

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BENZOFURAN SÜBSTİTÜE KALKONLARIN SENTEZİ

MEHMET TAŞKIN

KİMYA ANABİLİM DALI

2016

T.C.
ADİYAMAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BENZOFURAN SÜBSTİTÜE KALKONLARIN SENTEZİ

Mehmet TAŞKIN
Yüksek Lisans Tezi
Kimya Anabilim Dalı

Bu tez 01/09/ 2016 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

.....
Doç. Dr. Cumhuri KIRILMIŞ
BAŞKAN (DANIŞMAN)

.....
Yrd. Doç. Dr. M. Fatih COŞKUN

.....
Yrd. Doç. Dr. Hasan KARADAĞ

Enstitü Müdürü
Prof. Dr. Ramazan GÜRBÜZ

Bu çalışma Adıyaman Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir.

Proje No: FEFYL/2013-0011

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BENZOFURAN SÜBSTİTÜE KALKONLARIN SENTEZİ

Mehmet TAŞKIN

Adıyaman Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü,
Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Cumhur KIRILMIŞ
Yıl: 2016 Sayfa Sayısı: 54

Jüri : Doç. Dr. Cumhur KIRILMIŞ
: Yrd. Doç. Dr. Fatih COŞKUN
: Yrd. Doç. Dr. Hasan KARADAĞ

Bu çalışmada yeni benzofuran sübstitüe kalkonlar, 3-amino-2-asetil benzofuran'ın farklı benzaltehit türevleri ile reaksiyonu suretiyle sentezlendiler.

Sentezlenen tüm bileşiklerin yapı analizleri FT-IR, ¹H-NMR, ve ¹³C-NMR spektroskopik teknikleriyle aydınlatıldı. Bu bileşiklerin erime noktaları ve elementel analiz değerleri de tayin edildi.

Anahtar Kelimeler: Kalkon, aminobenzofuran

ABSTRACT

MSc Thesis

SYNTHESIS OF BENZOFURAN SUBSTITUED CHALCONES

Mehmet TAŞKIN

Adiyaman University
Science - Technology Institute
Department of Chemistry

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Cumhuri KIRILMIS
Year: 2016, Number of Pages: 54

Jury : Assoc. Prof. Dr. Cumhuri KIRILMIŞ
: Asst. Prof. Dr. Fatih COŞKUN
: Asst. Prof. Dr. Hasan KARADAĞ

In this study, new benzofurane substituted chalcones were synthesized by reacting 3-amino-2-asetil benzofurane and different benzaldehyde derivatives.

The chemical structures of all the compounds were identified by FT-IR, ¹H-NMR and ¹³C-NMR spectroscopic techniques. Melting point and elemental analyses values of these compounds were also determined.

Key Words: Chalcone, aminobenzofurane

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın planlanması ve yürütülmesinde, çalışmalarım süresince bilgi ve tecrübesini benimle paylaşan, maddi ve manevi destek ve yardımlarını esirgemeyen, çok değerli danışman hocam Doç. Dr. Cumhuri KIRILMIŞ' a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım. Bilgi ve hoşgörülerinden yararlandığım Kimya Bölümü Öğretim Üyelerine teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca beni okutup büyüten, bugünlere beni getiren, hayatım boyunca her konuda desteklerini esirgemeyen çok değerli Annem ve Babam'a sonsuz teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Çalışmalarımda, FEFYL/2013-0011 nolu proje kapsamında finansal destek sağlayan Adıyaman Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi (ADYÜBAP) ve çalışanlarına teşekkür ederim.

Mehmet TAŞKIN

SAYFA

iv

3.2.8. 1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(4-nitro)fenil-propen-2-en-1-on'un sentezi	15
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	16
4.1. 3-Amino-2-asetilbenzofuran'ın spektral verileri	16
4.2. 1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(4-metil)fenil-propen-2-en-1-on'un spektral verileri	21
4.3. 1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(4-flor)fenil-propen-2-en-1-on'un spektral verileri	23
4.4. 1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(4-metoksi)fenil-propen-2-en-1-on'un spektral verileri	26
4.5. 1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(2-metil)fenil-propen-2-en-1-on'un spektral verileri	28
4.6. 1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(4-brom)fenil-propen-2-en-1-on'un spektral verileri	31
4.7. 1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(4-klor)fenil-propen-2-en-1-on'un spektral verileri	33
4.8. 1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(4-nitro)fenil-propen-2-en-1-on'un spektral verileri	36
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	39
KAYNAKLAR	41
ÖZGEÇMİŞ	44

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Claisen-Schmidt kondenzasyonu genel reaksiyon şeması.....	10
Şekil 2.2. Kalkon türevlerinin mikrodalga ile sentezi.....	10
Şekil 2.3. Kalkon türevlerinin doğal fosfat katkılı kataliz ile sentezi	10
Şekil 4.1. 3-Amino-2-asetilbenzofuran'ın FT-IR Spektrumu	16
Şekil 4.2. 3-Amino-2-asetilbenzofuran'ın CDCl ₃ çözücüsündeki ¹ H-NMR spektrumu.	16
Şekil 4.3. 3-Amino-2-asetilbenzofuran'ın CDCl ₃ çözücüsündeki ¹³ C-NMRspektrumu	17
Şekil 4.4. 3-Amino-2-asetilbenzofuran'ın DSC eğrisi	18
Şekil 4.5. 3-Amino-2-asetilbenzofuran'ın a) 500 X b) 1000X c) 5000X'de SEM görüntüleri	19
Şekil 4.6. 3-Amino-2-asetilbenzofuran'ın ORTEP diyagramları	20
Şekil 4.7. 1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(4-metil)fenil-propen-2-en-1-on'un FT-IR Spektrumu	21
Şekil 4.8. 1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(4-metil)fenil-propen-2-en-1-on'un CDCl ₃ çözücüsündeki ¹ H-NMR spektrumu.....	22
Şekil 4.9. 1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(4-metil)fenil-propen-2-en-1-on'un CDCl ₃ çözücüsündeki ¹³ C-NMR spektrumu	22
Şekil 4.10. 1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(4-metil)fenil-propen-2-en-1-on'un DSC eğrisi	23
Şekil 4.11. 1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(4-flor)fenil-propen-2-en-1-on'un FT-IR Spektrumu	23
Şekil 4.12. 1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(4-flor)fenil-propen-2-en-1-on'un CDCl ₃ çözücüsündeki ¹ H-NMR spektrumu.....	24
Şekil 4.13. 1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(4-flor)fenil-propen-2-en-1-on'un CDCl ₃ çözücüsündeki ¹ H-NMR spektrumu.....	25
Şekil 4.14. 1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(4-flor)fenil-propen-2-en-1-on'un DSC eğrisi	25
Şekil 4.15. 1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(4-metoksi)fenil-propen-2-en-1-on'un FT- IR Spektrumu	26
Şekil 4.16. 1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(4-metoksi)fenil-propen-2-en-1-on'un CDCl ₃ çözücüsündeki ¹ H-NMR spektrumu.....	27

Şekil 4.17. 1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(4-metoksi)fenil-propen-2-en-1-on'un	
CDCl ₃ çözücüsündeki ¹³ C-NMR spektrumu.....	27
Şekil 4.18. 1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(4-metoksi)fenil-propen-2-en-1-on'un	
DSC eğrisi	28
Şekil 4.19. 1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(2-metil)fenil-propen-2-en-1-on'un FT-IR	
spektrumu	28
Şekil 4.20. 1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(2-metil)fenil-propen-2-en-1-on'un CDCl ₃	
çözücüsündeki ¹ H-NMR spektrumu.....	29
Şekil 4.21. 1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(2-metil)fenil-propen-2-en-1-on'un CDCl ₃	
çözücüsündeki ¹³ C-NMR spektrumu	30
Şekil 4.22. 1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(2-metil)fenil-propen-2-en-1-on'un DSC	
eğrisi	30
Şekil 4.23. 1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(4-brom)fenil-propen-2-en-1-on'un FT-IR	
spektrumu	31
Şekil 4.24. 1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(4-brom)fenil-propen-2-en-1-on'un CDCl ₃	
çözücüsündeki ¹ H-NMR spektrumu.....	32
Şekil 4.25. 1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(4-brom)fenil-propen-2-en-1-on'un CDCl ₃	
çözücüsündeki ¹³ C-NMR spektrumu	32
Şekil 4.26. 1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(4-brom)fenil-propen-2-en-1-on'un DSC	
eğrisi	33
Şekil 4.27. 1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(4-klor)fenil-propen-2-en-1-on'un FT-IR	
spektrumu	33
Şekil 4.28. 1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(4-klor)fenil-propen-2-en-1-on'un CDCl ₃	
çözücüsündeki ¹ H-NMR spektrumu.....	34
Şekil 4.29. 1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(4-klor)fenil-propen-2-en-1-on'un CDCl ₃	
çözücüsündeki ¹³ C-NMR spektrumu	35
Şekil 4.30. 1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(4-klor)fenil-propen-2-en-1-on'un DSC	
eğrisi	35
Şekil 4.31. 1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(4-nitro)fenil-propen-2-en-1-on'un FT-IR	
spektrumu	36
Şekil 4.32. 1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(4-nitro)fenil-propen-2-en-1-on'un CDCl ₃	
çözücüsündeki ¹ H-NMR spektrumu.....	37

Şekil 4.33. 1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(4-nitro)fenil-propen-2-en-1-on'un CDCl ₃ çözücüsündeki ¹³ C-NMR spektrumu	37
Şekil 4.34. 1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(4-nitro)fenil-propen-2-en-1-on'un DSC eğrisi	38



1. GİRİŞ

Organik kimya 1850'li yıllara kadar canlı varlıklardan elde edilen bileşiklerin kimyası olarak tanımlanmış ve bu tanım 1900'li yıllara kadar kullanılmıştır. Ancak daha sonraki yıllarda yapılan çalışmalarda kimyacılar birçok yeni organik bileşiği laboratuvarında sentezlenmeyi başarmışlardır.

Organik kimyanın bütün alanlarında, özellikle de organik sentez bileşiklerde biyolojik aktiviteye sahip yeni polifonksiyonel bileşiklerin sentezi gün geçtikçe önem kazanmaktadır.

Bu bileşiklerin birçoğunun canlı varlıklarla bir bağlantısının olduğu tespit edildikten sonra çalışmalara ayrı bir yön vererek devam etmişlerdir.

Yapılarında heteroatom bulunduran halkalı bileşikler ve türevlerinin günümüzde hem tıp hem de ziraat alanında kullanıldığı bilinmektedir. Bu bileşiklerden biri olan benzofuran ve türevleri, birçok alanda hayatımızda yer almıştır.

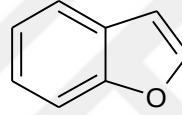
2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. 2-Asetilbenzofuranlar

2.1.1. Benzofuranlar hakkında genel bilgi

Benzofuran, aşağıdaki gibi, bir furan halkasıyla benzen çekirdeğinin birleşmesinden meydana gelmiştir. Bu bileşiğin diğer bir adı ise ‘kumaron’ dur. Furanın monobenzen türevleri 2,3-benzofuran ve 3,4-benzofurandır. Kumaron adı verilen 2,3-benzofuran (benzofuran), k.n. 170 °C olan bir sıvıdır, kararsızdır, kolay polimerleşir.

Kumarondan elde edilen sentetik reçine, yağlı boya katkı maddesi olarak kullanılabilir.



Benzofuran Halkası

Benzofuranlar sayısız uygulama alanları olan bisiklik halkalı yapılardır (Kamal ve ark. 2011). Yapay benzofuran türevleri, çok kullanılan ilaçların organik yapının çok büyük bir kısmında temel unsur olarak bulunmaktadır (Goudarshivannanavar ve ark., 2009) Birçok doğal üründe var olduğu bilinen benzofuran türevleri; psikolojik, farmakolojik ve toksik özelliklere sahip olup, sedatifler, kimyasal tarım ilaçları, hipnotik, tıbbi ilaçlar, kozmetik, antiinflamatuvar, antitümör ve optik parlaticılar olarak bir çok uygulama alanında yer almıştır (Kumar A. ve ark., 2006; Kamal ve ark., 2011).

Antibakteriyel, angiogenesis inhibitör özelliklerinin yanı sıra, antifungal aktiviteye sahip, kuvvetli biyolojik etkisi olan yapılardır (Ryu ve ark., 2010) ve son birkaç yıldır ilaç kimyası ve organik kimya alanında çok dikkat çekmektedir (Hranjec ve ark., 2013). Özellikle 2-sübstitue benzofuranların anti mikrobakteriyel özelliklerinden dolayı önemli bir ilgi artışı olmuştur (Telvekar ve ark., 2012).

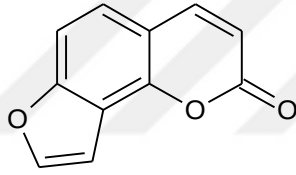
Bazı benzofuranlar, doğal olarak bulunmaktadır. Örneğin; 5-metoksi benzofuran anti-bakteriyel özelliklere sahip doğal benzofuranlardandır (Gilchrist 1985)

Benzofuran türevleri, kozmetik ve sentetik ilaç kullanımında geniş bir kullanım alanı bulmaktadır. Doğal benzofuranların çoğu, fizyolojik, farmakolojik ve toksik özelliklere sahiptir (Bogdal 2000).

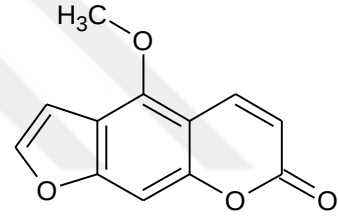
Benzofuranların geçmiş birkaç yıl içinde en önemli dikkat çeken özelliklerinden birisi de kemoterapi özellikler göstermeleridir (Khan 2005).

Çok iyi tanınmış bazı benzofuranlar amiodarone, angelicin xanthotoxin, bergapten, nodekenetin ve usnik asit bileşikleridir. Bu benzofuranlar Kardiyovasküler aktivite özelliğine sahiptirler. Amiodarone, kalp yetersizliği bulunan hastalarda atar damar sistemindeki ritimsizliğin tedavisinde kullanılır (Kırılmış 2008).

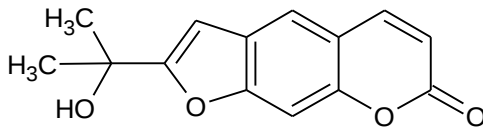
Usnik asit, gram-pozitif organizmaların çoğalmasını engeller ve Mycobacterium tuberculosis üzerinde inhibisyon etkisi gösterir. Bergapten, nodakenetin, xanthotoxin bazı deri hastalıklarının tedavisinde kullanılır.



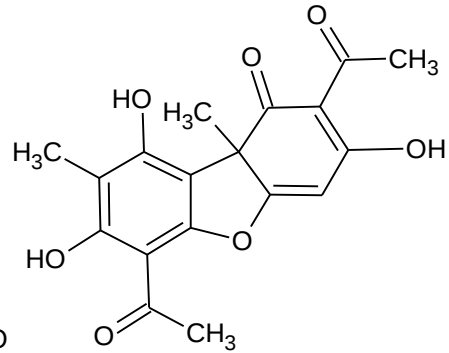
Angelicin



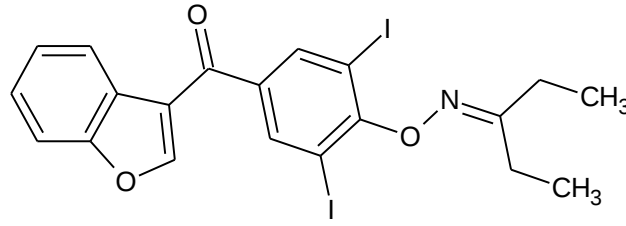
Bergapten



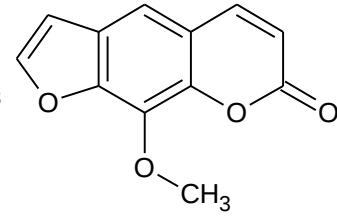
Nodakenetin



Usnik Asit

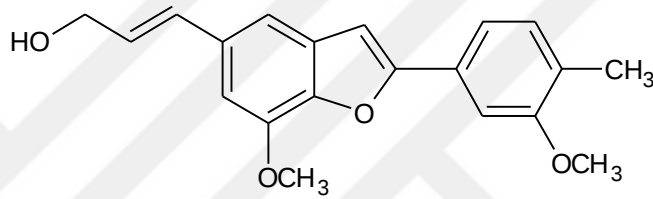


Amiodarone



Xanthotoxin

Ailanthoidol adlı benzofuran türevinin; virüslere etkili, iştah kesici, kanser koruyucu, böcek öldürücü, ateş düşürücü gibi önemli özelliklere sahip olduğu ortaya konulmuştur (Kao 2002).

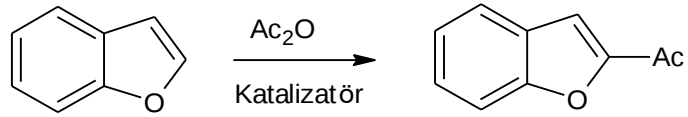


Bir başka benzofuran türevi olarak bilinen 2-nitro benzofuran Chagas hastalığının (tek hücrelilerin oluşturduğu bir uyku hastalık türü) tedavisinde kullanılmaktadır (Kinnamon 1998).

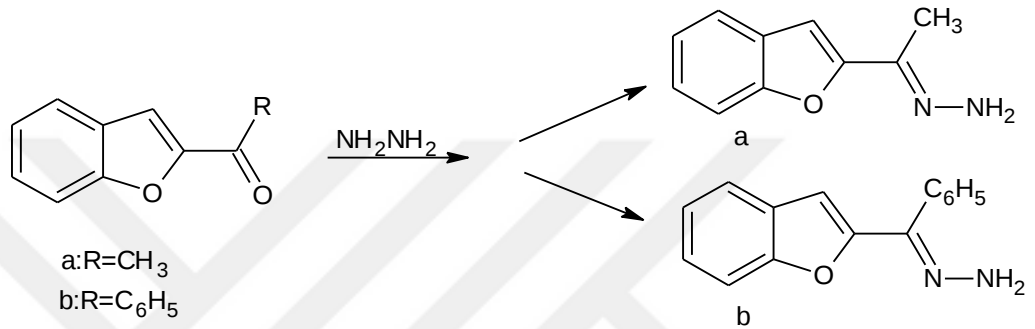
2.1.2. 2-Asetilbenzofuranlar

2-benzofuran metil keton olarak da bilinen 2-asetilbenzofuran, IUPAC sistemi kullanılarak (benzofuran-2-il)etonon olarak adlandırılmıştır. 2-asetilbenzofuran biyolojik olarak aktif bileşiklerin başlangıç malzemesi olarak başarılı bir şekilde kullanılmıştır. Benzofuran parçası tarafından gösterilen aktivitelerin geniş yelpazesinden dolayı, farklı konumlarda çeşitli değişkenler ile çeşitli bilinen benzofuranlar sentezlenmiştir. Ayrıca benzofuran türevlerinin tepkimeleri çalışılmış ve daha karışık değerli maddelerin sentezi için kullanılmıştır.

