

777158



**NORBORNEN VE TÜREVLERİNİN
DEĞİŞİK SICAKLIKLARDA BROMİNASYONU:
POLİBROMLU NORBORNAN
VE NORBORNENLERİN SENTEZİ**

Demet DEMİRCİ GÜLTEKİN

Doktora Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Yavuz TAŞKESENLİGİL

2005

Her hakkı saklıdır

Prof. Dr. Yavuz TAŞKESENLİĞİL danışmanlığında, Demet DEMİRCİ GÜLTEKİN tarafından hazırlanan bu çalışma 7. 17/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : ..Prof. Dr. Hasan Sezer

İmza : 

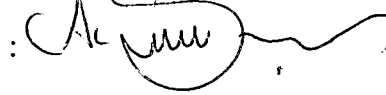
Üye : ..Prof. Dr. Yavuz TAŞKESENLİĞİL

İmza : 

Üye : ..Doç. Dr. Mustafa CEYLAN

İmza : 

Üye : ..Doç. Dr. Arif DASTAN

İmza : 

Üye : ..Doç. Dr. Nurullah SARAÇOĞLU

İmza : 

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Doç. Dr. Hasan ÖZDEMİR
...Müdür Yardımcısı....



Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

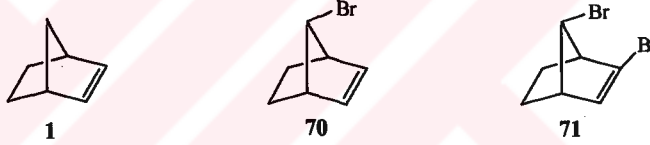
NORBORNEN VE TÜREVLERİNİN DEĞİŞİK SICAKLIKLARDA BROMİNASYONU: POLİBROMLU NORBORNAN VE NORBORNENLERİN SENTEZİ

Demet DEMİRCİ GÜLTEKİN

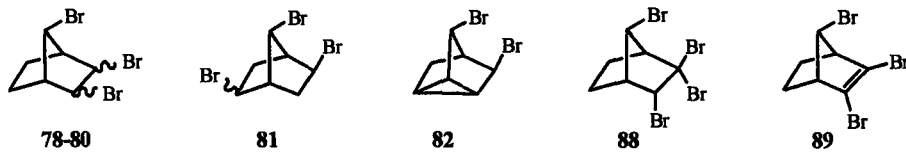
Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Yavuz TAŞKESENLİGİL

Bu çalışmada, norbornen (1) ve türevlerinin (70, 71) değişik şartlarda moleküler bromla reaksiyonları ve daha ileri polibrom türevlerine dönüştürülmesi amaçlandı.



Norborenin (1) karbon tetraklorürün kaynama sıcaklığındaki (77 °C) brominasyonundan, normal ve düzenlenmiş yapıda beş tane izomerik dibromür (2-4, 7 ve 8) elde edildi. Kloroform içerisinde -20 °C de yapılan brominasyonda, yüksek oranda oluşan 2-*exo*-7-*syn*-dibromnorbornan (7) dehidrobrominasyona uğratarak *syn*-7-bromnorbornene (70) dönüştürüldü. Bu bileşiğin (70) yüksek sıcaklık brominasyonundan (CCl₄, 77 °C) yalnızca normal katılma ürünleri (78-80) oluşurken, düşük sıcaklıkta (CCl₄, -20 °C) bu ürünlere (78-80) ilaveten yüksek oranda nortrisiklanik dibromür (82) ve düzenlenmiş yapıda tribromürün (81) oluştuğu tespit edildi. İzomerik tribromürlerin (78-80) dehidrobrominasyonu yüksek bir verimle dibrom alken 71'i verdi. Dibrom alkenin (71) gerek düşük (-20 °C) gerekse yüksek sıcaklıkta (77 °C) yapılan ileri brominasyonu, kantitatif yakın verimlerle yalnızca *endo*-tetrabromürün (88) oluşumu ile sonuçlandı. Tetrabromür 88 potasyum *tert*-bütoksit ile etkileştirilerek tribrom alkene (89) dönüştürüldü. Bütün reaksiyonlarda, elde edilen bileşiklerin oluşum mekanizmaları tartışıldı. Yeni bileşiklerin yapıları, ayrıntılı spektroskopik incelemeler ve kimyasal transformasyonlarla aydınlatıldı.



2005, 86 sayfa

Anahtar kelimeler: Norbornen, Wagner-Meerwein düzenlenmesi, düşük sıcaklık brominasyonu, yüksek sıcaklık brominasyonu

ABSTRACT

Ph.D.Thesis

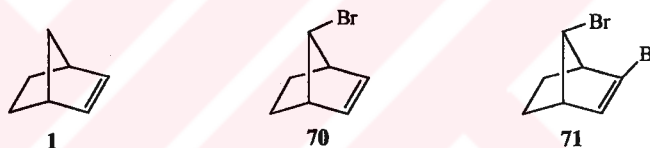
BROMINATION OF NORBORNENE AND ITS DERIVATIVES: SYNTHESIS OF POLYBROMINATED NORBORNANES AND NORBORNENES

Demet DEMİRCİ GÜLTEKİN

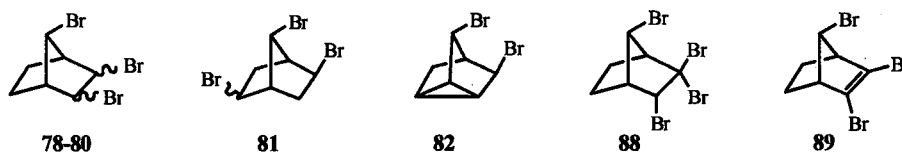
Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Yavuz TAŞKESENLİGİL

In this study, it was aimed to brominate norbornene (**1**) and its derivatives (**70,71**) with molecular bromine under different reaction conditions and to convert to their poly brominated derivatives.



Norbornene (**1**) was reacted with bromine at refluxing carbon tetrachloride and obtained five rearranged and nonrearranged isomeric dibromides (**2-4, 7** and **8**). When bromination was carried out at $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ in chloroform the 2-*exo*-7-*syn*-dibromonorbornane (**7**) was obtained in a high ratio. Subsequent dehydrobromination of **7** gave *syn*-7-bromonorbornene (**70**). Bromination of **70** at high temperature (CCl_4 , $77\text{ }^{\circ}\text{C}$) afforded only nonrearranged brominated products (**78-80**). In contrast, at low temperature (CCl_4 , $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$) nortricyclanic dibromide (**82**) and rearranged tribromide **81** were formed in addition to the nonrearranged tribromides (**78-80**). Isomeric tribromides (**78-80**) was subjected to HBr elimination to give dibromo alkene (**71**) in high yield. For more bromination, **71** was reacted with bromine at low ($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$) and at high temperatures ($77\text{ }^{\circ}\text{C}$) in carbon tetrachloride and obtained only the endo-tetrabromide (**88**) near in quantitative yield. Tetrabromide **88** was converted to the corresponding tribromo alkene (**89**) by using potassium *tert*-butoxide. The reaction mechanism of the all products were discussed in detail. All new compounds have been characterized on the basis of spectral data and by chemical transformations.



2005, 86 pages

Keywords: Norbornene, Wagner-Meerwein Rearrangement, low temperature bromination, high temperature bromination

TEŞEKKÜR

Doktora tezi olarak sunduğum bu çalışma, Atatürk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Prof. Dr. Yavuz TAŞKESENLİĞİL yöneticiliğinde gerçekleştirilmiştir.

Başta, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım Sayın Prof. Dr. Yavuz TAŞKESENLİĞİL olmak üzere; ilgi, yardım ve büyük desteği ile çalışmalarımın yürütülmesini sağlayan Sayın Doç. Dr. Arif DAŞTAN'a,

Her zaman yardımlarını gördüğüm Sayın Doç. Dr. Ferhan TÜMER'e, sabır ve gayretle çalışmalarına destek veren Sayın Prof. Dr. Hasan SEÇEN ve Doç. Dr. Nurullah SARAÇOĞLU'na,

NMR spektrumlarının alınmasında göstermiş oldukları özverili çalışmalarından dolayı Sayın Yrd. Doç. Dr. Cavit KAZAZ ve Sayın Uzm. Barış ANIL'a, IR spektrumlarının alınmasındaki titiz çalışmaları ve desteği için Sayın Yrd. Doç. Dr. Duygu EKİNCİ'ye, tezin yazımı ve kontrolündeki üstün gayreti ile her zaman göstermiş olduğu sonsuz desteği için Sayın Yrd. Doç. Dr. Mustafa ARIK'a,

Göstermiş oldukları anlayış ve hoşgörü için Erzurum Bölge Hıfzıssıhha Enstitüsü Müdürü Sayın Erhan DUDU'ya ve müdür yardımcıları Sayın Gülden ESEN'e , Sayın İkram CENGİZ'e ve Sayın Gürcan GÖZÜM'e,

Çalışmalarım esnasında maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme, özellikle ablam Bahar DEMİRCİ DUYMUŞ ve Pınar DEMİRCİ'ye teşekkürlerimi sunmak isterim. Bu çalışma boyunca gördüğüm destekten dolayı eşime ayrıca teşekkür ederim.

Demet DEMİRCİ GÜLTEKİN

Haziran 2005

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
1.GİRİŞ	1
1.1. Alkenlerin Brominasyonu.....	2
1.2. Bisiklik Sistemlerde Brominasyon.....	3
1.3. Klasik ve Nonklasik Karbokasyonlar.....	9
1.4. Radikalik Brominasyon.....	11
1.5. Yüksek Sıcaklık Brominasyonu.....	14
2.MATERYAL veYÖNTEMLER	19
2.1.Norbornenin (1) Brominasyon Reaksiyonları.....	19
2.1.1. Norbornenin (1) Yüksek Sıcaklık Brominasyonu.....	19
2.1.2. Norbornenin (1) CH ₃ CN İçerisindeki Brominasyonu.....	27
2.1.3. Norbornenin (1) -20 °C'de Brominasyonu.....	31
2.2. 7- <i>syn</i> -Brombisiklo[2.2.1]hept-2-enin (70) Sentezi.....	33
2.2.1. 7- <i>syn</i> -Brombisiklo[2.2.1]hept-2-enin (70) -20 °C'deki Brominasyonu.....	34
2.2.2. NMR Spektroskopisinde Moleküllerde Gözlenen Sterik Kompresyon ve γ - Gauch Etkileri.....	50
2.2.3. 5,7-Dibrombisiklo[2.2.1]hept-2-en'in (10) Sentezi.....	55
2.2.4. 7-Brombisiklo[2.2.1]hept-2-en'in (70) Yüksek Sıcaklık Brominasyonu.....	58
2.3.1. 2,7-Dibrombisiklo[2.2.1]hept-2-en'in (71) Sentezi.....	59
2.3.2. 2,7-Dibrombisiklo[2.2.1]hept-2-en'in (71) Düşük ve Yüksek Sıcaklık Brominasyonları.....	61
2.4.1. 2,3,7-Tribrombisiklo[2.2.1]hept-2-en'in (89) Sentezi.....	64
3. ARAŞTIRMA BULGULARI	66
3.1. Saflaştırma.....	66
3.2. Kromatografik Ayırmalar.....	66
3.2.1. Kolon Kromatografisi.....	66
3.3. Spektrumlar.....	66
3.4. Deneyler.....	66
3.4.1. Norbornenin (1)Yüksek Sıcaklık Brominasyonu.....	66
3.4.2. Norbornenin (1) CH ₃ CN İçerisindeki Brominasyonu.....	69
3.4.3. Norbornenin (1) -20 °C'de Brominasyonu.....	70
3.4.4.7- <i>syn</i> -Brombisiklo[2.2.1]hept-2-en'in (70) Sentezi.....	71
3.4.5. 7- <i>syn</i> -Brombisiklo[2.2.1]hept-2-en'in(70) -20 °C'deki Brominasyonu.....	72
3.4.6. (5S, 7S)- 5,7-Dibrombisiklo[2.2.1]hept-2-en'in (10) Sentezi.....	74
3.4.7. 7- <i>syn</i> -Brombisiklo[2.2.1]hept-2-en'in (70) Yüksek Sıcaklık Brominasyonu.....	75
3.4.8. 2,7-Dibrombisiklo[2.2.1]hept-2-en'in (71) Sentezi.....	76
3.4.9. 2,7-Dibrombisiklo[2.2.1]hept-2-en'in (71) Düşük ve Yüksek Sıcaklık Brominasyonu.....	76
3.4.10. 2,3,7-Tribrombisiklo[2.2.1]hept-2-en'in (89) Sentezi.....	77

4. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	79
KAYNAKLAR.....	84
ÖZGEÇMİŞ	



SİMGELER DİZİNİ

AIBN	azoizobütironitril
bs	broad (geniş) singlet
bt	broad (geniş) triplet
d	dublet
DBTCE	dibromtetrakloreten
dd	dubletin dubleti
ddd	dubletin dubletinin dubleti
dt	dubletin tripleti
m	multiplet
s	singlet
t	triplet
ppm	milyonda bir kısım
t-BuOK	potasyumtersiyerbütoksit
THF	tetrahidrofuran
APT	Attached Proton Test
HETCOR	Heteronuclear Shift Correlation
W.M.R.	Wagner Meerwein Düzenlenmesi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. <i>Trans</i> dibromür 2'nin 200 MHz ¹ H- ve 50 MHz ¹³ C-NMR spektrumları (CDCl ₃).....	22
Şekil 2.2. 7- <i>anti</i> -2- <i>exo</i> -Dibromun (8) 200 MHz ¹ H- ve 50 MHz ¹³ C-NMR spektrumları (CDCl ₃).....	23
Şekil 2.3. 5- <i>endo</i> -2- <i>exo</i> -Dibromürün (4) 200 MHz ¹ H- ve 50 MHz ¹³ C-NMR spektrumları (CDCl ₃).....	24
Şekil 2.4. <i>Exo-cis</i> dibromürün (3) 200 MHz ¹ H- ve 50 MHz ¹³ C-NMR spektrumları (CDCl ₃).....	25
Şekil 2.5. 7- <i>syn</i> -2- <i>exo</i> -Dibromnorborenin (7) 200 MHz ¹ H- ve 50 MHz ¹³ C-NMR spektrumları (CDCl ₃).....	26
Şekil 2.6. <i>Exo</i> -amit 72'nin 200 MHz ¹ H- ve 50 MHz ¹³ C-NMR spektrumları (CDCl ₃).....	30
Şekil 2.7. <i>Endo</i> -amit 73'ün 200 MHz ¹ H- ve 50 MHz ¹³ C-NMR spektrumları (CDCl ₃).....	31
Şekil 2.8. 7- <i>syn</i> -Brombisiklo[2.2.1]hept-2-enin (70) 200 MHz ¹ H- ve 50 MHz ¹³ C-NMR spektrumları (CDCl ₃).....	34
Şekil 2.9. a) <i>Endo</i> -tribromürün (78) 200 MHz ¹ H- NMR spektrumu (CDCl ₃) b) <i>Endo</i> -tribromürün (78) H ₇ protonunun ışınlandırılması c) <i>Endo</i> -tribromürün (78) H ₂ ve H ₃ protonlarının ışınlandırılması d) <i>Endo</i> -tribromürün (78) 50 MHz ¹³ C- NMR spektrumu (CDCl ₃).....	39
Şekil 2.10. <i>Trans</i> tribromürün (79) 400 MHz ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃) a) <i>Trans</i> tribromürün (79) H ₂ protonunun ışınlandırılması b) <i>Trans</i> tribromürün (79) H ₄ protonunun ışınlandırılması c) <i>Trans</i> tribromürün (79) H ₃ protonunun ışınlandırılması.....	42
Şekil 2.11.a) <i>Trans</i> tribromürün (79) H ₁ protonunun ışınlandırılması b) <i>Trans</i> tribromürün (79) H _{5endo} protonunun ışınlandırılması c) <i>Trans</i> tribromürün (79) H _{6exo} protonunun ışınlandırılması.....	43
Şekil 2.12. <i>Trans</i> tribromürün (79) 100 MHz ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	44
Şekil 2.13. <i>Trans</i> tribromürün (79) HETCOR spektrumu (CDCl ₃).....	44
Şekil 2.14. <i>Exo</i> -tribromürün (80) 200 MHz ¹ H-NMR spektrumu a) <i>Exo</i> -tribromürün (80) H ₇ protonunun ışınlandırılması b) <i>Exo</i> -tribromürün (80) H ₂ ve H ₃ protonlarının ışınlandırılması c) <i>Exo</i> -tribromürün (80) 50 MHz ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	46
Şekil 2.15. Düzenlenmiş tribromürün (81) 400 MHz ¹ H- ve 100 MHz ¹³ C-NMR spektrumları (CDCl ₃).....	48
Şekil 2.16. Nortrisiklanik dibromürün (82) 200 MHz ¹ H- ve 50 MHz ¹³ C-NMR spektrumları (CDCl ₃).....	49
Şekil 2.17. Tribromürlerin (78, 79 ve 80) ¹ H-NMR spektrumlarında gözlenen γ -gauch etki.....	53
Şekil 2.18. Tribromürlerin (78, 79 ve 80) ¹³ C-NMR spektrumlarında gözlenen γ -gauch etki.....	54
Şekil 2.19. a) 5,7-Dibromnorborenin (10) 200 MHz ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃) b) 5,7-Dibromnorborenin (10) H ₇ protonunun ışınlandırılması c) 5,7-Dibromnorborenin (10) 50 MHz ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	57

Şekil 2.20. 2,7-Dibromnorborenin (71) 200 MHz ^1H - ve 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumları (CDCl_3).....	60
Şekil 2.21.a) Tetrabromürün (88) 400 MHz ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)	
b) Tetrabromürün (88) H_3 protonunun ışınlandırılması	
c) Tetrabromürün (88) H_7 protonunun ışınlandırılması	
d) Tetrabromürün (88) 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).....	63
Şekil 2.22. Tribromnorborenin (89) 200 MHz ^1H - ve 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumları (CDCl_3).....	65



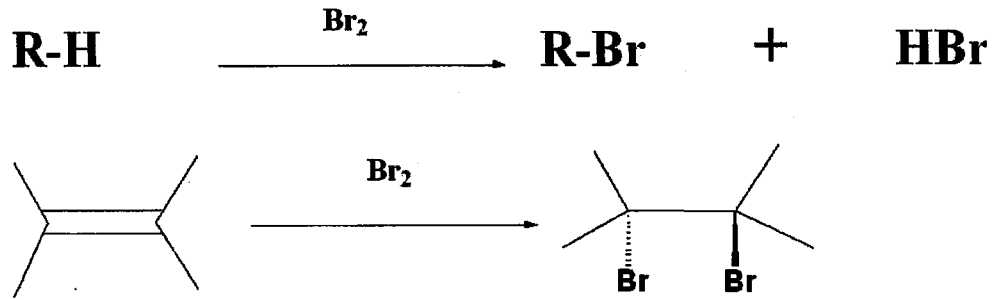
1. GİRİŞ

Organik kimyada halojenasyon reaksiyonları oldukça önemli bir yere sahiptir. Ancak halojenler alkenlere veya doymuş hidrokarbonlara karşı farklı reaktivite gösterirler. Flor, organik moleküllerle patlama şeklinde hızlı bir tepkime verirken, iyodun reaktivitesi çok düşüktür ve oluşan organo iyot bileşikleri kararsız olduğundan ısı yada ışığın etkisiyle bozunur. Bu yüzden organik sentezlerde florinasyon ve iyodinasyon tercih edilmez.



Brom molekülünün avantajlı olduğu pek çok durum vardır. Öncelikli olarak brom laboratuvar şartlarında sıvıdır ve reaktivitesi klor molekülünden az olduğu için kontrol edilebilirliği söz konusudur.

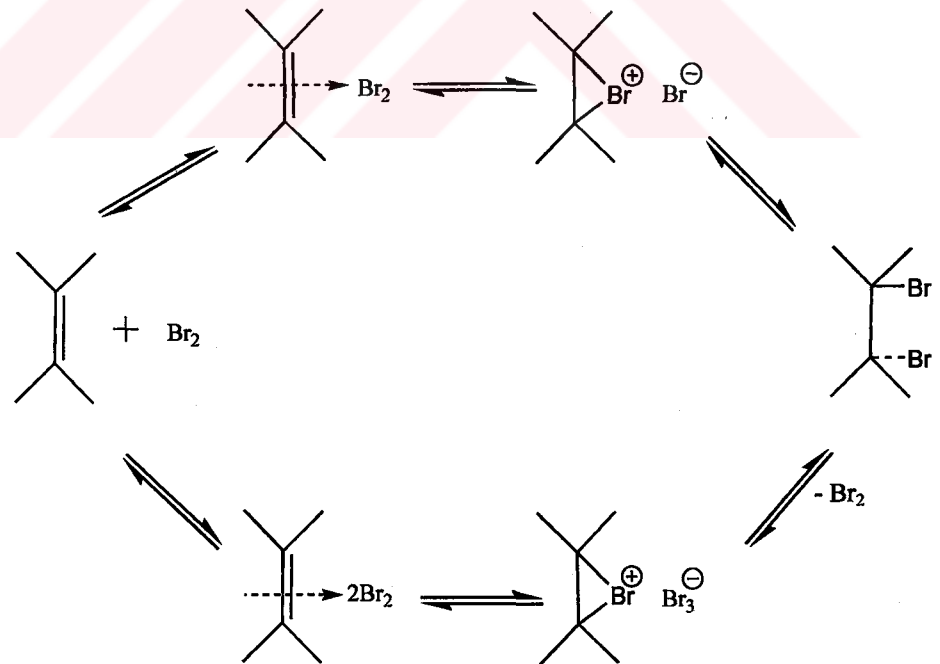
Ayrıca, kimyasal dönüşümlerde organo brom bileşikleri organo klor bileşiklerinden daha aktif olduğu için, brominasyon reaksiyonları organik sentezlerde yaygın olarak kullanılmaktadır (Fessenden 1990).



Hidrokarbonların brominasyonu, önemli kimyasal proseslerden olup, çeşitli bromoorganik bileşiklerin sentezlenmesi için gerekli ve faydalı ara ürünlerin sentezini mümkün kılmaktadır (Hileman 1993). Polihalojenli hidrokarbonlar, sağlık ve çevresel etkilerinden dolayı fazlaca ilgi duyulan bileşiklerdir. Bu maddelerin zararlı böcek ve bitki öldürücü ilaç, plastikler, yangın söndürücüler ve farmasotik önemi olan kimyasallar gibi çok sayıda endüstriyel uygulamaları vardır.

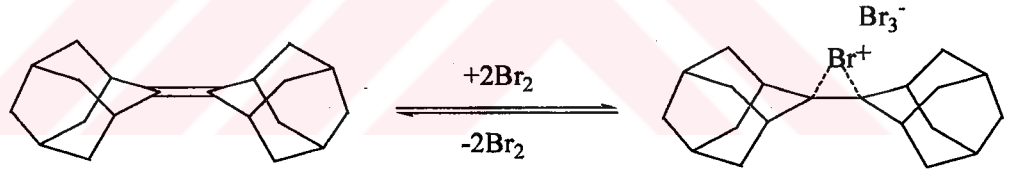
1.1. Alkenlerin Brominasyonu

Bromun karbon-karbon çift bağına katılması doymamış organik bileşiklerin en basit reaksiyonlarından biri olmasına rağmen bromlama mekanizması ve katılma esnasında oluşan ara ürünün yapısı (Schimid ve Garrat 1977) hala tartışma konusudur. Basit moleküller için kabul edilen genel mekanizma şu şekildedir:



Bu mekanizmaya göre, önce brom ve olefin arasında bir yük transfer kompleksi oluşur (Buckles ve Yuk 1953). Bu yük transfer kompleksleri daha sonra bozularak siklik-bromonyum iyonuna dönüşür. Bu iyonun karşıt anyonu, çözücünün protik veya aprotik oluşuna bağlı olarak bromür (Br^-) veya tribromür (Br_3^-) kabul edilmiştir. Bu iyon çiftleri trans katılma ürünlerine dönüşebileceği gibi, yeniden serbest brom ve yük transfer kompleksine de dönüşebilir.

Bromlama reaksiyonlarında siklik-üç üyeli bromonyum ürününün oluşumuna dair en destekleyici delil, adamantilideneadamantanın bromlanması esnasında oluşan bromonyum-tribromür tuzunun izole edilmesidir. Oldukça kararlı olan tuzun yapısı X-ray analizi ile aydınlatılmıştır. Böylece ilk kez üç üyeli bromonyum iyonunun varlığı ortaya konulmuştur (Slebocka-Tilk *et al.* 1985).

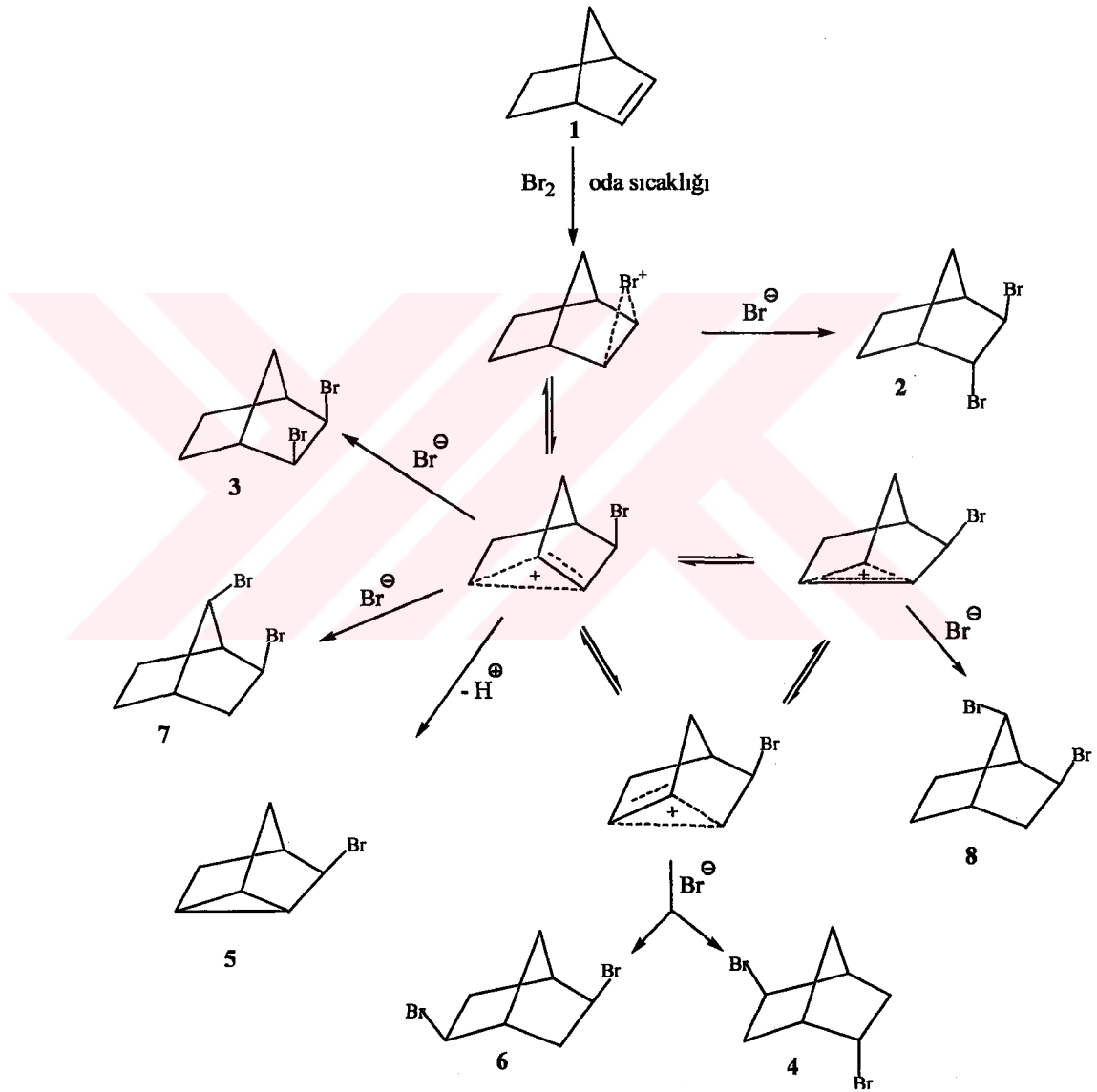


Konjuge olmayan olefinlerin bromlanma reaksiyonlarında ise ara ürün olarak bromonyum iyonu oluşur. Bu reaktif ara ürünler daha sonra anti katılma ürünleri oluşturur (De la More ve Bolton 1982).

1.2. Bisiklik Sistemlerde Brominasyon

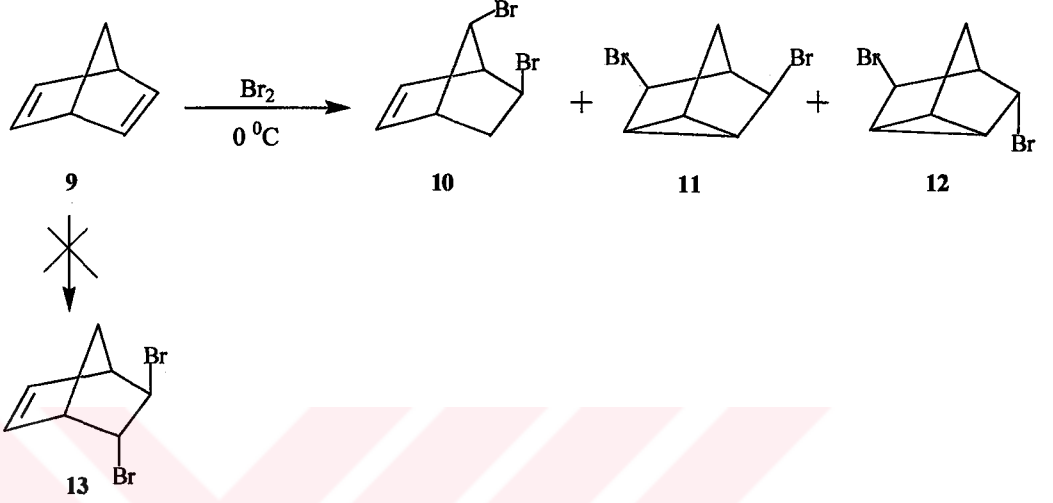
Bisiklik yapıdaki rijit alkenlerin brominasyonu, klasik alkenlerin brominasyonundan farklıdır (Barkhash 1984). Normal şartlardaki brominasyon reaksiyonları bromonyum iyonu üzerinden giderken, bu tür moleküllerin brominasyonunda çoğunlukla bromonyum iyonu non-klasik karbokatyona düzenlenir. Böylece brominasyon non-klasik karbokasyon üzerinden yürür.

Norbornen (1) molekülünün oda sıcaklığı ve daha düşük sıcaklıklarda yapılan brominasyonu (Roberts *et al.* 1950) sonucu 6 izomerik dibromür bileşiği ve nortrisiklanik bileşik 5 oluşmaktadır. Bu düzenlenmiş ürünler ve *cis* ürünün oluşumu ancak non-klasik karbokatyon üzerinden izah edilebilir.

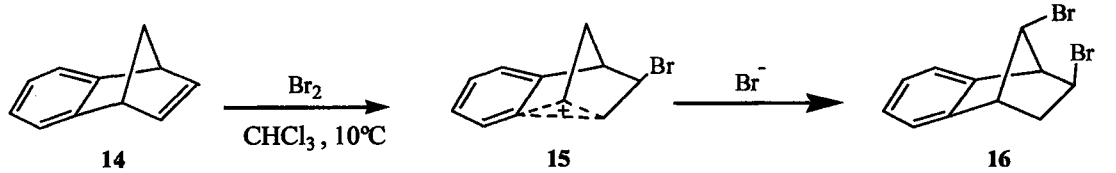


Norbornadienin (9) brominasyonundan ise Wagner-Meerwein düzenlenmesi sonucu oluşan dibromür (10) ve homoallilik konjugasyon sonucu nortrisiklanik bileşikler (11 ve 12) elde edilmiştir (Winstein 1961). Bu reaksiyondan normal katılma ürünü (*trans*

dibromürün **13**) oluşmaması, bromonyum iyonu üzerinden olan reaksiyonun nonklasik karbokatyonla yarışmadığını gösterir.

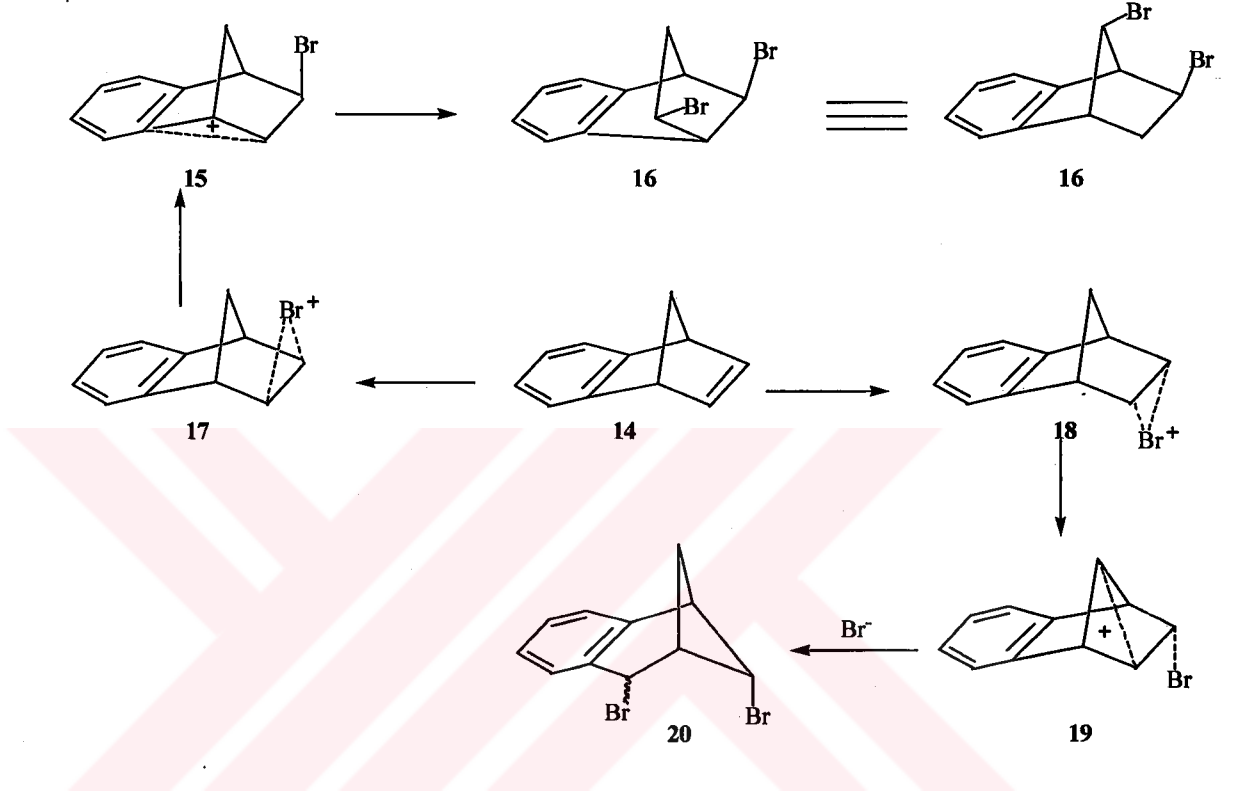


Benzonorbornadienin (**14**) oda sıcaklığı ve daha düşük sıcaklıklardaki brominasyon reaksiyonları sonucu kantitatif olarak düzenlenmiş ürün (**16**) oluşmaktadır. Norbornadienin brominasyonunda oluşan nortrisiklanik ürünler bu molekülde gözlenmemiştir. Çünkü böyle bir ürünün oluşumu aromatikliğin bozulmasına sebep olmaktadır (Wittig ve Knauss 1958, Meinwald ve Wiley 1958).



