

NORBORNADİEN VE BENZOFURAN  
DİMERLERİNİN SENTEZİ VE DİELS-ALDER  
TEPKİMELERİ

Erdin DALKILIÇ

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

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NORBORNADİEN VE BENZOFURAN  
DİMERLERİNİN SENTEZİ VE DİELS-ALDER TEPKİMELERİ

Erdin DALKILIÇ

KİMYA ANABİLİM DALI

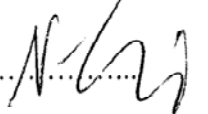
ERZURUM


2008

Her hakkı saklıdır.

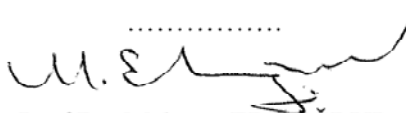
**Prof. Dr. Arif DAŞTAN** danışmanlığında, **Erdin DALKILIÇ** tarafından hazırlanan bu çalışma **27/08/2008** tarihinde aşağıdaki juri tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Yavuz TAŞKESENLİĞİL .....İmza 

Üye : Prof. Dr. Nurullah SARAÇOĞLU.....İmza : 

Üye : Prof. Dr. Arif DAŞTAN .....İmza : 

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

.....  
  
Prof.Dr. Mehmet ERTUĞRUL  
Enstitü Müdürü

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### NORBORNADIEN VE BENZOFURAN DİMERLERİNİN SENTEZİ VE DİELS-ALDER TEPKİMELERİ

Erdin DALKILIÇ

Atatürk Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof.Dr.Arif DAŞTAN

Benzofuran molekülünün dimerleri sentezlendi. Elde edilen dimerik dienlerin Diels-Alder tepkimeleri incelendi ve ilgili dienlerin siklokatalıma tepkimesine karşı reaktivitesinin çok düşük olduğu belirlendi.

Çalışmanın diğer kısmında norbornadien'in dimerleri sentezlendi. Karışım halindeki dimerik dienler'in PTAD ve TCNE ile Diels-Alder reaksiyonlarıyla ilgili siklokatalıma ürünleri elde edildi.

Son olarakta 2,3-dibromnorbornadien'in oda sıcaklığı ve yüksek sıcaklıktaki brominasyon reaksiyonu incelendi. Ürünlerin oluşum mekanizmaları tartışıldı

**2008, 85 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Benzofuran, Norbornadien, Dimerizasyon, Diels-Alder Tepkimesi, Brominasyon.

## **ABSTRACT**

Master Thesis

### **SYNTHESIS OF NORBORNADIENE AND BENZOFURAN'S DIMERS AND THEIR DIELS-ALDER REACTIONS**

Erdir DALKILIÇ

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

Supervisor: Prof. Dr. Arif DAŞTAN

Dimers of benzofuran were synthesized. Diels-Alder reactions of dimeric diens were investigated. It was found that dienes had a very low reactivity for cycloaddition reactions.

Along side this, dimers of norbornadien were synthesized. A mixture of dimeric diens were found to give Diels-Alder reactions with PTAD and TCNE to form the related cycloaddition products.

Bromination reaction of 2,3-bromonorbornadien was investigated at room temperature and high temperature. The reaction mechanism of the products was discussed.

**2008, 85 pages**

**Keywords:** Benzofuran, Norbornadiene, Dimerisation, Diels-Alder Reactions, Bromination

## TEŞEKKÜR

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

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

Çalışmalarım esnasında bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım hocam Sayın Prof. Dr. Nurullah SARAÇOĞLU ve hocam Sayın Arş. Gör. Murat GÜNEY'e

Labratuvar çalışmalarında her türlü yardımı sağlayan ve aralarında çalışmaktan mutluluk duyduğum değerli arkadaşlarım Sayın Arş. Gör. Bilal NİŞANCI, Sayın Yusuf AKBABA, Sayın A. Enes SADAK, Sayın Ufuk ATMACA, Sayın Cemalettin ALP, Sayın Oktay TALAZ, Sayın Dr. Hüseyin ÇAVDAR, Sayın Sara TAŞKESENLİOĞLU ve Sayın Selçuk EŞSİZ'e tezin yazımı esnasında yardımlarını gördüğüm değerli arkadaşlarım Sayın Kadir AKSU, Sayın Mehmet KAYA, Sayın Arş. Gör. Tuğba ŞENGÜL ve Sayın Arş. Gör. Murat ÇAKICI'ya

NMR spektrumlarının alınmasında göstermiş oldukları titiz çalışmalarından dolayı hocam Sayın Doç. Dr. Cavit KAZAZ, Sayın Uzm. Barış ANIL ve Sayın Uzm. Murat ACAR'a, kimya bölümünün bütün elemanlarına, depo sorumlusu Sayın Fatih AKIN ve teknisyen Sayın Aydın AKIN'a teşekkür ederim.

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

Erdin DALKILIÇ

Ağustos, 2008

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. KAYNAK ÖZETLERİ.....</b>	<b>4</b>
2.1 Kenetlenme Reaksiyonları.....	4
2.2 Diels-Alder Reaksiyonları.....	7
2.3 Bisiklik Bileşikler.....	9
2.4 Bisiklik Sistemlerde Brominasyon.....	10
2.5 <i>Non</i> -Klasik Karbokatyonlar.....	12
2.6 Çalışmanın Amacı.....	14
<b>3. MATERYAL ve YÖNTEM.....</b>	<b>16</b>
3.1. Benzofuran Molekülünün Dimerizasyonu ve Siklokatalıma Tepkimelerinin İncelenmesi.....	16
3.1.1. [3,3']Bibenzofuranil ( <b>42</b> )'nin sentezi .....	16
3.1.2. [3,3']Bibenzofuranil ( <b>44</b> )'ün sentezi.....	17
3.1.2.a Benzofuran-2-il-trimetil-kalay ( <b>43</b> )'ün sentezi.....	17
3.1.2.b Benzofuran-2-il-trimetil-kalay ( <b>43</b> )'in Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O ile reaksiyonu ve dimerik molekül ( <b>44</b> )'ün sentezi.....	17
3.1.3 Dimerik benzofuranlar <b>42</b> ve <b>44</b> 'ün siklokatalıma tepkimelerinin incelenmesi.....	18
3.2 Norbornadien ( <b>18</b> )'in dimerizasyonu ve siklokatalıma tepkimelerinin incelenmesi.....	20
3.2.1 Norbornadien ( <b>18</b> )'in dimerizasyonu.....	20
3.2.2. Dimerik moleküllerin siklokatalıma tepkimelerinin incelenmesi.....	21
3.2.2.a. Dimerik moleküller 48 ve 49'un PTAD ile siklokatalıma tepkimesi.....	21

3.2.2.b Dimerik moleküller <b>48</b> ve <b>49</b> 'ün TCNE ile siklokatalizasyon tepkimesi.....	22
3.3. 2,3-Dibromo-bisiklo[2.2.1]hepta-2,5-dien ( <b>54</b> )'ün sentezi.....	24
3.4. 2,3-Dibromo[2.2.1]bisiklohepta-2,5-dien ( <b>54</b> )'ün oda sıcaklığında brominasyonu.....	25
3.5. 2,3-Dibromo [2.2.1]bisiklo hepta-2,5-dien <b>54</b> 'ün 77 °C'de brominasyonu.....	27
3.6. 2,3-Dibromo [2.2.1]bisiklo hepta-2,5-dien <b>54</b> 'ün brominasyonundan elde edilen ürün yapılarının spektral analizi.....	28
<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI</b> .....	32
4.1 Saflaştırma.....	32
4.2 Kromatografik Ayırmalar.....	32
4.2.1 Kolon Kromatografisi.....	32
4.3 Spektrumlar.....	32
4.4 Deneyler.....	32
4.4.1 2,3-Dibromo-2,3-dihydro-benzofuran' ( <b>40</b> )'ün sentezi.....	32
4.4.2 3-Bromo-benzofuran ( <b>41</b> )'ün sentezi.....	33
4.4.3 3-Bromo-benzofuran ( <b>41</b> )'ün CuCl <sub>2</sub> ile reaksiyonu .....	34
4.4.4 Benzofuran-2-il-trimetil-kalay ( <b>43</b> )'ün sentezi.....	34
4.4.5 Benzofuran-2-il-trimetil-kalay ( <b>43</b> )'ün Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O ile reaksiyonu .....	35
4.4.6 [2,2']bibenzofuranil ( <b>44</b> )'ün DMAD ile reaksiyonu.....	36
4.4.7 2-Bromo-bisiklo[2.2.1]hepta-2,5-dien ( <b>46</b> )'nün sentezi.....	37
4.4.8 Bisiklo[2.2.1]hepta-2,5-diene-2-il-trimetil-kalay ( <b>47</b> )'nin sentezi.....	38
4.4.9 Bisiklo[2.2.1]hepta-2,5-diene-2-il-trimetil-kalay ( <b>45</b> )'ün Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O ile reaksiyonu.....	39
4.4.10 2,2'-Bi(bisiklo[2.2.1]hepten)-2,2',5,5' tetraen anti ( <b>48</b> ) ve syn ( <b>49</b> ) PTAD ile reaksiyonu.....	39
4.4.11 2,2'-bi(bisiklo[2.2.1]hepten)-2,2',5,5' tetraen anti ( <b>48</b> ) ve syn ( <b>49</b> ) izomerlerin TCNE ile reaksiyonu.....	41
4.4.12 2,3-dibromobisiklo[2.2.1]hepta-2,5-dien ( <b>54</b> )'ün sentezi.....	43



4.4.13 2,3-Dibromo-bisiklo[2.2.1]hepta-2,5-dien ( <b>54</b> )'ün oda sıcaklığında brominasyonu.....	43
4.4.14. 2,3-Dibromo-bisiklo[2.2.1]hepta-2,5-dien ( <b>54</b> )'ün 77°C'de brominasyonu.....	46
<b>5. TARTIŞMA SONUÇ</b> .....	47
<b>KAYNAKLAR</b> .....	50
<b>EKLER</b> .....	52
EK.1.....	53
EK.2.....	85
<b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....	86

## SİMGELER DİZİNİ

bd	Geniş dublet
bs	Geniş singlet
d	Dublet
CuTC	Bakır(I)tiyofen karboksilat
dd	Dubletin dubleti
ddd	Dubletin dubletinin dubleti
DMAD	Dimetilasetilen dikarboksilat
Dt	Dubletin tripleti
Eter	Dietileter
EtOH	Etilalkol
HOMO	En yüksek dolu moleküler orbital
LUMO	En düşük boş moleküler orbital
m	Multiplet
n-BuLi	n-Butillityum
NMP	N-metil-2-pirolidon
p	Pented
ppm	milyonda bir kısım
PTAD	Feniltriazolindion
q	Kuvar ted
RT	Oda sıcaklığı
s	Singlet
t	Triplet
t-BuOK	Potasyum tert-Butoksit
TCNE	Tetrasiyanoetilen
THF	Tetrahidrofuran
TMS	Tetrametilsilan

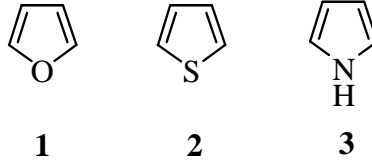
## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. 1-(benzofuran-2-yl)-2(benzotriazol-1-yl)etanon'un sentezi.....	3
Şekil 1.2. Bazı benzofuran tüevlerinin Pd katalize kenetlenme tepkimesi.....	3
Şekil 2.1. Vinilik sistemlerde kenetlenme tepkimeleri.....	4
Şekil 2.2. Vinilik sistemlerde dimerizasyon.....	6
Şekil 2.3. Diels-Alder ve Invers-Diels-Alder reaksiyonu.....	7
Şekil 2.4. Elektron verici ve elektron çekici grupların Diels-Alder reaksiyonlarının hızlarına etkisi.....	8
Şekil 2.5. Bisiklik moleküllerin oluşumu için genel sentez.....	9
Şekil 2.6. Alkenlerin genel brominasyon mekanizması.....	10
Şekil 2.7. Norbornen ( <b>22</b> ) molekülünün normal şartlar altında brominasyonu.....	12
Şekil 2.8. Kamfenhidroklorürün ( <b>30</b> ) izobornilklorüre ( <b>32</b> ) düzenlenmesi.....	13
Şekil 2.9. Norbornil katyonun rezonans halleri.....	13
Şekil 2.10. Alilik ve benzilik karbokatyonlar.....	14

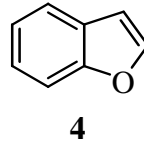
## 1. GİRİŞ

Heterosiklik bileşikler karbonun yanı sıra kükürt, oksijen ve azot içeren halkalı yapıdaki organik moleküllerdir. Heterosiklik bileşikler aromatik veya *non*-aromatik yapıda olabilir.

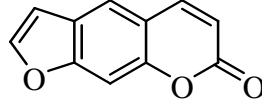
Furan (1), tiyofen (2) ve pirol (3) gibi aromatik heterosiklik bileşiklerdir. Hem doğal ürünlerin yapısında bulunmaları hem de biyolojik aktivitelerinden dolayı bu moleküllere bu moleküllere her zaman ilgi duyulmuştur (Bogdal and Warzala 2000).



Benzofuran (4) benzen ve furan halkalarının birbirine kondenze olmasıyla meydana gelen heterosiklik aromatik bir bileşiktir.

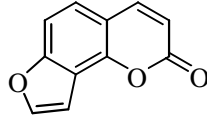


Benzofuran ve türevleri önemli bileşiklerin endüstriyel üretiminde sıkça kullanılırlar. Birçok doğal ürün ve sentetik ilaç molekülünde karşılaşılan heterosiklik halka sistemidir. Örneğin *psoralen* birçok bitkide bulunan bir benzofuran türevidir. *Psoralen*, *furocumarin*'ler olarak bilinen doğal ürün ailesinin bir üyesi olup *psoralea corylifolia* bitkisinin köklerinden izole edilmiştir. *Psoralen* egzema ve vitiligo gibi cilt hastalıklarının tedavisinde kullanılır (Ashwood *et al.* 1980). Aynı zamanda önemli bir mutajendir ve moleküler biyoloji araştırmalarında da kullanılmaktadır (Zajdela and Biragni 1981).

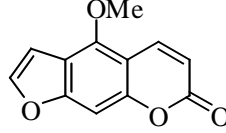


Psoralen

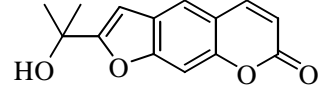
Doğal ürün olarak benzofuranların büyük çoğunluğu, farmakolojik ve toksik etkiye sahiptir. Yaygın olarak bilinen benzofuran iskeletine sahip doğal ürünler *amiodarone*, *angelicin*, *xanthotoxin*, *bergapten*, *nodekenetin* ve *usnic* asit molekülleridir.



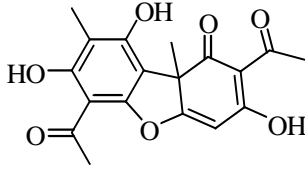
Angelicin



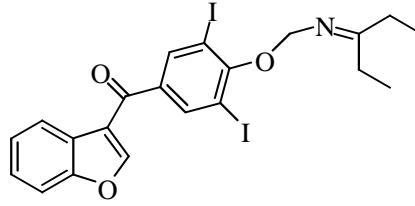
Bergapten



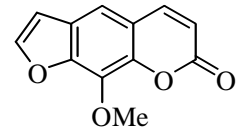
Nodakenetin



Usnic asit



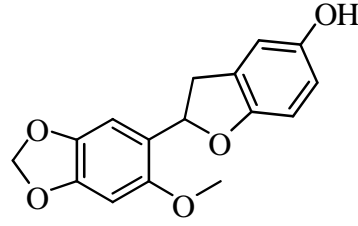
Amiodarone



Xanthotoxin

Benzofuran halka sistemi kardiyovaskular etkiye sahip çeşitli moleküllerin iskelet yapısını oluşturur. Amiodarone, iyotlu bir lipofilik benzofuran türevidir ve genellikle ventricular tachyarrhythmia ve ritim bozukluğu hastalıklarını tedavide kullanılır. Usnic asit ise bir antibiyotik olarak bilinen *lichen* metabolitlerinin en bol ve yaygın olanıdır (Kırilmis *et al.* 2008). Benzofuran türevlerinin diğer önemli biyolojik aktiviteleri ise antioksidant ve antiinflamatuvar etki göstermesidir (Malmström *et al.* 2001).

Hidroksilli bir benzofuran türevidir olan cicerfuran molekülü ilk kez *chickpea* bitkisinin köklerinden izole edilmiştir ve bu molekül bir çeşit bitki mantarı olan *Fusarium wilt*'e karşı savunma sistemlerinde rol oynamaktadır (Aslam *et al.* 2006).



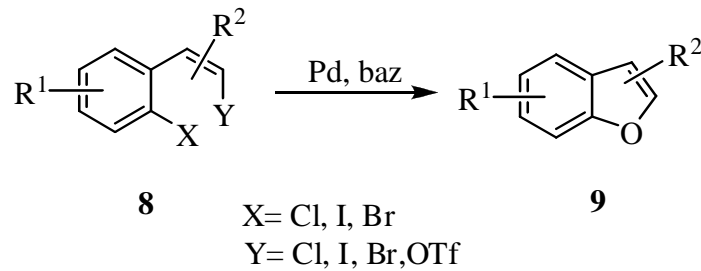
Cicerfuran

Dawood ve grubu anticonvulsant, antinociceptive ve anti-enflamatuar etkiye sahip yeni bir benzofuran türevinin sentezini amaçlamıştır. Bunun için 2-bromoasetilbenzofuran (5) ve 1(H)-benzotriazol'un (6) THF içerisinde trietilamin ile kaynatılması sonucunda 1-(benzofuran-2-il)-2(benzotriazol-1-il)etanon (7)'nin sentezini gerçekleştirmişlerdir (Dawood *et al.* 2006) (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. 1-(benzofuran-2-il)-2(benzotriazol-1-il)etanon'un sentezi

Bu tür moleküllerin sentezinde kenetlenme reaksiyonları önemli bir yer tutmaktadır. Bu amaçla Tadd ve grubu (Tadd *et al.* 2007) yeni benzofuran türevlerinin sentezini baz eşliğinde Pd katalize kenetlenme tepkimesiyle başarıyla gerçekleştirmişlerdir (Şekil 1.2).



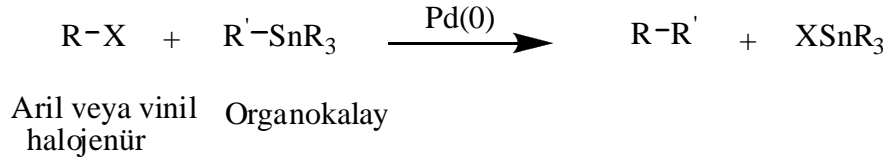
Şekil 1.2. Bazı benzofuran türevlerinin Pd katalize kenetlenme tepkimesi

## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

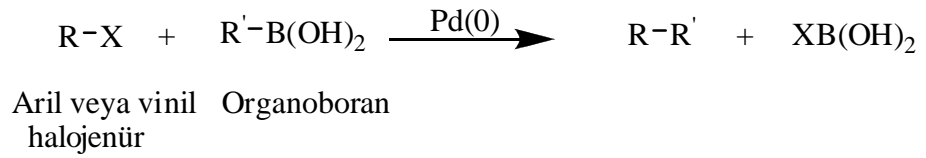
### 2.1. Kenetlenme Reaksiyonları

Organometalik kimya ile yeni karbon-karbon ya da karbon-heteroatom bağı oluşturmak mümkündür. Bu tür prosesler kenetlenme reaksiyonları olarak isimlendirilirler ve organik kimyada önemli bir yere sahiptirler. Stille (Milstein and Stille 1978), Heck (Heck 1968) ve Suzuki (Ishiyama *et al.* 1998) reaksiyonları vinilik sistemlerde kenetleme yapmak için kullanılan çok yönlü tepkimelerdir (**Şekil 2.1**).

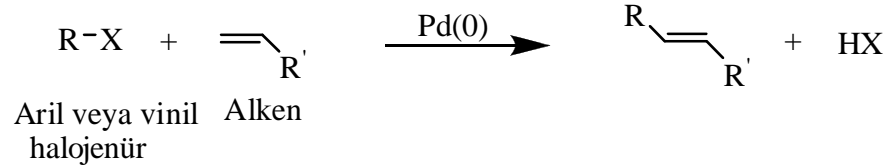
#### Stille Reaksiyonu



#### Suzuki Reaksiyonu



#### Heck Reaksiyonu

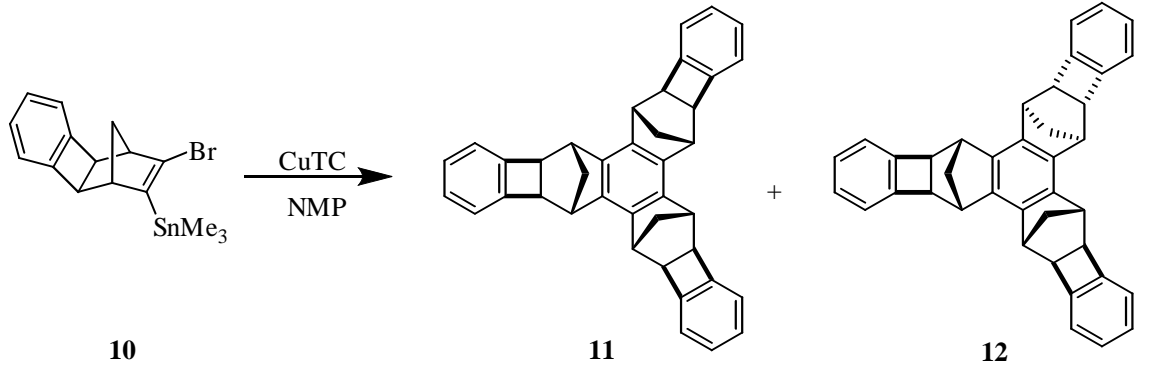


**Şekil 2.1.** Vinilik sistemlerde kenetlenme tepkimeleri

Stille tepkimesini kullanarak Liebeskind ve grubu, hidrokarbonların fonksiyonallazasyonu için vinilik kalay bileşiklerinin bakır(I)tiyofen karboksilat (CuTC) ile %95'lere varan verimlerle dönüşüm yaptığını göstermişlerdir (Allred and Liebeskind

1996). De Lucchi ve grubu ise bu yöntemi vinilik-bromokalay bileşiklerine uygulamış ve bu reaksiyonlar neticesinde en etkin siklotrimerizasyon yöntemini geliştirmişlerdir (Borsato *et al.* 2002).

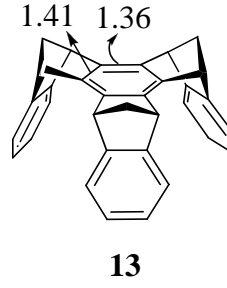
Daştan ve grubu ekzo-benzosiklobütanorbornen bromokalay (**10**) molekülünün CuTC ile tepkimesini incelemiş ve bu tepkime sonucunda siklotrimerler **11** ve **12** elde edilmiştir (Daştan *et al.* 2004).



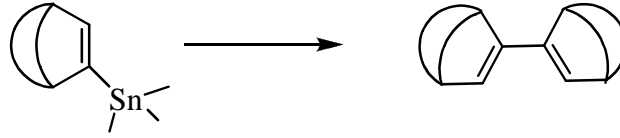
Siklotrimerizasyon, mekanistik açıdan önemli hidrokarbonların yeni analoglarını sentezlemek için kullanılan yöntemlerden birisidir. Bunun yanında, elde edilen siklotrimerlerde Mills-Nixon etkisi'ni incelemek açısından bu reaksiyonlar büyük önem taşımaktadır. Mills-Nixon etkisi olarak bilinen hipotez, özellikle gerilimli küçük halkaların kondenze olduğu benzen halkasındaki çift bağların delokalizasyonun engellendiğini ileri sürmektedir.

Gerçektende **13** molekülü üzerine yapılan çalışmalar ekzosiklik çift bağ uzunluğu 1.360 Å iken *endosiklik* bağ uzunluğunun 1.412 Å olduğunu göstermiştir. Yani merkezdeki benzen halkasında çift bağlar kısmen lokalizedir (Cossu *et al.* 1997).



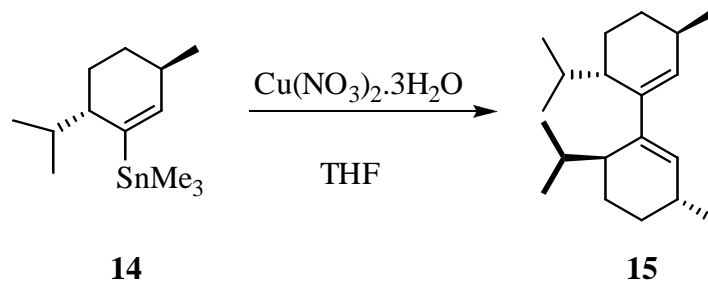


Vinilik bromo kalay bileşiklerinin Stille tepkimelerinde siklotrimerler oluşur. Vinilik kalay bileşiklerinin Stille tepkimesinde ise dimerik moleküller oluşur (**Şekil 2.2**).



**Şekil 2.2.** Vinilik sistemlerde dimerizasyon

Dimerik 1,1'-dimenten (**15**) molekülünün sentezi için vinilik bromokalay bileşiği **14**'ün  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ile THF'deki reaksiyonu incelenmiş ve arzu edilen dimerik ürün **15** elde edilmiştir (Fabris *et al.* 1999).



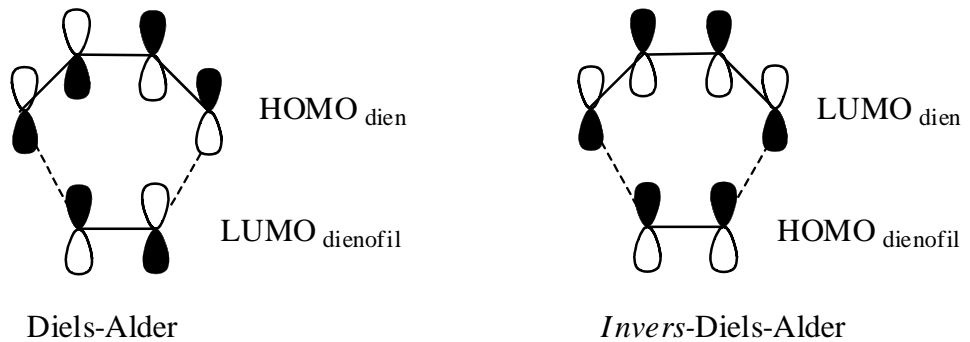
Bu tip dimerleşme tepkimeleri sentetik organik kimyada çok önemli olan konjuge dienlerin sentezi için etkin bir yöntemdir. Konjuge dienler başlıca Diels-Alder Reaksiyonu olmak üzere pek çok dönüşüm için uygun başlangıç molekülleridir.

## 2.2. Diels-Alder Reaksiyonları

Perisiklik reaksiyonlar; siklokatalıma reaksiyonları, elektrosiklik reaksiyonlar, sigmatropik düzenlenmeler ve şelatropik reaksiyonlar olarak sınıflandırılır (Fleming 1976; Carruthers 1990). Diels-Alder reaksiyonu 1,3-dipolar ve [2+2] siklokatalıma reaksiyonlarını da içine alan siklokatalıma reaksiyonlarının genel bir sınıfını oluşturur. Diels-Alder reaksiyonlarında konjuge bir dien, ikili ya da üçlü bağı olan bir dienofille altı üyeli bir halka oluşturmak üzere reaksiyona girer. Bu sırada yeni iki  $\sigma$  ve  $\pi$  bağı oluşur. Bu reaksiyon hem çok büyük bir sentetik potansiyele hemde geniş bir mekanistik ve teorik öneme sahiptir.

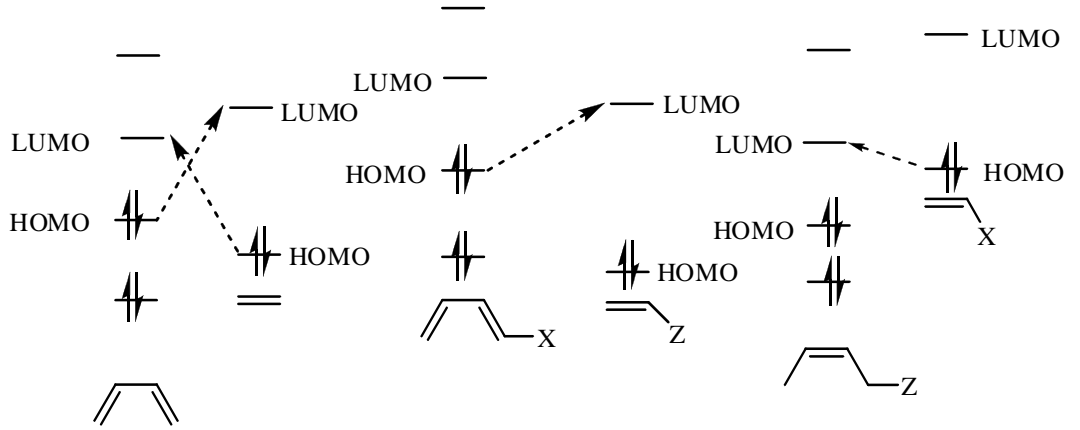


Diels-Alder reaksiyonlarında genel olarak dienin HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) orbitali ile dienofilin LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) orbitalinin etkileştiği kabul edilir. Eğer dienin LUMO orbitali ile dienofilin HOMO orbitali etkileşiyorsa bu reaksiyonlara *invers*-Diels-Alder reaksiyonu denir (Şekil 2.3).



