KİÜ – FEN, MÜHENDİSLİK VE TEKNOLOJİ DERGİSİ
KİÜ – JOURNAL OF SCIENCE, ENGINEERING AND TECHNOLOGY

Polihidroksi Benzen Bileşiklerinin Reaktif Olarak Kullanılması ile Fosforanyilidlerin Eldesi

İbrahim Evren KIBRIZ[1*], Şevket Hakan ÜNGÖREN[1]

Öz

Bu araştırmada, ileri reaksiyonlar için başlangıç bileşiğimizi oluşturan 3,5-dihidroksi-2,3-benzofurandion bileşiği, floroglusinol ve oksalil klorür maddeleri ile reaksiyonundan elde edilmiştir. Literatürde olmayan üç yeni fosforanyilid bileşik ise, 3,5-dihidroksi-2,3-benzofurandion bileşiğinin Wittig reaktifleri ile sentezinden elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Floroglusin, Wittig Reaktifi, Furan-2,3-dion.

Preparation of Phosphoranylides by Using Polyhydroxy Benzene Compounds as Reagents

Abstract

In this study, 3,5-dihydroxy-2,3-benzofurandione, which is our starting compound for further reactions, was obtained from the reaction with phloroglucinol and oxalyl chloride. Three new phosphoranylide compounds, which are not available in the literature, were obtained from the synthesis of 3,5-dihydroxy-2,3-benzofurandione with Wittig reagents.

Keywords: Phloroglucin, Wittig Reagent, Furan-2,3-dione.

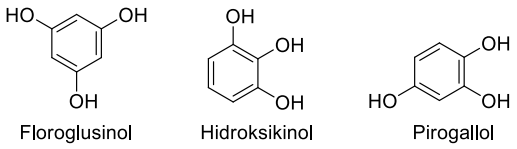
1Yozgat Bozok University, Faculty of Arts and Scıences, Yozgat, Türkiye, ievren.kibriz@bozok.edu.tr, https://orcid.org/0000-0001-6217-9585
2Yozgat Bozok University, Faculty of Arts and Scıences, Yozgat, Türkiye, shakan.ungoren@bozok.edu.tr, https://orcid.org/ 0000-0002-5272-4241

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author **Geliş/Received:** 24.20.2025 **Kabul/Accepted:** 18.02.2025

1. Giriş

Floroglisin, kimyasal formülü $C_6H_3(OH)_3$ olan bir trihidroksibenzen türevi olup, fenol grupları sayesinde hem aromatik özellikler hem de reaktif fonksiyonellik sergileyen bir organik bileşiktir. Doğal olarak bazı bitkisel metabolitlerde bulunan ve aynı zamanda sentetik yollarla elde edilebilen floroglisin, biyokimya, farmasötik kimya ve analitik kimyada geniş bir kullanım alanına sahiptir (Hargreaves, 1958). Özellikle, floroglisin, lignin ve karbonhidratlar gibi biyopolimerlerin yapısal analizinde ve taninlerin nitel tespiti için kullanılan karakteristik kimyasal testlerde rol oynar. Reaktif hidroksil gruplarının varlığı, bu bileşiğin hem asidik hem de bazik koşullarda çeşitli kimyasal dönüşümlere uygun hale gelmesini sağlar.

İlaç ve patlayıcıların sentezinde kullanılan floroglusin, üç izomerik benzentriolden biridir. Diğer iki izomer, hidroksikinol (1,2,4-benzentriol) ve pirogallol (1,2,3-benzentriol) dur. Floroglusinol ve benzentriol izomerleri, kimyasal bileşiklerin IUPAC resmi isimlendirme kurallarına göre halen "fenoller" olarak tanımlanmaktadır. Bu tür monofenoliklerin çoğu kozmetik ve parafarmasötik endüstrileri tarafından bilimsel olarak kabul edilen tanımla uyuşmayan "polifenoller" olarak adlandırılır.



