

**NİTROVİNİL AREN BİLEŞİKLERİNE SUBSTİTÜYE  
DİPİROLMETAN VE TRİPİRAN BİLEŞİKLERİNİN KATILMA  
TEPKİMELERİ VE ÜRÜNLERİN ELEKTROKİMYASI**

**ADDITION REACTIONS OF SUBSTITUTED  
DIPYRROMETHANE AND TRIPYRRANE COMPOUNDS TO  
THE NITROVINYL ARENE COMPOUNDS AND  
ELECTROCHEMISTRY OF THE PRODUCTS**

**GÜLBERİL ALTUNDAL**

**Prof. Dr. Canan ÜNALEROĞLU**  
**Tez Danışmanı**

Hacettepe Üniversitesi  
Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin  
Kimya Anabilim Dalı İçin Öngördüğü  
YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2018

**GÜLBERİL ALTUNDAL'** ın hazırladığı “**Nitrovinil Aren Bileşiklerine Substitüye Dipirolmetan ve Tripiran Bileşiklerinin Katılma Tepkimeleri ve Ürünlerin Elektrokimyası**” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA ANABİLİM DALI'** nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

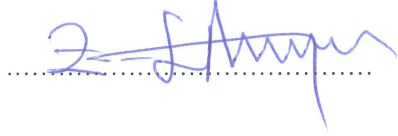
Prof. Dr. Hülya ŞENÖZ  
Başkan



Prof. Dr. Canan ÜNALEROĞLU  
Danışman



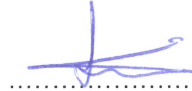
Prof. Dr. Zeynel SEFEROĞLU  
Üye



Doç. Dr. Barış TEMELLİ  
Üye



Doç. Dr. Filiz KURALAY  
Üye



Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Menemşe GÜMÜŞDERELİOĞLU  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## YAYINLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin/raporumun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kağıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma iznini Hacettepe üniversitesine verdiğimi bildiririm. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları bana ait olacaktır.

Tezin kendi orijinal çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

- ☐ Tezimin/Raporumun tamamı dünya çapında erişime açılabilir ve bir kısmı veya tamamının fotokopisi alınabilir.

(Bu seçenekle teziniz arama motorlarında indekslenebilecek, daha sonra tezinizin erişim statüsünün değiştirilmesini talep etmeniz ve kütüphane bu talebinizi yerine getirirse bile, tezinin arama motorlarının önbelleklerinde kalmaya devam edebilecektir.)

- ☒ Tezimin/Raporumun 08.02.2021 tarihine kadar erişime açılmasını ve fotokopi alınmasını (İç Kapak, Özet, İçindekiler ve Kaynakça hariç) istemiyorum.

(Bu sürenin sonunda uzatma için başvuruda bulunmadığım takdirde, tezimin/raporumun tamamı her yerden erişime açılabilir, kaynak gösterilmek şartıyla bir kısmı ve ya tamamının fotokopisi alınabilir)

- ☐ Tezimin/Raporumun ..... tarihine kadar erişime açılmasını istemiyorum, ancak kaynak gösterilmek şartıyla bir kısmı veya tamamının fotokopisinin alınmasını onaylıyorum.

- ☐ Serbest Seçenek/Yazarın Seçimi

05 / 04 / 2018

  
(İmza)

Öğrencinin Adı Soyadı

Gülberk ALTUNDAL

## ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

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

beyan ederim.

05 / 04 / 2018



Gülberil ALTUNDAL



## ÖZET

# NİTROVINİL AREN BİLEŞİKLERİNE SUBSTİTÜYE DİPİROLMETAN VE TRİPİRAN BİLEŞİKLERİNİN KATILMA TEPKİMLERİ VE ÜRÜNLERİN ELEKTROKİMYASI

Gülberil ALTUNDAL

Yüksek Lisans, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Canan ÜNALEROĞLU

Mart 2018, 89 Sayfa

Tripiran ve bilan yapıları porfirin ve porfirin benzeri makrohalkalı moleküllerin sentezinde kullanılan önemli yapı taşlarıdır. Bu bileşikler dipirolmetan sentezinde yan ürün olarak oluşmaktadırlar ve tepkime karışımından izole edilmeleri oldukça uzun kromatografik işlemler gerektirmektedir. Yapısında oksijen, kükürt gibi heteroatom bulunan dipirolmetan ve tripiran bileşikleri literatürde sınırlı sayıda bulunmaktadır. Bilinen oksatripiran ve tiyatripiranlar çoğunlukla simetrik yapıdadır. Bu nedenle simetrik olmayan oksatripiran ve tiyatripiran bileşiklerinin seçimli olarak eldesi sentetik organik kimyada oldukça önemlidir.

Tez kapsamında yapılan çalışmada, nitrovinil aren bileşiklerine *mezo*-substitüye dipirolmetan bileşiklerinin eter içerisinde ve I<sub>2</sub> varlığındaki katılma tepkimeleri çalışıldı ve simetrik olmayan oksatripiran ve tiyatripiran bileşikleri orta ve yüksek verimlerle elde edildi. Bu tepkimelerde yan ürün olarak simetrik dioksabilan ve ditiyabilan bileşikleri oluştu. Simetrik olmayan oksabilan ve tiyabilan bileşikleri ise nitrovinil aren bileşiklerine 5,10-difenil tripiranın eter içerisinde ve I<sub>2</sub> varlığında katılmasıyla ana ürün olarak orta verimlerle sentezlendi. Elde edilen ürünlerin karakterizasyonu <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR ve HRMS teknikleri kullanılarak yapıldı. Sentezlenen oksatripiran, tiyatripiran, dioksabilan ve ditiyabilan bileşiklerinin elektropolimerizasyonu gerçekleştirilerek, oluşan modifiye yüzeylerin elektrokimyasal özellikleri incelendi.

**Anahtar kelimeler:** Tripiran, oksatripiran, tiyatripiran, bilan, nitrovinil aren bileşikleri, elektropolimerizasyon

## ABSTRACT

### ADDITION REACTIONS OF SUBSTITUTED DIPYRRROMETHANE AND TRIPYRRANE COMPOUNDS TO THE NITROVINYL ARENE COMPOUNDS AND ELECTROCHEMISTRY OF THE PRODUCTS

Gülberil ALTUNDAL

Master's Degree, Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Canan ÜNALEROĞLU

March 2018, 89 pages

Tripyrrane and bilane compounds are important building blocks in the synthesis of porphyrin and porphyrin-like macrocyclic compounds. These compounds form as by products in the synthesis of dipyrromethanes and their isolation from the reaction mixture requires very long chromatographic processes. Heteroatom-bearing dipyrromethane and tripyrrane compounds are very few in the literature. Selective synthesis of non-symmetric oxatripyrrane and thiatripyrrane compounds is important in synthetic organic chemistry, as known oxatripyrrane and thiatripyrrane compounds are generally symmetrical.

In this work, addition reactions of meso-substituted dipyrromethane to nitrovinyl arenes in ether and in the presence of  $I_2$  catalyst have been carried out and non-symmetrical oxatripyrrane and thiatripyrrane compounds were obtained in moderate to high yields. In these reactions, symmetrical dioxabilane and dithiabilane compounds have formed as side products. Non-symmetrical oxabilane and thiabilane compounds were obtained as main product with moderate yields by the addition of 5,10-diphenyltripyrane to nitrovinyl arenes in ether and in the presence of  $I_2$  catalyst. Synthesized products were characterized by  $^1H$  NMR,  $^{13}C$  NMR and HRMS techniques. Electropolymerization of oxatripyrrane, thiatripyrrane, dioxabilane and dithiabilane compounds were carried out and the electrochemical properties of the modified surfaces were investigated.

**Keywords:** Tripyrrane, oxatripyrrane, thiatripyrrane, bilane, nitrovinyl arene compounds, electropolymerization

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarım süresince bana her konuda destek olan, bilgi ve tecrübesini benden esirgemeyen, kendisiyle çalışmaktan mutluluk duyduğum saygıdeğer hocam Prof. Dr. Canan ÜNALEROĞLU'na sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Elektropolimerizasyon çalışmaları Ordu Üniversitesi Kimya Bölümü'nde Doç. Dr. Filiz Kuralay ve grubunun iş birliği ile gerçekleştirilmiştir. Sayın Doç. Dr. Filiz Kuralay ve çalışma grubuna teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince yardımlarını ve tecrübesini benden esirgemeyen, bana her anlamda destek olan Seda ÇINAR'a çok teşekkür ederim.

Destekleri ile her zaman yanımda olan, çalışmalarım boyunca aynı ortamı paylaştığım Dr. Essam Hamied Ahmed HANASHALSHAHABY ve Pınar SEYİTDANLIOĞLU'na yardımları ve anlayışları için teşekkür ederim.

Bu süre boyunca her anlamda bana destek olan, anlayışı ve samimi dostluğu için değerli arkadaşım Duygu ÇELİK'e ve ailesine çok teşekkür ederim.

Son olarak, hayatım boyunca yanımda olan, bana her zaman inanan, sevgi ve sabırla yaklaşan değerli aileme çok teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER

## Sayfa

|                                                                                                                                        |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ÖZET .....                                                                                                                             | I   |
| ABSTRACT .....                                                                                                                         | II  |
| TEŞEKKÜR .....                                                                                                                         | III |
| İÇİNDEKİLER .....                                                                                                                      | IV  |
| ŞEMALAR .....                                                                                                                          | VI  |
| ŞEKİLLER .....                                                                                                                         | VII |
| TABLOLAR .....                                                                                                                         | X   |
| KISALTMALAR DİZİNİ .....                                                                                                               | XI  |
| 1. GİRİŞ .....                                                                                                                         | 1   |
| 2. GENEL BİLGİ .....                                                                                                                   | 2   |
| 2.1. Michael Tepkimeleri .....                                                                                                         | 2   |
| 2.2. Nitrovinil Aren Bileşikleri ve Tepkimeleri .....                                                                                  | 4   |
| 2.3. Dipirolmetan Bileşikleri ve Sentezi .....                                                                                         | 11  |
| 2.4. Tripiran ve Heterohalkalı Tripiran Bileşikleri ve Sentezi .....                                                                   | 14  |
| 3. ÇALIŞMANIN AMACI .....                                                                                                              | 20  |
| 4. DENEYSEL KISIM .....                                                                                                                | 22  |
| 4.1. Genel Yöntemler .....                                                                                                             | 22  |
| 4.2. 5-Fenil Dipirolmetan ve 5,10-Difenil Tripiran Bileşiklerinin Sentezi için Genel Yöntem .....                                      | 23  |
| 4.3. Heteroaromatik Yapı İçeren Tripiran (82-87) ve Bilan (88-91) Bileşiklerinin Sentezi için Genel Yöntem .....                       | 26  |
| 4.4. Bilan 92 ve 93 için Genel Sentez Yöntemi .....                                                                                    | 30  |
| 4.5. Elektrokimyasal Çalışmalar .....                                                                                                  | 31  |
| 5. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR .....                                                                                              | 33  |
| 5.1. Furan İçeren Tripiran ve Bilan Bileşiklerinin Sentezi .....                                                                       | 33  |
| 5.2. mezo-Substitüye Dipirolmetan Bileşiklerinin Sentezi .....                                                                         | 39  |
| 5.3. mezo-Substitüye Tripiran ve Bilan Bileşiklerinin Sentezi .....                                                                    | 40  |
| 5.4. Tiyatripiran ve Ditiyabilan Bileşiklerinin Sentezi .....                                                                          | 46  |
| 5.5. 5,10-Difenil Tripiran Bileşiklerinin Nitrovinil Aren Bileşiklerine Katılması İle Oksabilan ve Tiyabilan Yapılarının Sentezi ..... | 50  |
| 5.6. Furan ve Tiyofen İçeren Bazı Tripiran ve Bilan Bileşiklerinin Elektrokimyası .....                                                | 55  |
| 5.6.1. Furan İçeren Bileşikler ile Yapılan Çalışmalar .....                                                                            | 56  |
| 5.6.2. Tiyofen İçeren Bileşikler ile Yapılan Çalışmalar .....                                                                          | 60  |
| 6. SONUÇLAR .....                                                                                                                      | 65  |

|                                                                                              |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 7. KAYNAKLAR.....                                                                            | 68 |
| EK 1. Dipirolmetan Bileşiklerinin $^1\text{H}$ NMR ve $^{13}\text{C}$ NMR Spektrumları ..... | 71 |
| EK 2. Tripiran Bileşiklerinin $^1\text{H}$ NMR ve $^{13}\text{C}$ NMR Spektrumları .....     | 78 |
| EK 3. Bilan Bileşiklerinin $^1\text{H}$ NMR ve $^{13}\text{C}$ NMR Spektrumları .....        | 85 |
| ÖZGEÇMİŞ .....                                                                               | 89 |



## ŞEMALAR

### Sayfa

|                                                                                                               |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şema 2.1.</b> Dietil malonat anyonunun etiliden malonata katılma tepkimesi.....                            | 2  |
| <b>Şema 2.2.</b> Dietil malonat anyonunun etil sinamata katılma tepkimesi.....                                | 2  |
| <b>Şema 2.3.</b> Etil sinamata Michael katılma tepkimesi .....                                                | 3  |
| <b>Şema 2.4.</b> İlk katalitik enantiyoseçimli Michael katılma tepkimesi .....                                | 4  |
| <b>Şema 2.5.</b> Dietil malonatin nitro-olefin bileşiklerine Michael katılması .....                          | 5  |
| <b>Şema 2.6.</b> Organokatalizör varlığında karbon-kükürt bağı oluşum tepkimesi .....                         | 6  |
| <b>Şema 2.7.</b> Amino katalizör varlığında Diels-Alder tepkimeleri.....                                      | 7  |
| <b>Şema 2.8.</b> Nitroalken bileşiklerinden biyolojik aktif maddelerin sentezi.....                           | 7  |
| <b>Şema 2.9.</b> Sodyum sülfonat bileşiklerinin nitro-olefin bileşikleriyle tepkimesi.....                    | 8  |
| <b>Şema 2.10.</b> Friedel-Crafts alkilleme ürünleri .....                                                     | 9  |
| <b>Şema 2.11.</b> Nitrovinil aren yapılarından indenon bileşiklerinin sentezi.....                            | 10 |
| <b>Şema 2.12.</b> Nitrovinil aren bileşiklerinin oksim yapılarına indirgenmesi .....                          | 10 |
| <b>Şema 2.13.</b> Lindsey yöntemi ile dipirolmetan sentezi.....                                               | 12 |
| <b>Şema 2.14.</b> Dipirolmetan, N-karışık dipirolmetan ve tripiran sentezi .....                              | 12 |
| <b>Şema 2.15.</b> Heteroatom içeren dipirolmetan sentezi.....                                                 | 13 |
| <b>Şema 2.16.</b> Dipirolmetan analoglarının ve tripiran bileşiklerinin sentezi.....                          | 13 |
| <b>Şema 2.17.</b> Nitrovinil aren yapılarından heteroatom içeren dipirolmetan sentezi .                       | 14 |
| <b>Şema 2.18.</b> Tripiran bileşiğinden safirin sentezi .....                                                 | 15 |
| <b>Şema 2.19.</b> <i>mezo</i> -Substitüye tripiran <b>58</b> ve dipirolmetan <b>57</b> bileşiklerinin sentezi | 15 |
| <b>Şema 2.20.</b> <i>mezo</i> -Aril substitüye tripiran bileşiklerinin seçimli olarak eldesi .....            | 16 |
| <b>Şema 2.21.</b> Modifiye tripiran bileşiklerinin sentezi.....                                               | 17 |
| <b>Şema 2.22.</b> Tripiran analogunun sulu ortamdaki sentezi .....                                            | 17 |
| <b>Şema 2.23.</b> Simetrik tripiran analoglarının sentezi .....                                               | 18 |
| <b>Şema 2.24.</b> Pirolün nitro-olefin bileşiklerine Michael katılması.....                                   | 18 |
| <b>Şema 2.25.</b> BODIPY bileşiklerinin sentezi .....                                                         | 19 |

## ŞEKİLLER

### Sayfa

|                                                                                                                                                                                     |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 1.</b> Dipirolmetan çekirdeğinin numaralandırılması .....                                                                                                                  | 11 |
| <b>Şekil 2.</b> <i>mezo</i> -Substitüye dipirolmetan <b>40</b> , substitüyent içermeyen dipirolmetan <b>41</b> ve dipirin <b>42</b> yapısı .....                                    | 11 |
| <b>Şekil 3.</b> Oksatripiran ve tiyatripiran bileşiklerinin sentez planı .....                                                                                                      | 20 |
| <b>Şekil 4.</b> Oksabilan ve tiyabilan bileşiklerinin sentez planı .....                                                                                                            | 21 |
| <b>Şekil 5.</b> Elektrokimyasal deneylerde kullanılan 3'lü elektrot sistemi .....                                                                                                   | 31 |
| <b>Şekil 6.</b> <b>82</b> no.lu bileşiğin $^1\text{H}$ NMR spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ ) (1.20 ve 1.95 ppm'deki pikler çözücü pikleridir.) .....                                    | 42 |
| <b>Şekil 7.</b> <b>82</b> no.lu bileşiğin $^{13}\text{C}$ NMR spektrumu .....                                                                                                       | 42 |
| <b>Şekil 8.</b> <b>88</b> no.lu bileşiğin $^1\text{H}$ NMR Spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ ) (1.25 ve 2.03 ppm'deki pikler çözücü pikleridir.) .....                                    | 45 |
| <b>Şekil 9.</b> <b>88</b> no.lu bileşiğin $^{13}\text{C}$ NMR Spektrumu .....                                                                                                       | 45 |
| <b>Şekil 10.</b> Tiyatripiran ve ditiyabilan bileşiklerinin sentezi .....                                                                                                           | 46 |
| <b>Şekil 11.</b> <b>87</b> no.lu bileşiğin $^1\text{H}$ NMR Spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ ) (0.93- 2.03 ppm ve 4.09 ppm'deki pikler çözücü kaynaklıdır.) .....                        | 47 |
| <b>Şekil 12.</b> <b>87</b> no.lu bileşiğin $^{13}\text{C}$ NMR Spektrumu .....                                                                                                      | 48 |
| <b>Şekil 13.</b> <b>91</b> no.lu bileşiğin $^1\text{H}$ NMR Spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ ) (0.93- 2.03 ppm ve 4.09 ppm'deki pikler çözücü kaynaklıdır.) .....                        | 49 |
| <b>Şekil 14.</b> <b>91</b> no.lu bileşiğin $^{13}\text{C}$ NMR Spektrumu .....                                                                                                      | 50 |
| <b>Şekil 15.</b> Oksabilan ve tiyabilan bileşiklerinin sentezi .....                                                                                                                | 51 |
| <b>Şekil 16.</b> <b>92</b> no.lu bileşiğin $^1\text{H}$ NMR Spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ ) (0.91- 2.04 ppm ve 4.07 ppm'deki pikler çözücü kaynaklıdır.) .....                        | 52 |
| <b>Şekil 17.</b> <b>92</b> no.lu bileşiğin $^{13}\text{C}$ NMR Spektrumu .....                                                                                                      | 52 |
| <b>Şekil 18.</b> <b>93</b> no.lu bileşiğin $^1\text{H}$ NMR Spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ ) (0.91- 2.04 ppm ve 4.09 ppm'deki pikler çözücü kaynaklıdır.) .....                        | 54 |
| <b>Şekil 19.</b> <b>93</b> no.lu bileşiğin $^{13}\text{C}$ NMR Spektrumu .....                                                                                                      | 54 |
| <b>Şekil 20.</b> 2-(1-(Furan-2-il)-2-nitroetil)-5-(fenil(1 <i>H</i> -pirol-2-il)metil)-1 <i>H</i> -pirol ( <b>82</b> ) bileşiğine ait elektrokimyasal polimerizasyon eğrileri ..... | 56 |
| <b>Şekil 21.</b> 5 mM redoks probu ( $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ ) içeren 0.1 M KCl çözeltisi içerisinde kaplı elektrotlara ait dönüşümlü voltamogramlar .....                 | 57 |
| <b>Şekil 22.</b> SEM görüntüleri .....                                                                                                                                              | 57 |



|                                                                                                                                                                                                                                                   |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 23.</b> 5,5'-(Fenilmetilen)bis(2-(1-(furan-2-il)-2-nitroetil)-1 <i>H</i> -pirol) ( <b>88</b> ) bileşiğine ait polimerizasyon eğrileri .....                                                                                              | 58 |
| <b>Şekil 24.</b> 5 mM redoks probu (Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-/4-</sup> ) içeren 0.1 M KCl çözeltisi içerisinde kaplı elektrotlara ait dönüşümlü voltamogramlar .....                                                                            | 59 |
| <b>Şekil 25.</b> SEM görüntüleri .....                                                                                                                                                                                                            | 59 |
| <b>Şekil 26.</b> 2-(2-Nitro-1-(tiyofen-2-il)etil)-5-(fenil(1 <i>H</i> -pirol-2-il)metil)-1 <i>H</i> -pirol ( <b>87</b> ) bileşiğine ait polimerizasyon eğrileri .....                                                                             | 60 |
| <b>Şekil 27.</b> 5 mM redoks probu (Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-/4-</sup> ) içeren 0.1 M KCl çözeltisi içerisinde kaplı elektrotlara ait dönüşümlü voltamogramlar .....                                                                            | 61 |
| <b>Şekil 28.</b> SEM görüntüleri .....                                                                                                                                                                                                            | 61 |
| <b>Şekil 29.</b> 5,5'-(Fenilmetilen)bis(2-(2-nitro-1-(tiyofen-2-il)etil)-1 <i>H</i> -pirol) ( <b>91</b> ) bileşiğine ait polimerizasyon eğrileri .....                                                                                            | 62 |
| <b>Şekil 30.</b> 5 mM redoks probu (Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-/4-</sup> ) içeren 0.1 M KCl çözeltisi içerisinde kaplı elektrotlara ait dönüşümlü voltamogramlar. ....                                                                            | 63 |
| <b>Şekil 31.</b> SEM görüntüleri .....                                                                                                                                                                                                            | 63 |
| <b>Şekil 32.</b> 5 mM redoks probu (Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-/4-</sup> ) içeren 0.1 M KCl çözeltisi içerisinde kaplı elektrotlara ait elektrokimyasal davranışların kıyaslamaları (polimerizasyon koşulları: 10 çevrim / -0.6 V - +0.7 V) ..... | 64 |
| <b>Şekil 33.</b> Sentezlenen dipirolmetan bileşikleri .....                                                                                                                                                                                       | 65 |
| <b>Şekil 34.</b> Sentezlenen oksatripiran ve tiyatripiran bileşikleri.....                                                                                                                                                                        | 66 |
| <b>Şekil 35.</b> Sentezlenen bilan bileşikleri.....                                                                                                                                                                                               | 67 |
| <b>Şekil 36.</b> 45 no.lu bileşiğin <sup>1</sup> H NMR Spektrum .....                                                                                                                                                                             | 71 |
| <b>Şekil 37.</b> 45 no.lu bileşiğin <sup>13</sup> C NMR Spektrumu.....                                                                                                                                                                            | 71 |
| <b>Şekil 38.</b> 76 no.lu bileşiğin <sup>1</sup> H NMR Spektrumu .....                                                                                                                                                                            | 72 |
| <b>Şekil 39.</b> 76 no.lu bileşiğin <sup>13</sup> C NMR Spektrumu.....                                                                                                                                                                            | 72 |
| <b>Şekil 40.</b> 77 no.lu bileşiğin <sup>1</sup> H NMR Spektrumu .....                                                                                                                                                                            | 73 |
| <b>Şekil 41.</b> 77 no.lu bileşiğin <sup>13</sup> C NMR Spektrumu.....                                                                                                                                                                            | 73 |
| <b>Şekil 42.</b> 78 no.lu bileşiğin <sup>1</sup> H NMR Spektrumu .....                                                                                                                                                                            | 74 |
| <b>Şekil 43.</b> 78 no.lu bileşiğin <sup>13</sup> C NMR Spektrumu.....                                                                                                                                                                            | 74 |
| <b>Şekil 44.</b> 79 no.lu bileşiğin <sup>1</sup> H NMR Spektrumu .....                                                                                                                                                                            | 75 |
| <b>Şekil 45.</b> 79 no.lu bileşiğin <sup>13</sup> C NMR Spektrumu.....                                                                                                                                                                            | 75 |
| <b>Şekil 46.</b> 80 no.lu bileşiğin <sup>1</sup> H NMR Spektrumu .....                                                                                                                                                                            | 76 |
| <b>Şekil 47.</b> 80 no.lu bileşiğin <sup>13</sup> C NMR Spektrumu.....                                                                                                                                                                            | 76 |
| <b>Şekil 48.</b> 81 no.lu bileşiğin <sup>1</sup> H NMR Spektrumu .....                                                                                                                                                                            | 77 |

|                                                                                    |    |
|------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 49. 81 no.lu bileşiğin <math>^{13}\text{C}</math> NMR Spektrumu</b> ..... | 77 |
| <b>Şekil 50. 82 no.lu bileşiğin <math>^1\text{H}</math> NMR Spektrumu</b> .....    | 78 |
| <b>Şekil 51. 82 no.lu bileşiğin <math>^{13}\text{C}</math> NMR Spektrumu</b> ..... | 78 |
| <b>Şekil 52. 83 no.lu bileşiğin <math>^1\text{H}</math> NMR Spektrumu</b> .....    | 79 |
| <b>Şekil 53. 83 no.lu bileşiğin <math>^{13}\text{C}</math> NMR Spektrumu</b> ..... | 79 |
| <b>Şekil 54. 84 no.lu bileşiğin <math>^1\text{H}</math> NMR Spektrumu</b> .....    | 80 |
| <b>Şekil 55. 84 no.lu bileşiğin <math>^{13}\text{C}</math> NMR Spektrumu</b> ..... | 80 |
| <b>Şekil 56. 85 no.lu bileşiğin <math>^1\text{H}</math> NMR Spektrumu</b> .....    | 81 |
| <b>Şekil 57. 85 no.lu bileşiğin <math>^{13}\text{C}</math> NMR Spektrumu</b> ..... | 81 |
| <b>Şekil 58. 86 no.lu bileşiğin <math>^1\text{H}</math> NMR Spektrumu</b> .....    | 82 |
| <b>Şekil 59. 86 no.lu bileşiğin <math>^{13}\text{C}</math> NMR Spektrumu</b> ..... | 82 |
| <b>Şekil 60. 87 no.lu bileşiğin <math>^1\text{H}</math> NMR Spektrumu</b> .....    | 83 |
| <b>Şekil 61. 87 no.lu bileşiğin <math>^{13}\text{C}</math> NMR Spektrumu</b> ..... | 83 |
| <b>Şekil 62. 47 no.lu bileşiğin <math>^1\text{H}</math> NMR Spektrumu</b> .....    | 84 |
| <b>Şekil 63. 47 no.lu bileşiğin <math>^{13}\text{C}</math> NMR Spektrumu</b> ..... | 84 |
| <b>Şekil 64. 88 no.lu bileşiğin <math>^1\text{H}</math> NMR Spektrumu</b> .....    | 85 |
| <b>Şekil 65. 88 no.lu bileşiğin <math>^{13}\text{C}</math> NMR Spektrumu</b> ..... | 85 |
| <b>Şekil 66. 91 no.lu bileşiğin <math>^1\text{H}</math> NMR Spektrumu</b> .....    | 86 |
| <b>Şekil 67. 91 no.lu bileşiğin <math>^{13}\text{C}</math> NMR Spektrumu</b> ..... | 86 |
| <b>Şekil 68. 92 no.lu bileşiğin <math>^1\text{H}</math> NMR Spektrumu</b> .....    | 87 |
| <b>Şekil 69. 92 no.lu bileşiğin <math>^{13}\text{C}</math> NMR Spektrumu</b> ..... | 87 |
| <b>Şekil 70. 93 no.lu bileşiğin <math>^1\text{H}</math> NMR Spektrumu</b> .....    | 88 |
| <b>Şekil 71. 93 no.lu bileşiğin <math>^{13}\text{C}</math> NMR Spektrumu</b> ..... | 88 |

## TABLÖLAR

### Sayfa

|                                                                                                                                    |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tablo 1.</b> Oksatripiran ve dioksabilan bileşiklerinin sentezinde nitrovinil furan:dipirrolmetan oranı ve sürenin etkisi ..... | 34 |
| <b>Tablo 2.</b> Oksatripiran ve dioksabilan bileşiklerinin sentezinde katalizör oranının etkisi .....                              | 35 |
| <b>Tablo 3.</b> Oksatripiran ve dioksabilan bileşiklerinin sentezinde katalizör etkisi.....                                        | 36 |
| <b>Tablo 4.</b> Oksatripiran ve dioksabilan bileşiklerinin sentezinde çözücünün etkisi..                                           | 37 |
| <b>Tablo 5.</b> Nitrovinil furan miktarının dioksabilan verimi üzerine etkisi .....                                                | 38 |
| <b>Tablo 6.</b> <i>mezo</i> -Substitüye dipirrolmetan bileşiklerinin sentezi .....                                                 | 39 |
| <b>Tablo 7.</b> <i>mezo</i> -Substitüye oksatripiran ve dioksabilan bileşiklerinin sentezi .....                                   | 40 |
| <b>Tablo 8.</b> 82-86 no.lu bileşiklere ait karakteristik $^1\text{H}$ NMR spektrumu verileri .....                                | 43 |
| <b>Tablo 9.</b> 82-86 no.lu bileşiklere ait karakteristik $^{13}\text{C}$ NMR spektrumu verileri.....                              | 44 |

## KISALTMALAR DİZİNİ

o.s.: oda sıcaklığı

e.ç.: enantiyomerik çokluk

TMEDA: tetrametiletilendiamin

DDQ: 2,3-dikloro-5,6-disiyano-1,4-benzokinon



# 1. GİRİŞ

Pirolün aldehit ya da ketonlarla tepkimesi sonucu oluşan dipirolmetan bileşikler, makrohalkalı bileşiklerin sentezinde, ilaç kimyasında ve son yıllarda kararlı yapıları nedeniyle canlı hücre analitleri veya biyosüreçlerin floresans görüntülemesi alanında kullanılan BODIPY moleküllerinin sentezinde önemli bir yere sahiptir. Dipirolmetan bileşiklerinin sentezinde yan ürün olarak oluşan tripiran ve bilan gibi oligopirol bileşikler, doğal ürünlerde bulunan ve canlı kimyası için oldukça büyük bir öneme sahip olan porfirin bileşikler ile makrohalkalı bileşiklerin sentezinde kullanılırlar. Genellikle düşük verimlerle yan ürün olarak elde edilen bu bileşiklerin verimleri tepkime koşullarına bağlı olarak değişmektedir. Oligopirol yapıları büyüdükçe kararlılıkları azalmakta ve tepkime ortamından izole edilmeleri zorlaşmaktadır. Bu nedenle tripiran ve bilan yapılarının yüksek verimle seçimli olarak sentezi organik kimyada büyük bir önem taşımaktadır.

Tripiran bileşiklerinin yapısındaki pirollerden bir veya ikisinin furan ya da tiyofen yapılarıyla değiştirilmesiyle oksatripiran ve tiyatritpiran bileşikler elde edilmektedir. Literatürde sınırlı sayıda bulunan oksatripiran ve tiyatritpiran bileşikler aynı birimin tekrarı ile oluşmasından dolayı simetrik yapıdadırlar. Yapısında furan veya tiyofen bulunduran oksabilan ve tiyabilan bileşikler literatürde sınırlı sayıda bulunmaktadır.

Tez kapsamında yapılan çalışmada simetrik olmayan tripiran bileşiklerinin sentezlenmesi için yeni bir yaklaşım geliştirilmiştir. Bu kapsamda, *mezo*-substitüye dipirolmetan ve 5,10-difenil tripiran bileşikler giriş maddesi olarak kullanıldı. *mezo*-Substitüye dipirolmetan bileşiklerinin nitrovinil furan ve nitrovinil tiyofene Michael katılmasıyla oksatripiran ve tiyatritpiran bileşikler sentezlendi. Bir diğer giriş maddesi olan 5,10-difenil tripiranın nitrovinil furan ve nitrovinil tiyofen yapılarına katılmasıyla oksabilan ve tiyabilan bileşikler ana ürün olarak elde edildi. Sentezlenen oksatripiran, tiyatritpiran, dioksabilan ve ditiyabilan bileşiklerinin yüzey elektrokimyası incelendi.

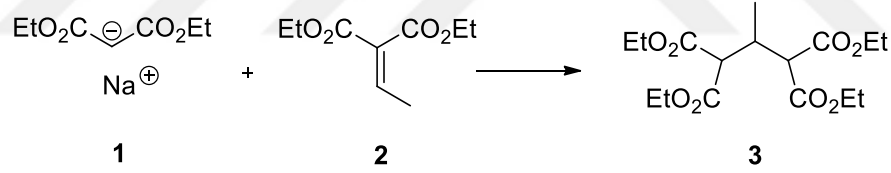
## 2. GENEL BİLGİ

### 2.1. Michael Tepkimeleri

Karbon-karbon bağı oluşum tepkimeleri, organik kimyada her zaman önemli olmuştur ve günümüzde de önemini korumaktadır. Michael tepkimesi karbon-karbon bağı oluşturmada en etkili yöntemlerden biridir ve bu tepkime ile ilgili çalışmalar, sentetik organik kimyanın gelişiminde önemli bir rol oynamıştır.

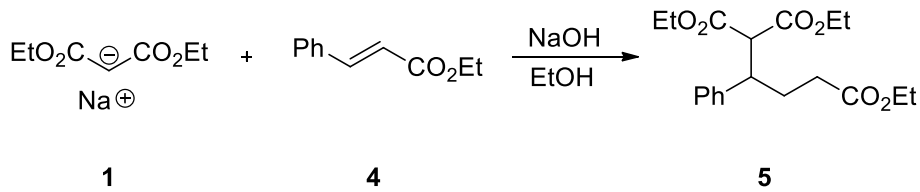
Yapısında  $\alpha,\beta$ -doymamış keton, ester, nitril, sülfon gibi grupları bulunduran moleküller Michael alıcısı (akseptör) olarak isimlendirilirken; yapısında aktif metilen bulunduran moleküller ise Michael vericisi (donör) olarak tanımlanır. 1,4-Katılma tepkimeleri olarak da ifade edilen Michael tepkimeleri, farklı fonksiyonel gruplar içeren alıcı ve vericilerin kullanılması nedeniyle çok geniş bir alanda uygulanabilmektedir.

1,4-Konjuge katılmanın ilk örneği 1883 yılında T. Komnenos tarafından rapor edilmiştir. Komnenos yaptığı çalışmada, dietil malonat anyonunun (1) etiliden malonata (2) katılma tepkimesini gerçekleştirmiştir [1] (Şema 2.1).



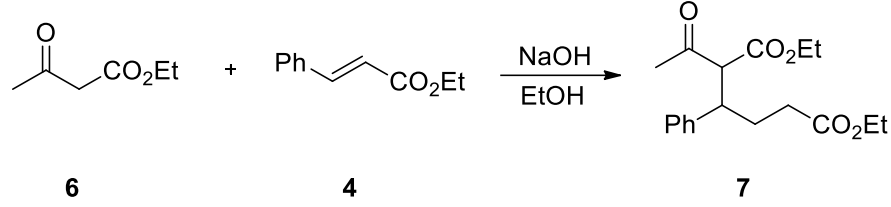
**Şema 2.1.** Dietil malonat anyonunun etiliden malonata katılma tepkimesi

Bu tepkime, 1887 yılında Amerikalı bilim adamı Arthur Michael tarafından farklı nükleofillerin  $\alpha,\beta$ -doymamış sistemlere katılma tepkimelerini çalışıncaya kadar tam olarak araştırılmamıştır. A. Michael yaptığı çalışmada, dietil malonat anyonunun (1) etil sinamata (4) katılma tepkimesi ile 5 no.lu bileşiğin sentezini gerçekleştirmiştir [2] (Şema 2.2).



**Şema 2.2.** Dietil malonat anyonunun etil sinamata katılma tepkimesi

A. Michael tarafından aynı yılda yapılan bir diğer çalışmada, etil asetoasetatın (6) etil sinamata (4) katılma tepkimesi sonucu 7 no.lu bileşik elde edilmiştir [3] (Şema 2.3). Bu tepkimeler daha sonra Michael katılma tepkimeleri olarak adlandırılmıştır.



**Şema 2.3.** Etil sinamata Michael katılma tepkimesi

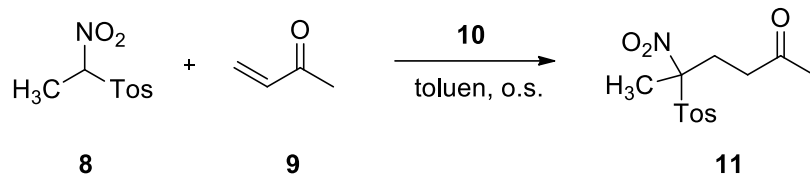
Kiralite biyolojik sistemlerde önemli bir yere sahiptir. Michael tepkimelerinin aşağıda verilen uygulamalarıyla kiral bileşiklerin sentezi mümkün olmaktadır:

- Akiral Michael alıcısına kiral Michael vericisinin katılması,
- Kiral Michael alıcısına akiral Michael vericisinin katılması,
- Michael alıcı ve vericileri akiral iken, tepkimede kullanılan katalizörün kiral yapıda olması.

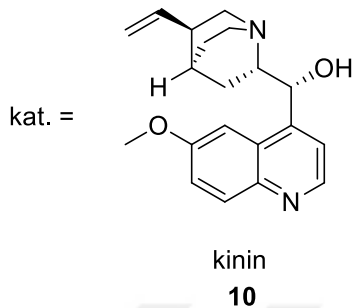
Son yıllarda, Michael alıcı ve vericisinin akiral, katalizörün ise kiral bir bileşik seçilmesi ile gerçekleştirilen tepkimeler daha fazla önem kazanmıştır. Bunun nedenlerinden biri başlangıç yapılarına daha kolay ulaşılabilmesidir.

Katalitik enantiyoseçimli Michael katılma tepkimeleri ilk olarak 1975 yılında Wynberg ve Helder tarafından gerçekleştirilmiştir [4]. Bu çalışma ile birlikte, enantiyoseçimli karbon-karbon bağı oluşum tepkimeleri için önemli bir yöntem geliştirilmiştir.

Wynberg ve Helder tarafından 1975 yılında yapılan çalışmada, metil vinil ketona (9) α-tosilnitroetan bileşiğinin (8) Michael katılması sonucu oluşan 11 no.lu ürün %56 enantiyomerik çoklukla elde edilmiştir. Oda sıcaklığında gerçekleştirilen tepkimede katalizör olarak kinin (10) bileşiği kullanılmıştır [4] (Şema 2.4).



% 56 e.ç.



**Şema 2.4.** İlk katalitik enantiyoseçimli Michael katılma tepkimesi

## 2.2. Nitrovinil Aren Bileşikleri ve Tepkimeleri

Nitrometanın aldehitlerle tepkimesi nitrovinil aren bileşiklerinin sentezinde en çok kullanılan yöntemlerden biridir [5]. Bu bileşikler Michael alıcıları olarak kullanılmaktadır.

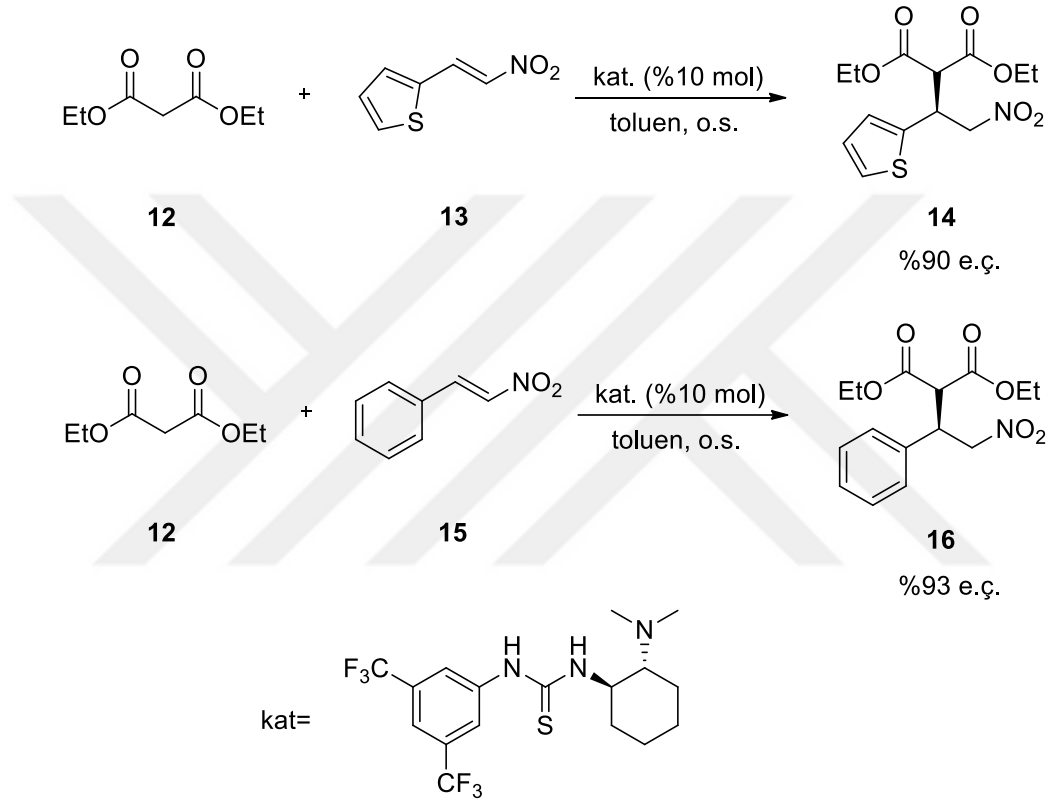
Nitrovinil benzen, nitrovinil tiyofen ve nitrovinil furan bileşikleri antibakteriyel/antimantar aktiviteye sahiptir [6]. Özellikle 2-nitrovinil furan bileşiği ve türevlerinin bakteri, mantar ve bazı protozoan parazitlerine karşı yüksek aktivite gösterdiği rapor edilmiştir [7].

Nitroalkenlerin organik sentezdeki önemi, farklı fonksiyonel gruplara dönüştürülebilmesinden kaynaklanır. Nitroalken bileşikleri; nitroalkanların [8], aminlerin [9], ketonların [10], oksimlerin [11] eldesinde sıklıkla kullanılan yapılardır.

Nitroalken bileşikleri, nitro grubunun kuvvetli elektron çekici özelliğe sahip olması nedeniyle çok yönlü sentetik reaktiflerdir. Nitroalkenler konjuge katılma [12], Diels-Alder tepkimesi [13] ve 1,3-dipolar katılma tepkimeleri [14] gibi karbon-karbon bağı oluşumu tepkimelerinde kullanım bulmuştur.

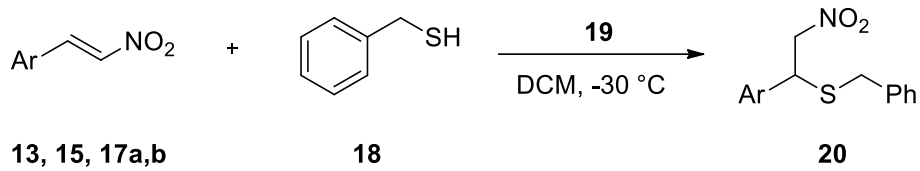


Organokatalizli tepkimeler kapsamında, stereoseçimli Michael katılması en çok çalışılanlar arasında yer almaktadır. 2003 yılında Takemoto ve grubu tarafından yapılan bir çalışmada, ilk kez biyofonksiyonel aminotiyoüre organokatalizörün kullanıldığı stereoseçimli tepkimeler gerçekleştirilmiştir. Dietil malonatın (**12**), nitro-olefin **13**'e katılması ile oluşan **14** no.lu ürün %90 enantiyomerik çoklukla elde edilmiştir. **12**'nin nitro-olefin bileşiği **15**'e katılması ile oluşan **16** no.lu ürün ise %93 enantiyomerik çoklukla oluşmuştur [15] (Şema 2.5).



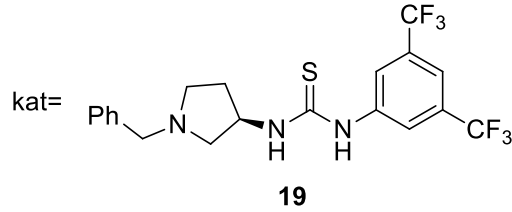
**Şema 2.5.** Dietil malonatın nitro-olefin bileşiklerine Michael katılması

Kowalczyk ve grubu tarafından 2013 yılında yapılan bir çalışmada, nitro olefinlere tiyollerin nükleofilik Michael katılması ile karbon-kükürt bağı oluşumu gerçekleştirilmiştir. **13**, **15** ve **17a-b** no.lu nitrovinil aren bileşiklerine benzil merkaptan **18**'in katılması ile oluşan **20** no.lu ürün %82-95 verim aralığında elde edilmiştir. Tepkime organokatalizör **19** varlığında ve DCM ortamında gerçekleştirilmiştir [16] (Şema 2.6).