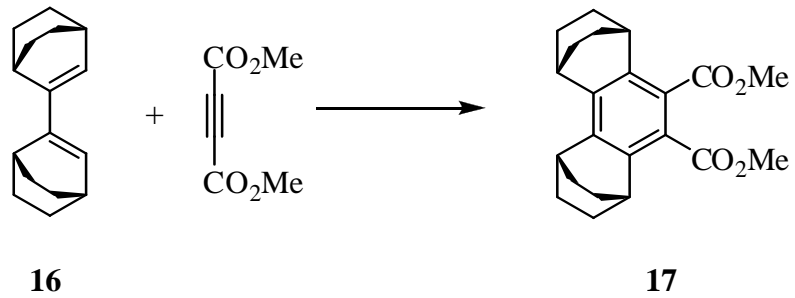
Şekil 2.3. Diels-Alder ve *Invers*-Diels-Alder reaksiyonu

Dien ve dienofile bağı olan gruplar Diels-Alder reaksiyonlarının hızlarını önemli ölçüde değiştirirler. HOMO ve LUMO orbitallerinin enerjisini elektron çekici (Z) gruplar düşürürken elektron verici (X) gruplar yükseltirler (Şekil 2.4.).

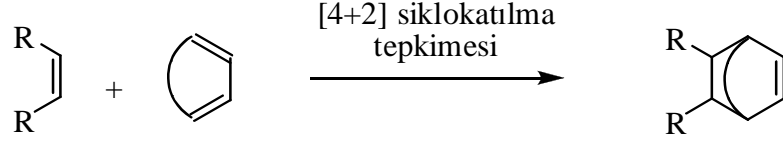


**Şekil 2.4.** Elektron verici ve elektron çekici grupların Diels-Alder reaksiyonlarının hızlarına etkisi

Komatsu ve grubu tarafından yapılan bir çalışmada dimerik molekül **16**'nın dimetil asetlen dikarboksilat (DMAD) ile reaksiyonu incelenmiş ve sentetik açıdan önemli olan benzin molekülünün yeni türevlerinin sentezi için çıkış molekülü **17**'nin sentezini gerçekleştirmişlerdir. (Matsuura *et al.* 1993).



Siklokatalıma tepkimelerinin kullanıldığı diğer bir alan ise sentetik açıdan önemli bisiklik alkenlerin sentezidir. Bu tür moleküllerin sentezinde ise dienofil'in siklik bir konjuge dien ile tepkimesi sonucunda bisiklik yapıdaki alken elde edilir (Şekil 2.5).

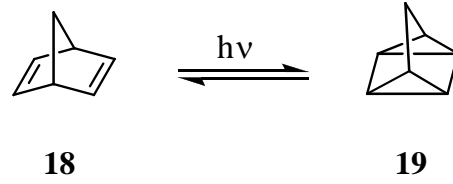


**Şekil 2.5.** Bisiklik alkenlerin oluşumu için genel sentez

### 2.3. Bisiklik Bileşikler

Bisiklik bileşikler, prostaglandin endoperoksitler  $\text{PGH}_2$  ve  $\text{PGG}_2$ , *cis*-trikentrin B,  $\beta$ -santadol gibi birçok doğal ürünün sentezinde anahtar bir geçiş molekülüdür (Yoo *et al.* 2005).

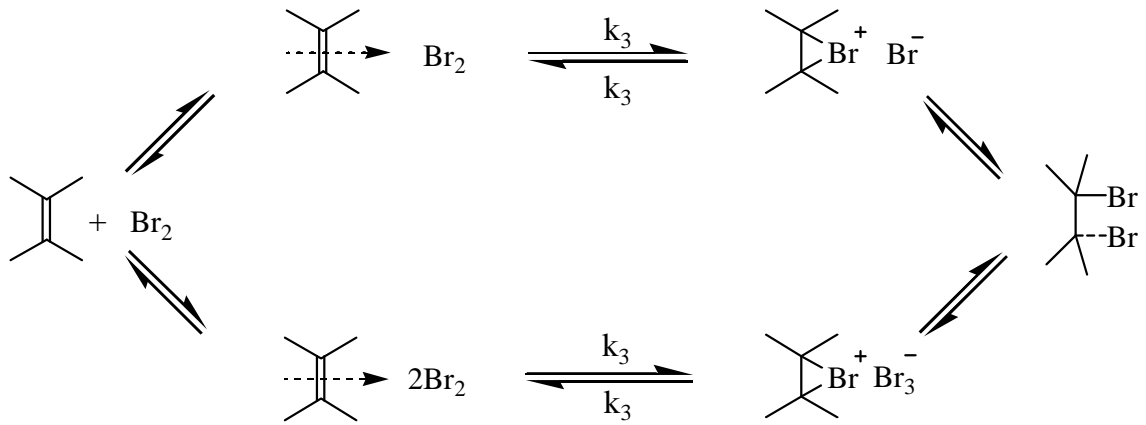
Bisiklik bileşikler norbornadien (**18**) ve quadricyclane (**19**) arasındaki fotokimyasal valans izomerizasyonu güneş enerjisinin dönüşümü ve depolanması için ilgi çekici moleküllerdir (Kassae and Vesally 2005).



Ayrıca bisiklik yapıdaki alkenler gerilimli yapıları ve farklı  $\pi$ -elektronlarından dolayı mekanistik potansiyeli yüksek moleküllerdir. Bu tür moleküller Wagner-Meerwein düzenlenmesi ve di- $\pi$ -metan düzenlenmesi gibi tepkimelerin incelenmesinde üzerinde en çok çalışılan moleküllerdendir.

## 2.4 Bisiklik Sistemlerde Brominasyon

Bromun olefinlere elektrofilik katılması iyi bilinen ve geniş şekilde araştırılan reaksiyon olmasına rağmen, bromlama reaksiyonu ve ara ürünün yapısı hala tartışma konusudur (Schimid and Garrat 1977). Doymamış bileşiklerin temel reaksiyonlarından biri olan bromlama reaksiyonlarının mekanizması gerçekte karmaşıktır. Yapılan çalışmalar neticesinde şu anda bromlama reaksiyonları için kabul edilen gerçek şudur. Bromun olefinlere elektrofilik atağı sonucu ilk etapta köprülü bromonyum veya bromo karbonyum iyonu oluşur. Karşıt iyon olarak da çözücünün protik veya aprotik oluşuna göre bromür veya tribromür anyonunun oluştuğu kabul edilmiştir (Şekil 2.6).

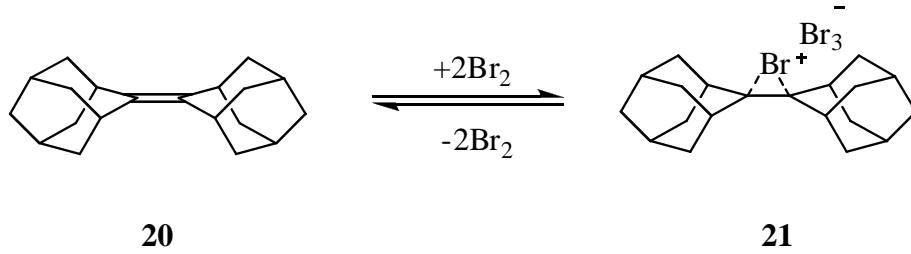


Şekil 2.6. Alkenlerin genel brominasyon mekanizması

Bu iyon çiftleri, zayıf yük transfer kompleksinin iyonlaşması neticesinde hızlı bir şekilde dibrom ürünlerine dönüşür (Belluci *et al.* 1985).

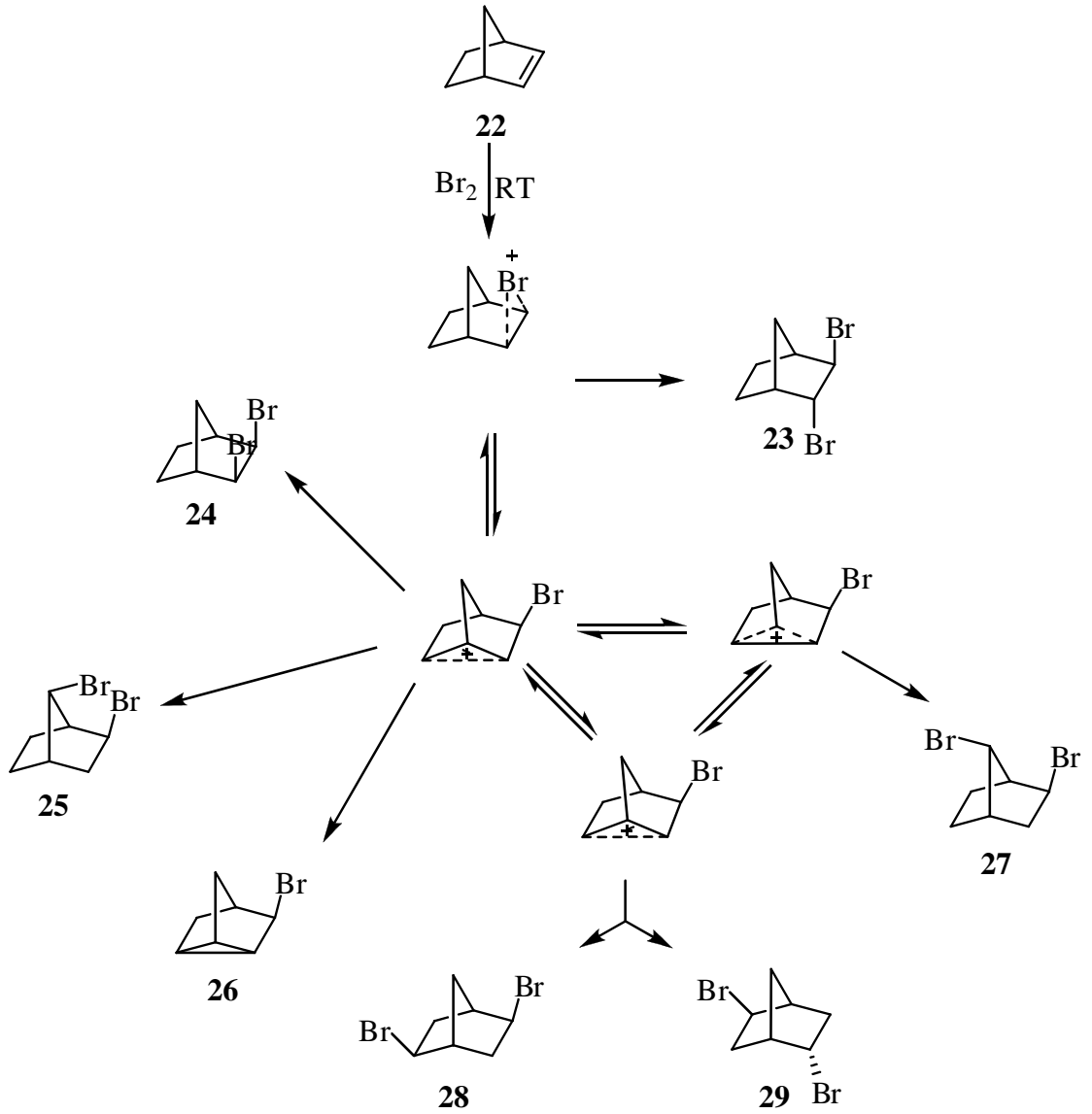
Olefinlerin elektrofilik bromlanmasında ara ürün olarak bilinen siklik bromonyum iyonu oluştuğu ilk defa Roberts ve Kinball (1937) tarafından açıklandı. Brown ve grubu (Slebocka-Tilk *et al.* 1985) adamantaliden adamantanın (**20**) bromla reaksiyonundan bromonyum tribromür tuzu **21**'i izole ederek röntgen analizi ile üç üyeli bromonyum iyonunun yapısını ortaya koymuşlardır. Ayrıca bu tuzun tamamen dönüşümlü olarak tekrar  $\text{Br}_2$  ve adamantaliden adamantana (**20**) dönüştüğü belirlenmiştir. Böylece

bromlama reaksiyonunda bromonyum tuzunun oluştuğu ve ara ürünün dönüşümlü olduğu aynı grup tarafından gösterilmiştir.



Bisiklik yapıdaki rijit moleküllerin brominasyonu, klasik alkenlerin brominasyonundan oldukça farklılık gösterir (Barkash 1984). Normal şartlardaki brominasyon reaksiyonlarının bromonyum iyonu üzerinden gittiğini daha önce söylemiştik. Bu tür moleküllerin brominasyonunda ise, bromonyum iyonu üzerinden olan reaksiyon ile *non*-klasik karbokasyon üzerinden olan reaksiyon yarış halindedir. Çoğu zaman *non*-klasik karbokasyon üzerinden olan brominasyon baskın çıkmaktadır.

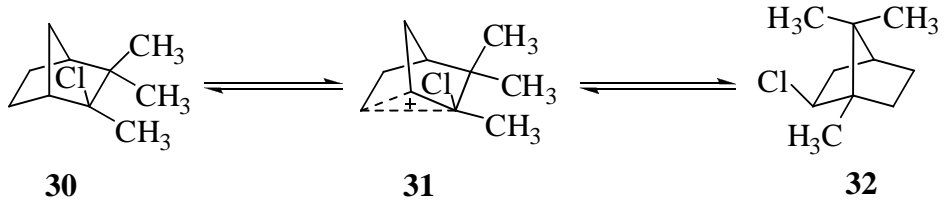
Norbornen (**22**) molekülünün normal şartlar altında brominasyonu (Roberts *et al.* 1950) sonucu, 6 izomerik dibromür molekülü **23–25**, **27–29** ve nortrisiklik bileşik **26** oluşmaktadır. Reaksiyondan elde edilen düzenlenmiş ürünleri ve *cis* katılma ürünlerinin oluşumunu ancak *non*-klasik karbokasyon üzerinden izah etmek mümkündür. Bu reaksiyondan ana ürün olarak beklenen *trans* katılma ürününün oranı oldukça düşüktür ve bunun da *non*-klasik karbonyum iyonu üzerinden oluşması muhtemeldir (**Şekil 2.6**).



Şekil 2.7. Norbornen (22) molekülünün normal şartlar altında brominasyonu

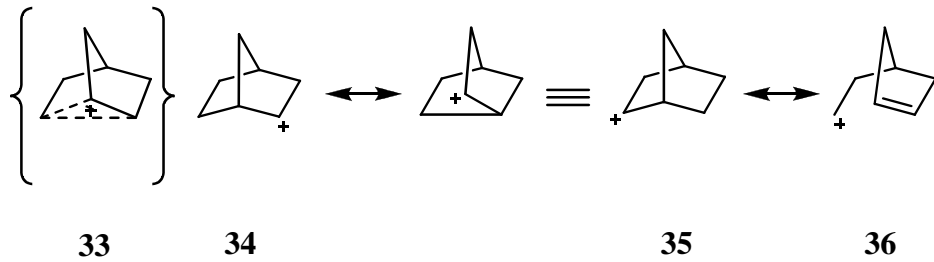
### 2.5 Non-Klasik Karbokatyonlar

Hevell, Salas ve Wilson (Barkash 1984) kamfenhidroklorürün (30) izobornilklorür'e (32) düzenlenmesi sırasında "geçiş iyonu" 31'in oluştuğunu ileri sürdüler. Daha sonraki yıllarda Meerwein (Barkash 1984) kimyasal reaksiyonlardaki bu tür ara ürünleri "karbonyum iyonu" olarak tanımladı (Şekil 2.8).



**Şekil 2.8.** Kamfenhidroklorürün (30) izobornilklorüre (32) düzenlenmesi

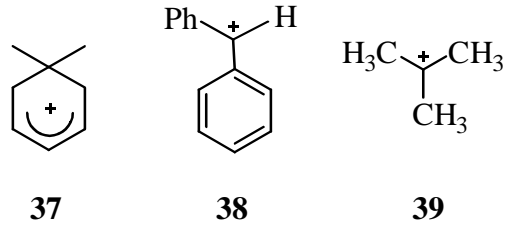
Winstein ve Trifan, 2-norborniltosilatın solvolizini incelediler (Winstein ve Trifan 1949, Winstein ve Trifan 1952) ve oluşan ara ürünleri “Non-klasik Karbokatyonlar” olarak tanımladılar. Aynı grup yapmış oldukları çalışmalara (Winstein ve Trifan 1952) dayanarak **33** şeklinde formüle ettikleri norbornil katyonunun **34–36** şeklinde üç rezonans halinin olduğunu ileri sürdüler (Şekil 2.9).



**Şekil 2.9.** Norbornil katyonunun rezonans halleri

Alilik ve benzilik katyonlarda (**37** ve **38**) pozitif yük farklı karbonlar üzerine dağılabilir. Ancak böyle bir delokalizasyon olayında,  $\pi$ -atomik orbitallerinin karbokasyon merkezi ile girişim yapması neticesinde, moleküler orbitaller oluşmaktadır. Bu tür ara ürünler “Klasik Karbokasyonlar” olarak bilinir. Katyon **39** ise metil gruplarının +I etkisi ve hiperkonjugasyon ile kararlı kılınmaktadır. Bu iyondaki pozitif yükün metil karbonları üzerine dağılması söz konusu değildir (Şekil 2.10).



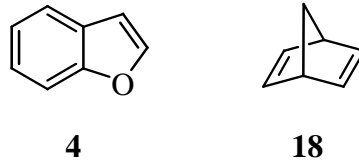


**Şekil 2.10.** Alilik ve benzilik karbokatyonlar

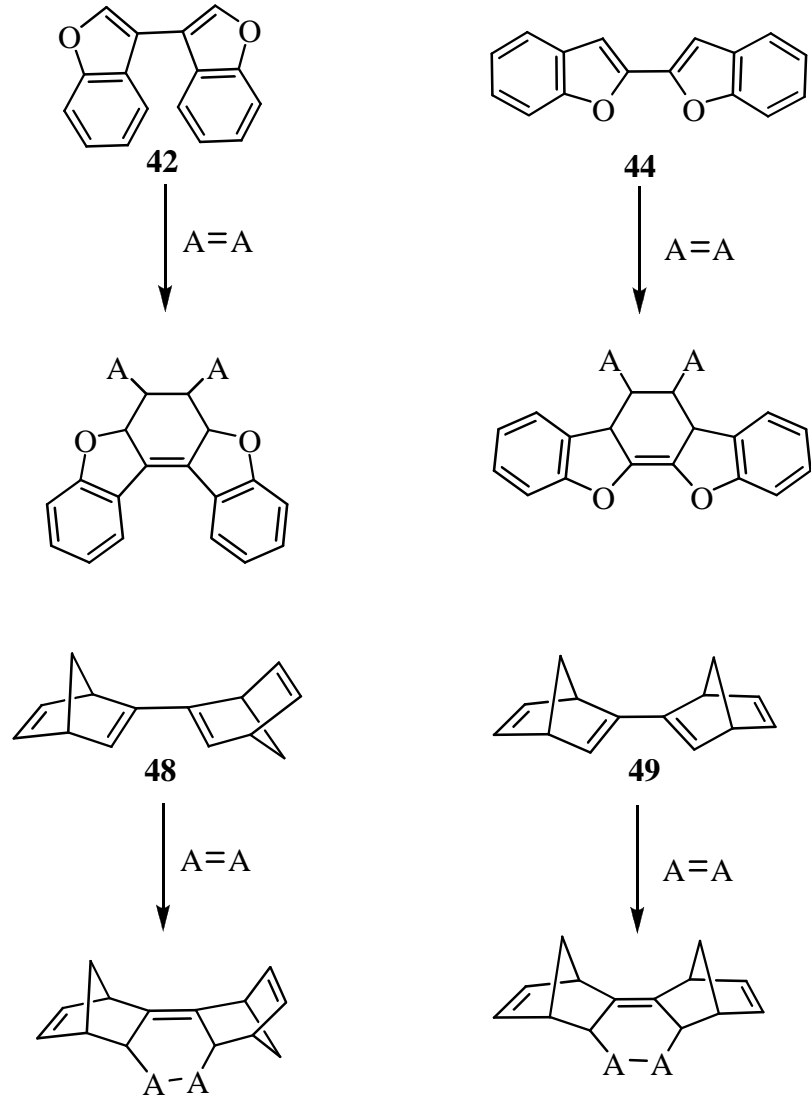
*Non*-klasik karbokatyonlarda pozitif yük,  $\pi$  elektronları yerine  $\sigma$  elektronları aracılığıyla intramoleküler delokalizasyon sonucu farklı karbonlar üzerine dağılmaktadır. Bu *non*-klasik karbokatyonları klasik karbokatyonlardan ayıran en belirgin özelliktir.

## 2.6. Çalışmanın Amacı

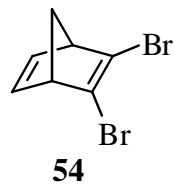
Bu çalışmada biyolojik ve sentetik açıdan önemli benzofuran (**4**) ve yine sentetik açıdan önemli norbornadien (**18**) moleküllerinin Stille reaksiyonu ile dimerizasyonu amaçlanmıştır.



Stille reaksiyonu sonucu oluşacak dimerik dienler **42**, **44**, **48** ve **49**'un siklokatalizasyon tepkimeleriyle benzofuran (**4**) ve norbornadien (**18**) moleküllerinin yeni analoglarının sentezi amaçlanmıştır.



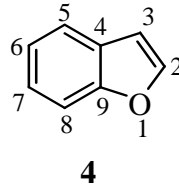
Çalışmanın ikinci kısmında, 2,3-dibrombisiklo[2.2.1]hepta-2,5-dien (**54**)'ün değişik reaksiyon şartlarında brominasyonu incelenecektir.



### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Benzofuran Molekülünün Dimerizasyonu ve Siklokatılma Tepkimelerinin İncelenmesi

Benzofuran (**4**) molekülü göz önüne alındığında molekülün 2 ve 3 nolu pozisyonlardan dimerleşmeye açık olduğu görülmektedir. Bu durumda her iki pozisyon içinde farklı sentez yolları geliştirmek gerekmektedir.

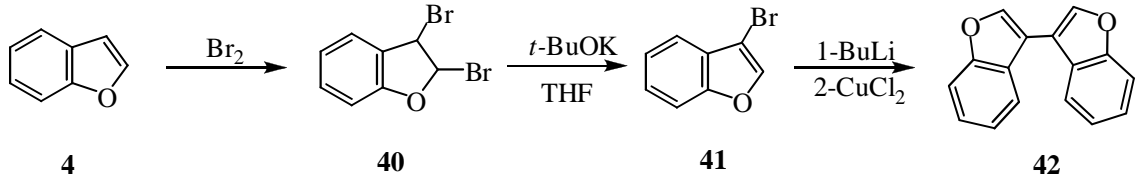


Benincori ve grubu tarafından yapılan çalışmada benzofuranın (**4**) 3 nolu pozisyonundan dimerleşmesi için bir sentez yolu geliştirilmiş ve [3,3']bibenzofuranil (**42**) molekülü elde edilmiştir (Benincori *et al.* 1996).

Quayle ve grubu ise benzofuran molekülünün 2 nolu pozisyonundan dimerleşmesi için bir sentez yolu geliştirmiş ve [2,2']bibenzofuranil (**44**) molekülünün sentezini gerçekleştirmeyi başarmışlardır (Beddoes *et al.* 1995).

##### 3.1.1. [3,3']Bibenzofuranil (**42**)'nin Sentezi

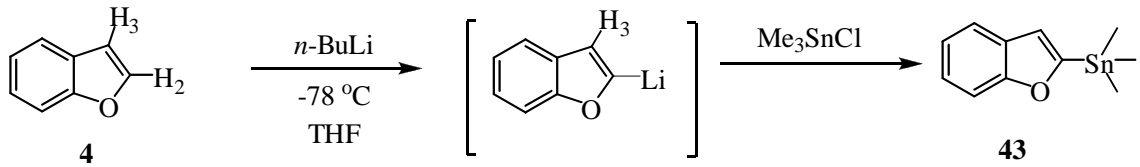
Dimerik molekül [3,3']bibenzofuran (**42**) literatürdeki gibi sentezlendi. Benzofuran molekülünün moleküler brom ile brominasyonu sonucunda 2,3-dibromo-2,3-dihydro-benzofuran (**40**) elde edildi (Corson *et al.* 1955). Bu molekülün *t*-BuOK ile eliminasyonu sonucunda 3-bromo-benzofuran (**41**) molekülü sentezlendi (Corson *et al.* 1955). Daha sonra 3-bromo-benzofuran molekülünün *n*-BuLi ve CuCl<sub>2</sub> ile reaksiyonu sonucu dimerik [3,3']bibenzofuranil (**42**) molekülü elde edildi (Benincori *et al.* 1996).



### 3.1.2. [2,2']Bibenzofuranil (44)'ün Sentezi

#### 3.1.2.a. Benzofuran-2-il-trimetil-kalay (43)'ün Sentezi

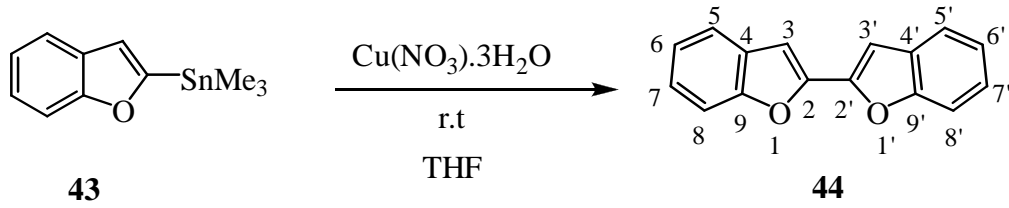
Benzofuran (4) molekülündeki H<sub>2</sub> protonu oksijenin –I etkisinden dolayı H<sub>3</sub> protonundan daha asidiktir. Benzofuran (4) molekülü önce -78°C'de *n*-BuLi ile muamele edilerek 2-lityumbenzofuran ürünü oluşturuldu. Daha sonra reaksiyon ortamına Me<sub>3</sub>SnCl (tri-metil kalayklorür) ilave edildi. Anyonun kloru süstitüe etmesiyle benzofuran-2-il-trimetil-kalay (43) molekülü tek ürün olarak gözlendi.



Molekülün <sup>1</sup>H NMR spektrumu incelendiğinde aromatik protonların δ=7.72, 7.38 ve 7.07 ppm'de 3 ayrı multiplet olarak rezonans olduğu gözlenmektedir. Ayrıca metil protonları δ=0.56 ppm'de singlet olarak rezonans olmaktadır (Ek.1., Şekil 1.4). Yapının <sup>13</sup>C NMR spektrumu incelendiğinde ise 8'i olefinik olmak üzere toplam 9 sinyal molekül'ün yapısıyla uyumludur (Ek.1., Şekil 1.5) .

#### 3.1.2.b. Benzofuran-2-il-trimetil-kalay (43)'ün Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O ile Reaksiyonu ve Dimerik Molekül (44)'ün Sentezi

Benzofuran-2-il-trimetil-kalay (43) molekülünün Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O ile THF içerisindeki tepkimesi sonucunda [2,2']bibenzofuranil (44) molekülünün sentezi gerçekleştirildi.



Elde edilen ürünün yapısı spektral verilerle belirlendi. Molekülün  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde aromatik protonlar  $\delta=7.64$  ve  $\delta=7.55$  ppm'de dublet,  $\delta=7.34$  ve  $\delta=7.28$  ppm'de triplet olarak rezonans olmuştur.  $\text{H}_3$  protonunda  $\delta=7.17$  ppm'de singlet vererek rezonans olmuştur (Ek.1., Şekil 1.6). Simetrik yapıdan dolayı  $^{13}\text{C}$  NMR'da sekiz olefinik karbon rezonans sinyali gözlenmiştir (Ek.1., Şekil 1.7).