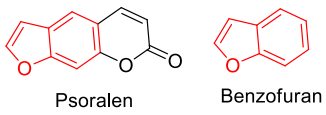
Şekil 1. Polifenolik Bileşiklerin Kimyasal Yapısı

Furan-2,3-dion bileşikleri genellikle organik sentezde ara madde olarak kullanılır ve bu sayede daha karmaşık moleküllerin sentezi için yapı taşları sağlar. Molekülde bulunan karbonil gruplarının reaktifliği sayesinde nükleofilik reaktiflerle kolayca tepkimeye girebilirler. Bu özellik, furan-2,3-dion bileşiklerini ilaç tasarımı, polimer kimyası ve biyomoleküler bileşiklerin sentezinde kullanışlı hale getirir. Ayrıca, furan türevlerinin biyolojik aktiviteleri, bu bileşiklerin çeşitli terapötik ajanların geliştirilmesinde dikkate alınmasını sağlamıştır.

Furan-2,3-dion, ayrıca biyolojik sistemlerde potansiyel toksisite gösterebilecek şekilde reaktif oksijen türleri (ROS) üretimiyle ilişkilendirilebilir. Bu reaktivite, bu türlerin kimyasal biyoloji ve toksikoloji araştırmalarında model bileşikler olarak kullanılmasını sağlamaktadır. Ayrıca, bu bileşiklerin konjugasyon yoluyla polimerizasyon tepkimelerine katılması, onların yüksek performanslı malzemelerde kullanımını mümkün kılar.

Benzofuran, kaynaşmış benzen ve furan halkalarından oluşan heterosiklik bileşiktir. Bu renksiz sıvı, kömür katranının bir bileşenidir. Benzofuran, daha karmaşık yapılara sahip birçok

ilgili bileşiğin temelini oluşturur (Collin). Örneğin, psoralen, birkaç bitkide oluşan bir benzofuran türevidir.



Şekil 2. Benzofuran Bileşiğinin Yapısı ve Türevi

Tüm bu bilgiler ışığında çalışma kapsamında, 3,5-dihidroksi-2,3-benzofurandion (**F1**) bileşiği, floroglusinol ve oksalil klorür maddelerinin kolay bir prosedür ile reaksiyonundan elde edilmiştir. Üç yeni fosforanyilid türevi bileşiği (**FP1-3**), **F1** bileşiğinin Wittig Reaktifleri ile sentezinden elde edilmiştir.

2. Materyal ve Metot

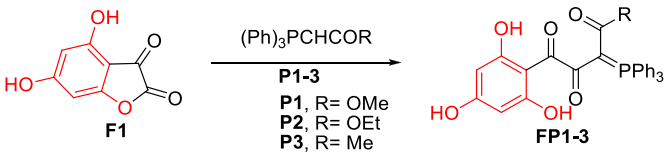
Reaksiyon ortamında ve saflaştırma işlemlerinde kullanılan organik çözücüler Merck, Aldrich, Fluka ve Sigma gibi firmalardan ithal edilmiş olup laboratuvarımızda çeşitli işlemler sonucu saflaştırılmıştır.

İnce Tabaka Kromatoğrafisi (İTK) ile deneylerin süre ve sentez edilen ürünlerin saflığı takip ve kontrol edilmiştir.

^{1}H, ^{13}C-NMR analizleri Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde (ERÜ TAUM) proje kapsamında yapılmıştır.

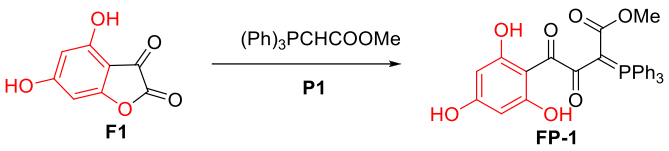
2.1. FP1-3 Bileşiklerinin Sentezi İçin Genel Prosedür

F1 bileşiği (1 mmol) asetonitril içerisinde (25 mL) çözüldü. Çözeltinin üzerine Wittig reaktifleri (**P1-3**) (1 mmol) ilave edilerek reaksiyon 1 saat geri soğutucu altında ısıtıcı manyetik karıştırıcıda karıştırılarak kaynatıldı. Bu sürenin sonunda reaksiyon çözücüsü dönel buharlaştırıcıdan atıldı. Kalan yağımsı ham ürün üzerine dietileter (20 mL) ilave edilerek oda sıcaklığında 1 gece karıştırıldı. Çöken ham ürün süzüldü. THF'de çözülen ham ürün üzerine siklohekzan ilave edilerek kristallendirilmesi sağlandı. Filtre edilen ürünün İTK ile yapılan kontrollerde yeni bir bileşik olduğu anlaşıldı.



