

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ASETİK ASİT TÜREVLERİ
SENTEZİ

121 240

SELMA DENİZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

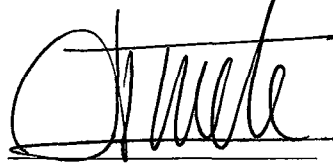
T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

MALATYA
2002

121240

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

Bu çalışma Jürimiz tarafından Kimya Anabilim dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.



Doç.Dr. Ahmet METE
Başkan



Doç.Dr. Şadiye N. ŞENER
Üye



Doç.Dr. Mustafa SÜLÜ
Üye

Onay

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

17.12.2002



Doç.Dr. Özfer Yeşilada
Enstitü Müdür V.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ASETİK ASİT TÜREVLERİ SENTEZİ

Selma DENİZ

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

viii + 60 sayfa

2002

Danışman:Doç.Dr.Ahmet METE

Bu tezde bitki büyüme hormonlarından biri ve en önemlisi olan oksinlerin etkisine sahip olabileceği düşünülen bileşikler olarak asetik asit türevleri sentezlenmesi amaçlanmıştır.

Yapılan deneyler sonunda elde edilen bileşiklerin, oksinlerin fizyolojik özelliklerini gösterip göstermedikleri incelenmeyip, sadece bu tür bileşiklerin sentezlenmesi ile ilgili deneyler ve sonuçlar sunulmuştur.

Yapılan çalışmada klorasetik asit, metil klorasetat ve 2-klorasetamit çeşitli heterosiklik ve fenolik bileşiklerle etkileştirilmiştir. Bu tepkimeler hemen hemen pürüzsüz olarak gerçekleşmiş olup istenen ürünler iyi verimlerle elde edilmiştir.

ANAHTAR KELİMELER:Azotlu heterosiklik bileşikler; Benzimidazoller, 2-merkapt; Benzoksazoller, 2-merkapt; Benzotiyazoller, 2-merkapt; Ariloksiasetik asitler

ABSTRACT

Master Thesis

SYNTHESIS OF ACETIC ACID DERIVATIVES

Selma DENİZ

Inönü University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

viii + 60 sayfa

2002

Supervizor: Assis. Prof. Dr. Ahmet METE

In this thesis it's aimed to make synthesis of acetic acid derivatives as the compounds that are thought to have the effect of the auxins that are the most important are of plant growth hormones.

As a result of the experiments it's not examined that whether the compounds show physiological characteristics of auxins just experiments and results about synthesise of that kind of compounds are presented.

In these experiments chloroacetic acid, methyl chloroacetate and 2-chloroacetamide are carried out with varied heterocyclic and phenolic compounds. These reactions are taken form approximately smooth and wanted products are prepared with good outputs.

KEYWORDS: Nitrogenous heterocycles; Benzimidazoles, 2-mercapto; Benzoxazoles, 2-mercapto; Benzothiazoles, 2-mercapto; Aryloxyacetic acids.

TEŞEKKÜR

Bu çalıőmanın her aőamasında yardımlarını esirgemeyen, değerli bilgi ve önerileri ile beni yönlendiren, moral ve desteğini sürekli olarak sunan çok değerli danışman hocam Sayın Doç.Dr. Ahmet METE'ye;

Çalıőmalarım sırasında manevi desteklerini benden esirgemeyen Fen Edebiyat Fakóltesi Biyoloji Bölümü Botanik Anabilim Dalı Baőkanı Yrd.Doç.Dr.Füsun YÜREKLİ ve Arő.Gr.v.Z.Banu PORGALI'ya;

Ayrıca tüm hayatım boyunca olduğu gibi Yüksek Lisans çalıőmalarım süresince de her türlü maddi ve manevi desteği sağlayan çok değerli ANNEM'e

teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	viii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	2
2.1. Oksinlerin Keşfi.....	2
2.2. Oksinlerin İzolasyonu ve Kimyasal Özellikleri	2
2.3. Oksinlerin Yapı-Aktivite İlişkileri.....	3
2.4. Oksinlerin Fizyolojik Özellikleri.....	8
2.5. Oksinlerin Ziraatta Kullanılması	8
3. MATERYAL VE YÖNTEM	12
3.1. Materyal	12
3.1.1. Hazır Olarak Kullanılan Organik Maddeler	12
3.1.2. Sentez Edilen Organik Çıkış Maddesi	18
3.2. Yöntem.....	18
3.2.1. Williamson Eter Sentezi.....	18
3.2.2. Ariloksiasetik Asitlerin Sentezi	21
3.2.3. 4-(Metoksikarbonilamino)fenolün Hazırlanması	21
3.2.4. Klorasetik asit'in Fenolik Bileşikler ve 2-Merkaptobenzimidazol, 2- Merkaptobenzoksazol, 2-Merkaptobenzotiyazol ile Etkileştirilerek Türevlerinin Hazırlanması.....	22
3.2.5. Metilklorasetat ve 2-klorasetatın Fenolik Bileşikler ve 2- Merkaptobenzimidazol, 2-Merkaptobenzoksazol, 2-Merkaptobenzotiyazol ile Etkileştirilerek Türevlerinin Hazırlanması.....	22
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	23
4.1. Fenoksiasetik asitin Sentezi.....	23
4.2. Metil fenoksiasetatın Sentezi.....	25
4.3. Fenoksiasetamidin Sentezi	25
4.4. 2-İzopropil-5-metilfenoksiasetik asitin Sentezi.....	28

4.5.	Metil 2-izopropil-5-metilfenoksiasetatın Sentezi	30
4.6.	2-İzopropil-5-metilfenoksiasetamidin Sentezi	30
4.7.	4-(Metoksikarbonilamino)fenolün Sentezi	33
4.8.	4-(Metoksikarbonilamino)fenoksiasetik asitin Sentezi.....	33
4.9.	Metil 4-(metoksikarbonilamino)fenoksiasetatın Sentezi	36
4.10.	4-(Metoksikarbonilamino)fenoksiasetamidin Sentezi	39
4.11.	(Benzimidazol-2-il)tiyoasetik asitin Sentezi	39
4.12.	Metil (benzimidazol-2-il)tiyoasetatın Sentezi	41
4.13.	(Benzimidazol-2-il)tiyoasetamidin Sentezi.....	44
4.14.	(Benzoksazol-2-il)tiyoasetik asitin Sentezi.....	44
4.15.	Metil (benzoksazol-2-il)tiyoasetatın Sentezi.....	47
4.16.	(Benzoksazol-2-il)tiyoasetamidin Sentezi	47
4.17.	(Benzotiyazol-2-il)tiyoasetik asitin Sentezi	49
4.18.	Metil (benzotiyazol-2-il)tiyoasetatın Sentezi.....	52
4.19.	(Benzotiyazol-2-il)tiyoasetamidin Sentezi.....	52
5.	TARTIŞMA VE SONUÇ	55
6.	KAYNAKLAR.....	58
	ÖZGEÇMİŞ.....	60

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1.	Fenolün ^1H NMR Spektrumu	13
Şekil 3.2.	2-İzopropil-5-metilfenolün ^1H NMR Spektrumu	15
Şekil 3.3.	2-Merkaptobenzimidazolün ^1H NMR Spektrumu	16
Şekil 3.4.	2-Merkaptobenzoksazolün ^1H NMR Spektrumu	17
Şekil 3.5.	2-Merkaptobenzotiyazolün ^1H NMR Spektrumu	19
Şekil 4.1.	Fenoksiasetik Asidin ^1H NMR Spektrumu	24
Şekil 4.2.	Metil Fenoksiasetatın ^1H NMR Spektrumu	26
Şekil 4.3.	Fenoksiasetamidin ^1H NMR Spektrumu	27
Şekil 4.4.	2-İzopropil-5-metilfenoksiasetik Asidin ^1H NMR Spektrumu	29
Şekil 4.5.	Metil 2-İzopropil-5-metilfenoksiasetatın ^1H NMR Spektrumu.....	31
Şekil 4.6.	2-İzopropil-5-metilfenoksiasetamidin ^1H NMR Spektrumu	32
Şekil 4.7.	4-Aminofenolün ^1H NMR Spektrumu	34
Şekil 4.8.	4-(Metoksikarbonilamino)fenolün ^1H NMR Spektrumu	35
Şekil 4.9.	4-(Metoksikarbonilamino)fenoksiasetik Asidin ^1H NMR Spektrumu.....	37
Şekil 4.10.	Metil 4-(metoksikarbonilamino)fenoksiasetatın ^1H NMR Spektrumu.....	38
Şekil 4.11.	4-(Metoksikarbonilamino)fenoksiasetamidin ^1H NMR Spektrumu.....	40
Şekil 4.12.	(Benzimidazol-2-il)tiyoasetik Asidin ^1H NMR Spektrumu.....	42
Şekil 4.13.	Metil (Benzimidazol-2-il)tiyoasetatın ^1H NMR Spektrumu	43
Şekil 4.14.	(Benzimidazol-2-il)tiyoasetamidin ^1H NMR Spektrumu	45
Şekil 4.15.	(Benzoksazol-2-il)tiyoasetik Asidin ^1H NMR Spektrumu	46
Şekil 4.16.	Metil (Benzoksazol-2-il)tiyoasetatın ^1H NMR Spektrumu	48
Şekil 4.17.	(Benzoksazol-2-il)tiyoasetamidin ^1H NMR Spektrumu	50
Şekil 4.18.	(Benzotiyazol-2-il)tiyoasetik Asidin ^1H NMR Spektrumu	51
Şekil 4.19.	Metil (Benzotiyazol-2-il)tiyoasetatın ^1H NMR Spektrumu	53
Şekil 4.20.	(Benzotiyazol-2-il)tiyoasetamidin ^1H NMR Spektrumu	54

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 5.1. Fenol Türevleri.....	55
Çizelge 5.2. Timol Türevleri.....	56
Çizelge 5.3. 4-(Metoksikarbonilamino) fenol Türevleri.....	56
Çizelge 5.4. 2-Merkaptobenzimidazol Türevleri.....	57
Çizelge 5.5. 2-Merkaptobenzoksazol Türevleri.....	57
Çizelge 5.6. 2-Merkaptobenzotiyazol Türevleri.....	57



SİMGELER VE KISALTMALAR

A°	: Angstrom
d	: Dublet
DNA	: Deoksiribonükleik Asit
E ₁	: Ünimoleküler Eliminasyon
en	: Erime Noktası
k	: Kuartet
kn	: Kaynama Noktası
m	: Multiplet
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
RNA	: Ribonükleik Asit
s	: Singlet
S _N 1	: Ünimoleküler Nükleofilik Sübstitüsyon
S _N 2	: Bimoleküler Nükleofilik Sübstitüsyon
TFA	: Trifluorasetik Asit
TMS	: Tetrametilsilan
δ	: Kimyasal Kayma Değeri
°	: °C

1.GİRİŞ

Bitkilerin büyüme ve gelişmesine etki eden etmenleri iç ve dış etmenler olarak iki kısımda ele almak gerekir.Bitki büyüme ve gelişmesinde rol oynayan en önemli içsel etmen ise bitki hormonları diğer bir adıyla fitohormonlardır. Bunlar birçok araştırmacı tarafından bitki büyüme maddeleri veya bitkilerde büyüme ve gelişmeyle ilgili olayları düzenledikleri için bitki büyüme düzenleyicileri olarak da adlandırılırlar.

Bitki büyüme düzenleyicilerinin bir tanımını yaparsak; bitkiler tarafından oluşturulan ya da bitkiye dışarıdan verilen ve çok küçük miktarlarda bitkide büyüme, gelişme ve diğer fizyolojik olayları tek başına veya birlikte, olumlu ya da olumsuz yönde etkileyebilen, oluştukları dokularda etkin olabildikleri gibi diğer bitki kısımlarına taşınabilen ve bu etkinliği diğer organlarda da gösterebilen organik maddelerdir. Bitki büyüme düzenleyicileri ya da hormonları doğal ve sentetik olmak üzere iki şekildedir. Doğal olanlar bitkinin kendisi tarafından sentezlenmekte, yapay olanlar ise bitkilerden izole edilen ve yapıları açıklanmış hormonlardan sağlanan bilgilere dayanılarak, kimya endüstrisi tarafından geliştirilen değişik yapı ve özellikteki maddelerdir.

Bitki büyüme hormonları, bitkiler üzerindeki teşvik edici ve geciktirici özellikleri dolayısıyla iki ana grupta incelenebilirler:

1.Bitki büyüme ve gelişmesini başlatıp, hızlandıranlara “uyarıcı” (stimülatör) denir.Bunlar; **Oksinler, sitokininler ve gibberellinler**’dir.

2.Bitki büyüme ve gelişmesini yavaşlatıp, durduranlara “engeleyici”(inhibitör) denir.Bunlar; **Etilen(bir gaz hormon) ve absisik asit**’dir. [1]

Yaptığımız çalışmadaki amacımız da bitki büyüme düzenleyicilerinden biri olan oksinlerin aktivitesine sahip olabileceği düşünülen bileşikler olarak asetik asit türevleri sentezlemektir.Bu amaçla klorasetik asit, metil klorasetat ve 2-klorasetamit :

1. Fenolik bileşiklerle,

2. 2-merkaptobenzimidazol, 2-merkaptobenzoksazol, 2-merkaptobenzotiyazol ile etkileştirilerek hedeflenen sentezler gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin oksin aktivitesi gösterip göstermediğinin incelenmesi ilerideki çalışmalara bırakılmıştır. İlerideki çalışmalarda sentezlenen bu bileşiklerin oksin aktivitesi gösterdikleri saptandığında var olan oksin tipi bileşiklere yenileri eklenmiş ve böylece de bitkisel üretime bir katkı sağlanmış olacaktır.

2.KAYNAK ÖZETLERİ

2.1.Oksinlerin Keşfi

Oksinler hakkındaki bilgilerin esası Charles Darwin'in 1880'de yayınlanmış "Bitkilerdeki Hareketin Gücü" adlı kitabındaki verilere dayanmaktadır. Darwin tek yönlü ışık uygulanmış bir bitkinin reaksiyonunu yani fototropizmayı incelemiştir. Darwin bitki ışığa maruz bırakıldığında bazı etkenlerin yukarı kısımdan aşağı kısma taşındığını ve kıvrılmaya neden olduğu fikrini ileri sürmüştür.

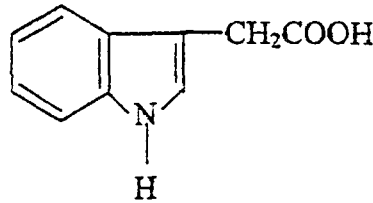
Boysen-Jensen ve Paal adlarındaki araştırmacılar ise taşınan bu büyümeyi teşvik edici etkenin bir kimyasal madde olduğunu göstermişlerdir.

Bu kimyasal maddeyi ilk izole eden kişi ise 1926 yılında Went'tir. Went bu büyüme hormonuna **oksin** adını vermiştir.

2.2.Oksinlerin İzolasyonu ve Kimyasal Özellikleri

Oksini izole etmeye yönelik çalışmalar önceleri, bitkilerde çok az miktarda bulunmaları nedeni ile başarısızlığa uğramıştır. O zamanlar bitkilerde analiz için saf kristal oksin hazırlamak amacıyla yeterli miktarda oksin izole etmek imkansızdı. Kristal haldeki oksin ilk olarak insan idrarından elde edilmiştir. Günümüzde en fazla bitki dokularının organik çözücülerde örneğin dietil eter veya metanolde ekstre edilmesiyle oksin elde edilmektedir.

Oksinin kimyasal yapısı 1934 yılında belirlenmiş ve yapının IAA şeklinde kısaltılan İndol-3-asetik asit olduğu belirlenmiştir.

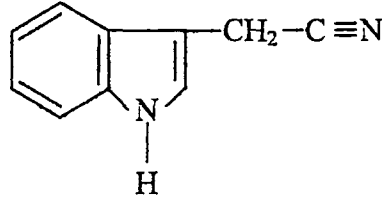


İndol-3-asetik asit (IAA)

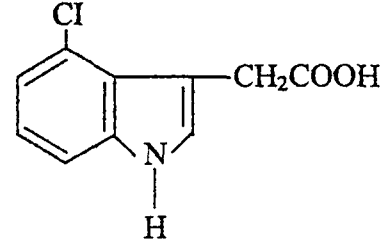
IAA bir indol türevi olup, bir indol halkasına ve bir asetik asit yan zincirine sahiptir.

Yapılan çeşitli araştırmaların sonucunda bitkilerde oksin olarak IAA'ye ilaveten oksin aktivitesine sahip başka maddelerin de var olduğu ortaya konmuştur. Bu diğer maddeler indollerdir ve kimyasal olarak IAA ile yakından ilgilidirler. Bunlar;

İndol-3-asetonitril(IAN) ve 4-klorindol-3-asetik asit'tir.

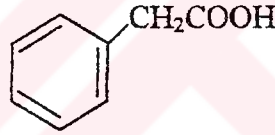


İndol-3-asetonitril(IAN)



4-klorindol-3-asetik asit

Diğer yandan bitkilerde bulunan fenilasetik asit de indol olmamasına rağmen oksin aktivitesine sahiptir. Fakat indol olmayan bu içsel oksinlerin kimyasal yapıları ve fizyolojik özellikleri halen tartışmalıdır. [2]

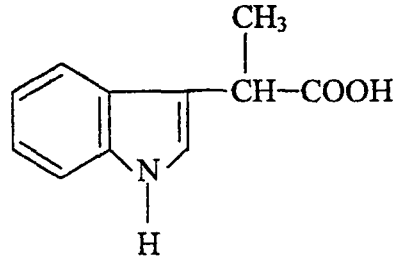


Fenilasetik asit

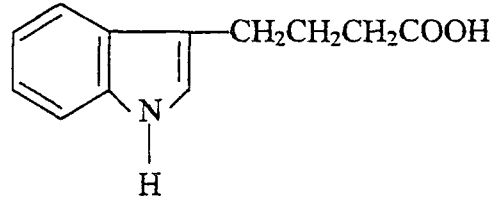
2.3. Oksinlerin Yapı-Aktivite İlişkileri

Oksinlerin yapı-aktivite ilişkileri çalışılmaya başlandığında birçok maddenin uygun ortamlarda oksin aktivitesine sahip olup olmadığı araştırıldı. Bu maddelerden bazıları çok düşük konsantrasyonlarda dahi IAA ile benzer etkiler gösterdiler. Yıllar sonra pek çok sayıda laboratuvarında sentezlenebilen bu tür maddeler bulundu ve bu maddelere **sentetik oksinler** denildi. Bu sentetik oksinler özel bir bileşik sınıfına girmezler fakat bir maddenin oksin gibi etki etmesi için ne gibi özelliklere sahip olması gerektiğini saptamada yararlı olmuşlardır.

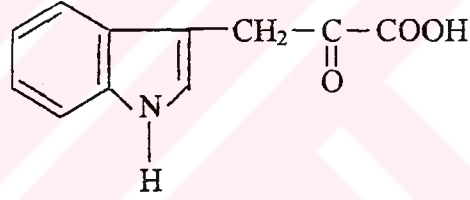
Önce IAA ile yakından ilgili sentetik oksinler belirlendi. Bu sentetik oksinler indol halkasına sahip özellikte idiler. Örneğin; α -(indol-3)-propiyonik asit, γ -(indol-3)-büterik asit ve β -(indol-3)-pirüvik asit. Bunlardan β -(indol-3)-pirüvik asit'in daha sonraları ayrıca doğal olarak da meydana geldiği bulundu.



α -(indol-3)-propiyonik asit

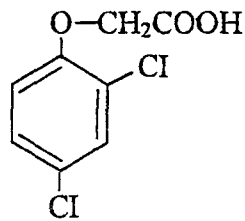


γ -(indol-3)-bütirik asit

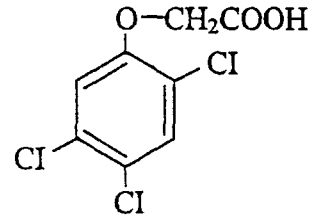


β -(indol-3)-pirüvik asit

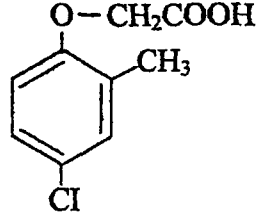
Bununla birlikte pek çok sayıdaki diğer oksinler IAA'den çok daha farklı yapıya sahiptirler ve bunlardan 2,4-D, 2,4,5-T ve 4-klor-2-metilfenoksiasetik asit (MCPA) gibi bazıları çok daha aktiftir ve bunlar indol bileşikleri değildirler.



**2,4-diklorfenoksiasetik asit
(2,4-D)**



**2,4,5-triklorfenoksiasetik asit
(2,4,5-T)**

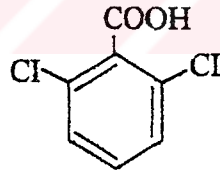


4-klor-2-metilfenoksiasetik asit (MCPA)

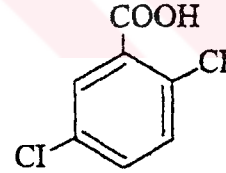
1938 yılında doğal ve sentetik oksinlerin yapılarının karşılaştırılması sonucunda moleküllerin oksin gibi davranmaları için şu özelliklere sahip olması gerektiği belirlendi;

- 1- En az bir çift bağ içeren halka sistemi,
- 2- Karboksil grubu ya da karboksil grubuna hemen dönüşebilen bir grup içeren yan zincir,
- 3- Halka ile zincirdeki karboksil grubu arasında en az bir C atomu,
- 4- Halka sistemi ile karboksil grubu arasında özel açısız bir ilişki.

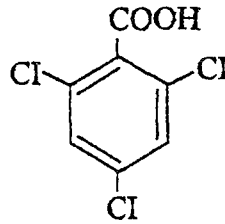
Bazı sentetik oksinler bu özelliklere sahiptirler. Fakat bazı sentetik oksinler oksin aktivitesi gösterirler ama sayılan bu özelliklerin hepsine sahip değildirler. Örneğin benzoik asit türevleri aktif oksinlerdir ve yan zincirleri yoktur.