Ar= **13**: 2-Tiyenil  
**15**: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  
**17a**: 4-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>  
**17b**: 2-Naftil

%82-95 verim



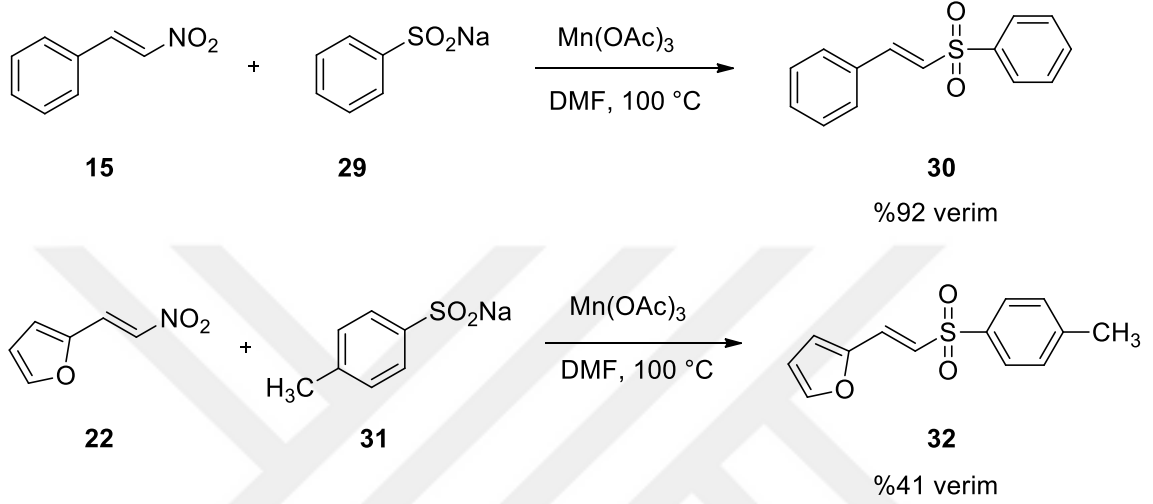
### Şema 2.6. Organokatalizör varlığında karbon-kükürt bağı oluşum tepkimesi

Diels-Alder tepkimeleri organik kimyada karbon-karbon bağı oluşumunda kullanılan önemli yöntemlerden biridir. Nitroalkenler elektron azlığı olan ikili bağı içermesi nedeniyle Diels-Alder tepkimelerinde dienofil olarak kullanılmaktadır.

2011 yılında Ying-Chun Chen ve grubu tarafından yapılan çalışmada, dien bileşikleri ile nitroalkenlerin Diels-Alder tepkimeleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmada, 2,4-hekzadienal ile kiral sekonder amin katalizörünün tepkimesinden trienamin'in ara ürün olarak oluştuğu bir yöntem belirtilmiştir. Buna göre, kullanılan substrata uygun şekilde oluşan substitüye trienamin ara ürünleri üzerinden yürüyen tepkimelere bazı örnekler Şema 2.7'de gösterilmiştir. 2-(2-nitrovinil) furan (**22**) ve 2,4-dienal bileşiği **21**'in tepkimesi sonucu **23** no.lu kiral Diels-Alder ürünü %73 verimle elde edilmiştir. İkinci tepkimede ise 2-(2-nitrovinil) tiyofen (**13**) ve **24**'ün tepkimesinden bir diğer kiral Diels-Alder ürünü **25** %50 verimle sentezlenmiştir [17] (Şema 2.7).

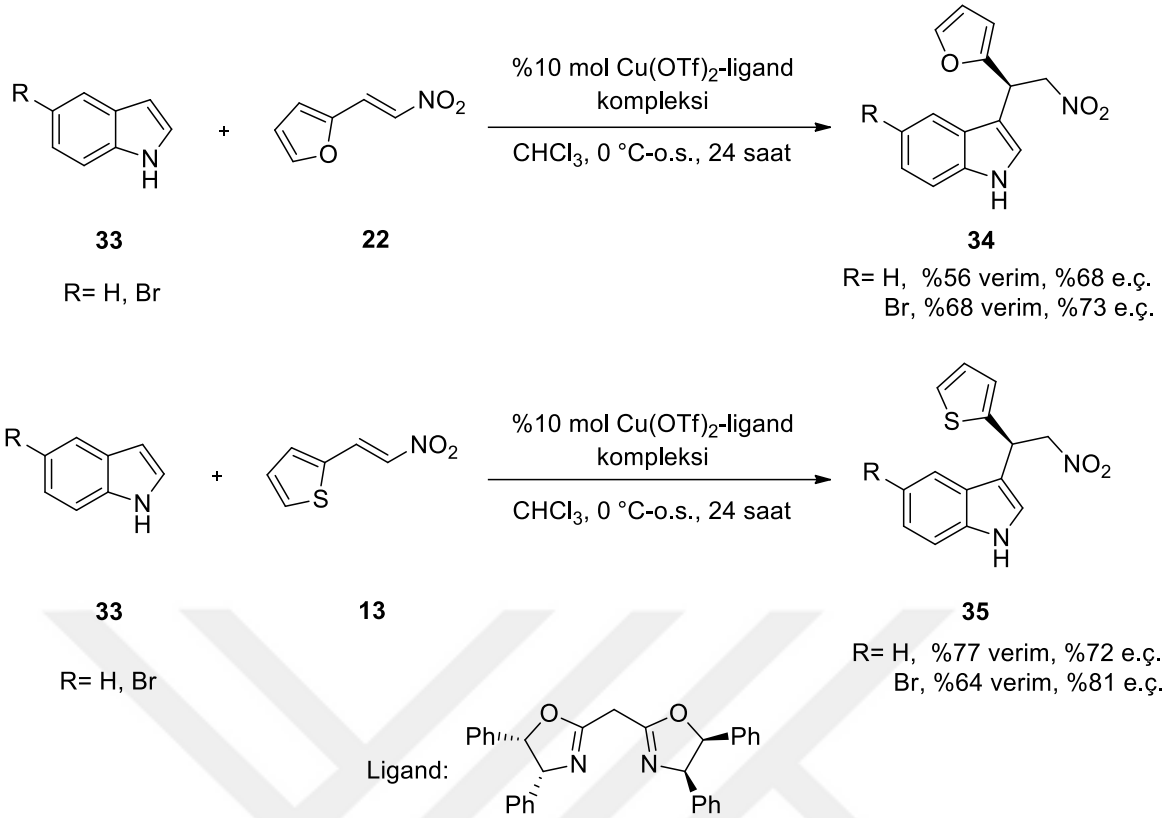


Y. Chen ve çalışma grubu tarafından 2016 yılında yapılan çalışmada, nitro olefin bileşikleri ile sodyum benzen sülfonatların tepkimesinden iyi birer Michael alıcıları olan vinil sülfon bileşikleri sentezlenmiştir. Şema 2.9'da verilen ilk tepkimede nitro olefin **15**'e **29**'un katılması sonucu oluşan **30** no.lu ürün %92 verimle elde edilmiştir. İkinci tepkimede ise nitro olefin bileşiği **22**'ye **31**'in katılması ile oluşan **32** no.lu ürün %41 verimle sentezlenmiştir [19].



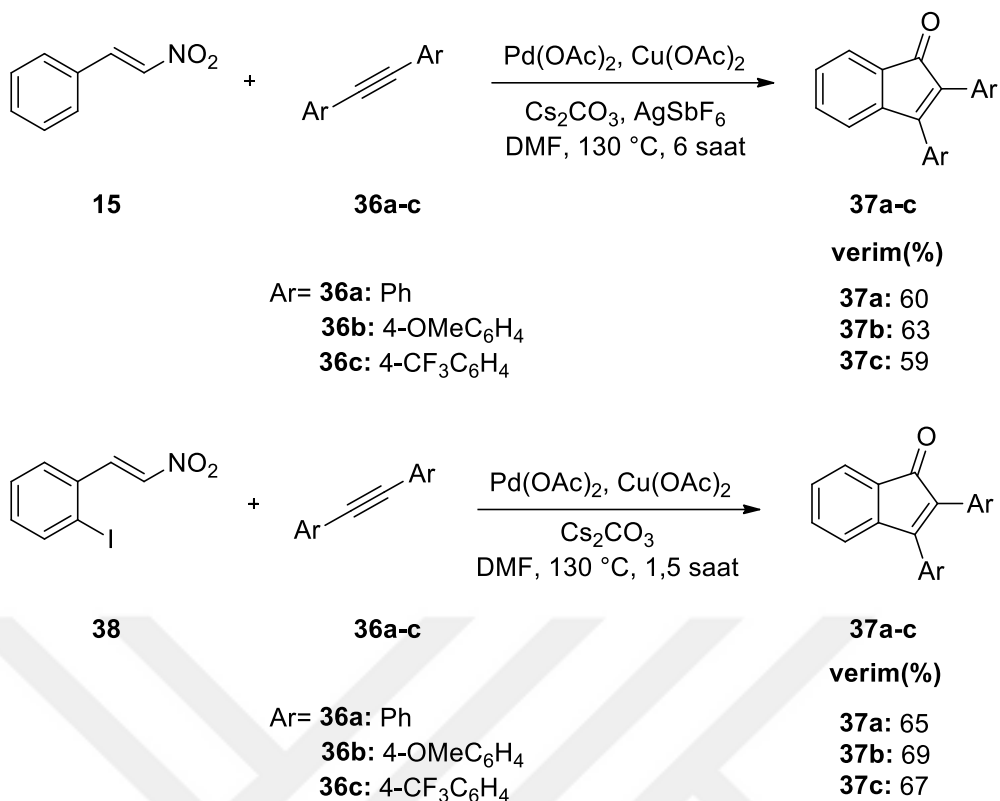
**Şema 2.9.** Sodyum sülfonat bileşiklerinin nitro-olefin bileşikleriyle tepkimesi

2007 yılında V. K. Singh ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, indolün alkillenmesi nitroalken bileşikleriyle gerçekleştirilmiştir. İlk tepkimede, **22**'ye indol **33**'ün katılması ile oluşan **34** no.lu ürünler orta verimle ve sırasıyla %68 ve %73 enantiyomerik çoklukla elde edilmiştir. **33**'ün bir diğer nitroalken bileşiği **13**'e katılması sonucu oluşan **35** no.lu kiral ürünler ise sırasıyla %72 ve %81 enantiyomerik çoklukla oluşmuştur. Yapılan çalışmada Cu(II)-ligand kompleksi katalizör olarak kullanılmış ve tepkime kloroform içerisinde gerçekleştirilmiştir [20] (Şema 2.10).



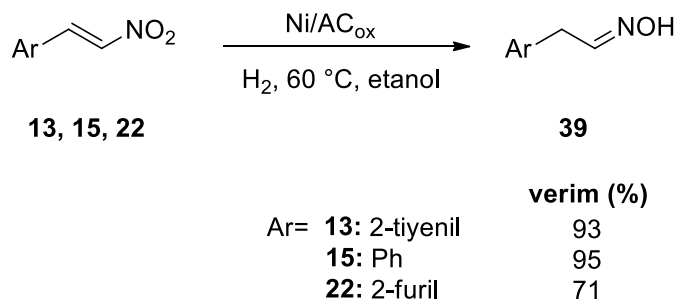
**Şema 2.10.** Friedel-Crafts alkimleme ürünleri

İndenon bileşikleri pek çok doğal ürünün yapısında, mantar ilaçlarında ve farmasötiklerde yer almaktadır. Swamy ve çalışma arkadaşları tarafından 2016 yılında yapılan bir çalışmada, DMF içerisinde ve çeşitli metal katalizörlerinin bulunduğu ortamda nitrovinil aren bileşikleri **15** ve **38** ile alkin bileşikleri **36a-c**'nin halkalaşma tepkimesiyle oluşan indenon bileşikleri **37a-c** elde edilmiştir [21] (Şema 2.11).



**Şema 2.11.** Nitrovinil aren yapılarından indenon bileşiklerinin sentezi

Nitrovinil aren bileşiklerinin metal katalizörü varlığında hidrojenlendirilmesi ile oksim oluşur ve oksim yapısının indirgenmesiyle birincil aminler elde edilir. A. Wang ve T. Zhang tarafından 2017 yılında yapılan bir çalışmada, substitüye nitrovinil aren bileşikleri **13**, **15** ve **22** Ni-katalizörü varlığında oksim bileşikleri **39**'a indirgenmiştir. 60 °C'de ve etanol ortamında gerçekleştirilen tepkimede oksim bileşikleri yüksek verimlerle elde edilmiştir [22] (Şema 2.12).

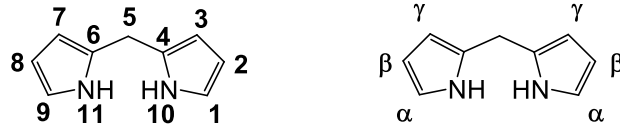


**Şema 2.12.** Nitrovinil aren bileşiklerinin oksim yapılarına indirgenmesi

### 2.3. Dipirolmetan Bileşikleri ve Sentezi

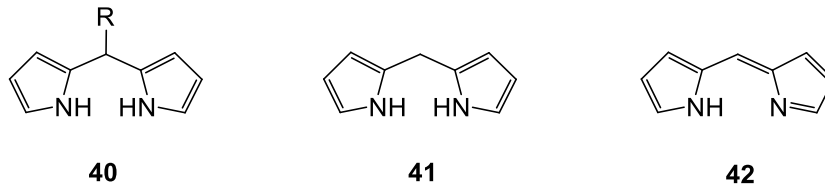
Birbirine  $\alpha$ -konumundan metilen köprüsü ile bağlı iki pirol halkasından oluşan bileşiklere dipirolmetan adı verilir. Dipirolmetan bileşikleri, ilaç kimyası [23] ve optik [24] gibi alanlar için oldukça büyük bir öneme sahiptir.

Dipirolmetan çekirdeğinin numaralandırılmasında 5-konumu *mezo* olarak adlandırılırken, 1 ve 9 numaralı konumlar  $\alpha$ , 2 ve 8 numaralı konumlar  $\beta$ , 3 ve 7 numaralı konumlar ise  $\gamma$  olarak isimlendirilmektedir (Şekil 1).



**Şekil 1.** Dipirolmetan çekirdeğinin numaralandırılması

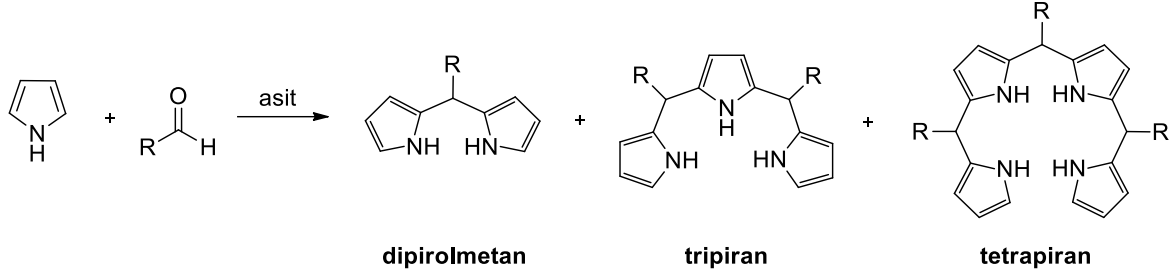
Dipirolmetan yapıları *mezo*-substitüveli **40** ve substitüent içermeyen **41** yapılarında bulunur ve yükseltgendiklerinde konjuge ikili bağlar içeren dipirolmeten (dipirin) **42** yapısına dönüşürler (Şekil 2).



**Şekil 2.** *mezo*-Substitüye dipirolmetan **40**, substitüent içermeyen dipirolmetan **41** ve dipirin **42** yapısı

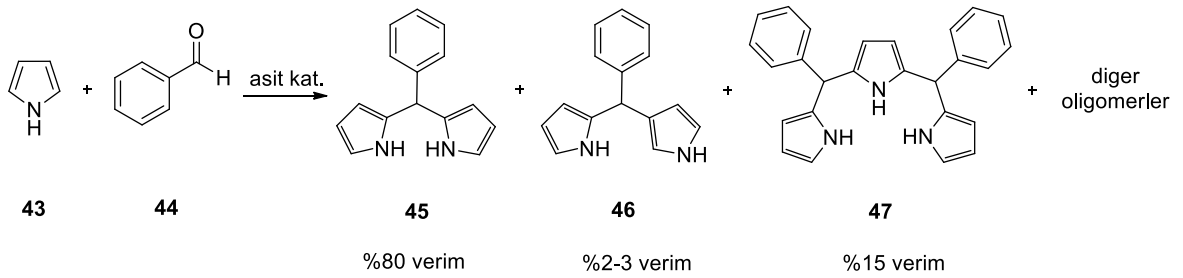
*mezo*-Substitüye dipirolmetan yapıları, farmasötiklerin ve organik kimyadaki pek çok sentezin önemli yapı taşları olmakla birlikte, sentetik porfirinlerin ve buna bağlı bileşikler olan korol [25] ve kalikspirollar [26] gibi yapıların sentezinde önemli çıkış maddeleridir.

Genel olarak dipirolmetan sentezinde en çok kullanılan yöntemlerden biri Lindsey yöntemi olarak bilinen, pirolün keton ya da aldehit bileşikleriyle asit katalizli kondenzasyonudur [27] (Şema 2.13). Bu tepkimelerin dezavantajları, dipirolmetan bileşiğinin yanı sıra yan ürün olarak tripiran, tetrapiran gibi oligopirolerin oluşumunun gözlenmesi ve bu ürünlerin ayrılmasında yaşanan zorluklardır.



**Şema 2.13.** Lindsey yöntemi ile dipirolmetan sentezi

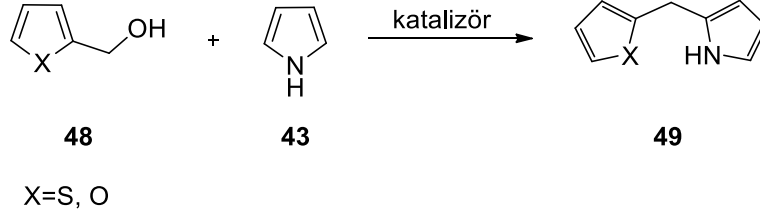
Lindsey ve arkadaşları tarafından 2003 yılında yapılan çalışmada, dipirolmetan sentezinde kullanılan pirol-aldehit (**43:44**) oranının, çözücünün ve katalizörün oluşan dipirolmetanın verimini önemli ölçüde etkilediği rapor edilmiştir. Tepkimede, ana ürün olarak dipirolmetan **45**, yan ürün olarak  $\alpha,\beta$ -bağlı dipirolmetan **46** (N-karışık dipirolmetan), tripiran **47** ve diğer oligomer yapıları elde edilmiştir [28] (Şema 2.14).



**Şema 2.14.** Dipirolmetan, N-karışık dipirolmetan ve tripiran sentezi

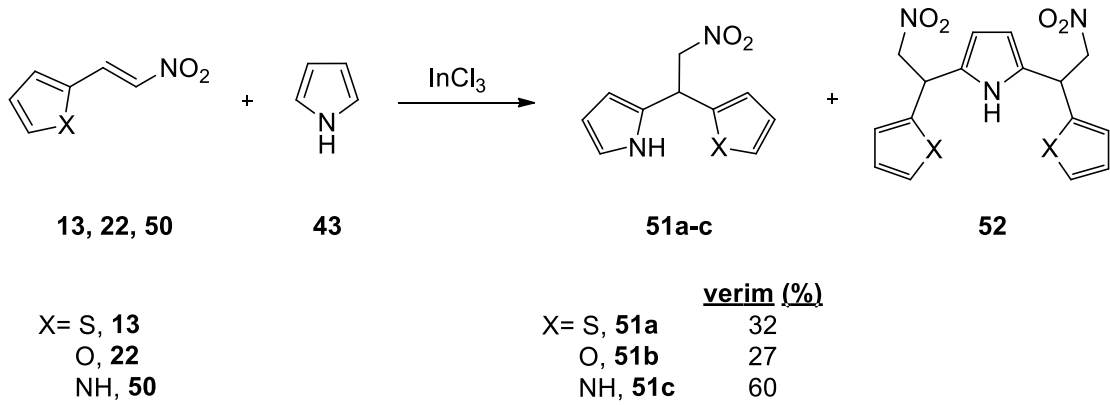


Chang-Hee Lee ve çalışma grubu tarafından 1997 yılında yapılan çalışmada, alkol türevi **48**'in aşırı miktardaki pirol (**43**) ile tepkimesi sonucu heteroatom içeren ve *mezo*-konumunda sübstitüyant bulunmayan dipirolmetan bileşikleri **49** sentezlenmiştir. En yüksek verimli ürünler  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  katalizörlüğünde elde edilmiştir [29] (Şema 2.15).



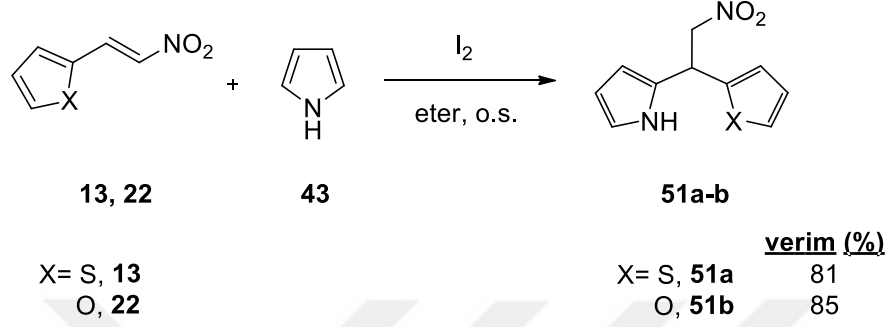
**Şema 2.15.** Heteroatom içeren dipirolmetan sentezi

Chang-Hee Lee ve çalışma arkadaşları tarafından 2008 yılında yapılan bir diğer çalışmada, nitrovinil substitüye aril bileşikleri **13**, **22**, **50**'nin aşırı miktardaki pirol **43** ile tepkimesiyle farklı heteroaromatik yapılar içeren **51a-c** no.lu dipirolmetan bileşiklerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Nitrovinil yapısına bağlı heteroaromatik grubun tiyofen, furan ve pirol olduğu durumlarda dipirolmetan bileşiğinin verimleri sırasıyla %32, %27 ve %60 olarak rapor edilmiştir. Lewis asit katalizörü  $\text{InCl}_3$  varlığında gerçekleştirilen tepkimelerde yan ürün olarak düşük miktarda tripiran bileşikleri **52** elde edilmiştir [30] (Şema 2.16).



**Şema 2.16.** Dipirolmetan analoglarının ve tripiran bileşiklerinin sentezi

2005 yılında Yao Ching-Fa ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, pirolün (43) nitrovinil aren bileşikleri 13 ve 22'ye Michael katılması gerçekleştirilmiştir. I<sub>2</sub> katalizörü varlığında ve eter içerisinde yapılan tepkimede tiyofen 51a ve furan 51b içeren dipirolmetan bileşikleri sırasıyla %81 ve %85 verimle elde edilmiştir [31] (Şema 2.17).



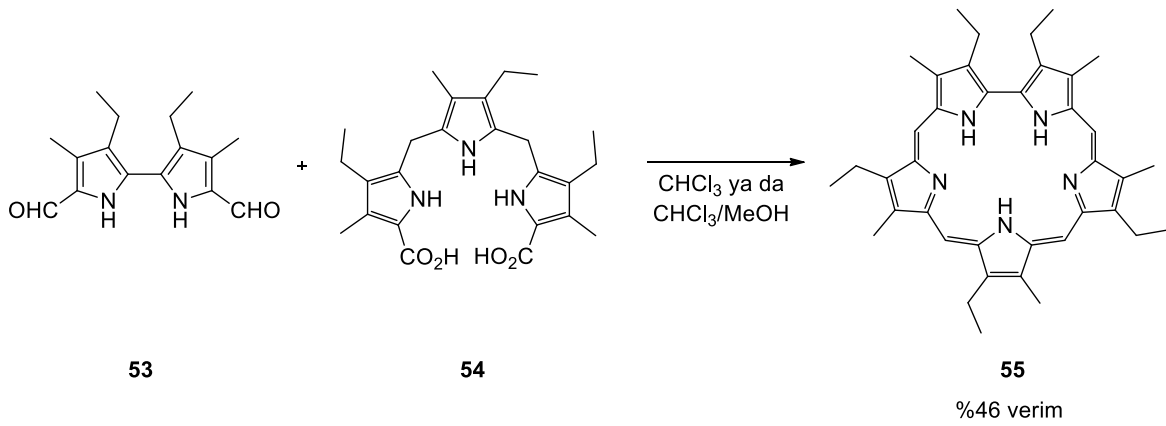
**Şema 2.17.** Nitrovinil aren yapılarından heteroatom içeren dipirolmetan sentezi

#### 2.4. Tripiran ve Heterohalkalı Tripiran Bileşikleri ve Sentezi

Tripiran bileşikleri, üç pirol halkasının birbirine  $\alpha$ -konumundan metilen köprüleri ile bağlı olduğu yapılardır.

Tripiran yapıları, porfirin ve genişletilmiş porfirinlerin (hekzafirin, pentaferin ve safirin vb.) sentezinde yapı taşı olarak kullanılmaktadır. Ayrıca *mezo*-substitüye tripiran bileşikleri *mezo*-substitüye porfirin, porfirinoit ve genişletilmiş porfirin yapıları için önemli çıkış maddeleridir.

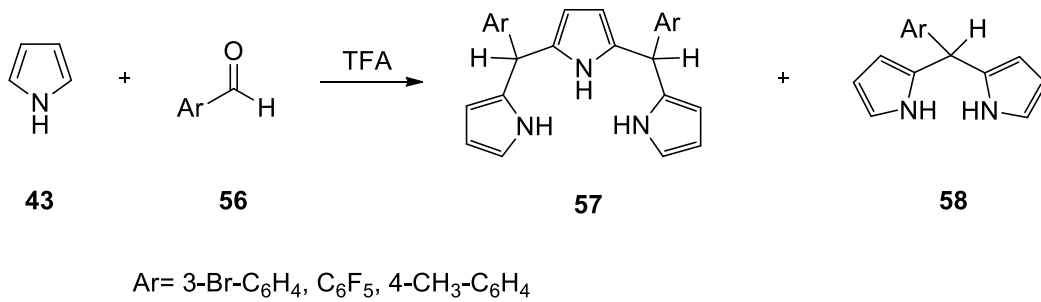
Tripiran bileşiği ilk olarak 1972 yılında Broadhurst ve arkadaşları tarafından safirin bileşiğinin sentezinde kullanılmıştır. Yapılan çalışmada, bipirol bileşiği 53 ile 54 no.lu  $\beta$ -alkil substitüye tripiran bileşiğinin kondenzasyon tepkimesi sonucu makrohalkalı safirin 55 yapısı %46 verimle elde edilmiştir [32] (Şema 2.18).



**Şema 2.18.** Tripiran bileşiğinden safirin sentezi

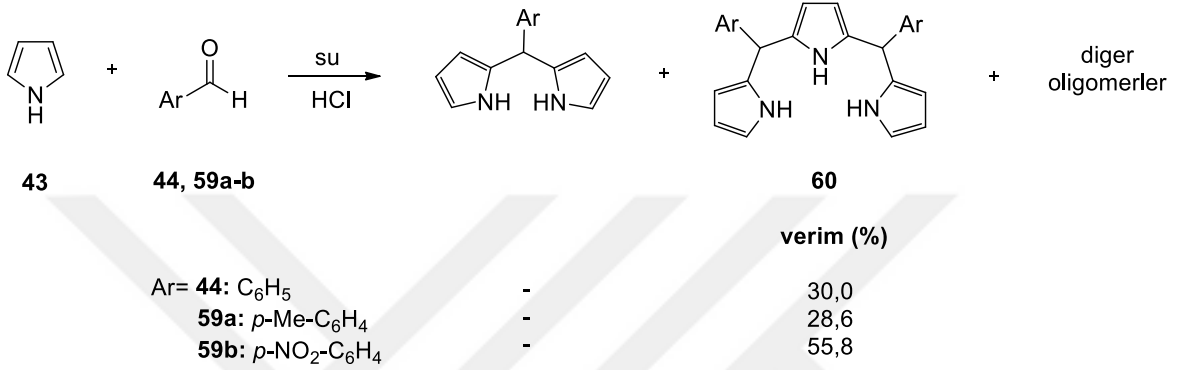
Son 20 yılda, Lee ve Dolphin tek kap yöntemi ile  $\beta$ -konumunda substitüent içermeyen *mezo*-substitüye tripiranların sentezini gerçekleştirmişlerdir ve bu yöntem, Lindsey yönteminin birtürevi olarak gösterilebilir [33,34]. Ancak pirolün aşırısının kullanıldığı asit katalizli bu yöntemde, oluşan dipirolmetanın ortamda bulunan aldehit ve pirol ile tekrar tepkimeye girmesi sonucu tripiran ve tetrapiran yapılarının oluşumu gözlenmiştir.

2000 yılında Chang-Hee Lee ve Jae-Won Ka tarafından yapılan bir çalışmada, TFA ile aldehit bileşiği **56**'nın karışımına pirol (**43**) ilave edilmiştir. Pirol:aldehit oranının 5:1 olduğu tepkimede tripiran bileşikler **57** %40-48 verim aralığında ana ürün, dipirolmetan bileşikler **58** %11-24 verim aralığında yan ürün olarak elde edilmiştir [34] (Şema 2.19).



**Şema 2.19.** *mezo*-Substitüye tripiran **57** ve dipirolmetan **58** bileşiklerinin sentezi

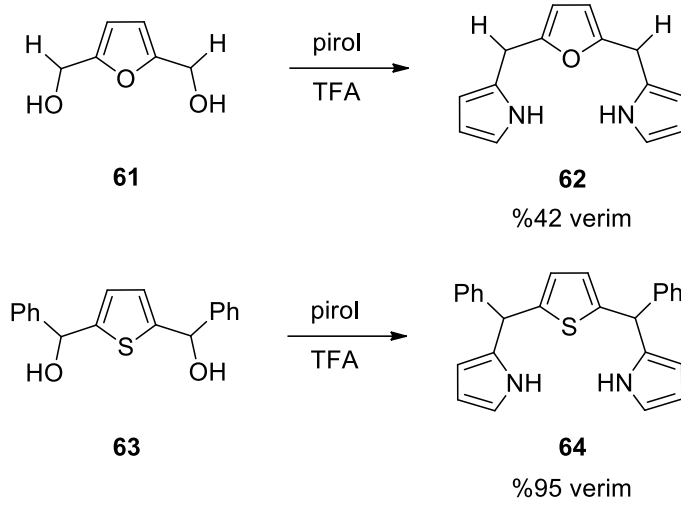
Tripiranın ana ürün olarak oluştuğu tepkimelere alternatif olarak 2015 yılında Meng ve grubu tarafından yapılan çalışmada, aldehit bileşikleri **44**, **59a-b** ile pirolün (**43**) tepkimesi sonucu *mezo*-aril substitüye tripiran bileşikleri **60** su içerisinde seçimli olarak sentezlenmiştir. Tripiranın *mezo* konumundaki benzen halkasına bağlı elektron-çekici grupların bulunduğu bileşiklerin orta verimle, elektron-verici grupların bulunduğu bileşiklerin ise daha düşük verimle oluştuğu gözlenmiş ve bu tepkimelerde dipirolmetan bileşiğinin oluşmadığı görülmüştür [35] (Şema 2.20).



**Şema 2.20.** *mezo*-Aril substitüye tripiran bileşiklerinin seçimli olarak eldesi

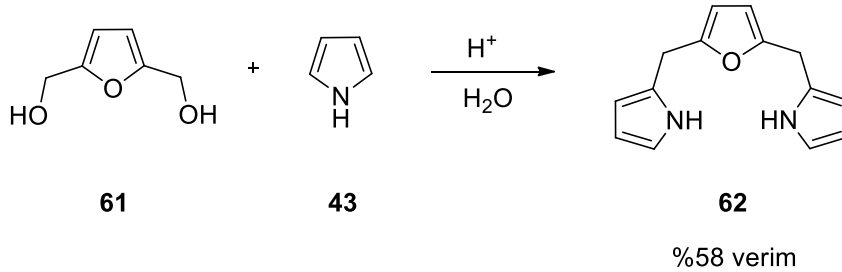
Metilen köprüsü ile birbirine bağlı üç pirol halkasının oluşturduğu tripiran ya da pirol yerine furan veya tiyofen yapılarının bulunduğu heterohalkalı tripiran benzeri yapılar literatürde sınırlı sayıda bulunmaktadır. Bu modifiye tripiran bileşikleri, tiyofen ya da furan gibi heteroaromatikleri içeren porfirin moleküllerinin sentezinde kullanılmaktadır [36].

Chang-Hee Lee ve çalışma arkadaşları tarafından 1996 yılında yapılan çalışmada, pirolün aşırısı ile 2,5-bis(hidroksimetil) furan bileşiğinin (**61**) tepkimesi sonucu oluşan modifiye tripiran bileşiği **62** %42 verimle elde edilmiştir. Tiyofen bileşiği **63**'ün aşırı pirol ile tepkimesi sonucu oluşan *mezo*-substitüye tripiran bileşiği **64** %95 verimle sentezlenmiştir. Tepkime Lewis asit katalizörü varlığında oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir [37] (Şema 2.21).



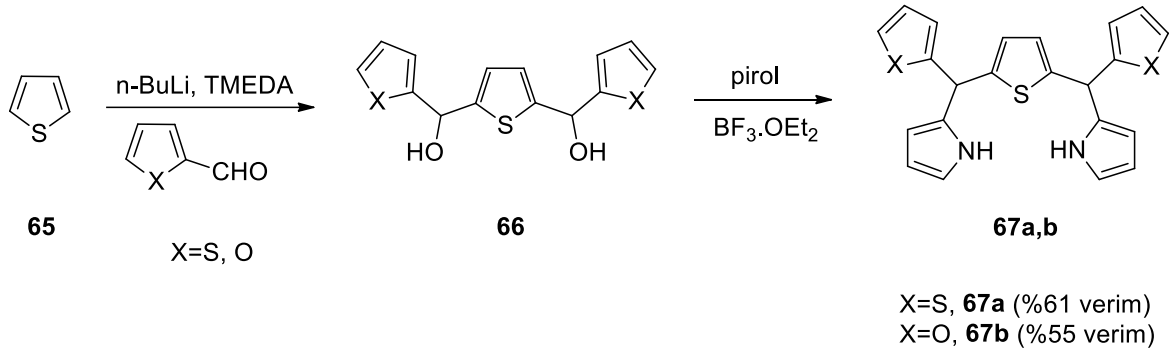
**Şema 2.21.** Modifiye tripiran bileşiklerinin sentezi

2001 yılında S. Taniguchi ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, tripiran analoglarının sentezi su ortamında ve diol yapısı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Pirolün aşırısı ile 2,5-bis(hidroksimetil) furan bileşiğinin (**61**) HCl katalizörlüğündeki tepkimesinde tripiran bileşiği **62** %58 verimle elde edilmiştir [38] (Şema 2.22).



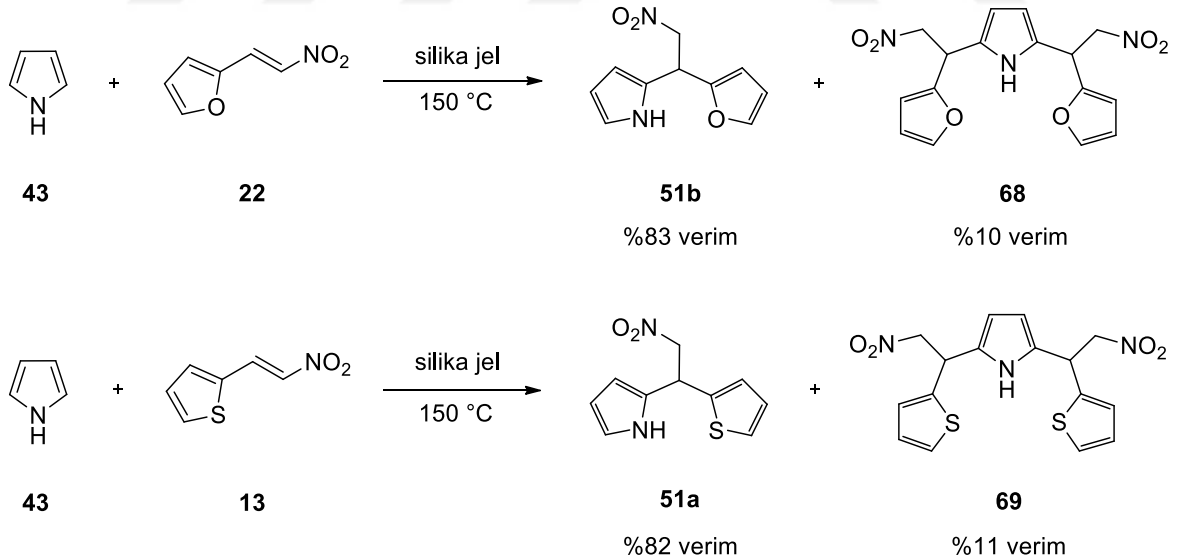
**Şema 2.22.** Tripiran analogunun sulu ortamdaki sentezi

2007 yılında Rai ve Mangalampalli tarafından yapılan bir çalışmada, tiyofen bileşiğinin dialkillenmesi ile tripiran analoglarının sentezi rapor edilmiştir. İki basamakta yürüyen tepkimenin ilk basamağında, tiyofen (**65**) ve aldehitin tepkimesinden diol bileşiği **66** elde edilmiştir. Tepkimenin ikinci basamağında, **66**'nın pirolün aşırısı ile tepkimesi gerçekleştirilmiş, *mezo*-aril grubu taşıyan simetrik tripiran analogları **67a**, **67b** sırasıyla %61 ve %55 verimle sentezlenmiştir [39] (Şema 2.23).



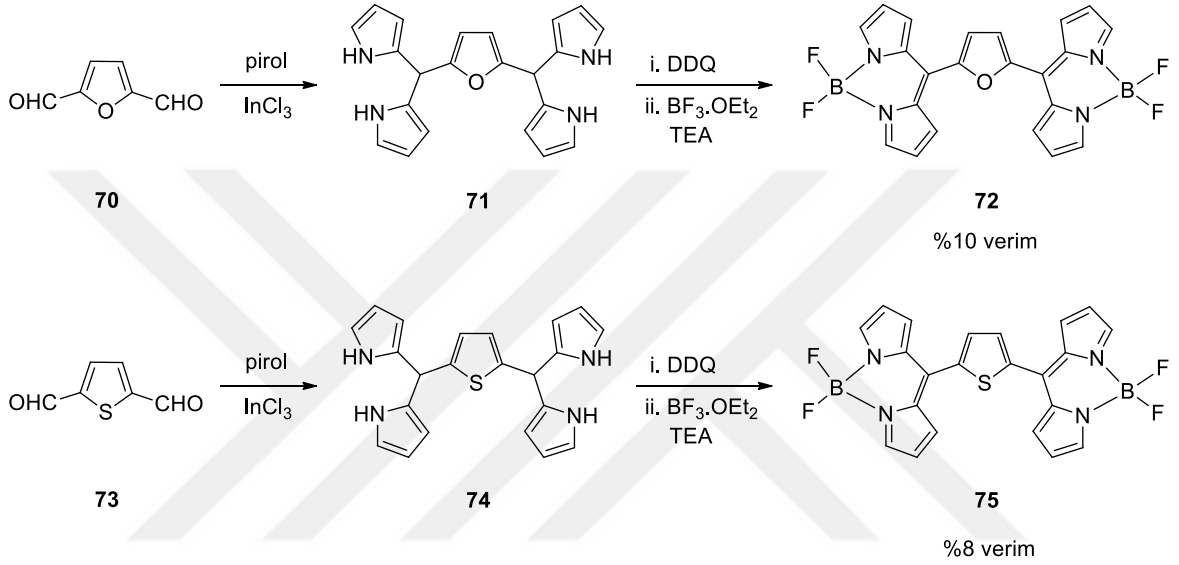
**Şema 2.23.** Simetrik tripiran analoglarının sentezi

Kusurkar ve arkadaşları tarafından 2011 yılında yapılan bir çalışmada, pirolün nitro-olefin bileşiklerine Michael katılması silika jel katalizörlüğünde gerçekleştirilmiştir. İlk tepkimede pirolün (**43**) **22**'ye katılması sonucu %83 verimle 2-alkil pirol bileşiği **51b** ve yan ürün olarak (%10) 2,5-dialkil pirol bileşiği **68** elde edilmiştir. İkinci tepkimede ise pirolün (**43**) **13**'e katılması sonucu %82 verimle 2-alkil pirol bileşiği **51a** ve yan ürün olarak (%11) 2,5-dialkil pirol bileşiği **69** sentezlenmiştir [40] (Şema 2.24).



**Şema 2.24.** Pirolün nitro-olefin bileşiklerine Michael katılması

2015 yılında Gupta ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, furan-2,5-dikarbaldehit (**70**) ile pirolün  $\text{InCl}_3$  ortamındaki tepkimesinden bis-dipiran bileşiği **71** elde edilmiş, elde edilen bu köprülü yapı üzerinden bis-BODIPY bileşiği **72** %10 verimle sentezlenmiştir. Pirolün tiyofen-2,5-dikarbaldehit (**73**) ile tepkimesinden diğer bis-dipiran bileşiği **74** sentezlenmiş ve bu köprü üzerinden bis-BODIPY bileşiği **75** %8 verimle elde edilmiştir [41] (Şema 2.25).

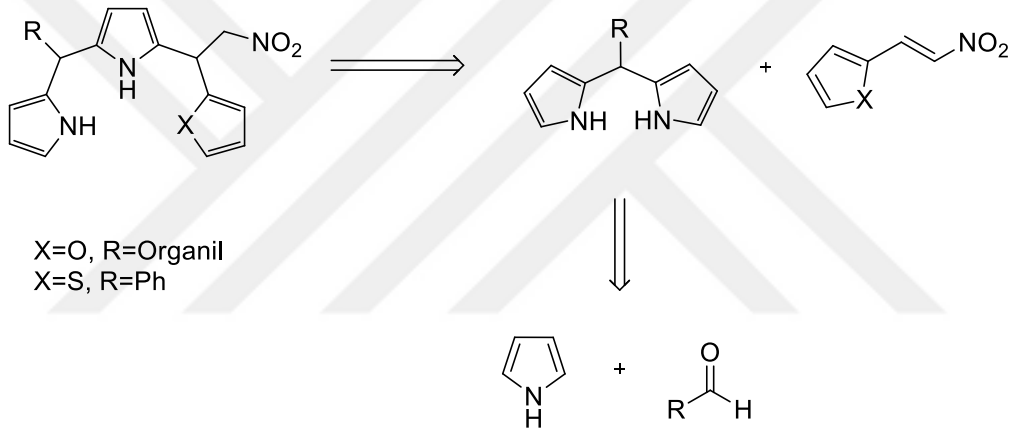


**Şema 2.25.** BODIPY bileşiklerinin sentezi

### 3. ÇALIŞMANIN AMACI

Dipirolmetan ve tripiran bileşikleri bilan, korol, porfirin ve porfirin benzeri makrohalkalı yapıların sentezi için önemli moleküllerdir. Dipirolmetan molekülünün sentezinde tripiran ve tetrapiran (bilan) gibi oligopirol yapıları yan ürün olarak elde edilmektedir. Heteroatom içeren tripiran bileşikleri literatürde sınırlı sayıda bulunmaktadır ve sentezleri genellikle diol yapıları kullanılarak gerçekleştirilmektedir.

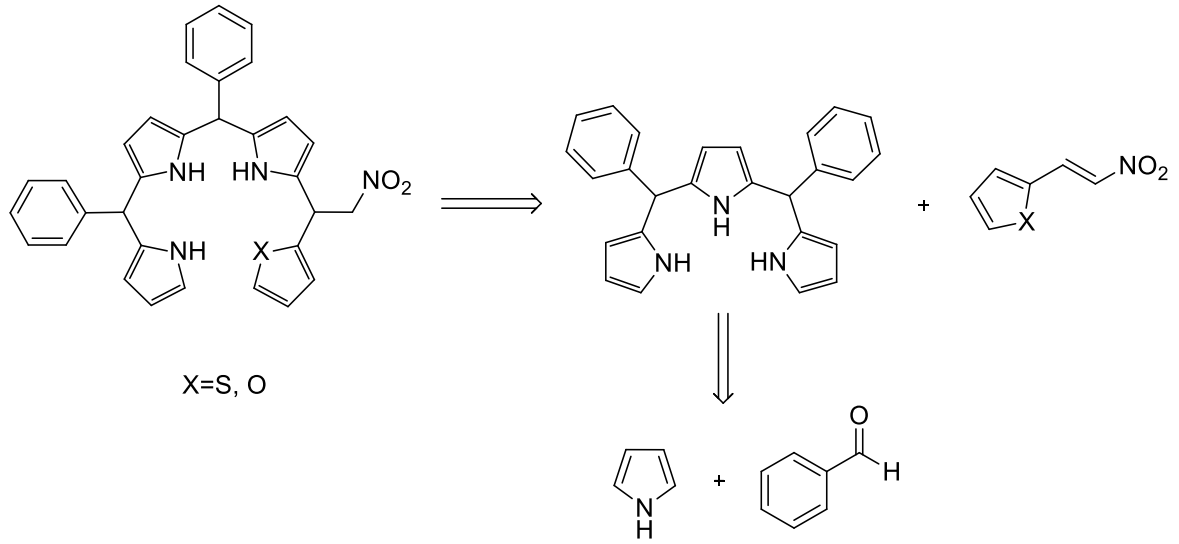
Çalışmada, yapısında furan veya tiyofen bulunduran simetrik olmayan oksatripiran ve tiyatritpiran bileşiklerinin sentezi hedeflendi. Şekil 3'te önerilen sentez yöntemine göre, *mezo*-substitüye dipirolmetan bileşikleri ile nitrovinil furan ve nitrovinil tiyofenin tepkimesiyle oksatripiran ve tiyatritpiran yapılarının eldesi planlandı.



