

Ç 7027

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

14-FENİLDİBENZ[a,j]AKRİDİNİN
ALKALİ METAL ETKİLEŞİMİ
VE
OLUŞAN DİYANYONUN
REAKSİYONLARI

Kimya Müh. (Yüksek Lisans, Kimya) Zuhal TURGUT

F.B.E.Kimya Anabilim Dalı
Organik Kimya Programında Hazırlanan

DOKTORA TEZİ

ÖĞRETİM ÜYESİ
TASİYON MERKEZİ

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Şeniz KABAN (Y.T.Ü.)

İSTANBUL, 1995

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ŞEKİL LİSTESİ	v
KISALTMALAR LİSTESİ	viii
TEŞEKKÜR	ix
ÖZET	x
SUMMARY	xi
1. GİRİŞ	1
2. AKRİDİNLER, BENZ- ve DİBENZAKRİDİNLER	2
2.1. Genel Bilgi	2
2.2. Adlandırma	5
2.3. Fiziksel ve Spektroskopik Özellikleri	8
2.4. Elde Edilme Reaksiyonları	10
2.4.1. Akridonlardan	11
2.4.2. Bernthsen Reaksiyonu	12
2.4.3. Aromatik Aminler ve Aldehidlerden	13
2.4.4. m-Fenilendiaminlerin Formik ya da Okzalik Asid ile Reaksiyonundan	15
2.4.5. Difenilamin-2-aldehid ve -2-ketonların Halka Kapanması Reaksiyonundan	15
2.4.6. Diğer Yöntemler	17
2.4.6.1. Dehidrojenasyon	17
2.4.6.2. Siklodehidrojenasyon	18
2.4.6.3. 1-Tetralon ile Difeniltiyüreden	18
2.5. Genel Kimyasal Özellikleri	19
2.6. Hidro Türevleri	23
2.6.1. Dihidroakridinler	23
2.6.2. Tetrahidro- ve Poliakridinler	25
2.7. Biyolojik Aktiviteleri	27
3. DİYANYONLAR VE REAKSİYONLARI	33
3.1. Giriş	33

	Sayfa
3.2. Heteroalifatik Dianyonlar	36
3.3. Heterohalkalı Dianyonlar	41
3.3.1. Piridin Türevlerinin Dianyon Reaksiyonlarına Örnekler	43
4. MATERYAL VE YÖNTEM	51
4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	51
4.2. Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler	52
4.3. Çözücü Olarak Kullanılan Tetrahidrofuranın (THF) Saflaştırılması	53
4.4. İnert Atmosferde Çalışma	54
5. DENEYSEL ÇALIŞMA VE BULGULAR	55
5.1. Genel Bilgi	55
5.2. Nükleofil Olarak Kullanılan 14-Fenildibenz[a,j]akridinin Hazırlanması	56
5.2.1. 14-Fenildibenz[a,j]akridinin Spektroskopik Analiz Verileri	57
5.3. Substrat Olarak Kullanılan Başlangıç Maddelerinin Özellikleri ve Spektral Verileri	61
5.3.1. Deuteryum Oksid	61
5.3.1.1. Özellikleri	61
5.3.1.2. Spektroskopik Analiz Verileri	61
5.3.2. 1,3-Dikloropropan (Propilendiklorür)	62
5.3.2.1. Özellikleri	62
5.3.2.2. Spektroskopik Analiz Verileri	62
5.3.3. 1,4-Diklorobutan (Tetrametilendiklorür)	66
5.3.3.1. Özellikleri	66
5.3.3.2. Spektroskopik Analiz Verileri	66
5.3.4. Metil kloroformat (Metil klorokarbonat)	70
5.3.4.1. Özellikleri	70
5.3.4.2. Spektroskopik Analiz Verileri	70
5.3.5. Etil kloroformat (Etil klorokarbonat)	74
5.3.5.1. Özellikleri	74
5.3.5.2. Spektroskopik Analiz Verileri	74
5.3.6. İyodometan (Metil iyodür)	78
5.3.6.1. Özellikleri	78
5.3.6.2. Spektroskopik Analiz Verileri	78
5.3.7. Benzil klorür (Klorometilbenzen)	82
5.3.7.1. Özellikleri	82
5.3.7.2. Spektroskopik Analiz Verileri	82

	Sayfa
5.4. Organometalik Bileşğin Elde Edilmesi için Yapılan Deneysel Çalışmalar	86
5.5. Dianyon Oluşumu, Yeni Ürünlerin Sentez Yöntemi ve Bulgular	90
5.5.1. Genel İşlem; Bileşik 3'ün Elde Edilmesi	90
5.5.1.1. Bileşik 3'ün Spektroskopik ve Elementel Analiz Sonuçları	92
5.5.2. Bileşik 4'ün Elde Edilmesi	97
5.5.2.1. Bileşik 4'ün Spektroskopik Analiz Sonuçları	98
5.5.3. Bileşik 5'in Elde Edilmesi	100
5.5.3.1. Bileşik 5'in Spektroskopik ve Elementel Analiz Sonuçları	101
5.5.4. Bileşik 6'nın Elde Edilmesi	106
5.5.4.1. Bileşik 6'nın Spektroskopik Analiz Sonuçları	107
5.5.5. Bileşik 7'nin Elde Edilmesi	109
5.5.5.1. Bileşik 7'nin Spektroskopik ve Elementel Analiz Sonuçları	110
5.5.6. Bileşik 8'in Elde Edilmesi	115
5.5.6.1. Bileşik 8'in Spektroskopik Analiz Sonuçları	116
5.5.7. Bileşik 9'un Elde Edilmesi	118
5.5.7.1. Bileşik 9'un Spektroskopik ve Elementel Analiz Sonuçları	119
5.5.8. Bileşik 10'un Elde Edilmesi	124
5.5.8.1. Bileşik 10'un Spektroskopik Analiz Sonuçları	124
5.5.9. Bileşik 11'in Elde Edilmesi	127
5.5.9.1. Bileşik 11'in Spektroskopik ve Elementel Analiz Sonuçları	128
5.5.10. Bileşik 12'nin Elde Edilmesi	133
5.5.10.1. Bileşik 12'nin Spektroskopik Sonuçları	133
5.5.11. Bileşik 13	136
5.5.12. Bileşik 14'ün Elde Edilmesi	141
5.5.12.1. Bileşik 14'ün Spektroskopik ve Elementel Analiz Sonuçları	142
5.5.13. Bileşik 15	147
5.5.14. Bileşik 16'nın Elde Edilmesi	152
5.5.14.1. Bileşik 16'nın Spektroskopik ve Elementel Analiz Sonuçları	153
5.5.15. Bileşik 17	157
 6. TARTIŞMA VE SONUÇ	 162
KAYNAKLAR	186
ÖZGEÇMİŞ	192

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
ŞEKİL 4.1. THF saflaştırma sisteminin fotoğrafı	53
ŞEKİL 4.2. İnert atmosfer sisteminin fotoğrafı	54
ŞEKİL 5.1. 14-Fenildibenz[a,j]akridinin kristal fotoğrafı	57
ŞEKİL 5.2. 14-Fenildibenz[a,j]akridinin UV spektrumu (kloroform)	58
ŞEKİL 5.3. 14-Fenildibenz[a,j]akridinin IR spektrumu (potasyum bromür)	59
ŞEKİL 5.4. 14-Fenildibenz[a,j]akridinin ¹ H NMR spektrumu (kloroform-d)	60
ŞEKİL 5.5. 1,3-Dikloropropanın UV spektrumu (kloroform)	63
ŞEKİL 5.6. 1,3-Dikloropropanın IR spektrumu (likid)	64
ŞEKİL 5.7. 1,3-Dikloropropanın ¹ H NMR spektrumu (likid)	65
ŞEKİL 5.8. 1,4-Diklorobutanın UV spektrumu (kloroform)	67
ŞEKİL 5.9. 1,4-Diklorobutanın IR spektrumu (likid)	68
ŞEKİL 5.10. 1,4-Diklorobutanın ¹ H NMR spektrumu (likid)	69
ŞEKİL 5.11. Metil kloroformatın UV spektrumu (kloroform)	71
ŞEKİL 5.12. Metil kloroformatın IR spektrumu (likid)	72
ŞEKİL 5.13. Metil kloroformatın ¹ H NMR spektrumu (likid)	73
ŞEKİL 5.14. Etil kloroformatın UV spektrumu (kloroform)	75
ŞEKİL 5.15. Etil kloroformatın IR spektrumu (likid)	76
ŞEKİL 5.16. Etil kloroformatın ¹ H NMR spektrumu (likid)	77
ŞEKİL 5.17. İyodometanın UV spektrumu (kloroform)	79
ŞEKİL 5.18. İyodometanın IR spektrumu (likid)	80
ŞEKİL 5.19. İyodometanın ¹ H NMR spektrumu (karbon tetraklorür)	81
ŞEKİL 5.20. Benzil klorürün UV spektrumu (kloroform)	83
ŞEKİL 5.21. Benzil klorürünün IR spektrumu (likid)	84
ŞEKİL 5.22. Benzil klorürün ¹ H NMR spektrumu (likid)	85
ŞEKİL 5.23. 14-Fenildibenz[a,j]akridin dianyonunun oluşum grafiği	87
ŞEKİL 5.24. 14-Fenildibenz[a,j]akridin dianyonunun reaksiyonlarının şeması	89
ŞEKİL 5.25. Bileşik 3'ün kristal fotoğrafı	91
ŞEKİL 5.26. Bileşik 3'ün UV spektrumu (kloroform)	92
ŞEKİL 5.27. Bileşik 3'ün IR spektrumu (potasyum bromür)	93
ŞEKİL 5.28. Bileşik 3'ün ¹ H NMR spektrumu (kloroform-d)	94
ŞEKİL 5.29. Bileşik 3'ün ¹³ C NMR spektrumu (kloroform-d)	95

ŞEKİL 5.30.	Bileşik 3'ün MS spektrumu	96
ŞEKİL 5.31.	Bileşik 4'ün UV spektrumu (kloroform)	98
ŞEKİL 5.32.	Bileşik 4'ün IR spektrumu (potasyum bromür)	99
ŞEKİL 5.33.	Bileşik 5'in kristal fotoğrafı	101
ŞEKİL 5.34.	Bileşik 5'in UV spektrumu (kloroform)	102
ŞEKİL 5.35.	Bileşik 5'in IR spektrumu (potasyum bromür)	103
ŞEKİL 5.36.	Bileşik 5'in ^1H NMR spektrumu (kloroform-d)	104
ŞEKİL 5.37.	Bileşik 5'in MS spektrumu	105
ŞEKİL 5.38.	Bileşik 6'nın UV spektrumu (kloroform)	107
ŞEKİL 5.39.	Bileşik 6'nın IR spektrumu (potasyum bromür)	108
ŞEKİL 5.40.	Bileşik 7'nin kristal fotoğrafı	110
ŞEKİL 5.41.	Bileşik 7'nin UV spektrumu (kloroform)	111
ŞEKİL 5.42.	Bileşik 7'nin IR spektrumu (potasyum bromür)	112
ŞEKİL 5.43.	Bileşik 7'nin ^1H NMR spektrumu (kloroform-d)	113
ŞEKİL 5.44.	Bileşik 7'nin MS spektrumu	114
ŞEKİL 5.45.	Bileşik 8'in UV spektrumu (kloroform)	116
ŞEKİL 5.46.	Bileşik 8'in IR spektrumu (potasyum bromür)	117
ŞEKİL 5.47.	Bileşik 9'un kristal fotoğrafı	119
ŞEKİL 5.48.	Bileşik 9'un UV spektrumu (kloroform)	120
ŞEKİL 5.49.	Bileşik 9'un IR spektrumu (potasyum bromür)	121
ŞEKİL 5.50.	Bileşik 9'un ^1H NMR spektrumu (kloroform-d)	122
ŞEKİL 5.51.	Bileşik 9'un MS spektrumu	123
ŞEKİL 5.52.	Bileşik 10'un UV spektrumu (kloroform)	125
ŞEKİL 5.53.	Bileşik 10'un IR spektrumu (potasyum bromür)	126
ŞEKİL 5.54.	Bileşik 11'in kristal fotoğrafı	128
ŞEKİL 5.55.	Bileşik 11'in UV spektrumu (kloroform)	129
ŞEKİL 5.56.	Bileşik 11'in IR spektrumu (potasyum bromür)	130
ŞEKİL 5.57.	Bileşik 11'in ^1H NMR spektrumu (kloroform-d)	131
ŞEKİL 5.58.	Bileşik 11'in MS spektrumu	132
ŞEKİL 5.59.	Bileşik 12'nin UV spektrumu (kloroform)	134
ŞEKİL 5.60.	Bileşik 12'nin IR spektrumu (potasyum bromür)	135
ŞEKİL 5.61.	Bileşik 13'ün kristal fotoğrafı	136
ŞEKİL 5.62.	Bileşik 13'ün UV spektrumu (kloroform)	137
ŞEKİL 5.63.	Bileşik 13'ün IR spektrumu (potasyum bromür)	138
ŞEKİL 5.64.	Bileşik 13'ün ^1H NMR spektrumu (kloroform-d)	139
ŞEKİL 5.65.	Bileşik 13'ün MS spektrumu	140
ŞEKİL 5.66.	Bileşik 14'ün kristal fotoğrafı	142
ŞEKİL 5.67.	Bileşik 14'ün UV spektrumu (kloroform)	143

ŞEKİL 5.68.	Bileşik 14'ün IR spektrumu (potasyum bromür)	144
ŞEKİL 5.69.	Bileşik 14'ün ^1H NMR spektrumu (kloroform-d)	145
ŞEKİL 5.70.	Bileşik 14'ün MS spektrumu	146
ŞEKİL 5.71.	Bileşik 15'in kristal fotoğrafı	147
ŞEKİL 5.72.	Bileşik 15'in UV spektrumu (kloroform)	148
ŞEKİL 5.73.	Bileşik 15'in IR spektrumu (potasyum bromür)	149
ŞEKİL 5.74.	Bileşik 15'in ^1H NMR spektrumu (kloroform-d)	150
ŞEKİL 5.75.	Bileşik 15'in MS spektrumu	151
ŞEKİL 5.76.	Bileşik 16'nın kristal fotoğrafı	152
ŞEKİL 5.77.	Bileşik 16'nın UV spektrumu (kloroform)	153
ŞEKİL 5.78.	Bileşik 16'nın IR spektrumu (potasyum bromür)	154
ŞEKİL 5.79.	Bileşik 16'nın ^1H NMR spektrumu (kloroform-d)	155
ŞEKİL 5.80.	Bileşik 16'nın MS spektrumu	156
ŞEKİL 5.81.	Bileşik 17'nin kristal fotoğrafı	157
ŞEKİL 5.82.	Bileşik 17'nin UV spektrumu (kloroform)	158
ŞEKİL 5.83.	Bileşik 17'nin IR spektrumu (potasyum bromür)	159
ŞEKİL 5.84.	Bileşik 17'nin ^1H NMR spektrumu (kloroform-d)	160
ŞEKİL 5.85.	Bileşik 17'nin MS spektrumu	161

KISALTMALAR

BuO	:	butoksid
CC	:	kolon kromatografisi
DEE	:	dietil eter
DMSO	:	dimetil sulfoksid
DME	:	dimetoksietan
Et	:	etil
EtOH	:	etil alkol
IR	:	infrared
λ	:	dalga boyu
M	:	metal
M^+	:	moleküler iyon piki
Me	:	metil
MS	:	kütle spektrumu
n	:	normal
NMR	:	nükleer magnetik rezonans
ν	:	dalga sayısı
[O]	:	yükseltgenme
p	:	para
PE	:	petrol eteri
Ph	:	fenil
PhDBA	:	fenildibenzakridin
PMR	:	proton magnetik rezonans
R ve R'	:	alkil
t-Bu	:	tersiyer butil
THF	:	tetrahidrofuran
TLC	:	ince tabaka kromatografisi
TMS	:	tetrametilsilan
UV	:	ultraviyole
X	:	halojen

TEŞEKKÜR

Bu çalışma konusunu vererek beni yönlendiren, her aşamasında sonsuz destek ve ilgilerini esirgemeyen çok değerli hocam Sayın **Prof.Dr.Şeniz KABAN**'a en derin saygı ve şükranlarımı sunarım.

Elde edilen yeni bileşiklerin yapılarının aydınlatılması için gerekli olan elementel analiz sonuçlarını ve nükleer magnetik rezonans spektrumlarını sağlayan Karl-Franzens Üniversitesi'nden Sayın **Prof.Dr.G.KOLLENZ**'e bazı NMR spektrumlarının çekilmesini gerçekleştiren Atatürk Üniversitesi'nden Sayın **Prof.Dr.M.BALCI** ve Sayın **Prof.Dr.Y.SÜTBETAYAZ**'a, bazı kütle spektrumlarının alınmasında yardımcı olan Kentucky Üniversitesi'nden Sayın **Prof.Dr.D.WATT** ile Karaçi Üniversitesi'nden Sayın **N.A.SIDDIQI**'ye, kristal fotoğraflarının çekilmesine olanak veren İstanbul Üniversitesi'nden Sayın **Prof.Dr.B.AYTUĞ**'a, spektrumların yorumlanmasında yardımlarını esirgemeyen İstanbul Teknik Üniversitesi'nden Sayın **Prof.Dr.Ç.ERK**'e, 90-A-01-02-02 no.lu projenin bir bölümünü oluşturan bu çalışmamda maddi destek sağlayan ve her zaman yakın ilgisini gördüğümüz **Yıldız Teknik Üniversitesi Araştırma Fonu Başkanlığı**'na, formülleri çizen Sayın **Arş.Gör.F.AYDOĞAN**'a ve çalışmam boyunca daima bana destek olan Sayın **Yrd.Doç.Dr.N.ÖCAL**'a, eşim **Dr.M.TURGUT**'a, ayrıca **O.FİDANER**, **F.Ş. TURGUT** ve oğlum **CAN**'a sonsuz teşekkürlerimi belirtmeyi bir borç bilirim.



ÖZET

Polihalkalı azaaromatik hidrokarbonlar arasında yer alan akridinler ile benz- ve dibenzakridinlerin tekstil endüstrisinde boya temel maddeleri olarak oldukça geniş bir şekilde kullanılmalarının yanı sıra, antimalaryal, antibakteriyal, antiparasitikal, antifungal ve son yıllardaki gelişmeler nedeniyle özellikle antitümör aktivitelerinden ötürü önemlerinin gün geçtikçe arttığı belirlenmiştir.

Oldukça geniş bir kaynak taraması sonucu hedeflenen bu araştırmada, biyolojik aktivite gösterme olasılığına sahip olabilecek, azot ve gerekli konjugatif dizilişi içeren bazı yeni substitue dibenzakridinlerin elde edilmesi amaçlanmıştır. Bu nedenle, başlangıç maddesi olarak seçilen 14-fenildibenz[a,j]akridin kaynak verilerden yararlanılarak hazırlanmış, inert atmosferde ve aprotik çözücülü bir ortamda sodyum metalinin aşırısı ile indirgen metallendirilmesi yapıldıktan sonra oluşan monomerik 1,4-dianyonun çeşitli alkillendirme, açillendirme ve protonlandırma reaktifleri ile verdiği reaksiyonları gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen yeni bileşiklerin yapıları ultraviyole, infrared, nükleer magnetik rezonans ve kütle spektral verileri ile aydınlatılmış ve elementel analiz sonuçlarıyla kesinlik kazandırılmıştır.

Anahtar kelimeler: Açillendirme, alkillendirme, dianyon, dibenzakridin, indirgen metallendirme, nükleofilik substitusyon.



SUMMARY

It has been designated that the importances of the acridines, benz- and dibenzacridines, which are placed among the polycyclic azaaromatic hydrocarbons, are regularly increasing because of their antimalarial, antibacterial, antiparasitical, antifungal and especially their potential antitumor activities due to the developments in recent years, besides they are widely used in textile industry as main dyestuff materials.

Synthesis of some new substituted dibenzacridines containing nitrogen and required conjugative arrangement, and which may have biological activity, has been aimed in this study as a result of extended literature survey. Thus, 14-phenyldibenz[a,j]acridine chosen as the starting material has been prepared according to the procedure described in the literature. After the reductive metallation of this compound with excess amount of sodium metal in inert atmosphere and in the presence of an aprotic solvent, the reactions of the formed 1,4-dianion with the various alkylation, acylation and protonation reagents have been examined.

The structures of the obtained new compounds have been clarified by their ultraviolet, infrared, nuclear magnetic resonance and mass spectral data and confirmed with elemental analysis results.

Key words : Acylation, alkylation, dianion, dibenzacridine, nucleophilic substitution, reductive metallation.



Bu çalışma Yıldız Teknik Üniversitesi Araştırma Fonu tarafından desteklenmiştir.

90-A-01-02-02 proje numarası ile kayıtlıdır.



1. GİRİŞ^[1,2]

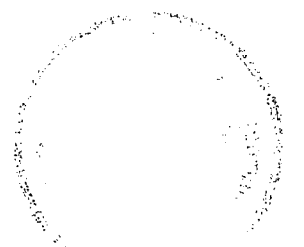
Akridin ve türevleri, kömür katranından izole edildiği andan itibaren günümüze kadar gelen süre içinde sadece fiziksel ve kimyasal özellikleri bakımından değil, oldukça yararlı uygulama alanlarının bulunması nedeniyle de organik kimyacıların dikkatini çekmiştir.

Günümüzde, boya ana maddesi olarak kullanılmakta olan bazı akridinlerin yanı sıra türevlerinin bir çoğunun da biyolojik aktiviteye sahip olduğu saptanmıştır. Polihalkalı azaaromatik hidrokarbonlar arasında yer alan akridinler ile benz- ve dibenzakridinlerin karsinojenik etki gösteren bazı türevleri olduğu gibi, antimalaryal, antibakteriyal, antiparasitikal, antifungal ve antitümör özellikler gösteren pek çok akridin bileşikleri de bulunmakta ve bu türden hastalıkların tedavisinde olumlu sonuçlar vermektedirler^[1].

Akridin ve türevlerinin aynı sınıfta yer alan piridin ve kinoline oranla çok daha büyük bir biyolojik aktiviteye sahip olması, büyük bir olasılıkla, bu özelliğin kendi halka sistemi ile bağlantılı olduğunu göstermektedir. Ayrıca bu bileşiklerin elektronik yapısı, pK_a değerleri ve moleküle bağlı substituentlerin türleri de biyolojik aktiviteyi oluşturabilmektedir.

Bunların yanı sıra azot içeren ve doymamış karakter taşıyan heterohalkalı bileşiklerin son yıllarda antitümör reaktif olarak etkinlik kazanması, bu tür bileşiklerin sentezini yeniden gündeme getirmiştir.

Bütün bu nedenlerden dolayı hedeflenen çalışmada ilk önce, yapılan araştırmalar sonucu farmasötik açıdan önemli olabilecek substitue bir akridin olarak seçilen 14-fenildi-benz[a,j]akridin kaynak verilerden yararlanılarak hazırlanmıştır^[2]. Çalışmanın temelini oluşturan kısımda ise, inert atmosferde ve aprotik çözücülü ortamda sodyum metalinin aşırısı kullanılarak bileşiğin dianyonu oluşturulmuş ve bunun çeşitli elektrofillerle verdiği reaksiyonları incelenmiştir. Ayrıca tezin ilk iki bölümünde akridin ve benzakridinler ile dianyonlara ilişkin genel bilgi verilmiştir.



2. AKRIDİNLER, BENZ- ve DİBENZAKRIDİNLER

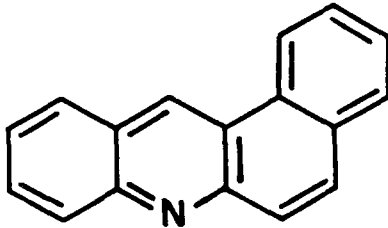
2.1. GENEL BİLGİ^[1,3-6]

1870 yılında Graebe ve Caro[3], kömür katranının antrasen fraksiyonundan bazik karakterde yeni bir madde izole ettiler. Batıcı ve keskin kokusu olan, deriyi ve yumuşak dokuyu tahriş etme özelliğini içeren bu bileşiğe latince aynı anlama gelen "acris" kelimesinden yararlanarak akridin ismini verdiler. İlk başlarda $C_{24}H_{18}N_2$ yapısında olduğu sanılan akridin doğru formüllendirilmesi ($C_{13}H_9N$) izole edilışinden ancak on üç yıl sonra Riedel[4] tarafından yapılmıştır.

Bulunduklarından bu yana teknik ve bilimsel ilgiyi üzerlerine çeken akridinlerin özellikle mono- ve diamino- türevleri oldukça geniş kapsamlı bir seriyi içeren portakal-sarı renkli temel boyarmaddeleri, akridonlar ise kırmızı-pembe renkli fıçı boyarmaddelerini oluşturmuşlardır. Bunların pek çoğu pamuk, keten, ipek ve derinin boyanması işlemlerinde günümüzde de kullanılmaktadır.

Diğer taraftan, elde edilme yöntemlerinin kolay olması nedeniyle de ilgi uyandıran akridin ve türevlerinden korozyon önleyici, enzim hazırlanmasında başlatıcı olarak ve analitik kimyada bazı özel grupların belirlenmesi gibi farklı alanlarda da yararlanılmaktadır.

Piridin dibezo türevi olan akridin birçok türevleri arasında benzakridinler biyolojik aktiviteleri açısından oldukça önemli bir alanı oluşturmaktadırlar. Benzen halkalarının akridin çekirdeğine bağlanma noktalarına göre değişen açıs ve doğrusal olmak üzere üç grup benzakridin bulunmaktadır:



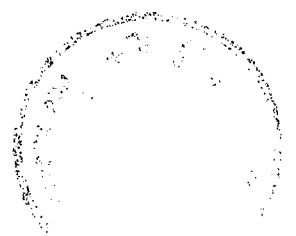
Benz[a]akridin

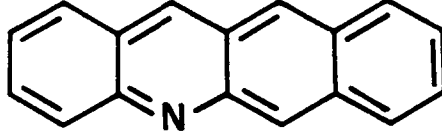
β-Krisidin

β-Fenonaftakridin

1,2-Naftakridin

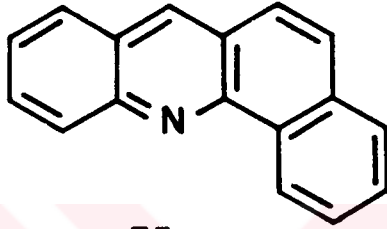
Renksiz iğne kristaller,
en. 131°C (etil alkolden)





Benz[b]akridin
Lin-Fenonaftakridin

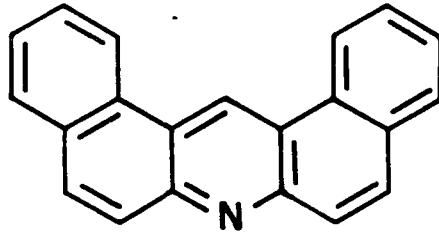
Portakal renkli kristaller,
en. 223°C (etil alkolden)



Benz[c]akridin
α-Krisidin
α-Fenonaftakridin
2,l-Naftakridin

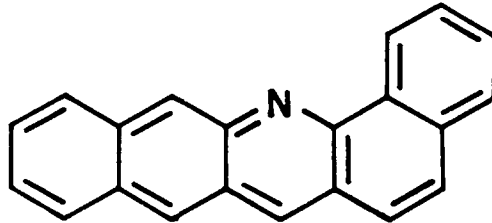
Parlak sarı renkli
iğne kristaller,
en. 108°C (Benzen/PE'den)

Ayrıca benzakridinlerin çeşitli konumlarına bir tane daha benzen halkası bağlanarak çok sayıda doğrusal ve açısıl dibenzakridinler oluşmaktadır:



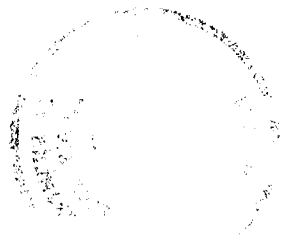
Dibenz[a,j]akridin
β-Naftakridin

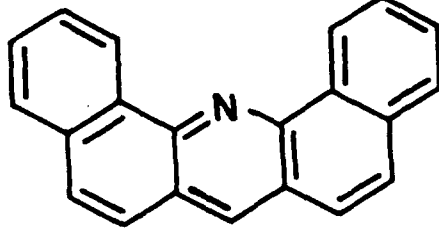
Sarı iğne kristaller,
en. 220-1°C (etil alkolden)



Dibenz[b,h]akridin

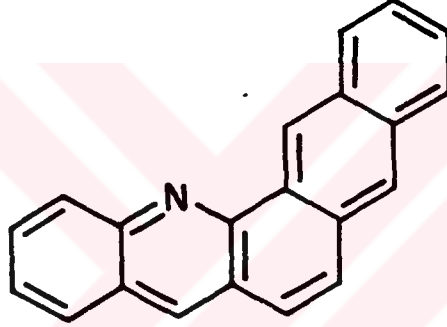
Sarı iğne kristaller,
en. 194-5°C (benzenden)





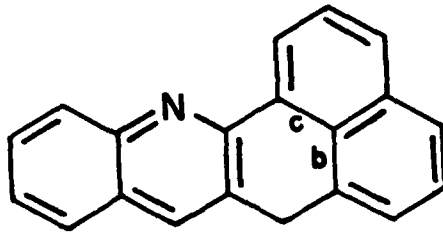
Dibenz[c,h]akridin
α - Naftakridin

Sarı iğne ya da prizma
kristaller, en. 216°C (etil
alkolden ya da benzenden)



6,7 - Dihidronaft [2,3-c] akridin
1-(N) - 2 - Antakridin

Açık sarı kristaller,
en. 160°C



7(H) - Naft [1,8 - bc] akridin

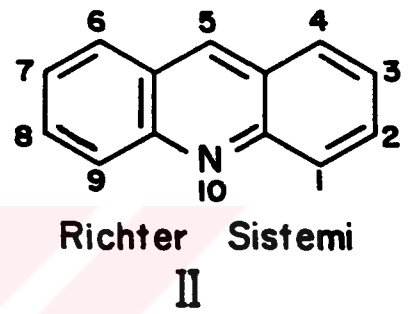
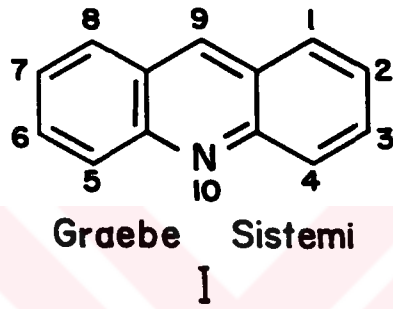
Renksiz iğne kristaller,
en. 137°C (etil alkolden)

Açısal benz- ve dibenzakridinler, renk dahil bir çok özellikleri bakımından akridinlere çok benzerler ve genellikle halka kapanması reaksiyonları ile elde edilirler. Buna karşılık doğrusal izomerleri çok fazla bilinmemektedir.

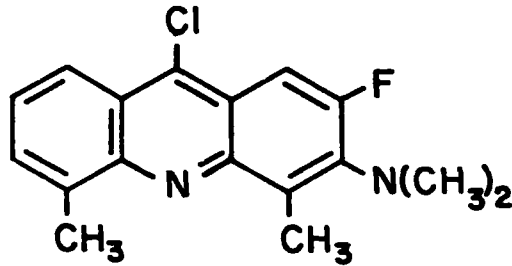
2.2. ADLANDIRMA[5-8]

Bulunduğu günden itibaren akridin halkasının adlandırılması için en az yedi değişik sistemin kullanıldığı ve çok daha fazla sayıdaki yöntemin de akridin çekirdeğini içeren birleşmiş halka sistemleri için önerildiği kaynaklarda belirtilmekteyse de, bu durum yapılan çalışma ve literatür araştırmalarında zorlukla karşılaşılmamasına neden olmuştur.

Bu sistemler içerisinde en çok kullanılma şansına sahip olanlar Graebe ve Richter'in önerdiği yöntemlerdir:



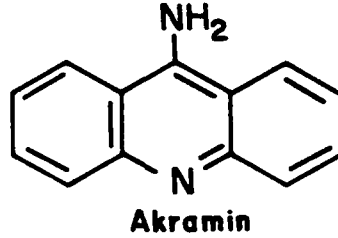
Akridini bulan kişi olan Graebe antrasen, ksanten gibi maddeler için kullanılan numaralama sistemini temel alan bir isimlendirme yöntemini (I) 1893 yılında öngörmüştür. Buna göre substitue akridinler aşağıdaki örnekte belirtildiği gibi adlandırılmışlardır:



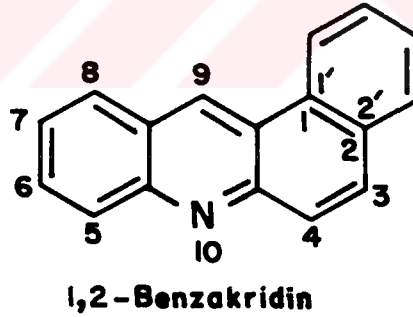
9-Kloro-3-dimetilamino-2-floro-4,5-dimetilakridin

Bu sistem zamanında kabul edilmiş, ancak 1900 yılında Richter'in ikinci bir sistemi (II) önermesiyle karışıklık ortaya çıkmıştır. Graebe'nin isimlendirme sistemi ilk önce Almanlar tarafından benimsenmiş ve daha sonraları Chemical Abstracts'da kullanılmaya başlanmıştır. Richter'in önerdiği sistem ise sadece İngilizler tarafından ilgi görmüştür.

Bu sistemlerin yanı sıra akridin, ilaç endüstrisinde sistematik bir isim olarak ele alınmış ve bazı kısaltmalar uygulanarak örneğin 9-aminoakridin hidroklorür yerine aminakrin HCl B.P. diye adlandırılmış ve ayrıca Akramin, Dermakrin, Monakrin gibi ticari isimler de bu madde için kullanılmıştır:

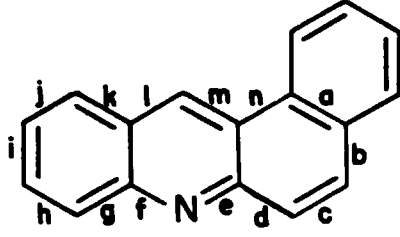


Akridin çekirdeğini içeren birleşmiş halka sistemleri için ise, belli bir sisteme dayandırılan numaralandırma ile birlikte rastgele numaralandırma yöntemleri de kullanılmıştır. Sistematik numaralandırma, birleşmiş halkanın bağlandığı ana halka sisteminin rakamları esas kabul edilerek yapılmış ve yapılar arasındaki farkı belirtmek için indislerden yararlanılmıştır. Bu sistemde, 1',2'-1,2-benzakridin ya da 1,2-benzakridin şeklinde adlandırarak yapılan basitleştirme hiç bir karışıklığa neden olmamaktadır:

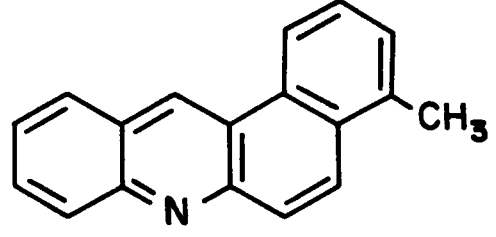


Tıpkı temel bileşik akridinlerde olduğu gibi, bu tür adlandırma sistemleri Almanlar ve İngilizler tarafından uzun süre kullanılmıştır. 1937 yılından itibaren de izomerleri birbirinden ayırt etmek için indis kullanımı kaldırılmış ve ana halka sisteminin çevresine 1-konumundan başlayarak "1,2" kenarı için "a", "2,3" için "b" şeklinde a,b,c, vb. harfler verilmek suretiyle isimlendirme yapılmıştır. Bu rakamlar ve harfler köşeli parantez içerisinde gösterilmekte ve birleşmiş olan halka adı ile esas bileşik ismi arasında belirtilmektedir. Günümüzde, IUPAC tarafından da kabul edilmiş olan bu sistem kullanılmaktadır:

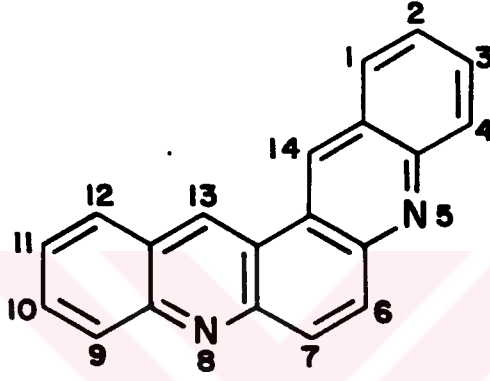




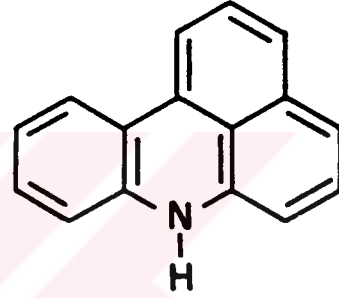
Benz[a]akridin



4-Metil benz[a]akridin

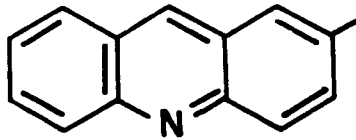


Kino[3,2-a]akridin

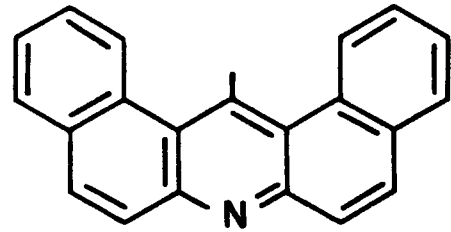


7(H)-Benz[k,l]akridin

Ayrıca, gerek akridinin kendisi ve gerekse benzakridinlerin halkalarından bir hidrojenin uzaklaştırılması ile oluşturulan substituentler, ana bileşik isminin arkasına "il" sonesinin eklenmesiyle aşağıda gösterildiği şekilde adlandırılmaktadır:



Akridinil-2



Dibenz[a,j]akridinil - 14

2.3. FİZİKSEL VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİ[5,6,9-15]

Akridin, erime noktası 110-1°C ve kaynama noktası 345-6°C/740 mmHg olan açık sarı renkli katı bir maddedir. Benzen, alkol ve çikloheksandan kristallendirilerek saflaştırılır. Ticari ürünün erime noktası 107-9°C olup genellikle akridan içerir. Sıcak benzen, alkol, eter ve çikloheksanda kolay; petrol eteri, sıvı amonyak ve sıvı kükürt dioksitte çok az çözünür, suda ise hiç çözünmez. 100°C'de kolaylıkla sublimleşebildiği için, en iyi şekilde vakum desikatöründe kalsiyum klorür üzerinde kurutulur. Karakteristik ve keskin olan kokusu, kinolin ve ben-zokinolinlerin kokusundan oldukça farklıdır. Tozları hapşırttığı için son derece dikkatli koklanmalıdır.

Akridin, hemen hemen piridin, kinolin ve anilin ile aynı güçte olan zayıf bir bazdır. Bazlık gücü elektron çekici substituentlerle azalır, elektron verici substituentler ise bir miktar artırır. Örneğin 3- ya da 9- konumlarında yer alan amino grupları, bazlık gücünü alifatik aminlerinkine eşdeğer olacak kadar arttırabilir. Kuarternar bileşikler ise son derece kuvvetli bazlık özellik gösterirler, ama bir çoğu kararsızdırlar. Akridinin kendisi kararlı bir bileşiktir, sahip olduğu yüksek rezonans enerjisine paralel olarak kimyasal bir dayanıklılığı vardır. Bununla beraber kuvvetli güneş ışığının etkisi altında tersinir bir dimerleşmeğe uğramaktadır, bu nedenle koyu renkli şişelerde saklanması gerekir.

Seyreltik çözeltilerinde fluoresans göstermeleri, akridin ve türevlerinin bir çoğunun en karakteristik özelliğidir ki akridinin kendisi menekşe, tuzları ise yeşil renkli fluoresans verir. Substitue türevlerinin fluoresans rengi morumsu maviden portakala doğru değişmektedir. Bu olay, derişik çözeltilerde sönme nedeni ile gözlenemez. Genellikle konjugasyonu yüksek olan halkalı yapılarda gözlenen fluoresans özelliğini, benz- ve dibenzakridinler çözeltilerinde oldukça kuvvetli bir şekilde gösterirler.

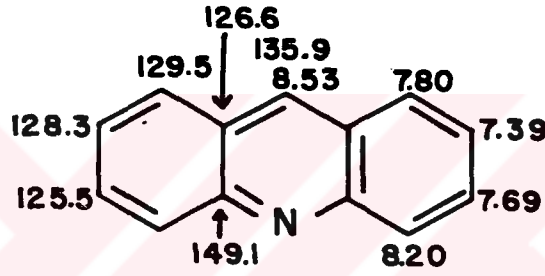
Basit benzakridinler özellikleri açısından akridinlere çok benzerler. Doğrusal yapıdaki benz[b]akridinin, meso konumunda çok daha reaktif olması nedeniyle, izomerleri olan benz[a]akridin ya da benz[c]akridine oranla daha koyu renkli olduğu belirtilmektedir. Tuzları menekşe renkli olan doğrusal benzakridinlerin erime noktaları yüksektir; genellikle portakalımsı kırmızı renkli ve ışığa karşı hassas olup, ultraviyole spektrumlarında daha uzun dalga boylarına yani görünür bölgeye doğru kayma gözlenmektedir.

Doğrusal izomerlerine oranla çözünürlüğü çok daha fazla olan açıl benzakridinler ise sarı renkli olup fotokararlılık gösterirler.

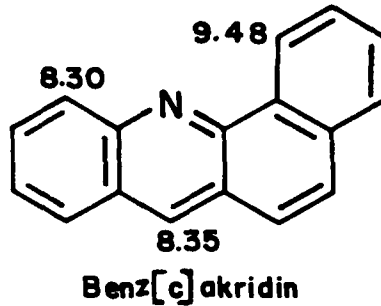
Ultraviyole ışığın etkisi altında akridinin spektrumu, fenazin ve antraseninkiyle hemen hemen aynıdır. Badger ve arkadaşlarının da[10] açıkladığı üzere antrasen iskeletine azot atomunun girmesi, spektrumun temel pikinin şiddetini arttırmakta ve pikin biraz daha uzun dalga boyuna kaymasına neden olmaktadır. Bununla beraber piklerin şekillerinde fazla bir değişiklik olmamakta ve dolayısıyla akridinde bulunan -N=, antrasen ve fenazindeki -CH= ile spektroskopik olarak yer değiştirmektedir.

Akridinlerin tautomerlik problemlerini çözmekte katkısı olduğu belirtilen infrared spektrumları, aromatik hidrokarbonların spektrumlarına benzemektedir. Yapısında bulunan benzen ve piridin halkalarının aromatik C=C gerilimleri 1612, 1550, 1512 ve 1460 cm^{-1} dedir. Düzlem içi C-H gerilimleri 1130, 995 ve 950 cm^{-1} de; düzlem dışı C-H gerilimleri ise 920, 910, 859, 810(9-konumundan), 785 ve 730 cm^{-1} de gözlenmektedir. Ayrıca akridanların spektrumlarında, bu bandlara ek olarak 3350 cm^{-1} de NH gerilim bandı belirmektedir. Diğer taraftan kaynaklarda belirtildiği üzere, 9-aminoakridinin asetillendirilmesi ile ele geçen 9-diasetilaminoakridin 1706 cm^{-1} de oldukça şiddetli bir amid bandına sahiptir ki bu band genellikle 1650-1600 cm^{-1} aralığında bulunabilecek olan diğer C=O absorpsiyonlarını örtmektedir.

Akridinin ^1H ve ^{13}C nükleer magnetik rezonans kimyasal kayma değerleri 7.39-8.53 ppm ile 125.5-149.1 ppm arasında yer almaktadır:

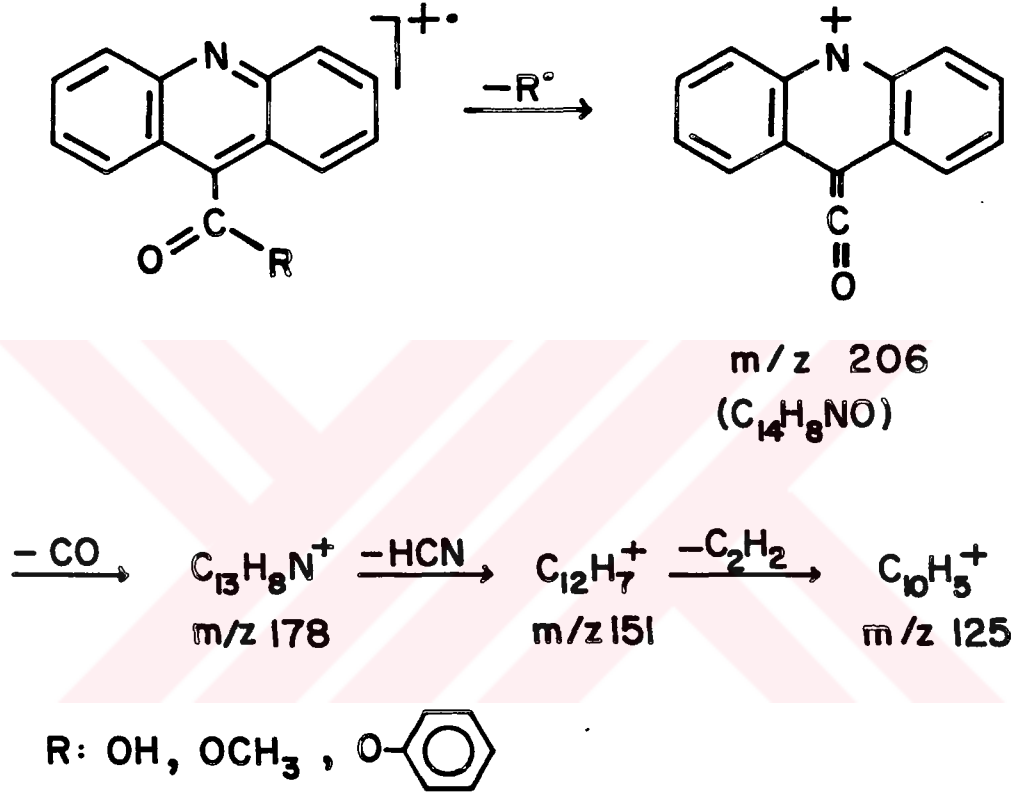


Görüleceği üzere azot atomunun varlığı, halka protonlarının kimyasal kaymalarını kendilerine karşı gelen aromatik analoglarına oranla daha aşağı alana kaydırmaktadır. Açısak benzakridinlerin proton magnetik rezonans spektrum verileri incelendiğinde, halka azotuna bakan taraftaki protonun hidrokarbon analoglarına oranla daha yukarı alana kaydığı kaynaklarda belirtilmektedir. Nitekim Donckt ve arkadaşları[13] 1964 yılında bazı polikondense azaaromatik sistemlerin nükleer magnetik rezonans spektrumlarını ele alarak orto, meta ve para protonlarının kimyasal kaymalarını ölçmüşlerdir. Örneğin benz[c]akridinin 1-konumundaki protonun rezonansı 9.48 ppm iken benz[a]antrasende buna karşı gelen protona ait pikin 8.75 ppm'de ortaya çıktığı açıklanmaktadır[11,12]:



Akridinler ve benzakridinler kaynaklarda oldukça basit olarak tanımlanan kütle spektrumlarında, moleküler iyon piklerinin yanı sıra başlıca M-H ve M-HCN iyonlarının gözlemlendi-

ği belirtilmektedir. Örneğin, Van der Heeft[15], 1990 yılında yayınladığı bir çalışmada akridin-9-karboksilik asit türevlerinin kütle spektrumlarını incelemiş ve hemen hemen hepsinde karbonile göre α konumunda olan grubun bölünmesini takiben CO, HCN ve C₂H₂ kaybının gözlemlendiğini belirtmiştir:



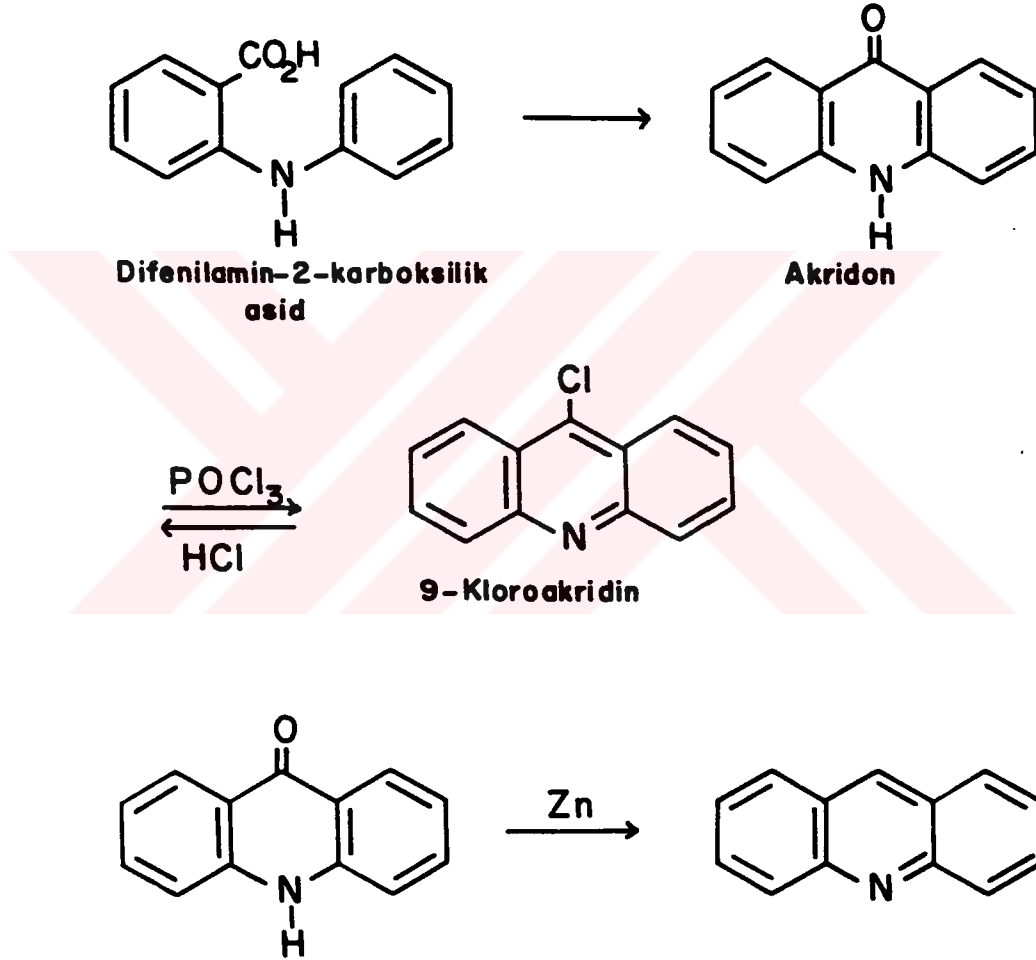
2.4. ELDE EDİLME REAKSİYONLARI

Akridinlerin ve benzakridinlerin sentezlenmesi için genel bir yöntem bulunmamaktadır. Bu bileşikler, aşağıda açıklandığı üzere, ya hazırlanması zor olmayan karbonil türevlerinin indirgenmesinden ya da halka kapanması reaksiyonlarını kolaylıkla verebilecek maddelerden yararlanılarak elde edilebilmektedir.

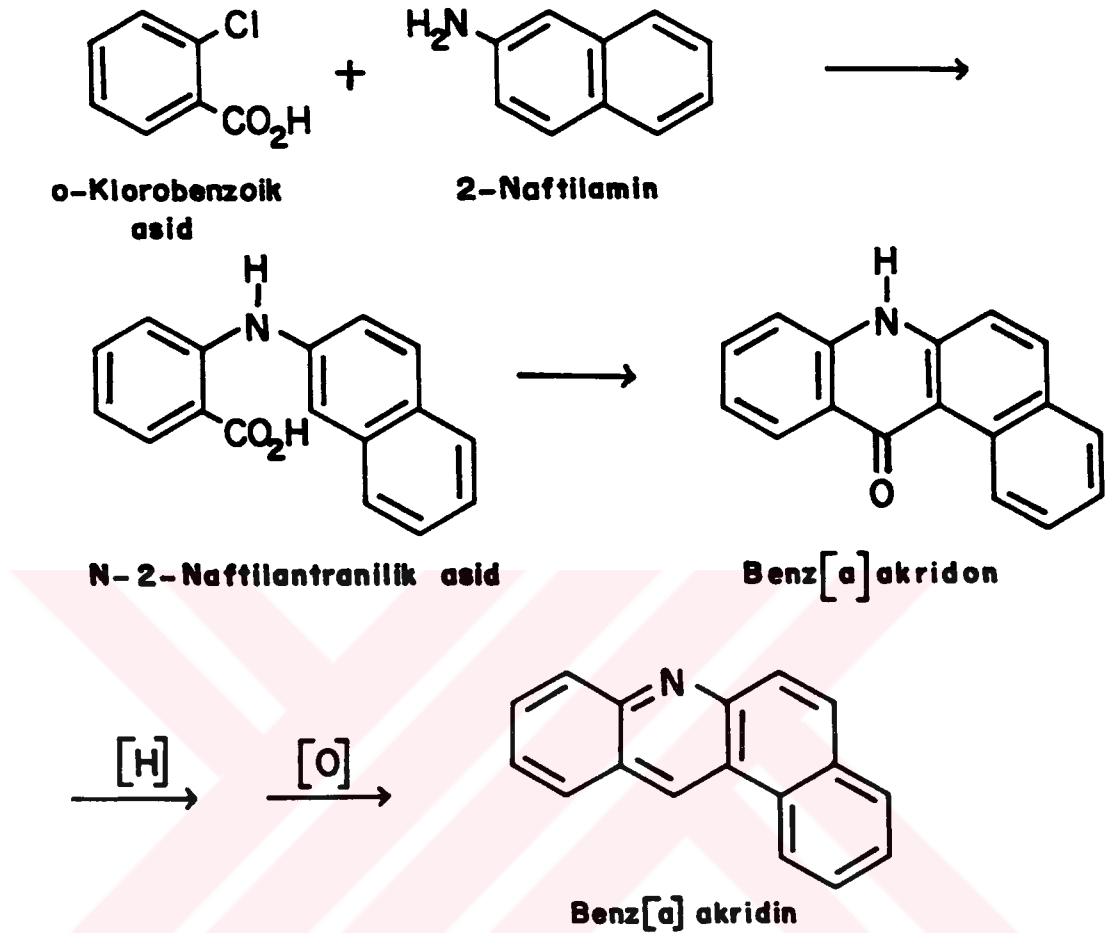


2.4.1. AKRIDONLARDAN[6,9,12]

Oldukça yaygın bir şekilde kullanılan bu yöntemde akridonların, ya da bunlardan fosfor oksiklorür yardımıyla kolaylıkla oluşturulabilen 9-kloroakridinlerin, akridana indirgenmesini takiben yapılan yükseltgeme reaksiyonu sonucunda akridinler elde edilmektedir. İndirgeme işlemlerinde genellikle sodyum amalgam, Grignard reaktifi ya da çinko tozu kullanılmaktadır. Başlangıç akridon bileşikleri ise, difenilamin-2-karboksilik asid türevlerinin tiyonyl klorür ya da sülfürik asid ile gerçekleştirilen halka kapanması reaksiyonuyla hazırlanmaktadır:

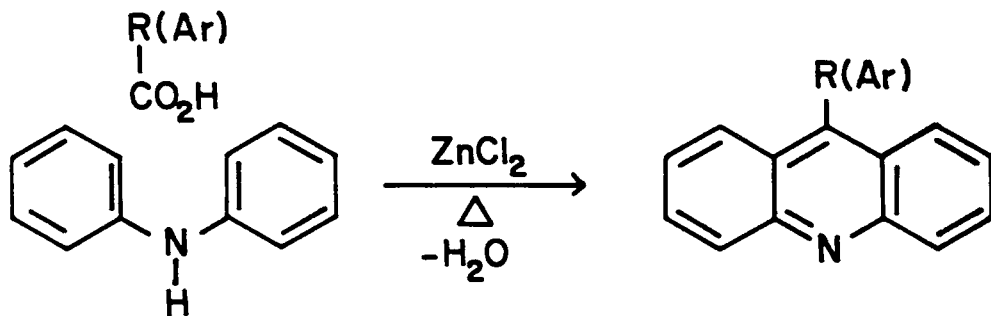


Substitue benzakridonlar genellikle, 2-klorobenzoik asid ve 2-naftilamin türevlerinin kondenzasyonundan oluşturulan N-2-naftilantranilik asid türevlerinden elde edilmektedir. Bu bileşiklerin gerek halka kapanması reaksiyonu ve gerekse benzakridan üzerinden benzakridine dönüştürülebilmesi için akridonlardaki işlemler aynen uygulanmaktadır. Örneğin:

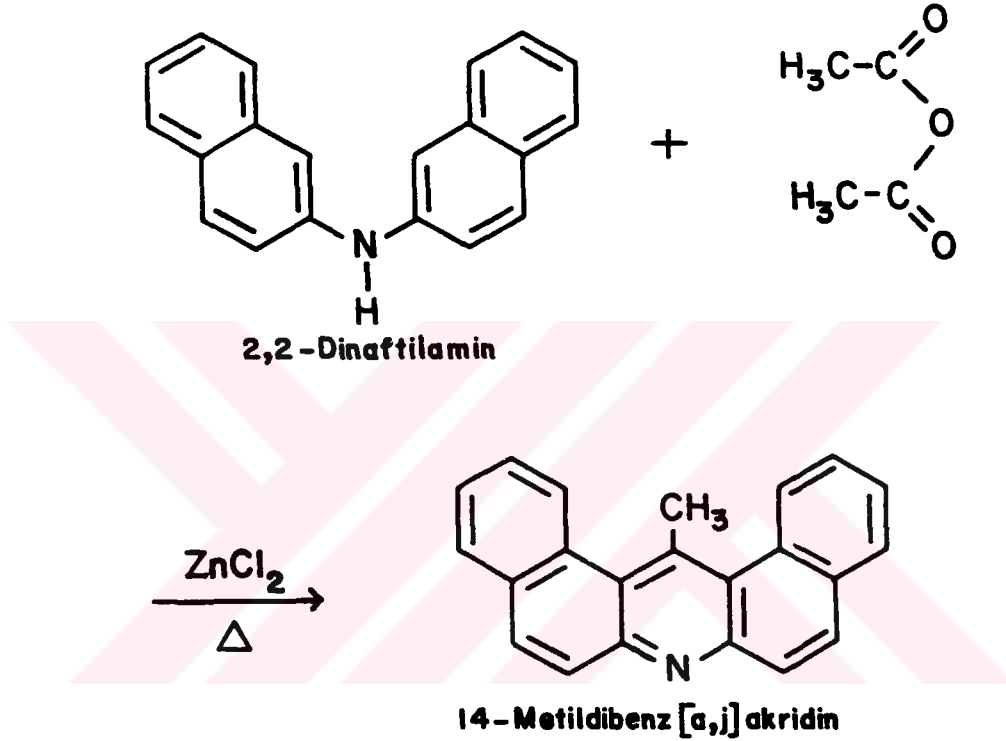


2.4.2. BERNTHSEN REAKSİYONU[6,9,16-19]

İlk defa 1883 yılında Bernthsen[16] tarafından ortaya atılmış olan bu yöntem, alifatik, aromatik ya da aril-alifatik karboksilik asid, amin (difenilamin, naftilfenilamin, dinaftilamin gibi) ve çinko klorür karışımının 200-270°C'ye ısıtılmasıyla gerçekleştirilmektedir:



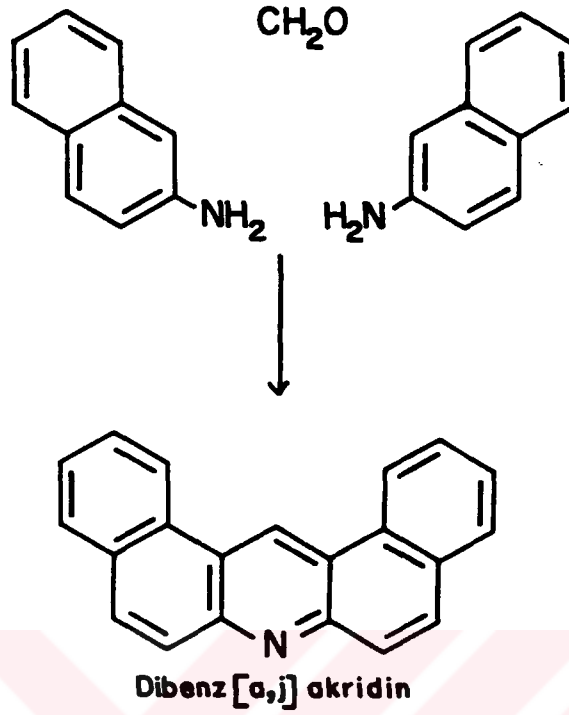
Bu sayede pek çok sayıda substitue akridin ve benzakridin bileşikleri sentezlenebilmektedir. Örneğin benzoik asid ile difenilaminden 9-fenilakridin ve asetik asid ile 2-naftilfenilaminden 11-metilbenz[b]akridin elde edilmiştir. Sıcaklık, kullanılan çinko klorürün miktarı ve reaksiyon süresi gibi faktörlerin etkin olduğu bu reaksiyonların genellikle uzun zamanda meydana geldiği açıklanmıştır. Daha sonraları Buu-Hoi ve arkadaşları[17,18a], Bernthsen reaksiyonundaki karboksilik asitler yerine asetik anhidrid kullanmak suretiyle metil-substitue açısıl benz- ve dibenzakridinleri sentezlemişlerdir:



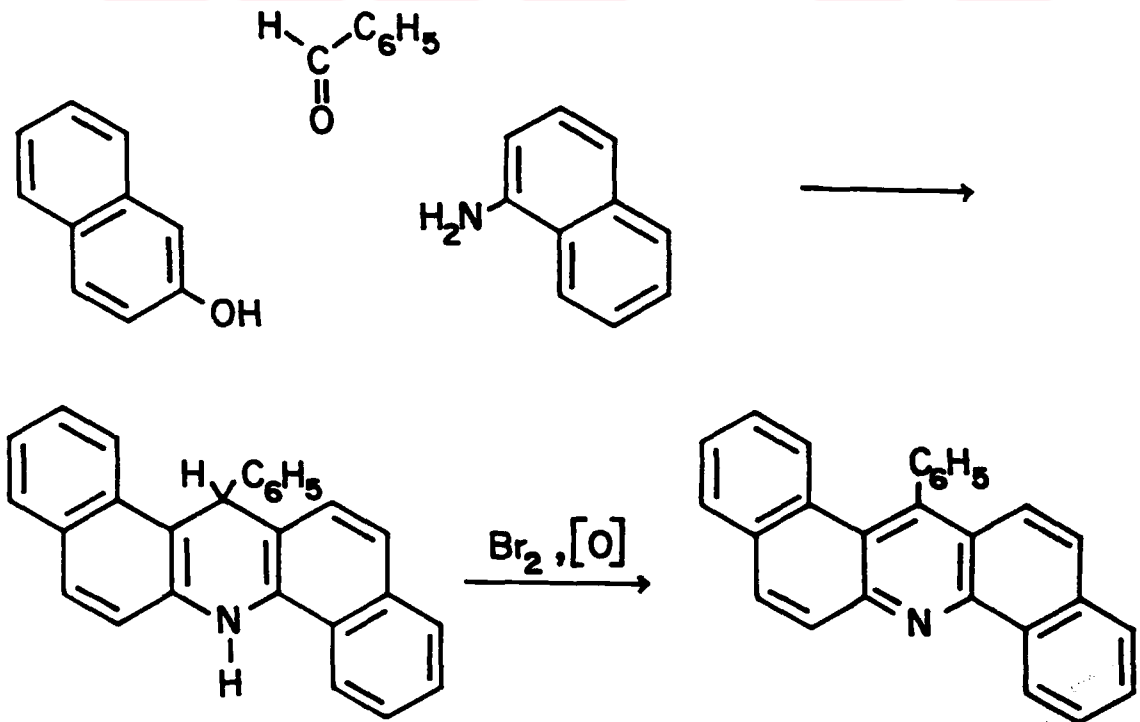
Popp[19] ise, 1962 yılında yayınladığı çalışmasında gerek reaksiyon süresinin daha kısa olması ve gerekse ürünlerin daha yüksek verimle elde edilebilmesi açısından, bu tür reaksiyonlarda çinko klorür yerine polifosforik asid kullanılmasının yararlı olduğunu belirtmektedir.

2.4.3. AROMATİK AMİNLER VE ALDEHİDLERDEN[2,6,20,21]

Aromatik aminler nötral ya da bazik ortamda formaldehid ile reaksiyona girdiklerinde çeşitli ürünleri oluşturabilmektedirler. Eğer kullanılan amin para- konumunda substituent içeriyor ve reaksiyon asidli ortamda gerçekleştiriliyorsa, bu durumda ilk önce difenilmetan türevi ve bunun ısıtılmasıyla da halka kapanmasını takiben hava oksijeni ya da demir(III) klorür yardımıyla substitue akridinin meydana geldiği kaynaklarda açıklanmaktadır. Möhlau ve Haase[20], hidroklorik asidli ortamda 2 mol 2-naftilamin ile 1 mol formaldehid arasındaki reaksiyonu kolaylıkla gerçekleştirmişler ve dibenzakridini iyi bir verimle elde etmişlerdir:

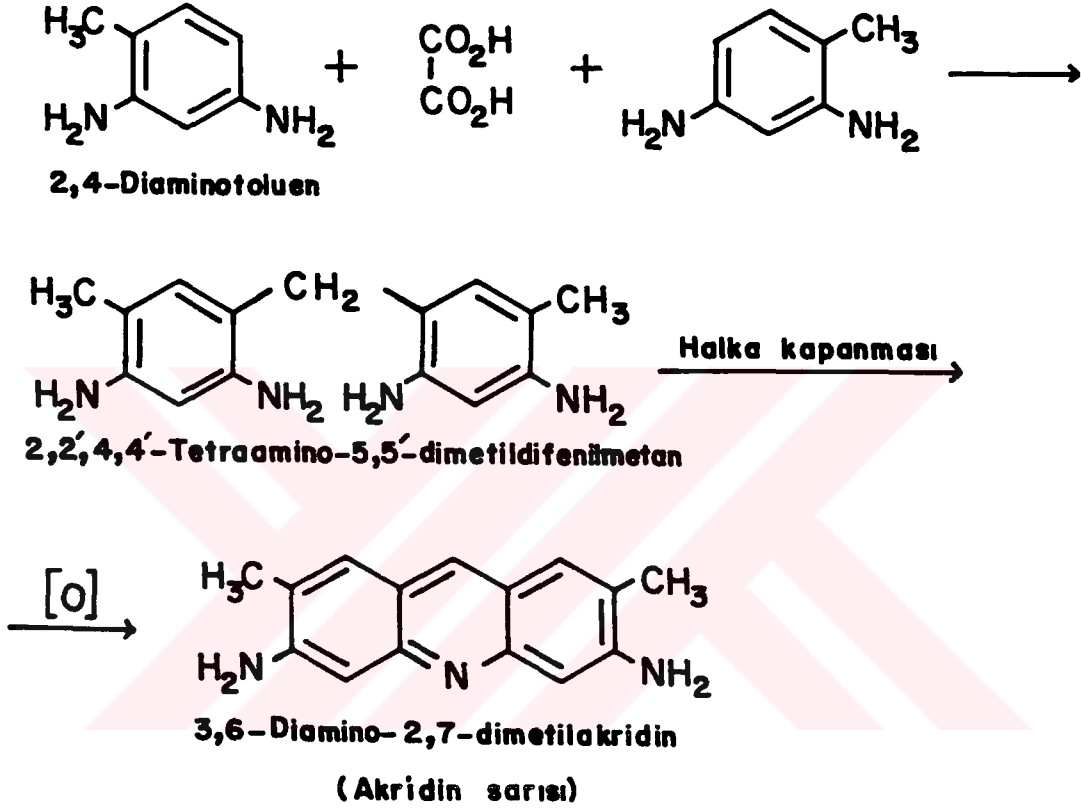


Senier ve Austin[21] yukarıdaki reaksiyonu formaldehid yerine benzaldehid kullanmak suretiyle hem 1- ve hem de 2-naftilaminlerle oluşturmışlar; Ullmann ve Fetvadjian[2] ise, 2-naftol ve benzaldehid karışımını önce 2- ve bir başka denemede de 1-naftilamin ile reaksiyona sokarak çeşitli fenil-substüie dibenzakridinleri sentezlemişlerdir:



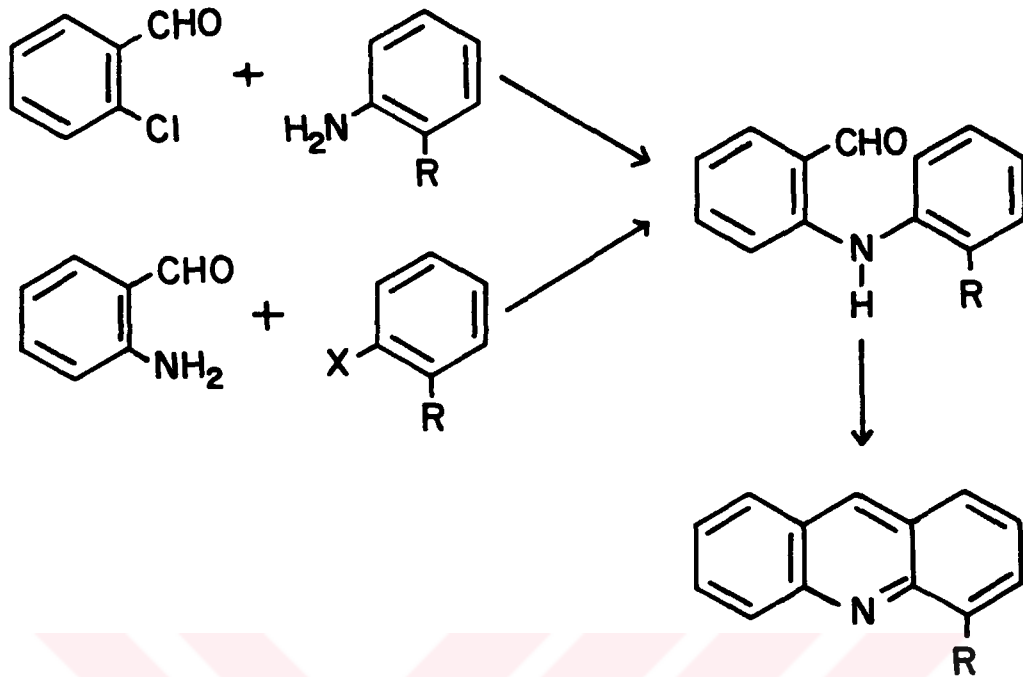
2.4.4. m-FENİLENDİAMİNLERİN FORMİK YA DA OKZALİK ASİD İLE REAKSİYONUNDAN[6]

Simetrik diaminoakridinlerin tek aşamada ve iyi bir verimle hazırlanması için yararlanılan en uygun yöntemdir:

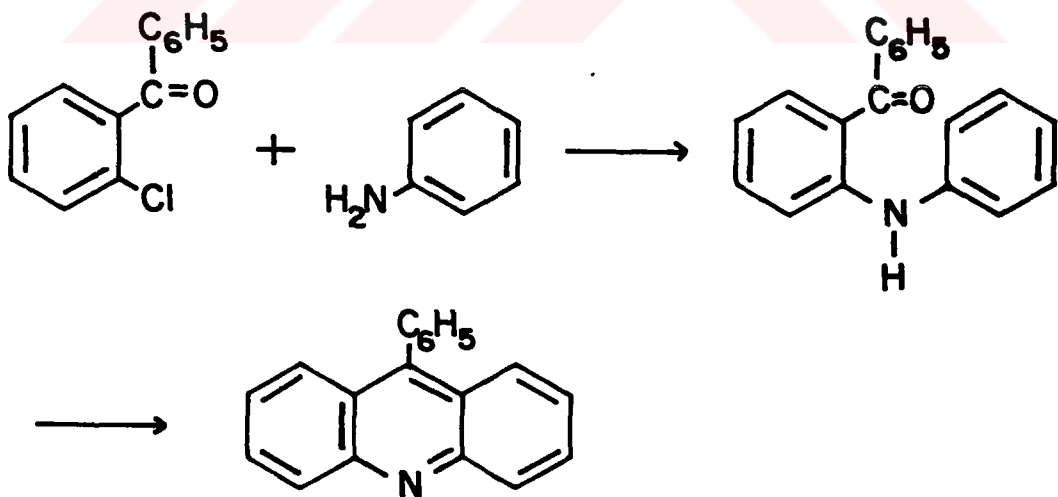


2.4.5. DİFENİLAMİN-2-ALDEHİD VE -2-KETONLARIN HALKA KAPANMASI REAKSİYONUNDAN[6,9,12,22]

Bu yöntemle oldukça az sayıdaki akridinlerin sentezi gerçekleştirilebilmiştir. Ürünler, genellikle Ullmann reaksiyonundan yararlanılarak hazırlanan difenilamin-2-aldehidlerden:

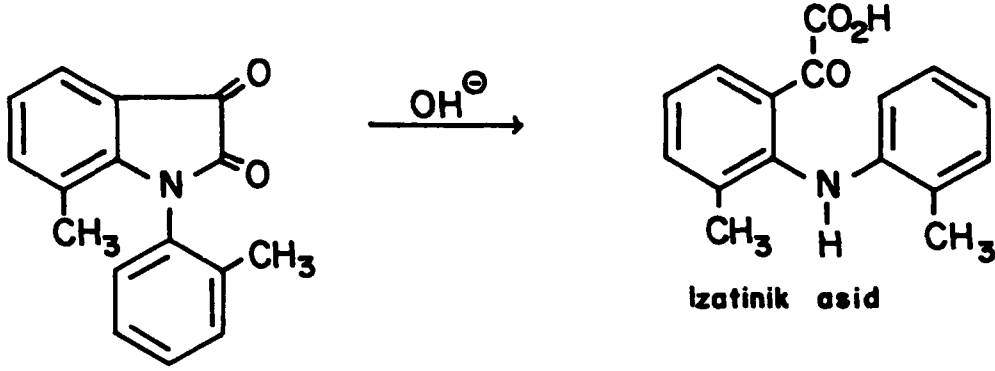


ve difenilamin-2-alkil ya da aril ketonlardan:

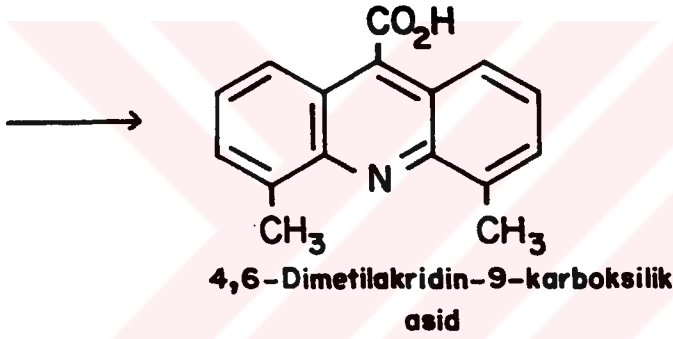


elde edilmektedir.