2,6 – diklorbenzoik asit

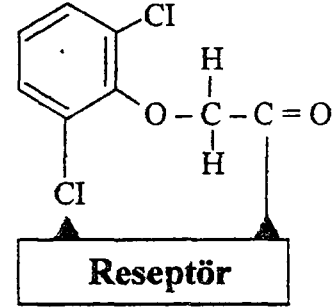
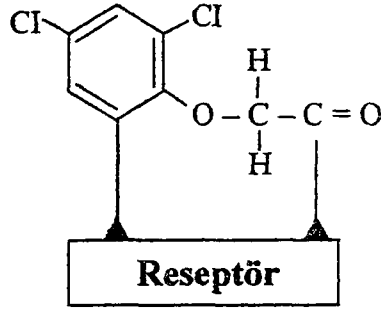


2,5-diklorbenzoik asit



2,4,6 – triklorbenzoik asit

Daha sonraları hücre içinde oksinin esas reaksiyonunun molekülün iki kısmı ile yani yan zincirin karboksil grubu ve halka sisteminde serbest orto pozisyon ile ilişkili olduğu öne sürülmüş ve buna oksin etkinliğinde “İki noktaya bağımlılık teorisi” denilmiştir. Bu teoriye göre hücrede oksin molekülü ile protein olan bir başka yapı arasında iki noktada kovalent bağ meydana geldiği ileri sürülmüştür. Örneğin;



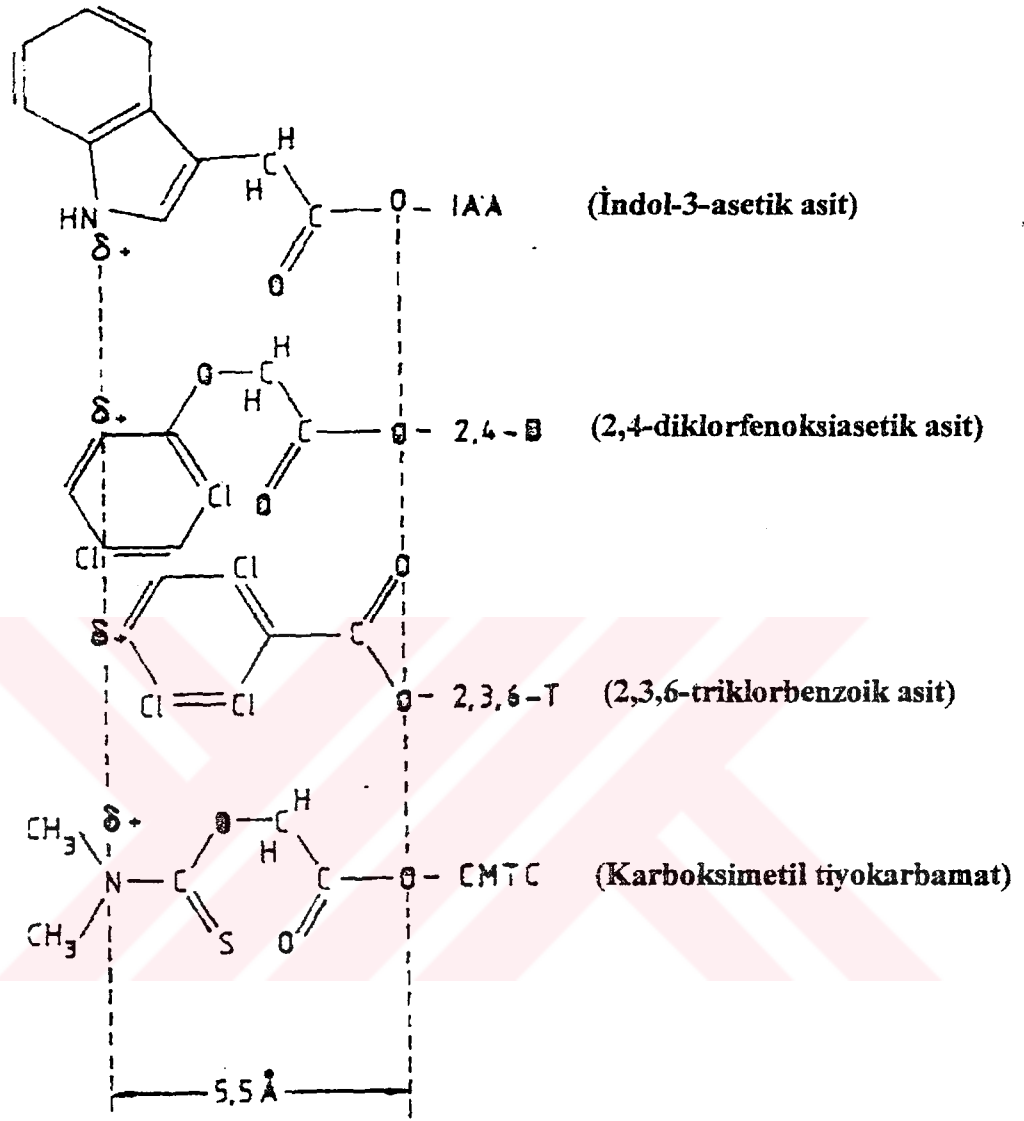
2,4-diklorfenoksiasetik asit (aktif)
(Reseptöre aktif pozisyonda bağlı)

2,6-diklorfenoksiasetik asit (inaktif)
(Orto pozisyon Cl atomu ile bağlı)

Fakat ne bu sayılan özellikler ve ne de iki noktaya bağımlılık teorisi bugün kabul edilmektedir. Çünkü oksin gibi davranan benzoik asit türevleri sayılan bu özelliklere sahip olmadığı gibi iki noktaya bağımlılık teorisi bunlar için geçerli de değildir.

Oksin molekülünün hücrede bir reseptöre kovalent bağ ile kimyasal olarak mı bağlı yoksa bir fiziksel birleşme mi vardır sorusunun cevabı halen kesin olarak bilinmemekle birlikte son olasılık daha fazla kabul görmektedir.

Aktif oksin molekülünün fiziksel özelliklerine dayalı çalışmalarda oksin-reseptör birleşmesinde Van der Waals kuvvetleri ve elektrostatik kuvvetler önemli bulunmuştur. Bu nedenle oksin aktivitesi gösteren moleküller kuvvetli negatif yük içerirler. Bu yük karboksil grubunun ayrışması (disosiyasyonu) nedeniyle ortaya çıkar ve halkadaki daha zayıf olan pozitif yükten $5,5 \text{ A}^{\circ}$ kadar ayrılır ve oksin aktivitesi için esas yapısal özelliğin bu olduğu ileri sürülmüştür. [3]



Oksin gibi aktif bazı moleküller

2.4.Oksinlerin Fizyolojik Özellikleri

Oksinler çok çeşitli fizyolojik özelliklere sahiptir. Bu etkileri, konsantrasyonlarına, çevresel faktörlere, bitki türlerine ve bitkinin yaşına bağlı olarak değişebilmektedir.

Oksinlerin fizyolojik özelliklerini kısaca sıralarsak;

- Genellikle düşük konsantrasyonlarda kök oluşumunu arttırmaktadır.
- Bitkilerde çiçeklenmeyi arttırmaktadır.
- Çekirdeksiz meyve oluşumuna neden olmaktadır.
- Meyve büyüme ve olgunlaşmasını sağlamakta ve meyve dökülmesini önlemektedir.
- DNA, RNA ve protein sentezini arttırmaktadır. [4]

2.5.Oksinlerin Ziraatta Kullanılması

Oksin tipindeki bitki büyüme maddeleri ziraatta en eski kullanılan hormonlardır. IAA'in kendisi zirai açıdan önemli değildir. Çünkü ışıktaki hemen okside olarak inaktif hale geçmektedir ve hızla yıkılmaktadır. Diğer birçok sentetik oksin ziraatta çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadır.

Oksinler ziraatta genel olarak su içerisinde çözündürüldükten sonra yapraklar üzerine püskürtmek veya bitki kısımlarını oksin çözeltisine batırmak suretiyle tatbik edilirler.

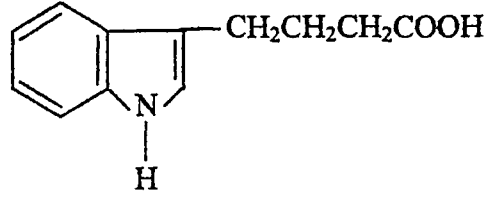
Oksinler ziraatta şu amaçlarla kullanılmaktadır;

- 1- Köklendirme,
- 2- Çekirdeksiz meyve elde etme (partenokarpi),
- 3- Meyve seyreltme,
- 4- Hasattan önce meyve dökülmesini önleme,
- 5- Depolama,
- 6- Bitkileri öldürme (herbisit olarak).

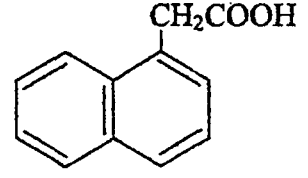
1.Köklendirme

Köklendirmede en fazla kullanılan oksin zayıf aktivite gösteren IBA (indol-3-bütirik asit)dir.

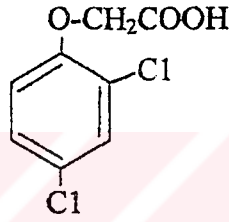
Bunun yanı sıra NAA ve 2,4-D gibi oksinler de kök gelişmesini sağlamaktadırlar.



İndol-3-bütirik asit (IBA)



Naftalinasetik asit (NAA)

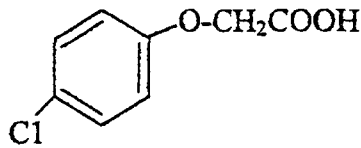


2,4-Diklorfenoksiasetik asit (2,4-D)

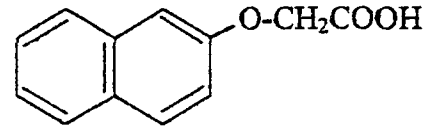
2.Çekirdeksiz Meyve Elde Etme (Partenokarpi)

Pratikte en çok domateste çekirdeksiz meyve elde etmek için kullanılan en etkili oksinler 4-klorfenoksiasetik asit (4-CPA) ve β -naftoksiasetik asit (BNOA)'dir.

Oksinlerin çekirdeksiz meyve elde etmede kullanılması, sudaki çözeltilerini çiçeklere püskürtmek suretiyle mümkün olmaktadır.



4-klorfenoksiasetik asit (4-CPA)

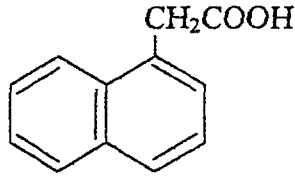


β -naftoksiasetik asit (BNOA)

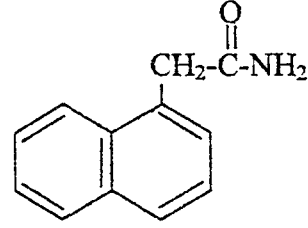
3.Meyve Seyreltme

Özellikle elma ve armut ağaçlarında fazla olan genç meyve sayısını azaltmak, meyve ziraatı açısından önemli bir değere sahiptir. Meyve sayısı çok olunca meyveler küçük kalmakta yani kalitesi düşmekte ayrıca meyve sayısı çok olduğunda hastalıklarla etkin bir şekilde mücadele etmek zorlaşmaktadır.

Meyve seyrekleştirme işleminde özellikle elma ve armut bitkilerinde 2 tip oksin kullanılmaktadır. Bunlar, α -naftalinasetik asit (NAA) ve α -naftalinasetamit (NAAM) dir.



α -naftalinasetik asit (NAA)

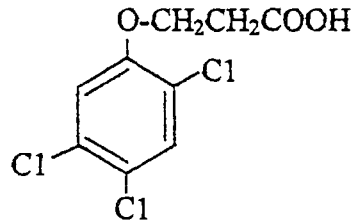


α -naftalinasetamit (NAAM)

4.Hasattan Önce Meyve Dökülmesini Önleme

Bazı olgunlaşmış meyveler (genellikle elma, armut, limon ve greyfurt) ticari yönden toplama zamanına gelmeden önce dökülür ve bu da ürün verimini azaltır.

Hasattan önce meyve dökülmesini önlemek için 2,4,5-TP, NAA ve 2,4-D gibi oksinler kullanılmaktadır.



2,4,5,-triklorfenoksipropiyonik asit (2,4,5-TP)

Elmada bu işlem için; NAA ve 2,4,5-TP

Kayısıda NAA, 2,4,5-T,

Armutta NAA, 2,4-D,

Limonda 2,4-D kullanılarak meyvelerin olgunlaşmadan dökülmesi önlenmektedir.

5-Depolama

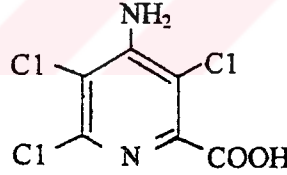
Narenciye meyveleri depolanmış iken eğer 2,4-D veya 2,4,5-T tatbik edilirse meyve bazı enfeksiyonlara karşı daha dayanıklı hale getirilir.

Diğer taraftan bu oksinler limonda meyvenin olgunlaşma ve sararmasını geciktirir ki bu durum depolanan limonlarda aranan bir özelliktir.

6.Bitkileri Öldürme (Herbisit) Etkileri

Oksinlerin herbisit özelliğini ilk defa 1945'de İngiltere'de Slade ve arkadaşları ortaya koymuşlardır. Oksinlerin herbisit olarak kullanılmasında birçok avantajlar mevcuttur. Çünkü oksinler düşük konsantrasyonda tatbik edildiklerinden çok ucuza mal olur, zehirli olmadıklarından tatbik edildiklerinde insan ve hayvanlar zarar görmez, herbisit etkisi, toprakta sabit kalmaz ve bitkiler üzerinde farklıdır.

Başlıca herbisit etkisi gösteren oksinler 2,4-D ve pikloram (4-amino-3,5,6-triklorpikolinik asit)dir. 2,4-D genellikle geniş yapraklı yabancı otların kontrolünde kullanılmaktadır. [5]



Pikloram

(4-amino-3,5,6-triklorpikolinik asit)

Günümüzde bitki büyüme düzenleyicilerinin, modern bitki yetiştirme tekniğinde kullanım alanları giderek genişlemektedir.

Bitkinin doğal olarak ürettiği fitohormonların yanı sıra, dışardan uygulanan bitki büyüme düzenleyicileri ile bitkisel üretimde ekonomik anlamda artışların sağlanması olası görülmektedir.

3.MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Yapılan bu çalışmada organik kimyasal maddelerin yanı sıra, hazır olarak bulunan ve sentez edilen organik çıkış maddeleri kullanılmıştır.

Hazır olarak kullanılan organik çıkış maddelerinin saflık bilgileri ile yetinilmeyip proton NMR spektrumları alınarak sentez için saf olup olmadıklarına bakıldı.Saf olduğu belirlenenlerin ayrıca saflaştırılmalarına gerek görülmedi.Hazır olarak kullanılan organik çıkış maddeleri Merck, Acros ve Aldrich firmalarına aittir. .

Sentezlenen çıkış maddesinin de saflığı proton NMR spektrumu alınmak suretiyle belirlendi. Sentez edilen organik çıkış maddesinin erime noktasının belirlenmesi ve proton NMR spektrumunun alınması yeterli görülüp ayrıca IR spektrumu alınmamıştır.

Sentez edilen organik bileşiklerin karakterizasyonu için proton NMR ve erime noktası tayin cihazı kullanılmıştır.

Proton NMR spektrumları 60 MHz Varian EM 360 L spektrometresinde, çözücü olarak trifluorasetik asit (TFA); sıfır referansı olarak da tetrametilsilan (TMS) kullanılarak alındı. Erime noktaları Büchi 510 erime noktası tayin cihazı kullanılarak belirlendi.

3.1.1.Hazır Olarak Kullanılan Organik Maddeler

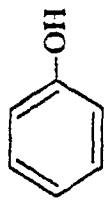
Fenol, 2-İzopropil-5-metilfenol (timol), 2-merkaptobenzimidazol, 2-merkaptobenzoksazol, 2-merkaptobenzotiyazol, Klorasetik asit, Metil klorasetat, 2-klorasetamit, Metil klorformat, 4-aminofenol, Metalik sodyum, Aseton, Metanol.

Fenol

Fenoller aromatik hidrokarbonların hidroksilli türevleridir. Bu fenolik –OH gruplarının ozlarla oluşturduğu heterozitlere fenol heterozitleri adı verilmektedir.

Fenolik bileşiklerden bazıları bitkilerde serbest olarak bulunur. Bunlar genellikle uçucu yağlarda bulunan etken maddelerdir. Kekik yağında bulunan timol örnek olarak gösterilebilir.

Fenol heterozitleri taşıyan drogların bazıları antiseptik, bazıları antipiretik ve analjezik etki gösterir. Bazı fenol heterozitlerinin aglikonları ise kokulu bileşikler olduğundan eczacılık ve besin sanayisinde koku verici veya koku düzeltici olarak kullanılır. [6]



Şekil 3.1. Fenolün ¹H NMR Spektrumu (TFA, 10 ppm)

Fenolün diğer adları: Karbolik asit; fenik asit; fenilik asit; fenil hidroksit; hidroksibenzen; oksibenzen'dir.

Kömür katranından veya sodyum benzen sülfonatın NaOH ile eritilmesiyle veya monoklorbenzenin sulu NaOH ile yüksek basınç altında ısıtılmasıyla elde edilir.

Renksiz veya beyaz, karakteristik kokulu kristaller halindedir. Zehirli ve yakıcı (aşındırıcı)dır. Hava ve ışık etkisiyle giderek kırmızılaşır, en:43°. Yaklaşık %8 oranında suyla karışınca sıvılaşır. Su ve benzende çözünür. Alkol, kloroform, eter, gliserol, karbon disülfür, petrol, uçucu ve sabit yağlar, sulu alkali hidroksitlerde çok çözünür. Petrol eterinde çözünmez. Genel dezenfektan olarak kullanılır. [7]

Timol

5-Metil-2-(1-metiletil)fenol; 5-metil-2-izopropil-1-fenol; 1-metil-3-hidroksi-4-izopropilbenzen; 3-p-simenol; 3-hidroksi-p-simen; tim kamfor; m-timol.

Timus vulgaris L. ve Monarda punctata L.'nin uçucu yağından elde edilir. Başka uçucu yağlarda da bulunur. Sentetik olarak p-simen, piperiton veya m-krezolden elde edilir.

En:51,5° olan kristallerdir. Keskin karakteristik kokulu ve az çok yakıcı tattadır. Suda az çözünür. Alkol, kloroform, eter, zeytinyağı, donar asetik asit, yağlar ve alkali hidroksitlerde çözünür. Antelmintik ve antiseptik olarak kullanılır. [8]

Oleum Thymi, bir Avrupa bitkisi olan Thymus vulgaris'in topraküstü kısımlarından elde edilen bir uçucu yağdır. Bu uçucu yağ başlıca timol içerir. Timol p-simen türevi ve üçüncü karbondaki bir hidroksil grubu taşıyan fenolik bir maddedir.

Oleum Thymi, kokulu banyoların hazırlanmasında, enfüzyon şeklinde diüretik olarak, ayrıca losyon halinde ve kompres şeklinde, ekimoz tedavisinde kullanılmaktadır. İçeriden antispazmodik etkisi de vardır. [9,10]

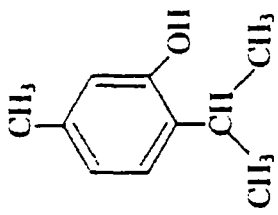
2-Merkaptobenzimidazol

2-Benzimidazol-2-iyon; 1,3-Dihidro-2H-benzimidazol-2-iyon

o-Fenilendiamin ve potasyum etil ksantattan hazırlanır, %95'lik etanolden parlak plakalar halinde kristallenir, en:303-304°. Suda çok az çözünür, metanol ve etanolde çözünür. [11,12,13]

