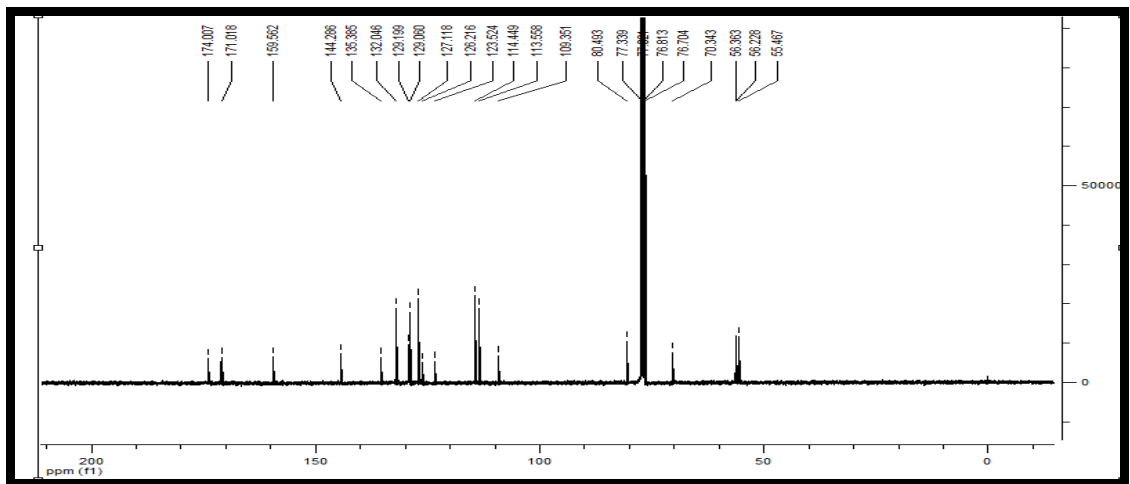
EK-1.159 8fi Bileşiğinin <sup>13</sup>C NMR spektrumu



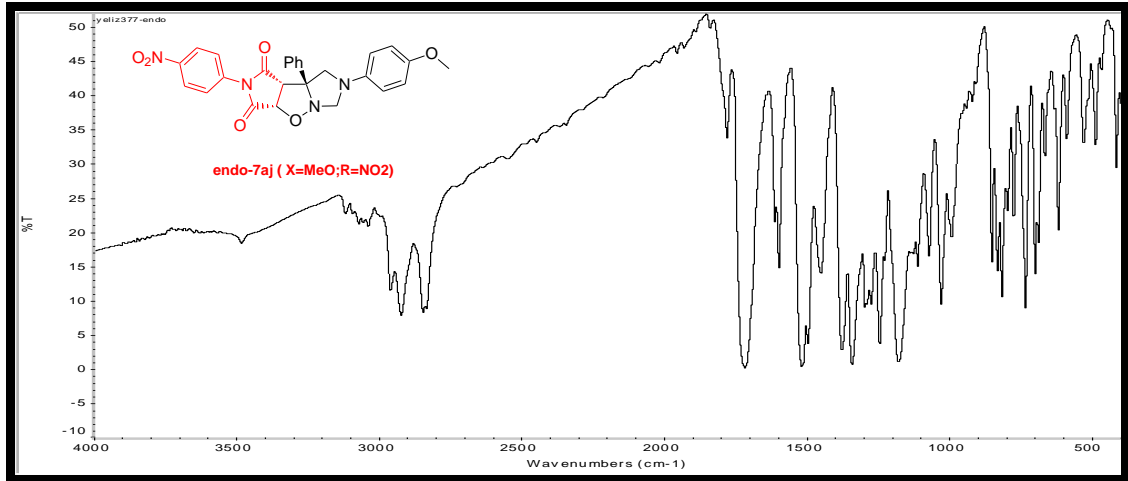
EK-1.160 8gi Bileşığının IR spektrumu



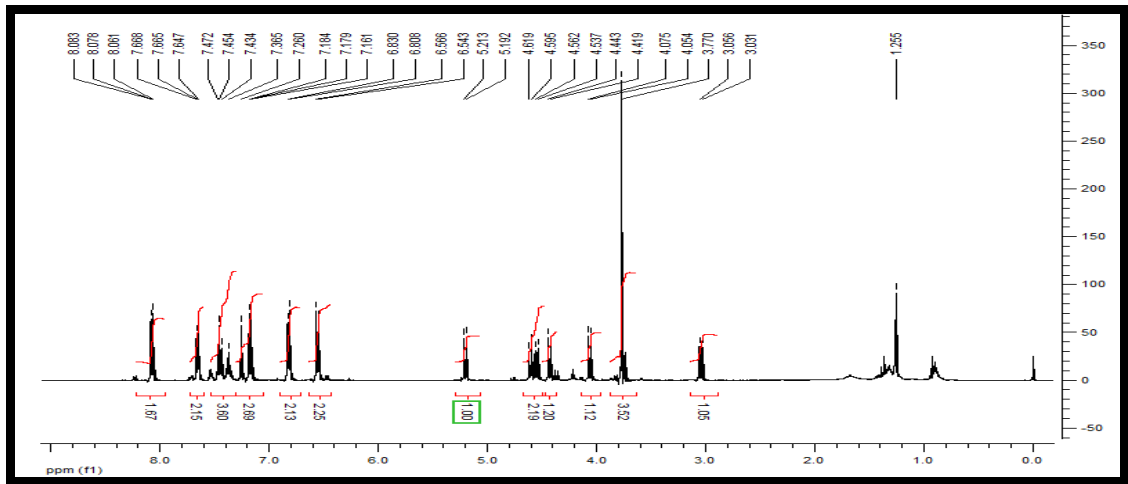
EK-1.161 8gi Bileşığının <sup>1</sup>H NMR spektrumu



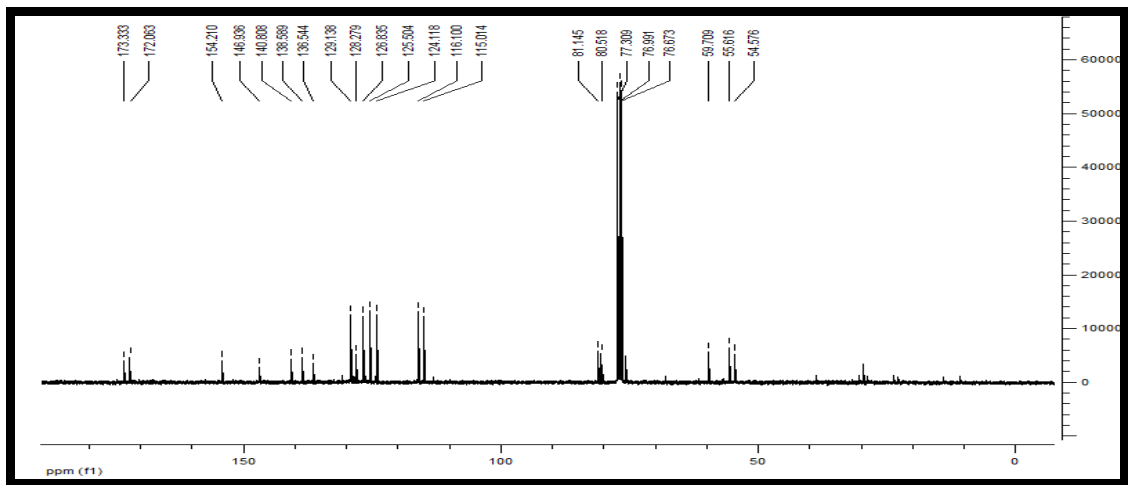
EK-1.162 8gi Bileşığının <sup>13</sup>C NMR spektrumu



