

BENZONORBORNADIEN DİMER'LERİN SENTEZİ
ve DİELS-ALDER KATILMA TEPKİMELERİ

Bilal NİŞANCI

Yüksek Lisans tezi
Kimya Anabilim Dalı
Prof. Dr. Arif DAŞTAN
2008
Her hakkı saklıdır

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BENZONORBORNADİEN DİMER'LERİN SENTEZİ
ve DİELS-ALDER KATILMA TEPKİMELERİ

Bilal NİŞANCI

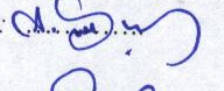
KİMYA ANABİLİM DALI

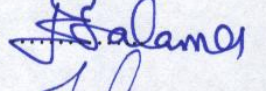
ERZURUM

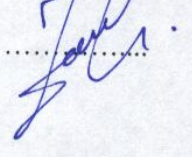
2008

Her hakkı saklıdır.

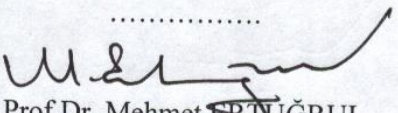
Prof. Dr. Arif DAŞTAN danışmanlığında, **Bilal NİŞANCI** tarafından hazırlanan bu çalışma **28/08/2008** tarihinde aşağıdaki juri tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Arif DAŞTAN.....İmza : 

Üye : Doç. Dr. Emine SALAMCI.....İmza : 

Üye : Yrd. Doç. Dr. Zeynep ÇELİK.....İmza : 

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

.....

Prof. Dr. Mehmet ERPUĞRUL
Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BENZONORBORNADİEN DİMER'LERİN SENTEZİ

ve DİELS-ALDER KATILMA TEPKİMELERİ

Bilal NİŞANCI

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Arif DAŞTAN

Bu tez çalışmasında Stille Coupling tepkimesi kullanılarak benzonorbornadien ve oksanorbornadien'in yeni analoglarının sentezi amaçlanmıştır. Benzonorbornadien (**3**)'den yola çıkarak dimerik moleküller **54** ve **55**'in sentezi gerçekleştirildi. Bu dimerik moleküllerin PTAD, TCNE ve DMAD ile yapılan Diels-Alder reaksiyonları sonucu siklokatalıma ürünleri **56**, **57**, **59** ve **61** elde edildi. Oluşan bu ürünler kromatografik yöntemlerle izole edildi. Ancak oksanorbornadien türevinin siklotrimerizasyonu için yapılan çalışmalardan hedefe ulaşamadı. Ticari olarak satılan *trans*-2,3-Dibromo-2-buten-1,4-diol (**68**)'den yola çıkarak siklotrimerizasyon reaksiyonu için öncü molekül olan ilgili bromokalay bileşiği dimetil5-bromo-6-(trimetilkalay)-7-oksabisiklo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2,3-dikarboksilat (**62**) sentezlendi. Bu molekülün siklotrimerizasyon reaksiyonu sonucunda istenilen siklotrimerler yerine kompleks bir ürün karışımı elde edildi.

2008, 79 sayfa

Anahtar Kelimeler: Benzonorbornadien, dimerizasyon, siklotrimerizasyon, Diels-Alder tepkimeleri

ABSTRACT

Master Thesis

THE SYNTHESIS of BENZONORBORNADIENE DIMERS and THEIR DIELS-ALDER REACTIONS

Bilal NİŞANCI

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

Supervisor: Prof. Dr. Arif DAŞTAN

The aim of this work is to synthesize new analogues of benzonorbornadiene (**3**) and oxanorbornadiene (**2**) using the Stille Coupling reaction. Dimeric molecules **54** and **55** were synthesized from benzonorbornadiene (**3**). Cycloaddition products **56**, **57**, **59**, and **61** were obtained from Diels-Alder reactions of **54** and **55** with PTAD, TCNE and DMAD. Products were isolated by chromatographic methods. The goal of cyclotrimerisation of oxanorbornadiene failed. The related bromostannyalkene compound dimethyl-5-bromo-6-(trimethylstannyl)-7-oxabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diene-2,3-dicarboxylate (**62**) was produced from commercially available trans-2,3-dibromo-2-buten-1,4-diol (**68**). Cyclotrimerisation of molecule **62** did not yield to the expected *syn/anti* compounds.

2008, 79 pages

Keywords: Benzonorbornadiene, dimerisation, cyclotrimerisation, Diels Alder reaction

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum bu çalışma, TÜBİTAK (Proje no 106T082) tarafından desteklenmiş olup Atatürk Üniversitesi Fen Edebiyat-Fakültesi Kimya Bölümünde gerçekleştirilmiştir. Çalışmayı maddi açıdan destekleyen bu iki kuruma teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Çalışmalarımın her aşamasında desteğini esirgemeyen, bilgi ve birikimlerinden faydalandığım danışman hocam Sayın Prof. Dr. Arif DAŞTAN'a

Çalışmalarım esnasında bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım Sayın Arş. Gör. Murat GÜNEY'e

Laboratuvar çalışmalarında her türlü yardımı sağlayan ve aralarında çalışmaktan mutluluk duyduğum değerli arkadaşlarım Sayın Arş. Gör. Erdin DALKILIÇ, Sayın Selçuk EŞSİZ, Sayın Yusuf AKBABA, Sayın A. Enes SADAK, Sayın Ufuk ATMACA, Sayın Cemalettin ALP, Sayın Oktay TALAZ, Sayın Hüseyin ÇAVDAR ve Sayın Sara TAŞKESENLIOĞLU'na, tezin yazımı esnasında yardımlarını gördüğüm Sayın Hilal NİŞANCI, Sayın Mehmet KAYA ve Sayın Arş. Gör. Tuğba ŞENGÜL'e

NMR spektrumlarının alınmasında göstermiş oldukları titiz çalışmalarından dolayı hocam Sayın Doç. Dr. Cavit KAZAZ, Sayın Uzm. Barış ANIL ve Sayın Uzm. Murat ACAR'a

Kimya bölümünün bütün elemanlarına, depo sorumlusu Sayın Fatih AKIN ve teknisyen Sayın Aydın AKIN'a

Ayrıca çalışmalarım esnasında maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme sonsuz teşekkür ederim.

Bilal NİŞANCI
Temmuz, 2008

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	2
2.1 Kenetlenme (Coupling) Reaksiyonları.....	2
2.2 Stille Reaksiyonu.....	4
2.3 Stille Reaksiyonu ile Dimerizasyon ve Siklotrimerizasyon.....	6
2.4 Diels-Alder Reaksiyonları.....	13
2.5 Çalışmanın Amacı.....	15
3. MATERYAL VE YÖNTEMLER.....	17
3.1 Benzonorbornadien (3)' ün Dimerizasyonu ve Katılma Tepkimeleri.....	17
3.1.1. Benzonorbornadien (3)' ün Sentezi.....	17
3.1.2. Benzonorbornadien (3)'ün Brominasyonu.....	18
3.1.3. Monobrombenzonorbornadien 52 'nin Sentezi.....	19
3.1.4. Benzonorbornadien trimetil-kalay bileşiği 53 'ün Sentezi.....	19
3.1.5. Benzonorbornadien trimetil-kalay bileşiği 53 'ün Dimerizasyonu.....	20
3.1.6. Benzonorbornadien Dimer <i>anti</i> İzomer 54 'ün PTAD ile Reaksiyonu.....	23
3.1.7. Benzonorbornadien Dimer <i>syn</i> İzomer 55 'in PTAD ile Reaksiyonu.....	23
3.1.8. Benzonorbornadien Dimer <i>syn</i> İzomer 55 'in TCNE ile reaksiyonu.....	25
3.1.9. Benzonorbornadien Dimer <i>syn</i> İzomer 55 'in DMAD ile reaksiyonu.....	26

3.2.	Dimetil-7-oksabisiklo[2.2.1]hept-2,5-dien-2,3-dikarboksilat (48)'in Siklotrimerizasyonu.....	27
3.2.1.	Furan 63'ün DMAD ile Reaksiyonu.....	28
3.2.2.	Dimetil 7-oksabisiklo[2.2.1]hept-2,5-dien-2,3-dikarboksilat (48)'in Brominasyonu.....	29
2.2.3.	3,4-Dibromofuran (69)'un Sentezi.....	31
3.2.4.	(4-Bromofuran-3-il)trimetilkalay (70)'in Sentezi.....	32
3.2.5.	(4-Bromofuran-3-il)trimetilkalay (70)'in DMAD ile Reaksiyonu.....	33
4.	ARAŞTIRMA BULGULARI.....	35
4.1.	Saflaştırma.....	35
4.2.	Kromotografik Ayırmalar.....	35
4.2.1.	Kolon Kromatografisi.....	35
4.2.2.	İnce Tabaka Kromatografisi.....	35
4.2.3.	Kromatatron.....	35
4.3.	Spektrumlar.....	35
4.4.	Deneyler.....	36
4.4.1.	Benzonorbornadien (3)'ün Sentezi.....	36
4.4.2.	Monobromobenzonorbornadien 52'nin Sentezi.....	37
4.4.3.	Benzonorbornadien trimetil-kalay bileşiği 53'ün Sentezi.....	37
4.4.4.	Benzonorbornadien trimetil-kalay 53'ün Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O ile Reaksiyonu.....	38
4.4.5.	Benzonorbornadien Dimer <i>anti</i> İzomer 54'ün PTAD ile Reaksiyonu.....	40
4.4.6.	Benzonorbornadien Dimer <i>syn</i> İzomer 55'in PTAD ile Reaksiyonu.....	40
4.4.7.	Benzonorbornadien Dimer <i>syn</i> İzomer 55'in TCNE ile Reaksiyonu.....	41
4.4.8.	Benzonorbornadien Dimer <i>syn</i> İzomer 55'in DMAD ile Reaksiyonu.....	42
4.4.9.	Furan 63'ün DMAD ile Reaksiyonu.....	43

4.4.10. Dimetil 7-oksabisiklo[2.2.1]hept-2,5-dien-2,3-dikarboksilat (48)'in Brominasyonu.....	43
4.4.11. Dibromofuran 69'un Sentezi.....	44
4.4.12. (4-Bromofuran-3-il)trimetilkalay (70)'in Sentezi.....	45
4.4.13. (4-Bromofuran-3-il)trimetilkalay (70)'in DMAD ile Reaksiyonu.....	45
5. TARTIŞMA ve SONUÇ.....	47
KAYNAKLAR.....	50
EKLER.....	53

SİMGELER DİZİNİ

bd	Geniş dublet
bs	Geniş singlet
CuTC	Bakır(I)tiyofen karboksilat
d	Dublet
dd	Dubletin dubleti
ddd	Dubletin dubletinin dubleti
DMAD	Dimetilasetilen dikarboksilat
dt	Dubletin tripleti
Eter	Dietileter
HOMO	En yüksek enerjili dolu moleküler orbital
LUMO	En düşük enerjili boş moleküler orbital
m	Multiplet
n-BuLi	n-Butillityum
NMP	N-metil-2-pirolidon
p	Pentet
ppm	Milyonda bir kısım
PTAD	Feniltriazolindion
rt	Oda sıcaklığı
s	Singlet
t	Triplet
<i>t</i> -BuOK	Potasyum tert-Butoksit
TCNE	Tetrasiyanoetilen
THF	Tetrahidrofuran
TMS	Tetrametilsilan

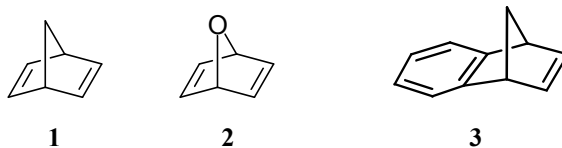
ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1: Çeşitli Paladyum (0) katalize çapraz kenetlenme reaksiyonları.....	3
Şekil 2.2: Ullmann reaksiyonu ve Castro-Stevens kapling reaksiyonu ile ilgili örnekler.....	3
Şekil 2.3. Organokalay bileşikleri ile ketonların sentezi.....	4
Şekil 2.4. Stille Reaksiyonu mekanizması.....	5
Şekil 2.5. Monomer, dimer, asiklik trimer ve siklotrimer yapıları.....	6
Şekil 2.6. Siklotrimerizasyon için kullanılan çeşitli yöntemler.....	7
Şekil 2.7. Grigg, Stille ve Heck reaksiyonu ile siklotrimerizasyon.....	8
Şekil 2.8. Bromokalay bileşiklerinin elde edilme yöntemleri.....	9
Şekil 2.9. Bromin prosesine göre <i>syn-anti</i> trimerlerin sentezi.....	9
Şekil 2.10. <i>syn</i> ve <i>anti</i> Trimerlerin oluşumuyla ilgili ileri sürülen Mekanizmalar.....	10
Şekil 2.11. Benzonorbornadien'in siklotrimerizasyonu.....	10
Şekil 2.12. De Lucchi <i>et al.</i> ve Daştan <i>et al.</i> tarafından sentezlenen moleküller.....	12
Şekil 2.13. Tribromo truksenlerin sentezi.....	12
Şekil 2.14. Truksenon molekülünün sentezi.....	13
Şekil 2.15. Stille tepkimesi ile dimerizasyon ve siklotrimerizasyon.....	13
Şekil 2.16. Diels-Alder reaksiyonu.....	14
Şekil 2.17. Stereospesifik Diels-Alder reaksiyonları.....	14
Şekil 2.18. Stereoizomerik Diels-Alder reaksiyonları.....	15
Şekil 2.19. HOMO orbitali ile LUMO orbitalinin etkileşmesi.....	15
Şekil 2.20. Benzonorbornadien (3) ve dimetil-7-oksabisiklo[2.2.1]hept-2,5-dien -2,3-dikarboksilat (48).....	16
Şekil 3.1. Benzonorbornadien (3)'ün sentezi.....	17
Şekil 3.2. Benzonorbornadien (3)'ün oda sıcaklığındaki brominasyonu.....	18
Şekil 3.3. Benzonorbornadien (3)'ün radikalik şartlar altında brominasyonu....	18
Şekil 3.4. Monobromobenzonorbornadienin 52'nin sentezi.....	19
Şekil 3.5. Benzonorbornadien trimetil-kalay bileşiği 53'ün sentezi.....	19

Şekil 3.6. Benzonorbornadien trimetil-kalay bileşiği 53 'ün dimerizasyonu.....	20
Şekil 3.7. Dimerik ürünlerin katılma reaksiyonları.....	21
Şekil 3.8. <i>anti</i> Dimer 54 'ün PTAD ile reaksiyonu.....	23
Şekil 3.9. Benzonorbornadien dimer <i>syn</i> izomer 55 'in PTAD ile reaksiyonu.....	24
Şekil 3.10. Benzonorbornadien dimer <i>syn</i> izomer 55 'in TCNE ile reaksiyonu.....	25
Şekil 3.11. Benzonorbornadien dimer <i>syn</i> izomer 55 'in DMAD ile reaksiyonu.....	26
Şekil 3.12. Furan (63)'den yola çıkarak ilgili bromokalay bileşiği 62 için sentez yolu.....	28
Şekil 3.13. Furan (63)'ün Maleik Anhidritle Diels-Alder reaksiyonu.....	28
Şekil 3.14. Dimetil 7-oksabisiklo[2.2.1]hept-2,5-dien-2,3-dikarboksilat (48)'in sentezi.....	29
Şekil 3.15. <i>trans</i> -Dibromür 64 'ün sentezi.....	29
Şekil 3.16. <i>trans</i> -Dibrom 64 bileşiğinin bazla reaksiyonu.....	30
Şekil 3.17. <i>trans</i> -2,3-Dibromo-2-buten-1,4-diol (68)'den yola çıkarak ilgili bromokalay bileşiği 62 'nin sentezi.....	31
Şekil 3.18. 3,4-Dibromofuran (69)'un sentezi.....	31
Şekil 3.19. (4-bromofuran-3-il)trimetilkalay (70)'in sentezi.....	32
Şekil 3.20. dimetil5-bromo-6-(trimetilkalay)-7oksabisiklo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2,3-dikarboksilat (62)'nin sentezi.....	33
Şekil 3.21. dimetil5-bromo-6-(trimetilkalay)-7oksabisiklo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2,3-dikarboksilat (62)'nin siklotrimerizasyon reaksiyonu.....	34
Şekil 5.1. Kalay bileşiğinin 53 'ün sentez yolu.....	47
Şekil 5.2. <i>Anti</i> ve <i>syn</i> dimerik ürünler 54 ve 55 'ün sentezi.....	47
Şekil 5.3. Benzonorbornadien (3) dimerler ve katılma ürünleri.....	48
Şekil 5.4 <i>trans</i> -Dibrom 64 bileşiğinin eliminasyonu.....	49
Şekil 5.5. Bromokalay bileşiği 62 'nin eldesi ve siklotrimerizasyon reaksiyonu.....	49

1. GİRİŞ

Norbornadien (**1**), oksanorbornadien (**2**) ve benzonorbornadien (**3**) molekülleri gerek di- π metan düzenlenme tepkimesi ve gerekse Wagner-Meerwein Düzenlenme tepkimesinin incelenmesi açısından üzerine çokça çalışılan moleküllerdir (Zimmerman 1980), (Barkhash 1984). Bu amaçla bu moleküllerin pek çok türevinin sentezi literatürde bilinmektedir.



Stille Coupling reaksiyonu hidrokarbonların fonksiyonizasyonunda kullanılan etkin yöntemlerden biridir. Bu tez çalışmasında Stille Coupling tepkimesi kullanılarak benzonorbornadien (**3**) ve oksonorbornadienin (**2**) yeni analoglarının sentezi amaçlanmaktadır. Bu amaçla benzonorbornadien (**3**)'ün dimerizasyonu ve oluşan dienlerin Diels-Alder tepkimeleri incelenmiştir. Oksonorbornadien (**2**) türevinin siklotrimerizasyonu için yapılan çalışmalardan ise hedefe ulaşılamamıştır.

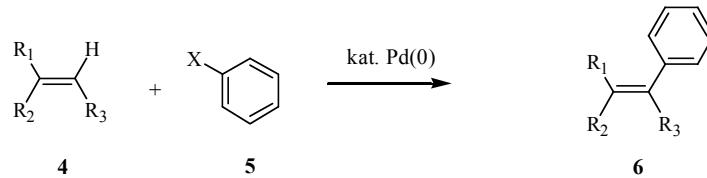
2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1 Kenetlenme (Coupling) Reaksiyonları:

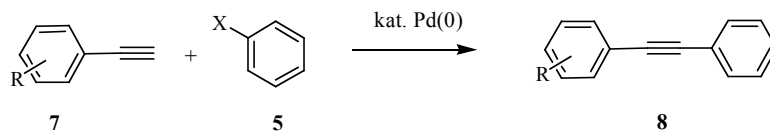
Karbon-karbon ve karbon-heteroatom bağları, biyolojik, farmasotik ve materyal özellikleri açısından bir çok önemli molekülün yapısında yer almaktadırlar (Hong *et al.* 1997; Fagan *et al.* 2000). Bu bağların öneminden dolayı, sentez için ılımlı ve genel metodlar geliştirmek gerekmektedir (Beller 1995). Genel olarak, bu bağların sentezleri elektronca fakir aril halojenür ya da kolay ayrılan bir grup olan N_2 kullanımı gerektiren nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonlarını içermektedir. Karbon-karbon ve karbon-heteroatom bağları için, geçiş metali varlığındaki reaksiyonların keşfi, sentetik kimya açısından önemli bir buluş olmuştur.

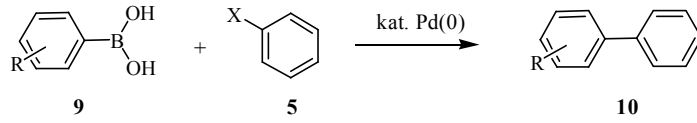
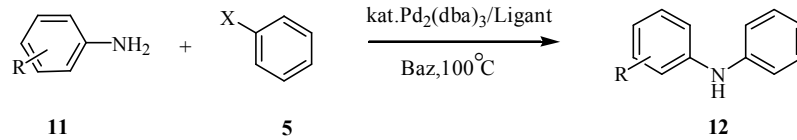
Şekil 2.1’de gösterilen reaksiyonlar kenetlenme (coupling) reaksiyonları olarak adlandırılırlar ve organik sentezlerde önemli bir yere sahiptir. Bu metodlar arasında en yaygınları Heck reaksiyonu gibi paladyum katalize çapraz-kenetlenme (cross-coupling) reaksiyonu, Sonagashira Miyaura reaksiyonu, Suzuki reaksiyonu ve Hartwig-Buchwald kenetlenme reaksiyonlarıdır. Paladyuma(0) dayalı bu metodlar ılımlıdır ve tekrarlanabilir sonuçlar verirler (Diedrich *et al.* 1997).

Heck Reaksiyonu:

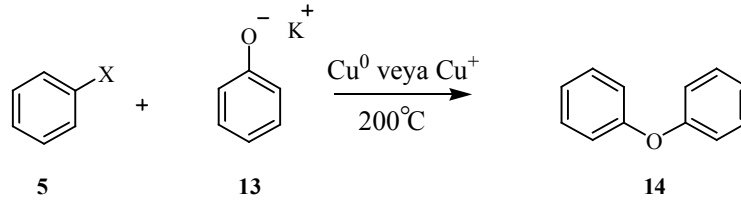
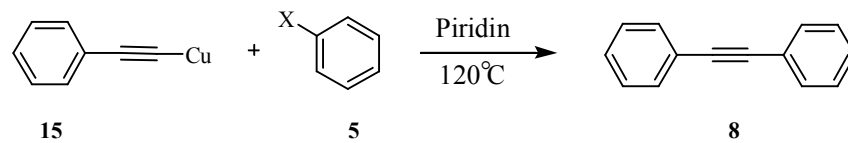


Sonogashira-Miyaura Reaksiyonu:



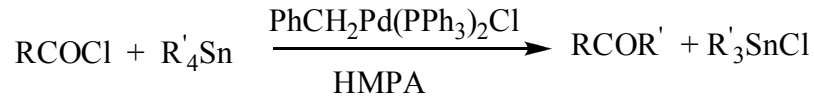
Suzuki Reaksiyonu:**Hartwig-Buschwald Kenetlenme Reaksiyonu:****Şekil 2.1.** Çeşitli Paladyum (0) katalize çapraz kenetlenme reaksiyonları

Paladyuma dayalı reaksiyonların keşfinden önce, Ullmann reaksiyonu ve Castro-Stevens kenetlenme reaksiyonu gibi bakır türevli reaksiyonlar karbon-karbon ve karbon-heteroatom bağlarının oluşumu için kullanılıyorlardı (Stephens and Castro 1963). Bu tip reaksiyonlarda, bakır tuzlarının zayıf çözünürlüğü, yüksek reaksiyon sıcaklığı (>180°C), stokiometrik veya stokiometrik miktardan daha fazla bakır miktarı ve tekrar edilmeyen sonuçları karşılaşılan zorluklardan bazılarıdır (Lindley 1984). Bu zorluklara rağmen, bakır türevlerine dayalı ‘*cross-coupling*’ reaksiyonları (Şekil 2.2); geniş ölçeklerdeki reaksiyonlarda ve paladyum metodunun yeterli olmadığı durumlarda başarılı bir şekilde kullanılmaktadır (Gujadhur *et al.* 2001).

Ullmann Reaksiyonu:**Castro-Stevens Kenetlenme Reaksiyonu:****Şekil 2.2.** Ullmann reaksiyonu ve Castro-Stevens kenetlenme reaksiyonu

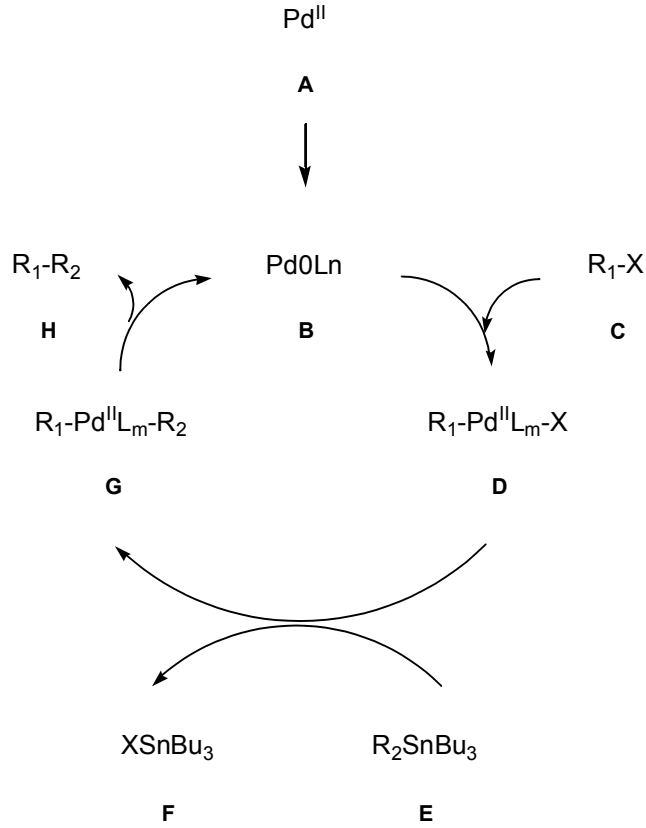
2.2 Stille Reaksiyonu

Kalay içeren organik bileşiklerin paladyum katalizli reaksiyonu ilk defa Eaborn tarafından gerçekleştirildi (Azarian *et al.* 1976). Daha sonra M. Kosugi kalay içeren organik maddelerde; aril halojenür, asit klorürler ve geçiş metallerinin katalizlediği, C-C bağı oluşturarak reaksiyonları buldu (M. Kosugi *et al.* 1977). J.K. Stille kalaylı organik bileşiklerden ketonların sentezini Kosugi'den çok daha ılımlı şartlarda ve daha yüksek verimde elde etti. Grignard reaktifleriyle ya da organolityum bileşikleriyle birlikte organohalojenürlerin geçiş metal katalize kenetlenme reaksiyonları, genellikle asit klorürlerle keton sentezleri için uygulanabilir değildi. Çünkü organometaller ürün olan ketonlarla etkileşmektedirler. Millstein ve Stille, organokalay bileşiklerinin asit klorürleri ile birlikte genel ve basit bir metod geliştirerek paladyum katalize kenetlenme reaksiyonu ile ketonların sentezini kolay bir şekilde gerçekleştirmiştir (Millstein and Stille 1978) (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Organokalay bileşikleriyle ketonların sentezi

Bir organokalay ile bir organik elektrofilin yeni bir karbon-karbon bağı oluşturmak üzere girdiği paladyum katalizli kenetlenme reaksiyonlarına Stille Cross-Coupling Reaksiyonları denmektedir. Kalay içeren organik bileşikler; çok çeşitli fonksiyonel grupların kullanılmasına olanak sağlaması, rutubete ve oksijene karşı hassas olmaması, hazırlanmalarının, izole edilmelerinin ve saklanmalarının daha kolay olması bakımından diğer organometalik bileşiklerden her zaman daha avantajlı olmuşlardır. Kalay içeren organik bileşiklerin dezavantajları ise; zehirli olmaları ve kalay yan ürün kalıntılarının reaksiyon karışımından ayırmanın zor olmasıdır. Son yirmi yılda Stille tepkimesi organik kimyadaki en etkili sentetik araçlardan biri haline gelmiştir ve sıkça kullanılmaya başlanmıştır. Reaksiyon koşulları karboksili asit, amid, ester, nitro, eter, amin, hidroksil ve keton gibi pek çok fonksiyonel grup türüne uygundur.

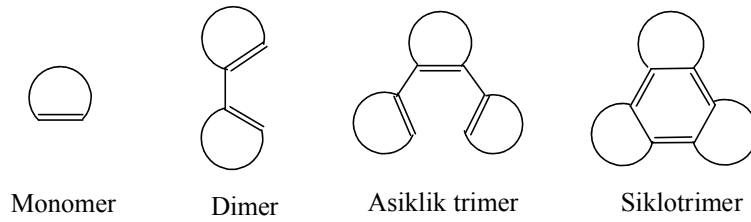


Şekil 2.4. Stille Reaksiyonu mekanizması

Stille tepkimesinin katalitik devri, diğer paladyum katalizli çapraz kenetlenme tepkimelerinin katalitik çevrimleriyle benzerlik göstermektedir. Bu katalitik çevrim doymamış koordinasyona sahip 14 elektronlu paladyum (0) kompleksi katalitik olarak aktif türler şeklinde üretilir. Katalitik dönüşümün ilk basamağında, paladyum (0) katalizörü organik bir elektrofıl olan R-X katılımıyla yükseltgenir ve 16 elektronlu paladyum (II) kompleksi elde edilir. Daha sonra bu paladyum (II) kompleksi, kalay içeren bir organik reaktifle yeni bir paladyum kompleksi vermek üzere *trans*-metalasyona uğrar. Bir indirgen ayrılma reaksiyonu ile çapraz kenetlenmeye uğramış olan R-R' ürünü serbest bırakılır ve yeni bir katalitik döngüye izin veren aktif paladyum (0) kompleksi yeniden oluşturulmuş olur.