Bunlara benzeyen bir diğer halka kapanması reaksiyonu ise Pfitzinger Sentezidir[22]. Bu sentezde, 1-o-tolil-7-metilizatinin bazik ortamda verdiği izatinik asid halkalanmaya uğramakta ve akridin-9-karboksilik asid türevi meydana gelmektedir:



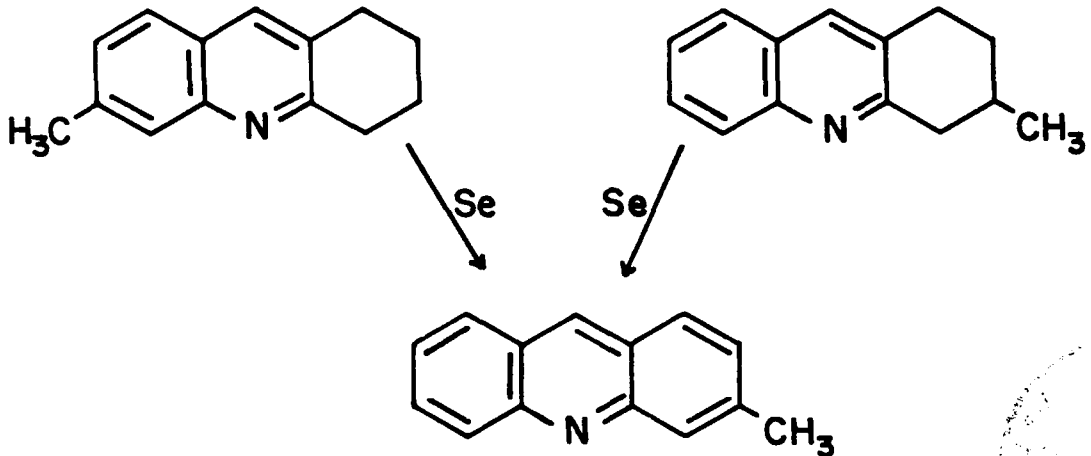
1-o-Tolil-7-metilizatin



2.4.6. DİĞER YÖNTEMLER

2.4.6.1. Dehidrojenasyon[6]

Bazı indirgenmiş akridin ve benzakridinler palladyum, kurşun oksid, çinko ve selenyum gibi reaktifler yardımıyla dehidrojenasyona uğratılmışlardır. Örneğin 6-metil-1,2,3,4-tetrahidroakridin ve 3-metil-1,2,3,4-tetrahidroakridinin her ikisi de selenyum ile reaksiyona girdiğinde 3-metilakridini oluşturmaktadır:

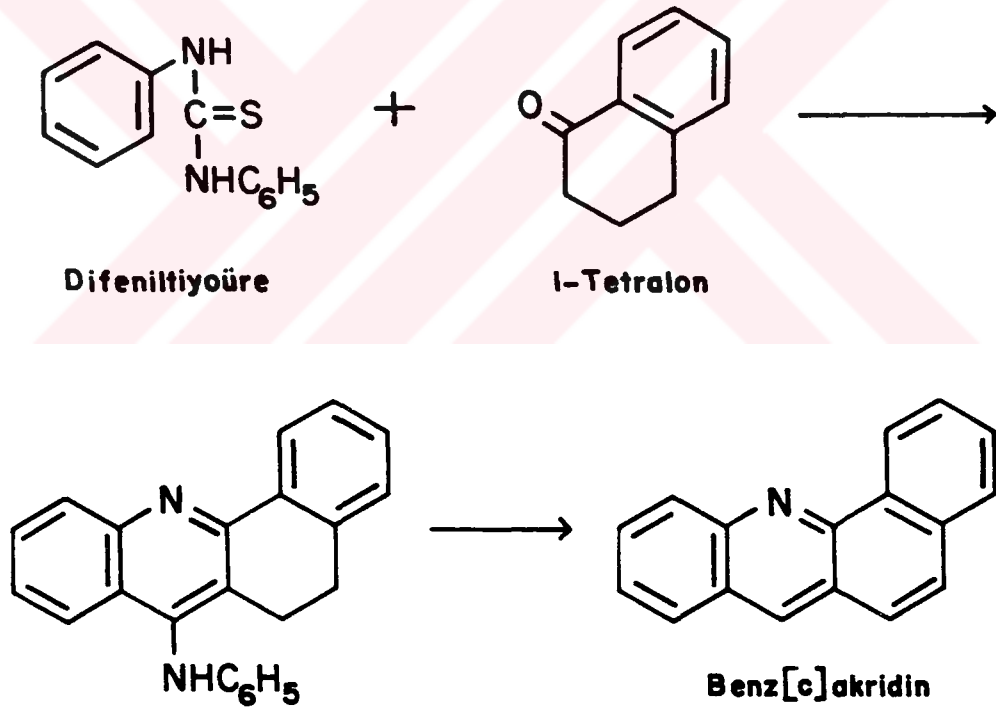


2.4.6.2. Siklodehidrojenasyon[6]

Oldukça şiddetli koşullar altında meydana gelen bu reaksiyonlarda, verimlerin son derece düşük olduğu belirtilmektedir. Örneğin 2-o-tolil-1-naftilaminin kükürt ile 220°C'de verdiği halka kapanmasını takiben oluşan dehidrojenasyon sonucunda benzakridin türevi ancak % 25'lik bir verimle elde edilebilmiştir.

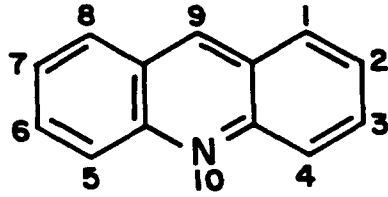
2.4.6.3. 1-Tetralon ile Difeniltiyoüreden[6]

Özel bir reaksiyon olup benz[c]akridinin elde edilmesinde yararlanılmaktadır. 1-Tetralonun difeniltiyoüre ile ısıtılmasından meydana gelen 5,6-dihidro-7-fenilaminobenz[c]akridin bazık ortamda benzakridini oluşturmaktadır:

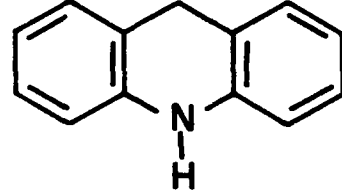


2.5. GENEL KİMYASAL ÖZELLİKLERİ[5,6,9,23-30]

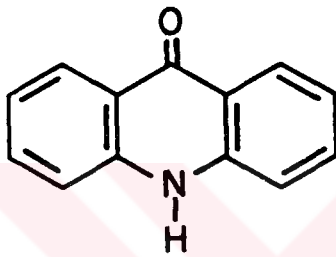
Akridin bileşikleri başlıca üç temel oksidasyon düzeyinde elde edilebilirler:



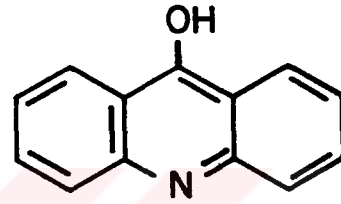
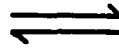
Akridin



Akridan



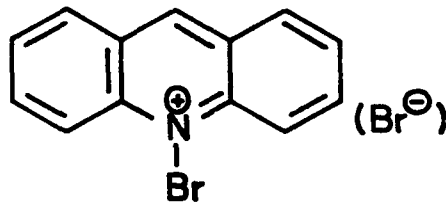
Akridon



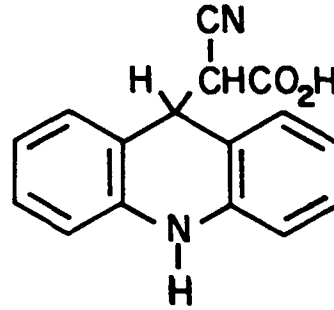
9-Hidroksiakridin

Bu bileşikler içerisinde en uygun olanı akridin olup indirgendiği zaman akridan, yükseltildiğinde ise akridon düzeyine çevrilebilmektedir.

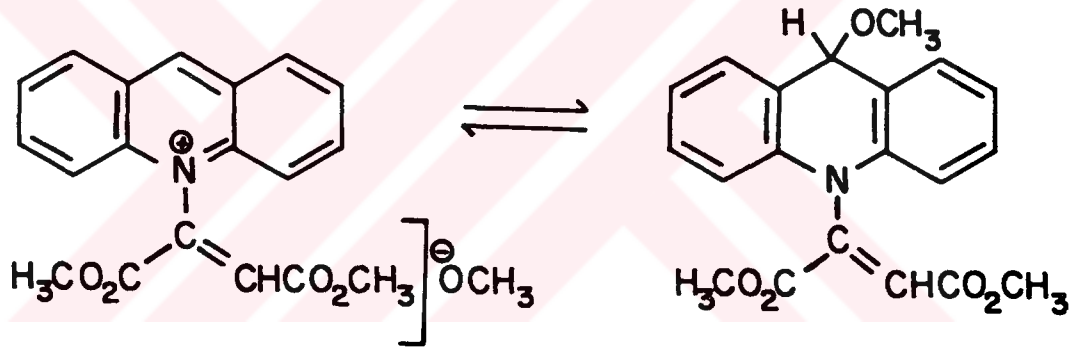
Akridinlerin verdiği katılma reaksiyonları, ortadaki halkada yani 9- ya da 10- konumlarında birbirleriyle yarışarak ve hemen meydana gelir; ama bu reaksiyonların geri dönmeleri de o derecede kolaydır. Örneğin klor, brom ya da iyodun akridine katılmasıyla meydana gelen sarı renkli katı maddeler, hava ile temasa geldiğinde yavaş yavaş halojenleri kaybetmekte ve tekrar akridine dönmektedirler. Pek çok anyonik reaktifin (alkali metal, hidrojen vb. gibi) atağı ile 9,10-dihidroakridinler (akridanlar) ile N-substitue akridinyum tuzları elde edilmektedir. 1954 yılında Acheson ve arkadaşları[23] tarafından yapılan bir çalışmada, bromlandırma işlemi sonucu 9,10-dibromoakridanların elde edilmesi beklenirken N-bromoakridinyum bromürün oluştuğu belirtilmektedir:



Akridin, Michael reaktifleriyle de katılma ürünlerini oluşturmaktadır. Örneğin 25°C'de etil siyanoasetat ile verdiği reaksiyondan, bir gün içinde, % 57'lik bir verimle 9-(2-siyano-2-karboksimetil)akridan elde edilmiştir:



Aynı şekilde nitrometan, malononitril, deoksibenzoin, asetilaseton ve dietil malonat ile benzer katılma reaksiyonlarını oluşturan akridin, dimetil asetilenkarboksilat ile değişik bir katılma ürününü verir ki bu bileşiğin kendisine karşı gelen akridan ile dengede olduğu belirtilmektedir:



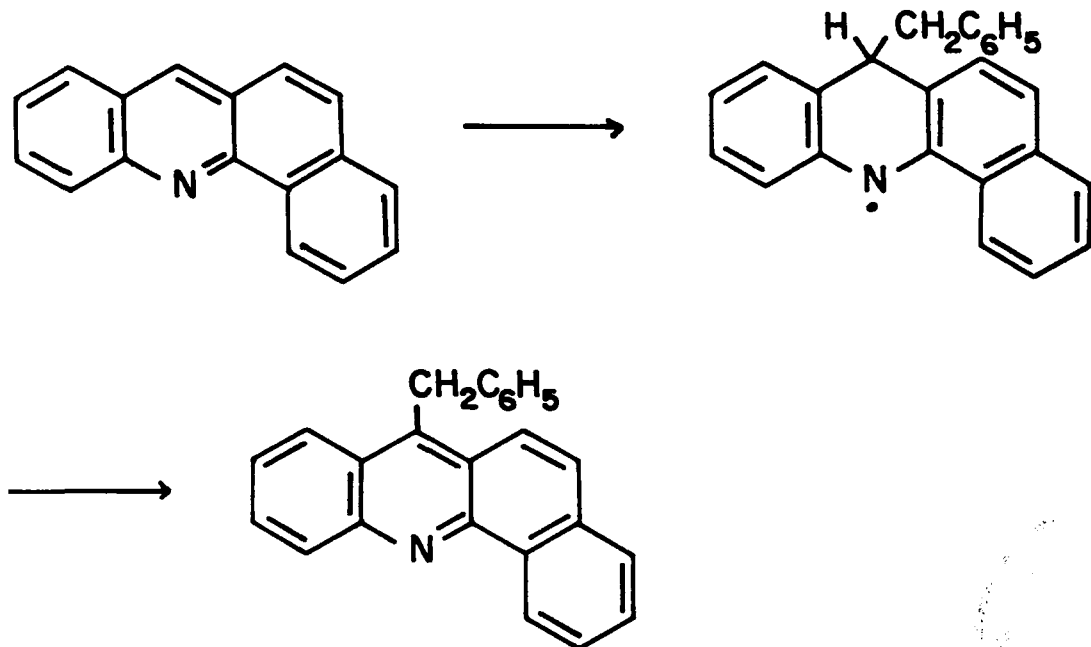
**10-(trans-1,2-Dimetoksikarbonilvinil) -
akridinyum metoksid**

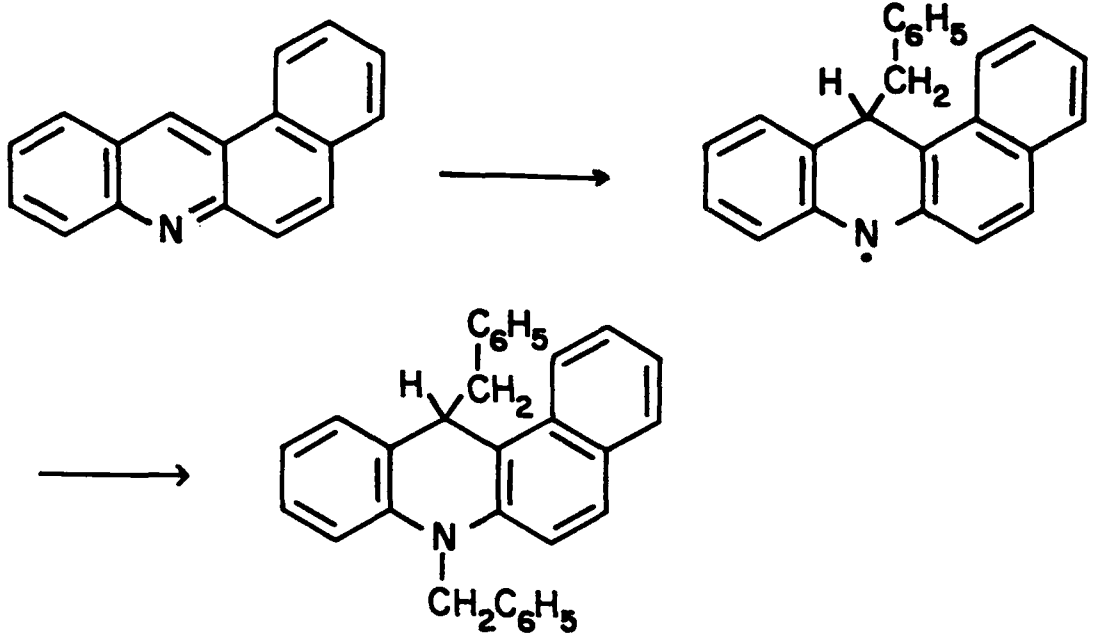
İlk yapılan araştırmalarda, akridinin substitüsyon reaksiyonlarını kolaylıkla veremediği ve bu nedenle de substitue akridinlerin büyük bir çoğunluğunun istenen substituenti içeren benzen türevlerinden ya da 2-konumundan kolayca substitue olabilen akridonlardan elde edilebildiği açıklanmıştır. Daha sonraki yıllarda yapılan çalışmalarda ise, pek kolay olmamakla beraber, akridinin elektrofilik substitüsyon reaksiyonlarında başarılı olunmuştur. Örneğin asetik asitli ortamda dumanlı nitrat asidi ile gerçekleştirilen nitrolama işlemi sonucunda sırasıyla 1-, 2-, 3- ve 4-nitroakridinlerin 5:130:1:25 oranlarında oluştuğu belirtilmektedir.

Bazı benzakridinlerin etanoldeki çözeltilerinin ya da süspansiyonlarının iyod ile mavi bir renk verdiği ve bunun da onların kolloidal karakterini açıkladığı belirtilmektedir. Gerek doğrusal ve gerekse açıl benzakridinlerin katyonoid substitüsyonu diğer bileşiklere oranla çok fazla incelenmemiştir, bununla beraber kaynaklarda bu tür çalışmalara rastlanılmaktadır.

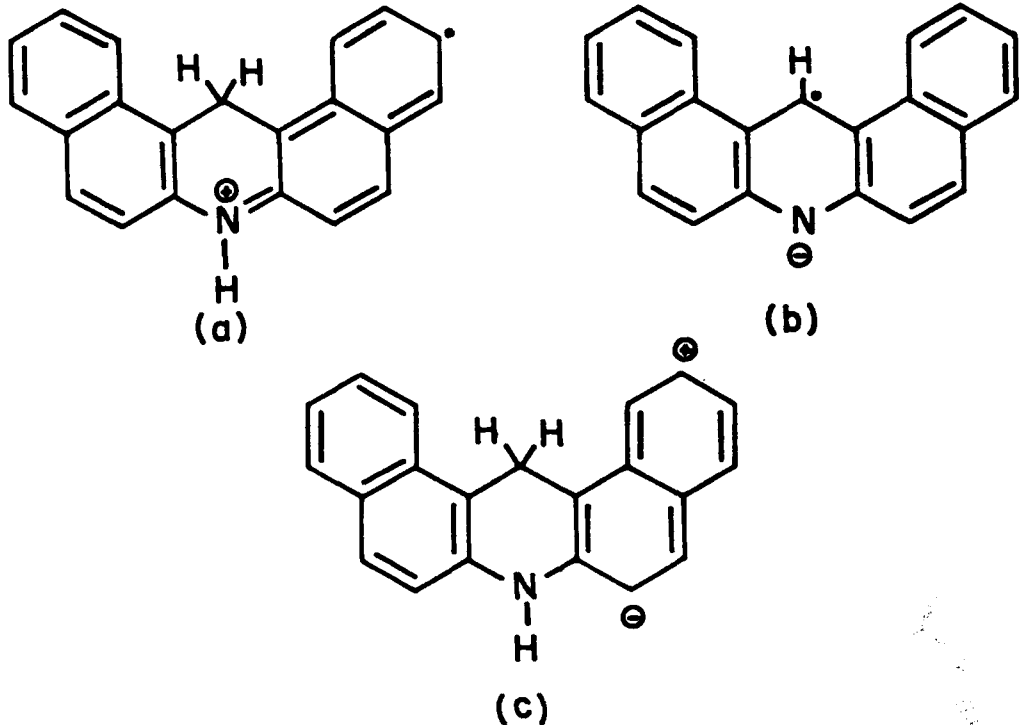
Örneğin Cairns ve Kermack[24] 3,12-dikloro- ve 2,12-diklorobenz[b]akridin bileşiklerinin 6-konumuna klor atomunu fosfor pentaklorür yardımıyla substitue ederek bu doğrusal yapıdaki benzakridinlerin trikloro türevlerini elde etmişlerdir. Genellikle bu sınıf bileşiklerde, eğer azot atomuna göre para- konumunda klor ya da amino substituentleri var ise, bunların kolaylıkla hidrolizlenebildiği ve sonuçta karşılığı olan benzakridonları meydana getirdiği belirtilmektedir.

Benzakridinler meso konumlarındaki reaktiviteleri nedeniyle akridinlerden farklılabilmektedirler. Nükleofilik hücumlara karşı duyarlı olan bu konumlarda yer alan klor atomları, fenollü ortamda aminlerle ısıtıldığında kolaylıkla yer değiştirebilmektedirler ki bu şekilde potansiyel kemoterapik reaktif görevini üstlenebilecek pek çok sayıda aminobenzakridin, Albert ve çalışma arkadaşları[25] tarafından hazırlanmıştır. 7-Karboksi-5,6-dimetilbenz[c]akridinin meso-konumunda yer alan asid fonksiyonlu grubunun verdiği reaksiyonlardan yararlanan Cromwell ve arkadaşları da[26] karbometoksi, N-etilkarboksamido, asetil ve siyano substitue benz[c]akridinleri elde etmişlerdir. Aynı konumda metil grubunu içeren bileşikler de tıpkı 9-metilakridinde olduğu gibi son derece aktif olup aromatik aldehydler, nitroso bileşikler ve diazonyum tuzları ile reaksiyon vermektedirler (örneğin benzaldehid ile stiril türevlerini oluşturabilirler). Bu metil grupları, molekülün diğer konumlarında bulunan metillere oranla çok daha kolaylıkla yükseltgenebilmektedirler. Nitekim, Buu-Hoi ve arkadaşları[27] 7,9,10-trimetilbenz[c]akridinin selenyum dioksit ile gerçekleştirilen oksidasyonundan 7-formil-9,10-dimetilbenz[c]akridini elde etmişlerdir. Ayrıca, 7,9-dimetilbenz[c]akridinin osmiyum tetraoksit ile olan yükseltgenmesinden de 5,6-dihidroksi-7,9-dimetil-5,6-dihidrobenz[c]akridinin meydana geldiği Badger[28] tarafından açıklanmaktadır. Diğer taraftan, bu bileşiklerin meso konumlarına serbest radikallerin de hücum edebildiği belirtilmektedir. Gerçekten de ters-butil peroksit kullanılarak toluenden oluşturulan benzil radikalının benz[a]- ve benz[c]akridin ile olan reaksiyonlarından mono- ve dibenzilbenzakridinlerin elde edildiği Waters ve Watson[29] tarafından gösterilmiştir:





Benzakridinler lityum alüminyum hidrür yardımıyla meso-dihidrobenzakridinlere indirgenebilirler. Benz[a]akridonun indirgenme reaksiyonunda kalitatif bir verimle portakal renkli bir kompleksin oluştuğu, erime noktası 140°C olan bu kompleksin eşdeğer miktardaki benz[a]akridin ile benz[a]akridanın karışımından meydana geldiği açıklanmaktadır. Buna benzer bir kompleksin, Raney nikeli katalizörlüğünde 12-klorobenz[a]akridinin hidrojenasyonundan oluştuğu belirtilmektedir. Dibenz[a,j]akridinin özellikle indirgenme ürünlerinden ötürü, kimyasal açıdan ilgiyi en fazla çeken bileşik olduğu gözlenilmiştir. Bu bileşiğin dibenz[a,j]akridana polarografik olarak indirgenmesinden tek elektron geçişli iki basamak üzerinden meydana geldiği ve bunun, ya iki ayrı radikalik iyon ya da tüm molekülde elektrostatik yük dağılımını içeren yapı ile gösterilebileceği Blout ve Corley[30] tarafından açıklanmıştır:



2.6. HİDRO TÜREVLERİ

2.6.1. DİHİDROAKRİDİNLER[9,30-33]

9,10-Dihidroakridin(akridan), ilk olarak 1909 yılında Decker ve Dunant[31a] tarafından kömür katranından izole edilmiştir. Erime noktası 172°C olan renksiz, kokusuz ve akridin aksine floresans vermeyen bir madde olup alkolden kristallendirilebilmekte, eter ve benzende kolaylıkla çözünmekte, suda çözünmemektedir. En iyi şekilde sıcak amil alkol içerisinde akridonun metalik sodyum ile, ya da Raney nikeli katalizörlüğünde hidrojen ile indirgenmesinden elde edilmektedir. Çok zayıf bir baz olan akridanın ultraviyole ve infrared spektrum değerlerinin ($\lambda_{\max}$ 290 nm ve $\nu_{\max}$ 3390 cm^{-1}) akridinden farklı olduğunu ve difenilaminin değerlerine ($\lambda_{\max}$ 285 nm ve $\nu_{\max}$ 3428 cm^{-1}) benzerlik gösterdiği belirtilmektedir.

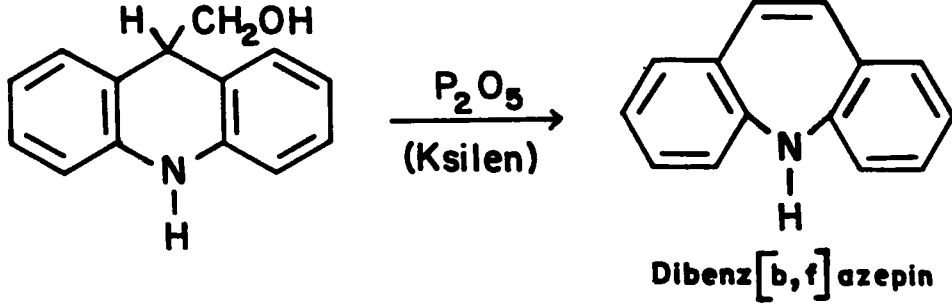
Akridan, mineral asid çözeltilerinde 100°C'de bile oldukça az çözünmekte; bu şekilde oluşan katyon, hava oksijeni ile hemen akridine yükseltgenmektedir. Eğer % 78'lik sülfürik asid ile 100°C'ye kadar ısıtılacak olursa bu yükseltgenme birkaç saat içerisinde meydana gelmekte, çözelti içinden hava akımı geçirildiğinde süre kısalmaktadır. Bu bileşik, kromik asid ya da demir(III) klorür, kloranil ve potasyum ferrisiyanür gibi ılımlı reaktiflerle, veya kızıl sıcaklıktaki bir tüp içerisinde katalizörsüz ve asidsiz bir ortamda dahi akridine kolaylıkla dehidrojene olabilmektedir. Doğrudan doğruya güneş ışığının etkisi altında da oksidasyona uğrayabildiği Kröhnke ve Honig[32] tarafından açıklanan akridan, eğer tamamiyle dolu ve çok iyi kapatılmış bir tüpte saklanırsa uzun yıllar değişmeden kalabilmektedir.

N-Substitue akridanların genellikle beyaz renkli kristalize maddeler olduğu ve asidik ya da hemen hemen hiç bazik özellik göstermedikleri belirtilmektedir. Bu tür bileşikler, ya Decker ve Dunant[31b] tarafından gösterildiği gibi N-alkilakridonların çinko ve asetik asid ile indirgenmesinden, ya da Blout ve Corley'in[30] açıkladığı üzere akridanın bir açıl halojenürü veya anhidrid ile ısıtılmasından elde edilmektedirler.

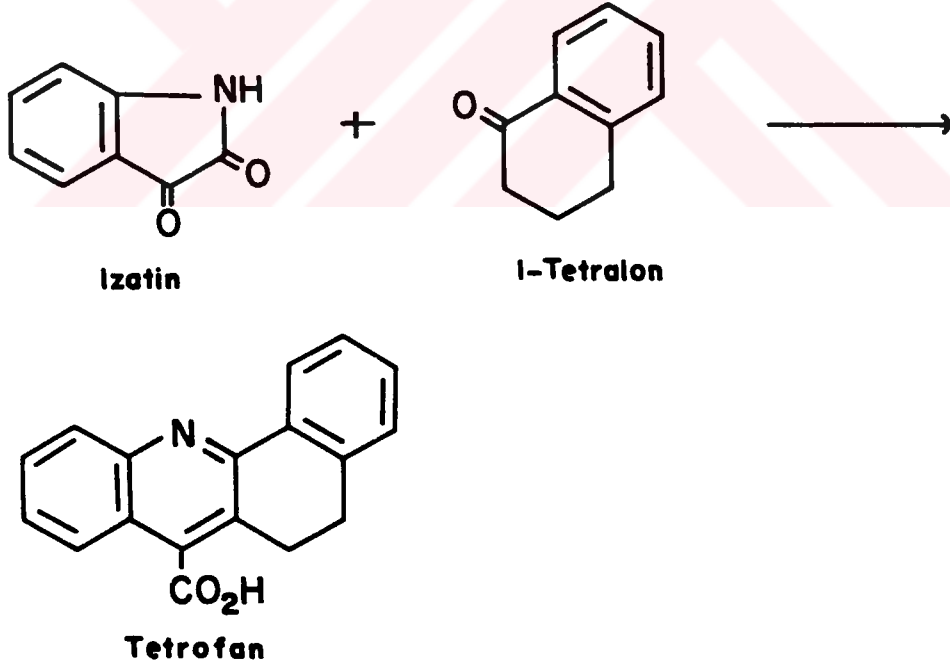
9-Konumunda alkil gruplarını içeren akridanlar, Grignard reaktifleri ile oluşturulabilmektedir. Örneğin dialkilaminopropilmagnezyum halojenür ile akridon reaksiyona girerse 9-alkilaminopropiliden-9-hidroksiakridan oluşmakta ve bu maddenin hidrojenasyonu ile 9-alkilaminopropilakridan elde edilmektedir. 9-Konumuna iki tane alkil- ya da aril-substituentlerinin girmesi için izlenen bir diğer yol ise alkil-magnezyum iyodürün aşırısı ile akridonun reaksiyona sokulmasıdır, böylece ilk önce oluşan 9-alkilakridinin yanı sıra az bir verimle 9,9-dialkilakridan da ele geçmektedir.

Aminoakridanlar, akridanlara oranla çok daha kolaylıkla ve kendiliklerinden yükseltgenebilmektedirler. Özellikle 3- ya da 3,6-konumlarında yer alan amino gruplarının oksidasyona yardımcı olduğu ve böylece bu bileşiklere karşı gelen amino akridinlerin oluştuğu belirtilmektedir.

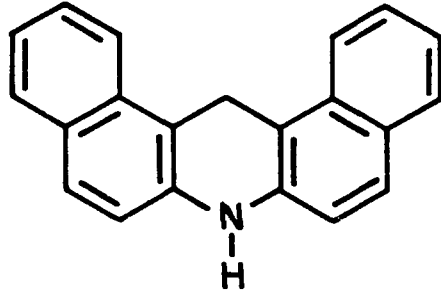
Craig ve arkadaşları[33] dihidroakridin için son derece ilgi çekici olan bir halka genişlemesi reaksiyonunu, 9-hidroksimetilakridanı fosfor pentaoksit ile dehidrasyona uğratarak gerçekleştirmişler ve dibenz[b,f]azepini elde etmişlerdir:



Dihidrobenzakridinler ise akridanlar kadar yaygın bir şekilde incelenmemiştir. Oldukça az sayıda dihidrobenz[b]- ve dihidrobenz[a]akridin bilinmektedir. Buna karşılık bazı 5,6-dihidrobenz[c]akridinler, 1-tetralon türevlerinin izatin türevleri ile ısıtılmasından elde edilebilmektedirler. Örneğin eskiden analeptik bir ilaç olarak kullanılan "tetrofan" 5,6-dihidrobenz[c]akridin-7-karboksilik asit olup bu yolla hazırlanmıştır:

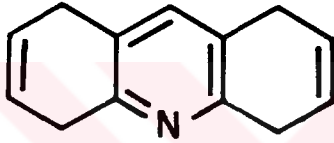


Ayrıca 5,5-dimetil-5,6-dihidrobenz[c]akridinin de dimetil-1-tetralon ile o-nitrobenzaldehitten elde edilebildiği açıklanmaktadır. Dibenzakridinlerin dihidro- türevlerine ilişkin bilgilere diğerlerine oranla kaynaklarda çok daha az rastlanılmaktadır. Örneğin Blout ve Corley[30] dibenz[a,j]akridini birkaç yöntemle indirgeyerek 7,14-dihidro- türevini elde etmişlerdir:

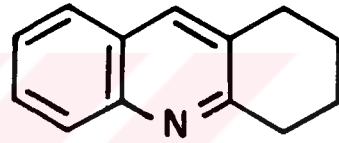


7,14-Dihydrodibenz[a,j]akridin

2.6.2. TETRAHİDRO- VE POLİHİDROAKRİDİNLER[5,6,9,12,18b,22,34-37]



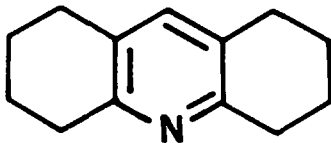
1,4,5,8-Tetrahydroakridin



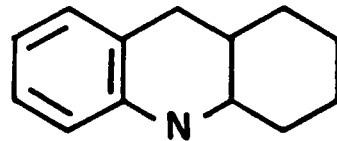
1,2,3,4-Tetrahydroakridin

Akridin ve dihidroakridinin sıvı amonyak ve etanollü ortamda lityum ile indirgenmesinden 1,4,5,8-tetrahidroakridinin oluştuğu açıklanmaktadır.

1,2,3,4-Tetrahidroakridin en iyi şekilde Pfitzinger reaksiyonuna[22] göre izatin ve çikloheksanonun alkali ortamda oluşturduğu 1,2,3,4-tetrahidroakridin-9-karboksilik asidin dekarboksilasyonundan elde edilmektedir. Ayrıca çikloheksanon-2-aldehidin anilin ile ya da çikloheksanonun 2-aminobenzaldehid ile ısıtılmasından da elde edilen bu bileşiğin doğrudan doğruya akridinin hidrojenasyonu ile oluşamayacağı belirtilmektedir. Gerek 1,4,5,8- ve gerekse 1,2,3,4-tetrahidroakridinler, eğer hidrojenasyona uğramış olan kısımlarından substitue iseler optikçe aktif olabilirler:

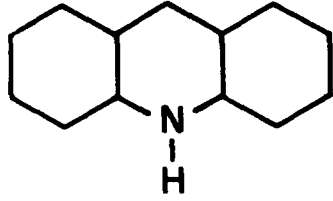


**1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydroakridin
(simetrik)**

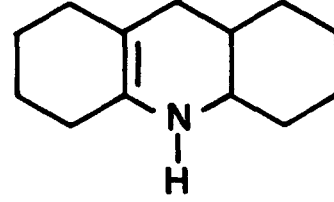


**1,2,3,4,4a,9,9a,10-Octahydroakridin
(asimetrik)**

Simetrik oktahidroakridin, akridinin platin oksid katalizörlüğünde ve trifluoroasetik asidli ortamdaki katalitik hidrojenasyonu ile Vierhapper ve Eliel[34a] tarafından elde edilmiştir. Aynı kişiler yaptıkları bir başka çalışmada[34b], bu oktahidroakridini etanollü ortamda metalik sodyum ile indirgemeye uğratarak α -tetradekahidroakridini sentezlemişlerdir:



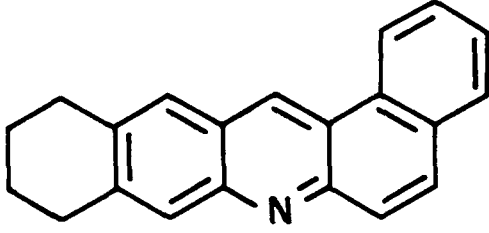
**α - Tetradekahidroakridin
(α - Perhidroakridin)**



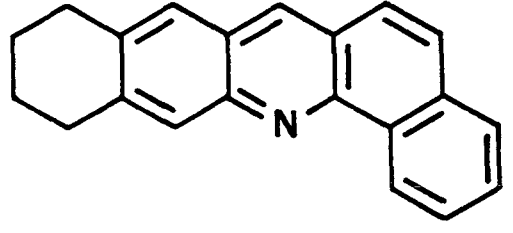
Dodekahidroakridin

1,2,3,4-Tetrahidroakridinin kalay ve hidroklorik asid ile indirgenmesinden asimetric oktahidroakridinin cis- ve trans- olmak üzere iki geometrik izomerinin oluştuğu Archer ve arkadaşları[35] tarafından belirtilmektedir. Eğer trans-oktahidroakridin platin katalizörlüğünde hidrojenasyona uğratılırsa, başlıca α -perhidroakridin ve bir miktarda β -perhidroakridin meydana gelmektedir. Diğer taraftan akridin ya da akridanın Raney nikeli katalizörlüğünde, 275 atm basınç altında ve 100°C'de hidrojenasyonundan simetrik (% 16) ve asimetric (% 38) oktahidroakridinlerle birlikte % 22 oranında dodekahidroakridinin oluştuğu açıklanmaktadır.

Benz- ve dibenzakridinlerin tıpkı dihidro- türevlerinde olduğu gibi tetrahidro- ve polihidro- bileşikleri de oldukça az çalışılmıştır. 1,2,3,4- Tetrahidrobenz[b]akridon fosforil klorür yardımıyla 12-kloro-1,2,3,4-tetrahidrobenz[b]akridine dönüştürülmüş ve yine 1,2,3,4-tetrahidrobenz[b]akridin-12-karboksilik asid Étienne ve Stachelin[36] tarafından dekarboksilasyona uğratarak 1,2,3,4-tetrahidrobenz[b]akridin elde edilmiştir. Buu-Hoi ve Jacquignon[18b] aminotetralinlerden dibenzakridinlerin hazırlanmasına ilişkin yaptıkları bir çalışmada bazı substitue 9,10,11,12-tetrahidrodibenz[a,i]- ve 9,10,11,12-tetrahidrodibenz[c,i]akridinleri de sentezlemişlerdir:

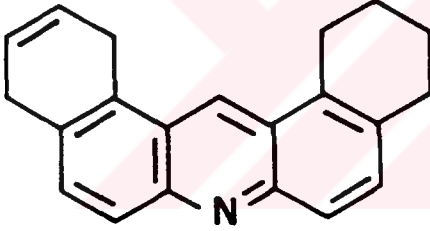


9,10,11,12-Tetrahydrodibenz[a,i]akridin

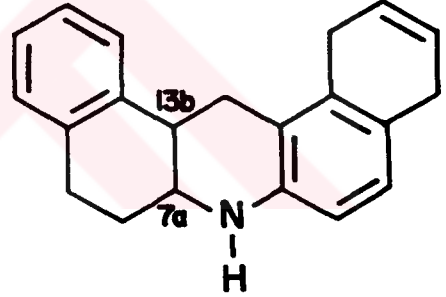


9,10,11,12-Tetrahydrodibenz[c,i]akridin

Rosairo ve çalışma arkadaşları[37] ise 1987 yılında yayınladıkları oldukça geniş kapsamlı bir çalışmada dibenz[a,j]akridinin çeşitli indirgenme reaksiyonları sonucunda 5,6-dihidro-, 1,4,10,13-, 1,4,8,9- ve 5,6,8,9-tetrahidro- türevlerinin yanı sıra 1,2,3,4,10,13- ve 5,6,6a,7,14,14a-hekzahidro- ile 1,4,7,7a,8,9,13b,14-oktahidrodibenz[a,j]akridin türevlerinin oluştuğunu belirtmişlerdir:



1,2,3,4,10,13-Hekzahidrodibenz[a,j]akridin



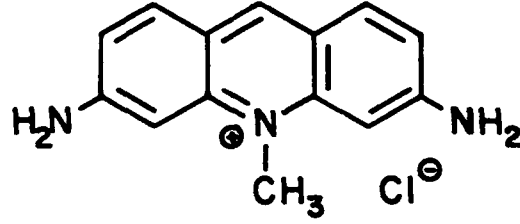
1,4,7,7a,8,9,13b,14-oktahidrodibenz[a,j]akridin

2.7. BİYOLOJİK AKTİVİTELERİ[6,9,37-48]

1963 yılında yapılan istatistiğe göre akridin ve türevlerinden hazırlanan ilaçların kullanımının daha o tarihlerde 500 tonun üzerinde olduğu; ve bu miktarın gün geçtikçe devamlı arttığı kaynaklarca belirtilmektedir. Kullanım alanlarına göre alternatif ilaçlar bulunmasına rağmen akridin yapısını bulunduranların sürekliliği devam etmiş ve en az eskileri kadar yararlı olabilecek yeni akridin türevlerini içeren ilaçlar da keşfedilmiştir.

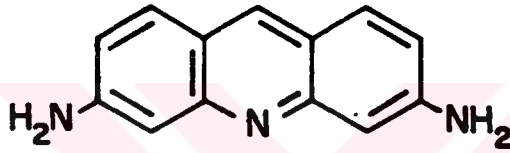
Akridinlere ilişkin klinik denemeler ilk defa 1888 yılında Auclert tarafından krisanilin ağrı kesici olarak kullanılabileceğinin araştırılması ile başlatılmıştır[9]. Daha sonraları

1913 yılında Shiga, Tripaflavin ya da Akriflavin olarak adlandırılan 3,6-diamino-10-metilakridinyum klorürün koleraya karşı aktif olduğunu bulmuştur[6,9]:

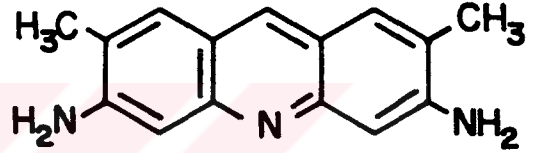


Akriflavin

Yine aynı yıl Browning ve Gilmour, 3,6-diaminoakridin (proflavin) ve 3,6-diamino-2,7-dimetilakridinin (akridin sarısı) antibakteriyel etkisini ortaya çıkarmışlardır[9]:

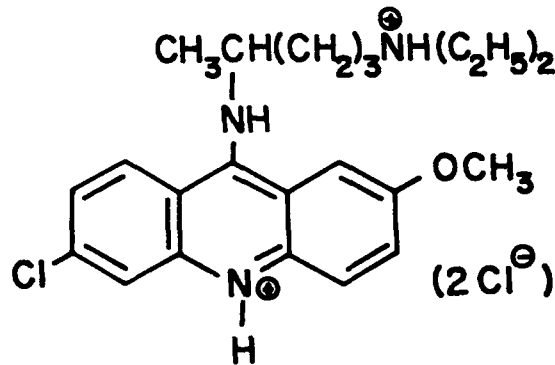


Proflavin



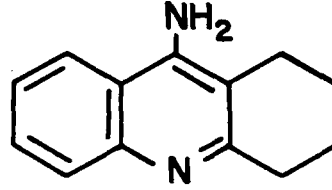
Akridin Sarısı

Birinci Dünya Savaşı (1914-1918) sırasında kullanılmış olan bu bileşikler takiben gerçekleştirilen en önemli buluş ise, 6-kloro-9-(4-dietilamino-1-metilbutil)amino-2-metoksiakridin (Atebrin, Mepakrin) ve benzeri bileşiklerin antimalaryal özelliklerinin Mauss ve Mietzsch tarafından 1930 yılında keşfedilmiş olmasıdır[6,9]. Nitekim İkinci Dünya Savaşı'nda (1939-1945), kininin sağlanamadığı durumlarda Atebrinin sıtma ilacı olarak büyük önem taşıdığı belirtilmektedir. Diğer taraftan bu bileşiğin hidroklorürü olan mepakrin hidroklorürün 1937 yılında Galli-Valerio tarafından dizanteriye karşı kullanıldığı ve başarılı sonuçlar alındığı açıklanmıştır[9]. Ayrıca, bu bileşik 1951 yılından itibaren, bağırsak kurtlarının giderilmesi için kullanılmış ve bunun yanı sıra epilepsi tedavisinde de yararlı olduğu ileri sürülmüştür:



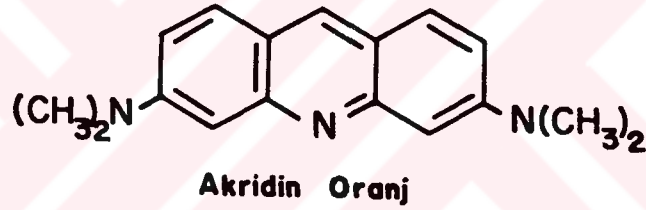
Mepakrin Hidroklorür

Daha önce hidro türevleri kısmında bahsettiğimiz ve eskiden kullanılan bir analeptik ilaç olduğunu belirttiğimiz tetrafanin yerine, sonraları 9-amino-1,2,3,4-tetrahidroakridinin (takrin) kullanılmaya başlandığı ve bu maddeden aynı zamanda adale dinlendirici, sivil savunmada bazı sinir gazlarının antidotu ve morfinin antagonizmi olarak da yararlanıldığı açıklanmaktadır:



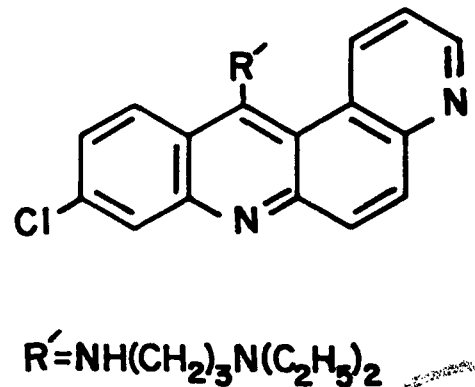
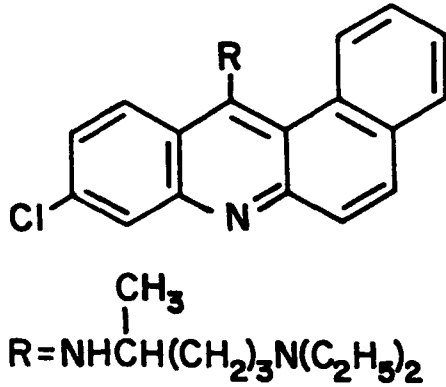
Takrin

Ayrıca 3,6-bisdimetilaminoakridinin (akridin orange) de 1954 yılından itibaren kanser denemelerinde hücre boyayıcı olarak kullanılmaya başlandığı ve fakat aşırısının zehirleyici olduğu belirtilmektedir:

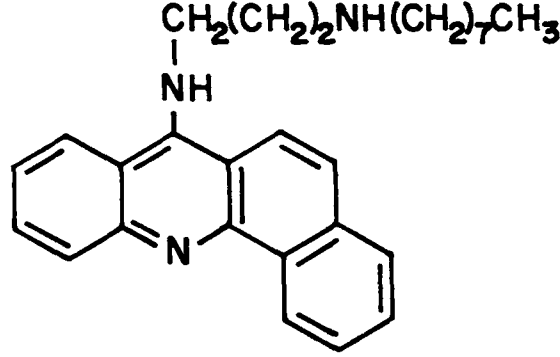


Akridin Oranj

Benz- ve dibenzakridinlerin de yapısal özelliklerine göre antitümör, antivirüs, antimalaryal ve antiparasitikal gibi biyolojik aktiviteleri bulunmaktadır. Örneğin Dobson ve çalışma arkadaşları[38] 9-kloro-12-(4-dietilamino-1-metilbutil)aminobenz[a]akridinin civcivlerde bulunan *P.gallinaceum*'a karşı ve bazı pirido[2,3-a]akridinlerin de antimalaryal aktivite gösterdiklerini açıklamaktadırlar:



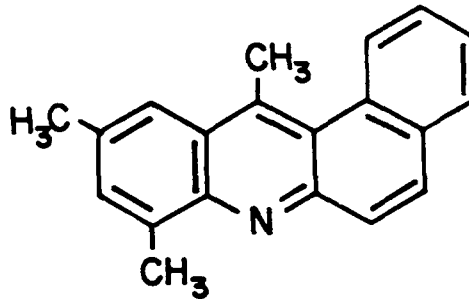
1958 yılında Short ve ekibi[39] tarafından keşfedilen 7-(3-oktilaminopropilamino)benz[c]akridinin (PAA 2056) ise, önce deney hayvanları ve daha sonra insanlar üzerinde incelenmesiyle, kolon mukozasındaki iltihaplara (kolit) karşı oldukça iyi bir aktiviteye sahip olduğu ve aynı zamanda bakteri yoğunluğunu azalttığı anlaşılmıştır:



PAA 2056

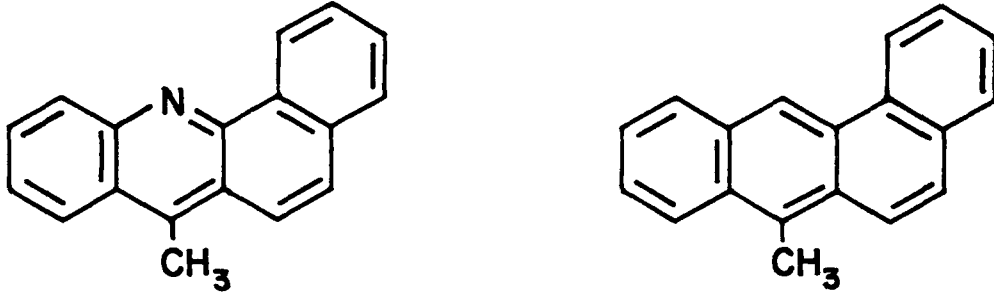
Ayrıca 12-amino-1,2,3,4-tetrahidrobenz[b]akridinin de Streptococcus pyogenes'e karşı antibakteriyel etki gösterdiği belirtilmiştir[6].

Akridinlerin kanser yapıcı etkilerine ilişkin çok fazla bilgi bulunmamasına rağmen, bazı açısız benz- ve dibenzakridinlerin karsinojenik davranışlarından söz edilmektedir[37,40]. Aslında benzakridinlerin herhangi bir kanserojen etkisinin olmadığı ve buna karşılık meso- konumlarında metil ya da etil grupları yer aldığı takdirde, kendilerinin hidrokarbon analogları olan ve son derece kanser yapıcı özelliği bulunan benzantrasenler kadar etkin oldukları belirtilmektedir. Gerçekten de benz[a]akridinin inaktif olmasına karşılık mono- ve dimetil- türevlerinin kanserojen olduğu, trimetil- türevlerinin ise orta derecede karsinojenik etki gösterdiği açıklanmaktadır, örneğin:



8,10,12-Trimetilbenz[a] akridin

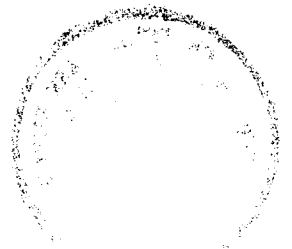
Bunun yanı sıra benz[c]akridinin metil- türevleri de incelenmiş ve benz[a]akridinlerinkine oranla daha etkin oldukları bulunmuştur. Nitekim Duke ve arkadaşları[41] 7-metilbenz[c]akridinin, analogu olan 7-metilbenz[a]antrasen kadar potansiyel kanser yapıcı bir madde olduğunu göstermişlerdir:

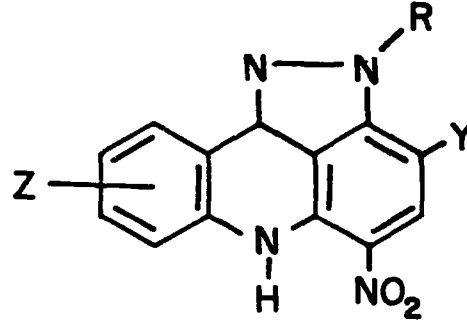


Ayrıca 7,10-dimetilbenz[c]akridinin de oldukça karsinojenik olduğu belirtilmektedir.

Diğer taraftan dibenzakridinlerden dibenz[a,h]- ve dibenz[c,h]akridinin deri kanserine neden olduğu buna karşılık izomerleri olan dibenz[a,j]akridinin ise tütün dumanında ve yaşadığımız atmosferde çeşitli nedenlerden ötürü bulunduğu ve diğerlerine oranla daha az miktarda kanser yapıcı etki gösterdiği açıklanmaktadır[37].

1930'lu yıllardan itibaren gerek akridin ve gerekse benzakridin türevlerinin kanser oluşturan tümörleri kontrol altında tutabilmelerine ilişkin pek çok sayıda deneme yapılmıştır. Bu bileşikler içerisinde özellikle mepakrin, akriflavin, akridin sarısı ve bazı benzakridin türevlerinin tümör büyümesini yavaşlattığı belirtilmektedir. Örneğin Polonyalı Ledóchowski ve arkadaşları[42-45] 3-kloro-8-metoksi- ve 4-metoksi-9-(4-dimetil)aminobutilaminoakridinin Crocker sarkomuna karşı farelerde etkin olduğunu bulmuşlar ve daha sonra da N-dialkilaminoalkilakridonlar ile bazı substitue benz[a]- ve benz[c]akridinlerin aynı davranışı gösterdiğini keşfetmişlerdir. Bu tür çalışmalar hızla devam etmiş olup günümüzde de çeşitli akridin türevlerinin sentezlenmesi ve bunların biyolojik aktivitelerinin araştırılması sürdürülmektedir. Örneğin Sebolt ve çalışma grubu[46], bir dizi 2-aminoalkil-5-nitropirazolo[3,4,5-kl]akridinlerin göğüs, kolon ve akciğerlerdeki biyolojik aktivitelerini ölçmüşler ve özellikle 9-metoksi türevlerinin kanserli hücrelere karşı etkinlik gösterdiğini açıklamışlardır:





Z	R	Y
-H	$-(CH_2)_2N(CH_2CH_3)_2$	-H
9-OCH ₃	$-(CH_2)_3N(CH_3)_2$	-H
9-OCH ₃	$-(CH_2)_3N(CH_2CH_3)_2$	-NO ₂

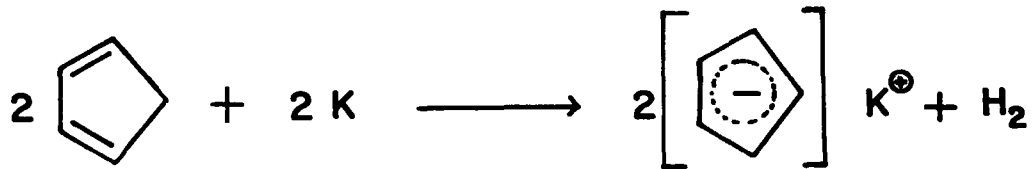
Daha sonra, Cholody ve ekibi[47,48] yapısal açıdan bu bileşiklere benzeyen DNA bağlayıcı akridin kromoforları olarak görev alabilecek bazı substitue imidazoakridinonlar, triazoloakridinonlar ile 1-amino-9-imino-4-nitro-9,10-dihidroakridinleri elde etmişlerdir.

3. DİANYONLAR VE REAKSİYONLARI

3.1. GİRİŞ[49-59]

Organik kimyanın en önemli sınıflarından birini oluşturan organometalik bileşikler, birçok özellikleri açısından hem organik ve hem de anorganik kimyada yer almaktadırlar. Genel olarak karbon ve metal atomları arasında bir bağın meydana geldiği bu tür bileşiklerdeki karbon-metal bağlarının bazıları, tıpkı karbon-cıva bağlarında olduğu gibi, kovalenttir. Karbon ve daha aktif metaller arasındaki bağlarda ise, elektron yoğunluğu daha çok karbona yakın olarak bulunmaktadır ki bu durumda bağın iyonik ve karbonun da anyonik karakterde yani karbanyon olduğu belirtilmektedir. Reaktif araürünler olarak bilinen karbanyonlar, içerdikleri ortaklanmamış elektron çifti nedeniyle bazik özellik taşırlar ve kararlılıkları konjüge asidlerinin gücüne bağlıdır. Asidi ne kadar zayıf ise bazlık gücü o kadar fazlalaşır ve karbanyonun kararlılığı azalır. Genel olarak bir karbanyondaki lokalize yük, keton enolat anyonlarında olduğu gibi π -konjügasyonu nedeniyle daha elektronegatif atomlara doğru kayarak azalabilir; ve hatta komşu heteroatomların indüktif etkileri, diğer karbon atomlarının π -konjügasyonu ya da ilidlerde olduğu gibi d orbitallerinin üst üste çakışmasıyla da dağıtılabilir[49-52].

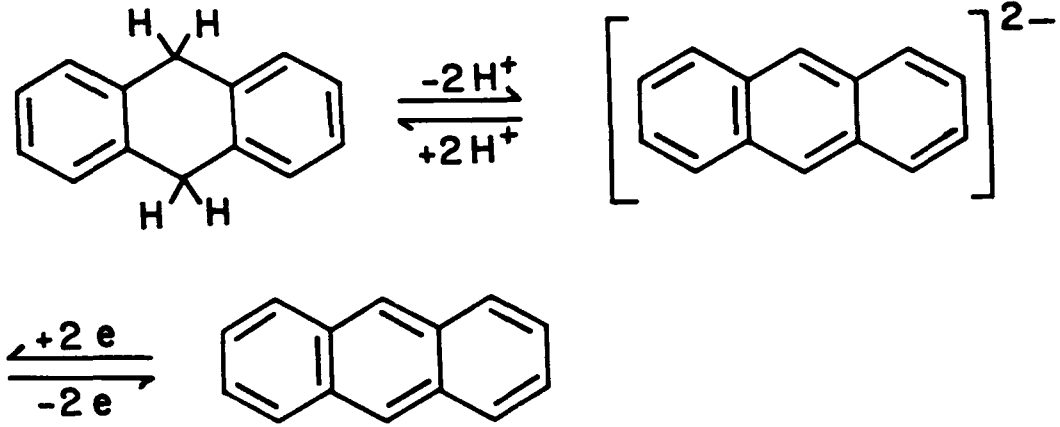
Karbanyonlar kimyasında oldukça önemli bir yeri olan grup, 1900 yılında Thiele'nin[54] çiklopentadienil anyonunu araştırması sırasında ortaya çıkan ve o zamandan beri ilgiyi yoğun bir şekilde üzerine çeken π -konjüge anyonlardır:



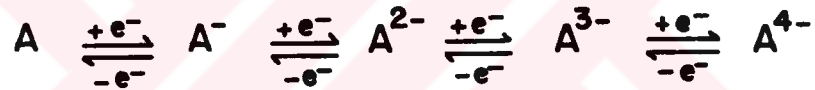
Ayrıca, Katz'ın[55] çiklooktatetraenin indirgenmesiyle ilgili çalışmasının, yüklü π -konjüge sistemlerin kimyasına büyük katkısı olduğu ve bunlara öncülük ettiği belirtilmektedir.

Bu tür negatif yüklü sistemler, başlıca deprotonasyon ve elektron transfer reaksiyonları olmak üzere iki yöntemle meydana getirilebilmektedir. Bunlardan birincisi, bir protonun yüklü bir baz tarafından uzaklaştırılması sonucu karbanyonun oluşmasını sağlayan bir asid-baz reaksiyonudur ki çoğunlukla metillityum ya da butillityum gibi bazlar kullanılmaktadır.

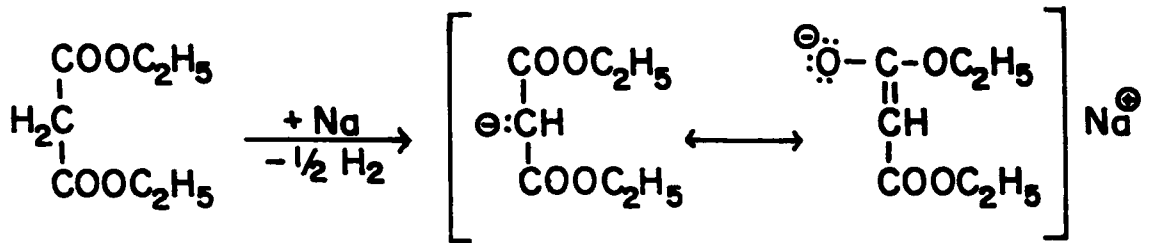
Örneğin Harvey ve Cho[55] 1974 yılında yaptıkları bir çalışmada 9,10-dihidroantrasenden deprotonasyon sonucunda poliçiklik dianyonu elde etmişlerdir:



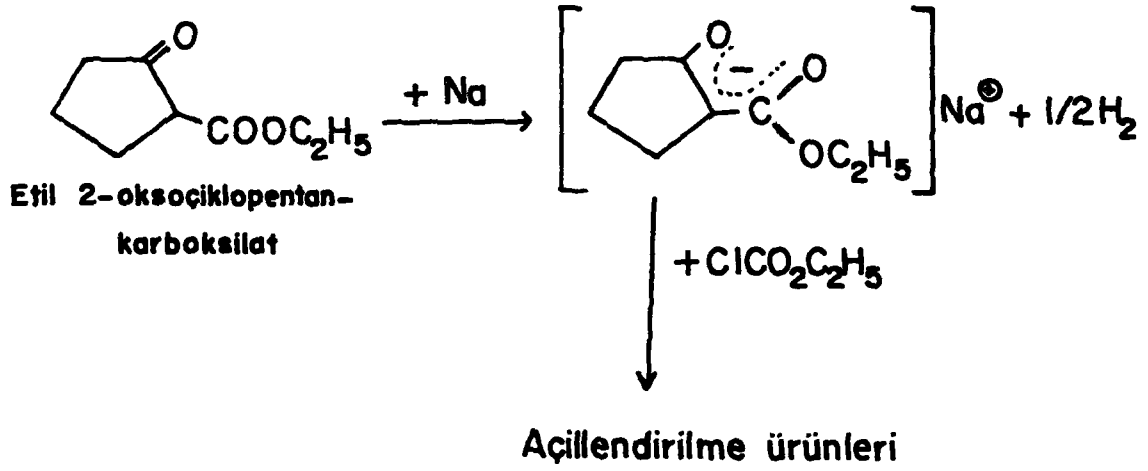
Elektron transfer reaksiyonu ise ya alkali metal indirgenmesi ya da çiklik voltametri (C.V.) gibi elektrokimyasal indirgeme tekniği ile sağlanabilmektedir:



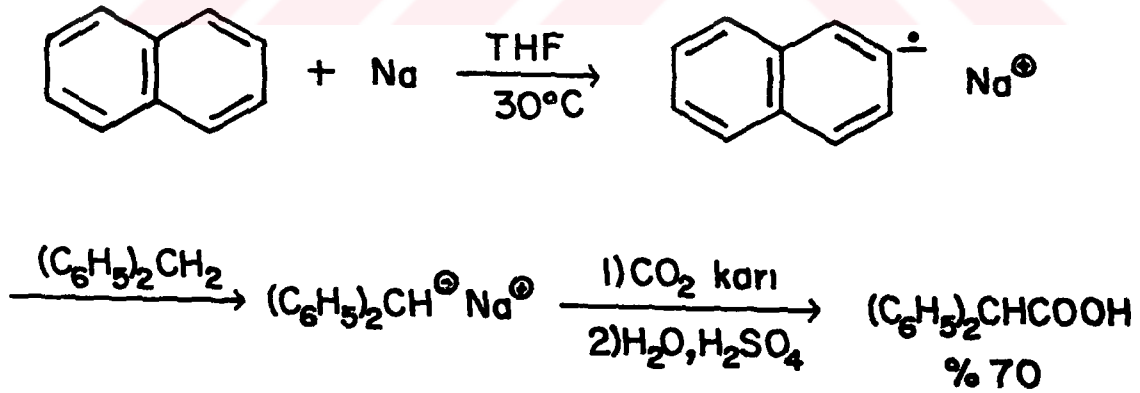
İndirgen metallendirme, genellikle lityum, sodyum, potasyum gibi aktif metallerle oluşturulmakta ve bunun sonucunda karbanyonlar yani organometalik bileşikler elde edilebilmektedir. Örneğin sodyum metali dietilmalonat ile kolaylıkla reaksiyona girerek bunu karbanyona ve dolayısıyla enolatına dönüştürebilmektedir:



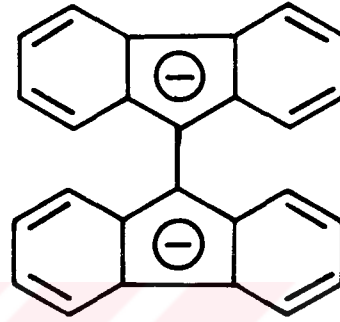
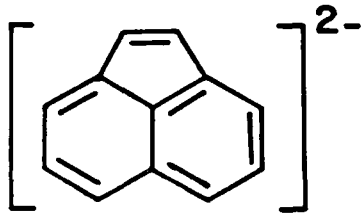
Böylece bu karbanyonların vereceği reaksiyonlardan yararlanmak suretiyle yeni ürünler sentezlenebilmektedir. Nitekim Ferris ve çalışma arkadaşları[56] beş, altı ve yedi üyeli çiklik β-ketoesterlerden sodyum yardımıyla oluşturdukları karbanyonları etil kloroformat ile reaksiyona sokarak karbondan ya da oksijenden açillendirilmiş bir dizi ürün elde etmişlerdir, örneğin:



π -Konjüge sistemlerin özellikle radikal, mono-, di- ve hatta polianyonlarının oluştu-
rulmasına ilişkin pek çok sayıda çalışma yapıldıysa da sadece az bir kısmında başarılı olunabil-
miş ve ele geçenlerin çeşitli spektroskopik yöntemlerle tanımlanmasına çalışılmıştır. Bütün bu
karbanyonlar nükleofilik karakterde olup, reaksiyonlarında yeni bir C-C sigma bağının meydana
na getirilmesinde rol oynarlar. Örneğin, naftalenin sodyumla verdiği radikal anyonun aktif C-H
bileşiklerini oldukça hızlı bir şekilde karbanyonlara indirgediği ve dolayısıyla bunlardan da ye-
ni ürünlerin oluşturulabildiği belirtilmektedir[51]:



Son yıllarda, çift negatif yüklü organik moleküllerin yani dianyonların daha kararlı ve hazırlanmasının da daha kolay olduğunun saptanmasından sonra özellikle bu tür organik bileşiklerin alkileştirilmesiyle ilgili denemelerin gittikçe artmış olmasına rağmen π -dekolize karbanyonlara ilişkin çalışmaların daha sınırlı olduğu belirtilmekte ve bunların yapılarının aydınlatılmasında x-ışınlarından yararlanıldığı açıklanmaktadır. Stucky ve arkadaşları[57] tarafından 1977 yılında, lityum kullanılarak, elde edilen asenaftilen karbanyonu bir π -delokalize

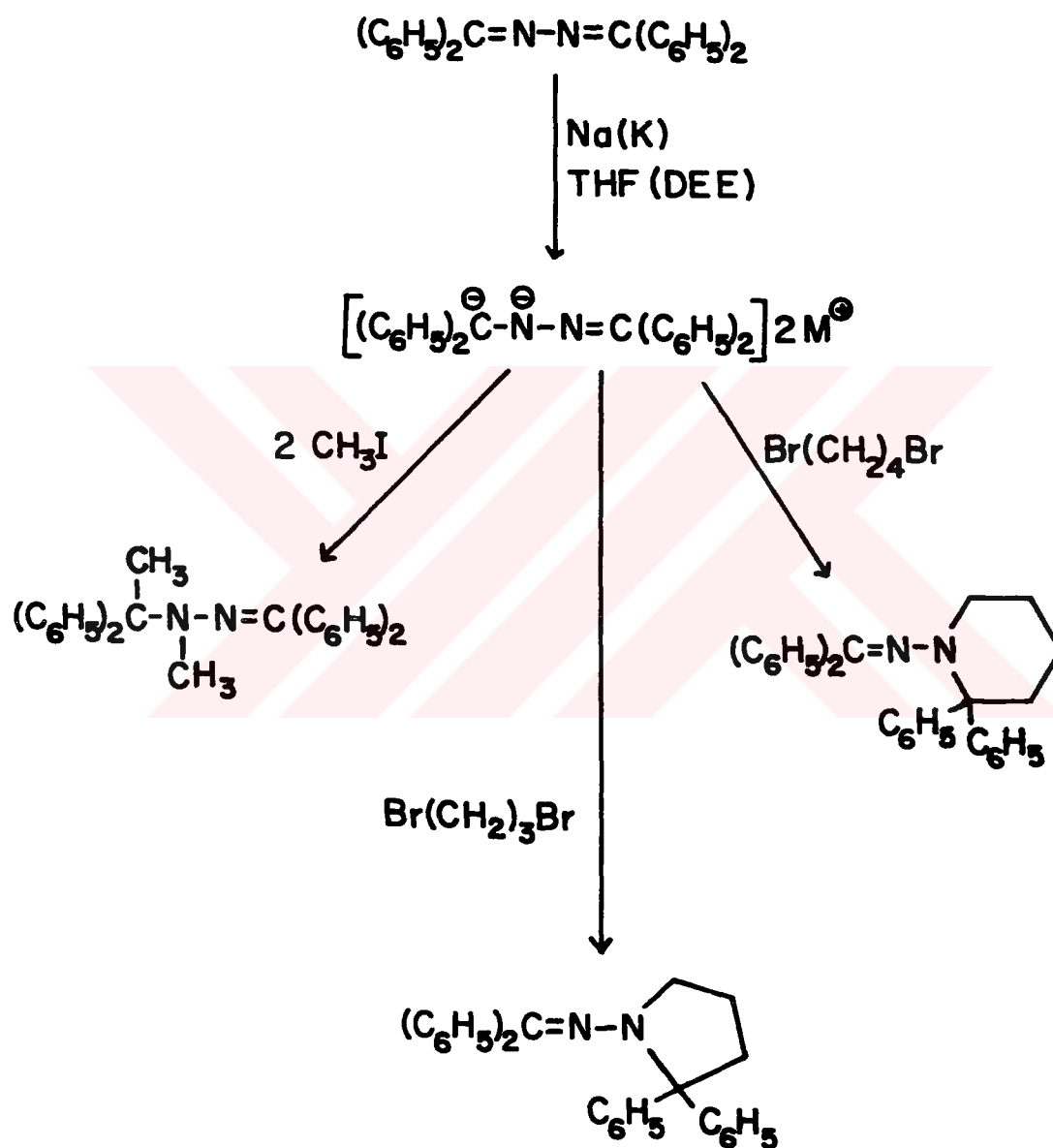


anyondur. Gerek Walzak ve Stucky'nin[58] daha önce elde ettiği 9,9'-bifluoren dianyonu ve gerekse asenaftilen dianyonunun yapılarının belirlenmesi için yapılan ilk çalışmalar, bu tür yüklü iyonların x-ışınları ile gerçekleştirilen tanımlanmalarına öncülük etmiştir.

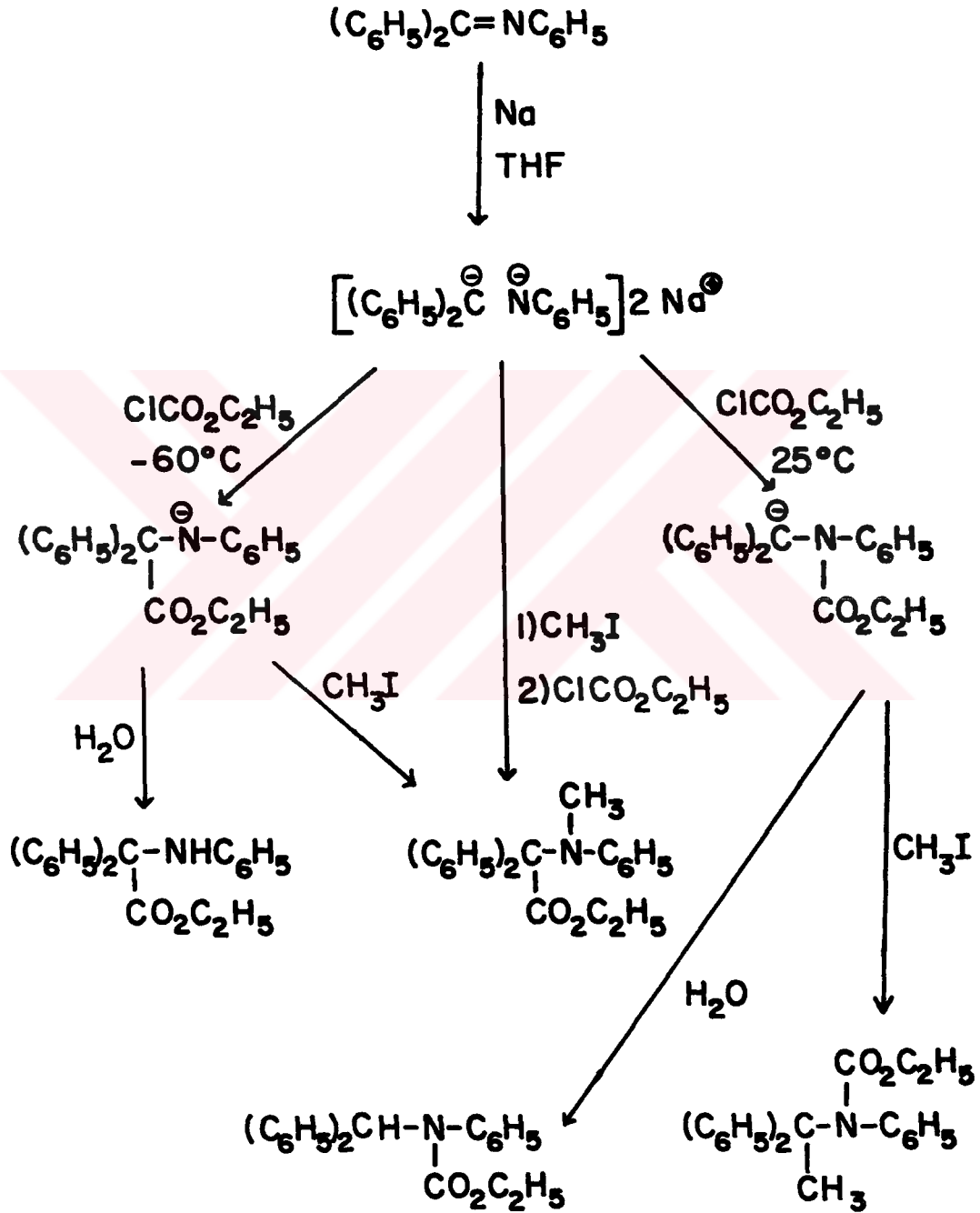
Genel olarak, $[4n+2]\pi$ elektronlarını içeren birçok π -konjuge polihalkalı sistemin indirgenmesinden oluşan dianyonlar, $4n$ kadar π elektronlarına sahiptirler ki bunlar antiaromatikliğin tartışılmasına olanak sağlayan model bileşikler oluşturabilirler. Bu tür yüklü sistemlerde bulunabilecek bir heteroatomun elektron delokalizasyonuna yapabileceği etkinin, reaksiyonların regioselektivitesini arttırabileceği ve hatta bileşiğin kimyasını değiştirebileceği belirtilmektedir.

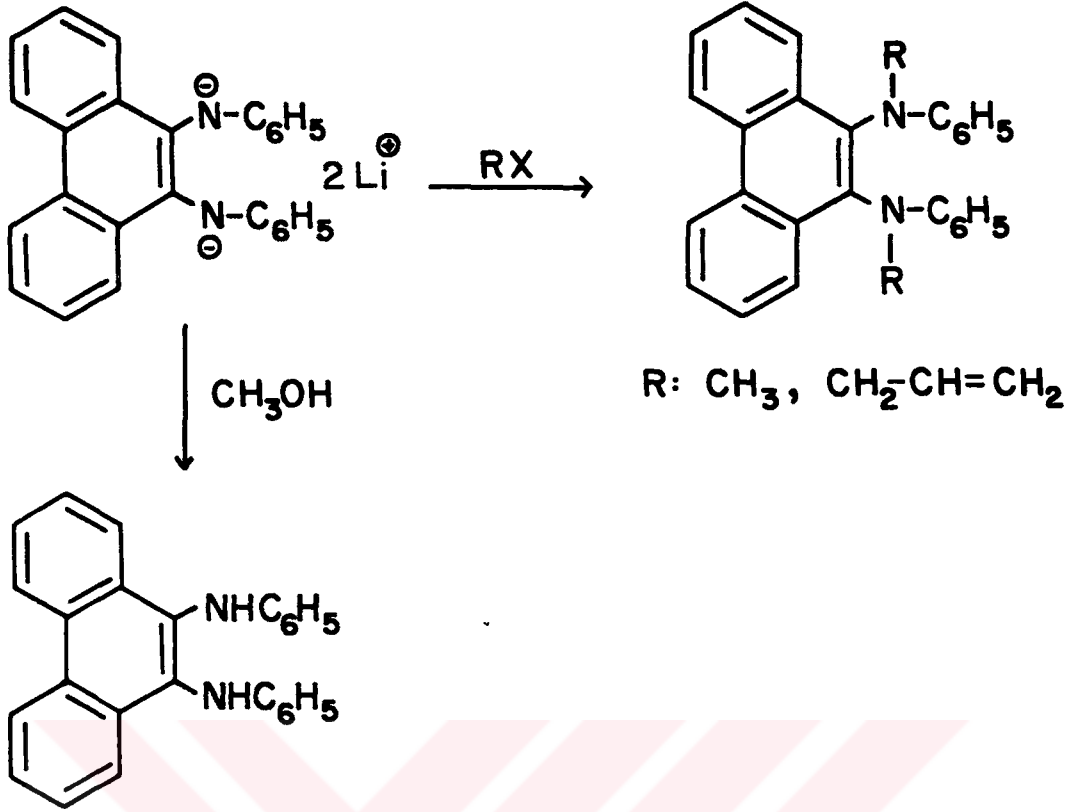
3.2. HETEROALİFATİK DİANYONLAR[59-67]

Yapılan kaynak araştırmalarında, düz zincir yapısındaki heteroalifatik dianyonlara ilişkin pek çok sayıda çalışmaya rastlanılmıştır. Örneğin, MacPherson ve Smith[59] 1970 yılında yaptıkları bir çalışmada, benzofenon azinin indirgenmesi sonucunda oluşan visinal dianyonun çeşitli alkil halojenürlerle verdiği reaksiyonları araştırmışlar ve bunların bazılarında halkalı yapıdaki bileşikler sentezlemişlerdir:

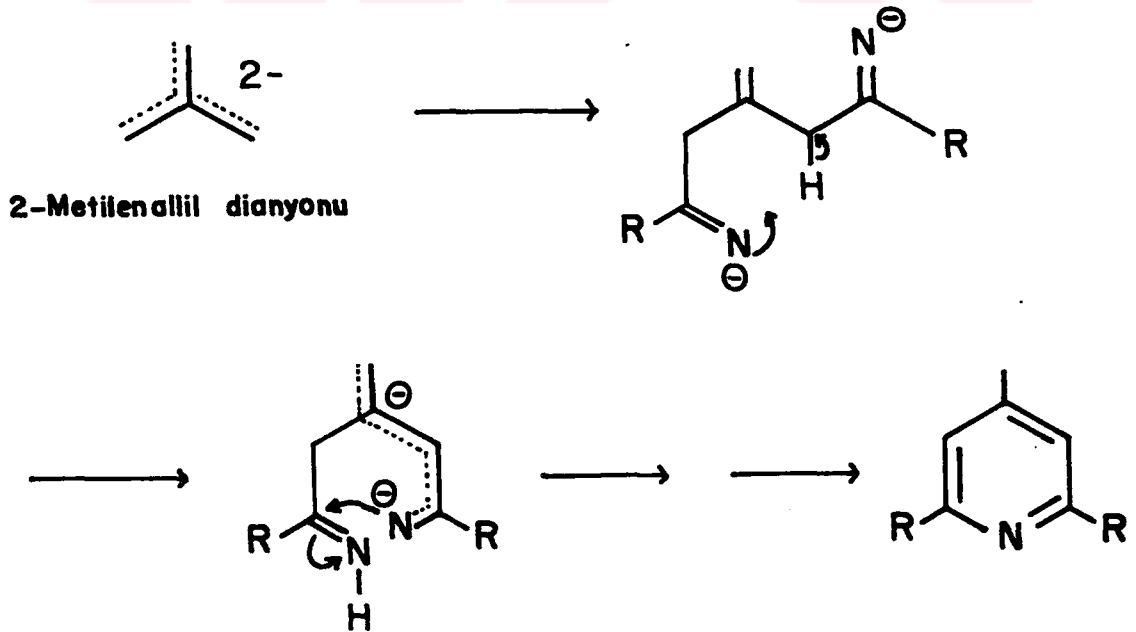


1971 yılında ise, Smith ve Simpson[60] aynı yöntemden yararlanarak benzofenon anil dianyonunu ve bunun açillendirilme ürünlerini elde etmişler, reaksiyonların sıcaklığa bağlı olarak yürüdüğünü belirtmişlerdir:





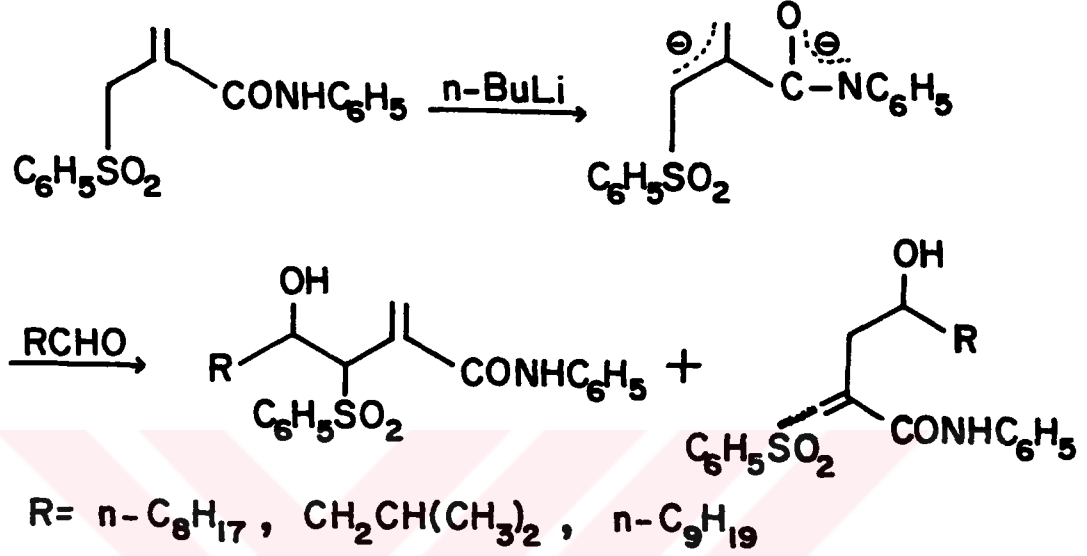
Bates ve çalışma arkadaşları[62] 1980 yılında yaptıkları ilginç bir araştırmada, hazırladıkları homoalifatik 2-metilenallil dianyonunu -78°C 'de sırasıyla 2 ekimol benzonitril, trimetil asetonitril ve α -siyanopiridin ile reaksiyona sokarak her birinden heteroalifatik dianyon oluşumlarını gerçekleştirmişler ve bunu takiben halka kapanmasıyla piridin türevlerini sentezlemişlerdir:



$\text{R: Ph, t-Bu, 2-piridil}$



Tanaka ve ekibi[63] 1988'de, N-fenil-2-[(fenilsulfonyl) metil]propenamidin dianyonunu tetrahidrofuranlı ortamda -78°C'de ve argon atmosferi altında hazırlamışlar ve bunun çeşitli aldehidlerle verdiği substitüsyon reaksiyonlarından α -metilen karbonil bileşiklerini elde etmişlerdir:



Ayrıca Sisenwine ve Day[64] tetrafenilbutatrienin, Fitt ve Gschwend[65] N-terts-butylmetilakrilamidin, Kuzma ve çalışma arkadaşları[66] N-(trimetilsilil)asetamidin, White ve Johnson[67] ise krotonik ve tiglik asidlerin dianyonlarını oluşturarak reaksiyonlarını incelemişlerdir.

