

## Furan Çekirdekli Bileşiklerin Mikrodalga Destekli Molekül İçi Diels Alder Halkalaşma Reaksiyonları

Muhsin KARAARSLAN

Aksaray Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 68100, Aksaray (ORCID:  
0000-0002-5928-5990)

(Alınış / Received: 24.04.2017, Kabul / Accepted: 14.11.2017,  
Online Yayınlanma / Published Online: 20.01.2018)

**Anahtar Kelimeler**  
İntra Moleküler  
Diels-Alder,  
Furan,  
Mikrodalga,  
Polisiklik, Halka  
katılması.

**Özet:** Bu çalışmada furan çekirdekli bileşiklerin İntra Moleküler (Molekül İçi) Diels-Alder (İMDA) halkalaşma reaksiyonu mikrodalga yöntemlere gerçekleştirilmiş ve bitişik üç halkalı bileşikler elde edilmiştir. Reaksiyonlar çözücüsüz ortamda ve herhangi bir metal katalizörü kullanmadan gerçekleştirilmiştir. Oksijen yan zincirli başlangıç maddeleri furan çekirdekli bileşiklerin direk alkilasyonu ile elde edilirken, azot yan zincirli başlangıç maddeleri alkilasyondan sonra koruma işlemi yapılarak elde edilmiştir. Halkalaşma reaksiyonları için ticari mikrodalga fırın (2450 MHz) kullanılmıştır. Yapılan deneylerin verimleri daha önceden yapılmış olan klasik termal halkalaşma reaksiyonları ile karşılaştırılmıştır. Mikrodalga destekli reaksiyonlardan elde edilen verimlerin termal reaksiyonlardan elde edilen sonuçlarla karşılaştırılabilir nitelikte oldukları sonucuna ulaşılmıştır.

## Microwave Assisted Intramolecular Diels–Alder Cycloaddition Reaction of Furan Cored Compounds

**Keywords**  
IntraMolecular  
Diels-Alder,  
Furan,  
Microwave,  
Polycyclic,  
Cycloaddition.

**Abstract:** In this study the Intra Molecular Diels-Alder (IMDA) cycloaddition reactions of the furan cored compounds were carried out by microwave methods to obtain adjacent tricyclic compounds. The reactions were carried out in solvent free environment and without using any metal catalyst. Starting materials with oxygen side chains were obtained by direct alkylation of furan cored compounds, while those materials with nitrogen side chains were obtained by protection after alkylation. A commercial microwave oven (2450 MHz) was used for the cycloaddition reactions. The yields of the experiments were compared with the conventional thermal cyclization reactions. It was concluded that the yields obtained from microwave assisted reactions were comparable to the results obtained from thermal reactions.

\*Sorumlu yazar: [mkaraarslan@aksaray.edu.tr](mailto:mkaraarslan@aksaray.edu.tr)

## 1. Giriş

İntramoleküler Diels Alder reaksiyonları heteroatom içeren polisiklik halka yapımında en çok kullanılan organik sentez yöntemidir. Bu reaksiyonlarda genellikle dien olarak furan türevi bileşikler kullanılır. [1] Bunun en önemli sebebi furanın tiyofen ve pirole göre daha düşük aromatikliğe sahip olmasıdır. Yine de daha zor reaksiyon veren pirol ve tiyofen türevli bileşikler de diels alder reaksiyonlarında çeşitli ön işlemlerden sonra kullanılabilir [2].

Aminoasitler, aza şekerler ve alkoloidler gibi azot içeren bileşikler ve farmasötik ilaçların büyük bir bölümü azot içeren bileşiklerden oluştuğundan dolayı bu bileşiklerin sentetik olarak sentezi büyük bir önem taşımaktadır.

