

**T.C.  
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**BAZI DİHİDROKSİ AKRİLONİTRİL TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE  
KARAKTERİZASYONU**

**Elif HÜR**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**OCAK 2025**

**ANTALYA**

**T.C.  
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**BAZI DİHİDROKSİ AKRİLONİTRİL TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE  
KARAKTERİZASYONU**

**Elif HÜR**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**OCAK 2025**

**ANTALYA**

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

**BAZI DİHİDROKSİ AKRİLONİTRİL TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE**  
**KARAKTERİZASYONU**

**Elif HÜR**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

Bu tez 22/01/2025 tarihinde jüri tarafından Oybirliği / Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Günseli TURGUT CİN (Danışman)  
Dr. Öğr. Üyesi Nadir KİRAZ  
Dr. Öğr. Üyesi Seda DEMİREL TOPEL

## ÖZET

### BAZI DİHİDROKSİ AKRİLONİTRİL TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Elif HÜR

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Günseli Turgut CİN

Doç. Dr. Furkan ÖZEN (Eş Danışman)

Ocak 2025; 77 sayfa

Tez kapsamında, son zamanlarda literatürde önemli bir yere sahip olan akrilonitril türevleri sentezlenmiştir. Akrilonitril türevlerinin farklı alanlarda kullanılmasıyla birlikte, akrilonitril üretimine olan ihtiyaç her geçen gün daha da artmaktadır. Bu sebeple hem akademi hem de endüstri yüksek verimle, daha az kimyasal kullanarak, daha ekonomik olarak akrilonitril ve türevlerini üretmek için çeşitli sentez yollarını araştırmaktadır. Son yıllarda mikrodalga destekli reaksiyonlar basitlikleri, kısa sürede, hızlı ve ekonomik olmaları, çözücü ve kimyasal madde kullanımı gerektirmemeleri, yan ürün oluşumunu azaltmaları ve verimlerinin oldukça yüksek olmaları sebebi ile çeşitli reaksiyonların gerçekleşmesinde kullanılmaktadırlar. Yeşil kimya hedefine uygun görülen bu mikrodalga destekli modern ısıtma yöntemi tez çalışmamıza önemli bir özgünlük kazandırmaktadır. Tez çalışmasında, ilk olarak 3,4-dimetoksibenzaldehit bileşiğinin çeşitli fenil asetonitril türevleriyle verdiği Knoevenagel Kondenzasyon reaksiyonu ile dimetoksi sübstitüe fenilakrilonitril bileşikler **3(a-h)** sentezlendi. Knoevenagel Kondenzasyon reaksiyonu ile elde edilen dimetoksi sübstitüe fenilakrilonitril bileşiklerindeki metoksi grupları demetilasyon yöntemi ile ev tipi mikrodalga fırında sonuç ürünleri olan dihidroksi sübstitüe fenilakrilonitril bileşiklerine **4(a-h)** dönüştürülmüş ve karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen dihidroksi sübstitüe fenilakrilonitril bileşikler, 2-fenil-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril, 2-(3-metilfenil)-3-(3,4-dihidroksi fenil)akrilonitril, 2-(4-metilfenil)-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril, 2-(4-klorofenil)-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril, 2-(4-florofenil)-3-(3,4-dihidroksi fenil)akrilonitril, 2-(4-hidroksifenil)-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril, 2-(3-triflorometil fenil)-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril ve 2-(4-triflorometilfenil)-3-(3,4-dihidroksi fenil)akrilonitril türevlerini içermektedir.

Tez kapsamında sentezlenen bütün ara ve sonuç ürünlerin yapıları, spektroskopik yöntemler ( $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , FT-IR) ve sonuç ürünleri elementel analiz tekniği kullanılarak karakterize edildi. Ayrıca sentezlenen 2-(4-klorofenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril **3(d)**, 2-(4-florofenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril **3(e)** ve 2-(4-metoksifenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril **3(f)** bileşiklerinin molekül yapıları X-ışınları kristallografisi ile aydınlatılmıştır.

**ANAHTAR KELİMELE:** Akrilonitril, Demetilasyon, Dihidroksiakrilonitril Knoevenagel Kondenzasyonu, Mikrodalga destekli sentez, Spektroskopik yöntemler

**JÜRİ:** Prof. Dr. Günseli TURGUT CİN

Dr. Öğr. Üyesi Nadir KİRAZ

Dr. Öğr. Üyesi Seda DEMİREL TOPEL



## ABSTRACT

### SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SOME DIHYDROXY ACRYLONITRILE DERIVATIVES

Elif HÜR

MSc Thesis in Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Günseli Turgut CİN

Doç. Dr. Furkan ÖZEN (co-supervisor)

January 2025; 77 pages

Within the scope of the thesis, acrylonitrile derivatives, which have an important place in the literature recently, have been synthesized. With the use of acrylonitrile derivatives in different fields, the need for acrylonitrile production is increasing day by day. For this reason, both academia and industry are investigating various synthesis routes to produce acrylonitrile and its derivatives in high yields, using fewer chemicals and more economically. In recent years, microwave-assisted reactions have been used in the realization of various reactions due to their simplicity, short time, fast and economical, not requiring the use of solvents and chemicals, reducing the formation of by-products and having very high yields. This microwave-assisted modern heating method, which is deemed suitable for the goal of green chemistry, brings an important originality to our thesis study. In the thesis study, firstly, dimethoxy substituted phenylacrylonitrile compounds **3(a-h)** were synthesized by Knoevenagel Condensation reaction of 3,4-dimethoxybenzaldehyde compound with various phenyl acetonitrile derivatives. The methoxy groups in the dimethoxy substituted phenylacrylonitrile compounds obtained by Knoevenagel Condensation reaction were converted to their final products dihydroxy substituted phenylacrylonitrile compounds **4(a-h)** by demethylation method in a domestic microwave oven and their characterizations were carried out. The synthesized dihydroxy substituted phenylacrylonitrile compounds, 2-phenyl-3-(3,4-dihydroxyphenyl)acrylonitrile, 2-(3-methylphenyl)-3-(3,4-dihydroxyphenyl)acrylonitrile, 2-(4-methylphenyl)-3-(3,4-dihydroxyphenyl)acrylonitrile, 2-(4-chlorophenyl)-3-(3,4-dihydroxyphenyl)acrylonitrile, 2-(4-fluorophenyl)-3-(3,4-dihydroxyphenyl)acrylonitrile, 2-(4-hydroxyphenyl)-3-(3,4-dihydroxyphenyl)acrylonitrile, 2-(3-trifluoromethylphenyl)-3-(3,4-dihydroxyphenyl)acrylonitrile and 2-(4-trifluoromethylphenyl)-3-(3,4-dihydroxyphenyl)acrylonitrile derivatives.

The structures of all intermediate and final products synthesized within the scope of the thesis were characterized using spectroscopic methods (<sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, FT-IR) and the final products were characterized using elemental analysis technique. In addition, the molecular structures of the synthesized 2-(4-chlorophenyl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)acrylonitrile **3(d)**, 2-(4-fluorophenyl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)acrylonitrile **3(e)** and 2-(4-methoxyphenyl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)acrylonitrile **3(f)** compounds were elucidated by X-ray crystallography.

**KEYWORDS:** Acrylonitrile, Demethylation, Dihydroxyacrylonitrile, Knoevenagel Condensation, Microwave assisted synthesis, Spectroscopic methods

**COMMITTEE:** Prof. Dr. Günseli TURGUT CİN

Asst. Prof. Dr. Nadir Kiraz

Asst. Prof. Dr. Seda DEMİREL TOPEL



## ÖNSÖZ

Bu tez çalışması, Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı yüksek lisans programı kapsamında gerçekleştirilmiştir.

Çalışmalarım boyunca, bilgi ve deneyimleriyle yol gösteren, karşılaştığım güçlüklerin üstesinden gelmemde ilgi ve anlayışıyla yardımcı olan danışman hocam Sayın Prof. Dr. Günseli TURGUT CİN'e,

Deneyisel çalışmalarımda elinden gelen her türlü yardımı göstererek, her zaman yanımda olan ve tezimin bitmesinde önemli katkıları olan ikinci danışman hocam Sayın Doç. Dr. Furkan ÖZEN'e,

Tez çalışmalarım süresince destek ve yardımını gördüğüm doktora öğrencisi Leyla BABALI ÖZEN'e, X-ray analizlerinde desteklerini esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Gül YAKALI'ya,

Bölümümüzün her türlü imkânlarından faydalanmamı sağlayan Akdeniz Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü yöneticilerine ve tüm öğretim üyelerine,

Her türlü laboratuvar imkânlarını kullanmamı sağlayan, sentezlenen türevlerin spektrumlarının alınmasına olanak tanıyan Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümündeki öğretim üyelerine, elementel analizler için Adıyaman Üniversitesi merkezi araştırma laboratuvarına ve X-ışınları kristallografi çalışmaları için Dokuz Eylül Üniversitesi ve İzmir Katip Çelebi Üniversitesi'ne,

Çalışmalarım esnasında her konuda yanımda olan, hep sabır gösteren, hayallerimin gerçekleşmesinde benden her türlü maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen ve bugünlere gelmeme vesile olan değerli babama, anneme ve kardeşime

Teşekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

|                                                                                            |       |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| ÖZET.....                                                                                  | i     |
| ABSTRACT.....                                                                              | iii   |
| ÖNSÖZ.....                                                                                 | v     |
| AKADEMİK BEYAN .....                                                                       | ix    |
| SİMGELER VE KISALTMALAR .....                                                              | x     |
| ŞEKİLLER DİZİNİ.....                                                                       | xii   |
| ÇİZELGELER DİZİNİ .....                                                                    | xviii |
| 1. GİRİŞ .....                                                                             | 1     |
| 2. KAYNAK TARAMASI .....                                                                   | 3     |
| 2.1. Akrilonitril Bileşiklerinin Genel Yapısı ve Özellikleri .....                         | 3     |
| 2.1.1. Akrilonitril bileşiklerinin kullanım alanları .....                                 | 4     |
| 2.1.2. Akrilonitril bileşiklerinin sentez yöntemleri .....                                 | 4     |
| 2.1.2.1. Karbonil bileşiklerinden akrilonitril sentezi .....                               | 6     |
| 2.1.2.2. Alkenden akrilonitril sentezi .....                                               | 6     |
| 2.1.2.3. Vinil halojenürlerden akrilonitril sentezi .....                                  | 7     |
| 2.1.2.4. Alkin nitrillerden akrilonitril sentezi .....                                     | 8     |
| 2.1.2.5. Alkinden akrilonitril sentezi .....                                               | 8     |
| 2.2. Knoevenagel Kondenzasyon Reaksiyonları .....                                          | 9     |
| 2.3. Mikrodalga ve Kullanımı.....                                                          | 12    |
| 2.3.1. Mikrodalga ve tarihsel süreç .....                                                  | 13    |
| 2.3.2. Organik sentezlerde mikrodalga .....                                                | 13    |
| 2.4. Aril Metil Eterlerin Demetilasyonu .....                                              | 18    |
| 2.5. Çalışmanın Amacı .....                                                                | 20    |
| 3. MATERYAL VE METOT .....                                                                 | 21    |
| 3.1. Materyal .....                                                                        | 21    |
| 3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler .....                                                  | 21    |
| 3.1.2. Kullanılan cihazlar .....                                                           | 21    |
| 3.1.3. Kullanılan kimyasalların saflaştırılması .....                                      | 21    |
| 3.2. Metot .....                                                                           | 22    |
| 3.2.1. 3,4-Dimetoksi sübstitüe fenilakrilonitril türevlerinin <b>3(a-ı)</b> sentezi .....  | 25    |
| 3.2.2. 3,4-Dihidroksi sübstitüe fenilakrilonitril türevlerinin <b>4(a-ı)</b> sentezi ..... | 26    |

|                                                                                                                          |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....                                                                                             | 28 |
| 4.1. 3,4-Dimetoksi Sübstitüe Fenilakrilonitril Türevlerinin <b>3(a-h)</b> Spektral Analizi ..                            | 28 |
| 4.1.1. 2-fenil-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril <b>3(a)</b> 'nın<br>sentezi ile ilgili bulgular .....                  | 28 |
| 4.1.2. 2-(3-metilfenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril <b>3(b)</b> 'nin<br>sentezi ile ilgili bulgular .....         | 30 |
| 4.1.3. 2-(4-metilfenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril <b>3(c)</b> 'nin<br>sentezi ile ilgili bulgular .....         | 32 |
| 4.1.4. 2-(4-klorofenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril <b>3(d)</b> 'nin<br>sentezi ile ilgili bulgular .....         | 34 |
| 4.1.5. 2-(4-florofenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril <b>3(e)</b> 'nin<br>sentezi ile ilgili bulgular .....         | 36 |
| 4.1.6. 2-(4-metoksifenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril <b>3(f)</b> 'nin<br>sentezi ile ilgili bulgular .....       | 38 |
| 4.1.7. 2-(3-triflorometilfenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril <b>3(g)</b> 'nin<br>sentezi ile ilgili bulgular ..... | 40 |
| 4.1.8. 2-(4-triflorometilfenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril <b>3(h)</b> 'nin<br>sentezi ile ilgili bulgular ..... | 42 |
| 4.2. 3,4-Dihidroksi Sübstitüe Fenilakrilonitril Türevlerinin <b>4(a-h)</b> Spektral Analizi ..                           | 44 |
| 4.2.1. 2-fenil-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril <b>4(a)</b> 'nın<br>sentezi ile ilgili bulgular .....                 | 44 |
| 4.2.2. 2-(3-metilfenil)-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril <b>4(b)</b> 'nin<br>sentezi ile ilgili bulgular .....        | 46 |
| 4.2.3. 2-(4-metilfenil)-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril <b>4(c)</b> 'nin<br>sentezi ile ilgili bulgular .....        | 48 |
| 4.2.4. 2-(4-klorofenil)-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril <b>4(d)</b> 'nin<br>sentezi ile ilgili bulgular .....        | 49 |
| 4.2.5. 2-(4-florofenil)-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril <b>4(e)</b> 'nin<br>sentezi ile ilgili bulgular .....        | 51 |
| 4.2.6. 2-(4-hidroksifenil)-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril <b>4(f)</b> 'nin<br>sentezi ile ilgili bulgular .....     | 53 |
| 4.2.7. 2-(3-triflorometilfenil)-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril <b>4(g)</b> 'nin                                     |    |

|                                                                                                                                           |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| sentezi ile ilgili bulgular .....                                                                                                         | 55 |
| 4.2.8. 2-(4-triflorometilfenil)-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril <b>4(h)</b> 'nin<br>sentezi ile ilgili bulgular .....                 | 57 |
| 4.3. Kristallografik Çalışmalar .....                                                                                                     | 62 |
| 4.3.1. 3,4-dimetoksi sübstitüe fenilakrilonitril ( <b>3d</b> , <b>3e</b> ve <b>3f</b> ) türevlerinin<br>kristallografik çalışmaları ..... | 62 |
| 5. SONUÇLAR .....                                                                                                                         | 68 |
| 6. KAYNAKLAR .....                                                                                                                        | 71 |
| ÖZGEÇMİŞ                                                                                                                                  |    |



## AKADEMİK BEYAN

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Bazı Dihidroksi Akrilonitril Türevlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu” adlı bu çalışmanın, akademik kurallar ve etik değerlere uygun olarak yazıldığını belirtir, bu tez çalışmasında bana ait olmayan tüm bilgilerin kaynağını gösterdiğimi beyan ederim.

22/01/2025

Elif HÜR

İmzası

## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

|                  |                                     |
|------------------|-------------------------------------|
| %                | : Yüzde                             |
| °C               | : Santigrat derece, sıcaklık birimi |
| Å                | : Angström                          |
| cm <sup>-1</sup> | : 1/santimetre, dalga sayısı birimi |
| d                | : Dublet                            |
| dd               | : Dubletin dubleti                  |
| g                | : Gram, kütle birimi                |
| <i>J</i>         | : Etkileşme sabiti                  |
| m                | : Multiplet                         |
| mL               | : Mililitre, hacim birimi           |
| s                | : Singlet                           |
| t                | : Triplet                           |

### Kısaltmalar

|                    |                                               |
|--------------------|-----------------------------------------------|
| 3D                 | : 3 boyutlu                                   |
| 3,4-diMeO-Ph-AN-Ar | : 3,4-dimetoksi sübstitüe fenilakrilonitril   |
| 3,4-diOH-Ph-AN-Ar  | : 3,4-dihidroksi sübstitüe fenilakrilonitril  |
| ABS                | : Akrilonitril-bütadien-stiren                |
| Ar                 | : Aril                                        |
| dk.                | : Dakika, zaman birimi                        |
| DMSO               | : Dimetil sülfoksit                           |
| E. N.              | : Erime noktası                               |
| EtOH               | : Etil alkol                                  |
| FT-IR              | : Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi |

|          |                                                     |
|----------|-----------------------------------------------------|
| MW       | : Mikrodalga                                        |
| NaOH     | : Sodyum hidroksit                                  |
| NMR      | : Nükleer manyetik rezonans                         |
| Ph       | : Fenil                                             |
| ppm      | : Milyonda bir kısım (NMR spektrumunda ölçü birimi) |
| Py. HCl. | : Piridinyum hidroklorür                            |
| SAN      | : Stiren-akrilonitril                               |
| W        | : Watt, güç birimi                                  |
| XRD      | : X-ışını kırınımı                                  |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

|                                                                                                                                               |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 1.1. Sentezlenen bileşiklerin genel yapıları ve reaksiyonları .....                                                                     | 1  |
| Şekil 1.2. (a) ABS (%15-35 akrilonitril-%5-30 bütadien-%40-60 stiren) ve (b) SAN'ın (%70-80 stiren-%20-30 akrilonitril) kimyasal yapısı ..... | 2  |
| Şekil 2.1. Akrilonitrilin kimyasal formülü .....                                                                                              | 3  |
| Şekil 2.2. Akrilonitril bileşiklerinin E/Z izomeri .....                                                                                      | 3  |
| Şekil 2.3. a) Etilen siyanohidrinin fosfor pentaoksitle dehidrasyonu, b) Akrilamidin fosfor pentaoksitle dehidrasyonu .....                   | 4  |
| Şekil 2.4. Asetilen ve hidrojen siyanürden akrilonitril sentezi .....                                                                         | 5  |
| Şekil 2.5. Propilenin ammoksidasyonu ile akrilonitril sentezi .....                                                                           | 5  |
| Şekil 2.6. Akrilonitril türevlerinin sentez yolları .....                                                                                     | 5  |
| Şekil 2.7. Su/asetonitril çözücüsünde N-hidroksiftalimid kullanarak yüksek verimle akrilonitril sentezi .....                                 | 6  |
| Şekil 2.8. Knoevenagel Kondenzasyonu ile akrilonitril sentezi .....                                                                           | 6  |
| Şekil 2.9. Metal içermeyen koşullarda alkenlerden akrilonitril sentezi .....                                                                  | 7  |
| Şekil 2.10. Alkenlerden akrilonitril sentezi .....                                                                                            | 7  |
| Şekil 2.11. Vinil halojenür ve alkali siyanür ile akrilonitril türevlerinin sentezi .....                                                     | 7  |
| Şekil 2.12. Vinil halojenür ve siyanür kaynağı olan potasyum hekzasiyanoferrat ile akrilonitril sentezi .....                                 | 8  |
| Şekil 2.13. Alkin nitrilin şelat kontrollü konjugat katılması .....                                                                           | 8  |
| Şekil 2.14. Akrilonitrilin ışık etkisiyle sentezi .....                                                                                       | 8  |
| Şekil 2.15. Alkine anti-Markovnikov katılması yoluyla akrilonitrillerin sentezi .....                                                         | 9  |
| Şekil 2.16. Alkinlere Markovnikov katılması yoluyla akrilonitrillerin sentezi .....                                                           | 9  |
| Şekil 2.17. İlk yapılan Knoevenagel Kondenzasyon reaksiyonu .....                                                                             | 9  |
| Şekil 2.18. Knoevenagel Kondenzasyon reaksiyonu .....                                                                                         | 10 |
| Şekil 2.19. Baz-katalizli Knoevenagel Kondenzasyon reaksiyonu mekanizması .....                                                               | 10 |
| Şekil 2.20. Knoevenagel Kondenzasyon reaksiyonlarında kullanılan aktif metilen bileşikleri .....                                              | 11 |

|                                                                                                                                                   |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 2.21. Knoevenagel kondenzasyonu ile akrilonitril sentezi .....                                                                              | 12 |
| Şekil 2.22. Elektromagnetik Spektrum .....                                                                                                        | 12 |
| Şekil 2.23. Katı destek maddesi alümina kullanılarak kısa sürede mikrodalga sistemi ile deasetilasyon tepkimesi .....                             | 14 |
| Şekil 2.24. Mikrodalga yöntemi ile KMnO <sub>4</sub> /alümina varlığında yükseltgenme reaksiyonu .....                                            | 14 |
| Şekil 2.25. Geleneksel (a) ve mikrodalga (b) sentez ısıtmaları .....                                                                              | 15 |
| Şekil 2.26. Mikrodalga ile pirol sentezi .....                                                                                                    | 15 |
| Şekil 2.27. β-naftollerin oksidatif dimerleşme reaksiyonu .....                                                                                   | 15 |
| Şekil 2.28. 1-propargil-1H-benzotriazolü geleneksel ve mikrodalga sentez yöntemleri ..                                                            | 16 |
| Şekil 2.29. Mikrodalga ile akrilonitril sentezi .....                                                                                             | 16 |
| Şekil 2.30. Mikrodalga ile Hantzsch piridin türevi sentezi .....                                                                                  | 17 |
| Şekil 2.31. Çözücüsüz ortamda mikrodalga ile Biginelli reaksiyonu .....                                                                           | 17 |
| Şekil 2.32. Çözücü olarak su kullanılan tek kap reaksiyonu .....                                                                                  | 17 |
| Şekil 2.33. Piridin halkası içeren sistemlerin mikrodalga destekli sentezi .....                                                                  | 18 |
| Şekil 2.34. Piran-3-karbonitrilin mikrodalga destekli reaksiyonu .....                                                                            | 18 |
| Şekil 2.35. 1-floro-3,5-dimetoksibenzen bileşiğinin demetilasyon reaksiyonu .....                                                                 | 19 |
| Şekil 2.36. 5,7-dimetoksi-4-metilzobenzofuran-1(3H)-on bileşiğinin demetilasyonu ...                                                              | 19 |
| Şekil 2.37. Aril metil eterlerin yeni bir yöntem ile demetilasyonu .....                                                                          | 19 |
| Şekil 2.38. Demetilasyon işleminde kullanılan ev tipi mikrodalga fırın .....                                                                      | 20 |
| Şekil 3.1. 3,4-dimetoksi sübstitüe fenilakrilonitril türevlerinin 3(a-h) sentezi .....                                                            | 22 |
| Şekil 3.2. 3,4-dihidroksi sübstitüe fenilakrilonitril türevlerinin 4(a-h) sentezi .....                                                           | 22 |
| Şekil 3.3. 2-(4-klorofenil)-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril 4(d)'nin FT-IR spektrumu (KBr disk) .....                                         | 23 |
| Şekil 3.4. 2-(4-klorofenil)-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril 4(d)'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> , ppm) .....  | 24 |
| Şekil 3.5. 2-(4-klorofenil)-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril 4(d)'nin <sup>13</sup> C-APT spektrumu (400 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> , ppm) ..... | 25 |

|                                                                                                                                                                      |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 3.6.</b> 3,4-dimetoksi sübstitüe fenilakrilonitril <b>3(a-h)</b> türevlerinin sentez reaksiyonu .....                                                       | 25 |
| <b>Şekil 3.7.</b> 3,4-dimetoksi sübstitüe fenilakrilonitril bileşiklerinin muhtemel oluşum mekanizması .....                                                         | 26 |
| <b>Şekil 3.8.</b> 3,4-dihidroksi sübstitüe fenilakrilonitril <b>4(a-h)</b> türevlerinin sentez reaksiyonu .....                                                      | 27 |
| <b>Şekil 3.9.</b> 3,4-dihidroksi sübstitüe fenilakrilonitril bileşiklerinin mikrodalga destekli demetilasyonla muhtemel oluşum mekanizması .....                     | 27 |
| <b>Şekil 4.1.</b> 2-fenil-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril <b>3(a)</b> 'nın FT-IR spektrumu (KBr disk) .....                                                       | 28 |
| <b>Şekil 4.2.</b> 2-fenil-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril <b>3(a)</b> 'nın <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> , ppm) .....                | 29 |
| <b>Şekil 4.3.</b> 2-fenil-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril <b>3(a)</b> 'nın <sup>13</sup> C-APT-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> , ppm) .....           | 29 |
| <b>Şekil 4.4.</b> 2-(3-metilfenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril <b>3(b)</b> 'nin FT-IR spektrumu (KBr disk) .....                                              | 30 |
| <b>Şekil 4.5.</b> 2-(3-metilfenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril <b>3(b)</b> 'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> , ppm) .....       | 31 |
| <b>Şekil 4.6.</b> 2-(3-metilfenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril <b>3(b)</b> 'nin <sup>13</sup> C-APT-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> , ppm) .....  | 31 |
| <b>Şekil 4.7.</b> 2-(4-metilfenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril <b>3(c)</b> 'nin FT-IR spektrumu (KBr disk) .....                                              | 32 |
| <b>Şekil 4.8.</b> 2-(4-metilfenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril <b>3(c)</b> 'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> , ppm) .....       | 33 |
| <b>Şekil 4.9.</b> 2-(4-metilfenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril <b>3(c)</b> 'nin <sup>13</sup> C-APT-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> , ppm) .....  | 33 |
| <b>Şekil 4.10.</b> 2-(4-klorofenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril <b>3(d)</b> 'nin FT-IR spektrumu (KBr disk) .....                                             | 34 |
| <b>Şekil 4.11.</b> 2-(4-klorofenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril <b>3(d)</b> 'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> , ppm) .....      | 35 |
| <b>Şekil 4.12.</b> 2-(4-klorofenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril <b>3(d)</b> 'nin <sup>13</sup> C-APT-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> , ppm) ..... | 35 |
| <b>Şekil 4.13.</b> 2-(4-florofenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril <b>3(e)</b> 'nin FT-IR spektrumu (KBr disk) .....                                             | 36 |

|                                                                                                                                                                                 |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 4. 14.</b> 2-(4-florofenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril <b>3(e)</b> 'nin<br><sup>1</sup> H-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> , ppm) .....             | 37 |
| <b>Şekil 4. 15.</b> 2-(4-florofenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril <b>3(e)</b> 'nin<br><sup>13</sup> C-APT-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> , ppm) .....        | 37 |
| <b>Şekil 4.16.</b> 2-(4-metoksifenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril <b>3(f)</b> 'nin<br>FT-IR spektrumu (KBr disk) .....                                                   | 38 |
| <b>Şekil 4. 17.</b> 2-(4-metoksifenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril <b>3(f)</b> 'nin<br><sup>1</sup> H-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> , ppm) .....           | 39 |
| <b>Şekil 4. 18.</b> 2-(4-metoksifenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril <b>3(f)</b> 'nin<br><sup>13</sup> C-APT-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> , ppm) .....      | 39 |
| <b>Şekil 4.19.</b> 2-(3-triflorometilfenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril <b>3(g)</b> 'nin<br>FT-IR spektrumu (KBr disk) .....                                             | 40 |
| <b>Şekil 4.20.</b> 2-(4-triflorometilfenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril <b>3(g)</b> 'nin<br><sup>1</sup> H-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> , ppm) .....      | 41 |
| <b>Şekil 4.21.</b> 2-(3-triflorometilfenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril <b>3(g)</b> 'nin<br><sup>13</sup> C-APT-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> , ppm) ..... | 41 |
| <b>Şekil 4.22.</b> 2-(4-triflorometilfenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril <b>3(h)</b> 'nin<br>FT-IR spektrumu (KBr disk) .....                                             | 42 |
| <b>Şekil 4.23.</b> 2-(4-triflorometilfenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril <b>3(h)</b> 'nin<br><sup>1</sup> H-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> , ppm) .....      | 43 |
| <b>Şekil 4.24.</b> 2-(4-triflorometilfenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril <b>3(h)</b> 'nin<br><sup>13</sup> C-APT-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> , ppm) ..... | 43 |
| <b>Şekil 4.25.</b> 2-fenil-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril <b>4(a)</b> 'nin<br>FT-IR spektrumu (KBr disk) .....                                                             | 44 |
| <b>Şekil 4.26.</b> 2-fenil-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril <b>4(a)</b> 'nin<br><sup>1</sup> H-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> , ppm) .....                      | 45 |
| <b>Şekil 4.27.</b> 2-fenil-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril <b>4(a)</b> 'nin<br><sup>13</sup> C-APT-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> , ppm) .....                 | 46 |
| <b>Şekil 4.28.</b> 2-(3-metilfenil)-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril <b>4(b)</b> 'nin<br>FT-IR spektrumu (KBr disk) .....                                                    | 46 |
| <b>Şekil 4.29.</b> 2-(3-metilfenil)-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril <b>4(b)</b> 'nin<br><sup>1</sup> H-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> , ppm) .....             | 47 |
| <b>Şekil 4.30.</b> 2-(3-metilfenil)-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril <b>4(b)</b> 'nin<br><sup>13</sup> C-APT-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> , ppm) .....        | 48 |

|                                                                                                                                                                              |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 4.31.</b> 2-(4-metilfenil)-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril <b>4(c)</b> 'nin<br>FT-IR spektrumu (KBr disk) .....                                                 | 48 |
| <b>Şekil 4.32.</b> 2-(4-metilfenil)-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril <b>4(c)</b> 'nin<br><sup>1</sup> H-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> , ppm) .....          | 49 |
| <b>Şekil 4.33.</b> 2-(4-klorofenil)-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril <b>4(d)</b> 'nin<br>FT-IR spektrumu (KBr disk) .....                                                 | 50 |
| <b>Şekil 4.34.</b> 2-(4-klorofenil)-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril <b>4(d)</b> 'nin<br><sup>1</sup> H-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> , ppm) .....          | 50 |
| <b>Şekil 4.35.</b> 2-(4-klorofenil)-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril <b>4(d)</b> 'nin<br><sup>13</sup> C-APT-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> , ppm) .....     | 51 |
| <b>Şekil 4.36.</b> 2-(4-florofenil)-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril <b>4(e)</b> 'nin<br>FT-IR spektrumu (KBr disk) .....                                                 | 52 |
| <b>Şekil 4.37.</b> 2-(4-florofenil)-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril <b>4(e)</b> 'nin<br><sup>1</sup> H-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> , ppm) .....          | 52 |
| <b>Şekil 4.38.</b> 2-(4-florofenil)-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril <b>4(e)</b> 'nin<br><sup>13</sup> C-APT-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> , ppm) .....     | 53 |
| <b>Şekil 4.39.</b> 2-(4-hidroksifenil)-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril <b>4(f)</b> 'nin<br>FT-IR spektrumu (KBr disk) .....                                              | 54 |
| <b>Şekil 4.40.</b> 2-(4-hidroksifenil)-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril <b>4(f)</b> 'nin<br><sup>1</sup> H-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> , ppm) .....       | 54 |
| <b>Şekil 4.41.</b> 2-(4-hidroksifenil)-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril <b>4(f)</b> 'nin<br><sup>13</sup> C-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> , ppm) .....      | 55 |
| <b>Şekil 4.42.</b> 2-(3-triflorometilfenil)-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril <b>4(g)</b> 'nin<br>FT-IR spektrumu (KBr disk) .....                                         | 56 |
| <b>Şekil 4.43.</b> 2-(3-triflorometilfenil)-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril <b>4(g)</b> 'nin<br><sup>1</sup> H-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> , ppm) .....  | 56 |
| <b>Şekil 4.44.</b> 2-(4-triflorometilfenil)-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril <b>4(h)</b> 'nin<br>FT-IR spektrumu (KBr disk) .....                                         | 57 |
| <b>Şekil 4.45.</b> 2-(4-triflorometilfenil)-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril <b>4(h)</b> 'nin<br><sup>1</sup> H-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> , ppm) .....  | 58 |
| <b>Şekil 4.46.</b> 2-(4-triflorometilfenil)-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril <b>4(h)</b> 'nin<br><sup>13</sup> C-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> , ppm) ..... | 58 |
| <b>Şekil 4.47.</b> 2-(4-klorofenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril <b>3(d)</b> bileşiğinin<br>ORTEP diyagramı .....                                                      | 63 |

|                                                                                                                                  |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 4.48.</b> 2-(4-florofenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril <b>3(e)</b> bileşiğinin ORTEP diyagramı .....             | 64 |
| <b>Şekil 4.49.</b> 2-(4-metoksifenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril <b>3(f)</b> bileşiğinin ORTEP diyagramı .....           | 64 |
| <b>Şekil 4.50.</b> 2-(4-klorofenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril <b>3(d)</b> molekülünün birim hücrenin 3-D yapısı .....   | 65 |
| <b>Şekil 4.51.</b> 2-(4-florofenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril <b>3(e)</b> molekülünün birim hücredeki yerleşimi .....   | 66 |
| <b>Şekil 4.52.</b> 2-(4-metoksifenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril <b>3(f)</b> molekülünün birim hücredeki yerleşimi ..... | 66 |

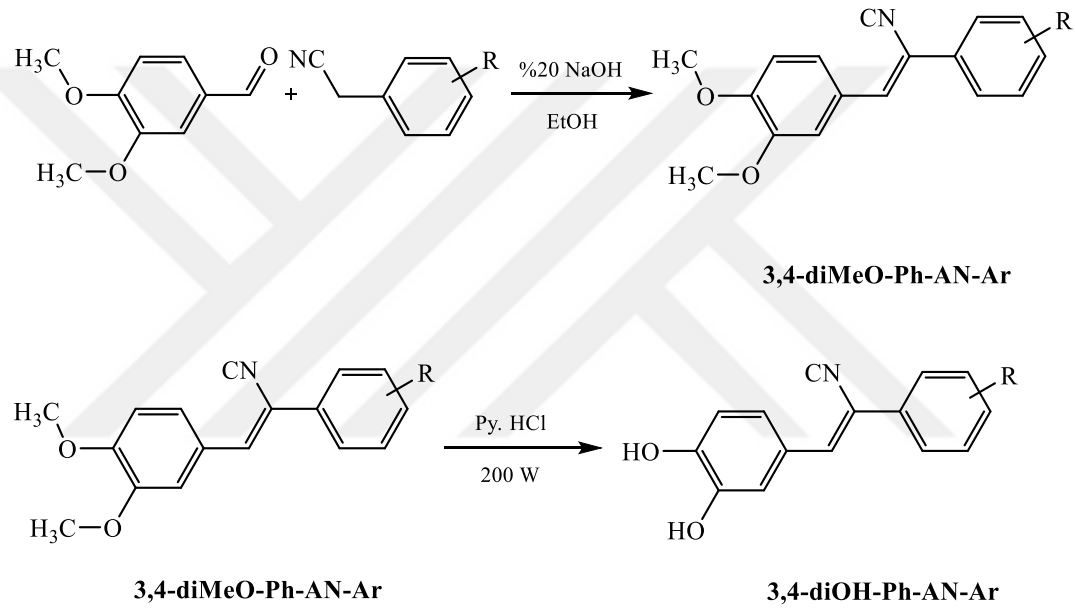


## ÇİZELGELER DİZİNİ

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Çizelge 3.1.</b> 3,4-dimetoksi sübstütü akrilonitril bileşiklerinin demetilasyonu için ev tipi mikrodalga fırında yapılan optimizasyon çalışması sonuçları .....                                                                                                                                                                                  | 23 |
| <b>Çizelge 4.1.</b> Sentezlenen 3,4-dimetoksi sübstütü fenilakrilonitril bileşiklerinin <b>3(a-h)</b> erime noktaları ve verimleri .....                                                                                                                                                                                                             | 44 |
| <b>Çizelge 4.2.</b> 3,4-dihidroksifenilakrilonitrilin <b>4(a-h)</b> elementel analiz sonuçları, erime noktaları ve verimleri .....                                                                                                                                                                                                                   | 59 |
| <b>Çizelge 4.3.</b> Sentezlenen 3,4-dimetoksi sübstütü fenilakrilonitril türevleri <b>3(a-h)</b> ve 3,4-dihidroksi sübstütü fenilakrilonitril <b>4(a-h)</b> türevlerinde değişimin en çok gözleendiği FT-IR titreşim değerleri (KBr, cm <sup>-1</sup> ) .....                                                                                        | 59 |
| <b>Çizelge 4.4.</b> Sentezlenen 3,4-dimetoksi sübstütü fenilakrilonitril türevleri <b>3(a-h)</b> ve 3,4-dihidroksi sübstütü fenilakrilonitril <b>4(a-h)</b> türevlerinde en çok değişimin gözleendiği (OCH <sub>3</sub> , OH, H3, H5, H6 ve H7) protonlara ait <sup>1</sup> H-NMR değerleri (DMSO-d <sub>6</sub> , ppm) .....                        | 60 |
| <b>Çizelge 4.5.</b> Sentezlenen 3,4-dimetoksi sübstütü fenilakrilonitril türevleri <b>3(a-h)</b> ve 3,4-dihidroksi sübstütü fenilakrilonitril <b>4(a-h)</b> türevlerinde en çok değişimin gözleendiği (OCH <sub>3</sub> , C1, C2, C3, C4, C5, C6, C7, C8 ve C9) karbonlarına ait <sup>13</sup> C-APT-NMR değerleri (DMSO-d <sub>6</sub> , ppm) ..... | 61 |
| <b>Çizelge 4.6.</b> 3,4-dimetoksi sübstütü fenilakrilonitril <b>3(d, e ve f)</b> türevlerinin kristallografik verileri .....                                                                                                                                                                                                                         | 62 |
| <b>Çizelge 4.7.</b> 3,4-dimetoksi sübstütü fenilakrilonitril bileşiklerine <b>3(d, e ve f)</b> ait hidrojen bağları (Å) .....                                                                                                                                                                                                                        | 67 |

## 1. GİRİŞ

Tez kapsamında, son zamanlarda literatürde önemli bir yere sahip olan akrilonitril türevleri sentezlenmiştir. İlk olarak dimetoksi sübstitüe fenilakrilonitril bileşikler (**3,4-diMeO-Ph-AN-Ar**) Knoevenagel Kondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenmiş ve elde edilen bileşiklerdeki metoksi grupları ev tipi mikrodalga fırında demetilasyon yöntemi ile sonuç ürünleri olan dihidroksi sübstitüe fenilakrilonitril bileşiklerine (**3,4-diOH-Ph-AN-Ar**) dönüştürülmüştür. Sentezlenen bütün ara ve sonuç ürünlerin yapıları, spektroskopik yöntemler (FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-APT) ve ayrıca sonuç ürünlerinde elementel analiz yöntemi kullanılarak karakterize edilmiştir. Ayrıca tek kristali elde edilebilen bazı türevlerin X-ışınları kristallografisi ile yapıları aydınlatılmıştır. Tez kapsamında kullanılan sentez reaksiyonları ve bu reaksiyonlardan elde edilen bileşiklerin genel yapıları Şekil 1.1’de gösterilmiştir.

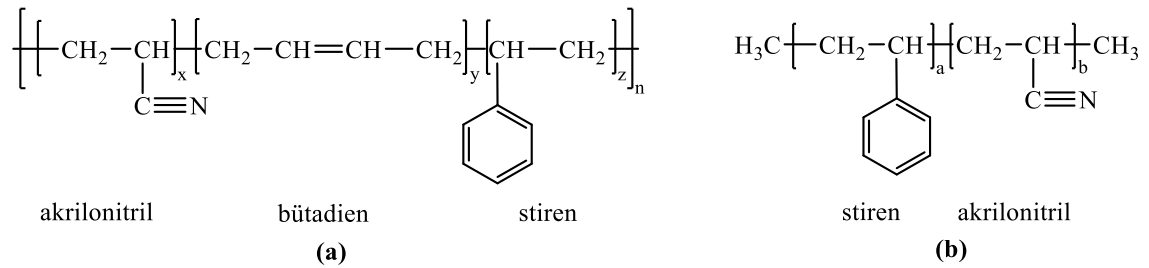


**R; a: -H ; b: m-CH<sub>3</sub> ; c: p-CH<sub>3</sub> ; d: p-Cl ; e: p-F ; f: p-MeO ; g: m-CF<sub>3</sub> ; h: p-CF<sub>3</sub>**

**Şekil 1.1.** Sentezlenen bileşiklerin genel yapıları ve reaksiyonları

Vinilik kısma nitril grubunun bağlanmasıyla meydana gelen akrilonitril bileşiği, α,β-doymamış nitril olarak da isimlendirilebilmektedir. Doğal olarak bulunmayan akrilonitril bileşikler, gelişmekte olan teknolojiyle birlikte sahip oldukları fiziksel ve kimyasal özellikleri ile son yıllarda önemli bir bileşik sınıfı haline gelmiştir (López-García vd. 2015; Grasselli vd. 2016; McKeen 2016).

Akrilonitril-bütadien-stiren (ABS), akrilik lifler ve stiren-akrilonitril (SAN) gibi çeşitli polimerlerin üretiminde monomer olarak kullanılmaları; akrilik asit, akrilamid gibi birçok bileşiğe dönüşebilmeleri; havacılık, bazı uçak ve otomobil parçalarının üretimi, kozmetik, oyuncak ve ilaç gibi birçok farklı kullanım alanlarının olması akrilonitril bileşiğinin popülerliğinin artmasına neden olmuştur (Turku vd. 2018; Mack vd. 2019; Rezaie vd. 2020; Unsal Tan vd. 2022) (Şekil 1.2).



**Şekil 1.2. (a)** ABS (%15-35 akrilonitril-%5-30 bütadien-%40-60 stiren) ve **(b)** SAN'ın (%70-80 stiren-%20-30 akrilonitril) kimyasal yapısı

Akrilonitril türevlerinin farklı alanlarda kullanılabilmesiyle birlikte, akrilonitril üretimine olan ihtiyaç her geçen gün daha da artmaktadır (Guerrero-Pérez vd. 2008; Pérez-Gutiérrez vd. 2011). Bu sebeple hem akademi hem de endüstri yüksek verimle, daha az kimyasal madde kullanarak, daha ekonomik olarak akrilonitril ve türevlerini üretmek için çeşitli sentez yollarını araştırmaktadır (Güvendik vd. 2000; Grasselli vd. 2016; Guerra vd. 2023; Zhang vd. 2023).

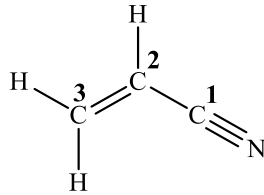
Tez kapsamında iki basamakta süstitüe fenilakrilonitril türevlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. İlk olarak 3,4-dimetoksi süstitüe fenilakrilonitril (**3,4-diMeO-Ph-AN-Ar**) bileşikleri sentezlenmiş ve daha sonra demetilasyon ile metoksi grupları literatürde olmayan farklı bir yöntem ile hidroksi gruplarına (**3,4-diOH-Ph-AN-Ar**) dönüştürülmüştür. Literatürde demetilasyon için farklı kimyasallar ve çözücüler kullanılırken (Schmid vd. 2004; Lee vd. 2010), tez kapsamında ilk defa ev tipi mikrodalga fırın modifiye edilerek, çözücü kullanılmadan metoksi gruplarının hidroksil gruplarına dönüşümü gerçekleştirilmiştir.

Son yıllarda mikrodalga destekli reaksiyonlar basitlikleri, kısa sürede, hızlı ve ekonomik olmaları, çözücü ve kimyasal madde kullanımı gerektirmemeleri, yan ürün oluşumunu azaltmaları ve verimlerinin oldukça yüksek olmaları sebebi ile çeşitli reaksiyonların gerçekleştirilmesinde kullanılmaktadırlar (Yadav vd. 2004; Eren vd. 2018). Yeşil kimya hedefine uygun görülen bu mikrodalga destekli modern ısıtma yöntemi tez çalışmamıza önemli bir özgünlük kazandırmıştır.

## 2. KAYNAK TARAMASI

### 2.1. Akrilonitril Bileşiklerinin Genel Yapısı ve Özellikleri

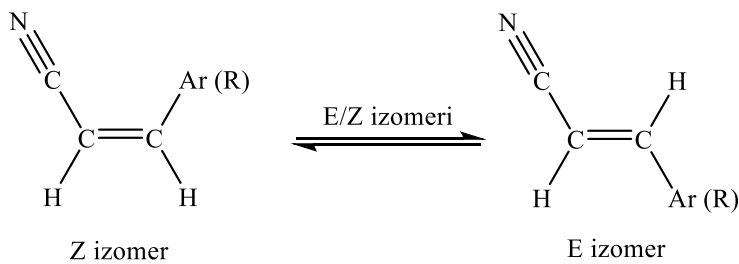
Aktif bir vinil ve siyanür grubu içeren, doğal olarak bulunmayan, birçok ticari uygulamaya sahip çok önemli bir monomer olan akrilonitril (AN, 2-propen nitril, vinil siyanür, siyanoetilen) bileşiği Charles Moureu tarafından 1893 yılında sentezlenmiştir (Güvendik vd. 2000; Thompson vd. 2015; Grasselli vd. 2016; Unsal Tan vd. 2022) (Şekil 2.1).



**Şekil 2.1.** Akrilonitrilin kimyasal formülü

Keskin sarımsak veya soğan kokulu uçucu ve renksiz bir sıvı olan akrilonitrilin molekül ağırlığı 53,06 g/mol, kaynama noktası 77,5-79,6°C ve yoğunluğu 0,8060'tır. Oda sıcaklığında su, aseton, metanol, etanol, benzen, toluen, eter, etil asetat, etilen siyanohidrin ve karbon tetraklorür gibi çözücülerde çözünebilirken, belirli oranlarda hava ile karışırsa patlayıcı özelliğe de sahip olmaktadır. (Léonard vd. 1999; Güvendik vd. 2000; Mirkin 2015).

Akrilonitril bileşiğinin yapısında nitril grubu ve karbon-karbon çift bağı bulunduğu için kimyasal olarak aktif iki bölgeye sahiptir ve bu sebeple çeşitli reaksiyonlar verir (Brazdil 2000). Alkenler gibi yapılarındaki karbon-karbon çift bağından dolayı geometrik izomerler oluşturarak E/Z formunda bulunurlar. (Guillot vd. 2005; Luna vd. 2006; Parveen vd. 2014). (Şekil 2.2).



R: alkil, Ar: aril

**Şekil 2.2.** Akrilonitril bileşiklerinin E/Z izomeri

E ve Z izomerlerinin oluşum oranları reaksiyon koşullarına göre değişiklik göstermesine rağmen, genellikle Z izomeri reaksiyon ortamında daha fazla bulunur (Luna vd. 2006; Tammisetti vd. 2018; Tanikubo vd. 2024) .

