

**KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

DİKARBONİL DOYMAMIŞ FERROSEN TÜREVLERİ SENTEZİ

SELİM GEMİCİ

EYLÜL 2005

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürünün onayı.

Prof. Dr. M.Yakup ARICA

Müdür

Bu tezin Yüksek Lisans Tezi olarak kimya Anabilim Dalı standartlarına uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Mustafa YİĞİTOĞLU

Ana Bilim Dalı Başkanı

Bu tezi okuduğumuzu ve Yüksek Lisans Tezi olarak bütün gerekliliklerini yerine getirdiğini onaylarız.

Doç. Dr. Özdemir DOĞAN

Yrd. Danışman

Yrd. Doç. Dr. Adnan BULUT

Danışman

Jüri Üyeleri

Prof.Dr. Mustafa YİĞİTOĞLU

Yrd. Doç. Dr. Adnan BULUT

Yrd. Doç. Dr. Mustafa TOMBUL

ÖZET

DİKARBONİL DOYMAMIŞ FERROSEN TÜREVLERİ SENTEZİ

GEMİCİ, Selim

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Adnan BULUT

Yrd Danışman: Doç. Dr. Özdemir DOĞAN

Eylül 2005, 58 Sayfa

Ferrosen günümüzün modern sentetik benzen'i olarak kabul edilen bir bileşiktir. Yeni türevleri özellikle organik ve anorganik kimyacılarının ilgisini çekmektedir. Bu çalışmada daha önce sentezlenmemiş dikarbonil doymamış ferrosen türevleri sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin sentezi için Friedel-Crafts açilleme methodu kullanılmıştır. Friedel Crafts açilleme reaksiyonlarında lewis asit olarak etil alimünyum diklorür, EtAlCl_2 , kullanılmıştır. Bu türevler için EtAlCl_2 katalizörü ilk defa bizim çalışmamızda kullanılmıştır. Bileşiklerin tanımlanmasında spektroskopik yöntemler uygulanmıştır (^1H nmr, ^{13}C nmr, IR).

Anahtar Kelimeler : Lewis asit, ferrosen, organik sentez, doymamış bileşikler, Friedel-Crafts.

ABSTRACT

THE SYNTHESIS OF DICARBONYL UNSATURATED FERROCENE DERIVATIVES

GEMİCİ, Selim

Kırıkkale University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry, M.Sc. Thesis

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Adnan BULUT

Co- Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Özdemir DOĞAN

September 2005, 58 Pages

Ferrocene is known as a modern synthetic benzene. Especially organic and inorganic chemists are interesting with the new derivatives of it. In this work, dicarbonyl unsaturated ferrocene derivatives have been synthesized. In those synthesis, the Friedel-Crafts acylation method was used for this purpose. Ethyl aluminium dichloride, EtAlCl_2 , was used as a Lewis acid in these acylation reactions. In order to synthesize these derivatives, EtAlCl_2 catalyst was used as a first time in our work. In the identification of the synthesized compounds, the spectroscopic methods were applied (^1H nmr, ^{13}C nmr, IR).

Keywords: Lewis acid, ferrocene, organic synthesis, unsaturated compounds, Friedel-Crafts.

TEŞEKKÜR

Bu tezin hazırlanmasında yol gösteren, her zaman destek olan ve bu çalışmayı yapmama imkan tanıyan danışman hocam saygıdeğer Yrd. Doç. Dr. Adnan BULUT, saygıdeğer hocam Prof.Dr. Mustafa YIĐITOĐLU ve saygıdeğer hocam Doç. Dr. Özdemir DOĞAN'a teşekkür ederim. Desteęini esirgemeyen sevgili eőim Makine Yük .Müh. Sümeyya GEMİCİ'ye ve fedekarlıklarından dolayı aileme buradan teőekkürü bir borę biliyorum. Bu çalışma Kırıkkale Üniversitesi Kimya Araştırma Laboratuarlarında ve ODTÜ Kimya Bölümü Organik Kimya Laboratuarında gerçekleştirilmiştir.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER.....	vi
KISALTMALAR.....	ix
1.GİRİŞ.....	1
1.1 Ferrosen'in Uygulama Alanları.....	5
1.2 Friedel-Crafts Açılması.....	6
1.2.1 Ferrosen'in Friedel-Crafts Açılması.....	8
1.3 α - β Doymamış Karbonil Bileşikleri.....	9
1.3.1 Bazı Önemli Enon Tepkimeleri.....	11
1.4 α - β Doymamış ve Doymuş Ferrosenil Keton Bileşiklerinin Eldesi.....	12
1.4.1 Watt Grubunun Yaptığı Çalışmalar.....	13
1.4.2 Doğan Grubunun $\text{EtAlCl}_2/\text{Me}_3\text{Al}$ Katalizörü ile Enone Sentezi.....	16
1.4.3 Mannih Reaksiyonu ile Akriloyil Ferrosen Sentezi.....	18
1.4.4 Akriloyil Ferrosenin Nötral Alüminyum ile Dehidroklorinasyon Üzerinden Tepkimeleri.....	18
1.4.5 Aldol Kondenzasyonu ile α,β -Doymamış Karbonil Bileşikleri sentezi.....	19

1.5 Dikarbonil Diferrosenil α,β - Doymamış Ferrosen Bileşiklerinin Sentezi.....	20
1.5.1 1,2 Diferroseniletlen'in sentezi.....	21
1.5.1.1 Sugiyama and Tetei'nin Başarısız 1,2-Diferroseniletlenin Sentezi.....	21
1.5.1.2 Yamakawa ve Moore' un 1,2-Diferrosenoiletlen Sentezi.....	23
1.6 Doymuş Dikarbonil Diferrosenil Keton Bileşikleri Sentezi	24
1.6.1 1,2-Diferrosenoiletan Sentezi (n = 2).....	25
1.7 Enonların Kullanım Alanları.....	28
2.MATERYAL YÖNTEM.....	29
3.ARAŞTIRMA BULGULARI.....	30
3.1 Diferrosenil Eten Sentezi.....	30
3.2 Itakonil Ferrosen Sentezi.....	33
3.3 1,2 Diferrosenil Etan (Süksinil Ferrosen) Sentezi.....	34
3.4 1,3 Diferrosenil Propan (Glutaril Ferrosen) Sentezi.....	34
3.5 1,4 Diferrosenil Butan (Adipoil Ferrosen) Sentezi.....	35
4.SONUÇ VE TARTIŞMA.....	36
KAYNAKÇA.....	42
EKLER.....	46

ŞEKİLLER

Şekil 1 Çeşitli Metalosenler.....	2
Şekil 2 Ferrosen'in Demir ile Bağ Gösterim.i.....	2
Şekil 3 Ferrosen'in Sentezi.....	3
Şekil 4 Ferrosenofanların Yaklaşık Gösterimi.....	5
Şekil 5 Bazı Ferrosenofan Türevleri.....	5
Şekil 6 Freidel-Craft Açılması ile Keton Sentezi.....	7
Şekil 7 Diaril Ketonun Eldesi.....	8
Şekil 8 Ferrosen'in Açılması.....	8
Şekil 9 Ferrosen Türevlerinin Hazırlanışı.....	9
Şekil 10 Enone Hibriti.....	10
Şekil 11 Doymamış Ferrosenler.....	12
Şekil 12 Doymuş Dikarbonil Ferrosen.....	12
Şekil 13 Friedel-Craft açılması ile Enon Sentezi.....	13
Şekil 14 Watt Grubu Çalışmaları.....	14
Şekil 15 Watt Grubu Krotonoil ve Sınamoil Sentezi.....	15
Şekil 16 Metakriloyil Ferrosen Sentezi.....	16
Şekil 17 Doğan Grubu Sentezleri.....	17
Şekil 18 Hauser Grubu Akriloyil Ferrosen Sentezi.....	18
Şekil 19 Nötral Alümina ile Akriloyil Ferrosen Sentezi.....	18
Şekil 20 Nötral Alümina ile Dikrotonilferrosen Sentezi.....	19
Şekil 21 Claisen-Schmidth Kondenzasyonu.....	19
Şekil 22 Aldol Kondenzasyonu.....	20

Şekil 23 Dibenzoiletan Sentezi.....	21
Şekil 24 Sugiyama ve Tetei'nin Fumaril Klorür ile Sentezi	22
Şekil 25 Sugiyama ve Tetei'nin Strakonil Klorür ile Sentezi.....	22
Şekil 26 Yamakawa ve Moore Sentezi.....	23
Şekil 27 Itakonil Ferrosen.....	24
Şekil 28 Doymuş Dikarbonil Diferrosenil Bileşikleri.....	24
Şekil 29 Saegusa Sentezi.....	25
Şekil 30 Ellis Grubu Diferroseniletan Türevi Sentezi.....	26
Şekil 31 Ellis Grubu Diferroseniletan Sentezi.....	26
Şekil 32 Geise Grubu Diferroseniletan Türevi Senrezi.....	27
Şekil 33 Diferroseniletan Türevi Senrezi.....	27
Şekil 34 Diferrosenilhekzen Türevi Sentezi.....	27
Şekil 35 Ferrosenil Enonların Kullanımı.....	28
Şekil 36 Doğan Grubu Akriloyilferrosen Sentezi.....	38
Şekil 37 Saf Ferrosen IR Spektrumu.....	47
Şekil 38 Akriloyil Ferrosen ¹ H nmr Spektrumu.....	48
Şekil 39 1,2 Diferroseniletan ¹ H nmr Spektrumu.....	49
Şekil 40 1,2 Diferroseniletan IR Spektrumu.....	50
Şekil 41 Itakonil Ferrosen'in IR Spektrumu.....	51
Şekil 42 Itakonil Ferrosen'in ¹ H nmr Spektrumu.....	52
Şekil 43 Süksinilferrosen'in ¹ H nmr Spektrumu.....	53
Şekil 44 Glutaril Ferrosen'in ¹ H nmr Spektrumu.....	54
Şekil 45 Glutaril Ferrosen'in ¹³ C Spektrumu.....	55
Şekil 46 Adipoyil Ferrosen'in IR Spektrumu.....	56
Şekil 47 Adipoyil Ferrosen'in ¹ H nmr Spektrumu.....	57

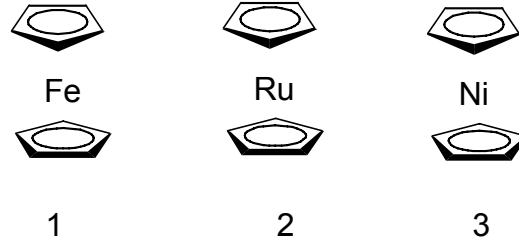
Şekil 48 Adipoyil Ferrosen'in ^{13}C Spektrumu.....	58
--	----

KISALTMALAR

Ir	: Kırmızı Ötesi
Nmr	: Nükleer Magnetik Rezonans
Uv	: Mor Ötesi
EtAc	: Etil Asetat
Hek	: Hekzan
İtk	: İncetabaka
Ppm	: Milyonda bir
Nm	: Nanometre

1. GİRİŞ

Ferrosen'in (I) ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, disiklopentadienildemir) ilk bulunuşu ve yapı karakterizasyonunun belirlenmesi 1950'li yılların başında olmuştur^(1,2). Birbirinden bağımsız iki grup tarafından yapılmış ve 1950'lerin başında açıklanmıştır. Bundan sonra da organometalik bileşiklerde d blok metal karbon bağlarıyla ilgili çalışmalara büyük ilgi gösterilmiştir. 1950'lerden önce sadece birkaç d blok organometalik sentez ve karakterizasyonu üzerine çalışma olmuş iken ferrosenin bulunmasının ardından bu alana oldukça fazla sayıda araştırma kaymıştır. Ferrosenin 1951 de bulunuşundan sonra benzer aromatik bileşiklerde bulunmuştur. Bu bileşiklere metalosen adı verildi. Metalosenler 5,6,7 ve 8 halkalı yapıda zirkonyum, mangan, kobalt, nikel, krom ve uranyum gibi metallerin sentezinden elde edildi. Örnek olarak rutesen (2) ve Bis(siklopentadienil)nikel (3) verilebilir (Şekil 1). Ferrosenin dışındaki disiklopentadienil türevleri çok kararlı aromatik bileşikler değildir. Asite , baza ve neme karşı hassas bileşiklerdir. Bu yüzden bu bileşiklerin yeni türevlerini yapılması pek çalışılmamıştır. Ferrosen bileşiği günümüzün modern sentetik benzeni olarak kabul edilmektedir. Organometalik bileşiklerin yapısını kimyasal metodlarla ortaya çıkarmak oldukça zordu. NMR ve tek kristal X-ray diffraksiyonunun 1950'lilerde kullanımına kadar bu yapıların çözelti içindeki yapısal durumları ve katı haldeki durumlarıyla ilgili önemli sonuçlar elde edilememiştir.



Şekil 1. Çeşitli Metalosenler

Ferrosen sarı renkli ve organometalik , $C_{10}H_{10}Fe$, bir bileşiktir. 1951'de bulunduğu zaman bileşiğin yapısı üzerinde bilim adamları kesin bir görüş oluşturamamışlardı ve divalent demir atomunun siklopentadienil halka ile 2 tane Fe-C bağı yaptığı düşünülüyordu. Ancak daha sonraki çalışmalarla Fe atomunun etrafında sandviç yapıda 2 adet 5'li halkadan oluştuğu ortaya çıkarılmıştır.

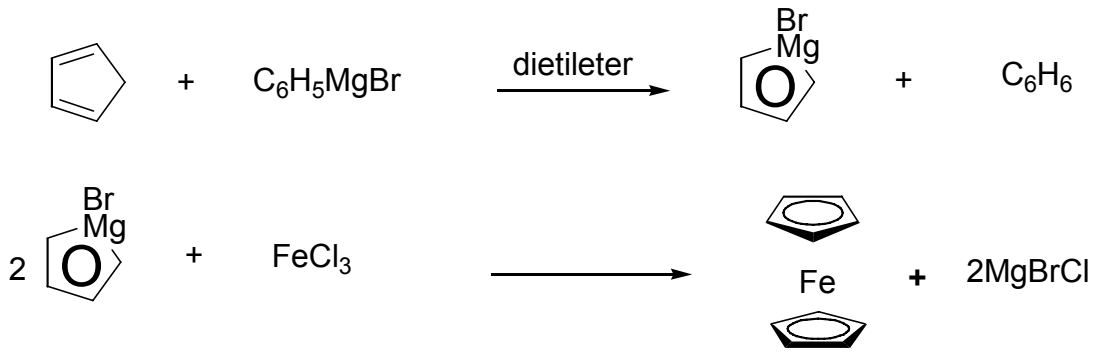


Şekil 2. Ferrosenin Demir ile Bağlarının Gösterimi

Ferrosen'in sandviç yapısı 1954 yılında IR, NMR ve X-ray ile yapılan çalışmalarla tespit edilmiştir. Daha sonra dünyanın her tarafında organometalik bileşiklerle ilgili bir çok çalışma yapılarak oldukça önemli aşamalar kaydedilmiş ve 1974 yılında Ernst Fisher ve Geoffrey Wilkinson'a bu alandaki başarılarından dolayı Nobel ödülü verilmiştir.

Siklopentadien, fenil magnezyum bromür ile grignard siklo pentadien vermek üzere tepkimeye girer. Bu reaksiyon basit olarak diğer asid baz

reaksiyonları gibi değildir. Siklopentadien'deki hidrojen atomları, benzendeki hidrojen atomlarından daha asidiktir ve reaksiyon buna göre tamamlanır. Siklopentadienil anyonu aromatik olduğu için normal metilen hidrojen atomlarına göre siklopentadien metilen hidrojen atomları daha asidiktir. Siklopentadien Grignard bileşikliği'nin demir klorür ile reaksiyona girdiği zaman oluşan ürüne "**Ferrosen**" denir.



Şekil 3.Ferrosen'in Sentezi

Bu yüzden bu bileşikteki iyonların gösterimi 2 siklopentadienil anyonu C_5H_5^- ve demir iyonudur, Fe^{+2} . Ferrosen demir içeren bir bileşiktir ve benzen ile benzerlik gösterir. X-ray analizi ile yapılan çalışmalarda ferrosen'in, demir(II) iyonunun iki siklopentadienil halka arasında yer aldığı bir bileşik olarak tanımlanmıştır. Karbon-karbon bağları arasındaki mesafe 1.40 \AA ve karbon-demir bağlarının mesafesinin hepsinde 2.04 \AA olduğu belirlenmiştir. Bu bağ demir ile halkaların varlığını gösteren en büyük delildir. Her halkadaki 5 karbon atomu demir atomuyla eşit etkileşim içindedir. Ferrosen'in her iki siklopentadien anyon halkası 6 pi elektrona sahiptir. Siklopentadienil anyonu düzenli (stabil) aromatik yapıda olduğu için

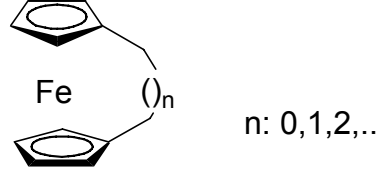
Huckel'in $4n+2$ aromatiklik kuralına uymaktadır. Benzen ile izoelektronik yapıdadır.

Ferrosen siklopentadienil demir olarakta adlandırılır. Ferrosen'in donma noktası $172-174^{\circ}\text{C}$, kaynama noktası ise 249°C 'dir. Benzen ,diethyl eter, metanol, etil alkol, gazolin, dizel yağ ve kerosen gibi organik çözeltiler içerisinde çözünür. Yüksek düzenli yapıdadır. Ferrosen zehirsiz ve asit, alkali ve ultraviole gibi unsurlarla etkileşime girmez. 400°C 'ye kadar çözünmeden kalır. Dizel yağlarla karıştırılarak kullanıldığı zamanlarda uzun süre bozunmadan kullanılır. Hidrokarbonlar arasında siklopentadien asidik ($\text{pK}_a=15.5$) yapıdadır. Potasyum hidroksit gibi kuvvetli bazlarla tepkimeye girdiğinde siklopentadien iyonları ortaya çıkar. Eğer kuvvetli baz çözeltileri elde edilmek isteniyorsa potasyum hidroksit ile birlikte çözücü tercihi önemlidir. İki uygun çözücü vardır bunlar 1,2 dimetoksietan ve dimetil sulfoksittir . Bu çözücüler polardır ve potasyum hidroksiti, potasyum ve hidroksit iyonlarına ayırır.

Bu incelemeler Ferrosen hakkında bazı sonuçlara varılmasını sağladı. Özellikle, Ferrosen aromatik bir bileşik olduğu için, elektrofilik aromatik substitution reaksiyonları (nitrolama, halojenleme, Friedel Crafts alkillemesi , açillemesi gibi) literatüre yeni türevler kazandırmış ve ferrosenin daha iyi anlaşılmasını sağlamıştır.

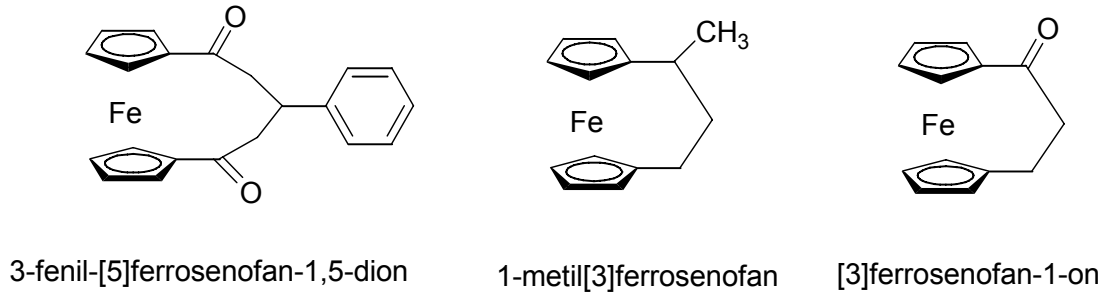
Ferrosenden bahsederken ferrosenofanlardan bahsetmeden geçmek yanlış olur. Ferrosenofan (Şekil 4) bileşikleri ise siklopentadienil gruplarının birbirine karbon köprüleri veya diğer atomlarla sayesinde bağlanmış halidir.