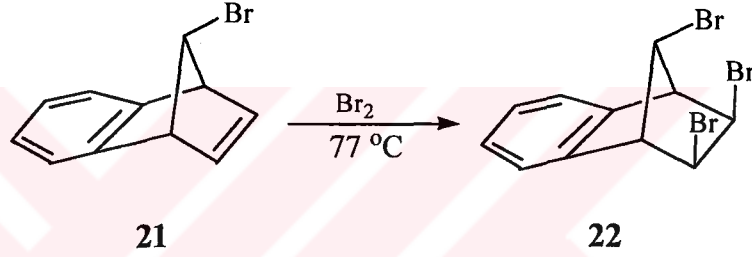
Böyle bir sistemde brom elektrophilik olarak çift bağa iki şekilde yaklaşabilir. Metano köprüsü yönünde olan atak neticesinde *exo*- bromonyum iyonu (**17**), benzo halkası tarafından olan atak ile *endo*-bromonyum iyonu (**18**) oluşur. Bu iki ara ürünün oluşumunu belirleyen belirli faktörler vardır. Bisiklik sistemlerde çift bağlara elektrophilik katılmanın stereokimyası, sterik faktörler, torsiyonal etki, geçiş halindeki π

ve σ orbitallerinin girişimi, nonklasik iyonun oluşumu ve klasik iyonla olan hızlı dengesi gibi bazı etkilere bağlıdır (Barkhash 1984).

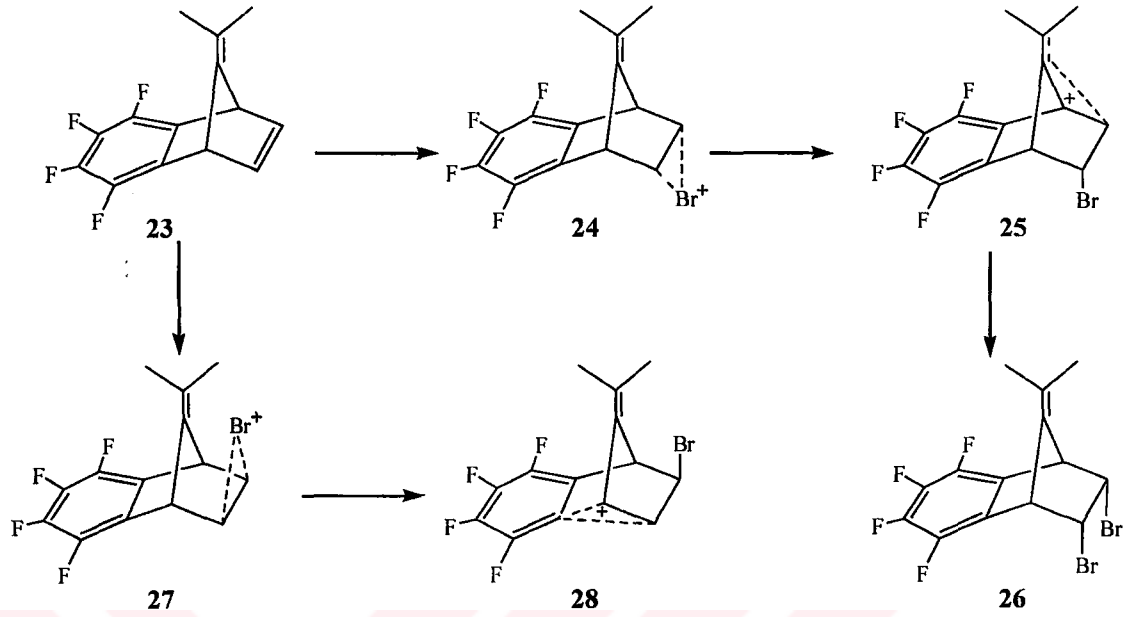


Büyük ihtimalle, benzonorbornadiene (14) elektrofilik katılmanın stereokimyası, geçiş halindeki nonklasik karbokatyonların (15 ve 19) π ve σ elektronlarının girişimi sonucu kararlı kılınmasına bağlıdır. *Exo*-bromonyum iyon (17) oluştuğunda, bu iyon aromatik halka π orbitallerinin girişimi ile kararlı kılınır ve neticede bromonyum iyonu enerji açısından daha kararlı olan homobenzil iyonuna (15) dönüşür. Bromun *endo* yüzden yaklaşması sonucu oluşan *endo*-bromonyum iyonu (18) ise ancak σ elektronlarının girişim yapması sonucu kararlı kılınabilir. Bu ise daha az tercihlidir. Bunun yanı sıra *exo*-bromonyum iyonu üzerinden bir aril göçü söz konusudur ve [2.2.1] iskelet yapısındaki düzenlenmiş ürün 16'ya dönüşür. *Endo*-bromonyum iyonu üzerinden ise ancak alkil göçü olabilir. Alkil göçü sonucu oluşan ürün 20 çok daha gerilimli [3.1.1] iskelet yapısındadır.

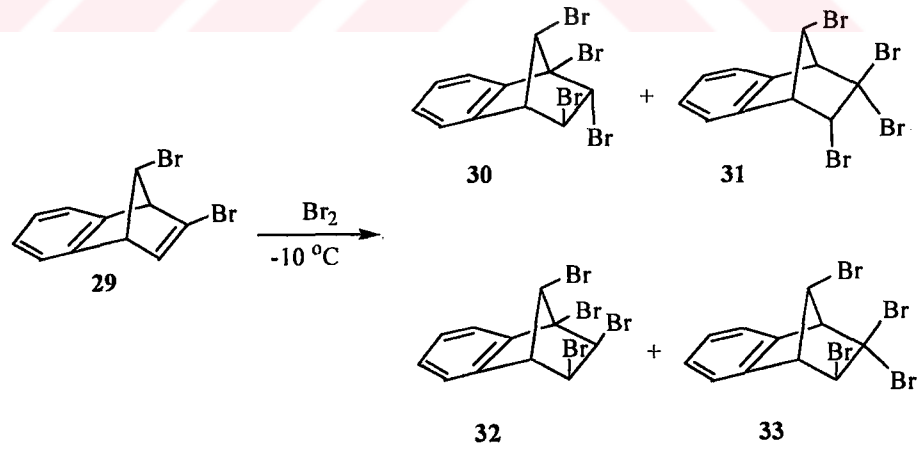
Caple ve grubu yaptıkları çalışmalarda 7-*anti*-brombenzonornadienin (**21**) brominasyonu sonucu tribromür **22**'yi elde etmişlerdir. Bu üründe brom cis *exo* konumunda katılmış gibi gözükse de molekülde gerçekte bir düzenlenme söz konusudur. Bu çalışmadan elde edilen sonuç, anti konumdaki brom atomunun çift bağa *exo* yönden yaklaşmasına sterik açıdan engel olmamasıdır. O halde böyle bir sistemde *exo* seçicilik için başka faktörler mevcuttur. Bütün bu sebeplerden dolayı benzonornadienin (**14**) elektrofilik katılma reaksiyonlarında mutlak bir *exo* seçicilik gözlenmektedir (Caple *et al.* 1968).



Endo-cis ve *trans* katılmalarına bu tip sistemlerde az rastlanır. Barkash ve grubu (Limasova *et al.* 1971), 7-izopropiliden benzonornadienin (**23**) brominasyonu neticesinde *endo-endo*-2,3,7-izopropiliden benzonornadieni (**26**) elde etmişlerdir. Bromun *endo* yönünden yaklaşması 7-izopropiliden grubunun sterik etkisiyle açıklanmıştır. Ancak 7 pozisyonunda, çift bağa göre *syn* Br- ve $-\text{CH}_3$ gibi hacimli gruplar bağlı iken bile iyonik katılma sadece *exo* taraftan olmaktadır (Caple *et al.* 1968). Adı geçen araştırma grubu bu farklılığı şu şekilde izah etmişlerdir. Bromun $\text{C}_2\text{-C}_3$ çift bağına *endo* yönünden yaklaşması neticesinde oluşan *endo*-bromonyum iyonu **24**, $\text{C}_7\text{-C}_8$ çift bağ π orbitallerinin girişimi neticesinde hızla homoalilik iyon **25**, eğer brom çift bağa *exo* yönden yaklaşırsa, benzonornadiende olduğu gibi *exo*-bromonyum iyon **27** oluşur. Bu iyon da ise geometrik açıdan aromatik halkanın π elektronu karbonyum merkeziyle girişim yapabilir. Ancak böyle bir sistemde çift bağa nazaran aromatik halkanın girişim yapması daha az etkilidir. Çünkü elektronegatif flor atomları indüktif olarak halkanın elektron yoğunluğunu azaltmaktadır. Bu da brom atomunun *endo* yönünden yaklaşımını daha elverişli kılmaktadır.

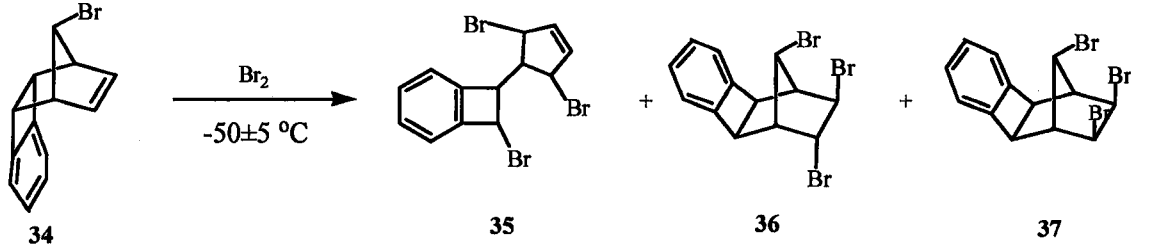


2,9-Dibromobenzonorbornadienin (29) düşük sıcaklık brominasyon reaksiyonunda Wagner-Meerwein düzenlenmesi sonucu iki düzenlenme ürünü (30 ve 32) ve iki tane normal katılma ürünü (31 ve 33) oluşmuştur (Daştan ve Balcı 2005).



Monobrom sübstitüe *endo*-benzosiklobütenonorbomenin (34) düşük sıcaklık brominasyonunda ise tipik düzenlenme ürünlerinin (36 ve 37) yanı sıra ana ürün olarak karşılaşılan ve oldukça farklı bir iskelet yapısına sahip olan 35'in oluşumu gözlenmiştir

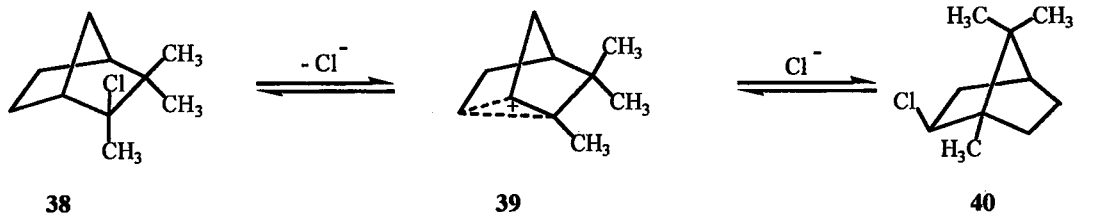
(Uzundumlu ve Daştan 2005). Tribromür **35**'in benzilik karbokatyon üzerinden bir düzenlenme sonucu oluştuğu ileri sürülmüştür.



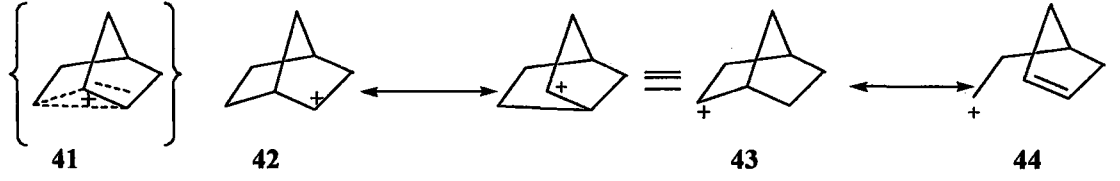
1.3. Klasik ve Nonklasik Karbokatyonlar

Bisiklo[2.2.1]heptan iskelet yapısına sahip kamfenhidroklorürün (**38**) izobornil klorüre (**40**) düzenlenmesi sırasında bir “geçiş iyonu” **39**'un oluştuğu ileri sürülmüştür (Nevell *et al.* 1939).

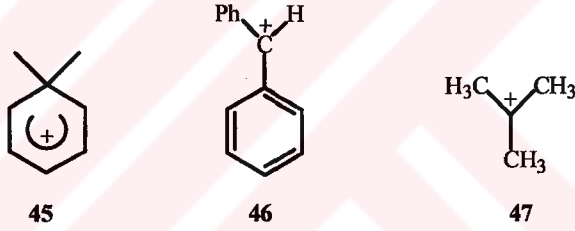
Daha sonraki yıllarda Meerwein kimyasal reaksiyonlardaki bu tür ara ürünleri “karbonyum iyonu” olarak tanımlamıştır (Barkhash 1984).



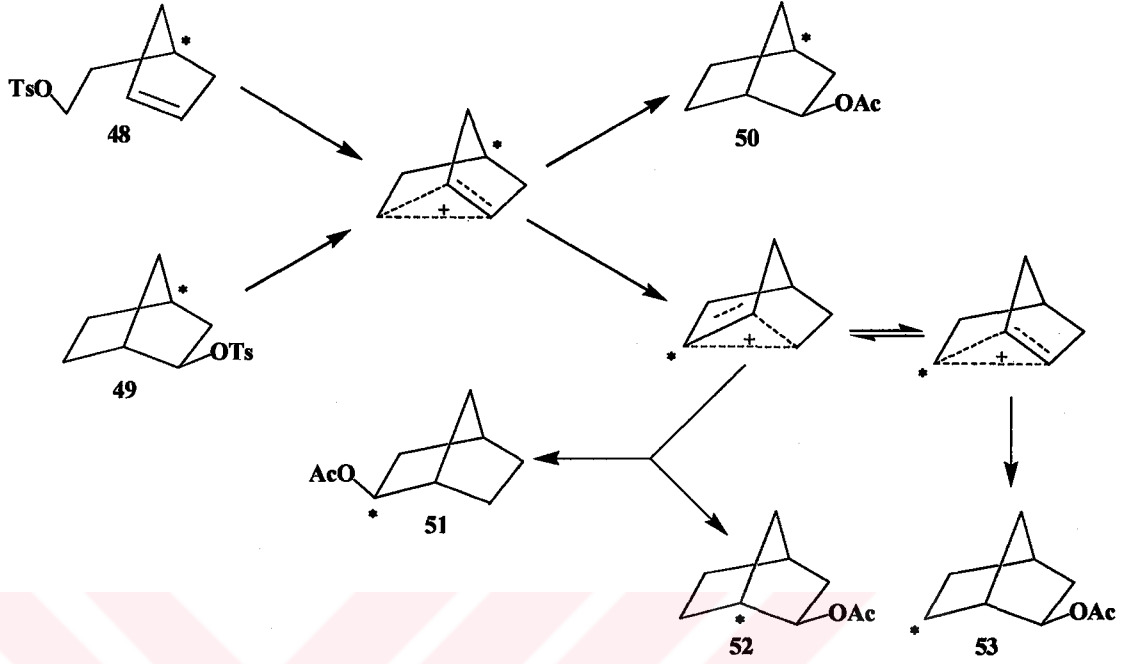
Winstein ve Trifan, 2-norborniltosilatın solvolizini incelemiş ve oluşan ara ürünleri “Nonklasik karbokatyonlar” olarak tanımlamışlardır (Winstein ve Trifan 1949, Winstein ve Trifan 1952). Aynı grup yapmış olduğu çalışmalara dayanarak, **41** olarak formülize ettikleri norbornil katyonunun **42**, **43** ve **44** şeklinde üç rezonans halkalı olduğunu ileri sürmüşlerdir (Winstein ve Trifan 1952).



Alilik veya benzilik katyonlarda pozitif yük farklı karbonlar üzerine dağılabilir. Ancak böyle bir delokalizasyon olayında, π -atomik orbitallerin karbokasyon merkezi ile girişim yapması neticesinde, moleküler orbitaller oluşmaktadır. Bu tür ara ürünler “klasik karbokasyonlar” olarak bilinmektedir. Katyon 47 ise metil gruplarının +I etkisi ve hiperkonjugasyon ile kararlı kılınmaktadır. Bu moleküldeki pozitif yükün metil karbonları üzerine dağılımı söz konusu değildir (Daştan 1995).



Nonklasik karbokasyonlarda pozitif yük, π -elektronları yerine σ -elektronları aracılığıyla intramoleküler delokalizasyon sonucu farklı karbonlar üzerine dağılmaktadır. Bu durum, nonklasik karbokasyonları, klasik karbokasyonlardan ayıran en belirgin özelliktir.



Collins ve Harding işaretli karbon içeren 2-*exo*-norborniltosilat (49) ve 2-siklopentenil etil tosilat (48) moleküllerinin asetolizi sonucu işaretli karbonun farklı pozisyonlara dağıldığı ürünleri gözlemlemişlerdir (Collins ve Harding 1969). Elde edilen sonuçlar, bisiklik sistemlerde iyonik reaksiyonların nonklasik karbokatyonlar üzerinden yürüdüğünü göstermektedir.

Bisiklik yapıdaki olefinlerin elektrofilik katılma reaksiyonları genel olarak nonklasik karbokatyonlar üzerinden yürür. Bunun sonucu olarak da hem iskelet düzenlenmesi hem de stereokimyasal açıdan değişim gözlenir. Bu tür sistemlerin brominasyon reaksiyonları geniş bir yelpazede incelenmiştir (Daştan 1995).

1.4. Radikalik Brominasyon

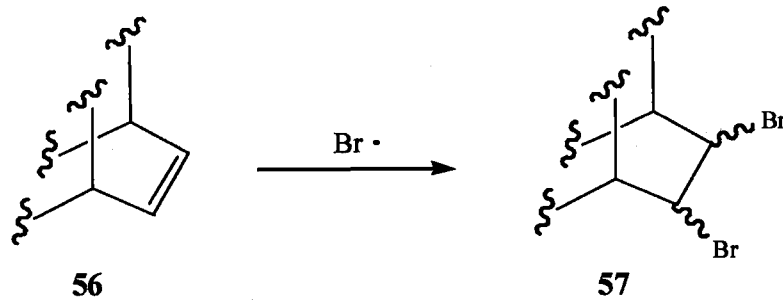
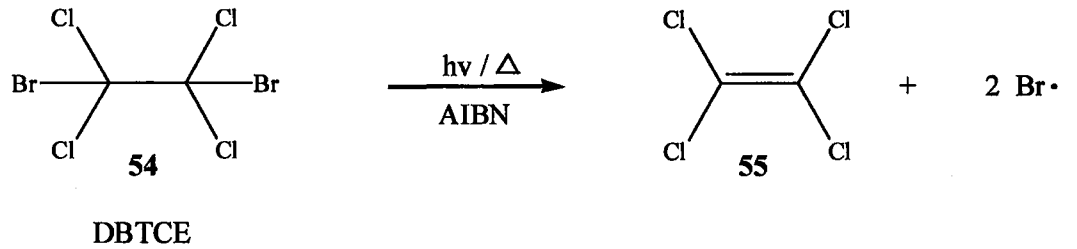
Basit yapılu alkenlerin brominasyonunda tek ürün olarak *trans* dibromürlerin oluşumu gözlenirken, bisiklik yapıdaki alkenlerde Wagner-Meerwein tipi düzenlemeler sonucu pek çok ürün oluşmaktadır.

İyonik şartlarda brominasyon reaksiyonları karbokatyon ara ürünleri üzerinden yürüdüğü için, bisiklik sistemlerin brominasyonu iskelet düzenlenmesi ile sonlanmaktadır. Radikalik ara ürünlerin düzenlenmeye olan eğilimlerinin daha az olduğu için iyonik şartlarda bromlama yapmak yerine, radikalik şartlarda brominasyon gerçekleştirerek, iskelet düzenlenmesi (Wagner- Meerwein Düzenlenmesi) önlenabilir (Uzundumlu 2003).

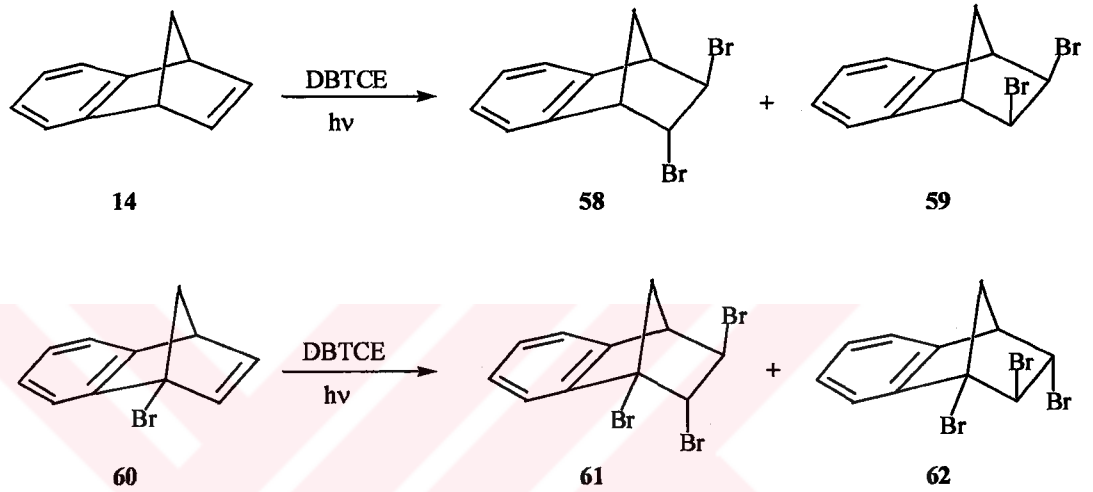
İyonik brominasyon reaksiyonlarını; uygun reaktif seçimi, reaksiyon sıcaklığı yada ışık gibi parametrelerin değiştirilmesi ile radikalik brominasyon şartlarına dönüştürmek mümkündür.

Radikalik brominasyon ısı ve ışık varlığında yapılabildiği gibi dibromtetrakloretan (DBTCE) (54), yardımı ile de gerçekleştirilebilir.

Dibromtetrakloretan (DBTCE) (54), radikalik şartlarda kullanılan bir bromlama reaktifidir (Daştan 2001). Bu molekül ısı, ışık veya radikal başlatıcı eşliğinde brom radikali vererek tetrakloretilene (55) dönüşür ve genellikle kantitatif bir dönüşüm sağlar.

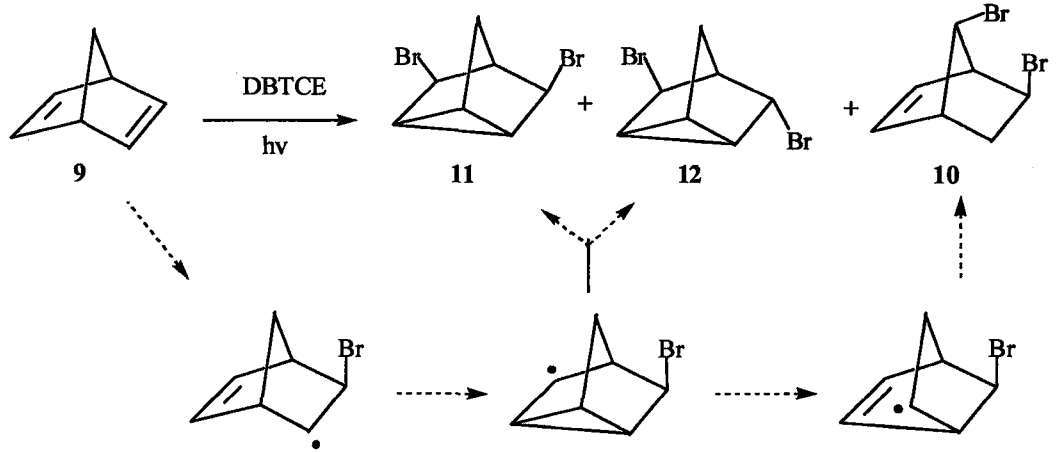


Wilt ve Chenier (1970) benzonorbornadienin (14), Paquette ve çalışma arkadaşları (1987) ise brombenzonorbornadienin (60) radikalik brominasyonunu bu reaktifi kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Her iki reaksiyonda da Wagner-Meerwein düzenlenmesi olmaksızın normal katılma ürünleri elde edilmiştir.



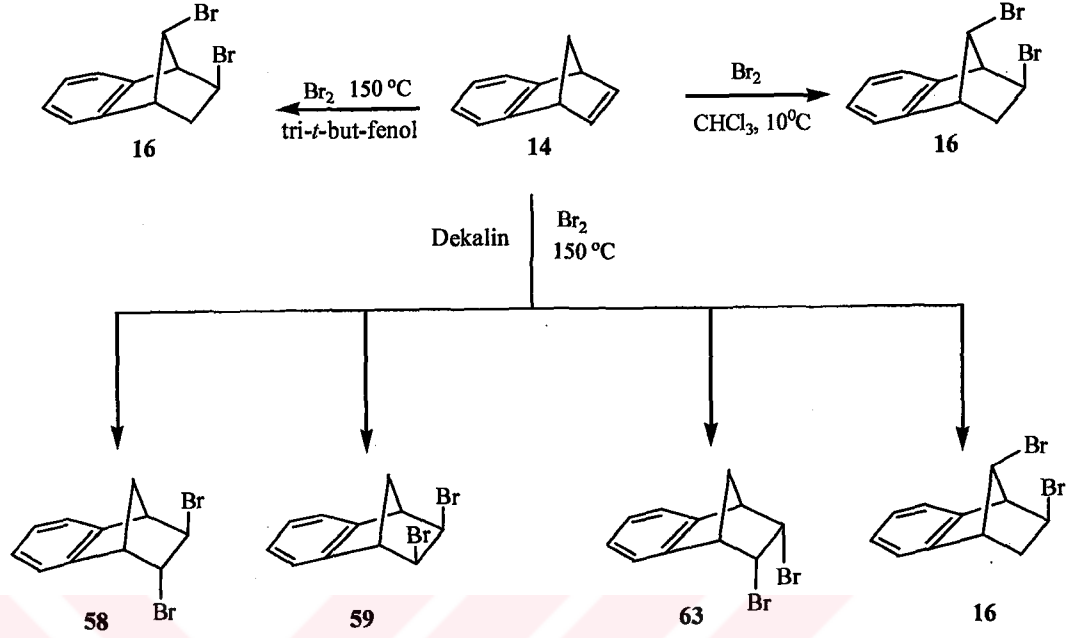
Ancak her sistemde DBTCE'nin varlığında yapılan brominasyon reaksiyonlarının normal katılma ürünleri verdiğini söyleyemeyiz. Çünkü norbornadienin (9) aynı şartlarda incelenen brominasyonunda, düzenlenmiş ürünlere rastlanmıştır (Daştan 2001).

Norbornadiende (9) düzenlenmiş ürünlerin elde edilmesi, aşağıdaki mekanizmada gösterildiği gibi vinil-radikal köprüleşmesi üzerinden düzenlenmenin olduğunu göstermektedir. Benzonorbornadien (14) sistemlerinde radikalik şartlarda bu tür düzenlenmenin olmaması, benzo-radikal köprüleşmesinin tercih edilmediğini doğrulamaktadır.



1.5. Yüksek Sıcaklık Brominasyonu

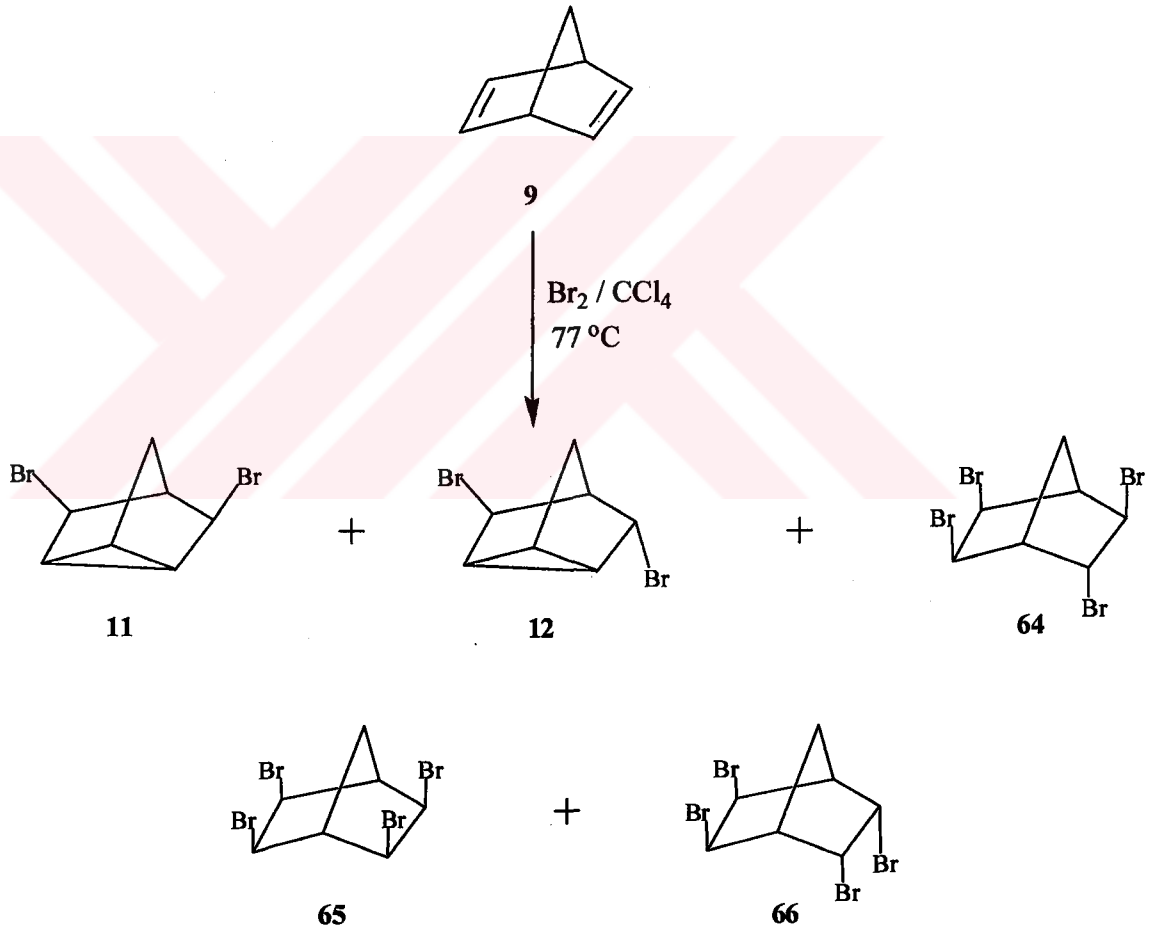
Doymamış bisiklik sistemlerin brominasyon reaksiyonlarında, reaksiyon sıcaklığının ürün dağılımı üzerine önemli etkisinin olduğu Balcı ve grubu tarafından ortaya konulmuştur (Harmandar ve Balcı 1985, Balcı *et al.* 1992a). Oda sıcaklığı veya daha düşük sıcaklıklarda yapılan brominasyon reaksiyonları, alkil ve aril göçü eşliğinde Wagner-Meerwien düzenlenme ürünleri verirken (Wittig and Knauss 1958, Cristol and Nachtigall, 1967), bu hidrokarbonların yüksek sıcaklıklardaki (80-150°C) brominasyon reaksiyonları kısmen veya tamamen iskelet düzenlenmesinin olmadığı ürünlerin (normal katılma ürünleri) oluşumu ile sonuçlanmaktadır (Balcı *et al.* 1992b, Daştan *et al.* 1994a, Tutar *et al.* 1996, Daştan *et al.* 1996).



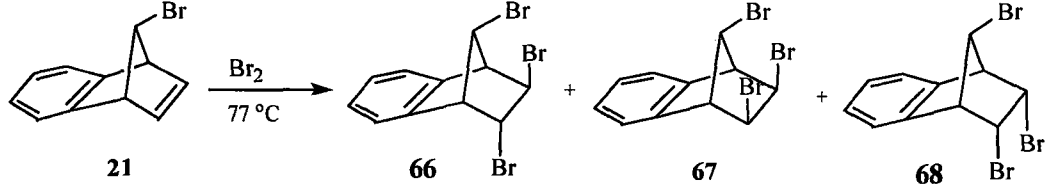
Benzenorbornadiene (14) bromun elektofilik katılması, Wagner-Meerwein düzenlenme ürünü 16'ı kantitatif verimle oluştururken, 150 °C'de dekalin içindeki brominasyonunda % 78 oranında düzenlenme olmaksızın normal katılma ürünleri 58, 59 ve 63'ü vermesi bu duruma en güzel örneği teşkil etmektedir (Daştan *et al.* 1994b). Bu da gösteriyor ki, yüksek sıcaklık brominasyonu iskelet düzenlenmesini önlemektedir.

Benzenorbornadienin (14) brominasyonunda yüksek sıcaklıkta normal katılma ürünlerinin yüksek oranda (%78) oluşması, bromlama reaksiyonunun yüksek sıcaklıklarda serbest radikal mekanizması üzerinden yürüdüğünü göstermektedir. Daha önceden de belirtildiği gibi radikal ara ürünlerinin düzenlenmeye eğilimleri çok daha azdır. Gerçekten benzenorbornadienin (14) yüksek sıcaklık brominasyonu bir serbest radikal inhibitörü olan 2,4,6-tri-*tert*-bütilfenol varlığında yapıldığında, normal katılma ürünleri 58, 59 ve 63 oluşmaksızın tamamen düzenlenme ürünü 16'nın oluşması, yüksek sıcaklıkta bromlama reaksiyonunun serbest radikal mekanizması üzerinden yürüdüğünü açıkça göstermektedir (Daştan 1995). Yüksek sıcaklıkta bromlama reaksiyonu serbest radikal mekanizması üzerinden yürüdüğü halde, düşük oranlarda da olsa düzenlenme ürünlerinin oluşması radikalik ve iyonik reaksiyonların yarış halinde olduğunu göstermektedir.

Benzer sonuçlar, norbornadienin (9) brominasyonunda da gözlenmiştir. Norbornadienin (9) düşük sıcaklıkta (0 °C) yapılan brominasyonunda, Wagner-Meerwien düzenlenme ürünü 10 ve nortrisiklanik bileşikler 11 ve 12'nin oluştuğu daha önce belirtilmişti. CCl₄'ün kaynama sıcaklığında yapılan reaksiyonda ise nortrisiklanik bileşiklerin (11 ve 12) yanında, normal katılma ürünleri (64, 65 ve 66) %36 oranında oluşmuştur. Beklendiği gibi, yüksek sıcaklıkta yapılan brominasyonda, düzenlenme ürünü 10 eser miktarda bile gözlenmemiştir (Tutar *et al.* 1996).

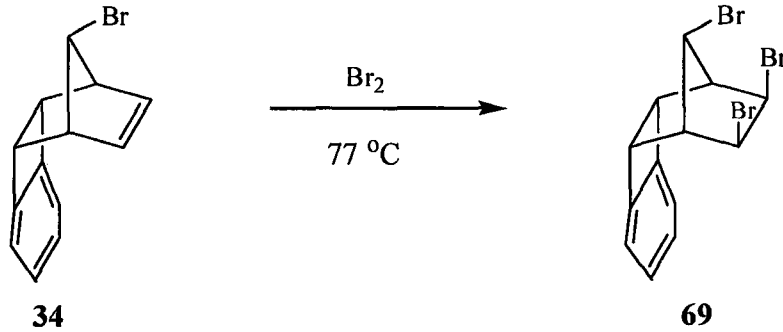


Köprü süstitüe benzonornadien **21** molekülünün yüksek sıcaklık brominasyon reaksiyonunda da beklenildiği gibi tamamen normal katılma ürünleri **66**, **67** ve **68** elde edilmiştir (Daştan ve Balcı 2005).



Balcı ve çalışma arkadaşları tarafından gerçekleştirilen diğer bir çalışmada, benzer yapıda olan **34**'ün CCl_4 'ün kaynama sıcaklığındaki brominasyon reaksiyonundan tek ürün olarak tribromür **69** elde edilmiştir (Daştan *et al.* 2002)

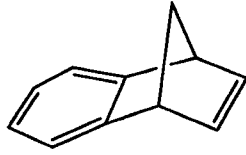
Bu molekülde *endo* konumdaki benzo halkası sterik kompresyonla brom atomlarının *endo* yönden bağlanmasını engellemekte ve her iki brom atomu da seçici olarak *exo* yönden bağlanarak tribromür **69** oluşmaktadır.