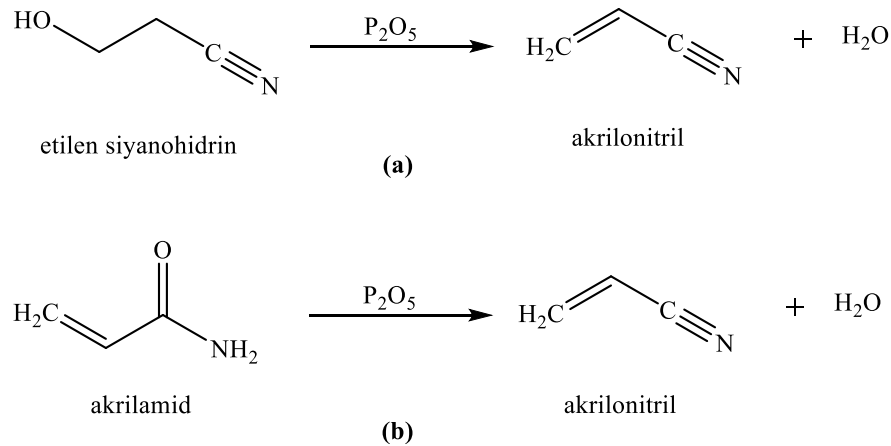
### 2.1.1. Akrilonitril bileşiklerinin kullanım alanları

Akrilonitril bileşiği endüstriyel yollarla üretildiği için kullanım alanı çok geniş bir monomerdur (Güvendik vd. 2000). Üretilen akrilonitril doğrudan kullanılmadığı için modakrilik ve akrilik elyafların üretiminde, adiponitril, akrilamid, elastomer, akrilonitril-bütadien-stiren (ABS), stiren-poliakrilonitril (SAN), poliakrilonitril (PAN) üretiminde ara madde olarak kullanılmaktadır. Bu ara maddeler ise tekstilde, halıda, giyimde, oyuncaklarda, ambalajlarda, otomotiv parçalarında, contalarda, boyalarda, gıdalarda, tıbbi cihazlarda, diyaliz sistemlerinde, sigaralarda ve daha pek çok oluşum ürünlerinde kullanılır (Neal vd. 2009; Kirman vd. 2008; McDowel vd. 2022).

Akrilonitril bileşiklerinin karbon-karbon çift bağından dolayı E/Z izomerleri olarak bulunması, fiziksel ve kimyasal özelliklerinde belirgin farklılıklar yaratmaktadır. Farklı izomeride bulundukları için ilaç tasarımı, optoelektronik uygulamalar ve organik sentez gibi farklı kullanım alanlarına sahiptirler. Bu bileşiklerin antikanser, antitüberküloz, antibakteriyel, antimikrobiyal, antioksidan, antiviral gibi çeşitli biyolojik aktivite sergiledikleri de belirlenmiştir (Özen vd. 2016; Kornicka vd. 2023). Akrilonitril bileşiklerinin, asetilkolinesteraz (AChE) ve gram pozitif bakterilerin bir sınıfı olan Sortare A (Srt A) enzimini inhibe etme yeteneğine sahip olduğu gösterilmiştir (Oh vd. 2004; Shinkre vd. 2008).

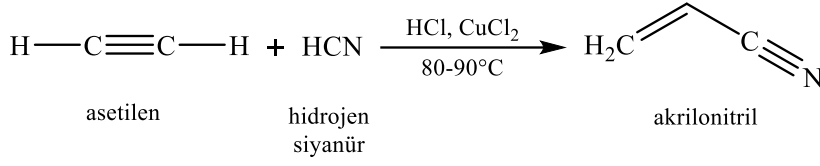
### 2.1.2. Akrilonitril bileşiklerinin sentez yöntemleri

Akrilonitril ilk olarak etilen siyanohidrinin ya da akrilamidin fosfor pentaoksitle ( $P_2O_5$ ) dehidrasyonu ile sentezlenmiş, fakat ticari olarak üretimi yaklaşık 40 yıl boyunca başlamamıştır (MacGregor 1951; Léonard vd. 1999) (Şekil 2.3).



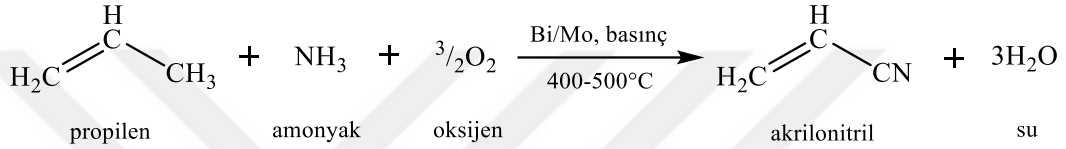
**Şekil 2.3. a)** Etilen siyanohidrinin fosfor pentaoksitle dehidrasyonu, **b)** Akrilamidin fosfor pentaoksitle dehidrasyonu

Kauçuk ve plastik üretiminde ilk uygulamasıyla 1930'lu yıllarda kullanımı önemli ölçüde artan bir kimyasal haline gelen akrilonitril, ABD ve Almanya'da endüstriyel olarak ilk defa 1940'lı yılların başlarında etilen siyanohidrinin katalitik dehidrasyonu ile akrilonitrili üretmiştir. Aynı yıllarda hidrojen siyanürün asetilene katalitik olarak katılmasıyla endüstriyel olarak ikinci bir akrilonitril sentez yolu daha geliştirilmiştir (Güvendik vd. 2000; Cespi vd. 2014; Mirkin 2015) (Şekil 2.4).



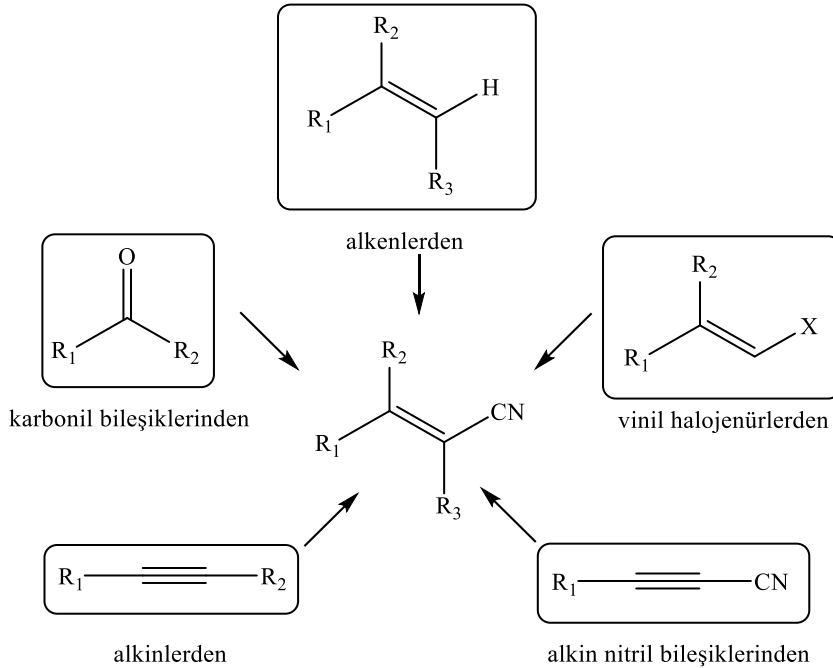
**Şekil 2.4.** Asetilen ve hidrojen siyanürden akrilonitril sentezi

1950’li yıllarda akrilik elyaflara olan ihtiyacın artmasıyla akrilonitril üretimi için yeni proses yolları araştırılmaya başlanmıştır. Propilen ammoksidasyonu ya da Sohio prosesi diye de adlandırılan daha düşük maliyetli ve yüksek kaliteli yeni prosesin keşfedilmesiyle etilen siyanohidrinin katalitik dehidrasyonu ve hidrojen siyanürün asetilene katalitik katılmasıyla akrilonitril üretimi yapan tesisler kalıcı olarak kapatılmıştır (Hopper vd. 1993; Mirkin 2015) (Şekil 2.5).



**Şekil 2.5.** Propilenin ammoksidasyonu ile akrilonitril sentezi

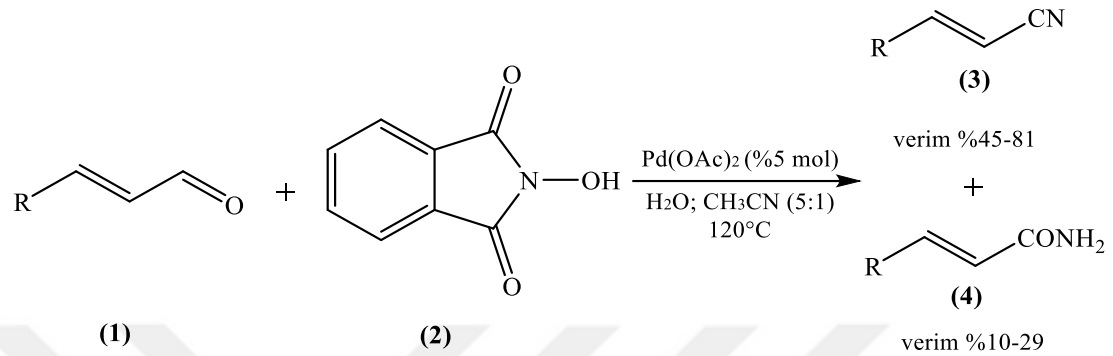
Doğal olarak bulunmayan akrilonitril bileşikleri farklı kimyasal türlerle geliştirilen yöntemlerle de sentezlenmektedir. Akrilonitriller genel olarak, karbonil bileşiklerinden, alkenlerden, vinil halojenürlerden, alkin nitril bileşiklerinden ve alkinlerden elde edilebilmektedirler. Farklı katalizör ve başlangıç maddeleri kullanılarak gerçekleştirilen akrilonitril sentezlerinden bazılarına ilişkin reaksiyonlar Şekil 2.6’da gösterilmiştir (Fleming vd. 2002; Van Schijndel vd. 2017).



**Şekil 2.6.** Akrilonitril türevlerinin sentez yolları (Unsal Tan vd. 2022)

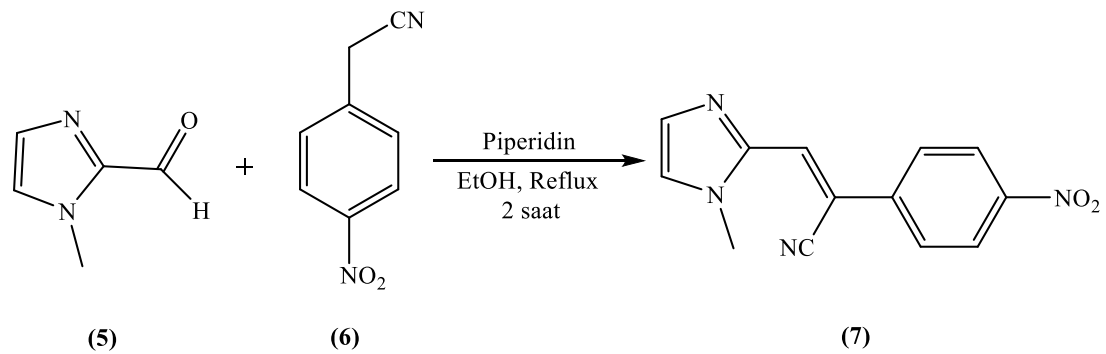
### 2.1.2.1. Karbonil bileşiklerinden akrilonitril sentezi

Yan vd. (2018) akrilonitrillerin iyi verimlerde (%45-81) sentezi için yeni bir yöntem bulmuşlardır.  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  katalizörlüğünde ve su/asetonitril çözücüsünde  $\alpha,\beta$ -doymamış aldehytlerle **(1)** N-hidroksiftalimid **(2)** kullanarak ana ürün olarak akrilonitrilleri **(3)**, yan ürün olarak ise  $\alpha,\beta$ -doymamış amitleri **(4)** sentezlediler (Şekil 2.7).



**Şekil 2.7.** Su/asetonitril çözücüsünde N-hidroksiftalimid kullanarak yüksek verimle akrilonitril sentezi

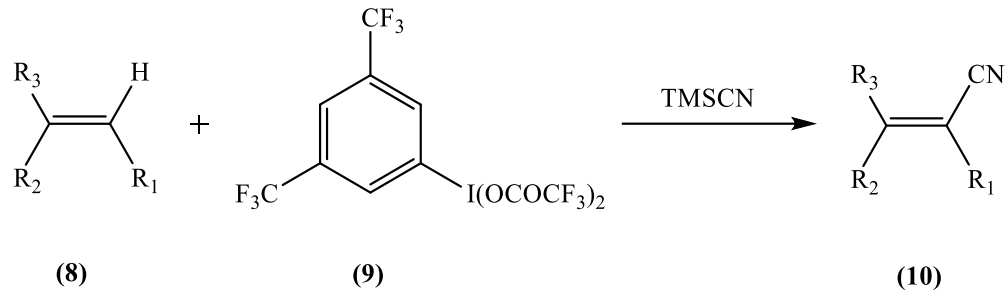
Nadaf vd. (2021) Knoevenagel Kondenzasyonu ile 1-metil-1H-imidazol-2-karbaldehit **(5)** ve 2-(4-nitrofenil)asetonitril **(6)** kullanılarak 3-(1-metil-1H-imidazol-2-il)-2-(4-nitrofenil)akrilonitril **(7)** bileşiğini sentezlemişlerdir. Baz olarak piperidin ve çözücü olarak da etanol kullanmışlardır. Reaksiyonun yüksek verimlerde gerçekleştiğini belirlemişlerdir (Şekil 2.8).



**Şekil 2.8.** Knoevenagel Kondenzasyonu ile akrilonitril sentezi

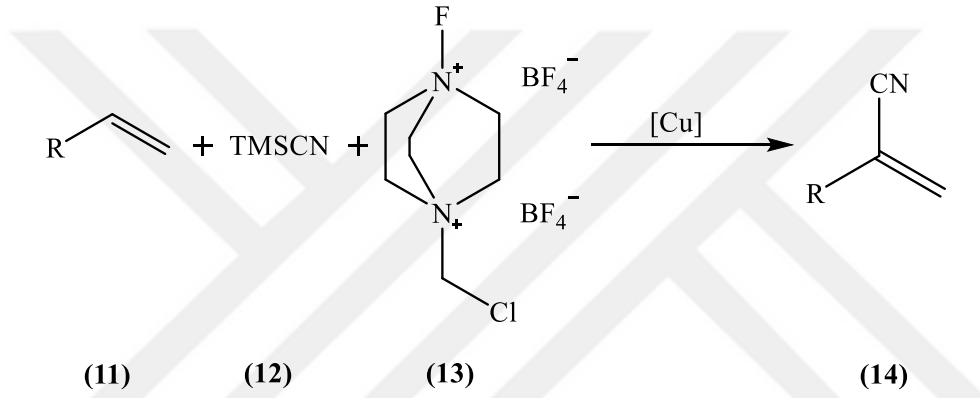
### 2.1.2.2. Alkenden akrilonitril sentezi

Wang vd. (2018) 1,1-disüstitüe, 1,2-disüstitüe veya trisüstitüe alkenler **(8)** ve 3,5-bis(triflorometil)fenilyodoester **(9)** ile trimetilsilil siyanür (TMSCN) varlığında karşılık gelen akrilonitrilleri **(10)** üretmişlerdir (Şekil 2.9).



**Şekil 2.9.** Metal içermeyen koşullarda alkenlerden akrilonitril sentezi

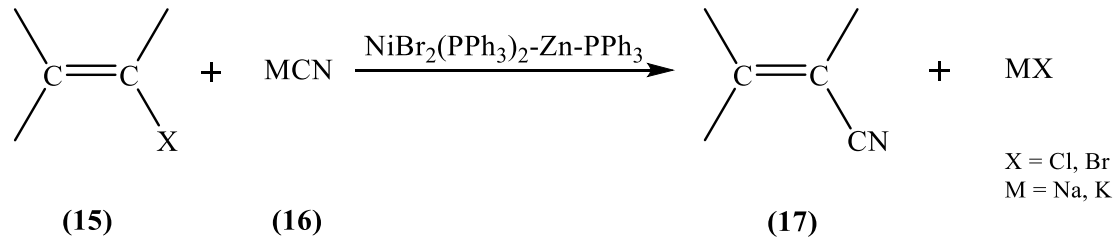
Gao vd. (2018) alkenlerden akrilonitril eldesi için yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Alken **(11)** türevi TMSCN **(12)** ve selektflor gibi N-F oksidan **(13)** ile bakır katalizli ortamda akrilonitrilleri **(14)** elde etmişlerdir (Şekil 2.10).



**Şekil 2.10.** Alkenlerden akrilonitril sentezi

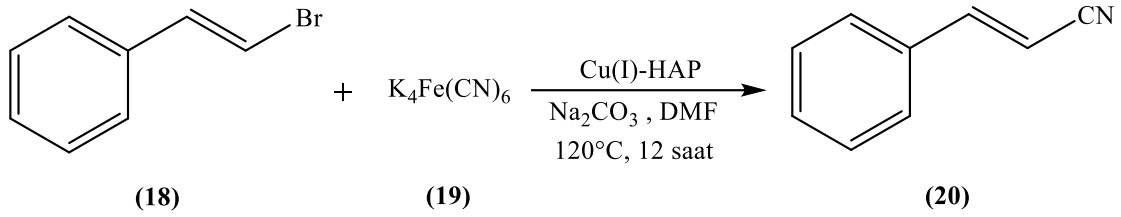
### 2.1.2.3. Vinil halojenürlerden akrilonitril sentezi

Sakakibara vd. (1995) vinil halojenür **(15)** ve alkali siyanür **(16)** bileşiklerini DMF içinde nikel katalizörü kullanarak akrilonitril bileşiklerini **(17)** elde etmişlerdir. Reaksiyon sırasında sabit sıcaklıkta farklı çözücülerde denenmiş ve en iyi verimin KCN ile gerçekleşen reaksiyonlar olduğu belirlenmiştir (Şekil 2.11).



**Şekil 2.11.** Vinil halojenür ve alkali siyanür ile akrilonitril türevlerinin sentezi

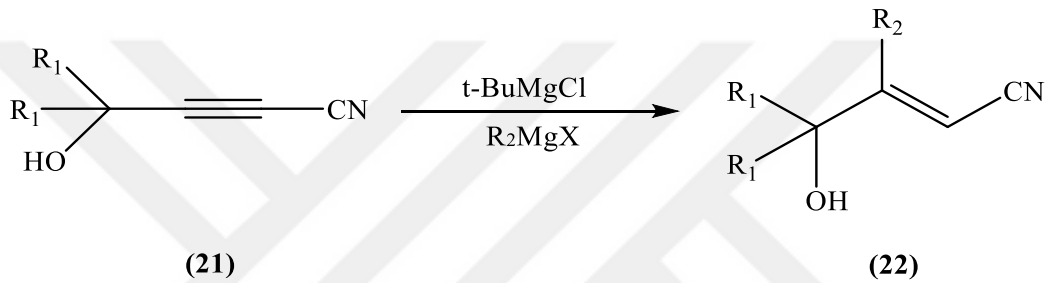
Saha vd. (2012) Cu(I)-HAP (hidroksiapatit destekli bakır (I) iyodür) ve  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  katalizörü kullanarak DMF içinde (E)-2-bromovinil benzen **(18)** ve siyanür kaynağı olarak potasyum hekzasiyanoferat **(19)** ( $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ) arasındaki reaksiyon sonucunda akrilonitril bileşiklerini **(20)** elde etmişlerdir (Şekil 2.12).



**Şekil 2.12.** Vinil halojenür ve siyanür kaynağı olan potasyum hekzasiyanoferrat ile akrilonitril sentezi

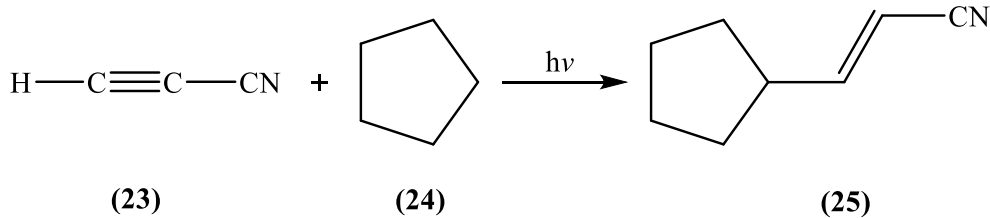
#### 2.1.2.4. Alkin nitrillerden akrilonitril sentezi

Fleming vd. (2003)  $\gamma$ -hidroksialkinnitrillere **(21)** Grignard reaktiflerinin konjuge katılma reaksiyonları ile akrilonitril **(22)** bileşiklerini sentezlemişlerdir (Şekil 2.13).



**Şekil 2.13.** Alkin nitrilin şelat kontrollü konjugat katılması

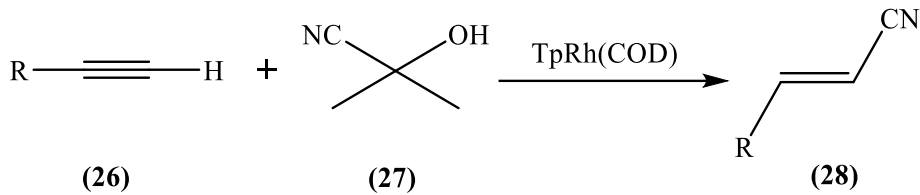
Doohan vd. (2006) siyanoasetilen **(23)** ve siklopentanin **(24)** ışık etkisi ile reaksiyonuyla 3-siklopentil akrilonitril **(25)** bileşiğini hazırlamışlardır (Şekil 2.14).



**Şekil 2.14.** Akrilonitrilin ışık etkisiyle sentezi

#### 2.1.2.5. Alkinden akrilonitril sentezi

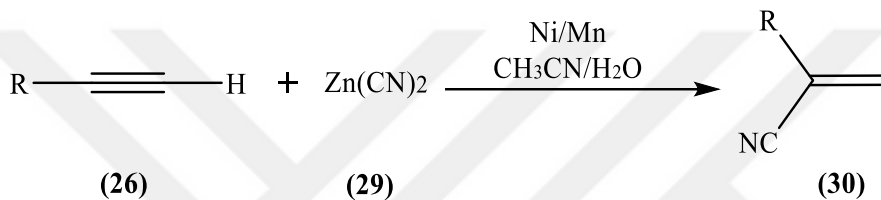
Ye vd. (2017) aromatik veya alifatik alkinlere **(26)** TpRh(COD) katalizli 2-hidroksi-2-metilpropanitrilin **(27)** anti-Markovnikov katılmasıyla E-izomer olan akrilonitrilleri **(28)** elde ettiler (Şekil 2.15).



R = alkil, aril

**Şekil 2.15.** Alkine anti-Markovnikov katılması yoluyla akrilonitrillerin sentezi

Zhang vd. (2018) alkinlerin (26) çözücü olarak su/asetonitril karışımında HCN'ye kıyasla daha az toksik  $\text{Zn(CN)}_2$  (29) ile nikel/manganez katalizli reaksiyonu ile akrilonitrilleri (30) elde etmişlerdir. Markovnikov ile akrilonitriller elde etmek için aromatik ve alifatik substratlar kullanılabilir (Şekil 2.16).

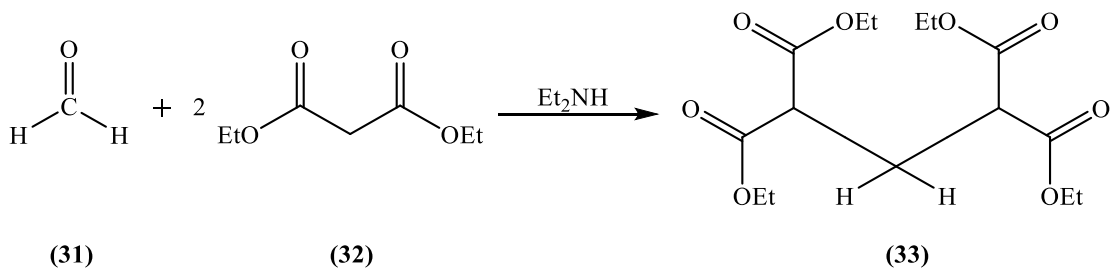


**Şekil 2.16.** Alkinlere Markovnikov katılması yoluyla akrilonitrillerin sentezi

Bizde tez çalışması kapsamında Şekil 2.8'deki Knoevenagel Kondenzasyonunu kullanarak dimetoksi sübstitüe fenilakrilonitril türevlerini sentezledik. Ardından bu türevlerdeki metoksi gruplarının demetilasyon ile hidroksi gruplarına dönüştürülmesi işleminde literatürde rastlamadığımız mikrodalga yöntemini kullanarak dihidroksi sübstitüe fenilakrilonitril türevlerini elde ettik.

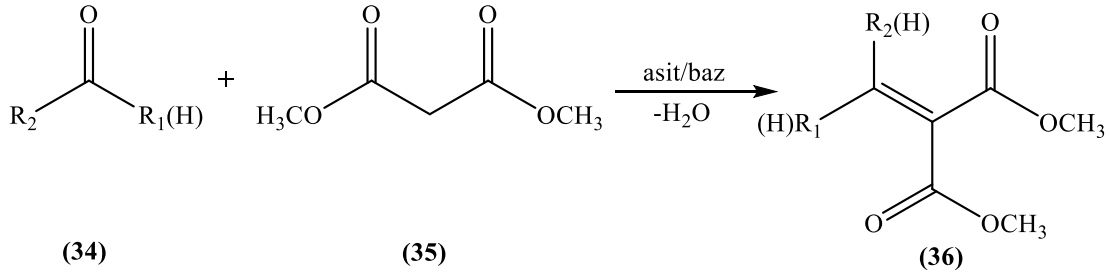
## 2.2. Knoevenagel Kondenzasyon Reaksiyonları

Organik kimyada yeni karbon-karbon bağı oluşturarak çeşitli  $\alpha,\beta$ -doymamış asitlerin üretilmesi oldukça önemlidir.  $\alpha,\beta$ -doymamış asitler birçok ürünün sentezinde ara madde olarak kullanılır (Van Beurden vd. 2020). Emil Knoevenagel 1894 yılında formaldehitin (31) dietil malonatla (32) reaksiyonunda, dietilamin katalizörlüğünde yeni bir C-C bağının (33) oluştuğu reaksiyon türünü keşfetmiştir (Ebitani 2014; Heravi vd. 2020) (Şekil 2.17).



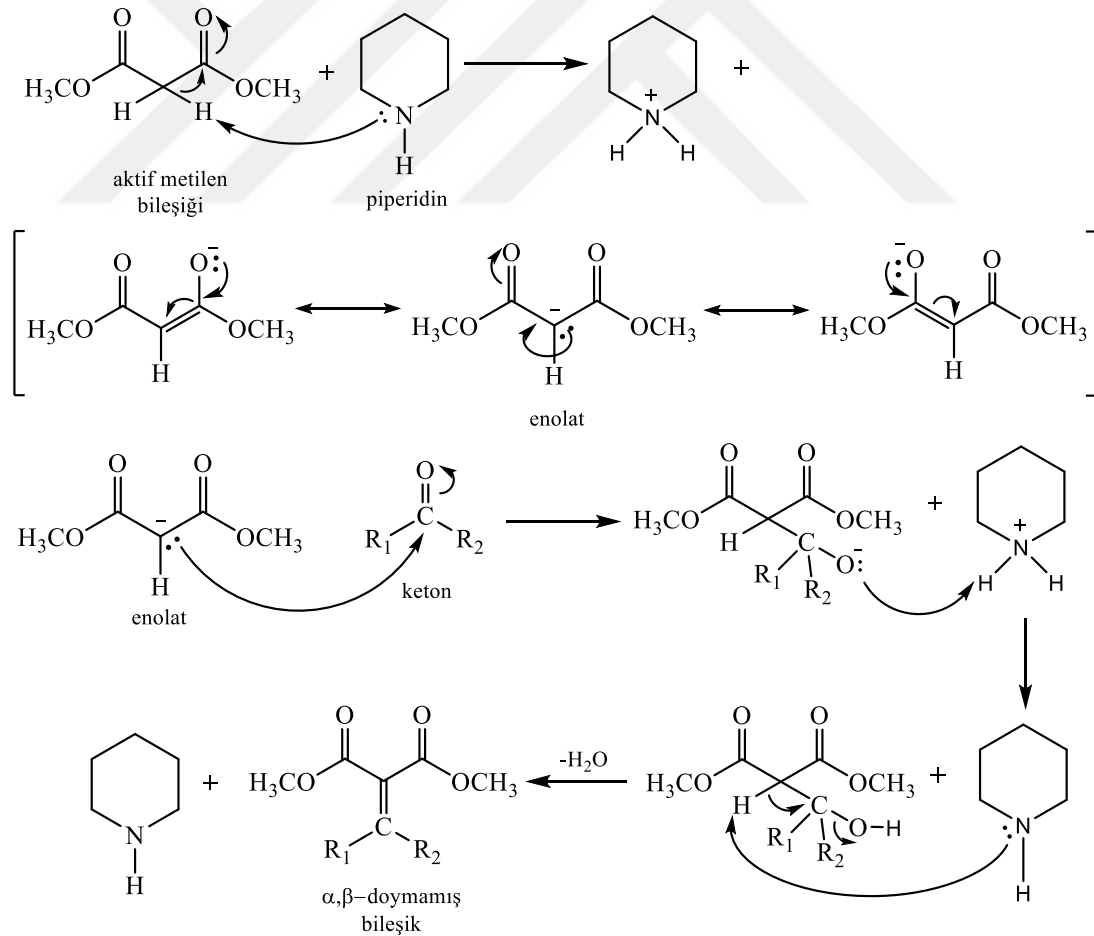
**Şekil 2.17.** İlk yapılan Knoevenagel Kondenzasyon reaksiyonu

Knoevenagel Kondenzasyonu, karbonil bileşiğine (aldehit/keton) **(34)** dimetil malonat **(35)** gibi aktif bir metilen bileşiğinin asit veya baz katalizörü varlığında nükleofilik olarak katılmasıyla başlar ve reaksiyonu su molekülünün ayrıldığı bir dehidratasyon reaksiyonu izler. Genellikle baz katalizli aldol tipi reaksiyon olarak tanımlanan Knoevenagel Kondenzasyonu  $\alpha,\beta$ -doymamış bileşikler, karboksilik asitler ve ketonlar **(36)** oluşturma imkânı sağlar (Yamabe vd. 2011; Tokala vd. 2022) (Şekil 2.18).



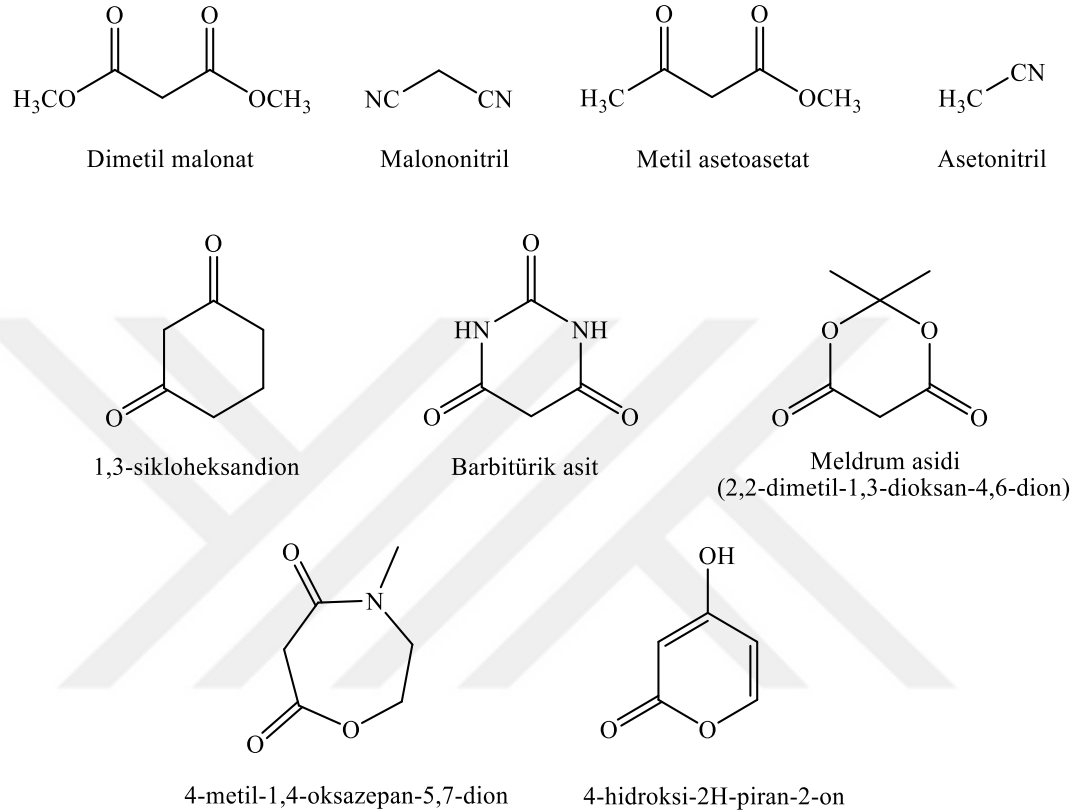
**Şekil 2.18.** Knoevenagel Kondenzasyon reaksiyonu

Baz katalizli Knoevenagel Kondenzasyon tepkimesine ait reaksiyon mekanizması aşağıda gösterildiği şekilde gerçekleşmektedir (Tokala vd. 2022) (Şekil 2.19).



**Şekil 2.19.** Baz-katalizli Knoevenagel Kondenzasyon reaksiyonu mekanizması

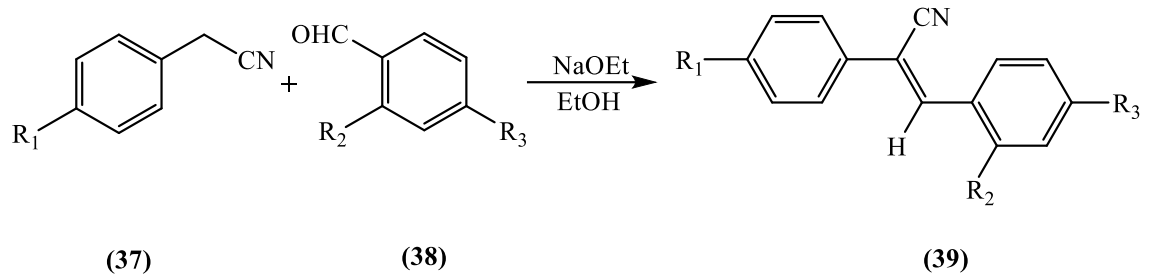
Aktif metilen bileşikleri olarak tercih edilen metilen grupları genellikle elektron çeken gruplardır. Aldehit veya ketonun zayıf bir baz varlığında nitroalkanlarla reaksiyonu da Knoevenagel kondenzasyonunun bir çeşidi olarak kabul edilir. En sık kullanılan aktif metilen bileşiklerine örnek olarak malonatlar, malanonitriller, asetoasetatlar, asetonitriller, Meldrum asiti, barbitürik asitler gibi bileşikler verilmektedir (Tietze vd. 1992; Ren vd. 2002; Di Mola vd. 2012) (Şekil 2.20).



**Şekil 2.20.** Knoevenagel Kondenzasyon reaksiyonlarında kullanılan aktif metilen bileşikleri

Knoevenagel Kondenzasyon ürünü olarak elde edilen  $\alpha,\beta$ -doymamış bileşikler pestisit, plastik, reçine, boya, parfüm, polimer, kozmetik, ilaç ve güneş pilleri gibi farklı endüstrilerde öncül olarak kullanılmaktadır (Appaturi vd. 2021; Stec vd. 2023). Knoevenagel ürünleri, antiviral, anti-tüberküloz, antidiyabetik, anti-Parkinson, antioksidan ve antikanser aktiviteleri gibi farmakolojik özellikleri sebebiyle tıbbi kimya alanında önemli yerlere ulaşmıştır (Tokala vd. 2022; Johari vd. 2024). Knoevenagel reaksiyonunun yeni farmasötik ajanlar geliştirmedeki önemi göz önüne alındığında, kansere karşı farklı kimyasallar elde etmek için farklı aldehit ve aktif metilen öncülleri üzerinde yoğun çalışmalar yapılmaktadır (Yadav vd. 2004; Campisciano vd. 2022).

Alam vd. (2013) etanol içerisinde sodyum etoksit katalizörlüğünde Knoevenagel kondenzasyonu ile benzil siyanür veya p-nitrobenzil siyanür (**37**) ile benzaldehit türevlerinden (**38**) (Z)-2,3-difenilakrilonitril türevlerini (**39**) sentezlemişler ve bu türevlerin anti-bakteriyel, anti-mikrobiyal ve anti-kanser gibi biyolojik aktivitelerini çalışmışlardır (Şekil 2.21).



$R_1 = \text{H}, \text{NO}_2$

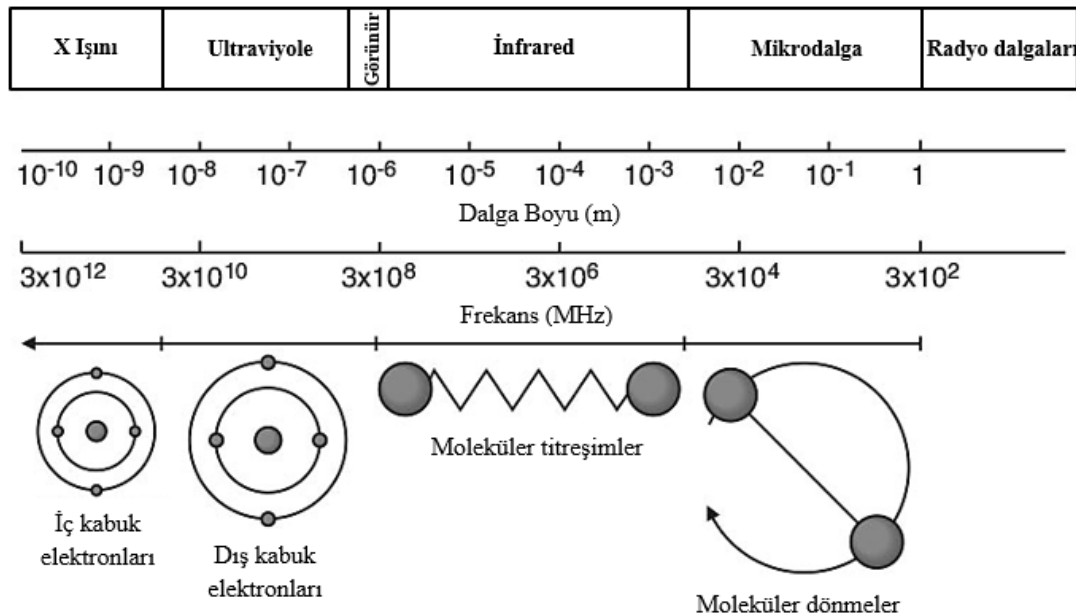
$R_2 = \text{H}, \text{NO}_2, \text{Cl}$

$R_3 = \text{H}, \text{OMe}, \text{NMe}_2, \text{NO}_2, \text{Cl}, \text{Br}, \text{CH}_3,$

**Şekil 2.21.** Knoevenagel kondenzasyonu ile akrilonitril sentezi

### 2.3. Mikrodalga ve Kullanımı

Mikrodalga bölgesi elektromanyetik spektrumda, kızılötesi bölgesi ile radyo dalgaları bölgesi arasında yer alır. 0,3 ile 300 GHz frekansları arasında bulunan mikrodalga bölgesi 1 mm ile 1 m arasındaki dalga boylarına karşılık gelir (Lidström vd. 2001). Mikrodalga ışıma bandında, 1-25 cm arasındaki dalga boyları radar için kullanılırken kalan kısım ise telekomünikasyon için kullanılmaktadır. Bu sebeple bu kullanımların kesintiye uğramaması oldukça önemlidir. Dolayısıyla mikrodalga bölgesinin tamamı laboratuvar çalışmaları için uygun değildir. Tüm ev tipi mikrodalga fırınlar ve kimyasal sentez için tasarlanan mikrodalga reaktörleri, telekomünikasyon ve cep telefonu frekanslarıyla etkileşimi önlemek için 12,2 cm dalga boyuna karşılık gelen 2450 MHz’de (2,45 GHz) frekansında çalışır. Mikrodalga ışınları düşük frekanslarda olduğu için kimyasal bağları asla kıramaz (Strauss vd. 1995; Kappe 2004; Zhao vd. 2011) (Şekil 2.22).



**Şekil 2.22.** Elektromagnetik Spektrum

### 2.3.1. Mikrodalga ve tarihsel süreç

Mikrodalga teknolojisi, radar cihazlarının mikrodalga üretmesi için magnetron tasarımı çalışmaları ile başlamıştır. II. Dünya Savaşı sırasında ve hemen öncesinde askeri amaçlı navigasyon ve iletişim ekipmanlarının tasarımı ve üretimine yoğunlaşıldığı dönemde geliştirilmiştir. Mikrodalga teknolojisinin daha da büyüüp gelişmesi Raytheon şirketinden Percy LeBaron Spencer'ın 1952 yılında ilk ticari mikrodalga fırını geliştirmesi ve mikrodalga enerjisinin yiyecekleri ısıtabildiğini radar dalgaları ile deney yaparken cebindeki çikolatanın erimesi ile keşfetmiştir. Bu gelişmelerle birlikte mikrodalga fırınların yaygın olarak evlerde kullanımları 1970'lerden sonra gerçekleştirilmiştir (Stuerga 2006; Kumar vd. 2020).

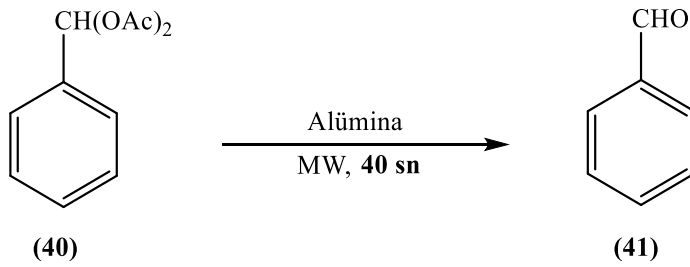
Mikrodalga işlemlerinin uygulanması sırasında çok kısa sürede nemi uzaklaştırarak malzemeyi kurutması kimyagerlerin dikkatini çekmiştir. Ev tipi mikrodalga fırınlar ile laboratuvarlarda deneysel çalışmalar yapmaya başlamışlar ve mikrodalga ışınlarının kullanımı ile ilgili ilk makaleleri 1986 yılında yayınlanmaya başlamışlardır (Gedye vd. 1986; Giguere vd. 1986; Kranjc vd. 2010). Mikrodalga fırında kapalı teflon kaplar kullanarak farklı organik reaksiyon türleri incelemiş ve geleneksel sentez yöntemlerine göre kolayca ulaşılan yüksek sıcaklık ve basınçlarda reaksiyonların çok hızlı ve kısa sürede gerçekleştiği tespit edilmiştir. Fakat reaksiyon sırasında yüksek kaynama noktalı çözücüler, mikrodalga içerisinde yüksek basınçlar oluşturarak şiddetli patlamalara neden olmuştur. Bu sebeple bu cihazların organik sentez uygulamaları için yeterli olmadığı kısa sürede anlaşılmıştır. Ayrıca kimyagerler açık kaplarda mikrodalga destekli sentez biçimiyle deney yapmayı deneselerde sonuçların literatürdeki sonuçlarla beklenildiği şekilde olmadığını görmüşlerdir. Bunun sebebi ise fırının içindeki elektromagnetik alanın homojen olmamasından kaynaklanmıştır ve bu da sonuçların tekrarlanabilirliğiyle ilgili büyük sorunlara yol açmıştır. 1990'lı yılların başlarında bazı laboratuvar ekipman üreticileri daha iyi mikrodalga ısıtma reaktörlerine olan ihtiyacı fark ederek yeni cihazlar piyasaya sürmüşlerdir. Ticari olarak üretilip piyasaya sürülen mikrodalga cihazları ısıtma, kurutma gibi işlemlerin yanı sıra farmakoloji, biyoteknoloji ve petrokimya gibi çeşitli endüstriyel alanlarda da oldukça yaygınlaşmıştır (Kranjc vd. 2010; Eren vd. 2018).

Mikrodalga destekli sentez cihazları, mikrodalga reaktör tasarımına göre tek modlu ve çok modlu cihazlar olarak ikiye ayrılırlar. Tek modlu sistemlerde aynı anda tek bir reaksiyon kabıyla sentez yapılırken, çok modlu sistemlerde aynı anda birkaç reaksiyon kabıyla sentez yapılabilir (Ferguson 2003).

### 2.3.2. Organik sentezlerde mikrodalga

Mikrodalga destekli sentezlerin son yıllarda ilgi görmesinin sebebi yeşil kimyanın bir dalı olmasından kaynaklanmaktadır. Bu yöntemle sentezlenen ürünler yeşil kimyada olduğu gibi çevre dostu, ekonomik ve safsızlık içermemeleri sebebiyle yüksek verimler de sunmaktadır (Shah vd. 2014; Van vd. 2023). Ayrıca mikrodalga cihazları organik kimyagerlerin plastik, ilaç gibi çeşitli endüstrilerde daha hızlı çalışmalarını, daha yüksek verimler elde etmelerini ve ürün saflığını arttırmalarını sağlar (Gaba vd. 2011; Charde vd. 2012). Mikrodalgalarla yapılan deneylerde her zaman çözücü kullanmaya gerek yoktur. Silika, alümina, montmorillonit gibi katı destek maddeleri kullanılarak da çözücüsüz ortamda mikrodalgayla sentezler yapmak mümkündür. Bu şekilde katı destek maddeleri

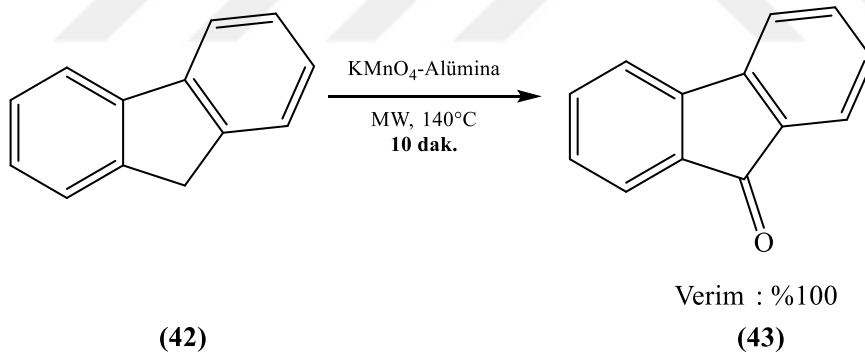
ile asetilasyon, deasetilasyon ve katılma reaksiyonları çok kısa sürede gerçekleşmektedir (Gaba vd. 2011; Surati vd. 2012) (Şekil 2.23).



**Şekil 2.23.** Katı destek maddesi alümina kullanılarak kısa sürede mikrodalga sistemi ile deasetilasyon tepkimesi

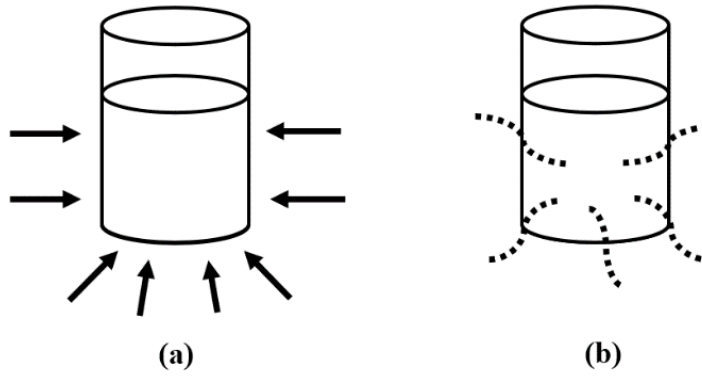
Mikrodalga ile yapılan bu reaksiyonların çoğu çözücü içermedikleri için çevre dostudur. Çünkü reaksiyon süreci boyunca daha basit ve hızlı reaksiyonlar, yüksek verimler, daha az yan ürün ve patlama riski daha az kimyasal madde kullanımı gibi avantajları vardır (Katre 2024; Mondal vd. 2024).

Oussaid vd. (1996) 9H-floren (42) bileşiğini  $\text{KMnO}_4$ /alümina ile çözücsüz ortamda mikrodalga destekli sentez reaksiyonu ile %100 verimle 9H-floren-9-on (43) bileşiğine yükseltgemişlerdir (Şekil 2.24).