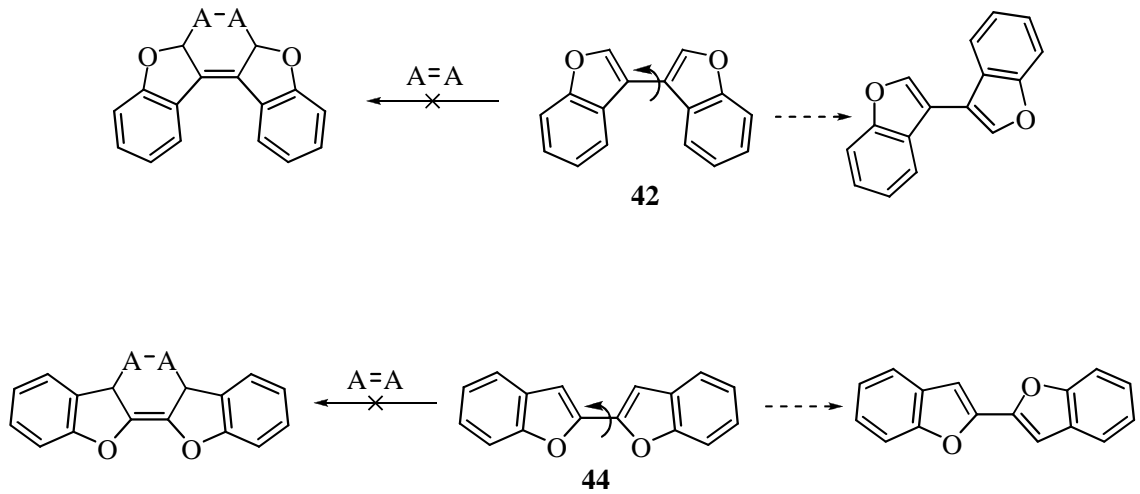
### 3.1.3. Dimerik Benzofuranlar 42 ve 44'ün Siklokatılma Tepkimelerinin İncelenmesi

Elde edilen dimerik benzofuranlar 42 ve 44'ün çeşitli dienofillerle Diels-Alder katılma tepkimeleri incelendi. Her iki dimerin de Diels-Alder tepkimelerindeki reaktivitelerinin oldukça düşük olduğu belirlendi. Dimerik molekül 42 n-fenil triazolindion (PTAD), singlet oksijen, dimetilasetilendikarboksilat (DMAD), tetrasiyanoetilen (TCNE), benzokinon vb güçlü dienofillerin hiçbiriyle katılma tepkimesini vermediği belirlendi. Dimerik molekül 44 ise sadece yüksek sıcaklıkta uzun sürede DMAD ile katılma tepkimesi verdiği belirlendi.

Elektronca zengin bir dien sisteminin bu tür katılma tepkimesindeki reaktivite düşüklüğü moleküllerin sahip olduğu konformasyonla izah edildi. Bilindiği gibi bir Diels-Alder tepkimesinin olması için dien sisteminin *cis* konformasyonda ve aynı düzlemde olması gerekir. Bu moleküllerde her iki monomer birimini birbirine bağlayan  $\sigma$  bağı serbest dönmeye müsait olduğu için molekül, her iki halkanın sterik açıdan birbirinden maksimum uzaklıkta olduğu ara konformasyonları tercih etmektedir. Bu ara konformasyonlarda ise Diels-Alder katılma gerçekleşmemektedir. Özellikle dimerik

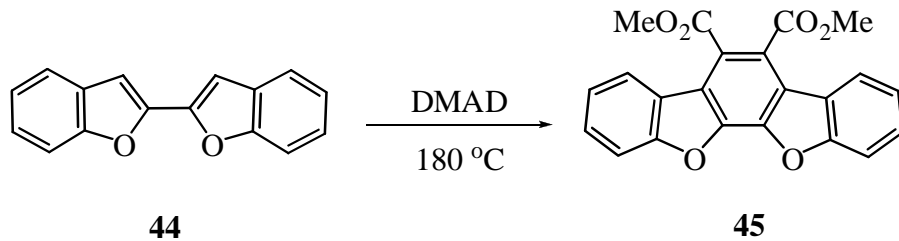
molekül [3,3']bibenzofuranil (**42**) Diels-Alder tepkimesini vereceği konformasyonda enerjisinin çok yüksek olduğu düşünülmektedir.

Dimerik molekül [2,2']bibenzofuranil (**44**) ise katılma için uygun konformasyonu kısmen de olsa tercih etmektedir.



Ayrıca bu moleküllerdeki aromatik yapının siklokatalıma tepkimesi sonucunda kaybedilmeside reaktivitesinin düşük olmasında ikinci bir faktör olarak düşünülebilir.

Dimerik molekül **44**'ün DMAD ile 180°C'de reaksiyonu sonucunda siklokatalıma ürünü **45** elde edildi. Elde edilen ürün **45** sekoner bir üründür. Bu molekül siklokatalıma ürününün bir mol hidrojen molekülü kaybetmesi sonucu oluşmaktadır.



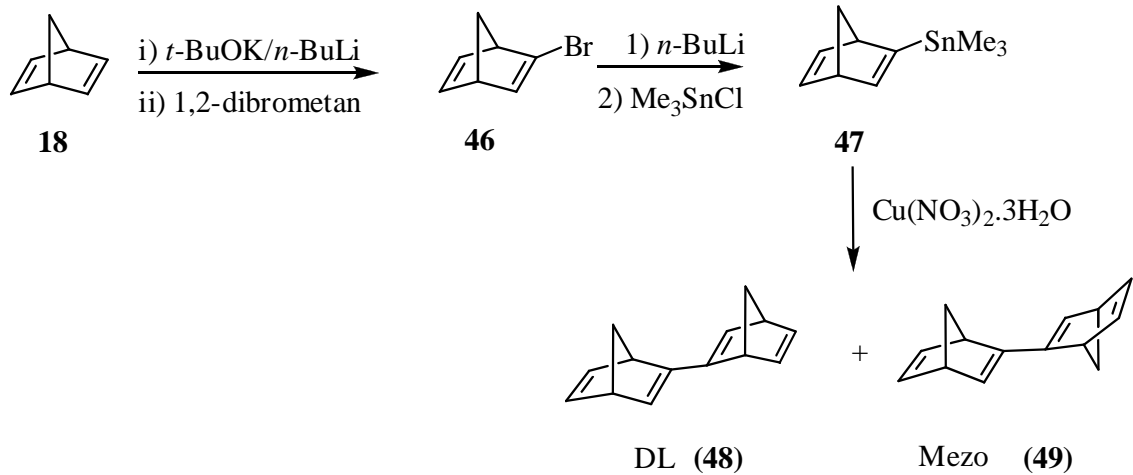
Katılma ürünü **45**'in yapısı NMR spektroskopisiyle karakterize edildi. Aromatik protonlar 4 farklı multiyet vererek rezonans olurken metil protonları  $\delta=4.10$  ppm'de

singlet vererek rezonans olmuştur (Ek.1., Şekil 1.8). Molekülün  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumunda gözlenen 11 sinyal simetrik yapıyla uyum sağlamaktadır (Ek.1., Şekil 1.9).

### 3.2. Norbornadien (18)'in Dimerizasyonu ve Siklokatılma Tepkimelerinin İncelenmesi

#### 3.2.1. Norbornadien (18)'in Dimerizasyonu

Norbornadien (18) molekülünün dimerizasyonu için aşağıdaki sentez yolu takip edilmiştir. Bunun için literatürde bilinen yöntemle norbornadien molekülü, monobromür molekülü 2-brom-bisiklo[2.2.1]hepta-2,5-dien (46)'ya dönüştürüldü. Monobromür 46'nın  $n\text{-BuLi}$  ile olan reaksiyonu sonucu oluşan karbanyonun trimetil kalay klorür ile yakalanarak bisiklo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-il-trimetil-kalay (47) bileşiği elde edildi. Kalay bileşiğinin  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ile olan reaksiyonundan diastromer karışımı olarak dimerik moleküller DL (48) ve (49) elde edildi. Dimerik moleküllerin oluştuğu spektral verilerle kanıtlandı.



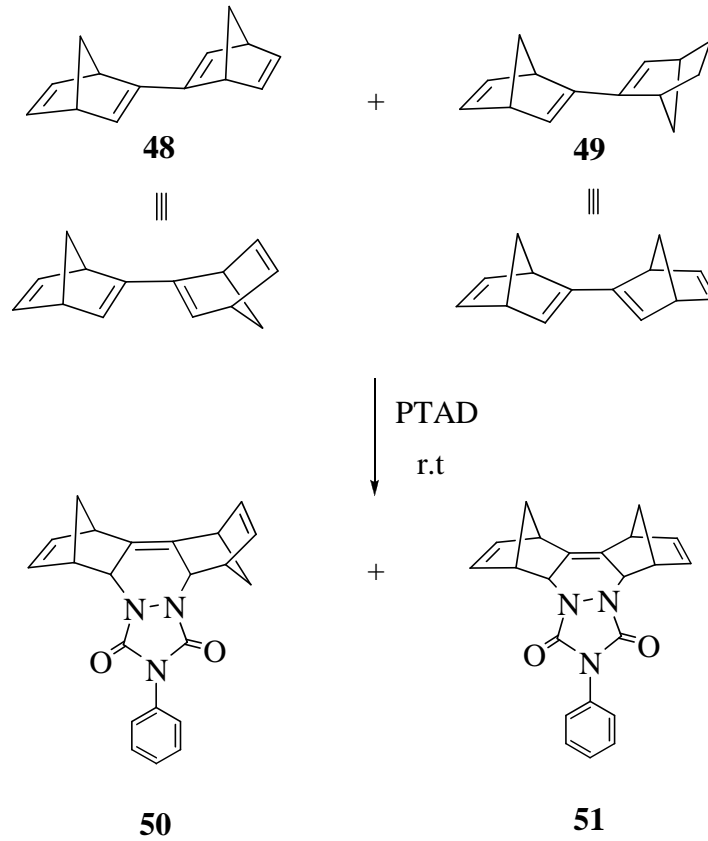
Ancak reaksiyon veriminin düşük olması ve elde edilen dimerlerin kromatografik şartlarda kararsız olmasından dolayı bu moleküller birbirinden izole edilemedi. Dimerik

moleküller **48** ve **49** karışım halinde Diels-Alder siklokatılma tepkimelerine tabi tutuldu.

### 3.2.2. Dimerik Moleküllerin Siklokatılma Tepkimelerinin İncelenmesi

#### 3.2.2.a. Dimerik Moleküller **48** ve **49**'un PTAD ile Siklokatılma Tepkimesi

Dimerik moleküller **48** ve **49**'un PTAD ile oda sıcaklığındaki siklokatılma tepkimesi sonucunda *anti* (**50**) ve *syn* (**51**) siklokatılma ürünleri elde edildi. Bu ürünler kromatografik yöntemlerle izole edildi.

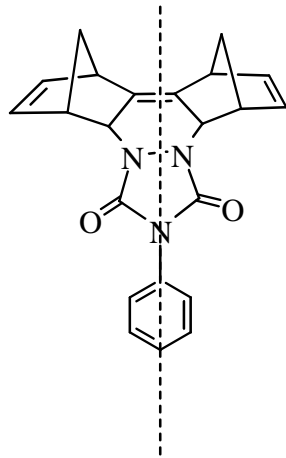


*Syn* **51** ve *anti* **50** yapıdaki katılma ürünlerinin karakterizasyonu  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektroskopisi ile yapıldı.

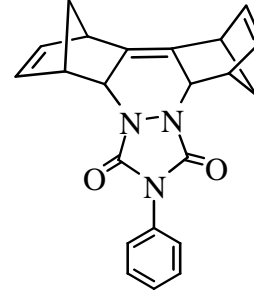


*Syn* katılma ürünü **51**'de simetri vardır. Moleküldeki simetriden dolayı metilenik köprü protonları  $^1\text{H}$  NMR'da  $\delta=1.84\text{-}1.69$  ppm'de (d,  $J_{8\text{anti},8\text{syn}}=J_{8'\text{anti},8'\text{syn}}=9.0$  Hz) AB sistemi vererek rezonans olmaktadır. İki köprü başı protonu ve bir azotun bağlı olduğu karbondaki proton yaklaşık  $\delta=3.60\text{-}4.20$  ppm arasında rezonans olmuştur (**Ek.1., Şekil 1.17**). Simetrik yapıdan dolayı molekül 7'si olefinik, 1'i karbonil ve 4'ü alifatik olmak üzere toplam 12 karbon rezonans sinyali vermektedir (**Ek.1., Şekil 1.18**).

*Anti* katılma ürünü **50**'de ise herhangi bir simetri eksenini söz konusu değildir. Bu yüzden moleküldeki iki farklı metilenik köprü protonları  $\delta=1.88\text{-}1.68$  ppm'de (d,  $J=9.2$  Hz) ve  $\delta=1.77$  ve  $1.58$  ppm'de (d,  $J=8.8$  Hz) iki farklı AB sistemi vererek rezonans olmasıyla sonuçlanır (**Ek.1., Şekil 1.15**). Ayrıca her iki bisiklik halkadaki köprübaşı azotun bağlı olduğu metil ve çift bağ protonlarının rezonans sinyalleride spektrumda görülmektedir (**Ek.1., Şekil 1.16**).



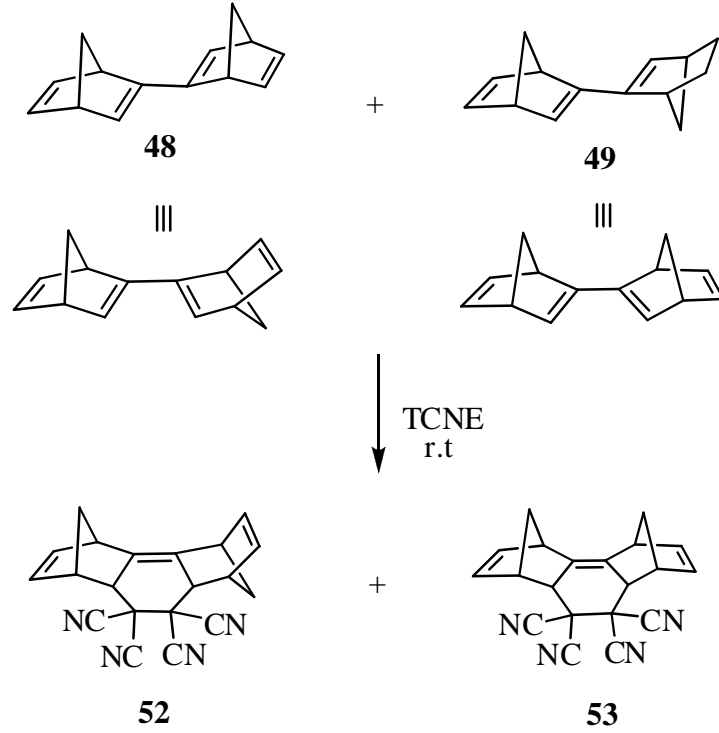
$^{13}\text{C}$  NMR 12 sinyal



$^{13}\text{C}$  NMR 20 sinyal

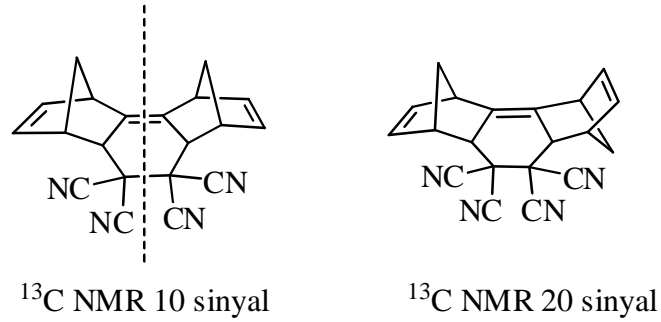
### 3.2.2.b. Dimerik Moleküller 48 ve 49'un TCNE ile Siklokatılma Tepkimesi

Dimerik moleküller **48** ve **49**'un TCNE ile oda sıcaklığındaki tepkimesi sonucunda *anti* (**52**) ve *syn* (**53**) katılma ürünleri elde edildi. Katılma ürünleri kromatografik yöntemlerle izole edildi.



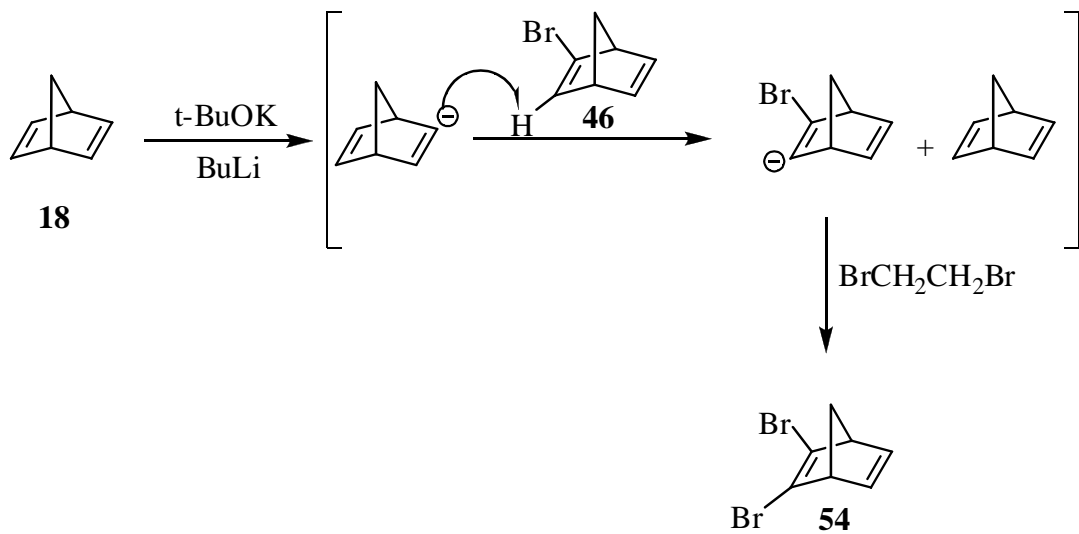
*Syn* katılma ürünün **53**'de tam bir simetri vardır. Çift bağa ait protonlar komşu çift bağ protonlarıyla ( $J=5.5$  Hz) ve köprü başı protonlarıyla ( $J=3.2$  Hz ve  $J=2.9$  Hz) etkileşerek dubletin dubleti'ne yarılmıştır. Moleküldeki metilenik köprü protonlarında özdeş olup  $\delta=1.74-1.71$  ppm'de ( $d$ ,  $J=1.5$  Hz) AB sistemi vererek rezonans olurken, molekülün iki birimindeki özdeş protonlara ait diğer sinyallerde yapıya uyum sağlamaktadır (**Ek.1., Şekil 1.21**). Simetrik yapının gereği olarak molekül'ün  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumunda 3'ü olefinik ve 6'sı alifatik olmak üzere toplam 10 sinyal gözlenmektedir (**Ek.1., Şekil 1.22**).

*Anti* katılma ürünü **52** molekülündeki asimetric yapının gereği olarak moleküldeki iki farklı metilenik köprü protonları iki farklı AB sistemi vererek rezonans olmaktadır (**Ek.1., Şekil 1.19**). Ayrıca molekülün  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumunda 20 karbon rezonans sinyali yapıyı doğrulamaktadır (**Ek.1., Şekil 1.20**).



### 3.3. 2,3-Dibrombisiklo[2.2.1]hepta-2,5-dien (**54**)'ün Sentezi

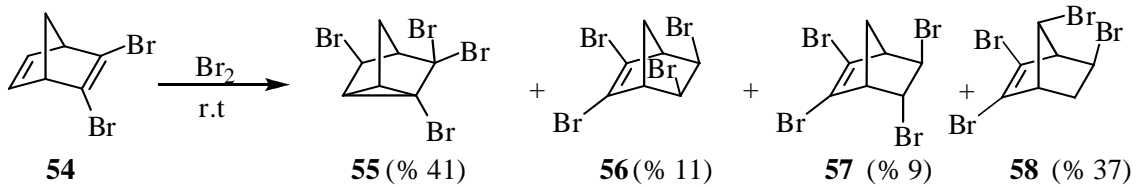
2,3-Dibrom-bisiklo[2.2.1]hepta-2,5-dien (**54**) literatürdeki gibi sentezlendi (Peluso *et al.* 2002). Norbornadien molekülünün susuz THF'deki çözeltisine *t*-BuOK ve *n*-BuLi bazları ile muamele edildikten sonra ortama 2-bromo bisiklo[2.2.1]hepta-2,5-dien (**46**) verildi. Daha sonra 1,2-dibrometan ilavesi ile arzu edilen molekül sentezlendi. Bu reaksiyonun mekanizması çok açık olmamakla beraber norbornadien'in baz ile muamelesi sonucunda oluşan karbanyonun hacimli bir baz gibi davranıp 2-brom-bisiklo[2.2.1]hepta-2,5-dien (**46**)'den bir proton kopararak anyon oluşturduğu ve bu anyonunda 1,2 dibrometan ile yakalanması sonucunda 2,3-dibrom-bisiklo[2.2.1]hepta-2,5-dien **54**'ün oluştuğu düşünülmektedir.



Oluşan ürünün yapısı spektroskopik yöntemlerle belirlendi.  $^1\text{H}$  NMR’da simetrik yapıdan dolayı 4 sinyal grubu gözlenmektedir.  $^{13}\text{C}$  NMR’da ise 2’si olefinik olmak üzere toplam 4 sinyal gözlenmektedir (Ek.1., Şekil 1.23).

### 3.4. 2,3-Dibrombisiklo[2.2.1]hepta-2,5-dien (54)’ün Oda Sıcaklığında Brominasyonu

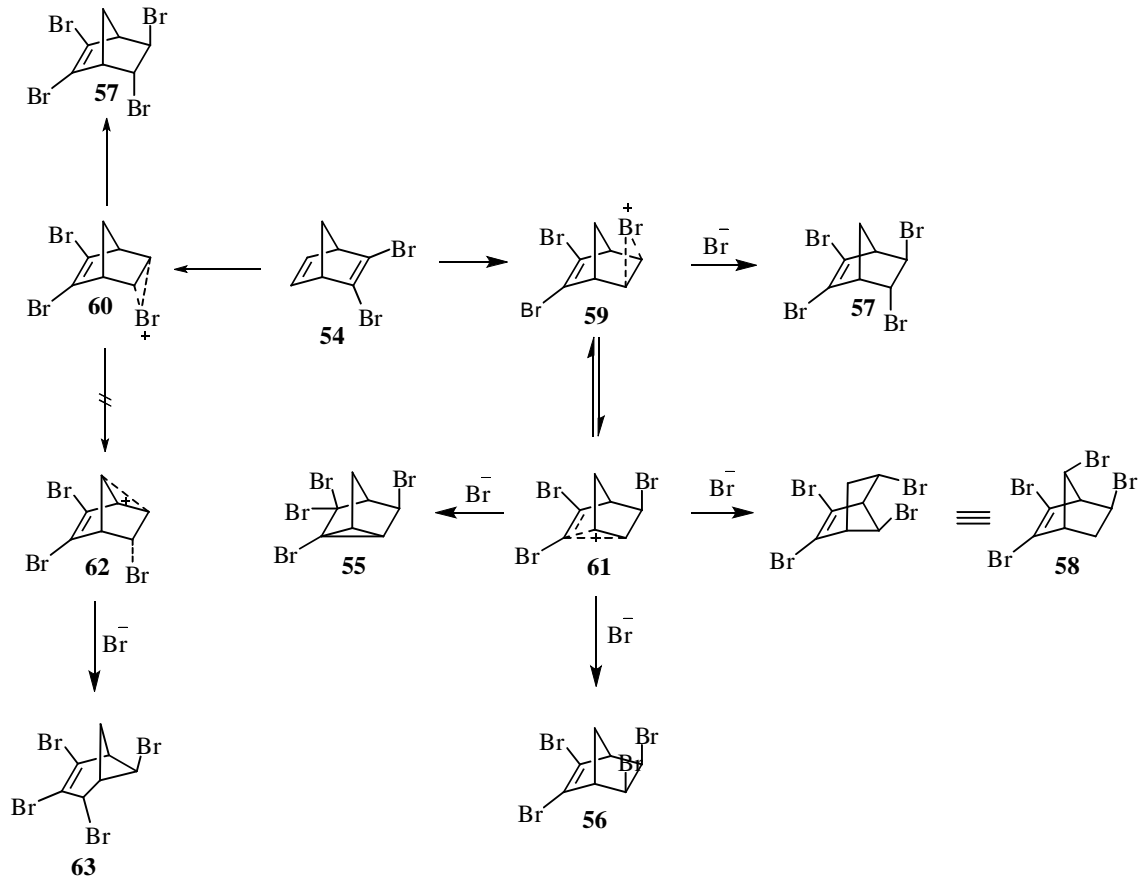
2,3-Dibrombisiklo[2.2.1]hepta-2,5-dien (54) molekülünün oda sıcaklığındaki brominasyonu sonucu nortrisiklanik bileşik 55 ve Wagner-Meerwein düzenlenmesi ile tetrabromür 58 elde edildi. Ayrıca bu reaksiyon sonucunda normal katılma ürünleri 56 ve 57’nin de oluştuğu gözlemlendi.



Bu reaksiyonda nortrisiklanik bileşik 55 ve düzenlenmiş ürün 58 ana ürün olarak karşımıza çıkmaktadır. Reaksiyon sonucunda normal katılma ürünleri 56 ve 57 yan ürün olarak gözlemlendi. Temel molekül olan norbornadien (18)’in düşük sıcaklıkta bromlanma tepkimesinden normal katılma ürünleri elde edilmezken, dibromür 54’ün bromlanma tepkimesinden normal katılma ürününün oluşması elektronegatif brom atomları’nın indüktif etkisiyle izah edilebilir. Dibromür 54’de elektronca fakir vinil grubunun göçü kısmen engellenmiştir.

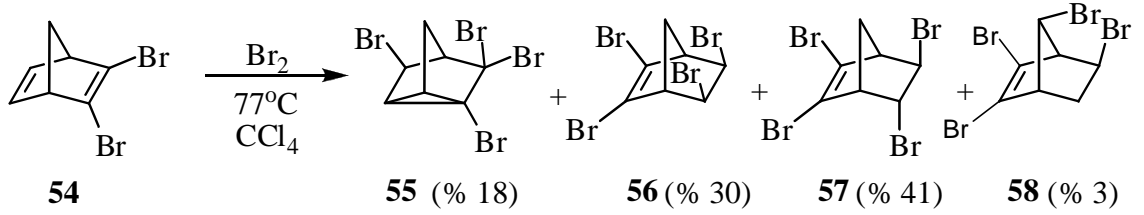
Bisiklik sistemlerde çift bağa elektrofilik katılmanın stereo kimyası, sterik faktörler, torsiyonal etki, geçiş halindeki  $\sigma$  ve  $\pi$  orbitallerinin girişi, non-klasik iyonun oluşumu ve klasik iyonla olan hızlı dengesi gibi bazı etkilere bağlıdır (Barkash 1984). Böyle bir sistemde brom çift bağa iki şekilde yaklaşabilir. Metano köprüsü yönünden olan atak neticesinde *ekzo*-bromonyum iyonu (59), diğer yönden olan atak sonucunda ise *endo*-bromonyum iyonu (60) oluşur. Bu iki ara ürünün oluşumunu belirleyen belirli faktörler

vardır. Büyük olasılıkla dibromür **54**'e elektrofilik katılmanın stereokimyası, geçiş halindeki non-klasik karbokatyonun (**61** ve **62**)  $\pi$  veya  $\sigma$  elektronlarının girişimi sonucu kararlı kılınmasına bağlıdır. *ekzo*-Bromonyum iyonu **59** oluştuğunda, bu iyon olefinik  $\pi$  orbitallerinin girişimi ile kararlı kılınır ve neticede bromonyum iyonu enerjik açıdan daha kararlı olan **61**'e dönüşür. Bromun *endo* yönden atak yapması sonucu oluşan *endo*-bromonyum iyonu **60** ise ancak  $\sigma$  elektronlarının girişim yapması sonucu kararlı kılınabilir ki bu daha az tercihlidir. Bunun yanısıra *exo*-bromonyum iyonu üzerinden bir vinil göçü söz konusudur ve [2.2.1] iskelet yapısındaki düzenlenmiş ürün **58**'e dönüşür. Ayrıca homoallilik konjugasyon sonucu nortrisiklanik bileşik **55** elde edilmiştir. *endo*-Bromonyum iyonu **60** üzerinden ise ancak alkil göçü olabilir. Alkil göçü sonucu oluşan ürün **63** [3.1.1] iskelet yapısındadır. Elde edilen ürünlere bakıldığında dibromür **54**'ün elektrofilik brom katılma tepkimesinde mutlak bir *ekzo* seçicilik gözlenmektedir.