**Şekil 3.** Oksatripiran ve tiyatritpiran bileşiklerinin sentez planı

Çalışmanın ikinci bölümünde, dipirolmetanın nitrovinil aren bileşiklerine Michael katılmasının uygulanabilirliğini göstermek amacıyla 5,10-difenil tripiran bileşiği ile nitrovinil furan ve nitrovinil tiyofenin tepkimesinden *mezo* konumlarında alkil ve aril yapısı bulunduran oksabilan ve tiyabilan bileşiklerinin sentezi planlandı. Bunun için, Şekil 4'te verilen sentez planı uygulandı.





**Şekil 4.** Oksabilan ve tiyabilan bileşiklerinin sentez planı

Çalışmanın son bölümünde, elde edilen tripiran ve bilan yapılarının biyolojik uygulamalarda kullanılabilirliğini araştırmak amacıyla elektropolimerizasyonunun incelenmesi hedeflendi.

## 4. DENEYSEL KISIM

### 4.1. Genel Yöntemler

Tüm kimyasallar Sigma Aldrich, Acros Organics ve Fisher Scientific'ten temin edilmiştir. Teknik amaçlı çözücüler (hekzan, etil asetat) destile edilerek kullanılmıştır. Organik özütler kuru  $MgSO_4$  ile kurutulmuş ve çözücüler döner buharlaştırıcı kullanılarak vakum altında uzaklaştırılmıştır. Tepkimeler ince tabaka kromatografisi (İTK) (Kieselgel 60,  $F_{254}$ , E. Merck) ile UV-ışığı altında veya fosfomolibdik asitin metanol içerisindeki çözeltisinde boyanarak görüntülenmiştir. Ürünlerin saflaştırılması, kolon kromatografisi ile silika jel (0.05-0.63 nm, 230-400 mesh ASTM, Merck) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

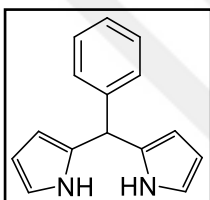
$^1H$  NMR ve  $^{13}C$  NMR spektrumları Bruker DPX-400, ultra shield, 400 MHz yüksek performanslı digital FT-NMR spektrometresi ile  $CDCl_3$  çözücüsü içerisinde tetrametilsilan (TMS) iç standardı kullanılarak alınmıştır. Spin çoklukları; t (tekli), i (ikili), ii (ikilinin ikilisi), ü (üçlü), pç (pik çokluğu), gt (geniş tekli) olarak verilmiştir.

Erime noktaları Gallenkamp kapiler erime noktası tayin cihazı ile kontrol edilmiştir. HRMS sonuçları Agilent TOF LC/MS 1200/6210 kullanılarak alınmıştır.

## 4.2. 5-Fenil Dipirolmetan ve 5,10-Difenil Tripiran Bileşiklerinin Sentezi için Genel Yöntem

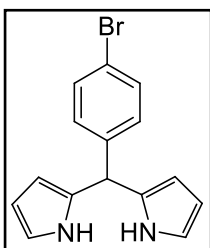
Dipirolmetan bileşiklerinin sentezi için literatürde verilen genel sentez yöntemi uygulandı [42]. Tepkimede tripiran bileşiği yan ürün olarak elde edildi. Bu yöntemle göre 0.18 M HCl çözeltisine (v/v, 1.5:98.5) benzaldehit (1 eq, 20.0 mmol) eklendi ve oda sıcaklığında karıştırıldı. Karışıma damla damla pirol (3 eq, 60.0 mmol) ilave edildi. Tepkime İTK ile takip edildi. Elde edilen ürün etil asetat ile özütlendi ve MgSO<sub>4</sub> ile kurutuldu. Çözücüsü vakum altında döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılan tepkime karışımı kolon kromatografisi kullanılarak saflaştırıldı (EtOAc-hekzan).

### 2,2'-(Fenilmetilen)bis(1*H*-pirol) (45):



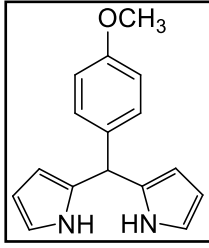
Kahverengi katı; e.n. 99-100 °C (lit. 100-101 °C [43]) verim: % 65;  $R_f$  0.59 (EtOAc-hekzan, 1:3); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 5.45 (t, 1H), 5.90 (t, 2H), 6.15 (t, 2H), 6.67 (t, 2H), 7.19-7.33 (pç, 5H), 7.87 (gt, 2H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 44.0, 107.3, 108.4, 117.3, 127.0, 128.4, 128.7, 132.5, 142.1; HRMS (ESI): m/z C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub> için hesaplanan: [M-H]<sup>+</sup>: 221.1084; bulunan: 221.1088.

### 2,2'-(4-Bromofenil)metilen)bis(1*H*-pirol) (76):



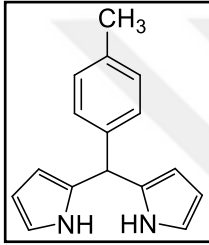
Kahverengi katı; e.n. 121 °C (lit. 122 °C [43]) verim: %35;  $R_f$  0.49 (EtOAc-hekzan, 1:6); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 5.42 (t, 1H), 5.88 (t, 2H), 6.15 (t, 2H), 6.69 (t, 2H), 7.07 (i,  $J$ =8.3 Hz, 2H), 7.42 (i,  $J$ =8.3 Hz, 2H), 7.89 (gt, 2H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 43.4, 107.4, 108.6, 117.5, 120.9, 130.1, 131.7, 131.9, 141.2; HRMS (ESI): m/z C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>BrN<sub>2</sub> için hesaplanan: [M-H]<sup>+</sup>: 299.0189; bulunan: 299.0193.

**2,2'-((4-Metoksifenil)metilen)bis(1*H*-pirol) (77):**



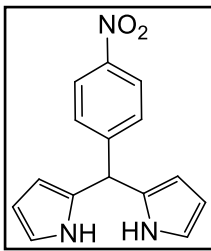
Kahverengi katı; e.n. 95 °C (lit. 98-99 °C [43]) verim: %31;  $R_f$  = 0.56 (EtOAc-hekzan, 1:6);  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 3.77 (t, 3H), 5.38 (t, 1H), 5.89 (t, 2H), 6.14 (t, 2H), 6.65 (t, 2H), 6.83 (i,  $J$ =8.1 Hz, 2H), 7.10 (i,  $J$ =8.1 Hz, 2H), 7.85 (gt, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 43.1, 55.3, 107.1, 108.4, 114.0, 117.2, 129.4, 132.9, 134.2, 158.5; HRMS (ESI):  $m/z$   $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}$  için hesaplanan:  $[\text{M}-\text{H}]^-$ : 251.1190; bulunan: 251.1201.

**2,2'-(*p*-Tolilmetilen)bis(1*H*-pirol) (78):**



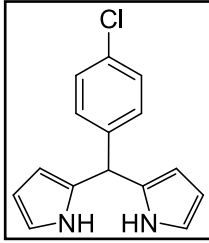
Kahverengi katı; e.n. 110 °C (lit. 110-111 °C [43]) verim: %21;  $R_f$  = 0.40 (EtOAc-hekzan, 1:6);  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 2.33 (t, 3H), 5.43 (t, 1H), 5.91 (t, 2H), 6.15 (t, 2H), 6.67 (t, 2H), 7.09-7.14 (pç, 4H), 7.88 (gt, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 21.1, 43.6, 107.1, 108.4, 117.1, 128.3, 129.4, 132.7, 136.6, 139.1; HRMS (ESI):  $m/z$   $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_2$  için hesaplanan:  $[\text{M}-\text{H}]^-$ : 235.1241; bulunan: 235.1232.

**2,2'-((4-Nitrofenil)metilen)bis(1*H*-pirol) (79):**



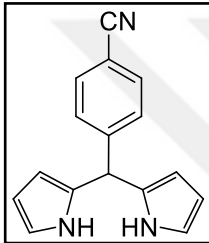
Sarı-yeşil katı; e.n. 156-157 °C (lit. 159-160 °C [43]) verim: %80;  $R_f$  = 0.38 (EtOAc-hekzan, 1:3);  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 5.59 (t, 1H), 5.87 (t, 2H), 6.17 (t, 2H), 6.75 (t, 2H), 7.37 (i,  $J$ =8.6 Hz, 2H), 7.99 (gt, 2H), 8.17 (i,  $J$ =8.6 Hz, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 43.8, 107.8, 108.8, 118.0, 123.8, 129.3, 130.8, 146.9, 149.7; HRMS (ESI):  $m/z$   $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_2$  için hesaplanan:  $[\text{M}-\text{H}]^-$ : 266.0935; bulunan: 266.0949.

#### 2,2'-((4-Klorofenil)metilen)bis(1*H*-pirol) (80):



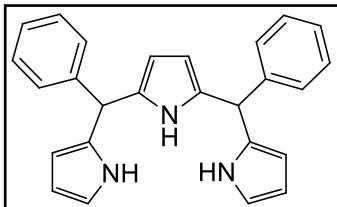
Kahverengi katı; e.n. 110 °C (lit. 112-113 °C [43]) verim: %49;  $R_f$  0.66 (EtOAc-hekzan, 1:3);  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 5.44 (t, 1H), 5.88 (t, 2H), 6.16 (t, 2H), 6.70 (t, 2H), 7.14 (i,  $J=8.3$  Hz, 2H), 7.28 (i,  $J=8.3$  Hz, 2H), 7.90 (gt, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 43.3, 107.4, 108.6, 117.5, 128.8, 129.8, 132.0, 132.7, 140.6; HRMS (ESI):  $m/z$   $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{ClN}_2$  için hesaplanan:  $[\text{M}-\text{H}]^-$ : 255.0694; bulunan: 255.0690.

#### 4-(di(1*H*-Pirrol-2-il)metil)benzonitril (81):



Kahverengi katı; e.n. 161-162 °C (lit. 160-161 °C [43]) verim: %58;  $R_f$  0.20 (EtOAc-hekzan, 1:4);  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 5.53 (t, 1H), 5.86 (t, 2H), 6.17 (t, 2H), 6.74 (t, 2H), 7.31 (i,  $J=8.1$  Hz, 2H), 7.60 (i,  $J=8.1$  Hz, 2H), 7.97 (gt, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 44.0, 107.8, 108.8, 110.8, 117.9, 118.8, 129.2, 130.9, 132.4, 147.7; HRMS (ESI):  $m/z$   $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_3$  için hesaplanan:  $[\text{M}-\text{H}]^-$ : 246.1037; bulunan: 246.1038.

#### 2,5-bis(Fenil(1*H*-pirol-2-il)metil)-1*H*-pirol (47):

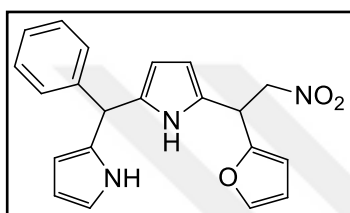


Siyah katı; e.n. 108 °C (lit. 112-114 °C [35]) verim: %50;  $R_f$  0.63 (EtOAc-hekzan, 1:3);  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 5.28 (t, 2H), 5.72 (t, 2H), 5.83 (t, 2H), 6.09 (t, 2H), 6.59 (t, 2H), 7.15 (i,  $J=7.0$  Hz, 4H), 7.18-7.29 (pç, 6H), 7.71 (gt, 1H), 7.82 (gt, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 44.0, 107.2, 107.4, 108.3, 117.3, 127.0, 128.4, 128.6, 132.4, 132.6, 142.1; HRMS (ESI):  $m/z$   $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_3$  için hesaplanan:  $[\text{M}-\text{H}]^-$ : 376.1819; bulunan: 376.1835.

### 4.3. Heteroaromatik Yapı İçeren Tripiran (82-87) ve Bilan (88-91) Bileşiklerinin Sentezi İçin Genel Yöntem:

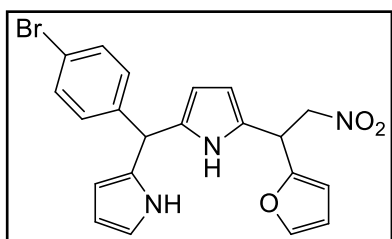
Nitrovinil aren bileşikleri (1 eq, 0.900 mmol), dipirolmetan (6 eq, 5.40 mmol) ve I<sub>2</sub> (0.05 eq, 0.0450 mmol) 10 mL dietil eter içerisinde çözöldü ve oda sıcaklığında karıştırıldı. Tepkime İTK ile takip edildi ve Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O çözeltisi ile sonlandırıldı. Tepkime karışımı etil asetat ile (10 mL x3) özötlendi ve özüt MgSO<sub>4</sub> ile kurutuldu. Çözöcö döner buharlaştırıcıda uçuruldu. Ürünler kolon kromatografisi kullanılarak saflaştırıldı (EtOAc-hekzan).

#### 2-(1-(Furan-2-il)-2-nitroetil)-5-(fenil(1H-pirol-2-il)metil)-1H-pirol (82):



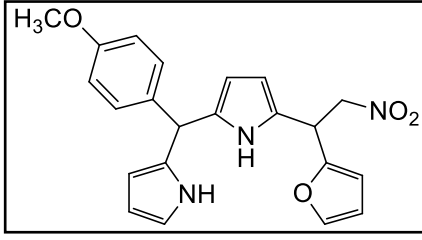
Siyah katı; bozunma>200 °C; verim: %82; R<sub>f</sub>= 0.29 (EtOAc-hekzan, 1:6); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 4.64-4.84 (pç, 3H), 5.31 (t, 1H), 5.66-5.70 (pç, 1H), 5.78 (gt, 1H), 5.91-5.94 (pç, 1H), 6.03-6.07 (pç, 2H), 6.22 (t, 1H), 6.60 (t, 1H), 7.09-7.27 (pç, 6H), 7.81 (gt, 1H), 7.87 (gt, 1H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 37.1, 44.0, 77.8, 106.9, 107.3, 107.8, 107.9, 108.5, 110.6, 117.4, 125.8, 127.1, 128.4, 128.7, 132.2, 133.2, 141.7, 142.7, 150.8; HRMS (ESI): m/z C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> için hesaplanan: [M-H]<sup>-</sup>: 360.1354; bulunan: 360.1346.

#### 2-((4-Bromofenil)(1H-pirol-2-il)metil)-5-(1-(furan-2-il)-2-nitroetil)-1H-pirol (83):



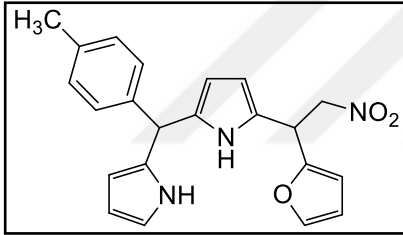
Siyah katı; bozunma>200 °C; verim: %51; R<sub>f</sub>= 0.22 (EtOAc-hekzan, 1:6); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 4.74-4.92 (pç, 3H), 5.35 (t, 1H), 5.74 (t, 1H), 5.85 (t, 1H), 5.99 (t, 1H), 6.13 (t, 2H), 6.31 (t, 1H), 6.70 (t, 1H), 7.04 (i, J=8.3 Hz, 2H), 7.38 (t, 1H), 7.42 (i, J=8.3 Hz, 2H), 7.91 (gt, 1H), 7.97 (gt, 1H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 37.1, 43.4, 77.9, 107.0, 107.1, 107.5, 107.8, 108.1, 108.6, 110.6, 117.7, 120.9, 126.1, 130.1, 131.5, 131.7, 132.6, 140.8, 142.8, 150.6; HRMS (ESI): m/z C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>BrN<sub>3</sub>O<sub>3</sub> için hesaplanan: [M-H]<sup>-</sup>: 438.0459; bulunan: 438.0461.

**2-(1-(Furan-2-il)-2-nitroetil)-5-((4-metoksifenil)(1*H*-pirol-2-il)metil)-1*H*-pirol (84):**



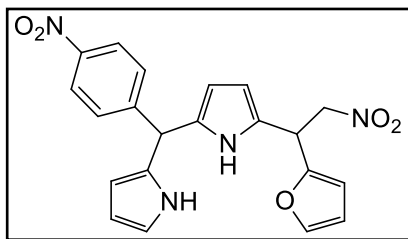
Siyah katı; bozunma >200 °C; verim: %62;  $R_f$  0.40 (EtOAc-hekzan, 1:3);  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 3.79 (t, 3H), 4.74-4.94 (pç, 3H), 5.35 (t, 1H), 5.77 (t, 1H), 5.87 (gt, 1H), 5.99 (gt, 1H), 6.14 (t, 2H), 6.30 (t, 1H), 6.69 (t, 1H), 6.84 (i,  $J=8.6$  Hz, 2H), 7.07-7.13 (pç, 2H), 7.35 (t, 1H), 7.91 (gt, 1H), 7.98 (gt, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 37.1, 43.1, 55.3, 77.8, 106.9, 106.9, 107.1, 107.7, 108.4, 110.6, 114.0, 117.3, 125.6, 129.4, 132.6, 133.6, 133.8, 142.7, 150.8, 158.6; HRMS (ESI):  $m/z$   $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}_4$  için hesaplanan:  $[\text{M}-\text{H}]^-$ : 390.1459; bulunan: 390.1464.

**2-((1*H*-Pirol-2-il)(*p*-tolil)metil)-5-(1-(furan-2-il)-2-nitroetil)-1*H*-pirol (85):**



Siyah viskoz sıvı; verim: %95;  $R_f$  0.58 (EtOAc-hekzan, 1:3);  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 2.32 (t, 3H), 4.71-4.90 (pç, 3H), 5.33 (t, 1H), 5.72-5.76 (pç, 1H), 5.86 (gt, 1H), 5.97 (t, 1H), 6.11 (gt, 2H), 6.28 (t, 1H), 6.65 (gt, 1H), 7.04-7.11 (pç, 4H), 7.33 (t, 1H), 7.91 (gt, 1H), 8.01 (gt, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 21.1, 37.1, 43.6, 77.8, 106.9, 107.1, 107.2, 107.8, 108.4, 110.6, 117.1, 117.3, 125.7, 128.3, 129.3, 129.4, 132.5, 133.5, 136.7, 138.8, 142.7, 150.9; HRMS (ESI):  $m/z$   $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}_3$  için hesaplanan:  $[\text{M}-\text{H}]^-$ : 374.1510; bulunan: 374.1516.

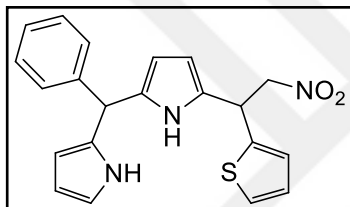
**2-(1-(Furan-2-il)-2-nitroetil)-5-((4-nitrofenil)(1H-pirol-2-il)metil)-1H-pirol (86):**



Siyah viskoz sıvı; verim: %44;  $R_f$  0.19 (EtOAc-hekzan, 1:3);  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 4.74-4.95 (pç, 3H), 5.51 (t, 1H), 5.71-5.74 (pç, 1H), 5.84 (t, 1H), 6.01 (t, 1H), 6.16 (t, 2H), 6.32 (t, 1H), 6.75 (t, 1H), 7.28-7.37 (pç, 3H), 8.01 (gt, 1H), 8.06

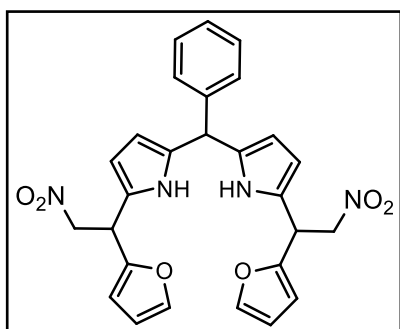
(gt, 1H), 8.10-8.18 (pç, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 37.1, 43.8, 77.8, 107.2, 107.8, 107.9, 108.5, 108.8, 110.7, 118.1, 123.8, 126.6, 129.2, 130.5, 131.5, 142.8, 147.0, 149.3, 150.5; HRMS (ESI):  $m/z$   $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{O}_5$  için hesaplanan:  $[\text{M}-\text{H}]^-$ : 405.1204; bulunan: 405.1225.

**2-(2-Nitro-1-(tiyofen-2-il)etil)-5-(fenil(1H-pirol-2-il)metil)-1H-pirol (87):**



Siyah viskoz sıvı; verim: %82;  $R_f$  0.33 (EtOAc-hekzan, 1:6);  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 4.79 (ii,  $J=12.7$ , 7.8 Hz, 1H), 4.89 (ii,  $J=12.7$ , 7.8 Hz, 1H), 5.10 (ii,  $J=7.8$ , 7.8 Hz, 1H), 5.38 (t, 1H), 5.78 (t, 1H), 5.86 (t, 1H), 6.01 (t, 1H), 6.13 (t, 1H), 6.68 (t, 1H), 6.89 (t, 1H), 6.94 (ü,  $J=4.3$  Hz, 1H), 7.15-7.17 (pç, 2H), 7.22-7.32 (pç, 4H), 7.82 (gt, 1H), 7.89 (gt, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 38.3, 43.9, 79.7, 106.2, 107.3, 107.9, 108.4, 117.4, 125.6, 125.8, 127.1, 127.2, 128.0, 128.4, 128.7, 132.1, 133.3, 141.3, 141.7; HRMS (ESI):  $m/z$   $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$  için hesaplanan:  $[\text{M}-\text{H}]^-$ : 376.1125; bulunan: 376.1107.

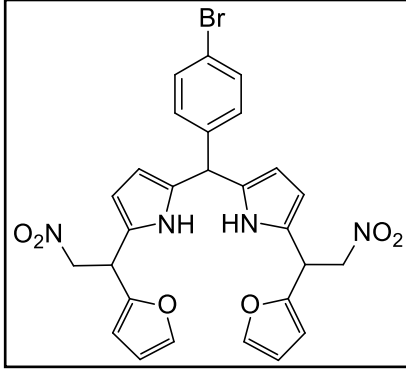
**5,5'-(Fenilmetilen)bis(2-(1-(furan-2-il)-2-nitroetil)-1H-pirol) (88):**



Siyah katı; bozunma  $>200$  °C; verim: %3;  $R_f$  0.21 (EtOAc-hekzan, 1:6);  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 4.73-4.92 (pç, 6H), 5.33 (t, 1H), 5.75 (t, 2H), 5.99 (t, 2H), 6.13 (t, 2H), 6.30 (t, 2H), 7.14 (t, 2H), 7.25-7.34 (pç, 5H), 7.96 (gt, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 37.1, 43.9, 77.9, 107.0, 107.7, 107.9, 110.6, 125.9, 127.1, 128.3, 128.7, 132.9, 141.4, 142.7, 150.8; HRMS (ESI):  $m/z$   $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{O}_6$  için hesaplanan:  $[\text{M}-\text{H}]^-$ : 499.1623; bulunan: 499.1626.

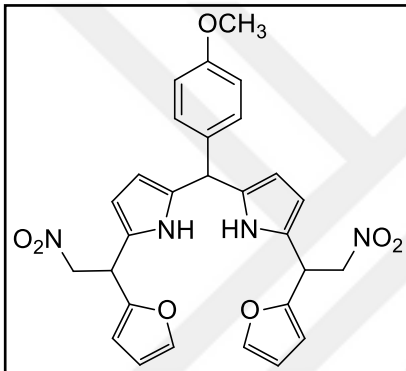


**5,5'-((4-Bromofenil)metilen)bis(2-(1-(furan-2-il)-2-nitroetil)-1H-pirol) (89):**



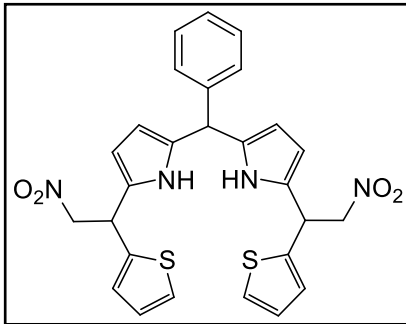
Siyah katı;  $R_f$  0.14 (EtOAc-hekzan, 1:6); HRMS (ESI):  $m/z$   $C_{27}H_{22}BrN_4O_6$  için hesaplanan:  $[M-H]^+$ : 577.0728; bulunan: 577.0737.

**5,5'-((4-Metoksifenil)metilen)bis(2-(1-(furan-2-il)-2-nitroetil)-1H-pirol) (90):**



Siyah katı;  $R_f$  0.15 (EtOAc-hekzan, 1:3); HRMS (ESI):  $m/z$   $C_{28}H_{25}N_4O_7$  için hesaplanan:  $[M-H]^+$ : 529.1729; bulunan: 529.1744.

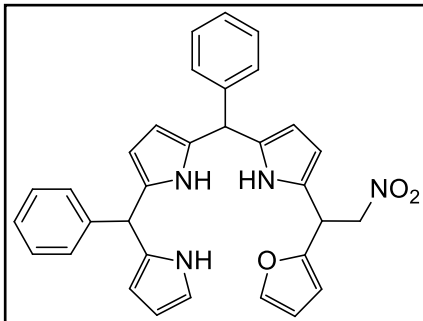
**5,5'-(Fenilmetilen)bis(2-(2-nitro-1-(tiyofen-2-il)etil)-1H-pirol) (91):**



Siyah viskoz sıvı; verim: %12;  $R_f$  0.24 (EtOAc-hekzan, 1:6);  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm): 4.78 (ii,  $J=12.6$ , 7.8 Hz, 2H), 4.87 (ii,  $J=12.6$ , 7.8 Hz, 2H), 5.09 (ii,  $J=7.8$ , 7.8 Hz, 2H), 5.31 (t, 1H), 5.74 (t, 2H), 6.00 (t, 2H), 6.88 (t, 2H), 6.93-6.95 (pç, 2H), 7.11 (t, 2H), 7.22-7.31 (pç, 5H), 7.74 (gt, 2H);  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm): 38.3, 43.8, 79.7, 106.3, 107.9, 125.5, 125.8, 127.1, 127.2, 128.1, 128.2, 128.6, 128.7, 132.8, 141.3; HRMS (ESI):  $m/z$   $C_{27}H_{23}N_4O_4S_2$  için hesaplanan:  $[M-H]^+$ : 531.1166; bulunan: 531.1147.

#### 4.4. Bilan 92 ve 93 için Genel Sentez Yöntemi:

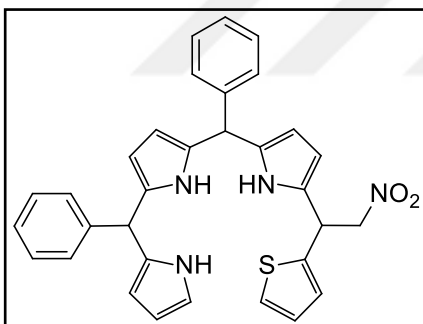
##### 2-(1-(Furan-2-il)-2-nitroetil)-5-(fenil(5-(fenil(1*H*-pirol-2-il)metil)-1*H*-pirol-2-il)metil)-1*H*-pirol (92):



Siyah viskoz sıvı; verim: %37;  $R_f$  0.37 (EtOAc-hekzan, 1:4);  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 4.69-4.91 (pç, 3H), 5.30 (t, 1H), 5.37 (t, 1H), 5.72 (gt, 3H), 5.84 (t, 1H), 5.96 (t, 1H), 6.12 (t, 2H), 6.29 (t, 1H), 6.66 (t, 1H), 7.13-7.33 (pç, 11H), 7.73 (gt, 1H), 7.95 (gt, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta$  (ppm): 29.7, 37.1, 44.0, 77.8, 106.9, 107.1, 107.4, 107.7, 107.8, 108.3, 110.6, 117.2, 125.7, 126.9, 127.0, 128.3, 128.6, 131.9, 132.4, 132.5, 133.2, 141.7, 142.0, 142.7, 150.7; HRMS (ESI):  $m/z$   $\text{C}_{32}\text{H}_{27}\text{N}_4\text{O}_3$  için hesaplanan:  $[\text{M}-\text{H}]^-$ : 515.2089; bulunan: 515.2109.

##### 2-(2-Nitro-1-(tiyofen-2-il)etil)-5-(fenil(5-(fenil(1*H*-pirol-2-il)metil)-1*H*-pirol-2-il)metil)-1*H*-pirol (93):

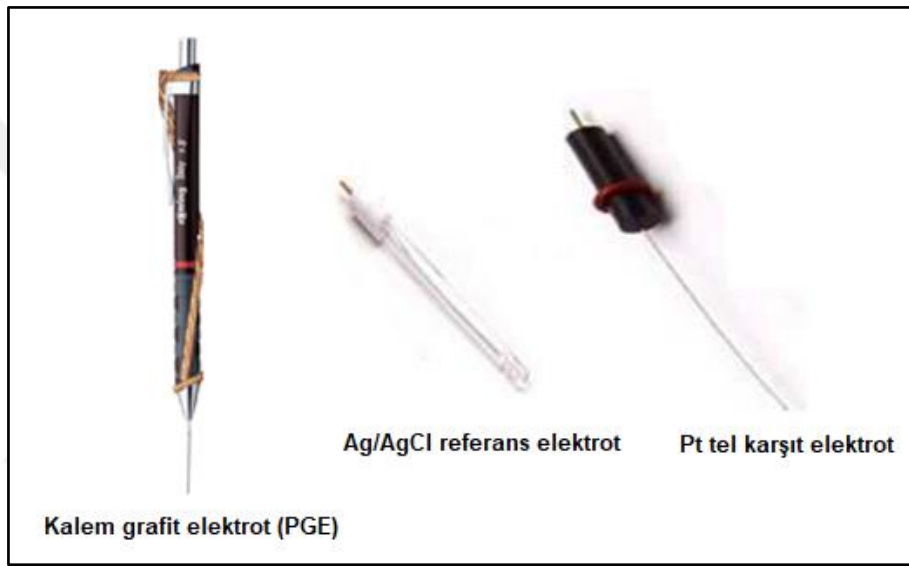


Siyah viskoz sıvı; verim: %64;  $R_f$  0.31 (EtOAc-hekzan, 1:3);  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 4.77 (ii,  $J=12.7$ , 7.8 Hz, 1H), 4.85 (ii,  $J=12.7$ , 7.8 Hz, 1H), 5.08 (ii,  $J=7.8$ , 7.8 Hz, 1H), 5.29 (t, 1H), 5.36 (t, 1H), 5.71-5.73 (pç, 3H), 5.84 (t, 1H), 5.98 (t, 1H), 6.12 (t, 1H), 6.67 (t, 1H), 6.88 (t, 1H), 6.91-

6.97 (pç, 1H), 7.12-7.28 (pç, 11H), 7.70 (gt, 1H), 7.79 (gt, 1H), 7.92 (gt, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 38.3, 44.0, 79.7, 106.2, 107.1, 107.4, 107.4, 107.7, 108.3, 117.2, 125.5, 125.8, 127.0, 127.0, 127.1, 127.9, 128.3, 128.3, 128.6, 131.9, 132.5, 133.2, 135.1, 141.6, 141.9; HRMS (ESI):  $m/z$   $\text{C}_{32}\text{H}_{27}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$  için hesaplanan:  $[\text{M}-\text{H}]^-$ : 531.1860; bulunan: 531.1849.

#### 4.5. Elektrokimyasal Çalışmalar

Elektrokimyasal yöntem olarak dönüşümlü voltametri (CV) yöntemi kullanıldı. Bu yöntem, NOVA 1.11 yazılım programı ile desteklenen AUTOLAB-PGSTAT 204 (Metrohm, Hollanda) cihazı ile gerçekleştirildi. Deneylerde 3'lü elektrot sisteminden yararlanıldı (Şekil 5). Bu elektrot sistemi Rotring 0.5 mm kalemme bakır tel sarılarak laboratuvarında hazırlanan ve Tombow HB 0.5 kalem ucunun elektrot yüzeyi olarak kullanıldığı kalem grafit çalışma elektrodu (PGE), Ag/AgCl referans elektrot (BASi, Lafayette, ABD) ve platin (Pt) karşıt elektrot (BASi, Lafayette, ABD)'tan oluşmaktadır.



**Şekil 5.** Elektrokimyasal deneylerde kullanılan 3'lü elektrot sistemi

**Elektrokimyasal polimerizasyon çalışmaları:** Dönüşümlü voltametrik yöntemle gerçekleştirilen bu çalışmalarda  $1.0 \text{ mg.mL}^{-1}$  monomer ve  $50 \text{ mM}$  tetrabütilamonyum perklorat (Sigma-Aldrich) destek elektrolit metilen klorür (Sigma-Aldrich,  $\geq 99\%$ )'de çözüldü. Hazırlanan bu çözelti kullanılarak çalışma elektrodu üzerinde farklı potansiyel aralıklarında ve farklı çevrim sayılarında  $100 \text{ mV.s}^{-1}$  tarama hızında elektropolimerizasyon gerçekleştirildi. Monomer içeren çözeltilerden deney öncesinde 5 dk azot gazı geçirildi ( $\geq 99.99\%$ , BOS, Türkiye). Bütün deneyler oda sıcaklığında ve en az 3 kez tekrar edilerek gerçekleştirildi.

**Elektrokimyasal karakterizasyon çalışmaları:** Elektrokimyasal karakterizasyon çalışmaları yine dönüşümlü voltametri tekniği ile yapıldı. Çalışma elektrodu üzerinde kaplanmış olan polimerik yapıların elektrokimyasal davranışı 5 mM potasyum ferrisiyanür (Sigma-Aldrich) ve potasyum ferrosiyanür (Sigma-Aldrich) içeren 0.1 M KCl çözeltisinde -0.3 V ile +0.6 V potansiyel aralığında Ag/AgCl referans elektroda karşı gerçekleştirildi.

**Yüzey karakterizasyonu çalışmaları:** Hazırlanan yüzeylerin ayrıca görüntüleme tekniği kullanılarak yüzey karakterizasyonu yapıldı. Bunun için Hitachi SU1510 (Almanya) marka taramalı elektron mikroskobu (SEM)'nden yararlanıldı.



## 5. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

Tripiran ve tetrapiran (bilan) bileşikleri, porfirin, genişletilmiş porfirin ve makrohalkalı yapıların sentezinde önemli çıkış maddeleridir. Bu bileşiklerin senteziyle ilgili literatürde sınırlı sayıda yöntem bulunmaktadır. Tripiran ve bilan bileşikleri genellikle Lindsey yöntemi kullanılarak yürütülen dipirolmetan sentezinde yan ürün olarak oluşmaktadır [27].

Bu çalışmada farklı heteroaromatik yapılardan oluşan tripiran ve bilan bileşiklerinin sentezi üzerine çalışılmıştır.

### 5.1. Furan İçeren Tripiran ve Bilan Bileşiklerinin Sentezi

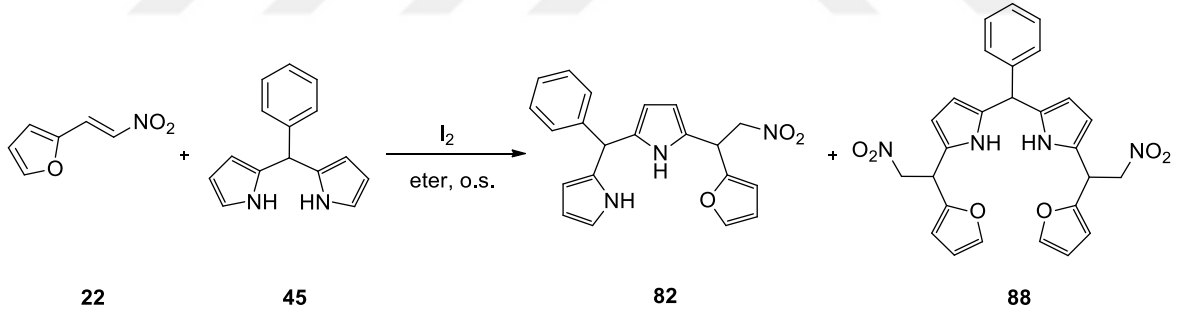
Tripiran ve bilan bileşikleri makrohalkalıların ve BODIPY bileşiklerinin sentezinde kullanılan önemli yapı taşlarıdır. Tripiran ve bilan bileşiklerinin kararsız olmaları ve saflaştırılmalarında yaşanan zorluklar nedeniyle literatürde sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Özellikle simetrik olmayan tripiran ve tetrapiran bileşiklerinin seçimli olarak eldesi sentetik kimya için oldukça önemlidir.

Tez kapsamında, pirol dışında farklı bir heteroaromatik yapı içeren tripiran ve bilan bileşiklerinin sentezi hedeflenmiştir. Michael tepkimeleri, karbon-karbon bağı oluşumunda en sık kullanılan yöntemlerden biridir. Farklı heteroaromatik yapılar içeren tripiran ve bilanların sentezi için nitrovinil aren bileşiklerine dipirolmetanların ve 5,10-difenil tripiranın Michael katılma tepkimeleri kullanılmıştır.

Çalışmanın ilk kısmında, sentezlenen 5-fenildipirolmetan **45** ve 5,10-difeniltripiran bileşiğinin **47** nitrovinil furan **22**'ye katılma tepkimesi model tepkime olarak seçildi. Pirol bileşiğinin nitrovinil furan bileşiğine eter ortamında  $I_2$  katalizörü varlığında katılması 2005 yılında Yao-Ching Fa ve grubu tarafından çalışılmış ve furan içeren dipirolmetan bileşiği elde edilmiştir (Şekil 2.17, Sayfa 14). Bir diğer çalışma, 2008 yılında Chang-Hee Lee ve grubu tarafından yapılmış ve  $InCl_3$  katalizörlüğünde nitrovinil furan bileşiğine pirolün katılması ile furan içeren dipirolmetan bileşiği ile yan ürün olarak tripiran elde edilmiştir (Şekil 2.16, Sayfa 13). Bu çalışmalar model alınarak, nitrovinil aren bileşiklerine dipirolmetanların ve 5,10-difenil tripiranın katılması sonucu simetrik olmayan oksatripiran ve tiyatripiran yapıları ile bilan bileşiklerinin sentezi çalışılmıştır.

Çalışmada öncelikle  $I_2$  katalizör oranının %10 alınması ile nitrovinil furan:dipirrolmetan oranı belirlendi. Nitrovinil furan:dipirrolmetan oranının 1:2 olarak alındığı tepkime İTK ile takip edildi ve 24 saat sonunda **82** no.lu oksatripiran bileşiği %40, dioksabilan **88** %10 verimle elde edildi (Tablo 1, Sıra no 1). Daha sonra 1:4 nitrovinil furan:dipirrolmetan oranının kullanıldığı tepkimede 24 saat sonunda oksatripiran **82** %50 verimle, dioksabilan **88** %3 verimle oluştu (Tablo 1, Sıra no 2). Nitrovinil furan:dipirrolmetan oranının 1:6 olarak alındığı tepkimede oksatripiran **82** verimi yükselirken (%63) dioksabilan bileşiği **88** oluşmadı. Aynı tepkime 48 saat süre ile tekrar edildi. Nitrovinil furan:dipirrolmetan oranının 1:6, sürenin ise 48 saat olarak alındığı tepkime sonucunda oksatripiran bileşiği **82** yüksek verimle (%80), dioksabilan **88** ise %8 verimle elde edildi (Tablo 1, Sıra no 3). Tepkime için en uygun giriş maddeleri oranı (nitrovinil furan:dipirrolmetan) 1:6 ve süre 48 saat olarak belirlendi. Tepkimeler, oluşan ürünlerin polimerleşmesi nedeniyle karanlık ortamda ve oda sıcaklığında gerçekleştirildi.

**Tablo 1.** Oksatripiran ve dioksabilan bileşiklerinin sentezinde nitrovinil furan:dipirrolmetan oranı ve sürenin etkisi

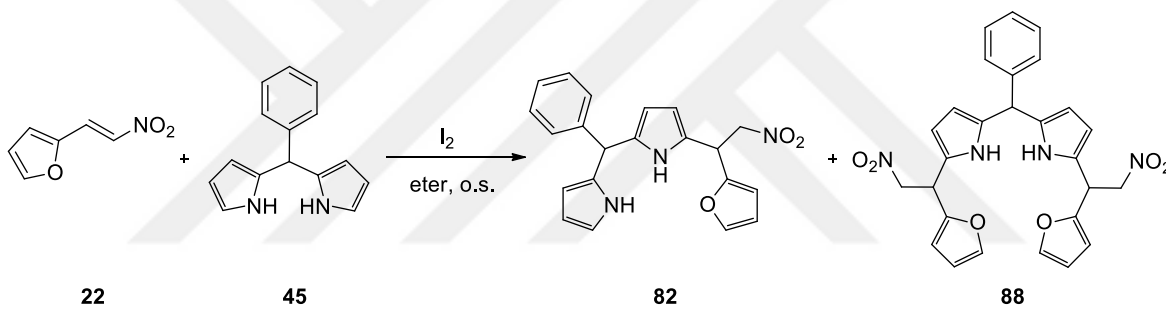


| Sıra No | Giriş maddeleri oranı (22:45) | Katalizör | Katalizör Oranı | Süre (saat) | <b>82</b> Verim (%) <sup>a</sup> | <b>88</b> Verim (%) <sup>a</sup> |
|---------|-------------------------------|-----------|-----------------|-------------|----------------------------------|----------------------------------|
| 1       | 1:2                           | $I_2$     | %10             | 24          | 40                               | 10                               |
| 2       | 1:4                           | $I_2$     | %10             | 24          | 50                               | 3                                |
| 3       | 1:6                           | $I_2$     | %10             | 24          | 63                               | -                                |
|         |                               |           |                 | 48          | 80                               | 8                                |

<sup>a</sup>izole verimler

Tepkimede nitrovinil furan:dipirolmetan oranı 1:6, tepkime süresi 48 saat olarak belirlendikten sonra, I<sub>2</sub> katalizörü için farklı oranlar denendi. I<sub>2</sub> katalizör miktarının %5 olduğu çalışmada **82** no.lu oksatripiran bileşiği yüksek verimle (%82), dioksabilan **88** ise düşük verimle (%3) elde edildi (Tablo 2, Sıra no 1). Katalizör oranının %10 olarak alındığı tepkimede oksatripiran **82** %80 verimle oluşurken, dioksabilan bileşiği **88** %8 verimle sentezlendi (Tablo 2, Sıra no 2). Katalizör oranının %20 olarak alındığı tepkimede **82** no.lu oksatripiran bileşiğinin veriminde (%31) büyük bir azalma görüldü (Tablo 2, Sıra no 3). Eter içerisinde ve 2-nitrovinil furan:dipirolmetan oranının 1:6 olarak alındığı tepkimede en uygun katalizör oranı %5 olarak belirlendi (Tablo 2, Sıra no 1).

**Tablo 2.** Oksatripiran ve dioksabilan bileşiklerinin sentezinde katalizör oranının etkisi

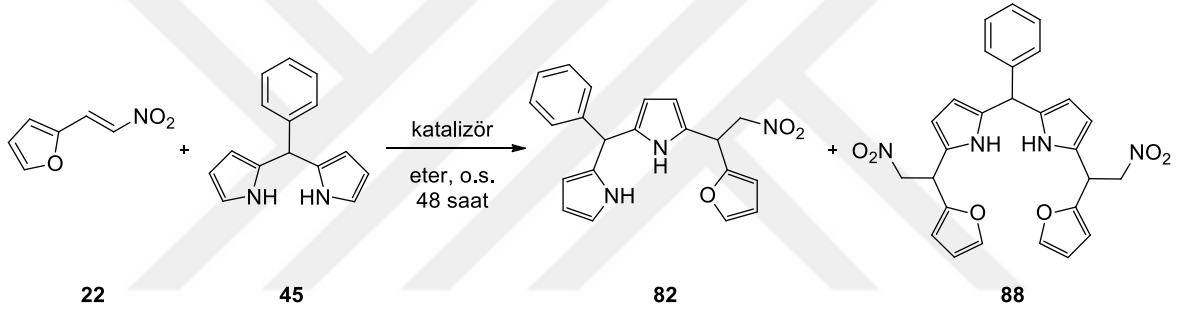


| Sıra No | Giriş maddeleri oranı (22:45) | Katalizör      | Katalizör Oranı | Süre (saat) | <b>82</b> Verim (%) <sup>a</sup> | <b>88</b> Verim (%) <sup>a</sup> |
|---------|-------------------------------|----------------|-----------------|-------------|----------------------------------|----------------------------------|
| 1       | 1:6                           | I <sub>2</sub> | % 5             | 48          | 82                               | 3                                |
| 2       | 1:6                           | I <sub>2</sub> | % 10            | 48          | 80                               | 8                                |
| 3       | 1:6                           | I <sub>2</sub> | % 20            | 48          | 31                               | 7                                |

<sup>a</sup>izole verimler

Çalışmanın bu aşamasında; en yüksek oksatripiran **82** veriminin %5 I<sub>2</sub> olduğunun belirlenmesinden sonra, farklı katalizörlerin tepkime üzerine etkisi incelendi. Tepkimeler, InCl<sub>3</sub>, CAN (seryum amonyum nitrat), *p*-TsOH (*p*-toluen sülfonik asit), KHSO<sub>4</sub> (potasyum bisülfat) katalizörleri varlığında ve katalizörsüz ortamda gerçekleştirildi. **82** no.lu oksatripiran bileşikler çalışılan katalizörler varlığında %68-82 verim aralığında sentezlendi (Tablo 3, Sıra no 1-6). En yüksek oksatripiran **82** verimi I<sub>2</sub> katalizörü varlığında (%82) elde edildi. Aynı koşullar için dioksabilan bileşiği **88** %3 verimle yan ürün olarak oluştu (Tablo 3, Sıra no 6). Katalizörün kullanılmadığı tepkimede ise oksatripiran bileşiği **82** %68 verimle elde edildi (Tablo 3, Sıra no 2).