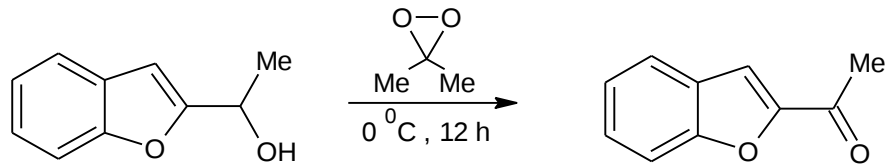
Buu-hoï, N.P. ve arkadaşları, benzofuran'ın Friedel-Craft Asetilasyonu temel yöntemiyle, fosforik asit varlığında asetik asitte asetik anhidrit ile benzofuranın muamelesi neticesinde birçok değerli bileşiklerin sentezi için faydalı bir ara ürün olan 2-asetilbenzofuran (2a) ara ürünü elde etmişlerdir (Buu-hoï, N.P. ve arkadaşları -1964).



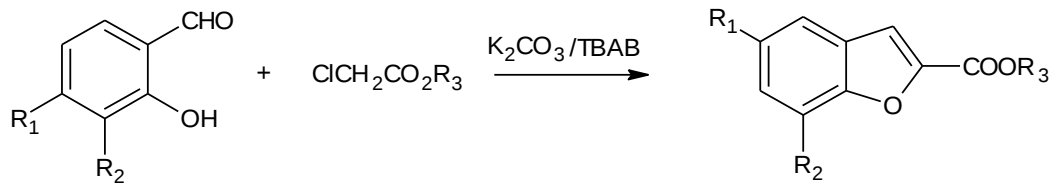
Gatta ve arkadaşları 2-asetil ve 2-benzoil-süstitüe 3-aminobenzofuran'ın hidrazin ile reaksiyonlarını incelemişlerdir (Gatta ve arkadaşları-1984).



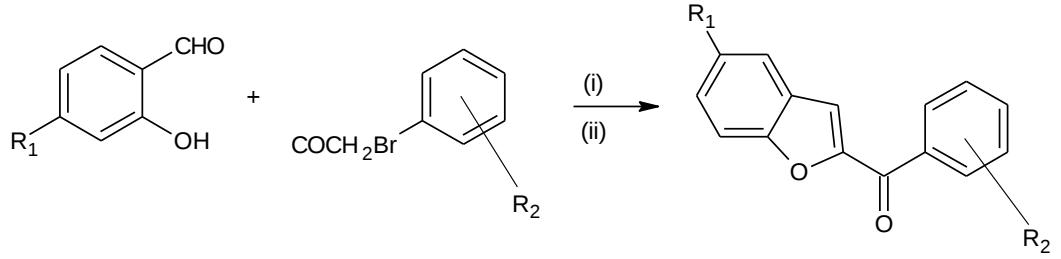
Adam, W. ve arkadaşları derece dimetildioksiran (üç mol eşdeğer) ile 1-(benzofuran-2-il)etanol oksidasyonu neticesinde %38 verimle asetik benzofuran elde etmişlerdir (Adam, W. ve arkadaşları-1994).



Mikrodalga destekli ve çözücüsüz gerçekleştirilen faz transfer katalitik reaksiyonlarına örnek olarak verilebilecek bir çalışmada Bogdal ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada salisilaldehit ve türevlerinin klorasetik asit esterleriyle kondenzasyonu sonucu benzo[b]furan türevleri sentezlenmiştir.



Vinh ve arkadaşları, 1-[(Benzofuran-2-il)fenilmetil]triazollerini sentezlemiş ve inhibitör aktivitelerini incelemişlerdir (Vinh ve arkadaşları-2001).

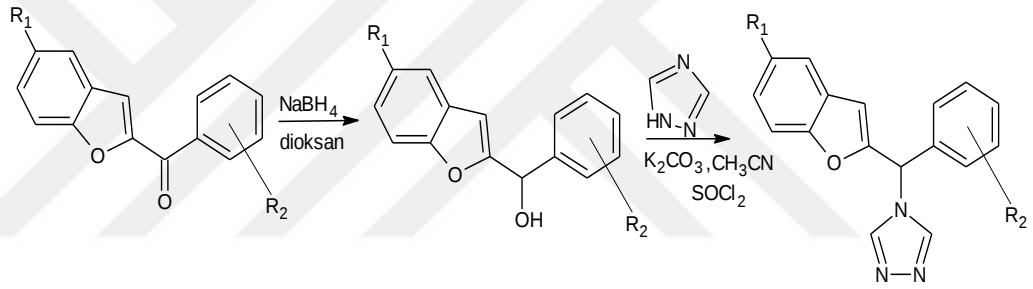


(i) : NaH, DMF, 24 saat

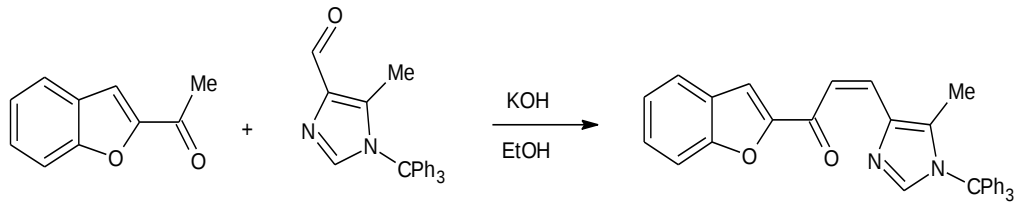
(ii) : NaOMe, 1 saat

R₁ : H, NO₂

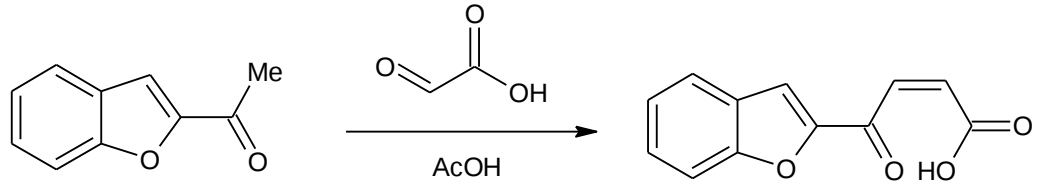
R₂ : H, 4-Cl, 4-F, 4-B



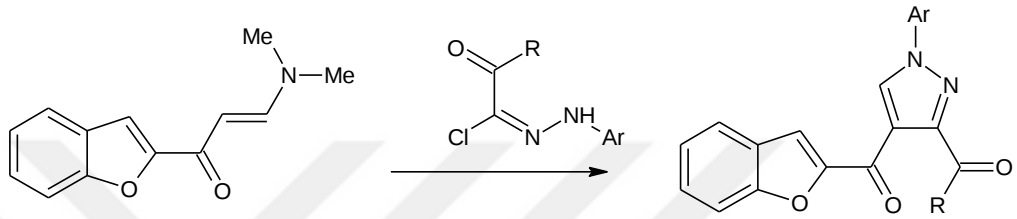
North ve Oxford gece boyunca etanolik potasyum hidroksit içerisinde 2a ile 5-metil-1-tritil-1H-imidazol-4-karbaldehid karıştırarak 1-(benzofuran-2-il)-3-(5-metil-1-tritil-1H-imidazol-4-il)prop-2-en-1-on sentezlemişlerdir (North ve Oxford-1988).



Bianchi ve Barzaghi asetik asit içerisinde glioksalik asit ile reaksiyonundan 4-(benzofuran-2-il)-4-oksobut-2-enoik asit sentezlemişlerdir (Bianchi ve Barzaghi-1985).

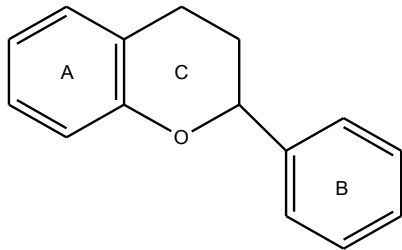


Abdelhamid ve arkadaşları ise 3-açıl-4-(1-benzofuran-2-ilkarbonil)pirazolleri hidrozonoil klorürler varlığında sentezlemişlerdir (Abdelhamid ve arkadaşları-1988).

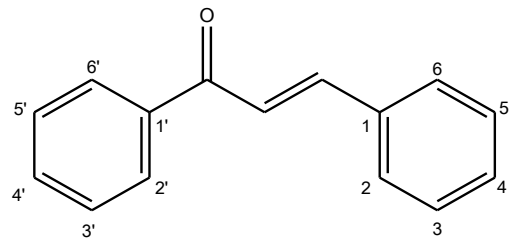


2.2. Kalkonlar

Hem doğal hem de sentetik olarak elde edilebilen kalkonlar, flavonoid ailesine üye bileşikler olup geniş bir biyolojik aktivite spektrumuna sahiptirler (Lunardi vd. 2003). Flavonoidler doğada bitkilerin bünyelerinde (yaprak, meyve, tohum, çiçek ve dallarında) bol miktarda bulunan ve biyolojik olarak aktivite gösterdikleri belirlenen bileşiklerdir. Kalkon türevleri flavonoidlerin heterosiklik C halkasına sahip olmayan üyelerinden biridir. Flavonoidlerin temel yapısındaki propan zinciri üzerinde α,β -doymamış karbonil grubunun bulunması yeni bir çift bağ ve keton grubunun yer alması ile kalkonlar oluşur. Bu durumda 1,3-diaril-2-propen-1-on yapısı içeren bütün bileşiklere kalkon diyebiliriz.

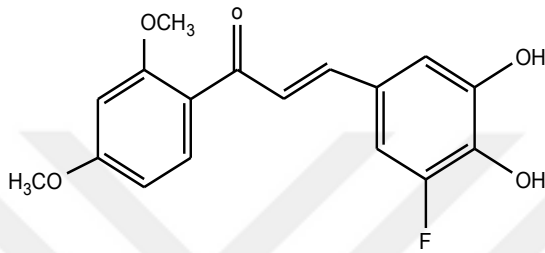


Flavonoid yapısı

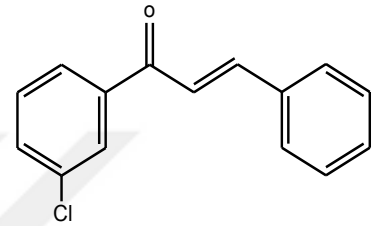


Kalkonun yapısı

Kalkonlar çeşitli şekillerde adlandırılabilir. Eğer kalkon ekini kullanarak adlandırsak; Kalkon yapısındaki iki halkadan keton gurubuna komşu olan guruba A simgesi ile gösterilir ve karbonlar numaralandırılırken üssü (') numaralar verilir. Diğer aromatik halkaya ise B simgesi verilir ve karbonlar numaralandırılırken normal numara verilir ve adlandırma yapılır (Gezegen 2006). Bu adlandırma şekline göre ve 1,3-diaril-2-propen-1-on olan bileşiklere kalkon denildiği için bir de bu şekle göre adlandırmaya aşağıdaki örnekleri verebiliriz.



5-floro-3,4-dihidroksi-2'-4'-dimetoksi kalkon



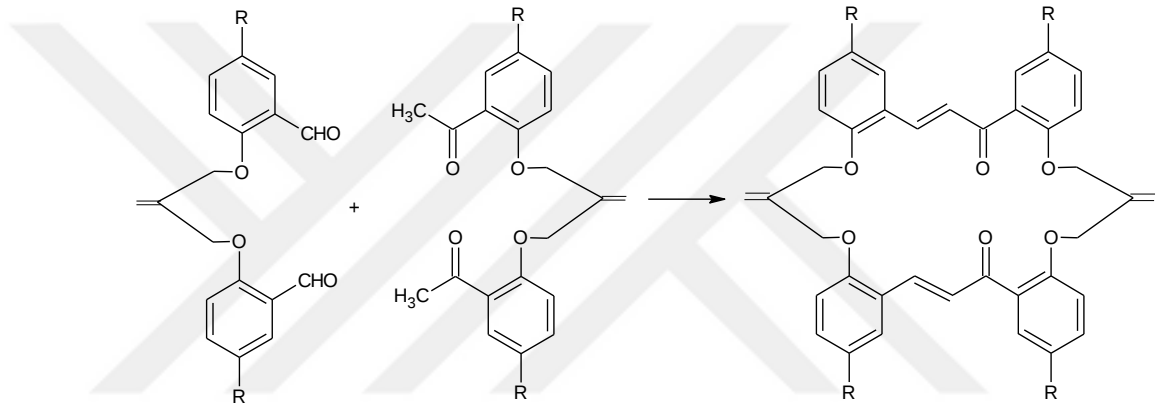
1-(3-klorofenil)-3-fenil-prop-2-en-1-on

Kalkon türevleri UV ışınını çok iyi geçirmelerinden ve iyi kristallenme özelliklerinden dolayı farkedilmişlerdir. Yapısında kalkon grubu içeren polimerler UV ışınlarına maruz kaldığı zaman çapraz bağlı polimerlere dönüşürler ve bu polimerler negatif fotorezist malzemeler olarak kullanılırlar. Ayrıca kalkon gruplu fonksiyonel polimerler iyi bir çözünürlüğe, film oluşturma yeteneğine, yüksek fotoduyarlılığa, fotokrosslink olduktan sonra çözücülere karşı dirence ve termal kararlılığa sahiptir (İndira 2002, Sarojini 2006).

Kalkon ve türevleri de fotofiziksel ve fotokimyasal davranışlarından dolayı organik ve tıp alanında büyük ölçüde dikkat çekmiştir. Kalkon halkası içeren çok sayıda doğal ve sentetik bileşiklerin görünür bölgede geniş bir floresans ve biyolojik aktiviteye sahip olduğu belirtilmiştir. Kalkon türevleri UV ve görünür bölgede güçlü floresans özelliğinden dolayı geniş bir uygulama alanına sahip olup ticari açıdan mavi ışık bölgesi olarak kullanılırlar. Kalkon türevlerine sahip metakrilat polimerlerinin 250-400nm aralığında iyi bir UV absorplayıcı olarak ticari potansiyele sahip olacağı tahmin edilmektedir.

Bogdal D. ve arkadaşları mikrodalga destekli ve çözücüsüz gerçekleştirilen faz transfer katalitik reaksiyonlarına örnek olarak verilebilecek bir çalışma yapmışlardır. (Bogdal D. ve arkadaşları-2000)

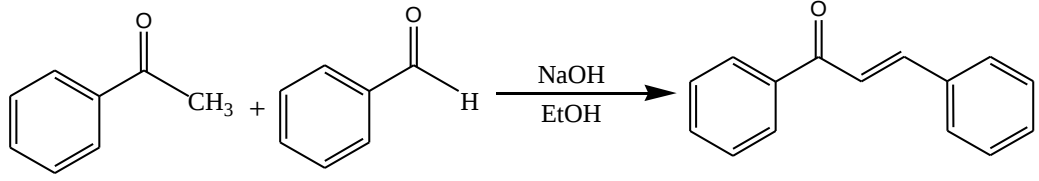
Maddali, L.N. ve arkadaşları Bis-Arilaldehit (1) ve bis-arilmetil keton (2)'un aldol reaksiyonu sonucu, merkezde izobutenil eter bağları bulunan ve kalkon yapısı içeren yeni büyük moleküller hazırlamışlardır. Makro halkalı yapılardaki kalkon kısmından dolayı bu bileşikler mükemmel bir uygulama potansiyeline sahiptir. Çünkü kalkonların foto fiziksel özellikleri çeşitli optik uygulamalar için kullanılmaktadır (Maddali, L.N. ve arkadaşları-2001)



K. Feng ve arkadaşları, metanolde 4-asetil asetanilit ve 4-asetamido benzaldehitin NaOH yanında kondenzasyonu sonucu iki kalkon izomeri sentezlemişlerdir ve ana zincirde bir kalkon kısmı içeren yeni foto duyarlı polimitleri hazırlamak için tetrakarboksilik dianhidritlerle birlikte monomer olarak kullanmışlardır (K. Feng ve arkadaşları-1998)

2.2.1. Kalkonların sentez yöntemleri

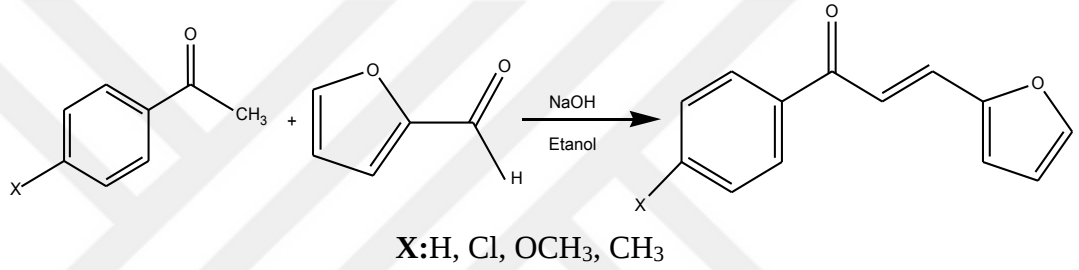
Kalkonların sentezinde en sık kullanılan yöntem, Claisen-Schmidt kondenzasyonudur. Bu yöntemin temeli bazik ortamda asetofenon ve benzaldehit türevlerinin etkileşmesine dayanır. Aldehit ve ketonun etanol veya metanol içerisinde çözülerek NaOH veya KOH gibi bir bazla etkileştirilmesiyle yapılan sentez şeması aşağıdaki gibi gösterilebilir.



Şekil 2.1. Claisen-Schmidt kondenzasyonu genel reaksiyon şeması

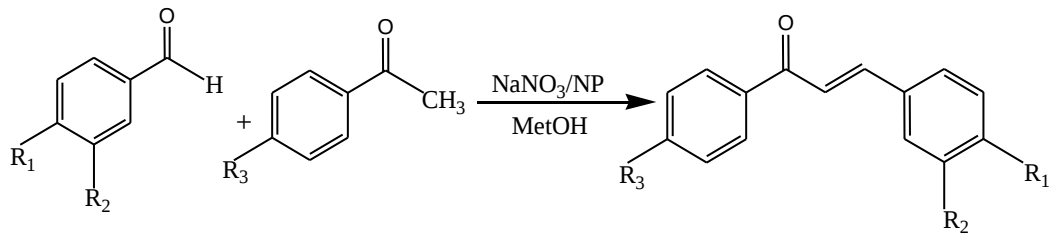
Literatürde kalkonların sentezi için farklı katalizörler ve yöntemler kullanılarak gerçekleştirilmiş sentezlerde bulunmaktadır.