2.3 Stille Reaksiyonu ile Dimerizasyon ve Siklotrimerizasyon

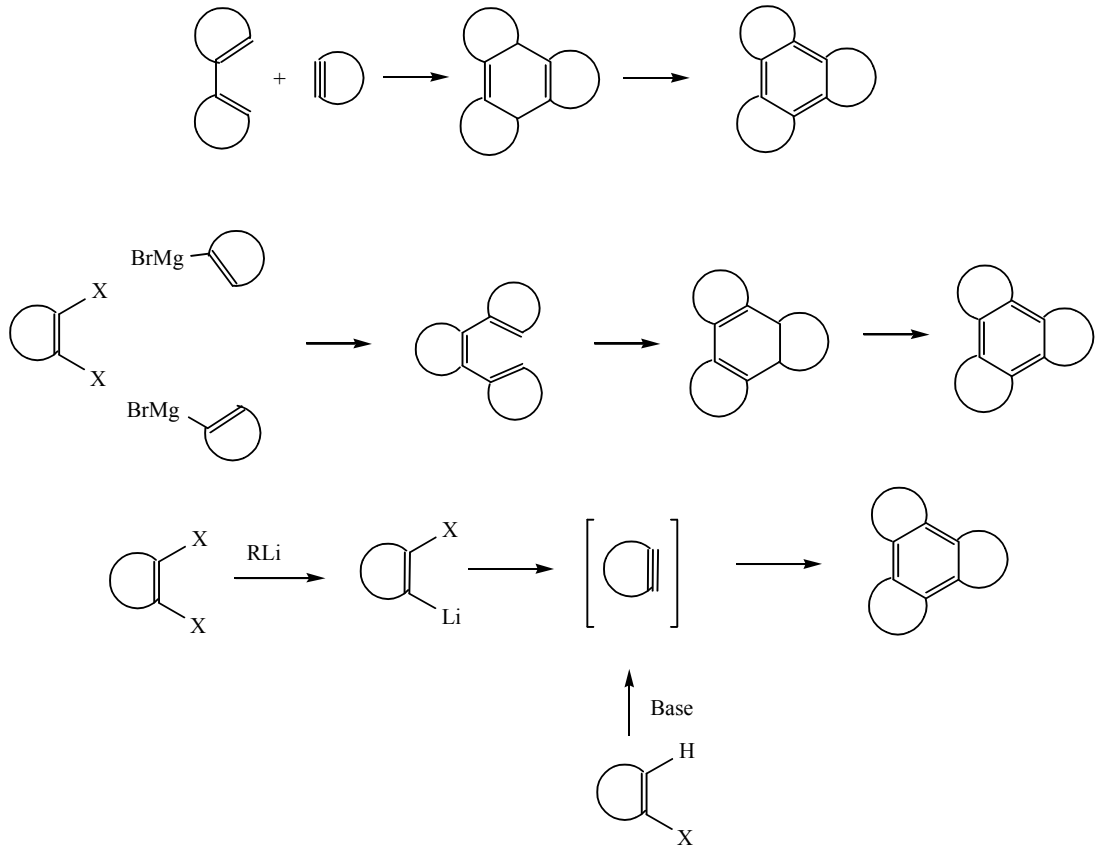
Monomer, birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak büyük molekülleri oluşturabilen küçük mol kütleli kimyasal maddeler için kullanılan bir tanımlamadır. *Trimer* ise, üç tane aynı monomer biriminin birleşmesiyle oluşan molekülün adıdır. Eğer üçüncü birleşme, halkalaşma ile neticelenmişse oluşan ürüne *siklotrimer* adı verilir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. Monomer, dimer, asiklik trimer ve siklotrimer yapıları

Asiklik *trimerin* verebileceği ileri tepkimelerde; *trimer-monomer* (*tetramer* verir), *trimer-dimer* (*pentamer* verir), *trimer-trimer* (*heksamer* verir) etkileşimleri olacaktır. *Dimer*, *trimer*, *tetramer* gibi küçük mol kütleli polimerizasyon ürünlerine *oligomer* adı verilir. Asetilenin benzene trimerizasyonu Kekule'nin önerdiği benzen yapısına tekabül eden tarihe denk gelmektedir (Berthelot 1866, Kekule 1866). Bu tarihten itibaren alkinlerin trimerizasyonu ve oligomerizasyonu fotokimyasal, termal ve metal katalize olarak gerçekleştirilmiştir ve değişik mekanizmalarla meydana geldiği öne sürülmüştür (Vollhardt 1984).

Monomer ve dimerik bileşiklerden siklotrimerlerin sentezi için literatürde birkaç yöntem bilinmektedir. Dimerik yapıdaki dien bileşiklerine Diels-Alder tepkimesi üzerinden oluşan altı halkalı ürün, uygun yöntemlerle aromatisasyonu siklotrimerizasyon ile sonuçlanmaktadır. Monomerik yapıdaki vinilmagnezyum bromürlerin vinilik dihalojenürlerle tepkimeleri de siklotrimerleri vermektedir. Her iki yöntem de hem çok kademeli hem de düşük verimlidir (Zonta 1997). Vinilik monohalojenürlerin bir baz eşliğinde tepkimesi ile siklotrimerizasyon yakın bir zamana kadar kullanılan en etkin yöntemdi. Bu metot kullanılarak literatürde bazı önemli bileşiklerin siklotrimerizasyonları gerçekleştirilmiştir (Shahlaei and Hart 1988).

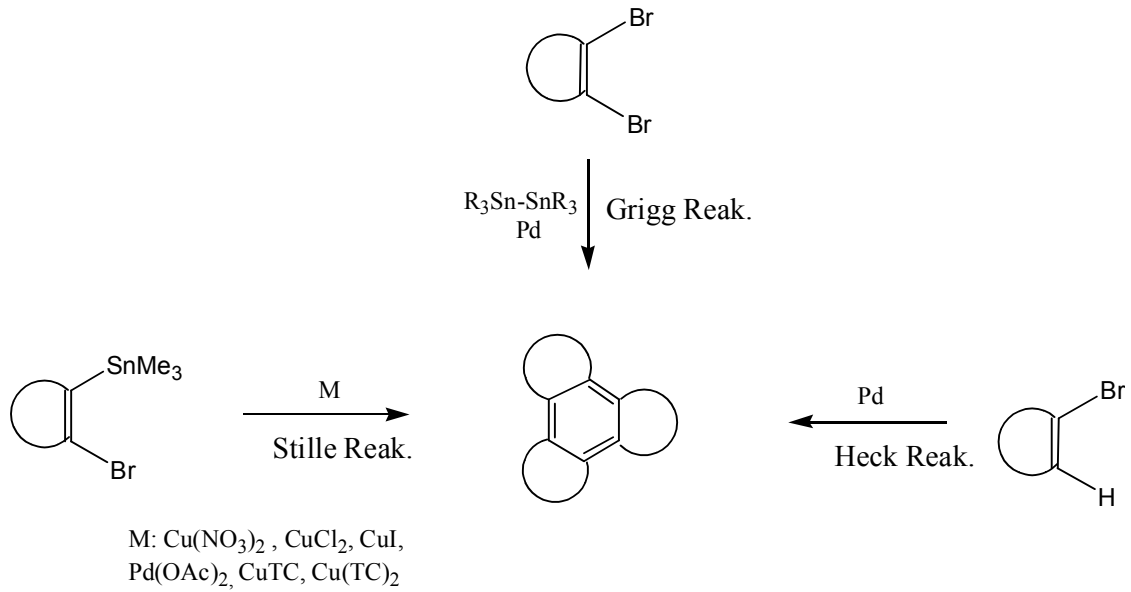


Şekil 2.6. Siklotrimerizasyon için kullanılan çeşitli yöntemler.

Stille (Marumoto *et al.* 1998), Heck (Negishi *et al.* 1996, Cantello *et al.* 1997), Suzuki (Miyaura and Suzuki 1998) ve Grigg (Cossu *et al.* 2000) reaksiyonları vinilik sistemlerde kenetleme yapmak için kullanılan çok yönlü tepkimelerdir. Bu amaçla yapılacak sentezlerde hangi metodun tercih edileceği çoğunlukla tepkimede kullanılacak molekülün yapısına bağlıdır. Eğer üzerinde çalışılacak molekülde *n*-BuLi, LDA gibi kuvvetli bazlara karşı hassas olan gruplar yoksa bu tür tepkimeler için Stille tepkimesi oldukça etkin bir yöntemdir. Stille tepkimelerinde kullanılan kalay bileşiklerinin sentezi aşamasında çoğunlukla *n*-BuLi veya LDA kullanıldığı için, baza karşı hassas fonksiyonel gruba sahip sistemler için farklı yöntemlerin kullanılmasında fayda vardır.

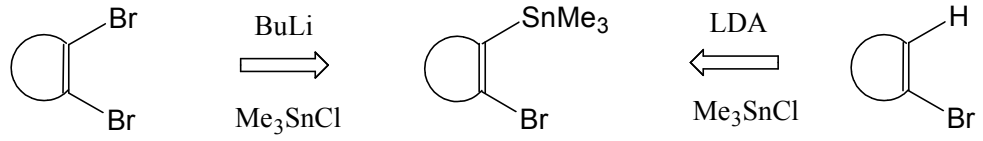
Allred and Liebeskind (1996) hidrokarbonların fonksiyonizasyonu için vinilik kalay bileşiklerinin CuTC (bakır(I)tiyofen karboksilat) ile %95'lere varan verimlerle dönüşüm yaptığını göstermişlerdir. De Lucchi ve grubu (Borsato *et al.* 2002, Borsato *et al.* 2003, Fabris *et al.* 2003, Daştan, *et al.* 2003, Daştan *et al.* 2004, Cossu *et al.* 1997, Zonta *et*

al. 2005, Borsato *et al.* 2005) ise bu yöntemi vinilik-bromokalay bileşiklerine uygulamış ve bu reaksiyonlar neticesinde en etkin siklotrimerizasyon yöntemini geliştirmişlerdir (Şekil 2.7).



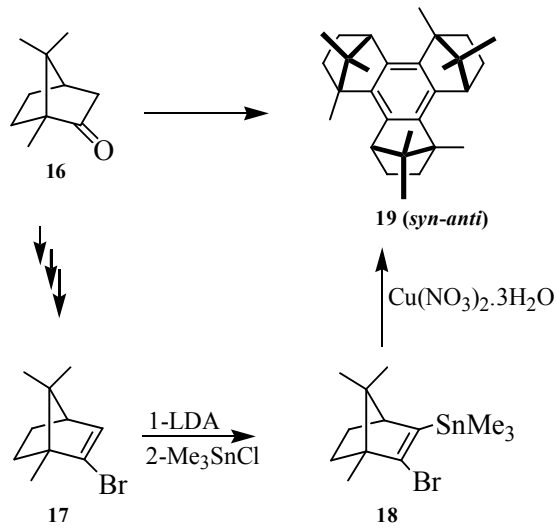
Şekil 2.7. Grigg, Stille ve Heck reaksiyonu ile siklotrimerizasyon

Stille tepkimesi ile siklotrimerizasyon için vinilik bromokalay bileşiklerine ihtiyaç duyulmaktadır. Vinilik bromo kalay bileşiklerinin sentezi için iki ayrı yöntem vardır. İlk yöntemde, vinilik dibromürlerin *n*-BuLi ile tepkimesi sonucunda oluşan anyonun trimetilkalayklorür ile tepkimesinden hedeflenen çıkış molekülleri sentezlenebilmektedir. İkinci sentez yönteminde ise monobromürlerin LDA ile tepkimesi ve aynı şekilde oluşan anyonun trimetilkalayklorür ile yakalanması sonucu hedeflenen bromokalay bileşikleri elde edilebilmektedir (Cossu *et al.*1997, Borsato *et al.* 2002, Borsato *et al.*2003, Fabris *et al.* 2003, Daştan *et al.*2003, Daştan *et al.* 2004, De Lucchi *et al.* 2004, Zonta *et al.* 2005) (Şekil 2.8).



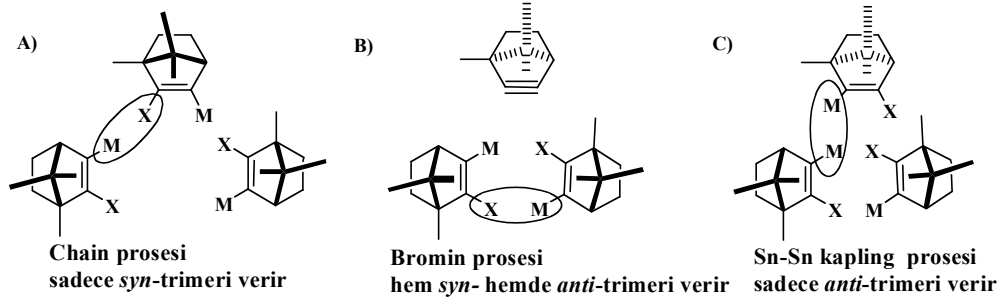
Şekil 2.8. Bromokalay bileşiklerinin elde edilme yöntemleri

Bu konuyla ilgili yapılan bir başka çalışmada (+)-kamforun (**16**) trimerisasyonu gerçekleştirilmiş ve trimerlerin oluşumu için mekanizmalar ileri sürülmüştür (Fabris *et al.* 1999). İleri sürülen mekanizmalardan zincir (chain) prosesine göre sadece *syn*-trimer oluşmaktadır. Bromin prosesine göre hem *syn* hem de *anti*-trimer oluşmaktadır (Şekil 2.9). Son olarak ileri sürülen Sn-Sn kapling prosesine göre ise sadece *anti*-trimer oluşacağı belirtilmiştir.



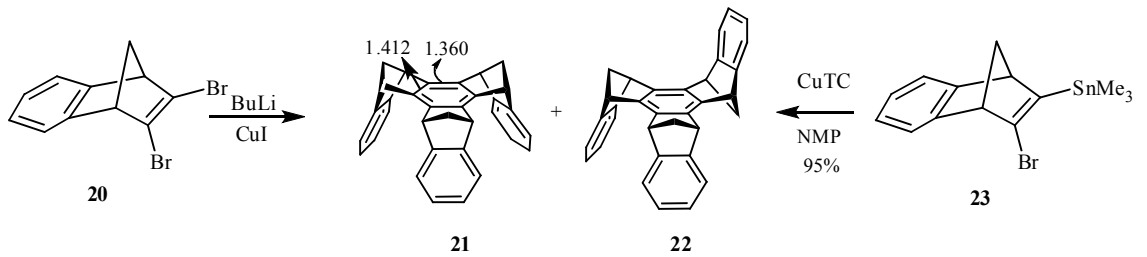
Şekil 2.9. Bromin prosesine göre *syn-anti* trimerlerin sentezi.

Syn- ve *anti*-trimerlerin oluşumuyla ilgili olarak ileri sürülen mekanizmalar Şekil 2.10'da gösterilmiştir.



Şekil 2.10. *Syn* ve *anti* trimerlerin oluşumuyla ilgili ileri sürülen mekanizmalar

Bu amaçla Daştan ve grubunun, De Lucchi ve grubu ile yürüttüğü müşterek çalışmalarda dibromobenzonornbornadien 20'nin siklotrimerizasyonu gerçekleştirilmiş ve *syn* 21 ve *anti* 22 siklotrimerler yüksek verimle elde edilmiştir (Cossu *et al.* 1997) (Şekil 2.11).

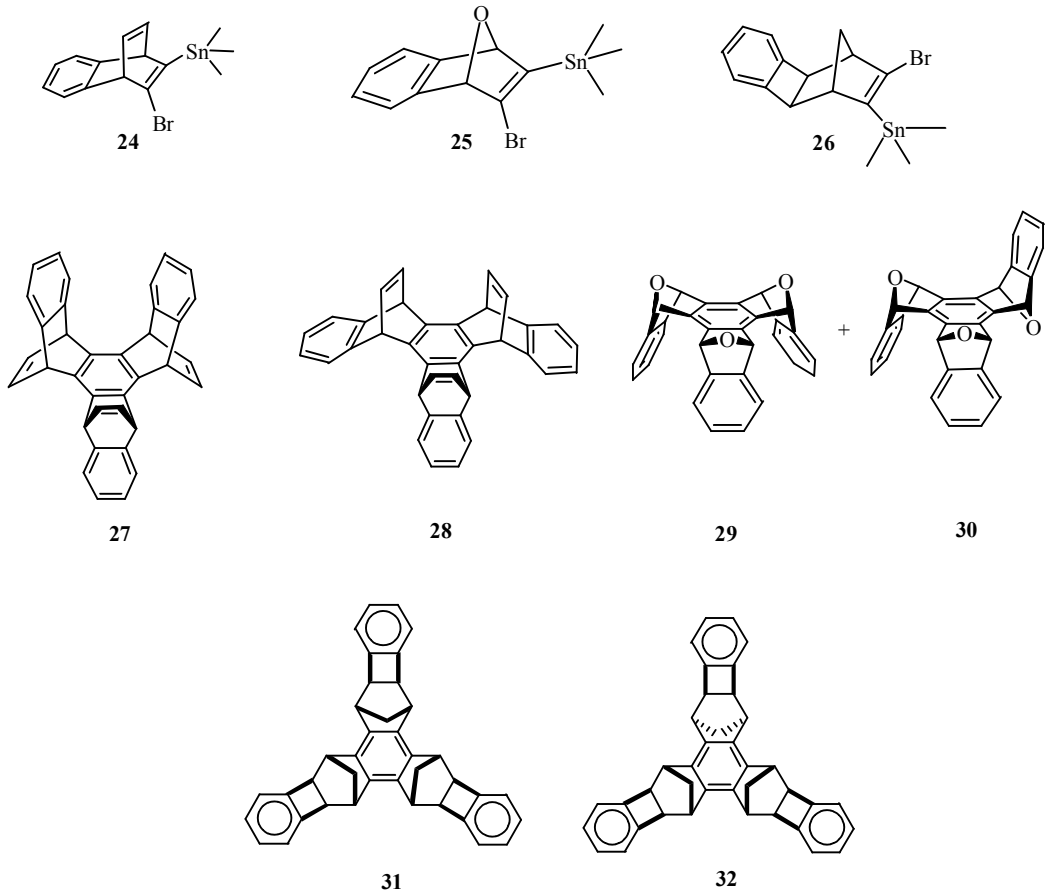


Şekil 2.11. Benzonornbornadien'in siklotrimerizasyonu

Siklotrimerizasyon yöntemi, mekanistik kimya da üzerinde çokça çalışılan hidrokarbonların yeni analoglarını sentezlemek için kullanılan yöntemlerden biridir. Ayrıca elde edilen siklotrimerlerde Mills-Nixon Etkisi'ni incelemek açısından bu reaksiyonlar büyük önem taşımaktadır. Mills-Nixon Etkisi (Mills and Nixon 1930, Longust-Higgins and Coulson 1946, Chung, *et al.* 1971, Halton and Halton, 1973, Mahanti 1980, Hiberty *et al.* 1985, Apeloig *et al.* 1986, Apeloig and Arad 1986, Dewar and Holloway 1984, Stanger 1991) olarak bilinen bir hipoteze göre, özellikle küçük halkaların kondenze olduğu gerilimli halkalar ihtiva eden benzen halkasındaki çift bağlardaki delokalizasyon engellenir. Gerçekten de **21** molekülü üzerine yapılan çalışmalarda exosiklik çift bağ uzunluğu 1.360 Å iken endosiklik bağ uzunluğunun

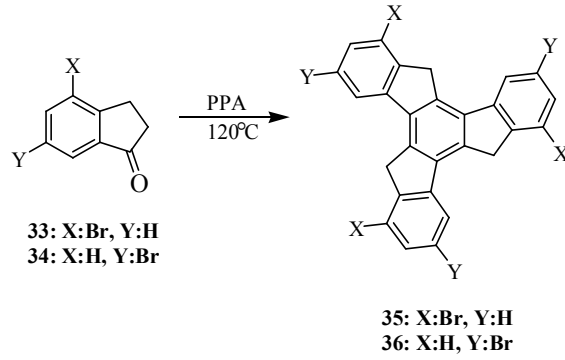
1.412 Å olduğunu göstermektedir. Yani merkezdeki benzen halkasında çift bağlar kısmen lokalizedir.

Daha sonraki dönemlerde yine Daştan ve grubunun, De Lucchi ve grubu ile müşterek yaptığı çalışmalarda 24, 25, ve 26 moleküllerinden çıkılarak siklotrimerizasyon yöntemiyle 27-32 yapılarında siklotrimerlerin sentezi gerçekleştirilmiştir (Daştan *et al.* 2003, Daştan *et al.* 2004, De Lucchi *et al.* 2004). Bu yöntem ile sentezlenen 29 molekülünün kase şeklindeki bir geometride halkalı yapıya kondenze üç oksijen atomu içermesi organometalik kimyada çok önemli yeri olan, iyonoform özelliği taşıyan moleküllere benzer bir yapı ihtiva etmektedir (Şekil 2.12).



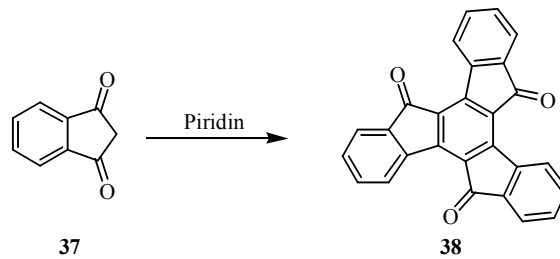
Şekil 2.12. De Lucchi *et al.* ve Daştan *et al.* tarafından sentezlenen moleküller

1-İndanonun asit katalize trimerizasyonu sonucu basit yapılı truxenler elde edilmiştir (Dehmlow and Kelle 1997). 4-Bromo-1-indenon (**33**) ve 6-bromo-1-indenon (**34**) polifosforik asit (PPA) eşliğinde trimerleşme ürünü olan tribromotruksenler (**35-36**) sentezlenmiştir (Gómez-Lor *et al.* 2001) (Şekil 2.13). Bu tepkimeler indan sistemlerine özgü yöntemler olup uygulama alanı geniş değildir.



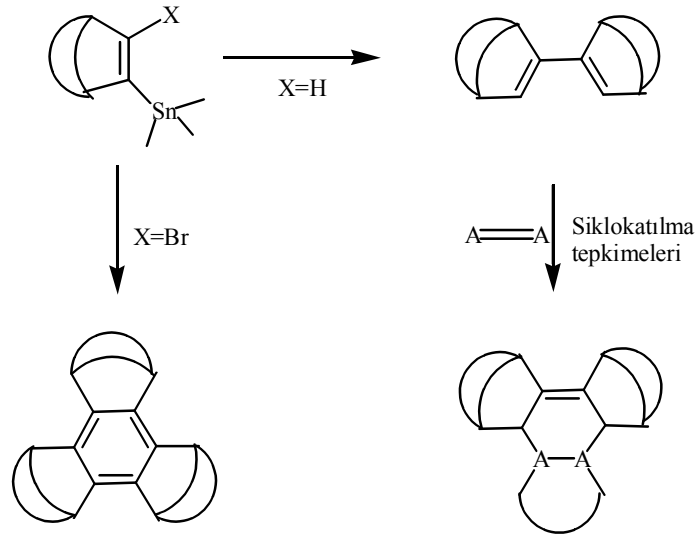
Şekil 2.13. Tribromo truksenlerin sentezi

1,3-İndandion türevleri ninhidrin sentezlerinde önemli bir yere sahiptir (Joullie *et al.* 1991). Bu yüzden 1,3-indandion türevlerine olan ilgi son zamanlarda giderek artmıştır. Ayrıca truksenon (**38**) molekülü üzerinden “Kase” (*Bowl*) şekilli hidrokarbonların ve C₆₀ molekülünün kimyasal sentezi için 1,3-indandion (**37**) önemli bir çıkış molekülüdür (Diedrich and Rubin 1992). Truksenon (**38**) molekülü 1,3-indandionun (**37**) piridin ve asetik anhidrit ile olan self-kondenzasyonu sonucu sentezlenmiştir (Jacob *et al.* 2000) (Şekil 2.14).



Şekil 2.14. Truksenon (38) molekülünün sentezi

Vinilik bromo kalay bileşiklerinden Stille tepkimelerinde siklotrimerler oluşurken, eğer çift bağda brom yoksa trimerlerin oluşmayacağı ve dimerik ürünlerin oluşacağı açıktır. Böyle bir dimerleşme tepkimesi sentetik organik kimyada çok önemli bir yeri olan konjuge dienlerin sentezi için etkin bir yöntemdir. Konjuge dienler başlıca Diels-Alder Reaksiyonu olmak üzere pek çok dönüşüm için uygun başlangıç molekülleridir (Şekil 2.15).

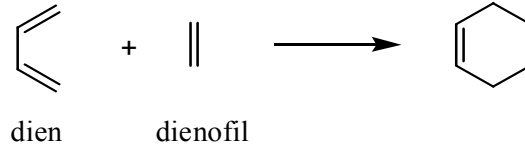


Şekil 2.15. Stille tepkimesi ile dimerizasyon ve siklotrimerizasyon

2.4 Diels-Alder Reaksiyonları

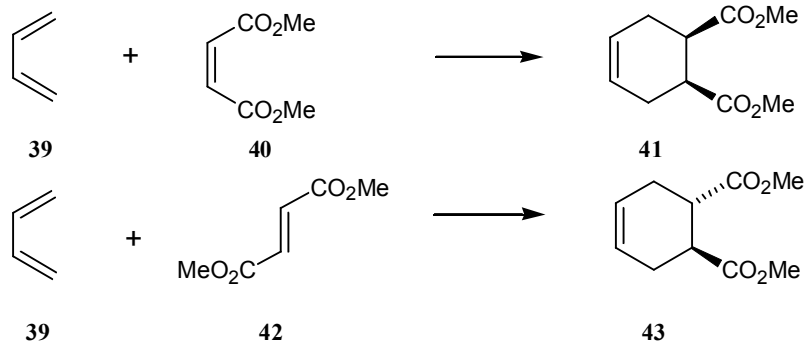
[4+2] Katılma reaksiyonu ilk defa Diels ve Alder tarafından 1928 yılında kullanılmıştır (Diels and Alder 1928). Diels ve Alder bu alandaki çalışmalarından ötürü 1950 yılında Kimya Nobel Ödülünü almışlardır. Diels-Alder reaksiyonu 1,3-dipolar ve [2+2] siklokatalıma reaksiyonlarını da içine alan siklokatalıma reaksiyonlarının genel bir sınıfını oluşturur (Fleming 1976, Carruthers *et al.* 1990). Diels-Alder reaksiyonlarında konjuge bir dien, ikili yada üçlü bağı olan bir dienofille altı üyeli bir halka oluşturmak üzere reaksiyona girer (Şekil 2.16). Bu sırada yeni iki σ ve bir π bağı oluşur. Bazı Diels-Alder reaksiyonları ise geri dönüşümlüdür ve *retro*-Diels-Alder reaksiyonu olarak

isimlendirilir. Bu reaksiyonlarda herhangi bir ara ürün oluşumu söz konusu değildir. Reaksiyon tek kademede yani *concerted* bir mekanizma ile gerçekleşir. Bu reaksiyon çok büyük bir sentetik potansiyele sahipken mekanistik ve teorik açıdan da önemlidir.



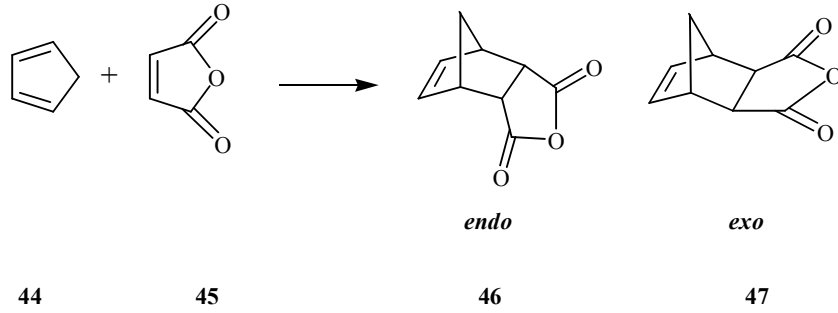
Şekil 2.16. Diels-Alder reaksiyonu

Diels-Alder reaksiyonları hem dien hem de dienofil için stereospesifiktir. Eğer sübstütientler yani dien ve dienofil her ikisi de *cis* konumda ise ürün de *cis* pozisyonundadır. Her iki sübstütient *trans* konumda ise benzer şekilde ürün de *trans* konumda bulunacaktır (Şekil 2.17).

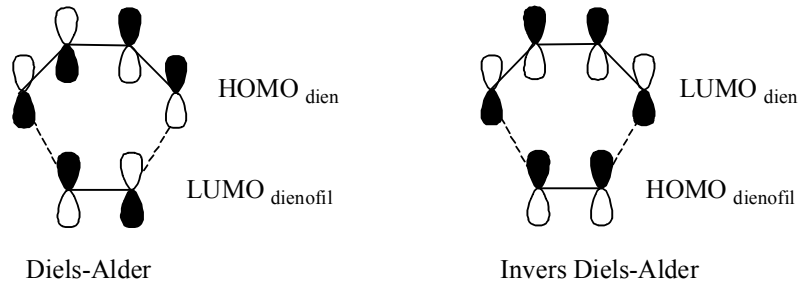


Şekil 2.17. Stereospesifik Diels-Alder reaksiyonları

Siklik dienlerde ise dienofilin diene yaklaşmasına bağlı olarak stereoizomerik ürünlerin oluşması söz konusudur (Şekil 2.18).



Şekil 2.18. Stereoizomerik Diels-Alder Reaksiyonları



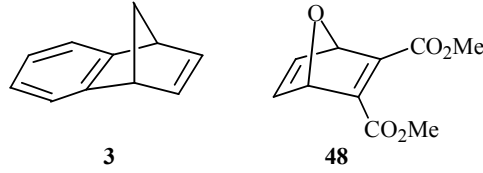
Şekil 2.19. HOMO orbitali ile LUMO orbitalinin etkileşmesi

Diels-Alder reaksiyonlarında genel olarak dienin HOMO (**H**ighest **O**ccupied **M**olecular **O**rbital) orbitali ile dienofilin LUMO (**L**owest **U**noccupied **M**olecular **O**rbital) orbitalinin etkileştiği kabul edilir. Eğer dienin LUMO orbitali ile dienofilin HOMO orbitali etkileşiyorsa bu reaksiyonlara invers-Diels-Alder reaksiyonu denir (Şekil 2.19).

2.5 Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada mekanistik potansiyeli yüksek iki molekülün dimerizasyonu ve siklotrimerizasyonu ile bu moleküllerin yeni analoglarının sentezi hedeflenmektedir. Vinilik bromokalay bileşiklerinin Stille tepkimelerinde siklotrimer oluşurken, eğer çift bağda brom yoksa trimerlerin oluşmayacağı ve dimerik ürünlerin oluşacağı açıktır. Böyle bir dimerleşme tepkimesi sentetik organik kimyada çok önemli bir yeri olan konjuge dienlerin sentezi için etkili bir yöntemdir. Konjuge dienler başlıca Diels-Alder Reaksiyonu olmak üzere pek çok dönüşüm için uygun başlangıç molekülleridir. Bu

amaç için benzonorbornadien (**3**) ve dimetil-7-oksabisiklo[2.2.1]hept-2,5-dien-2,3-dikarboksilat (**48**) molekülleri kullanılacaktır.



Şekil 2.20. Benzonorbornadien (**3**) ve dimetil-7-oksabisiklo[2.2.1]hept-2,5-dien-2,3-dikarboksilat (**48**)

Benzonorbornadien (**3**) molekülünün Stille tepkimesi ile dimerizasyonu incelenecek, oluşacak konjuge dienlerin Diels-Alder tepkimesi ile çeşitli analoglarının sentezi gerçekleştirilecektir.

Dimetil-7-oksabisiklo[2.2.1]hept-2,5-dien-2,3-dikarboksilat (**48**)’den siklotrimerizasyon için öncü molekül olan ilgili bromokalay **62** bileşiğinin sentezi gerçekleştirildikten sonra Stille reaksiyonu ile siklotrimerizasyon reaksiyonu incelenecektir.