EK-1.163 7aj Bileşığının IR spektrumu

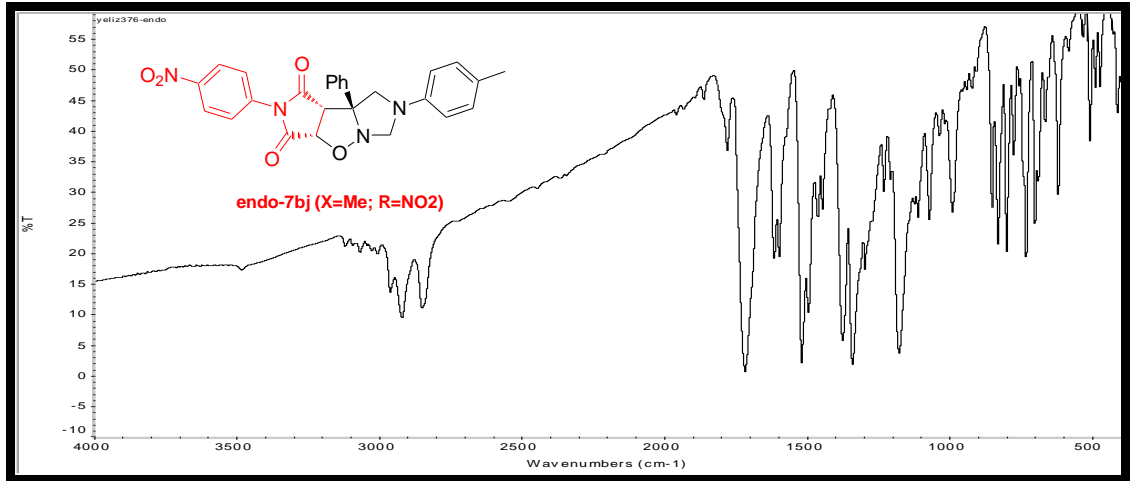


EK-1.164 7aj Bileşığının <sup>1</sup>H NMR spektrumu

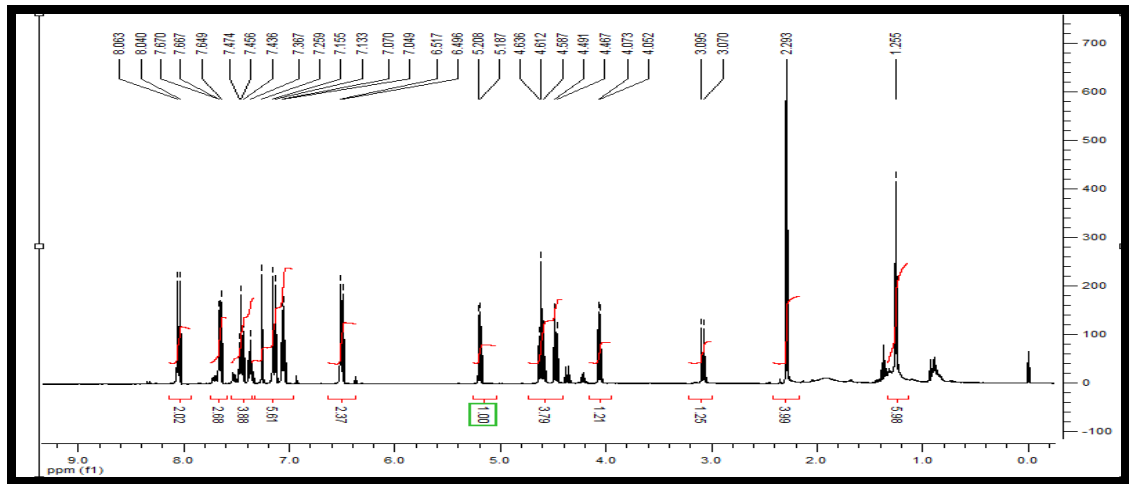


EK-1.165 7aj Bileşığının <sup>13</sup>C NMR spektrumu

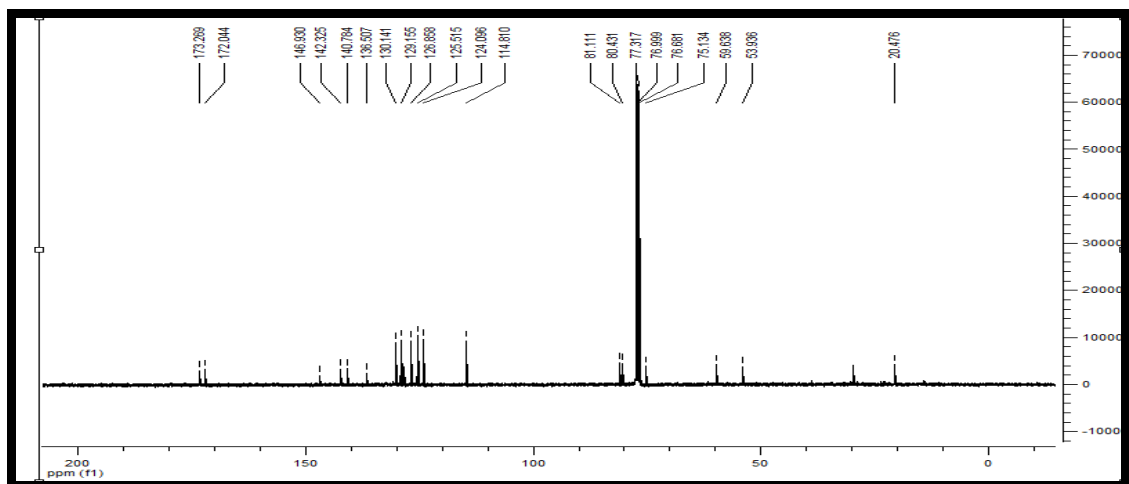




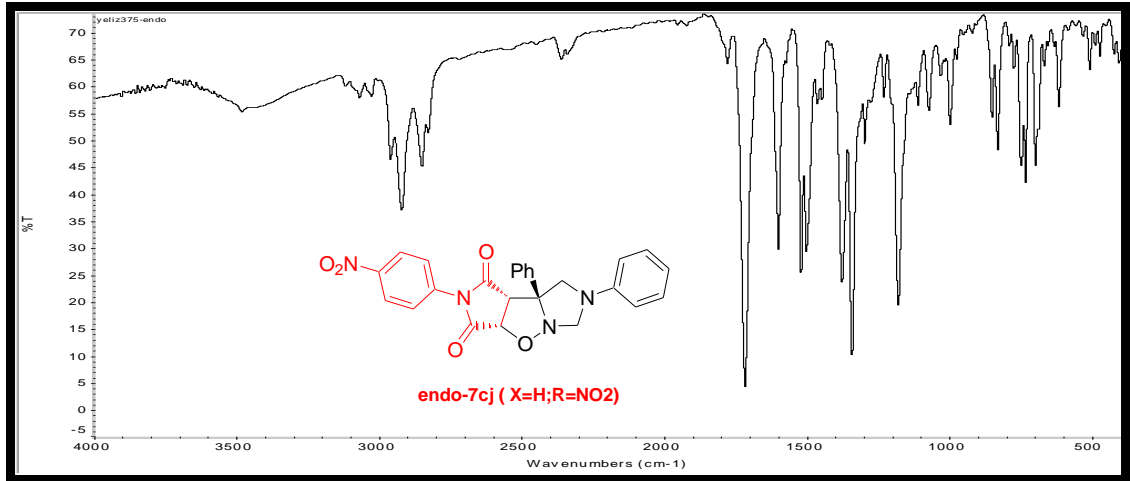
EK-1.166 7bj Bileşiğinin IR spektrumu



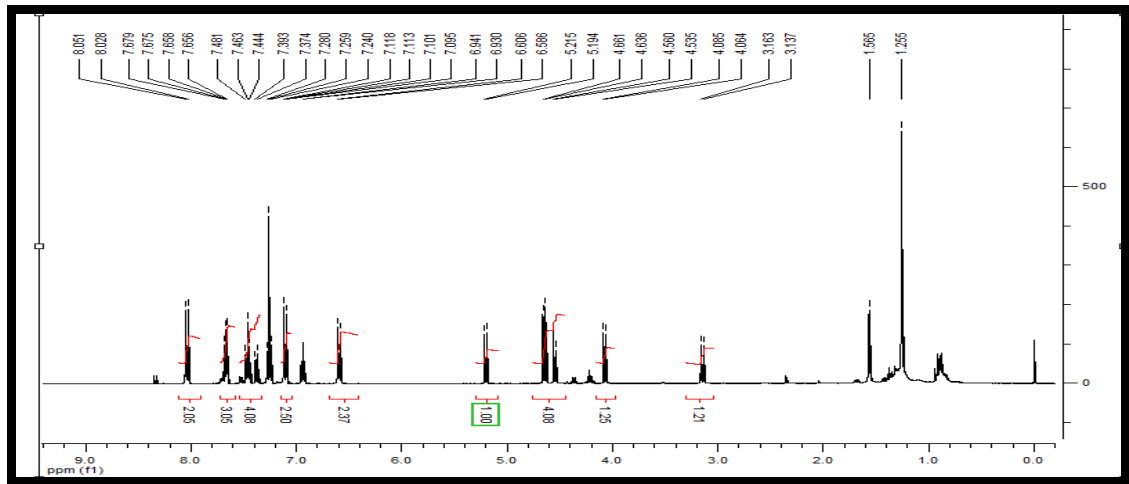
EK-1.167 7bj Bileşiğinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu



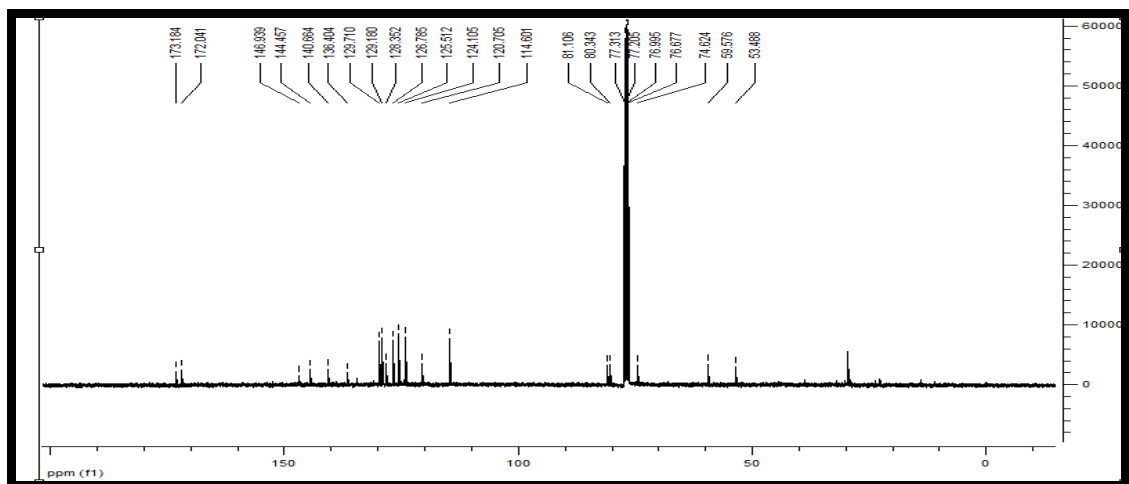
EK-1.168 7bj Bileşiğinin <sup>13</sup>C NMR spektrumu



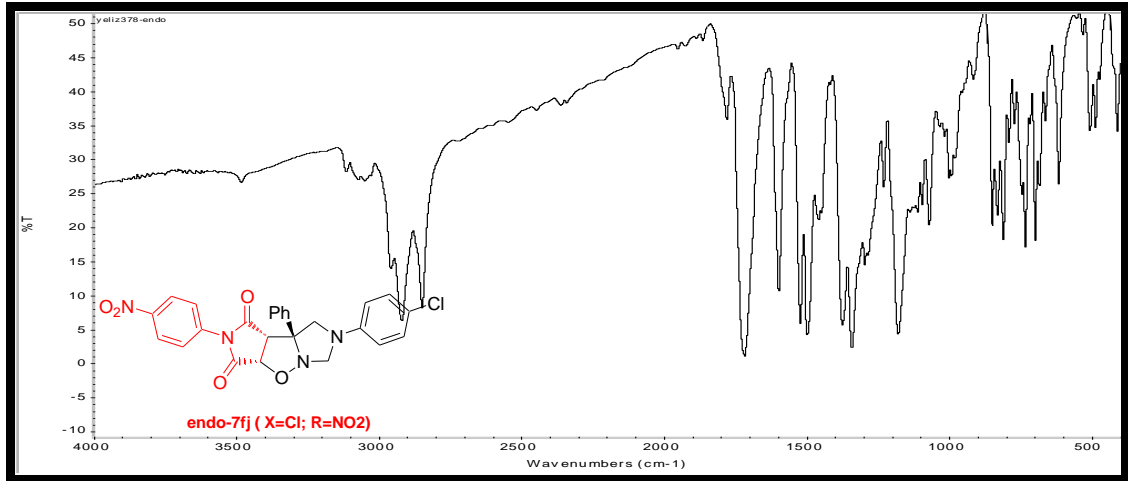
EK-1.169 7cj Bileşiğinin IR spektrumu



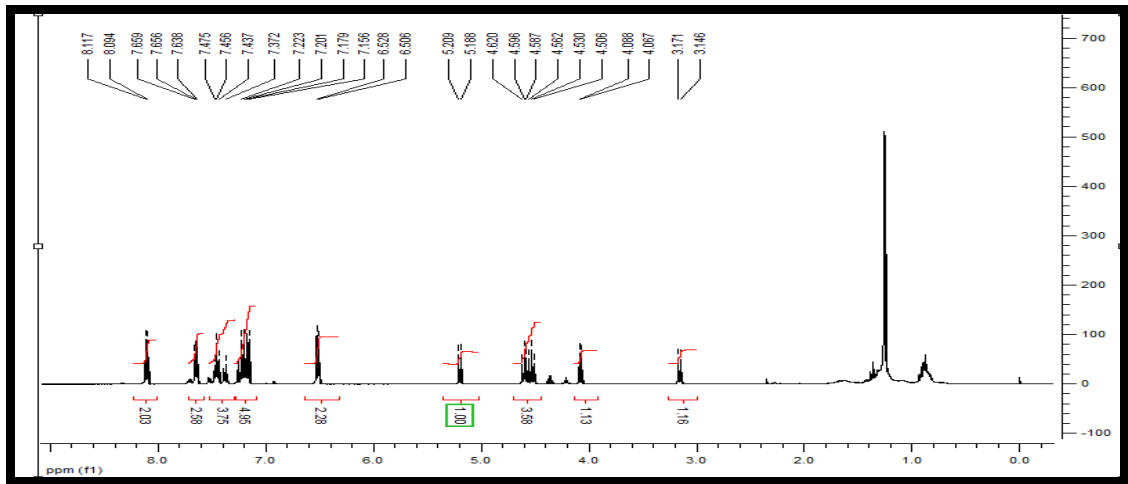
EK-1.170 7cj Bileşiğinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu



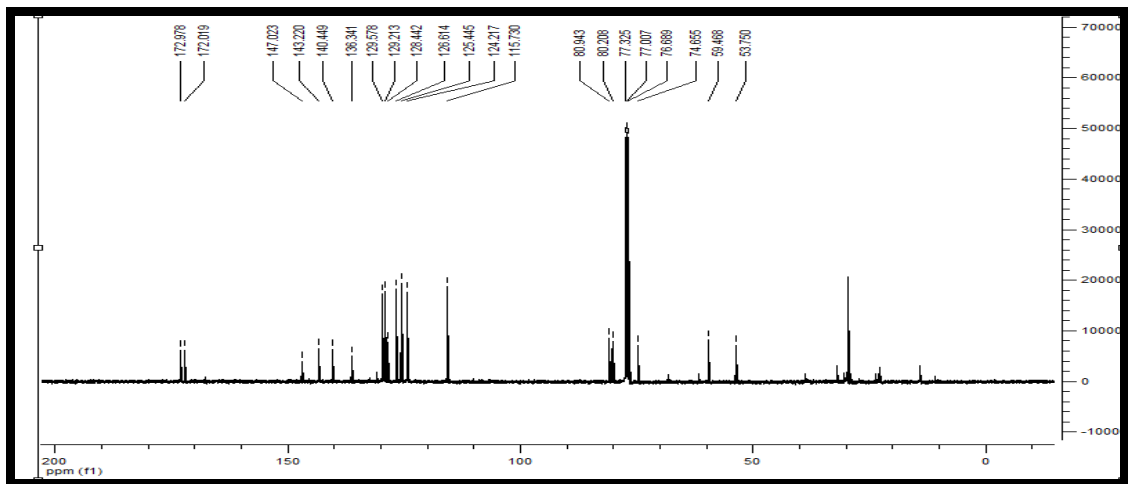
EK-1.171 7cj Bileşiğinin <sup>13</sup>C NMR spektrumu



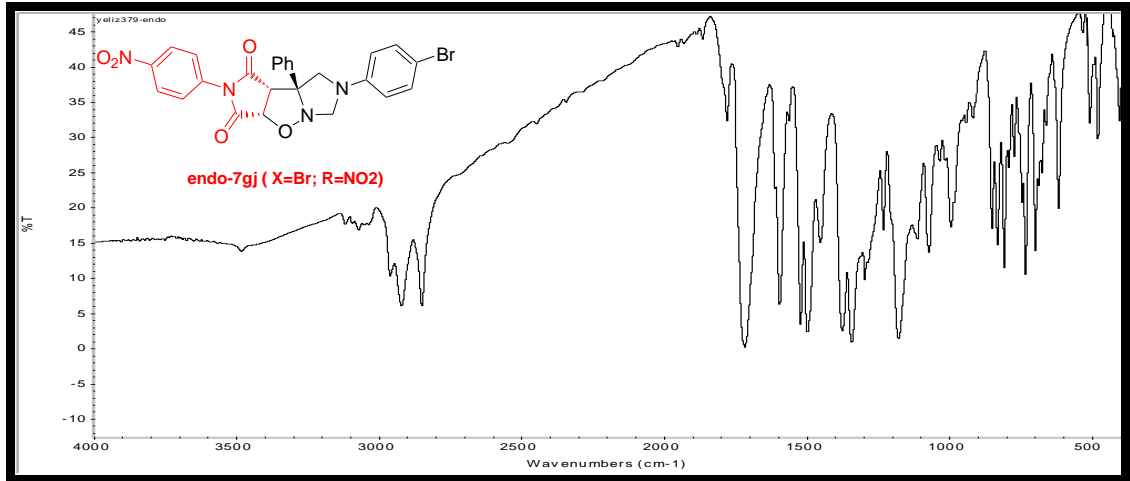
EK-1.172 7fj Bileşiminin IR spektrumu



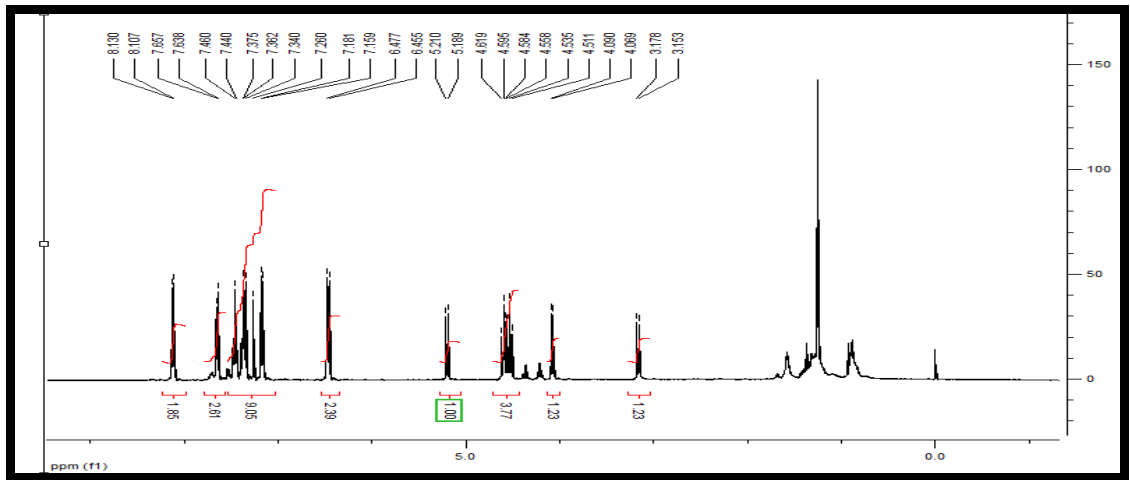
EK-1.173 7fj Bileşiminin <sup>1</sup>H NMR spektrumu