Ferrosenofanlar bu çalışmada önemli bir yer tutmadığı için fazla anlatılmayacaktır.



Şekil 4. Ferrosenofanların Yaklaşık Gösterimi

Ferrosenofanlar ferrosenin en çok çalışılan türevleri arasındadır. Çok farklı türevleri literatürde yerini almıştır. Örnek olarak 3-fenil-[5]ferrosenofan-1,5-dion, 1-metil[3]ferrosenofan ve [3]ferrosenofan-1-on verilebilir^(3,4,5). Şekil 5



Şekil 5. Bazı Ferrosenofan Türevleri

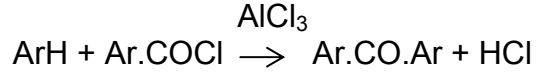
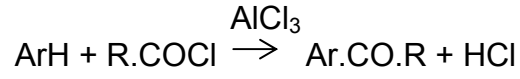
1.1 Ferrosen'in Uygulama Alanları

Roket yakıtlarında fuel katalisti olarak kullanılır, yanma hızını 1-4 katına ulaştırır, çıkış borularındaki sıcaklığı düşürür ve ısı ışımasını gibi durumlar söz konusu olmaz. Dizel oil, fuel oil, ağır ve hafif yağlarda kullanıldığında duman çıkışını önler, enerjiyi korur ve hava kirliliğini azaltır.

Dizel yağa % 0,1 Ferrosen ilave etmek yağ sarfiyatını %10-14, duman çıkışını %30-70 azaltır ve % 10 daha fazla güçlendirir. Etrafa herhangi bir olumsuz geri dönüşümü olmaz. Fuel oil'in günümüz koşullarında bu kadar kullanışlı olmasında ferrosen'in önemli katkıları vardır. Koruyucu ve düzenleyici olarak kullanılır. Polimerin yumuşama noktasını, sıcaklık dayanıklılığını, plastik ve selülozik özelliğini artırır. Polipropen, poliester gibi polimerik malzemelerin ultraviole ışımalarına karşı dayanıklılığını artırır. Işıklandırma hassasiyetinde olan malzemelerde kullanılır, film üzerinde gümüş ile yer değiştirir. Geniş skalalı devre tahtalarının yapımında kullanılır, 4 kat daha fazla ışık hassasiyeti vardır, doğrulama hassasiyetini artırır, basit bir teknolojiye sahiptir ve kirliliği azaltır. Foto hassasiyet katalisti olduğu için foto kimyasal plastik filmlerin çözünmesini artırır, beyaz kirlenmeyi azaltır. Anti kanser, antibiyotik ve kan toniği gibi ilaçların yapımında kullanılır. Gübre yapımında kullanılır. Kaliteli karbonil selüloz yapımında kullanılır. Biyokimyasal ve analitik madde olarak kullanılır.

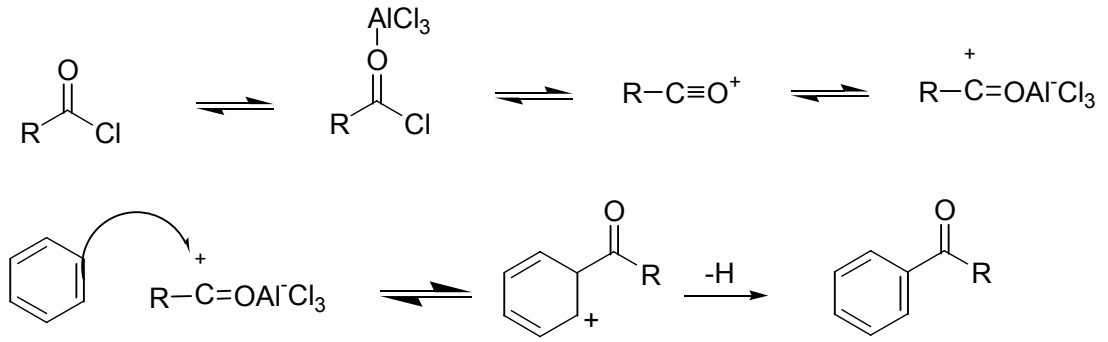
1.2 Friedel Crafts Açılması

Friedel Crafts açılması⁽⁶⁾ aril ketonların hazırlanmasında en önemli metotlardan biridir. Oldukça geniş alanlarda kullanılır. Sadece açıl halojenürlerde değil karboksilik asitler, anhidridler ve ketonlarda da kullanılır. Alimünyum klorür'ün bulunduğu ortamlarda aromatik hidrokarbonlarla, anhidrid veya karboksilik asid klorür reaksiyonları yüksek verimlerde aromatik ketonlar oluştururlar:



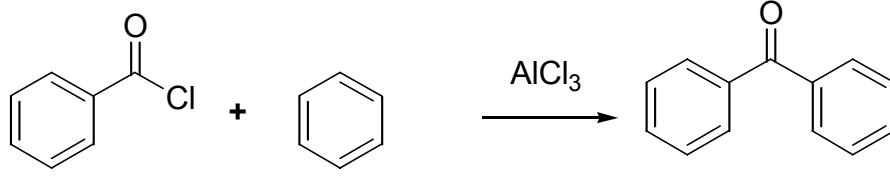
Şekil 6. Friedel-Craft Açılması ile Keton Sentezi

Friedel-Crafts açılma reaksiyon mekanizması, elektrofilik etkilerden dolayı asilyum ionlu asid klorürler kullanılarak aşağıda gibi olur.



Şekil 6. Friedel-Craft Açılmasının Mekanizması

Lewis asitleri katalizör olarak kullanılırlar. Fakat açılma içerisinde her mol madde için 1molden fazla kataliste gerek vardır çünkü 1 mol maddedeki oksijenle bağ yapar. 1:1 oranında hazırlanan karışımdan sonra aromatik bileşik ilave edilir. Halkalı yapı içeren sistemlerin reaksiyonları oldukça başarılıdır. Piridin ve quinolin dışında furan, tiofen, piren ve piroller verimli reaksiyonlar yaparlar. Saf ürün ve yüksek verimlilikte reaksiyon veren açılma reaksiyonlarından biriside diaril keton sentezidir. Örnek olarak benzofenonun sentezi verilebilir.

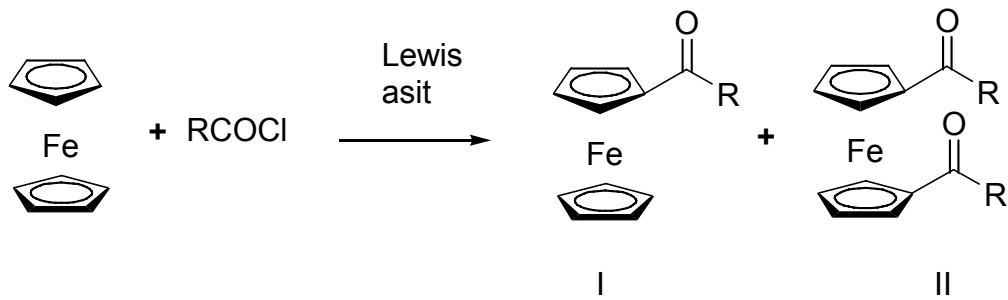


Şekil 7. Diaril Ketonun Eldesi

Buradaki fazla miktardaki benzen geri soğutuculu reaksiyonlarda hem giriş maddesi hemde çözücü olarak kullanılır. Karışım daha sonra buz ile etkileşime bırakılarak soğutulur ve alimünyum klorür'e hidroklorik asit ilave edilerek alimünyum tuzlarının sıvı hale geçmesi sağlanır. Ketonik reaksiyon ürünü yıkanarak ayrılır ve çözücü distilasyonu ile organik tabaka kurutulur.

1.2.1 Ferrosen'in Freidel-Crafts Açılması

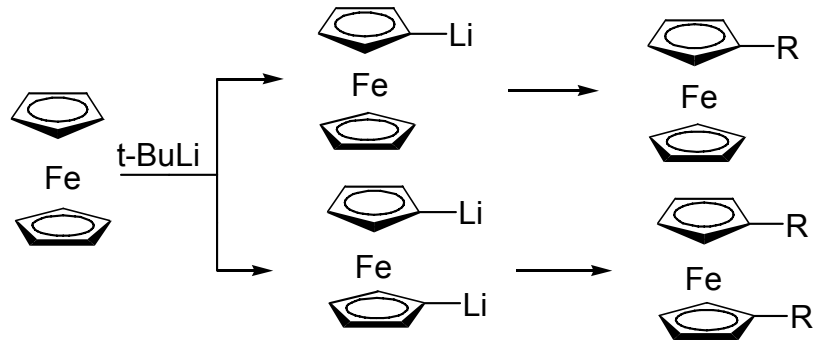
Benzenin Friedel-Crafts açılmasında olduğu gibi ferrosenin açılmasında da birçok lewis asit kullanılmıştır⁽⁷⁾.(Şekil 8)



Şekil 8. Ferrosen'in Açılması

Burada açılma iyonları RCO^+ elektrofildir ve ferrosen (aromatik bileşik) ile Lewis asit katalizöründe elektrofilik aromatik substitusyon reaksiyonu

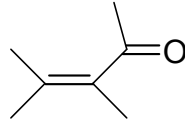
sonucunda alkiyol ferrosen (I) veya 1,1'-dialkiyilferrosen oluşturur.(Şekil 9) Reaksiyon mekanizması benzenin açılması ile aynıdır. Burada alkil grupları doymamış veya aril grupları olabilir. Ferrosenin mono ve bis-di türevlerini hazırlamakta en sık kullanılan metodların biriside mono ve dilithio ferrosen türevleridir⁽⁸⁾. Bizim hedef bileşiklerimizinde sahip oldukları α,β – Doymamış Karbonil Bileşikleri Lithio ferrosen türevlerinden sentezlenememektedir.



Şekil 9. Ferrosen Türevlerinin Lithio Türevleri Ile Hazırlanışı

1.3 α,β – Doymamış Karbonil Bileşikleri

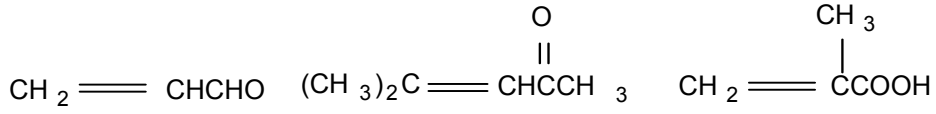
Karbonil grup ile konjuge karbon-karbon çift bağının oluşturduğu yeni fonksiyonel gruba α,β doymamış karbonil grupları denir.



α,β -doymamış karbonil grup

En önemli α,β -doymamış karbonil bileşikleri; α,β -doymamış ketonları, aldehydleri, esterleri ve karboksilik asidleridir. α,β -doymamış karbonil

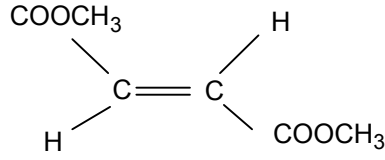
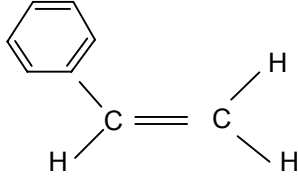
bileşiklerinin IUPAC adlandırılışı ve genel ismi ile birlikte yapısal gösterimlerinden birkaçı aşağıda verilmiştir.



Propenol

4-Metil-3-Penten-2-on

2-Metilpropenoik acid

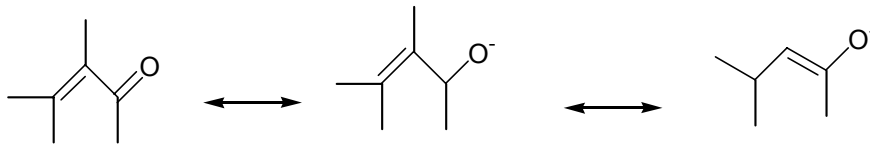


Etil E-3-fenilpropenat

Dimetil E-butendioat

α,β -doymamış karbonil bileşikleri genel bilinen reaksiyonlarla elde edilir. Örnek olarak, α,β -doymamış aldehit ve ketonları aldol kondensasyon, α,β doymamış karboksilik asitleri α -haloasidlerinin dehidrohalojenasyonu ile hazırlanır. Knoevenagel reaksiyon ürünü α,β -doymamış karboksilik asitleri ve ketonları oluşturmak üzere hidrolize ve dekarboksile edilir. α,β -doymamış karbonil grubun π elektron yapısı aşağıda belirtilen 3 rezonans yapıda

rezonansların hibridi olarak gösterilir. Şekil 10.



Şekil 10. Enone Hibriti

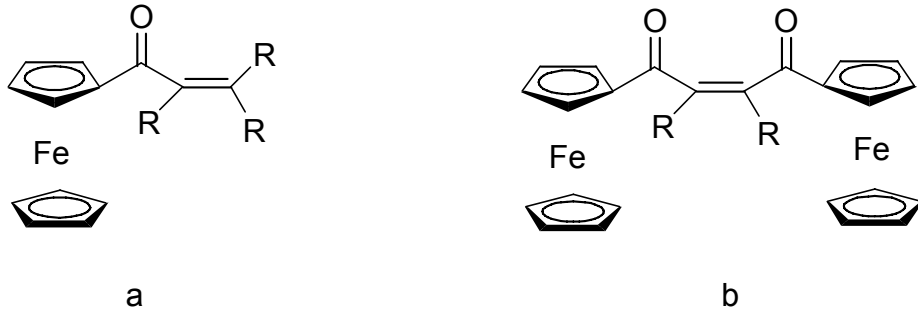
Konjuge sistemdeki elektronegatif oksijen atomu π elektronları polarize eder ve karbonil karbon atomu ile β -karbon atomunda elektron eksikliği meydana gelir. Konjuge sistemin polarizasyonu, alkenin π elektron yoğunluğuna göre α - β çift bağı π elektron yoğunluğunu daha fazla azaltır. Sonuç olarak alkenlere göre α - β doymamış karbonil bileşiklerinin α - β bağına elektrofilik madde yavaş yavaş ilave edilir.

1.3.1 Bazı Önemli Enone Tepkimeleri

π elektron yapısının sahip olduğu polarizasyon sonucunda ile α - β doymamış karbonil bileşiklerinin yapmış olduğu çift bağ ile alkenlerin yapmış olduğu çift bağa göre nükleofiliklere karşı daha reaktif bir haldedir. α , β -doymamış karbonil bileşikleri yukarıda belirtilen polarizasyondan dolayı 1,2 – ve 1,4- katılma tepkimelerini kolayca verirler. 1,4- katılma reaksiyonunun bir diğer adı da Michael katılmasıdır⁽⁹⁾. Bu reaksiyon yeni türevlerin elde edilmesinde çok sık kullanılan önemli bir tepkimedir. Enolat anyonunun α - β doymamış karbonil bileşiklerine 1,4 ekleme ile eklenmesine Michael katılma reaksiyonu denir. Nükleofilik enolat anyonu Michael elektron vericisi olarak adlandırılır çünkü reaksiyonda elektron çifti gönderir. Michael katılma reaksiyonu polarize edilmiş çift bağ içerir buna Michael elektron alıcısı denir. Aziridinler⁽¹⁰⁾, aminoalkoller, epoksitler gibi birçok bileşiğe tek basamakta enone'lardan geçilebilir. Buda bu enone türevlerinin ne kadar önemli ara bileşikler olduğunu gösterir.

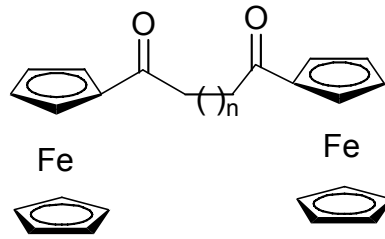
1.4 α,β - Doymamış ve Doymuş Ferrosenil Keton Bileşiklerinin Eldesi

Bu tezde çalışılan bileşikler her ne kadar dikarbonil α,β -doymamış ferrosen bileşikleri olsa da bu bileşiklerin sentezlerinden bahsetmeden önce monokarbonil α,β -doymamış ferrosen bileşiklerinden bahsetmek gerekir. Çünkü bu konu hem daha çok çalışılmış hemde çok benzer bileşiklerdir.



Şekil 11.a) Mono α,β -doymamış ferrosen, b) Diferrosenil α,β -doymamış diketon

Ayrıca bu tez de çalışılan dikarbonil ve doymuş bileşiklerin sentezide yaklaşık olarak benzer tepkimelerle sentezlenmeye çalışılmıştır.

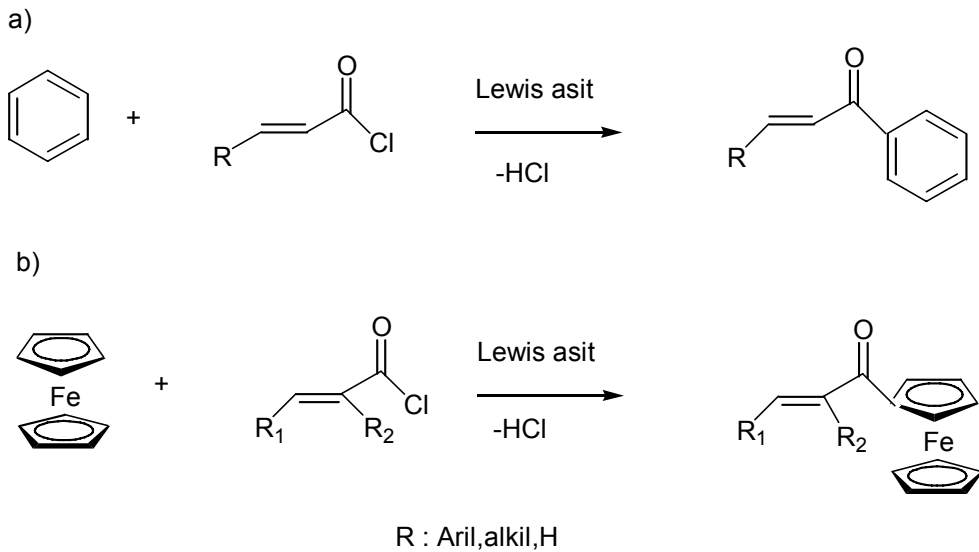


Şekil 12. Doymuş Dikarbonil Ferrosen

Doymuş dikarbonil ferrosen bileşiklerinin sentezinden ileride bahsedilecektir.

1.4.1 Watt Grubunun Yaptığı Çalışmalar

Ferrosen bileşiği aromatik bir organometalik bir bileşik olduğu için, her ne kadar birebir eşit olmasa da, ferrosenil enon'ların sentezini fenil ketonların sentezine benzetebiliriz. Freidel-Crafts açillemesi aril ketonların sentezinde en çok kullanılan yöntemlerden birisidir. Şekil 1. Bu yöntemde benzen ile doymamış açil klorür sıradan bir Lewis asit ile kolayca tepkimeye girerek α,β -doymamış fenil enonları vermiştir (Şekil 13). Literatürde yapılan çalışmalar göstermiştir ki benzen yerine ferrosen kullanıldığı zaman, her ne kadar bazı α,β -doymamış ferrosenil enon türevleri rahatlıkla sentezlenebilse de (krotonoil ferrosen, sinnomoil ferrosen), bazı türevlerinin sentezinde (akriloyil, metakriloyil) α,β -doymamış ferrosenil keton (bazen bu bileşikler ferrosilenon olarak da adlandırılır) yerine halkalanmış ürün (ferrosenofan) ve doymuş keton elde edilmiştir. Bu halkalanma ve doymuş ürün elde etme problemini Doğan grubu $AlCl_3$ yerine alkil grubu içeren lewis asitler kullanarak çözmüştür.