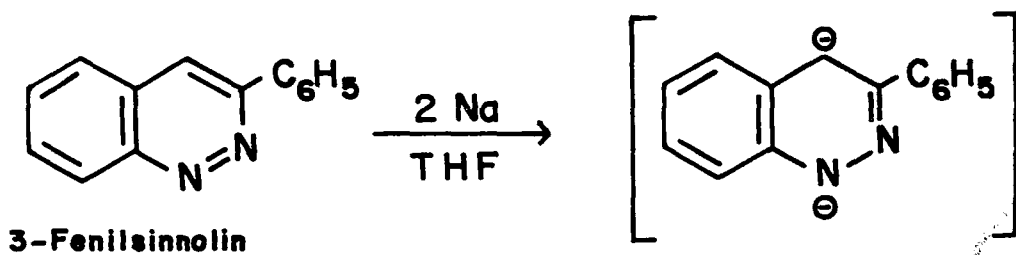
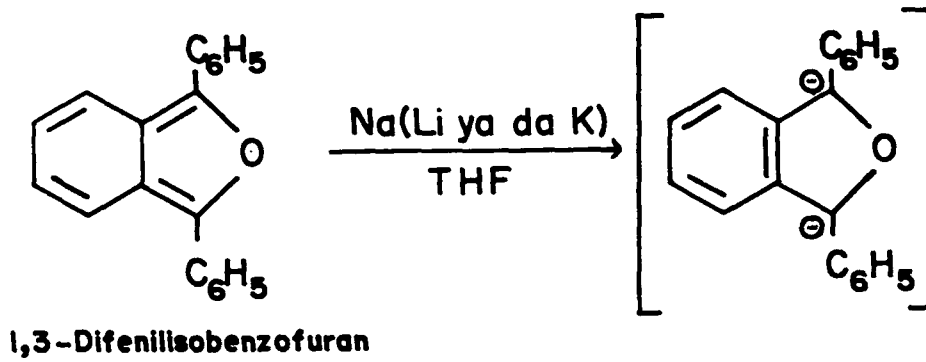
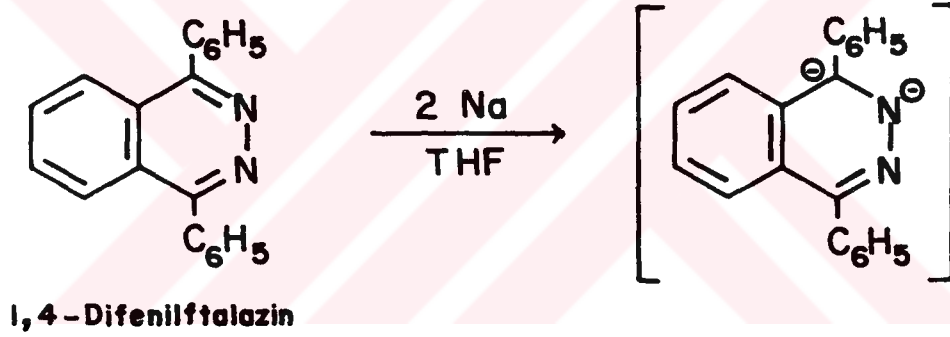
3.3. HETEROHALKALI DİANYONLAR[50, 68-72]

Bir çok alifatik ve aromatik sistemlerin alkali metallerle olan indirgenmeleri gerçekleştirilmiş olmasına rağmen ancak çok az sayıda heterohalkalı bileşiklerin dianyonlarının oluşturulabildiği kaynaklarda açıklanmaktadır. Her ne kadar bu tür dianyonların hazırlanması oldukça kompleks görünüyorsa da özellikle 1985 ve daha sonraki yıllarda yapılan çalışmalarda, aromatik halkada elektronegatif azot atomu içeren poliheterohalkalı moleküllerin karboçiklik analoglarına oranla daha kolaylıkla indirgenerek anyonik merkezleri oluşturdukları gözlenmiştir. $[4n+2]\pi$ Elektron sistemini içeren ve konjugasyon nedeniyle kararlı olan heteroaromatik bileşiklerin indirgen metallendirilmesi sonucu meydana gelen antiaromatik dihidrodianyonik kısımların, çeşitli elektrofillerle reaksiyona girerek daha ileri aşamadaki türevlerin sentezlenmesine olanak sağladığı belirtilmektedir.

Heterohalkalı karbanyonların kimyası, alkali metal ve çözücü molekülleri ile anyon arasındaki etkileşimlere bağlıdır. Çoğunlukla dietil eter, tetrahidrofuran, dimetilsulfat ve 1,2-dimetoksietan gibi aprotik çözücüler, metal olarak da sodyum ve potasyum ya da lityum

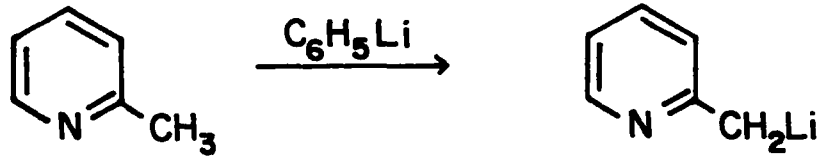
kullanılır. Lityum genellikle sistemleri destabilize eder ve aynı zamanda yük lokalizasyonunu da artırır. Ayrıca lityum katyonunun azot ile koordinasyon yapması olasılığı da bulunmaktadır. Hem bu nedenlerden ve hem de heterohalkalı dianyonların dilityum tuzları disodyum tuzlarına oranla kinetik bakımından daha kararsız oldukları için azot içeren heterohalkalı bileşiklerin indirgenmesinde sodyum metalinin daha çok tercih edildiği açıklanmaktadır. Diğer taraftan oldukça büyük bir yük yoğunluğu bulunan azot atomunda herhangi bir sterik engellemenin olmaması ve α -hidrojenlerinin bulunmaması bu tür kararlı bir dianyonun oluşumu için önemli bir faktördür.

Sağlanan kaynak bilgilerine göre bu güne kadar sentezlenebilen heterohalkalı dianyonlardan ancak bazılarının yapıları, vermiş oldukları kimyasal reaksiyonlara dayandırılarak spektroskopik yöntemlerle incelenebilmiştir. Nitekim 1,4-difenilftalazin[68], 2,4-difenilkinazolin[69], 3-fenilsinnolin[70], 9-fenilakridin[71] ve 1,3-difenilizobenzofuran[72] bileşiklerinin monomerik dianyonlarının oluşturulabildiği açıklanmaktadır. Örneğin:



3.3.1. PİRİDİN TÜREVLERİNİN DİYANYON REAKSİYONLARINA ÖRNEKLER[50,71,73-84]

2-Pikolinin fenillityum ile verdiği reaksiyonu gerçekleştiren Teague ve araştırma grubu, yan zincirdeki metallendirmenin kolaylıkla meydana geldiğini ve böylece sentetik amaçlı birçok kullanım alanı bulunabilecek organometalik bir lityum bileşiğinin elde edildiğini belirtmişlerdir[73,74]:



Bunu takiben Kaiser ve arkadaşları[75,76] 1973 ve 1974 yıllarında yaptıkları çalışmalarda 2,4-lutidin ve 2,4,6-kollidinin eter-hekzan karışımında n-butillityum ile verdiği reaksiyonlardan 2-konumundaki metil gruplarının, amonyaklı ortamda alkali metal amidleri ile gerçekleştirilen reaksiyonlarından da 4-konumundaki metillerin metallendirildiğini ileri sürmüşlerdir.

Kaiser ve ekibi[77] bu çalışmalardan yaklaşık sekiz yıl sonra yayınladıkları bir makalede, bu tür metallendirmenin halka karbonlarında olmayıp yan zincirde gerçekleştiğini, oluşan karbanyonların çözücüye ve reaksiyonun süresine bağlı olarak yani seçimli meydana geldiğini ayrıntılı olarak açıklamışlardır:

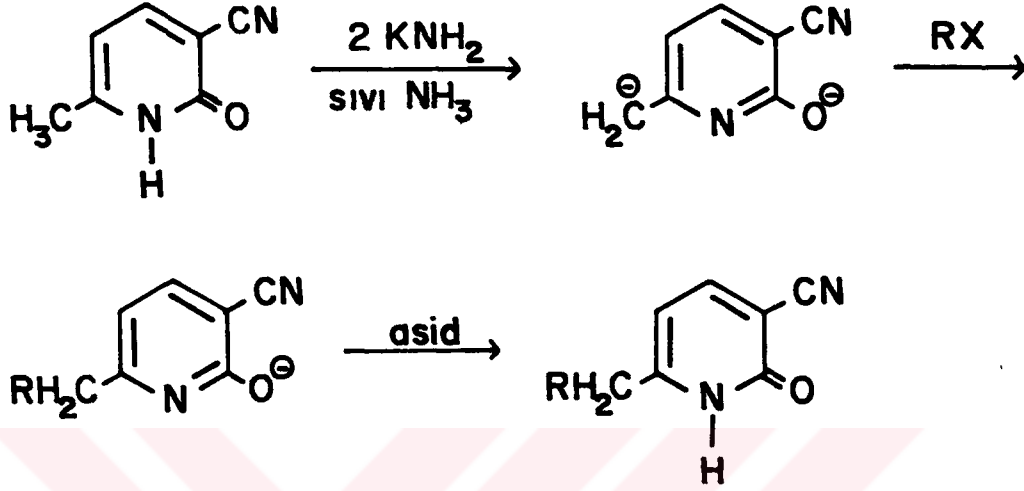


R: H ya da CH₃

M: Metal

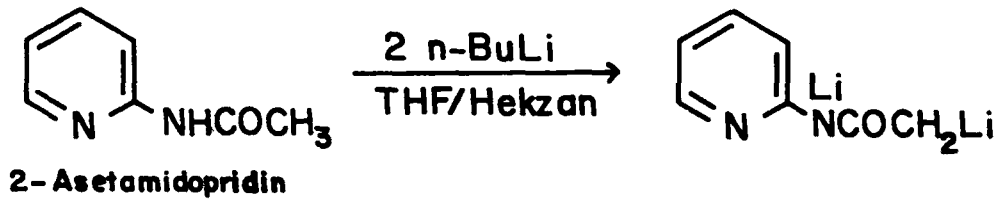
Boatman ve arkadaşları[78] ise 1965 yılında yaptıkları bir çalışmada, 4- ve 6-konumlarından gerek monometil ve gerekse dimetilsubstitue 3-siyano-2(1)piridonların potasyum

amid ile sıvı amonyak içinde gerçekleştirilen reaksiyonlarını incelemişler, karbonil oksijeni ile metil gruplarının karbonlarından oluşan di- ya da trianyonların metil ve benzil halojenürlerle verdiği ürünleri göstermişlerdir:



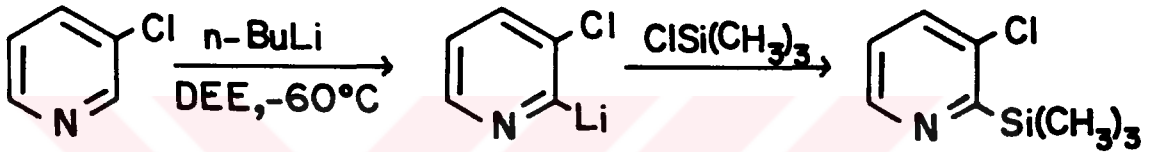
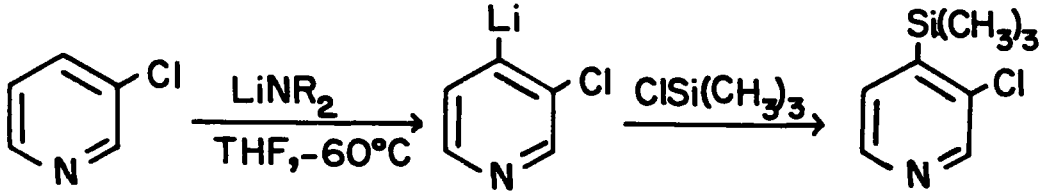
Bundan üç yıl sonra yine Boatman ve ekibi[79a] 6-, 4- ve 3-metil-2(1H)-piridonların ve merkaptopiridinlerin tetrahidrofurandaki çözeltilerini, potasyum amid yerine n-butillityumun hekzandaki çözeltisi ile reaksiyona sokmuşlar ve oluşan dianyonların dilityum tuzlarını elde ederek reaksiyonlarını incelemişlerdir.

Aynı yıl, Barnish ve Hauser[79b] 2- ve 3-asetamidopiridinlerin tetrahidrofurandaki çözeltilerini n-butillityumun hekzandaki çözeltisiyle 0°C 'de azot atmosferinde reaksiyona soktuklarında yan zincirden 1,3-dianyonların meydana geldiğini gözlemlemişlerdir:

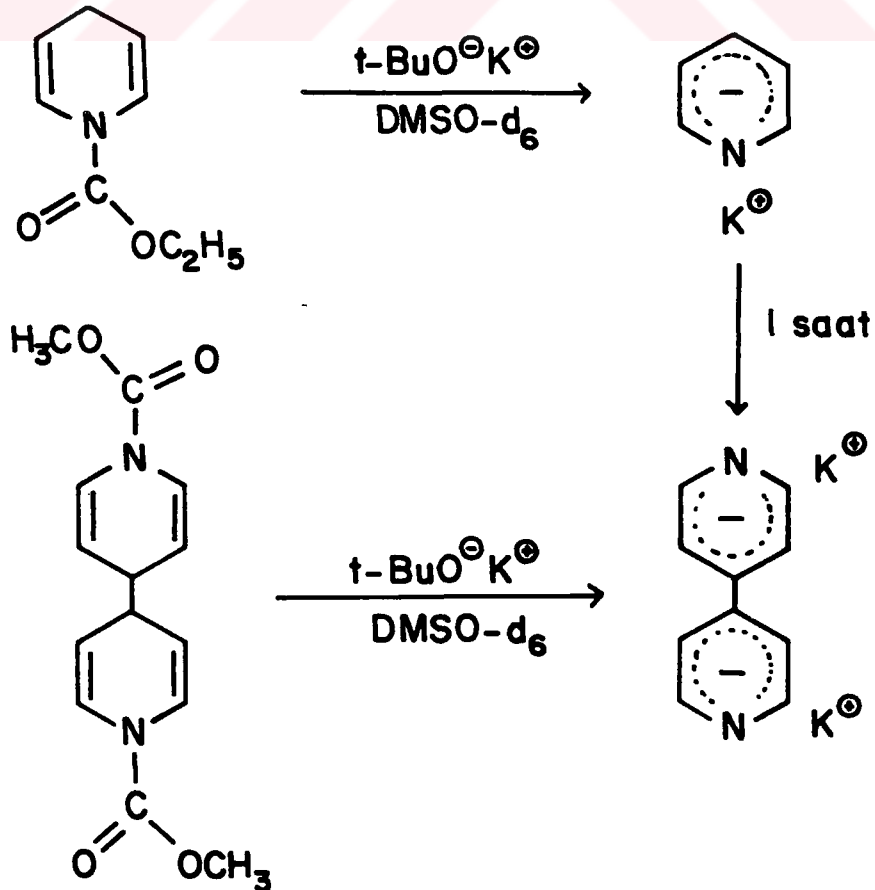


Yan zincirde meydana gelen bu metallendirme reaksiyonlarına karşılık Queguiner ve arkadaşları[80] 1981 yılında yayınladıkları çalışmalarında, 3-kloropiridin -60°C 'de

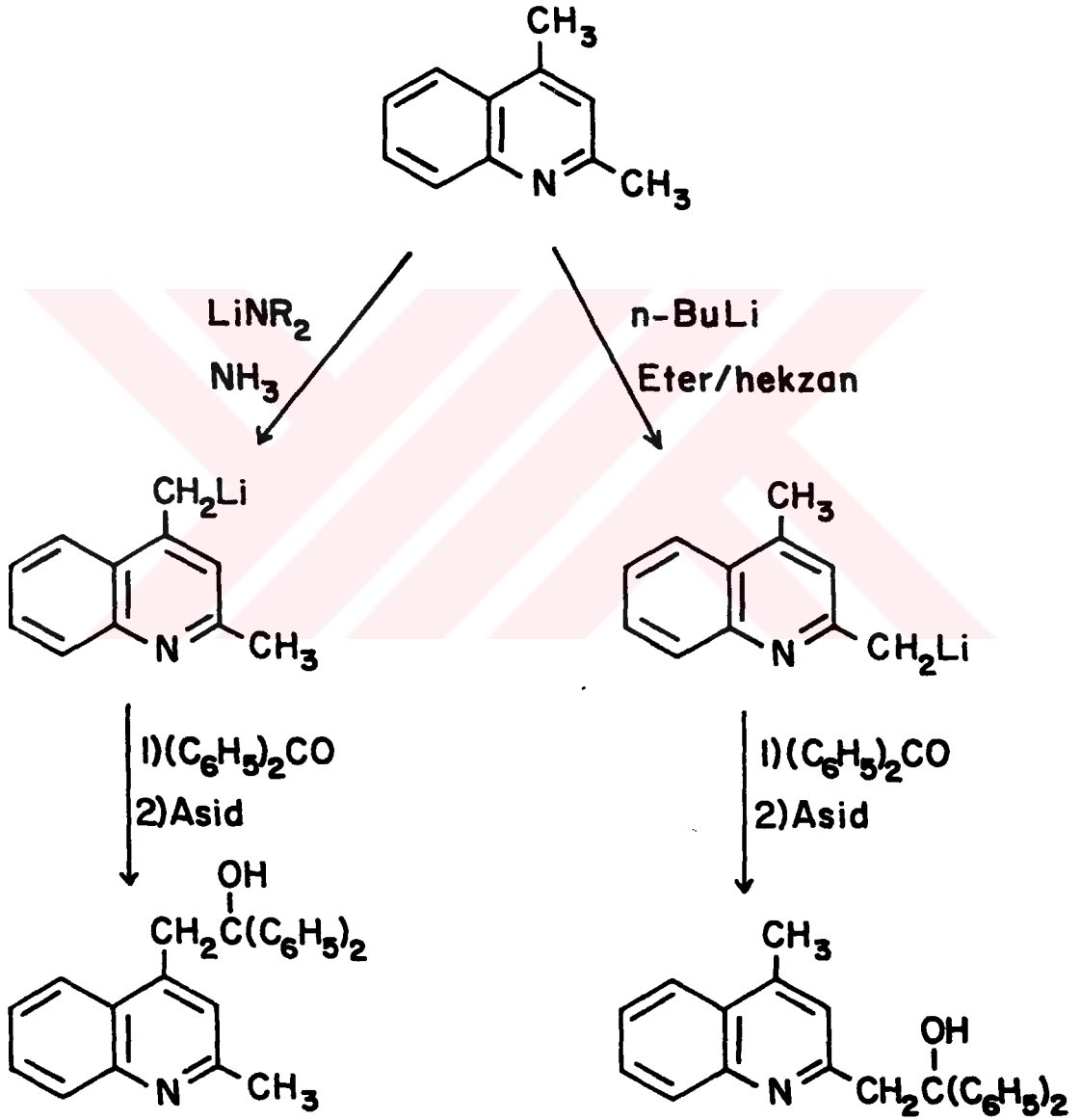
tetrahidrofuranlı ortamda dialkilamidlerle gerçekleştirilen reaksiyonundan piridin halkasının 4-konumundan, eterli ortamda n-butillityum ile olan reaksiyonundan da 2-konumundan organolityum bileşiklerini oluşturmuşlar; bunları da klorotrimetilsilan ile reaksiyona sokarak 3,4-ve 2,3-disubstüte piridinleri sentezlemişler ve böylece anyonik kısımların piridin halkasının karbonlarında meydana geldiğini kanıtlamışlardır:



Yine aynı yıl Olah ve Hunadi[81], N-karbetoksi-1,4-dihidropiridini 0°C'de ve kapalı bir tüp içerisinde potasyum ters-butoksit ile reaksiyona sokarak 4-hidridopiridil anyonunun, bis(N-karbotoksit)-1,1', 4,4'-tetrahidro-4,4'-bipiridinin reaksiyonundan da oldukça ilgi çekici bir bileşik olan 4,4'-bis(hidridopiridil) dianyonunun oluşumunu gerçekleştirmişler ve NMR ile karakterize etmişlerdir:

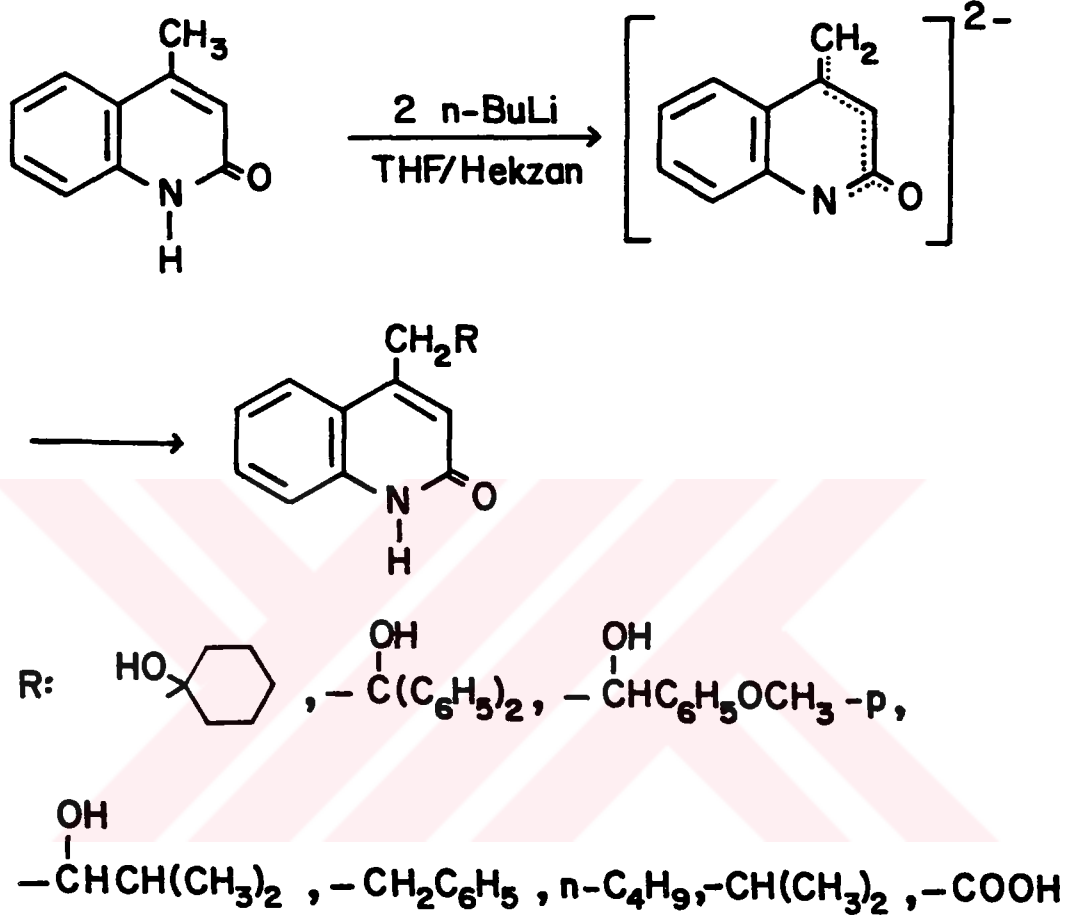


Piridinlerle ilgili çalışmalar yapan Kaiser ve ekibi[75-77], bir benzopiridin türevi olan substitue kinolinleri de incelemişler ve 2,4-dimetilkinolin ile tıpkı piridin türevlerinde olduğu gibi seçimli bir yan zincir metallendirilmesinin her iki konumda da meydana geldiğini açıklamışlardır. 2,6- ve 2,7-Dimetilkinolinlerde, sadece 2-konumundaki metil gruplarından karbanyonların oluştuğunu belirtmişler, 6- ve 7- konumlarından meydana gelebilecek karbanyonların ise rezonans delokalizasyonunu içermedikleri için reaksiyon vermeye yeterli olmadığını ileri sürmüşlerdir:

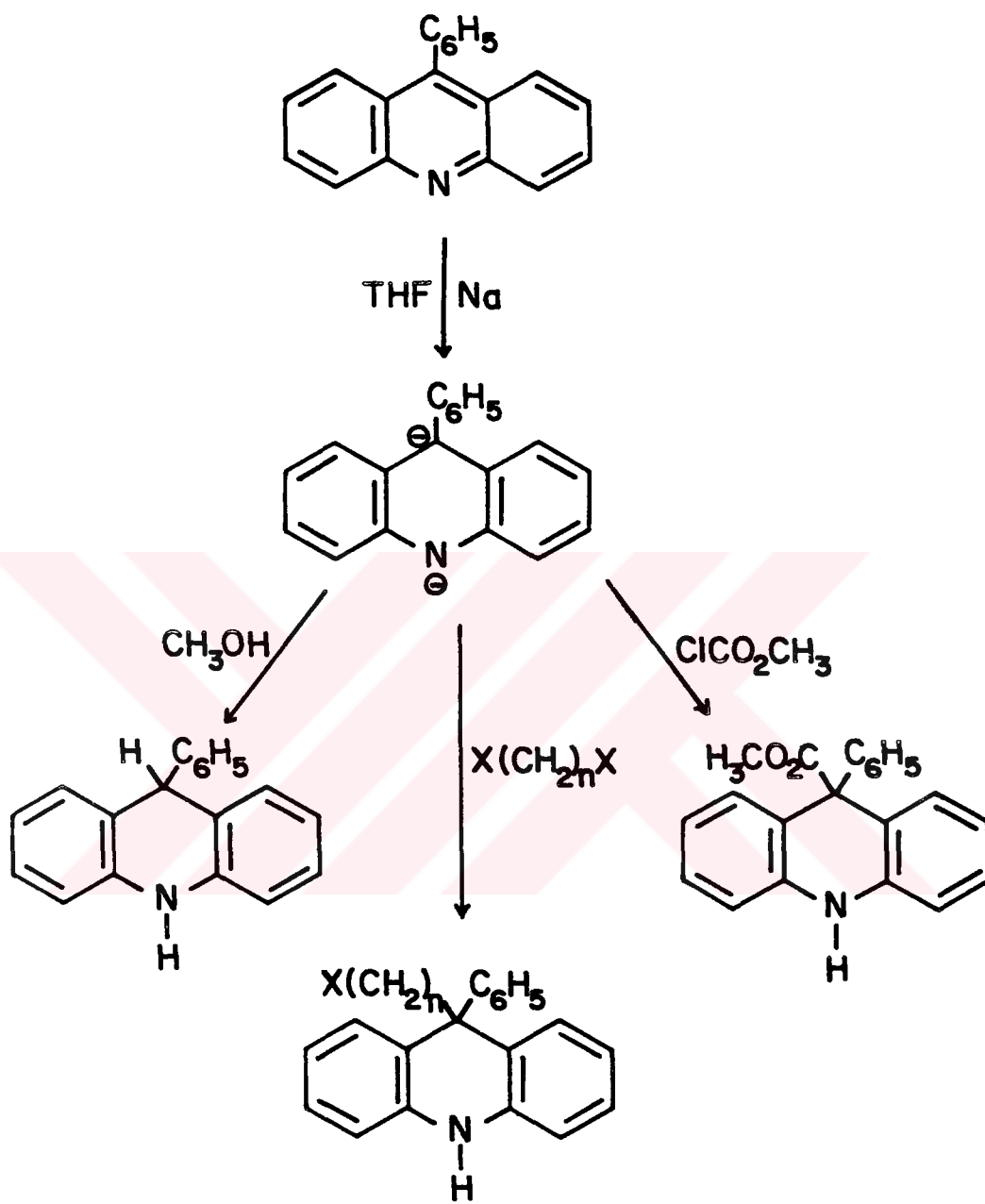


Wolfe ve çalışma arkadaşları[82], 4-metilkarbostiril ve trans- β -metilsinnamanilidin her birinin tetrahidrofurandaki çözeltisini oda sıcaklığında ve azot atmosferinde n-butillityumun hekzandaki çözeltisi ile reaksiyona sokarak rezonans kararlılığı olan dianyonları

oluşturmuşlar ve bu dianyonların karbonil bileşikleri, alkil halojenürler ve karbon dioksit ile eksoçiklik karbanyon üzerinden verdiği reaksiyonları incelemişlerdir:



Bir dibenzopiridin türevi olan 9-fenilakridinin metalik sodyum ile indirgen metallen-dirilmesi 1985 yılında Smith ve Fogg[71] tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu bileşiğin, tetrahid-rofuranlı ortamda ve inert atmosferde metalik sodyum ile indirgenmesinden ele geçen mavi renkli dianyon çözeltisi çeşitli protonlandırma, alkillendirme ve açillendirme reaktifleri ile re-aksiyona sokulmuş ve oluşan substitue 9,10-dihidro-9-fenilakridin ürünlerinin yapısına dayan-dırılarak dianyonun 1,4-konumundan meydana geldiği açıklanmıştır:



$n=3$ ya da 4
 $X=\text{Cl}$ ya da Br

Bunlara ek olarak Rabinovitz ve Cohen[50] 1988 yılında yayınladıkları karboçiklik ve heteroçiklik dianyonlara ilişkin toplu bilgilerde, özellikle piridin, kinolin, 2-fenilbenzo[h]kinolin, akridin ve 9-fenilakridin gibi $4n\pi$ elektron sistemini içeren heterohalkalı dianyonların Lebedev ve Sidorov tarafından spektroskopik yöntemlerle karakterize edilmeye çalışıldığını ve yazarların bu anyonik kısımların son derece reaktif ve hatta kararsız olduğunu belirttiklerini açıklamaktadırlar. Szwarc 1972 yılında yaptığı bir araştırmada[83], oluşan karbanyonların yükseltgenmeye uğrayarak radikal anyonlara dönüştüğünü ve bunun sonucunda da dianyonik organometalik bileşiklerin oluşumu yerine dimerleşmenin meydana geldiğini ileri sürmektedir. Nitekim bu tür reaksiyonların ilk defa 1916 yılında Schlenk ve Ochs[84] tarafından trifenilmetil-sodyum bileşiği kullanılmak suretiyle, $\text{Ph}_3\text{C}^- + \text{A} \rightarrow \text{Ph}_3\text{C}^\bullet + \text{A}^-$, gerçekleştirildiğini açıklayan Szwarc, 1,1-difeniletilen radikal anyonlarından dimerik dikarbanyonların oluştuğunu göstermekte ve bir karbanyonun elektronlarından birini uygun bir akseptöre vermek suretiyle kendisine karşı gelen radikale yükseltgenebileceğini belirtmektedir.



DENEYSEL KISIM

4. MATERYAL ve YÖNTEM

4.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

MADDE ADI	FİRMA ADI	KATALOG NO
Asetik Anhidrid	Merck	41
Benzaldehid	Merck	801756
Benzen	Merck	1782
Benzoil klorür	Riedel-de Haën	15215
Brom	Merck	3696501
Çikloheksan	Merck	2832
Deniz kumu	Merck	7711
Deuteryum oksid	SIC	0825
Dietil eter	Merck	926
1,4-Diklorobutan	Merck	803227
Diklorometan	Merck	6049
1,3-Dikloropropan	Merck	803633
Dimetoksietan	Merck	800856
Etil alkol	Riedel-de Haën	1170
Etil asetat	Merck	864
Etil kloroformat	Merck	800881
İyodometan	Merck	806064
İzopropil alkol	Teknik	
Kalsiyum klorür	Merck	2385
Karbon tetraklorür	Merck	2221
Kloroform	Merck	2431
Ksilen	Merck	8685
Lityum alüminyum hidrür	Merck	818875
Metil alkol	Merck	6008
Metil kloroformat	Merck	802357
2-Naftilamin	Merck	6248
2-Naftol	Merck	1455255
Petrol eteri (40-60°)	Merck	909
Petrol eteri (90-100°)	Riedel-de Haën	24533
Piridin	Merck	7462
Sodyum	Merck	822284
Sodyum hidroksid	Merck	6462
Sodyum karbonat	Merck	6398
Sodyum sulfat	Merck	6649
Silika jel 60	Merck	7734
Silika jel 60 HF ₂₅₄	Merck	7739
Tetrahidrofuran	Merck	8114
Toluen	Merck	8323

4.2. KULLANILAN CİHAZ VE YARDIMCI GEREÇLER

Kolon kromatografisinde (CC) "Kieselgel 60" (70-230 mesh)", ince tabaka kromatografisinde (TLC) "Eastman Kodak Chromagram", 13181 floresans indikatörlü silika jel tabakalar ve preparatif tabaka hazırlanmasında "Kieselgel 60 HF₂₅₄" ile "Desega Min UVIS, 50 Hz UVP" ultraviyole lamba kullanıldı.

Gerek reaksiyon sırasında ve gerekse bileşiklerin kolon kromatografisi ile ayrılarak alınmasından sonra çözücülerin geri kazanılması "Büchi R 110" döner buharlaştırıcı (rotary evaporator) da yapıldı.

İzole edilen saf maddelerin erime noktaları "Electrothermal IA-9100" dijital erime noktası cihazında açık kapiler tüplerle tayin edildi, termometre düzeltilmesi yapılmadı. Ayrıca bu yeni maddelerin kurutulma ve koruma işlemleri sırasında "Nüve EV 018" vakummetresinden ve inert sistemin oluşturulmasında "Pfeiffer Balzers 50/60 Hz" pompasından yararlanıldı. Dianyon oluşum süresinin ölçümündeki çalkalama işlemi "Nüve SL 350" çalkalayıcısında yapıldı ve reaksiyonlar sırasında gereken karıştırma ise, "Retsch RS 15 (25 watt)" magnetik karıştırıcısı ile sağlandı.

Maddelerin kristal fotoğrafları "Carl Zeiss 64942" fotomikroskobu kullanılarak çekildi.

Ultraviyole spektrumları, "Philips PU 8700 UV/VIS" spektrofotometresinde ölçüldü.

Infrared spektrumları (IR), ölçüme gereken saflıkta potasyum bromür ile tablet yapılarak "Philips PU 9414" infrared spektrofotometresinde tayin edildi.

Nükleer magnetik rezonans spektrumları (¹H ve ¹³C NMR), tetrametilsilan (TMS) standardı ile, maddelerin çözünürlüğüne göre kloroformda (CDCl₃) "Varian 200 MHz Gemini" ve "Bruker AC-200 MHz FT-NMR" spektrofotometreleri ile alındı.

Kütle spektrumları (MS) 70 eV'luk "Varian Mat 112", "E1 MAT 312", "Shimadzu GC/MS QP 2000A" ve "Varian-Mat 111 Spectrometer" ile sağlandı.

Yeni bileşiklerin ve başlangıç maddesi 14-fenildibenz[a,j] akridinin IR ve UV spektrumları Yıldız Teknik Üniversitesi Enstrümantal Analiz Laboratuvarı'nda; NMR spektrumları Karl-Franzens Üniversitesi Graz-AVUSTURYA ve Atatürk Üniversitesi Enstrümantal Analiz Laboratuvarı-Erzurum'da alındı. MS analizleri ise TÜBİTAK Temel Bilimler Araştırma Enstitüsü Enstrümantal Analiz Laboratuvarları-Gebze, Anadolu Üniversitesi TBAM-Eskişehir, Karaci Üniversitesi-PAKİSTAN ve Kentucky Üniversitesi-AMERİKA'da yapıldı. Elementel analizler Karl-Franzens Üniversitesi Graz-AVUSTURYA'da ölçüldü.

Substrat olarak kullanılan maddelerin IR ve NMR spektrumları ALDRICH, MATTSON ve VARIAN kataloglarından sağlandı.

4.3. ÇÖZÜCÜ OLARAK KULLANILAN TETRAHİDROFURANIN (THF) SAFLAŞTIRILMASI[85]

Özellikle inert atmosferde gerçekleştirilen reaksiyonlarda ve kararlılığı az olan bileşiklerin saflaştırılması sırasında kullanılan çözücülerin saf olması oldukça önemli olduğundan, bazı çözücülerde bulunan su, etil alkol ve bunun gibi safsızlıklar ile hava ve ışığın etkisi altında oluşan peroksidlerin ortamdaki uzaklaştırılması gerekmektedir.

Bu nedenle çalışmamızdaki tüm reaksiyonlarda çözücü görevini üstlenen THF, içerdiği safsızlıklardan, üretici firma tarafından içine katılan inhibitörlerden ve oluşan peroksidlerden kurtarılacak amacıyla Şekil 4.1.'deki sistemden yararlanılarak lityum alüminyum hidrür (LAH) varlığında azot atmosferi altında yaklaşık altı saat kaynatıldıktan sonra LAH üzerinde koruma altına alındı ve her bir reaksiyonda tekrar destillenerek kullanıldı.



ŞEKİL 4.1. THF saflaştırma sistemi



4.4. İNERT ATMOSFERDE ÇALIŞMA[86]

Araştırmada, amaçlanan organometalik bileşiğin oluşturulabilmesi ve bunu takiben planlanan substitusyon reaksiyonlarının gerçekleştirilebilmesi için hava oksijeninden ve nemden uzak bir ortamda çalışılması gerekmektedir. Bu nedenle, kullanılan argon gazı Şekil 4.2'de gösterilen camdan yapılmış özel bir sistemde sırasıyla sulfat asidi, sodyum hidroksid ve kalsiyum klorür gibi kurutuculardan geçirildikten sonra sistemin bir parçası olan reaksiyon kabına gönderildi ve böylece gerekli inert atmosfer sağlanmış oldu.



ŞEKİL 4.2. İnert atmosfer sistemi



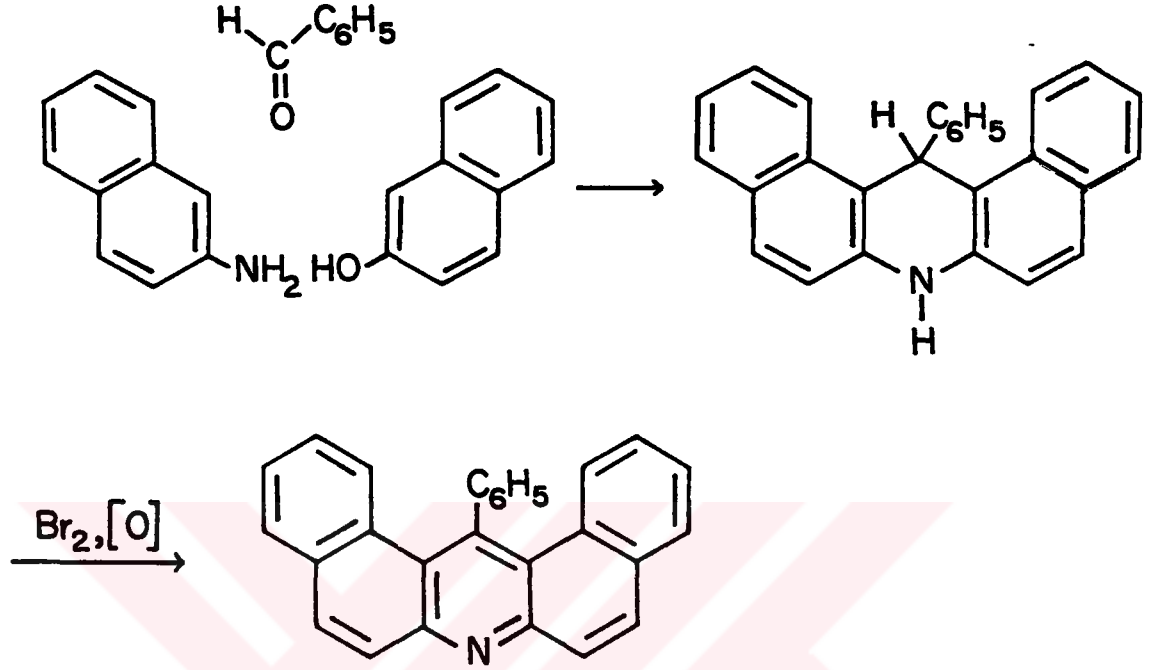
5. DENEYSEL ÇALIŞMA VE BULGULAR

5.1. GENEL BİLGİ

Organik kimyanın önemli bir alanını oluşturan polihalkalı azaaromatik hidrokarbonlar arasında yer alan akridin ve türevleri, endüstride inhibitörlerin ve boyarmaddelerin yapımında başlangıç maddesi, analitik kimyada fluoresans indikatör, biyokimyada mikroskopik boyalar olarak son derece yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Ayrıca bu sınıfta yer alan bazı benz- ve dibenzakridinlerin karsinojenik etkileri görülmüşse de antimalaryal, antiparasitikal, antifungal, antibakteriyal ve antitümör gibi pek çok biyolojik aktiviteye sahip olduğu saptanmıştır.

Bu tür bileşikler sınıfına katkıda bulunabilmek amacıyla başlatılan bu araştırmada, azot içeren ve doymamış karakterde bir bileşik olan substitue dibenzakridinin indirgen metalendirilmesi yapılarak kimyasal davranışları incelenmiştir. Çalışmada başlangıç maddesi olarak kullanılan 14-fenildibenz[a,j]akridin kaynak verilerden yararlanılarak hazırlandıktan sonra inert ve aprotik çözücülü ortamda sodyum metali ile indirgenmiştir. Bu bileşikten elde edilen dianyonun çeşitli reaktiflerle verdiği protonlandırılma, alkillendirilme ve açillendirilme reaksiyonları gerçekleştirilmiş ve sentezlenen yeni bileşiklerin yapıları fiziksel yöntemlerle aydınlatılmıştır.

5.2. NÜKLEOFİL OLARAK KULLANILAN 14-FENİLDİBENZ[a,j] AKRİDİNİN HAZIRLANMASI^[2]



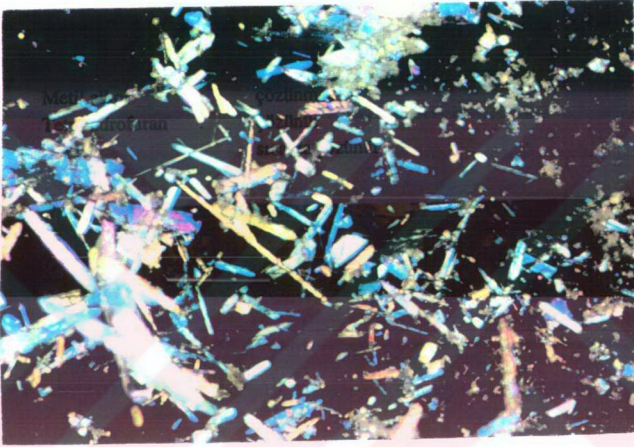
Küçük bir porselen kapsül içinde bulunan benzaldehid ve 2-naftilamin karışımı yağ banyosunda $100-10^\circ\text{C}$ 'ye kadar ısıtıldı. Erimiş haldeki kütleye 2-naftol eklendikten sonra sıcaklık $200-10^\circ\text{C}$ 'ye yükseltildi. Soğutulan koyu sarı renkli macunumsu reaksiyon karışımından yan ürünler soğuk etil alkol ile çözülerek uzaklaştırıldı. Geriye kalan renksiz, parlak iğne kristaller halindeki ham 14-fenildihidrobenz[a,j]akridin Ullmann ve Fetvadjian'ın^[2] yönteminde belirtilen benzen ya da buzlu sirke yerine m-ksilenden kristallendirildi, en. 230°C .

Dihidro bileşiğinin benzendeki çözeltisine iki eşdeğer miktardaki bromun benzendeki çözeltisi katılarak karışım kapalı bir ocakta su banyosu üzerinde hidrobromür asidi buharlarının çıkışı bitinceye kadar hafifçe ısıtıldı. Bir gece bekletildikten sonra % 10'luk sodyum hidroksid çözeltisi ile bazik yapıldı. Çöken ham ürün süzülerek su ile yıkandıktan sonra kurutuldu.

Açık bej parlak iğne kristaller (% 74), en. 297°C [Lit. en. 297°C ^[2]] (m-ksilenden iki kez kristallendirilerek).

Çözünürlüğü

Aseton	:	çözünmez
Diklorometan	:	çözünür
Etil alkol	:	çözünmez
Kloroform	:	çözünür
Ksilen	:	sıcakta çözünür
Metil alkol	:	çözünmez
Tetrahidrofuran	:	çözünür
Toluen	:	sıcakta çözünür



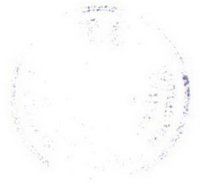
ŞEKİL 5.1. 14-Fenildibenz[a,j]akridinin kristal fotoğrafı (x90)

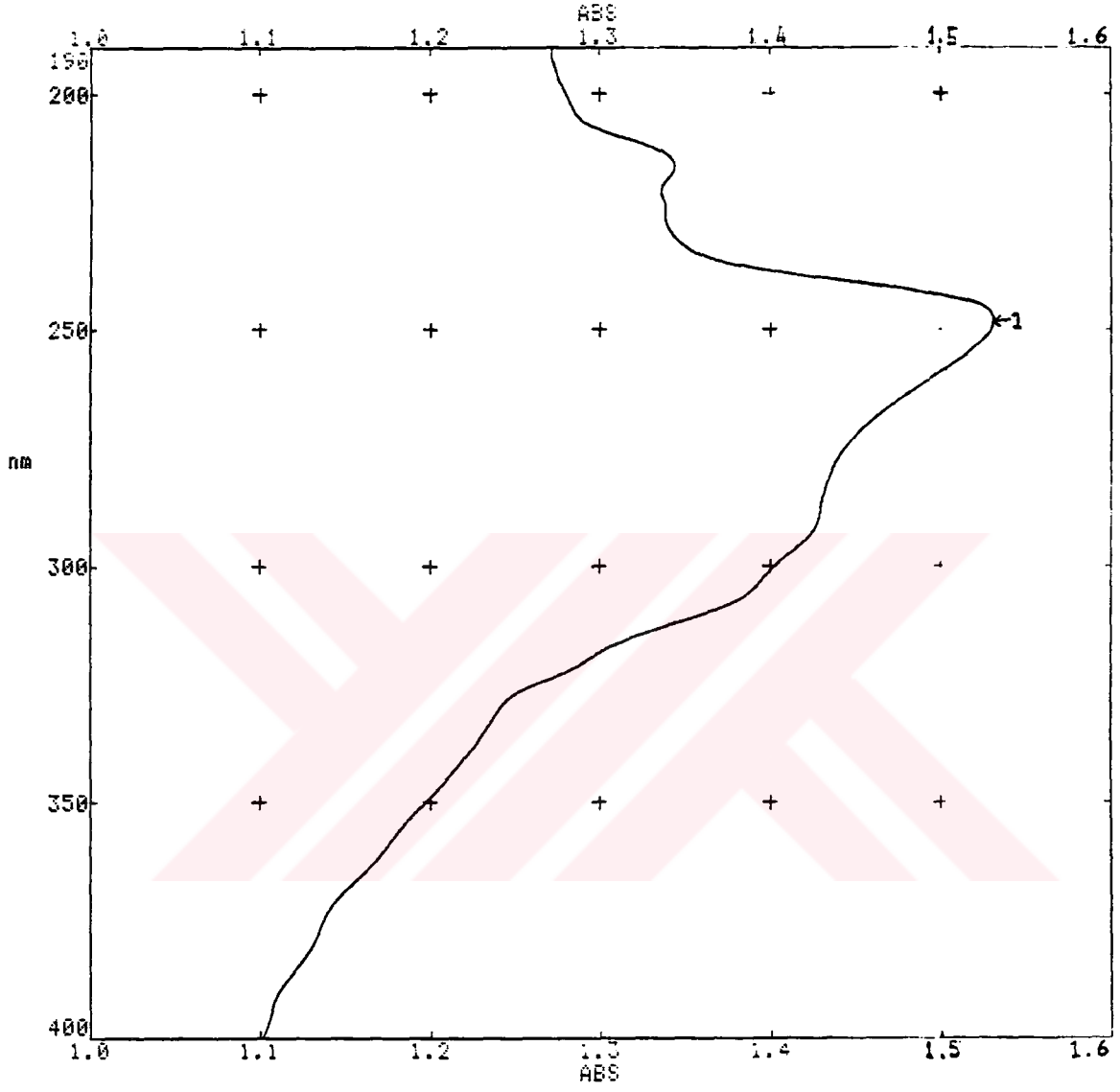
5.2.1. 14-FENİLDİBENZ[a,j]AKRIDİNİN SPEKTROSKOPİK ANALİZ VERİLERİ

IR (potasyum bromür): 3080-2980 (aromatik, =C-H gerilimi), 1595, 1520, 1440 ve 1340 (aromatik ve heteroaromatik, C=C, C=N ve C-N gerilim ve salınımları), 1265, 1105 ve 995 (substitue halka, düzlem içi =C-H eğilimleri), 835, 745 ve 695 (substitue halka, düzlem dışı =C-H eğilimleri) cm^{-1} .

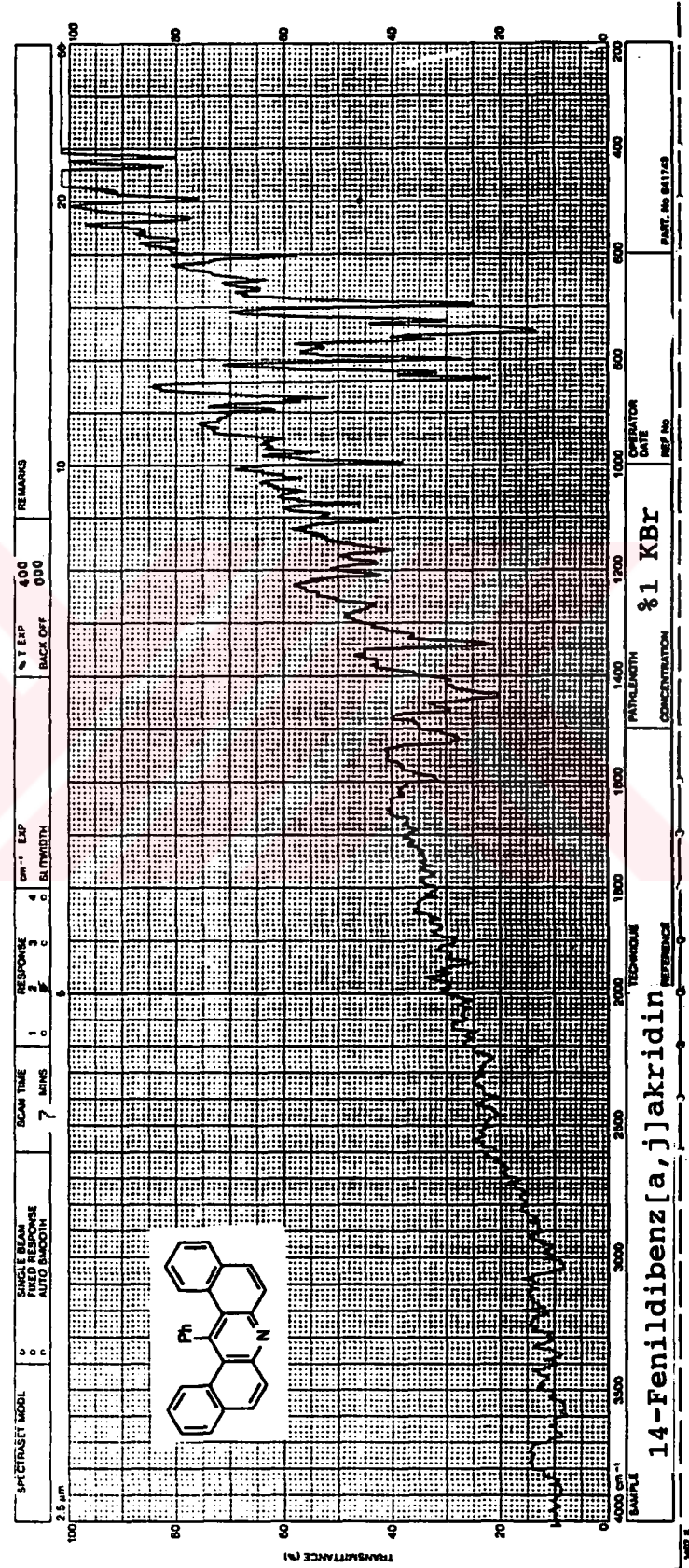
^1H NMR (kloroform-d): δ 7.00 - 8.07 (m, aromatik, 17 H).

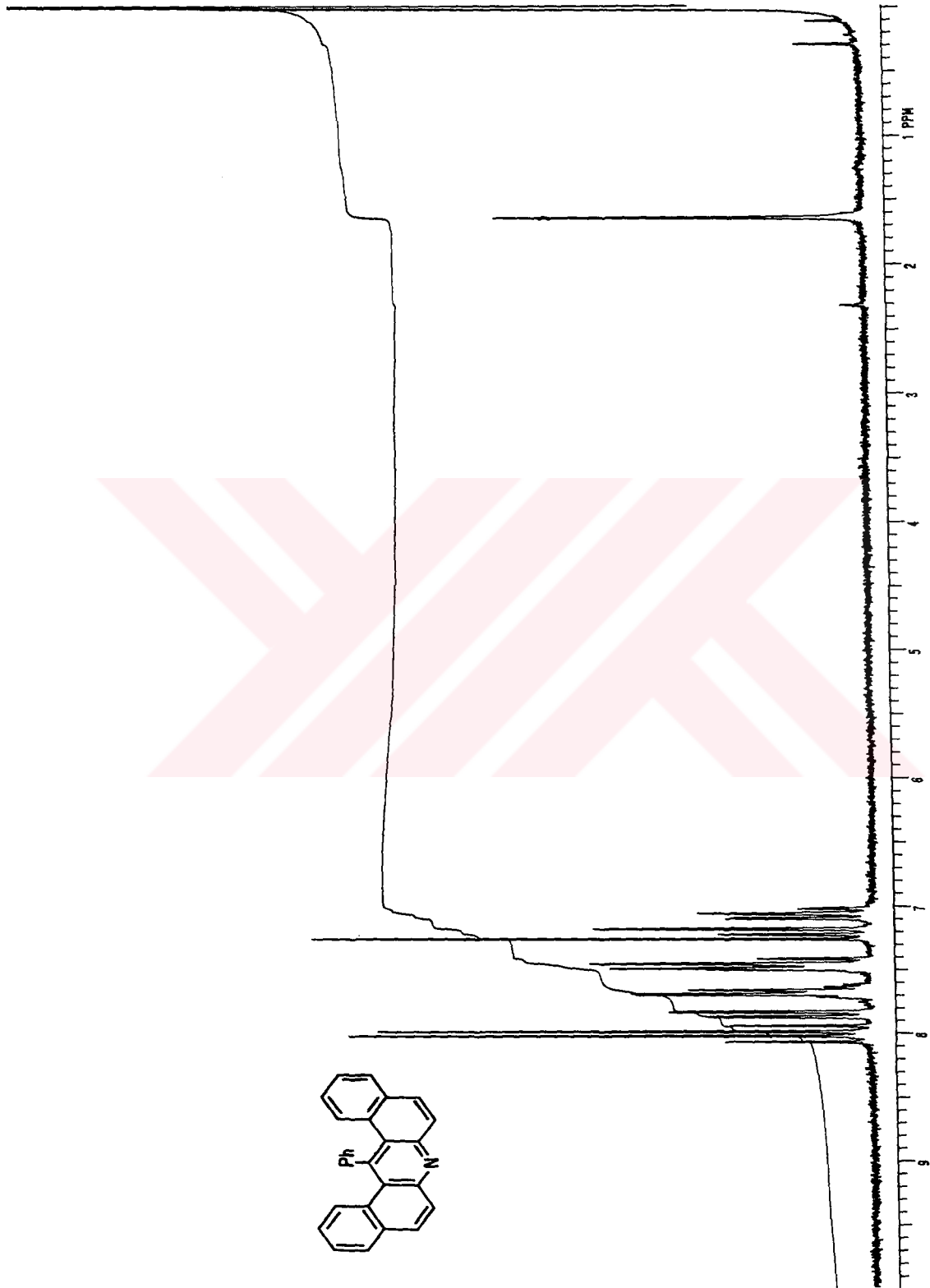
UV (kloroform): λ_{max} 248.0 nm.





ŞEKİL 5.2. 14-Fenildibenz[a,j]akridinin UV spektrumu (kloroform)





ŞEKİL 5.4. 14-Fenildibenz[a,j]akridinin ^1H NMR spektrumu (kloroform-d)

5.3. SUBSTRAT OLARAK KULLANILAN BAŞLANGIÇ MADDELERİNİN ÖZELLİKLERİ VE SPEKTRAL VERİLERİ

5.3.1. DEUTERYUM OKSİD (SIC, 0825)

5.3.1.1. Özellikleri[87]

Kaynama noktası : 101.4°C

Erime noktası : 3.8°C

d_4^{20} : 1.105 g/mL

n_D^{20} : 1.3280 olan renksiz nem çekici sıvı

5.3.1.2. Spektroskopik Analiz Verileri

^1H NMR (likid): δ 4.75 (s, OH, 1H)[88]

5.3.2. 1,3-DİKLOROPROPAN (PROPİLENDİKLORÜR)
(Merck, 803633)

5.3.2.1. Özellikleri[89,90]

Kaynama noktası	:	120-122°C
Erime noktası	:	-99°C
d_4^{20}	:	1.18 g/mL
n_D^{20}	:	1.4481 olan kloroforma benzer kokulu, yanabilen sıvı

Çözünürlüğü

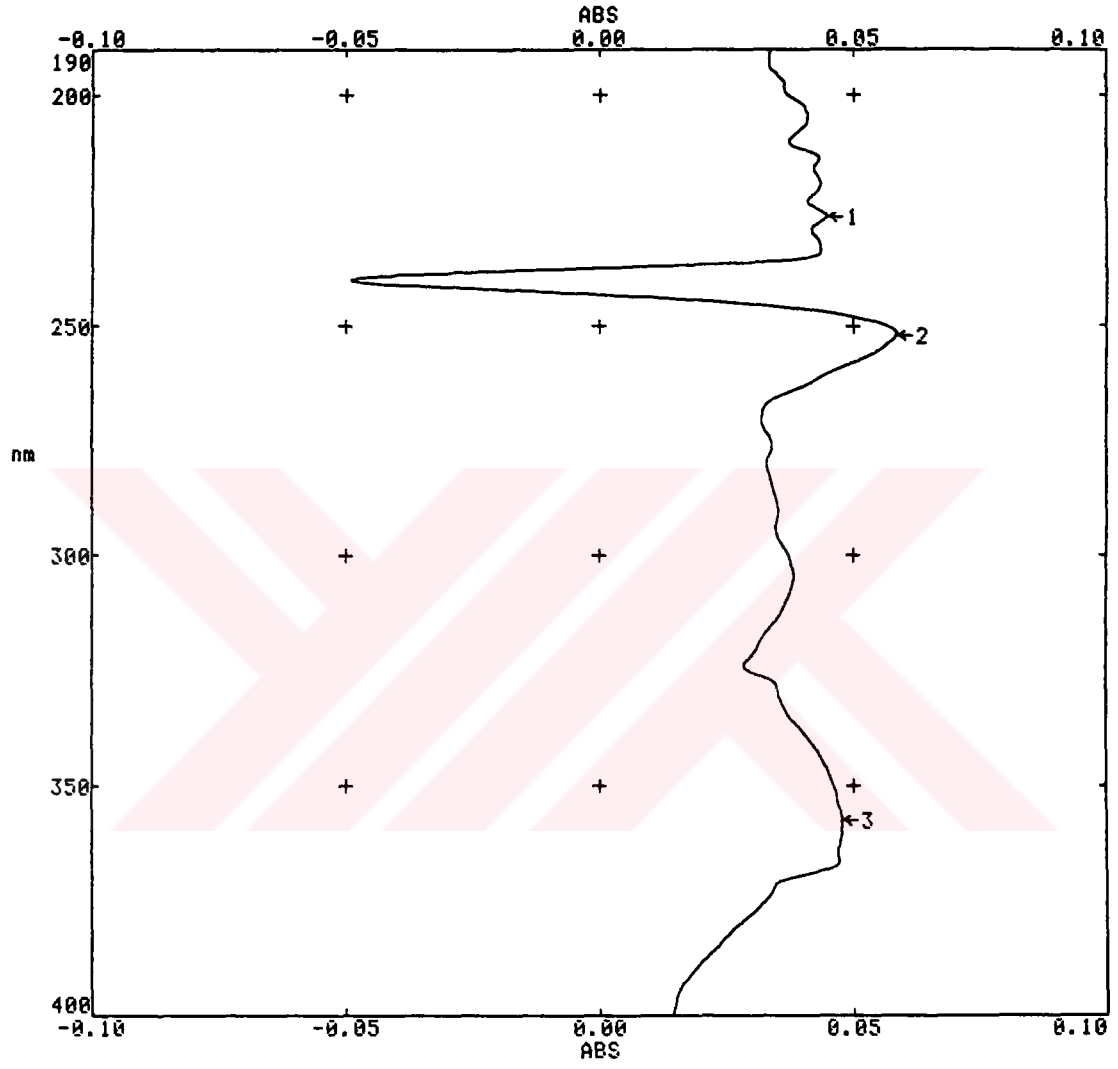
Benzen	:	çözünür
Dietil eter	:	çözünür
Etil alkol	:	çözünür
Kloroform	:	çözünür
Su	:	az çözünür

5.3.2.2. Spektroskopik Analiz Verileri

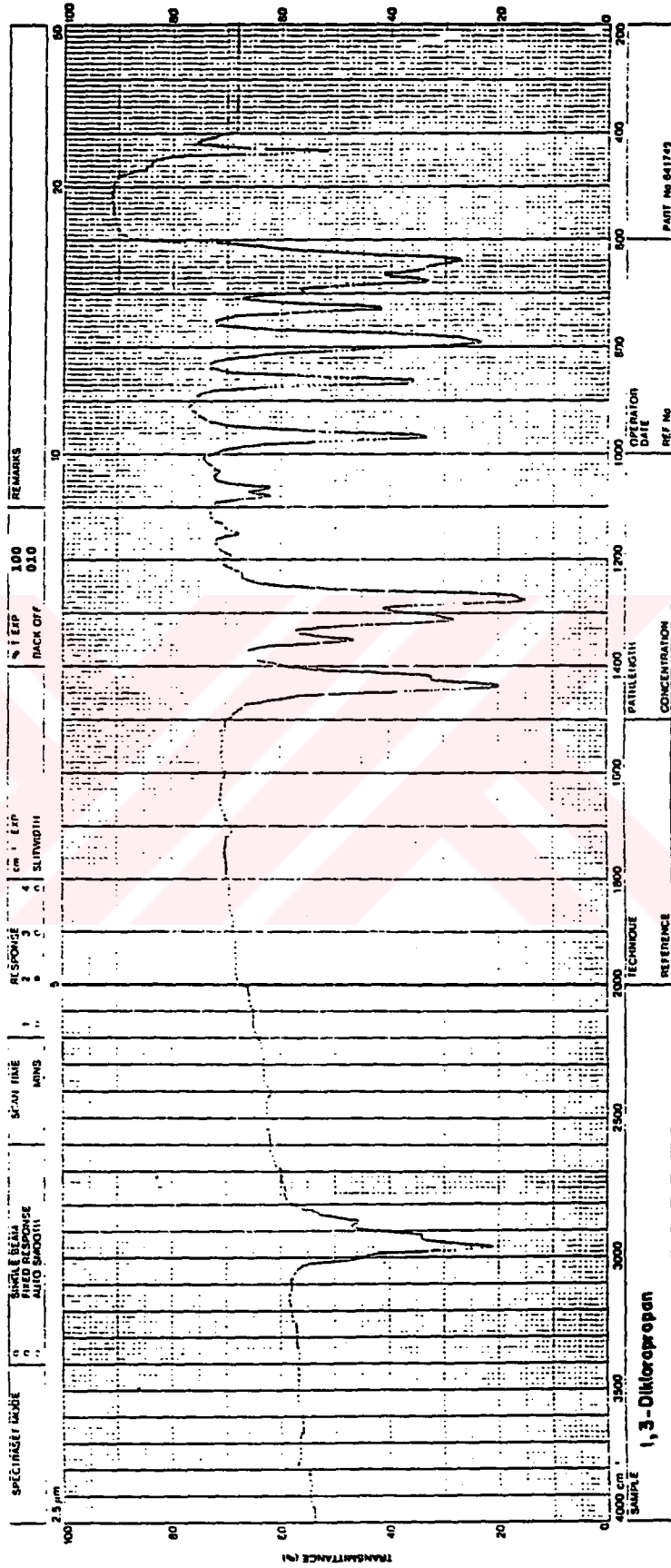
IR (likid): 2960 (metilen, asimetric C-H gerilimi), 2865 (metilen, simetric C-H gerilimi), 1435 ve 1275 (metilen, düzlem içi C-H eğilimleri), 965, 865 ve 790 (metilen, düzlem dışı C-H eğilimleri), 640 (C-Cl gerilimi) cm^{-1} .

1H NMR (likid): δ 1.98-2.42 (p,2-CH₂,2H), 3.60 - 3.85 (t,2xCH₂, 4H)[91].

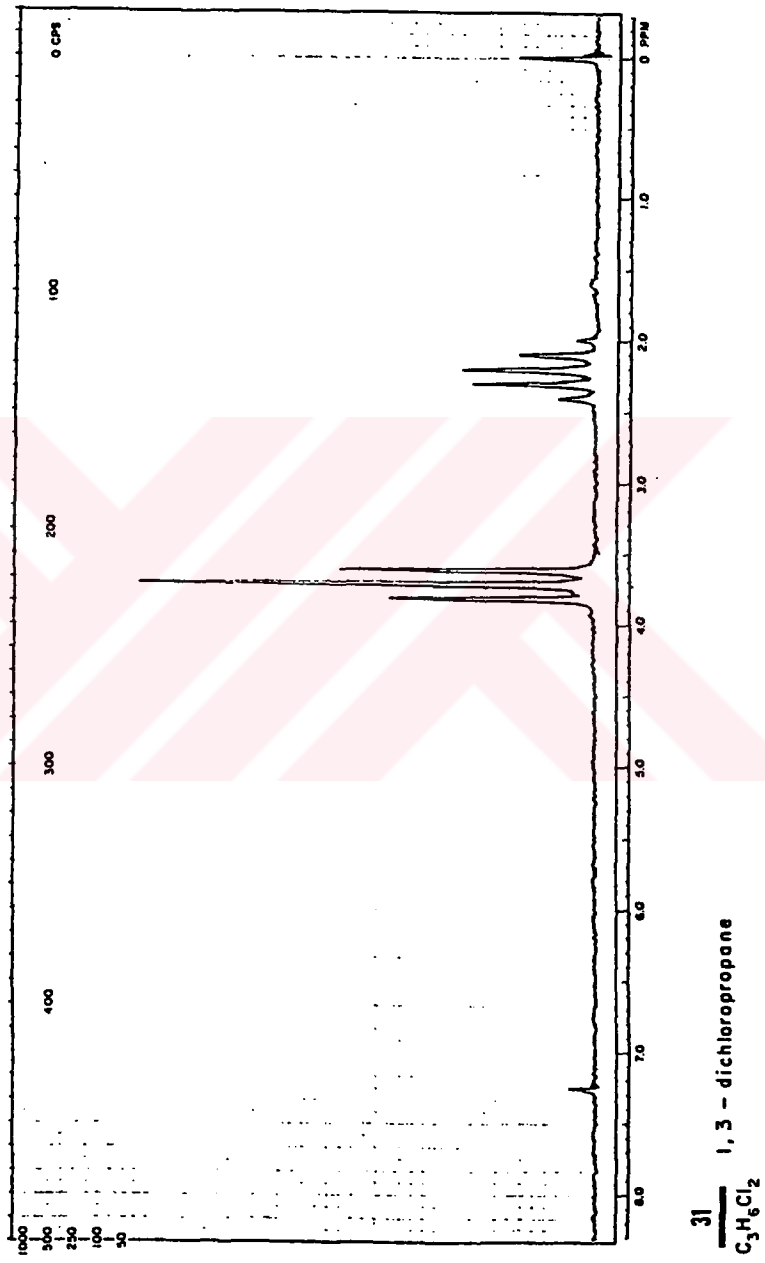
UV (kloroform): λ_{max} 226.4, 252.0, 357.6 nm.



ŞEKİL 5.5. 1,3-Dikloropropanın UV spektrumu (kloroform)



ŞEKİL 5.6. 1,3-Dikloropropanın IR spektrumu (likid)



ŞEKİL 5.7. 1,3-Dikloropropanın ^1H NMR spektrumu (likid)[91]

5.3.3. 1,4-DİKLOROBUTAN(TETRAMETİLENDİKLORÜR) (Merck, 803227)

5.3.1.1. Özellikleri[87,90]

Kaynama noktası	:	155°C
Erime noktası	:	-38°C
d_4^{20}	:	1.14 g/mL
n_D^{20}	:	1.4545 olan sıvı

Çözünürlüğü

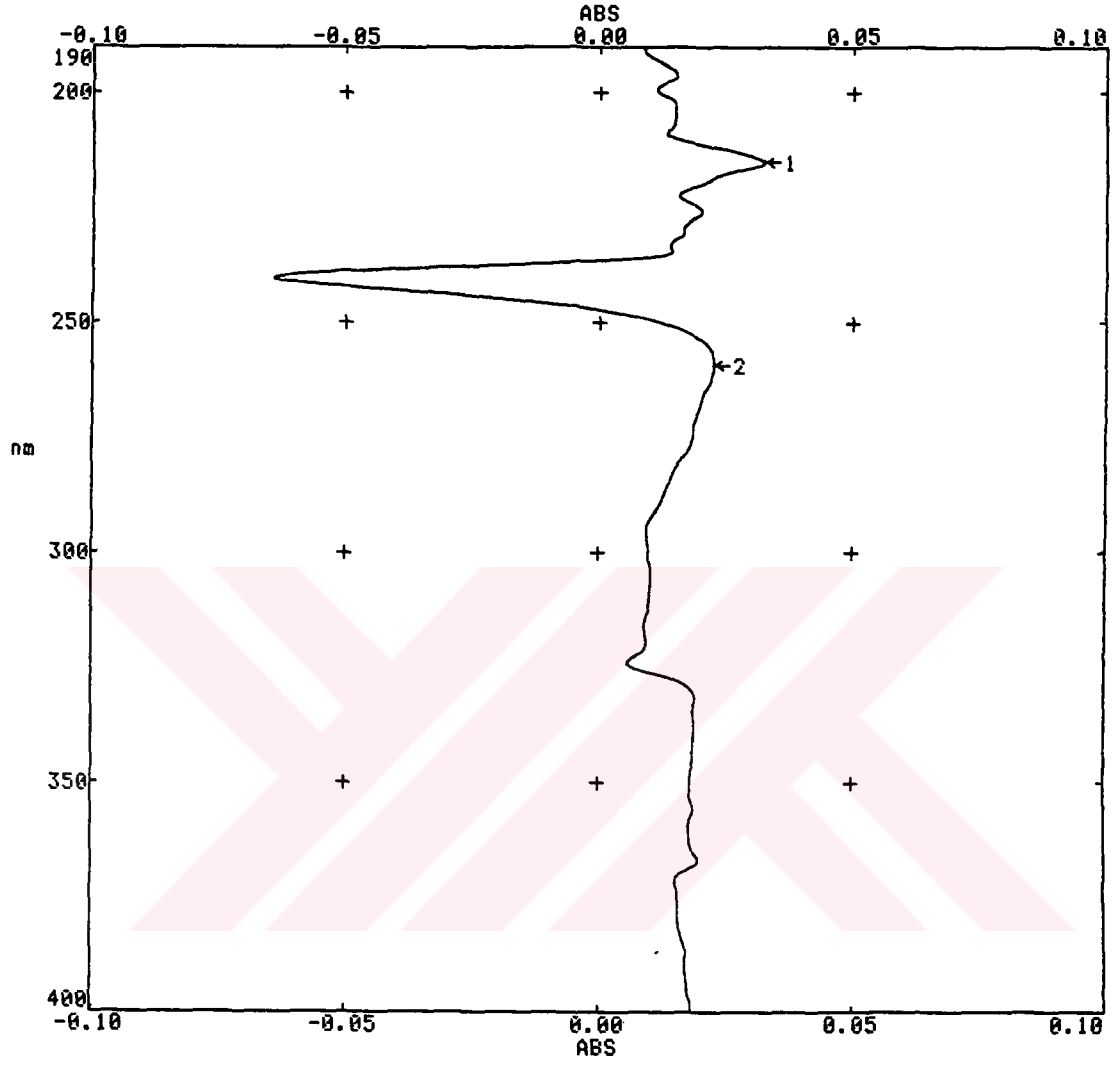
Kloroform	:	çözünür
Su	:	çözünmez

5.3.3.2. Spektroskopik Analiz Verileri

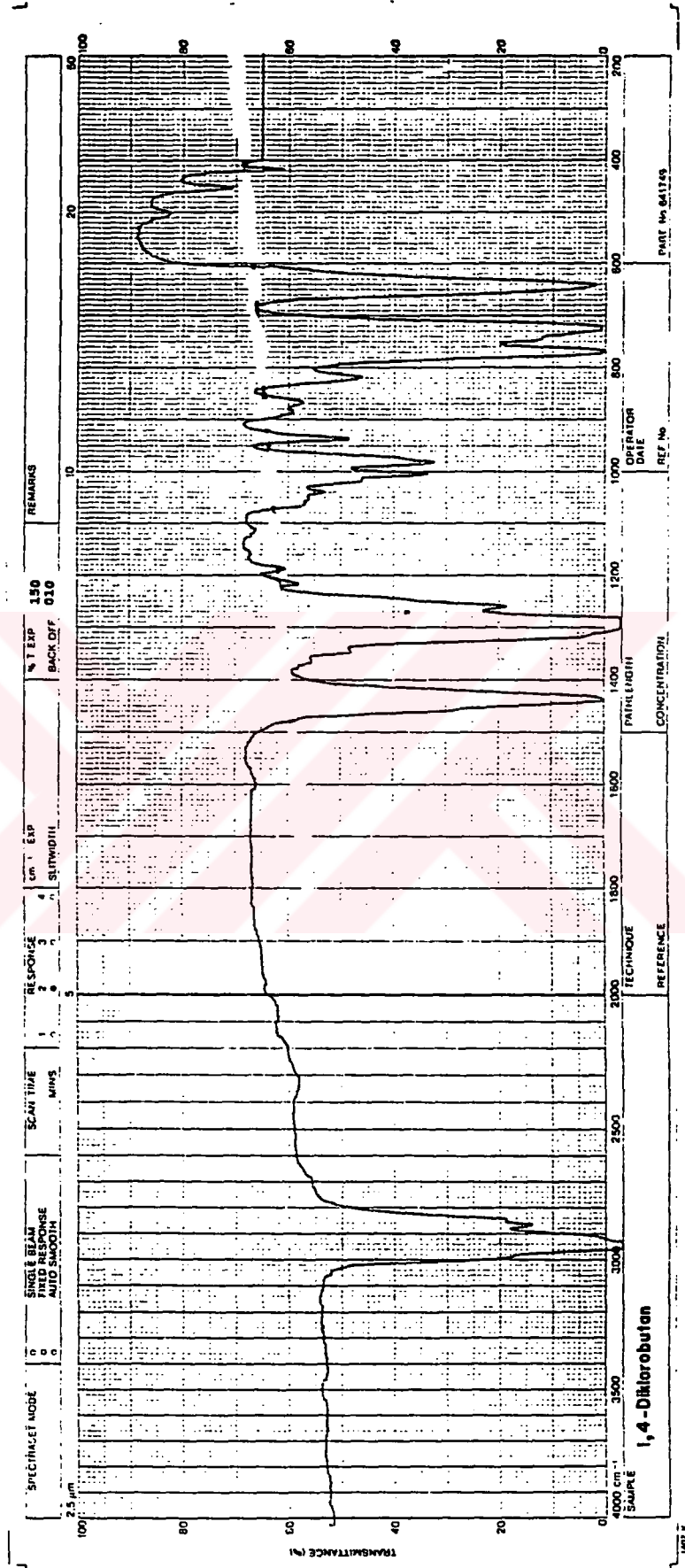
IR (likid): 2940 (metilen, asimetrik C-H gerilimi), 2860 (metilen, simetrik C-H gerilimi), 1440 ve 1285 (metilen, düzlem içi C-H eğilimleri), 980, 770 ve 725 (metilen, düzlem dışı C-H eğilimleri), 640 (C-Cl gerilimi) cm^{-1} .