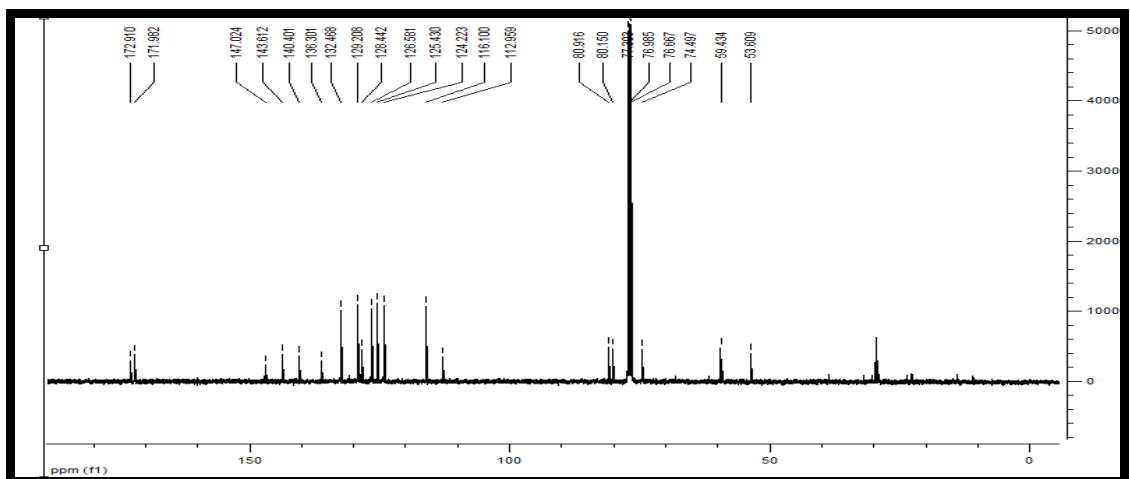
EK-1.174 7fj Bileşiminin <sup>13</sup>C NMR spektrumu



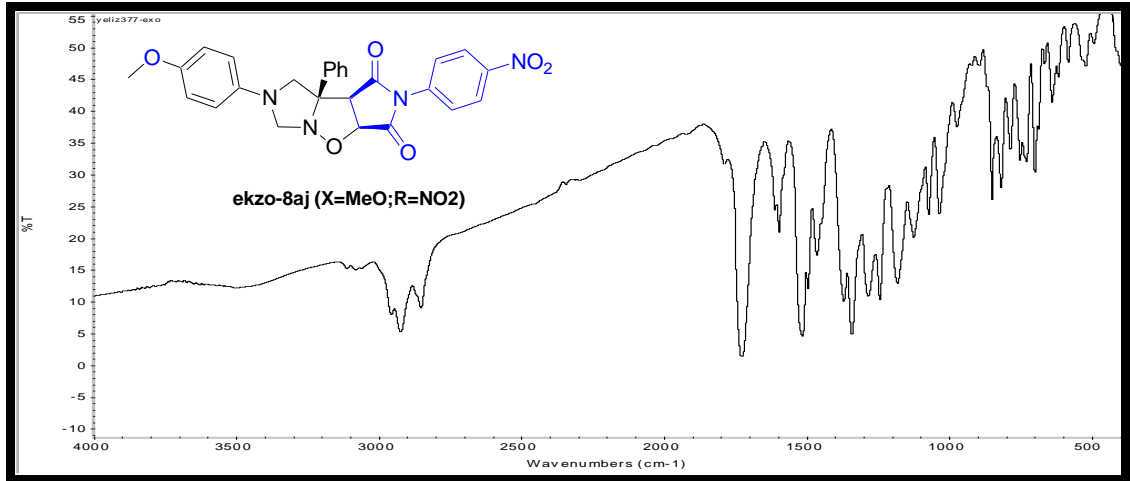
EK-1.175 7gj Bileşiğinin IR spektrumu



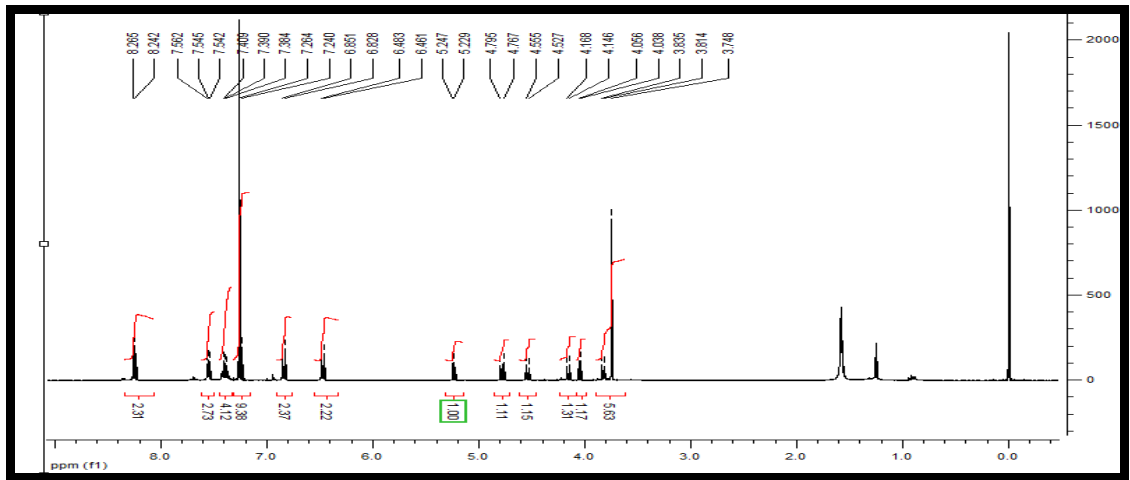
EK-1.176 7gj Bileşiğinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu



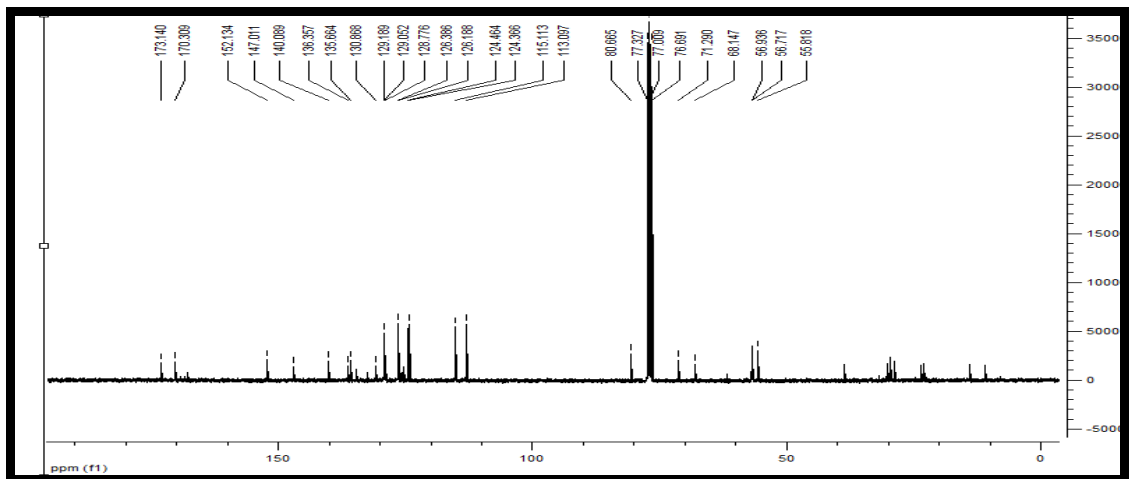
EK-1.177 7gj Bileşiğinin <sup>13</sup>C NMR spektrumu



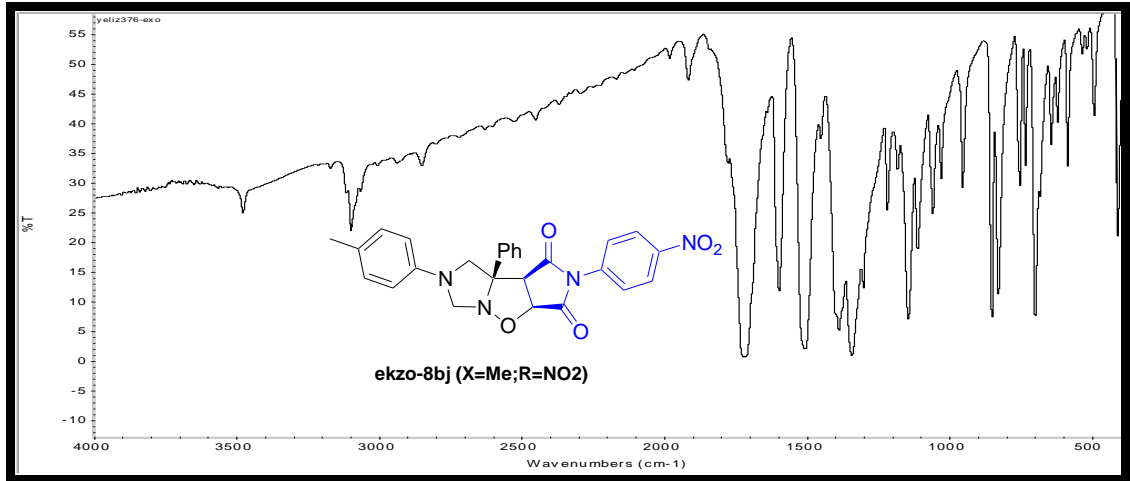
EK-1.178 8aj Bileşiğinin IR spektrumu



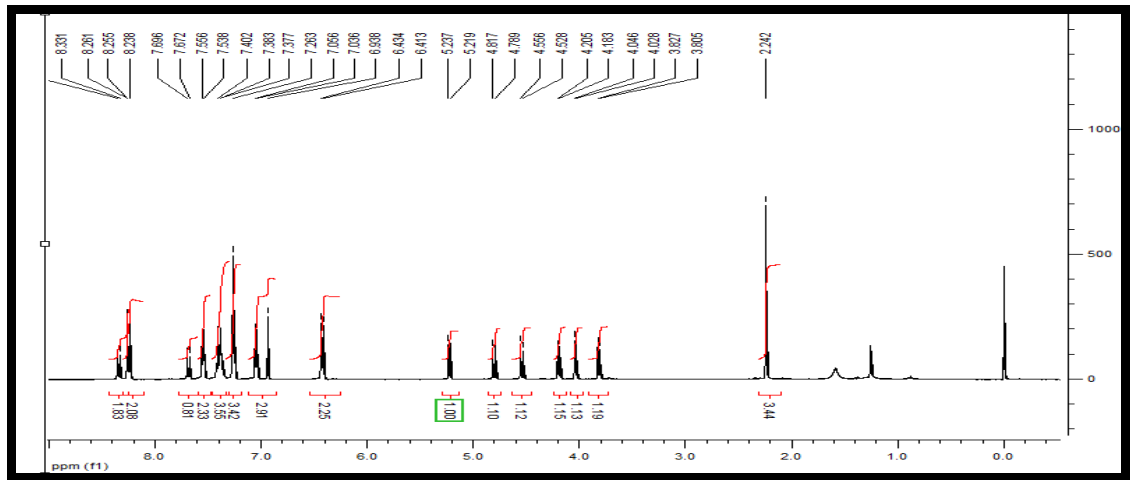
EK-1.179 8aj Bileşiğinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu



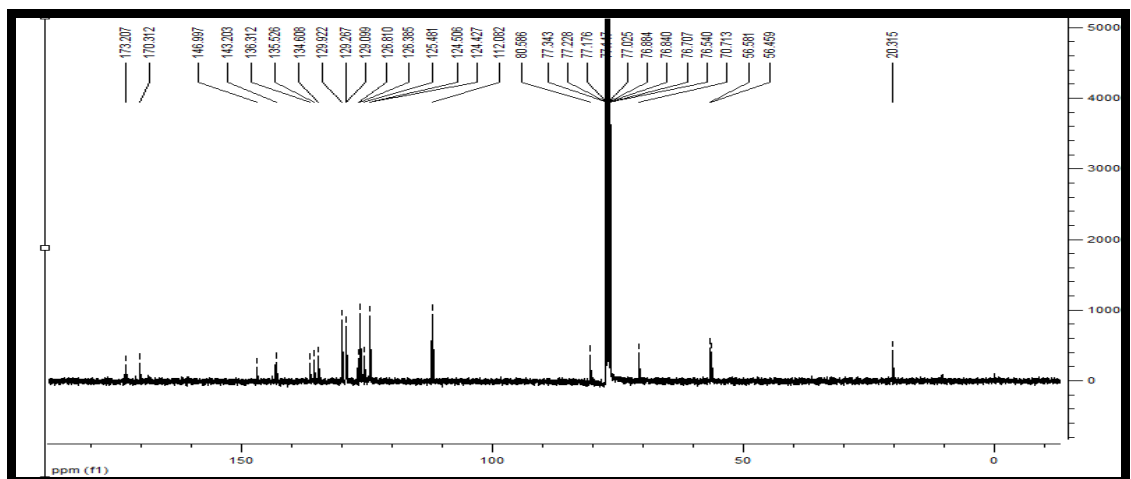
EK-1.180 8aj Bileşiğinin <sup>13</sup>C NMR spektrumu