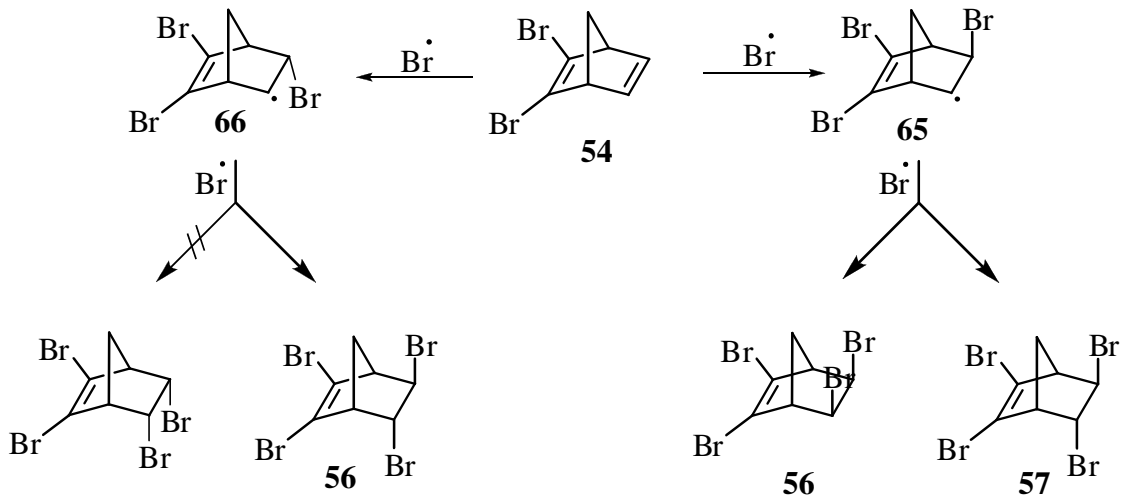


### 3.5. 2,3-Dibrombisiklo[2.2.1]hepta-2,5-dien **54**'ün 77°C'de Brominasyonu

2,3-Dibrombisiklo[2.2.1]hepta-2,5-dien (**54**)'ün 77°C'deki brom ile CCl<sub>4</sub> içerisinde gerçekleştirildi. Reaksiyondan dört ürün izole edildi.



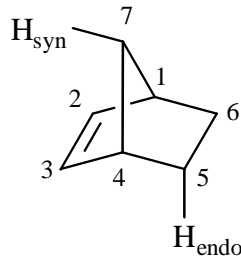
Dibromür **54**'ün normal şartlar altındaki brominasyondan yüksek oranda düzenlenmiş ürünler oluşurken, 77°C'deki brominasyonu ile normal katılma ürünleri yüksek oranda elde edilmiştir. Normal katılma ürünlerinin yüksek oranda oluşumu radikalik katılma ile izah edilebilir. Brom radikali çift bağa iki şekilde katılabilir. *ekzo* Katılma sonucu radikal **65**, *endo* katılma sonucunda ise radikal **66** meydana gelir. Bu radikalik ara ürünlere diğer brom radikalinin yine *endo* ve *ekzo* katılması sonucunda tetrabromürler **56** ve **57** oluşmaktadır.



Ancak azda olsa düzenlenme ürünlerinin oluşumu, yüksek sıcaklıkta iyonik katılma ile radikalik katılmanın yarışma halinde olduğunu göstermektedir.

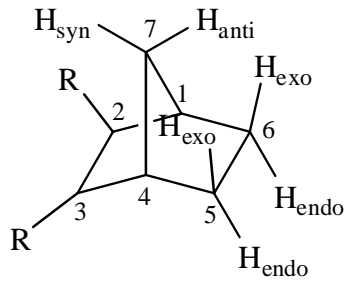
### 3.6. 2,3-Dibrombisiklo[2.2.1]hepta-2,5-dien 54'ün brominasyonundan elde edilen ürün yapılarının spektral analizi

Bu tür sistemlerde brom atomlarının yönü etkileşme sabitleri vasıtasıyla kolaylıkla belirlenebilir. Metano köprüsündeki protonların, etano köprüsündeki protonlarla vermiş olduğu uzak mesafe etkileşmesi (M veya W) yapı analizlerinde oldukça fazla bilgi vermektedir. Metano köprüsündeki  $H_{7syn}$  protonu  $H_{5exo}$  ve  $H_{6exo}$  protonlarıyla uzak mesafe etkileşmesi vermezken,  $H_{5endo}$  ve  $H_{6endo}$  protonlarıyla uzak mesafe etkileşmesi vermektedir.



Ayrıca bu tür sistemlerde etano köprüsündeki *endo* protonları ile köprübaşı protonları arasındaki bağ açısı yaklaşık olarak  $90^\circ$ 'dir. Bu yüzden ilgili protonlar arasında etkileşme gözlenmemektedir. Oysa etano köprüsünde *exo* konumdaki protonlarla köprübaşı protonları arasında bariz bir şekilde etkileşme gözlenmektedir. Buda ilgili molekülde konfigürasyonun belirlenmesinde önemli bilgiler sağlamaktadır.

Norboman sistemlerinde gözlenen tipik etkileşme sabitleri aşağıdaki şemada verilmiştir. Bunlara ilave olarak bu sistemlerdeki geminal etkileşme sabitleri de çok önemlidir.  $C_7$  karbonunda geminal konumda proton var ise, bu protonlar arasındaki etkileşme sabiti ( $J_{7syn,7anti}$ ) 8.5–10 Hz iken etano köprüsündeki geminal etkileşme sabitleri 13–14 Hz kadardır. Bu etkileşme sabitleri bu tür sistemlerde yapıyı aydınlatmak için şablon niteliğindedir.

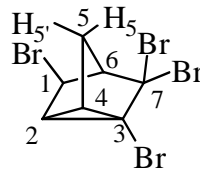


$$\begin{aligned}
 J_{1,6endo} &= J_{4,5endo} = 0 \text{ Hz} \\
 J_{1,6exo} &= J_{4,5exo} = 3.5-5 \text{ Hz} \\
 J_{7syn,7anti} &= 8.5-10 \text{ Hz} \\
 J_{5endo,5exo} &= J_{6endo,6exo} = 13-14 \text{ Hz} \\
 J_{5endo,6endo} &= J_{5exo,6exo} = 7-9 \text{ Hz} \\
 J_{5endo,6exo} &= J_{5exo,6endo} = 3.5-5 \text{ Hz} \\
 J_{1,7syn} &= J_{1,7anti} = J_{4,7syn} = J_{4,7anti} = 1.7 \text{ Hz} \\
 J_{5endo,7syn} &= J_{6endo,7syn} = 3.5-5 \text{ Hz}
 \end{aligned}$$

Yukarıda verilen bilgiler ışığında bu tür sistemlerin yapı analizi kolaylıkla yapılabilmektedir.

Nortrisiklanik bileşik **55**'in  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde alifatik bölgede 6 sinyal grubu gözlenir. Bu da moleküldeki asimetriyi gösterir.  $\text{H}_6$  protonları ile köprübaşı protonları arasındaki etkileşme sabitinin ölçülemeyecek kadar küçük olması, bromun *exo* konumda olduğunu göstermektedir. Çünkü etano köprüsündeki protonlar *endo* konumdayken dihedral açı yaklaşık  $90^\circ$ 'dir.  $\text{H}_7$  ve  $\text{H}_7$  protonları AB sistemi vererek rezonans olmaktadır. Ancak ilgili protonların  $\text{H}_5$  proton sinyali ile örtüşmesi ilgili sinyalin multiyet olarak gözlemlenmesine sebep olmuştur (**Ek.1., Şekil 1.24**).

Nortrisiklanik bileşik **55**'in  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu'da yapıyla uyum içindedir. Asimetrik yapının gereği olarak spektrumda 7 sinyal gözlenir. Sinyallerin 7 tanesinde beklenildiği gibi alifatik bölgede rezonans olmuştur (**Ek.1., Şekil 1.25**).

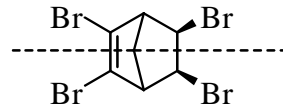
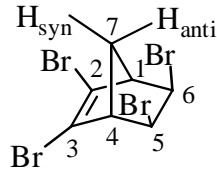


Normal katılma ürünü **56**'nın  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde ise 4 farklı sinyal gözlenir. Bu da molekülde bir simetriyi göstermektedir.  $\text{H}_4$  ve  $\text{H}_6$  protonunun köprübaşı protonlarıyla etkileşmemesi bromların *ekzo*, protonların ise *endo* konumda olduğunu göstermektedir. Ayrıca  $\text{H}_{7syn}$  protonunun  $\text{H}_5$  ve  $\text{H}_6$  protonlarıyla uzak mesafe



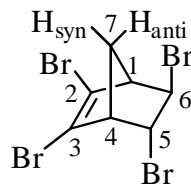
etkileşmesi yapmasında ilgili protonların *endo*, bromların *exo* olduğunun bir göstergesidir.  $H_{7anti}$  ve  $H_{7syn}$  protonları  $\delta=2.39$  ve  $\delta=2.20$  ppm de AB sistemi vererek rezonans olur. AB sisteminin B kısmında  $H_{7syn}$  protonu geminal olarak  $H_{7anti}$  uzak mesafede ise  $H_5$  ve  $H_6$  protonlarıyla etkileşerek dubletin tripleti olarak tanımlanan 6 çizgiye yarılmıştır ( $J_{7syn,H5}=J_{7syn,H6}=2.1$  Hz,  $J_{7syn,7anti}=9.8$  Hz). AB sisteminin A kısmında ise  $H_{7anti}$  protonunun yalnızca  $H_{7syn}$  ile geminal olarak etkileşmesi sonucu dublet olarak tanımlanan 2 çizgiye yarılr ( $J_{7syn,7anti}=9.8$  Hz) (Ek.1., Şekil 1.26).

Normal katılma ürünü **56**'nın  $^{13}C$ -NMR spektrumunda yapıyla uyum içindedir. Simetrik yapının gereği olarak spektrumda 4 sinyal gözlemlenir. Bu sinyallerden 1 tanesi beklenildiği gibi olefinik, diğer 3 sinyalde alifatik bölgede rezonans olmuştur (Ek.1., Şekil 1.27).



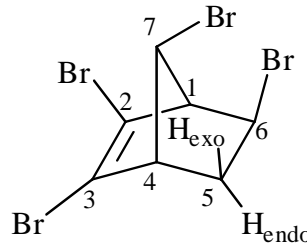
$^{13}C$ -NMR 4 sinyal

*Trans* tetrabromür **57**'nin  $^1H$ -NMR spektrumu incelendiğinde toplam altı tane eşit şiddetli sinyal gözlenir. Buda moleküldeki asimetriyi gösterir. Metilenik protonlar incelendiğinde AB sistemine ait etkileşme sabitinin  $J_{7syn,7anti}=9.8$  Hz olduğu görülür. Bu değer metilenik protonların metano köprüsünde olduğunu gösterir. Eğer metilenik protonlar etano köprüsünde olsaydı bu etkileşme sabiti 13–14 Hz olurdu. Moleküldeki asimetri ise brom atomlarını *trans* olmasını gerektirir (Ek.1., Şekil 1.28). *Trans* tetrabromür **57**'nin  $^{13}C$ -NMR spektrumunda asimetrik yapının gereği ikisi olefinik olmak üzere toplam 7 sinyal gözlenmektedir (Ek.1., Şekil 1.29).



Düzenlenmiş ürün **58**'in  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu incelendiğinde toplam 6 tane sinyal gözlenmektedir.  $\text{H}_7$  protonunun  $\text{H}_1$  ile visinal ve  $\text{H}_6$  ile uzak mesafe etkileşmesi yapması sonucunda dubletin dubletine yarılmıştır.  $\text{H}_6$  ise  $\text{H}_{5\text{endo}}$  ve  $\text{H}_{5\text{exo}}$  ile visinal  $\text{H}_7$  protonuyla uzak mesafe etkileşmesi yaparak dubletin dubletinin dubletine yarılmıştır ( $J_{\text{H}_6, \text{H}_{5\text{exo}}}=7.9$  Hz,  $J_{\text{H}_6, \text{H}_{5\text{endo}}}=4.5$  Hz,  $J_{\text{H}_6, \text{H}_{7\text{syn}}}=1.5$  Hz,  $\text{H}_6$ ). İlgili protonun  $\text{H}_7$  protonu ile uzak mesafe etkileşmesi bromun *ekzo* protonun *endo* konumda olduğunu göstermektedir.  $\text{H}_{5\text{endo}}$  ve  $\text{H}_{5\text{exo}}$  protonları AB sistemi vererek rezonans olmaktadır. AB sisteminin A kısmında  $\text{H}_{5\text{exo}}$  protonu,  $\text{H}_{5\text{endo}}$  protonuyla geminal,  $\text{H}_4$  ve  $\text{H}_6$  protonlarıyla da visinal olarak etkileşmesi ile dubletin dubletinin dubleti olarak rezonans olmuştur. B kısmında ise  $\text{H}_{5\text{exo}}$  protonu,  $\text{H}_{5\text{endo}}$  protonuyla geminal,  $\text{H}_6$  protonuyla visinal etkileşerek dubletin dubleti olarak rezonans olur. AB sistemindeki AB protonlarının etkileşme sabitinin 13.5 Hz olması metilenik protonların etano köprüsüne ait olduğunu gösterir.  $\text{H}_4$  köprü başı protonu metilenik protonlara komşu olduğu için diğer köprü başı sinyaline göre vermiş olduğu multiplet daha karmaşıktır. Buradan hareket ederek  $\delta=3.36$  ppm deki sinyalin  $\text{H}_1$  protonuna  $\delta=3.14$  ppm deki sinyalin de  $\text{H}_4$  protonuna ait olduğunu söyleyebiliriz (**Ek.1., Şekil 1.30**).

Düzenlenmiş tetrabromür **58**'in  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu da yapıyla uyum içindedir. Asimetrik yapının gereği olarak spektrumda 7 sinyal gözlenir. Sinyallerden 2 tanesi beklenildiği gibi olefinik, diğer 5 sinyalde alifatik bölgede rezonans olmuştur (**Ek.1., Şekil 1.31**).



## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

### 4.1. Saflaştırma

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

### 4.2. Kromotografik Ayırmalar

#### 4.2.1. Kolon Kromotografisi

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

Florosil Adsorbent (Fluka)

### 4.3 Spektrumlar

<sup>1</sup>H NMR Varian 60 MHz Spektrometre

<sup>1</sup>H NMR Varian 200 MHz Spektrometre

<sup>1</sup>H NMR Varian 400 MHz Spektrometre

<sup>13</sup>C NMR Varian 50 MHz Spektrometre

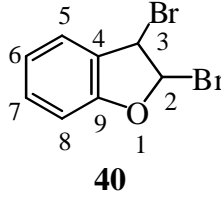
<sup>13</sup>C NMR Varian 100 MHz Spektrometre

### 4.4 Deneyleer

#### 4.4.1. 2,3-Dibrom-2,3-dihidro-benzofuran (40)'ın Sentezi

1.04 g (8.76 mmol) benzofuran (4) 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>'de çözüldü. Karışım -18 °C'ye soğutulup üzerine 1.54 g (9.63 mmol) Br<sub>2</sub> damla damla ilave edildi. Reaksiyona -18 °C'de 2 saat devam edildi. Çözücü vakumda uzaklaştırıldıktan sonra CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-hekzan

karışımında kristallendirilerek %95 1.55 g (%95) 2,3-dibrom-2,3-dihidro-benzofuran (**40**) elde edildi. Sarı renkli kristallerin erime noktası 61-62°C olarak bulundu.

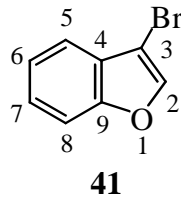


<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ=7.55-7.05 (m, 4H, aril), 6.95 (s, 1H, H<sub>2</sub>), 5.78 (s, 1H, H<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ=159.02, 133.55, 128.17, 127.86, 126.18, 114.50, 92.55, 55.03.

#### 4.4.2. 3-Brombenzofuran (**41**)'in Sentezi

2.4 g (12.18 mmol) 2,3-dibrom-2,3-dihidro-benzofuran (**40**) 20 ml THF'de çözümlenip üzerine 1.50 g (13.39 mmol) potasyum *tert*-bütoksit iki seferde 10 dakika ara ile ilave edildi. Reaksiyona oda sıcaklığında 13 saat boyunca devam edildi. Çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Ele geçen ham ürün eter ile (3x100 ml) ekstrakte edildi. Organik faz MgSO<sub>4</sub> üzerinden kurutulup çözücüsü vakumda uzaklaştırıldıktan sonra CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hekzan karışımında kristallendirilerek 1.53 g (%90) 3-brombenzofuran (**41**) elde edildi. Renksiz kristallerin erime noktası 36-37°C'dir.

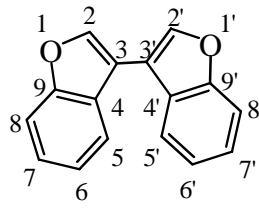


<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ=7.67 (s, 1H, H<sub>2</sub>), 7.61-7.31 (m, 4H, aril).

<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ=156.44, 144.62, 129.13, 127.43, 125.43, 121.79, 113.73, 99.94.

#### 4.4.3 3-Brombenzofuran (41)'in CuCl<sub>2</sub> ile Reaksiyonu

246 mg (1.25 mmol) 3-brombenzofuran (41) iki boyunlu bir balona alınarak azot atmosferinde 5 ml susuz THF içerisinde çözüldü. Karışım -78°C'ye soğutularak 1.6 M *n*-BuLi (0.780 ml, 1.25 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı -78°C'de 30 dakika karıştırıldı ve 180 mg (1.35 mmol) CuCl<sub>2</sub> ilave edilip karışım -110°C'ye soğutuldu. Bu sıcaklıkta reaksiyona 5 saat devam edildi. Reaksiyon sıcaklığı 0 °C'ye gelince 3 ml 2 M HCl ilave edildi. Oda sıcaklığına gelmesine izin verilen karışım bir gece bu şekilde karıştırıldı. Karışım eter ile (3x50 ml) ekstrakte edildi. Organik faz MgSO<sub>4</sub> üzerinden kurutulup çözücüsü vakumda uzaklaştırıldı. Ürün CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-hekzan karışımında kristallendirilerek 46 mg (%30) [3,3']bibenzofuranil (42) elde edildi. Sarı renkli kristallerin erime noktası 110-115°C olarak bulundu.



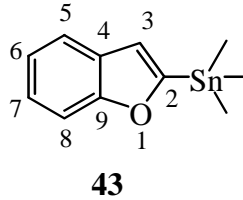
42

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ=8.20 (s, 2H, H<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>') 7.74 (d, J=7.7 Hz, 1H, aril), 7.58 (d, J=7.7 Hz, 1H, aril), 7.39 (t, J=7.7 Hz, 1H, aril) 7.33 (t, J=7.7 Hz, 1H, aril).

#### 4.4.4 Benzofuran-2-il-trimetil-kalay (43)'ün Sentezi

1.0 g (8.46 mmol) benzofuran (4) 2 boyunlu bir balona alınarak azot atmosferinde 10 ml susuz THF'de çözüldü. Sıcaklık -78°C'ye düşürüldükten sonra 2,5 M *n*-BuLi (3,38 ml, 8,46 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı bu sıcaklıkta 1 saat karıştırıldıktan sonra 1,69 g (8,46 mmol) trimetil kalay klorür ilave edildi. Oda sıcaklığına gelmesine izin

verilen karışım bir gece karıştırıldı. Ham ürün eter ile (3x50 ml) ekstrakte edildi. Organik faz  $MgSO_4$  üzerinden kurutulup çözücüsü vakumda uzaklaştırıldı. %95 verimle (2.27 g) benzofuran-2-il-trimetil-kalay (**43**) viskoz bir materyal olarak elde edildi.

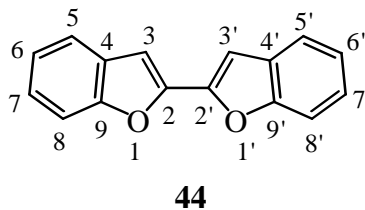


$^1H$ -NMR (200 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$ =7.72-7.65 (m, 2H, aril), 7.38-7.32 (m, 2H, aril), 7.07 (m, 1H,  $H_3$ ), 0.55 (s, 9H,  $3 \times CH_3$ ).

$^{13}C$ -NMR (50 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$ =167.05, 160.77, 130.11, 125.76, 124.32, 122.54, 119.72, 113.12, -7.09.

#### 4.4.5 Benzofuran-2-il-trimetil-kalay (**43**)'ün $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ ile Reaksiyonu

1.78 g (6.32 mmol) benzofuran-2-il-trimetil-kalay (**43**) alınıp 15 ml susuz THF'de çözüldükten sonra üzerine 1.53 g (6.32 mmol)  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  tek seferde verildi. Reaksiyona oda sıcaklığında 1 saat devam edildi. Daha sonra 15 ml %5'lik  $NH_3$  çözeltisi ilave edilerek 10 dakika karıştırıldı. Reaksiyon karışımı etil asetat ile (3 x 100 ml) ekstrakte edildi. Organik faz  $MgSO_4$  üzerinden kurutulup çözücüsü vakumda uzaklaştırıldı. Ham ürün etil alkolde kristallendirildi ve %69 verimle 509 mg [2,2']bibenzofuranil (**44**) elde edildi. Sarı renkli kristallerin erime noktası 192-193 °C'dir.

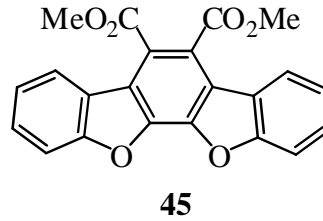


**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$ =7.64 (bd, J=7.4 Hz, 2H, aril), 7.55 (bd, J=7.4 Hz, 2H, aril), 7.34 (bt, J=7.4 Hz, 2H, aril), 7.28 (t, J=7.4 Hz, 2H, aril), 7.17 (s, 2H, H<sub>3</sub> ve H<sub>3'</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$ =155.33, 147.93, 128.76, 125.32, 123.59, 121.62, 111.52, 103.92.

#### 4.4.6 [2,2']Bibenzofuranil (44)'ün DMAD ile Reaksiyonu

250 mg (1,07 mmol) 2,2'-bibenzofuranil (44) ve 758 mg (5,35 mmol) DMAD kapalı tüpe konuldu. Kapalı tüpteki bu karışım 24 saat 180°C'de tutuldu. Oda sıcaklığına kadar soğutulan reaksiyon karışımı CHCl<sub>3</sub> ile alınıp çözücüsü vakumda uzaklaştırıldı. Karışım %10 EtOAc/hekzan ile 40 g'lık bir silikajel kolondan süzüldü. Alınan ürün CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hekzan (2:1) ile kristallendirilerek %45 verimle (179 mg) 3,4-karbometoksibenzofuranil[1,2-*a*]dibenzofuran (45) elde edildi. Beyaz renkli kristalin erime noktası 210-212°C olarak ölçüldü.



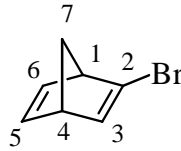
**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$ = 8.22-8.19 (m, 2H, aril), 7.73-7.70 (m, 2H, aril), 7.59-7.54 (m, 2H, aril), 7.44-7.40 (m, 2H, aril), 4.10 (s, 6H, 2xOCH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$ =167.71, 157.53, 141.86, 128.76, 124.10, 123.77, 122.88, 122.77, 122.10 112.30, 53.15.

**(EI) m/z:** 374.0(M<sup>+</sup>,99), 343.0(84), 327.8(26), 299.6(3), 283.7(9), 270.8(3), 256.0(46), 228.6(3), 199.8(3), 186.9(15), 171.1(10), 148.8(4), 127.9(14), 99.6(14), 86.7(4),73.6(2).

#### 4.4.7. 2-Brombisiklo[2.2.1]hepta-2,5-dien (46)'nın Sentezi

12.5 g (135.8 mmol) bisiklo[2.2.1]hepta-2,5-dien (**18**) iki boyunlu bir balona alınarak azot atmosferinde 125 ml susuz THF'de çözüldü. Karışım  $-35^{\circ}\text{C}$ 'ye soğutulup 15.30 g (136 mmol) potasyum *tert*-bütoksit 15 dakika içerisinde 3 kısım halinde dikkatlice reaksiyon ortamına ilave edildi. Karışım  $-78^{\circ}\text{C}$ 'ye soğutuldu ve 2.5 M *n*-BuLi (54.3 ml, 135.8 mmol) 30 dakika içerisinde dikkatlice ilave edildi. 10 dakika sonra sıcaklığı  $-60^{\circ}\text{C}$ 'ye yükseltip bu sıcaklıkta 30 dakika karıştırıldıktan sonra 30.5 g (14 ml, 162 mmol) 1,2-dibromoetan 15 dakika içerisinde enjektör ile karışıma ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına getirilerek bu sıcaklıkta 6 saat karıştırıldı. Karışıma 20 ml tuzlu su ilave edilerek eter ile (3x100 ml) ekstrakte edildi. Organik faz  $\text{MgSO}_4$  üzerinden kurutulup çözücüsü vakumda uzaklaştırıldı. Ham ürün vakum destilasyonu (3 torr,  $50^{\circ}\text{C}$ ) destillenerek saflaştırıldı. 2-Brombisiklo[2.2.1]hepta-2,5-dien (**46**) sarı sıvı olarak 12.3 g (%54) elde edildi.



**46**

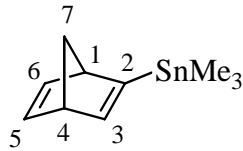
**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta=6.89$  (dd, AB sisteminin A kısmı,  $J_{5,6}=5.2$  Hz,  $J_{6,1}=2.9$  Hz, 1H,  $\text{H}_6$ ),  $6.77$  (dd, AB sisteminin B kısmı,  $J_{5,6}=5.2$  Hz,  $J_{5,4}=2.9$  Hz, 1H,  $\text{H}_5$ ),  $6.64$  (d,  $J_{3,4}=3.3$  Hz, 1H,  $\text{H}_3$ ),  $3.61$  (m, 1H,  $\text{H}_1$ ),  $3.48$  (m, 1H,  $\text{H}_4$ ),  $2.26$  (dt, AB sisteminin A kısmı,  $J_{7syn,7anti}=6.0$  Hz,  $J_{7syn,1}=J_{7syn,4}=1.5$  Hz, 1H,  $\text{H}_{7syn}$ ),  $2.07$  (dt, AB sisteminin B kısmı,  $J_{7anti,7syn}=6.0$  Hz,  $J_{7anti,1}=J_{7anti,4}=1.8$  Hz, 1H,  $\text{H}_{7anti}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta=143.09, 141.99, 139.84, 136.89, 74.13, 58.48, 51.83$ .



#### 4.4.8. Bisiklo[2.2.1]hepta-2,5-diene-2-il-trimetil-kalay (47)'nin Sentezi

0.50 g (2.9 mmol) 2-brombisiklo[2.2.1]hepta-2,5-dien (**46**) 50 ml'lik 2 boyunlu bir balona alınarak azot atmosferinde 5 ml susuz THF'de çözüldü. Karışım  $-78^{\circ}\text{C}$ 'ye soğutulup 2,5 M *n*-BuLi (1.2 ml, 2.9 mmol) ilave edildi. Çözelti bu sıcaklıkta 40 dakika karıştırıldıktan sonra reaksiyon karışımına 582 mg (2.9 mmol) trimetil kalay klorür ilave edildi. Reaksiyon karışımı bir gece bu şekilde karıştırılarak oda sıcaklığına gelmesi sağlandı. Reaksiyon karışımı eter ile (3x50 ml) ekstrakte edildi. Organik faz  $\text{MgSO}_4$  üzerinden kurutulup çözücüsü vakumda uzaklaştırıldı. %95 verimle (700 mg) bisiklo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-il-trimetil-kalay (**47**) açık sarı sıvı olarak elde edildi.



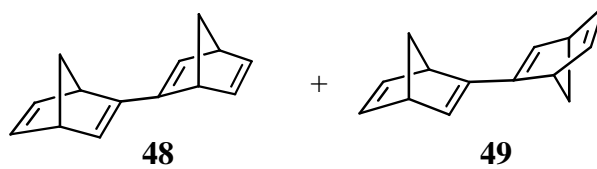
**45**

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=7.02$  (bd,  $J_{3,4}=2.9$  Hz, 1H,  $\text{H}_3$ ), 6.70 (m, 1H,  $\text{H}_5$  veya  $\text{H}_6$ ), 6.65 (m, 1H,  $\text{H}_5$  veya  $\text{H}_6$ ), 3.76 (m, 1H,  $\text{H}_1$  veya  $\text{H}_4$ ) 3.63 (m, 1H,  $\text{H}_1$  veya  $\text{H}_4$ ), 1.91 (m, 1H,  $\text{H}_{7\text{syn}}$  veya  $\text{H}_{7\text{anti}}$ ), 1.88 (m, 1H,  $\text{H}_{7\text{syn}}$  veya  $\text{H}_{7\text{anti}}$ ), 0.12 (s, 9H,  $3\times\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=155.46, 154.28, 143.12, 143.07, 74.70, 55.77, 52.15, -9.90$ .