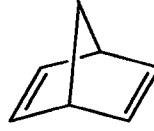
Daha öncede belirtildiği gibi, benzonornadien (**14**) ve norbornadien'in (**9**) düşük ve yüksek sıcaklık brominasyonları incelenmiş ve ürün dağılımlarının farklı olduğu ortaya konulmuştur (Winstein 1961, Wittig and Knauss 1958, Meinwald and Wiley 1958, Tutar *et al.* 1996, Daştan *et al.* 1994). Diğer taraftan norbornenin (**1**) düşük sıcaklık

brominasyonu Roberts (1950) tarafından incelenmiş, ancak yüksek sıcaklık brominasyonu incelenmemiştir.

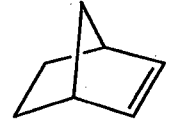
Bu nedenle bu çalışmanın amacı, benzonorbornadien (14) – norbornadien (9)- norbornen (1) serisini tamamlamak üzere norbornen'in (1) yüksek sıcaklık brominasyonunu incelemektir.



14

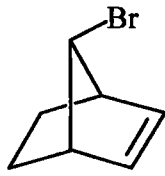


9

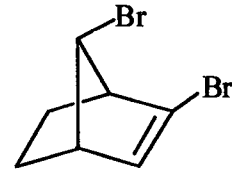


1

Norbornenden (1) brominasyon-dehidrobrominasyonla sentezlenecek, 7-bromnorbornen (70) ve 2,7-dibromnorbornen (71) bileşiklerinin değişik şartlarda brominasyonu ile polibrom türevlerine dönüştürülmesi, köprü karbonlarına bağlı brom atomlarının iskelet düzenlenmesi ve ürün dağılımını ne şekilde etkileyeceği de, ayrıca araştırılacaktır.



70



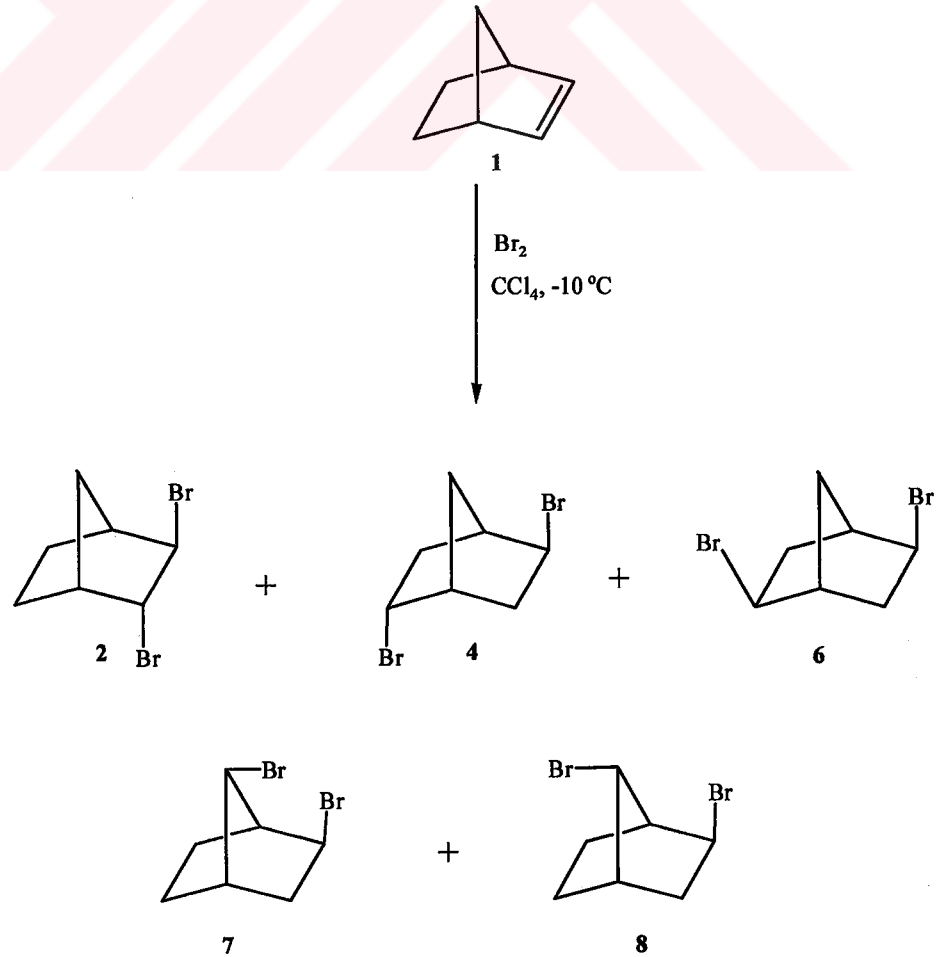
71

2. MATERYAL VE YÖNTEMLER

2.1. Norbornenin (1) Brominasyon Reaksiyonları

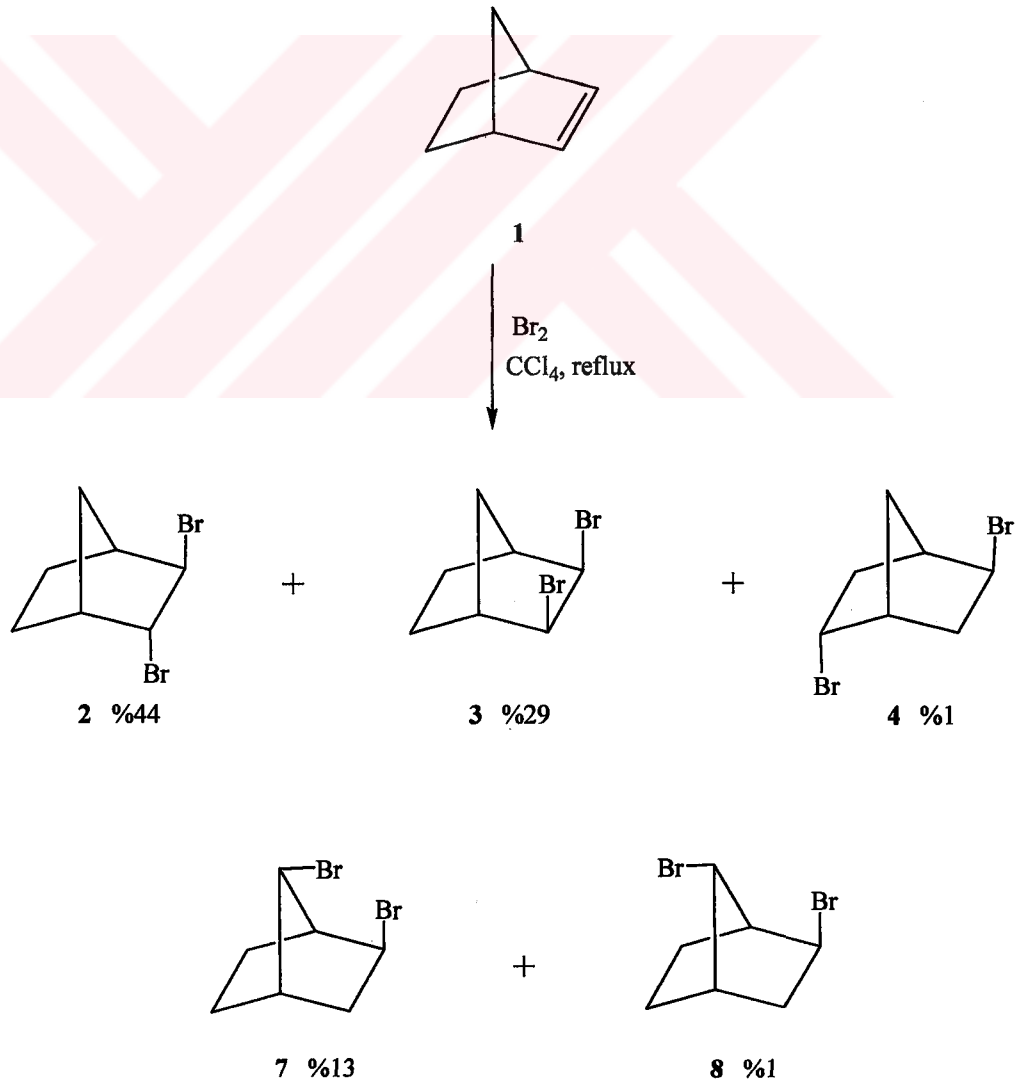
2.1.1. Norbornenin (1) Yüksek Sıcaklık Brominasyonu

Norbornenin (1) düşük sıcaklık brominasyonu ($-10\text{ }^{\circ}\text{C}$) Marshall tarafından incelenmiş ve bu tepkimede beş ürün izole edilmiştir. Bunlardan sadece biri normal katılma ürünü **2**, diğerleri ise düzenlenmiş dibromürlerden ibarettir (Marshall *et al.* 1971). Bu durum brominasyon reaksiyonunun iyonik mekanizma üzerinden yürüdüğünü göstermektedir. Düzenlenmiş dibromürlerin oluşumu ise ancak non-klasik karbokatyon ara ürünleri üzerinden izah edilebilir.



Bu çalışmada hedeflenen yüksek sıcaklık brominasyon reaksiyonu için norbornenin (1) karbon tetraklorürdeki kaynayan çözeltisine, 1 ekivalent brom damla damla ilave edildi. Karışım 10 dakika daha aynı sıcaklıkta karıştırıldıktan sonra alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu, reaksiyon ürününün kompleks bir karışımdan oluştuğunu gösterdi. Karışımdaki ürünler yapılan kolon kromatografisi ile ayrıldı.

Bu reaksiyondan trans dibromür 2, *exo-cis*-dibromür (3) ve düzenlenmiş üç dibromür 4,7 ve 8 olmak üzere toplam beş ürün izole edildi. Ürünlerin yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı.

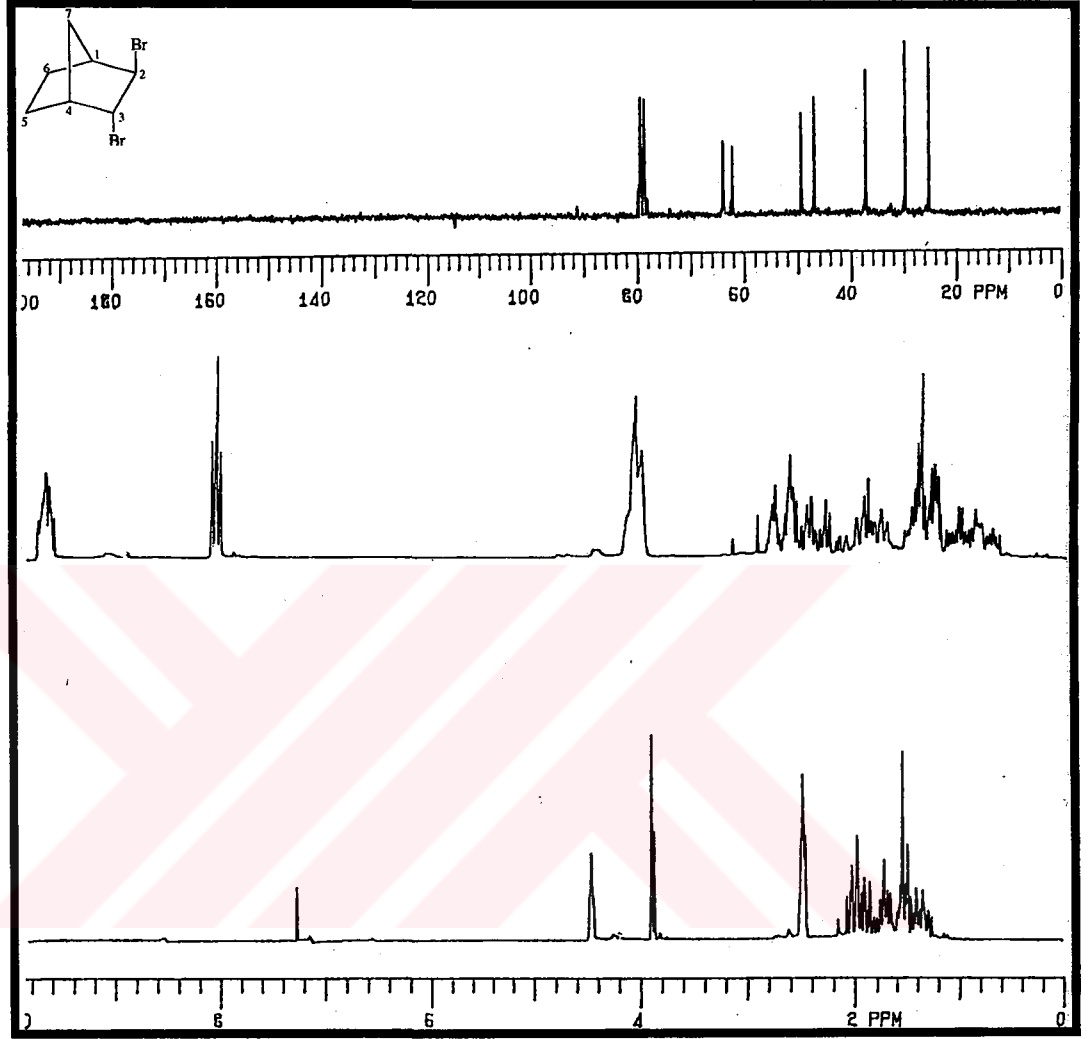


Düşük sıcaklıkta yapılan brominasyonda oluşan 6 nolu dibrom ürününün varlığına rastlanmazken, normal katılma ürünü *exo-cis* dibromür (3) yüksek oranda oluşmaktadır. Bununla birlikte düşük sıcaklıkta yapılan brominasyonun aksine, yüksek sıcaklıkta normal katılma ürünleri (2 ve 3) ana ürünler (%73) olarak elde edildi.

Yüksek sıcaklıkta brominasyon serbest radikal mekanizması üzerinden yürümektedir. Bu nedenle normal katılma ürünleri reaksiyondan beklenen ürünlerdir ve bu beklentiler doğrultusunda yüksek oranda oluşmuşlardır. Böylece ürün oluşumu açısından düşük ve yüksek sıcaklıktaki farklılık ayrıca ortaya konulmuştur.

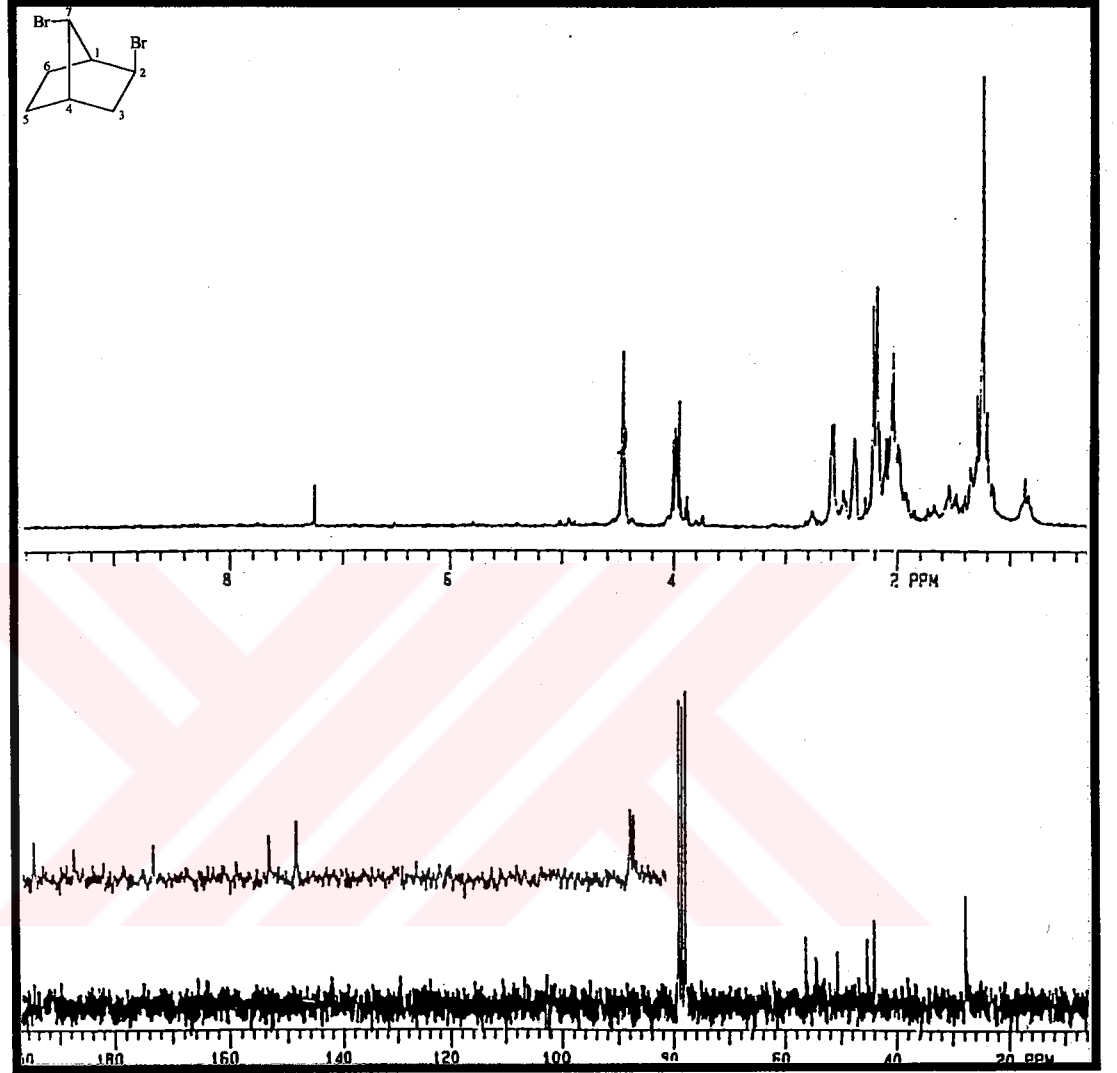
Yüksek sıcaklık brominasyonunda elde edilen ürünlerin çoğu (*exo-cis* dibromür 3 hariç) bilinen bileşikler olup, Marshall tarafından düşük sıcaklıkta yapılan brominasyonda da elde edilmiş ve yapıları 60 MHz ¹H-NMR verileri ile aydınlatılmıştır (Marshall *et al.* 1971). Bu bileşiklerin, 200 MHz ¹H- ve ¹³C-NMR spektrumları yeniden kısaca tartışılacaktır.

Trans-dibromür 2'nin ¹H-NMR spektrumu şekil 2.1'de görülmektedir. Bromun bağlı olduğu 3 nolu karbondaki proton $\delta = 4.46$ ppm'de multipler şeklinde rezonans olurken, 2 nolu karbondaki proton $\delta = 3.89$ ppm'de triplet ($J_{2,3} = J_{2,7} = 2.9$ Hz) vermiştir. Köprü başı protonları (1 ve 4 nolu karbondaki protonlar) $\delta = 2.47$ ppm'de multipler şeklinde rezonans olurken, etano ve metano köprüsündeki protonların tümü $\delta = 2.17 - 1.28$ ppm arasında geniş bir alanda multipler vermişlerdir. Bu bileşiğin ¹³C-NMR spektrumu molekül yapısıyla uyum içerisindedir ve 7 tane sinyal gözlenmektedir. Bromun bağlı olduğu 2 ve 3 nolu karbonlar $\delta = 63.95$ ve $\delta = 62.36$ ppm'de rezonans olurken diğer 5 sinyalde beklenildiği gibi alifatik bölgede gözlenmektedir.



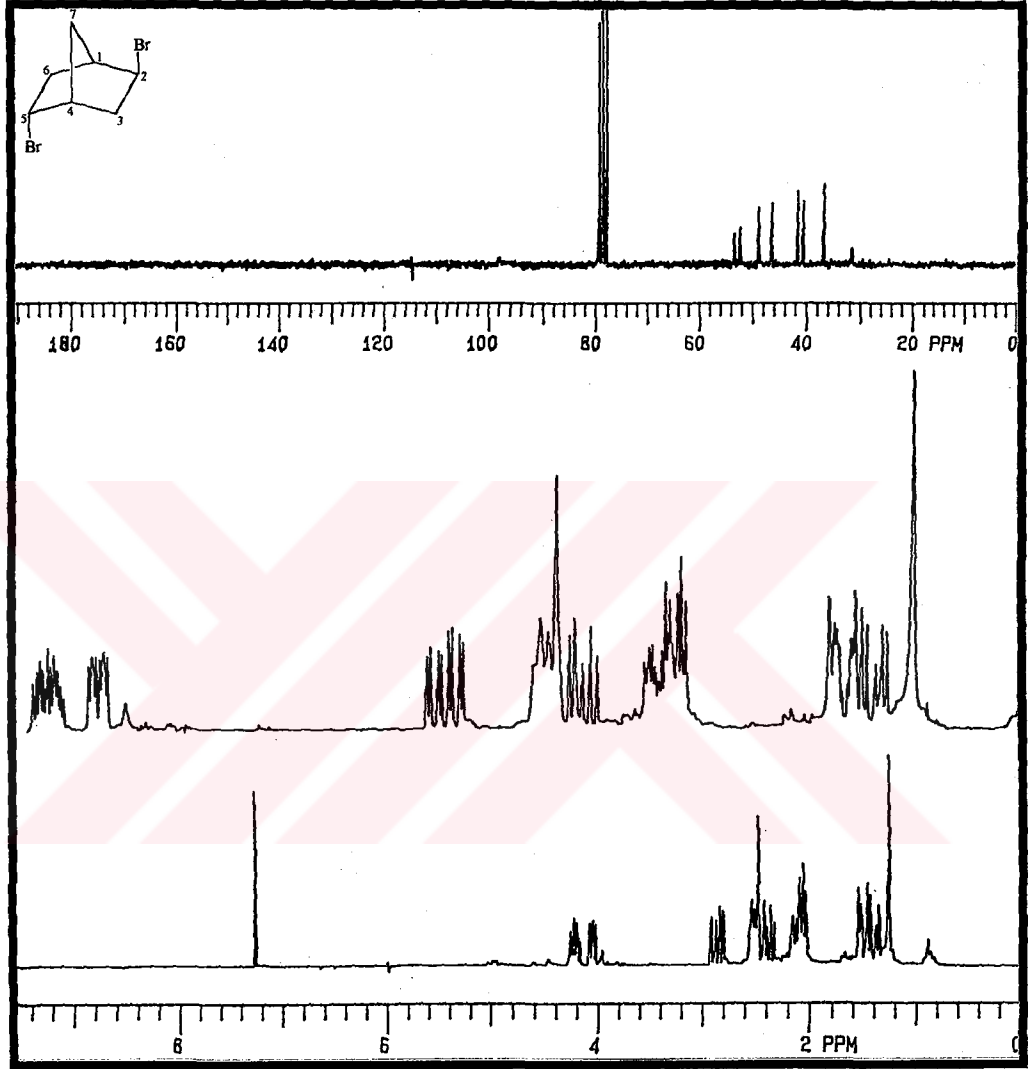
Şekil 2.1. *Trans* Dibromür 2'nin 200 MHz ^1H - ve 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumları (CDCl_3)

7-*anti*-2-*exo*-dibromür 8'in şekil 2.2'de verilen ^1H -NMR spektrumunda 7 nolu karbona bağlı proton $\delta = 4.48$ ppm'de geniş singlet şeklinde rezonans olurken, 2 nolu karbon atomuna bağlı proton $\delta = 3.99$ ppm'de multipler şeklinde gözlenmiştir. H_4 protonu $\delta = 2.60$ ppm'de dublete yarılmıştır ($J_{4,3\text{exo}} = 4.2$ Hz). Diğer köprü başı protonu ise 2.5 ppm'de geniş bir singlet vermiştir. Geriye kalan altı proton ($\text{H}_3, \text{H}_5, \text{H}_6$) $\delta = 2.23$ -1.22 ppm arasında multipler şeklinde rezonans olmuşlardır. Bileşiğin (8) ^{13}C -NMR spektrumunda sp^3 -bölgesinde gözlenen yedi sinyal önerilen yapı ile uyum sağlamaktadır.



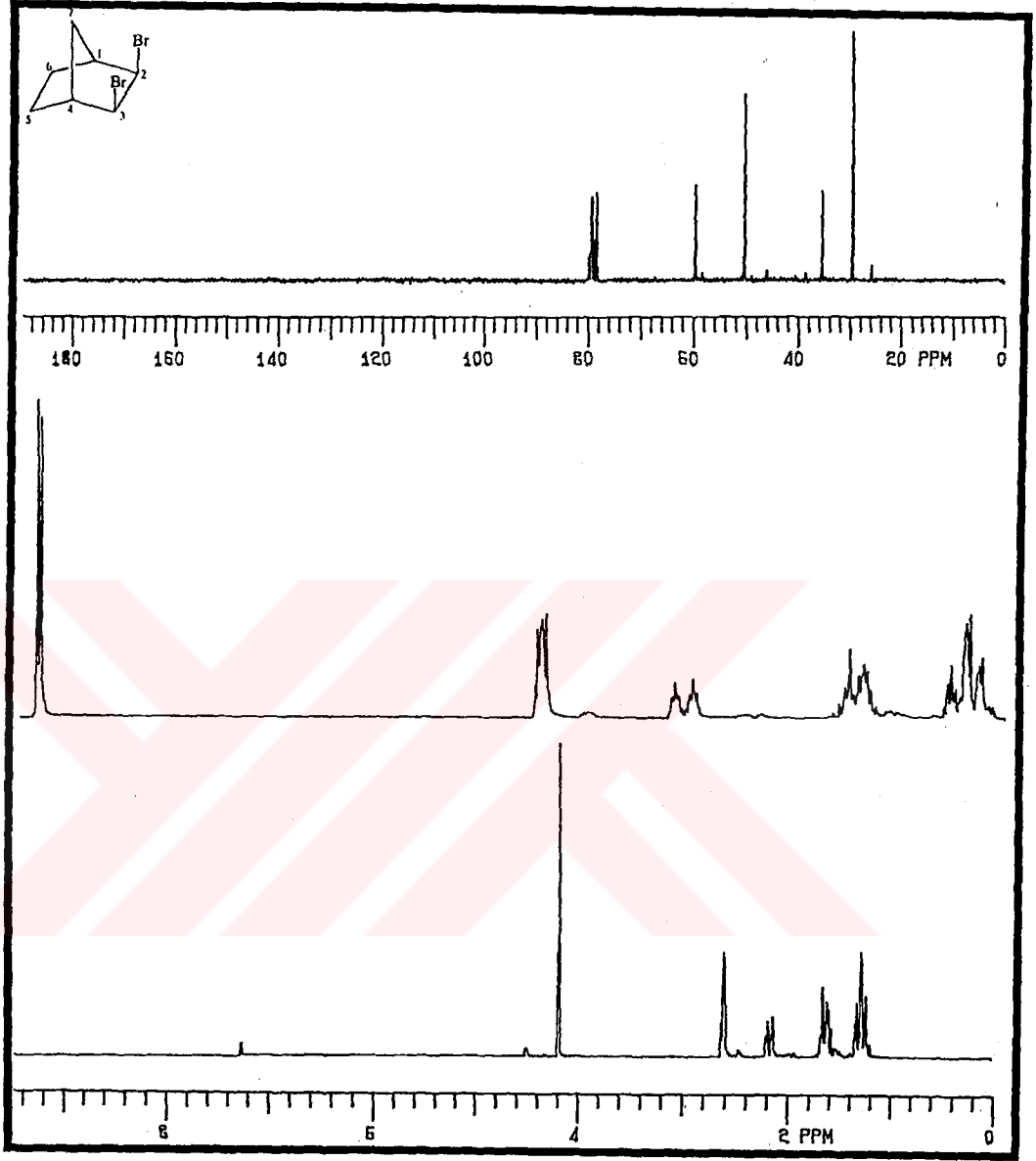
Şekil 2.2. 7-anti-2-exo-Dibromun (8) 200 MHz ¹H- ve 50 MHz ¹³C-NMR spektrumları (CDCl₃)

Şekil 2.3'de 5-endo-2-exo-dibromür 4'ün ¹H- ve ¹³C-NMR spektrumları verilmiştir. ¹H-NMR spektrumunda $\delta = 4.20$ ppm'de H₂ protonu ve $\delta = 4.03$ ppm'de H₅ protonunun multiyet şeklinde rezonans oldukları gözlenmektedir. $\delta = 2.85$ ppm'de H_{7anti} protonu H₂ ve H₃ protonları ile ayrı ayrı etkileşerek dubletin dubletin dubletine ($J_{7syn, 7anti} = 14.6$ Hz, $J_{7anti, 1} = J_{7anti, 4} = 7.6$ Hz, $J_{7anti, 3endo} = J_{7anti, 2endo} = 2.4$ Hz) yarılmıştır. Köprü başı protonları $\delta = 2.48$ ppm'de multiyet şeklinde rezonans olmuştur. H_{7syn} protonu ise $\delta = 2.40$ ppm'de multiyet vermiştir. H₃ ve H₆ protonları da, $\delta = 2.10$ ve $\delta = 1.47$ ppm'de multiyet vermişlerdir.



Şekil 2.3. 5-endo-2-exo-Dibromürün (4) 200 MHz ^1H - ve 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumları (CDCl_3)

Bileşik 4'ün ^{13}C -NMR spektrumunda da beklenildiği gibi 7 sinyal gözlenmektedir. Brom atomunun bağlı olduğu 2 ve 5 nolu karbonlar $\delta = 48.94$ ve $\delta = 53.50$ ppm'de rezonans olmuşlardır.

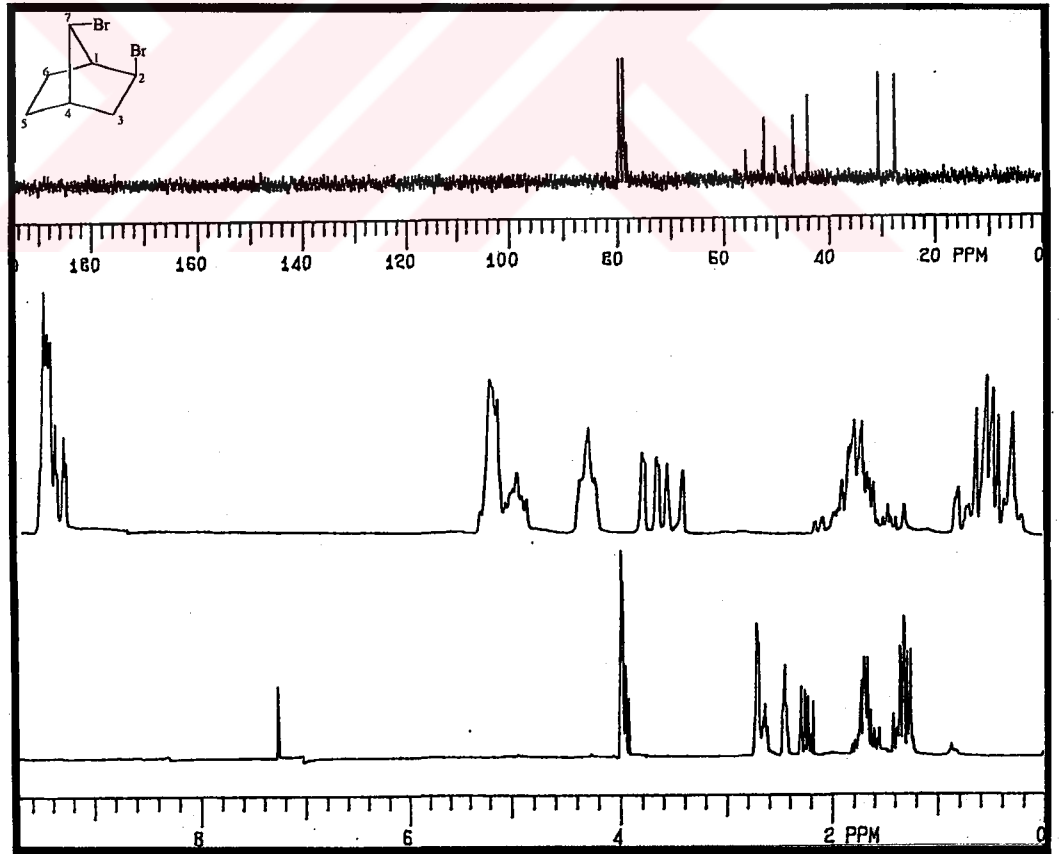


Şekil 2.4. *Exo-cis* dibromürün (3) 200 MHz ¹H- ve 50 MHz ¹³C-NMR spektrumları (CDCl₃)

Exo-cis dibromürün (3) ¹H- ve ¹³C-NMR spektrumları şekil 2.4'de verilmiştir. ¹H-NMR spektrumunda 2 ve 3 nolu karbonlardaki protonlar $\delta = 4.20$ ppm'de dublet şeklinde rezonans olurken ($J_{2,7\text{anti}} = J_{3,7\text{anti}} = 1.8$ Hz), köprü başı protonları $\delta = 2.60$ ppm'de multipler şeklinde gözlenmektedir. Köprü karbonuna bağlı $H_{7\text{syn}}$ protonu $\delta = 2.16$ ppm'de dubletin tripletini vermiştir ($J_{7\text{syn},7\text{anti}} = 10.5$ Hz, $J_{7\text{syn},6\text{endo}} = J_{7\text{syn},5\text{endo}} = 2.3$ Hz). H_5 ve H_6 protonlarından iki tanesi $\delta = 1.69$ - 1.57 ppm aralığında multipler veririrken diğer ikisi ve $H_{7\text{anti}}$ protonu $\delta = 1.24$ - 1.35 ppm arasında yine multipler olarak rezonans

olmaktadır. ^{13}C -NMR spektrumunda gözlenen 4 sinyal simetrik yapı ile uyum içerisindedir.

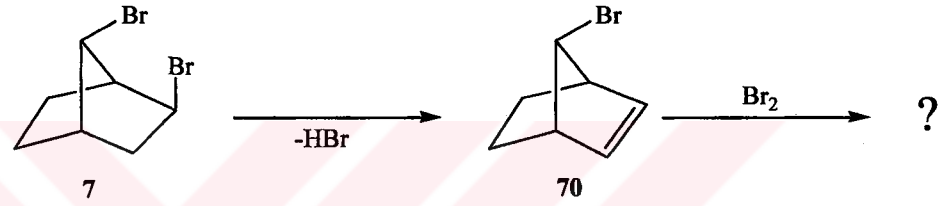
7-*syn*-2-*exo*-Dibromonorbornan (7) bileşiğinin şekil 2.5'deki ^1H -NMR spektrumunda 2 ve 7 nolu karbon atomlarındaki protonlar $\delta = 3.96$ ppm'de, köprü başı protonları ise $\delta = 2.67$ ppm'de multipler şeklinde rezonans olmuşlardır. H_3 protonlarının vermiş olduğu AB sisteminin A kısmı $\delta = 2.44$ ppm'de multipler şeklinde gözlenirken sistemin B kısmı $\delta = 2.25$ ppm'de dubletin dubletine yarılmıştır ($J_{3\text{endo},3\text{exo}} = 13.5$ Hz, $J_{3\text{exo},2\text{endo}} = 8.6$ Hz). H_6 protonları $\delta = 1.70$ ppm'de ve H_5 protonları ise $\delta = 1.32$ ppm'de multipler olarak görülmektedir. Bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumunda da gözlenen 7 sinyal yapıyı desteklemektedir.