Şekil 3. FP1-3 Bileşiklerinin Genel Sentez Reaksiyonu

2.1.1. F1 Bileşiğinin P1 ile Reaksiyonu

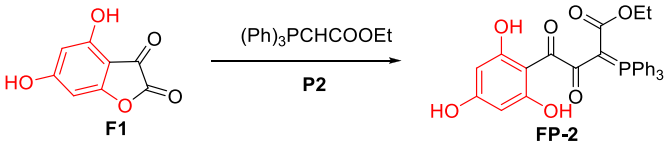


Şekil 4. FP-1 Bileşiğinin Sentez Reaksiyonu

F1 bileşiği 0,180 g (1,00 mmol) ve P1 bileşiği 0,334 g (1,00 mmol) genel prosedüre göre reaksiyonu gerçekleştirilerek sarı renkli katı ürün 0,421 g, % 82. Erime nok.: 85-87 ^{o}C'dir. Bileşiğin gerçekleştirilen analizler sonucunda; kapalı formülünün $C_{29}H_{23}O_7P$ olduğu ve IUPAC adının; metil 3,4-diokso-4-(2,4,6-trihidroksifenil)-2-(trifenilfosforanyiliden)bütanoat (**FP-1**) şeklinde olduğu belirlenmiştir.

Sarı renkli katı ürün 0,421 g, % 82. Erime nok.: 75-87 ^{o}C'dir. Kapalı formülünü $C_{29}H_{23}O_7P$. ^{1}H-NMR (DMSO, δ, ppm): 14.43, 9.03, 6.12-6.06 (3H, 3xOH), 7.82-7.55 (15H, Ar-H), 5.70-7.64 (2H, HO-C=CH), 3.71 (3H, OCH_3). ^{13}C-NMR (DMSO, δ, ppm): 178.4, 170.1, 169.0 (C=O), 166.2-91.6 (Ar-C=C), 52.2 (3H, OCH_3).

2.1.2. F1 Bileşiğinin P2 ile Reaksiyonu

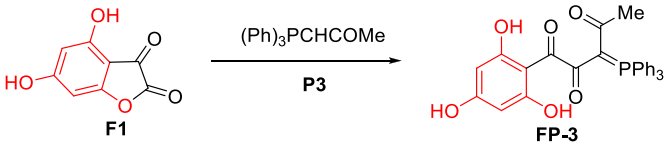


Şekil 5. FP-2 Bileşiğinin Sentez Reaksiyonu

F1 bileşiği 0,180 g (1,00 mmol) ve P2 bileşiği 0,348 g (1,00 mmol) genel prosedüre göre reaksiyonu gerçekleştirilerek sarı renkli katı ürün 0,318 g, % 60. Erime nok.: 92-94 ^{o}C'dir. Bileşiğin gerçekleştirilen analizler sonucunda; kapalı formülünün $C_{30}H_{25}O_7P$ olduğu ve IUPAC adının; etil 3,4-diokso-4-(2,4,6-trihidroksifenil)-2-(trifenilfosforanyiliden)bütanoat (**FP-2**) şeklinde olduğu belirlenmiştir.

Sarı renkli katı ürün 0,318 g, % 60. Erime nok.: 92-94 ^{o}C'dir. Kapalı formülünü $C_{30}H_{25}O_7P$. ^{1}H-NMR (DMSO, δ, ppm): 14.41, 8.95, 5.96-5.87 (3H, 3xOH), 7.82-7.60 (15H, Ar-H), 5.66-5.64 (2H, HO-C=CH), 3.98-3.93 (2H, OCH_2), 0.97-0.94 (3H, CH_3). ^{13}C-NMR (DMSO, δ, ppm): 167.6, 166.2, 159.4 (C=O), 157.9-94.5 (Ar-C=C), 60.8 (OCH_2), 14.4 (CH_3).

