

**T.C.
ADİYAMAN ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**RAP-STOERMER REAKSİYONU: BAZI SÜBSTİTÜE
BENZOFURANLARIN SENTEZİNİN OPTİMİZASYONU**

OSMAN BOZCA

KİMYA ANABİLİM DALI

ADİYAMAN, 2021

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

RAP-STOERMER REAKSİYONU: BAZI SÜBSTİTÜE BENZOFURANLARIN SENTEZİNİN OPTİMİZASYONU

Osman BOZCA

Adıyaman Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Murat KOCA
İkinci Danışman : Doç. Dr. Ali Serol ERTÜRK
Yıl : 2021, Sayfa sayısı: XVI+158
Jüri : Prof. Dr. Mustafa DEĞİRMENCİ
Prof. Dr. Adnan KURT

Sübstitüe salisilaldehitler ile α -klorketonların baz, çözücü ve sıcaklık ortamında dickman tipi aldol kondenzasyon ürünü olan Benzofuran-2-il (alkil/aril) ketonların elde tepkimeleri Rap-Stoermer reaksiyonu olarak isimlendirilir.

Bu çalışmada, Sübstitüe salisilaldehitler ile α -klorketonlar baz ve çözücüsüz mühürlükap (kapalı kap) ortamında ısıtarak benzofuran-2-il (alkil/aril) ketonların sentezini gerçekleştirdik. Reaksiyon şartları verim, zaman, maliyet ve çevre açısından optimize edildi. Sentezlenen bileşiklerin karakterizasyonları FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve LC-MS gibi spektroskopik yöntemler kullanılarak yapıldı.

Anahtar Kelimeler: Benzofuran; Çözücüsüz; Tek Basamaklı Sentez; Rap-Stoermer Reaksiyonu

ABSTRACT

MSc Thesis

RAP-STOERMER REACTION: OPTIMIZATION OF THE SYNTHESIS OF SOME SUBSTITUTED BENZOFURANS

Osman BOZCA

Adiyaman University
Graduate Education Institute
Department of Chemistry

Supervisor : Prof. Dr. Murat KOCA
Co supervisor : Assoc. Prof. Dr. Ali Serol ERTÜRK
Year : 2021 , Number of pages: XVI+158
Jury : Prof. Dr. Mustafa DEĞİRMENÇİ
Prof. Dr. Adnan KURT

The reaction of substituted salicylaldehydes with α -chloroketones to obtain benzofuran-2-yl (alkyl/aryl) ketones, which is a Dickman type aldol condensation product in base, solvent and temperature environment, is called the Rap-Stoermer reaction.

In this study, Benzofuran-2-yl (Alkyl / aryl) ketones were synthesized by heating substituted salicylaldehydes and α -chloroketones in a base and solvent-free seal (closed cup) environment. Reaction conditions were optimized in terms of yield, time, cost and environment. Characterization of the synthesized compounds was done using spectroscopic methods such as FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR and LC-MS.

Key Words: Benzofuran, Solvent Free; One-pot Synthesis; Rap-Stoermer Reaction

DESTEKLER

Bu tez çalışması Adıyaman Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından **FEFYL/2017-0003** numaralı proje ile desteklenmiştir.



BEYAN

“RAP-STOERMER REAKSİYONU: BAZI SÜBSTİTÜE BENZOFURANLARIN SENTEZİNİN OPTİMİZASYONU” başlıklı tezimde çalışmaların tamamen akademik kurallara ve etik değerlere sadık kalınarak yürütüldüğünü ve yazımda yararlandığım eserlerin kaynakçada gösterilenlerden oluştuğunu ayrıca alıntılardan bilimsel etiğe uygun atıf yaparak yararlanmış olduğumu beyan ederim.

Osman BOZCA
imza

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın her aşamasında Lisans ve Yüksek lisansda engin bilgi ve tecrübesini esirgemeyen ve Yüksek Lisans Eğitimim boyunca bana sürekli yol gösteren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Murat KOCA'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Lisans ve Yüksek lisans eğitimim boyunca engin bilgilerini ve desteklerini benden esirgemeyen Tez İkinci danışmanım saygıdeğer hocam Doç. Dr. Ali Serol ERTÜRK' e teşekkürlerimi sunarım.

Bugünlere gelmemde çok büyük emekleri olan, her zaman maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen sevgili ve saygıdeğer aileme teşekkürlerimi sunarım.

Osman BOZCA

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	II
DESTEKLER.....	III
BEYAN.....	IV
TEŞEKKÜR.....	V
İÇİNDEKİLER.....	VI
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	X
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	XVI
1. GİRİŞ.....	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	4
2.1. Çözücü Ortamında gerçekleştirilen Rap-Stoermer Reaksiyonları:.....	4
2.2. Çözücüsüz Ortamda yapılan Rap-Stoermer reaksiyonları:.....	21
2.3. Farklı yöntemlerle 2-acylbenzofuranların sentezi.....	26
2.4. Katalitik Ortamda Yapılan Rap-Stoermer reaksiyonlarının uygulamaları.....	29
2.5. Biyolojik Öneme Sahip Benzofuranlar;.....	34
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	37
3.1. Kullanılan araç ve gereçler.....	37
3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	38
3.3. Deneysel Kısım.....	39
3.3.1. 1-(5-Brombenzofuran-2-il)-2,2-dimetilpropan-1-on (1) bileşiğinin sentezi..	40
3.3.2. 2-asetilbenzofuran (2) bileşiğinin sentezi.....	43
3.3.3. 1-(5-brombenzofuran-2-il)etanon (3) bileşiğinin sentezi.....	44
3.3.4. (5-brombenzofuran-2-il)(4-klorfenil)metanon (4) bileşiğinin sentezi.....	44
3.3.5. (5-brombenzofuran-2-il)(4-bromfenil)metanon (5) bileşiğinin sentezi.....	45
3.3.6. (5-brombenzofuran-2-il)(p-tolil)metanon'un (6) bileşiğinin sentezi.....	46
3.3.7. benzofuran-2-il(4-klorfenil)metanon (7) bileşiğinin sentezi.....	46
3.3.8. benzofuran-2-il(4- bromfenil)metanon (8) bileşiğinin sentezi.....	47
3.3.9. 1-(5,7-diklorbenzofuran-2-il)-2,2-dimetilpropan-1-on (9) bileşiğinin sentezi.....	48
3.3.10. 1-(5,7-dibrombenzofuran-2-il)-2,2-dimetilpropan-1-on (10) bileşiğinin sentezi....	49
3.3.11. 1-(5-klorbenzofuran-2-yl)-2,2-dimetilpropan-1-on (11) bileşiğinin sentezi.....	49
3.3.12. 1-(7-brombenzofuran-2-il)-2,2-dimetilpropan-1-on (12) bileşiğinin sentezi.....	50

3.3.13. (4-klorfenil)(3-metilbenzofuran-2-il)methanon (13) bileşığının sentezi.....	51
3.3.14. (4-klorfenil)(1-metilnaftoo[2,1-b]furan-2-il)metanon (14) bileşığının sentezi.....	51
3.3.15. (1-metilnafto[2,1-b]furan-2-il)(p-tolyl)metanon (15) bileşığının sentezi.....	52
3.3.16. 2,2-dimetil-1-(1-metilnafto[2,1-b]furan-2-il)propan-1-on (16) bileşığının sentezi...	53
3.3.17. 1-(1-metilnafto[2,1-b]furan-2-il)etanon (17) bileşığının sentezi.....	53
3.3.18. 2,2-dimetil-1-(nafto[2,1-b]furan-2-il)propan-1-on (18) bileşığının sentezi.....	54
3.3.19. bis(5-brombenzofuran-2-il)metanon (19) bileşığının sentezi.....	55
3.3.20. bis(benzofuran-2-il)metanon (20) bileşığının sentezi.....	55
3.3.21. 1-(benzofuran-2-il)-2,2-dimetilpropan-1-on (21) bileşığının sentezi.....	56
4. BULGULAR	57
4.1. 1-(5-Brombenzofuran-2-il)-2,2-dimetilpropan-1-on (1) bileşığının karakterizasyonu.....	57
4.2. 2-asetilbenzofuran (2) bileşığının karakterizasyonu	58
4.3. 1-(5-brombenzofuran-2-il)etanon (3) bileşığının karakterizasyonu.....	59
4.4. (5-bromobenzofuran-2-il)(4-klorfenil)metanon (4) bileşığının karakterizasyonu.....	60
4.5. (5-bromobenzofuran-2-il)(4-bromfenil)metanon (5) bileşığının karakterizasyonu.....	61
4.6. (5-bromobenzofuran-2-il)(p-tolil)metanon (6) bileşığının karakterizasyonu.....	62
4.7. Benzofuran-2-il(4-klorfenil)metanon (7) bileşığının karakterizasyonu	63
4.8. Benzofuran-2-il(4- bromfenil)metanon (8) bileşığının karakterizasyonu	64
4.9. 1-(5,7-diklorbenzofuran-2-il)-2,2-dimetilpropan-1-on (9) bileşığının karakterizasyonu.....	65
4.10. 1-(5,7-dibrombenzofuran-2-il)-2,2-dimetilpropan-1-on (10) bileşığının karakterizasyonu.....	66
4.11. 1-(5-klorbenzofuran-2-yl)-2,2-dimetilpropan-1-on (11) bileşığının karakterizasyonu.....	67
4.12. 1-(7-brombenzofuran-2-il)-2,2-dimetilpropan-1-on (12) bileşığının karakterizasyonu.....	68
4.13. (4-klorfenil)(3-metilbenzofuran-2-il)methanon (13) bileşığının karakterizasyonu.....	69
4.14. (4-klorfenil)(1-metilnaftoo[2,1-b]furan-2-il)metanon (14) bileşığının karakterizasyonu.....	70
4.15. (1-metilnafto[2,1-b]furan-2-il)(p-tolyl)metanon (15) bileşığının karakterizasyonu.....	71
4.16. 2,2-dimetil-1-(1-metilnafto[2,1-b]furan-2-il)propan-1-on (16) bileşığının karakterizasyonu.....	72

4.17. 1-(1-metilnafto[2,1-b]furan-2-il)etanon (17) bileřiřinin karakterizasyonu....	73
4.18. 2,2-dimetil-1-(nafto[2,1-b]furan-2-il)propan-1-on (18) bileřiřinin karakterizasyonu.....	74
4.19. bis(5-brombenzofuran-2-il)metanon (19) bileřiřinin karakterizasyonu	75
4.20. Bis(benzofuran-2-il)metanon (20) bileřiřinin karakterizasyonu	76
4.21. 1-(benzofuran-2-il)-2,2-dimetilpropan-1-on (21) bileřiřinin karakterizasyonu	77
5. TARTIşMA	78
6. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	118
KAYNAKLAR.....	119
KİşİSEL BİLGİLER	125
EKLER.....	126

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1 Sentezlerde kullanılan reaktif maddeler.....	38
Çizelge 3.2 Metot-B ye göre (1) nolu bileşiğin optimizasyon koşulları	42
Çizelge 4.1 (1) Nolu Bileşiğin FT- IR, ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR ve LC-MS sonuçları ...	57
Çizelge 4.2 (2) nolu Bileşiğin FT-IR, ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR sonuçları	58
Çizelge 4.3 (3) nolu bileşiğin FT-IR, ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR sonuçları.....	59
Çizelge 4.4 (4) nolu bileşiğin FT-IR, ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR sonuçları.....	60
Çizelge 4.5 (5) nolu bileşiğin FT-IR, ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR sonuçları.....	61
Çizelge 4.6 (6) nolu bileşiğin FT-IR, ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR sonuçları.....	62
Çizelge 4.7 (7) nolu bileşiğin FT-IR, ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR sonuçları.....	63
Çizelge 4.8 (8) nolu bileşiğin FT-IR, ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR sonuçları.....	64
Çizelge 4.9 (9) nolu bileşiğin FT-IR, ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR ve LC-MS sonuçları.....	65
Çizelge 4.10 (10) nolu bileşiğin FT-IR, ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR ve LC-MS sonuçları..	66
Çizelge 4.11 (11) nolu bileşiğin FT-IR, ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR ve LC-MS sonuçları..	67
Çizelge 4.12 (12) nolu bileşiğin FT-IR, ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR onuçları	68
Çizelge 4.13 (13) nolu bileşiğin FT-IR, ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR sonuçları.....	69
Çizelge 4.14 (14) nolu bileşiğin FT-IR, ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR sonuçları.....	70
Çizelge 4.15 (15) nolu bileşiğin FT-IR, ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR sonuçları.....	71
Çizelge 4.16 (16) nolu bileşiğin FT-IR, ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR ve LC-MS sonuçları...	72
Çizelge 4.17 (17) nolu bileşiğin FT-IR, ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR ve GC-MS sonuçları .	73
Çizelge 4.18 (18) nolu bileşiğin FT-IR, ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR ve LC-MS sonuçları..	74
Çizelge 4.19 (19) nolu bileşiğin FT-IR, ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR sonuçları.....	75
Çizelge 4.20 (20) nolu bileşiğin FT-IR, ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR sonuçları.....	76
Çizelge 4.21 (21) nolu bileşiğin FT-IR, ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR ve LC-MS sonuçları..	77

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Benzofuranın molekül yapısı, halkanın numaraları ve formülü	1
Şekil 1.2 Benzofuran çekirdeğine (halkasına) sahip bazı örnek ilaç bileşikleri	2
Şekil 1.3 Literatür [1] de gösterilen sentez şemaları.....	3
Şekil 2.1 Literatür [2] de gösterilen sentez şemaları.....	5
Şekil 2.2 Stoermer ve ark tarafından gösterilen sentez şemaları.....	5
Şekil 2.3 Literatür [3]'de gösterilen sentez şemaları	6
Şekil 2.4 Literatür [5]'de gösterilen sentez şemaları	7
Şekil 2.5 Literatür [6]'da gösterilen sentez şeması	7
Şekil 2.6 Literatür [7]'de gösterilen sentez şeması	8
Şekil 2.7 Literatür [8]'de gösterilen sentez şemaları	9
Şekil 2.8 Literatür [9]'da gösterilen sentez şeması	10
Şekil 2.9 Literatür [10]'da gösterilen sentez şemaları	11
Şekil 2.10 Literatür [11]'de gösterilen sentez şemaları	12
Şekil 2.11 Literatür [12]'de gösterilen sentez şeması	12
Şekil 2.12 Literatür [13]'de gösterilen sentez şemaları	13
Şekil 2.13 Literatür [14]'de gösterilen sentez şemaları	14
Şekil 2.14 Literatür [15]'de gösterilen sentez şemaları	15
Şekil 2.15 Literatür [16]'da gösterilen sentez şeması	15
Şekil 2.16 Literatür [17]'de gösterilen sentez şeması	16
Şekil 2.17 Literatür [18]'de gösterilen sentez şemaları	16
Şekil 2.18 Literatür [19]'da gösterilen sentez şemaları	17
Şekil 2.19 Literatür [20]'de gösterilen sentez şemaları	18
Şekil 2.20 Literatür [21]'de gösterilen sentez şeması	19
Şekil 2.21 Literatür [22]'de gösterilen sentez şemaları	20
Şekil 2.22 Literatür [23]–[28]'de gösterilen sentez şemaları.....	20
Şekil 2.23 Literatür [29]'da gösterilen sentez şemaları	21
Şekil 2.24 Literatür [30]'da gösterilen sentez şeması	22
Şekil 2.25 Literatür [31]'de gösterilen sentez şemaları	22
Şekil 2.26 Literatür [32]'de gösterilen sentez şemaları	23

Şekil 2.27 Literatür [33]'de gösterilen sentez şeması	23
Şekil 2.28 Literatür [34]'de gösterilen sentez şeması	24
Şekil 2.29 Literatür [35]'de gösterilen sentez şeması	24
Şekil 2.30 Literatür [16]'da gösterilen sentez şeması	25
Şekil 2.31 Literatür [36]'da gösterilen sentez şeması	25
Şekil 2.32 Literatür [37]'de gösterilen sentez şeması	26
Şekil 2.33 Literatür [38]'de gösterilen sentez şeması	26
Şekil 2.34 Literatür [39]'da gösterilen sentez şeması	27
Şekil 2.35 Literatür [40]'da gösterilen sentez şeması	28
Şekil 2.36 Literatür [41]'de gösterilen sentez şeması	28
Şekil 2.37 Literatür [42]'de gösterilen sentez şeması	29
Şekil 2.38 Literatür [43]'de gösterilen sentez şeması	29
Şekil 2.39 Literatür [44]'de gösterilen sentez şeması	30
Şekil 2.40 Literatür [45], [46]'da gösterilen sentez şeması	30
Şekil 2.41 Literatür [47]'da gösterilen sentez şeması	31
Şekil 2.42 Literatür [48]'de gösterilen sentez şeması	31
Şekil 2.43 Literatür [49]'da gösterilen sentez şeması	32
Şekil 2.44 Literatür [50]'de gösterilen sentez şeması	32
Şekil 2.45 Literatür [51]'de gösterilen sentez şeması	33
Şekil 2.46 Literatür [52]'de gösterilen sentez şeması	33
Şekil 2.47 Literatür [53]'de gösterilen sentez şeması	34
Şekil 2.48 Benzofuran türevlerinin biyolojik aktivite spektrumu.....	35
Şekil 3.1 1-(1-Benzofuran-2-il)-2,2-dimetilpropan-1-on bileşiğinin kimyasal yapısı	39
Şekil 3.2 (1) nolu bileşiğin sentez şeması	40
Şekil 3.3 Metot-B için kullanılan reaksiyon düzeneği	41
Şekil 3.4 (2) nolu bileşiğin sentez şeması	43
Şekil 3.5 (3) nolu bileşiğin sentez şeması	44
Şekil 3.6 (4) nolu bileşiğin sentez şeması	44
Şekil 3.7 (5) nolu bileşiğin sentez şeması	45
Şekil 3.8 (6) nolu bileşiğin sentez şeması	46
Şekil 3.9 (7) nolu bileşiğin sentez şeması	46

Şekil 3.10 (8) nolu bileşiğin sentez şeması	47
Şekil 3.11 (9) nolu bileşiğin sentez şeması	48
Şekil 3.12 (10) nolu bileşiğin sentez şeması	49
Şekil 3.13 (11) nolu bileşiğin sentez şeması	49
Şekil 3.14 (12) nolu bileşiğin sentez şeması	50
Şekil 3.15 (13) nolu bileşiğin sentez şeması	51
Şekil 3.16 (14) nolu bileşiğin sentez şeması	51
Şekil 3.17 (15) nolu bileşiğin sentez şeması	52
Şekil 3.18 (16) nolu bileşiğin sentez şeması	53
Şekil 3.19 (17) nolu bileşiğin sentez şeması	53
Şekil 3.20 (18) nolu bileşiğin sentez şeması	54
Şekil 3.21 (19) nolu bileşiğin sentez şeması	55
Şekil 3.22 (20) nolu bileşiğin sentez şeması	55
Şekil 3.23 (21) nolu bileşiğin sentez şeması	56
Şekil 5.1 (1) nolu bileşimin ^1H -NMR verileri	78
Şekil 5.2 (1) nolu bileşiğin ^{13}C -NMR verileri	79
Şekil 5.3 (2) nolu bileşiğin ^1H -NMR verileri	80
Şekil 5.4 (2) nolu bileşiğin ^{13}C -NMR verileri	81
Şekil 5.5 (3) nolu bileşiğin ^1H -NMR verileri	82
Şekil 5.6 (3) nolu bileşimin ^{13}C -NMR verileri	83
Şekil 5.7 (4) nolu bileşiğin ^1H -NMR verileri	84
Şekil 5.8 (4) nolu bileşimin ^{13}C -NMR verileri	85
Şekil 5.9 (5) nolu bileşiğin ^1H -NMR verileri	86
Şekil 5.10 (5) nolu bileşimin ^{13}C -NMR verileri	87
Şekil 5.11 (6) nolu bileşiğin ^1H -NMR verileri	88
Şekil 5.12 (6) nolu bileşimin ^{13}C -NMR verileri	89
Şekil 5.13 (7) nolu bileşiğin ^1H -NMR verileri	90
Şekil 5.14 (7) nolu bileşimin ^{13}C -NMR verileri	91
Şekil 5.15 (8) nolu bileşiğin ^1H -NMR verileri	92
Şekil 5.16 (8) nolu bileşimin ^{13}C -NMR verileri	93
Şekil 5.17 (9) nolu bileşiğin ^1H -NMR verileri	94

Şekil 5.18 (9) nolu bileşiğin ^{13}C -NMR verileri.....	95
Şekil 5.19 (10) nolu bileşiğin ^1H -NMR verileri.....	96
Şekil 5.20 (10) nolu bileşiğin ^{13}C -NMR verileri.....	97
Şekil 5.21 (11) nolu bileşiğin ^1H -NMR verileri.....	98
Şekil 5.22 (11) nolu bileşiğin ^{13}C -NMR verileri.....	99
Şekil 5.23 (12) nolu bileşiğin ^1H -NMR verileri.....	100
Şekil 5.24 (12) nolu bileşiğin ^{13}C -NMR verileri.....	101
Şekil 5.25 (13) nolu bileşiğin ^1H -NMR verileri.....	102
Şekil 5.26 (13) nolu bileşiğin ^{13}C -NMR verileri.....	103
Şekil 5.27 (14) nolu bileşiğin ^1H -NMR verileri.....	104
Şekil 5.28 (14) nolu bileşiğin ^{13}C -NMR verileri.....	105
Şekil 5.29 (15) nolu bileşiğin ^1H -NMR verileri.....	106
Şekil 5.30 (15) nolu bileşiğin ^{13}C -NMR verileri.....	107
Şekil 5.31 (16) nolu bileşiğin ^1H -NMR verileri.....	108
Şekil 5.32 (16) nolu bileşiğin ^{13}C -NMR verileri.....	109
Şekil 5.33 (17) nolu bileşiğin ^1H -NMR verileri.....	110
Şekil 5.34 (17) nolu bileşiğin ^{13}C -NMR verileri.....	111
Şekil 5.35 (18) nolu bileşiğin ^1H -NMR verileri.....	112
Şekil 5.36 (18) nolu bileşiğin ^{13}C -NMR verileri.....	113
Şekil 5.37 (19) nolu bileşiğin ^1H -NMR verileri.....	114
Şekil 5.38 (21) nolu bileşiğin ^1H -NMR verileri.....	115
Şekil 5.39 (21) nolu bileşiğin ^{13}C -NMR verileri.....	116
Şekil 6.1 (1) nolu bileşiğe ait IR spektrumu	126
Şekil 6.2 (1) nolu bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu.....	126
Şekil 6.3 (1) nolu bileşiğe ait ^{13}C -NMR spektrumu.....	127
Şekil 6.4 (1) nolu bileşiğe ait LC-MS spektrumu	127
Şekil 6.5 (2) nolu bileşiğe ait IR spektrumu	128
Şekil 6.6 (2) nolu bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu.....	128
Şekil 6.7 (2) nolu bileşiğe ait ^{13}C -NMR spektrumu.....	129
Şekil 6.8 (3) nolu bileşiğe ait IR spektrumu	129
Şekil 6.9 (3) nolu bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu.....	130

Şekil 6.10 (3) nolu bileşiğe ait ^{13}C -NMR spektrumu.....	130
Şekil 6.11 (4) nolu bileşiğe ait IR spektrumu	131
Şekil 6.12 (4) nolu bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu.....	131
Şekil 6.13 (4) nolu bileşiğe ait ^{13}C -NMR spektrumu.....	132
Şekil 6.14 (5) nolu bileşiğe ait IR spektrumu	132
Şekil 6.15 (5) nolu bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu.....	133
Şekil 6.16 (5) nolu bileşiğe ait ^{13}C -NMR spektrumu.....	133
Şekil 6.17 (6) nolu bileşiğe ait IR spektrumu	134
Şekil 6.18 (6) nolu bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu.....	134
Şekil 6.19 (6) nolu bileşiğe ait ^{13}C -NMR spektrumu.....	135
Şekil 6.20 (7) nolu bileşiğe ait IR spektrumu	135
Şekil 6.21 (7) nolu bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu.....	136
Şekil 6.22 (7) nolu bileşiğe ait ^{13}C -NMR spektrumu.....	136
Şekil 6.23 (8) nolu bileşiğe ait IR spektrumu	137
Şekil 6.24 (8) nolu bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu.....	137
Şekil 6.25 (8) nolu bileşiğe ait ^{13}C -NMR spektrumu.....	138
Şekil 6.26 (9) nolu bileşiğe ait IR spektrumu	138
Şekil 6.27 (9) nolu bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu.....	139
Şekil 6.28 (9) nolu bileşiğe ait ^{13}C -NMR spektrumu.....	139
Şekil 6.29 (9) nolu bileşiğe ait LC-MS spektrumu	140
Şekil 6.30 (10) nolu bileşiğe ait IR spektrumu	140
Şekil 6.31 (10) nolu bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu.....	141
Şekil 6.32 (10) nolu bileşiğe ait ^{13}C -NMR spektrumu.....	141
Şekil 6.33 (10) nolu bileşiğe ait LC-MS spektrumu	142
Şekil 6.34 (11) nolu bileşiğe ait IR spektrumu	142
Şekil 6.35 (11) nolu bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu.....	143
Şekil 6.36 (11) nolu bileşiğe ait ^{13}C -NMR spektrumu.....	143
Şekil 6.37 (11) nolu bileşiğe ait LC-MS spektrumu	144
Şekil 6.38 (12) nolu bileşiğe ait IR spektrumu	144
Şekil 6.39 (12) nolu bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu.....	145
Şekil 6.40 (12) nolu bileşiğe ait ^{13}C -NMR spektrumu.....	145

Şekil 6.41 (13) nolu bileşiğe ait IR spektrumu	146
Şekil 6.42 (13) nolu bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu.....	146
Şekil 6.43 (13) nolu bileşiğe ait ^{13}C -NMR spektrumu.....	147
Şekil 6.44 (14) nolu bileşiğe ait IR spektrumu	147
Şekil 6.45 (14) nolu bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu.....	148
Şekil 6.46 (14) nolu bileşiğe ait ^{13}C -NMR spektrumu.....	148
Şekil 6.47 (15) nolu bileşiğe ait IR spektrumu	149
Şekil 6.48 (15) nolu bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu.....	149
Şekil 6.49 (15) nolu bileşiğe ait ^{13}C -NMR spektrumu.....	150
Şekil 6.50 (16) nolu bileşiğe ait IR spektrumu	150
Şekil 6.51 (16) nolu bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu.....	151
Şekil 6.52 (16) nolu bileşiğe ait ^{13}C -NMR spektrumu.....	151
Şekil 6.53 (16) nolu bileşiğe ait LC-MS spektrumu	152
Şekil 6.54 (17) nolu bileşiğe ait IR spektrumu	152
Şekil 6.55 (17) nolu bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu.....	153
Şekil 6.56 (17) nolu bileşiğe ait ^{13}C -NMR spektrumu.....	153
Şekil 6.57 (18) nolu bileşiğe ait IR spektrumu	154
Şekil 6.58 (18) nolu bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu.....	154
Şekil 6.59 (18) nolu bileşiğe ait ^{13}C -NMR spektrumu.....	155
Şekil 6.60 (18) nolu bileşiğe ait LC-MS spektrumu	155
Şekil 6.61 (19) nolu bileşiğe ait IR spektrumu	156
Şekil 6.62 (19) nolu bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu.....	156
Şekil 6.63 (21) nolu bileşiğe ait IR spektrumu	157
Şekil 6.64 (21) nolu bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu.....	157
Şekil 6.65 (21) nolu bileşiğe ait ^{13}C -NMR spektrumu.....	158
Şekil 6.66 (21) nolu bileşiğe ait LC-MS spektrumu	158

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

g	Gram
L	Litre
M	Molarite
mL	Mililitre (1.10^{-3} L)
mmol	Milimol (1.10^{-3} mol)
°C	Celcuis
h	Saat
OK	Oda Koşulları
ppm	milyonda bir kısım
δ	Kimyasal kayma
J	Etkileşim sabiti

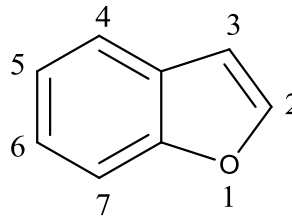
Kısaltmalar

CDCl ₃	Dötero kloroform
DMSO-d ₆	Dötero dimetilsülfoksit
FT-IR	Fourier transform infrared
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
LS/Q-TOF MS	Sıvı Kromatografisi/ Yüksek Çözünürlüklü Kütle Spektroskopisi
TMS	Tetrametilsilan
DBU	1,8-Diazabicyclo(5.4.0)undec-7-ene
NMP	N-Metil-2-Pirrolidon
TFA	Triflorasetikasit
MeOH	Metanol
DMF	Dimetilformamit
Ph	Fenil
[Bmim]BF ₄	1-Bütil-3-metilimidazolyumtetraflorborat
[Bmim]PF ₆	1-Bütil-3-metilimidazolyumhekzaflorfosfat
HRMS(ESI)	Yüksek Çözünürlüklü Kütle Spektrometresi
PTC	Faz Transfer Katalizörü
DMAP	4-dimetilaminopridin
n-Bü ₄ N ⁺ I	Tetrabutylamonyum iyodür
TBAB	Tetra-n-butylamonyumbromür

1. GİRİŞ

Organik Kimya 1850’li yıllara kadar canlı varlıklardan elde edilen bileşiklerin kimyası olarak tanımlanmış ve bu tanım 1900’lü yıllara kadar kullanılmıştır. Ancak, bu yıllarda kimyacılar birçok yeni organik bileşiğin laboratuvarında sentezini başarmıştır. Bilim dünyasında, bu bileşiklerin bir çoğunun yapısının canlı varlıklarla bir bağlantısı olduğu tespit edildikten sonra, yeni hibrit moleküllerin tasarımı, sentez yöntemlerinin geliştirilmesi, fiziksel ve biyolojik özelliklerinin araştırılmasına yönelik günümüze kadar yüzlerce bilimsel çalışma yapılmıştır.

Sentetik Organik Kimya’nın merkezinde büyük öneme sahip yüzlerce bileşik sınıfı vardır. Yapısında karbon ve hidrojen dışında oksijen, azot, kükürt gibi heteroatom bulunduran bu bileşikler, düz zincirli, dallanmış, halkalı ve aromatik yapıda olabilirler. Kimya ve yaşam bilimlerinin ayrılmaz bir parçası ve biyolojik açıdan da önemli bir yere sahip olan bileşik sınıflarından biri de benzofuran çekirdeğine sahip moleküllerdir. Benzofuran, iskelet yapısında hetero atom olarak oksijen bulunan, aromatik yapıda ve kumaron olarak bilinen furanın monobenzen türevi bir bileşiktir. Bu bileşiğin k.n. 170 °C’dir. Bu madde genelde kararsızdır ve kolay polimerleşir. Kumaronun elde edilen sentetik reçine, yağlı boya katkı maddesi olarak kullanılabilir. Benzofuranın molekül yapısı, halkanın numaraları ve formülü Şekil 1.1’ de gösterilmiştir.

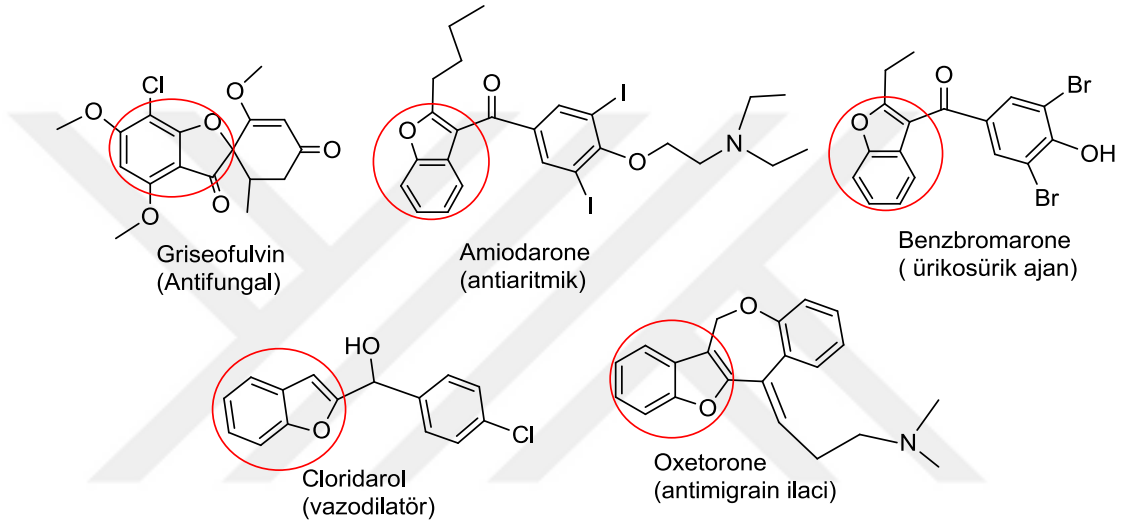


Benzofuran (kumaron veya 2,3-benzofuran)

Şekil 1.1 Benzofuranın molekül yapısı, halkanın numaraları ve formülü

Süstitüe benzofuranların sentezi veya doğal olarak eldesi birçok açıdan üzerinde çalışılması gereken konuların başında gelmektedir.

Benzofuranlar çoklu uygulamaları ile bisiklik halka sistemleri olup aynı zamanda karmaşık yapılara sahip bir çok ilgili bileşiğin çekirdeğini oluştururlar. Benzofuran çekirdeğine (halkasına) sahip Griseofulvin'in antifungal, Amiodarone'nin antiaritmik, Benzbromarone'in uricosuric, Cloridarol'nin vazodilatördür, Oxetorone'nin antimigrain ilacı, gibi bileşikler Şekil 1.2'de gösterilmiştir.

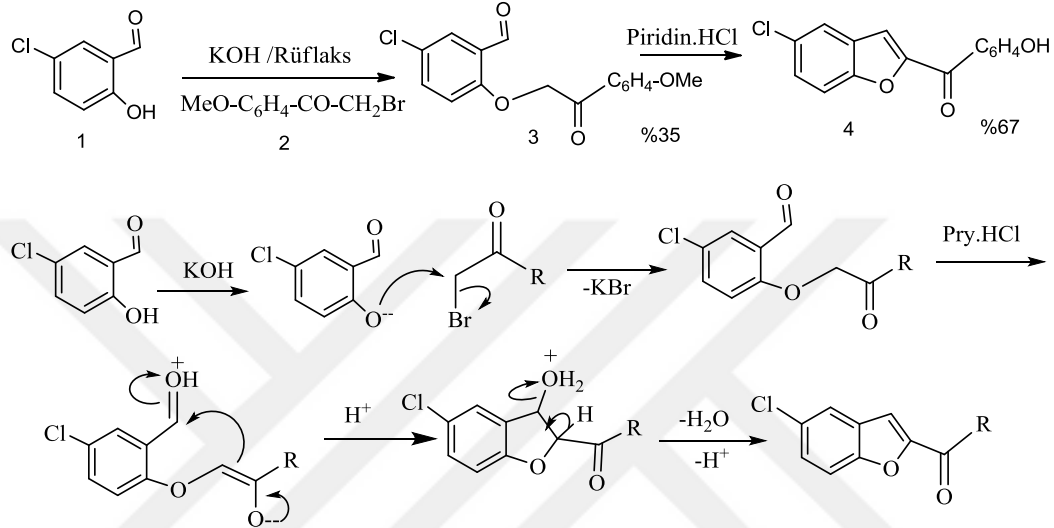


Şekil 1.2 Benzofuran çekirdeğine (halkasına) sahip bazı örnek ilaç bileşikleri

Sentezlerin çözücü ortamında gerçekleştirilmesinin maliyet, zaman ve çevre açısından büyük dezavantajları vardır. Günümüzde, maliyetin düşük, verim yüzdesinin büyük, çevreyi kirletme riskinin az ve kısa sürede gerçekleştirilen organik sentezler oldukça önem arz etmektedir. Organik sentezler genel anlamda yöntem ya da metod geliştirme ve geliştirilen bu yöntemlerle biyolojik aktiviteye sahip yeni türevlerin sentezine yönelik çalışmalardır. Yöntem geliştirmeye yönelik yapılan çalışmalar özel isimli reaksiyonlar olarak bu süreçte yerini alır. Bu özel isimli reaksiyonlardan biride Rap-Stoermer reaksiyonudur.

2012 yılında Hassner, A ve ark. yayınlamış olduğu "Özel İsimli Reaksiyonlar Temelinde Organik Reaksiyonlar" kitabında şu kaynaklar refere ederek [1] Rap-Stoermer Reaksiyonunu aşağıdaki gibi tanımlamışlardır.

Salisilaldehit, α -haloketonlar ve baz olarak KOH'in reaktif olarak kullanıldığı etil alkol ortamında gerçekleştirilen tepkime ürününün, Piridin. HCl asit kullanılarak kaynama sıcaklığında gerçekleşen molekül içi aldol tipi reaksiyon ürünü sonucu benzofuranlar sentezlenir. Tepkime mekanizması aşağıda verilmiştir. [1].



Şekil 1.3 Literatür [1] de gösterilen sentez şemaları

Süstitüe-salisilaldehit/2-hidroksiaseto/naftofenonlar ile α -klor(Süstitüe aril/alkil) ketonların baz destekli, çözücü/çözücüsüz kullanarak uygun sıcaklıkta molekül içi aldol tipi reaksiyonu, süstitüe –nafto/benzofuran-2-il(alkil/aril) keton bileşiklerinin sentezi genel bir tanımı olarak Rap-Stoermer reaksiyonu olarak isimlendirililebilir. 2-Süstitüe benzofuranların bilinen sentez yöntemlerindendir. Yöntem veya metod geliştirmeye yönelik yapılan sentezler, hedeflenen molekülün yapısına göre belirlenir. Çalışmamızda, Rap-Stoermer reaksiyonu olarak bilinen 2-ariloil/alkioilsüstitüe benzofuranlar sentezi hem literatürde bilinen reaksiyon şartları kullanılarak hemde farklı olarak süstitüe salisilaldehit, α -klorketonlar ve tirietil amin reaktifleri çözücüsüz kapalı kap ve çözücüsüz şartlarda ısıtılarak gerçekleştirildi. Bu bağlamda kullanılan reaksiyon şartları Metot-A, B, C ve D olarak tanımlandı. Sentezlenen bileşiklerin verim yüzdesi ve zaman açısından avantaj ve dezavantajları anlamında optimize edilerek, Literatüre yeni maddelerin de kazandırılması hedeflendi.

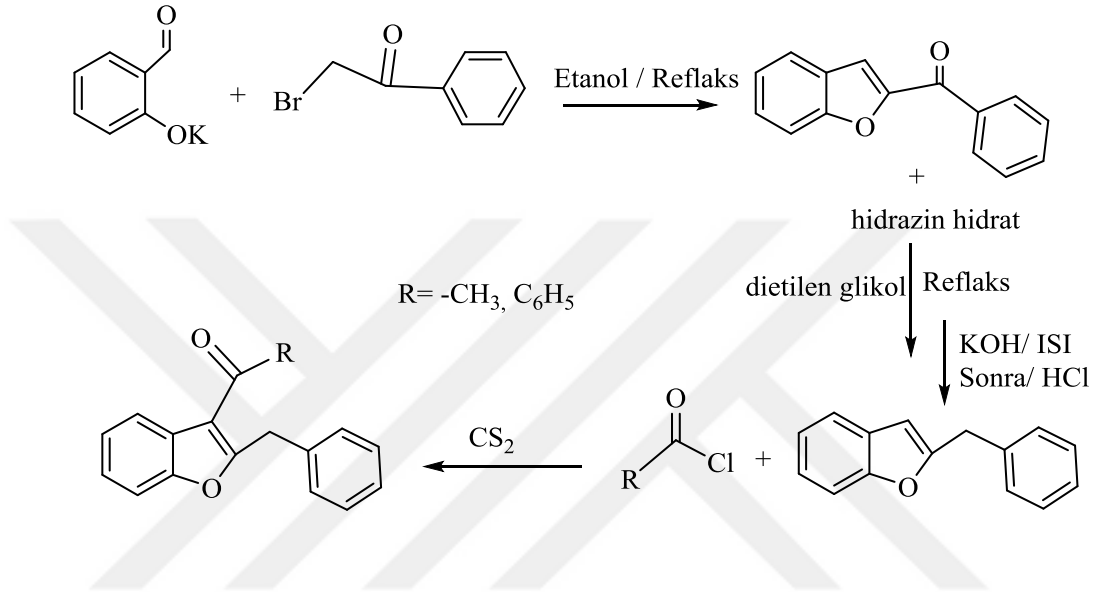
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

1800’lü yıllardan günümüze kadar 2-alkil/ariloilbenzofuranların sentezine yönelik Literatürde birçok çalışmaya rastlamak mümkündür. Bu çalışmalar, Rap-Stoermer reaksiyonunun uygulamaları, diğer sentez yöntemleri ve biyoaktif benzofuranlar şeklinde beş ana başlık halinde aşağıda özetlenmiştir.

2.1. Çözücü Ortamında gerçekleştirilen Rap-Stoermer Reaksiyonları

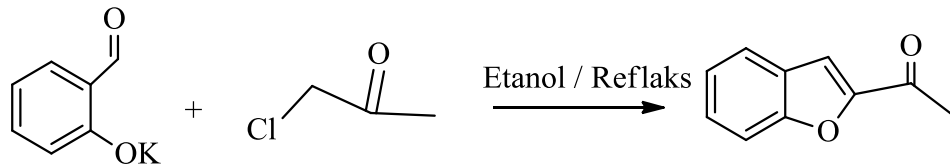
Benzofuranlarla ilgili yapılan literatür araştırmalarında, Rap-Stoermer reaksiyonu 1955 yılında Bisagni, M. ve ark. Yapmış olduğu çalışmanın özet kısmında yapısında oksijen heteroatom bulunduran 2-Benzoilbenzofuran’ın Rap (Gazzetta, 1895, 25, II. 285) tarafından salisilaldehitin sodyum tuzu ile ω -bromasetofenon’un reaksiyonundan elde edildiği diğer taraftan ise, kloroasetondan 2-asetilbenzofuranların benzer Stoermer sentezinde o-hidroksi-ketonlar kullanılmadığı belirtilmiştir. (Stoermer, Annalen, 1900, 312, 333 ; Stoermer and Schaeffer, Ber. 1903, 36, 2864). Ayrıca, yukarıda bahsedildiği gibi Hassner, A ve ark. 2012 yılında yayınlamış olduğu kitapta Rap-Stoermer reaksiyonunu tanımlamışlardır [1], [2].

1955 yılında Bisagni ve çalışma ark. Biyolojik öneme sahip 2-Benzoilbenzofuranların sentezini %58 verimle Rap' a göre sentezlemişlerdir. Bu bileşikler hidrazin/KOH ortamında indirgenerek 2-benzil/alkil benzofuranlar elde edilmiştir. 2-benzil/alkil benzofuranlar açillenerek 2-benzil/alkil-3-asetil/benzoil gibi türevleri sentezlenmiştir. Çalışmanın özeti aşağıda verilmiştir. [2]



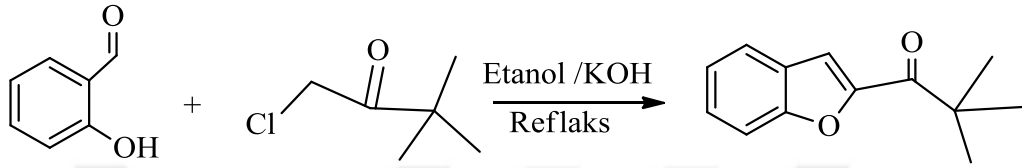
Şekil 2.1 Literatür [2] de gösterilen sentez şemaları

1951 yılında Martynoff, M. Yapmış olduğu çalışmada benzofuran-2-il alkil ketonların sentezini ve bunların azotlu türevleri olan oksim, oksim ester ve hidrazon türevlerini sentezlemiştir. 2-asetilbenzofuran'ı Stoermer ve ark. kullandığı metotla %75 verimle sentezlemişlerdir. Reaksiyon etanol ortamında monoklor aseton ve salisilaldehitin potasyum tuzu kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 2.2 Stoermer ve ark tarafından gösterilen sentez şemaları

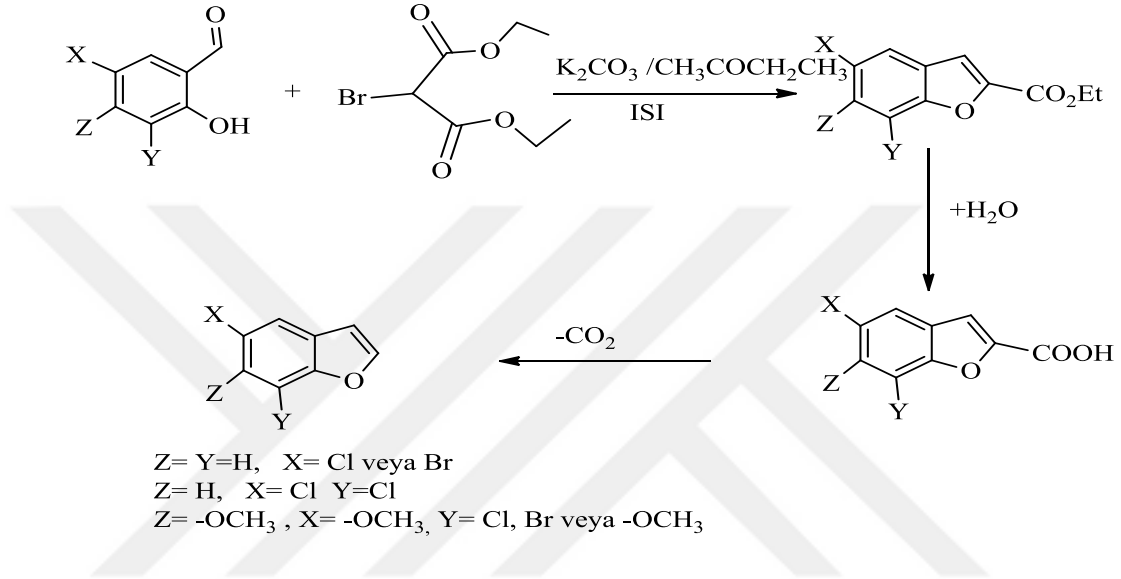
Çalışmanın devamında renksiz yağ şeklinde ve KN: 149 °C olan 2-benzofuril ter-bütıl keton'u ve azotlu türevlerini de sentezlemiştir. Kullanılan reaktifler ve reaksiyon Şekil 2.3'de verilmiştir [3].



Şekil 2.3 Literatür [3]'de gösterilen sentez şemaları

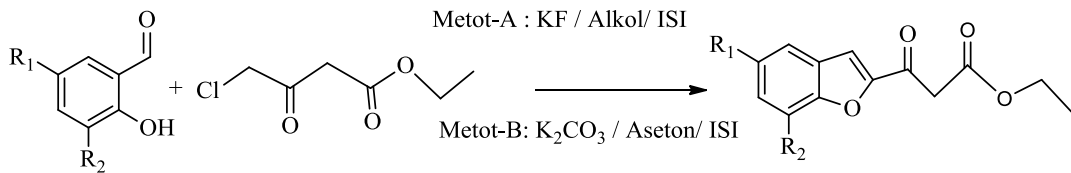
1955 yılında Bisagni ve çalışma ark. Stoermer ve Schaeffer yöntemini kullanarak, α -haloketonlar ve salisilaldehitten, 2-alkilbenzofuran sentezini daha ayrıntılı bir şekilde incelenmiş ve kaydedilen düşük verimlerin nedenini reaksiyon ortamında kalgon oluşumuna bağlı olduğu belirlemişlerdir. 5-Cl ve 3-metosi salisilaldehitler kullanıldığında da benzer yan ürünlerin olduğu ifade edilmiştir. Ayrıca, benzofuran halkasının formülasyonu, açılması ve karbonil grubunun indirgenmesi gibi bir seri çalışmada yapılmıştır [4].

1967 yılda Kurdukar ve çalışma ark. Sübstütü-salisilaldehit ile brom etil malonat'ı potasyum karbonatın etil metil keton çözücü ortamında kaynatarak elde ettikleri ürünlerin dekarboksilasyonu sonucu sübstütü kumaronları sentezlemişlerdir. Çalışmanın özeti Şekil 2.4' de verilmiştir [5].



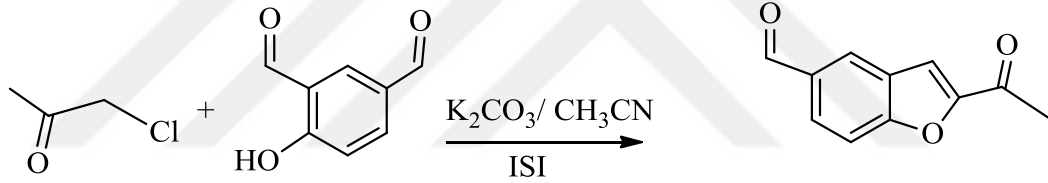
Şekil 2.4 Literatür [5]'de gösterilen sentez şemaları

1984 yılında Lemonte ve çalışma ark. Sübstütü-salisilaldehitler ile klorasetoasetatı farklı çözücü ve baz şartlarında reaksiyona sokarak etil-(2-benzofuril)asetatları sentezlemişlerdir. Reaksiyon şeması özetle Şekil 2.5'de verilmiştir [6].



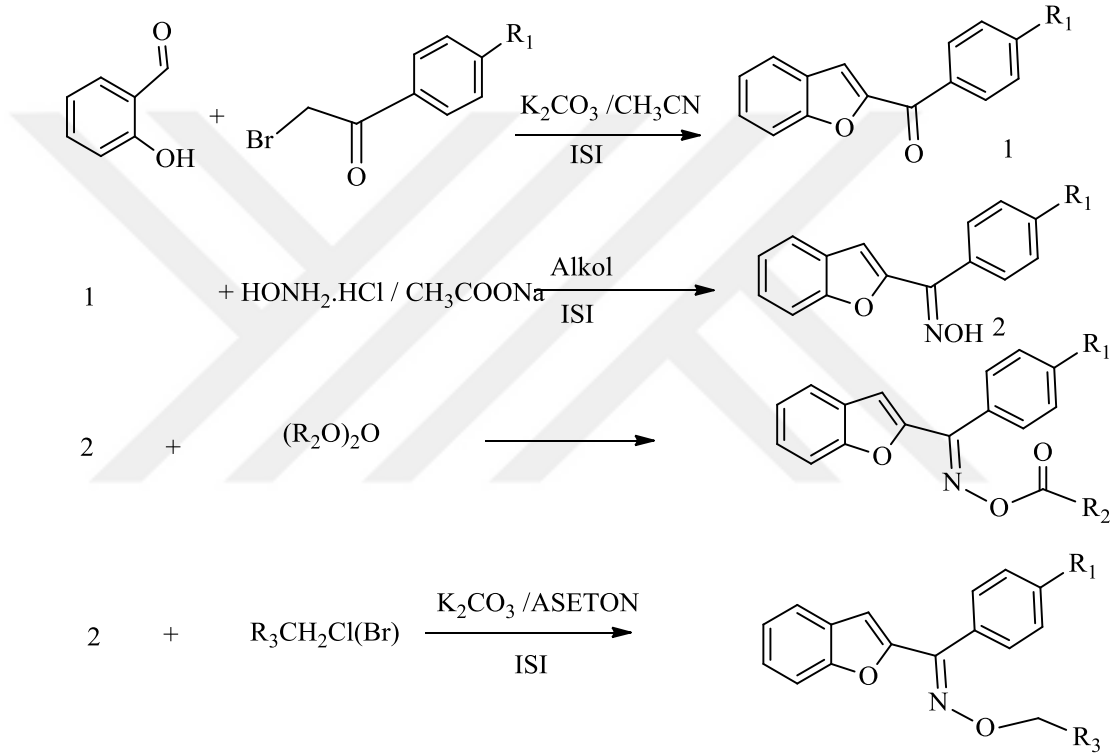
Şekil 2.5 Literatür [6]'da gösterilen sentez şeması

1996 Yılında Stille ve çalışma arkadaşları İnsülin Duyarlılığı Artırıcı Bileşik İçeren 5-formül sübstitüe-Benzofuran ve türevlerini sentezlemişlerdir. Salisilaldehit ve α -haloarilketonlardan benzofuran sentezinde baz olarak potasyum karbonat ve çözücü olarak asetonitril kullanmışlardır. Genel olarak, bu tip reaksiyonların ya K_2CO_3 /Aseton ya da K_2CO_3 /dimetilformamit veya faz transfer koşulları altında yapıldığı belirtilmiştir. Ancak, MeCN'nin benzofuran oluşumu için çözücü olarak kullanılması durumunda, daha temiz bir reaksiyon profili, daha kolay ürün izolasyonu, daha yüksek verimler ve daha düşük artık çözücü gibi avantajları olduğu belirtilmiştir. Ayrıca, K_2CO_3/CH_3CN kullanılması durumunda ortama KI ilave edilmesinin hem reaksiyon hızını hemde verimi arttırdığı vurgulanmıştır. Çalışma içeriği Şekil 2.6'da özetlenmiştir [7].



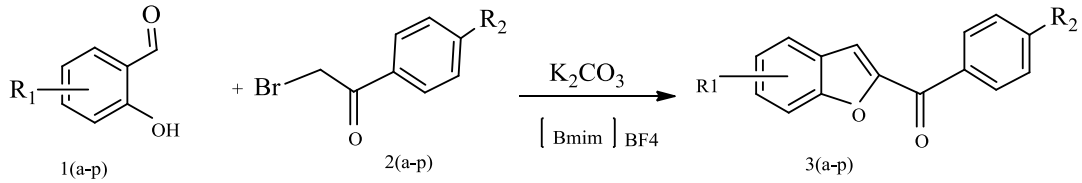
Şekil 2.6 Literatür [7]'de gösterilen sentez şeması

2002 Yılında Demirayak ve çalışma ark. Bazı Aril benzofuran-2'il ketonların sentezini ve bu ketonların oksim, oksim eter ve oksim ester gibi türevlerini sentezleyerek antifungal aktivitelerini araştırmışlardır. Reaksiyonların ilk basamağında çözücü olarak asetonitril ve baz olarak potasyum karbonat kullanmışlardır [8]. Çalışma içeriği Şekil 2.7’de verilmiştir.



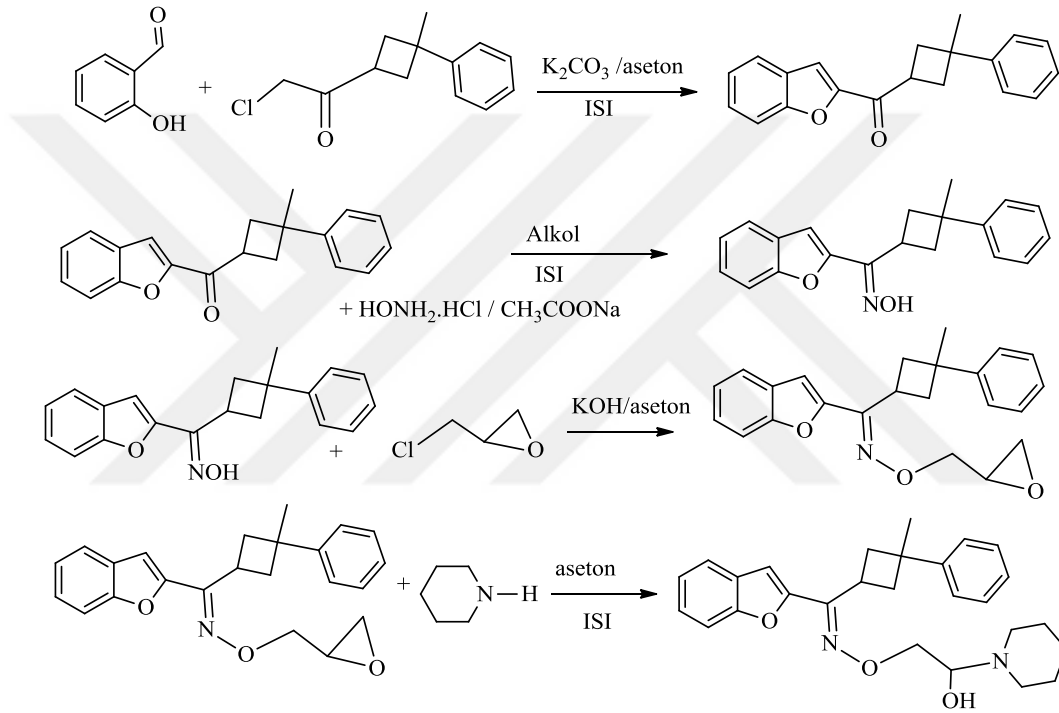
Şekil 2.7 Literatür [8]’de gösterilen sentez şemaları

2003 yılında Bhargava ve arkadaşları tarafından yapılan başka bir çalışmada, Yeşil (sürdürülebilir) kimyanın ortaya çıkmakta olan alanı, yeni kimyasal süreçler tasarlarlarken performans kriteri olarak minimum tehlikeyi öngörmektir. Atıkların üretildikten sonra temizlenmesini içeren iyileştirme yaklaşımından ziyade asıl amaç ilk etapta atık üretiminden kaçınmaktır. Bu hedefe ulaşmak için en önemli nedenlerden birtanesi geleneksel organik çözücülere olan ihtiyacın kaynağını ortadan kaldırmak, istenen kimyasal dönüşümleri gerçekleştirmek için verimli, sürdürülebilir ve çevre dostu alternatif reaksiyon ortamlarını araştırmaktır. Sürdürülebilir kimya için çözücü olarak iyonik sıvıların kullanılması gibi bir beklenti oluşmuştur. Artık bir çok reaksiyonda çözücü olarak iyonik sıvılar kullanılmaktadır. İyonik sıvılar erime noktası 100 °C (ILs) den az olan erimiş elektrolit bir organik bileşik sınıfıdır. İyonik sıvı olarak (Bmim)BF₄ ü kullanarak, Rap-Stoermer reaksiyonu ile salisilaldehit ve α-bromoketonlar dan kısa zamanda ve mükemmel yakın bir verim ile benzofuranları elde etmişlerdir. İlgili reaksiyon Şekil 2.8’de verilmiştir [9].



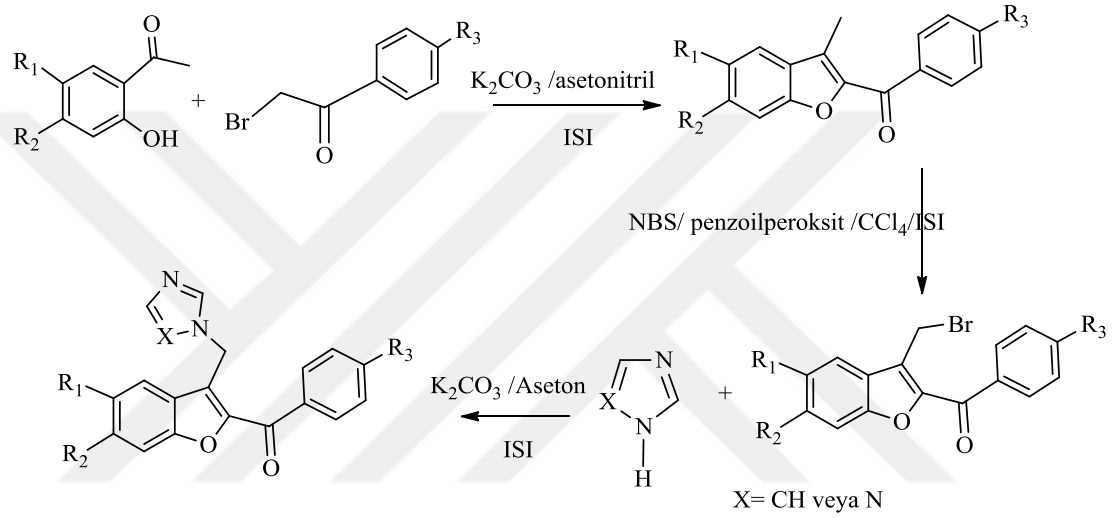
Şekil 2.8 Literatür [9]’da gösterilen sentez şeması

2005 Yılında Koca ve çalışma ark. (Benzofuran-2-il)(3-fenil-3-metilsiklobütıl)metanon bileşiğinin sentezini baz olarak potasyumkarbonat ve çözücü olarak aseton şartlarında kaynatarak gerçekleştirmişlerdir. Keton bileşiğininin, bir seri oksim, oksimeter ve oksimester türevleri sentezlenerek antimikrobial aktiviteleri araştırılmıştır [10]. Çalışma içeriği Şekil 2.9’da özetlenmiştir.