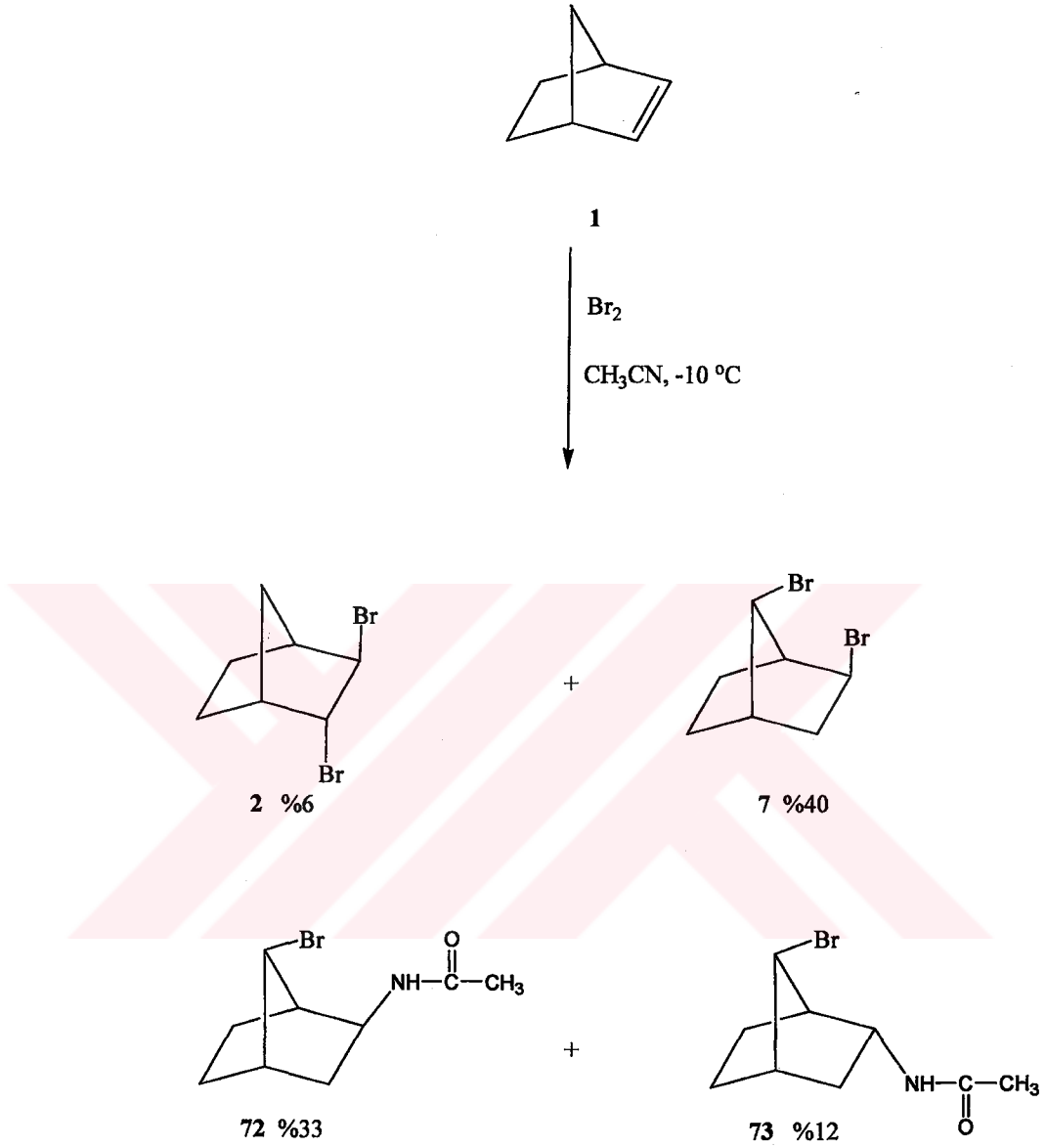
Şekil 2.5. 7-*syn*-2-*exo*-Dibromonorbornanın (7) 200 MHz ^1H - ve 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumları (CDCl₃)

2.1.2. Norbornenin (1) CH₃CN İçerisindeki Brominasyonu

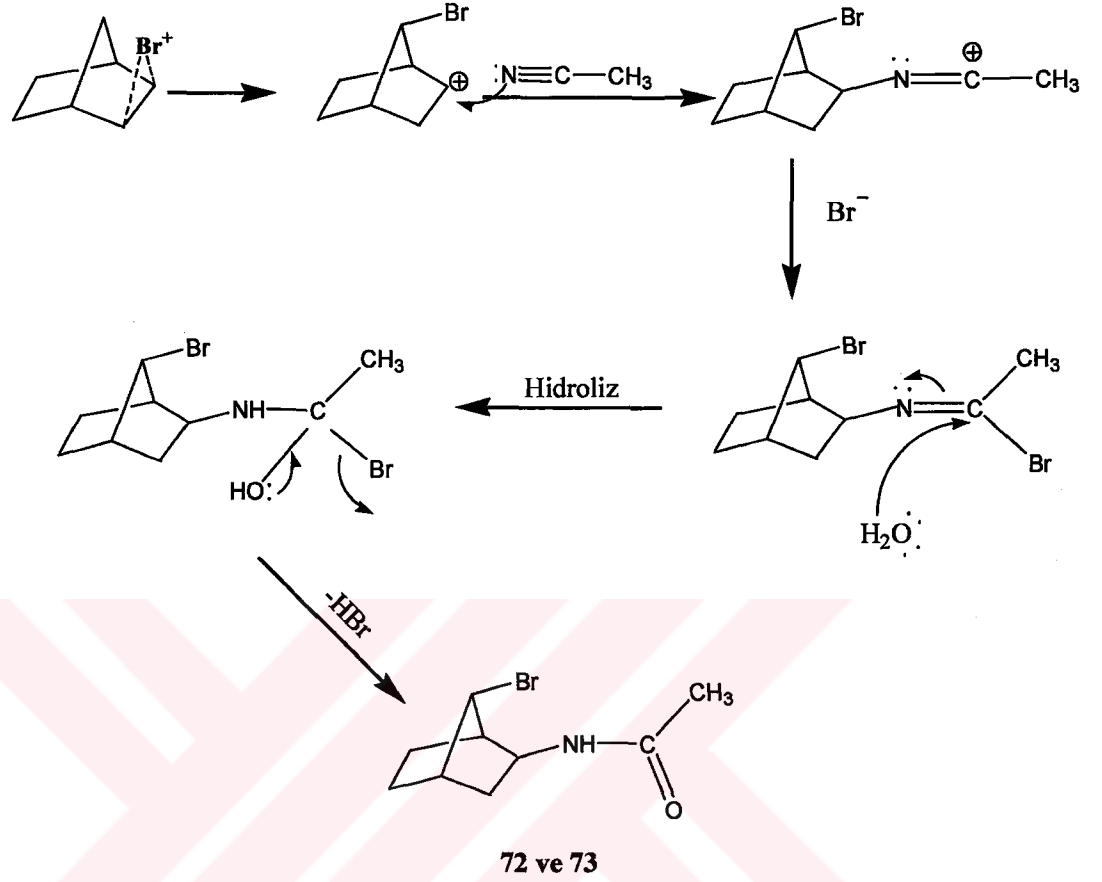
Bu çalışmada, norbornen (1) bileşiğinde köprü karbonuna bağlı bir brom atomunun bromlama reaksiyonunda ürün dağılımını nasıl etkileyeceği ayrıca araştırılmak istendi. Böyle bir bileşiğin sentezi için, düzenlenmiş dibromür 7'den HBr elimine edilmesi gerekmektedir. Dehidrobrominasyon sonucu oluşacak bileşiğin (70) yeniden bromlanması ve polibromlu türevlerin sentezlenmesini sağlayacaktır.



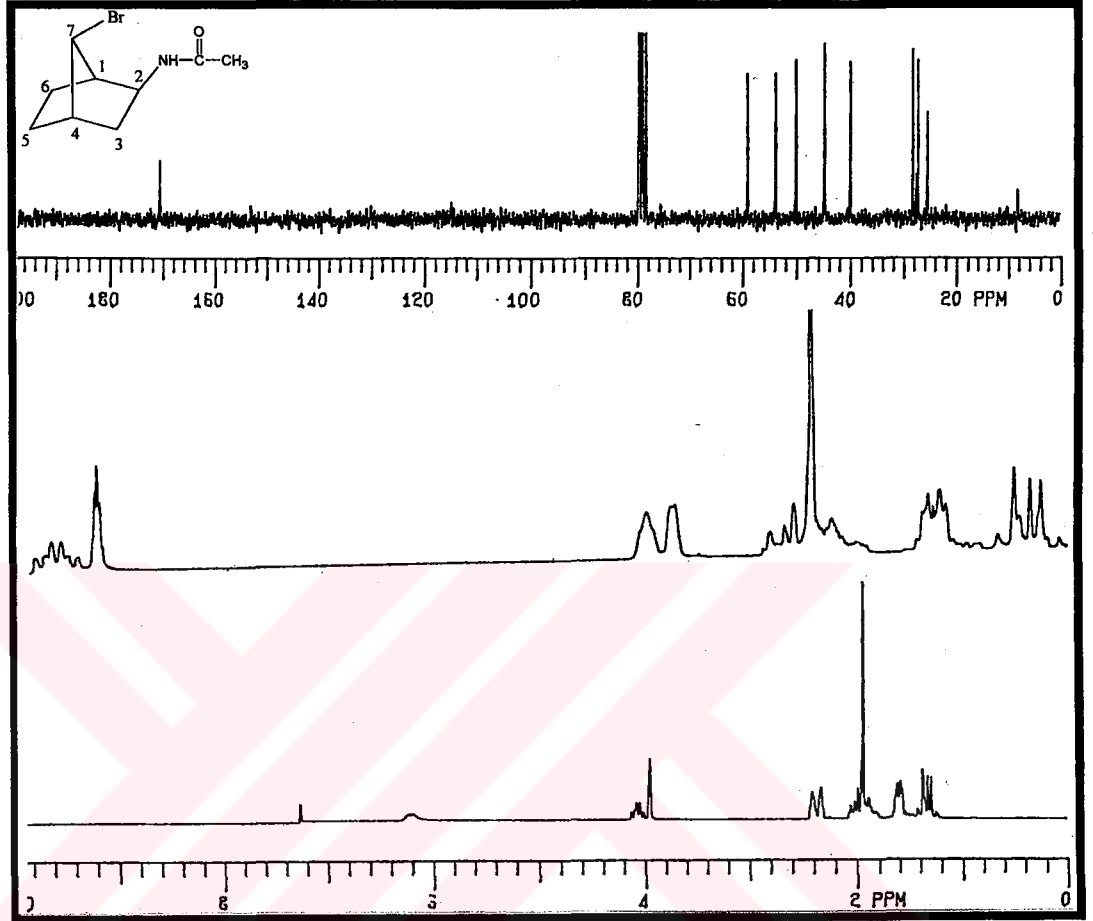
Dibromür 7'nin yüksek bir verimle elde edilebilmesi için uygun reaksiyon şartları araştırıldı. Marshall'a göre CCl₄ ve CH₃CN içerisinde yapılan reaksiyonlardaki ürünler birbirinden farklı değildir (Marshall *et al.* 1971). Ancak ürünlerin yüzde dağılımları farklılık göstermektedir. Buna göre düşük sıcaklık ve seyreltik bir ortamda CH₃CN içerisinde gerçekleştirilen brominasyon reaksiyonunda oldukça yüksek bir verimle, ana ürün olarak dibromür 7 elde edilmektedir. Reaksiyon aynı şartlarda; 1 ekivalent brom kullanılarak tekrarlandı. Ancak Marshall'ın elde ettiklerinden farklı olarak yapıya asetonitrilin girdiği iki izomerik amit (72 ve 73) elde edildi.



Asetonitrilin azotu üzerindeki paylaşılmamış elektron çifti, bu moleküle nükleofilik özellik kazandırmaktadır. Aşağıdaki mekanizmada gösterildiği gibi, bromonyum iyonunun düzenlenmesi sonucu oluşan karbokatyona, asetonitrilin *exo*- ve *endo*- yönden bağlanması ve ardından silikajel kolonda hidrolizi ile bu iki izomerik amitin (**72** ve **73**) oluştuğu tahmin edilmektedir.

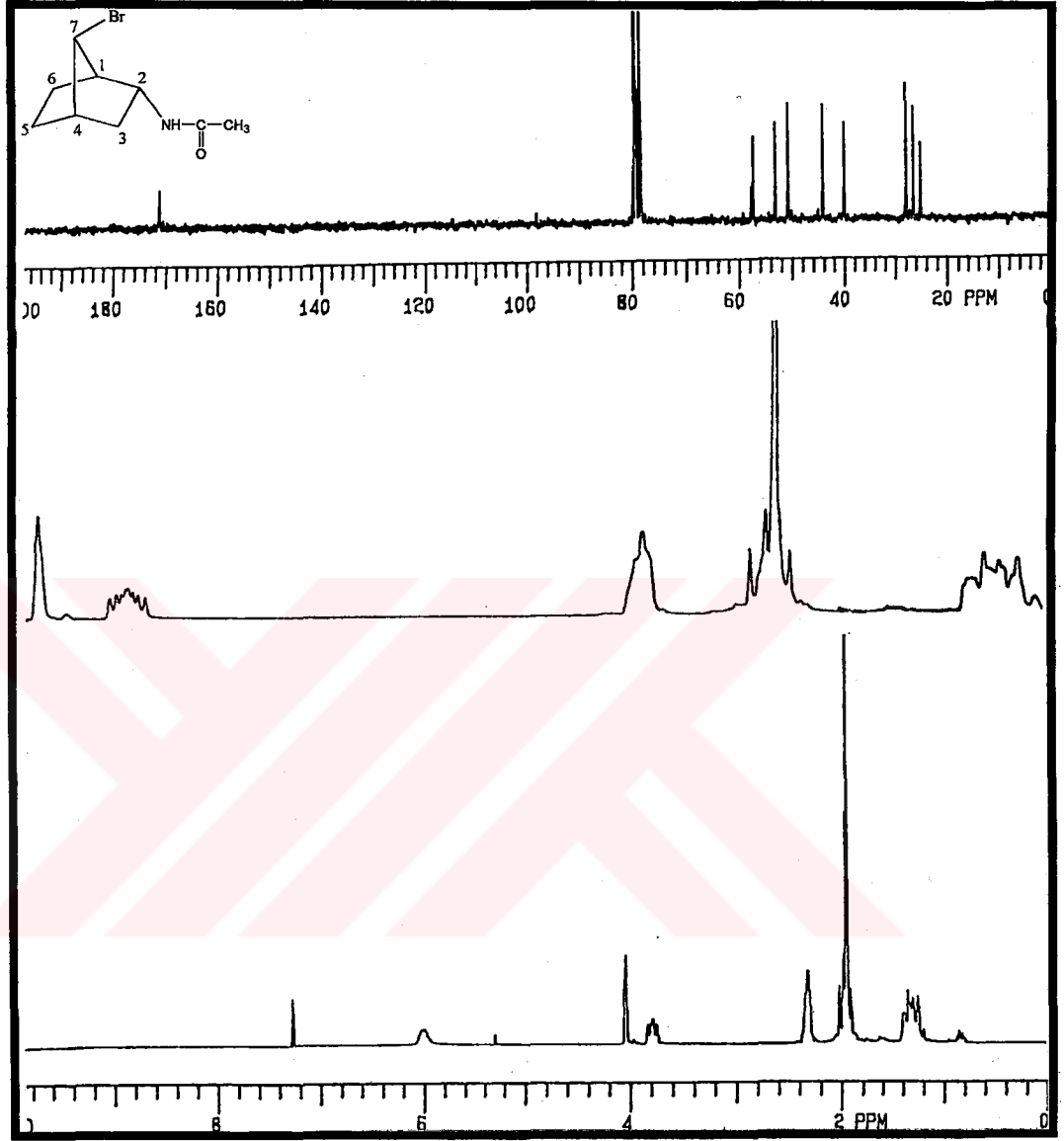


Exo-amit **72**'nin şekil 2.6'daki $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda brom bağlı karbonun protonu $\delta = 3.95$ ppm'de multiyet şeklinde rezonans olurken, azotun bağlı olduğu karbondaki proton $\delta = 4.06$ ppm'de multiyet şeklinde gözlenmektedir. Köprübaşı protonlarından H_1 protonu $\delta = 2.41$ ppm'de ve H_4 protonu 2.34 ppm'de multiyet verirken, metil sinyali $\delta = 1.94$ ppm'de keskin singlet şeklinde sinyal vermiştir. $-\text{NH}$ protonu da $\delta = 6.23$ ppm'de multiyet şeklinde rezonans olmuştur. Bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda gözlenen 9 sinyal molekül yapısıyla uyumludur. Karbonil karbonunun sinyali $\delta = 170.86$ ppm'de gözlenmektedir.



Şekil 2.6. *Exo*-amit 72'nin 200 MHz ^1H - ve 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumları (CDCl_3)

Endo-amit 73'ün ^1H - ve ^{13}C -NMR spektrumları şekil 2.7'de verilmiştir. ^1H -NMR spektrumunda $-\text{NH}$ protonu $\delta = 6.00$ ppm'de multiyet şeklinde rezonans olurken, bromun bağlı olduğu karbondaki proton $\delta = 4.04$ ppm'de multiyet şeklinde gözlenmektedir. Azot atomunun bağlı olduğu karbondaki proton $\delta = 3.79$ ppm'de multiyet şeklinde rezonans olmuştur. Köprübaşı protonları $\delta = 2.33$ ppm'de multiyet şeklinde gözlenmektedir. $\delta = 2.02$ - 1.88 ppm arasında gözlenen multiyet H_3 protonlarına ait sinyallerdir. Metil protonları ise $\delta = 1.95$ ppm'de singlet vermiştir. $\delta = 1.40$ - 1.20 ppm arasındaki multiyet ise H_5 ve H_6 protonlarına aittir. ^{13}C -NMR spektrumunda (şekil 2.7) gözlenen toplam 9 sinyal yapıyı doğrulamaktadır.



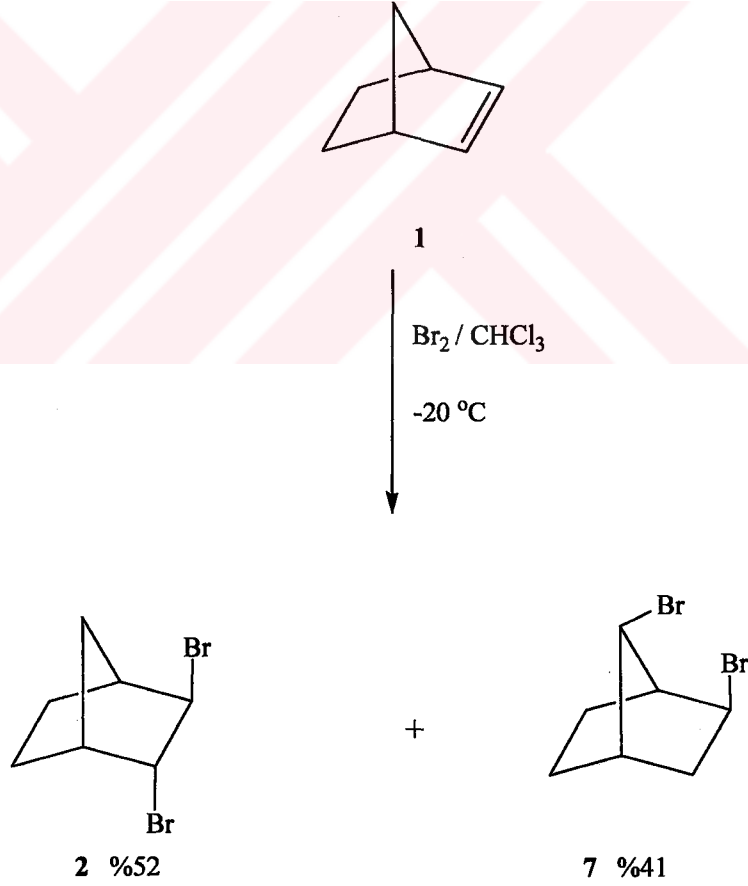
Şekil 2.7. *Endo*-amit 73'ün 200 MHz ^1H - ve 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumları (CDCl_3)

2.1.3. Norbornenin (1) $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 'de Brominasyonu

CH_3CN içerisinde gerçekleştirilen brominasyon reaksiyonunda beklenmedik ürünlerle karşılaşılması ve ürün sayısının fazla oluşu gibi nedenlerden dolayı dibromürün (7) sentezi için yeni bir yöntemin uygulamasına geçildi. Hedeflenen molekül 7 iyonik şartlarda gerçekleşecek bir reaksiyonda, daha yüksek oranda elde edilebilir. Bunun için $-10\text{ }^\circ\text{C}$ 'den daha da düşük sıcaklık öngörüldü. Çözücü olarak da polar oluşundan dolayı CHCl_3 uygun bulundu. Çünkü polar çözücü ve düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilen

brominasyon reaksiyonlarının iyonik mekanizma üzerinden yürüdükleri bilinmektedir.

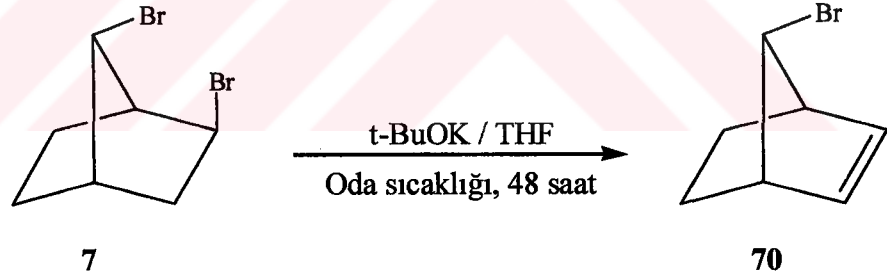
Norbornenin (1) sıvı azot yardımıyla $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar soğutulan CHCl_3 içerisindeki çözeltisine 1 ekivalent brom damla damla ilave edildi. Damlatma işlemi bittikten sonra reaksiyon karışımı 10 dakika daha aynı sıcaklıkta karıştırılmaya devam edildi. Ham ürünün $^1\text{H-NMR}$ spektrumundan sadece *trans* dibromür 2 ve hedeflenen düzenlenmiş dibromür 7'nin oluştuğu gözlemlendi. Karışımdaki ürünler kolon kromatografisi (silikajel-hekzan) yardımıyla ayrıldı.



2.2. 7-syn-Brombisiklo[2.2.1]hept-2-enin (70) Sentezi

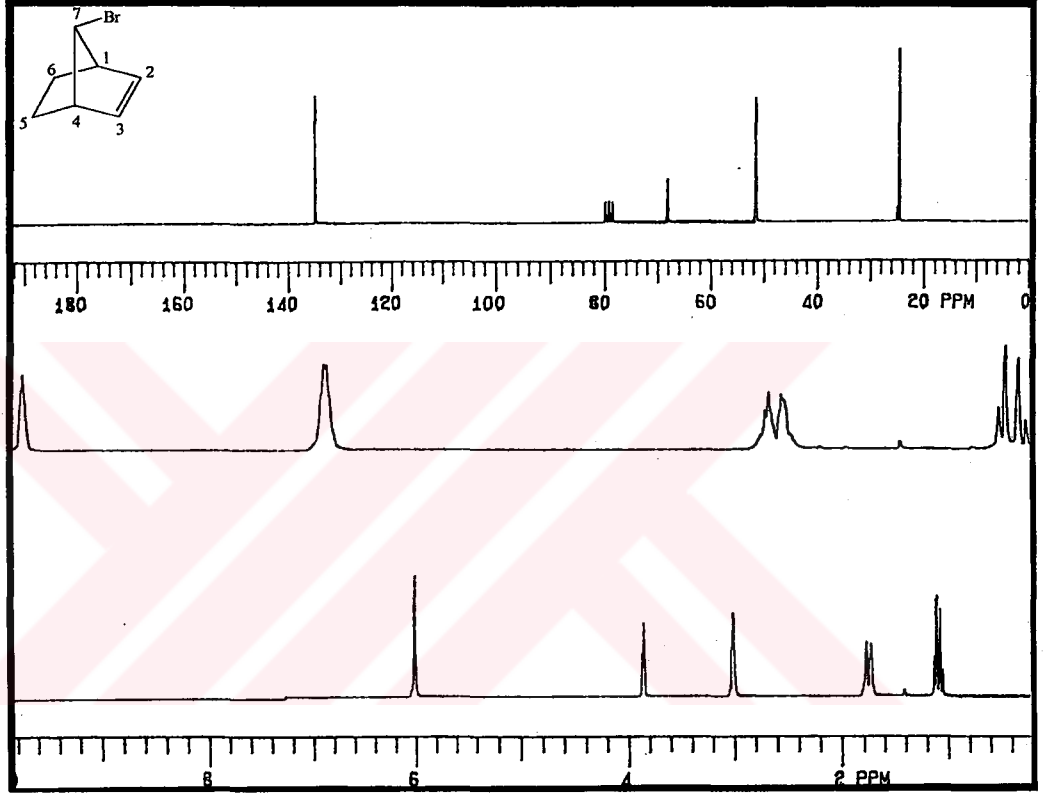
Literatürde 7-syn-2-exo-dibromnorboren bileşiğinden (7) HBr eliminasyonu için tüp ceket ihtiva eden bir sistemin kullanıldığı ifade edilmiştir (Tremelling *et al.* 1976). Bu sistemde baz olarak NaOMe kullanıldığında çıkış ürününün kaldığı, bu yüzden uygun reaktifin potasyum *tert*-bütoksit olduğu belirtilmiştir. Azot atmosferinde, pentan ve metanol içerisinde 200-300 °C'de gerçekleştirilen reaksiyonun süresinin 2 gün olduğu belirtilmiştir. Ayrıca bu sistem içinde yapılan reaksiyonun maksimum veriminin % 40'ı aşmadığı vurgulanmıştır.

7-syn-Brombisiklo[2.2.1]hept-2-enin (70) sentezi için dibrom bileşiği 7'nin kuru THF'deki çözeltisi oda sıcaklığında 48 saat potasyum *tert*-bütoksit ile muamele edildi. Reaksiyon sonucu % 88 verimle 7-bromnorboren (70) tek ürün olarak elde edildi.



Bileşik 70'in ^1H - ve ^{13}C -NMR spektrumları şekil 2.8'de görülmektedir. ^1H -NMR spektrumunda olefinik protonlar, $\delta = 6.01$ ppm'de multipler şeklinde rezonans olmuştur. Köprü protonu (H_7) $\delta = 3.86$ ppm'de köprü başı protonları ile (H_1 ve H_4) etkileşerek multipler şeklinde rezonans olmuştur. H_1 ve H_4 protonları da $\delta = 3.02$ ppm'de yine multipler vermiştir. Metilenik protonlar (H_5 ve H_6) bir AA'BB' sistemi vermişlerdir. Sistemin AA' kısmı $\delta = 1.76$ ppm'de rezonans olurken BB' kısmı ise $\delta = 1.97$ ppm'de gözlenmektedir.

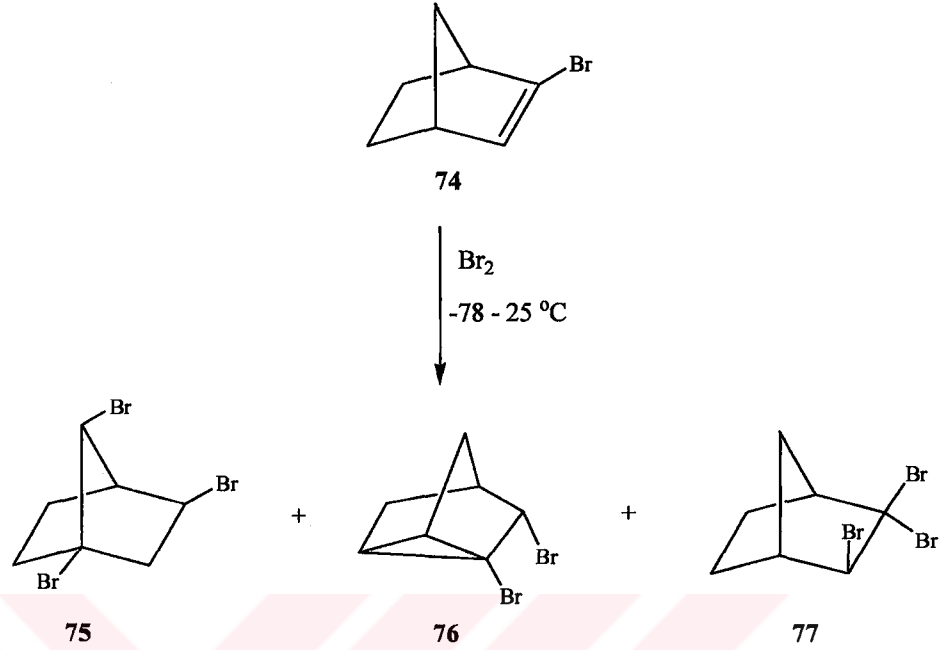
Bileşiğin (70) ^{13}C -NMR spektrumunda yapı simetrik olduğu için 4 sinyal gözlenmektedir. $\delta = 134.88$ ppm'de olefinik karbonlara ait bir sinyal ve alifatik bölgede görülen 3 sinyal yapıyı desteklemektedir.



Şekil 2.8. 7-*syn*-Brombisiklo[2.2.1]hept-2-enin (70) 200 MHz ^1H - ve 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumları (CDCl_3)

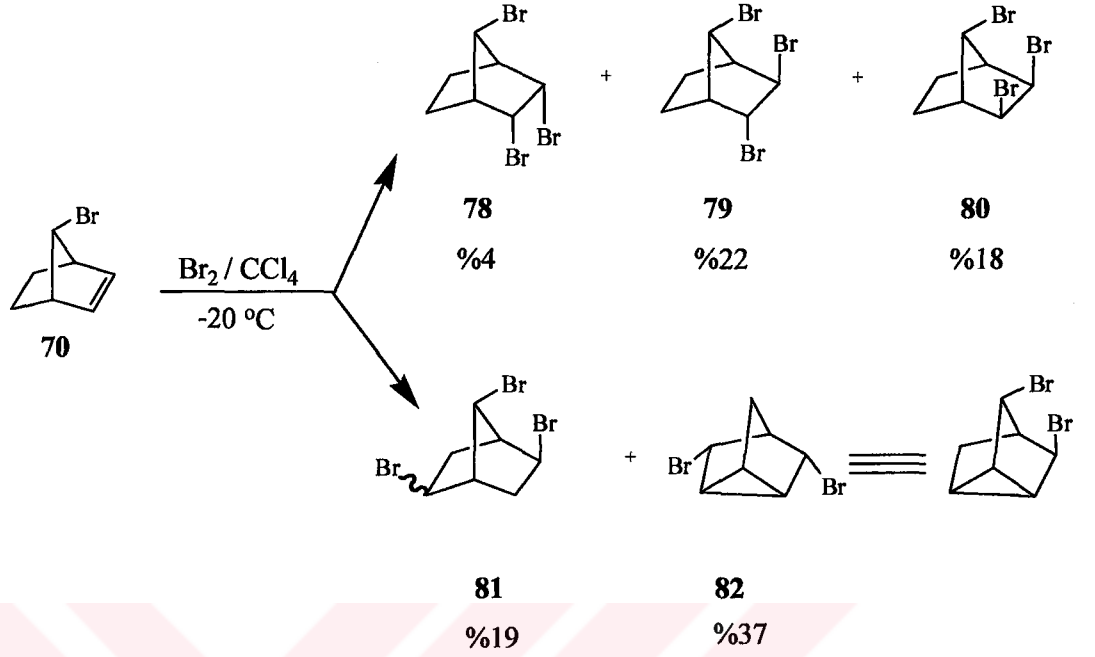
2.2.1. 7-*syn*-Brombisiklo[2.2.1]hept-2-enin (70) -20 °C'deki Brominasyonu

Gassman ve Gennick tarafından norbornenin radikalik şartlardaki brominasyon ürününün (2) dehidrobrominasyonu ile 2-brombisiklo[2.2.1]hept-2-en (74) sentezlenmiş ve bu molekülün düşük sıcaklık brominasyonu gerçekleştirilmiştir (Gassman and Gennick 1980).



Bu reaksiyonda iki düzenlenme ürünü (**75** ve **76**) ve bir de normal katılma ürünü (**77**) elde edilmiştir. İyonik şartlarda gerçekleştirilen brominasyonda oluşan düzenlenme ürünlerinin (**75** ve **76**) major ürünler olduğu dikkat çekmektedir. Bu literatür ışığında köprüde brom atomu içeren norbornen (**70**) molekülünün değişik sıcaklıklardaki brominasyon reaksiyonları incelendi.

7-Bromnorbornen (**70**) CCl_4 içinde ve -20°C 'de 1 ekivalent brom ile muamele edildi. Reaksiyon karışımındaki ürünler silikajel kolondan hekzan ile elüe edilerek izole edilmeye çalışıldı. Oluşan beş üründen dördü saf olarak elde edilirken tribromür **81** karışımdan izole edilemedi. Ayrıca, silikajel kolondan kaynaklanan bozunma ürünlerinin gözlenmesi üzerine, kolon dolgu materyali florosil olarak değiştirildi. Ancak yine de **81** molekülü saf olarak elde edilemedi.

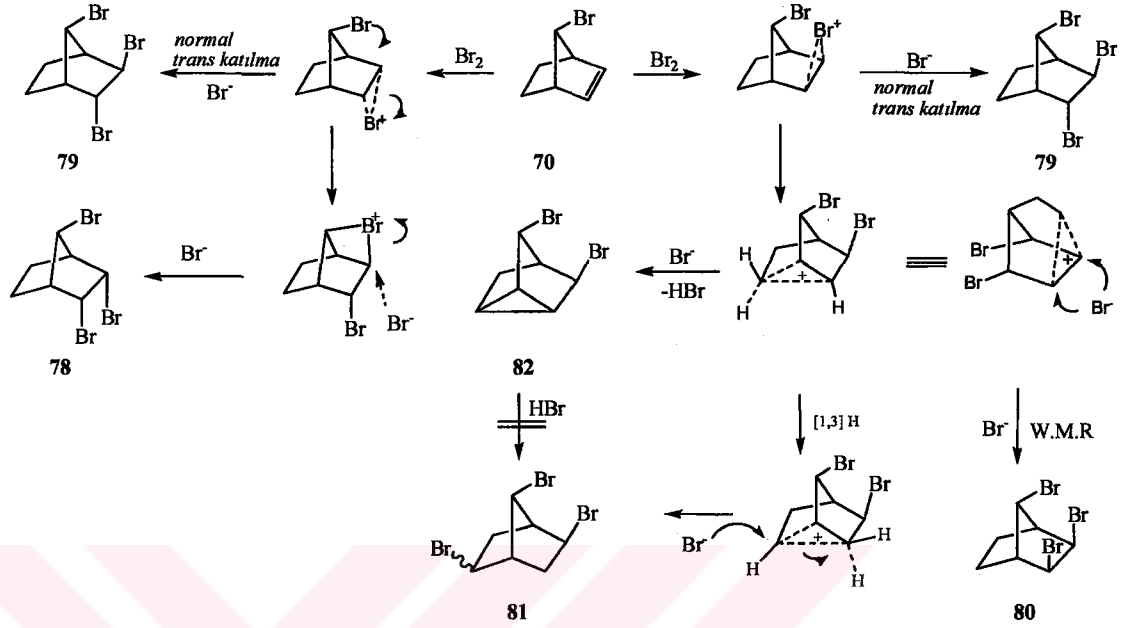


Bu reaksiyonda düzenlenme ürünleri (80, 81 ve 82) %74 oranında oluşurken, normal katılma ürünlerinin (78 ve 79) oluşum oranı %26'dır.

Daha önce belirtildiği gibi, norbornenin (1) değişik sıcaklıklardaki brominasyon reaksiyonlarında *endo*-dibromür ürününe hiç rastlanmamıştır (Marshall *et al.* 1971, Roberts *et al.* 1950). Ancak köprü karbonundaki brom atomunun varlığında yapılan bu reaksiyonda *endo* bileşiği 78'in gözlenmesi dikkat çekici bir unsurdur. Bu durum komşu grup etkisiyle izah edilebilir.

Norbornen (1) molekülünün etano köprüsündeki *endo* protonlarının sterik etkisi ile brom atomları *endo* konfigürasyona sahip olamazken, köprü karbonundaki brom atomunun daha baskın olan itmesi sonucu bu yönelme gerçekleşmiştir.