**Tablo 3.** Oksatripiran ve dioksabilan bileşiklerinin sentezinde katalizör etkisi



| Sıra No | Giriş maddeleri oranı ( <b>22:45</b> ) | Katalizör         | Katalizör Oranı | <b>82</b> Verim (%) <sup>a</sup> | <b>88</b> Verim (%) <sup>a</sup> |
|---------|----------------------------------------|-------------------|-----------------|----------------------------------|----------------------------------|
| 1       | 1:6                                    | InCl <sub>3</sub> | % 5             | 69                               | 4                                |
| 2       | 1:6                                    | -                 | -               | 68                               | 2                                |
| 3       | 1:6                                    | CAN               | % 5             | 77                               | eser                             |
| 4       | 1:6                                    | <i>p</i> -TsOH    | % 5             | 80                               | 7                                |
| 5       | 1:6                                    | KHSO <sub>4</sub> | % 5             | 79                               | 5                                |
| 6       | 1:6                                    | I <sub>2</sub>    | % 5             | 82                               | 3                                |

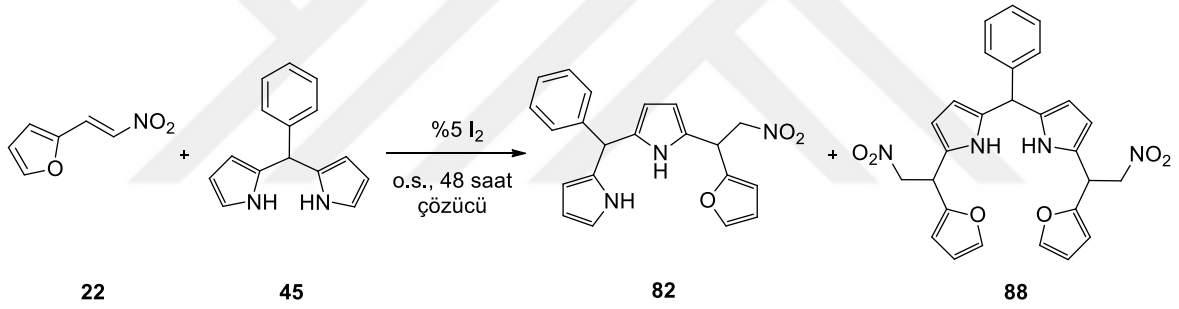
<sup>a</sup>izole verimler



Tepkime koşullarının optimizasyonunda son olarak çözücü etkisi incelendi. Tepkime etanol, diklorometan (DCM), tetrahidrofuran (THF), su ve eter ortamlarında gerçekleştirildi. **82** no.lu oksatripiran bileşiği çalışılan çözücüler içerisinde %25-82 aralığında değişen verimlerle elde edildi (Tablo 4, Sıra no 1-5). Çözücü olarak suyun kullanıldığı ortamda oksatripiran **82** en düşük (%25), dioksabilan **88** ise en yüksek verimle (%26) oluştu (Tablo 4, Sıra no 4). **82** no.lu oksatripiran bileşiğinin %82 verimle oluştuğu tepkimede en iyi çözücü eter olarak belirlendi ve aynı ortamda yan ürün olarak dioksabilan bileşiği **88** (%3) elde edildi (Tablo 4, Sıra no 5).

Nitrovinil furan ile dipirolmetan bileşiğinin tepkimesinde en uygun koşullar; nitrovinil furan:dipirolmetan oranı 1:6, katalizör I<sub>2</sub>, katalizör oranı %5, süre 48 saat ve çözücü eter olarak belirlendi.

**Tablo 4.** Oksatripiran ve dioksabilan bileşiklerinin sentezinde çözücünün etkisi

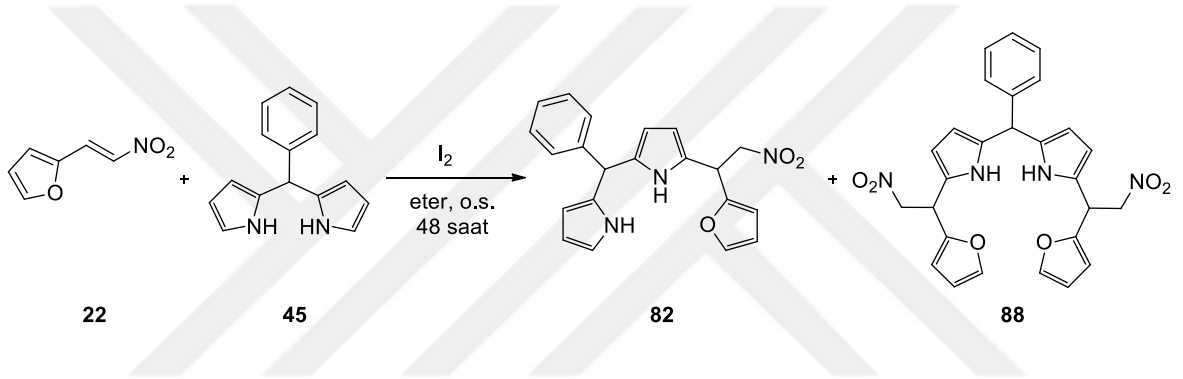


| Sıra No | Giriş maddeleri oranı (22:45) | Katalizör      | Katalizör Oranı | Çözücü | <b>82</b> Verim (%) <sup>a</sup> | <b>88</b> Verim (%) <sup>a</sup> |
|---------|-------------------------------|----------------|-----------------|--------|----------------------------------|----------------------------------|
| 1       | 1:6                           | I <sub>2</sub> | % 5             | Etanol | 58                               | 5                                |
| 2       | 1:6                           | I <sub>2</sub> | % 5             | DCM    | 29                               | 5                                |
| 3       | 1:6                           | I <sub>2</sub> | % 5             | THF    | 61                               | 3                                |
| 4       | 1:6                           | I <sub>2</sub> | % 5             | Su     | 25                               | 26                               |
| 5       | 1:6                           | I <sub>2</sub> | % 5             | Eter   | 82                               | 3                                |

<sup>a</sup>izole verimler

Optimizasyon koşullarının belirlenmesinden sonra, yan ürün olarak oluşan **88** no.lu dioksabilan bileşiğinin veriminin artırılması amacıyla nitrovinil furanın tepkimedeki miktarı artırıldı. Bu amaçla optimize koşul olan 1:6 oranı yerine 2:1, 4:1 ve 6:1 şeklindeki nitrovinil furan:dipirrolmetan oranları çalışıldı. Giriş maddeleri oranının 2:1, 4:1 ve 6:1 olduğu tepkimeler için **82** no.lu oksatripiran bileşikler yan ürün olarak sırasıyla %19, %10 ve %4 verimlerle elde edildi (Tablo 5, Sıra no 1-3). Nitrovinil furan:dipirrolmetan oranının 4:1 alındığı tepkimede ana ürün olarak dioksabilan bileşiği **88** %39 verimle oluştu (Tablo 5, Sıra no 2).

**Tablo 5.** Nitrovinil furan miktarının dioksabilan verimi üzerine etkisi



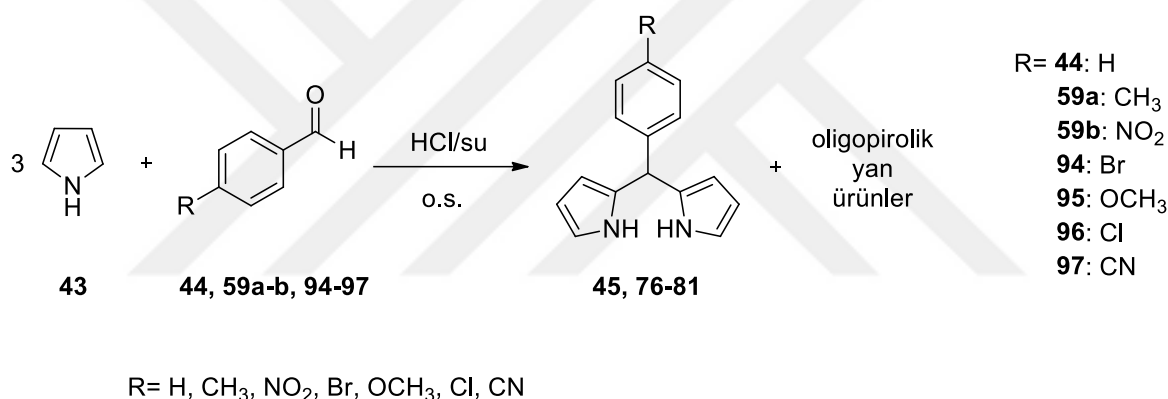
| Sıra No | Giriş maddeleri oranı (22:45) | Katalizör      | Katalizör Oranı | <b>82</b> Verim (%) <sup>a</sup> | <b>88</b> Verim (%) <sup>a</sup> |
|---------|-------------------------------|----------------|-----------------|----------------------------------|----------------------------------|
| 1       | 2:1                           | I <sub>2</sub> | %5              | 19                               | 31                               |
| 2       | 4:1                           | I <sub>2</sub> | %5              | 10                               | 39                               |
| 3       | 6:1                           | I <sub>2</sub> | %5              | 4                                | 20                               |

<sup>a</sup>izole verimler

## 5.2. mezo-Substitüye Dipirolmetan Bileşiklerinin Sentezi

Çalışmada optimum koşullar belirlendikten sonra, oksatripirandaki benzen halkasına bağlı farklı substitüentlerin tepkime üzerine etkisini incelemek amacıyla literatürde bulunan *mezo*-substitüye dipirolmetan bileşikleri sentezlendi. Çeşitli substitüye aldehytlerle (**44**, **59a,b**, **94-97**) pirolün asit katalizli kondenzasyon tepkimeleri sonucu **45**, **76-81** no.lu dipirolmetan bileşikleri orta ve yüksek verimlerle elde edildi (Tablo 6, Sıra no 1-7). Bileşiklerin yapıları  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}$  NMR ile tanımlandı. Tanımlanan yapıların spektral verileri literatür ile uyumludur. **45**, **76-81** no.lu dipirolmetan bileşiklerine ait  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları Ek 1 sayfa 71-77'de verilmiştir. Bileşiklerin spektral verileri ile HRMS sonuçları yapıyı desteklemektedir.

**Tablo 6.** *mezo*-Substitüye dipirolmetan bileşiklerinin sentezi



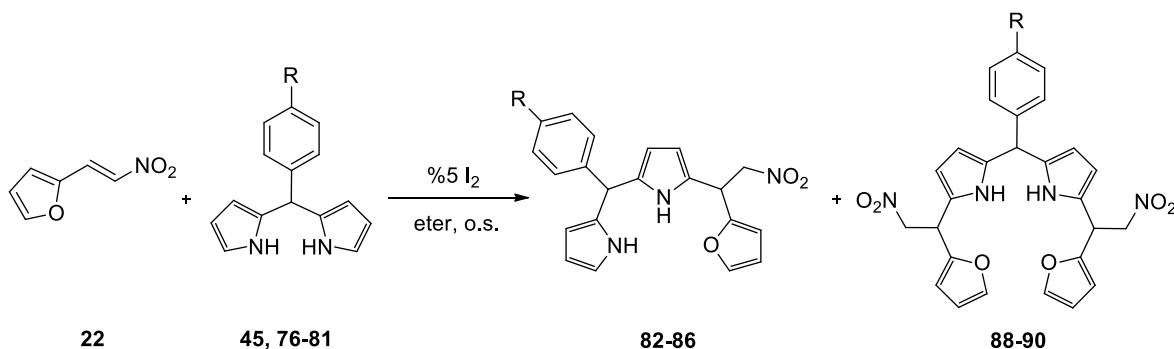
| Sıra No | Bileşik No | R                | Süre (saat) | Verim (%) <sup>a</sup> | Erime Noktası (°C) | $^1\text{H}$ NMR ( $\delta_{\text{CH}}$ ) |
|---------|------------|------------------|-------------|------------------------|--------------------|-------------------------------------------|
| 1       | <b>45</b>  | H                | 2           | 65                     | 99-100°C [Lit 43]  | 5.45 [Lit 42]                             |
| 2       | <b>76</b>  | Br               | 4           | 35                     | 121°C [Lit 43]     | 5.42 [Lit 42]                             |
| 3       | <b>77</b>  | OCH <sub>3</sub> | 2           | 31                     | 95°C [Lit 43]      | 5.38 [Lit 42]                             |
| 4       | <b>78</b>  | CH <sub>3</sub>  | 2           | 21                     | 110°C [Lit 43]     | 5.43 [Lit 42]                             |
| 5       | <b>79</b>  | NO <sub>2</sub>  | 2           | 80                     | 156-157°C [Lit 43] | 5.59 [Lit 42]                             |
| 6       | <b>80</b>  | Cl               | 1           | 49                     | 110°C [Lit 43]     | 5.44 [Lit 42]                             |
| 7       | <b>81</b>  | CN               | 3           | 58                     | 161-162°C [Lit 43] | 5.53 [Lit 42]                             |

<sup>a</sup>izole verimler

### 5.3. mezo-Substitüye Tripiran ve Bilan Bileşiklerinin Sentezi

Sentezlenen **45**, **76-81** numaralı *mezo*-substitüye dipirolmetan bileşiklerinin  $I_2$  katalizörlüğünde eter içindeki 2-nitrovinil furana **22** katılma tepkimeleriyle simetrik olmayan oksatripiran ve dioksabilan bileşikleri sentezlendi (Tablo 7, Sıra no 1-5). Substitüent olarak -H, -Br, -OCH<sub>3</sub> ve -CH<sub>3</sub> gruplarının bulunduğu dipirolmetanlar ile 2-nitrovinil furanın **22** tepkimelerinden 48 saat süre sonrasında simetrik olmayan oksatripiranlar **82-86** %51-95 verim aralığında elde edildi (Tablo 7, Sıra no 1-4). Elektron çekici grupların tepkime üzerine etkisini incelemek amacıyla benzen halkasında NO<sub>2</sub> grubu bulunan dipirolmetan bileşiği **79** kullanıldı. **79** no.lu dipirolmetan bileşiği ile 2-nitrovinil furanın **22** tepkimesi İTK ile takip edildi ve 120 saatlik süre sonunda **86** no.lu bileşik %44 verimle elde edildi (Tablo 7, Sıra no 5). *mezo*-Konumundaki benzen halkasında CN grubu taşıyan **81** no.lu dipirolmetan bileşiğinin nitrovinil furan **22** ile tepkimesinde oksatripiran ve dioksabilan bileşiklerinin oluşmadığı görüldü (Tablo 7, Sıra no 6). Benzen halkasının *para*-konumunda metil grubu bulunan tripiran bileşiği **85** en yüksek verimle (%95) elde edildi (Tablo 7, Sıra no 4).

**Tablo 7.** *mezo*-Substitüye oksatripiran ve dioksabilan bileşiklerinin sentezi



| Sıra No        | Giriş maddeleri oranı (22:DPM <sup>b</sup> ) | R                | Bileşik No            | Oksatripiran Verim (%) <sup>a</sup> | Bileşik No | Oksabilan Verim (%) <sup>a</sup> |
|----------------|----------------------------------------------|------------------|-----------------------|-------------------------------------|------------|----------------------------------|
| 1              | 1:6                                          | H                | <b>82</b>             | 82                                  | <b>88</b>  | 3                                |
| 2              | 1:6                                          | Br               | <b>83</b>             | 51                                  | <b>89</b>  | eser <sup>c</sup>                |
| 3              | 1:6                                          | OCH <sub>3</sub> | <b>84</b>             | 62                                  | <b>90</b>  | eser <sup>c</sup>                |
| 4              | 1:6                                          | CH <sub>3</sub>  | <b>85<sup>e</sup></b> | 95                                  | -          | -                                |
| 5 <sup>d</sup> | 1:6                                          | NO <sub>2</sub>  | <b>86</b>             | 44                                  | -          | -                                |
| 6              | 1:6                                          | CN               | -                     | -                                   | -          | -                                |

<sup>a</sup>izole verimler

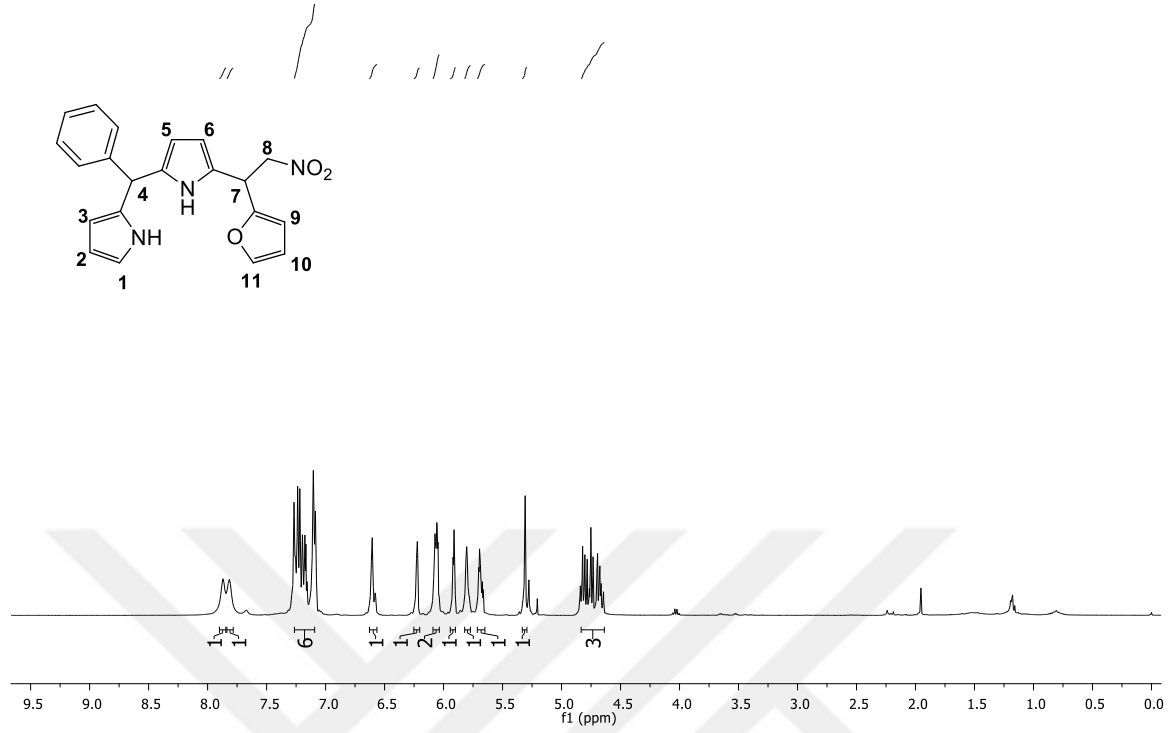
<sup>b</sup>Dipirrolmetan

<sup>c</sup>LCMS analizi ile tanımlanmıştır

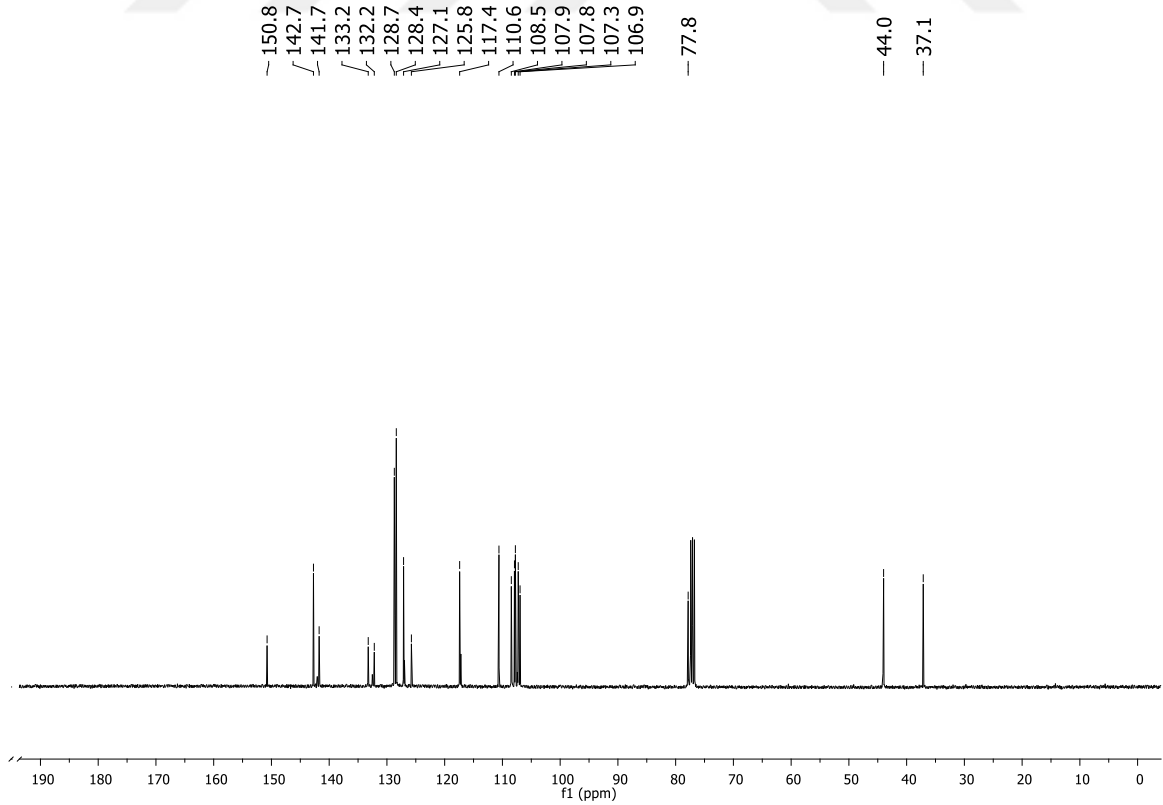
<sup>d</sup>Tepkime süresi 120 saat

<sup>e</sup>Kolon kromatografisi sırasında kısmi olarak bozunma gözlemlendi.

2-(1-(furan-2-il)-2-nitroetil)-5-(fenil(1*H*-pirol-2-il)metil)-1*H*-pirol (**82**) bileşiği daha önce sentezi yapılmamış bir oksatripiran bileşiğidir. <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR ve HRMS teknikleri ile bileşiğin yapısı aydınlatılmıştır. Şekil 6'da verilen 2-(1-(furan-2-il)-2-nitroetil)-5-(fenil(1*H*-pirol-2-il)metil)-1*H*-pirol (**82**) bileşiğine ait <sup>1</sup>H NMR spektrumunda 4.64-4.84 ppm aralığında görülen çoklu pikler 7 ve 8 no.lu karbonların protonlarına aittir. 4 no.lu mezo-karbonuna bağlı protonun sinyali 5.31 ppm'de tekli pik olarak görülmektedir. 5.66-6.61 ppm aralığındaki pikler, pirol ve furan halkalarının protonlarına (1, 2, 3, 5, 6, 9, 10) aittir. Furan halkasının α-konumundaki 11 no.lu karbona bağlı proton ile fenil protonları 7.09-7.27 ppm aralığında çoklu pik olarak sinyal vermektedir. 7.81 ve 7.87 ppm'deki geniş tekli pikler NH protonlarına aittir. Şekil 7'de verilen 2-(1-(furan-2-il)-2-nitroetil)-5-(fenil(1*H*-pirol-2-il)metil)-1*H*-pirol (**82**) bileşiğinin <sup>13</sup>C NMR spektrumunda, 7, 4 ve 8 no.lu karbonlar sırasıyla 37.1, 44.0 ve 77.8 ppm'de sinyal vermektedir. 106.9-150.8 ppm aralığında görülen pikler pirol, fenil ve furan yapılarına aittir.



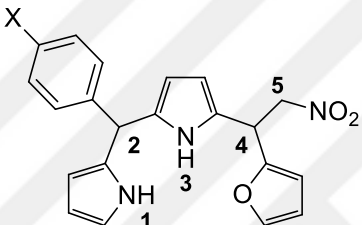
**Şekil 6.** 82 no.lu bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ ) (1.20 ve 1.95 ppm'deki pikler çözücü pikleridir.)



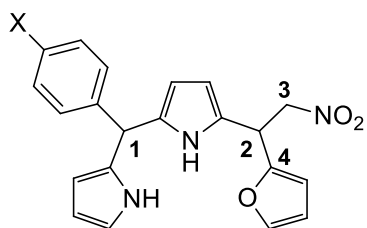
**Şekil 7.** 82 no.lu bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

Nitrovinil furan **22** ile *mezo*-substitüye dipirolmetan bileşiklerinin (**45**, **76-81**) eter ortamında tepkimesinden **82-86** no.lu oksatripiran bileşikleri sentezlenmiştir. Bu bileşikler literatürde bulunmamaktadır. **82-86** no.lu bileşiklerin yapısı  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR ve HRMS teknikleri ile aydınlatılmıştır. Bu yapıların karakteristik  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}$  NMR pikleri Tablo 8 ve Tablo 9'da verilmiştir. **82-86** no.lu oksatripiran bileşiklerine ait  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları Ek 2 sayfa 78-82'de gösterilmiştir. Bileşiklere ait spektral veriler ile HRMS sonuçları yapıyı desteklemektedir.

**Tablo 8.** **82-86** no.lu bileşiklere ait karakteristik  $^1\text{H}$  NMR spektrumu verileri



| $^1\text{H}$ NMR Spektrumu karakteristik kimyasal kayma değerleri (ppm) |                  |                                 |                |                                |
|-------------------------------------------------------------------------|------------------|---------------------------------|----------------|--------------------------------|
| Bileşik No                                                              | X                | H <sub>1</sub> , H <sub>3</sub> | H <sub>2</sub> | H <sub>4</sub> -H <sub>5</sub> |
| <b>82</b>                                                               | H                | 7.82, 7.87                      | 5.31           | 4.64-4.84                      |
| <b>83</b>                                                               | Br               | 7.91, 7.97                      | 5.35           | 4.74-4.92                      |
| <b>84</b>                                                               | OCH <sub>3</sub> | 7.91, 7.98                      | 5.35           | 4.74-4.94                      |
| <b>85</b>                                                               | CH <sub>3</sub>  | 7.91, 8.01                      | 5.33           | 4.71-4.90                      |
| <b>86</b>                                                               | NO <sub>2</sub>  | 8.01, 8.06                      | 5.51           | 4.75-4.95                      |

**Tablo 9. 82-86 no.lu bileşiklere ait karakteristik  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu verileri**

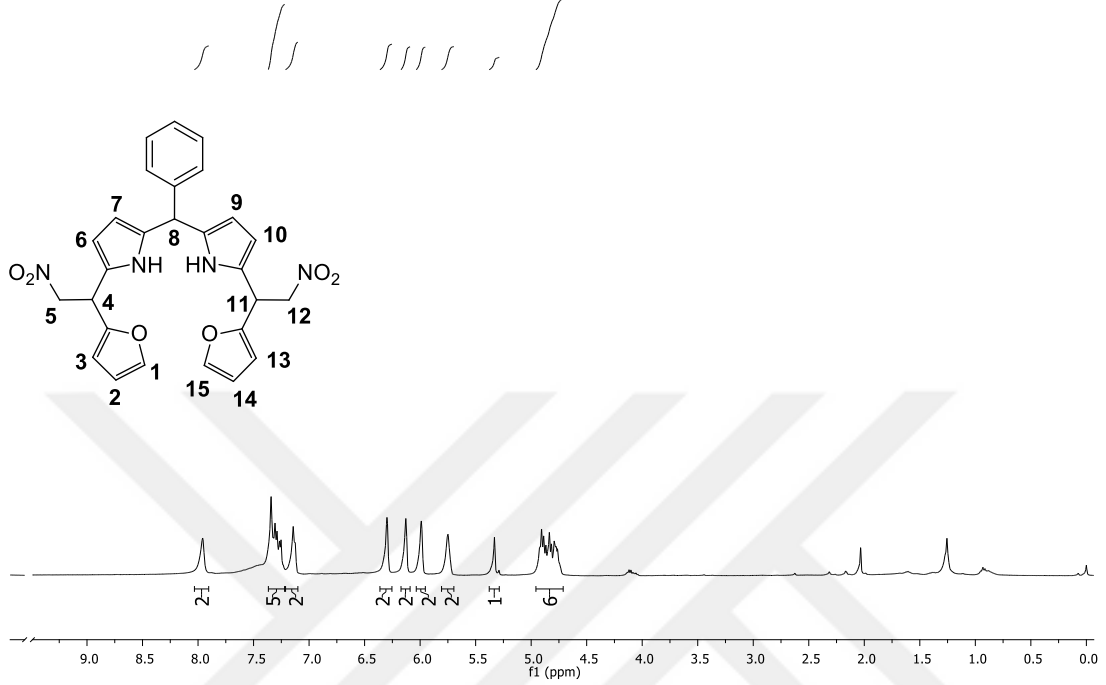
$^{13}\text{C}$  NMR Spektrumu karakteristik kimyasal  
kayma değerleri (ppm)

| Bileşik No | X                | C <sub>1</sub> | C <sub>2</sub> | C <sub>3</sub> | C <sub>4</sub> |
|------------|------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| <b>82</b>  | H                | 44.0           | 37.1           | 77.8           | 150.8          |
| <b>83</b>  | Br               | 43.5           | 37.1           | 77.8           | 150.6          |
| <b>84</b>  | OCH <sub>3</sub> | 43.2           | 37.1           | 77.9           | 150.8          |
| <b>85</b>  | CH <sub>3</sub>  | 43.7           | 37.3           | 77.8           | 150.9          |
| <b>86</b>  | NO <sub>2</sub>  | 43.8           | 37.1           | 77.9           | 150.5          |

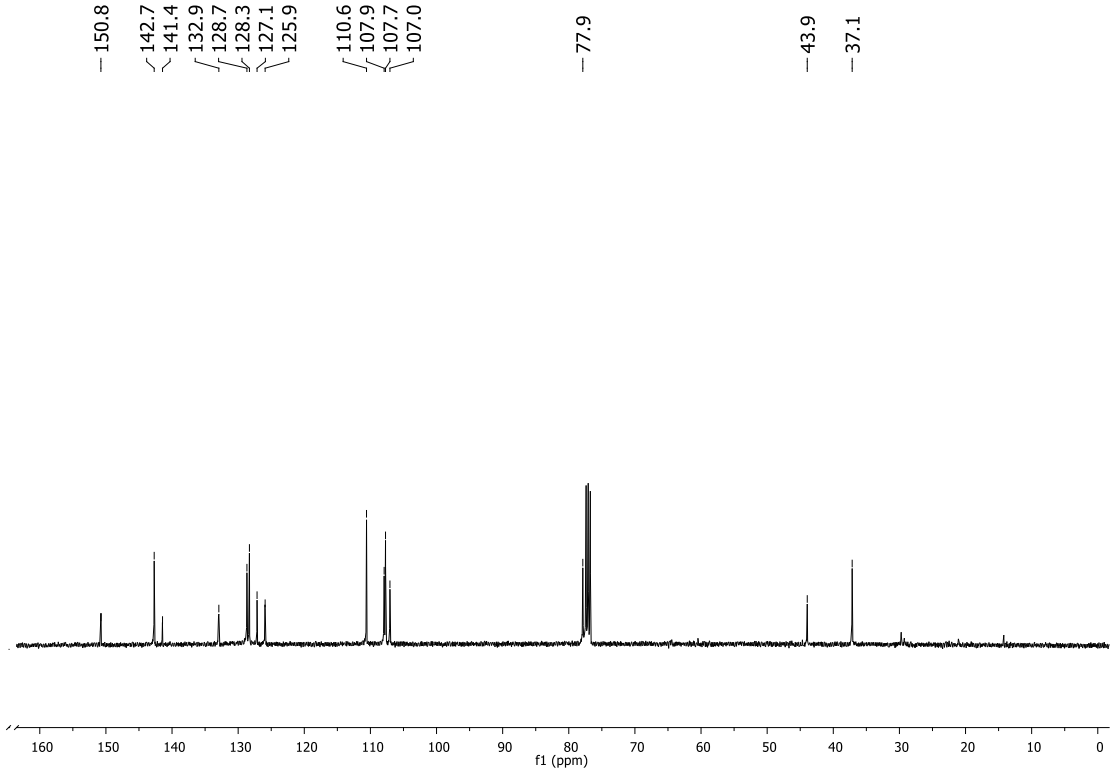
Nitrovinil furana **22** dipirolmetanın **45** katılma tepkimesinde yan ürün olarak dioksabilan yapıları oluşmaktadır. Bu yapılardan 5,5'-(fenilmetilen)bis(2-(1-(furan-2-il)-2-nitroetil)-1*H*-pirol) (**88**) bileşiği tepkime ortamından izole edildi ve yapısı tanımlandı. Şekil 8'de verilen 5,5'-(fenilmetilen)bis(2-(1-(furan-2-il)-2-nitroetil)-1*H*-pirol) (**88**) bileşiğine ait  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda 4.73-4.92 ppm aralığında görülen çoklu pikler 4, 5, 11, 12 no.lu karbonlara bağlı protonlara aittir. 8 no.lu mezo karbonuna bağlı proton 5.33 ppm'de sinyal vermiştir. 5.75, 5.99, 6.13, 6.30 ppm'deki pikler 2, 3, 6, 7, 9, 10, 13 ve 14 no.lu karbonlara bağlı furan ve pirol protonlarına aittir. Furanların  $\alpha$ -konumları olan 1 ve 15 no.lu karbonlarına ait protonlar ile fenil protonları 7.12-7.34 ppm aralığında görülmektedir. Yapıdaki NH protonları 7.96 ppm'de geniş tekli pik olarak sinyal vermektedir. Şekil 9'da verilen 5,5'-(fenilmetilen)bis(2-(1-(furan-2-il)-2-nitroetil)-1*H*-pirol) (**88**) bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumunda, 37.2 ppm'deki pik 4 ve 11 no.lu karbonlara aittir. 8 no.lu mezo-karbonuna ait pik 43.9 ppm'de görülmektedir. 5 ve 12 no.lu metilen karbonlarına ait pikler 77.9 ppm'de sinyal vermektedir. 107.0-150.7 ppm aralığındaki pikler pirol, fenil ve furan karbonlarına aittir. Sırasıyla brom ve metoksi substitüye **89** ve **90** no.lu bilan bileşikler ise eser miktarda olduğundan tepkime ortamından izole



edilemedi. Ancak oluştukları HRMS tekniği ile belirlendi. **88** no.lu dioksabilan bileşiğine ait  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları Ek 3 sayfa 85’de gösterilmiştir.



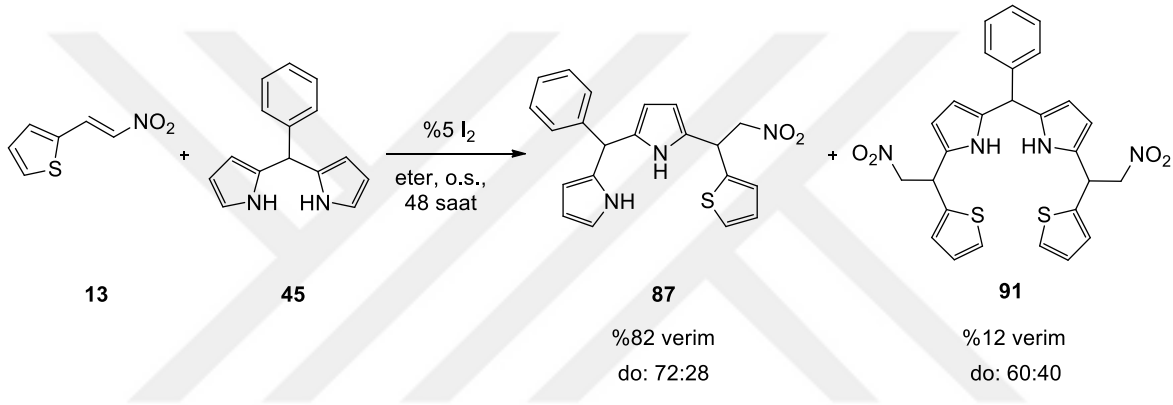
**Şekil 8.** **88** no.lu bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ ) (1.25 ve 2.03 ppm’deki pikler çözücü pikleridir.)



**Şekil 9.** **88** no.lu bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrumu

#### 5.4. Tiyatripiran ve Ditiyabilan Bileşiklerinin Sentezi

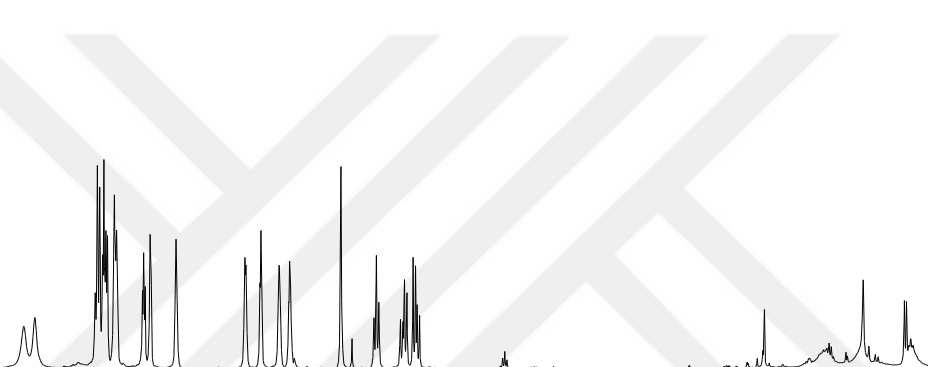
Çalışmada, nitrovinil furan bileşiği **22** ile dipirolmetanın **45** tepkimesinden elde edilen **82** no.lu tripiran bileşiğinin yüksek verimle elde edilmesi sonucu, nitrovinil tiyofen bileşiği **13** kullanılarak aynı koşullarda tiyatripiran **87** ve ditiyabilan **91** bileşiklerinin sentezi gerçekleştirildi. %5 I<sub>2</sub> varlığında eter içerisinde gerçekleştirilen tepkimede tiyatripiran bileşiği **87** %82 verimle sentezlendi. Yan ürün olarak ditiyabilan bileşiği **91** %12 verimle elde edildi (Şekil 10). Sentezlenen **87** no.lu bileşiğe ait <sup>1</sup>H NMR ve <sup>13</sup>C NMR spektrumları Ek 2 sayfa 83'de, **91** no.lu bileşiğe ait <sup>1</sup>H NMR ve <sup>13</sup>C NMR spektrumları ise Ek 3 sayfa 86'de verilmiştir. Her iki bileşiğe ait spektral veriler ve HRMS sonuçları yapı ile uyumludur.



Şekil 10. Tiyatripiran ve ditiyabilan bileşiklerinin sentezi

Dipirolmetanın nitrovinil tiyofene katılması ile elde edilen **87** no.lu tiyatripiran bileşiği literatürde bulunmamaktadır. 2-(2-nitro-1-(tiyofen-2-il)etil)-5-(fenil(1*H*-pirol-2-il)metil)-1*H*-pirol (**87**) bileşiğinin yapısı <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR ve HRMS teknikleri ile aydınlatıldı. Şekil 11'de verilen 2-(2-nitro-1-(tiyofen-2-il)etil)-5-(fenil(1*H*-pirol-2-il)metil)-1*H*-pirol (**87**) bileşiğine ait <sup>1</sup>H NMR spektrumunda 7 ve 8 no.lu karbonlara ait protonlar 4.76-4.91 ppm aralığında çoklu pik olarak görülmektedir. 4 no.lu mezo-karbonuna bağlı proton 5.38 ppm'de tekli pik olarak sinyal vermektedir. 5.79, 5.87, 6.01, 6.13 ve 6.68 ppm'deki pikler pirol halkasındaki 1, 2, 3, 5 ve 6 no.lu karbonlara bağlı protonlara aittir. Tiyofen halkasının 9 ve 10 no.lu karbonlarına ait protonlar 6.88-6.95 ppm aralığında görülmektedir. 7.15-7.36 ppm aralığındaki çoklu pikler tiyofen halkasının α-konumundaki 11 no.lu karbona bağlı proton ile fenil protonlarına aittir. Yapıdaki NH protonları 7.80 ve 7.88 ppm'de sinyal

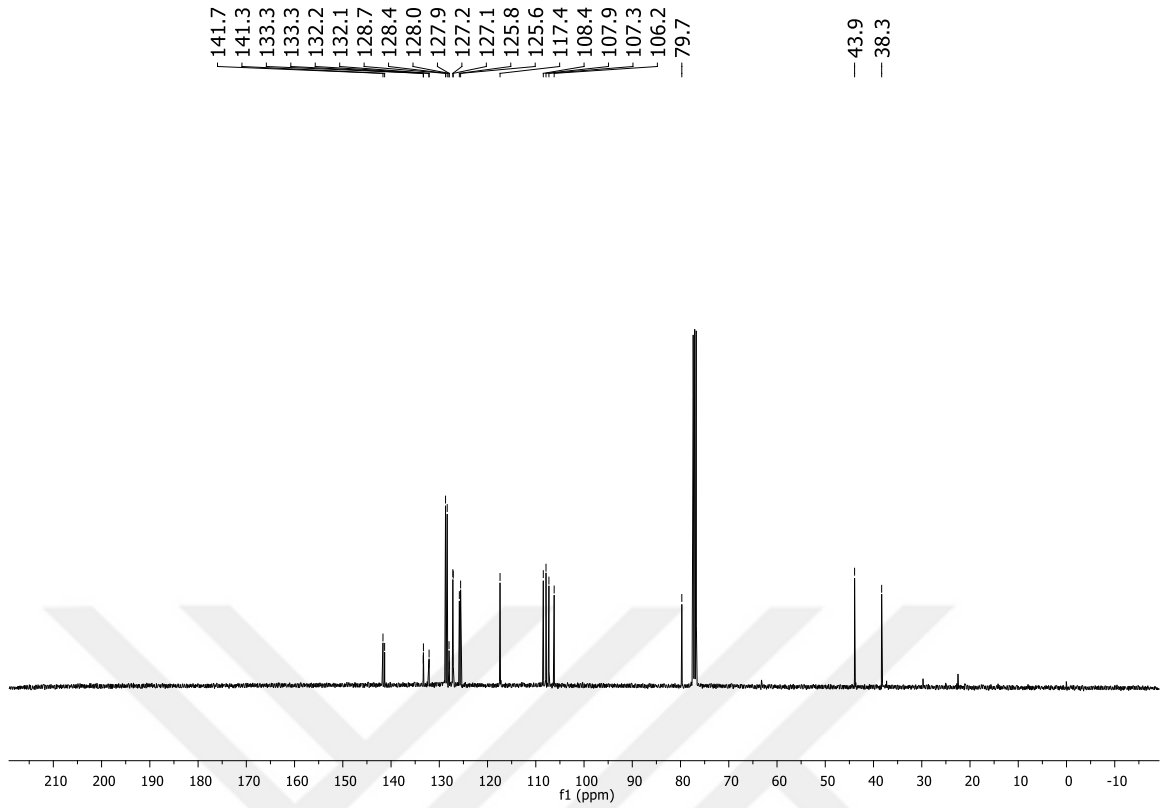
Chemical structure of the compound is shown above the spectrum. The structure is a complex molecule featuring a central indole ring system substituted with a phenyl group, a nitro group, and a thiophene ring. The protons are numbered 1 through 11, corresponding to the peaks in the spectrum.