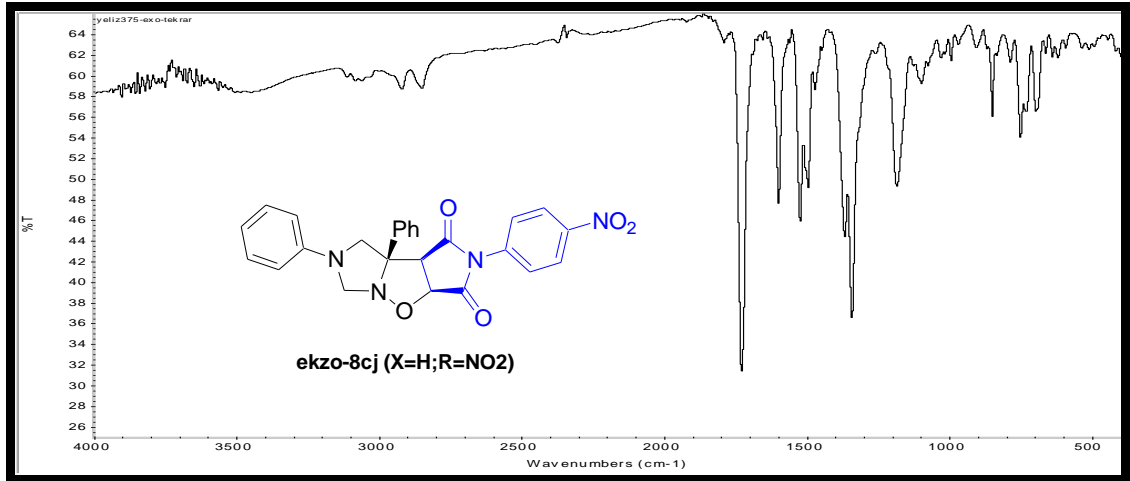
EK-1.181 8bj Bileşiğinin IR spektrumu



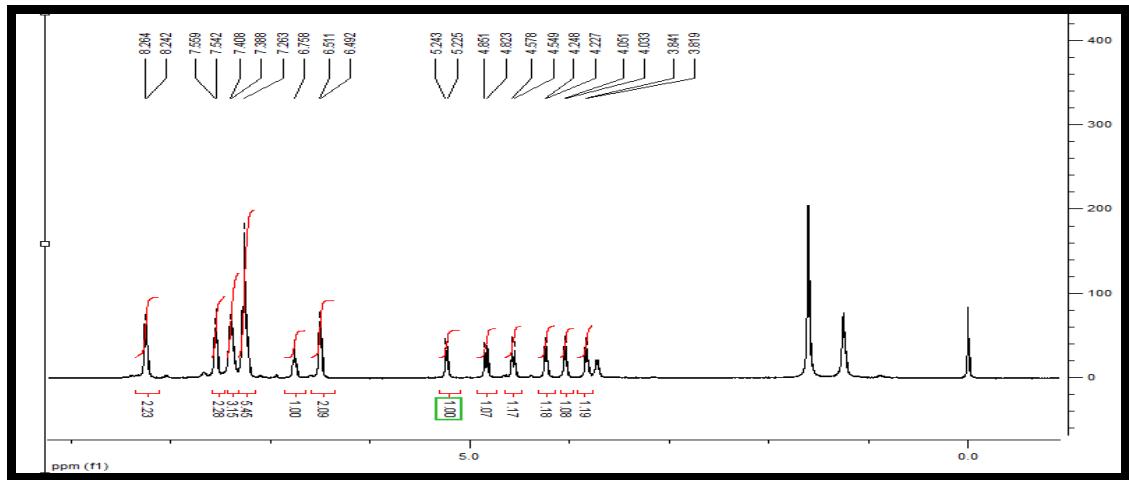
EK-1.182 8bj Bileşiğinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu



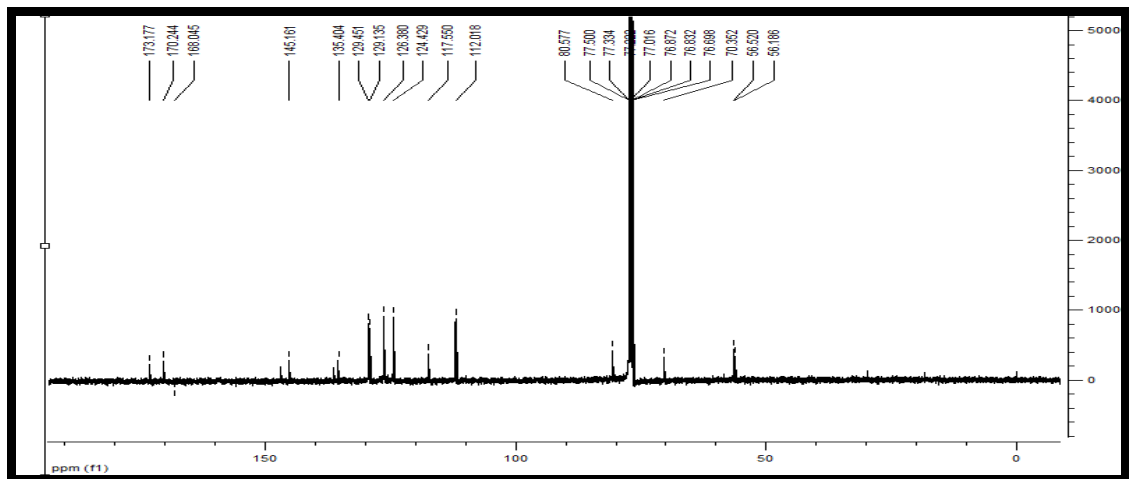
EK-1.183 8bj Bileşiğinin <sup>13</sup>C NMR spektrumu



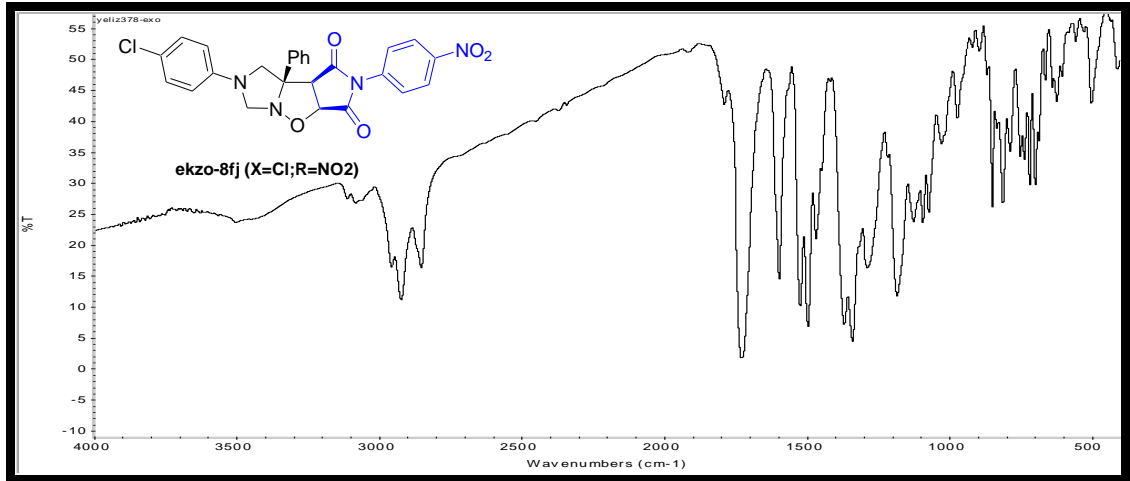
EK-1.184 8cj Bileşığının IR spektrumu



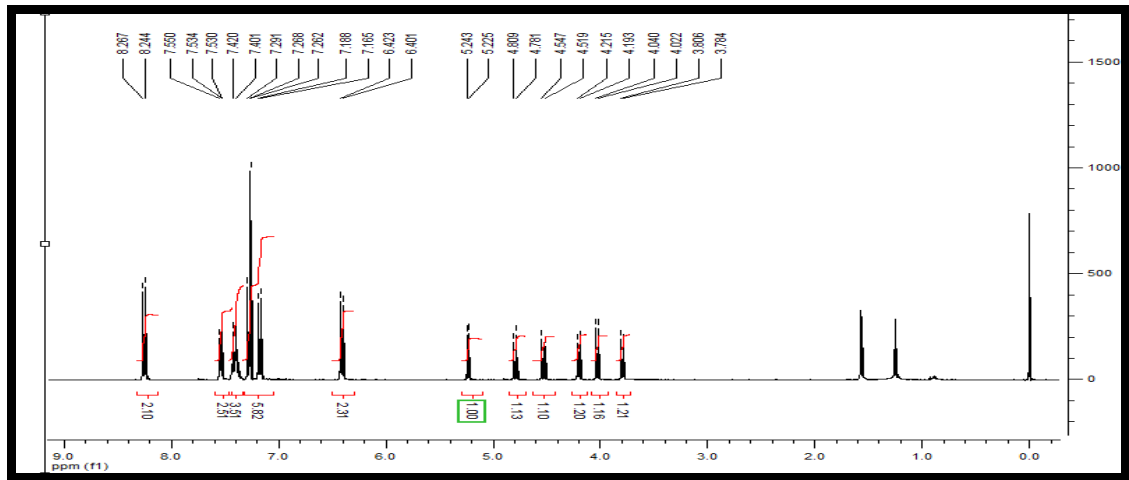
EK-1.185 8cj Bileşığının <sup>1</sup>H NMR spektrumu



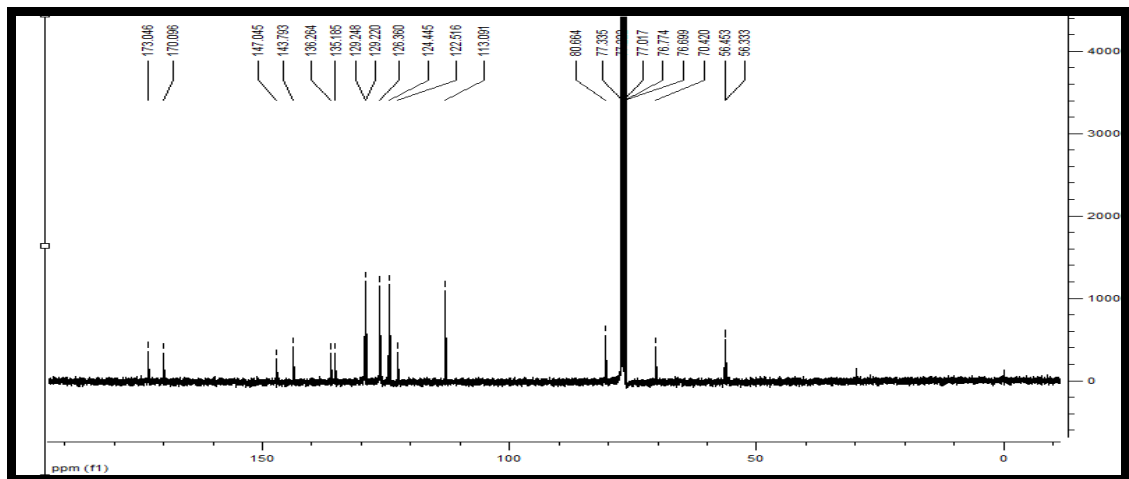
EK-1.186 8cj Bileşığının <sup>13</sup>C NMR spektrumu