3. MATERYAL VE YÖNTEMLER

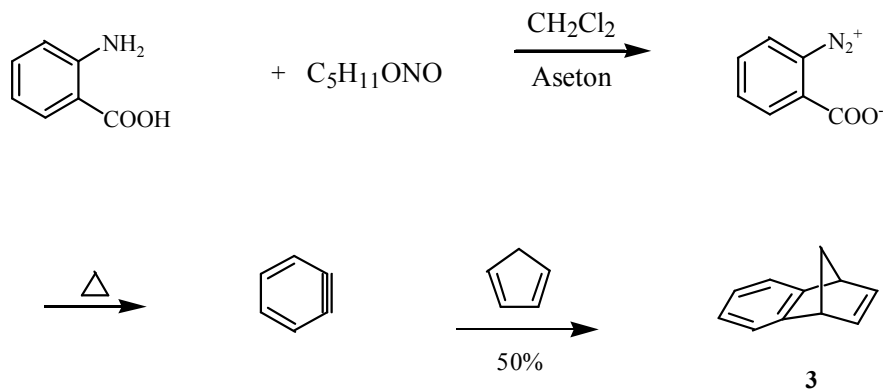
Gerek literatürde yapılan çalışmalar ve gerekse bizim bu konuda yaptığımız çalışmalar Stille tepkimesi kullanılarak hem biyolojik, hem de sentetik kimya açısından önemli pek çok makromolekülün sentezinin mümkün olabileceğini göstermiştir. Bu nedenle, bu tezde gerek mekanistik açıdan önemli olan bazı hidrokarbonların sentezi, siklotrimerizasyonu ve dimerizasyonu ile çok yönlü amaçlar için kullanılabilecek analogların sentezi gerçekleştirilecektir.

3.1 Benzonorbornadien (3)'ün Dimerizasyonu ve Katılma Tepkimeleri

Benzonorbornadien (3) gibi bisiklik yapıdaki alkenler Wagner-Meerwein düzenlenmesi, Di- π -metan düzenlenmesi gibi tepkimelerin incelenmesinde üzerinde en çok çalışılan moleküllerdendir. Bundan dolayı bu molekül türevlerinin sentezi önem arz etmektedir. Benzonorbornadien (3)'ün dimerizasyonu ve Diels-Alder katılma tepkimeleri bu tez kapsamında çalışılmıştır.

3.1.1. Benzonorbornadien (3)'ün Sentezi

Benzonorbornadien (3), Tufariello ve grubu tarafından geliştirilen metodla sentezlendi (Tufariello 1968).

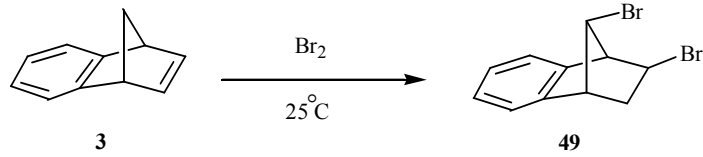


Şekil 3.1. Benzonorbornadien (3)'ün sentezi

Antranilik asitin izoamilnitrit eşliğinde ısıtılması sonucu oluşan benzinin, siklopentadiene [2+4] Diels-Alder katılması sonucu %40 verimle benzonorbornadien (**3**) elde edildi.

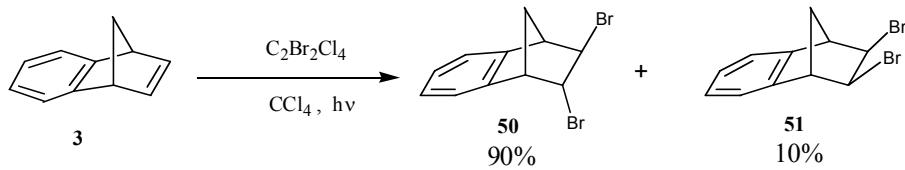
3.1.2. Benzonorbornadien (**3**)'ün Brominasyonu

Benzonorbornadien (**3**) oda sıcaklığında CCl_4 içerisinde bromladığı zaman kantitatif verimle düzenlenmiş ürün **49** elde edilmektedir (Wittig and Knauss 1958).



Şekil 3.2. Benzonorbornadien (**3**)'ün oda sıcaklığındaki brominasyonu

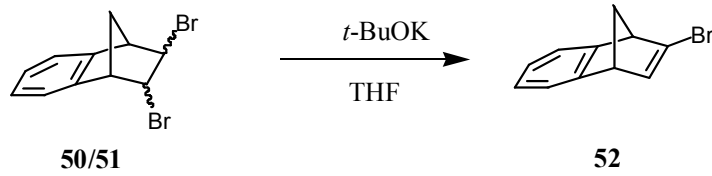
Benzonorbornadien'in CCl_4 'ün reflüks sıcaklığında $\text{C}_2\text{Br}_2\text{Cl}_4$ ile radikal başlatıcı AIBN eşliğindeki reaksiyonunda yüksek verimle normal katılma ürünleri **50** ve **51**'in oluştuğu bilinmektedir (Wilt and Cheiner 1970). Bu yöntem kullanılarak normal katılma ürünleri **50** ve **51** elde edildi.



Şekil 3.3. Benzonorbornadien (**3**)'ün radikalik şartlar altında brominasyonu

3.1.3. Monobromobenzonorbornadien **52**'nin Sentezi

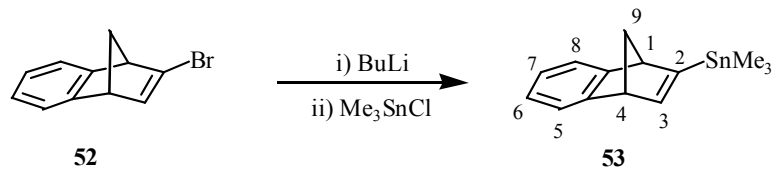
Dibromür **50-51** karışımı THF içerisinde çözüldükten sonra oluşan çözeltiye *t*-BuOK ilave edilerek, 2-bromobenzonorbornadien (**52**) elde edildi.



Şekil 3.4. Monobromobenzonorbornadienin (**52**)'nin sentezi

3.1.4 Benzonorbornadien Trimetil-kalay Bileşiği **53**'ün Sentezi

Stille reaksiyonu kullanılarak dimerik moleküllerin sentezinde kalay bileşikleri önemli bir yere sahiptir. Bu çalışmada hedeflenen dimerlerin sentezi içinde benzonorbornadien trimetil-kalay **53**'ün sentezi gerçekleştirilmiştir. Bunun için monobromobenzonorbornadien **52**'nin azot atmosferi altında -78°C de THF içerisindeki çözeltisine *n*-BuLi ilavesiyle oluşan karboanyonun trimetil kalay klorür ile yakalanması sonucu benzonorbornadien trimetil-kalay bileşiği **53** %91 verimle elde edildi.



Şekil 3.5. Benzonorbornadien trimetil-kalay bileşiği **53** 'ün sentezi

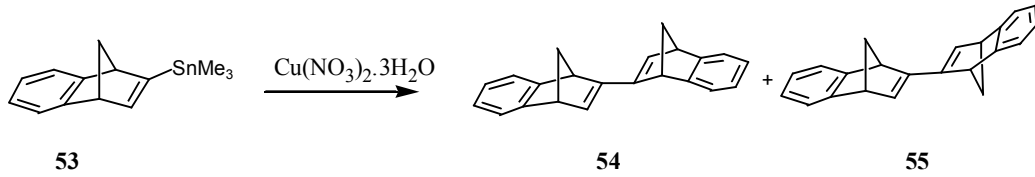
Bileşiğin ^1H -NMR spektrumunda aromatik halka protonları $\delta=7.26\text{-}6.94$ ppm aralığında multiplet olarak rezonans olmuştur. Köprü başı protonlarından H_4 protonu $\delta=4.08$ ppm'de, H_1 protonu ise $\delta=3.98$ ppm'de multiplet olarak rezonans olmaktadır. Köprü

protonu H₉ ise $\delta=2,27$ ppm'de multiyet vermektedir. Kalaya bağı metil protonları $\delta=0.18$ ppm 'de singlet olarak rezonans olmaktadır (Ek 1, Şekil 6.1).

Kalay bileşiği **53**'ün ¹³C-NMR spektrumunda beklenildiği gibi olefinik bölgedeki 8 ve alifatik bölgedeki 3 sinyal yapıyla uyum sağlamaktadır. Kalay atomuna bağı metil grupları ise kalay metalinin elektron sağlayıcı etkisinden dolayı yukarı alanda ($\delta=-7.94$ ppm'de) rezonans olmuştur (Ek 1, Şekil 6.2).

3.1.5 Benzonorbornadien Trimetil-kalay Bileşiği **53**'ün Dimerizasyonu

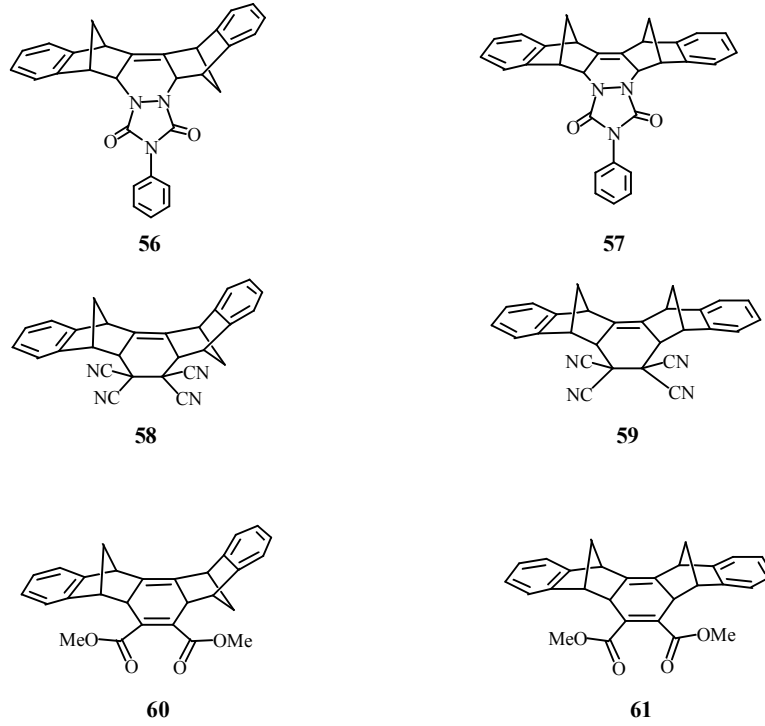
Benzonorbornadien trimetil-kalay bileşiği **53**'ün Cu(NO₃)₂.3H₂O ile olan reaksiyonu ile *anti* ve *syn* dimerik ürünler **54** ve **55**'in sentezi gerçekleştirildi (Şekil 3.6)



Şekil 3.6. Benzonorbornadien trimetil-kalay bileşiği **53**'ün dimerizasyonu.

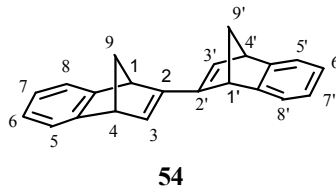
Elde edilen *syn* ve *anti* dimer kromatografik yollarla izole edildi. Her iki molekülün polaritelerinin birbirine yakın olması ve kromatografik şartlarda kararsız olması sebebiyle her bir molekülden düşük miktarlarda izolasyon yapılabilirdi.

Dimerik ürünlerden **55** mezo yapısında, diğer izomer de DL yapısındadır. Moleküllerin NMR değerlerine bakarak hangi molekülün mezo hangisinin DL olduğunu belirlemek imkânsızdır. Her iki molekülde de simetri vardır ve simetrik yapının gereği olarak ¹³C NMR da 11 sinyal verirler. Aynı şekilde ¹H-NMR spektrumları da benzer sinyal sistemlerinden oluşmaktadır. Ancak moleküllere yapılan Diels-Alder katılma tepkimesi yapıları net bir şekilde ortaya çıkarmaktadır (Şekil 3.7).



Şekil 3.7. Dimerik ürünlerin katılma reaksiyonları

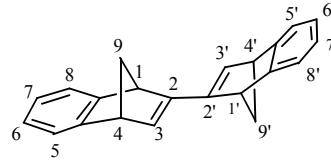
Mezo bileşiği **55**'in PTAD (feniltriazolindion), DMAD (dimetilasetien-dikarboksilat) ve TCNE (tetrasiyanoetilen) ile yapılan katılma tepkimesi simetrik yapıda katılma ürünlerini oluştururken, DL bileşiğinden oluşacak katılma ürünleri asimetrik yapıdadır. DL bileşiğinin elimizde az olması sebebiyle bu molekülün sadece PTAD ile yapılan katılma tepkimesinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu elde edilebilmiştir.



Benzonorbornadien dimer *anti* izomer **54**'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda aromatik halkadaki protonlar $\delta=7.14\text{-}6.81$ ppm aralığında rezonans olmaktadır. Olefinik protonlar $\text{H}_3(\text{H}_{3'})$ $\delta=6.56$ ppm'de $\text{H}_4(\text{H}_{4'})$ protonları ile etkileşerek dublet olarak ($J_{3,4}=J_{3',4'}=2.9$ Hz) rezonans olmaktadır. Köprü başı protonlarından $\text{H}_4(\text{H}_{4'})$ $\delta=3.92$ ppm'de $\text{H}_1(\text{H}_{1'})$ ise

$\delta=3.86$ ppm’de multipler olarak rezonans olmaktadır. Köprü protonları ise AB sistemi vermektedir. AB sisteminin A kısmı $\delta=2.40$ ppm’de, AB sisteminin B kısmı ise $\delta=2.25$ ppm’de dubletin tripleti olarak rezonans olmaktadır (Ek 1, Şekil 6.3).

Dimer **54**’ün ^{13}C -NMR spektrumunda 11 tane sinyal gözlenmektedir. Benzonorbornadien dimer *anti* izomer **54**’ün ^{13}C -NMR spektrumunda olefinik karbonlar $\delta=151.89, 151.46, 150.65, 133.96, 124.40, 124.32, 121.67, 120.97$ ppm ’de gözlenmektedir. Diğer alifatik karbonlar ise $\delta= 68.76, 52.12, 50.89$ ppm’de sinyal vermektedir (Ek 1, Şekil 6.4).



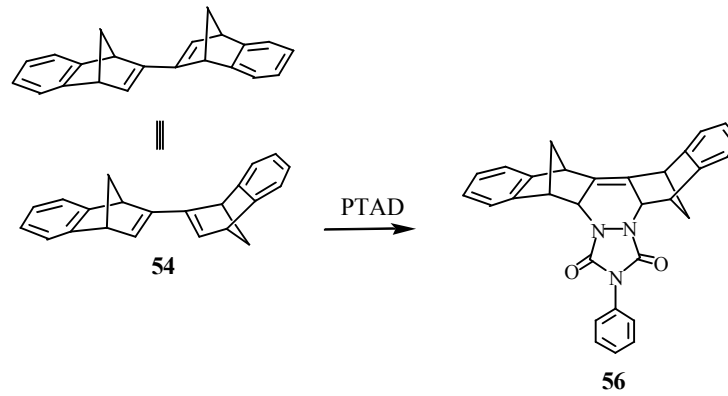
55

Benzonorbornadien dimer *syn* izomer **55**’in ^1H -NMR spektrumunda aromatik halkadaki protonlar $\delta=7.28\text{-}6.92$ ppm aralığında rezonans olmuştur. Çift bağ protonları $\text{H}_3(\text{H}_3')$ $\delta=6.61$ ppm’de $\text{H}_4(\text{H}_4')$ protonları ile etkileşerek dublet ($J_{3,4}=J_{3',4'}=2.9$ Hz) olarak sinyal vermektedir. $\text{H}_4(\text{H}_4')$ protonları $\delta=3.91$ ppm’de multipler, $\text{H}_1(\text{H}_1')$ protonları ise $\delta=3.79$ ppm’de multipler olarak rezonans olmaktadır. Köprü protonları $\text{H}_9(\text{H}_9')$, AB sistemi vermektedir. AB sisteminin A kısmı $\delta=2.21$ ppm ’de dubletin tripleti ($J_{9syn,9anti}=J_{9'syn,9'anti}=7.3$ Hz, $J_{9syn,1}=J_{9syn,4}=J_{9'syn,1'}=J_{9'syn,4'}=1.6$ Hz), B kısmı ise $\delta=2.17$ ppm’de geniş dublet ($J_{9anti,9syn}=J_{9'anti,9'syn}=7.3$ Hz) vermektedirler (Ek 1, Şekil 6.5).

Benzonorbornadien dimer *syn* izomer **55**’in ^{13}C -NMR spektrumunda moleküldeki simetriden dolayı **54** bileşiğine benzer şekilde 11 karbon sinyali gözlenir. Bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumunda sırasıyla $\delta=151.88, 151.55, 151.32, 134.38, 124.59, 124.41, 121.70, 121.15, 67.71, 51.59, 50.72$ ppm’de sinyal gözlenmektedir (Ek 1, Şekil 6.6).

3.1.6. Benzonorbornadien Dimer *anti* İzomer **54**'ün PTAD ile Reaksiyonu

Düşük miktarda izole edilen *anti* dimer **54**'ün PTAD ile reaksiyonu sonucu **56**'nın oluştuğu ¹H-NMR verileriyle kanıtlandı (Şekil 3.8). Fakat madde miktarının az olması ¹³C-NMR spektrumunun alınmasına imkan vermedi.



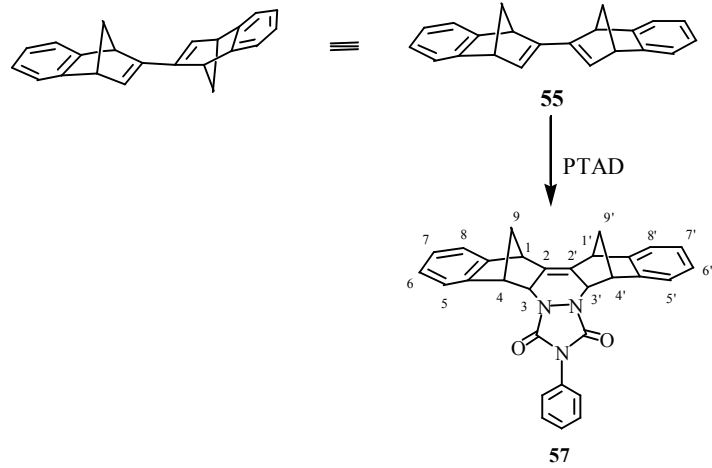
Şekil 3.8. *Anti* dimer **54**'ün PTAD ile reaksiyonu

Katılma ürünü **56**'nın ¹H-NMR spektrumunda aromatik halkadaki protonlar $\delta=7.54$ - 7.33 ppm'de, $\delta=7.23$ - 7.21 ppm'de ve $\delta=7.03$ - 7.01 ppm'de multiplet vermektedir. Alifatik protonlar ise $\delta=4.95$ ppm'de dublet ($J=1.5$ Hz), $\delta=4.55$ ppm'de dublet ($J=2.7$ Hz), $\delta=4.40$ ppm'de dublet ($J=1.5$ Hz), $\delta=4.04$ ppm'de singlet, $\delta=3.36$ ppm'de dublet ($J=2.9$ Hz), $\delta=2.39$ - 2.37 ppm'de multiplet, $\delta=1.45$ ppm'de dublet ($J=10.5$ Hz), $\delta=0.96$ ppm'de dublet ($J=10.5$ Hz) ve $\delta=0.90$ - 0.85 ppm'de multiplet olarak rezonans olmaktadır (Ek 1, Şekil 6.7)

3.1.7. Benzonorbornadien Dimer *syn* İzomer **54**'ün PTAD ile Reaksiyonu

Benzonorbornadien dimer *syn* izomer **55** meso yapısında bir diendir. Mezo bileşiği **55**'in PTAD (Feniltriazolindion) ile yapılan Diels-Alder tepkinmesinde simetrik yapıda bir katılma ürünü oluşur. Benzonorbornadien dimer *syn* isomer **55**'in oda sıcaklığında

metilen klorür içerisinde 1 ekivalent PTAD ilavesiyle %89 verimle sarı katı bir madde olarak **57** nolu molekül elde edildi (Şekil 3.9).



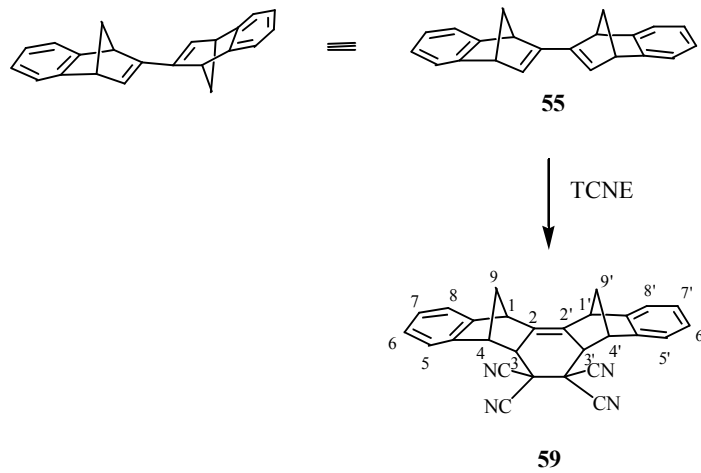
Şekil 3.8. Benzonorbornadien dimer *syn* izomer **55**'in PTAD ile reaksiyonu

Katılma ürünü **57**'nin ^1H -NMR spektrumunda aromatik halkadaki protonlar $\delta=7.60$ - 7.57 ppm'de, $\delta=7.51$ - 7.47 ppm'de, $\delta=7.40$ - 7.36 ppm'de ve $\delta=7.30$ - 7.26 ppm'de multipler olarak rezonans olmaktadır. Urazol halkasındaki 5 proton ise $\delta=7.18$ - 7.12 ppm'de multipler vermektedir. Alifatik protonlar ise $\delta=4.66$ ppm'de, $\delta=4.24$ ppm'de singlet olarak rezonans olurken, $\delta=3.75$ ppm'de dublet ($J=1.5$ Hz) olarak rezonans olmaktadır. Köprü protonları ise AB sistemi vermektedir. AB sisteminin A kısmı $\delta=2.21$ ppm'de dubletin dubletini ($J=9.4$ Hz, $J=1.6$ Hz) verirken B kısmı $\delta=2.14$ ppm'de dubletin tripleti ($J=9.4$ Hz, $J=1.3$ Hz) olarak rezonans olmaktadır (Ek 1, Şekil 6.8).

Katılma ürünü **57**'nin ^{13}C -NMR spektrumunda 16 sinyal gözlenmektedir. Katılma ürünü **57** bileşiğinde karbonil grubu $\delta=151.74$ ppm'de gözlenmektedir. Diğer karbonlar sırasıyla $\delta=144.59$, 144.56 , 132.02 , 131.84 , 129.27 , 128.28 , 127.38 , 127.05 , 126.04 , 123.09 , 121.94 , 59.25 , 48.73 , 48.20 , 47.18 ppm'de rezonans olmaktadır (Ek 1, Şekil 6.9).

3.1.8. Benzonorbornadien Dimer *syn* İzomer **55**'in TCNE ile Reaksiyonu

Benzonorbornadien dimer *syn* izomer **55**'in metilen klorür içerisinde TCNE (tetraasiyanoetilen) ile 1 gece oda sıcaklığında muamele edilmesi ile %92 verimle beyaz bir katı olan **59** bileşiği elde edildi (Şekil 3.10).



Şekil 3.10. Benzonorbornadien dimer *syn* izomer **55**'nin TCNE ile reaksiyonu

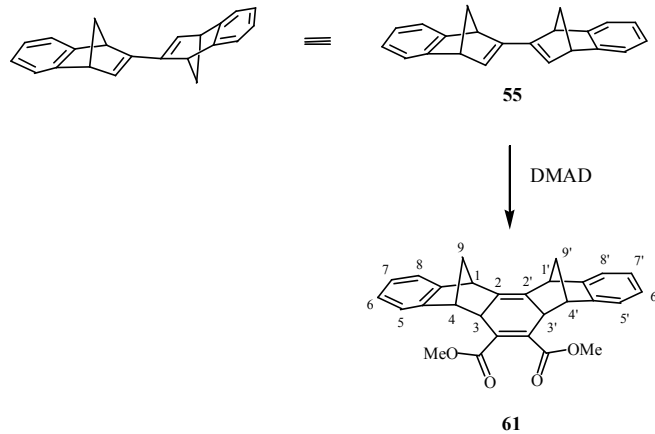
Katılma ürünü **59** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda aromatik halkadaki protonlar $\delta=7.34$ - 7.32 ppm'de, $\delta=7.24$ - 7.22 ppm'de ve $\delta=7.15$ - 7.13 ppm'de multiplet vermektedir. Alifatik bölgede $\delta=4.23$ ppm, $\delta=3.86$ ppm ve $\delta=2.45$ ppm'de gözlenen üç singlet sırasıyla $\text{H}_1(\text{H}_1')$, $\text{H}_3(\text{H}_3')$ ve $\text{H}_4(\text{H}_4')$ protonlarına aittir. Katılma ürünü **59** molekülünün ^1H -NMR spektrumuna bakıldığında H_3 protonunun H_4 protonu ile etkileşip dublete ayrılmadığını gözlemlemekteyiz. Bunun sebebi şu şekilde izah edilebilir; visinal etkileşen protonlarla bağlı oldukları karbon atomlarının oluşturdukları düzlemler arasındaki açığa dihedral açı denir ve visinal etkileşme sabitini etkileyen en önemli faktörün dihedral açı olduğu bilinmektedir. Bu açının visinal etkileşme sabitine ne şekilde etki ettiği Karplus ve Conroy tarafından hesaplanmıştır. Bu hesaplamalara göre dihedral açı 90°C olduğu zaman protonlar arası etkileşme sabiti değeri sıfıra yaklaşmaktadır. Bu da bize visinal olarak etkileşen H_3 ve H_4 protonları arasındaki açının 90°C olduğunu ve birbirleriyle etkileşemeyerek singlet olarak rezonans olduğunu

göstermektedir. Böylelikle H_3 protonunun aromatik halkaya göre endo pozisyonunda olduğunu söyleyebiliriz. Köprü protonları $H_9(H_9')$ ise AB sistemi vermektedir. AB sisteminin A kısmı $\delta=2.48$ ppm'de dublet ($J=10.3$ Hz), B kısmı ise $\delta=2.22$ ppm'de dublet ($J=10.3$ Hz) vermektedir (Ek 1, Şekil 6.10).

Katılma ürünü **59**'un ^{13}C -NMR spektrumunda 14 tane karbon sinyali gözlenmektedir. Olefinik karbon sinyalleri sırasıyla: $\delta=145.93$, 144.40 , 133.14 , 127.76 , 127.32 , 122.17 ve 122.06 ppm'de gözlenmektedir. Nitril grupları iki farklı sinyal vermektedir. CN karbonları $\delta=112.08$ ve 110.87 ppm'de sinyal vermektedir. Alifatik karbonlar ise sırasıyla $\delta=50.01$, 48.54 , 47.81 , 46.73 ve 45.90 ppm de rezonans olmaktadır (Ek 1, Şekil 6.11).

3.1.9. Benzonorbornadien Dimer *syn* İzomer **55**'in DMAD ile Reaksiyonu

Benzonorbornadien dimer *syn* izomer **55**'in 120°C 'de toluen içerisinde 1 ekivalent DMAD (dimetilasetilen-dikarboksilat) ilavesi ile gerçekleştirilen termoliz reaksiyonu ile beyaz bir katı olan **61** bileşiği %93 verimle elde edildi (Şekil 3.11).



Şekil 3.11. Benzonorbornadien dimer *syn* izomer **55**'in DMAD ile reaksiyonu

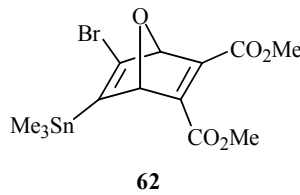
Katılma ürünü **61**'in ^1H -NMR spektrumunda aromatik halkadaki protonlar $\delta=7.26$ - 7.24 ppm'de ve $\delta=7.10$ - 7.04 ppm'de multiyet vermektedir. Ester grubuna ait metilenik

protonlar $\delta=3.87$ ppm'de moleküldeki simetriden dolayı singlet olarak rezonans olmaktadır. Alifatik protonlar $H_1(H_1')$, $H_3(H_3')$ ve $H_4(H_4')$ **59** bileşiğindeki gibi singlet vermektedir. Bu da H_3 protonu ile H_4 protonu arasındaki dihedral açının 90°C olduğunu yani H_3 protonunun endo konumda olduğunu göstermektedir. Alifatik protonlar $\delta=4.12$ ppm, 3.68 ppm ve 2.43 ppm'de singlet olarak rezonans olmaktadır. $H_{9,9'}$ protonları AB sistemi vermektedir. AB sisteminin A kısmı $\delta=2.03$ ppm'de dublet ($J=9.0$ Hz), B kısmı ise $\delta=1.74$ ppm'de dublet ($J=9.0$ Hz) olarak rezonans olmaktadır (Ek 1, Şekil 6.12).

Katılma ürünü **61** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda moleküldeki 14 karbon sinyali gözlenmektedir. Karbonil grubu $\delta=167.93$ ppm'de sinyal vermektedir. Diğer karbonlar sırasıyla $\delta=148.29$, 145.27 , 142.47 , 133.97 , 126.47 , 126.24 , 121.71 , 121.58 , 52.42 , 50.19 , 47.90 , 47.09 ve 45.90 ppm'de rezonans olmaktadır (Ek 1, Şekil 6.13).