2.1.3. F1 Bileşiğinin P3 ile Reaksiyonu



Şekil 6. FP-3 Bileşiğinin Sentez Reaksiyonu

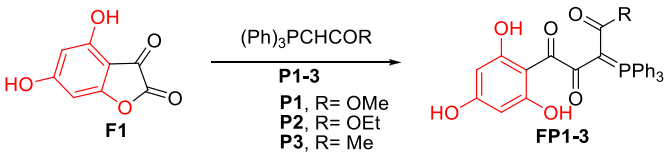
F1 bileşiği 0,180 g (1,00 mmol) ve **P3** bileşiği 0,318 g (1,00 mmol) genel prosedüre göre reaksiyonu gerçekleştirilerek sarı renkli katı ürün 0,356 g, % 71. Erime nok.: 102-104 ^{o}C'dir. Bileşiğin gerçekleştirilen analizler sonucunda; kapalı formülünün $C_{29}H_{23}O_6P$ olduğu ve IUPAC adının; 1-(2,4,6-trihidroksifenil)-3-(trifenilfosforanyiliden)pentan-1,2,4-trion (**FP-3**) şeklinde olduğu belirlenmiştir.

Sarı renkli katı ürün 0,318 g, % 60. Erime nok.: 102-104 ^{o}C'dir. Kapalı formülünü $C_{29}H_{23}O_6P$. ^{1}H-NMR (DMSO, δ, ppm): 14.41, 9.03, 5.93-5.86 (3H, 3xOH), 7.71-7.35 (15H, Ar-H), 5.67-5.64 (2H, HO-C=CH), 2.02 (3H, CH_3). ^{13}C-NMR (DMSO, δ, ppm): 194.5, 167.7, 166.4 (C=O), 166.1-94.5 (Ar-C=C), 15.6 (CH_3).

3. Sonuçlar ve Öneriler

Sentezi gerçekleştirilen bu çalışmada, floroglusinol bileşiği başlangıç maddesi olarak alınmış ve bu bileşiğin okzalil klorür ile reaksiyonu çalışılarak 4,6-dihidroksi-2,3-benzofurandion bileşiği elde edilmiştir. Elde edilen bu furandion bileşiğinin Wittig Reaktifleri ile reaksiyonları çalışılmıştır. Sentezi gerçekleştirilen yeni bileşiklerin yapılarının tespiti için NMR spektroskopisinden faydalanılmıştır.

Çalışmamızın başlangıç maddesini oluşturan F1 bileşiği, floroglusinol ile okzalil klorürün reaksiyonundan literatüre göre laboratuvar ekibimiz tarafından sentez edilmiştir (Ungoren, 2024). Çalışmamızın ikinci kısmında **F1** bileşiğinin Wittig Reaktifleri ile reaksiyonlarından yeni fosforan bileşikleri sentez edilmiş ve bu bileşiklerin ilgili reaksiyon denklemi aşağıda gösterilmiştir.



Teşekkür

Bu çalışma, Yozgat Bozok Üniversitesi Proje Koordinasyon Uygulama ve Araştırma Merkezi tarafından "6602a-FEN/20-392" kodlu proje ile desteklenmiştir.

Yazarların Katkısı

1. Yazar : % 60

2. Yazar: % 40

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Kaynaklar

Collin G. Höke H, (2007). Benzofurans. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. *Weinheim: Wiley-VCH*. https://doi.org/10.1002/14356007.l03_l01.

Hargreaves KR, Mc Gookin A, Robertson A. (1958). Polyhydroxyphenylglyoxylic acids. J Appl Chem. 8(open in a new window)(4(open in a new window)):273–285. https://doi:10.1002/jctb.5010080415.

Ungoren Ş.H., Kıbrız, İ.E., Eroğlu, H.E., (2024). Synthesis of some polyphenolics from contents of onion skin and discovery of the promoter effect on barley germination, *Natural Product Research,* (1–5), https://doi.org/10.1080/14786419.2024.2389318.