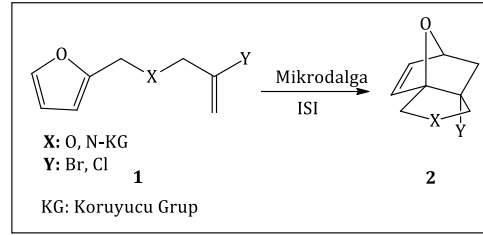
Yan zincir kısmında (tether de) N-KG ve O içeren furan çekirdekli bileşiklerin organik kimyada oldukça zor olan trisiklik ve tetrasiklik fused halkalaşma ürünleri tek adımda Termal ve mikrodalga yöntemle intramoleküler [4+2] Diels-Alder reaksiyonları sonucu elde edilebilmektedir [3,4].

Bu güne kadar yapılan çalışmalar mikrodalga sentez yönteminin uygun lewis asidi katalizörleride kullanarak daha kısa sürede ve yüksek verimde oluşabildiği sonucunu ortaya koymuştur [5].

Bir diğer önemi ise sentezlenecek materyallerin malzeme bilimi açısından ilginç sonuçlar ortaya çıkarabilme ihtimalidir. Özellikle beş üyeli heteroaromatik bileşiklerle (furan, tiyofen pirol gibi ) gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucu oluşan moleküllerin, çeşitli metallere koordinasyon yaparak nanoyapı özelliğini göstermeleri yeni teknolojileri geliştirebilir. Hedeflenen, trisiklik yapı formları, belli bir düzen ve minimal enerjiye sahip olacaktır.

Ayrıca bünyesinde bulunduracağı heteroatomlarla da koordinasyon yapma potansiyeline sahip olabilecektir [6].

Bu çalışmada daha önce Furan çekirdekli bileşiklerle 1 termal olarak yaptığımız İMDA reaksiyonları uygulaması, mikrodalga yöntem kullanılarak yapılmış ve 2 bileşikleri elde edilmiştir. (Şekil 1)



Şekil 1 Genel reaksiyon

İntramoleküler Diels-Alder halkalaşma reaksiyonlarında iki temel esastan biri dien ve denofilin birbirlerine olan ilgilerinin yüksek olması ikincisi ise kolay bir şekilde bir araya gelebileceği bir molekül yapısına sahip olmasıdır. Bunların sonucunda dien ve dienofil arasındaki HOMO-LUMO enerji farkı azalmakta ve halkalaşma verimi artmaktadır [7].

Daha önce yapılan çalışmalarda oksijen yan zincirli moleküllerde oksijen üzerindeki elektron çiftlerinin makas etkisi göstermesi sonucu dien ve dienofilin reaksiyona girdiği görülürken NH yan zincirli moleküllerde ise bu durumun ancak azotun büyük bir molekül tarafından korunması sonucu sterik etki vasıtasıyla meydana geldiği görülmüştür [8].

Yaptığımız çalışmada azot atomu fenil fosfat türevli büyük gruplar tarafından korunarak halkalaşma reaksiyonları gerçekleştirilmiştir.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Materyal

Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler Merck ve Sigma-Aldrich' den alınmıştır. Çözücüler reaksiyonlarda saf ve kuru olarak kullanılmıştır. Et<sub>2</sub>O ve THF metalik sodyum üzerinden benzofenon katalitik indikatörlüğünde kurutuldu. Hegzan (40-60°C) distile edilerek kullanılmıştır. Toluene CaH<sub>2</sub> üzerinden kurutulmuş kullanılmıştır. Kolon kromatografisi için Merck silica gel 60 (0.040-0.063 mm), (0.063-0.200 mm), ince tabaka kromatografisi Merck silika gel 60 GF ile yapılmıştır. Kromatografide UV lambası, iyot tankı ve KMnO<sub>4</sub> kullanılmıştır. Mikrodalga reaksiyonlar 800 Watt gücünde ticari mikrodalga fırında yapılmıştır.

### 2.2. Metot

#### 2.2.1. Başlangıç maddelerinin sentezi (1a,1b,4a,4b)

**1a, 1b** ve **2** nolu başlangıç maddelerinin sentezi daha önceki çalışmalarımızda anlatıldığı şekilde yapılmıştır [9,10].