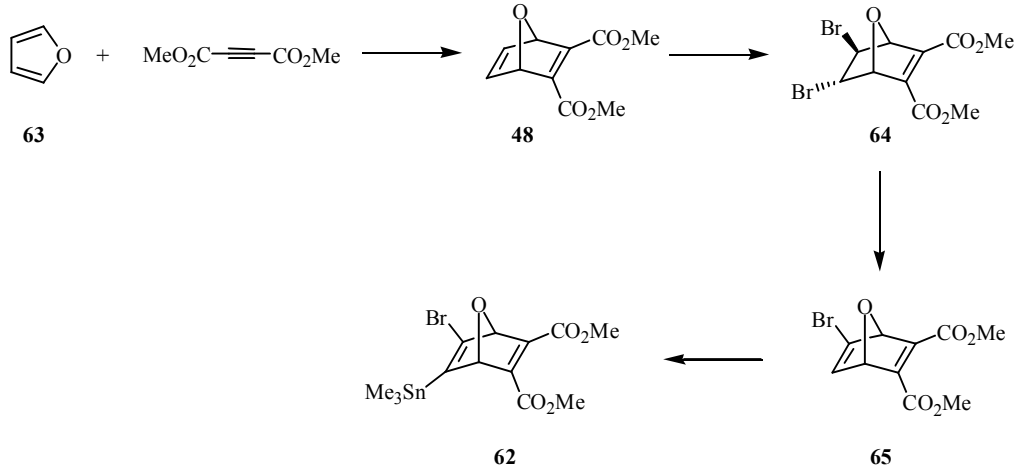
3.2. Dimetil-7-oksabisiklo[2.2.1]hept-2,5-dien-2,3-dikarboksilat (**48**)'in Siklotrimerizasyonu

Siklotrimerizasyon sonucu oluşan özellikle *syn*-trimerler kafes şeklinde bir yapıya sahiptir. Bu tür sistemlerde özellikle kafesi oluşturan atomların N, S, O vb. atomları içermeleri bu tür moleküllere ayrıca iyonofor özelliği de katmaktadır. Burdan yola çıkarak, **48** molekülünün siklotrimerizasyonu bu tez kapsamında çalışılmıştır.



Siklotrimerizasyon reaksiyonunu incelemek için siklotrimerlerin öncüsü olan yukarıda açık yapısı yazılı bromo kalay bileşiğinin **62**'nin sentezi üzerinde çalışılmıştır. Öncelikle **61** bileşiğinin sentezi için furan (**63**) bileşiğinden yola çıkıldı. Furan bileşiğine DMAD katılması ile **48** bileşiği, **48** bileşiğinin brominasyonu ile **64** bileşiğine geçilmesi amaçlandı. Dibrom **64** bileşiğinin eliminasyon reaksiyonu sonucu **65** bileşiğinin elde

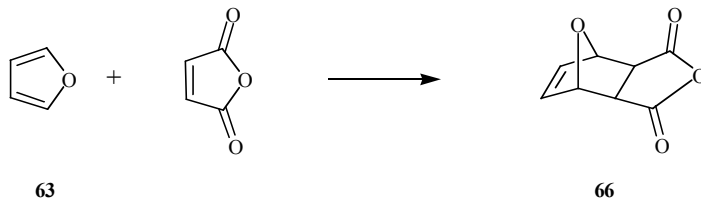
edilmesi ve bu bileşiğin de uygun tepkimeyle ilgili bromokalay türevine **62**'ye dönüştürülmesi amaçlanmıştır (Şekil 3.12).



Şekil 3.12. Furan (**63**)'den çıkılarak ilgili bromokalay bileşiği **62** için sentez yolu

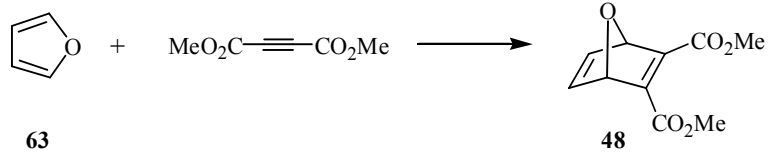
3.2.1. Furan (**63**)'ün DMAD ile Reaksiyonu

Haddleton ve grubu furan (**63**)'ün 1 ekivalent maleik anhidrit ile toluen içerisinde kapalı tüpte yaptığı 6 saatlik reaksiyon sonucu ekso katılma ürünü **66** %98 verimle elde etmiştir (Haddleton *et al.* 2005) (Şekil 3.13).



Şekil 3.13. Furan (**63**)'ün Maleik Anhidritle Diels-Alder reaksiyonu

Haddleton ve grubunun yapmış olduğu çalışmadan çıkarak, furan (**63**)'ün 1 ekivalent DMAD ile 80°C'de 6 saatte kapalı tüpte toluen içerisinde yapılan reaksiyonu sonucu dimetil-7-oksabisiklo[2.2.1]hept-2,5-dien-2,3-dikarboksilat (**48**) %98 verimle elde edildi (Şekil 3.14).

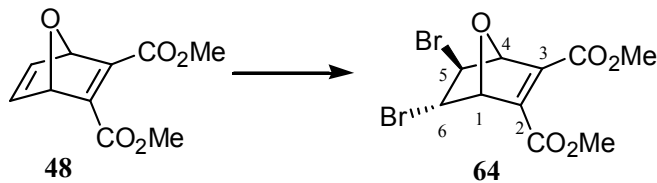


Şekil 3.14. Dimetil-7-oksabisiklo[2.2.1]hept-2,5-dien-2,3-dikarboksilat (**48**)'in sentezi.

Dimetil-7-oksonorbornadien **48**'in ^1H -NMR spektrumunda $\delta=7.19$, 5.65 ve 3.80 ppm'de olmak üzere üç singlet sinyali gözlenmektedir (Şekil 6.14). Bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumunda moleküldeki simetriden dolayı 5 tane sinyal gözlenmektedir. Karbonil karbonu $\delta=165.18$ ppm'de rezonans olmaktadır. Çift bağ karbonları sırasıyla $\delta=154.97$ ppm'de ve $\delta=145.22$ ppm'de rezonans olmaktadır. Diğer alifatik karbonlar ise $\delta=87.02$ ppm'de ve $\delta=54.22$ ppm'de sinyal vermektedir (Ek 1, Şekil 6.15).

3.2.2. Dimetil-7-oksabisiklo[2.2.1]hept-2,5-dien-2,3-dikarboksilat (**48**)'in Brominasyonu

Katılma ürünü **48** literatürde belirtildiği gibi brominasyon reaksiyonuna tabi tutulmuş ve *trans* dibromür **64** %97 verimle elde edilmiştir. (Şimşek *et al.* 2001) (Şekil 3.15).



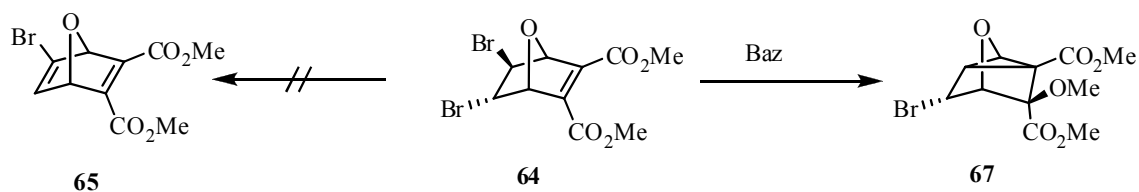
Şekil 3.15. *trans*-Dibromür **64**'ün sentezi

trans-Dibromür **64**'ün ^1H -NMR spektrumunda H_6 protonu $\delta=5.42$ ppm'de multiyet şeklinde rezonans olmuştur. H_1 protonu $\delta=5.24$ ppm'de dubletin dubleti ($J_{1,6}=2.2$ Hz, $J_{1,5}=1.3$ Hz) olarak sinyal vermektedir. H_5 protonu $\delta=4.31$ ppm'de multiyet olarak

rezonans olurken, H₄ protonu ise triplet ($J_{4,6}=J_{4,5}=2.4$ Hz) olarak rezonans olmuştur (Ek 1, Şekil 6.16).

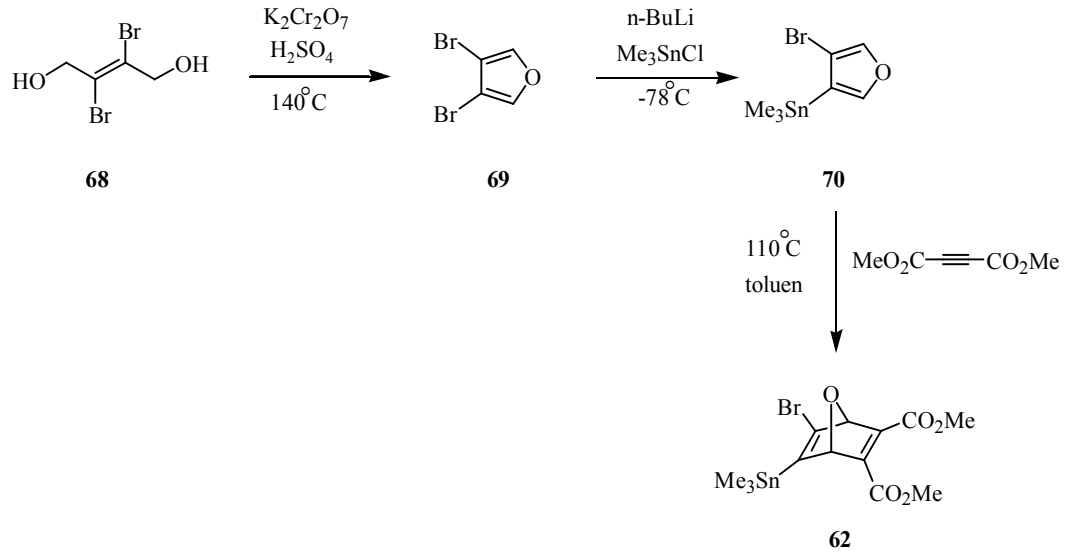
trans-Dibromür **64** bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumunda $\delta=164.22$ ppm ve 162.85 ppm'de karbonil grubunun sinyalleri, $\delta=145.52$ ve 145.50 ppm'de olefinik karbonların sinyalleri gözlenmektedir. Köprü başı karbonları ise $\delta=90.64$ ve 85.57 ppm'de sinyal vermektedir. Brom atomlarının bağlı olduğu karbonlar sırasıyla $\delta=54.72$ ve 54.62 ppm'de rezonans olmaktadır. Metil karbonları ise $\delta=51.36$ ve 50.30 ppm'de sinyal vermektedir (Ek 1, Şekil 6.17).

trans-Dibromür **64** bileşiğinin bazlarla yapılacak eliminasyon reaksiyonu sonucu ilgili monobrom **65** bileşiğinin elde edilmesi amaçlandı. Bunun için çeşitli bazlar denendi, fakat yapılan deneyler sonunda istenilen **65** bileşiği yerine **67** bileşiğinin oluştuğu gözlemlendi (Şekil 3.16).



Şekil 3.16. *trans*-Dibrom **64** bileşiğinin bazla reaksiyonu.

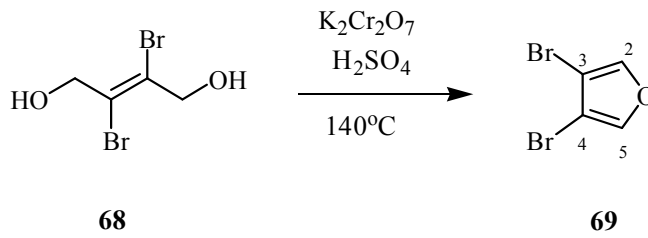
Baz olarak NEt₃, potasyum tert-bütoksit ve DBU kullanıldı. Siklotrimerizasyon için öncü molekül olan ilgili vinilik monobrom bileşiği **65**'in bu sentez yolu ile elde edilemeyeceği gözlemlendi. Bunun üzerine **62** molekülünün sentezi için alternatif bir sentez yolu seçildi. Buna göre ticari olarak satılan *trans*-2,3-dibromo-2-buten-1,4-diol (**68**) literatürde bilinen yöntem ile 3,4-dibromfuran (**69**)'a dönüştürülecek, bu molekülden de şekil 3.17'de gösterildiği gibi iki kademedeki siklotrimerizasyon tepkimesinin öncü molekülü **62** elde edilecektir.



Şekil 3.17. *trans*-2,3-Dibromo-2-buten-1,4-diol (**68**)’den çıkılarak ilgili bromokalay bileşiği **62**’nin sentezi

2.3. 3,4-Dibromofuran (**69**)’un Sentezi

3,4-dibromofuran (**69**), ticari olarak satılan *trans*-2,3-Dibromo-2-buten-1,4-diol (**68**)’den çıkılarak aşağıda gösterildiği gibi %30 verimle sentezlendi (Riwicki *et al*) (Şekil 3.18).



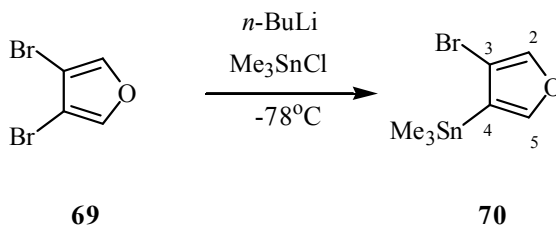
Şekil 3.18. 3,4-dibromofuran (**69**)’un sentezi

Dibromofuran **69**’un 1H -NMR spektrumunda H_2 ve H_5 protonları moleküldeki simetriden dolayı aynı alanda rezonans olarak $\delta=7.45$ ppm’de singlet vermektedir (Ek 1, Şekil 6.18).

Dibromofuran **69** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektumunda moleküldeki simetriden dolayı 2 karbon sinyali gözlenmektedir. C_3 ve C_4 karbonları $\delta=104.14$ ppm'de, C_2 ve C_5 karbonları ise $\delta=141.75$ ppm'de rezonans olmaktadır (Ek 1, Şekil 6.19).

3.2.4. (4-bromofuran-3-il)trimetilkalay (**70**)'in Sentezi

Dibromofuran **69**'un -78°C 'de THF içerisindeki çözeltisine $n\text{-BuLi}$ ilavesiyle oluşan karbanyonun trimetil kalay klorür ile yakalanması bromokalay bileşiği **70** elde edildi (Şekil 3.19).



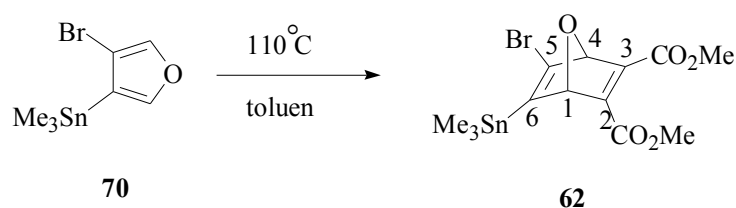
Şekil 3.19. (4-Bromofuran-3-il)trimetilkalay (**70**)'in sentezi

(4-Bromofuran-3-il)trimetilkalay (**70**) bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda $\delta=7.53$ ppm'de gözlenen sinyal H_2 protonuna aittir ve H_5 protonu ile uzak mesafe etkileşerek dublete ($J=1.8$ Hz) ayrılmıştır. Aynı şekilde $\delta=7.13$ ppm'de rezonans olan H_5 protonu H_2 protonu ile uzak mesafe etkileşerek dublete ($J=1.8$ Hz) ayrılmaktadır. Kalaya bağlı metil protonları ise $\delta=0.29$ ppm'de singlet olarak rezonans olmaktadır (Ek 1, Şekil 6.20).

(4-Bromofuran-3-il)trimetilkalay (**70**)'in ^{13}C -NMR spektrumunda 5 karbon sinyali gözlenmektedir. Aromatik karbonlar sırasıyla $\delta=149.69$, 142.91 , 121.96 ve 108.79 ppm'de rezonans olmaktadır. Kalaya bağlı metil grupları ise $\delta=-7.18$ ppm'de gözlenmektedir (Ek 1, Şekil 6.21).

3.2.5. (3-bromofuran-3-il)trimetilkalay (70)'in DMAD ile Reaksiyonu

Bromokalay bileşiği **70**'in DMAD ile olan Diels-Alder reaksiyonu sonucu (trimetilkalay)-7-oksabisiklo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2,3-dikarboksilat (**62**) kantitatif verimde elde edildi (Şekil 3.20).



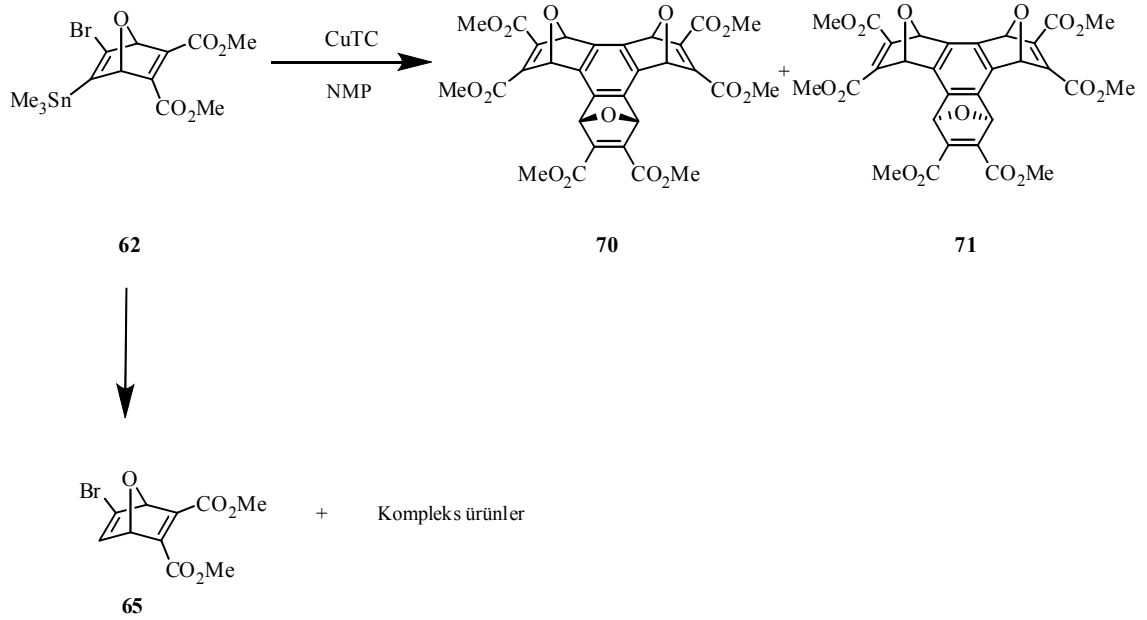
Şekil 3.20. Dimetil-5-bromo-6-(trimetilkalay)-7-oksabisiklo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2,3-dikarboksilat (**62**)'nin sentezi

Bromokalay **62** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda H_4 ve H_1 protonu sırasıyla $\delta=5.61$ ppm ve 5.41 ppm'de singlet vermektedir. Ester metilleri $\delta=3.74$ ve 3.73 ppm'de ayrı ayrı singlet olarak rezonans olmaktadır. Kalaya bağlı metil protonları ise $\delta=0.22$ ppm'de singlet olarak elde edilmektedir (Ek 1, Şekil 6.22).

Dimetil-5-bromo-6-(trimetilkalay)-7-oksabisiklo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2,3-dikarboksilat (**62**)'nin bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda 11 tane karbon sinyali gözlenmektedir. Karbonil karbonları $\delta=163.32$ ve 162.63 ppm'de gelmektedir. 4 çift bağ karbonu ise $\delta=153.45$, 151.22 , 150.41 ve 147.70 ppm'de gözlenmektedir. C_4 ve C_1 karbonları ise $\delta=91.96$ ve 90.16 ppm'de rezonans olmaktadır. Ester grubuna ait metil protonları ise $\delta=52.56$ ve 52.52 ppm'de sinyal vermektedir. Kalaya bağlı metil grupları ise $\delta=-7.33$ ppm'de rezonans olmaktadır (Ek 1, Şekil 6.23).

Sentezlenen **62** bileşiği siklotrimerizasyon reaksiyonu için çıkış molekülüdür. Bu molekülün siklotrimerizasyon reaksiyonu sonunda istenilen *syn/anti* bileşikler elde edilemedi. Organokalay bileşiği **62**'nin CuTC (bakır(I)tiyofenkarboksilat) ile yapılan

reaksiyonunda protonlanmış ürün olan dimetil-5-bromo-7-oksabisiklo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2,3-dikarboksilat (**65**) ve kompleks ürünler karışımı elde edildi (Şekil 3.21).



Şekil 3.21. Dimetil-5-bromo-6-(trimetilkalay)-7-oksabisiklo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2,3-dikarboksilat (**62**)'nin siklotrimerizasyon reaksiyonu

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Saflaştırma

Deneylerde kullanılan bütün çözücü ve kimyasal maddelerin saflaştırma işlemleri literatürde açıklanan şekilde yapıldı (Perrin 1966).

4.2. Kromatografik Ayırmalar

4.2.1. Kolon Kromatografisi

Silikajel 60 (70-230 mesh ASTM) (Fluka)

Florosil Adsorbent (Fluka)

Nötral Aliminyumoksit (Fluka)

4.2.2.İnce Tabaka Kromatografisi

Silikajel 60 HF₂₅₄₊₃₆₆ (preperatif) (Merck)

4.2.3. Kromatatron

Silikajel 60 PF₂₅₄

4.3 Spektrumlar

¹H-NMR Spektrumları

¹H NMR Varian 60 MHz Spektrometre

¹H NMR Varian 200 MHz Spektrometre

^1H NMR Varian 400 MHz Spektrometre

^{13}C -NMR Spektrumları

^{13}C NMR Varian 50 MHz Spektrometre

^{13}C NMR Varian 100 MHz Spektrometre

IR Spektrumu

Mattson 1000 FTIR Spektrometre

Kütle Spektrumları

ThermoFinnigan Trace GC/Trace DSQ/A1300, (E.I.Quadrapole), EI, 70 eV, taşıyıcı gaz Helyum, BPX5 MS kapılar kolon (30 m x 0.25 mm i.d., 0.25 μm).

4.4 Deneyler

4.4.1. Benzonorbornadien (3)'ün Sentezi

Üç boyunlu 2 litrelik bir balona 64.35 gr (0.55 mol) izoamilnitritin 800 ml metilenklorürdeki çözeltisi konuldu. Boyunlardan birine geri soğutucu, diğerine mekanik karıştırıcı yerleştirildi. Mekanik olarak karıştırılan bu çözeltiye damlatma hunisi ile 68.5 gr (0.5 mol) antranilik asit ve 33 gr (0.5 mol) yeni kraking olmuş siklopentadienin 300 ml asetondaki çözeltisi 1,5-2 saat içerisinde damlatıldı. İlaveye başlamadan önce balon su banyosunda ısıtıldı. Çözücünün refluxu sağlandıktan sonra ısıtmaya ara verildi. İlave işlemi bittikten sonra reaksiyon karışımı tekrar 6 saat reflux edildi. Çözücü evaporöterde uzaklaştırılıp kalan kısma 750 ml doymuş NaHCO_3 verildi. CO_2 gazı çıkışı bittikten sonra 3x300 ml. petrol eteriyle ekstrakte edildi. Organik fazlar NaHCO_3 ile yıkanıp MgSO_4 üzerinden kurutuldu. Çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Elde

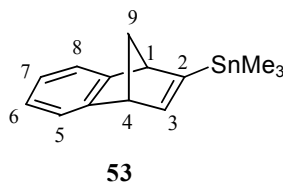
edilen ham ürün vakum destilasyonuna maruz bırakıldı. 72-81°C arasında gelen fraksiyonlar toplandı. %40 verimle (28.5 g) benzonorbornadien (**3**) elde edildi.

4.4.2. Monobromobenzonorbornadien **52**'nin Sentezi

5.0 gr (35 mmol) benzonorbornadien (**3**) 40 ml CCl₄'de çözüldü. Bu çözeltiye 10 mg AIBN ile beraber 12.04 gr (37 mmol) dibromotetrakloroetan (DBTCE) ilave edildi. Reaksiyon 5 saat 500 Watt'lık lamba ile ışınlandırıldı. Çözücünün vakumda uzaklaştırılmasıyla elde edilen dibromobenzonorbornadien 25 ml THF'de çözüldü. Bu çözeltiye 11.85 gr (106 mmol) potasyum *tert*-bütoksitin 25 ml THF içerisindeki çözeltisi 30 dakika içerisinde ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığında 16 saat karıştırıldı. Çözücü vakumda uzaklaştırıldıktan sonra ham ürün eterle (3x50 ml) ekstrakte edildi. Organik faz MgSO₄ üzerinden kurutulduktan sonra, çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Çözücünün uzaklaştırılmasından sonra %93 verimle (7.25 g) 2-bromobenzonorbornadien (**52**) vizkoz materyal olarak elde edildi.

4.4.3. Benzonorbornadien trimetil-kalay bileşiği **53** 'ün Sentezi

2.03 gr (9.19 mmol) monobromobenzonorbornadien (**52**) 100 ml'lik iki boyunlu bir balona alınarak azot atmosferi altında 20 ml THF'de çözüldü. Çözelti -78°C'ye soğutularak 2.7 M *n*-BuLi (3.41 ml, 9.19 mmol) bir dakika içerisinde reaksiyon ortamına ilave edildi. Sıcaklık -78°C'de 40 dakika muhafaza edildikten sonra 1.83 gr (9.19 mmol) trimetilkalayklorür reaksiyon ortamına ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığına kadar ısınmaya bırakılarak bu sıcaklıkta bir gece karıştırıldı. Reaksiyon karışımı eterle (3x50 ml) ekstrakte edildi. Organik faz MgSO₄ üzerinden kurutuldu ve çözücü vakumda uzaklaştırıldı. %91 verimle 2.55 gr sarı renkli sıvı olan (1,4-dihidro-1,4-methano-naftalen-2-il)-trimetil-kalay (**53**) elde edildi.

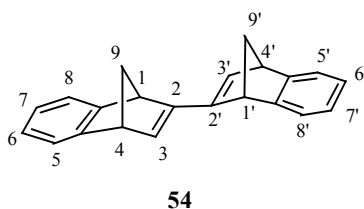


¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ =7.26-7.20 (m, 2H, aril), 7.06 (d, $J_{3,4}$ =2.9 Hz, 1H, H₃), 6.98-6.94 (m, 2H, aril), 4.08 (m, 1H, H₄), 3.98 (m, 1H, H₁), 2.24 (m, 2H, H_{9syn} ve H_{9anti}), 0.18 (s, 9H, 3xCH₃).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ =157.40, 154.98, 153.69, 126.11, 125.95, 123.32, 71.37, 71.21, 57.99, 57.57, 53.87, -7.98.

4.4.4. Benzonorbornadien Trimetil-kalay **53**'ün Cu(NO₃)₂·3H₂O ile Reaksiyonu

435 mg (1.4 mmol) vinilik kalay **53** bileşiği 4 ml THF içerisinde çözündü. Karışan çözeltiye 345 mg (1.4 mmol) Cu(NO₃)₂·3H₂O tek seferde verildi. Çözelti 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra % 5'lik NH₃ çözeltisinden 10 ml ilave edilerek 10 dakika karıştırıldı. Ele geçen karışım eterle (3x50ml) ekstrakte edildi. MgSO₄ üzerinden kurutuldu ve çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Ele geçen karışım 150 gr nötral Al₂O₃ (144 gr Al₂O₃, 6 gr H₂O) üzerinden *n*-hekzan ile elüe edildi. İlk fraksiyonlarda %57 verimle 155 mg benzonorbornadien (**3**) elde edildi. Daha Sonra kolondan %14 verimle 28 mg benzonorbornadien dimer *anti* izomer **54** elde edildi. Molekül kararsız olduğu için kristallendirilemedi.

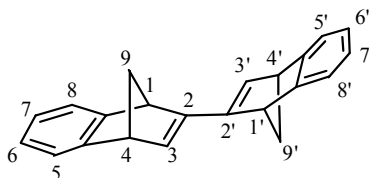


¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ =7.14 (bd, J =7.2 Hz, 2H, aril), 7.10 (bd, J =7.2, Hz, 2H, aril), 6.87 (dt, J =7.2 Hz, J =1.1 Hz, 2H, aril), 6.81 (dt, J =7.2 Hz, J =1.1 Hz, 2H, aril), 6.56

(d, $J_{3,4} = J_{3',4'} = 2.9$ Hz, 2H, H_3 ve $H_{3'}$), 3.92 (m, 2H, H_4 ve $H_{4'}$), 3.86 (m, 2H, H_1 ve $H_{1'}$), 2.40 (dt, AB sisteminin A kısmı, $J_{9syn,9anti} = J_{9'syn,9'anti} = 7.1$ Hz, $J_{9syn,1} = J_{9syn,4} = J_{9'syn,1'} = J_{9'syn,4'} = 1.5$ Hz, 2H, H_{9syn} ve $H_{9'syn}$), 2.25 (bd, AB sisteminin B kısmı, $J_{9anti,9syn} = J_{9'anti,9'syn} = 7.1$ Hz, 2H, $H_{9anti,9'anti}$).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 151.89, 151.46, 150.65, 133.96, 124.40, 124.32, 121.67, 120.97, 68.76, 52.12, 50.89$.

Kolondan son olarak %11 verimle beyaz katı 23 mg benzonorbornadien dimer *syn* izomer **55** elde edildi. Beyaz renkli kristallerin erime noktası 153-154°C olarak ölçüldü.



55

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.28$ (bd, $J = 7.5$ Hz, 2H, aril), 7.22 (bd, $J = 7.5$ Hz, 2H, aril), 7.00-6.92 (m, 4H, aril), 6.61 (d, $J_{3,4} = J_{3',4'} = 2.9$ Hz, 2H, $H_{3,3'}$), 3.91 (m, 2H, $H_{4,4'}$), 3.79 (m, 2H, alifatik), 2.21 (dt, AB sisteminin A kısmı, $J_{9syn,9anti} = J_{9'syn,9'anti} = 7.3$ Hz, $J_{9syn,1} = J_{9syn,4} = J_{9'syn,1'} = J_{9'syn,4'} = 1.6$ Hz, 2H, H_{9anti} ve $H_{9'anti}$), 2.17 (bd, AB sisteminin B kısmı, $J_{9anti,9syn} = J_{9'anti,9'syn} = 7.3$ Hz, 2H, $H_{9anti,9'anti}$).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 151.88, 151.55, 151.32, 134.38, 124.59, 124.41, 121.70, 121.15, 67.71, 51.59, 50.72$.

IR (KBr, cm^{-1}): 3351, 3067, 2981, 2936, 2866, 1608, 1455, 1317, 1270, 1226, 1199, 1149, 1068, 1011.

EI-MS (m/e): 282.5 (M^+ , 32), 267.5 (21), 239.4 (5), 202.4 (2), 178.4 (5), 167.3 (26), 165.3 (32), 141.2 (28), 117.2 (71), 115.2 (56), 89.1 (6), 63.1 (3).