#### 4.4.9. Bisiklo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-il-trimetil-kalay (47)'nin Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O ile Reaksiyonu

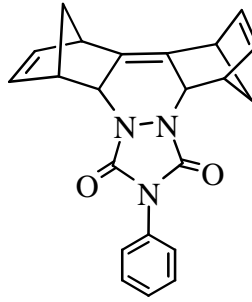
1.2 g (4.69 mmol) bisiklo[2.2.1]hepta-2,5-diene-2-il-trimetil-kalay (41) bileşiği 10 ml susuz THF'de çözüldü. Üzerine 1.13 g (4.69 mmol) Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O ilave edilerek oda sıcaklığında 40 dakika karıştırıldı. Reaksiyon karışımı üzerine 15 ml %5'lik NH<sub>3</sub> çözeltisi eklendi ve eter ile (3x100 ml) ekstrakte edildi. Organik faz MgSO<sub>4</sub> üzerinden kurutuldu. Çözücüsü vakumda uzaklaştırıldı. Ham ürün 30 gr fluorosil içeren kolonda *n*-hekzan ile elüe edildi. Çözücününün vakumda uzaklaştırılması ile %30 verimle (130 mg) dimerik ürünler **48** ve **49** karışım halinde (54:46) elde edildi.



#### 4.4.10 2,2'-Bi(bisiklo[2.2.1]hepten)-2,2',5,5'-tetraen *anti* (48) ve *syn* (49)'un PTAD ile Reaksiyonu

120 mg (0,66 mmol) dimerik moleküller **48** ve **49** (54:46) CHCl<sub>3</sub>'de çözüldü. Bu çözeltiye 116 mg (0,66 mmol) PTAD tek seferde ilave edildi. Reaksiyon karışımı 30 dakika oda sıcaklığında manyetik olarak karıştırıldı. Çözücüsü uzaklaştırılan karışım %10 EtOAc/hekzan ile 30 g'lık bir silikajel kolondan elüe edildi.

İlk fraksiyonlarda %38 verimle (89 mg) *anti* katılma ürünü **50** elde edildi.

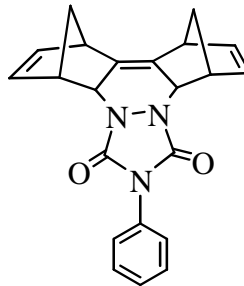
**50**

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$ =7.52 (d, J=7.7 Hz, 2H, aril), 7.46-7.42 (m, 2H, aril), 7.36-7.32 (m, 1H, aril), 6.33-6.27 (m, 3H, olefin), 6.07 (dd, J=2.9 Hz, J=5.5 Hz, 1H, olefin), 4.33 (d, J=3.5, 1H, alifatik), 4.09 (bs, 1H, alifatik), 3.93 (bs, 1H, alifatik), 3.68 (bs, 1H, alifatik), 3.54 (bs, 2H, alifatik), 1.88 (d, AB sisteminin A kısmı, J=9.2 Hz, 1H, alifatik), 1.77 (d, AB sisteminin A kısmı, J=8.8 Hz, 1H, alifatik), 1.68 (d, AB sisteminin B kısmı, J=9.2 Hz, 1H, alifatik), 1.54 (d, AB sisteminin B kısmı, J=8.8 Hz, 1H, alifatik).

**<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$ =151.07, 149.85, 136.64, 136.55, 135.80, 133.12, 131.90, 131.61, 131.34, 129.20, 128.05, 125.87, 58.26, 56.54, 48.04, 47.57, 46.72, 46.37, 45.59, 45.38.

**MS (EI) m/z:** 357.3(M<sup>+</sup>,19), 315.8(16), 291.2(93), 250.9(21), 239.2(41), 195.1(22), 182.1(82), 118.8(90), 91.0(77), 77.0(44).

Sonraki fraksiyonlarda %32 verimle (75 mg) *syn* katılma ürünü **51** elde edildi.

**51**

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$ = 7.54-7.52 (m, 2H, aril), 7.48-7.44 (m, 2H, aril), 7.37-7.26 (m, 1H, aril), 6.29 (d, J=7.7 Hz, 2H, olefin), 4.10 (bs, 2H, alifatik), 3.73 (d, J=1.1 Hz, 2H, alifatik), 3.64 (s, 2H, alifatik), 1.84 (d, AB sisteminin A kısmı,  $J_{8syn,8anti} = J_{8'syn,8'anti} = 9.0$  Hz, 2H, H<sub>8syn</sub> ve H<sub>8'syn</sub>), 1.69 (d,  $J_{8anti,8syn} = J_{8'anti,8'syn} = 9.0$  Hz, 2H, H<sub>8anti</sub> ve H<sub>8'anti</sub>)

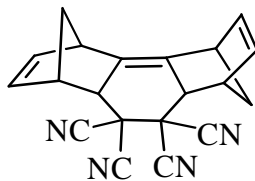
**<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$ =151.47, 136.83, 135.82, 131.83, 131.05, 129.25, 128.19, 126.06, 57.94, 48.10, 46.20, 45.66. .

**MS (EI) m/z:** 357.4(4), 316.4(4), 291.3(54), 280.1(3), 252.0(4), 239.0(7), 210.3(9), 182.1(25), 165.1(35), 144.0 (71), 120.0(16), 115.0(40), 102.0(9), 90.7(65), 66.1(23).

#### 4.4.11 2,2'-Bi(bisiklo[2.2.1]hepten)-2,2',5,5'-tetraen *anti* (48) ve *syn* (49)'un TCNE ile Reaksiyonu

103 mg (0,56 mmol) dimerik moleküller **48** ve **49** (54:46) CHCl<sub>3</sub>'de çözüldü. Bu çözeltiye 72 mg (0,56 mmol) TCNE ilave edildi. Reaksiyon karışımı 1 gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözücüsü uzaklaştırılan karışım %3'lük EtOAc/hekzan ile 30 g'lık bir silikajel kolondan elüe edildi.

İlk fraksiyonlarda %47 verimle (82 mg) *anti*-1,4,5,8,8a,10a-hekzahidro-1,4:5,8-dimetanofenantren-9,9,10,10-tetrakarbonitril (**52**) elde edildi.

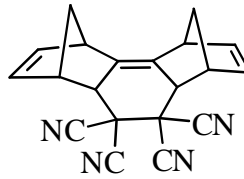


**52**

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$ = 6.46-6.43 (m, 2H, olefin), 6.38-6.35 (m, 2H, olefin), 3.61-3.60 (m, 2H, alifatik), 3.49 (s, 1H, alifatik), 3.36-3.33 (m, 2H, alifatik), 2.36 (s, 1H, alifatik), 2.16 (d, AB sisteminin A kısmı, J=9.9 Hz, 1H, alifatik), 1.95 (d, AB sisteminin B kısmı, J=9.9 Hz, 1H, alifatik), 1.74-1.71 (m, 2H, alifatik).

**<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$ =138.63, 138.37, 138.28, 138.24, 132.47, 131.96, 130.76, 113.25, 112.03, 110.50, 51.40, 51.32, 48.01, 46.74, 46.47, 46.43, 45.73, 45.63, 44.79, 44.75.

Sonraki fraksiyonlarda %43 verimle (75 mg) *syn*-1,4,5,8,8a,10a-hekzahidro-1,4:5,8-dimetanofenantren-9,9,10,10-tetrakarbonitril (**53**) elde edildi. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hekzan (3:1) ile kristallendirildi. Beyaz renkli kristalin erime noktası 136-138°C olarak ölçüldü.

**53**

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$ = 6.43 (dd, J=3.3 Hz, J=5.5 Hz, 2H, olefin), 6.30 (dd, J=2.9 Hz, J=5.5 Hz, 2H, olefin), 3.66 (s, 2H, alifatik), 3.36 (d, J=1.3 Hz, 2H, alifatik), 2.48 (d, J=1.3 Hz, 2H, alifatik), 2.10 (d, AB sisteminin A kısmı, J<sub>8<sub>syn</sub>,8<sub>anti</sub></sub>= J<sub>8'<sub>syn</sub>,8'<sub>anti</sub></sub>=9.5 Hz, 2H, H<sub>8<sub>syn</sub></sub> ve H<sub>8'<sub>syn</sub></sub>), 1.9 (d, AB sisteminin B kısmı, J<sub>8<sub>anti</sub>,8<sub>syn</sub></sub>= J<sub>8'<sub>anti</sub>,8'<sub>syn</sub></sub>=9.5 Hz, 2H, H<sub>8<sub>anti</sub></sub> ve H<sub>8'<sub>anti</sub></sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$ =138.25, 137.78, 132.26, 112.39, 110.79, 49.49, 47.90, 46.52, 45.95, 45.30.

**MS (EI) m/z:** 310.1(M<sup>+</sup>,35), 282.1(24), 268.1(25), 242.1(27), 228.1(25), 217.1(35), 204.1(18), 189.0(24), 178.1(19), 167.1(38), 126.9(20), 115.2(30), 101.3(14), 91.0(18), 88.1(22), 76.1(18), 65.5(100).

#### 4.4.12. 2,3-Dibrombisiklo[2.2.1]hepta-2,5-dien (54)'in Sentezi

8.91 g (97 mmol) Bisiklo[2.2.1]hepta-2,5-dien (**18**) iki boyunlu bir balona alınarak azot atmosferinde 125 ml susuz THF'de çözüldü. Karışım  $-35^{\circ}\text{C}$ 'ye soğutulup 10.9 g (97 mmol) *t*-BuOK 50 ml THF'de çözülerek reaksiyon ortamına enjektör ile verildi. 5 dakika bu şekilde karıştırıldıktan sonra reaksiyon sıcaklığı  $-80^{\circ}\text{C}$ 'ye düşürülerek 2.5 M *n*-BuLi (54 ml, 97 mmol) 60 dakika içerisinde dikkatlice reaksiyon ortamına ilave edildi. Daha sonra sıcaklık  $-65^{\circ}\text{C}$ 'ye yükselttilerek 16.6 g (97 mmol) enjektör ile 2-brombisiklo[2.2.1]hepta-2,5-dien (**46**) 15 dakikada ilave edildi. Reaksiyon sıcaklığı  $-35^{\circ}\text{C}$ 'ye getirilerek bir saat karıştırıldı ve 15 dakika içerisinde 10 ml 1,2-dibrometan ilave edildi. Reaksiyon karışımı bu şekilde karıştırılarak oda sıcaklığına getirildi. Ele geçen karışıma 15 ml H<sub>2</sub>O ilave edilerek eter ile (4x100 ml) ekstrakte edildi. Organik faz H<sub>2</sub>O (3X30 ml) ile ve tuzlu su (2x20 ml) ile yıkandı. Organik faz MgSO<sub>4</sub> üzerinden kurutulup çözücüsü vakumda uzaklaştırıldı. Ham ürün vakum destilasyonu ile ayrıldı ve %50 verimle (12 g) 2,3-dibrombisiklo[2.2.1]hepta-2,5-dien renksiz sıvı (**52**) olarak elde edildi.

**<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$ = 6.89 (t, J=1.9 Hz, 2H, H<sub>5</sub> ve H<sub>6</sub>), 3.63 (p, J=1.8 Hz, 2H, H<sub>1</sub> ve H<sub>4</sub>), 2.64 (dt, AB sisteminin A kısmı, J<sub>7syn,1</sub>= J<sub>7syn,4</sub>=1.6 Hz, J<sub>7syn,7anti</sub>=6.3 Hz, 1H, H<sub>7syn</sub>), 2,17 (dt, AB sisteminin B kısmı, J<sub>7anti,1</sub>= J<sub>7anti,4</sub>=1.9 Hz, J<sub>7anti,7syn</sub>=6.3 Hz, 1H, H<sub>7anti</sub>).

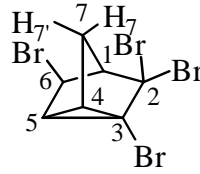
**<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$ = 143.25, 135.06, 60.65, 28.94

#### 4.4.13 2,3-Dibrombisiklo[2.2.1]hepta-2,5-dien (54)'ün Oda Sıcaklığında Brominasyonu

2.0 g (8.0 mmol) 2,3-dibrombisiklo[2.2.1]hepta-2,5-dien (**54**) 15 ml kloroformda çözüldü ve bu çözeltiliye 1.41 g (8.8 mmol) brom damla damla ilave edildi. 10 dakika

oda sıcaklığında karıştırılan karışımın çözücüsü vakumda uzaklaştırıldı. Ham ürün 100 g'lık bir silikajel kolondan hekzan ile elüe edildi. Ürünlerin kolondan geliş sırası ve oranları şöyledir.

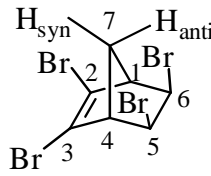
**2,2,3,6-Tetrabromtrisiklo[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]heptan (55):** Renksiz kristaller, E.N: 69-71°C, (*n*-hekzan), 1.35 g, %41 verim.



**<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ=4.81 (bs, 1H, H<sub>6</sub>), 2.74 (bs, 1H, H<sub>1</sub>), 2.60 (bd, J=12.1 Hz, 1H, H<sub>4</sub>), 2.27-2.21 (m, 2H, H<sub>7</sub> ve H<sub>5</sub>), 2.12-2.09 (m, 1H, H<sub>7</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ=68.74, 55.03, 49.98, 45.32, 31.53, 31.21, 26.80.

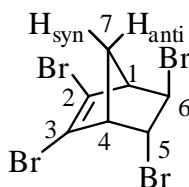
**(5R,6S)-2,3,5,6-Tetrabrombisiklo[2.2.1]hepta-2-en (56):** Renksiz kristaller, E.N: 145-147°C, (metilenklorür/hekzan 1:3), 0.35 g, %11 verim.



**<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ=4.21 (d, J=2.1 Hz, 2H, H<sub>5</sub> ve H<sub>6</sub>), 3.24 (bs, 2H, H<sub>1</sub> ve H<sub>4</sub>), 2.39 (bd, AB sisteminin A kısmı, J<sub>7anti,7syn</sub>=9.8 Hz, 1H, H<sub>7anti</sub>), 2.20 (dt, AB sisteminin B kısmı, J<sub>7syn,7anti</sub>=9.8 Hz, J<sub>7syn,H5</sub>=2.1 Hz, 1H, H<sub>7syn</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ= 129.43, 63.12, 52.18, 45.11.

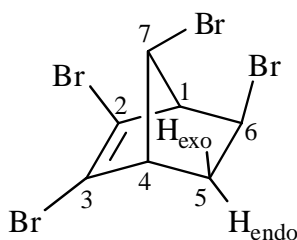
**(5R, 6R)-2,3,5,6-Tetrabrombisiklo[2.2.1]hepta-2-en (57):** Renksiz kristaller, E.N: 78-80°C, metilenklorür/hekzan (1:3) içerisinde kristallendirildi, 0.28 g, %9 verim.



**<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$ = 4.52 (t,  $J$ =3.0 Hz, 1H, H<sub>6</sub>), 4.03-4.00 (m, 1H, H<sub>5</sub>), 3.31-3.27 (m, 1H, H<sub>4</sub>), 3.21-3.20 (m, 1H, H<sub>1</sub>), 2.31 (bd, AB sisteminin A kısmı,  $J_{7syn,7anti}$ =9.8 Hz, 1H, H<sub>7anti</sub>), 2.17 (bd, AB sisteminin B kısmı,  $J_{7anti,7syn}$ =9.8 Hz, 1H, H<sub>7syn</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$ = 130.00, 126.71, 62.42, 59.69, 57.16, 55.31, 47.86.

**2,3,6,7-Tetrabromobisiklo[2.2.1]hepta-2-en (58):** Renksiz kristaller, E.N: 83-85°C, (hekzan, 1:3), 1.20 g, %37 verim.



**<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$ =4.35 (dd,  $J_{H7,H4}$ =2.9 Hz,  $J_{H7,H6}$ =1.5 Hz, 1H, H<sub>7</sub>), 3.86 (ddd,  $J_{H6,H5exo}$ =7.9 Hz,  $J_{H6,H5endo}$ =4.5 Hz,  $J_{H6,H7}$ =1.5 Hz, 1H, H<sub>6</sub>), 3.36-3.34 (m, 1H, H<sub>1</sub>), 3.14-3.12 (m, 1H, H<sub>4</sub>), 2.60 (ddd, AB sisteminin A kısmı,  $J_{H5endo,H5exo}$ =13.5 Hz,  $J_{H5endo,H6}$ =4.5 Hz,  $J_{H5endo,H4}$ =3.3 Hz, 1H, H<sub>5exo</sub>), 2.33 (dd, AB sisteminin B kısmı,  $J_{H5exo,H5endo}$ =13.5 Hz,  $J_{H5exo,H6}$ =7.9 Hz, 1H, H<sub>5endo</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$ = 129.64, 125.42, 64.70, 59.98, 54.69, 43.53, 36.37.



**4.4.13. 2,3-Dibrombisiklo[2.2.1]hepta-2,5-dien (54)'ün 77°C'de brominasyonu:**

1.5 g (6.0 mmol) 2,3-Dibrombisiklo[2.2.1]hepta-2,5-dien (**54**) 15 ml CCl<sub>4</sub>'de çözüldü ve karışım CCl<sub>4</sub>'ün kaynama sıcaklığına ısıtıldı . 1.056 g (6.6 mmol) Bromun 5 ml CCl<sub>4</sub> içerisindeki ısıtılmış çözeltisi reaksiyon ortamına dikkatlice damlatıldı. Karışım reaksiyon sıcaklığında 5 dakika daha karıştırıldıktan sonra, çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Ham ürün 150 g silikajel kolondan hekzan ile elüe edildi. Ürünlerin kolondan geliş sırası ve oranları şöyledir.

2,2,3,6 tetrabromtrisiklo[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]heptan (**55**): 0.43 g , %18 verim.

(5R,6S)-2,3,5,6-tetrabrombisiklo[2.2.1]hepta-2-en (**56**): 0.72 g, %30 verim.

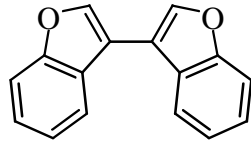
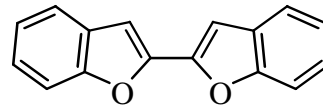
(5R,6R)-2,3,5,6-tetrabrombisiklo[2.2.1]hepta-2-en (**57**): 0.98 g, %41 verim.

2,3,6,7-tetrabrombisiklo[2.2.1]hepta-2-en (**58**): 0.07 g, %3 verim.

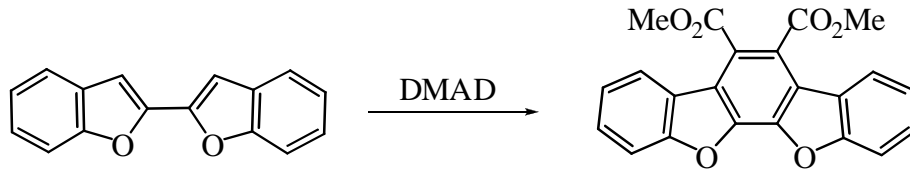
## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Çalışmanın ilk bölümünde biyolojik ve sentetik açıdan önemli norbornadien (**18**) ve benzofuran (**4**) moleküllerinin dimerizasyonu ve oluşan dimerik moleküllerin siklokatalıma tepkimeleri incelendi.

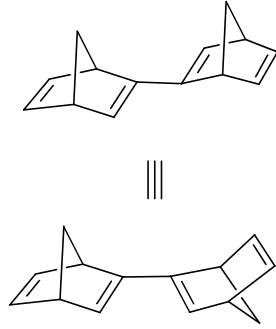
Benzofuranın 2 ve 3 nolu pozisyonlarından dimerizasyonu için iki farklı sentez yolu takip edildi. Bu moleküllerin dimerizasyonu sonucunda [3,3']bibenzofuranil (**42**) ve [2,2']bibenzofuranil (**44**) sentezlendi.

**42****44**

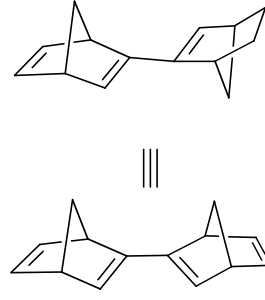
Elde edilen dimerik dienler **42** ve **44**'ün siklokatalıma tepkimeleri incelendiğinde reaktivitelerinin oldukça düşük olduğu gözlemlendi. [3,3']Bibenzofuranil (**42**) PTAD, singlet oksijen, DMAD, TCNE, benzokinon vb güçlü dienofillerin hiçbirleriyle katılma tepkimesini vermediği belirlendi. Dimerik molekül [2,2']Bibenzofuranil (**44**) ise sadece yüksek sıcaklıkta uzun sürede DMAD ile katılma tepkimesi verdiği gözlemlendi.

**44****45**

Norbornadienin dimerizasyonu sonucunda mezo (**49**) ve DL (**48**) yapısında iki dimer elde edildi. Dimerler kromatografik şartlarda kararsız olduğu için izole edilemedi.

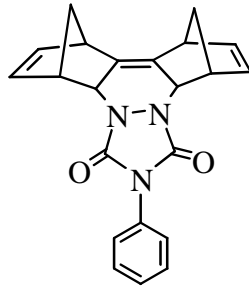


48

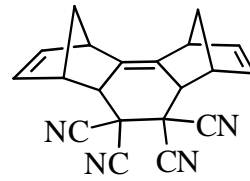


49

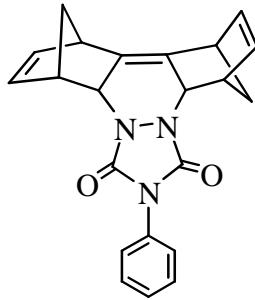
Ancak dimerik moleküller **48** ve **49**'un TCNE ve PTAD ile olan siklokatılma tepkimeleri sonucunda elde edilen katılma ürünleri **50-53** kromotografik yöntemlerle saflaştırıldı.



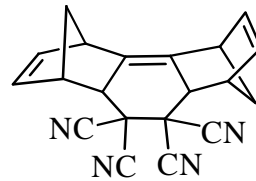
51



53



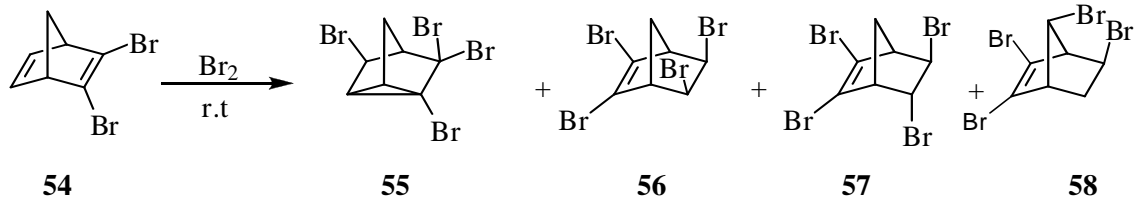
50



52

Çalışmanın diğer bir bölümünde ise 2,3-dibrombisiklo[2.2.1]hepta-2,5-dien (**54**)'ün çeşitli şartlarda brominasyonu incelendi. 2,3-Dibrombisiklo[2.2.1]hepta-2,5-dien (**54**) molekülünün oda sıcaklığındaki brominasyonu sonucu yüksek oranda nortrisiklik

bileşik **55** ve Wagner-Meerwein düzenlenmesi ile tetrabromür **58** elde edildi. Ayrıca bu reaksiyon sonucunda düşük miktarda normal katılma ürünleri **56** ve **57**'nin oluşumu da gözlemlendi.



2,3-Dibrombisiklo[2.2.1]hepta-2,5-dien (**54**) molekülünün  $77\text{ }^\circ\text{C}$ 'deki brominasyonu sonucunda, oda sıcaklığında ana ürün olarak karşımıza çıkan nortrisiklanik bileşik **55** ve düzenlenmiş tetrabromür **58** düşük oranda karşımıza çıktı. Normal katılma ürünleri **56** ve **57** ise ana ürünler olarak elde edildi. Oda sıcaklığı ve yüksek sıcaklıkta yapılan bromlama tepkimelerinde iyonik ve radikalik mekanizmaların yarışmalı olduğu sonucu çıkarıldı.

## KAYNAKLAR

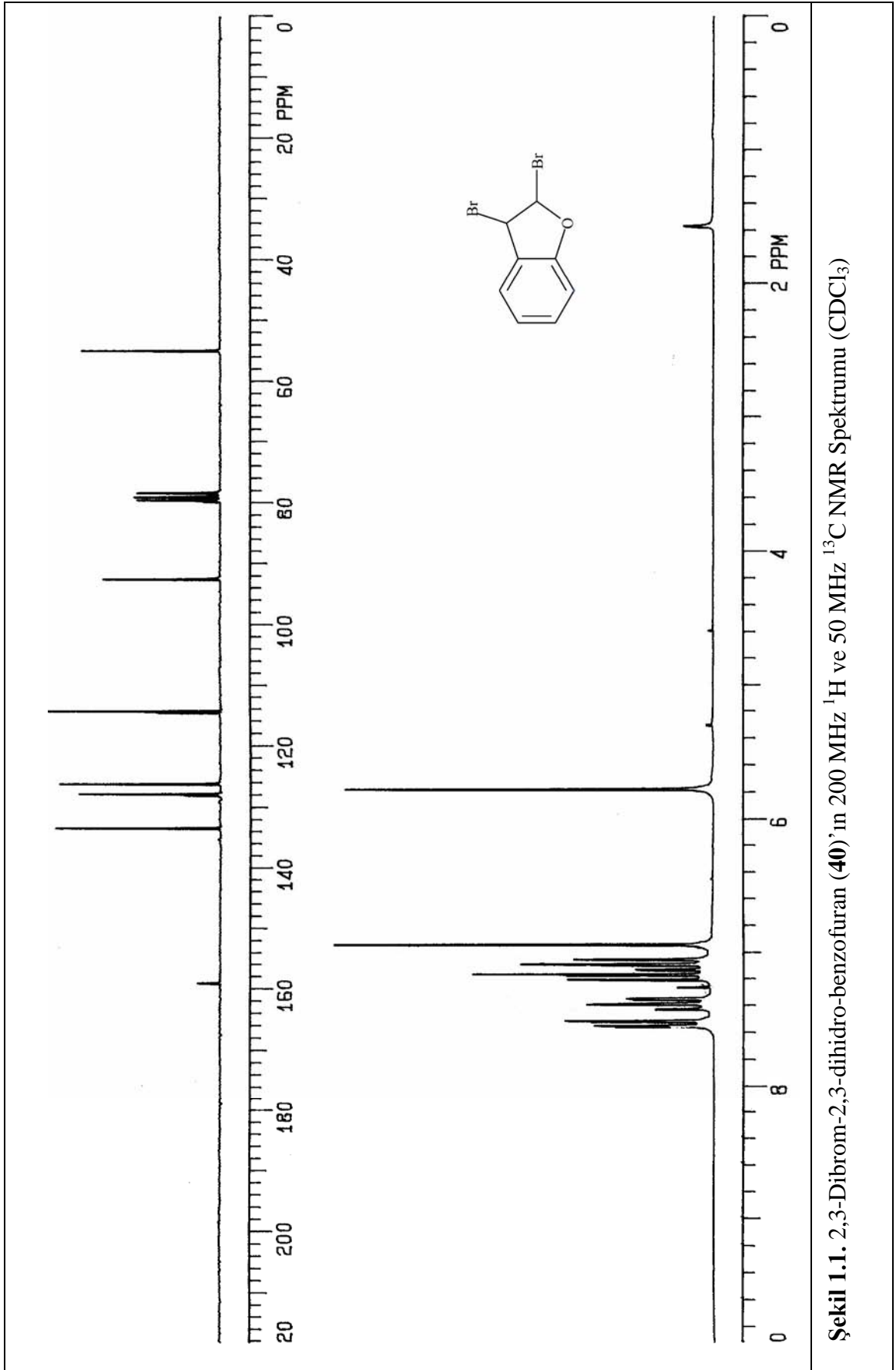
- Allred, G.D. Liebeskind, L., **1996**. Copper-Mediated Cross-Coupling of Organostannanes with Organic Iodides at or below Room Temperature. *J. Am. Chem. Soc.* *118*, 2748-2749.
- Alsam, N.S., Stevenson, P.C., Phythian, S.J., Vetich, N.C., Hall, D.R., **2006**. Synthesis of cicerfuran, an antifungal benzofuran, and some related analogues. *Tetrahedron*, *62*, 4214-4226.
- Ashwood-Smith, M.J., Poulton, G.A., Barker, M., Mildenberger, M., **1980**. 5-Methoxypsoralen, an ingredient in several suntan preparations, has lethal, mutagenic and clastogenic properties. *Nature*, *285*, 407-409.
- Barkash, V.A., **1984**. *Nonclassical Carbo-Cations Topp. Curr. Chem.* 115-117, 1-265.
- Beddoes, R.L., Cheeseright, T., Wang, J., Quayle, P., **1995**. A General method for the coupling of vinyl stannanes. *Tetrahedron Lett.* *36*, 283-286.
- Belucci, G., Bianchini, R., Ambrosetti, R., **1985**. Direct Evidence for Bromine-Olefin Charge-Transfer Complexes as Essential Intermediates of the Fast Ionic Addition of Bromine to Cyclohexene. *J. Am. Chem. Soc.* *107*, 2464-2471.
- Benincori, T., Brenna, E., Sannicolo, F., Trimarco, L., Antognazza, P., Cesarotti, E., Demartin, F., Plati, T., **1996**. New Class of Diphosphine Ligands for Highly Efficient Transition Metal-Catalyzed Stereoselective Reactions: The Bis(diphenylphosphino) Five-membered Biheteroaryls. *J. Org. Chem.* *61*, 6244-6251.
- Bogdal, D., Warzala, M., **2000**. Microwave-Assisted Preparation of Benzo[b]furans under Solventless Phase-Transfer Catalytic Conditions. *Tetrahedron*, *56*, 8769-8773.
- Borsato, B., De Lucchi, O., Fabris, F., Groppo, L., Lucchini, V., Zambon, A., **2002**. Efficient Cyclotrimerization of Bicyclic *vic*-Bromostannylalkenes Promoted by Copper(I) Thiophen-2-carboxylate. *J. Org. Chem.* *67*, 7894-7897.
- Carruthers, W., **1990**. *Cycloadditions Reactions in Organic Synthesis*. Pergamon Press plc. pp 1-90.
- Corson, B.B., Tiefenthal, H.E., Nickels J.E., Heintzelman W.J., **1955**. *J. Am. Chem. Soc.* *77*, 5428.
- Cossu, S., De Lucchi, O., Lucchini, V., Vale, G., **1997**. Synthesis of 2,3-dibromobenzonorbornadiene and its cyclotrimerization into 5,18:6,11:12,17-trimethanotrinaphthylene. *Tetrahedron Lett.*, *30*, 5319-5322.
- Dastan, A., Uzundumlu, E., Balci, M., Fabris, F., De Lucchi, O., **2004**. An Investigation on the Synthesis of New Molecular Architectures from the Cyclotrimerisation of *exo*- and *endo*-Benzotricyclo[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]nonene. *Eur. J. Org. Chem.* *1*, 183-192.
- Dawood, K.M., Abdel-Gawad, H., Rageb, E.A., Ellithey, M., Mohamed, H.A., **2006**. Synthesis, anticonvulsant, and anti-inflammatory evaluation of some new benzotriazole and benzofuran-based heterocycles. *Biorg. Med. Chem.* *18*, 3672-3680.
- Fabris, F., Leoni, L., De Lucchi, O., **1999**. Synthesis and cycloaddition reactions of 1,1'-dimenthene. *Tetrahedron Lett.*, *40*, 1223-1226.
- Fleming, I., **1976**. *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*. John Wiley&Sons, pp 87-173.