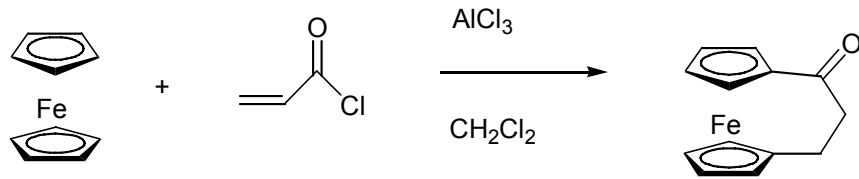


Şekil 13. Freidel-Crafts Açillemesi Ile Enon Sentezi a) Benzen b) Ferrosen

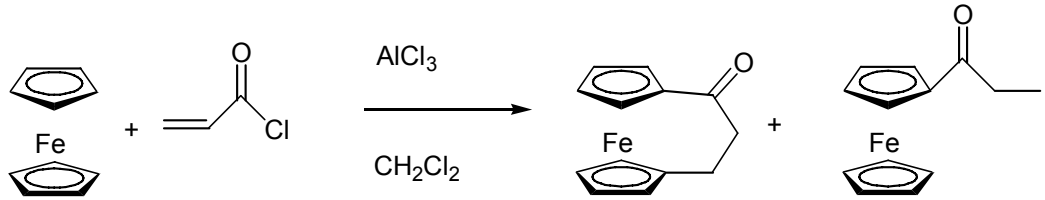
Burada şunu belirtmek gerekir ki ferrosenofan bileşikleri halkalı ferrosen bileşikleridir. Bu halka aromatik iki halkayı birbirine bağlayacak şekilde olmalıdır.

Watt grubunun yaptığı çalışmada⁽¹¹⁾ -78°C ve 0°C de 5 tane α,β -doymamış açil klorür tepkimesi çalışılmış ve bunlardan -78°C de tek ürün elde edilmiştir.

-78°C :



0°C ;



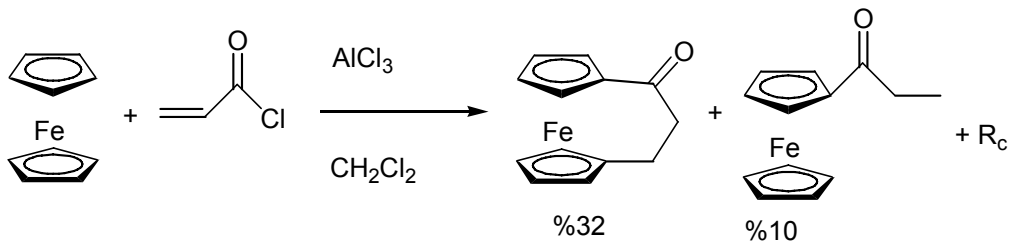
%40-60

%19

Ferrosenofan-1-on

Propanoiferrosen

$-30^{\circ}\text{C} - 40^{\circ}\text{C}$;

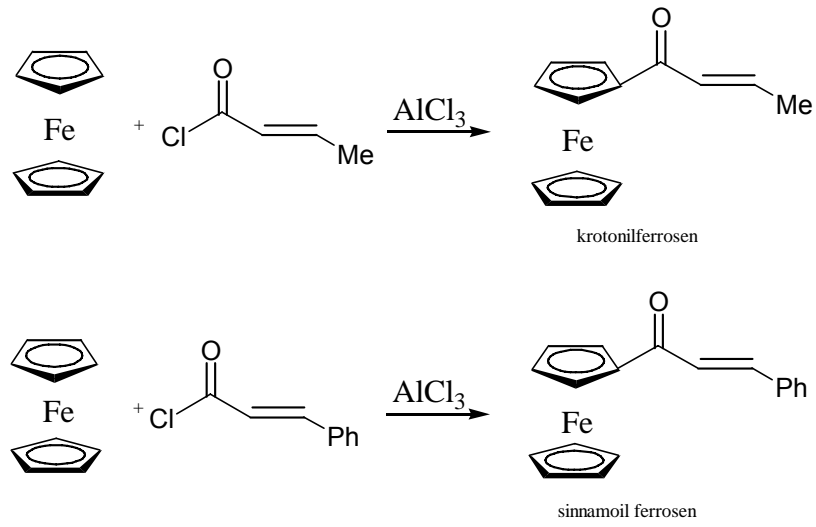


%32

%10

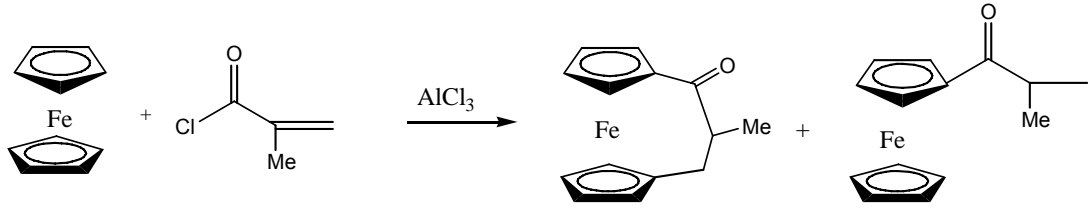
Şekil 14. Watt Grubunun Yapmış Olduğu Çalışmalar

Bu grubun yaptığı değişik sıcaklık ve miktarlarda, akriloylchlorür ile ferrosenin reaksiyonu sonucunda, akriloyl ferrosenin sentezini yapamamışlardır. Ürünler ya ferrosenofana (iki disiklopentadienil grubunun halkalanmayla birbirine bağlanmış yapıları) yada doymuş türevlere gitmiştir. Buna sebep ise gösterememişlerdir. Bu çalışmanın ilginç yönlerinden biriside aynı şartlar altında sinnamil ve krotonilin yüksek verimle kolayca sentezlenebilmesidir.



Şekil 15. Watt Grubunun Krotonoil ve Sinnamoil Ferrosen Sentezi

Krotonil ve sinnamil ferrosen sentezi akriloyl ferrosene göre daha sterik etkisi büyük gruplar olmasına rağmen yüksek verimle oluşmasında bu tepkimenin bir başka ilginç yönüdür. Bu reaksiyonlarda herhangi bir yan ürün oluşmamıştır. Bu grubun sentezlemeye çalıştığı fakat yine halkalanma ve doymuş türevlere giden türevi ise metakriloyl ferrosendir⁽¹²⁾.



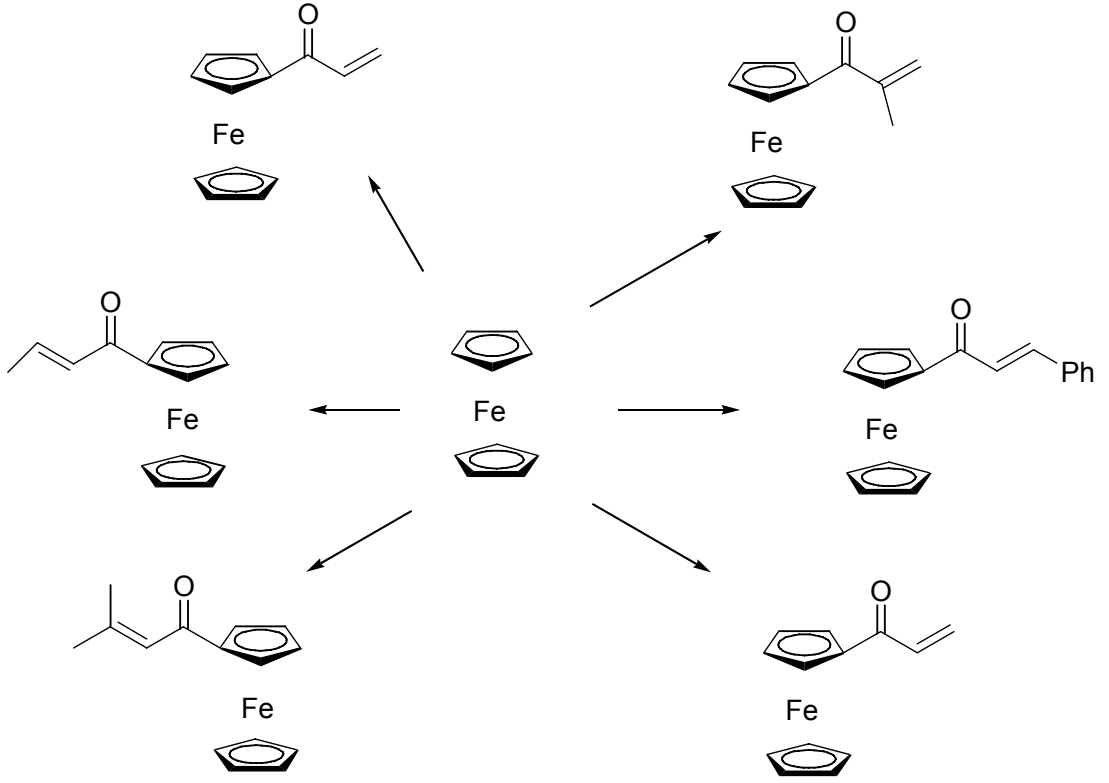
Şekil 16. Halkalanmaya ve Doymuş Türevle Sonuçlanan Metakriloyil Ferrosen Sentezi

Yaptıkları bir başka denemede ise başka bir metod ile sentezledikleri akriloyil ferroseni AlCl_3 ve ferrosen ile tepkimeye sokmuşlardır ve sonuçta yine doymuş türev olan propanoyilferroseni elde etmişlerdir. Buradan çıkarttıkları sonuç ise ferrosenin AlCl_3 varlığında α,β -Doymamış ketonları indirgeme kabiliyetinde olduğudur. Zaten bu sonuçlarıda başka gruplar tarafından doğrulanmıştır.

1.4.2 Doğan Grubunun $\text{EtAlCl}_2/\text{Me}_3\text{Al}$ Katalizörü ile Enone Sentezi

α,β -Doymamış karbonil ferrosen türevleri içinde akriloyil ferroseni ve metakriloyil ferroseni diğer türevlerden ayrı tutmak gerekir. Çünkü bu türevler Freidel-Crafts açillemesinde kullanılan AlCl_3 ile sentezlenememiştirler. Bu bileşiklerin sentezleri için bir çok farklı metod denenmiştir. Örnek olarak aldol kondenzasyonu verilebilir. Bu metodlar bir kaç basamak ve genelde düşük verimlerle sonuçlanmıştır. Doğan ve arkadaşları ise ilk defa akriloyil ferroseni ve metakriloyil ferroseni tek basamakta sentezlemeyi başarmışlardır⁽¹³⁾. Bu grubun kullandığı Lewis asit ise $\text{EtAlCl}_2\text{-Me}_3\text{Al}$ katalizörüdür. Bu lewis asitler alkyl grupları içermekte ve ürünlerin halkalanmaya gitmesini ve doymuş hale

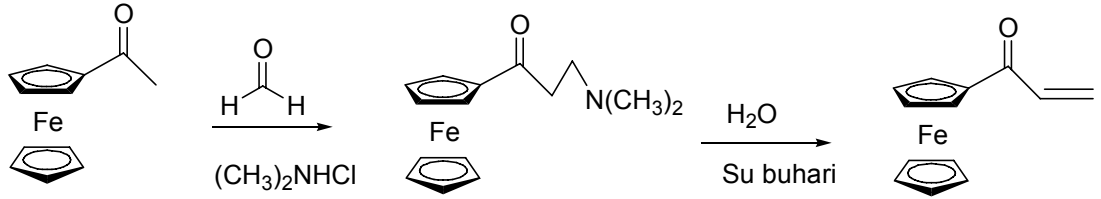
geçmesini önlemektedir. Buna sebep olarak ortaya çıkan protonun Lewis asit tarafından nötralle edilmesi rapor edilmiştir. Bu çalışma ile daha önce sentezlenmiş olan akriloyil, sinnomil, krotonil gibi türevlerde yüksek verimle tek basamakta sentezlenmiştir. Şekil 17.



Şekil 17. Doğan Grubunun Tek Basamakta Yüksek Verimle Sentezledikleri Ferrosenil α - β Doymamış Karbonil Bileşikleri

1.4.3 Mannih Reaksiyonu ile Akriloyil Ferrosen Sentezi

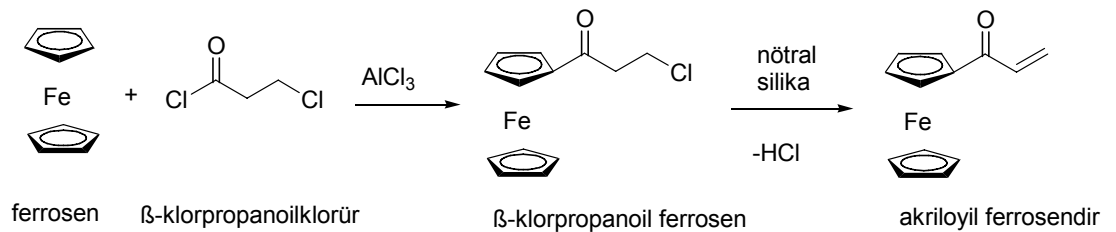
Akriloyil ferrosenin sentezini ilk defa Hauser⁽¹⁴⁾ ve arkadaşları yapmışlardır. Bu çalışmada asetilferrosenin Mannich reaksiyonu kullanılarak akriloyil ferrosen sentezlenmiştir. Reaksiyon verim,%47 civarındadır.



Şekil 18.Hauser Grubunun Akriloyil Ferrosen Sentezi

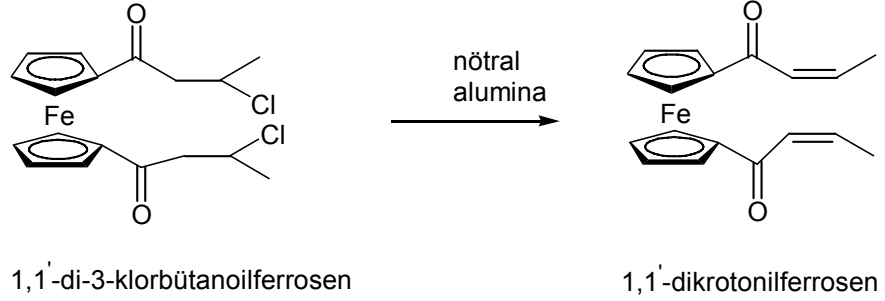
1.4.4 Akriloyil Ferrosenin Nötral Alüminyum ile Dehidroklorinasyon Üzerinden Tepkimeleri

Akriloyil ferrosenin ilginç bir sentezini iki basamakta Watt grubu gerçekleştirmişler⁽¹⁵⁾. Bu reaksiyonda ilk önce ferrosen β-klorpropanoilklorür ile AlCl₃ varlığında β-klorpropanoil ferrosene dönüştürmüşlerdir. Bu bileşiği daha sonra nötral silika üzerinde dehalojenasyon yaparak α,β-doymamış karbonil bileşiğine çevirmişlerdir. Bu bileşik ise akriloyil ferrosendir.Şekil 19.



Şekil 19. Nötral Alümina ile Akriloyil Ferrosen Sentezi

Watt grubu benzer bir reaksiyonu 1,1'-di-(3-klor)bütanoilferrosenin sentezinde kullanmıştır⁽¹⁶⁾. Şekil 20.



Şekil 20. Nötral Alümina ile 1,1'-Dikrotonilferrosen Sentezi

1.4.5 Aldol Kondenzasyonu ile α,β -doymamış Karbonil Bileşikleri

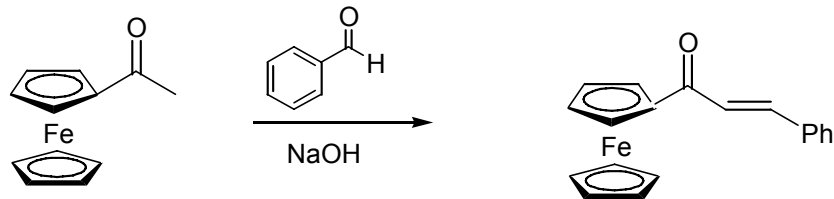
Sentezi

Rausch ve Coleman⁽¹⁷⁾ ise α,β -karbonil bileşikleri sentezinde sinomoil ferroseni iki farklı yoldan sentezlenmişlerdir;

I.Freidel Craft

II.Claisen Schimith Kondenzasyonu

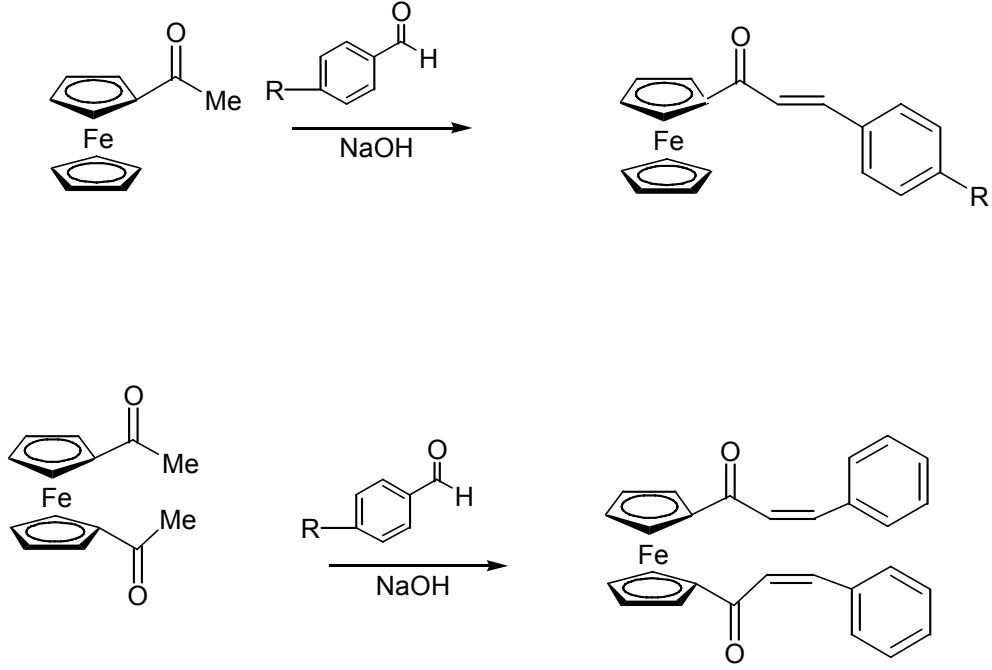
I' nci çalışmada sağlanan verim %81, II nci çalışmada sağlanan verim %47 olarak gerçekleşmiştir.



Şekil 21. Claisen-Schmidt Kondenzasyonu ile Sinamoil Ferrosen

Sentezi

Fery-forgues ve Delavaux-Nicot⁽¹⁸⁾ sinnamoil ferrosen türevlerini aldol kondenzasyonu ile başarılı bir şekilde sentezlemiştir.