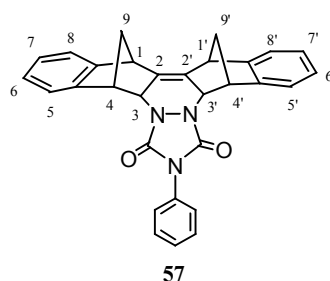
4.4.5. Benzonorbornadien Dimer *anti* İzomer **54**'ün PTAD ile Reaksiyonu

Az miktarda elde edilen *anti* izomer **54** NMR tüpünde CDCl_3 içerisinde çözüldü. Üzerine bir miktar PTAD ilave edildi. Bir saat sonra oda sıcaklığında bu şekilde bekletildikten sonra çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Çözücünün uzaklaştırılması ile katılaştıran karışım CH_2Cl_2 /hekzan (4:1) karışımında kristallendirildi. Elde edilen beyaz renkli **56** molekülü için erime noktası $158-160^\circ\text{C}$ olarak ölçüldü.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta=7.54-7.33$ (m, 9H, aril), $7.23-7.21$ (m, 2H, aril), $7.03-7.01$ (m, 2H, aril), 4.95 (d, $J=1.5$ Hz, 1H, alifatik), 4.55 (d, $J=2.7$ Hz, 1H, alifatik), 4.40 (d, $J=1.5$ Hz, 1H, alifatik), 4.04 (s, 1H, alifatik), 3.36 (d, $J=2.9$ Hz, 1H, alifatik), $2.39-2.37$ (m, 2H, alifatik), 1.45 (d, $J=10.5$ Hz, 1H, alifatik), 0.96 (d, $J=10.5$ Hz, 1H, alifatik), $0.90-0.85$ (m, 1H, alifatik).

4.4.6. Benzonorbornadien Dimer *syn* İzomer **55**'in PTAD ile Reaksiyonu

40 mg (0.14 mmol) benzonorbornadien dimer *syn* isomer **55** 4 ml CH_2Cl_2 içerisinde çözüldü. Bu çözeltiye 25 mg (0.14 mmol) PTAD (4-Fenil-3H-1,2,4-triazolin-3,5-dion) tek seferde ilave edildi. Oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Çözücü uzaklaştıktan sonra katılaştıran karışım CH_2Cl_2 /hekzan (3:1) ile kristallendirilerek %89 verimle 55 mg katılma ürünü **57** elde edildi. Sarı renkli kristallerin erime noktası $182-184^\circ\text{C}$ olarak ölçüldü.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta=7.60-7.57$ (m, 2H, aril), $7.51-7.47$ (m, 2H, aril), $7.40-7.36$ (m, 2H, aril), $7.30-7.26$ (m, 2H, aril), $7.18-7.12$ (m, 5H, aril), 4.66 (s, 2H, alifatik),

4.24 (s, 2H, alifatik), 3.75 (d, $J=1.5$ Hz, 2H, alifatik), 2.21 (dd, AB sisteminin A kısmı, $J=9.4$ Hz, $J=1.6$ Hz, 2H, alifatik), 2.14 (dt, AB sisteminin B kısmı, $J=9.4$ Hz, $J=1.3$ Hz, 2H, alifatik)

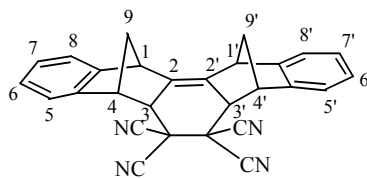
^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta=151.74, 144.59, 144.56, 132.02, 131.84, 129.27, 128.28, 127.38, 127.05, 126.04, 123.09, 121.94, 59.25, 48.73, 48.20, 47.18$.

IR (KBr, cm^{-1}): 3048, 2976, 2941, 1762, 1702, 1600, 1502, 1439, 1419, 1343, 1265, 1140.

EI-MS (m/e): 458.4 (3), 344.0 (5), 282.0 (0), 280.8 (7), 165.6 (24), 119.4 (43), 116.4 (100), 91.3 (43).

4.4.7. Benzonorbornadien Dimer *syn* İzomer **55**'in TCNE ile Reaksiyonu

50 mg (0.17 mmol) benzonorbornadien *syn* izomer **55** 5 ml metilen klorür içerisinde çözüldü. Bu çözeltiye 23 mg (0.17 mmol) TCNE (tetrasiyanoetilen) tek seferde ilave edildi. Oda sıcaklığında bir gece karıştırıldı. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra katılaşıp karışım CH_2Cl_2 /hekzan (3:1) ile kristallendirilerek %93 verimle 68 mg katılma ürünü **59** elde edildi. Beyaz renkli kristallerin erime noktası $230\text{-}232^\circ\text{C}$ olarak ölçüldü.



59

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta= 7.34\text{-}7.32$ (m, 2H, aril), $7.24\text{-}7.22$ (m, 2H, aril), $7.15\text{-}7.13$ (m, 4H, aril), 4.23 (s, 2H, alifatik), 3.86 (s, 2H, alifatik), 2.45 (s, 2H, alifatik), 2.48

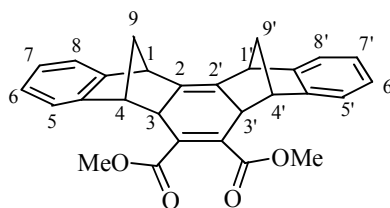
(d, AB sisteminin A kısmı, $J_{9\text{syn},9\text{anti}}=J_{9'\text{syn},9'\text{anti}}=10.3$ Hz, 2H, $H_{9\text{syn}}$ ve $H_{9'\text{syn}}$), 2.22 (d, AB sisteminin B kısmı $J_{9\text{anti},9\text{syn}}=J_{9'\text{anti},9'\text{syn}}=10.3$ Hz, 2H, $H_{9\text{anti}}$ ve $H_{9'\text{anti}}$).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta=145.93, 144.40, 133.14, 127.76, 127.32, 122.17, 122.06, 112.08, 110.87, 50.01, 48.54, 47.81, 46.73, 45.90$.

IR (KBr, cm^{-1}): 3050, 2955, 2872, 2306, 2254, 2217, 1953, 1913, 1807, 1732, 1679, 1634, 1608, 1506, 1463, 1421, 1378, 1318, 1265, 1120, 1153.

4.4.8. Benzonorbornadien Dimer *syn* İzomer **55**'in DMAD ile Reaksiyonu

50 mg (0.17 mmol) benzonorbornadien *syn* izomer **55**, 4 ml tolüen içerisinde çözüldü. Termoliz tüpüne alınan bu karışıma 25 mg (0.17 mmol) DMAD (dimetilasetilen-dikarboksilat) ilave edildi. Bir gece 120°C 'de karıştırıldı. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra katlışan karışım CH_2Cl_2 /hekzan (3:1) ile kristallendirilerek %90 verimle 67 mg sarı renkli kristal katılma ürünü **61** elde edildi. Sarı renkli kristallerin erime noktası 194 - 196°C olarak ölçüldü.



61

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta=7.26$ - 7.24 (m, 4H, aril), 7.10 - 7.04 (m, 4H, aril), 4.12 (s, 2H, alifatik), 3.87 (s, 6H, OCH_3), 3.68 (s, 2H, alifatik), 2.43 (s, 2H, alifatik), 2.03 (d, AB sisteminin A kısmı, $J_{9\text{syn},9\text{anti}}=J_{9'\text{syn},9'\text{anti}}=9.0$ Hz, 2H, $H_{9\text{syn}}$ ve $H_{9'\text{syn}}$), 1.74 (d, AB sisteminin B kısmı $J_{9\text{anti},9\text{syn}}=J_{9'\text{anti},9'\text{syn}}=9.0$ Hz, 2H, $H_{9\text{anti}}$ ve $H_{9'\text{anti}}$).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ =167.93, 148.29, 145.27, 142.47, 133.97, 126.47, 126.24, 121.71, 121.58, 52.42, 50.19, 47.90, 47.09, 45.90.

IR (KBr, cm⁻¹): 2924, 2853, 1722, 1460, 1433, 1305, 1257, 1196, 1141, 1096, 972, 754.

EI-MS (m/e): 424.2 (M⁺, 12), 365.3 (17), 309.3 (10), 306.2 (15), 290.2 (20), 277.2 (40), 263.1 (7), 215.1 (10), 202.1 (15), 190.1 (16), 189.1 (32), 149.0 (41), 115.0 (66), 91.0 (27), 59.0 (17).

4.4.9. Furan (63)'ün DMAD ile Reaksiyonu

3.93 gr (27.64 mmol) DMAD termoliz tüpüne alındı. 5 ml toluen üzerine ilave edildi. Bu çözeltinin üzerine 2 ml (27.64 mmol) furan ilave edildikten sonra 80°C'de 6 saat karışım bırakıldı. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra %98 verimle 5.66 g sarı renkli sıvı dimetil-7-oksabisiklo[2.2.1]hept-2,5-dien-2,3-dikarboksilat (**48**) elde edildi.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ =7.19 (s, 2H, olefinik), 5.65 (s, 2H, alifatik), 3.80 (s, 6H, OCH₃).

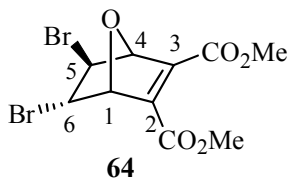
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ =165.18, 154.97, 145.22, 87.02, 54.22.

IR (KBr, cm⁻¹): 2956, 1716, 1641, 1437, 1325, 1301, 1270, 1212, 110, 1040, 994, 913.

4.4.10. Dimetil-7-oksabisiklo[2.2.1]hept-2,5-dien-2,3-dikarboksilat (**48**)'in Brominasyonu

500 mg (2.38 mmol) dimetil 7-oksabisiklo[2.2.1]hept-2,5-dien-2,3-dikarboksilat (**47**)'nin 25 ml kloroform içerisindeki çözeltisi -66°C'ye soğutuldu. Bu çözeltiye 419 mg (2.62 mmol) bromun 5 ml kloroform içerisindeki çözeltisi 5 dakika içerisinde ilave

edildi. 5 dakika sonra çözeltinin çözücüsü evaporatörde uzaklaştırıldı. %96 verimle 850 mg sıvı *trans* dibromür **64** elde edildi.



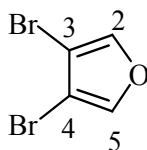
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ =5.42 (m, 1H), 5.24 (dd, $J_{1,6}$ =2.2 Hz, $J_{1,5}$ =1.3 Hz, H₁), 4.31 (m, 1H), 4.00 (t, $J_{4,5}$ = $J_{4,6}$ =2.3 Hz, H₄), 3.85-3.79 (s, 6H, ester protonları).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ =164.22, 162.85, 145.50, 144.53, 90.64, 85.58, 54.7, 54.62, 51.36, 50.30.

IR (KBr, cm⁻¹): 3004, 2948, 2852, 1727, 1619, 1442, 1312, 1217, 1147, 1106, 1036, 1005.

4.4.11. Dibromofuran (**69**)'un Sentezi

15 g (60.98 mmol) *trans*-2,3-Dibromo-2-buten-1,4-diol (**68**) 85°C'de 45 ml %7.5'luk H₂SO₄ çözeltisiyle çözündü. Su buharı destilasyonuyla yapılan reaksiyonda, 140 °C'de 4 saat boyunca damlatma hunisi ile ortama 16.88 g (57.4 mmol) K₂Cr₂O₇, 21.57 g (0.22 mol) H₂SO₄ ve 60 g (3.33 mol) H₂O karışımı ilave edildi. 4 saat sonunda destilat balonunda toplanan reaksiyon karışımı hekzan (100 ml x 2) ile ekstrakte edildi. Organik faz MgSO₄ üzerinden kurutuldu ve çözücü vakumda uzaklaştırıldı. %30 verimle 4.1 g dibromofuran **69** elde edildi.



69

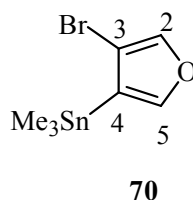
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ=7.45 (s, 2H, olefin).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ=141.75, 104.14.

IR (KBr, cm⁻¹): 3150, 2930, 2680, 2466, 2248, 1793, 1774, 1701, 1614, 1542, 1506, 1330, 1262, 1213.

4.4.12. 4-Bromofuran-3-il)trimetilkalay (70)'in Sentezi

727 mg (3.2 mmol) dibromfuran **69** bileşiği N₂ atmosferi altında 50 ml'lik iki boyunlu balona alındı. 8 ml THF ilave edildi. -78°C'ye soğutulan çözeltiye 2.0 ml *n*-BuLi (3.2 mmol, 1.6 M) 1 dakika içerisinde verildi. 30 dakika -78°C'de karışan çözeltiye 641 mg trimetil kalay klorür (3.2 mmol) ilave edildi. Oda sıcaklığına bırakılan reaksiyon 2 saat sonra bitirildi. Reaksiyon karışımı eterle (50ml x 2) ekstrakte edildi. Organik faz MgSO₄ üzerinden kurutuldu ve çözücü vakumda uzaklaştırıldı. %90 verimle 4-bromofuran-3-il)trimetilkalay (**70**) elde edildi.

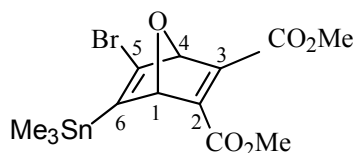


¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ=7.53 (d, J= 1.7 Hz, 1H, olefin), 7.13 (d, J= 1.7 Hz, 1H, olefin), 0.29 (s, 9H, 3 x CH₃).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ=149.69, 142.91, 121.96, 108.79.

4.4.13. 4-bromofuran-3-il)trimetilkalay (70)'in DMAD ile Reaksiyonu

700 mg (2.2 mmol) 3-bromofuran-3-il)trimetilkalay (70) termoliz tüpüne alındı. 5 ml toluende çözüldükten sonra 325 mg DMAD (2.2 mmol) 110°C'de karışan çözeltiye ilave edildi. 12 saat karışan çözeltinin, çözücüsü vakumda uzaklaştırıldıktan sonra koyu renkli sıvı 930 mg dimetil-5-bromo-6-(trimetilkalay)-7oksabisiklo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2,3-dikarboksilat (62) elde edildi.



62

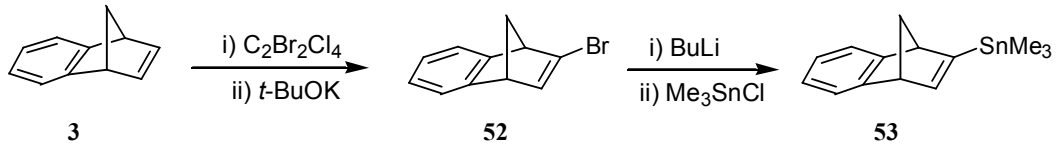
¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ=5.61 (s, 1H, alifatik), 5.41 (s, 1H, alifatik), 3.74 (s, 3H, OCH₃), 3.73 (s, 3H, OCH₃), 0.22 (s, 9H, 3 x CH₃).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ=163.32, 162.63, 153.45, 151.22, 150.41, 147.70, 91.96, 90.16, 52.56, 52.52, -7.33.

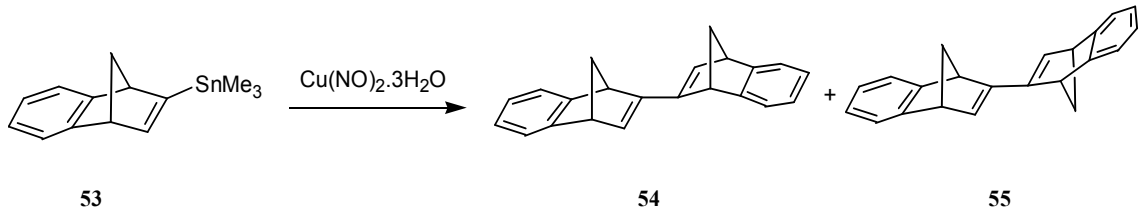
IR (KBr, cm⁻¹): 3454, 2994, 2953, 2918, 2847, 1716, 1637, 1578, 1555, 1436, 1324, 1297, 1226, 1209, 1111, 1045.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Çalışmanın ilk kısmında benzonorbornadien (**3**)'ün dimerizasyonu ve elde edilen dimerik ürünler **54** ve **55**'in Diels-Alder katılma tepkimeleri bu tez kapsamında çalışılmıştır. Benzonorbornadien (**3**)'ün dimerizasyonu için aşağıdaki sentez yolu takip edilmiştir. Benzonorbornadien (**3**)'ün 1,2-dibromotetrakloreten (DBTCE) ile brominasyonu ve oluşan ürünlerin potasyum tersiyer bütoksit ile eliminasyonu sonucu monobromür **52** molekülü elde edildi. Monobromür **52** molekülünün *n*-BuLi ve trimetil kalayklorür eşliğindeki reaksiyonu ile kalay bileşiği **53** molekülü elde edildi. Kalay bileşiği **53**'ün $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ile reaksiyonu sonucu dimerik ürünler **54** ve **55**'in sentezi gerçekleştirildi (şekil 5.1 ve 5.2).



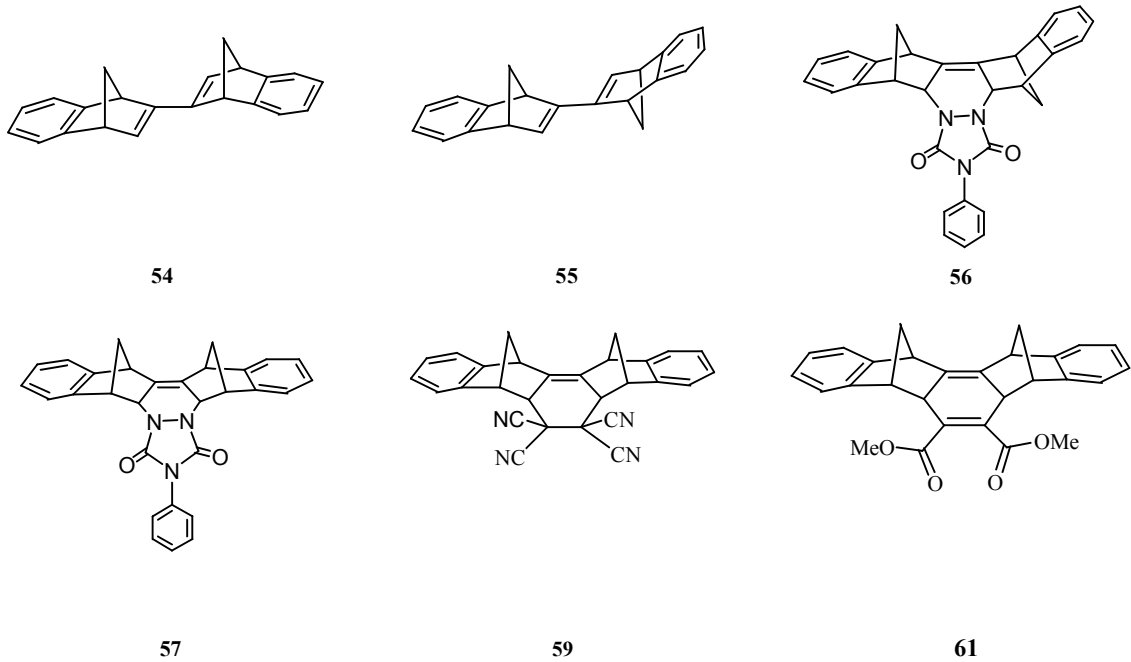
Şekil 5.1. Kalay bileşiği **53**'ün sentez yolu



Şekil 5.2. *anti* ve *syn* Dimerik ürünler **54** ve **55**'in sentezi

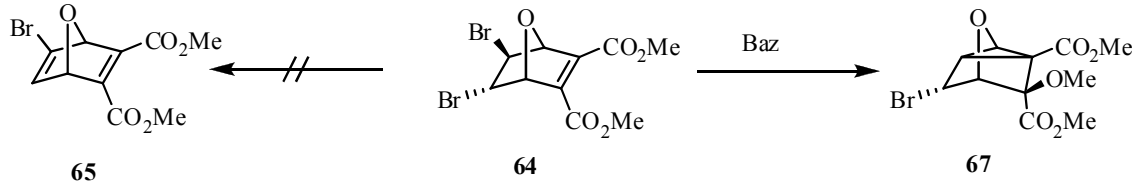
Elde edilen *syn* ve *anti* dimer kromatografik yollarla izole edildi. Her iki molekülün polaritelerinin birbirine yakın olması ve kromatografik şartlarda kararsız olması sebebiyle her bir molekülden düşük miktarlarda izolasyon yapılabildi.

Dimerik ürünlerden **55** mezo yapısında, diğer izomer **54** DL yapısındadır. Moleküllerin NMR değerlerine bakarak hangi molekülün mezo hangisinin DL olduğunu belirlemek imkânsızdır. Ancak moleküllere yapılan Diels-Alder katılma tepkimesi yapıları net bir şekilde ortaya çıkarmaktadır. *meso* Bileşiği **55**'in PTAD ile katılma tepkinmesinden simetrik yapıda **57** oluşurken, DL bileşiğinden oluşan katılma ürünü **56** asimetrik yapıdadır (şekil 5.3). Mezo bileşiği **55**'in TCNE ve DMAD ile olan katılmalarının sonucu **59** ve **61** moleküllerin sentezi gerçekleştirilmiştir.



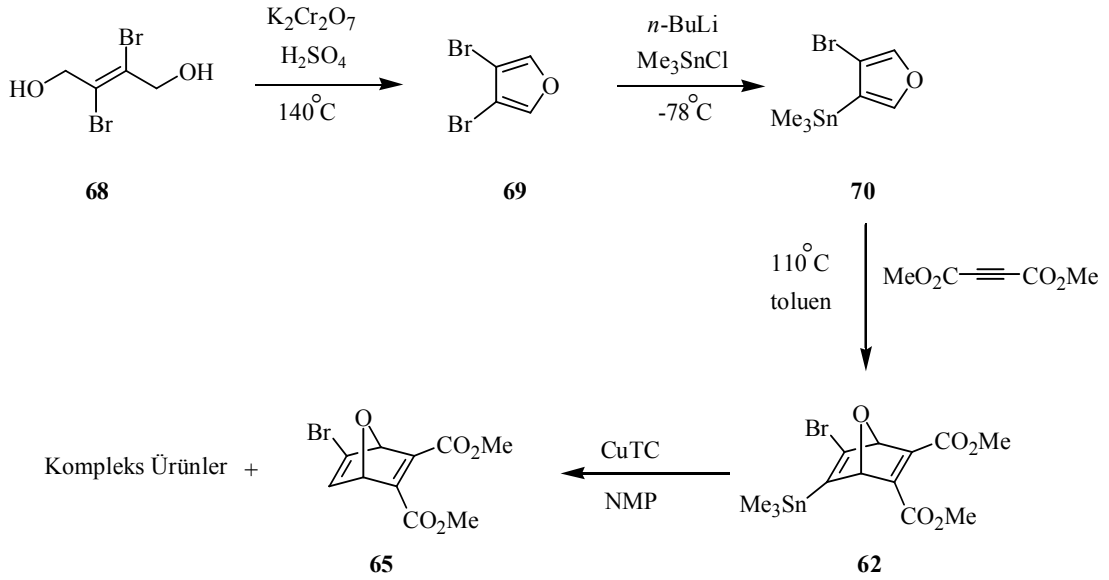
Şekil 5.3. Benzonorbornadien (**3**) dimerler ve katılma ürünleri

Çalışmanın diğer bölümünde dimetil-7-oksabisiklo[2.2.1]hept-2,5-dien-2,3-dikarboksilat (**48**)'in siklotrimerizasyon reaksiyonu incelendi. Bunun için ilk önce furan (**63**) molekülünden çıkarak siklotrimerizasyon için öncü bir molekül olan bromokalay **62** molekülünün sentezi hedeflendi. Fakat bromokalay **62** molekülünün sentezi için gerekli olan monobrom **65** sentezi aşamasında molekül farklı bir düzenlenme verdi ve bu yolun bromokalay bileşiği **62**'nin sentezi için uygun olmadığı belirlendi.



Şekil 5.4. *trans*-Dibrom **64** bileşiğinin reaksiyonu.

Bromokalay **62**'nin sentezini gerçekleştirmek için alternatif bir sentez yolu seçildi. *trans*-2,3-Dibromo-2-buten-1,4-diol (**68**) literatürde bilinen yöntemlerle 3,4-dibromfuran (**69**)'a dönüştürüldü. Bu molekülden ise Şekil 5.5'de gösterildiği gibi iki kademede siklotrimerizasyon tepkimesinin öncüsü **62** molekülü elde edildi. Elde edilen bromokalay molekülü **62**'nin CuTC ile yapılan siklotrimerizasyon reaksiyonu sonucu protonlanmış ürün **65** ve kompleks ürün karışımı elde edildi.



Şekil 5.5. Bromokalay bileşiği **62**'nin eldesi ve siklotrimerizasyon reaksiyonu

KAYNAKLAR

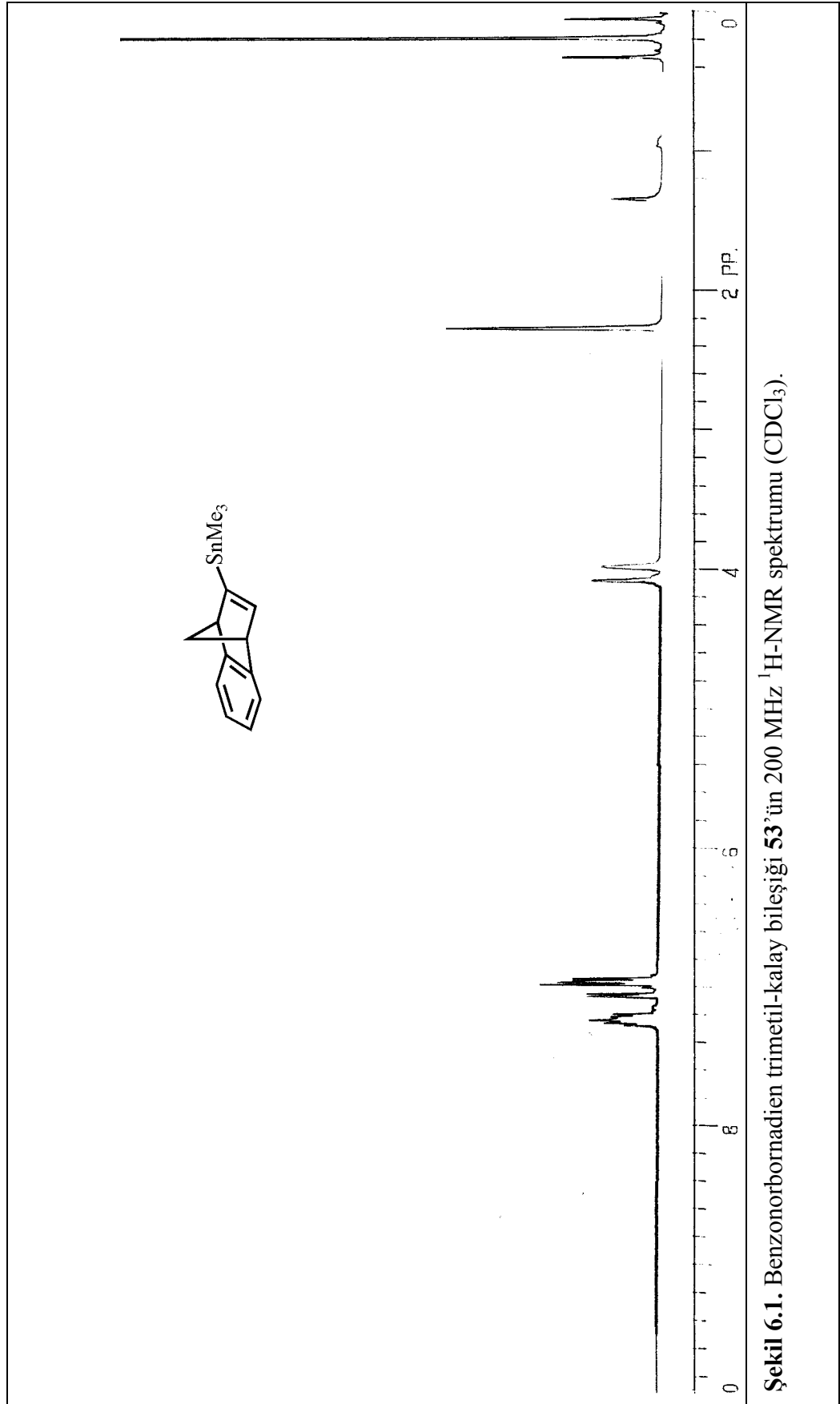
- Allred, G.D., and Liebeskind, L.S., **1996**. Copper-Mediated cross-coupling of organostannanes with organic iodides at or below room temperature. *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 2748-2749.
- Alvares-Ibarra, C., Quiroga, M. L., and Toledano, E., **1996**. Synthesis of Polysubstituted 3-Thiofurans by Regiospecific Mono-ipso-substitution and Ortho-Metallation from 3,4-Dibromofuran. *Tetrahedron*, 52, 4065-4078.
- Apeloig, Y., and Arad, D., **1986**. Cyclopropabenzene. Geometry, electronic structure, strain, reactivity and the question of bond fixation. A theoretical study. *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 3241-3247.
- Azarian, D., Dua, S., S., Eaborn, C. and Walton, M., R., **1976**. Reactions of organic halides with R_3MMR_3 compounds ($M = Si, Ge, Sn$) in the presence of tetrakis(triarylphosphine) palladium. *J. Organomet. Chem.*, 117, 55-57.
- Barkhash, V.A., **1984**. Nonclassical Carbo-Cations. *Topp. Curr. Chem.* 115-117, 1-265.
- Beller, M., **1995**. Palladium-Catalyzed Amination of Aryl Halides-Catalysts on New Routes to Known Targets. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 34, 1316-1317.
- Borsato, G., De Lucchi, O., Fabris, F., Lucchini, V., Pasqualotti, M. and Zambon, A., **2003**. Synthesis of the syn and anti isomer of 1,4,5,8,9,12-hexamethylidene-1,4,5,8,9,12-trimethanotriphenylene and Diels-Alder reactivity of the syn isomer. *Tetrahedron Lett.*, 44, 561-563.
- Borsato, G., Brussolo, T., Crisma, M., De Lucchi, O., Lucchini, V., Zambon, A., **2005**. Tris-Annulated Benzenes Selectively Perfunctionalized on One Side Only: Hexachlorobenzotrinitrobornadiene as a Versatile Scaffold for the Construction of Molecular Domes. *Synlett*, 7, 1125-1128.
- Carruthers, W., **1990**. Cycloaddition Reactions in Organic Synthesis, *Pergamon Press Plc.*, 1-90.
- Cossu, S., De Lucchi, O., Lucchini, V., Vale, G., Balci, M., Daştan, A., Demirci, B., **1997**. *Tetrahedron Lett.*, 38, 5319-5322.
- Cossu, S., De Lucchi, O., Paulon, A., Peluso, P. and Zonta, C., **2000**, anti-Selective Heck-type cyclotrimerization of polycyclic bromoalkenes. *Tetrahedron Lett.*, 42, 3515-3518.
- Coulson, C. A. and Longuet-Higgins, H. C., **1946**. The Electronic Structure of Conjugated Systems, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 42, 756.
- Daştan, A., Fabris, F., De Lucchi, O., Güney, M. and Balci, M., **2003**. Cyclotrimerization of Benzobarrelene: Synthesis of New Isomeric Barrelene Architectures. *Helv. Chim. Acta*, 86, 3411-3416.
- Daştan, A., Uzundumlu, E., Balci, M., Fabris, F., and De Lucchi, O., **2004**. An Investigation on the Synthesis of New Molecular Architectures from the Cyclotrimerisation of *exo*- and *endo*-Benzotricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nonene. *Eur. J. Org. Chem.*, 183-192.
- Dehmlow, E., V., and Kelle, T., **1997**. Synthesis of new truxene derivatives: Possible precursors of fullerene partial structures?. *Synth. Commun.*, 27, 2021-2031.
- Diedrich, F. and Rubin, Y., **1992**. Synthetic approaches toward molecular and polymeric carbon allotropes. *Angew. Chem.*, 31, 1101-1123.