Yine norbornenin (1) düşük sıcaklık brominasyon reaksiyonundaki ürünlerle kıyaslandığında, düzenlenmemiş ürünlerdeki (78 ve 79) artış köprü brom atomunun düzenlenmeyi azalttığını düşündürmektedir.

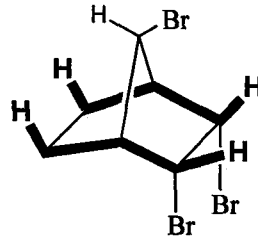


79 nolu *trans*-tribromürün oluşumu çift bağa normal *trans* katılma şeklindedir. 78'in, *endo*-bromonyum ara ürününün, yeniden dört üyeli bromonyum ara ürününe dönüşümü neticesinde gerçekleştiği düşünülmüştür. *exo*-Bromonyum ara ürününün, nonklasik karbokatyona düzenlenmesinin akabinde HBr çıkışı ile nortrisiklanik dibromür (82), bu karbokatyondan [1,3] hidrür kayması ve bromun atağı ile de düzenlenmiş tribromür (81) oluşmaktadır. *Exo-cis*-tribromür (80) ise, *exo* bromonyum iyonundan Wagner-Meerwein düzenlenmesi sonucu oluşmuştur.

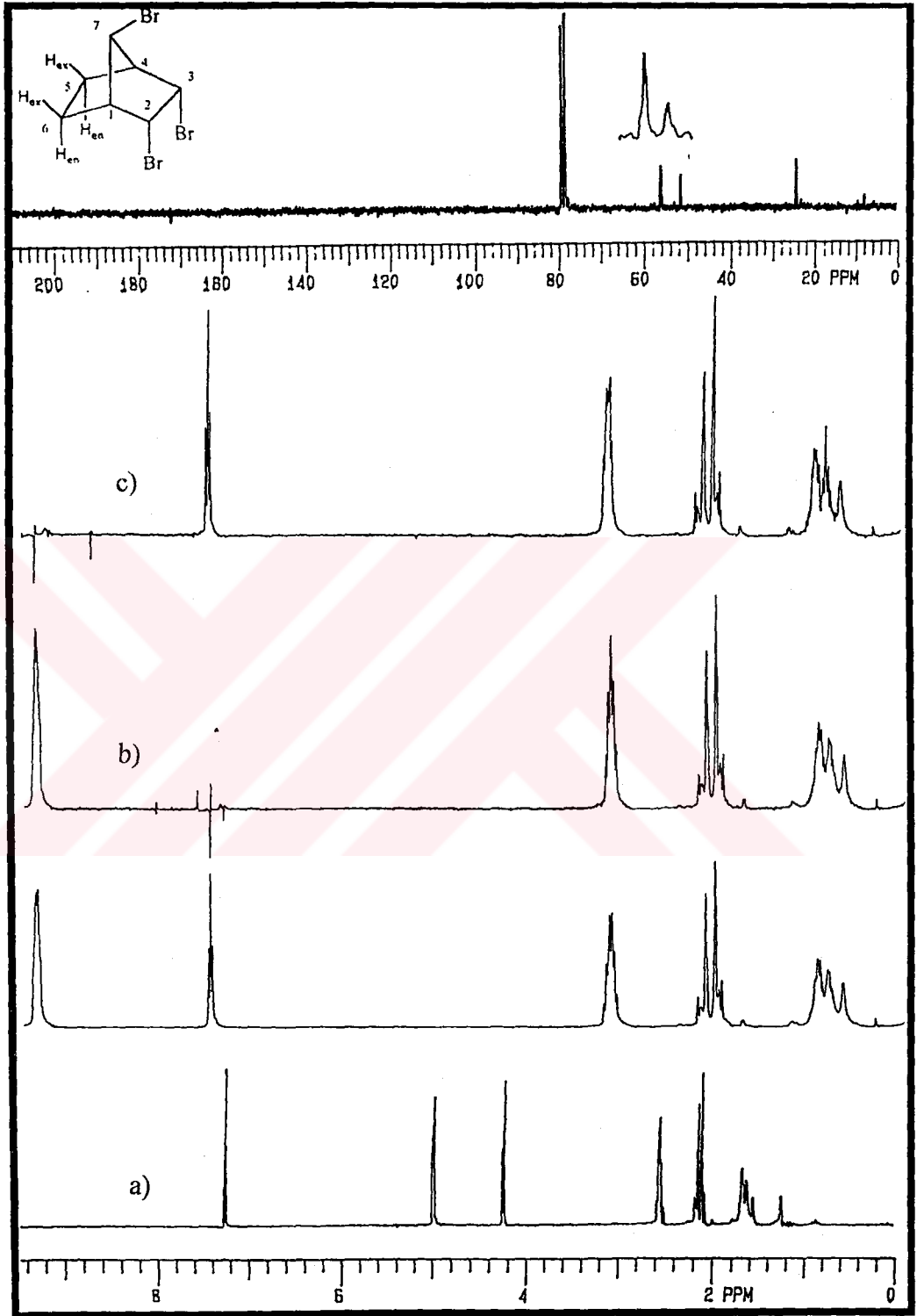
Endo-tribromürün (78) ¹H-NMR spektrumu şekil 2.9'da görülmektedir. H₂ ve H₃ protonları ile köprü başı protonları (H₁ ve H₄) bir AA'XX' sistemi vermektedir. Sisteminin AA' kısmı δ = 4.98 ppm'de rezonans olup H₂ ve H₃ protonlarına aittir. H₇ protonu, H₁ ve H₄ protonları ile visinal etkileşerek δ = 4.25 ppm'de triplet vermiştir (J_{1,7} = J_{4,7} = 1.8 Hz). AA'XX' sisteminin XX' kısmı H₁ ve H₄ protonlarına ait olup, bu protonların rezonans sinyali δ = 2.55 ppm'de gözlenmektedir. Etano köprüsündeki protonlar da (H₅ ve H₆) bir AA'BB' sistemi vermektedir. Sistemin AA' kısmı H_{5endo} ve H_{6endo} protonlarına, BB' kısmı ise H_{5exo} ve H_{6exo} protonlarına ait olup, bu protonların rezonans sinyalleri sırasıyla δ = 2.12 ve δ = 1.64 ppm'de gözlenmektedir.

Tribromür 78'in gerek ^1H -NMR spektrumu gerekse ^{13}C -NMR spektrumunda gözlenen 4 sinyal molekülün simetrik olduğunu ve 2 ve 3 nolu karbonlara bağlı brom atomlarının aynı yönde olduğunu göstermektedir. Ancak, bu spektroskopik veriler her iki brom atomunun moleküle *exo* veya *endo* yönden bağlı oldukları konusunda herhangi bir bilgi vermemektedir. Bu duruma açıklık getirmek için bazı çift rezonans deneyleri yapıldı.

Spektrum dikkatle incelendiğinde $\delta = 4.25$ ppm'deki pik ışınlandırıldığında H_2 ve H_3 protonlarına ait $\delta = 4.98$ ppm'deki sinyalde herhangi bir değişiklik gözlenmemektedir. Aynı şekilde, $\delta = 4.98$ ppm'deki H_2 ve H_3 protonlarına ait sinyal ışınlandırıldığında, H_7 protonuna ait sinyal ($\delta = 4.25$ ppm) değişmezken $\delta = 1.64$ ppm'de gözlenen ve $\text{H}_{5\text{exo}}$ ve $\text{H}_{6\text{exo}}$ protonlarına ait sinyallerde belirgin değişiklikler gözlenmektedir. Bu durum $\text{H}_{6\text{exo}}$ protonunun H_2 protonu ile aşağıdaki şekilde gösterildiği gibi W veya M mekanizmasına göre uzak mesafe etkileştiğini göstermektedir. Bisiklik sistemlerde bu tür etkileşmelere sıklıkla rastlanmaktadır. $\text{H}_{6\text{exo}}$ ve H_2 protonunun uzak mesafe etkileşmeleri ancak C_2 ve C_3 karbonlarına bağlı brom atomlarının *endo* yönden moleküle bağlı olmaları ile mümkündür.



78



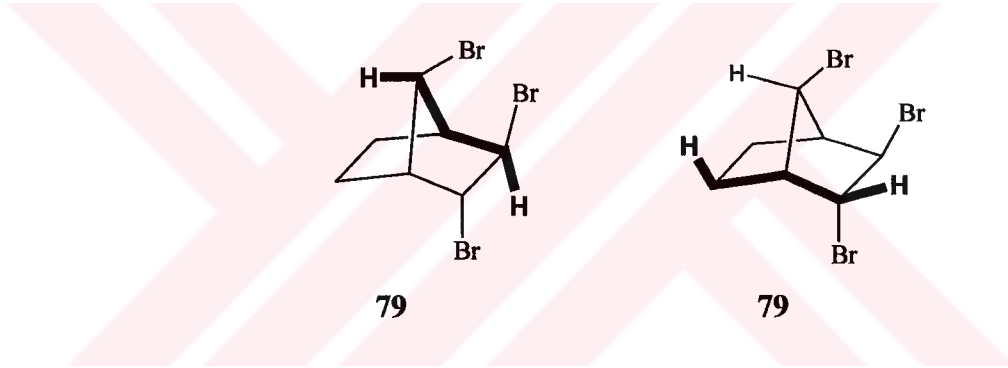
Şekil 2.9. a) *Endo*-tribromürün (78) 200 MHz ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃)
 b) *Endo*-tribromürün (78) H₇ protonunun ışınlandırılması
 c) *Endo*-tribromürün (78) H₂ ve H₃ protonlarının ışınlandırılması
 d) *Endo*-tribromürün (78) 50 MHz ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃)

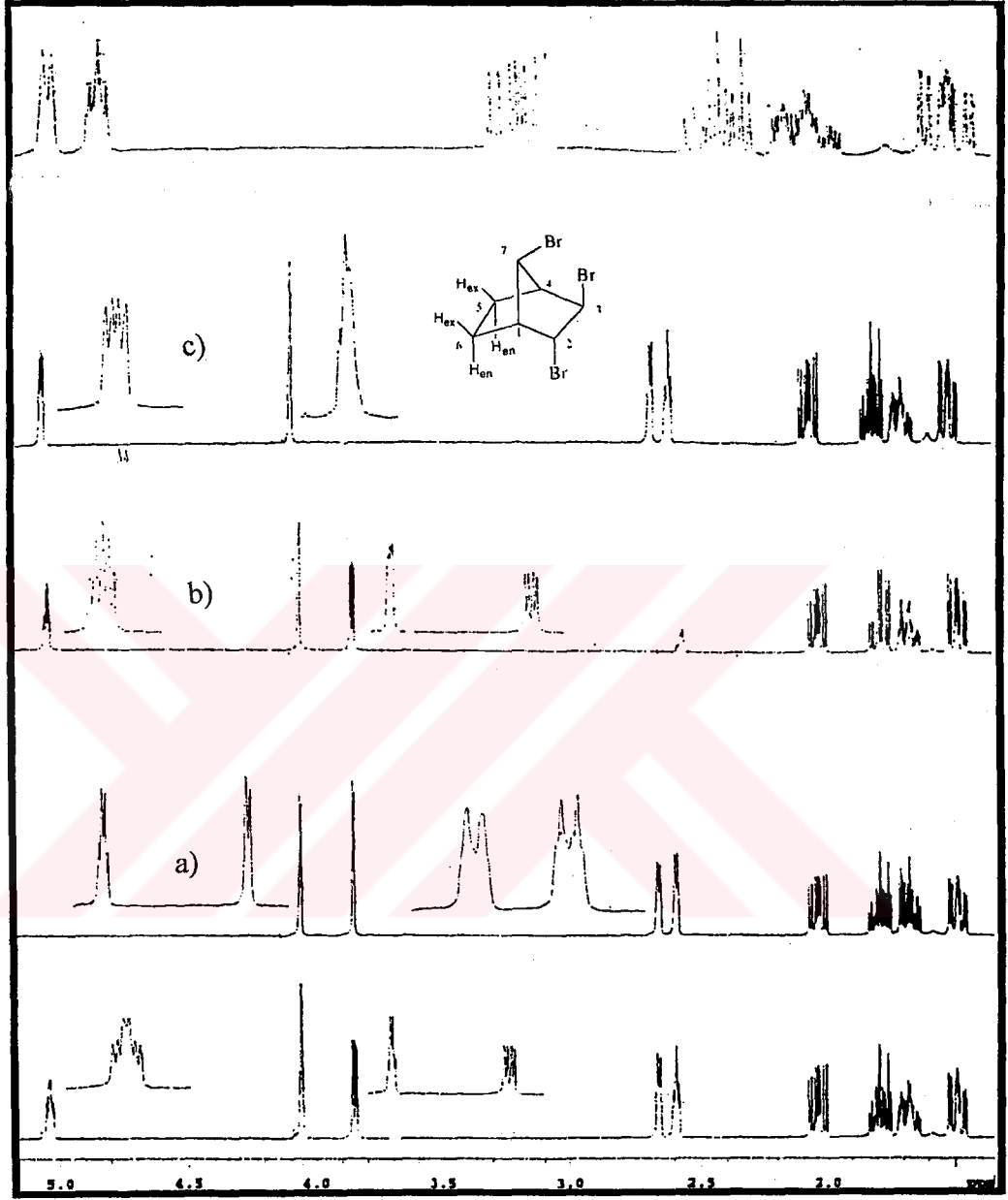
Trans tribromür (79)'un $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (şekil 2.10) $\delta = 5.05$ ppm'de H_2 protonu, H_3 ve H_1 protonları ile ayrı ayrı etkileşerek dubletin dubletine, $\text{H}_{6\text{exo}}$ protonu ile de uzak mesafe etkileşmesi ile dubletin dubletin dubletine yarılmıştır ($J_{2,3} = 4.8$ Hz, $J_{1,2} = 4.0$ Hz, $J_{2,6\text{exo}} = 2.0$ Hz). H_7 protonu $\delta = 4.07$ ppm'de dubletin tripleti ($J_{3,7} = 2.2$ Hz, $J_{1,7} = J_{4,7} = 1.7$ Hz) şeklinde rezonans olmuştur. Burada H_1 ve H_4 protonu ile visinal etkileşme, aynı zamanda H_3 protonu ile de uzak mesafe etkileşmesi söz konusudur ($J_{3,7} = 2.2$ Hz, $J_{1,7} = J_{4,7} = 1.7$ Hz.). $\delta = 3.86$ ppm'de H_3 protonu, H_2 ve H_7 protonları ile etkileşerek dubletin dubletine yarılmıştır ($J_{2,3} = 4.8$ Hz, $J_{3,7} = 2.2$ Hz). Köprü başı protonlarından H_4 , $\delta = 2.66$ ppm'de geniş dublet ($J_{4,5\text{exo}} = 4.4$ Hz) ve H_1 ise komşu protonlarla etkileşerek ($\text{H}_{6\text{exo}}$, H_2 ve H_7) $\delta = 2.60$ ppm'de dubletin dubletin dubleti ($J_{1,6\text{exo}} = 4.6$ Hz, $J_{1,2} = 4.0$ Hz, $J_{1,7} = 1.7$ Hz) şeklinde rezonans olmaktadır. $\delta = 2.05$ ppm'de $\text{H}_{6\text{endo}}$ protonu; $\text{H}_{6\text{exo}}$, $\text{H}_{5\text{endo}}$ ve $\text{H}_{5\text{exo}}$ ile etkileşerek dubletin dubletin dubletine yarılmaktadır. Burada AB sisteminin A kısmı gözlenmektedir ($J_{6\text{endo},6\text{exo}} = 13.0$ Hz, $J_{6\text{endo},5\text{endo}} = 9.9$ Hz, $J_{6\text{endo},5\text{exo}} = 4.6$ Hz). $\delta = 1.79$ ppm'de AB sisteminin A kısmını oluşturan dubletin dubletin dubletin dubleti (dddd) yarılması $\text{H}_{5\text{exo}}$ protonuna aittir ve $\text{H}_{5\text{endo}}$, $\text{H}_{6\text{exo}}$, $\text{H}_{6\text{endo}}$, H_4 ile etkileşmektedir ($J_{5\text{endo},5\text{exo}} = 12.7$ Hz, $J_{5\text{exo},6\text{exo}} = 9.0$ Hz, $J_{5\text{exo},6\text{endo}} = 4.6$ Hz, $J_{4,5\text{exo}} = 4.4$ Hz). İlk olarak bahsedilen AB sisteminin B kısmı ise $\delta = 1.67$ ppm'dedir ve $\text{H}_{6\text{exo}}$ protonuna aittir. Sistemin bu kısmı geminal, visinal ve uzak mesafe etkileşmeleri ile dubletin dubletin dubletin tripleti (ddd) görünümündedir ($J_{6\text{exo},6\text{endo}} = 13.0$ Hz, $J_{6\text{exo},5\text{exo}} = 9.0$ Hz, $J_{6\text{exo},5\text{endo}} = J_{6\text{exo},1} = 4.6$ Hz, $J_{6\text{exo},2} = 2.0$ Hz). İkinci AB sisteminin B kısmı da $\delta = 1.48$ ppm'dedir ve $\text{H}_{5\text{endo}}$ protonuna aittir (ddd, $J_{5\text{endo},5\text{exo}} = 12.7$ Hz, $J_{5\text{endo},6\text{endo}} = 9.9$ Hz, $J_{5\text{endo},6\text{exo}} = 4.6$ Hz).

Molekülün (79) çift rezonans deneyinde (şekil 2.10 ve şekil 2.11) $\delta = 5.05$ ppm'deki sinyal ışınlandırıldığında (H_2), $\delta = 3.86$ ppm'deki H_3 protonunun ve $\delta = 2.60$ ppm'deki H_1 'in dubletin dubletinden sadeleşerek dublete dönüştüğü gözlenmiştir. Aynı zamanda uzak etkileşen $\delta = 1.67$ ppm'deki $\text{H}_{6\text{exo}}$ protonuna ait sinyallerin değişimi söz konusudur. Bu durum 2 nolu karbon atomundaki bromun yönünün *endo* olduğunu doğrulamaktadır. $\delta = 3.86$ ppm'deki H_3 protonu ışınlandırıldığında $\delta = 5.05$ ppm'deki H_2 protonunun dubletin dubletine dönüşümü ve $\delta = 4.07$ ppm'deki H_7 protonundaki küçük etkileşmenin kalkarak sinyalin sadeleştiği gözlenmektedir. Böylelikle, 3 nolu

karbon atomundaki bromun da *exo* olduğunu desteklemektedir. $\delta = 2.66$ ppm'deki H_4 protonu ışınlandırıldığında $\delta = 5.05$ ppm'deki H_2 protonunun pentete dönüşümü, H_7 protonuna ait $\delta = 4.07$ ppm'deki sinyalin de değişimi söz konusudur. $\delta = 1.79$ ppm'de H_{5exo} sinyalinin ise dubletin dubletine dönüştüğü gözlenmektedir. $\delta = 2.60$ ppm'deki H_1 protonunun ışınlandırılmasında ise $\delta = 5.05$, 4.07 ve 1.67 ppm'deki değişimler (H_2 , H_7 ve H_{6exo}) dikkat çekmektedir. Bütün bu çift rezonans deneyleri önerilen yapıyı desteklemektedir.

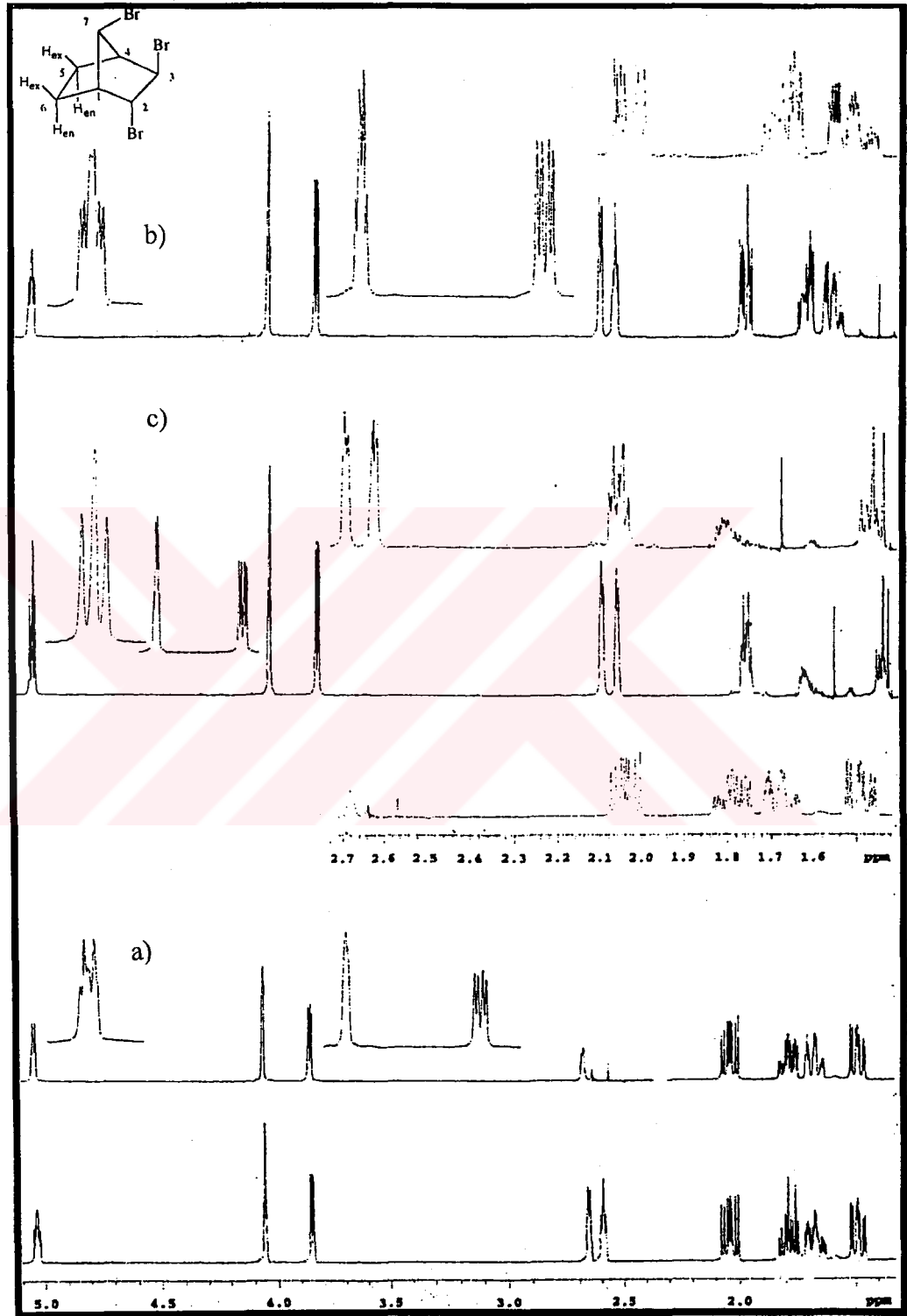
Trans-tribromürün (79) HETCOR-NMR spektrumundaki (şekil 2.13) proton-karbon korelasyonları yapıyı doğrulamaktadır.



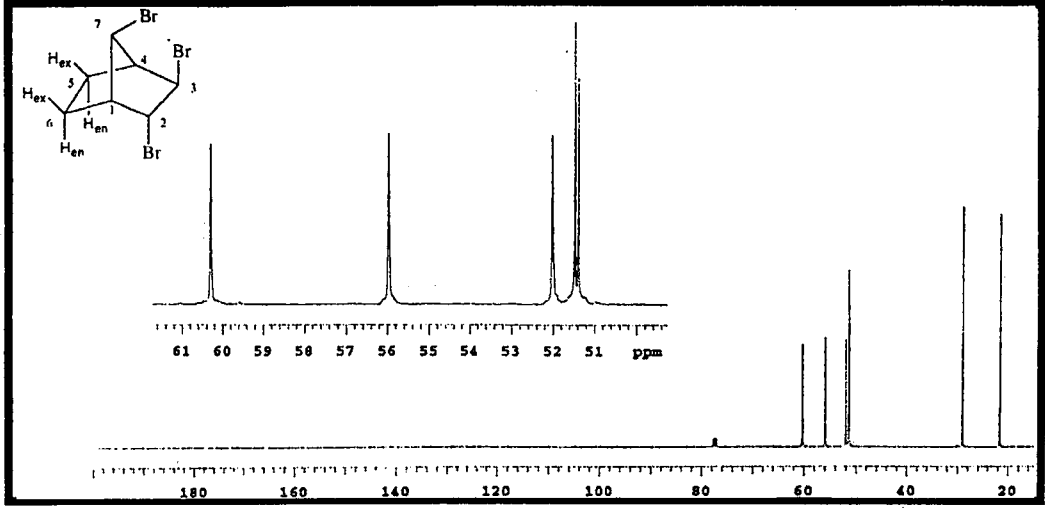


Şekil 2.10. *Trans* tribromürün (79) 400 MHz ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)

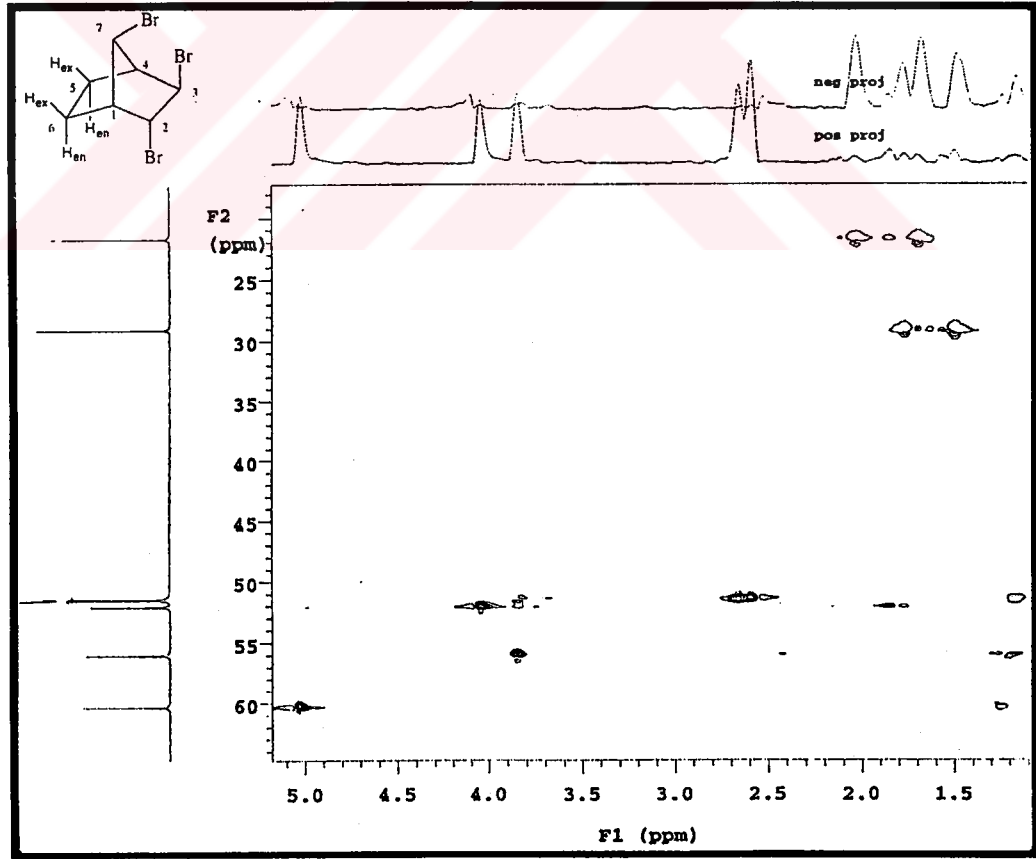
- a) *Trans* tribromürün (79) H_2 protonunun ışınlandırılması
- b) *Trans* tribromürün (79) H_4 protonunun ışınlandırılması
- c) *Trans* tribromürün (79) H_3 protonunun ışınlandırılması



Şekil 2.11. a) *Trans* tribromürün (79) H_1 protonunun ışınlandırılması
 b) *Trans* tribromürün (79) H_{5endo} protonunun ışınlandırılması
 c) *Trans* tribromürün (79) H_{6exo} protonunun ışınlandırılması



Şekil 2.12. *Trans* tribromürün (79) 100 MHz ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

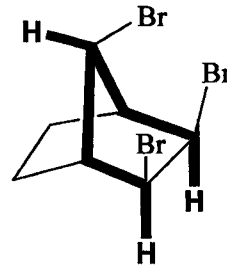


Şekil 2.13. *Trans* tribromürün (79) HETCOR spektrumu (CDCl_3)

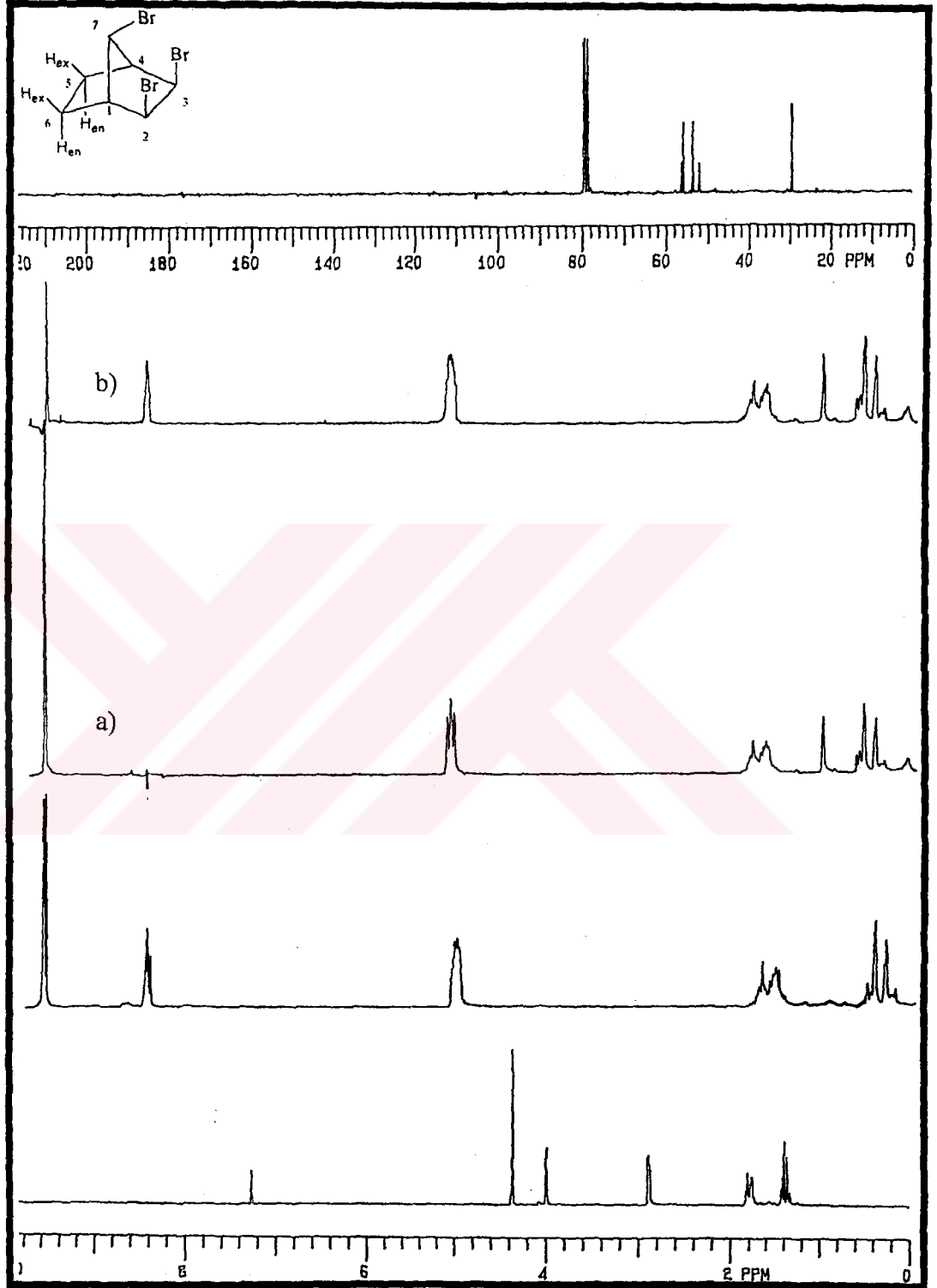
Exo-tribromür (**80**)'nin şekil 2.14'de verilen $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda H_2 ve H_3 protonları $\delta = 4.37$ ppm'de dublet şeklinde rezonans olmuştur. Bu sinyal AX_2 sisteminin X_2 kısmını teşkil etmektedir ($J_{2,7} = J_{3,7} = 1.3$ Hz). $\delta = 3.99$ ppm'de ise sistemin H_7 protonun pentet şeklindeki sinyali gözlenmektedir ($J_{2,7} = J_{3,7} = J_{1,7} = J_{4,7} = 1.3$ Hz). Köprü protonları (H_1 ve H_4) $\delta = 2.89$ ppm'de multiplet şeklinde rezonans olmaktadır. Etano köprüsünün *exo* ve *endo* protonları $\text{AA}'\text{BB}'$ sistemi vermektedirler. *Exo* protonlar ($\text{H}_{5\text{exo}}$ ve $\text{H}_{6\text{exo}}$) $\delta = 1.79$ ppm'de sistemin AA' kısmını, *endo* protonlar ise ($\text{H}_{5\text{endo}}$ ve $\text{H}_{6\text{endo}}$) $\delta = 1.38$ ppm'de sistemin BB' kısmını oluşturmaktadır.

$\delta = 3.99$ ppm'deki H_7 protonuna ait sinyal ışınlandırıldığında, H_2 ve H_3 protonlarına ait dublet ($\delta = 4.37$ ppm'de) singlete dönüşmektedir. Aynı şekilde, H_2 ve H_3 protonlarına ait sinyal ışınlandırıldığında H_7 protonuna ait sinyalde değişiklik gözlenmektedir. Bu durum, H_2 ve H_3 protonlarının H_7 protonu ile uzak mesafe (W veya M) etkileştiğini ve C_2 ve C_3 karbonlarına bağlı brom atomlarının *exo*- yönden moleküle bağlı olduklarını göstermektedir.

Exo-tribromür **80**'nin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda (şekil 2.14) gözlenen 4 sinyal simetrik yapıyı doğrulamaktadır.