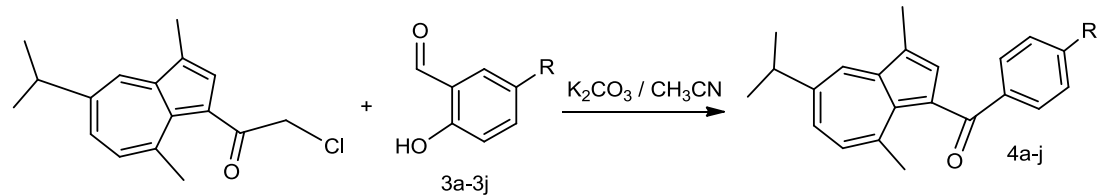
Şekil 2.9 Literatür [10]’da gösterilen sentez şemaları

2006 Yılında Karaburun ve çalışma arkadaşları başlangıç maddesi olarak 2-hidroksiasetofenon, α -haloarilketon ve potasyum karbonat kullanarak asetonitril ortamında kaynatarak bir seri bazı 3-metilbenzofuran-2-il aril ketonları sentezlemişlerdir. Bu bileşiklerin imidazolil, oksim gibi türevlerini sentezleyerek antifungal aktivitelerini araştırmışlardır [11]. Çalışmanın özeti Şekil 2.10'da verilmiştir.



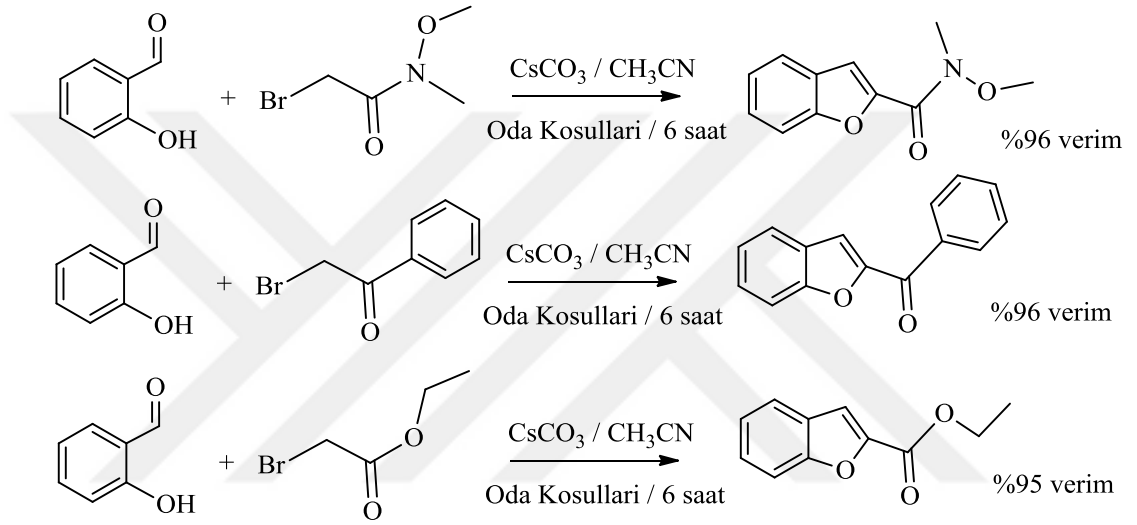
Şekil 2.10 Literatür [11]'de gösterilen sentez şemaları

2008 yılında Wang ve çalışma ark. 1-(2-benzofuril)azulen türevlerini sentezlemişlerdir. Reaksiyonda baz olarak potasyum karbonat ve çözücü olarak asetonitril kullanmışlardır. Reaksiyon şeması Şekil 2.11'de verilmiştir [12].



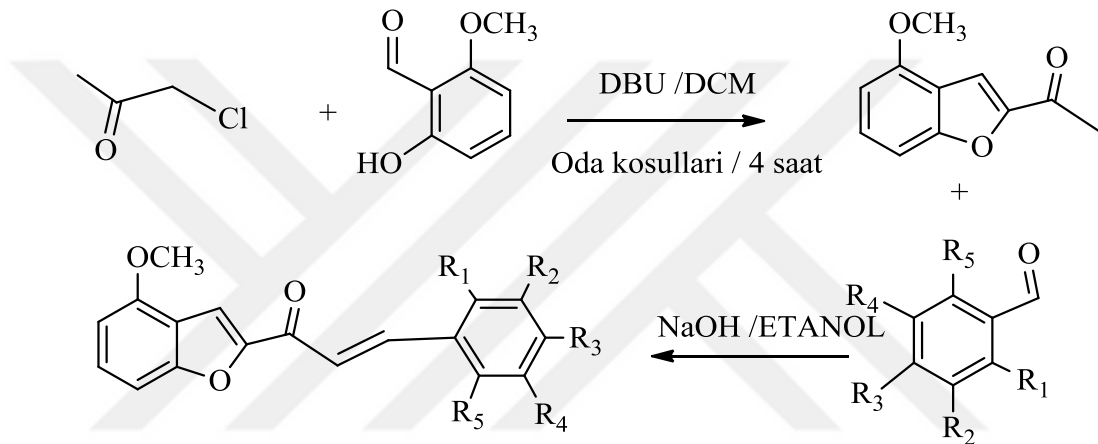
Şekil 2.11 Literatür [12]'de gösterilen sentez şeması

2010 yılında Kumaraswamy ve çalışma arkadaşları, sübstitüe- salilaldehit ve α -haloaril, heteroaril ketonlar kullanılarak, Rap-Stoermer reaksiyonu / katalitik asimetrik transfer hidrojenasyon (ATH) yoluyla işlevsel olarak çeşitli benzofuran iskelet yapısına sahip (benzofuran-il) -aril ve heteroaril karbinol bileşiklerini sentezlemişlerdir. Çalışmanın ilgili bazı formüller Şekil 2.12’de verilmiştir [13].



Şekil 2.12 Literatür [13]’de gösterilen sentez şemaları

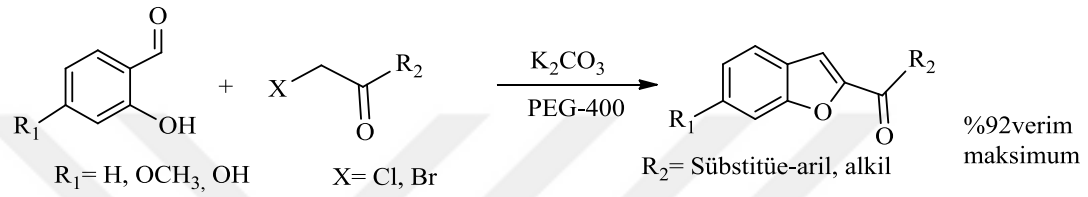
2013 Yılında Naik ve çalışma ark. 4-metoksi-2-asetil benzofuran'ı, 4-metoksisalisilaldehit, monokloraseton, DBU(1,8-diaza bicycle[5.4.0]undec-7-ene) ve çözücü diklormetan kullanarak oda şartlarında reaksiyonundan %80 verimle elde etmişlerdir. Bu bileşikler süstitüe-benzaldehit ile birseri kalgon türevlerini hazırlayarak, antioksidant kapasitelerine yeni bir bakış açısı getirmişlerdir. Çalışma özeti Şekil 2.13'de [14].



Şekil 2.13 Literatür [14]'de gösterilen sentez şemaları

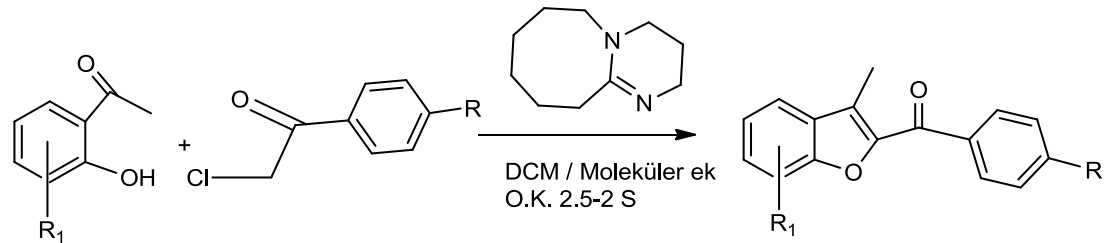
Aynı yılda Zhao ve arkadaşları, 2-Aroylbenzofuran Sentezi için Etkin ve Geri Dönüştürülebilir Bir Reaksiyon Ortamı Olarak Polietilen Glikol (PEG-400)'ü çözücü ve baz olarak da potasyum karbonat kullanmışlardır. Başlangıçta, 2-hidroksibenzaldehit'in 2-bromo-1- (4-klorofenil) etanon ile Rap-Stoermer reaksiyonu, yöntemin uygulanabilirliğini değerlendirmek için model reaksiyon olarak kullanılmıştır.

Reaksiyon, oda sıcaklığında K_2CO_3 varlığında PEG-400'de yapıldığında, verim % 36 hesaplanmıştır. Ancak oda koşullarında reaktiflerin yapışkan bir hal aldığı ve iyi çözünmediği gözleminde yola çıkılarak reaksiyon $100\text{ }^\circ\text{C}$ ' de yapılmış ve verim %92 olarak kaydedilmiştir. Ayrıca çalışmada baz, sıcaklık ve çözücü şartlarında bir seri reaksiyon yapılarak verimleri hesaplanmıştır. Reaksiyon şeması Şekil 2.14'de [15].



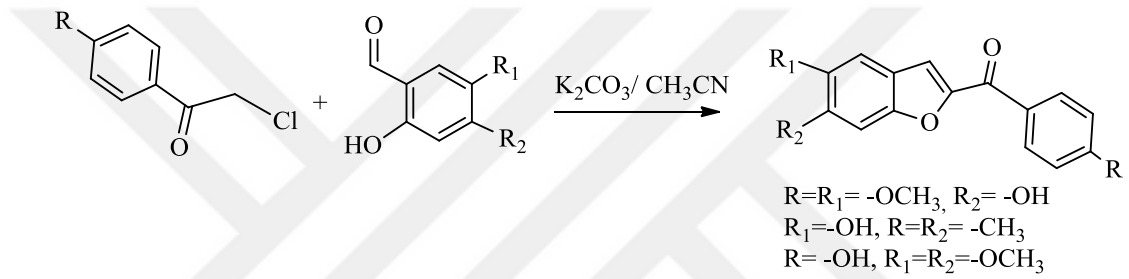
Şekil 2.14 Literatür [15]'de gösterilen sentez şemaları

2014 yılında Rangaswam ve arkadaşları tarafından, DBU varlığında 2-hidroksi asetofenonlardan ve fenasil klorürlerden benzofuran çekirdeğine sahip bileşiklerin, uygun, etkili ve tek basmakta yüksek verimle gerçekleşen bir çalışma tanımlamışlardır. DBU'nun nükleofil olma özelliğinin yanı sıra bir baz olarak davrandığı ve sentezlenen bileşiklerin antioksidant özelliklerini araştırmışlardır. Çalışma özet reaksiyonları Şekil 2.15' de verilmiştir [16].



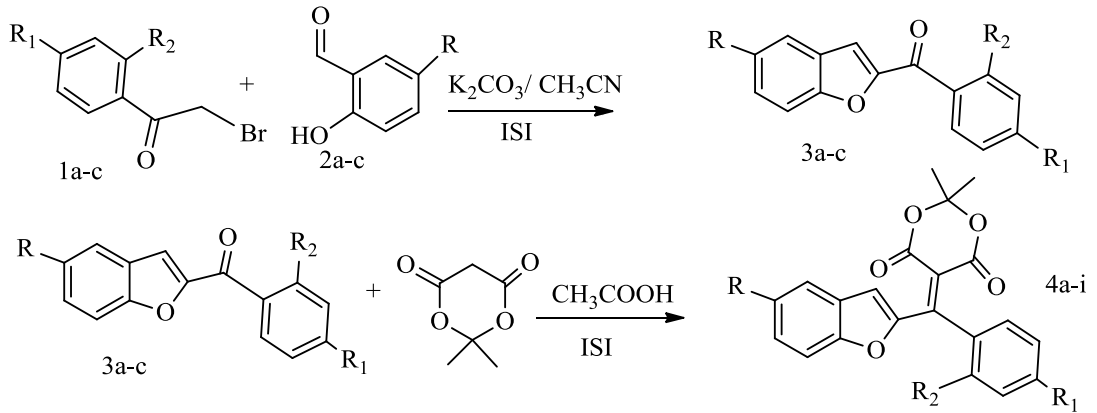
Şekil 2.15 Literatür [16]'da gösterilen sentez şeması

2016 yılında Young ve çalışma ark. 2-aroilbenzofuranlar ve bunların türevlerini sentezlemişlerdir. 2-aroilbenzofuranlar, süstitüe- salisilaldehitler ile fenasil bromürler arasındaki Rap-Stoermer reaksiyonu ile mükemmel verimle elde edilmiştir. Baz olarak potasyum karbonat ve çözücü olarak asetonitril kullanmışlardır. Sentezlenen bileşiklerin anti-enflamatuar etkileri lipopolisakkarit (LPS) ile indüklenen RAW-264,7 makrofajlarında değerlendirilerek, belirli konsantrasyonlar üzerinde etkilerini araştırmışlardır. Çalışmanın konuyla ilgili sentez içeriği Şekil 2.16'da özet şeklinde verilmiştir [17].



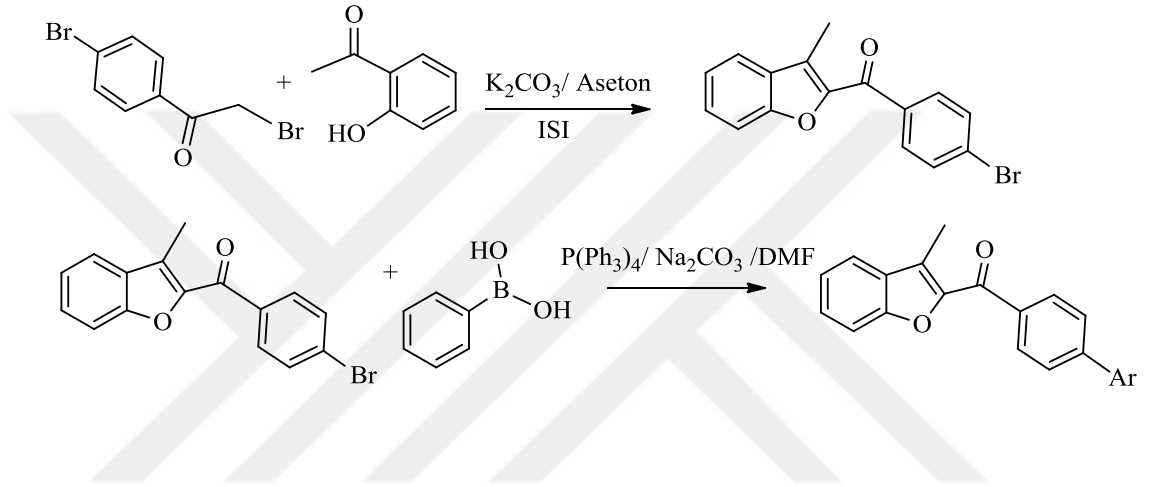
Şekil 2.16 Literatür [17]'de gösterilen sentez şeması

Aynı yılda Kenchappa ve çalışma arkadaşları Rap-Stoermer reaksiyonunun bir uygulaması olan yeni benzofuran türevlerinin sentez ve karakterizasyonu ile antimikrobial aktiviteleri üzerine bir çalışma yayınlamışlardır. Çalışma koşulları ve sentez basamakları Şekil 2.17'de verilmiştir [18].



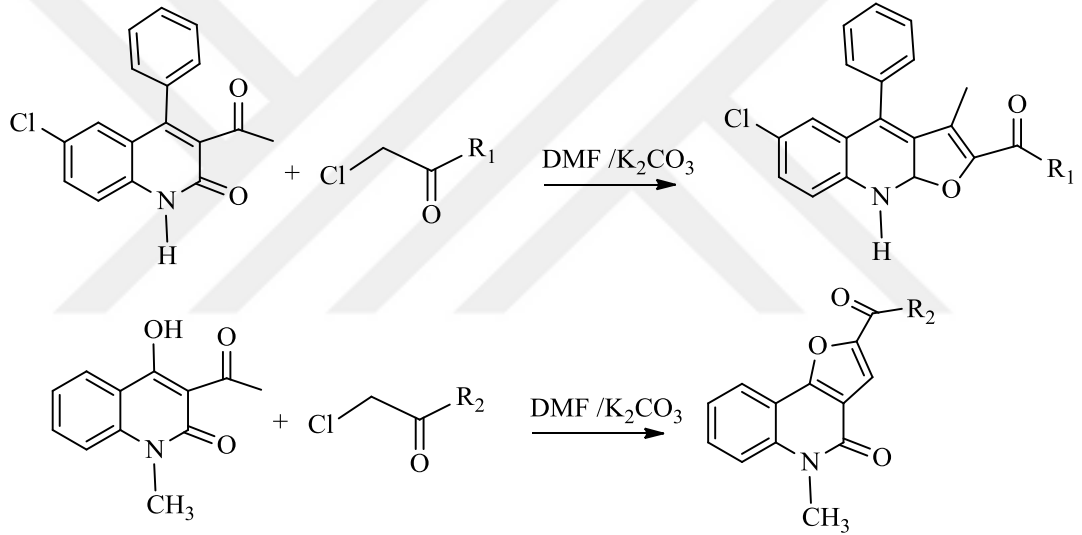
Şekil 2.17 Literatür [18]'de gösterilen sentez şemaları

Yine aynı yıllarda Reddy ve çalışma ark. 2-benzoil-3-metilbenzofuranları potasyum karbonat ve aseton ortamında kaynatark sentezlemiştir. Bu bileşikleri Suzuki-Cross-Coupling reaksiyonu ürünü türevlerini hazırlamıştır. Sentez reaksiyonları Şekil 2.18’de verilmiştir [19].



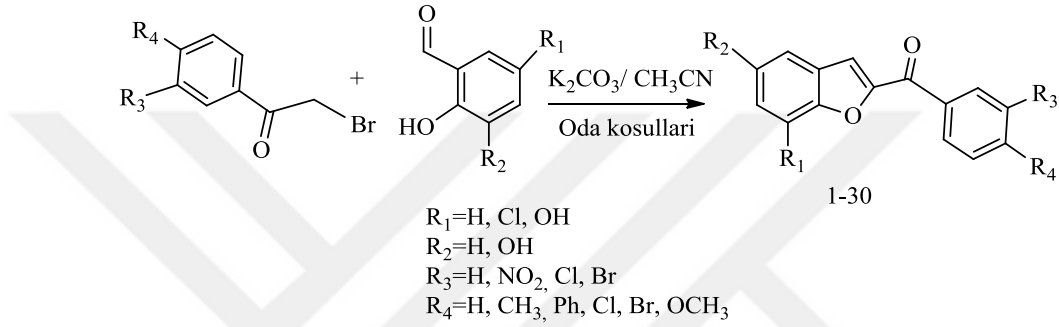
Şekil 2.18 Literatür [19]’da gösterilen sentez şemaları

Kumar ve arkadaşları Rap-Stoermer reaksiyonunun başka bir uygulaması olan çalışmada, 3-asetil-6-klor-4-fenil-1H-kinolin-2-on ve üç farklı α -halokarbonil bileşiklerinin reaksiyonundan, furo[2,3-b]kinolinleri ve furo[3,2-c]kinolinleri sentezlemişlerdir. Baz olarak, potasyum karbonat, çözücü olarak dimetilformamit kullanarak 160 °C de gerçekleştirilmiştir. Ayrıca mikrodalga destekli ortamda aynı reaksiyonları yaparak verim açısından değerlendirmişlerdir. Çalışmanın özeti Şekil 2.19’da verilmiştir [20].



Şekil 2.19 Literatür [20]’de gösterilen sentez şemaları

2020 Yılında Ali ve çalışma arkadaşları oda şartlarında asetonitril içinde potasyumkarbonat, süstitüe-salisialdehit ve süstitüe α -bromarilketonların reaksiyonundan birseri benzofuran-2il fenil keton çekirdeğine sahip bileşik sentezleyerek, bunların invitro, in sliko ve kinetik özelliklerini incelemiştir. Sentez şeması Şekil 2.20’de özetlenmiştir [21].

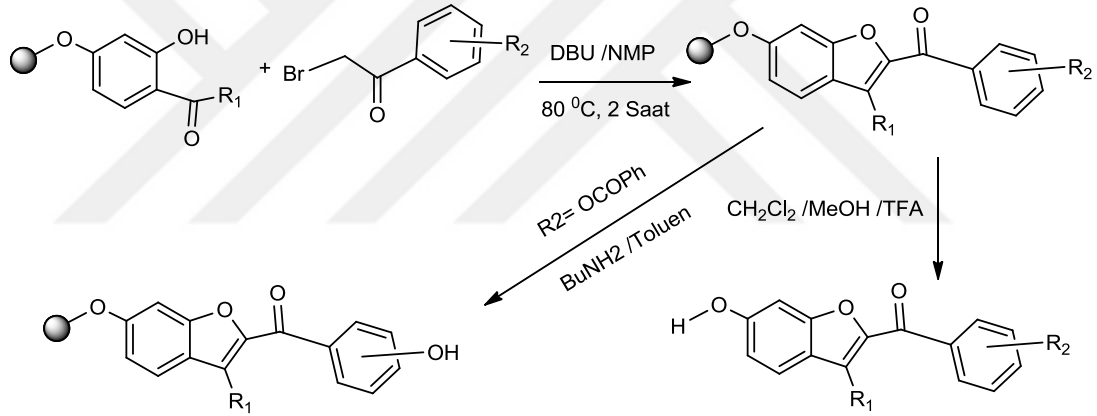


Şekil 2.20 Literatür [21]’de gösterilen sentez şeması

Aynı yılda Mekky ve çalışma arkadaşları, yeni piperazin halkasına sahip Bis(prazol-benzofuran) hibrit moleküllerinin sentezini ve farklı bakteri şuşları ile hücre yapılarında antibakteriyel ve sitotoksik aktivitelerini incelemiştir.

2.2. Çözücüsüz Ortamda yapılan Rap-Stoermer reaksiyonları

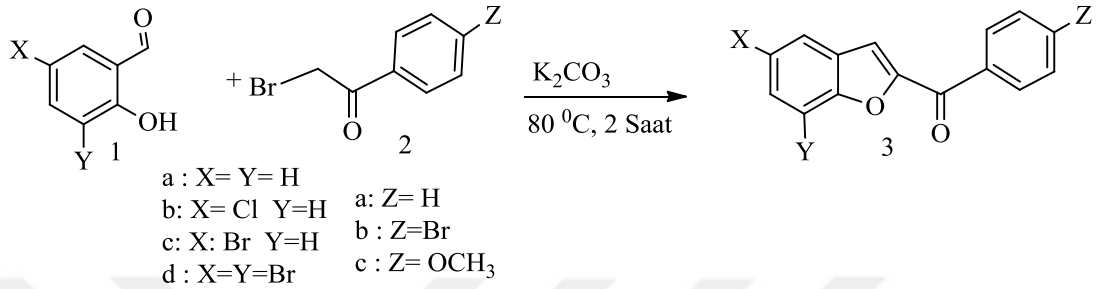
2002 yılında Smith ve ark. Seçici östrojen reseptör modülatörleri olarak benzofuranların Katı Faz Sentezi ve Araştırılması başlıklı bir makale yayınlamışlardır. Solid faz sentez yöntemiyle bir seri Raloxifene(rafloksin) analoğu benzofuran çekirdeğine sahip bileşik sentezleyerek, MCF-7 göğüs tümör hücre poliferasyon agonitler olarak karakterize edilmişlerdir. Sentezlenen Raloxifen analoglarının formülleri aşağıda verilmiştir. Reaksiyon şartları N-metil-2-pirrolido içinde(NMP), DBU kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.23) [29].



Şekil 2.23 Literatür [29]'da gösterilen sentez şemaları

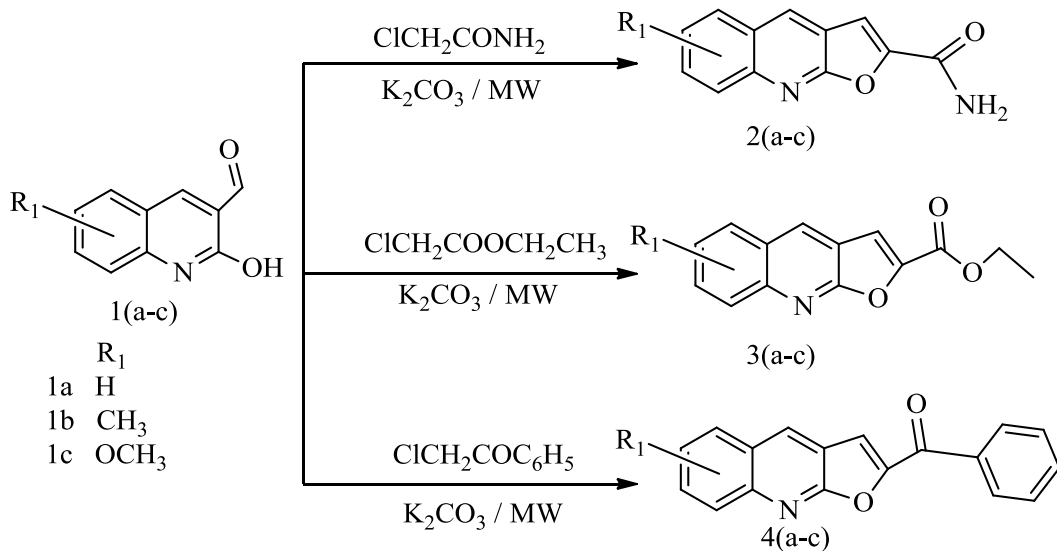
2003 Yılında Yoshizawa ve çalışma arkadaşları, çözücüsüz ortamda baz olarak K₂CO₃ kullanarak, Rap-Stoermer reaksiyonunun bir başka uygulamasını çalışmışlardır.

Çalışma içeriğinde çözücüsüz gerçekleştirilen tepkimelerin önemini verim yüzdesi açısından avantaj olarak değerlendirmişlerdir. Reaksiyon şeması Şekil 2.24’de verilmiştir [30].



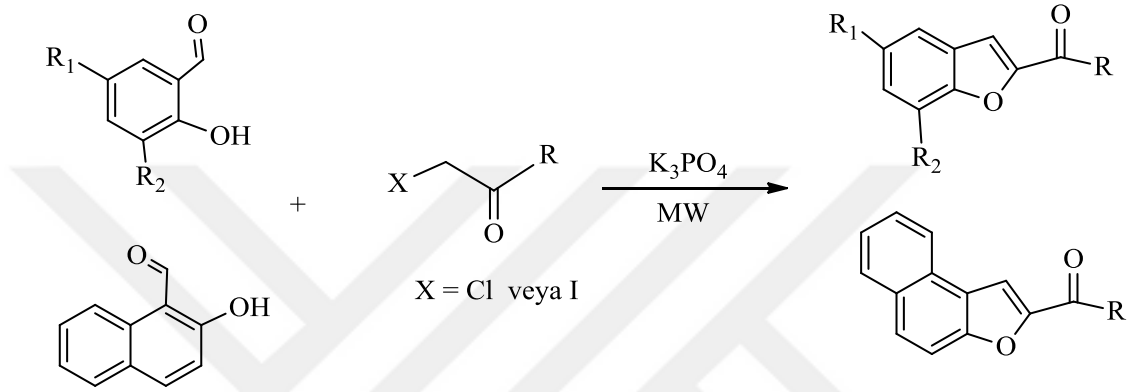
Şekil 2.24 Literatür [30]’da gösterilen sentez şeması

2007 yılında Raghavendra ve arkadaşları, potasyum karbonat ortamında konvansiyel olmayan, çözücüsüz ortamda, furo-kinolinlerin sentezi için mikrodalga destekli çevre dostu bir metot geliştirmişlerdir. Reaktif olarak, 2-hidroksi-3-formil kinolin ve α -haloketonları kullanmışlardır. Çalışma içeriği özetle Şekil 2.25’de verilmiştir [31].



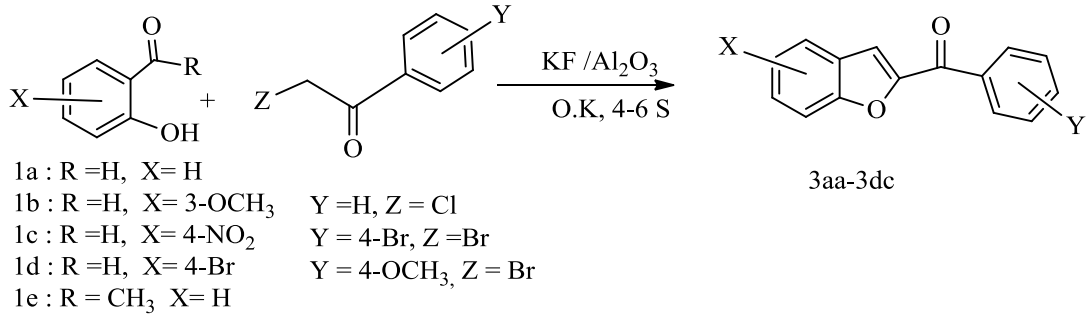
Şekil 2.25 Literatür [31]’de gösterilen sentez şemaları

Aynı yılda Maddali ve arkadaşları Rap-Stoermer reaksiyonunun başka bir uygulamasını çözücüsüz, K_3PO_4 , Na_2CO_3 , $KOAc$, $NaOAc$ gibi bazlarla mikrodalga destekli şartlar altında çok kısa sürede ve yüksek verimle Benzofuran çekirdeğine sahip 35 bileşiğin sentezini gerçekleştirmişlerdir. Kısa özeti Şekil 2.26'da verilmiştir [32].



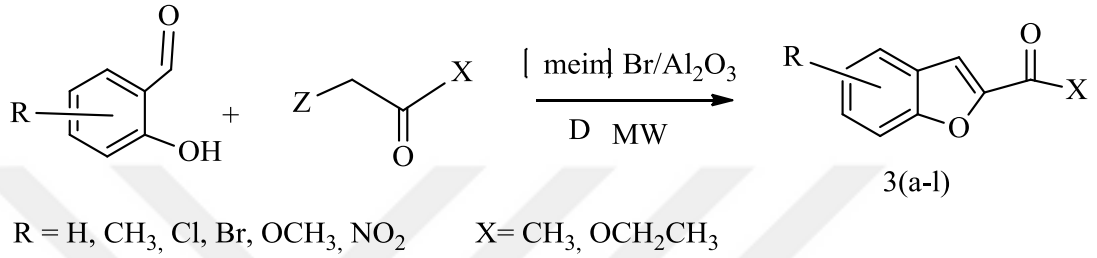
Şekil 2.26 Literatür [32]'de gösterilen sentez şemaları

2008 Yılında Sharifi ve arkadaşları KF/Al_2O_3 kullanarak, çözücüsüz ve oda şartlarında Benzofuran çekirdeğine sahip bileşiklerin sentezi için etkili bir yöntem geliştirmiştir. Çalışma Şekil 2.27'de özetlenmiştir [33].



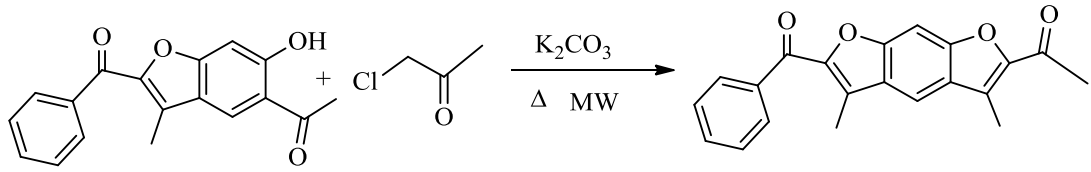
Şekil 2.27 Literatür [33]'de gösterilen sentez şeması

2010 yılında Suryakant ve çalışma grubu convasiyonel ve konvansiyonel olmayan şartlar altında benzofuran türevlerinin sentezine yönelik bir metot geliştirmişlerdir. Konvansiyonel metot dışında mikrodalga destekli yöntemi, Reaktif olarak Salisilaldehit, monokloraseton/kloretil asetat' ve [meim]Br/bazik alimino ortamında ısıtarak gerçekleştirmişlerdir. Çalışma özeti Şekil 2.28'de verilmiştir [34].



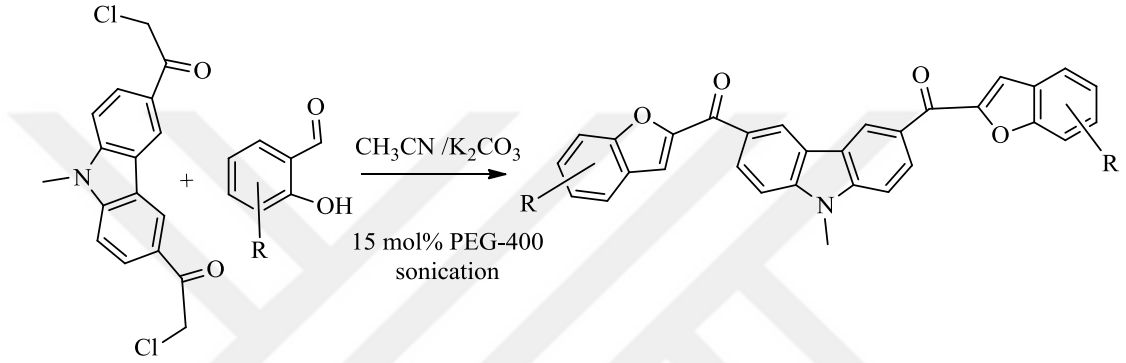
Şekil 2.28 Literatür [34]'de gösterilen sentez şeması

Çözücüsüz şartlar altında konvansiyonel ve mikrodalga destekli başka bir çalışmada Asok ve çalışma gurubu tarafından yapılmıştır. Baz olarak potasyum karbonat'ın kullanıldığı reaksiyon şeması aşağıda verilmiştir. Elde edilen bileşiğin kalgonlarını sentezleyerek antibakteriyel aktiviteleri araştırılmıştır (Şekil 2.29) [35].



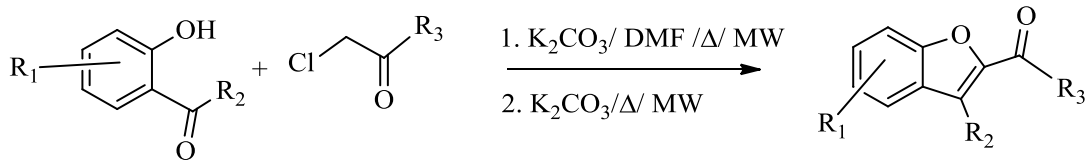
Şekil 2.29 Literatür [35]'de gösterilen sentez şeması

Li ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, (9-metil-9*H*-karbazol- 3,6-diil)bis(benzofuran-2-il-metanon'ların kolay bir sentezini tanımlamışlardır. 3,6-diklorasetil-9-metil-9*H*-karbazolün çeşitli salisilaldehitler ve 2-hidroksi-1-naftaldehit'in, PEG-400 ve ultrason destekli Rap-Stoermer reaksiyonunun, asetonitril içinde, K_2CO_3 bazı varlığında gerçekleştirmişlerdir. Çalışmanın özeti Şekil 2.30'da verilmiştir [16].



Şekil 2.30 Literatür [16]'da gösterilen sentez şeması

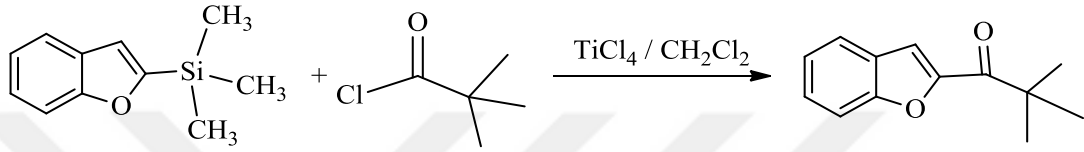
Liu ve çalışma arkadaşları çözücü ve çözücüsüz mikrodalga destekli sübstütüe benzofuran türevlerinin sentezine yönelik kolay gerçekleştiğini belirttikleri bir çalışma yapmışlardır. Çözücü ve çözücüsüz ortamda baz olarak K_2CO_3 kullanmışlardır. Yapılan heriki yöntem için optimum şartlar araştırılmıştır. Çalışmanın özeti Şekil 2.31'de verilmiştir [36].



Şekil 2.31 Literatür [36]'da gösterilen sentez şeması

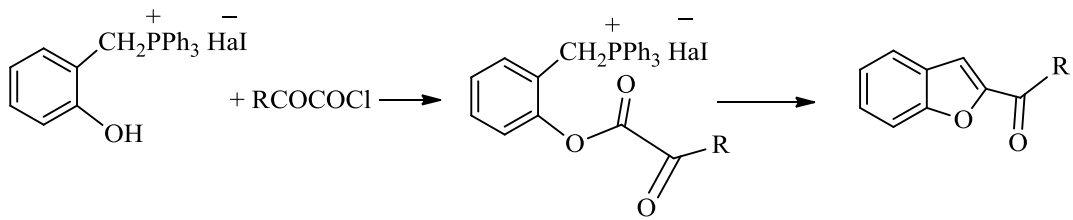
2.3. Farklı yöntemlerle 2-acylbenzofuranların sentezi

1984 yılında Gill tarafında yapılan çalışmada 2-(trimetilsilil)benzofuran bileşiklerini Friedel-Crafts yöntemiyle açilleyerek 2/3-alkiloyl/ariloylbenzofuran bileşiklerini sentezlemiştir. Çalışma içeriği Şekil 2.32’de verilmiştir [37].



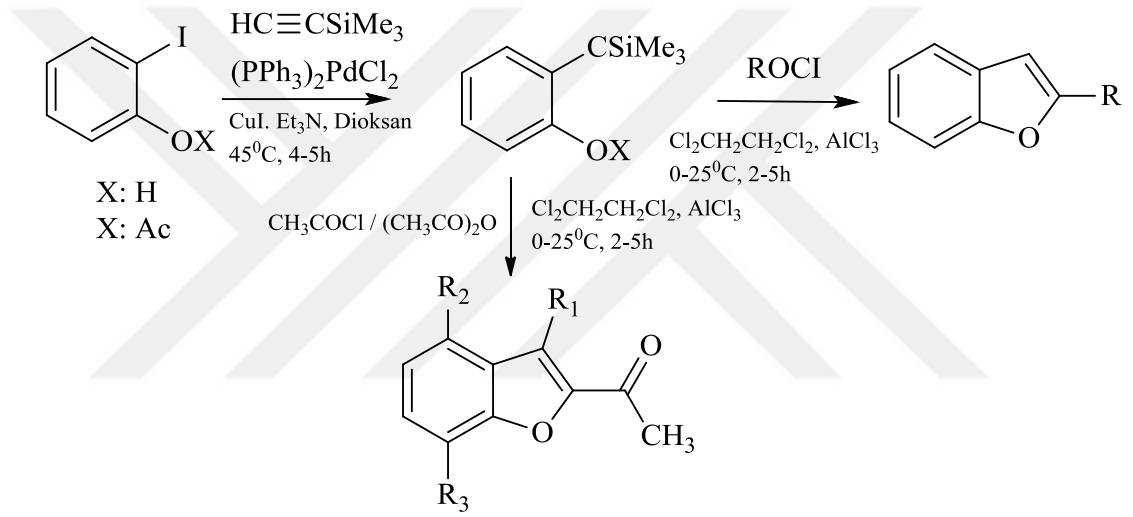
Şekil 2.32 Literatür [37]’de gösterilen sentez şeması

1986 yılında Capuano, L. ve arkadaşları, o-hidroksibenziltriphenilfosfonyumtuza ile 2-(α -ketoalkil/ariloksi) reaktiflerini kullanarak molekül içi Wittig reaksiyonu ile 2-alkil/ariloyl benzofuranların sentezi için bir yöntem geliştirmişlerdir. Çalışma özeti Şekil 2.33’de verilmiştir [38].



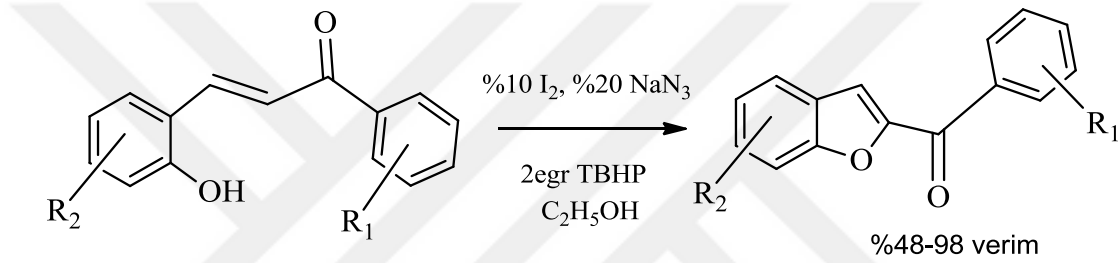
Şekil 2.33 Literatür [38]’de gösterilen sentez şeması

M.Wahab Khan ve arkadaşları, bir seri 2-sübstüte ve diasetil benzofuran bileşiklerini paladyum katalizli olarak sentezlemişlerdir. Bu bileşiklerin in vitro antimikrobiyal etki spektrumlarını değerlendirerek, bileşikler standart ve klinik olarak izole edilmiş Gram-pozitif ve Gram negatif bakterilerine karşı, antibiyotik duyarlılığı yanı sıra insan mantar patojenlerine karşıda hafif ama anlamlı büyüme inhibisyonu gösterdiklerini ispatlamışlardır. Sentezlenen bu bileşiklerin sentez şeması Şekil 2.34’de verilmiştir [39].



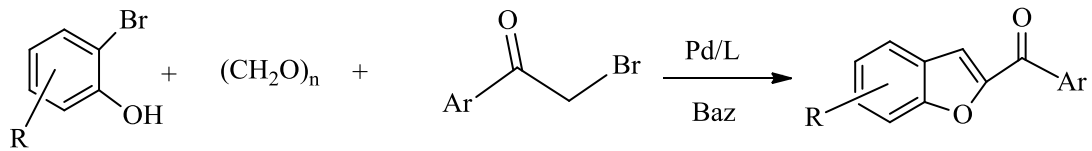
Şekil 2.34 Literatür [39]’de gösterilen sentez şeması

2015 yılında Xu ve çalışma arkadaşları, 2-hidroksi kalgonların Moleküliçi oksidatif halkalaşma reaksiyonuyl doğrudan benzofuran türevlerini sentezlemişlerdir. Bu dönüşüme I_2 / TBHP(tert-Butyl hydroperoxide) / NaN_3 kullanılmıştır. Metal içermeyen koşullar altında gerçekleştirilen çalışmada, katalitik miktarda kullanılan NaN_3 ' in çok önemli bir rol aldığı vurgulanmıştır. Ayrıca, Yüksek verimle geniş kullanım alanına sahip olabileceği de vurgulanmıştır. Çalışmanın özeti Şekil 2.35'de verilmiştir [40].



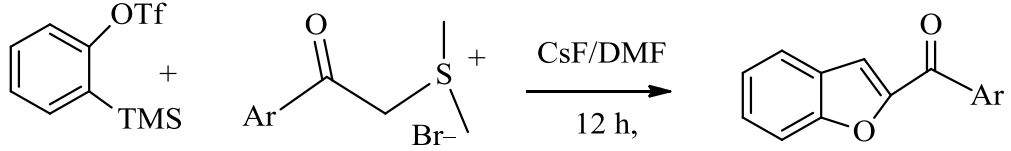
Şekil 2.35 Literatür [40]'de gösterilen sentez şeması

2016 yılında Cheng ve ark. 2-aroilbenzofuran üç bileşenli sentezi için , 2-bromofenoller, fenasil bromürler ve paraformaldehit kullanarak yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Tepkime palladyum katalizörlüğünde gerçekleştirilmiştir. Tepkime şeması Şekil 2.36'da verilmiştir [41].



Şekil 2.36 Literatür [41]'de gösterilen sentez şeması

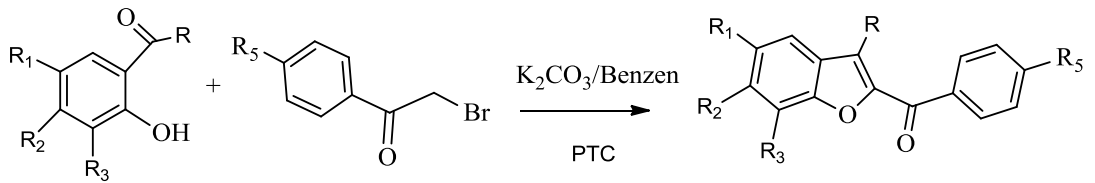
2018 yılında Gouthami ve ark. 2-aroil benzofuran sentezleri, için yüksek verimli ve uygun bir metot geliştirmişlerdir. [2 + 2] ve ardından [4 + 1] 'i araştırdık simetrik ve asimetrik siklo katılmama reaksiyonu için optimum şartları araştırmışlardır. Çalışmanın Şekil 2.37'de verilmiştir [42].



Şekil 2.37 Literatür [42]'de gösterilen sentez şeması

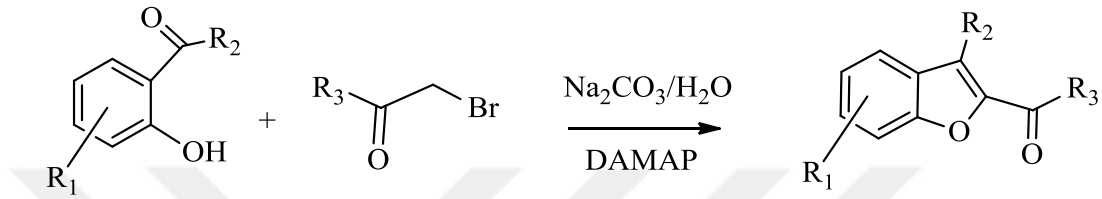
2.4. Katalitik Ortamda Yapılan Rap-Stoermer reaksiyonlarının uygulamaları

Sabitha ve çalışma ark. Baz olarak potasyum karbonat, çözücü olarak diklormetan veya benzen ve faz transfer katalizörü(tetrabutylammonium Hydrogensulphate(TBA-HSO₄)) altında, o-hidroksikarbonil bileşikleriyle arilasetil klorürürleri reaksiyona sokarak yüksek verim ve saflıkta 2-ariloilbenzofuranları sentezlemişlerdir. Yapılan çalışma özeti Şekil 2.38'de verilmiştir [43].



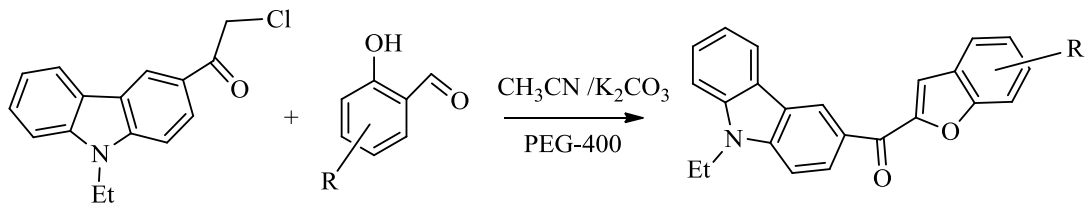
Şekil 2.38 Literatür [43]'de gösterilen sentez şeması

2010 Yılında Shang ve arkadaşları, 80 C⁰ de, su ortamında katalizör olarak DMAP kullanarak, salisilaldehitler ile haloketonların tek basamaklı reaksiyonundan mükemmel verimle bir dizi benzofuran bileşiğini sentezlemişlerdir. İlgili reaksiyon Şekil 2.39’da verilmiştir [44].



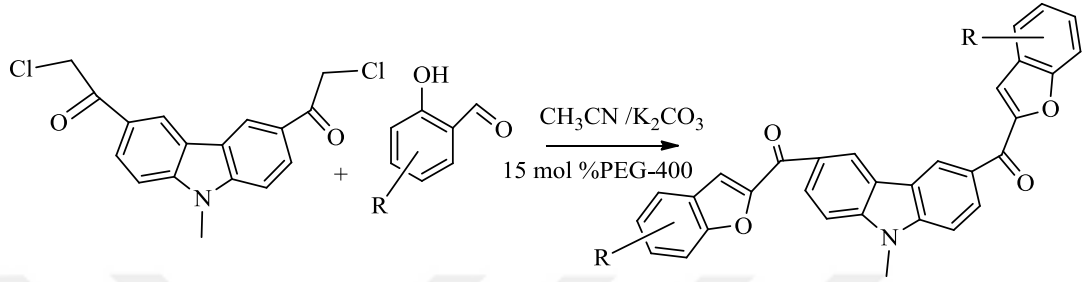
Şekil 2.39 Literatür [44]’de gösterilen sentez şeması

Gao ve çalışma arkadaşları aynı konu üzerinde üç benzer yayın yapmışlardır. 2011 yılında, 3- (2-benzofuroil) karbazoller, 3,6-bis (2-benzofuroil) karbazoller ve nafto [2,1-b] furoilkarbazoller sentezini ultrason destekli Rap-Stoermer reaksiyonu olarak bir yöntem geliştirmişlerdir. 3-kloroasetil- veya 3,6-dikloroasetil-9-etil-9H-karbazol ile çeşitli salisilaldehitler ve ayrıca 2-hidroksi-1-naftaldehitler PEG-400 katalizörlüğünde çözücü olarak CH₃CN ortamında kısa sürede ve çok iyi verimle sentezlediklerini bildirmişlerdir. Çalışmanın içeriği Şekil 2.40’da verilmiştir [45], [46].



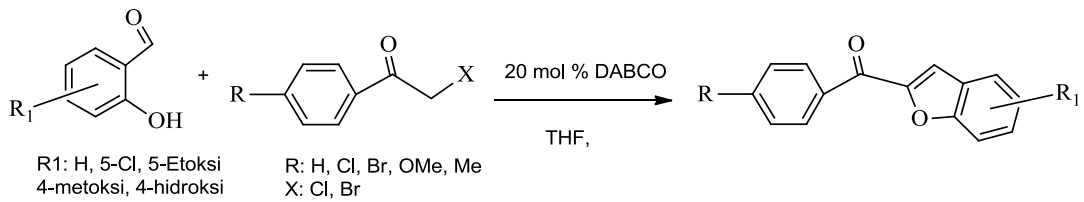
Şekil 2.40 Literatür [45], [46]’da gösterilen sentez şeması

2012 Yılında da Gao ve çalışma arkadaşları PEG-400 katalizli bir çalışma yapmışlardır. Çalışmanın içeriği Şekil 2.41’de verilmiştir [47].



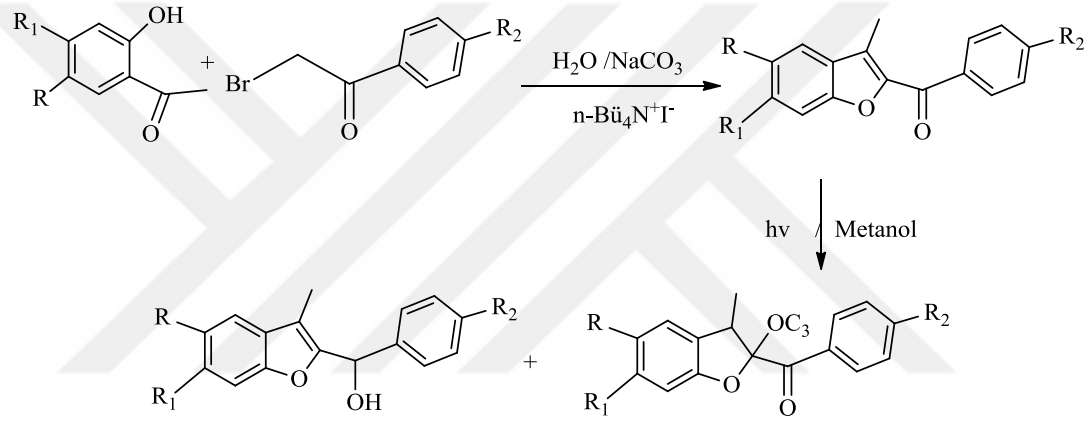
Şekil 2.41 Literatür [47]’de gösterilen sentez şeması

Takip eden yıl içinde Meshram ve çalışma ark. DABCO destekli etkili ve uygun bir yöntemle brnzofuranları sentezlemişlerdir. Tepkimede DABCO’nun hem bir baz hemde nükleofil olarak kullanıldığı tepkimede çözücü olarak THF kullanılmış ve oda şartlarında sürdürülmüştür. Kullanılan teaktiflerin ve ürünlerin formülleri Şekil 2.42’de verilmiştir [48].



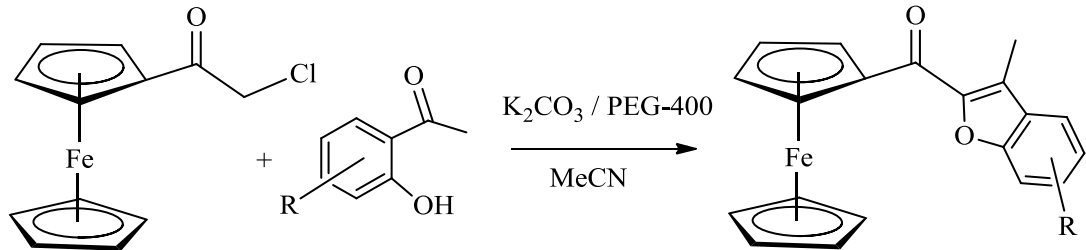
Şekil 2.42 Literatür [48]’de gösterilen sentez şeması

2015 Yılında Jindal ve çalışma ark. o-hidroksiasetofenonlar, α -bromoketonlar ve Na_2CO_3 arasında çözücü su kullanılarak faz transfer katalizli($n\text{-Bü}_4\text{N}^+\text{I}^-$) Rap-Stoermer tipi siklokondensasyon ile 2-aroilbenzofuranları sentezlemişlerdir. Kimyasal reaksiyonlar için sulu ortam seçimi, çevre dostu etkisi ve düşük kimyasal işlem maliyeti yanısıra ucuz olması, kolayca bulunabilmesi, toksik olmaması, yanıcı olmaması ve kullanım için güvenli olması gibi bir dizi avantaj sağladığı belirtilmiştir. Çalışmanın devamında sentezlenen bileşiklerin fotokimyasal dönüşüm reaksiyonlarında incelemişlerdir. Çalışma özeti Şekil 2.43’de verilmiştir [49].



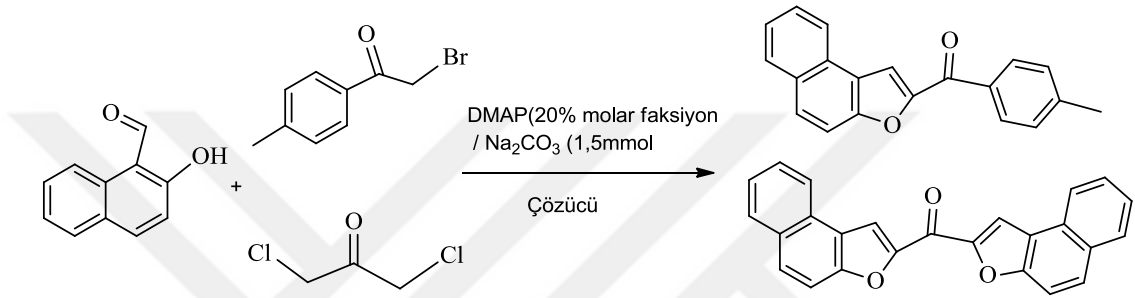
Şekil 2.43 Literatür [49]’da gösterilen sentez şeması

Aynı yılda Zhuoma ve çalışma gurubu 2-ferrosenoil-3-metilbenzofuran ve türevlerini, 1-klorasetilferrosen, 2’-hidroksiasetofenon, K_2CO_3 , asetonitril ve PEG-400 katalizörlüğünde ısıtarak tek basamaklı Rap-Stoermer reaksiyonunun bir uygulamasını yapmışlardır. Çalışma içeriği Şekil 2.44’de verilmiştir [50].



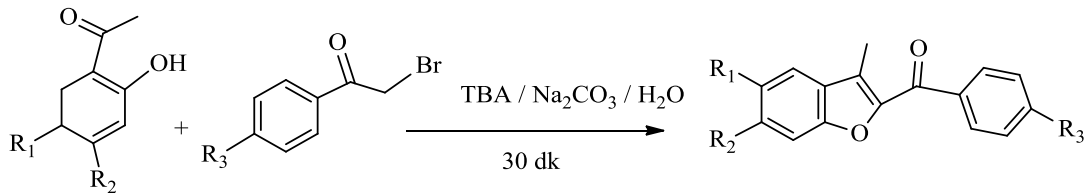
Şekil 2.44 Literatür [50]’de gösterilen sentez şeması

2016 Yılında Chenli ve çalışma arkadaşları Nafto [2,1-b] furanların sentezi için uygun ve verimli bir yöntem geliştirmişlerdir. 2-hidroksi-1-naftaldehitlerin ve α -haloketonların (DMAP) katalizörlüğünde kademeli reaksiyonu 6 saat boyunca 80 °C'de Na_2CO_3 varlığında yapmışlardır. Organo katalizör kullanımının avantajı ve verim açısından önemi vurgulanmıştır. Çalışmanın içeriği Şekil 2.45'de özetlenmiştir [51].



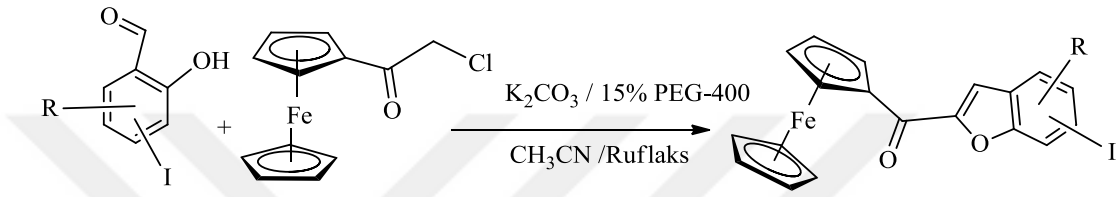
Şekil 2.45 Literatür [51]'de gösterilen sentez şeması

2017 Yılında Ramesh ve ark. Su ortamında, o-hidroksiasetofenonlar ve α -bromketonlar arasındaki Rap-Stoermer tipi reaksiyon yoluyla bazı 2-aroilbenzofuranların yeşil ve kullanışlı bir sentezini geliştirmişlerdir. Faz transfer katalizörü olarak tetra-n-butilamonyumbromür kullanılmış ve su ortamında yapılan çalışmanın önemi vurgulanmıştır. Çalışmanın içeriği Şekil 2.46'da verilmiştir [52].



Şekil 2.46 Literatür [52]'de gösterilen sentez şeması

2017 Yılında Li ve çalışma ark. bir dizi yapısal olarak yeni 2-ferrosenoil-süstitüe iyotbenzofuran hibrit moleküllerinin sentezini PEG-400 ile aktive ederek gerçekleştirmişlerdir. Oda şartlarında gerçekleştirilen tepkimelerde çözücü olarak asetonitril ve baz olarak K_2CO_3 kullanmışlardır. Kullanılan rekaktifler ve ürünler Şekil 2.47’de verilmiştir [53].