Şekil 22. Aldol Kondenzasyonu ile α,β - Doymamış Ferrosen Sentezi

1.5 Dikarbonil Diferrosenil α,β - Doymamış Ferrosen Bileşiklerinin Sentezi

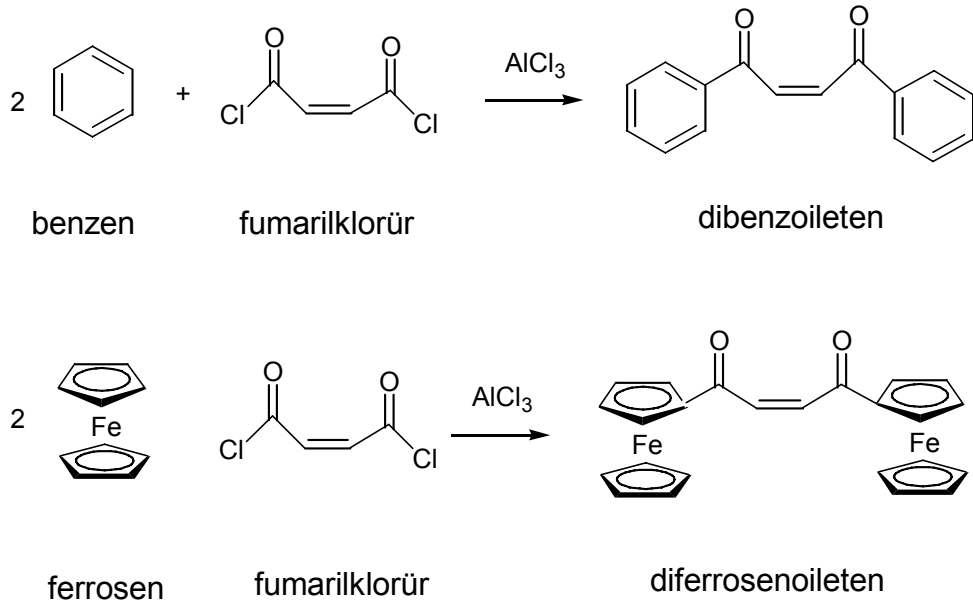
Bir çok araştırmacı Ferrosen'in bifonksiyonel ve diferrosenil türevini Friedel-Crafts şartlarında yapmaya çalışmışlardır. Ferrosen'in organik sentezi ve Friedel-Crafts kimyasındaki kullanımı ferrosenin halo asit klorüre ve α - β doymamış asit klorürler ile reaksiyonları ile araştırılmıştır.

Ferrosenin α,β - doymamış dikarbonil bileşikleri yüksek konjugasyon ve farmosatik özellikleri sebebi ile literatürde yerini almıştır. Bu bileşiklerin sentezi mono substitüe ferrosenoil enone türevleri gibi sentezi kolayca yapılamamıştır.

1.5.1 1,2-Diferroseniletlenin Sentezi

1.5.1.1 Sugiyama and Tetei'nin Başarısız 1,2-Diferroseniletlen Sentezi

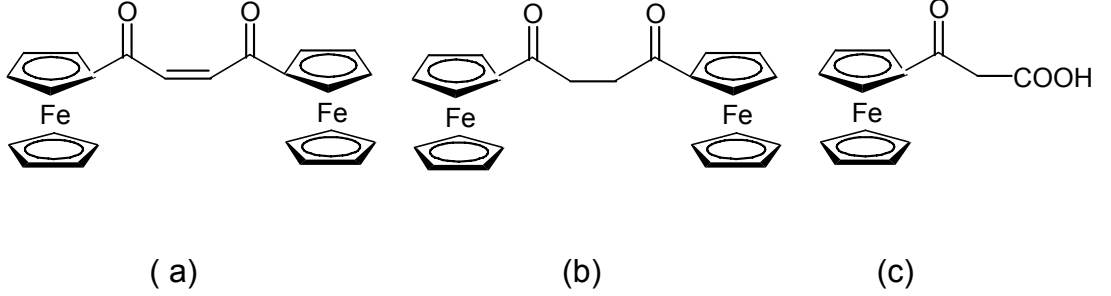
Sugiyama and Tetei dibenzoiletlen bileşiğinin başarılı sentezini trans-1,2-diferroseniletlen bileşiğinin sentezinde uygulamak istemişlerdir⁽¹⁹⁾ (Şekil 23).



Şekil 23. Diferrosenoiletlen ile Dibenzoiletlen Sentezi

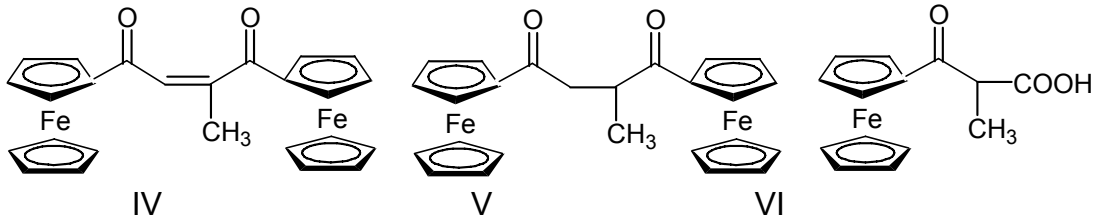
Fumarilklorür ile 2 kat mol sayısında ferroseni AlCl₃ ile tepkimeye sokmuşlardır. Yaptıkları tepkimenin sonunda hedeflenen diferrosenil eten

bileşğinin (Şekil 24a) yerine onun doymuş türevi olan trans-1,2-diferrosenoiletan (Şekil 24b) ve yan ürün olarak β-ferrosenilpropanoik asit



Şekil 24. Sugiyama ve Tetei'nin Fumaril Klorür ile Ferrosenin $AlCl_3$ Varlığında Verdikleri Ürünler

(Şekil 24c) elde etmişlerdir. Benzer bir dikarbonil halojenür olan sitrakonil klorür ile ferroseni aynı şartlarda tepkimeye sokarak yine doymuş bir bileşik (1-metil-1,2-diferrosenoilpropan) ve karboksilik asit (1-metil-2-ferrosenoilpropanoik asit) türevi oluştuğunu görmüşlerdir. (Şekil 25)



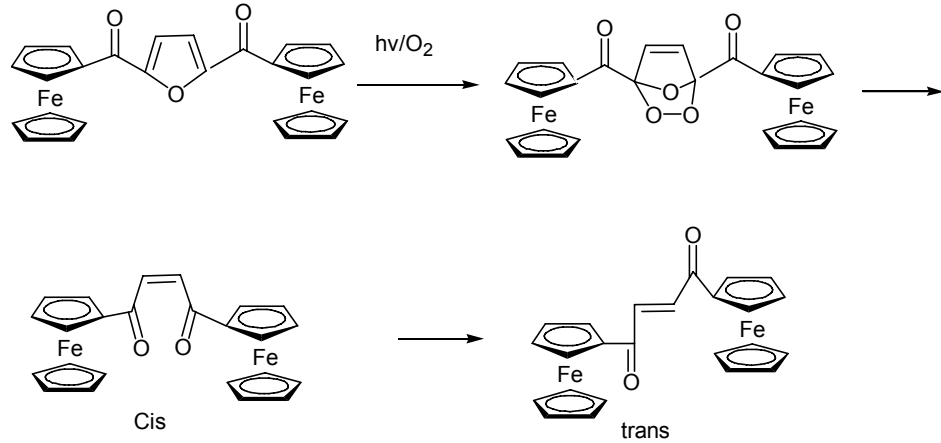
Şekil 25. Sugiyama ve Tetei'nin Sitrakonil Klorür ile Ferrosenin $AlCl_3$ Varlığında Verdikleri Ürünler

Burada hemen belkide Watt grubunun, daha önce bahsedilen^(11,12,15), aynı şartlar altında başarısız akriloyil ferrosen sentezini hatırlamak gerekir. Her iki çalışmada da α,β -doymamış karbonil ferrosen türevleri yerine ferrosenil

ketonlar elde edilmiştir. Sentezlenen bileşiğin olefin kısmının doymuş olarak elde etmeleri karşısında oldukça şaşırılmışlardır. Sugiyama and Tetei hedeflenen bileşikler yerine neden doymuş türevler ve karboksilik asit türevleri elde edildiğine dair bir sebep söyleyememişlerdir. Bu grubun yaptığı reaksiyonlarda Lewis asit olarak $AlCl_3$ kullanmışlardır.

1.5.1.2 Yamakawa ve Moore' un 1,2-Diferrosenoiletin Sentezi

Yamakawa ve Moore ise trans-1,2-diferrosenoil etenin aşırı sodyum klorür içinde yine $AlCl_3$ ile sentezlemek istemişlerdir⁽²⁰⁾. Çalışmanın sonucunda ise az da olsa (%18.5) hedeflenen bileşiği elde etmişlerdir. Bu bileşiğin cis türevini ise fotooksidasyon ile sentezlemişlerdir.(Şekil 26)

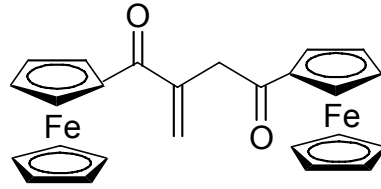


Şekil 26. Yamakawa ve Moore' un 1,2-Diferrosenoiletin Sentezi

Bu çalışmanın sonunda hedeflenen bileşik cis türevi kararlı bir yapıda olmadığından hemen kendiliğinden trans türevine döndüğü görülmüştür. Bu iki grubun dışında bu bileşiklerle çalışmaya literatürde rastlanmamıştır.

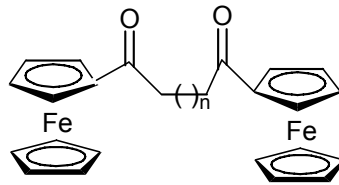
Diferrosenil ve dikarbonil bileşiklerinin doymuş türevlerinin sentezleri de pek sık çalışılmamıştır. Bu bileşiklerde herhangi bir analog seri çalışmasına rastlanmamıştır. Çalışmalar ya 1-2 bileşik üzerinde yoğunlaşmış yada yan çalışmalar şeklinde yayınlanmıştır. Bu çalışmalardan ilerde daha detaylı bahsedilecektir.

Bu çalışmada sentezlenmek istenen dikarbonil bileşiklerinden itakonil ferrosenin (Şekil 27) herhangi bir sentezine yada kullanımına literatürde rastlanmamıştır.



Şekil 27. İtakonil Ferrosen

1.6 Doymuş Dikarbonil Diferrosenil Keton Bileşikleri Sentezi

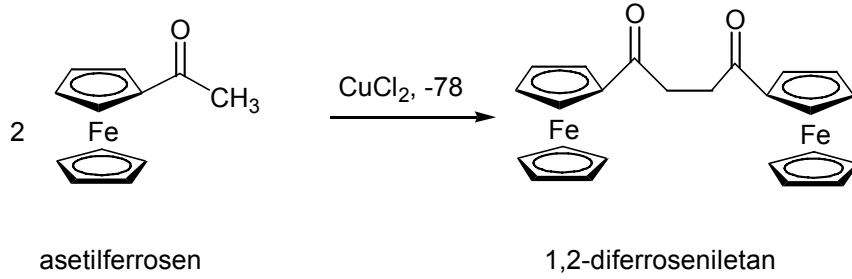


Şekil 28. Doymuş Dikarbonil Diferrosenil Bileşiklerinin Sembolik Gösterimi

1.6.1 1,2-Diferrosenoiletan (Süksinil Ferrosen) Sentezi (n = 2)

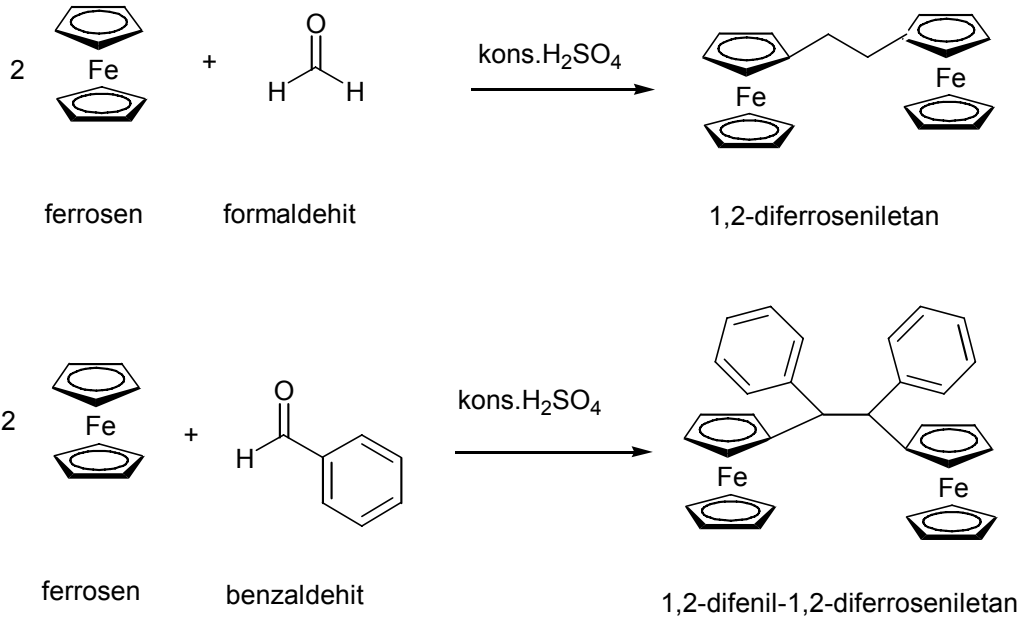
1,2-diferrosenoiletan bileşiğinin belkide en başarılı sentezlerinden birisi olarak daha önce yukarıda bahsetmiş⁽¹⁹⁾ olduğumuz, 1,2-diferrosenoiletan sentezinde amaçlanan bileşik yerine 1,2-diferrosenoiletan elde edilmesi söylenebilir.

1,2-diferrosenoiletan bileşiği asetilferrosen bileşiğinin yükseltgeyici eşlenimi ile Saegusa grubu tarafından rapor edilmiştir⁽²¹⁾. (Şekil 29)



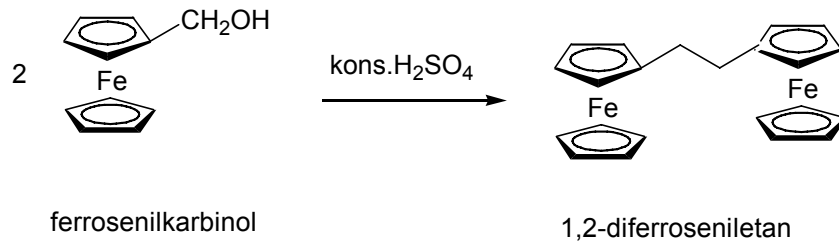
Şekil 29. Saegusa'nın 1,2-diferrosenoiletan Sentezi

Ellis ve arkadaşları ise Ferroseni ve konsantire sulfirik asit ile formaldehit ve benzaldehit ile sırasıyla tepkimelere sokmuşlardır, bu reaksiyonu sonucunda oluşan ürünler 1,2-Diferrosenoiletan ve 1,2-diferrosenil-1,2-difeniletan'dır⁽²²⁾. (Şekil 30)



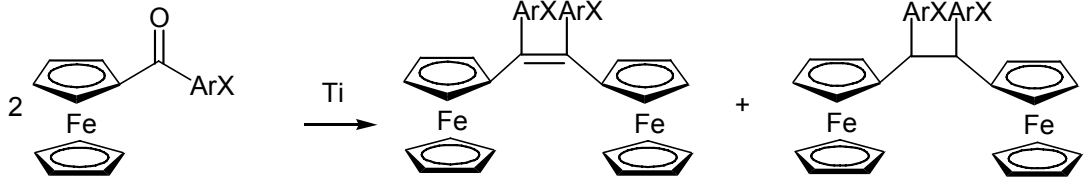
Şekil.30 Ellis Grubunun Diferroseniletan Türevi Sentezi

Bu grup 1,2-diferroseniletanı ferrosenilkarbinolun sülfirik asit varlığında eşleşmesinden de elde etmiştir (Şekil 31).



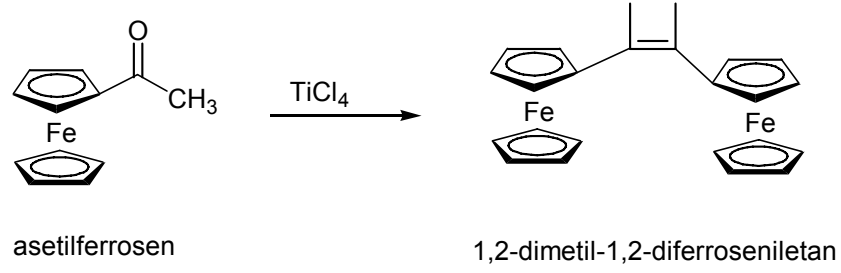
Şekil 31. Ellis Grubunun Diferroseniletan Sentezi

Geise ve grubu ise ferrosenil aronların eşleşmesi sonucunda diferrosenil olefinleri yüksek verimle elde etmişlerdir⁽²³⁾ (Şekil 32).



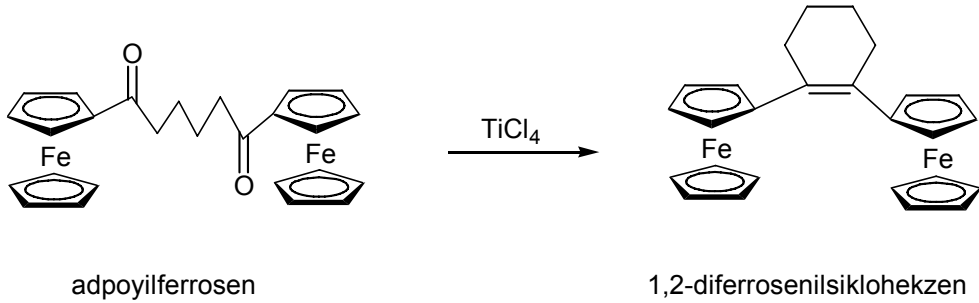
Şekil 32. Geise Grubunun Diferroseniletan Türevi Sentezi

1,2-dimetil-1,2-diferroseniletan bileşiği ise hem trans hem de cis izomerleri asetil ferrosenden TiCl_4 katalizörlüğünde eşlenim reaksiyonu sonucunda elde edilmiştir⁽²⁴⁾. (Şekil 33)



Şekil 33. Diferroseniletan Türevi Sentezi

Aynı çalışmada 1,2-diferrosenilsikloheksen bileşiğide aynı şartlar altında sentezlenmiştir. (Şekil 34)

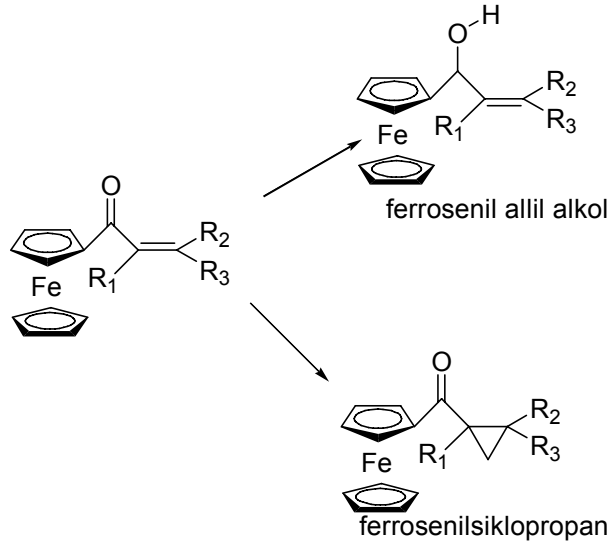


Şekil 34. Diferrosenilhekzen Türevi Sentezi

1,3-diferrosenilpropane (glutarilferrosen) Goldberg ve Breland tarafından lewis asit olarak $AlCl_3$ varlığında dikorometan içinde yaklaşık $0^\circ C$ de % 8 bir verimle sentezlenmiştir⁽²⁵⁾.