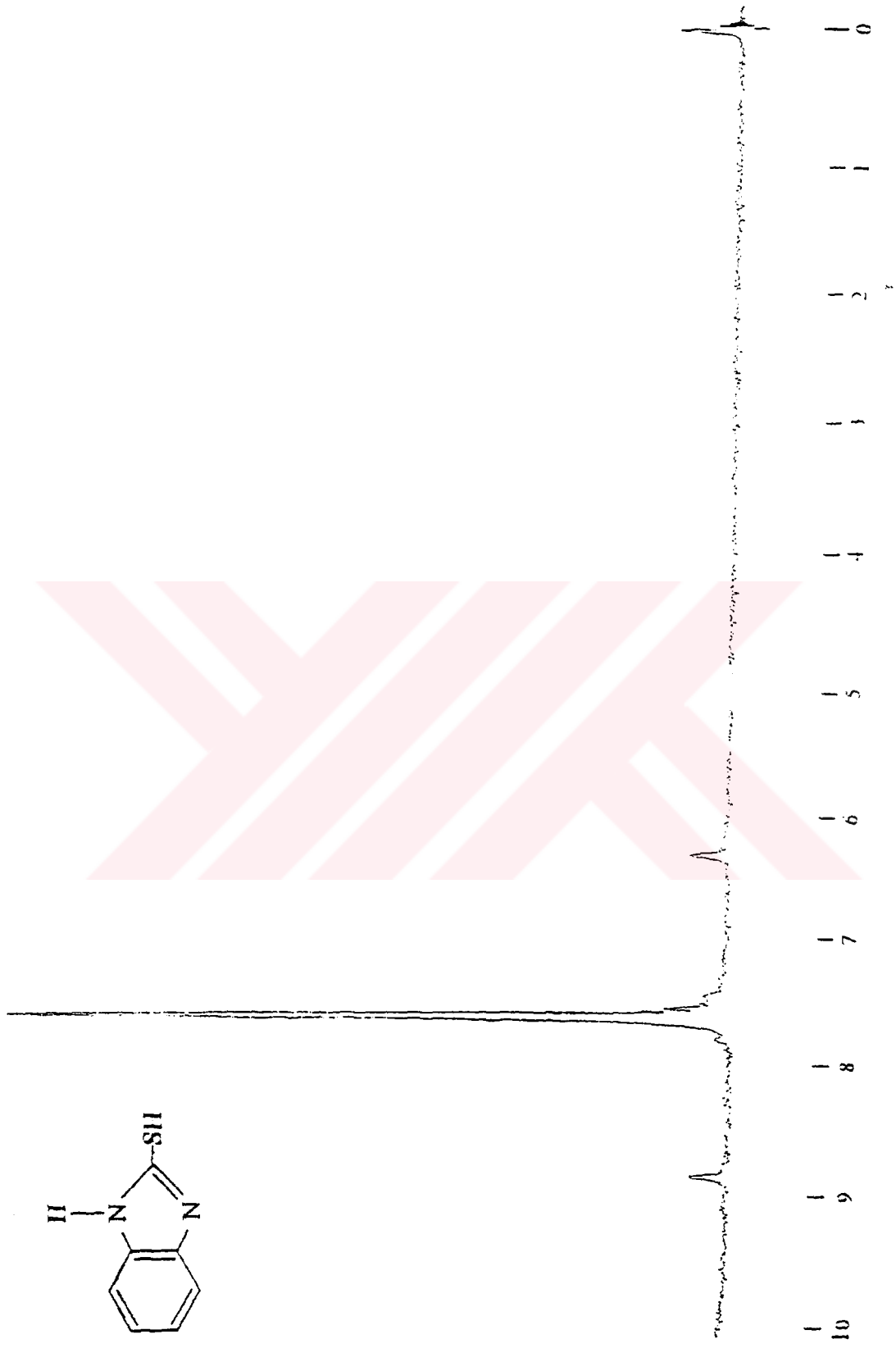
2-Merkaptobenzoksazol

2-Benzoksazol-2-iyon, Benzoksazol-2-iyon

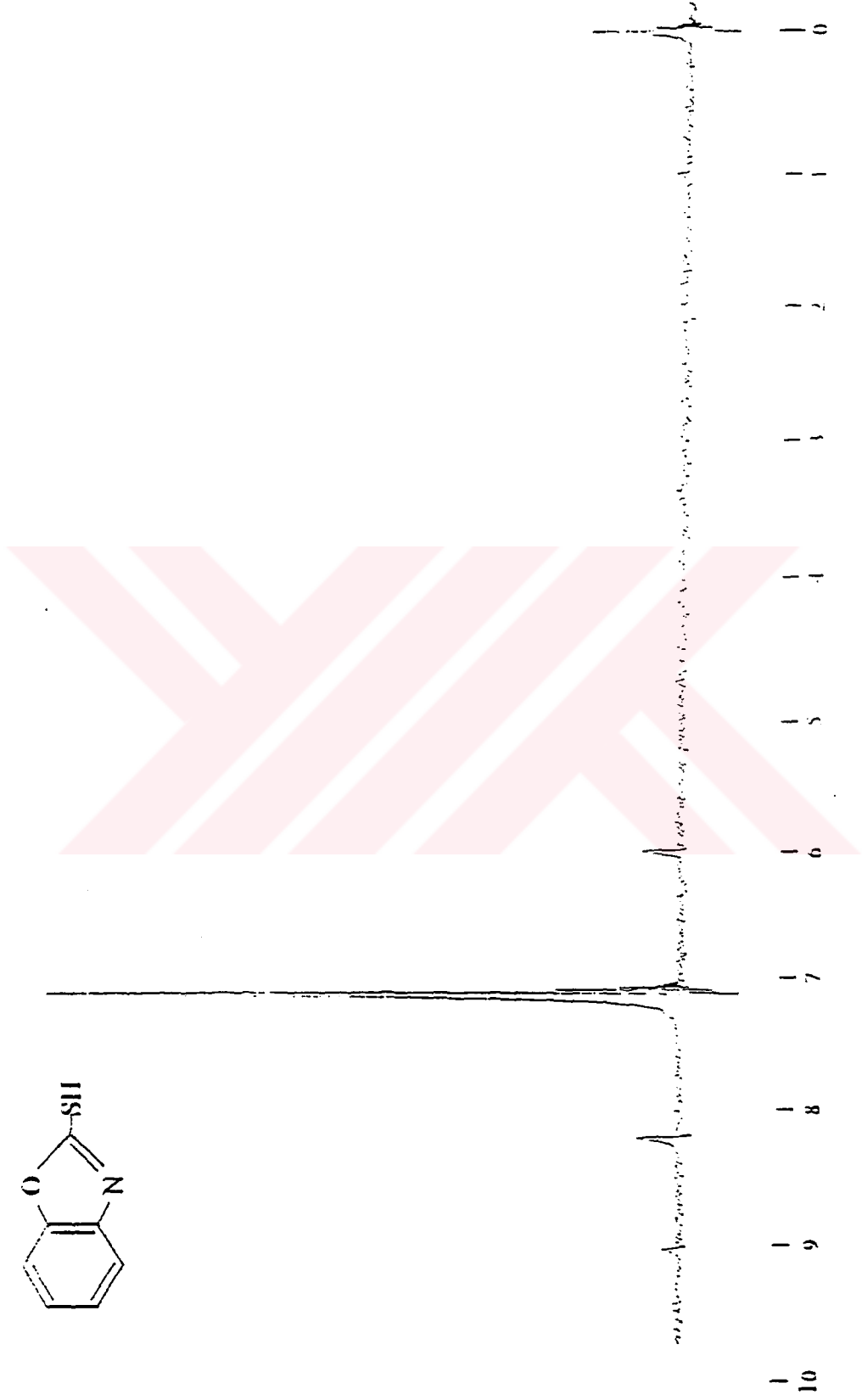


Şekil 3.2. 2-(1-isopropil-5-metilfenolün ¹H NMR Spektrogramı (TFA, 10 ppm)

EC YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ



Şekil 3.3. 2-Merkaptobenzimidazolün ¹H NMR Spektrumu (TFA, 10 ppm)



Şekil 3.4. 2-Merkaptobenzoksazolün ¹H NMR Spektrumu (TFA, 10 ppm)

o-Aminofenol ve karbon disülfürden veya tiyofosgenden veya o-aminofenol hidroklorür ve potasyum ksantattan elde edilebilir, en:196°.

Benzoksazoltiyonlar kristal yapılu katılardır ve kuvvetli asidik bileşiklerdir, sulu amonyak çözeltisinde çözünürler. Hidrolize karşı oldukça dayanıklı olmalarına rağmen, benzoksazoltiyon hidroklorik asitle 170°de veya sulu amonyakla 200°de o-aminofenol'e hidrolizlenir. [14]

2-Merkaptobenzotiyazol

2-Benzotiyazoltiyol; MBT; Kaptaks, Dermasid, Mertaks, Tiyotaks.

Endüstriyel olarak anilinin karbon disülfürle ve yüksek basınç ve sıcaklıkta kükürtle etkileştirilmesiyle hazırlanır.

Açık sarı renkli monoklinik iğne veya yaprakçıklar halindedir. Kötü kokuludur, en:180-181°. Pratik olarak suda çözünmez. Alkol, eter, aseton, benzen ve orta derecede olmak üzere donar asetik asitte çözünür. Alkalilerde ve alkali karbonat çözeltilerinde de çözünür. Tuzları fungusit olarak kullanılır. [15,16]

3.1.2. Sentez Edilen Organik Çıkış Maddesi

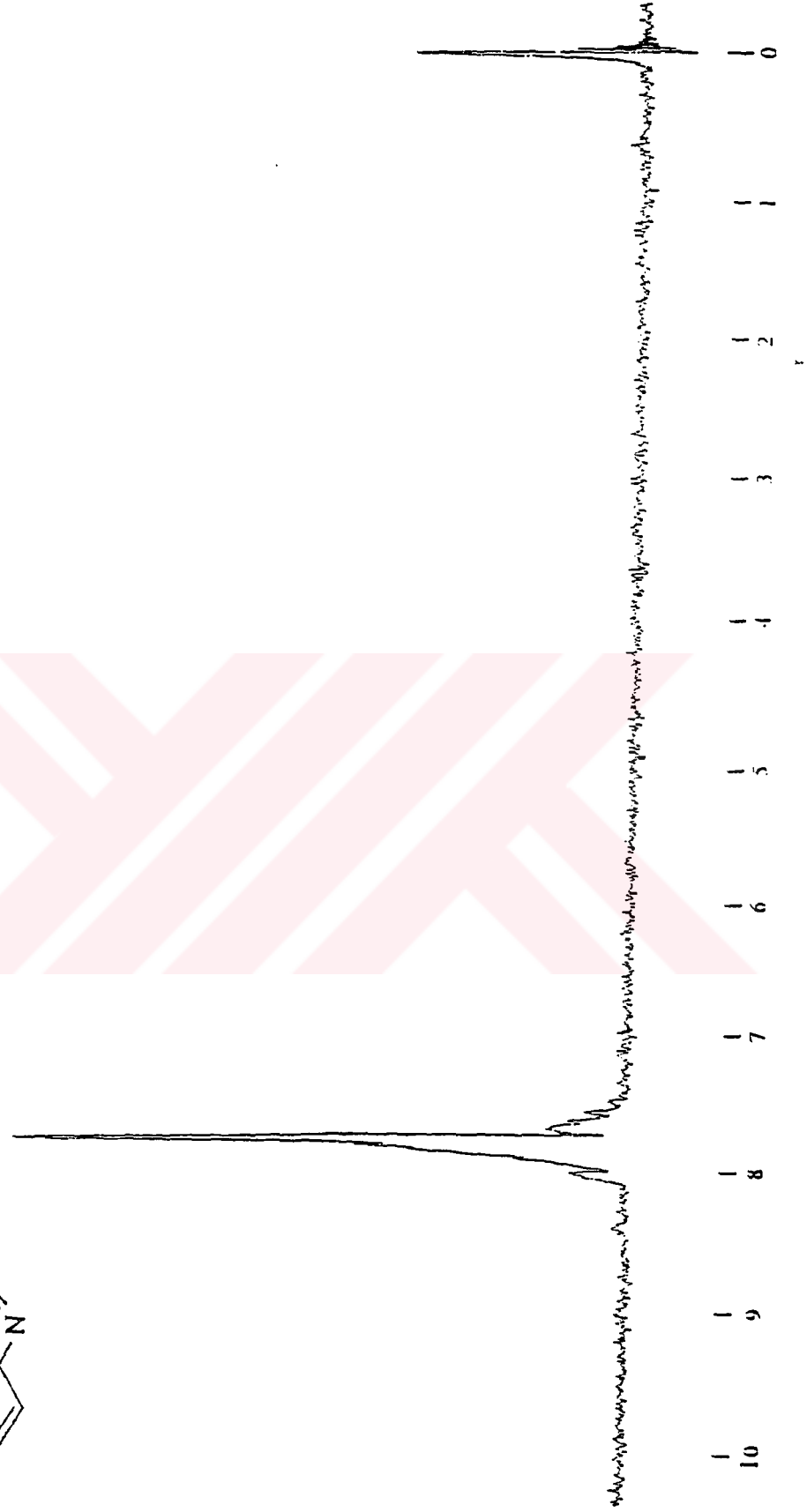
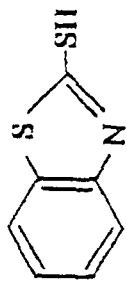
4-(Metoksikarbonilamino)fenol

3.2. Yöntem

3.2.1. Williamson Eter Sentezi

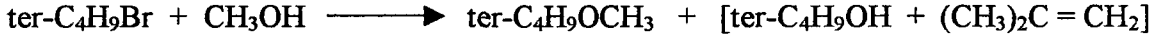


Bu yöntem karışık eterlerin hazırlanmasında kullanılır. Alkolatı çözünürleştirmek için çoğunlukla aşırı alkol kullanılır, dolayısıyla eterin fazla alkolden ayrılması bir zorluk doğurur. İyi verimler, 1 mol Na, 8-10 mol alkol ve 1 mol alkil bromür kullanarak ve eteri ayrimsal damıtma ile ayırarak elde edilir. Eterde kalan az miktarda alkol de Na ile geri soğutucu altında kaynatılarak uzaklaştırılır. Primer halojenürler için S_N2 mekanizması, tersiyer halojenürler için S_N1 ve E1 mekanizmaları geçerlidir, yani tersiyer halojenürler eterden çok olefin oluştururlar. S_N1 mekanizmasına göre iyonlaşan benzil ve alkil halojenürler de yan reaksiyon olarak olefin oluşmasından dolayı iyi verimle eterlere dönüştürülemezler. Eterin açığa çıkan asitle etkileşmesini önlemek için ortama piridin de katılabilir. Olefin oluşması olanağı varsa, örneğin ter-



Şekil 3.5. 2-Merkaptobenzotiyazolün ¹H NMR Spektrumu (TFA, 10 ppm)

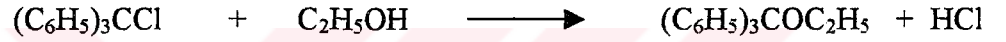
bütil bromürün sulu metanolde ısıtılmasıyla başlıca ter-bütil metil eter ve yan ürünler olarak izobüten ve ter-bütil alkol oluşur:



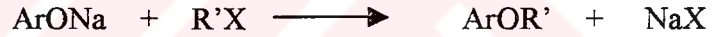
n-Bütil bromürden sulu metanolde 1-büten hiç oluşmaz, fakat eşdeğer miktarda n-bütil alkol ve n-bütil metil eter oluşur (Alkol burada S_N2 ye göre oluşur).



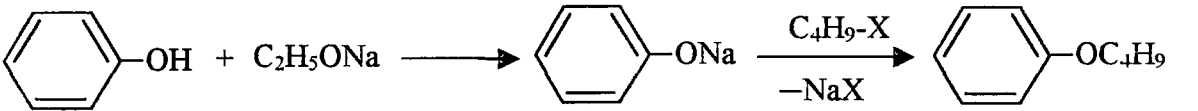
Bununla beraber triarilmetil klorürler, alkolle doğrudan etkileşerek (solvoliz) çok iyi verimle eterleri verirler.



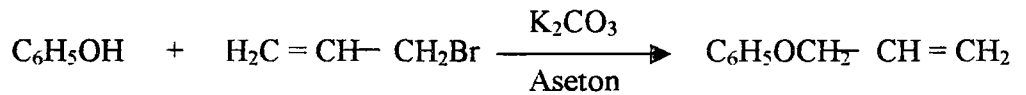
Williamson sentezi ile alkil fenil eterlerin verimi %40-80 dir.



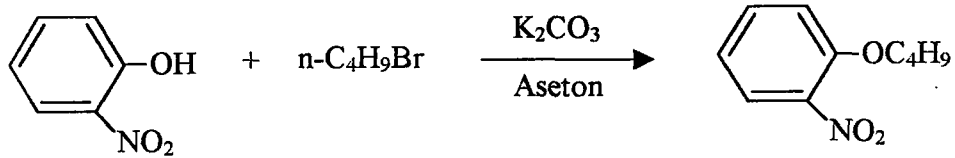
Bunun için alkali (Na) fenolatların sulu veya alkollü çözeltileri alkil halojenürle etkileştirilir. Na fenolat, fenole NaOH katmak yerine, yüksek molekül ağırlıklı eterlerin elde edilmesinde olduğu gibi fenole Na etilat çözeltisinin katılması ile de hazırlanır.



Bir fenolün alkil bromürle susuz K₂CO₃ beraberinde asetonda birkaç saat geri soğutucu altında kaynatılmasıyla iyi verimle alkil fenil eter oluşur.



Bu yolla sübtitüe fenollerin de eterleri hazırlanabilir:

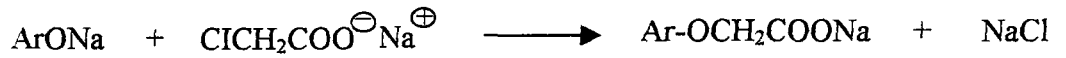


Fakat Na fenolat ve allil bromürün metanolde Williamson reaksiyonu daha iyi sonuç verir.

Williamson sentezinde ortama toz KI ilavesi, muhtemelen alkil bromürün daha etkin olan alkil iyodüre dönüşmesini sağladığı için verimi artırır. Çözücü olarak alkolatın alkolü, aseton, dimetilformamit veya dimetilsülfoksit kullanılır. [17]

3.2.2. Ariloksiasetik Asitlerin Sentezi [18,19,20]

Fenoller NaOH'li ortamda klorasetik asitle aşağıdaki denklem gereğince ariloksiasetik asitleri verirler:

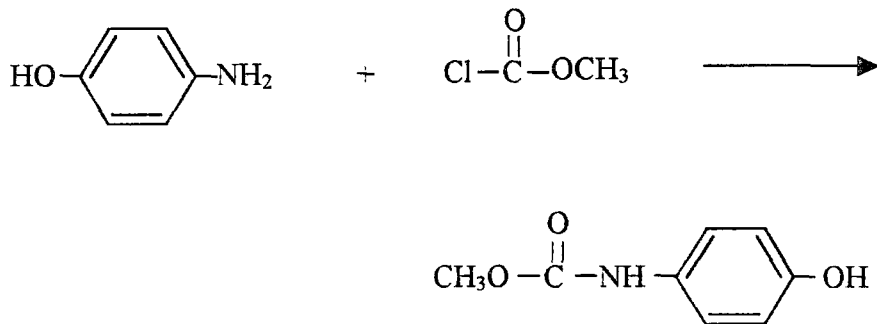


Ariloksiasetik asitler erime noktaları iyi tayin edilebilen kristalli maddelerdir.

Bir cam balona fenol ve 6N NaOH çözeltisi konur. Buna %50'lik sulu klorasetik asit ilave edilir. Eğer fenol tuzu tamamen çözünmezse biraz daha su ilave edilir. Cam balona bir geri soğutucu takılır ve 1 saat ısıtılır. Soğutulur, hacminin iki katı kadar su katılır ve seyreltik HCl ile Kongo kırmızısına karşı asitlendirilir. Ürün iki defa eterle çekilir. Eterli çözelti önce su ile yıkanır sonra da %5'lik Na₂CO₃ ile ekstrakte edilir. Ekstrakt sey. HCl ile ariloksiasetik asit ayrılincaya (çökünceye) kadar asitlendirilir. Süzülür ve sudan tekrar kristallendirilir. [18]

3.2.3. 4-(Metoksikarbonilamino)fenolün Hazırlanması

4-(Metoksikarbonilamino)fenolün elde edilebilmesi için uygun bir çözücüde 4-aminofenol ve metil klorformat etkileştirilir. Çözücü olarak aseton kullanılabilir.



Bir cam balona aseton konulup üzerine 4-aminofenol ilave edilerek 4-aminofenolün çözünmesi sağlanır. Buna damla damla metil klorformat ilave edilerek bir saat ısıtılır. Soğutulduktan sonra süzülür. Süzüntüden aseton ya vakumda çekilerek ya da doğrudan ısıtarak uçurulur. Kalıntı %10'luk HCl ile ezilir, oluşan katı suyla yıkanır ve kurutulur. Ürün %50'lik etanolden kristallendirilir.

3.2.4. Klorasetik asidin Fenolik Bileşikler ve 2-Merkaptobenzimidazol, 2-Merkaptobenzoksazol, 2-Merkaptobenzotiyazol ile Etkileştirilerek Türevlerinin Hazırlanması

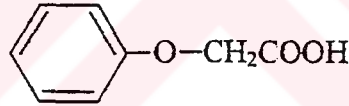
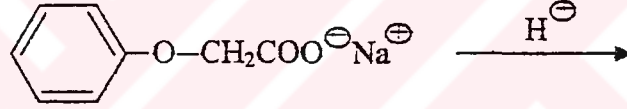
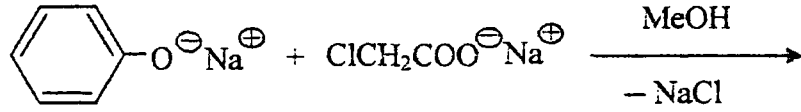
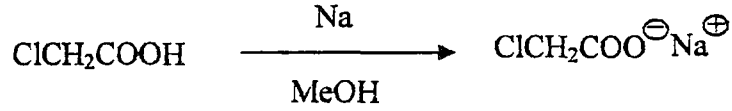
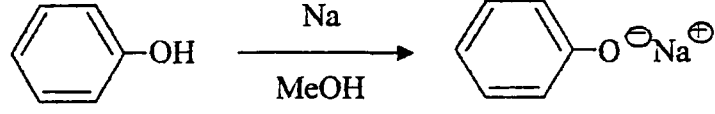
Bu çalışmalarda klorasetik asit metanol içinde sodyum tuzu haline getirildi. Burada ortama biraz da su ilave edilerek bu tuzun çözünmesi sağlandı. Klorasetik asitle etkileştirilecek olan yukarıda sayılan bileşikler de metanol içinde sodyum tuzu haline getirildi. Hazırlanan bu tuzlar birlikte ısıtıldı, soğutulduktan sonra asitlendirildi ve metanolün uçurulmasıyla ürün elde edildi.

3.2.5. Metilklorasetat ve 2-klorasetamidin Fenolik Bileşikler ve 2-Merkaptobenzimidazol, 2-Merkaptobenzoksazol, 2-Merkaptobenzotiyazol ile Etkileştirilerek Türevlerinin Hazırlanması

Burada etkileştirilecek bileşiklerin metanol içinde sodyum tuzları hazırlandı ve bunlara metil klorasetat ve 2-klorasetamit ilave edilerek ısıtıldı. Metanolün uçurulmasıyla ürün elde edildi.