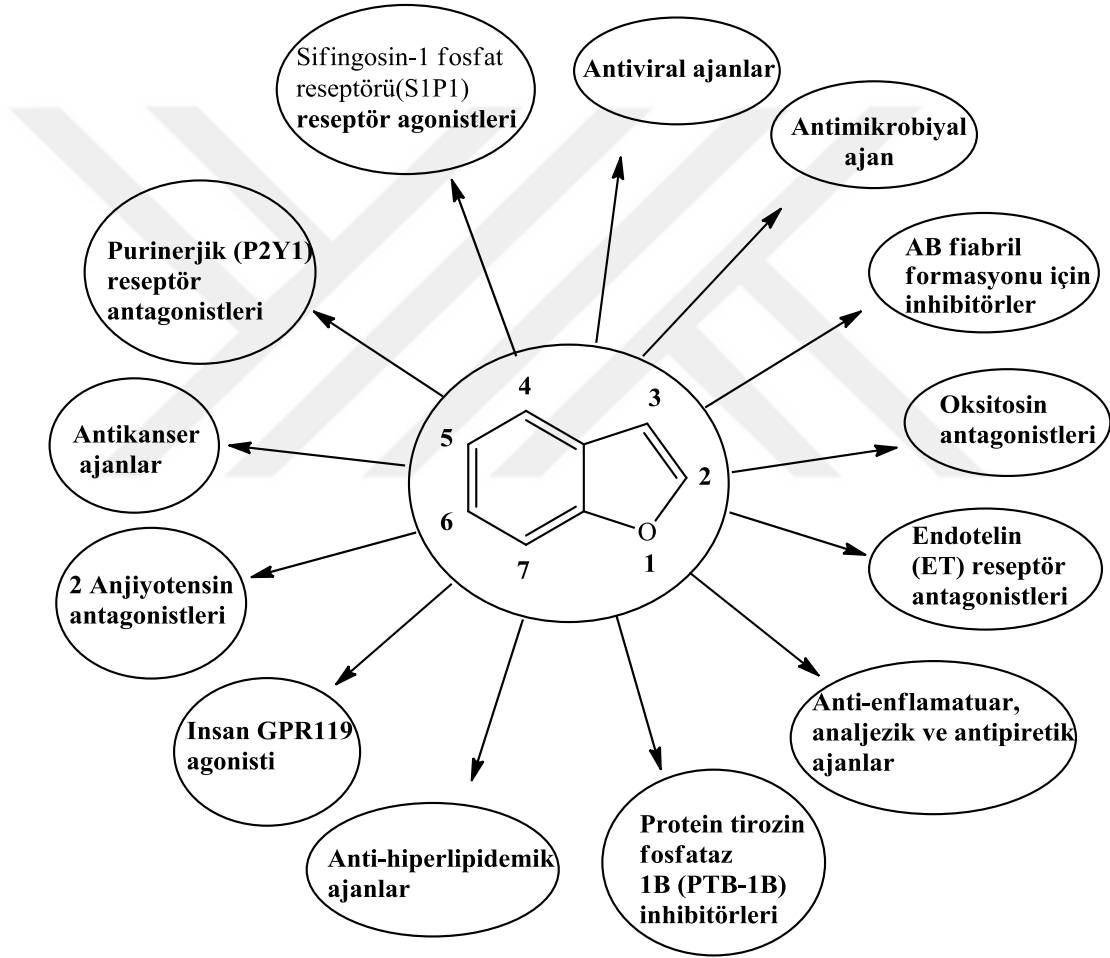
Şekil 2.47 Literatür [53]’de gösterilen sentez şeması

2.5. Biyolojik Öneme Sahip Benzofuranlar

Benzofuran halkasına sahip molekülleri ve türevlerinin sentezi ve çeşitli özelliklerinin araştırılmasına yönelik literatürde yüzlerce çalışmaya rastlamak mümkündür. Doğal ürünlerde bulunmaları, biyolojik ve farmakolojik uygulamaları yönünden geniş bir kullanım alanına sahip olmaları ve özellikle C-2 süstitüe benzofuran yapısına sahip aiantoidol, bir neolignan türevinin antiviral, antioksidan ve antifungal aktiviteler içerdiği bildirilmiştir. Ayrıca, 2-asetilbenzofuranlardan hazırlanan bileşiklerin çoğunun antimikrobiyal, antitümör, anti-inflamatuar, fungisidal, yabancı ot öldürme aktivitesi ve kardiyak aritmilerin tedavisi gibi etkilere sahip olduğu bildirilmiştir [54].

Yapılan bir başka çalışmada Literatür, Benzofuran çekirdeğine sahip bileşiklerin, antibakteriyel, antifungal, anti-enflamatuar, analjezik, antidepresan, antikonvülsan, antitümör, görüntüleme, Anti-HIV, antidiyabetik, antitüberküloz, antioksidan ve çeşitli aktiviteyi içeren çok çeşitli terapötik kullanımlara sahip olduğunu göstermektedir [55].

Bir çok bileşiğin çıkış maddesi olarak kullanılan Benzofuran, çok çeşitli farmakolojik özellikler gösterdiği ve yapıları kanıtlanmış yüksek derecede çeşitlilik sunduğu, Yeni terapötik ajanların araştırılması ve yeni türevlerin sentezi için önem sırası aşağıda özetlenmiştir [56].



Şekil 2.48 Benzofuran türevlerinin biyolojik aktivite spektrumu

Doğal ürünlerde bulunan Benzofuran bileşikleri; Compositae, Rutaceae, Liliaceae ve Cyperaceae gibi çoğu Alzheimer hastalığı, osteoporoz, aritmi, Parkinson hastalığı ve tümörlerin tedavisinde güçlü biyolojik aktivitelere ve önemli biyolojik işlevlere sahip olduğu bildirilmiştir [57]. Doğal benzofuran ve türevlerinin bir kısmını içeren ürünler, güçlü antibakteriyel olma gibi çeşitli biyolojik aktiviteler sergileyen, antimikrobiyal, antitümör, antikonvülsan, anti inflamatuvar, antidiyabetik ve antineofobik ajanlardır. Ayrıca, bazı doğal benzofuranın türevleri ürünler yüksek sitotoksosite gösterdikleri bildirilmiştir. Bu tür doğal olarak oluşan bileşikler sentetik organik kimyacılar tarafından çok dikkat çekici olarak önemli çalışma alanlarından birini oluşturduğu vurgulanmıştır [58].

3. MATERYAL ve YÖNTEM**3.1. Kullanılan araç ve gereçler**

- Cam malzeme olarak; Çeşitli ebatlarda balonlar, geri soğutucular, damlatma ve ayırma hunileri, beherler ve kılcal borular
- Tartım için; PRECISA (XB 220A) marka hassas terazi
- IR spekturumları için; FT-IR (ATR-Üniteli, 4000-600 cm^{-1}), Perkin Elmer spectrum 100 (Adıyaman Üniversitesi Eczacılık Fakültesi)
- ^1H ve ^{13}C -NMR spekturumları için Bruker Avance 300 MHz spektrometre (İnönü Üniversitesi Blimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi-İBTAM)
- Sıvı Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi (LC-MS-Q-TOF) analizleri, Agilent 6530 Accurate-Mass Q-TOF LC/MS cihazına kloroformda çözülen numuneler enjekte edilerek pozitif modda MS/MS analizleri yapıldı. Yıldız Teknik Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (BİTUAM)
- Erime noktası için; STUART (SMP20) marka erime noktası tayin cihazı
- Heidolph marka ve mekanik karıştırıcılar
- Kurutma işlemi için;
- Isıtma için;
- Çözücü uzaklaştırmak için; HEIDOLPH marka evaporatör
- Buz için; SCOTSMAN (AF 100) marka buz makinası
- Saf Su için; NÜVE (NS 108) marka saf su cihazı

3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

- Reaktif Olarak

Çalışmanın sentez kısmında kullanılan kimyasal maddelerin temin edildikleri Firmalar ve saflık yüzdeleri aşağıda Çizelge 3.1’de verilmiştir. Reaktifler alındığı gibi saflaştırılmadan kullanılmıştır.

Çizelge 3.1 Sentezlerde kullanılan reaktif maddeler

Reaktifin Adı	Firma Adı	Saflık (%)
Salisilaldehit	Alfa Aesar	99
5-Brom-2-hidroksibenzaldehit	Merck	98
3,5-Diklorosalisilaldehit	TCI	98
3,5-Dibromosalisilaldehit	Alfa Aesar	98
5-Klorsalisilaldehit	Acros Organics	98
3-Bromsalisilaldehit	TCI	98
2-Hidroksi-1-naftaldehit	Acros Organics	97
2-Hidroksiasetofenon	Aldrich	99
Monokloraseton	Aldrich	96
1-Klor-3,3-dimetilbütan-2-on	TCI	97
2,4’-Dikloroasetofenon	Aldrich	99,
2-Bromo-4’-methylacetophenone	Sigma- Aldrich	90
Potasyum Karbonat	Merck	99
Trietil amin	Merck	99
Potasyum Hidroksit	Merck	99
Etanol	Sigma-Aldrich	99

- Çözücü olarak

Asetonitril, Dioksan, Tetrahidrofuran, Aseton, Dietileter, Metanol, Etanol, Kloroform, Hekzan ve Etilasetat kullanıldı.

- Kurutucu Olarak

Mağnezyum Sülfat, Kalsiyum Klorür, Potasyum Karbonat

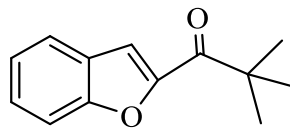
- Saflaştırma

Kullanılan çözücüler ya alındığı şekliyle ya da ihtiyaç duyulması durumunda literatürde belirtildiği gibi saflaştırıldı [59]. Sentezlenen Bileşiklerin Yapı Analizleri ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR Spektrumları Bruker Avance 600 ve 300 MHz spektrometre cihazıyla alındı.

FT-IR (ATR-Üniteli, 4000-600 cm^{-1}) Spektrumları, Perkin Elmer spectrum 100 cihazıyla alındı. Molekül Kütlesi tayini, Agilent 6530 Accurate-Mass Q-TOF LC/MS cihazıyla yapıldı.

3.3. DeneySEL Kısım

SciFinder® ve diğer arama motorlarındaki literatür araştırmalarında (ulaşabildiğimiz kadarıyla) adı, 1-(Benzofuran-2-il)-2,2-dimetilpropan-1-on olan bileşik, Cas NO: 75566-46-0 numarasıyla 28.06.2021 tarihli yapılan aramada internet ortamında %95 saflıkta 1 gramı 298\$(dolar)a veya saflık yüzdesine göre 250mg'ı 357 £(EUR)'ya kadar satılmaktadır. Bu bileşik, iki farklı yöntemle sentezlenmektedir. Birincisi Rap-Stoermer reaksiyonunun uygulamasıyla [3], İkinci yöntem de, 2-(trimetilsilil)benzofuran bileşiklerini Friedel-Crafts yöntemiyle açillenerek sentezidir. [6]

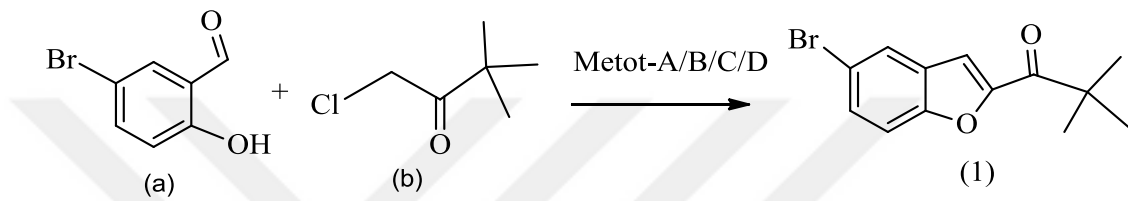


Şekil 3.1 1-(Benzofuran-2-il)-2,2-dimetilpropan-1-on bileşiğinin kimyasal yapısı

Literatürde ulaşılan sonuçlar doğrultusunda, bu ve buna benzer moleküllerin sentezi için model bir reaksiyon üzerinde optimum şartları belirlendi.

3.3.1. 1-(5-Brombenzofuran-2-il)-2,2-dimetilpropan-1-on (1) bileşiğinin sentezi

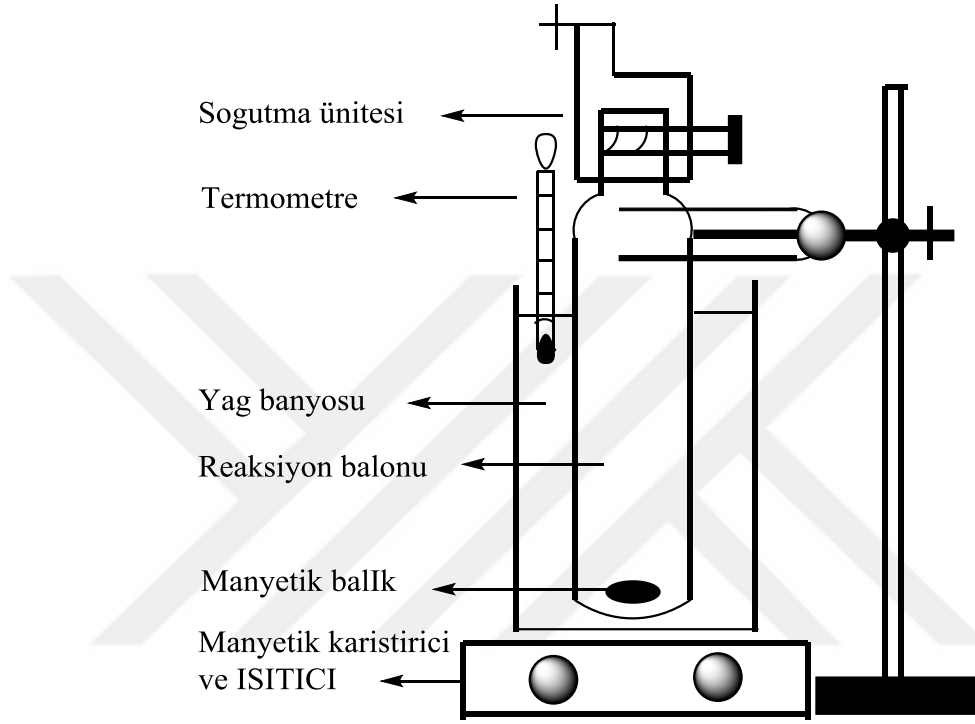
Literatürde ulaşılan sonuçlar doğrultusunda (1) nolu bileşiğin sentezi model reaksiyon seçildi. Bu ve buna benzer moleküllerin optimizasyonu için farklı reaksiyon şartları çalışıldı. Metot-A, B, C ve D olarak aşağıda verildi.



Şekil 3.2 (1) nolu bileşiğin sentez şeması

Metot-A: Ref[1-3]'göre yapıldı. Geri soğutucu takılı iki ağızlı 100 ml'lik reaksiyon balonu içine 3.38 g (0.0277 mol)5-bromsalisilaldehit, 50 ml metanol ve üzerine toz haline getirilmiş 1.6865 g (0.0301mol) KOH 30 dk sürede karıştırılarak ilave edildi. Bu karışım üzerine 4.84 g (0.036 mol) 1-klor-3,3-dimetilbutan-2-on tek seferde ilave edilerek bir saat süreyle kaynatıldı. Oda şartlarına kadar soğutulan reaksiyon karışımı, 250 ML bir beherdeki 50 g buz-su üzerine dökülerek bir saat karıştırıldı. Karışım eter ile ekstrasyon yapılarak üzerine MgSO₄ ilave edilip bir gece kapalı kap içerisinde bekletildi ve sonra süzüldü. Çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı ve etanolde kristallendirildi. Krem rengi 3.07 gam katı ürün elde edildi. Erime noktası 147 °C olarak belirlendi ve verim %65 olarak hesaplandı.

Metot-B: Şekil.3.3 deki reaksiyon düzeneği kullanılmıştır.



Şekil 3.3 Metot-B için kullanılan reaksiyon düzeneği

Reaksiyon balonuna, 1.005 g (5 mmol) 5-brom-2-hidroksibenzaldehit, 0,673 g (5mmol) 1-klor-3,3-dimetilbutan-2-on ve 0.516 g (5.1 mmol) TEA (triethylamin) ilave edilerek ağzı kapatıldı. Karışım bir gün oda şartlarında bekletildikten sonra 130 °C de sabitlenmiş yağ banyosu içine daldırılarak iki saat bekletildi. Bu sürenin sonunda soğutulan karışım su da çöktürüldü. Katı ürün etanolde kırıstallendirildi. Süzüldü ve 1.209 g ürün elde edildi. Verim %86 olarak hesaplandı.

Optimum şartların belirlenmesine yönelik aşağıda Çizelge 3.2’de verilen oranlar doğrultusunda deneyler tekrarlandı.

Çizelge 3.2 Metot-B ye göre (1) nolu bileşiğin optimizasyon koşulları

No	Zaman (dk)	Sıcaklık (°C)	(a) mmol	(b) mmol	(TEA) mmol	~Verim(%)
1	30	130	5	5	5	10
2	30	130	5	5	5.1	10
3	30	130	5	5	5.5	10
4	30	130	5	5	6	10
5	60	140	5	5	5	25
6	60	140	5	5	5.1	30
7	60	140	5	5	5.5	27
8	60	140	5	5	6	32
9	120	130	5	5	5	66
10	120	130	5	5	5.1	86
11	120	130	5	5	5.5	84
12	120	130	5	5	6	85
13	240	140	5	5	5	81
14	240	140	5	5	5.1	86
15	240	140	5	5	5.5	84
16	240	140	5	5	6	85

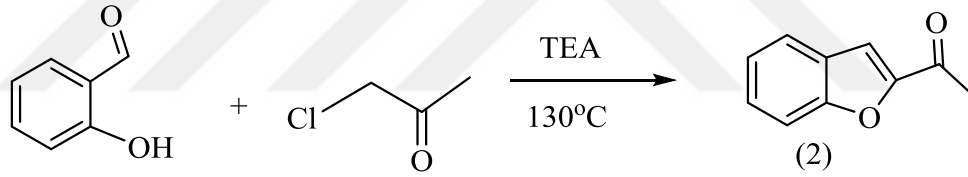
Metot-B kullanılarak en uygun reaksiyon koşullarının 10. Deneyde olduğu belirlenmiştir. Diğer maddelerin sentezi bu reaksiyon koşulları kullanılarak benzer şekilde yapılmıştır.

Metot-C: Geri soğutucu takılmış iki ağızlı reaksiyon balonu içerisine 1.005 g (5mmol) 5-brom-2-hidroksibenzaldehit, 0.686 g (5.1mmol) 1-klor-3,3-dimetilbutan-2-on ve 0.607 g (5.9 mmol) TEA (triethylamin) ilave edilerek altı saat süreyle ruflaks edildi. Karışım oda şartlarına kadar soğutulduktan sonra içerisine su ilave edildi. Çözünmeyen kısım süzülerek ayrıldı ve etanolde kristallendirildi. 0.8489 g ürün elde edildi. Verim %60.4 olarak hesaplandı.

Metot-D: Geri soğutucu takılmış iki ağızlı reaksiyon balonu içerisine 1.005 g (5 mmol) 5-brom-2-hidroksibenzaldehit, 0.686 g (5.1 mmol) 1-klor-3,3-dimetilbutan-2-on ve 0.8279 g (6 mmol) potasyum karbonat (K_2CO_3) ve 25 ml dimetilformamit (DMF) ilave edilerek sekiz saat süreyle ruflaks edildi. Karışım oda şartlarına kadar soğutulduktan sonra buz-su karışımında çöktürüldü. Çözünmeyen kısım süzülerek ayrıldı ve etanolde kristallendirildi. 1.059 g ürün elde edildi. Verim %75.4 olarak hesaplandı. Aynı mol oranlarında çözücü olarak dioksan ve baz olarak TEA kullanılarak yapılan reaksiyonda verim %34 olarak hesaplandı.

3.3.2. 2-Asetilbenzofuran (2) bileşiğinin sentezi

Metot-B kullanılarak sentezlenmiştir.

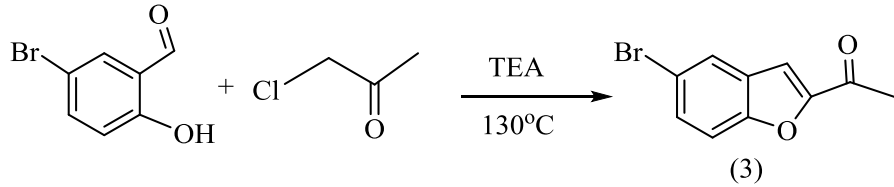


Şekil 3.4 (2) nolu bileşiğin sentez şeması

Şekil.3.3’de verilen reaksiyon balonuna, 1.223 g (10 mmol) 2-hidroksibenzaldehit, 0,925 g (10 mmol) 1-klorpropan-2-on ve 1.11 g (11 mmol) TEA (triethylamin) ilave edilerek ağzı kapatıldı. Karışım bir gün oda şartlarında bekletildikten sonra 130 °C de sabitlenmiş yağ banyosu içine daldırılarak iki saat bekletildi. Bu sürenin sonunda soğutulan karışım su da çöktürüldü. Katı ürün etanolde kristallendirildi. Süzüldü ve beyaz kristal halinde 1.3644 g ürün elde edildi. Verim %85 olarak hesaplandı.

3.3.3. 1-(5-Brombenzofuran-2-il)etanon (3) bileşiğinin sentezi

Metot-B kullanılarak sentezlenmiştir.

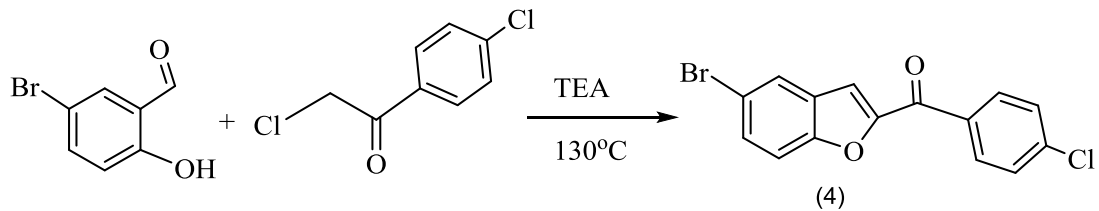


Şekil 3.5 (3) nolu bileşiğin sentez şeması

Şekil.3.3’de verilen reaksiyon balonuna, 2.01 (10 mmol) 5-brom-2-hidroksibenzaldehit, 0,925 g (10 mmol) 1-klorpropan-2-on ve 1.11 g (11 mmol)TEA(trietilamin) ilave edilerek ağzı kapatıldı. Karışım bir gün oda şartlarında bekletildikten sonra 130 °C de sabitlenmiş yağ banyosu içine daldırılarak iki saat bekletildi. Bu sürenin sonunda soğutulan karışım su da çöktürüldü. Katı ürün etanolde kristallendirildi. Süzüldü ve açık sarı kristal halinde 2.079 g ürün elde edildi. Verim %87 olarak hesaplandı.

3.3.4. (5-Bromobenzofuran-2-il)(4-klorfenil)metanon (4) bileşiğinin sentezi

Metot-B kullanılarak sentezlenmiştir.

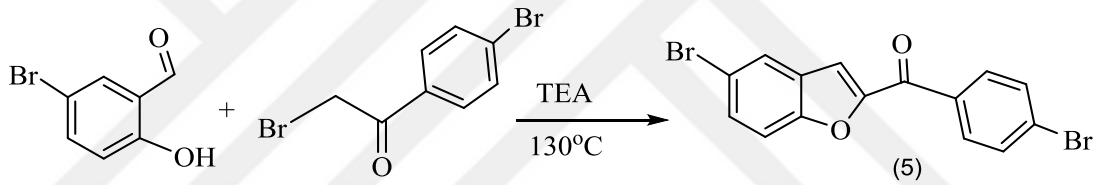


Şekil 3.6 (4) nolu bileşiğin sentez şeması

Şekil.3.3’de verilen reaksiyon balonuna, 1.005 g (5mmol) 5-brom-2-hidroksibenzaldehit, 0.945 g (5mmol) 2-klor-1-(4-klorfenil)etanon ve 0.686 g (5.1 mmol) TEA (triethylamin) ilave edilerek ağzı kapatıldı. Karışım bir gün oda şartlarında bekletildikten sonra 130 °C de sabitlenmiş yağ banyosu içine daldırılarak iki saat bekletildi. Bu sürenin sonunda soğutulan karışım su da çöktürüldü. Katı ürün etanolde kırıstallendirildi. Süzüldü ve açık sarı kristal halinde 1.393 g ürün elde edildi. Verim %83 olarak hesaplandı.

3.3.5. (5-Bromobenzofuran-2-il)(4-bromfenil)metanon (5) bileşiğinin sentezi

Metot-B kullanılarak sentezlenmiştir.

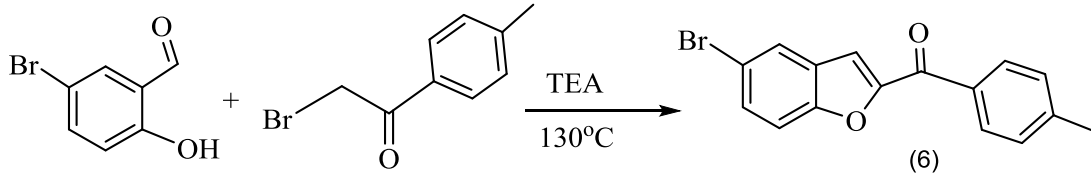


Şekil 3.7 (5) nolu bileşiğin sentez şeması

Şekil.3.3’de verilen reaksiyon balonuna, 1.005 g (5 mmol) 5-brom-2-hidroksibenzaldehit, 1.389 g (5mmol) 2-brom-1-(4-bromfenil)etanon ve 0.686 g (5.1 mmol) TEA(triethylamin) ilave edilerek ağzı kapatıldı. Karışım bir gün oda şartlarında bekletildikten sonra 130 °C de sabitlenmiş yağ banyosu içine daldırılarak iki saat bekletildi. Bu sürenin sonunda soğutulan karışım su da çöktürüldü. Katı ürün etanolde kristallendirildi. Süzüldü ve açık sarı kristal halinde 1.785 g ürün elde edildi. Verim %94 olarak hesaplandı.

3.3.6. (5-Bromobenzofuran-2-il)(p-tolil)metanon'un (6) bileşiğinin sentezi

Metot-B kullanılarak sentezlenmiştir.

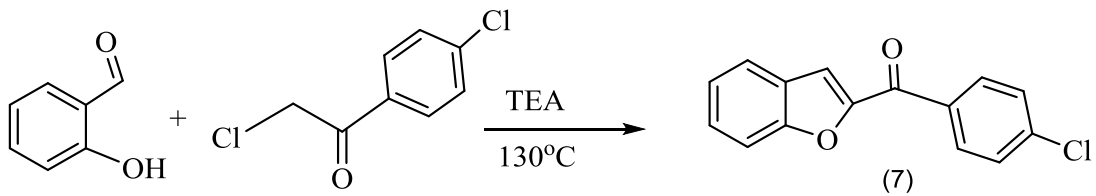


Şekil 3.8 (6) nolu bileşiğin sentez şeması

Şekil.3.3’de verilen reaksiyon balonuna, 1.005 g (5 mmol) 5-brom-2-hidroksibenzaldehit, 1.065 g (5 mmol) 2-brom-1-(p-tolil)etanon ve 0.686 g (5.1 mmol) TEA(trietilamin) ilave edilerek ağzı kapatıldı. Karışım bir gün oda şartlarında bekletildikten sonra 130 °C de sabitlenmiş yağ banyosu içine daldırılarak iki saat bekletildi. Bu sürenin sonunda soğutulan karışım su da çöktürüldü. Katı ürün asetonda kristallendirildi. Süzüldü ve açık sarı kristal halinde 1.497 g ürün elde edildi. Verim %95 olarak hesaplandı.

3.3.7. Benzofuran-2-il(4-klorfenil)metanon (7) bileşiğinin sentezi

Metot-B kullanılarak sentezlenmiştir.

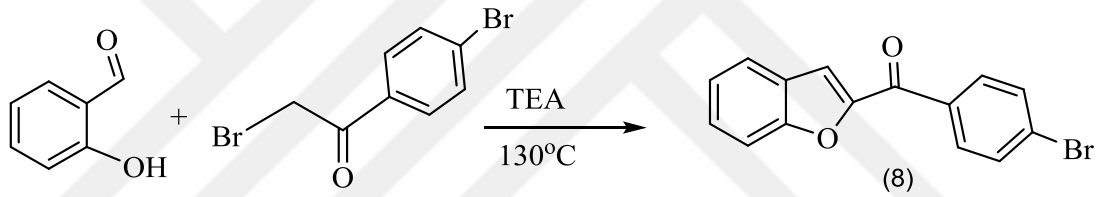


Şekil 3.9 (7) nolu bileşiğin sentez şeması

Şekil.3.3’de verilen reaksiyon balonuna, 0.6106 g (5 mmol) 2-hidroksibenzaldehit, 0.945 g (5 mmol) 2-klor-1-(4-klorfenil)etanon ve 0.555 g 0.686 g (5.1mmol) TEA(trietilamin) ilave edilerek ağzı kapatıldı. Karışım bir gün oda şartlarında bekletildikten sonra 130 °C de sabitlenmiş yağ banyosu içine daldırılarak iki saat bekletildi. Bu sürenin sonunda soğutulan karışım su da çöktürüldü. Katı ürün asetonda kristallendirildi. Süzüldü ve beyaz kristal halinde 1.1935 g ürün elde edildi. Verim %91 olarak hesaplandı.

3.3.8. Benzofuran-2-il(4- bromfenil)metanon (8) bileşiğinin sentezi

Metot-B kullanılarak sentezlenmiştir.

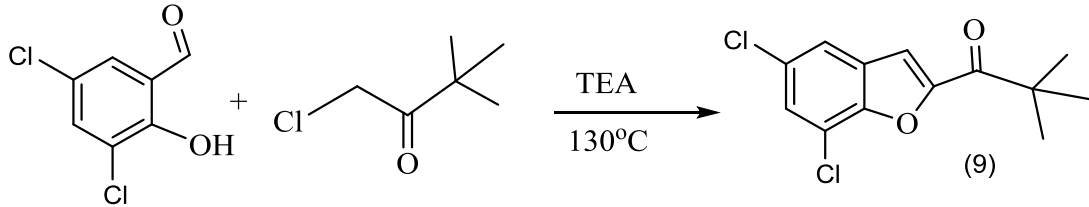


Şekil 3.10 (8) nolu bileşiğin sentez şeması

Şekil.3.3’de verilen reaksiyon balonuna, 0.6106 g (5 mmol) 2-hidroksibenzaldehit, 1.389 g (5 mmol) 2-brom-1-(4-bromfenil)etanon ve 0.686 g (5.1mmol) TEA(trietilamin) ilave edilerek ağzı kapatıldı. Karışım bir gün oda şartlarında bekletildikten sonra 130 °C de sabitlenmiş yağ banyosu içine daldırılarak iki saat bekletildi. Bu sürenin sonunda soğutulan karışım su da çöktürüldü. Katı ürün asetonda kristallendirildi. Süzüldü ve beyaz kristal halinde 1.4604 g ürün elde edildi. Verim %97 olarak hesaplandı.

3.39. 1-(5,7-Diklorbenzofuran-2-il)-2,2-dimetilpropan-1-on (9) bileşiğinin sentezi

Metot-B kullanılarak sentezlenmiştir.

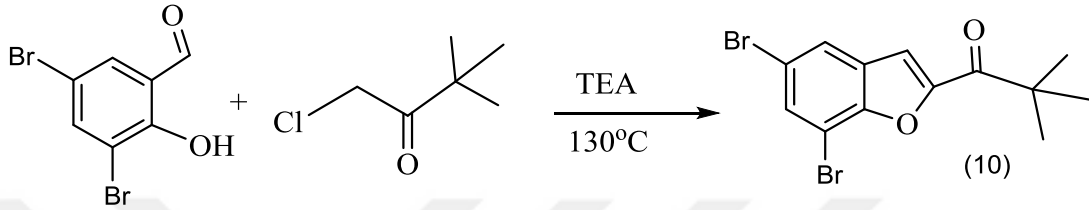


Şekil 3.11 (9) nolu bileşiğin sentez şeması

Şekil.3.3’de verilen reaksiyon balonuna, 0.955gr(5mmol) 3,5-diklor-2-hidroksibenzaldehit, 0.673 g (5 mmol) 1-klor-3,3-dimetilbutan-2-on ve 0.686 g (5.1 mmol) TEA(trietilamin) ilave edilerek ağzı kapatıldı. Karışım bir gün oda şartlarında bekletildikten sonra 130 °C de sabitlenmiş yağ banyosu içine daldırılarak iki saat bekletildi. Bu sürenin sonunda soğutulan karışım su da çöktürüldü. Katı ürün etanolde kristallendirildi. Süzüldü ve açık sarı kristal halinde 1.2471 g ürün elde edildi. Verim %92 olarak hesaplandı.

3.3.10. 1-(5,7-Dibrombenzofuran-2-il)-2,2-dimetilpropan-1-on (10) bileşiğinin sentezi

Metot-B kullanılarak sentezlenmiştir.

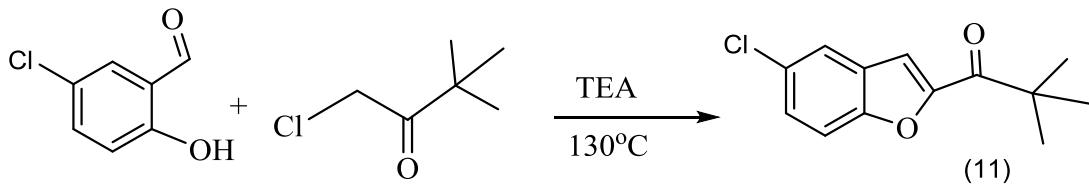


Şekil 3.12 (10) nolu bileşiğin sentez şeması

Şekil.3.3’de verilen reaksiyon balonuna, 1.399gr(5mmol) 3,5-dibrom-2-hidroksibenzaldehit, 0.673 g (5 mmol) 1-klor-3,3-dimetilbutan-2-on ve 0.686 g (5.1mmol) TEA(trietilamin) ilave edilerek ağzı kapatıldı. Karışım bir gün oda şartlarında bekletildikten sonra 130 °C de sabitlenmiş yağ banyosu içine daldırılarak iki saat bekletildi. Bu sürenin sonunda soğutulan karışım su da çöktürüldü. Katı ürün asetonda kristallendirildi. Süzüldü ve açık sarı kristal halinde 1.691 g ürün elde edildi. Verim %94 olarak hesaplandı.

3.3.11. 1-(5-Klorbenzofuran-2-yl)-2,2-dimetilpropan-1-on (11) bileşiğinin sentezi

Metot-B kullanılarak sentezlenmiştir.

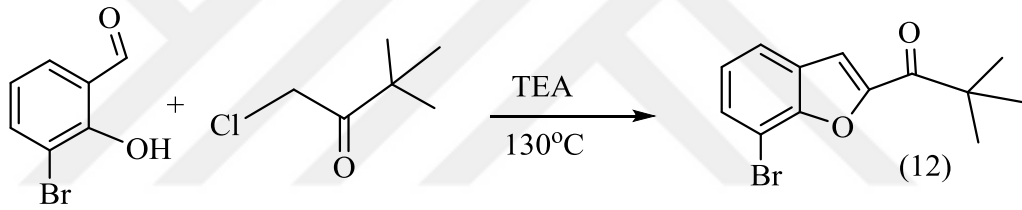


Şekil 3.13 (11) nolu bileşiğin sentez şeması

Şekil.3.3’de verilen reaksiyon balonuna, 0.7835gr(5mmol) 5-klor-2-hidroksibenzaldehit, 0.673 gram (5 mmol) 1-klor-3,3-dimetilbutan-2-on ve 0.686 g (5.1 mmol) TEA(trietilamin) ilave edilerek ağzı kapatıldı. Karışım bir gün oda şartlarında bekletildikten sonra 130 °C de sabitlenmiş yağ banyosu içine daldırılarak iki saat bekletildi. Bu sürenin sonunda soğutulan karışım su da çöktürüldü. Katı ürün asetonda kristallendirildi. Süzüldü ve beyaz kristal halinde 1.137 g ürün elde edildi. Verim %96 olarak hesaplandı.

3.3.12. 1-(7-Brombenzofuran-2-il)-2,2-dimetilpropan-1-on (12) bileşiğinin sentezi

Metot-B kullanılarak sentezlenmiştir.

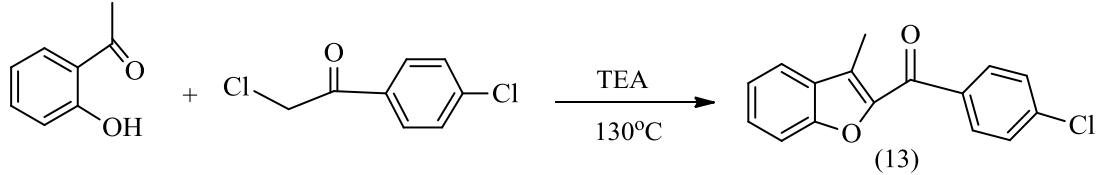


Şekil 3.14 (12) nolu bileşiğin sentez şeması

Şekil.3.3’de verilen reaksiyon balonuna, 1.005 gr(5mmol) 3-brom-2-hidroksibenzaldehit, 0.673 g (5 mmol) 1-klor-3,3-dimetilbutan-2-on ve 0.686 g (5.1mmol) TEA(trietilamin) ilave edilerek ağzı kapatıldı. Karışım bir gün oda şartlarında bekletildikten sonra 130 °C de sabitlenmiş yağ banyosu içine daldırılarak iki saat bekletildi. Bu sürenin sonunda soğutulan karışım su da çöktürüldü. Katı ürün asetonda kristallendirildi. Süzüldü ve beyaz kristal halinde 1.265 g ürün elde edildi. Verim %90 olarak hesaplandı.

3.3.13. (4-Klorfenil)(3-metilbenzofuran-2-il)methanon (13) bileşiğinin sentezi

Metot-B kullanılarak sentezlenmiştir.

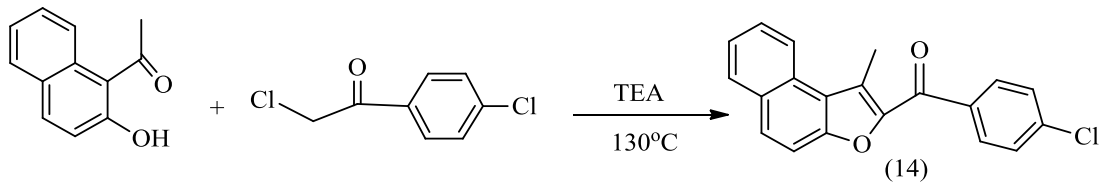


Şekil 3.15 (13) nolu bileşiğin sentez şeması

Şekil.3.3’de verilen reaksiyon balonuna, 0.68 gr(5mmol)2-hidroksiasetofenon, 0.945 g (5 mmol) 2-klor-1-(4-klorfenil)etanon ve 0.686 g (5.1 mmol) TEA(trietilamin) ilave edilerek ağzı kapatıldı. Karışım bir gün oda şartlarında bekletildikten sonra 130 °C de sabitlenmiş yağ banyosu içine daldırılarak iki saat bekletildi. Bu sürenin sonunda soğutulan karışım su da çöktürüldü. Katı ürün alkolde kristallendirildi. Süzüldü ve açık sarı kristal halinde 1.218 g ürün elde edildi. Verim %91 olarak hesaplandı.

3.3.14. (4-Klorfenil)(1-metilnaftoo[2,1-b]furan-2-il)metanon (14) bileşiğinin sentezi

Metot-B kullanılarak sentezlenmiştir.

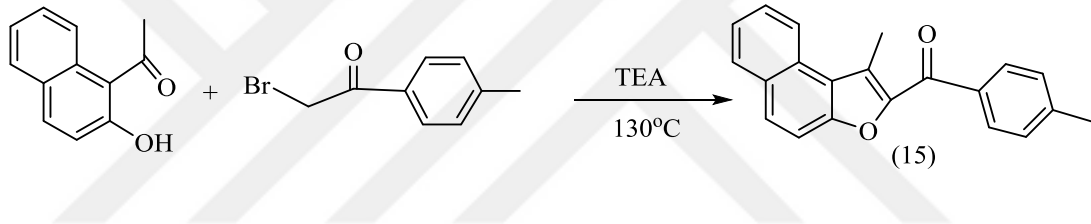


Şekil 3.16 (14) nolu bileşiğin sentez şeması

Şekil.3.3’de verilen reaksiyon balonuna, 0.931gr(5mmol) 1-(2-hidroksinaftalin-1-il)etanon, 0.945 g (5 mmol) 2-klor-1-(4-klorfenil)etanon ve 0.686 g (5.1 mmol) TEA(trietilamin) ilave edilerek ağzı kapatıldı. Karışım bir gün oda şartlarında bekletildikten sonra 130 °C de sabitlenmiş yağ banyosu içine daldırılarak iki saat bekletildi. Bu sürenin sonunda soğutulan karışım su da çöktürüldü. Katı ürün asetonda kristallendirildi. Süzüldü ve beyaz kristal halinde 1.296 g ürün elde edildi. Verim %81 olarak hesaplandı.

3.3.15. (1-Metilnafto[2,1-b]furan-2-il)(p-tolyl)metanon (15) bileşiğinin sentezi

Metot-B kullanılarak sentezlenmiştir.

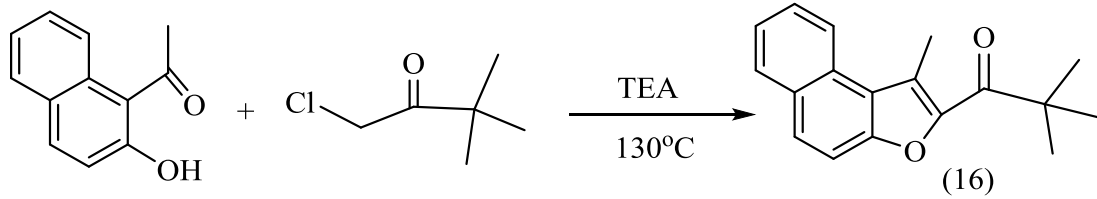


Şekil 3.17 (15) nolu bileşiğin sentez şeması

Şekil.3.3’de verilen reaksiyon balonuna, 0.931g (5 mmol) 1-(2-hidroksinaftalin-1-il)etanon, 1.066 g (5 mmol) 2-brom-1-(p-tolil)etanon ve 0.686 g (5.1 mmol) TEA(trietilamin) ilave edilerek ağzı kapatıldı. Karışım bir gün oda şartlarında bekletildikten sonra 130 °C de sabitlenmiş yağ banyosu içine daldırılarak iki saat bekletildi. Bu sürenin sonunda soğutulan karışım su da çöktürüldü. Katı ürün asetonda kristallendirildi. Süzüldü ve açık sarı kristal halinde 1.172 g ürün elde edildi. Verim %78 olarak hesaplandı.

3.3.16. 2,2-Dimetil-1-(1-metilnafto[2,1-b]furan-2-il)propan-1-on (16) bileşiğın sentezi

Metot-B kullanılarak sentezlenmiştir.



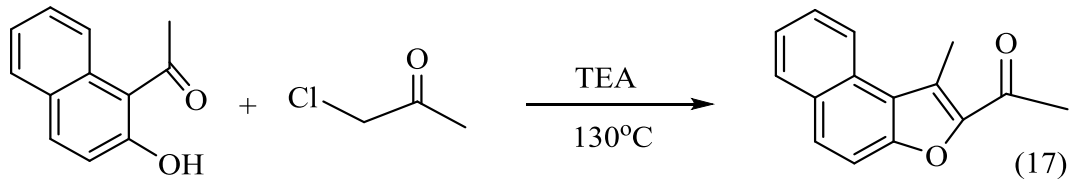
Şekil 3.18 (16) nolu bileşiğın sentez şeması

Şekil.3.3’de verilen reaksiyon balonuna, 0.931gr(5mmol) 1-(2-hidroksinaftalin-1-il)etanon, 0.673g (5mmol) 1-klor-3,3-dimetilbutan-2-on ve 0.686 g (5.1mmol) TEA(trietilamin) ilave edilerek ağız kapatıldı.

Karışım bir gün oda şartlarında bekletildikten sonra 130 °C de sabitlenmiş yağ banyosu içine daldırılarak iki saat bekletildi. Bu sürenin sonunda soğutulan karışım su da çöktürüldü. Katı ürün asetonda kristallendirildi. Süzüldü ve açık sarı kristal halinde 1.106gr ürün elde edildi. Verim %83 olarak hesaplandı.

3.3.17. 1-(1-Metilnafto[2,1-b]furan-2-il)etanon (17) bileşiğının sentezi

Metot-B kullanılarak sentezlenmiştir.

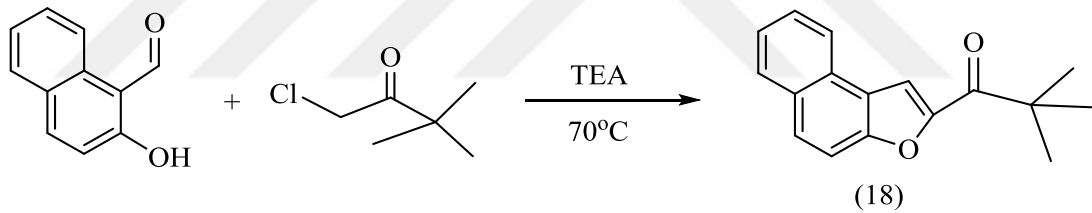


Şekil 3.19 (17) nolu bileşiğın sentez şeması

Şekil.3.3’de verilen reaksiyon balonuna, 0.931gr(5mmol) 1-(2-hidroksinaftalin-1-il)etanon, 0,4625 gram (5 mmol) 1-klorpropan-2-on ve 0.686 g (5.1mmol) TEA(trietilamin) ilave edilerek ağzı kapatıldı. Karışım bir gün oda şartlarında bekletildikten sonra 130 °C de sabitlenmiş yağ banyosu içine daldırılarak iki saat bekletildi. Bu sürenin sonunda soğutulan karışım su da çöktürüldü. Katı ürün asetonda kristallendirildi. Süzüldü ve açık sarı kristal halinde 0.9986gr ürün elde edildi. Verim %89 olarak hesaplandı.

3.3.18. 2,2-Dimetil-1-(nafto[2,1-b]furan-2-il)propan-1-on (18) bileşiğinin sentezi

Metot-B kullanıldığında bekleme süresine ve yüksek sıcaklıklığa bağlı olarak verimin düşük olduğu bir reaksiyon gerçekleşti. Bundan dolayı sıcaklık 70 °C ve süre 30 dk olarak belirlendi.



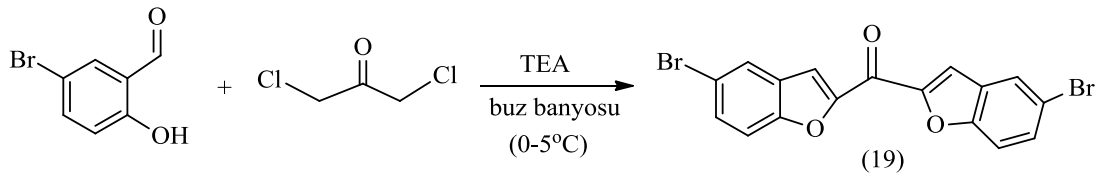
Şekil 3.20 (18) nolu bileşiğin sentez şeması

Şekil.3.3’de verilen reaksiyon balonuna, 0.931gr(5mmol) 1-(2-hidroksinaftalin-1-il)etanon, 0,673 g (5 mmol) 1-klor-3,3-dimetilbutan-2-on ve 0.686 g (5.1 mmol) TEA(trietilamin) ilave edilerek ağzı kapatıldı. Karışım bir gün oda şartlarında bekletildikten sonra 70 °C de sabitlenmiş yağ banyosu içine daldırılarak 30 dk bekletildi. Bu sürenin sonunda soğutulan karışım su da çöktürüldü. Katı ürün alkolde kristallendirildi. Süzüldü ve açık sarı kristal halinde 0.971gr ürün elde edildi. Verim %77 olarak hesaplandı.

Aynı mol oranlarında kullanılan reaktifler ile aseton ortamında bir saat kaynatılarak gerçekleştirilen tepkimede ise verim %81 olarak hesaplandı.

3.3.19. Bis(5-brombenzofuran-2-il)metanon (19) bileşiğinin sentezi

Metot-C/D'ye benzer şekilde sentezlenmiştir.



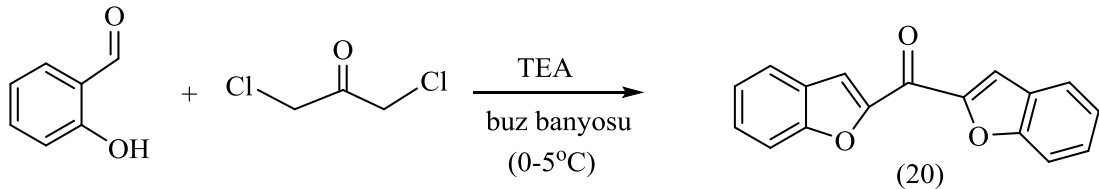
Şekil 3.21 (19) nolu bileşiğin sentez şeması

Çözücüsüz olarak gerçekleştirilen bu tepkimede reaktifler reaksiyon balonuna konulduktan sonra buz su banyosu üzerine konulup karışımın sıcaklığı 0-5 °C aralığına getirildikten sonra trietilamin 30 dk süreyle damla damla ilave edildi. Etanol su karışımında çöken madde süzülerek ayrıldı. Verim %89 olarak hesaplandı.

Baz olarak TEA veya K₂CO₃'dan biri, Çözücü olarak aseton seçildiğinde tepkime asetonun kaynama sıcaklığında bir saat içinde gerçekleşmektedir. Verim yüzdeleri arasında bir farklılık hesaplanmamıştır.

3.3.20. Bis(benzofuran-2-il)metanon (20) bileşiğinin sentezi

(19) nolu bileşiğin sentezinde kullanılan yöntemler uygulanmıştır.

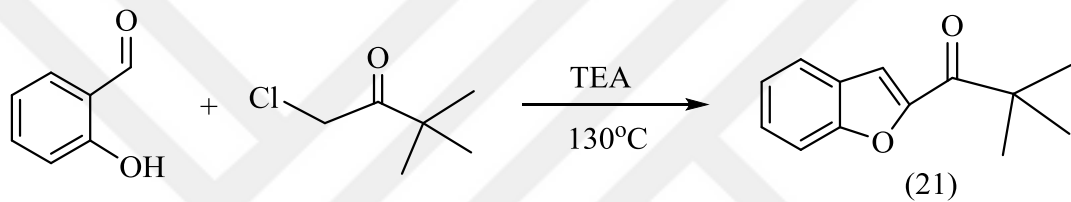


Şekil 3.22 (20) nolu bileşiğin sentez şeması

1.8689 g salisilaldehit ve 0.9719 g dikloraseton tek ağızlı bir reaksiyon balonuna konulduktan sonra üzerine 50 ml Aseton ve TEA ya da K_2CO_3 ilave edilerek oda koşullarında bir gün süreyle karıştırıldı. Sonlandırılan tepkimede 1.7549 g ürün elde edildi. Verimi %87,5 olarak hesaplandı. Çözücüsüz tepkimede 1.6453 g ürün elde edildi. Verim %88 olarak hesaplandı.

3.3.21. 1-(Benzofuran-2-il)-2,2-dimetilpropan-1-on (21) bileşiğinin sentezi

Metot-B kullanılarak sentezlenmiştir.



Şekil 3.23 (21) nolu bileşiğin sentez şeması

Şekil.3.3’de verilen reaksiyon balonuna, 0.6106gr(5mmol)2-hidroksibenzaldehit, 0.673 g (5 mmol) 1-klor-3,3-dimetilbutan-2-on ve 0.686 g (5.1 mmol) TEA(trietilamin) ilave edilerek ağzı kapatıldı. Karışım bir gün oda şartlarında bekletildikten sonra 130 °C de sabitlenmiş yağ banyosu içine daldırılarak iki saat bekletildi. Bu sürenin sonunda soğutulan karışım eter ile ekstakte edildi. $MgSO_4$ ilave edilen eter fazı bir gece ağzı kapalı bekletildikten sonra süzüldü. Çözücüsü uzaklaştırılan ham ürün kolonda saflaştırdı. Açık sarı sıvı olarak elde edildi. 0.92 g ürün elde edildi. Verim %92 olarak hesaplandı.

4. BULGULAR

Sentezlenen bileşiklerin karakterizasyonları FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve GS-MS gibi spektroskopik yöntemler kullanılarak aydınlatıldı. Karakterizasyonda kullanılan numaralama sistemi C ve H atomlarının yerlerini belirlemek amacıyla kullanılmış olup adlandırma kurallarıyla bir ilgisi yoktur.