The  $^1\text{H}$  NMR spectrum (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) shows the following peaks and integrations:

| Chemical Shift (ppm) | Integration |
|----------------------|-------------|
| ~8.0                 | 1H          |
| ~7.4                 | 4H          |
| ~7.2                 | 2H          |
| ~6.8                 | 1H          |
| ~6.6                 | 1H          |
| ~6.0                 | 1H          |
| ~5.8                 | 1H          |
| ~5.6                 | 1H          |
| ~5.4                 | 1H          |
| ~5.2                 | 1H          |
| ~4.8                 | 1H          |
| ~4.6                 | 1H          |
| ~4.4                 | 1H          |
| ~4.2                 | 1H          |
| ~4.0                 | 1H          |
| ~3.8                 | 1H          |
| ~3.6                 | 1H          |
| ~3.4                 | 1H          |
| ~3.2                 | 1H          |
| ~3.0                 | 1H          |
| ~2.8                 | 1H          |
| ~2.6                 | 1H          |
| ~2.4                 | 1H          |
| ~2.2                 | 1H          |
| ~2.0                 | 1H          |
| ~1.8                 | 1H          |
| ~1.6                 | 1H          |
| ~1.4                 | 1H          |
| ~1.2                 | 1H          |
| ~1.0                 | 1H          |
| ~0.8                 | 1H          |
| ~0.6                 | 1H          |
| ~0.4                 | 1H          |
| ~0.2                 | 1H          |

47

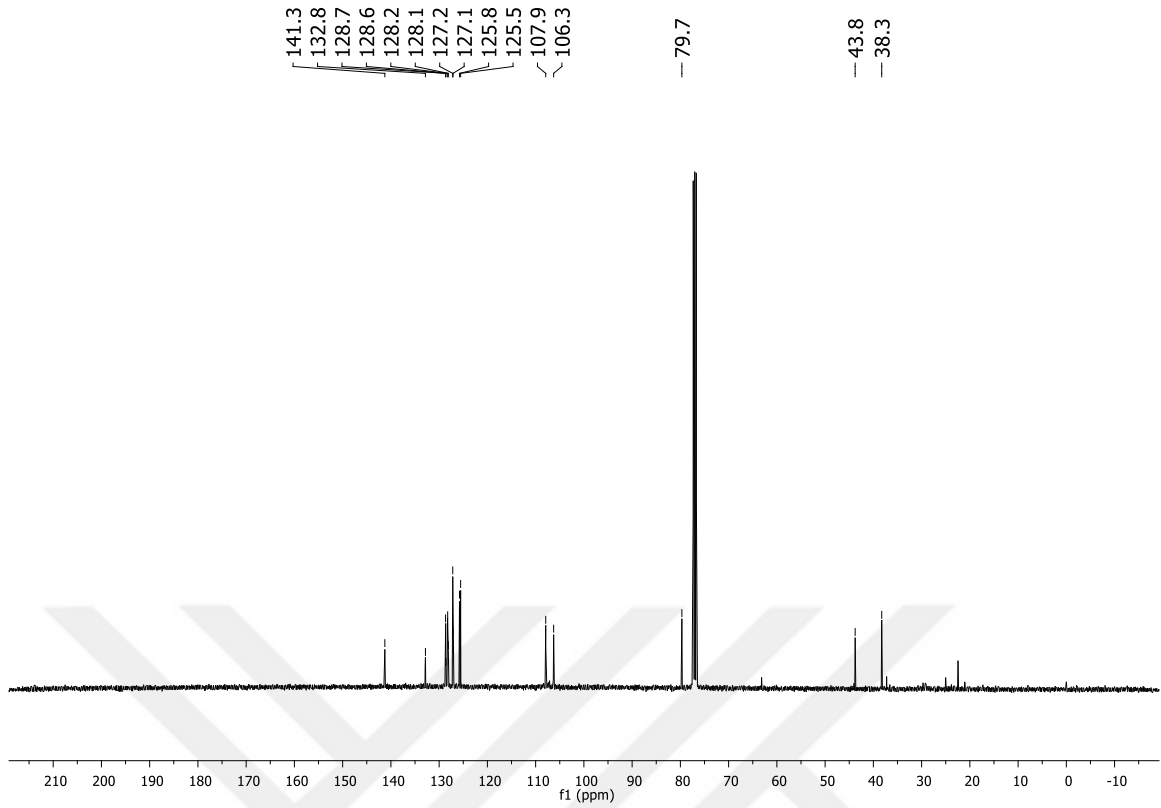


**Şekil 12. 87 no.lu bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrumu**

Dipirrolmetan **45** ile nitrovinil tiyofenin **13** tepkimesinde yan ürün olarak elde edilen **91** no.lu ditiyabilan bileşiği literatürde bulunmamaktadır. 5,5'-(fenilmetilen)bis(2-(2-nitro-1-(tiyofen-2-il)etil)-1*H*-pirol) (**91**) bileşiğinin yapısı  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR ve HRMS teknikleri ile aydınlatılmıştır. Şekil 13'de verilen 5,5'-(fenilmetilen)bis(2-(2-nitro-1-(tiyofen-2-il)etil)-1*H*-pirol) (**91**) bileşiğine ait  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda, 5 ve 12 no.lu protonlara ait pikler 4.76-4.90 ppm aralığında görülmektedir. 5.10 ppm'de görülen üçlü pik 4 ve 11 no.lu karbonlara bağlı protonlara aittir. 8 no.lu mezo-karbonuna bağlı proton 5.31 ppm'de tekli pik olarak sinyal vermektedir. 5.75, 6.00, 6.88, 6.94 ve 7.12 ppm'de görülen pikler pirol ve tiyofen halkarındaki protonlara aittir. Fenil protonları 7.22-7.31 ppm aralığında çoklu pik olarak görülmektedir. Yapıdaki NH protonları geniş tekli pik olarak 7.74 ppm'de sinyal vermiştir. Şekil 14'te verilen 5,5'-(fenilmetilen)bis(2-(2-nitro-1-(tiyofen-2-il)etil)-1*H*-pirol) (**91**) bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumunda 4 ve 11 no.lu karbonlara ait pikler 38.3 ppm'de, 8 no.lu mezo-karbonuna ait pik 43.8 ppm'de görülmektedir. 79.7 ppm'de görülen

[illegible]

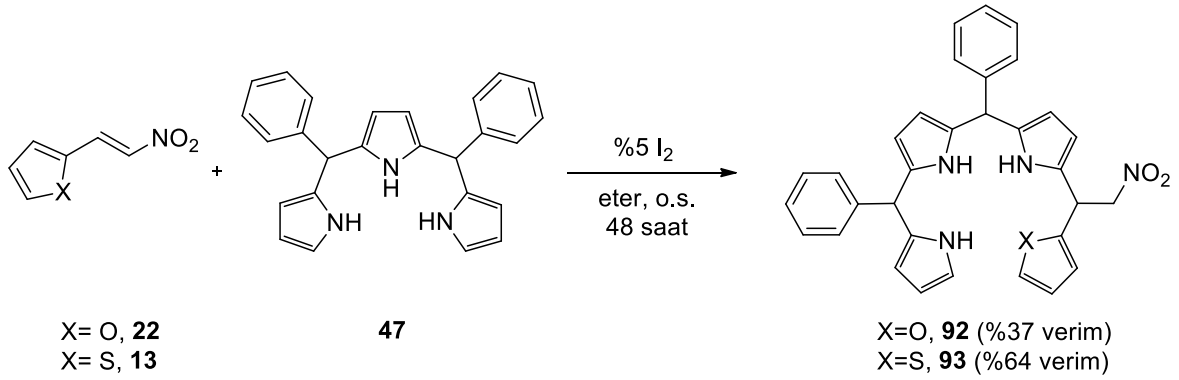
49



**Şekil 14. 91 no.lu bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrumu**

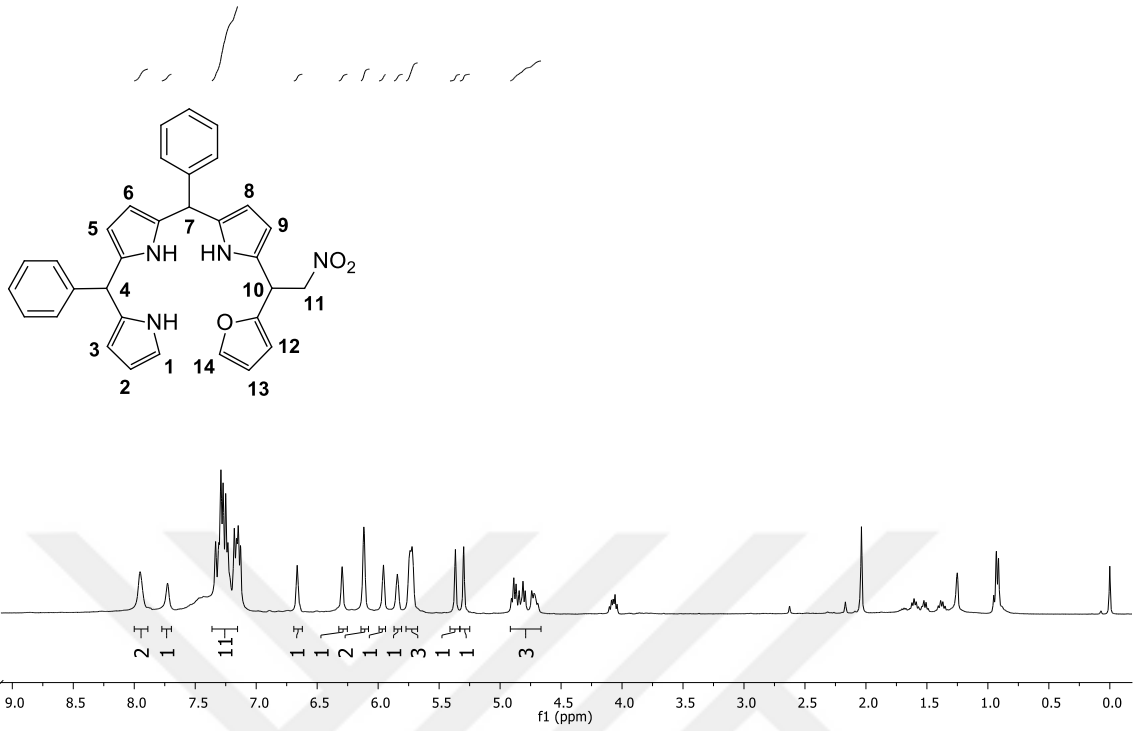
### **5.5. 5,10-Difenil Tripiran Bileşiklerinin Nitrovinil Aren Bileşiklerine Katılması İle Oksabilan ve Tiyabilan Yapılarının Sentezi**

Dipirrolmetanın nitrovinil arenlere katılmasıyla dioksabilan ve ditiyabilan yapıları sentezlendi. Bu yaklaşımın uygulanabilirliğini göstermek amacıyla 5,10-difenil tripiranın nitrovinil arenlere katılmasıyla oksabilan ve tiyabilan sentezi çalışıldı. Eter ortamında  $\text{I}_2$  katalizörlüğünde gerçekleştirilen tepkimelerde 5,10-difenil tripiranın (**47**) nitrovinil furan **22** ve nitrovinil tiyofen **13** bileşiklerine katılma tepkimeleri sonucu oksabilan **92** ve tiyabilan **93** bileşikleri sırasıyla %37 ve %64 verimlerle elde edildi (Şekil 15). Bu sistemde bilan bileşikleri ana ürün olarak oluştu. Elde edilen **92** ve **93** no.lu yapılara ait  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları Ek 3 sayfa 87-88'de verilmiştir. **92** ve **93** no.lu ürünlere ait spektral veriler ile HRMS sonuçları yapıyı desteklemektedir.

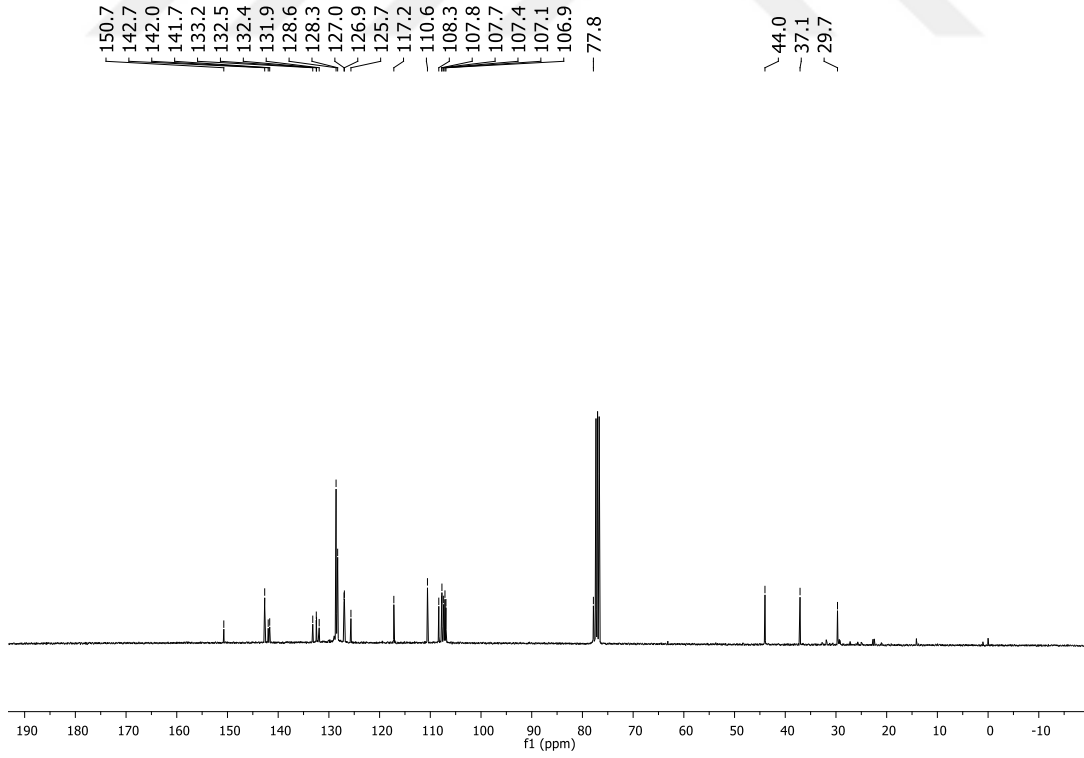


**Şekil 15.** Oksabilan ve tiyabilan bileşiklerinin sentezi

5,10-Difenil tripiranın (**47**) nitrovinil furan **22** bileşiğine Michael katılması ile elde edilen **92** no.lu oksabilan bileşiği literatürde bulunmamaktadır. 2-(1-(furan-2-il)-2-nitroetil)-5-(fenil(5-(fenil(1*H*-pirol-2-il)metil)-1*H*-pirol-2-il)metil)-1*H*-pirol (**92**) bileşiğinin yapısı  $^1H$  NMR,  $^{13}C$  NMR ve HRMS teknikleri ile aydınlatıldı. Şekil 16'da verilen 2-(1-(furan-2-il)-2-nitroetil)-5-(fenil(5-(fenil(1*H*-pirol-2-il)metil)-1*H*-pirol-2-il)metil)-1*H*-pirol (**92**) bileşiğine ait  $^1H$  NMR spektrumunda, 10 ve 11 no.lu karbonlara ait protonlar 4.69-4.91 ppm aralığında çoklu pik olarak görülmektedir. 4 ve 7 no.lu mezo-karbonlarına bağlı protonlar 5.30 ve 5.37 ppm'de tekli pik olarak sinyal vermektedir. 5.73, 5.84, 5.96, 6.12, 6.29 ve 6.66 ppm'de görülen pikler pirol ve furan halkarındaki 1, 2, 3, 5, 6, 8, 9, 12 ve 13 no.lu protonlara aittir. Furan halkasının  $\alpha$ -konumundaki 14 no.lu karbona bağlı proton ile fenil protonları 7.13-7.33 ppm aralığında çoklu pik olarak görülmektedir. Yapıdaki NH protonları geniş tekli pik olarak 7.73 ve 7.95 ppm'de sinyal vermiştir. Şekil 17'de verilen 2-(1-(furan-2-il)-2-nitroetil)-5-(fenil(5-(fenil(1*H*-pirol-2-il)metil)-1*H*-pirol-2-il)metil)-1*H*-pirol (**92**) bileşiğinin  $^{13}C$  NMR spektrumunda 10 no.lu karbona ait pik 37.1 ppm'de, 4 ve 7 no.lu mezo-karbonlarına ait pikler 44.0 ppm'de görülmektedir. 11 no.lu metilen karbonuna ait pik 77.8 ppm'de sinyal vermektedir. 106.9-150.7 ppm aralığında görülen pikler pirol, fenil ve furan halkarındaki karbonlara aittir.



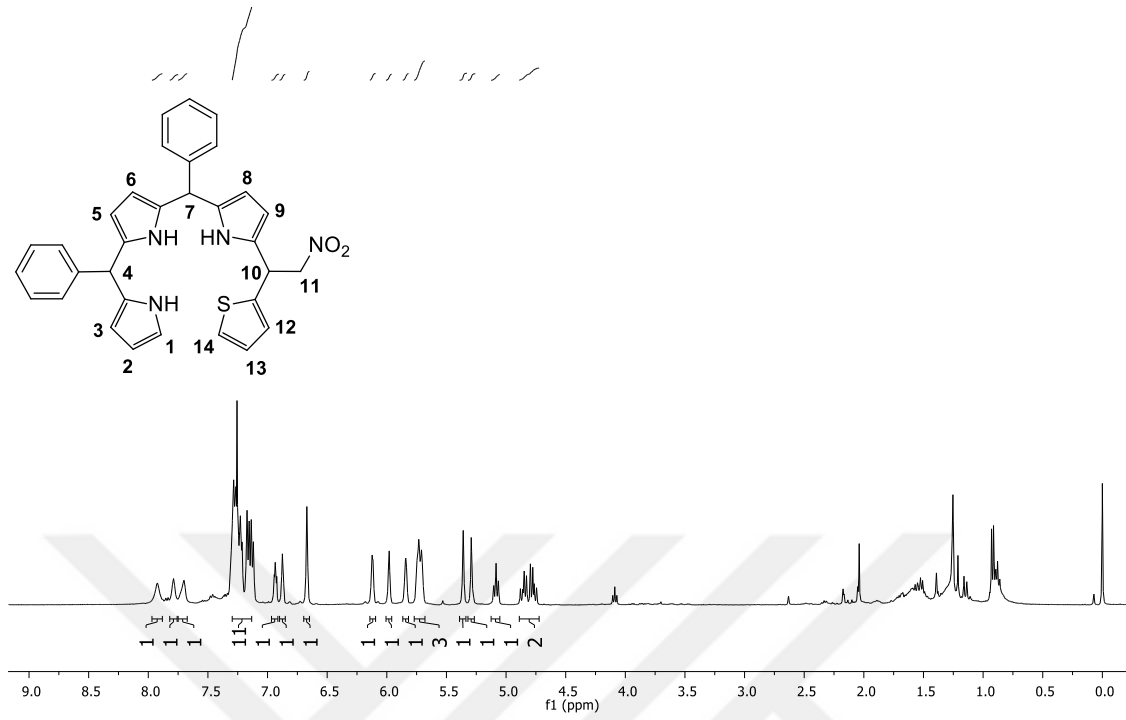
**Şekil 16.** 92 no.lu bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ ) (0.91- 2.04 ppm ve 4.07 ppm'deki pikler çözücü kaynaklıdır.)



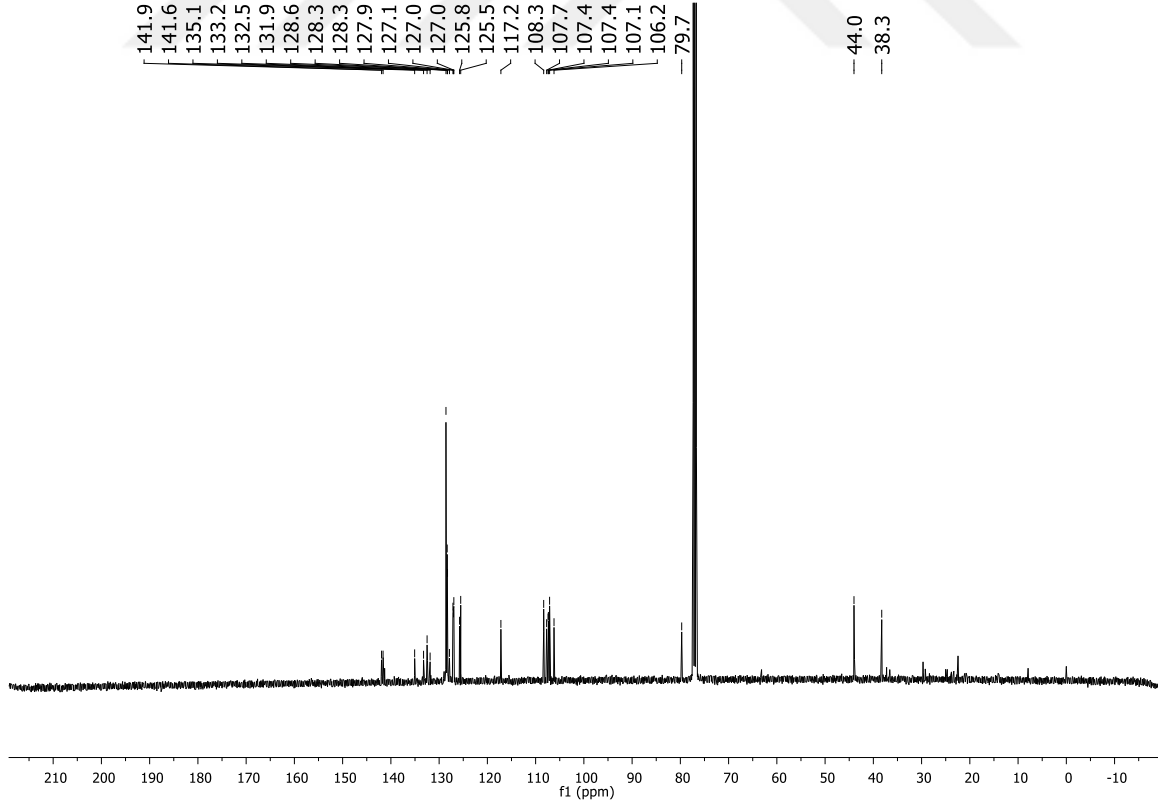
**Şekil 17.** 92 no.lu bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrumu



Nitrovinil tiyofene **13** 5,10-difenil tripiranın (**47**) katılması ile elde edilen **93** no.lu tiyabilan bileşiği ilk kez bu çalışmada sentezlenmiştir. 2-(2-nitro-1-(tiyofen-2-il)etil)-5-(fenil(5-(fenil(1*H*-pirol-2-il)metil)-1*H*-pirol-2-il)metil)-1*H*-pirol (**93**) bileşiğinin yapısı <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR ve HRMS teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Şekil 18’de verilen 2-(2-nitro-1-(tiyofen-2-il)etil)-5-(fenil(5-(fenil(1*H*-pirol-2-il)metil)-1*H*-pirol-2-il)metil)-1*H*-pirol (**93**) bileşiğine ait <sup>1</sup>H NMR spektrumunda, 11 no.lu karbona bağlı protonların pikleri 4.74-4.88 ppm aralığında görülmektedir. 4 ve 7 no.lu mezo-karbonları 5.29 ve 5.36 ppm’de tekli pik olarak sinyal vermektedir. 5.72, 5.84, 5.98, 6.12, 6.67, 6.88, 6.93 ppm’deki pikler pirol ve tiyofen halkalarındaki 1, 2, 3, 5, 6, 8, 9, 12 ve 13 no.lu karbonlara bağlı protonlara aittir. Tiyofen halkasının α-konumundaki 14 no.lu karbona bağlı proton ile fenil protonları 7.12-7.28 ppm aralığında görülmektedir. NH protonları 7.70, 7.79 ve 7.92 ppm’de geniş tekli pik olarak sinyal vermiştir. Şekil 19’da verilen 2-(2-nitro-1-(tiyofen-2-il)etil)-5-(fenil(5-(fenil(1*H*-pirol-2-il)metil)-1*H*-pirol-2-il)metil)-1*H*-pirol (**93**) bileşiğinin <sup>13</sup>C NMR spektrumunda, 10 no.lu metin karbonu 38.3 ppm’de sinyal vermektedir. 4 ve 7 no.lu mezo-karbonları 43.9 ve 44.0 ppm’de görülmektedir. 79.7 ppm’deki pik 11 no.lu metilen karbonuna aittir. Pirol, fenil ve tiyofen halkalarındaki karbonlar 106.2-141.9 ppm aralığında görülmektedir.



**Şekil 18.** 93 no.lu bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu (CDCl<sub>3</sub>) (0.91- 2.04 ppm ve 4.09 ppm'deki pikler çözücü kaynaklıdır.)



**Şekil 19.** 93 no.lu bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrumu

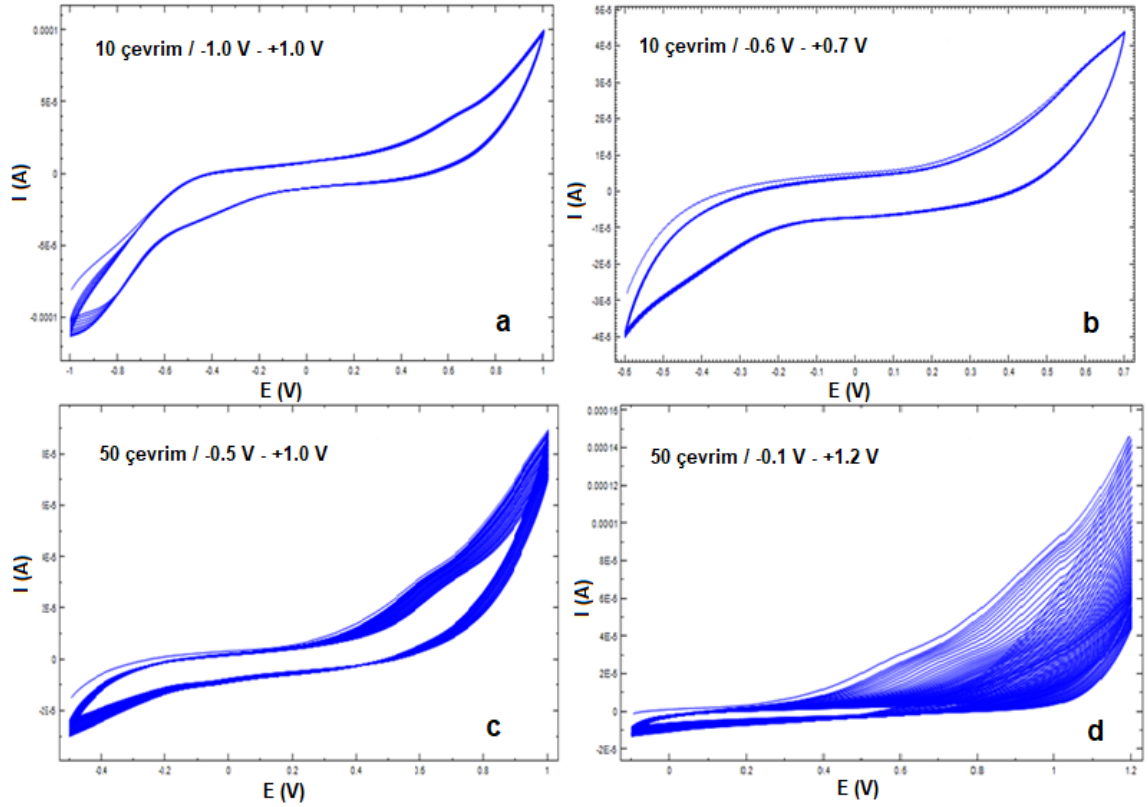
## 5.6. Furan ve Tiyofen İçeren Bazı Tripiran ve Bilan Bileşiklerinin Elektrokimyası

Pirol ve dipirolmetan yapıları, oligopiroler ile makrohalkalı bileşiklerin sentezi için önemli çıkış maddeleridir ve organik kimya için oldukça önemli bileşiklerdir. Pirol monomerinin yükseltgenmesi ile elde edilen polipirol yüksek elektriksel iletkenliğe sahiptir ve polipirolün elektropolimerizasyonu ilk kez Diaz, Kanazawa ve Gardini tarafından 1979 yılında rapor edilmiştir [44]. Dipirolmetan bileşiklerinin elektropolimerizasyonu ile ilgili çalışmalarda literatürde yer almaktadır [45]. Bu tip yapıların elektrokimyasal yöntemlerle polimerizasyonu farklı amaçlara yönelik çalışmalarda (sensör, elektrokromik ve korozyon uygulamaları gibi) kullanılmış ve oldukça ilgi çekmiştir [46]. Elektrokimyasal polimerizasyon yöntemleri yüzeyde kararlı yapıda, sağlam ve homojen polimerik yapıların hızlı ve ekonomik bir şekilde hazırlanması adına üstün avantajları olan yöntemlerdir. Bu nedenle bu tez çalışmasında sentezlenen oksatripiran **82**, tiyatripiran **87**, dioksabilan **88** ve ditiyabilan **91** bileşiklerinin elektrokimyasal polimerizasyonu ve sonrasında elde edilen polimerik yapıların elektrokimyasal karakterizasyonu gerçekleştirildi.

Elektropolimerizasyon çalışmaları aşağıdaki monomer yapılarının ( $1.0 \text{ mg.mL}^{-1}$ ) ve  $50 \text{ mM}$  tetrabütilamonyum perklorat destek elektrolitin metilen klorürde çözöldüğü ve kalem grafit elektrodun çalışma elektrodu olarak kullanıldığı bir elektrokimyasal hücrede gerçekleştirildi. Farklı çevrim sayıları (farklı polimerik film kalınlıkları) ve potansiyel aralığında dönüşümlü voltametri ile polimerizasyon yapıldı. Daha sonra polimer kaplı elektrotların  $5 \text{ mM}$  redoks probu ( $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ ) içeren  $0.1 \text{ M}$  KCl çözeltisi içerisinde elektrokimyasal davranışları incelendi. Bu çözelti kaplı elektrot yüzeylerinin elektroaktifliğinin incelenmesi adına en çok kullanılan çözelti biridir. Elektron aktarımını hızlandıran yani iletken olan yüzeylerde tersinir ve yüksek indirgenme/yükseltgenme (redoks) pik akımlarına sahip olan dönüşümlü voltamogramlar elde edilir [47]. Ayrıca taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile de kaplı elektrot yüzeyleri karakterize edildi.

### 5.6.1. Furan İçeren Bileşikler ile Yapılan Çalışmalar

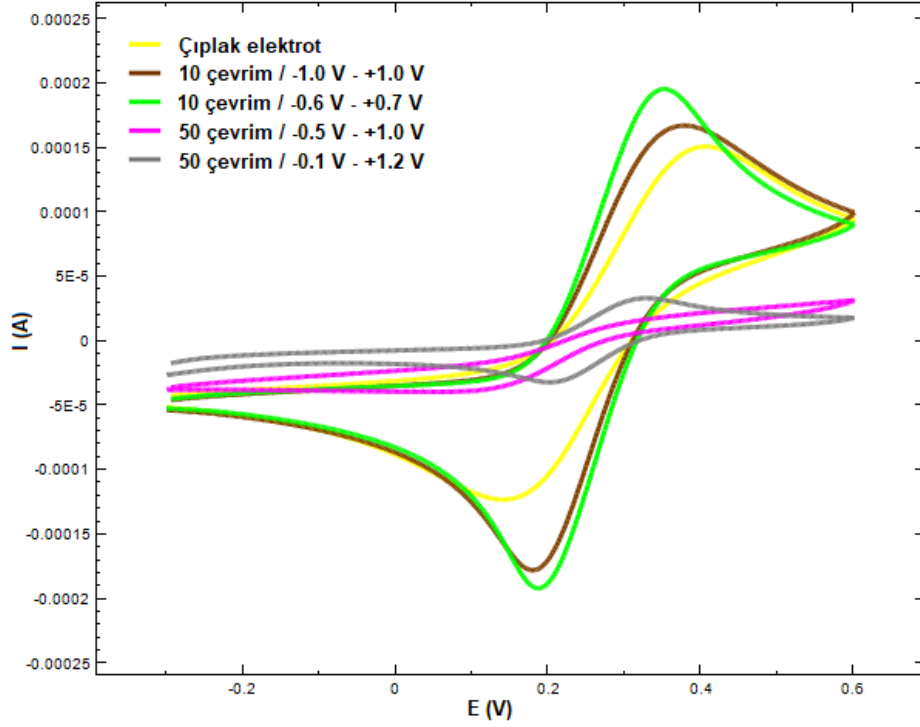
**2-(1-(Furan-2-il)-2-nitroetil)-5-(fenil(1*H*-pirol-2-il)metil)-1*H*-pirol (82) bileşiği ile yapılan çalışmalar:** Bu bileşiğe ait farklı çevrim sayılarında ve potansiyellerde yapılan elektropolimerizasyon eğrileri Şekil 20’de gösterilmektedir. Dönüşümlü voltametri ile yapılan bu polimerizasyon eğrilerine bakıldığında düşük ve yüksek çevrim sayılarında polimerizasyonun gerçekleştiği; potansiyel aralığının ise 0.0 V ve +1.0 V aralığına yakın şekilde seçildiğinde polimerizasyon eğrilerinin daha net bir biçim aldığı söylenebilir.



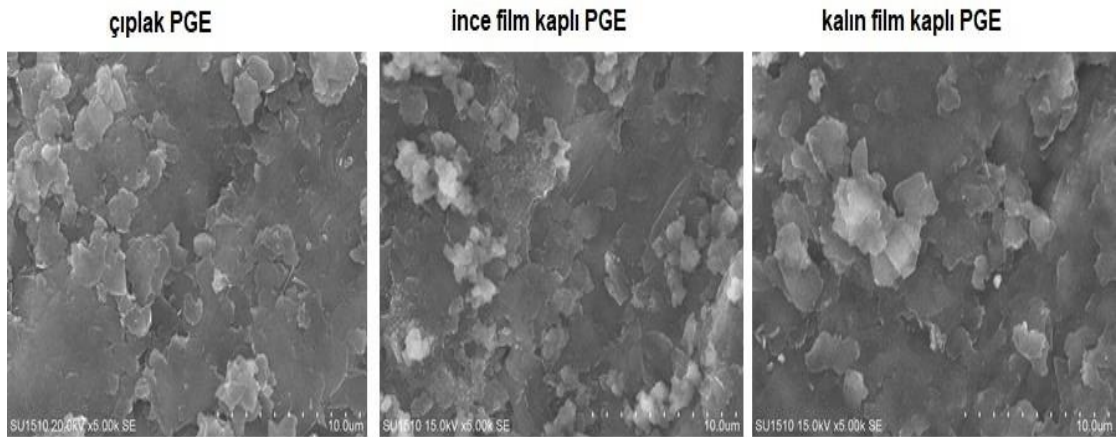
**Şekil 20.** 2-(1-(Furan-2-il)-2-nitroetil)-5-(fenil(1*H*-pirol-2-il)metil)-1*H*-pirol (82) bileşiğine ait elektrokimyasal polimerizasyon eğrileri

Polimer kaplı kalem grafit elektrotlara ait elektrokimyasal davranış ise 5 mM redoks probu ( $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ ) içeren 0.1 M KCl çözeltisi içerisinde Şekil 21’de verilmektedir. Yüzeyin iletken bir tabaka ile kaplanmasından sonra ince filmlerde yani düşük çevrim sayılarında çıplak elektrodun davranışına kıyasla redoks probunun indirgenme/yükseltgenme davranışlarında iyileşme elde edildi. Bu durum voltamogramlarda yüksek pik akımları ve birbirine daha yakın

potansiyelerde indirgenme/yükseltgenme (tersinirlik) olarak görülmektedir. Bu durum elektrokimyasal kaplamaların en önemli avantajlarından biridir. Kalın filmlerde ise pik akımları ve tersinirlik kötüleşmektedir. Çıplak elektroda, ince film ve kalın film kaplı elektrotlara ait SEM görüntüleri ise Şekil 22’de gösterilmektedir. Her iki durumda da çıplak elektroda kıyasla yüzeyin kaplı olduğu görüldü.

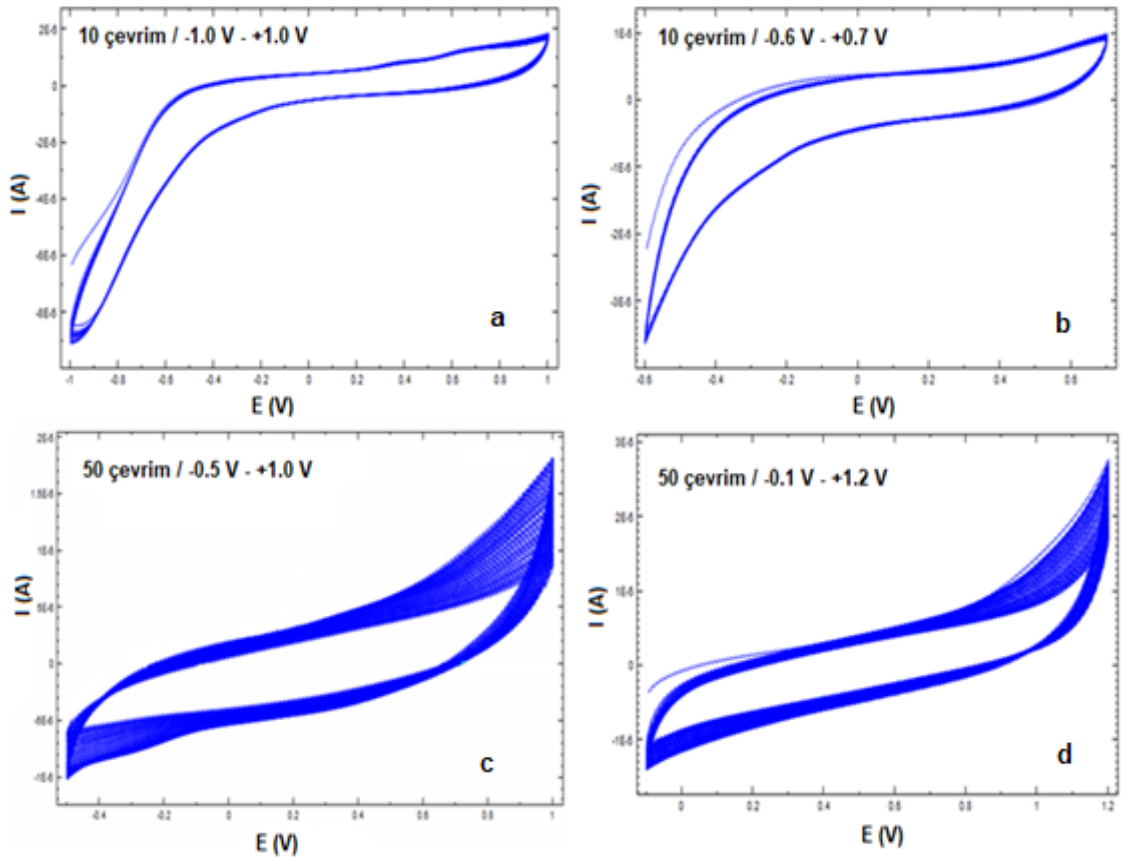


**Şekil 21.** 5 mM redoks probu ( $\text{Fe(CN)}_6^{3-/4-}$ ) içeren 0.1 M KCl çözeltisi içerisinde kaplı elektrotlara ait dönüşümlü voltamogramlar

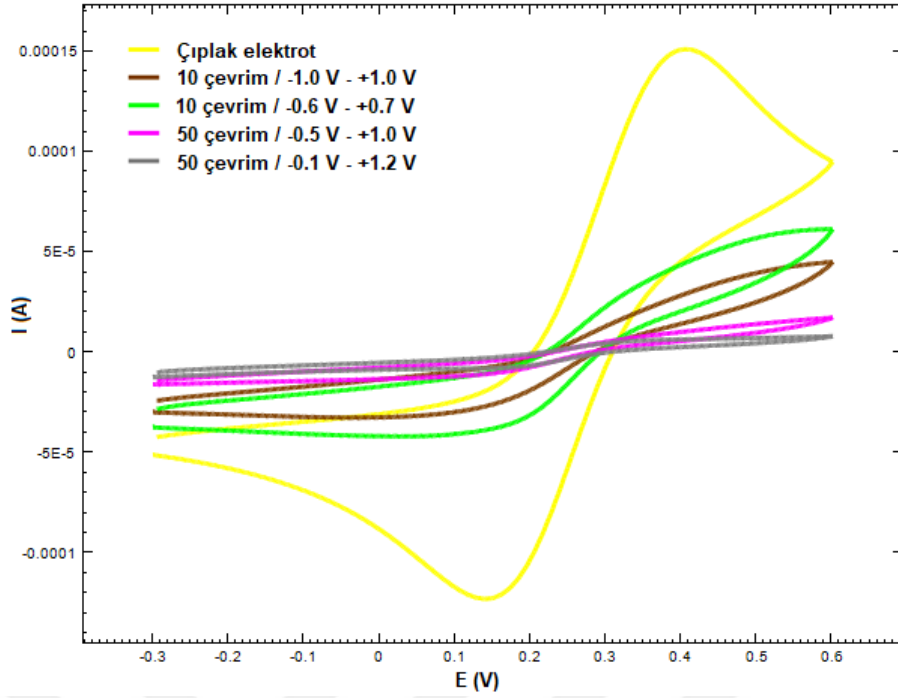


**Şekil 22.** SEM görüntüleri

**5,5'-(Fenilmetilen)bis(2-(1-(furan-2-il)-2-nitroetil)-1H-pirol) (88) bileşiği ile yapılan çalışmalar:** Bu bileşiğe ait farklı çevrim sayılarında ve potansiyellerde yapılan elektropolimerizasyon eğrileri Şekil 23'te gösterilmektedir. Dönüşümlü voltametri ile yapılan bu polimerizasyon eğrilerine bakıldığında hem düşük hem de yüksek çevrim sayılarında polimerizasyonun düşük akımlarda gerçekleştiği; potansiyel aralığının ise 0.0 V ve +1.0 V aralığına yakın şekilde seçildiğinde polimerizasyon eğrilerinin daha net bir biçim aldığı söylenebilir. Bununla birlikte polimerizasyona ait akım değerleri **82** no.lu bileşiğe göre oldukça düşüktür. Bu da elektrokimyasal davranış açısından elektrotların daha kötü davranışlar vereceğini işaret etmektedir. Şekil 24'te verilen elektrokimyasal davranışlar incelendiğinde bu durum açıkça ortaya çıkmaktadır. Yapılan deneyler sonucunda çıplak grafit elektrot davranışına göre herhangi bir iyileşme sağlanamadığı tespit edildi.