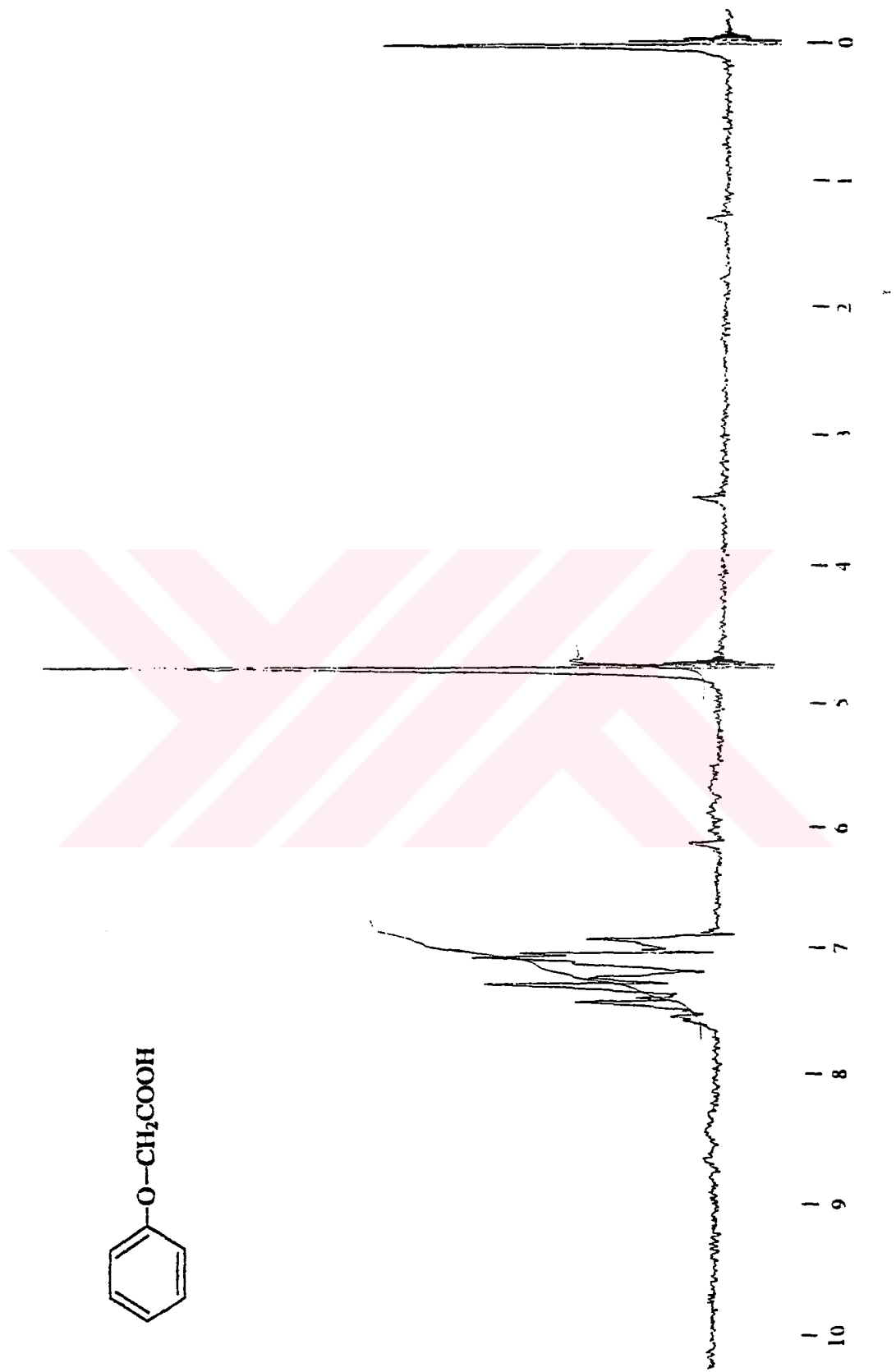
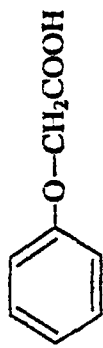
4.ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Fenoksiasetik asidin Sentezi



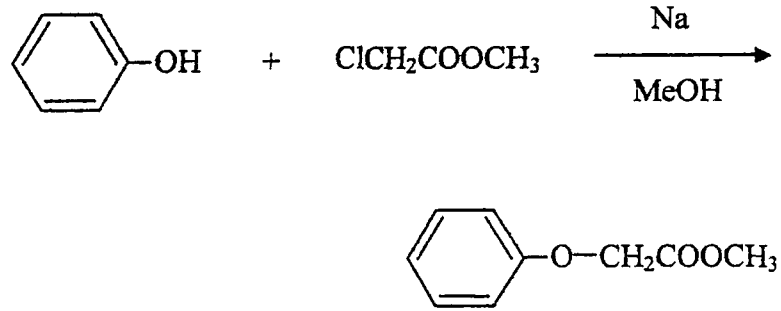
Bu işlemden önce fenolün ve klorasetik asidin ayrı ayrı Na tuzları hazırlandı. Bunun için iki ayrı beherede 10'er ml MeOH ve 0,23'er g metalik Na konularak MeONa oluşması sağlandıktan sonra beherlerden birine 0,94 g (0,01 mol) fenol ilave edilip fenolün Na tuzunun oluşması sağlandı. Diğer beherede de 0,95 g (0,01 mol) klorasetik asit ilave edilerek onun da tuz haline gelmesi sağlandı. Klorasetik asidin Na tuzunun çözünmesini sağlamak için ortama bir miktar su ilave edildi.

Ayrı ayrı hazırlanan bu iki çözelti 100 ml'lik bir cam balonda geri soğutucu altında bir saat ısıtıldı. Soğutulduktan sonra asitlendirildi. Çözeltiden MeOH uzaklaştırılarak ürün elde edildi. en: 98°. Verim: 0,94 g (%62). ¹H NMR(TFA, TMS) δ(ppm): 4,80(2H, s)CH₂; 7,20(5H, m)(halka).



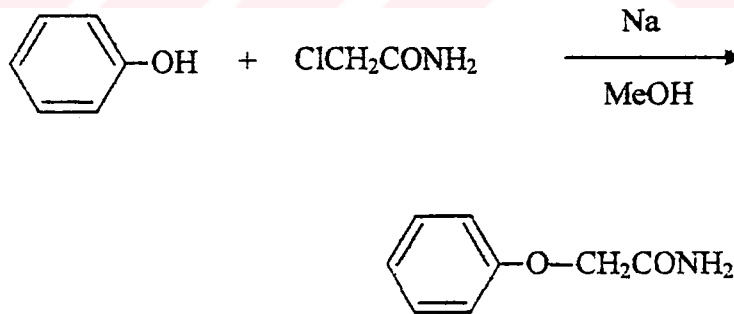
Şekil 4.1. Fenoksiasetik Asidin ¹H NMR Spektrumu (TFA, 10 ppm)

4.2. Metil fenoksiasetatın Sentezi

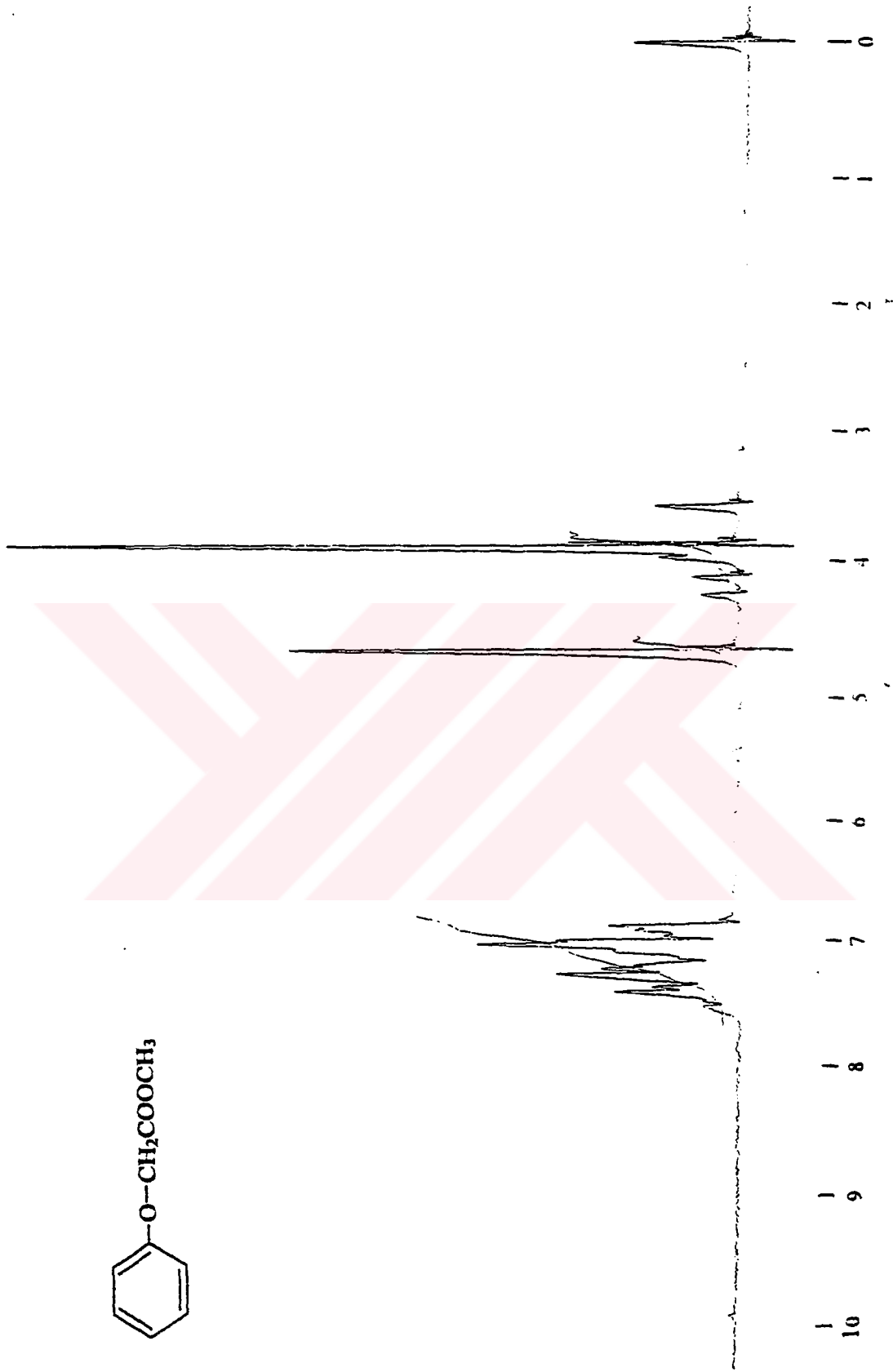


100 ml'lik bir cam balona 20 ml MeOH ve 0,23 g metalik Na konularak MeONa oluşması sağlandıktan sonra bunun üzerine 0,94g (0.01 mol) fenol ilave edildi.Fenol Na tuzu haline dönüşerek ortamda çözüldükten sonra bunlara 1,09 g (0.01 mol) metil klorasetat ilave edilerek bir saat ısıtıldı.Oluşan NaCl tuzu süzildükten sonra süzüntüden MeOH uzaklaştırılarak ürün elde edildi, kn:243°. Verim: 1,20 g (%72). ¹H NMR(TFA,TMS) δ(ppm): 3,85(3H,s)CH₃; 4,70(2H,s)CH₂; 7,15(5H,m)(halka).

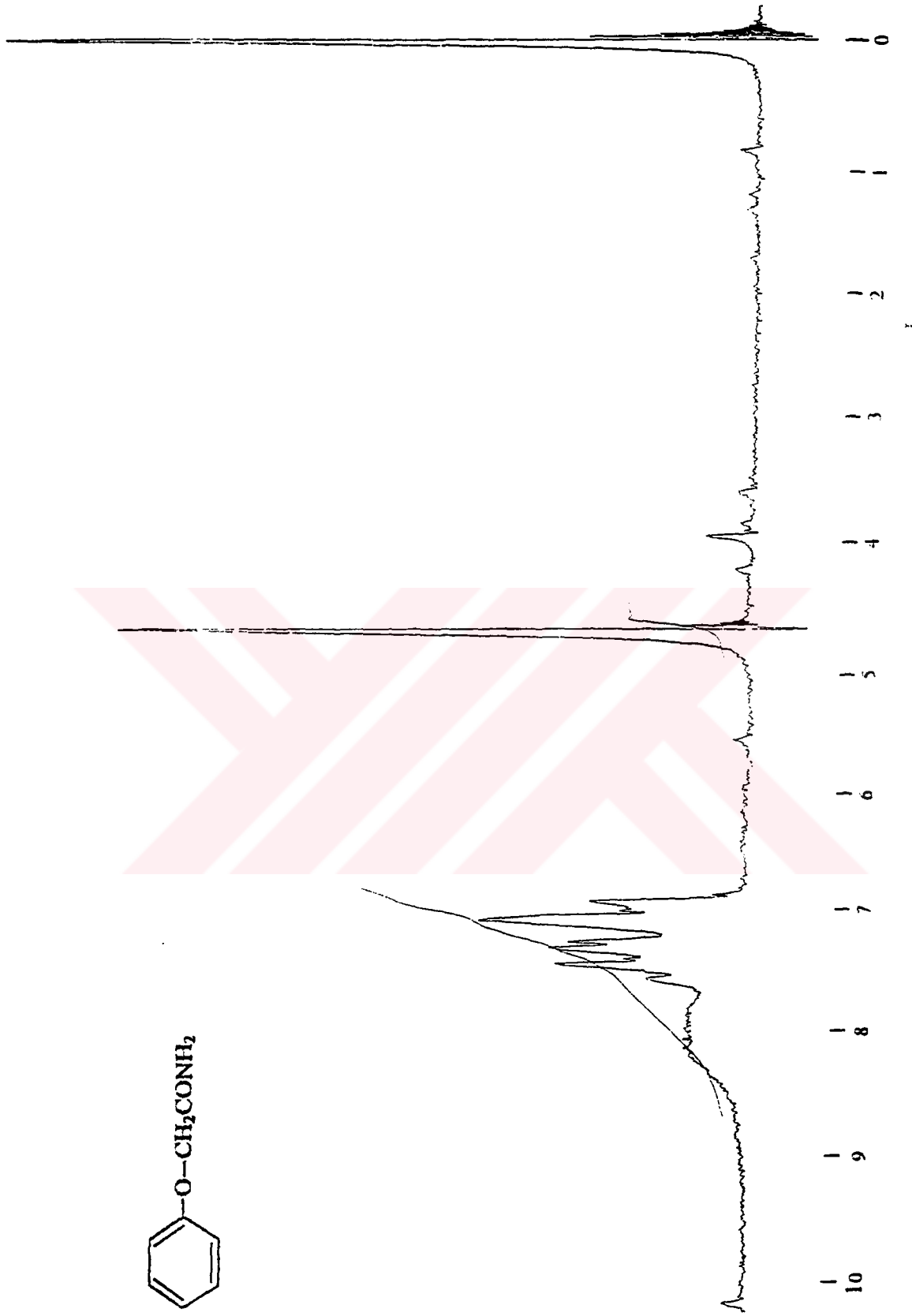
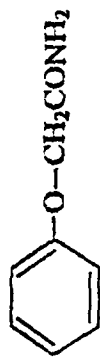
4.3. Fenoksiasetamidin Sentezi



20 ml MeOH, 0,23 g metalik Na, 0,94 g (0,01 mol) fenol ve 0,94 g (0,01 mol) 2-klorasetamid alınarak 4.2'deki yöntemle ürün elde edildi, en:101°. Verim: 1,31 g (%87). ¹H NMR(TFA,TMS) δ(ppm): 4,75(2H,s)CH₂; 7,25(5H,m)(halka).

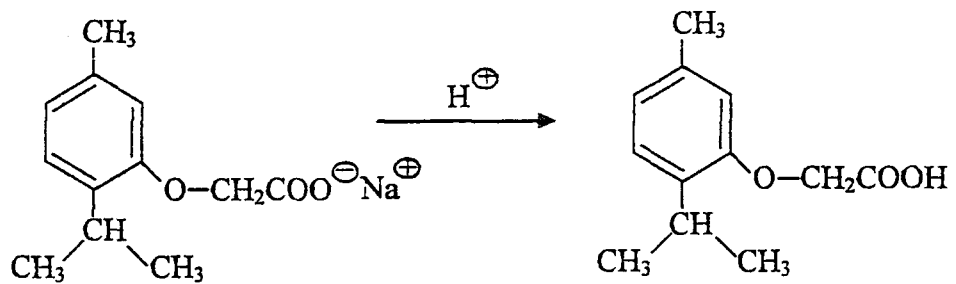
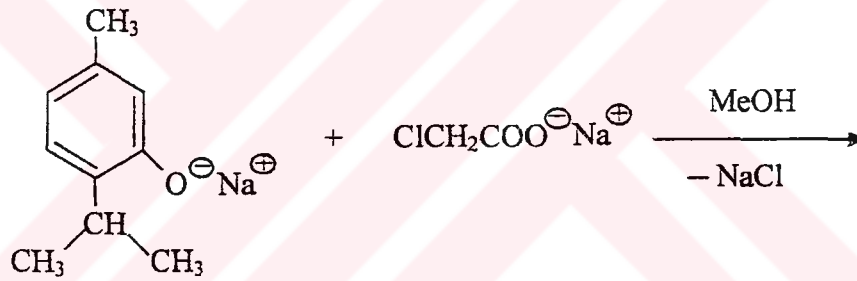
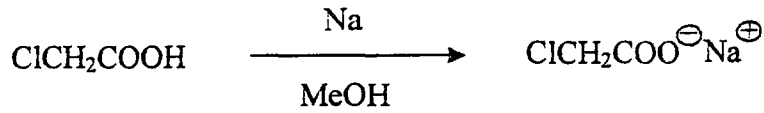
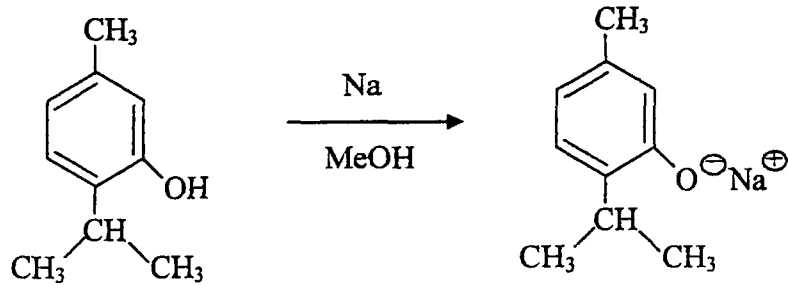


Şekil 4.2. Metil Fenoksiasetatın ^1H NMR Spektrumu (TFA, 10 ppm)

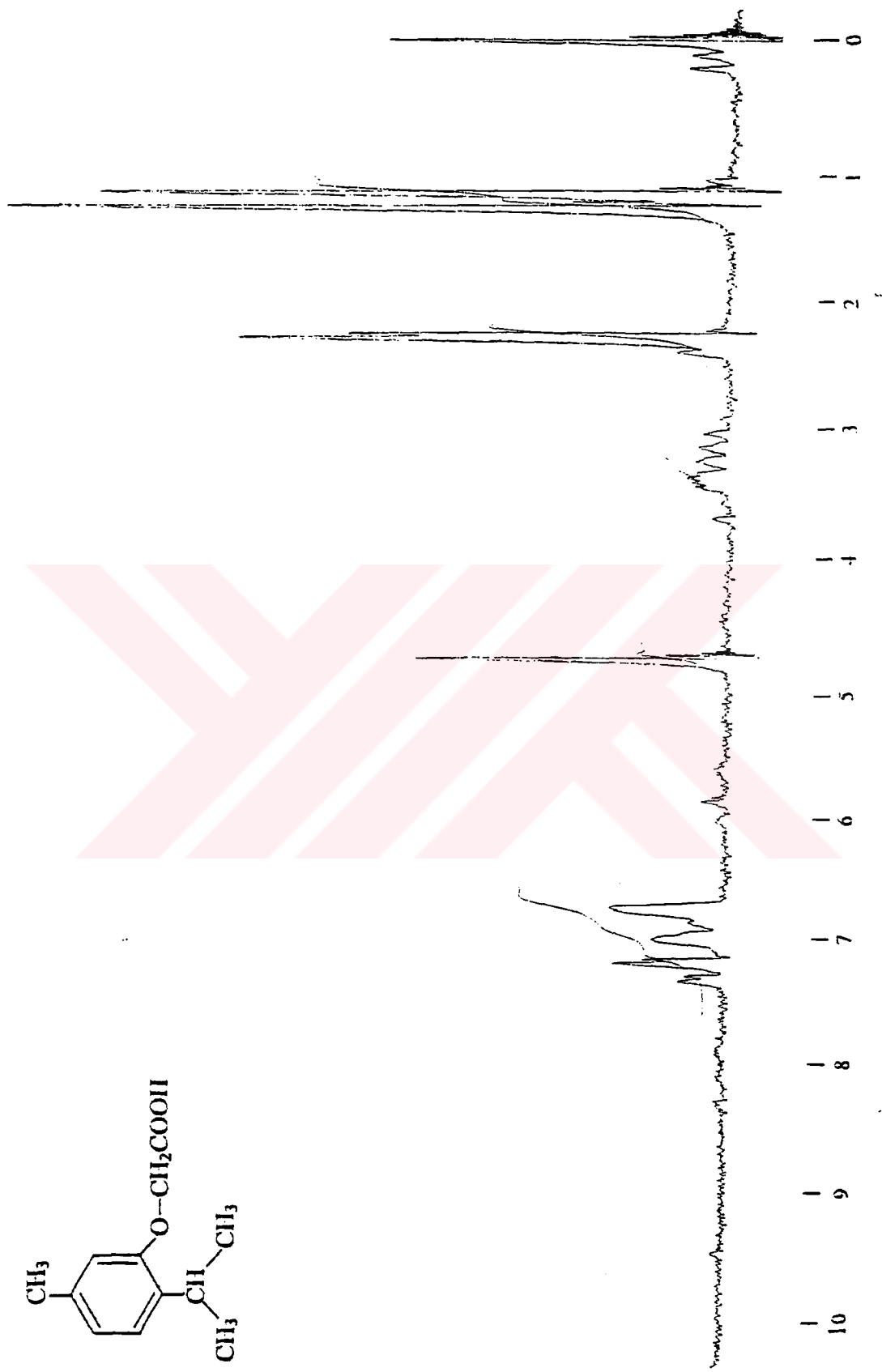
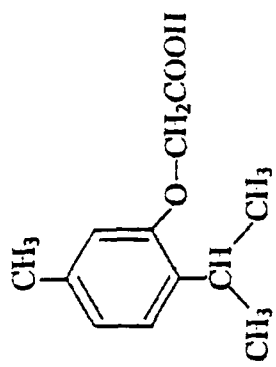


Şekil 4.3. Fenoksiasetamidin ¹H NMR Spektrumu (TFA, 10 ppm)

4.4. 2-İzopropil-5-metilfenoksiasetik asidin Sentezi

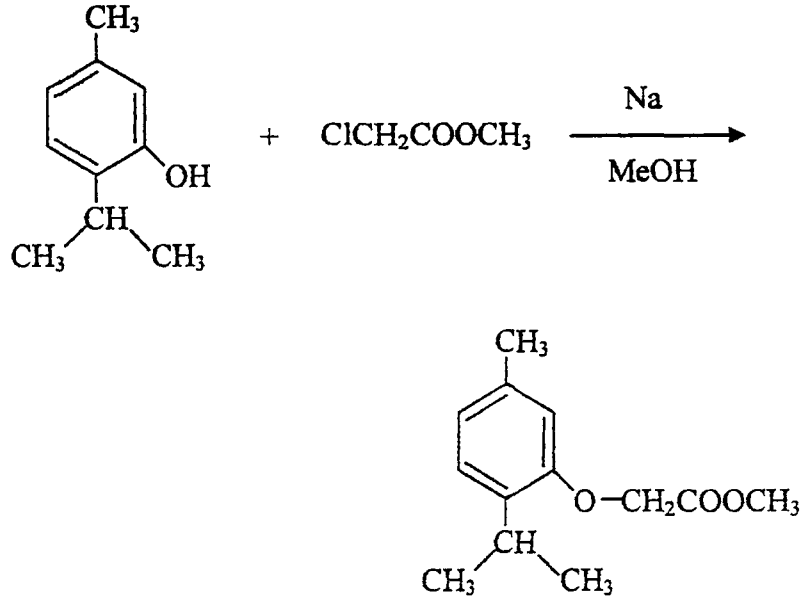


20 ml MeOH, 0,46 g metalik Na, 0,95 g (0,01 mol) klorasetik asit ve 1,5 g (0,01 mol) 2-izopropil-5-metilfenol alınarak 4.1'deki yöntemle ürün elde edildi, en:148°. Verim: 1,23 g (%59). ¹H NMR(TFA,TMS) δ(ppm):1,30(6H,d)(CH₃)₂CH: 2,35(3H,s)CH₃; 3,30(1H,m)(CH₃)₂CH; 4,80(2H,s)CH₂; 7,01(3H,m)(halka).