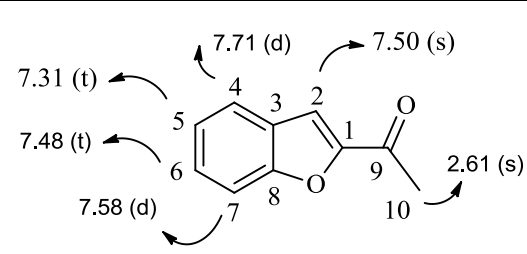
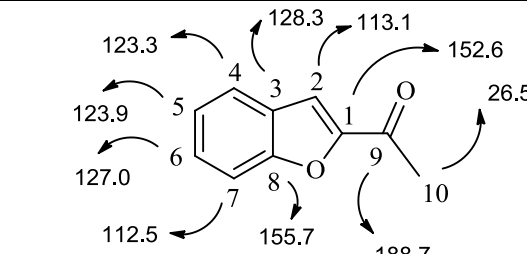
4.1. 1-(5-Brombenzofuran-2-il)-2,2-dimetilpropan-1-on (1) bileşiğinin karakterizasyonu

Çizelge 4.1 (1) Nolu Bileşiğin FT- IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve LC-MS sonuçları

Molekül Formülü		C ₁₃ H ₁₃ BrO ₂							
Molekül Kütlesi(g.mol ⁻¹)		281,15							
HRMS(ESI), m/z		281,0173(M+H) ⁺							
Erime Noktası(°C)		68±							
Renk		Beyaz							
% Verim		86							
IR Sonuçları ν(cm ⁻¹ , ATR)									
ν(C-H)	3140,3101 Aromatik C-H gerilme titreşimleri								
ν(C-H)	2990-2869 Alifatik C-H gerilme titreşimleri								
ν(C=O)	1659 C=O gerilme titreşimleri								
ν(C=C)	1538-1460 Aromatik C=C gerilme titreşimleri								
ν(C-H)	1437 Düzlem içi alifatik C-H eğilme titreşimleri								
ν(C-O-C)	1293, 1143 C-O-C gerilme titreşimi								
¹ H-NMR (600 MHz, CDCl ₃ , TMS): δ(ppm)									
H _{11,12,13} (9H, s)	1,50	H ₆ (1H,d, J _{6,7} =8.4 Hz,)	7,44						
H ₄ (1H,d, J _{4,7} =1.8 Hz)	7.82	H ₇ (1H,dd, J _{7,6} =8.4 Hz, J _{7,4} =1.8Hz)	7.53						
¹³ C-NMR (150 MHz, CDCl ₃ , TMS): δ(ppm)									
C ₁	153,0	C ₂	116,8	C ₃	130,7	C ₄	125,5	C ₅	113,8
C ₆	128,6	C ₇	112,7	C ₈	153,7	C ₉	196,4	C ₁₀	43,6
C _{11,12,13}	26.6								

4.2. 2-Asetilbenzofuran (2) bileşiğinin karakterizasyonu

Çizelge 4.2 (2) nolu Bileşiğin FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR sonuçları

 (2 nolu bileşigin ¹H-NMR verileri)	 (2 nolu bileşigin ¹³C-NMR verileri)								
Molekül Kütlesi(g.mol ⁻¹)	160,17								
Teorik (m/z)	160.05 (100.0%), 161.06 (11.0%)								
Erime Noktası(°C)	lit[60]–[62]: 76,76,75-76								
% Verim	85, lit[60]–[62]: 67,78,78								
Renk	Beyaz kristal								
IR Sonuçları ν(cm ⁻¹ , ATR)									
ν(C-H)	3121-3083 Aromatik C-H gerilme titreşimleri								
ν(C=O)	1670 C=O gerilme titreşimleri								
ν(C=C)	1552 Aromatik C=C gerilme titreşimleri								
ν(C-H)	1365 Düzlem içi alifatik C-H eğilme titreşimleri								
ν(C-O-C)	1290, 1172, 1071 C-O-C gerilme titreşimi								
IR: lit[62]:	1676, 1552,1448, 1368, 1320, 1296, 1176, 1080, 928, 848, 756.								
¹ H-NMR (600 MHz, CDCl ₃ , TMS): δ(ppm)									
H ₂ (1H,s)	7.50	H ₄ (1H,d, J _{4,5} =7.8 Hz)	7.71	H ₅ (1H,t, J _{5(4,6)} = 7.8Hz,)	7.31				
H ₁₀ (3H, s)	2.61	H ₇ (1H,d,J _{7,6} =8.4Hz)	7.58	H ₆ (1H,t,J _{6,7} =8.4 Hz)	7.48				
Literatür verileri									
¹ H- NMR(500 MHz, CDCl ₃ , TMS) δ(ppm): 2.60 (3H, s), 7.29–7.33(1H, m), 7.45–7.50 (2H, m), 7.57 (1H, d), 7.70 (1H,d): lit[61]									
¹³ C-NMR (150 MHz, CDCl ₃ , TMS): δ(ppm)									
C ₁	152.6	C ₂	113.1	C ₃	128.3	C ₄	123.3	C ₅	123.9
C ₆	127.0	C ₇	112.5	C ₈	155.7	C ₉	188.7	C ₁₀	26.5
¹³ C -NMR(125 MHz, CDCl ₃ , TMS): lit[61]:δ(ppm): 26.83, 112.84, 113.44, 123.69, 124.30,127.46, 128.66, 153.05, 156.06, 188.98									

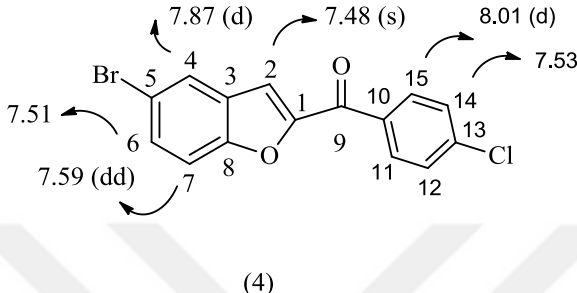
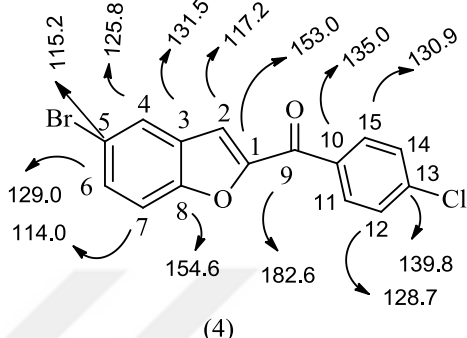
4.3. 1-(5-Brombenzofuran-2-il)etanon (3) bileşiğinin karakterizasyonu

Çizelge 4.3 (3) nolu bileşiğin FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR sonuçları

(3)		(3)							
Molekül Formülü		C ₁₀ H ₇ BrO ₂							
Molekül Kütlesi(g.mol ⁻¹)		239,07							
Erime Noktası(°C)		95±2, lit [61]–[63]: 110,110-111,117-119							
% Verim		87, lit [61]–[63]: 85,85,91							
Renk		Açık sarı							
IR Sonuçları ν(cm ⁻¹ , ATR)									
ν(C-H)	3107-3072 Aromatik C-H gerilme titreşimleri								
ν(C=O)	1661 C=O gerilme titreşimleri								
ν(C=C)	1541 Aromatik C=C gerilme titreşimleri								
ν(C-H)	1368 Düzlem içi alifatik C-H eğilme titreşimleri								
ν(C-O-C)	1306, 1172,1048 C-O-C gerilme titreşimi								
IR: lit[62]:	1668, 1544, 1368, 1324, 1304, 1284, 1176, 1084, 928,								
¹ H-NMR (600 MHz, CDCl ₃ , TMS): δ(ppm)									
H ₁₀ (3H, s)	2.61	H ₄ (1H, d, J _{4,7} =2.4)	7.84						
H ₂ (1H, s)	7.42	H ₆ (1H, d, J _{6,7} =9.0 Hz)	7.45						
H ₇ (1H, dd, J _{7,6} =9.0, J _{7,4} =1.8Hz)	7.56								
¹ H- NMR(500 MHz, CDCl ₃ , TMS) δ(ppm): 2.62(3H, s), 7.43 (1H, s), 7.47 (1H, d), 7.57 (1H, dd), 7.85. lit[61]:									
¹³ C-NMR (150 MHz, CDCl ₃ , TMS): δ(ppm)									
C ₁	153.5	C ₂	113.9	C ₃	131.2	C ₄	125.7	C ₅	116.9
C ₆	128.9	C ₇	111.8	C ₈	154.2	C ₉	188.4	C ₁₀	26.5
¹³ C -NMR(125 MHz, CDCl ₃ , TMS): δ(ppm): 26.93, 112.23, 114.38, 117.38,126.16, 129.35, 131.63, 153.96, 154.66, 188.83 lit[61]:									

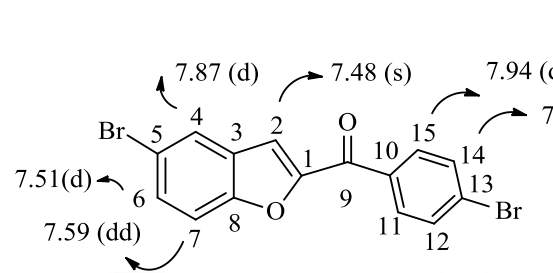
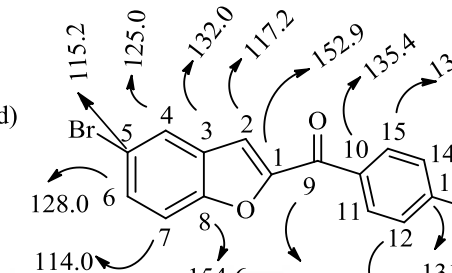
4.4. (5-Bromobenzofuran-2-il)(4-klorfenil)metanon (4) bileşiğinin karakterizasyonu

Çizelge 4.4 (4) nolu bileşiğin FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR sonuçları

									
(4)		(4)							
Molekül Formülü		C ₁₅ H ₈ BrClO ₂							
Molekül Kütlesi(g.mol ⁻¹)		335,58							
Erime Noktası(°C)		188±2,lit[64]: 186-187							
% Verim		83, lit[64]: 80							
Renk		Açık sarı							
IR Sonuçları ν(cm ⁻¹ , ATR)									
ν(C-H)	3114-3062 Aromatik C-H gerilme titreşimleri								
ν(C=O)	1644 C=O gerilme titreşimleri								
ν(C=C)	1545 Aromatik C=C gerilme titreşimleri								
ν(C-O-C)	1310,1136,1093 C-O-C gerilme titreşimi								
¹ H-NMR (600 MHz, CDCl ₃ , TMS): δ(ppm)									
H ₄ (1H,d,J= 1.8Hz)	7.87	H _{6,12,14} (3H, m)	7.51-7.60						
H ₂ (s, 1H,)	7.48	H _{11,15} (2H, d, J _{14,15} =9.0Hz)	8.02						
H ₇ (1H,dd, J _{7,6} =9Hz, J _{7,4} =2.4 Hz)	7.59								
¹³ C-NMR (150 MHz, CDCl ₃ , TMS): δ(ppm)									
C ₁	153.3	C ₂	115.2	C ₃	125.8	C ₄	117.2	C ₅	129.1
C ₆	115.2	C ₇	154.6	C ₈	135.0	C ₉	182.6	C ₁₀	131.5
C _{11,15}	130.9	C _{12,14}	129.1	C ₁₃	139.7				

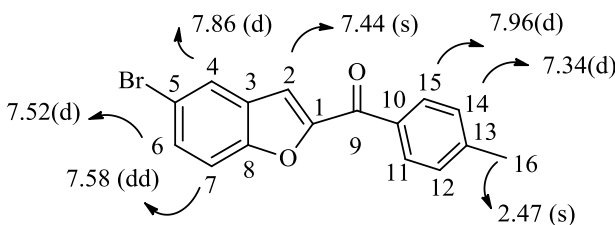
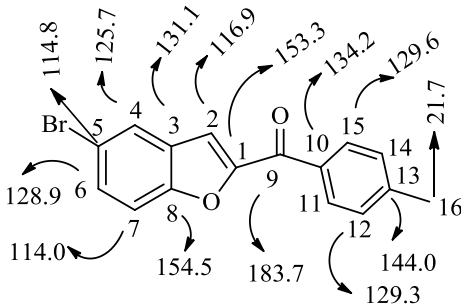
4.5. (5-Bromobenzofuran-2-il)(4-bromfenil)metanon (5) bileşiğinin karakterizasyonu

Çizelge 4.5 (5) nolu bileşiğin FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR sonuçları

 (5)		 (5)							
Molekül Formülü		C ₁₅ H ₈ Br ₂ O ₂							
Molekül Kütlesi(g.mol ⁻¹)		380,03							
Erime Noktası(°C)		123±2, lit[65]:125.5–128.5 C							
% Verim		94, lit[32], [65]: 88,89							
Renk		Açık sarı							
IR Sonuçları ν(cm ⁻¹ , ATR)									
ν(C-H)	3125-3073 Aromatik C-H gerilme titreşimleri								
ν(C=O)	1638 C=O gerilme titreşimleri								
ν(C=C)	1606-1573 Aromatik C=C gerilme titreşimleri								
ν(C-O-C)	1306,1172, 1068,C-O-C gerilme titreşimi								
¹ H-NMR (600 MHz, CDCl ₃ , TMS): δ(ppm)									
H ₄ (1H,d,J= 1.8Hz)	7.87	H ₆ (1H,d, J=9.0 Hz)	7.51						
H _{11,15} (2H, d,J=9Hz)	7.93	H _{12,14} (4H,d,J=9.0Hz)	7.69						
H ₇ (1H,dd,J _{7,6} =9.0Hz)	7.59	H ₂ (s, 1H,)	7.48						
¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃ , TMS): δ(ppm):8.1(s, 1H), 7.9 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 7.7 (d, J = 7.7 Hz, 2H),7.65–7.68 (m, 1H), 7.6 (s, 1H), 7.5–7.58 (m, 2H). lit[32], [65]									
¹³ C-NMR (150 MHz, CDCl ₃ , TMS): δ(ppm)									
C ₁	152.9	C ₂	117.2	C ₃	125.0	C ₄	125.2	C ₅	115.2
C ₆	118.0	C ₇	114.0	C ₈	154.6	C ₉	182.8	C ₁₀	135.5
C _{11,15}	131.4	C _{12,14}	128.7	C ₁₃	131.2				

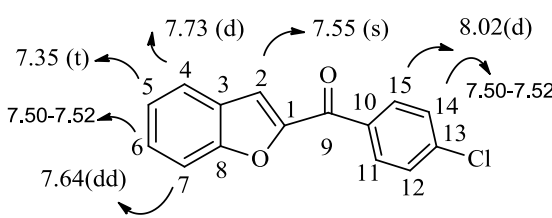
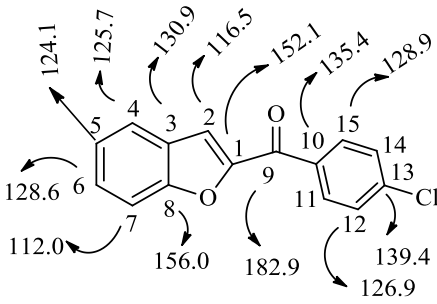
4.6. (5-Bromobenzofuran-2-il)(p-tolil)metanon (6) bileşiğinin karakterizasyonu

Çizelge 4.6 (6) nolu bileşiğin FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR sonuçları

									
(6)		(6)							
Molekül Formülü		C ₁₆ H ₁₁ BrO ₂							
Molekül Kütlesi(g.mol ⁻¹)		315,16							
Erime Noktası(°C)		100±2, lit[66]: 102-103							
% Verim		95, lit[32], [66]: 87,86							
Renk		Açık sarı, Pale-yellow solid[66]							
IR Sonuçları ν(cm ⁻¹ , ATR)									
ν(C-H)	3117-3104 Aromatik C-H gerilme titreşimleri								
ν(C-H)	2971 Alifatik C-H gerilme titreşimleri								
ν(C=O)	1639 C=O gerilme titreşimleri								
ν(C=C)	1522 Aromatik C=C gerilme titreşimleri								
ν(C-H)	1336 Düzlem içi alifatik C-H eğilme titreşimleri								
ν(C-O-C)	1303, 1163,1035 C-O-C gerilme titreşimi								
¹ H-NMR (600 MHz, CDCl ₃ , TMS): δ(ppm)									
H ₁₆ (3H,s)	2.45	H ₄ (1H,d,J _{4,7} =1.8 Hz)	7.86	H ₆ (1H,d, J=8.4Hz)	7.58				
H ₂ (1H,s)	7.44	H _{11,15} (2H,d,J=7.8Hz)	7.95	H _{12,14} (2H,d,J=7.8Hz)	7.34				
H ₇ (1H,d,d,J _{7,6} =9.0 Hz, J _{7,4} =1.8 Hz)		7.58							
¹ H- NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ(ppm): 7.96 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.85 (d,J = 2.0 Hz, 1H), 7.57 (dd, J = 2.0, 8.8 Hz, 1H), 7.51 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 7.44 (s, 1H),7.34 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 2.46 (s, 3H): lit[66]									
¹³ C-NMR (150MHz, CDCl ₃ , TMS): δ(ppm)									
C ₁	153.3	C ₂	116.9	C ₃	131.1	C ₄	125.7	C ₅	114.8
C ₆	128.9	C ₇	114.0	C ₈	154.5	C ₉	183.7	C ₁₀	134.2
C _{11,15}	129.6	C _{12,14}	129.3	C ₁₃	144.0	C ₁₆	21.7		
¹³ C -NMR (125 MHz, CDCl ₃) δ(ppm): 183.6, 154.5,153.4, 144.1, 134.2, 131.1, 129.7, 129.3, 128.9, 125.7, 117.0, 114.7, 114.0, 21.7. lit[66]									

4.7. Benzofuran-2-il(4-klorfenil)metanon (7) bileşiğinin karakterizasyonu

Çizelge 4.7 (7) nolu bileşiğin FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR sonuçları

									
(7)		(7)							
Molekül Formülü		C ₁₅ H ₉ ClO ₂							
Molekül Kütlesi(g.mol ⁻¹)		256,68							
Erime Noktası(°C)		154±2, lit [15], [21], [66]: 149,5-150.3:145-146,150-152							
% Verim		91, lit [15], [21], [66]: 92,41,80							
Renk		Beyaz, White powder lit [21]							
IR Sonuçları v(cm ⁻¹ , ATR)									
v(C-H)		3143-3120Aromatik C-H gerilme titreşimleri							
v(C=O)		1646 C=O gerilme titreşimleri							
v(C=C)		1538 Aromatik C=C gerilme titreşimleri							
v(C-O-C)		1293, 1127, 1074 C-O-C gerilme titreşimi							
¹ H-NMR (600 MHz, CDCl ₃ , TMS): δ(ppm)									
H ₄ (1H,d,J _{4,5} =7.8 Hz)		7,73	H ₇ (1H,dd,J _{7,6} =8.4 Hz)	7.64					
H _{11,15} (2H,d,J=9,0Hz)		8.02	H ₂ (1H,s)	7.55					
H _{6,12,14} (3H,m)		7.50-7.52	H ₅ (1H,t,J _{5,6} =8.4 Hz)	7,35					
¹ H -NMR (500 MHz, CDCl ₃) δ(ppm): 8.03 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.73 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.63 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 7.55 (s, 1H), 7.52-7.49 (m, 3H), 7.34 (t, J = 6.5Hz, 1H); lit[66]									
¹ H -NMR (CDCl ₃ ,300 MHz) δH(ppm): 8.21 (d, J _{2',3'/6',5'} = 9 Hz, 2H, H-2', H-6'), 7.96 (d, J _{3',2'/5',6'} = 9 Hz, 2H, H-3', H-5'), 7.84 (dd, J _{4,5} = 9 HZ, J _{4,6} = 3 Hz, 1H, H-4), 7.58 (s, 1H, H-2), 7.47 (dd, J _{7,6} = 9 HZ, J _{7,5} = 3 Hz, 1H, H-7), 7.07 (t, J _{6(5,7)} = 6 Hz, 1H, H-6), 6.99 (t, J _{5(4,6)} = 6 Hz, 1H, H-5); lit[21]									
¹³ C-NMR (125 MHz, CDCl ₃ , TMS): δC(ppm)									
C ₁	152.1	C ₂	116.5	C ₃	130.9	C ₄	125.7	C ₅	124.1
C ₆	128,6	C ₇	112.0	C ₈	156.0	C ₉	182.9	C ₁₀	135.4
C _{11,15}	129.9	C _{12,14}	126.9	C ₁₃	139.4				
¹³ H -NMR (125 MHz, CDCl ₃) δ _H (ppm): 182.8, 156.0, 152.2, 139.4, 135.4, 130.9, 128.9, 128.5, 126.9, 124.1, 123.3, 116.3, 112.5: lit[66]									
¹³ C -NMR(CDCl ₃ , 75 MHz): δ _C (ppm) 183.1, 156.1, 152.2, 139.6, 135.5, 131.1, 131.1,128.9, 128.9, 128.7, 126.9, 124.2, 123.5, 116.6, 112.7; lit[21]									

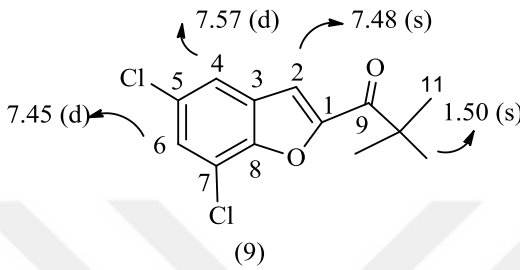
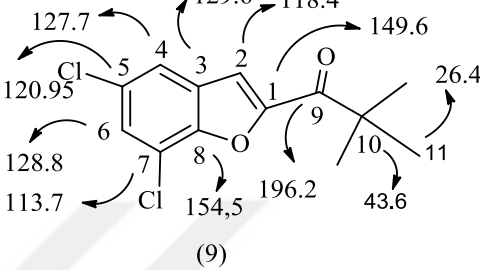
4.8. Benzofuran-2-il(4- bromfenil)metanon (8) bileşiğinin karakterizasyonu

Çizelge 4.8 (8) nolu bileşiğin FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR sonuçları

(8)		(8)							
Molekül Formülü		C ₁₅ H ₉ BrO ₂							
Molekül Kütlesi(g.mol ⁻¹)		301,13							
Erime Noktası(°C)		157±2, lit [15], [21]: 112.3-112.7,170-172							
% Verim		97, lit [15], [21]: 91.93							
Renk		Beyaz kristal , White powder lit[21]:							
IR Sonuçları $\nu(\text{cm}^{-1}$, ATR)									
$\nu(\text{C-H})$	3126-3073 Aromatik C-H gerilme titreşimleri								
$\nu(\text{C=O})$	1648 C=O gerilme titreşimleri								
$\nu(\text{C=C})$	1548 Aromatik C=C gerilme titreşimleri								
$\nu(\text{C-O-C})$	1297, 1186, 1058 C-O-C gerilme titreşimi								
¹ H-NMR (600 MHz, CDCl ₃ , TMS): $\delta(\text{ppm})$									
H ₄ (1H,d,J _{4,5} =7.8 Hz)	7,73	H ₇ (1H,d,J _{7,6} =8.4 Hz)	7.63						
H _{11,15} (2H,d,J=6,6Hz)	7.94	H ₂ (1H,s)	7.55						
H _{12,14} (2H,d,J=6.6 Hz)	7.68	H _{5(4,6)} (1H,t,J=7,8 Hz)	7,34						
H _{6(5,7)} (1H,t,J=8.4 Hz)	7,52								
¹ H -NMR (500 MHz, CDCl ₃) $\delta(\text{ppm})$: 7.93 (d, J = 8.5 Hz, 2H),7.72 (d, J = 7.9 Hz,1H), 7.67 (d, J =8.5 Hz, 2H), 7.62 (d, J= 8.4 Hz, 1H), 7.53 (s,1H), 7.51 (d, J =7.2 Hz, 1H), 7.33 (t,J = 7.5 Hz, 1H): lit[15]:									
¹ H- NMR (CDCl ₃ ,300 MHz): $\delta_{\text{H}}(\text{ppm})$: 7.95 (d, J _{3',2'/5',6'} = 9 Hz, 2H, H-3', H-5'), 7.87 (dd,J _{4,5} = 9 HZ, J _{4,6} = 3 Hz, 1H, H-4), 7.69 (d, J _{2',3'/6',5'} = 9 Hz, 2H, H-2', H-6'), 7.58 (s, 1H, H-2), 7.50 (dd, J _{7,6} = 9 HZ, J _{7,5} = 3 Hz, 1H, H-7), 7.04 (t, J _{6(5,7)} = 6 Hz, 1H, H-6), 6.96 (t, J _{5(4,6)} = 6 Hz, 1H, H-5); lit[21]:									
¹³ C-NMR (125 MHz, CDCl ₃ , TMS): $\delta(\text{ppm})$									
C ₁	152.0	C ₂	116.5	C ₃	131.8	C ₄	124.1	C ₅	123.3
C ₆	128.1	C ₇	112.5	C ₈	156.0	C ₉	183.1	C ₁₀	135.8
C _{11,15}	131.0	C _{12,14}	128.5	C ₁₃	126.8				
¹³ H -NMR (125 MHz, CDCl ₃) $\delta(\text{ppm})$: 183.1, 156.0, 152.1,135.8, 131.8, 131.0,128.6, 128.1, 126.9,124.1, 123.4, 116.5,112.6: lit[15]:									
¹³ C-NMR (CDCl ₃ , 75 MHz): $\delta_{\text{C}}(\text{ppm})$: 183.2, 156.2, 152.2, 135.9, 131.9, 131.9, 131.1, 131.1, 128.7, 128.2, 126.9, 124.3, 123.5, 116.7, 112.7; lit[21]									

4.9. 1-(5,7-Diklorbenzofuran-2-il)-2,2-dimetilpropan-1-on (9) bileşiğinin karakterizasyonu

Çizelge 4.9 (9) nolu bileşiğin FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve LC-MS sonuçları

									
Molekül Formülü		C ₁₄ H ₁₄ Cl ₂ O							
Molekül Kütlesi(g.mol ⁻¹)		269,17							
HRMS(ESI), m/z		271,0292(M+H) ⁺							
Erime Noktası(°C)		145±2							
%Verim		92							
Renk		Açık sarı kristal							
IR Sonuçları ν(cm ⁻¹ , ATR)									
ν(C-H)	3135-3083 Aromatik C-H gerilme titreşimleri								
ν(C-H)	3001-2867 Alifatik C-H gerilme titreşimleri								
ν(C=O)	1672 C=O gerilme titreşimleri								
ν(C=C)	1543 Aromatik C=C gerilme titreşimleri								
ν(C-H)	1366 Düzlem içi alifatik C-H eğilme titreşimleri								
ν(C-O-C)	1295, 1151,1037 C-O-C gerilme titreşimi								
¹ H-NMR (600 MHz, CDCl ₃ , TMS): δ(ppm)									
H _{11,12,13} (9H, s)	1.50	H ⁶ (1H,d, J _{6,4} =2.4Hz)	7,45						
H ₄ (1H,d,J _{4,6} =1.8Hz)	7.57								
¹³ C-NMR (150 MHz, CDCl ₃ , TMS): δ(ppm)									
C ₁	149,6	C ₂	118.4	C ₃	129,6	C ₄	127,7	C ₅	120,9
C ₆	128,8	C ₇	113,7	C ₈	154,5	C ₉	196,2	C ₁₀	46,3
C ₁₁	26,4	C ₁₂	26,4	C ₁₃	26,4				

4.10. 1-(5,7-Dibrombenzofuran-2-il)-2,2-dimetilpropan-1-on (10) bileşiğinin

karakterizasyonu

(Metot-B kullanılarak sentezlenmiştir)

Çizelge 4.10 (10) nolu bileşiğin FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve LC-MS sonuçları

Molekül Formülü		C ₁₃ H ₁₂ Br ₂ O ₂							
Molekül Kütlesi(g.mol ⁻¹)		360,04							
HRMS(ESI), m/z		360,9256(M+H) ⁺							
Erime Noktası(°C)		151±2							
%Verim		94							
Renk		Açık sarı kristal							
IR Sonuçları ν(cm ⁻¹ , ATR)									
ν(C-H)	3124, 3071 Aromatik C-H gerilme titreşimleri								
ν(C-H)	2999,2970, 2928, 2872 Alifatik C-H gerilme titreşimleri								
ν(C=O)	1669 C=O gerilme titreşimleri								
ν(C=C)	1538 Aromatik C=C gerilme titreşimleri								
ν(C-H)	1365 Düzlem içi alifatik C-H eğilme titreşimleri								
ν(C-O-C)	1297, 1146, 967 C-O-C gerilme titreşimi								
¹ H-NMR (600 MHz, CDCl ₃ , TMS): δ(ppm)									
H _{11,12,13} (9H, s)	1.43	H ₆ (1H,d, J _{6,4} =1,8Hz)	7,73						
H ₄ (1H,d,J _{4,6} =2.8Hz)	7.76								
¹³ C-NMR (150 MHz, CDCl ₃ , TMS): δ(ppm)									
C ₁	151,3	C ₂	116,8	C ₃	132,7	C ₄	124,6	C ₅	113,0
C ₆	129,1	C ₇	105,7	C ₈	154,3	C ₉	196,3	C ₁₀	43,7
C ₁₁	26,3	C ₁₂	26,3	C ₁₃	26,3				

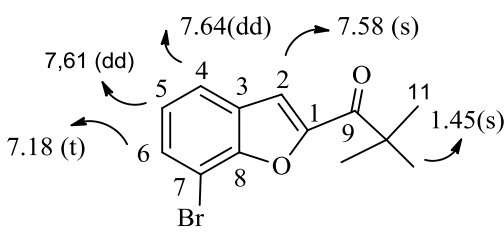
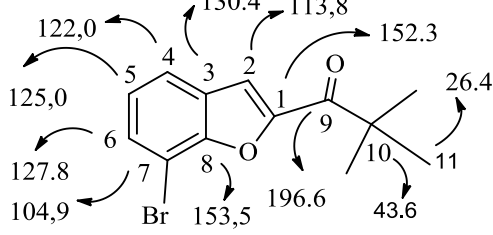
4.11. 1-(5-Klorbenzofuran-2-yl)-2,2-dimetilpropan-1-on (11) bileşiğinin karakterizasyonu

Çizelge 4.11 (11) nolu bileşiğin FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve LC-MS sonuçları

(11)		(11)							
Molekül Formülü		C ₁₃ H ₁₃ ClO ₂							
Molekül Kütlesi(g.mol ⁻¹)		236,69							
HRMS(ESI), m/z		237,0677(M+H) ⁺							
Erime Noktası(°C)		102±2							
%Verim		96							
Renk		Beyaz kristal							
IR Sonuçları v(cm ⁻¹ , ATR)									
v(C-H)	3141, 3108 Aromatik C-H gerilme titreşimleri								
v(C-H)	2991-2873 Alifatik C-H gerilme titreşimleri								
v(C=O)	1662 C=O gerilme titreşimleri								
v(C=C)	1541 Aromatik C=C gerilme titreşimleri								
v(C-H)	1394 Düzlem içi alifatik C-H eğilme titreşimleri								
v(C-O-C)	1293, 1139, 986 C-O-C gerilme titreşimi								
¹ H-NMR (300 MHz, CDCl ₃ , TMS): δ(ppm)									
H _{11,12,13} (9H, s)	1.42	H ₆ (1H,dd, J _{6,7} =9Hz), J _{6,4} =2,4Hz	7,41						
H ₄ (1H,d,J _{4,6} =1.8Hz)	7.66	H ₂ (1H,s)	7.46						
H ₇ (1H,d, J _{7,6} =9Hz)	7,49								
¹³ C-NMR (150 MHz, CDCl ₃ , TMS): δ(ppm)									
C ₁	153,3	C ₂	113,3	C ₃	129,4	C ₄	122,4	C ₅	128,0
C ₆	128,0	C ₇	112,9	C ₈	153,8	C ₉	196,5	C ₁₀	43.6
C ₁₁	26,6	C ₁₂	26,6	C ₁₃	26,6				

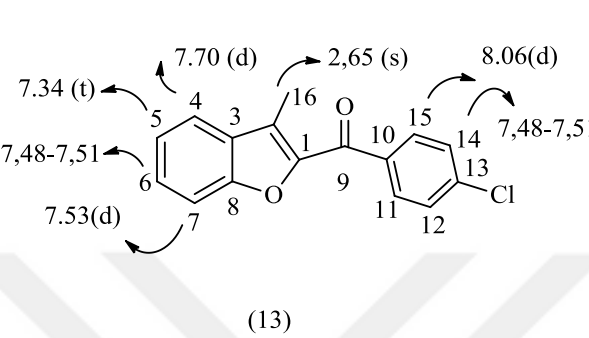
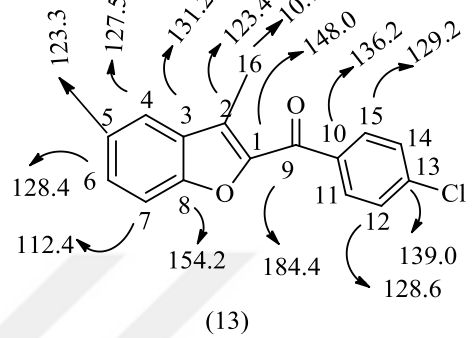
4.12. 1-(7-Brombenzofuran-2-il)-2,2-dimetilpropan-1-on (12) bileşiğinin karakterizasyonu

Çizelge 4.12 (12) nolu bileşiğin FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR sonuçları

 (12)	 (12)								
Molekül Formülü	$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{BrO}_2$								
Molekül Kütlesi(g.mol^{-1})	281,15								
Erime Noktası($^{\circ}\text{C}$)	115								
%Verim	90								
Renk	Beyaz kristal								
IR Sonuçları $\nu(\text{cm}^{-1}$, ATR)									
$\nu(\text{C-H})$	3081 Aromatik C-H gerilme titreşimleri								
$\nu(\text{C-H})$	2996-2878 Alifatik C-H gerilme titreşimleri								
$\nu(\text{C=O})$	1669 C=O gerilme titreşimleri								
$\nu(\text{C=C})$	1545 Aromatik C=C gerilme titreşimleri								
$\nu(\text{C-H})$	1388 Düzlem içi alifatik C-H eğilme titreşimleri								
$\nu(\text{C-O-C})$	1290, 1176, 1130 C-O-C gerilme titreşimi								
^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta(\text{ppm})$									
$\text{H}_{11,12,13}$ (9H, s)	1.45	H_6 (1H,t, $J_{6,7}=7,8\text{Hz}$)	7,18						
H_4 (1H,dd, $J_{4,5}=7,8\text{Hz}$, $J_{4,6}=1,2\text{Hz}$)	7.64	H_2 (1H,s)	7.58						
H_5 (1H,dd, $J_{5,4}=7,8\text{Hz}$, $J_{5,6}=1,2\text{Hz}$)	7,61								
^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta(\text{ppm})$									
C_1	152,3	C_2	113,8	C_3	130,4	C_4	122,0	C_5	125,0
C_6	127.8	C_7	104,9	C_8	153,5	C_9	196,6	C_{10}	43.6
C_{11}	26,4	C_{12}	26,4	C_{13}	26,4				

4.13. (4-Klorfenil)(3-metilbenzofuran-2-il)methanon (13) bileşiğinin karakterizasyonu

Çizelge 4.13 (13) nolu bileşiğin FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR sonuçları

									
(13)		(13)							
Molekül Formülü		C ₁₆ H ₁₁ ClO ₂							
Molekül Kütlesi(g.mol ⁻¹)		270,71							
Erime Noktası(°C)		116, lit[52]:104-106							
% Verim		90, lit[52]: 70							
Renk		Açık sarı							
IR Sonuçları ν(cm ⁻¹ , ATR)									
ν(C-H)	3081-3029 Aromatik C-H gerilme titreşimleri								
ν(C-H)	2921 Alifatik C-H gerilme titreşimleri								
ν(C=O)	1643 C=O gerilme titreşimleri								
ν(C=C)	1558 Aromatik C=C gerilme titreşimleri								
ν(C-H)	1369 Düzlem içi alifatik C-H eğilme titreşimleri								
ν(C-O-C)	1290, 1091 C-O-C gerilme titreşimi								
mmax (Neat)/cm ⁻¹ 1643 (C,O); Lit[53]:									
¹ H-NMR (600 MHz, CDCl ₃ , TMS): δ(ppm)									
H ₄ (1H,d,J _{4,5} =7.8 Hz)	7,70	H ₇ (1H,d,J _{7,6} =9,0 Hz)	7.53						
H _{11,15} (2H,d,J=6,6Hz)	8,06	H ₂ (1H,s)	7.55						
H _{6,12,14} (3H,d,m)	7.48-7.51	H ₅ (1H,t,J _{5,6} = 9,0Hz)	7,34						
H ₁₆ (3H, s)	2.65								
¹ H -NMR (300 MHz, CDCl ₃ , Me ₄ Si) δ _H (ppm): 8.09 (d, 2H, J= 8.4 Hz), 7.74 (dd, 1H, J= 7.8 Hz,J =1.5 Hz), 7.58–7.50 (m, 4H), 7.40–7.35 (m, 1H), 2.69 (s,3H, CH ₃); lit[52]:									
¹³ C-NMR (150 MHz, CDCl ₃ , TMS): δ(ppm)									
C ₁	148,0	C ₂	123.4	C ₃	131.2	C ₄	127.5	C ₅	123,3
C ₆	128,4	C ₇	112,4	C ₈	154.2	C ₉	184,4	C ₁₀	136,2
C _{11,15}	129,2	C _{12,14}	128.6	C ₁₃	139.0	C ₁₆	10.1		
¹³ H -NMR (75.4 MHz, CDCl ₃ Me ₄ Si) δ(ppm): 184.39, 154.28,148.06, 139.02, 136.10, 131.22, 129.13, 128.88, 128.41, 127.44,123.44, 121.49, 112.21, 10.03, lit[52]:									

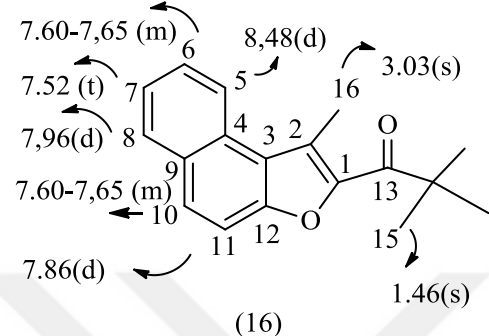
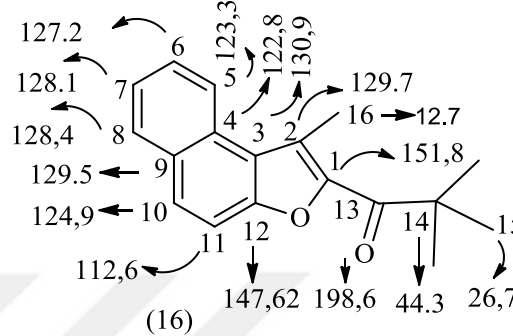
4.15. (1-Metilnafto[2,1-b]furan-2-il)(p-tolyl)metanon (15) bileşiğinin karakterizasyonu

Çizelge 4.15 (15) nolu bileşiğin FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR sonuçları

(15 nolu bilsigin ¹ H-NMR verileri)		(15 nolu bilsigin ¹³ C-NMR verileri)							
Molekül Formülü		C ₂₁ H ₁₆ O ₂							
Molekül Kütlesi(g.mol ⁻¹)		300,35							
Erime Noktası(°C)		136±2, lit[51]:128-129							
%Verim		78, lit[51]:78							
Renk		Açık sarı kristal, a yellow solid Lit[51]:							
IR Sonuçları ν(cm ⁻¹ , ATR)									
ν(C-H)		3071-3032 Aromatik C-H gerilme titreşimleri							
ν(C-H)		2960-2872 Alifatik C-H gerilme titreşimleri							
ν(C=O)		1637 C=O gerilme titreşimleri							
ν(C=C)		160, 1545 Aromatik C=C gerilme titreşimleri							
ν(C-H)		1440 Düzlem içi alifatik C-H eğilme titreşimleri							
ν(C-O-C)		1329, 1274, 1176 C-O-C gerilme titreşimi							
IR(KBr), ν/cm ⁻¹ :		3055, 2953, 2916, 2854,1637, 1608, 1585, 1546, 1438, 1398, 1330, 1274, 1240, 1170,1095, 1045, 995, 929, 860, 8081, 752, 690, 619. Lit[51]:							
¹ H-NMR (300 MHz, CDCl ₃ , TMS): δ(ppm)									
H ₁₈ (3H, s)		2,46	H ₅ (1H, d,J=8,4Hz)	8,51					
H ₁₅ (3H, s)		3,07	H ₆ (1H, t, J=8,4)	7,67					
H ₇ (1H, t,J=8,4Hz)		7,55	H ₈ (1H, d,J =9,0Hz)	7,98					
H ₁₁ (1H, d,J =9,0Hz)		7,87	H ₁₀ (1H, d,J =9,0Hz)	7,65					
H ₁₅ (1H, d,J =7,8Hz)		8,01	H ₁₆ (1H, d,J =7,8Hz)	7,34					
¹ H -NMR(CDCl ₃ , 300 MHz), δ _H (ppm): 8.45(d, J=7.8 Hz, 1H), 7.98(d, J=7.8 Hz, 1H), 7.89(d, J=9.0Hz, 1H), 7.54—7.67(m, 3H), 3.04(s, 3H), 2.66(s, 3H). Lit[52]:									
¹³ C-NMR (150MHz, CDCl ₃ , TMS): δ(ppm)									
C ₁	148,3	C ₂	129,4	C ₃	130,0	C ₄	122,8	C ₅	123,8
C ₆	125,0	C ₇	127,3	C ₈	128,4	C ₉	129,2	C ₁₀	124,9
C ₁₁	112,8	C ₁₂	152,9	C ₁₃	185,6	C ₁₄	130,9	C ₁₅	129,9
C ₁₆	129,7	C ₁₇	135,6	C ₁₈	21,7				
¹³ C- NMR(CDCl ₃ , 75 MHz), δ _C (ppm): 184.5, 151.8, 147.2, 142.2, 134.5, 129.8, 128.9, 128.8, 128.4, 128.3, 127.9, 127.3, 126.2, 123.9, 122.2, 111.7, 20.6, 11.7. Lit[51]:									

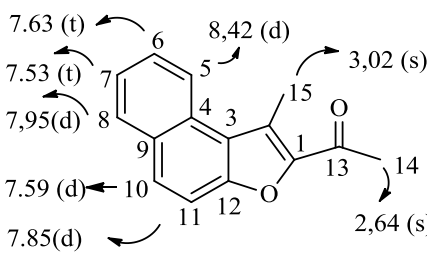
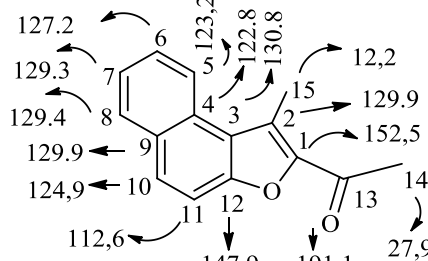
4.16. 2,2-Dimetil-1-(1-metilnafto[2,1-b]furan-2-il)propan-1-on (16) bileşiğinin karakterizasyonu

Çizelge 4.16 (16) nolu bileşiğin FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve LC-MS sonuçları

									
Molekül Formülü		C ₁₈ H ₁₈ O ₂							
Molekül Kütlesi(g.mol ⁻¹)		266,33							
HRMS(ESI), m/z		267,1388(M+H) ⁺							
Erime Noktası(°C)		86±2							
%Verim		83							
Renk		Açık sarı kristal							
IR Sonuçları ν(cm ⁻¹ , ATR)									
ν(C-H)	3082- 3065 Aromatik C-H gerilme titreşimleri								
ν(C-H)	2990-2872 Alifatik C-H gerilme titreşimleri								
ν(C=O)	1643 C=O gerilme titreşimleri								
ν(C=C)	1607,1603,1583,1532 Aromatik C=C gerilme titreşimleri								
ν(C-H)	1346 Düzlem içi alifatik C-H eğilme titreşimleri								
ν(C-O-C)	1310, 1140,1094 C-O-C gerilme titreşimi								
¹ H-NMR (300 MHz, CDCl ₃ , TMS): δ(ppm)									
H ₁₆ (3H, s)		3,03	H ₅ (1H, d,J=8,4Hz)	8,48					
H ₁₅ (9H, s)		1,46	H _{6,10} (3H, m)	7,60-7,65					
H ₇ (1H, t,J=8,4Hz,J _{7,6/7,8} =1,2Hz)		7,52	H ₈ (1H, d,J =7.8Hz)	7.96					
H ₁₁ (1H, d,J =9,0Hz)		7.86							
¹³ C-NMR (150MHz, CDCl ₃ , TMS): δ(ppm)									
C ₁	151,8	C ₂	129,7	C ₃	130,8	C ₄	122,8	C ₅	123,2
C ₆	127,2	C ₇	128,1	C ₈	128.4	C ₉	129,5	C ₁₀	124,9
C ₁₁	112,6	C ₁₂	147.6	C ₁₃	198,6	C ₁₄	44,3	C _{15/16}	26,7/12,7

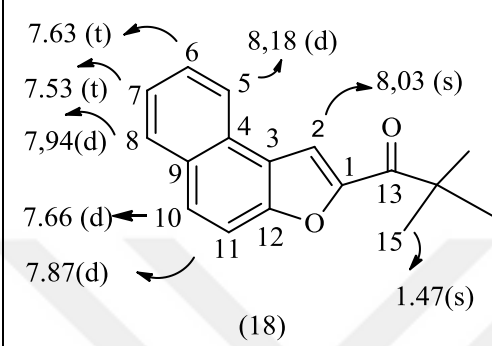
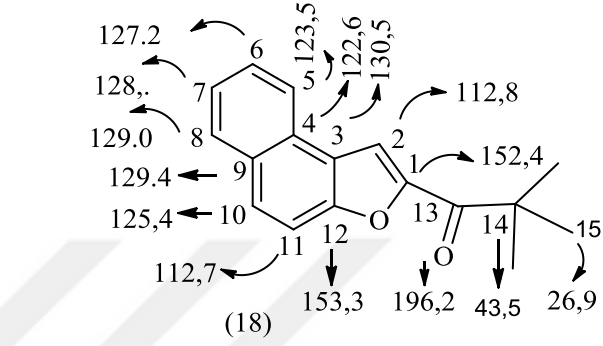
4.17. 1-(1-Metilnafto[2,1-b]furan-2-il)etanon (17) bileşiğinin karakterizasyonu

Çizelge 4.17 (17) nolu bileşiğin FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve GC-MS sonuçları

 (17)		 (17)							
Molekül Formülü		C ₁₅ H ₁₂ O ₂							
Molekül Kütlesi(g.mol ⁻¹)		224,25							
Erime Noktası(°C)		166±2, Lit[51], [67]: 148-149 °C,152-153							
%Verim		89, Lit[52,69]:70, 68							
Renk		Açık sarı kristal, a yellow solid Lit[51]							
IR Sonuçları v(cm ⁻¹ , ATR)									
v(C-H)	3022-3009 Aromatik C-H gerilme titreşimleri								
v(C-H)	2950-2918 Alifatik C-H gerilme titreşimleri								
v(C=O)	1663 C=O gerilme titreşimleri								
v(C=C)	1684,1548 Aromatik C=C gerilme titreşimleri								
v(C-H)	1447 Düzlem içi alifatik C-H eğilme titreşimleri								
v(C-O-C)	1261,1140aa C-O-C gerilme titreşimi								
IR (v, cm ⁻¹): 1671 (C=O). Lit[51]: IR(KBr), v/cm ⁻¹ : 3007, 2920, 1959, 1894, 1666, 1622, 1585, 1556, 1444, 1398, 1355, 1327, 1269, 1226, 1134, 997, 948, 860, 806, 744, 686, 638 Lit[51]:									
¹ H-NMR (600 MHz, CDCl ₃ , TMS): δ(ppm)									
H ₁₄ (3H, s)	2,64	H ₅ (1H, d,J=8,4Hz)	8,42						
H ₁₅ (3H, s)	3,02	H ₆ (1H, t,J =8,4Hz,J _{6,7/6,5} =1,2Hz)	7,63						
H ₇ (1H, t,J=8,4Hz,J _{7,6/7,8} =1,2Hz)	7.53	H ₈ (1H, d,J =7.8Hz)	7.95						
H ₁₀ (1H, d,J=9,0Hz)	7.59	H ₁₁ (1H, d,J=9,0Hz)	7.85						
¹ H -NMR(CDCl ₃ , 300 MHz), δ _H (ppm): 8.45(d, J=7.8 Hz, 1H), 7.98(d, J=7.8 Hz, 1H), 7.89(d, J=9.0Hz, 1H), 7.54—7.67(m, 3H), 3.04(s, 3H), 2.66(s, 3H). Lit[51]: ¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃): δ 2.67 (s, 3H, Me), 3.06 (s, 3H, Me), 7.52-7.69 (m, 3H, arom. H), 7.89 (d, 1H, arom. H, J 9.0 Hz), 7.98 (d, 1H, arom. H, J 8.1 Hz), 8.47 (d, 1H, arom. H, J 8.1 Hz), lit[67]									
¹³ C-NMR (150MHz, CDCl ₃ , TMS): δ(ppm)									
C ₁	152.5	C ₂	129,9	C ₃	130,8	C ₄	122,8	C ₅	123,2
C ₆	127,2	C ₇	129,3	C ₈	129,4	C ₉	129,9	C ₁₀	124,9
C ₁₁	112,6	C ₁₂	147.9	C ₁₃	191,1	C ₁₄	27.9	C ₁₅	12,2
¹³ C -NMR(CDCl ₃ , 75 MHz),δ _C (ppm): 190.1, 151.6, 146.9, 136.5,129.7, 128.9, 128.5, 128.4, 128.3, 126.1, 125.2, 123.9, 122.2,122.1, 118.8, 111.6, 26.8, 11.1									

4.18. 2,2-Dimetil-1-(nafto[2,1-b]furan-2-il)propan-1-on (18) bileşiğinin karakterizasyonu

Çizelge 4.18 (18) nolu bileşiğin FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve LC-MS sonuçları

									
Molekül Formülü		C ₁₇ H ₁₆ O ₂							
Molekül Kütlesi(g.mol ⁻¹)		252,31							
HRMS(ESI), m/z		253,1228(M+H) ⁺							
Erime Noktası(°C)		98±2							
%Verim		81							
Renk		Açık sarı							
IR Sonuçları ν(cm ⁻¹ , ATR)									
ν(C=O)	1664 C=O gerilme titreşimleri								
ν(C=C)	1558 Aromatik C=C gerilme titreşimleri								
ν(C-H)	1365 Düzlem içi alifatik C-H eğilme titreşimleri								
ν(C-O-C)	1267, 1133, 980 C-O-C gerilme titreşimi								
¹ H-NMR (600 MHz, CDCl ₃ , TMS): δ(ppm)									
H ₁₄ (9H, s)	1.47	H ₅ (1H, d, J=8,4Hz)	8,18						
H ₇ (1H, t, J=8,4Hz, J _{7,6/7,8} =1,2Hz)	7.53	H ₆ (1H, t, J =8,4Hz, J _{6,7/6,5} =1,2Hz)	7,63						
H ₁₀ (1H, d, J =9,0Hz)	7.66	H ₈ (1H, d, J =7.8Hz)	7.94						
H ₁₁ (1H, d, J =9,0Hz)	7.87	H ₂ (1H, s)	8,03						
¹³ C-NMR (150MHz, CDCl ₃ , TMS): δ(ppm)									
C ₁	152.4	C ₂	112,8	C ₃	130,5	C ₄	122,6	C ₅	123,5
C ₆	127,2	C ₇	128,0	C ₈	129,0	C ₉	129,4	C ₁₀	125.4
C ₁₁	112,7	C ₁₂	153.3	C ₁₃	196.2	C ₁₄	43,5	C ₁₅	26,9

4.19. Bis(5-brombenzofuran-2-il)metanon (19) bileşiğinin karakterizasyonu

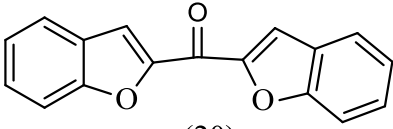
Çizelge 4.19 (19) nolu bileşiğin FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR sonuçları

(19)

Molekül Formülü	C ₁₇ H ₈ Br ₂ O ₃		
Molekül Kütlesi(g.mol ⁻¹)	420,05		
Erime Noktası(°C)	188		
%Verim	96		
Renk	Beyaz toz		
IR Sonuçları $\nu(\text{cm}^{-1})$, ATR)			
$\nu(\text{C-H})$	3138-3069 Aromatik C-H gerilme titreşimleri		
$\nu(\text{C=O})$	1629 C=O gerilme titreşimleri		
$\nu(\text{C=C})$	1613-1538 Aromatik C=C gerilme titreşimleri		
$\nu(\text{C-O-C})$	1306, 1156, 1048 C-O-C gerilme titreşimi		
¹ H-NMR (300 MHz, CDCl ₃ , TMS): $\delta(\text{ppm})$			
H _{2,2'} (d, 2H)	7.94(J=0.9Hz)	H _{3,3'} (d, 2H)	7.93(J=1.5Hz)
H _{5,5'} (d, 2H)	7.55(J=9Hz)	H _{6,6'} (dd, 2H)	7.63(J=9Hz)

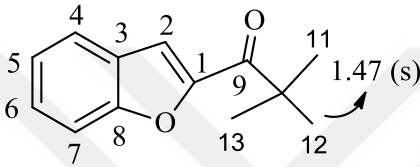
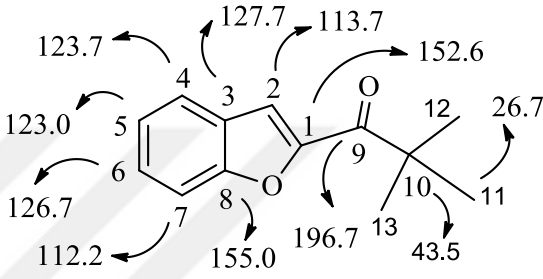
4.20. Bis(benzofuran-2-il)metanon (20) bileşiğinin karakterizasyonu

Çizelge 4.20 (20) nolu bileşiğin FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR sonuçları

 (20)	
Molekül Formülü	C ₁₇ H ₁₀ O ₃
Molekül Kütlesi(g.mol ⁻¹)	262,26
Erime Noktası(°C)	174.2 °C[26]
%Verim	92
% Verim Literatür	81.93[26]
Renk	Beyaz toz
IR Sonuçları ν (cm ⁻¹ , ATR)	
ν (C-H)	3146,3026 Aromatik C-H gerilme titreşimleri
ν (C=O)	1627 C=O gerilme titreşimleri
ν (C=C)	1542 Aromatik C=C gerilme titreşimleri
ν (C-O-C)	1297, 1127 C-O-C gerilme titreşimi
IR (KBr): 1631 cm ⁻¹ (C=O) [26]	
¹ H-NMR (300 MHz, CDCl ₃ , TMS): δ (ppm)	
¹ H-NMR (CDCl ₃) δ : 7.35 (t, 2H, $j_{H3-H2} = 7.33$ Hz, $j_{H3-H4} = 7.33$ Hz, H ₃ aromatics), 7.52 (t, 2H, H ₄ aromatics which has same signals with H ₃ , aromatics), 7.66 (d, 2H, $j_{H5-H4} = 7.11$ Hz, H ₅ aromatics), 7.78 (d, 2H, $j_{H2-H3} = 7.33$ Hz, H ₂ aromatics), 8.02 (d, 2H, $j_{H1-H2} = 1.1$ Hz, may be $j_{H1-H5} = 1.1$ Hz, H ₁ aromatics); [26]	
¹³ C-NMR (75 MHz, CDCl ₃ , TMS): δ (ppm)	
¹³ C-NMR (CDCl ₃) δ : 114.4, 118.2, 125.5, 126.11, 129.1, 130.6, 153.6, 157.8, 173.5 (C=O).[26]	

4.21. 1-(Benzofuran-2-il)-2,2-dimetilpropan-1-on (21) bileşiğinin karakterizasyonu

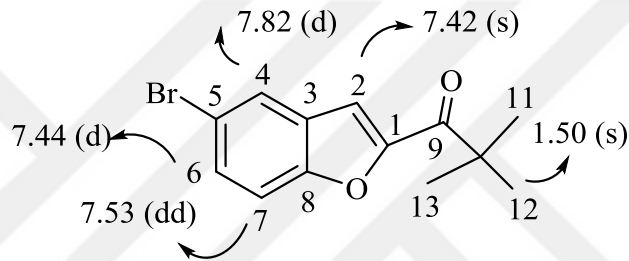
Çizelge 4.21 (21) nolu bileşiğin FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve LC-MS sonuçları

	(21 nolu bileşigin ¹ H-NMR verileri)								
	(21 nolu bileşigin ¹³ C-NMR verileri)								
Molekül Formülü	C ₁₃ H ₁₄ O ₂								
Molekül Kütlesi(g.mol ⁻¹)	202,25								
HRMS(ESI), m/z	203,1079(M+H) ⁺								
Kaynama Noktası(°C)	149[2]								
%Verim	92[2]:65								
Renk	Açık sarı sıvı								
IR Sonuçları ν(cm ⁻¹ , ATR)									
ν(C-H)	3130,3062 Aromatik C-H gerilme titreşimleri								
ν(C-H)	2990-2869 Alifatik C-H gerilme titreşimleri								
ν(C=O)	1666 C=O gerilme titreşimleri								
ν(C=C)	1617, 1548 Aromatik C=C gerilme titreşimleri								
ν(C-H)	1372 Düzlem içi alifatik C-H eğilme titreşimleri								
ν(C-O-C)	1290, 1127, 983 C-O-C gerilme titreşimi								
¹ H-NMR (300 MHz, CDCl ₃ , TMS): δ(ppm)									
H _{11,12,13} (s, 9H)	1.47	H _{2,4,5,6,7} (m, 9H)	7.27-7.71						
¹³ C-NMR (75 MHz, CDCl ₃ , TMS): δ(ppm)									
C ₁	152.6	C ₂	113.7	C ₃	127.7	C ₄	123.7	C ₅	123.0
C ₆	126.7	C ₇	112.2	C ₈	155.0	C ₉	196.7	C ₁₀	43,5
C _{11,12,13}	26.7								

5. TARTIŞMA

Yapılan çalışmada elde edilen veriler doğrultusunda;

1-(5-Brombenzofuran-2-il)-2,2-dimetilpropan-1-on bileşiğinin (1)'in sentezi çözücüsüz ve kapalı kpta 130 °C'de yağ banyosunda metot-B de belirtilen mol oranları kullanılarak %86 verimle gerçekleştirildi. (1) nolu bileşiğin karakterizasyonuna ilişkin elde edilen ¹H-NMR (600MHz, CDCl₃, δ(ppm)) ve standart olarak kullanılan (CH₃)₄Si veriler incelendiğinde (Şekil 5.1);

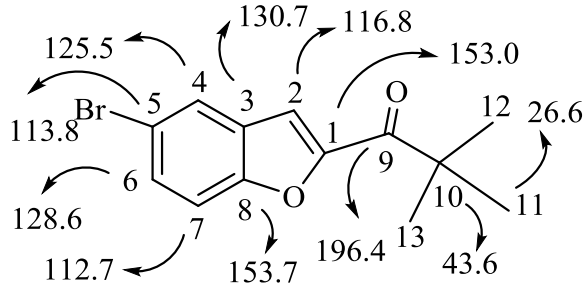


Şekil 5.1 (1) nolu bileşiğin ¹H-NMR verileri

1.50 ppm'deki -CH₃ protonlarının integral alanının/proton sayısına oranı (9H) 1.12, aromatik bölge protonlarının integral alanının/proton sayısına (4H) ise 1.038 olarak hesaplanmıştır. Bu veriler doğrultusunda her bir protonun integral alanı yaklaşık 1.09'a karşılık gelmektedir. 1.50 ppm'deki singlet pik 11, 12, 13 nolu protonların(-CH₃, 9H) kimyasal kayma değerlerinin aynı olduğu sonucunu vermektedir. Benzofuran halkasında 2, 4, 6 ve 7 nolu protonlar ise spektрумdaki sinyalleri sırasıyla 7.42(s), 7.82(d), 7.44(d) ve 7.53(dd) şeklindedir. 2 nolu protonun (1H) sinyali komşu sipin-sipin etkileşimine girmediğinden singlet olarak gözlenmiştir. 4 nolu proton 7 nolu protonla uzak ara para etkileşimine girerek dublet şeklinde sinyal vermiştir. 4 ve 7 nolu protonların etkileşim sabitleri $J_{4,7} = 1.8\text{ Hz}$ ve $J_{7,4} = 1.8\text{ Hz}$ hesaplandığında birbirleriyle etkileşim halinde olduklarının en önemli bulgusudur.

Ayrıca, 6 nolu proton (1H) ve 7 Nolu proton (1H) da birbiriyle etkileşim halindedir. Bu protonların birbiriyle etkilşim sabitleri $^3J_{6,7}$ ve $^3J_{7,6} = 8.4\text{ Hz}$ olarak hesaplanmıştır.

(1) nolu bileşiğin karakterizasyonuna ilişkin elde edilen ^{13}C -NMR(150MHz, CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$) Şekil 5.2'deki formül üzerinde verilmiştir.



Şekil 5.2 (1) nolu bileşiğin ^{13}C -NMR verileri

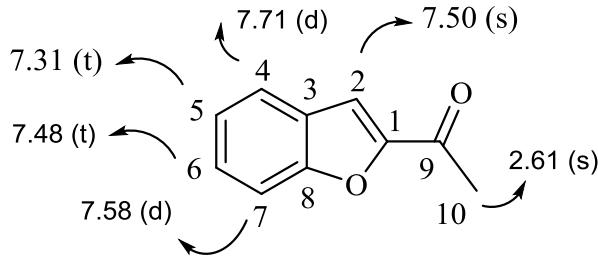
Karakterizasyona ilişkin en önemli veriler 11, 12, 13 nolu karbon sinyallerinin 26.6 ppm de, 10 nolu karbon sinyalinin 43.6 ppm de ve $-\text{C}=\text{O}$ (karbonil) karbonunun 196.4 ppm de ki sinyalleri ile Aromatik bölgedeki sekiz karbon'a ait sinyaller yapı ile uyum halinde olduğunun en önemli bulgularıdır.

(1) nolu bileşiğin karakterizasyonuna ilişkin Agilent 6530 Accurate-Mass Q-TOF LC/MS cihazına kloroform çözücüsünde pozitif modda MS/MS analizi sonucu $281,0173(\text{M}+\text{H})^+$ olarak ölçülmüştür. Teorik olarak hesaplanan molekül kütlesi 281.15 olan (1) nolu bileşiğin yapısını aydınlatmaya yönelik diğer önemli bir bulgudur.

(1) nolu bileşiğin karakterizasyonuna ilişkin elde edilen FT-IR, $\nu(4000-600\text{ cm}^{-1}$, ATR)spektroskopisinden elde edilen spektrum incelendiğinde en önemli bulgular $3140-3104\text{ cm}^{-1}$ de Aromatik C-H gerilme, $2990-2869\text{ cm}^{-1}$ de Alifatik C-H gerilme, 1659 cm^{-1} de $\text{C}=\text{O}$ gerilme, 1542 cm^{-1} de Aromatik $\text{C}=\text{C}$ ve 1293 cm^{-1} deki C-O-C gerilme titreşimleridir.

Sonuç olarak; (1) nolu bileşiğin karakterizasyonunda elde edilen tüm bulgular yapı ile tamamen uyum içindedir.

%85 verimle sentezlenen beyaz kristal halindeki 2-asetilbenzofuran (2) bileşiğinin karakterizasyonuna ilişkin $^1\text{H-NMR}$ (600MHz, CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$ ve standart olarak kullanılan $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ verileri değerlendirildiğinde (Şekil 5.3);

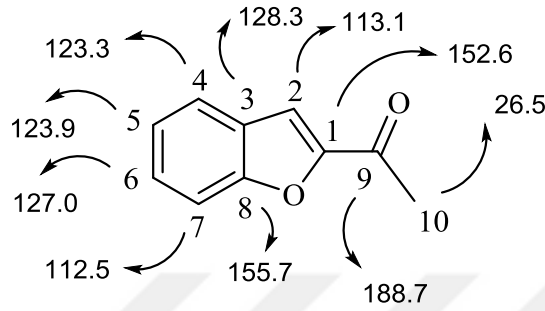


Şekil 5.3 (2) nolu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ verileri

2.61 ppm'deki $-\text{CH}_3$ protonlarının integral alanının/proton sayısına oranı (3H) 0.33, Aromatik bölge protonlarının integral alanının/proton sayısına (5H) ise 0.328 olarak hesaplanmıştır. Bu veriler doğrultusunda herbir protonun integral alanı yaklaşık 0.33'e karşılık gelmektedir. 2.61 ppm'deki singlet pik çevresinde başka proton olmayan 10 nolu proton ($-\text{CH}_3$, 3H) kimyasal kayma değeridir. Benzofuran halkasında 2, 4, 5, 6, ve 7 nolu protonlar ise spektрумdaki sinyalleri sırasıyla 7.50(s), 7.71(d), 7.31(t), 7.48(t) ve 7.58(dd) şeklindedir. 2 nolu protonun (1H) sinyali komşu spin-spin etkileşimine girmediğinden singlet olarak gözlenmiştir. 4 nolu proton 5 nolu protonla etkileşimine girerek dublet şeklinde sinyal vermiştir. 5 nolu proton 4 ve 6 nolu protonla etkileşime girerek triblet, 6 nolu proton 5 ve 7 nolu protonla etkileşime girerek triblet ve 7 nolu protonda 6 nolu protonla etkileşime girerek dublet vermiştir. Bu protonların etkileşim sabitleri $H_4(1\text{H}, d, {}^3J_{4,5}=7.8 \text{ Hz})$, $H_5(1\text{H}, t, {}^3J_{5,4}=7.8 \text{ Hz}, J_{5,6}=1.2\text{Hz})$, $H_6(1\text{H}, t, J_{6,7}=8.4 \text{ Hz}, J_{6,5}=1.2\text{Hz})$ ve $H_7(1\text{H}, d, J_{7,6}=8.4 \text{ Hz})$ dir. Literatür verilerine bakıldığında 500 MHz cihazda alınan değerlerle de örtüştüğü görülmektedir.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , TMS) $\delta(\text{ppm})$: 2.60 (3H, s), 7.29–7.33(1H, m), 7.45–7.50 (2H, m), 7.57 (1H, d), 7.70 (1H,d) [61].

(2) nolu bileşiğin karakterizasyonuna ilişkin elde edilen ^{13}C -NMR(150MHz, CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$) Şekil 5.4' de formül üzerinde verilmiştir.



Şekil 5.4 (2) nolu bileşiğin ^{13}C -NMR verileri

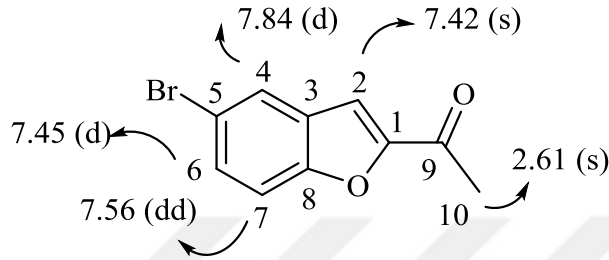
Karakterizasyona ilişkin en önemli veriler 10 nolu karbon sinyallerinin 26.5 ppm de, $-\text{C}=\text{O}$ (karbonil) karbonunun 188.7 ppm de ki sinyalleri ile Aromatik bölgedeki sekiz karbon'a ait sinyaller yapı ile uyum içinde olduğu en önemli bulgulardır. Bu değerler aşağıda verilen literatür değerleriyle örtüşmektedir.