EK-1.187 8fj Bileşiminin IR spektrumu

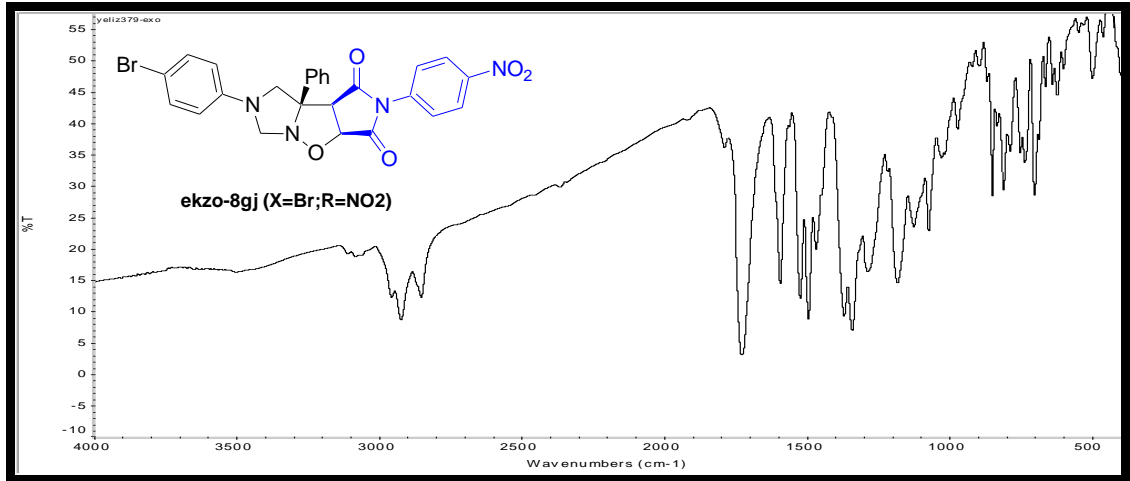


EK-1.188 8fj Bileşiminin <sup>1</sup>H NMR spektrumu

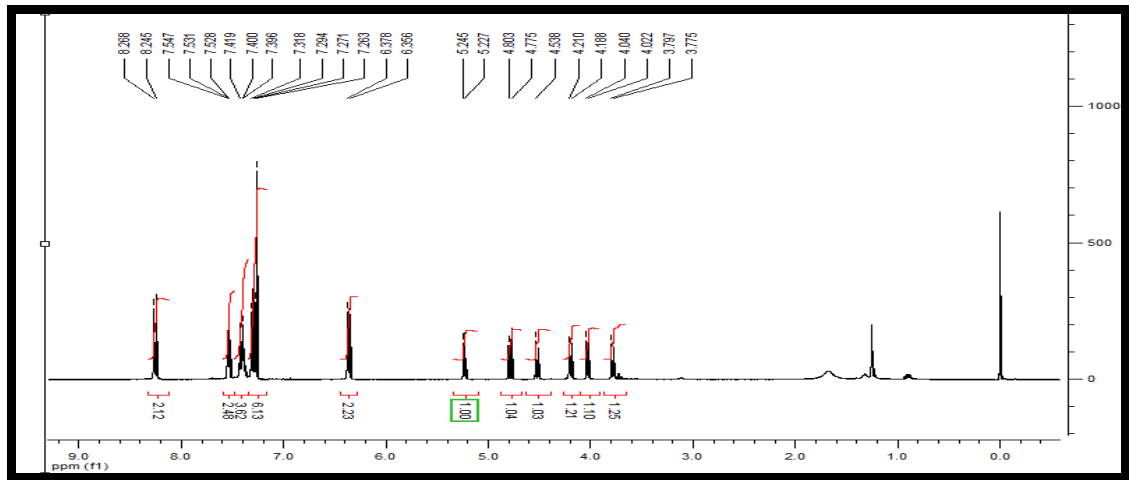


EK-1.189 8fj Bileşiminin <sup>13</sup>C NMR spektrumu

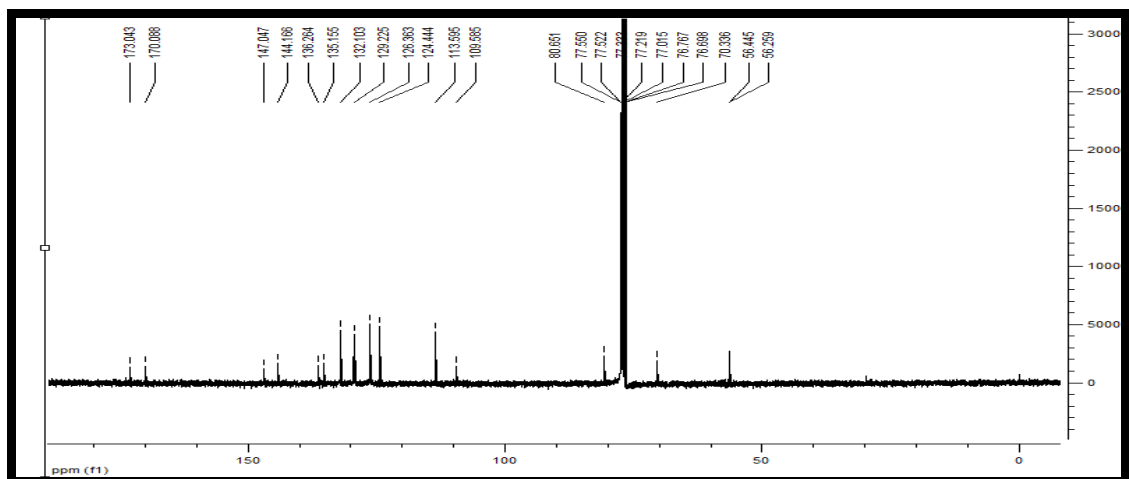




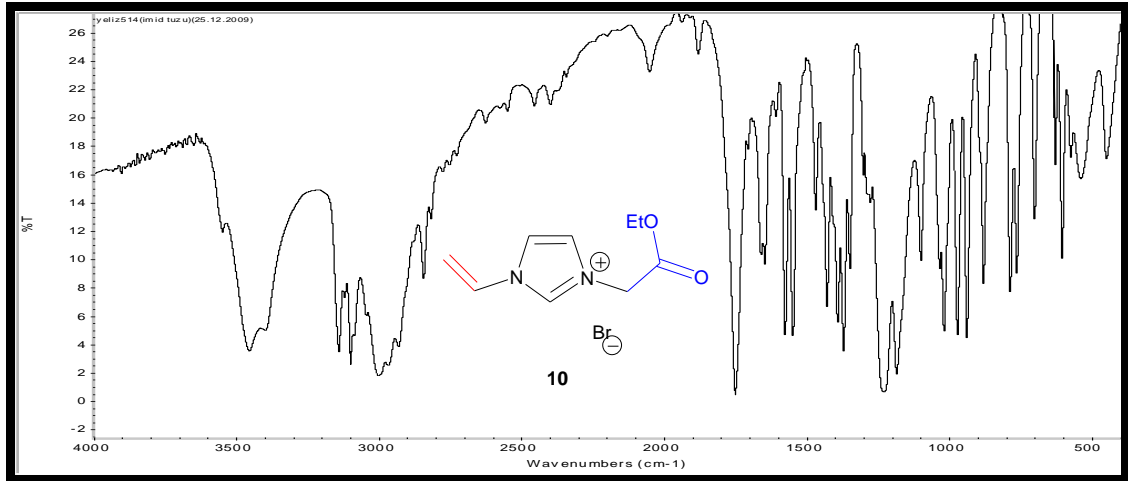
EK-1.190 8gj Bileşığının IR spektrumu



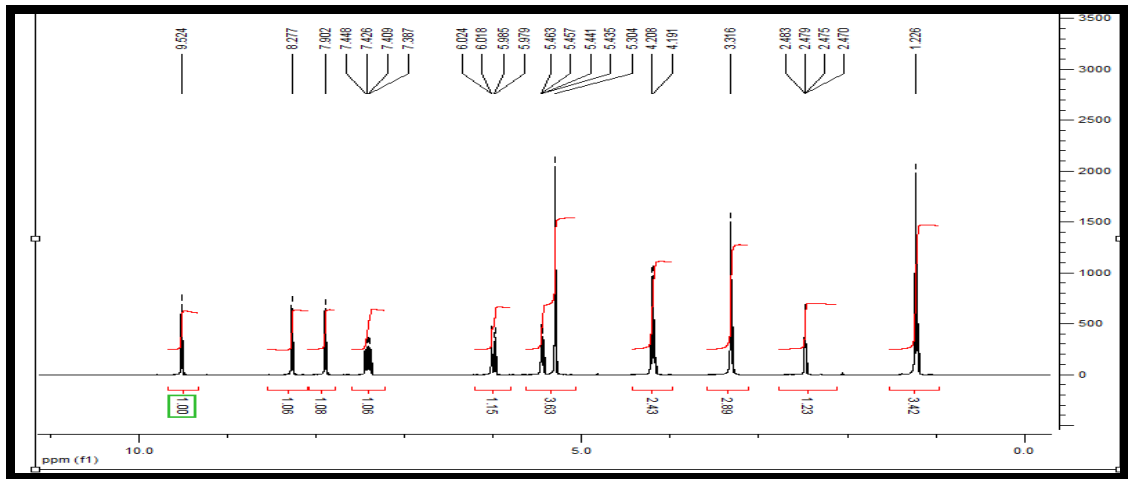
EK-1.191 8gj Bileşığının <sup>1</sup>H NMR spektrumu



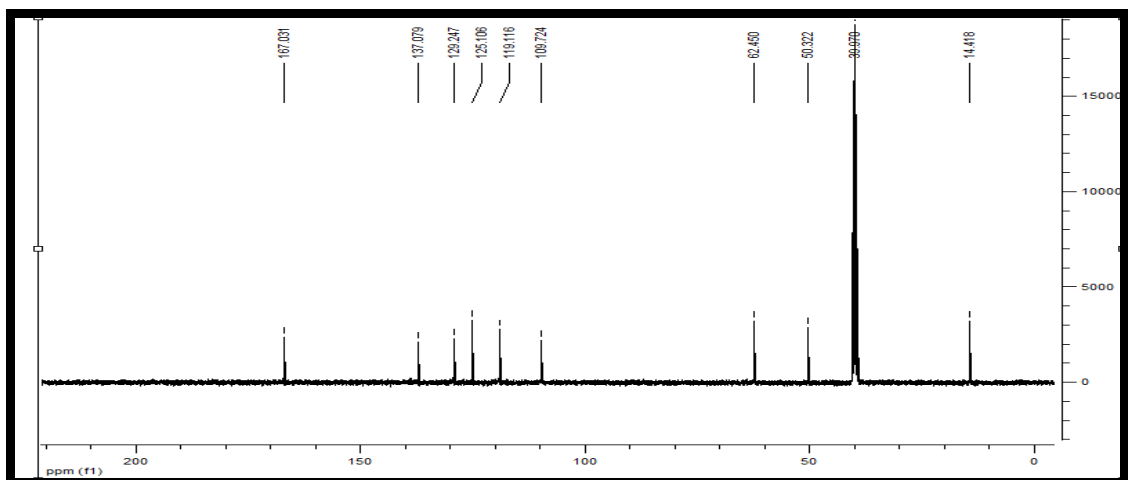
EK-1.192 8gj Bileşığının <sup>13</sup>C NMR spektrumu



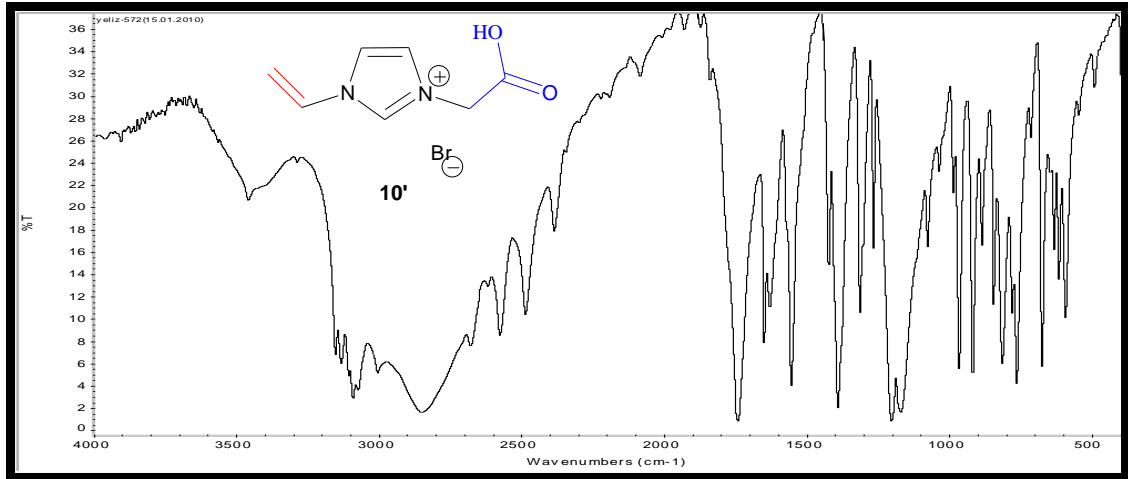
EK-1.193 10 Bileşiminin IR spektrumu



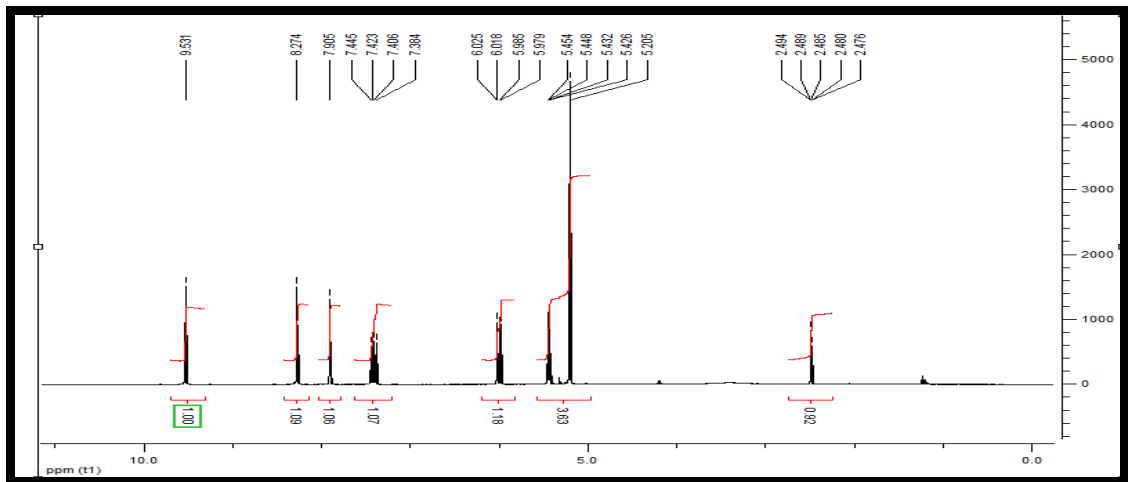
EK-1.194 10 Bileşiminin <sup>1</sup>H NMR spektrumu