1.7 Enonların Kullanım Alanları

Ferrosenilonlar organik kimya ve diğer anabilim dallarında birçok kullanım alanı bulmuştur. Bu bileşiklerin furan türevlerinin antibakteriyel özellikler gösterdiği ispatlanmıştır⁽²⁶⁾. Ferrosenilonları izole edilmiş ara bir organik bileşik olarak kabul etmek gerekir. Çünkü sentezi direk olarak yapılamayan bir çok bileşiğe ferrosenil enonlardan geçilmiştir. Örnek olarak ferrosenil allil alkol⁽²⁷⁾, ferrosenil pirazol⁽²⁸⁾, ferrosenilsiklopropan⁽²⁹⁾ ve ferrosenil polimerleri⁽³⁰⁾ verilebilir.Şekil 35.



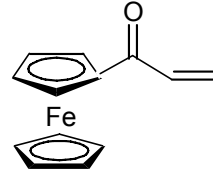
Şekil 35. Ferrosenil Enonların Bazı Kullanımı

2.MATERYAL ve YÖNTEM

Bileşiklerin sentezinde kullanılan başlangıç maddeleri Merck, Sigma veya Fluka gibi firmalardan temin edilmiştir. Bileşikleri aydınlatmak için IR, ^1H nmr ve ^{13}C nmr spektroskopik yöntemleri kullanılmıştır. Nmr için Bruker Spectroscopin avance PDX 400 Ultrashield cihazı kullanılmıştır. IR spektrumları için Nicolet 510 FT-IR spectrophotometry cihazı kullanılmıştır. Bileşiklerin saflaştırılmasında Merck silika-gel 5554 silika kullanılmıştır. Çözgenler maddelerden düşük basınç altında çalışan buharlaştırma cihazlarında uzaklaştırılmıştır.

3.ARAŞTIRMA BULGULARI

Hedeflenen bileşiklerin sentezinde uygulanacak yöntem daha önce Doğan grubunun yaptığı çalışmanın⁽¹³⁾ benzeri bir yöntemdir. İlk defa bu grubun tek basamakta sentezlemiş olduğu akriloyilferrosen'in referans çalışma olması için sentezi gerçekleştirilmiştir. Yöntem aşağıda verildiği gibidir.



akriloyilferrosen

200 mg ferrosen 3.5 mL CH₂Cl₂ içinde oda sıcaklığında çözüldü. 1.28 mmol akriloyilklorür eklendi. 0° C'de önce Me₃Al (0.27 mL) sonra EtAlCl₂ (1.07 mL) damla damla eklendi. 20 dakika karıştırdıktan sonra hidrolize edildi. CH₂Cl₂ fazı ayırma hunisinde alındıktan sonra susuz Na₂SO₄ ile kurutuldu. CH₂Cl₂ düşük basınçta uçuruldu. Flaş kolonda (10:1, Hekzan:EtAc) saflaştırdıktan sonra ¹H nmr ile incelendi.

3.1 Diferrosenil Eten (I) Sentezi

Bu çalışmada aşağıda anlatıldığı gibi birçok deneme yapılmış ve bunların sonuçlarına göre optimizasyon yapılmıştır.

mavi renge dönüştü. Üzerine fumaril klorür (61 µL) eklenerek 0°C de 3 saat karıştırılmaya bırakıldı. İnce tabakasına bakıldıktan sonra başlangıç maddesinin hemen hemen olmadığı görüldü. 25 mL su ile hidrolize edildikten sonra CH₂Cl₂ fazı ayırma hunisi ile su fazından ayrıldı. CH₂Cl₂ fazı uçurulduktan sonra , sarı renkli şurubumsu madde flaş kolona verildi. Kolon önce hekzan ile ferrosen geri alındı. Daha sonra Hekzan/EtAc (1:5) ile geri kalanlar alındı (80)mg.

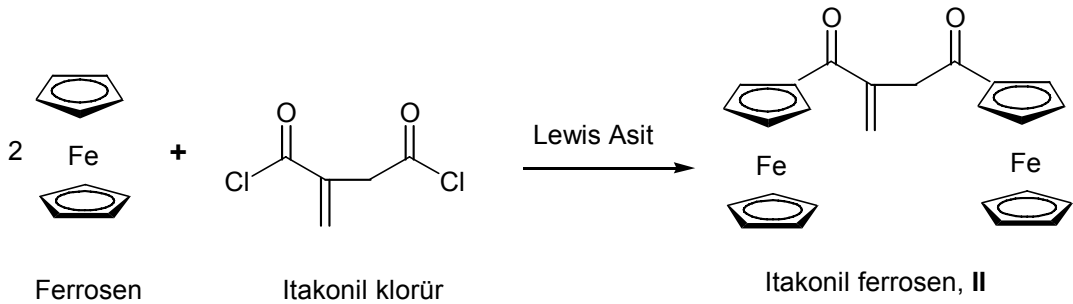
Deneme III

200 mg Ferrosen 3.5 mL asetonunda oda sıcaklığında çözüldü. 0°C de 1.5 mL Lewis asit EtAlCl₂ damla damla eklendi. Reaksiyon koyu mavi bir renge dönüştü. Daha sonra 61 µL fumaril klorür eklendi ve 1 saat 0°C de karıştırıldı. İnce tabakasına bakılarak Ferrosen'in dışında renkli bir madde görülmedi. Oda sıcaklığında 20 saat karıştırıldı. İnce tabakasına bakıldığında altta yürümeyen kırmızı renkte bir madde olduğu görüldü. İnce tabakaya bakılırken 10:2 sistemde yürütüldü. Su ile hidrolize edilmeden önce aseton düşük basınç ve sıcaklıkta uçuruldu. CH₂Cl₂ içinde çözüldükten sonra su ile hidrolize edildi. CH₂Cl₂ fazı ayırma hunisinde su fazından ayrıldı. CH₂Cl₂ fazı susuz Na₂SO₄ ile kurutulduktan sonra konsantre hale getirildi. Geride kalan kısım flaş kolona alınarak hekzan da yürütüldü ve reaksiyona girmemiş başlangıç maddesi geri alındı. EtAc kullanılarak alınan kısım ise ¹H Nmr'na verilmek üzere ayrıldı. İnce tabakasına bakıldığında 3-4 adet spot olduğu görüldü.

Deneme IV

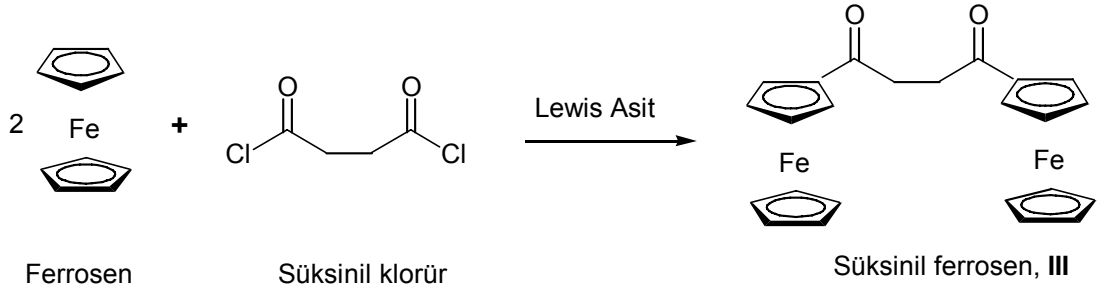
200 mg ferrosen oda sıcaklığında 3.5 mL asetonda çözülerek 590 μ L Me_3Al damla damla 0°C de eklendi. İlk 5-7 dakika herhangi bir renk değişimi görülmemesine rağmen daha sonra koyu mavi renge dönüştü. Damla damla fumaril klorür yine 0°C de eklendi. 10:1 lik sistem içerisinde ve daha sonra EtAc içinde itk incelendi. Oda sıcaklığında bütün gece karıştırılmaya devam edildi. Aseton uçurulduktan sonra CH_2Cl_2 de çözüldü. Su ile hidrolize edildi. CH_2Cl_2 fazı ayırma hunisinde su fazından ayrıldı. CH_2Cl_2 fazı susuz Na_2SO_4 ile kurutulduktan sonra konsantre hale getirildi. Geride kalan kısım flaş kolona alınarak önce 10:1 Hek.:EtAc sistemide daha sonra ise sadece etil asetat ile yürütüldü.

3.2 İtakonil Ferrosen Sentezi (II)



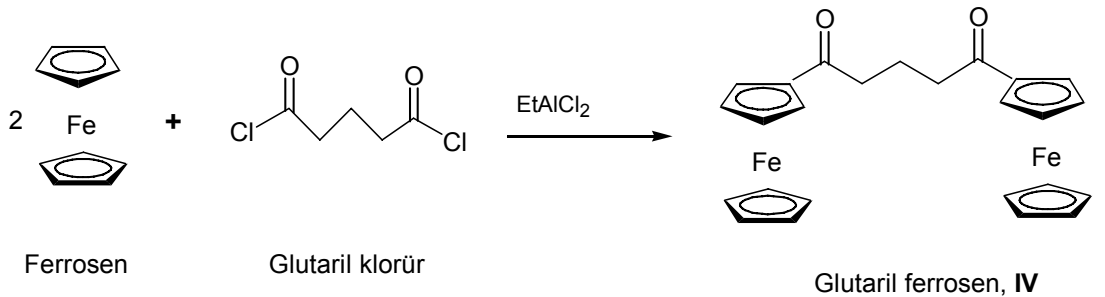
0.00215 mol (400 mg, eşdeğerlik 2) ferrosen 4 ml CH_2Cl_2 de çözüldü. Bu çözeltiye 0°C 'de 3.25 mL (0.003225 mol, eşdeğerlik 3) EtAlCl_2 eklendi. Daha sonra damla damla itakonil klorür (127 μ L, 0.001073 mol, eşdeğerlik 1) eklendi. Çözelti bütün gece karıştırıldı. İnce tabaka kontrolünden sonra çözelti kolona direk olarak döküldü. Saflaştırma yapılmadı. Önce hekzan ile reaksiyona girmeyen ferrosen alındı (29 mg) ve daha sonra geride kalan kısım etil asetat ile alındı (119 mg).

3.3 1,2-Diferroseniletan (Süksinil Ferrosen) Sentezi (III)



0.0068 mol (1,267 g, eşdeğerlik 2.5) ferrosen 15 ml CH_2Cl_2 de çözüldü. Bu çözeltiliye 0°C 'de 8,16 mL (0.00816 mol, eşdeğerlik 3) EtAlCl_2 eklendi. Daha sonra damla damla süksinil klorür (300 μL , 0.00272 mol, eşdeğerlik 1) eklendi. Çözelti bir saat karıştırıldı. İnce tabaka kontrolünde reaksiyona girmemiş ferrosen görülmedi CH_2Cl_2 düşük basınçta uçuruldu. Önce hekzan ile reaksiyona girmemiş ferrosen ekstraksiyon ile alındı. Etilasetat ile kolon yapıldı. Ürün 152 mg.

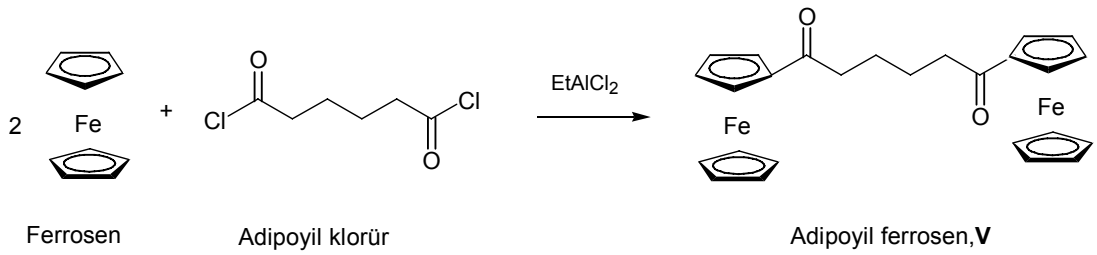
3.4 1,3-Diferrosenilpropan (Glutaril Ferrosen) Sentezi (IV)



0.00215 mol (400 mg, eşdeğerlik 2) ferrosen 4 ml CH_2Cl_2 de çözüldü. Bu çözeltiliye 0°C 'de 3.25 mL (0.003225 mol, eşdeğerlik 3) EtAlCl_2 eklendi.

Çözeltinin rengi koyu maviye dönüştü. Daha sonra damla damla glutaril klorür (274 µL, eşdeğerlik 1) eklendi. Çözelti bir saat karıştırıldıktan sonra ince tabaka kontrolünde reaksiyona girmemiş ferrosen görülmeydi. CH₂Cl₂ düşük basınçta uçuruldu. Etilasetat ile çözülüp yine etil asetat ile kolon yapıldı. 400 mg ürün elde edildi. Tekrar CHCl₃ ile kolon yapıldı. Reaksiyona girmemiş ferrosen alındı. Ürün kolonda üçe ayrıldı. İlk gelen bileşik alınabildi. (120 mg)

3.5 1,4-Diferrosenilbutan (Adipoyil Ferrosen) Sentezi (V)



0.0051 mol (957 mg, eşdeğerlik 2.5) ferrosen 9.5 ml CH₂Cl₂ de çözüldü. Bu çözeltiliye 0°C'de 6.3 mL (0.0063 mol, eşdeğerlik 3) EtAlCl₂ eklendi. Daha sonra damla damla adipoyil klorür (300 µL, 0.0021 mol, eşdeğerlik 1) eklendi. Çözelti bir saat karıştırıldı. İnce tabaka kontrolünde reaksiyona girmemiş ferrosen görülmeydi CH₂Cl₂ düşük basınçta uçuruldu. Etilasetat ile çözülüp kloroform ile kolon yapıldı. 4 fraksiyon ayrıldı. İlk üç spot karışık veya % 1 in

altında olduğu için incelenemedi. Son spot 500 mg olarak elde edildi.

4.SONUÇ VE TARTIŞMA

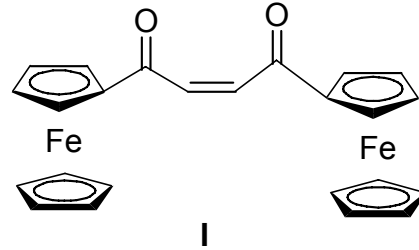
Friedel-Crafts açılme reaksiyonlarında birçok lewis asit kullanılır. Bu asitler arasında kullanım açısından önemli farklar vardır. En çok kullanılan lewis asit $AlCl_3$ ve $FeCl_3$ ' dür. Bu lewis asitler oldukça güçlü aromatik açılme katalizörleridir. Diğer lewis katalizörleri gibi su ile hidrolize edilerek deneyden sonra ortamdan kolayca uzaklaştırılır. Bu çalışmada daha önce bu bileşiklerin sentezinde kullanılmayan katalizörler kullanılmıştır. Burada şunu belirtmek gerekir ki bu çalışmada sentezlenmek istenen bu bileşikler farklı yöntem veya katalizörlerle ya hiç sentezlenememişler yada verimi çok düşük oranlarda sentezlenebilmişlerdir.

Literatürdeki metodların sentezlerdeki başarısızlığını bir sebebi olarak sterik faktörleri göstermek mümkündür. Organik sentezlerde genel olarak şu söylenebilir ki büyük guruplar çoğu zaman reaksiyonlarda tepkimelerin verimini düşürürler. Ferrosen bileşiği de oldukça büyük bir hacme sahiptir ki bu unutulmamalıdır. Reaksiyonda kullanılan konsantrasyonlarda yine verimleri düşürebilen yada artırabilen etkiler olarak söylenebilir. Bir başka olasılık ise kullanılan katalizörün bu reaksiyona uygun olamamasıdır. Bu çalışma da katalizörü değiştirerek daha önce sentezlenemeyen yada düşük verimle sentezlenebilen bu bileşikleri direk olarak ve yüksek verimle sentezlenmesi amaçlandı. Katalizörün gücünün yüksek olması reaksiyonlar için her zaman uygun olmayabilir. Bazen ılıman katalizörler kuvvetli

katalizörlere göre daha yüksek verimde reaksiyonlar verdiği bilinmektedir. Kullanılan bileşiklerinde nem hassasiyeti iyi bilinmelidir. Reaksiyona girmeden önce hidroliz gibi farklı tepkimelere girebilirler. Bu da verimi düşürür. Bu çalışmada bütün bu yukarıda ki faktörler dikkate alınarak optimum şartlar bulunulmaya çalışılmıştır.

α,β -doymamış keton bileşikleri daha önce bahsedildiği gibi oldukça önemli bileşiklerdir. Ketonların doymamış kısımları iki karbonil grubu arasında ise aktivitelerinin arttığı bilinmektedir. Belkide bu sebepten dolayı literatürdeki çalışmalarda doymamış dikarbonil bileşikleri yerine doymuş türevler elde edilmiştir.

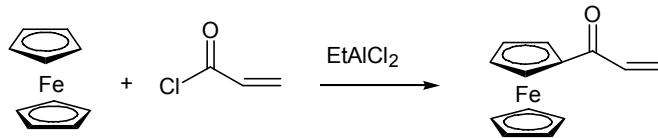
1,2-Diferroseniletan, I, bileşiği Sugiyama ve Tetei tarafından $AlCl_3$ lewis asiti ile sentezlenmek istenmiştir. Reaksiyonun sonunda ise diferrosenoiletan



ile β -ferrosenilpropanoik asit elde etmişlerdir⁽¹⁹⁾. Bunun sebebini ise açıklayamamışlardır. Burada şunu özellikle belirtmek gerekir ki fumaril klorür ile benzen'in reaksiyonu sonucunda trans-1,2-dibenzoiletan yüksek verimle elde edilebilirken aynı şartlarda ferrosen türevi elde edilememiştir. Üstelik elde edilebilen az miktardaki bileşikler (% 15) hedeflenen bileşik (I) çıkmamıştır. Biz Sugiyama ve Tetei'nin bu sonuçlarının sebebi olarak olarak enone bileşiklerinin ferrosen varlığında ketonlara indirgendliğini

düşünmekteyiz. Çünkü benzer bir durum akriloyilferrosen ve metakriloyil ferrosen bileşiklerinde görülmüştür. Bu düşüncemiz aslında literatürde Yamakawa ve Moreo tarafından rapor edilmiştir⁽²⁰⁾. Bu grubun çalışmasında birçok enon türevinin ferrosen varlığında doymuş hale indirgenliğini görmekteyiz. Bizim yaptığımız çalışmada ise AlCl_3 yerine EtAlCl_2 kullanılmıştır. Bu çalışmanın başlangıcında EtAlCl_2 katalizörü ile bu indirgenme reaksiyonunun olmayacağını düşündük. Bu düşüncede olmamızın sebebi ise Doğan ve grubunun daha önce yapmış olduğu çalışmadır⁽¹³⁾. Yamakawa ve Moreo ise bu indirgenme tepkimesini önlemek için aşırı tuzlu ortamda AlCl_3 ile sentezlemişlerdir. Fakat verim oldukça düşüktür (18.5%). Bu grup asetofenon da⁽³⁴⁾ olduğu gibi kondenzasyon ile 1,2-dibenzoiletan'i olduğu gibi elde etmeye çalışmışlar ise de herhangi bir ürün elde edememişlerdir. Ayrıca 1,2-diferrosenoiletan bileşiğini dehidrejenasyonu ile hedef bileşiği elde etmeye çalışsalar da sonuç yine aynı olmuştur. Halbuki 1,2-dibenzoil eten bu yolla elde edilmiştir⁽³¹⁾.