Babu vd. (1997), Furaldehit ve asetofenonu kuru etenol içinde katalitik miktarda NaOH ile mikrodalga ışını (210 watt) altında % 88-95 verimlerle 2 dk gibi kısa sürede elde etmişlerdir. (Babu vd. 1997)



Şekil 2.2. Kalkon türevlerinin mikrodalga ile sentezi

Sebti ve arkadaşları. Yaptıkları iki çalışmadan ilkinde; astofenon ve benzaldehit türevlerini metanol içerisinde ve katalitik miktarda doğal fosfat katkılı $NaNO_3/NP$ ile etkileştirerek, ikincisinde ise doğal fosfat katkılı $LiNO_3/ NP$ ile etkileştirerek yeni bir yöntemle ve yüksek verimlerde kalkon türevlerini sentezlemişlerdir (Sebti vd. (2001).



Şekil 2.3. Kalkon türevlerinin doğal fosfat katkılı kataliz ile sentezi

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan araç ve gereçler

- IR spektrumları için Perkin Elmer Spectrum 100 model FT IR Spektrometre kullanıldı. Adıyaman Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Adıyaman.
- ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Bruker 300 Mhz Ultrashield TM NMR cihazları kullanıldı. İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi, Malatya.
- DSC ölçümleri için Perkin Elmer marka 8000 model Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) kullanıldı. Adıyaman Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı, Adıyaman.
- Elementel analiz ölçümleri için, Adıyaman Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Elementel analiz cihazı kullanıldı, Adıyaman.
- Kurutma işlemi için Elektro-Mag M 50 model Etüv.
- Tartımlar için Elektronik Terazı: Precisa XB 220A
- Isıtma için: su banyoları, ısıtıcı mantolar, manyetik ısıtıcı ve karıştırıcılar
- Cam malzeme olarak; 2 ağızlı reaksiyon balonu, geri soğutucu, termometre, havan, mezür, huni, damlatma hunisi, ayırma hunisi, erlen, beher, baget, pipet, damlalık kullanıldı. Ayrıca petri kabı, piset, süzgeç kağıdı ve küçük numune şişeleride kullanıldı.
- Çözücü uzaklaştırmak için, BUCHI Rotavapor R-210.

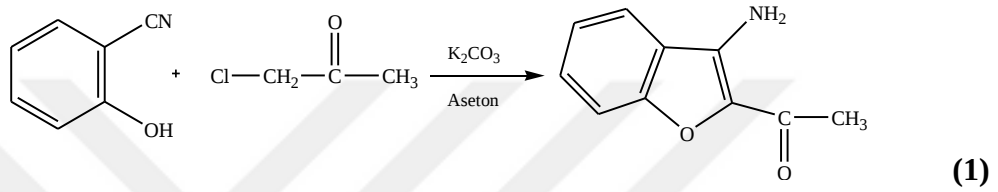
3.1.2. Kullanılan kimyasal maddeler

Sentez aşamasında kullanılan tüm kimyasal maddeler Adıyaman Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi FEFYL/2013-0011 nolu proje kapsamında temin edilmiştir. Saflık dereceleri çok yüksek olup birçoğu saflaştırma gereksinimi duyulmadan kullanılmıştır.

Tezde kullanılan kimyasallar şunlardır: K_2CO_3 , 2-siyanofenol, mutlak aseton, 1-klor aseton, etil alkol, NaOH, 4-metil benzaldehit, %5 lik HCl, 4-flor benzaldehit, 4-metoksi benzaldehit, 2-metil benzaldehit, 4-brom benzaldehit, 4-klor benzaldehit, 3-nitro benzaldehit.

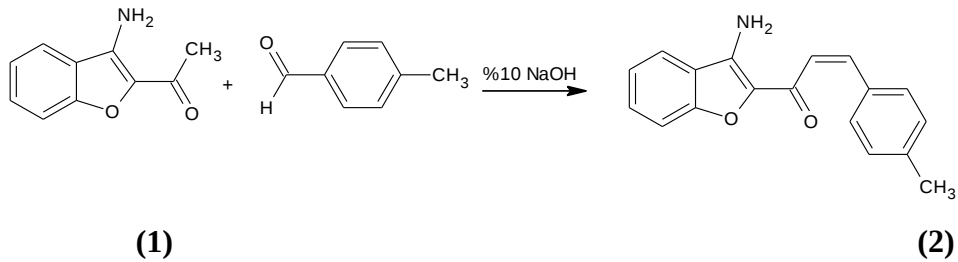
3.2. Yöntem

3.2.1. 3-Amino-2-asetilbenzofuran'ın sentezi



2-Siyanofenol (0.063 mol, 7.47 g) ve K_2CO_3 (0.094 mol, 12.98 g) kuru aseton varlığında oda sıcaklığında bir cam balonda 30 dakika karıştırıldı. Sonra bu karışıma 1-kloraseton (0.064 mol, 5.096 mL) damla damla ilave edilerek 24 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon karışımı buzlu su içerisine yavaş yavaş ilave edilerek çöktürüldü. Oluşan açık kahve çökelek süzüldü, etüvde kurutuldu. Etil alkolde kristallendirilerek yeniden 40 °C'de vakumlu etüvde kurutuldu. %Verim: 79 (8.64 g), E.N.: 146 °C.

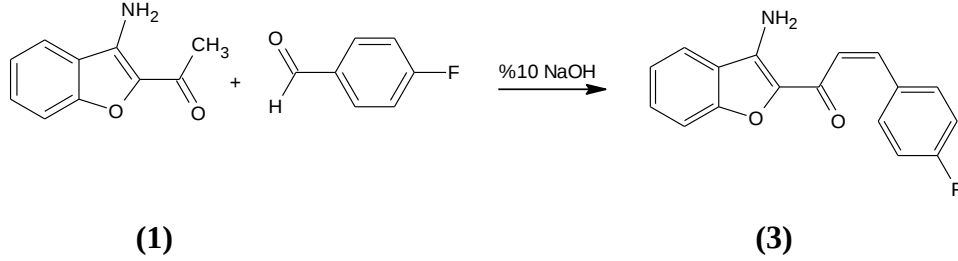
3.2.2. 1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(4-metil)fenil-propen-2-en-1-on'un sentezi



50 ml lik reaksiyon balonuna (1) maddesinden 0.25 gr (0.0015 mol) ve 30 ml etanol ilave edilerek karıştırıldı. Daha sonra karışım üzerine 0.189 gr NaOH (2ml su, 5ml etanol) çözeltisinden damla damla ilave edilerek karıştırıldı. 10 dk karıştırıldıktan sonra 0.15ml 4-metil benzaldehit ilave edilerek karışım 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. 250

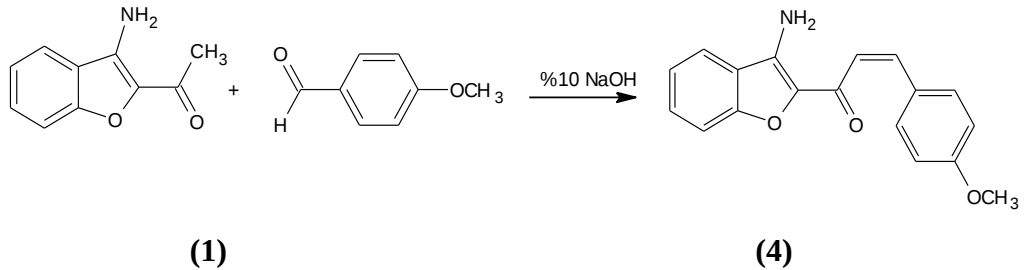
ml suda çöktürüldü ve % 5 lik HCl ile nötürleştirildi. Çöken katı süzülüp kurutuldu. % verim 37.3 .E.n. 196 °C

3.2.3. 1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(4-flor)fenil-propen-2-en-1-on'un sentezi



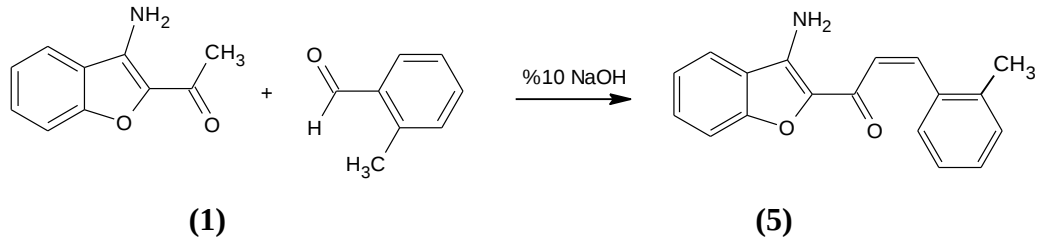
50 ml lik reaksiyon balonuna (1) maddesinden 0.25 gr (0.0015 mol) ve 30 ml etanol İlave edilerek karıştırıldı. Daha sonra karışım üzerine 0.189 gr NaoH (2ml su, 5ml etanol) çözeltisinden damla damla ilave edilerek karıştırıldı. 10 dk karıştırıldıktan sonra 0.21 ml 4-flor benzaldehit ilave edilerek karışım 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. 250 ml suda çöktürüldü ve % 5 lik HCl ile nötürleştirildi. Çöken katı süzülüp kurutuldu. % verim 81,8.E.n. 198 °C

3.2.4.1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(4-metoksi)fenil-propen-2-en-1-on'un sentezi



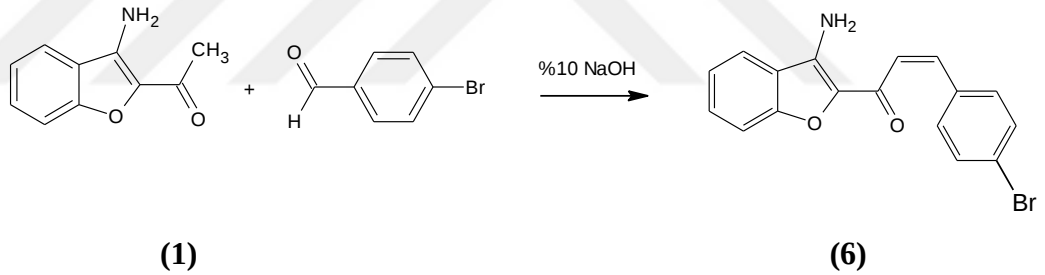
50 ml lik reaksiyon balonuna (1) maddesinden 0.25 gr (0.0015 mol) ve 30 ml etanol İlave edilerek karıştırıldı. Daha sonra karışım üzerine 0.189 gr NaoH (2ml su , 5ml etanol) çözeltisinden damla damla ilave edilerek karıştırıldı. 10 dk karıştırıldıktan sonra 0.23 ml 4-metoksi benzaldehit ilave edilerek karışım 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. 250 ml suda çöktürüldü ve % 5 lik HCl ile nötürleştirildi. Çöken katı süzülüp kurutuldu. % verim 69.2 .E.n. 182 °C

3.2.5. 1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(2-metil)fenil-propen-2-en-1-on'un sentezi



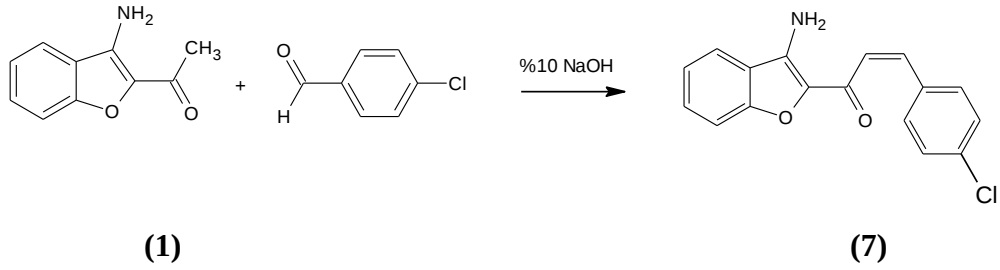
50 ml lik reaksiyon balonuna (1) maddesinden 0.25 gr (0.0015 mol) ve 30 ml etanol ilave edilerek karıştırıldı. Daha sonra karışım üzerine 0.189 gr NaOH (2ml su , 5ml etanol) çözeltisinden damla damla ilave edilerek karıştırıldı. 10 dk karıştırıldıktan sonra 0.18 ml 2-metil benzaldehit ilave edilerek karışım 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. 250 ml suda çöktürüldü ve % 5 lik HCl ile nötürleştirildi. Çöken katı süzülüp kurutuldu. % verim 97 .E.n. 198 °C

3.2.6. 1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(4-brom)fenil-propen-2-en-1-on'un sentezi



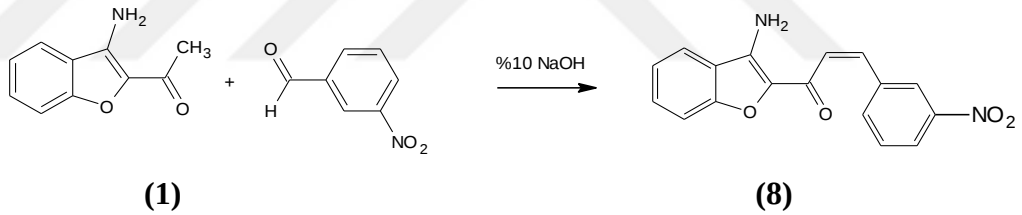
50 ml lik reaksiyon balonuna (1) maddesinden 0.50 gr (0.0015 mol) ve 30 ml etanol ilave edilerek karıştırıldı. Daha sonra karışım üzerine 0.189 gr NaOH (2ml su , 5ml etanol) çözeltisinden damla damla ilave edilerek karıştırıldı. 10 dk karıştırıldıktan sonra 0.518 gr 4-brom benzaldehit ilave edilerek karışım 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. 250 ml suda çöktürüldü ve % 5 lik HCl ile nötürleştirildi. Çöken katı süzülüp kurutuldu. % verim 90.5 .E.n. 205 °C

3.2.7. 1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(4-klor)fenil-propen-2-en-1-on'un sentezi



50 ml lik reaksiyon balonuna (1) maddesinden 0.50 gr (0.0015 mol) ve 30 ml etanol İlave edilerek karıştırıldı. Daha sonra karışım üzerine 0.189 gr NaOH (2ml su, 5ml etanol) çözeltisinden damla damla ilave edilerek karıştırıldı. 10 dk karıştırıldıktan sonra 0.393 gr 4-klor benzaldehit ilave edilerek karışım 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. 250 ml suda çöktürüldü ve % 5 lik HCl ile nötürleştirildi. Çöken katı süzülüp kurutuldu. % verim 74.E.n. 201 °C

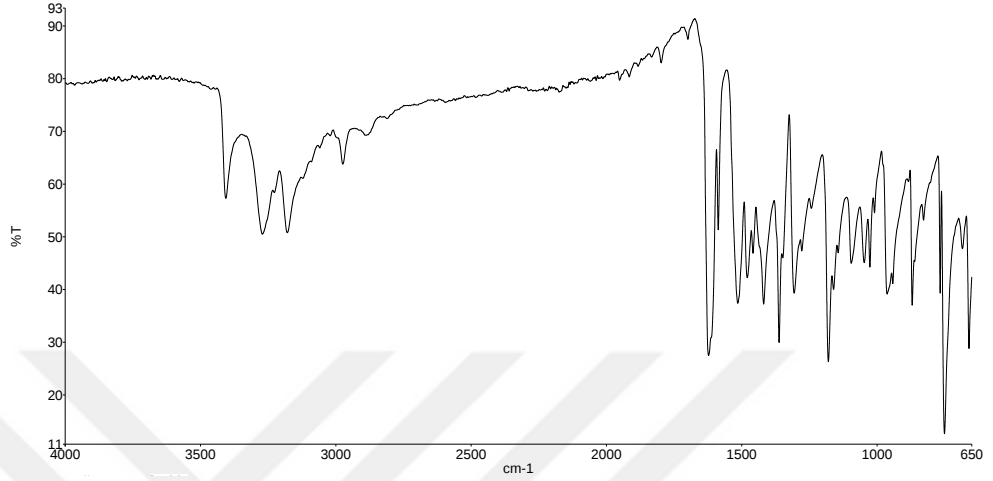
3.2.8. 1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(4-nitro)fenil-propen-2-en-1-on'un sentezi



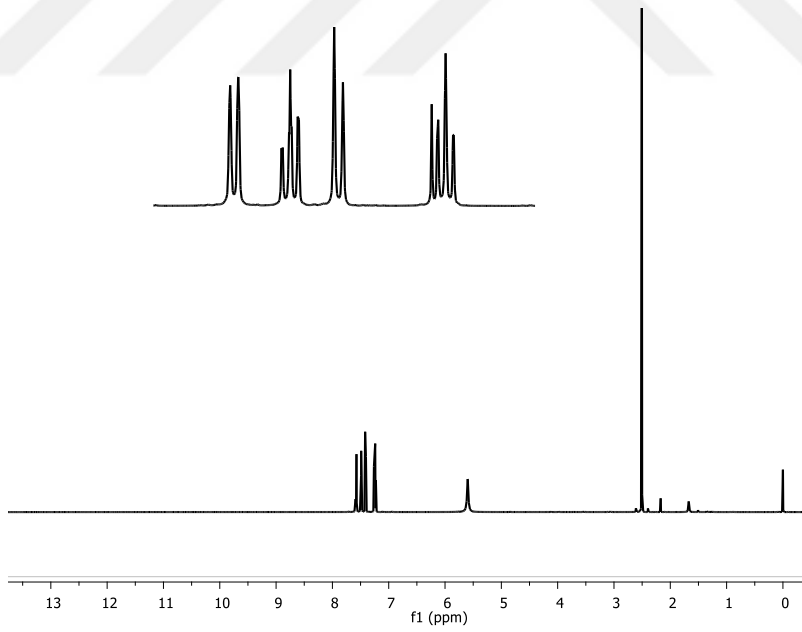
50 ml lik reaksiyon balonuna (1) maddesinden 0.50 gr (0.0015 mol) ve 30 ml etanol İlave edilerek karıştırıldı. Daha sonra karışım üzerine 0.189 gr NaOH (2ml su, 5ml etanol) çözeltisinden damla damla ilave edilerek karıştırıldı. 10 dk karıştırıldıktan sonra 0.431gr 3-nitro benzaldehit ilave edilerek karışım 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. 250 ml suda çöktürüldü ve % 5 lik HCl ile nötürleştirildi. Çöken katı süzülüp kurutuldu. % verim 75,4.E.n. 204 °C