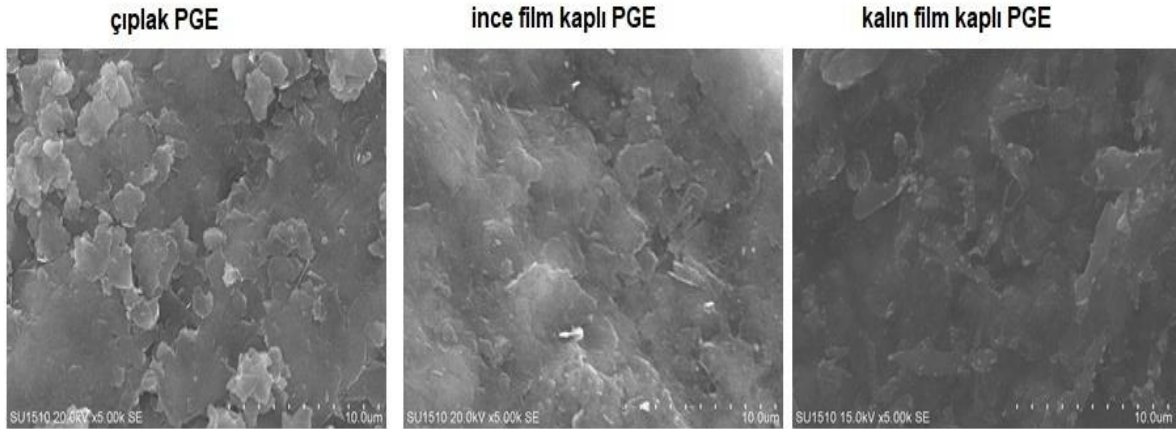


**Şekil 23.** 5,5'-(Fenilmetilen)bis(2-(1-(furan-2-il)-2-nitroetil)-1H-pirol) (**88**) bileşiğine ait polimerizasyon eğrileri



**Şekil 24.** 5 mM redoks probu ( $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ ) içeren 0.1 M KCl çözeltisi içerisinde kaplı elektrotlara ait dönüşümlü voltamogramlar

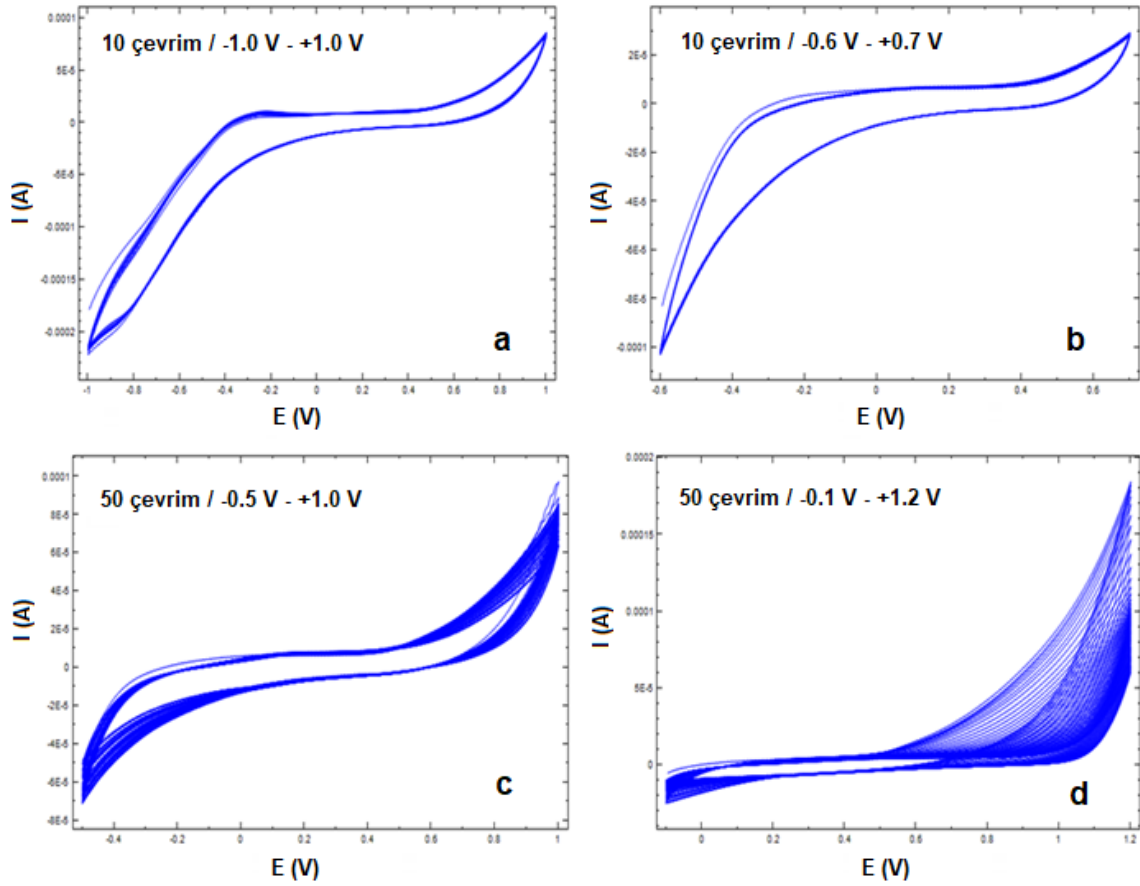
88 no.lu bileşiğe ait polimerizasyon ayrıca SEM ile de karakterize edildi. Şekil 25'te ince ve kalın filmlere ait kaplı yüzeylerin görüntüleri çıplak elektrodun görüntüsü ile kıyaslanmaktadır. Yüzeylerde her iki durumda da homojen bir kaplama ve çıplak elektroda göre çok farklı bir davranış gözlenmedi.



**Şekil 25.** SEM görüntüleri

### 5.6.2. Tiyofen İçeren Bileşikler ile Yapılan Çalışmalar

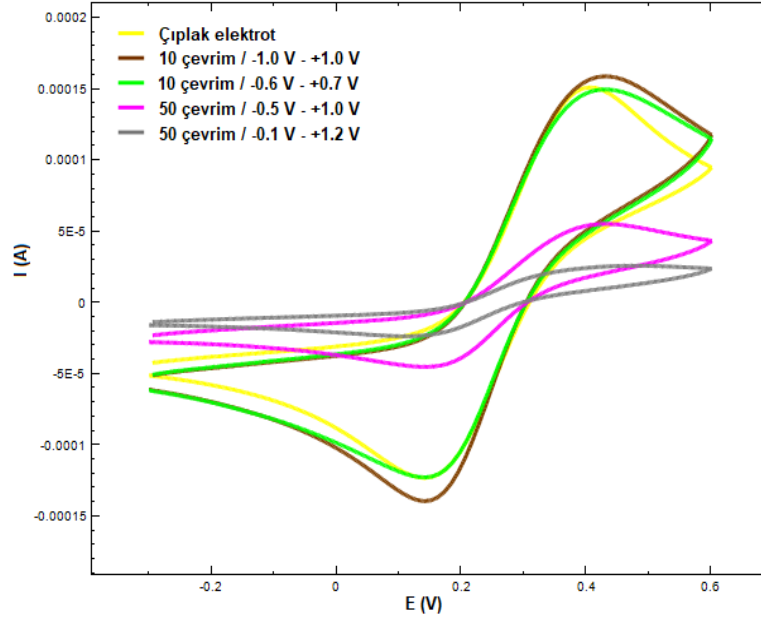
**2-(2-Nitro-1-(tiyofen-2-il)etil)-5-(fenil(1*H*-pirol-2-il)metil)-1*H*-pirol (87) bileşiği ile yapılan çalışmalar:** Bu bileşiğe ait farklı çevrim sayılarında ve potansiyellerde yapılan elektropolimerizasyon eğrileri Şekil 26'da gösterilmektedir. Dönüşümlü voltametri ile yapılan bu polimerizasyon eğrilerine bakıldığında düşük ve yüksek çevrim sayılarında polimerizasyonun gerçekleştiği; potansiyel aralığının ise 0.0 V ve +1.0 V aralığına yakın şekilde seçildiğinde polimerizasyon eğrilerinin daha net bir biçim aldığı söylenebilir. Bununla birlikte polimerizasyon düşük akımlarda gerçekleşmektedir.



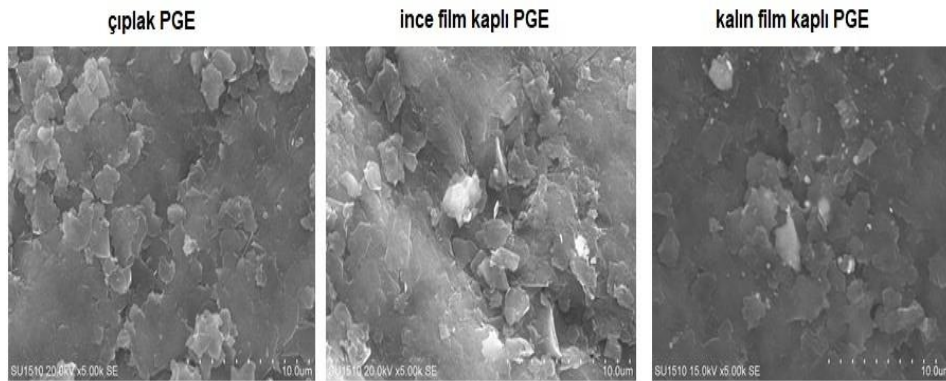
**Şekil 26.** 2-(2-Nitro-1-(tiyofen-2-il)etil)-5-(fenil(1*H*-pirol-2-il)metil)-1*H*-pirol (87) bileşiğine ait polimerizasyon eğrileri



Kaplı elektrotların elektrokimyasal davranışı yine 5 mM redoks probu ( $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ ) içeren 0.1 M KCl çözeltisi içerisinde Şekil 27’de verilmektedir. Yüzeyin iletken bir tabaka ile kaplanmasından sonra ince filmlerde yani düşük çevrim sayılarında çıplak elektrodun davranışına kıyasla redoks probunun indirgenme/yükseltgenme davranışlarında nispeten bir iyileşme elde edildi. Bu durum voltamogramlarda yüksek pik akımları ve birbirine daha yakın potansiyellerde indirgenme/yükseltgenme (tersinirlik) olarak görülmektedir. Kalın filmlerde ise pik akımları ve tersinirlik kötüleşmektedir. Çıplak elektroda, ince film ve kalın film kaplı elektrotlara ait SEM görüntüleri ise Şekil 28’de gösterilmektedir. Her iki durumda da çıplak elektroda kıyasla yüzeyin kaplı olduğu görüldü.



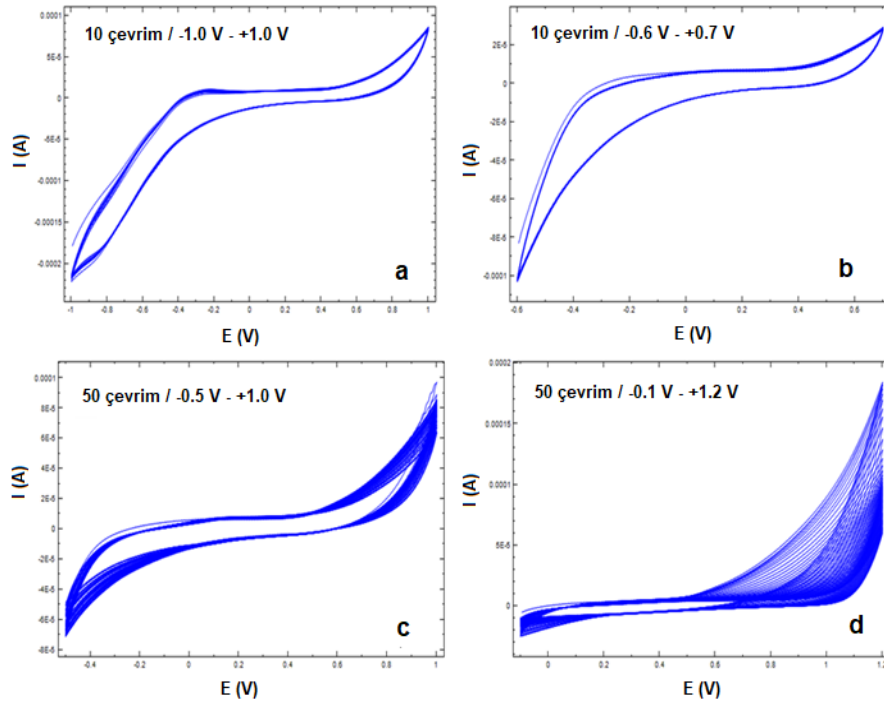
**Şekil 27.** 5 mM redoks probu ( $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ ) içeren 0.1 M KCl çözeltisi içerisinde kaplı elektrotlara ait dönüşümlü voltamogramlar



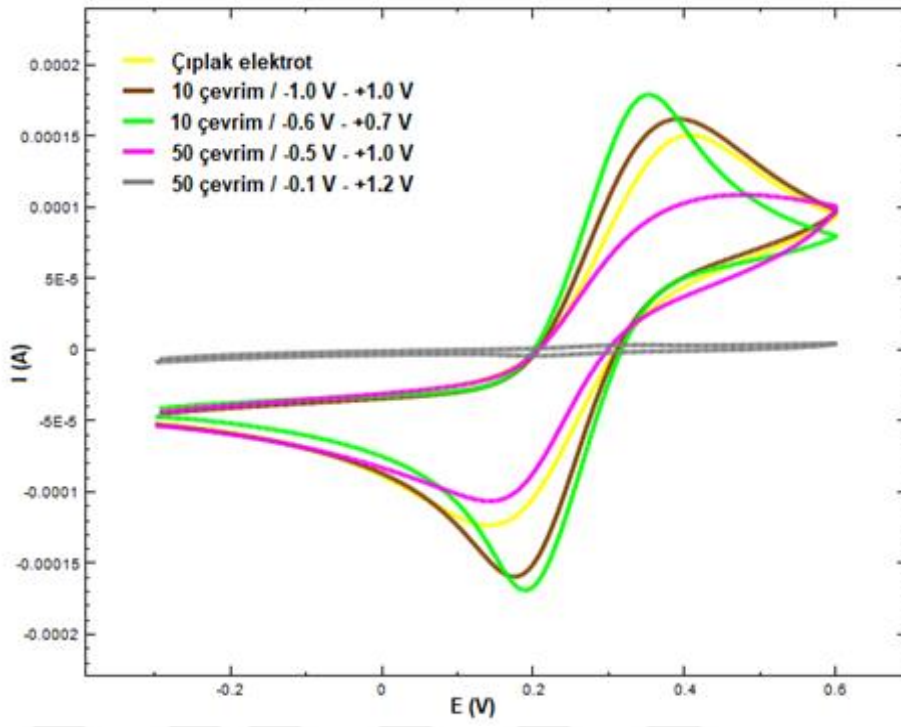
**Şekil 28.** SEM görüntüleri

**5,5'-(Fenilmetilen)bis(2-(2-nitro-1-(tiyofen-2-il)etil)-1H-pirol) (91) bileşiği ile yapılan çalışmalar:** Bu bileşiğe ait farklı çevrim sayılarında ve potansiyellerde yapılan elektropolimerizasyon eğrileri Şekil 29'da gösterilmektedir. Dönüşümlü voltametri ile yapılan bu polimerizasyon eğrilerine bakıldığında hem düşük hem de yüksek çevrim sayılarında polimerizasyonun yüksek akımlarda gerçekleştiği; potansiyel aralığının ise 0.0 V ve +1.0 V aralığına yakın şekilde seçildiğinde polimerizasyon eğrilerinin daha net bir biçim aldığı söylenebilir. Bu polimerizasyona ait akım değerleri **87** no.lu tiyatirpiran bileşiğine göre daha iyidir.

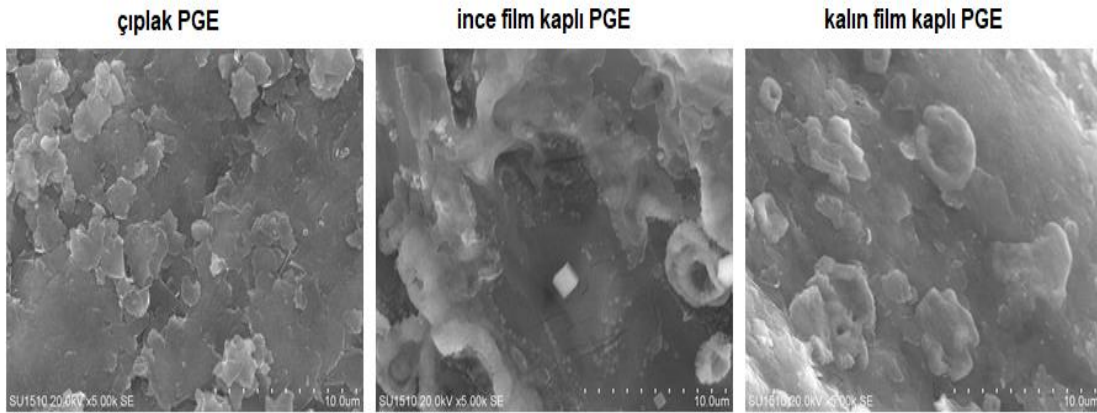
Polimer kaplı kalem grafit elektrotlara ait elektrokimyasal davranış ise 5 mM redoks probu  $(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-})$  içeren 0.1 M KCl çözeltisi içerisinde Şekil 30'da verilmektedir. Yüzeyin iletken bir tabaka ile kaplanmasından sonra ince filmlerde yani düşük çevrim sayılarında çıplak elektrodun davranışına kıyasla redoks probunun indirgenme/yükseltgenme davranışlarında iyileşme elde edildi. Kalın filmlerde ise pik akımları ve tersinirlik kötüleşmektedir. Çıplak elektroda, ince film ve kalın film kaplı elektrotlara ait SEM görüntüleri ise Şekil 31'de gösterilmektedir. Her iki durumda da çıplak elektroda kıyasla yüzeyin homojen polimer filmleriyle kaplı olduğu görüldü.



**Şekil 29.** 5,5'-(Fenilmetilen)bis(2-(2-nitro-1-(tiyofen-2-il)etil)-1H-pirol) (91) bileşiğine ait polimerizasyon eğrileri



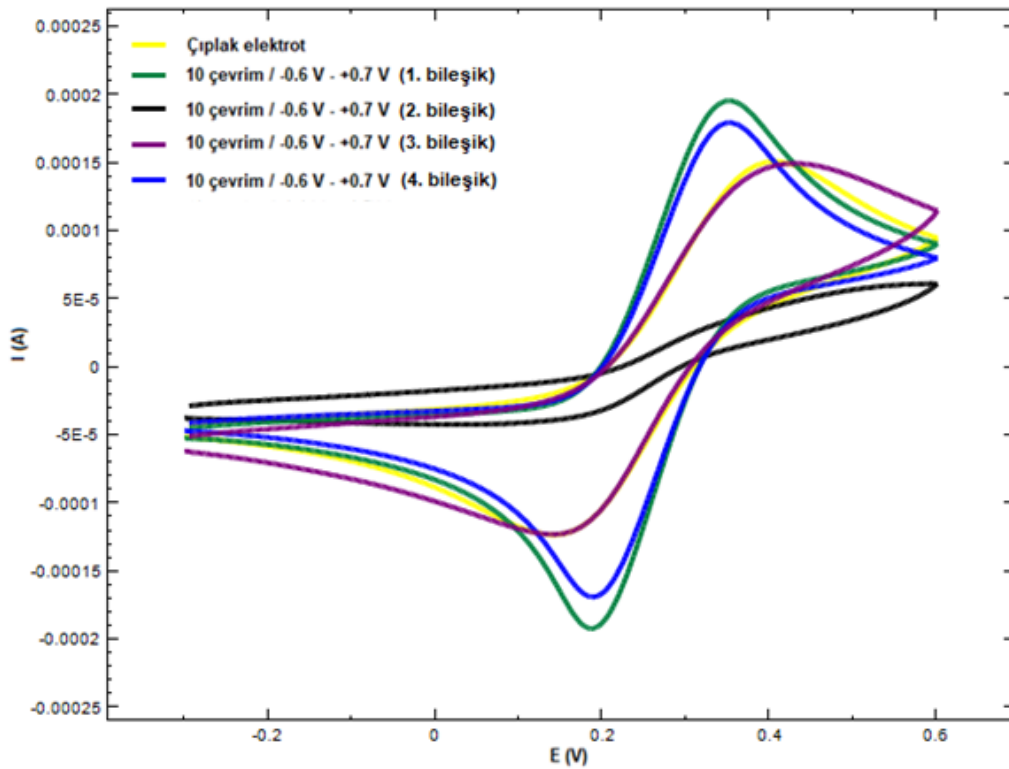
**Şekil 30.** 5 mM redoks probu ( $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ ) içeren 0.1 M KCl çözeltisi içerisinde kaplı elektrotlara ait dönüşümlü voltamogramlar.



**Şekil 31.** SEM görüntüleri

### Kıyaslama çalışmaları:

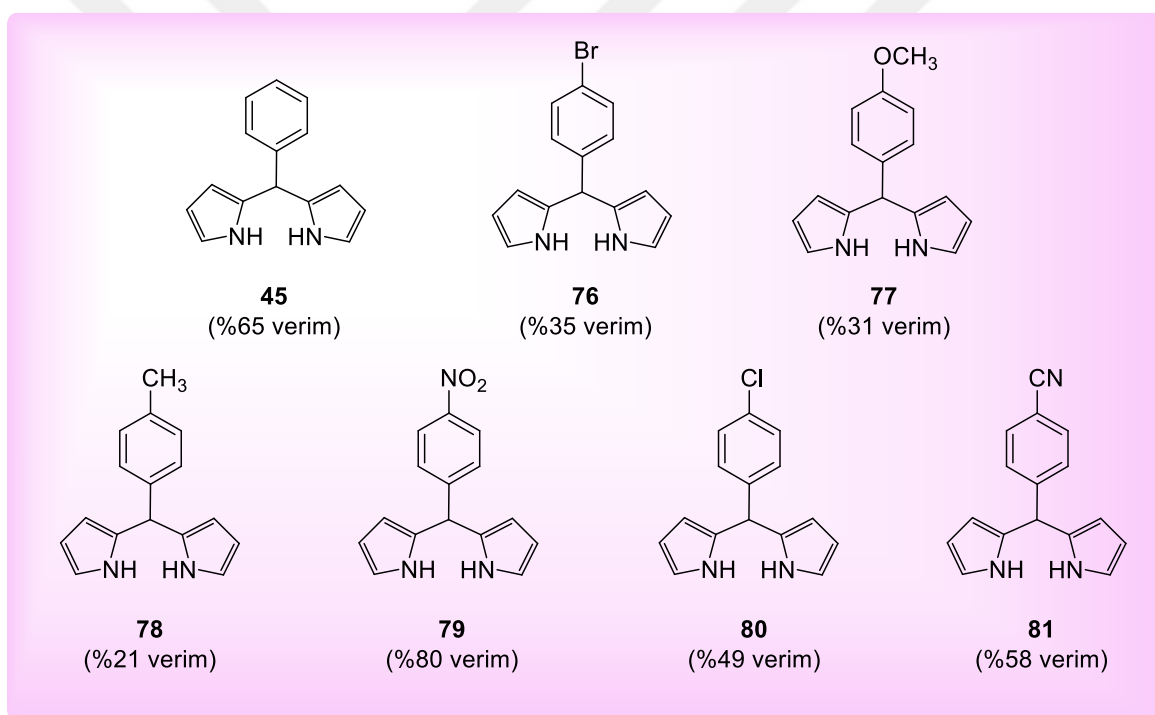
Oksatripiran (**82**), dioksabilan (**88**), tiyatripiran (**87**) ve ditiyabilan (**91**) bileşikleri ile gerçekleştirilen elektropolimerizasyonlara ait davranışların en iyi sonuç verdiği -0.6 V - +0.7 V aralığında 10 çevrimle hazırlanan polimer kaplı elektrotlara ait redoks probu içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışlar üst üste örtüştürüldü (Şekil 32). Sonuçlara bakıldığında oksatripiran **82** ve ditiyabilan **91** bileşiklerine ait cevapların çıplak grafit yüzeyin elektrokimyasal özellikleri ile kıyaslandığında daha iyi olduğu görüldü. Bu durum, bu yüzeylerin elektroaktivitesinin daha da iyileştirilebileceği ve farklı amaçlara yönelik elektrokimyasal uygulamalarda kullanılabileceğini işaret etmektedir. **87** no.lu tiyatripiran bileşiği grafit elektroda yakın cevaplar verdi. **88** no.lu dioksabilan bileşiğinin verdiği cevaplar ise oluşan yüzeyin yalıtkan özellikte olduğunu göstermektedir.



**Şekil 32.** 5 mM redoks probu ( $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ ) içeren 0.1 M KCl çözeltisi içerisinde kaplı elektrotlara ait elektrokimyasal davranışların kıyaslamaları (polimerizasyon koşulları: 10 çevrim / -0.6 V - +0.7 V)

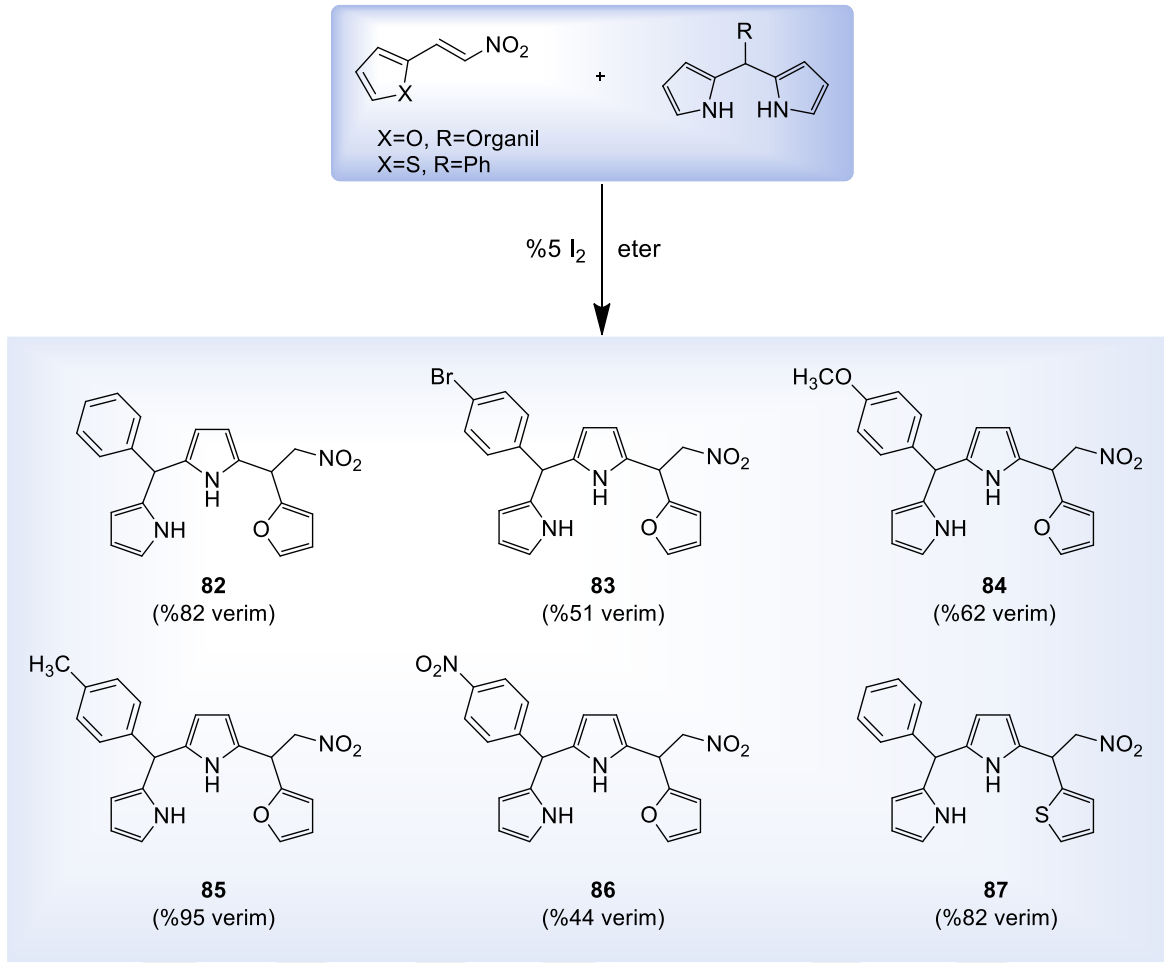
## 6. SONUÇLAR

Yapılan çalışmada, heteroaromatik grup içeren tripiran ve bilan bileşiklerinin seçimli sentezlerine yönelik yeni bir yaklaşım geliştirildi. Çalışmada öncelikle uygun aldehit yapıları ile pirolün asit katalizli kondenzasyon tepkimesi sonucu literatürde bulunan 5-fenil dipirolmetan bileşiği **45** ile fenil halkasında farklı substitüentler bulunan dipirolmetan bileşikleri **76-81** sentezlendi. Sentezlenen *mezo*-substitüye dipirolmetan bileşikleri için, fenil halkasının para-konumunda elektron çekici grup içeren dipirolmetan bileşikleri daha yüksek verimle, fenil halkasının para-konumunda elektron verici gruplar içeren dipirolmetan bileşikleri daha düşük verimle elde edildi. 5-fenil dipirolmetan bileşiğinin sentezinde yan ürün olarak oluşan 5,10-difeniltripiran bileşiği **47** izole edildi (Şekil 33).



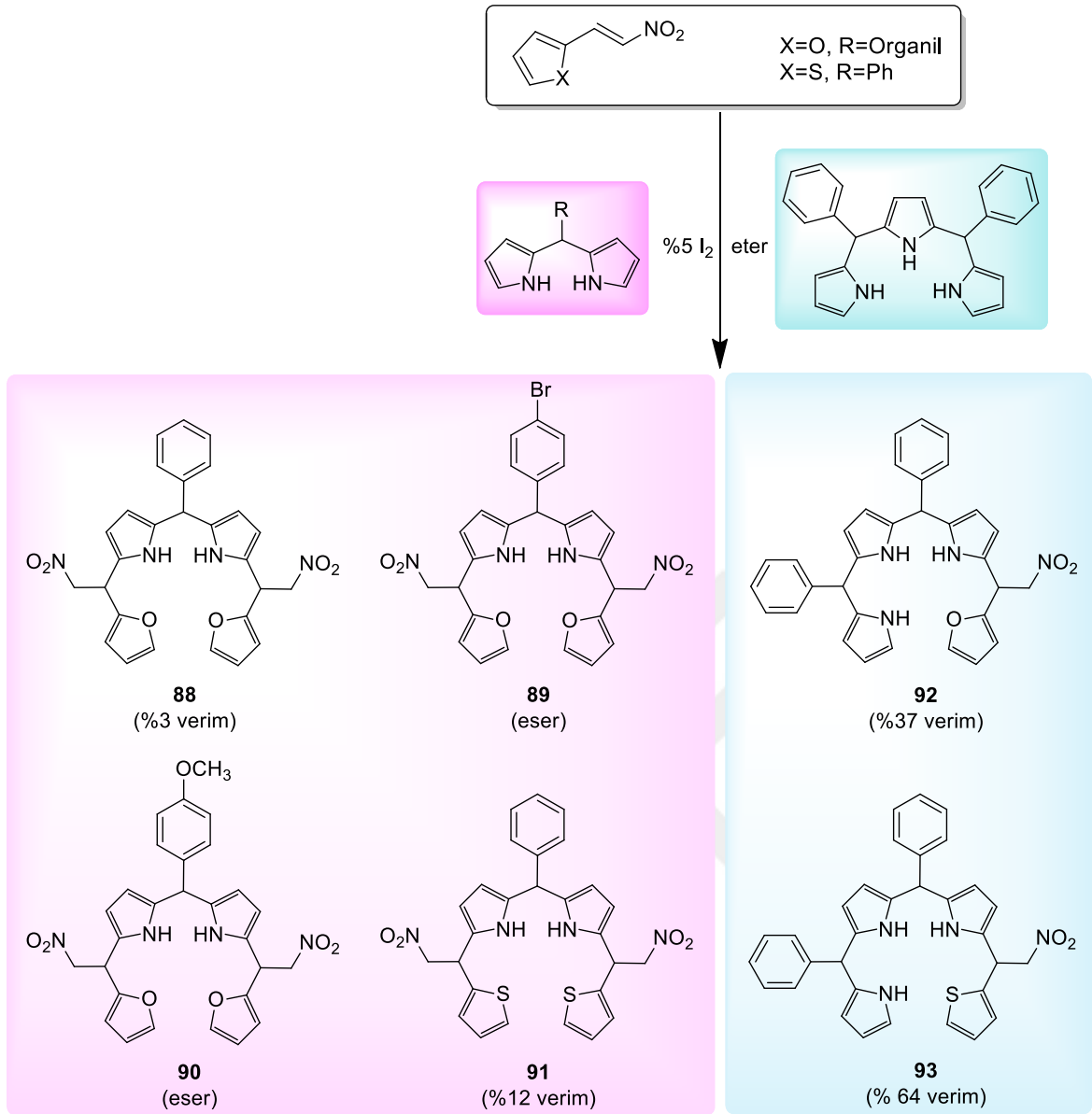
**Şekil 33.** Sentezlenen dipirolmetan bileşikleri

Sentezlenen 5-fenil dipirolmetan bileşiklerinin nitrovinil furan **22** ve nitrovinil tiyofen **13** bileşiklerine eter ortamında  $I_2$  katalizörlüğünde Michael katılması ile literatürde bulunmayan bir seri oksatripiran **82-86** bileşikleri ve tiyatiripiran **87** bileşiği orta ve yüksek verimlerle sentezlendi (Şekil 34).



**Şekil 34.** Sentezlenen oksatripiran ve tiyatripiran bileşikleri

Nitrovinil furan **22** ve nitrovinil tiyofen **13** bileşiklerine dipirolmetanın eter ortamında I<sub>2</sub> katalizliğinde katılmasında yan ürün olarak dioksabilan bileşikleri **88-90** ile ditiyabilan bileşiği **91** düşük verimlerle elde edildi (Şekil 35). Dipirolmetanın nitrovinil aren bileşiklerine katılmasının uygulanabilirliğini göstermek amacıyla, daha önce izole edilen 5,10-difenil tripiran **47** bileşiğinin nitrovinil furan **22** ve nitrovinil tiyofen **13** bileşiklerine katılması gerçekleştirildi. Eter ortamında ve I<sub>2</sub> katalizliğinde gerçekleştirilen tepkimelerde oksabilan **92** ve tiyabilan **93** bileşikleri sırasıyla %37 ve %64 verimle ana ürün olarak sentezlendi (Şekil 35).



**Şekil 35.** Sentezlenen bilan bileşikleri

Çalışmanın son kısmında oksatripiran **82**, tiyatripiran **87**, dioksabilan **88** ve ditiyabilan **91** bileşiklerinin elektropolimerizasyonu gerçekleştirildi. Çalışılan yapılardan oksatripiran **82** ile ditiyabilan **91** bileşikleriyle oluşturulan yüzeylerin elektrokimyasal özelliklerinin daha iyi olduğu görüldü. **88** no.lu dioksabilan bileşiğinin verdiği cevaplar ise oluşan yüzeyin yalıtkan özelliğe sahip olduğunu göstermektedir.

## 7. KAYNAKLAR

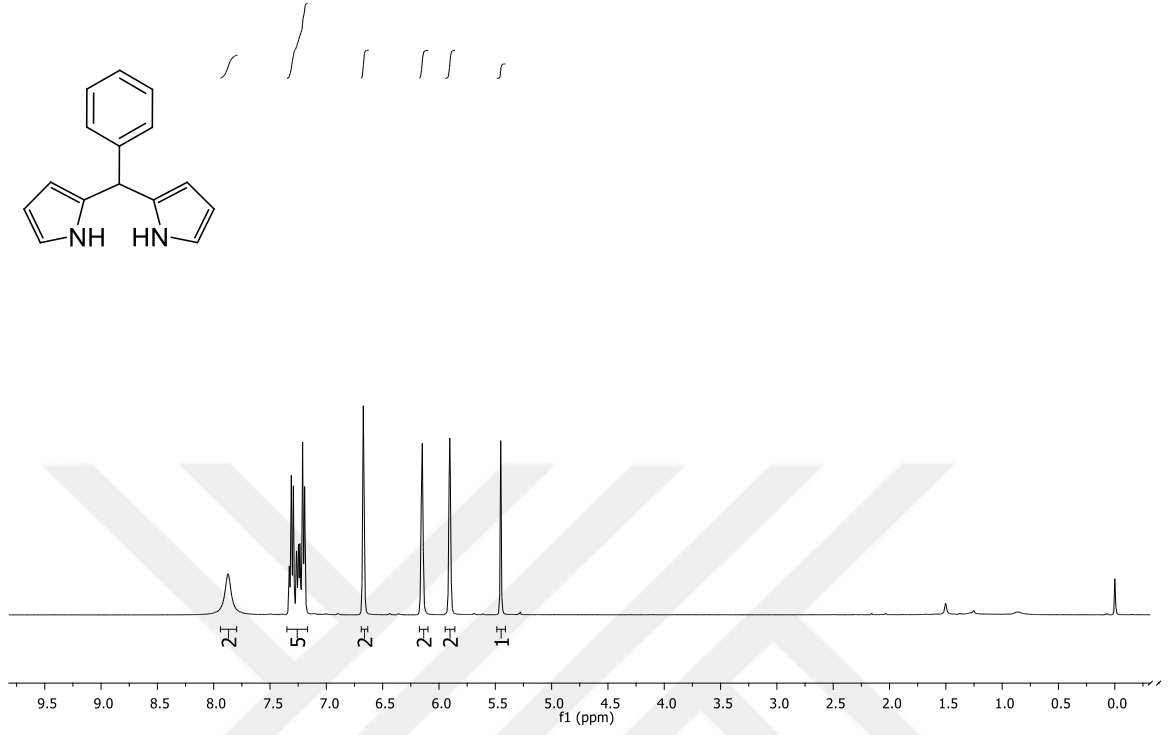
- [1] Komnenos, T., *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 218, 145, **1883**.
- [2] Michael, A., *Journal fur Praktische Chemie*, 35, 349-356, **1887**.
- [3] Michael, A., *American Chemical Journal*, 9, 112, **1887**.
- [4] Wynberg, H., Helder, R., *Tetrahedron Letters*, 46, 4057-4060, **1975**.
- [5] Hong, S. J., Lee, M. H., Lee, C. H., *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 25, 1545-1550, **2004**.
- [6] Cornell, H., Nguyen, T., Nicoletti, G., Jackson, N., Hügel, H., *Applied Sciences*, 4, 380-389, **2014**.
- [7] Rodriguez, S. S., Fidalgo, L. M., Cancio, N. C., Alvarez, A. M. M., Hernandez, Y. L., Diogo, N. M., Bourzac, J. F. I., Martin, O. P., Marcel, A. M., Trevijano, J. A. E. G., Perez, M. A. C., *Memorias do Instituto Oswaldo Cruz*, 110, 166-173, **2015**.
- [8] Rabalakos, C., Wulff, W. D., *Journal of the American Chemical Society*, 130, 13524-13525, **2008**.
- [9] Kabalka, G. W., Guindi, L. H. M., Varma, R. S., *Tetrahedron*, 46, 7443-7457, **1990**.
- [10] Pradhan, P. K., Dey, S., Jaisankar, P., Giri, V. S., *Synthetic Communications*, 35, 913-922, **2005**.
- [11] Gottlieb, L., Hassner, A., Gottlieb, H. E., *Synthetic Communications*, 30, 2445-2464, **2000**.
- [12] Ji, J., Barnes, D. M., Zhang, J., King, S. A., Wittenberger, S. J., Morton, H. E., *Journal of the American Chemical Society*, 121, 10215-10216, **1999**.
- [13] Jiang, H., Eschrich, R., Johansen, T. K., Davis, R. L., Jorgensen, K. A., *Angewandte Chemie*, 124, 10417-10420, **2012**.
- [14] Yan, X. X., Peng, Q., Zhang, Y., Zhang, K., Hong, W., Hou, X. L., Wu, Y. D., *Angewandte Chemie*, 118, 2013-2017, **2006**.
- [15] Okino, T., Hoashi, Y., Takemoto, Y., *Journal of the American Chemical Society*, 125, 12672-12673, **2003**.
- [16] Kowalczyk, R., Nowak, A. E., Skarzewski, J., *Tetrahedron: Asymmetry*, 24, 505-514, **2013**.
- [17] Jia, Z. J., Zhou, Q., Zhou, Q. Q., Chen, P. Q., Chen, Y. C., *Angewandte Chemie*, 123, 8797-8800, **2011**.
- [18] Rastogi, N., Mohan, R., Panda, D., Mobin, S. M., Namboothiri, I. N. N., *Organic & Biomolecular Chemistry*, 4, 3211-3214, **2006**.
- [19] Nie, G., Deng, X., Lei, X., Hu, Q., Chen, Y., *The Royal Society of Chemistry*, 6, 75277-75281, **2016**.
- [20] Singh, P. K., Bisai, A., Singh, V. K., *Tetrahedron Letters*, 48, 1127-1129, **2007**.



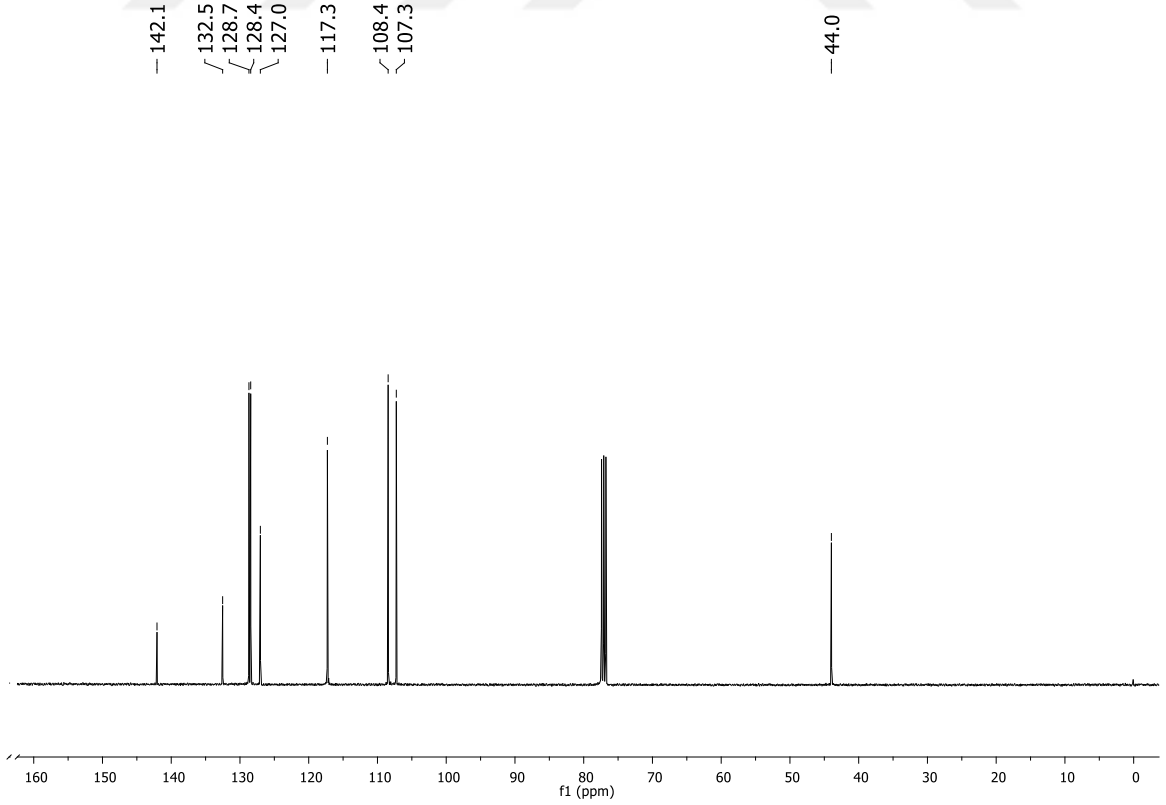
- [21] Kashanna, J., Nagaraju, K., Swamy, K. C. K., *Tetrahedron Letters*, 57, 1576-1581, **2016**.
- [22] Ren, Y., Wei, H., Yin, G., Zhang, L., Wang, A., Zhang, T., *Chemical Communications*, 53, 1969-1972, **2017**.
- [23] Sternberg, E. D., Dolphin, D., Bruckner, C., *Tetrahedron*, 54, 4151-4202, **1998**.
- [24] Okura, I., *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 6, 268-270, **2002**.
- [25] Aydin, G., Temelli, B., Unaleroglu, C., *European Journal of Organic Chemistry*, 7583-7593, **2015**.
- [26] Sessler, J. L., Zimmerman, R. S., Bucher, C., Kral, V., Andrioletti, B., *Pure and Applied Chemistry*, 73, 1041-1057, **2001**.
- [27] Littler, B. J., Miller, M. A., Hung, C. H., Wagner, R. W., O'Shea, D. F., Boyle, P. D., Lindsey, J. S., *The Journal of Organic Chemistry*, 64, 1391-1396, **1999**.
- [28] Laha, J. K., Dhanalekshmi, S., Taniguchi, M., Ambroise, A., Lindsey, J. S., *Organic Process Research & Development*, 7, 799-812, **2003**.
- [29] Oh, K. T., Ka, J. W., Park, J. Y., Lee, C. H., *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 18, 222-224, **1997**.
- [30] Hong, S. J., Jeong, S. D., Yoo, J., Kim, J. S., Yoon, J., Lee, C. H., *Tetrahedron Letters*, 49, 4138-4141, **2008**.
- [31] Lin, C., Hsu, J., Sastry, M. N. V., Fang, H., Tu, Z., Liu, J. T., Ching-Fa, Y., *Tetrahedron*, 61, 11751-11757, **2005**.
- [32] Broadhurst, M. J., Grigg, R., Johnson, A. W., *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions*, 1, 2111-2116, **1972**.
- [33] Brückner, C., Sternberg, E. D., Boyle, R. W., Dolphin, D., *Chemical Communications*, 17, 1689-1690, **1997**.
- [34] Ka, J. W., Lee, C. H., *Tetrahedron Letters*, 41, 4609-4613, **2000**.
- [35] Gu, C. Z., Feng, Y. Q., Liu, P. P., Meng, S. X., *Journal of Saudi Chemical Society*, 19, 227-232, **2015**.
- [36] Punidha, S., Agarwal, N., Ravikanth, M., *European Journal of Organic Chemistry*, 12, 2500-2517, **2005**.
- [37] Heo, P. Y., Shin, K., Lee, C. H., *Tetrahedron Letters*, 37, 197-200, **1996**.
- [38] Taniguchi, S., Hasegawa, H., Yanagiya, S., Tabeta, Y., Nakano, Y., Takahashi, M., *Tetrahedron*, 57, 2103-2108, **2001**.
- [39] Rai, S., Mangalampalli, R., *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 11, 784-794, **2007**.

- [40] Shumaila, A. M. A., Puranik, V. G., Kusurkar, R. S., *Tetrahedron*, 67, 936-942, **2011**.
- [41] Kesavan, P. E., Das, S., Lone, M. Y., Jha, P. C., Mori, S., Gupta, I., *Dalton Transactions*, 44, 17209-17221, **2015**.
- [42] Rohand, T., Dolusic, E., Ngo, T. H., Maes, W., Dehaen, W., *Archive for Organic Chemistry*, 10, 307-324, **2007**.
- [43] Qasim, S. S., Ali, S. S., *International Journal of Applied Biology and Pharmaceutical Technology*, 2, 301-306, **2011**.
- [44] Diaz, A. F., Kanazawa, K. K., Gardini, G. P., *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 14, 635-636, **1979**.
- [45] Bolat, G., Kuralay, F., Temelli, B., Unaleroglu, C., Abaci, S., *Polymer Bulletin*, 72, 867-879, **2015**.
- [46] Sheikhzadeh, E., Chamsaz, M., Turner, A. P. F., Jager, E. W. H., Beni, V., *Biosensors and Bioelectronics*, 80, 194-200, **2016**.
- [47] Kuralay, F., Demirci, S., Kiristi, M., Oksuz, L., Oksuz, A. U., *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 123, 825-830, **2014**.