^1H NMR (likid): δ 1.80 - 2.15 (p, 2- CH_2 ve 3- CH_2 , 4H), 3.45 - 3.75 (t, 1- CH_2 ve 4- CH_2 , 4H)[92].

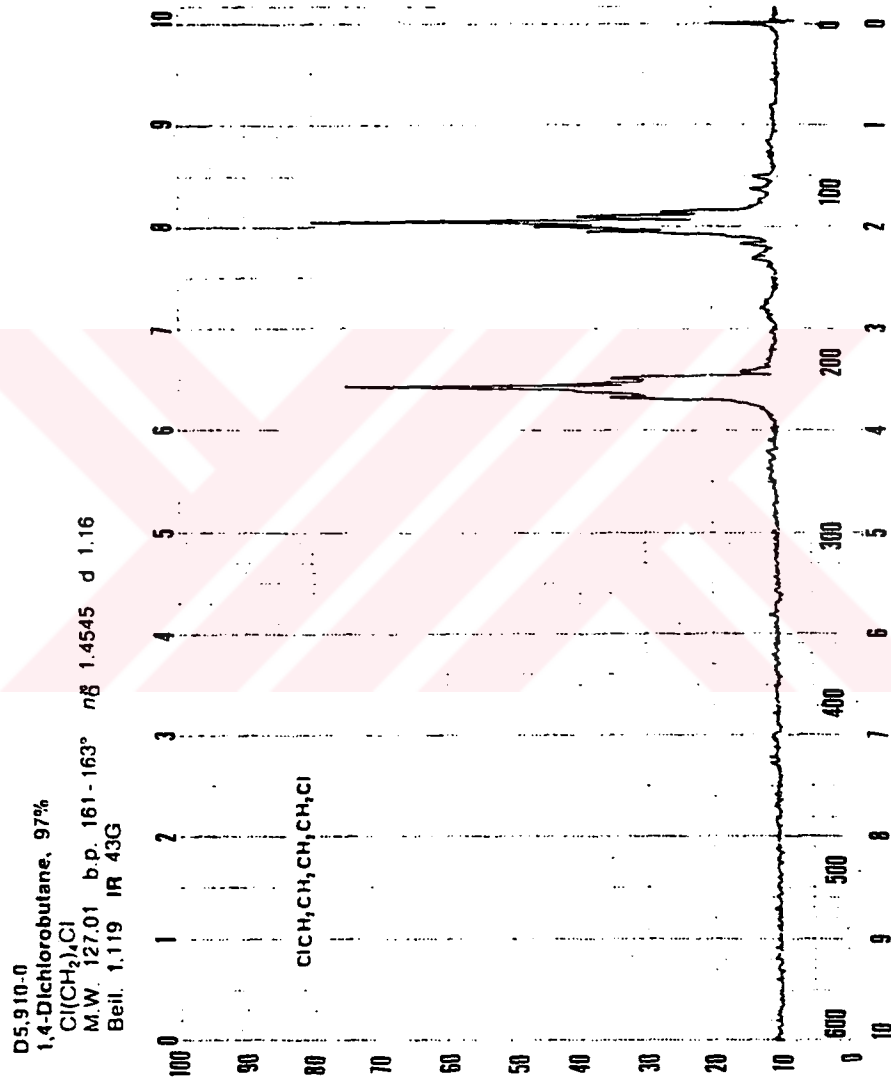
UV (kloroform) = λ_{max} 2.15.2, 259.2 nm.



ŞEKİL 5.8. 1,4-Diklorobutanın UV spektrumu (kloroform)



ŞEKİL 5.9. 1,4-Diklorobutanın IR spektrumu (likid)



ŞEKİL 5.10. 1,4-Diklorobutanın ^1H NMR spektrumu (likid)[92]

5.3.4. METİL KLOROFORMAT (METİL KLOROKARBONAT) (Merck, 802357)

5.3.4.1. Özellikleri[89,90]

Kaynama noktası	:	69-73°C
Erime noktası	:	-61°C
d_4^{20}	:	1.23 g/mL
n_D^{20}	:	1.3865 olan gözlere zararlı, kaşıntıdırıcı sıvı

Çözünürlüğü

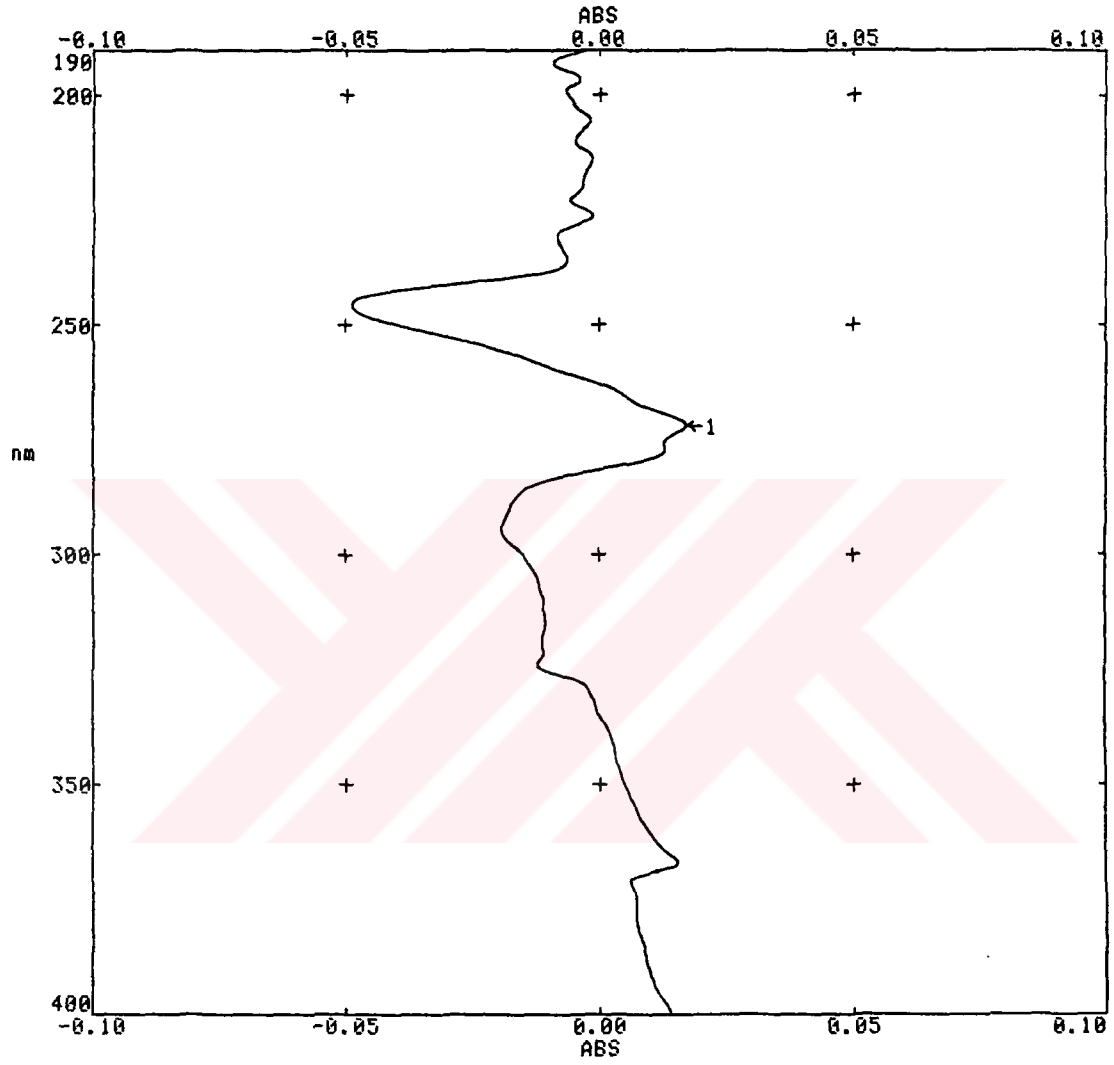
Benzen	:	çözünür
Dietil eter	:	çözünür
Etil alkol	:	çözünür
Kloroform	:	çözünür
Su	:	bozunur

5.3.4.2. Spektroskopik Analiz Verileri

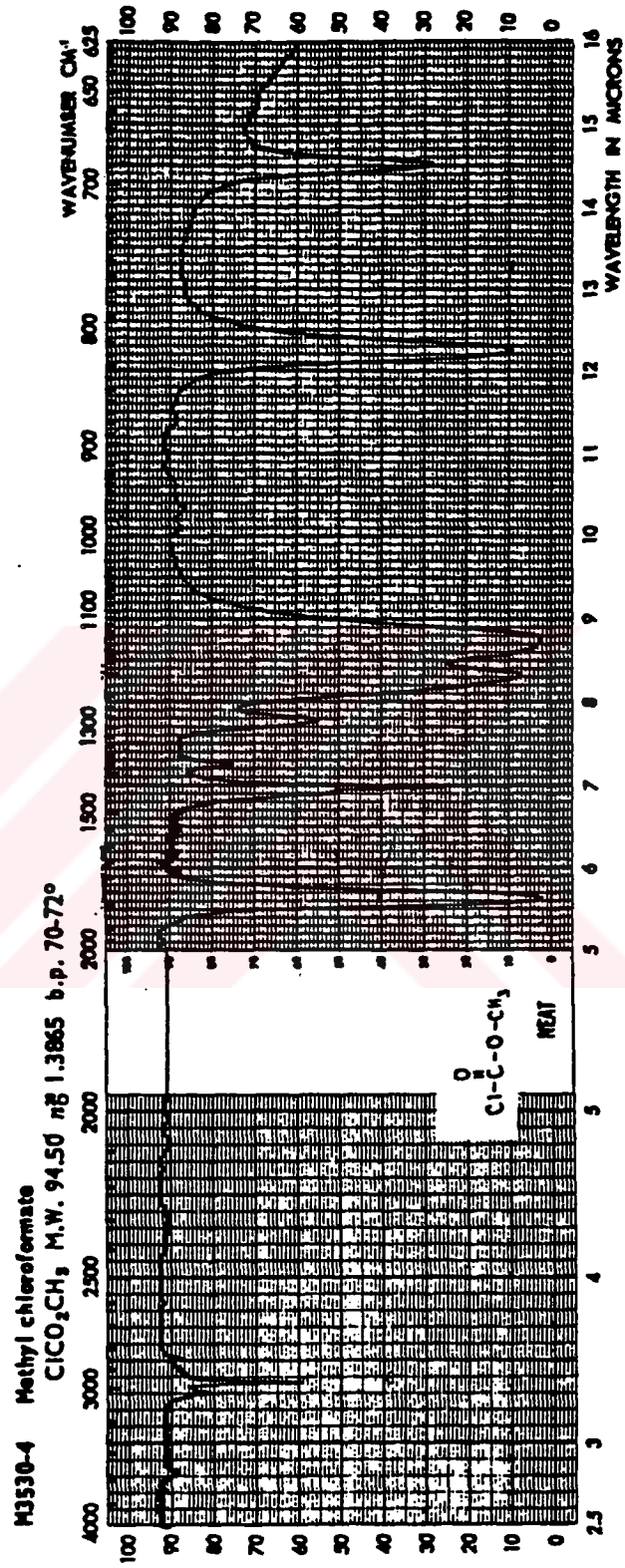
IR (likid): 2995 (metil, asimetric C-H gerilimi), 2960 (metil, simetric C-H gerilimi), 1780 (ester, C=O gerilimi), 1430 (metil, düzlem içi C-H eğilimi), 1205 ve 1140 (ester, asimetric ve simetric C-O gerilimleri), 815 (alkan, düzlem dışı C-H eğilimi), 690 (C-Cl gerilimi)cm⁻¹[93].

¹H NMR (likid): δ 3.98 (s, CH₃, 3H)[92].

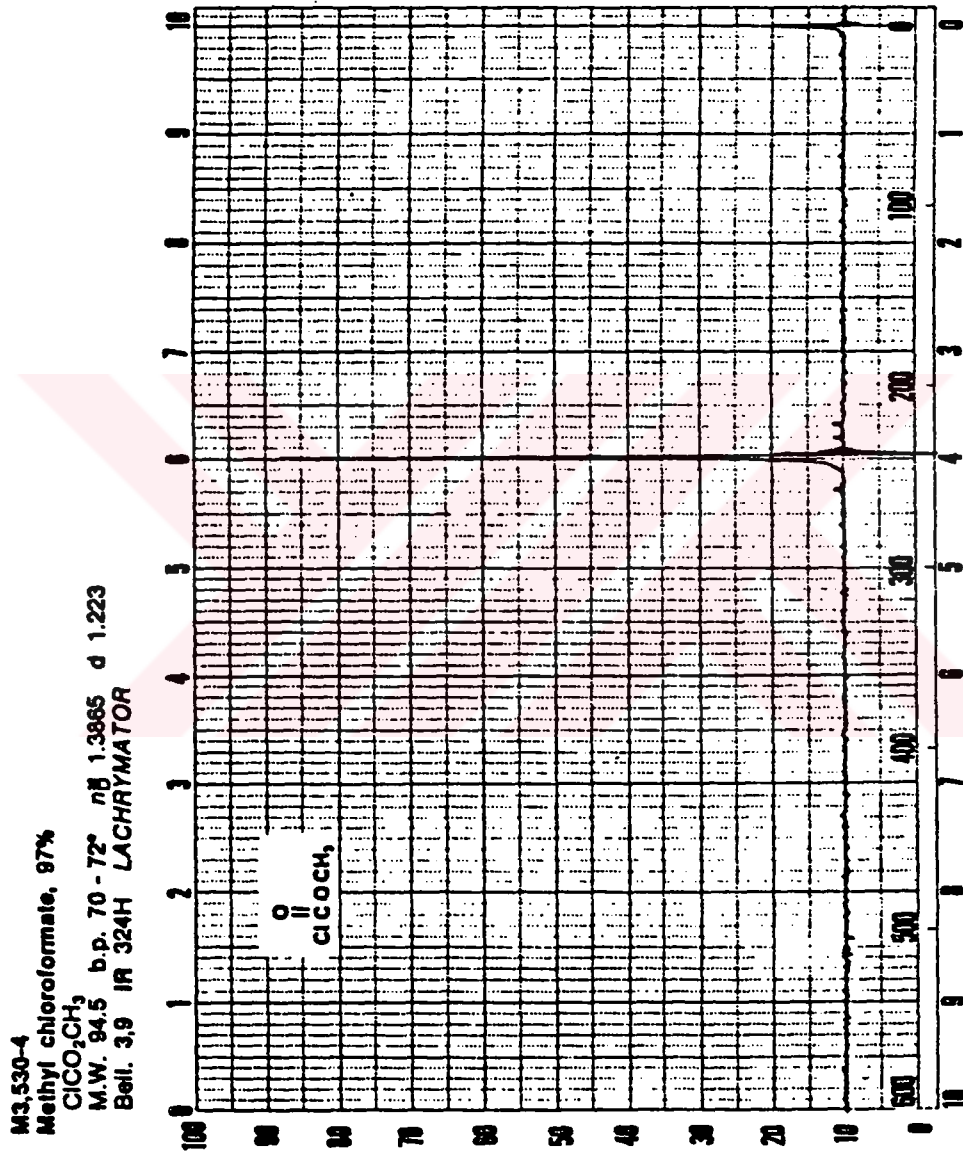
UV (kloroform): λ_{max} 272.0 nm.



ŞEKİL 5.11. Metil kloroformatın UV spektrumu (kloroform)



ŞEKİL 5.12. Metil kloroformatın IR spektrumu (likid)[93]



ŞEKİL 5.13. Metil kloroformatın ^1H NMR spektrumu (likid)[92]

5.3.5. ETİL KLOROFORMAT (ETİL KLOROKARBONAT) (Merck, 800881)

5.3.5.1. Özellikleri[89,90]

Kaynama noktası	:	93°C
Erime noktası	:	-81°C
d_4^{20}	:	1.14 g/mL
n_D^{20}	:	1.3941 olan solunum yollarına ve gözlere zararlı, yanıcı sıvı

Çözünürlüğü

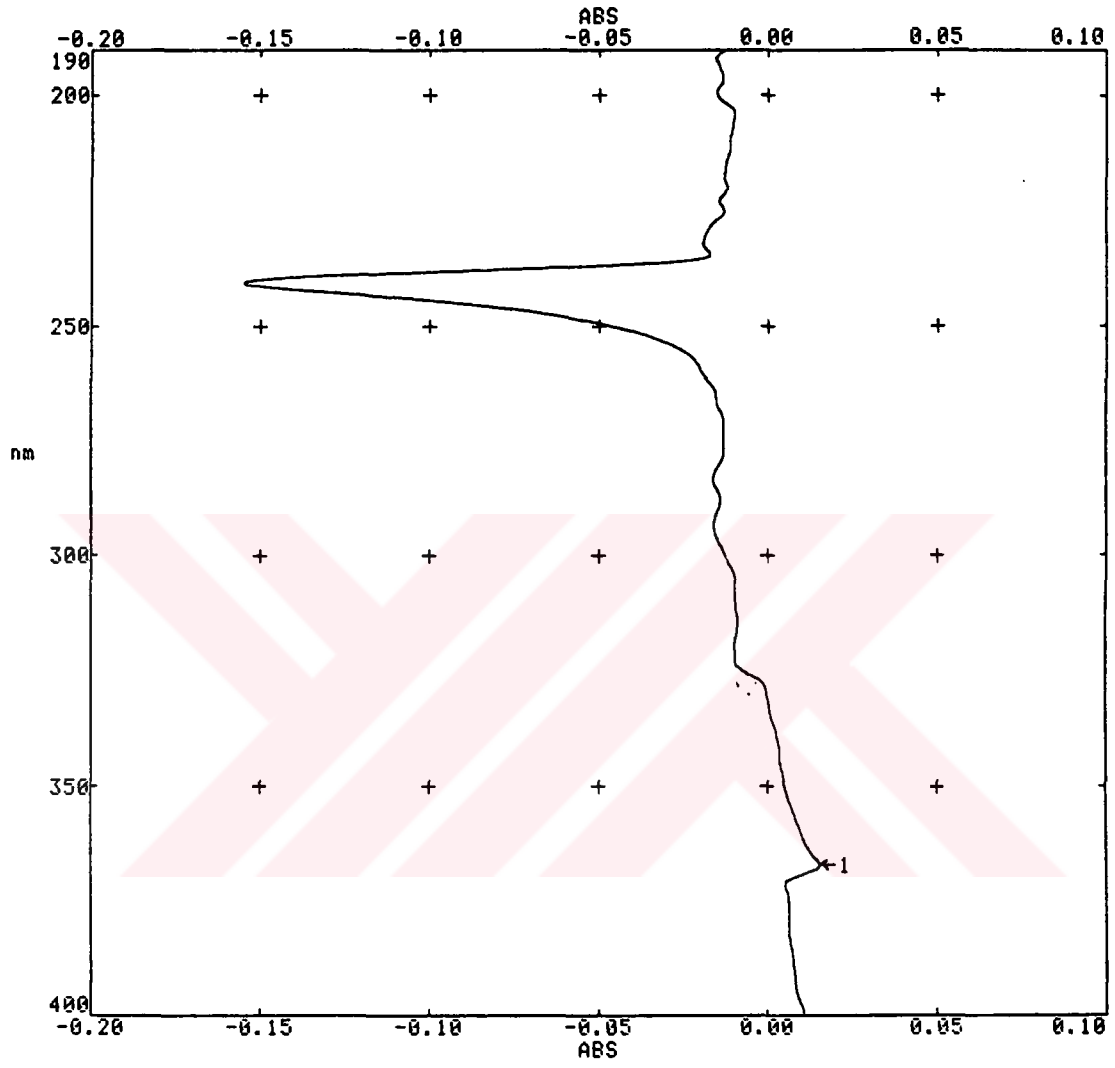
Benzen	:	çözünür
Dietil eter	:	çözünür
Etil alkol	:	çözünür
Kloroform	:	çözünür
Su	:	çözünmez

5.3.5.2. Spektroskopik Analiz Verileri

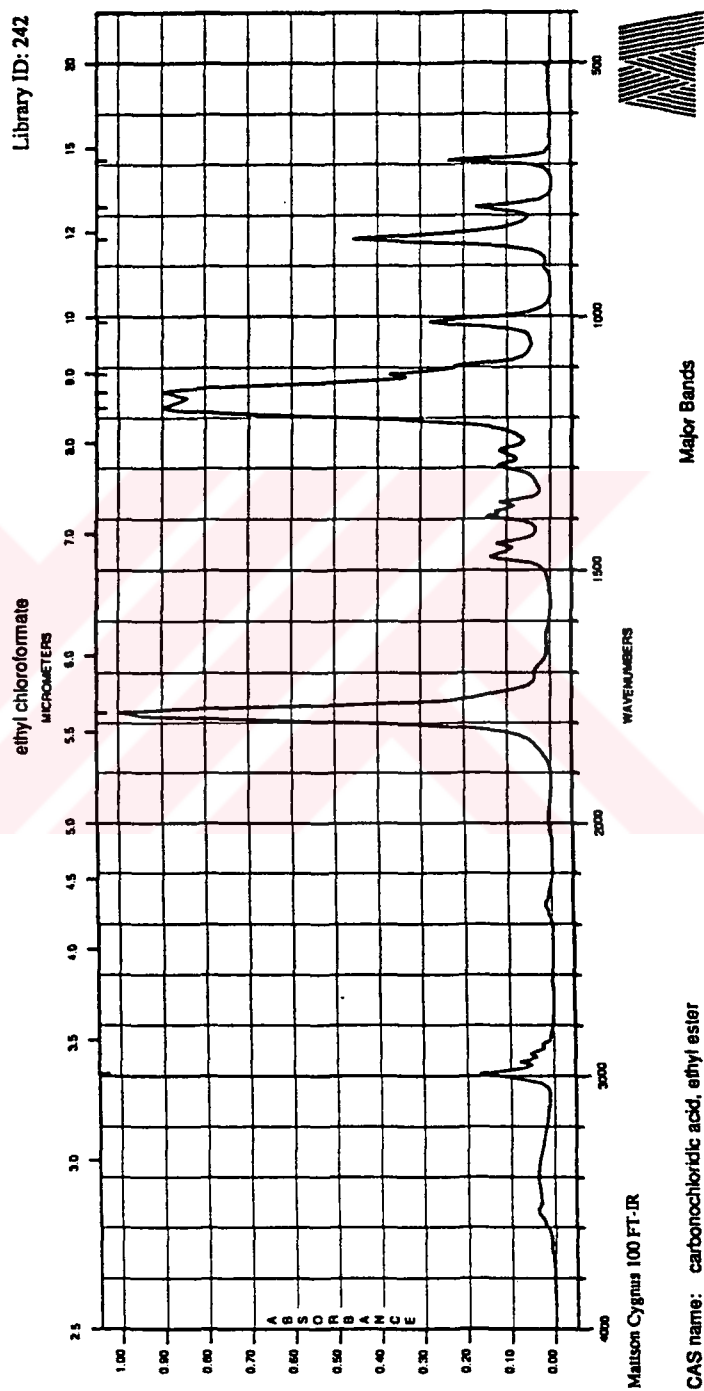
IR (likid): 2990-2930 (alkan, asimetric ve simetric C-H gerilimleri), 1780 (ester, C=O gerilimi), 1480-1450 ve 1390-1370 (alkan, düzlem içi C-H eğilimleri), 1180 ve 1149 (ester, asimetric ve simetric C-O gerilimleri), 846 (alkan, düzlem dışı C-H eğilimi), 690 (C-Cl gerilimi)cm⁻¹[94].

¹H NMR (likid): δ 1.21-1.55 (s, CH₃, 3H), 4.18-4.62 (q, CH₂, 2H)[92].

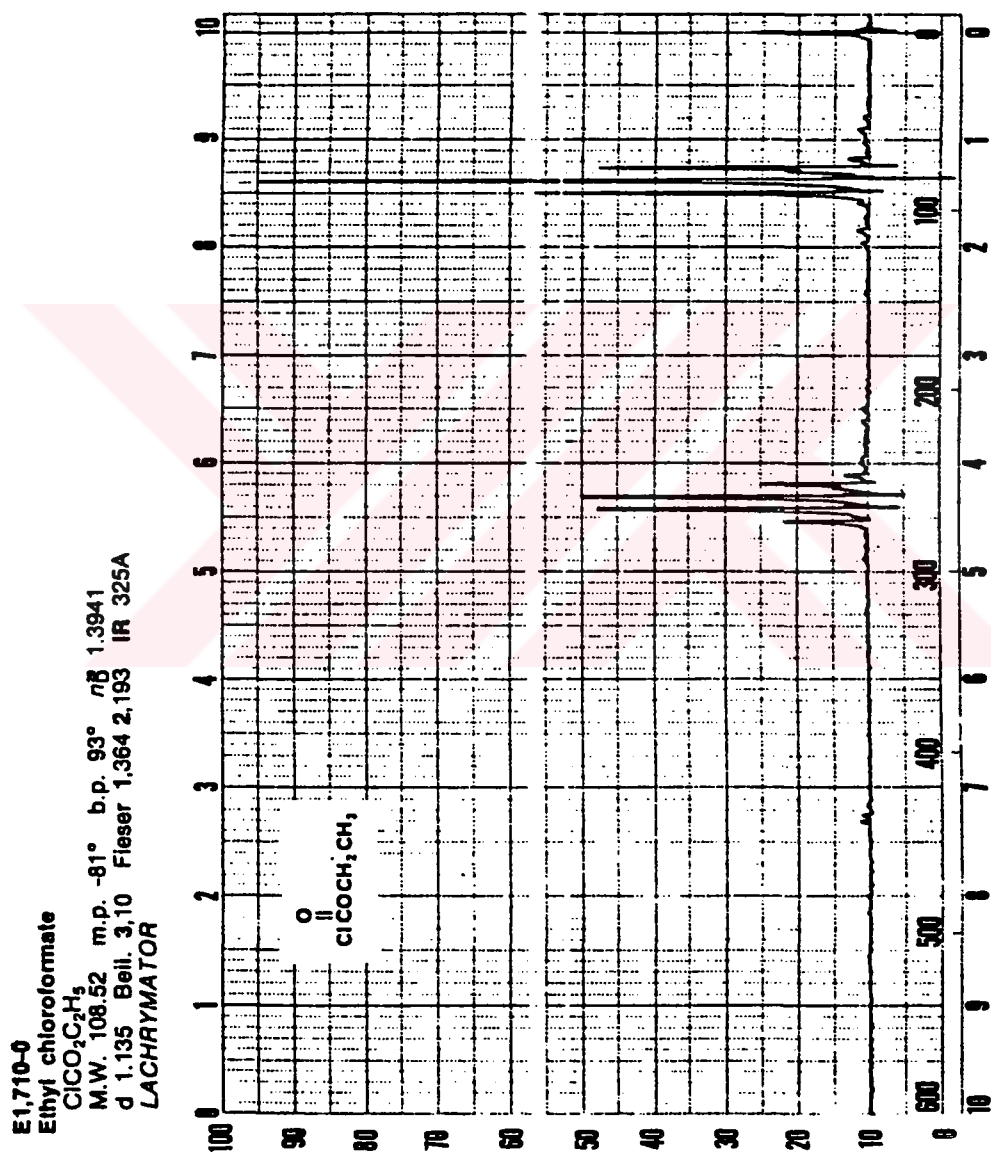
UV (kloroform): λ_{max} 367.2 nm.



ŞEKİL 5.14. Etil kloroformatın UV spektrumu (kloroform)



ŞEKİL 5.15. Etil kloroformatın IR spektrumu (likid)[94]



ŞEKİL 5.16. Etil kloroformatın ^1H NMR spektrumu (likid)[92]

5.3.6. İYODOMETAN (METİL İYODÜR) (Merck, 806064)

5.3.6.1. Özellikleri[89,90]

Kaynama noktası	:	41-43°C
Erime noktası	:	-66°C
d_4^{20}	:	2.27 g/mL
n_D^{20}	:	1.5304 olan açık renkli ve ışık etkisi altında rengi kahveye dönen sıvı

Çözünürlüğü

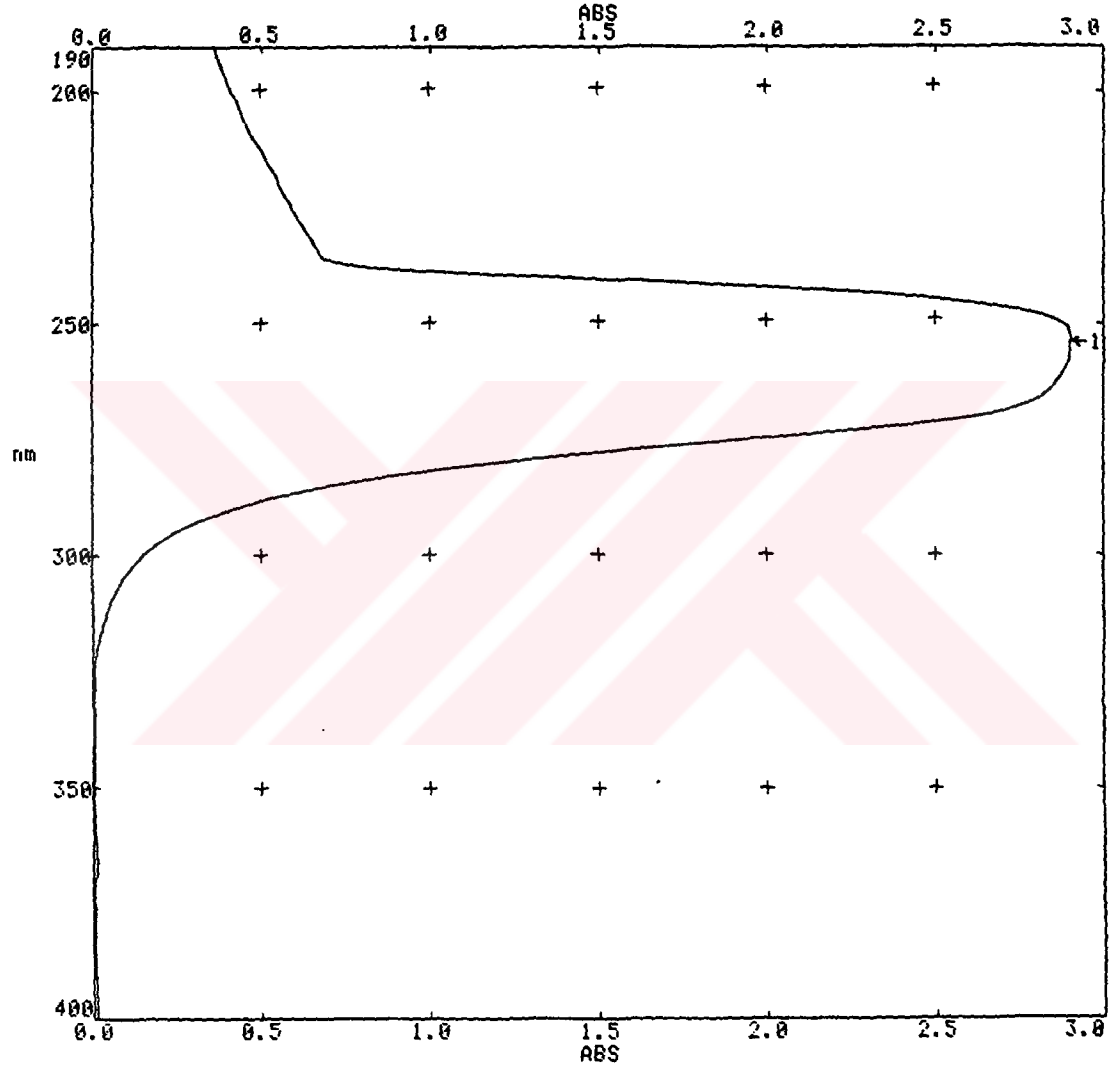
Aseton	:	çözünür
Benzen	:	çözünür
Dietil eter	:	çözünür
Etil alkol	:	çözünür
Su	:	kısmen çözünür

5.3.6.2. Spektroskopik Analiz Verileri

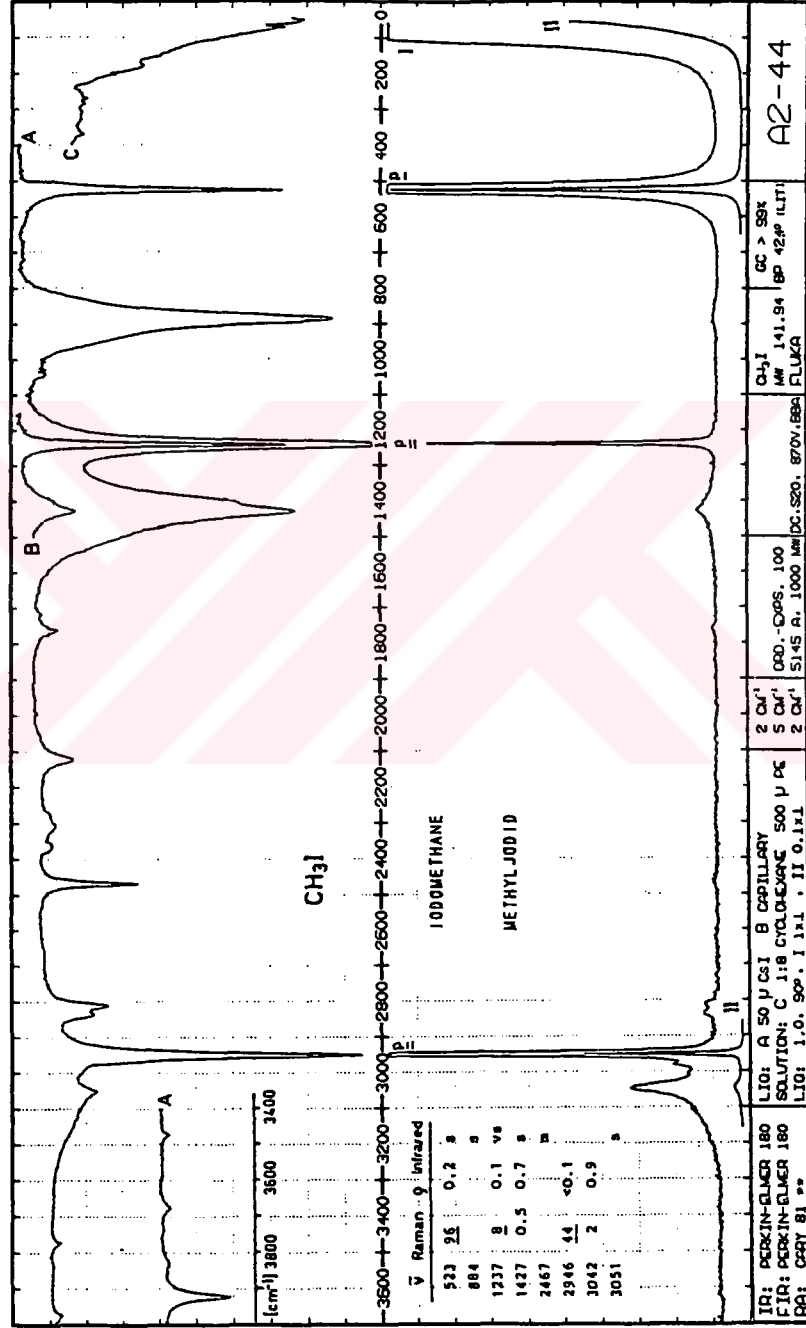
IR (likid): 2950 (metil, asimetric C-H gerilimi), 2810 (metil, simetric C-H gerilimi), 1430 (metil, asimetric C-H eğilimi), 520 (C-I gerilimi) cm^{-1} [95].

^1H NMR (CCl_4): δ 2.17 (s, CH_3 , 3H) [92].

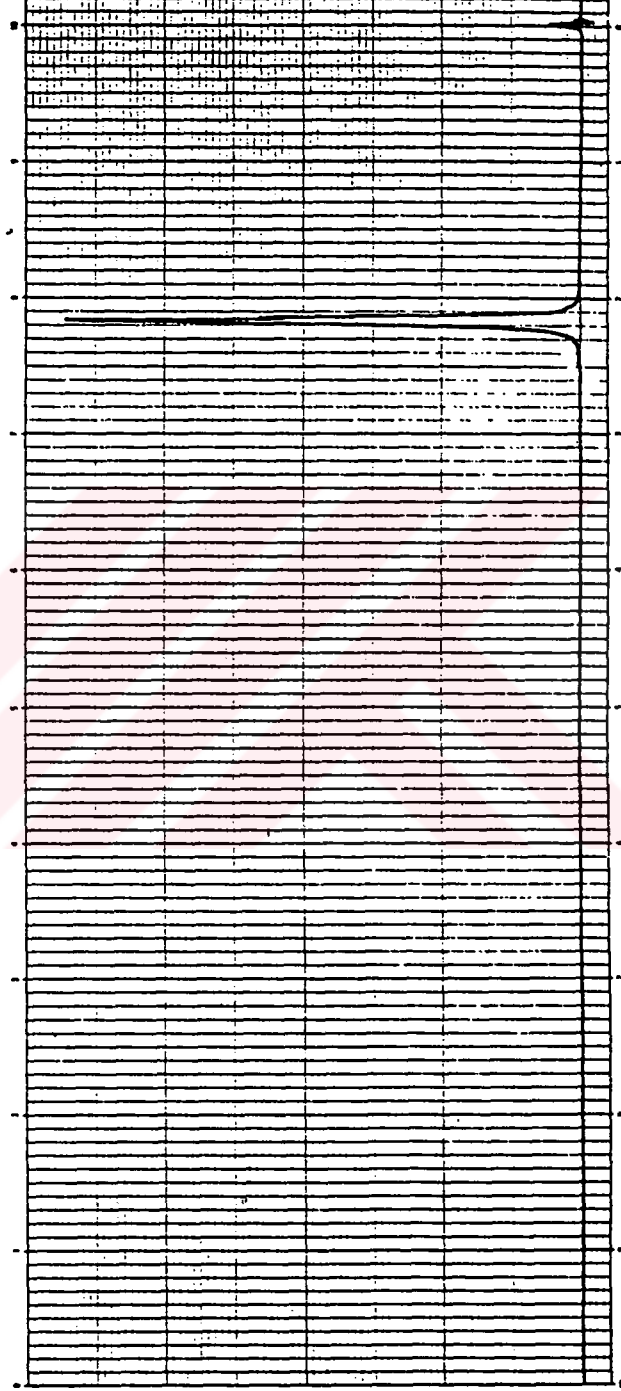
UV (kloroform): λ_{max} 253.9 nm.



ŞEKİL 5.17. İyodometanın UV spektrumu (kloroform)



ŞEKİL 5.18. İyodometanın IR spektrumu (likid)[95]



ŞEKİL 5.19. İyodometanın ^1H NMR spektrumu (karbon tetraklorür)[91]

5.3.7. BENZİL KLORÜR (KLOROMETİLBENZEN) (Merck, 801809)

5.3.7.1. Özellikleri[89,90]

Kaynama noktası	:	179°C
Erime noktası	:	-43°C
d_4^{20}	:	1.10 g/mL
n_D^{20}	:	1.5380 olan gözlere zararlı, kaşıntıdırıcı sıvı

Çözünürlüğü

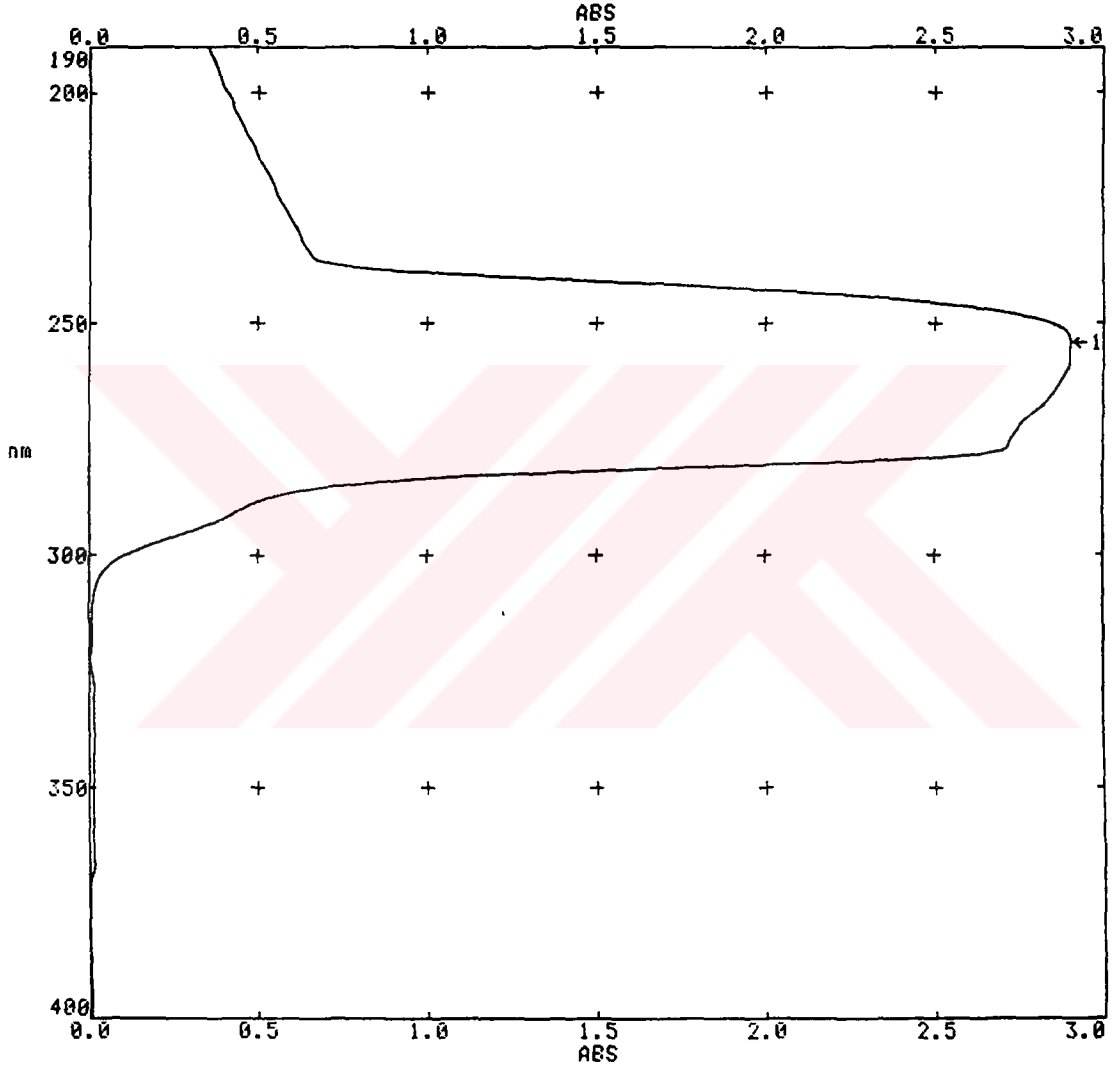
Dietil eter	:	çözünür
Etil alkol	:	çözünür
Kloroform	:	çözünür
Su	:	çözünmez

5.3.7.2. Spektroskopik Analiz Verileri

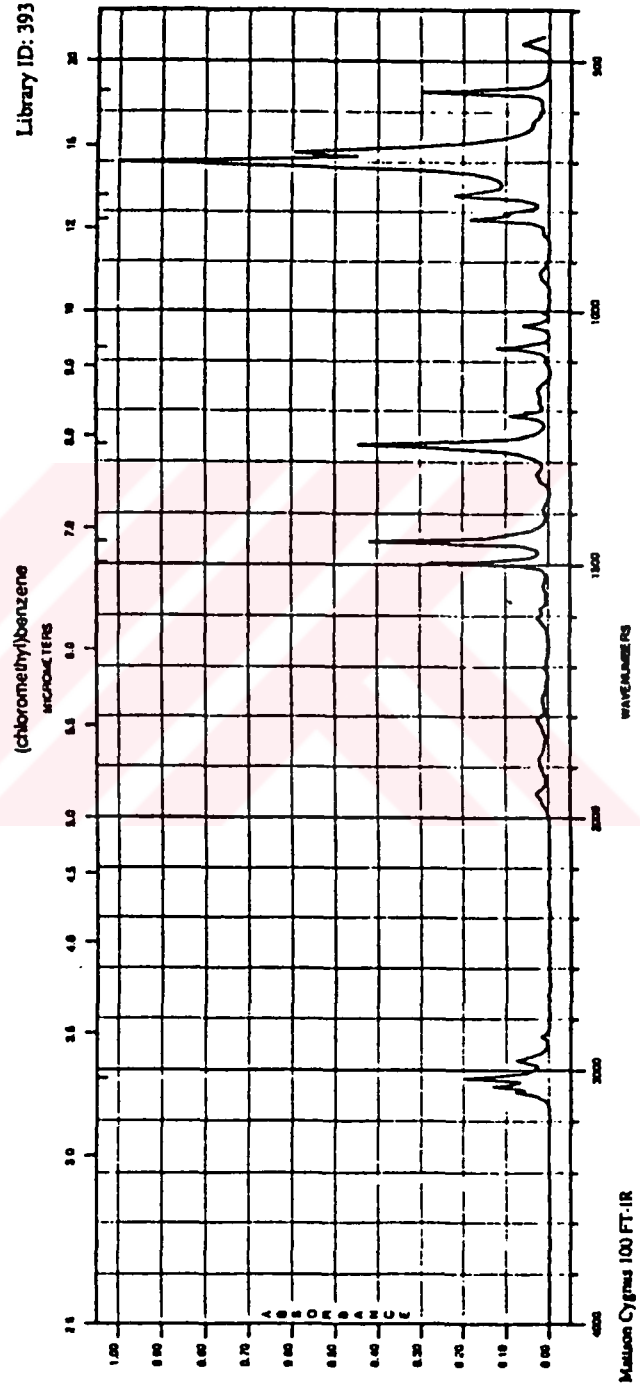
IR (likid): 3030 (aromatik, =C-H gerilimi), 2960 ve 2860 (metilen, asimetric ve simetric C-H gerilimleri), 1496 (aromatik halka, C=C gerilimi), 1454 ve 1266 (metilen, düzlem içi C-H eğilimleri), 1073 (aromatik, düzlem içi C-H eğilimi), 815 (metilen, düzlem dışı C-H eğilimi), 766 ve 698 (monosubstitue halka, düzlem dışı C-H eğilimi), 680 (C-Cl gerilimi) cm^{-1} [94].

^1H NMR (likid): δ 4.52 (s, CH_2 , 2H), 7.23 (s, aromatik, 5H) [88].

UV (kloroform): λ_{max} 254.1 nm.

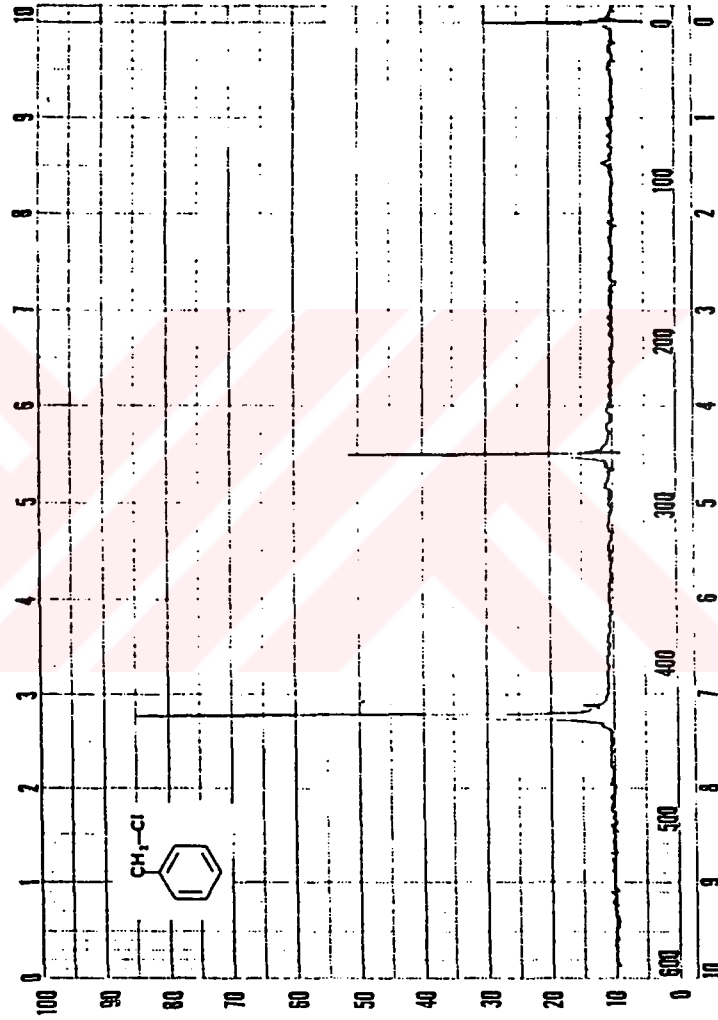


ŞEKİL 5.20. Benzil klorürün UV spektrumu (kloroform)



ŞEKİL 5.21. Benzil klorürün IR spektrumu (likid)[94]

13.359-0
Benzyl chloride, 97% (α -chlorotoluene) (cannot be
shipped by air)
 $C_6H_5CH_2Cl$ M.W. 126.59 m.p. -43°
b.p. $177-181^\circ$ n_D^{20} 1.5380 d 1.1 Beil. 5.292
IR 444H LACHRYMATOR



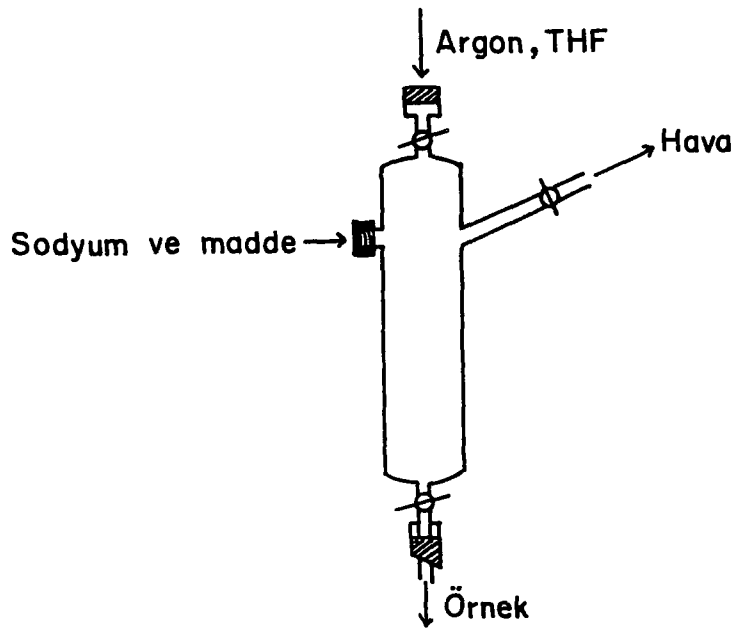
ŞEKİL 5.22. Benzil klorürün 1H NMR spektrumu (likid)[88]

5.4. ORGANOMETALİK BİLEŞİĞİN ELDE EDİLMESİ İÇİN YAPILAN DENEYSEL ÇALIŞMALAR

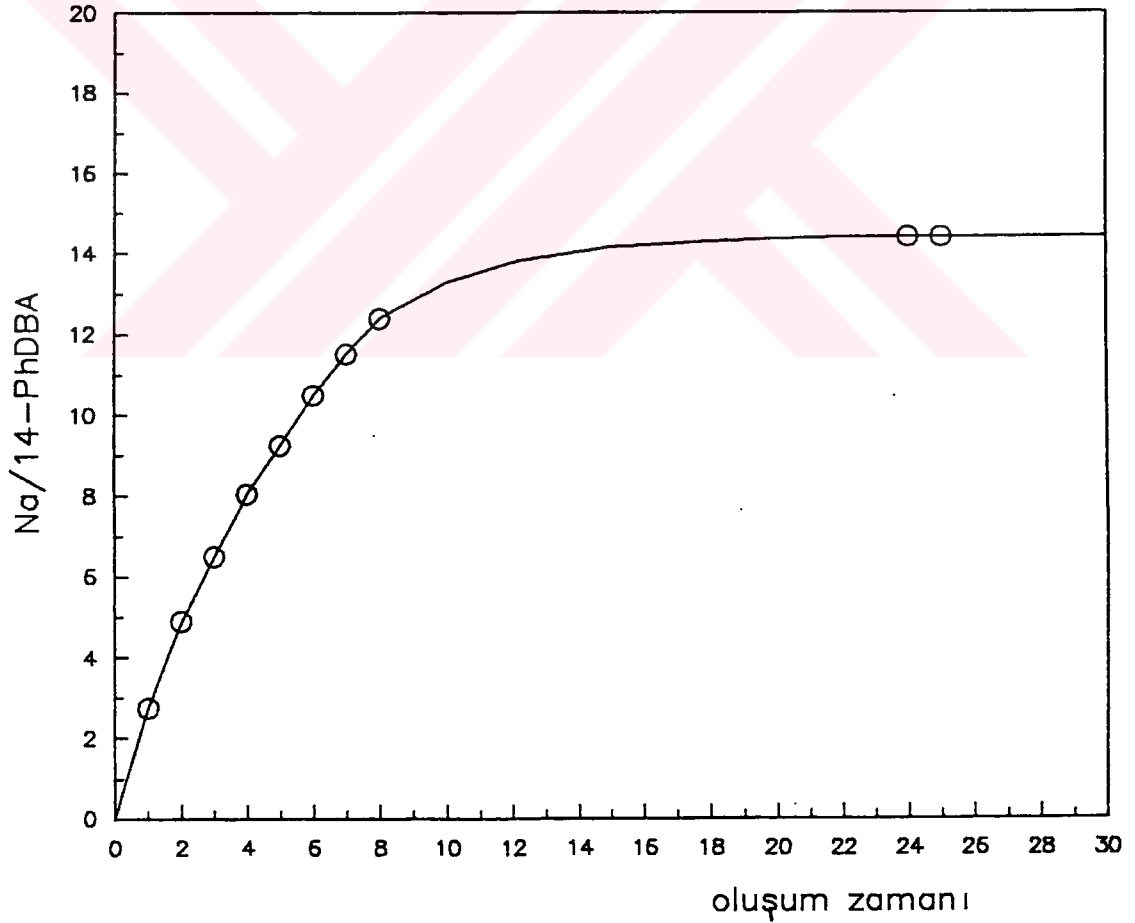
Başlıca iki bölümden meydana gelen araştırmanın ilk bölümünde, başlangıç maddesi olarak kullanılan ve analitik saflıkta hazırlanmış olan 14-fenildibenz[a,j]akridinin aprotik çözücülü bir ortamda ve inert atmosferde alkali metal ile reaksiyonundan dianyonu elde edilmiştir. İkinci bölümde ise protonlandırılma, alkillendirilme ve açillendirilme işlemleri sonucunda bu organometalik bileşiğin hidro türevlerinin sentezlenmesine çalışılmıştır.

Yapılan kaynak araştırmaları sonucunda, anyonik yapıdaki bu tür bileşiklerin oluşturulmasında genellikle THF, DEE ve DME gibi çözücülerin ve metal olarak lityum, sodyum ya da potasyumun kullanıldığı açıklanmakta; reaksiyonların gerek başlangıç maddesinin ve gerekse kullanılan çözücü ile metalin niteliklerine bağlı olarak farklı koşullarda gerçekleşebildiği, çok ayrıntılı olmamakla beraber, belirtilmektedir[59,61,96-98]. Bu bilgilerin ışığı altında yapılan ilk denemelerde, hem dianyonik 14-fenildibenz[a,j]akridinin en yüksek oranla oluşabildiği ve hem de substratların kolaylıkla reaksiyona girebildiği ortam araştırıldı ve THF'nin en uygun çözücü olduğu saptandı. Bu nedenle sayfa 52'de belirtildiği gibi saflaştırılan THF, her bir işlemden önce lityum alüminyum hidrür üzerinde geri soğutucu altında iki saat kaynatıldı ve doğrudan doğruya reaksiyon kabına taze olarak destillenmek suretiyle kullanıldı. Organometalik 14-fenildibenz[a,j]akridin bileşiğinin hazırlanmasını sağlayan sodyum metali ise, azot atmosferi altında kesildi ve üzerindeki oksid tabakalarından arındırıldıktan sonra reaksiyona sokuldu.

Dianyon oluşum süresinin belirlenebilmesi amacıyla yapılan ön denemeler, geliştirilmiş Schlenk tübünde[99] gerçekleştirildi:



Çözücünün destillenmesi, metalik sodyumun ortama katılması ve inert atmosferin sağlanabilmesi için gerekli muslukları bulunan bu özel yapılmış tübün havası boşaltıldıktan sonra kütlesi alındı. Argon ile doldurulan tübe, bu atmosfer altında belli bir miktar başlangıç maddesi konuldu ve üzerine yaklaşık 100 mL THF taze olarak destillendi. Metalik sodyumun aşırısı konulup tekrar inert atmosfer kontrolü yapılan tüp, dolu haldeki kütlesi alındıktan sonra doğrusal çalkalayıcıya yerleştirildi. İlk onbeş dakika içerisinde renk dönüşümünün meydana geldiği, ve çalkalanmakta olan reaksiyon karışımından her saat başı belli bir miktarda alınan örnek, bir erlen içindeki metil alkol/su (1:4) karışımına katıldı ve standart asid çözeltisi ile titre edildi. Her bir mol 14-fenildibenz[a,j]akridin için harcanan sodyum miktarı ile oluşum süresi arasında çizilen grafikten, ilk sekiz saat içerisinde dianyonun hızla meydana geldiği ve başlangıç maddesinin tamamının organometalik bileşiğe dönüşümü için gereken sürenin 23 saat olduğu saptandı. Gerçekten de bu oluşum süresinin altında yapılan çok sayıdaki denemelerde, daha fazla miktarda başlangıç maddesinin geriye kazanıldığı ve ele geçen ürünlerin veriminin düşük olduğu gözlemlendi:

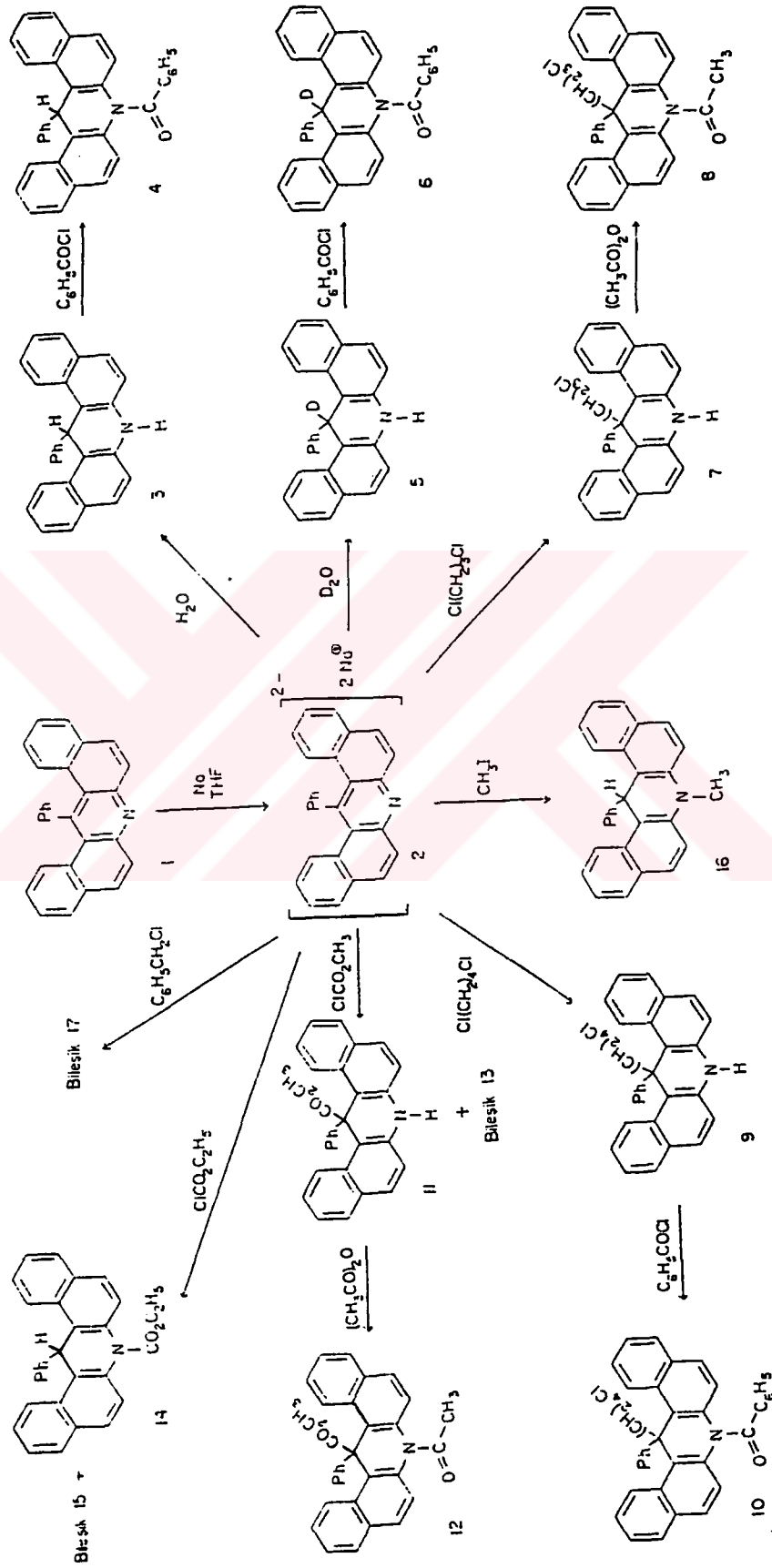


ŞEKİL 5.23. 14-Fenildibenz[a,j]akridinin dianyonunun oluşum grafiği

Bu şekilde hazırlanmış olan dianyon çözeltisi, araştırmanın ikinci bölümünü oluşturan aşamada, çeşitli protonlandırma, alkilendirme ve açillendirme bileşikleri ile nükleofilik substitüsyon reaksiyonlarına uğratıldı. Dianyonun nükleofil görevini üstlendiği bu reaksiyonlarda, en uygun sıcaklığı belirleyebilmek amacıyla oda sıcaklığından başlayarak 0°C, -40°C, -60°C ve -78°C'de pek çok sayıda deneme yapıldı. -78°C'de gerçekleştirilen reaksiyonlarda, gerek organometalik bileşiğin başlangıç maddesine dönüşümünün ve gerekse yan ürün oluşumunun diğer denemelere oranla çok daha az olduğu gözlenildiğinden bu sıcaklık optimum reaksiyon koşulu olarak belirlendi.

Reaktif olarak görev alan organometalik bileşik ile halo substitue substratların reaksiyonlardaki en uygun mol oranlarını saptayabilmek amacıyla yaklaşık 30 civarında deneme yapıldı ve bu oranın 1:2 olması halinde ürünlerin daha yüksek bir verimle elde edilebildiği anlaşıldı. Bununla beraber, hem başlangıç maddesinin dianyona kısmen indirgenmiş olmasından ve hem de kullanılan substratların reaksiyon ortamına sokulması sırasında eser miktarda da olsa hava oksijeninin sisteme girmesiyle dianyonun akridine dönüşmesi sonucu, hemen hemen her denemede bir miktar başlangıç maddesi geriye kazanıldı.

Bütün bu verilerin ışığı altında gerçekleştirilen tüm denemelerden ele geçen ham ürünlere, başlangıç maddeleri ile karşılaştırmalı TLC kontrolü farklı geliştirme çözücülerini ya da bunların değişik oranlardaki karışımları kullanılmak suretiyle yapıldı. Bu nedenle, gerek ürünlerin ve gerekse başlangıç maddelerinin diklorometandaki % 1'lik çözeltileri hazırlandı ve bu çözeltilerden alınan örnekler petrol eteri (40-60°C), hekzan, karbon tetraklorür, toluen, benzen, kloroform, etil asetat, aseton, etil alkol ve metil alkol ile kontrol edildi. En uygun geliştirme çözücüsünün toluen olduğu saptandıktan sonra, 1.5x35 cm boyutundaki silika jel kolondan yararlanılarak yapılan, kromatografik işlemler sonucunda tüm ürünler saf halde izole edildi. Böylece ele geçen ve kararsız olmaları nedeniyle 1-2 mmHg basıncı altında ve 20°C sıcaklıkta vakum etüvünde kurutulan ve koruma altına alınan yeni bileşiklerin yapıları ultraviyole, infrared, nükleer magnetik rezonans, kütle spektroskopisi ve C, H, N elementel analiz verileri yardımıyla aydınlatıldı.

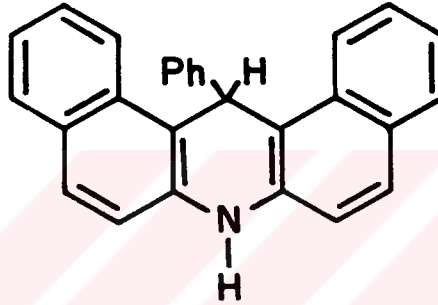


ŞEKİL 5.24. 14-Fenildibenz[a,j]akridin dianyonunun reaksiyonlarının şeması

5.5. DİANYON OLUŞUMU, YENİ ÜRÜNLERİN SENTEZ YÖNTEMİ VE BULGULAR

14-Fenildibenz[a,j]akridinin indirgen metallendirilmesi ve bunun sonucunda oluşan dianyon ile verdiği reaksiyonlardan elde edilen tüm yeni bileşiklerin ayrıntılı sentez yöntemi "Genel İşlem" adı altında ilk bileşik için verilmiştir. Diğer ürünlerle ilgili bölümlerde ise, sadece renk dönüşümleri ve fiziksel ölçümler belirtilmiştir.

5.5.1. GENEL İŞLEM; 7,14-DİHİDRO-14-FENİLDİBENZ[a,j]AKRİDİN (Bileşik 3)



Reaksiyon ortamından sodyumun uzaklaştırılabileceği bir bölmesi ve septum takılı bir yan kolu bulunan özel olarak yaptırılmış erlene[100] 0.355 g (1.0 mmol) 14-fenildibenz[a,j]akridin (1) konuldu ve havası boşaltıldıktan sonra argon gazı ile doldurulup THF sistemine bağlandı. Destillenmek suretiyle 100 mL civarında THF ve bunu takiben küçük parçacıklar halinde metalik sodyumun aşırısı (~0.5 g) inert atmosferde reaksiyon ortamına katıldı ve magnetik bir karıştırıcı yardımıyla karıştırılmaya başlandı. Başlangıçta açık bej olan çözelti renginin zaman içerisinde giderek koyulaştığı ve 45 dakika sonra tamamen siyah olduğu gözlemlendi. İnert atmosferdeki karışım, dianyon oluşumunun tamamlanabilmesi amacıyla yirmioç saat oda sıcaklığında karıştırıldı ve reaksiyona girmeyen sodyumun aşırısı erlenin özel bölmesine alındı. Karbon dioksit karı, izopropil alkol ve likid azot karışımından oluşturulan soğutma banyosunda -78°C'ye soğutulduktan sonra septum takılı yan kolundan 0.036 mL (2.0 mmol) su enjekte edildi. Rengi hemen açık sarıya dönüşen karışım, -78°C'de üç saat karıştırıldı. Soğutma banyosunun uzaklaştırılmasıyla oda sıcaklığına erişen ve rengi değişmeyen çözeltinin karıştırılmasına iki saat daha devam edildi. Septumdan 1.0 mL metil alkol enjekte edildikten sonra sistem açıldı. Erlenenden alınan reaksiyon karışımı 100 mL suyla seyreltildi ve dietil eter ile ekstrakte edildi. Sodyum sulfat ile kurutulan eter fazından çözücünün uzaklaştırılması sonucu 0.350 g ham ürün elde edildi. Silika jel kolonda (1.5x35 cm) toluen ile gerçekleştirilen işlem sonucu **Bileşik 3** ve bunu takiben de bir miktar başlangıç maddesi (0.055 g) izole edildi.

0.297 g (% 83), renksiz, saydam uzun iğne kristaller, en. 241°C (kromatografik saflaştırma).

Çözünürlüğü

Aseton	:	çözünür
Diklorometan	:	çözünür
Etil alkol	:	çözünür
Kloroform	:	çözünür
Tetrahidrofuran	:	çözünür
Toluen	:	çözünür



ŞEKİL 5.25. Bileşik 3'ün kristal fotoğrafı (x90)



5.5.1.1. Bileşik 3'ün Spektroskopik ve Elementel Analiz Sonuçları

IR (potasyum bromür): 3380 (sekunder amin, NH gerilimi), 3100-2960 (aromatik, =C-H gerilimi), 2920-2880 (alkan, C-H gerilimi), 1610, 1580 ve 1460 (aromatik, C=C gerilimleri), 1390 (alkan, C-H eğilimi), 1255, 1135 ve 1065 (substitue halka, düzlem içi =C-H eğilimleri), 795, 735 ve 690 (substitue halka, düzlem dışı =C-H eğilimleri) cm^{-1} .

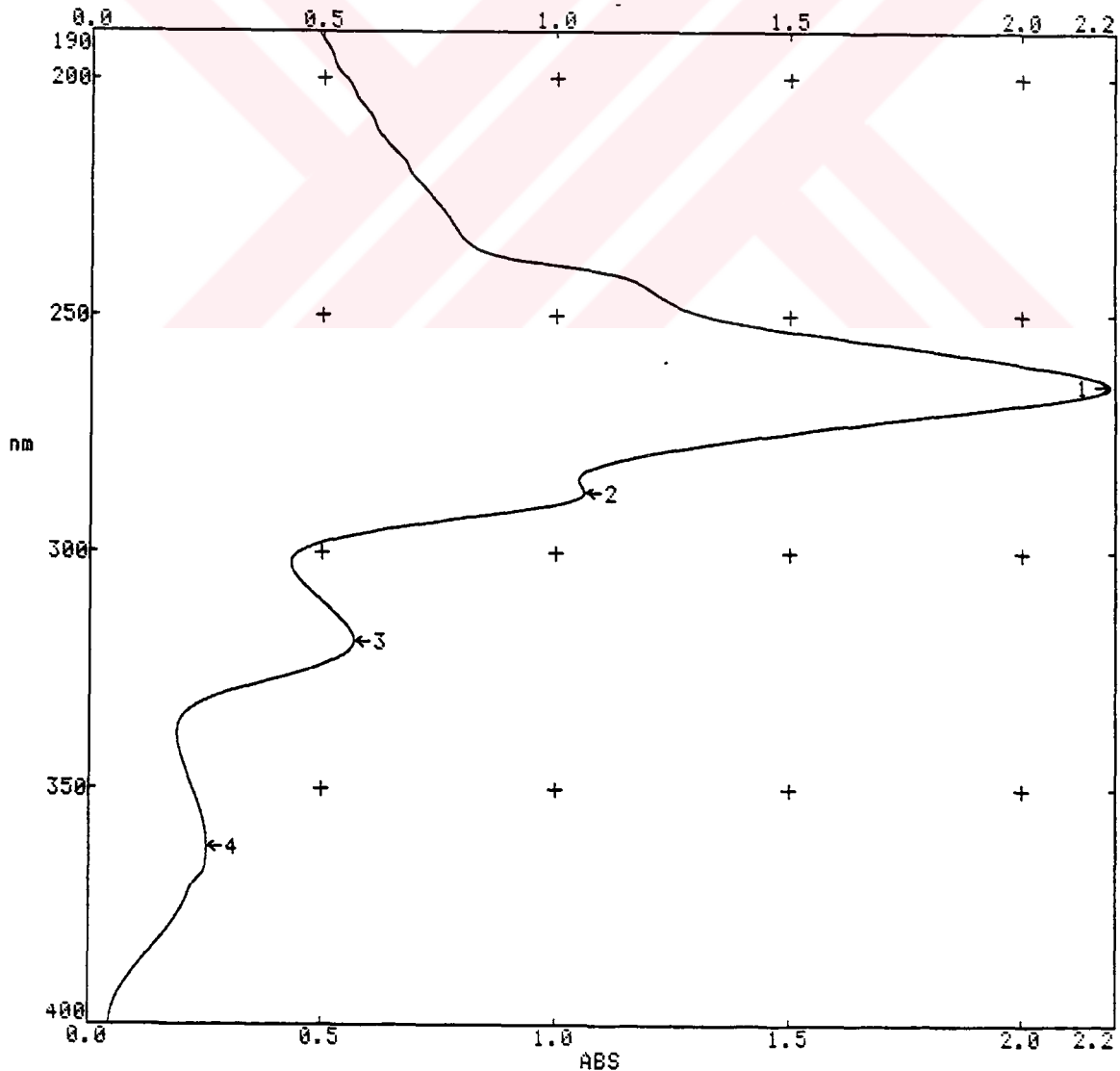
^1H NMR (kloroform-d): δ 6.52 (s, NH, 1H), 6.69-8.42 (m, aromatik ve CH, 18H).

^{13}C NMR (kloroform-d): δ 39.47 (C-14), 115.12-146.44 (aromatik, C=C).

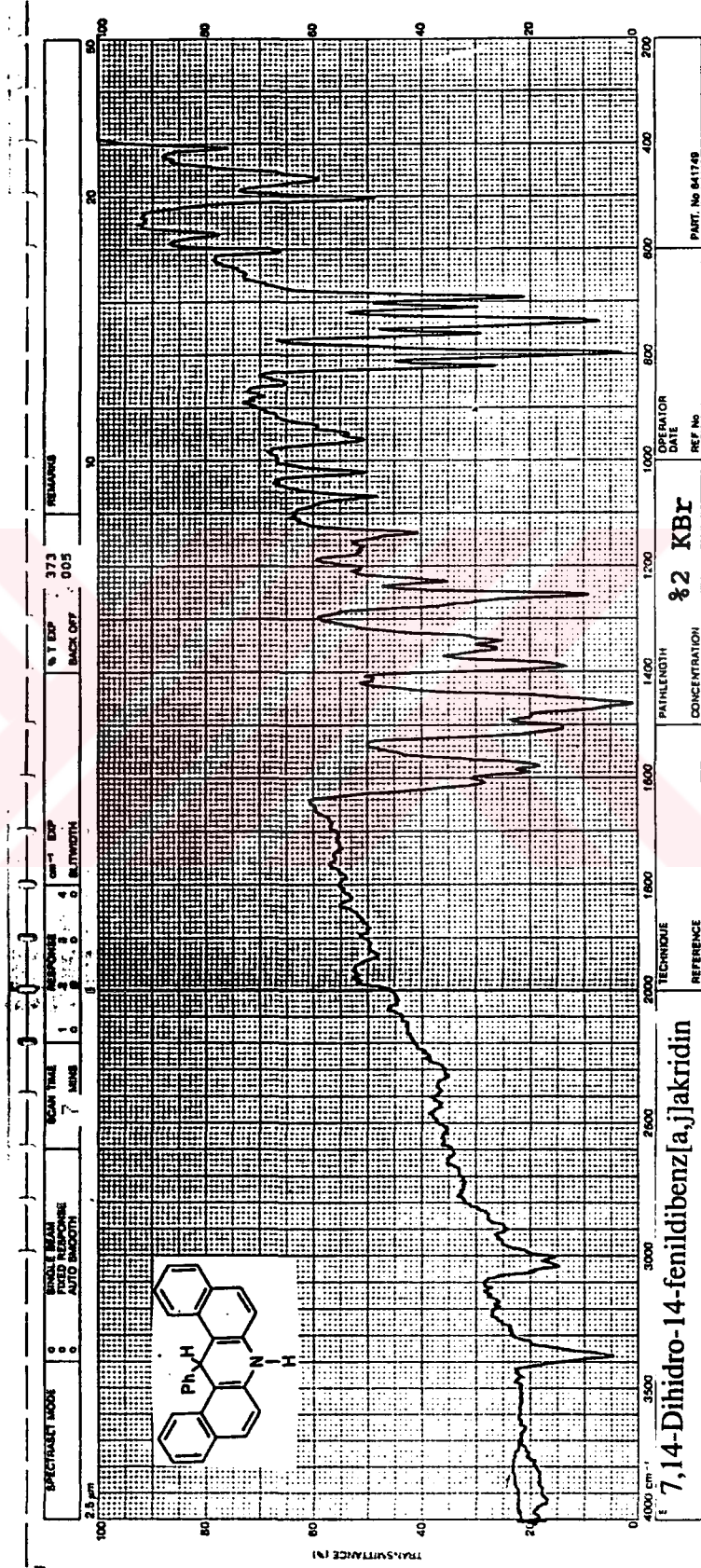
UV (kloroform): λ_{max} 264.8, 287.3, 318.7, 362.4 nm.