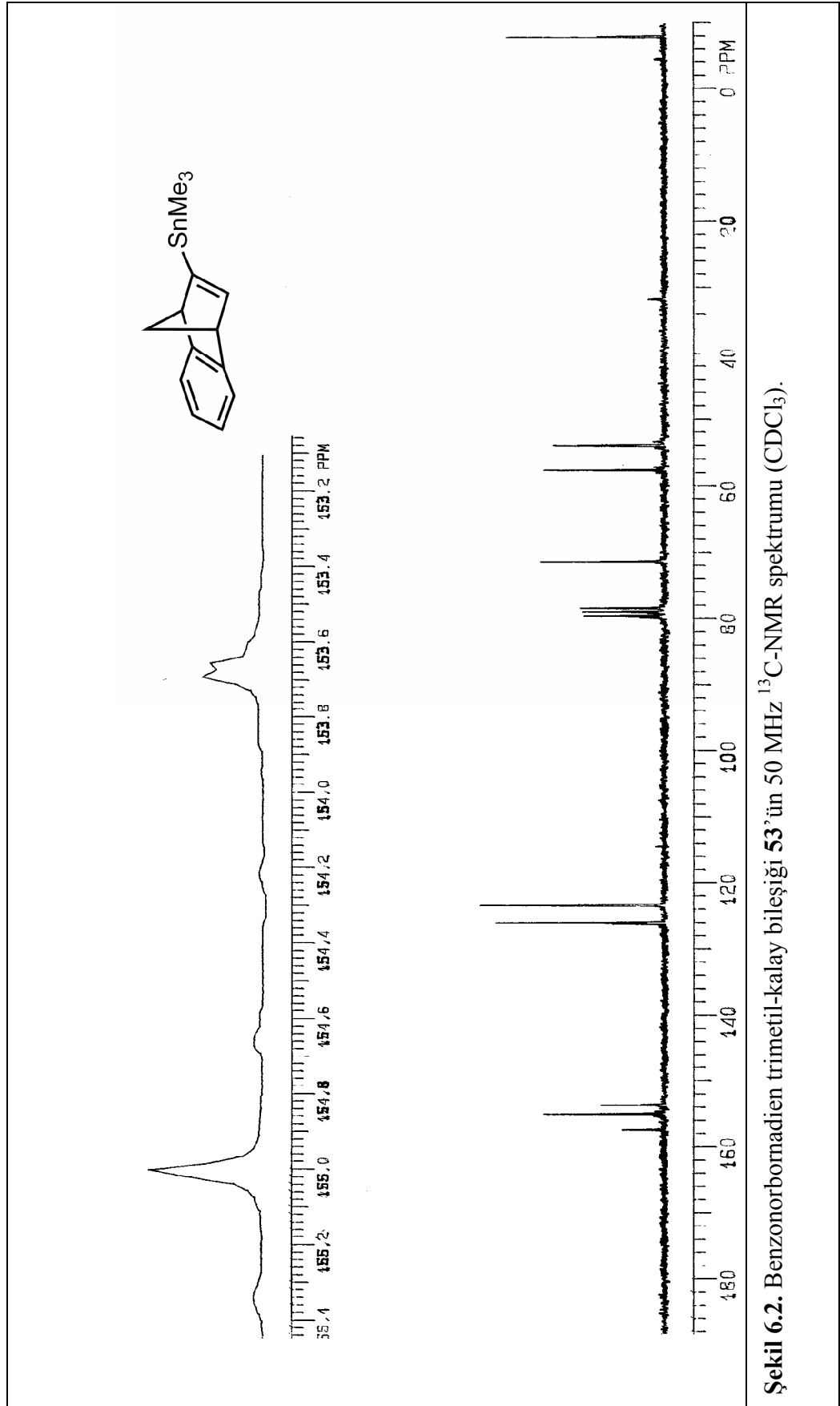
- Fabris, F., De Martin, A. and De Lucchi, O., **1999**. The Cyclotrimerisation of (+)-Camphor. *Tetrahedron Lett.*, 40, 9121-9124.
- Fabris, F., Zambrini, L., Rosso, E., and De Lucchi, O., **2004**. Comparative Cyclotrimerisation of Enantiopure vic-Bromo(trimethylstannyl)bicycloalkenes Derived from (+)-Camphor, (+)-Fenchocamphorone and (-)-Epicamphor: Effect of the Bridgehead Methyl Group on the syn/anti Product Ratios. *Eur. J. Org. Chem.*, 3313-3322.
- Fagan, P. J., Hauptman, E., Shapiro, R., and Casalnuovo, A., **2000**. Using Intelligent/Random Library Screening To Design Focused Libraries for the Optimization of Homogeneous Catalysts: Ullmann Ether Formation. *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 5043-5051.
- Fleming, I., **1976**. Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions, *John Wiley & Sons*, 87-173.
- Gorzynski, M. und Rewicki, D., **1986**. Synthese von Alkyl-2,3-dihydrothieno [2,3-c]furanen, Aromastoffen des Kaffees. *Liebigs Ann. Chem.*, 625-637.
- Gujadhur, R., D. Venkataraman and J. T. Kintigh, **2001**. Formation of aryl-nitrogen bonds using a soluble copper(I) catalyst. *Tetrahedron Lett.*, 42, 4791-4793.
- Halton, B. and Halton, P.M., **1973**. SCC-EH Molecular orbital calculations of the electron distribution in benzocyclopropene and its cation, anion and radical. *Tetrahedron*, 29, 1717-1720.
- Hong, Y., Tanoury, G. J., Wilkinson, H. S., Bakale, R. P., Wald, S. A. and Senanayake, C. H., **1997**. Palladium Catalyzed Amination of 2-Chloro-1,3-Azole Derivatives: Mild Entry to Potent H₁-Antihistaminic Norastemizole. *Tetrahedron Lett.*, 38, 5607-5610.
- Jacob, K., Sigalov, M., Becker, J.Y. Ellern, A., Khodorkovsky, **2000**. Self-condensation of 1,3-indandione : A reinvestigation. *Eur. J. Org. Chem.*, 11, 2047-2055.
- Joullie, M., Thompson, T. and Nemeroff, N. H., **1991**. Ninhydrin and ninhydrin analogs. Syntheses and applications. *Tetrahedron*, 47, 8791-8830.
- Ishiyama, T., Kizaki, H., Hayashi, T., Suzuki, A. and Miyaura, N., **1998**. Palladium-Catalysed Carbonylative Cross-Coupling Reaction of Arylboronic Acids with Aryl Electrophiles: Synthesis of Biaryl Ketones. *J. Org. Chem.*, 63, 4726-4731.
- Kekule, A., **1866**. Carboxytartronic acid. The constitution of benzene. *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 137, 129.
- Kosugi, M., Shimizu, Y. and Migita, T., **1977**. Reaction of allytin compounds II. facile preparation of allyl ketones via allytins. *J. Organomet. Chem.*, 129, 36-38.
- Lindley, J., **1984**. Copper Assisted Nucleophilic-Substitution of Aryl Halogen. *Tetrahedron*, 1433-1456.
- Longuet-Higgins, H.L., Coulson, C. A. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1946**, 42, 756.
- Mantovani, G., Lecolley, F., Tao, L., Haddleton, D. M., Clerx, J., Cornelissen, J. J. L. M., and Velenio, K., **2005**. Design and Synthesis of N-Maleimido-Functionalized Hydrophilic Polymers via Copper-Mediated Living Radical Polymerisation: A Suitable Alternative to Pegylation Chemistry. *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 2966-2973.
- Marumoto, S., Kogen, H., Naruto, S., **1998**. Absolute Configuration and Total Synthesis of (+)-Epolactaene Neuritogenic Agent from *Penicillium* sp. BM 1689-P Active in Human Neuroblastoma Cells. *J. Org. Chem.*, 63, 2068-2069.

- Mich, T.F., Nienhouse, E.J., Farina, T.E., Tufariello, J.J. **1968**. The Generation of Benzyne. *J. Chem. Educ.*, 45, 272.
- Milstein, D. and Stille, J.K., **1978**. A General, Selective, and Facile Method for Ketone Synthesis from Acid Chlorides and Organotin Compounds Catalyzed by Palladium. *J. Am. Chem. Soc.*, 100:11, 3636-3638.
- Shahlaei, K. and Hart, H., **1988**. The Mechanism of Trimerisation of Bicyclo[2.2.2]alkynes. *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 7136-7140.
- Simsek, N., Arici, C., McKee, M. L., Ülkü, D., Balci, M., **2001**. High-Temperature Bromination XIII: Bromination of Dimethyl 7-oxabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diene-2,3-dicarboxylate. *Struct. Chem.*, Vol.12, Nov, 3/4, 305-31.
- Stephens, R.D. and Castro, C.E., **1963**. The Substitution of Aryl Iodides with Cuprous Acetylides. A Synthesis of Tolanes and Heterocyclics. *J. Org. Chem.*, 28, 3313-3315.
- Stanger, A., **1991**. Is the Mills-Nixon Effect Real?. *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 8277.
- Wilt and Chemier, **1970**. Studies of Benzonorbornene and Derivates. The ac-Bromobenzonorbornenes and -dienes. *J. Org. Chem.*, 35, 1562-1570.
- Zimmerman, H. E., **1980**. Rearrangements in Ground and Excited States. Academic Pres., 42, 131-164.
- Zonta, C., Cossu, S., Peluso, P. and De Lucchi, O., **1999**. Stereochemistry of the Cyclotrimerisation of Enantiopure Polycyclic Bromostannyalkenes: Mechanistic Considerations on the Coupling of Alkenyl Stannanes by Copper(II) Nitrate. *Tetrahedron Lett.*, 40, 8185-8188.
- Zonta, C., Fabris, F., and De Lucchi, O., **2005**. The Pyrrole Approach toward the Synthesis of Fully Functionalized Cup-Shaped Molecules. *Org. Lett.*, 7, 1003-1006.
- Zonta, C., **1997**. Sintesi Di Molecole A Simmetria C_{3v} Mediante Processi Di Ciclotrimerizzazione, Ms. Thesis, Ca Foscari University, Venice, ITALY.

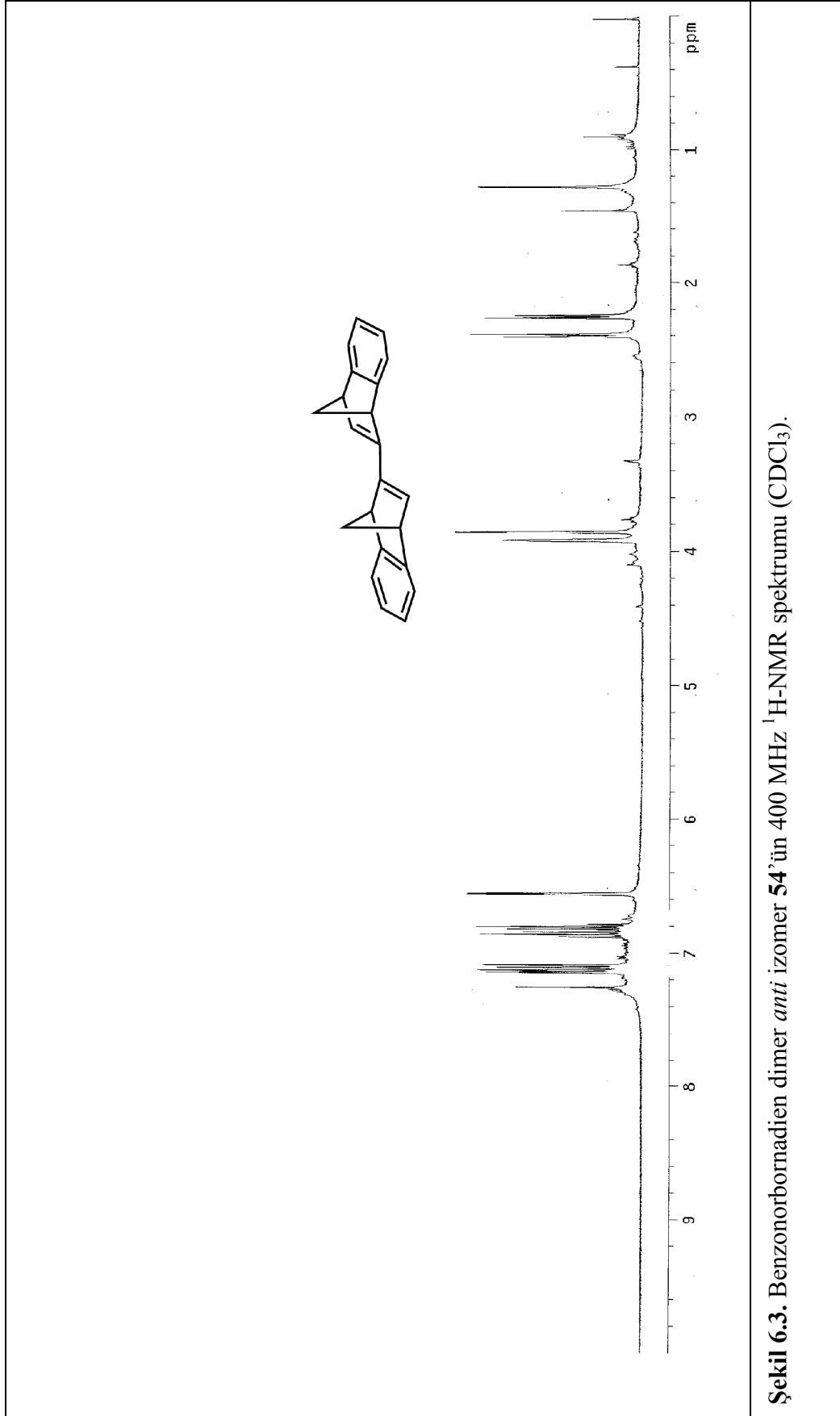
EKLER**EK 1.: ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR SPEKTRUMLARI****EK 2.: YAPI ÇİZELGESİ**

EK 1.: ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR SPEKTRUMLARI

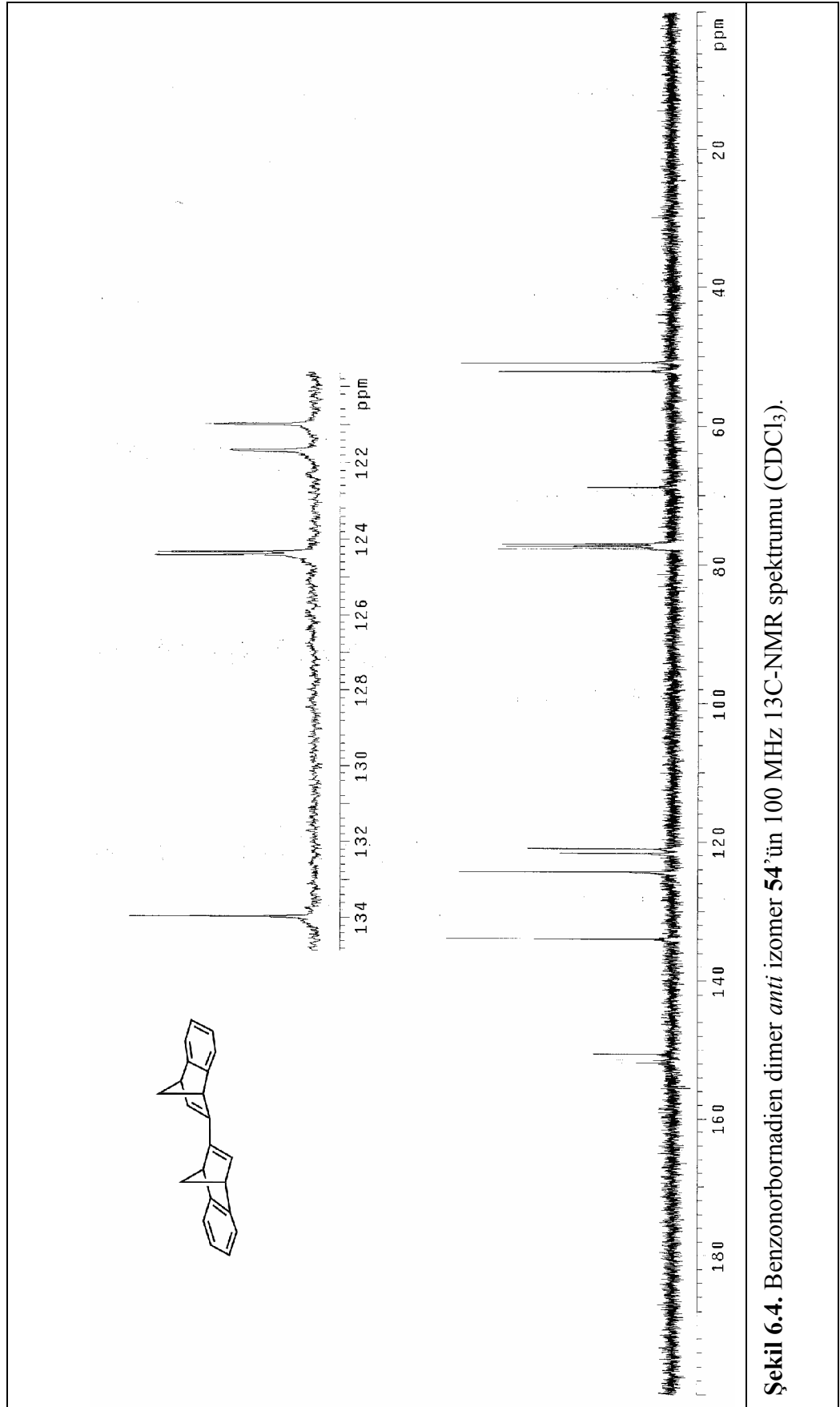


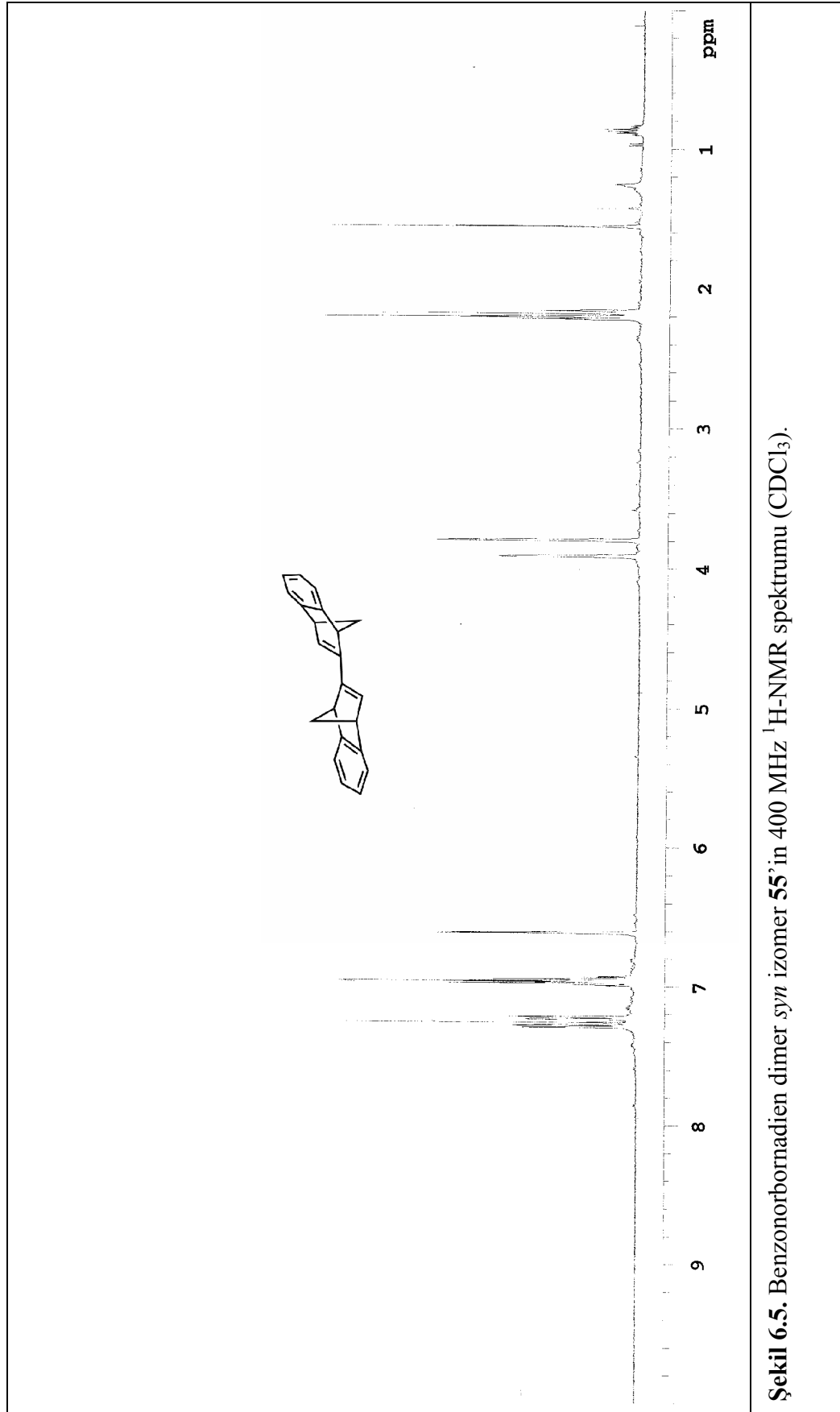


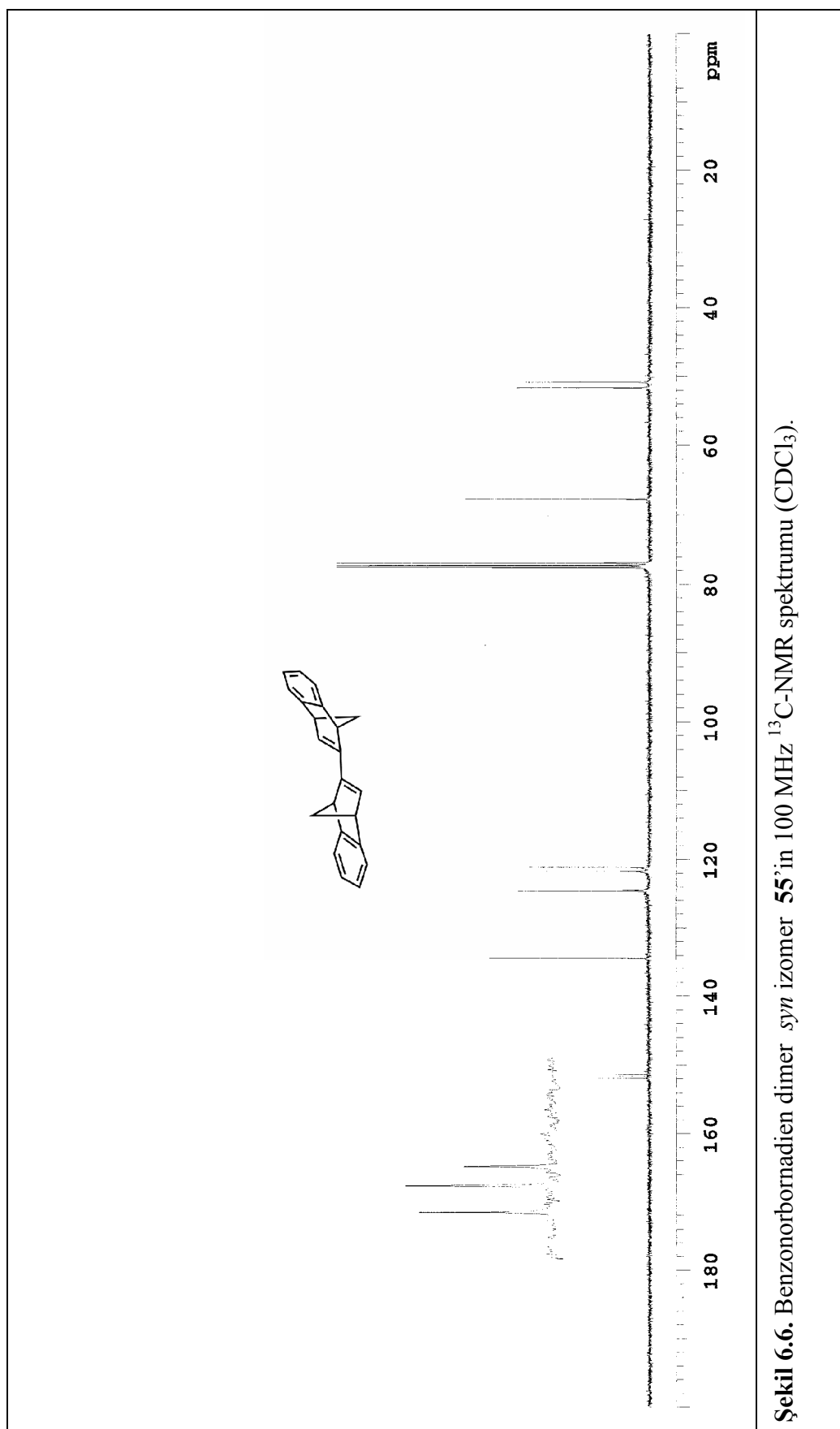
Şekil 6.2. Benzonorbornadien trimetil-kalay bileşiği **53**'ün 50 MHz ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃).

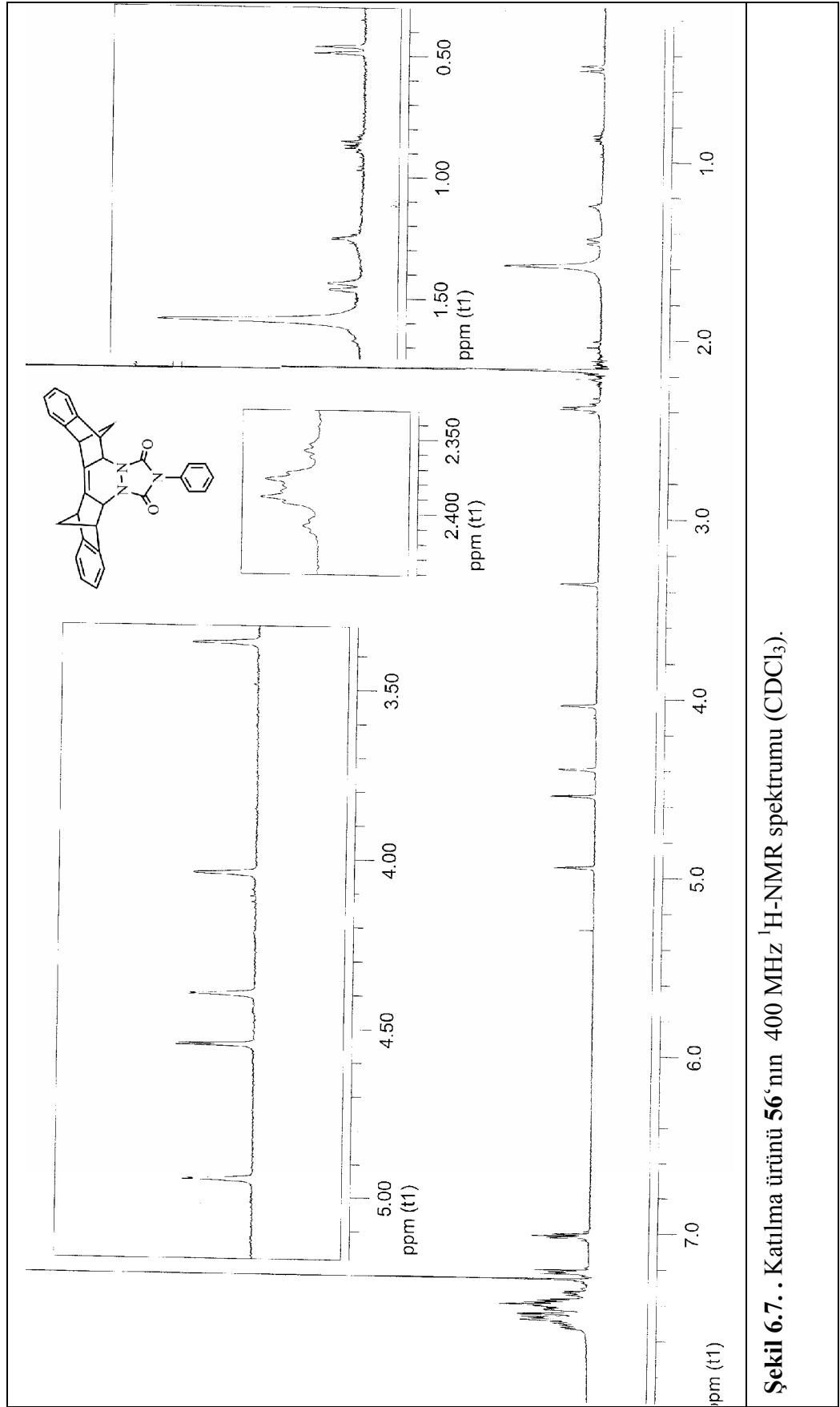


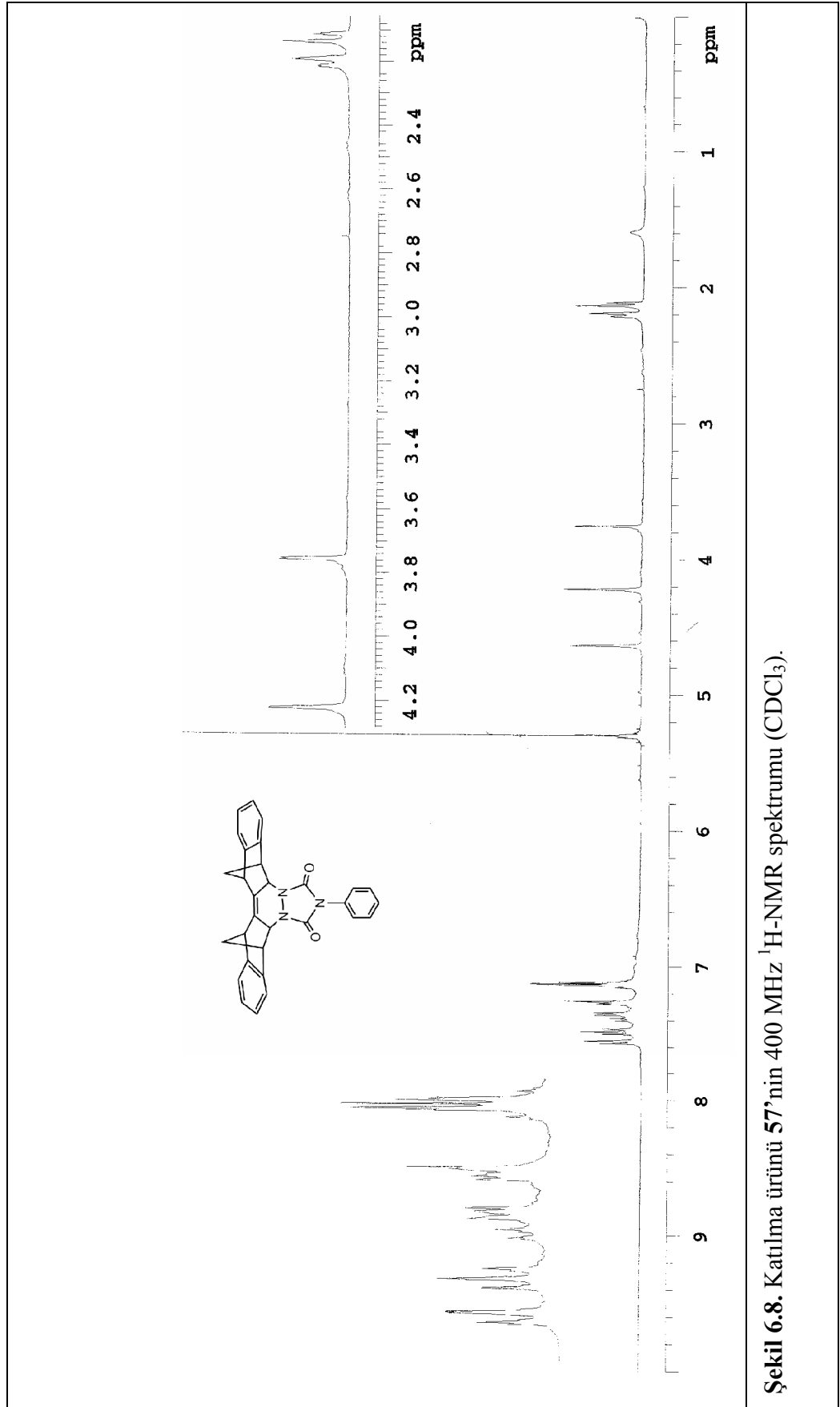
Şekil 6.3. Benzonorbornadien dimer *anti* izomer **54**'ün 400 MHz ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3).