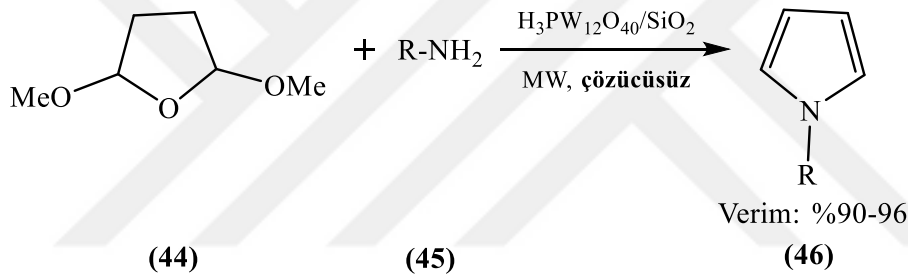
**Şekil 2.24.** Mikrodalga yöntemi ile  $\text{KMnO}_4$ /alümina varlığında yükseltgenme reaksiyonu

Geleneksel ısıtma yöntemlerinde kullanılan ısıtma mantoları, yağ ve kum banyoları gibi ekipmanlarla gerçekleştirilen reaksiyonların süreleri oldukça uzun ve verimleri düşüktür. Çünkü önce reaksiyon kabı, daha sonra reaksiyon ortamı ısındığından ve ısı homojen olarak dağılmadığından bozunmalar olabilir. Buna karşılık mikrodalga enerjisi ise reaksiyon kabının duvarlarından geçerek reaktantları ve/veya çözücülerini doğrudan ısıtarak ısıyı homojen olarak dağıtır ve bu da sıcaklık artışının madde boyunca düzgün olmasını sağlayarak daha az yan ürün ve/veya ürün ayrışmasına yol açar (Nerkar vd. 2013; Shah vd. 2014; Nayak vd. 2016) (Şekil 2.25).



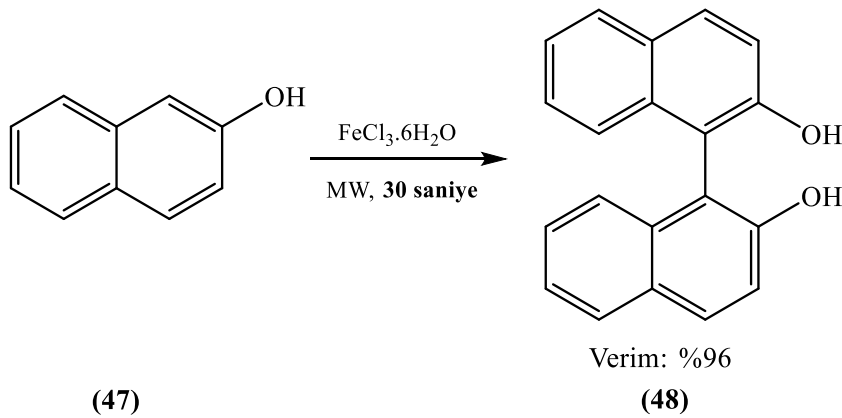
**Şekil 2.25.** Geleneksel (a) ve mikrodalga (b) sentez ısıtmaları

Jafari vd. (2011), 2,5-dimetoksitetrahydrofuran (**44**) ve amin (**45**) türevleriyle mikrodalga ile çözücüsüz ortamda 3-30 dakikada %90-96 verimle pirol türevlerini (**46**) elde ettiler. Geleneksel yöntemler kullanılarak sentezlendiğinde ise heteropoliasit/SiO<sub>2</sub> katalizörlüğünde 1,5-24 saat %60-93 verimle gerçekleşmektedir (Şekil 2.26).



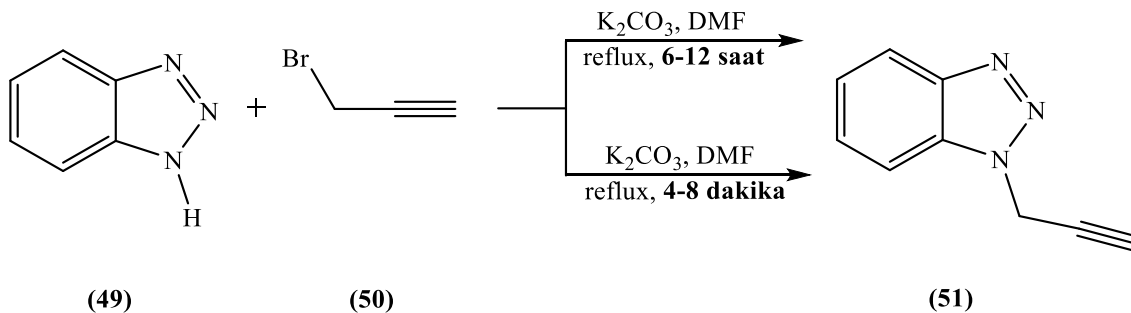
**Şekil 2.26.** Mikrodalga ile pirol sentezi

Villemin vd. (1994) β-naftollerin (**47**) oksidatif dimerleşme reaksiyonunun geleneksel yöntem ile [1,1'-binaftalen]-2,2'-diol (**48**) bileşiğini 70°C'de 1 saatte %40 verimle gerçekleştirirken, mikrodalga ile 40 W'ta 30 saniyede %96 verimle gerçekleştirmişlerdir (Şekil 2.27).



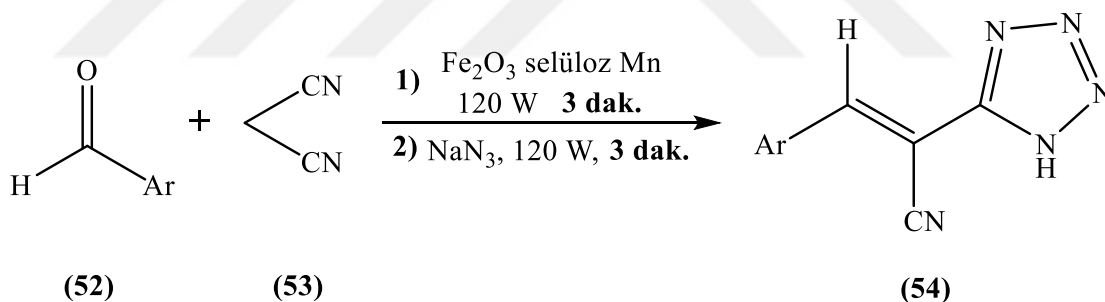
**Şekil 2.27.** β-naftollerin oksidatif dimerleşme reaksiyonu

Alraqa vd. (2021) benzotriazol (49) ve propargil bromürün (50) potasyum karbonat ve DMF çözücüsü varlığında 1-propargil-1H-benzotriazolün (51) sentezini hem geleneksel hem de mikrodalga yöntemi ile başarılı bir şekilde gerçekleştirmişlerdir. Geleneksel yöntem ile 6-12 saat %80-86 verimle gerçekleştirilen reaksiyon, mikrodalga ile 4-8 dakika ve %90-98 verimle gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.28).



**Şekil 2.28.** 1-propargil-1H-benzotriazolü geleneksel ve mikrodalga sentez yöntemleri

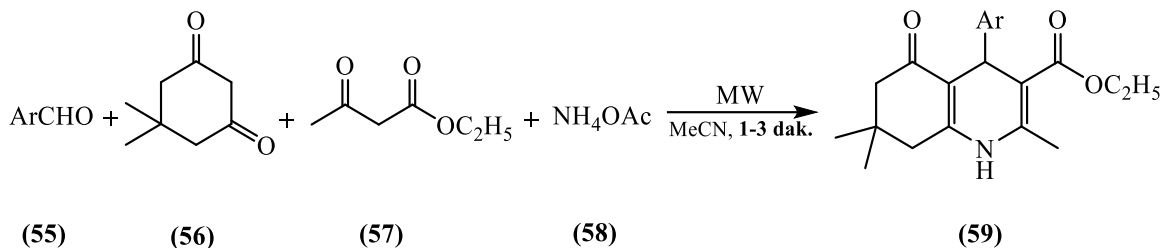
Nanda vd. (2024)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , selüloz ve Mn katalizörü varlığında aromatik/heteroaromatik aldehit (52) ve malononitrili (53) 5 mL etanolde 3 dakika boyunca 120 Watt'ta mikrodalga ışınlamaya maruz bıraktılar. Reaksiyon tamamlandıktan sonra elde edilen tüm (E)-1-aril-2-(1H-tetrazol-5-il)akrilonitril (54) türevlerine  $\text{NaN}_3$  eklediler ve 120 Watt'ta 3 dakika daha reaksiyonu devam ettirerek tamamladılar. Çok kısa sürede, çok yüksek verimlerle ürün elde ettiler (Şekil 2.29).



**Şekil 2.29.** Mikrodalga ile akrilonitril sentezi

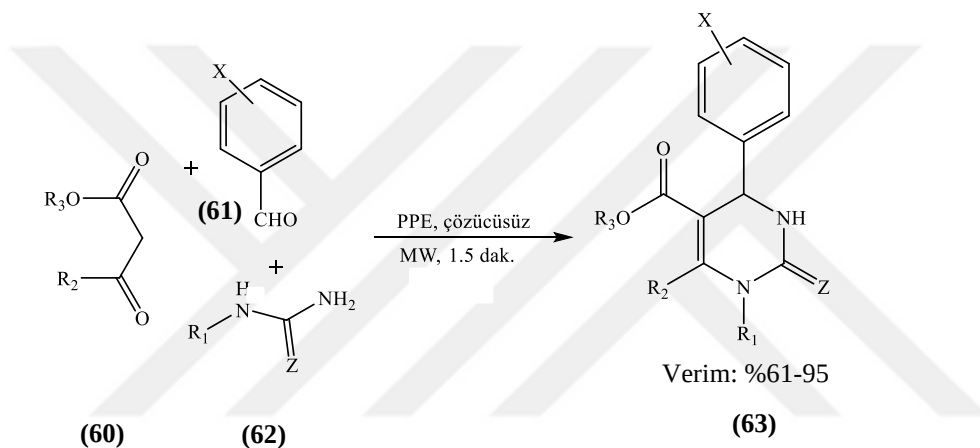
Mikrodalga destekli organik sentezler, geleneksel ısıtma yöntemlerine karşı daha hızlı olduğu için en çok araştırılan uygulamalardan biri haline gelmiştir. Çok sayıda yeni molekül elde etmek için, son zamanlarda tek bir kap içerisinde çok bileşenli reaksiyon türleri denenmiş ve başarıyla yeni bileşenler sentezlenmiştir (Singh vd. 2010; Charde vd. 2012).

Singh vd. (2010) bir aldehit türevi (55) 5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion (56) etil asetoasetat (57) ve amonyum asetat (58) ile gerçekleşen ürün (59) Hantzsch piridin sentez reaksiyonunu tek bir kap içerisinde mikrodalga kullanarak 180 W, 80°C'de 1-3 dakikada %90-98 verimle sentezlemişlerdir (Şekil 2.30).



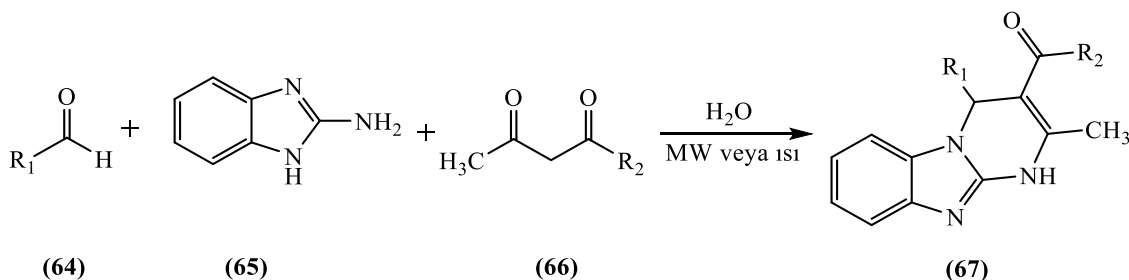
**Şekil 2.30.** Mikrodalga ile Hantzsch piridin türevi sentezi

Kappe vd. (1999) tek kap içerisinde bir  $\beta$ -keto ester türevi **(60)**, aril aldehit türevi **(61)** ve üre (veya tiyoüre) **(62)** türeviyle gerçekleşen ürün **(63)** Biginelli reaksiyonuyla mikrodalga ile polifosfat ester (PPE) ile çözücüsüz ortamda 1,5 dakikada %61-95 verimle çok kısa sürede gerçekleştirmişlerdir (Şekil 2.31).



**Şekil 2.31.** Çözücüsüz ortamda mikrodalga ile Biginelli reaksiyonu

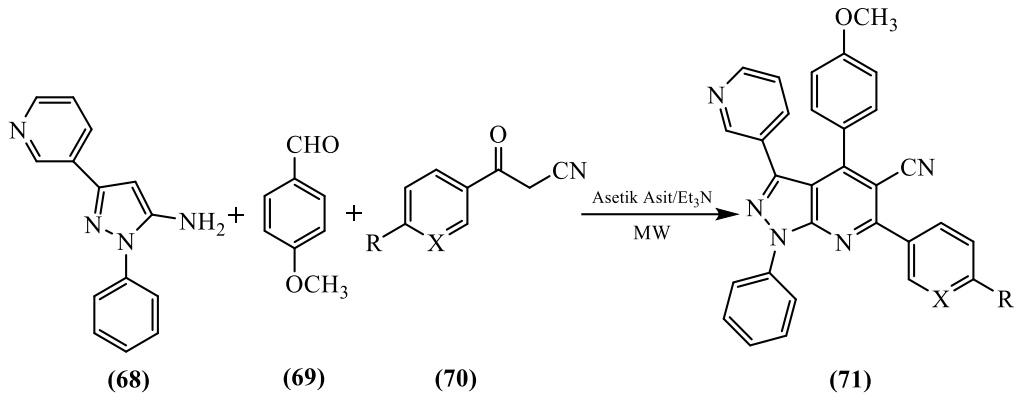
Tu vd. (2007) benzo[4,5]imidazo[1,2-a]pirimidin türevlerini **(67)** aldehit **(64)**, 2-aminobenzimidazol **(65)** ve  $\beta$ -dikarbonil **(66)** bileşiği çözücü olarak su kullandıkları çok bileşenli reaksiyonu mikrodalga ile 200 W, 3-6 dakikada gerçekleştirirken, geleneksel yöntem ile 5 saatte 100°C'de gerçekleştirmişlerdir (Şekil 2.32).



**Şekil 2.32.** Çözücü olarak su kullanılan tek kap reaksiyonu

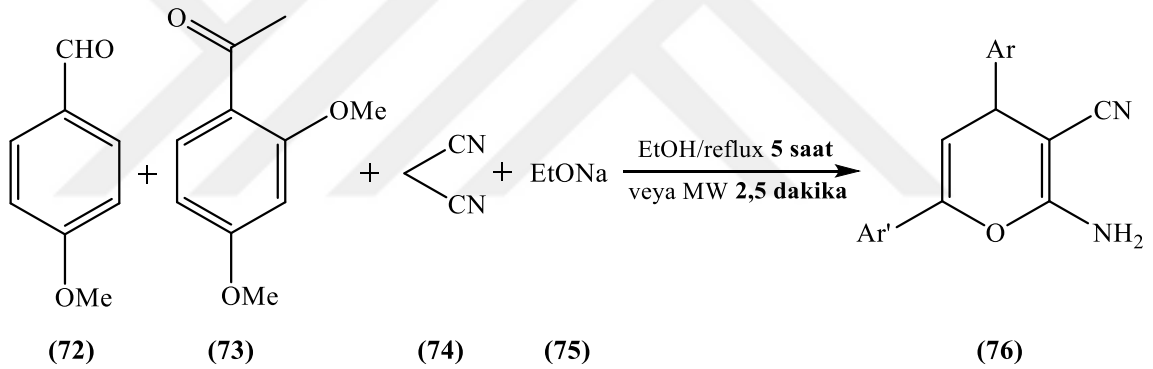
El-borai vd. (2012) piridin halkası içeren heterosiklik bileşiklerin **(71)** sentezini 5-amino-1-fenil-3-(piridin-3-il)-1H-pirazol **(68)**, 4-metoksibenzaldehit **(69)** ve  $\beta$ -ketonitril **(70)** türevlerini katalizör ve çözücü varlığında mikrodalga ısıtma tekniği ile 15 dakikada %86-98 verimle sentezlemeyi başarmışlardır. Aynı sentez geleneksel

yöntemlerle yapıldığında 4 saatte %72-81 verimle elde edilmiştir (Şekil 2.33).



**Şekil 2.33.** Piridin halkası içeren sistemlerin mikrodalga destekli sentezi

Sayed vd. (2019) geleneksel yöntemlerle sentezlenebilen piran-3-karbonitril bileşiği (76) üç bileşenli, 4-metoksibenzaldehit (72), 2,4-dimetoksiasetofenon (73) ve malononitrili (74) tek kap reaksiyonuyla sodyum etoksit (75) katalizörü varlığında mikrodalga destekli yöntemle sentezlemeyi başardılar (Şekil 2.34).



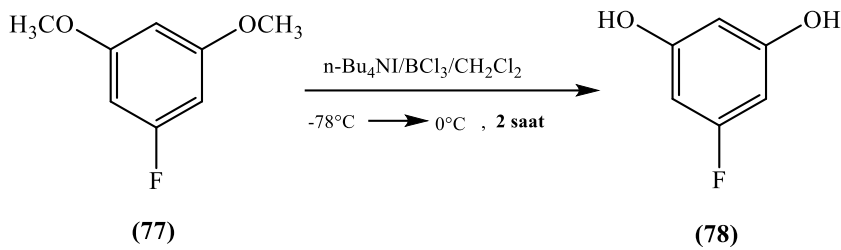
**Şekil 2.34.** Piran-3-karbonitrilin mikrodalga destekli reaksiyonu

#### 2.4. Aril Metil Eterlerin Demetilasyonu

Bir eter molekülünden metil grubunun (-CH<sub>3</sub>) hidrojen atomuyla değiştirilmesiyle sonuçlanan kimyasal işleme demetilasyon denir (Shiao vd. 1993). Organik sentezlerde en önemli demetilasyon aril metil eterlerin fenollere dönüştüğü reaksiyonlardır. Metil magnezyum iyodür, alüminyum klorür, alkalın tiyolat, bor tribromür ve seryum klorür gibi güçlü asitler veya bazlarda kullanılarak aril metil eterler fenol gruplarına dönüştürülebilmektedir. Aril metil eterlerin demetilasyon reaksiyonları için verimli bir prosedürün geliştirilmesi oldukça önemlidir çünkü bu yöntemlerin hepsinde uzun reaksiyon süreleri, düşük verim ve fazla reaktif kullanımı gibi dezavantajlar mevcuttur (Lee vd. 2010).

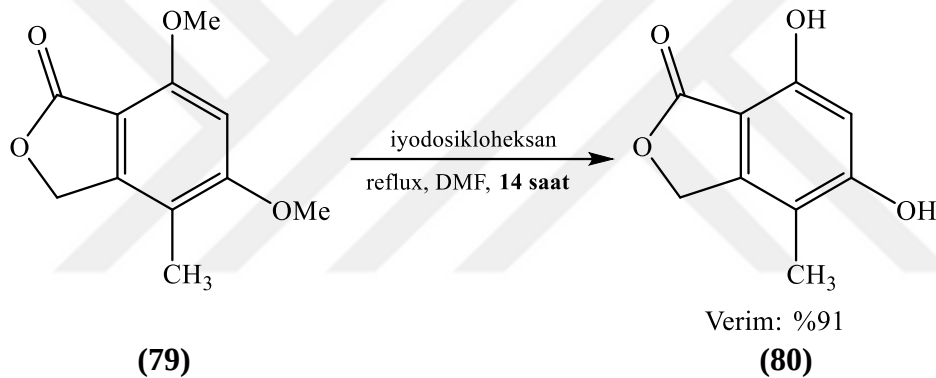
Brooks vd. (1999) 1-floro-3,5-dimetoksibenzen (77) bileşiğinin demetilasyon reaksiyonunda kullandıkları CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub> çözücüsünün içerisine tetrabutylamonyum iyodür (n-Bu<sub>4</sub>NI) ekleyerek -78°C'den 0°C'te soğutarak reaksiyon süresini 24-48 saatten

2 saate yüksek verimlerle düşürmeyi başararak 5-florobenzen-1,3-diol **(78)** bileşiğini sentezlemeyi başarmışlardır (Şekil 2.35).



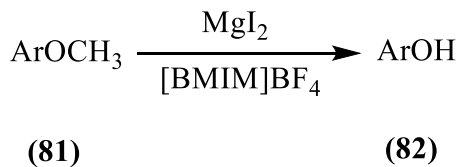
**Şekil 2.35.** 1-floro-3,5-dimetoksibenzen bileşiğinin demetilasyon reaksiyonu

Zuo vd. (2008) DMF'de HI kaynağı olarak iyodosikloheksanı kullanarak aril metil eterlerin yeni ve etkili bir demetilasyonunu geliştirdiler. 5,7-dimetoksi-4-metilizobenzofuran-1(3H)-on **(79)** bileşiği DMF ile 14 saat boyunca reflaks edilerek yüksek verimle metil grupları H'lere dönüşerek 5,7-dihidroksi-4-metilizobenzofuran-1(3H)-on **(80)** bileşiği elde edilmiştir (Şekil 2.36).



**Şekil 2.36.** 5,7-dimetoksi-4-metilizobenzofuran-1(3H)-on bileşiğinin demetilasyonu

Lee vd. (2010) eterlerin demetilasyonu için 1-butil-3-metilimidazolyum tetrafloroboratu ([BMIM]BF<sub>4</sub>) magnezyum iyodür içinde kullanarak yeni ve etkili bir yöntem denemişlerdir. Aril metil eterlerin **(81)** iyonik sıvı içindeki MgI<sub>2</sub> ile demetilasyonu ile elde edilen ürün **(82)** 50°C'de 4-7 saatte ve %82-92 verimle başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.37).



**Şekil 2.37.** Aril metil eterlerin yeni bir yöntem ile demetilasyonu

## 2.5. Çalışmanın Amacı

Çalışmanın ilk aşamasında, 3,4-dimetoksi sübstitüe fenilakrilonitril bileşiklerinin **3(a-h)** Knoevenagel Kondenzasyon reaksiyonu ile sentezi amaçlanmıştır.

Çalışmamızın ikinci aşamasında ise, sentezlenen 3,4-dimetoksi sübstitüe fenilakrilonitril bileşiklerinin **3(a-h)** ev tipi mikrodalga fırın ile demetilasyonu sonucu 3,4-dihidroksi sübstitüe fenilakrilonitril **4(a-h)** bileşiklerinin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Literatürde metoksi türevlerinden hidroksi türevleri elde etmek için çeşitli yöntemler bulunmasına rağmen, bu yöntemlerin en başında metil grubunun demetilasyonu gelmektedir. Tez kapsamında sentezlemek istediğimiz bileşikler için bölüm 2.4'te anlatılan sentez yolları incelendiğinde; bu yöntemlerin ekonomik olmayışları, reaksiyon sürelerinin uzun olmaları ve ayrıca verimin düşük olması nedeniyle yeni bir yöntem araştırması yapılmıştır. Bu amaçla ev tipi mikrodalga fırın modifiye edilerek yeni bir deney düzeneği hazırlanmıştır (Şekil 2.38).

Çalışma kapsamında sentezlenen bütün ara ve sonuç ürünlerin yapıları spektroskopik yöntemler (FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-APT) ve elementel analiz tekniği ile aydınlatılmıştır. Ayrıca tek kristali elde edilen bileşiklerin X-ışını kırınım analizleri yapılarak kristal yapıları da aydınlatılmıştır.



Şekil 2.38. Demetilasyon işleminde kullanılan ev tipi mikrodalga fırın

### 3.MATERYAL VE METOT

#### 3.1. Materyal

##### 3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Maddelerin sentezlenmesinde ve saflaştırılmasında kullanılan 3,4-dimetoksi benzaldehit, fenilasetonitril, hidroklorik asit, silika gel 60 (0,063-0,200 mm), n-hekzan ve aseton Merck, 3-metilfenilasetonitril, 4-metilfenilasetonitril, 4-klorofenilasetonitril, 4-florofenilasetonitril, 4-metoksifenilasetonitril, 3-triflorometilfenilasetonitril, 4-triflorometil fenilasetonitril Sigma-Aldrich, etil alkol Honeywell, sodyum hidroksit Isolab, piridinyum hidroklorür Acros Organics firmasından temin edilmiştir.

##### 3.1.2. Kullanılan cihazlar

Sentezlenen ürünlerin yapılarının aydınlatılmasında çeşitli spektroskopik yöntemler (FT-IR,  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -APT) ve elementel analiz tekniğinin yanı sıra tek kristali elde edilen bileşiklerin yapı aydınlatılmasında X-ışını kırınım metodundan da yararlanılmıştır.

Sentezlenen bileşiklerin tartım işlemlerinde KERN ABS 220-4 markalı 220 g kapasiteli 0,0001 g hassasiyetli terazi, erime noktalarında Gallenkamp marka elektrotermal dijital göstergeli cihaz, ısıtma ve karıştırma işlemlerinde Heidolp MR Hei-Standard 300°C/1400 rpm markalı cihaz ve mikrodalga olarak Dijitsu MD10 20 lt markalı ev tipi dokunmatik mikrodalga fırın kullanılmıştır. FT-IR spektrumları KBr disk yöntemi ile Fırat Üniversitesi Merkez Laboratuvarında bulunan Thermo Scientific Nicolet IS 5 cihazı ile,  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -APT spektrumları Fırat Üniversitesi NMR Merkez Laboratuvarında Bruker DPX-400 High Performance Digital FT-NMR cihazında alınmış olup, çözücü olarak DMSO- $d_6$  ve standart olarak da tetrametilsilan (TMS) kullanılmıştır. Eşleşme sabitleri (J) Hz, kimyasal kayma değerleri ise ppm cinsinden verilmiştir. Elementel analizler Adıyaman Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında THERMO marka flash 2000 model CHNS cihazı kullanılarak yapılmıştır.

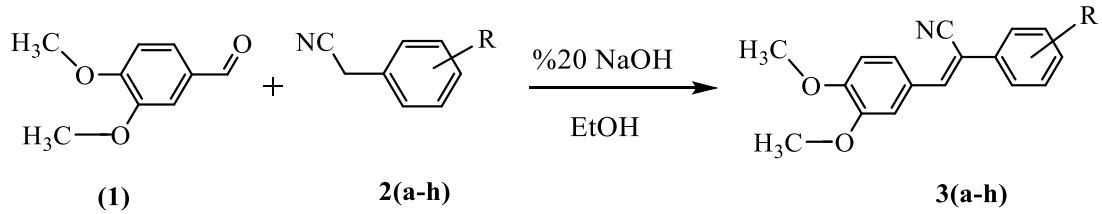
X-ışını kırınım çalışmaları, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü Kristallografi Laboratuvarındaki Rigaku-Oxford Xcalibur Difraktometresinde yapılmıştır. Sentezlenen türevlerinin tek kristal yapılarının X-ışını kırınımı verileri, oda sıcaklığında Mo-Ka ( $\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$ ) ışınımı kullanılarak Rigaku-Oxford Xcalibur difraktometresi aracılığıyla Eos CCD dedektörü kullanılarak elde edilmiştir. Veri toplama, hücre düzeltme, veri indirgeme ve soğurma düzeltmeleri CrysAlisPro yazılımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yapıların belirlenmesi ve sonraki düzeltmeleri, Olex2 yazılım paketi içinde sırasıyla SHELXT ve SHELXL algoritmaları kullanılarak doğrudan yöntemlerle gerçekleştirilmiştir.

##### 3.1.3. Kullanılan kimyasalların saflaştırılması

Ara basamakta elde edilen tüm 3,4-dimetoksi sübstitüe fenilakrilonitril türevleri etil alkol içerisinde kristallendirilerek saflaştırılmıştır. Sonuç ürünleri olan 3,4-dihidroksi sübstitüe fenilakrilonitril türevleri ise n-heksan/aseton (3/1 oranında) ile flash kolon kromatografisi (Merck Silika Gel 60, 0,063-0,200 mm) kullanılarak saflaştırılmıştır.

### 3.2. Metot

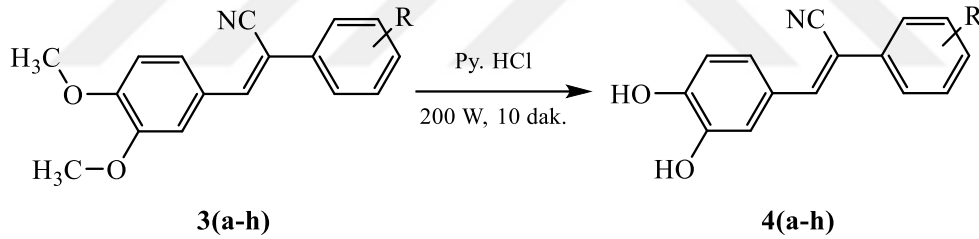
Dihidroksi sübstütü akrilonitril türevlerinin sentezi iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmanın ilk aşaması, 3,4-dimetoksibenzaldehit (**1**) ve sübstütü fenilasetonitril türevlerinin **2(a-h)** Knoevenagel Reaksiyonu kullanılarak 3,4-dimetoksi sübstütü fenilakrilonitril türevlerinin **3(a-h)** sentezini ve bu türevlerin karakterizasyonunu içermektedir (Şekil 3.1).



**R; a: -H ; b: *m*-CH<sub>3</sub> ; c: *p*-CH<sub>3</sub> ; d: *p*-Cl ; e: *p*-F ; f: *p*-MeO ; g: *m*-CF<sub>3</sub> ; h: *p*-CF<sub>3</sub>**

**Şekil 3.1.** 3,4-dimetoksi sübstütü fenilakrilonitril türevlerinin **3(a-h)** sentezi

Deneysel çalışmanın ikinci aşaması ise, 3,4-dimetoksi sübstütü fenilakrilonitril türevlerinin **3(a-h)** piridinyum hidroklorür (Py. HCl) ile çözücüsüz ortamda mikrodalga sentez yoluyla 3,4-dihidroksi sübstütü fenilakrilonitril türevlerinin **4(a-h)** sentezini ve karakterizasyonunu içermektedir (Şekil 3.2).



**R; a: -H ; b: *m*-CH<sub>3</sub> ; c: *p*-CH<sub>3</sub> ; d: *p*-Cl ; e: *p*-F ; f: *p*-MeO ; g: *m*-CF<sub>3</sub> ; h: *p*-CF<sub>3</sub>**

**Şekil 3.2.** 3,4-dihidroksi sübstütü fenilakrilonitril türevlerinin **4(a-h)** sentezi

Şekil 3.2'deki demetilasyon reaksiyonu için mikrodalga fırında yapılan çok sayıda denemenin sonuçları FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-APT spektroskopileri ile kontrol edilmiş ve ardından gerekli ortam şartı ve güç ayarlaması yapılarak 3,4-dihidroksi sübstütü akrilonitriller sentezlenmiştir. Yapılan optimizasyon çalışmaları Çizelge 3.1'de verilmiştir. Optimizasyon çalışmalarında 2-(4-klorofenil)-3-(3,4-dimetoksifenil) akrilonitril (**3(d)**) türevi kullanılmıştır.

Çizelge 3.1'de ev tipi mikrodalga fırında gerçekleştirilen denemelerde yüksek güç kullanıldığında (320 W ve 500 W) maddelerin kararıp yandığı gözlenmiştir. Düşük güçlerde (150 W ve 200 W) ve farklı sürelerde yapılan denemelerde ise demetilasyon işleminin gerçekleşmediği, en iyi verim ve koşulun, aşırı miktarda piridinyum hidroklorürün varlığında çözücüsüz ortamda mikrodalga fırında 200 Watt gücünde 10

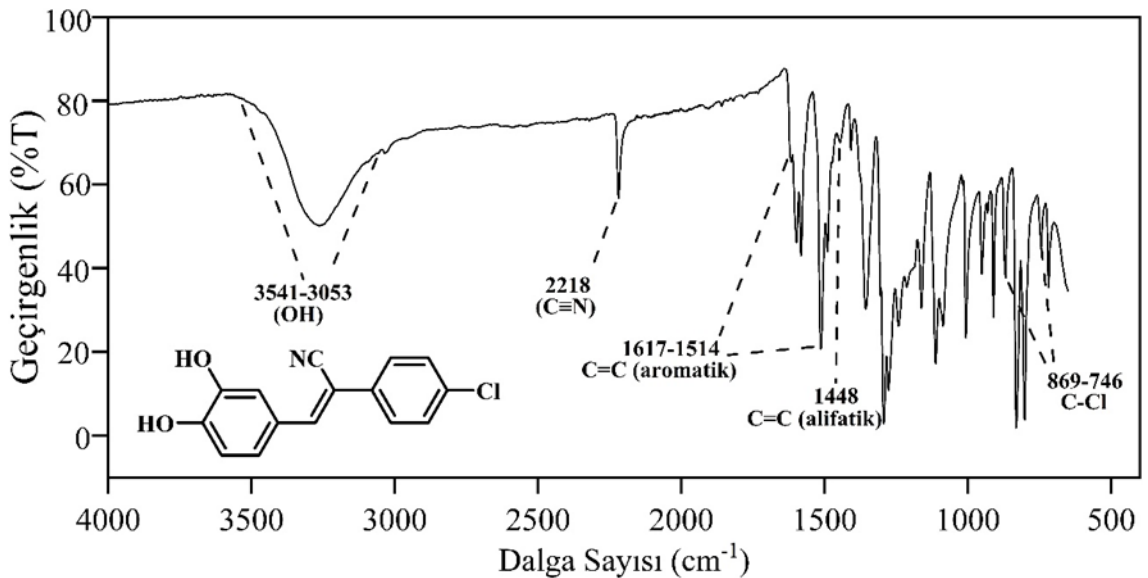
dakika boyunca devam ettirilen reaksiyon olduğu spektroskopik (FT-IR,  $^1\text{H}$ -NMR ve  $^{13}\text{C}$ -APT) yöntemlerle tespit edilmiştir (Şekil 3.3 Şekil 3.5).

**Çizelge 3.1.** 3,4-dimetoksi sübtitüe akrilonitril bileşiklerinin demetilasyonu için ev tipi mikrodalga fırında yapılan optimizasyon çalışması sonuçları

| Deneme Sayısı | Madde Miktarı (3d) | Piridinyum Hidroklorür | Güç   | Süre    | Renk        |
|---------------|--------------------|------------------------|-------|---------|-------------|
| 1             | 0,5 g (0,0017 mol) | 4,0 g (0,035 mol)      | 500 W | 5 dak.  | Siyah       |
| 2             | 0,5 g (0,0017 mol) | 4,0 g (0,035 mol)      | 320 W | 10 dak. | Siyah       |
| 3             | 0,5 g (0,0017 mol) | 4,0 g (0,035 mol)      | 320 W | 5 dak.  | Siyah       |
| 4*            | 0,5 g (0,0017 mol) | 4,0 g (0,035 mol)      | 200 W | 10 dak. | Kızıl Kahve |
| 5             | 0,5 g (0,0017 mol) | 4,0 g (0,035 mol)      | 200 W | 5 dak.  | Kahverengi  |
| 6             | 0,5 g (0,0017 mol) | 4,0 g (0,035 mol)      | 150 W | 20 dak. | Kahverengi  |
| 7             | 0,5 g (0,0017 mol) | 4,0 g (0,035 mol)      | 150 W | 10 dak. | Kahverengi  |

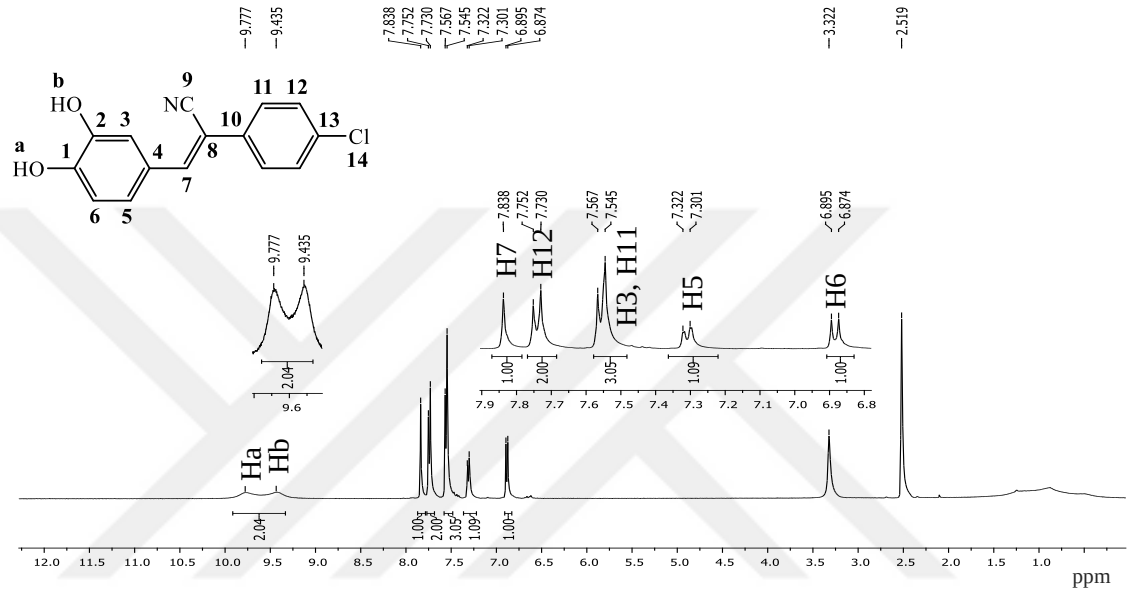
\* demetilasyon reaksiyonunun gerçekleştiği en uygun şart

2-(4-klorofenil)-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril **4(d)** bileşiğinin Şekil 3.3'teki FT-IR spektrumunda, yapıya ait karakteristik yayvan -OH gerilme titreşimleri  $3541\text{-}3053\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{C}\equiv\text{N}$  gerilme titreşim piki  $2218\text{ cm}^{-1}$ 'de,  $\text{C}=\text{C}$  gerilme titreşimlerine ait pikler  $1617\text{-}1448\text{ cm}^{-1}$ 'de,  $\text{C-Cl}$  gerilme titreşimleri  $869\text{-}746\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmektedir. FT-IR spektrumundaki yayvan -OH gerilme piki yapının oluştuğunu göstermektedir.



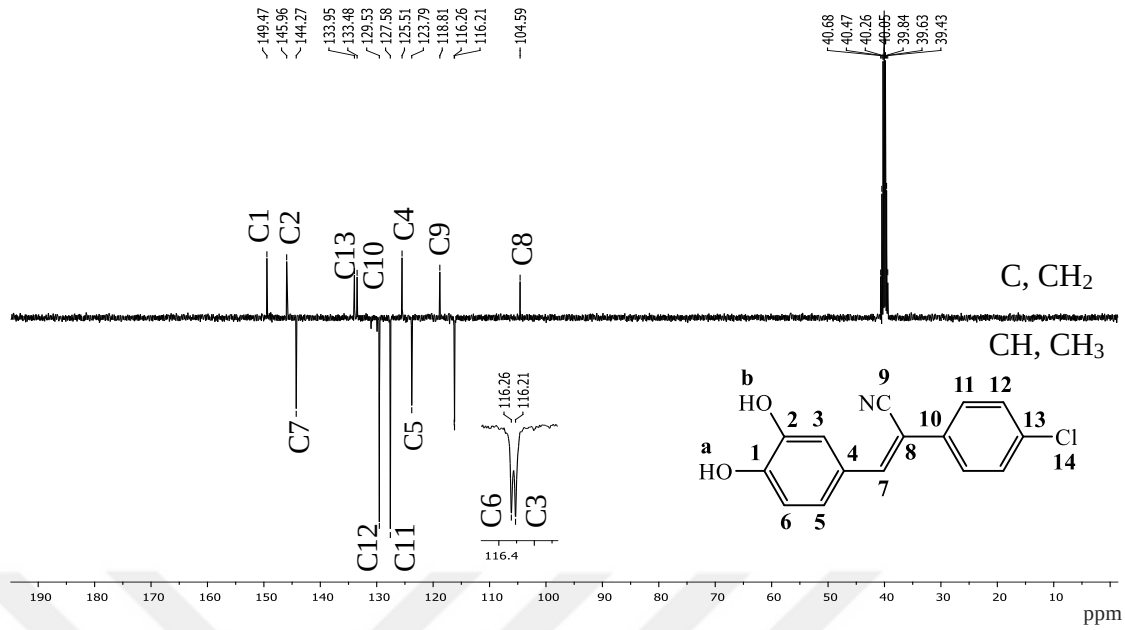
**Şekil 3.3.** 2-(4-klorofenil)-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril **4(d)**'nin FT-IR spektrumu (KBr disk)

2-(4-klorofenil)-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril **4(d)** bileşiğinin Şekil 3.4'teki  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde, Ha protonu 9,78 ppm (s, 1H) ve Hb protonu 9,35 ppm (s, 1H) de rezonans olurken, hidroksi gruplarının bağlı olduğu fenil halkasındaki H5 protonu 7,31 ppm (dd,  $J=8,4$  Hz,  $J=2$  Hz, 1H), ve H6 protonu 6,88 ppm (d,  $J=8,4$  Hz, 1H), diğer fenil halkasındaki H12 protonu 7,74 ppm (d,  $J=8,8$  Hz, 2H), H3 ve H11 protonları 7,35 ppm'de (m, 3H) nitril grubuna konjuge olefinik H7 protonu 7,84 ppm'de (s, 1H) rezonansa gelmiştir. **3(d)** bileşiğindeki 3,4-dimetoksi gruplarına ait pikin gözlenmemesi ve ayrıca spektrumdaki pik integral alanlarının moleküldeki proton sayısı ile uyum içerisinde olması yapının oluştuğunu göstermektedir.



**Şekil 3.4.** 2-(4-klorofenil)-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril **4(d)**'nin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu (400 MHz, DMSO- $d_6$ , ppm)

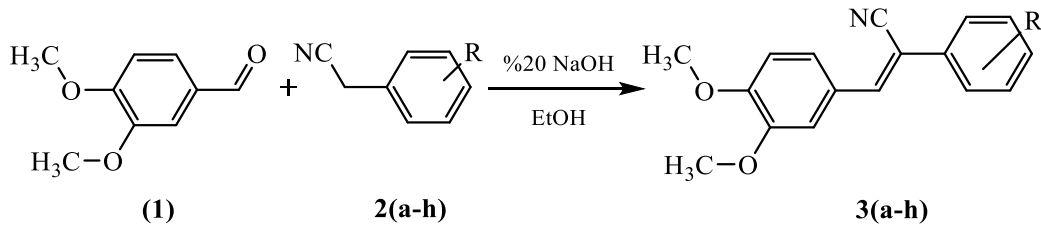
2-(4-klorofenil)-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril **4(d)** bileşiğinin Şekil 3.5'teki  $^{13}\text{C}$ -APT-NMR spektrumu incelendiğinde, hidroksi gruplarının bağlı olduğu karbonlar 149,47 ppm ( $\text{C1}_{(\text{ipso})}$ ) ve 145,96 ppm ( $\text{C2}_{(\text{ipso})}$ ), nitril karbonu ( $\text{C9}_{(\text{ipso})}$ ) 118,81 ppm, nitril grubunun bağlandığı  $\text{C8}_{(\text{ipso})}$  karbonu 104,59 ppm, nitril grubuna konjuge olefinik C7 karbonu 144,27 ppm'de rezonansa gelmiştir. Hidroksi gruplarının bağlı olduğu fenil halkasının C3 karbonu 116,21 ppm,  $\text{C4}_{(\text{ipso})}$  karbonu 125,51 ppm, C5 karbonu 123,79 ppm ve C6 karbonu 116,26 ppm'de rezonansa gelmiştir. Diğer fenil grubuna ait olan karbonlarda 133,48 ( $\text{C10}_{(\text{ipso})}$ ), 127,58 (C11), 129,53 (C12) ve 133,95 ( $\text{C13}_{(\text{ipso})}$ ) ppm'de rezonansa gelmiştir.  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda olduğu gibi 3,4-dimetoksi gruplarına ait pikin gözlenmemesi de yapının oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 3.5. 2-(4-klorofenil)-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril **4(d)**'nin  $^{13}\text{C}$ -APT-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO- $\text{d}_6$ , ppm)

### 3.2.1. 3,4-Dimetoksi sübstitüe fenilakrilonitril türevlerinin 3(a-h) sentezi

3,4-dimetoksibenzaldehit (**1**) (1 mol) ve fenilasetonitril türevleri (**2a-h**) (1 mol) 40 mL etanol içerisinde geri soğutucu altında  $70^\circ\text{C}$ 'de 30 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırılarak çözüldü. Bu sıcaklıkta reaksiyon ortamına bulanıklık gözlenene kadar damla damla %20'lik NaOH çözeltisi eklendi ve reaksiyona 15 dak. daha devam edildi. Reaksiyon karışımı buzlu su içerisinde dökülerek pH=7 olana kadar %7,5'lik HCl çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon sonunda elde edilen sarı renkli 3,4-dimetoksifenilakrilonitril **3(a-h)** türevleri süzülerek, bol su ile yıkandı ve kurutuldu. Ham ürünler etil alkol içerisinde kristallendirilerek saflaştırıldı (Buu-Hoi vd. 1969; Basaran vd. 2008; Özen vd. 2016). Aynı yöntem kullanılarak tüm 3,4-dimetoksi sübstitüe fenilakrilonitril **3(b-h)** türevlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.6).

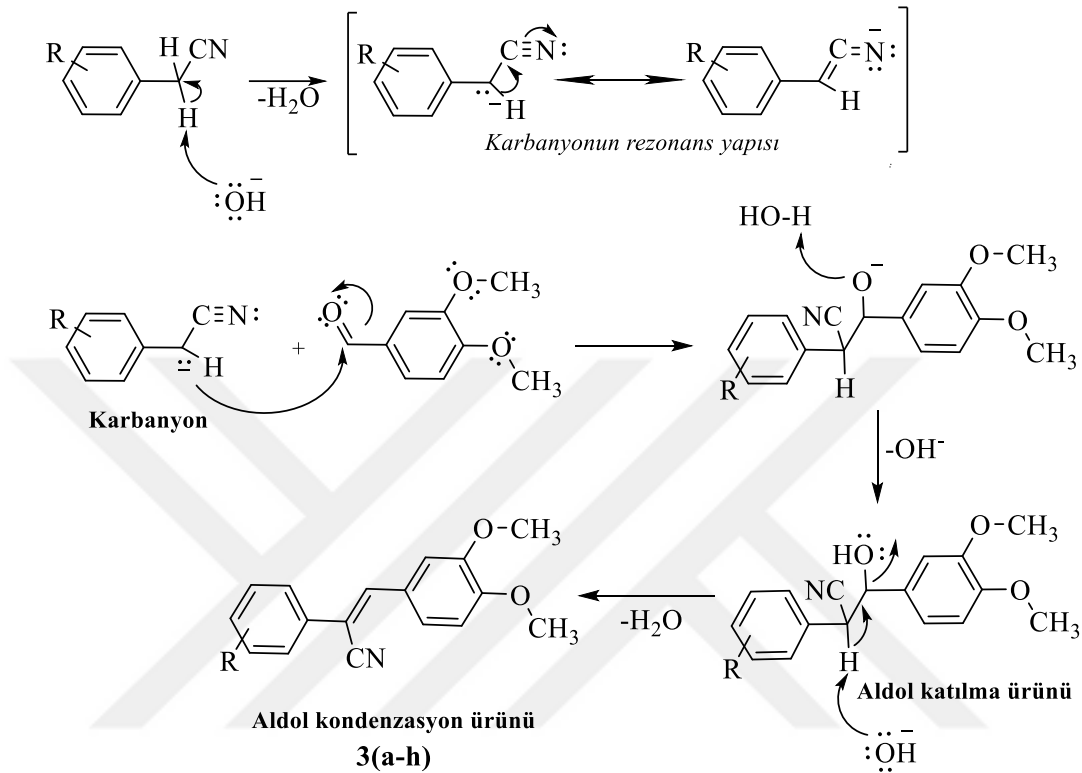


**R**; **a**: -H ; **b**: *m*-CH<sub>3</sub> ; **c**: *p*-CH<sub>3</sub> ; **d**: *p*-Cl ; **e**: *p*-F ; **f**: *p*-MeO ; **g**: *m*-CF<sub>3</sub> ; **h**: *p*-CF<sub>3</sub>

Şekil 3.6. 3,4-dimetoksi sübstitüe fenilakrilonitril **3(a-h)** türevlerinin sentez reaksiyonu

3,4-dimetoksi sübstitüe fenilakrilonitril bileşiklerinin **3(a-h)** sentezinde kullanılan Knoevenagel Kondenzasyon Reaksiyonuna ait muhtemel oluşum mekanizması Şekil 3.7'de gösterilmektedir. Bu mekanizmada baz olarak kullanılan NaOH, sübstitüe fenil asetonitril bileşiğinin  $\alpha$ -karbonundaki asidik hidrojeni proton şeklinde kopararak

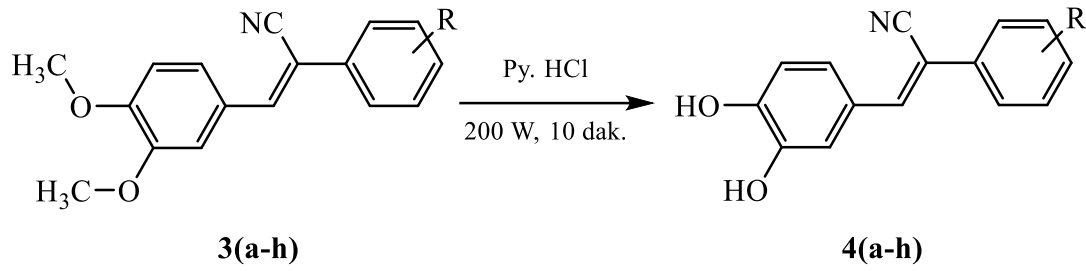
karbanyon ara ürününü oluşturur. Karbanyon, 3,4-dimetoksibenzaldehitin karbonil karbonuna nükleofil olarak katılarak bir alkoksit anyonunu meydana getirir. Ardından alkoksit ortamdaki su molekülü tarafından protonlanarak aldolü oluşturur. Oluşan aldol yapısından su molekülü ayrılarak konjuge ikili bağ içeren kararlı aldol kondenzasyon ürünü olan 3,4-dimetoksi sübstitüe fenilakrilonitril bileşikleri **3(a-h)** oluşur.