MS: m/z (bağıl şiddet) 358 (M+1, 15), 357 (M⁺, 39), 356(11), 281(47), 280(100), 279(29), 252(10).

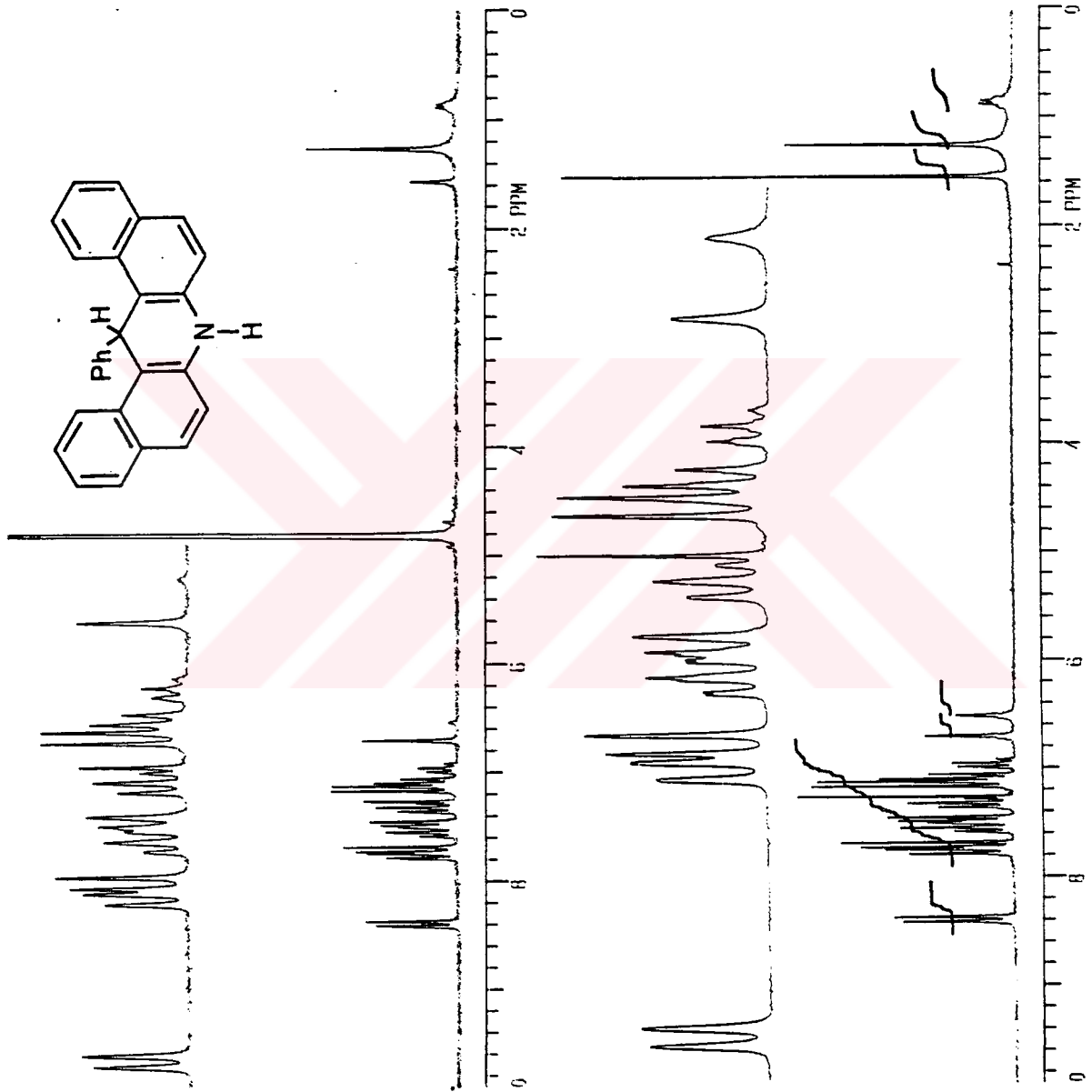
Elementel analiz	:	$\text{C}_{27}\text{H}_{19}\text{N}$ (357.453)
Hesaplanan	:	C 90.72 H 5.35 N 3.91
Bulunan	:	C 90.58 H 5.10 N 3.93



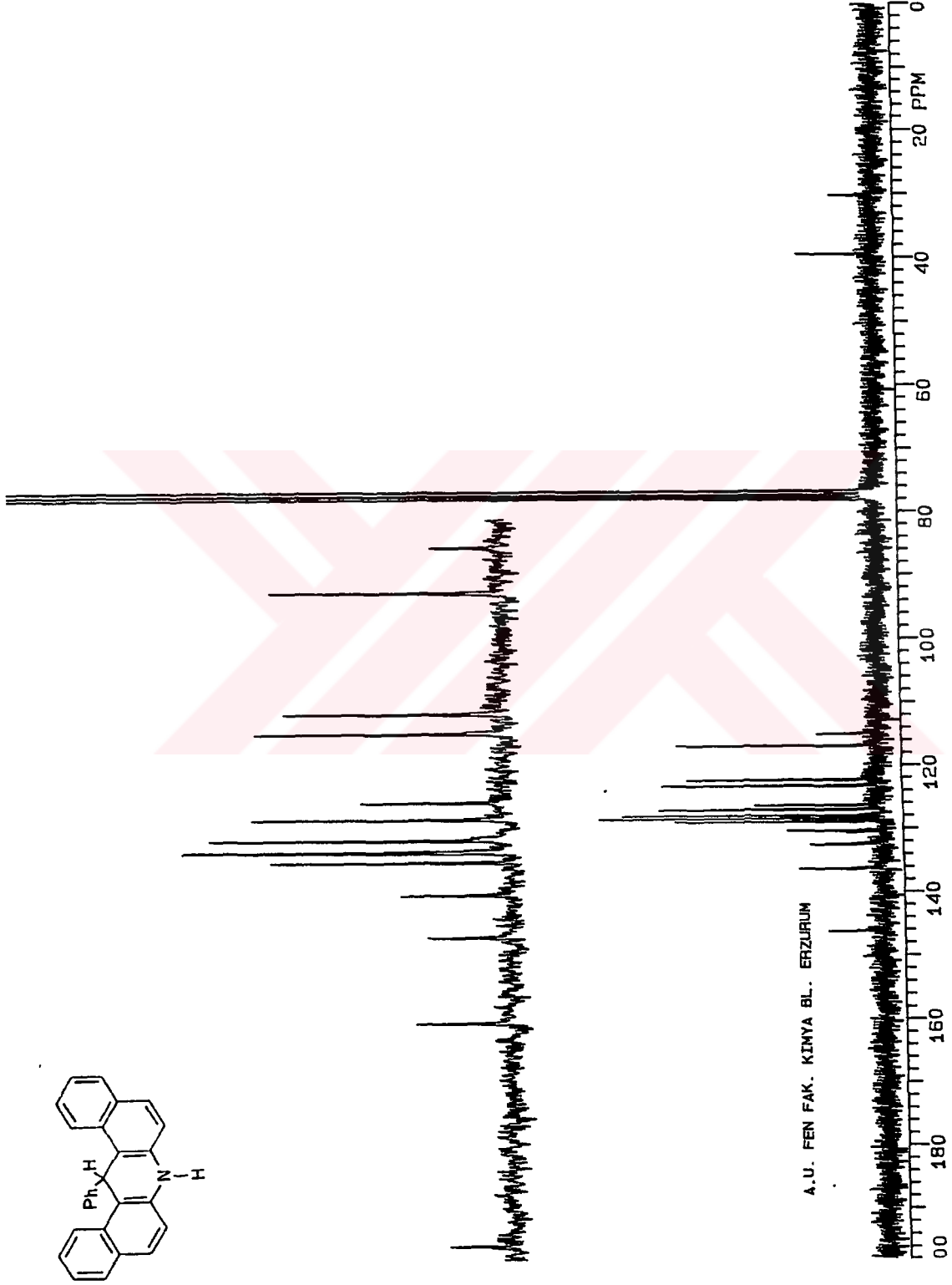
ŞEKİL 5.26. Bileşik 3'ün UV spektrumu (kloroform)



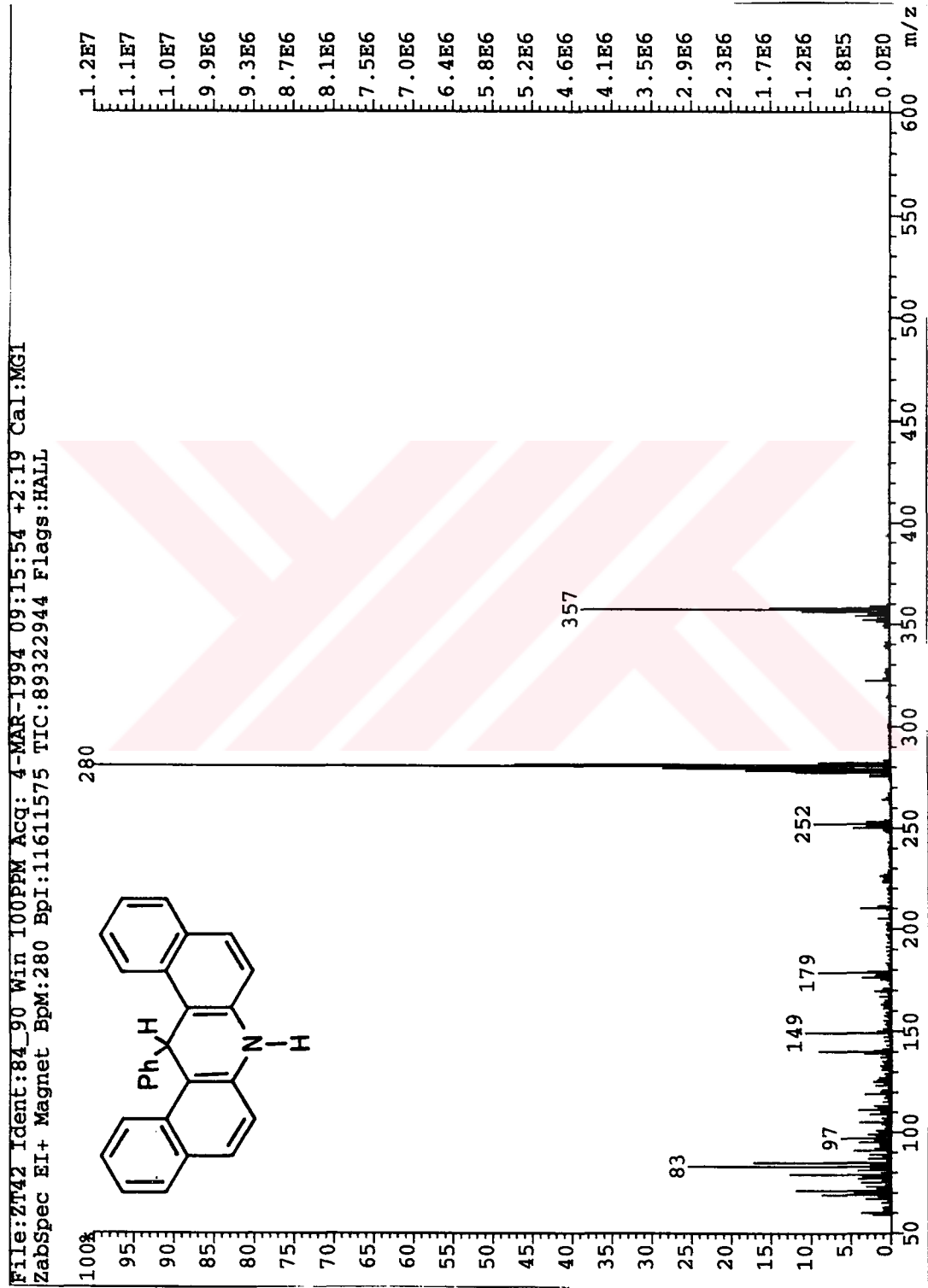
ŞEKİL 5.27. Bileşik 3'ün IR spektrumu (potasyum bromür)



ŞEKİL 5.28. Bileşik 3'ün ¹H NMR spektrumu (kloroform-d)

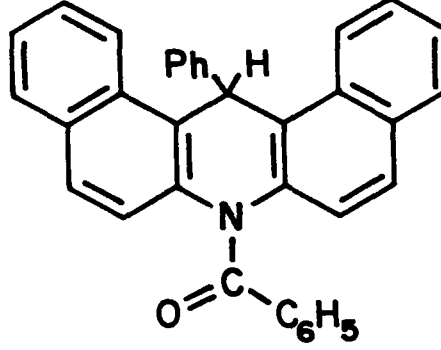


ŞEKİL 5.29. Bileşik 3'ün ^{13}C NMR spektrumu (kloroform-d)



ŞEKİL 5.30. Bileşik 3'ün MS spektrumu

**5.5.2. 7-BENZOİL-7,14-DİHİDRO-14-FENİLDİBENZ[a,j]AKRİDİN
(Bileşik 4)**



Bileşik 3'ün N-benzoil türevi, Schotten-Baumann benzoillendirme reaksiyonundan yararlanılarak hazırlandı[101].

Yuvarlak dipli 50 mL'lik bir balona 0.030 g (0.085 mmol) Bileşik 3'ün 0.8 mL kloroformdaki çözeltisi ile 7.5 mL 2N sodyum hidroksid konuldu ve bu karışımın üzerine 0.7 mL (4.60 mmol) benzoil klorür bir kerede katıldı. Balonun ağzı bir mantar tıpa ile sıkıca kapatıldıktan sonra reaksiyon karışımı, benzoil klorür kokusu kalmayıncaya kadar (yaklaşık yarım saat) çalkalandı. Balondan alınan kloroform fazı susuz sodyum sulfat ile kurutuldu ve çözücünün uzaklaştırılmasını takiben ele geçen ham ürüne başlangıç maddeleriyle karşılaştırmalı TLC kontrolü diklorometanda çözülerek toluende yapıldı.

0.024 g (% 53), açık sarı çubuk kristaller, en. 59°C (dietil eterden tekrar kristallendirerek).

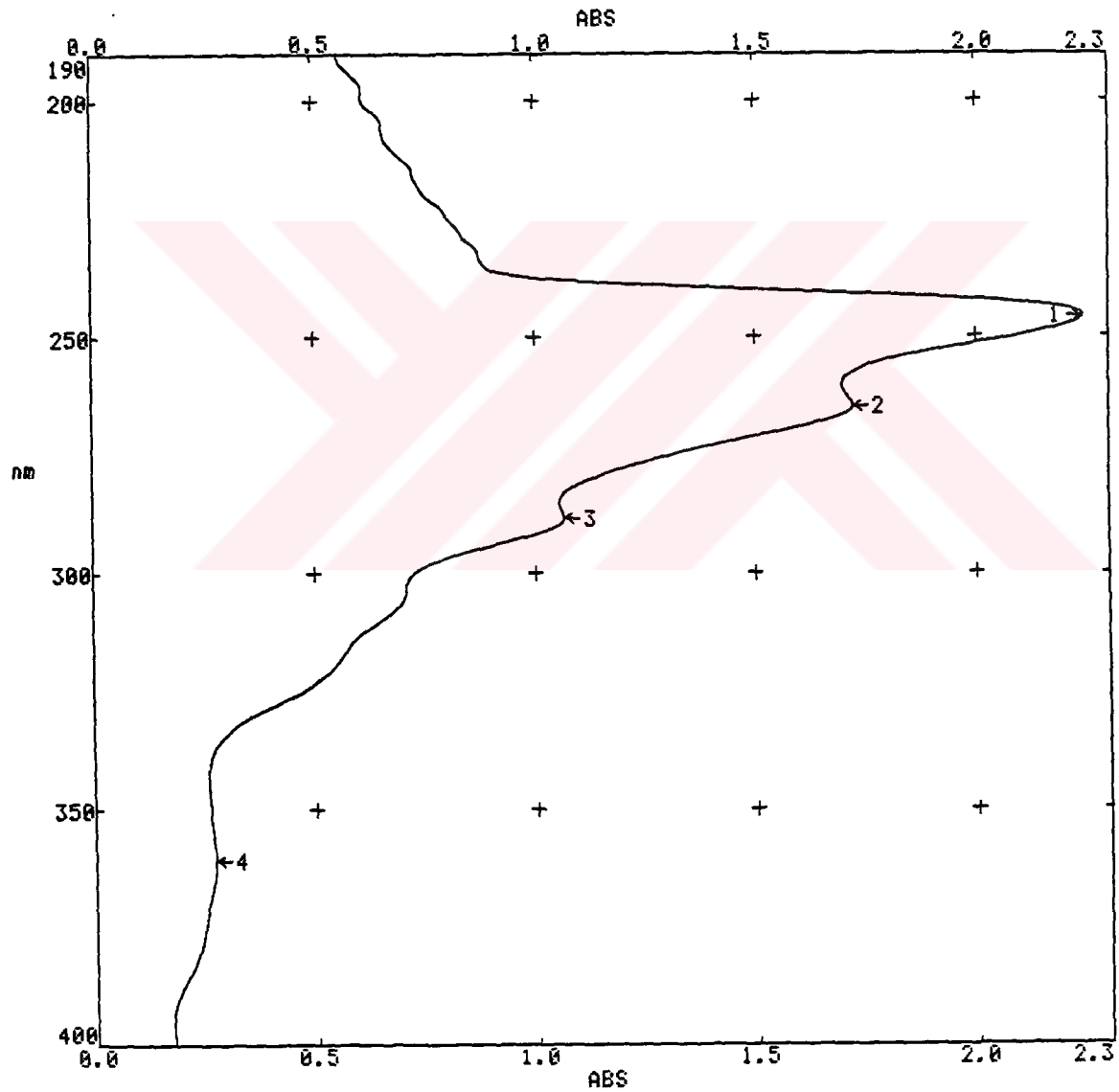
Çözünürlüğü

Aseton	:	çözünür
Dietil eter	:	çözünür
Diklorometan	:	çözünür
Etil alkol	:	çözünür
Kloroform	:	çözünür
Toluen	:	çözünür

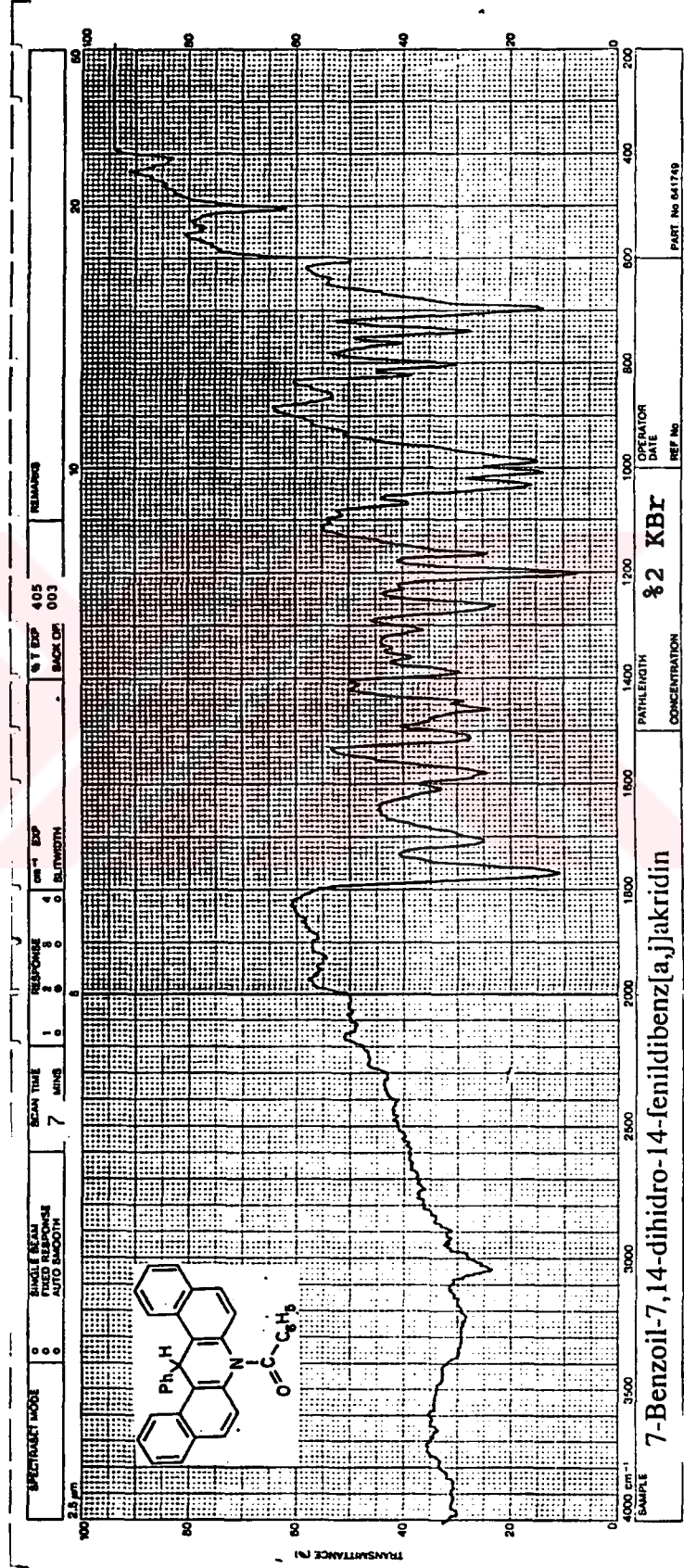
5.5.2.1. Bileşik 4'ün Spektroskopik Analiz Sonuçları

IR (potasyum bromür): 3080-2950 (aromatik, =C-H gerilimi), 2950-2870 (alkan, C-H gerilimi), 1770 ve 1710 (benzoil, C=O gerilimi), 1610, 1580 ve 1460 (aromatik, C=C gerilimleri), 1390 (alkan, C-H eğilimi), 1260, 1200, 1160 ve 1010 (substitue halka, düzlem dışı =C-H eğilimleri), 800, 740 ve 695 (substitue halka, düzlem dışı =C-H eğilimleri) cm^{-1} .

UV (kloroform): λ_{max} 245.7, 264.7, 288.5, 361.0 nm.

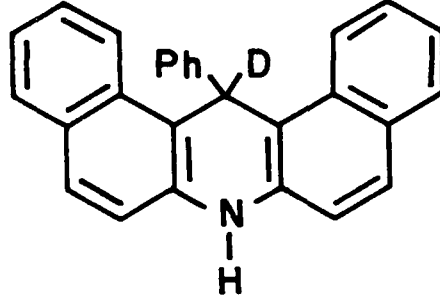


ŞEKİL 5.31. Bileşik 4'ün UV spektrumu (kloroform)



ŞEKİL 5.32. Bileşik 4'ün IR spektrumu (potasyum bromür)

**5.5.3. 14-DEUTERİO-7,14-DİHİDRO-14-FENİLDİBENZ[a,j]AKRİDİN
(Bileşik 5)**

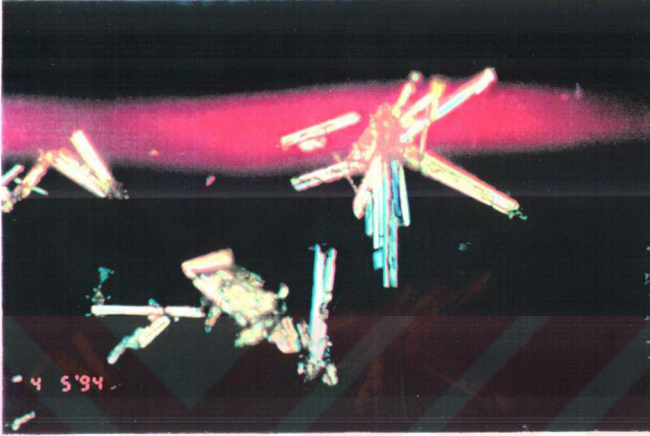


14-Fenildibenz[a,j]akridinden (1.0 mmol) oluşturulan dianyon çözeltisine -78°C'de 0.040 g (2.0 mmol) deuteriyum oksid enjekte edildiğinde çözeltinin rengi hemen açık kahveye dönüştü. Genel işlemde belirtildiği şekilde sürdürülen reaksiyon sonucunda ele geçen 0.312 g ham üründen 0.265 g **Bileşik 5**'in yanı sıra 0.022 g 14-fenildibenz[a,j]akridin geri kazanıldı.

0.265 g (% 74), beyaz çubuk kristaller, en. 246°C (kromatografik saflaştırma).

Çözünürlüğü

Aseton	:	çözünür
Dietil eter	:	çözünür
Diklorometan	:	çözünür
Etil alkol	:	çözünür
Kloroform	:	çözünür
Tetrahidrofuran	:	çözünür
Toluen	:	çözünür



ŞEKİL 5.33. Bileşik 5'in kristal fotoğrafı (x 90)

5.5.3.1. Bileşik 5'in Spektroskopik Analiz Sonuçları

IR (potasyum bromür): 3380 (sekunder amin, NH gerilimi), 3080-2960 (aromatik, =C-H gerilimi), 2960-2870 (C-D gerilimi), 1605, 1575 ve 1460 (aromatik, C=C gerilimleri), 1380 (C-D eğilimi), 1255, 1135 ve 1070 (substitue halka, düzlem içi =C-H eğilimleri), 800, 735, 690 (substitue halka düzlem dışı =C-H eğilimleri) cm^{-1} .

^1H NMR (kloroform-d): δ 6.51 (s, D_2O ile değişebilen NH, 1H), 6.71-8.42 (m, aromatik, 17H).

UV (kloroform): λ_{max} 265.5, 319.2, 362.4 nm.

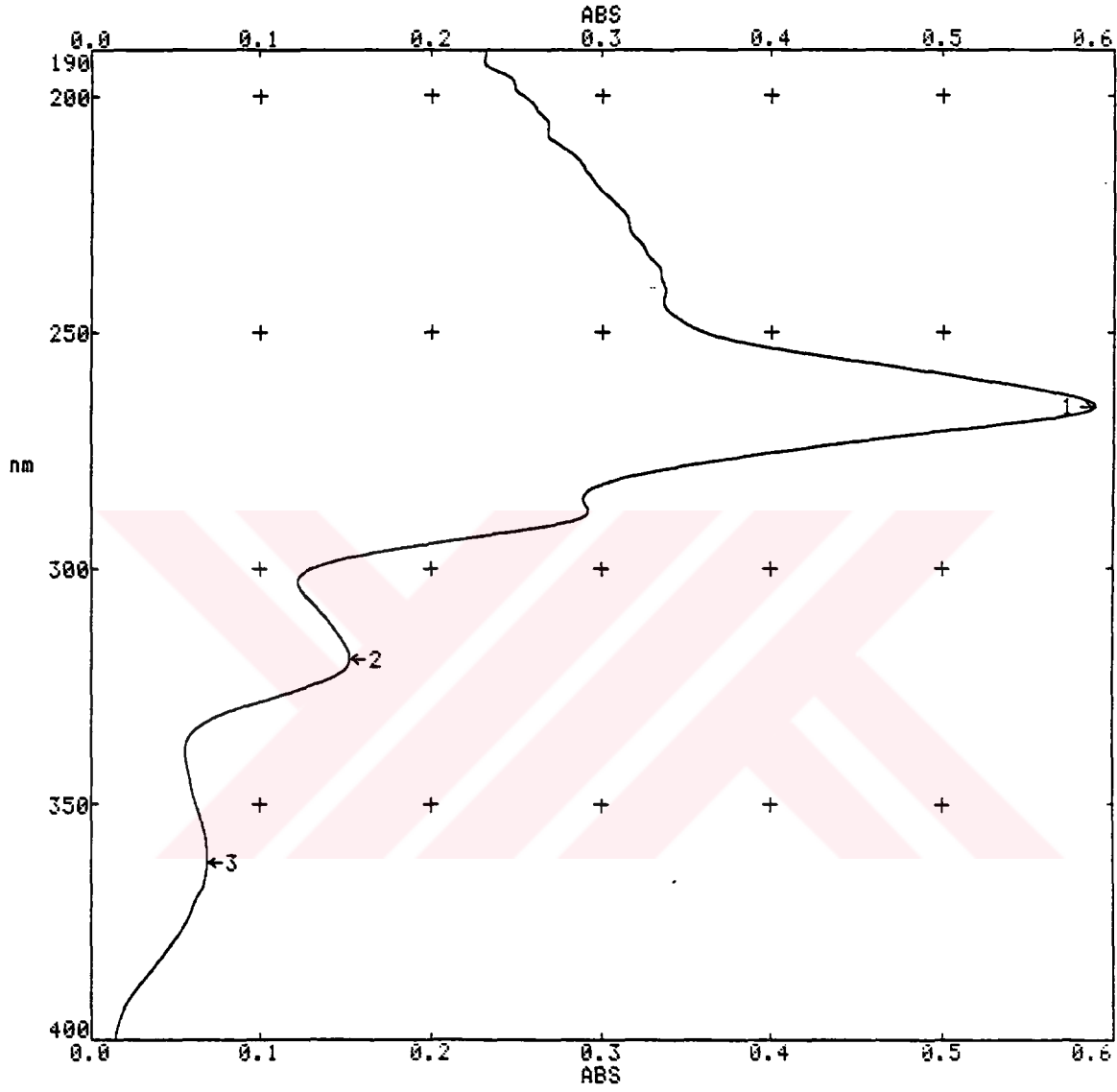
MS: m/z (bağlı şiddet) 359 (M+1, 16), 358 (M⁺, 46), 357(52), 356(17), 282(51), 281(100), 280(56), 279(47), 253(11), 252(15).

Elementel analiz : $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{ND}$ (358.445)

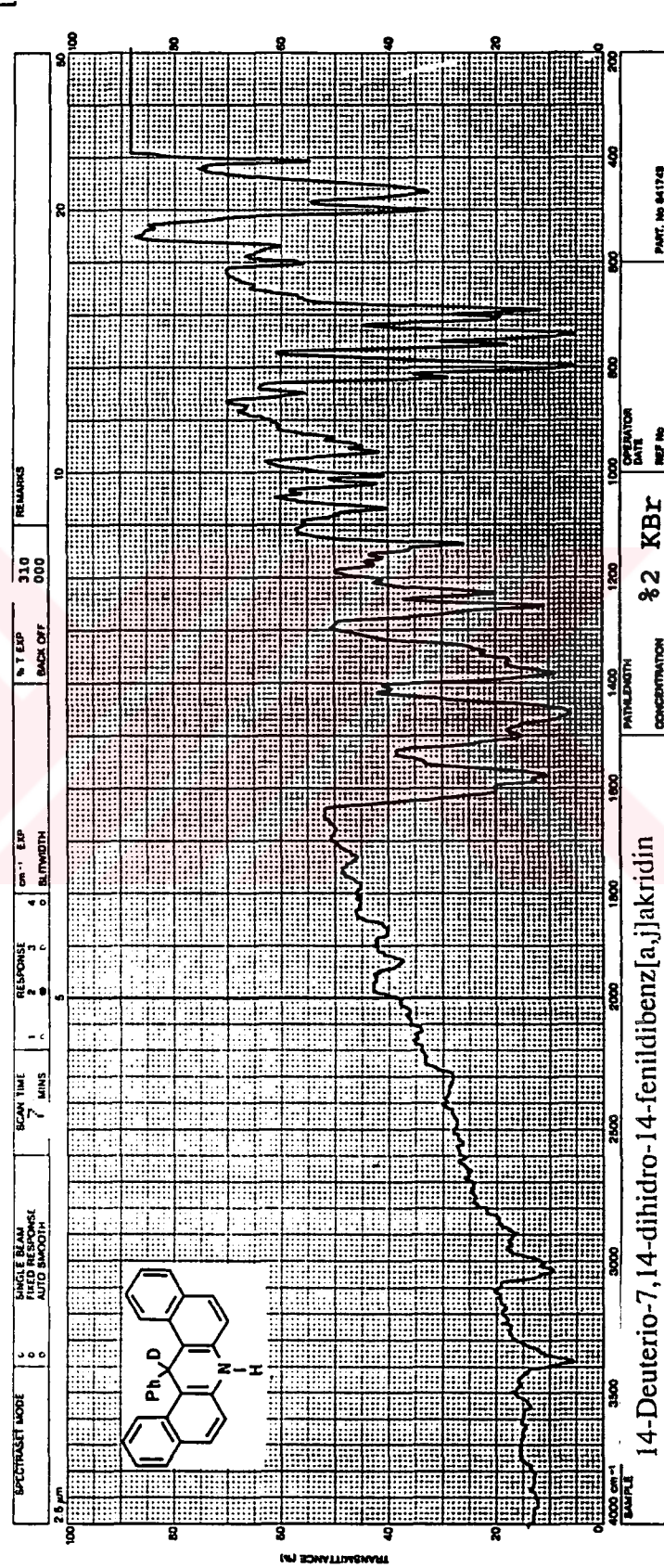
Hesaplanan : C 90.47 H 5.06 N 3.90

Bulunan : C 90.56 H 5.31 N 3.80

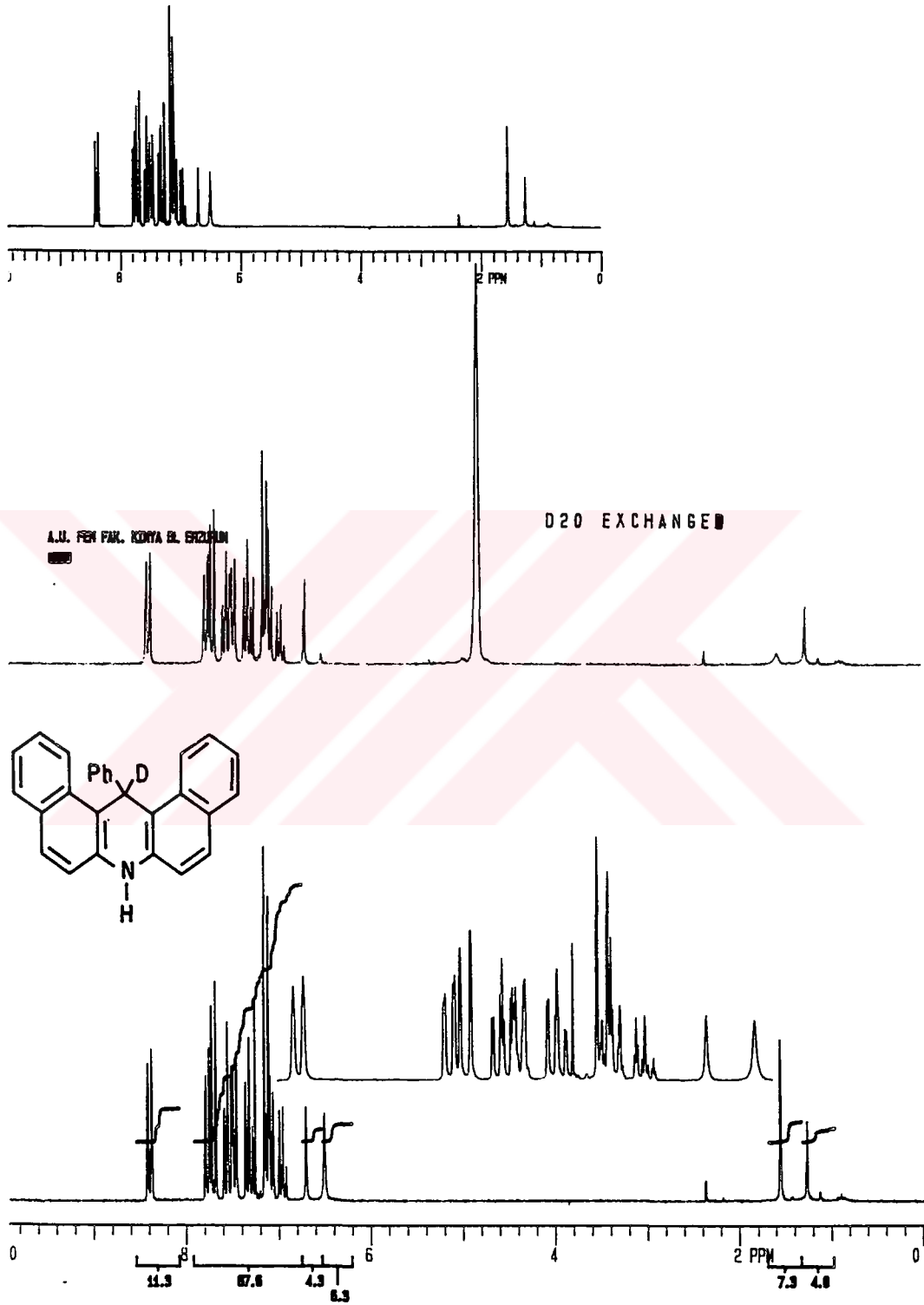




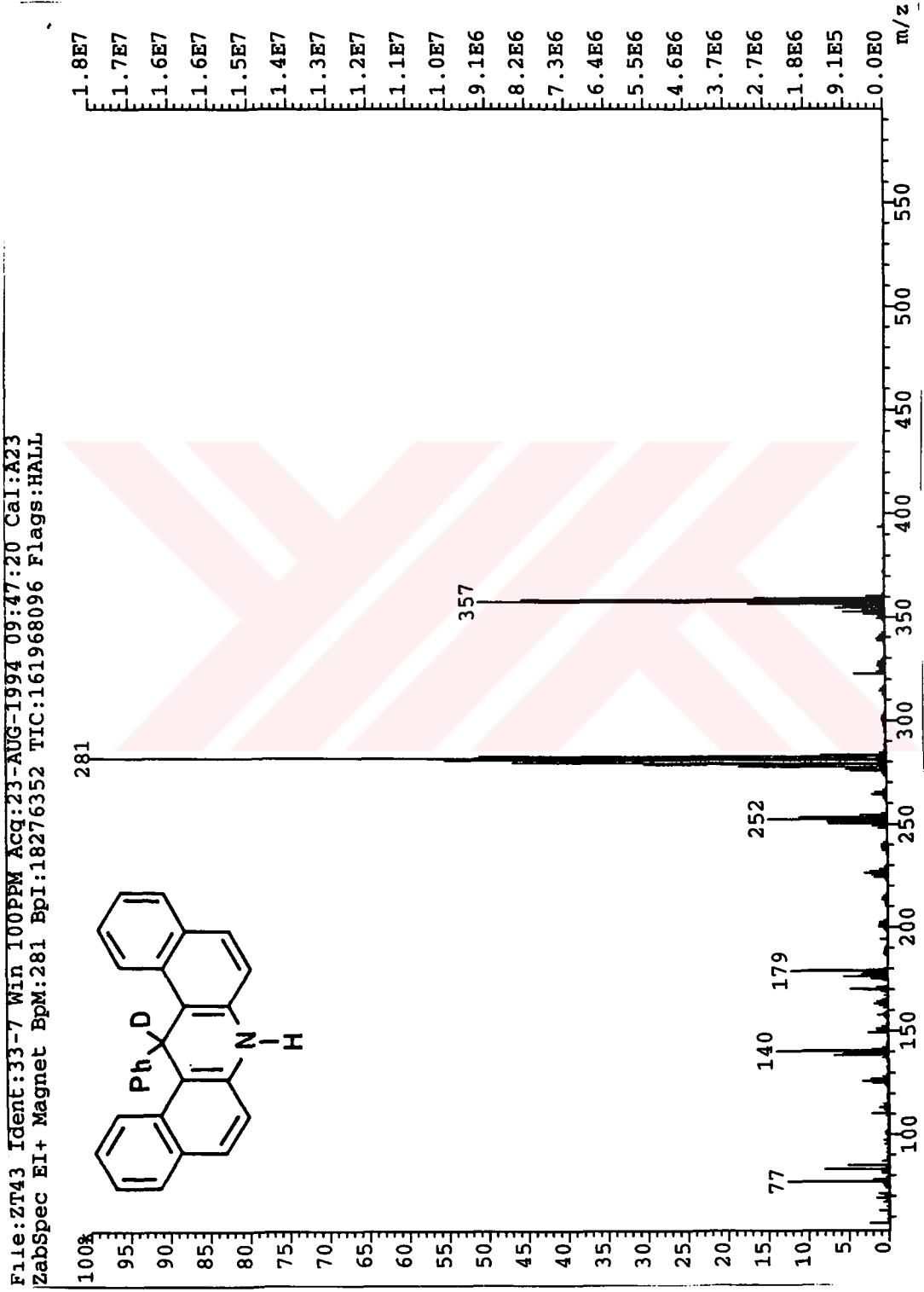
ŞEKİL 5.34. Bileşik 5'in UV spektrumu (kloroform)



ŞEKİL 5.35. Bileşik 5'in IR spektrumu (potasyum bromür)

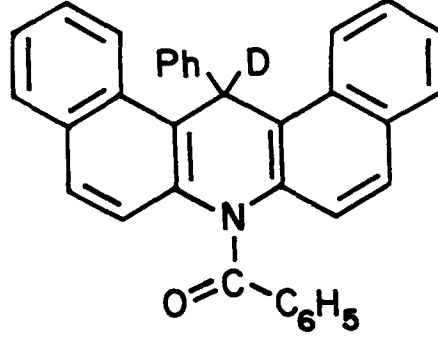


ŞEKİL 5.36. Bileşik 5'in NMR spektrumu (kloroform-d)



ŞEKİL 5.37. Bileşik 5'in MS spektrumu

5.5.4. 7-BENZOİL-14-DEUTERİO-7,14-DİHİDRO-14-FENİL_
DİBENZ[*a,j*]AKRİDİN (Bileşik 6)



0.030 g (0.084 mmol) Bileşik 5'in 0.8 mL kloroformdaki çözeltisi ile 7.5 mL 2N sodyum hidroksid karışımına 0.7 mL (4.60 mmol) benzoil klorür katıldıktan sonra Bileşik 4'deki işlem aynen uygulandı. Ele geçen ham ürünün başlangıç maddeleriyle karşılaştırmalı TLC kontrolü toluende yapıldı.

0.023 g (% 58), açık sarı çubuk kristaller, en.89°C (dietil eterden tekrar kristallendirerek).

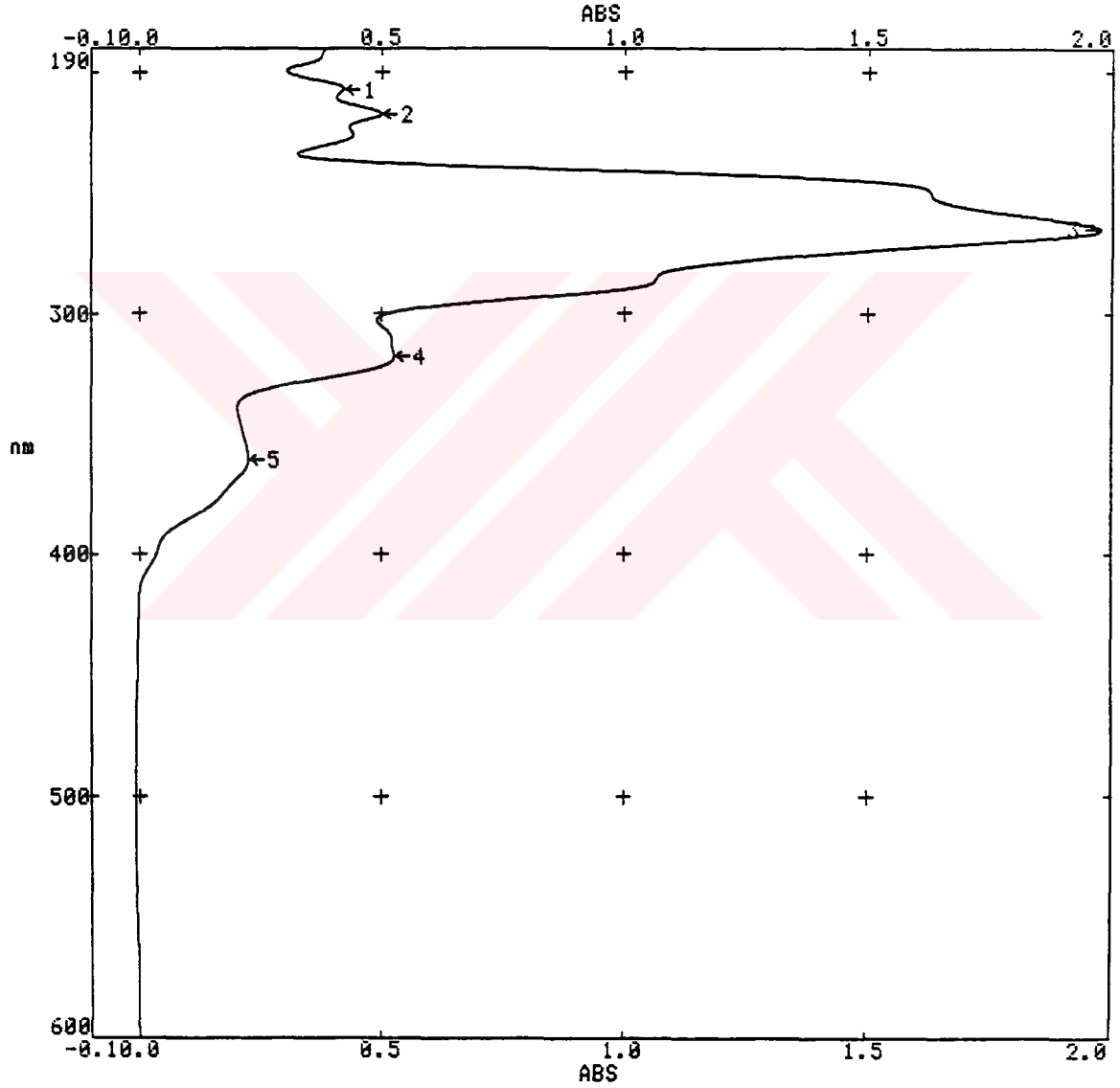
Çözünürlüğü

Aseton	:	çözünür
Dietil eter	:	sıcakta çözünür
Diklorometan	:	çözünür
Kloroform	:	çözünür
Tetrahidrofuran	:	çözünür
Toluen	:	çözünür

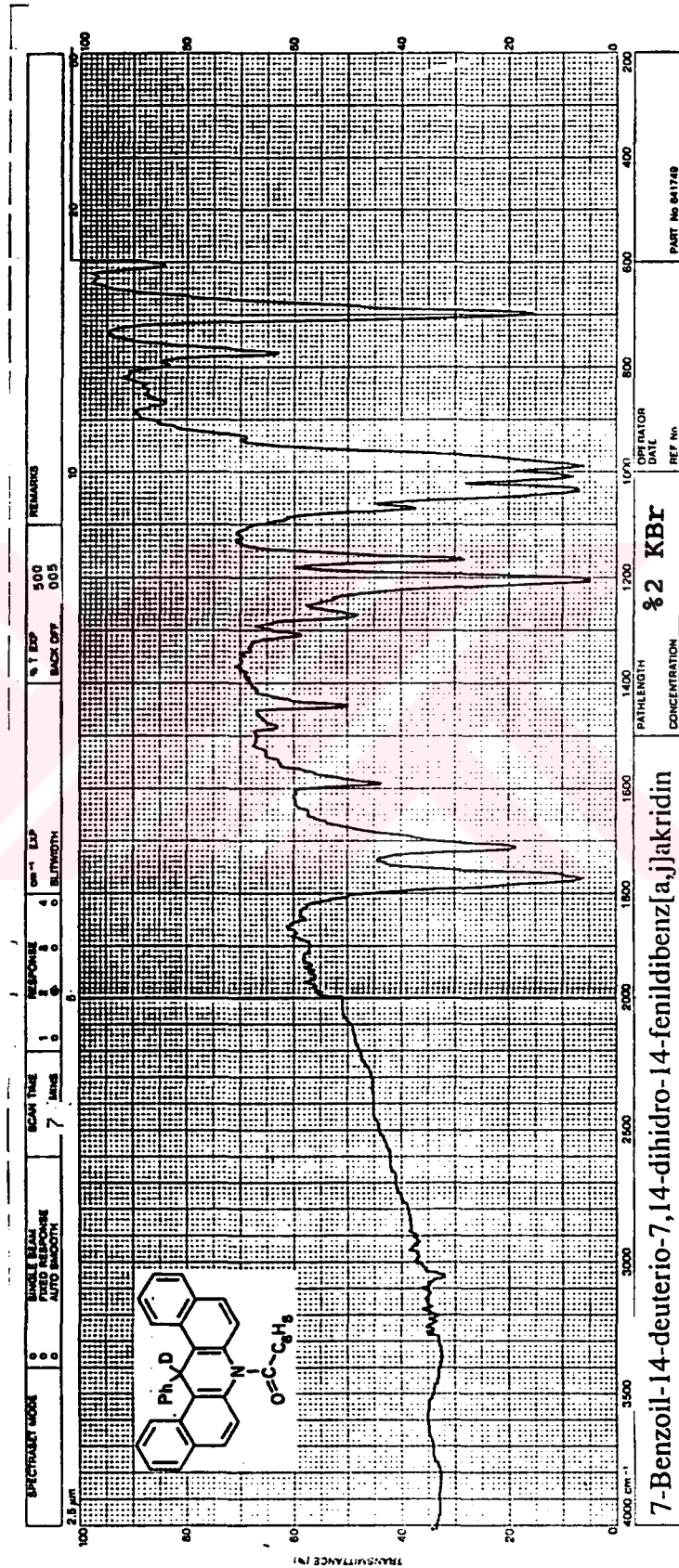
5.5.4.1. Bileşik 6'nın Spektroskopik Analiz Sonuçları

IR (potasyum bromür): 3100-3000 (aromatik, =C-H gerilimi), 1770 ve 1710 (benzoil C=O gerilimi), 1590 ve 1445 (aromatik, C=C gerilimleri), 1270, 1205, 1165 ve 1035 (substitue halka, düzlem içi =C-H eğilimleri), 775 ve 700 (substitue halka, düzlem dışı =C-H eğilimleri) cm^{-1} .

UV (kloroform): λ_{max} 207.2, 217.5, 264.9, 318.2, 360.8 nm.

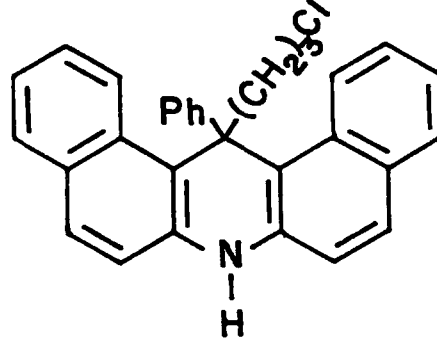


ŞEKİL 5.38. Bileşik 6'nın UV spektrumu (kloroform)



ŞEKİL 5.39. Bileşik 6'nın IR spektrumu (potasyum bromür)

5.5.5. 14-(3-KLOROPROPİL)-7,14-DİHİDRO-14-FENİL-DİBENZ[a,j]AKRİDİN (Bileşik 7)

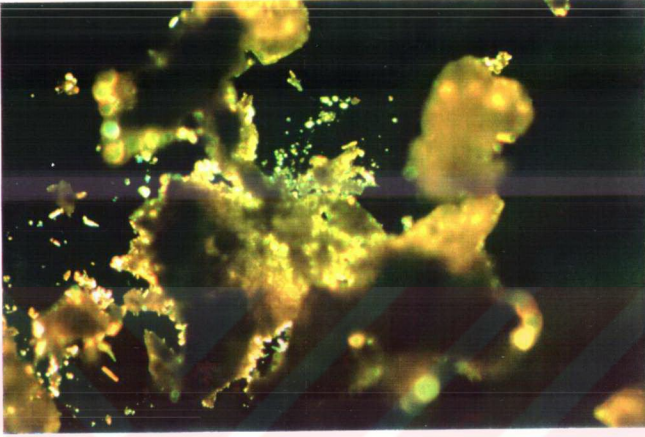


Genel yöntemeye göre hazırlanan dianyon çözeltisine 0.225 g (2.0 mmol) 1,3-dikloropropanın -78°C 'de enjekte edilmesiyle oluşan koyu portakal renkli çözelti, yaklaşık otuz dakika sonra açık kahve rengine dönüştü. Oda sıcaklığına getirildiğinde rengi sarı olan reaksiyon karışımından ele geçen 0.362 g ham ürün, silika jel kolondan toluen ile yürütüldüğünde **Bileşik 7** ilk fraksiyon olarak izole edildi ve başlangıç maddeleri ile karşılaştırmalı TLC kontrolü diklorometanda çözülüp toluende yapıldı.

0.208 g (% 48), açık sarı tabaka kristaller, en. 225°C (kromatografik saflaştırma).

Çözünürlüğü

Dietil eter	:	çözünür
Diklorometan	:	çözünür
Etil alkol	:	sıcakta çözünür
Kloroform	:	çözünür
Tetrahidrofuran	:	çözünür
Toluen	:	çözünür



ŞEKİL 5.40. Bileşik 7'nin kristal fotoğrafı (x 90)

5.5.5.1. Bileşik 7'nin Spektroskopik ve Elementel Analiz Sonuçları

IR (potasyum bromür): 3390 (sekunder amin, NH gerilimi), 3110-2990 (aromatik, =C-H gerilimi), 2990-2860 (alkan, asimetrik ve simetrik C-H gerilimleri), 1620, 1580 ve 1520 (aromatik C=C gerilimleri), 1470, 1400 ve 1260 (alkan, asimetrik ve simetrik düzlem içi =C-H eğilimleri), 1145 ve 1030 (substitue halka, düzlem içi =C-H eğilimleri), 805, 745 ve 695 (substitue halka, düzlem dışı =C-H eğilimleri), 610 (C-Cl gerilimi) cm^{-1} .

^1H NMR (kloroform-d): δ 1.60-1.74 (p, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, 2H), 3.23-3.32 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, 2H), 3.39-3.49 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, 2H), 6.51 (s, D_2O ile değişebilen NH, 1H), 6.68-8.43 (m, aromatik, 17 H).

UV (kloroform): λ_{max} 238.1, 268.8, 326.7, 368.0 nm.

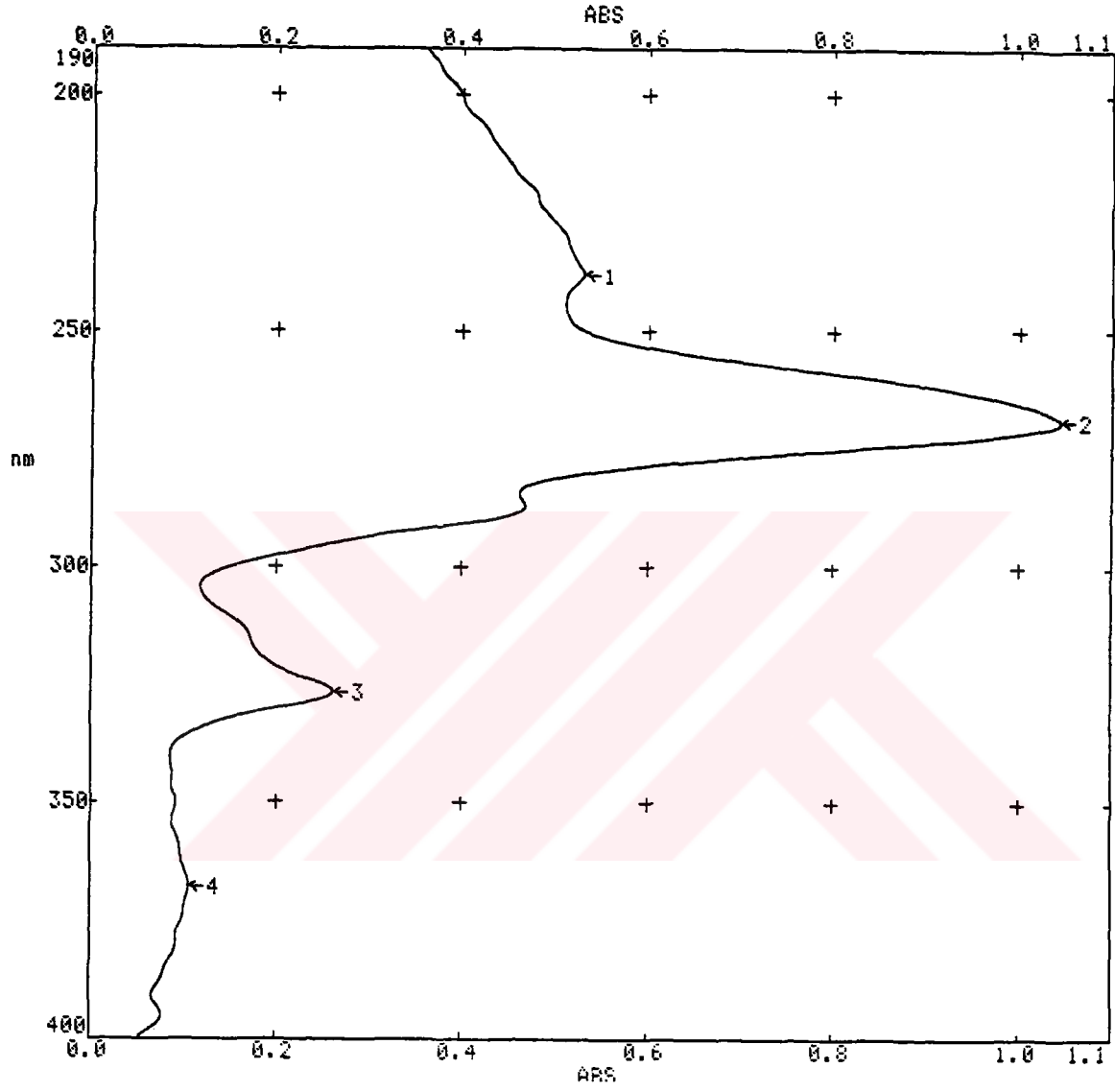
MS: m/z (bağıl şiddet) 433 (M^+ , 4), 356(62), 280(100), 252(5), 176(14).

Elementel analiz : $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{NCl}$ (433.979)

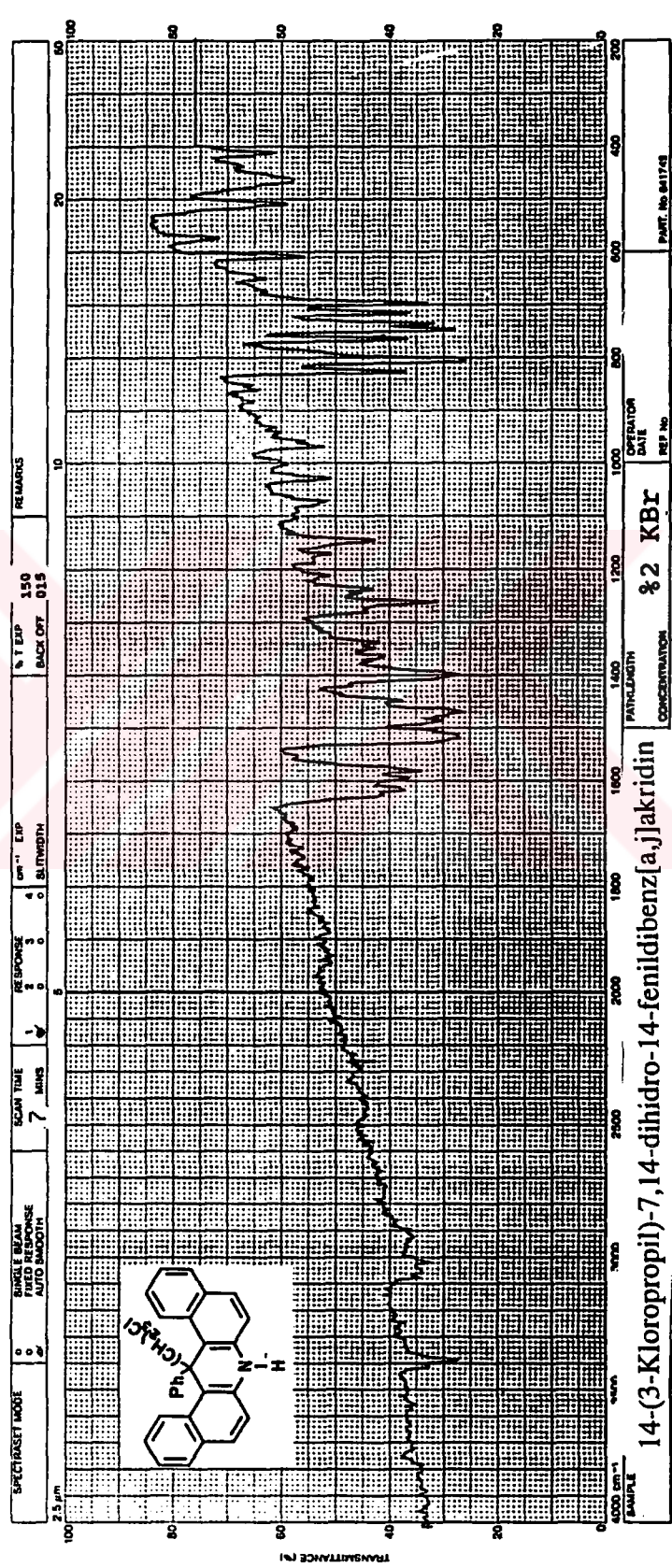
Hesaplanan : C 83.03 H 5.57 N 3.22 Cl 8.17

Bulunan : C 83.43 H 5.65 N 3.26 Cl 8.39

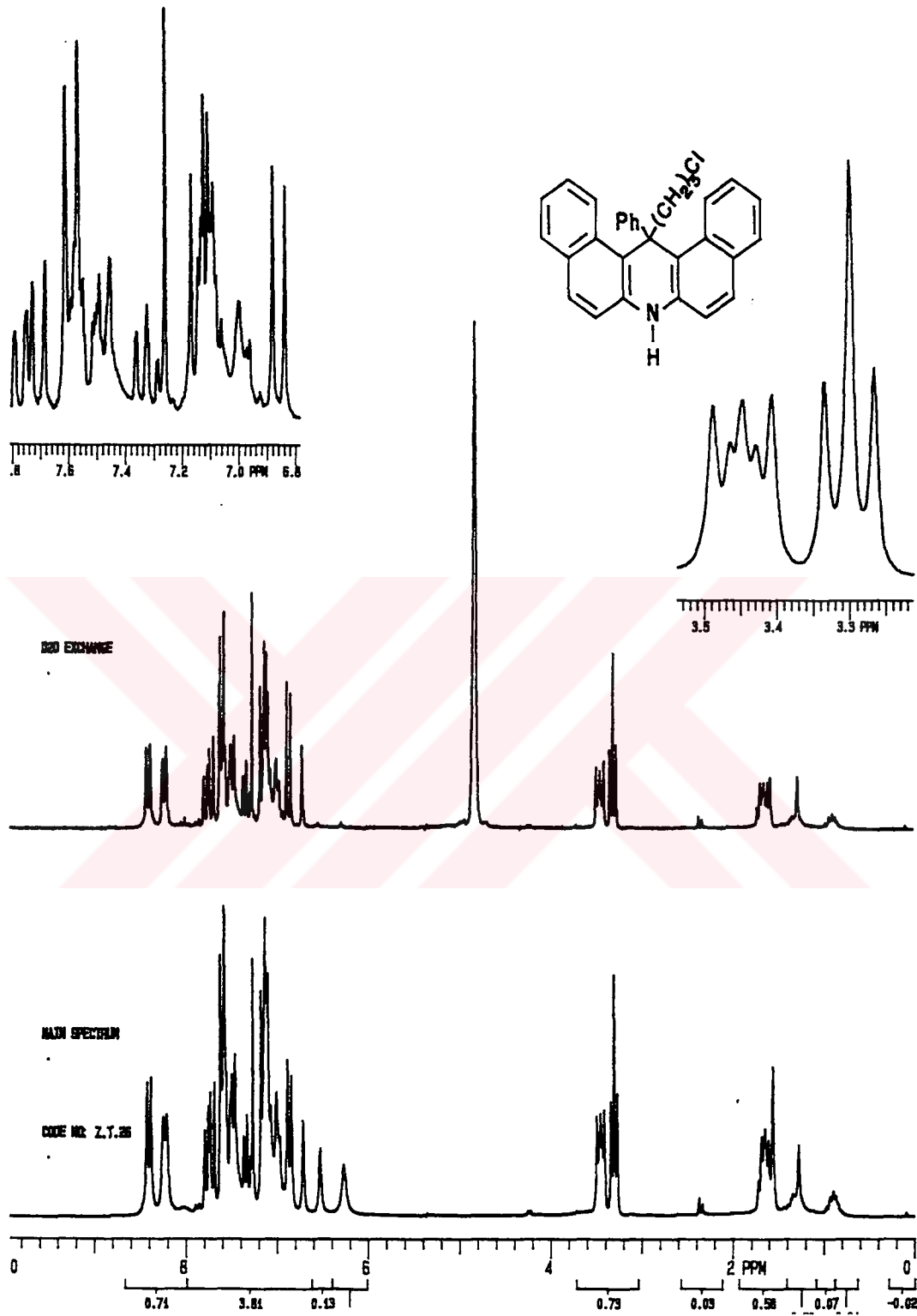




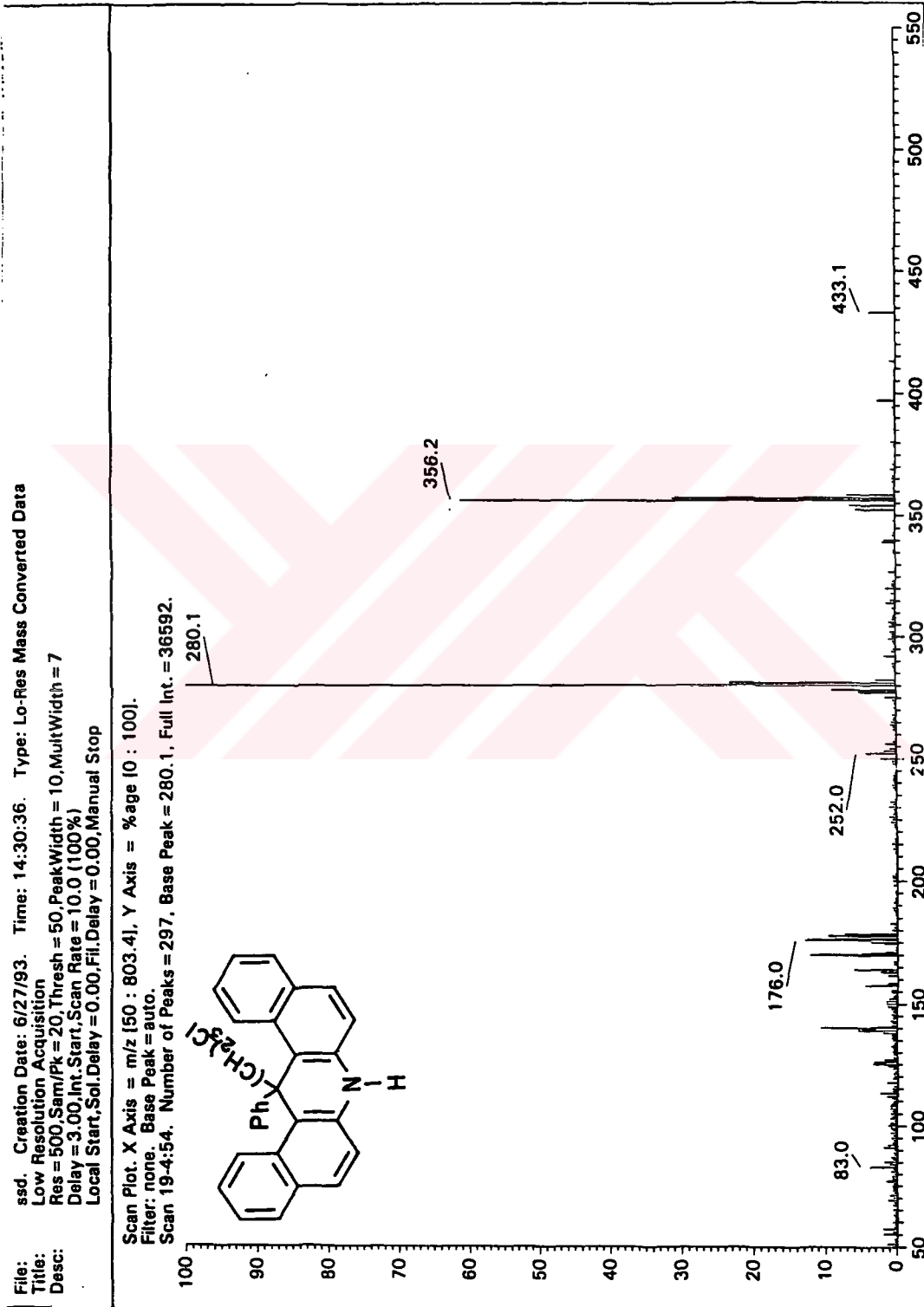
ŞEKİL 5.41. Bileşik 7'nin UV spektrumu (kloroform)



ŞEKİL 5.42. Bileşik 7'nin IR spektrumu (potasyum bromür)



ŞEKİL 5.43. Bileşik 7'nin ^1H NMR spektrumu (kloroform-d)

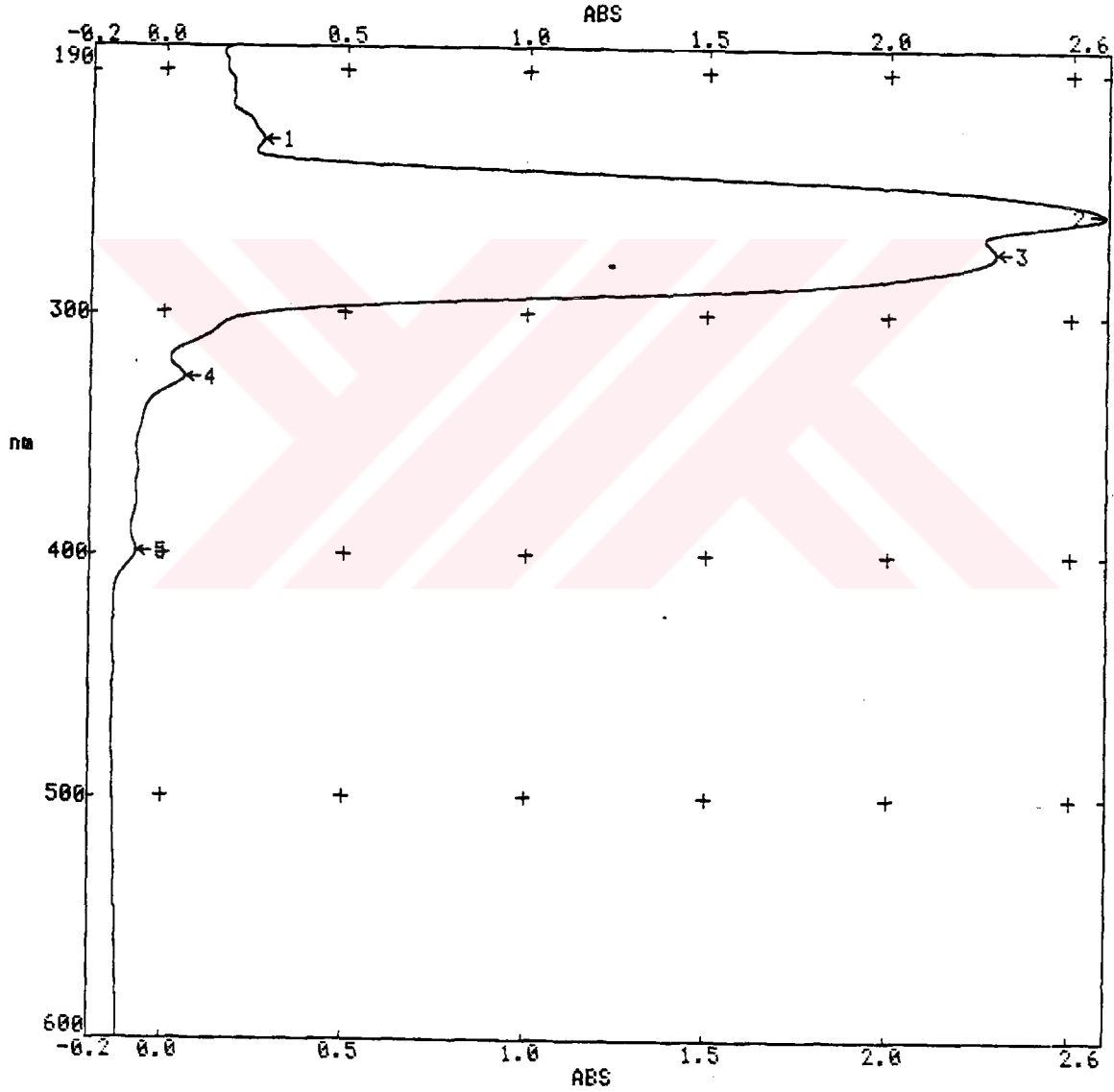


ŞEKİL 5.44. Bileşik 7'nin MS spektrumu

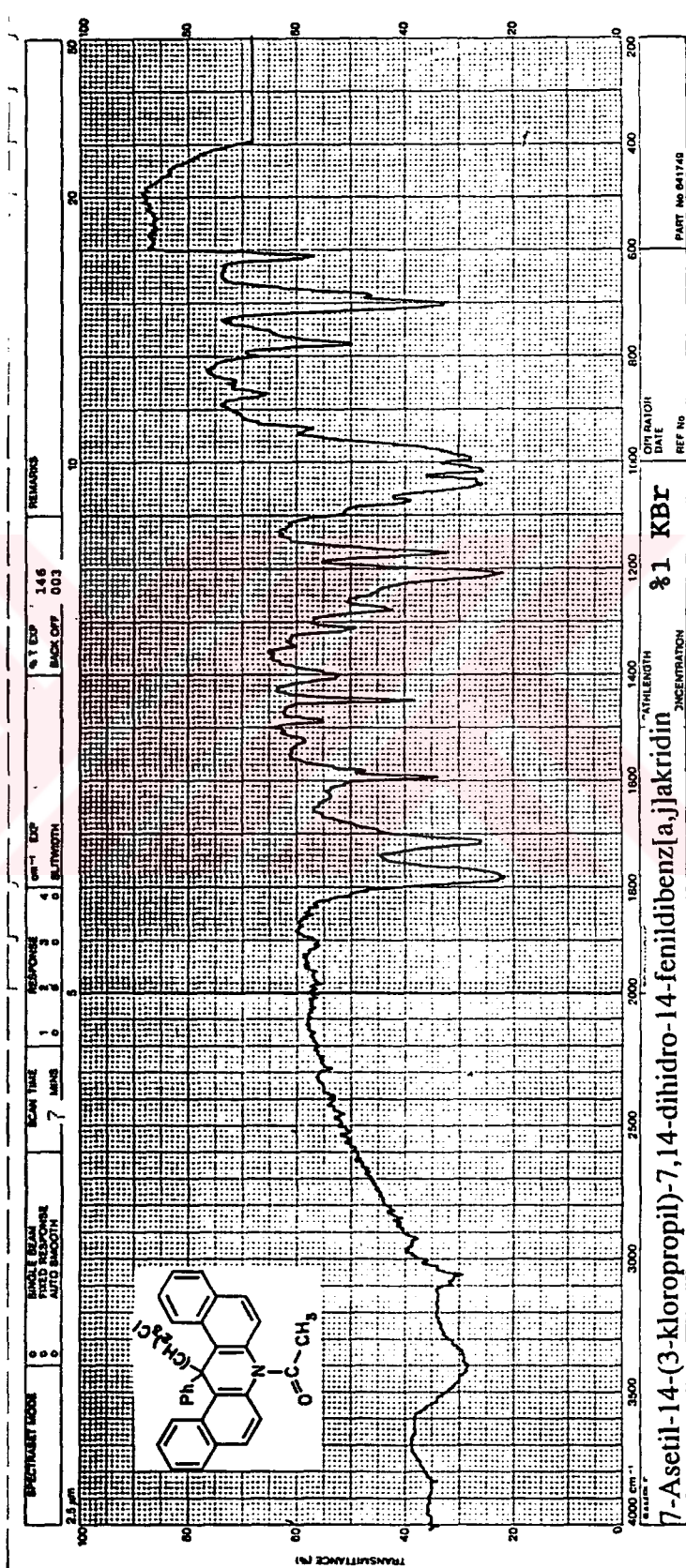
5.5.6.1. Bileşik 8'in Spektroskopik Analiz Sonuçları

IR (potasyum bromür): 3110-3010 (aromatik =C-H gerilimi), 3010-2880 (alkan, asimetrik ve simetrik C-H gerilimleri), 1780 (asetil, C=O gerilimi), 1595 ve 1485 (aromatik, C=C gerilimleri), 1450, 1400 ve 1275 (alkan, asimetrik ve simetrik düzlem içi C-H eğilimleri), 1210, 1170 ve 1015 (substitue halka, düzlem içi =C-H eğilimleri), 775 ve 700 (substitue halka, düzlem dışı, =C-H eğilimleri), 610 (C-Cl gerilimleri) cm^{-1} .

UV (kloroform): λ_{max} 228.4, 257.9, 273.8, 327.2, 399.2 nm.