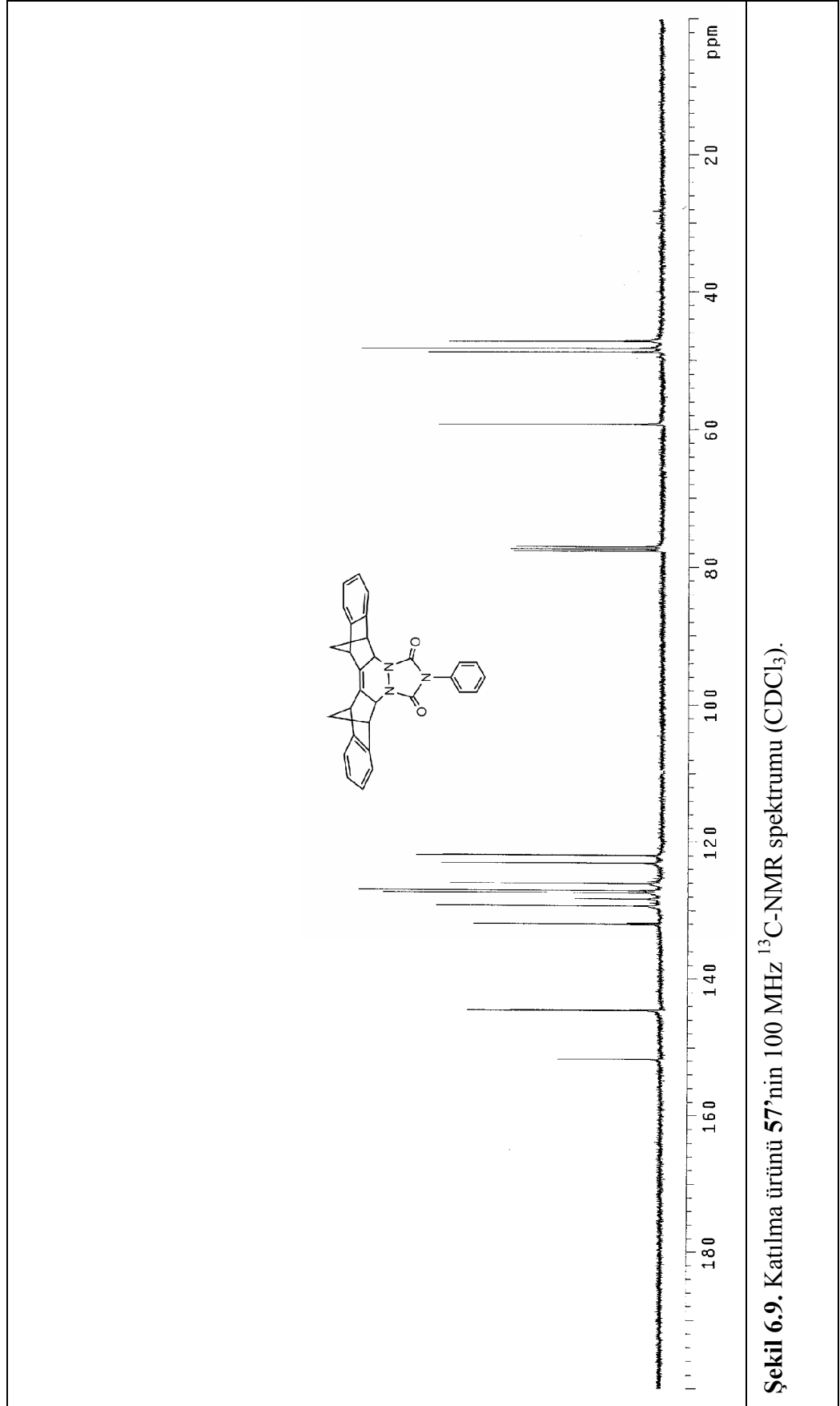


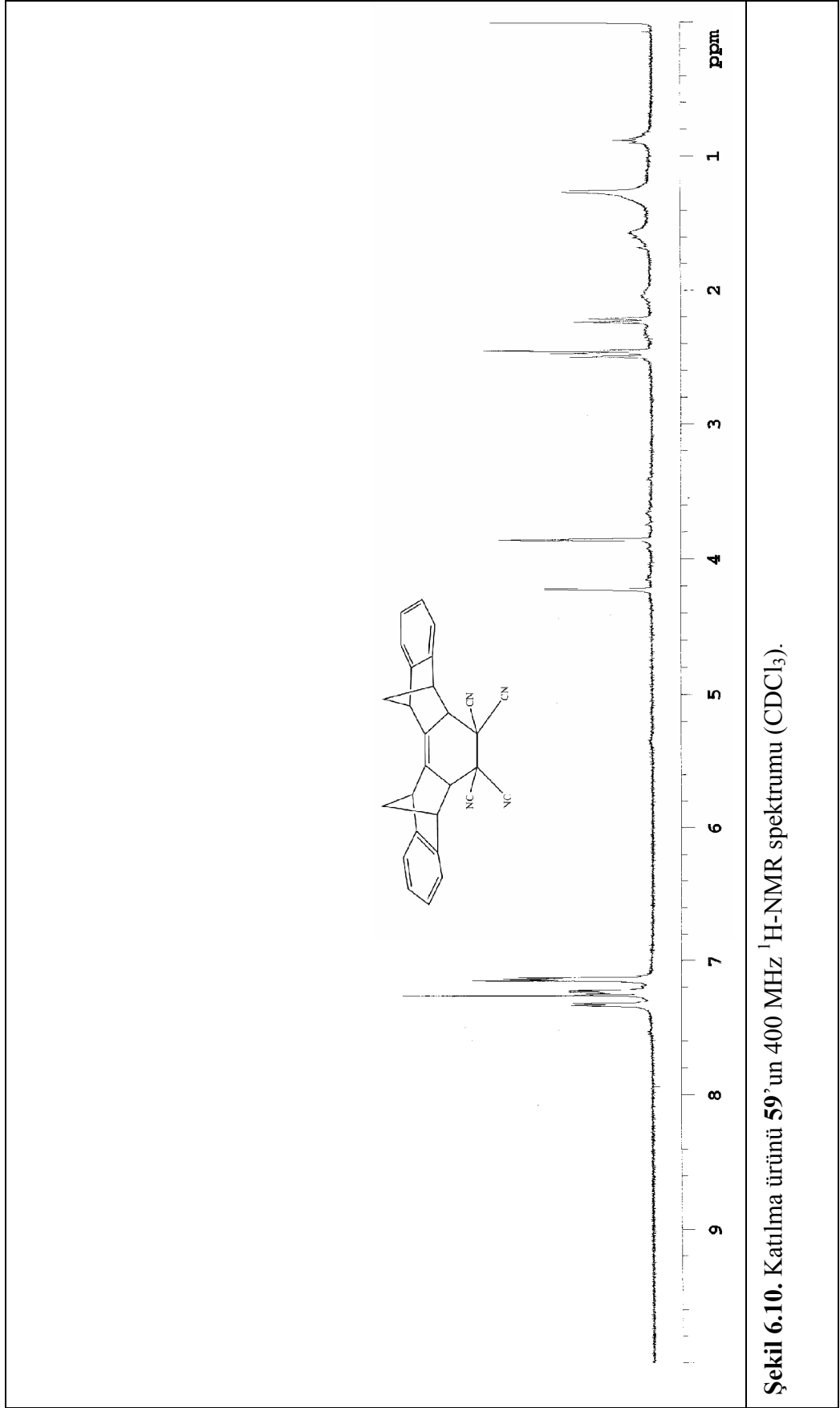


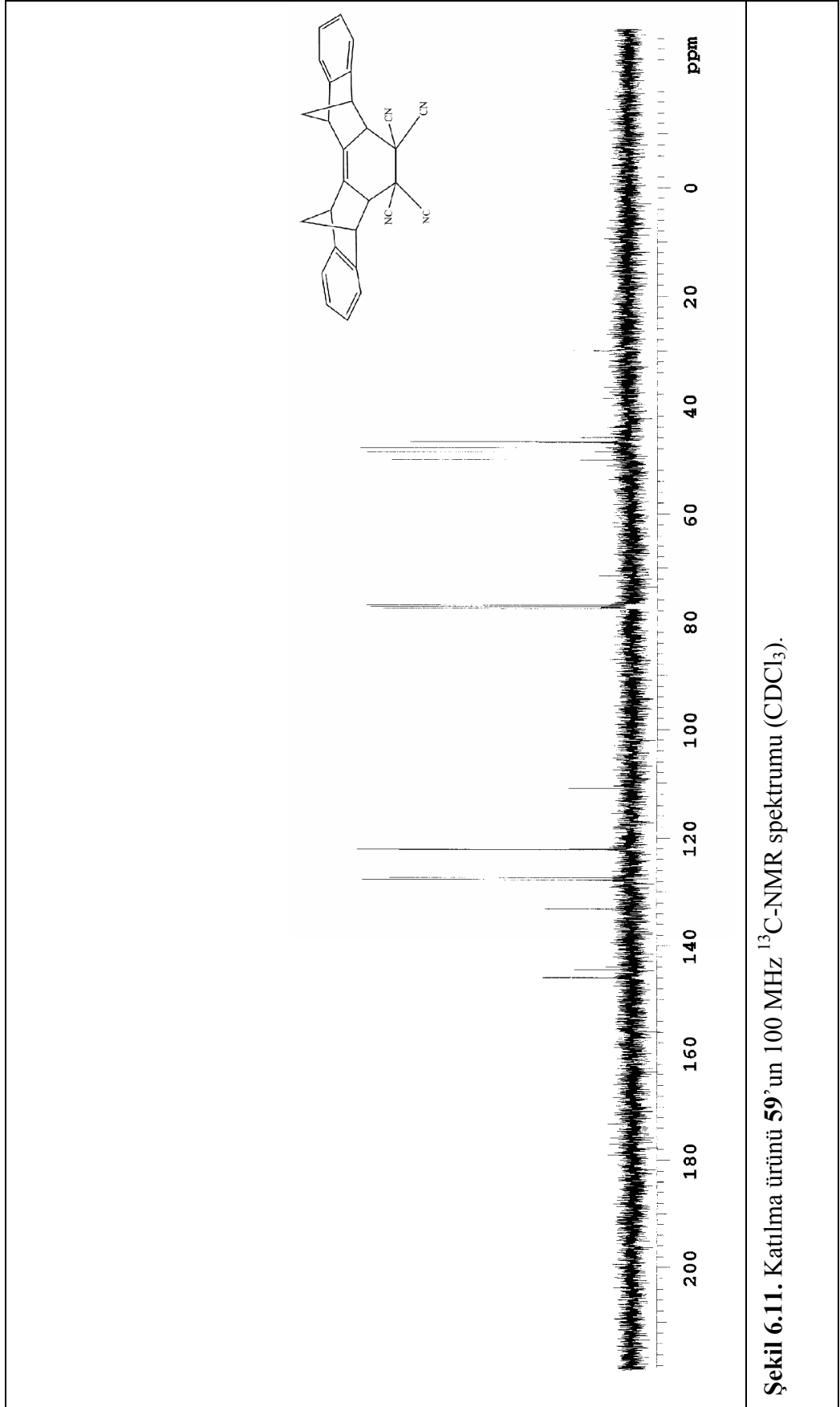


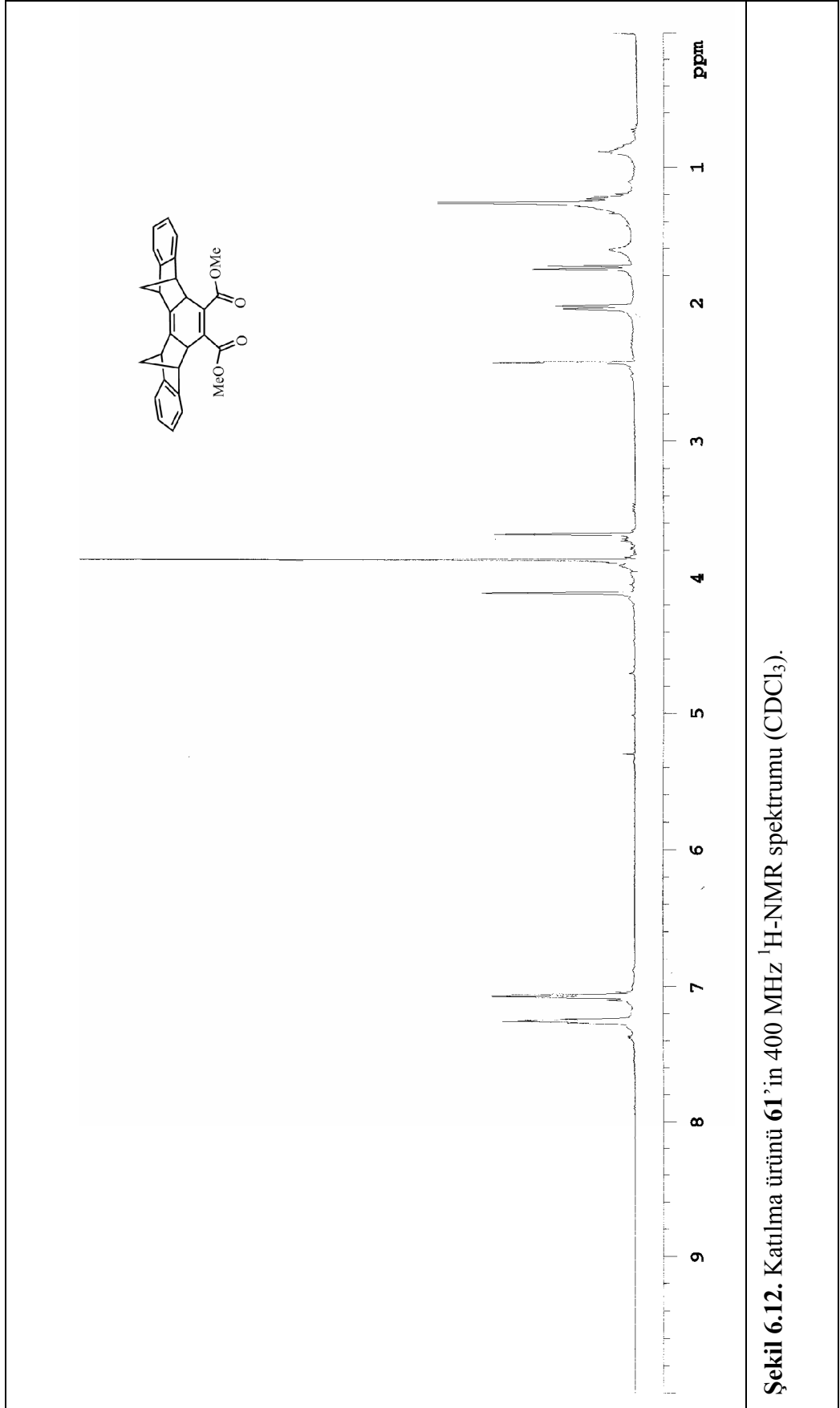


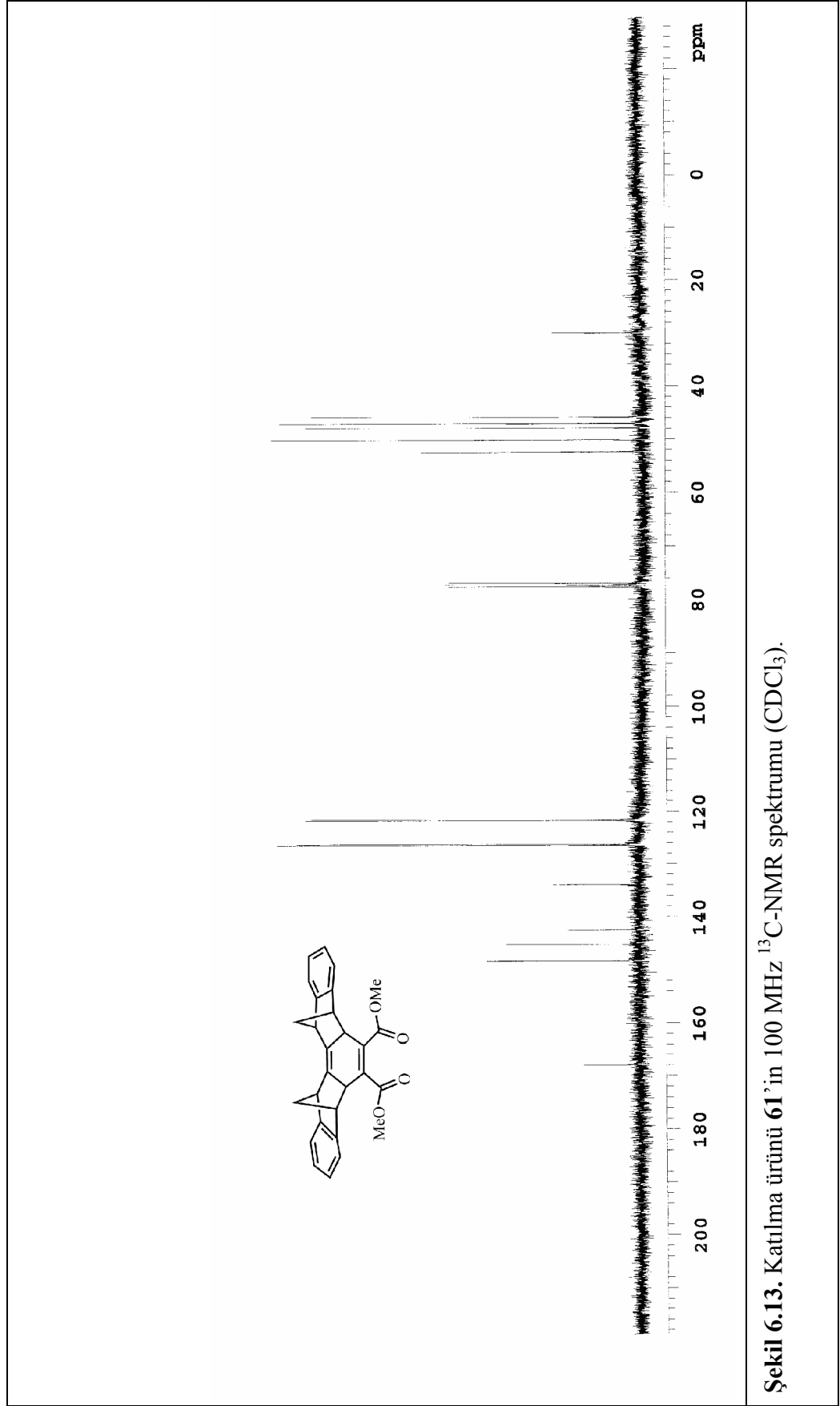


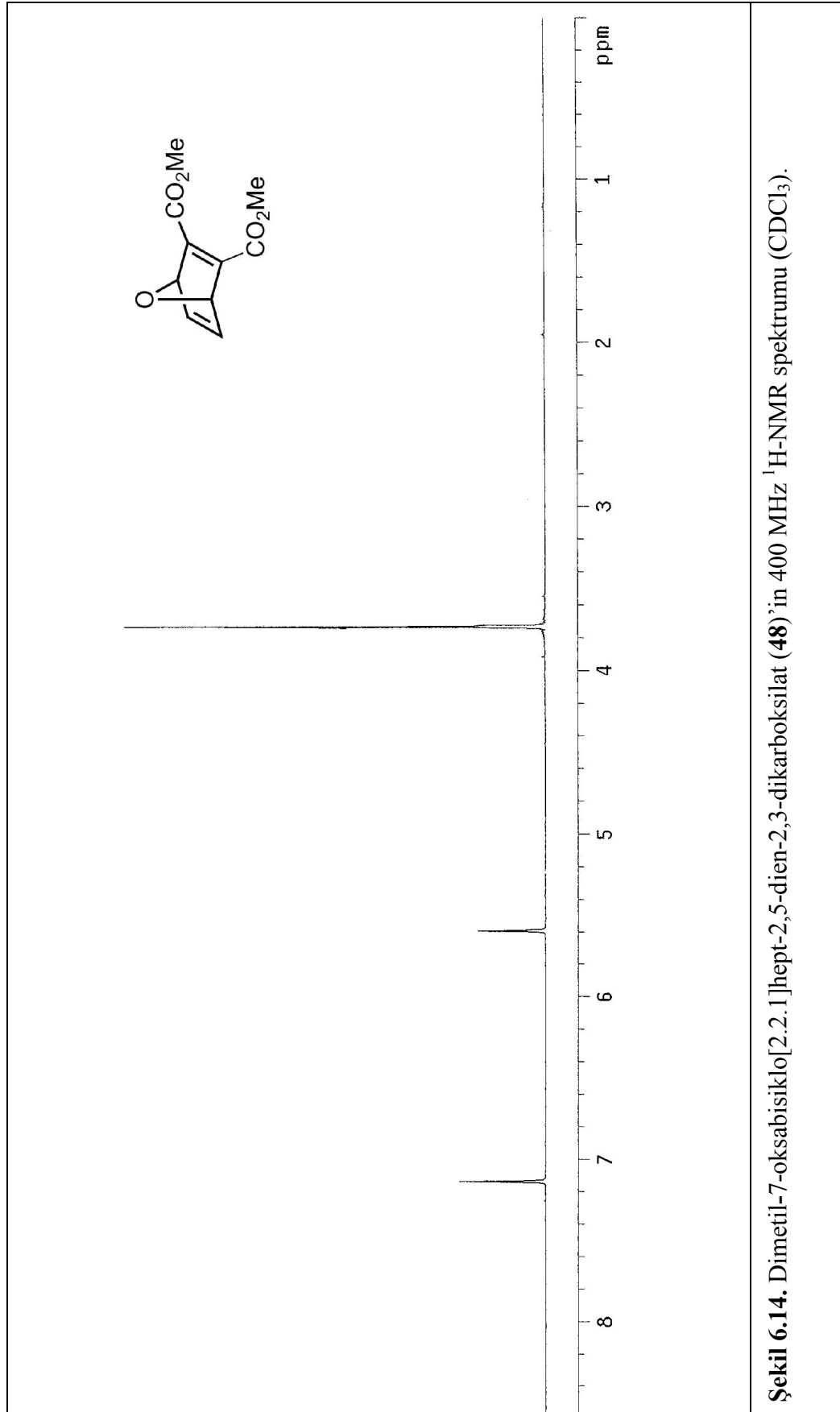


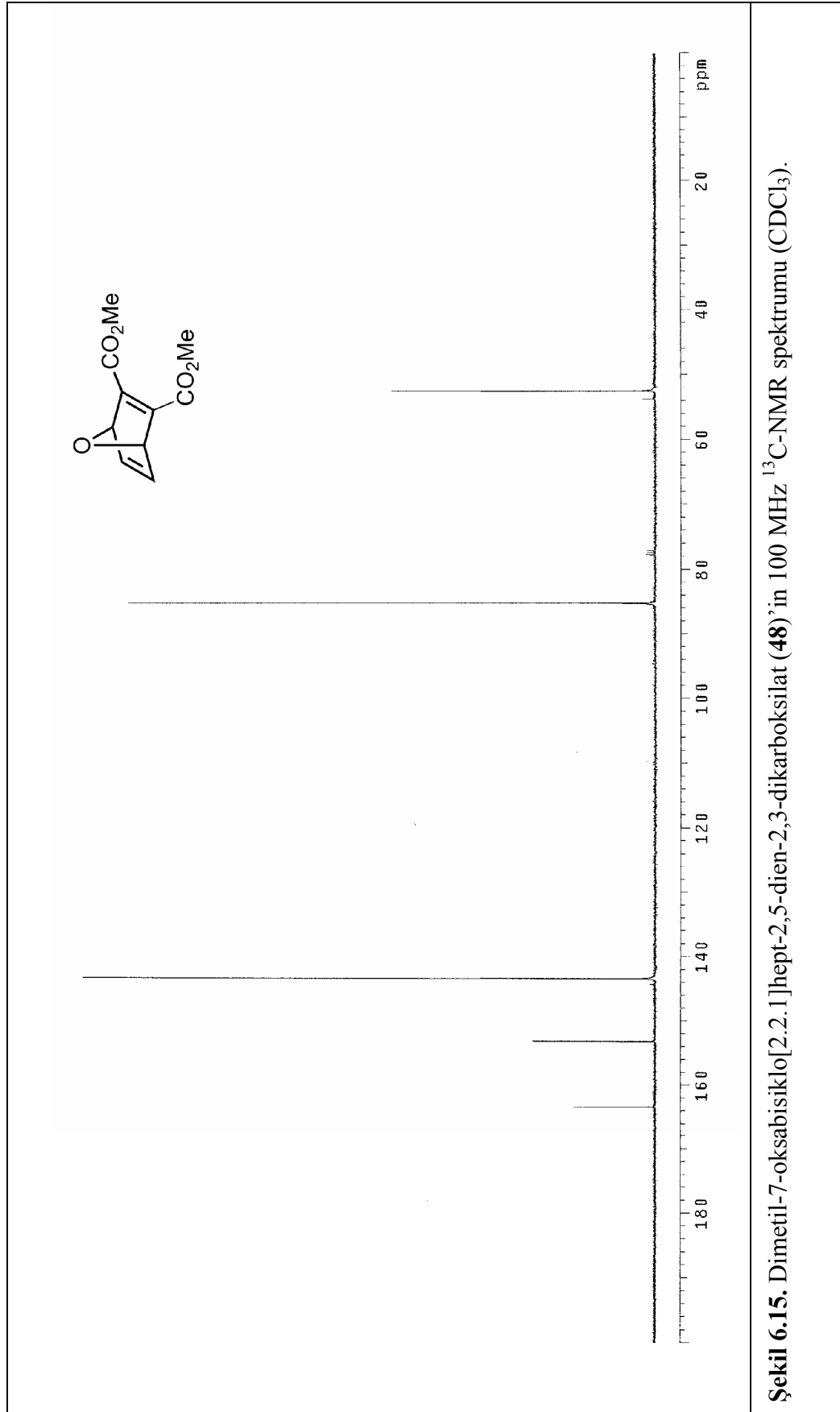


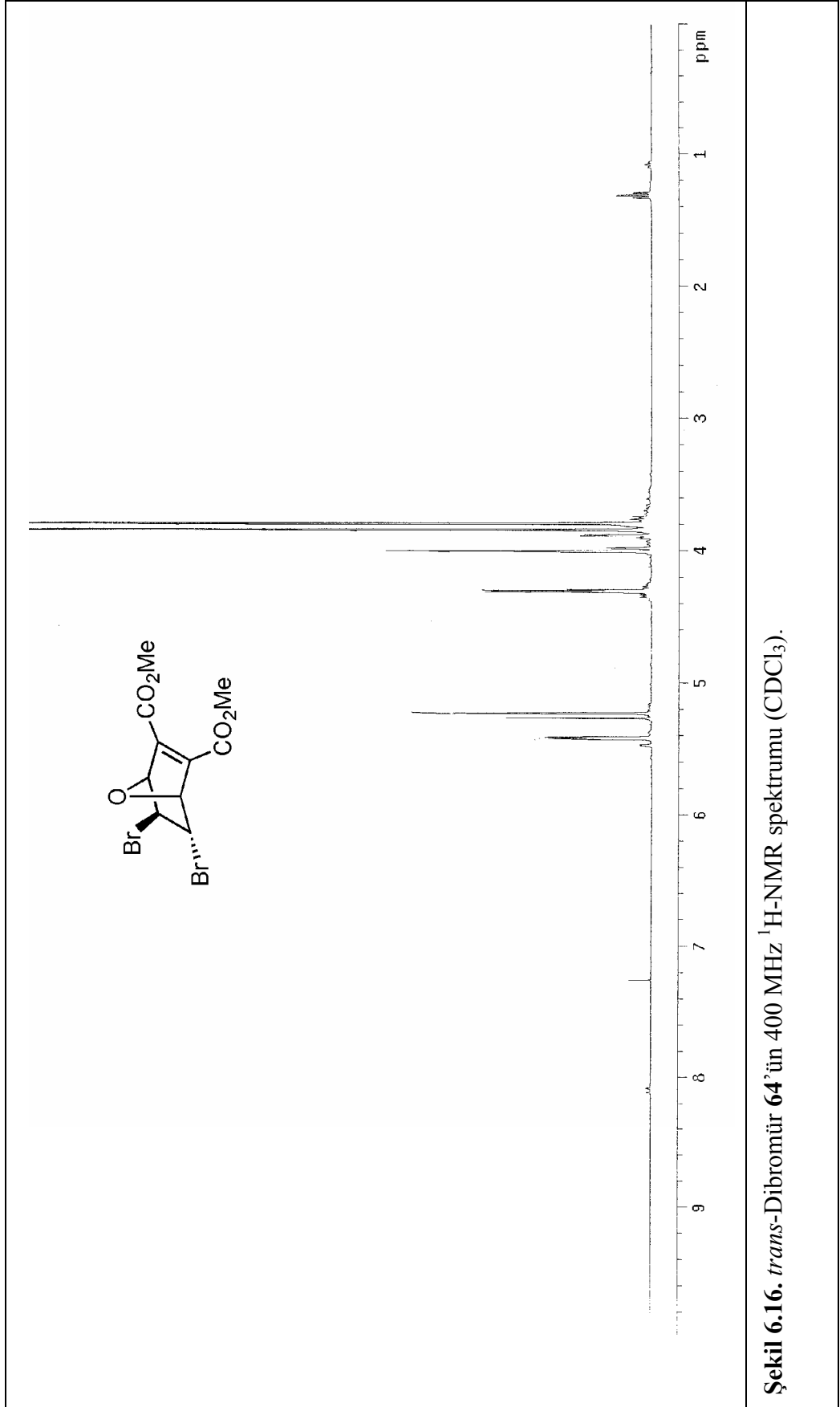




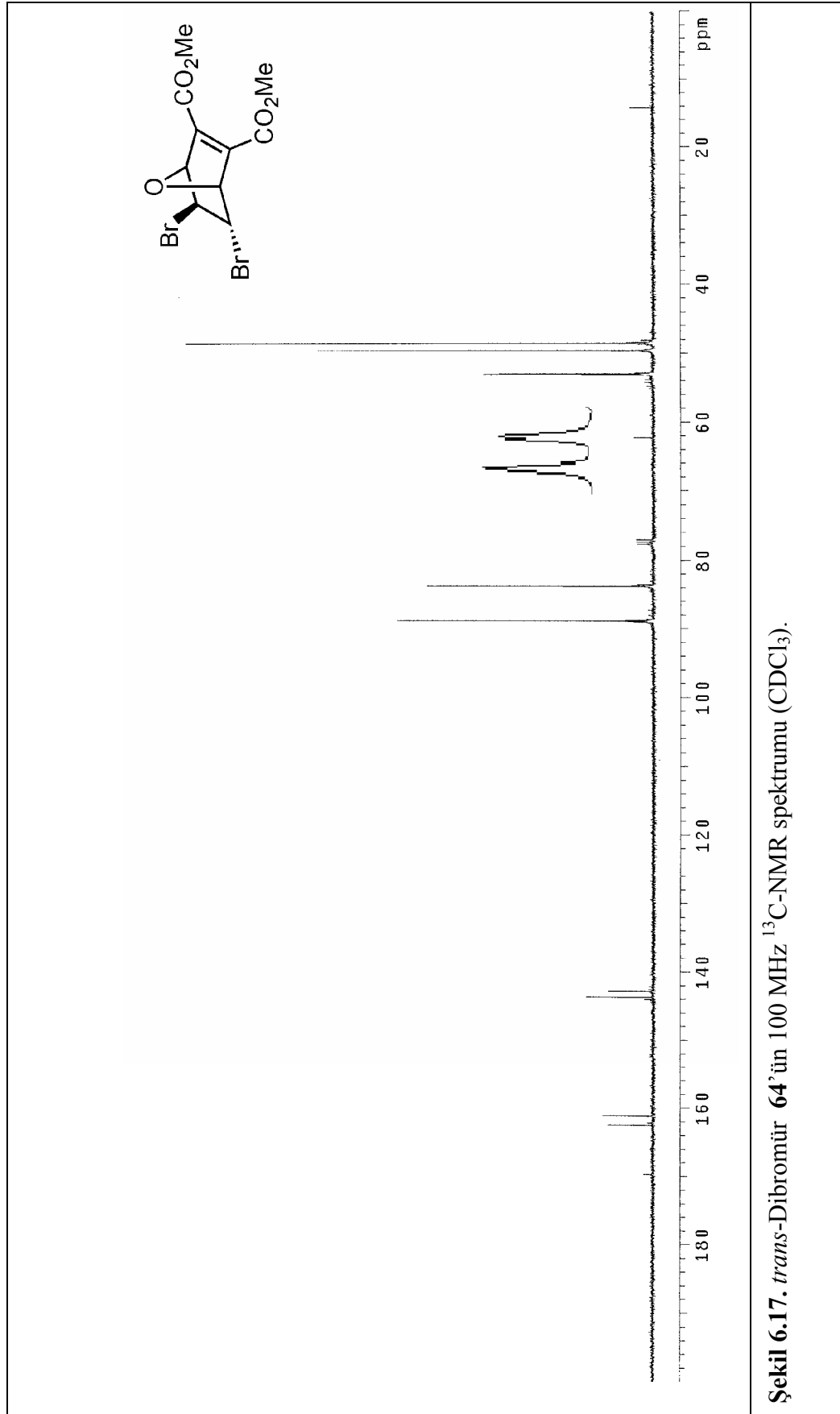


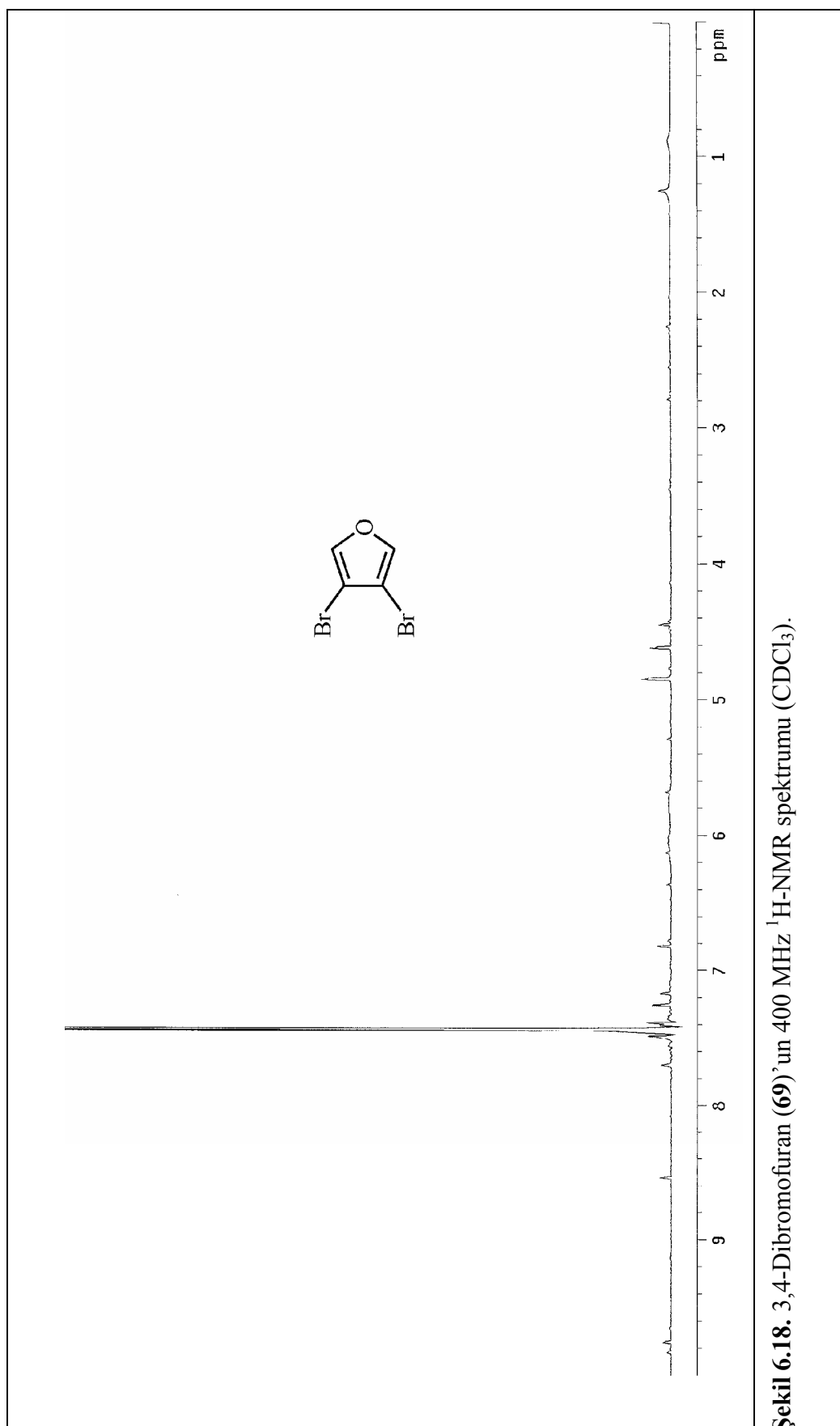


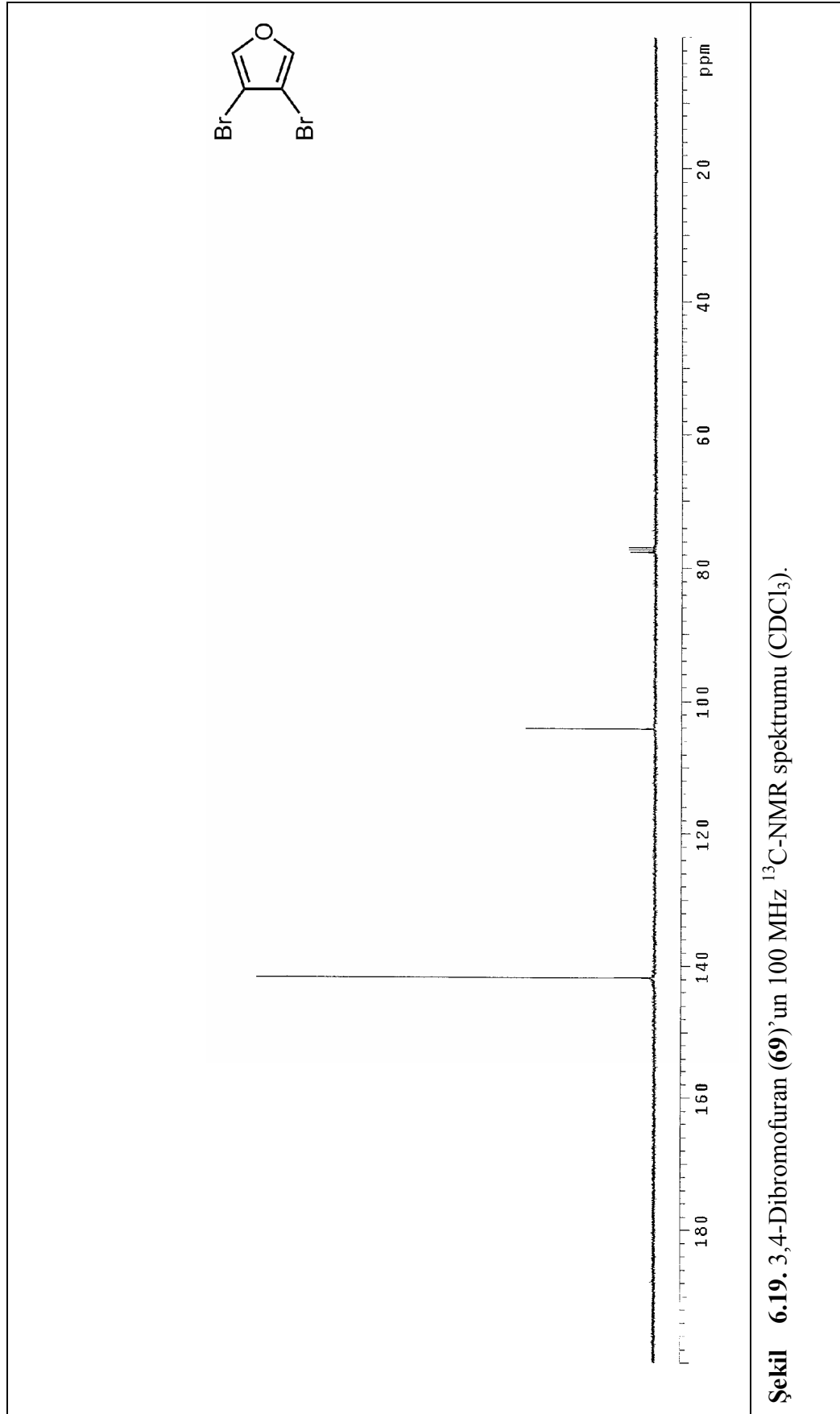


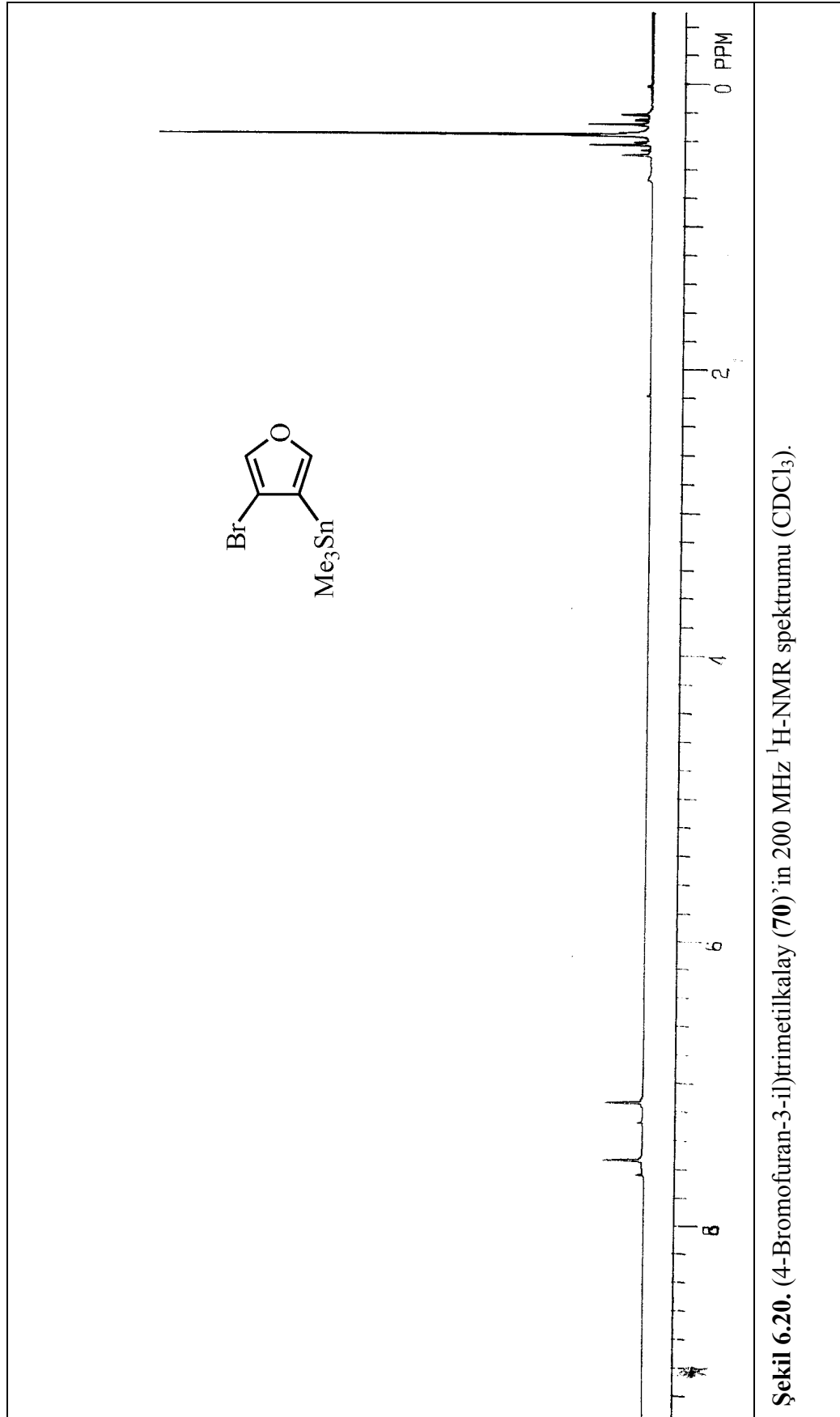


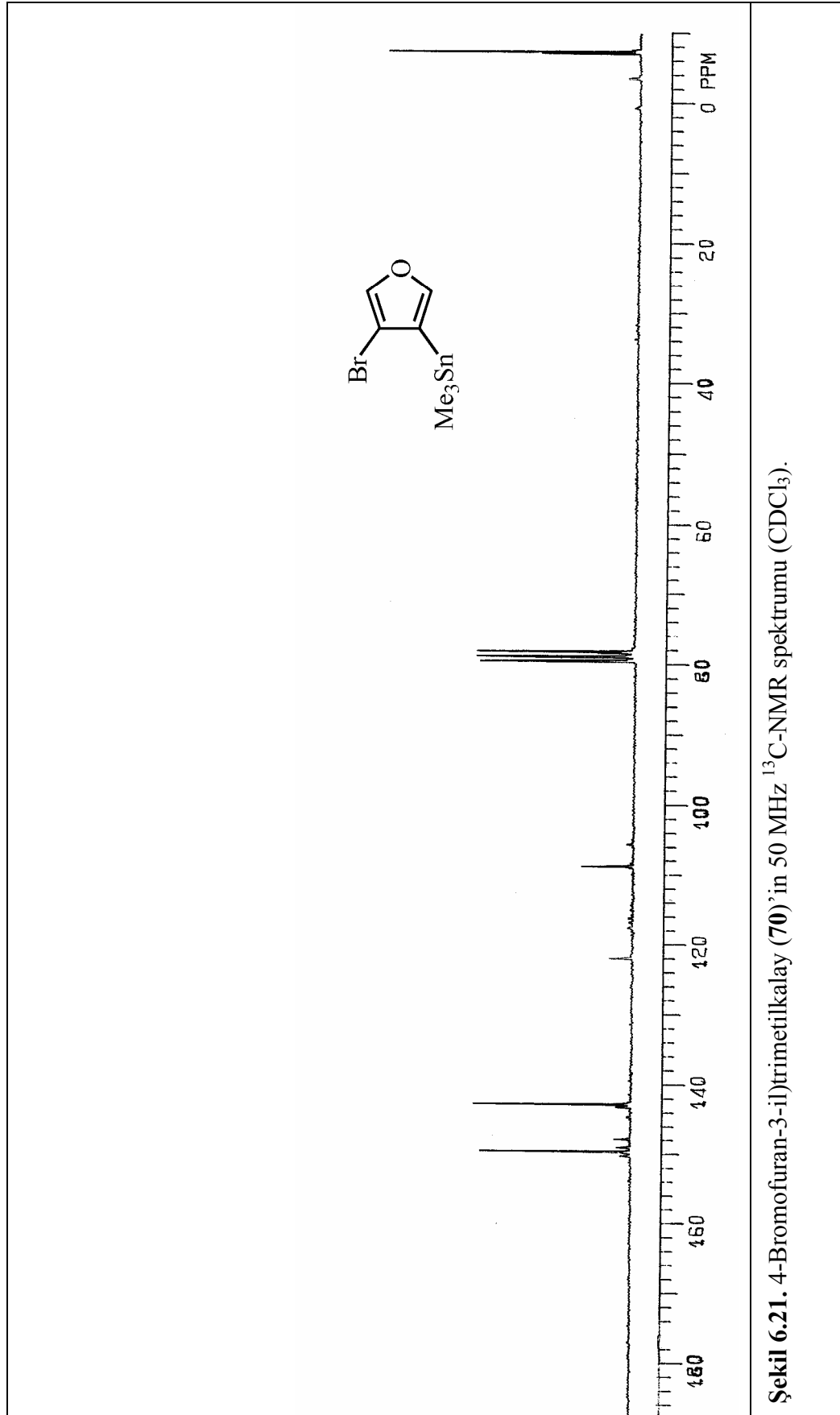
Şekil 6.16. *trans*-Dibromür **64**'ün 400 MHz ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).

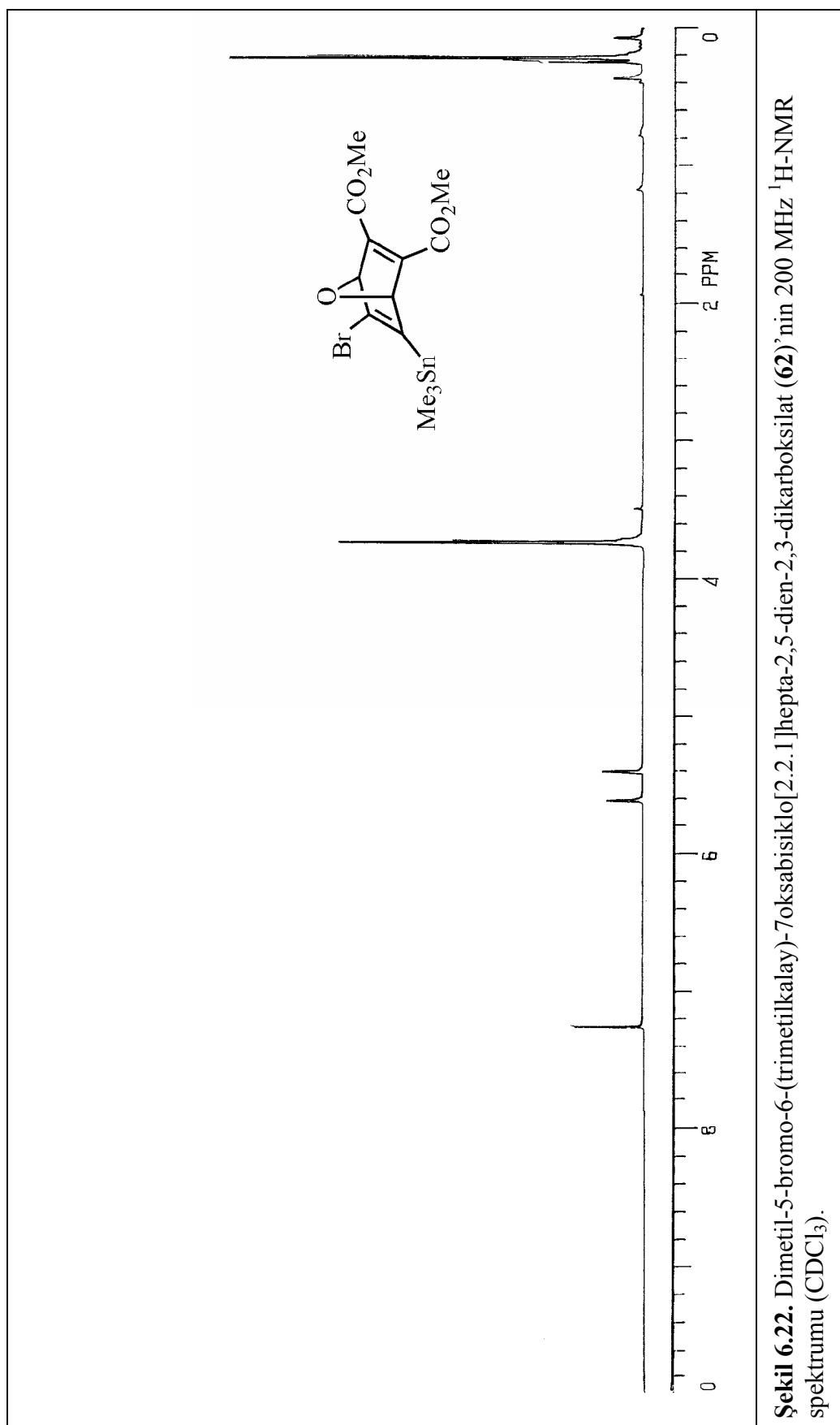


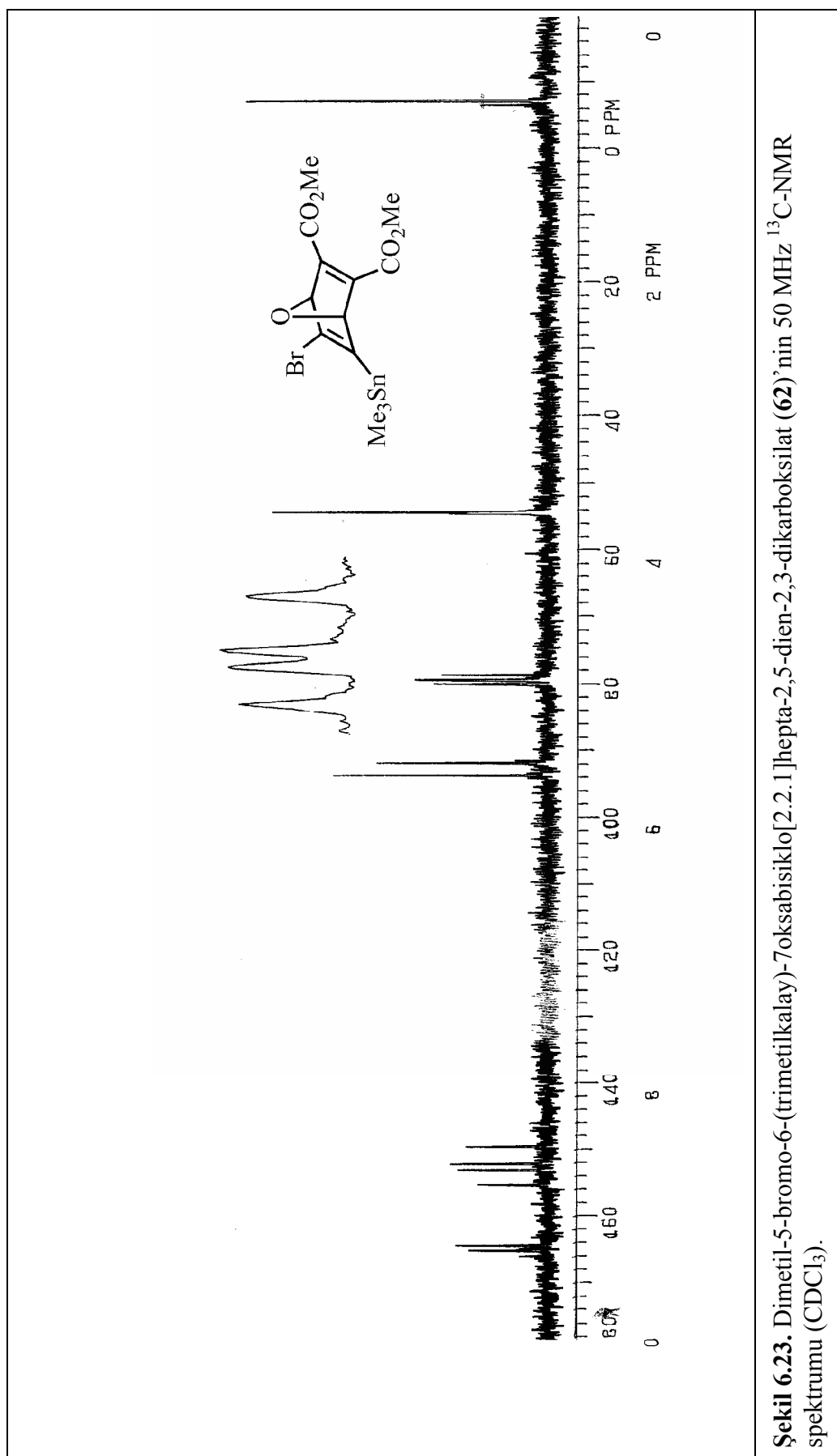




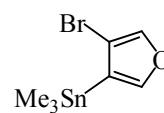
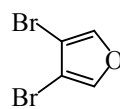