Şekil 4.4. 2-İzopropil-5-metilfenoksiasetik Asidin ¹H NMR Spektrumu (TFA, 10 ppm)

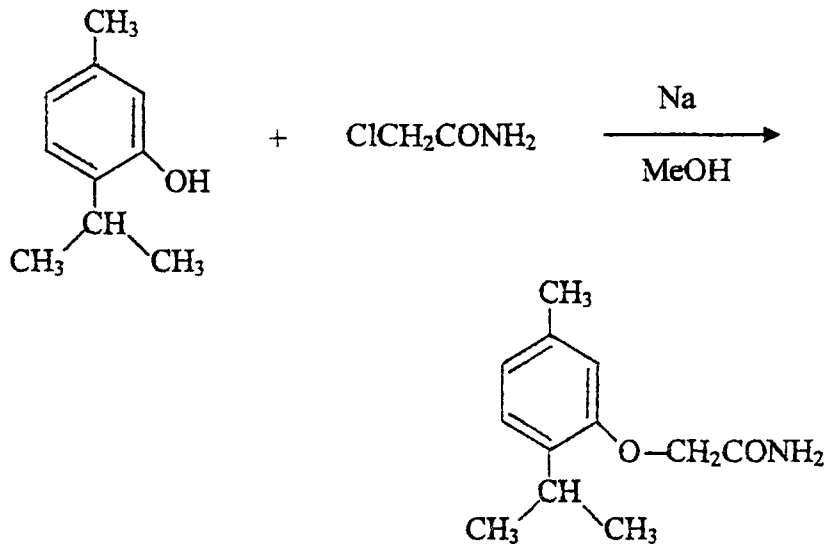
4.5. Metil 2-izopropil-5-metilfenoksiasetatın Sentezi

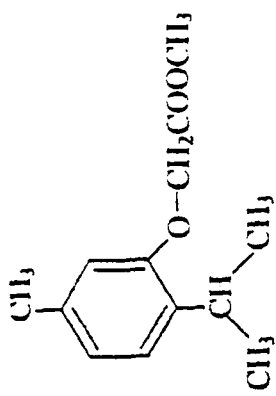


20 ml MeOH, 0,23 g metalik Na, 1,5 g (0,01 mol) 2-İzopropil-5-metilfenol ve 1,09 g (0,01 mol) metil klorasetat alınarak 4.2' deki yöntemle ürün elde edildi, kn:>210°.

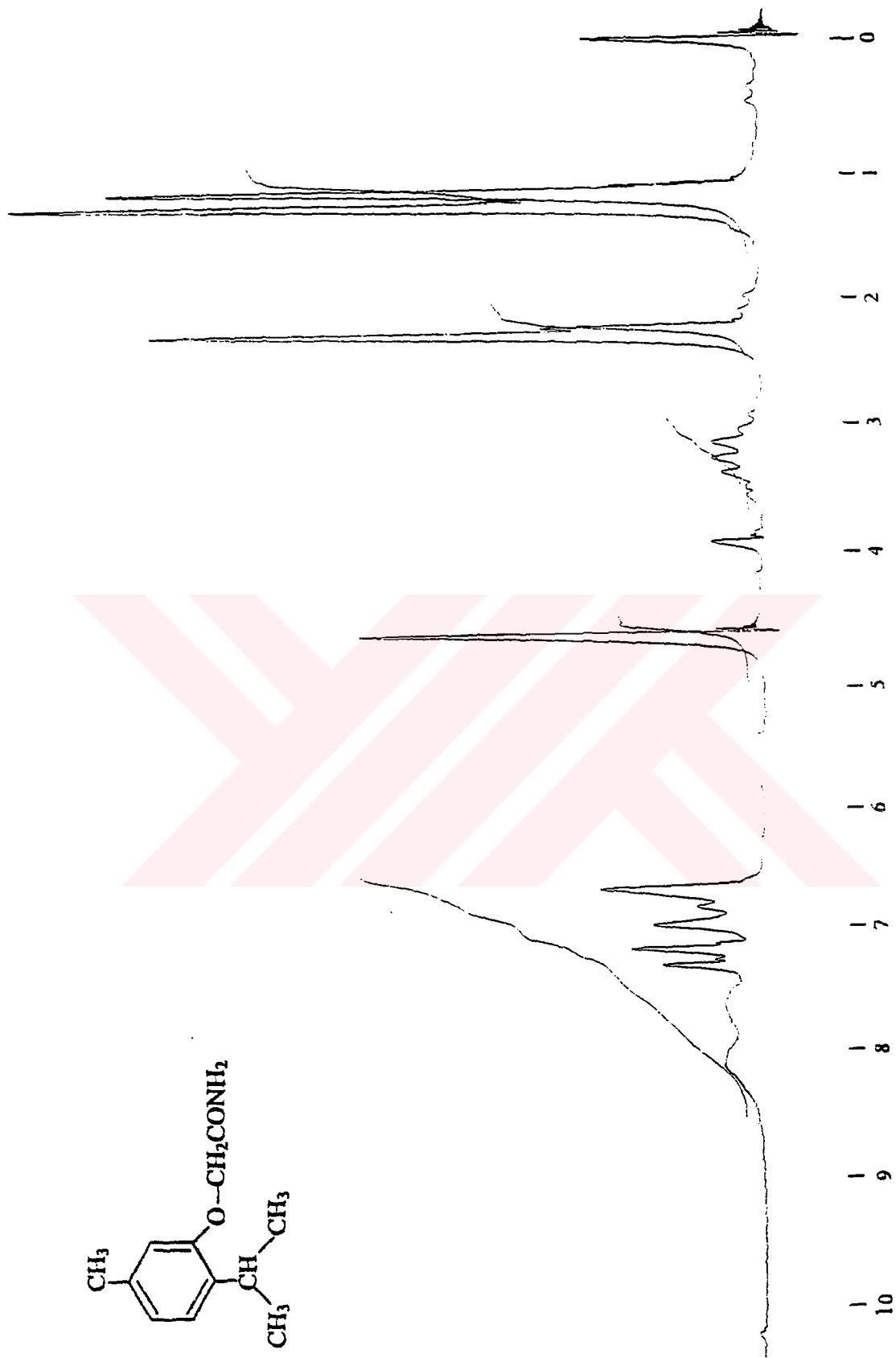
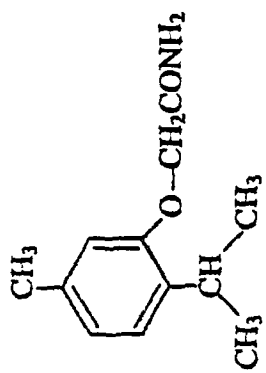
Verim: 1,42 g (%64). ¹H NMR(TFA,TMS) δ(ppm):1,15(6H,d)(CH₃)₂CH; 2,20(3H,s)CH₃; 3,30(1H,m) (CH₃)₂CH; 3,60(3H,s)COOCH₃; 4,45(2H,s)CH₂; 6,75(3H,m)(halka).

4.6. 2-İzopropil-5-metilfenoksiasetamidin Sentezi





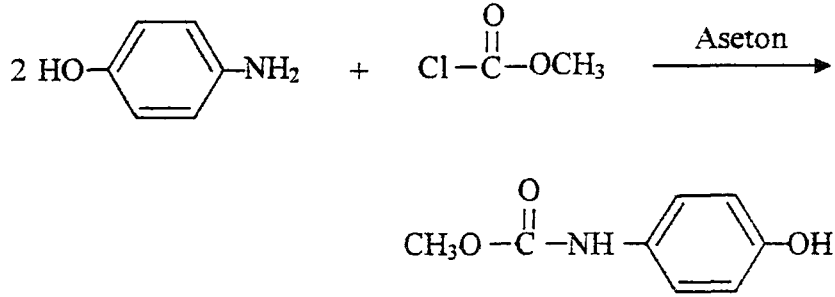
Şekil 4.5. Metil 2-izopropil-5-metilfenoksiasetatın ¹H NMR Spektrumu (TFA, 10 ppm)



Şekil 4.6. 2-İzopropil-5-metilfenoksiasetamidin ¹H NMR Spektrogramu (TFA, 10 ppm)

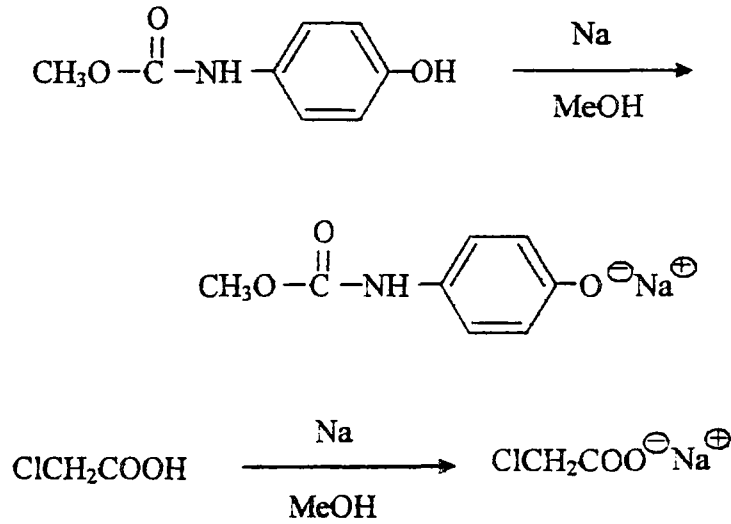
20 ml MeOH, 0,23 g metalik Na, 1,5 g (0,01 mol) 2-izopropil-5-metilfenol ve 0,94 g (0,01 mol) 2-klor asetamit alınarak 4.2'deki yöntemle ürün elde edildi, en:78°. Verim: 1,74 g (%84). ¹H NMR(TFA,TMS) δ(ppm):1,25(6H,d)(CH₃)₂CH; 2,35(3H,s)CH₃; 3,30(1H,m)(CH₃)₂CH; 4,70(2H,s)CH₂; 6,95(3H,m)(halka).

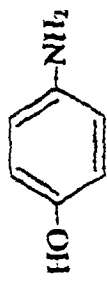
4.7. 4-(Metoksikarbonilamino)fenolün Sentezi



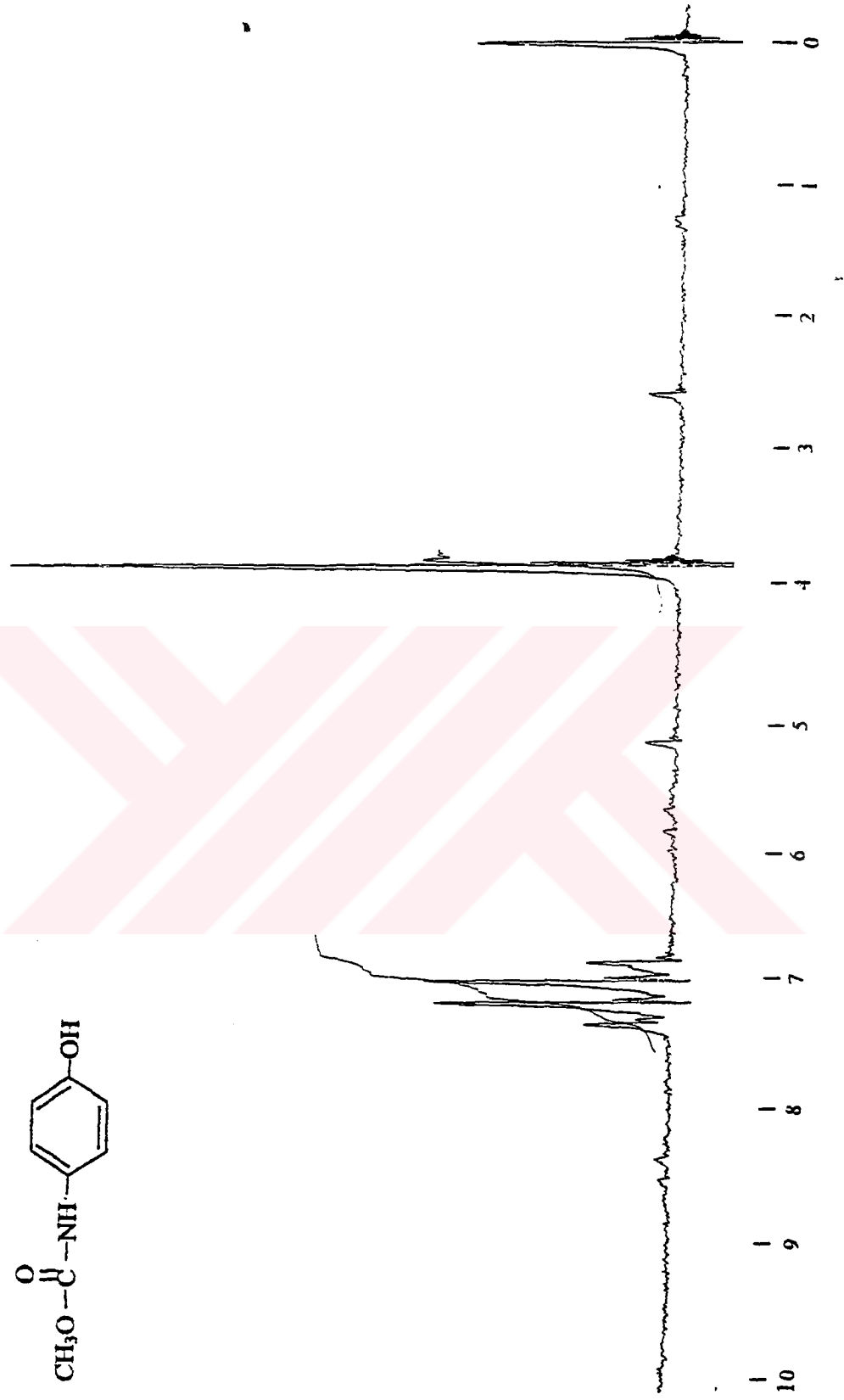
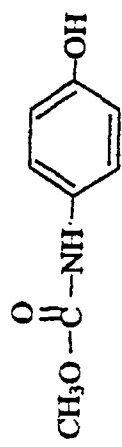
100 ml'lik bir cam balona 30 ml aseton konulup üzerine 2,18 g (0,02 mol) 4-aminofenol ilave edildi. Bunlara 0,95 g (0,01 mol) metil klorformat damla damla eklendikten sonra bir saat ısıtıldı. Soğutulduktan sonra süzüldü ve süzüntüden aseton uçuruldu. Kalıntı 25 ml %10'luk HCl ile ezildi, oluşan katı, suyla yıkandı ve kurutuldu. Ürün %50'lik etanolden kristallendirildi, en:110°. Verim: 0,97 g (%58). ¹H NMR(TFA,TMS) δ(ppm): 3,85(3H,s)CH₃; 7,10(4H,k)(halka).

4.8. 4-(Metoksikarbonilamino)fenoksiasetik asidin Sentezi

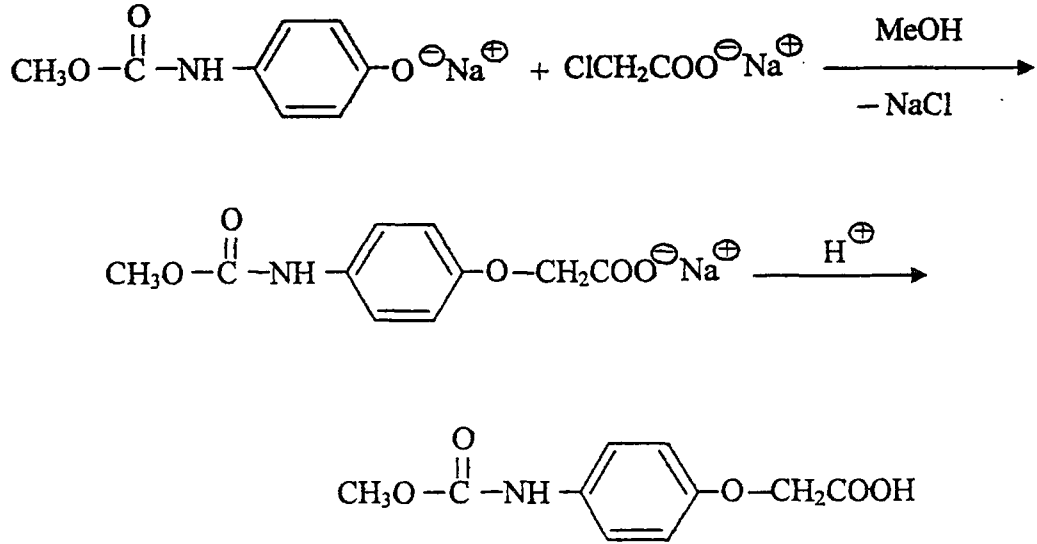




Şekil 4.7. 4-Aminofenolün ¹H NMR Spektrumu (TFA, 10 ppm)

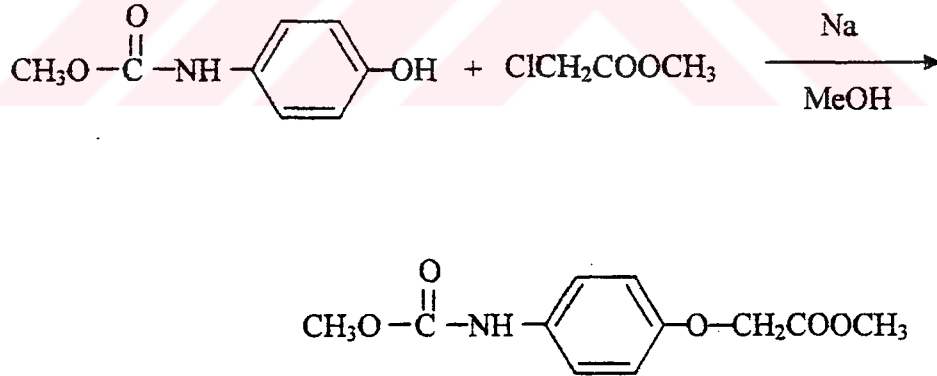


Şekil 4.8. 4-(Metoksikarbonilamino)fenolün ¹H NMR Spektrumu (TFA, 10 ppm)

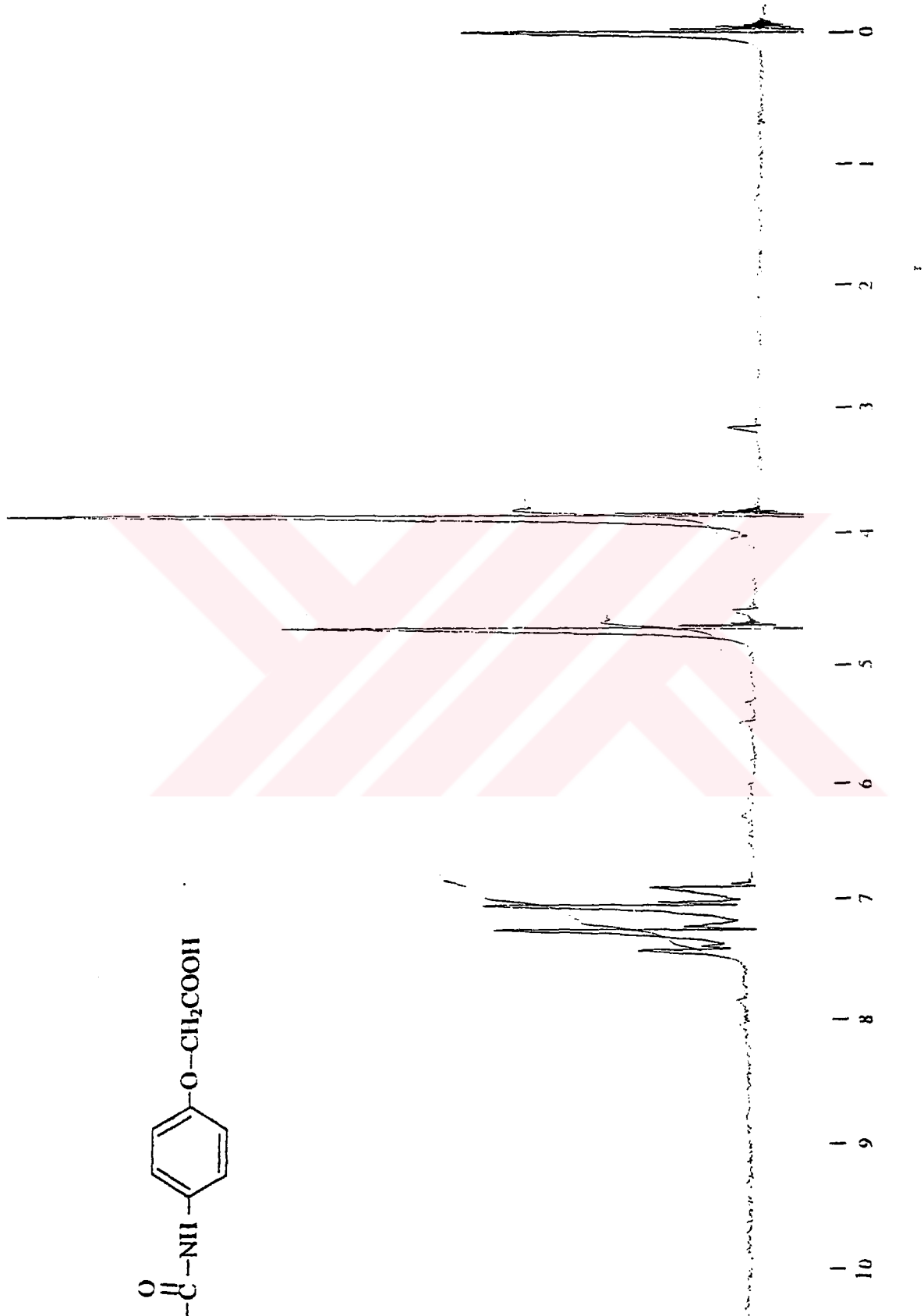
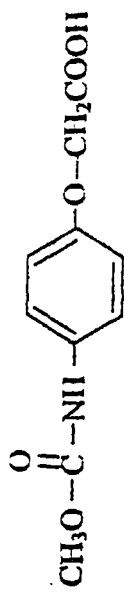


20 ml MeOH, 0,46 g metalik Na, 0,95 g (0,01 mol) klorasetik asit ve 1,67 g (0,01 mol) 4-(metoksikarbonilamino)fenol alınarak 4.1'deki yöntemle ürün elde edildi. en:142°. Verim: 1,44 g (%64). ¹H NMR(TFA,TMS)δ(ppm): 3,90(3H,s)CH₃; 4,80(2H,s)CH₂; 7,15(4H,k)(halka).