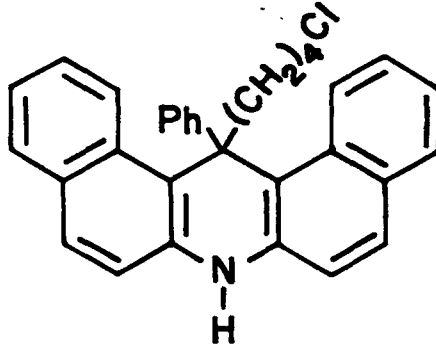


ŞEKİL 5.45. Bileşik 8'in UV spektrumu (kloroform)



ŞEKİL 5.46. Bileşik 8'in IR spektrumu (potasyum bromür)

5.5.7. 14-(4-KLOROBUTİL)-7,14-DİHİDRO-14-FENİL_
DİBENZ[a,j]AKRİDİN (Bileşik 9)

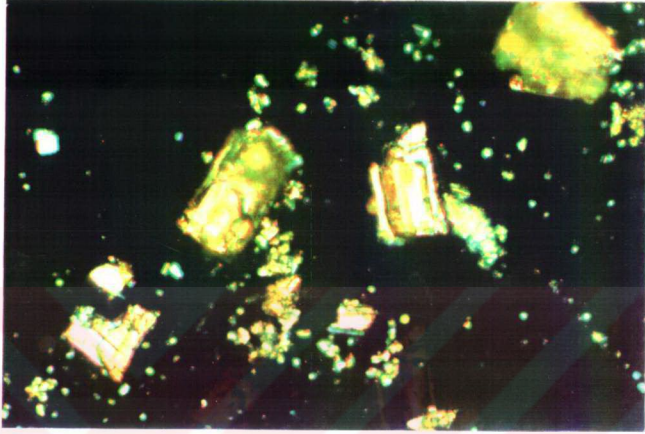


0.254 g 52.0 mmol) 1,4-diklorobutanın, 1.0 mmol Bileşik 1'den hazırlanan dianyon(2) çözeltisine -78°C'de katılmasından yirmi dakika sonra koyu kırmızı olan reaksiyon karışımının rengi yaklaşık on dakika içinde koyu portakala dönüştü. Oda sıcaklığına yükseltildiğinde koyu sarı renkli olan karışımdan ele geçen 0.410 g katı haldeki ham üründen **Bileşik 9**, silika jel kolondan toluen ile saf olarak alındı ve başlangıç maddeleri ile karşılaştırmalı TLC kontrolü yapıldı.

0.238 g (% 53), açık sarı saydam tabaka kristaller, en.201°C (kromatografik saflaştırma).

Çözünürlüğü

Dietil eter	:	çözünür
Diklorometan	:	çözünür
Etil alkol	:	sıcakta çözünür
Kloroform	:	çözünür
Tetrahidrofur	:	çözünür
Toluen	:	çözünür



ŞEKİL 5.47. Bileşik 9'un kristal fotoğrafı (x 90)

5.5.7.1. Bileşik 9'un Spektroskopik ve Elementel Analiz Sonuçları

IR (potasyum bromür): 3380 (sekunder amin, NH gerilimi), 3080-2960 (aromatik, =C-H gerilimi), 2960-2860 (alkan, asimetrik ve simetrik C-H gerilimleri), 1610, 1580 ve 1505 (aromatik, C=C gerilimleri), 1465, 1390 ve 1255 (alkan, asimetrik ve simetrik düzlem içi C-H eğilimleri), 1230, 1140 ve 1025 (substitue halka, düzlem içi =C-H eğilimleri), 800, 740 ve 695 (substitue halka, düzlem dışı =C-H eğilimleri), 605 (C-Cl gerilimi).

¹H NMR (kloroform-d): δ 0.79-0.99 (p, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, 2H), 1.50-1.58 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, 2H), 3.10-3.20 (t, CH_2Cl , 2H), 3.27-3.40 (p, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, 2H), 6.54 (s, D_2O ile değişebilen NH, 1H), 6.69-8.44 (m, aromatik, 17H).

UV (kloroform): λ_{max} 204.2, 211.3, 221.8, 262.9, 268.5, 318.4 nm.

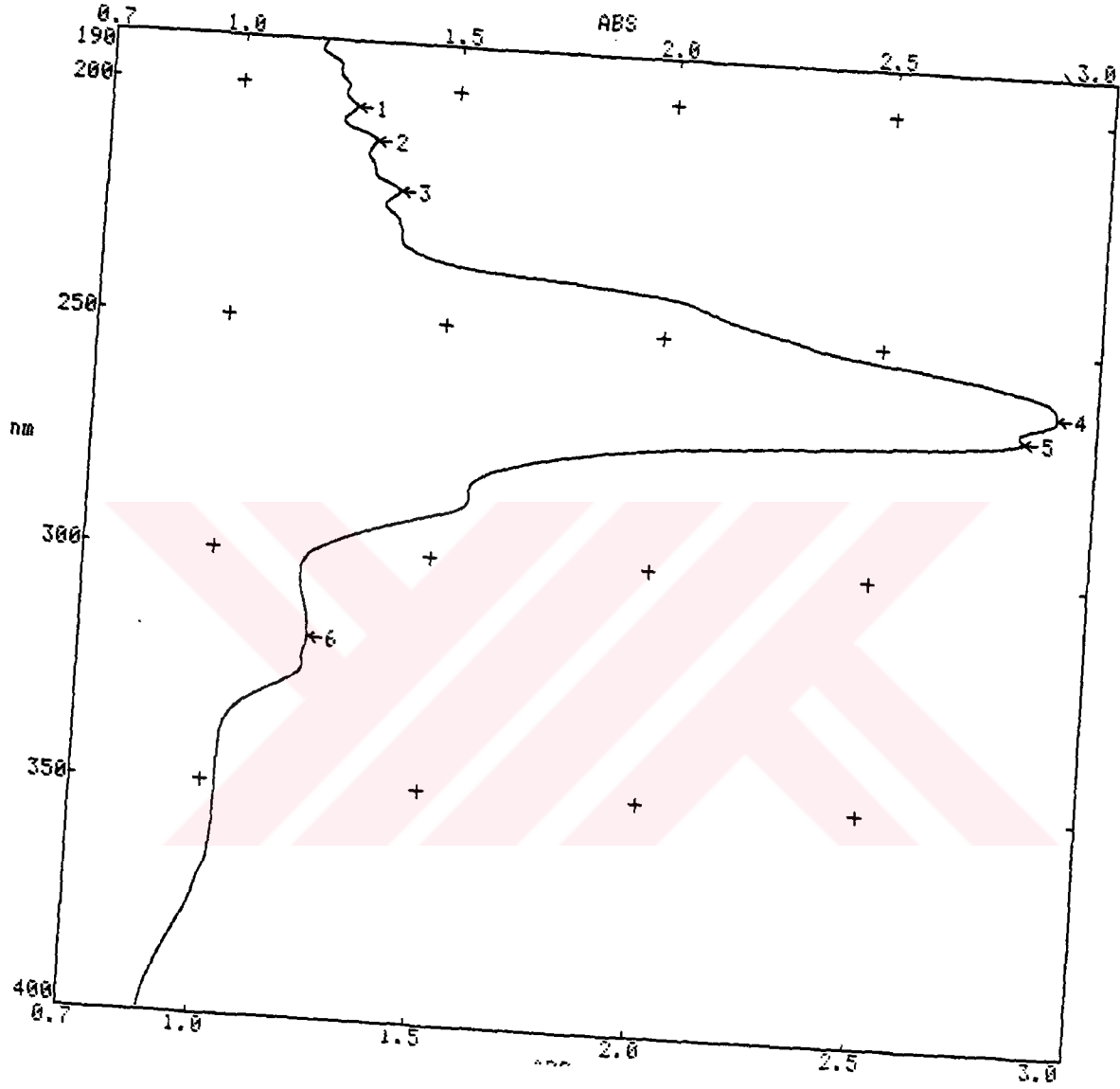
MS: m/z (bağıl şiddet) 447 (M-1, 6), 357(36), 356(78), 280(100), 252(7), 176(21).

Elementel analiz : $\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{ClN}$ (448.006)

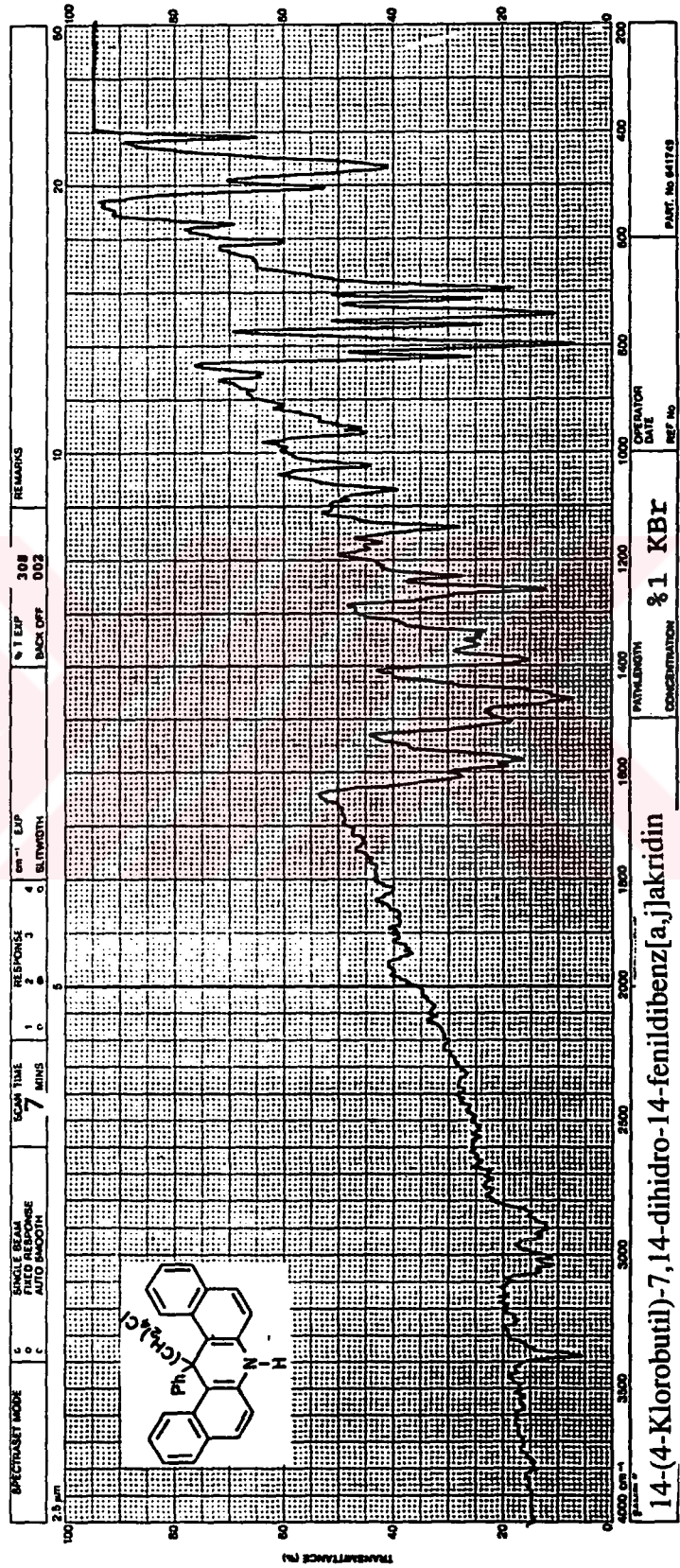
Hesaplanan : C 83.11 H 5.85 N 3.12 Cl 7.91

Bulunan : C 83.39 H 5.81 N 3.24 Cl 7.80

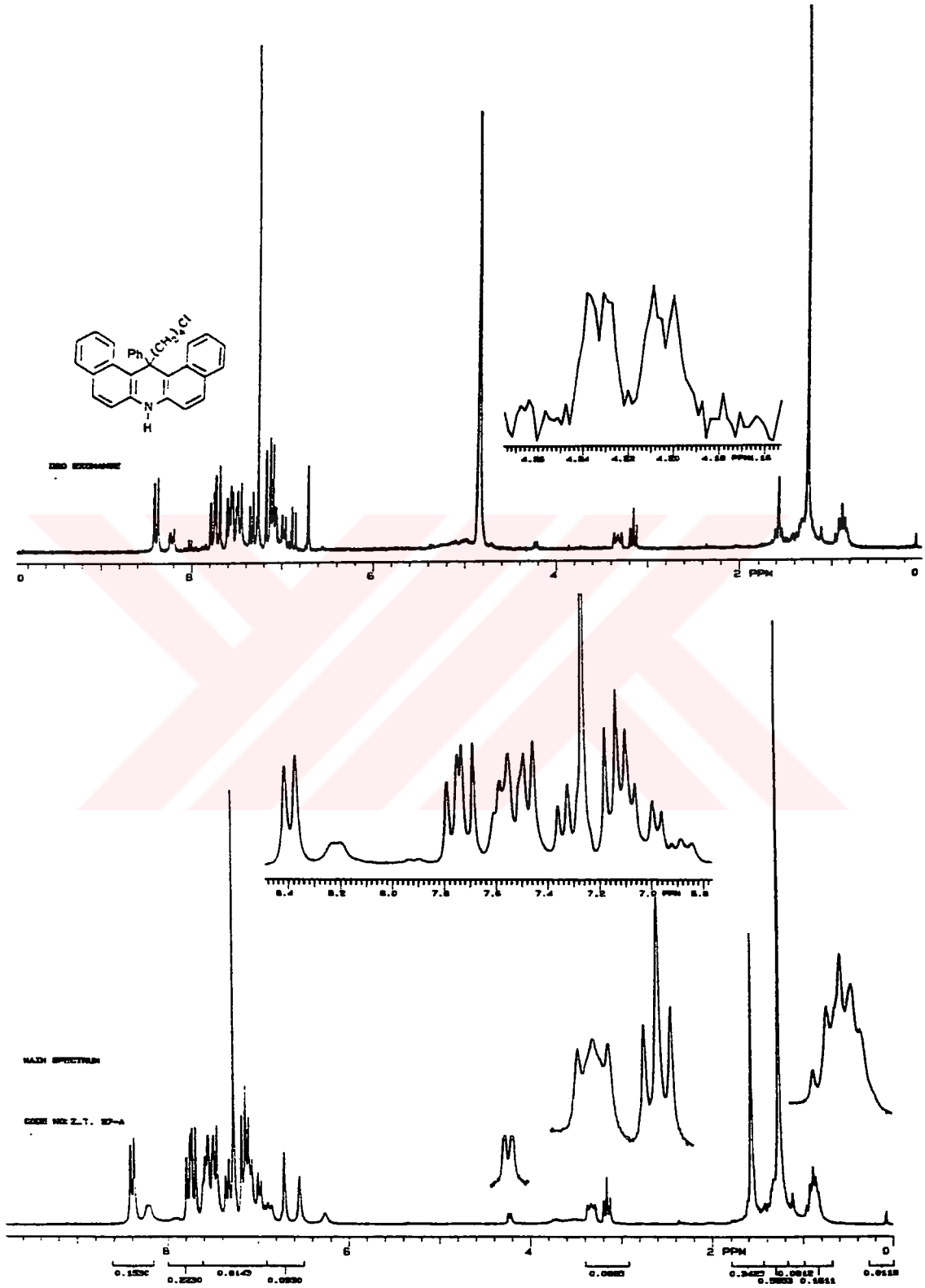




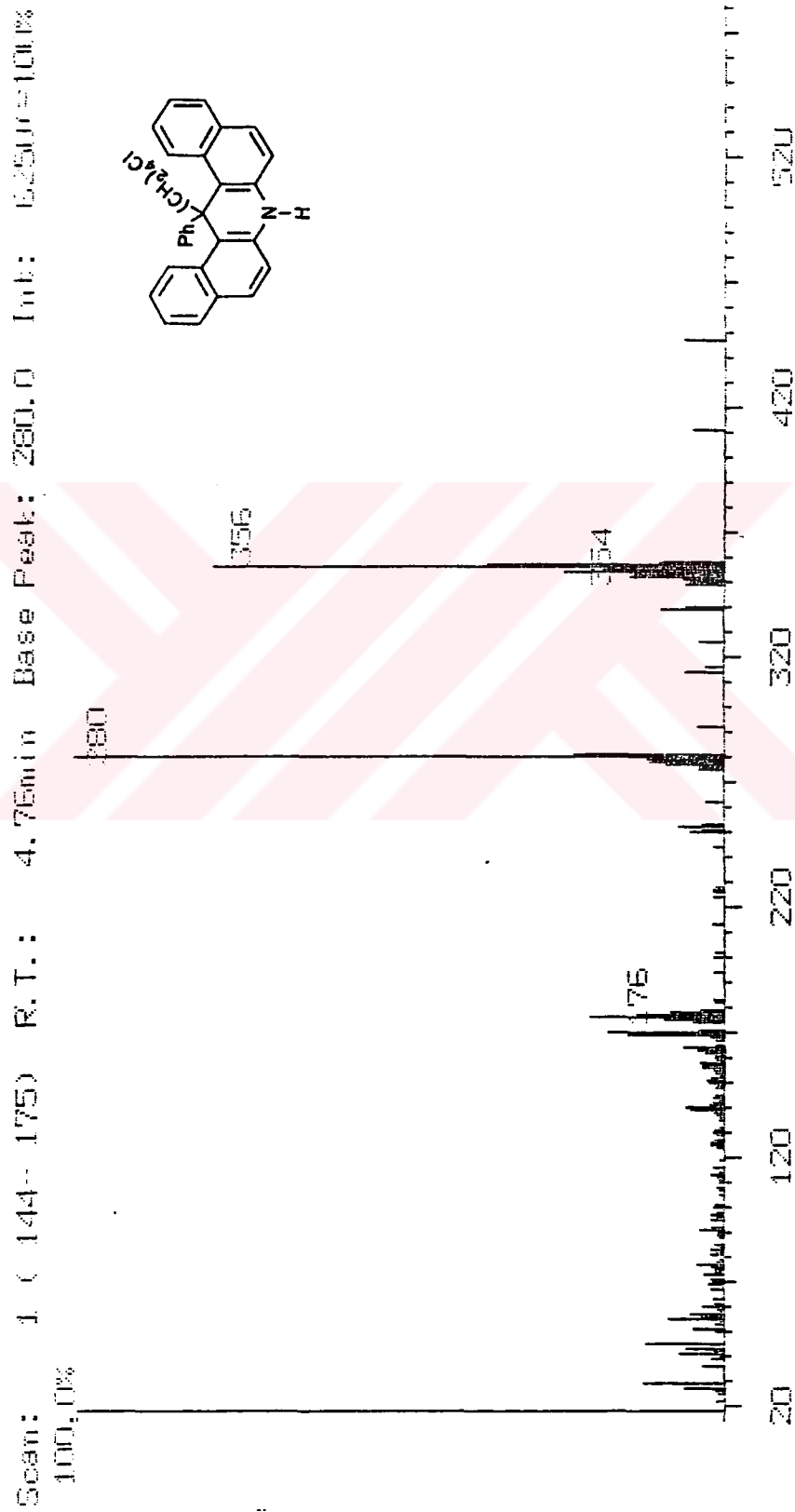
ŞEKİL 5.48. Bileşik 9'un UV spektrumu (kloroform)



ŞEKİL 5.49. Bileşik 9'un IR spektrumu (potasyum bromür)

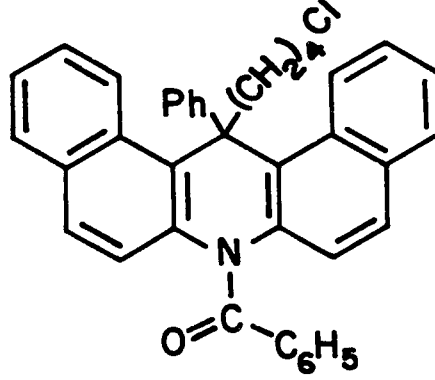


ŞEKİL 5.50. Bileşik 9'un ^1H NMR spektrumu (kloroform-d)



ŞEKİL 5.51. Bileşik 9'un MS spektrumu

5.5.8. 7-BENZOİL-14-(4-KLOROBUTİL)-7,14-DİHİDRO-14-FENİL_
DİBENZ[*a,j*]AKRİDİN (Bileşik 10)



0.022 g (0.049 mmol) Bileşik 9'un 0.5 mL kloroformdaki çözeltisi ile 7.5 mL 2N sodyum hidroksid karışımına 0.7 mL (4.60 mmol) benzoil klorür katılarak Bileşik 4'deki işlem uygulandı ve izole edilen ham ürünün TLC kontrolü başlangıç maddeleri ile karşılaştırmalı olarak toluende yapıldı.

0.015 g (% 52), açık sarı iğne kristaller, en.57-8°C(dietil eterden tekrar kristallendirek).

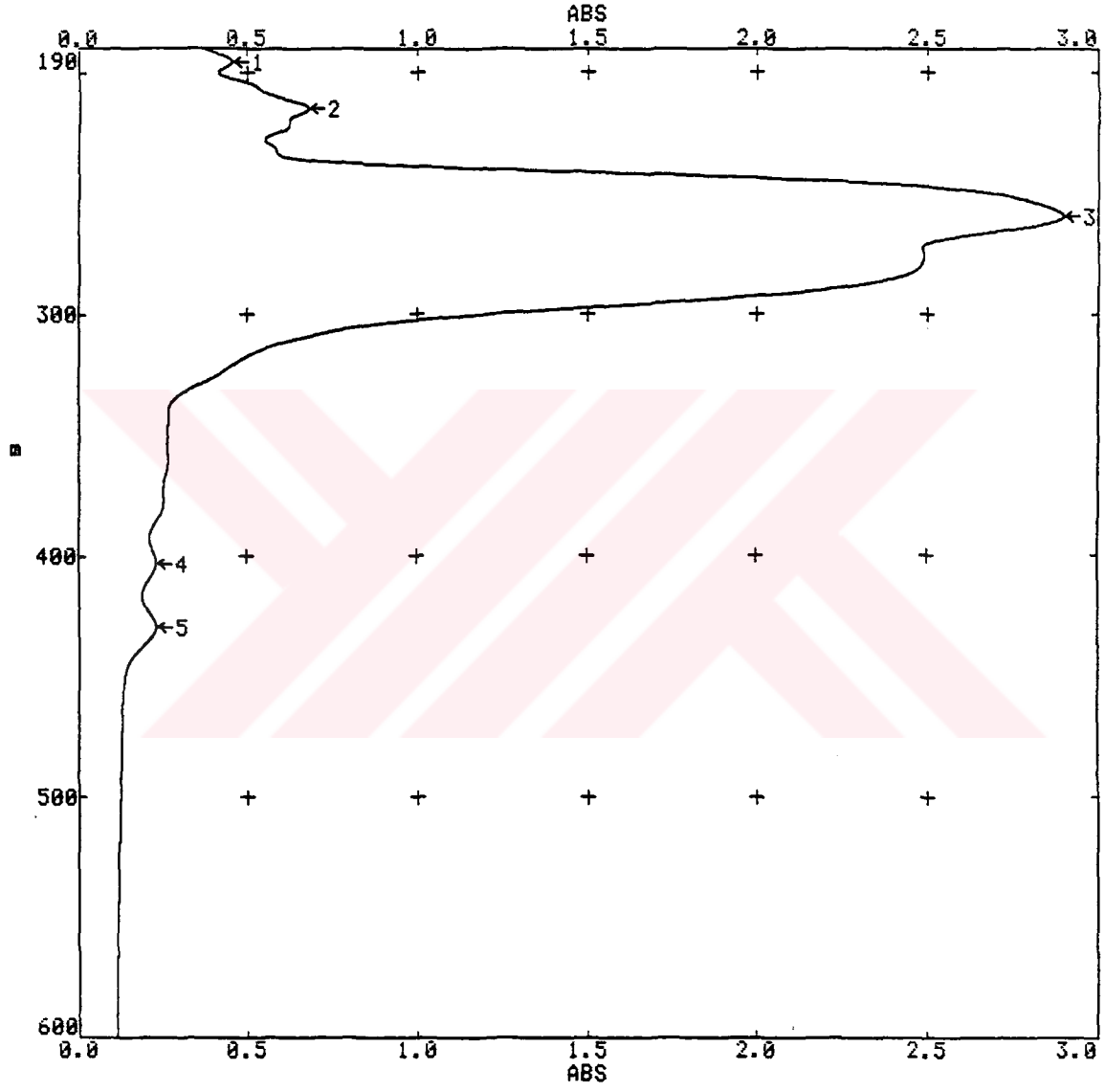
Çözünürlüğü

Aseton	:	çözünür
Dietil eter	:	çözünür
Diklorometan	:	çözünür
Kloroform	:	çözünür
Tetrahidrofuran	:	çözünür
Toluen	:	çözünür

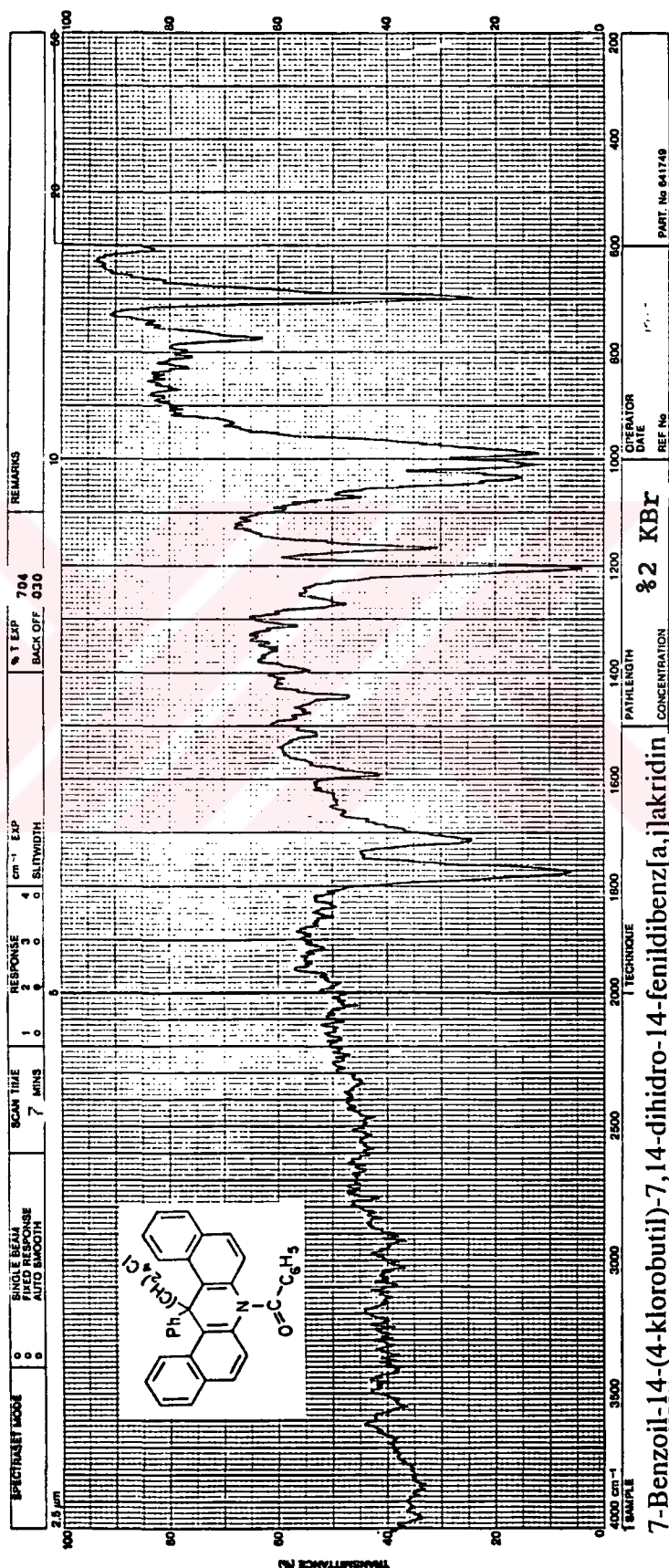
5.5.8.1. Bileşik 10'un Spektroskopik Analiz Sonuçları

IR (potasyum bromür): 3080-2970 (aromatik =C-H gerilimi), 2970-2870 (alkan, asimetrik ve simetrik C-H gerilimleri), 1765 ve 1715 (benzoil, C=O gerilimi), 1590 ve 1515 (aromatik, C=C gerilimleri), 1445, 1395 ve 1270 (alkan, asimetrik ve simetrik düzlem içi C-H eğilimleri), 1205, 1165, 1010 (substitue halka, düzlem içi =C-H eğilimleri), 775 ve 700 (substitue halka, düzlem dışı =C-H eğilimleri), 605 (C-Cl gerilimi) cm^{-1} .

UV (kloroform): λ_{max} 195.5, 215.0, 259.3, 403.2, 429.6 nm.

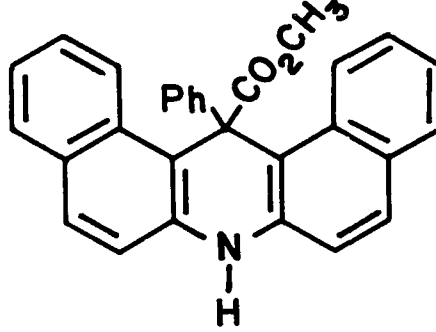


ŞEKİL 5.52. Bileşik 10'un UV spektrumu (kloroform)



ŞEKİL 5.53. Bileşik 10'un IR spektrumu (potasyum bromür)

5.5.9. 14-METOKSİKARBONİL-7,14-DİHİDRO-14-FENİL_
DİBENZ[a,j]AKRİDİN (Bileşik 11)

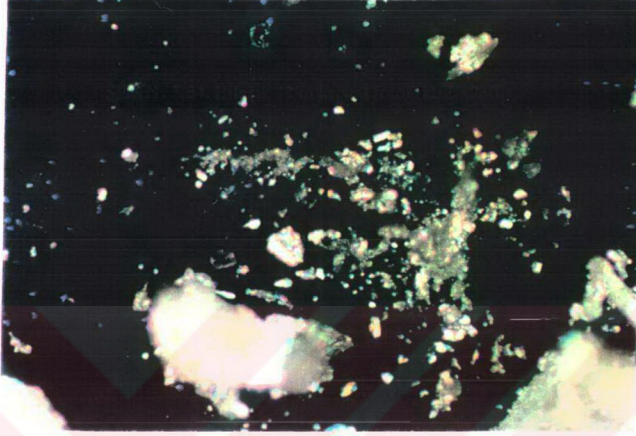


0.189 g (2.0 mmol) Metil kloroformatın, 1.0 mmol 14-fenildibenz[a,j]akridinden hazırlanan danyona(2) -78°C'de enjekte edilmesiyle oluşan yeşil renkli çözeltinin rengi yarım saat içinde açık kahveye dönüştü. Oda sıcaklığına getirildiğinde rengi koyu sarı olan reaksiyon karışımından genel yöntemle göre izole edilen 0.462 g ham ürün, kromatografik işleme uğratıldığında **Bileşik 11**'i takiben başlangıç maddesi (1) ve **Bileşik 13** kolondan alındı. Diklorometanda çözülen 11'in TLC kontrolü, kullanılan maddelerle karşılaştırmalı olarak toluende yapıldı.

0.220 g (% 53), küme halinde, beyaz küçük tabaka kristaller, en.215°C (kromatografik saflaştırma).

Çözünürlüğü

Aseton	:	çözünür
Dietil eter	:	çözünür
Diklorometan	:	çözünür
Etil alkol	:	çözünür
Kloroform	:	çözünür
Tetrahidrofuran	:	çözünür
Toluen	:	çözünür



ŞEKİL 5.54. Bileşik 11'in kristal fotoğrafı (x230)

5.5.9.1. Bileşik 11'in Spektroskopik ve Elementel Analiz Sonuçlar

IR (potasyum bromür): 3515 (sekunder amin, NH gerilimi), 3100-2970 (aromatik, =C-H gerilimi), 2970-2880 (alkan, asimetrik ve simetrik C-H gerilimleri), 1690 (ester, C=O gerilimi), 1610, 1585 ve 1485 (aromatik, C=C gerilimleri), 1430 ve 1350 (alkan, asimetrik ve simetrik düzlem içi C-H eğilimleri), 1280 ve 1190 (ester, asimetrik ve simetrik C-O gerilimleri), 1110 ve 1040 (substitue halka, düzlem içi =C-H eğilimleri), 805, 750 ve 690 (substitue halka, düzlem dışı =C-H eğilimleri) cm^{-1} .

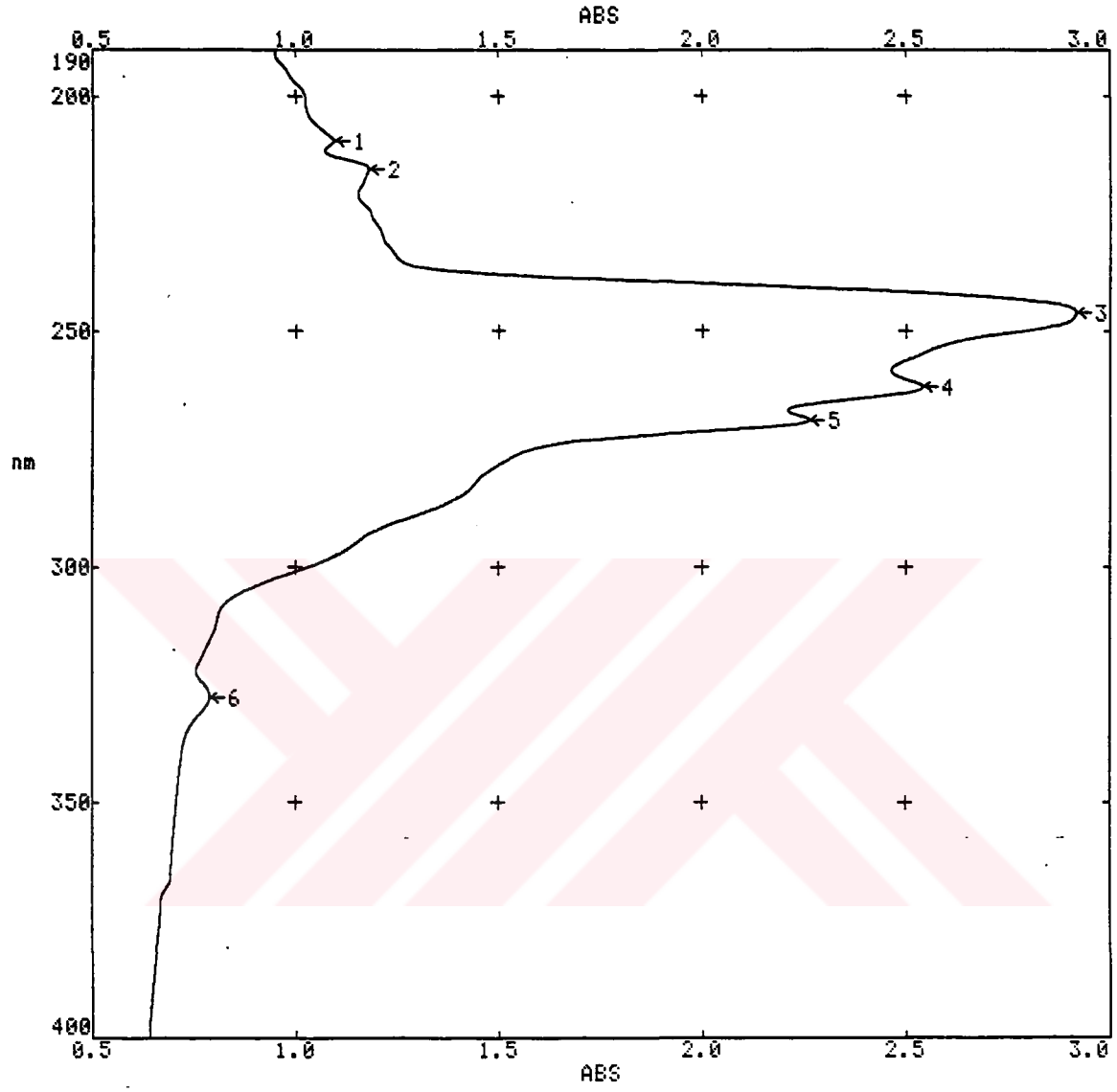
^1H NMR (kloroform-d): δ 3.75 (s, CO_2CH_3 , 3H), 6.82 (s, NH, 1H), 7.06-8.51 (m, aromatik, 17 H).

UV (kloroform): λ_{max} 209.6, 215.6, 245.9, 261.9, 268.9, 327.7 nm.

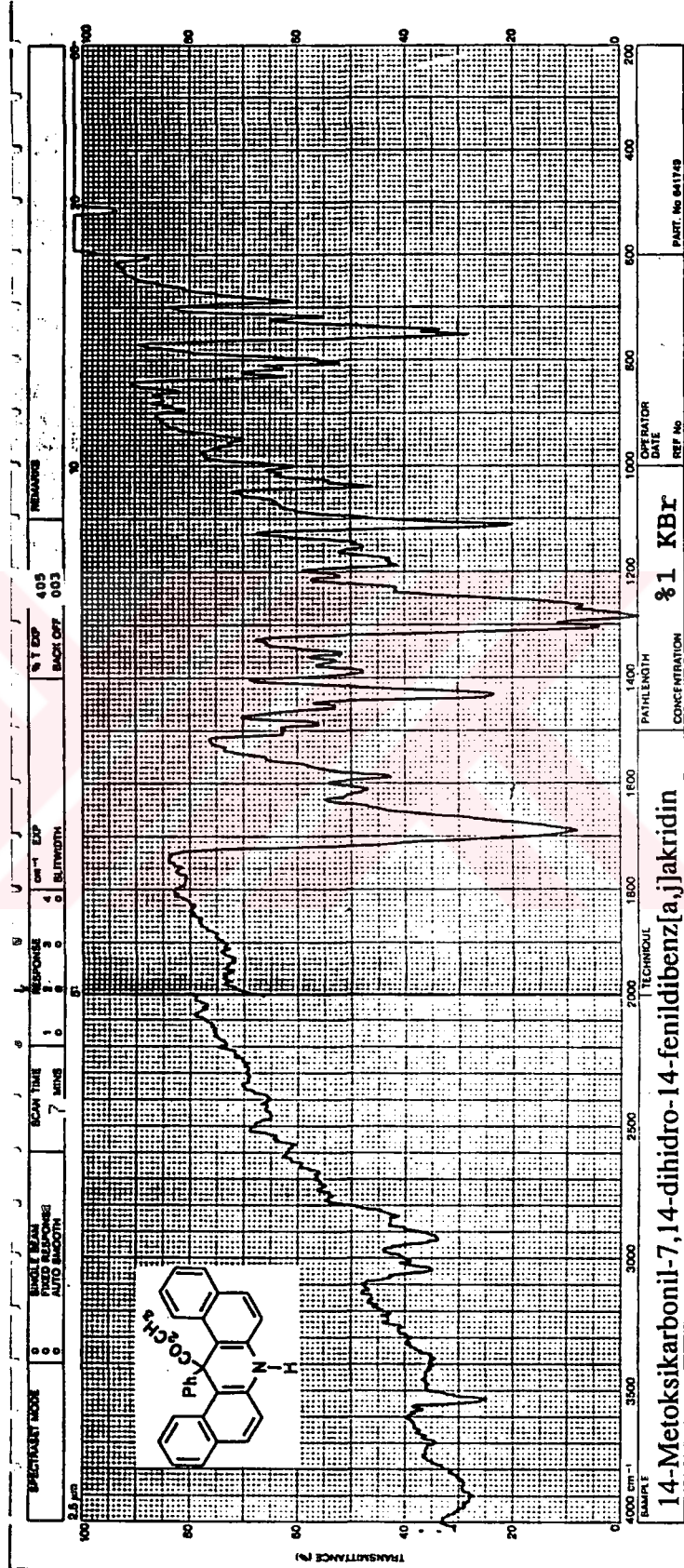
MS: m/z (bağıl şiddet) 415 (M^+), 356, 355, 339, 338, 280, 279, 278, 252, 176.

Elementel analiz	:	$\text{C}_{29}\text{H}_{21}\text{NO}_2$ (415.489)
Hesaplanan	:	C 83.83 H 5.09 N 3.37
Bulunan	:	C 83.79 H 5.14 N 3.31

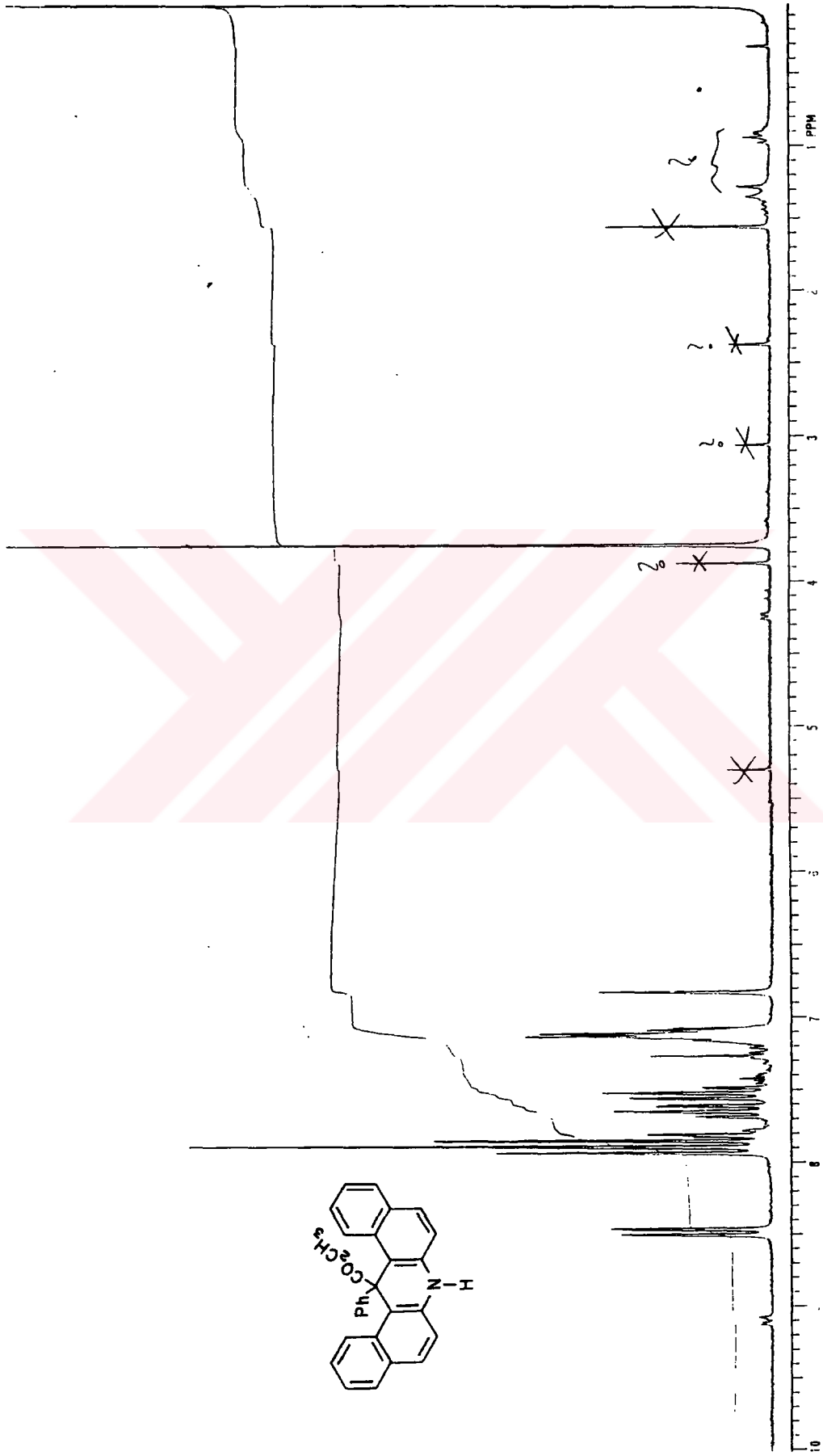




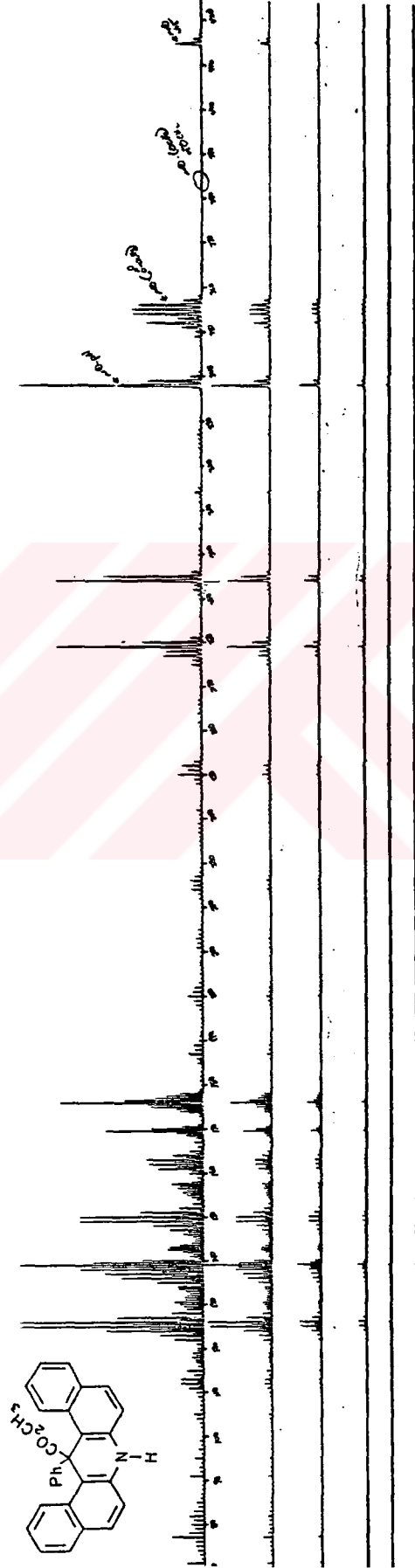
ŞEKİL 5.55. Bileşik 11'in UV spektrumu (kloroform)



ŞEKİL 5.56. Bileşik 11'in IR spektrumu (potasyum bromür)

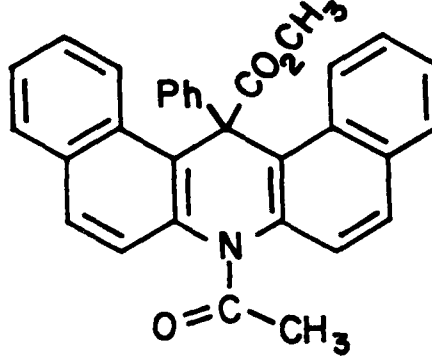


ŞEKİL 5.57. Bileşik 11'in ^1H NMR spektrumu (kloroform-d)



ŞEKİL 5.58. Bileşik 11'in MS spektrumu

5.5.10. 7-ASETİL-14-METOKSİKARBONİL-7,14-DİHİDRO-14-FENİL_
DİBENZ[a,j]AKRİDİN (Bileşik 12)



0.040 g (0.096 mmol) Bileşik 11'in 0.5 mL kloroformdaki çözeltisine asetik anhidridin aşırısı katıldıktan sonra Bileşik 8 için belirtilen yöntem aynen uygulandı.

0.026 g (% 59), beyaz iğne kristaller, en. 49-51°C (dietil eterden tekrar kristallendirerek).

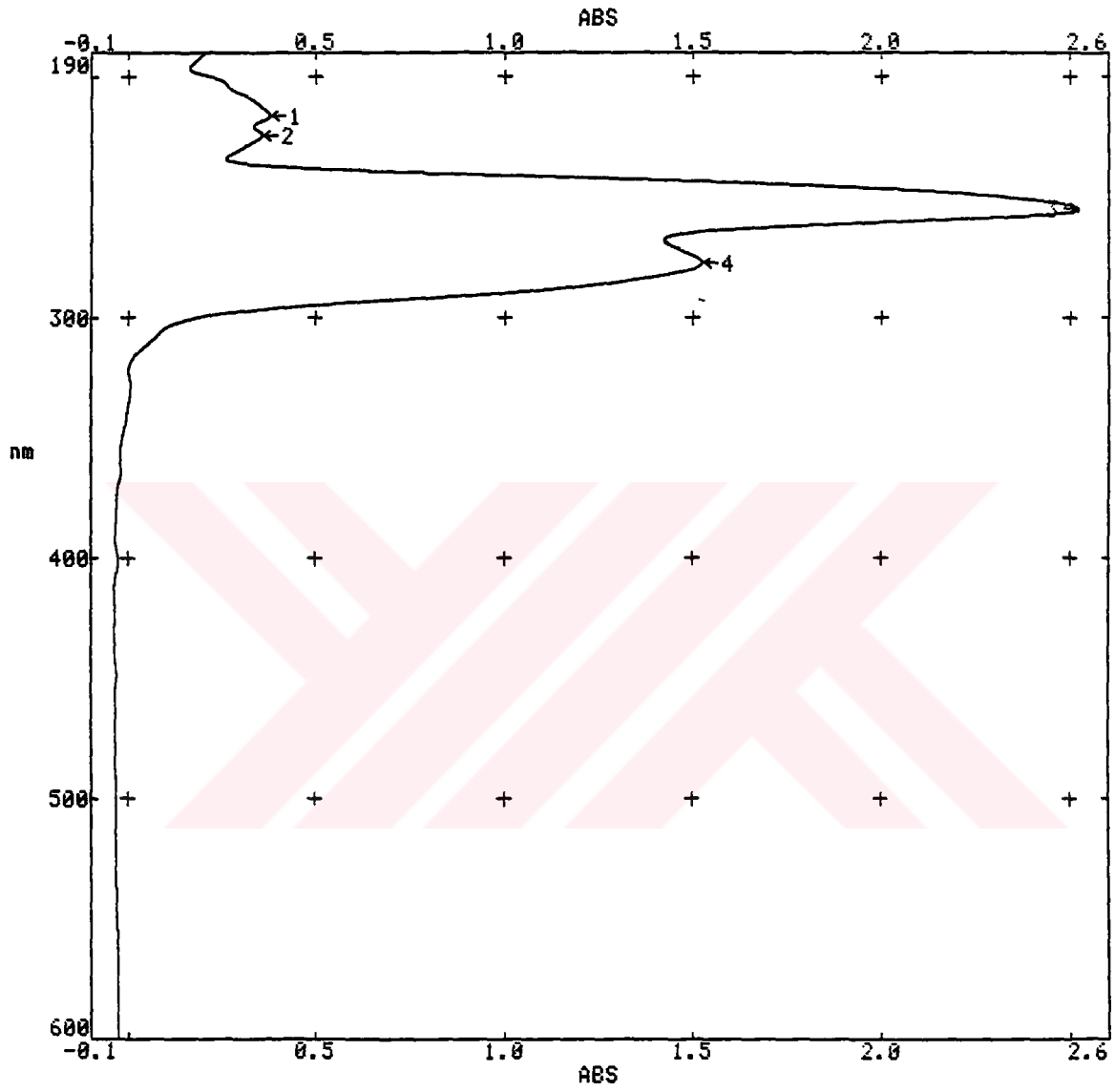
Çözünürlüğü

Aseton	:	çözünür
Dietil eter	:	sıcakta çözünür
Diklorometan	:	çözünür
Kloroform	:	çözünür
Tetrahidrofuran	:	çözünür
Toluen	:	çözünür

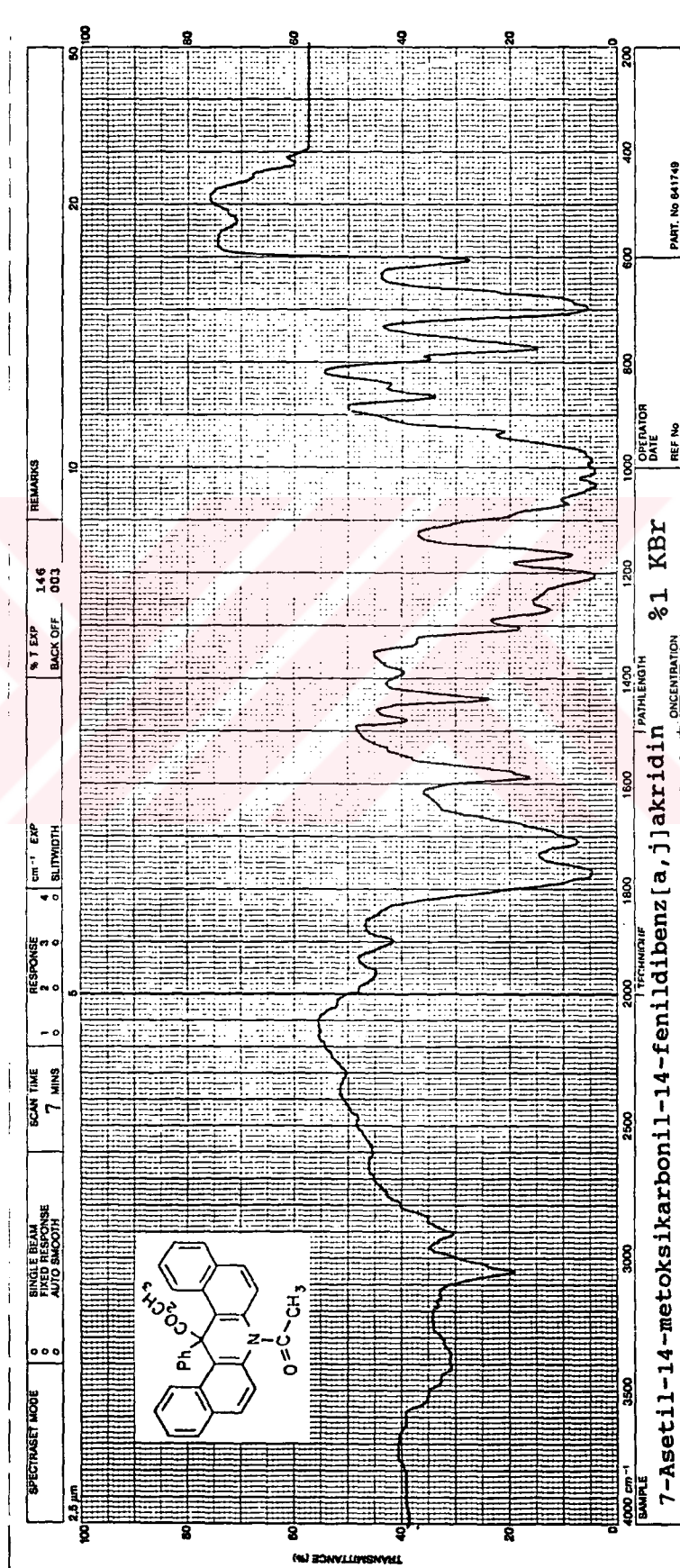
5.5.10.1. Bileşik 12'nin Spektroskopik Analiz Sonuçları

IR (potasyum bromür): 3120-2960 (aromatik, =C-H gerilimi), 2960-2860 (alkan, asimetric ve simetric C-H gerilimleri), 1770 (asetil ve ester, C=O gerilimleri), 1585 ve 1480 (aromatik, C=C gerilimleri), 1440, 1390 ve 1270 (alkan, asimetric ve simetric düzlem içi C-H eğilimleri), 1205, 1065 ve 1005 (substitue halka, düzlem içi =C-H eğilimleri), 775 ve 695 (substitue halka düzlem dışı =C-H eğilimleri)cm⁻¹.

UV (kloroform): λ_{max} 216.1, 224.4, 255.1, 277.8 nm.



ŞEKİL 5.59. Bileşik 12'nin UV spektrumu (kloroform)



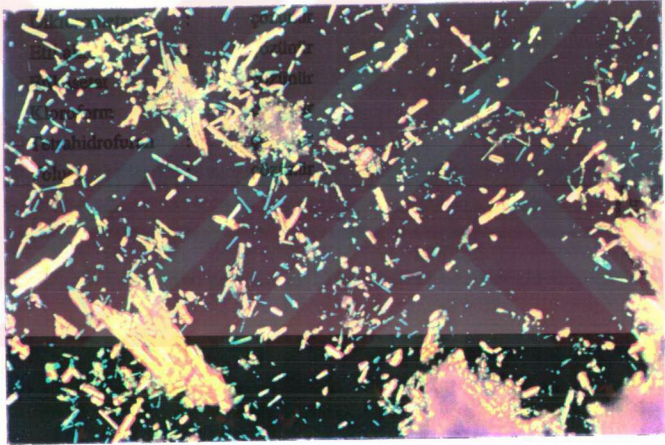
ŞEKİL 5.60. Bileşik 12'nin IR spektrumu (potasyum bromür)

5.5.11. BİLEŞİK 13

0.110 g, parlak sarı iğne kristaller, en.296°C (kromatografik saflaştırma).

Çözünürlüğü

Aseton	:	çözünür
Dietil eter	:	çözünür
Diklorometan	:	çözünür
Etil alkol	:	çözünür
Etil asetat	:	çözünür
Kloroform	:	çözünür
Tetrahidrofuran	:	çözünür
Toluen	:	çözünür

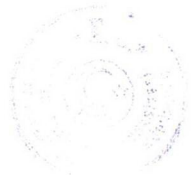


ŞEKİL 5.61. Bileşik 13'ün kristal fotoğrafı (x90)

IR (potasyum bromür): 3040, 2940, 1710, 1615, 1570, 1500, 1425, 1370, 1295, 1275, 1175, 1110, 1040, 855, 810, 755 cm^{-1} .

^1H NMR (kloroform-d): δ 4.02 (s), 6.30-6.48 (d), 7.41-8.28(m).

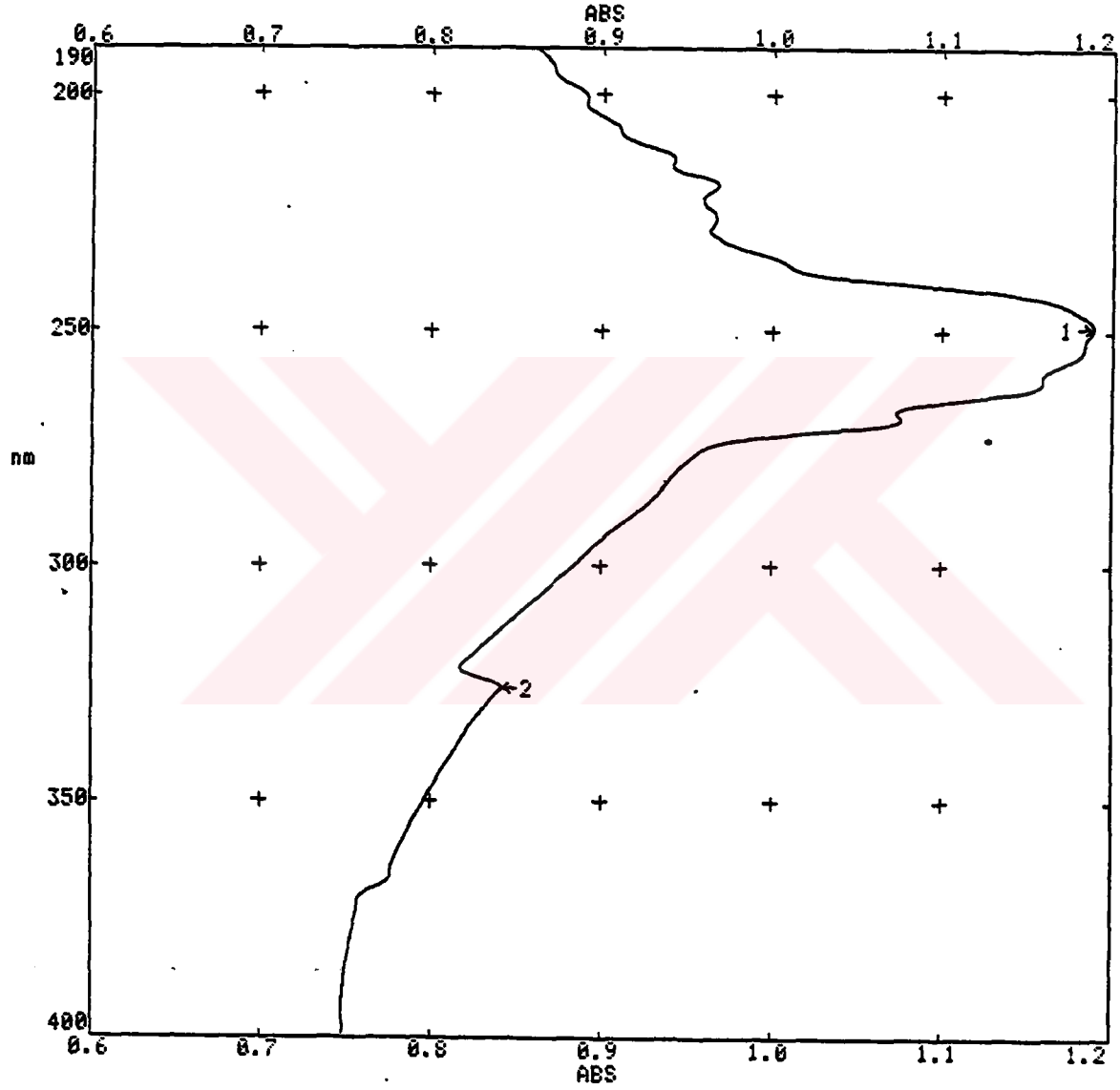
UV (kloroform): λ_{max} 249.1, 326.0 nm.



MS: m/z (bağıl şiddet) 429 (M^+ , 100), 370(18), 355(32), 338(26), 314(11), 282(11), 171(13), 149(54), 105(14), 78(24).

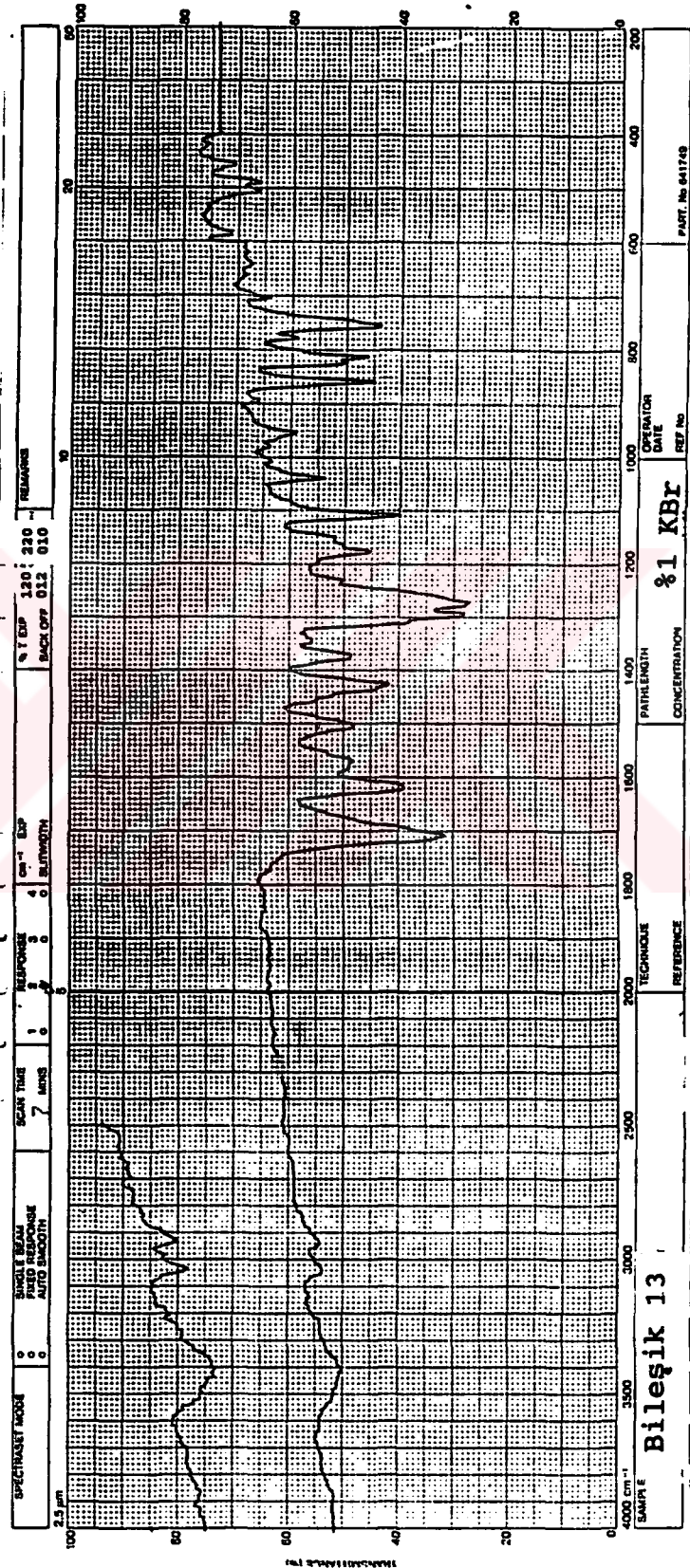
Elementel analiz:

Bulunan : C 80.17 H 4.61 N 3.15

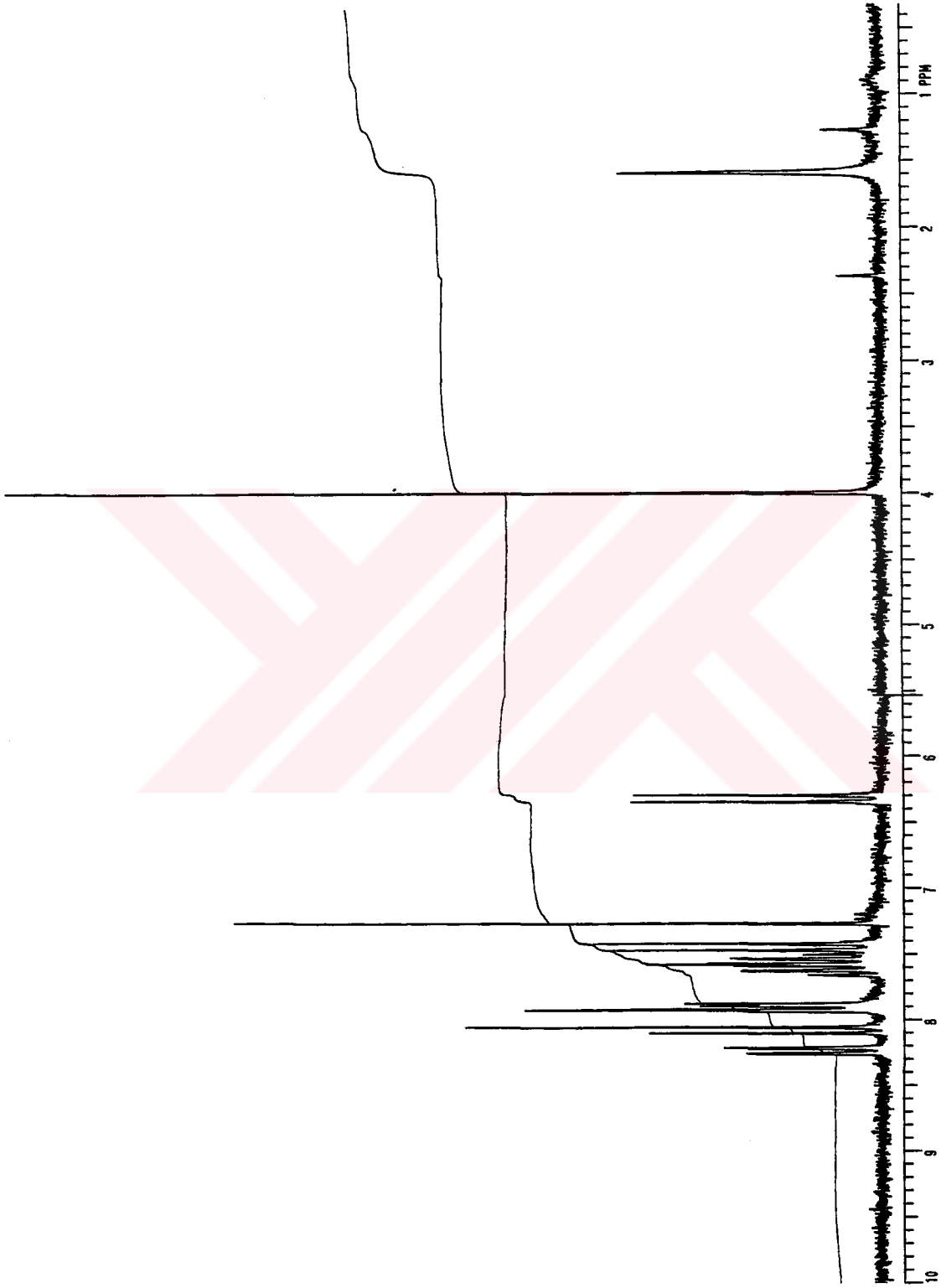


ŞEKİL 5.62. Bileşik 13'ün UV spektrumu (kloroform)





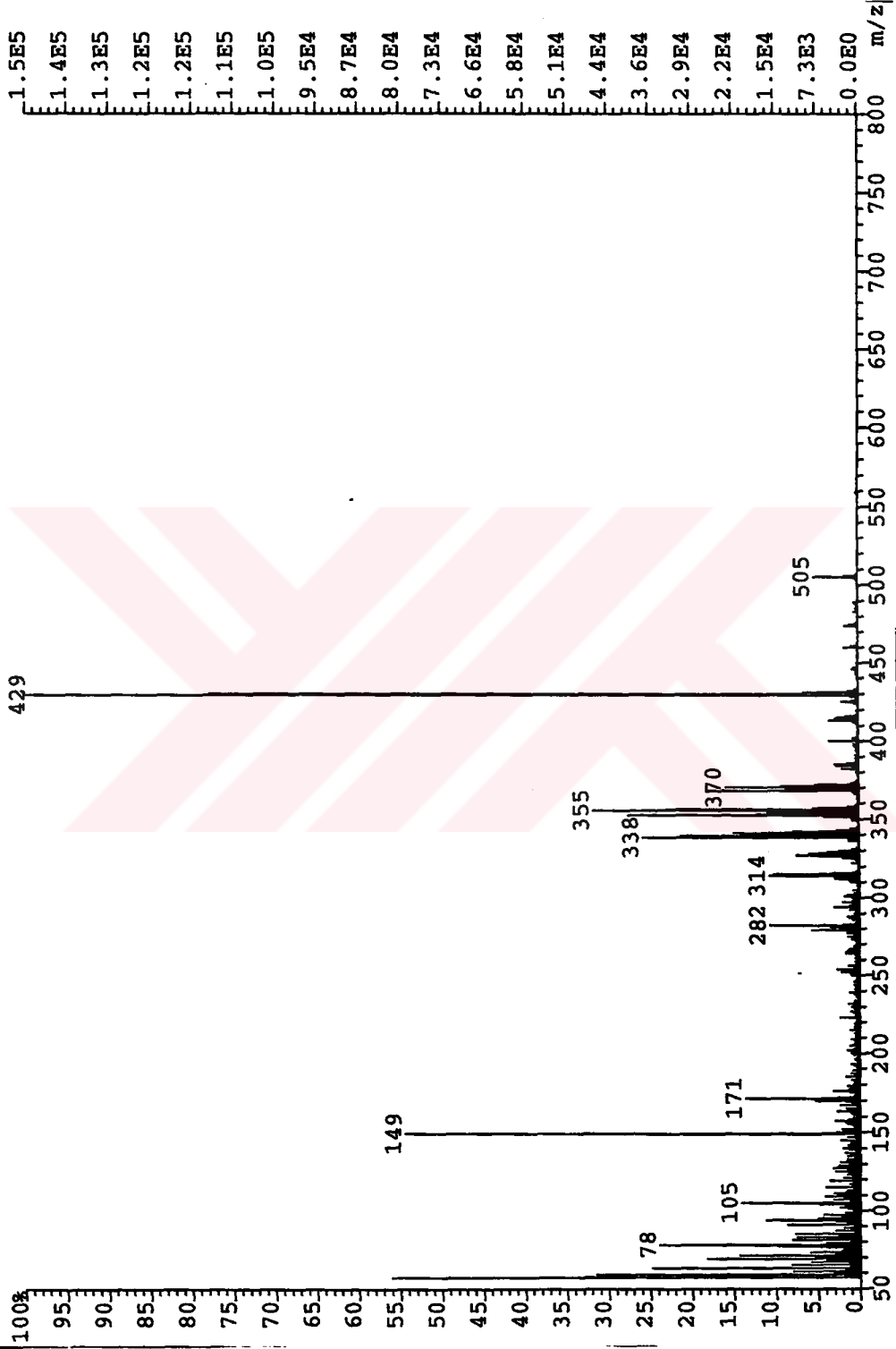
ŞEKİL 5.63. Bileşik 13'ün IR spektrumu (potasyum bromür)



ŞEKİL 5.64. Bileşik 13'ün ^1H NMR spektrumu (kloroform-d)



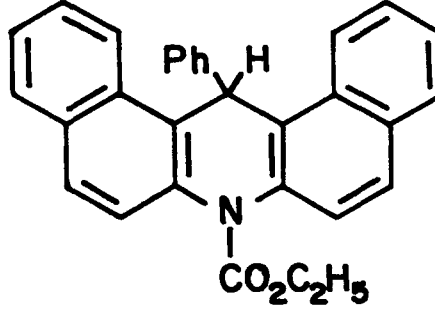
File: ZT30B Ident: 46 Acq: 26-OCT-1994 13:07:00 +2:16 Cal: EK26
ZabSpec EI+ Magnet BpI: 145831 TIC: 5663219 Flags: HALL



ŞEKİL 5.65. Bileşik 13'ün MS spektrumu



**5.5.12. 7-ETOKSİKARBONİL-7,14-DİHİDRO-14-FENİLDİBENZ[a,j]AKRİDİN
(Bileşik 14)**

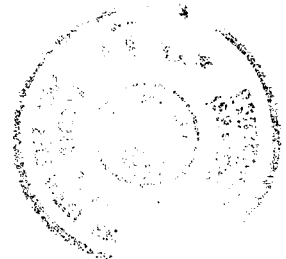


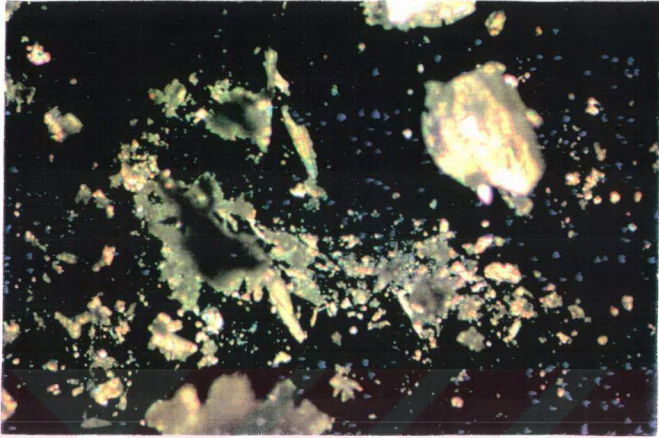
Bileşik 11 için belirtilen renk dönüşümlerinin aynen gözlenildiği bu reaksiyonda, metil kloroformat yerine 0.217 g (2.0 mmol) etil kloroformatın kullanılmasıyla genel yöntemle göre yapılan açillendirme işlemi sonucunda 0.425 g ham ürün elde edildi. Silika jel kolondan sırasıyla **Bileşik 14**, başlangıç maddesi (1) ve **Bileşik 15** saf halde tolüen ile izole edildi ve ürünlerin karşılaştırmalı TLC kontrolü aynı çözücü ile yapıldı.

0.176 g (% 41), küme halinde, beyaz küçük kristaller en. 225°C (kromatografik saf-laştırma).

Çözünürlüğü

Aseton	:	çözünür
Dietil eter	:	çözünür
Diklorometan	:	çözünür
Etil alkol	:	çözünür
Kloroform	:	çözünür
Petrol eteri (40-60°)	:	sıcakta çözünür
Tetrahidrofuran	:	çözünür
Toluen	:	çözünür





ŞEKİL 5.66. Bileşik 14'ün kristal fotoğrafı (x90)

5.5.12.1. Bileşik 14'ün Spektroskopik ve Elementel Analiz Sonuçları

IR (potasyum bromür): 3070-2990 (aromatik, =C-H gerilimi), 2990-2870 (alkan, asimetrik ve simetrik C-H gerilimleri), 1680 (ester, C=O gerilimi), 1610, 1585 ve 1475 (aromatik, C=C gerilimleri), 1440, 1390 ve 1365 (alkan, asimetrik ve simetrik düzlem içi C-H eğilimleri), 1265 ve 1175 (ester, asimetrik ve simetrik, C-O gerilimleri), 1110 ve 1040 (substitue halka, düzlem içi =C-H eğilimleri), 800, 750 ve 690 (substitue halka, düzlem dışı =C-H eğilimleri) cm^{-1} .

^1H NMR (kloroform-d): δ 1.10-1.17(t, $\text{N-CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, 3H), 4.17-4.28 (q, $\text{N-CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, 2H), 6.81-8.50 (m, aromatik ve CH, 18H).

UV (kloroform): λ_{max} 246.1, 272.9, 328.5 nm.