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

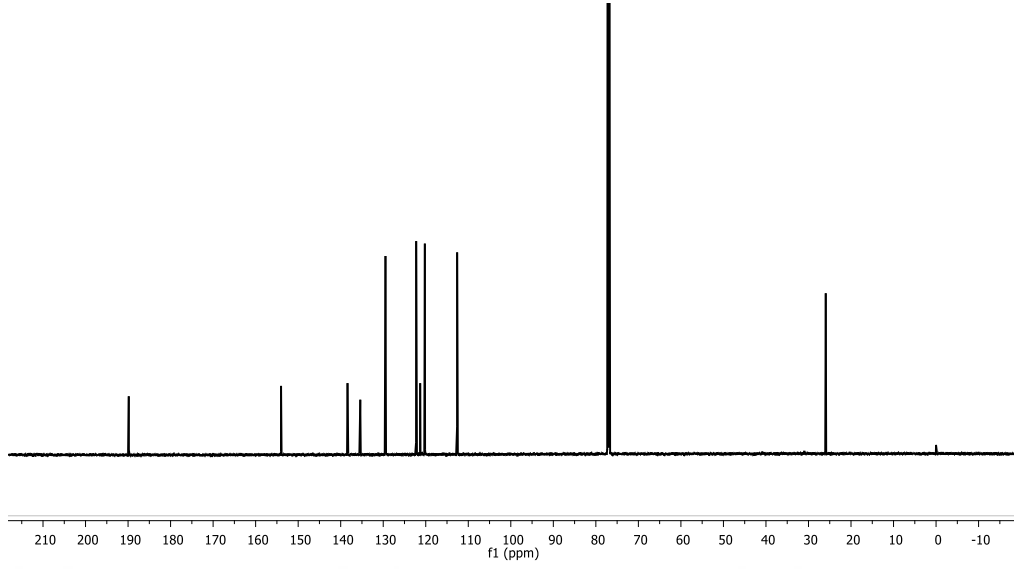
4.1. 3-Amino-2-asetilbenzofuran'ın spektral verileri



Şekil 4.1. 3-Amino-2-asetilbenzofuran'ın FT-IR Spektrumu



Şekil 4.2. 3-Amino-2-asetilbenzofuran'ın CDCl₃ çözücüsündeki ¹H-NMR spektrumu

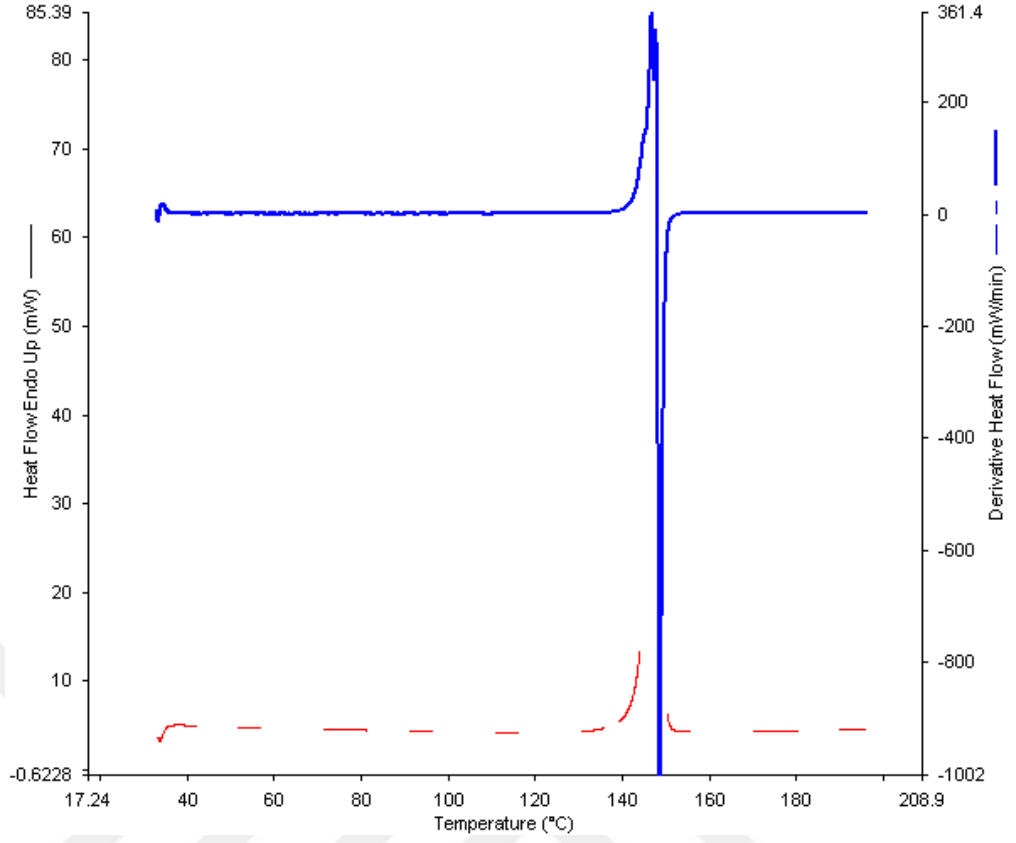


Şekil 4.3. 3-Amino-2-asetilbenzofuran'ın CDCl_3 çözücüsündeki ^{13}C -NMR spektrumu

İnfrared Sonuçları (cm^{-1}) :3404 N-H gerilme titreşimi, 1093 Benzofuran C-O-C gerilme titreşimi,1625 C=O

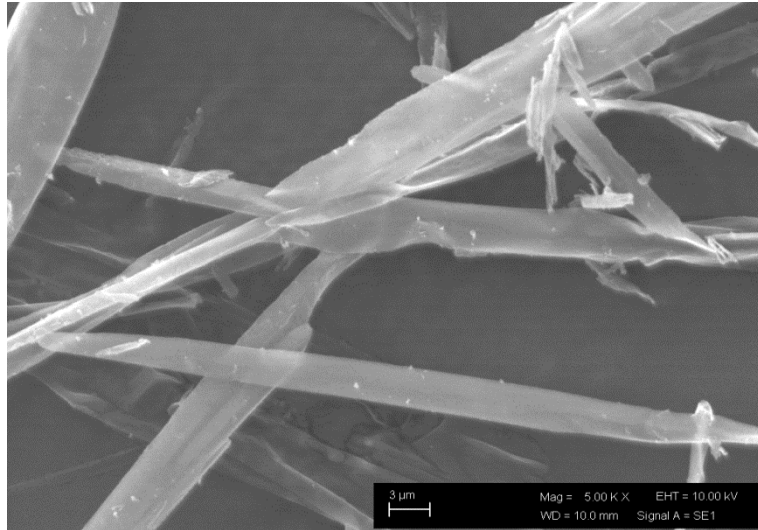
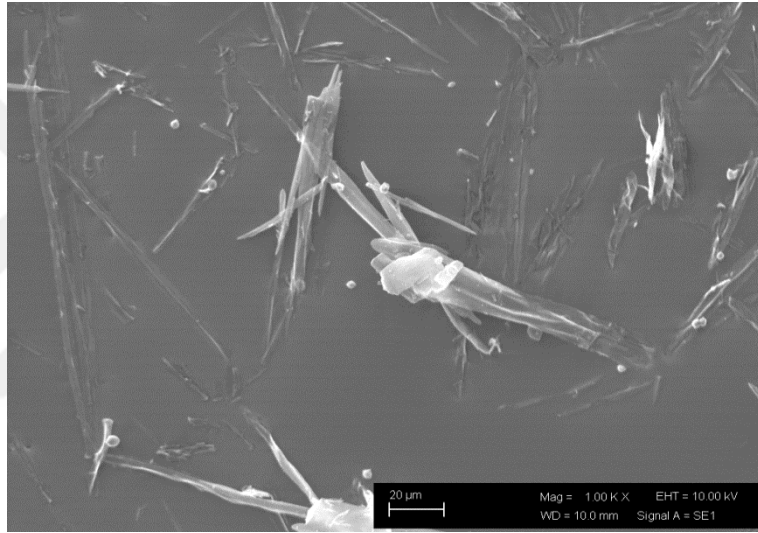
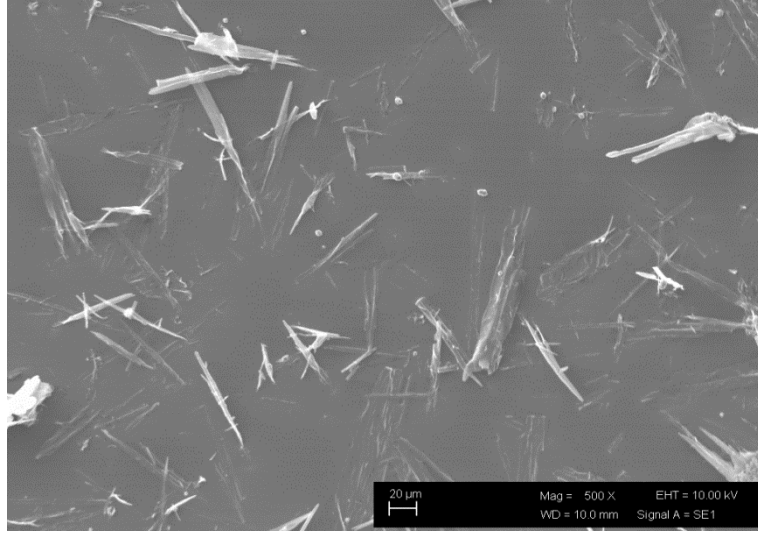
1-(3-Aminobenzofuran-2-il)etanon'un CDCl_3 çözücüsü içerisindeki ^1H -NMR spektrumu verilmiştir. Yapıya ait en karakteristik pik 5.6 ppm de NH_2 protonlarını işaret etmektedir. Diğer protonlar sırasıyla; 7.2-7.7 (m, 4H, Aromatik C-H), 5.6 (s, 2H, NH_2), 2.5 (s, 3H, CH_3) pikleridir. ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 4.3) 189.83 ppm'deki pik C=O karbonuna ait olup yapıyı karakterize eden diğer karbonların pikleri sırasıyla; 189.83, 154.02, 138.39, 135.39, 112.62-122.25, 129.47 ve 25.94 ppm'de görüldü.

Sentezlenen bileşiğe ait DSC eğrisi Şekil 4.4'de verilmiştir. DSC ölçümü 200 $^\circ\text{C}$ 'ye kadar 20 $^\circ\text{C}$ /dakika ısıtma hızı ile yapıldı ve erime noktası 146 $^\circ\text{C}$ olarak tayin edildi.



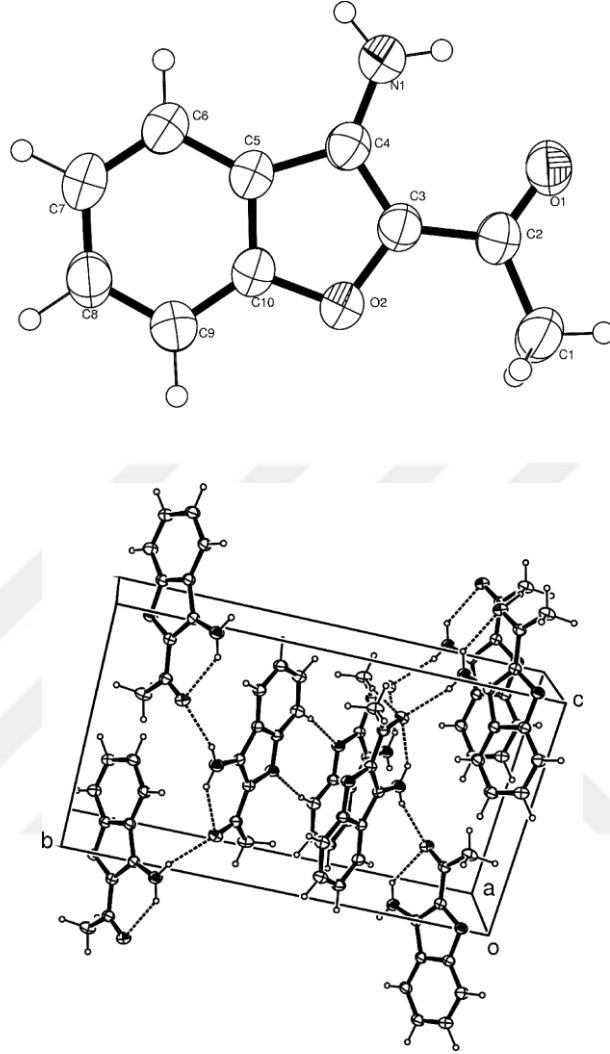
Şekil 4.4. 3-Amino-2-asetilbenzofuran'ın DSC eğrisi

Şekil 4.5'de yapıya ait farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri verilmiştir. 1-(3-Aminobenzofuran-2-il)etanon'un yüzey morfolojisine bakıldığında sivri uçlu bir yapıya sahip olduğu gözlenmiştir.



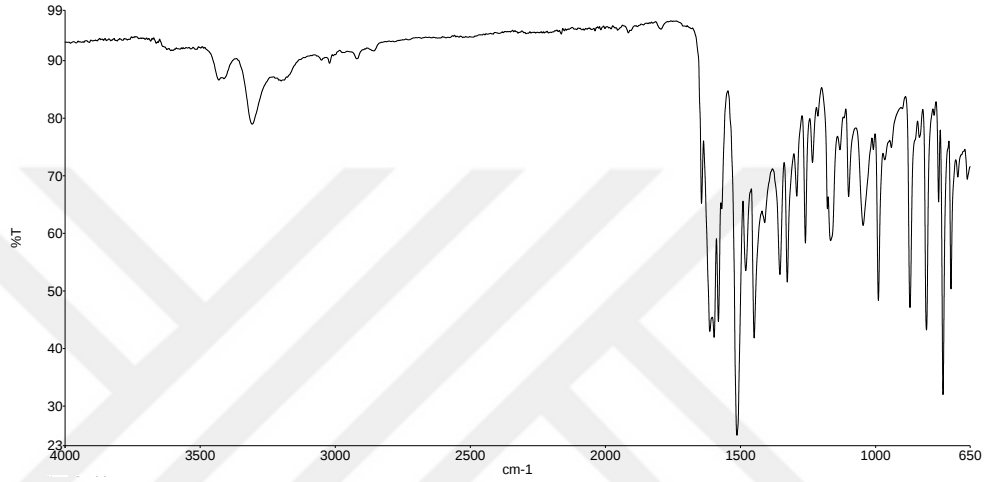
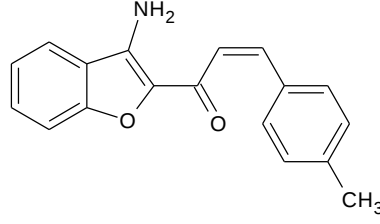
Şekil 4.5. 3-Amino-2-asetilbenzofuran'ın a) 500 X b) 1000X c) 5000X'de SEM görüntüleri

Sentezlenen bileşiğe ait ORTEP diyagramları Şekil 4.6’da verildi.



Şekil 4.6. 3-Amino-2-asetilbenzofuran’ın ORTEP diyagramları

4.2. 1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(4-metil)fenil-propen-2-en-1-on'un spektral verileri



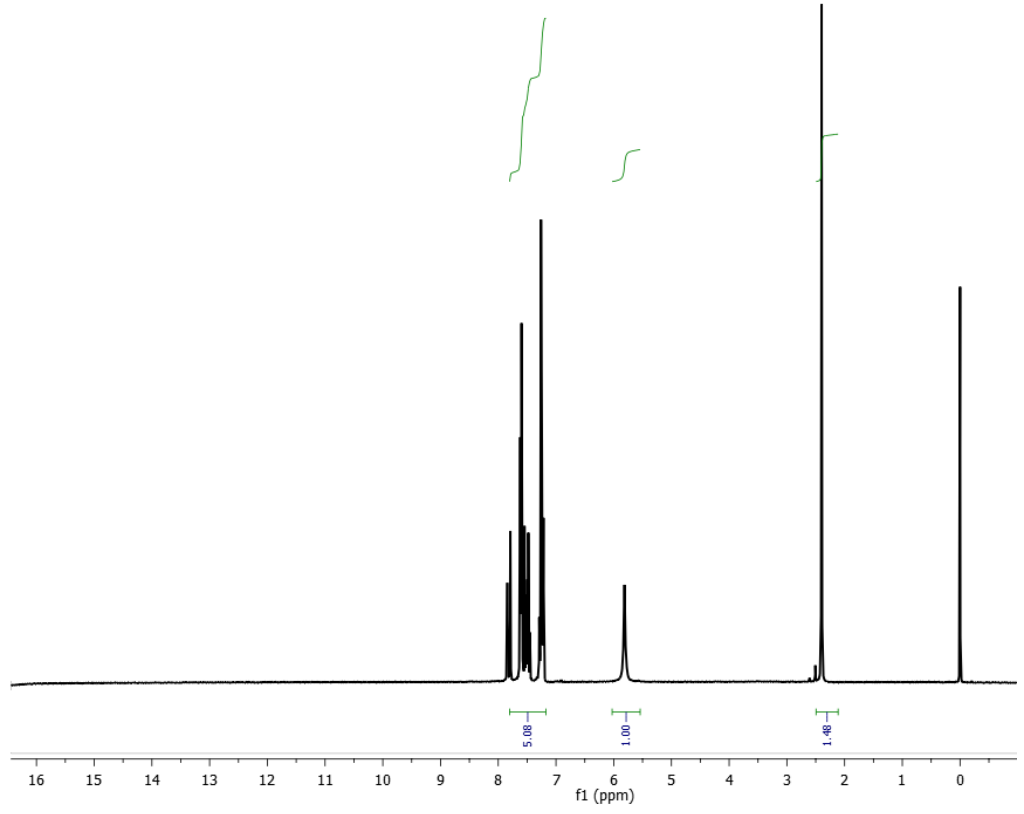
Şekil 4.7. 1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(4-metil)fenil-propen-2-en-1-on'un FT-IR Spektrumu

İnfrared Sonuçları (cm^{-1}): 3430 N-H, 1644 C=O pikleri yapıya ait en karakteristik piklerdir.

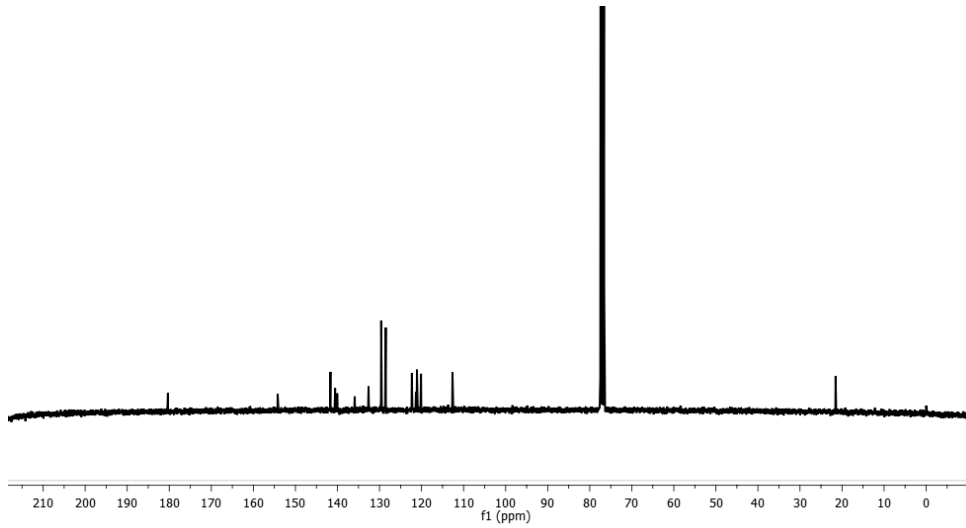
^1H -NMR spektrumu verileri (CDCl_3 , ppm): Yapıya ait en karakteristik pik 5.81 ppm de NH_2 protonlarını işaret etmektedir. CH_3 protonları 2.51 ppm de 3H eşdeğer singlet pik olarak çıkmıştır. Aromatik ve $\text{CH}=\text{CH}$ protonları; 6.91-7.84 ppm de (m, 10H) gözlenmiştir.