Biz çalışmalara başlamadan önce literatürde bizim çalışacağımız katalizör (EtAlCl_2) ile sentezlenmiş olan akriloyil ferroseni Doğan grubunun yöntemini⁽¹³⁾ kullanılarak sentezledik ve spektroskopik olarak inceledik.

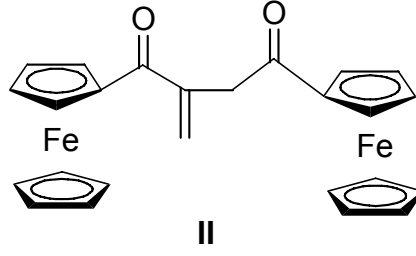


Şekil 36. Doğan Grubunun Akriloyilferrosen Sentezi⁽¹³⁾

Bu ön çalışmadan sonra hedef bileşiklerimizin sentezinde benzer yöntemler kullandık.

İlk önce 1,2-Diferroseniletan (I) EtAlCl_2 katalizörlüğünde sentezlenmeye çalışılmıştır. Yapılan ilk denemelerde sadece giriş maddesi elde edilmiştir. Bu çalışmalar sürerken ürünün sadece etilasetat ile yürüyebileceğini literatürdeki çalışmalardan anlaşılmıştır⁽²⁰⁾. Bundan sonraki çalışmalarda önce hekzan ile reaksiyona girmemiş ferrosen ardından etilasetat ile oluşan ürün alınmıştır. Tepkimelerin 0°C 'de, diklorometan çözgeninde yapılmasının optimum şartlar olduğuna yapılan denemeler sonucunda karar verildi. 2-Diferroseniletan (I) bileşiğinin IR spektrumunda hedef bileşiğe ait fonksiyonel gruplar görülmüştür. Karbonil gruba ait sinyal keskin bir pik şeklinde $1600\text{-}1650 \text{ cm}^{-1}$ de görülmüştür (Şekil 40). Ferrosene ait sinyaller her ne kadar parmak izi bölgesinde olsada bu sinyaller belirlenmiştir. Bileşik I' in ^1H nmr spektrumunda safsızlıklar mevcut isede vinilik hidrojene ait bölgede sinyaller mevcuttur (δ 6.5 ppm). Tek yan grublu ferrosenin hidrojenleri beklenen yerde gözlemlenmiştir (3 farklı tipte proton, 3 singlet sinyali ; δ 4-5 ppm arasında) (Şekil 39). Bu reaksiyonun verimi %10'dur.

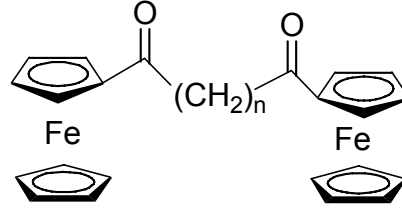
Bu çalışma ile ilk defa sentezlenen ferrosenil α,β -doymamış karbonil bileşiği itakonilferrosen, II, (metilensüksinil ferrosen) dir.



İtakonil ferrosende (II) fumarilferrosen gibi (I) α,β -doymamış karbonil bileşğidir. Fakat molekülün doymamış kısmının iki karbonil grubunun arasında yer almadığı gözden kaçmamalıdır. II numaralı bileşğın sentezinde de I numaralı bileşik gibi aynı şartlarda yapıldı. Çözgen olarak metilen klorür, CH_2Cl_2 , kullanıldı. Reaksiyonlar 0°C 'de gerçekleştirildi. İtakonil (II) bileşğine

ait vinilik hidrojene ait sinyaller δ 5,6-6,7 ppm arasında yer aldığı gözlendi. Mono-süstitüe ferrosene ait 3 tekli sinyal (singlet) δ 4-5 ppm arasında gözlemlenmiştir. Ayrıca metilen gruba ($-\text{CH}_2-$) ait tekli sinyal δ 2.4 ppm civarında beklendiği yerde gözlemlenmiştir (Şekil 42). Her ne kadar bu bileşğın ^1H nmr spektrumu çok temiz olmasada beklenen sinyaller görülmüştür. II numaralı bileşğın Ir spektrumunda ise ferrosene ait olduğu düşünülen sinyaller 1710 cm^{-1} ler de gözükümüştür. (Şekil 41) Bu reaksiyonun verimi yaklaşık %17'dir.

Doymamış bileşiklerin sentezinde kullandığımız bu katalizörü doymuş ve dikarborbonil diferrosenil bileşiklerin sentezinde de kullanımını görmek istedik. Bunun için aşağıdaki bileşikler sentezlenmek istendi.



n = 2 , **III** , süksinil ferrosen

n = 3 , **IV**, glutaril ferrosen

n = 4 , **V**, adipoyil ferrosen

Doymuş dikarbonil ferrosen bileşiklerinin sentezinde de doymamış türevlerin de (**I,II**) olduğu gibi aynı reaksiyon şartları kullanılmıştır. Bu bileşiklerin IR spektrumlarında karbonil grupları ($\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$) 'de (Şekil 46), ferrosenin aromatik hidrojen kimyasal kayma değerleri, δ , 4-5 ppm civarında mevcuttur (Şekil 47). Doymuş aromatik ketonlar da olduğu gibi alifatik ^1H kimyasal kayma değerleri, δ , 2-2.5 ppm arasında görülmüştür (Şekil 44,47) Adipoyl ferrosen (**V**) sentezinde verim % 40 , süksinil ferrosen (**III**) sentezinde % 45 ve glutarylferrosen(**IV**) sentezinde % 30 civarındadır.

Bu çalışmanın sonunda şu söylenebilir ki reaksiyonları direk olarak yapılamayan veya sentezi henüz yapılmamış dikarbonil diferrosenil bileşikleri çok yüksek verimlerle olmasada tek basamakta sentezlenmiştir. İlerki çalışmalarda bu bileşiklerden yeni türevlere geçilmesi çalışma programımız içerisinde.

KAYNAKÇA

1. T.J.Kealy ve P.L.Pauson, Nature, London,1951, 168, 1039.
2. S.A.Miller, J.A.Tebboth ve J.F.Tremaine, Journal of Chemical Society, 1952,632.
3. J.A.Winstead, Ferrocenophanes. Journal of Organic Chemistry,1972, 37, 2, 1271.
4. T.E.Bitterwolf, Metallocene Basicity.VIII.Protonation of Bridged Substituted Ferrocenophanes in Strong acid Media, Inorganica Chimica Acta, 1986, 117, 55.
5. S-J. Jong ve J-M. Fang, Synthesis of [3] Ferrocenophanes via Samarium Diiodide Promoted Reductive Cyclizations of 1,1'-dicinnamoylferrocene, Organic Letters, 2000, 2, 13, 1947.
6. G.Okay, Organik Kimya, 7.basım, Literatür Yayıncılık, 2000, 662.
7. W. Crawford, T. D. Turbitt and W. E. Watts, Bridged Ferrocenes : XIII. Friedel—crafts reactions of ferrocene and alkylferrocenes with α,β -unsaturated acid chlorides, Journal of Organometallic Chemistry ,1976 ,105 ,3 ,341.
8. D.Seyferth, ve H.P.Withers Jr, [1]Ferrocenophanes with phosphorous and arsenic as the bridging atoms: Synthesis and some reactions. A new route to ferrocenyllithium reagents , Journal of Organometallic Chemistry, 1980,185, 1, C1.
9. T.W. Graham Solomons. Organic Chemistry,1992, 746-747

10. P. Garnet, Ö.Doğan, S.Pillai, Auxiliary Mediated Synthesis of Aziridine-2-carboxylic acid derivatives, *Tetrahedron Letters*, 1994, 35, 11, 1653.
11. T.D.Turbitt ve W.E.Watts, Bridged Ferrocenes The Synthesis of Ferrocenophane-1-one From Ferrocene By a Novel one-Step Annelation Reaction, *Journal of Organometallic Chemistry*, 1972, 46, 109.
12. W.Crawford,T.D.Turbitt ve W.E.Watts, Bridged Ferrocenes XIII Freidel-Crafts Reactions Of Ferrocene And Alkylferrocenes with α,β -Unsaturated Acid Chlorides, *Journal of Organometallic Chemistry*, 1976, 105, 341.
13. Ö.Doğan, V.Şenol, S.Zeytinci, H.Koyuncu, A.Bulut, Efficient Synthesis Of Ferrocynones By Freidel-Crafts Acylation with $\text{EtAlCl}_2\text{-Me}_3\text{Al}$, *Journal of Organometallic Chemistry*, 2005, 690, 430.
14. C.R.Hauser ve J.K.Lindsay, Certain acylations of Ferrocene and Some Condensations Involving The α -Hydrogen Of Acetylferrocene, *Journal Of Organic Chemistry*, 1957, 22, 482.
15. T.H.Barr ve W.E.Watts, The Synthesis And Conformation Of [5] Ferrocenophanes, *Tetrahedron*, 1968, 24, 3219.
16. T.H.Barr ve W.E.Watts, Intramolecular Cyclization of Ferrocene Derivatives Containing α,β -Unsaturated Carbonyl Functons, 1969, 25, 861.
17. M.D.Rausch ve L.E.Coleman, Derivatives of Ferrocene Containing Unsaturated Ketones, *Journal of Organic Chemistry*, 1958, 23, 107.
18. B.Delavaux-Nicot ve S.Fery-Forgues, Mono- and 1,1'-Disubstituted Aza Ferrocenyl Compounds: Evidence for an Original Electroactive Fluorescent Species, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 1999, 1821.

19. N.Sugiyama ve T.Teitei, Abnormal Reaction of Ferrocene with α,β -Unsaturated Acid Chloride and NMR spectra of Ferrocene Derivative, Bulletin Chemical Society of Japan, 1962, 1423.
20. K.Yamakawa ve M.Moreo, Organometallic Compounds. XVI.Synthesis of trans-1,2-Diferrosenoiletan, Chemical Pharmacy Bulletin, 1974, 22, 3, 709.
21. Y.İto, T.Konoike, T.Harada ve T.Saegusa, Journal of American Chemical Society, 1977, 99, 5, 1487.
22. K.L.Rinehart, P.A.Kittle ve A.F.Ellis, Journal of American Chemical Society, 1960, 82, 2082.
23. Y.Dang, H.Geise, R.Dommissie ve E.Esmans, Inorganica Chimica Acta, 1990, 175, 115.
24. Y.J.Chen, D-S.Pan, C-F.Chiu, J-X.Su, S.J.Lin ve K.S.Kwan, Inorganic Chemistry, 2000, 39, 953.
25. S.I.Goldberg ve J.G.Breland, Ferrocene Studies. XIX. Synthesis of 1,2-Terferrocene, Journal Of Organic Chemistry, 1971, 36, 1499.
26. M.Prokesova, S.Toma, A.Kennedy ve G.R.Knox, Investigation of the Acid Catalayst Diels-Alder Reaction of Furan Derivatives with β -Ferrocenyl- α -enones, Tetrahedron, 1998, 54, 9175.
27. H.Schottenberger, M.R.Buchmeiser, H.Angleitner, K. Wurst, R:H. Herber, Rearrangements and dimerization of congested ferrocenyl allyl alcohols, Journal of Organometallic Chemistry, 2000, 605, 174.
28. T.Klimova, E.I.Klimova, M.M.Garcia, J.M.M.Stivalet ve L.R.Ramirez, The reactions of semicarbazide and thiosemicarbazide with ferrocenyl-

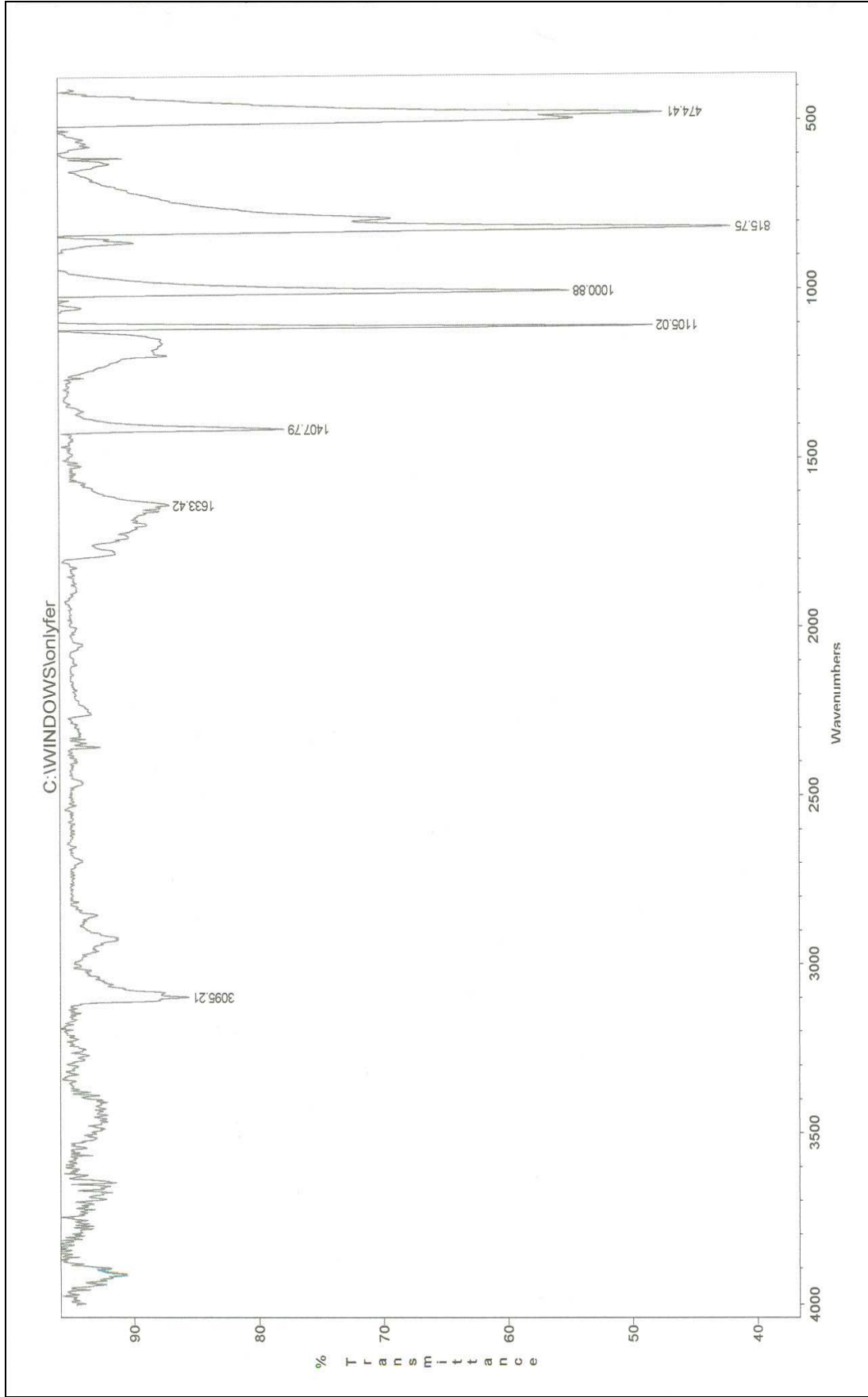
substituted α , β enones, Journal of Organometallic Chemistry, 2001, 633, 137.

29. C.-G. Yan, J. Sun, Phase transfer catalyzed synthesis of ferrocenoyl cyclopropanes, Synthetic Communications, 2000, 30, 12, 2197.

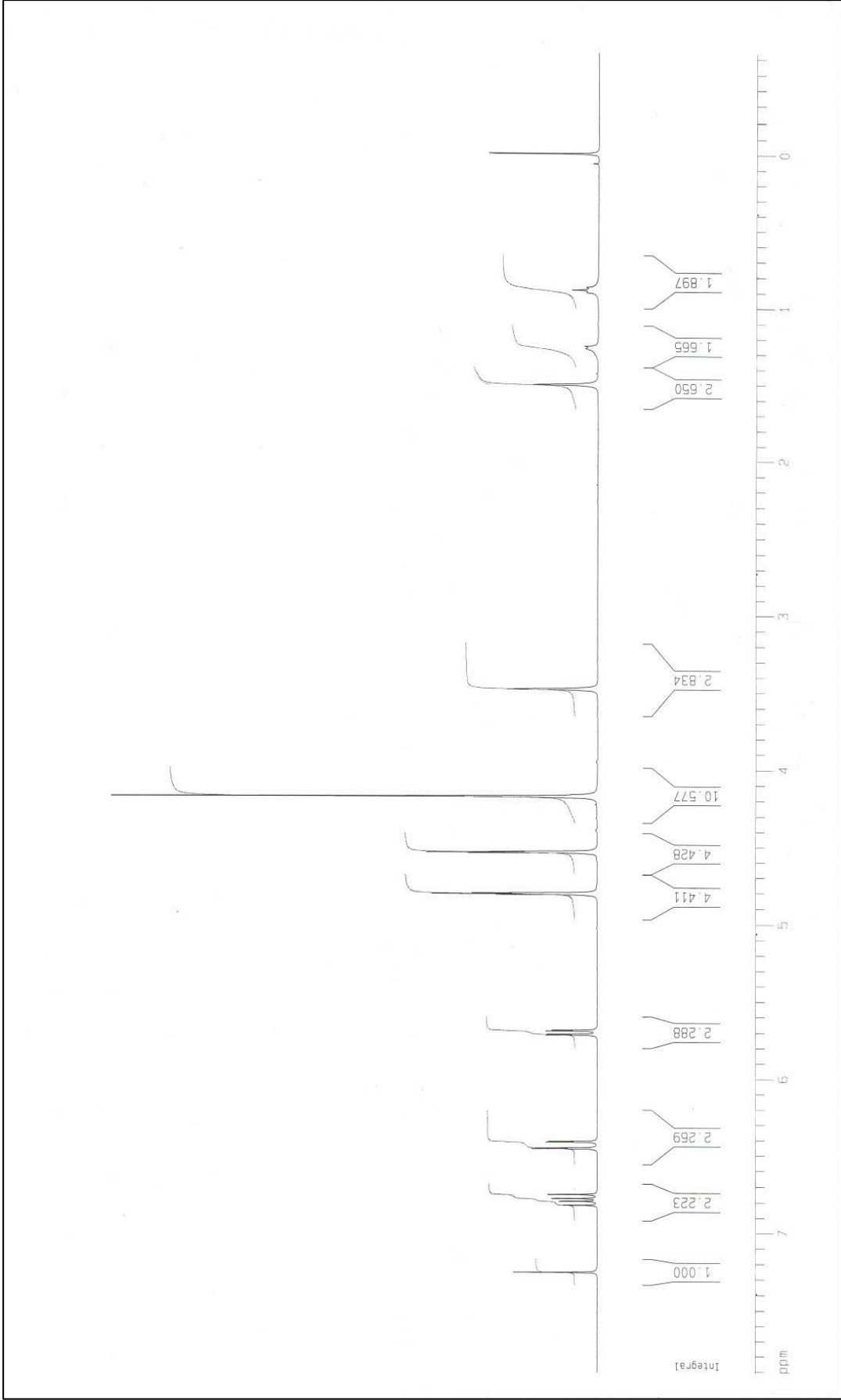
30. L. Tătaru, I. Mazilu, M. Vătăș, T. Lixandru and C. R. Simionescu, New ferrocene polymers: polyferrocenyleniminoimides, Journal of Organometallic Chemistry, 1981, 214, 1, 107.