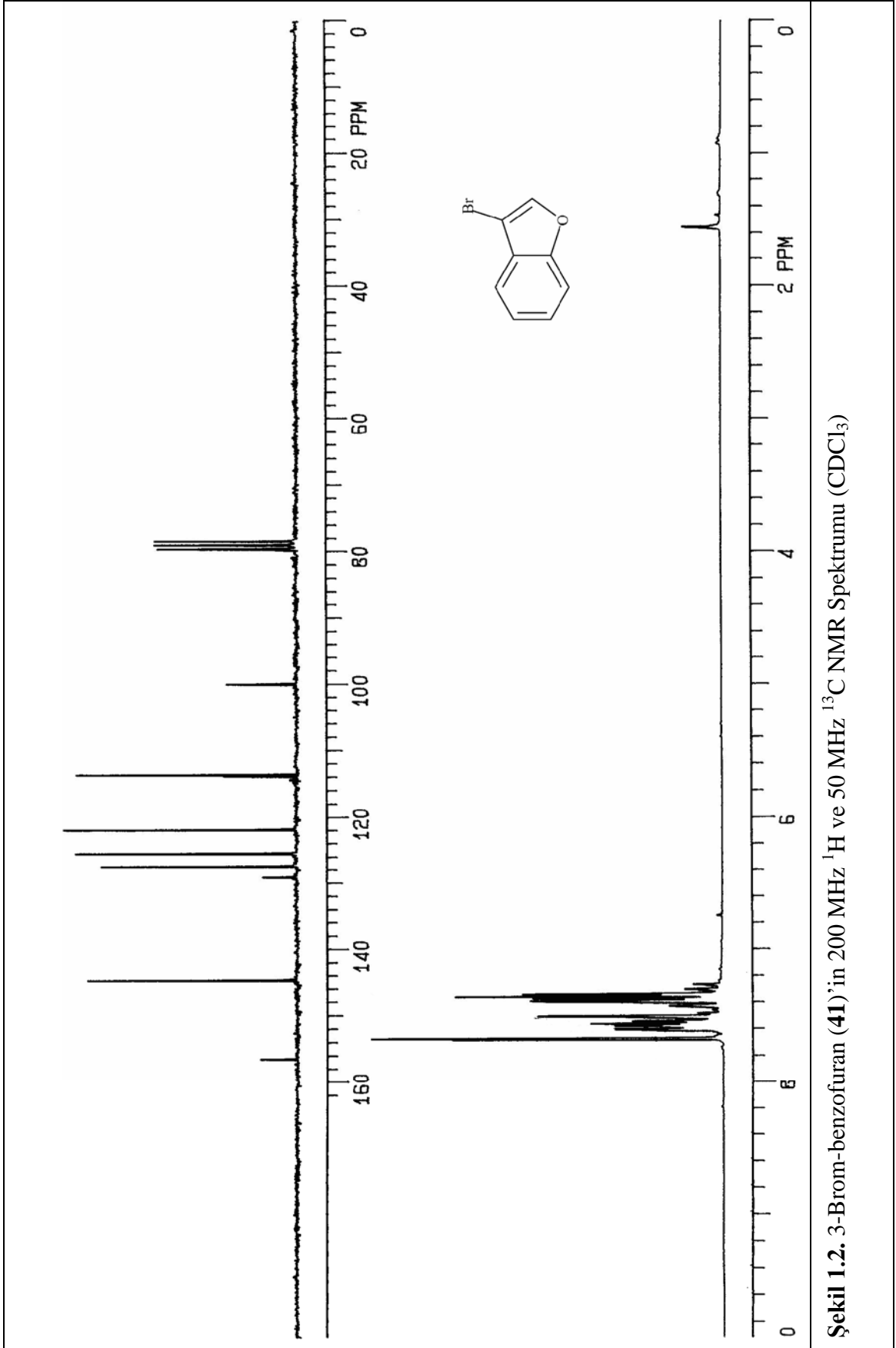
- Heck, R.F., **1968**. Arylation, Methylation, and Carboxyalkylation of Olefins by Group VIII Metal Derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* *90*, 5518-5526.
- Ishiyama, T., Kizaki, H., Hayashi, T., Suzuki, A., Miyaura, N., **1998**. Palladium-Catalysed Carbonylative Cross-Coupling Reaction of Arylboronic Acids with Aryl Electrophiles: Synthesis of Biaryl Ketones. *J. Org. Chem.* *63*, 4726-4731.
- Kassae, M.S., Vessally, E., **2005**. Solar energy storage in norbornadiene-quadrycyclyane system: electronic effects via ab initio computations. *J. Mol. Struct.* *716*, 159-163.
- Kirilmis, C., Ahmedzade, M., Servi, S., Koca, M., Kizirgil A., Kazaz, C., **2008**. Synthesis and antimicrobial of some novel derivatives of benzofuran: Part 2. The synthesis and antimicrobial activity of some novel 1-(1-benzofuran-2-yl)-2-mesitylethanone derivatives. *Eur. J. Med. Chem.* *43*, 300-308.
- Malmström, J., Jonnson, M., Cotgreave, I.A., Hammaström, L., Sjödin, M., Engman, L., **2001**. The Antioksidant Profile of 2,3-Dihydrobenzo[b]furan-5-ol and its 1-Thio, 1-Seleno, and 1-Telluro Analogues. *J. Am. Chem. Soc.* *123*, 3434-3440.
- Matsuura, A., Nishinga, T., Komatsu, K., **1993**. Reactions of a Novel Benzyne Annelated with Two Bicyclo[2.2.1]octene Units. *Tetrahedron Lett.* *38*, 4125-4128.
- Milstein, D., Stille, J.K., **1978**. A General, Selective, and Facile Method for Ketone Synthesis from Acid Chlorides and Organotin Compounds Catalysed by Palladium. *J. Am. Chem. Soc.* *100*, 3636-3638.
- Perin, D.D., Armearego, WLF., *Purification of Laboratory Chemicals*, **1996**. Pergamom Pres Ltd., New York.
- Roberts, I., Kimball, G.E., **1937**. The Halogenation of Ethylenes. *J. Am. Chem. Soc.* *59*, 947-948.
- Roberts, J.D., Trumbull, E.R., Bennet, W., Armstrong, R., **1950**. The Reaction of Norbornylene with N-Bromosuccinimide. Nortricyclene and its Derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* *72*, 3116-3124.
- Schimid, G.H., Garrat, P.G., **1977**. "The Chemistry of Double Bonded Functionel Group" Patai, S. Ed., Wiley, New York.
- Slebocka-Tilk, H., Ball, R.G., 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 Bromonium Ion of Adamantylideneadamantane. *J. Am. Chem. Soc.* *107*, 4504-4508.
- Tadd, A.C., Fielding M.R., Willis, M.C., **2007**. Copper-catalysed benzofuran synthesis: developing aril bromide-alkenyl triflates as general heterocycle precursors. *Tetrahedron Lett.*, *48*, 7578-7581.
- Winstein, S., Trifan, D., **1949**. Structure of The Bicyclo [2.2.1]-2heptyl (Norbornyl) Carbonium Ion. *J. Am. Chem. Soc.* *71*, 2953.
- Winstein, S., Trifan, D., **1952**. Neighboring Carbon and Hydrogen X. Solvolysis of Endo-norbornyl Arylsulfonates. *74*, 1147-1154.
- Yoo, W.J., Tsui, G.C., Tam, W., **2005**. Palladium-Catalysed Suzuki Couplings of 2,3-Dibromonorbornadiene: Synthesis of Symmetrical and Unsymmetrical Aryl-Substituted Norbornadienes. *Eur. J. Org. Chem.* 1044-1055.
- Zajdela, F., Bisagni, E., **1981**. 5-Methoxypsoralen, the melanogenic additive in sun-tan preparations, is tumarigenic in mice exposed to 365 nm u.v. radiation. *Carsinogenesis*, *2*, 121-127.

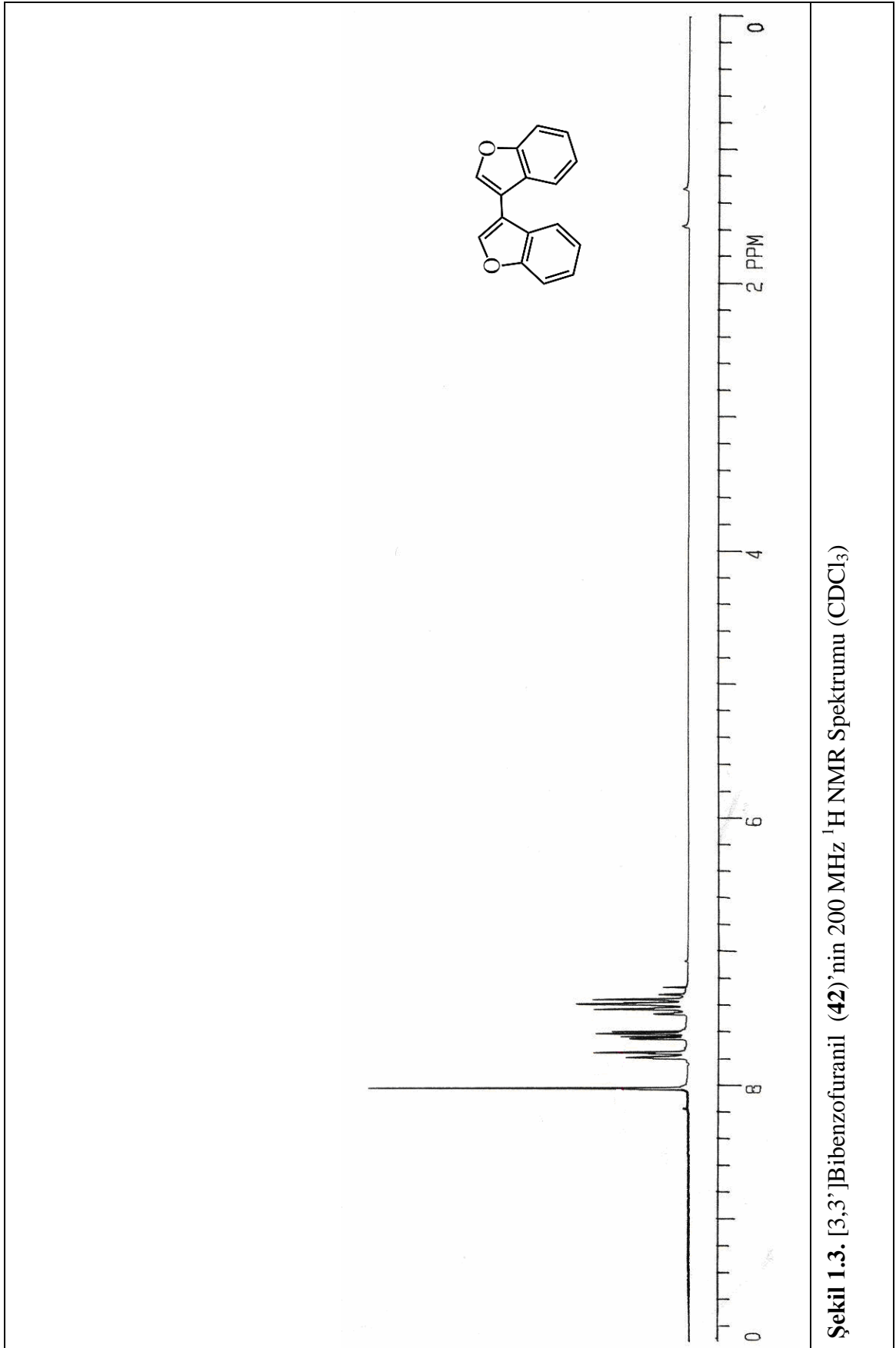
**EKLER****EK.1.:**  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}$  NMR SPEKTRUMLARI**EK.2.:** YAPI ÇİZELGESİ

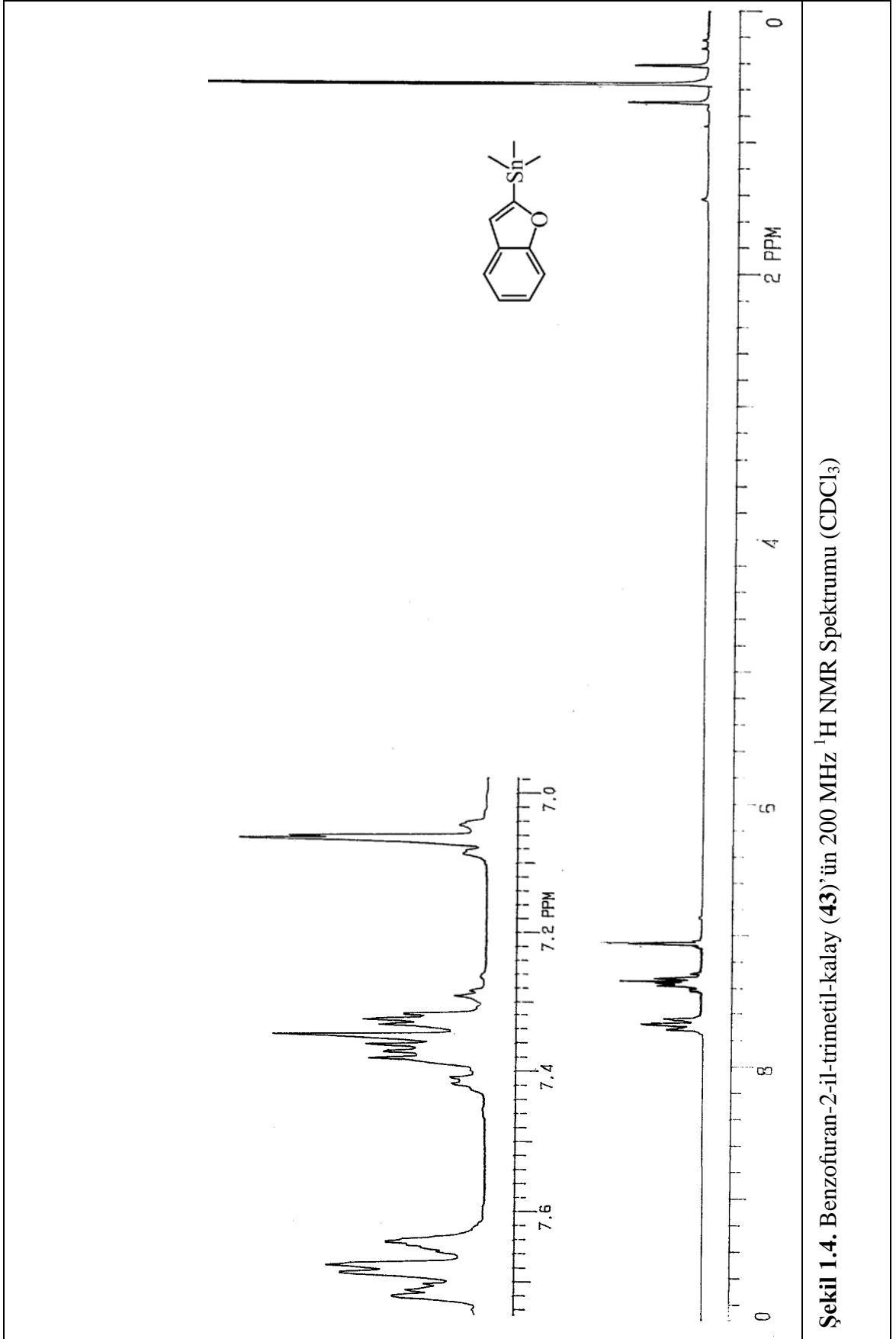
**EK.1.:  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}$  NMR SPEKTRUMLARI**