^{13}C -NMR(125 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta(\text{ppm})$: 26.83, 112.84, 113.44, 123.69, 124.30, 127.46, 128.66, 153.05, 156.06, 188.98 [61].

(2) nolu bileşiğin karakterizasyonuna ilişkin elde edilen FT-IR, $\nu(4000-600\text{ cm}^{-1}$, ATR) spektroskopisinden elde edilen spektrum incelendiğinde en önemli bulgular $3140-3104\text{ cm}^{-1}$ de Aromatik C-H gerilme, $2990-2869\text{ cm}^{-1}$ de Alifatik C-H gerilme, 1659 cm^{-1} de C=O gerilme, 1542 cm^{-1} de Aromatik C=C ve 1293 cm^{-1} deki C-O-C gerilme titreşimleridir. FT-IR bulguları, literatür [61]'de verilen değerlerle karşılaştırıldığında 1676, 1552, 1448, 1368, 1320, 1296, 1176, 1080, 928, 848, 756, (2) nolu bileşiğin yapısıyla uyum içinde olduğu anlaşılmaktadır.

Sonuç olarak; (2) nolu bileşiğin karakterizasyonunda elde edilen tüm bulgular yapı ile tamamen uyum içindedir.

%87 verimle sentezlenen açık sarı kristal halindeki 1-(5-brombenzofuran-2-il)etanon'un Sentezi (3) karakterizasyonuna ilişkin $^1\text{H-NMR}$ (600MHz, CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$ ve standart olarak kullanılan $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$) verileri değerlendirildiğinde (Şekil 5.5);

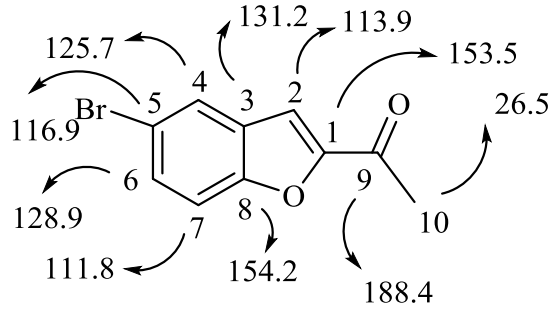


Şekil 5.5 (3) nolu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ verileri

2.61 ppm'deki $-\text{CH}_3$ protonlarının integral alanının/proton sayısına oranı (3H) 0.33, Aromatik bölge protonlarının integral alanının/proton sayısına (4H) ise 0.32 olarak hesaplanmıştır. Bu veriler doğrultusunda herbir protonun integral alanı yaklaşık 0.325'e karşılık gelmektedir. 2.61 ppm'deki singlet pik çevresinde başka proton olmayan 10 nolu proton ($-\text{CH}_3$, 3H) kimyasal kayma değeridir. Benzofuran halkasında 2, 4, 6 ve 7 nolu protonlar ise spekturumdaki sinyalleri sırasıyla 7.42(s), 7.84(d), 7.45(d) ve 7.56(dd) şeklindedir. 2 nolu protonun (1H) sinyali komşu sipin-sipin etkileşimine girmediğinden singlet olarak gözlenmiştir. 4 nolu proton 7 nolu protonla uzak para etkileşimine girerek dublet şeklinde sinyal vermiştir. 4 ve 7 nolu protonların etkileşim sabitleri $J_{4,7} = 1.8\text{Hz}$ ve $J_{7,4} = 2.4\text{ Hz}$ olarak hesaplanmıştır. 4 ve 7 nolu protonların birbirleriyle etkileşim halinde olduklarının en önemli bulgusudur.

Ayrıca, 6 nolu proton (1H) ve 7 Nolu proton (1H) da birbiriyle etkileşim halindedir. Bu protonların birbiriyle etkileşim sabitleri $^3J_{6,7}$ ve $^3J_{7,6} = 9.0\text{ Hz}$ olarak hesaplanmıştır. Literatür verileri ile kıyaslandığında $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , TMS) $\delta(\text{ppm})$: 2.62 (3H, s), 7.43 (1H, s), 7.47 (1H, d), 7.57 (1H, dd), 7.85. [61]: bizim elde ettiğimiz sonuçlarla uyumlu olduğu görülmüştür.

(3) nolu bileşiğin karakterizasyonuna ilişkin elde edilen ^{13}C -NMR (150MHz, CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$) Şekil 5.6' da formül üzerinde verilmiştir.

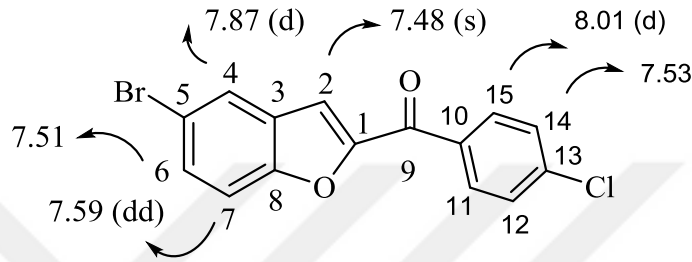


Şekil 5.6 (3) nolu bileşiğin ^{13}C -NMR verileri

Karakterizasyona ilişkin en önemli veriler 10 nolu karbon sinyallerinin 26.5 ppm de, 9 nolu $\text{C}=\text{O}$ (karbonil) karbonunun 188.4 ppm de ki sinyalleri ile Aromatik bölgedeki sekiz karbon'a ait sinyaller yapı ile uyum halinde olduğunun en önemli bulgularıdır. Literatür verileri ile kıyaslandığında ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta(\text{ppm})$: 26.93, 112.23, 114.38, 117.38, 126.16, 129.35, 131.63, 153.96, 154.66, 188.83 [61] bizim elde ettiğimiz sonuçlarla uyumlu olduğu görülmüştür.

(3) nolu bileşiğin karakterizasyonuna ilişkin elde edilen FT-IR, $\nu(4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$, ATR) spektroskopisinden elde edilen spektrum incelendiğinde en önemli bulgular $3107\text{-}3072\text{ cm}^{-1}$ Aromatik C-H gerilme titreşimleri, 1661 cm^{-1} de $\text{C}=\text{O}$ gerilme, 1541 cm^{-1} de Aromatik $\text{C}=\text{C}$ ve 1172 , 1048 cm^{-1} deki C-O-C gerilme titreşimleridir. FT-IR bulguları, literatür [61]'de verilen değerlerle karşılaştırıldığında 1668, 1544, 1368, 1324, 1304, 1284, 1176, 1084, 928, (3) nolu bileşin yapısıyla uyum içinde olduğu anlaşılmaktadır.

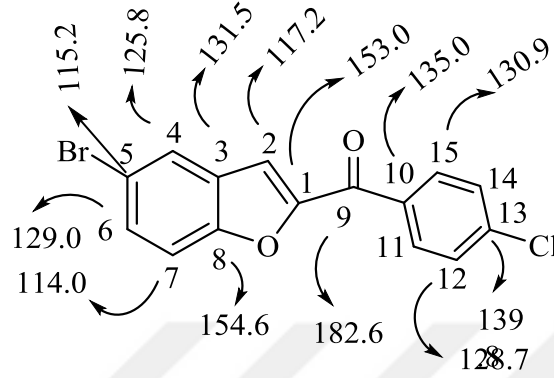
4 nolu bileşiğin ((5-bromobenzofuran-2-il)(4-bromfenil)metanon) karakterizasyonuna ilişkin 600 MHz cihazda alınan ^1H -NMR verileri Şekil 5.7'deki bileşik formülü üzerinde verilmiştir.



Şekil 5.7 (4) nolu bileşiğin ^1H -NMR verileri

Bu veriler doğrultusunda; yapıda mevcut protonların aromatik bölge protonları olduğu görülmektedir. (4) nolu bileşiğe ait kimyasal kayma değerleri sırayla 7.48(s), 7.87(d), 7.51 ve 7.53 (m), 7.59(d) ve 8.01(d) dır. Aromatik bölge protonlarının integral alanının/proton sayısına (8H) ise 0.44 olarak hesaplanmıştır. 7.48 ppm deki 2 nolu protonun (1H) sinyali komşu sipin-sipin etkileşimine girmediğinden singlent olarak gözlenmiştir. Diğer protonların kimyasal kayma değerleri ve etkileşim sabitleri sırayla H_4 (1H,d,J= 1.8Hz)=7.87 ppm de, $\text{H}_{6,12,14}$ (3H, m)= 7.51-7.60 ppm de, H_7 (1H,dd, $J_{7,6}=9\text{Hz}$, $J_{7,4}=2.4\text{ Hz}$)= 7.59 ppm de ve $\text{H}_{11,15}$ (2H, d, $J_{14,15}=9.0\text{Hz}$)= 8.01 ppm olarak belirlenmiştir. Eldeki bulgularda 4 ve 7 nolu protonların birbiriyle etkileşim içerisinde oldukları J değerlerine bakılarak ilişkilendirilmiştir. Diğer taraftan 6 ve 14 nolu protonların sinyalleri spektrum üzerinde multiblet olarak belirlenmiş ve bu protonların doğrudan etkileşim içinde oldukları 6 nolu protonun 7 nolu protonla ve 14 nolu protonun 15 nolu protonla etkileşim sabitleri belirlenememiştir. Elde edilen veriler yapıyı tam anlamıyla desteklemektedir.

(4) nolu bileşiğin karakterizasyonuna ilişkin elde edilen ^{13}C -NMR (150MHz, CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$) Şekil 5.8’deki formül üzerinde verilmiştir.



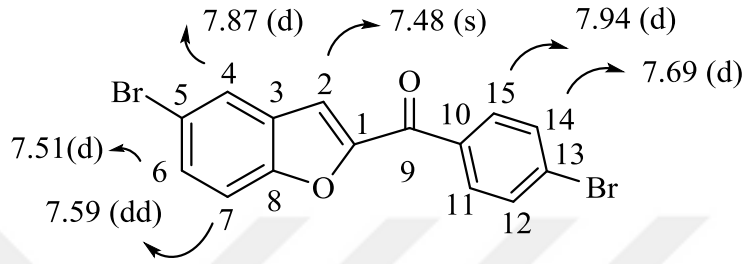
Şekil 5.8 (4) nolu bileşiğin ^{13}C -NMR verileri

Karakterizasyona ilişkin 9 nolu $-\text{C}=\text{O}$ (karbonil) karbonunun 188.4 ppm de ki sinyalleri ile Aromatik bölgedeki ondört karbon’a ait kimyasal kayma değerlerinin yapı ile birebir uyumlu olduğu en önemli bulgularıdır.

(4) nolu bileşiğin karakterizasyonuna ilişkin elde edilen FT-IR, $\nu(4000-600\text{ cm}^{-1}$, ATR) spektroskopisinden elde edilen spektrum incelendiğinde en önemli bulgular $3114-3022\text{ cm}^{-1}$ Aromatik C-H gerilme titreşimleri, 1644 cm^{-1} de $\text{C}=\text{O}$ gerilme, 1545 cm^{-1} de Aromatik $\text{C}=\text{C}$ ve $1136, 1093\text{ cm}^{-1}$ deki C-O-C gerilme titreşimleridir. FT-IR bulguları, (4) nolu bileşin yapısıyla uyum içindedir.

Diğer taraftan (4) nolu bileşiğin, literatürdeki [64] %verim= 80 ve E.N=186-188 olarak verilmiştir. Kullanmış olduğumuz metot-B’ye göre verim %83 ve E.N= $188\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ olarak belirlenmiştir.

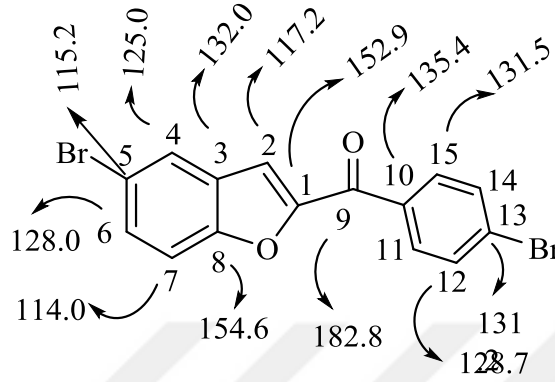
(5-bromobenzofuran-2-il)(4-bromfenil)metanon'un (5) karakterizasyonuna ilişkin 600MHz cihazda alınan ^1H -NMR verileri aşağıda Şekil 5.9'daki bileşik formülü üzerinde verilmiştir.



Şekil 5.9 (5) nolu bileşiğin ^1H -NMR verileri

Bu veriler doğrultusunda; Yapıdaki mevcut protonların aromatik bölge protonları olduğu görülmektedir. (5) nolu bileşiğe ait kimyasal kayma değerleri sırayla 7.48(s), 7.87(d), 7.51(d), 7.59(d), 7.69 (d), ve 7.94(d) dır. Aromatik bölge protonlarının integral alanının/proton sayısına (8H) ise 0.21 olarak hesaplanmıştır. 7.48 ppm deki 2 nolu protonun (1H) sinyali komşu spin-spin etkileşimine girmedikten singlet olarak gözlenmiştir. Diğer protonların kimyasal kayma değerleri ve etkileşim sabitleri sırayla H_4 (1H,d, $J=1.8\text{Hz}$) = 7.87 ppm de, H_6 (1H,d, $J=9.0\text{Hz}$)=7.51 ppm de, H_7 (1H,dd, $J_{7,6}=9.0\text{Hz}$)= 7.59 ppm de, $\text{H}_{12,14}$ (2H,d, $J=9.0\text{Hz}$)= 7.69 ppm de, $\text{H}_{11,15}$ (2H, d, $J=9.0\text{Hz}$)=7.93 ppm olarak belirlenmiştir. Mevcut verilerin 4 ve 7 nolu protonların birbiriyle etkileşim içerisinde oldukları ve etkileşim sabiti $J_{4,7}=1.8\text{Hz}$ değeri hesaplanarak ilişkilendirilmiştir. $\text{H}_{12,14}$ ve $\text{H}_{11,15}$ nolu protonlar kendi aralarında eşdeğer protonlar olup bu protonların birbiriyle ilişkili oldukları ve dublet verdikleri etkileşim sabitlerinin birbirine eşit ve $^3J_{11,12}$ ya da $^3J_{15,14}=9.0\text{Hz}$ değerinden anlaşılmaktadır. H_6 ve H_7 protonları içinde aynı şeyi söylemek mümkündür. Elde edilen veriler yapıyı tam anlamıyla desteklemektedir. (5) nolu bileşiğin literatürde verilen ^1H -NMR (400MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta(\text{ppm})$:8.1(s, 1H), 7.9 (d, $J=7.8\text{Hz}$, 2H), 7.7 (d, $J=7.7\text{Hz}$, 2H), 7.65–7.68 (m, 1H), 7.6 (s, 1H), 7.5–7.58 (m, 2H) [32], [65] değerleri bizim bulgularımızla uyumludur.

(5) nolu bileşiğin karakterizasyonuna ilişkin elde edilen ^{13}C -NMR (150MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})$) Şekil 5.10'daki formül üzerinde verilmiştir.



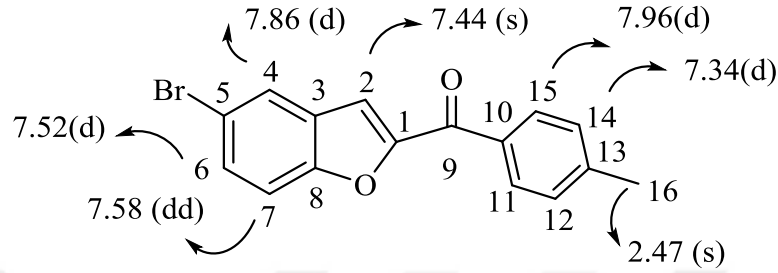
Şekil 5.10 (5) nolu bileşiğin ^{13}C -NMR verileri

Karakterizasyona ilişkin 9 nolu $-\text{C}=\text{O}$ (karbonil) karbonunun 182.8 ppm de ki sinyalleri ile Aromatik bölgedeki ondört karbon'a ait kimyasal kayma değerlerinin yapı ile birebir uyumlu olduğu en önemli bulgularıdır.

(5) nolu bileşiğin karakterizasyonuna ilişkin elde edilen FT-IR, $\nu(4000-600\text{ cm}^{-1}$, ATR) spektroskopisinden elde edilen spektrum incelendiğinde en önemli bulgular $3125-3073\text{ cm}^{-1}$ Aromatik C-H gerilme titreşimleri, 1638 cm^{-1} de $\text{C}=\text{O}$ gerilme, $1638, 1573\text{ cm}^{-1}$ de Aromatik $\text{C}=\text{C}$ ve $1172, 1068\text{ cm}^{-1}$ deki C-O-C gerilme titreşimleridir. FT-IR bulguları, (5) nolu bileşiğin yapısıyla uyum içindedir.

Diğer taraftan (5) nolu bileşiğin, literatürdeki [65] %verim= 89 ve E.N = $125,5-128,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ olarak verilmiştir. Kullanmış olduğumuz metot-B'ye göre verim %94 ve E.N= $123\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve açık sarı renkli olarak belirlenmiştir.

(5-bromobenzofuran-2-il)(p-tolil)metanon'un (6) karakterizasyonuna ilişkin 600MHz cihazda alınan ^1H -NMR verileri aşağıda Şekil 5.11' deki bileşik formülü üzerinde verilmiştir.

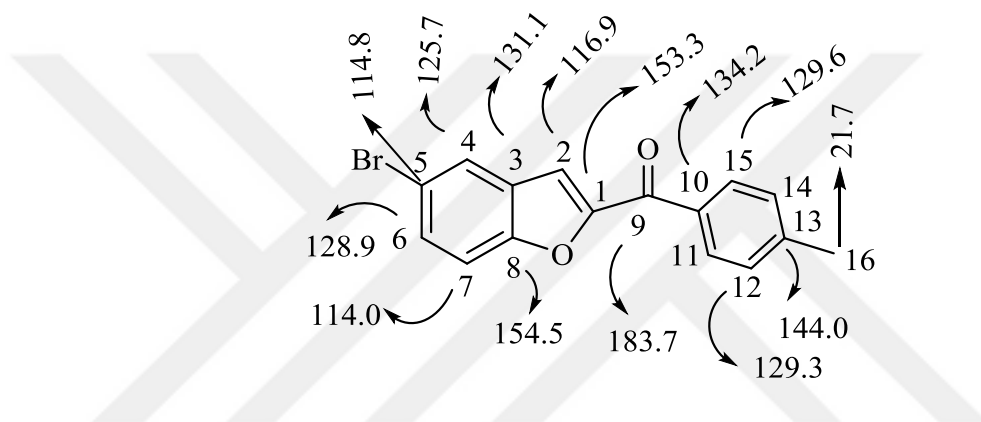


Şekil 5.11 (6) nolu bileşiğin ^1H -NMR verileri

Bu veriler doğrultusunda; 2.47 ppm deki $-\text{CH}_3$ protonlarının integral alanının/proton sayısına oranı (3H) 0.33, Aromatik bölge protonlarının integral alanının/proton sayısına (5H) ise 0.315 olarak hesaplanmıştır. Bu veriler doğrultusunda her bir protonun integral alanı yaklaşık 0.32'ye karşılık gelmektedir. Spektrumda gözlenen, 2.47 ve 7.44 ppm deki singlet pikler çevresinde başka proton etkileşime girmeyen sırasıyla 16 nolu proton ($-\text{CH}_3$, 3H) ve 2 nolu protonun kimyasal kayma değerleridir. (6) nolu bileşiğe ait yapıdaki mevcut aromatik bölge protonlarının kimyasal kayma değerleri sırayla 7.44(s), 7.86(d), 7.52(d), 7.58(dd), 7.96 (dd), ve 7.34(dd) dir. 7.44 ppm deki 2 nolu protonun (1H) sinyali komşu spin-spin etkileşimine girmediğinden singlent olarak gözlenmiştir. Diğer protonların kimyasal kayma değerleri ve etkileşim sabitleri sırayla H_4 (1H,d, $J_{4,7}=1.8$ Hz)=7.86 ppm de, H_6 (1H,d, $J=8.4$ Hz)=7.58 ppm de, H_7 (1H,d,d, $J_{7,6}=9.0$ Hz, $J_{7,4}=1.8$ Hz)=7.58 ppm de, $\text{H}_{11,15}$ (2H,d, $J=7.8$ Hz)=7.95 ppm ve $\text{H}_{12,14}$ (2H,d, $J=7.8$ Hz)= 7.34 ppm olarak hesaplanmıştır. Bu veriler sonucunda 4 ve 7 nolu protonların birbiriyle uzak ara etkileşim içerisinde oldukları ve etkileşim sabiti $J_{4,7}=1.8$ Hz değeri hesaplanarak ilişkilendirilmiştir. $\text{H}_{12,14}$ ve $\text{H}_{11,15}$ nolu protonlar kendi aralarında eşdeğer protonlar olup bu protonların birbiriyle ilişkili oldukları ve dublet verdikleri etkileşim sabitlerinin birbirine eşit ve $^3J_{11,12}$ ya da $^3J_{15,14} = 7.8$ Hz değerinden anlaşılmaktadır.

H₆ ve H₇ protonları içinde aynı şeyi söylemek mümkündür. Elde edilen veriler yapıyı tam anlamıyla desteklemektedir. (6) nolu bileşiğin literatürde verilen ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 7.96 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.85 (d, J = 2.0 Hz, 1H), 7.57 (dd, J = 2.0, 8.8 Hz, 1H), 7.51 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 7.44 (s, 1H), 7.34 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 2.46 (s, 3H): literatür [66] değerleri bizim bulgularımızla uyumludur.

(6) nolu bileşiğin karakterizasyonuna ilişkin elde edilen ^{13}C -NMR(150MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})$) Şekil 5.12'deki formül üzerinde verilmiştir.



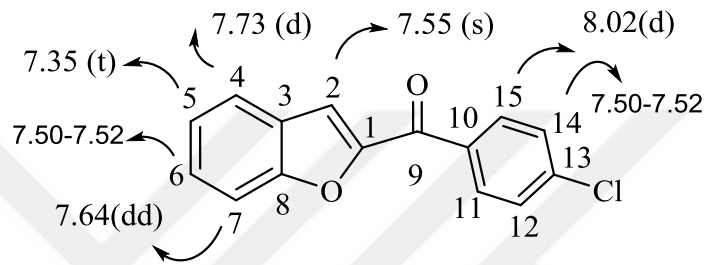
Şekil 5.12 (6) nolu bileşiğin ^{13}C -NMR verileri

Karakterizasyona ilişkin 16 nolu karbonun 21.7 ppm de ve 9 nolu C=O (karbonil) karbonunun 183.7 ppm de ki sinyalleri ile Aromatik bölgedeki ondört karbon'a ait kimyasal kayma değerleri literatürde verilen ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 183.6, 154.5, 153.4, 144.1, 134.2, 131.1, 129.7, 129.3, 128.9, 125.7, 117.0, 114.7, 114.0, 21.7. [66] bu değerlerle karşılaştırıldığında birebir uyumlu olduğu en önemli bulgulardır.

(6) nolu bileşiğin karakterizasyonuna ilişkin elde edilen FT-IR, $\nu(4000-600\text{ cm}^{-1}$, ATR) spektroskopisinden elde edilen spektrum incelendiğinde en önemli bulgular $3117-3104\text{ cm}^{-1}$ Aromatik C-H, 2971 cm^{-1} Alifatik C-H , 1639 cm^{-1} de C=O gerilme, 1522 cm^{-1} de Aromatik C=C ve $1163, 1035\text{ cm}^{-1}$ deki C-O-C gerilme titreşimleridir. FT-IR bulguları, (6) nolu bileşin yapısıyla uyum içindedir.

Diğer taraftan (6) nolu bileşiğin, literatürdeki [66] %verim= 86 ve E.N=102-103 olarak verilmiştir. Kullanmış olduğumuz metot-B'ye göre verim %95 ve E.N=100±2 °C ve açık sarı renkli olarak belirlenmiştir.

Benzofuran-2-il(4-klorfenil)metanon (7) bileşiğinin karakterizasyonuna ilişkin 600MHz cihazda alınan ¹H-NMR verileri Şekil 5.13'deki bileşik formülü üzerinde verilmiştir.



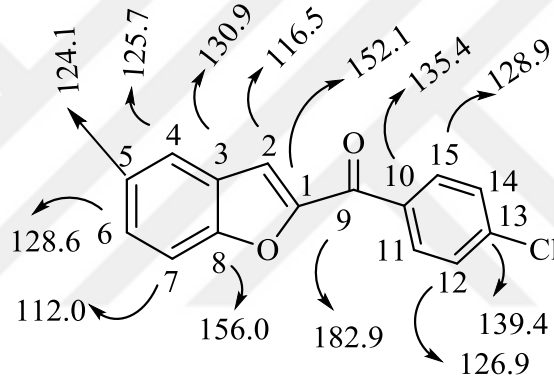
Şekil 5.13 (7) nolu bileşiğin ¹H-NMR verileri

Bu veriler doğrultusunda; yapıda mevcut protonların aromatik bölge protonları olduğu görülmektedir. (7) nolu bileşiğe ait kimyasal kayma değerleri sırayla 7.55(s), 7.73(d), 7.35(t), 7.50-7.52 (m), 7.64(dd) ve 8.02(d) dır. Aromatik bölge protonlarının integral alanının/proton sayısına (9H) oranı ise 0.50 olarak hesaplanmıştır. 7.55 ppm deki 2 nolu protonun (1H) sinyali komşu spin-spin etkileşimine girmediğinden singlent olarak gözlenmiştir. Diğer protonların kimyasal kayma değerleri ve etkileşim sabitleri sırayla H₄ (1H,d,J_{4,5}=7.8 Hz)=773 ppm de, H₅ (1H,t,J_{5,6}=8.4 Hz)= 7.35 ppm de, H_{6,12,14} (3H,m)=7.50-7.52 ppm de,

H₇ (1H,dd, ³J_{7,6}=8.4 Hz)=7.64 ppm de ve H_{11,15} (2H,d,J=9,0Hz)= 8.02 ppm de gözlenmiştir. Bulgular doğrultusunda 4 nolu protonun 5 ve 7 nolu protonla, 5 nolu protonun 4 ve 6 nolu protonla, 6 nolu protonun 7 nolu protonla ve 11, 12 ya da 14, 15 nolu protonlarında birbiriyle etkileşim halinde olduğu gözlenmiştir. Ancak, 6 ve 14 nolu protonların sinyalleri spektrum üzerinde multiblet olarak gözlemlendiğinden J değerleri hesaplanamamıştır.

(7) nolu bileşiğin farklı iki literatürde verilen ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 8.03 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.73 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.63 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 7.55 (s, 1H), 7.52-7.49 (m, 3H), 7.34 (t, $J = 6.5$ Hz, 1H); [66], ^1H -NMR (CDCl_3 , 300 MHz) $\delta\text{H}(\text{ppm})$: 8.21 (d, $J_{2',3'/6',5'} = 9$ Hz, 2H, H-2', H-6'), 7.96 (d, $J_{3',2'/5',6'} = 9$ Hz, 2H, H-3', H-5'), 7.84 (dd, $J_{4,5} = 9$ Hz, $J_{4,6} = 3$ Hz, 1H, H-4), 7.58 (s, 1H, H-2), 7.47 (dd, $J_{7,6} = 9$ Hz, $J_{7,5} = 3$ Hz, 1H, H-7), 7.07 (t, $J_{6(5,7)} = 6$ Hz, 1H, H-6), 6.99 (t, $J_{5(4,6)} = 6$ Hz, 1H, H-5) [67] bu değerlerle örtüşmektedir.

(7) nolu bileşiğin karakterizasyonuna ilişkin elde edilen ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$) Şekil 5.14'deki bileşik formülü üzerinde verilmiştir.



Şekil 5.14 (7) nolu bileşiğin ^{13}C -NMR verileri

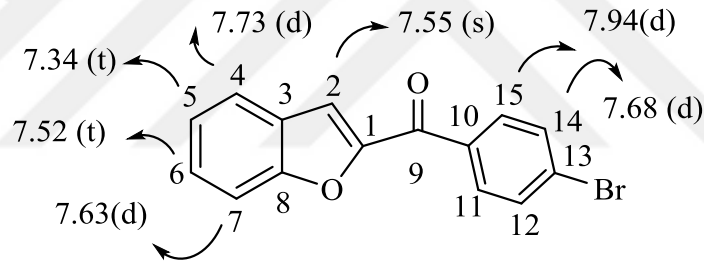
Karakterizasyona ilişkin 9 nolu C=O (karbonil) karbonunun 182.9 ppm de ki sinyalleri ile Aromatik bölgedeki ondört karbon'a ait kimyasal kayma değerleri farklı ik literatürde verilen ^{13}H -NMR (125 MHz, CDCl_3) $\delta\text{H}(\text{ppm})$: 182.8, 156.0, 152.2, 139.4, 135.4, 130.9, 128.9, 128.5, 126.9, 124.1, 123.3, 116.3, 112.5 [66].

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 75 MHz): $\delta\text{C}(\text{ppm})$ 183.1, 156.1, 152.2, 139.6, 135.5, 131.1, 131.1, 128.9, 128.9, 128.7, 126.9, 124.2, 123.5, 116.6, 112.7 [21] bu değerlerle karşılaştırıldığında birebir uyumlu olduğu en önemli bulgulardandır.

(7) nolu bileşiğin karakterizasyonuna ilişkin elde edilen FT-IR, $\nu(4000-600 \text{ cm}^{-1}$, ATR) spektroskopisinden elde edilen spektrum incelendiğinde en önemli bulgular $3143-3120 \text{ cm}^{-1}$ Aromatik C-H, 1646 cm^{-1} de C=O gerilme, 1538 cm^{-1} de Aromatik C=C ve $1127, 1074 \text{ cm}^{-1}$ deki C-O-C gerilme titreşimleridir. FT-IR bulguları, (7) nolu bileşin yapısıyla uyum içindedir.

Diğer taraftan (7) nolu bileşiğin, literatürdeki [15], [21], [66] % verim sırayla = 92, 41, 80 ve E.N. sırayla =149,5-150.3:145-146,150-152 °C olarak verilmiştir. Kullanmış olduğumuz metot-B'ye göre verim %91 ve E.N= 154 ± 2 °C ve açık sarı renkli olarak belirlenmiştir.

Benzofuran-2-il(4-bromfenil)metanon'un (8) karakterizasyonuna ilişkin 600MHz cihazda alınan $^1\text{H-NMR}$ verileri aşağıda Şekil 5.15'deki bileşik formülü üzerinde verilmiştir.



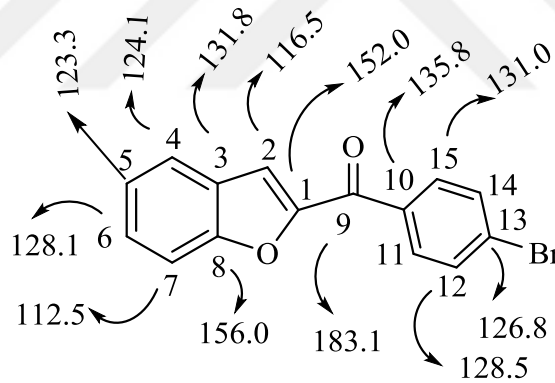
Şekil 5.15 (8) nolu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ verileri

Bu veriler doğrultusunda; yapıda mevcut protonların aromatik bölge protonları olduğu görülmektedir. (8) nolu bileşiğe ait protonların kimyasal kayma değerleri sırayla 7.55(s), 7.73(d), 7.34(t), 7.52 (t), 7.63(d) ve 7.94(d) ve 7.68(d) olarak belirlenmiştir. Aromatik bölge protonlarının integral alanının/proton sayısına (9H) oranı ise 0.50 olarak hesaplanmıştır. 7.55 ppm deki 2 nolu protonun (1H) sinyali komşu spin-spin etkileşimine girmediğinden singlent olarak gözlenmiştir.

Diğer protonların kimyasal kayma değerleri ve etkileşim sabitleri sırayla H_4 (1H,d, $^3J_{4,5}=7.8 \text{ Hz}$) = 7.73 ppm de, $H_{5(4,6)}$ (1H,t, $J=7,8 \text{ Hz}$)= 7.34 ppm de, $H_{6(5,7)}$ (1H,t, $J=8.4 \text{ Hz}$)= 7.52 ppm de, H_7 (1H,d, $J_{7,6}=8.4 \text{ Hz}$)= 7.63 ppm de, $H_{11,15}$ (2H,d, $^3J_{11,15}=6,6 \text{ Hz}$)= 7.94ppm de ve $H_{12,14}$ (2H,d, $J=6.6$)=7.68 gözlenmiştir.

Bulgular doğrultusunda 4 nolu protonun 5 nolu protonla, 5 nolu protonun 4 ve 6 nolu protonla, 6 nolu proton 5 ve 7 nolu protonla 7 nolu protonun 6 nolu protonla ve 11,12 ya da 14,15 nolu protonların da ($J=6.6\text{Hz}$) birbiriyle etkileşim halinde olduğu gözlenmiştir. Etkileşim sabitleri değerleriyle uyum içerisindedir. (8) nolu bileşiğin farklı iki literatürde verilen ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 7.93 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 7.72 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.67 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 7.62 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.53 (s, 1H), 7.51 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.33 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H)[15]: ^1H -NMR (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta\text{H}(\text{ppm})$: 7.95 (d, $J_{3',2'/5',6'} = 9$ Hz, 2H, H-3', H-5'), 7.87 (dd, $J_{4,5} = 9$ Hz, $J_{4,6} = 3$ Hz, 1H, H-4), 7.69 (d, $J_{2',3'/6',5'} = 9$ Hz, 2H, H-2', H-6'), 7.58 (s, 1H, H-2), 7.50 (dd, $J_{7,6} = 9$ Hz, $J_{7,5} = 3$ Hz, 1H, H-7), 7.04 (t, $J_{6(5,7)} = 6$ Hz, 1H, H-6), 6.96 (t, $J_{5(4,6)} = 6$ Hz, 1H, H-5) [21], bu değerlerle örtüşmektedir.

(8) nolu bileşiğin karakterizasyonuna ilişkin elde edilen ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$) Şekil 5.6'daki bileşik formülü üzerinde verilmiştir.



Şekil 5.16 (8) nolu bileşiğin ^{13}C -NMR verileri

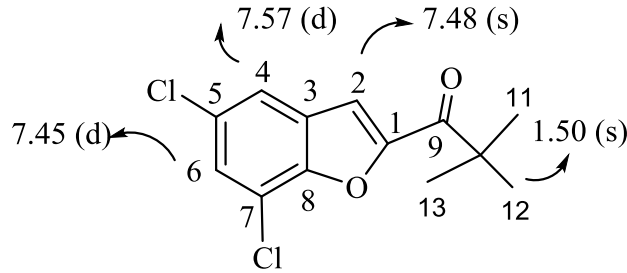
Karakterizasyona ilişkin 9 nolu $\text{C}=\text{O}$ (karbonil) karbonunun 183.1 ppm de ki sinyalleri ile Aromatik bölgedeki ondört karbon'a ait kimyasal kayma değerleri farklı ik literatürde verilen ^{13}H -NMR (125 MHz, CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 183.1, 156.0, 152.1, 135.8, 131.8, 131.0, 128.6, 128.1, 126.9, 124.1, 123.4, 116.5, 112.6. [15]:

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 75 MHz): $\delta\text{C}(\text{ppm})$: 183.2, 156.2, 152.2, 135.9, 131.9, 131.9, 131.1, 131.1, 128.7, 128.2, 126.9, 124.3, 123.5, 116.7, 112.7. [21] bu değerlerle karşılaştırıldığında birebir uyumlu olduğu en önemli bulgulardandır.

(8) nolu bileşiğin karakterizasyonuna ilişkin elde edilen FT-IR, $\nu(4000-600\text{ cm}^{-1}$, ATR) spektroskopisinden elde edilen spektrum incelendiğinde en önemli bulgular $3126-3073\text{ cm}^{-1}$ Aromatik C-H, 1648 cm^{-1} de C=O gerilme, 1548 cm^{-1} de Aromatik C=C ve 1186 , 1058 cm^{-1} deki C-O-C gerilme titreşimleridir. FT-IR bulguları, (8) nolu bileşin yapısıyla uyum içindedir.

Diğer taraftan (8) nolu bileşiğin, literatürdeki [15], [21]: %verim sırayla = 91.93 ve E.N. sırayla = 112.3-112.7, 170-172 olarak verilmiştir. Kullanmış olduğumuz metot-B'ye göre verim %97 ve E.N= $157\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ ve beyaz renkli kristal olarak elde edilmiştir.

1-(5,7-diklorbenzofuran-2-il)-2,2-dimetilpropan-1-on (9) bileşiğinin karakterizasyonuna ilişkin 600 MHz cihazda alınan ^1H -NMR verileri. Şekil 5.17'deki bileşik formülü üzerinde verilmiştir.

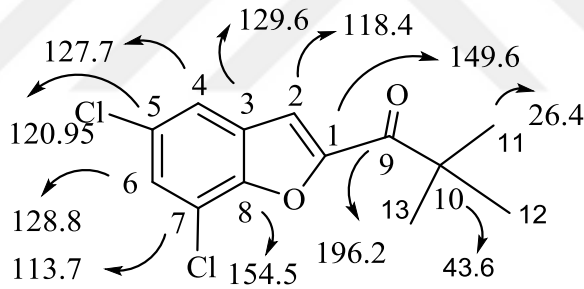


Şekil 5.17 (9) nolu bileşiğin ^1H -NMR verileri

Bu veriler doğrultusunda; yapıda mevcut alifatik ve aromatik bölge protonları olduğu görülmektedir. (9) nolu bileşiğe ait protonların kimyasal kayma değerleri sırayla, 1.50(s), 7.48(s), 7.57(d) ve 7.45(d), olarak belirlenmiştir.

1.50 ppm de gözlenen sinyal $-CH_3$ (9H) protonlarının integral alanının (10.47)/proton sayısına oranı (9H) 1.16, Aromatik bölge protonlarının integral alanının/proton sayısına (3H) ise 0.99 olarak hesaplanmıştır. Toplam alanın/proton sayısına oranı ise 1.12 olarak bulunmuştur. 1.50 ppm de gözlenen singlet 11, 12 ve 13 nolu protonların (9H) kimyasal kayma değeridir. 7.48 ppm deki 2 nolu protonun (1H) sinyali komşu spin-spin etkileşimine girmediğinden singlet olarak gözlenmiştir. Diğer protonların kimyasal kayma değerleri ve etkileşim sabitleri sırayla H_4 (1H,d, $J_{4,6}=1.8\text{Hz}$)= 7.57 ppm ve H_6 (1H,d, $J_{6,4} = 2.4\text{Hz}$) gözlenmiştir. 4 ve 6 nolu protonlar uzak ara etkileşimler olduğu J değerlerinden de anlaşılmaktadır. Bulgular yapıyı desteklemektedir.

(9) nolu bileşiğin karakterizasyonuna ilişkin elde edilen ^{13}C -NMR (150MHz, CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$) Şekil 5.18'deki bileşik formülü üzerinde verilmiştir.



Şekil 5.18 (9) nolu bileşiğin ^{13}C -NMR verileri

Karakterizasyona ilişkin, 11,12 ve 13 nolu karbonların 26.4 ppm de, 10 nolu karbonun ise 43.6 ppm de ve 9 nolu C=O (karbonil) karbonunun 196.2 ppm de ki sinyalleri ile Aromatik bölgedeki sekiz karbon'a ait sinyaller spektrumda yerli yerindedir.

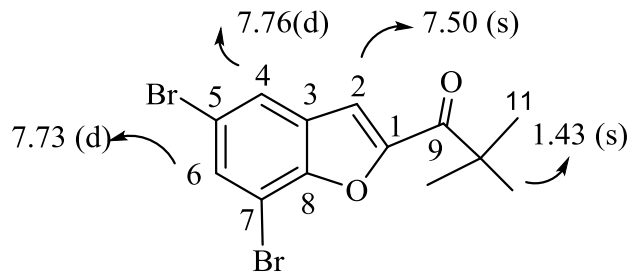
(9) nolu bileşiğin karakterizasyonuna ilişkin elde edilen FT-IR, $\nu(4000-600 \text{ cm}^{-1}$, ATR) spektroskopisinden elde edilen spektrum incelendiğinde en önemli bulgular $3135-3083 \text{ cm}^{-1}$ Aromatik C-H, $3001-2867 \text{ cm}^{-1}$ Alifatik C-H, 1672 cm^{-1} de C=O gerilme, 1543 cm^{-1} de Aromatik C=C ve $1151, 1037 \text{ cm}^{-1}$ deki C-O-C gerilme titreşimleridir. FT-IR bulguları, (9) nolu bileşin yapısıyla uyum içindedir.

(9) nolu bileşiğin karakterizasyonuna ilişkin Agilent 6530 Accurate-Mass Q-TOF LC/MS cihazına kloroform çözücüsünde pozitif modda MS/MS analizi sonucu $271,0292 (\text{M}+\text{H})^+$ olarak ölçülmüştür.

Teorik olarak hesaplanan molekül kütlesi 269,17 olan (9) nolu bileşiğin yapısını aydınlatmaya yönelik diğer önemli bir bulgudur.

Erime noktası 158°C olarak ölçülen açık sarı renkli bileşik metot-B kullanılarak %92 verimle sentezlenmiştir.

1-(5,7-dibrombenzofuran-2-il)-2,2-dimetilpropan-1-on'un (10) karakterizasyonuna ilişkin 600 MHz cihazda alınan $^1\text{H-NMR}$ verileri aşağıda Şekil 5.19'daki bileşik formülü üzerinde verilmiştir.

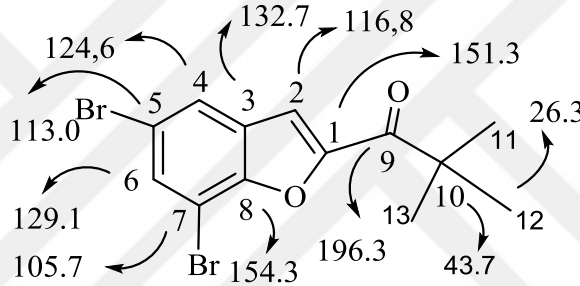


Şekil 5.19 (10) nolu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ verileri

Bu veriler doğrultusunda; yapıda mevcut alifatik ve aromatik bölge protonları olduğu görülmektedir. (10) nolu bileşiğe ait protonların kimyasal kayma değerleri sırayla, 1.43(s), 7.50(s), 7.76(d) ve 7.73(d), olarak belirlenmiştir. 1.43 ppm de gözlenen sinyal $-\text{CH}_3$ (9H) protonlarının integral alanının (9.81)/proton sayısına oranı (9H) 1.09, Aromatik bölge protonlarının integral alanının/proton sayısına (3H) ise 0.98 olarak hesaplanmıştır.

Toplam alanın/proton sayısına oranı ise 1.06 olarak bulunmuştur. 1.43 ppm de gözlenen singlet 11, 12 ve 13 nolu protonların (9H) kimyasal kayma değeridir. 7.50 ppm deki 2 nolu protonun (1H) sinyali komşu spin-spin etkileşimine girmediğinden singlent olarak gözlenmiştir. Diğer protonların kimyasal kayma değerleri ve etkileşim sabitleri sırayla H_4 (1H,d, $J_{4,6}$ = 2.8Hz)= 7.76 ppm ve H_6 (1H,d, $J_{6,4}$ =1,8Hz)= 7,73ppm de gözlenmiştir. 4 ve 6 nolu protonlar uzak ara etkileşimler olduğu J değerlerinden de anlaşılmaktadır. Bulgular yapıyı desteklemektedir.

(10) nolu bileşiğin karakterizasyonuna ilişkin elde edilen ^{13}C -NMR(150MHz, CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$) Şekil 5.20’deki bileşik formülü zerinde verilmiştir.



Şekil 5.20 (10) nolu bileşiğin ^{13}C -NMR verileri

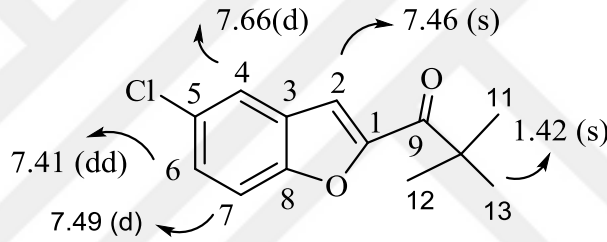
Karakterizasyona ilişkin, 11, 12 ve 13 nolu karbonların 26.3 ppm de, 10 nolu karbonun ise 43.7ppm de ve 9 nolu C=O (karbonil) karbonunun 196.3 ppm de ki sinyalleri ile Aromatik bölgedeki sekiz karbon’a ait sinyalleri spektrumda yerli yerindedir.

(10) nolu bileşiğin karakterizasyonuna ilişkin elde edilen FT-IR, $\nu(4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$, ATR) spektroskopisinden elde edilen spektrum incelendiğinde en önemli bulgular $3124, 3071\text{ cm}^{-1}$ de Aromatik C-H, $2999, 2970, 2928, 2872\text{ cm}^{-1}$ de Alifatik C-H, 1669 cm^{-1} de C=O gerilme, 1538 cm^{-1} de Aromatik C=C ve $1297, 1146, 967\text{ cm}^{-1}$ deki C-O-C gerilme titreşimleridir. FT-IR bulguları, (10) nolu bileşiğin yapısıyla uyum içindedir.

(10) nolu bileşiğin karakterizasyonuna ilişkin Agilent 6530 Accurate-Mass Q-TOF LC/MS cihazına kloroform çözücüsünde pozitif modda MS/MS analizi sonucu $360,9256(M+H)^+$ olarak ölçülmüştür. Teorik olarak hesaplanan molekül kütlesi 360,04 olan (10) nolu bileşiğin yapısını aydınlatmaya yönelik diğer önemli bir bulgudur.

Erime nokta 151 ± 2 °C olarak ölçülen açık sarı renkli bileşik metot-B kullanılarak %92 verimle sentezlenmiştir.

1-(5-klorbenzofuran-2-yl)-2,2-dimetilpropan-1-on'un (11) karakterizasyonuna ilişkin 600MHz cihazda alınan $^1\text{H-NMR}$ verileri aşağıda Şekil 5.21'deki bileşik formülü üzerinde verilmiştir.

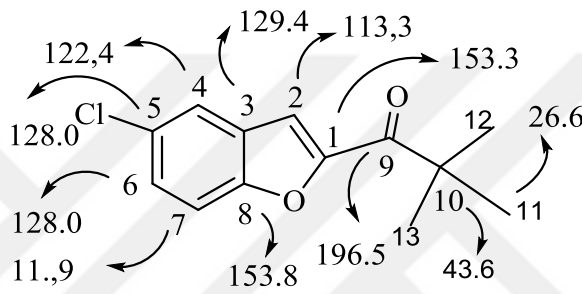


Şekil 5.21 (11) nolu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ verileri

Bu veriler doğrultusunda; yapıda mevcut alifatik ve aromatik bölge protonları olduğu görülmektedir. (11) nolu bileşiğe ait protonların kimyasal kayma değerleri sırayla, 1.42(s), 7.46(s), 7.41(dd) ve 7.49(d), olarak belirlenmiştir. 1.42 ppm de gözlenen sinyal $-\text{CH}_3$ (9H) protonlarının integral alanının (9.81)/proton sayısına oranı (9H) 1.12, Aromatik bölge protonlarının integral alanının/proton sayısına (4H) ise 1.03 olarak hesaplanmıştır. Toplam alanın/proton sayısına oranı ise 1.09 olarak bulunmuştur. 1.42 ppm de gözlenen singlet 11, 12 ve 13 nolu protonların (9H) kimyasal kayma değeridir. 7.46 ppm deki 2 nolu protonun (1H) sinyali komşu spin-spin etkileşimine girmediğinden singlent olarak gözlenmiştir.

Diğer protonların kimyasal kayma değerleri ve etkileşim sabitleri sırayla H_4 (1H,d, $J_{4,6}=1.8\text{Hz}$)=7.66 ppm , H_6 (1H,dd, $J_{6,7}=9\text{Hz}$, $J_{6,4}=2.4\text{Hz}$)= 7,41 ppm de ve H_7 (1H,d, $J_{7,6}=9\text{Hz}$)= 7,49 ppm de gözlenmiştir. 4 ve 6 nolu protonlar uzak ara etkileşimler olduğu J değerlerinden de anlaşılmaktadır. Bulgular yapıyı desteklemektedir.

(11) nolu bileşiğin karakterizasyonuna ilişkin elde edilen ^{13}C -NMR(150MHz, CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$) Şekil 5.22'deki bileşik formülü üzerinde verilmiştir.



Şekil 5.22 (11) nolu bileşiğin ^{13}C -NMR verileri

Karakterizasyona ilişkin, 11, 12 ve 13 nolu karbonların 26.6 ppm de, 10 nolu karbonun ise 43.6 ppm de ve 9 nolu C=O (karbonil) karbonunun 196.5 ppm de ki sinyalleri ile Aromatik bölgedeki sekiz karbon'a ait sinyalleri spektrumda yerli yerinde ve yapıyla uyumlu bulgulardandır.

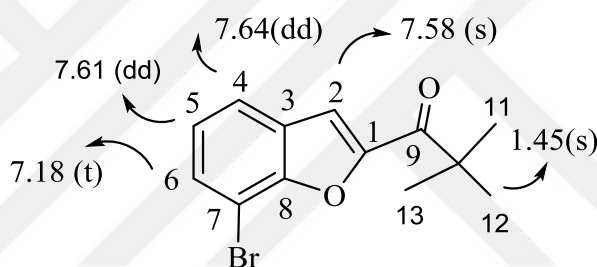
(11) nolu bileşiğin karakterizasyonuna ilişkin elde edilen FT-IR, $\nu(4000-600\text{ cm}^{-1}, \text{bATR})$ spektroskopisinden elde edilen spektrum incelendiğinde en önemli bulgular $3141, 3108\text{ cm}^{-1}$ de Aromatik C-H, $2991-2873\text{ cm}^{-1}$ de Alifatik C-H, 1662 cm^{-1} de C=O gerilme, 1541 cm^{-1} de Aromatik C=C ve $1293, 1139, 986\text{ cm}^{-1}$ deki C-O-C gerilme titreşim pikleri sentezlenen bileşiğin en önemli karakteristik sinyalleridir. FT-IR bulguları, (11) nolu bileşin yapısıyla uyum içindedir.

(11) nolu bileşiğin karakterizasyonuna ilişkin Agilent 6530 Accurate-Mass Q-TOF LC/MS cihazına kloroform çözücüsünde pozitif modda MS/MS analizi sonucu $237,0677(M+H)^+$ olarak ölçülmüştür. Teorik olarak hesaplanan molekül kütlesi 236.39 olan (11) nolu bileşiğin yapısını aydınlatmaya yönelik diğer önemli bir bulgudur.

Erime noktası 102 ± 2 °C olarak ölçülen açık beyaz kristal halindeki bileşik metot-B kullanılarak %96 verimle sentezlenmiştir.

1-(7-brombenzofuran-2-il)-2,2-dimetilpropan-1-on'un (12)

karakterizasyonuna ilişkin 600MHz cihazda alınan 1H -NMR Şekil 5.23'deki bileşik formülü üzerinde verilmiştir.

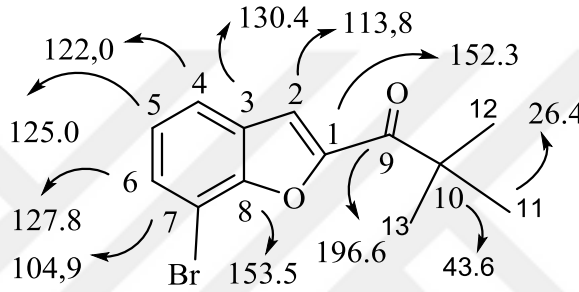


Şekil 5.23 (12) nolu bileşiğin 1H -NMR verileri

Bu veriler doğrultusunda; Yapıda mevcut alifatik ve aromatik bölge protonları olduğu görülmektedir. (12) nolu bileşiğe ait protonların kimyasal kayma değerleri sırayla, 1.45(s), 7.58(s), 7.64(dd), 7.61(d) ve 7.18(t) olarak belirlenmiştir. 1.45 ppm de gözlenen sinyal $-CH_3$ (9H) protonlarının integral alanının (10.34)/proton sayısına oranı (9H) 1.14, Aromatik bölge protonlarının integral alanının/proton sayısına (4H) ise 1.03 olarak hesaplanmıştır. Toplam alanın/proton sayısına oranı ise 1.11 olarak bulunmuştur. 1.45 ppm de gözlenen singlet 11, 12 ve 13 nolu protonların (9H) kimyasal kayma değeridir. 7.58 ppm deki 2 nolu protonun (1H) sinyali komşu spin-spin etkileşimine girmediğinden singlet olarak gözlenmiştir.

Diğer protonların kimyasal kayma değerleri ve etkileşim sabitleri sırayla H₄ (1H,dd,J_{4,5}=7.8Hz, J_{4,6}=1.2Hz)= 7.64 ppm de , H₅ (1H,dd, J_{5,4}=7,8Hz, J_{5,6}=1,2Hz)= 7,61 ppm de ve H₆ (1H,t, J_{6,7}=7,8Hz)=7,18 ppm de gözlenmiştir. 4 ve 6 nolu protonlar uzak ara etkileşimler olduğu J değerlerinden de anlaşılmaktadır. Bulgular yapıyı desteklemektedir.

(12) nolu bileşiğin karakterizasyonuna ilişkin elde edilen ¹³C-NMR(150MHz, CDCl₃, δ(ppm)) Şekil 5.24’deki bileşik formülü üzerinde verilmiştir.



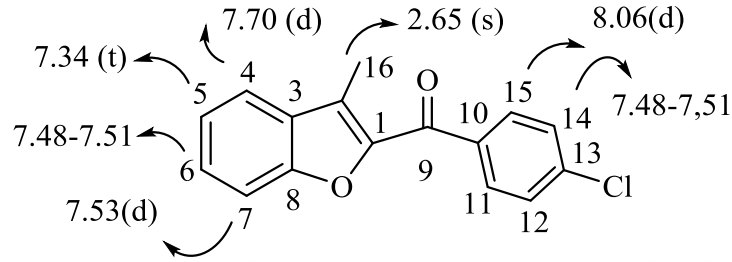
Şekil 5.24 (12) nolu bileşiğin ¹³C-NMR verileri

Karakterizasyona ilişkin, 11,12 ve 13 nolu karbonların 26.4 ppm de, 10 nolu karbonun ise 43.6 ppm de ve 9 nolu C=O (karbonil) karbonunun 196.6 ppm de ki sinyalleri ile Aromatik bölgedeki sekiz karbon’a ait sinyalleri spektrumda yerli yerinde ve yapıyla uyumlu bulgulardandır.

(12) nolu bileşiğin karakterizasyonuna ilişkin elde edilen FT-IR, ν(4000-600 cm⁻¹, ATR) spektroskopisinden elde edilen spektrum incelendiğinde en önemli bulgular 3081 cm⁻¹ de Aromatik C-H, 2996-2878 cm⁻¹ de Alifatik C-H, 1669 cm⁻¹ de C=O gerilme, 1545 cm⁻¹ de Aromatik C=C ve 1290, 1176, 1130 cm⁻¹ deki C-O-C gerilme titreşim pikleri sentezlenen bileşiğin en önemli karakteristik sinyalleridir. FT-IR bulguları, (12) nolu bileşin yapısıyla uyum içindedir.

Erime noktaı 115±2 °C olarak ölçülen açık beyaz kristal halindeki bileşik metot-B kullanılarak %90 verimle sentezlenmiştir.

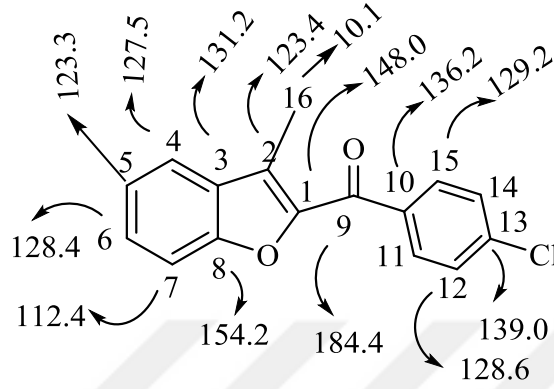
(4-klorfenil)(3-metilbenzofuran-2-il)methanon'un (13) karakterizasyonuna ilişkin 600MHz cihazda alınan ^1H -NMR verileri Şekil 5.25'deki bileşik formülü üzerinde verilmiştir.



Şekil 5.25 (13) nolu bileşiğin ^1H -NMR verileri

Bu veriler doğrultusunda; Yapıda mevcut alifatik ve aromatik bölge protonları olduğu görülmektedir. (13) nolu bileşiğe ait protonların kimyasal kayma değerleri sırayla, 2.65(s), 7.70(d), 7.34(t), 7.48-7.51(m), 7.53(d) ve 8.06(d) olarak belirlenmiştir. 2.65 ppm de gözlenen sinyal $-\text{CH}_3$ (3H) protonlarının integral alanının (1.50)/proton sayısına oranı (3H)=0.5, Aromatik bölge protonlarının integral alanının/proton sayısına (8H) ise 0.53 olarak hesaplanmıştır. Toplam alanın/proton sayısına oranı ise 0.52 olarak bulunmuştur. 2.65 ppm de gözlenen singlet bileşiğin en önemli karakteristiği olup literatürde verilen değerlerle uyum içerisindedir. 7.48-7.51 ppm deki sinyaller multipler olarak değerlendirilmiş olup $\text{H}_{6,12,14}$ protonlarına ait sinyallerdir. Diğer protonlarda birbiriyle etkileşim halinde olup yapı üzerinde karakterize edilmiştir. [53]Literatür verilerine göre; ^1H -NMR (300MHz, CDCl_3 , Me_4Si) $\delta\text{H}(\text{ppm})$: 8.09 (d, 2H, $J=8.4$ Hz), 7.74 (dd, 1H, $J=7.8$ Hz, $J=1.5$ Hz), 7.58–7.50 (m, 4H), 7.40–7.35 (m, 1H), 2.69 (s, 3H, CH_3), (13) nolu bileşik verilen bu değerlerle de uyum içindedir.

(13) nolu bileşiğin karakterizasyonuna ilişkin elde edilen ^{13}C -NMR(150MHz, CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$) Şekil 5.26'deki bileşik formülü üzerinde verilmiştir.



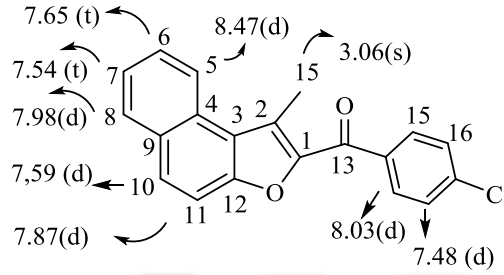
Şekil 5.26 (13) nolu bileşiğin ^{13}C -NMR verileri

Karakterizasyona ilişkin, 16 nolu karbonların 10.1 ppm de, 9 nolu C=O (karbonil) karbonunun 184.6 ppm de ki sinyalleri sentezlenen bileşiğin en önemli karakteristikleridir. [53] literatür verileri ile karşılaştırıldığında; ^{13}C -NMR (75.4 MHz, CDCl_3 Me₄Si) $\delta(\text{ppm})$: 184.39, 154.28, 148.06, 139.02, 136.10, 131.22, 129.13, 128.88, 128.41, 127.44, 123.44, 121.49, 112.21, 10.03 verilen bu değerlerle (13) nolu bileşiğin belirlenen karakterizasyonu ile uyum halindedir.