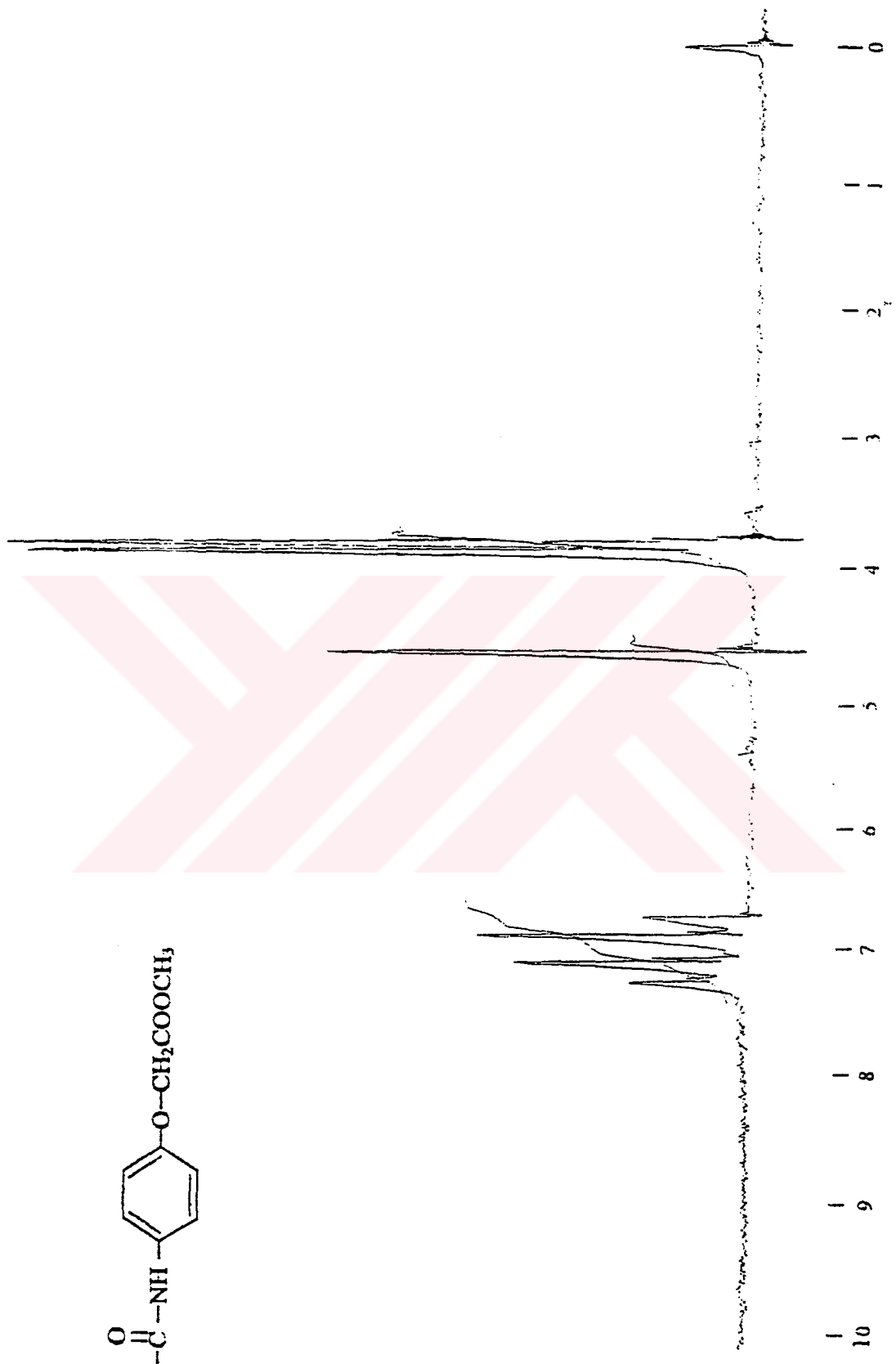
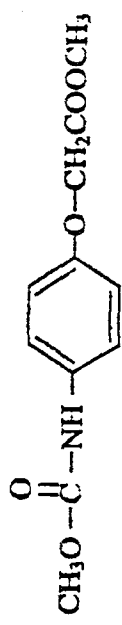
4.9. Metil 4-(metoksikarbonilamino)fenoksiasetatın Sentezi



20 ml MeOH, 0,23 g metalik Na, 1,67 g (0,01 mol) 4-(metoksikarbonilamino)fenol ve 1,09 g (0,01 mol) metil klorasetat alınarak 4.2'deki yöntemle ürün elde edildi, en:121°. Verim: 1,82 g (%76). ¹H NMR(TFA,TMS)δ(ppm): 3,90(3H,s)CH₃O; 3,95(3H,s)COOCH₃; 4,75(2H,s)CH₂; 7,15(4H,k)(halka).

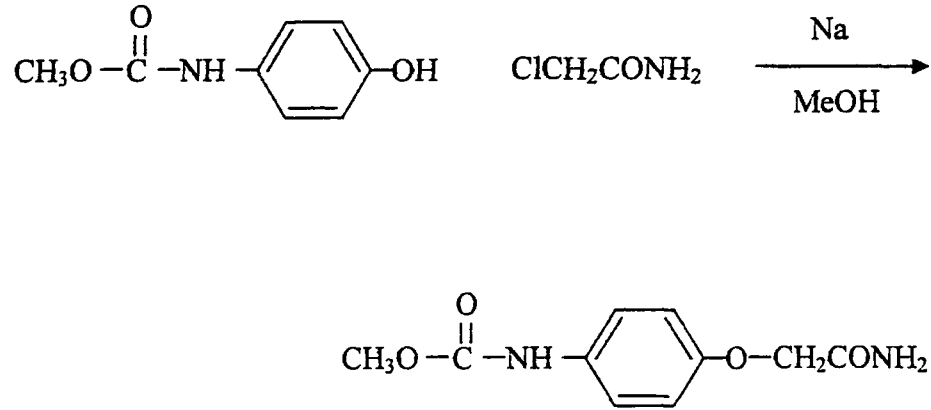


Şekil 4.9. 4-(Metoksikarbonilamino)fenoksiasetik Asidin ¹H NMR Spektirumu (TFA, 10 ppm)



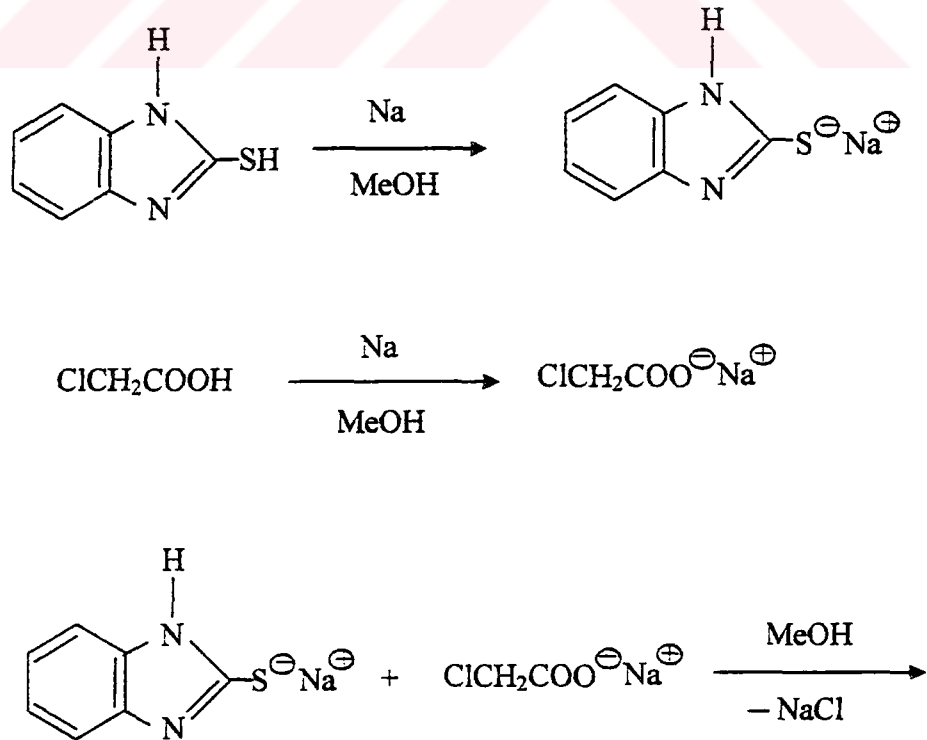
Şekil 4.10. Metil 4-(metoksikarbonilamino)fenoksiasetatın ¹H NMR Spektrumu (TFA, 10 ppm)

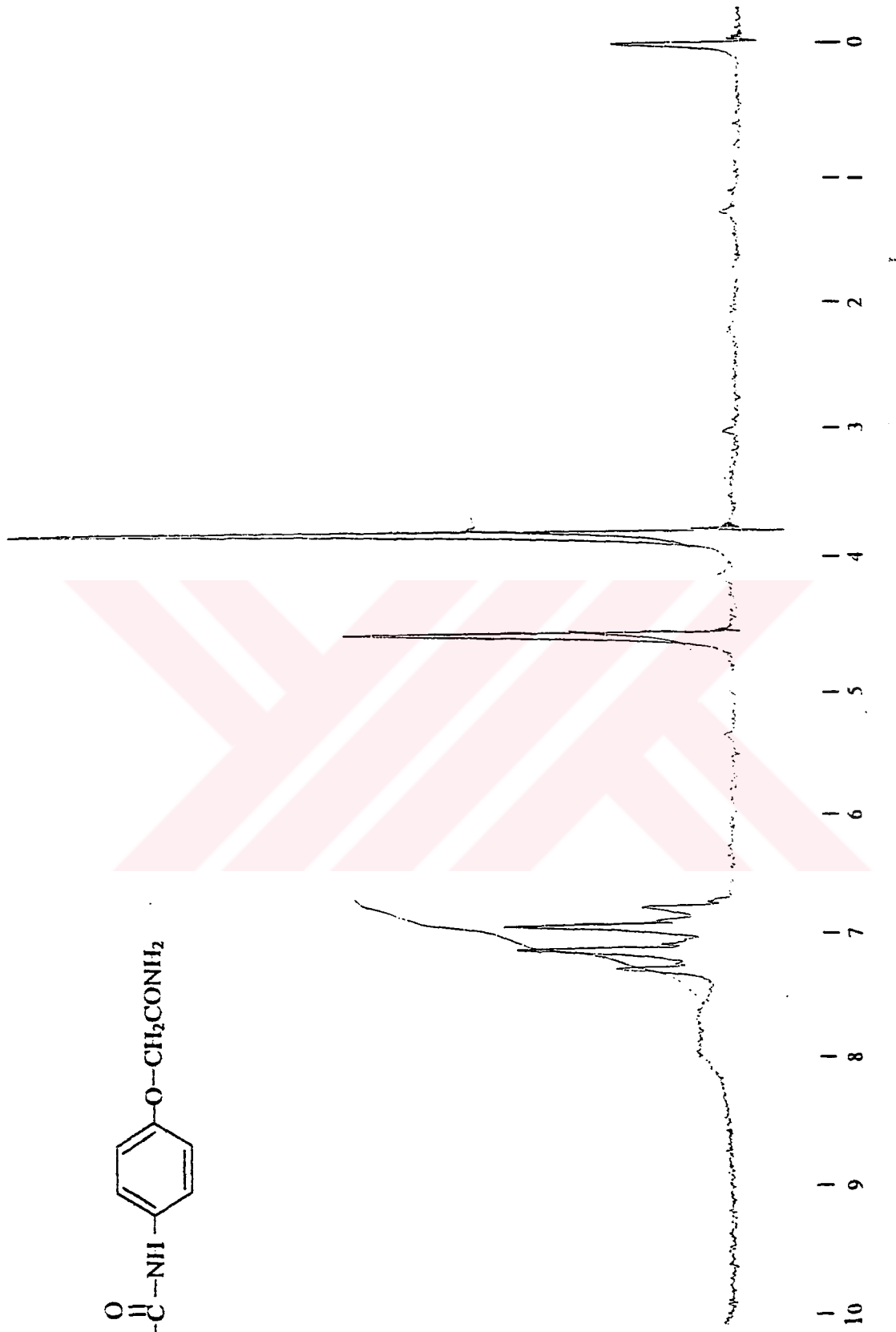
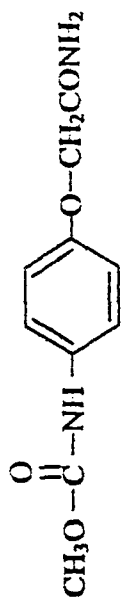
4.10. 4-(Metoksikarbonilamino)fenoksiasetamidin Sentezi



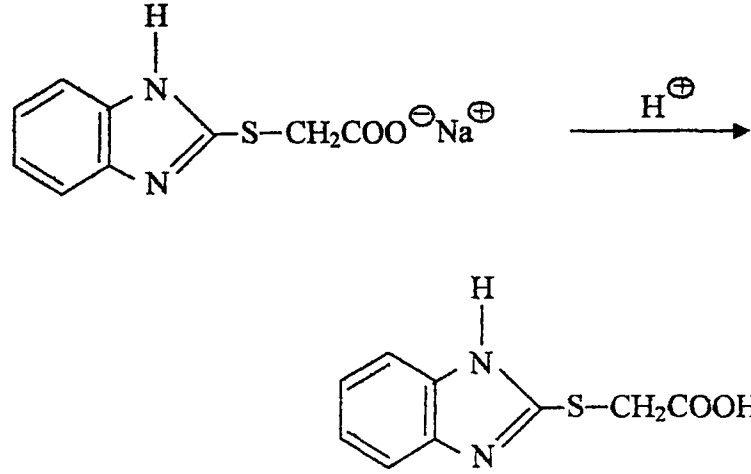
20 ml MeOH, 0.23 g metalik Na, 1,67 g (0,01 mol) 4-(metoksikarbonilamino)fenol ve 0.94 g (0,01 mol) 2-kloroasetamid alınarak 4.2'deki yöntemle ürün elde edildi, en:145°. Verim: 1,77 g (%79). ¹H NMR(TFA,TMS)δ(ppm): 3,85(3H,s)CH₃; 4,65(2H,s)CH₂; 7,10(4H,k)(halka).

4.11. (Benzimidazol-2-il)tiyoasetik asidin Sentezi



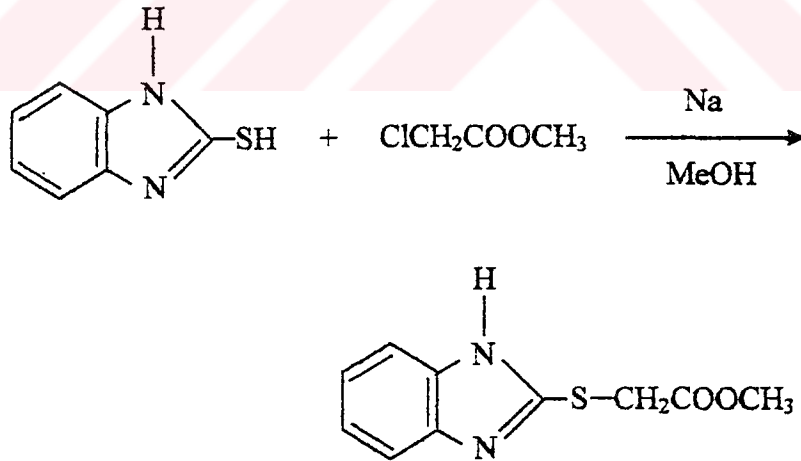


Şekil 4.11. 4-(Metoksikarbonilamino)fenoksiasetamidin ¹H NMR Spektrumu (TFA, 10 ppm)

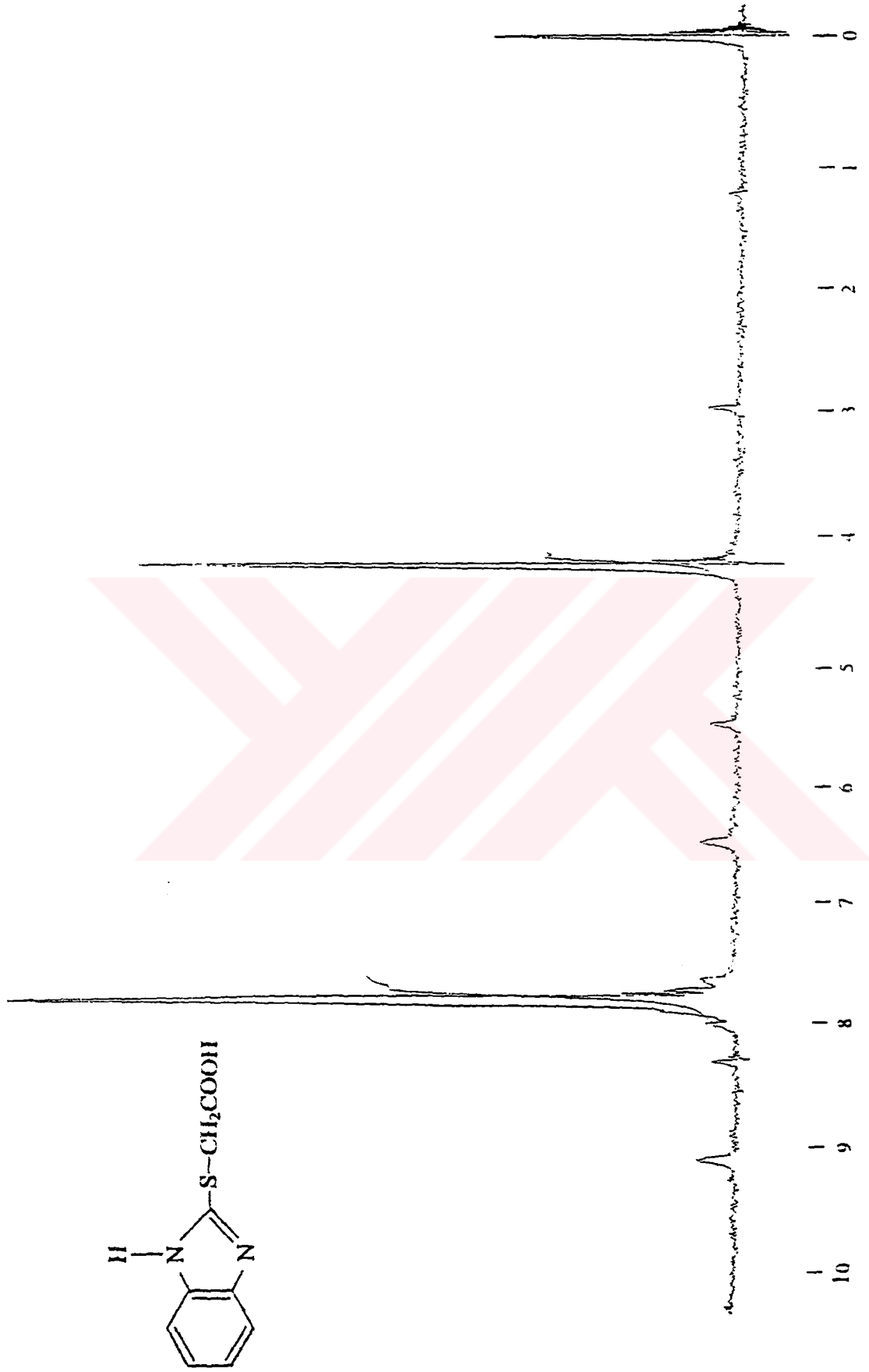


20 ml MeOH, 0,46 g metalik Na, 0,95 g (0,01 mol) klorasetik asit ve 1,50 g (0,01 mol) 2-merkaptobenzimidazol alınarak 4.1'deki yöntemle ürün elde edildi, en:203°. Verim: 1,46 g (%70). 1H NMR(TFA,TMS) δ (ppm): 4,25(2H,s)CH₂; 7,75(4H,s)(halka).

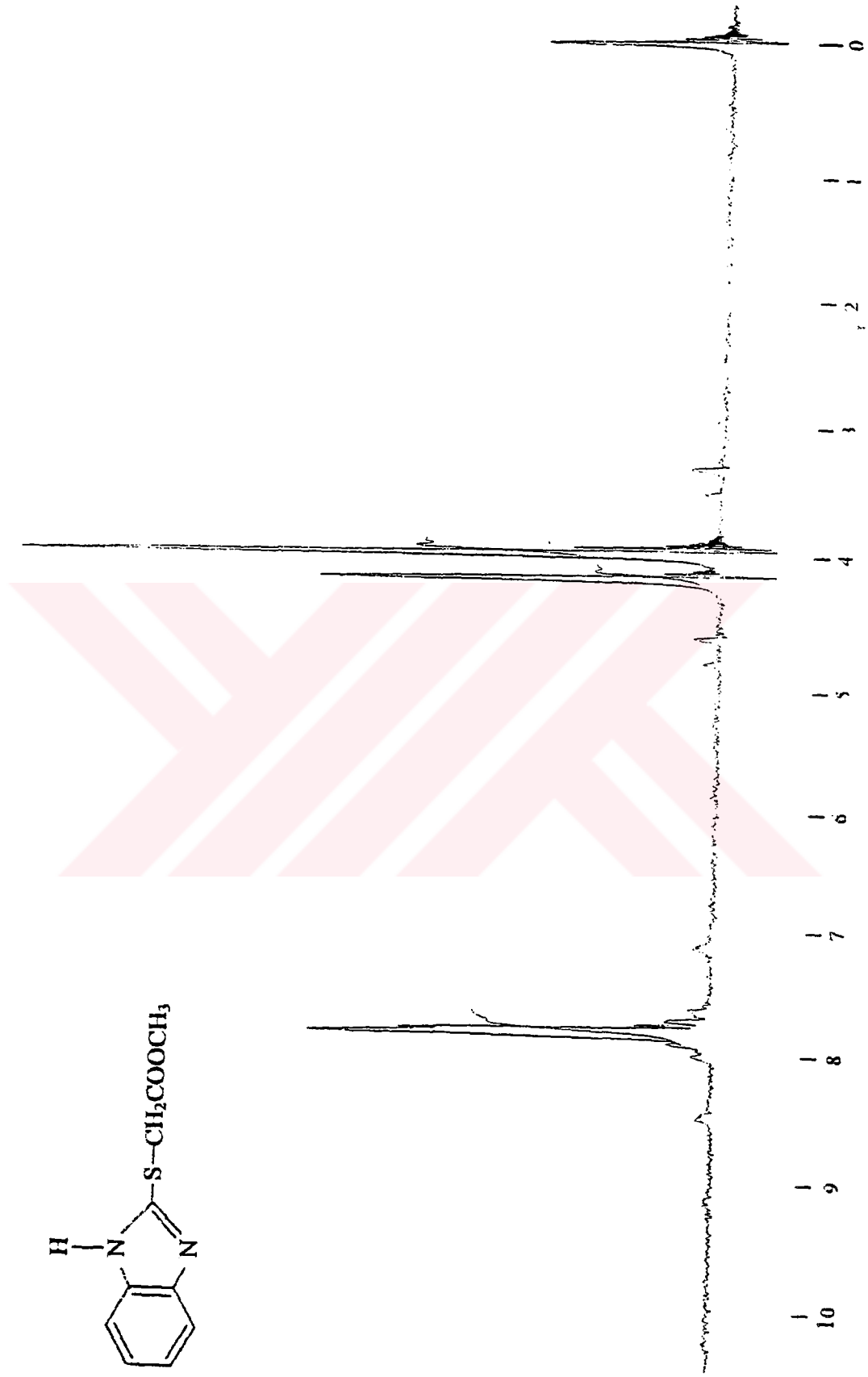
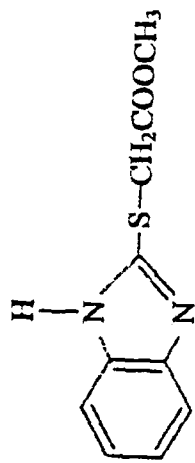
4.12. Metil (benzimidazol-2-il)tiyoasetatın Sentezi



20 ml MeOH, 0,23 g metalik Na, 1,50 g (0,01 mol) 2-merkaptobenzimidazol ve 1,09 g (0,01 mol) metil klorasetat alınarak 4.2'deki yöntemle ürün elde edildi, en:113°. Verim:1,51 g (%68). 1H NMR(TFA,TMS) δ (ppm): 3,95(3H,s)CH₃; 4,15(2H,s)CH₂; 7,70(4H,m)(halka).