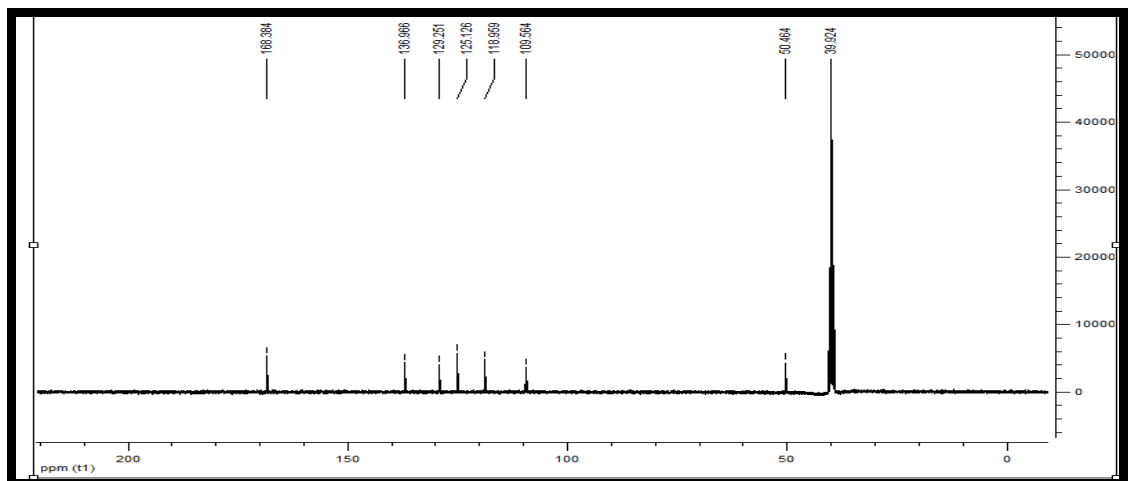
EK-1.195 10 Bileşiminin <sup>13</sup>C NMR spektrumu



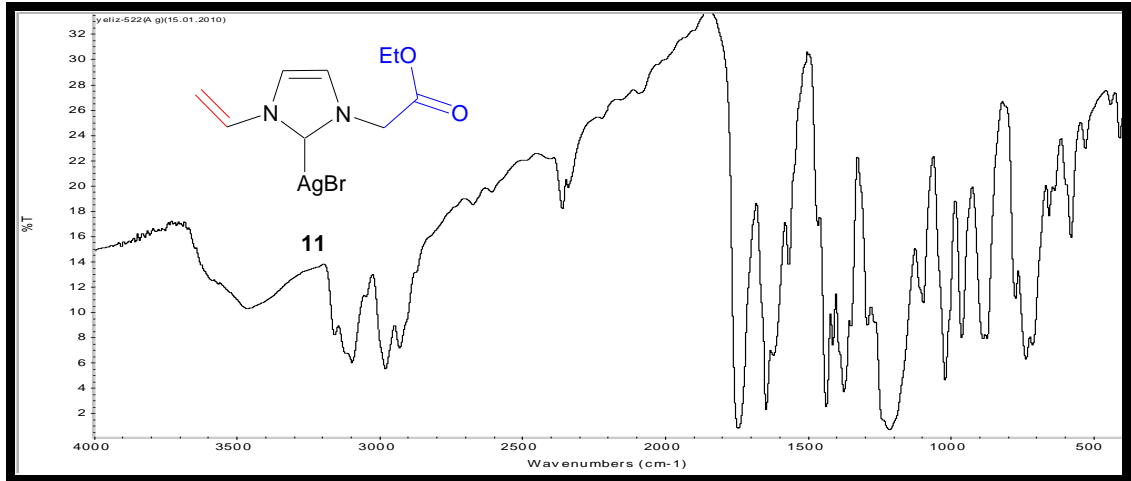
EK-1.196 10' Bileşiminin IR spektrumu



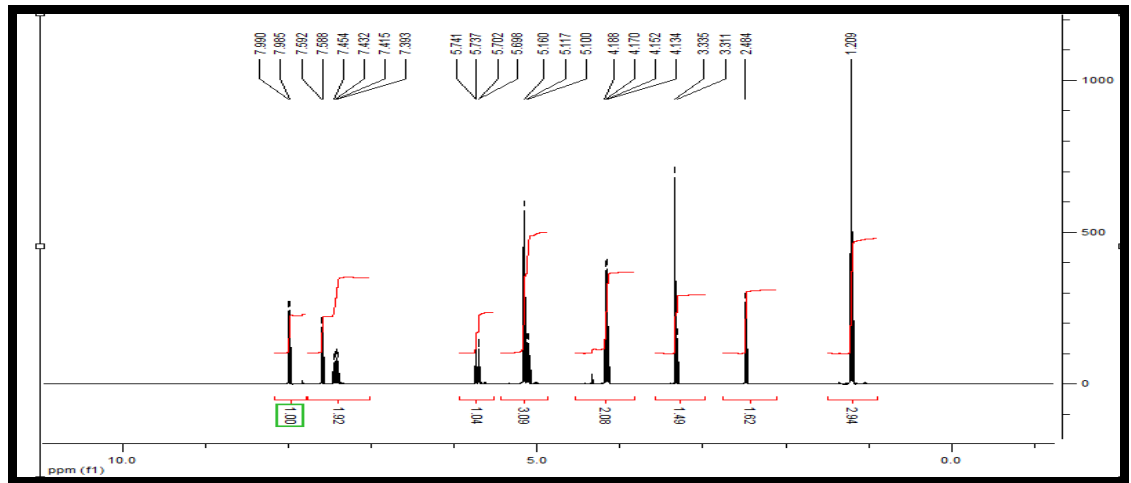
EK-1.197 10' Bileşiminin <sup>1</sup>H NMR spektrumu



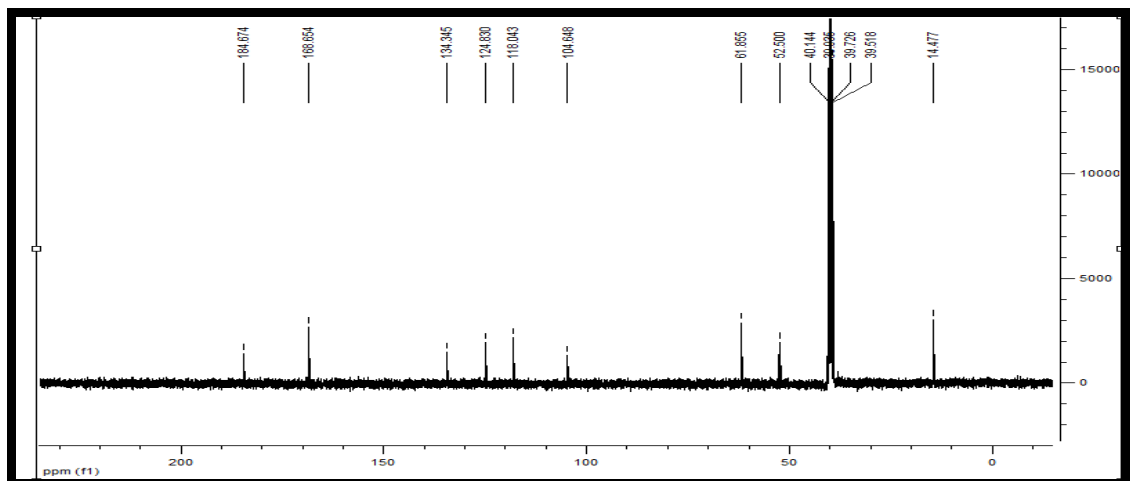
EK-1.198 10' Bileşiminin <sup>13</sup>C NMR spektrumu



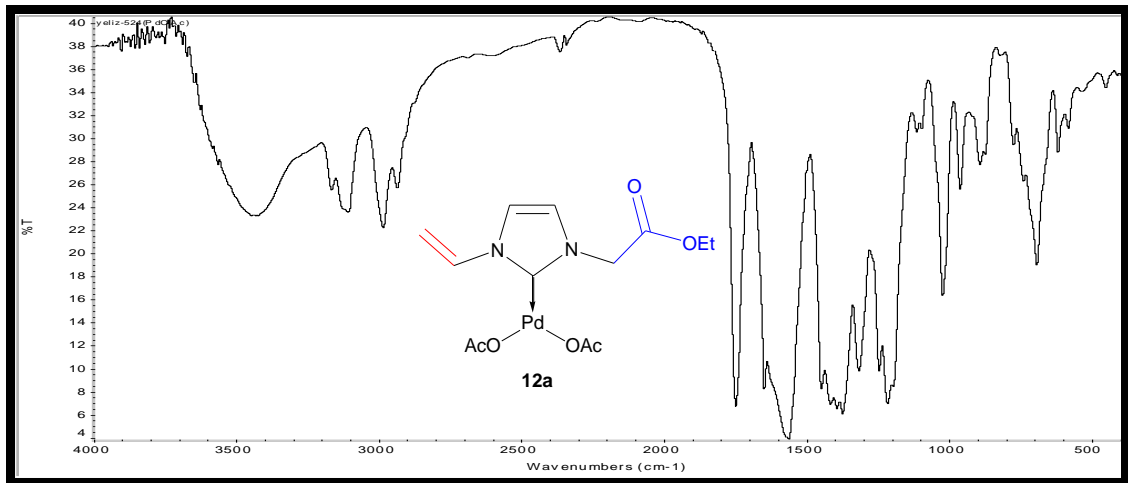
EK-1.199 11 Bileşiminin IR spektrumu



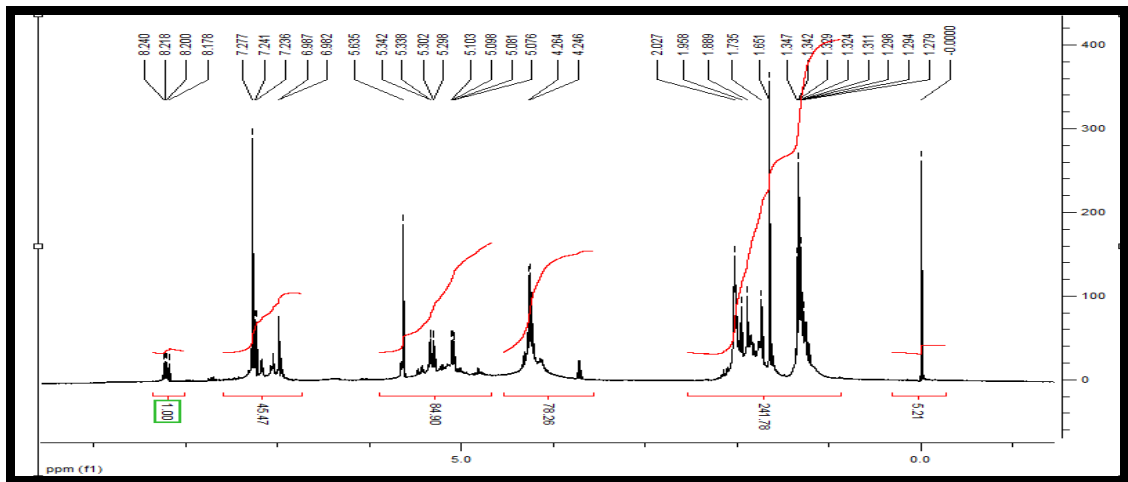
EK-1.200 11 Bileşiminin <sup>1</sup>H NMR spektrumu



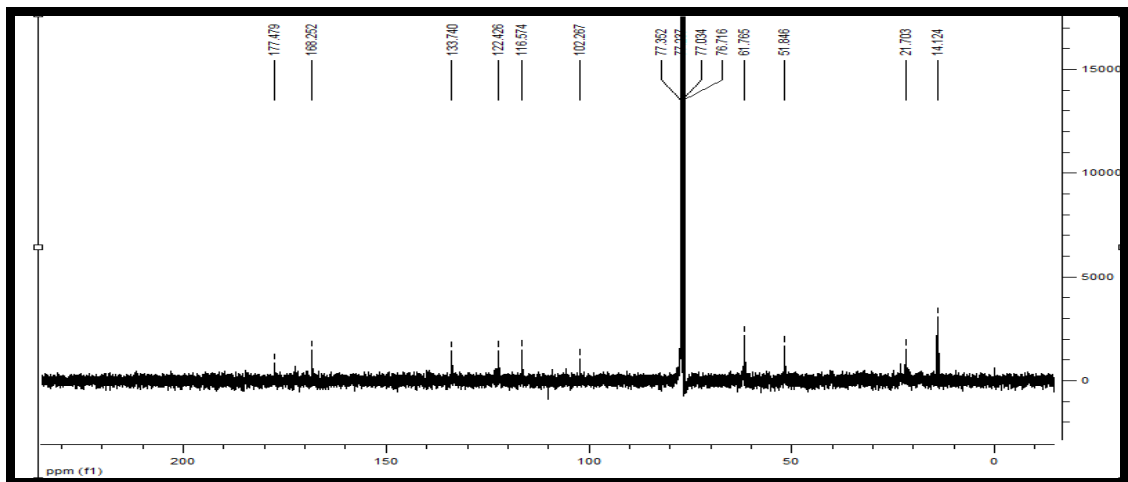
EK-1.201 11 Bileşiminin <sup>13</sup>C NMR spektrumu