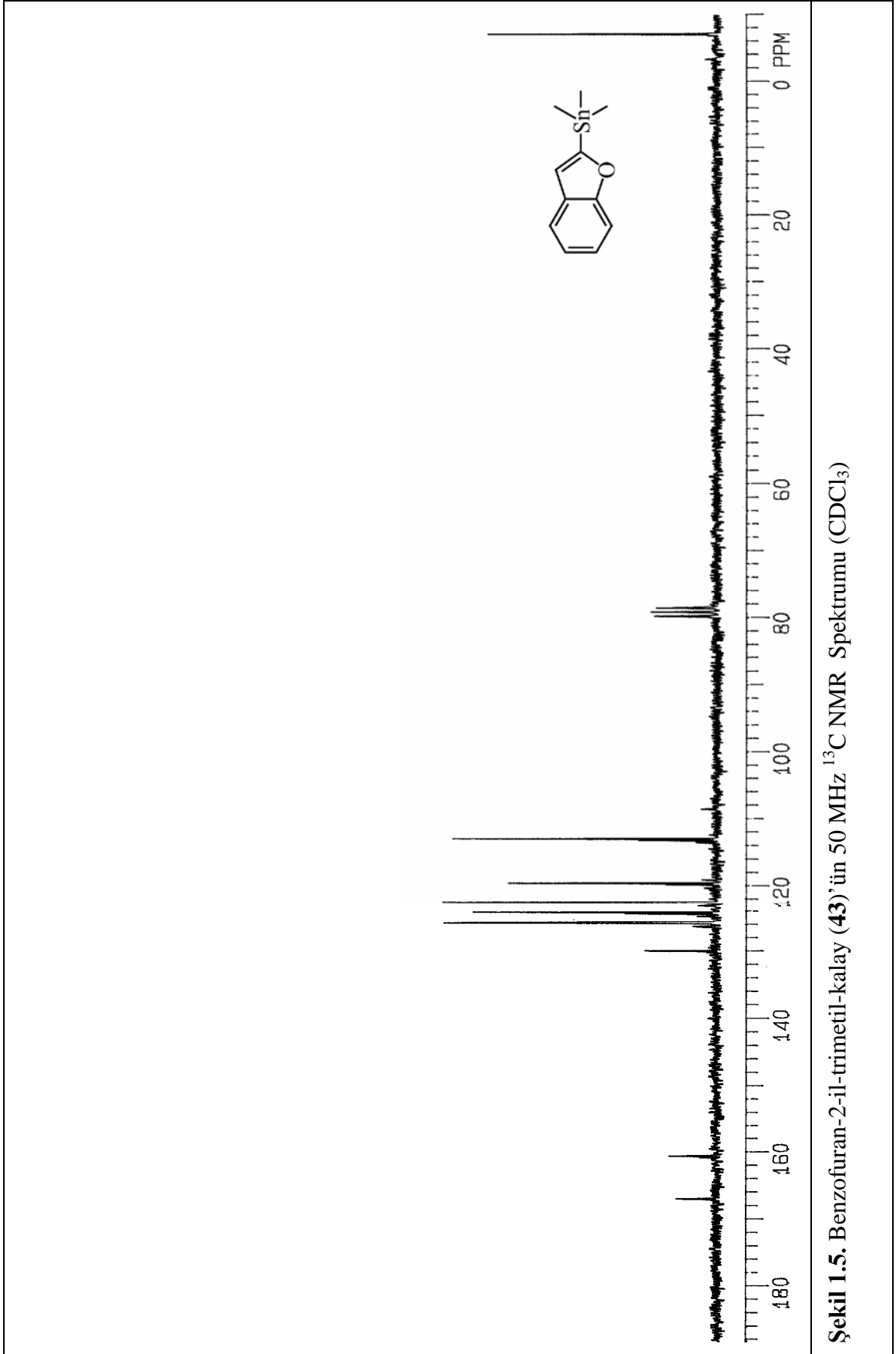


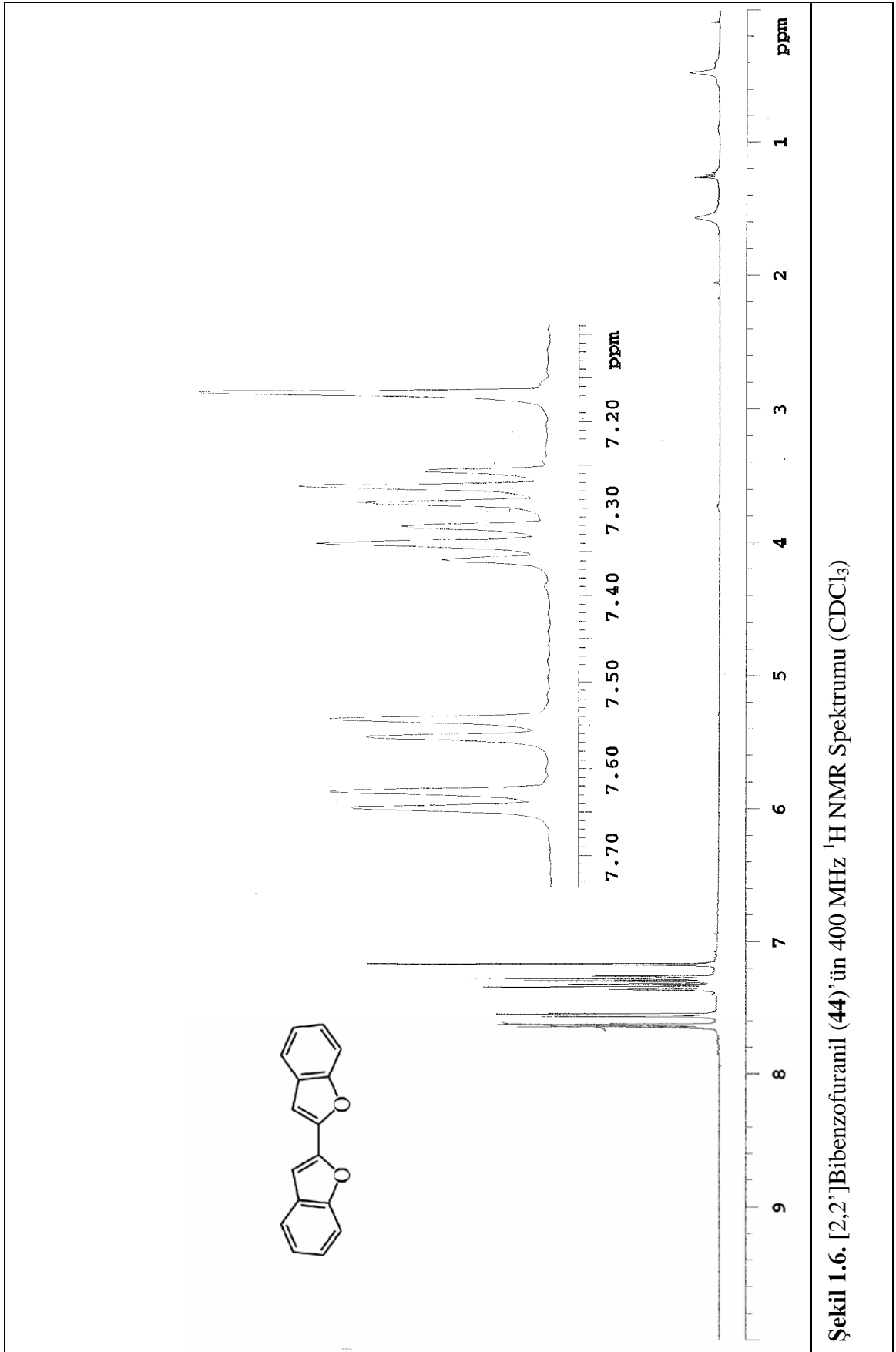


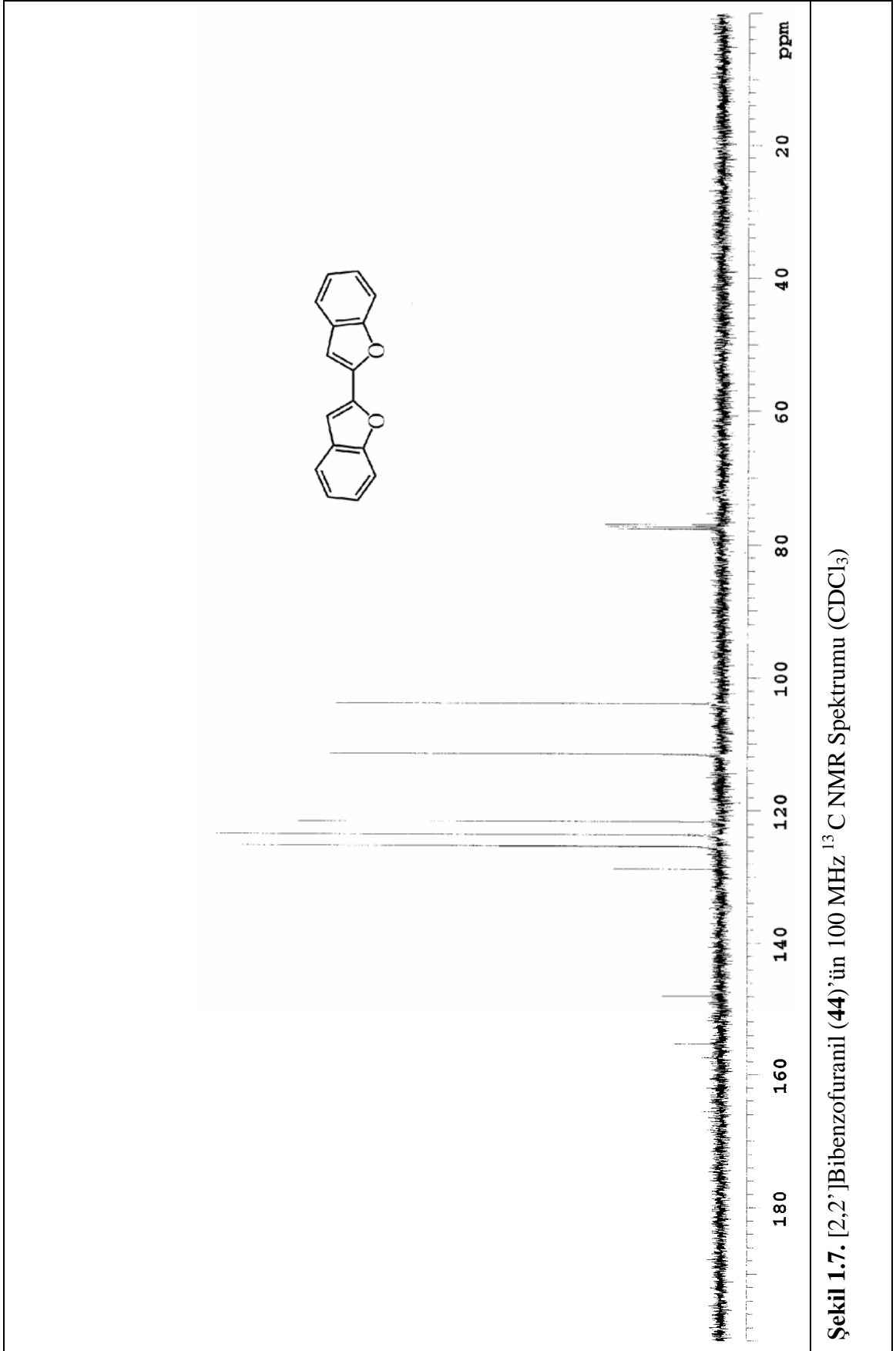


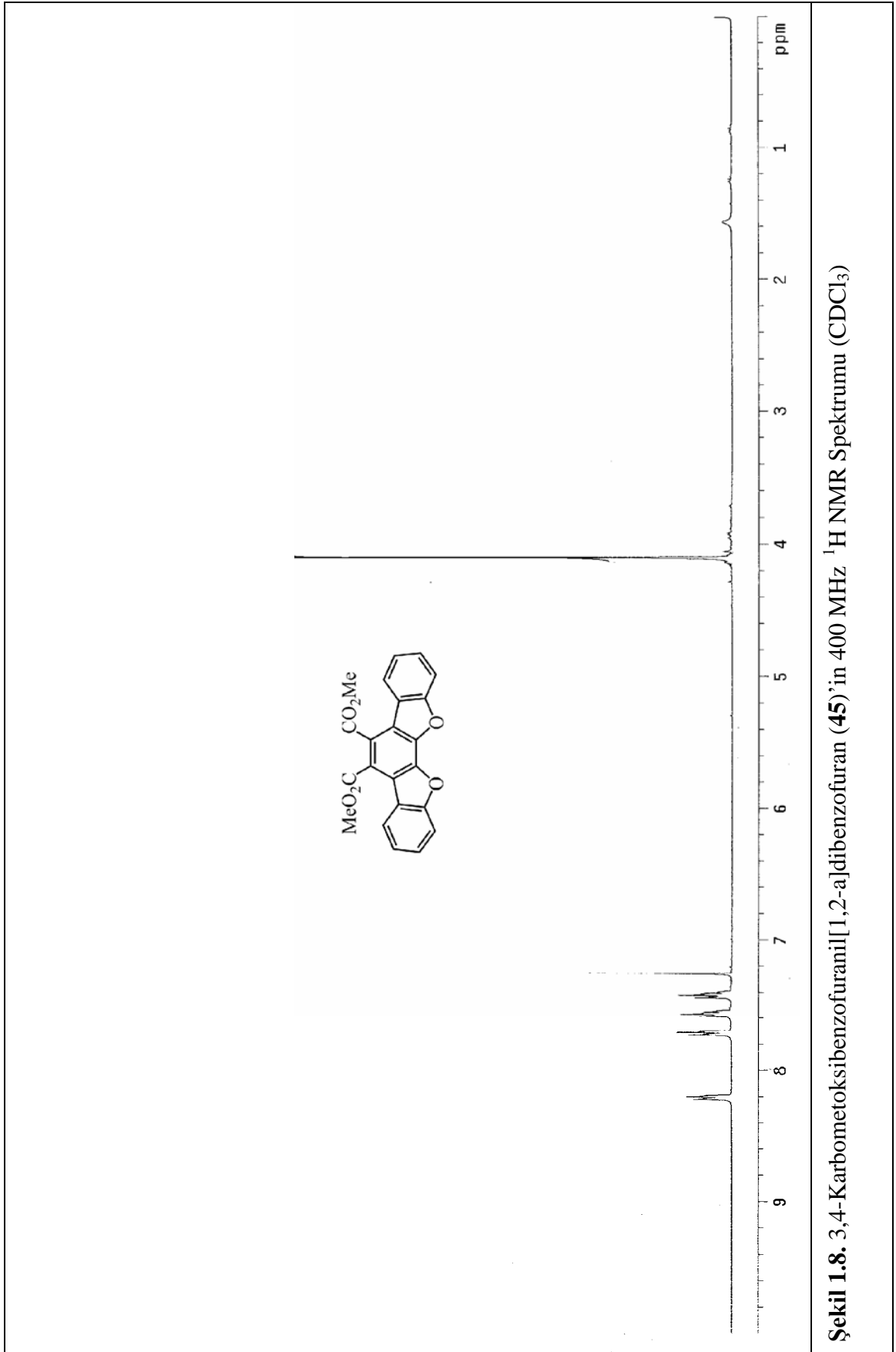


**Şekil 1.4.** Benzofuran-2-il-trimetil-kalay (43)'ün 200 MHz  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )



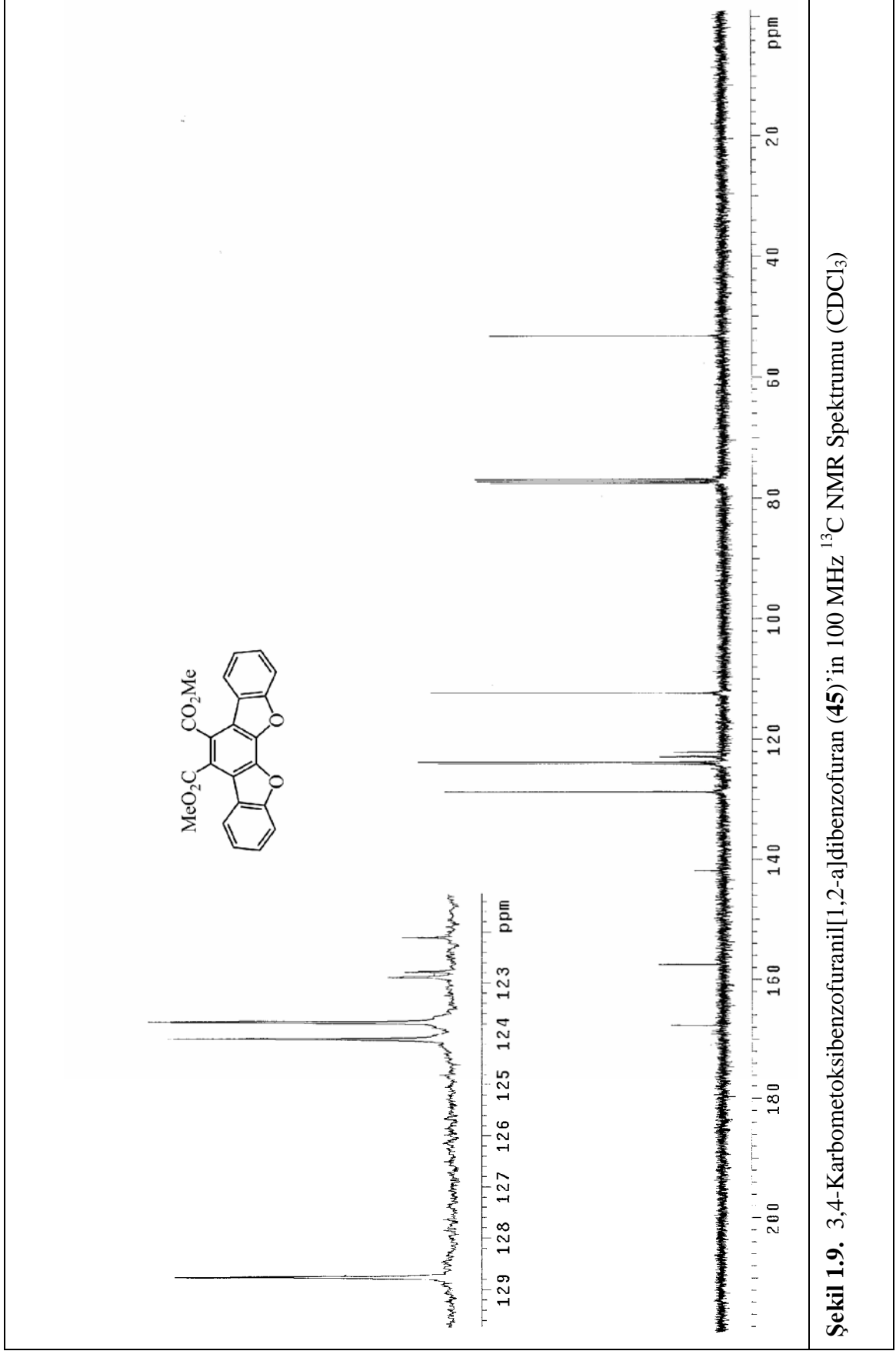


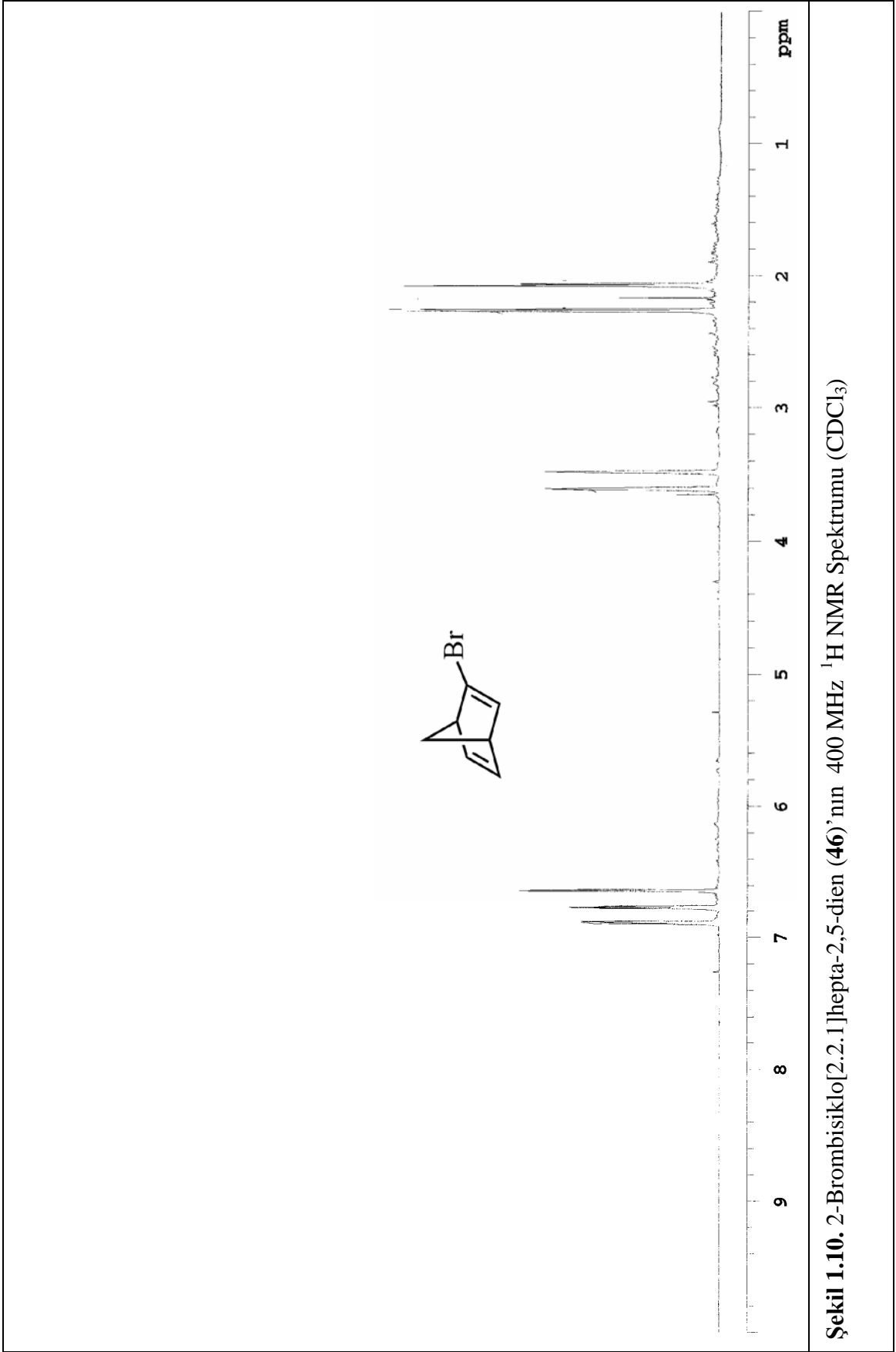


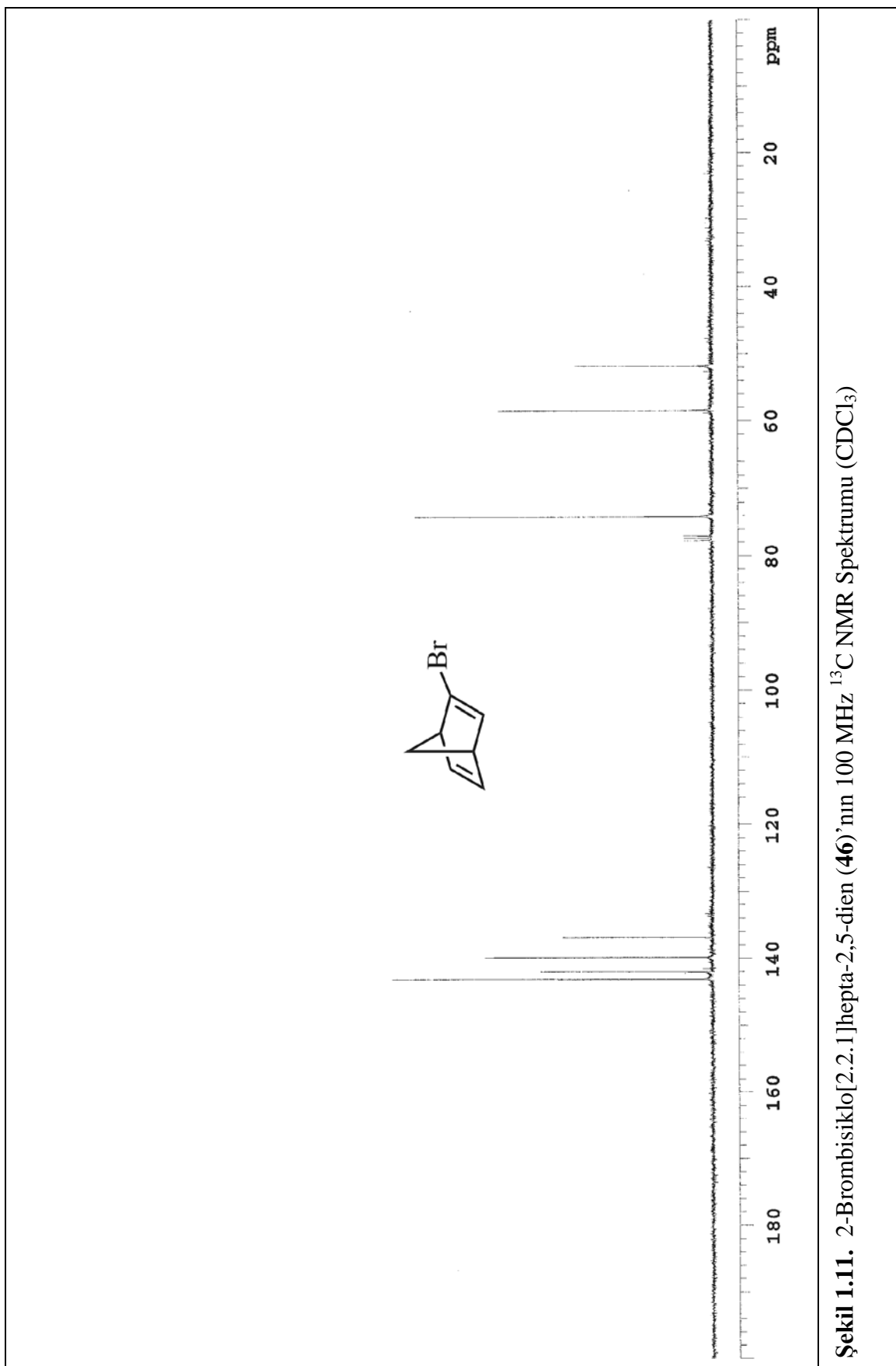


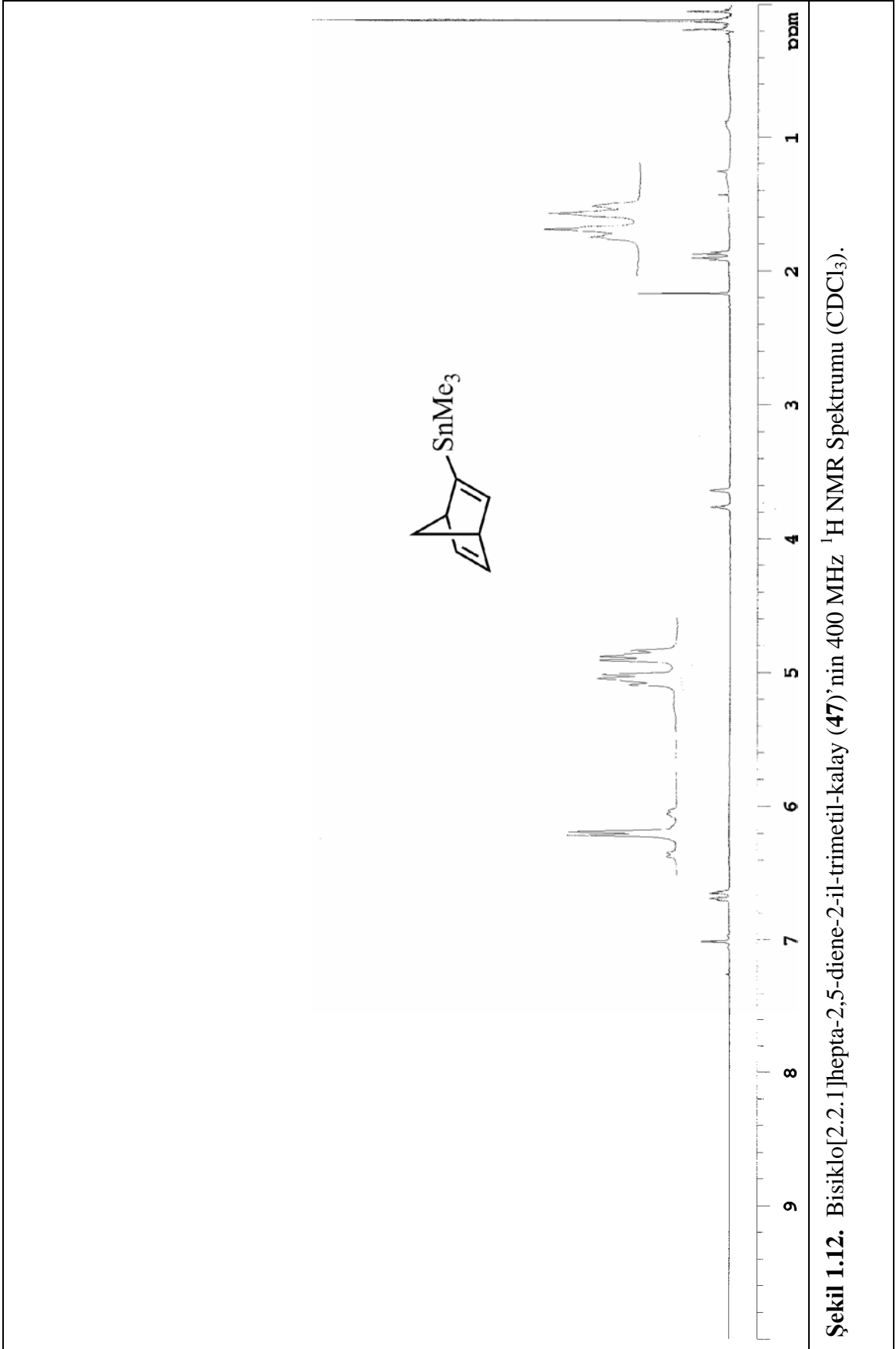
Şekil 1.8. 3,4-Karbometoksibenzofuranil[1,2-a]dibenzofuran (45)'in 400 MHz <sup>1</sup>H NMR Spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)