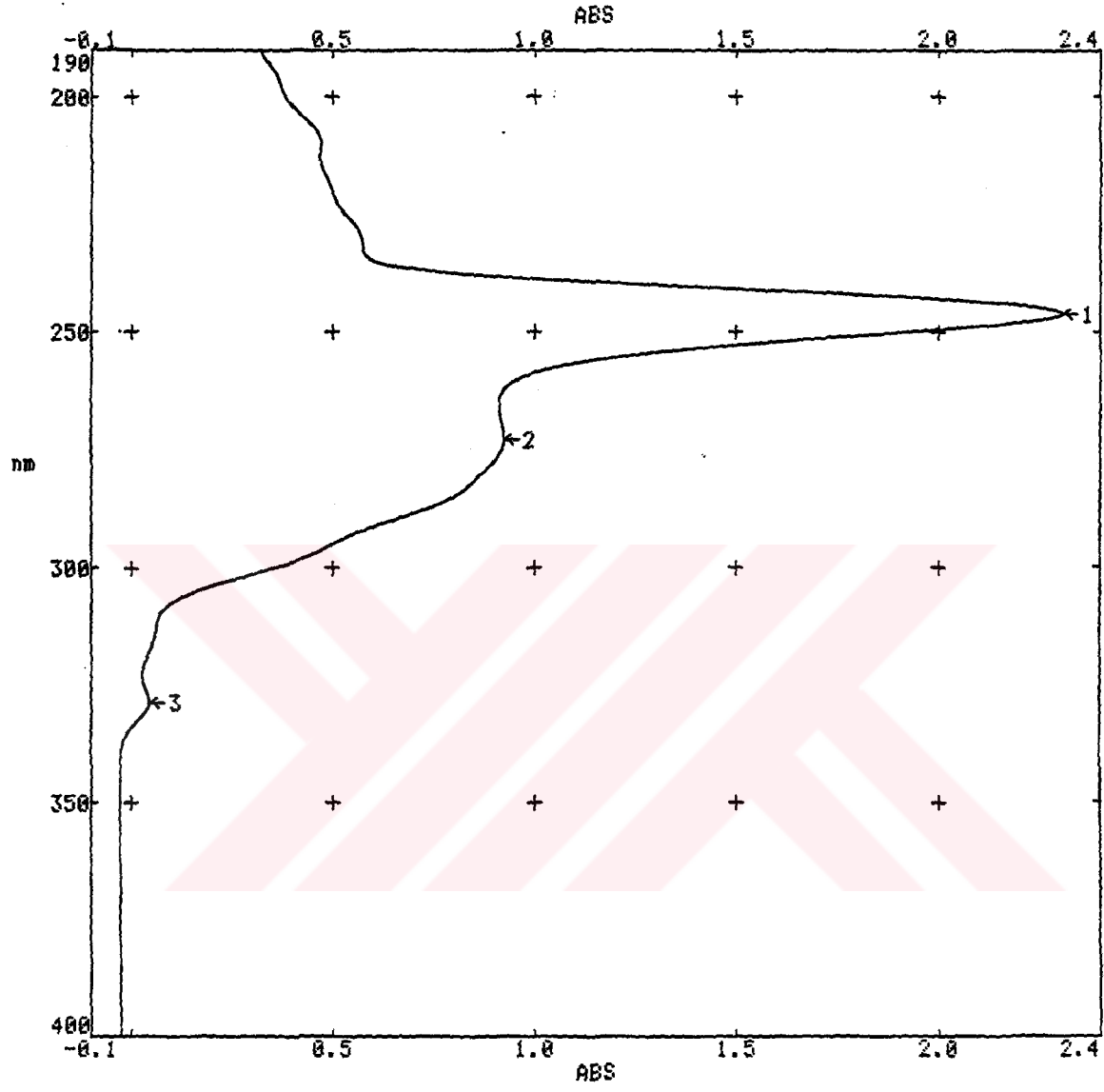
MS: m/z (bağıl şiddet) 430 ($\text{M}+1$, 8), 429 (M^+ , 25), 356(15), 353(27), 352(87), 280(100), 279(61).

Elementel analiz : $\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{NO}_2$ (429.516)

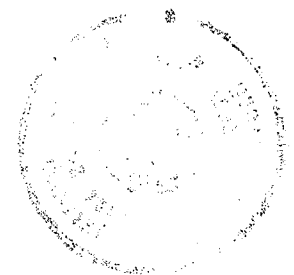
Hesaplanan : C 83.89 H 5.39 N 3.26

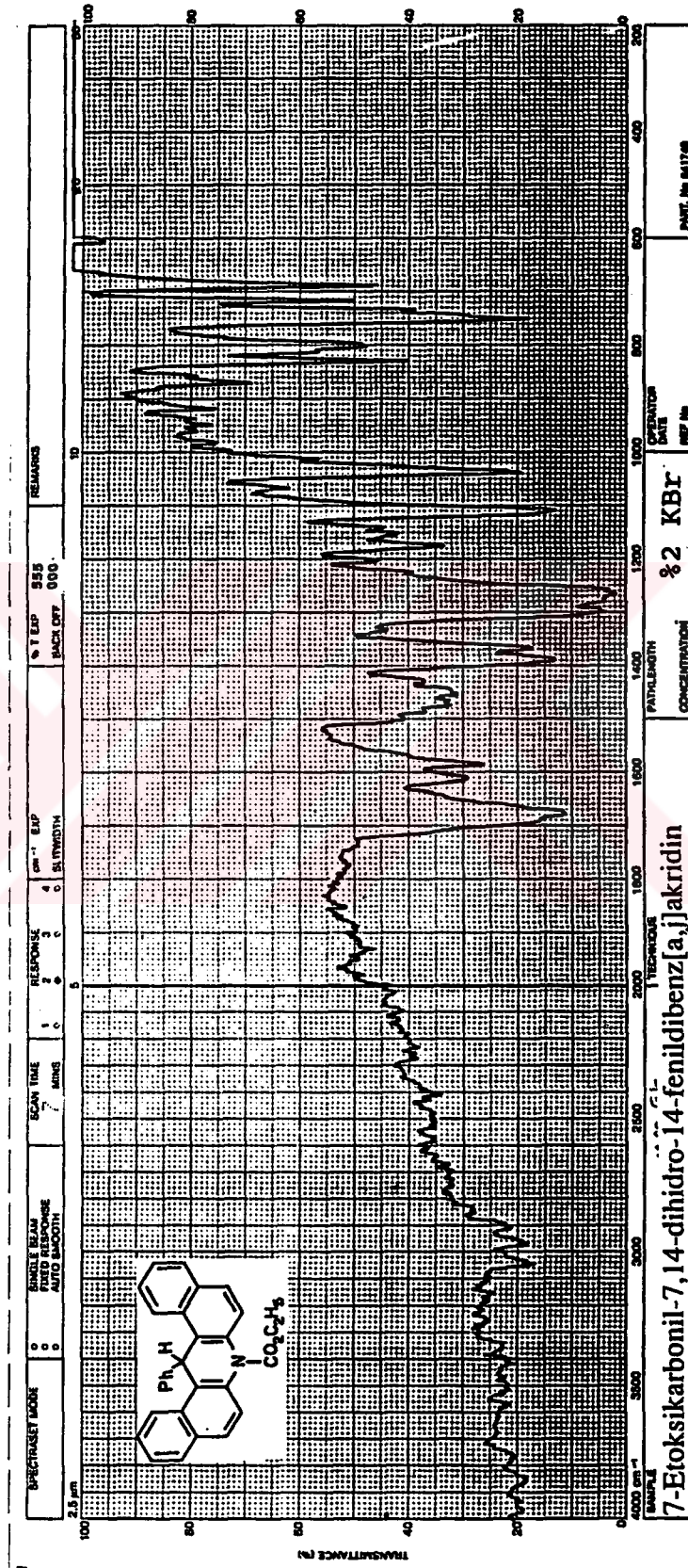
Bulunan : C 83.91 H 5.41 N 3.21



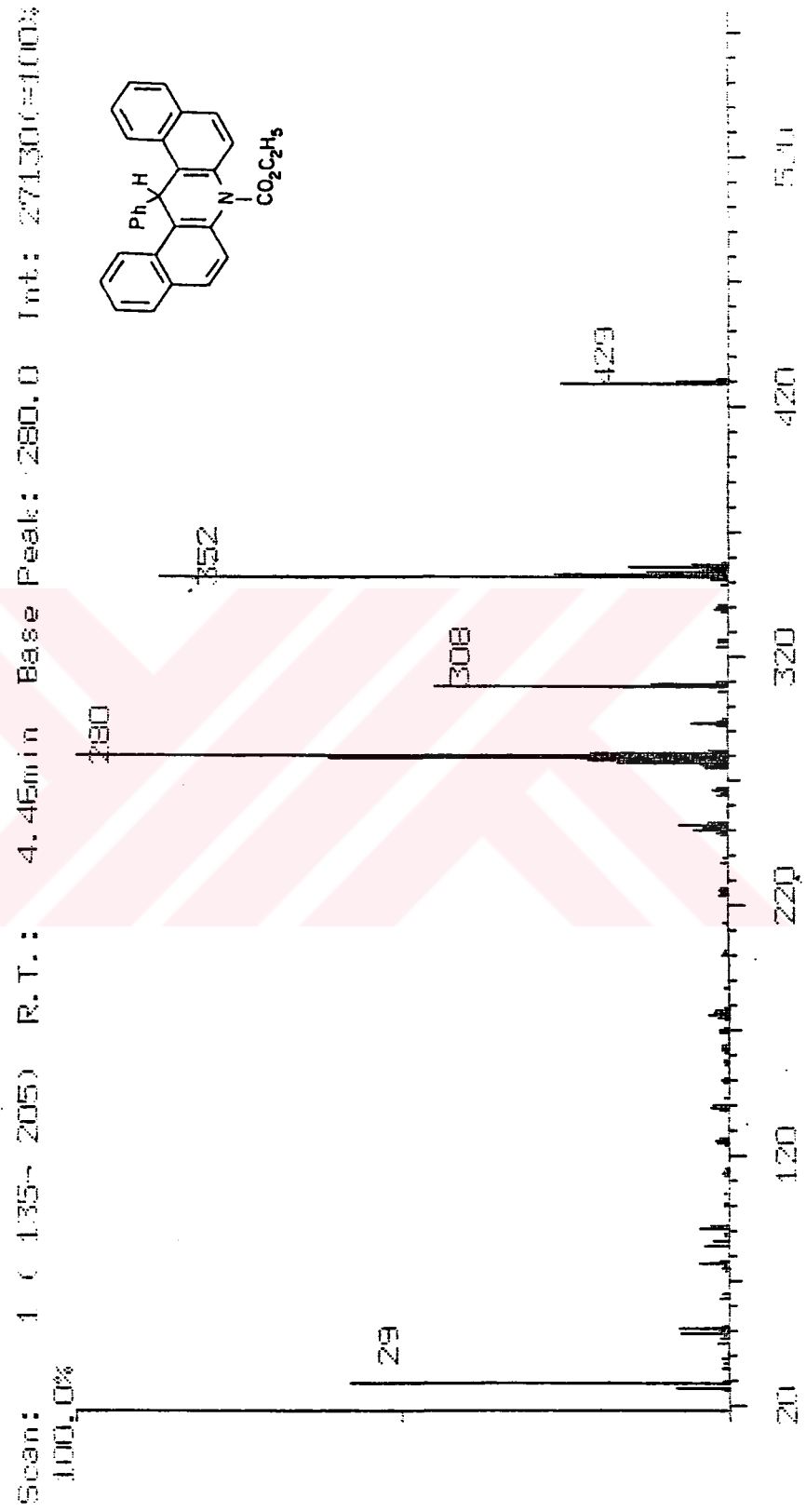


ŞEKİL 5.67. Bileşik 14'ün UV spektrumu (kloroform)





ŞEKİL 5.68. Bileşik 14'ün IR spektrumu (potasyum bromür)



ŞEKİL 5.70. Bileşik 14'ün MS spektrumu

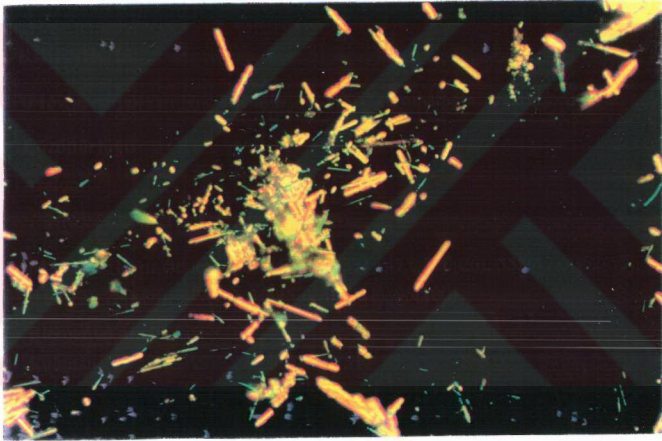


5.5.13. BİLEŞİK 15

0.152 g, parlak sarı iğne kristaller, en.315°C (kromatografik saflaştırma).

Çözünürlüğü

Aseton	:	çözünür
Dietil eter	:	çözünür
Diklorometan	:	çözünür
Etil alkol	:	çözünür
Kloroform	:	çözünür
Tetrahidrofuran	:	çözünür
Toluen	:	çözünür



ŞEKİL 5.71. Bileşik 15'in kristal fotoğrafı (x90)

IR (potasyum bromür): 3040, 2960, 1700, 1615, 1565, 1500, 1440, 1370, 1290, 1260, 1170, 1100, 1035, 855, 815, 750 cm^{-1} .

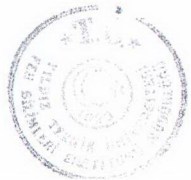
^1H NMR (kloroform-d): δ 1.40-1.48 (t), 4.39-4.49 (q), 6.29-6.34 (d), 7.42-8.26 (m).

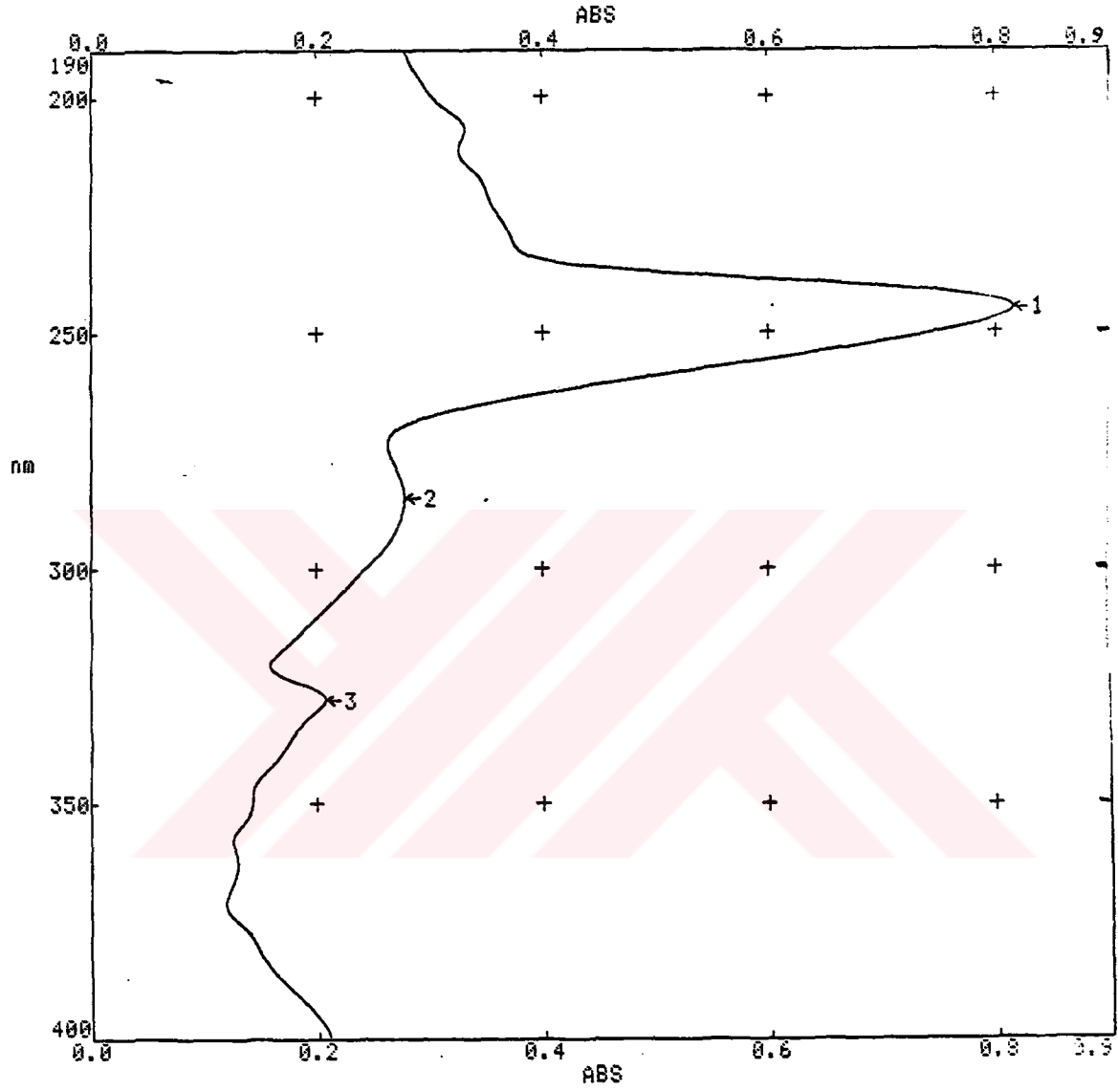
UV (kloroform): λ_{max} 244.9, 285.0, 328.0 nm.

MS: m/z (bağıl şiddet) 443 (M^+ , 21), 371 (47), 370(26), 355(47), 352(50), 339(30), 338(22), 314(12), 280(88), 149(78), 109(58), 105(31), 95(100).

Elementel analiz :

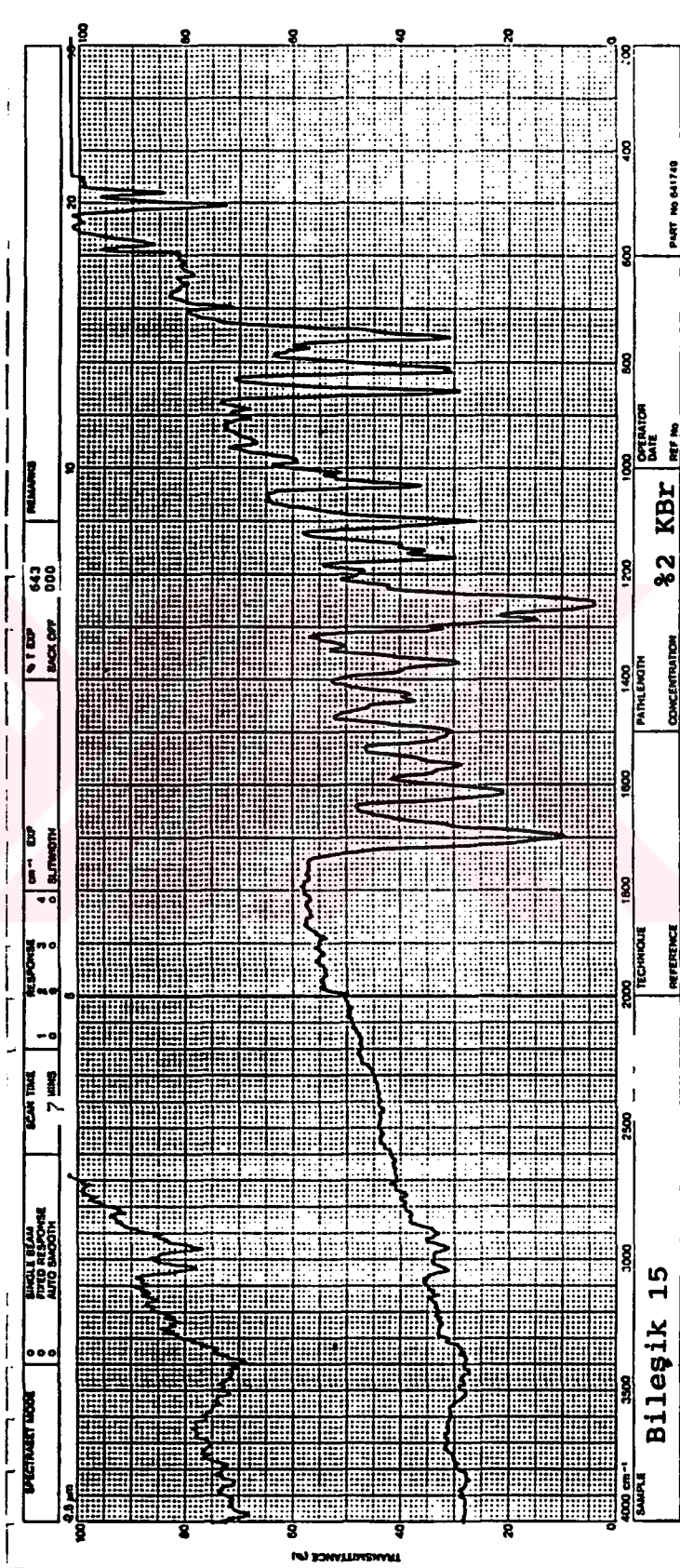
Bulunan : C 80.57 H 4.85 N 3.07





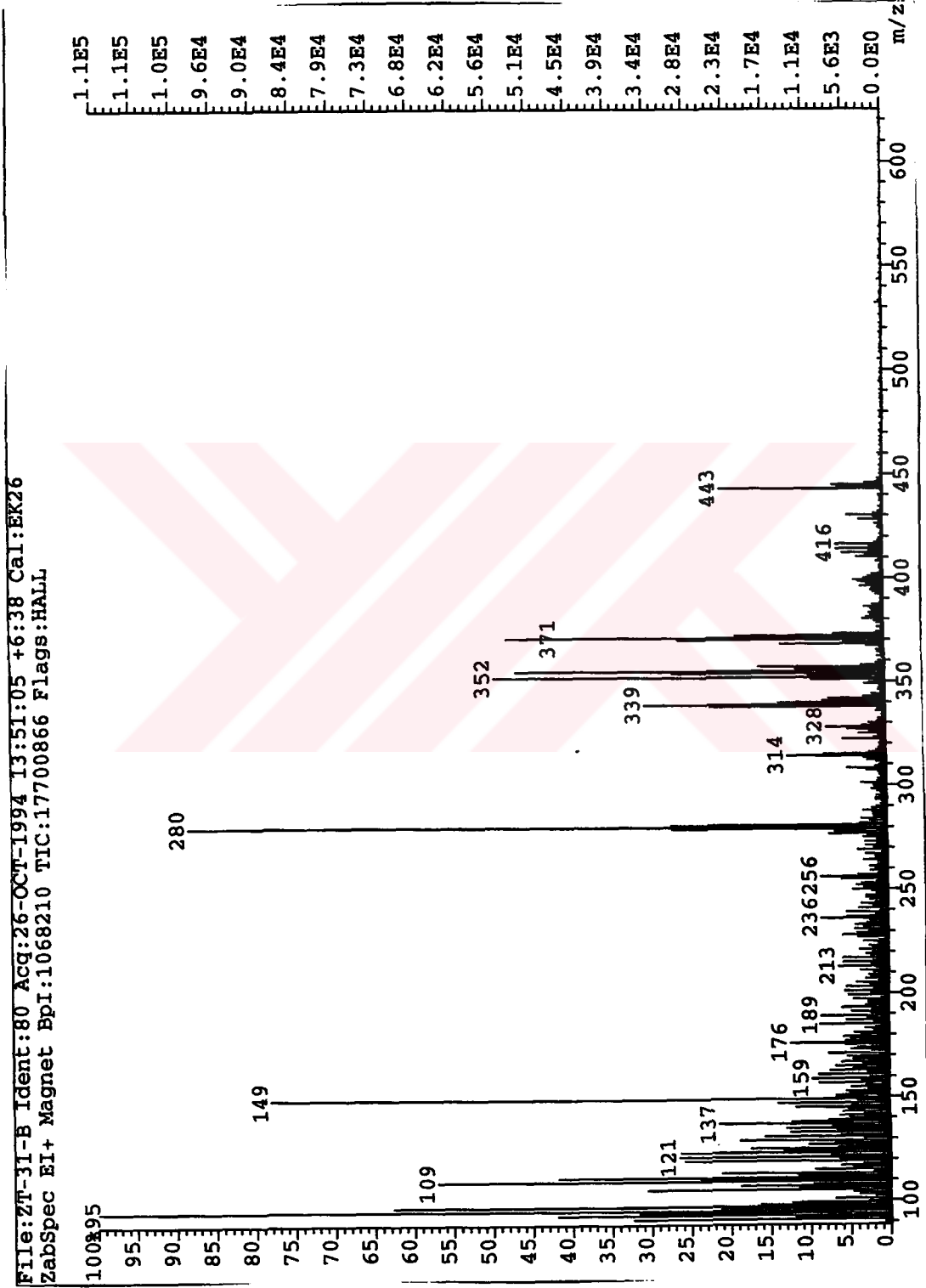
ŞEKİL 5.72. Bileşik 15'in UV spektrumu (kloroform)





ŞEKİL 5.73. Bileşik 15'in IR spektrumu (potasyum bromür)





ŞEKİL 5.75. Bileşik 15'in MS spektrumu



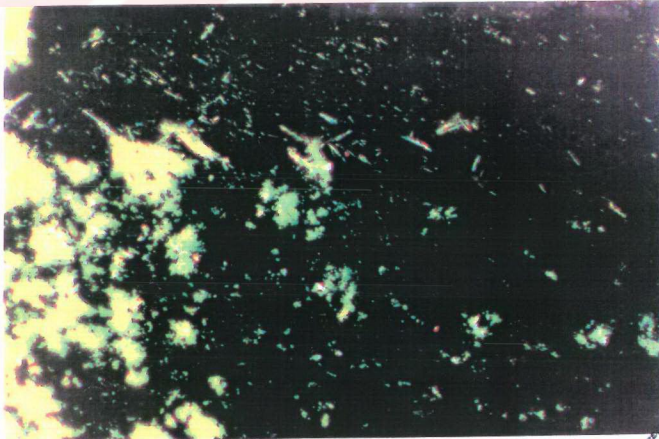
5.5.14. 7-METİL-7,14-DİHİDRO-14-FENİLDİBENZ[a,j]AKRİDİN (Bileşik 16)

1.0 mmol 14-Fenildibenz[a,j]akridinden hazırlanan dianyon(2) çözeltisine -78°C 'de 0.284 g (2.0 mmol) metil iyodürün enjekte edilmesiyle rengi koyu kırmızı ve laboratuvar sıcaklığına getirildiğinde de yeşil olan reaksiyon karışımı ile Bileşik 3'de belirtildiği gibi çalışıldı. Elde edilen 0.480 g ham ürüne kolon kromatografisi uygulandığında, 0.182 g **Bileşik 16**nı izole edilmesini takiben bir miktar başlangıç maddesi geri kazanıldı.

0.182 g (% 49), beyaz küçük iğne kristaller, en. 297°C (kromatografik saflaştırma).

Çözünürlüğü

Aseton	:	çözünür
Dietil eter	:	sıcakta çözünür
Diklorometan	:	çözünür
Kloroform	:	çözünür
Tetrahidrofuran	:	çözünür
Toluen	:	çözünür



ŞEKİL 5.76. Bileşik 16'nın kristal fotoğrafı (x90)



5.5.14.1. Bileşik 16'nın Spektroskopik ve Elementel Analiz Sonuçları

IR (potasyum bromür): 3100-2960 (aromatik, =C-H gerilimi), 2960-2840 (alkan, asimetric ve simetric C-H gerilimleri), 1610, 1580 ve 1485 (aromatik, C=C gerilimleri), 1455 ve 1330 (alkan, asimetric ve simetric düzlem içi C-H eğilimleri), 1280, 1120 ve 1030 (substitue halka, düzlem içi =C-H eğilimleri), 800, 740 ve 695 (substitue halka, düzlem dışı =C-H eğilimleri) cm^{-1} .

^1H NMR (kloroform-d): δ 3.71 (s, N-CH₃, 3H), 6.85-8.48 (m, aromatik ve CH, 18H)

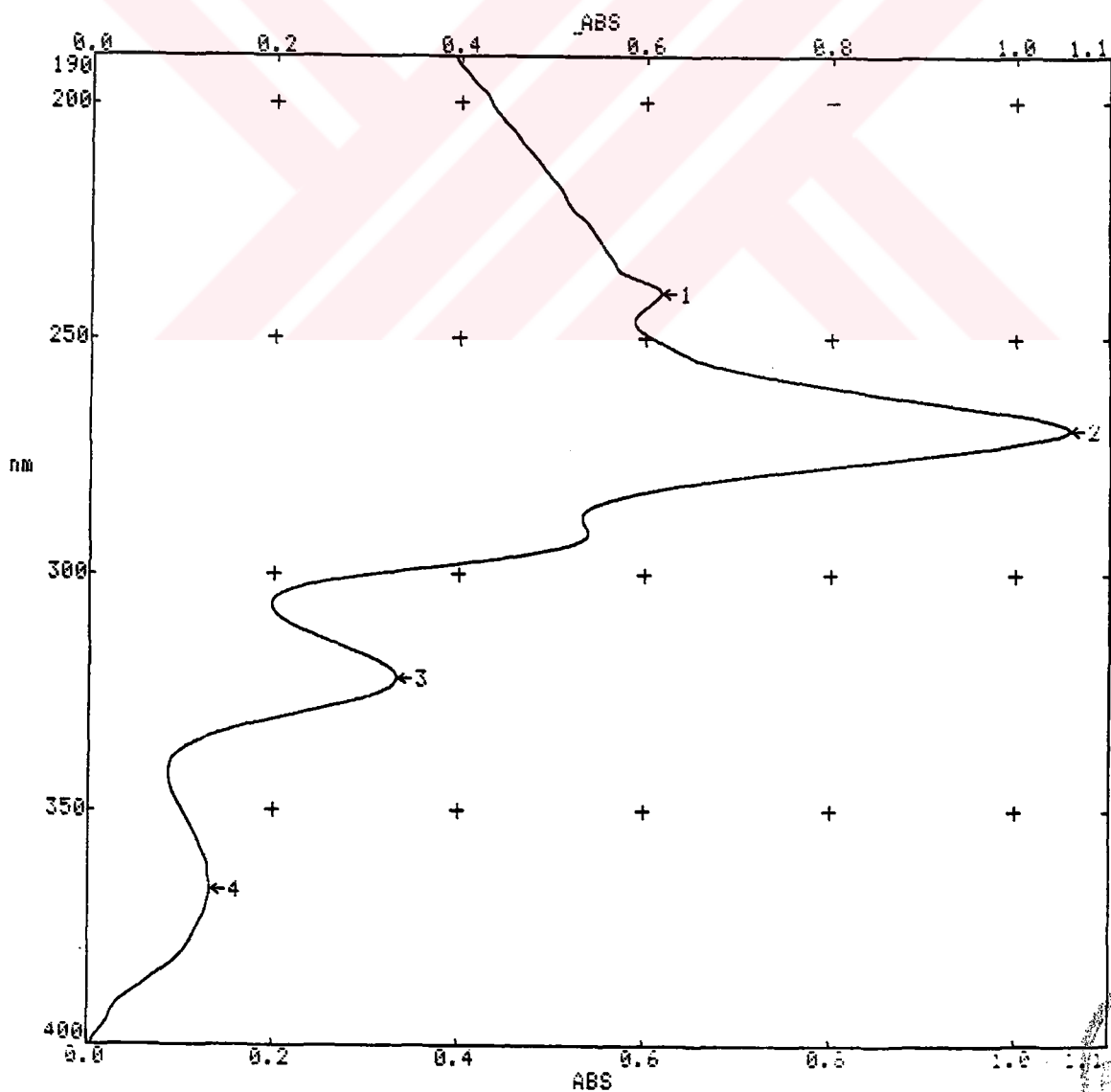
UV (kloroform): λ_{max} 240.4, 269.1, 322.1, 367.2 nm.

MS: m/z (bağıl şiddet) 372 ($\text{M}^+ + 1$), 371 (M^+), 356, 294, 279, 252, 176.

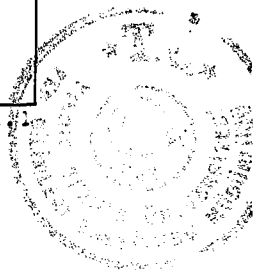
Elementel analiz : C₂₈H₂₁N (371,457)

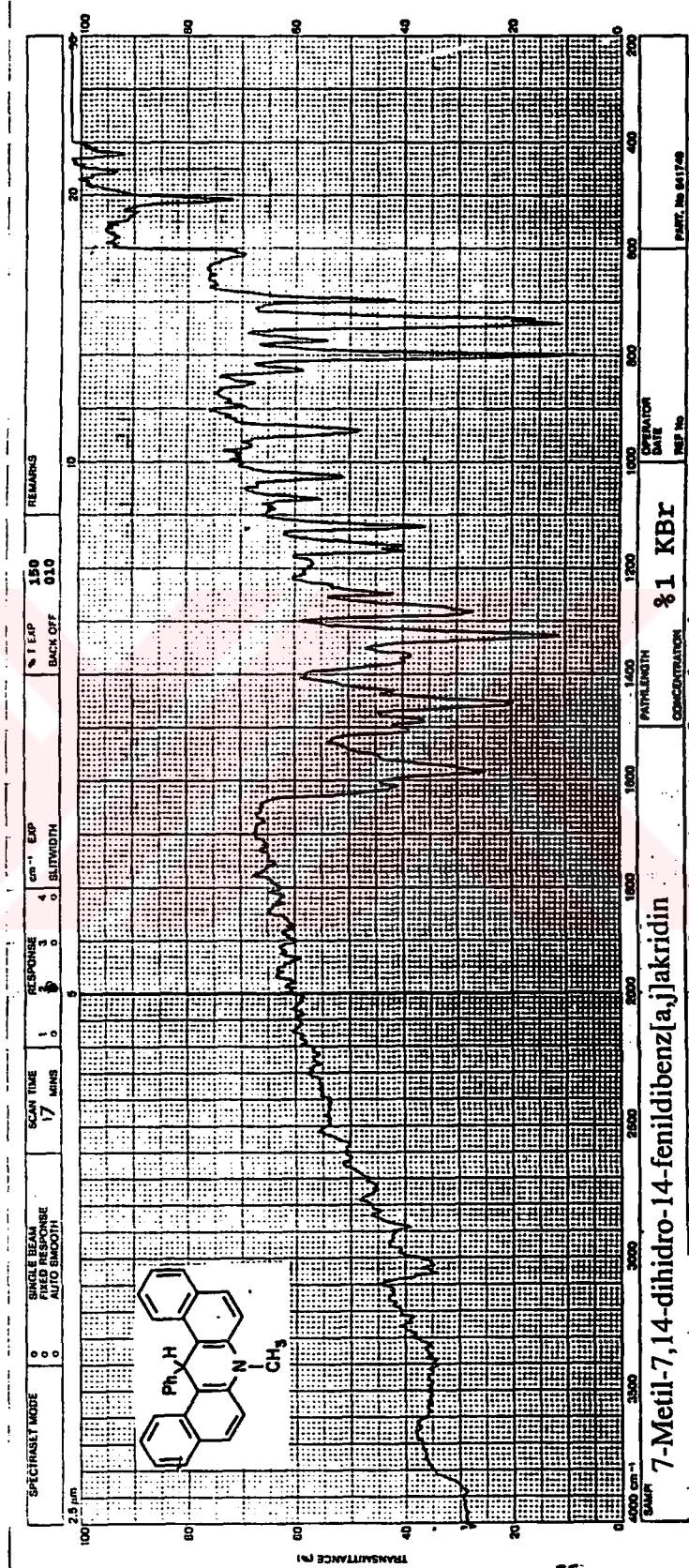
Hesaplanan : C 90.53 H 5.69 N 3.77

Bulunan : C 90.16 H 5.67 N 3.75

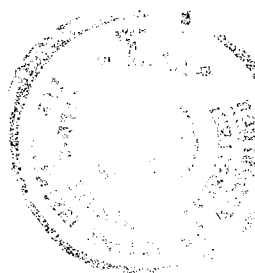


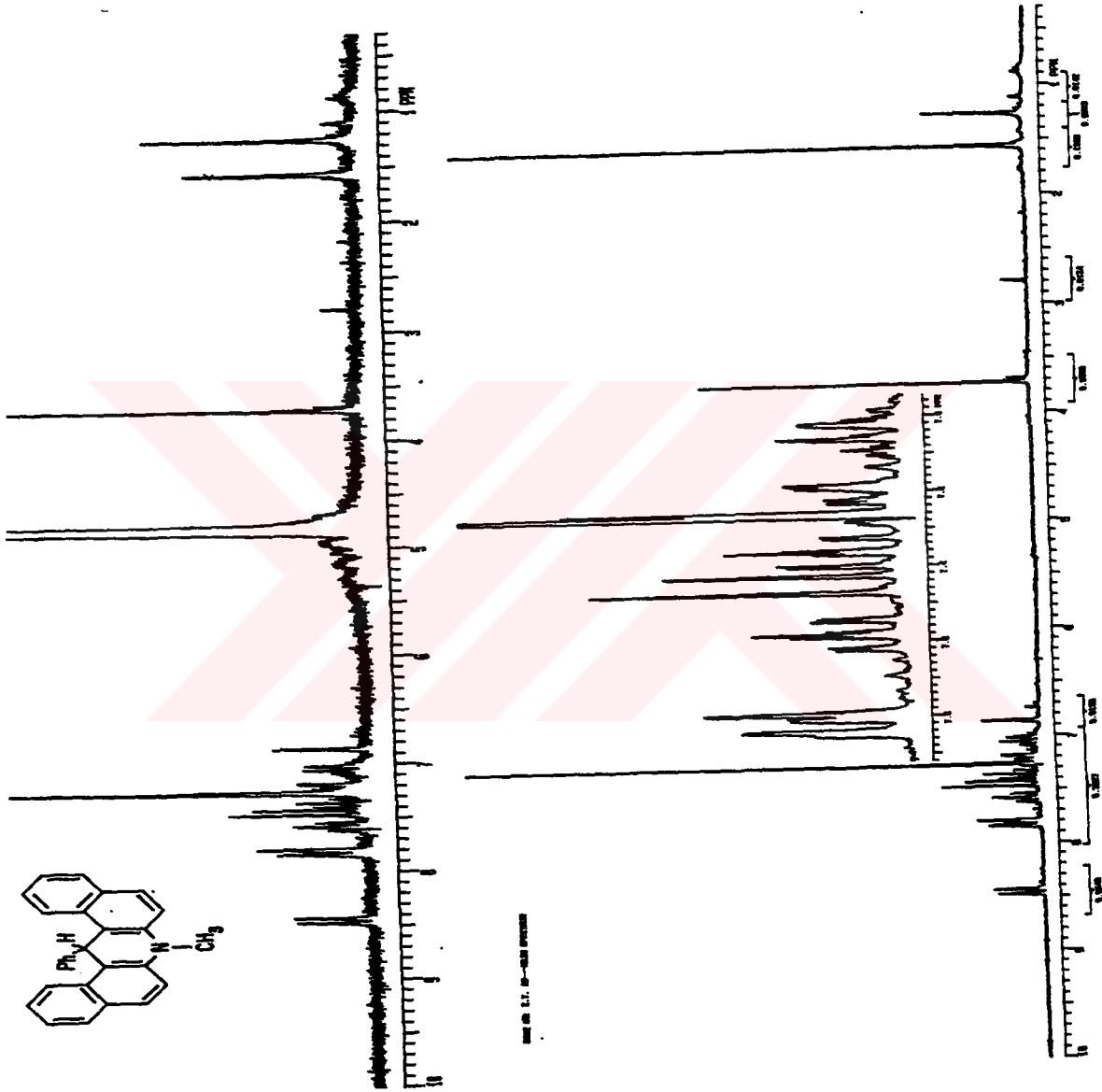
ŞEKİL 5.77. Bileşik 16'nın UV spektrumu (kloroform)



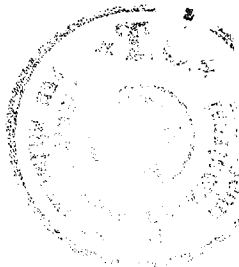


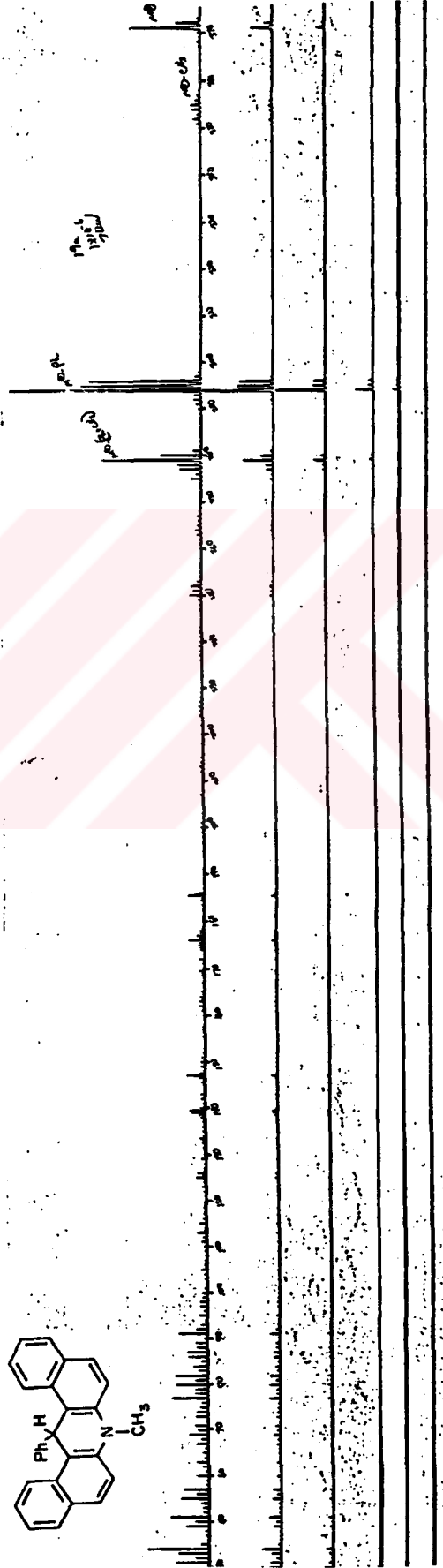
ŞEKİL 5.78. Bileşik 16'nın IR spektrumu (potasyum bromür)





ŞEKİL 5.79. Bileşik 16'nın ¹H NMR spektrumu (kloroform-d)





ŞEKİL 5.80. Bileşik 16'nın MS spektrumu

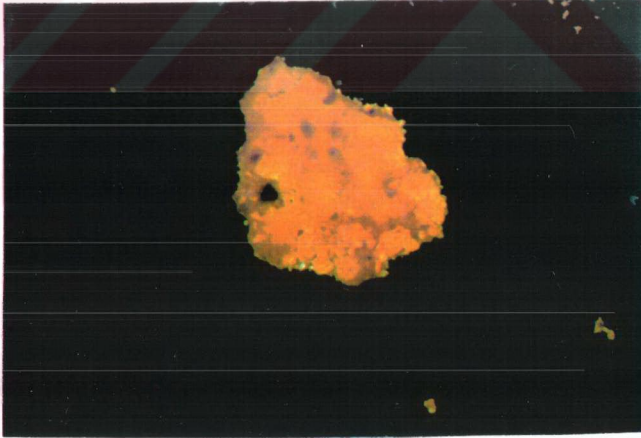
5.5.15. BİLEŞİK 17

0.253 g (2.0 mmol) Benzil klorürün, 1.0 mmol (0.355 g) 14-fenildibenz[a,j]akridinden hazırlanan dianyon çözeltisine -78°C'de enjekte edilmesiyle önce koyu kırmızı olan ve laboratuvar sıcaklığına getirildiğinde rengi koyu portakala dönüşen reaksiyon karışımı ile genel işlemlerde belirtildiği şekilde çalışıldı. Ele geçen 0.496 g ham ürüne toluen ile uygulanan kromatografik işlem sonucunda 0.184 g 7,14-dihidro-14-fenildibenz[a,j]akridini (**3**) takiben 0.106 g başlangıç maddesi (**1**) ilk fraksiyonlar olarak alındı ve daha sonra kolon toluen/etil asetat (2:1) karışımı ile elue edilerek **Bileşik 17** saf halde izole edildi. Başlangıç maddeleri ile karşılaştırmalı TLC kontrolü diklorometanda çözülerek toluende yapıldı.

0.136g, açık sarı iğne kristaller, en.298°C (kromatografik saflaştırma).

Çözünürlüğü

Aseton	:	çözünür
Dietil eter	:	çözünür
Diklorometan	:	çözünür
Etil alkol	:	çözünür
Etil asetat	:	çözünür
Kloroform	:	çözünür
Tetrahidrofuran	:	çözünür
Toluen	:	az çözünür



ŞEKİL 5.81. Bileşik 17'nin kristal fotoğrafı (x90)



IR (potasyum bromür): 3020, 2910, 1595, 1560, 1525, 1485, 1445, 1340, 1285, 1220, 990, 835, 800, 745, 695 cm^{-1} .

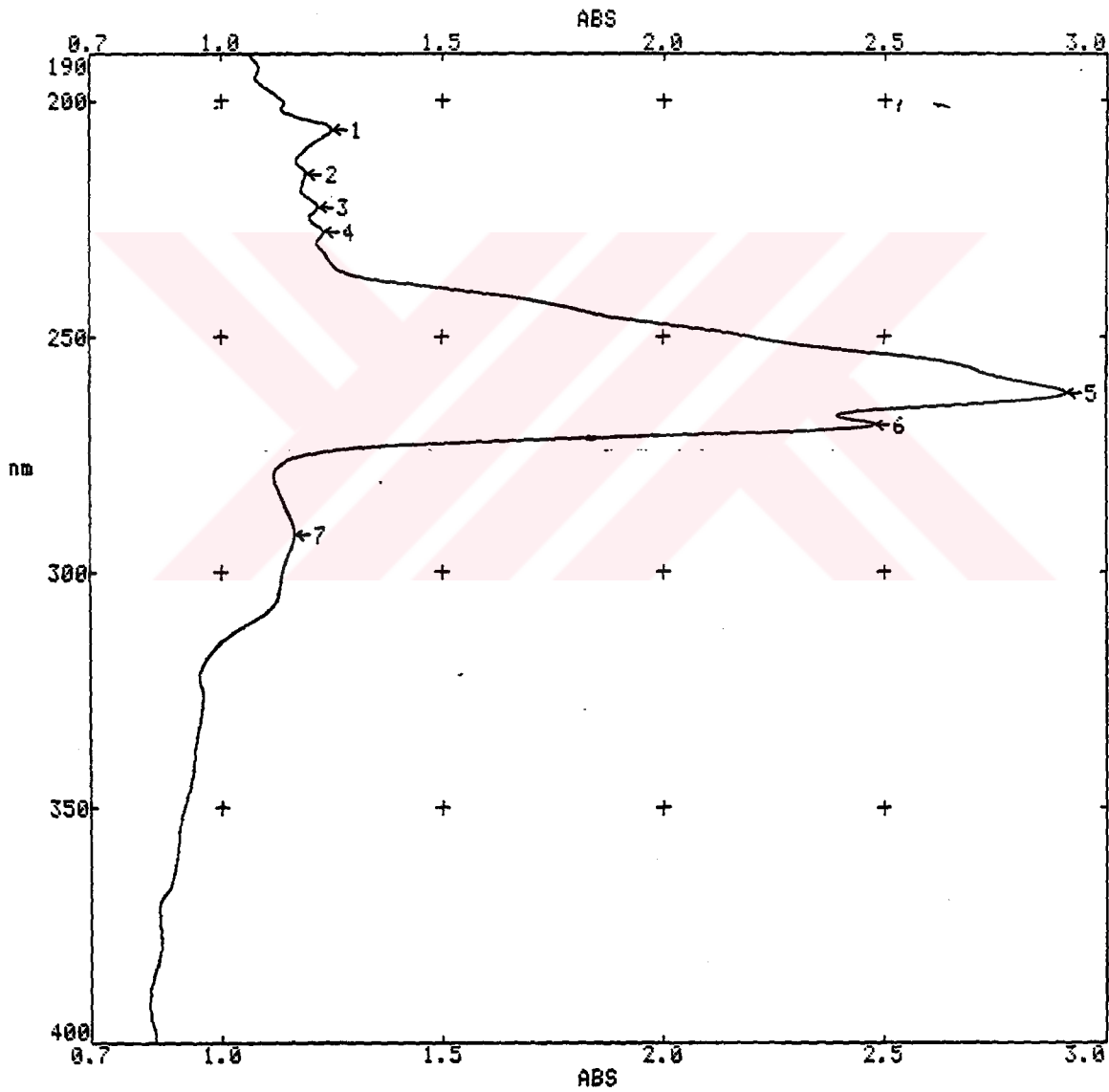
^1H NMR (kloroform-d): δ 3.27 (s), 6.42-6.47 (dd), 6.65-7.93 (m).

UV (kloroform): λ_{max} 206.1, 215.5, 222.6, 227.9, 262.1, 268.9, 292.0 nm.

MS: m/z (bağıl şiddet) 461 (M^+) 385, 383, 371, 370, 353, 340, 339, 315, 281, 182, 91.

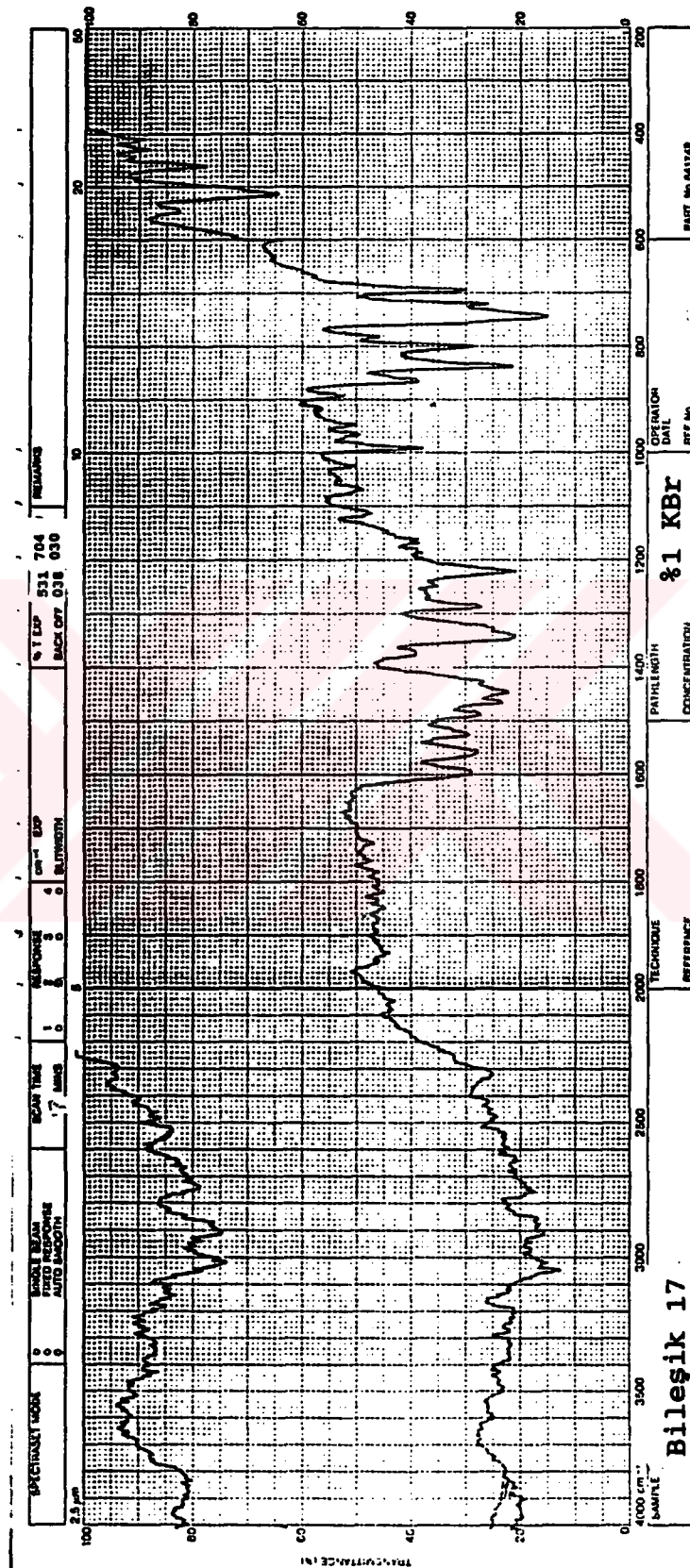
Elementel analiz :

Bulunan : C 84.50 H 5.72 N 2.68

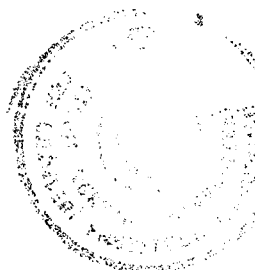


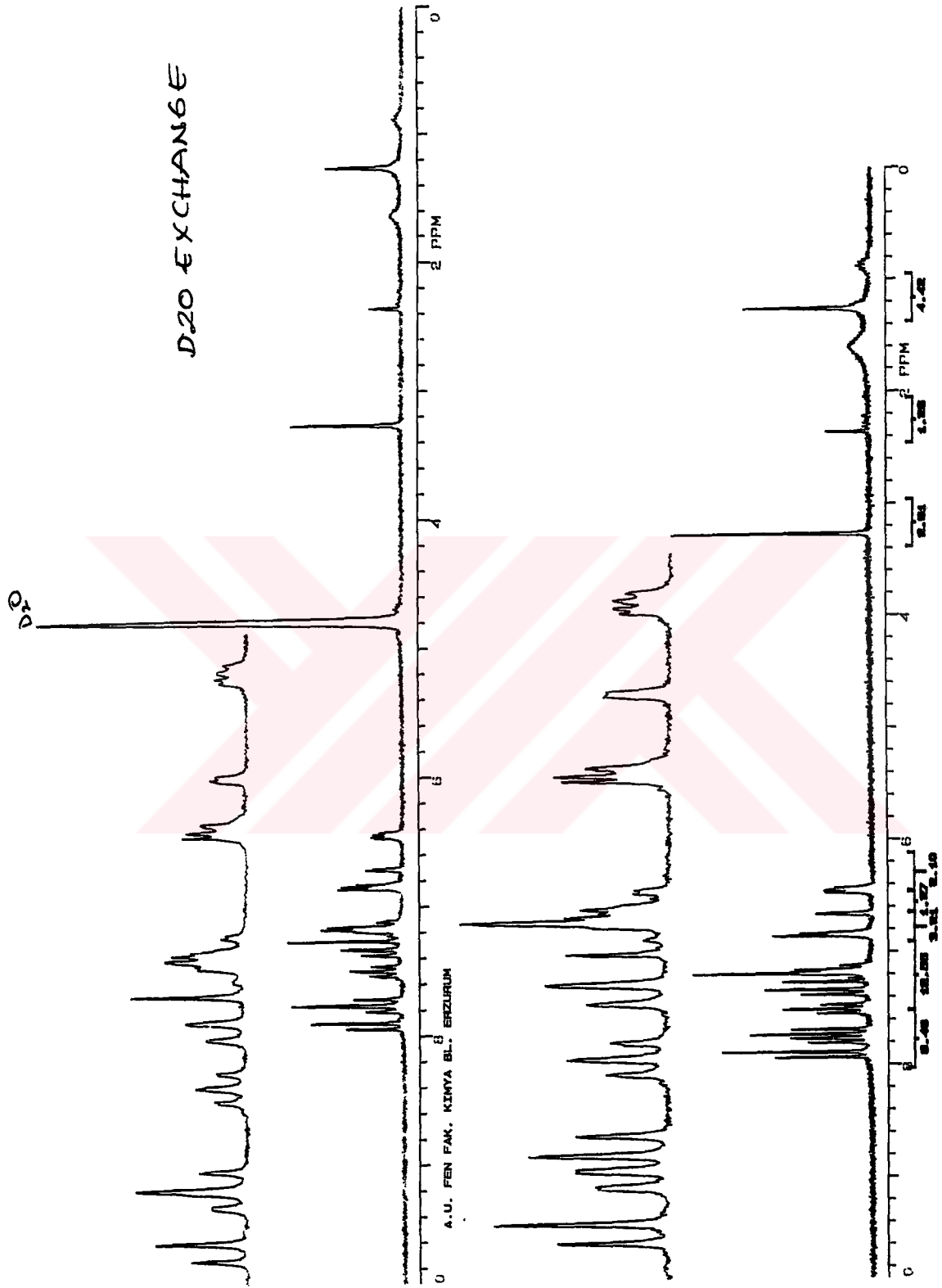
ŞEKİL 5.82. Bileşik 17'nin UV spektrumu (kloroform)





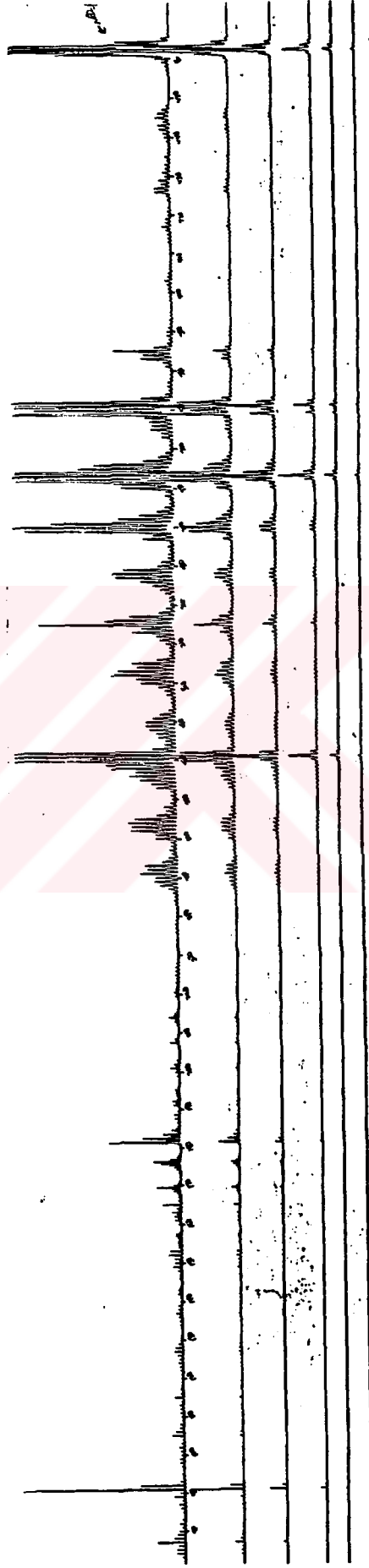
ŞEKİL 5.83. Bileşik 17'nin IR spektrumu (potasyum bromür)





ŞEKİL 5.84. Bileşik 17'nin ¹H NMR spektrumu (kloroform-d)





ŞEKİL 5.85. Bileşik 17'nin MS spektrumu

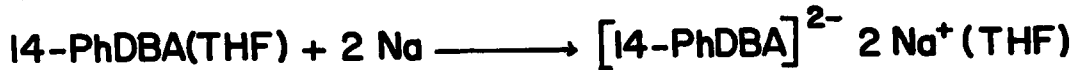


6. TARTIŞMA VE SONUÇ

Endüstride ve tıpta oldukça önemli bir yeri olan poli- ve heterohalkalı bileşikler genel olarak tekstil sanayiinde kullanılan çeşitli pigmentlerin, herbisid, fungusid ve insektisidler ile bir çok farmasötik amaçlı kimyasal maddelerin hazırlanmasında yararlı olan bileşiklerdir. Bütün bunların yanı sıra, kemoterapi alanındaki ilerlemeler in vitro araştırmalarda özellikle poli-halkalı ve azot içeren konjuge sistemlerin etkinlik göstermesi olasılığına ağırlık kazandırmıştır. Ayrıca konjugatif bir dizilişi içeren doymamış karakterdeki bileşiklerin alkali metallerle indirgenmesi sonucunda çeşitli anyonik ürünlerin oluşturulabildiği kaynaklarca da belirtilmektedir[50,103]. Böyle bir yapıya sahip heterohalkalı bileşiklerle bu tür reaksiyonların gerçekleştirilebildiği örnekler düz zincir yapısındaki bileşiklere oranla oldukça az incelenmiştir[68-70,72,98].

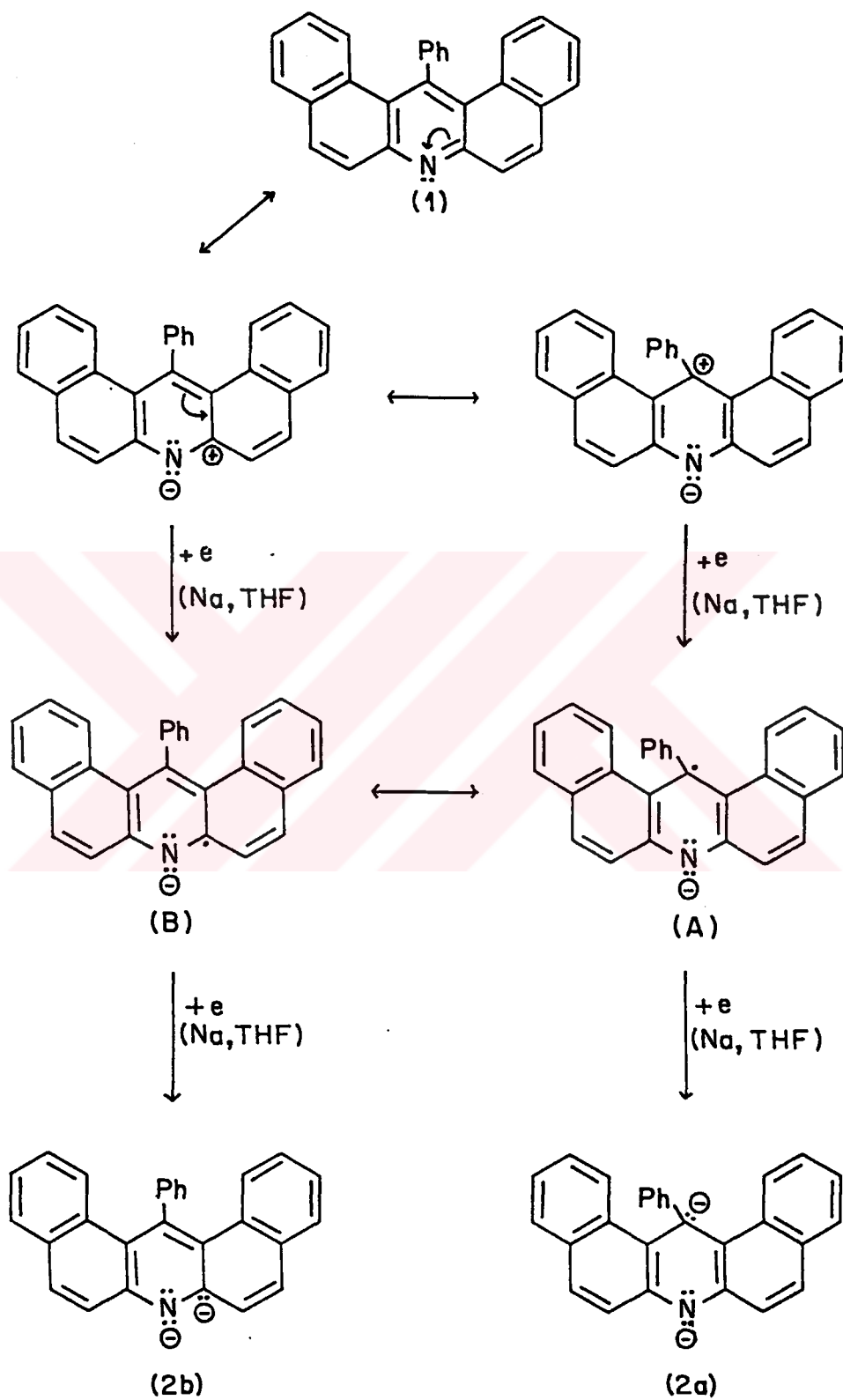
Gerek alkali metal indirgenmesi reaksiyonlarına gerekse sentezlenecek yeni ürünlerle hem endüstriyel ve hem de sağlık açısından yararlı olabilecek bileşik sınıfına katkıda bulunabilmek amacıyla başlatılan bu çalışmada, 14-fenildibenz[a,j]akridin başlangıç maddesi olarak seçilmiş ve Ullmann-Fetvadjian yöntemiyle[2] hazırlanmıştır. Bir piridin türevi olarak nitelendirilebilen ve dolayısıyla bir karbon-karbon bağı aracılığıyla konjuge olmuş bir imin grubunu ve etilenik bir grubu içeren bu bileşiğin indirgen metallendirilmesi THF'li ortamda ve argon atmosferinde metalik sodyum ile gerçekleştirilmiş ve oluşan organometalik maddenin nükleofilik substitusyon reaksiyonlarındaki davranışı incelenmiştir.

Kaynaklara göre Bergmann-Schlenk katılma ürünü[104] olarak da adlandırılabilen bu organosodyum bileşiğinin anyonik kısmının monomerik ya da dimerik olabileceği düşünüldüğünde;

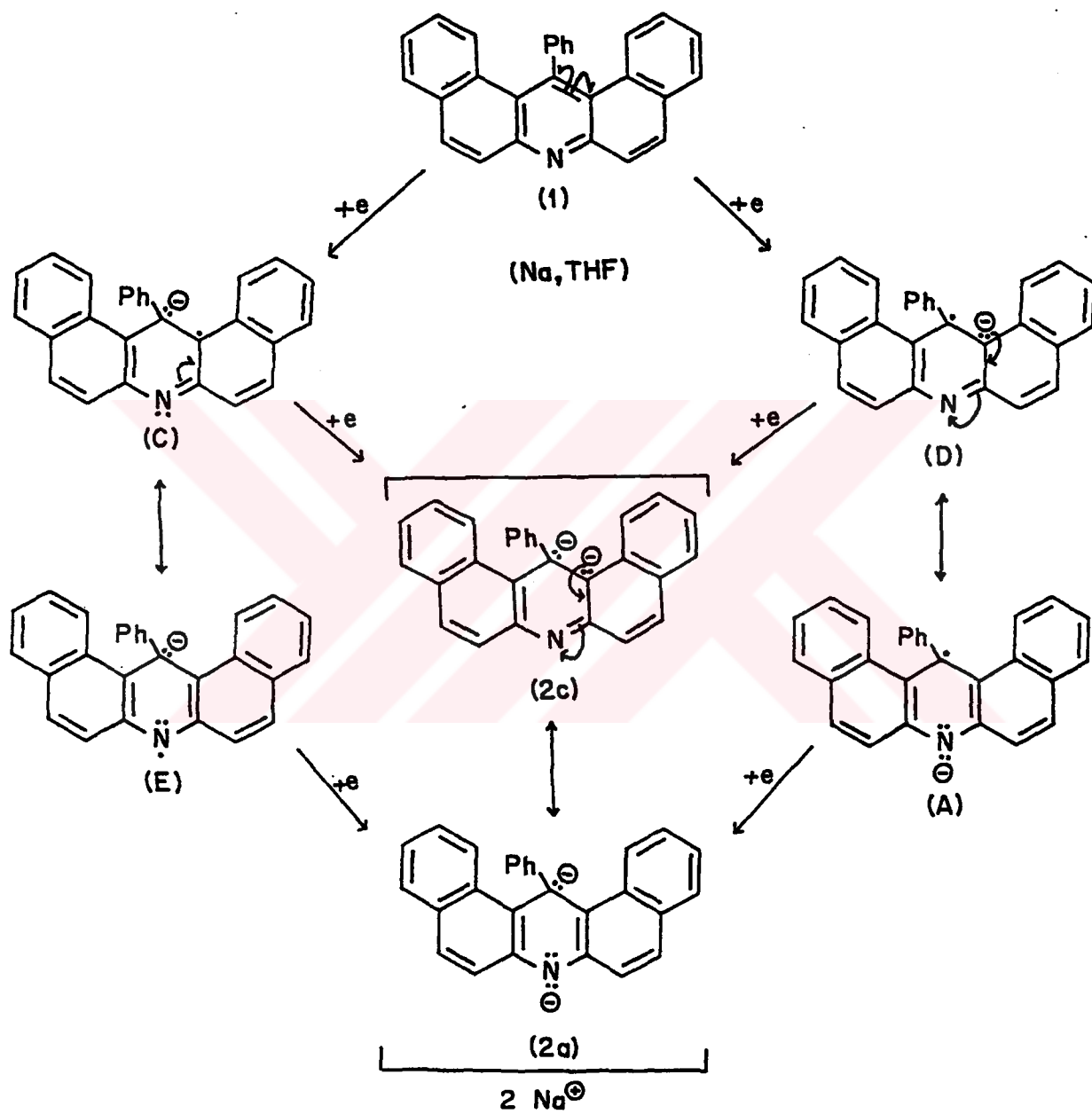


denklemine göre iki elektron indirgenmesi sonucu monomerik bir dianyon oluştuğu varsayılacak olursa, ilk aşamada radikal bir anyonun meydana gelmesi söz konusu olmalıdır.

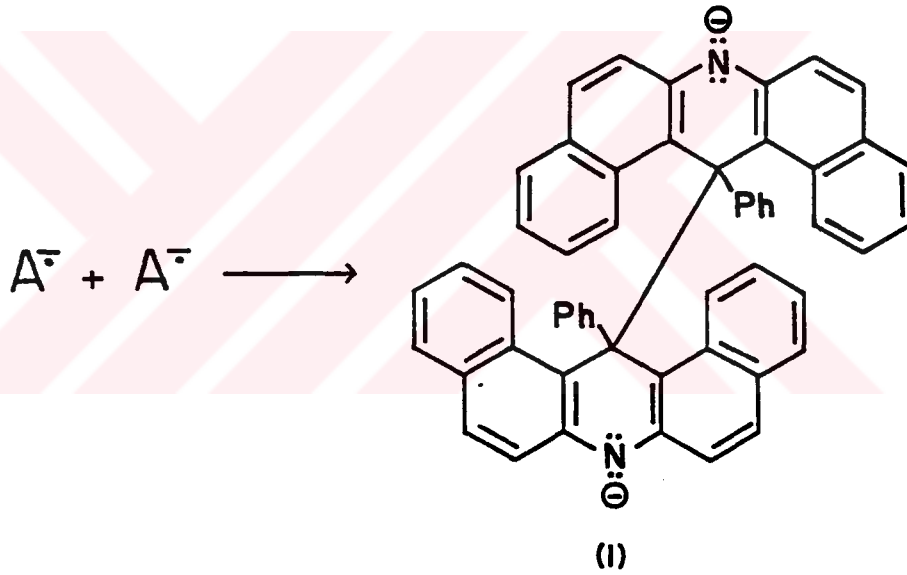


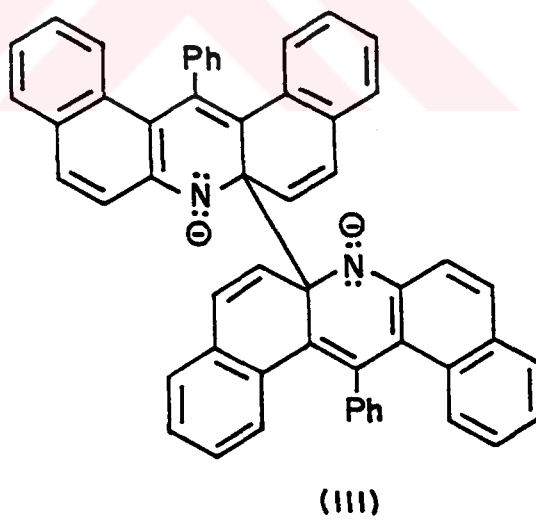
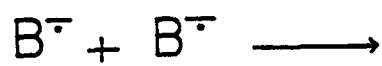
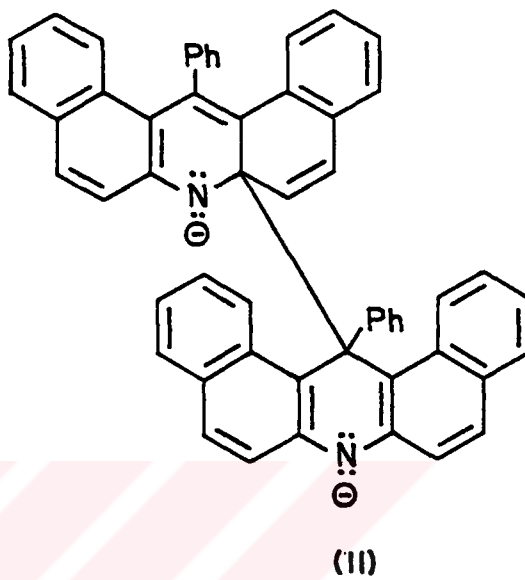
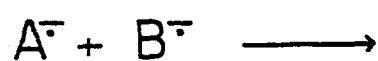


Ya da :

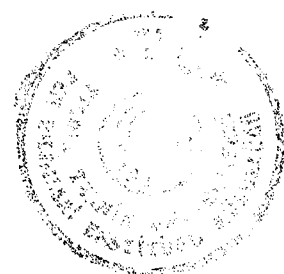
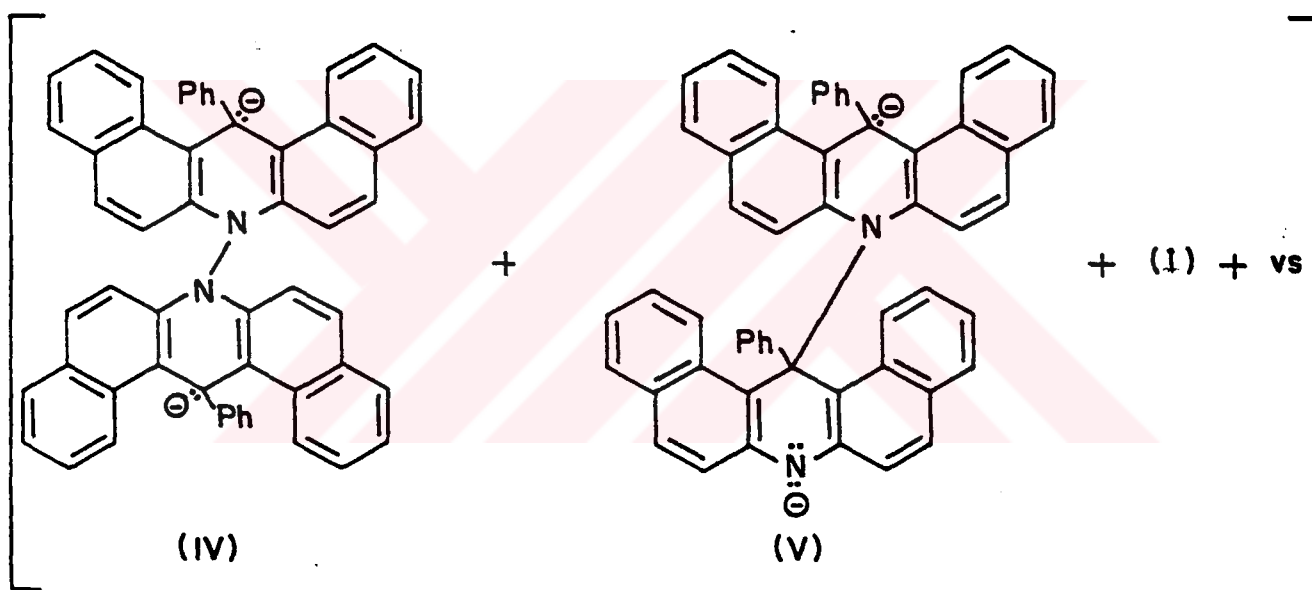
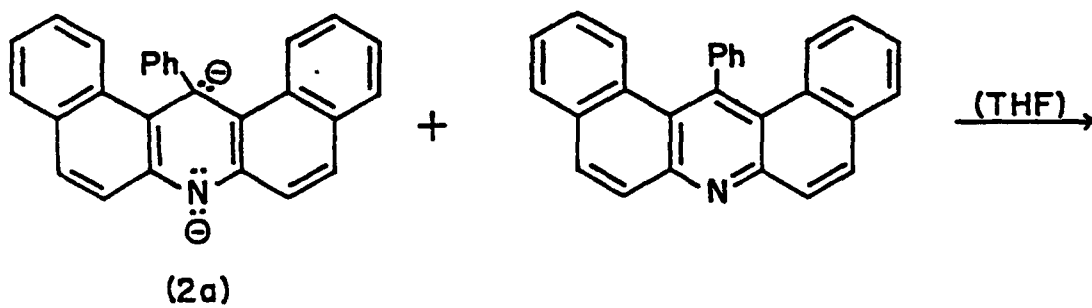


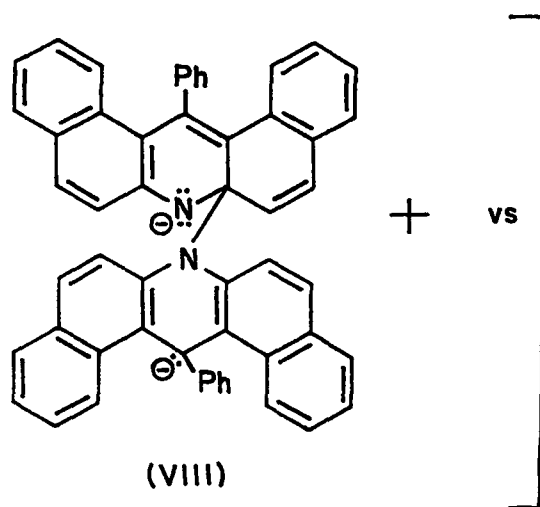
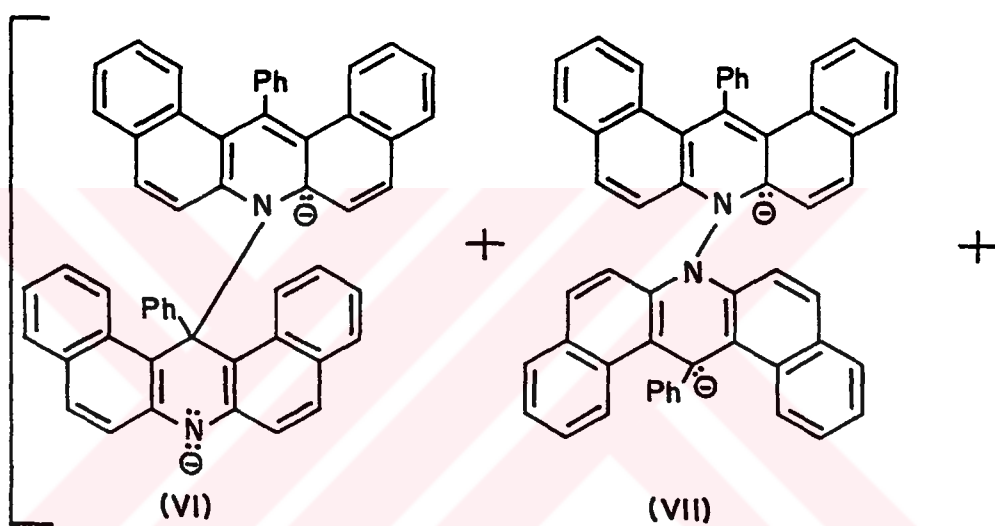
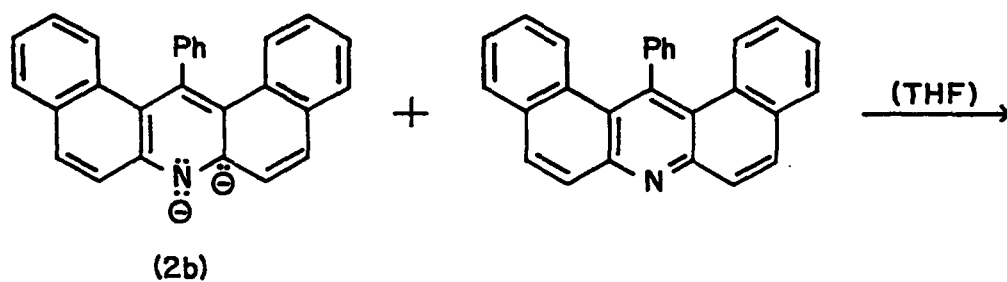
Bu durumda, imin iskeletindeki azot atomunun karbonlara oranla elektronegativitesinin daha büyük olması nedeniyle negatif yükün ilk aşamada genel yapının 7-konumunda yani azot atomu üzerinde yoğunlaşması ve sodyum metali tarafından verilen elektronun da akridin sistemindeki delokalizasyona katılması düşünülmelidir. Göz önüne alınan radikal anyon yapılarından da görüleceği üzere elektronik dağılım heteroaromatik halkada meydana gelmekte, ikinci bir sodum atomu tarafından verilen ve molekülce kabul edilen elektronun delokalizasyonu sonucunda da 2a ve 2b ile gösterilen rezonans yapıları oluşmaktadır. Buna göre, yük dağılımı temel bileşik olan piridin halkasının 1,2- ya da 1,4-konumlarında meydana gelmektedir ki bu yapılar birbiriyle kıyaslandığında 2a yapısının başlıca rezonans iştirakçisi olduğu düşünülmelidir. Diğer taraftan, ya A ve B radikal anyonlarının birbirleriyle ya da bunlardan oluşmuş olan monomerik dianyonların ortamda bulunmakta olan başlangıç maddesi (1) molekülleri ile reaksiyonun hemen başında çarpışması sonucu ikinci bir olasılık ortaya çıkabilir ve dimerik dianyonlar meydana gelebilir:





Ya da:



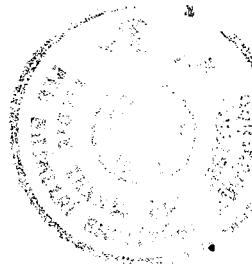


Tüm bu olasılıklar göz önüne alındığında, indirgenme reaksiyonu sonucunda organometalik ürünler karışımının oluşması ya da başlıca oluşan bu ürünün yanı sıra bazı yan ürünlerin gözlenmesi beklenmelidir. Bu duruma açıklık getirebilmek ve organosodyum bileşiğinin anyonik kısmının monomerik ya da dimerik bir dianyon olduğunu saptayabilmek amacıyla, bileşiğin nükleofil olarak görev alabileceği substitusyon reaksiyonlarındaki etkinliği çeşitli elektrofillerle reaksiyona sokulmak suretiyle incelenmiştir.