^{13}C -NMR spektrumu verileri: 180.32 ppm'deki pik C=O karbonuna ait olup yapıyı karakterize eden diğer karbonların pikleri sırasıyla; 154.22, 140.76, 135.88, 134.24, 129.60, 128.52, 123.01, 121.58, 120.12, 113.67, 112.64, 21.53 ppm'de gözlendi.

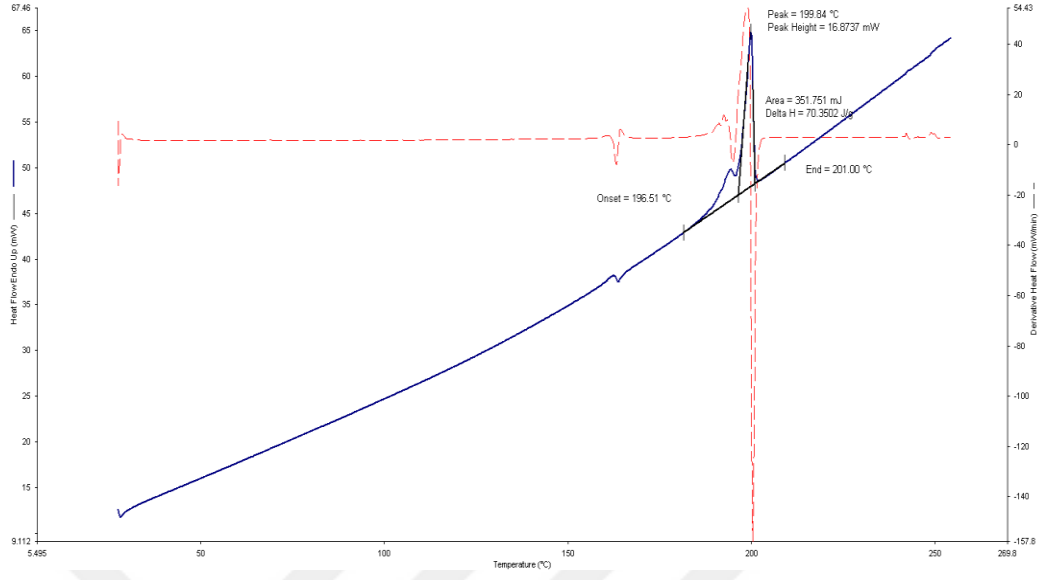
Sentezlenen bileşiğe ait DSC eğrisi Şekil 4.10'de verilmiştir. DSC ölçümü 270 $^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar 20 $^{\circ}\text{C}$ /dakika ısıtma hızı ile yapıldı ve erime noktası 196 $^{\circ}\text{C}$ olarak tayin edildi.



Şekil 4.8. 1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(4-metil)fenil-propen-2-en-1-on'un CDCl_3 çözücüsündeki ^1H -NMR spektrumu

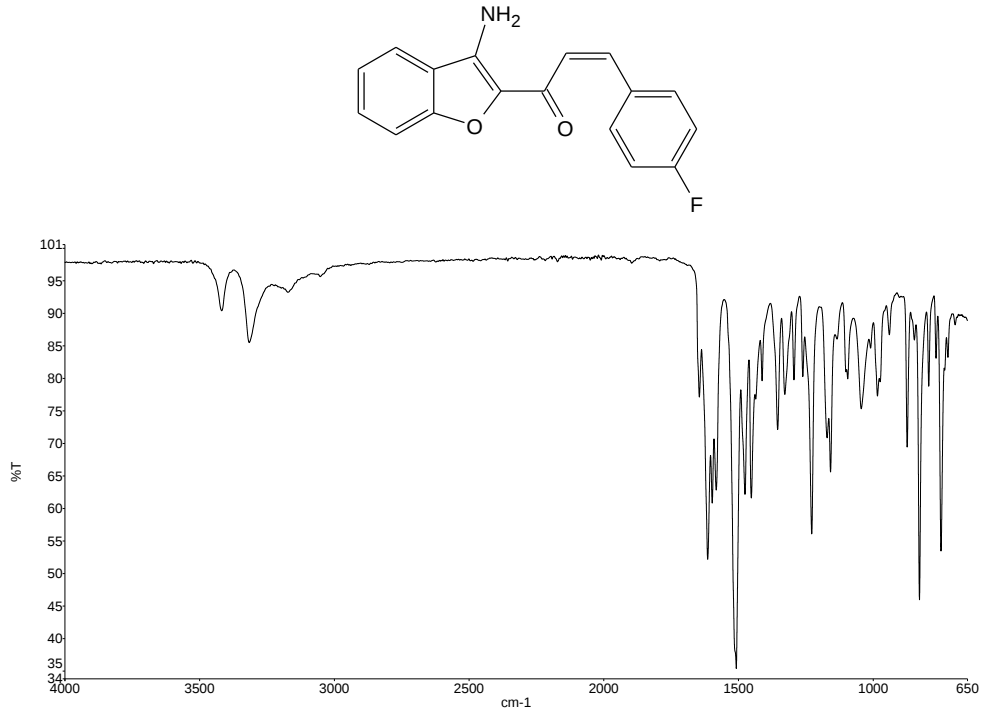


Şekil 4.9. 1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(4-metil)fenil-propen-2-en-1-on'un CDCl_3 çözücüsündeki ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 4.10. 1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(4-metil)fenil-propen-2-en-1-on'un DSC eğrisi

4.3. 1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(4-flor)fenil-propen-2-en-1-on'un spektral verileri



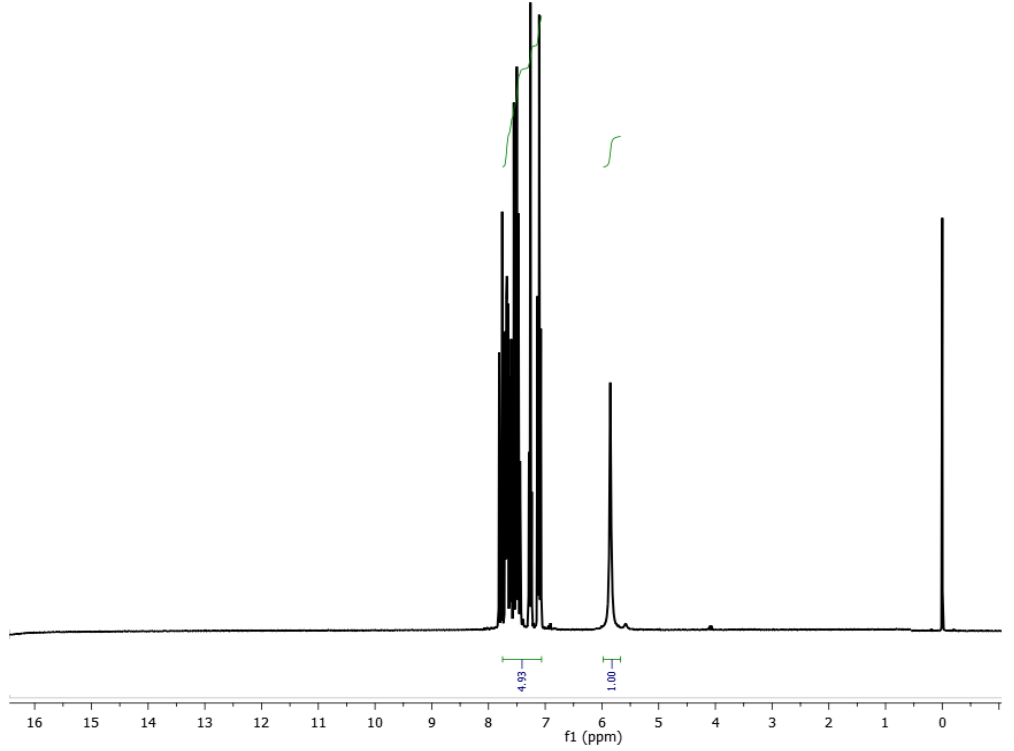
Şekil 4.11. 1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(4-flor)fenil-propen-2-en-1-on'un FT-IR Spektrumu

İnfrared Sonuçları (cm^{-1}): 3418 N-H, 1645 C=O pikleri yapıya ait en karakteristik piklerdir.

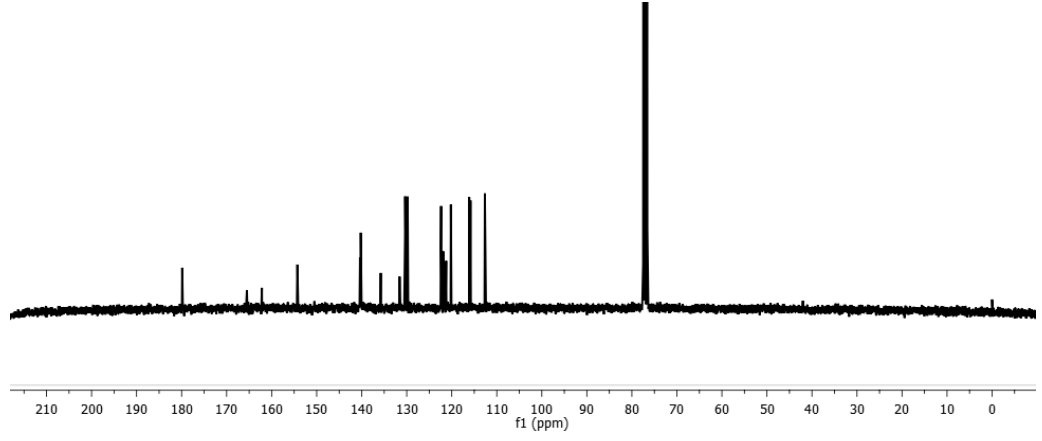
^1H -NMR spektrumu verileri (CDCl_3 , ppm): Yapıya ait en karakteristik pik 5.85 ppm de NH_2 protonlarını işaret etmektedir. Aromatik ve $\text{CH}=\text{CH}$ protonları; 7.10-7.61 ppm de (m, 10H) gözlenmiştir.

^{13}C -NMR spektrumu verileri: 187.27 ppm'deki pik C=O karbonuna ait olup yapıyı karakterize eden diğer karbonların pikleri sırasıyla; 165.50, 162.17, 154.29, 140.30, 135.77, 131.60, 129.80, 122.37, 122.20, 121.85, 116.20 ppm'de gözlemlendi.

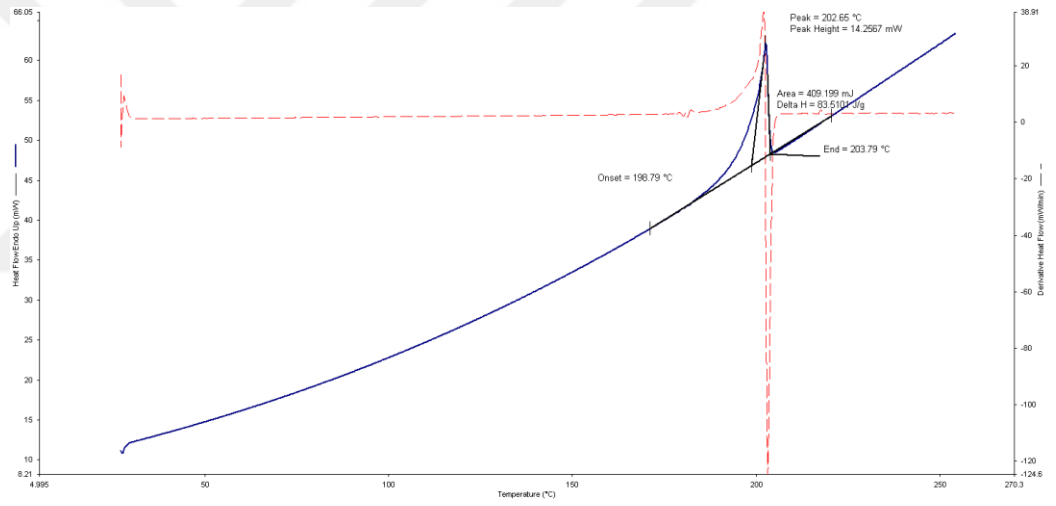
Sentezlenen bileşiğe ait DSC eğrisi Şekil 4.10'de verilmiştir. DSC ölçümü 270 $^\circ\text{C}$ 'ye kadar 20 $^\circ\text{C}$ /dakika ısıtma hızı ile yapıldı ve erime noktası 198 $^\circ\text{C}$ olarak tayin edildi.



Şekil 4.12. 1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(4-flor)fenil-propen-2-en-1-on'un CDCl_3 çözücüsündeki ^1H -NMR spektrumu

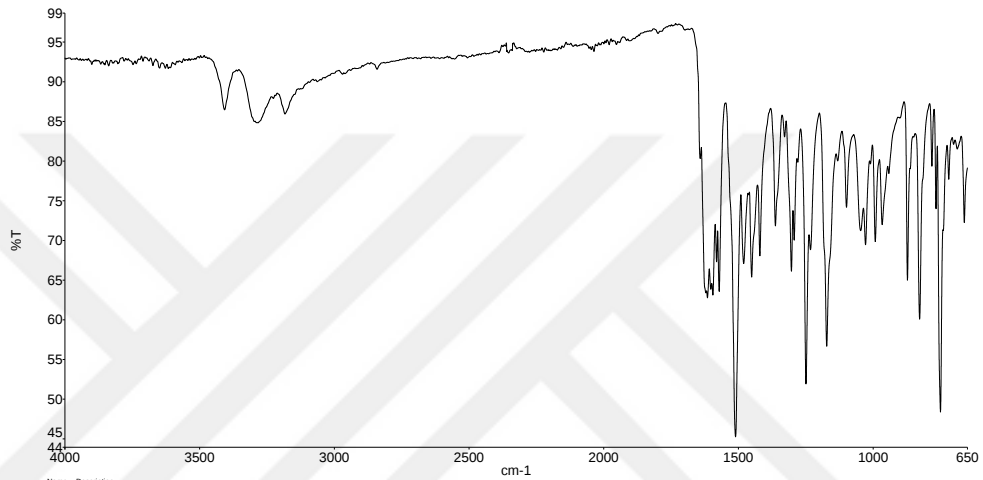
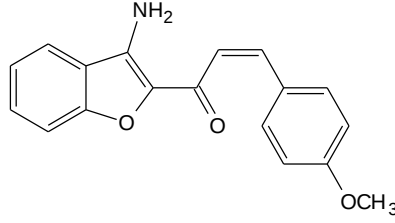


Şekil 4.13. 1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(4-flor)fenil-propen-2-en-1-on'un CDCl_3 çözücüsündeki ^1H -NMR spektrumu



Şekil 4.14. 1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(4-flor)fenil-propen-2-en-1-on'un DSC eğrisi

4.4.1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(4-metoksi)fenil-propen-2-en-1-on'un spektral verileri



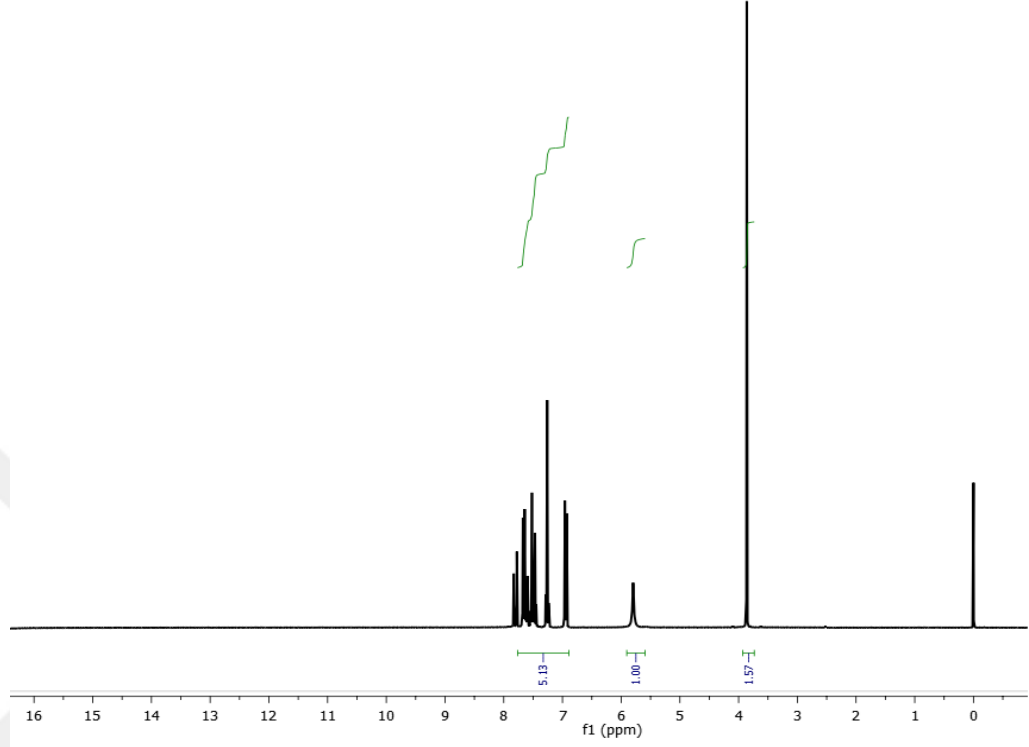
Şekil 4.15. 1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(4-metoksi)fenil-propen-2-en-1-on'un FT-IR Spektrumu

İnfrared Sonuçları (cm^{-1}): 3418 N-H, 1641 C=O pikleri yapıya ait en karakteristik piklerdir.

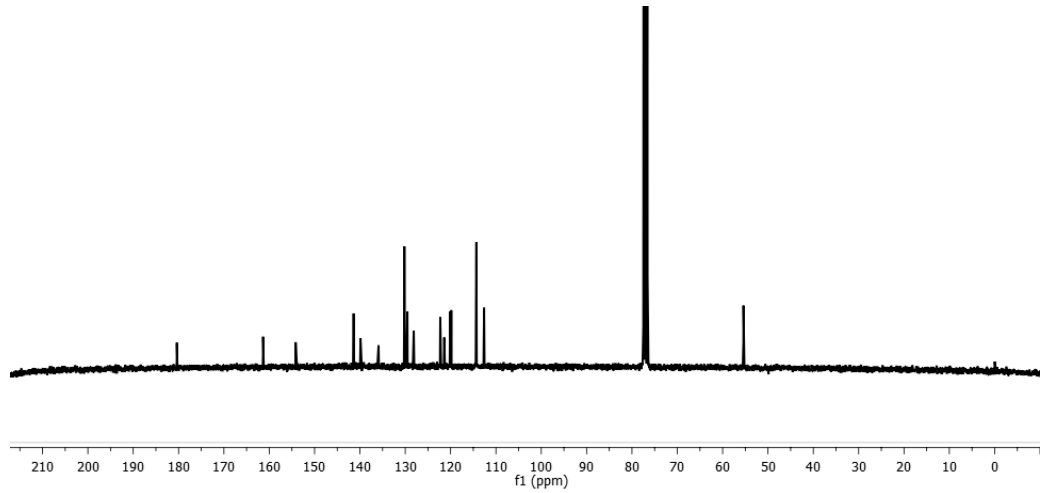
^1H -NMR spektrumu verileri (CDCl_3 , ppm): Yapıya ait en karakteristik pik 5.80 ppm de NH_2 protonlarını işaret etmektedir. Ayrıca Metoksi grubuna ait 3H eşdeğer 3.86 ppm deki sinyallerdir. Aromatik ve $\text{CH}=\text{CH}$ protonları; 6.94-7.80 ppm de (m, 10H) gözlenmiştir.