(13) nolu bileşiğin karakterizasyonuna ilişkin elde edilen FT-IR, $\nu(4000-600\text{ cm}^{-1}$, ATR) spektroskopisinden elde edilen spektrum incelendiğinde en önemli bulgular $3081-3029\text{ cm}^{-1}$ de Aromatik C-H, 2921 cm^{-1} de Alifatik C-H, 1643 cm^{-1} de C=O gerilme, 1558 cm^{-1} de Aromatik C=C ve 1091 cm^{-1} deki C-O-C gerilme titreşim pikleri sentezlenen bileşiğin en önemli karakteristik sinyalleridir. Literatürde belirtilen karbonil pik ile bizim sentezlediğimiz bileşikteki sinyaller aynı 1643 cm^{-1} de olup en önemli bulgulardandır.

Erime noktası $115\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ olarak ölçülen açık sarı bileşik metot-B kullanılarak %90 verimle sentezlendi. Literatür verilerine göre % verim 70 dir [52]. Erime noktası $116\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ olarak ölçülmüş, literatüre [52] göre verilen değer $104-106\text{ }^\circ\text{C}$ dir.

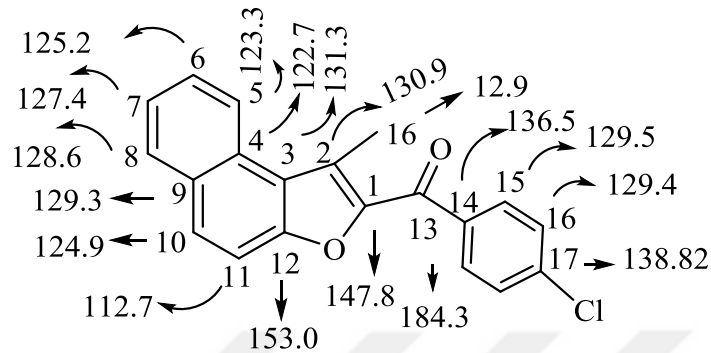
(4-klorfenil)(1-metilnaftoo[2,1-b]furan-2-il)metanon'un (14) karakterizasyonuna ilişkin 600MHz cihazda alınan ^1H -NMR verileri Şekil 5.27'deki bileşik formülü üzerinde verilmiştir.



Şekil 5.27 (14) nolu bileşiğin ^1H -NMR verileri

Bu veriler doğrultusunda; Yapıda mevcut alifatik ve aromatik bölge protonları olduğu görülmektedir. (14) nolu bileşiğe ait protonların kimyasal kayma değerleri sırayla, 2.65(s), 7.70(d), 7.34(t), 7.48-7.51(m), 7.53(d) ve 8.06(d) olarak belirlenmiştir. 3.06 ppm de gözlenen sinyal $-\text{CH}_3$ (3H) protonlarının integral alanının (1.0)/proton sayısına oranı (3H)=0.33, Aromatik bölge protonlarının integral alanının/proton sayısına (10H) ise 0.33 olarak hesaplanmıştır. Toplam alanın/proton sayısına oranı ise 0.33 olarak bulunmuştur. 3.06 ppm de gözlenen singlet bileşiğin en önemli karakteristiği olup literatürde [51] verilen değer 2.66 dır. Diğer aromatik bölge protonları birbiriyle etkileşim halinde olup yapı üzerinde karakterize edilmiştir. literatür verilerine göre [51]; ^1H -NMR(CDCl_3 , 300 MHz), $\delta\text{H}(\text{ppm})$: 8.45(d, $J=7.8$ Hz, 1H), 7.98(d, $J=7.8$ Hz, 1H), 7.89(d, $J=9.0$ Hz, 1H), 7.54—7.67(m, 3H), 3.04(s, 3H), 2.66(s, 3H), (14) nolu bileşik verilen bu değerlerle de uyum içinde olduğu öngörülmüştür.

(14) nolu bileşiğin karakterizasyonuna ilişkin elde edilen ^{13}C -NMR(150MHz, CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$) Şekil 5.28'deki bileşik formülü üzerinde verilmiştir.



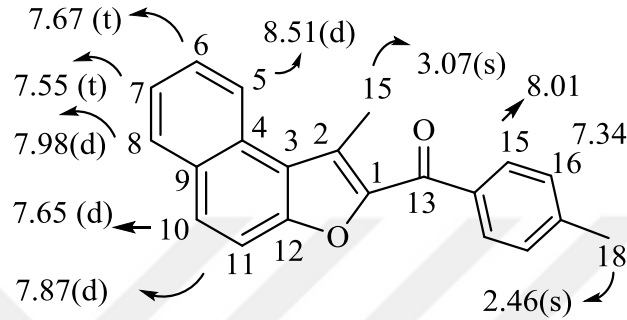
Şekil 5.28 (14) nolu bileşiğin ^{13}C -NMR verileri

Karakterizasyona ilişkin, 16 nolu karbonların 12.9 ppm de, 13 nolu C=O (karbonil) karbonunun 184.3 ppm de ki sinyalleri sentezlenen bileşiğin en önemli karakteristikleridir. Literatür verileri [51] ile karşılaştırıldığında; ¹H-NMR (75.4 MHz, CDCl₃ Me₄Si) δ(ppm): 184.39, 154.28, 148.06, 139.02, 136.10, 131.22, 129.13, 128.88, 128.41, 127.44, 123.44, 121.49, 112.21, 10.03 verilen bu değerlerle (14) nolu bileşiğin belirlenen karakterizasyonu ile uyum halindedir.

(14) nolu bileşiğin karakterizasyonuna ilişkin elde edilen FT-IR, $\nu(4000-600\text{ cm}^{-1}$, ATR) spektroskopisinden elde edilen spektrum incelendiğinde en önemli bulgular $3095-3045\text{ cm}^{-1}$ de Aromatik C-H, 2918 cm^{-1} de Alifatik C-H, 1633 cm^{-1} de C=O gerilme, $1588,1545\text{ cm}^{-1}$ de Aromatik C=C ve $1326, 1267, 1087\text{ cm}^{-1}$ deki C-O-C gerilme titreşim pikleri sentezlenen bileşiğin en önemli karakteristik sinyalleridir.

Erime noktası 152±2 °C olarak ölçülen açık sarı bileşik metot-B kullanılarak %81 verimle sentezlendi. Literatür verilerine göre % verim 70 dir. [52] Erime noktası 116±2 °C olarak ölçülmüş, literatüre [52] göre verilen değer 104-106 °C dir.

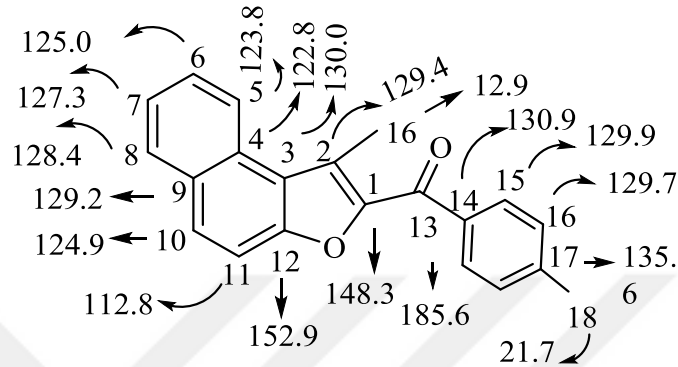
(1-metilnafto[2,1-b]furan-2-il)(p-tolyl)metanon'un (15) karakterizasyonuna ilişkin 600 MHz cihazda alınan ^1H -NMR verileri Şekil 5.29'daki bileşik formülü üzerinde verilmiştir.



Şekil 5.29 (15) nolu bileşiğin ^1H -NMR verileri

Bu veriler doğrultusunda; yapıda mevcut alifatik ve aromatik bölge protonları olduğu görülmektedir. (15) nolu bileşiğe ait protonların kimyasal kayma değerleri yapı üzerinde verilmiştir. Spektrumda 2.46 ve 3.07 ppm de gözlenen iki farklı kimyasal kayma değerine sahip singlet pikler $-\text{CH}_3$ (6H) metil protonlarına ait olup, sırasıyla 18 ve 15 nolu protonlara aittir. Alifatik protonların integral alanının (1.0)/proton sayısına oranı (3H) =0.33, Aromatik bölge protonlarının integral alanının/proton sayısına (8H) ise 0.3 olarak hesaplanmıştır. Toplam alanın/proton sayısına oranı ise 0.33 olarak bulunmuştur. İki farklı kimyasal kayma değerine sahip bu metil protonları sentezlenen bileşiğin en önemli karakteristik bulgularıdır. Diğer protonlarda birbiriyle etkileşim halinde olup yapı üzerinde karakterize edilmiştir. [52]Literatür verilerine göre; ^1H -NMR(CDCl_3 , 300 MHz), $\delta\text{H}(\text{ppm})$: 8.45(d, $J=7.8$ Hz, 1H), 7.98(d, $J=7.8$ Hz, 1H), 7.89(d, $J=9.0$ Hz, 1H), 7.54—7.67(m, 3H), 3.04(s, 3H), 2.66(s, 3H) bu kimyasal kayma değerleri ve etkileşim sabitleri (15) nolu yapı üzerinde gösterilen verilerle de uyum içindedir.

(15) nolu bileşiğin karakterizasyonuna ilişkin elde edilen ^{13}C -NMR(150MHz, CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$) Şekil 5.30'daki bileşik formülü üzerinde verilmiştir.



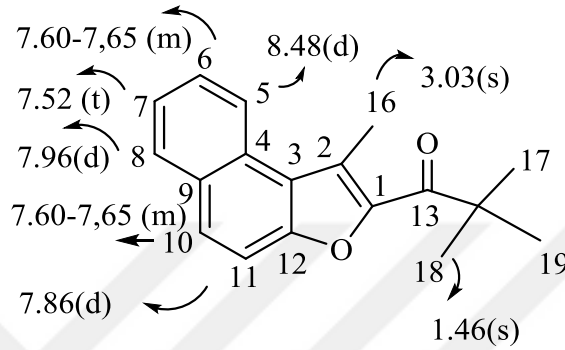
Şekil 5.30 (15) nolu bileşiğin ^{13}C -NMR verileri

Karakterizasyona ilişkin, 16 nolu karbonun 12.9 ppm de, 18 nolu karbonun 21.7 ppm de ve 13 nolu C=O (karbonil) karbonunun 185.6 ppm de ki sinyalleri sentezlenen bileşiğin en önemli karakteritikleridir. [52] literatür verileri ile karşılaştırıldığında; ^{13}C -NMR(CDCl_3 , 75 MHz), $\delta\text{C}(\text{ppm})$: 184.5, 151.8, 147.2, 142.2, 134.5, 129.8, 128.9, 128.8, 128.4, 128.3, 127.9, 127.3, 126.2, 123.9, 122.2, 111.7, 20.6, 11.7. verilen bu değerlerle (15) nolu bileşiğin belirlenen karakterizasyonu ile uyum halindedir.

(15) nolu bileşiğin karakterizasyonuna ilişkin elde edilen FT-IR, $\nu(4000-600\text{ cm}^{-1}$, ATR) spektroskopisinden elde edilen spektrum incelendiğinde en önemli bulgular $3071-3032\text{ cm}^{-1}$ de Aromatik C-H, $2960-2872\text{ cm}^{-1}$ de Alifatik C-H, 1637 cm^{-1} de C=O gerilme, $1600, 1545\text{ cm}^{-1}$ de Aromatik C=C ve $1329, 1274, 1176\text{ cm}^{-1}$ deki C-O-C gerilme titreşim pikleri sentezlenen bileşiğin en önemli karakteristik sinyalleridir. [51] literatür verileri ile karşılaştırıldığında; 3055, 2953, 2916, 2854, 1637, 1608, 1585, 1546, 1438, 1398, 1330, 1274, 1240, 1170, 1095, 1045, 995, 929, 860, 8081, 752, 690, 619. Yapıyla uyumlu olduğu görülmüştür.

Erime noktası $136\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ ([51]:128-129)olarak ölçülen açık sarı bileşik metot-B kullanılarak %78 verimle sentezlendi. Literatür verilerine göre de % verim 78 dir.

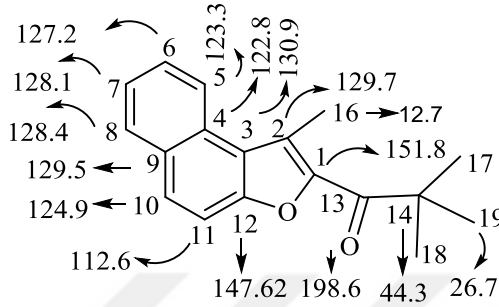
2,2-dimetil-1-(1-metilnafto[2,1-b]furan-2-il)propan-1-on'un (16) karakterizasyonuna ilişkin 600MHz cihazda alınan ^1H -NMR verileri Şekil 5.31'deki bileşik formülü üzerinde verilmiştir.



Şekil 5.31 (16) nolu bileşiğin ^1H -NMR verileri

Bu veriler doğrultusunda; yapıda mevcut alifatik ve aromatik bölge protonları olduğu görülmektedir. (16) nolu bileşiğe ait protonların kimyasal kayma değerleri yapı üzerinde verilmiştir. Spektrumda 1.46 ve 3.03 ppm de gözlenen iki farklı kimyasal kayma değerine sahip singlet pikler $-\text{CH}_3$ (9H) metil protonlarına ait olup, sırasıyla $\text{H}_{17,18,19}$ ve H_{15} nolu protonlara aittir. $\text{H}_{17,18,19}$ nolu protonlar kimyasal eşdeğer olup, çevrelerinde başka proton olmadığında spin-spin etkileşimleri gözlenmemiştir. Alifatik protonların integral alanının (2.03)/proton sayısına oranı (12H)=0.33, Aromatik bölge protonlarının integral alanının/proton sayısına (6H) ise 0.3 olarak hesaplanmıştır. Toplam alan/proton sayısına oranı ise 0.33 olarak bulunmuştur. İki farklı kimyasal kayma değerine sahip bu metil protonları sentezlenen bileşiğin en önemli karakteristik bulgularıdır. Diğer protonlarda birbiriyle etkileşim halinde olup yapı üzerinde karakterize edilmiştir.

(16) nolu bileşiğin karakterizasyonuna ilişkin elde edilen ^{13}C -NMR(150MHz, CDCl_3 , δ (ppm)) Şekil 5.32’deki bileşik formülü üzerinde verilmiştir.



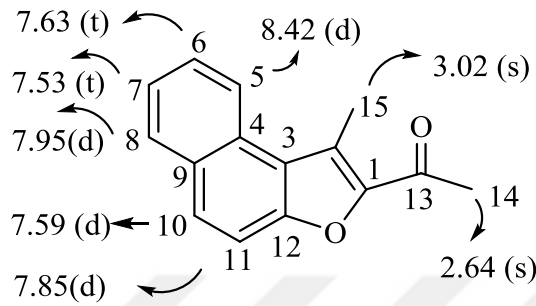
Şekil 5.32 (16) nolu bileşiğin ^{13}C -NMR verileri

Karakterizasyona ilişkin, C_{16} nolu karbon 12.7 ppm de, C_{14} nolu karbon 44.3 ppm de $\text{C}_{17,18,19}$ nolu karbonlar ise 26.7 ppm de ve 13 nolu C=O (karbonil) karbon 198.6 ppm de ki sinyalleri sentezlenen bileşiğin en önemli karakteritikleridir. Diğer aromatik bölge karbonlarında yapı ile uyumlu olarak elde edilmiş en önemli bulgulardır.

(15) nolu bileşiğin karakterizasyonuna ilişkin elde edilen FT-IR, ν (4000-600 cm^{-1} , ATR) spektroskopisinden elde edilen spektrum incelendiğinde en önemli bulgular 3082- 3065 cm^{-1} de Aromatik C-H, 2990-2872 cm^{-1} de Alifatik C-H, 1643 cm^{-1} de C=O gerilme, 1607, 1603, 1583, 1532 cm^{-1} de Aromatik C=C ve 1310, 1140, 1094 C-O-C cm^{-1} deki gerilme titreşimleri sentezlenen bileşiğin en önemli karakteristik sinyalleri olup yapıyla uyumlu olduğu görülmüştür.

Erime noktası 86 ± 2 °C olarak ölçülen açık sarı bileşik metot-B kullanılarak %83 verimle sentezlendi.

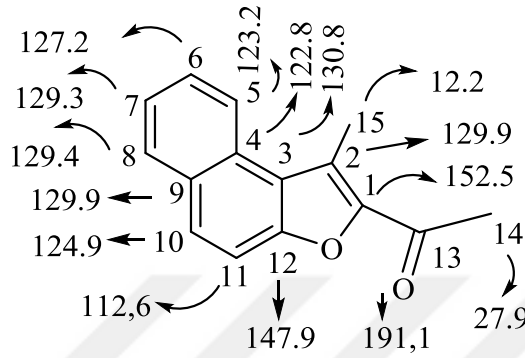
1-(1-metilnafto[2,1-b]furan-2-il)etanon'un (17) karakterizasyonuna ilişkin 600 MHz cihazda alınan ^1H -NMR verileri aşağıda Şekil 5.33'deki bileşik formülü üzerinde verilmiştir.



Şekil 5.33 (17) nolu bileşiğin ^1H -NMR verileri

Bu veriler doğrultusunda; yapıda mevcut alifatik ve aromatik bölge protonları olduğu görülmektedir. (17) nolu bileşiğe ait protonların kimyasal kayma değerleri yapı üzerinde verilmiştir. Spektrumda 2.64 ve 3.02 ppm de gözlenen iki farklı kimyasal kayma değerine sahip singlet pikler $-\text{CH}_3$ (6H) metil protonlarına ait olup, sırasıyla H_{14} ve H_{15} nolu protonlara aittir. Bu protonlar kimyasal eşdeğer olup, çevrelerinde başka proton olmadığında spin-spin etkileşimleri gözlenmemiştir. Alifatik protonların integral alanının (1.98)/proton sayısına oranı (6H)=0.33, Aromatik bölge protonlarının integral alanının (1.95)/proton sayısına (6H) ise 0.325 olarak hesaplanmıştır. Toplam alanın/proton sayısına oranı ise 0.33 olarak hesaplanmıştır.. İki farklı kimyasal kayma değerine sahip bu metil protonları sentezlenen bileşiğin en önemli karakteristik bulgularıdır. Diğer protonlarda birbiriyle etkileşim halinde olup yapı üzerinde karakterize edilmiştir. Literatür verilerine göre; ^1H -NMR(CDCl_3 , 300 MHz), $\delta\text{H}(\text{ppm})$: 8.45(d, $J=7.8$ Hz, 1H), 7.98(d, $J=7.8$ Hz, 1H), 7.89(d, $J=9.0$ Hz, 1H), 7.54—7.67(m, 3H), 3.04(s, 3H), 2.66(s, 3H) [52] değerlendirildiğinde alifatik ve aromatik bölge protonlarının kimyasal kayma değerleriyle uyum içinde olduğu ve yapının karakterizasyonuna ilişkin önemli bulgularla desteklenmektedir.

(17) nolu bileşiğin karakterizasyonuna ilişkin elde edilen ^{13}C -NMR (150MHz, CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$) Şekil 5.34'deki bileşik formülü üzerinde verilmiştir.



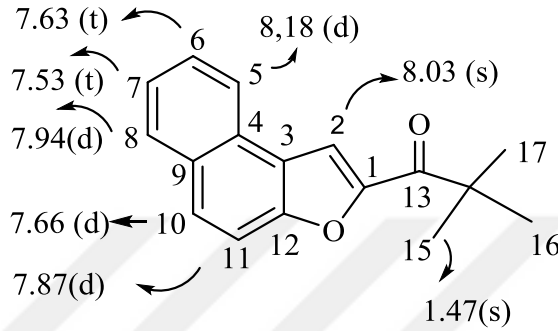
Şekil 5.34 (17) nolu bileşiğin ^{13}C -NMR verileri

Karakterizasyona ilişkin, C_{14} nolu karbon 27.9 ppm de, C_{15} nolu karbon 12.2 ppm de ve 13 nolu $\text{C}=\text{O}$ (karbonil) karbonunun 191.1 ppm de ki sinyalleri sentezlenen bileşiğin en önemli karakteritikleridir. Diğer aromatik bölge karbonlarında yapı ile uyumlu olarak elde edilmiş en önemli bulgulardır. Literatürde verilen ^{13}C - NMR(CDCl_3 , 75 MHz), $\delta\text{C}(\text{ppm})$: 190.1, 151.6, 146.9, 136.5, 129.7, 128.9, 128.5, 128.4, 128.3, 126.1, 125.2, 123.9, 122.2, 122.1, 118.8, 111.6, 26.8, 11.1 [51] bu değerlerle yapı uyum içindedir.

(17) nolu bileşiğin karakterizasyonuna ilişkin elde edilen FT-IR, $\nu(4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$, ATR) spektroskopisinden elde edilen spektrum incelendiğinde en önemli bulgular $3082\text{-}3065\text{ cm}^{-1}$ de Aromatik C-H, $2990\text{-}2872\text{ cm}^{-1}$ de Alifatik C-H, 1643 cm^{-1} de $\text{C}=\text{O}$ gerilme, 1607 , 1603 , 1583 , 1532 cm^{-1} de Aromatik $\text{C}=\text{C}$ ve 1310 , 1140 , 1094 cm^{-1} deki gerilme titreşimleri sentezlenen bileşiğin en önemli karakteristik sinyalleri olup yapıyla uyumlu olduğu görülmüştür.

Erime noktası $166\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ olarak ölçülen açık sarı bileşik metot-B kullanılarak %89 verimle sentezlendi. Literatürde [51] bu değerler sırayla $148\text{-}149\text{ }^\circ\text{C}$ a yellow solid ve % verim=70 dir.

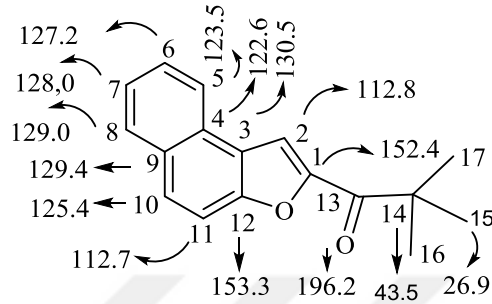
2,2-dimetil-1-(nafto[2,1-b]furan-2-il)propan-1-on'un (18) karakterizasyonuna ilişkin 600 MHz cihazda alınan ^1H -NMR verileri Şekil 5.35'deki bileşik formülü üzerinde verilmiştir.



Şekil 5.35 (18) nolu bileşiğin ^1H -NMR verileri

Bu veriler doğrultusunda; yapıda mevcut alifatik ve aromatik bölge protonları olduğu görülmektedir. (18) nolu bileşiğe ait protonların kimyasal kayma değerleri yapı üzerinde verilmiştir. Spektrumda 1.47 ppm de gözlenen singlet pik $-\text{CH}_3$ (9H) metil protonlarına aittir. Bu protonlar kimyasal eşdeğer olup, çevrelerinde başka proton olmadığında spin-spin etkileşimleri gözlenmemiştir. Alifatik protonların integral alanının (1.0)/proton sayısına oranı (9H)=0.11, Aromatik bölge protonlarının integral alanının (0.76)/proton sayısına (7H) ise 0.108 olarak hesaplanmıştır. Toplam alanın/proton sayısına oranı ise 0.11 olarak hesaplanmıştır. Bu metil protonları sentezlenen bileşiğin en önemli karakteristik bulgularıdır. Diğer protonlarda birbiriyle etkileşim halinde olup yapı üzerinde karakterize edilmiştir. Alifatik ve aromatik bölge protonlarının kimyasal kayma değerleriyle uyum içinde olduğu ve yapının karakterizasyonuna ilişkin önemli bulgulardır.

(18) nolu bileşiğin karakterizasyonuna ilişkin elde edilen ^{13}C -NMR (150MHz, CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$) Şekil 5.36'daki bileşik formülü üzerinde verilmiştir.



Şekil 5.36 (18) nolu bileşiğin ^{13}C -NMR verileri

Karakterizasyona ilişkin, $\text{C}_{15,16,17}$ nolu karbonların 26.9 ppm de, C_{14} nolu karbonun ise 43.5 ppm de ve C_{13} nolu $\text{C}=\text{O}$ (karbonil) karbonunun 196.2 ppm de ki sinyalleri ile Aromatik bölgedeki oniki karbon'a ait sinyalleri spektrumda yerli yerinde ve yapıyla uyumlu bulgulardandır.

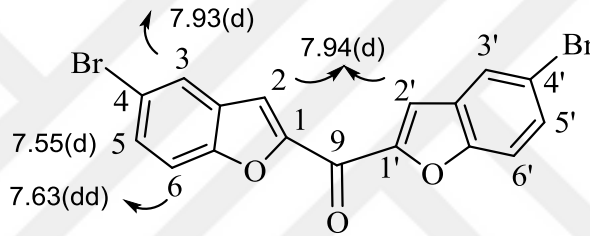
(18) nolu bileşiğin karakterizasyonuna ilişkin elde edilen FT-IR, $\nu(4000-600 \text{ cm}^{-1}$, ATR) spektroskopisinden elde edilen spektrum incelendiğinde en önemli bulgular $3141, 3108 \text{ cm}^{-1}$ de Aromatik C-H, $2991-2873 \text{ cm}^{-1}$ de Alifatik C-H, 1662 cm^{-1} de $\text{C}=\text{O}$ gerilme, 1541 cm^{-1} de Aromatik $\text{C}=\text{C}$ ve $1293, 1139, 986 \text{ cm}^{-1}$ deki C-O-C gerilme titreşim pikleri sentezlenen bileşiğin en önemli karakteristik sinyalleridir. FT-IR bulguları, (18) nolu bileşin yapısıyla uyum içindedir.

(18) nolu bileşiğin karakterizasyonuna ilişkin Agilent 6530 Accurate-Mass Q-TOF LC/MS cihazına kloroform çözücüsünde pozitif modda MS/MS analizi sonucu $253,1228(\text{M}+\text{H})^+$ olarak ölçülmüştür. Teorik olarak hesaplanan molekül kütlesi 252,31 olan (18) nolu bileşiğin yapısını aydınlatmaya yönelik diğer önemli bir bulgudur.

Erime noktası 98 ± 2 °C olarak ölçülen açık sarı kristal halindeki bileşik metot-B'nin benzeri bir yöntemle 70 °C de 30 dk da %81 verimle sentezlenmiştir. Bu bileşik aynı mol oranlarında açık havada ya da aseton çözücü ortamında 30 dk gibi çok kısa sürede yaklaşık aynı verimlede tarafımızdan sentezlenmiştir.

(19) ve (20) nolu bileşikler grubumuz tarafından daha önce sentezlendiğinden karakterizasyona ilişkin veriler aşağıda verilmiştir.

bis(5-brombenzofuran-2-il)metanon'un (19) karakterizasyonuna ilişkin 300MHz cihazda alınan ^1H -NMR verileri Şekil 5.37'deki bileşik formülü üzerinde verilmiştir.



Şekil 5.37 (19) nolu bileşiğin ^1H -NMR verileri

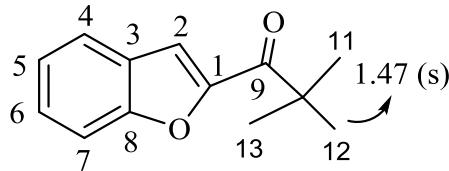
Bu veriler doğrultusunda; yapıda sadece aromatik bölge protonları olduğu görülmektedir. (19) nolu bileşiğe ait protonların kimyasal kayma değerleri yapı üzerinde verilmiştir. Aromatik bölge protonlarının integral alanının (2.04)/proton sayısına (8H) ise 0.255 olarak hesaplanmıştır. Diğer protonlarda birbiriyle etkileşim halinde olup $\text{H}_{2,2'}$ protonları eşdeğer ve beklenenin dışında düşük alanda rezonansa geçmişlerdir. Bu protonların kimyasal kayma değeri 7.94 ppm olup dublet şeklinde gözlenmiştir. Etkileşim sabiti hesaplandığında 0.9 Hz bulunmuştur. Bu değer uzak etkileşim değeri olup H_3 protonlarıyla ilişkilendirilmiştir. Ancak, H_6 protonu da H_3 protonuyla ilişkilendirilmiş ve etkileşim sabitleri 1.5 Hz olarak hesaplanmıştır. Aynı şekilde H_6 ve H_5 protonları etkileşim halinde olup $J = 9.0\text{Hz}$ olarak bulunmuştur. Yapıyla uyumlu olduğu öngörülmüştür.

(19) nolu bileşiğin karakterizasyonuna ilişkin elde edilen FT-IR, $\nu(4000-600 \text{ cm}^{-1}$, ATR) spektroskopisinden elde edilen spektrum incelendiğinde en önemli bulgular $3138-3069 \text{ cm}^{-1}$ de Aromatik C-H, 1629 cm^{-1} de C=O gerilme, $1613-1538 \text{ cm}^{-1}$ de Aromatik C=C ve $1306, 1156, 1048 \text{ cm}^{-1}$ deki C-O-C gerilme titreşim pikleri sentezlenen bileşiğin en önemli karakteristik sinyalleridir. FT-IR bulguları, (19) nolu bileşin yapısıyla uyum içindedir.

Erime noktası $188 \pm 2 \text{ } ^\circ\text{C}$ olarak ölçülen açık beyaz toz halindeki bileşik metot-B'nin benzeri bir yöntemle açık havada çözücüsüz buz banyosunda kontrollü bir şekilde 5 dk süreyle gerçekleştirilmiştir. Aynı şekilde aseton çözücü ortamında da reaksiyon aynı verimle gerçekleşmektedir.

(20) nolu bileşik daha önce gurubumuz tarafından sentezi ve karakterizasyonu yapıldığından [26] sentez kısmında verilen deneysel prosüdür farklılığından dolayı karakterizasyonu sadece FT-IR ile yapılması uygun bulunmuştur.

1-(benzofuran-2-il)-2,2-dimetilpropan-1-on (21) karakterizasyonuna ilişkin 300MHz cihazda alınan $^1\text{H-NMR}$ verileri Şekil 5.38'deki bileşik formülü üzerinde verilmiştir.

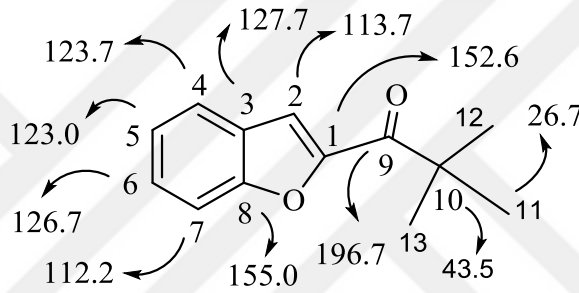


Şekil 5.38 (21) nolu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ verileri

Bu veriler doğrultusunda; Yapıda mevcut alifatik ve aromatik bölge protonları olduğu görülmektedir. (21) nolu bileşiğe ait protonların kimyasal kayma değerleri yapı üzerinde verilmiştir. Spektrumda 1.47 ppm de gözlenen singlet pik – CH_3 (9H) metil protonlarına aittir. Bu protonlar kimyasal eşdeğer olup, çevrelerinde başka proton olmadığında spin-spin etkileşimleri gözlenmemiştir.

Alifatik protonların integral alanının (1.0)/proton sayısına oranı (9H)=0.11, Aromatik bölge protonlarının integral alanının (0.58)/proton sayısına (5H) ise 0.116 olarak hesaplanmıştır. Toplam alanın/proton sayısına oranı ise 0.11 olarak hesaplanmıştır. Bu metil protonları sentezlenen bileşiğin en önemli karakteristik bulgularıdır. Diğer protonlar multiblet olarak değerlendirilmiştir. Yapı ile birebir uyumlu en önemli bulgulardandır.

(21) nolu bileşiğin karakterizasyonuna ilişkin elde edilen ^{13}C -NMR (150MHz, CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$) Şekil 5.39'daki bileşik formülü üzerinde verilmiştir.



Şekil 5.39 (21) nolu bileşiğin ^{13}C -NMR verileri

Karakterizasyona ilişkin, $\text{C}_{11,12,13}$ nolu karbon 26.7 ppm de, C_{10} nolu karbon 43.5 ppm de ve 9 nolu C=O (karbonil) karbon 196.7 ppm de ki sinyalleri sentezlenen bileşiğin en önemli karakteritikleridir. Diğer aromatik bölge karbonları da yapı ile uyumlu olarak elde edilmiş en önemli bulgulardır.

(21) nolu bileşiğin karakterizasyonuna ilişkin elde edilen FT-IR, $\nu(4000-600 \text{ cm}^{-1}$, ATR) spektroskopisinden elde edilen spektrum incelendiğinde en önemli bulgular $3130, 3062 \text{ cm}^{-1}$ de Aromatik C-H, $2990-2869 \text{ cm}^{-1}$ de Alifatik C-H, 1666 cm^{-1} de C=O gerilme, $1617, 1548 \text{ cm}^{-1}$ de Aromatik C=C ve $1290, 1127, 983 \text{ cm}^{-1}$ deki gerilme titreşimleri sentezlenen bileşiğin en önemli karakteristik sinyalleri olup yapıyla uyumlu olduğu görülmüştür.

(21) nolu bileşiğin karakterizasyonuna ilişkin Agilent 6530 Accurate-Mass Q-TOF LC/MS cihazına kloroform çözücüsünde pozitif modda MS/MS analizi sonucu 203,1079(M+H)⁺ olarak ölçülmüştür. Teorik olarak hesaplanan molekül kütlesi 202,25 olan (21) nolu bileşiğin yapısını aydınlatmaya yönelik diğer önemli bir bulgudur.

Açık sarı sıvı şeklinde elde edilen bileşiğin [2] nolu literatüre göre kaynama noktası 149 °C verilmiştir. Metot-B'ye göre sentezlenen bileşik %92 verimle elde edilmiştir. Lit % verim= 65 dir [2].

Deneysel çalışmamızın sonuçları literatür verileriyle irdelendiğinde zaman, verim ve çevre dostu bir kazanım elde edildiği düşünülmektedir. ¹H-NMR ve ¹³C-NMR verilerimizin teorik kısımlarını hesaplarken ChemBioDraw Ultra 12.0 programından faydalanılmıştır. Etkileşim sabitleri elde edilen spektrumlardaki datalardan manuel olarak hesaplanan değerlerdir.

6. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

**RAP-STOERMER REAKSİYONU: BAZI SÜBSTİTÜE BENZOFURANLARIN
SENTEZİNİN OPTİMİZASYONU”**

başlıklı tezimde;

1. Rap-Stoermer reaksiyonunun bir uygulaması çözücüsüz şarlarda yüksek verimle, ekonomik ve çevre dostu olarak gerçekleştirilmiştir.
2. Özellikle sübstitüe 2-hidroksiasetofenon/naftofenon reaktiflerinin kullanılması durumunda olası yan ürünlere olanak vermeyecek şekilde başarılı bir yöntem ortaya konulmuştur.
3. Sentezlenecek yeni benzofuran molekülleri için bir yöntem öngörülmüştür.
4. Literatüre hem metor anlamında hemde 13 yeni bileşik kazandırılmıştır.
5. Sentezlenen 13 yeni bileşiğin türevlerinin hazırlanmasına imkan sağlamıştır.

KAYNAKLAR

- [1] A. Hassner and I. Namboothiri, *Organic Syntheses Based on Name Reactions: A Practical Guide to 750 Transformations*. Elsevier Science, 2012.
- [2] M. Bisagni, N. P. Buu-Hoi, and R. Royer, "Oxygen heterocycles. Part IV. 2-Benzoylbenzofurans and related compounds with biological interest," *J. Chem. Soc.*, no. 0, pp. 3693–3695, 1955, doi: 10.1039/JR9550003693.
- [3] M. Martynoff, "Several acylbenzofurans and their derivatives.," *Bull. Soc. Chim. Fr.*, pp. 1056–1060, 1952.
- [4] O. Heterocycles, "Royer :," no. 3688, pp. 1–6, 1953.
- [5] R. Kurdukar and N. V. Subba Rao, "Search for physiologically active compounds," *Proc. Indian Acad. Sci. - Sect. A*, vol. 58, no. 6, pp. 336–342, Dec. 1963, doi: 10.1007/BF03046395.
- [6] G. Lamotte, P. Demerseman, and R. Royer, "A One-Step Synthesis of Ethyl (2-Benzofuroyl)-acetates," *Synthesis (Stuttg.)*, vol. 1984, no. 12, pp. 1068–1070, 1984, doi: 10.1055/s-1984-31084.
- [7] J. R. Stille, J. A. Ward, C. Leffelman, and K. A. Sullivan, "5-Formyl salicylaldehyde as a linker for the synthesis of benzofuran containing insulin sensitivity enhancer compounds," *Tetrahedron Lett.*, vol. 37, no. 52, pp. 9267–9270, Dec. 1996, doi: 10.1016/S0040-4039(97)82938-3.
- [8] Ş. Demirayak et al., "Synthesis and antifungal activities of some aryl(benzofuran-2-yl)ketoximes," *Farm.*, vol. 57, no. 7, pp. 609–612, Jul. 2002, doi: 10.1016/S0014-827X(02)01257-0.
- [9] S. Bhargava and D. Rathore, "A tandem and one-pot access to 2-aryloylbenzofuran and its derivatives using ionic liquid as an efficient and recyclable reaction media.," *Chem. Biol. Interface*, vol. 6, no. 1, pp. 19–26, 2016, [Online]. Available: <http://www.cbijournal.com/paper-archive/january-february-2016-vol-1/Research-Paper-3-a-tandem-and-one-pot-access-to-2-aryloylbenzofuran-and-its-derivatives.pdf>.
- [10] M. Koca et al., "Synthesis and antimicrobial activity of some novel derivatives of benzofuran: part 1. Synthesis and antimicrobial activity of (benzofuran-2-yl)(3-phenyl-3-methylcyclobutyl) ketoxime derivatives," *Eur. J. Med. Chem.*, vol. 40, no. 12, pp. 1351–1358, Dec. 2005, doi: 10.1016/j.ejmech.2005.07.004.
- [11] N. Gündoğdu-Karaburun, K. Benkli, Y. Tunalı, Ü. Uçucu, and Ş. Demirayak, "Synthesis and antifungal activities of some aryl [3-(imidazol-1-yl/triazol-1-ylmethyl) benzofuran-2-yl] ketoximes," *Eur. J. Med. Chem.*, vol. 41, no. 5, pp. 651–656, May 2006, doi: 10.1016/j.ejmech.2005.12.013.
- [12] D.-L. Wang, S. Han, Z. Gu, and J. Xu, "Synthesis of 1-(2-benzo[b]furoyl)guaiazulene derivatives.," *Youji Huaxue*, vol. 28, no. 9, pp. 1641–1645, 2008.
- [13] G. Kumaraswamy, G. Ramakrishna, R. Raju, and M. Padmaja, "An expedient synthesis of enantioenriched substituted (2-benzofuryl)arylcarbinols via tandem Rap–Stoermer and asymmetric transfer hydrogenation reactions," *Tetrahedron*, vol. 66, no. 52, pp. 9814–9818, Dec. 2010, doi: 10.1016/j.tet.2010.10.074.

- [14] N. Naik, H. V. Kumar, S. M. Dias, and J. R. Swamy, "Novel 4-methoxy-2-acetyl benzofuran based chalcones: A new perceptivity into their antioxidant potentials," *Int. J. Pharm. Pharm. Sci.*, vol. 5, no. 1, pp. 242–247, 2013.
- [15] S. Zhao, X. Wang, and L. Zhang, "Polyethylene Glycol (PEG-400) as an Efficient and Recyclable Reaction Medium for the Synthesis of 2-Aroylbenzofurans," *Org. Prep. Proced. Int.*, vol. 45, no. 5, pp. 421–428, Sep. 2013, doi: 10.1080/00304948.2013.816214.
- [16] J. Rangaswamy, H. V. Kumar, S. T. Harini, and N. Naik, "An Easy Access to Benzofurans via DBU Induced Condensation Reaction of Active 2-Hydroxy Acetophenones with Phenacyl Chlorides: A Novel Class of Antioxidant Agents," *J. Heterocycl. Chem.*, vol. 52, no. 3, pp. 938–943, May 2015, doi: 10.1002/jhet.1971.
- [17] Y. H. Seo, K. Damodar, J.-K. Kim, and J.-G. Jun, "Synthesis and biological evaluation of 2-aryylbenzofurans, rugchalcones A, B and their derivatives as potent anti-inflammatory agents," *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, vol. 26, no. 6, pp. 1521–1524, Mar. 2016, doi: 10.1016/j.bmcl.2016.02.023.
- [18] R. Kenchappa, Y. D. Bodke, S. Telkar, M. A. Sindhe, and M. Giridhar, "Synthesis, characterization, and antimicrobial activity of new benzofuran derivatives," *Russ. J. Gen. Chem.*, vol. 86, no. 12, pp. 2827–2836, Dec. 2016, doi: 10.1134/S107036321612046X.
- [19] B. J. Reddy and V. P. Reddy, "Synthesis and antimicrobial evaluation of substituted (1,1'-biphenyl)-4-yl(3-methylbenzofuran-2-yl)methanones by Suzuki cross-coupling reaction," *Russ. J. Gen. Chem.*, vol. 86, no. 12, pp. 2791–2796, Dec. 2016, doi: 10.1134/S1070363216120410.
- [20] D. K. Kumar, R. Rajkumar, and S. P. Rajendran, "Robust synthesis of linear and angular furoquinolines using Rap–Stoermer reaction," *Chem. Heterocycl. Compd.*, vol. 52, no. 5, pp. 322–325, May 2016, doi: 10.1007/s10593-016-1885-8.
- [21] I. Ali et al., "Potent α -amylase inhibitors and radical (DPPH and ABTS) scavengers based on benzofuran-2-yl(phenyl)methanone derivatives: Syntheses, in vitro, kinetics, and in silico studies," *Bioorg. Chem.*, vol. 104, no. May, p. 104238, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.bioorg.2020.104238.
- [22] A. E. M. Mekky and S. M. H. Sanad, "Novel bis(pyrazole-benzofuran) hybrids possessing piperazine linker: Synthesis of potent bacterial biofilm and MurB inhibitors," *Bioorg. Chem.*, vol. 102, no. May, p. 104094, 2020, doi: 10.1016/j.bioorg.2020.104094.
- [23] M. Nagahara, K. Kuriyama, M. Ikemoto, and T. Nakanishi, "Synthesis and antiviral activity of bis (hydroxy-2-benzofuranyl) ketone derivatives," *Yakugaku zasshi J. Pharm. Soc. Japan*, vol. 105, no. 9, pp. 840–844, 1985.
- [24] J. Guillaumel and R. Royer, "Synthèse d'éthers diéthylamino éthyliques de bibenzofurannes et de bis-benzofuryl cétones, comme analogues pharmacochimiques de la Tilorone," *J. Heterocycl. Chem.*, vol. 23, no. 5, pp. 1277–1282, Sep. 1986, doi: 10.1002/jhet.5570230503.
- [25] A. Erian, S. Sherif, and H. Gaber, "The Chemistry of α -Haloketones and Their Utility in Heterocyclic Synthesis," *Molecules*, vol. 8, no. 11, pp. 793–865, Nov. 2003, doi: 10.3390/81100793.

- [26] C. Kirilmis, M. Koca, A. Çukurovali, M. Ahmedzade, and C. Kazaz, "Synthesis, reactivity and biological activity of novel bisbenzofuran-2-yl-methanone derivatives," *Molecules*, vol. 10, no. 11, pp. 1399–1408, 2005, doi: 10.3390/10111399.
- [27] S. Mahboobi et al., "Inhibition of FLT3 and PDGFR tyrosine kinase activity by bis(benzo[b]furan-2-yl)methanones," *Bioorg. Med. Chem.*, vol. 15, no. 5, pp. 2187–2197, Mar. 2007, doi: 10.1016/j.bmc.2006.12.011.
- [28] X. Q. Wang et al., "Synthesis and biological activity of new bisbenzofuran-imidazolium salts," *Bioorganic Med. Chem. Lett.*, vol. 30, no. 13, p. 127210, 2020, doi: 10.1016/j.bmcl.2020.127210.
- [29] R. A. Smith et al., "Solid-Phase synthesis and investigation of benzofurans as selective estrogen receptor modulators," *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, vol. 12, no. 20, pp. 2875–2878, Oct. 2002, doi: 10.1016/S0960-894X(02)00613-3.
- [30] K. Yoshizawa, S. Toyota, F. Toda, and I. Csöreg, "Preparative and mechanistic studies of solvent-free Rap–Stoermer reactions," *Green Chem.*, vol. 5, no. 3, pp. 353–356, 2003, doi: 10.1039/B303802P.
- [31] M. Raghavendra, H. S. B. Naik, and B. S. Sherigara, "Microwave-assisted one-pot synthesis of some new furo[2,3-b]quinolines using potassium carbonate under solvent-free conditions," *Can. J. Chem.*, vol. 85, no. 12, pp. 1041–1044, 2007, doi: 10.1139/V07-124.
- [32] M. L. N. Rao, D. K. Awasthi, and D. Banerjee, "Microwave-mediated solvent free Rap–Stoermer reaction for efficient synthesis of benzofurans," *Tetrahedron Lett.*, vol. 48, no. 3, pp. 431–434, 2007, doi: 10.1016/j.tetlet.2006.11.077.
- [33] A. Sharifi, M. S. Abaee, A. Tavakkoli, and M. Mirzaei, "An efficient and general procedure for room-temperature synthesis of benzofurans under solvent-free conditions using KF/Al₂O₃," *J. Iran. Chem. Soc.*, vol. 5, no. S1, pp. S113–S117, Oct. 2008, doi: 10.1007/BF03246499.
- [34] S. B. Sapkal, K. F. Shelke, B. B. Shingate, and M. S. Shingare, "An efficient synthesis of benzofuran derivatives under conventional/non-conventional method," *Chinese Chem. Lett.*, vol. 21, no. 12, pp. 1439–1442, Dec. 2010, doi: 10.1016/j.cclet.2010.06.038.
- [35] D. Ashok, K. Sudershan, and M. Khalilullah, "Solvent-free microwave-assisted synthesis of E-(1)-(6-benzoyl-3,5-dimethylfuro[3',2':4,5]benzo[b]furan-2-yl)-3-(aryl)-2-propen-1-ones and their antibacterial activity," *Green Chem. Lett. Rev.*, vol. 5, no. 2, pp. 121–125, 2012, doi: 10.1080/17518253.2011.584912.
- [36] J. Liu, C. Mi, X. Tang, Y. Cao, Z. Li, and W. Huang, "Facile microwave-assisted synthesis of substituted benzofuran derivatives," *Res. Chem. Intermed.*, vol. 40, no. 5, pp. 2083–2090, May 2014, doi: 10.1007/s11164-013-1104-5.
- [37] M. Gill, "An efficient Friedel–Crafts synthesis of 2-acylbenzofurans," *Tetrahedron*, vol. 40, no. 3, pp. 621–626, 1984, doi: 10.1016/0040-4020(84)85067-X.

- [38] L. Capuano, A. Ahlhelm, and H. Hartmann, "Neue Synthesen von 2-Acylbenzofuranen, 2-Acylindolen, 2-Indolycarbonsäureestern und 2-Chinolonen durch intramolekulare Wittig-Reaktion," *Chem. Ber.*, vol. 119, no. 6, pp. 2069–2074, Jun. 1986, doi: 10.1002/cber.19861190629.
- [39] M. W. Khan, M. J. Alam, M. A. Rashid, and R. Chowdhury, "A new structural alternative in benzo[b]furans for antimicrobial activity," *Bioorganic Med. Chem.*, vol. 13, no. 16, pp. 4796–4805, 2005, doi: 10.1016/j.bmc.2005.05.009.
- [40] W. Xu, Q. Li, C. Cao, F. Zhang, and H. Zheng, "Intramolecular oxidative coupling: I 2 /TBHP/NaN 3 -mediated synthesis of benzofuran derivatives," *Org. Biomol. Chem.*, vol. 13, no. 22, pp. 6158–6161, 2015, doi: 10.1039/C5OB00577A.
- [41] X. Cheng, Y. Peng, J. Wu, and G.-J. Deng, "Palladium-catalyzed paraformaldehyde insertion: a three-component synthesis of benzofurans," *Org. Biomol. Chem.*, vol. 14, no. 10, pp. 2819–2823, 2016, doi: 10.1039/C6OB00198J.
- [42] P. Gouthami, L. N. Chavan, R. Chegondi, and S. Chandrasekhar, "Syntheses of 2-Aroyl Benzofurans through Cascade Annulation on Arynes," *J. Org. Chem.*, vol. 83, no. 6, pp. 3325–3332, Mar. 2018, doi: 10.1021/acs.joc.8b00360.
- [43] G. M. Rubottom and J. L. Pichardo, "Synthetic Communications: An International Journal for Rapid Communication of Synthetic Organic Chemistry Synthesis of N-t-Butyl Benzamides," *Synth. Commun.*, vol. 3, no. 3, pp. 185–188, 1973.
- [44] Y. Shang et al., "DMAP-catalyzed cascade reaction: One-pot synthesis of benzofurans in water," *Tetrahedron*, vol. 66, no. 50, pp. 9629–9633, 2010, doi: 10.1016/j.tet.2010.09.095.
- [45] W. Gao, M. Zheng, and Y. Li, "A novel and facile synthesis of 3-(2-benzofuroyl)- and 3,6-bis(2-benzofuroyl)carbazole derivatives," *Beilstein J. Org. Chem.*, vol. 7, pp. 1533–1540, 2011, doi: 10.3762/bjoc.7.180.
- [46] Y. Li, Y. Yan, and W. Gao, "PEG-400-promoted and ultrasound assisted rapstoermer reaction for efficient synthesis of benzofuran-2-yl(carbazolyl)methanone derivatives," *Heterocycles*, vol. 85, no. 2, pp. 421–429, 2012, doi: 10.3987/COM-11-12385.
- [47] H. M. Meshram, B. C. Reddy, B. R. V. Prasad, P. R. Goud, G. S. Kumar, and R. N. Kumar, "DABCO-Promoted Efficient and Convenient Synthesis of Benzofurans," *Synth. Commun.*, vol. 42, no. 11, pp. 1669–1676, Jun. 2012, doi: 10.1080/00397911.2010.542862.
- [48] H. Zhang, Y. Yan, Y. Li, and W. Gao, "A facile synthesis of novel benzofuran-2-yl(9-methyl-9H-carbazol-3-yl)methanones," *Res. Chem. Intermed.*, vol. 38, no. 8, pp. 1909–1919, Oct. 2012, doi: 10.1007/s11164-012-0513-1.
- [49] P. Jindal, G. Sharma, R. Arora, and R. C. Kamboj, "Solution-phase photochemical transformation of 2-arylbzofurans: Addition-elimination mechanism," *Res. Chem. Intermed.*, vol. 41, no. 7, pp. 4465–4476, 2015, doi: 10.1007/s11164-014-1544-6.

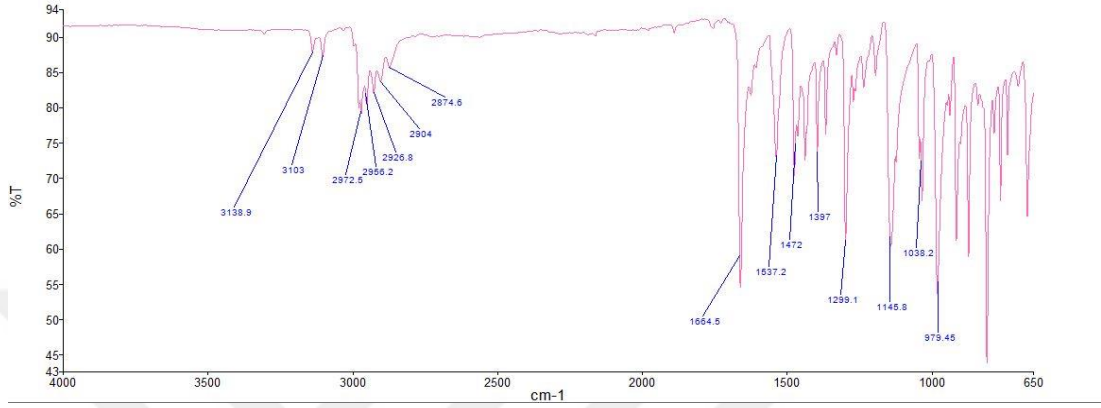
- [50] B. Zhuoma, Y. Li, and W. Gao, "First synthesis of 2 - ferrocenoyl-3-methylbenzofuran derivatives," vol. 39, pp. 82–85, 2015.
- [51] C. Fan, X. He, K. Liao, C. Wang, and Y. Shang, "4-Dimethylaminopyridine-Catalyzed Cascade Reaction for Efficient Synthesis of Naphthofurans," *Chem. Res. Chinese Univ.*, vol. 32, no. 1, pp. 62–67, 2016, doi: 10.1007/s40242-016-5245-0.
- [52] R. C. Kamboj et al., "A green and convenient synthesis of 2-arylbzofurans in aqueous media," *Arab. J. Chem.*, vol. 10, pp. S3190–S3196, 2017, doi: 10.1016/j.arabjc.2013.12.013.
- [53] Y. Li, B. Zhuoma, and W. Gao, "A Novel Synthesis of 2-Ferrocenoyl-Substituted Iodobenzofurans," *J. Heterocycl. Chem.*, vol. 54, no. 1, pp. 764–768, Jan. 2017, doi: 10.1002/jhet.2625.
- [54] B. F. Abdel-Wahab, H. A. Abdel-Aziz, and E. M. Ahmed, "Synthesis and antimicrobial evaluation of 1-(benzofuran-2-yl)-4-nitro-3-arylbutan-1-ones and 3-(benzofuran-2-yl)-4,5-dihydro-5-aryl-1-[4-(aryl)-1,3-thiazol-2-yl]-1H-pyrazoles," *Eur. J. Med. Chem.*, vol. 44, no. 6, pp. 2632–2635, Jun. 2009, doi: 10.1016/j.ejmech.2008.09.029.
- [55] M. Kamal, A. Shakya, and T. Jawaid, "Benzofurans: a new profile of biological activities," *Int. J. Med. Pharm. Sci.*, vol. 1, no. 3, pp. 1–15, 2011.
- [56] H. Khanam and Shamsuzzaman, "Bioactive Benzofuran derivatives: A review," *Eur. J. Med. Chem.*, vol. 97, no. 1, pp. 483–504, Jun. 2015, doi: 10.1016/j.ejmech.2014.11.039.
- [57] L.-P. Jin et al., "Design, synthesis, and biological activity of a novel series of benzofuran derivatives against oestrogen receptor-dependent breast cancer cell lines," *Bioorg. Chem.*, vol. 95, no. July 2019, p. 103566, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.bioorg.2020.103566.
- [58] M. M. Heravi, V. Zadsirjan, H. Hamidi, and P. H. Tabar Amiri, "Total synthesis of natural products containing benzofuran rings," *RSC Adv.*, vol. 7, no. 39, pp. 24470–24521, 2017, doi: 10.1039/C7RA03551A.
- [59] E. Erdik, M. Obalı, N. Yüksekışık, A. Öktemer, and T. Pekel, *Denel organik kimya. Gazi Kitabevi*, 2013.
- [60] E. D. Elliott, "The Preparation and Properties of 2-Vinylbenzofuran," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 73, no. 2, pp. 754–754, Feb. 1951, doi: 10.1021/ja01146a075.
- [61] C. Paizs et al., "Optically active 1-(benzofuran-2-yl)ethanols and ethane-1,2-diols by enantiotopic selective bioreductions," *Tetrahedron: Asymmetry*, vol. 14, no. 11, pp. 1495–1501, Jun. 2003, doi: 10.1016/S0957-4166(03)00222-2.
- [62] B. Z. Kurt et al., "Potential of aryl-urea-benzofuranylthiazoles hybrids as multitasking agents in Alzheimer's disease," *Eur. J. Med. Chem.*, vol. 102, pp. 80–92, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.ejmech.2015.07.005.
- [63] D. Coşkun, S. Tekin, S. Sandal, and M. F. Coşkun, "Synthesis, Characterization, and Anticancer Activity of New Benzofuran Substituted Chalcones," *J. Chem.*, vol. 2016, pp. 1–8, 2016, doi: 10.1155/2016/7678486.
- [64] V. Pestellini et al., "Synthesis and hypolipidemic activity of new substituted (benzofuran-2-yl)-phenyl-carbinols," *Eur. J. Med. Chem.*, vol. 23, no. 2, pp. 203–206, Mar. 1988, doi: 10.1016/0223-5234(88)90196-1.

- [65] C. Aswathanarayanappa et al., “5-phenyl-1-benzofuran-2-yl derivatives: synthesis, antimicrobial, and antioxidant activity,” *Med. Chem. Res.*, vol. 22, no. 1, pp. 78–87, Jan. 2013, doi: 10.1007/s00044-012-0017-y.
- [66] J. Gong et al., “Tandem addition/cyclization for synthesis of 2-aroyl benzofurans and 2-aroil indoles by carbopalladation of nitriles,” *Org. Biomol. Chem.*, vol. 18, no. 3, pp. 488–494, 2020, doi: 10.1039/c9ob02408e.
- [67] V. P. Rybalkin et al., “Synthesis and photochromism of naphtho[2,1-b]furyl fulgides,” *Arkivoc*, pp. 15–26, Jul. 2019, doi: 10.24820/ark.5550190.p010.980.