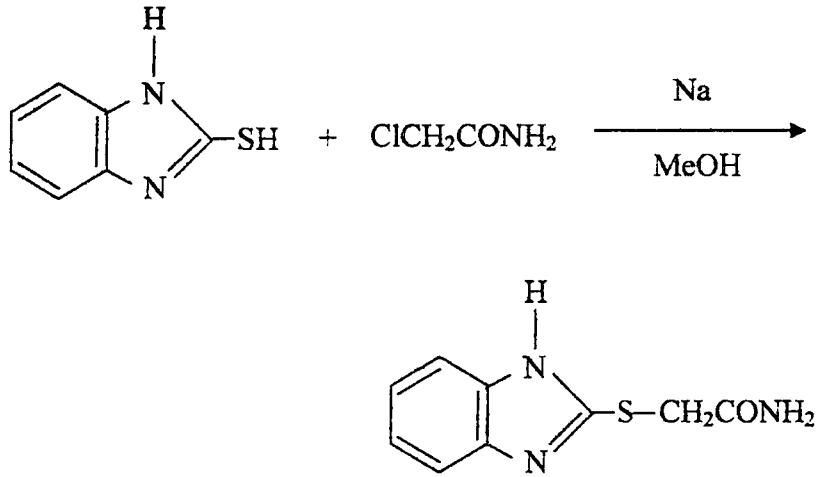


Şekil 4.12. (Benzimidazol-2-il)tiyoasetik Asidin ¹H NMR Spektrumu (TFA, 10 ppm)



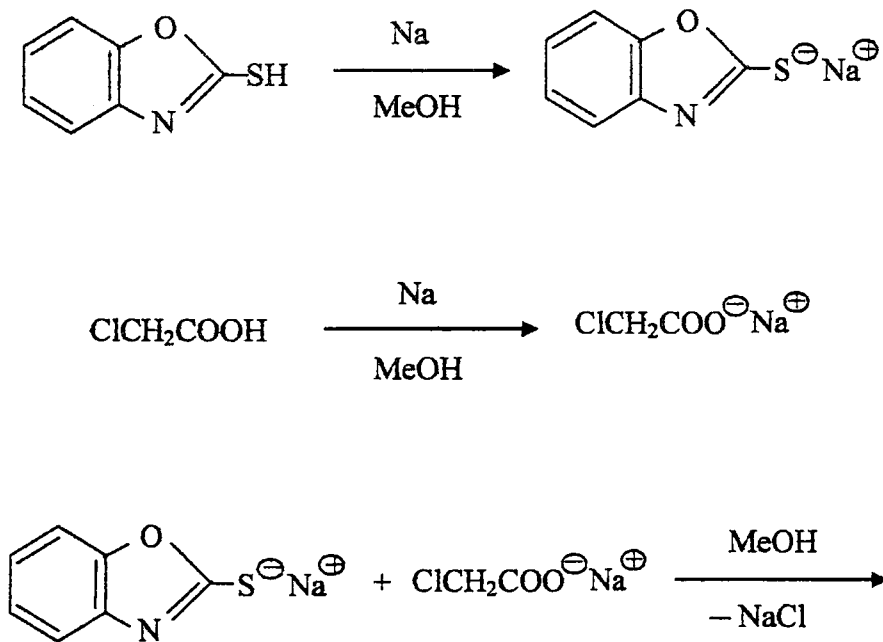
Şekil 4.13. Metil (Benzimidazol-2-il)tiyoasetatın ¹H NMR Spektrumu (TFA, 10 ppm)

4.13. (Benzimidazol-2-il)tiyoasetamidin Sentezi



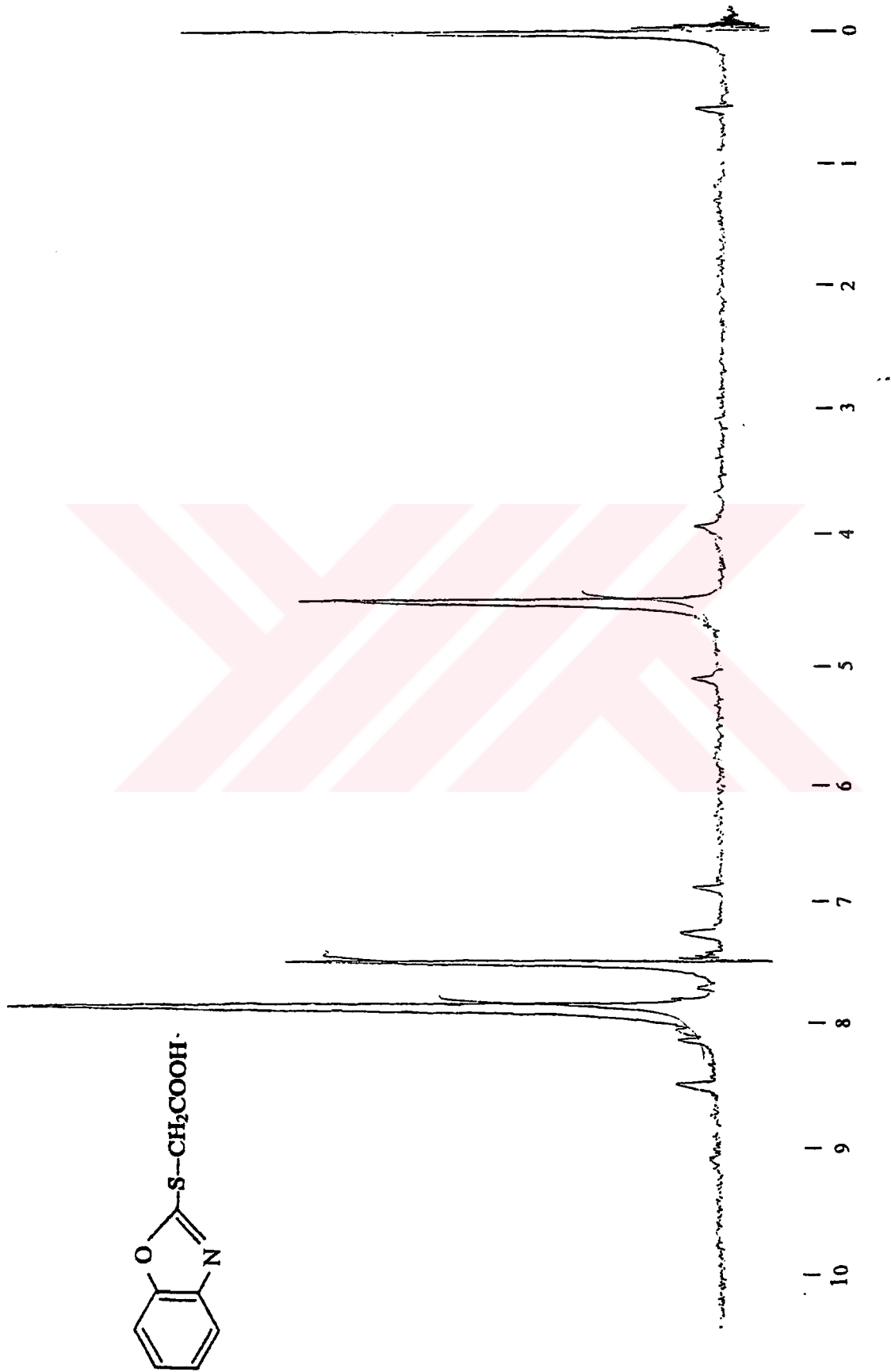
20 ml MeOH, 0,23 g metalik Na, 1,5 g (0,01 mol) 2-merkaptobenzimidazol ve 0,94 g (0,01 mol) 2-klorasetamit alınarak 4.2'deki yöntemle ürün elde edildi, en:196°. Verim:0,83 g (%40). ¹H NMR(TFA,TMS)δ(ppm): 4,15(2H,s)CH₂; 7,65(4H,m)(halka).

4.14. (Benzoksazol-2-il)tiyoasetik asidin Sentezi

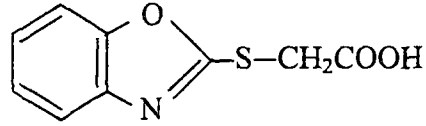
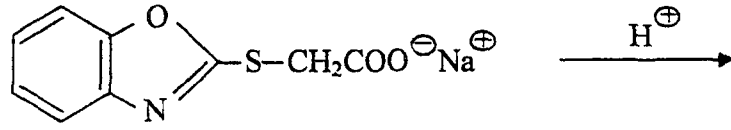




Şekil 4.14. (Benzimidazol-2-yl)tiyoasetamidin ¹H NMR Spektrumu (TFA, 10 ppm)

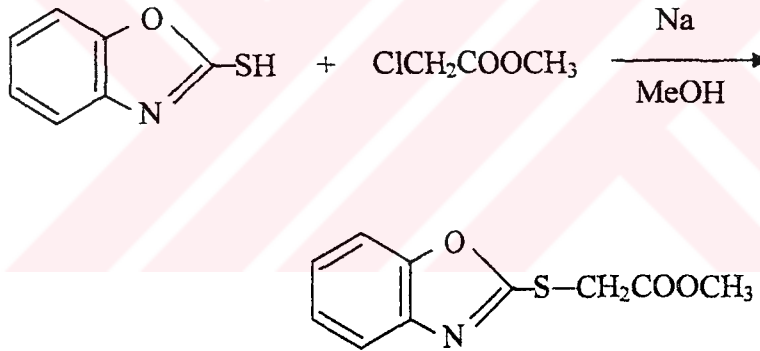


Şekil 4.15. (Benzoksazol-2-il)tiyoasetik Asidin ¹H NMR Spektrumu (TFA, 10 ppm)



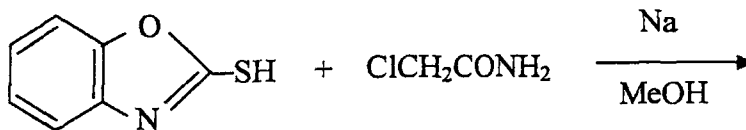
20 ml MeOH, 0,46 g metalik Na, 0,95 g (0,01 mol) klorasetik asit ve 1,51 g (0,01 mol) 2-merkaptobenzoksazol alınarak 4.1'deki yöntemle ürün elde edildi. en:145°. Verim: 1,57 g (%75). ¹H NMR(TFA,TMS)δ(ppm): 4,50(2H,s)CH₂; 7,75(4H,s)(halka).

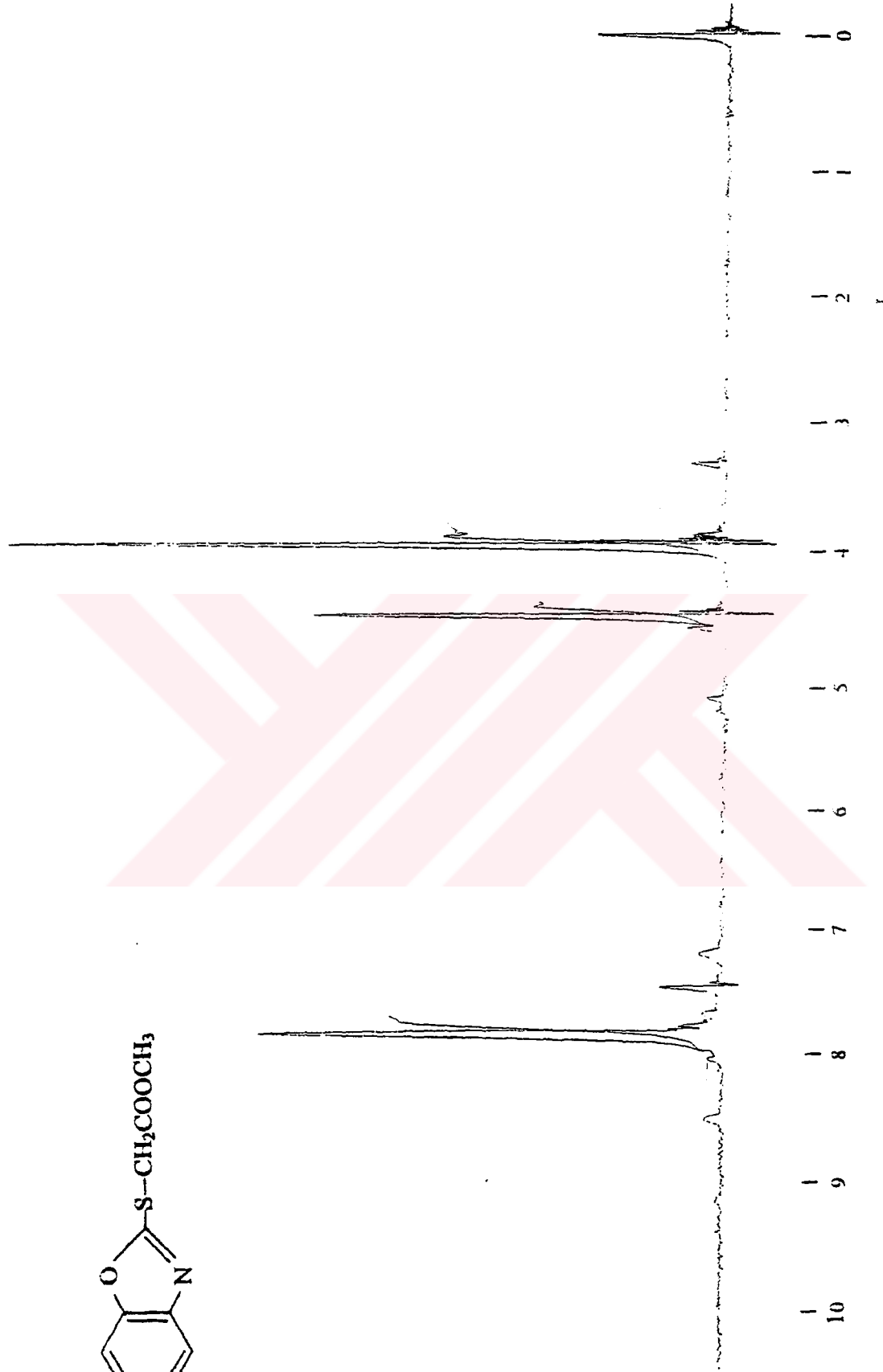
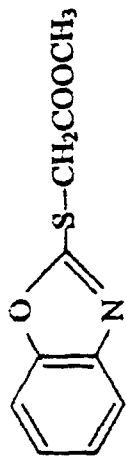
4.15. Metil (benzoksazol-2-il)tiyoasetatın Sentezi



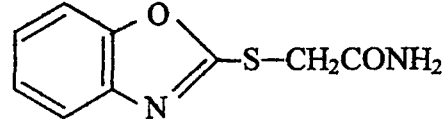
20 ml MeOH, 0,23 g metalik Na, 1,09 g (0,01 mol) metil klorasetat ve 1,51 g (0,01 mol) 2-merkaptobenzoksazol alınarak 4.2'deki yöntemle ürün elde edildi, en:47°. Verim: 0,87 g (%39). ¹H NMR(TFA,TMS)δ(ppm): 3,95(3H,s)CH₃; 4,55(2H,s)CH₂; 7,75(4H,s)(halka).

4.16. (Benzoksazol-2-il)tiyoasetamidin Sentezi



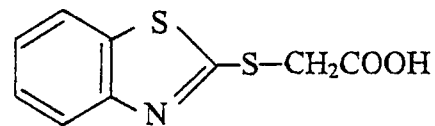
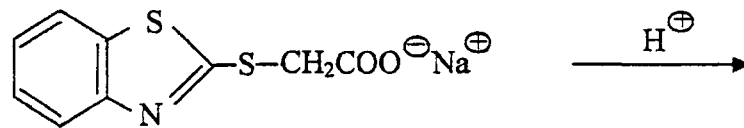
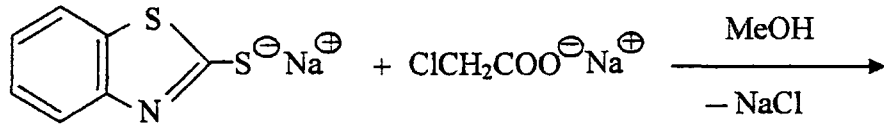
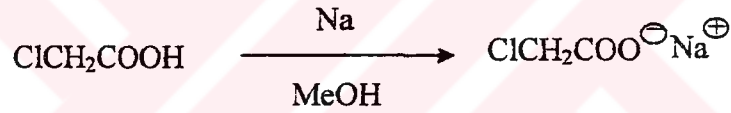
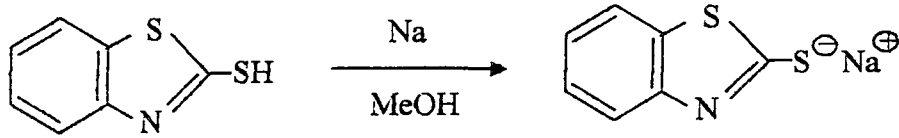


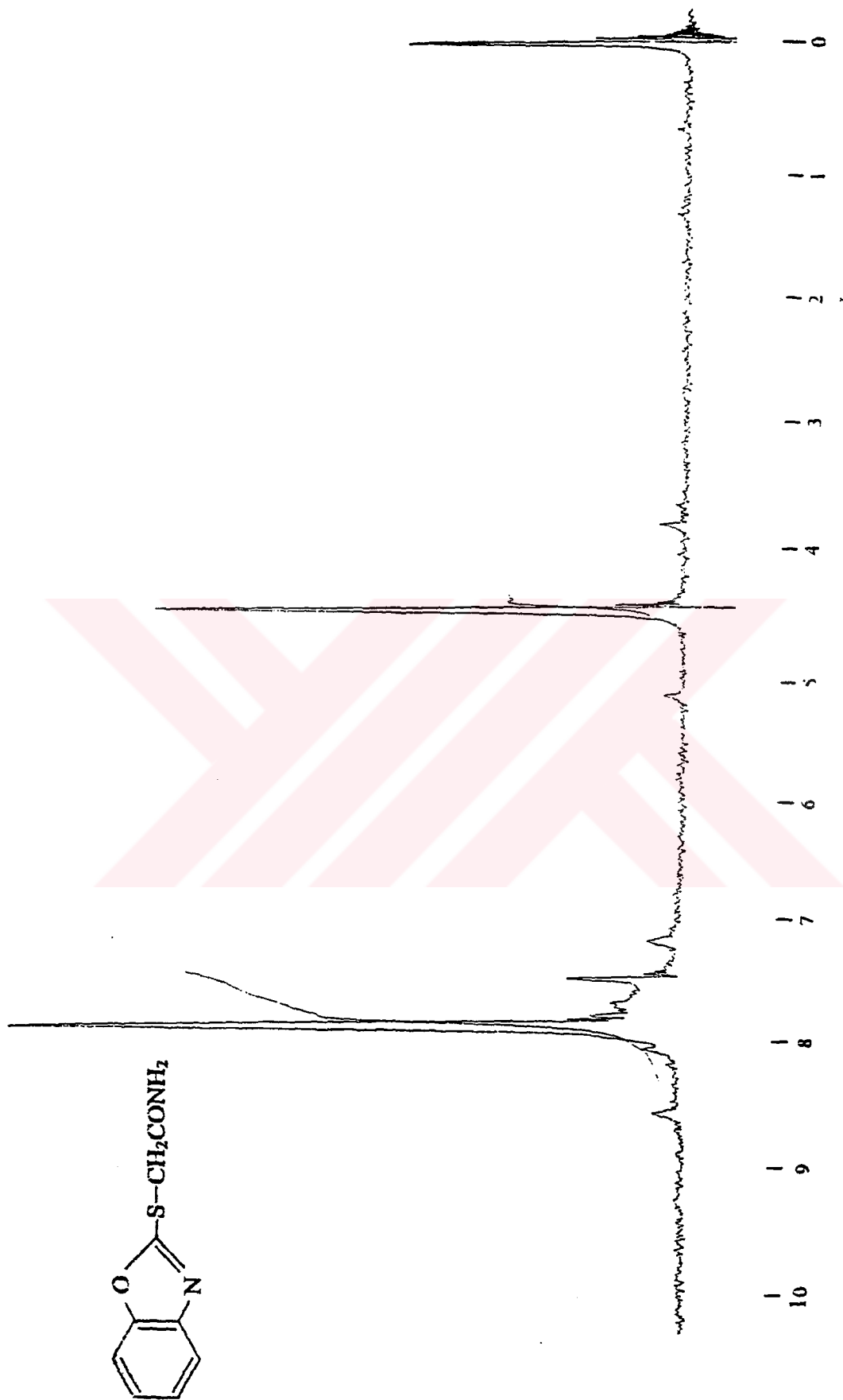
Şekil 4.16. Metil (Benzoksazol-2-il)iyasetatın ¹H NMR Spektrumu (TFA, 10 ppm)