31. K.F. Armstrong and R. Robinson, Journal of Chemical Society, 1934, 1650.

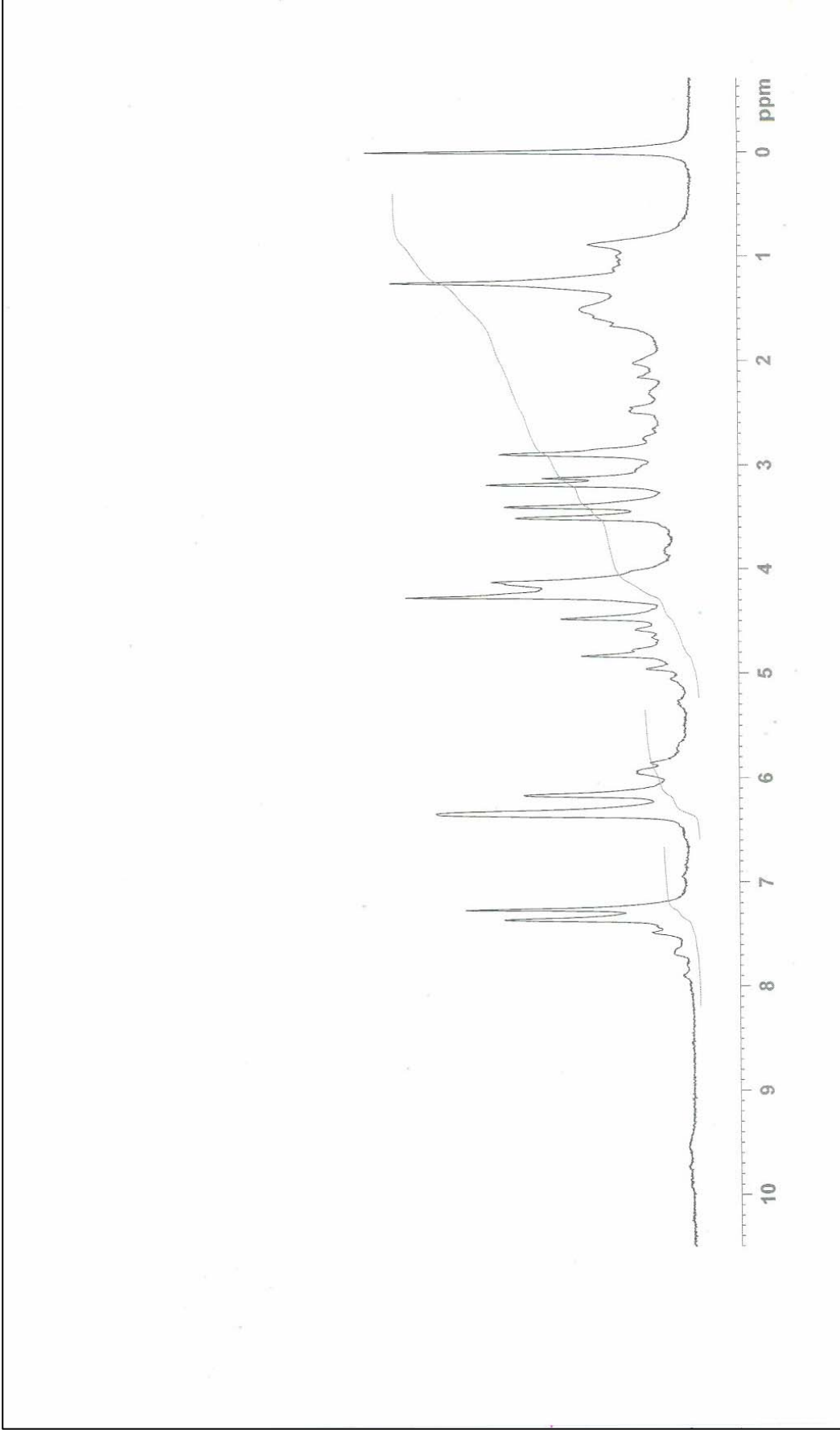
EKLER



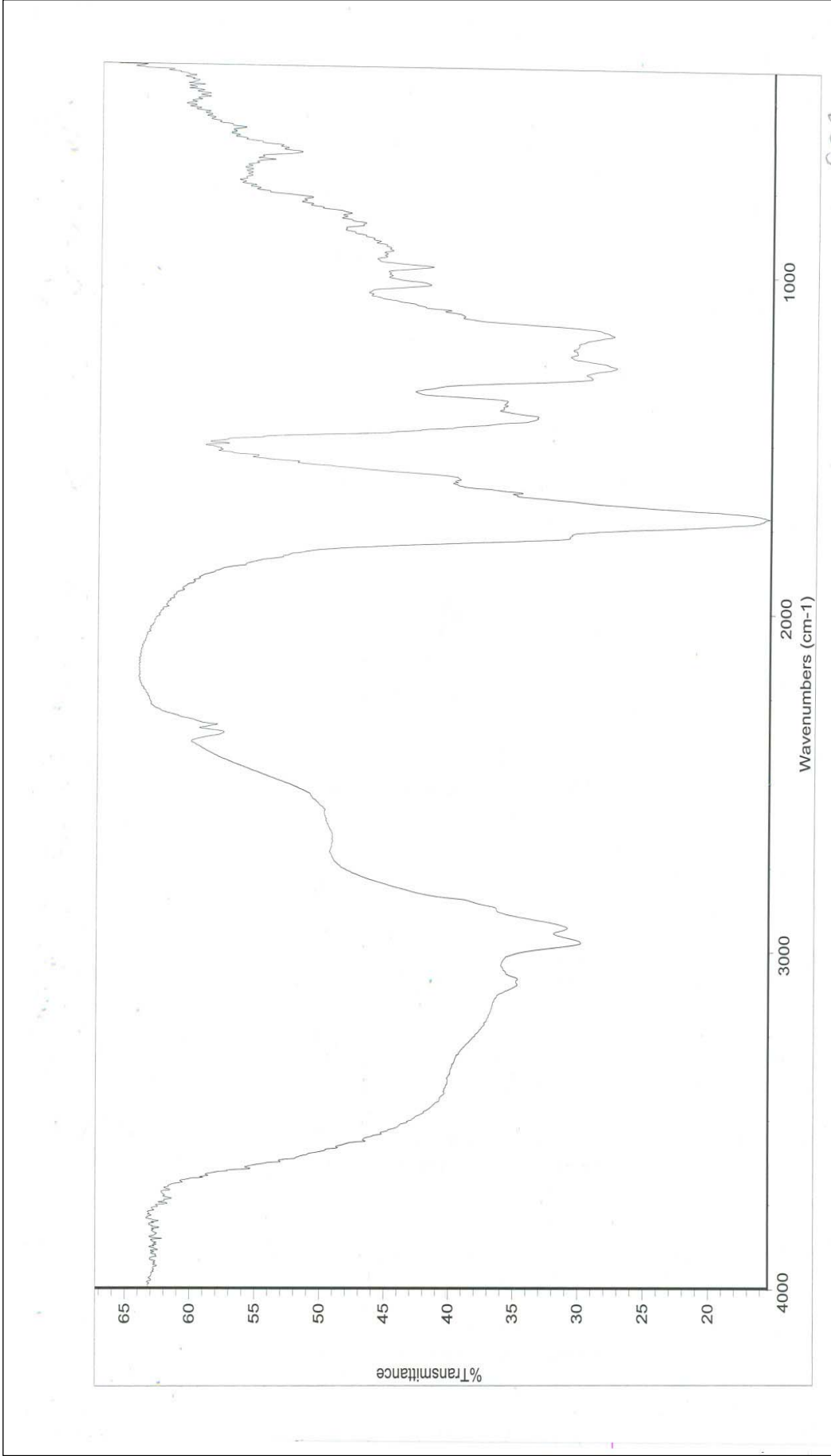
Şekil 37. Saf Ferrosen IR Spektrumu



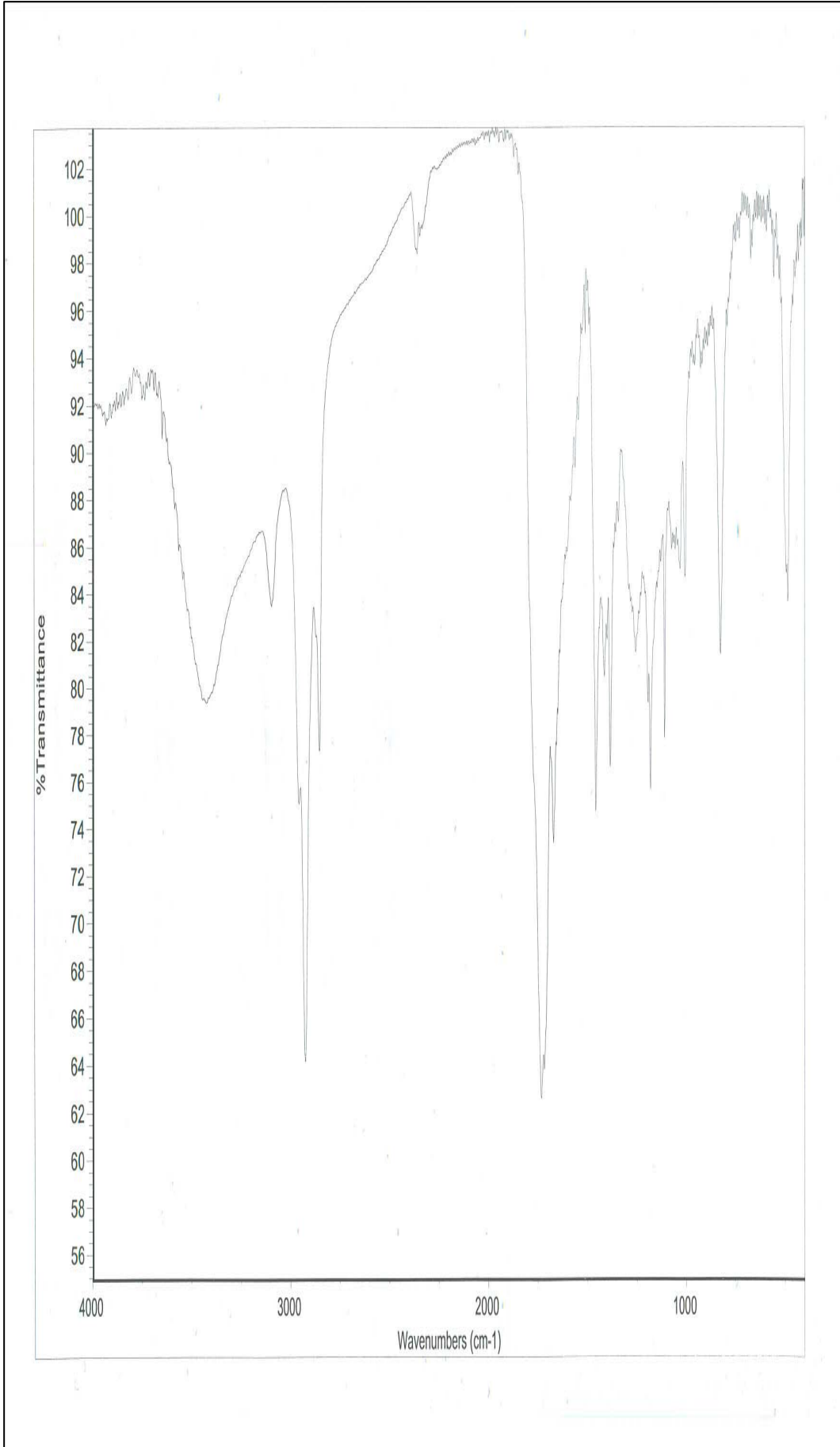
Şekil 38. Akriloyil Ferrosen ¹H nmr Spektrumu



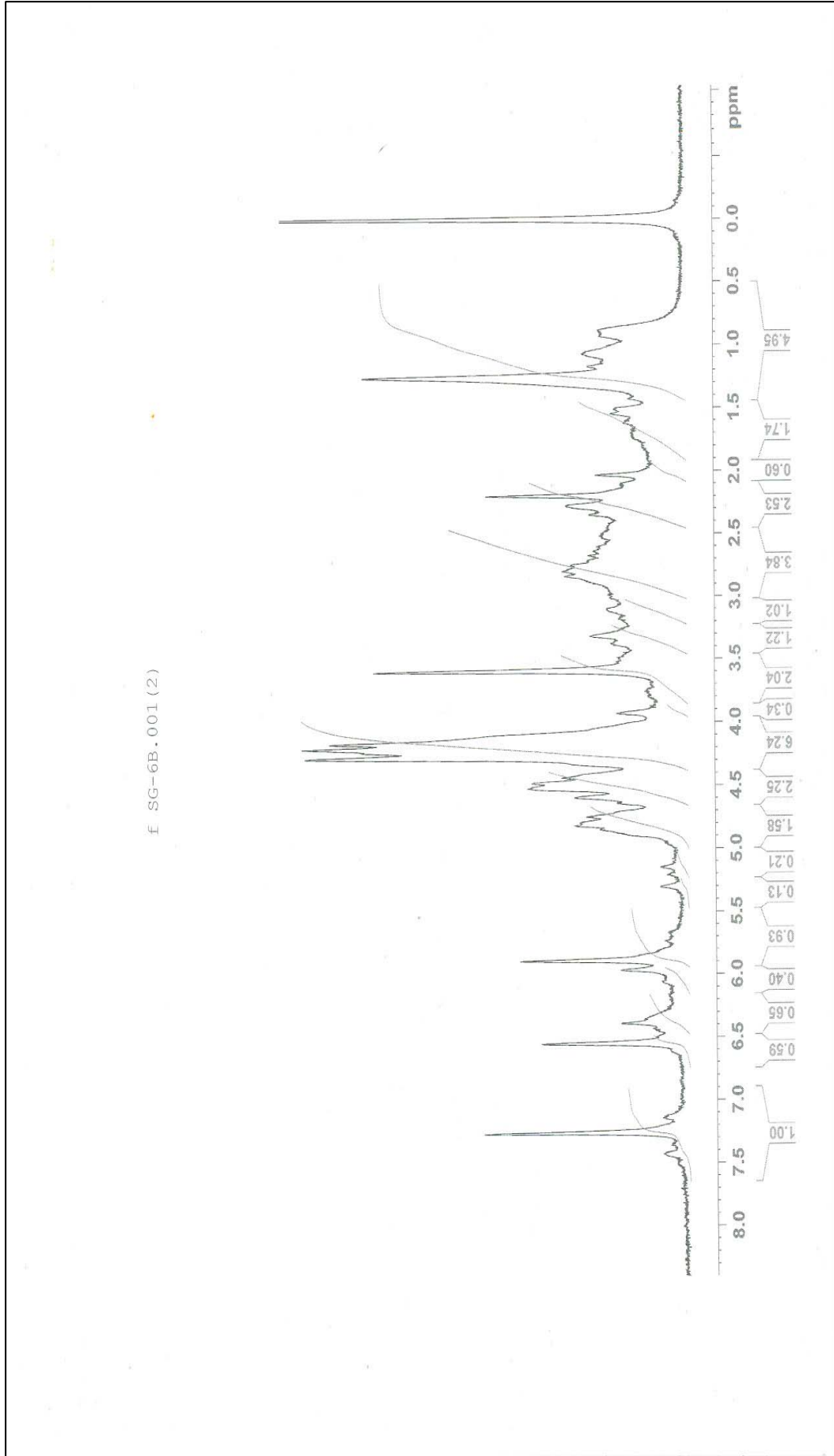
Şekil 39. 1 nolu bileşğin (1,2 Diferroseniletene) ^1H nmr Spektrumu



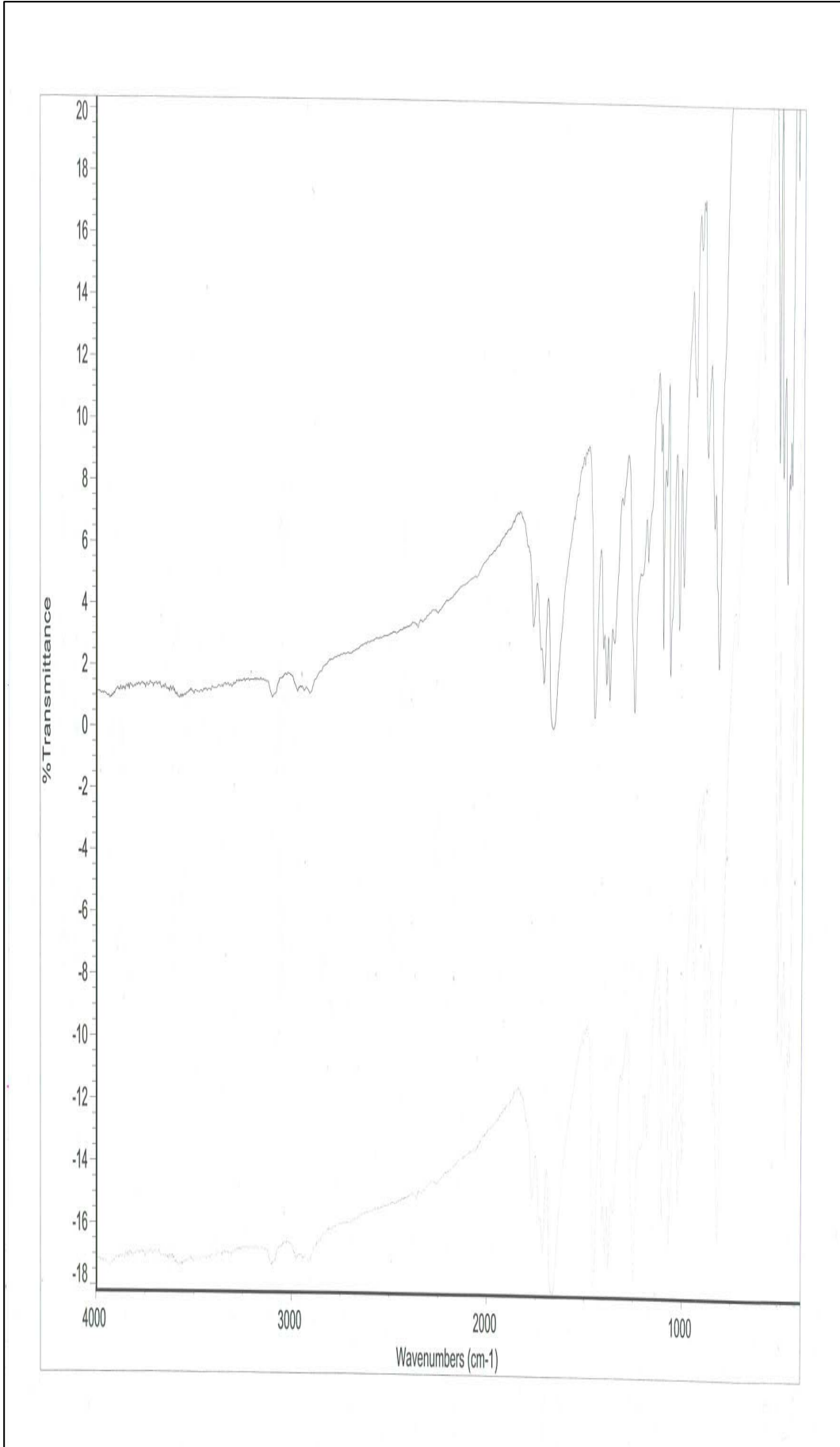
Şekil 40. 1 nolu bileşğin (1,2 Diferroseniletan) IR Spektrumu