**Şekil 3.7.** 3,4-dimetoksi sübstitüe fenilakrilonitril bileşiklerinin muhtemel oluşum mekanizması

### 3.2.2. 3,4-Dihidroksi sübstitüe fenilakrilonitril türevlerinin **4(a-h)** sentezi

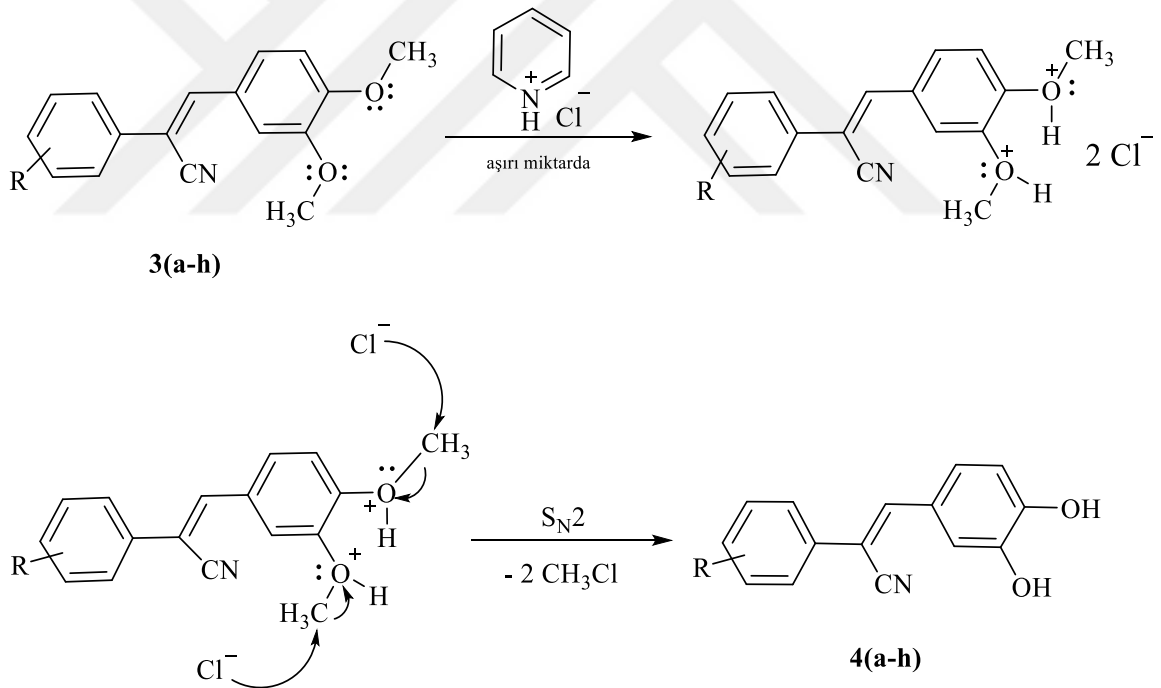
3,4-dimetoksifenilakrilonitril bileşikleri (**3a-h**) (1 mol) ve piridinyum hidroklorür (Py. HCl) (10 mol) 50 mL'lik reaksiyon balonuna eklenerek homojen bir karışım elde edildi. Çözücüsüz ortamda ev tipi mikrodalga fırında 200 Watt gücünde 10 dk. reaksiyona devam edildi ve reaksiyon sonunda karışım üzerine 2 mL etanol ilave edilip çözüldükten sonra, %20'lik 150 mL HCl çözeltisinde sarı-krem renkli ham ürün çöktürüldü. 3,4-dihidroksi sübstitüe fenilakrilonitril türevleri bol su ile yıkanıp süzildükten sonra kurutuldu ve kolon kromatografisi (3/1; n-hekzan/aseton) ile saflaştırıldı. Aynı yöntem kullanılarak tüm 3,4-dihidroksi sübstitüe fenilakrilonitril **4(b-h)** türevlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.8).



**R;** **a:** -H ; **b:** *m*-CH<sub>3</sub> ; **c:** *p*-CH<sub>3</sub> ; **d:** *p*-Cl ; **e:** *p*-F ; **f:** *p*-MeO ; **g:** *m*-CF<sub>3</sub> ; **h:** *p*-CF<sub>3</sub>

**Şekil 3.8.** 3,4-dihidroksi sübstitüe fenilakrilonitril **4(a-h)** türevlerinin sentez reaksiyonu

3,4-dimetoksi sübstitüe fenilakrilonitril bileşiklerinin mikrodalga yoluyla demetilasyonunun muhtemel oluşum mekanizması Şekil 3.9’da gösterilmektedir. Bu mekanizmada metoksi grupları aşırı miktarda kullanılan piridinyum hidroklorür tarafından protonlanır. Oluşan protonlanmış kararsız fenilakrilonitril türevlerinin ortamdaki Cl<sup>-</sup> iyonları ile nükleofil sübstitüsyona girmesiyle, S<sub>N</sub>2 mekanizması üzerinden, 3,4-dihidroksi sübstitüe fenil akrilonitril türevleri oluşur.



**Şekil 3.9.** 3,4-dihidroksi sübstitüe fenilakrilonitril bileşiklerinin mikrodalga destekli demetilasyonla muhtemel oluşum mekanizması

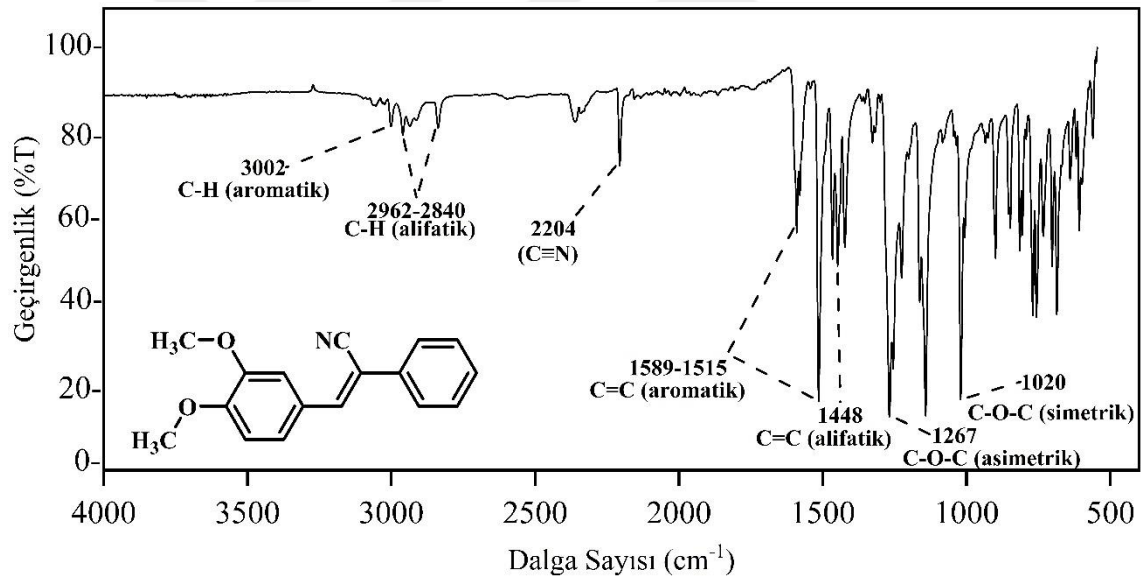
#### 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Sentezi gerçekleştirilen tüm bileşiklerin karakterizasyonu FT-IR,  $^1\text{H}$ -NMR ve  $^{13}\text{C}$ -APT-NMR teknikleriyle gerçekleştirilmiştir. Ayrıca sonuç ürünler 3,4-dihidroksi süstitüe fenilakrilonitril türevlerinin **4(a-h)** yapı tayininde elementel analiz tekniği kullanılırken, tek kristali elde edilen türevlerin yapı aydınlatılmasında X-ışını kırınım metodundan da yararlanılmıştır.

##### 4.1. 3,4-Dimetoksi Süstitüe Fenilakrilonitril Türevlerinin 3(a-h) Spektral Analizi

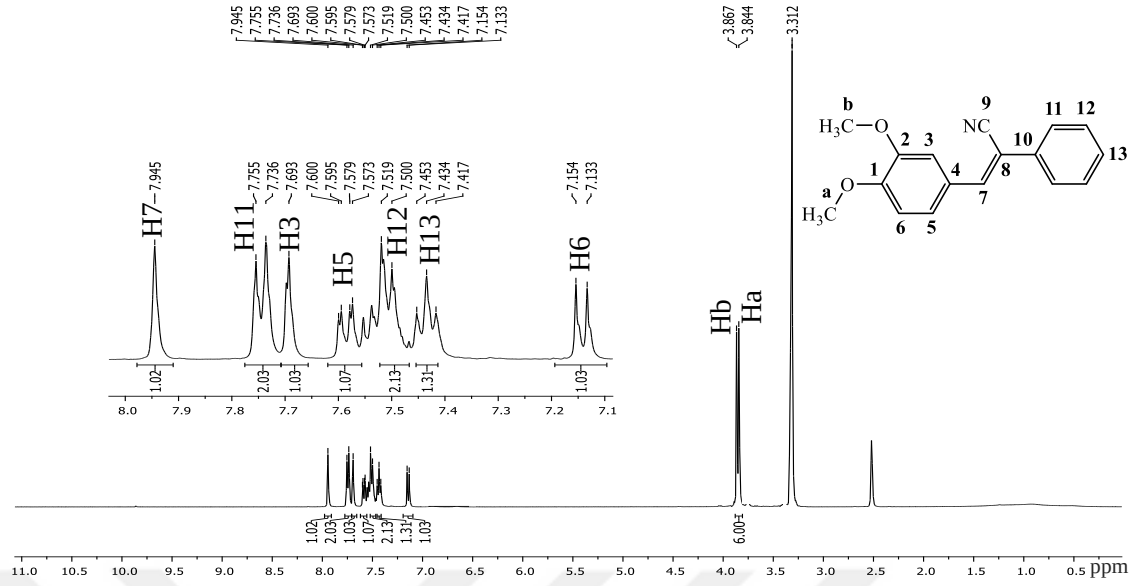
###### 4.1.1. 2-fenil-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril 3(a)'nın sentezi ile ilgili bulgular

2-fenil-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril **3(a)** bileşiğinin Şekil 4.1'deki FT-IR spektrumu incelendiğinde, aromatik C-H gerilme titreşimi  $3002\text{ cm}^{-1}$ 'de, alifatik C-H gerilme titreşimleri  $2962\text{--}2840\text{ cm}^{-1}$ 'de, karakteristik  $\text{C}\equiv\text{N}$  gerilme titreşimi  $2204\text{ cm}^{-1}$ 'de, aromatik C=C gerilme titreşimleri  $1589\text{--}1515\text{ cm}^{-1}$ 'de, alifatik C=C gerilme titreşimi  $1448\text{ cm}^{-1}$ 'de, asimetrik ve simetrik C-O-C gerilme titreşimleri sırasıyla  $1267$  ve  $1020\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. Başlangıç bileşiğimiz 3,4-dimetoksibenzaldehit'e ait karbonil ( $\text{C}=\text{O}$ ) ve aldehitin protonuna ait gerilme titreşiminin gözlenmemesi, ortamda aldehit bulunmadığını göstermektedir.



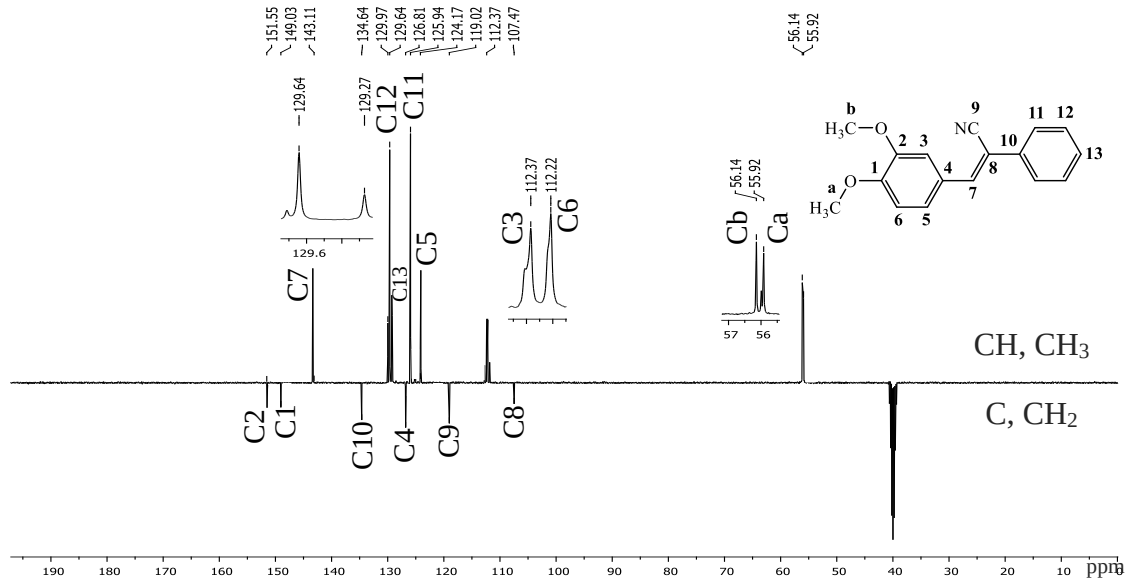
**Şekil 4.1.** 2-fenil-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril **3(a)**'nın FT-IR spektrumu (KBr disk)

**3(a)** bileşiğinin Şekil 4.2'deki  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde, Hb ile gösterilen  $\text{CH}_3\text{O}$  protonu  $3,87\text{ ppm}$  (s, 3H), Ha ile gösterilen  $\text{CH}_3\text{O}$  protonu  $3,84\text{ ppm}$  (s, 3H) de rezonans olurken, metoksi gruplarının bağlı olduğu fenil halkasındaki H3 protonu  $7,69\text{ ppm}$  (s, 1H), H5 protonu  $7,58\text{ ppm}$  (dd,  $J=8,4\text{ Hz}$ ,  $J=2,4\text{ Hz}$ , 1H) ve H6 protonu  $7,14\text{ ppm}$  (d,  $J=8,4\text{ Hz}$ , 1H), diğer fenil halkasındaki H11 protonları  $7,74\text{ ppm}$  (d,  $J=7,6\text{ Hz}$ , 2H), H12 protonları  $7,51\text{ ppm}$  (d,  $J=7,6\text{ Hz}$ , 2H), H13 protonu  $7,43\text{ ppm}$  (t,  $J=6,8\text{ Hz}$ , 1H) ve nitril grubuna konjuge olefinik H7 protonu  $7,95\text{ ppm}$ 'de (s, 1H) rezonansa gelmiştir. Başlangıç bileşiğimiz 3,4-dimetoksibenzaldehit'in aldehit protonuna ait pikin gözlenmemesi ve ayrıca spektrumdaki pik integral alanlarının moleküldeki proton sayısı ile uyum içerisinde olması yapının oluştuğunu göstermektedir.



**Şekil 4.2.** 2-fenil-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril **3(a)**'nın <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, ppm)

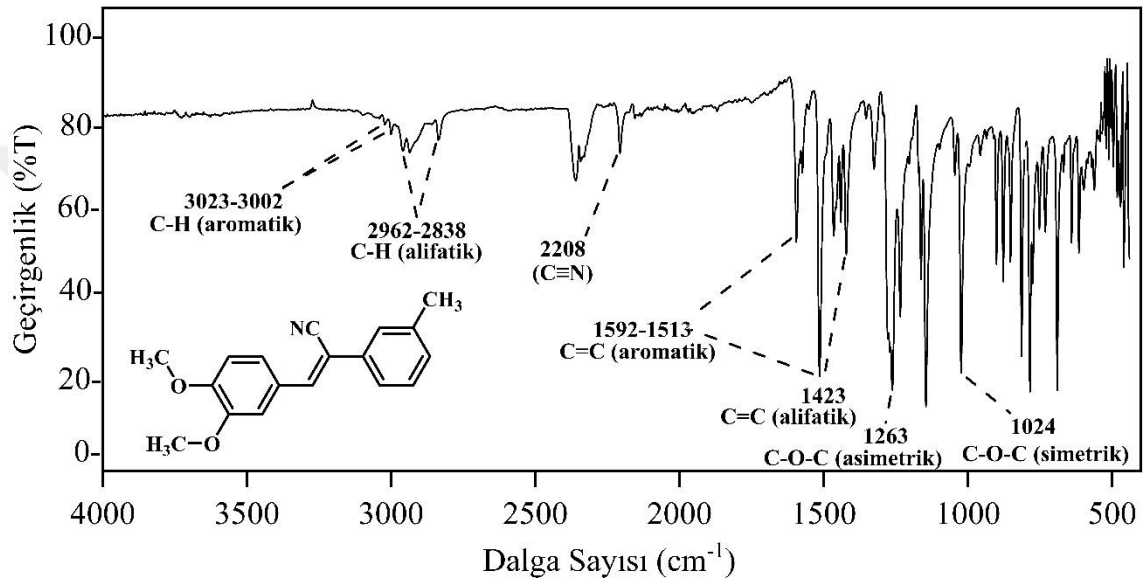
**3(a)** bileşiğinin Şekil 4.3'teki <sup>13</sup>C-APT-NMR spektrumu incelendiğinde, metoksi karbonları 55,92 ppm (Ca) ve 56,14 ppm (Cb), nitril karbonu (C9<sub>(ipso)</sub>) 119,02 ppm, nitril grubunun bağlandığı C8<sub>(ipso)</sub> karbonu 107,47 ppm, nitril grubuna konjuge olefinik C7 karbonu 143,11 ppm'de rezonansa gelmiştir. Metoksi gruplarının bağlı olduğu aromatik halkanın C1<sub>(ipso)</sub> karbonu 149,03 ppm ve C2<sub>(ipso)</sub> karbonu 151,55 ppm, diğer karbonlar ise 112,37 (C3), 125,94 (C4<sub>(ipso)</sub>), 124,17 (C5) ve 112,22 (C6) ppm'de rezonansa gelmiştir. Diğer fenil grubuna ait olan karbonlarda 129,27 (C13), 134,64 (C10<sub>(ipso)</sub>), 126,81 (C11), 129,64 (C12) ppm'de rezonansa gelmiştir. <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda olduğu gibi başlangıç bileşiği 3,4-dimetoksibenzaldehit'in karbonil karbonuna ait pikin gözlenmemesi de yapının oluştuğunu göstermektedir.



**Şekil 4.3.** 2-fenil-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril **3(a)**'nın <sup>13</sup>C-APT-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, ppm)

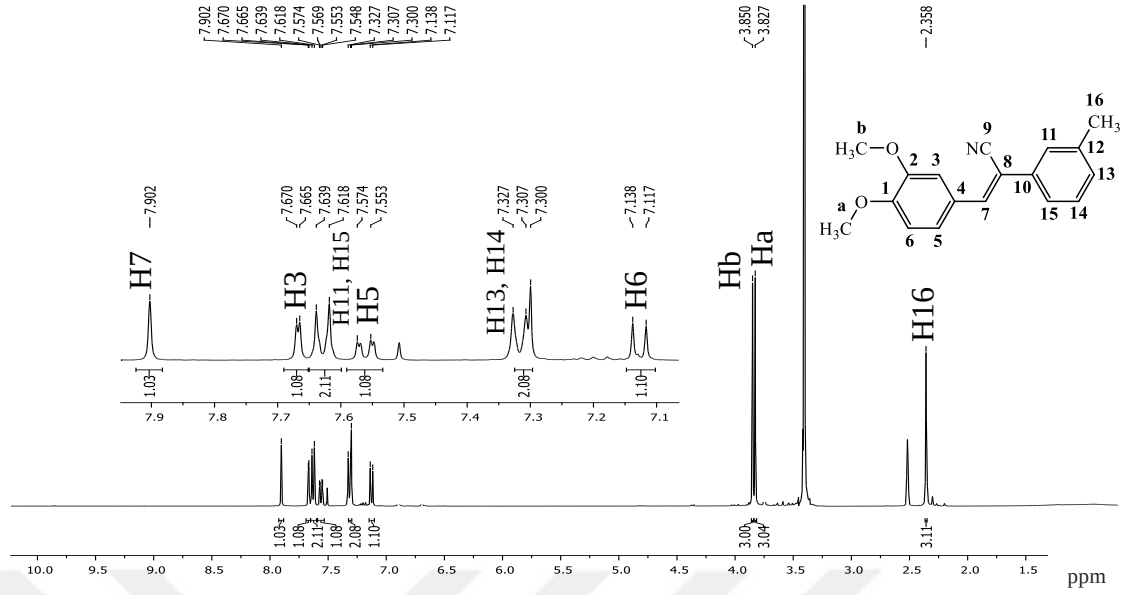
#### 4.1.2. 2-(3-metilfenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril **3(b)**'nin sentezi ile ilgili bulgular

2-(3-metilfenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril **3(b)** bileşiğinin Şekil 4.4'teki FT-IR spektrumu incelendiğinde, aromatik C-H gerilme titreşimleri  $3023-3002\text{ cm}^{-1}$ 'de, alifatik C-H gerilme titreşimleri  $2962-2838\text{ cm}^{-1}$ 'de, karakteristik  $\text{C}\equiv\text{N}$  gerilme titreşimi  $2208\text{ cm}^{-1}$ 'de, aromatik  $\text{C}=\text{C}$  gerilme titreşimleri  $1592-1513\text{ cm}^{-1}$ 'de, alifatik  $\text{C}=\text{C}$  gerilme titreşimi  $1423\text{ cm}^{-1}$ 'de, asimetrik ve simetrik C-O-C gerilme titreşimleri ise sırasıyla  $1263$  ve  $1024\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. Başlangıç bileşiğimiz 3,4-dimetoksibenzaldehit'e ait karbonil ( $\text{C}=\text{O}$ ) ve aldehitin protonuna ait gerilme titreşiminin gözlenmemesi, ortamda aldehit bulunmadığını göstermektedir.



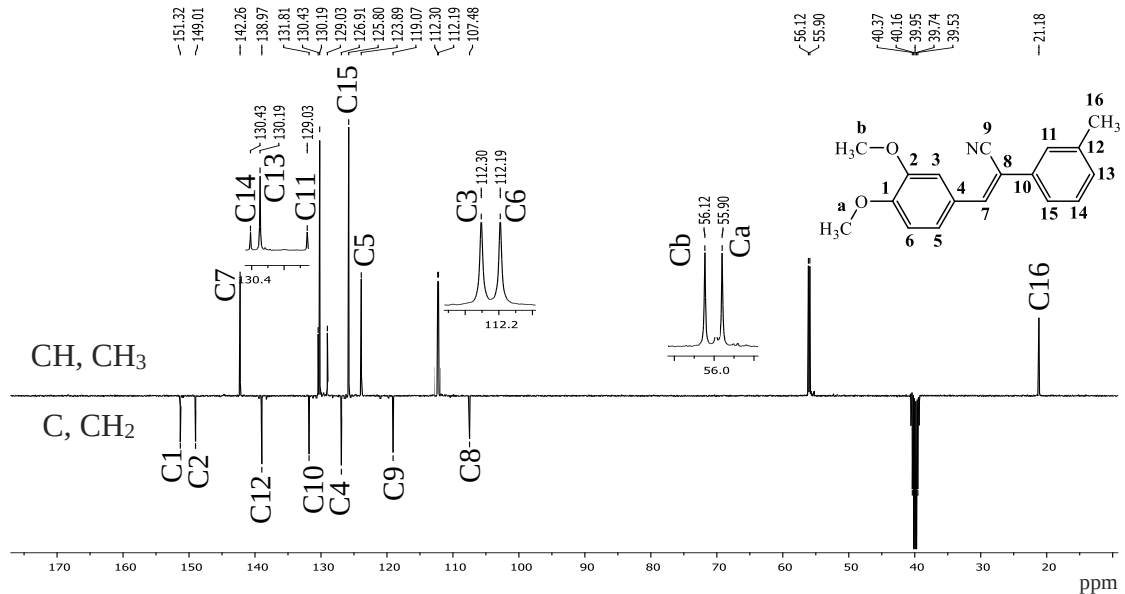
**Şekil 4.4.** 2-(3-metilfenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril **3(b)**'nin FT-IR spektrumu (KBr disk)

**3(b)** bileşiğinin Şekil 4.5'teki  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde, Hb ile gösterilen  $\text{CH}_3\text{O}$  protonu  $3,85\text{ ppm}$  (s, 3H), Ha ile gösterilen  $\text{CH}_3\text{O}$  protonu  $3,83\text{ ppm}$  (s, 3H) de rezonans olurken, metoksi gruplarının bağlı olduğu fenil halkasındaki H3 protonu  $7,66\text{ ppm}$  (d,  $J=2\text{ Hz}$ , 1H), H5 protonu  $7,56\text{ ppm}$  (dd,  $J=8,4\text{ Hz}$ ,  $J=2\text{ Hz}$ , 1H) ve H6 protonu  $7,12\text{ ppm}$ 'de (d,  $J=8,4\text{ Hz}$ , 1H), diğer fenil halkasında bulunan  $\text{CH}_3$  (H16) protonu  $2,36\text{ ppm}$  (s, 3H), H11 ve H15 protonları  $7,63-7,62\text{ ppm}$  (m, 2H), H13 ve H14 protonları  $7,33-7,30\text{ ppm}$  (m, 2H) ve nitril grubuna konjuge olefinik H7 protonu  $7,90\text{ ppm}$ 'de (s, 1H) rezonansa gelmiştir. Başlangıç bileşiğimiz 3,4-dimetoksibenzaldehit'in aldehit protonuna ait pikin gözlenmemesi ve ayrıca spektrumdaki pik integral alanlarının moleküldeki proton sayısı ile uyum içerisinde olması yapının oluştuğunu göstermektedir.



**Şekil 4.5.** 2-(3-metilfenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril **3(b)**'nin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu (400 MHz, DMSO- $d_6$ , ppm)

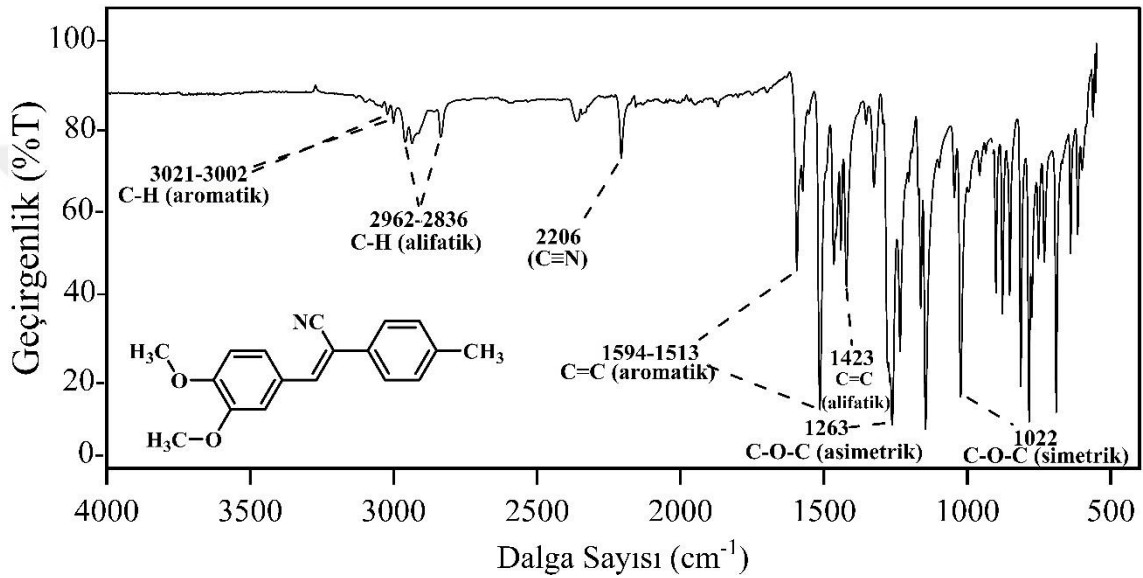
**3(b)** bileşiğinin Şekil 4.6'daki  $^{13}\text{C}$ -APT-NMR spektrumu incelendiğinde, metoksi karbonları 55,90 ppm (Ca) ve 56,12 ppm (Cb), nitril karbonu ( $\text{C9}_{(\text{ipso})}$ ) 119,07 ppm, nitril grubunun bağlandığı  $\text{C8}_{(\text{ipso})}$  karbonu 107,48 ppm, nitril grubuna konjuge olefinik C7 karbonu 142,26 ppm'de rezonansa gelmiştir. Metoksi gruplarının bağlı olduğu aromatik halkanın  $\text{C1}_{(\text{ipso})}$  karbonu 151,32 ppm ve  $\text{C2}_{(\text{ipso})}$  karbonu 149,01 ppm'de, fenil halkasına ait diğer karbonlar ise 112,30 (C3), 126,91 ( $\text{C4}_{(\text{ipso})}$ ), 123,89 (C5) ve 112,19 (C6) ppm'de rezonansa gelmiştir. Metil grubunun bağlı olduğu aromatik halkanın diğer karbonları ise sırasıyla, 138,97 ( $\text{C12}_{(\text{ipso})}$ ), 131,81 ( $\text{C10}_{(\text{ipso})}$ ), 129,03 (C11), 130,19 (C13), 130,43 (C14), 125,80 (C15) ve 21,18 (C16) ppm'de rezonansa gelmiştir. 3,4-dimetoksibenzaldehit'in karbonil karbonuna ait pikin gözlenmemesi de yapının oluştuğunu göstermektedir.



**Şekil 4.6.** 2-(3-metilfenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril **3(b)**'nin  $^{13}\text{C}$ -APT-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO- $d_6$ , ppm)

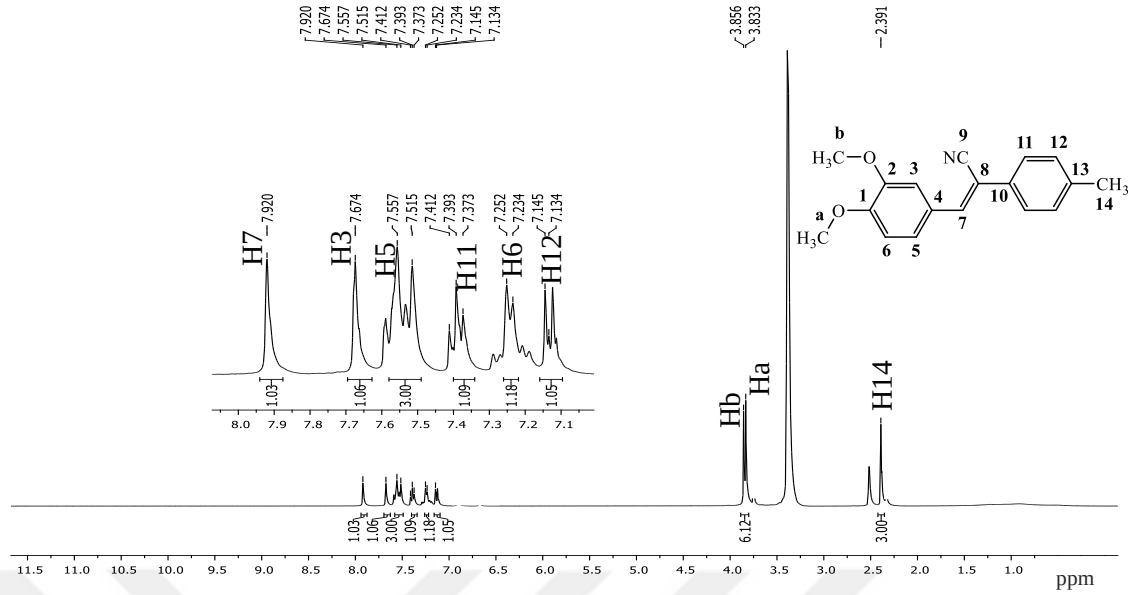
#### 4.1.3. 2-(4-metilfenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril **3(c)**'nin sentezi ile ilgili bulgular

2-(4-metilfenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril **3(c)** bileşiğinin Şekil 4.7'deki FT-IR spektrumu incelendiğinde, aromatik C-H gerilme titreşimleri  $3021-3002\text{ cm}^{-1}$ 'de, alifatik C-H gerilme titreşimleri  $2962-2836\text{ cm}^{-1}$ 'de, karakteristik  $\text{C}\equiv\text{N}$  gerilme titreşimi  $2206\text{ cm}^{-1}$ 'de, aromatik C=C gerilme titreşimleri  $1594-1513\text{ cm}^{-1}$ 'de, alifatik C=C gerilme titreşimi  $1423\text{ cm}^{-1}$ 'de, asimetrik ve simetrik C-O-C gerilme titreşimleri sırasıyla  $1263$  ve  $1022\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. Başlangıç bileşiğimiz 3,4-dimetoksibenzaldehit'e ait karbonil ( $\text{C}=\text{O}$ ) ve aldehitin protonuna ait gerilme titreşiminin gözlenmemesi, ortamda aldehit bulunmadığını göstermektedir.



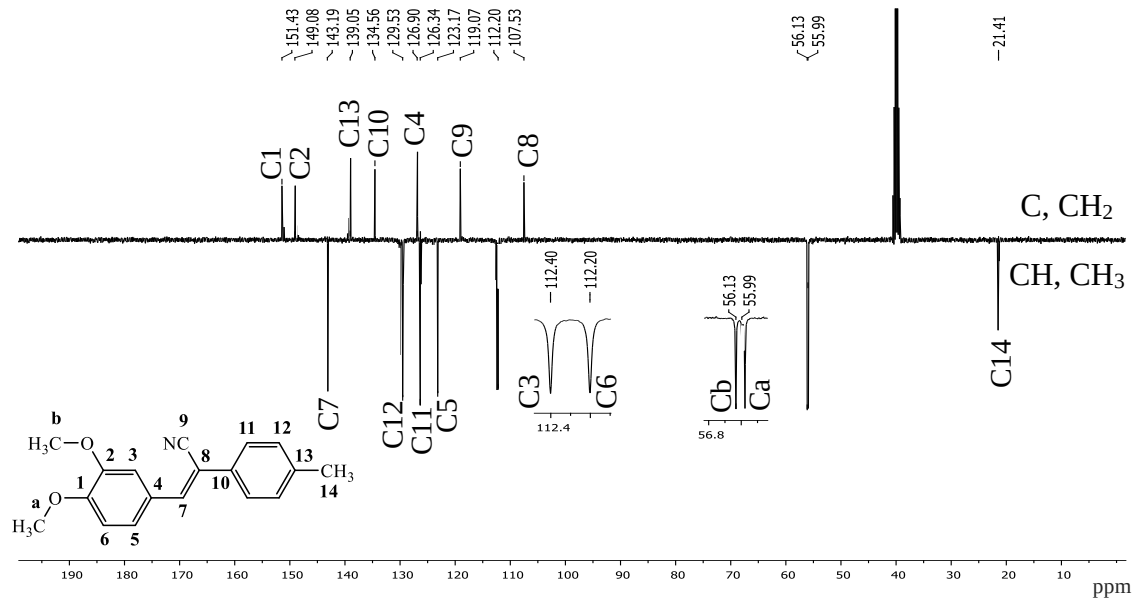
**Şekil 4.7.** 2-(4-metilfenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril **3(c)**'nin FT-IR spektrumu (KBr disk)

**3(c)** bileşiğinin Şekil 4.8'deki  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde, Hb ile gösterilen  $\text{CH}_3\text{O}$  protonu  $3,86\text{ ppm}$  (s, 3H), Ha ile gösterilen  $\text{CH}_3\text{O}$  protonu  $3,83\text{ ppm}$  (s, 3H) de rezonans olurken, metoksi gruplarının bağlı olduğu fenil halkasındaki H3 protonu  $7,67\text{ ppm}$  (s, 1H), H5 protonu  $7,54\text{ ppm}$  (d,  $J=7,2\text{ Hz}$ , 1H) ve H6 protonu  $7,24\text{ ppm}$  (d,  $J=7,2\text{ Hz}$ , 1H) ppm'de, metil atomunun bağlı olduğu diğer fenil halkasında bulunan  $\text{CH}_3$  (H14) protonları  $2,39\text{ ppm}$  (s, 3H), H11 protonları  $7,39\text{ ppm}$  (t,  $J=8\text{ Hz}$ , 1H), H12 protonları  $7,14\text{ ppm}$  (d,  $J=8\text{ Hz}$ , 1H) ve nitril grubuna konjuge olefinik H7 protonu  $7,92\text{ ppm}$ 'de (s,1H) rezonansa gelmiştir. 3,4-dimetoksibenzaldehit'in aldehit protonuna ait pikin gözlenmemesi ve ayrıca spektrumdaki pik integral alanlarının moleküldeki proton sayısı ile uyum içerisinde olması yapının oluştuğunu göstermektedir.



**Şekil 4.8.** 2-(4-metilfenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril **3(c)**'nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, ppm)

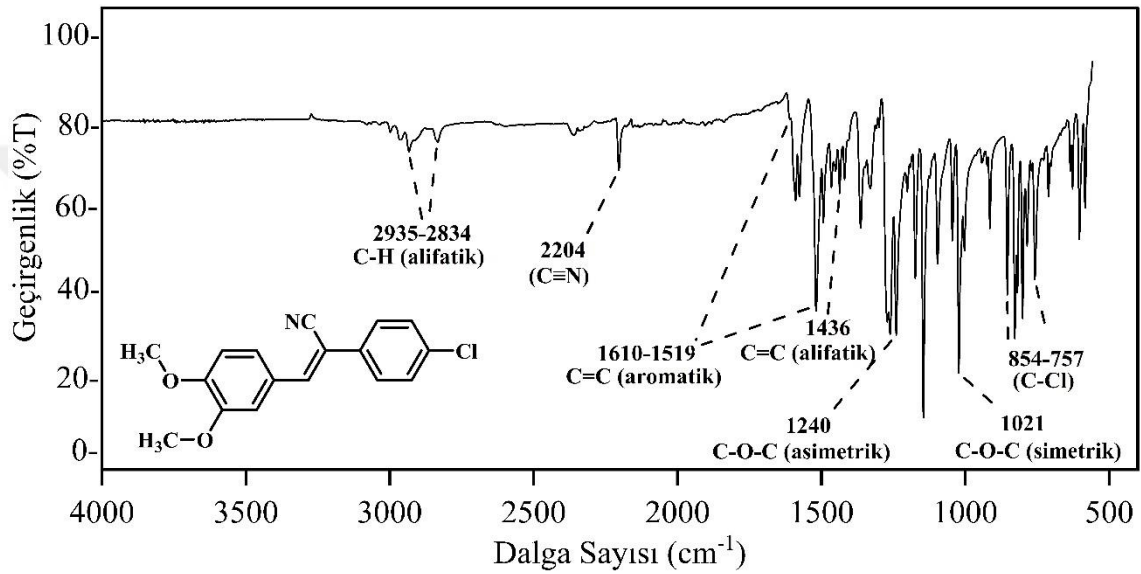
**3(c)** bileşiğinin Şekil 4.9'deki <sup>13</sup>C-APT-NMR spektrumu incelendiğinde, metoksi karbonları 55,99 ppm (Ca) ve 56,13 ppm (Cb), nitril karbonu (C<sub>9(ipso)</sub>) 119,07 ppm, nitril grubunun bağlandığı C<sub>8(ipso)</sub> karbonu 107,53 ppm, nitril grubuna konjuge olefinik C7 karbonu 143,19 ppm'de rezonansa gelmiştir. Metoksi gruplarının bağlı olduğu aromatik halkanın C1(ipso) karbonu 151,43 ppm ve C2(ipso) karbonu 149,08 ppm'de, fenil halkasına ait diğer karbonlar ise 112,40 (C3), 126,90 (C4(ipso)), 123,17 (C5) ve 112,20 (C6) ppm'de rezonansa gelmiştir. Metil grubunun bağlı olduğu aromatik halkanın diğer karbonları ise sırasıyla, 139,05 (C13(ipso)), 134,56 (C10(ipso)), 126,34 (C11), 129,53 (C12) ve 21,41 (C14) ppm'de rezonansa gelmiştir. 3,4-dimetoksibenzaldehit'in karbonil karbonuna ait pikin gözlenmemesi de yapının oluştuğunu göstermektedir.



**Şekil 4.9.** 2-(4-metilfenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril **3(c)**'nin <sup>13</sup>C-APT-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, ppm)

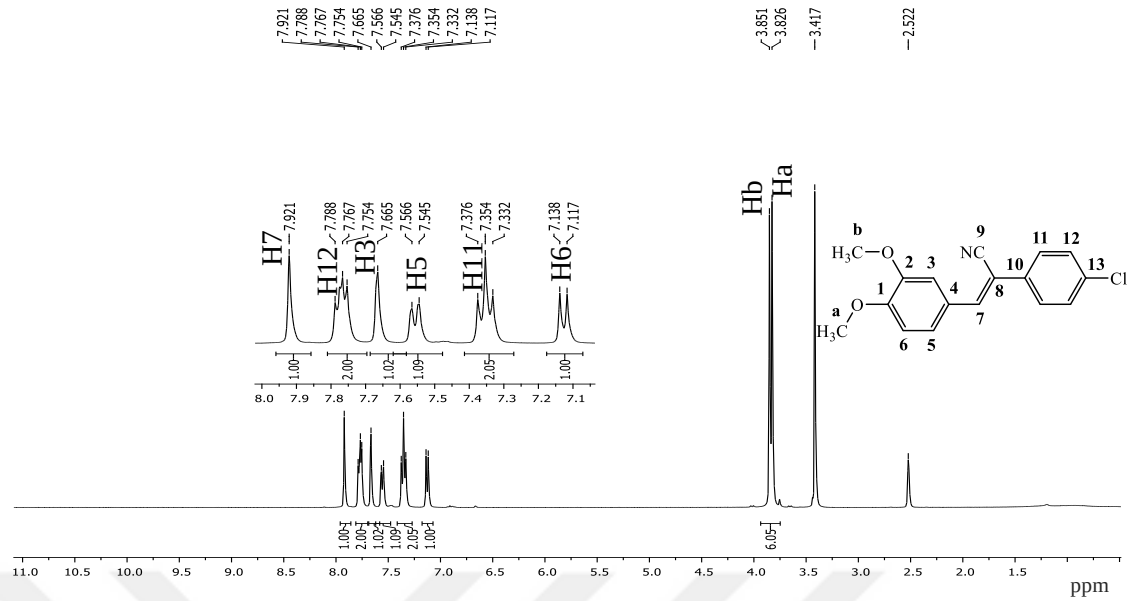
#### 4.1.4. 2-(4-klorofenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril 3(d)'nin sentezi ile ilgili bulgular

2-(4-klorofenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril 3(d) bileşiğinin Şekil 4.10'daki FT-IR spektrumu incelendiğinde, alifatik C-H gerilme titreşimleri  $2935-2834\text{ cm}^{-1}$ 'de, karakteristik  $\text{C}\equiv\text{N}$  gerilme titreşimi  $2204\text{ cm}^{-1}$ 'de, aromatik C=C gerilme titreşimleri  $1610-1519\text{ cm}^{-1}$ 'de, alifatik C=C gerilme titreşimi  $1436\text{ cm}^{-1}$ 'de, asimetrik ve simetrik C-O-C gerilme titreşimleri  $1240$  ve  $1021\text{ cm}^{-1}$ 'de, C-Cl gerilme titreşimleri  $854-757\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmektedir. Başlangıç bileşiğimiz 3,4-dimetoksibenzaldehit'e ait karbonil ( $\text{C}=\text{O}$ ) ve aldehitin protonuna ait gerilme titreşiminin gözlenmemesi, ortamda aldehit bulunmadığını göstermektedir.