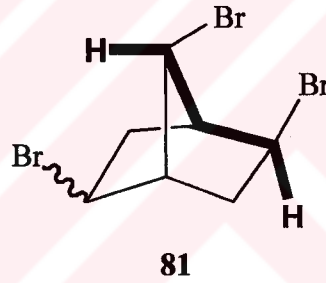
80

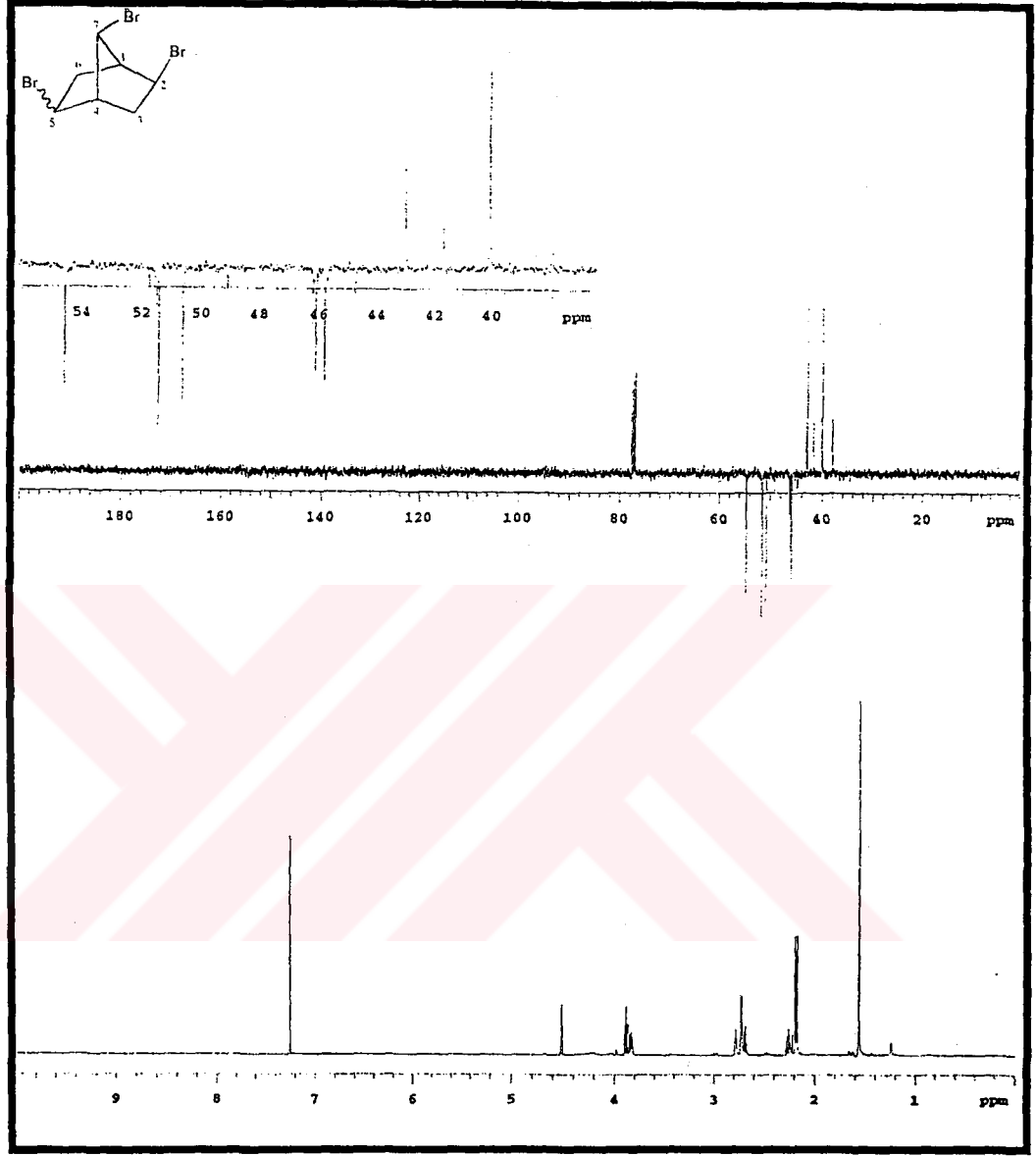


Şekil 2.14. *Exo*-tribromürün (80) 200 MHz ^1H -NMR spektrumu
 a) *Exo*-tribromürün (80) H_7 protonunun ışınlandırılması
 b) *Exo*-tribromürün (80) H_2 ve H_3 protonlarının ışınlandırılması
 c) *Exo*-tribromürün (80) 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

Düzenlenmiş tribromür (**81**) daha önceden belirtildiği gibi saf olarak izole edilemedi. Ancak safa yakın olan $^1\text{H-NMR}$ ve APT spektrumları şekil 2.15'de verilmektedir. $\delta = 4.52$ ppm'de H_7 protonu multiplet şeklinde rezonans olmuştur. H_5 protonu $\delta = 3.88$ ppm'de triplete ayrılmıştır ($J_{5,6\text{endo}} = J_{5,6\text{exo}} = 6.23$ Hz). H_2 protonunun sinyali $\delta = 3.84$ ppm'de multiplet şeklindedir. $\delta = 2.79\text{-}2.68$ ppm arasında H_1 , H_4 , $\text{H}_{3\text{exo}}$ protonları multiplet şeklinde rezonans olmuştur. $\text{H}_{3\text{endo}}$, $\text{H}_{6\text{exo}}$ ve $\text{H}_{6\text{endo}}$ protonlarının sinyalleri ise $\delta = 2.29\text{-}2.17$ ppm arasında multiplet şeklindedir.

Bileşiğin (**81**) APT spektrumunda üst bölgede bulunan 2 ana sinyal ve negatif bölgedeki 5 sinyal yapıyı desteklemektedir.

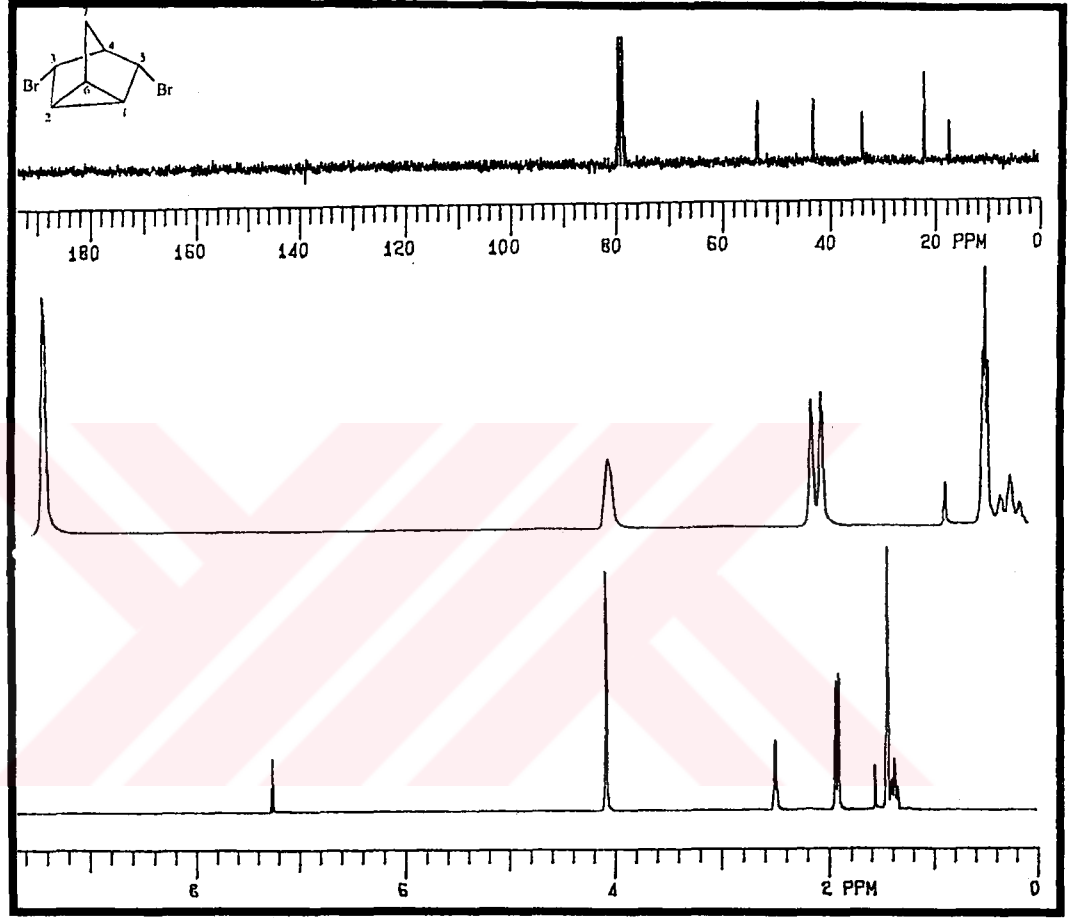




Şekil 2.15. Düzenlenmiş tribromürün (81) 400 MHz ^1H - ve 100 MHz ^{13}C -NMR spektrumları (CDCl_3)

Kolondan en son alınan nortrisiklanik dibromürün (82) şekil 2.16'de verilen ^1H -NMR spektrumunda $\delta = 4.09$ ppm'de H_3 ve H_5 protonlarının multiyet şeklinde rezonans olduğu gözlenmektedir. H_4 protonunun rezonansı da $\delta = 2.50$ ppm'de multiyet şeklindedir. H_1 ve H_2 protonları $\delta = 1.92$ ppm'de dubletin dubleti şeklinde AB_2 sisteminin B_2 kısmını oluşturmaktadırlar ($J_{2,6} = J_{1,6} = 5.4$ Hz, $J_{1,5} = J_{2,3} = 0.8$ Hz). $\delta = 1.45$ ppm'de köprü protonu (H_7) multiyet şeklinde rezonans olmuştur. $\delta = 1.38$ ppm'de AB_2 sisteminin A kısmına ait sinyaller gözlenmektedir. Burada H_6 protonu, komşu H_1

ve H₂ protonları ile triplete, H₇ protonları ile de tripletin tripletine yarılmıştır ($J_{2,6} = J_{1,6} = 5.4$ Hz, $J_{6,7} = 1.2$ Hz).

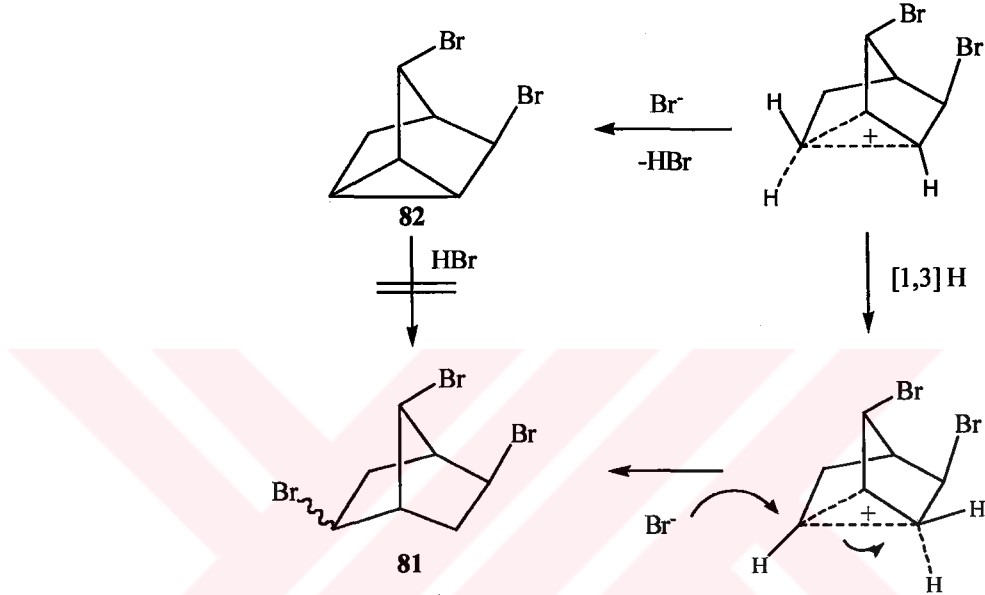


Şekil 2.16. Nortrisiklanik dibromürün (82) 200 MHz ¹H- ve 50 MHz ¹³C-NMR spektrumları (CDCl₃)

Bileşiğin 82 ¹³C-NMR spektrumunda (şekil 2.16) gözlenen 5 sinyal yapısını doğrulamaktadır.

Daha önce belirtildiği gibi ara ürün olarak oluşan nonklasik karbokatyondan proton ayrılması ile nortrisiklanik dibromür (82) oluşmaktadır. Ayrılan proton (H⁺), bromür iyonu (Br⁻) ile birleşerek HBr oluşturur. Bu nedenle, düzenlenmiş tribromür 81'in nortrisiklanik dibromürün (82) siklopropan halkasına HBr katılması ile oluşabileceği tahmin edildi. Bu düşüncüyü doğrulamak için bağımsız bir deney yapıldı. 81 ve 82'nin bir karışımına HBr gazı gönderildi. Ancak nortrisiklanik dibromürün (82) herhangi bir

değişikliğe uğramadığı tespit edildi. Bu nedenle, düzenlenmiş tribromürün (**81**) aşağıda gösterildiği gibi, [1,3] hidrür kayması ile oluşan karbokatyonu Br^- iyonunun nükleofilik saldırısı ile oluşabileceği sonucuna varıldı.

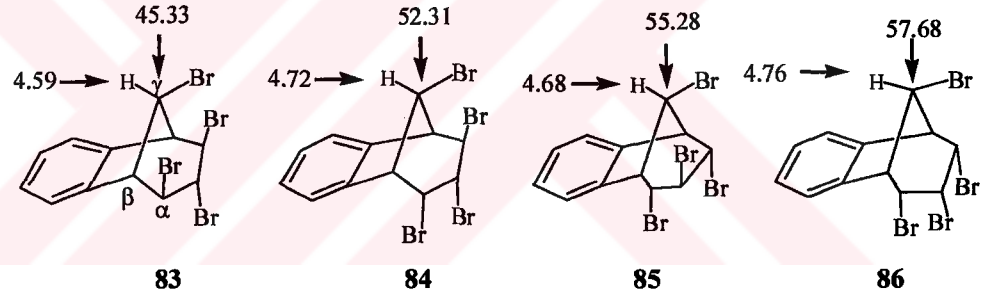


2.2.2. NMR Spektroskopisinde Moleküllerde Gözlenen Sterik Kompresyon ve γ -Gauch Etkileri

Kimyasal kaymayı doğrudan etkileyen faktörlerden biri atomlar üzerindeki elektron yoğunluğudur (Balcı, 2000). Bir çekirdek etrafında bulunan elektronlar tarafından oluşturulan manyetik alanın şiddeti, elektron yoğunluğuna bağlıdır. Çekirdek etrafında elektron yoğunluğu ne kadar fazla ise, meydana gelecek alanın şiddeti de fazla olacaktır, perdeleme de o oranda artacaktır. Bu durumda protonun rezonansı yukarı alana kayacaktır. Bu kaymaya diamanyetik kayma denir. Çekirdek etrafındaki elektron yoğunluğunu azaltan faktörler ise, perdelemeyi azaltacağından protonun daha aşağı alanda rezonans olmasına yol açar. Aşağı alana doğru olan kaymaya da paramanyetik kayma denir.

van der Waals yarıçapları üst üste gelen atomlar buna bağlı olarak sterik kompresyona maruz kalır ve bu çekirdekler de elektron yoğunluğu azalırken, bunlara bağlı komşu çekirdeklerin elektron yoğunluğu artar. Bunun neticesinde aynı uzayı paylaşan atomların NMR'daki rezonans sinyalleri aşağı alana kayarken, bu atomlara bağlı çekirdeklerin rezonansları yukarı alana kayar. Bu etki siklik ve yapıları rijit olan sistemlerde açık bir şekilde kullanılır (Daştan, 1995). Bu etki “ γ -Gauch effect” olarak adlandırılır. Bu etkinin olabilmesi için etkileşen grupların gauch pozisyonunda olması gerekir.

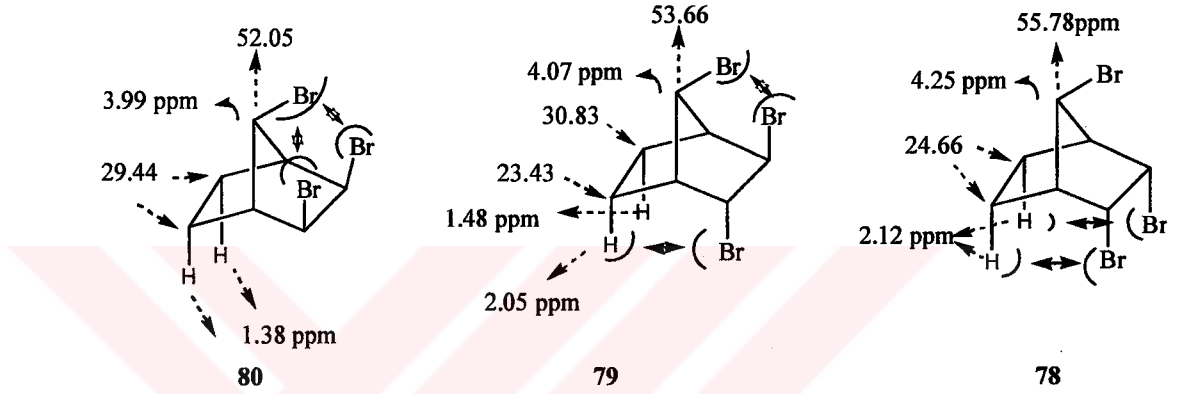
Balcı ve çalışma arkadaşları tarafından sentezlenen tetrabromür molekülleri (**83-86**) bu etkiyi incelemek açısından önemli bileşiklerdir (Daştan *et al.* 2005).



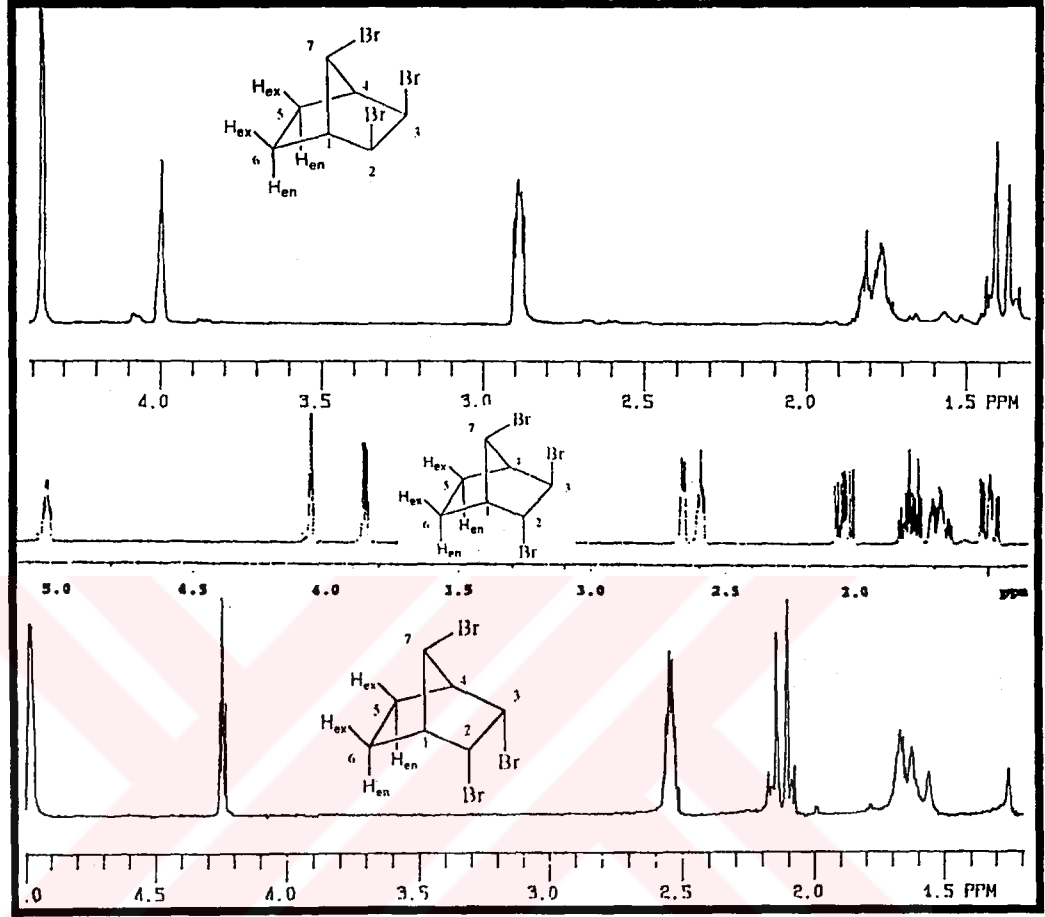
Bu moleküllerde *exo* brom atomları ile köprü karbonuna bağlı brom atomu gauch konumdadır. Gauch konumundaki brom atomlarının sterik kompresyonu, köprü karbonu çevresindeki elektron yoğunluğunu artıracak ve bu karbona bağlı protonda bu durumdan etkilenecektir. **83**'deki Tetrabromür köprü protonu ($\delta = 4.59$ ppm) diğer tetrabromürlere göre önemli ölçüde yukarı alana kaymıştır. Moleküllerdeki *endo* yönelme arttıkça bu moleküllerde köprü karbonuna bağlı protonun kimyasal kayma değeri belirgin bir şekilde aşağı alana kayacaktır.

Aynı moleküllerde köprü karbon atomunun sinyalleri incelendiğinde, beklenen γ -gauch etkinin bu çekirdeğe de yansıdığı gözlenmektedir. **83** Molekülünde köprü karbonunun rezonansı daha yukarı alanda gözlenirken, gauch etkiye en az maruz kalan molekülde (**86**) aynı karbon atomu daha aşağı alanda rezonans olmaktadır.

7-Bromnorbordienin (70) düşük sıcaklık brominasyonundan elde edilen ürünlerin (78-80), gerek ^1H - ve gerekse ^{13}C -NMR spektrumlarında da γ -gauch etki bariz olarak gözlenmektedir. Tribromür 80'de *exo* konumdaki iki brom atomunun γ -gauch etkisine maruz kalan C_7 karbonu, tribromür 78'deki aynı karbon atomuna göre 3.73 ppm daha yukarı alanda rezonans olmuştur.

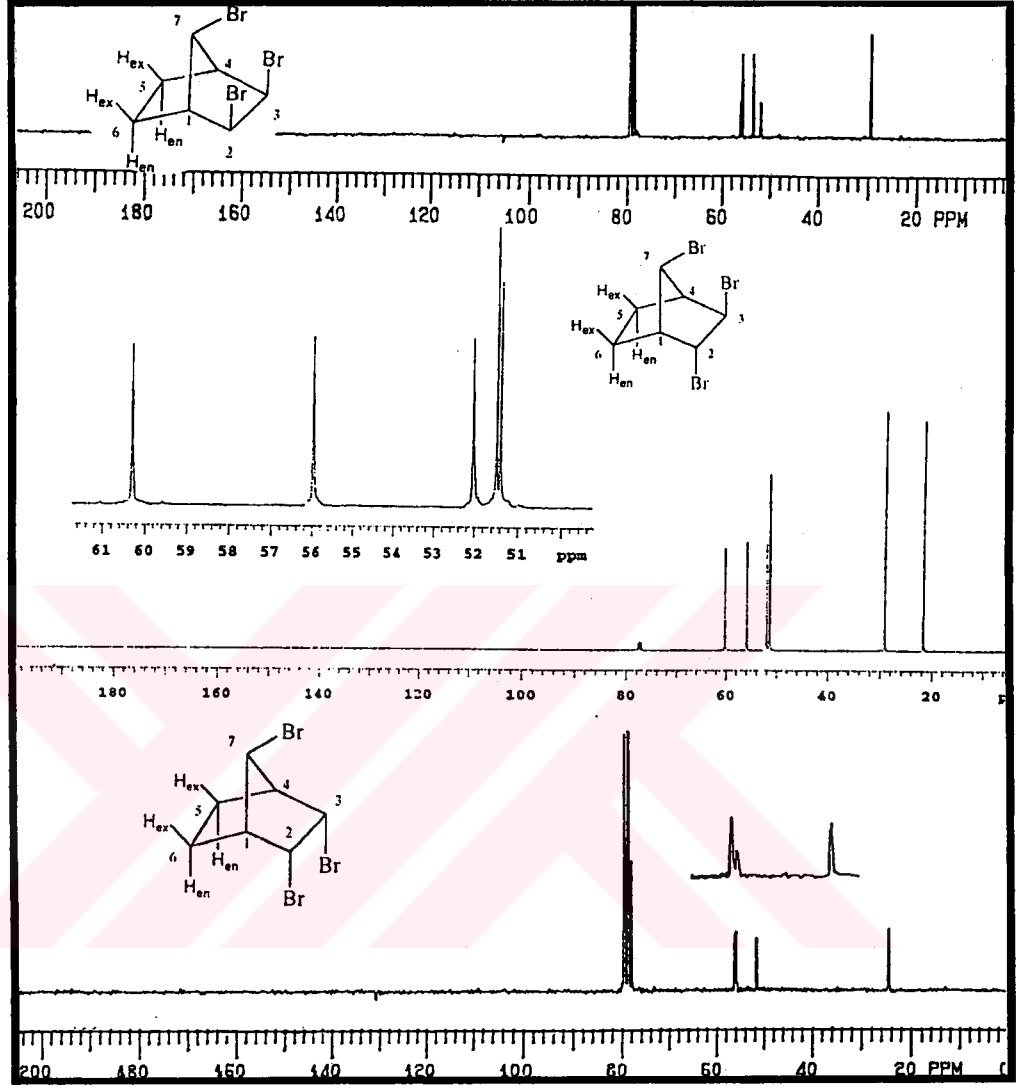


Brom atomları ile aynı uzayı paylaşan H_{sendo} ve H_{endo} protonları (78) 0.74 ppm daha aşağı alanda rezonans olurken ($\delta = 2.12$ ppm) γ -gauch etkiye maruz kalmayan tribromürdeki (80) protonların sinyalleri yukarı alanda gözlenmektedir (şekil 2.17).



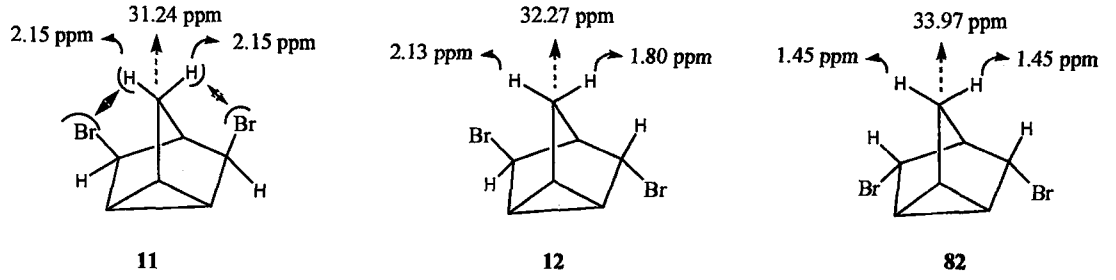
Şekil 2.17. Tribromürlerin (78, 79 ve 80) ^1H -NMR spektrumlarında gözlenen γ -gauch etki

Moleküllerin ^{13}C -NMR spektrumlarında da benzer bir durum gözlenmektedir (şekil 2.18). *Exo* yöndeki bromların sterik kompresyonundan dolayı köprü karbon atomu (C_7) yukarı alanda rezonans olmuştur (80, $\delta = 52.05$ ppm). *Endo* tribromürde (78) mevcut bir sterik etki olmadığı için, C_7 karbonunun sinyali diğer moleküllere göre daha aşağı alanda gözlenmektedir ($\delta = 55.78$ ppm). Etano köprüsündeki karbon atomlarının (C_5 , C_6) rezonans sinyallerinde de durum aynıdır.



Şekil 2.18. Tribromürlerin (78, 79 ve 80) ^{13}C -NMR spektrumlarında gözlenen γ -gauch etki

γ -Gauch etki nortrisiklanik dibromür izomerlerinde de gözlenmektedir. Tribromür 82'deki metilenik protonlar ve metilenik karbonun kimyasal kayma değeri dibromür 11 ve 12 (Tutar *et al.* 1996) ile kıyaslandığında belirgin bir kayma göze çarpmaktadır.



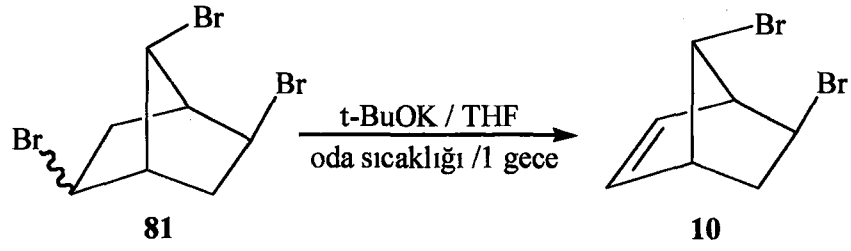
endo Nortrisiklan bileşiğinin (**82**) köprü metilenik protonları brom atomlarının γ -gauch etkisi altında olmadığından sterik kompresyon söz konusu değildir. Bundan dolayı köprü protonları yukarı alanda rezonans olmaktadır ($\delta = 1.45$ ppm). Molekülde *exo* yönelme arttıkça köprü protonlarının sinyalleri aşağı alana kaymaktadır.

Moleküllerin (**11**, **12**, **82**) ^{13}C -NMR spektrumları incelendiğinde, *exo* ürününün (**11**) metilenik karbonuna ait sinyal $\delta = 31.24$ ppm'de gözlenirken, *endo* nortrisiklanik ürününün (**82**) sinyali beklenildiği gibi daha aşağı alanda ($\delta = 33.97$ ppm) rezonans olmaktadır. *Trans* dibromürün (**12**) köprü protonlarından birinin kimyasal kayması değişmezken ($\delta = 1.80$ ppm) γ -gauch etkiye maruz kalan diğer protonun kimyasal kayma değeri simetrik iki dibromürün değerleri arasındadır ($\delta = 2.13$ ppm).

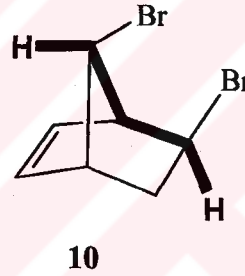
2.2.3. 5,7-Dibrombisikliklo[2.2.1]hept-2-en'in (**10**) Sentezi

7-Bromnorborenin (**70**) düşük sıcaklık brominasyonundan elde edilen ancak tam olarak saflaştırılamayan düzenlenmiş tribromürdeki (**81**) brom atomlarının ikisinin konfigürasyonunun belirlenmesine yardımcı olması ve molekülde üç brom atomunun varlığını ortaya koymak için, tribromür **81** dehidrobrominasyona uğratıldı.

Bunun için düzenlenmiş tribromür (**81**) ve nortrisiklanik dibromürün (**82**) olduğu bir karışımın kuru THF'deki çözeltisi oda sıcaklığında bir gece bir ekivalent potasyum *tert*-bütoksit ile muamele edildi.



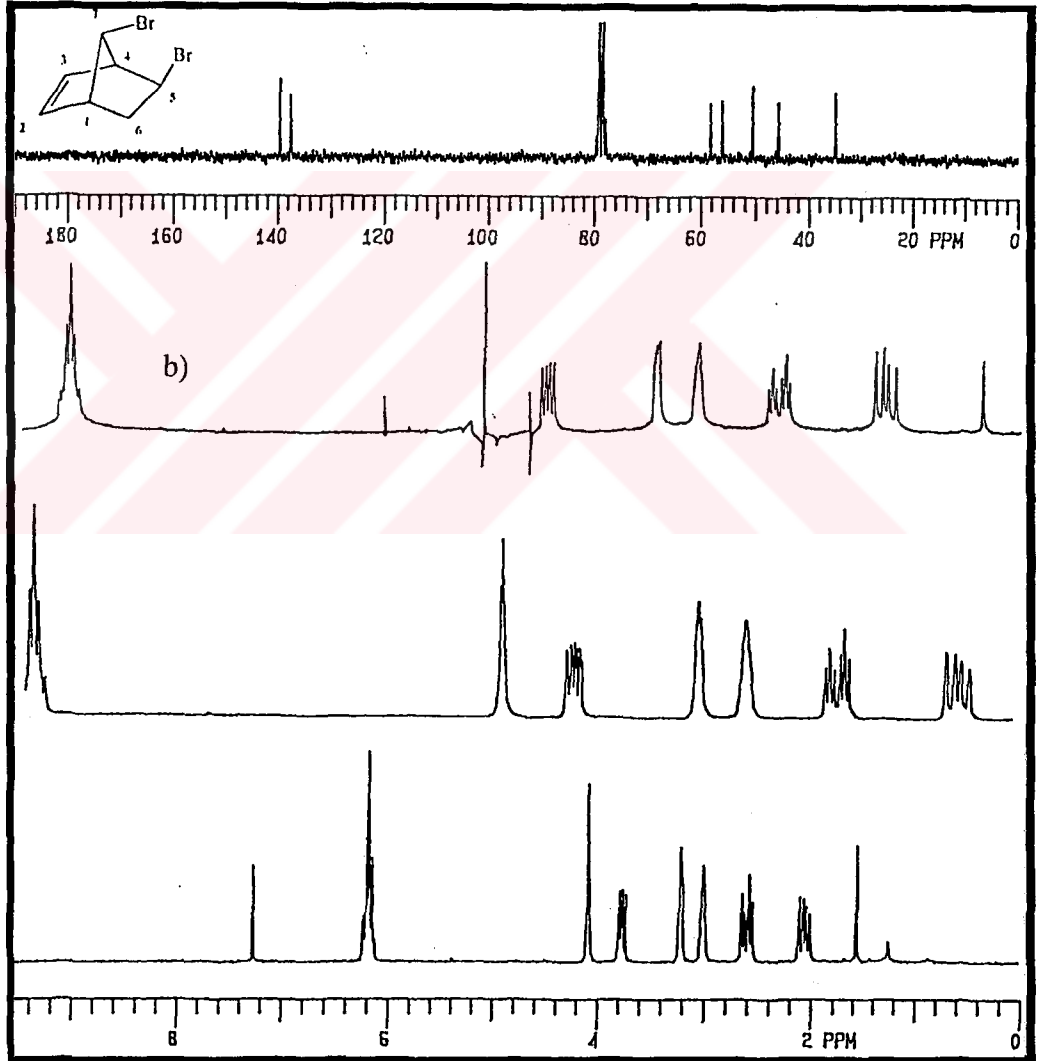
Reaksiyon sonunda alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda beklenildiği gibi nortrisiklanik üründe (**82**) herhangi bir değişikliğin olmadığı gözlemlendi. Yapılan kolon kromatografisi ile eliminasyon ürünü (**10**) saflaştırıldı. Böylelikle % 54 verimle 5,7-dibrombisiklo[2.2.1]hept-2-en (**10**) (Winstein,1961) elde edildi.



5,7-Dibromnorbornenin (**10**) $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 2.19'da görülmektedir. Olefinik protonlar $\delta = 6.18$ ppm, H_7 protonu ise $\delta = 4.08$ ppm'de multiyet vermişlerdir. $\delta = 3.76$ ppm'deki dubletin dubletin dubleti H_5 protonuna aittir. Bu proton $\text{H}_{6\text{exo}}$ ve $\text{H}_{6\text{endo}}$ protonları ile ayrı ayrı etkileşerek dubletin dubletine, H_7 protonu ile de uzak mesafe (W veya M) etkileşerek çizgiler yeniden dublete yarılmıştır ($J_{5,6\text{endo}} = 7.9$ Hz, $J_{5,6\text{exo}} = 4.0$ Hz, $J_{5,7} = 1.5$ Hz). H_7 protonuna ait sinyal ışınlandırıldığında uzak mesafe etkileşmesi ortadan kalkmış ve H_5 protonuna ait sinyal dubletin dubletine dönüşmüştür. H_5 ve H_7 protonları arasında gözlenen uzak mesafe etkileşmesi, 5 nolu karbona bağlı brom atomunun *exo* yönde olduğunu doğrulamaktadır. Köprü başı protonları (H_1 ve H_4) sırasıyla $\delta = 3.00$ ppm ve $\delta = 3.21$ ppm'de multiyet şeklinde rezonans olmuşlardır. Metilenik H_6 protonları bir AB sistemi vermektedir. Sistemin A kısmı $\delta = 2.63$ ppm'de dubletin triplete şeklindedir. Burada $\text{H}_{6\text{exo}}$ protonu, $\text{H}_{6\text{endo}}$ ile geminal etkileşerek dublete ($J_{6\text{endo},6\text{exo}} = 13.2$ Hz), H_5 ve H_1 ile de etkileşerek dubletin triplete yarılmıştır ($J_{5,6\text{exo}} = J_{1,6\text{exo}} = 4.0$ Hz). Sistemin B kısmını oluşturan $\text{H}_{6\text{endo}}$ protonunun sinyali $\delta = 2.05$

ppm'de dubletin dubletin dubleti şeklindedir. Bu kısımda geminal ve visinal etkileşmenin yanı sıra H₇ protonu ile olan uzak mesafe etkileşmesi söz konusudur ($J_{6endo,6exo} = 13.2$ Hz, $J_{5,6endo} = 7.9$ Hz, $J_{6endo,7} = 0.8$ Hz).