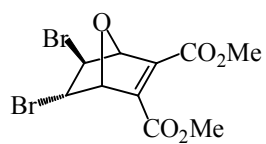
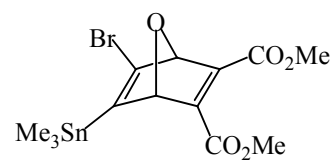
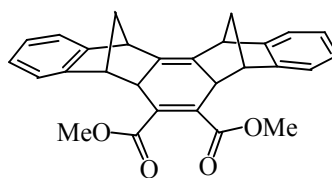
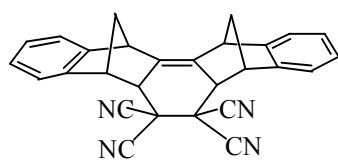
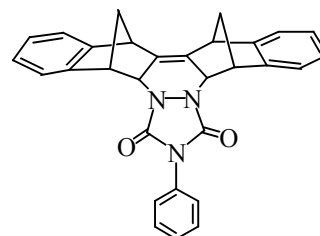
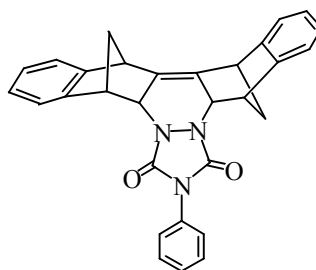
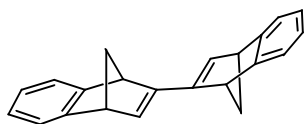
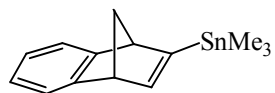
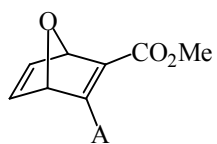








YAPI ÇİZELGESİ



ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında İstanbul’da doğdu. İlk ve orta öğrenimini İstanbul’da tamamladı. 2001 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 2005 yılında mezun oldu. 2005 yılında Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Organik Kimya bilim dalında yüksek lisans eğitimine başladı. Halen Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü’nde öğrenci olarak çalışmalarına devam etmektedir.