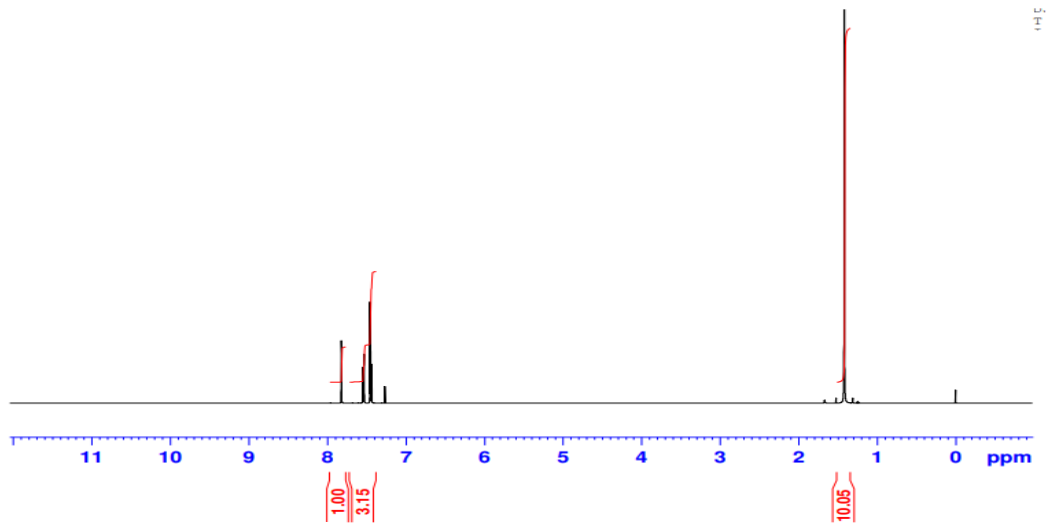


EKLER

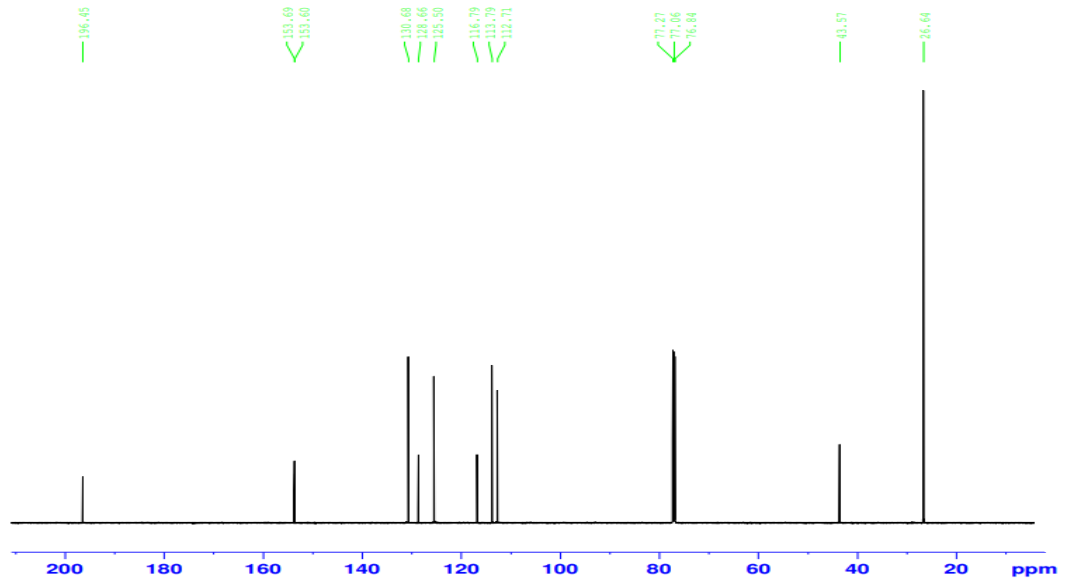
SENTEZLENEN BİLEŞİKLERE AİT FT-IR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR
SPEKTRUMLARI



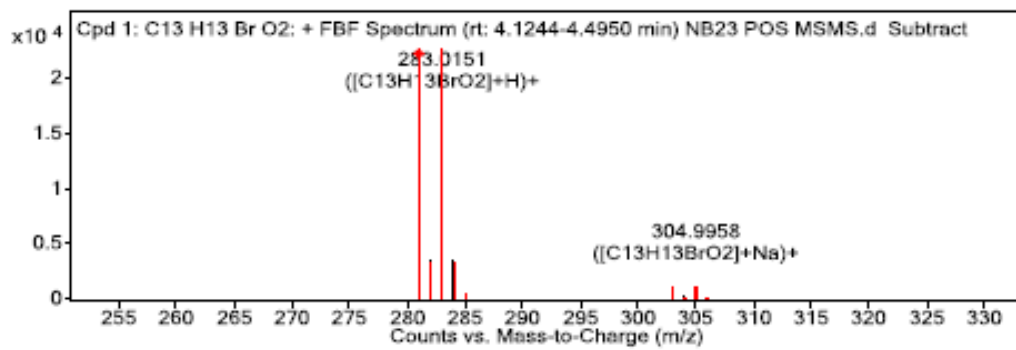
Şekil 6.1 (1) nolu bileşiğe ait IR spektrumu



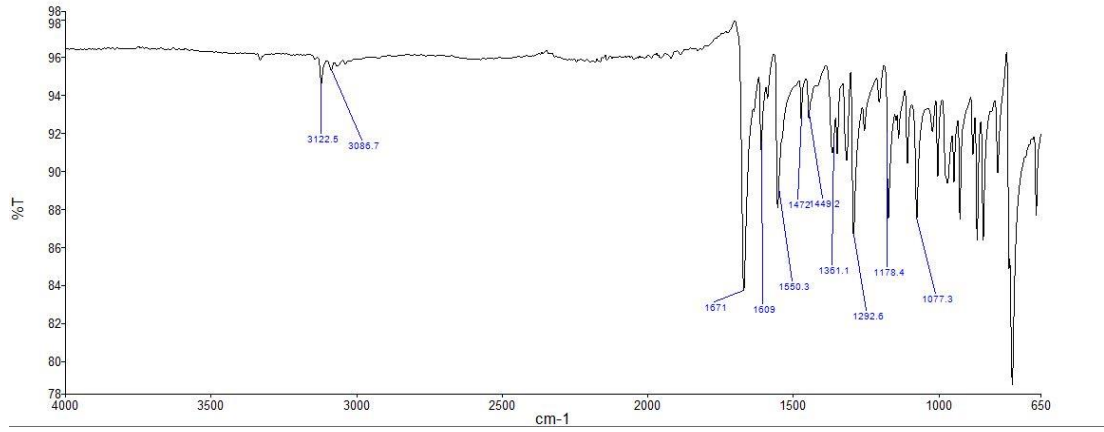
Şekil 6.2 (1) nolu bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu



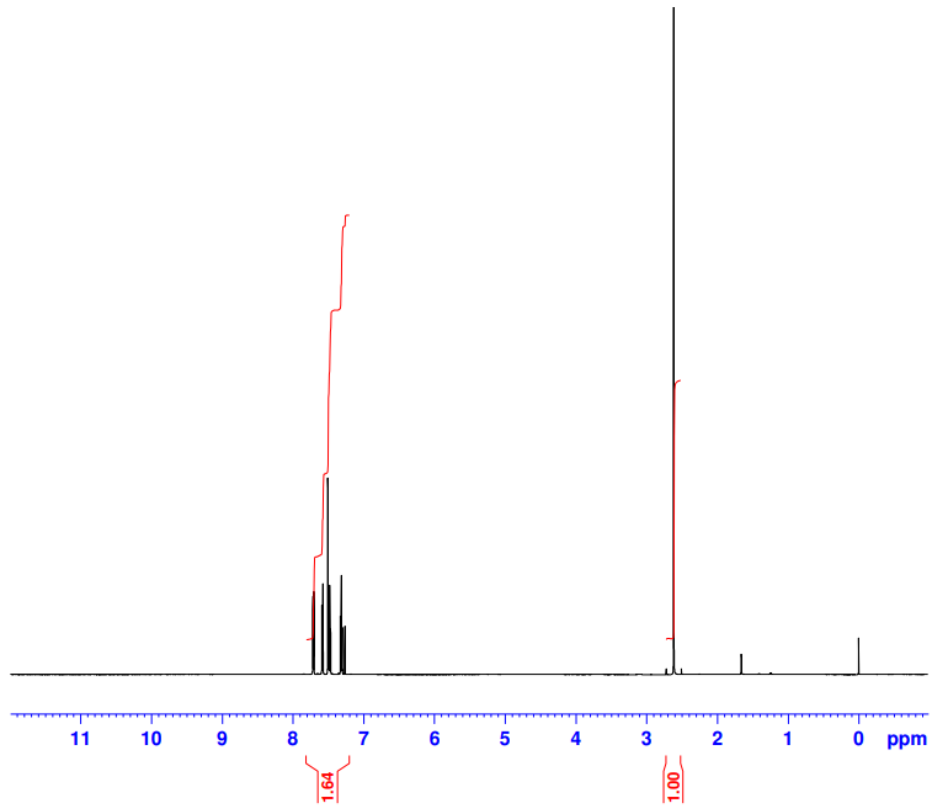
Şekil 6.3 (1) nolu bileşiğe ait ¹³C-NMR spektrumu



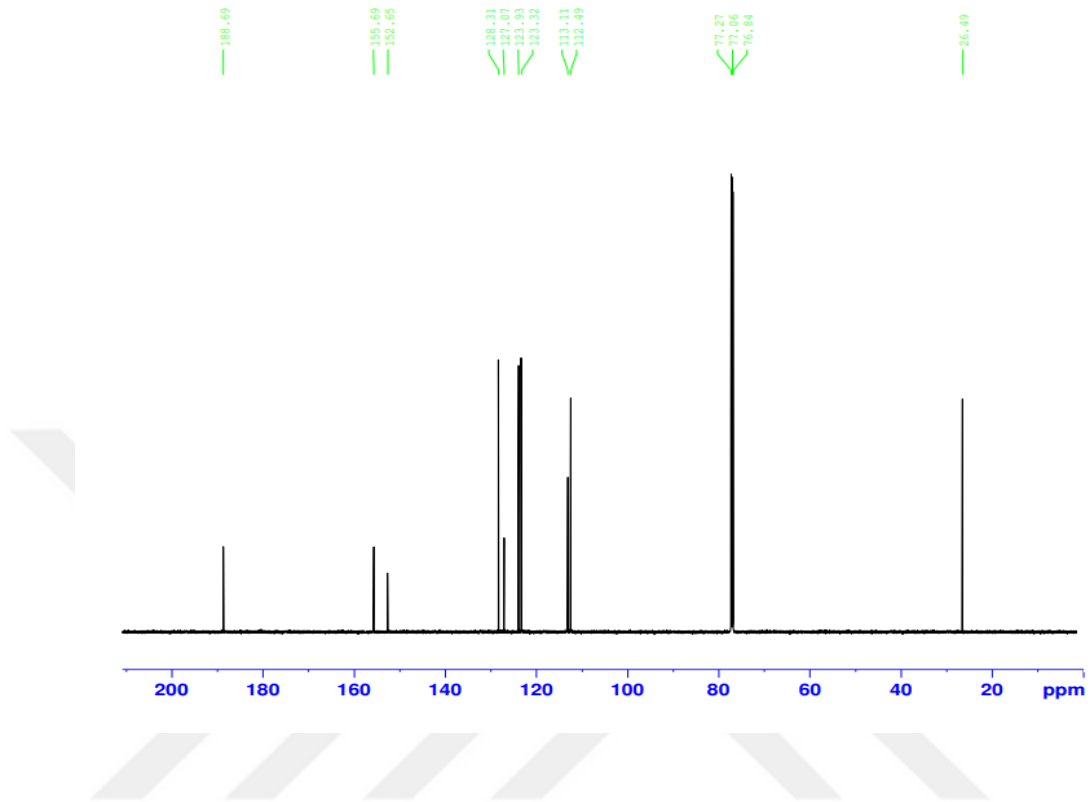
Şekil 6.4 (1) nolu bileşiğe ait LC-MS spektrumu



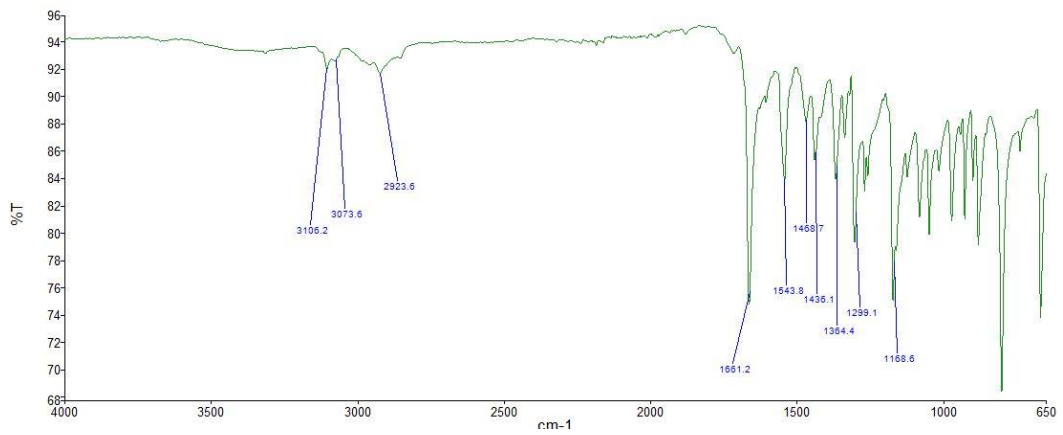
Şekil 6.5 (2) nolu bileşiğe ait IR spektrumu



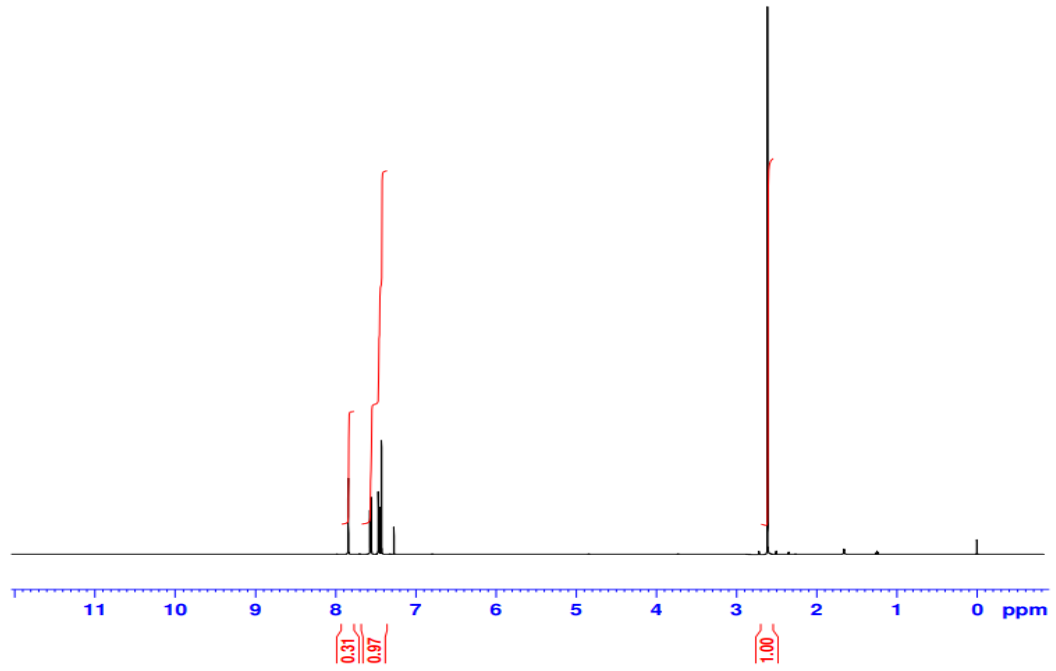
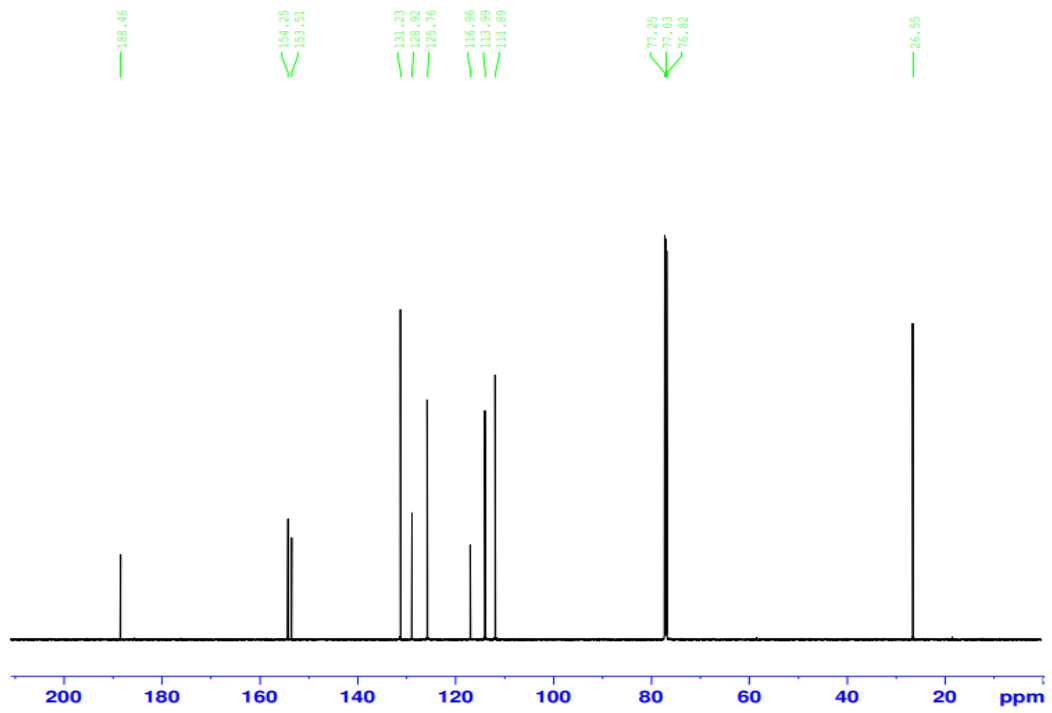
Şekil 6.6 (2) nolu bileşiğe ait ¹H-NMR spektrumu

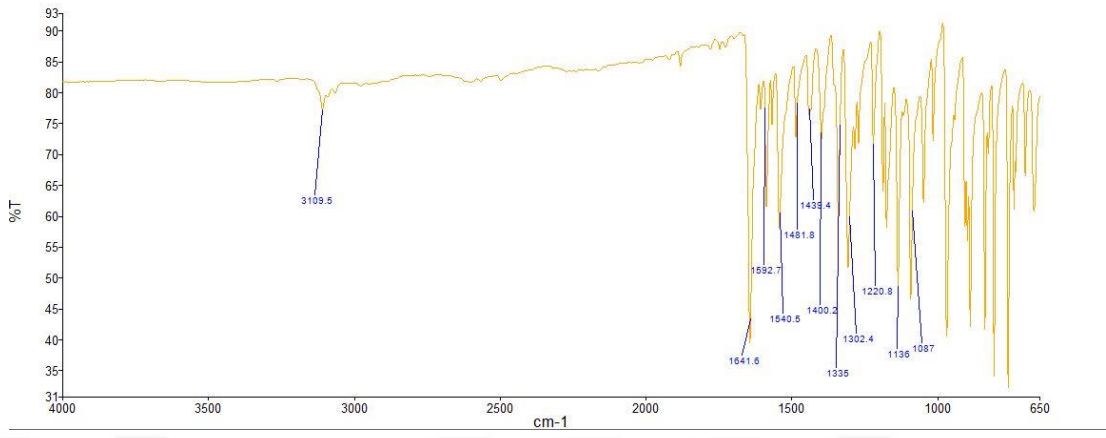


Şekil 6.7 (2) nolu bileşiğe ait ¹³C-NMR spektrumu

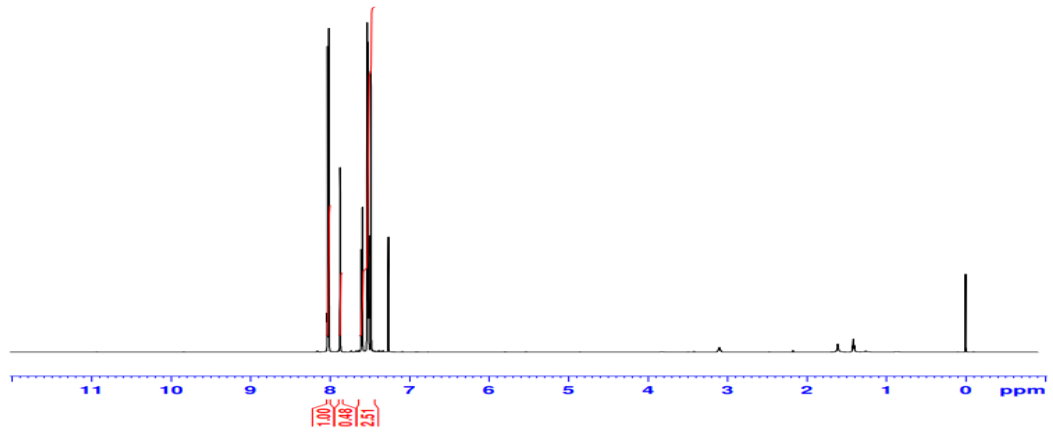


Şekil 6.8 (3) nolu bileşiğe ait IR spektrumu

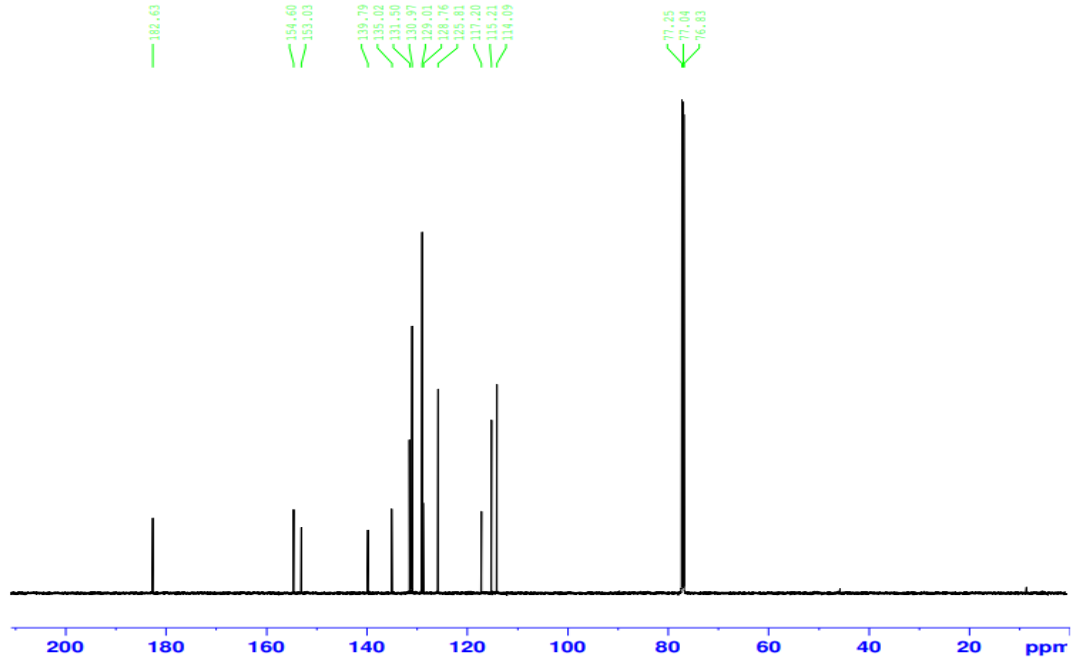
Şekil 6.9 (3) nolu bileşiğe ait ¹H-NMR spektrumuŞekil 6.10 (3) nolu bileşiğe ait ¹³C-NMR spektrumu



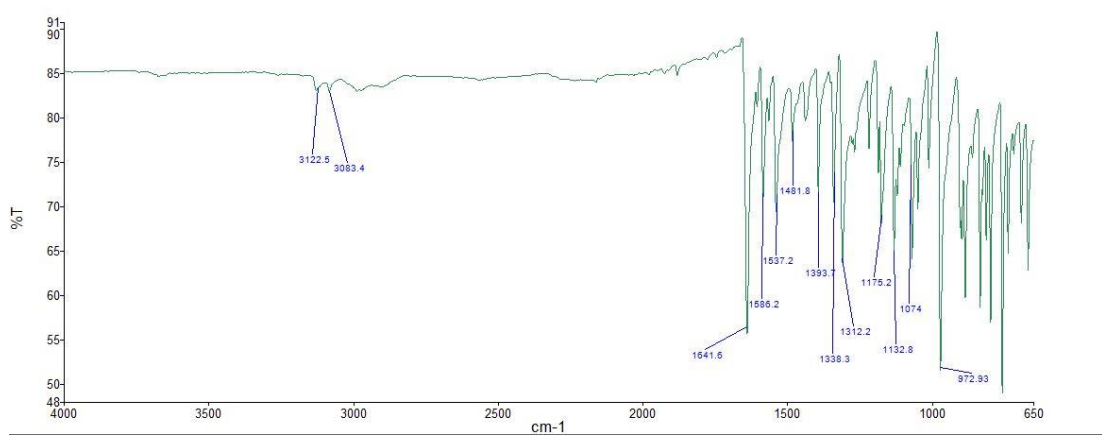
Şekil 6.11 (4) nolu bileşiğe ait IR spektrumu



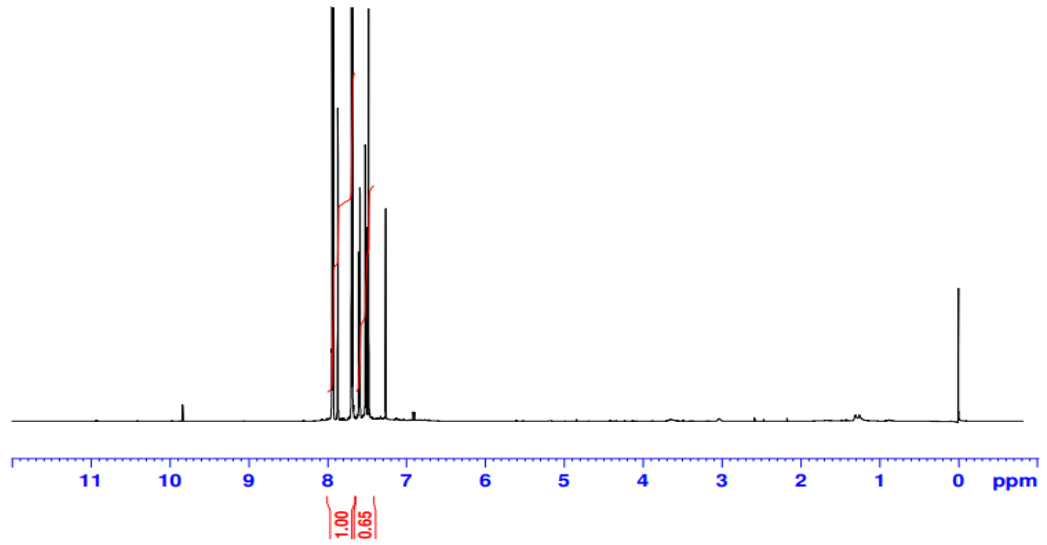
Şekil 6.12 (4) nolu bileşiğe ait ¹H-NMR spektrumu



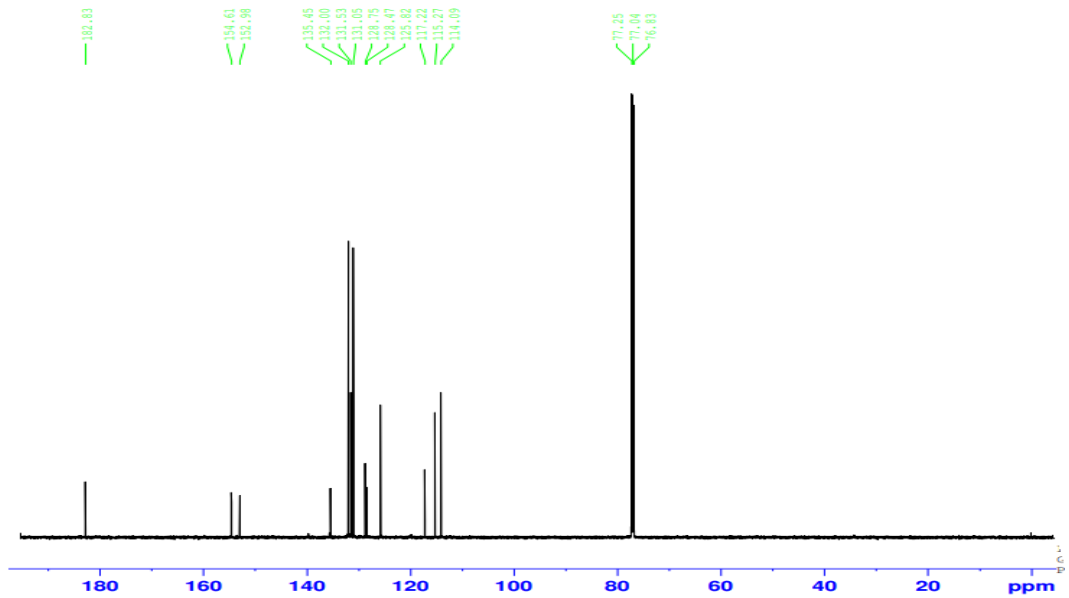
Şekil 6.13 (4) nolu bileşiğe ait ¹³C-NMR spektrumu



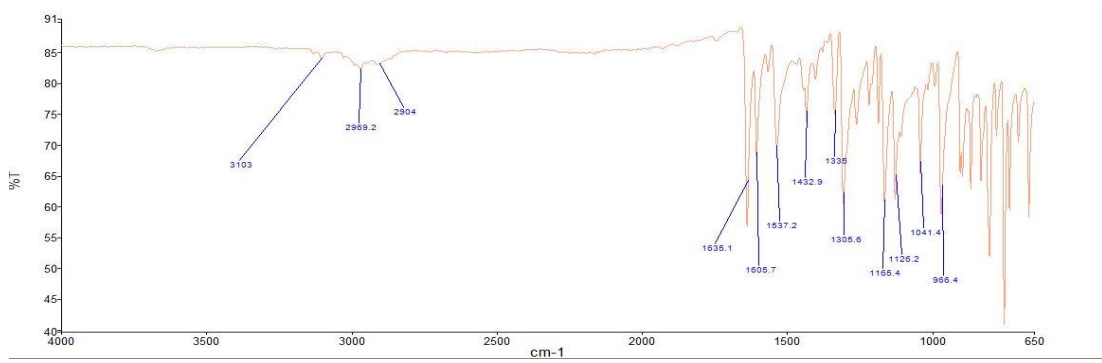
Şekil 6.14 (5) nolu bileşiğe ait IR spektrumu



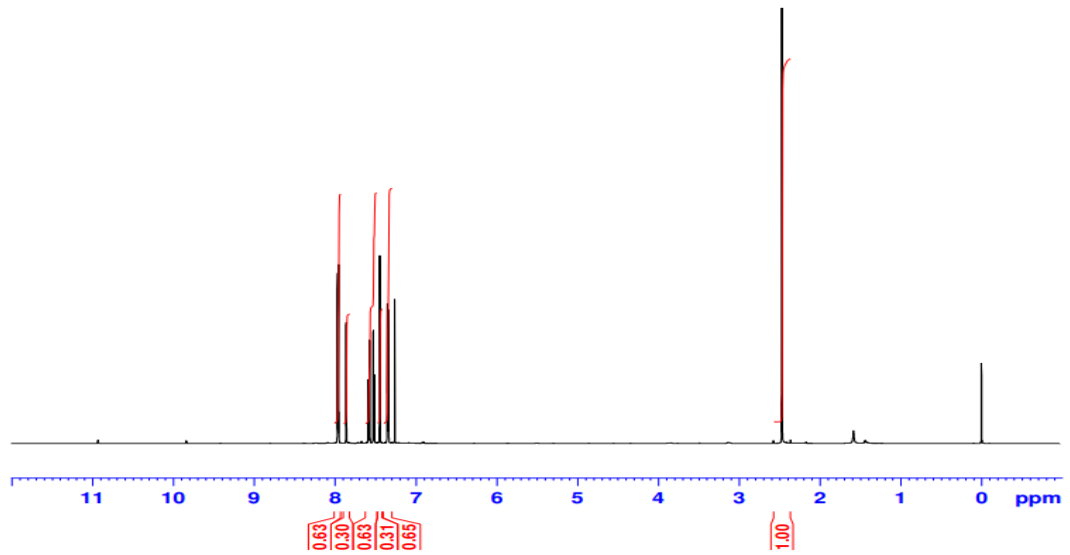
Şekil 6.15 (5) nolu bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu



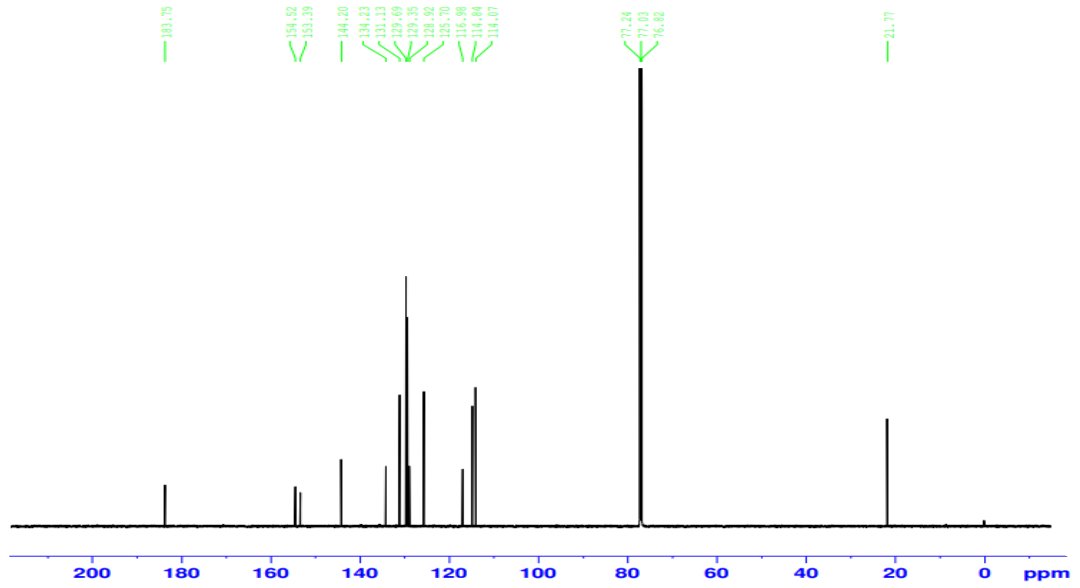
Şekil 6.16 (5) nolu bileşiğe ait ^{13}C -NMR spektrumu



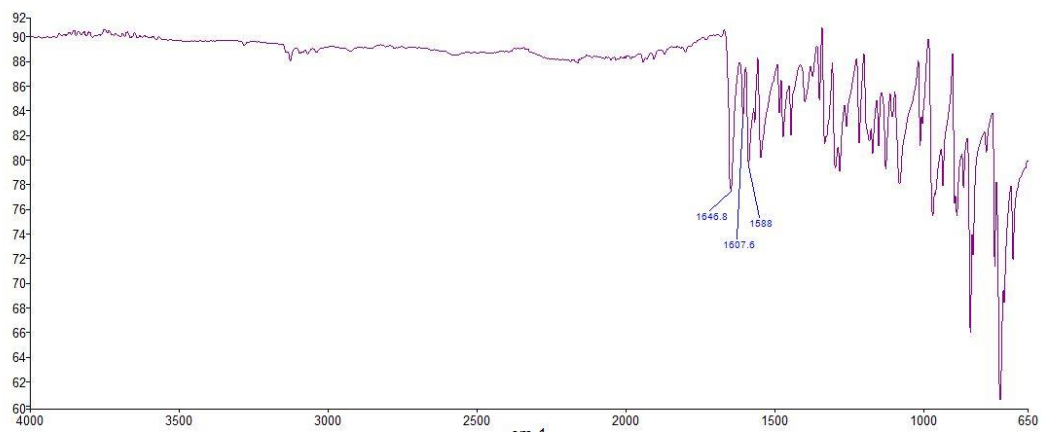
Şekil 6.17 (6) nolu bileşiğe ait IR spektrumu



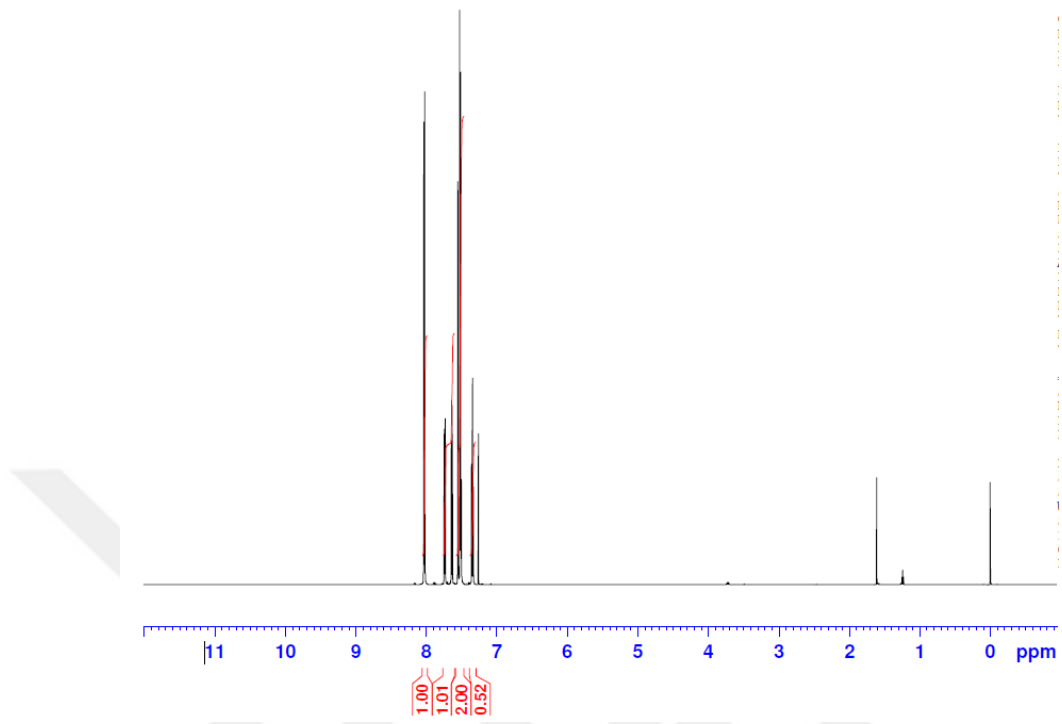
Şekil 6.18 (6) nolu bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu



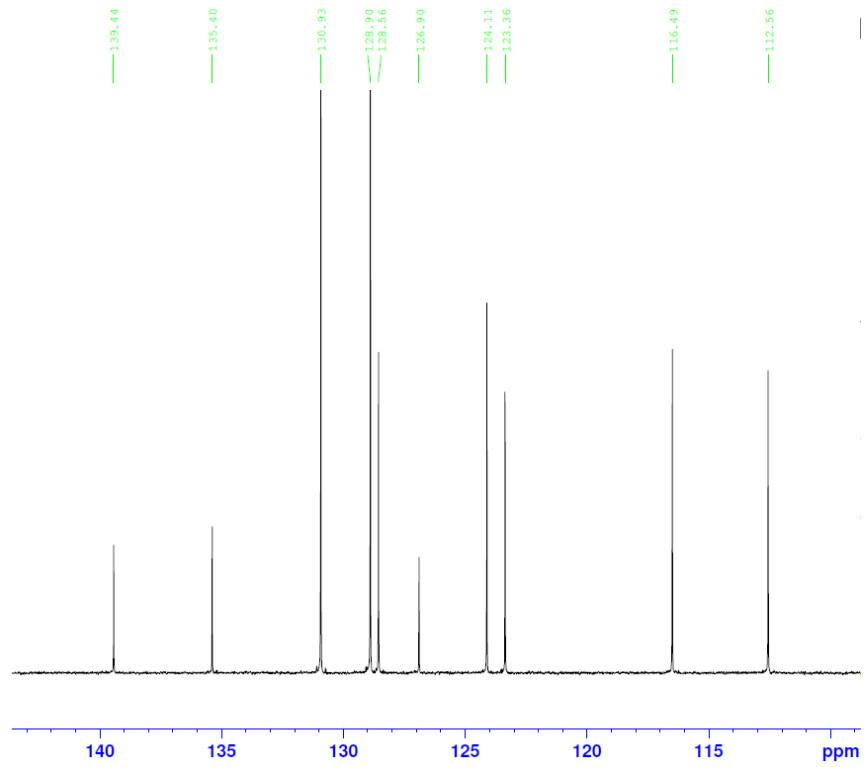
Şekil 6.19 (6) nolu bileşiğe ait ^{13}C -NMR spektrumu



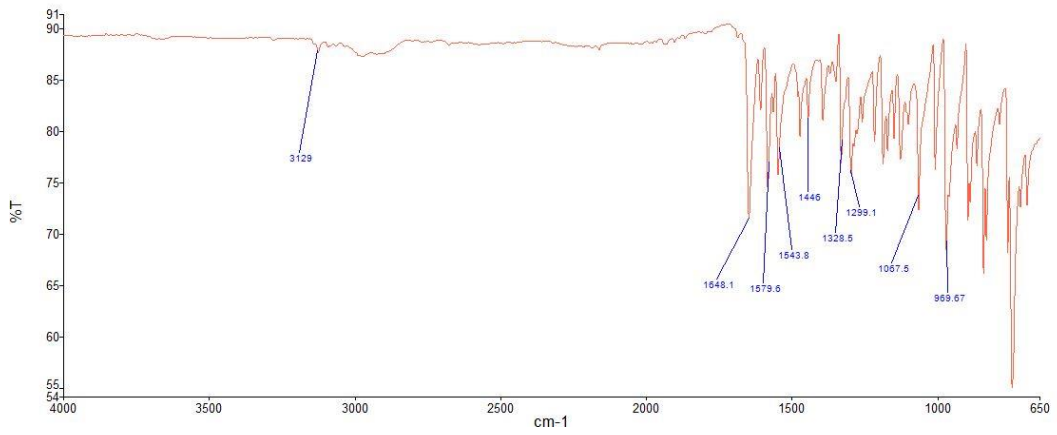
Şekil 6.20 (7) nolu bileşiğe ait IR spektrumu



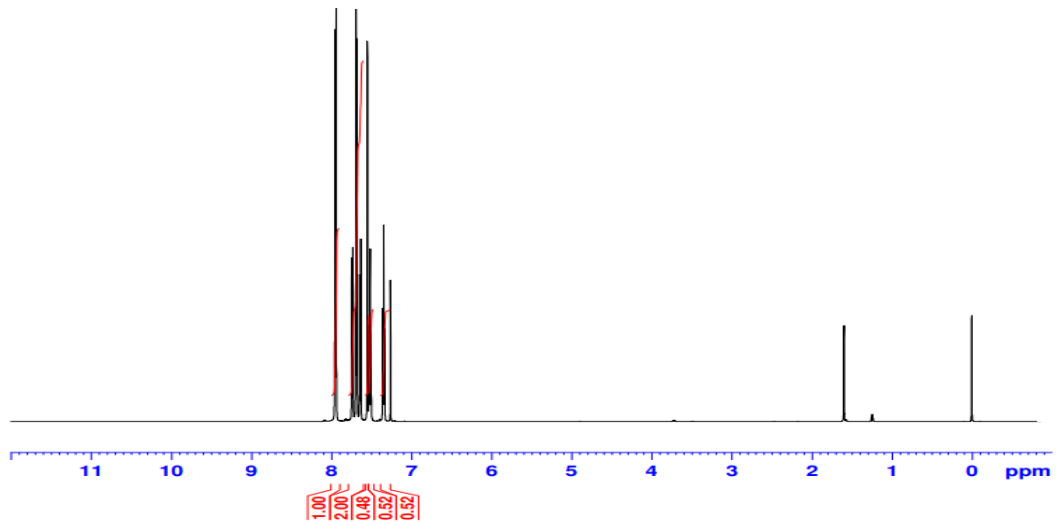
Şekil 6.21 (7) nolu bileşiğe ait ¹H-NMR spektrumu



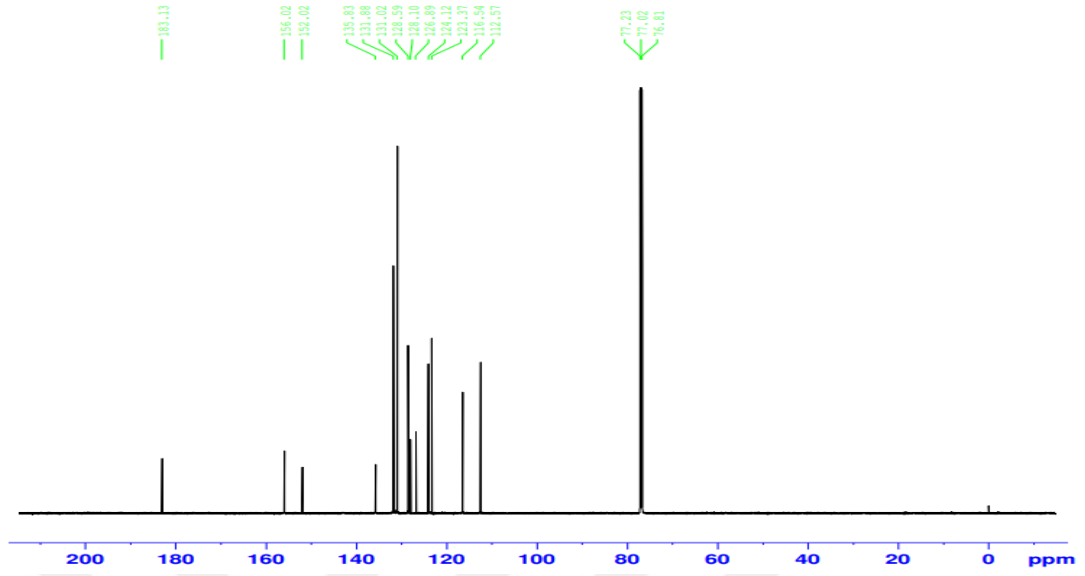
Şekil 6.22 (7) nolu bileşiğe ait ¹³C-NMR spektrumu



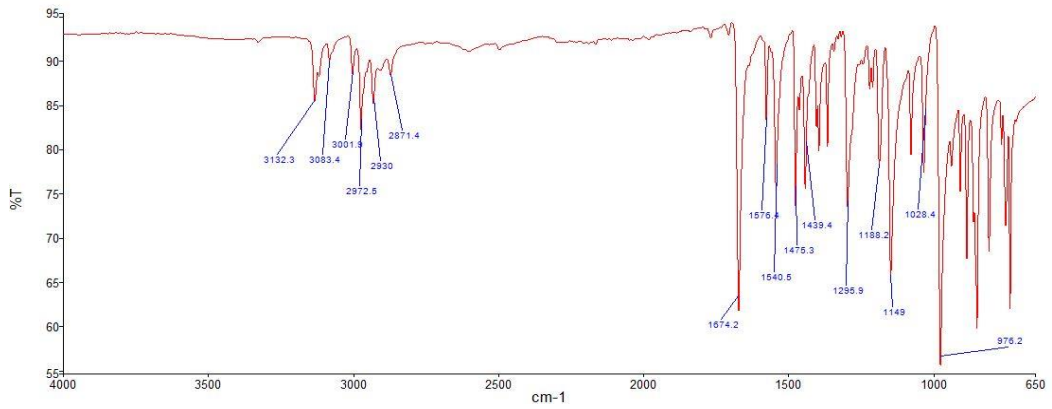
Şekil 6.23 (8) nolu bileşiğe ait IR spektrumu



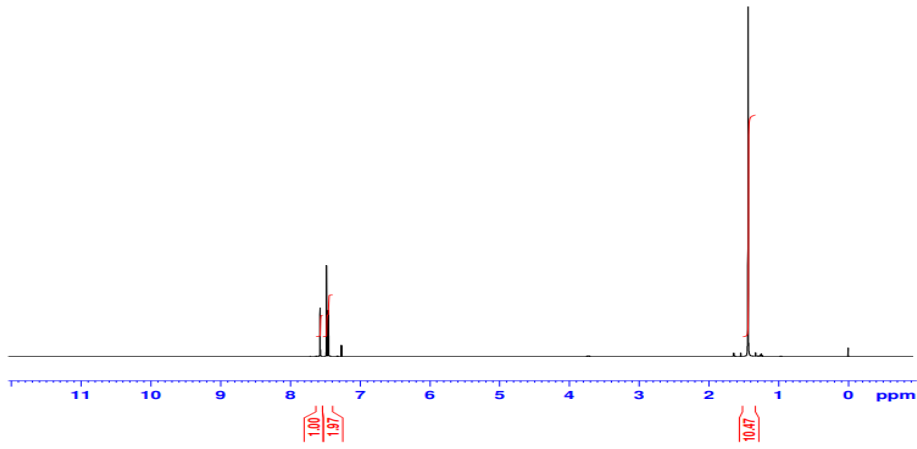
Şekil 6.24 (8) nolu bileşiğe ait ¹H-NMR spektrumu



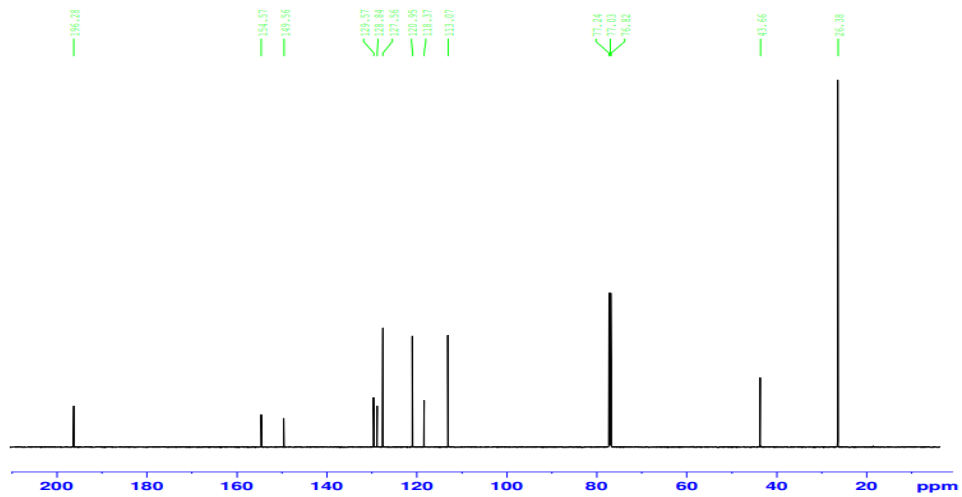
Şekil 6.25 (8) nolu bileşiğe ait ¹³C-NMR spektrumu



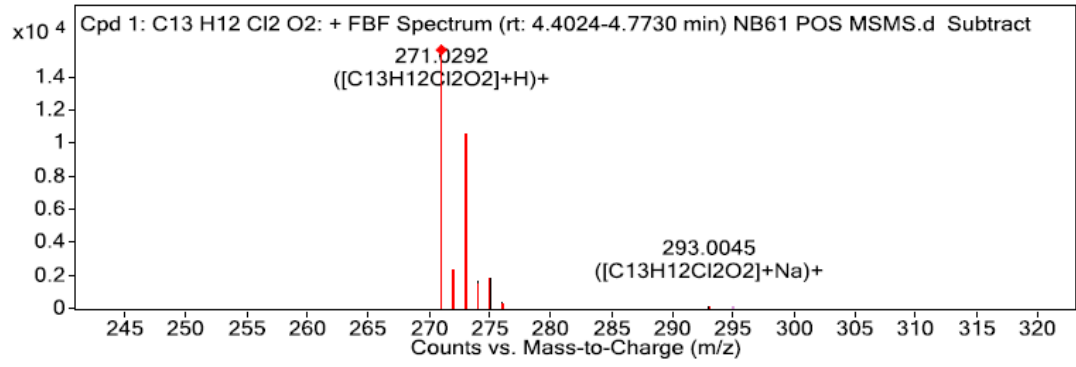
Şekil 6.26 (9) nolu bileşiğe ait IR spektrumu



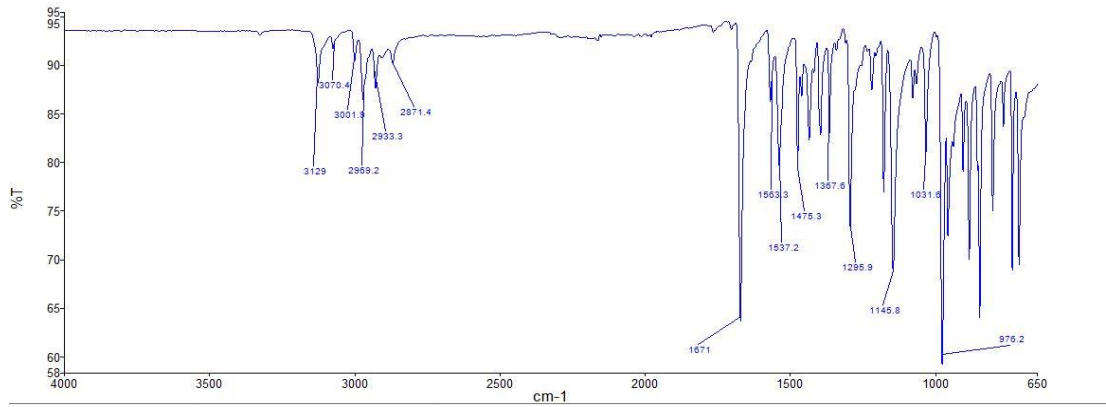
Şekil 6.27 (9) nolu bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu



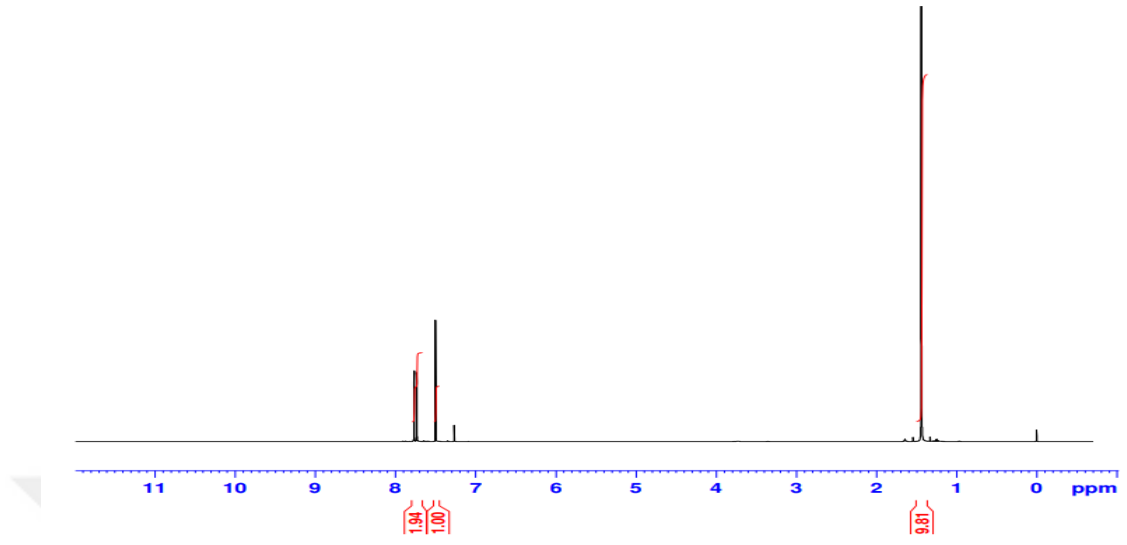
Şekil 6.28 (9) nolu bileşiğe ait ^{13}C -NMR spektrumu



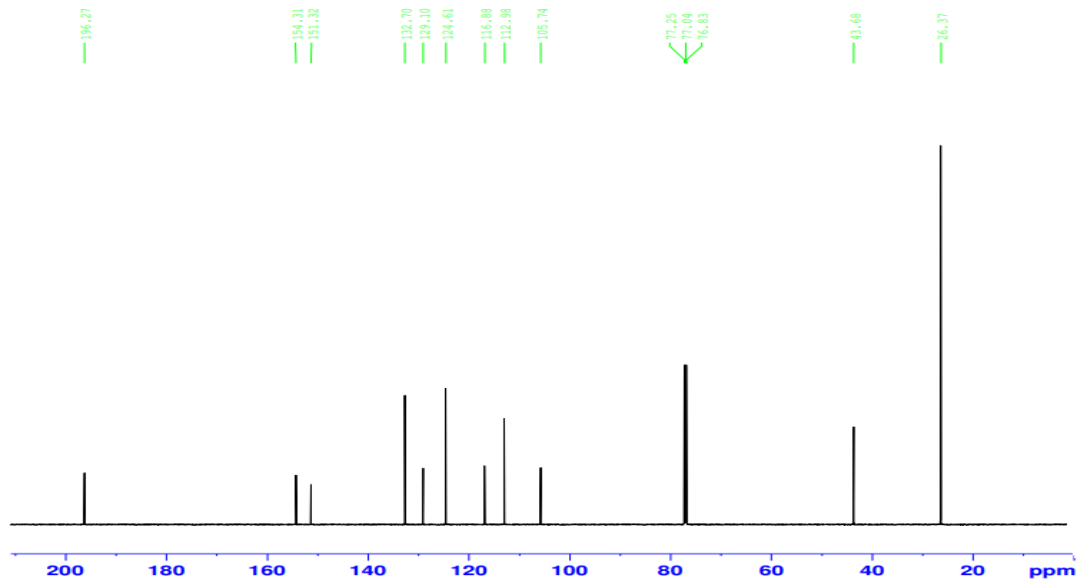
Şekil 6.29 (9) nolu bileşiğe ait LC-MS spektrumu



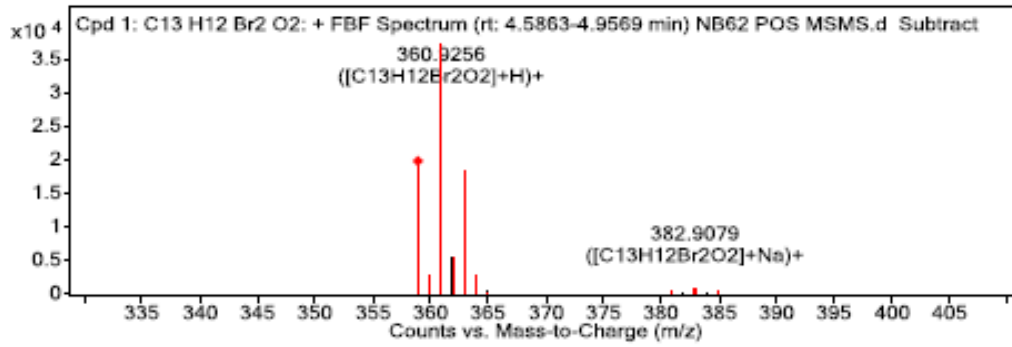
Şekil 6.30 (10) nolu bileşiğe ait IR spektrumu



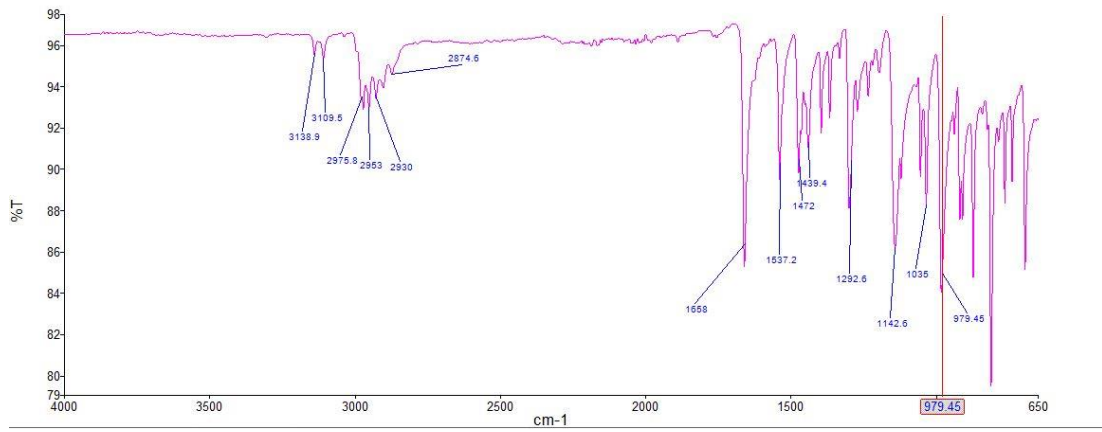
Şekil 6.31 (10) nolu bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu



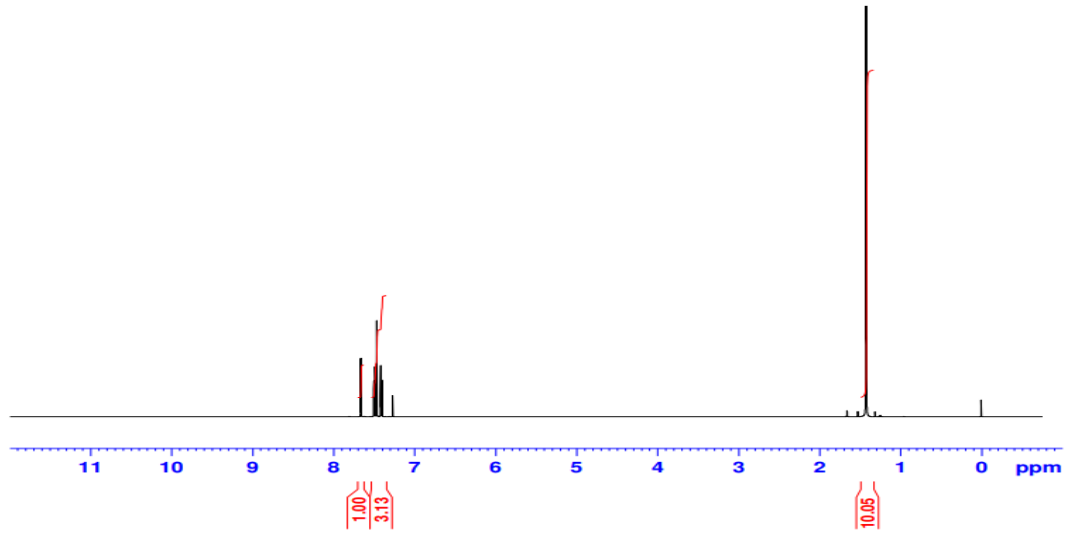
Şekil 6.32 (10) nolu bileşiğe ait ^{13}C -NMR spektrumu