^{13}C -NMR spektrumu verileri: 180.38 ppm'deki pik C=O karbonuna ait olup yapıyı karakterize eden diğer karbonların pikleri sırasıyla; 161.30, 154.17, 141.39, 139.51, 135.08, 130.19, 129.53, 122.28, 121.28, 121.40, 119.98, 114.32, 112.61, 108.31 ppm'de gözlemlendi.

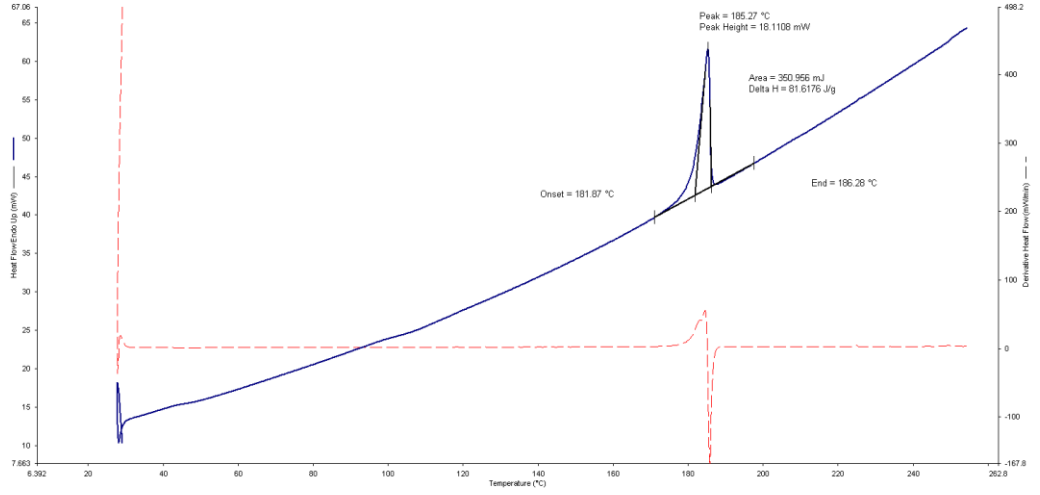
Sentezlenen bileşiğe ait DSC eğrisi Şekil 4.10'de verilmiştir. DSC ölçümü 270 °C'ye kadar 20 °C /dakika ısıtma hızı ile yapıldı ve erime noktası 182 °C olarak tayin edildi.



Şekil 4.16. 1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(4-metoksi)fenil-propen-2-en-1-on'un CDCl₃ çözücüsündeki ¹H-NMR spektrumu

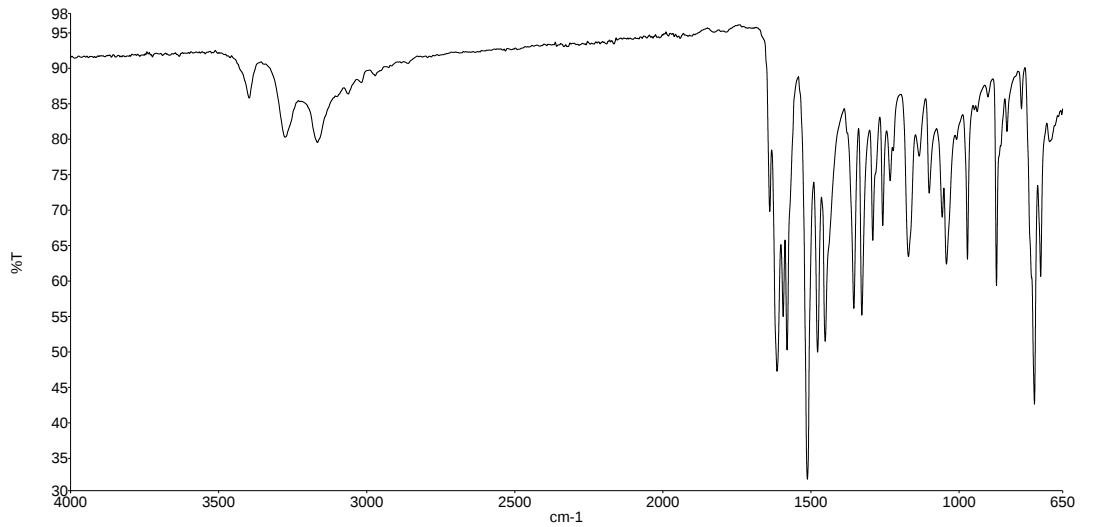
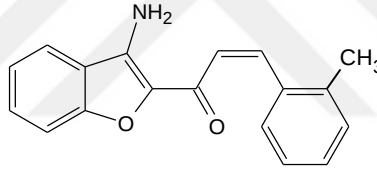


Şekil 4.17. 1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(4-metoksi)fenil-propen-2-en-1-on'un CDCl₃ çözücüsündeki ¹³C-NMR spektrumu



Şekil 4.18. 1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(4-metoksi)fenil-propen-2-en-1-on'un DSC eğrisi

4.5. 1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(2-metil)fenil-propen-2-en-1-on'un spektral verileri



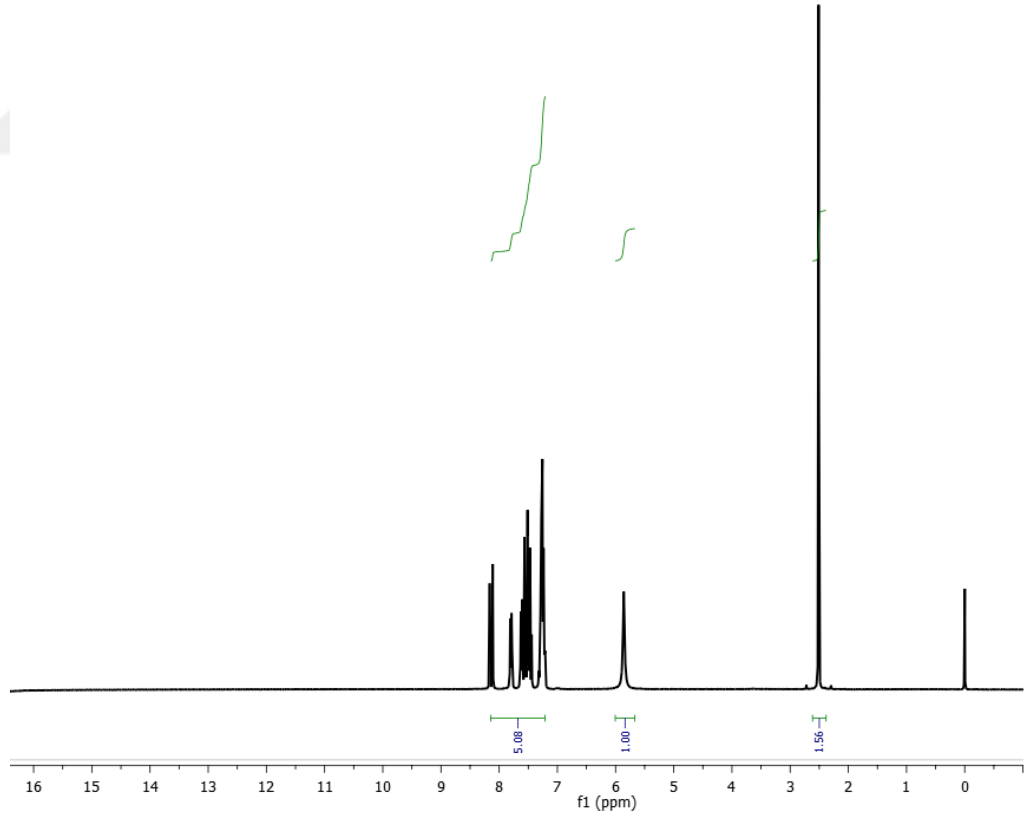
Şekil 4.19. 1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(2-metil)fenil-propen-2-en-1-on'un FT-IR Spektrumu

İnfrared Sonuçları (cm^{-1}): 3396 N-H, 1639 C=O pikleri yapıya ait en karakteristik piklerdir.

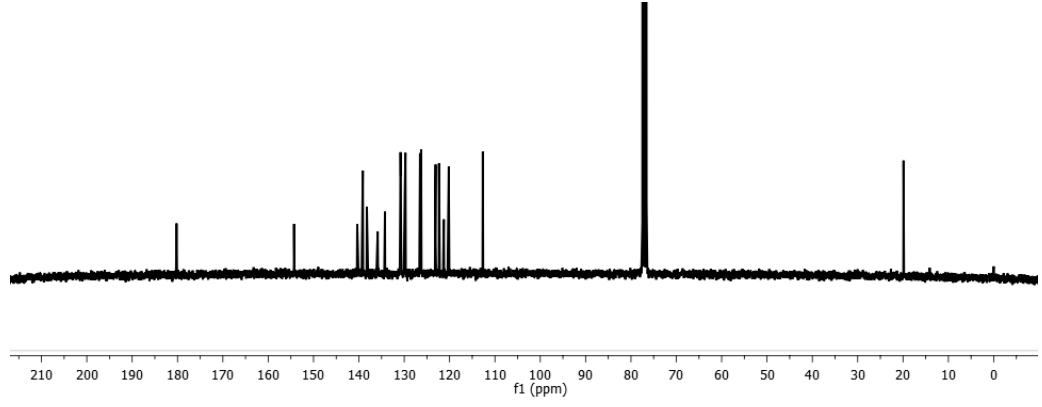
^1H -NMR spektrumu verileri (CDCl_3 , ppm): Yapıya ait en karakteristik pik 5.86 ppm de NH_2 protonlarını işaret etmektedir. Ayrıca metil grubuna ait 3H eşdeğer 2.51 ppm deki sinyallerdir. Aromatik ve $\text{CH}=\text{CH}$ protonları; 7.32-8.14 ppm de (m, 10H) gözlenmiştir.

^{13}C -NMR spektrumu verileri: 180.21 ppm'deki pik C=O karbonuna ait olup yapıyı karakterize eden diğer karbonların pikleri sırasıyla; 154.30, 140.37, 139.30, 138.24, 135.86, 134.25, 130.82, 129.81, 126.40, 123.09, 122.33, 120.18, 112.67 ppm'de gözlemlendi.

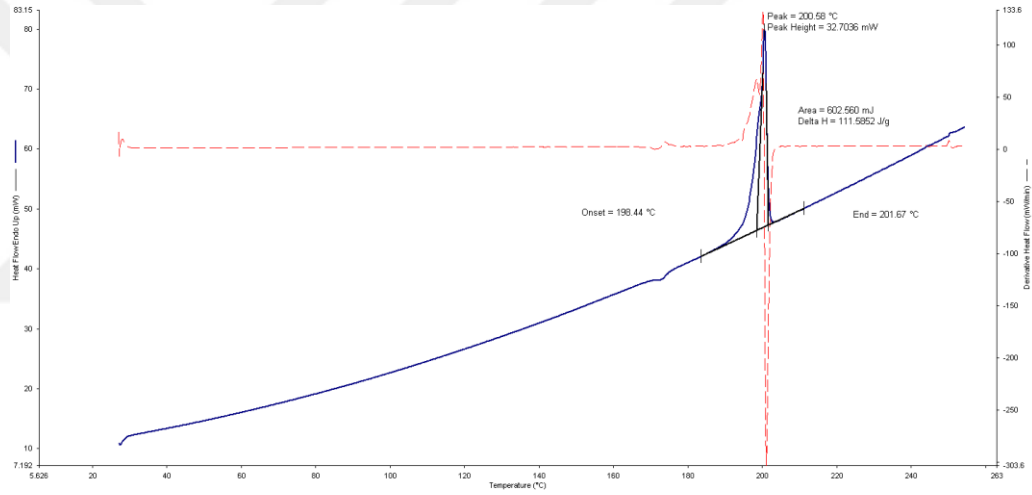
Sentezlenen bileşiğe ait DSC eğrisi Şekil 4.10'de verilmiştir. DSC ölçümü 270 $^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar 20 $^{\circ}\text{C}$ /dakika ısıtma hızı ile yapıldı ve erime noktası 198 $^{\circ}\text{C}$ olarak tayin edildi.



Şekil 4.20. 1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(2-metil)fenil-propen-2-en-1-on'un CDCl_3 çözücüsündeki ^1H -NMR spektrumu

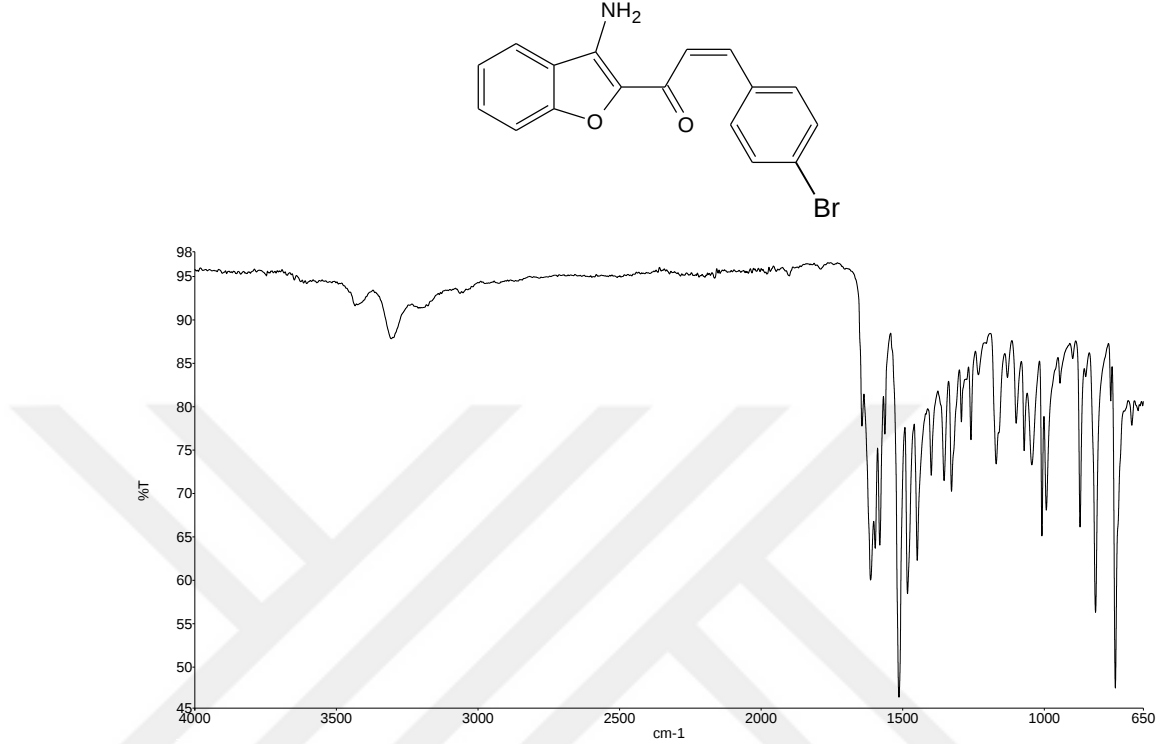


Şekil 4.21. 1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(2-metil)fenil-propen-2-en-1-on'un CDCl_3 çözücüsündeki ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 4.22. 1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(2-metil)fenil-propen-2-en-1-on'un DSC eğrisi

4.6. 1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(4-brom)fenil-propen-2-en-1-on'un spektral verileri



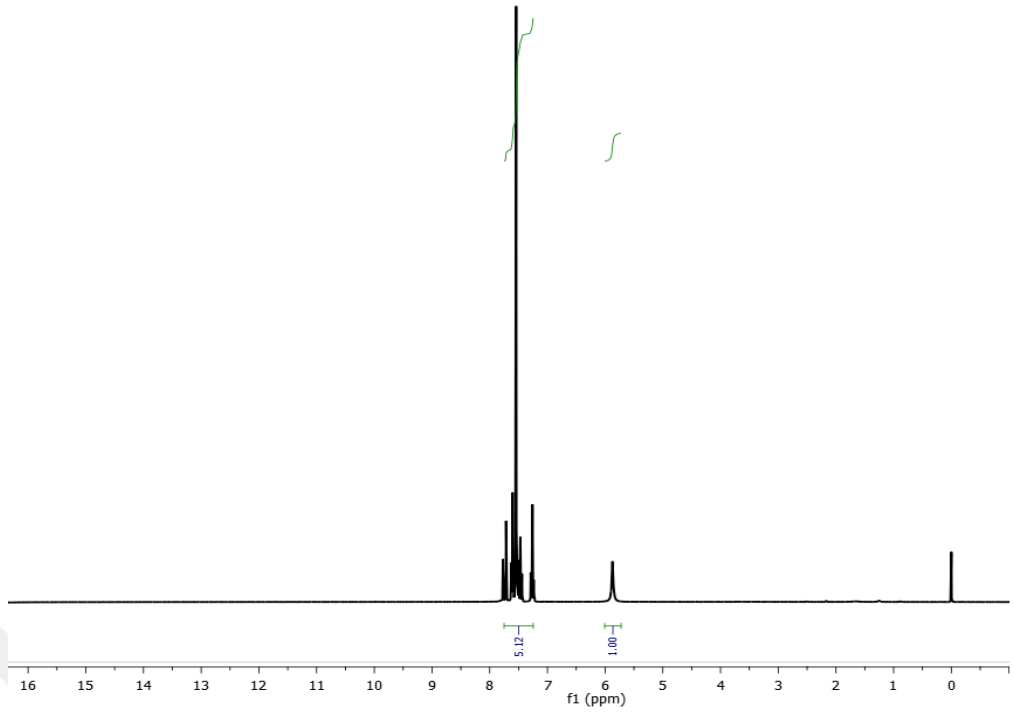
Şekil 4.23. 1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(4-brom)fenil-propen-2-en-1-on'un FT-IR Spektrumu

İnfrared Sonuçları (cm⁻¹) :3434 N-H, 1644 C=O pikleri yapıya ait en karakteristik piklerdir.