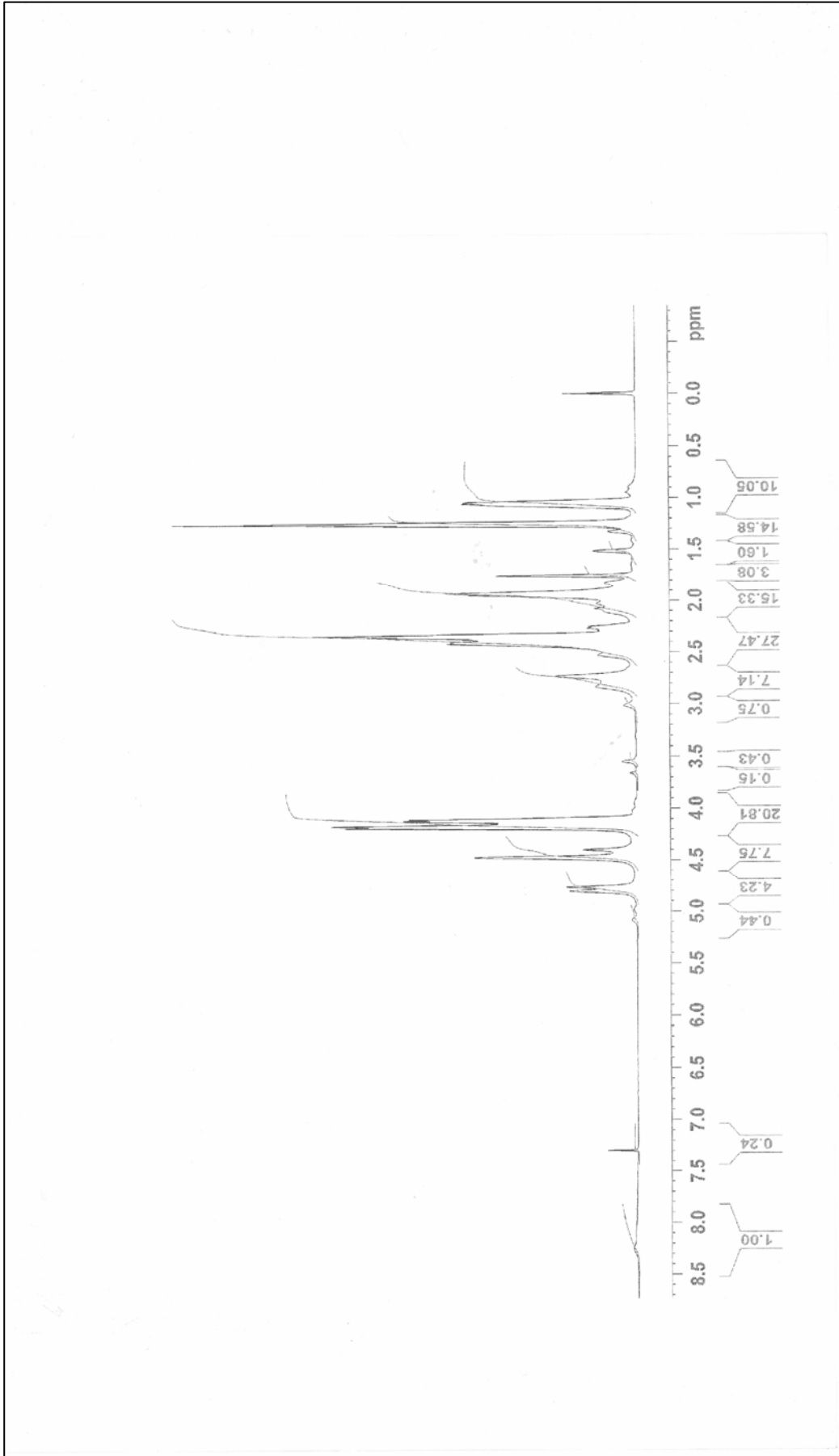
Şekil 41. Itakonil Ferrosen IR Spektrumu



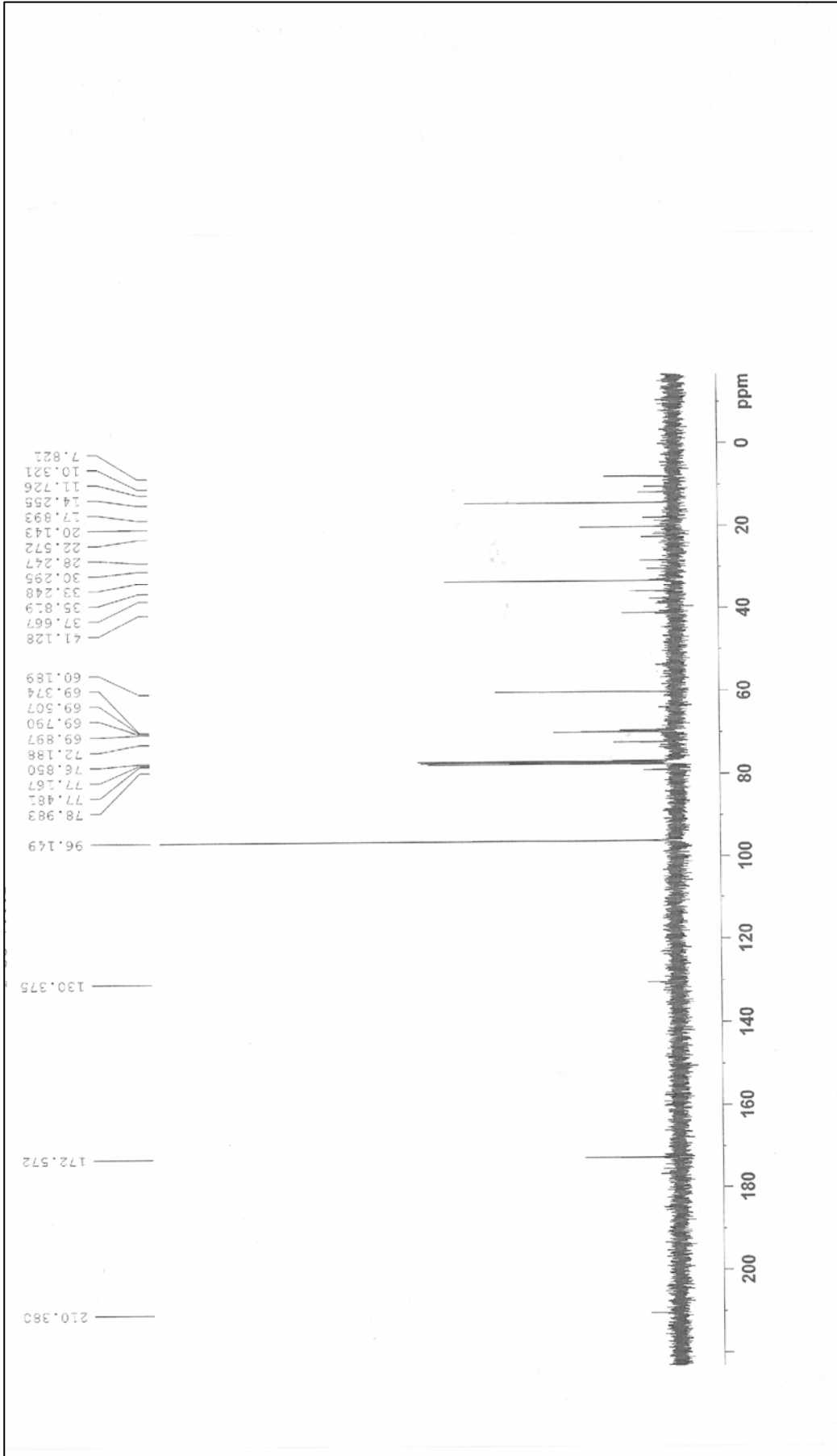
Şekil 42. Itakonil Ferrosen (II) ¹H nmr Spektrumu



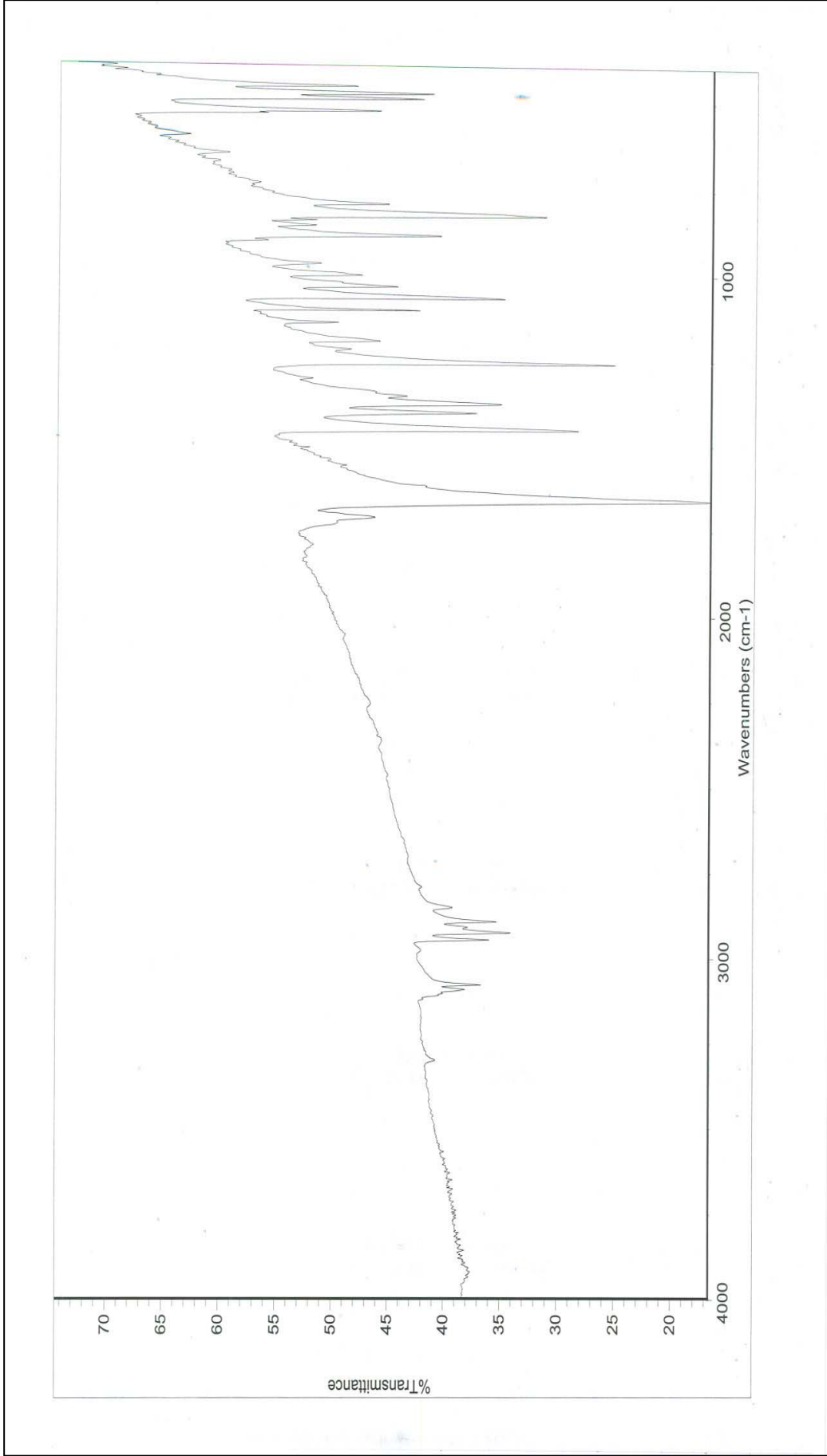
Şekil 43. Süksinilferrosen (II) ¹H nmr Spektrumu



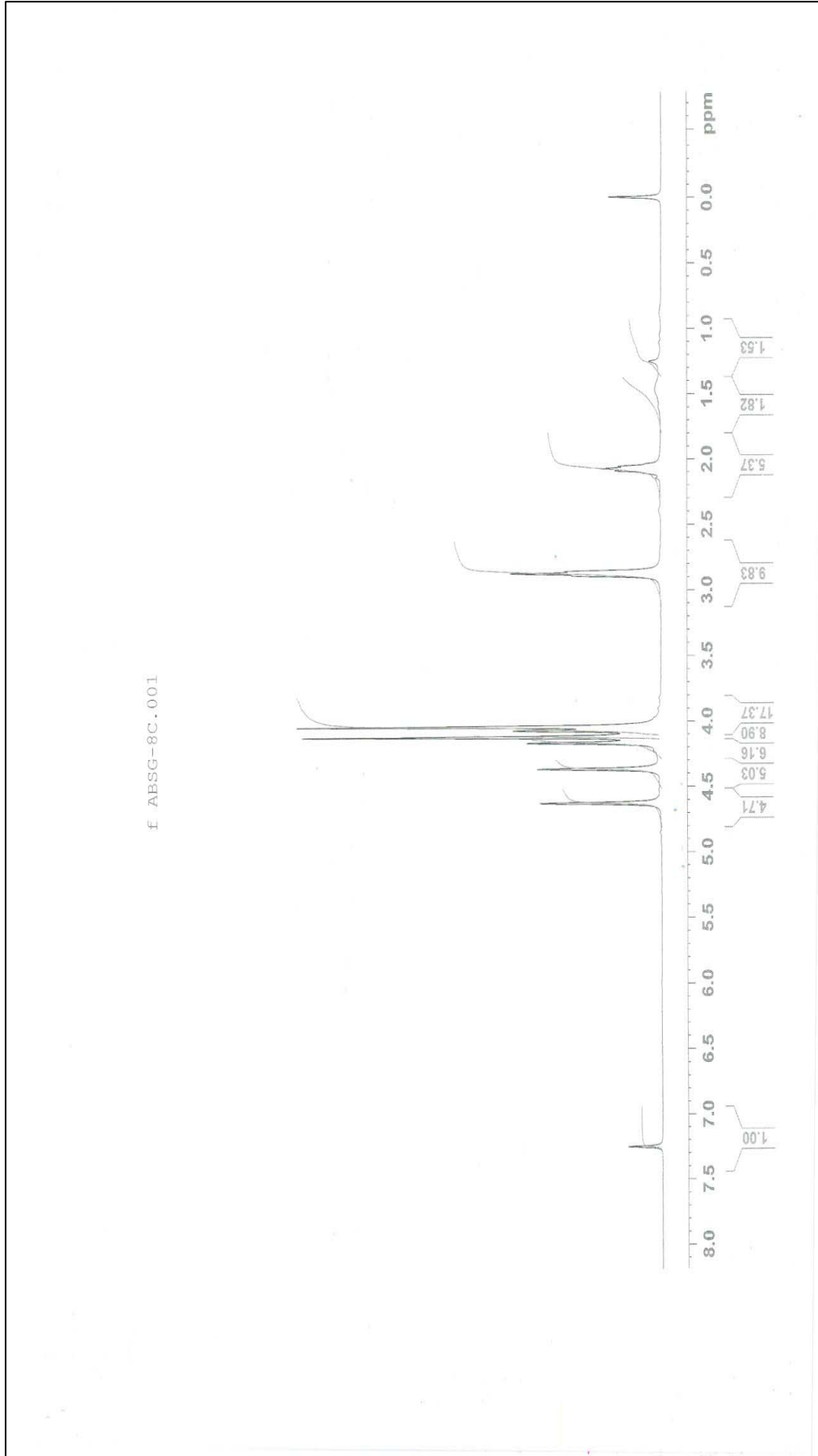
Şekil 44. Gutaril Ferrosen (IV) ^1H nmr Spektrumu



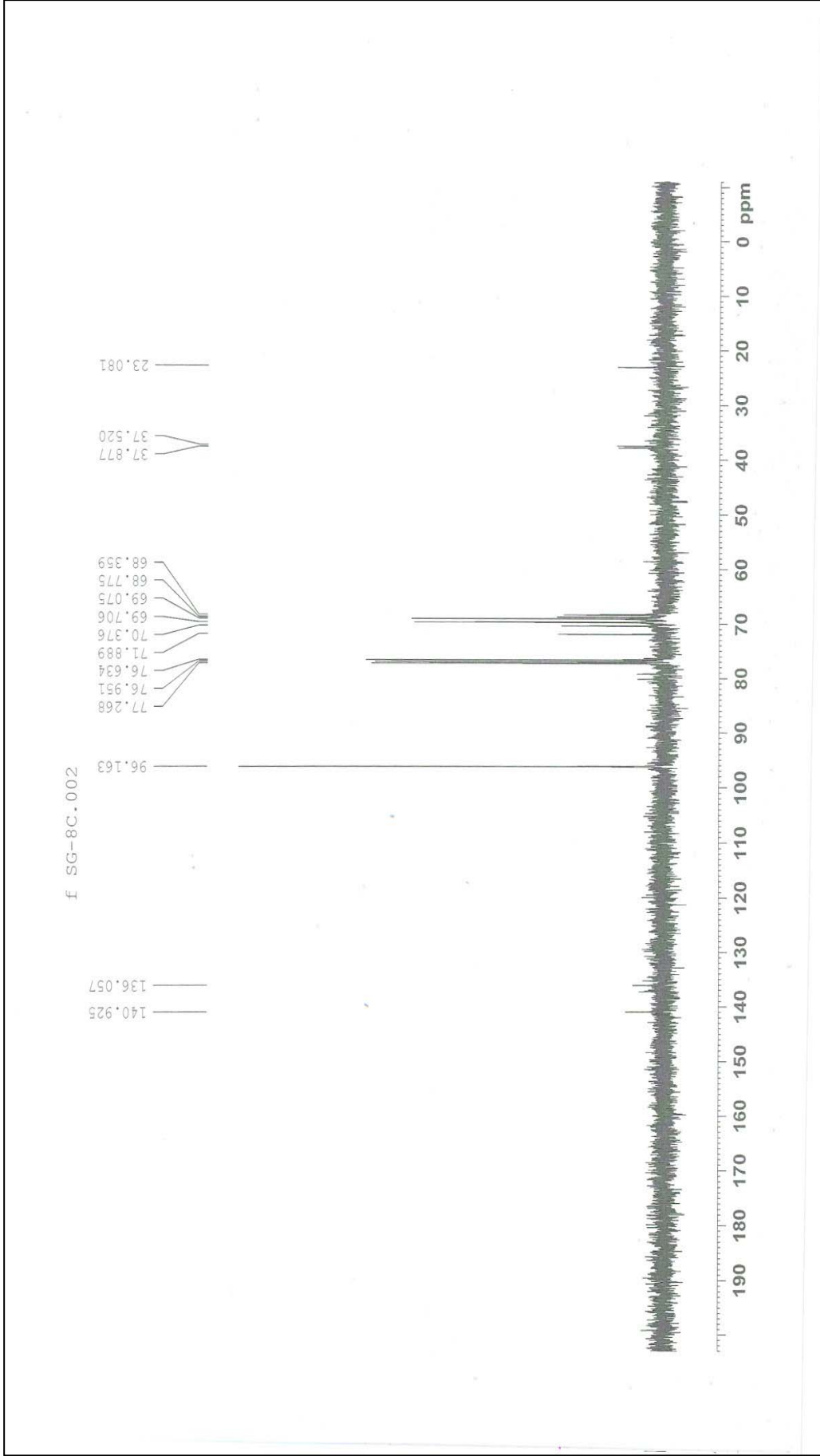
Şekil 45. Gutaril Ferrosen (IV) ^{13}C Spektrumu



Şekil 46. Adipoyil Ferrosen (V) IR Spektrumu



Şekil 47. Adipoyil Ferrosen (V) ^1H nmr Spektrumu



Şekil 48. Adipoyil Ferrosen (V) ^{13}C Spektrumu