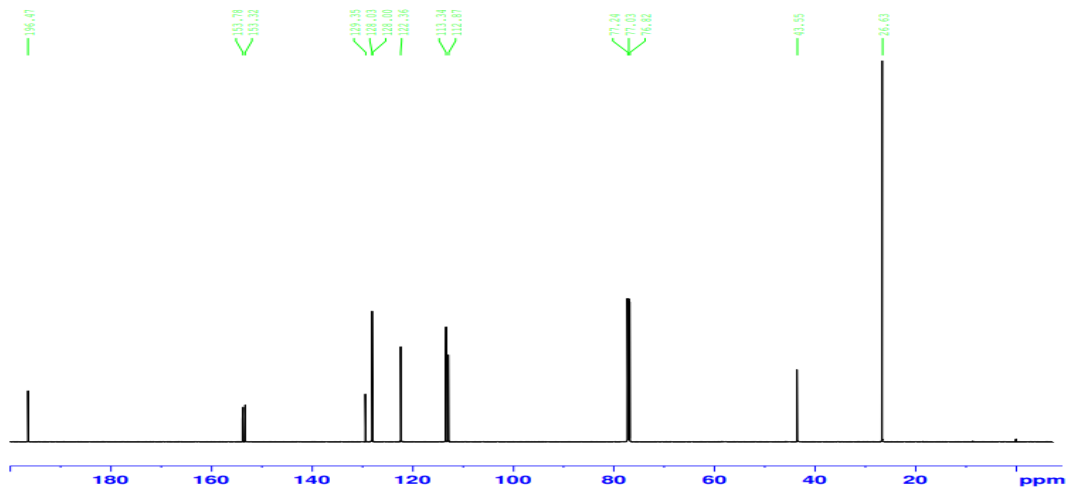
Şekil 6.33 (10) nolu bileşiğe ait LC-MS spektrumu



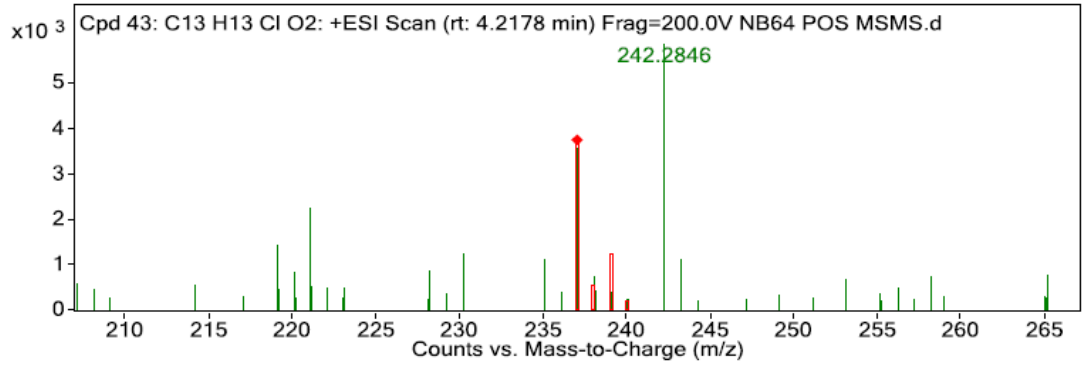
Şekil 6.34 (11) nolu bileşiğe ait IR spektrumu



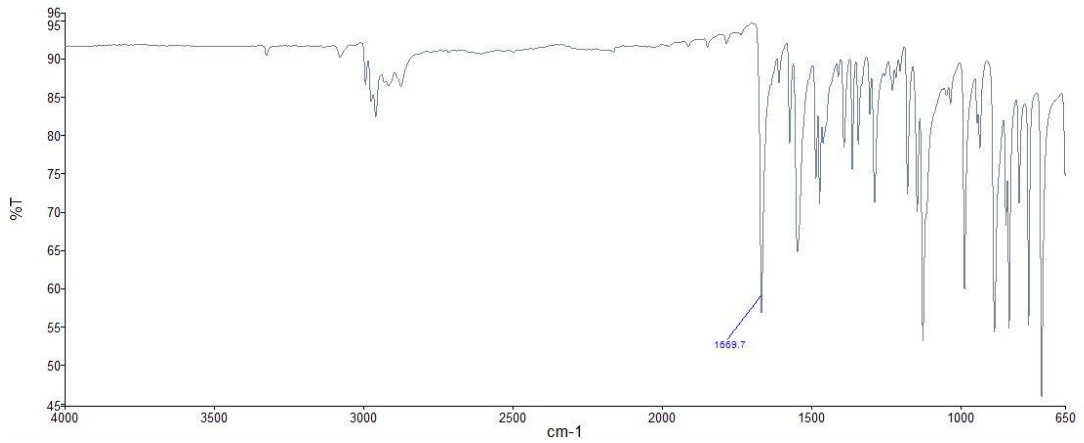
Şekil 6.35 (11) nolu bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu



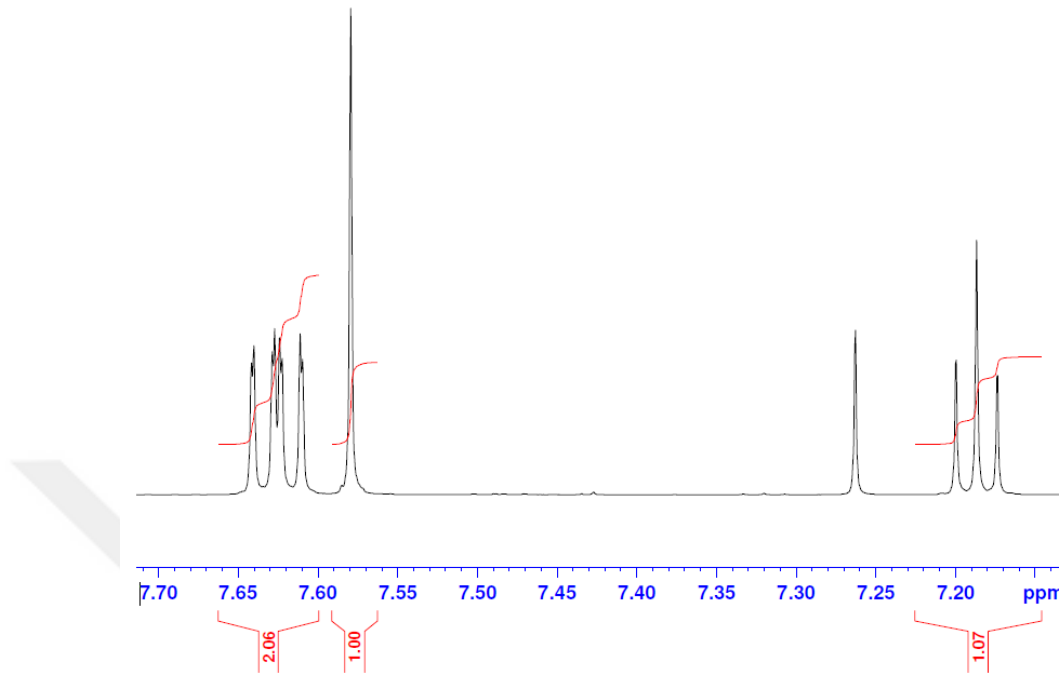
Şekil 6.36 (11) nolu bileşiğe ait ^{13}C -NMR spektrumu



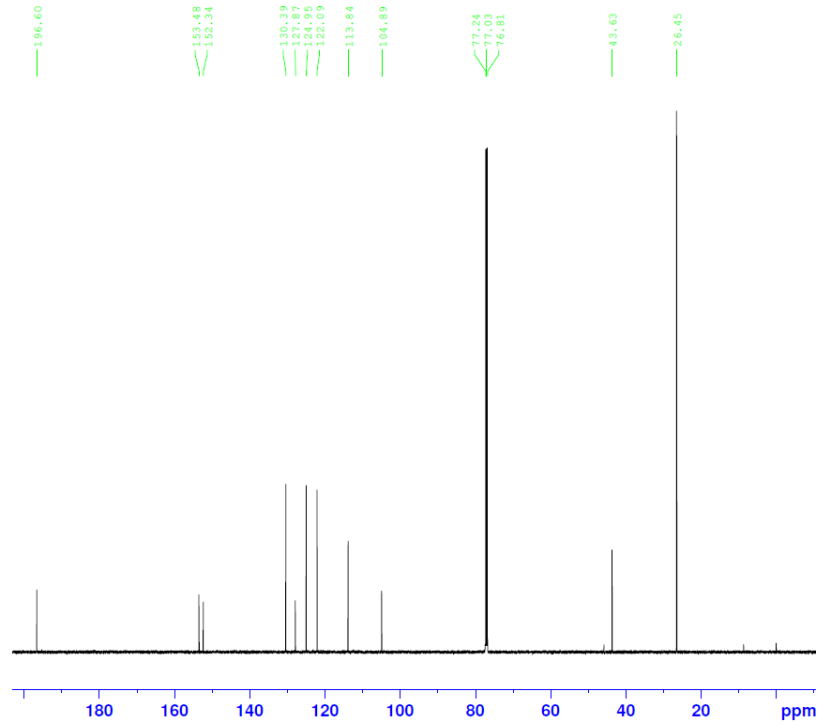
Şekil 6.37 (11) nolu bileşiğe ait LC-MS spektrumu



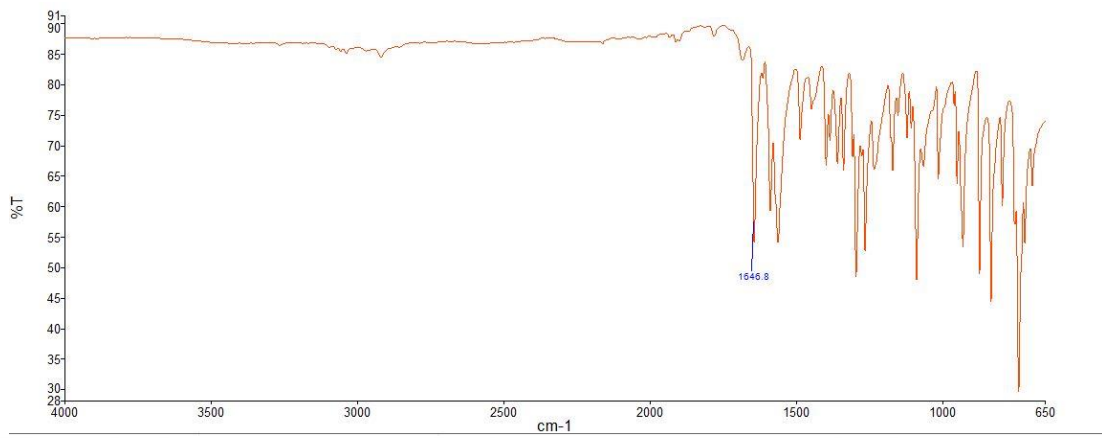
Şekil 6.38 (12) nolu bileşiğe ait IR spektrumu



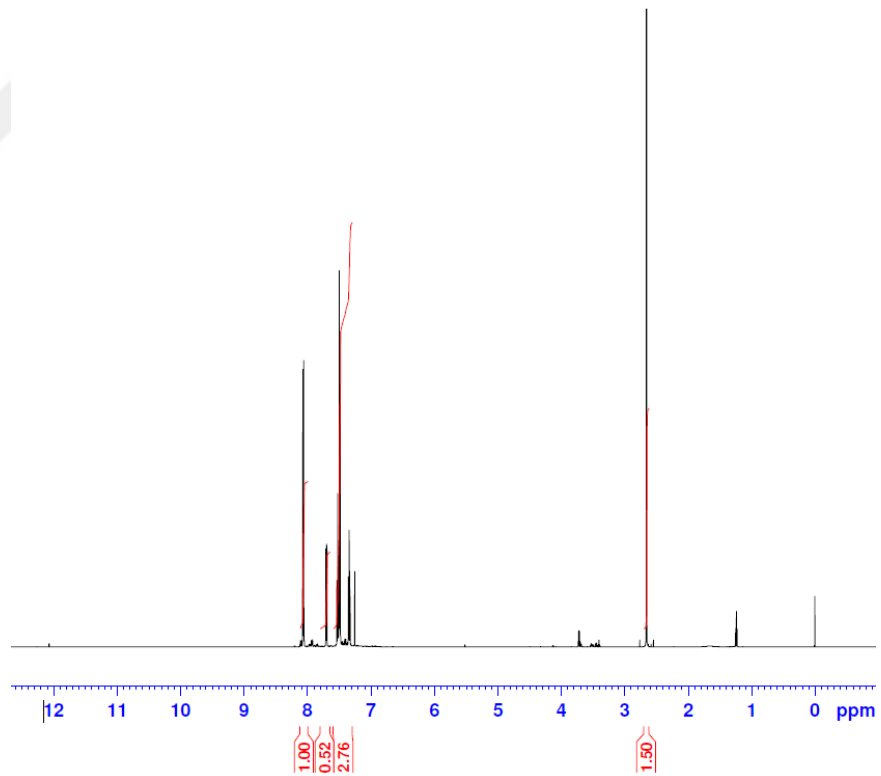
Şekil 6.39 (12) nolu bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu



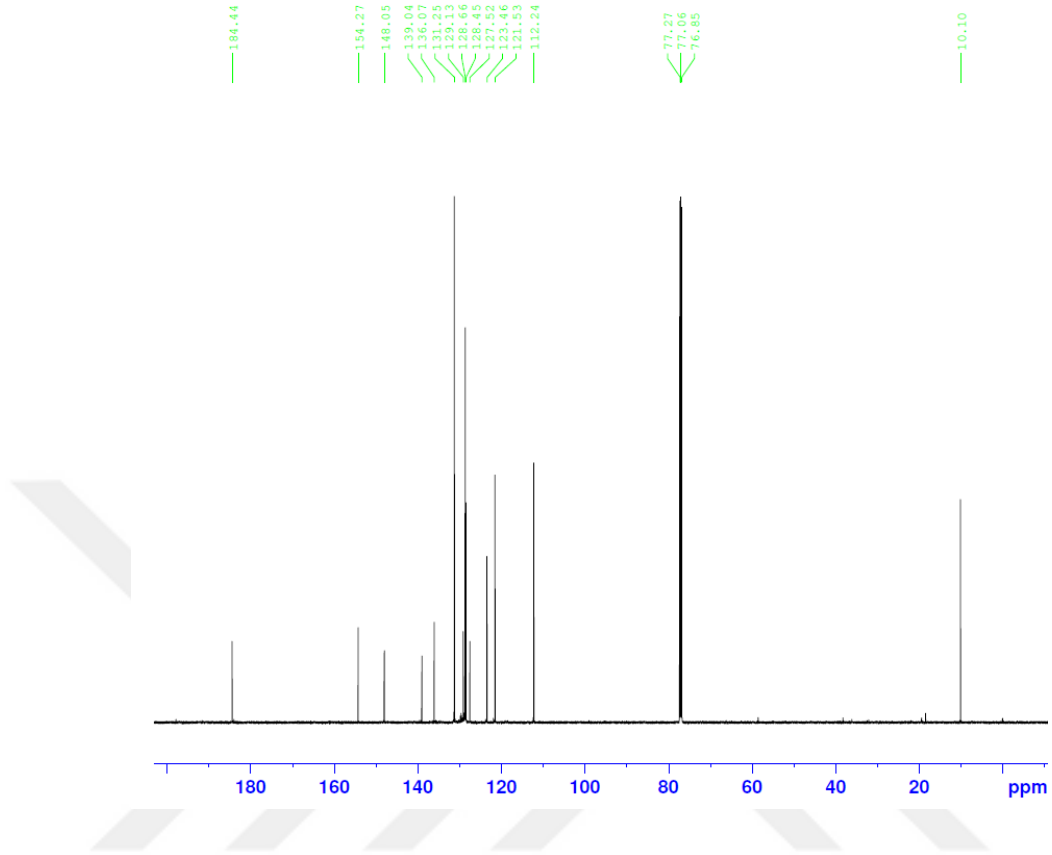
Şekil 6.40 (12) nolu bileşiğe ait ^{13}C -NMR spektrumu



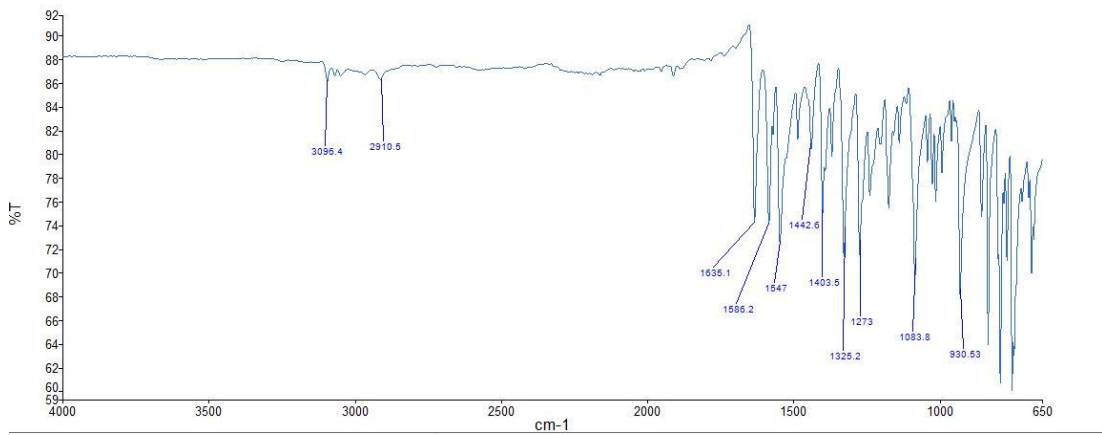
Şekil 6.41 (13) nolu bileşiğe ait IR spektrumu



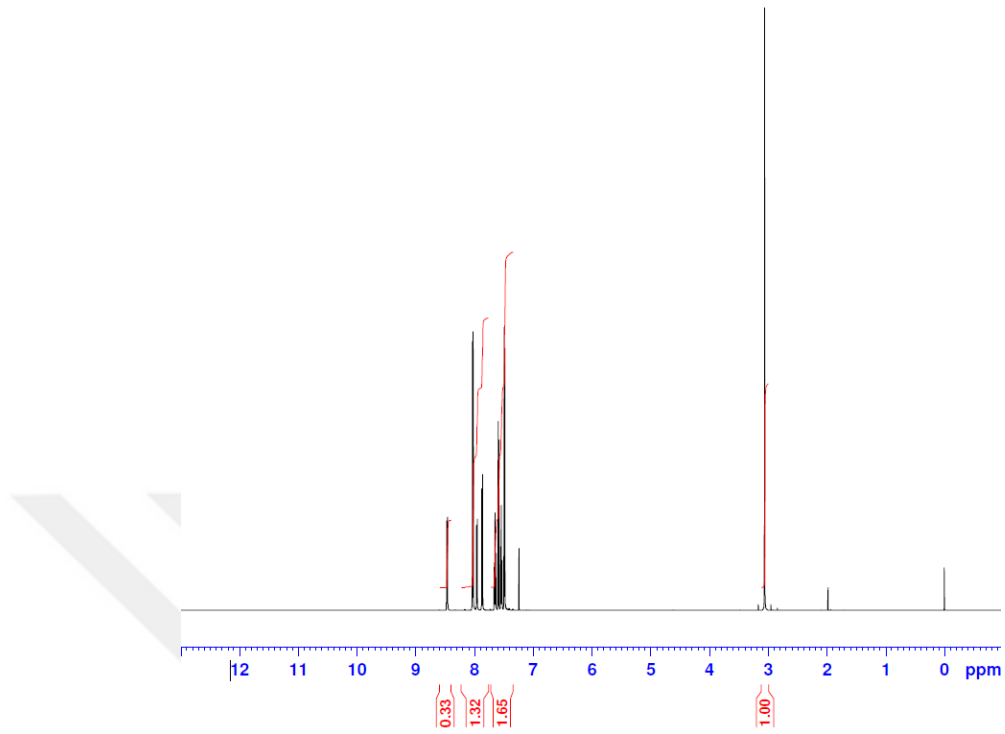
Şekil 6.42 (13) nolu bileşiğe ait ¹H-NMR spektrumu



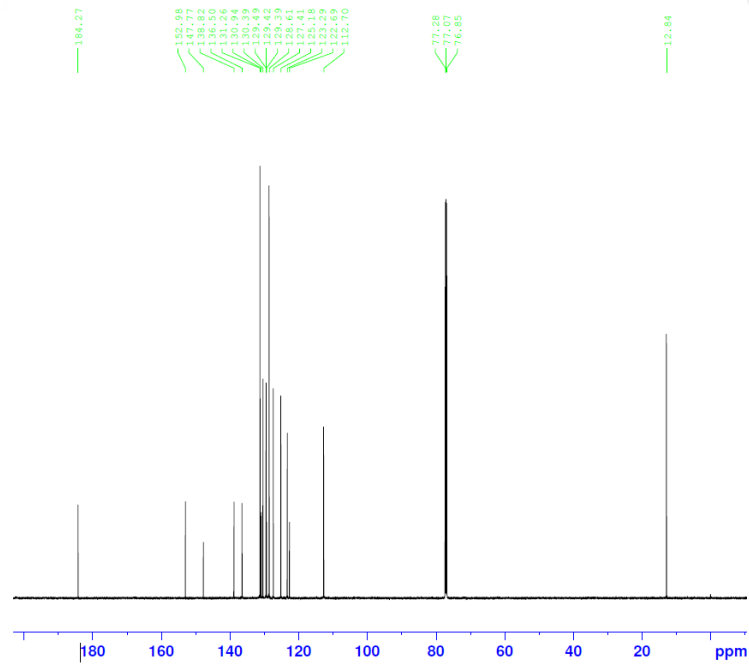
Şekil 6.43 (13) nolu bileşiğe ait ^{13}C -NMR spektrumu



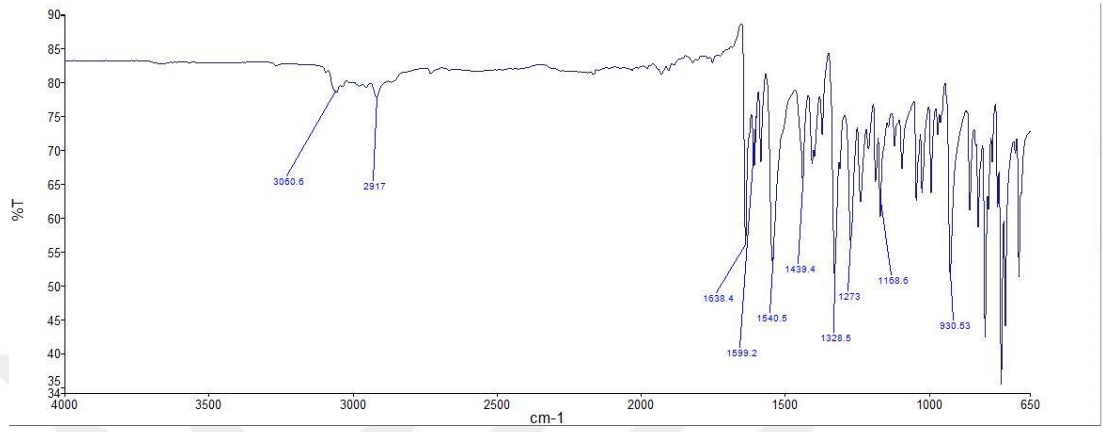
Şekil 6.44 (14) nolu bileşiğe ait IR spektrumu



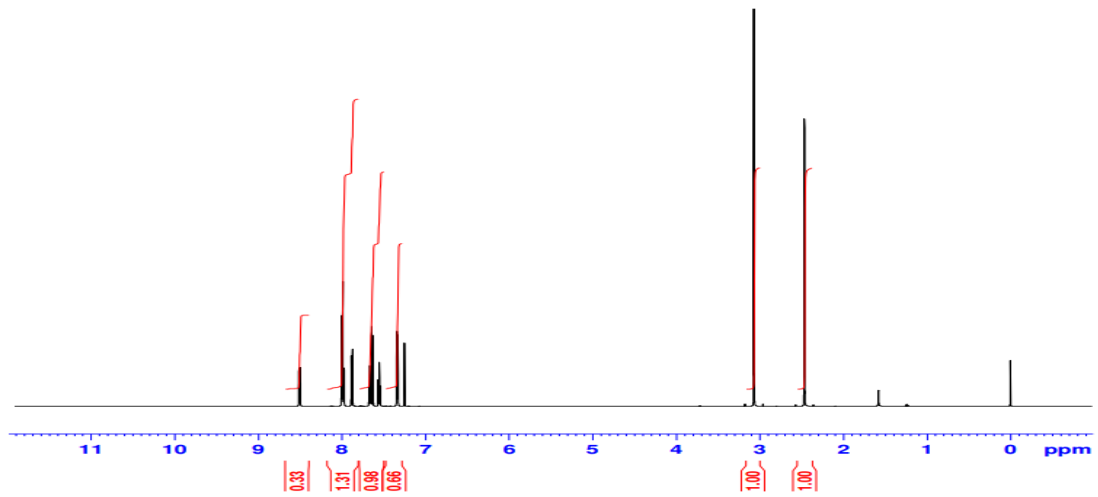
Şekil 6.45 (14) nolu bileşiğe ait ¹H-NMR spektrumu



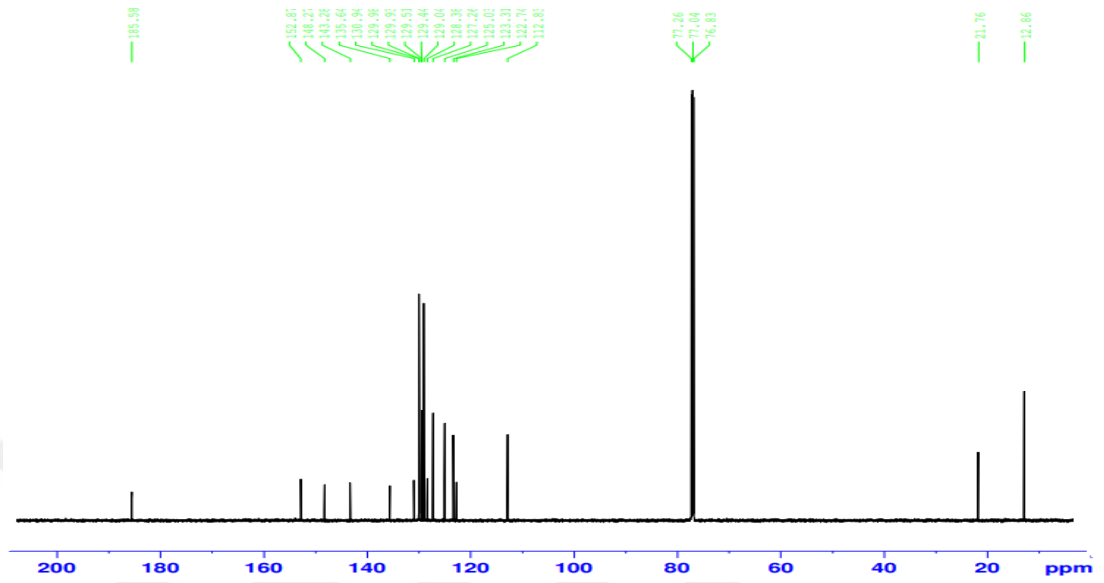
Şekil 6.46 (14) nolu bileşiğe ait ¹³C-NMR spektrumu



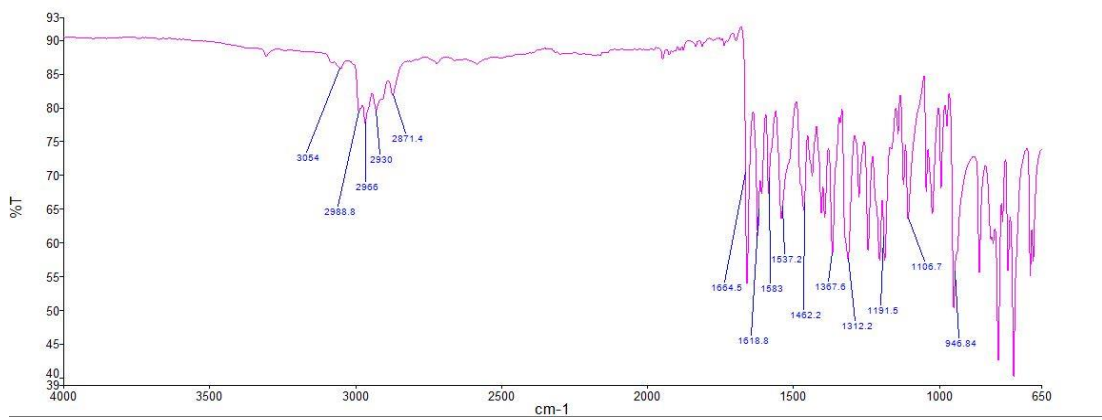
Şekil 6.47 (15) nolu bileşiğe ait IR spektrumu



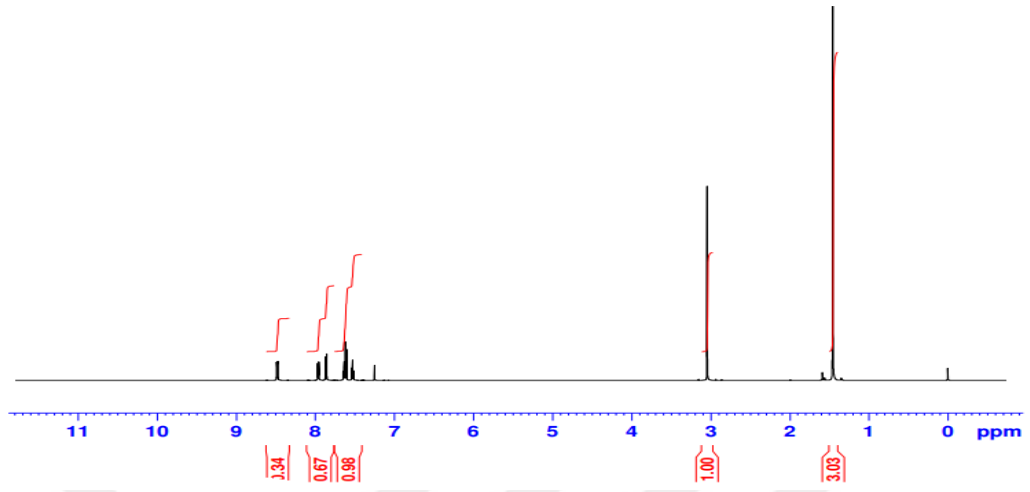
Şekil 6.48 (15) nolu bileşiğe ait ¹H-NMR spektrumu



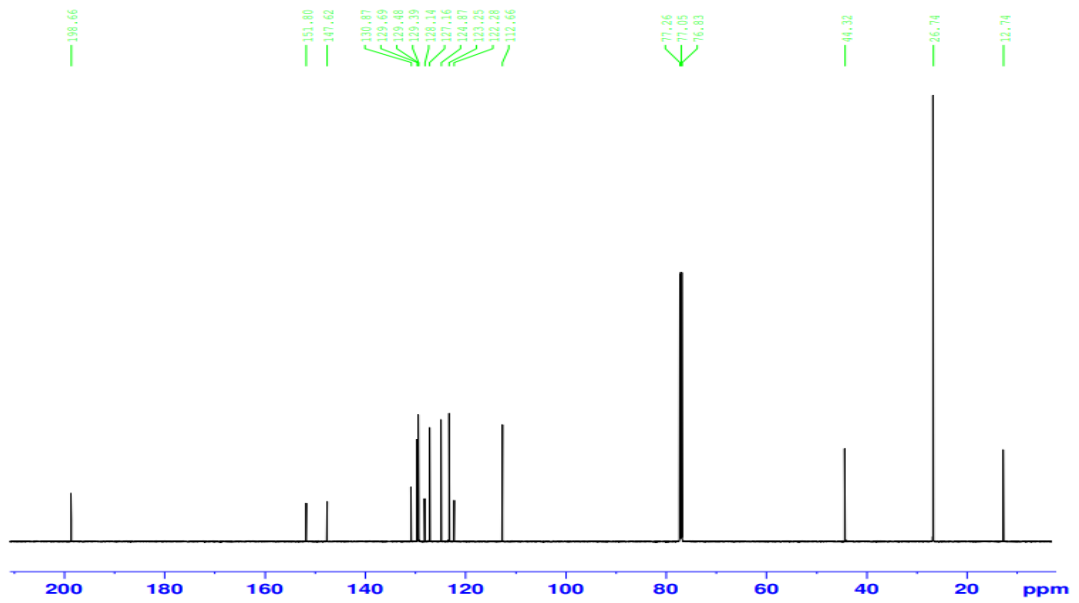
Şekil 6.49 (15) nolu bileşiğe ait ¹³C-NMR spektrumu



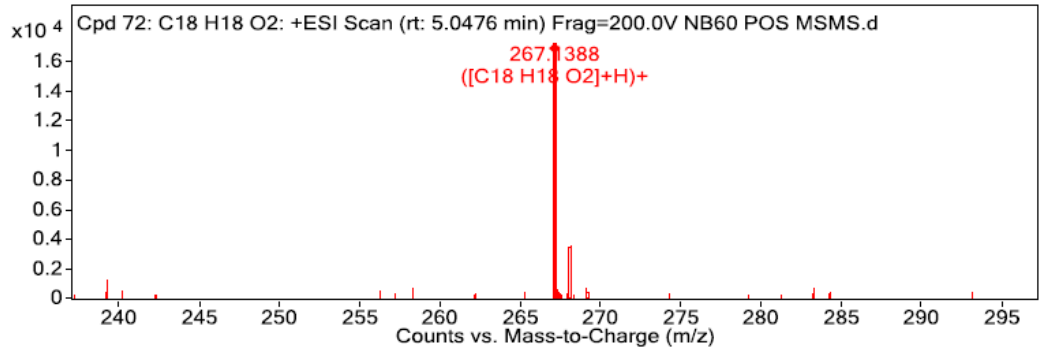
Şekil 6.50 (16) nolu bileşiğe ait IR spektrumu



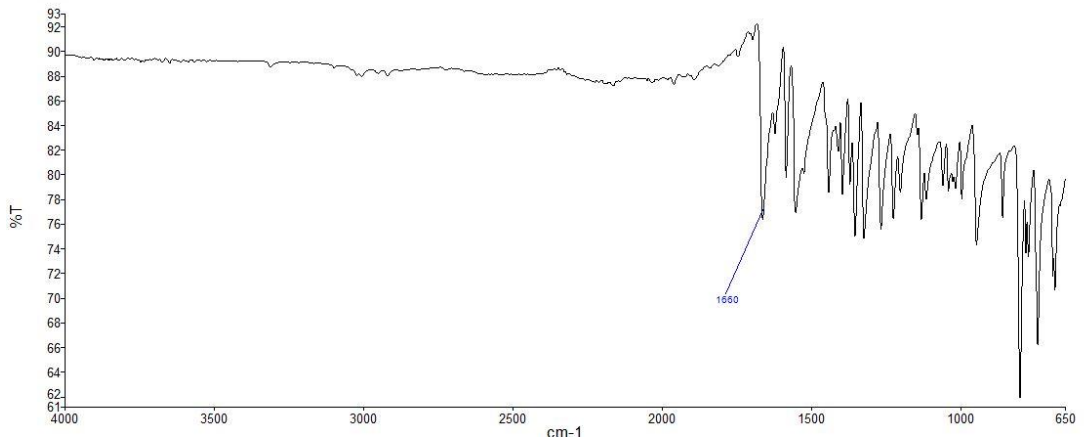
Şekil 6.51 (16) nolu bileşiğe ait ¹H-NMR spektrumu



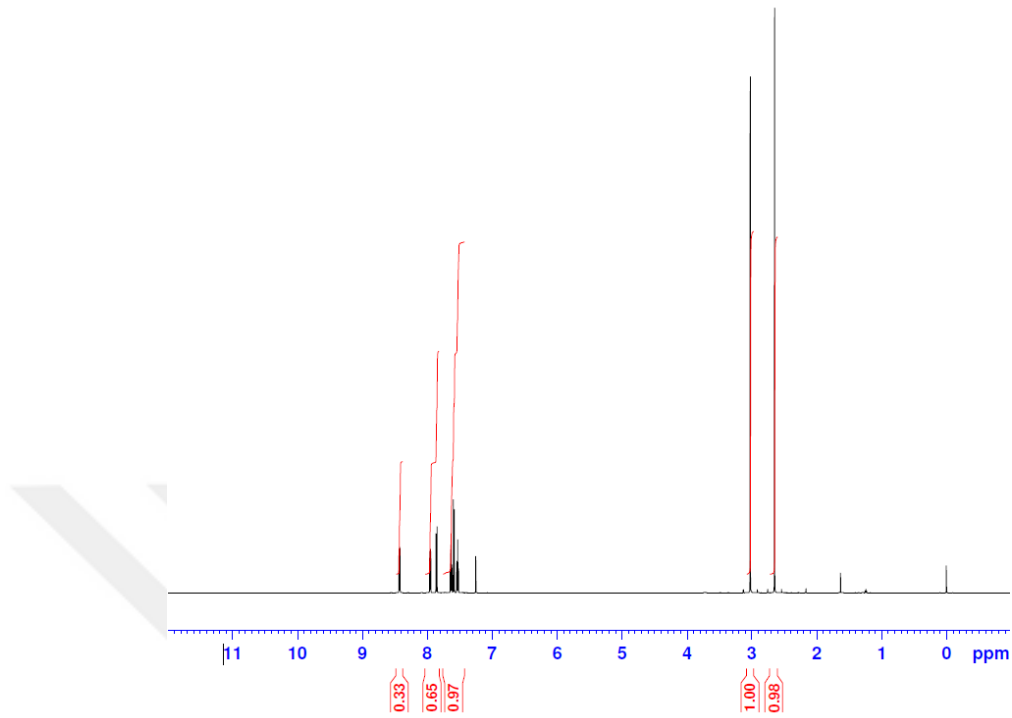
Şekil 6.52 (16) nolu bileşiğe ait ¹³C-NMR spektrumu



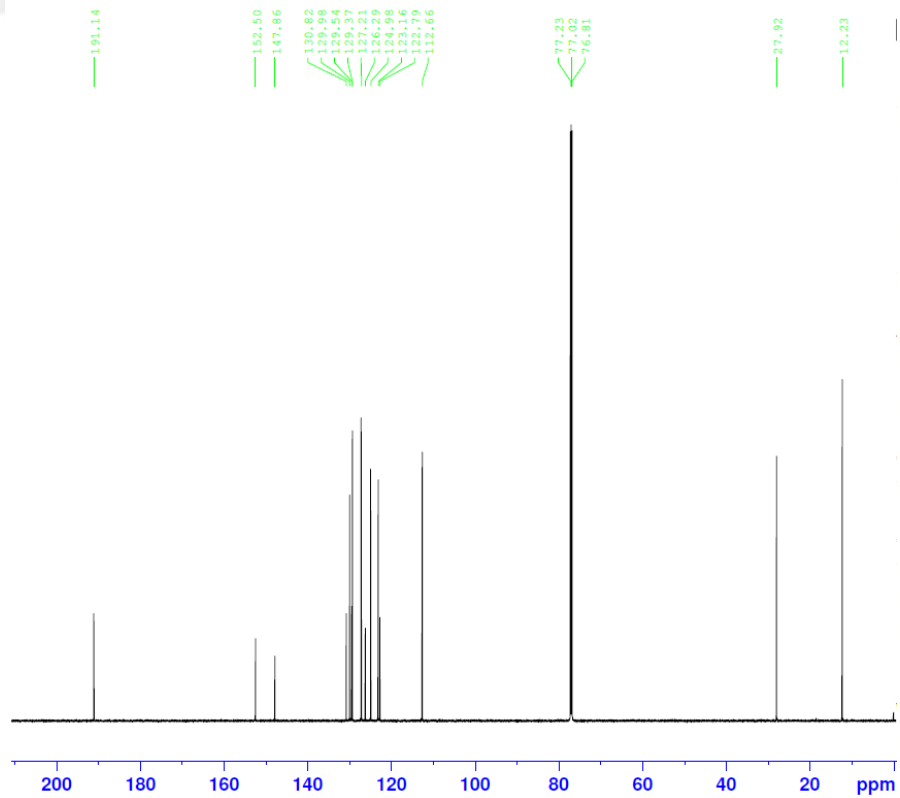
Şekil 6.53 (16) nolu bileşiğe ait LC-MS spektrumu



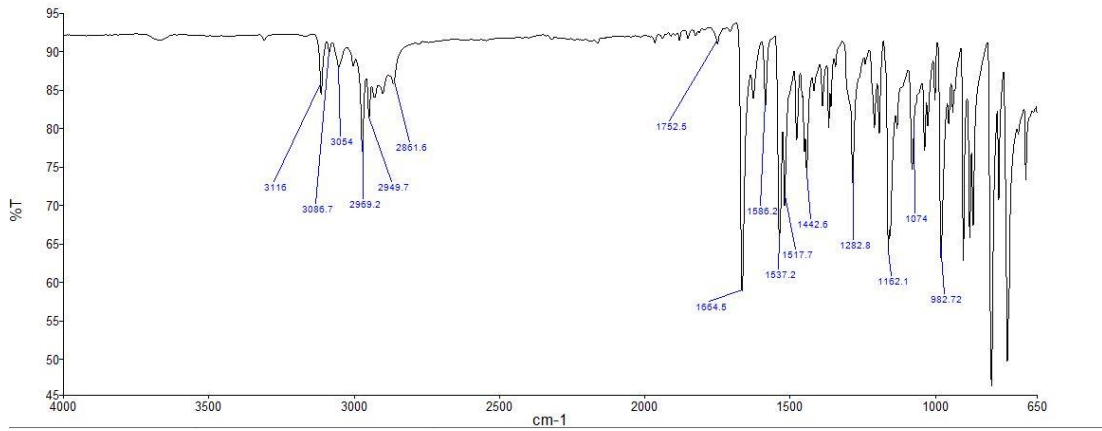
Şekil 6.54 (17) nolu bileşiğe ait IR spektrumu



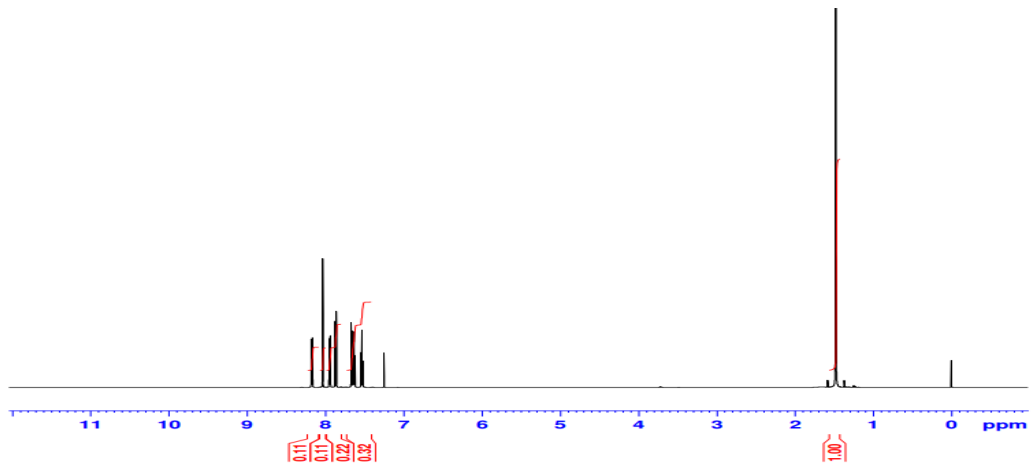
Şekil 6.55 (17) nolu bileşiğe ait ¹H-NMR spektrumu



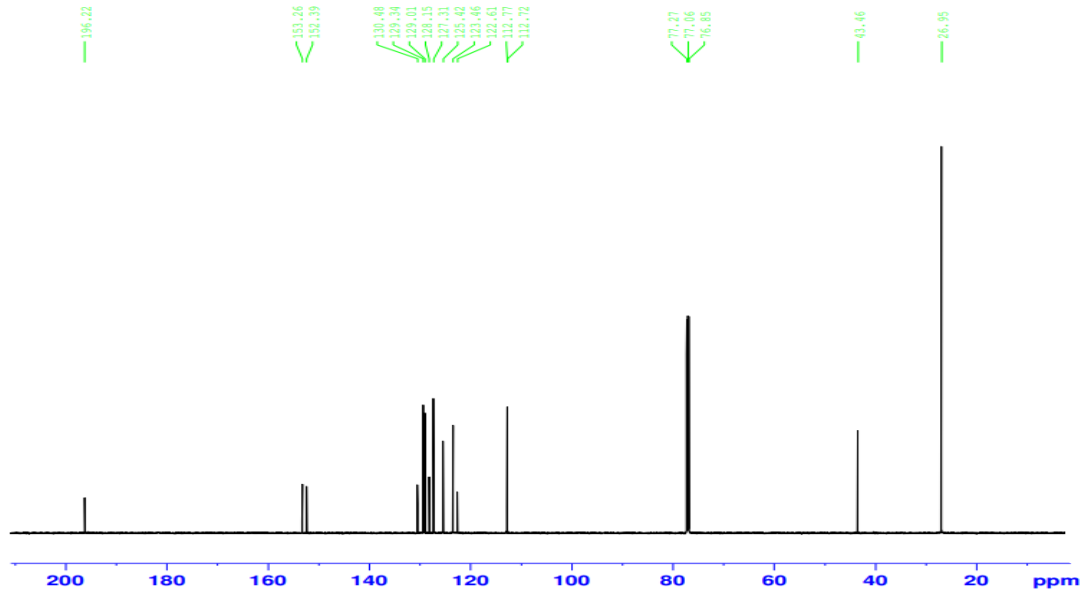
Şekil 6.56 (17) nolu bileşiğe ait ¹³C-NMR spektrumu



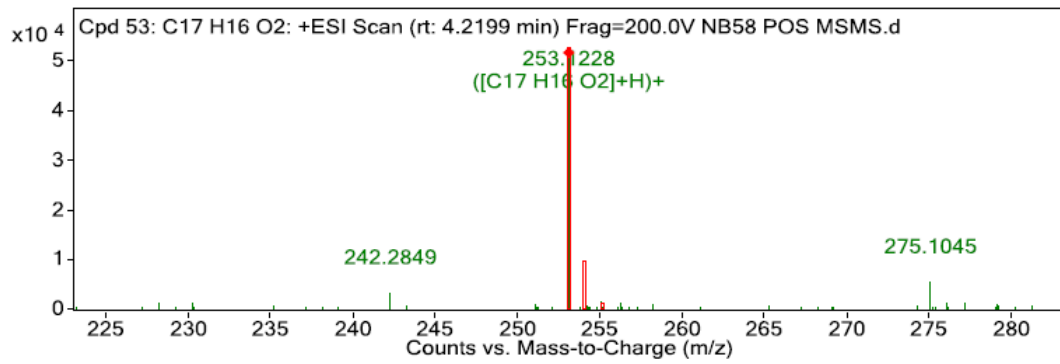
Şekil 6.57 (18) nolu bileşiğe ait IR spektrumu



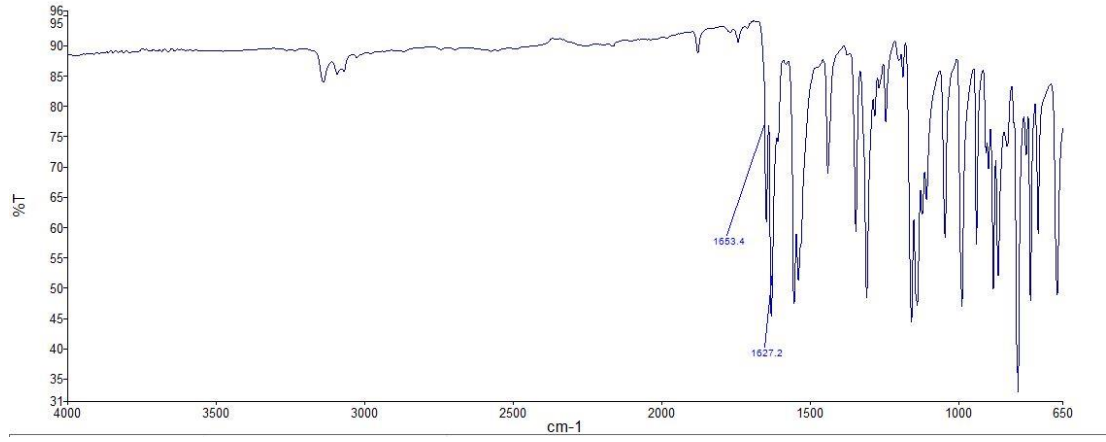
Şekil 6.58 (18) nolu bileşiğe ait ¹H-NMR spektrumu



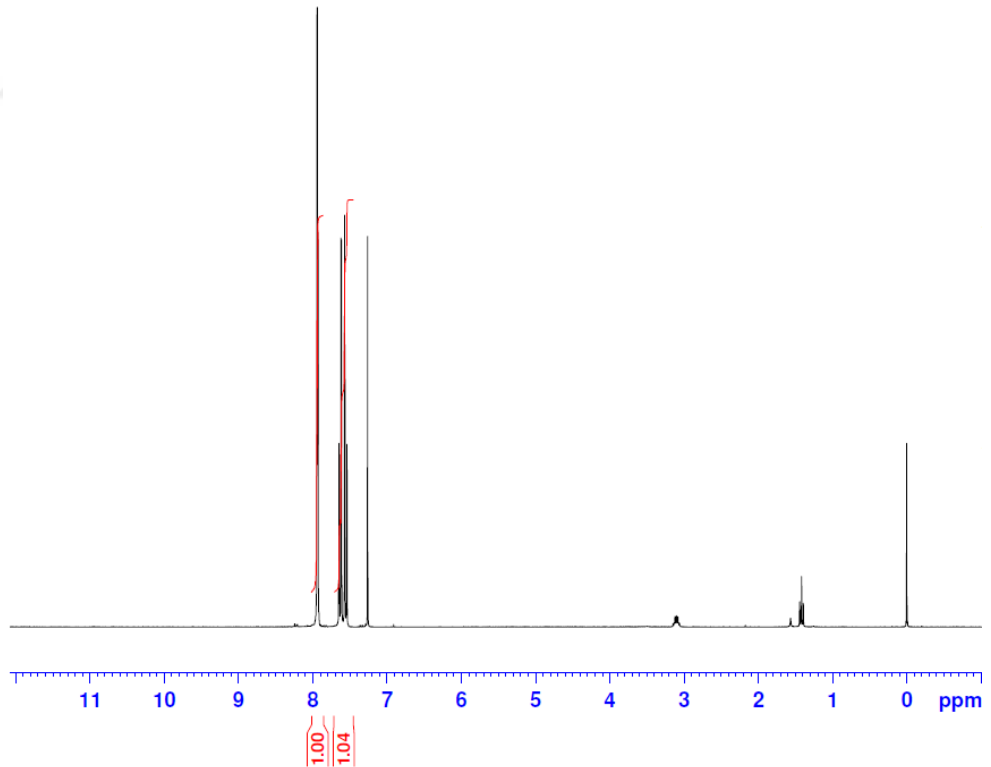
Şekil 6.59 (18) nolu bileşiğe ait ^{13}C -NMR spektrumu



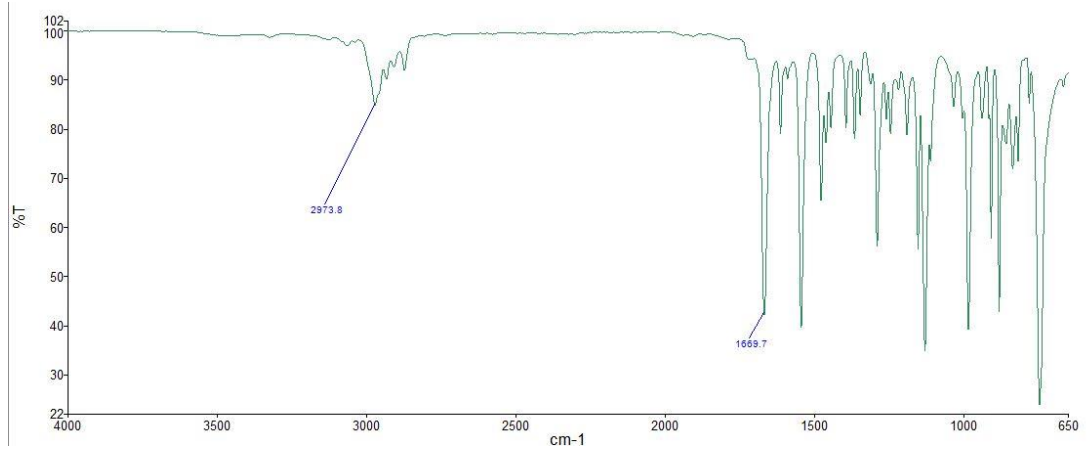
Şekil 6.60 (18) nolu bileşiğe ait LC-MS spektrumu



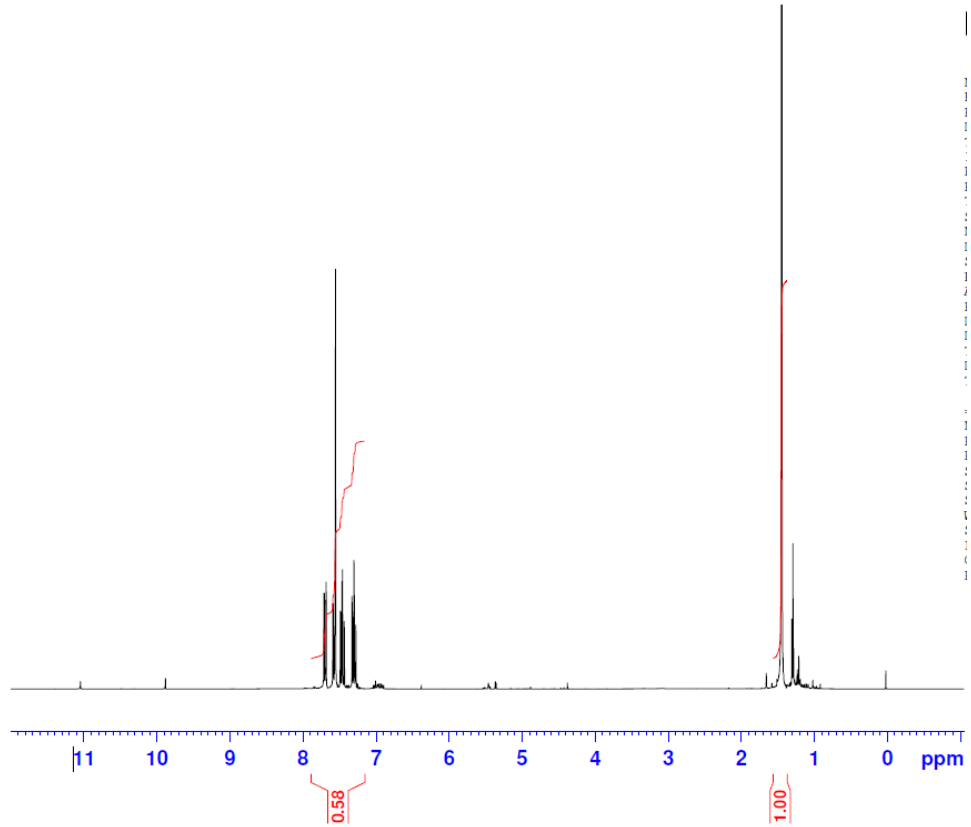
Şekil 6.61 (19) nolu bileşiğe ait IR spektrumu



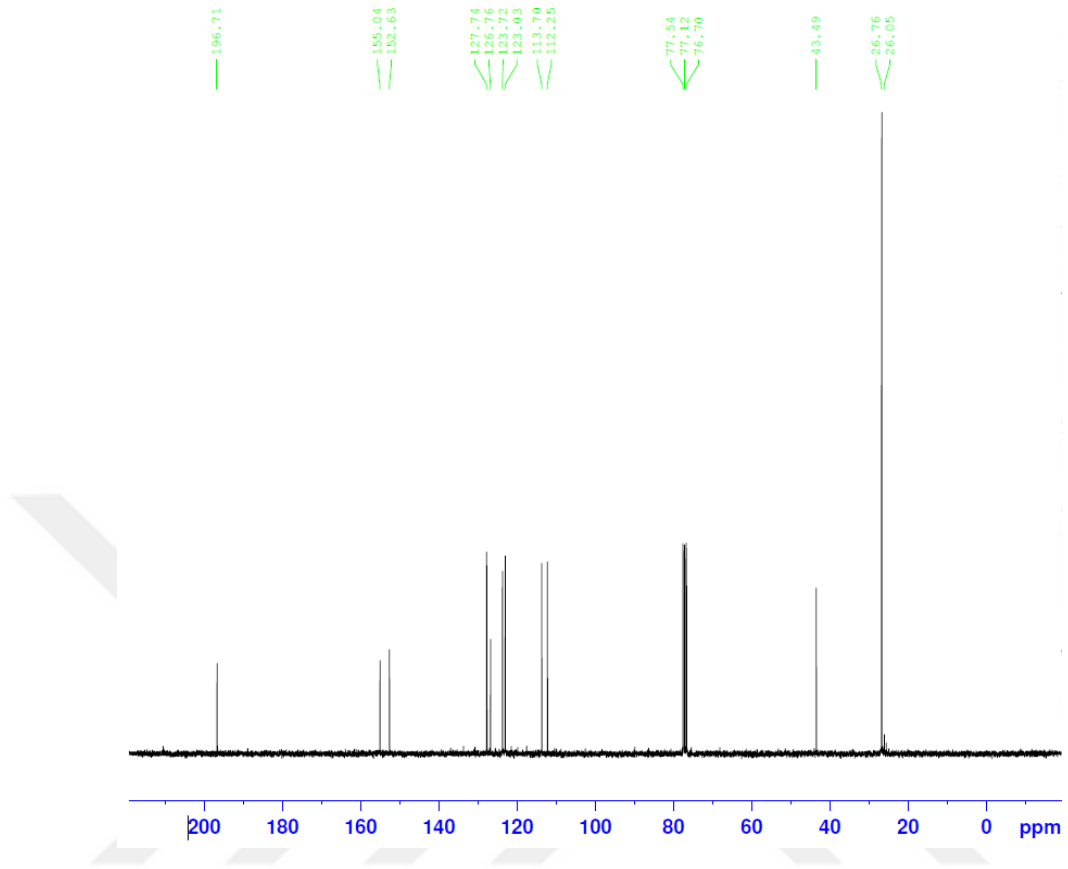
Şekil 6.62 (19) nolu bileşiğe ait ¹H-NMR spektrumu



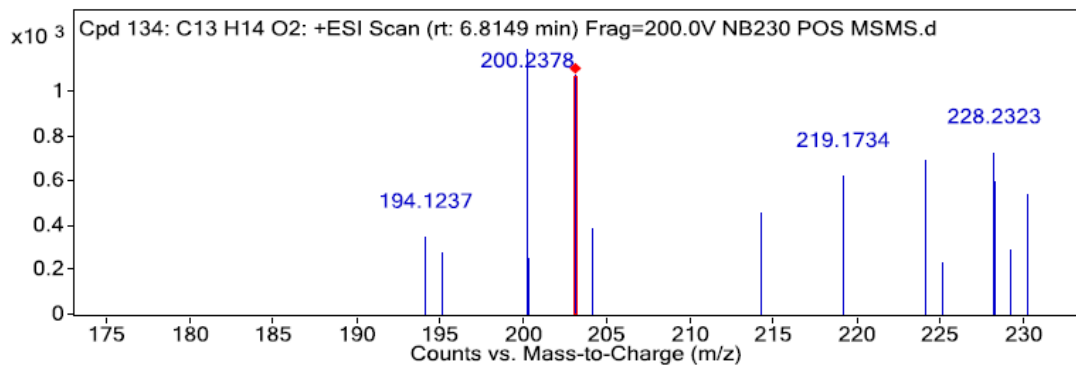
Şekil 6.63 (21) nolu bileşiğe ait IR spektrumu



Şekil 6.64 (21) nolu bileşiğe ait ¹H-NMR spektrumu



Şekil 6.65 (21) nolu bileşiğe ait ¹³C-NMR spektrumu



Şekil 6.66 (21) nolu bileşiğe ait LC-MS spektrumu