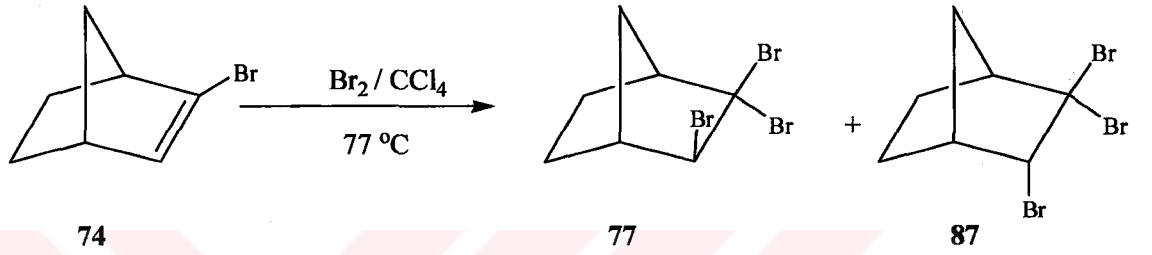
Şekil 2.19'de görülen ¹³C-NMR spektrumu da yapıyla uyumlu olup, ikisi olefinik bölgede olmak üzere toplam 7 sinyal gözlenmektedir.



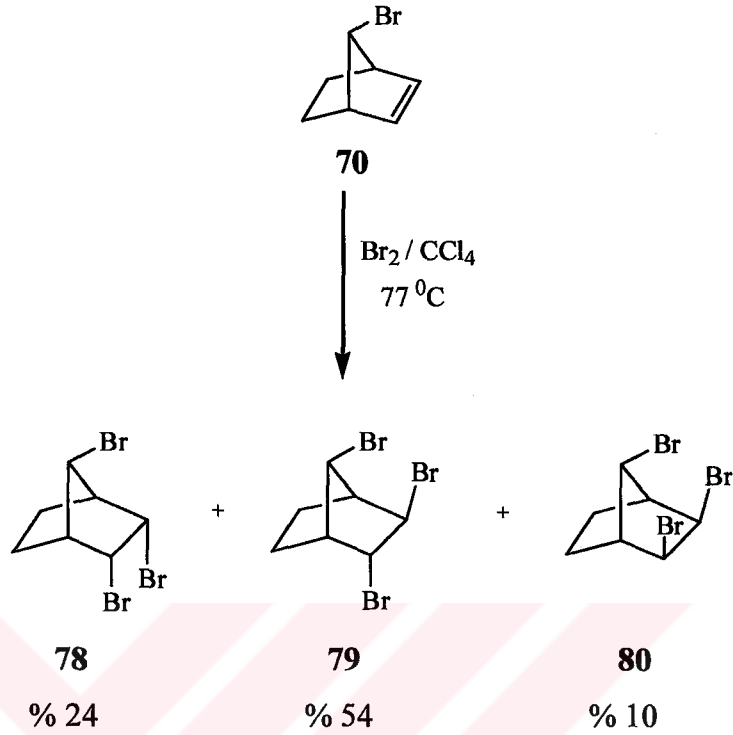
Şekil 2.19. a) 5,7-Dibromnorbornenin (10) 200 MHz ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃)
 b) 5,7-Dibromnorbornenin (10) H₇ protonunun ışınlandırılması
 c) 5,7-Dibromnorbornenin (10) 50 MHz ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃)

2.2.4. 7-Brombisiklo[2.2.1]hept-2-en'in (70) Yüksek Sıcaklık Brominasyonu

Gassman tarafından yapılan 2-bromnorbomenin (74) yüksek sıcaklık brominasyonunda, düşük sıcaklıkta yapılan reaksiyonun aksine tamamen normal katılma ürünlerinin olduğu belirtilmiştir (Gassman and Gennick, 1980).



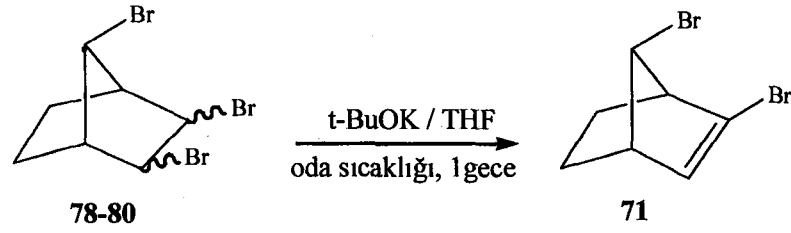
7-Bromnorbomenin (70) düşük sıcaklıktaki brominasyonunda ağırlıklı olarak düzenlenmiş ürünler oluşurken, bu bileşiğin 77°C 'de yapılan brominasyonundan tamamen normal katılma ürünleri (78, 79 ve 80) %88'lik toplam verimle elde edildi. Daha önce belirtildiği gibi yüksek sıcaklıkta brominasyon serbest radikal mekanizması üzerinden yürümektedir. Radikal ara ürünlerinin düzenlenmeye eğilimleri son derece azdır. Bu nedenle, 7-bromnorbomenin (70) yüksek sıcaklık brominasyonunda normal katılma ürünlerinin oluşması beklenen bir durumdur.



Böylece benzonorbornadien (14) ve norbornadien (9) ile kıyaslandığında norbornenin (1) düzenlenmeye eğiliminin oldukça az olduğu ve köprü karbonuna bağlı brom atomunun bu eğilimi daha da azalttığı hatta yüksek sıcaklıkta tamamen normal katılma ürünleri lehine dönüştürdüğü sonucuna varıldı.

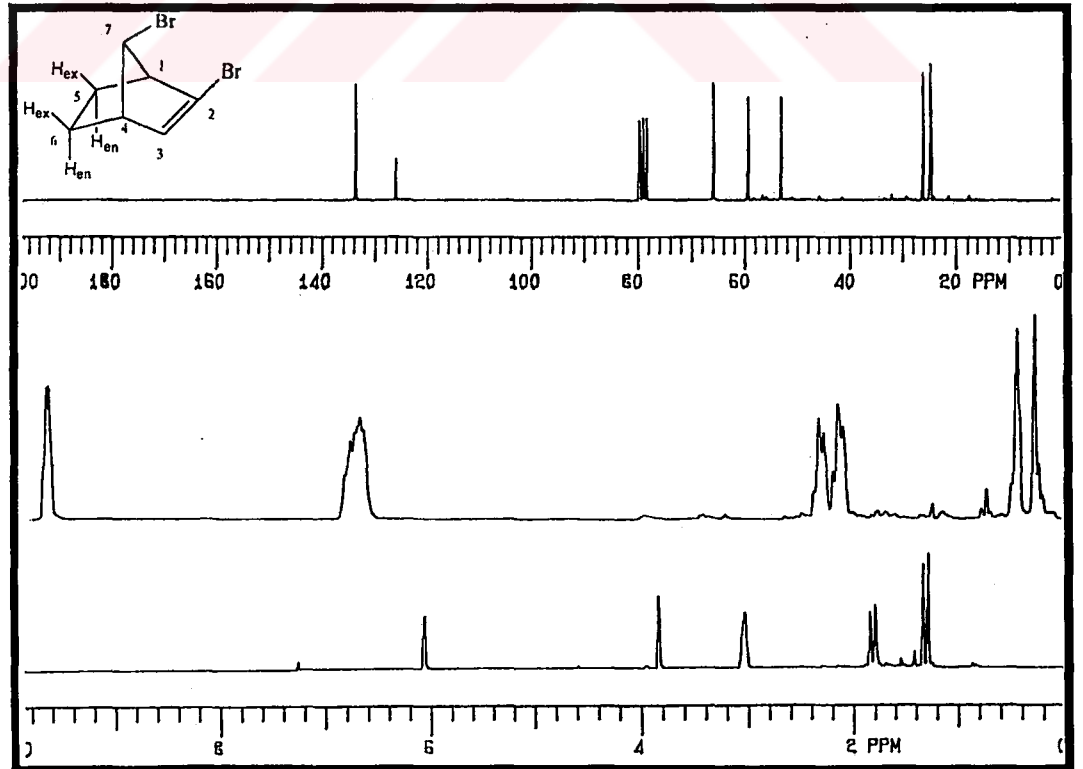
2.3.1. 2,7-Dibrombisiklo[2.2.1]hept-2-en'in (71) Sentezi

Bu çalışmada değişik sıcaklıklarda brominasyonu hedeflenen bir diğer norbornen türevi olan 2,7-dibromnorbornenin (71) sentezi için, 7-bromnorbornenin (70) yüksek sıcaklık brominasyonunda oluşan tribromürlerin (78-80) THF içersindeki karışımına oda sıcaklığında bir ekivalent potasyum *tert*-bütoksit verildi. Reaksiyon sonunda tek ürün olarak %95 verimle 2,7-dibromnorbornen (71) elde edildi.



Şekil 2.20’de bileşik 71’in ^1H - ve ^{13}C -NMR spektrumları görülmektedir. Olefinik proton H_3 , $\delta = 5.06$ ppm’de dublet şeklinde rezonans olmaktadır ($J_{3,4} = 3.2$ Hz). $\delta = 3.84$ ppm’de gözlenen multiyet köprü protonu H_7 ’ye aittir. Köprü başı protonları H_1 ve H_4 $\delta = 3.03$ ppm’de multiyet şeklinde rezonans olmaktadır. $\text{H}_{5\text{exo}}$ ve $\text{H}_{6\text{exo}}$ protonları $\delta = 1.81$ ppm’de, $\text{H}_{5\text{endo}}$ ve $\text{H}_{6\text{endo}}$ protonları ise $\delta = 1.32$ ppm’de multiyet şeklinde gözlenmektedirler.

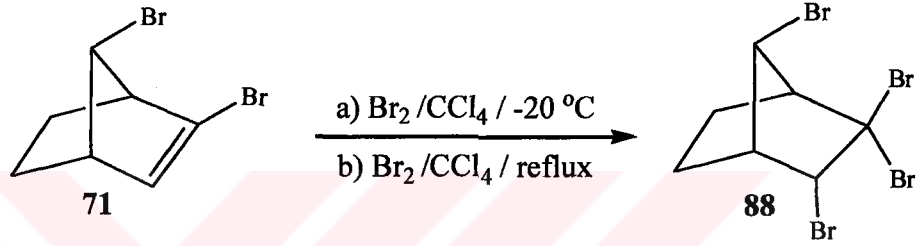
Bileşiğin (71) ^{13}C -NMR spektrumu (şekil 2.20) yapı ile uyumlu olup ikisi olefinik ve beşi alifatik olmak üzere toplam 7 sinyal gözlenmektedir.



Şekil 2.20. 2,7-Dibromnorbornenin (71) 200 MHz ^1H - ve 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumları (CDCl_3)

2.3.2. 2,7-Dibrombisiklo[2.2.1]hept-2-en'in (71) Düşük ve Yüksek Sıcaklık Brominasyonları

2,7-Dibromnorbomenin (71) CCl_4 içerisindeki çözeltisi ekivalent miktarda brom ile hem düşük sıcaklıkta ($-20\text{ }^\circ\text{C}$) hem de CCl_4 'ün kaynama sıcaklığında reaksiyona tabi tutuldu.



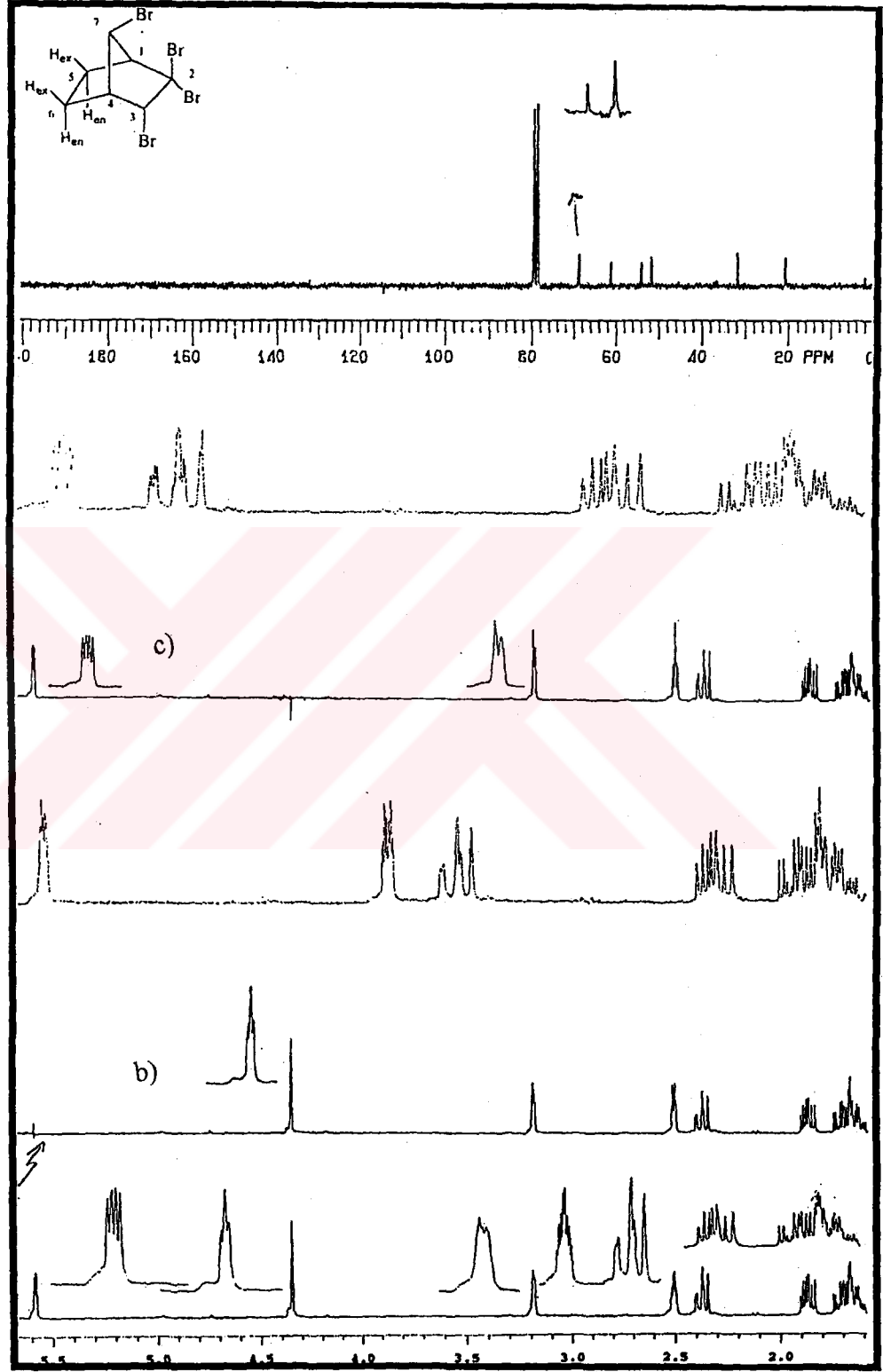
Yüksek sıcaklık brominasyonunda tetrabromür (88) kantitatif bir verimle tek ürün olarak elde edilirken, düşük sıcaklıkta bu ürünün oluşumu %90 oranında gerçekleşti. Tetrabromür ürününün (88) oluşum mekanizmasının, *exo*-bromonyum ara ürünü üzerinden normal *trans* katılma ile gerçekleştiği tahmin edilmektedir.

Dibromnorbomenin (71) gerek düşük ve gerekse yüksek sıcaklık brominasyonu reaksiyonlarından sadece normal katılma ürününün oluşması, bisiklo[2.2.1]heptan iskelet yapısına sahip bileşiklerin polibromlu türevlerinde, düzenlenme eğiliminin azaldığı hatta tamamen ortadan kalktığı sonucuna varıldı.

Bileşiğin (88) şekil 2.21'de verilen $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda $\delta = 5.59\text{ ppm}$ 'deki sinyal H_3 protonuna aittir. H_4 ile visinal ve $\text{H}_{6\text{exo}}$ ile uzak mesafe etkileşerek dubletin dubletine yarılmıştır ($J_{3,4} = 3.3\text{ Hz}$, $J_{3,6\text{exo}} = 1.8\text{ Hz}$). H_7 protonu $\delta = 4.36\text{ ppm}$ 'de multipler vermektir. Köprü protonlarından H_1 $\delta = 3.19\text{ ppm}$ 'de $\text{H}_{5\text{exo}}$ ile etkileşerek kalın dublet şeklinde rezonans olmuştur ($J_{1,5\text{exo}} = 3.2\text{ Hz}$). Diğer köprü başı protonu ise (H_4) $\delta = 2.51\text{ ppm}$ 'de multipler olarak gözlenmektedir. Metilenik protonlar $\delta = 2.37\text{ ppm}$ 'de bir

proton ve $\delta = 1.92 - 1.63$ ppm arasında üç proton olmak üzere iki ayrı multiplet şeklinde görülmektedirler.

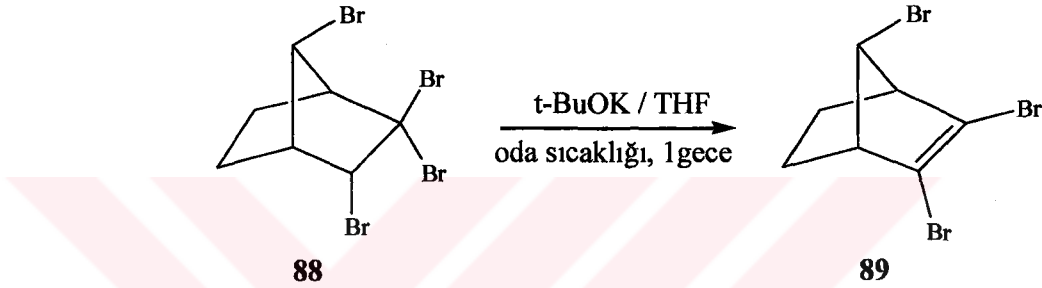
H₃ protonunun *exo* olduğu yapılan çift rezonans deneyleri ile ispatlanmıştır. H₇ protonu ışınlandırıldığında ($\delta = 4.36$ ppm) H₃ protonuna ait sinyalde bir değişikliğin olmadığı gözlenmiştir. Eğer H₃ protonu *endo* pozisyonunda olsaydı, H₇ ışınlandırıldığı zaman uzak mesafe etkileşmesinden dolayı $\delta = 5.59$ ppm'de değişiklik olması gerekirdi. Bunun yanı sıra, H₃ protonu ışınlandırıldığında H_{6exo} protonunun (M veya W etkileşmesi) ve H₄ köprü başı protonunun sinyallerindeki değişim yapıyı doğrulamaktadır. H₃ protonunun *exo* (bromun *endo*) olduğunun diğer bir göstergesi de H₃ protonu ile H₄ protonu arasında M etkileşmenin gözlenmesidir ($J_{3,4} = 3.3$ Hz) H₃ protonu *endo* olsaydı, H₄ ile arasındaki dihedral açı yaklaşık 90° olduğu için, ilgili protonlar arasında gözlenebilir bir etkileşmeye rastlanmayacaktı. Bileşiğin (88) ¹³C-NMR spektrumu yapı ile uyumlu olup 7 sinyal gözlenmektedir (şekil 2.21).



Şekil 2.21. a) Tetrabromürün (88) 400 MHz ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃)
 b) Tetrabromürün (88) H₃ protonunun ışılandırılması
 c) Tetrabromürün (88) H₇ protonunun ışılandırılması
 d) Tetrabromürün (88) 50 MHz ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃)

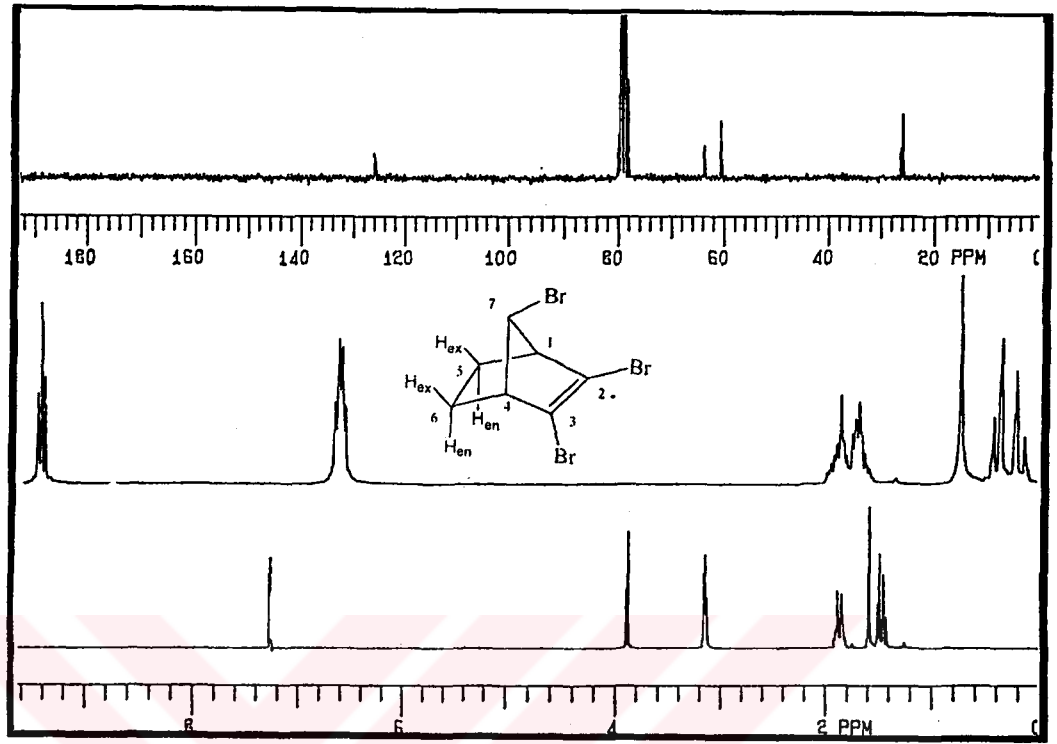
2.4.1. 2,3,7-Tribrombisiklo[2.2.1]hept-2-en'in (89) Sentezi

Bu tez çalışmasında hedeflenen polibromlu norbornen türevlerinin sentezi için, tetrabromür ürününün (88) kuru THF'deki çözeltisi oda sıcaklığında bir gece potasyum *tert*-bütoksit ile muamele edildi. Reaksiyon sonucu tribromnorbornen (89) %94 verimle tek ürün olarak elde edildi.



Bileşiğin (89) şekil 2.22'de verilen $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda H_7 protonu $\delta = 3.88$ ppm'de H_1 ve H_4 protonlarıyla visinal etkileşerek triplete yarılmıştır ($J_{1,7} = J_{4,7} = 1.8$ Hz). H_1 ve H_4 protonları ise $\delta = 3.14$ ppm'de multipler şeklinde rezonans olmuşlardır. Spektrumun geriye kalan kısmında AA'BB' sistemi görülmektedir. Sistemin AA' kısmı $\delta = 1.84$ ppm'de ($\text{H}_{5\text{exo},6\text{exo}}$ protonları) BB' kısmı ise $\delta = 1.47$ ppm'de ($\text{H}_{5\text{endo},6\text{endo}}$ protonları) gözlenmektedir.

Şekil 2.22'de görülen $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu yapı ile uyumludur. Molekül simetrik olduğu için 4 sinyal gözlenmektedir. Olefinik karbonlar $\delta = 125.70$ ppm'de rezonans olmaktadır.



Şekil 2.22. Tribromnorbornenin (89) 200 MHz ^1H - ve 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumları (CDCl_3)

3. ARAŞTIRMA BULGULARI

3.1. Saflaştırma

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

3.2. Kromatografik Ayırmalar

3.2.1. Kolon Kromatografisi

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

3.3. Spektrumlar

¹H-NMR Varian 60 MHz Spektrometre

¹H-NMR Varian 200 MHz Spektrometre

¹H-NMR Varian 400 MHz Spektrometre

¹³C-NMR Varian 50 MHz Spektrometre

¹³C-NMR Varian 100 MHz Spektrometre

Mattson 1000 FTIR Spektrofotometre

3.4. Deneyler

3.4.1. Norbornenin (1)Yüksek Sıcaklık Brominasyonu

100 ml'lik balon içerisinde 3.00 g norbornen (31.92 mmol) 30 ml CCl₄ içerisinde çözüldü. Geri soğutucu altında kaynatılan reaksiyon karışımına damlatma hunisi

yardımıyla 10 ml CCl₄ içerisinde çözülmüş 5.1 g Br₂ (31.88 mmol) damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı aynı sıcaklıkta 10 dakika daha karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına soğutuldu. Çözücü vakumda uzaklaştırıldıktan sonra, ham ürün 100 g silikajel kolona yüklendi ve hekzan yardımıyla elüe edildi. Aynı olan fraksiyonlar birleştirildi.

Ürünlerin kolondan geliş sırası ve verimleri şöyledir:

<i>trans</i> 2- <i>exo</i> -3- <i>endo</i> dibromnorboman (2)	3,56 g	%44
7- <i>anti</i> - 2- <i>exo</i> -dibromnorboman (8)	0,08 g	%1
5- <i>endo</i> -2- <i>exo</i> -dibromnorboman (4)	0,08 g	%1
<i>exo-cis</i> dibromnorboman (3)	2,40 g	%29
7- <i>syn</i> - 2- <i>exo</i> -dibromnorboman (7)	1,05 g	%13

(2R, 3R)-2,3-Dibrombisiklo[2.2.1]heptan (2): Renksiz sıvı

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 4.46 (m, 1H, H₃), 3.89 (t, J_{2,3} = J_{2,7} = 2.9 Hz, 1H, H₂), 2.48 (m, 2H, H₁, H₆), 2.08-1.28 (m, 6H, H₅, H₆, H₇).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): 63.95, 62.36, 49.33, 47.09, 37.32, 29.87, 25.36.

IR (CHCl₃, cm⁻¹): 2968, 2871, 1470, 1451, 1316, 1262, 1250, 1235, 1212, 1208, 1189, 1173, 1135, 1062, 969, 946, 908, 846, 804, 758, 634.

(2R, 7S)-2,7-Dibrombisiklo[2.2.1]heptan (8): Renksiz sıvı

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 4.48 (bs, 1H, H₇), 3.99 (m, 1H, H₂), 2.60 (d, J_{4,3_{exo}} = 4.2 Hz, 1H, H₄), 2.51 (bs, 1H, H₁), 2.23-1.22 (m, 6H, H₃, H₅, H₆).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): δ 56.68, 54.70, 50.95, 45.60, 44.30, 28.07, 27.90.

IR (CHCl_3 , cm^{-1}): 2972, 2875, 2466, 1451, 1312, 1285, 1220, 1193, 1177, 1139, 1050, 954, 915, 896, 846, 792, 758, 738, 642, 619.

(2R, 5S)-2,5-Dibrombisiklo[2.2.1]heptan (4): Renksiz sıvı

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ 4.20 (m, 1H, H_2), 4.03 (m, 1H, H_5), 2.85 (ddd, $J_{7\text{syn}, 7\text{anti}} = 14.6$ Hz, $J_{7\text{anti}, 1} = J_{7\text{anti}, 4} = 7.6$ Hz, $J_{7\text{anti}, 3\text{endo}} = J_{7\text{anti}, 2\text{endo}} = 2.4$ Hz), 2.48 (m, 2H, H_1 , H_4), 2.40 (m, 1H, $\text{H}_{7\text{syn}}$), 2.10 (m, 2H, H_3 , H_6), 1.47 (m, 2H, H_3 , H_6).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): δ 53.50, 48.94, 46.64, 41.85, 40.80, 36.96, 31.45.

IR (CHCl_3 , cm^{-1}): 2933, 2864, 1451, 1312, 1239, 1220, 1158, 958, 908, 765, 657.

(2R, 3S)-2,3-Dibrombisiklo[2.2.1]heptan (3): Renksiz kristaller E.N.: 53-54 °C eter / hekzan (1/3) karışımında kristallendirildi.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ 4.20 (d, $J_{2,7\text{anti}} = J_{3,7\text{anti}} = 1.8$ Hz, 2H, H_2 , H_3), 2.60 (m, 2H, H_1 , H_4), 2.16 (dt, $J_{7\text{syn}, 7\text{anti}} = 10.5$ Hz, $J_{7\text{syn}, 6\text{endo}} = J_{7\text{syn}, 5\text{endo}} = 2.3$ Hz, 1H, $\text{H}_{7\text{syn}}$), 1.69-1.57 (m, 2H, H_5 , H_6), 1.24-1.35 (m, 3H, H_5 , H_6 , $\text{H}_{7\text{anti}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): δ 59.60, 50.52, 35.59, 29.75.

IR (KBr, cm^{-1}): 2969, 2885, 1450, 1303, 1211, 1149, 941, 887, 802, 755, 601.

(2S, 7S)-2,7-Dibrombisiklo[2.2.1]heptan (7): Sarı renkli sıvı.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 3.96 (m, 2H, H₂, H₇), 2.67 (m, 2H, H₁, H₄), 2.44 (m, 1H, H₃), 2.25 (dd, J_{3endo,3exo} = 13.5, J_{3exo,2endo} = 8,6 Hz, 1H, H₃), 1.77-1.64 (m, 2H, H₆protonları), 1.40-1.23 (m, 2H, H₅protonları).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 55.60, 52.36, 49.98, 46.52, 44.02, 30.43, 27.19.

IR (CHCl₃, cm⁻¹): 2972, 2875, 1466, 1447, 1312, 1250, 1200, 1135, 992, 942, 900, 881, 850, 811, 785, 765, 746, 615, 584.

3.4.2. Norbornenin (1) CH₃CN İçerisindeki Brominasyonu

100 ml CH₃CN içerisinde 1.00 g norbornen (10.64 mmol) çözüldü. Karışım dışarıdan tuz-buz yardımıyla -10 °C'ye soğutuldu. Damlatma hunisi yardımıyla 20 ml CH₃CN içerisinde çözülmüş 1.7 g Br₂ (10.62 mmol) damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı aynı sıcaklıkta 10 dakika daha karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına getirildi. Çözücü vakumda uzaklaştırıldıktan sonra silikajel kolona yüklendi ve hekzan yardımıyla elüe edildi. Daha sonra polarite CHCl₃ yardımıyla adım adım arttırıldı. Aynı olan fraksiyonlar birleştirildi.

Ürünlerin kolondan geliş sırası ve verimleri şöyledir:

2- <i>exo</i> -3- <i>endo</i> dibromnorbornan (2)	0.16 g	%6
7- <i>syn</i> -2- <i>exo</i> dibromnorbornan (4)	1.10 g	%40
<i>exo</i> -amit (72)	0.82 g	%33
<i>endo</i> -amit (73)	0.30 g	%12

N-[(2R,7S)-7-brombisiklo[2.2.1]hept-2-yl] asetamit (72): Beyaz renkte iğnemsî kristaller. E.N.: 117-118 °C, CHCl₃/hekzan (1/3) karışımında kristallendirildi.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 6.23 (m, 1H, NH), 4.06 (m, 1H, H₂), 3.95 (m, 1H, H₇), 2.41 (m, 1H, H₁), 2.34 (m, 1H, H₄), 2.07-1.83 (m, 2H, H₃protonları), 1.95 (s, 3H, -CH₃), 1.66-1.55 (m, 2H, H₆), 1.43-1.26 (m, 2H, H₆).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 170.86, 59.20, 54.01, 50.23, 44.82, 40.24, 28.39, 27.40, 25.61.

IR (KBr, cm⁻¹): 3309, 2962, 2931, 2877, 2854, 1727, 1650, 1527, 1450, 1373, 1311, 1272, 1241, 1126, 748.

N-[(2S,7S)-7-brombisiklo[2.2.1]hept-2-yl] asetamit (73): Beyaz renkli kristaller. E.N.: 155-156 °C, CHCl₃ / hekzan (1/3) karışımında kristallendirildi.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 6.00 (m, 1H, NH), 4.04 (m, 1H, H₇anti), 3.79 (m, 1H, H₂), 2.33 (m, 2H, H₁, H₄), 2.02-1.88 (m, 2H, H₃protonları), 1.95 (s, 3H, -CH₃), 1.40-1.20 (m, 4H, H₅ ve, H₆ protonları).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 171.56, 57.54, 53.14, 50.84, 40.26, 40.12, 27.97, 26.65, 25.28.

IR (KBr, cm⁻¹): 3262, 3193, 3062, 2969, 2939, 2877, 1635, 1550, 1419, 1319, 1295, 1249, 1172, 786, 725, 624.

3.4.3. Norbornenin (1) -20 °C'de Brominasyonu

100 ml'lik balon içerisinde 1.00 g norbornen (10.64 mmol) 30 ml CHCl₃'de çözüldü. Sıvı azot yardımıyla karışım -20 °C civarına soğutuldu ve damlatma hunisi yardımıyla 1.70 g Br₂ (10.62 mmol) damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı 10 dakika daha aynı sıcaklıkta karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına getirildi. Çözücü vakumda

uzaklaştırıldıktan sonra, 30 g silikajel kolona yüklendi ve hekzan yardımıyla elüe edildi. Aynı olan fraksiyonlar birleştirildi.

Ürünlerin kolondan geliş sırası ve verimleri şöyledir:

2- <i>exo</i> -3- <i>endo</i> dibromnorboman (2)	1.40 g	%52
7- <i>syn</i> -2- <i>exo</i> dibromnorboman (7)	1.10 g	%41

3.4.4. 7-*syn*-Brombisiklo[2.2.1]hept-2-en'in (70) Sentezi

1.00 g (3.93 mmol) 7-*syn*-2-*exo* dibromnorboman (7) 100 ml'lik bir balonda 30 ml kuru THF'de çözülüp üzerine 1.76 g (15.71 mmol) t-BuOK konuldu. Karışım oda sıcaklığında 48 saat manyetik olarak karıştırıldı. Evaporatör yardımıyla THF kuruluğa kadar uzaklaştırıldıktan sonra eter ile ekstrakte edildi, su ile yıkandı ve organik faz CaCl₂ üzerinden kurutuldu. 600 mg (%88) 7-*syn*-brombisiklo[2.2.1]hept-2-en (70) elde edildi.

7-*syn* -Brombisiklo[2.2.1]hept-2-en (70): Renksiz sıvı

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 6.01 (m, 2H, H₂ ve H₃), 3.86 (m, 1H, H₇), 3.02 (m, 2H, H₁ ve H₄), 1.77 (AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H, H_{5_{exo}} ve H_{6_{exo}}), 1.10 (AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H, H_{5_{endo}} ve H_{6_{endo}}).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 134.88, 68.11, 51.39, 24.68.

IR (KBr, cm⁻¹): 3068, 2979, 2875, 1466, 1343, 1297, 1235, 1123, 931.

3.4.5. 7- *syn* -Brombisiklo[2.2.1]hept-2-en'in (70) -20 °C'deki Brominasyonu

7-Bromnorborenin (70) 1.00 g (5.78 mmol) 30 ml CCl₄ içerisindeki çözeltisi -20 °C'ye sıvı azot yardımıyla soğutuldu. Bu karışıma, 1.11 g (6.94 mmol) bromun 10 ml CCl₄ içerisindeki çözeltisi 10 dakikada ilave edildi. Bromun rengi kayboluncaya kadar manyetik olarak karıştırılmaya devam edildi. Daha sonra çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Karışım 100 g silikajel içeren kolon üzerinden hekzan ile elüe edildi. Bozunma ürünlerinin görülmesi üzerine saflaştırılmayan kısım florosil kolona yüklendi. Buna rağmen yine bozunmalar oldu. Bütün bu sebeplerden dolayı 81 ürünü saf olarak elde edilemedi ve verim hesapları NMR integrasyonu yoluyla bulundu.

Ürünlerin kolondan geliş sırası ve oranları şöyledir.

<i>Endo</i> -tribrom (78)	%4
<i>Trans</i> -tribrom (79)	%22
<i>Exo</i> -tribrom (80)	%18
Düzenlenmiş tribrom (81)	%19
Nortrisiklanik ürün (82)	%37

(2R, 3S)-2,3,7-Tribrombisiklo[2.2.1]heptan (78): Beyaz renkte kristaller. E.N.: 93-94 °C, eter / hekzan (1/3) karışımında kristallendirildi.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 4.98 (AA'XX' sisteminin AA' kısmı, 2H, H₂ ve H₃), 4.25 (t, J_{1,7}=J_{4,7}=1.8 Hz, 1H, H₇), 2.55 (AA'XX' sisteminin XX' kısmı, 2H, H₁ ve H₄), 2.12 (AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H, H_{5endo} ve H_{6endo}), 1.64 (AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H, H_{5exo} ve H_{6exo})

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 56.07 (C₂ ve C₃), 55.78 (C₇), 51.64 (C₁ ve C₄), 24.66 (C₅ ve C₆).