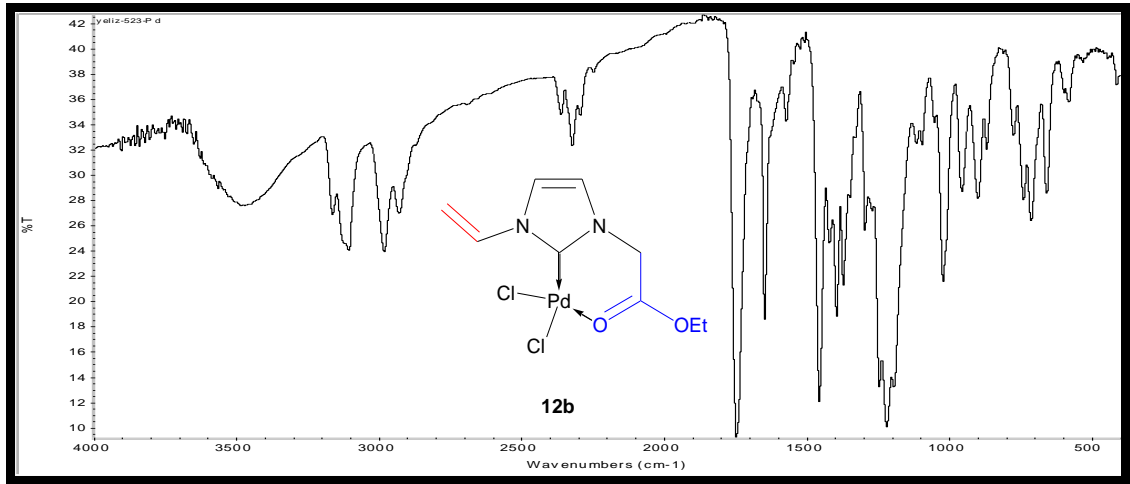
EK-1.202 12a Bileşğinin IR spektrumu



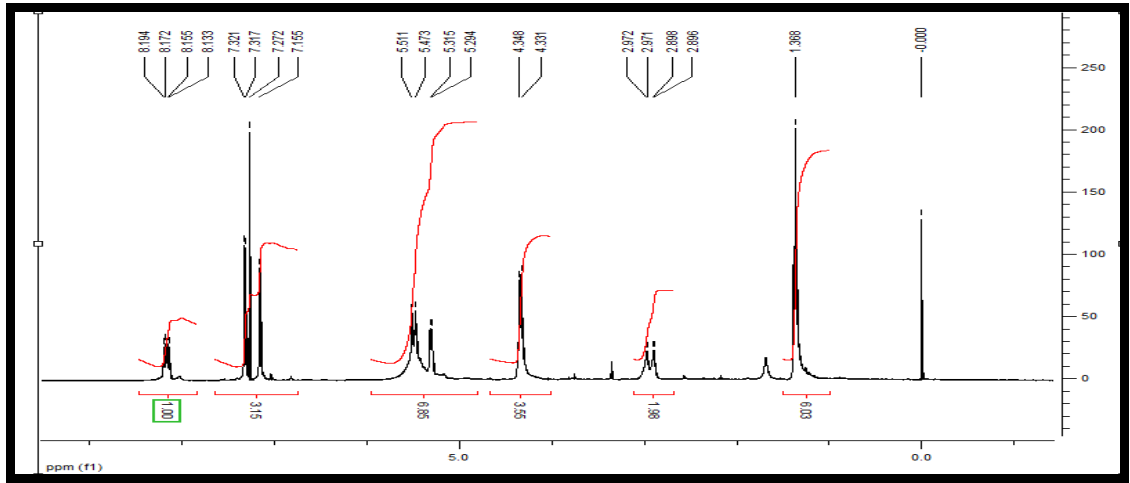
EK-1.203 12a Bileşğinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu



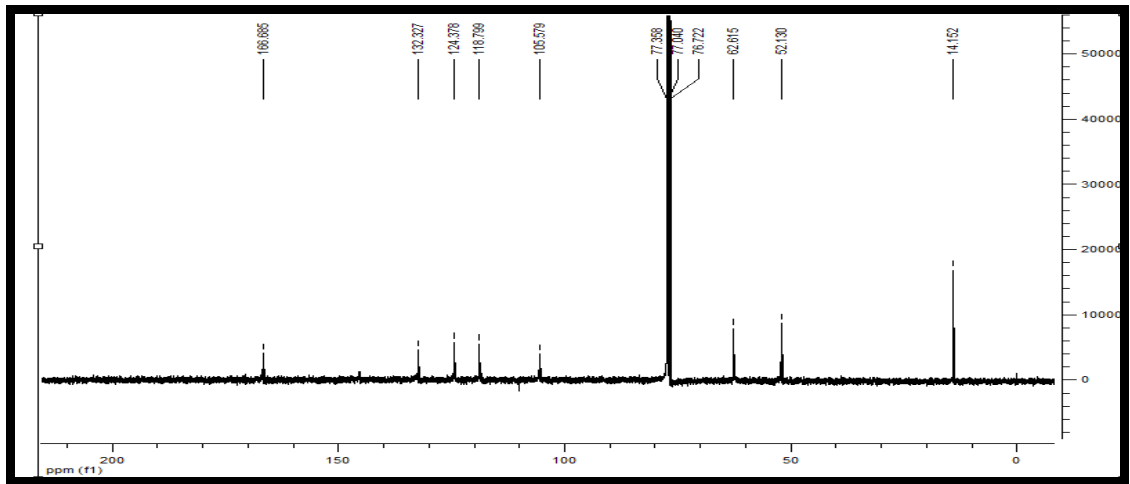
EK-1.204 12a Bileşğinin <sup>13</sup>C NMR spektrumu



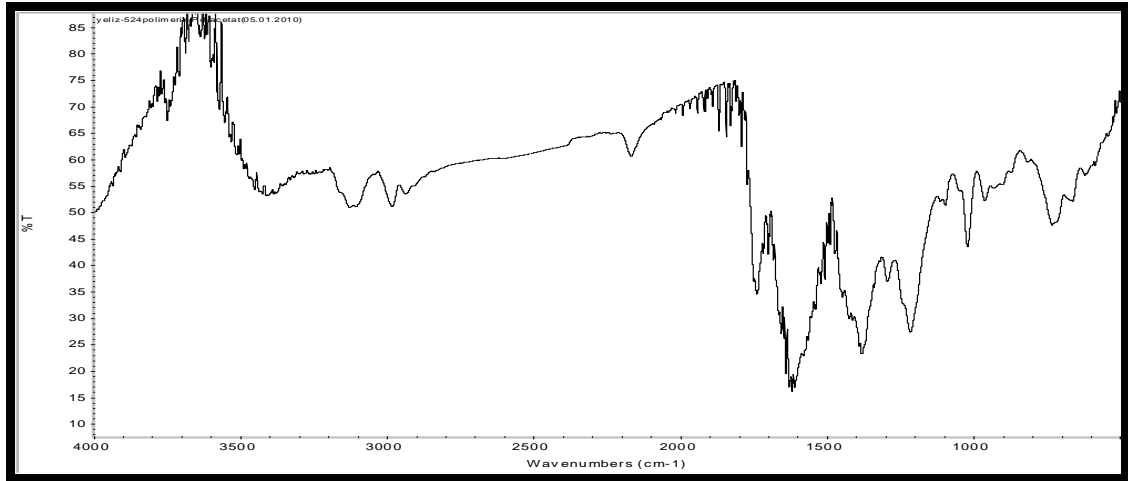
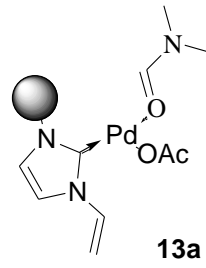
EK-1.205 12b Bileşiminin IR spektrumu



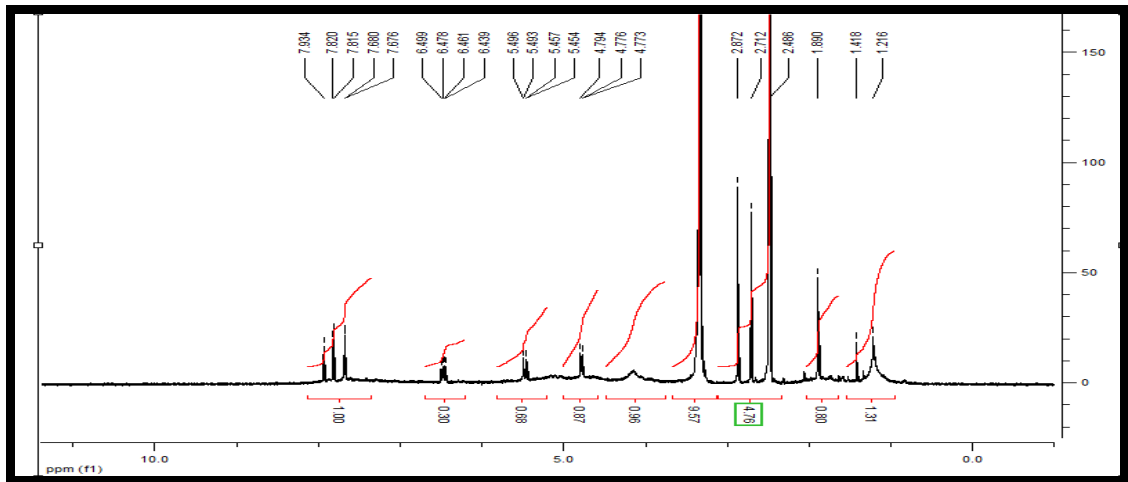
EK-1.206 12b Bileşiminin <sup>1</sup>H NMR spektrumu



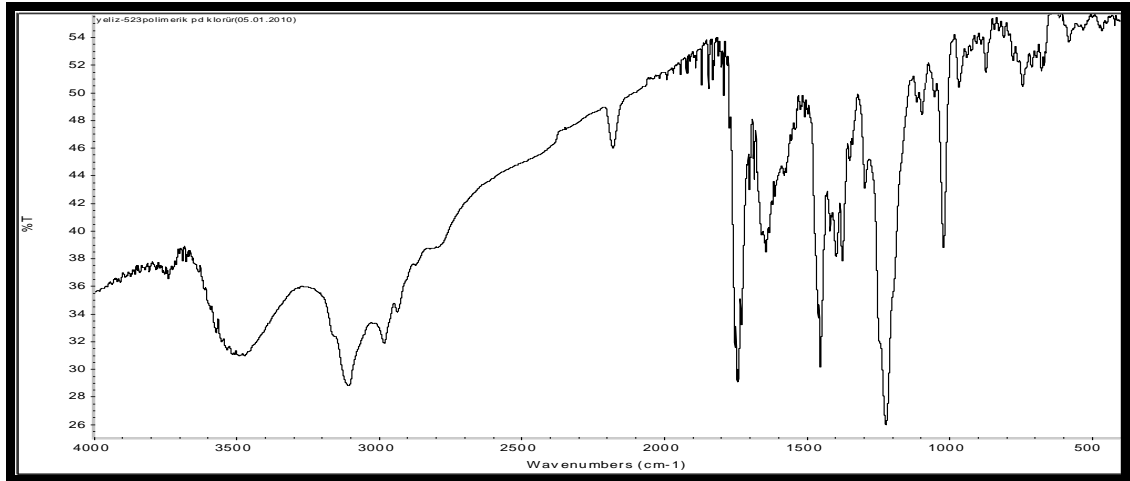
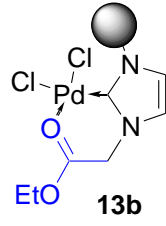
EK-1.207 12b Bileşiminin <sup>13</sup>C NMR spektrumu