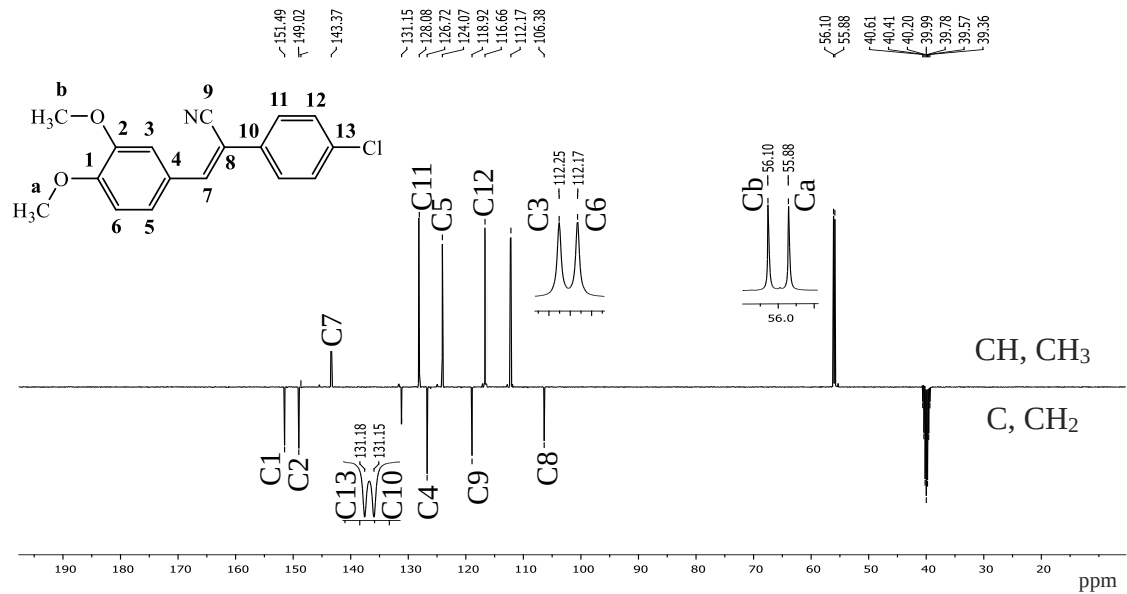
Şekil 4.10. 2-(4-klorofenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril 3(d)'nin FT-IR spektrumu (KBr disk)

3(d) bileşiğinin Şekil 4.11'deki  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde, Hb ile gösterilen  $\text{CH}_3\text{O}$  protonu  $3,85\text{ ppm}$  (s, 3H), Ha ile gösterilen  $\text{CH}_3\text{O}$  protonu  $3,83\text{ ppm}$  (s, 3H) de rezonans olurken, metoksi gruplarının bağlı olduğu fenil halkasındaki H3 protonu  $7,67\text{ ppm}$  (s, 1H), H5 protonu  $7,55\text{ ppm}$  (d,  $J=8,4\text{ Hz}$ , 1H) ve H6 protonu  $7,12\text{ ppm}$  (d,  $J=8,4\text{ Hz}$ , 1H) ppm'de, klor atomunun bağlı olduğu fenil halkasındaki H11 protonları  $7,35\text{ ppm}$  (t,  $J=8,8\text{ Hz}$ , 2H), H12 protonları  $7,76\text{ ppm}$  (t,  $J=8,8\text{ Hz}$ ,  $J=5,2\text{ Hz}$ , 2H) ve nitril grubuna konjuge olefinik H7 protonu  $7,92\text{ ppm}$ 'de (s, 1H) rezonansa gelmiştir. 3,4-dimetoksibenzaldehit'in aldehit protonuna ait pikin gözlenmemesi ve ayrıca spektrumdaki pik integral alanlarının moleküldeki proton sayısı ile uyum içerisinde olması yapının oluştuğunu göstermektedir.



**Şekil 4.11.** 2-(4-klorofenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril **3(d)**'nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, ppm)

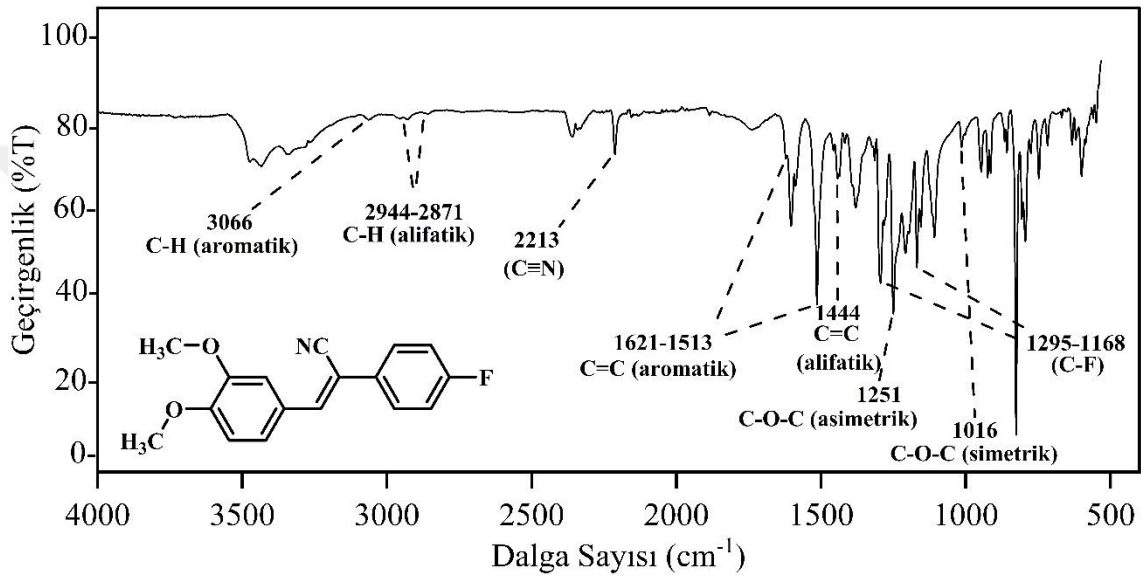
**3(d)** bileşiğinin Şekil 4.12'deki <sup>13</sup>C-APT-NMR spektrumu incelendiğinde, metoksi karbonları 55,88 ppm (Ca) ve 56,10 (Cb) ppm, nitril karbonu (C9<sub>(ipso)</sub>) 118,92 ppm'de, nitril grubunun bağlandığı C8<sub>(ipso)</sub> karbonu 106,38 ppm, nitril grubuna konjuge olefinik C7 karbonu 143.37 ppm'de rezonansa gelmiştir. Metoksi gruplarının bağlı olduğu aromatik halkanın C1<sub>(ipso)</sub> karbonu 151,49 ppm ve C2<sub>(ipso)</sub> karbonu 149,02 ppm, fenil halkasına ait diğer karbonlar ise 112,25 (C3), 126,72 (C4<sub>(ipso)</sub>), 124,07 (C5) ve 112,17 (C6) ppm'de rezonansa gelmiştir. Klor atomunun bağlı olduğu aromatik halkanın diğer karbonları 131.18 (C13<sub>(ipso)</sub>), 131,15 (C10<sub>(ipso)</sub>), 128,08 (C11), 116,66 (C12) ppm'de rezonansa gelmiştir. 3,4-dimetoksibenzaldehit'in karbonil karbonuna ait pikin gözlenmemesi de yapının oluştuğunu göstermektedir.



**Şekil 4.12.** 2-(4-klorofenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril **3(d)**'nin <sup>13</sup>C-APT-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, ppm)

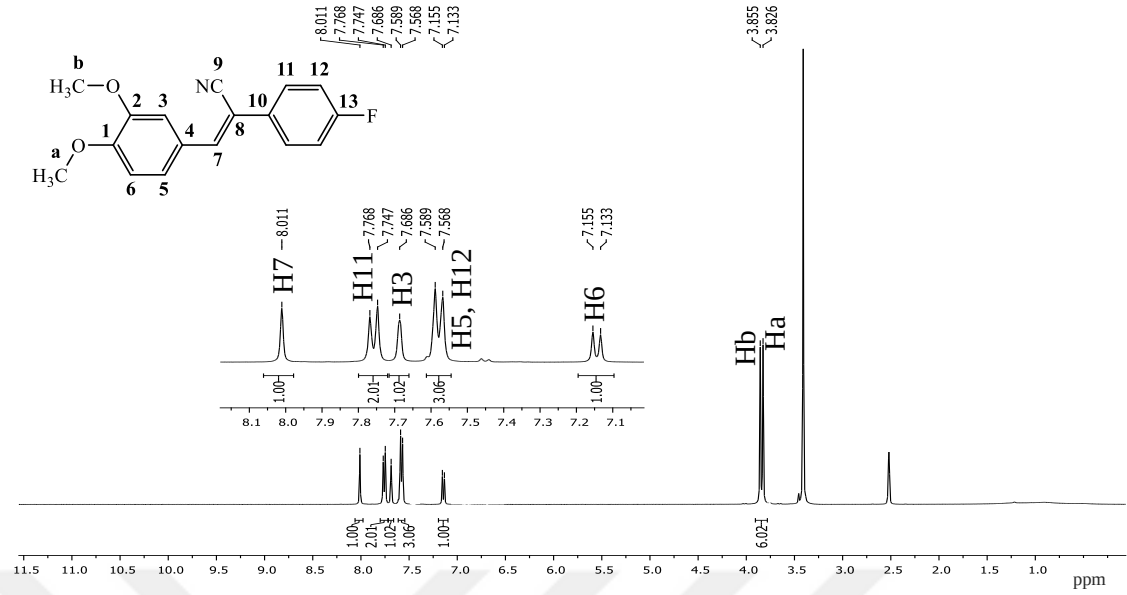
#### 4.1.5. 2-(4-florofenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril **3(e)**'nin sentezi ile ilgili bulgular

2-(4-florofenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril **3(e)** bileşiğinin Şekil 4.13'teki FT-IR spektrumu incelendiğinde, aromatik C-H gerilme titreşimi  $3066\text{ cm}^{-1}$ 'de, alifatik C-H gerilme titreşimleri  $2944\text{--}2871\text{ cm}^{-1}$ 'de, karakteristik  $\text{C}\equiv\text{N}$  gerilme titreşimi  $2213\text{ cm}^{-1}$ 'de, aromatik C=C gerilme titreşimleri  $1621\text{--}1513\text{ cm}^{-1}$ 'de, alifatik C=C  $1444\text{ cm}^{-1}$ 'de, C-F gerilme titreşimleri  $1295\text{--}1168\text{ cm}^{-1}$ 'de, asimetrik ve simetrik C-O-C gerilme titreşimleri  $1251$  ve  $1016\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmektedir. Başlangıç bileşiğimiz 3,4-dimetoksibenzaldehit'e ait karbonil ( $\text{C}=\text{O}$ ) ve aldehitin protonuna ait gerilme titreşiminin gözlenmemesi, ortamda aldehit bulunmadığını göstermektedir.



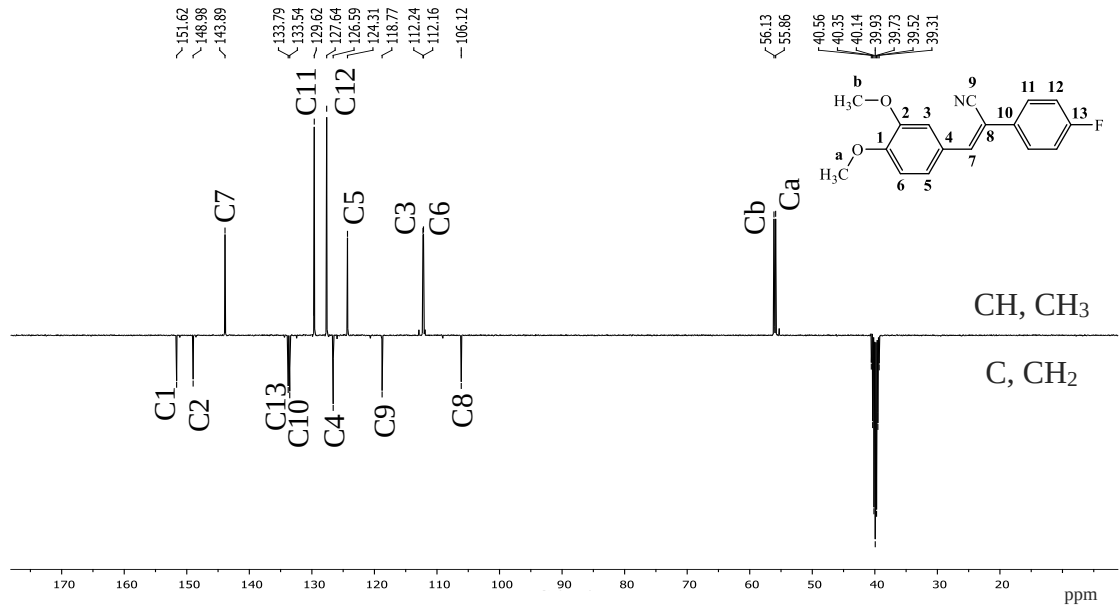
**Şekil 4.13.** 2-(4-florofenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril **3(e)**'nin FT-IR spektrumu (KBr disk)

**3(e)** bileşiğinin Şekil 4.14'teki  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde, Hb ile gösterilen  $\text{CH}_3\text{O}$  protonu  $3,86\text{ ppm}$  (s, 3H), Ha ile gösterilen  $\text{CH}_3\text{O}$  protonu  $3,83\text{ ppm}$  (s, 3H) de rezonans olurken, metoksi gruplarının bağlı olduğu fenil halkasındaki H3 protonu  $7,69\text{ ppm}$  (s, 1H), H5 ve H12 protonları  $7,54\text{ ppm}$  (d,  $J=8,4\text{ Hz}$ , 3H), flor atomunun bağlı olduğu fenil halkasındaki H11 protonları  $7,73\text{ ppm}$  (d,  $J=8,4\text{ Hz}$ , 2H), H6 protonları  $7,14\text{ ppm}$  (d,  $J=8,8\text{ Hz}$ , 1H) ve nitril grubuna konjuge olefinik H7 protonu  $8,01\text{ ppm}$  (s, 1H) rezonansa gelmiştir. 3,4-dimetoksibenzaldehit'in aldehit protonuna ait pikin gözlenmemesi ve ayrıca spektrumdaki pik integral alanlarının moleküldeki proton sayısı ile uyum içerisinde olması yapının oluştuğunu göstermektedir.



**Şekil 4. 14.** 2-(4-florofenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril **3(e)**'nin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu (400 MHz, DMSO- $d_6$ , ppm)

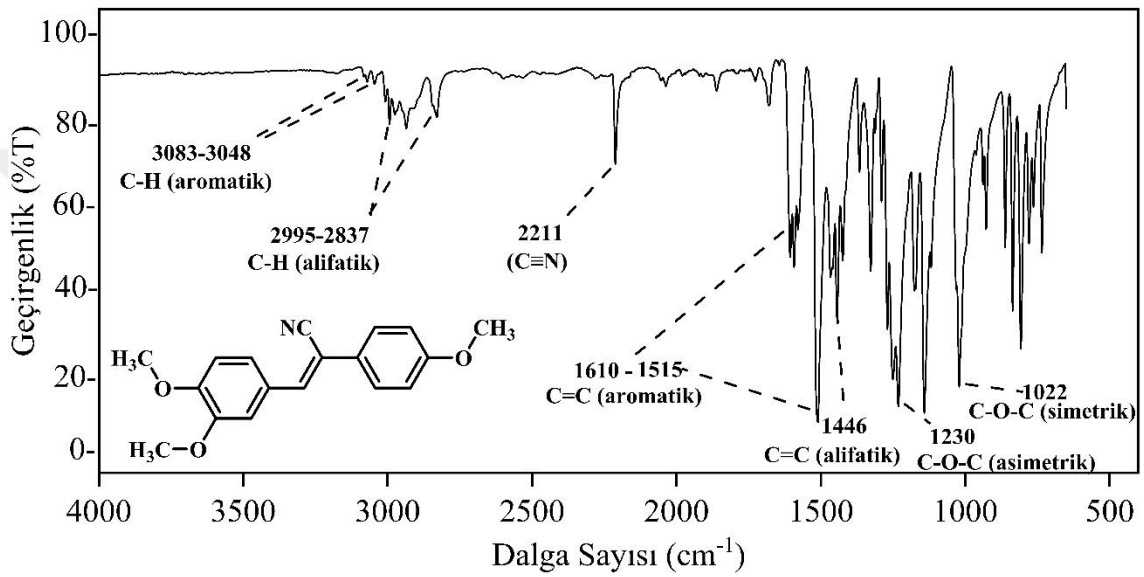
**3(e)** bileşiğinin Şekil 4.15'teki  $^{13}\text{C}$ -APT-NMR spektrumu incelendiğinde, metoksi karbonları 55,86 ppm (Ca) ve 56,13 ppm (Cb), nitril karbonu ( $\text{C9}_{(\text{ipso})}$ ) 118,77 ppm, nitril grubunun bağlandığı  $\text{C8}_{(\text{ipso})}$  karbonu 106,12 ppm, nitril grubuna konjuge olefinik C7 karbonu 143,89 ppm'de rezonansa gelmiştir. Metoksi gruplarının bağlı olduğu aromatik halkanın  $\text{C1}_{(\text{ipso})}$  karbonu 151,62 ppm ve  $\text{C2}_{(\text{ipso})}$  karbonu 148,98 ppm'de, diğer karbonlar ise 112,24 ( $\text{C3}$ ), 126,59 ( $\text{C4}_{(\text{ipso})}$ ), 124,31 ( $\text{C5}$ ) ve 112,16 ( $\text{C6}$ ) ppm'de rezonansa gelmiştir. Flor atomunun bağlı olduğu aromatik halkanın  $\text{C13}_{(\text{ipso})}$  karbonu 133,79 ppm'de, fenil halkasına ait diğer karbonlar da 133,54 ( $\text{C10}_{(\text{ipso})}$ ), 129,62 ( $\text{C11}$ ), 127,64 ( $\text{C12}$ ) ppm'de rezonansa gelmiştir. 3,4-dimetoksibenzaldehyt'in karbonil karbonuna ait pikin gözlenmemesi de yapının oluştuğunu göstermektedir.



**Şekil 4. 15.** 2-(4-florofenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril **3(e)**'nin  $^{13}\text{C}$ -APT-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO- $d_6$ , ppm)

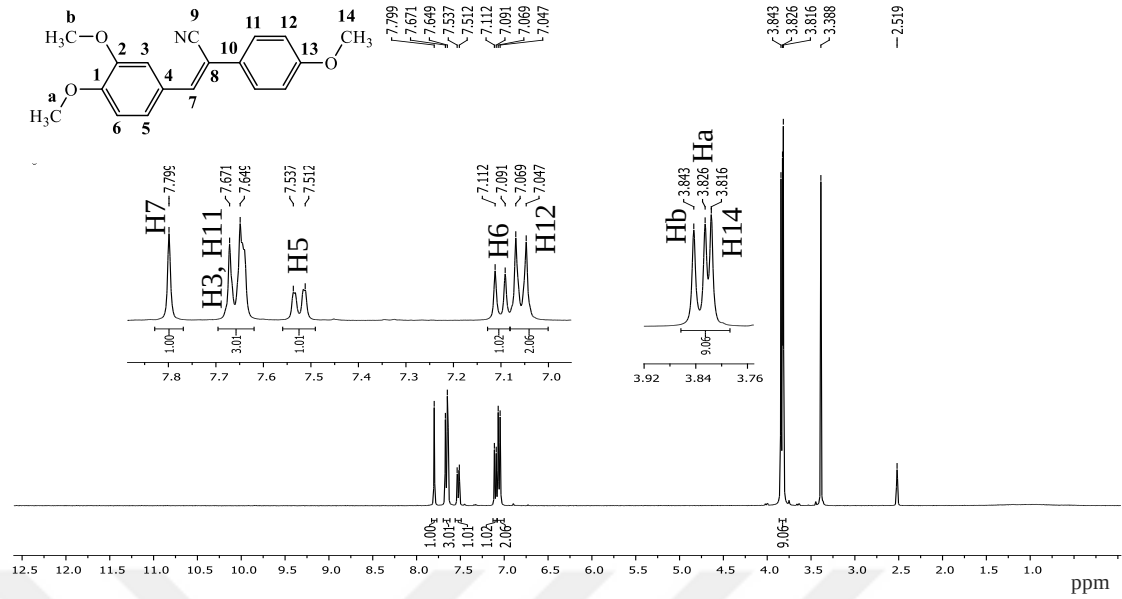
#### 4.1.6. 2-(4-metoksifenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril **3(f)** 'nin sentezi ile ilgili bulgular

2-(4-metoksifenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril **3(f)** bileşiğinin Şekil 4.16'daki FT-IR spektrumu incelendiğinde, aromatik C-H gerilme titreşimleri 3083-3048  $\text{cm}^{-1}$ 'de, alifatik C-H gerilme titreşimleri 2995-2837  $\text{cm}^{-1}$ 'de, karakteristik  $\text{C}\equiv\text{N}$  gerilme titreşimi 2211  $\text{cm}^{-1}$ 'de, aromatik C=C gerilme titreşimleri 1610-1515  $\text{cm}^{-1}$ 'de, alifatik C=C gerilme titreşimi 1446  $\text{cm}^{-1}$ 'de, asimetrik ve simetrik C-O-C gerilme titreşimleri 1230 ve 1022  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenmektedir. Başlangıç bileşiğimiz 3,4-dimetoksibenzaldehit'e ait karbonil ( $\text{C}=\text{O}$ ) ve aldehitin protonuna ait gerilme titreşiminin gözlenmemesi, ortamda aldehit bulunmadığını göstermektedir.



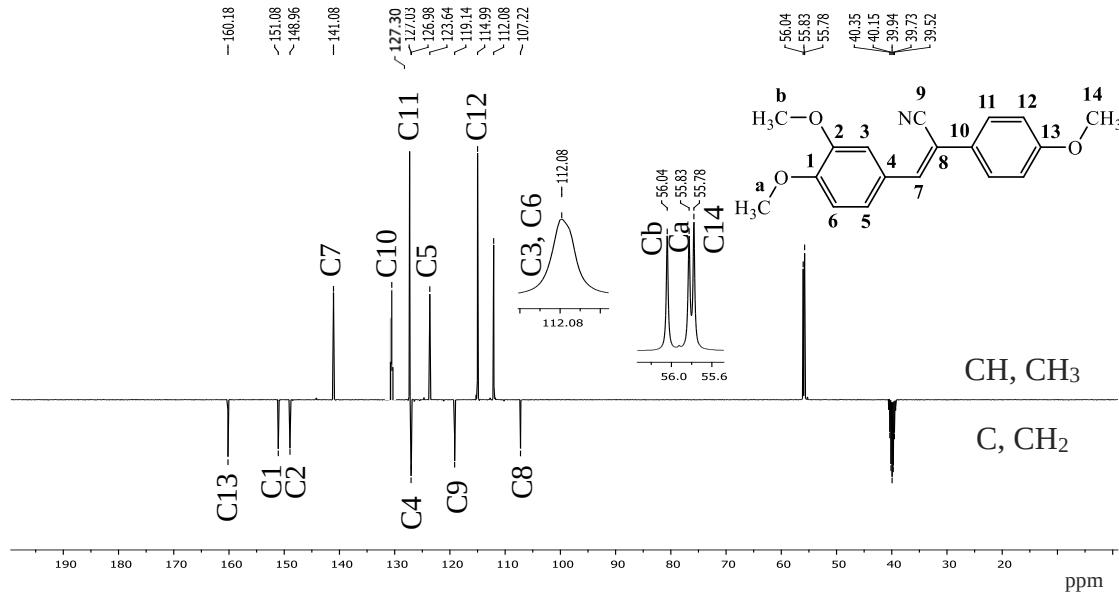
**Şekil 4.16.** 2-(4-metoksifenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril **3(f)**'nin FT-IR spektrumu (KBr disk)

**3(f)** bileşiğinin Şekil 4.17'deki  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde, Hb ile gösterilen  $\text{CH}_3\text{O}$  protonu 3,84 ppm (s, 3H), Ha ile gösterilen  $\text{CH}_3\text{O}$  protonu 3,83 ppm (s, 3H) ve H14 ile gösterilen  $\text{CH}_3\text{O}$  protonu 3,82 ppm (s, 3H) de rezonans olurken, H3 protonu 7,60 ppm (s, 1H), H5 ve H13 protonu 7,64-7,68 ppm (d,  $J=8,4$  Hz, 1H) ve H6 protonu 7,10 ppm (d,  $J=10$  Hz, 1H), H11 protonları 7,66 ppm (d,  $J=8,8$  2H), H12 protonları 7,06 ppm (d,  $J=8,8$  Hz, 2H) ve nitril grubuna konjuge olefinik H7 protonu 7,80 ppm'de (s, 1H) rezonansa gelmiştir. 3,4-dimetoksibenzaldehit'in aldehit protonuna ait pikin gözlenmemesi ve ayrıca spektrumdaki pik integral alanlarının moleküldeki proton sayısı ile uyum içerisinde olması yapının oluştuğunu göstermektedir.



**Şekil 4. 17.** 2-(4-metoksifenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril **3(f)**'nin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu (400 MHz, DMSO- $d_6$ , ppm)

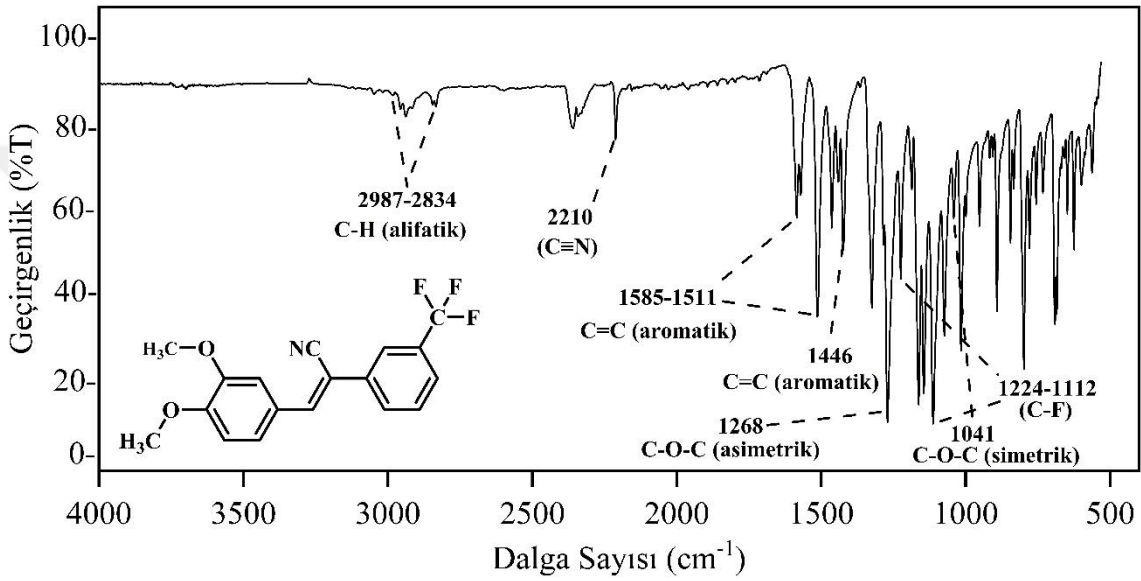
**3(f)** bileşiğinin Şekil 4.18'deki  $^{13}\text{C}$ -APT-NMR spektrumu incelendiğinde, metoksi karbonları 56,04 (Cb), 55,83 (Ca) ve 55,78 (C14) ppm, nitril karbonu ( $\text{C9}_{(\text{ipso})}$ ) 119,14 ppm, nitril grubunun bağlandığı  $\text{C8}_{(\text{ipso})}$  karbonu 107,22 ppm, nitril grubuna konjuge olefinik  $\text{C7}$  karbonu 141,08 ppm'de rezonansa gelmiştir. Metoksi gruplarının bağlı olduğu halkanın  $\text{C1}_{(\text{ipso})}$  karbonu 151,08 ppm ve  $\text{C2}_{(\text{ipso})}$  karbonu 148,96 ppm, bu fenil halkasına ait diğer karbonlar ise 112,08 ( $\text{C3}$  ve  $\text{C6}$ ), 126,98 ( $\text{C4}_{(\text{ipso})}$ ) ve 123,64 ( $\text{C5}$ ) ppm'de rezonansa gelmiştir. Metoksi grubunun bağlı olduğu diğer aromatik halkanın  $\text{C13}_{(\text{ipso})}$  karbonu 160,18 ppm'de, fenil halkasına ait diğer karbonlar da 127,30 ( $\text{C10}$ ), 127,03 ( $\text{C11}$ ), 114,99 ( $\text{C12}$ ) ppm'de rezonansa gelmiştir. 3,4-dimetoksibenzaldehit'in karbonil karbonuna ait pikin gözlenmemesi de yapının oluştuğunu göstermektedir.



**Şekil 4. 18.** 2-(4-metoksifenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril **3(f)**'nin  $^{13}\text{C}$ -APT-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO- $d_6$ , ppm)

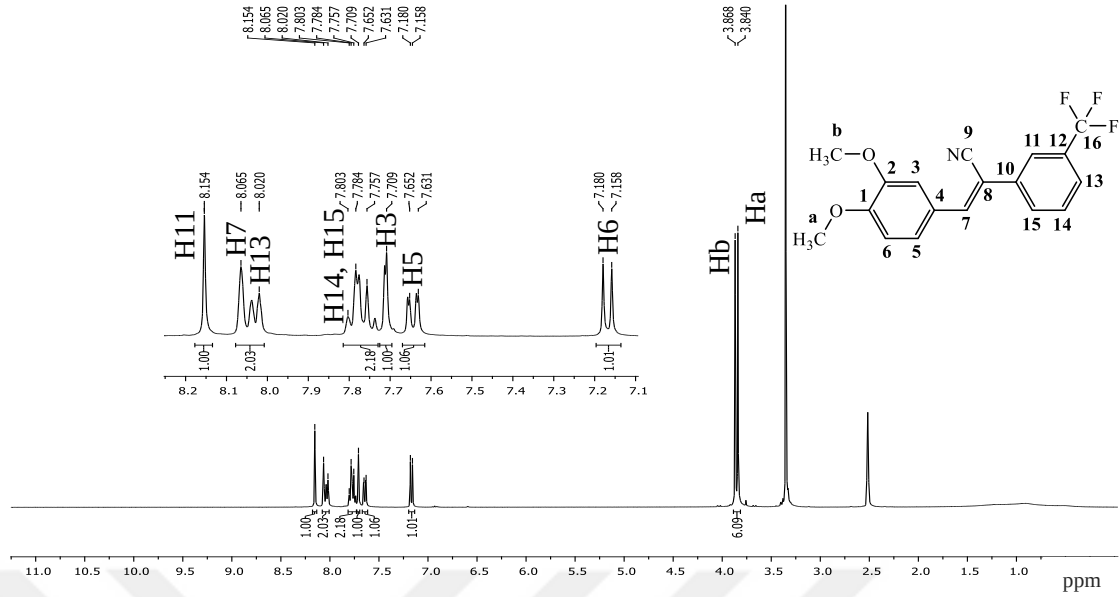
#### 4.1.7. 2-(3-triflorometilfenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril **3(g)**'nin sentezi ile ilgili bulgular

2-(4-triflorometilfenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril **3(g)** bileşiğinin Şekil 4.19'daki FT-IR spektrumu incelendiğinde, alifatik C-H gerilme titreşimleri 2987-2834  $\text{cm}^{-1}$ 'de, karakteristik  $\text{C}\equiv\text{N}$  gerilme titreşimi 2210  $\text{cm}^{-1}$ 'de, aromatik C=C gerilme titreşimleri 1585-1511  $\text{cm}^{-1}$ 'de, alifatik C=C gerilme titreşimi 1446  $\text{cm}^{-1}$ 'de, C-F gerilme titreşimleri 1224-1112  $\text{cm}^{-1}$ 'de, asimetrik ve simetrik C-O-C gerilme titreşimleri 1268 ve 1041  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenmektedir. Başlangıç bileşiğimiz 3,4-dimetoksibenzaldehit'e ait karbonil ( $\text{C}=\text{O}$ ) ve aldehitin protonuna ait gerilme titreşiminin gözlenmemesi, ortamda aldehit bulunmadığını göstermektedir.



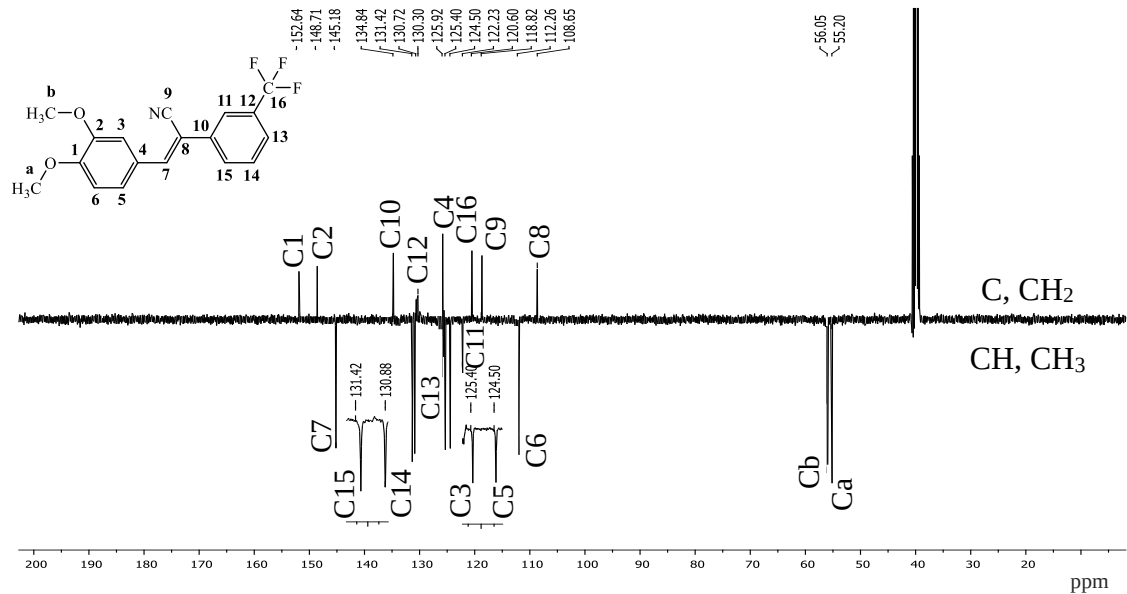
**Şekil 4.19.** 2-(3-triflorometilfenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril **3(g)**'nin FT-IR spektrumu (KBr disk)

**3(g)** bileşiğinin Şekil 4.20'teki  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde, Hb ile gösterilen  $\text{CH}_3\text{O}$  protonu 3,87 ppm (s, 3H), Ha ile gösterilen  $\text{CH}_3\text{O}$  protonu 3,84 ppm (s, 3H) de rezonans olurken, metoksi gruplarının bağlı olduğu fenil halkasındaki H3 protonu 7,71 ppm (s, 1H), H5 protonu 7,64 ppm (d,  $J=8,4$  Hz, 1H) ve H6 protonu 7,17 ppm'de (d,  $J=8,8$  Hz, 1H), diğer fenil halkasında bulunan H11 protonu 8,15 ppm (s, 1H), H13 protonu 8,02 ppm'de (d, 1H), H14 ve H15 protonları 7,80-7,76 ppm'de (t,  $J=10$  Hz, 1H) ve nitril grubuna konjuge olefinik H7 protonu 8,07 ppm'de (s, 1H) rezonansa gelmiştir. 3,4-dimetoksibenzaldehit'in aldehit protonuna ait pikin gözlenmemesi ve ayrıca spektrumdaki pik integral alanlarının moleküldeki proton sayısı ile uyum içerisinde olması yapının oluştuğunu göstermektedir.



**Şekil 4.20.** 2-(3-triflorometilfenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril **3(g)**'nin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ , ppm)

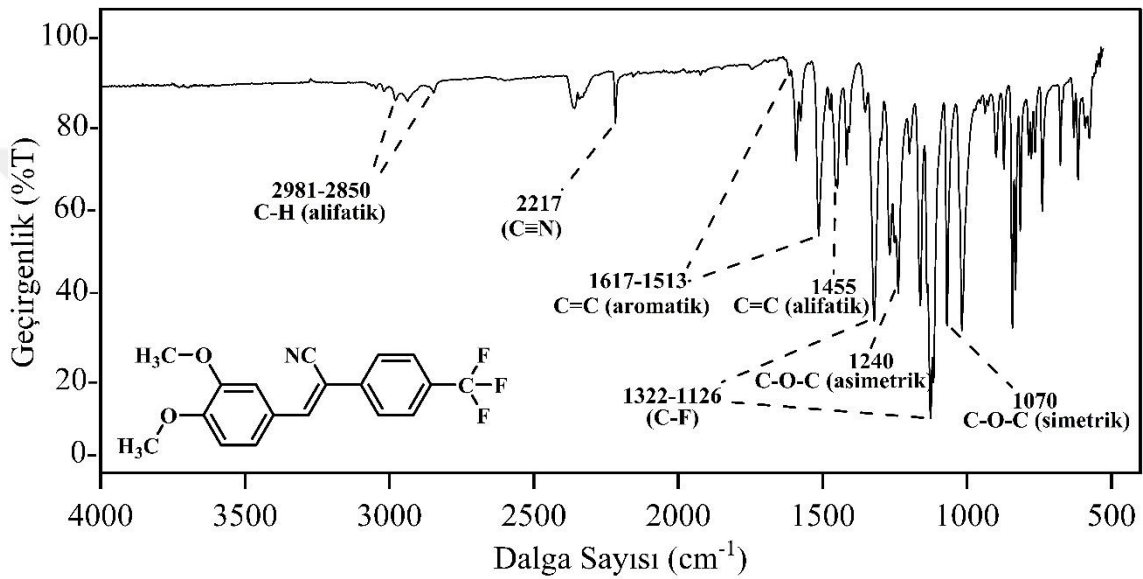
**3(g)** bileşiğinin Şekil 4.21'deki  $^{13}\text{C}$ -APT-NMR spektrumu incelendiğinde, metoksi karbonları 55,20 ppm (Ca) ve 56,05 (Cb) ppm, nitril karbonu (C9) 118,82 ppm, nitril grubunun bağlandığı C8 karbonu 108,65 ppm, nitril grubuna konjuge olefinik C7 karbonu 145,18 ppm'de rezonansa gelmiştir. Metoksi gruplarının bağlı olduğu aromatik halkanın C1 karbonu 152,64 ppm ve C2 karbonu 148,71 ppm, diğer karbonlar ise 125,40 (C3), 130,30 (C4), 124,50 (C5) ve 112,26 (C6) ppm'de rezonansa gelmiştir. Flor atomlarının bağlı olduğu aromatik halkanın C16 karbonu 120,60 ppm'de, fenil halkasına ait diğer karbonlar da 134,84 (C10), 122,23 (C11), 130,72 (C12), 125,92 (C13), 130,88 (C14) ve 131,42 (C15) ppm'de rezonansa gelmiştir. 3,4-dimetoksibenzaldehit'in karbonil karbonuna ait pikin gözlenmemesi de yapının oluştuğunu göstermektedir.



**Şekil 4.21.** 2-(3-triflorometilfenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril **3(g)**'nin  $^{13}\text{C}$ -APT-NMR spektrumu (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ , ppm)

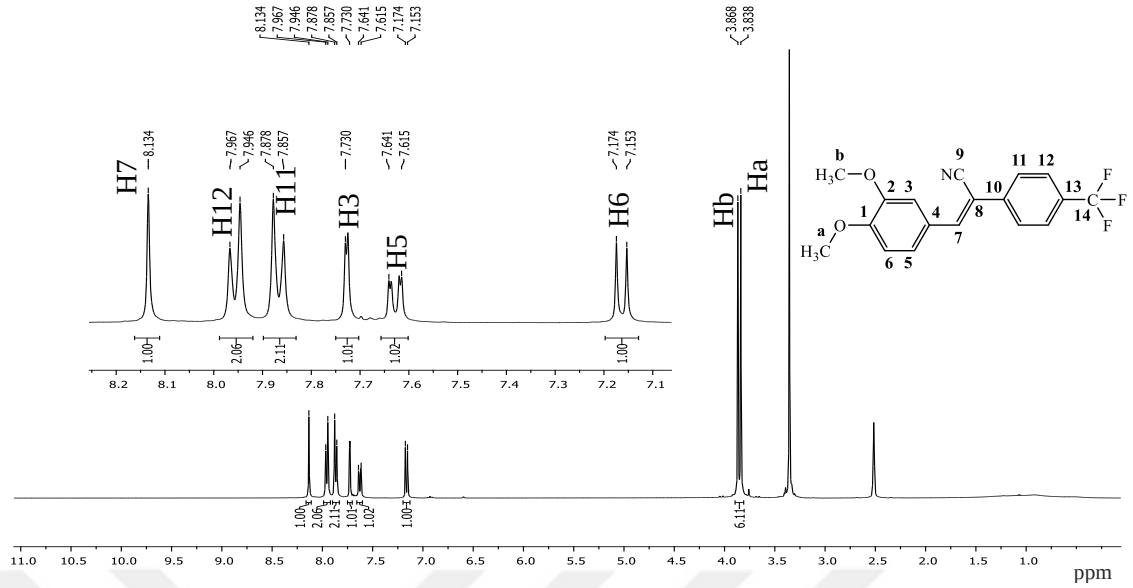
#### 4.1.8. 2-(4-triflorometilfenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril **3(h)**'nin sentezi ile ilgili bulgular

2-(4-florofenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril **3(h)** bileşiğinin Şekil 4.22'deki FT-IR spektrumu incelendiğinde, alifatik C-H gerilme titreşimleri  $2981-2850\text{ cm}^{-1}$ 'de, karakteristik  $\text{C}\equiv\text{N}$  gerilme titreşimi  $2217\text{ cm}^{-1}$ 'de, aromatik C=C gerilme titreşimleri  $1617-1513\text{ cm}^{-1}$ 'de, alifatik C=C gerilme titreşimi  $1455\text{ cm}^{-1}$ 'de, C-F gerilme titreşimleri  $1322-1126\text{ cm}^{-1}$ 'de, asimetrik ve simetrik C-O-C gerilme titreşimleri  $1240$  ve  $1070\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmektedir. Başlangıç bileşiğimiz 3,4-dimetoksibenzaldehit'e ait karbonil ( $\text{C}=\text{O}$ ) ve aldehitin protonuna ait gerilme titreşimlerinin gözlenmemesi, ortamda aldehit bulunmadığını göstermektedir.



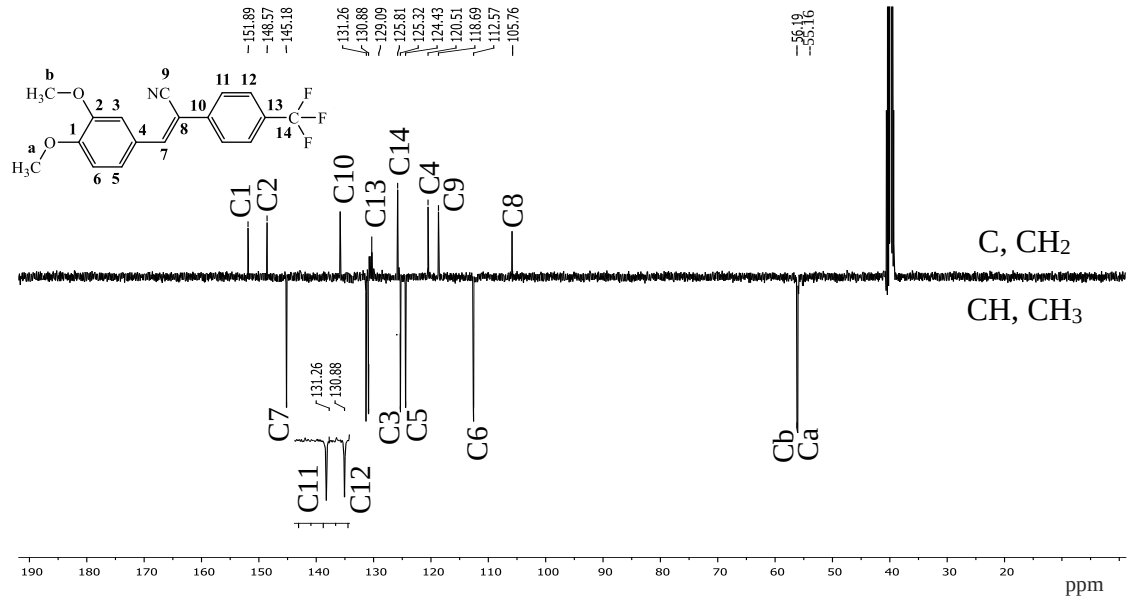
**Şekil 4.22.** 2-(4-triflorometilfenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril **3(h)**'nin FT-IR spektrumu (KBr disk)

**3(h)** bileşiğinin Şekil 4.23'teki  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde, Hb ile gösterilen  $\text{CH}_3\text{O}$  protonu  $3,87\text{ ppm}$  (s, 3H), Ha ile gösterilen  $\text{CH}_3\text{O}$  protonu  $3,84\text{ ppm}$  (s, 3H) de rezonans olurken, H3 protonları  $7,73\text{ ppm}$  (d,  $J=2,6\text{ Hz}$ , 1H), H5 protonları  $7,63\text{ ppm}$  (dd,  $J=8,4\text{ Hz}$ ,  $J=2\text{ Hz}$ , 1H), H6 protonları  $7,16\text{ ppm}$  (d,  $J=8,4\text{ Hz}$ , 1H), H11 protonları  $7,86\text{ ppm}$  (d,  $J=7,2\text{ Hz}$ , 2H), H12 protonları  $7,95\text{ ppm}$  (d,  $J=7,2\text{ Hz}$ , 2H) ve nitril grubuna konjuge olefinik H7 protonu  $8,13\text{ ppm}$ 'de (s, 1H) rezonansa gelmiştir. Başlangıç bileşiğimiz 3,4-dimetoksibenzaldehit'in aldehit protonuna ait pikin gözlenmemesi ve ayrıca spektrumdaki pik integral alanlarının moleküldeki proton sayısı ile uyum içerisinde olması yapının oluştuğunu göstermektedir.



**Şekil 4.23.** 2-(4-triflorometilfenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril **3(h)**'nin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu (400 MHz, DMSO- $d_6$ , ppm)

**3(h)** bileşiğinin Şekil 4.24'teki  $^{13}\text{C}$ -APT-NMR spektrumu incelendiğinde, metoksi karbonları 55,16 ppm (Ca) ve 56,19 (Cb) ppm, nitril karbonu (C9<sub>(ipso)</sub>) 118,69 ppm, nitril grubunun bağlandığı C8<sub>(ipso)</sub> karbonu 105,76 ppm, nitril grubuna konjuge olefinik C7 karbonu 145.18 ppm'de rezonansa gelmiştir. Metoksi gruplarının bağlı olduğu aromatik halkanın C1<sub>(ipso)</sub> karbonu 151,89 ppm ve C2<sub>(ipso)</sub> karbonu 148,57 ppm, diğer karbonlar 125,32 (C3), 125,81 (C4<sub>(ipso)</sub>), 124,43 (C5) ve 112,57 (C6) ppm'de rezonansa gelmiştir. Flor atomlarının bağlı olduğu halkanın C14<sub>(ipso)</sub> karbonu 124,43 ppm'de, fenil halkasının diğer karbonları da 135,82 (C10<sub>(ipso)</sub>), 131,26 (C11), 130,88 (C12), 129,09 (C13<sub>(ipso)</sub>) ppm'de rezonansa gelmiştir. 3,4-dimetoksibenzaldehit'in karbonil karbonunun pikinin gözlenmemesi de yapının oluştuğunu göstermektedir.



**Şekil 4.24.** 2-(4-triflorometilfenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril **3(h)**'nin  $^{13}\text{C}$ -APT-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO- $d_6$ , ppm)

Sentezlenen tüm 3,4-dimetoksi sübstütüe fenilakrilonitril bileşiklerinin **3(a-h)** erime noktaları (°C) ve verimleri (%) Çizelge 4.1’de verilmiştir.