#### N-(2-bromoallil)-N-(furan-2-ilmetil)-P-fenilfosfonamidik klorür (4a) :

Diklorometan (DCM)' da (5mL) çözülmüş fenil fosfonil diklorit (1,69 mmol) üzerine 0°C' de trietil amin (5,08 mmol) damla damla ilave edildi. Ardından ortama yine DCM' de (5 mL) çözülmüş katalitik miktardaki dimetil amino piridin (0,09mmol) eklendi. 10 dakika bu sıcaklıkta karıştırıldıktan sonra (5 mL) DCM' de çözülmüş sekonder amin (**2**) (1,85 mmol) damla damla ilave edildi sonrasında bir gece geri soğutucu altında kaynatıldı.

Daha sonra eter ile ekstraksiyon yapıp organik fazın çözücüsü evaporatörde uçuruldu.

#### Fenil (2-bromoallil)(furan-2-ilmetil)fosforamidokloridat (4b) :

Diklorometan (DCM)' da (5mL) çözülmüş fenil dikloro fosfat (2,74mmol) üzerine 0°C' de trietil amin (8,25mmol) damla damla ilave edildi. Ardından ortama yine DCM' de (5 mL) çözülmüş katalitik miktardaki dimetil amino piridin (0,14mmol) eklendi. 10 dakika bu sıcaklıkta karıştırıldıktan sonra (5 mL) DCM' de çözülmüş sekonder amin (**2**) (3,00mmol) damla damla ilave edildi sonrasında bir gece geri soğutucu altında kaynatıldı. Daha sonra eter ile ekstraksiyon yapıp organik fazın çözücüsü evaporatörde uçuruldu.

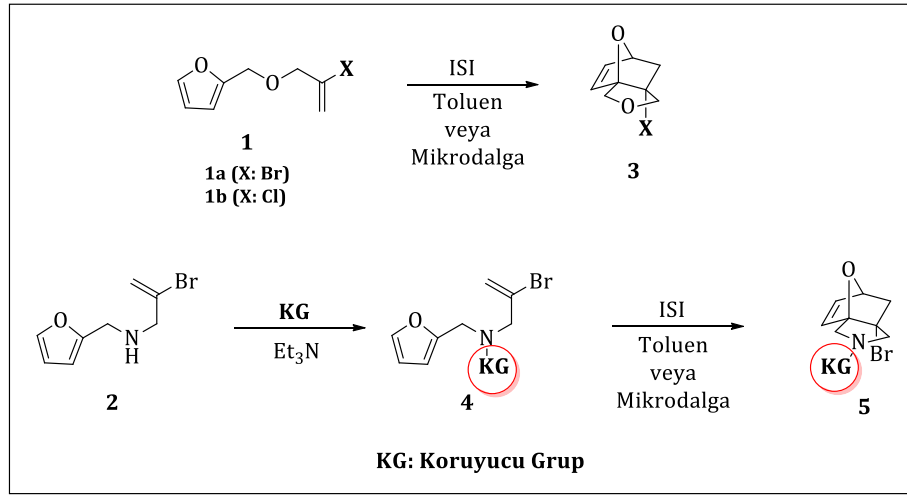
#### 2.2.2. Diels-alder halkalaşma reaksiyonları (3a,3b,5a,5b)

##### Termal yöntem:

Termal halkalaşma reaksiyonları başlangıç maddeleri **1a, 1b, 4a** ve **4b** nin toluen içerisinde geri soğutucu altında 4 gün boyunca kaynatılması sonucu gerçekleştirildi Daha sonra evaporatörde çözücüsü uçurulup kolon kromatografisi ile saflaştırıldı.

##### Mikrodalga yöntem:

Bu reaksiyonlar başlangıç maddeleri **1a, 1b, 4a** ve **4b** nin cam vialler içerisinde çözücüsüz ortamda maksimum 800 Watt güç üretebilen ticari bir mikrodalga fırında farklı süreler ve farklı güç seviyelerinde ısıtılarak yapıldı, sonuçlar ince tabaka kromatografisinde izlendi.