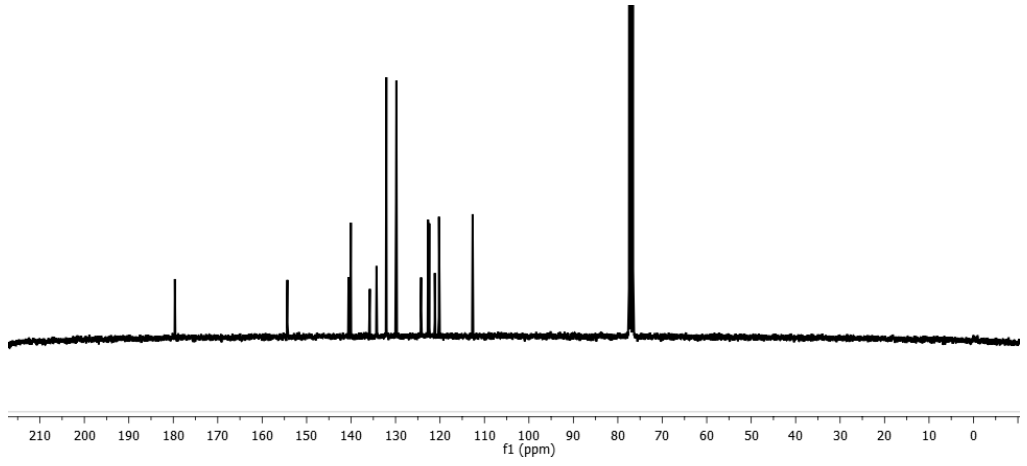
¹H-NMR spektrumu verileri (CDCl₃, ppm): Yapıya ait en karakteristik pik 5.87 ppm de NH₂ protonlarını işaret etmektedir. Aromatik ve CH=CH protonları; 6.91-7.56 ppm de (m, 10H) gözlenmiştir.

¹³C-NMR spektrumu verileri: 179.64 ppm'deki pik C=O karbonuna ait olup yapıyı karakterize eden diğer karbonların pikleri sırasıyla; 154.33, 140.58, 135.78, 134.07, 129.85, 124.25, 122.68, 122.40, 121.18, 120.23, 112.66 ppm'de gözlendi.

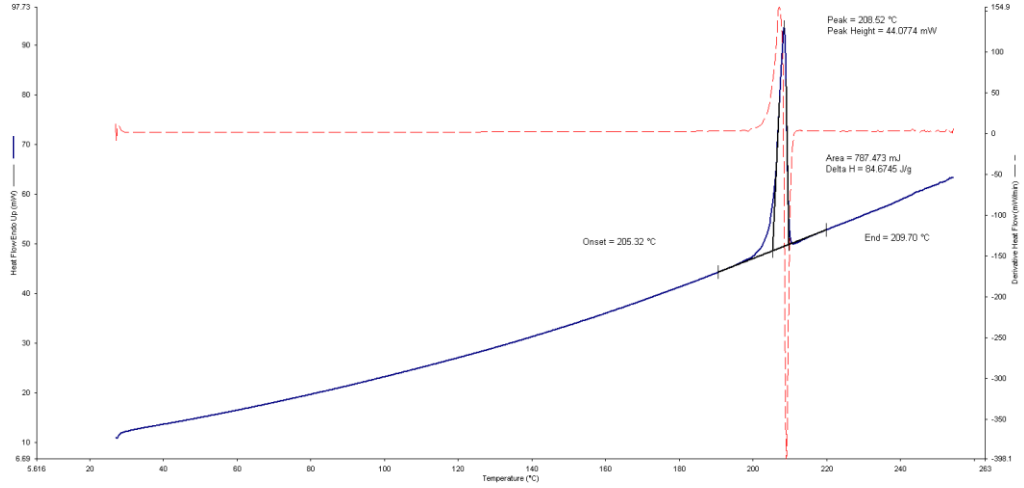
Sentezlenen bileşiğe ait DSC eğrisi Şekil 4.10'de verilmiştir. DSC ölçümü 270 °C'ye kadar 20 °C /dakika ısıtma hızı ile yapıldı ve erime noktası 205 °C olarak tayin edildi.



Şekil 4.24. 1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(4-brom)fenil-propen-2-en-1-on'un CDCl_3 çözücüsündeki ^1H -NMR spektrumu

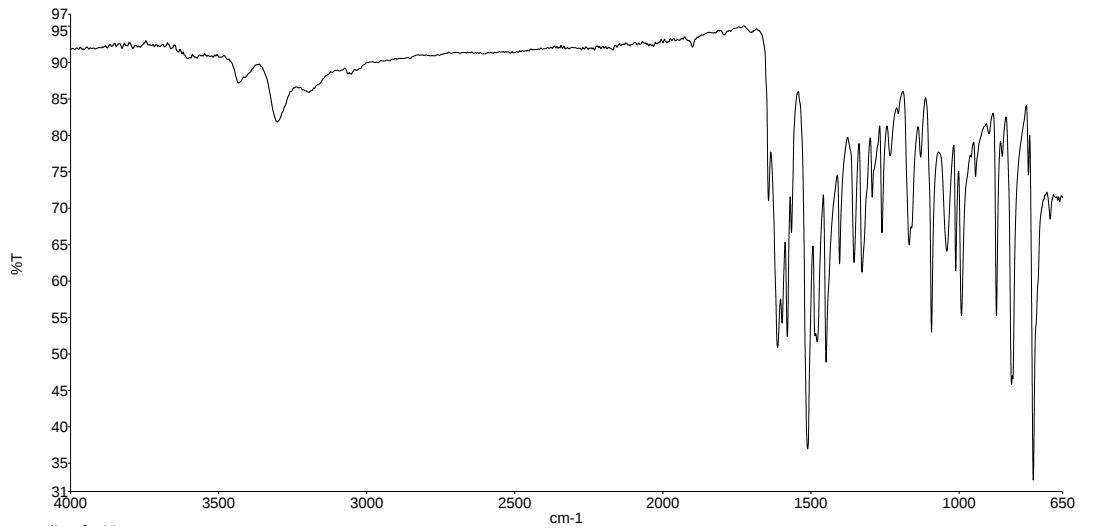
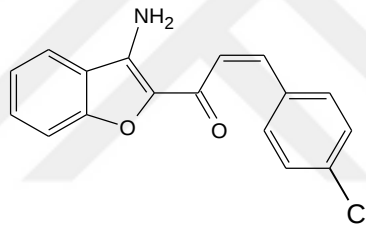


Şekil 4.25. 1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(4-brom)fenil-propen-2-en-1-on'un CDCl_3 çözücüsündeki ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 4.26. 1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(4-brom)fenil-propen-2-en-1-on'un DSC eğrisi

4.7. 1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(4-klor)fenil-propen-2-en-1-on'un spektral verileri



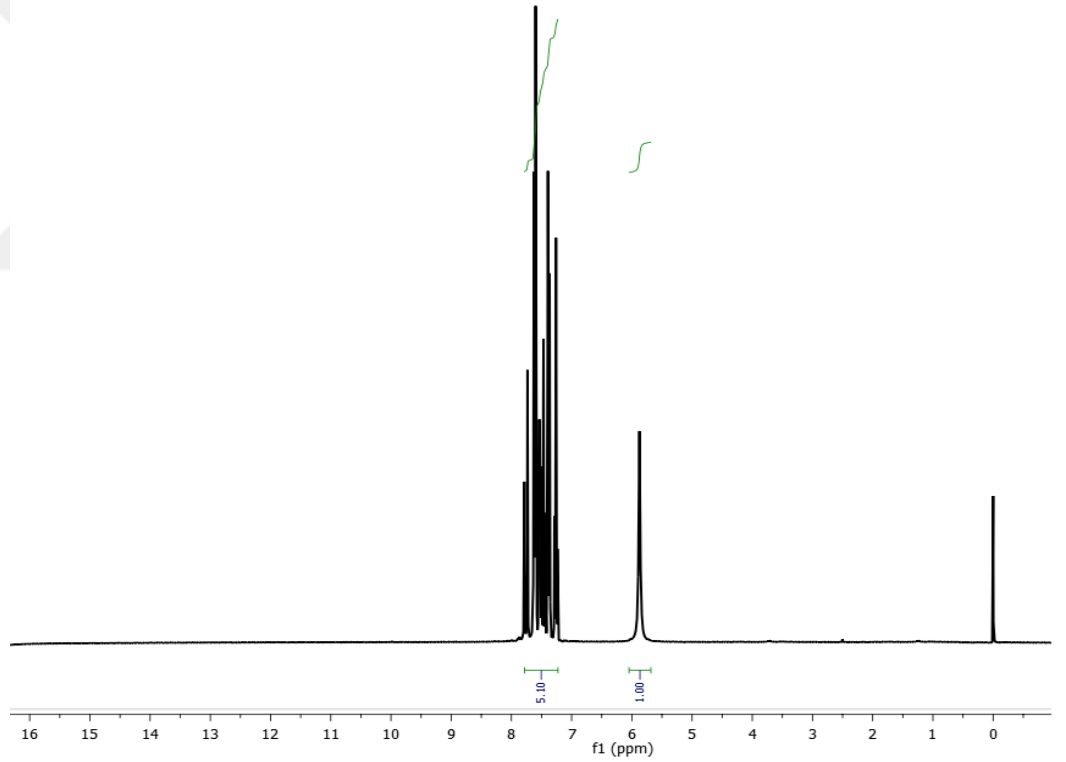
Şekil 4.27. 1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(4-klor)fenil-propen-2-en-1-on'un FT-IR Spektrumu

İnfrared Sonuçları (cm^{-1}): 3431 N-H, 1643 C=O pikleri yapıya ait en karakteristik piklerdir.

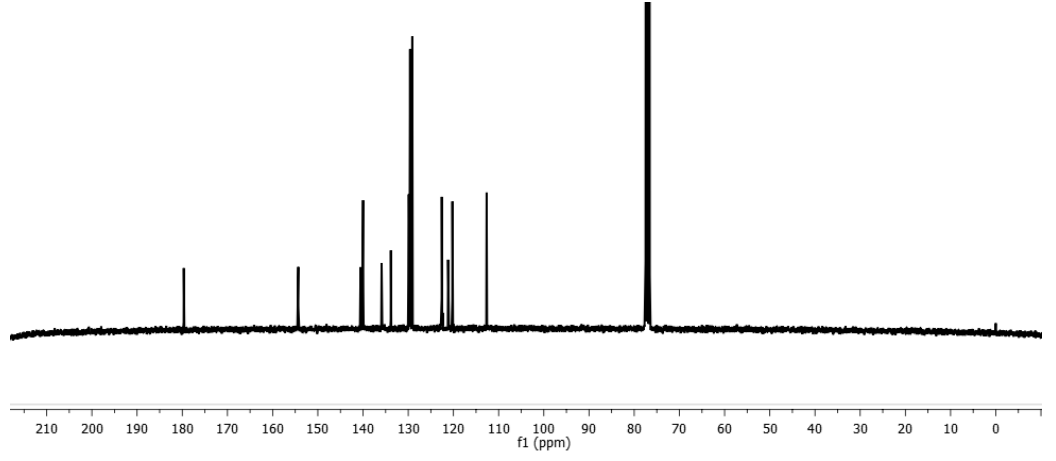
^1H -NMR spektrumu verileri (CDCl_3 , ppm): Yapıya ait en karakteristik pik 5.87 ppm de NH_2 protonlarını işaret etmektedir. Aromatik ve $\text{CH}=\text{CH}$ protonları; 7.22-7.28 ppm de (m, 10H) gözlenmiştir.

^{13}C -NMR spektrumu verileri: 179.67 ppm'deki pik C=O karbonuna ait olup yapıyı karakterize eden diğer karbonların pikleri sırasıyla; 154.33, 140.56, 139.99, 135.84, 133.85, 129.88, 129.59, 129.11, 122.49, 122.19, 120.23, 112.66 ppm'de gözlemlendi.

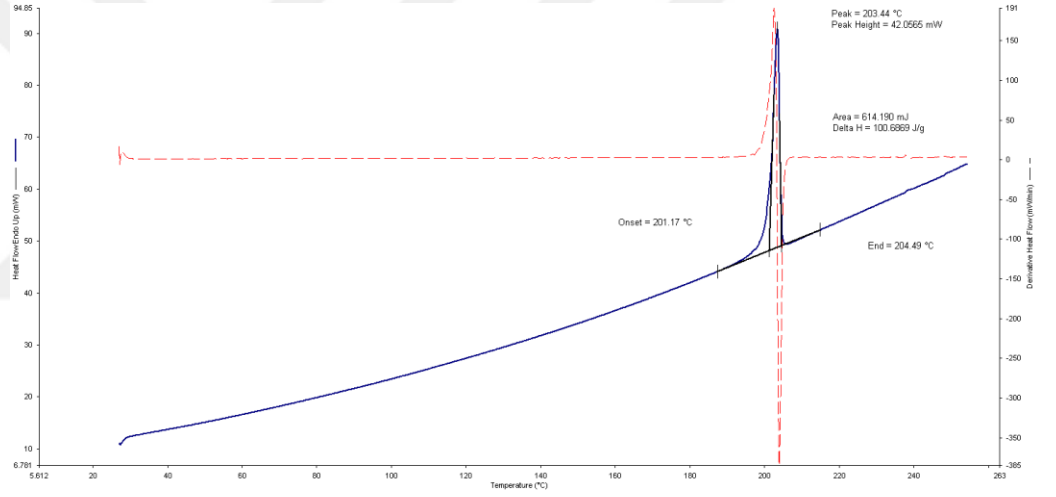
Sentezlenen bileşiğe ait DSC eğrisi Şekil 4.10'de verilmiştir. DSC ölçümü 270 $^\circ\text{C}$ 'ye kadar 20 $^\circ\text{C}$ /dakika ısıtma hızı ile yapıldı ve erime noktası 201 $^\circ\text{C}$ olarak tayin edildi.



Şekil 4.28. 1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(4-klor)fenil-propen-2-en-1-on'un CDCl_3 çözücüsündeki ^1H -NMR spektrumu

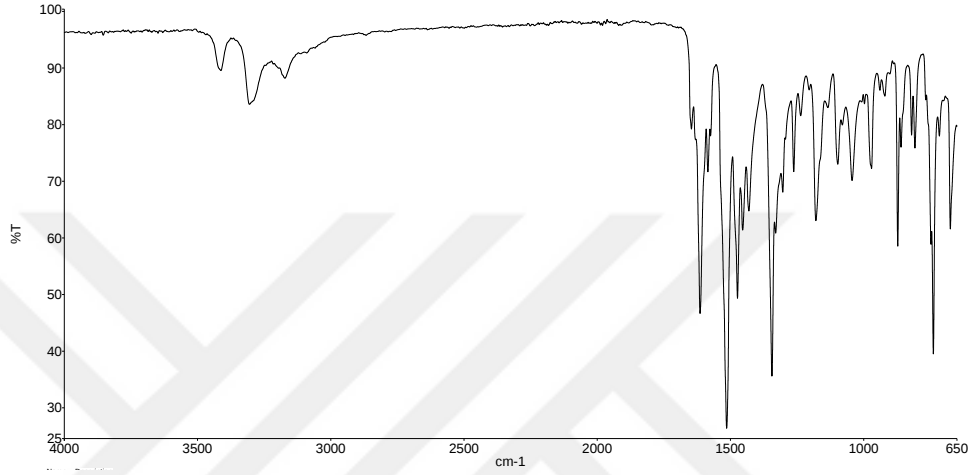
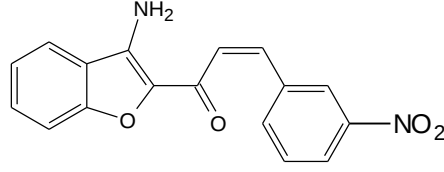


Şekil 4.29. 1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(4-klor)fenil-propen-2-en-1-on'un CDCl_3 çözücüsündeki ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 4.30. 1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(4-klor)fenil-propen-2-en-1-on'un DSC eğrisi

4.8. 1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(4-nitro)fenil-propen-2-en-1-on'un spektral verileri



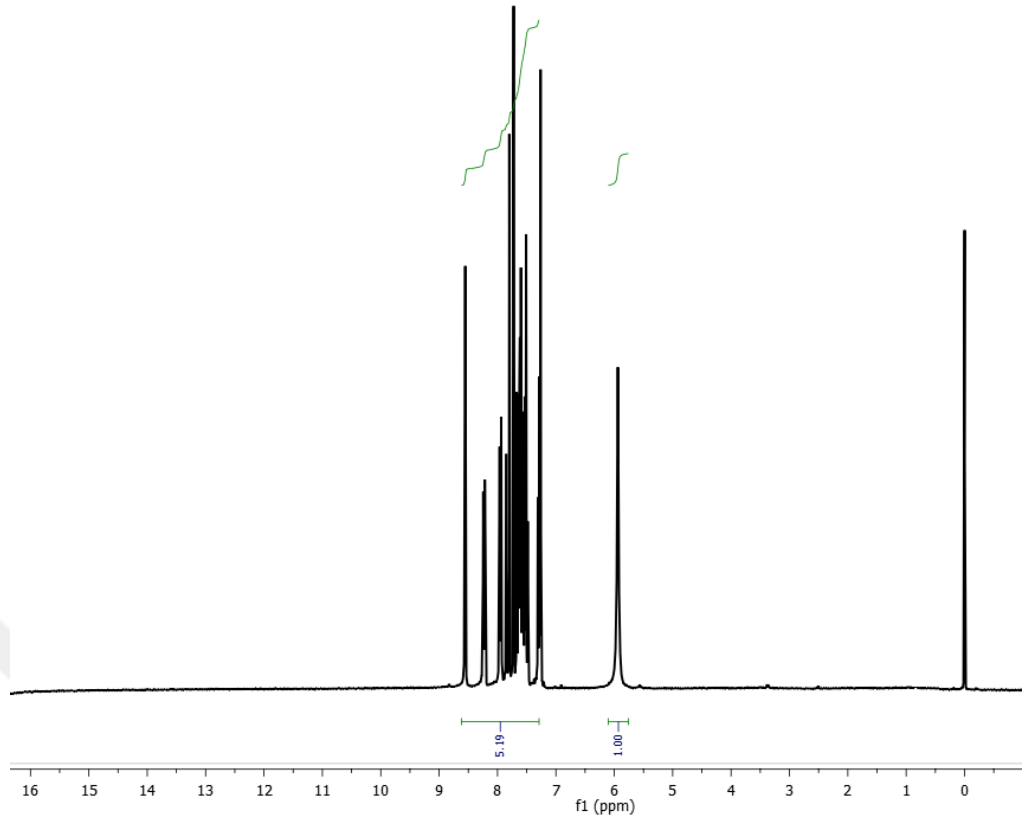
Şekil 4.31. 1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(4-nitro)fenil-propen-2-en-1-on'un FT-IR Spektrumu

İnfrared Sonuçları (cm⁻¹) :3412 N-H, 1646 C=O pikleri yapıya ait en karakteristik piklerdir.