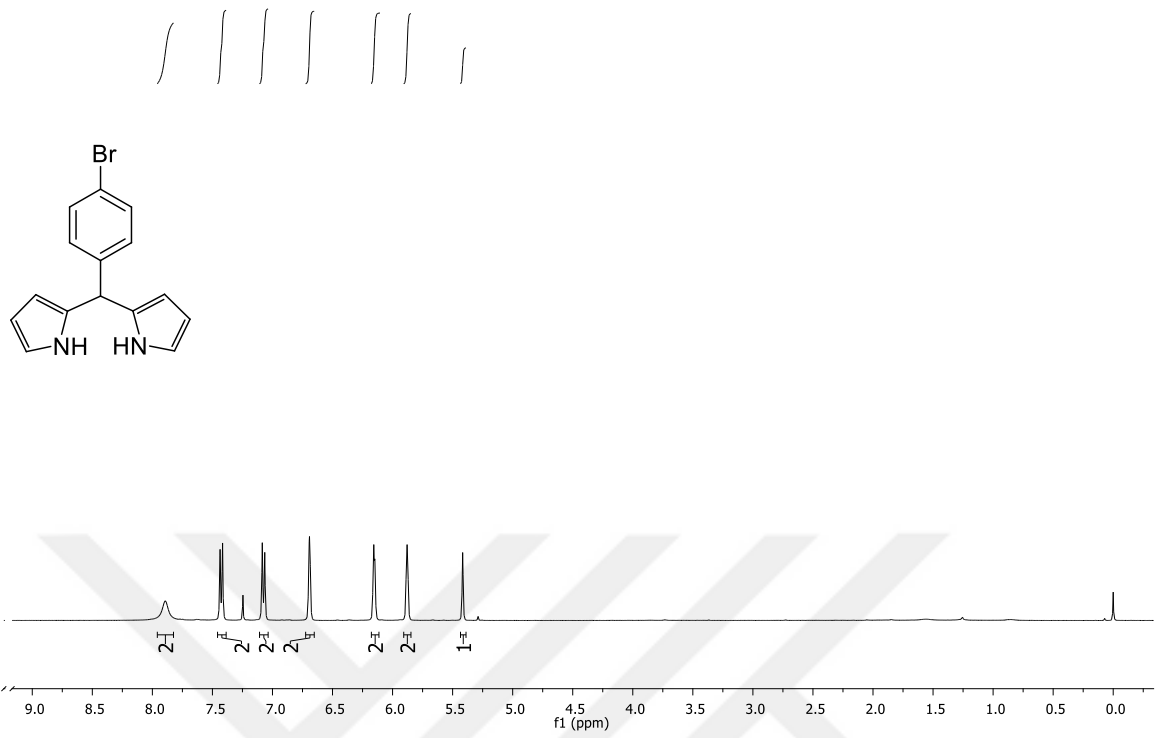
## EK 1. Dipirolmetan Bileşiklerinin $^1\text{H}$ NMR ve $^{13}\text{C}$ NMR Spektrumları



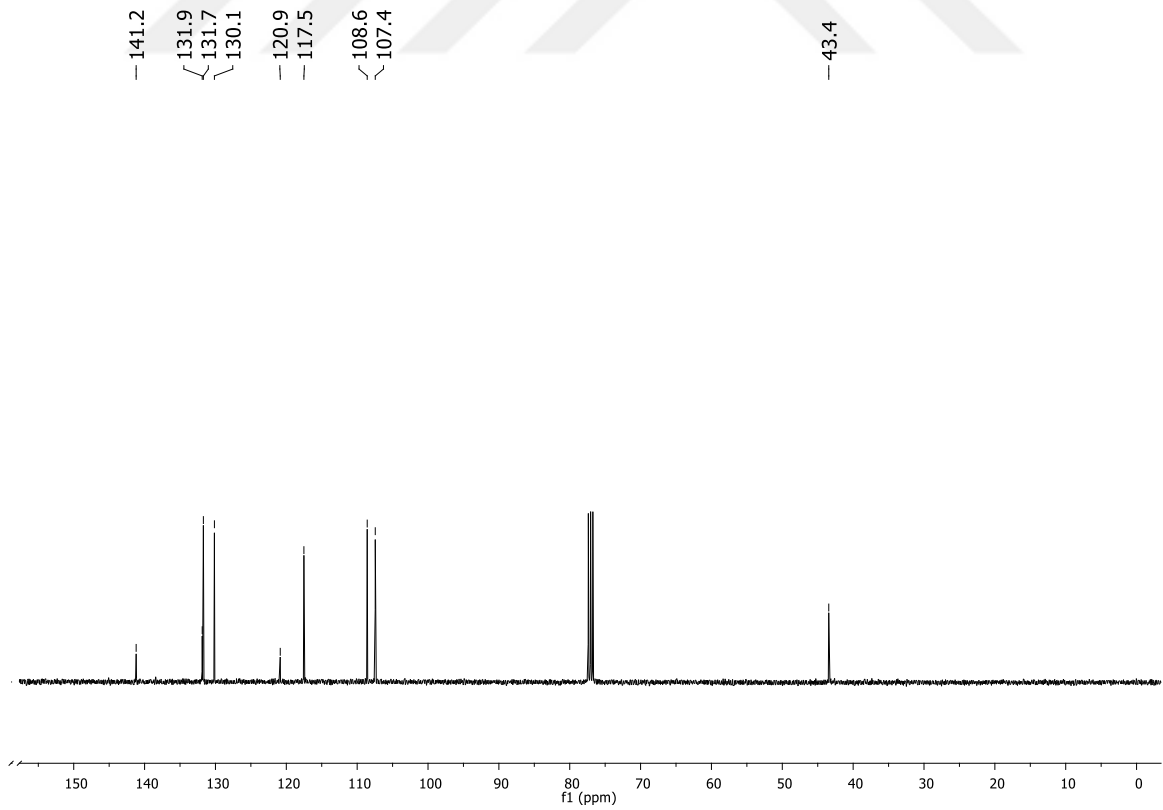
Şekil 36. 45 no.lu bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu



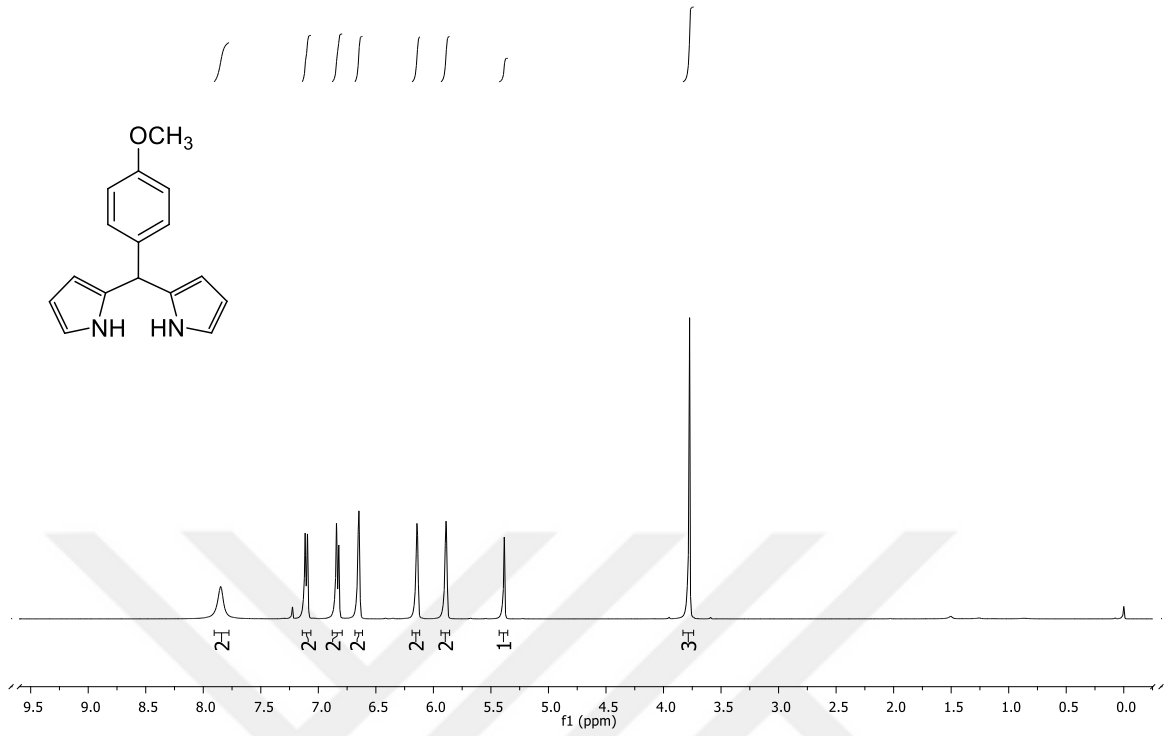
Şekil 37. 45 no.lu bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrumu



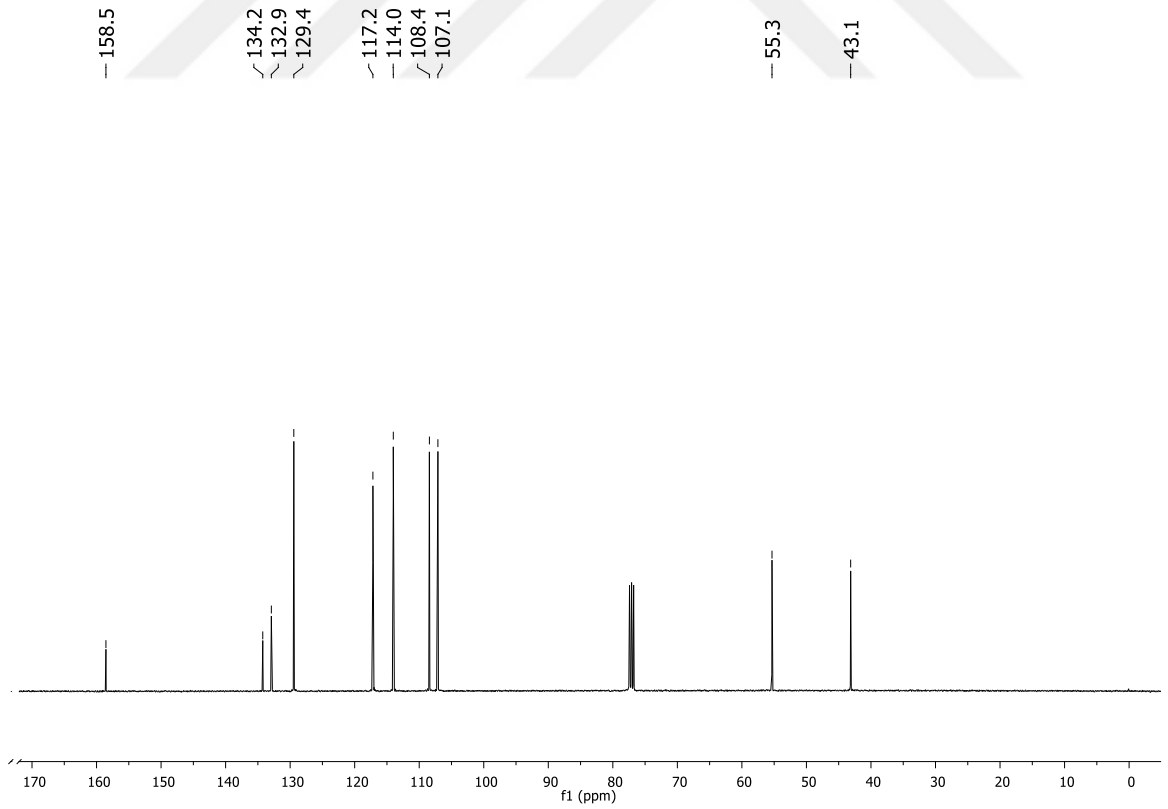
Şekil 38. 76 no.lu bileşiğin <sup>1</sup>H NMR Spektrumu



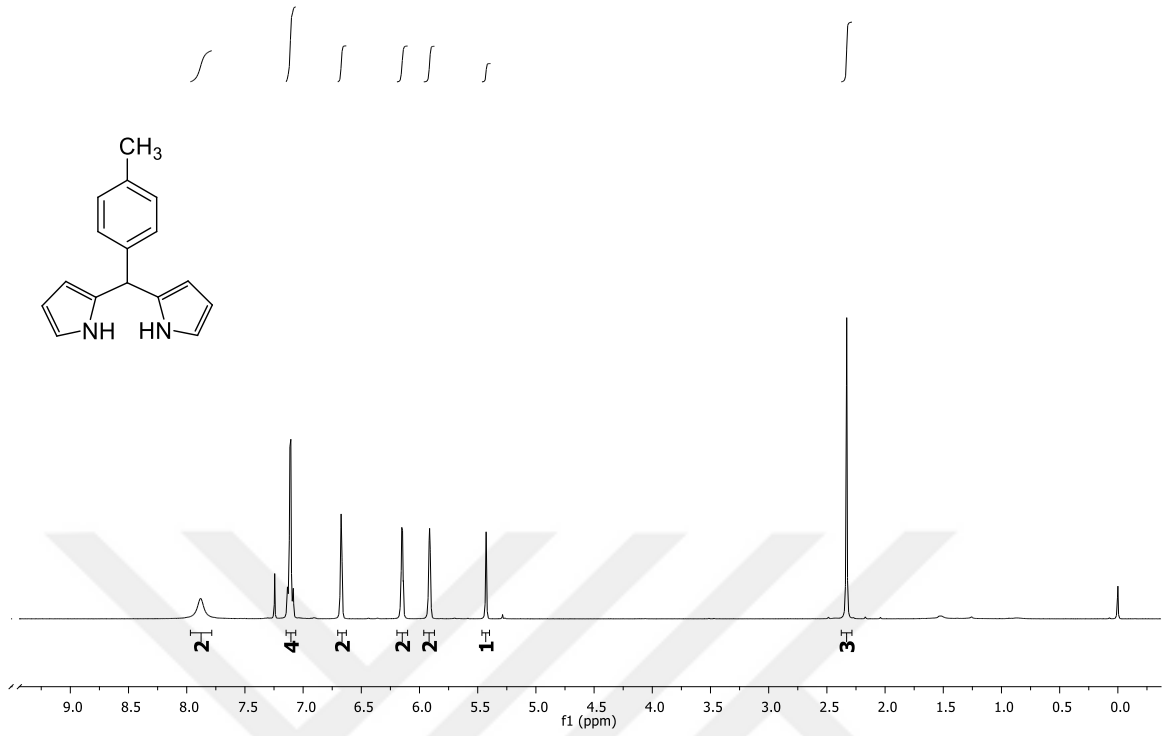
Şekil 39. 76 no.lu bileşiğin <sup>13</sup>C NMR Spektrumu



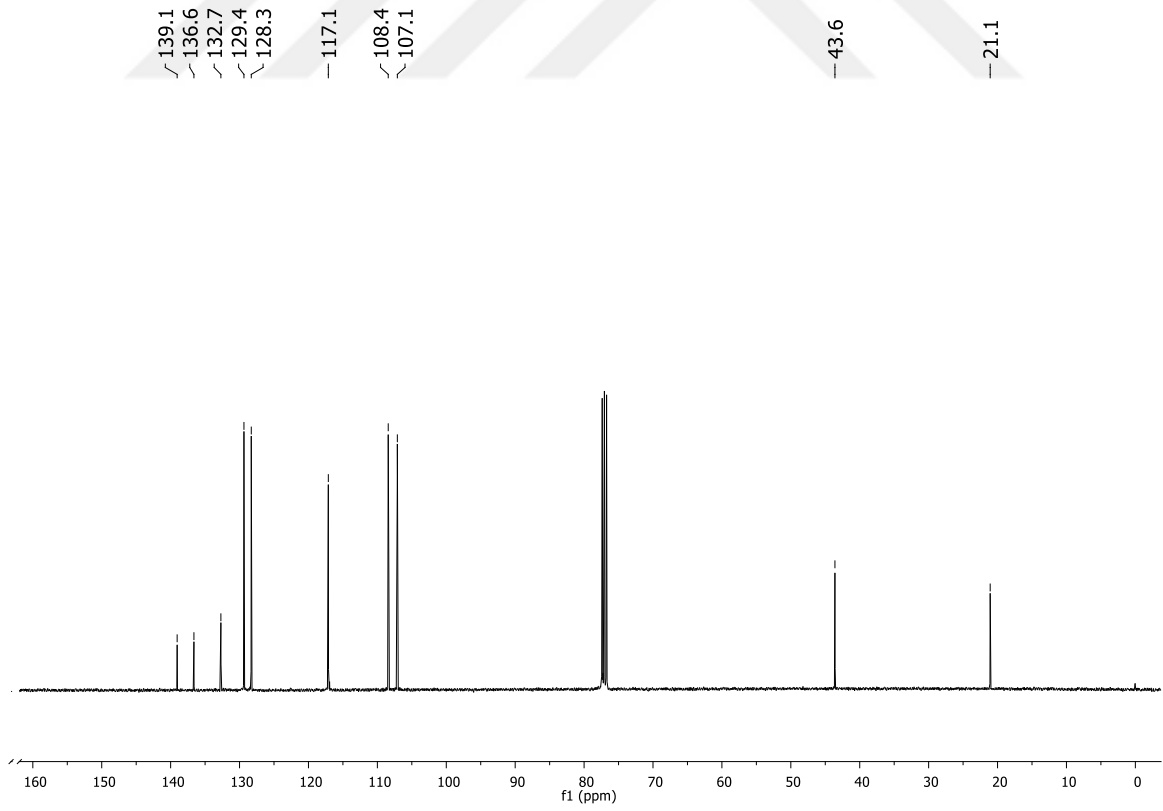
Şekil 40. 77 no.lu bileşiğin <sup>1</sup>H NMR Spektrumu



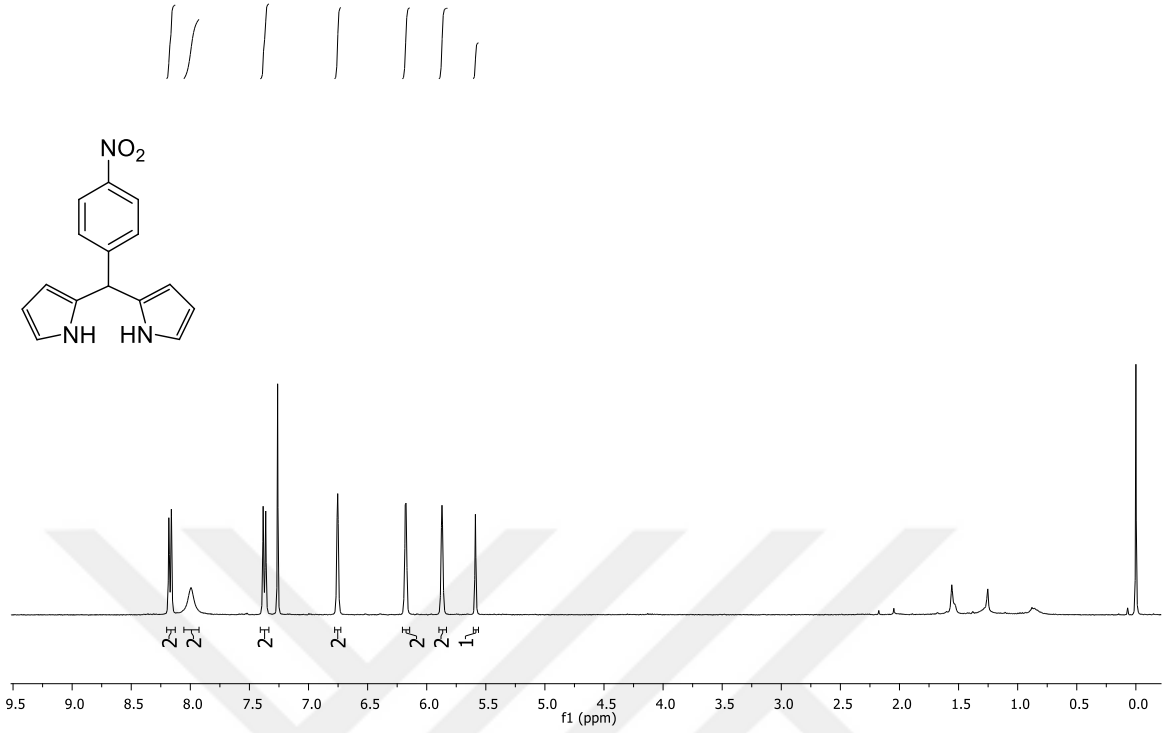
Şekil 41. 77 no.lu bileşiğin <sup>13</sup>C NMR Spektrumu



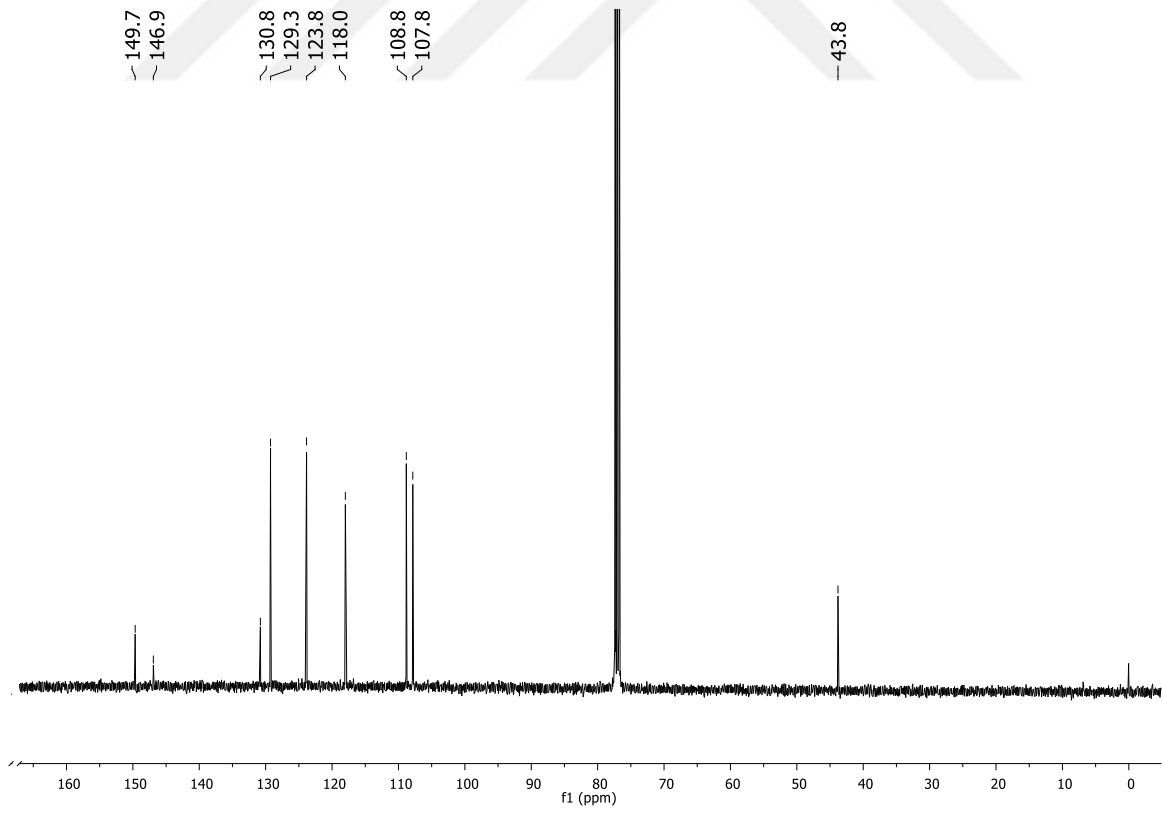
Şekil 42. 78 no.lu bileşiğin <sup>1</sup>H NMR Spektrumu



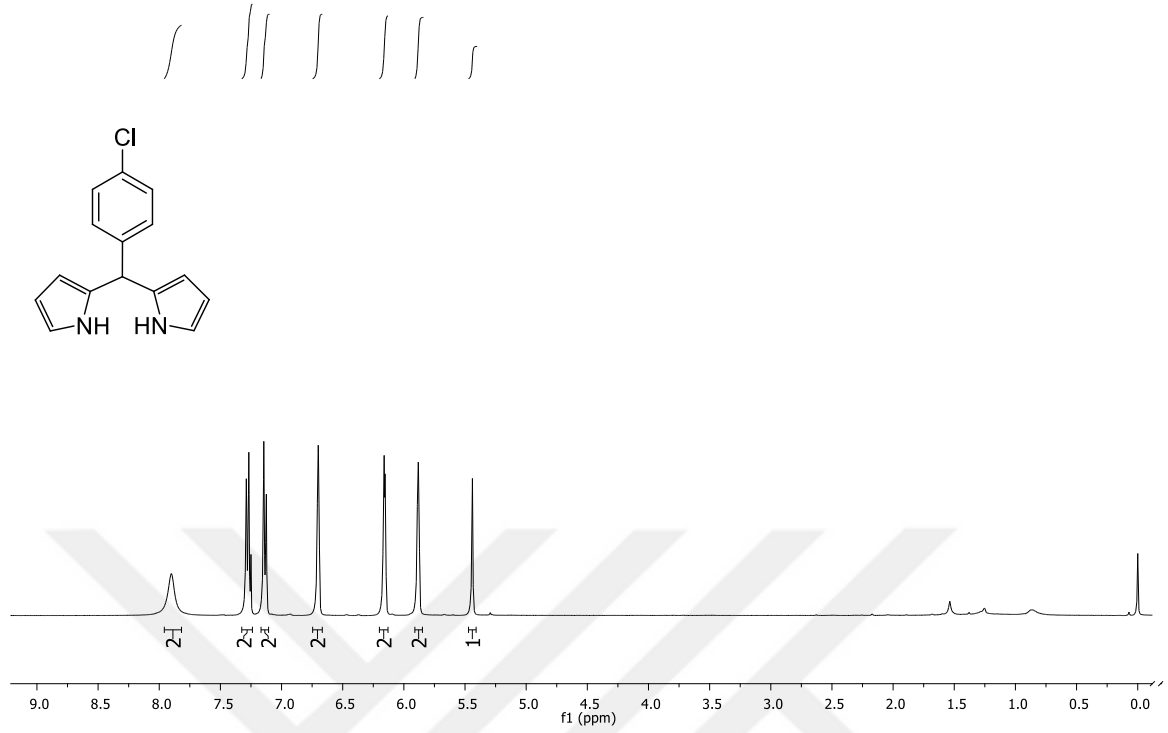
Şekil 43. 78 no.lu bileşiğin <sup>13</sup>C NMR Spektrumu



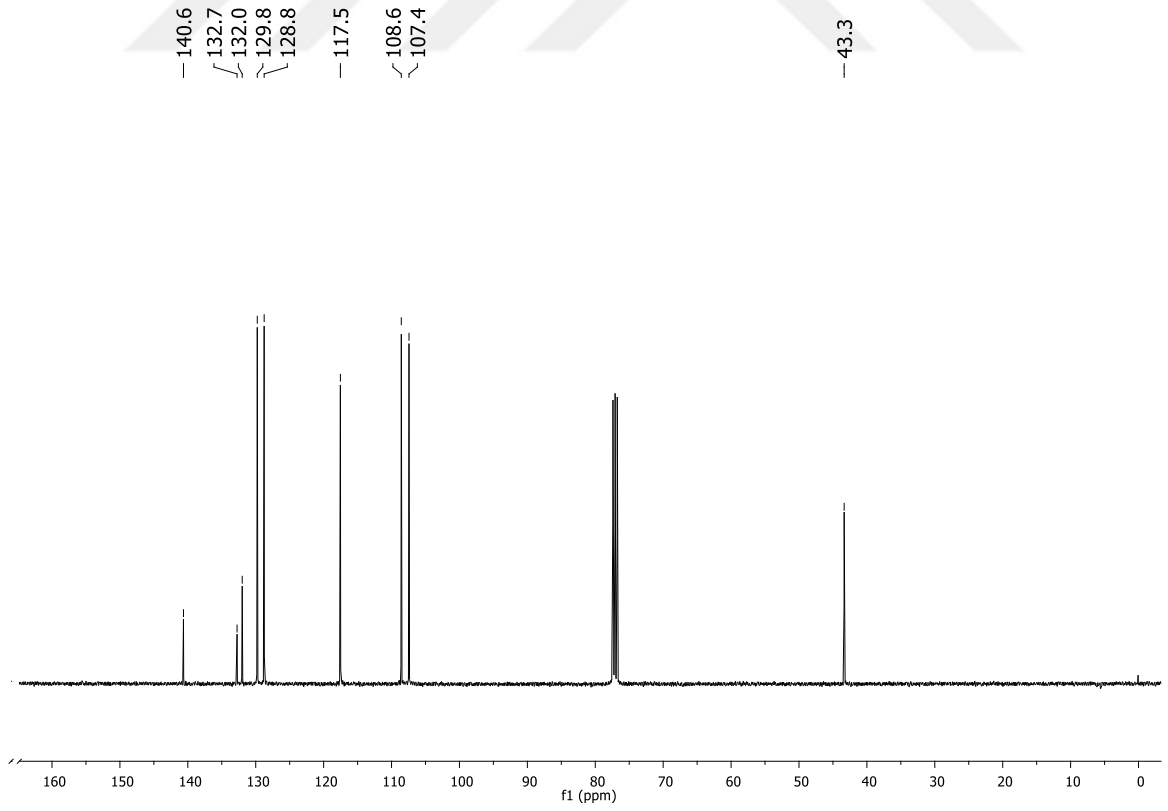
Şekil 44. 79 no.lu bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu



Şekil 45. 79 no.lu bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrumu

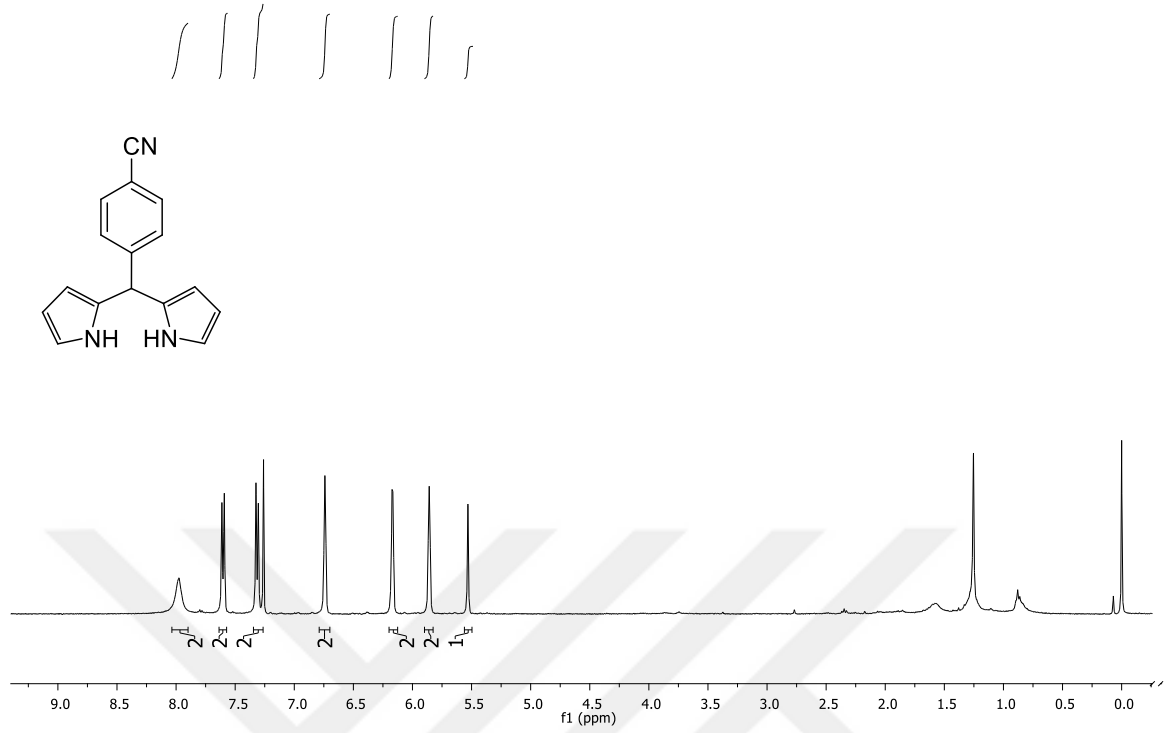


Şekil 46. 80 no.lu bileşik'in  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu

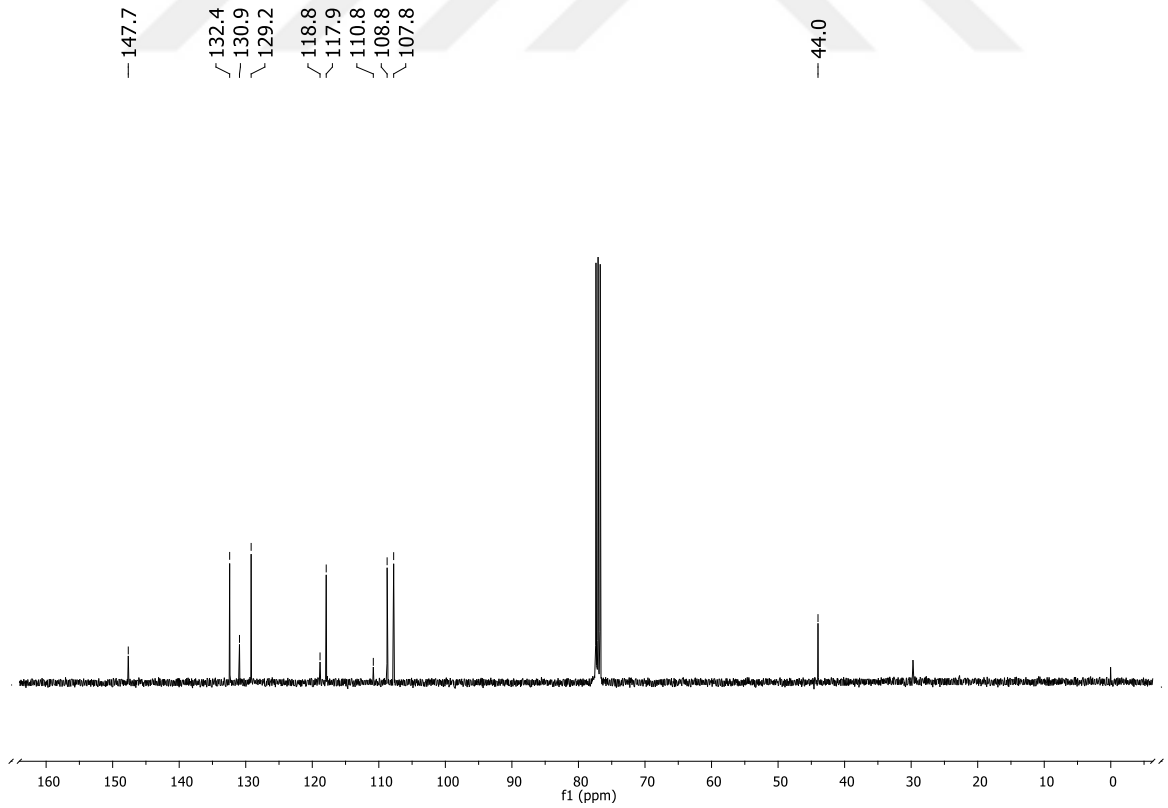


Şekil 47. 80 no.lu bileşik'in  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrumu



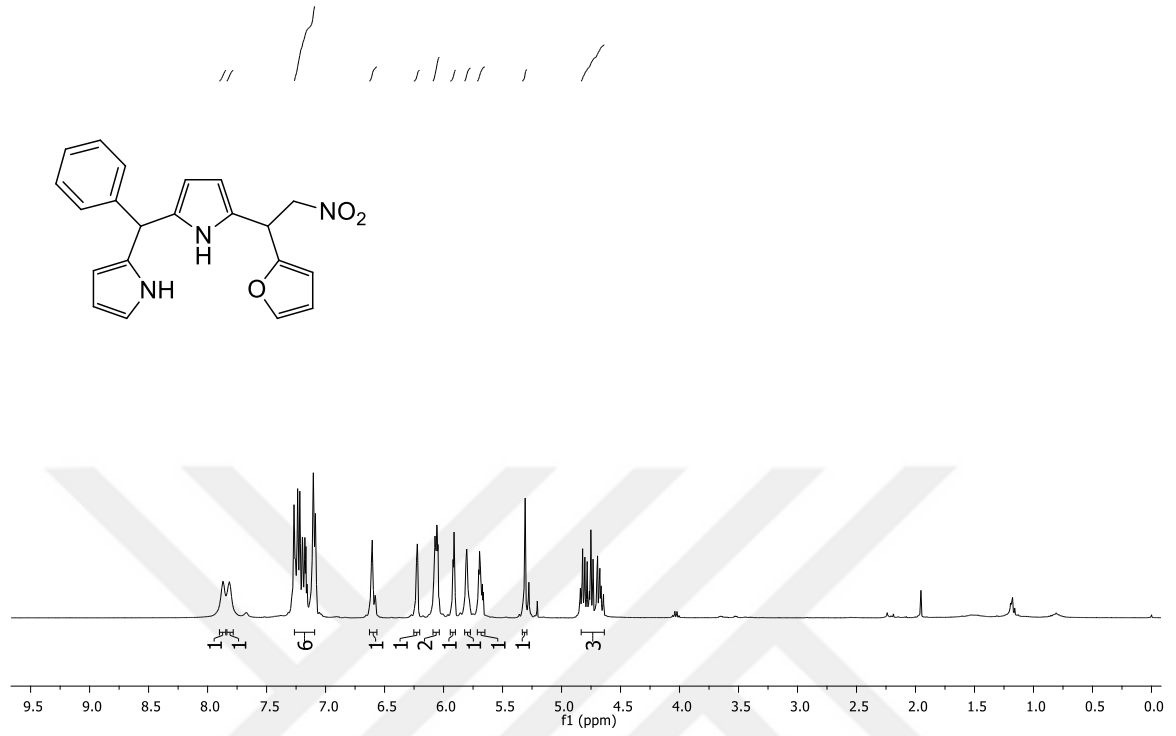


Şekil 48. 81 no.lu bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu

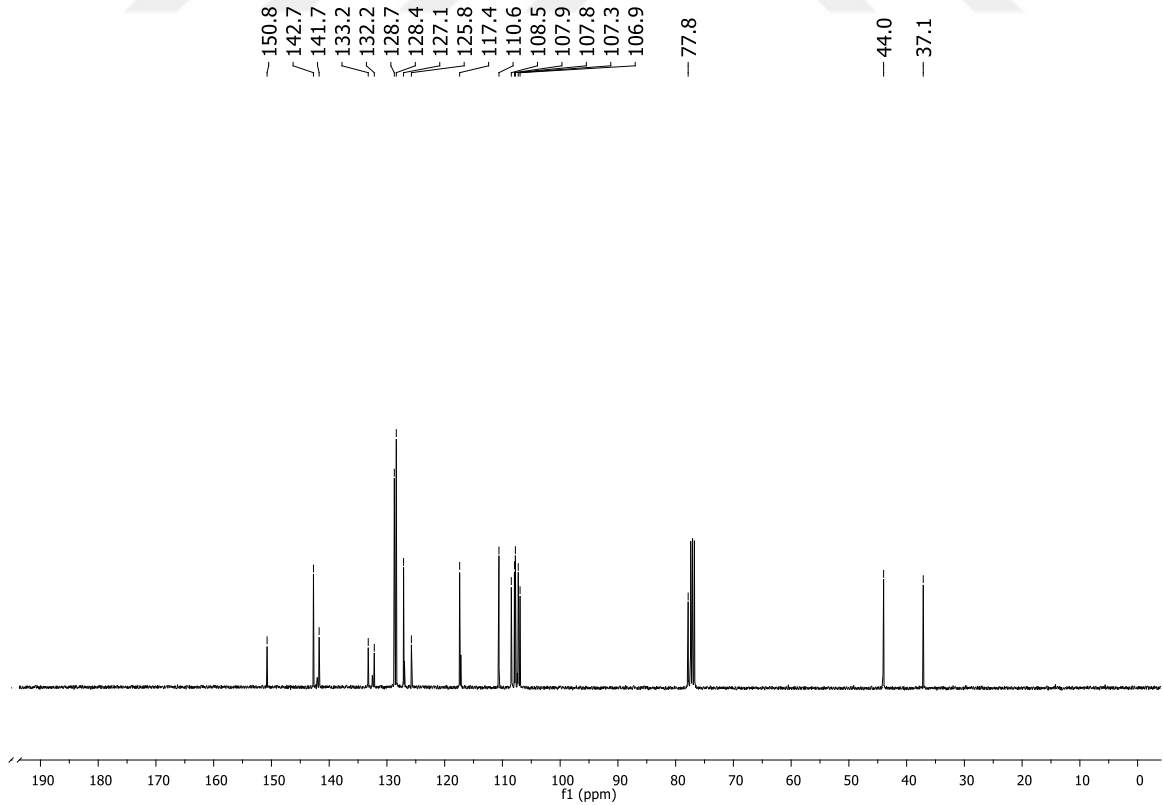


Şekil 49. 81 no.lu bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrumu

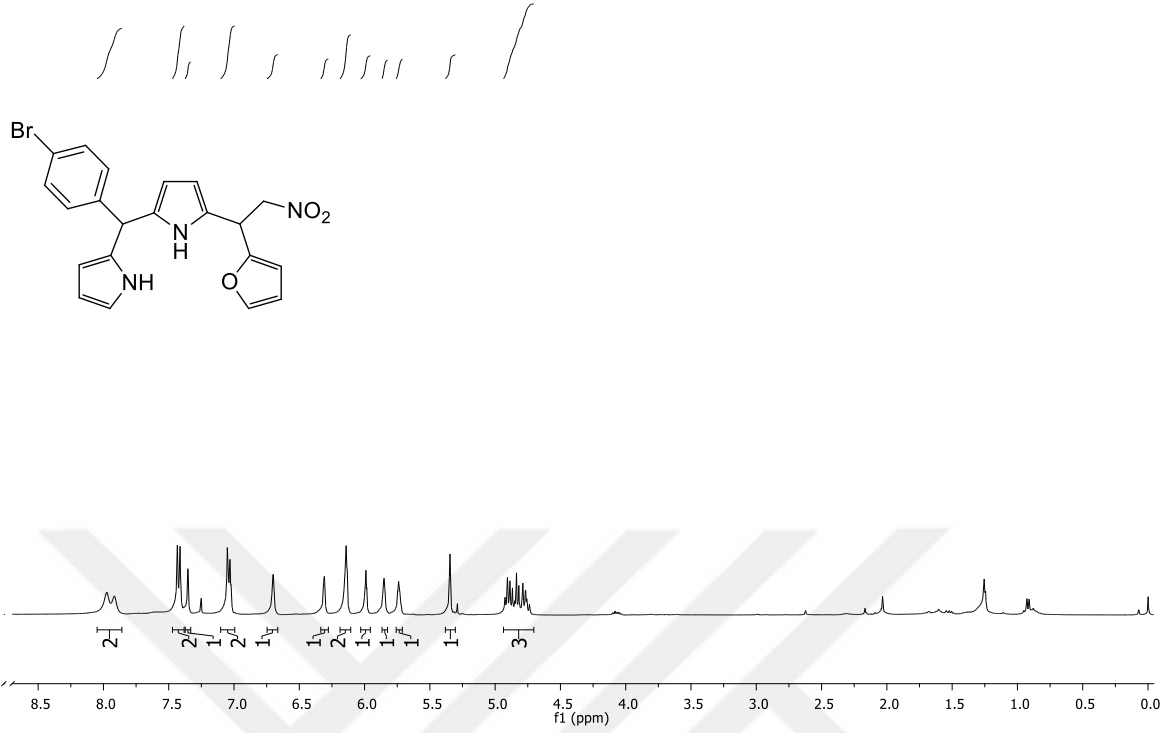
## EK 2. Tripiran Bileşiklerinin $^1\text{H}$ NMR ve $^{13}\text{C}$ NMR Spektrumları