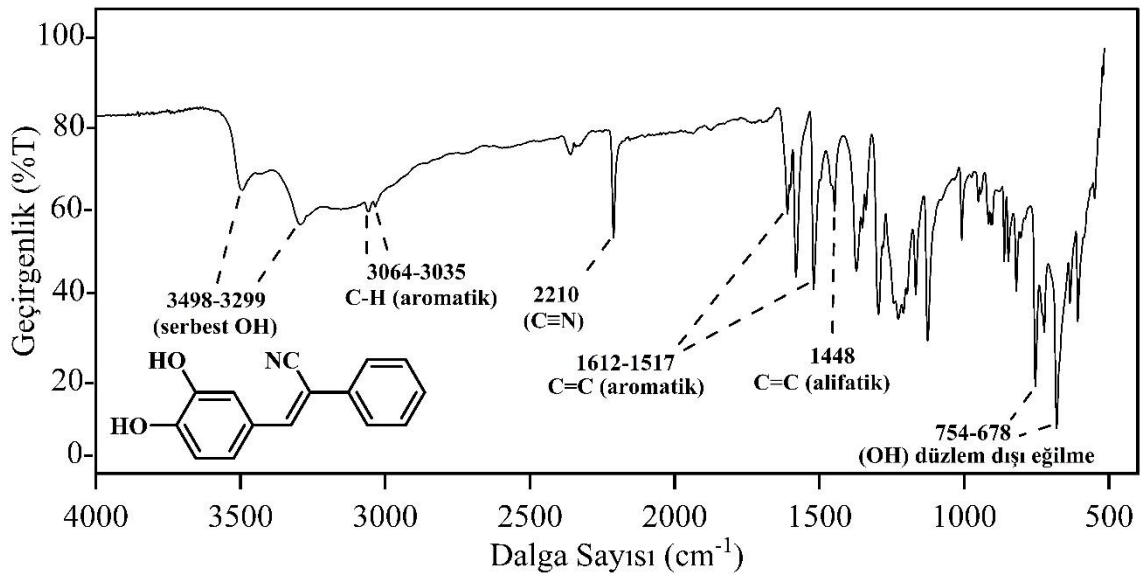
**Çizelge 4.1.** Sentezlenen 3,4-dimetoksi sübstütüe fenilakrilonitril bileşiklerinin **3(a-h)** erime noktaları ve verimleri

| Bileşik   | E.N. (°C) | Verim (%) | Bileşik   | E. N. (°C) | Verim (%) |
|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|
| <b>3a</b> | 89-90     | 76        | <b>3e</b> | 97-98      | 74        |
| <b>3b</b> | 72-73     | 84        | <b>3f</b> | 103-104    | 65        |
| <b>3c</b> | 74-75     | 78        | <b>3g</b> | 112-113    | 82        |
| <b>3d</b> | 115-116   | 72        | <b>3h</b> | 137-138    | 86        |

## 4.2. 3,4-Dihidroksi Sübstütüe Fenilakrilonitril Türevlerinin 4(a-h) Spektral Analizi

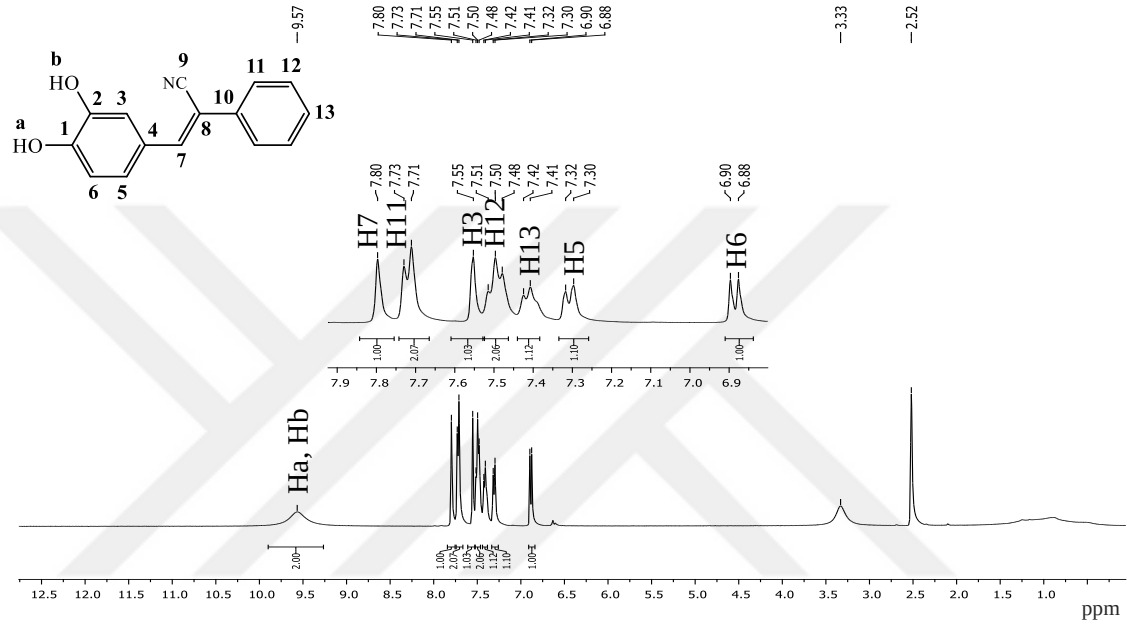
### 4.2.1. 2-fenil-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril 4(a)’nın sentezi ile ilgili bulgular

2-fenil-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril **4(a)** bileşiğinin Şekil 4.25’teki FT-IR spektrumu incelendiğinde, serbest O-H gerilme titreşimleri  $3498-3299\text{ cm}^{-1}$ , aromatik C-H gerilme titreşimleri  $3064-3035\text{ cm}^{-1}$ ’de, karakteristik  $\text{C}\equiv\text{N}$  gerilme titreşimi  $2210\text{ cm}^{-1}$ ’de, aromatik  $\text{C}=\text{C}$  gerilme titreşimleri  $1612-1517\text{ cm}^{-1}$ ’de, alifatik  $\text{C}=\text{C}$  gerilme titreşimi  $1448\text{ cm}^{-1}$ ’de ve düzlem dışı OH eğilme titreşimleri  $754-678\text{ cm}^{-1}$ ’de gözlenmektedir. Başlangıç bileşiğimiz 2-fenil-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril’e **3(a)** ait asimetrik ve simetrik C-O-C gerilme titreşimlerinin gözlenmemesi ve yayvan OH gerilme pikinin gözlenmesi yapının oluştuğunu göstermektedir.



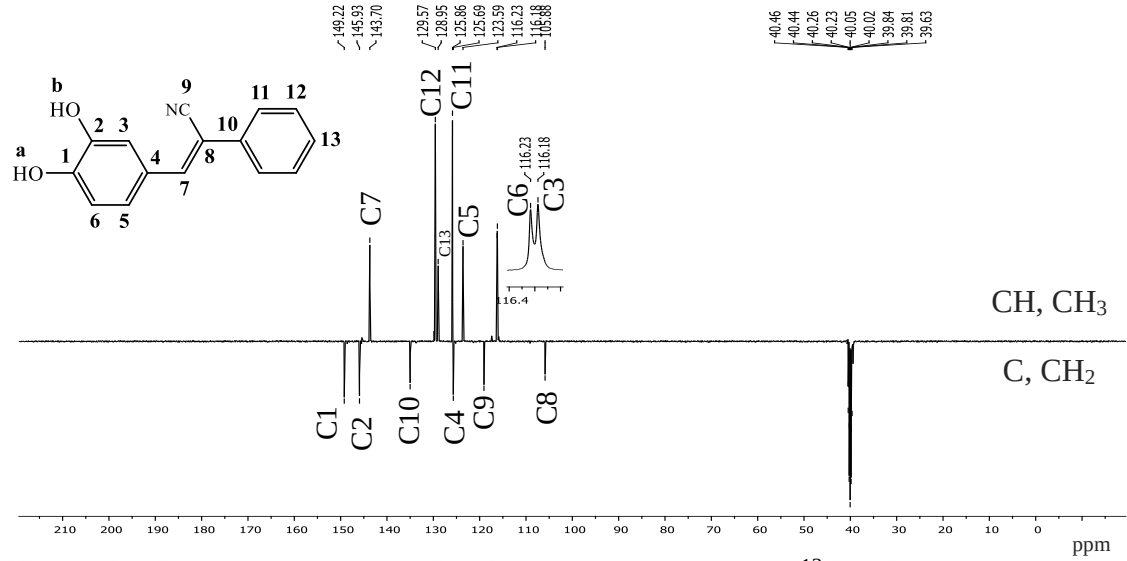
**Şekil 4.25.** 2-fenil-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril **4(a)**’nın FT-IR spektrumu (KBr disk)

**4(a)** bileşiğinin Şekil 4.26'daki  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde, Ha ve Hb protonları 9,57 ppm (s, 2H) de rezonans olurken, hidroksi gruplarının bağlı olduğu fenil halkasındaki H3 protonu 7,55 ppm (s, 1H), H5 protonu 7,31 ppm (d,  $J=8,2$  Hz, 1H) ve H6 protonu 6,89 ppm (d,  $J=8,2$  Hz, 1H), diğer fenil halkasındaki H11 protonu 7,72 ppm (d,  $J=8,0$  Hz, 2H), H12 protonu 7,50 ppm (t,  $J=8,0$  Hz, 2H), H13 protonu 7,42 ppm (t,  $J=8,0$  Hz, 1H) ve nitril grubuna konjuge olefinik H7 protonu 7,80 ppm'de (s, 1H) rezonansa gelmiştir. **3(a)** bileşiğinde 3,87 ve 3,84 ppm'deki  $-\text{OCH}_3$  gruplarına ait piklerin Şekil 4.26'da gözlenmemesi ve ayrıca spektrumdaki pik integral alanlarının moleküldeki proton sayısı ile uyum içerisinde olması yapının oluştuğunu göstermektedir.



**Şekil 4.26.** 2-fenil-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril **4(a)**'nin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu (400 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ , ppm)

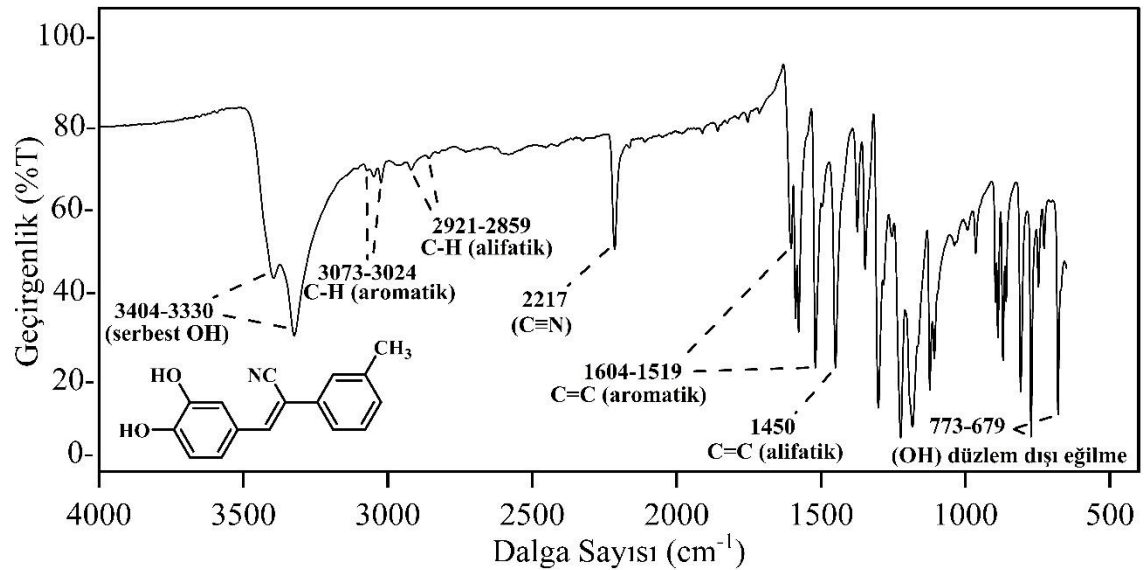
**4(a)** bileşiğinin Şekil 4.27'deki  $^{13}\text{C}$ -APT-NMR spektrumu incelendiğinde, hidroksi karbonları 149,22 ppm ( $\text{C1}_{(\text{ipso})}$ ) ve 145,93 ppm ( $\text{C2}_{(\text{ipso})}$ ), nitril karbonu ( $\text{C9}_{(\text{ipso})}$ ) 119,07 ppm, nitril grubunun bağlandığı  $\text{C8}_{(\text{ipso})}$  karbonu 105,88 ppm, nitril grubuna konjuge olefinik C7 karbonu 143,70 ppm'de rezonansa gelmiştir. Hidroksi gruplarının bağlı olduğu fenil halkasının C3 karbonu 116,18 ppm,  $\text{C4}_{(\text{ipso})}$  karbonu 125,69 ppm, C5 karbonu 123,59 ppm ve C6 karbonu 116,23 ppm'de rezonansa gelmiştir. Diğer fenil grubuna ait olan karbonlarda 135,00 ( $\text{C10}_{(\text{ipso})}$ ), 125,86 (C11), 129,57 (C12), 128,95 (C13) ppm'de rezonansa gelmiştir.  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda olduğu gibi 3,4-dimetoksi gruplarına ait piklerin gözlenmemesi de yapının oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.27. 2-fenil-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril **4(a)**'nin  $^{13}\text{C}$ -APT-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO- $d_6$ , ppm)

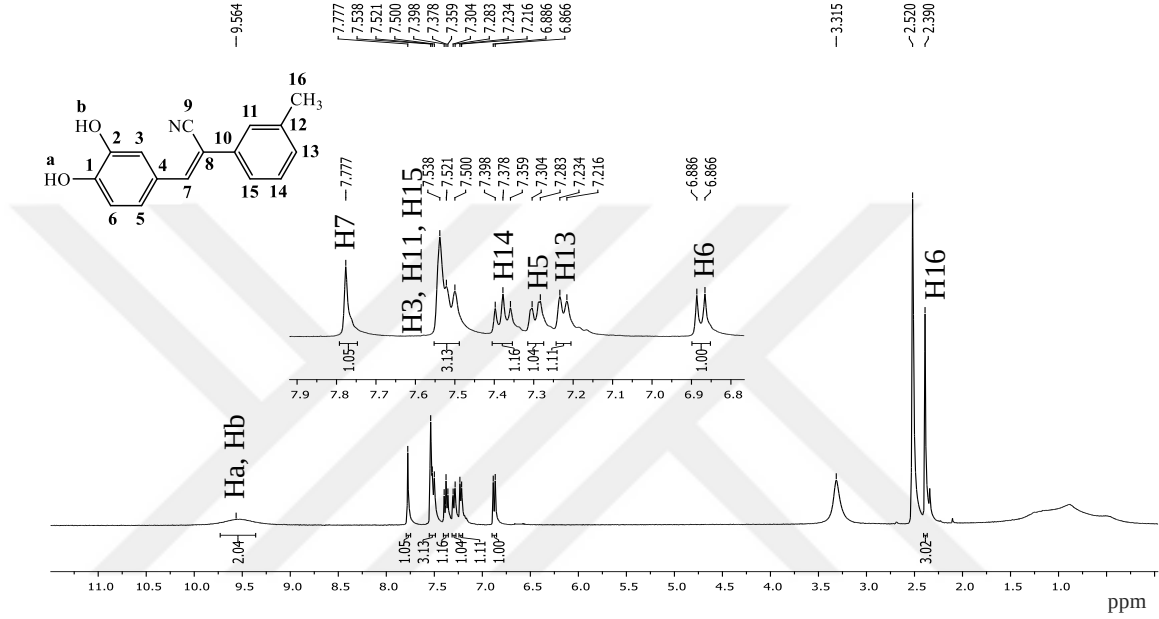
#### 4.2.2. 2-(3-metilfenil)-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril **4(b)**'nin sentezi ile ilgili bulgular

2-(3-metilfenil)-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril **4(b)** bileşiğinin Şekil 4.28'deki FT-IR spektrumu incelendiğinde, serbest O-H gerilme titreşimleri  $3404\text{--}3330\text{ cm}^{-1}$ , aromatik C-H gerilme titreşimleri  $3073\text{--}3024\text{ cm}^{-1}$ 'de, alifatik C-H gerilme titreşimleri  $2921\text{--}2859\text{ cm}^{-1}$ 'de, karakteristik  $\text{C}\equiv\text{N}$  gerilme titreşimi  $2217\text{ cm}^{-1}$ 'de, aromatik  $\text{C}=\text{C}$  gerilme titreşimleri  $1604\text{--}1519\text{ cm}^{-1}$ 'de, alifatik  $\text{C}=\text{C}$  gerilme titreşimi  $1450\text{ cm}^{-1}$ 'de ve düzlem dışı OH eğilme titreşimleri  $773\text{--}679\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmektedir. Başlangıç bileşiğimiz 2-(3-metilfenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril'e **3(b)** ait asimetrik ve simetrik C-O-C gerilme titreşimlerinin gözlenmemesi ve yayvan OH gerilme pikinin gözlenmesi yapının oluştuğunu göstermektedir.



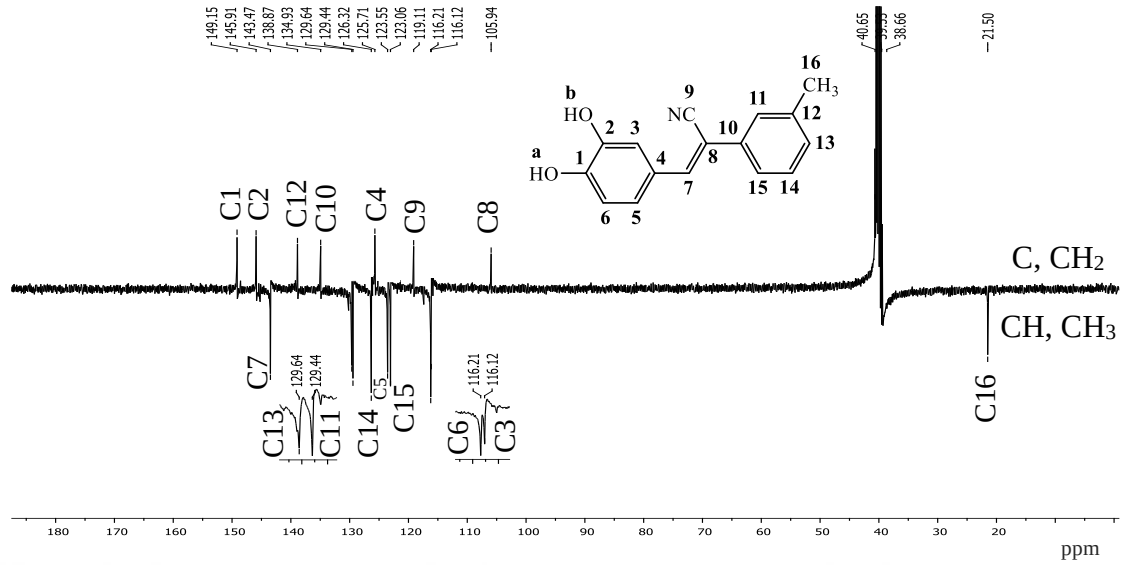
Şekil 4.28. 2-(3-metilfenil)-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril **4(b)**'nin FT-IR spektrumu (KBr disk)

**4(b)** bileşiğinin Şekil 4.29'daki  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde, Ha ve Hb protonları 9,56 ppm (s, 2H) de rezonans olurken, hidroksi gruplarının bağlı olduğu fenil halkasındaki H5 protonu 7,29 ppm (dd,  $J=8$  Hz,  $J=2$  Hz, 1H) ve H6 protonu 6,87 ppm'de (d,  $J=8$  Hz, 1H), diğer fenil halkasındaki H13 protonu 7,72 ppm (d,  $J=7,2$  Hz, 1H), H14 protonu 7,38 ppm (t,  $J=7,6$  Hz, 1H), H16 protonu 2,39 ppm (s, 3H) ve H3, H11 ve H15 protonları 7,54-7,50 ppm'de (m, 3H), nitril grubuna konjuge olefinik H7 protonu 7,78 ppm'de (s, 1H) rezonansa gelmiştir. **3(b)** bileşiğindeki 3,4-dimetoksi gruplarına ait pikin gözlenmemesi ve ayrıca spektrumdaki pik integral alanlarının moleküldeki proton sayısı ile uyum içerisinde olması yapının oluştuğunu göstermektedir.



**Şekil 4.29.** 2-(3-metilfenil)-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril **4(b)**'nin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu (400 MHz, DMSO- $d_6$ , ppm)

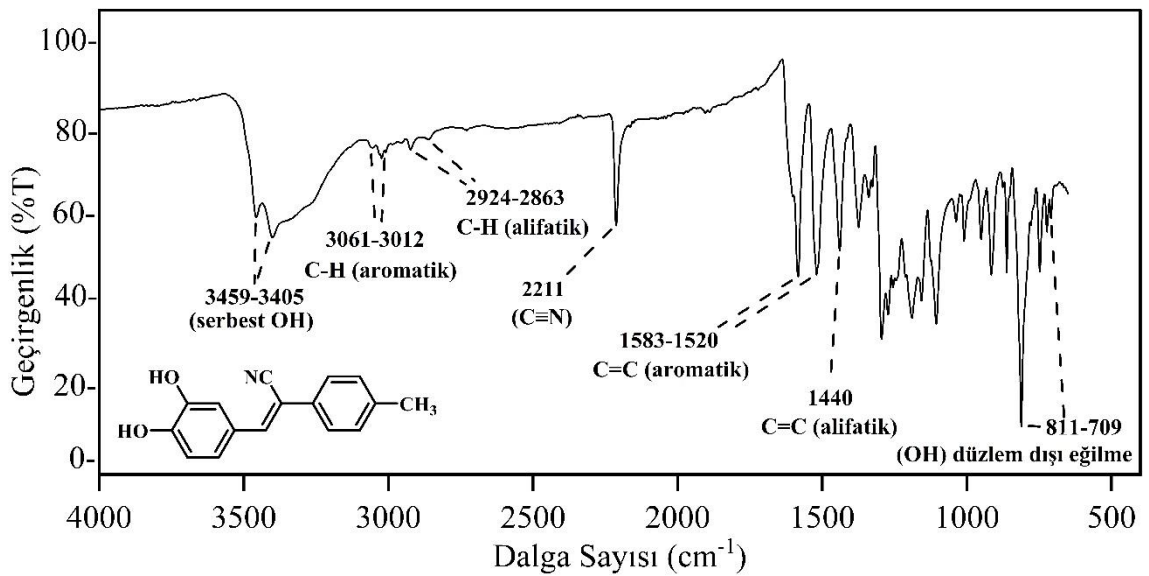
**4(b)** bileşiğinin Şekil 4.30'daki  $^{13}\text{C}$ -APT-NMR spektrumu incelendiğinde, hidroksi grubunun bağlı olduğu karbonlar 149,15 ppm ( $\text{C1}_{(\text{ipso})}$ ) ve 145,91 ppm ( $\text{C2}_{(\text{ipso})}$ ), nitril karbonu ( $\text{C9}_{(\text{ipso})}$ ) 119,11 ppm, nitril grubunun bağlandığı  $\text{C8}_{(\text{ipso})}$  karbonu 105,94 ppm, nitril grubuna konjuge olefinik C7 karbonu 143,47 ppm'de rezonansa gelmiştir. Hidroksi gruplarının bağlı olduğu fenil halkasının C3 karbonu 116,12 ppm,  $\text{C4}_{(\text{ipso})}$  karbonu 125,71 ppm, C5 karbonu 123,55 ppm ve C6 karbonu 116,21 ppm'de rezonansa gelmiştir. Diğer fenil grubuna ait olan karbonlarda 134,93 ( $\text{C10}_{(\text{ipso})}$ ), 129,44 (C11), 138,87 ( $\text{C12}_{(\text{ipso})}$ ), 129,64 (C13), 126,32 (C14), 123,06 (C15) ve 21,50 (C16) ppm'de rezonansa gelmiştir.  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda olduğu gibi 3,4-dimetoksi gruplarına ait pikin gözlenmemesi de yapının oluştuğunu göstermektedir.



**Şekil 4.30.** 2-(3-metilfenil)-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril **4(b)**'nin  $^{13}\text{C}$ -APT-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO- $\text{d}_6$ , ppm)

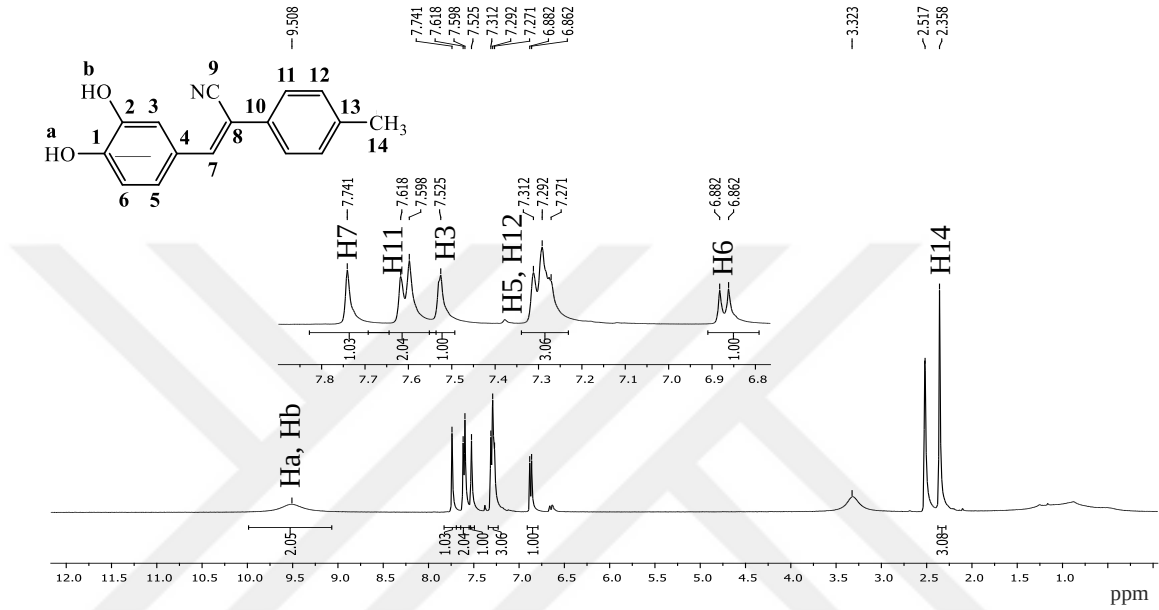
#### 4.2.3. 2-(4-metilfenil)-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril **4(c)**'nin sentezi ile ilgili bulgular

2-(4-metilfenil)-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril **4(c)** bileşiğinin Şekil 4.31'deki FT-IR spektrumu incelendiğinde, serbest O-H gerilme titreşimleri  $3459\text{--}3405\text{ cm}^{-1}$ , aromatik C-H gerilme titreşimleri  $3061\text{--}3012\text{ cm}^{-1}$ 'de, alifatik C-H gerilme titreşimleri  $2924\text{--}2863\text{ cm}^{-1}$ 'de, karakteristik  $\text{C}\equiv\text{N}$  gerilme titreşimi  $2211\text{ cm}^{-1}$ 'de, aromatik  $\text{C}=\text{C}$  gerilme titreşimleri  $1583\text{--}1520\text{ cm}^{-1}$ 'de, alifatik  $\text{C}=\text{C}$  gerilme titreşimi  $1440\text{ cm}^{-1}$ 'de ve düzlem dışı OH eğilme titreşimleri  $811\text{--}709\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmektedir. Başlangıç bileşiğimiz 2-(4-metilfenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitrile **3(c)** ait asimetrik ve simetrik C-O-C gerilme titreşimlerinin gözlenmemesi ve yayvan OH gerilme pikinin gözlenmesi yapının oluştuğunu göstermektedir.



**Şekil 4.31.** 2-(4-metilfenil)-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril **4(c)**'nin FT-IR spektrumu (KBr disk)

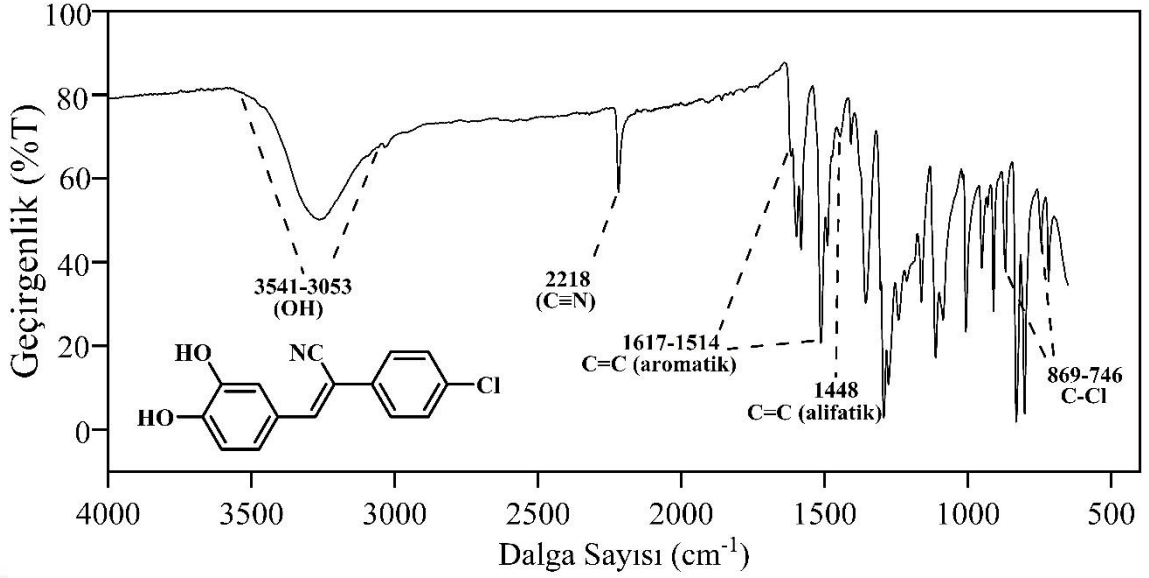
**4(c)** bileşiğinin Şekil 4.32’deki  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde, Ha ve Hb protonları 9,51 ppm (s, 2H) de rezonans olurken, hidroksi gruplarının bağlı olduğu fenil halkasındaki H3 protonu 7,53 ppm (s, 1H), ve H6 protonu 6,87 ppm (d,  $J=8$  Hz, 1H), diğer fenil halkasındaki H11 protonu 7,60 ppm (d,  $J=8$  Hz, 2H), H14 protonu 2,36 ppm (s, 3H), H5 ve H12 protonları 7,30 ppm’de (d,  $J=8$  Hz, 3H) nitril grubuna konjuge olefinik H7 protonu 7,74 ppm’de (s, 1H) rezonansa gelmiştir. **3(c)** bileşiğindeki 3,4-dimetoksi gruplarına ait pikin gözlenmemesi ve ayrıca spektrumdaki pik integral alanlarının moleküldeki proton sayısı ile uyum içerisinde olması yapının oluştuğunu göstermektedir.



**Şekil 4.32.** 2-(4-metilfenil)-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril **4(c)**’nin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu (400 MHz, DMSO- $d_6$ , ppm)

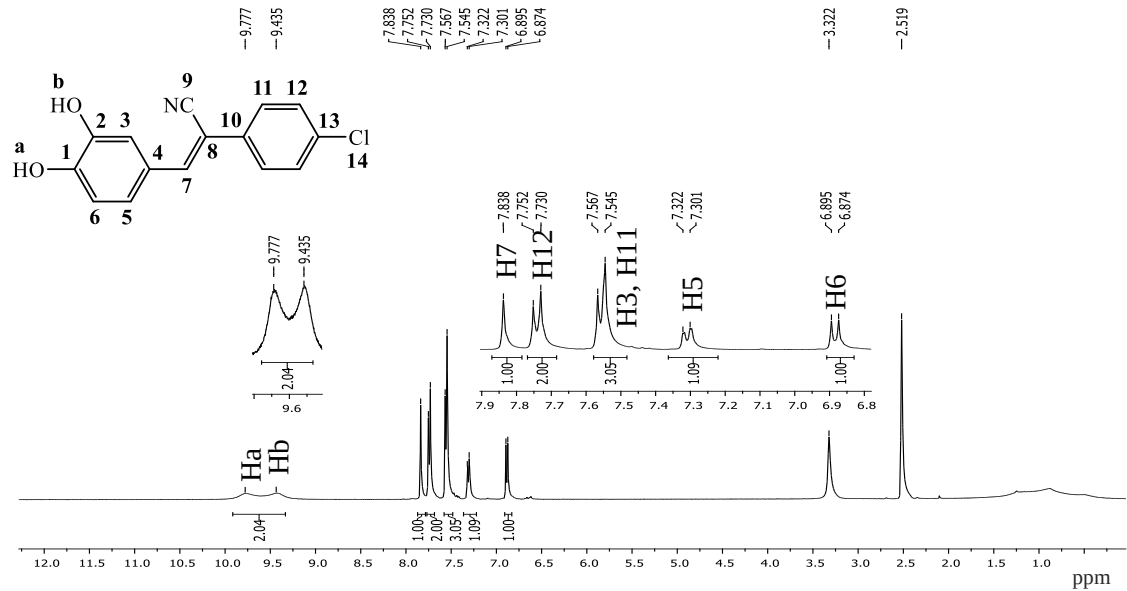
#### 4.2.4. 2-(4-klorofenil)-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril **4(d)**’nin sentezi ile ilgili bulgular

2-(4-klorofenil)-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril **4(d)** bileşiğinin Şekil 4.33’teki FT-IR spektrumu incelendiğinde, O-H gerilme titreşimleri ait yayvan pik 3541-3053  $\text{cm}^{-1}$ , karakteristik  $\text{C}\equiv\text{N}$  gerilme titreşimi 2218  $\text{cm}^{-1}$ ’de, aromatik  $\text{C}=\text{C}$  gerilme titreşimleri 1617-1514  $\text{cm}^{-1}$ ’de, alifatik  $\text{C}=\text{C}$  gerilme titreşimi 1448  $\text{cm}^{-1}$ ’de ve C-Cl gerilme titreşimleri 869-746  $\text{cm}^{-1}$ ’de gözlenmektedir. Başlangıç bileşiğimiz 2-(4-klorofenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitrile **3(d)** ait asimetric ve simetric C-O-C gerilme titreşimlerinin gözlenmemesi ve yayvan OH gerilme pikinin gözlenmesi yapının oluştuğunu göstermektedir.



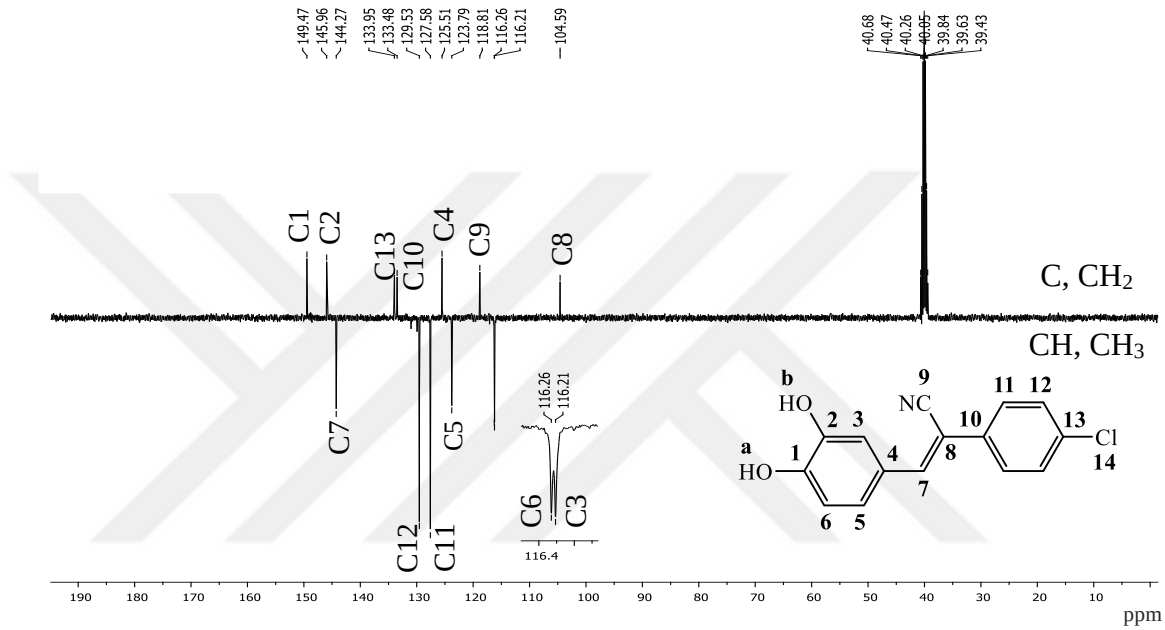
**Şekil 4.33.** 2-(4-klorofenil)-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril **4(d)**'nin FT-IR spektrumu (KBr disk)

**4(d)** bileşiğinin Şekil 4.34'teki  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu incelendiğinde, Ha protonu 9,78 ppm (s, 1H) ve Hb protonu 9,43 ppm (s, 1H) de rezonans olurken, hidroksi gruplarının bağlı olduğu fenil halkasındaki H5 protonu 7,31 ppm (dd,  $J=8,4$  Hz,  $J=2$  Hz, 1H), ve H6 protonu 6,88 ppm (d,  $J=8,4$  Hz, 1H), diğer fenil halkasındaki H12 protonu 7,74 ppm (d,  $J=8,8$  Hz, 2H), H3 ve H11 protonları 7,35 ppm'de (m, 3H) nitril grubuna konjuge olefinik H7 protonu 7,84 ppm'de (s, 1H) rezonansa gelmiştir. **3(d)** bileşiğindeki 3,4-dimetoksi gruplarına ait pikin gözlenmemesi ve ayrıca spektrumdaki pik integral alanlarının moleküldeki proton sayısı ile uyum içerisinde olması yapının oluştuğunu göstermektedir.



**Şekil 4.34.** 2-(4-klorofenil)-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril **4(d)**'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu (400 MHz, DMSO- $d_6$ , ppm)

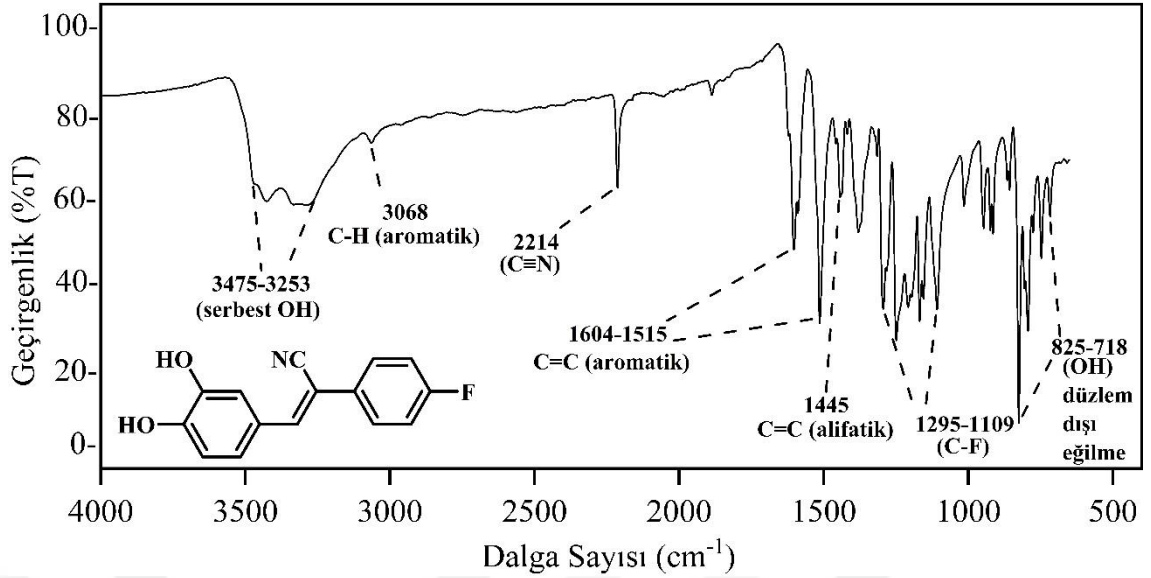
**4(d)** bileşiğinin Şekil 4.35'teki  $^{13}\text{C}$ -APT-NMR spektrumu incelendiğinde, hidroksi gruplarının bağlı olduğu karbonlar 149,47 ppm ( $\text{C1}_{(\text{ipso})}$ ) ve 145,96 ppm ( $\text{C2}_{(\text{ipso})}$ ), nitril karbonu ( $\text{C9}_{(\text{ipso})}$ ) 118,81 ppm, nitril grubunun bağlandığı  $\text{C8}_{(\text{ipso})}$  karbonu 104,59 ppm, nitril grubuna konjuge olefinik  $\text{C7}$  karbonu 144,27 ppm'de rezonansa gelmiştir. Hidroksi gruplarının bağlı olduğu fenil halkanın  $\text{C3}$  karbonu 116,21 ppm,  $\text{C4}_{(\text{ipso})}$  karbonu 125,51 ppm,  $\text{C5}$  karbonu 123,79 ppm ve  $\text{C6}$  karbonu 116,26 ppm'de rezonansa gelmiştir. Diğer fenil grubuna ait olan karbonlarda 133,48 ( $\text{C10}_{(\text{ipso})}$ ), 127,58 ( $\text{C11}$ ), 129,53 ( $\text{C12}$ ) ve 133,95 ( $\text{C13}_{(\text{ipso})}$ ) ppm'de rezonansa gelmiştir.  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda olduğu gibi 3,4-dimetoksi gruplarına ait pikin gözlenmemesi de yapının oluştuğunu göstermektedir.



**Şekil 4.35.** 2-(4-klorofenil)-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril **4(d)**'nin  $^{13}\text{C}$ -APT-NMR spektrumu (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ , ppm)

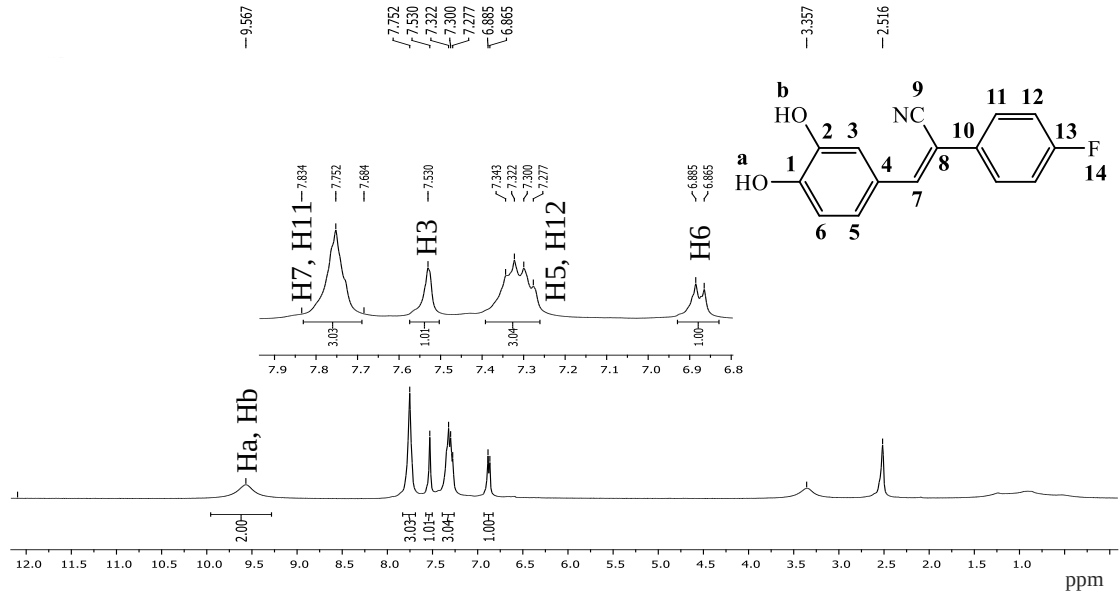
#### 4.2.5. 2-(4-florofenil)-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril **4(e)**'nin sentezi ile ilgili bulgular

2-(4-florofenil)-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril **4(e)** bileşiğinin Şekil 4.36'daki FT-IR spektrumu incelendiğinde, serbest O-H gerilme titreşimleri  $3475\text{--}3253\text{ cm}^{-1}$ , aromatik C-H gerilme titreşimini  $3068\text{ cm}^{-1}$ 'de, karakteristik  $\text{C}\equiv\text{N}$  gerilme titreşimi  $2214\text{ cm}^{-1}$ 'de, aromatik  $\text{C}=\text{C}$  gerilme titreşimleri  $1604\text{--}1515\text{ cm}^{-1}$ 'de, alifatik  $\text{C}=\text{C}$  gerilme titreşimi  $1445\text{ cm}^{-1}$ 'de, C-F gerilme titreşimleri  $1295\text{--}1109\text{ cm}^{-1}$ 'de ve düzlem dışı OH gerilme titreşimleri  $825\text{--}718\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmektedir. Başlangıç bileşiğimiz 2-(4-florofenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitrile **3(e)** ait asimetrik ve simetrik C-O-C gerilme titreşimlerinin gözlenmemesi ve yayvan OH gerilme pikinin gözlenmesi yapının oluştuğunu göstermektedir.



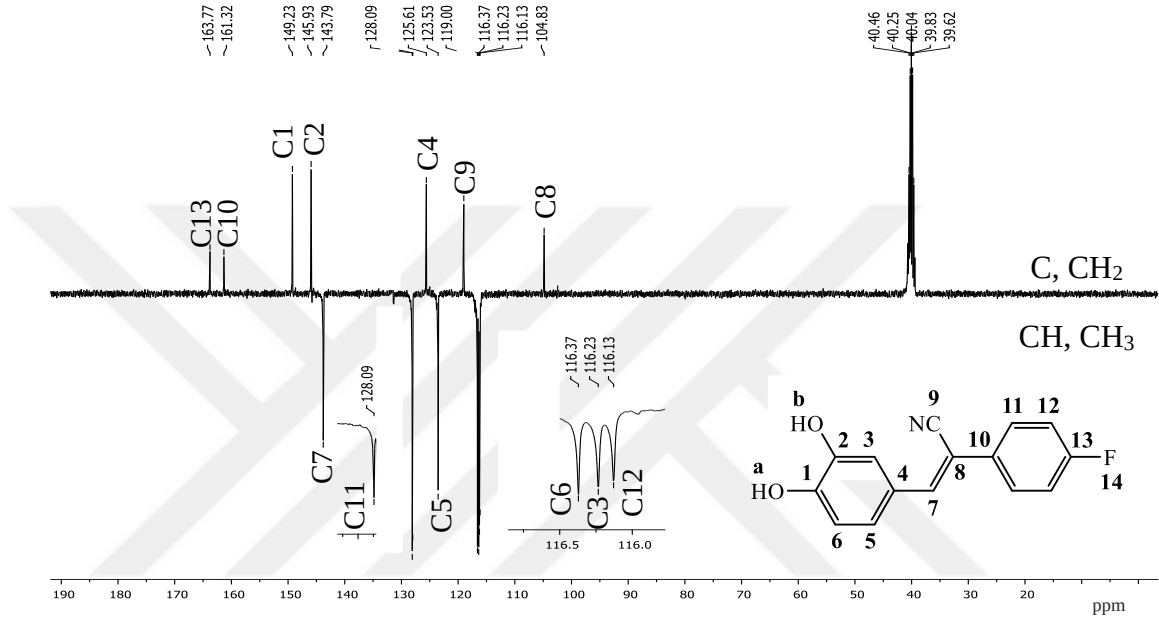
Şekil 4.36. 2-(4-florofenil)-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril **4(e)**'nin FT-IR spektrumu (KBr disk)

**4(e)** bileşiğinin Şekil 4.37'deki  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu incelendiğinde, Ha ve Hb protonları 9,57 ppm (s, 2H) de rezonans olurken, hidroksi gruplarının bağlı olduğu fenil halkasındaki H3 protonu 7,53 ppm (s, 1H) ve H6 protonu 6,87 ppm'de (d,  $J=8$  Hz, 1H), diğer fenil halkasındaki H5 ve H12 protonları 7,39-7,26 ppm (m, 3H), H7 ve H11 protonları 7,79-7,68 ppm'de (m, 3H) rezonansa gelmiştir. **3(e)** bileşiğindeki 3,4-dimetoksi gruplarına ait pikin gözlenmemesi ve ayrıca spektrumdaki pik integral alanlarının moleküldeki proton sayısı ile uyum içerisinde olması yapının oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.37. 2-(4-florofenil)-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril **4(e)**'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu (400 MHz, DMSO- $d_6$ , ppm)

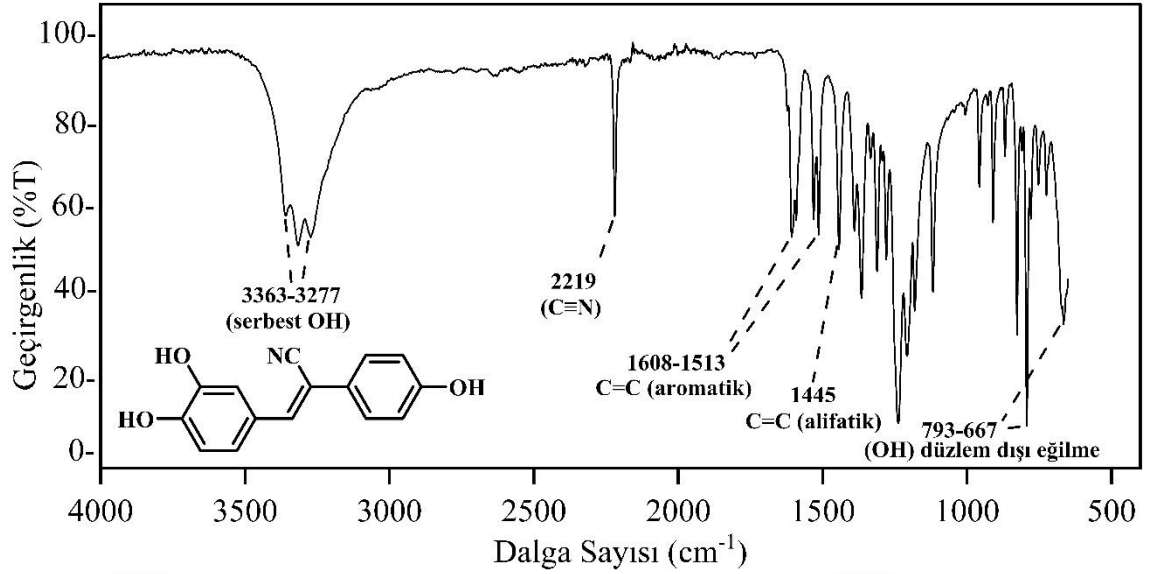
**4(e)** bileşiğinin Şekil 4.38'daki  $^{13}\text{C}$ -APT-NMR spektrumu incelendiğinde, hidroksi karbonları 149,23 ppm ( $\text{C1}_{(\text{ipso})}$ ) ve 145,93 ppm ( $\text{C2}_{(\text{ipso})}$ ), nitril karbonu ( $\text{C9}_{(\text{ipso})}$ ) 123,53 ppm, nitril grubunun bağlandığı  $\text{C8}_{(\text{ipso})}$  karbonu 104,83 ppm, nitril grubuna konjuge olefinik  $\text{C7}$  karbonu 143,79 ppm'de rezonansa gelmiştir. Hidroksi gruplarının bağlı olduğu fenil halkanın  $\text{C3}$  karbonu 116,23 ppm,  $\text{C4}_{(\text{ipso})}$  karbonu 128,09 ppm,  $\text{C5}$  karbonu 125,61 ppm ve  $\text{C6}$  karbonu 116,37 ppm'de rezonansa gelmiştir. Diğer fenil grubuna ait olan karbonlarda 161,32 ( $\text{C10}_{(\text{ipso})}$ ), 128,09 ( $\text{C11}$ ), 116,13 ( $\text{C12}$ ) ve 163,77 ( $\text{C13}_{(\text{ipso})}$ ) ppm'de rezonansa gelmiştir.  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda olduğu gibi 3,4-dimetoksi gruplarına ait pikin gözlenmemesi de yapının oluştuğunu göstermektedir.