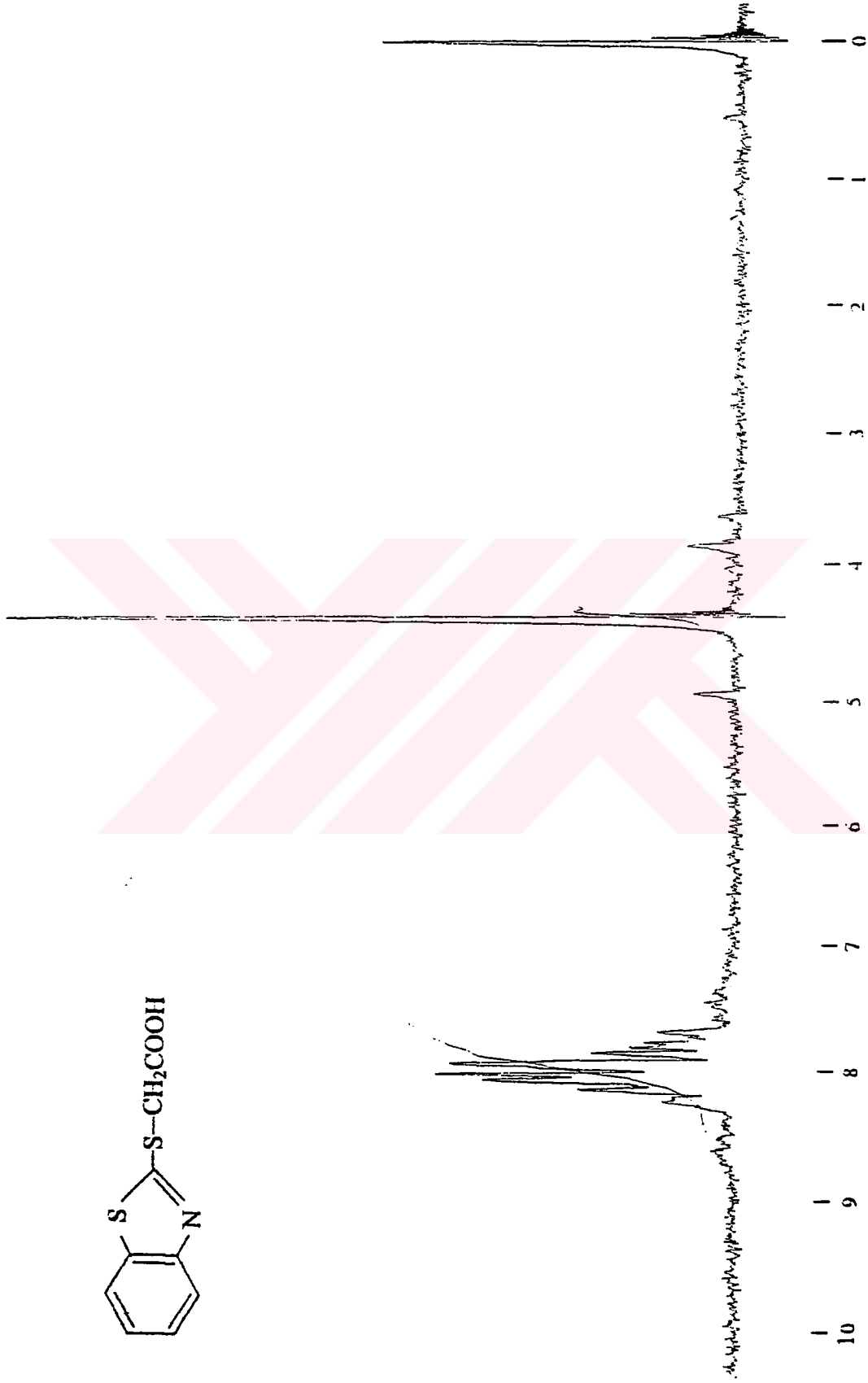
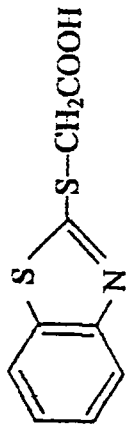
20 ml MeOH, 0,23 g metalik Na, 0,94 g (0,01 mol) 2-klorasetamit ve 1,51 g (0,01 mol) 2-merkaptobenzoksazol alınarak 4.2'deki yöntemle ürün elde edildi, en:152°. Verim: 1,39 g (%67). $^1\text{H NMR}(\text{TFA}, \text{TMS})\delta(\text{ppm})$: 4,45(2H,s)CH₂; 7,70(4H,s)(halka).

4.17. (Benzotiyazol-2-il)tiyoasetik asidin Sentezi





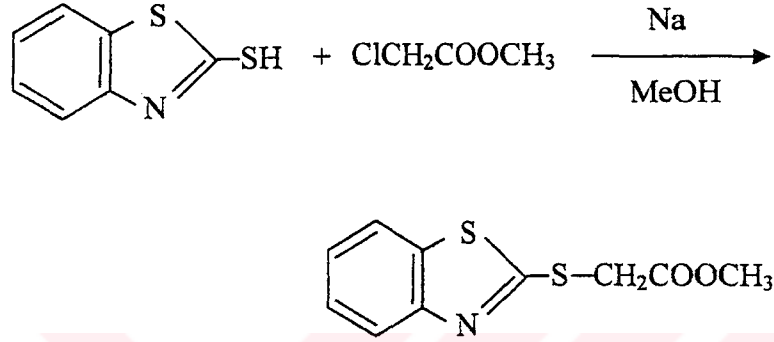
Şekil 4.17. (Benzoksazol-2-il)tiyoasetamidin ¹H NMR Spektrumu (TFA, 10 ppm)



Şekil 4.18. (Benzotiyazol-2-il)iyaoasetik Asidin ¹H NMR Spektrumu (TFA, 10 ppm)

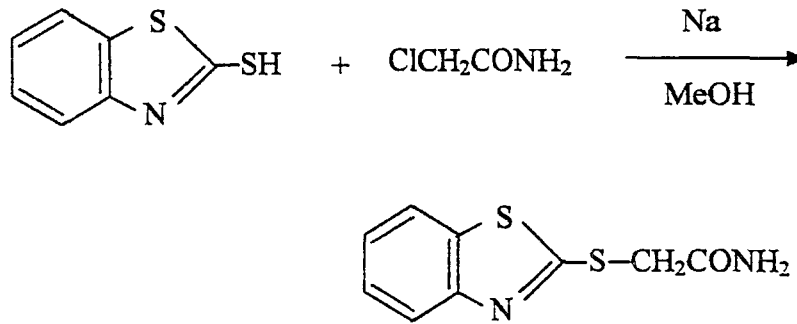
20 ml MeOH, 0,46 g metalik Na, 0,95 g (0,01 mol) klorasetik asit ve 1,67 g (0,01 mol) 2-merkaptobenzotiyazol alınarak 4.1'deki yöntemle ürün elde edildi, en:147°. Verim: 1,22 g (%54). ¹H NMR(TFA,TMS)δ(ppm): 4,45(2H,s)CH₂; 7,90(4H,m)(halka).

4.18. Metil (benzotiyazol-2-il)tiyoasetatın Sentezi

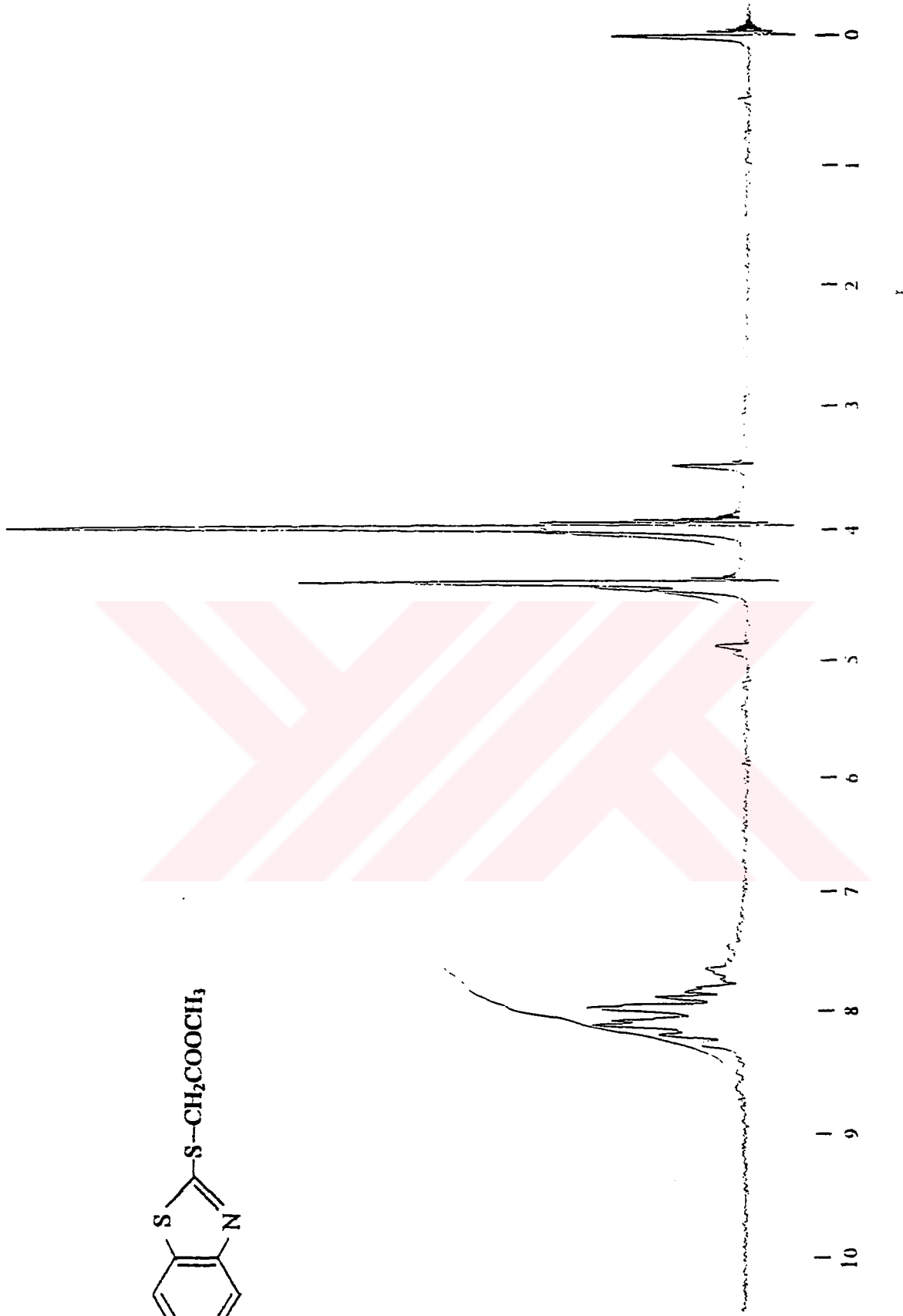
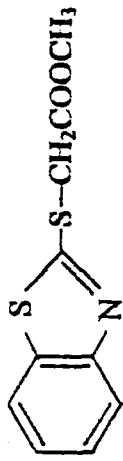


20 ml MeOH, 0,23 g metalik Na, 1,67 (0,01 mol) 2-merkaptobenzotiyazol ve 1,09 g (0,01 mol) metil klorasetat alınarak 4.2'deki yöntemle ürün elde edildi, en:68°. Verim: 1,89 g (%79). ¹H NMR(TFA,TMS)δ(ppm): 3,95(3H,s)CH₃; 4,40(2H,s)CH₂; 7,90(4H,m)(halka).

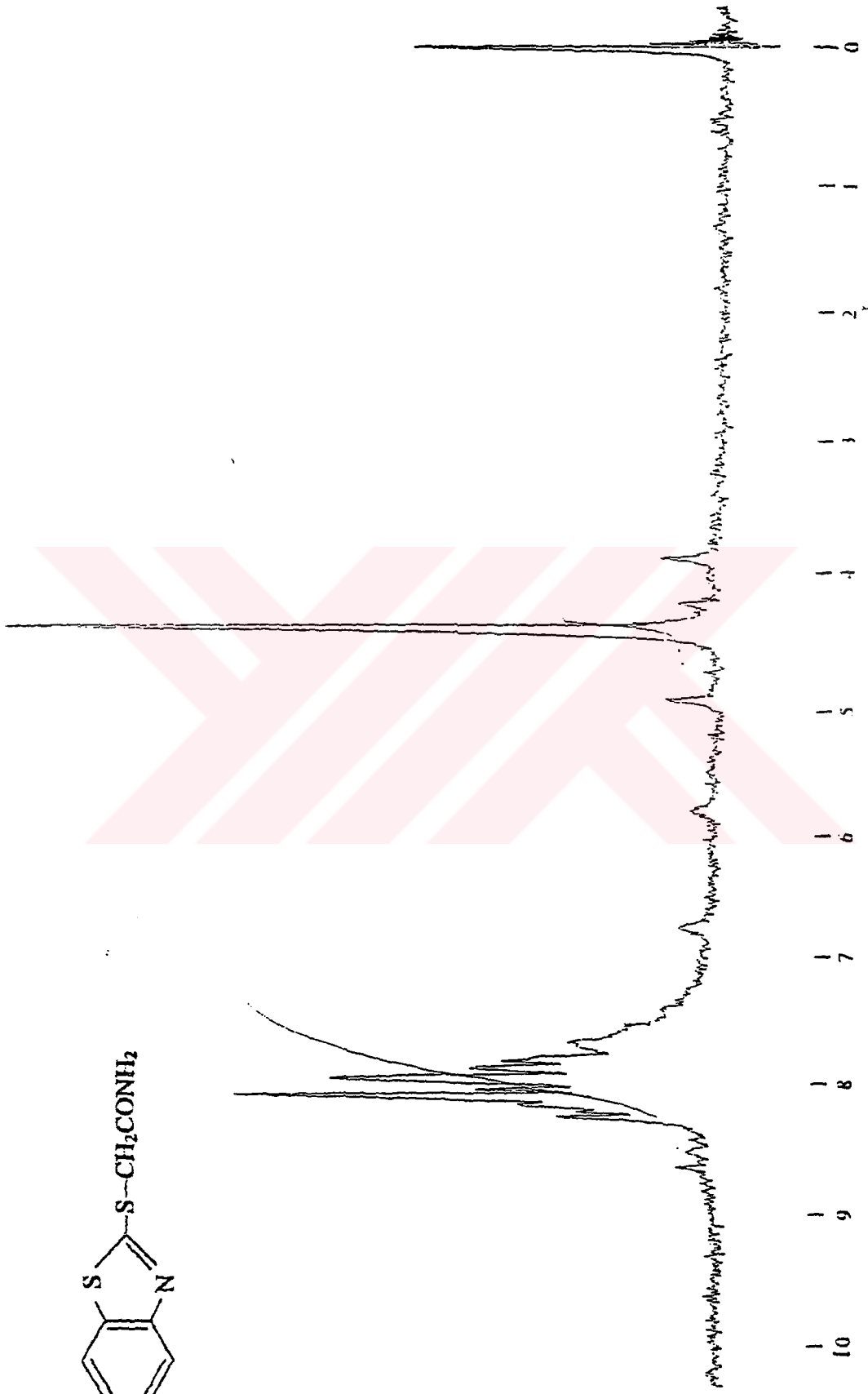
4.19. (Benzotiyazol-2-il)tiyoasetamidin Sentezi



20 ml MeOH, 0,23 g metalik Na, 1,67 g (0,01 mol) 2-merkaptobenzotiyazol ve 0,94 g (0,01 mol) 2-klorasetamid alınarak 4.2'deki yöntemle ürün elde edildi, en:135°. Verim: 0,92 g (%41). ¹H NMR(TFA,TMS)δ(ppm): 4,45(2H,s)CH₂; 7,85(4H,m)(halka).



Şekil 4.19. Metil (Benzotiyazol-2-il)tiyoasetatin ¹H NMR Spektrogramı (TFA, 10 ppm)



Şekil 4.20. (Benzotiyazol-2-il)tiyoasetamidin ¹H NMR Spektrumu (TFA, 10 ppm)

5.TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tezde giriş ve amaç bölümünde belirtildiği gibi, oksin özelliğine sahip olabileceği düşünülen bileşikler olarak asetik asit türevleri sentezlenmesi amaçlandı. Bu amaçla klorasetik asit, metil klorasetat ve 2-klorasetamit;

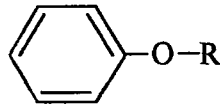
1-Fenolik bileşiklerle,

2-2-merkaptobenzimidazol, 2-merkaptobenzoksazol ve 2-merkaptobenzotiyazol ile etkileştirildi.

Çalışmada kullanılan organik çıkış maddelerinden yalnızca bir tanesi sentez edilirken diğerleri hazır olarak kullanıldı. Sentezi yapılan organik çıkış maddesi 4-(metoksikarbonilamino)fenol'dür. Bu madde literatürde bulunan yöntem kullanılarak iyi verimle elde edildi.

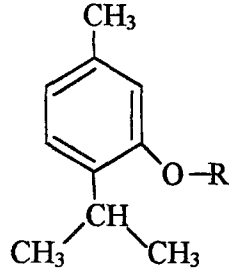
Asıl hedef bileşiklerin sentezlerinde literatürde bulunan yöntem kullanılmayıp bu yöntemde değişiklik yapıldı. Literatürde verilen yöntemde tepkimeler sulu ortamda ve NaOH kullanılarak gerçekleştirilirken yapılan değişiklikle MeOH ve Na kullanıldı. Böyle bir değişikliğin yapılmasının nedeni sulu ortamda çalışıldığında istenen ürünlerin elde edilmesinde güçlükler yaşanması ve verimlerinin düşük olmasıdır. Sulu ortamda yapılan deneylerde özellikle ester ve amitli ürünlerin sentezlenmesinde bunların kısmen hidrolize uğradıkları gözlemlendi.

Sentezlenen bileşikler ve verimleri aşağıdaki çizelgelerde verilmiştir:



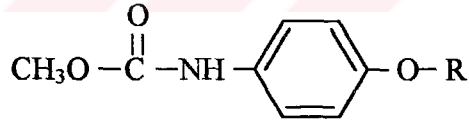
Çizelge 5.1. Fenol Türevleri

R	Verim (%)
CH ₂ COOH	62
CH ₂ COOCH ₃	72
CH ₂ CONH ₂	87



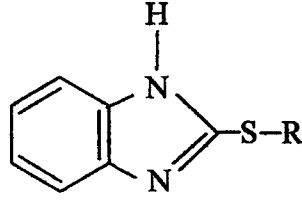
Çizelge 5.2. Timol Türevleri

R	Verim (%)
CH ₂ COOH	59
CH ₂ COOCH ₃	64
CH ₂ CONH ₂	84



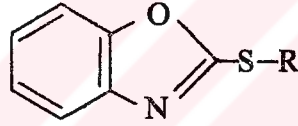
Çizelge 5.3. 4-(Metoksikarbonilamino)fenol Türevleri

R	Verim (%)
CH ₂ COOH	64
CH ₂ COOCH ₃	76
CH ₂ CONH ₂	79



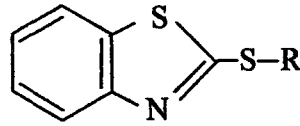
Çizelge 5.4. 2-Merkaptobenzimidazol Türevleri

R	Verim (%)
CH ₂ COOH	70
CH ₂ COOCH ₃	68
CH ₂ CONH ₂	40



Çizelge 5.5. 2-Merkaptobenzoksazol Türevleri

R	Verim (%)
CH ₂ COOH	75
CH ₂ COOCH ₃	39
CH ₂ CONH ₂	67



Çizelge 5.6. 2-Merkaptobenzotriazol Türevleri

R	Verim (%)
CH ₂ COOH	54
CH ₂ COOCH ₃	79
CH ₂ CONH ₂	41

6.KAYNAKLAR

- [1] N.Palavan, Bitki Büyüme Maddeleri, İstanbul Üniversitesi Yayınları No.3677, İstanbul, 1993, 13-15.
- [2] N.Palavan, Bitki Büyüme Maddeleri, İstanbul Üniversitesi Yayınları No.3677, İstanbul, 1993, 18-23.
- [3] N.Palavan, Bitki Büyüme Maddeleri, İstanbul Üniversitesi Yayınları No.3677, İstanbul, 1993, 69-74.
- [4] N.Önder, Genel Bitki Fizyolojisi, İstanbul Üniversitesi, Fen Fakültesi Yayınları, İstanbul, 1985, 136.
- [5] M.Öner, Genel Botanik, Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi Yayınları, İzmir, 1978, 150-157.
- [6] M.Tanker, N.Tanker, Farmakognozi, Cilt 1, Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları No.58, Ankara, 1985, 252.
- [7] M.Windholz (Ed.), The Merck Index, Tenth Edition, Merck & Co., Inc., New York, 1983, 1043.
- [8] M.Windholz (Ed.), The Merck Index, Tenth Edition, Merck & Co., Inc., New York, 1983, 1347.
- [9] M.Tanker, N.Tanker, Farmakognozi, Cilt 2, Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları No.65, Ankara, 1990, 358.
- [10] T.Baytop, Türkiye'de Bitkiler ile Tedavi, İstanbul Üniversitesi Yayınları No.3255, Eczacılık Fakültesi No.40, İstanbul, 1984, 282.
- [11] M.Windholz (Ed.), The Merck Index, Tenth Edition, Merck & Co., Inc., New York, 1983, 154.
- [12] R.C.Elderfield (Ed.), Heterocyclic Compounds, Vol.5, John Wiley & Sons Inc., New York, 1957, 285.
- [13] K.Hofmann, The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Imidazole and Its Derivatives, Part I, Interscience Publishers Inc., New York, 1953, 292.
- [14] R.C.Elderfield (Ed.), Heterocyclic Compounds, Vol.5, John Wiley & Sons Inc., New York, 1957, 441.
- [15] M.Windholz (Ed.), The Merck Index, Tenth Edition, Merck & Co., Inc., New York, 1983, 838.

- [16] R.C.Elderfield (Ed.), Heterocyclic Compounds, Vol.5, John Wiley & Sons Inc., New York, 1957, 508.
- [17] E.Erdik, M.Obalı, N.Yüksekışık, A.Öktemer, T.Pekel, E.İhsanoğlu, Denel Organik Kimya, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları No.145, Ankara, 1987, 277.
- [18] E.Erdik, M.Obalı, N.Yüksekışık, A.Öktemer, T.Pekel, E.İhsanoğlu, Denel Organik Kimya, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları No.145, Ankara, 1987, 711.
- [19] A.Vogel, Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry 4th Ed., Longman Group Limited, New York, 1978, 1104.
- [20] E.Oskay, Denel Organik Kimya, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, 1979, 407.

ÖZGEÇMİŞ

Selma Deniz 1975 yılında Malatya'da doğdu. İlk, orta ve lise tahsilini Malatya'da tamamladı.1994-1995 öğretim yılında İnönü Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Bölümünü kazandı.1997-1998 öğretim yılında bu bölümden mezun oldu.1999 yılında İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yüksek lisansa başladı.