IR (KBr, cm^{-1}): 2923, 1457, 1396, 1319, 1226, 1002, 910, 802, 740.

(2R, 3R)-2,3,7-Tribrombisiklo[2.2.1]heptan (79): Renksiz sıvı

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 5.05 (ddd, $J_{2,3}=4.8$ Hz, $J_{1,2}=4.0$ Hz, $J_{2,6\text{exo}}=2.0$ Hz, 1H, H_2), 4.07 (dt, $J_{3,7}=2.2$ Hz, $J_{1,7}=J_{4,7}=1.7$ Hz, 1 H, H_7), 3.86 (dd, $J_{2,3}=4.8$ Hz, $J_{3,7}=2.2$ Hz, 1H, H_3), 2.66 (bd, $J_{4,5\text{exo}}=4.4$ Hz, 1H, H_4), 2.60 (ddd, $J_{1,6\text{exo}}=4.6$ Hz, $J_{1,2}=4.0$ Hz, $J_{1,7}=1.7$ Hz, 1H, H_1), 2.05 (ddd, AB sisteminin A kısmı, $J_{6\text{endo},6\text{exo}}=13.0$ Hz, $J_{6\text{endo},5\text{endo}}=9.9$ Hz, $J_{6\text{endo},5\text{exo}}=4.6$ Hz, 1H, $\text{H}_{6\text{endo}}$), 1.79 (dddd, AB sisteminin A kısmı, $J_{5\text{endo},5\text{exo}}=12.7$ Hz, $J_{5\text{exo},6\text{exo}}=9$ Hz, $J_{5\text{exo},6\text{endo}}=4.6$ Hz, $J_{4,5\text{exo}}=4.4$ Hz, 1H, $\text{H}_{5\text{exo}}$), 1.67 (dddt, AB sisteminin B kısmı, $J_{6\text{exo},6\text{endo}}=13.0$ Hz, $J_{6\text{exo},5\text{exo}}=9.0$ Hz, $J_{6\text{exo},5\text{endo}}=J_{6\text{exo},1}=4.6$, $J_{6\text{exo},2}=2.0$ Hz, 1H, $\text{H}_{6\text{exo}}$), 1.48 (ddd, AB sisteminin B kısmı, $J_{5\text{endo},5\text{exo}}=12.7$ Hz, $J_{5\text{endo},6\text{endo}}=9.9$ Hz, $J_{5\text{endo},6\text{exo}}=4.6$ Hz, 1H, $\text{H}_{5\text{endo}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ 60.31(C_2), 55.98 (C_3), 52.03 (C_7), 51.49 (C_4), 51.40 (C_1), 29.08 (C_5), 21.68 (C_6).

IR (CHCl_3 , cm^{-1}): 2985, 2962, 2885, 1465, 1303, 1249, 1226, 1195, 1141, 1033, 1010, 979, 941, 887, 809, 771, 732, 632.

(2R, 3S)-2,3,7-Tribrombisiklo[2.2.1]heptan (80): Renksiz hegzagonal kristaller. E.N.:177-178 $^\circ\text{C}$, eter/hekzan karışımında (1/3) kristallendirildi.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ 4.37 (d, AX_2 sisteminin X_2 kısmı, $J_{2,7}=J_{3,7}=1.3$ Hz, 2H, H_2 ve H_3), 3.99 (p, AX_2 sisteminin A kısmı, $J_{2,7}=J_{3,7}=J_{1,7}=J_{4,7}=1.3$ Hz, 1H, H_7), 2.89 (m, 2H, H_1 ve H_4), 1.79 (AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H, $\text{H}_{5\text{exo}}$ ve $\text{H}_{6\text{exo}}$), 1.38 (AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H, $\text{H}_{5\text{endo}}$ ve $\text{H}_{6\text{endo}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): δ 56.06 (C_2 ve C_3), 53.59 (C_1 ve C_4), 52.05 (C_7), 29.44 (C_5 ve C_6).

IR (KBr, cm^{-1}): 3023, 2985, 2892, 1519, 1465, 1427, 1303, 1218, 1041, 925, 763, 671, 609.

(2S, 5S)-2,5,7-Tribrombisiklo[2.2.1]heptan (81): Beyaz renkli kristaller E.N.: 57-58 °C, eter/hekzan karışımında (1/3) kristallendirildi.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 4.52 (m, 1H, H_7), 3.88 (t, $J_{5,6\text{endo}}=J_{5,6\text{exo}}=6.2$ Hz, 1H, H_5) 3.84 (m, 1H, H_2), 2.79-2.63 (m, 3H, H_1 , H_4 , $\text{H}_{3\text{exo}}$), 2.29-2.17 (m, 3H, $\text{H}_{3\text{endo}}$, $\text{H}_{6\text{exo}}$, $\text{H}_{6\text{endo}}$).

APT- $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ 54.58, 51.42, 50.61, 46.09, 45.80, 43.04, 40.10.

IR (KBr, cm^{-1}): 2976, 2936, 2851, 1497, 1441, 1306, 1283, 1250, 1186, 1163, 1134, 1054, 1026, 1000, 974, 936, 913, 894, 880, 865.

(3R, 5S)-3,5-Dibromtrisiklo[2.2.1.0^{2,6}]heptan (82): Beyaz renkli kristaller E.N.: 59-60 °C, CHCl_3 /hekzan karışımında (1/3) kristallendirildi.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ 4.09 (m, 2H, H_3 ve H_5), 2.50 (m, 1H, H_4), 1.92 (dd, AB_2 sisteminin B_2 kısmı, $J_{2,6}=J_{1,6}=5.4$ Hz, $J_{1,5}=J_{2,3}=0.8$ Hz, 2 H, H_1 ve H_2), 1.45 (m, 2H, H_7), 1.38 (tt, AB_2 sisteminin A kısmı, $J_{2,6}=J_{1,6}=5.4$ Hz, $J_{6,7}=1.2$ Hz, 1H, H_6).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): δ 53.42, 43.37, 33.97, 22.01, 17.28.

IR (KBr, cm^{-1}): 3081, 2956, 2879, 1461, 1344, 1311, 1284, 1268, 1254, 1232, 1145, 1066, 1023, 1012, 979, 941, 914, 881, 813, 737, 726, 704.

3.4.6. (5S, 7S)- 5,7-Dibrombisiklo[2.2.1]hept-2-en'in (10) Sentezi

0.36 g (1.08 mmol) Düzenlenmiş tribrom (81) ve nortrisiklanik ürün (82) karışımı 20 ml kuru THF'de çözülüp üzerine 0.15 g (1.25 mmol) t-BuOK konuldu. Karışım oda

sıcaklığında 1 gece manyetik olarak karıştırıldı. Evaporatör yardımıyla THF kuruluğa kadar uzaklaştırıldıktan sonra eter ile ekstrakte edildi, su ile yıkandı ve organik faz CaCl_2 üzerinden kurutuldu. Alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda nortrisiklanik ürünün (**82**) değişmeden kaldığı belirlendi. Karışım 30 g silikajel kolona yüklendi ve hekzan ile elüe edildi. Kolonun ilk fraksiyonlarından alınan 5,7-dibromnorboren (**10**) ürünü 80 mg (% 54) olarak elde edildi. Kolonun daha sonraki fraksiyonlarından ise reaksiyona girmeyen nortrisiklanik ürün (**82**) 164 mg olarak geri kazanıldı.

(5S, 7S)-5,7-Dibrombisiklo[2.2.1]hept-2-en (10): Açık sarı renkte sıvı.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ 6.18 (m, 2H, H_2 ve H_3), 4.08 (m, 1H, H_7), 3.76 (ddd, $J_{5,6\text{endo}}=7.9$ Hz, $J_{5,6\text{exo}}=4.0$ Hz, $J_{5,7}=1.5$ Hz, 1H, H_5), 3.21 (m, 1H, H_4), 3.00 (m, 1H, H_1), 2.63 (dt, AB sisteminin A kısmı, $J_{6\text{endo},6\text{exo}}=13.2$ Hz, $J_{5,6\text{exo}}=J_{1,6\text{exo}}=4.0$ Hz, 1 H, $\text{H}_{6\text{exo}}$), 2.05 (ddd, AB sisteminin B kısmı, $J_{6\text{endo},6\text{exo}}=13.2$ Hz, $J_{5,6\text{endo}}=7.9$ Hz, $J_{6\text{endo},7}=0.8$ Hz, 1H, $\text{H}_{6\text{endo}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): δ 139.99, 137.94, 58.54, 56.35, 50.92, 46.11, 35.31.

IR (CHCl_3 , cm^{-1}): 2990, 2920, 2850, 1495, 1460, 1440, 1376, 1316, 1296, 1269, 1249, 1219, 1152, 1129, 1018, 1005, 983, 896, 859, 791, 752, 709.

3.4.7. 7-*syn*-Brombisiklo[2.2.1]hept-2-en'in (70) Yüksek Sıcaklık Brominasyonu

100 ml'lik balon içerisinde 1.00 g (5,78 mmol) 7-bromnorboren (**70**) 30 ml CCl_4 'de çözüldü. Geri soğutucu altında kaynatılan reaksiyon karışımına damlatma hunisi yardımıyla 10 ml CCl_4 içerisinde çözülmüş 1 g Br_2 (6,35 mmol) damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı 10 dakika daha aynı sıcaklıkta karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Karışım 100 g silikajel kolona yüklendi ve hekzan yardımıyla elüe edildi. Aynı olan fraksiyonlar birleştirildi.

Ürünlerin kolondan geliş sırası ve verimleri şöyledir:

<i>endo</i> -dibrom (78)	0,46 g	%24
<i>trans</i> dibrom (79)	1,03 g	%54
<i>exo</i> -dibrom (80)	0,19 g	%10

3.4.8. 2,7-Dibrombisiklo[2.2.1]hept-2-en'in (71) Sentezi

2.50 g (7.50 mmol) Normal katılma ürünlerinin bir karışımı (78-80) 40 ml kuru THF'de çözülüp üzerine 1 g (8.92 mmol) *t*-BuOK konuldu. Karışım oda sıcaklığında 1 gece manyetik olarak karıştırıldı. Evaporatör yardımıyla THF kuruluğa kadar uzaklaştırıldıktan sonra eter ile ekstrakte edildi, su ile yıkandı ve organik faz CaCl₂ üzerinden kurutuldu. 1.80 g (% 95) 2,7-dibromnorboren (71) elde edildi.

(7S)-2,7-Dibrombisiklo[2.2.1]hept-2-en (71): Oda sıcaklığında sıvı.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 5.06 (d, J_{3,4}=3.2 Hz, 1H, H₃), 3.84 (m, 1H, H₇), 3.03 (m, 2H, H₁ ve H₄), 1.81 (m, 2H, H_{5exo} ve H_{6exo}) 1.32 (m, 2H, H_{5endo} ve H_{6endo}).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 133.88, 126.12, 66.05, 59.55, 53.27, 26.21, 24.73.

IR (CHCl₃, cm⁻¹): 2975, 2946, 2910, 2875, 1583, 1461, 1447, 1305, 1281, 1227, 1216, 1190, 1160, 1121, 1031, 974, 961, 939, 921, 868, 825, 803, 778.

3.4.9. 2,7-Dibrombisiklo[2.2.1]hept-2-en'in (71) Düşük ve Yüksek Sıcaklık Brominasyonu

600 mg (2.38 mmol) 2,7-dibromnorboren (71) 20 ml CCl₄ içerisinde çözüldü. Bu karışım -20 °C'ye sıvı azot yardımıyla soğutulmuş ve 77 °C'deki sıcaklıkta tutularak 5

ml CCl₄ içerisinde çözünmüş 0.46 g (2.88 mmol) Br₂ ile iki ayrı reaksiyona tabi tutuldu. Yüksek sıcaklık brominasyon reaksiyonu damlatma bittikten 10 dakika sonra tamamlandı. Düşük sıcaklıkta ise reaksiyon süresi 8 saat olarak belirlendi. Her iki reaksiyonda da tetrabromür ürünü (**88**) izole edildi. Yüksek sıcaklıkta %100 verimle 980 mg tetrabrom (**88**) elde edilirken, düşük sıcaklıktaki verim % 90 (880 mg) olarak belirlendi.

(3S,7S)-2,2,3,7-Tetrabrombisiklo[2.2.1]heptan (88): Beyaz renkli kristaller. E.N.: 85-86 °C, CHCl₃/hekzan (1/3) karışımında kristallendirildi.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 5.59 (dd, J_{3,4}=3.3 Hz, J_{3,6exo}=1.8 Hz, 1H, H₃), 4.36 (m, 1H, H₇), 3.19 (bd, J_{1,5exo}=3.2, 1H, H₁), 2.51 (m, 1H, H₄), 2.37 (m, 1H, metilenik), 1.92-1.63(m, 3H, metilenik).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 68.95, 68.39, 61.37, 54.04, 51.50, 31.96, 20.73.

IR (KBr, cm⁻¹): 2977, 2951, 2880, 1466, 1447, 1314, 1289, 1251, 1229, 1215, 1198, 1138, 1011, 986, 941, 913, 818, 767, 734, 638.

3.4.10. 2,3,7-Tribrombisiklo[2.2.1]hept-2-en'in (**89**) Sentezi

1.00 g (2.43 mmol) Tetrabromür ürünü (**88**) 30 ml kuru THF'de çözülüp üzerine 1.09 g (9.73 mmol) t-BuOK konuldu. Karışım oda sıcaklığında 1 gece manyetik olarak karıştırıldı. Evaporatör yardımıyla THF kuruluğa kadar uzaklaştırıldıktan sonra kalıntı eter ile ekstrakte edildi, su ile yıkandı ve organik faz CaCl₂ üzerinden kurutuldu. 750 mg (% 94) tribromnorboren (**89**) elde edildi.

2,3,7-Tribrombisiklo[2.2.1]hept-2-en (89): Renksiz iğnemsiz kristaller. E.N.: 74-75 °C, eter/hekzan (1/3) karışımında kristallendirildi.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 3.88 (t, $J_{1,7}=J_{4,7}= 1.8$ Hz, 1H, H₇), 3.14 (m, 2 H, H₁ ve H₄), 1.84 (AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H, H_{5exo} ve H_{6exo}), 1.47 (AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H, H_{5endo} ve H_{6endo}).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 125.70 (C₂ ve C₃), 63.74 (C₇), 60.43 (C₁ ve C₄), 26.09 (C₅ ve C₆).

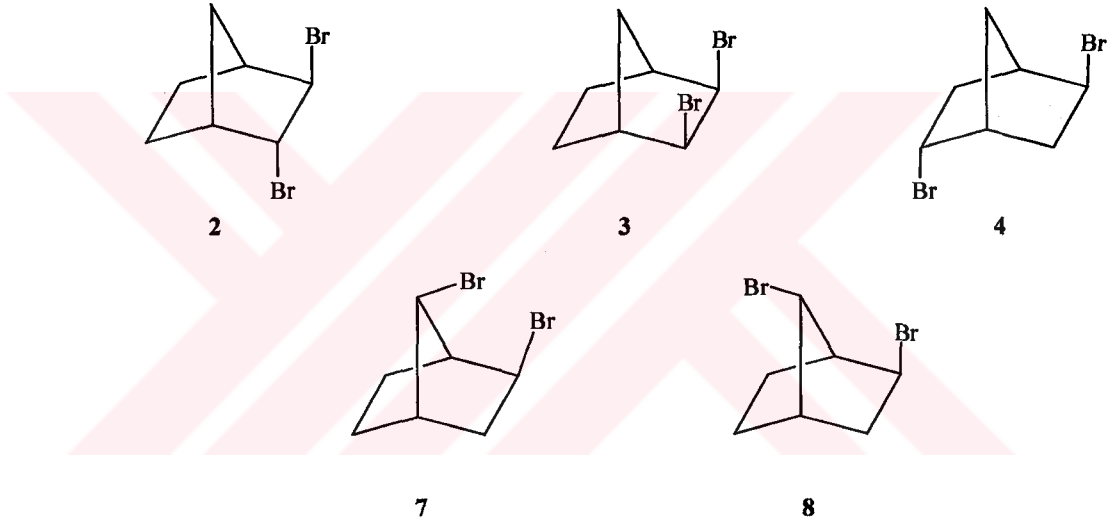
IR (KBr, cm⁻¹): 2970, 2942, 2904, 2866, 1591, 1457, 1444, 1297, 1226, 1160, 1122, 1090, 1041, 956, 932, 907, 866, 820, 806.



4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada bisiklik yapıdaki bir olefin olan norbornen (1) ve türevlerinin (70 ve 71) değişik şartlar altında brominasyon reaksiyonları incelendi.

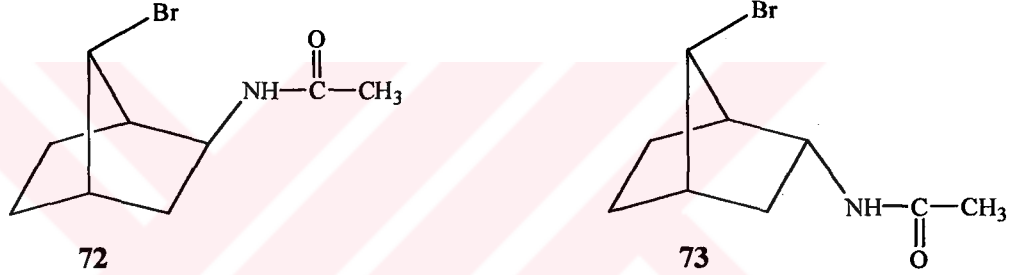
Norbornen'in (1) karbontetraklorürün kaynama sıcaklığında yapılan brominasyonundan beş ürün (2-4, 7 ve 8) izole edildi.



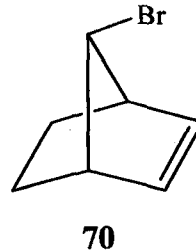
Exo-dibromür 3 hariç, diğer dibromürler (2, 4, 7 ve 8) düşük sıcaklıkta yapılan brominasyon reaksiyonunda da oluşmaktadır (Marshall *et al.* 1971). Yüksek sıcaklıklarda brominasyon daha çok serbest radikal mekanizması üzerinden yürümektedir ve radikal ara ürünlerinin düzenlenmeye olan eğilimleri yok denecek kadar azdır. Yüksek sıcaklıkta oluşan dibromürlerden ikisi (2 ve 3) normal katılma ürünleri olup, bunların serbest radikal mekanizması üzerinden oluştukları tahmin edilmektedir. Diğer dibromürler (4, 7 ve 8) düzenlenmiş yapıda ürünlerdir. Bu ürünlerin oluşumu, ancak iyonik ara ürünler üzerinden mümkündür. Bu nedenle, düzenlenmiş yapıdaki dibromürlerin oluşumundan ara ürün olarak oluşan bromonyum iyonu ve nonklasik karbokatyonlar sorumlu tutuldu. Yüksek sıcaklıkta hem normal hem de

düzenlenmiş yapıda ürünlerin oluşması, iyonik ve serbest radikal mekanizmasının yarıştığını göstermektedir.

Ürün sayısını azaltmak ve düzenlenmiş dibromürün (7) oluşum oranını artırmak için, değişik çözücüler kullanıldı. Norbornenin (1) CH_3CN içerisinde yapılan brominasyon reaksiyonundan dibromürler 2 ve 7'nin yanı sıra, yapıya asetonitrilin de girdiği iki izomerik amit (72 ve 73) elde edildi. İzomerik amitlerin yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı ve oluşum mekanizmaları tartışıldı.

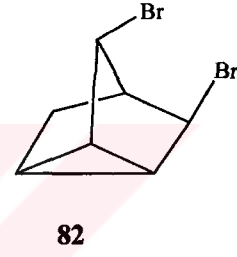
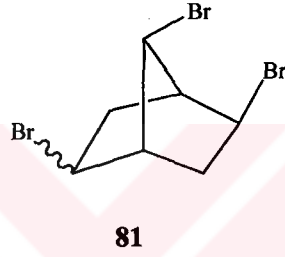
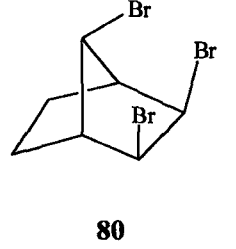
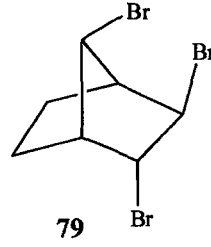
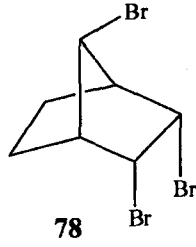


CHCl_3 içerisinde $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 'de yapılan brominasyondan, yalnızca dibromürler 2 ve 7 yüksek verimlerle elde edildi. Dibromür 7, potasyum *tert*-bütoksit ile dehidrobrominasyona uğratılarak brom alken 70'e dönüştürüldü.



Bu bileşik (70), köprü karbonunda *syn* pozisyonda bir brom atomu bulundurmaktadır. Bu nedenle, brom alkenin (70) yeniden bromlanması incelenmeye değer bulundu. Böylece, daha ileri brom türevleri elde edilecek ve köprü karbonuna bağlı brom atomunun ürün dağılımını ne şekilde etkileyeceği ortaya konulacaktır.

7-Bromnorborenin (**70**) düşük sıcaklıkta yapılan brominasyonundan (CCl_4 , $-20\text{ }^\circ\text{C}$) beş ürün (**78-82**) elde edildi.

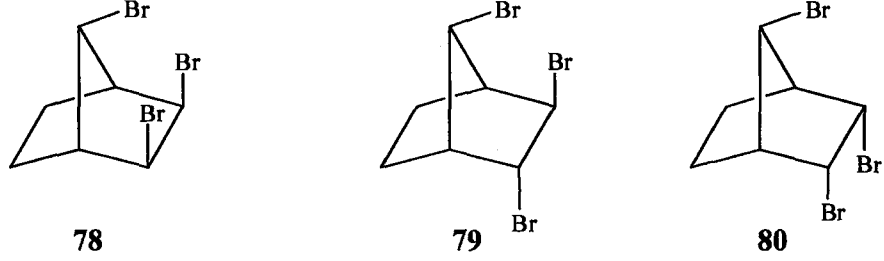


Ürünlerin yapıları, ayrıntılı spektroskopik incelemeler ve kimyasal transformasyonlarla aydınlatıldı. Brom atomlarının konfigürasyonlarını belirlemede, uzak mesafe etkileşmelerinden (W veya M) ve etkileşme sabitlerinin ölçümünden yararlanıldı. Tribromürler **78**, **79** ve **80**'nin yapı tayininde ve brom atomlarının konfigürasyonlarını belirlemede “ γ -gauch etki” başka bir kriter olarak kullanıldı.

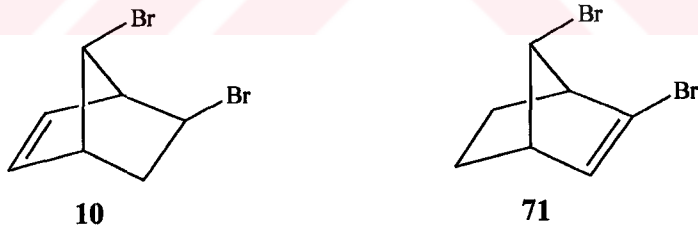
Ürünlerin oluşumu, iyonik bir mekanizma üzerinden ayrıntılı bir şekilde tartışıldı. Brom alkenin (**70**) köprü karbonuna *syn* pozisyondan bağlı brom atomunun, *cis-endo*-tribromürün (**78**) oluşumuna etkisi açıklandı. Normal katılma ürünü (**79**) ve düzenlenmiş yapıdaki tribromürlerin (**80-82**) oluşumundan, **70**'in çift bağına bromun (Br_2) katılması ile oluşan *exo*-bromonyum iyonu ve nonklasik karbokatyonlar sorumlu tutuldu.

7-Bromnorborenin (**70**) yüksek sıcaklık brominasyonundan (CCl_4 , $77\text{ }^\circ\text{C}$) beklenildiği gibi yalnızca normal katılma ürünleri (**78-80**) elde edildi. Yüksek sıcaklıkta brominasyon serbest radikal mekanizması üzerinden yürüdüğünden, düşük sıcaklıkta

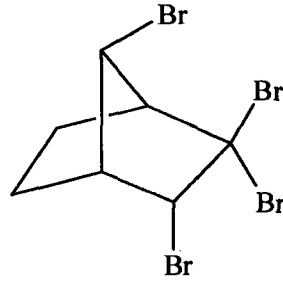
oluşan düzenlenme ürünleri (tribromür **81** ve nortrisiklanik dibromür **82**) yüksek sıcaklıkta eser miktarda bile gözlenmedi.



Tribromürlerin (**78-81**) yapılarını desteklemek ve yapıda üç brom atomunun varlığını ortaya koymak amacıyla bazı kimyasal transformasyonlar gerçekleştirildi. Tribromür **81** 1 ekivalent potasyum *tert*-butoksit ile etkileştirilerek dibrom alken **10**'a ve aynı şekilde izomerik tribromürler **78**, **79** ve **80**'nin bir karışımı bir ekivalent potasyum *tert*-butoksit ile etkileştirilerek dibrom alken **71**'e dönüştürüldü. Dehidrobrominasyon sonucu oluşan alkenlerin (**10** ve **71**) yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı.

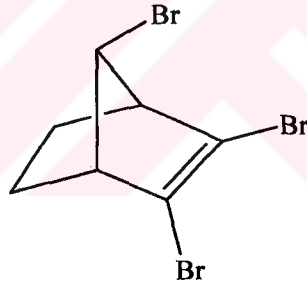


Polibromnorbornen türevlerine geçmek için, dibrom alken **71** yeniden brominasyona tabi tutuldu. Dibrom alkenin (**71**) gerek karbontetraklorür içerisinde $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de, gerekse karbontetraklorürün kaynama sıcaklığında (77°C) yapılan brominasyondan *endo*-tetrabromür **88** kantitatifte yakın bir verimle tek ürün olarak elde edildi ve yapısı spektroskopik yöntemlerle başarılı bir şekilde aydınlatıldı. *Exo*-izomerin oluşmaması, köprü karbonuna bağlı brom atomunun sterik etkisine bağlandı. Düşük sıcaklıkta düzenlenmiş yapıda ürünlerin oluşmaması ise, çift bağa bağlı brom atomunun (+)-indüktif etkisine atfedildi.



88

Son olarak, tetrabromür **88** potasyum *tert*-butoksit ile etkileştirilerek yüksek bir verimle tribromnorbornene (**89**) dönüştürüldü. Bu bileşik çift bağ karbonuna bağlı iki brom atomu taşımaktadır. Dolayısıyla trimerizasyona tabi tutularak ilgili trimerlerine dönüştürülebileceği gibi, süstitüent değişimi ile simetrik ve asimetrik norbornen türevlerinin sentezi için başlangıç maddesi olarak da değerlendirilebilir.



89

KAYNAKLAR

- Balcı, M., Çakmak, O., Hökelek, T., **1992a**. Synthesis of 2,3-2,5-, and 2,6-Disubstituted Benzobarrelenes: High Temperature Bromination II. *Tetrahedron*, **48**, 3163.
- Balcı, M., Çakmak, O., Hökelek, T., **1992b**. Highly Functionalized Benzobarrelene Derivatives. Bromination of 2-Bromo-5,6-benzobicyclo[2.2.2]octa-2,6-diene: High Temperature Bromination II. *J. Org. Chem.*, **57**, 6640.
- Balcı, M., **2000**. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi, ODTÜ Geliştirme Vakfı, Ankara.
- Barkhash, V.A., **1984**. Nonclassical Carbo-Cations. *Topp. Curr. Chem.*, **115-117**, 1-265.
- Buckles, R.E., Yuk, J.P., **1953**. A Kinetic Study of the Addition of Bromine to Crotonic Acid in Ethylene Chloride. *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5048.
- Caple, R., Hsu, F.M., Ilenda, C.S., **1968**. Stereochemistry of The Bromination and Deuterobromination of Anti-7-Bromobenzonorbornadiene. *J. Org. Chem.*, **33**, 4111.
- Collins, C.J., Harding, C.E., **1969**. Ratio of The Rates of Solvent Attack and 3,2-Hydride Shift In The Norbornyl Cation. *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 7194.
- Cristol, J., Nachtigall, G.W., **1967**. Bridged Polycyclic Compounds. XLVII. Addition of Bromine and Chlorine to Benzonorbornadiene and Some Reactions of the Resulting Adducts. *J. Org. Chem.*, **32**, 3727.
- Daştan, A., Balcı, M., Hökelek, T., Ülkü, D., Büyükgüngör, O., **1994a**. High Temperature Bromination VI. Bromination of Benzobarrelene. *Tetrahedron*, **50**, 10555.
- Daştan, A., **1995**. Hidrokarbonların Yüksek Sıcaklık Brominasyonu. Doktora Tezi, Erzurum.
- Daştan, A., **2001**. Bromination of Benzobicyclic System with 1,2-Dibromotetrachloroethane: Unusual Radical Rearrangement, *Tetrahedron*, **57**, 8725.
- Daştan, A., Taşkesenligil, Y., Tümer, F., Balcı, M., **1996**. High Temperature Bromination VIII: Bromination of Homobenzonorbornadiene. *Tetrahedron*, **52**, 14005.
- Daştan, A., Demir, Ü., Balcı, M., **1994b**. Functionalization of Benzonorbornadiene: High Temperature Bromination and Electrochemical Oxidation. *J. Org. Chem.*, **59**, 6534.
- Daştan, A., Balcı, M., **2005**. High Temperature Bromination. Part 18: Bromination of Benzonorbornadiene Derivatives: Polybrominated Benzonorbornenes and Benzonorbornadienes. *Tetrahedron*, **61**, 5481.
- Daştan, A., Uzundumlu, E., Balcı, M., **2002**. Bromination of endo-Benzocyclobutanorbornene: Synthesis of endo-11,12-Dibromobenzocyclobutanorbornene: High-temperature Bromination. Part XIV. *Helv. Chim. Acta*, **85**, 2729.
- Daştan, A., Kazaz, C., Balcı, M., **2005**. Synthesis and NMR Investigation of Tetrabromo Homobenzonorbornadienes: High Temperature Bromination Part 17. *Magn. Reson. Chem.*, **43**, 75.

- De La More P.B.D., Bolton, R., **1982**. *Electrophilic Additions to Unsaturated Systems*. 2. Ed., Elsevier, 136, New York.
- Fessenden, J.R., Fessenden, J.S., **1990**. *Organic Chemistry*, Brooks/Cole Publishing Company, 1170, California.
- Gassman, P.G., Gennick, I., **1980**. Temperature Effects on The Bromination of 2-Bromobicyclo[2.2.1]hept-2-ene. Synthesis of 2,3-Dibromobicyclo[2.2.1]hept-2-ene. *J. Org. Chem.*, 45, 5211.
- Harmandar, M., Balcı, M., **1985**. The Bromination of 3-Bromo-6,7-benzobicyclo[3.2.1]octa-2,6-diene. *Tetrahedron Lett.*, 26, 5465.
- Hileman, B. **1993**. Concerns Broaden over Chlorine and Chlorinated Hydrocarbons. *Chemical and Engineering News*. 19,11.
- Limasova, T. I.; Rumyantseva, A. G.; Kollegova, M. I.; Chernyakhovskaya, S. G.; Berus, E. I.; Barkhash, V. A., **1971**. Properties of Polyfluorobenzocyclenes. VII. Halogenation of Tetrafluorobenzonorbornadiene and 7-Isopropylidene tetrafluorobenzonorbornadiene. *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)*, 7, 751.
- Marshall, D.R., Reynolds-Warnhoff, P., Warnhoff, E.W., **1971**. Bromination of Norbornene: the Question of Bromonium Ions vs. 6,1-Hydride Shift. *Can. J. Chem.*, 49, 885.
- Meinwald, J., Wiley, G. A., **1958**. Synthesis and Rearrangement of Some Benzonorbornenes. *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 3667.
- Nevell, T. P., De Salas, E., Wilson, C. L., **1939**. Use of Isotopes In Chemical Reactions. I. The Mechanism of The Wagner-Meerwein Rearrangement. Exchange of Radioactive Chlorine and of Deuterium Between Camphene Hydrochloride and Hydrogen Chloride. *J. Chem. Soc.*, 118.
- Paquette L. A., Burke, L.D., **1987**. Triplet-State Benzonorbornadiene Di- π -Methane Photorearrangements. Competition Between Bridgehead and Vinyl Substituents For Control of The Product-Determining 1,2-Aryl Shift Step. *J. Org. Chem.*, 52, 2674.
- Perrin, D.D., Armearego, W.L.F., **1966**. *Purification of Laboratory Chemicals*. Pergamon Pres Ltd., New York.
- Roberts, J.D., Trumbull, E.R., Armstrong, R., **1950**. Reaction of Norbornylne with N-Bromo-Succinimide. Nortricyclene and Its Derivates. *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 3116.
- Schimid, G., Garrat, P.G., **1977**. *The Chemistry of Double Bonded Functional Grup*. Patai, S. Ed., Wiley, New York.
- Slebocka-Tilk, H., Ball, R.S., **1985**. The Question of Reversible Formation of Bromonium Ions During the Course of Electrophilic Bromination of Olefins. 2. The Crystal and Molecular Structure of the Brominium Ion of Adamantylideneadamantane. *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 4504.
- Tremelling, M.J., Hopper, S.P., Evans, J.A., **1976**. High Temperature Heterogenous Reactions. The Dehydrohalogenation of 2,3-Dibromobicyclo [2.2.1] Heptane and 2,7-dibromobicyclo [2.2.1] Heptane. *Tetrahedron Lett.*, 15, 1153.
- Tutar, A., Taskesenligil, Y. Çakmak, O. Abbasoğlu, R. Balcı, M., **1996**. High Temperature Bromination VII: Bromination of Norbornadiene. *J. Org. Chem.*, 61, 8297.
- Uzundumlu, E., **2003**. endo- ve exo- Benzosiklobütanonorbornen'in Değişik Şartlarda

Brominasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Erzurum.

- Uzundumlu, E., Daştan, A., **2005**. Bromination of endo- and exo-Benzocyclobutenonorborene Derivatives: Neighbour Group Effect on Bromination. *J. Chem. Res.*, 348.
- Wilt, J.W., Chenier, P.J., **1970**. Study of Benzonorborene and Derivates II. The *ac*-Bromobenzonorborenes and -dienes. *J. Org. Chem.*, 35, 1562-70.
- Winstein, S., **1961**. Bicycloheptadiene Dibromides. *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 1516.
- Winstein, S., Trifan, D.S., **1949**. Structure of The Bicyclo[2.2.1]-2-Heptyl (Norbonyl) Carbonium Ion. *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 2953.
- Winstein, S., Trifan, D.S., **1952**. Neighboring Carbon And Hydrogen. X. Solvolysis of Endo-Norbonyl Arylsulfonates. *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 1147.
- Winstein, S., Trifan, D.S., **1952**. Neighboring Carbon and Hydrogen. XI. Solvolysis of Exo-Norbonyl P-Bromobenzenesulfonate. *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 1154.
- Wittig, G., Knauss, E., **1958**. Dehydrobenzene and Cyclopentadiene. *Chem. Ber.*, 91, 895-907.

ÖZGEÇMİŞ

1974 yılında Erzurum'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Erzurum'da tamamladı. 1991 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü'nden 1995 yılında mezun oldu. Eylül 1995-Eylül 1998 yılları arasında Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimini tamamladı. 1996-1999 yılları arasında öğretmenlik ve Atatürk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde 1999-2004 yılları arasında Araştırma Görevlisi olarak görev yaptı.

Halen Erzurum Bölge Hıfzısıhha Enstitüsü Müdürlüğü'nde kimyager olarak çalışmaktadır.

Evli ve bir çocuk annesidir.