Şekil 2: Koruma ve halkalaşma reaksiyonları

### 3. Bulgular

#### 3.1. Sentezlenen Maddelerin Analiz Sonuçları

##### 3.1.1. 5-Bromo-3,10-dioksa-trisiklo[5.2.1.0\*1,5\*]dek-8-en (3a):

Ürün renksiz yağimsı sıvı, (Termal verim %15)

$\nu_{\max}$  (thin film)/ $\text{cm}^{-1}$ : 2935(s, C-H), 1570(s, C=C), 1230, 1050, 615 (z, C-Br).

$\delta_{\text{H}}$  (400 MHz  $\text{CDCl}_3$ ): 6.50-6.46(m, 2H), 5.16 (dd, 1H,  $J_1$  1.5 Hz,  $J_2$  4.5 Hz), 4.51 (d, 1H,  $J$  11.0 Hz, AB), 4.37 (d, 1H,  $J$  10.2 Hz, AB), 4.17 (d, 1H,  $J$  11.0 Hz, AB), 3.96 (d, 1H,  $J$  10.2 Hz, AB), 2.54 (dd, 1H,  $J_1$  4.5 Hz,  $J_2$  12.5 Hz, AB), 1.74 (d, 1H,  $J$  12.5 Hz, AB).

$\delta_{\text{C}}$  (100 MHz  $\text{CDCl}_3$ ): 138.7, 136.4, 101.5 (q), 83.7, 83.2, 68.9, 68.6, 42.0.

##### 3.1.2. 5-Kloro-3,10-dioksa-trisiklo[5.2.1.0\*1,5\*]dek-8-en (3b):

Ürün renksiz yağimsı sıvı (Termal verim %15)

$\nu_{\max}$  (thin film)/ $\text{cm}^{-1}$ : 2944 (k, C-H), 2876 (k, C-H), 1251 (k, C-O), 774 (z, C-Cl).

$\delta_{\text{H}}$  (400 MHz  $\text{CDCl}_3$ ): 6.57 (d, 1H,  $J$  5.8 Hz, AB), 6.53 (d, 1H,  $J$  5.6 Hz, AB), 5.16 (dd, 1H,  $J_1$  1.3 Hz,  $J_2$  4.5 Hz), 4.50 (d, 1H,  $J$  11.0 Hz,

AB), 4.37 (d, 1H,  $J$  9.8 Hz, AB), 4.17 (d, 1H,  $J$  11.0 Hz, AB), 3.96 (d, 1H,  $J$  9.8 Hz, AB), 2.54 (dd, 1H,  $J_1$  4.5 Hz,  $J_2$  12.5 Hz, AB), 1.74 (d, 1H,  $J$  12.5 Hz, AB).

$\delta_{\text{C}}$  (100 MHz  $\text{CDCl}_3$ ): 138.8, 136.4, 101.5 (q), 83.7, 83.3, 68.9, 68.6, 41.9.

##### 3.1.3. N-(2-bromoallil)-N-(furan-2-ilmetil)-P-fenilfosfonamidik klorür (4a) :

Ürün sarı katı. (Verim %95).

$\nu_{\max}$  (thin film)/ $\text{cm}^{-1}$ : 2916 (k, C-H), 1247 (k, P=O), 881 (k, P-N), 690 (k, C-Br)

$\delta_{\text{H}}$  (400 MHz  $\text{CDCl}_3$ ): 7,46-7,34 (m, 5H), 7,27 (d, 1H,  $J$  1,5Hz) 6,65 (d, 1H,  $J$  3,0Hz), 6,33-6,34 (m, 1H), 5,71 (s, 1H), 5,57 (s, 1H), 4,32 (s, 2H), 3,77 (s, 2H).

$\delta_{\text{C}}$  (100 MHz  $\text{CDCl}_3$ ): 144.3, 138.4, 132.4, 131.6, 131.3, 131.2, 131.1, 128.4, 128.2, 121.2, 114.0, 111.4, 50.8, 41.6.