Çözücü olarak THF'in ve indirgeme reaktifi olarak da sodyum metalinin aşırısının kullanıldığı tüm denemelerde, reaksiyonun başında 14-fenildibenz[a,j]akridinden meydana gelen portakal renkli radikal anyon çözeltisinin rengi bir süre sonra değişmeğe başlamış ve büyük bir olasılıkla dianyon 2'nin oluşumunun tamamlanmasıyla siyaha dönüşmüştür. Bunu takiben, bu organometalik bileşiğin aktif merkezleri ile su, deuteriyum oksid, 1,2-dikloroetan, 1,3-dikloropropan, 1,4-diklorobutan, metil kloroformat, etil kloroformat, metil iyodür ve benzil klorür arasında gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucunda on adet yeni bileşik ile bunlardan beşinin benzoil ve asetil türevleri elde edilmiş; bileşiklerin yapıları UV, IR, PMR, ^{13}C NMR, MS ve elemental analiz sonuçlarıyla aydınlatılmıştır.

Hazırlanan organosodyum bileşiğinin gerek su gerekse deuteriyum oksid ile verdiği reaksiyonlardan elde edilen ham ürünlerden, silika jel kolonda uygulanan kromatografik işlemler sonucunda **Bileşik 3** ve **5** izole edilmişlerdir. Bu bileşiklerin infrared spektrumları (sayfa 93 ve 103) başlangıç maddesi 14-fenildibenz[a,j]akridinin IR spektrumu (sayfa 59) ile karşılaştırmalı olarak incelendiğinde, görüleceği üzere $3100\text{-}2960\text{ cm}^{-1}$ arasında aromatik halka için karakteristik olan =C-H gerilimlerinin yanı sıra yaklaşık 1610 , 1580 ve 1460 cm^{-1} civarında C=C gerilimleri, 1255 , 1135 ve 1070 cm^{-1} 'de düzlem içi ile 795 , 735 ve 690 cm^{-1} 'de düzlem dışı substitue halka =C-H eğilimleri belirlemektedirler. Bütün bunlardan daha da önemlisi, **Bileşik 3** ve **Bileşik 5**'in spektrumlarında 3380 cm^{-1} 'de halkalı yapıdaki sekonder aminlere özgü $[105,106]$ NH gerilimlerinin görülmesi bu bileşiklerin yapılarının belirlenmesine yardımcı olmaktadır. Ayrıca zayıf olmakla beraber 1520 cm^{-1} 'de NH salınımları gözlenebilmekte, kaynaklarca 800 cm^{-1} civarında geniş bir band halinde ortaya çıktığı belirtilen düzlem dışı NH eğilimleri ise bu bölgedeki diğer absorpsiyon bandları arasında yer almaktadırlar $[105,106]$.

Yapıların kaynak verilerle karşılaştırmalı olarak aydınlatılmasının ikinci aşamasında, kloroform-d'de çözülen bileşiklerin PMR spektrumları TMS standardına göre alınmıştır. Bu spektrumlar (sayfa 94 ve 104) toplu olarak incelendiğinde, **Bileşik 3**'ün spektrumunda 6.52 ppm 'de ve **Bileşik 5**'in spektrumunda 6.51 ppm 'de beliren yaygın singletlerin bileşiklerin IR spektrumlarında da gözlenilmiş olan sekonder amin NH rezonansına ait olabileceği üzerinde



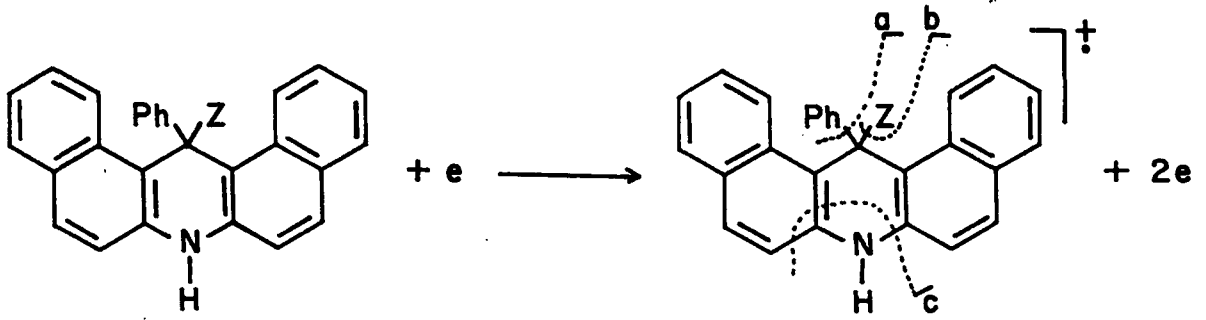
durulmuştur. Nitekim bileşiklerin ^1H NMR ölçümleri tekrarlanarak asidik protonların belirlenebilmesi amacıyla yapılan deuteriyum oksid ile yıkama işlemi sonucunda, bu piklerin HOD değişimine uğradığı (sayfa 94 ve 104) görülmüştür.

Diğer taraftan her iki spektrumda 6.69-8.42 ppm arasında ortaya çıkan çoklu pikler, başlangıç maddesi 1'in spektrumunda (sayfa 60) 7.00-8.07 ppm'de yer almış olan aromatik halkaların proton rezonanslarını kapsamaktadır. Bileşik 3'ün integrasyon verileri bu alanın onsekiz hidrojenin kimyasal kaymalarına ait olduğu izlenimini uyandırmaktadır. Bu durumda bileşiğin yapısında, fenil substituenti ile dibenzakridin sisteminin içerdiği toplam onyediy protonun yanı sıra ekstra bir protonun daha bulunduğu düşünülmelidir. Bu konuya açıklık getirebilmek amacıyla Bileşik 3'ün ^{13}C NMR spektrumu (sayfa 95) aldırılmıştır. Kaynaklarda[7,88,106-108] yaklaşık 110-145 ppm arasında olduğu belirtilen aromatik bileşiklerin karbonlarına özgü kimyasal kaymalar, 3'ün spektrumunda 115.12-146.44 ppm arasındaki bölgede ortaya çıkmıştır ki bunlar, bileşiğin yapısındaki fenil substituentine ve naftil gruplarına ait olmalıdırlar. Ayrıca, sp^3 hidridize karbonlara ait olan alanda yani 39.47 ppm'de, gözlenilen pik, kaynaklarca da desteklendiği üzere, Bileşik 3'de R_3CH tipi halka üyesi kuarterner bir karbon atomunun varlığını belirlemektedir.

Bu verilerin ışığı altında, nükleofilik substitusyon reaksiyonlarını gerçekleştiren organosodyum bileşiğinin bir karbon ve azot nükleofili olarak davrandığı ortaya çıkmaktadır ki bu durumda da daha önce önerilmiş olan 2a-2c yapılarından 2a ve 2b'nin, dimerik dianyonlar olan I-VIII yapılarından ise V, VI ve VIII'in üzerinde durulması gerekmektedir.

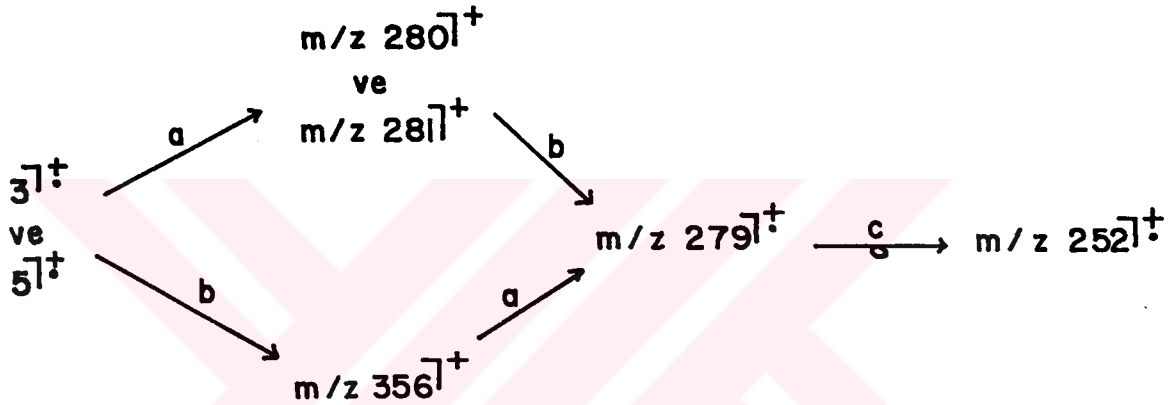
Hem dianyon yapısının monomerik mi yoksa dimerik mi olduğunu aydınlığa kavuşturmak ve hem de Bileşik 3 ile Bileşik 5'in yapılarına kesinlik kazandırabilmek amacıyla her iki bileşiğin kütle spektral analizleri yaptırılmıştır. Spektrumlarda gözlenen moleküler iyon piklerine ait m/z oranları sırasıyla 357 ve 358 olup bu değerler sentezlenen bileşiklerin molekül kütlelerini belirlemekte ve dolayısıyla organometalik bileşiğin monomerik bir dianyon yapısında olduğunu doğrulamaktadır. Bu durumda hem aromatik karakterin daha fazla gözlemlendiği ve hem de substitusyon reaksiyonlarında sterik engellemenin daha az olabileceğinin düşünüldüğü 2a yapısı tercih edilen yapı olmalıdır. Nitekim, gerek bu moleküler iyon pikleri ve gerekse bunların aşağıda belirtilen ortak fragmentasyonu bileşiklerin önerilen yapılarını kanıtlamaktadırlar:





Bileşik 3: Z = H

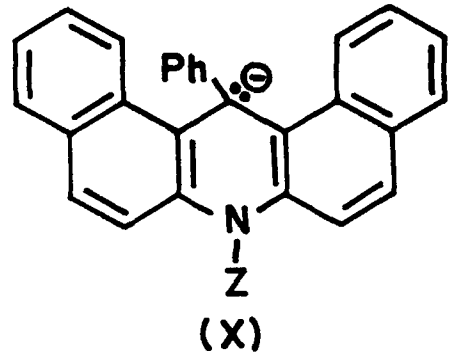
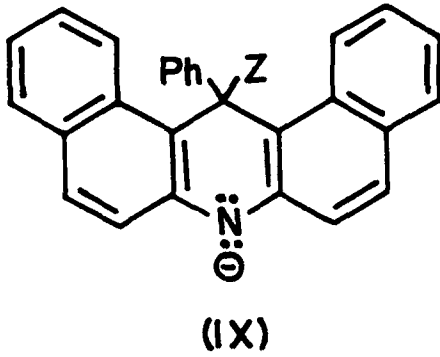
Bileşik 5: Z = D



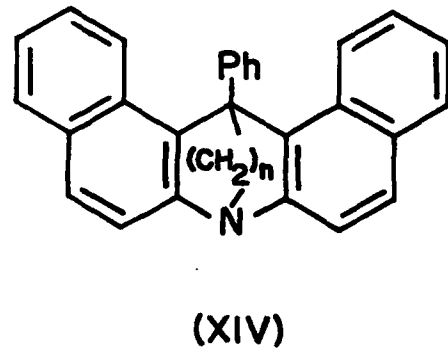
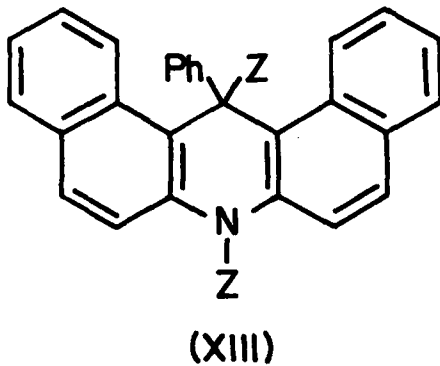
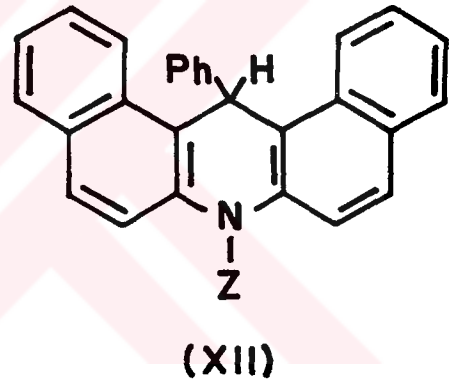
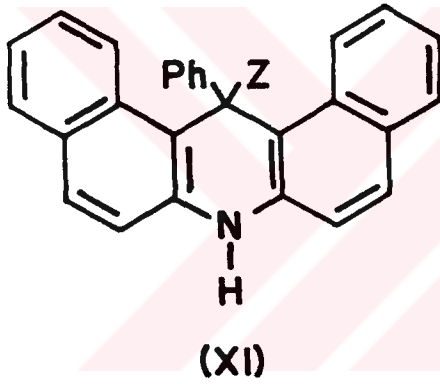
Her iki spektrumda da "a bölünmesi" sonucu şiddeti % 100 olan temel pikler oluşmakta, ayrıca bileşiklerdeki C,H,N izotoplarından ileri gelen M+1 ve M+2 izotop piklerinin bağıl bollukları da Beynon ve Williams çizelgesindeki[107,109] değerlerle uyum sağlamaktadır. Bütün bunların yanı sıra bir HCN molekülünün kaybı, kaynaklarda da[14,15] belirtildiği üzere temel akridin sisteminin karakteristik bir özelliğini oluşturmaktadır.

İlk denemelerle sağlanan temel bilgilerin ışığı altında, organometalik bileşiğin 1,4-diklorobutan, 1,3-dikloropropan, 1,2-dikloroetan, metil iyodür ve benzil klorür ile alkillendirilme, metil ve etil kloroformat ile açillendirilme reaksiyonlarının gerçekleştirilmesine çalışılmıştır. Bu reaksiyonlarda karbon ya da azot nükleofili olarak davranacak dianyon 2a'nın ilk aşamada IX ve X mono anyonlarını oluşturması beklenmelidir:





Reaksiyonun ikinci aşamasında ise, her iki mono anyondan tüm substratlar için üç farklı ürünün (XI-XIII), uç dihaloalkanlardan da bunlara ek olarak dördüncü bir ürün tipinin (XIV) daha meydana gelebileceği düşünülmelidir:



XIII yapısı hariç tutulacak olursa, görüleceği üzere substrat ve reaktifin eşdeğer miktarlarıyla gerçekleştirilen reaksiyonlardan XI, XII ya da XIV yapısındaki ürünlerin oluşması beklenmelidir. XIII tipi bir disubstitue ürünün meydana gelmesi olasılığı nedeniyle, deuteriyum oksid de



dahil olmak üzere hem organometalik bileşiğin ve hem de tüm substratların artan mol oranlarıyla (2, 3 ve 4 katı) pek çok sayıda deneme yapılmışsa da her seferinde hemen hemen aynı nitelikleri içeren ürünler elde edilmiştir. Bu bileşiklerin (7, 9, 11, 14 ve 16) infrared spektrumları (sayfa 112, 121, 130, 144 ve 154) toplu olarak ele alındığında aromatik =C-H ve C=C gerilimleri ile düzlem içi ve düzlem dışı substitue halka =C-H eğilimleri kaynaklarda belirtilen karakteristik bölgelerinde ortaya çıkmaktadırlar[105-110]. Bu genel absorbsiyon bandlarının yanı sıra, 7, 9 ve 11'in spektrumlarında $3515\text{-}3380\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde, tıpkı Bileşik 3 ve 5'in spektrumlarında olduğu gibi, NH gerilimleri görülmektedir ki bunların kaynaklarda $3550\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ arasında yer aldığı açıklanan sekonder aminlere ait olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca 1,3-dikloropropan ve 1,4-diklorobutan ile gerçekleştirilen reaksiyonlardan elde edilen ürünlerde yaklaşık 610 cm^{-1} civarında C-Cl gerilimlerinin belirlediği görülmüştür. Aslında her iki ucu da primer alkil halojenür niteliğinde olan bu substratlarla oluşturulan reaksiyonlardan XIV yapısındaki köprülü dialkillendirilme ürünlerinin meydana gelmesi umulmuşsa da, gerek NH absorbsiyon bandlarının ve gerekse C-Cl gerilimlerinin belirmesi mono substitue bir ürünün sentezlendiğini göstermekte ve dolayısıyla önerilen XI yapısını desteklemektedir. Nitekim, 1,3-dikloropropan ve 1,4-diklorobutanın IR spektrumlarında (sayfa 112 ve 121) $2960\text{-}2940\text{ cm}^{-1}$ ve $2870\text{-}2860\text{ cm}^{-1}$ 'de beliren asimetrik ve simetrik C-H gerilimleri 7 ve 9'un spektrumlarında $2990\text{-}2860\text{ cm}^{-1}$ arasında ortaya çıkmakta ve parmak izi bölgesinde de CH_2 gruplarına ait C-H eğilim salınımları gözlenmektedir. Diğer taraftan Bileşik 11'in spektrumunda, $2970\text{-}2880\text{ cm}^{-1}$ 'de CO_2CH_3 'den ileri gelen metil grubuna ait asimetrik ve simetrik C-H gerilimlerinin yanı sıra özellikle bir ester grubunun karakteristiği olan 1690 cm^{-1} 'deki C=O ile 1280 cm^{-1} 'de oldukça kuvvetli ve geniş bir şekilde gözlenilen C-O gerilimlerinin varlığı XI tipindeki C-açillendirilme ürününün yapısını kesin olmamakla beraber büyük ölçüde belirlemektedir.

Her ne kadar Bileşik 7, 9 ve 11 ile daha önce incelenen 3 ve 5'in IR spektrumlarında NH gerilimleri gözlenmişse de akla gelebilecek tüm şüpheleri ortadan kaldırabilmek amacıyla birer sekonder amin olarak düşünülen bu bileşiklerin benzoil klorür ile N-benzoil (4, 6 ve 10) ve asetik anhidrid ile N-asetil türevleri (8 ve 12) elde edilmiştir. Erime noktaları oldukça düşük olan ve yaklaşık % 52-77'lik bir verimle ele geçen bu türevlerin infrared spektrumları incelendiğinde (sayfa 99, 108, 117, 126 ve 135) benzoil ve asetil gruplarına özgü C=O gerilimlerinin $1780\text{-}1765\text{ cm}^{-1}$ arasında kalan bölgede ortaya çıkması, halkalı yapıdaki N,N-disubstitue amid olarak nitelendirilebilen bu maddelerin yapısını ve dolayısıyla bileşiklerimizdeki NH'nın varlığını doğrulamaktadır.

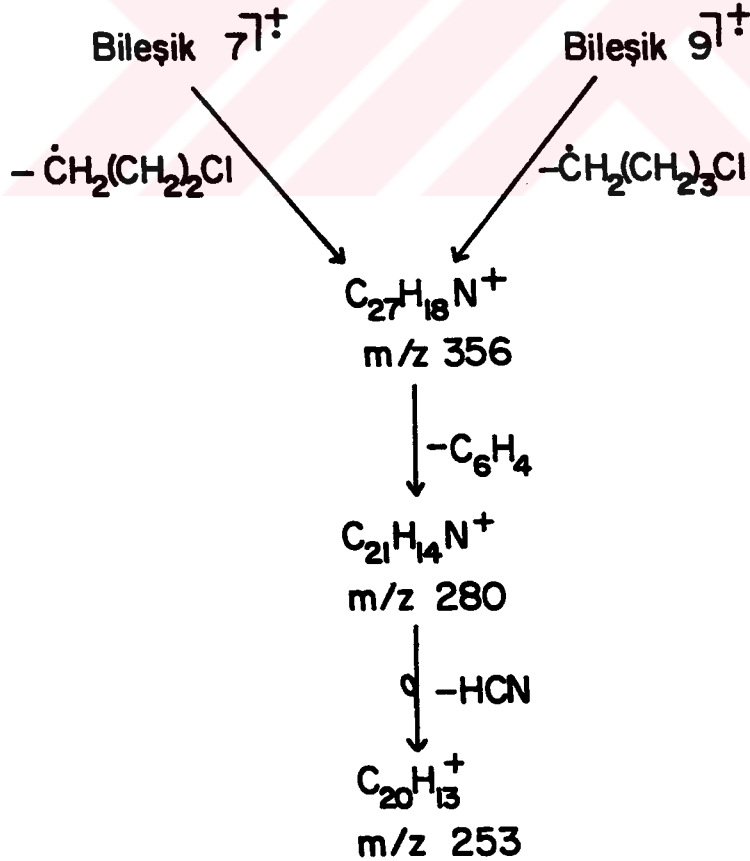
Belirlenen bu yapılara kesinlik kazandırabilmek amacıyla bileşiklerin PMR spektrumları (sayfa 113, 122 ve 131) alınmıştır. 7 ve 9 no.lu bileşiklerin spektrumlarında, integrasyonları 1H 'e karşı gelen ve 6.68-8.44 ppm arasındaki bölgede gözlenilen çoklu pikler

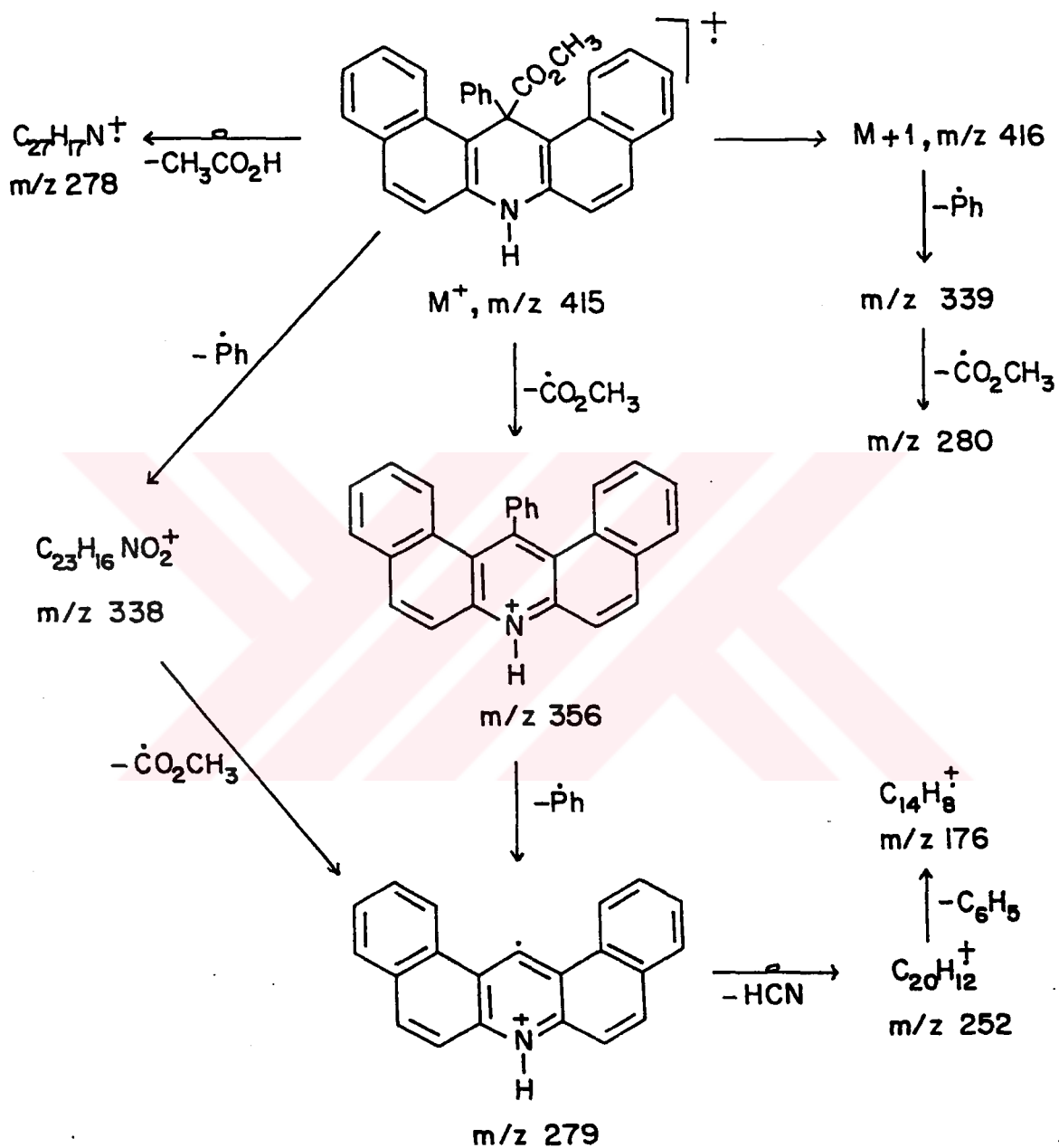


bu bileşiklerin içerdği aromatik protonların rezonanslarından ileriye gelmektedirler. Özellikle, her iki spektrumda sırasıyla 6.51 ve 6.54 ppm'de birer singlet halinde ortaya çıkan ve D₂O ile değişime uğrayan pikler, bu bileşiklerin IR spektrumlarıyla da belirlenen yapılarındaki NH rezonanslarını kanıtlamaktadır. Bunun yanı sıra **Bileşik 7** için 3.39-3.49 ppm ve **Bileşik 9** için 3.10-3.20 ppm'de gözlenen üçlü pikler, kaynaklarda[88,109] CH_2Cl için belirtilen 3.30-3.70 ppm arasındaki bölgede yer almaktadırlar ki bu da bileşiklerin birer monoalkillendirilme ürünü olduklarını ispatlamaktadır.

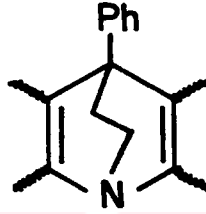
Diğer taraftan açillendirilme ürünü **Bileşik 11**'in ¹H nükleer magnetik rezonans spektrumu ele alındığında, görüleceği üzere 7.06-8.51 ppm'deki (aromatik bölge) çoklu piklerle birlikte 6.82 ppm'de NH grubuna ait bir singlet bulunmaktadır. Ayrıca, substrat olarak kullanılan metil kloroformatın kendi spektrumunda (sayfa 73) 3.98 ppm'de gözlenen CH_3 grubuna özgü singlet, bileşiğin spektrumunda 3.75 ppm'de ortaya çıkmaktadır ki tüm bu veriler substitusyonun 14-konumunda gerçekleştiğini doğrulamaktadır.

Gerçekten de 7, 9 ve 11'in aşağıda açıklanan genel MS parçalanma değerleri, 3 ve 5'in fragmentasyonu ile de uyum sağlamakta ve bu durum bileşiklerin genel yapılarına kesinlik kazandırmaktadır:





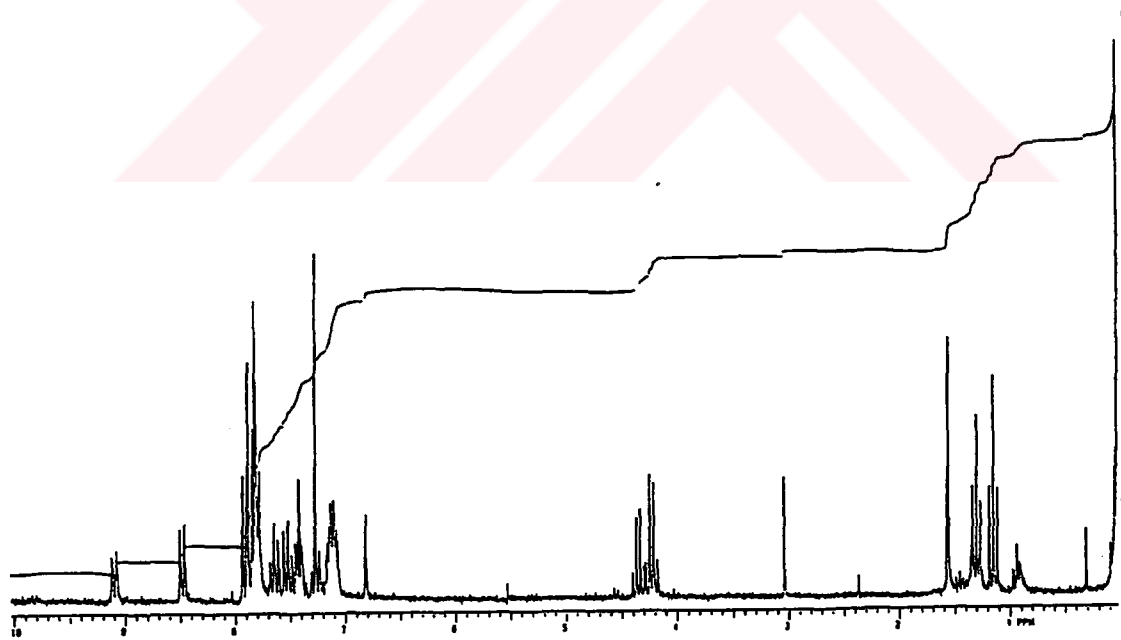
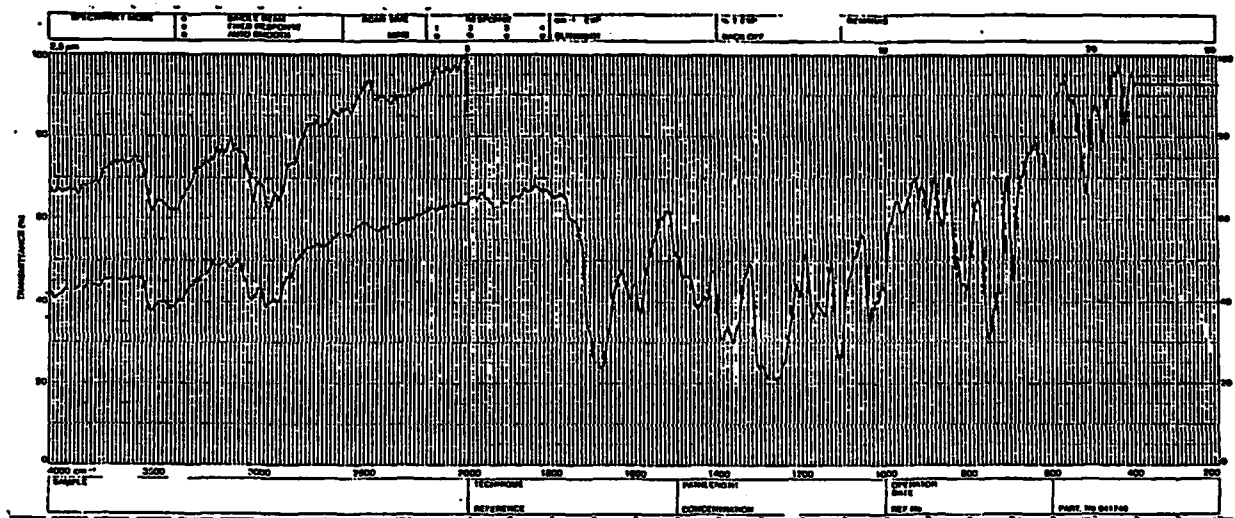
Polimetilen dihalojenür dizisinden 1,2-dikloroetan ile yapılan çalışmalarda farklı koşullar altında deneyler gerçekleştirilmişse de, her seferinde IR NMR, MS ve elementel analiz sonuçlarıyla da belirlenmiş olan 7,14-dihidro-14-fenildibenz[a,j]akridin elde edilmiştir. Aslında, deneysel kısımda da açıklandığı üzere (sayfa 90), dihidro bileşiğinin oluşumu sırasında siyah renkli dianyon çözeltisinin rengi substrat olarak kullanılan suyun enjekte edilmesiyle hemen açık sarıya dönüşmektedir. Oysa 1,2-dikloroetan ile yapılan denemelerde karışımın rengi önce koyu kırmızı olmuş ve daha sonra tıpkı diğer dihaloalkanlarla çalışılan reaksiyonlardaki benzer renk dönüşümleri gözlenilmiştir. Bu durumda, aşağıda gösterildiği gibi kaynaklarda da[70-72] örneklerine rastlanılan köprülü bir dialkillendirilme ürününün oluştuğu düşünülmüştür:



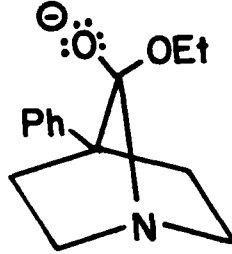
Bu 7,14-etano- bileşiği, büyük bir olasılıkla, inert ortamda meydana gelmekte ve fakat izolasyonu sırasında indirgenerek dihidro bileşiğine dönüşmektedir. Nitekim gerek 1,3-dikloropropan ve gerekse 1,4-diklorobutan ile yapılan çalışmalarda, sentezlenen **Bileşik 7** ve **9**'un yanı sıra benzer niteliklerdeki maddelerin oluşumu gözlenmişse de izolasyonlarında başarılı olunamamıştır.

Şimdiye kadar yapılan reaksiyonlara ek olarak, dianyon 2'nin etil kloroformat ve metil iyodür ile gerçekleştirilen açillendirme ve alkillendirme reaksiyonlarından N-substitue bileşikler elde edilmiştir. Gerek denemeler sırasındaki gözlemlerden ve gerekse ele geçen ham ürünlerin TLC kontrolundan, reaksiyonlar sonucunda ürünler karışımının meydana geldiği anlaşılmıştır. Nitekim etil kloroformat ile yapılan reaksiyonlarda başlıca ürün olarak oluşan **Bileşik 14**'ün yanı sıra, kolondan en.142°C olan renksiz tabaka kristaller halinde ikinci bir ürün daha izole edilmiştir. Miktarının çok az olması nedeniyle sadece aşağıda verilen IR ve NMR'ı yapılabilen bu bileşiğin 7- ve 14-konumlarından substitue bir diaçillendirilme ürünü olduğu düşünülmüştür:





14'ün yani 7-etoksikarbonil bileşiğinin oluşumu sırasında substitusyon, büyük bir olasılıkla 14-konumunda meydana gelmekte ve reaksiyon karışımının oda sıcaklığına yükseltilmesiyle aşağıda belirtilen köprülü bir araürün üzerinden açıl grubunun azota göçü gerçekleşmektedir ki bu durum kaynaklarca da[111-113] desteklenmektedir:

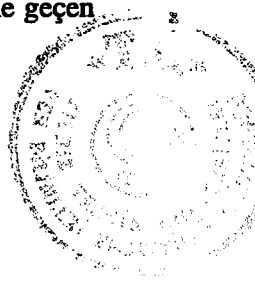


Her ne kadar böyle bir olasılığın yapıdaki benzo halkalarının varlığı nedeniyle araürünün geometrisin çok zor kılacağı hususunda bir düşünce akla gelebiliyorsa da, molekül modelleriyle yapılan çalışmalar sonucunda bu tür bir engellenmenin olamayacağı kanısına varılmıştır.

Pek çok sayıda deneme yapılmış olmasına rağmen, metil iyodür ile yapılan metillen-dirme reaksiyonlarından da, sadece N-substitue ürün elde edilebilmiştir. Bu ürünün yanı sıra büyük bir olasılıkla C-alkillendirilme ve dialkillendirilme bileşikleri olduğu sanılan iki ürün daha gözlenmişse de, gerek R_f değerlerinin birbirlerine çok yakın olması ve gerekse miktar olarak az olmaları nedeniyle karşılaşılan saflaştırma zorluklarından ötürü tezin kapsamına alınamamışlardır.

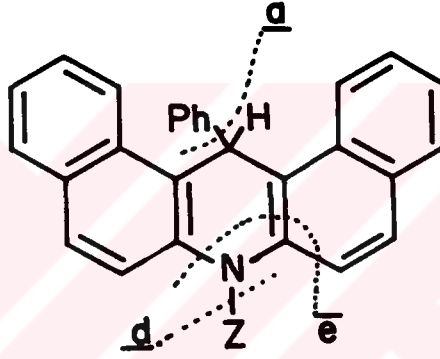
Gerçekten de izole edilen her iki bileşiğin (14 ve 16) infrared spektrumları (sayfa 144 ve 154) diğer denemelerden elde edilen bileşiklerin spektrumları ile karşılaştırıldığında, görüleceği üzere $3550-3300\text{ cm}^{-1}$ arasında NH gerilimlerinin gözlenilmemesi bu bileşiklerin N-substitute olduğu düşüncesini akla getirmiştir. Aromatik sistemlere özgü absorpsiyon bandlarının yanı sıra, Bileşik 14'ün spektrumunda etil ve 16'nın spektrumunda da metil grubuna ait asimetrik ve simetrik C-H gerilimlerinin ortaya çıkmış olması; ve yine bir ester spektrumunun en belirgin özelliklerinden biri olan C=O ve C-O gerilim absorpsiyonlarının 14'ün spektrumunda konjugasyon nedeniyle sağa doğru yani düşük enerjiye kaymış olarak[105,114] 1680 ve 1265 cm^{-1} 'de gözlenilmiş olması reaksiyonların gerçekleştiğini bir dereceye kadar kesinleştirmektedir.

Infrared spektrumlarından sağlanan verilere dayandırılarak göz önüne alınan yapılara açıklık getirebilmek amacıyla, bileşiklerin proton magnetik rezonans spektrumları (sayfa 145 ve 155) alınmıştır. Reaksiyonda substrat olarak kullanılan etil kloroformatın kendi spektrumunda (sayfa 77) $1.21-1.55\text{ ppm}$ 'deki CH_3 grubuna özgü üçlü pik ile $4.18-4.62\text{ ppm}$ 'deki CH_2 'ye ait dördümlü pik, Bileşik 14'ün spektrumunda sırasıyla $1.10-1.17\text{ ppm}$ ve $4.17-4.28\text{ ppm}$ 'de ortaya çıkmaktadır. Aynı şekilde, metil iyodür ile oluşturulan reaksiyondan ele geçen



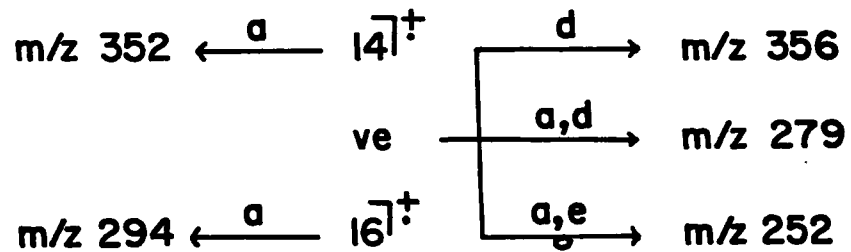
Bileşik 16'nın spektrumunda 3.71 ppm'de bir singlet gözlenilmektedir ki integrasyonu üç hidrojene karşı gelen bu pik metil grubunun protonlarına aittir. Her ne kadar her iki bileşiğin spektrumunda yaklaşık 6.51 ppm civarında herhangi bir NH pikine rastlanılmamışsa da, tüm olasılıkları ortadan kaldırabilmek amacıyla deuteriyum oksid ile yıkama işlemi de uygulanmıştır. Bunun sonucunda, gerek PMR spektrumlarında aktif hidrojen pikinin gözlenilmemesi ve gerekse IR spektrumlarında NH absorpsiyonunun bulunmaması bu ürünlerin N-substitue olduklarına kesin bir kanıttır.

Bu verilerin doğrultusunda bileşiklerin kütle spektrumları (sayfa 146 ve 156) ele alındığında, görüleceği üzere elektron çarpması sonucu oluşan moleküler iyon piklerinden sağlanan m/z değerleri olan 429 ve 371 **Bileşik 14** ve **Bileşik 16'nın** molekül kütlelerini göstermekte ve bunların kaynaklarca da[14,106,107,109] desteklenen fragmentasyonu önerilen yapılarını doğrulamaktadır:



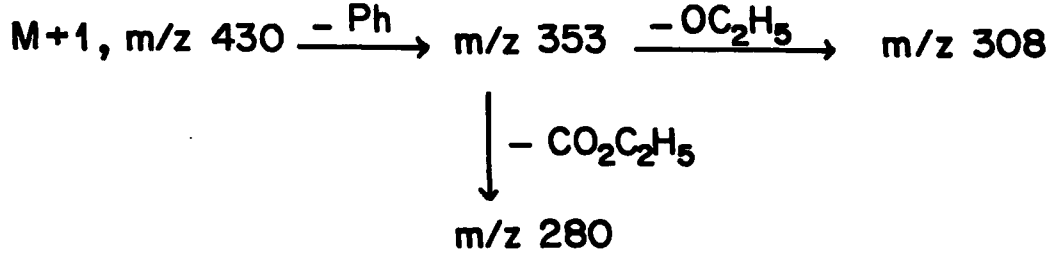
Bileşik 14 : $Z = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$

Bileşik 16 : $Z = \text{CH}_3$



Ayrıca, bir ester grubunu içeren 14'ün spektrumunda esterler için karakteristik olan •OR ve •COOR parçalarının ayrılması da gözlenmektedir:





Her ne kadar sentezlenen yeni bileşiklerin yapılarının belirlenebilmesi için sadece ultraviyole spektrumlarından yararlanılması mümkün değilse de, bu spektrumlar diğer yöntemlerle sağlanan verilere bir dereceye kadar katkıda bulunabilmektedir. Nitekim, tüm bileşiklerin spektrumları $\pi-\pi^*$ ve $n-\pi^*$ geçişlerinin bir kombinasyonunu içermekte ve absorpsiyonun 200 nm'nin üzerinde gözlenmiş olması aromatik sistemlerin varlığının yanı sıra konjugatif bir dizilişi de belirlemektedir[105]. Diğer taraftan bileşiklerin spektrumlarındaki başlıca pikler 264-272 nm'ler arasında yer almakta olup bu değerler 7,14-dihidrodibenzakridin bileşiklerinin elektronik olarak analogu olan di(β -naftil)amin ile uyum göstermektedir[30].

Bütün bu sentezlenen ve yapıları aydınlatılan bileşiklere ek olarak, etil ve metil kloroformat ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda 11 ve 14'ün yanı sıra **Bileşik 13** ve **Bileşik 15** de saf halde izole edilmişlerdir. Erime noktaları 11(en.215°C) ve 14(en.225°C)'e oranla oldukça yüksek (296°C ve 315°C) olan bu ürünlerin her ikisi de parlak sarı renkli iğne kristaller halindedir. Ve yine benzil klorür ile yapılan pek çok sayıdaki deneme sonucunda da, özellikleri açısından 13 ve 15'e benzeyen ve en.298°C olan sarı renkli iğne kristaller elde edilmiştir (**Bileşik 17**).

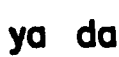
Bu bileşiklerin yapılarının aydınlatılabilmesi için alınan infrared spektrumları (sayfa 138, 149 ve 159) gerek başlangıç maddelerinin ve gerekse diğer ürünlerin spektrumlarıyla karşılaştırmalı olarak incelendiğinde, görüleceği üzere her üçünde de sekonder amin NH absorpsiyonuna rastlanılmamaktadır. Buna ek olarak başlangıç substratlarının içermiş olduğu



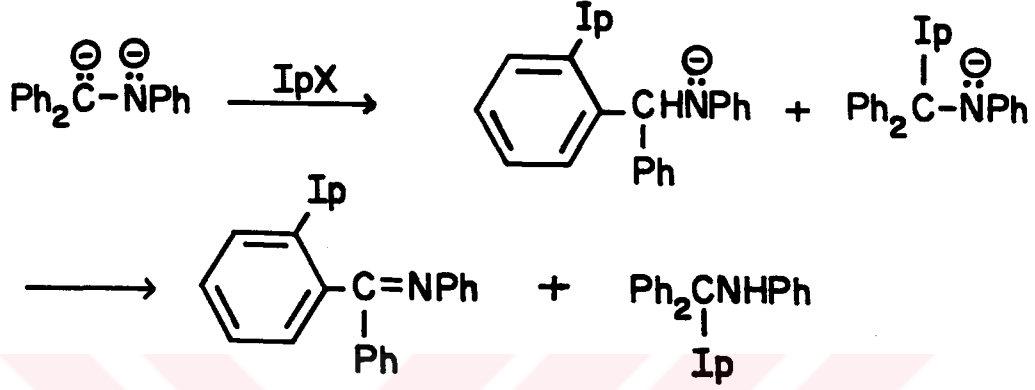
$-\text{CO}_2\text{CH}_3$, $-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ve $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ gruplarının karakteristik bandlarının 13, 15 ve 17'nin spektrumlarında belirmiş olması, bu maddelerin de tıpkı Bileşik 14 ve Bileşik 16'ya benzer şekilde N-substitue ürünler olduğu fikrini akla getirmektedir. Bu yapılara açıklık getirebilmek amacıyla ürünlerin kloroform-d'de TMS standartına göre PMR spektrumları (sayfa 139, 150 ve 160) alınmıştır. Gerçekten de 13'ün spektrumunda 4.02 ppm'de karbometoksinin metilinden ileriye gelen bir singletin ve 15'in spektrumunda da karboetoksideki etil grubuna ait proton rezonanslarının 1.40-1.48 ppm'de bir üçlü ve 4.39-4.49 ppm'de de bir dördü pik olarak belirmesi, 17'nin spektrumunda ise benzil grubunun içerdiği CH_2 'ye özgü singletin 3.27 ppm'de gözlenmiş olması bu bileşiklerin monosubstitue olduklarını desteklemektedir. Bununla beraber her üç spektrumda da yaklaşık 6.29-6.48 ppm arasındaki bölgede, integrasyonları hemen hemen iki hidrojene karşı gelen birer ikili pik bulunmaktadır ki bu durum bileşiklerin yapılarının 14 ve 16'nın yapılarına oranla daha farklı olduğu düşüncesini uyandırmaktadır. Nitekim bileşiklerin kütle spektrumları (sayfa 140, 151 ve 161) alındığında oldukça değişik bir durumla karşılaşmıştır. Bu spektrumlarda gözlenilen ve her bir bileşik molekülünden bir elektronun kaybı ile meydana gelen ($\text{M} + e \rightarrow \text{M}^+ + 2e$) moleküler iyon piklerinden sağlanan m/z oranları Bileşik 13, 15 ve 17 için sırasıyla 429, 443 ve 461'dir. Dikkat edilecek olursa, bunlar metil ve etil kloroformat kullanılarak sentezlenen 11 ve 14 ile benzil klorürle gerçekleştirilmesi düşünülen bir mono substitue bileşiğin hesaplanan molekül kütleleri olan 415, 429 ve 447'den sadece 14 kütle birimi kadar fazlalık göstermektedir. Bu durumda, her üç yapıda da bir CH_2 grubunun varlığı akla gelen ilk düşünce olmakla beraber bileşiklerin NMR spektrumları göz önüne alındığında bu görüşü kuvvetlendirebilecek bir veriye rastlanılmamaktadır.

Gerek yukarıda belirtilen spektral veriler ve gerekse kaynaklardan sağlanan bilgiler toplu olarak değerlendirildiğinde, bu üç bileşiğin oluşum reaksiyonlarının diğer sentezlenen ve yapıları aydınlatılan ürünlere oranla mekanistik açıdan farklı yürüdüğü izlenimini uyandırmaktadır. Örneğin, aşağıda gösterildiği üzere:





alkillendirilme ve açillendirilmenin büyük bir olasılıkla fenil halkasında meydana geldiği ve bunu takiben molekülün bir yükseltgenmeye uğradığı düşünülebilir. Gerçekten de Smith ve Turle[97] 1972 yılında yaptıkları bir çalışmada, benzofenon anil dianyonunun alkillendirilmesi reaksiyonunun aromatik halkada da oluştuğunu ve o-alkillenmenin oldukça yüksek bir verimle meydana geldiğini açıklamışlardır:

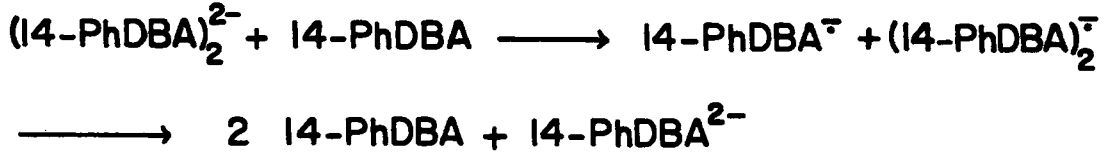
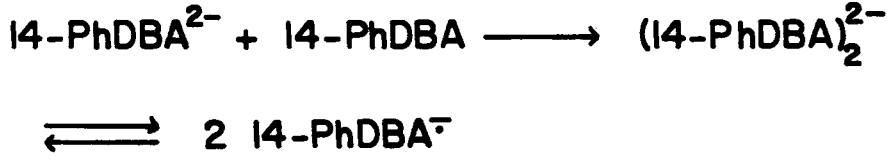


Ayrıca, Ionescu ve arkadaşlarının[115] akridin-N-oksitlerinin infrared spektrumlarında 1300-1200 cm^{-1} ve 1110-1050 cm^{-1} 'de bulunduğunu belirttikleri $^+\text{N}-\text{O}^-$ absorpsiyonlarına benzer bandlar da bu bileşiklerin IR spektrumlarında gözlenebilmektedir. Bütün bunlara ek olarak, her üç bileşiğin elementel analiz sonuçlarındaki C, H ve N yüzde toplamının 100'den küçük olması yapıda oksijenin bulunabileceği olasılığını kuvvetlendirmektedir.

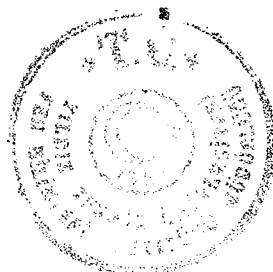
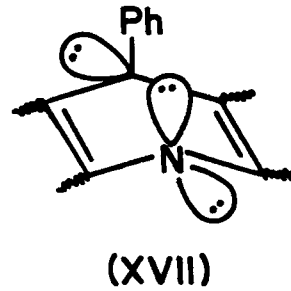
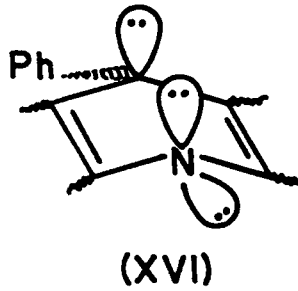
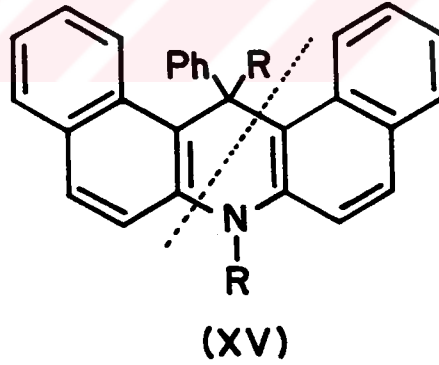
Halen Bileşik 13, 15 ve 17'nin yapıları yoruma açık olup aydınlatılabilmeleri için gerekli çalışmalar sürdürülmektedir.

Sonuç olarak 14-fenildibenz[a,j]akridinin indirgen metallendirilmesiyle oluşan organometalik bileşiğin protonoliz, alkillendirilme ve açillendirilmesinden izole edilen bileşiklerin tümünün yapıları göz önüne alındığında, reaksiyonların iki elektron indirgenmesiyle meydana gelen monomerik bir dianyon üzerinden yürüdüğü gözlenmiştir. Aşağıda açıklandığı üzere reaksiyonlarda dimerik bir dianyon oluşsa dahi, bu tekrar monomerik dianyona dönüşmektedir ki Szwarc ve ayrıca Smith'in[83,116] çalışmaları da bu olayı doğrulamaktadır:



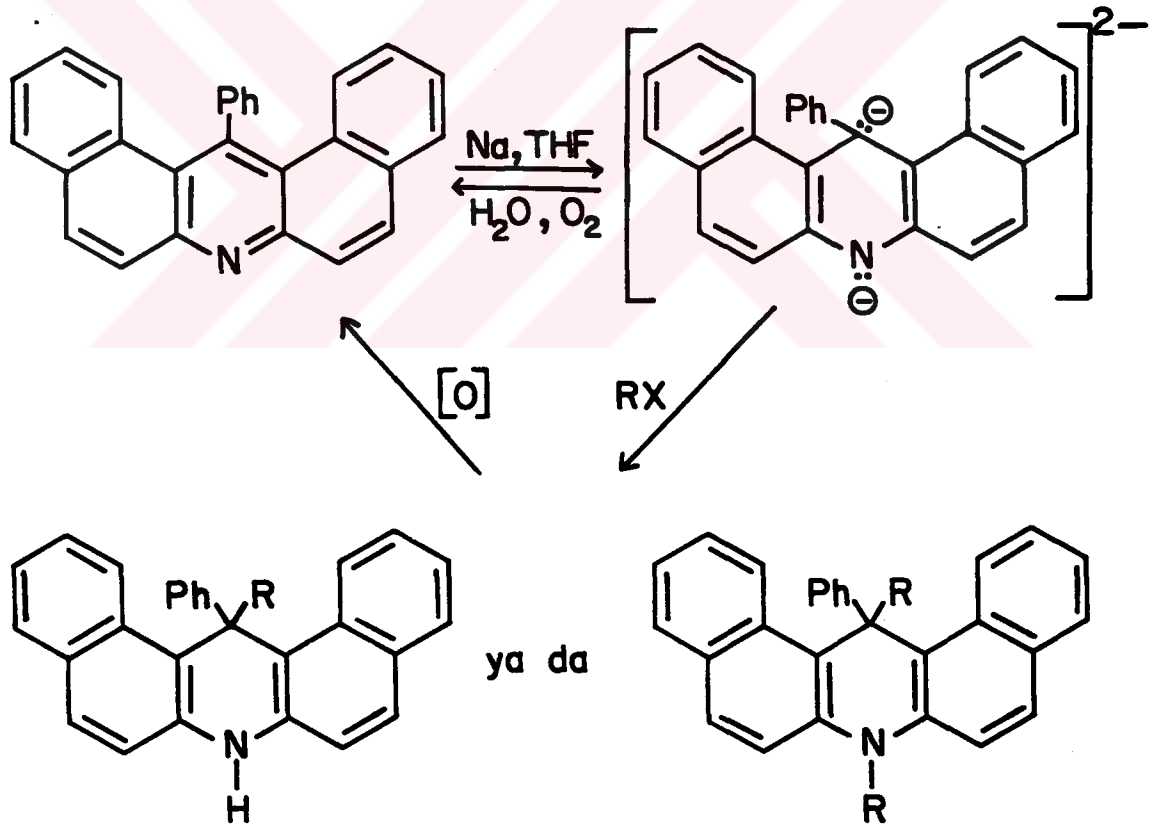


Di(α -naftil)fenilmetil anyonu ile di(β -naftil)amino anyonunun kombinasyonunu içeren bu di-anyonun verdiği nükleofilik substitusyon reaksiyonlarından başlıca ürün olarak sentezlenmiş olan yeni bileşikler, bir alken ve bir enamin grubunu (XV) bulunduran 14-fenil-7,14-dihidrodi-benz[a,j]akridin türevleri olup organosodyum bileşiğinin 1,4-dianyon karakterinde olduğunu belirlemektedir:



Bu disodyo bileşiğinin yapısı moleküler modellerle incelendiğinde iki olasılıkla (XVI ve XVII) karşılaşılmaktadır. XVI yapısında, ekvatoryal olan fenil substituenti benzo halkaları ile bir dereceye kadar etkileşmekte; XVII yapısında ise aksiyal olup halkalardan maksimum uzaklıkta yer almaktadır. İlk bakışta XVII'nin reaksiyonlarda görev alan konformer olabileceği akla gelmektedir de, karbanyonun ekvatoryal orbitalden substratlara nükleofilik hücumu benzo gruplarının sterik engellemesi nedeniyle oldukça zayıflatılacaktır. Bu nedenle, XVI konformerinin tercih edilen yapı olması ve azot nükleofili olarak da ekvatoryal yani anti konumdan görev yapması beklenmelidir.

Gerek oluşan dianyon ve gerekse sentezlenen bileşikler ışığa ve oksijene karşı hassas olduklarından reaksiyon karışımından izole edilmeleri ve saflaştırılmaları son derece güç olmaktadır. Nitekim, her bir deneme sırasında bir miktar başlangıç maddesi kolondan alınarak geriye kazanılmıştır. Ayrıca, izole edilen tüm bileşikler hafifçe ısıtılan çözeltilerde dahi yükseltgenerek tekrar başlangıç maddesini oluşturdukları için, analitik saflıktaki maddeler hızlı kromatografik çalışmalarla sağlandıktan sonra ışık almayan kapalı bir sistem içinde azot atmosferinde koruma altına alınmışlardır:



Son olarak, çalışmada elde edilen bileşiklerin analitik saflıktaki örnekleri hazırlanarak elementel analizleri yaptırılmıştır. Bulunan sonuçlar hesaplanan % C, H ve N değerleri ile uyum içerisinde olup bileşiklerin yapılarına kesinlik kazandırmaktadır.



KAYNAKLAR

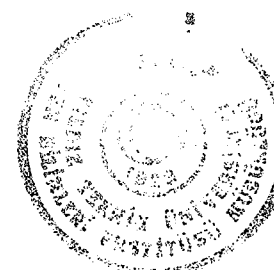
- [1] M. Kimura, A. Kato and I. Okabayashi, *J. Heterocyclic Chem.*, **29**, 73 (1992).
- [2] F. Ullmann und A. Fetvadjen, *Ber.*, **36**, 1027 (1903).
- [3] G. Graebe und H. Caro, *Ber.*, **3**, 746 (1870).
- [4] C. Riedel, *Ber.*, **16**, 1609 (1883).
- [5] A. Albert, "The Acridines" in "Heterocyclic Compounds", Volume 4, R.C. Elderfield, ed., John Wiley and Sons, Inc., New York, 1957, p.493-563.
- [6] R.M. Acheson and L.E. Orgel, "Akridines", Interscience Publishers, Inc., New York, 1956.
- [7] J.A. Dean, "Handbook of Organic Chemistry", McGraw-Hill Book Company, New York, 1987.
- [8] J. Rigaudy and S.P. Klesney, "IUPAC Nomenclature of Organic Chemistry Section A,B,C,D,E,F and H", Pergamon Press, Oxford, 1979.
- [9] A. Albert, "The Acridines, Their Preparation, Physical, Chemical and Biological Properties and Uses", 2nd Ed, Edward Arnold Publishers Ltd., London, 1966.
- [10] G.M. Badger, R.S. Pearse and R. Pettit, *J. Chem. Soc.*, 3199 (1951).
- [11] L.M. Jackman and S. Sternhell, "Application of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry", 2nd Ed., Pergamon Press., Oxford, NY, 1972.
- [12] N. Campbell, "Polycyclic Compounds Comprising a Pyridine and Two or More Carbocyclic Rings", in "Rodd's Chemistry of Carbon Compounds", Volume 4, S. Coffey, ed., Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1978, p.1-78.
- [13] E.V. Donckt, R.H Martin and F. Geerts-Evrard, *Tetrahedron*, **20**, 1495 (1964).
- [14] Q.N. Porter, "Mass Spectrometry of Heterocyclic Compounds" 2nd Ed., John Wiley and Sons, Inc., New York, 1985.
- [15] E. Van der Heeft, *Org. Mass Spectrom.*, **25**, 239 (1990).
- [16] A. Bernthsen und F. Bender, *Ber.*, **16**, 1802 (1883).



- [17] N.P. Buu-Hoi, J. Chem. Soc., 792 (1946).
- [18a] N.P. Buu-Hoi and P. Jacquignon, J. Chem. Soc., 4173 (1952); [b] *ibid.*, 2964 (1951).
- [19] F.D. Popp, J. Org. Chem., **27**, 2658 (1962).
- [20] R. Möhlau und O. Haase, Ber., **35**, 4164 (1902).
- [21] A. Senier and P.C. Austin, J. Chem. Soc., 1387 (1906).
- [22] M.S. Newman and W.H. Powell, J. Org. Chem., **26**, 812 (1961).
- [23] R.M. Acheson, M.L. Burstall, C.W. Jefford and B.F. Sansom, J. Chem. Soc., 3742 (1954).
- [24] B. Cairns and W.O. Kermack, J. Chem. Soc., 1322 (1950).
- [25] A. Albert, D.J. Brown and H. Duewell, J. Chem. Soc., 1284 (1948).
- [26] N.H. Cromwell, D.J. Pokorny, R. Loerch and J. Kasperbauer, J. Heterocycl. Chem., **16**, 699 (1978).
- [27] N.P. Buu-Hoi, M. Dufour and P. Jacquignon, J. Chem. Soc., 5622 (1964).
- [28] G.M. Badger, J. Chem. Soc., 1809 (1950).
- [29] W.A. Waters and D.H. Watson, J. Chem. Soc., 2082 (1959).
- [30] E.R. Blout and R.S. Corley, J. Am. Chem. Soc., **69**, 763 (1947).
- [31a] H. Decker and G. Dunant, Ber., **39**, 2720 (1906); [b] *ibid.*, **42**, 1176 (1909).
- [32] F. Kröhnke and H.L. Honig, Ann., **624**, 97 (1959).
- [33] P.N. Craig, B.M. Lester, J. Saggiomo, C. Kaiser and C.L. Zirkle, J. Org. Chem., **26**, 135 (1961).
- [34a] F.W. Vierhapper and E.L. Eliel, J. Org. Chem., **40**, 2729 (1975); [b] *ibid.*, 2735 (1975).
- [35] D.A. Archer, H. Booth, P.C. Crisp and J. Parrick, J. Chem. Soc., 330 (1963).
- [36] A. Étienne and A. Staehelin, Bull. Soc. Chim., France, 748 (1954).
- [37] C.A. Rosario, G.M. Holder and C.C. Duke, J. Org. Chem., **52**, 1064 (1987).
- [38] J. Dobson, W.C. Hutchison and W.O. Kermack, J. Chem. Soc., 123 (1948).
- [39] F.W. Short, E.F. Elslager, A.M. Moore, M.J. Sullivan and F.H. Tendick, J. Am. Chem. Soc., **80**, 223 (1958).



- [40] D. Ramesh, G.K. Kar, B.G. Chatterjee and J.K. Ray, *J. Org. Chem.*, **53**, 212 (1988).
- [41] C.C. Duke, P.T. Murphy and G.M. Holder, *J. Org. Chem.*, **49**, 4446 (1984).
- [42] A. Ledóchowski, Z. Ledóchowski, C. Radzikowski and B. Wysocka-Skrzela, *Chem. Abs.* **56**, 1428 (1962).
- [43] A. Ledóchowski, Z. Ledóchowski, C. Radzikowski, B. Wysocka-Skrzela, B. Kozinska, T. Czechlewska, O. Mickiewicz and E. Poe-Pomarnacka, *Chem. Abs.*, **59**, 570 (1963).
- [44] A. Ledóchowski and B. Kozinska, *Chem. Abs.*, **61**, 1830 (1964).
- [45] A. Ledóchowski and B. Wysocka-Skrzela, *Chem. Abs.*, **60**, 14471 (1964).
- [46] J.S. Sebolt, S.V. Scavone, C.D. Pinter, K.L. Hamelchle, D.D. Von Hoff, and R.C. Jackson, *Cancer Res.*, **47**, 4299 (1987).
- [47] W.M. Cholody, J. Konopa, I. Antonini and S. Martelli, *J. Heterocycl. Chem.*, **28**, 209 (1991).
- [48] W.M. Cholody, S. Martelli, J.P. Lukowicz and J. Konopa, *J. Med. Chem.*, **33**, 490 (1990); [b] W.M. Cholody, S. Martelli and J. Konopa, *ibid.*, 2852 (1990).
- [49] J. March, "Advanced Organic Chemistry Reactions, Mechanisms and Structure", 3rd Ed., John Wiley and Sons, Inc., New York, 1985.
- [50] M. Rabinovitz and Y. Cohen, *Tetrahedron*, Vol. **44**, No. 23, 6957-6994 (1988).
- [51] J.C. Stowell, "Carbanions In Organic Synthesis", John Wiley and Sons, Inc., New York, 1979.
- [52a] H.F. Ebel und A. Lüttringhaus, "Natrium-, Kalium-, Rubidium-, Cäsium-organische Verbindungen" in "Methoden Der Organischen Chemie (Houben-Weyl)", Band **13/1**, E. Müller, ed., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1970, p.255-725; [b] U. Schöllkopf, "Lithium-organische Verbindungen", *ibid.*, 1970, p.87-253.
- [53] J. Thiele, *Ber.*, **33**, 666 (1900).
- [54] T.J. Katz, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 3784 (1960).
- [55] R.G. Harvey and H. Cho, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 2434 (1974).
- [56] J.P. Ferris, C.E. Sullivan and B.G. Wright, *J. Org. Chem.*, **29**, 87 (1964).
- [57] W.E. Rhine, J.H. Davis and G.D. Stucky, *Organometallics*, **134**, 139 (1977).
- [58] M. Walzak and G.D. Stucky, *J. Organomet. Chem.*, **97**, 313 (1975).



- [59] E.J. MacPherson and J.G. Smith, *Can. J. Chem.*, **48**, 1904 (1970).
- [60] J.G. Smith and G.E.F. Simpson, *Tetrahedron Lett.*, **35**, 3295 (1971).
- [61] E.J. MacPherson and J.G. Smith, *Tetrahedron*, **27**, 2645 (1971).
- [62] R.B. Bates, B. Gordon III, P.C. Keller and J.V. Rund, *J. Org. Chem.*, **45**, 168 (1980).
- [63] K. Tanaka, H. Horiuchi and H. Yoda, *J. Org. Chem.*, **54**, 63 (1988).
- [64] S.F. Sisenwine and A.R. Day, *J. Org. Chem.*, **32**, 1770 (1966).
- [65] J.J. Fitt and H.W. Gschwend, *J. Org. Chem.*, **45**, 4259 (1980).
- [66] P.C. Kuzma, L.E. Brown and T.M. Harris, *J. Org. Chem.*, **49**, 2015 (1984).
- [67] P.R. Johnson and J.D. White, *J. Org. Chem.*, **49**, 4424 (1984).
- [68] Ş. Kaban, *J. Heterocycl. Chem.*, **23**, 13 (1986).
- [69] J.G. Smith, J.M. Sheepy and M.E. Levi, *J. Org. Chem.*, **41**, 497 (1976).
- [70] Ş. Kaban and J.G. Smith, *Organometallics*, Vol.2, No.10, 1351 (1983).
- [71] J.G. Smith and D.E. Fogg, *J. Heterocyclic Chem.*, **22**, 879 (1985).
- [72] J.G. Smith and R.B. McCall, *J. Org. Chem.*, **45**, 3982 (1980).
- [73] P.G. Campbell and P.C. Teague, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1371 (1954).
- [74] G.E. Coates, "Organometallic Compounds, The Main Group Elements", Volume 1, Academic Press, London, 1967, p.20.
- [75] E.M. Kaiser, G.J. Bartling, W.R. Thomas and S.B. Nichols, *J. Org. Chem.*, **38**, 71 (1973).
- [76] E.M. Kaiser and W.R. Thomas, *J. Org. Chem.*, **39**, 2659 (1974).
- [77] E.M. Kaiser, W.R. Thomas, T.E. Synos, J.R. McClure, T.S. Mansour, J.R. Garlich and J.E. Chastain Jr., *Organometallics*, **213**, 405 (1981).
- [78] S. Boatman, T.M. Harris and C.R. Hauser, *J. Org. Chem.*, **30**, 3593 (1965).
- [79a] R.E. Smith, S. Boatman and C.R. Hauser, *J. Org. Chem.*, **33**, 2083 (1968); [b] I.T. Barnish, C.R. Hauser, *ibid.*, 2116 (1968).
- [80] F. Marsais, P. Breant, A. Ginguene and G. Queguiner, *Organometallics*, **216**, 139 (1981).
- [81] G.A. Olah and R.J. Hunadi, *J. Org. Chem.*, **46**, 715 (1981).



- [82] J.F. Wolfe, G.B. Trimitsis and D.R. Morris, *J. Org. Chem.*, **34**, 3263 (1969).
- [83] M. Szwarc, *Acc. Chem. Res.*, **5**, 169 (1972).
- [84] W. Schlenk und R. Ochs, *Ber.*, **49**, 608 (1916).
- [85] L.F. Fieser and M. Fieser, "Reagents for Organic Synthesis", Vol.I, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1967, p.584.
- [86] Vogel's "Textbook of Practical Organic Chemistry", Longman Group Ltd., 4th Ed., London, 1986.
- [87] R.C. Weast, "CRC, Handbook of Chemical and Physics", 58th Ed. CRC Press, Inc., Florida, 1978.
- [88] R.M. Silverstein, G.C. Bassler and T.C. Morrill, "Spectrometric Identification of Organic Compounds", 4th Ed., John Wiley and Sons, Inc., New York, 1981.
- [89] The Merck Index, "An Encyclopedia of Chemicals, Drugs and Biologicals", Merck and Co., Inc., U.S.A., 1989.
- [90] "Chemicals for Synthesis Manual 94-96", Merck-Schuchardt, Hohenbrunn, 1994.
- [91] N.S. Bhacca, L.F. Johnson and J.N. Shoolery, "high resolution NMR spectra catalog", Varian Associates, National Press, U.S.A., 1962.
- [92] C.J. Pouchert, "The Aldrich Library of NMR Spectra", 2nd Ed., Aldrich Chemical Company, Inc., U.S.A., 1983.
- [93] C.J. Pouchert, "The Aldrich Library of IR", 2nd ed., Aldrich Chemical Company, Inc., U.S.A., 1975.
- [94] "Mattson Instruments Standart FTIR Spectral Library", Mattson Instruments, Inc., U.S.A., 1989.
- [95] B. Schrader, "Raman/Infrared Atlas of Organic Compounds, VCH, 1989.
- [96] J.G. Smith and C.D. Vearch, *Can. J. Chem.*, **44**, 2497 (1966).
- [97] J.G. Smith and R.A. Turle, *J. Org. Chem.*, **37**, 126 (1972).
- [98] J.G. Smith and E.M. Levi, *J. Organomet. Chem.*, **36**, 215 (1972).
- [99] J.W.B. Reesor, G.J. Smith and G.F. Wright, *J. Org. Chem.*, **19**, 940 (1954).
- [100] J.G. Smith, J.R. Talvitie and A.R.E. Eix, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I.*, 1475 (1975).

- [101] W. Kemp, "Qualitative Organic Analysis", McGraw-Hill Book Company Ltd., London, 1979, p.71.
- [102] S.M. McElvain, "The Characterization of Organic Compounds", The MacMillan Company, New York, 1956, p.210.
- [103] Y. Cohen, A.Y. Meyer and M. Rabinovitz, J. Am. Chem. Soc., **108**, 7039 (1986).
- [104] E.J. MacPherson and J.G. Smith, J. Org. Chem., **36**, 2516 (1971).
- [105] D.L. Pavia, G.M. Lampman and G.S. Kria Jr., "Introduction to Spectroscopy", W.B. Saunders Company, Philadelphia, 1979.
- [106] E. Erdik, "Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler", Gazi Büro Kitabevi, Ankara, 1993.
- [107] S.F. Dyke, A.J. Floyd, M. Sainsbury and R.S. Theobald, "Organic Spectroscopy, An Indroduction", 2nd ed., Longman Group Limited, London, 1978.
- [108] D.H. Williams and I. Fleming, "Spectroscopic Methods in Organic Chemistry", 4th Ed., McGraw-Hill Book Company (UK) limited, London, 1987.
- [109] V.M. Parikh, "Absorption Spectroscopy of Organic Molecules", Addison-Wesley Publishing Company, Inc., California, 1974.
- [110] L.J. Belamy, "The Infra-red Spectra of Complex Molecules", John Wiley and Sons, Inc., New York, NY, 1960.
- [111] D.E. Ames, R.F. Chapman and H.Z. Kucharsha, J. Chem. Soc. Suppl., **1**, 5659 (1964).
- [112] L.S. Besford, G. Allen and J.M. Bruce, J. Chem. Soc., 2867 (1963).
- [113] G.J. Smith and G.E.F. Simpson, J. Org. Chem., **41**, 2878 (1976).
- [114] R.C. Bank, E.R. Matjeka and G. Mercer, "Introductory Problems in Spectroscopy", The Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc., London, 1980.
- [115] M. Ionescu, H.Mantsch und I. Goia, Ber.", **96**, 1726 (1963).
- [116] J.G. Smith and I. Ho, J. Org. Chem., **37**, 653 (1972).



ÖZGEÇMİŞ

YERİ KÜĞRETEME BURUN
MANTASYON MEREKLE

- Doğum Tarihi** : 24 Şubat 1961
- Doğum Yeri** : Amasya
- İlk Öğrenim** : Eskişehir Dumlupınar İlkokulu, 1967-1972
- Orta Öğrenim** : İstanbul Bostancı Ortaokulu, 1972-1975
- Lise Öğrenim** : İstanbul Suadiye Lisesi, 1975-1978
- Yüksek Öğrenim** : İstanbul Devlet Mimarlık ve Mühendislik Akademisi,
Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü,
1978-1982
- Çalışma Deneyimi** : PTT, İstanbul Telsiz İşletme ve Bakım Müd.,
Lisan bilir memur, 1984-1986
- Lisansüstü Öğrenim**
- Yüksek Lisans** : Yıldız Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı, Organik Kimya,
1986-1989
- Doktora** : Yıldız Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı, Organik Kimya,
1989-

1993 yılında ismi Yıldız Teknik Üniversitesi olarak değişen Yıldız Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Anabilim Dalı'nda 2 Ocak 1986 tarihinden beri Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktayım.