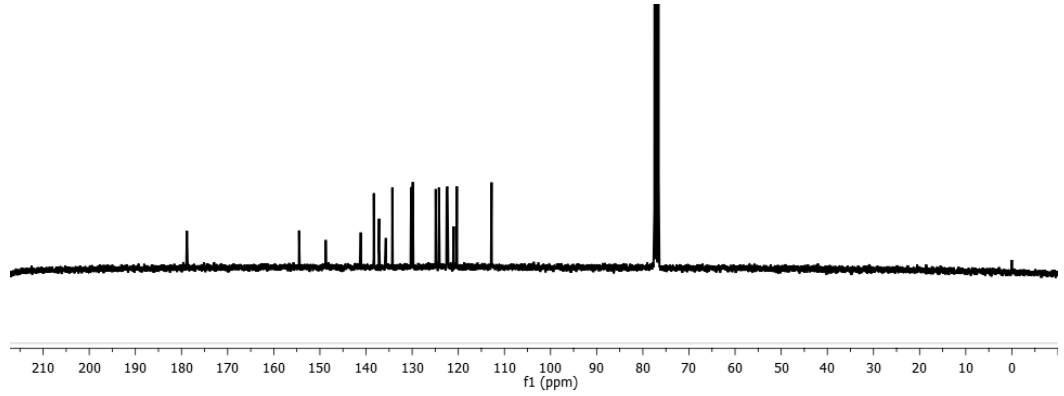
¹H-NMR spektrumu verileri (CDCl₃, ppm): Yapıya ait en karakteristik pik 5.94 ppm de NH₂ protonlarını işaret etmektedir. Aromatik ve CH=CH protonları; 7.06-8.55 ppm de (m, 10H) gözlenmiştir.

¹³C-NMR spektrumu verileri: 178.82 ppm'deki pik C=O karbonuna ait olup yapıyı karakterize eden diğer karbonların pikleri sırasıyla;154.52, 148.74, 141.16, 138.31, 137.18, 135.71, 134.30, 130.23, 129.87, 124.90, 124.20, 124.30, 112.78 ppm'de gözlemlendi.

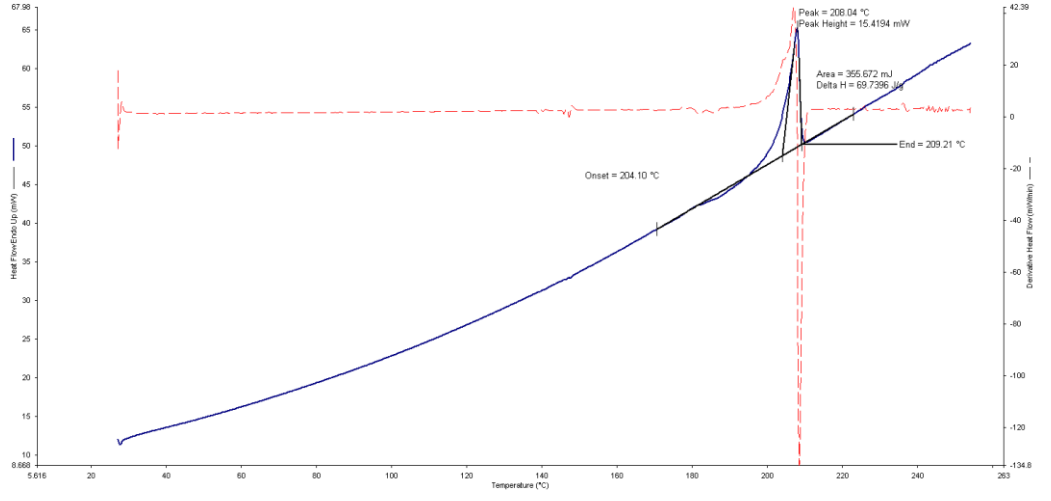
Sentezlenen bileşiğe ait DSC eğrisi Şekil 4.10'de verilmiştir. DSC ölçümü 270 °C'ye kadar 20 °C /dakika ısıtma hızı ile yapıldı ve erime noktası 204 °C olarak tayin edildi.



Şekil 4.32. 1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(4-nitro)fenil-propen-2-en-1-on'un CDCl₃ çözücüsündeki ¹H-NMR spektrumu



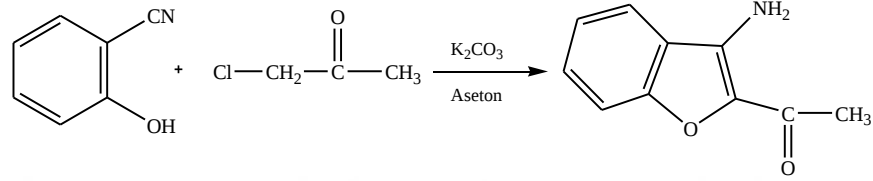
Şekil 4.33. 1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(4-nitro)fenil-propen-2-en-1-on'un CDCl₃ çözücüsündeki ¹³C-NMR spektrumu



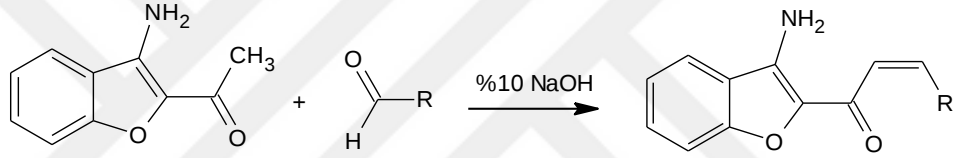
Şekil 4.34. 1-(3-Amino-1-benzofuran-2-il)-3-(4-nitro)fenil-propen-2-en-1-on'un DSC eğrisi

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapılan çalışmada öncelikle bilinen yöntemlerle 2-amino-3-asetilbenzofuran sentezlendi. Bu bileşik daha önce sentezlenmiş ve yapısı gerek FTIR ve NMR yöntemleri gerekse X-ışınları difraksiyonu yöntemiyle aydınlatılmıştır. Yapıya ait en karakteristik ^1H -NMR piki NH_2 ve CH_3 grubuna ait 5.6 ve 2.5 ppm deki singlet pikleridir.



Çıkış maddesi çeşitli aldehitlerle deneysel kısımda belirlenen metodlarla kalkonları sentezlendi.

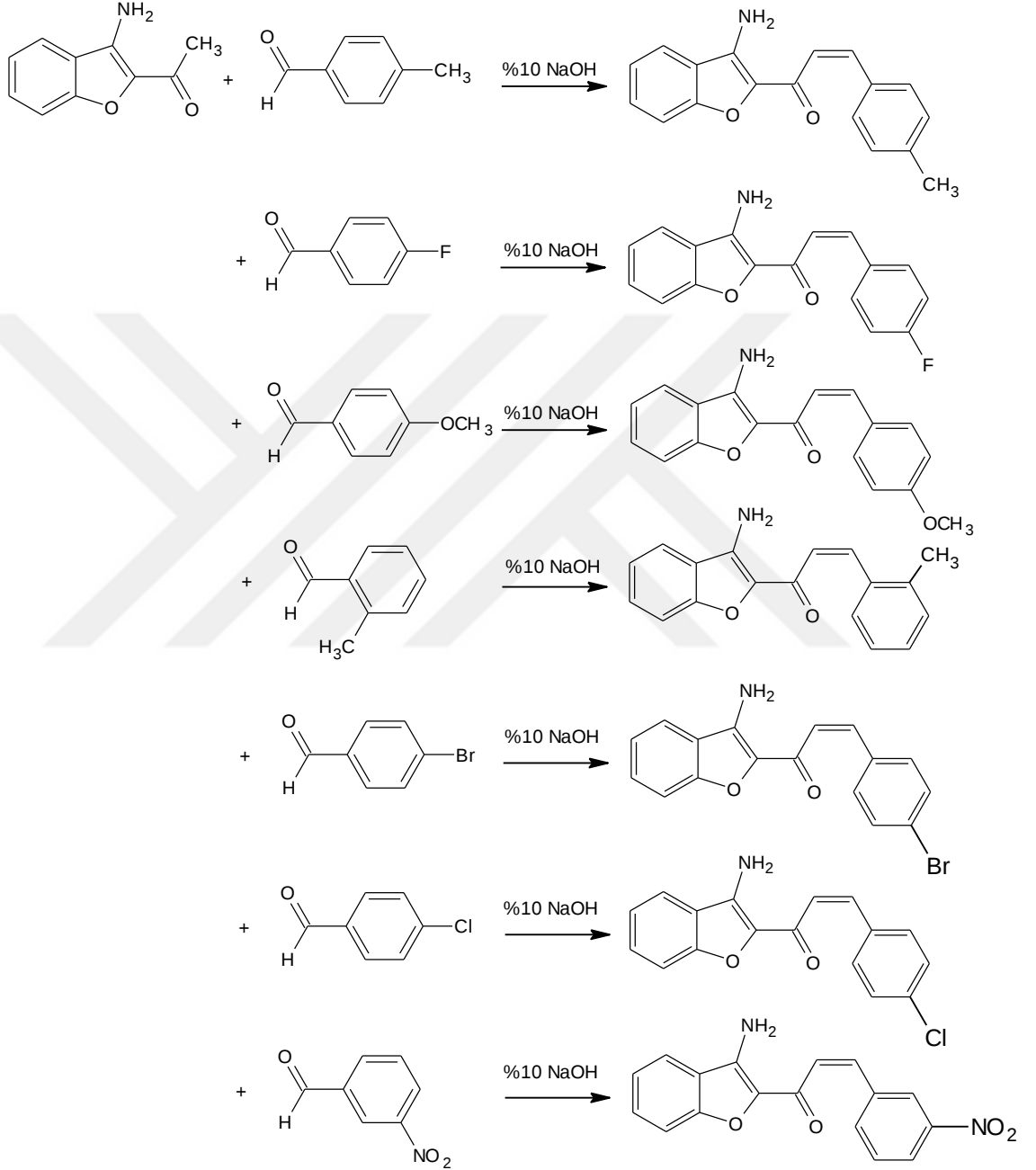


Buna göre en bariz değişiklik asetil grundaki CH_3 protonlarının ürünlerde kaybolmasıdır. Yanı sıra NH_2 protonlarına ait 5.6 ppm deki pikinin kalkonlarda bağlanan grubun etkisiyle, ayrıca konjugasyon etkisiyle düşük alana kayması (Ürünler için sırasıyla: 5.81, 5.85, 5.80, 5.86, 5.87, 5.87, 5.94) ürün ile örtüşmektedir. Yanı sıra; $\text{C}=\text{O}$ grubuna ait IR gerilme titreşimi çıkış bileşiğinde 1625 cm^{-1} de gözlenirken, kalkon formunda bu pik sırasıyla 1644, 1645, 1641, 1639, 1644, 1643 ve 1646 cm^{-1} de gözlemlenmiştir. Yine ^1H -NMR incelendiğinde kalkon grubuna ait alifatik $\text{HC}=\text{CH}$ protonlarının aromatik protonların içinde çıkması ve integrasyon yüksekliklerinin uyumu yapıları karakterize etmektedir. Kullanılan aromatik aldehitlerin metil veya metoksi gruplarının sinyalleri ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları ile uyum içerisindedir.

Diğer taraftan ^{13}C -NMR spektrumları incelendiğinde 189.83 ppm deki $\text{C}=\text{O}$ karbonun sinyalinin değişmesi beklenir di ki, sırasıyla; 180.32, 187.27, 180.38, 180.21, 179.64, 179.67 ve 178.82 ppm de çıkması yapıyı desteklemektedir.

Bu çalışmada Amino sübstitüe benzofuran halkası içeren çeşitli kalkonlar sentezlendi, karakterize edildi. Literatüre kazandırılacak olan bu tezin bilimsel çalışmalara da ışık tutacağı kanaatindeyim.

Sentezlenen bileşiklerin toplu gösterimi aşağıdadır.



KAYNAKLAR

- Abdelhamid, A.O.; Negm, A.M.; Abdeen,(1988), T.M.S. Reactions with hydroxamoyl halides: Synthesis of several isoxazole, imidazo[1,2-a]pyridine, imidazo[1,2-a]pyrimidine and benz-1,2,4-triazine derivatives. Arch. Pharm 321, 913-915
- Adam, W.; Sauter, M.(1994) Rearrangement of 2,3-disubstituted benzofuran epoxides prepared by dimethyldioxirane oxidation. Tetrahedron, 50, 11441-11446.
- Azarifar, D., Ghasemnejad, H.,(2003), Microwave-Assisted Synt. Of some 3,5-arylated 2- Pyrazolines, Molecules, 8, 642-648.
- Babu, G. and Perumal, P. T. (1997). Convenient Synthesis of α , α' -bis(substituted furfuryldine) cycloalkanones and chalcones under microwave irradiation. Synthetic Communications, 27, 3677-3682.
- Bianchi, M.; Barzaghi, F.(1984), Acrylic acid derivatives of oxygen containing heterocycles. Ger. Offen DE, 3402313; Chem. Abstr., , 102, 6201
- Bogdal, D. and Warzala, M., (2000), Microwave- assisted preparation of benzo[b]furans under solventss phase-transfer catalytic conditions, Tetrahedron, 56, 8769-8773.
- Buu-hoï, N.P.; Xuong, N.D.; Bac, N.V. (1964), Oxygen heterocycles. Part X. The acylation of benzofuran. J. Chem. Soc., 173-176.
- Feng, K., Tsushima, T., Kurosaki, T., Synt. And Propr. of Novel Photo. Polyimides Conta. Chalcone Moiety in the Main Chain, J. Poly. Sci. Part A: Polymer Chem., (1998), Vol. 36, 685-693.
- Gatta, F.,and settimj, g.,(1984), Reaction of 2-acyl-3-aminobenzofurans with hydrazines, j.Heterocyclic Chem., 21,937-943.
- Gezegen, H. (2006). Bazı Kalkon Türevlerinin Sentezi Ve Reaksiyonlarının Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi. Gaziosamanpaşa Üniversitesi, Tokat.
- Gilchrist, T.L.,(1985).Heterocyclic Chemistry, Longman Group UK Limited, 174p, England
- Goudarshivannanavar, B. C., Jayadevappa, H., Mahadevan, K. M., (2009). A Convenient Synthesis of 2(2-benzo[b]furo)indoles and Benzofuopyrazoles. Indian Journal of Chemistry, 48: 1419-1423

- Ilter, Z., Şenkal, B. F., Yakuphanoglu, F., Ahmadzade, M., (2008). Synthesis and Characterization of a New Photosensitive Benzofuran Chalcone Methacrylamide Monomer. *Journal of Polymer Engineering*, 28(9): 535-551.
- Indira, J., Karat, P. P., Sarojini, B. K. (2002). Growth, Characterization, and nonlinear optical property of chalcone derivative. *J. Crystal Growth*, 242, 209–214.
- Kamal, M., Shakya, K. A., Jawaidd, T., (2011). Benzofurans: a New Profile Of Biological Activities, *International Journal of Medical and Pharmaceutical Sciences*, 1(3).
- Kao, C.L. and Chern, J.W., (2002). A Novel Strategy for the Synthesis of Benzofuran Skeleton Neolignans: Application to Ailanthoidol, XH-14, and Obovaten, *J. Org. Chem.*, 67: 6772-6787
- Khan, M.W., Alam, M.J., Rashid, M.A. and Chowdhury, R., (2005). A new Structural alternative in benzo [b] furans for antimicrobial activity, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 13: 4796-4805.
- Kinnamon, K.E., Poon, B.T., Hanson, W.L. and Waits, V.B., (1998). Trypanosoma cruzi, A Novel Chemical Class (Nitrobenzofurans) Active against Infections of Mice (Mus musculus), *Experimental Parasitology*, 89: 251-256.
- Kirilmis, C., Ahmedzade, M., Servi, S., Koca, M., Kizirgil, A. and Kazaz, C., (2008). Synthesis and antimicrobial activity of some novel derivatives of benzofuran: Part 2. The synthesis and antimicrobial activity of some novel 1-(1-benzofuran-2-yl)-2-mesityl ethanone derivatives, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 43: 300-308,
- Lunardi, F., Guzela, M., Rodrigues, A. T., Correa, R., Eger-Mangrich, I., Steindel, M., Grisard, E. C., Assreuy, J., Calixto, J. B., Santos, A. R. S. (2003). Tripanocidal and Leishmanicidal Properties of Substitution-Containing Chalcones, *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 47, 1449-1451
- Maddali, L.N., Hirohiko, H., Kazuhisa, H., Novel (2001), Synt. of mac. with chalcone moieties through mixed aldol reaction, *Tetrahedron Letters*, 42, 8351-8355.
- Metwally, A. M., Abdel-Wahab, F. B., El-Hiti, A. G., (2010). 2-Acetylbenzofurans: Synthesis, Reactions and Application. *Current Organic Chemistry*, 14: 48-64.
- Mishra, N., Arora, P., Kumar, B. (2008), Synt. Of Novel Subs. 1,3-Diaryl Prop. Deriv. And Their Antima. Activ. In Vitro, *Eur. J. Med. Chem.*, 43, 1530-1535.

- North, P.C.; Oxford, A.W.(1988), Preparation of 1-aryl-3-imidazolyl-1-propanones as serotonin antagonists. Eur. Patent, 291172; Chem. Abstr., 1990, 10, 173233.
- Santhi, R., Babu, K. V., Penlidis , A., Nanjundan, S. (2006). Studies on copolymers of 3-methacryloyloxystyryl-4'-methylphenyl ketone and methyl methacrylate College of Engineering. Reactive and Functional Polymers, 66,1215-1226.
- Sebti, S., Solhy, A., Tahir, R., Boulaajaj, S., Mayoral, J. A., Fraile, J. M., Kossir, A., Oumimoun, H. (2001). Calcined Sodium Nitrate/Natural Phosphate: An Extremely Active Catalyst for the Easy Synthesis of Chalcones in Heterogeneous Media. Tetrahedron Letters, 42, 7953-7955.
- Selvam, P., Babu, K.V., Penlidis, A., Nanjundan, S. (2005). Studies on photocrosslinkable copolymers of 4-methacryloyloxyphenyl-3',4'-dimethoxystyryl ketone and methyl methacrylat. European Polymer Journal, 41, 831–841.
- Subramanian , K., Nanjundan, S., Reddy, A.V.R. (2001). Synthesis and characterization of copolymers with a photosensitive group. European Polymer Journal, 37, 691-698.
- Vinh. T.K., Yee, S.W., Kirby, A.J, Nicholls, P.J., Simons, C., (2001), 1-[(Benzofuran-2-yl)phenylmethyl]triazoles as steroidogenic inhibitors: Synthesis and in vitro inhibition of human placental CYP19 aromatase, Anti-Cancer Drug Desgyn, 16, 217-225.
- Yar, M.S., Siddiqui, A.A., Ali, A., (2007), Synt. And Antimyc. Act. Of Novel, Heterocycles, 72(1), 5-11.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Mehmet TAŞKIN
Doğum Yeri : Samsat / ADIYAMAN
Doğum Tarihi : 03.09.1980
Medeni Hali : Evli
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Adıyaman Lisesi / 1999
Lisans : Fırat Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü / 2002-2006
Tezsiz Yüksek Lisans: Fırat Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü / 2008-2009
Yüksek Lisans : Adıyaman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı / 2012-2016

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

Yayınları (SCI ve diğer)