##### 3.1.4. Fenil (2-bromoallil)(furan-2-ilmetil)fosforamidokloridat (4b) :

Ürün sarımsı sıvı. (Verim %80).

$\nu_{\max}$  (thin film)/ $\text{cm}^{-1}$ : 2925 (k, C-H), 1277 (k, P=O), 899 (k, P-N), 687 (k, C-Br)

$\delta_{\text{H}}$  (500 MHz  $\text{CDCl}_3$ ): 7,30 (d, 1H,  $J$  2,0Hz), 7,28-7,12 (m, 5H), 6,24 (dd, 1H,  $J_1$  2,0 Hz,  $J_2$  3,0 Hz), 6,22 (d, 1H,  $J$  3,0Hz), 5,35 (s, 2H), 4,41-4,20 (m, 2H), 3,93-3,78 (m, 2H)

$\delta_C$  (125 MHz  $CDCl_3$ ): 150.0, 149.1, 143.0, 130.0, 126.0, 120.6, 120.5, 115.8, 110.5, 110.0, 51.7, 42.1.

### 3.1.5. (7a-bromo-1,6,7,7a-tetrahidro-3a,6-epoksiizoindol-2(3H)-il)(fenil)fosfinik klorür (5a):

Ürün siyah katı. (Termal verim %98)

$\nu_{max}$  (thin film)/ $cm^{-1}$ : 2955 (k, C-H), 2585 (k, C-H), 1249 (k, P=O), 886 (k, P-N), 695 (k, C-Br)

$\delta_H$  (500 MHz  $CDCl_3$ ): 7,36-7,20 (m, 5H), 6,46(dd, 1H,  $J_1$  1,5 Hz,  $J_2$  6,0 Hz), 6,38(d, 1H,  $J$  6,0Hz) 5,05-5,04(m 1H), 4,28(s, 2H), 3,76, (s, 2H), 5.54-2.50 (m, 2H).

### 3.1.6. Fenil (7a-bromo-1,6,7,7a-tetrahidro-3a,6-epoksiizoindol-2(3H)-yl)fosfonokloridat (5b):

Ürün sarı yağimsı sıvı. (Termal verim %50)

$\nu_{max}$  (thin film)/ $cm^{-1}$ : 2905 (k, C-H), 2881 (k, C-H), 1280 (k, P=O), 933 (k, P-N), 687 (k, C-Br)

$\delta_H$  (500 MHz  $CDCl_3$ ): 7,41-7,19 (m, 5H), 6,60 (d, 1H,  $J$  6,0Hz), 6,50 (dd, 1H,  $J_1$  6,0Hz,  $J_2$  4,0Hz), 5,13 (d, 1H,  $J$  4.0 Hz), 4,13-4,09 (m, 2H), 3,86-3,81 (m, 1H), 3,65-3,60 (m, 1H), 2.59 (dd, 2H,  $J_1$  5,5 Hz,  $J_2$  12,5 Hz)

$\delta_C$  (125 MHz  $CDCl_3$ ): 149.8, 138.0, 129.0, 128.0, 125.3, 120.5, 120.4, 97.7, 81.2, 62.0, 47.0, 41.3, 41.1.

## 3.2. Mikrodalga Reaksiyon Verileri

**Tablo 1** Oksijen yan zincirli bileşiklerin mikrodalga reaksiyon verileri

Deneme no	Güç	Süre	Verim (1a:3a)*	Verim (1b:3b)*
1	400 W	1 dak.	100:0	100:0
2	400 W	5 dak.	100:0	100:0
3	400 W	10 dak	80:20	85:15
4	400 W	10 dak	80:20	80:20
5	600 W	1 dak.	100:0	100:0
6	600 W	5 dak.	80:20	85:15
7	600 W	10 dak	75:25	80:20
8	600 W	10 dak	75:25	80:20
9	600 W	5 dak.	80:20	85:15
10	600 W	10 dak	75:25	80:20