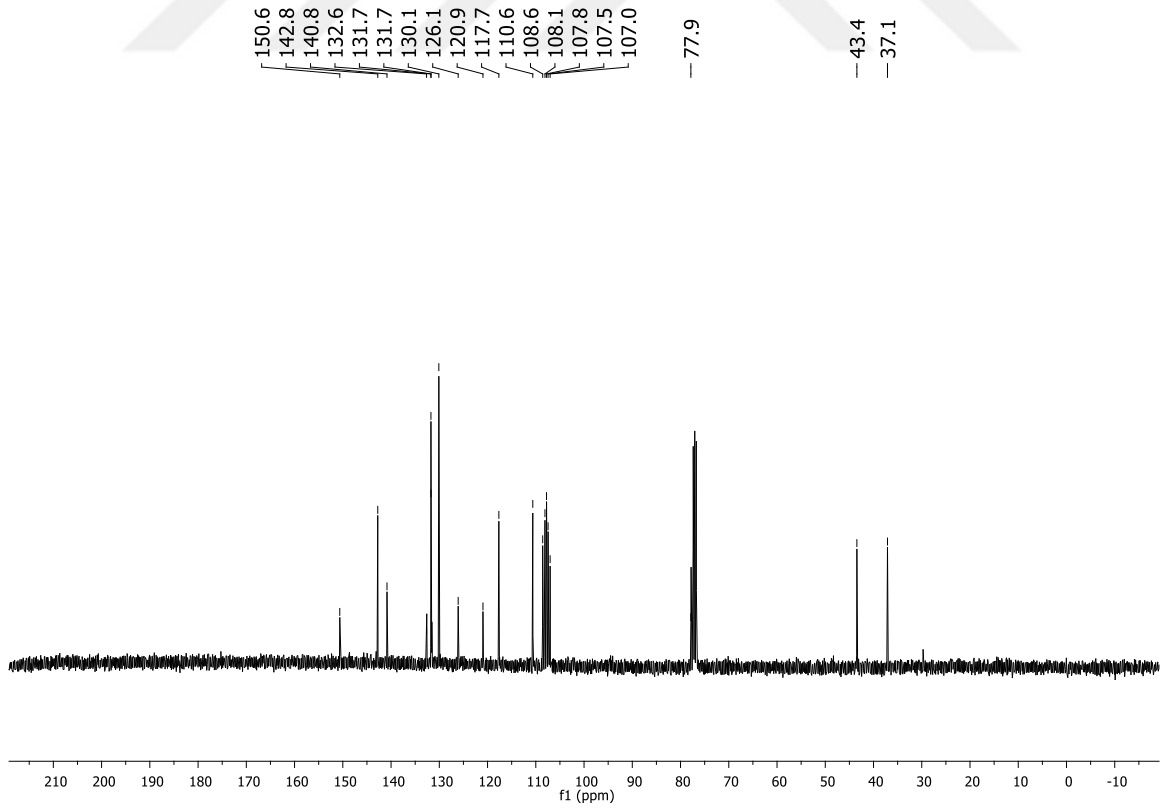
Şekil 50. 82 no.lu bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu



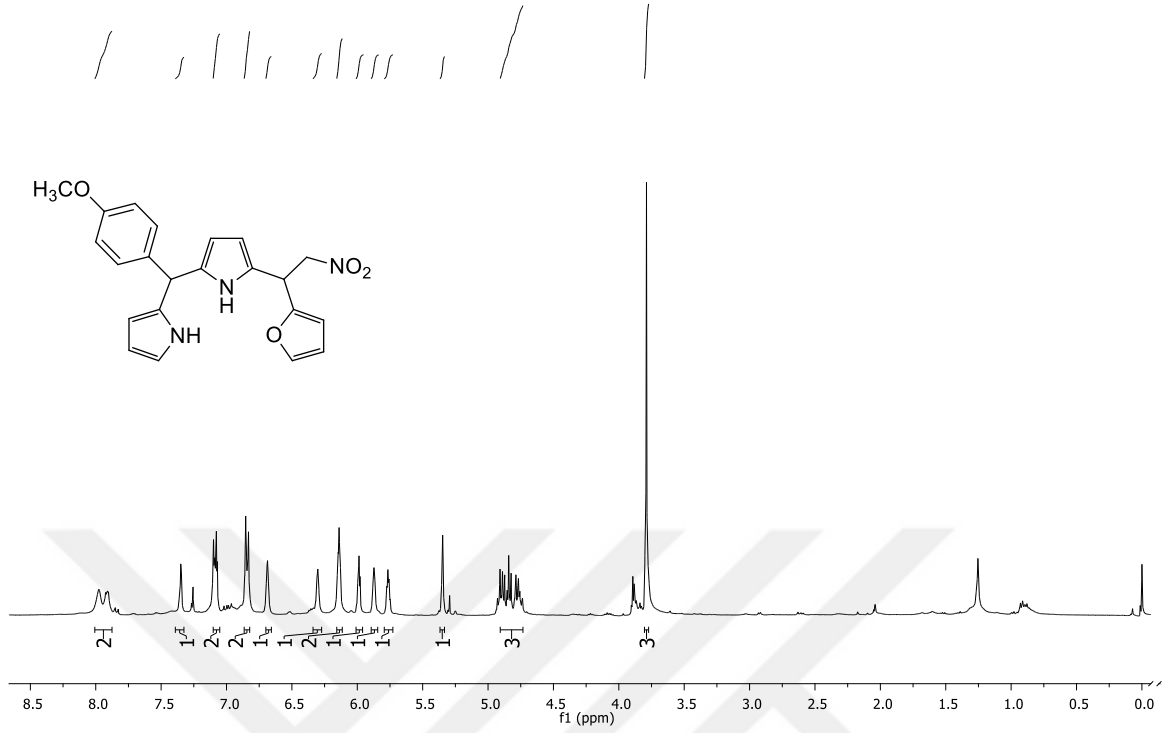
Şekil 51. 82 no.lu bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrumu



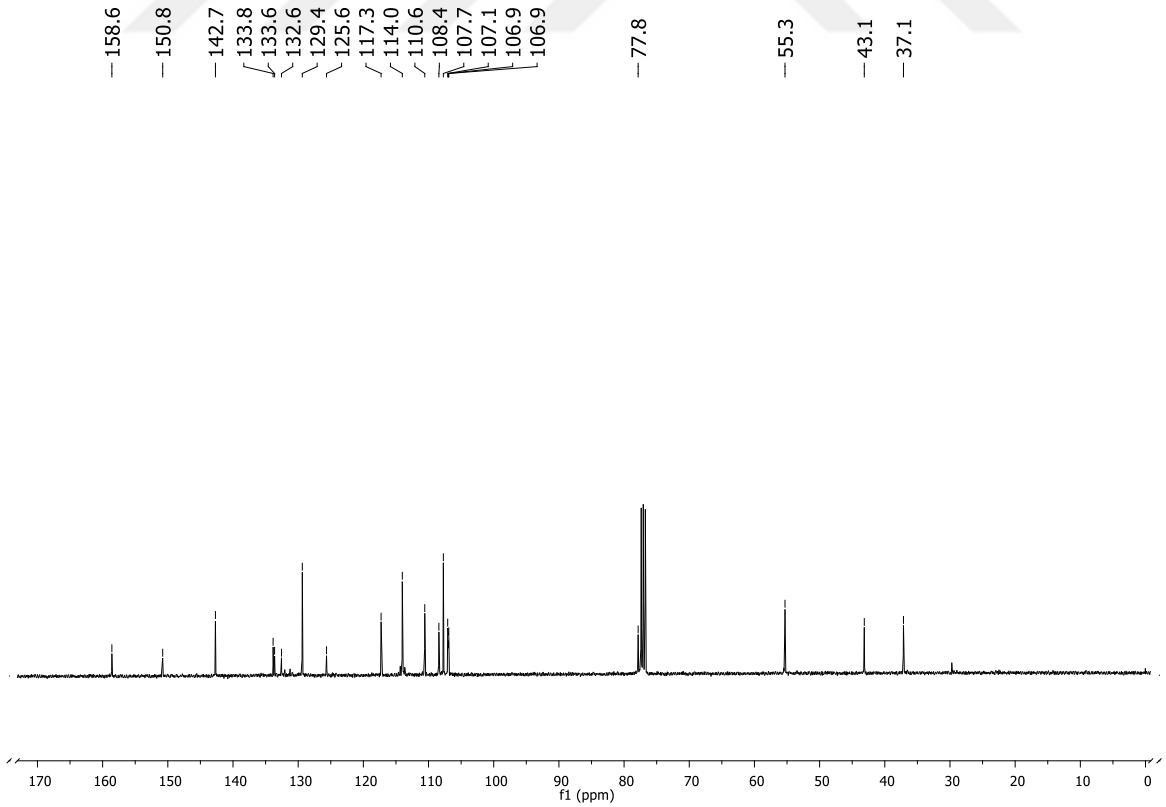
Şekil 52. 83 no.lu bileşiğin <sup>1</sup>H NMR Spektrumu



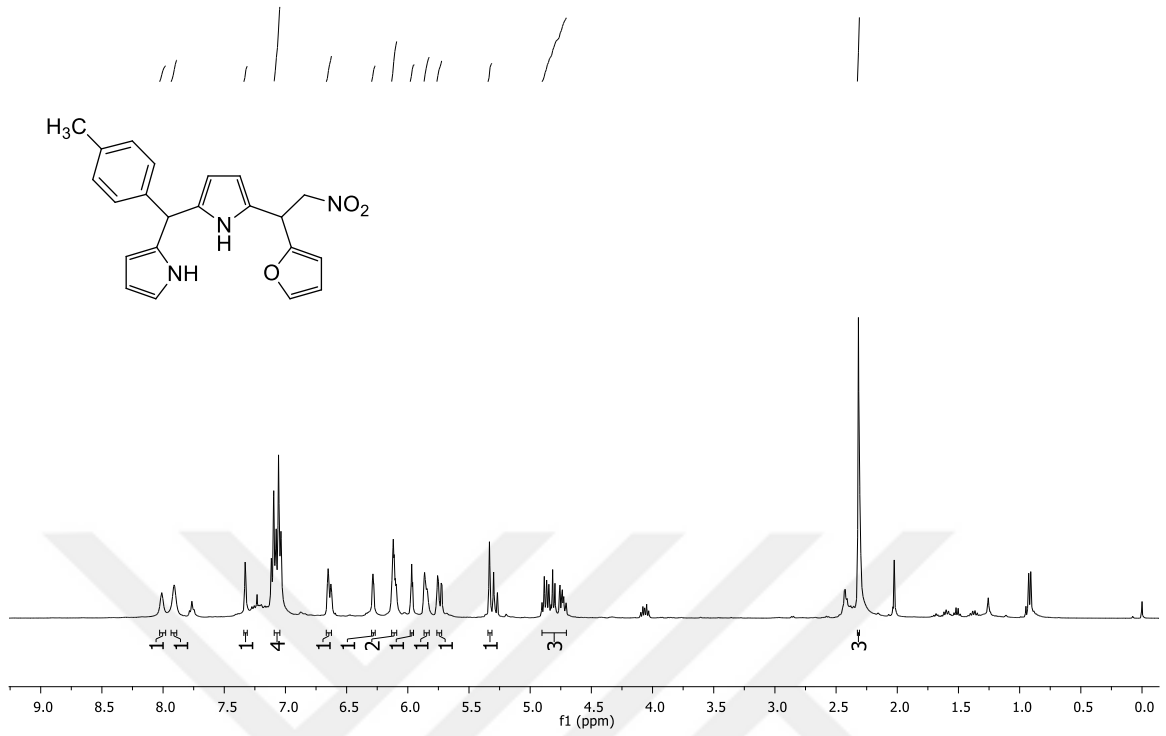
Şekil 53. 83 no.lu bileşiğin <sup>13</sup>C NMR Spektrumu



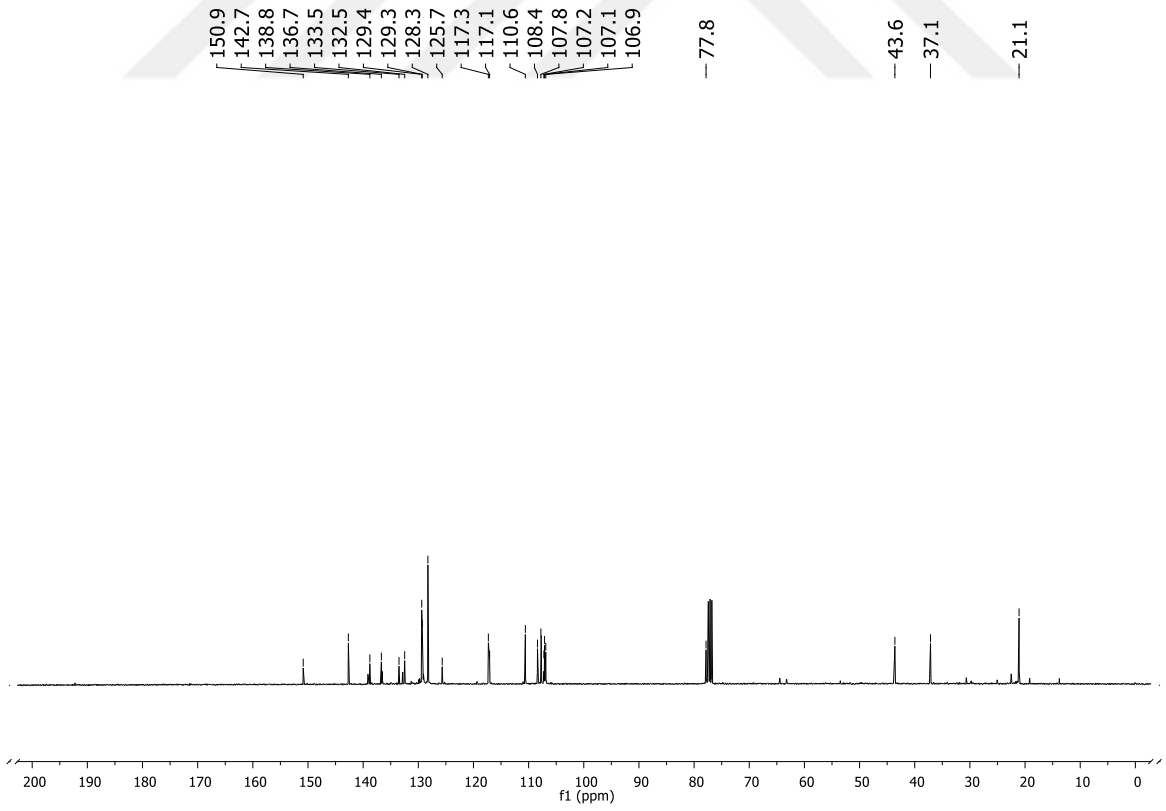
Şekil 54. 84 no.lu bileşiğin <sup>1</sup>H NMR Spektrumu



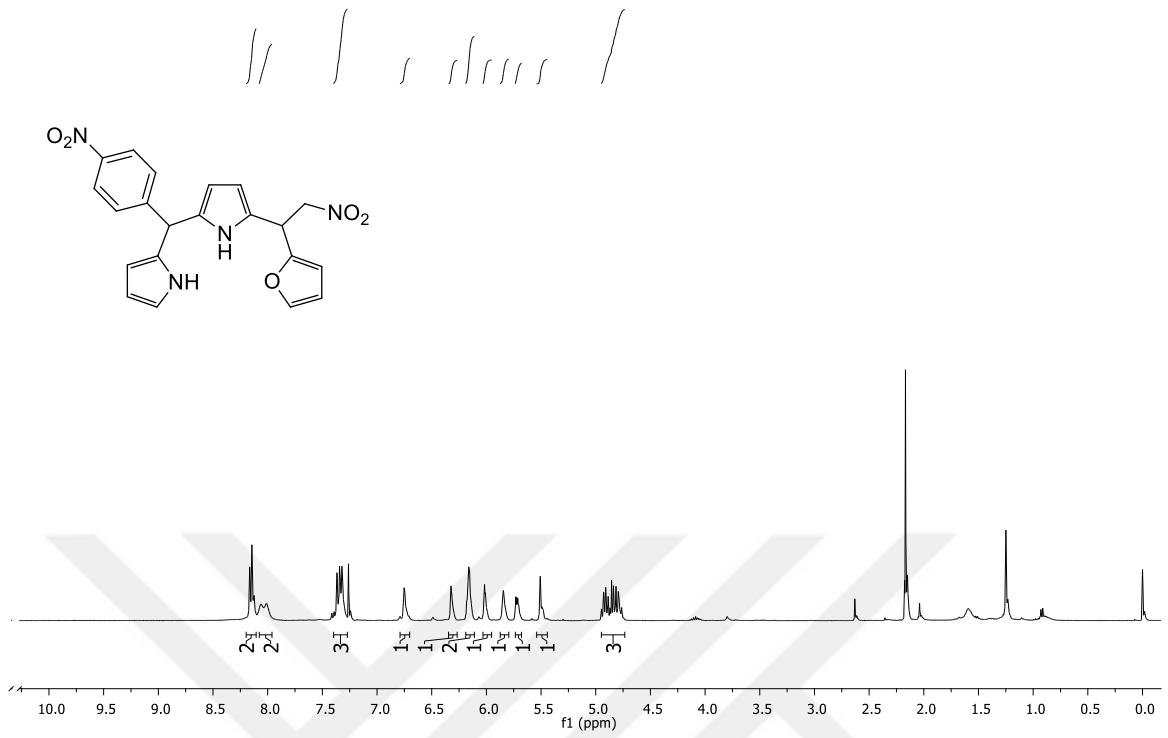
Şekil 55. 84 no.lu bileşiğin <sup>13</sup>C NMR Spektrumu



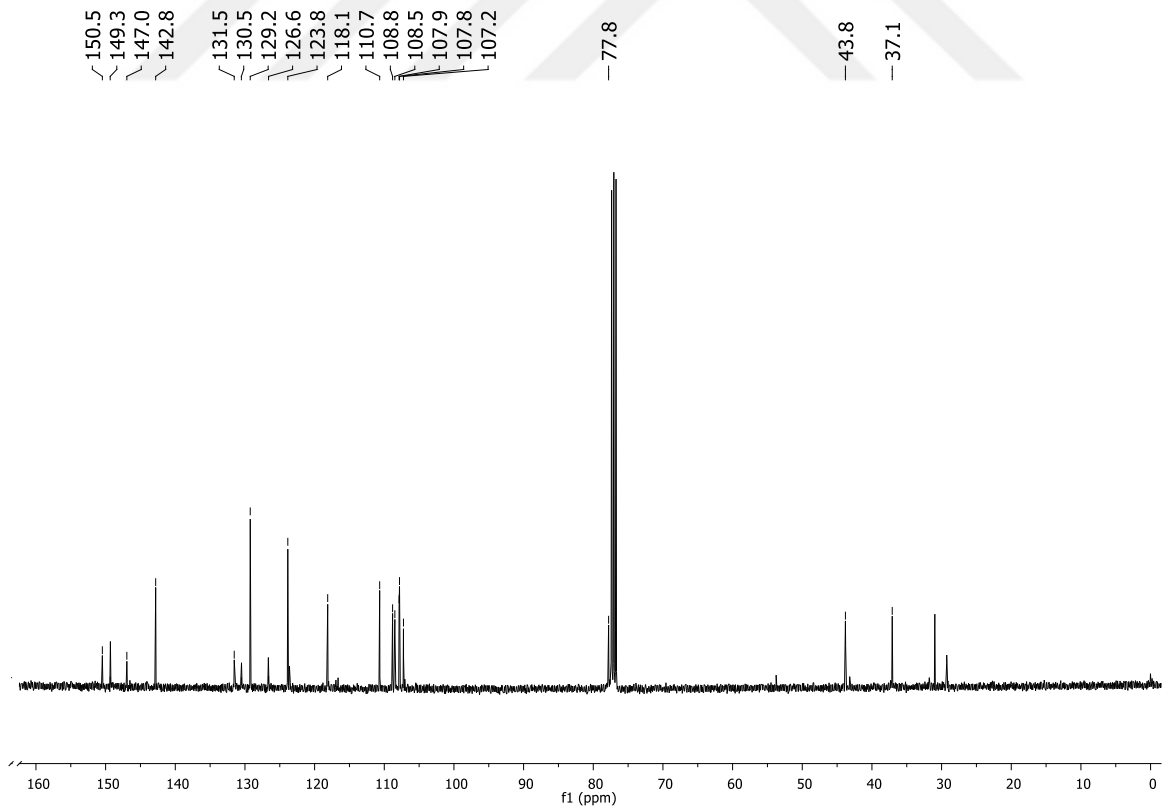
Şekil 56. 85 no.lu bileşiğin <sup>1</sup>H NMR Spektrumu



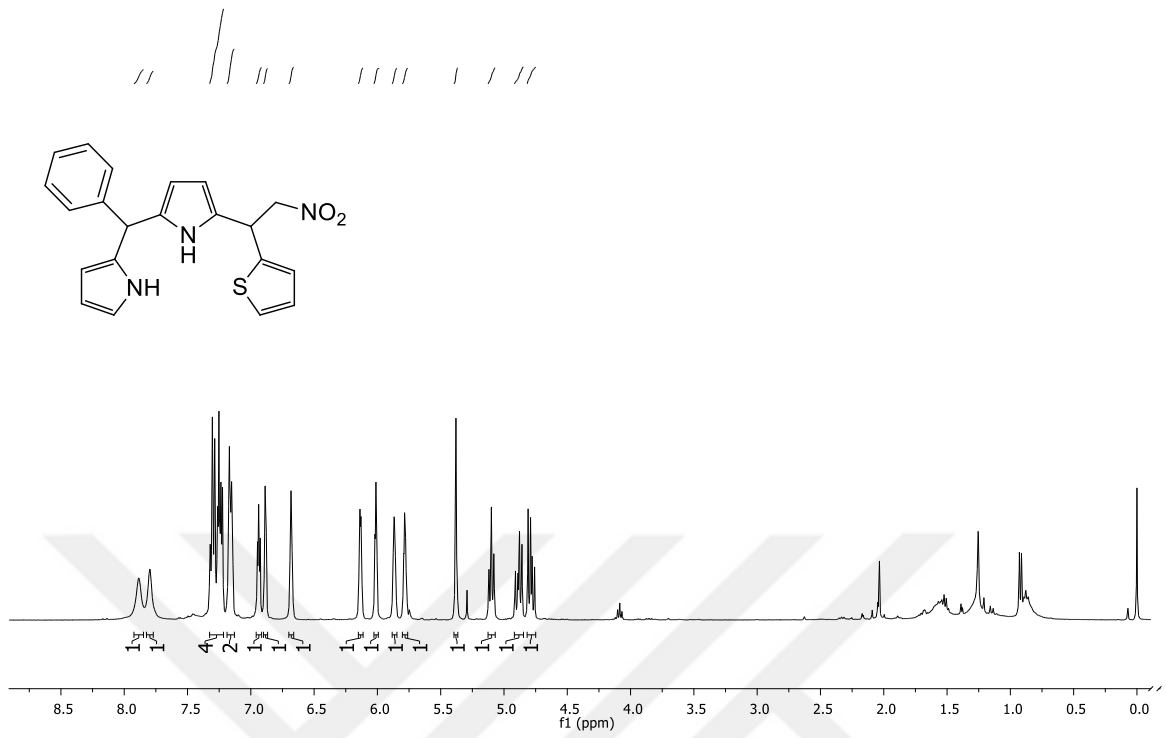
Şekil 57. 85 no.lu bileşiğin <sup>13</sup>C NMR Spektrumu



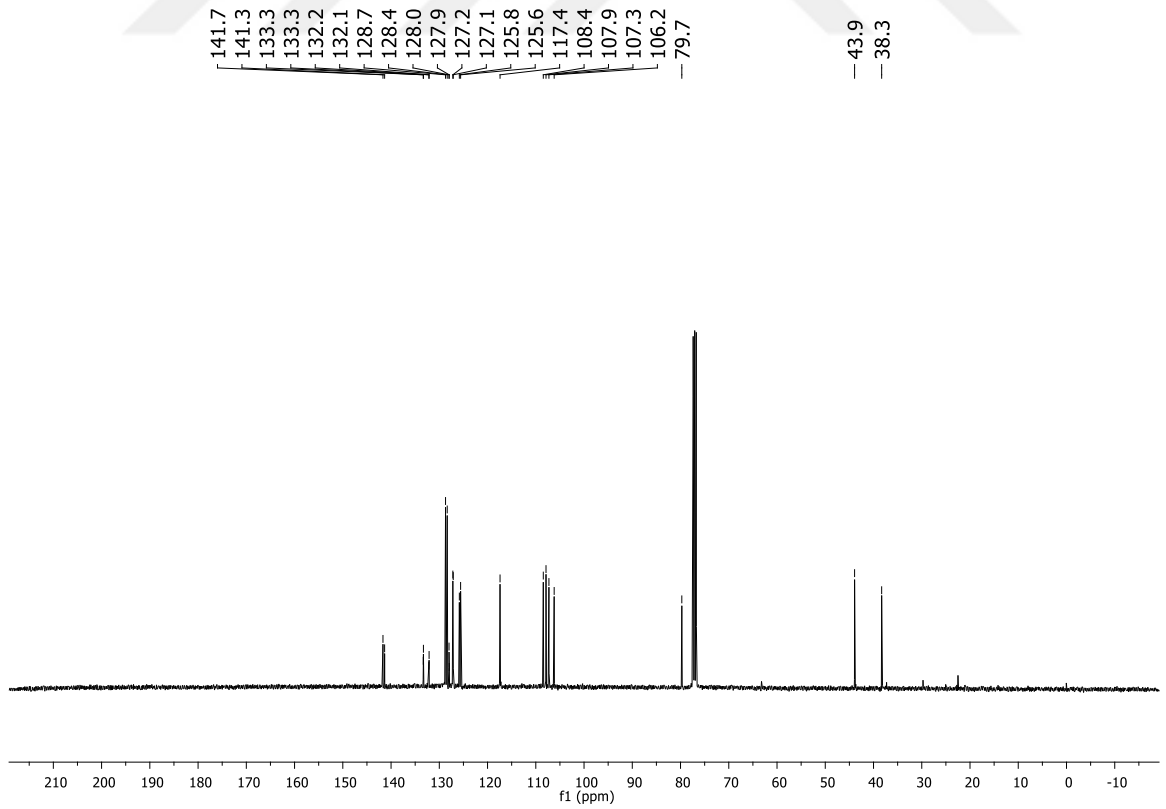
**Şekil 58. 86 no.lu bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu**



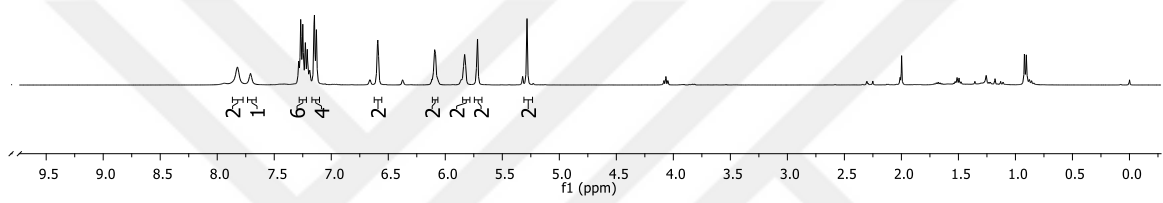
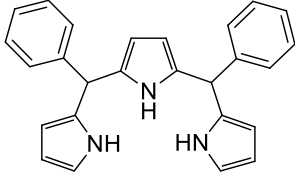
**Şekil 59. 86 no.lu bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrumu**



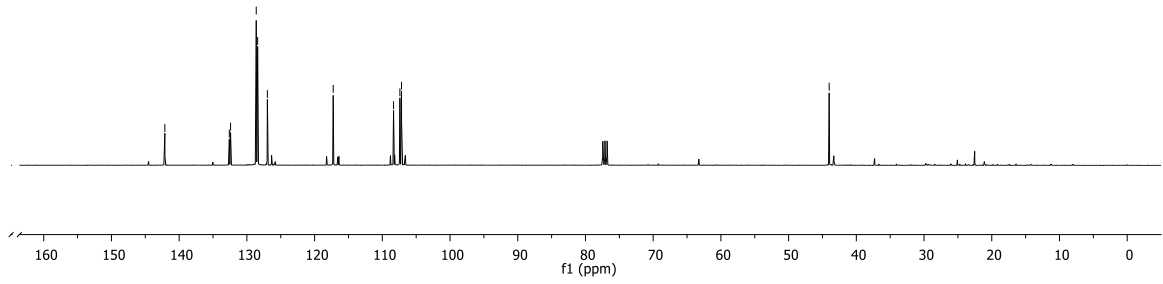
**Şekil 60. 87 no.lu bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu**



**Şekil 61. 87 no.lu bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrumu**



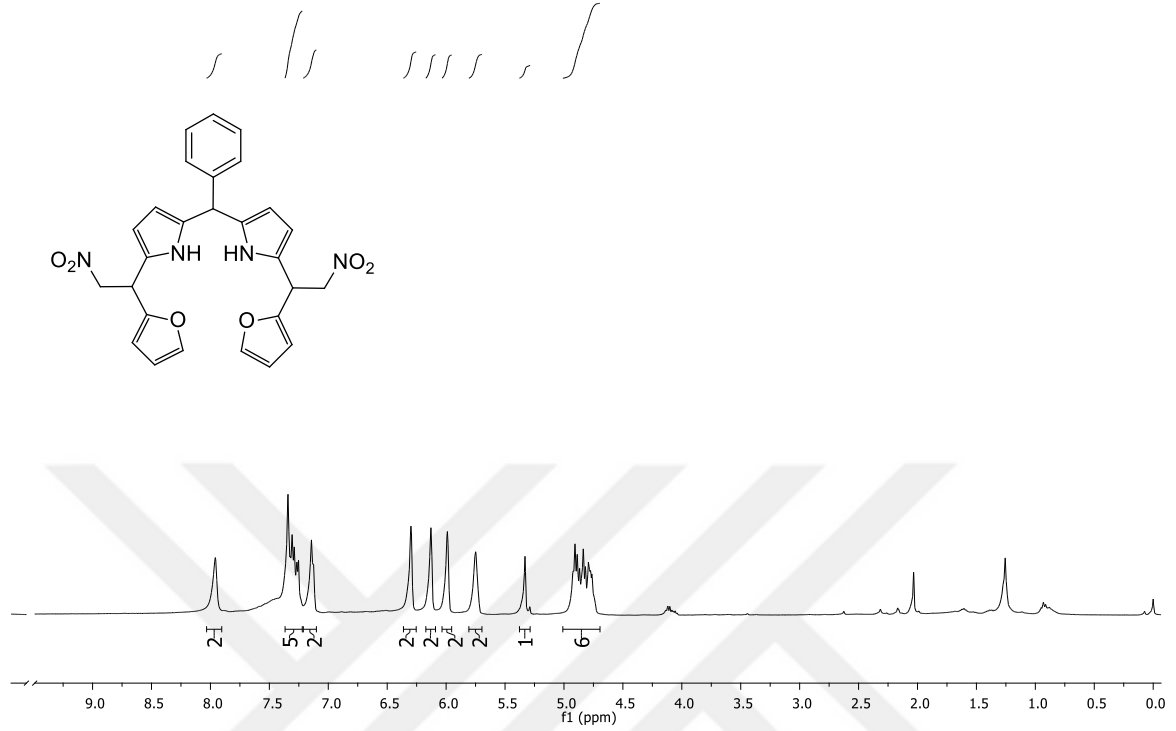
Şekil 62. 47 no.lu bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu



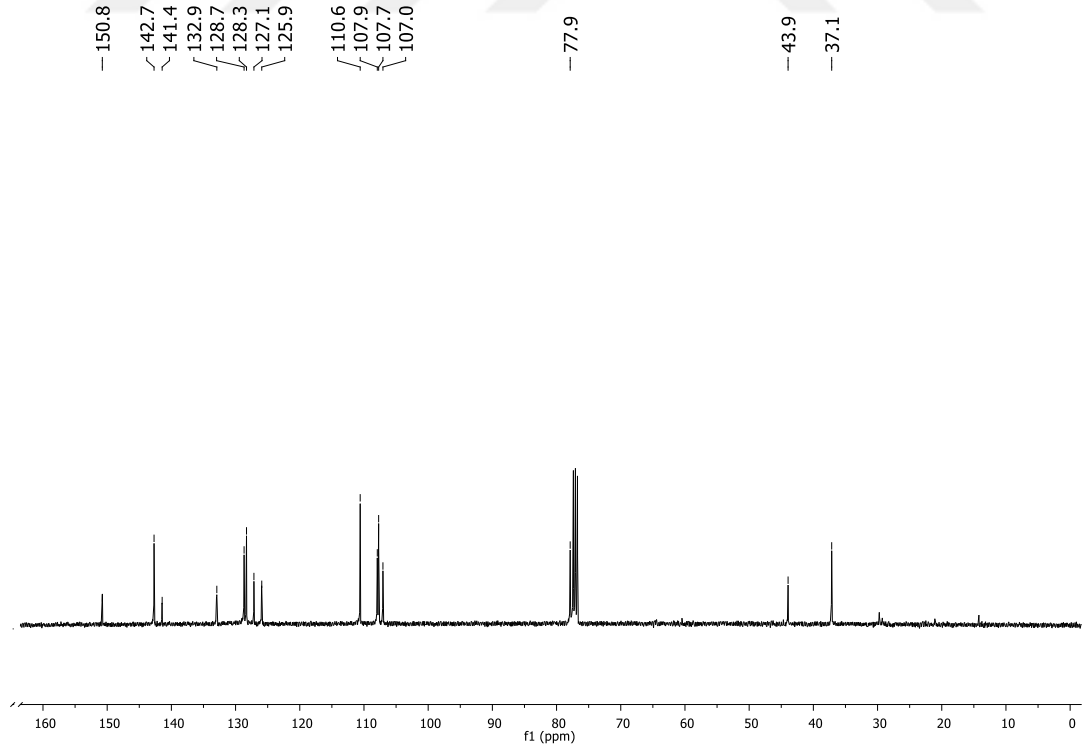
Şekil 63. 47 no.lu bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrumu



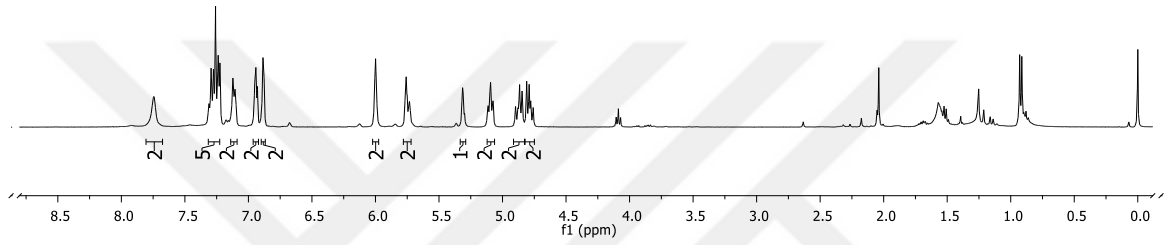
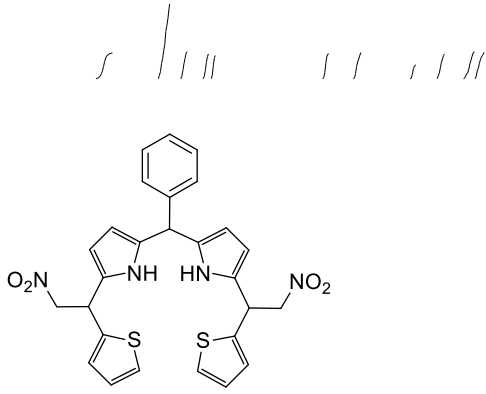
### EK 3. Bilan Bileşiklerinin $^1\text{H}$ NMR ve $^{13}\text{C}$ NMR Spektrumları



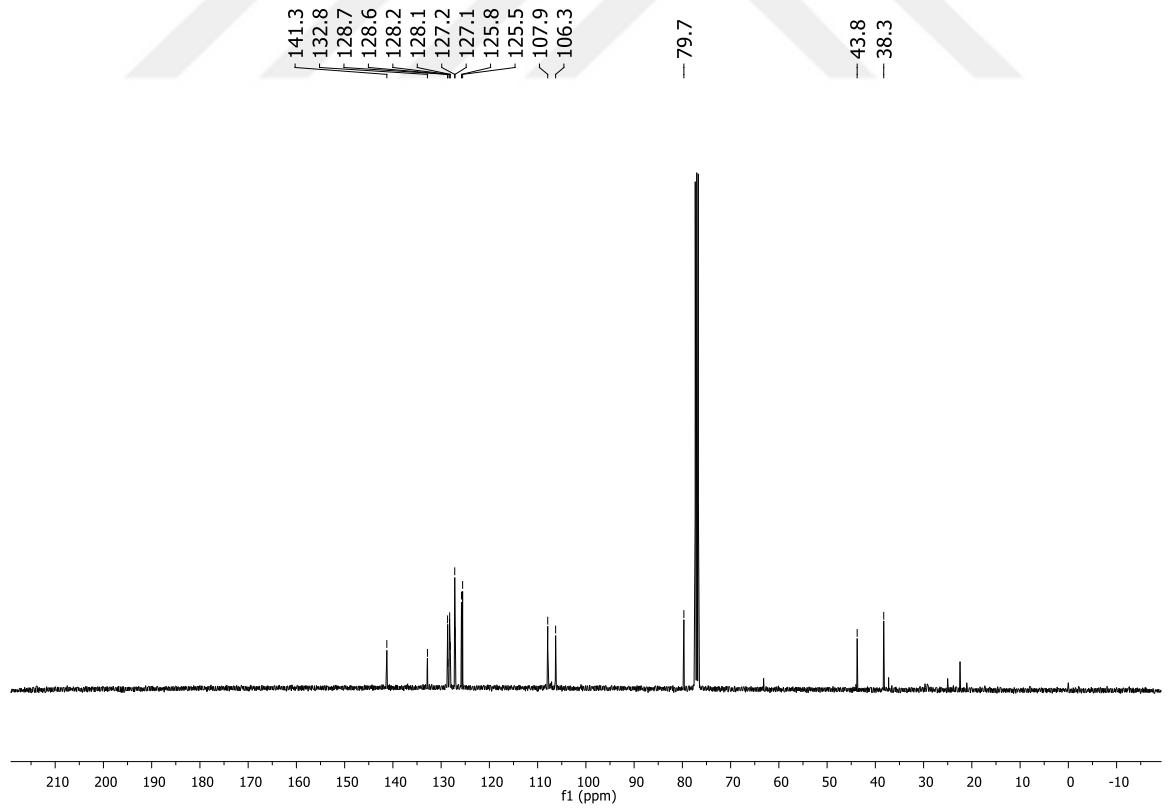
Şekil 64. 88 no.lu bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu



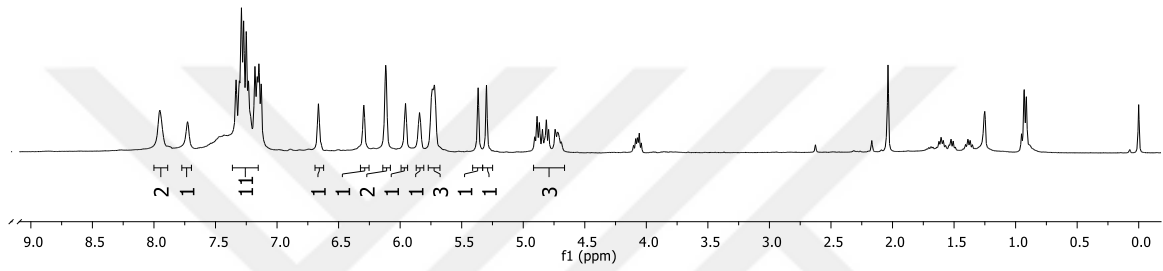
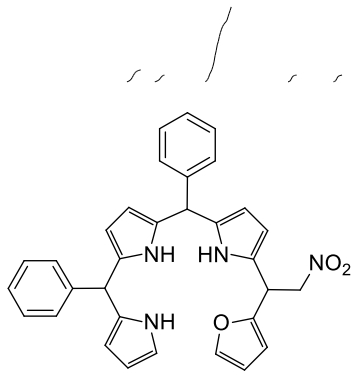
Şekil 65. 88 no.lu bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrumu



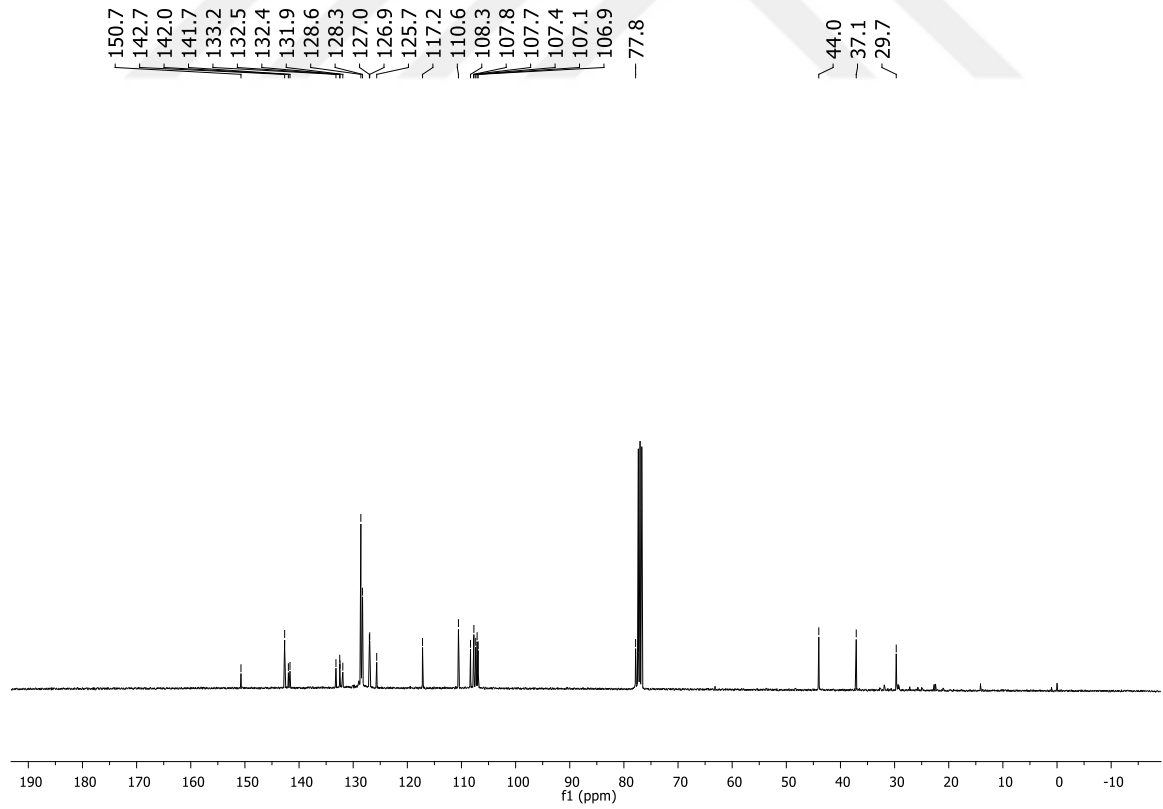
**Şekil 66. 91 no.lu bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu**



**Şekil 67. 91 no.lu bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrumu**



**Şekil 68. 92 no.lu bileşiğin <sup>1</sup>H NMR Spektrumu**



**Şekil 69. 92 no.lu bileşiğin <sup>13</sup>C NMR Spektrumu**



## ÖZGEÇMİŞ

### Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Gülberil ALTUNDAL

Doğum Yeri : Ankara

Medeni Hali : Bekar

E-posta : [beril\\_altundal@hotmail.com](mailto:beril_altundal@hotmail.com)

Adres : Tai Lojmanları B10/13 Kazan/Ankara

### Eğitim

Lisans : Hacettepe Üniversitesi, 2014

Yüksek Lisans: Hacettepe Üniversitesi, 2018

### Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce, ileri seviye

### İş Deneyimi

Temmuz 2013-Eylül 2013, Era Pharma Solutions, Stajyer

### Deneyim Alanları

UV-GB Spektrofotometre cihaz kullanımı

### Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

-

### Tezden Üretilmiş Yayınlar

-

### Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar

3. Ulusal Organik kimya Kongresi, Eylül 2016, Trabzon, TÜRKİYE, 'Nitrovinil Aren Bileşiklerine Sübstitüe Dipiran Bileşiğinin Katılma Tepkimeleri', P127 no.lu poster sunumu.



HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
YÜKSEK LİSANS TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU

HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI'NA

Tarih: 13/03/2018

Tez Başlığı / Konusu: **NİTROVİNİL AREN BİLEŞİKLERİNE SUBSTİTÜYE DİPİROLMETANVE TRİPİRAN BİLEŞİKLERİNİN KATILMA TEPKİMLERİVE ÜRÜNLERİN ELEKTROKİMYASI**

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Giriş, c) Ana bölümler d) Sonuç kısımlarından oluşan toplam 89 sayfalık kısmına ilişkin, 13/03/2018 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 1 'dir.

Uygulanan filtrelemeler:

- 1- Kaynakça hariç
- 2- Alıntılar hariç/dâhil
- 3- 5 kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Çalışması Orjinallik Raporu Alınması ve Kullanılması Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

Tarih ve İmza

Adı Soyadı: Gülberil Altundal  
Öğrenci No: N14123214  
Anabilim Dalı: KİMYA  
Programı:  
Statüsü: ☒ Y.Lisans ☐ Doktora ☐ Bütünleşik Dr.

05.04.2018

**DANIŞMAN ONAYI**

UYGUNDUR.

Prof. Dr. Canan Ünaleroğlu