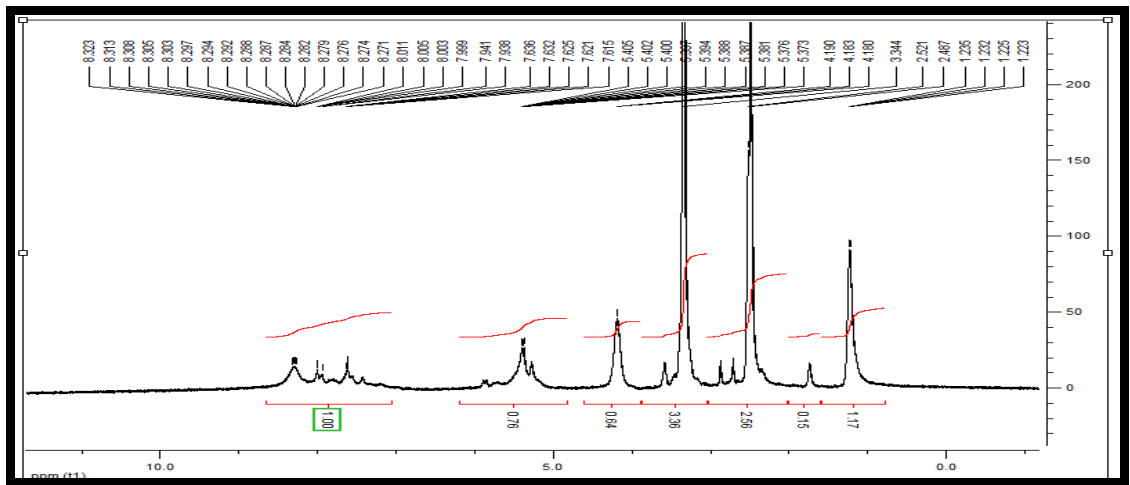
EK-1.208 13a Bileşğinin IR spektrumu



EK-1.209 13a Bileşğinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu



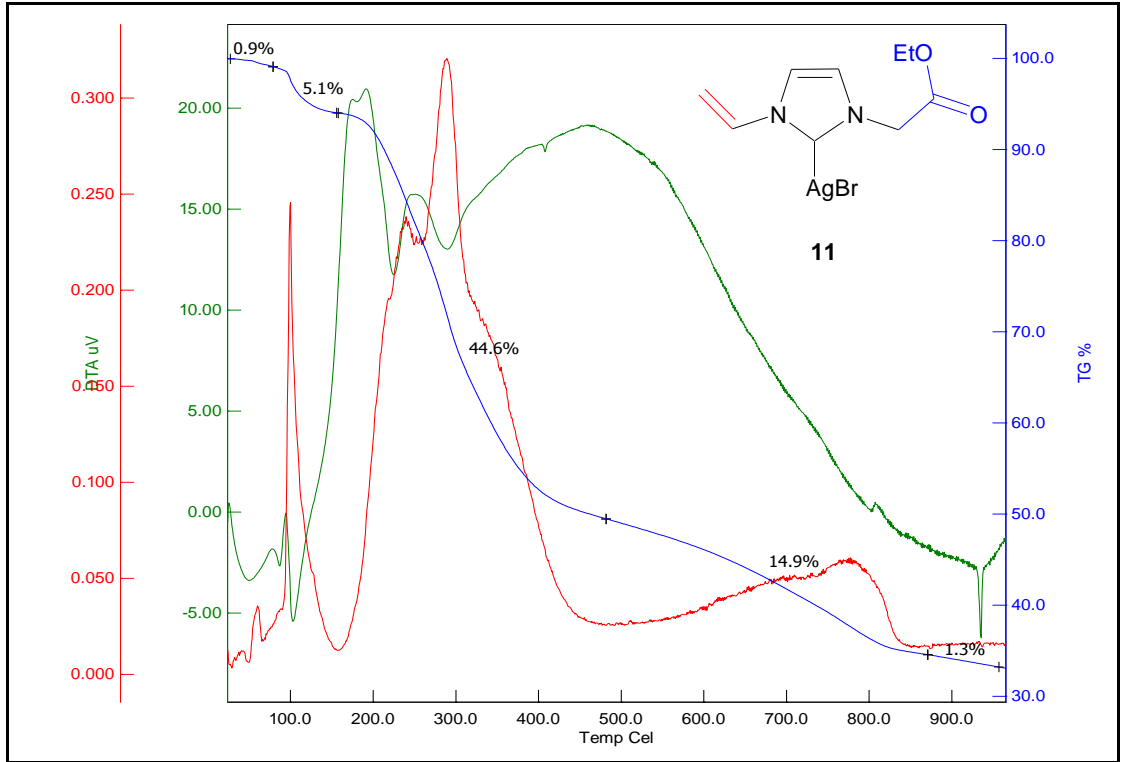
EK-1.210 13b Bileşinin IR spektrumu



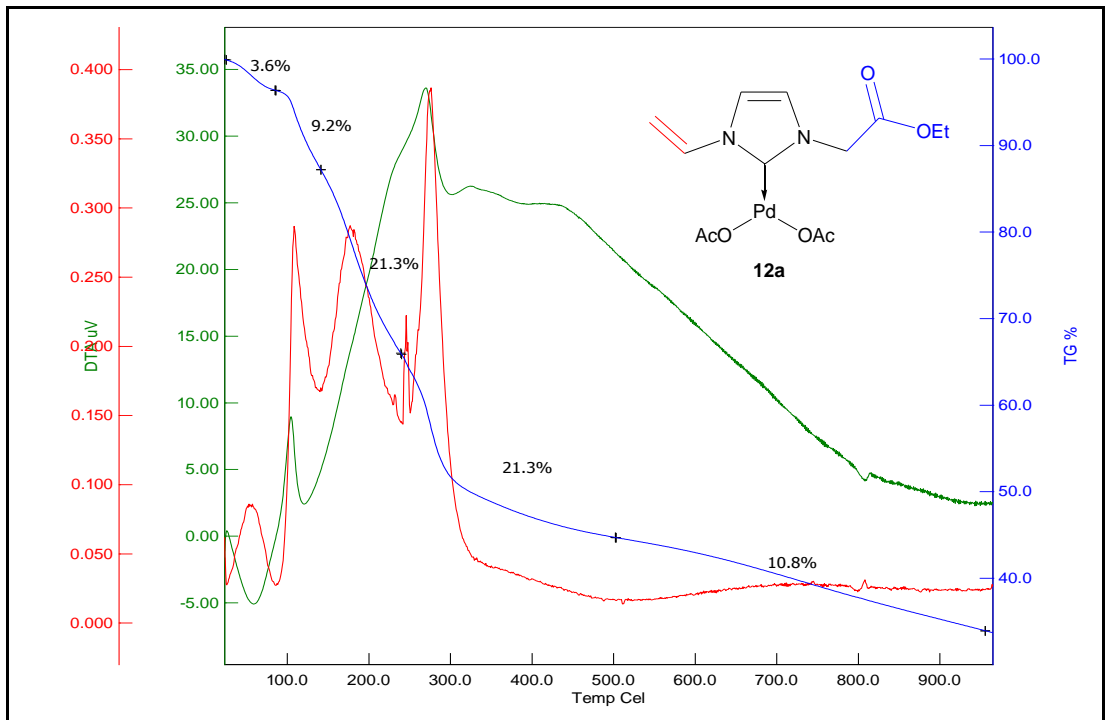
EK-1.211 13b Bileşinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu



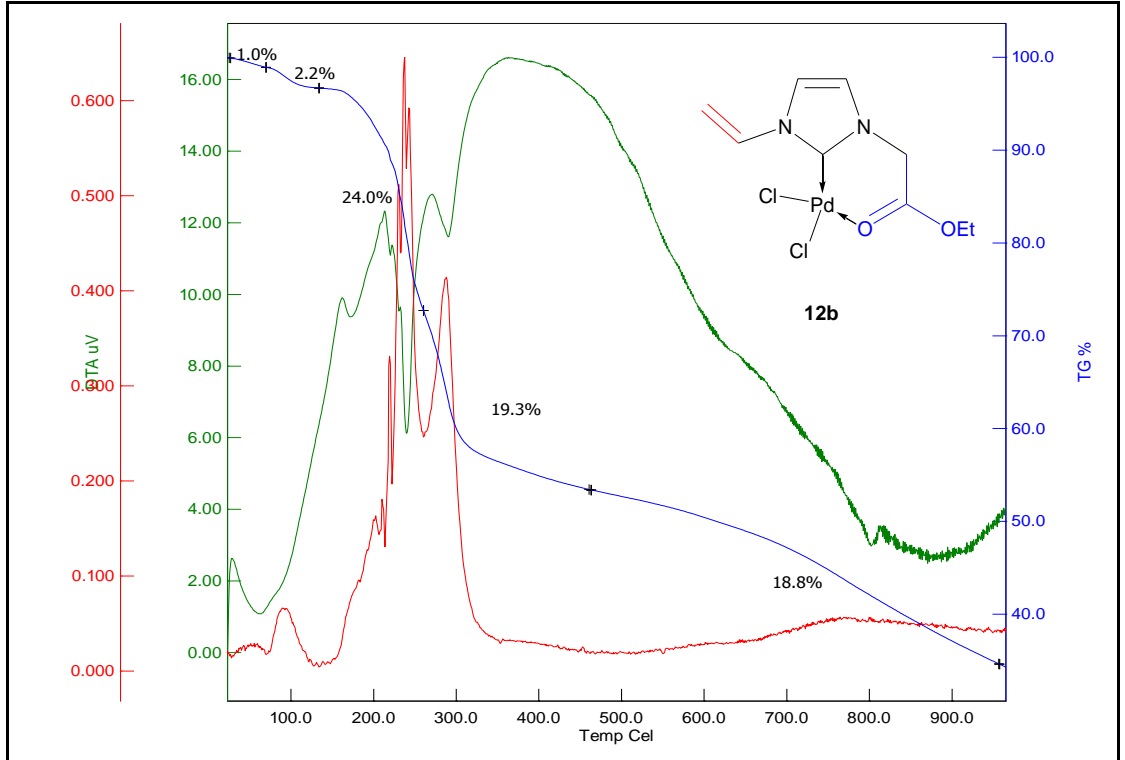
## Ek-2: Çalışmada yer alan bileşiklerin TGA Spektrumları



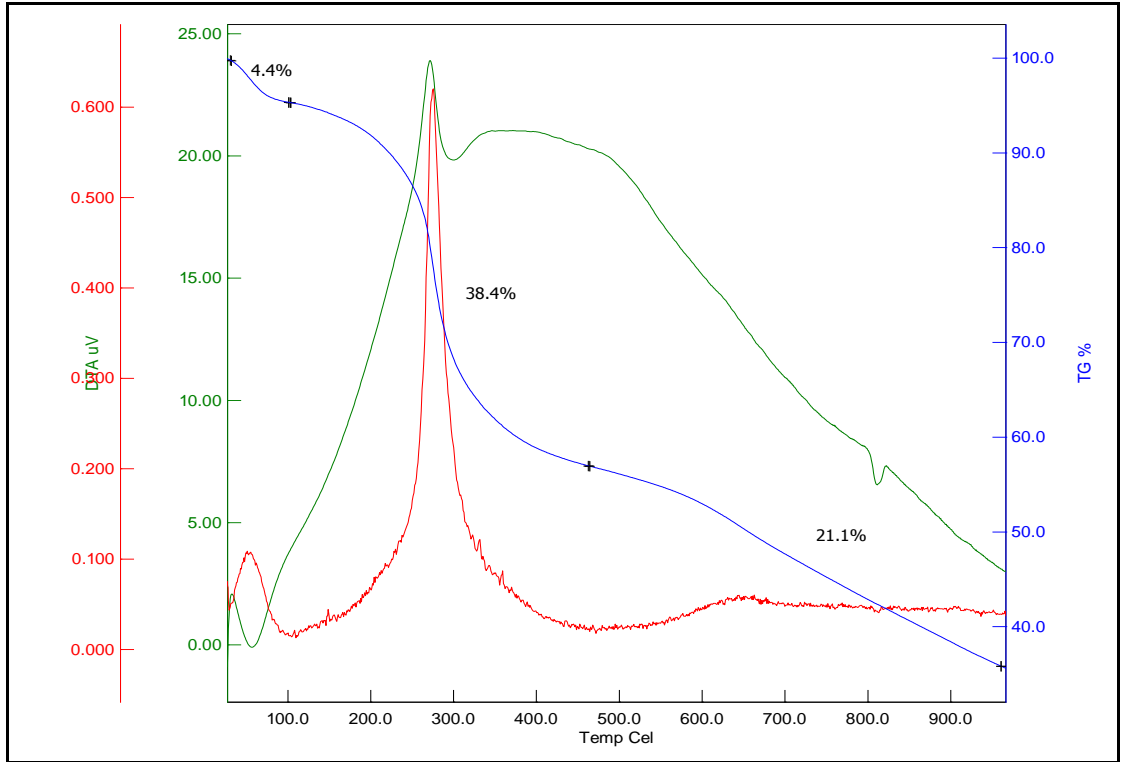
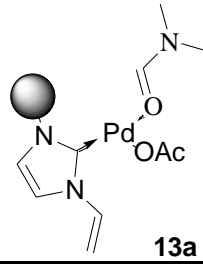
EK-2.1 11 Bileşğinin TGA spektrumu



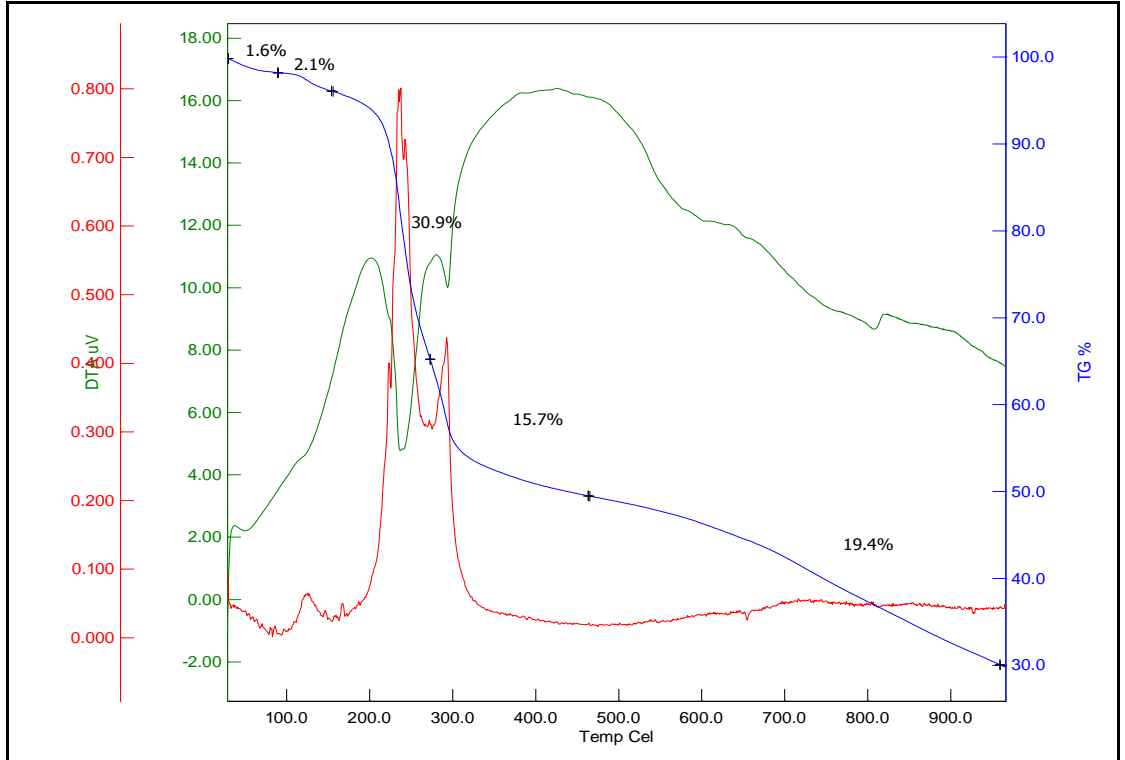
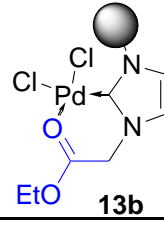
EK-2.2 12a Bileşğinin TGA spektrumu



**EK-2.3 12b** Bileşiginin TGA spektrumu



**EK-2.4 13a** Bileşğinin TGA spektrumu



**EK-2.5 13b** Bileşinin TGA spektrumu

<b>ÖZGEÇMİŞ</b>	
Adı ve Soyadı	Yeliz ULAŞ (FATURACI)
Doğum Yeri ve Tarihi	Hazro, 1978
Yabancı Dili	İngilizce
Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)	
Lise	Bursa Çınar Lisesi, 1997
Lisans	U.Ü. Fen-Edebiyat Fak. Kimya Bölümü, 2001
Yüksek Lisans	U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 2004
Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl	U.Ü. Fen-Edebiyat Fak. Kimya Bölümü, 2002- Devam ediyor
İletişim (e-posta)	yfaturaci@uludag.edu.tr