\* Reaksiyona girmeyen açık zincirli yapı ile halkalı ürünün birbirine oranı

**Tablo 2** Fenil fosfonil diklorit koruyucu gruplu bileşiğin mikrodalga reaksiyon verileri

Deneme no	Güç	Süre	Verim (4a:5a) <sup>*a</sup>
1	600 W	1 dak.	100:0
2	600 W	5 dak.	100:0
3	600 W	10 dak	60:5 <sup>*b</sup>
4	600 W	10 dak	60:5 <sup>*b</sup>

<sup>\*a</sup> Reaksiyona girmeyen açık zincirli yapı ile halkalı ürünün birbirine oranı

<sup>\*b</sup> Yan ürünler meydana gelmiştir.

**Tablo 3** Fenil dikloro fosfat koruyucu gruplu bileşiğin mikrodalga reaksiyon verileri

Deneme no	Güç	Süre	Verim (4b:5b) <sup>*</sup>
1	600 W	1 dak.	100:0
2	600 W	5 dak.	75:25
3	600 W	10 dak	50:50
4	600 W	10 dak	50:50

<sup>\*</sup> Reaksiyona girmeyen açık zincirli yapı ile halkalı ürünün birbirine oranı

#### 4. Tartışma ve Sonuç

##### 4.1. Koruma İşlemi

Furanlı bileşiklerin tethederinde azot kullanıldığı zaman alkilasyon işlemi sonucundaki sekonder amin (2) halkalaşmamıştır. Bu nedenle sterik dayanak noktası olarak hacimce büyük aynı zamanda elektronik olarak elektronegatif bir koruyucu grup olan fenil fosfonil diklorit ve fenil diklorofosfat kullanılarak başlangıç maddeleri korunarak 4 bileşikleri elde edilmiştir. (Şekil 2).

Reaksiyon 0°C sıcaklıkta ve diklorometan (DCM) içinde gerçekleştirilmiştir.

Reaksiyonun ilk adımında Et<sub>3</sub>N, amin üzerindeki H atomunu alarak azot atomunu aktif hale getirmiş, ikinci adımda ise negatif yükle yüklenerek aktif hale gelen N atomu koruyucu gruptaki fosfor atomuna saldırarak bağlanmış ve klor açığa çıkmıştır.

IR spektrumunda 3300-3400 cm<sup>-1</sup>'deki tekli NH pikinin kaybolup 1200-1400 cm<sup>-1</sup>'de P=O ve 700-900 cm<sup>-1</sup>'de P-N pikinin gözlenmesi, yapı aydınlatılmasında kullanılan en belirleyici özelliktir.

#### 4.2. Halkalaşma Reaksiyonu

İntramoleküler diels Alder Halkalaşma reaksiyonları inert atmosfer altında (argon veya azot gazı altında) termal olarak, Lewis asidi katalizörlüğünde [5,11], basınç altında ve mikrodalga ışınları [12,13] ile gerçekleştirilebilirler. Yapılan halkalaşma reaksiyonları hem termal şartlarda 95-105 °C sıcaklıkta toluen içerisinde, geri soğutucu yardımıyla 4 günde, hemde mikrodalga sentez yöntemi ile farklı sıcaklık ve zaman aralıklarında çözücüsüz ortamda gerçekleştirilmiştir. (Şekil 1).

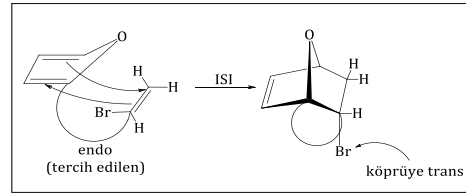
Diels-Alder halkalaşma reaksiyonları sonucunda reaksiyona girmeyen başlangıç maddeleri kolon kromatografisi ile tekrar geri kazanılarak reaksiyon yeniden tekrarlanabilir. Böylece verim daha da artırılabilir.