**Şekil 4.38.** 2-(4-florofenil)-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril **4(e)**'nin  $^{13}\text{C}$ -APT-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO- $d_6$ , ppm)

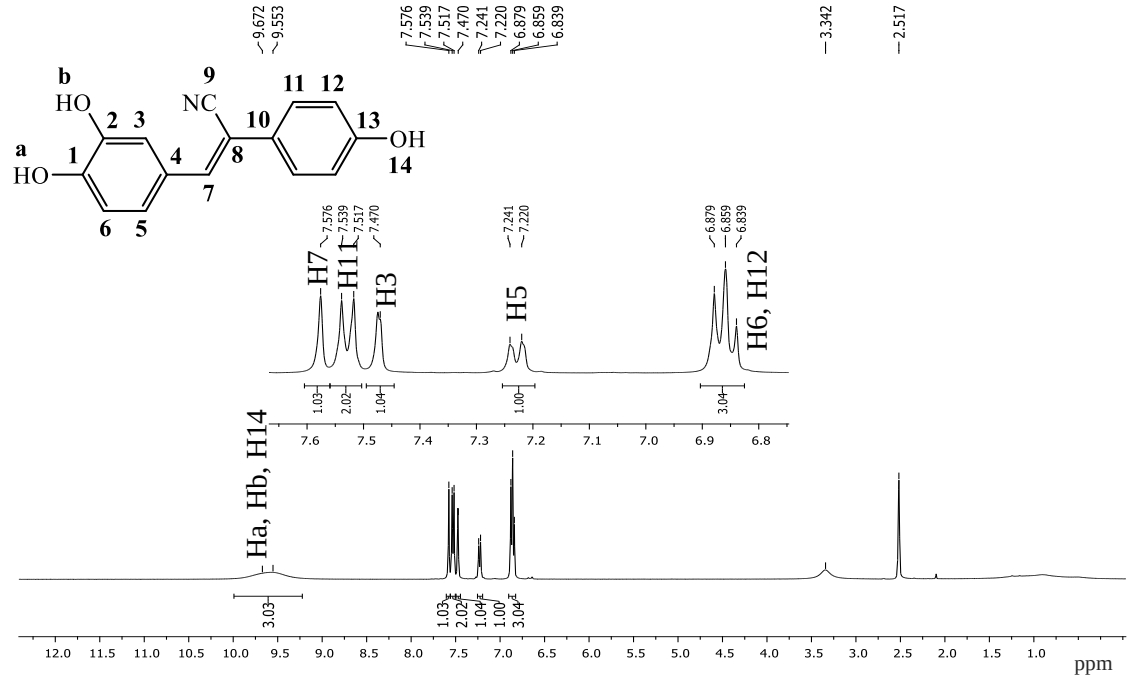
#### 4.2.6. 2-(4-hidroksifenil)-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril **4(f)** 'nin sentezi ile ilgili bulgular

2-(4-hidroksifenil)-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril **4(f)** bileşiğinin Şekil 4.39'taki FT-IR spektrumu incelendiğinde, serbest O-H gerilme titreşimleri 3363-3277  $\text{cm}^{-1}$ 'de, karakteristik  $\text{C}\equiv\text{N}$  gerilme titreşimi 2219  $\text{cm}^{-1}$ 'de, aromatik  $\text{C}=\text{C}$  gerilme titreşimleri 1608-1513  $\text{cm}^{-1}$ 'de, alifatik  $\text{C}=\text{C}$  gerilme titreşimi 1445  $\text{cm}^{-1}$ 'de ve düzlem dışı OH eğilme titreşimleri 793-667  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenmektedir. Başlangıç bileşiğimiz 2-(4-mefenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril'e **3(f)** ait asimetrik ve simetrik C-O-C gerilme titreşimlerinin gözlenmemesi ve yayvan OH gerilme piklerinin gözlenmesi yapının oluştuğunu göstermektedir.



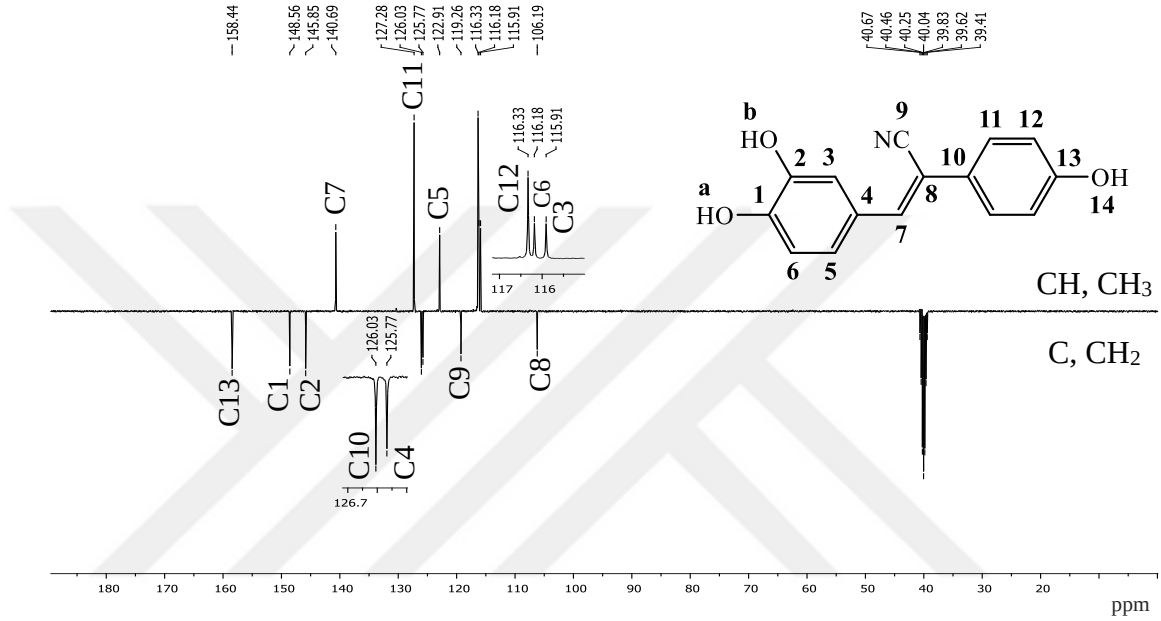
**Şekil 4.39.** 2-(4-hidroksifenil)-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril **4(f)**'nin FT-IR spektrumu (KBr disk)

**4(f)** bileşiğinin Şekil 4.40'taki  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde, Ha, Hb ve H14 protonları 9,61 ppm (s, 3H) de rezonans olurken, hidroksi gruplarının bağlı olduğu fenil halkasındaki H3 protonu 7,47 ppm (s, 1H), H5 protonu 7,23 ppm (d,  $J=8,4$  Hz,  $J=2$  Hz, 1H), diğer fenil halkasındaki H11 protonu 7,52 ppm (d,  $J=8,8$  Hz, 2H), H6 ve H12 protonları 6,88-6,83 ppm (m, 3H) ve nitril grubuna konjuge olefinik H7 protonu 7,57 ppm'de (s, 1H) rezonansa gelmiştir. **3(f)** bileşiğinde 3,87 ve 3,84 ppm'deki  $-\text{OCH}_3$  gruplarına ait piklerin gözlenmemesi ve ayrıca spektrumdaki pik integral alanlarının moleküldeki proton sayısı ile uyum içerisinde olması yapının oluştuğunu göstermektedir.



**Şekil 4.40.** 2-(4-hidroksifenil)-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril **4(f)**'nin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ , ppm)

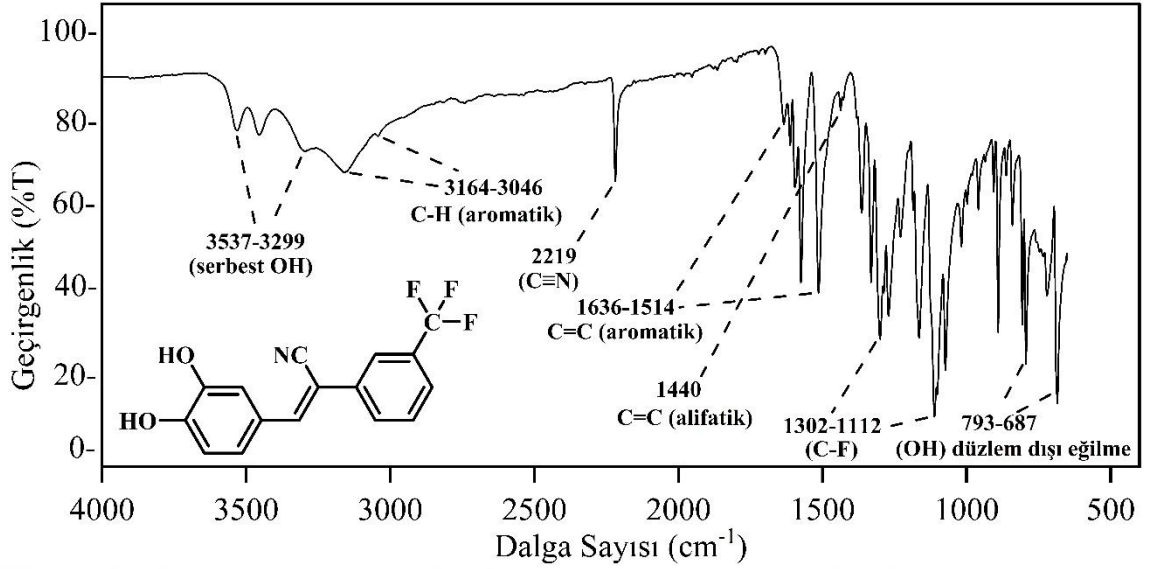
**4(f)** bileşiğinin Şekil 4.41'deki  $^{13}\text{C}$ -APT-NMR spektrumu incelendiğinde, hidroksi karbonları 148,56 ppm ( $\text{C1}_{(\text{ipso})}$ ) ve 145,85 ppm ( $\text{C2}_{(\text{ipso})}$ ), nitril karbonu ( $\text{C9}_{(\text{ipso})}$ ) 119,26 ppm, nitril grubunun bağlandığı  $\text{C8}_{(\text{ipso})}$  karbonu 106,19 ppm, nitril grubuna konjuge olefinik  $\text{C7}$  karbonu 140,69 ppm'de rezonansa gelmiştir. Hidroksi gruplarının bağlı olduğu fenil halkanın  $\text{C3}$  karbonu 115,91 ppm,  $\text{C4}_{(\text{ipso})}$  karbonu 125,77 ppm,  $\text{C5}$  karbonu 122,91 ppm ve  $\text{C6}$  karbonu 116,18 ppm'de rezonansa gelmiştir. Diğer fenil grubuna ait olan karbonlarda 126,03 ( $\text{C10}_{(\text{ipso})}$ ), 127,28 ( $\text{C11}$ ), 116,33 ( $\text{C12}$ ), 158,44 ( $\text{C13}_{(\text{ipso})}$ ) ppm'de rezonansa gelmiştir.  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda olduğu gibi 3,4-dimetoksi gruplarına ait piklerin gözlenmemesi de yapının oluştuğunu göstermektedir.



**Şekil 4.41.** 2-(4-hidroksifenil)-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril **4(f)**'nin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ , ppm)

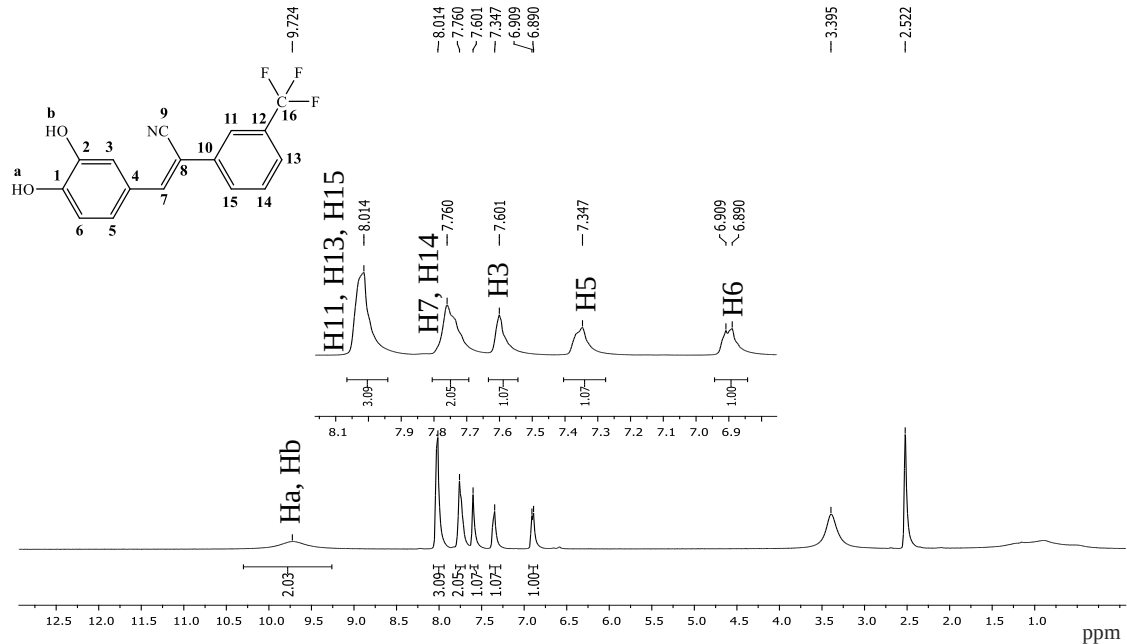
#### 4.2.7. 2-(3-triflorometilfenil)-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril **4(g)**'nin sentezi ile ilgili bulgular

2-(4-triflorometilfenil)-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril **4(g)** bileşiğinin Şekil 4.42'deki FT-IR spektrumu incelendiğinde, serbest O-H gerilme titreşimleri  $3537\text{--}3299\text{ cm}^{-1}$ 'de, aromatik C-H gerilme titreşimleri  $3164\text{--}3046\text{ cm}^{-1}$ 'de, karakteristik  $\text{C}\equiv\text{N}$  gerilme titreşimi  $2219\text{ cm}^{-1}$ 'de, aromatik  $\text{C}=\text{C}$  gerilme titreşimleri  $1636\text{--}1514\text{ cm}^{-1}$ 'de, alifatik  $\text{C}=\text{C}$  gerilme titreşimi  $1440\text{ cm}^{-1}$ 'de, C-F gerilme titreşimleri  $1302\text{--}1112\text{ cm}^{-1}$ 'de ve düzlem dışı OH eğilme titreşimleri  $793\text{--}687\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmektedir. Başlangıç bileşiğimiz 2-(3-triflorometilfenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril'e **3(g)** ait asimetrik ve simetrik C-O-C gerilme titreşimlerinin gözlenmemesi ve yayvan OH gerilme piklerinin gözlenmesi yapının oluştuğunu göstermektedir.



**Şekil 4.42.** 2-(3-triflorometilfenil)-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril **4(g)**'nin FT-IR spektrumu (KBr disk)

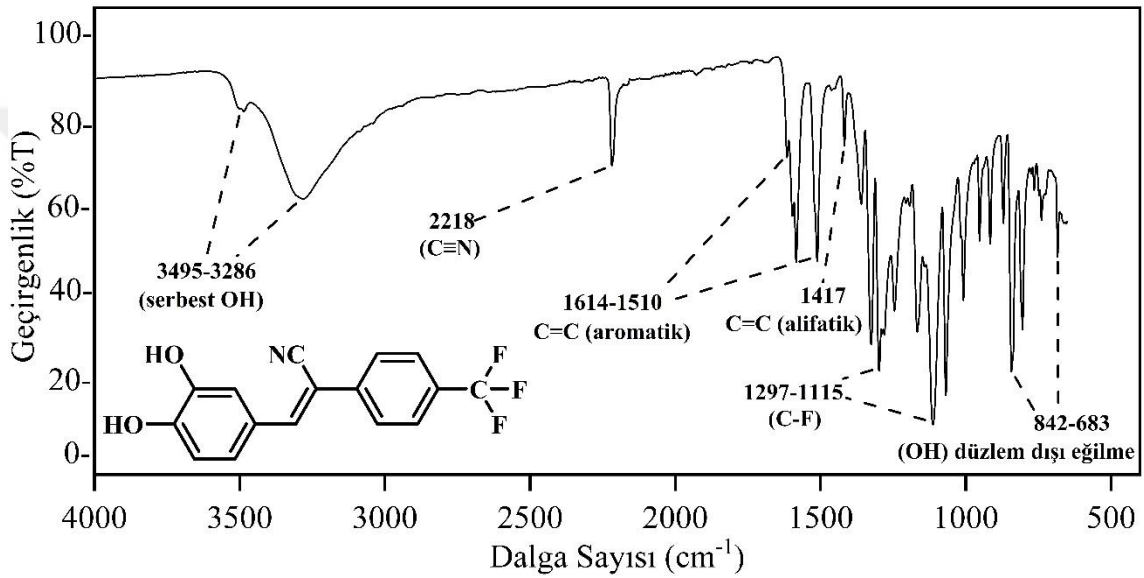
**4(g)** bileşiğinin Şekil 4.43'teki  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde, Ha ve Hb protonları 9,72 ppm (s, 2H) de rezonans olurken, hidroksi gruplarının bağlı olduğu fenil halkasındaki H3 protonu 7,60 ppm (s, 1H), H5 protonu 7,37-7,34 ppm (m, 1H) ve H6 protonu 6,90 ppm (d,  $J=8$  Hz, 1H), diğer fenil halkasındaki H11, H13 ve H15 protonları 8,05-7,95 ppm (m, 3H) ve H7 ve H14 protonları 7,77-7,65 ppm'de (m, 2H) rezonansa gelmiştir. **3(g)** bileşiğindeki  $-\text{OCH}_3$  gruplarına ait piklerin gözlenmemesi ve ayrıca spektrumdaki pik integral alanlarının moleküldeki proton sayısı ile uyum içerisinde olması yapının oluştuğunu göstermektedir.



**Şekil 4.43.** 2-(3-triflorometilfenil)-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril **4(g)**'nin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ , ppm)

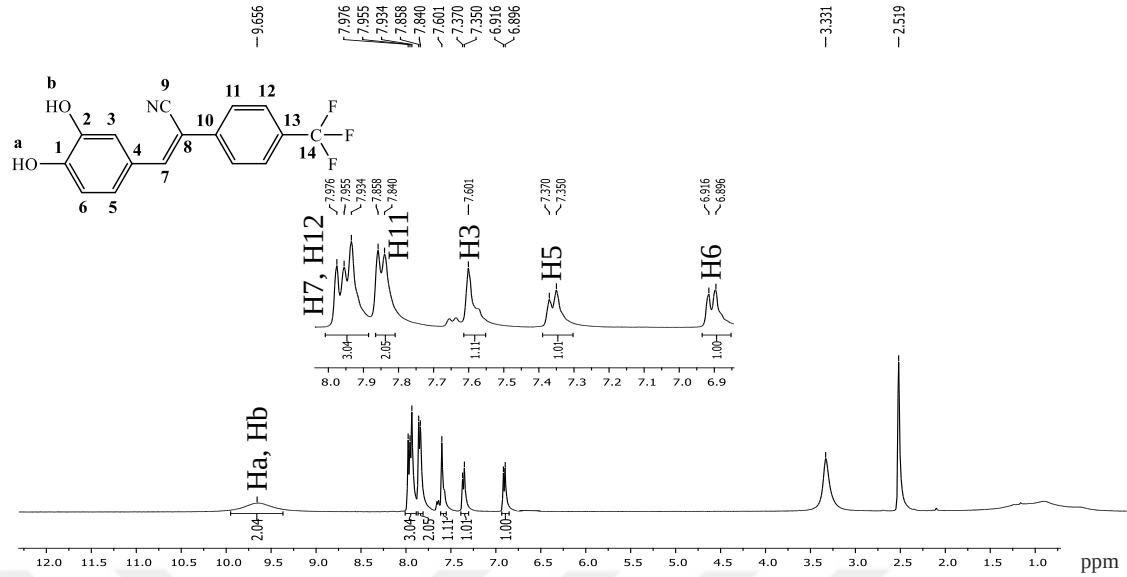
#### 4.2.8. 2-(4-triflorometilfenil)-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril **4(h)**'nin sentezi ile ilgili bulgular

2-(4-triflorometilfenil)-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril **4(h)** bileşiğinin Şekil 4.44'teki FT-IR spektrumu incelendiğinde, serbest O-H gerilme titreşimleri 3495-3286  $\text{cm}^{-1}$ 'de, karakteristik  $\text{C}\equiv\text{N}$  gerilme titreşimi 2218  $\text{cm}^{-1}$ 'de, aromatik  $\text{C}=\text{C}$  gerilme titreşimleri 1614-1510  $\text{cm}^{-1}$ 'de, alifatik  $\text{C}=\text{C}$  gerilme titreşimi 1417  $\text{cm}^{-1}$ 'de, C-F gerilme titreşimleri 1297-1115  $\text{cm}^{-1}$ 'de ve düzlem dışı OH eğilme titreşimleri 842-683  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenmektedir. Başlangıç bileşiğimiz 2-(4-triflorometilfenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril'e **3(h)** ait asimetrik ve simetrik C-O-C gerilme titreşimlerinin gözlenmemesi ve yayvan OH gerilme piklerinin gözlenmesi yapının oluştuğunu göstermektedir.



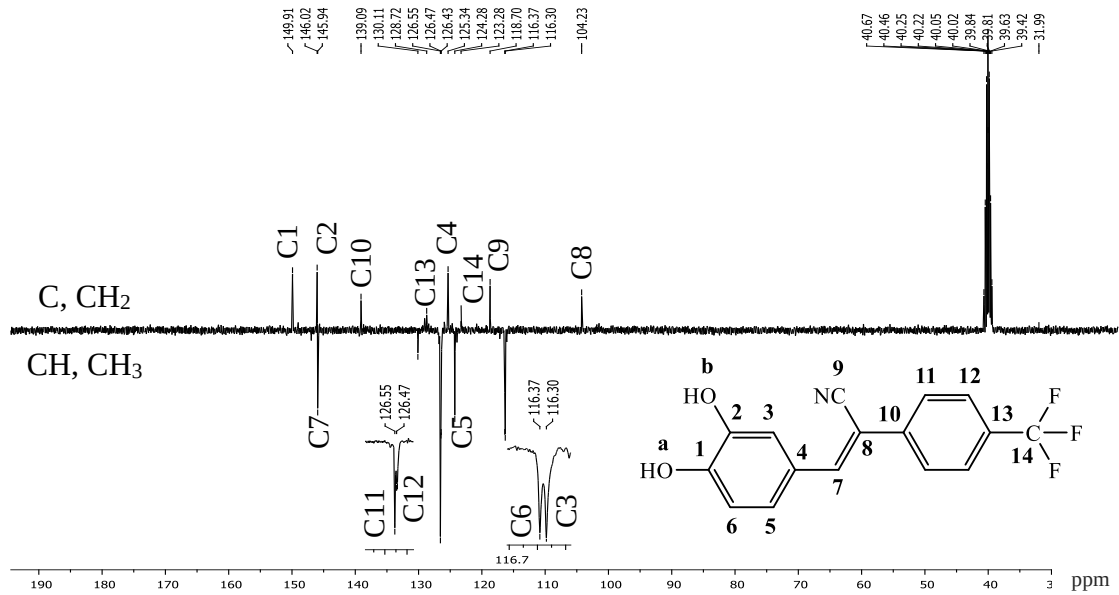
**Şekil 4.44.** 2-(4-triflorometilfenil)-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril **4(h)**'nin FT-IR spektrumu (KBr disk)

**4(h)** bileşiğinin Şekil 4.45'teki  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde, Ha ve Hb protonları 9,65 ppm (s, 2H) de rezonans olurken, hidroksi gruplarının bağlı olduğu fenil halkasındaki H3 protonu 7,60 ppm (s, 1H), H5 protonu 7,36 ppm (d,  $J=8$  Hz, 1H) ve H6 protonu 6,90 ppm (d,  $J=8$  Hz, 1H), diğer fenil halkasındaki H11 protonu 7,84 ppm (d,  $J=7,2$  Hz, 2H) ve H7 ve H12 protonları 7,98-7,92 ppm'de (m, 3H) rezonansa gelmiştir. **3(h)** bileşiğindeki  $-\text{OCH}_3$  gruplarına ait piklerin gözlenmemesi ve ayrıca spektrumdaki pik integral alanlarının moleküldeki proton sayısı ile uyum içerisinde olması yapının oluştuğunu göstermektedir.



**Şekil 4.45.** 2-(4-triflorometilfenil)-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril **4(h)**'nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, ppm)

**4(h)** bileşiğinin Şekil 4.46'daki <sup>13</sup>C-APT-NMR spektrumu incelendiğinde, hidroksi karbonları 149,91 ppm (C1<sub>(ipso)</sub>) ve 146,02 ppm (C2<sub>(ipso)</sub>), nitril karbonu (C9<sub>(ipso)</sub>) 118,70 ppm, nitril grubunun bağlandığı C8<sub>(ipso)</sub> karbonu 104,23 ppm, nitril grubuna konjuge olefinik C7 karbonu 145,94 ppm'de rezonansa gelmiştir. Hidroksi gruplarının bağlı olduğu fenil halkanın C3 karbonu 116,30 ppm, C4<sub>(ipso)</sub> karbonu 125,34 ppm, C5 karbonu 124,28 ppm ve C6 karbonu 116,37 ppm'de rezonansa gelmiştir. Diğer fenil grubuna ait olan karbonlarda 139,09 (C10<sub>(ipso)</sub>), 126,55 (C11), 126,47 (C12), 128,72 (C13<sub>(ipso)</sub>) ve 123,28 ppm'de (C14<sub>(ipso)</sub>) rezonansa gelmiştir. <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda olduğu gibi 3,4-dimetoksi gruplarına ait piklerin gözlenmemesi de yapının oluştuğunu göstermektedir.



**Şekil 4.46.** 2-(4-triflorometilfenil)-3-(3,4-dihidroksifenil)akrilonitril **4(h)**'nin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, ppm)

Sentezlenen tüm 3,4-dihidroksifenilakrilonitril **4(a-h)** bileşiklerinin elementel analiz sonuçları (%C, %H ve %N), erime noktaları ve verimleri Çizelge 4.2’de verilmiştir.

**Çizelge 4.2.** 3,4-dihidroksifenilakrilonitril **4(a-h)** elementel analiz sonuçları, erime noktaları ve verimleri

| Bileşik   | %C Hesaplanan | %C Bulunan | %H Hesaplanan | %H Bulunan | %N Hesaplanan | %N Bulunan | E.N. (°C) | Verim (%) |
|-----------|---------------|------------|---------------|------------|---------------|------------|-----------|-----------|
| <b>4a</b> | 75,94         | 76,04      | 4,67          | 4,71       | 5,90          | 5,47       | 146-147   | 78        |
| <b>4b</b> | 76,48         | 76,71      | 5,21          | 5,36       | 5,57          | 5,63       | 148-149   | 89        |
| <b>4c</b> | 76,48         | 76,22      | 5,21          | 5,79       | 5,57          | 5,22       | 157-158   | 67        |
| <b>4d</b> | 66,31         | 66,08      | 3,71          | 3,80       | 5,16          | 5,36       | 169-170   | 65        |
| <b>4e</b> | 70,58         | 70,41      | 3,95          | 4,02       | 5,49          | 5,55       | 187-188   | 77        |
| <b>4f</b> | 71,14         | 70,84      | 4,38          | 5,06       | 5,53          | 5,24       | 231-232   | 58        |
| <b>4g</b> | 62,96         | 62,91      | 3,30          | 3,18       | 4,59          | 4,67       | 179-180   | 85        |
| <b>4h</b> | 62,96         | 62,93      | 3,30          | 3,25       | 4,59          | 4,69       | 168-169   | 81        |

Sentezlenen tüm 3,4-dimetoksi sübstitüe fenilakrilonitril türevleri **3(a-h)** ve 3,4-dihidroksi sübstitüe fenilakrilonitril **4(a-h)** türevlerinde değişimin en çok gözlemlendiği FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR değerleri sırasıyla Çizelge 4.3, Çizelge 4.4 ve Çizelge 4.5’te verilmiştir.

**Çizelge 4.3.** Sentezlenen 3,4-dimetoksi sübstitüe fenilakrilonitril türevleri **3(a-h)** ve 3,4-dihidroksi sübstitüe fenilakrilonitril **4(a-h)** türevlerinde değişimin en çok gözlemlendiği FT-IR titreşim değerleri (KBr, cm<sup>-1</sup>)

| Bileşik   | -OH       | C≡N  | C=C       | C-O-Ar (asimetrik) | C-O-Ar (simetrik) | C-X (X= F, Cl) |
|-----------|-----------|------|-----------|--------------------|-------------------|----------------|
| <b>3a</b> | -         | 2204 | 1589-1448 | 1267               | 1020              | -              |
| <b>4a</b> | 3498-3299 | 2210 | 1612-1448 | -                  | -                 | -              |
| <b>3b</b> | -         | 2208 | 1592-1423 | 1263               | 1024              | -              |
| <b>4b</b> | 3404-3330 | 2217 | 1604-1450 | -                  | -                 | -              |
| <b>3c</b> | -         | 2206 | 1594-1423 | 1263               | 1022              | -              |
| <b>4c</b> | 3459-3405 | 2211 | 1583-1440 | -                  | -                 | -              |
| <b>3d</b> | -         | 2204 | 1610-1436 | 1240               | 1021              | 854-757        |
| <b>4d</b> | 3541-3053 | 2218 | 1617-1448 | -                  | -                 | 869-746        |

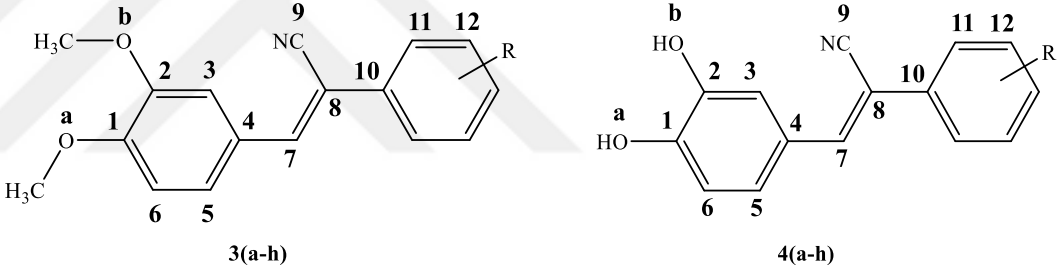
**Çizelge 4.3.** Sentezlenen 3,4-dimetoksi sübstütüe fenilakrilonitril türevleri **3(a-h)** ve 3,4-dihidroksi sübstütüe fenilakrilonitril **4(a-h)** türevlerinde değişimin en çok gözleendiği FT-IR titreşim değerleri (KBr, cm<sup>-1</sup>) (**Devamı**)

|           |           |      |           |      |      |           |
|-----------|-----------|------|-----------|------|------|-----------|
| <b>3e</b> | -         | 2213 | 1621-1444 | 1251 | 1016 | 1295-1168 |
| <b>4e</b> | 3475-3253 | 2214 | 1604-1445 | -    | -    | 1295-1109 |
| <b>3f</b> | -         | 2211 | 1610-1446 | 1230 | 1022 | -         |
| <b>4f</b> | 3363-3277 | 2219 | 1608-1445 | -    | -    | -         |
| <b>3g</b> | -         | 2210 | 1585-1446 | 1268 | 1041 | 1224-1112 |
| <b>4g</b> | 3537-3299 | 2219 | 1636-1440 | -    | -    | 1302-1112 |
| <b>3h</b> | -         | 2217 | 1617-1455 | 1240 | 1070 | 1322-1126 |
| <b>4h</b> | 3495-3286 | 2218 | 1614-1417 | -    | -    | 1297-1115 |

**Çizelge 4.4.** Sentezlenen 3,4-dimetoksi sübstütüe fenilakrilonitril türevleri **3(a-h)** ve 3,4-dihidroksi sübstütüe fenilakrilonitril **4(a-h)** türevlerinde en çok değişimin gözleendiği (OCH<sub>3</sub>, OH, H3, H5,H6 ve H7) protonlara ait <sup>1</sup>H-NMR değerleri (DMSO-d<sub>6</sub>, ppm)

|         |                      |                      |       |       |           |           |           |           |  |
|---------|----------------------|----------------------|-------|-------|-----------|-----------|-----------|-----------|--|
|         |                      |                      |       |       |           |           |           |           |  |
| 3(a-h)  |                      |                      |       |       | 4(a-h)    |           |           |           |  |
| Bileşik | OCH <sub>3</sub> (a) | OCH <sub>3</sub> (b) | OH(a) | OH(b) | H3        | H5        | H6        | H7        |  |
| 3a      | 3,84                 | 3,87                 | -     | -     | 7,69      | 7,58      | 7,14      | 7,95      |  |
| 4a      | -                    | -                    | 9,57  |       | 7,55      | 7,31      | 6,89      | 7,80      |  |
| 3b      | 3,83                 | 3,85                 | -     | -     | 7,66      | 7,56      | 7,12      | 7,90      |  |
| 4b      | -                    | -                    | 9,56  |       | 7,54-7,50 | 7,29      | 6,87      | 7,78      |  |
| 3c      | 3,83                 | 3,86                 | -     | -     | 7,67      | 7,54      | 7,24      | 7,92      |  |
| 4c      | -                    | -                    | 9,51  |       | 7,53      | 7,30      | 6,87      | 7,74      |  |
| 3d      | 3,83                 | 3,85                 | -     | -     | 7,67      | 7,55      | 7,12      | 7,92      |  |
| 4d      | -                    | -                    | 9,78  | 9,43  | 7,35      | 7,31      | 6,88      | 7,84      |  |
| 3e      | 3,83                 | 3,86                 | -     | -     | 7,69      | 7,54      | 7,14      | 8,01      |  |
| 4e      | -                    | -                    | 9,57  |       | 7,53      | 7,39-7,26 | 6,87      | 7,79-7,68 |  |
| 3f      | 3,83                 | 3,84                 | -     | -     | 7,60      | 7,68-7,64 | 7,10      | 7,80      |  |
| 4f      | -                    | -                    | 9,61  |       | 7,47      | 7,23      | 6,88-6,83 | 7,57      |  |
| 3g      | 3,84                 | 3,87                 | -     | -     | 7,71      | 7,64      | 7,17      | 8,07      |  |
| 4g      | -                    | -                    | 9,72  |       | 7,60      | 7,37-7,34 | 6,90      | 7,77-7,65 |  |
| 3h      | 3,84                 | 3,87                 | -     | -     | 7,73      | 7,63      | 7,16      | 8,13      |  |
| 4h      | -                    | -                    | 9,65  |       | 7,60      | 7,36      | 6,90      | 7,98-7,92 |  |

**Çizelge 4.5.** Sentezlenen 3,4-dimetoksi sübstütüe fenilakrilonitril türevleri **3(a-h)** ve 3,4-dihidroksi sübstütüe fenilakrilonitril **4(a-h)** türevlerinde en çok değişimin gözleendiği (OCH<sub>3</sub>, C1, C2, C3, C4, C5, C6, C7, C8 ve C9) karbonlarına ait <sup>13</sup>C-APT-NMR değerleri (DMSO-d<sub>6</sub>, ppm)

|  <div style="display: flex; justify-content: space-around; margin-top: 10px;"> <span><b>3(a-h)</b></span> <span><b>4(a-h)</b></span> </div> |                      |                      |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Bileşik                                                                                                                                                                                                                       | OCH <sub>3</sub> (a) | OCH <sub>3</sub> (b) | C1     | C2     | C3     | C4     | C5     | C6     | C7     | C8     | C9     |
| <b>3a</b>                                                                                                                                                                                                                     | 55,92                | 56,14                | 149,03 | 151,55 | 112,37 | 125,94 | 124,17 | 112,22 | 143,11 | 107,47 | 119,02 |
| <b>4a</b>                                                                                                                                                                                                                     | -                    | -                    | 149,22 | 145,93 | 116,18 | 125,69 | 123,59 | 116,23 | 143,70 | 105,88 | 119,07 |
| <b>3b</b>                                                                                                                                                                                                                     | 55,90                | 56,12                | 151,32 | 149,01 | 112,30 | 126,91 | 123,89 | 112,19 | 142,26 | 107,48 | 119,07 |
| <b>4b</b>                                                                                                                                                                                                                     | -                    | -                    | 149,15 | 145,91 | 116,12 | 125,71 | 123,55 | 116,21 | 143,47 | 105,94 | 119,11 |
| <b>3c</b>                                                                                                                                                                                                                     | 55,99                | 56,13                | 151,43 | 149,08 | 112,40 | 126,90 | 123,17 | 112,20 | 143,19 | 107,53 | 119,07 |
| <b>3d</b>                                                                                                                                                                                                                     | 55,88                | 56,10                | 151,49 | 149,02 | 112,25 | 126,72 | 124,07 | 112,17 | 143,37 | 106,38 | 118,92 |
| <b>4d</b>                                                                                                                                                                                                                     | -                    | -                    | 149,47 | 145,96 | 116,21 | 125,51 | 123,79 | 116,26 | 144,27 | 104,59 | 118,81 |
| <b>3e</b>                                                                                                                                                                                                                     | 55,86                | 56,13                | 151,62 | 148,98 | 112,24 | 126,59 | 124,31 | 112,16 | 143,89 | 106,12 | 118,77 |
| <b>4e</b>                                                                                                                                                                                                                     | -                    | -                    | 149,23 | 145,93 | 116,23 | 128,09 | 125,61 | 116,37 | 143,79 | 104,83 | 123,53 |
| <b>3f</b>                                                                                                                                                                                                                     | 55,83                | 56,04                | 151,08 | 148,96 | 112,08 | 126,98 | 123,64 | 112,08 | 141,08 | 107,22 | 119,14 |
| <b>4f</b>                                                                                                                                                                                                                     | -                    | -                    | 148,56 | 145,85 | 115,91 | 125,77 | 122,91 | 116,18 | 140,69 | 106,19 | 119,26 |
| <b>3g</b>                                                                                                                                                                                                                     | 55,20                | 56,05                | 152,64 | 148,71 | 125,40 | 130,30 | 124,50 | 112,26 | 145,18 | 108,65 | 118,82 |
| <b>3h</b>                                                                                                                                                                                                                     | 55,16                | 56,19                | 151,89 | 148,57 | 125,32 | 125,81 | 124,43 | 112,57 | 145,18 | 105,76 | 118,69 |
| <b>4h</b>                                                                                                                                                                                                                     | -                    | -                    | 149,91 | 146,02 | 116,30 | 125,34 | 124,28 | 116,37 | 145,94 | 104,23 | 118,70 |

### 4.3. Kristallografik Çalışmalar

X-ray analizi için uygun tek kristali elde edilen 3,4-dimetoksi sübstitüe fenilakrilonitril türevlerinin kristal yapıları aydınlatıldı.

#### 4.3.1. 3,4-dimetoksi sübstitüe fenilakrilonitril (3d, 3e ve 3f) türevlerinin kristallografik çalışmaları

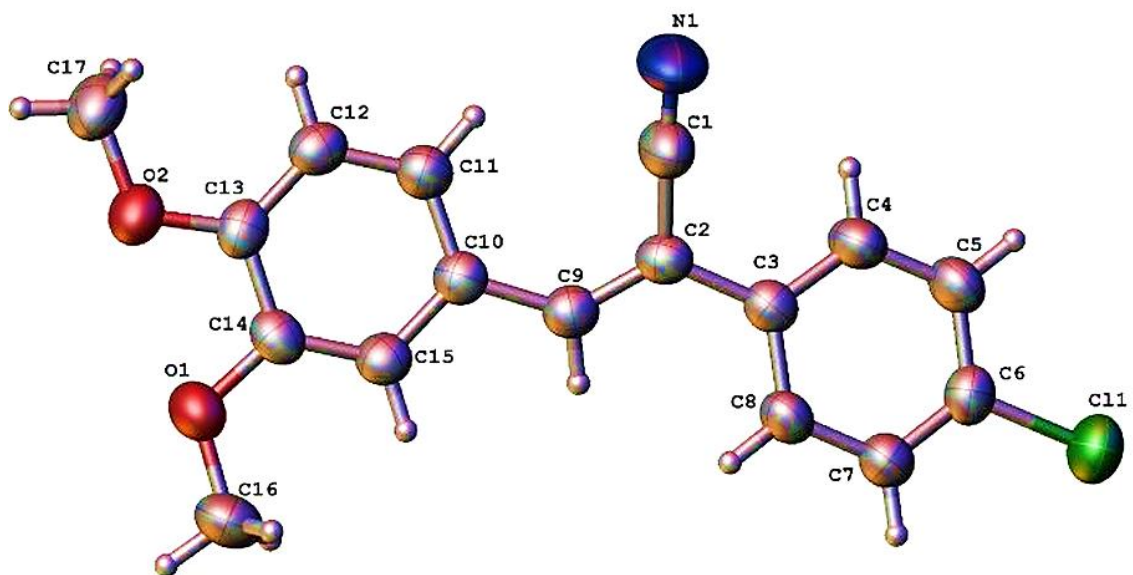
3,4-dimetoksi sübstitüe fenilakrilonitril **3(d, e ve f)** türevlerinin EtOH içerisinde elde edilen tek kristal yapıları X-ışını kırınımı tekniği ile incelenip, kristallere ait kristallografik verileri Çizelge 4.6’da verilmiştir. Kristallerin ORTEP diyagramları Şekil 4.47, Şekil 4.48 ve Şekil 4.49’de gösterilmektedir.