Halkalaşma mekanizmaları temelde aynı olmalarına rağmen oksijen yan zincirli alkilasyon ürünleri ile azot yan zincirli alkilasyon ürünlerinin halkalaşma verimleri farklıdır. Azot atomu,

üzerindeki koruyucu guruptan dolayı büyük grup etkisi ile halkalaşmayı provoke ederken, oksijen atomları üzerlerindeki eşleşmemiş elektron çiftleri ile bir makas gibi davranarak, halkalaşma verimini arttırmaktadır.

Bunların yanı sıra kuartern pozisyonunda bir halojen atomunun bulunması halkalaşma eğilimini engelleyici yönde etkilemesine rağmen, halkalaşma işlemi gerçekleşmektedir.

Termal IMDA reaksiyonu *exo*-ara kademe üzerinden yürümekte olup, yapıda brom ve klor atomu sterik etki nedeni ile *endo* pozisyonunu (doğal olarak) tercih etmiştir. (Şekil 3).



Şekil 3 Dienin dienofile yaklaşımı

Tablo 4 Mikrodalga ve termal reaksiyon karşılaştırma tablosu

Reaksiyon	Mikrodalga Enerji Miktarı	Termal Sıcaklık	Mikro dalga Süre	Termal Süre	Mikrodalga Verim (Açık yapı: Halka)	Termal Verim (Açık yapı: Halka)
1 (3a)	600 Watt	95-105 °C	10 dakika	4 Gün	75:25	85:15
2 (3b)	600 Watt	95-105 °C	10 dakika	4 Gün	80:20	85:15
3 (5a)	600 Watt	95-105 °C	10 dakika	4 Gün	60:5	2:98
4 (5b)	600 Watt	95-105 °C	10 dakika	4 Gün	50:50	50:50

#### 4.3. Sonuçlar

Yapılan halkalaşma reaksiyonlarına göre Tablo 4 deki karşılaştırmalar sonucunda aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır:

Mikrodalga yöntemle yapılan reaksiyonlarda hem sıcaklık hemde

zaman parametreleri değiştirilerek deneyler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre optimum şartların 600 Watt enerji ve 10 dakika süre olduğu sonucuna varılmıştır. Bu enerjinin ve sürenin altında verimlerin daha düşük olduğu görülürken daha yüksek enerjili (800 Watt) ve daha uzun sürelerde (20

dak) maddede bozulmalar sonucunda istenmeyen yan ürünlerin oluştuğu gözlemlenmiştir.

1 numaralı reaksiyonda verim kayda değer bir artış gösterirken (% 15 den % 20 ye artış) 2 numaralı reaksiyonlarda fazla bir verim artışı gözlenmemiştir. Bunun yanı sıra 4 numaralı reaksiyon ise termal yöntemle aynı ölçüde bir halkalaşma verimine sahip olduğu bulunmuştur.

Yan zincirde halojenli olan yapılarda Bromlu maddeler Klorlu maddelere göre mikrodalga da daha çok halkalaşma eğilimi göstermiştir.

İlginç bir şekilde 3 numaralı reaksiyon termal olarak çok yüksek verimde gerçekleşirken mikrodalga yöntemde çok az halkalaşmış ve yan ürünler meydana gelmiştir. Bunun sebebi olarak maddenin mikrodalga yöntemle halkalaşmadan bozulmasından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

Tablo 1 de gösterilen oksijen yan köprülü reaksiyonlarda 9. ve 10. denemeler Lewis Asit katalizörü olan  $AlCl_3$  varlığında gerçekleştirilmiş. Reaksiyon sonucunda halkalaşma verimleri aynı kalmış fakat istenmeyen yan ürün miktarı artmıştır.

Sonuç olarak termal ve mikrodalga halkalaşma reaksiyonlarının sonuçları karşılaştırıldığında mikrodalga yöntem ile yapılan reaksiyonlar halkalaşma ürünleri açısından termal reaksiyonlarla karşılaştırılabilir nitelikte olduğu görülmüştür.

Reaksiyonların çözücüsüz ortamda gerçekleşmesi, çok düşük miktarlarda maddelerle çalışılması, süre olarak karşılaştırılmayacak kadar kısa sürede reaksiyonların oluşması, çevreye duyarlı ve yeşil kimyaya katkılı bir yöntem olduğunu kanıtlamaktadır.

Ayrıca kontrollü olarak ısıtıldığında termal reaksiyonlarla aynı hatta bazı durumlarda daha yüksek verimlerde ürün elde edilmesi açısından, mikrodalga reaksiyon yöntemleri molekül içi Diels-Alder halkalaşma reaksiyonlarında avantaj sağlamaktadır.

### Teşekkür

Aksaray Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine sağlamış oldukları destek ve yardımlardan dolayı teşekkür ederiz. (Proje No: 2015-047)

### Kaynakça

- [1] Hong, X., Mejia-Oneto, J.M., Padwa, A. 2006. *Tetrahedron Lett.*, 47,8387. DOI: 10.1016/j.tetlet.2006.09.071.; Hong, X., Mejia-Oneto, J.M., France, S., Padwa, A. 2006. *Tetrahedron Lett.*, 47, 2409. DOI: 10.1016/j.tetlet.2006.01.152.; Padwa, A. 2005. *J. Org. Met. Chem.*, 690, 5533. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2005.06.010; Padwa, A., Nara, S., Wang, Q. 2006. *Tetrahedron Lett.*, 47, 595. DOI: 10.1016/j.tetlet.2005.11.026.; Namboothiri, I.N.N., Ganesh, M., Mobin, S.M., Cojocar, M. 2005. *J. Org. Chem.*, 70, 2235. DOI: 10.1021/jo048262x.; Padwa, A., Crawford, K.R., Straub, S.C., Pieniazek, S.N., Houk, K.N. 2006. *J. Org. Chem.*, 71, 5432. DOI: 10.1021/jo0602322. ; Padwa, A., Wang, Q. 2006. *J. Org. Chem.*, 71, 3210. DOI: 10.1021/jo051550o.
- [2] Paulvannan, K. 2004. *J. Org. Chem.*, 69, 1207-1214. DOI: 10.1021/jo030231z.
- [3] Mance, A.D., Jakopcic, K. 2005. *Molecular Diversity.*, 9, 1-3, 229-21. DOI: 10.1007/s11030-005-3434-8.
- [4] Read, M.L., Gundersen, L.L. 2013. *J. Org. Chem.*, 78 (3), 1311–1316. DOI: 10.1021/jo3027033.



- [5] Prajapati, D., Laskar, D.D., Sandhu, J. S. 2000. *Tetrahedron Lett.*, 41, 8639-8643.  
DOI:10.1016/S0040-4039(00)01513-6.
- [6] Huang, H.L., Huang, H.C., Liu, R.S. 2002. *Tetrahedron Lett.*, 43, 7983.  
DOI:10.1016/S0040-4039(02)01815-4
- [7] Choony, N., Dadabhoy, A., Sammes, P.G. 1998. *J. Chem. Soc.*, 1, 2017-2021. DOI: 10.1039/a802415d.
- [8] Parrill, A.L., Dolata, D.P. 1994. *Tetrahedron Lett.*, 35, 7319-7322.  
DOI:10.1016/0040-4039(94)85303-7.
- [9] Demircan, A., Karaarslan, M., Turac, E. 2006. *Heterocyclic Commun.*, 12(3-4), 233-240.
- [10] Karaarslan, M., Demircan, A., 2007. *Asian Journal of Chemistry*, 19, 4, 2999-3006.
- [11] Rogers, C., Keay, B.A. 1992. *J. Chem.*, 70, 2929. DOI: 10.1139/v92-375.
- [12] Smith, D.A., Houk, K.N. 1991. *Tetrahedron Lett.*, 32, 1549-1552.  
DOI:10.1016/S0040-4039(00)74269-9
- [13] Crawford, K.R., Bur, S.K., Straub, C.S., Padwa, A. 2003. *Org. Lett.*, 5, 3337-3340.  
DOI: 10.1021/ol035233k.