**Çizelge 4.6.** 3,4-dimetoksi sübstitüe fenilakrilonitril **3(d, e ve f)** türevlerinin kristallografik verileri

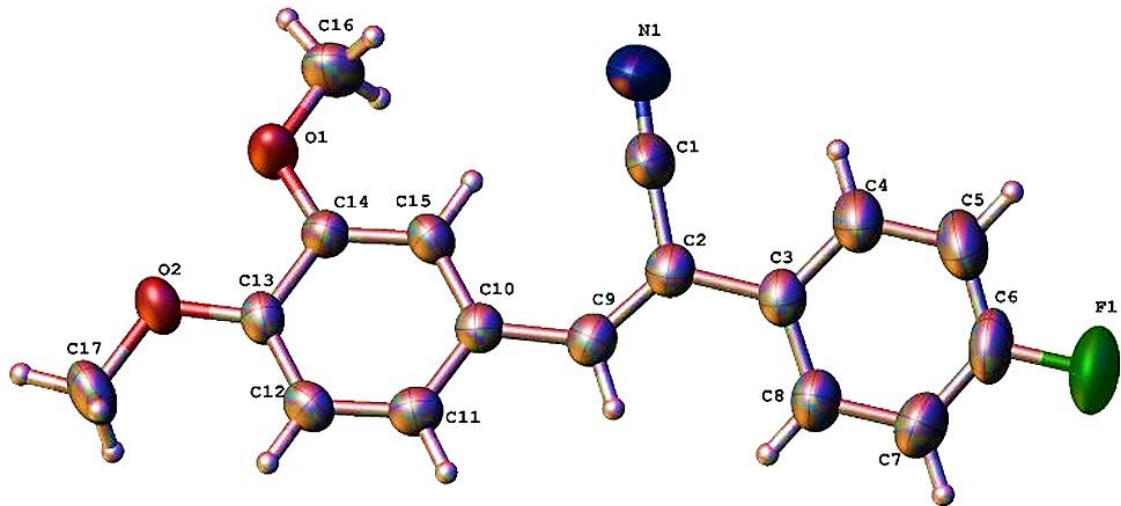
| Kristal No                                  | 3d                                                | 3e                                               | 3f                                                            |
|---------------------------------------------|---------------------------------------------------|--------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| Kimyasal Formül                             | C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> ClNO <sub>2</sub> | C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> FNO <sub>2</sub> | C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| Molekül Ağırlığı (g/mol)                    | 299,74                                            | 283,29                                           | 295,32                                                        |
| Sıcaklık (K)                                | 293(2)                                            | 293(2)                                           | 293(2)                                                        |
| Kristal Sistemi                             | monoklinik                                        | monoklinik                                       | monoklinik                                                    |
| Uzay Grubu                                  | P2 <sub>1</sub> /c                                | P2 <sub>1</sub> /n                               | P2 <sub>1</sub> /c                                            |
| Birim Hücre Hacmi (Å <sup>3</sup> )         | 1454,8(6)                                         | 1450,32(13)                                      | 1518,1(4)                                                     |
| Z (Birim Hücredeki Molekül Sayısı)          | 4                                                 | 4                                                | 4                                                             |
| Birim Hücre Boyutları                       |                                                   |                                                  |                                                               |
| a (Å)                                       | 3,9822(11)                                        | 4,9454(3)                                        | 14,8466(18)                                                   |
| b (Å)                                       | 13,242(3)                                         | 7,0061(3)                                        | 13,7032(16)                                                   |
| c (Å)                                       | 27,588(7)                                         | 41,874(2)                                        | 7,4651(17)                                                    |
| α (°)                                       | 90                                                | 90                                               | 90                                                            |
| β (°)                                       | 91,38(2)                                          | 91,551(6)                                        | 91,662(14)                                                    |
| γ (°)                                       | 90                                                | 90                                               | 90                                                            |
| Yoğunluk (Hesaplanan) (g/cm <sup>-3</sup> ) | 1,369                                             | 1,297                                            | 1,292                                                         |

**Çizelge 4.6.** 3,4-dimetoksi sübstittüe fenilakrilonitril **3(d, e ve f)** türevlerinin kristallografik verileri (**Devamı**)

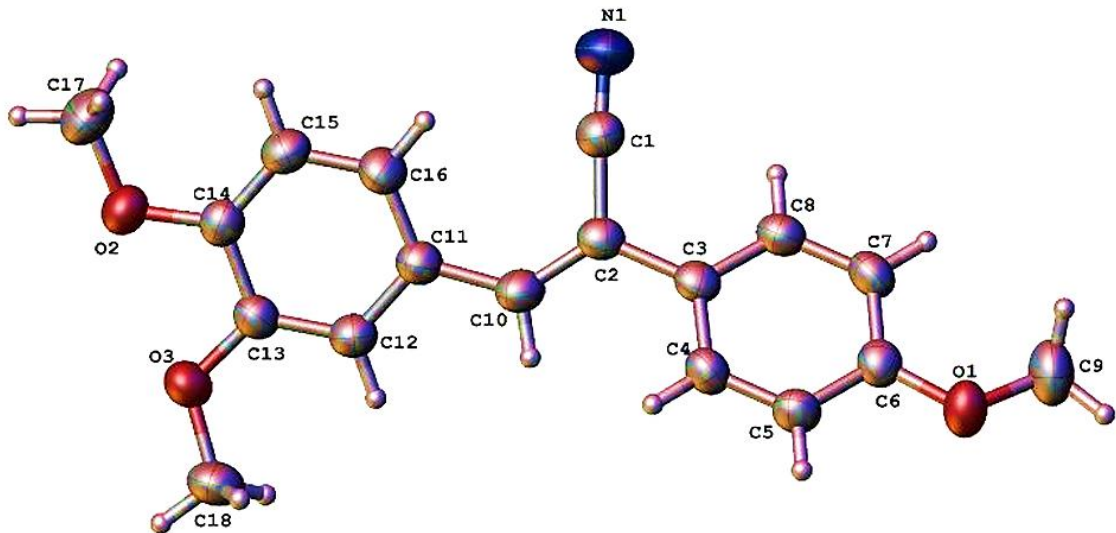
|                                                     |                                            |                                          |                                           |
|-----------------------------------------------------|--------------------------------------------|------------------------------------------|-------------------------------------------|
| <b>Çizgisel Soğurma Katsayısı (mm<sup>-1</sup>)</b> | 0,266                                      | 0,094                                    | 0,088                                     |
| <b>F (000)</b>                                      | 624,0                                      | 592,0                                    | 624,0                                     |
| <b>Kristal Boyutları (mm)</b>                       | 0,59 × 0,17 × 0,11                         | 0,41 × 0,27 × 0,17                       | 0,36 × 0,30 × 0,20                        |
| <b>Miller İndisi Aralıkları</b>                     | -4 ≤ h ≤ 4<br>-16 ≤ k ≤ 16<br>-33 ≤ l ≤ 33 | -6 ≤ h ≤ 6<br>-8 ≤ k ≤ 8<br>-50 ≤ l ≤ 50 | -12 ≤ h ≤ 18<br>-14 ≤ k ≤ 8<br>-9 ≤ l ≤ 7 |
| <b>Toplanan/Tek Yansımalar</b>                      | 12806/2713                                 | 15720/2722                               | 5142/2847                                 |
| <b>Veri / kısıtlamalar / parametreler</b>           | 2713/0/193                                 | 2722/0/192                               | 2847/0/202                                |
| <b>F<sup>2</sup> ye uygunluk</b>                    | 0,879                                      | 0,812                                    | 1,048                                     |
| <b>Son R endeksleri [I &gt; 2σ(I)]</b>              | R1 = 0,0492<br>wR2 = 0,0955                | R1 = 0,0385<br>wR2 = 0,0809              | R1 = 0,0512<br>wR2 = 0,0967               |
| <b>R endeksleri (tüm veriler)</b>                   | R1 = 0,0972<br>wR2 = 0,1064                | R1 = 0,0917<br>wR2 = 0,0877              | R1 = 0,0934<br>wR2 = 0,1165               |



**Şekil 4.47.** 2-(4-klorofenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril **3(d)** bileşiğinin ORTEP diyagramı



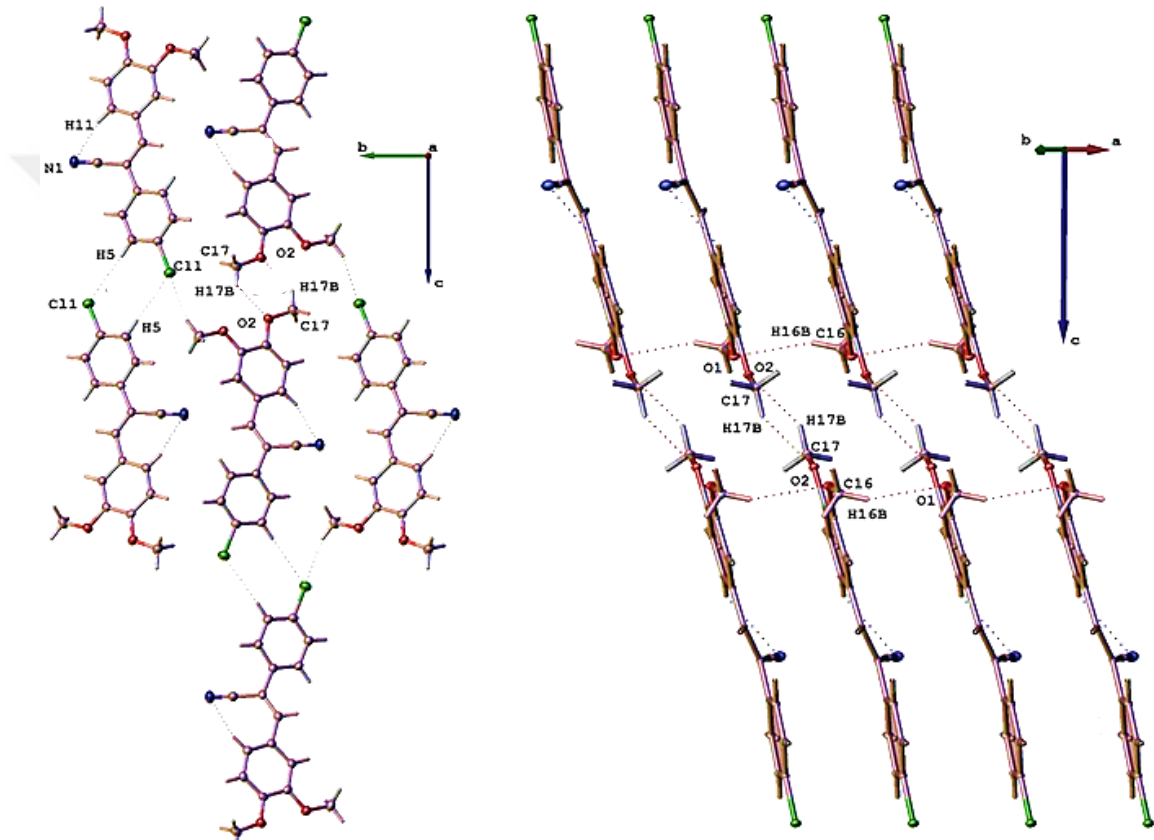
**Şekil 4.48.** 2-(4-florofenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril **3(e)** bileşiğinin ORTEP diyagramı



**Şekil 4.49.** 2-(4-metoksifenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril **3(f)** bileşiğinin ORTEP diyagramı

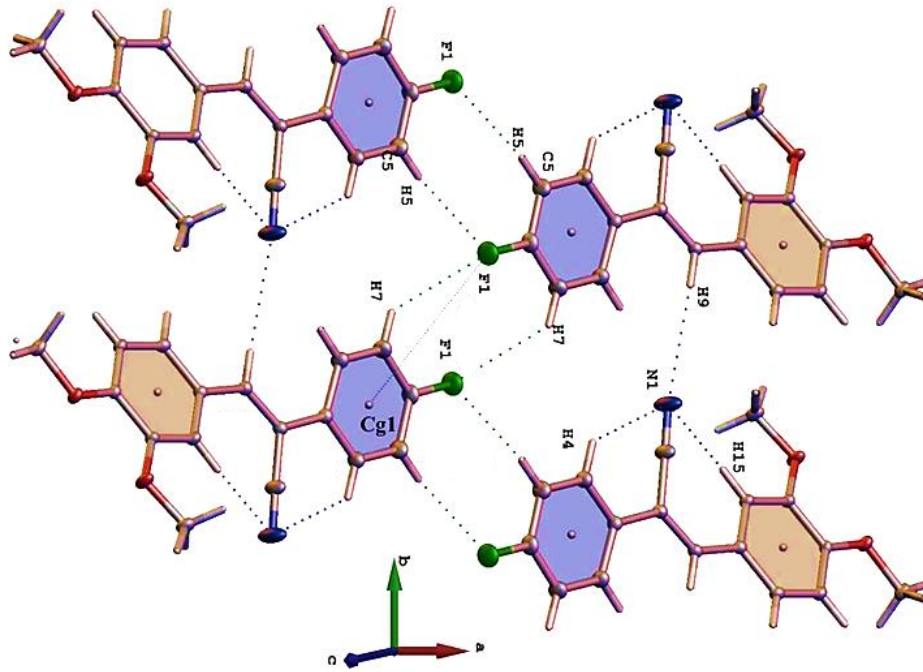
X-ışını kırınımı ile moleküllerin elde edilen ORTEP diyagramları ve geometrik parametre sonuçlarına göre **3(d, e ve f)** kristallerinin sırasıyla monoklinik P21/c, P21/n ve P21/c uzay gruplarına ait aynı yapıda olduğu tespit edilmiştir. **3e** ve **3f** moleküllerindeki, aril ve dimetoksifenil birimleri arasındaki dihedral açılarının sırasıyla 41,68(10)°, 23,53(9)° olarak tespit edilmesi bu türevlerin bükülmüş bir konformasyona sahip olduğunu, **3d** molekülünde ise aynı birimler arasındaki dihedral açının 6,90(9)° olması bu molekülün neredeyse düzlemsel bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Moleküllerdeki siyano grupları ile molekül düzlemleri arasında dihedral açıları sırasıyla **3d** için 6,57 (7)°, **3e** için 9,52(5)° ve **3f** için 4,02(7)° olarak tespit edilmesi siyano grubunun düzlemselliğe katkı sağladığını ortaya koymaktadır.

**3(d)** moleküllerinin klor atomlarıyla modifikasyonu, komşu moleküller (C16-H16B...O1, C17-H17B...O2) arasında klasik olmayan hidrojen bağları oluşturarak moleküler etkileşimi artırmıştır. Klor atomunun elektron çekmesiyle zigzag düzlem boyunca oluşan güçlü kısa C11...H5 (Cl...H:3,07 Å, simetri kodu: 2-x,1-y,1-z) etkileşimleriyle komşu moleküller arasında tetramer motiflerinin oluştuğu gözlenmiştir. Buna ek olarak, başka bir supramoleküler tetramer motifi, aynı düzlem boyunca klasik olmayan C17-H17B...O2 hidrojen bağlarıyla oluşmuştur. Bu etkileşimlerin yanı sıra, molekülün rotasyonu kısıtlayan molekül içi N1...H11 (N...H:2,72 Å, simetri kodu: x,y,z) Van der Waals etkileşimleri molekülün rijit olmasına neden olmaktadır (Şekil 4.50).



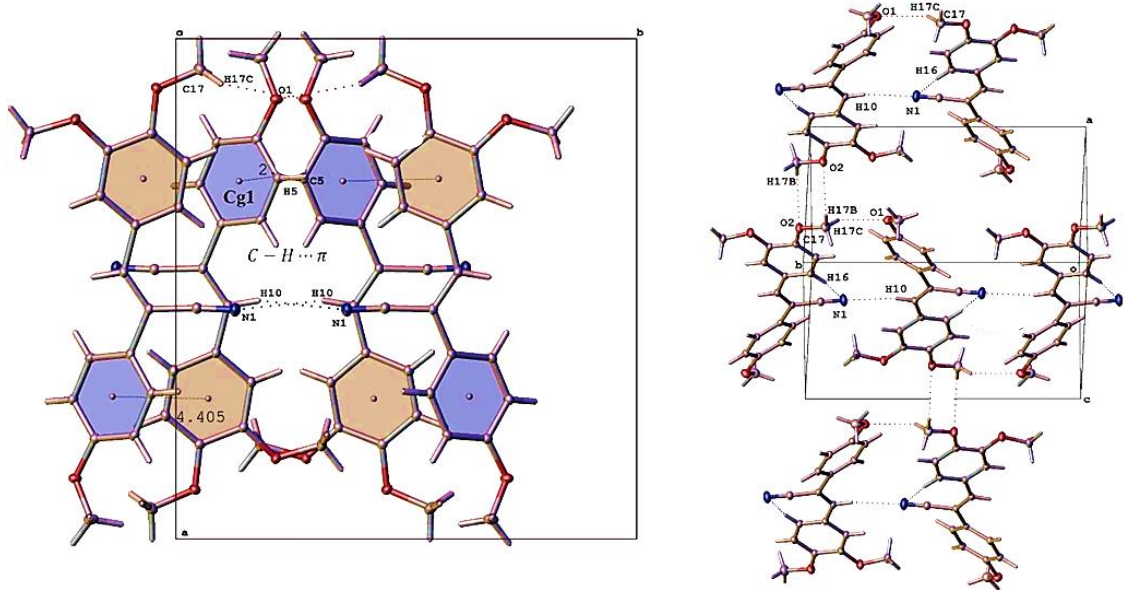
**Şekil 4.50.** 2-(4-klorofenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril **3(d)** molekülünün birim hücresinin 3-D yapısı

**3(e)** bileşiğinin birim hücre yapısı zikzak zincir boyunca C5-H5...F1 etkileşimleriyle oluşan tetramer motiflerinden meydana gelmiştir. Bu motiflerin yapısı C1-F1...Cg1 (Cg1:C3/C8) etkileşimleri, N1...H4 ve N1...H15 molekül içi Van der Waals etkileşimleri (N...H:2,63 ve 2,76 Å), N1...H9 (N...H:2,86 Å) moleküller arası Van der Waals etkileşimleri, moleküller arası F1...H7 Van der Waals etkileşimleri (F...H: :2,82) ve C5-H5...F1 klasik olmayan hidrojen bağları tarafından sağlanmıştır (Şekil 4.51).



**Şekil 4.51.** 2-(4-florofenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril **3(e)** molekülünün birim hücredeki yerleşimi

**3(f)** bileşiğinin birim hücre incelendiğinde,  $C-H \cdots O$  klasik olmayan hidrojen bağları,  $C-H \cdots \pi$  etkileşimleri ( $C5-H5 \cdots Cg1$ ;  $Cg1: C3/C8$ ),  $\pi \cdots \pi$  istifleme etkileşimleri ( $Cg1 \cdots Cg1$ ;  $Cg1: C3/C8$ ;  $d\pi = 4,405 \text{ \AA}$ ) ve güçlü kısa etkileşimler ( $N1 \cdots H10$ ;  $N \cdots H$ :  $2,63 \text{ \AA}$ ) dahil olmak üzere kovalent olmayan etkileşimlerle dimer benzeri bir yapı şeklindedir (Şekil 4.52).



**Şekil 4.52.** 2-(4-metoksifenil)-3-(3,4-dimetoksifenil)akrilonitril **3(f)** molekülünün birim hücredeki yerleşimi

**Çizelge 4.7.** 3,4-dimetoksi süstitüe fenilakrilonitril bileşiklerine **3(d, e ve f)** ait hidrojen bağları (Å )

| Bileşik   | D-H...A       | D-H  | H...A | D...A     | D-H...A | Simetrik Kod     |
|-----------|---------------|------|-------|-----------|---------|------------------|
| <b>3d</b> | C16-H16B...O1 | 0,96 | 2,58  | 3,483(5)  | 157     | 1+x,y,z          |
|           | C17-H17B...O2 | 0,96 | 2,59  | 3,373(4)  | 139     | -x,1-y,-z        |
| <b>3e</b> | C5-H5...F1    | 0,93 | 2,54  | 3,460(2)  | 171     | 1-x,1-y,1-z      |
| <b>3f</b> | C17-H17C...O1 | 0,96 | 2,55  | 3,348 (3) | 140     | 1-x,-1/2+y,3/2-z |

## 5. SONUÇLAR

Tez çalışması kapsamında, 3,4-dimetoksibenzaldehit (**1**) ve sübstitüe fenil asetonitril bileşiklerinden **2(a-h)** Knoevenagel Kondenzasyonu ile 3,4-dimetoksi sübstitüe fenilakrilonitril bileşikleri **3(a-h)** elde edilip ardından bu bileşiklerin ev tipi mikrodalga ile demetilasyonu sonucunda 3,4-dihidroksi sübstitüe fenilakrilonitril bileşikleri **4(a-h)** sentezlendi.

Sentezlenen ara **3(a-h)** ve sonuç ürünlerin **4(a-h)** FT-IR,  $^1\text{H}$ -NMR ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları alındı. Ayrıca sonuç ürünlerin elementel analizi ile bileşiklerdeki bazı elementlerin yüzde oranları tespit edildi. Elde edilen verilerin literatürle uyumlu olduğu gözlemlendi. Tez kapsamında sentezlenen bileşiklerin FT-IR,  $^1\text{H}$ -NMR ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrum verileri kendi aralarında ve birbirleriyle ilişkilendirilerek spektrum değerlendirmeleri yapıldı.

**3(a-h)** bileşiklerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde, başlangıç bileşiği olan 3,4-dimetoksibenzaldehit'in karbonil grubuna ait gerilme titreşiminin gözlenmemesi ortamda aldehitin olmadığını ve diğer başlangıç maddesi olan sübstitüe fenilasetonitril türevlerindeki nitril (-CN) gerilme pikinin  $2253\text{ cm}^{-1}$ 'den konjugasyon nedeniyle **3(a-h)** bileşiklerinde  $2217\text{--}2204\text{ cm}^{-1}$ 'e kayması türevlerin oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca literatürle uyumlu olarak, bileşiklerdeki C=C çift bağlarına ait gerilme titreşimleri  $1621\text{--}1423\text{ cm}^{-1}$ 'de C-O-Ar'e asimetric ve simetric gerilme titreşimlerinin sırasıyla  $1267\text{--}1230\text{ cm}^{-1}$  ve  $1070\text{--}1016\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlenmesi FT-IR spektrumuna göre yapıların oluştuğunu desteklemektedir (Çizelge 4.3).

**4(a-h)** türevlerinin FT-IR spektrumlarında, karakteristik -OH gerilme titreşimlerinin  $3541\text{--}3053\text{ cm}^{-1}$  aralığında geniş bir pik olarak gözlenmesi demetilasyonunun gerçekleştiğini gösteren en önemli kanıttır. Ayrıca **4(a-h)** bileşiklerinde, hidroksil grubunun mezomerik etkisiyle C≡N gerilme titreşimlerinin  $2219\text{--}2210\text{ cm}^{-1}$  ve C=C gerilme titreşimlerinin  $1636\text{--}1417\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlenmesi yapıların oluştuğunu göstermektedir (Çizelge 4.3).

**3(a-h)** bileşiklerinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumlarındaki kimyasal kayma değerleri incelendiğinde, bu türevlerin eldesinde kullanılan 3,4-dimetoksibenzaldehit'in -CHO protonuna ait singlet pikin gözlenmemesi,  $\text{OCH}_3(\text{a})$  ve  $\text{OCH}_3(\text{b})$  protonlarına değerlerin sırasıyla 3,84-3,83 ppm ve 3,87-3,84 ppm aralığında gözlenmesi ve olefinik H7 protonlarına ait singlet pikin 8,13-7,57 ppm aralığında gözlenmesi bu bileşiklerinin oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca metoksi gruplarının bağlı olduğu aromatik halkadaki değişimin gözlemlendiği diğer protonlara ait piklerin (H3, H5 ve H6) literatür değerleri ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 4.4).

Metoksi gruplarının demetilasyon ile hidroksi gruplarına dönüşmesi sonucu elde edilen dihidroksi sübstitüe fenilakrilonitril **4(a-h)** bileşiklerinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumlarına ait kimyasal kayma değerleri incelendiğinde, dimetoksi gruplarına ait protonların gözlenmemesi, dihidroksi gruplarına OH(a ve b) ait protonların 9,78-9,43 ppm aralığında geniş singlet bir pik şeklinde gözlenmesi ve spektrumdaki pik integral alanlarının moleküldeki proton sayısı ile uyum içerisinde olması yapının oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca OH grubunun bağlı olduğu aromatik halkanın protonlarının (H3, H5, H6 ve H7), **3(a-h)** bileşiğindeki aromatik halkanın protonlarına göre ppm değerlerindeki azalmadan

dolayı yukarı alanda rezonansa gelmiştir. Bu durum, mezomerik etkiyle hidroksil grubunun metoksi grubuna göre halkanın elektron yoğunluğunu arttırdığını göstermektedir (Çizelge 4.4).

**3(a-h)** bileşiklerinin  $^{13}\text{C}$ -APT NMR spektrumlarındaki kimyasal kayma değerleri incelendiğinde, bu türevlerin eldesinde kullanılan 3,4-dimetoksibenzaldehit'in karbonil karbonuna ( $\text{C}=\text{O}$ ) ait pikin gözlenmemesi,  $\text{CH}_3\text{O}$  karbonlarının sırasıyla 55,99-55,16 ppm (**a**) ve 56,19-55,04 ppm (**b**) aralığında, (C1) karbonlarının 151,89-149,03 ppm ve (C2) karbonlarının 151,55-148,57 ppm aralığında gözlenmesi ve CN karbonlarının 119,14-118,69 ppm aralığında rezonansa gelmesi ve olefinik C7 pikinin 145,18-141,08 ppm aralığında görülmesi de literatür değerleriyle uyumlu olarak bileşiğin oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca elde edilen bileşiklerdeki karbon sayıları ile spektrumdaki karbon sinyal sayısının uyum içinde olması bileşiklerin oluştuğunu göstermiştir (Çizelge 4.5).

Metoksi gruplarının demetilasyon ile hidroksi gruplarına dönüşmesi sonucu elde edilen dihidroksi sübstitüe fenilakrilonitril **4(a-h)** bileşiklerinin  $^{13}\text{C}$ -APT-NMR spektrumlarına ait kimyasal kayma değerleri incelendiğinde, **3(a-h)** bileşiklerinde gözlenen metoksi karbonlarının **4(a-h)** bileşiklerinde gözlenmemesi yapının oluştuğunu gösteren en büyük kanıttır. Demetilasyon sonrası (C1) 149,91-148,56 ppm ve (C2) 146,02-145,85 ppm'e, nitril karbonlarının da 123,53-118,70 ppm aralığına kayarak rezonansa gelmesi de yapıların oluştuğunu desteklemektedir. Bu durum  $^1\text{H}$ -NMR verileri ile de uyum halindedir. Ayrıca elde edilen bileşiklerdeki karbon sayıları ile spektrumdaki karbon sinyal sayısının uyum içinde olması bileşiklerin oluştuğunu göstermiştir (Çizelge 4.5).

**3(d, e ve f)** kristallerinin sırasıyla monoklinik P21/c, P21/n ve P21/c uzay gruplarına ait aynı yapıda olduğu tespit edilmiştir. **3e** ve **3f** moleküllerindeki, aril ve dimetoksifenil birimleri arasındaki dihedral açıların sırasıyla  $41,68(10)^\circ$ ,  $23,53(9)^\circ$  olarak tespit edilmesi bu türevlerin bükülmüş bir konformasyona sahip olduğunu, **3d** molekülünde ise aynı birimler arasındaki dihedral açının  $6,90(9)^\circ$  olması bu molekülün neredeyse düzlemsel bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Moleküllerdeki siyano grupları ile molekül düzlemleri arasında dihedral açıları sırasıyla **3d** için  $6,57(7)^\circ$ , **3e** için  $9,52(5)^\circ$  ve **3f** için  $4,02(7)^\circ$  olarak tespit edilmesi siyano grubunun düzlemselliğe katkı sağladığını ortaya koymaktadır.

Bu bileşiklerin birim hücre yapıları, aromatik halkalar arasındaki  $\pi$ - $\pi$  etkileşimleri, klasik olmayan hidrojen bağları,  $\text{C}-\text{H} \cdots \pi$  etkileşimleri ve Van der Waals etkileşimleri ile meydana gelmiştir. Molekül iskeletinin terminal tarafına bağlanan farklı sübstitüentler nedeniyle, moleküllerin geometrik detayları farklı bulunmuştur ve bu da her molekülün katı fazında farklı foto fiziksel özellikler sergileyebileceğini göstermektedir. 3,4-dimetoksi sübstitüe fenilakrilonitril türevlerinin diyot, fotodiyot, güneş pili, OLED, akıllı organik opto-elektronik malzemeler, organik ince film transistörleri (TFTs), organik solar sell, fotovoltaiik cihazlar ve yarı iletken cihazlar alanlarında kullanılabilme potansiyeline sahip olabileceğini düşündürmektedir.

## Öneriler

Bu tez kapsamında 8 adet dimetoksi sübstitüe fenilakrilonitril, 8 adet dihidroksi sübstitüe fenilakrilonitril bileşikleri sentezlenmiş ve yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır.

Elde edilen akrilonitril bileşiklerinin antikanser, antibakteriyel gibi biyolojik özelliklerinin incelenmesi faydalı olabilir. Ayrıca, bu akrilonitril bileşiklerinin optik özelliklerinin incelenmesi, özellikle diyot, fotodiyot ve güneş pilleri üretimi için yeni malzeme tasarımlarının yapılmasına olanak sağlayabilir.

Tek kristali elde edilebilen türevler için X-ray çalışması ve DFT hesaplamaları yapılarak bileşiklerdeki yapısal etkileşimler ve morfolojik özellikler hakkında daha ayrıntılı bilgi sağlanabilir. Bu çalışmalar, literatüre yeni bir bakış açısı kazandırarak, bu tür bileşiklerin tasarımında kullanılan yöntemleri ve potansiyel uygulamaları derinleştirebilir.

Bu öneriler, elde edilen bileşiklerin daha geniş uygulama alanında kullanılabilirliğini ve potansiyellerini keşfetmek için önemli adımlar atılmasına katkı sağlayacaktır.

## 6. KAYNAKLAR

- Alam, M. S., Nam, Y. J. and Lee, D. U. 2013. Synthesis and evaluation of (Z)-2, 3-diphenylacrylonitrile analogs as anti-cancer and anti-microbial agents. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 69: 790-797.
- Appaturi, J. N., Ratti, R., Phoon, B. L., Batagarawa, S. M., Din, I. U., Selvaraj, M. and Ramalingam, R. J. 2021. A review of the recent progress on heterogeneous catalysts for Knoevenagel condensation. *Dalton Transactions*, 50(13): 4445-4469.
- Basaran, I., Sinan, S., Cakir, U., Bulut, M., Arslan, O. ve Ozensoy, O. 2008. In vitro inhibition of cytosolic carbonic anhydrases I and II by some new dihydroxycoumarin compounds. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 23(1): 32-36.
- Brazdil, J. F. 2000. Acrylonitrile. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*.
- Brooks, P. R., Wirtz, M. C., Vetelino, M. G., Rescek, D. M., Woodworth, G. F., Morgan, B. P. and Coe, J. W. 1999. Boron trichloride/tetra-n-butylammonium iodide: a mild, selective combination reagent for the cleavage of primary alkyl aryl ethers. *The Journal of Organic Chemistry*, 64(26): 9719-9721.
- Buu-Hoi, N. P., Saint-Ruf, G. and Lobert, B. 1969. Oxygen heterocycles. Part XIV. Hydroxylated 3-aryl-and 3-pyridyl-coumarins. *Journal of the Chemical Society C: Organic*, (16): 2069-2070.
- Campisciano, V., Giacalone, F. and Gruttadauria, M. 2022. Is a catalyst always needed the case of the knoevenagel reaction with malononitrile. *ChemCatChem*, 14(18): e202200696.
- Cespi, D., Passarini, F., Neri, E., Vassura, I., Ciacchi, L. and Cavani, F. 2014. Life Cycle Assessment comparison of two ways for acrylonitrile production: the SOHIO process and an alternative route using propane. *Journal of Cleaner Production*, 69: 17-25.
- Charde, M., Shukla, A., Bukhariya, V., Mehta, J. and Chakole, R. 2012. A review on: a significance of microwave assist technique in green chemistry. *Int J Phytopharm*, 2(2): 39-50.
- Di Mola, A., Palombi, L. and Massa, A. 2012. Active methylene compounds in the synthesis of 3-substituted isobenzofuranones, isoindolinones and related compounds. *Current Organic Chemistry*, 16(19): 2302-2320.
- Doohan, R. A., Hannan, J. J. and Geraghty, N. W. 2006. The photomediated reaction of alkynes with cycloalkanes. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 4(5): 942-952.
- Ebitani, K. 2014. 2.14 Other Condensation Reactions (Knoevenagel, Perkin, Darzens).
- Eren, B. ve Solmaz, Y. 2018. Organik sentezlerde ve biyolojik sistemlerde mikrodalga etki. *Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 5(1): 31-40.
- Ferguson, J. D. 2003. Focused™ microwave instrumentation from CEM corporation. *Molecular Diversity*, 7: 281-286.

- Fleming, F. F. and Shook, B. C. 2002. Unsaturated nitriles: stereoselective MgO eliminations. *The Journal of Organic Chemistry*, 67(11): 3668-3672.
- Fleming, F. F., Gudipati, V. and Steward, O. W. 2003. Alkynenitriles: stereoselective chelation controlled conjugate addition–alkylations. *Tetrahedron*, 59(29): 5585-5593.
- Gaba, M. and Dhingra, N. 2011. Microwave chemistry: general features and applications. *Ind J Pharm Edu Res*, 45(2): 175-183.
- Gao, D. W., Vinogradova, E. V., Nimmagadda, S. K., Medina, J. M., Xiao, Y., Suciu, R. M. and Engle, K. M. 2018. Direct access to versatile electrophiles via catalytic oxidative cyanation of alkenes. *Journal of the American Chemical Society*, 140(26): 8069-8073.
- Gedye, R., Smith, F., Westaway, K., Ali, H., Baldisera, L., Laberge, L. and Rousell, J. 1986. The use of microwave ovens for rapid organic synthesis. *Tetrahedron letters*, 27(3): 279-282.
- Giguere, R. J., Bray, T. L., Duncan, S. M. and Majetich, G. 1986. Application of commercial microwave ovens to organic synthesis. *Tetrahedron letters*, 27(41): 4945-4948.
- Grasselli, R. K. and Trifirò, F. 2016. Acrylonitrile from biomass: still far from being a sustainable process. *Topics in Catalysis*, 59: 1651-1658.
- Guerrero-Pérez, M. O. and Bañares, M. A. 2008. New reaction: conversion of glycerol into acrylonitrile. *ChemSusChem: Chemistry & Sustainability Energy & Materials*, 1(6): 511-513.
- Guerra, G. N., Neto, G. J. M., Alves, R. M. and Pontes, L. A. 2023. Conceptual process and surrogate optimization of acrylonitrile production from glycerol via green propylene. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 1-10.
- Guillot, R., Loupy, A., Meddour, A., Pellet, M. and Petit, A. 2005. Solvent-free condensation of arylacetoneitrile with aldehydes. *Tetrahedron*, 61(42): 10129-10137.
- Güvendik, G. ve Boşgelmez, İ. 2000. Acrylonitrile. *Journal of Faculty of Pharmacy of Ankara University*, 29(1): 31-58.
- Heravi, M. M., Janati, F. and Zadsirjan, V. 2020. Applications of Knoevenagel condensation reaction in the total synthesis of natural products. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 151: 439-482.
- Hopper, J. R., Yaws, C. L., Ho, T. C. and Vichailak, M. 1993. Waste minimization by process modification. *Waste management*, 13(1): 3-14.
- Jafari, A. A., Mahmoudi, H. and Mirjalili, B. F. 2011. Tungstophosphoric acid supported on silica gel (H<sub>3</sub> PW<sub>12</sub> O<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub>) as an eco-friendly, reusable and heterogeneous catalyst for the synthesis of pyrroles in solution or under solvent-free microwave irradiation. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 8: 851-856.
- Johari, S., Johan, M. R. and Khaligh, N. G. 2024. How Important is the Metal-free Catalytic Knoevenagel Reaction in Medicinal Chemistry? An Updated Review. *Current Medicinal Chemistry*, 31(27): 4286-4311.

- Kappe, C. O. 2004. Controlled microwave heating in modern organic synthesis. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(46): 6250-6284.
- Katre, S. D. 2024. Microwaves in Organic Synthetic Chemistry-A Greener Approach to Environmental Protection: An Overview: 68-80.
- Kirman, C. R., Sweeney, L. M., Gargas, M. L., Strother, D. E., Collins, J. J. and Deskin, R. 2008. Derivation of noncancer reference values for acrylonitrile. *Risk Analysis: An International Journal*, 28(5): 1375-1394.
- Kranjc, K. and Kocevar, M. 2010. Microwave-assisted organic synthesis: General considerations and transformations of heterocyclic compounds. *Current Organic Chemistry*, 14(10): 1050-1074.
- Kornicka, A., Gzella, K., Garbacz, K., Jarosiewicz, M., Gdaniec, M., Fedorowicz, J. and Ordyszewska, A. 2023. Indole-Acrylonitrile Derivatives as Potential Antitumor and Antimicrobial Agents—Synthesis, In Vitro and In Silico Studies. *Pharmaceuticals*, 16(7): 918.
- Kumar, A., Kuang, Y., Liang, Z. and Sun, X. 2020. Microwave chemistry, recent advancements, and eco-friendly microwave-assisted synthesis of nanoarchitectures and their applications: a review. *Materials Today Nano*, 11: 100076.
- Lee, K. S. and Kim, K. D. 2010. A convenient and efficient method for demethylation of aryl methyl ethers with magnesium iodide in ionic liquid. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 31(12): 3842-3843.
- Léonard, A., Gerber, G. B., Stecca, C., Rueff, J., Borba, H., Farmer, P. B. and Kalina, I. 1999. Mutagenicity, carcinogenicity, and teratogenicity of acrylonitrile. *Mutation Research/Reviews in Mutation Research*, 436(3): 263-283.
- Lidström, P., Tierney, J., Wathey, B. and Westman, J. 2001. Microwave assisted organic synthesis-a review. *Tetrahedron*, 57(45): 9225-9283.
- López-García, J., Primc, G., Junkar, I., Lehocký, M. and Mozetič, M. 2015. On the hydrophilicity and water resistance effect of styrene-acrylonitrile copolymer treated by CF<sub>4</sub> and O<sub>2</sub> plasmas. *Plasma Processes and Polymers*, 12(10): 1075-1084.
- Luna, A., Mó, O., Yáñez, M., Gal, J. F., Maria, P. C., & Guillemin, J. C. (2006). Gas-Phase Protonation and Deprotonation of Acrylonitrile Derivatives N≡C-CH=CH-X (X= CH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>, PH<sub>2</sub>, SiH<sub>3</sub>). *Chemistry—A European Journal*, 12(36): 9254-9261.
- MacGregor, J. H. 1951. The Reaction of Acrylonitrile with Macromolecular Hydroxy Substances I—A General Survey of the Reaction. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 67(2): 66-73.
- Mack, D., Schätzle, S., Traa, Y. and Klemm, E. 2019. Synthesis of acrylonitrile from renewable lactic acid. *ChemSusChem*, 12(8): 1653-1663.
- McDowel, S. A. and Arthurs, V. C. 2022. A comparative computational study of binary complexes of the structural isomers, propargylimine and acrylonitrile, with small molecules in the interstellar medium (ism). *Computational and Theoretical Chemistry*, 1215: 113827.

- McKeen, L. W. 2016. *Fatigue and tribological properties of plastics and elastomers*. William Andrew, 65-69.
- Mirkin, D. B. 2015. The special case of acrylonitrile ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$ ). *Toxicology of Cyanides and Cyanogens: Experimental, applied and clinical aspects*: 181-194.
- Mondal, A. and Mukhopadhyay, C. 2024. Solvent-free microwave reactions towards significant organic transformations: A green approach. *Tetrahedron Green Chem*, 4: 100054.
- Nadaf, A. A., Bulbule, S. R., Yaseen, M., Najare, M. S., Mantur, S. and Khazi, I. A. M. 2021. Synthesis of 1, 2-Disubstituted Imidazole Derivatives as Potent Inhibitors of Mycobacterium tuberculosis and Their In Silico Studies. *ChemistrySelect*, 6(1): 9-15.
- Nanda, A., Kaur, N., Kaur, M., Husain, F. M., Han, H., Bhowmik, P. K., & Sohal, H. S. 2024. Synthesis and Antimicrobial Activity of (E)-1-Aryl-2-(1H-tetrazol-5-yl) acrylonitrile Derivatives via  $[3+ 2]$  Cycloaddition Reaction Using Reusable Heterogeneous Nanocatalyst under Microwave Irradiation. *Molecules*, 29(18): 4339.
- Nayak, J., Devi, C. and Vidyapeeth, L. 2016. Microwave assisted synthesis: a green chemistry approach. *Int. Res. J. Pharm. Appl. Sci*, 3(5): 278-285.
- Neal, B. H., Collins, J. J., Strother, D. E. and Lamb, J. C. 2009. Weight-of-the-evidence review of acrylonitrile reproductive and developmental toxicity studies. *Critical reviews in toxicology*, 39(7): 589-612.
- Nerkar, A. G., Pawale, D., Ghante, M. R. and Sawant, S. D. 2013. Microwave assisted organic synthesis of some traditional and named reactions: a practical approach of green chemistry. *Int J Pharm Pharm Sci*, 5(3): 564-566.
- Oh, C. K., Oh, M. C. and Kim, S. H. 2004. The depletion of sodium nitrite by lactic acid bacteria isolated from kimchi. *Journal of Medicinal Food*, 7(1): 38-44.
- Oussaid, A. and Loupy, A. 1997. Selective Oxidation of Arenes in Dry Media under FocusedMicrowaves. *Journal of Chemical Research, Synopses*, (9): 342-343.
- Özen, F., Tekin, S., Koran, K., Sandal, S. ve Görgülü, A. O. 2016. Synthesis, structural characterization, and in vitro anti-cancer activities of new phenylacrylonitrile derivatives. *Applied Biological Chemistry*, 59(2): 239-248.
- Özen, F., Tekin, S., Koran, K., Sandal, S. and Görgülü, A. O. 2016. Synthesis of 2-(2, 3, 4-trimethoxyphenyl)-1-(substituted-phenyl) acrylonitriles: in vitro anticancer activity against MCF-7, PC-3 and A2780 cancer cell lines. *Research on Chemical Intermediates*, 42: 7793-7805.
- Parveen, M., Malla, A. M., Alam, M., Ahmad, M. and Rather, S. R. 2014. Stereoselective synthesis of Z-acrylonitrile derivatives: catalytic and acetylcholinesterase inhibition studies. *New Journal of Chemistry*, 38(4): 1655-1667.
- Pérez-Gutiérrez, E., Percino, M. J., Chapela, V. M., Cerón, M., Maldonado, J. L. and Ramos-Ortiz, G. 2011. Synthesis, characterization and photophysical properties of pyridine-carbazole acrylonitrile derivatives. *Materials*, 4(3): 562-574.

- Ren, Z., Cao, W., Tong, W. and Jing, X. 2002. Knoevenagel condensation of aldehydes with cyclic active methylene compounds in water. *Synthetic communications*, 32(13): 1947-1952.
- Rezaie, F., Pirouzfard, V. and Alihosseini, A. 2020. Technical and economic analysis of acrylonitrile production from polypropylene. *Thermal Science and Engineering Progress*, 16: 100463.
- Saha, D., Adak, L., Mukherjee, M. and Ranu, B. C. 2012. Hydroxyapatite-supported Cu (i)-catalysed cyanation of styrenyl bromides with K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]: an easy access to cinnamonitriles. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 10(5): 952-957.
- Sakakibara, Y., Enami, H., Ogawa, H., Fujimoto, S., Kato, H., Kunitake, K. and Sakai, M. 1995. The Cyanation of Vinyl Halides with Alkali Cyanides Catalyzed by Nickel (0)-Phosphine Complexes Generated In Situ: Synthetic and Stereochemical Aspects. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 68(11): 3137-3143.
- Schmid, C. R., Beck, C. A., Cronin, J. S. and Staszak, M. A. (2004). Demethylation of 4-methoxyphenylbutyric acid using molten pyridinium hydrochloride on multikilogram scale. *Organic process research & development*, 8(4): 670-673.
- Shah, J. J. and Mohanraj, K. 2014. Comparison of conventional and microwave-assisted synthesis of benzotriazole derivatives. *Indian journal of pharmaceutical sciences*, 76(1): 46.
- Shiao, M. J., Ku, W. S. and Hwu, J. R. 1993. Demethylation Of Methoxypyridines With Sodium Trimethnsilanethiolate. *Heterocycles*, 36(2): 323.
- Shinkre, B. A., Nadkarni, D. H., Owens, S. B., Gray, G. M. and Velu, S. E. 2008. Synthesis of E Isomer and Crystal Structures of E and Z Isomers of 3-(2, 5-Dimethoxyphenyl)-2-(4-methoxyphenyl) acrylonitrile. *Journal of Chemical Crystallography*, 38; 205-209.
- Stec, J. and Witola, W. H. 2023. Alternatives to piperidine in Knoevenagel condensation of 2-cyanoacetamide with benzaldehydes. *Results in Chemistry*, 6: 101212.
- Strauss, C. R. and Trainor, R. W. 1995. Developments in microwave-assisted organic chemistry. *Australian Journal of Chemistry*, 48(10): 1665-1692.
- Stuerga, D. 2006. Microwave-material interactions and dielectric properties, key ingredients for mastery of chemical microwave processes. *Microwaves in organic synthesis*: 1-61.
- Surati, M. A., Jauhari, S. and Desai, K. R. 2012. A brief review: Microwave assisted organic reaction. *Archives of Applied Science Research*, 4(1): 645-661.
- Tammisetti, R. D., Kosilkin, I. V., Guzei, I. A., Khrustalev, V. N., Dalton, L. and Timofeeva, T. V. 2018. Z/E-Isomerism of 3-[4-(dimethylamino) phenyl]-2-(2, 4, 6-tribromophenyl) acrylonitrile: crystal structures and secondary intermolecular interactions. *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*, 74(1): 69-74.
- Tanikubo, H., Matsuo, T. and Hayashi, S. 2024. Light-induced EZ isomerization of anthracene-appended p-methoxyphenyl acrylonitrile giving fluorescent crystals. *Journal of Crystal Growth*, 631: 127595.

- Thompson, D. E. and Petrikovics, I. 2015. Physicochemical properties, synthesis, applications, and transport. *Toxicology of Cyanides and Cyanogens: Experimental, applied and clinical aspects*: 41-53.
- Tietze, L. F. and Beifuss, U. 1992. The knoevenagel reaction. *Comprehensive organic synthesis*, 2: 341-394.
- Tokala, R., Bora, D. and Shankaraiah, N. 2022. Contribution of Knoevenagel condensation products toward the development of anticancer agents: An updated review. *ChemMedChem*, 17(8): e202100736.
- Turku, I., Kasala, S. and Kärki, T. 2018. Characterization of Feedstock Filament Extruded from Secondary Sources of PS, ABS and PVC.
- Unsal Tan, O. ve Zengin, M. 2022. Insights into the chemistry and therapeutic potential of acrylonitrile derivatives. *Archiv der Pharmazie*, 355(3): 2100383.
- Van, P. T. B., Huy, L. T., Thuy, N. T. B., Nga, V. T., Tam, L. M., Phuong, H. and Hao, H. M. 2023. Solvent-free, microwave-assisted, solid-catalyzed synthesis and  $\alpha$ -Glucosidase inhibition of chalcones. *Vietnam Journal of Chemistry*, 61(3): 325-332.
- Van Beurden, K., De Koning, S., Molendijk, D. and Van Schijndel, J. 2020. The Knoevenagel reaction: a review of the unfinished treasure map to forming carbon-carbon bonds. *Green chemistry letters and reviews*, 13(4): 349-364.
- Van Schijndel, J., Canalle, L. A., Molendijk, D. and Meuldijk, J. 2017. The green Knoevenagel condensation: solvent-free condensation of benzaldehydes. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 10(4): 404-411.
- Wang, X. and Studer, A. 2018. Metal-Free Direct C-H Cyanation of Alkenes. *Angewandte Chemie*, 130(36): 11966-11970.
- Yadav, J. S., Reddy, B. V. S., Basak, A. K., Visali, B., Narsaiah, A. V. and Nagaiah, K. 2004. Phosphane-catalyzed Knoevenagel condensation: A facile synthesis of  $\alpha$ -cyanoacrylates and  $\alpha$ -cyanoacrylonitriles. *European Journal of Organic Chemistry*, 2004(3): 546-551.
- Yamabe, S. and Yamazaki, S. 2011. Is the neutral Knoevenagel reaction initiated by the carbanion formation? *Journal of Physical Organic Chemistry*, 24(8): 663-671.
- Yan, Y., Xu, X., Jie, X., Cheng, J., Bai, R., Shuai, Q., Xie, Y. 2018. Selective and facile synthesis of  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated nitriles and amides with N-hydroxyphthalimide as the nitrogen source. *Tetrahedron Letters*, 59(29): 2793-2796.
- Ye, F., Chen, J. and Ritter, T. 2017. Rh-catalyzed anti-markovnikov hydrocyanation of terminal alkynes. *Journal of the American Chemical Society*, 139(21): 7184-7187.
- Zhang, J., Hu, W., Li, Y., Savoy, A., Sun, J., Chi, T. Y. and Wang, Y. 2023. Advances in the catalytic production of acrylonitrile. *Chem Catalysis*.
- Zhang, X., Xie, X. and Liu, Y. 2018. Nickel-catalyzed highly regioselective hydrocyanation of terminal alkynes with  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  using water as the hydrogen source. *Journal of the American Chemical Society*, 140(24): 7385-7389.
- Zhao, J. and Yan, W. 2011. Microwave-assisted inorganic syntheses. *In Modern Inorganic Synthetic Chemistry*, Elsevier 173-195.

Zuo, L., Yao, S., Wang, W. And Duan, W. 2008. An efficient method for demethylation of aryl methyl ethers. Tetrahedron Letters, 49(25): 4054-4056.



## ÖZGEÇMİŞ

**ELİF HÜR**

### ÖĞRENİM BİLGİLERİ

|               |                                                       |
|---------------|-------------------------------------------------------|
| Yüksek Lisans | Akdeniz Üniversitesi                                  |
| 2021-2025     | Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Antalya |
| Lisans        | Akdeniz Üniversitesi                                  |
| 2017-2021     | Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Antalya                  |

### ESERLER

#### Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler

1. L. Babalı Özen, G. Yakalı, M. B. Çoban , F. Özen, E. Hür, G. Turgut Cin "Integration of X-ray crystallography, density functional theory (DFT), and photophysical studies to understand aggregation-induced enhanced emission (AIEE) in dimethoxy acrylonitrile derivatives with donor-acceptor and donor-donor structures", J of Molecular Structure, 1331 (2025) 141451.