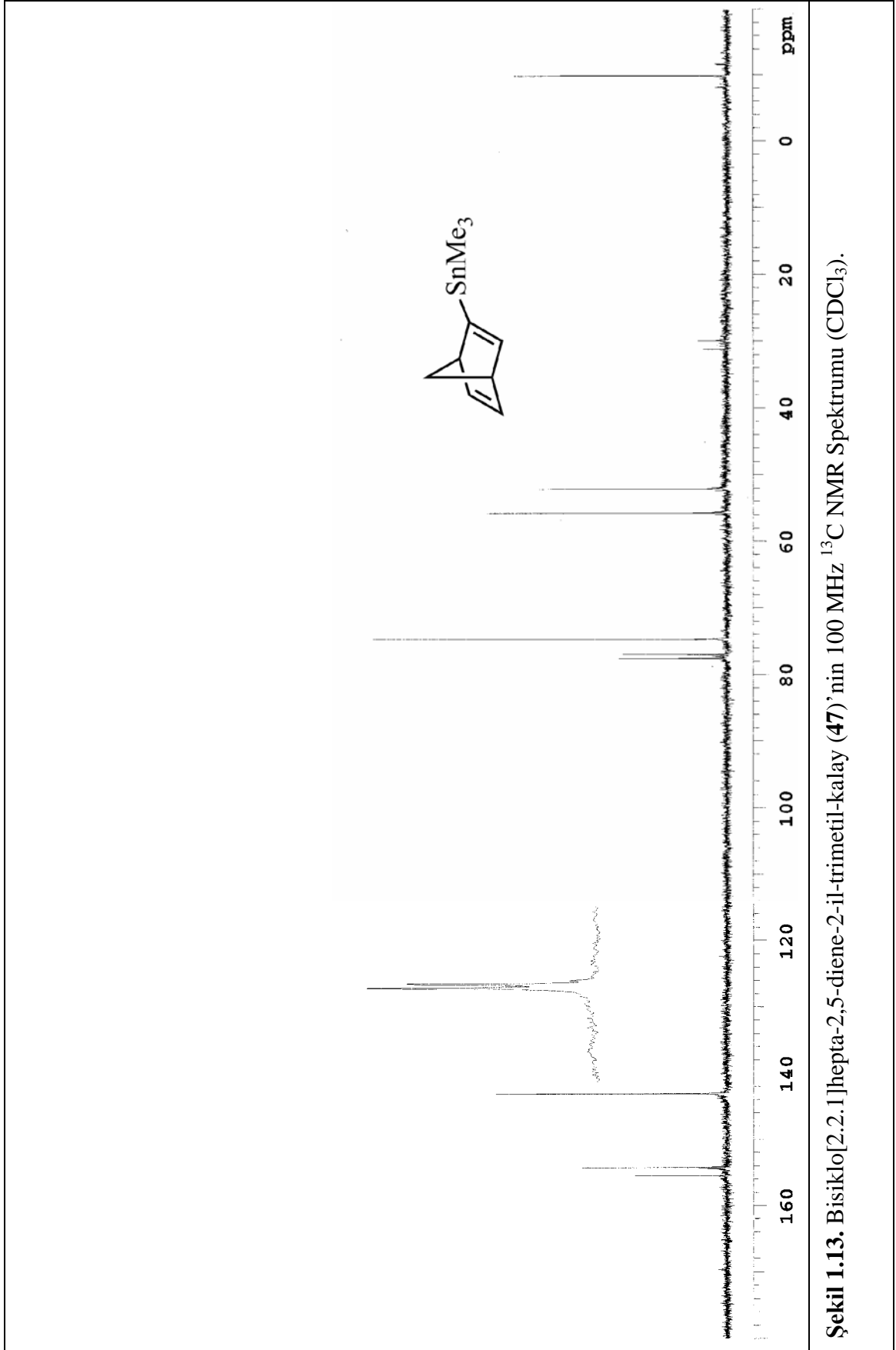


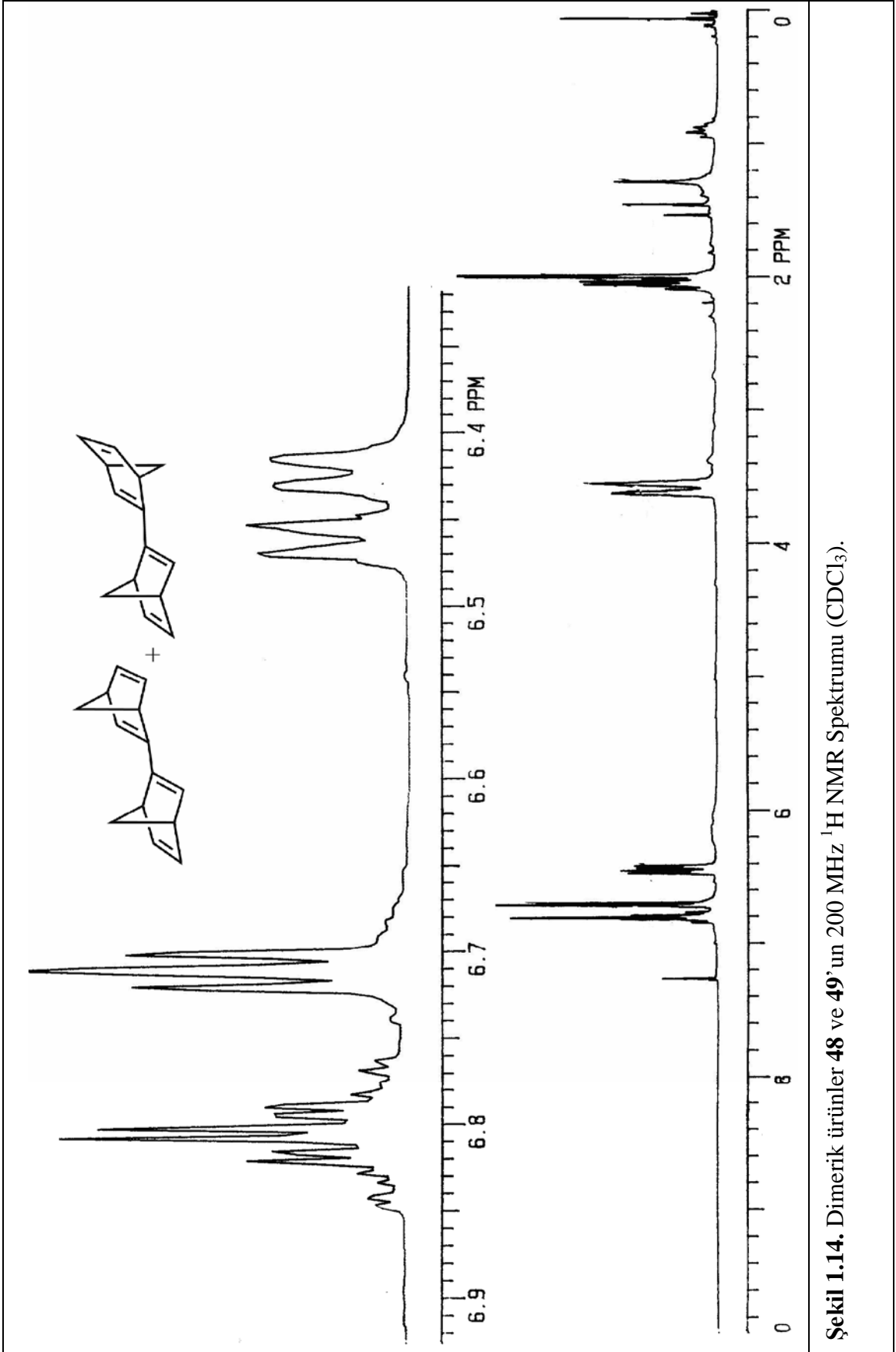




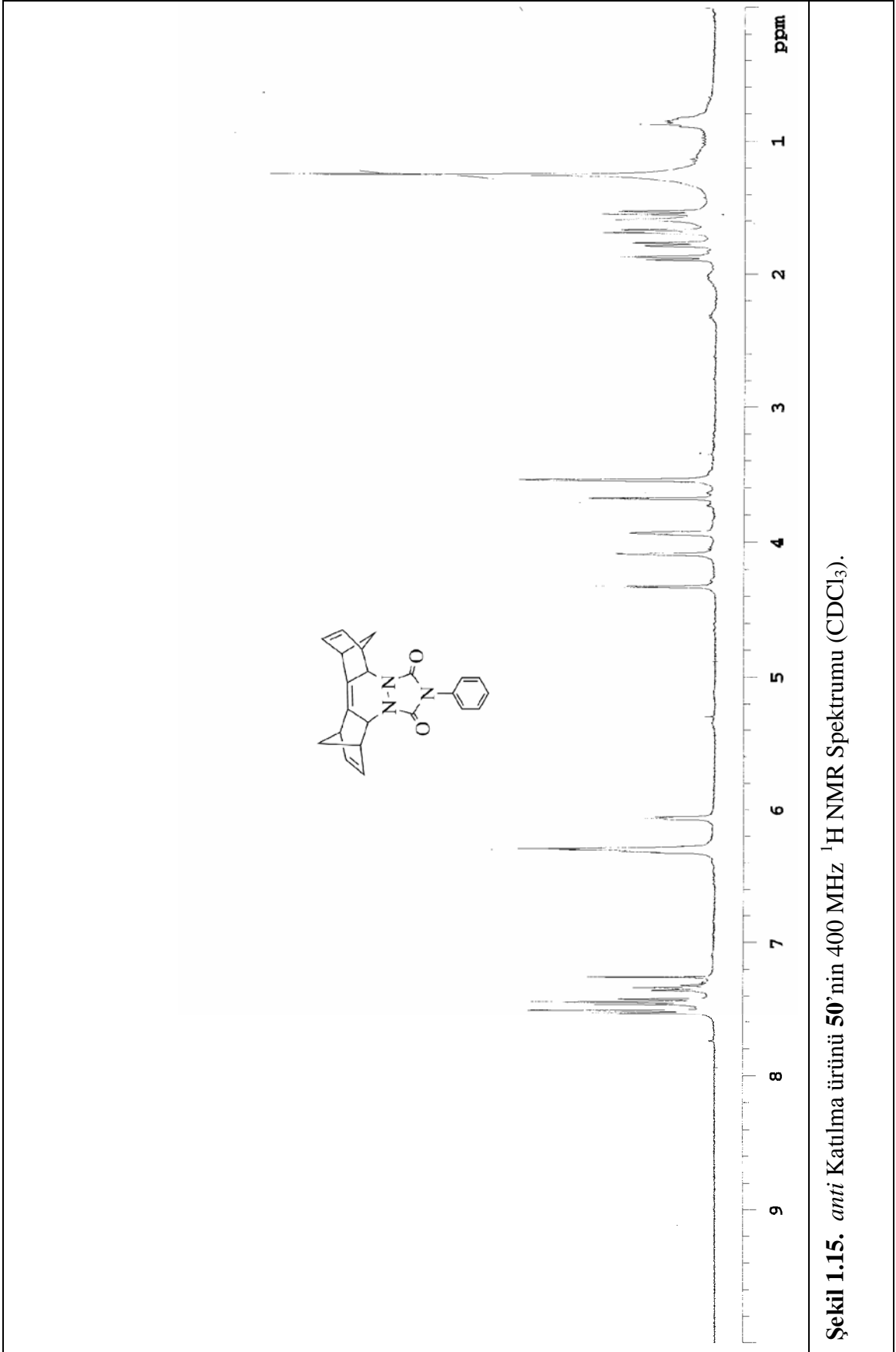


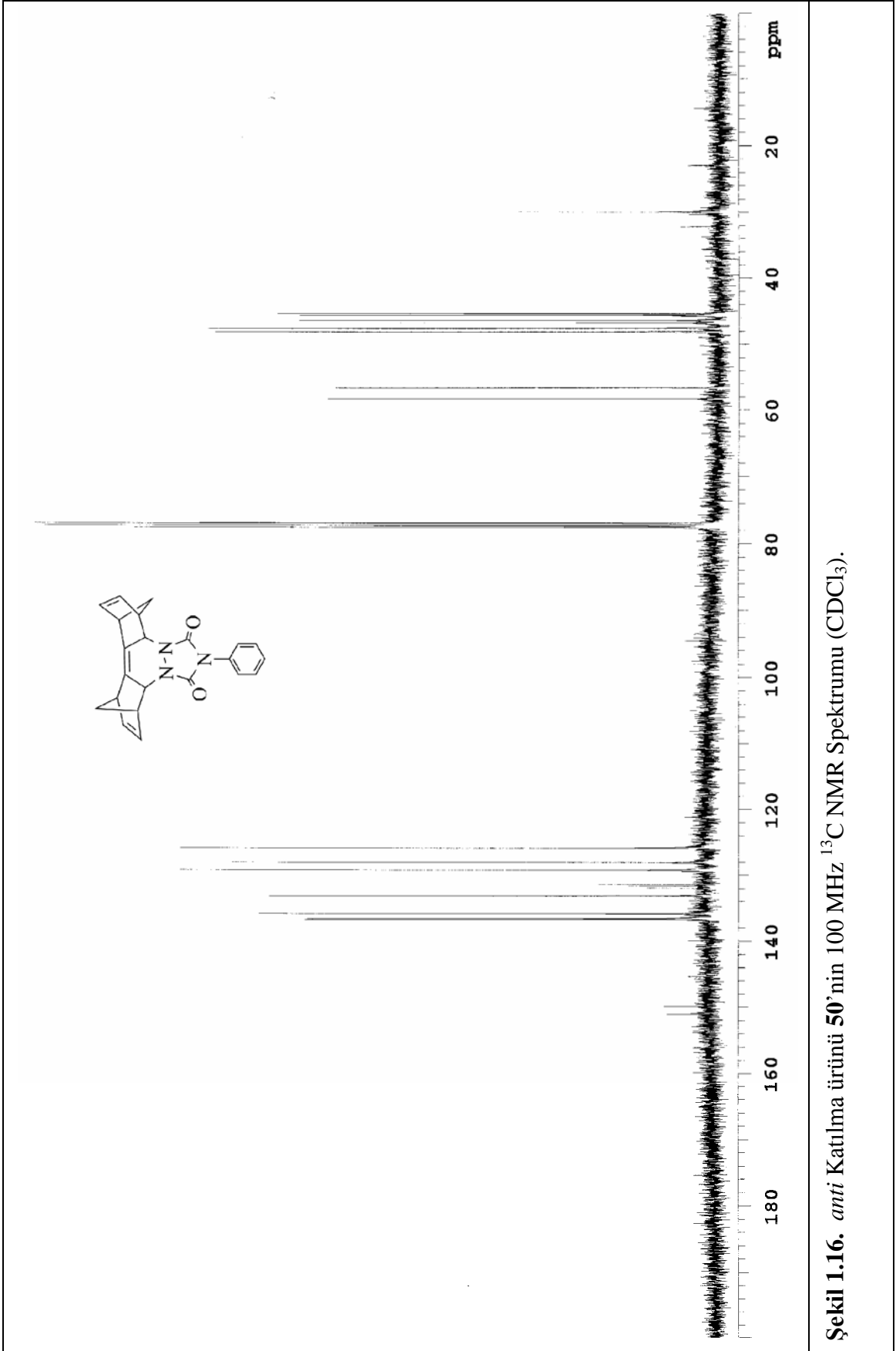




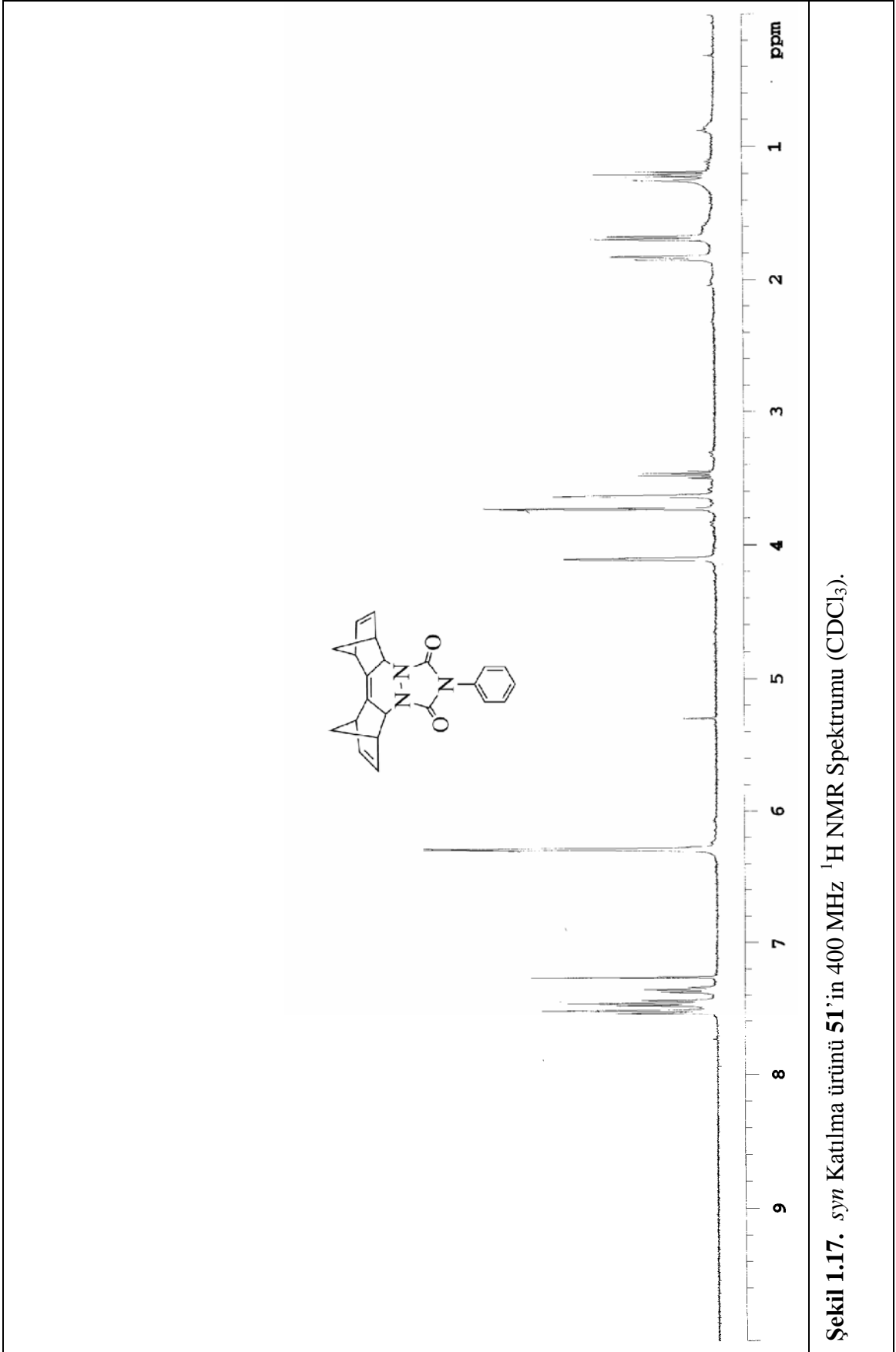


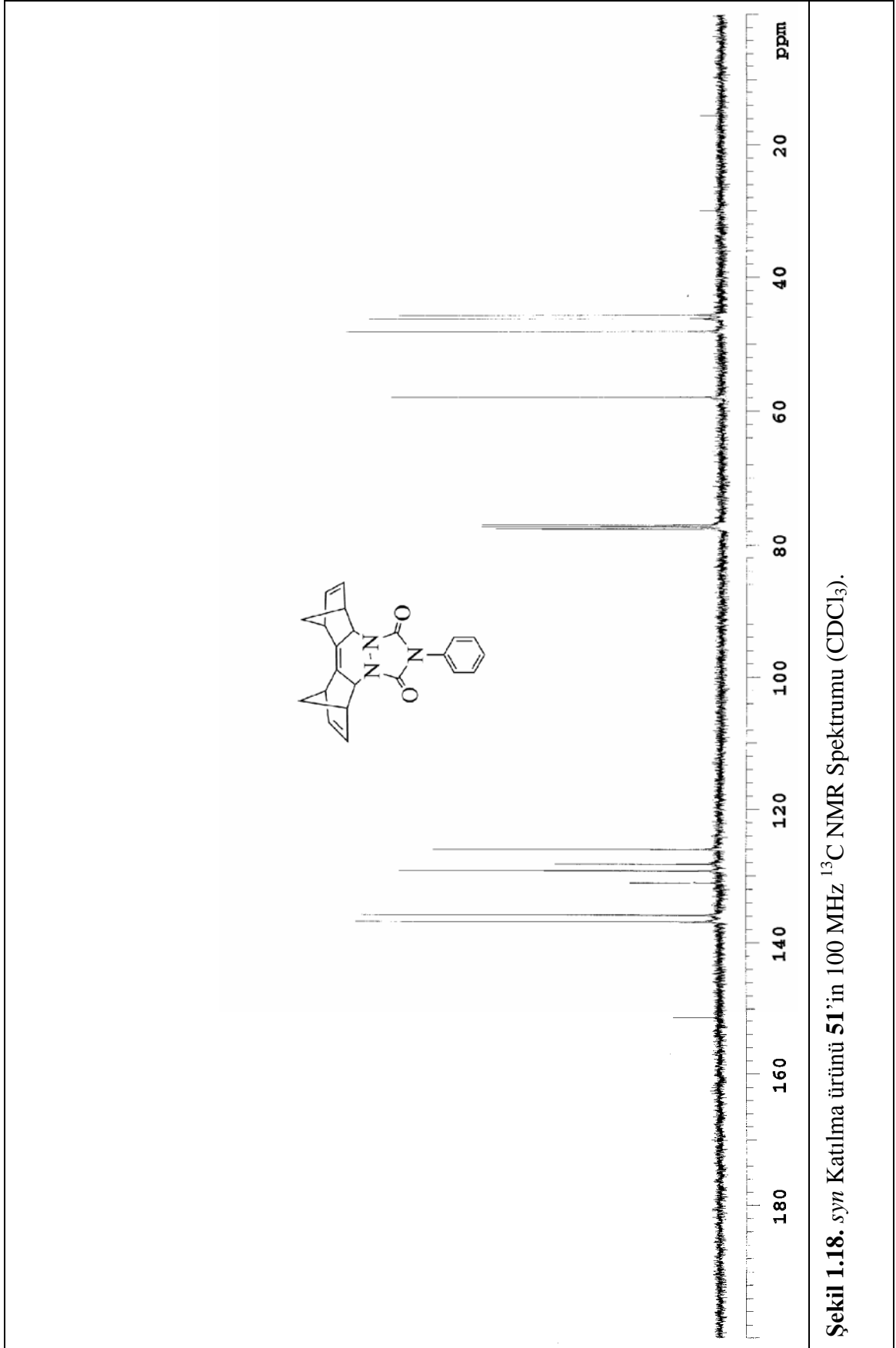
Şekil 1.14. Dimerik ürünler **48** ve **49**'un  $200\text{ MHz } ^1\text{H}$  NMR Spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ ).

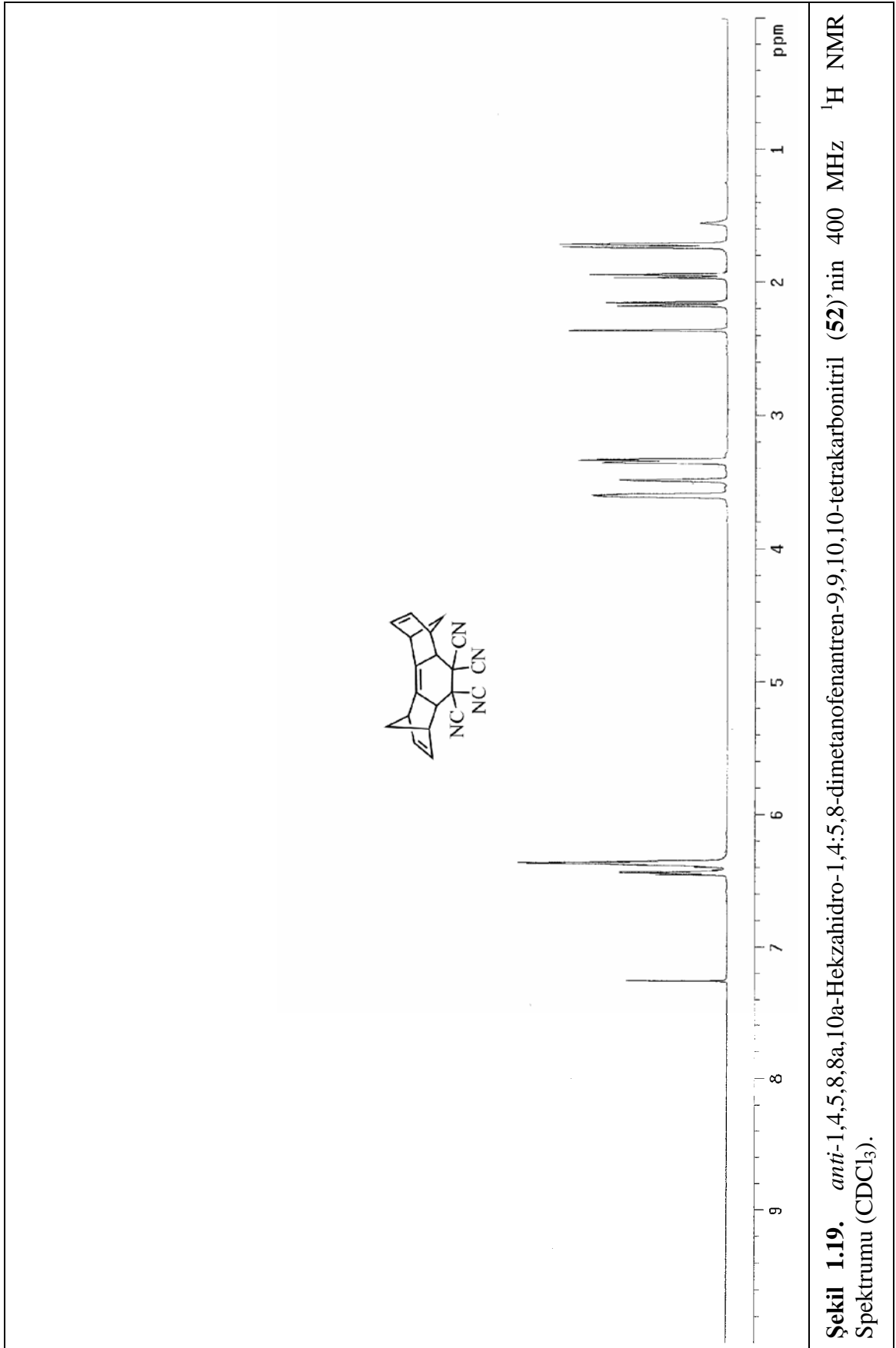


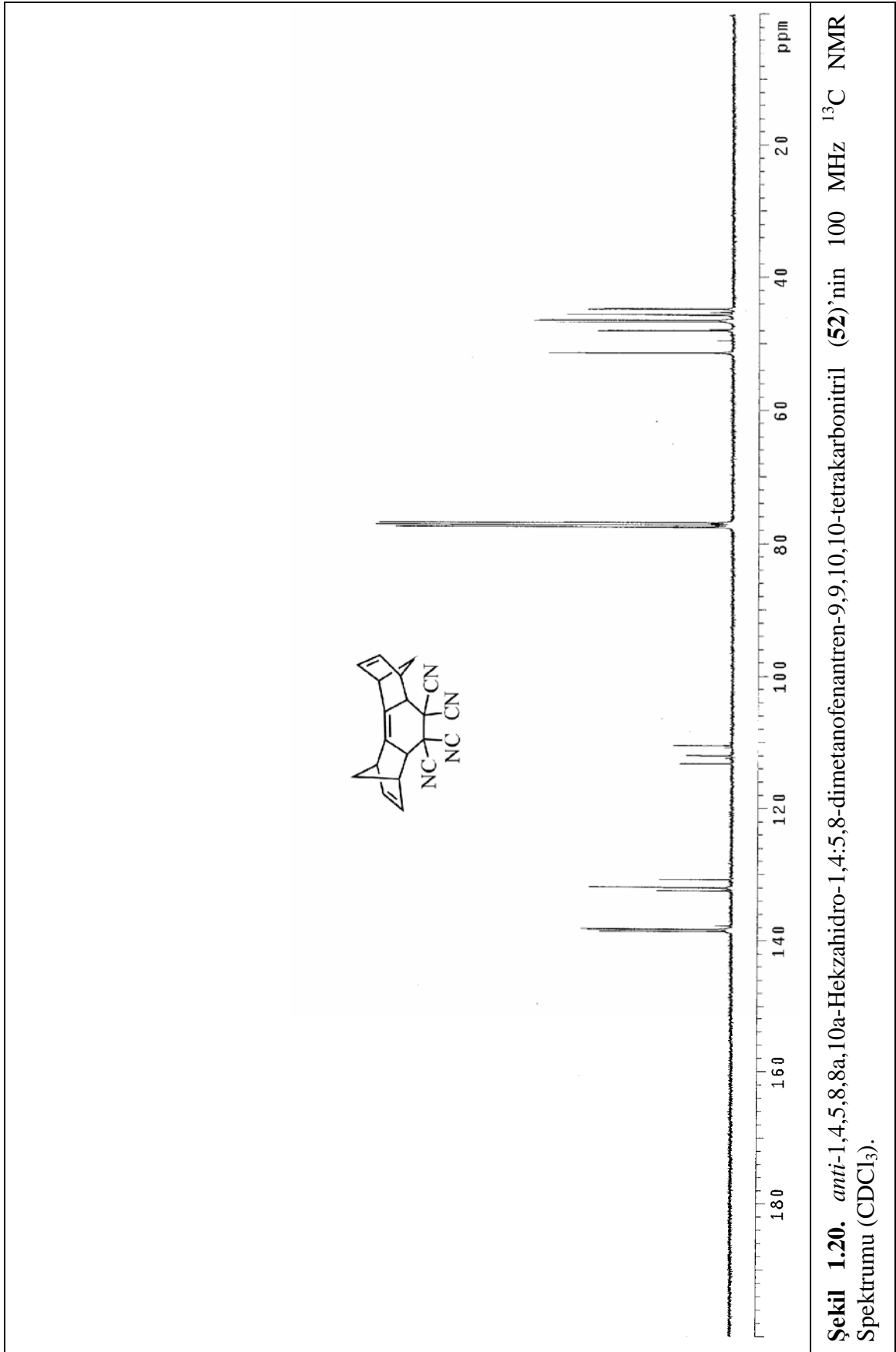


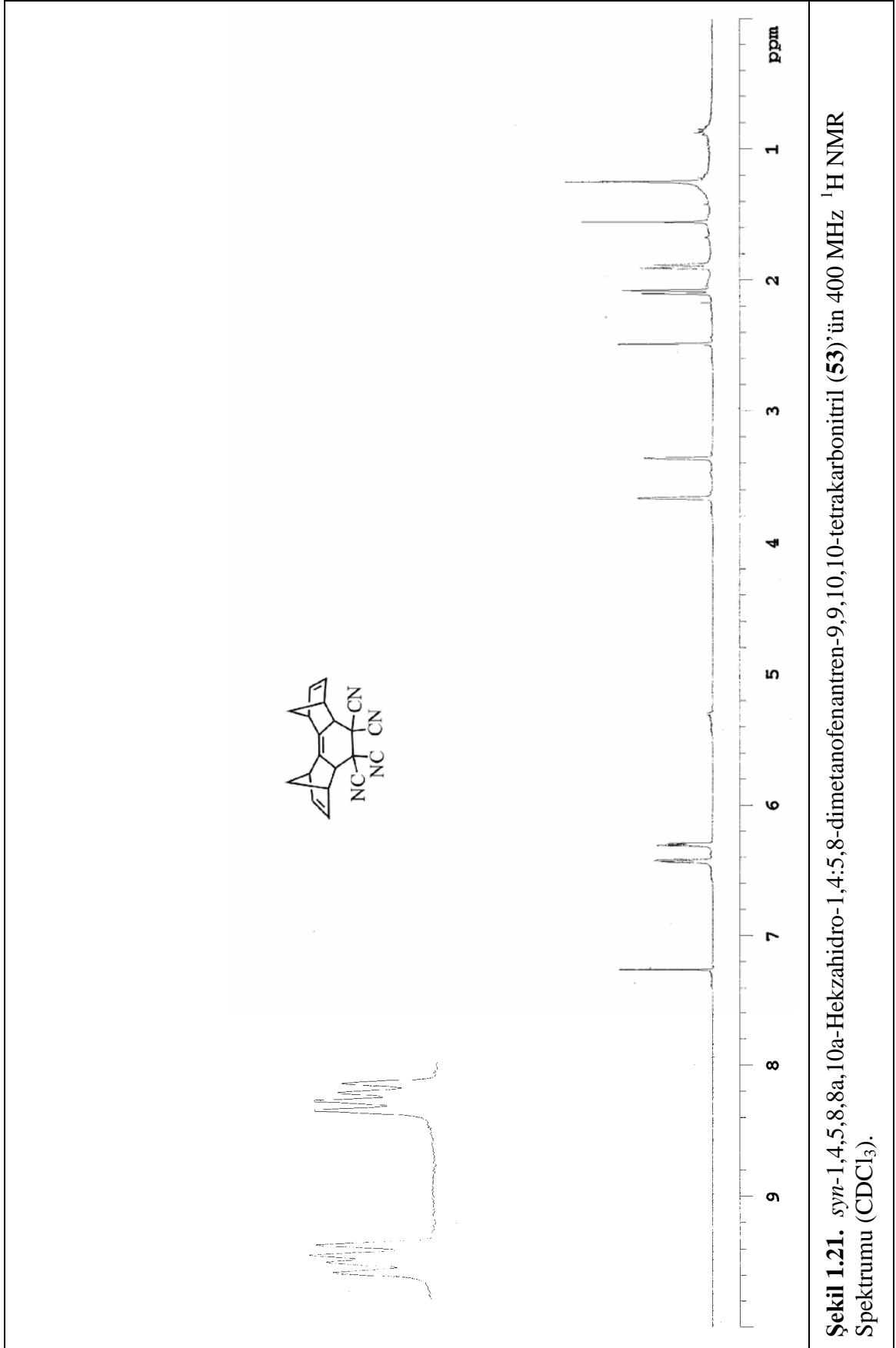


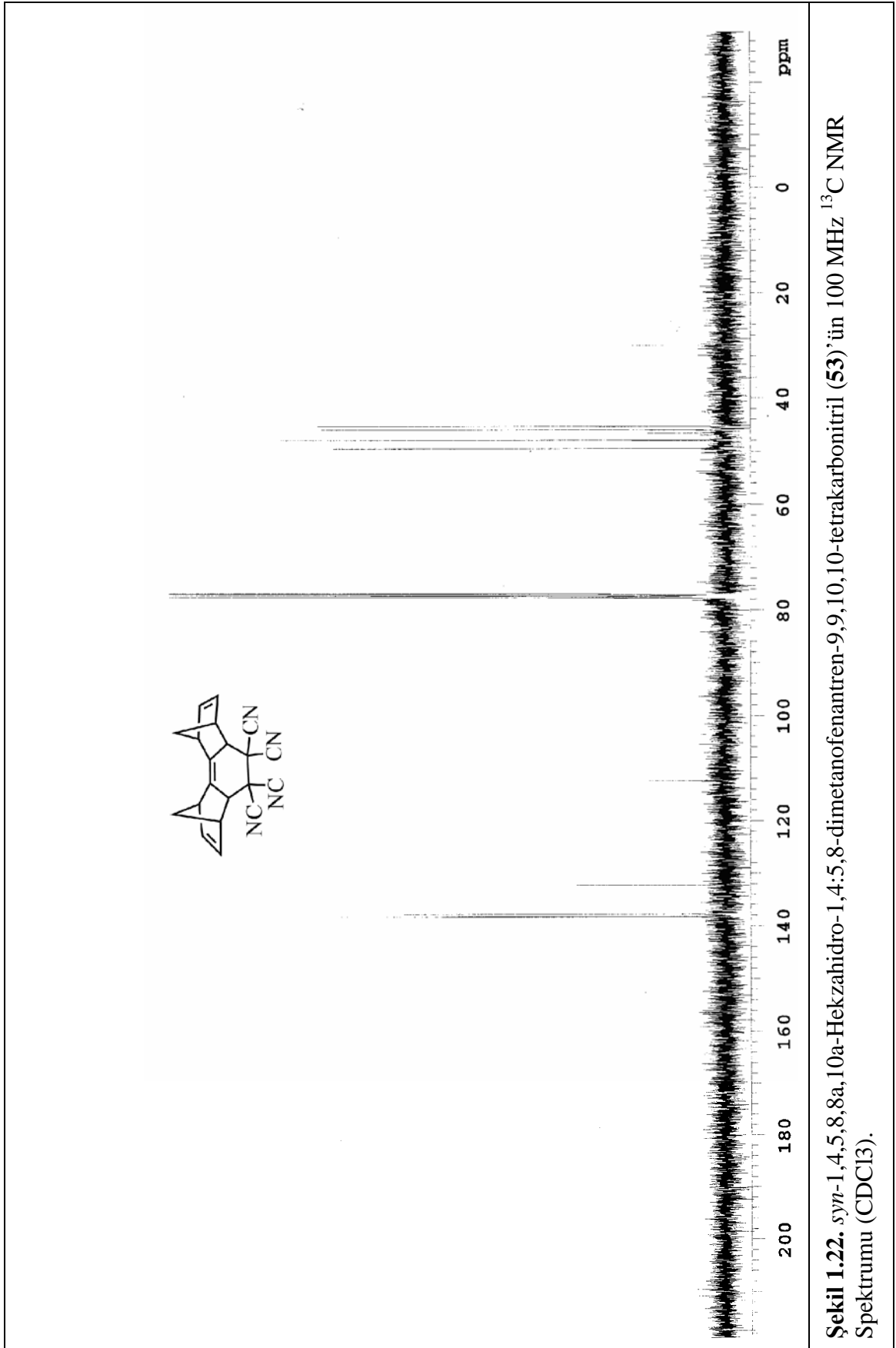


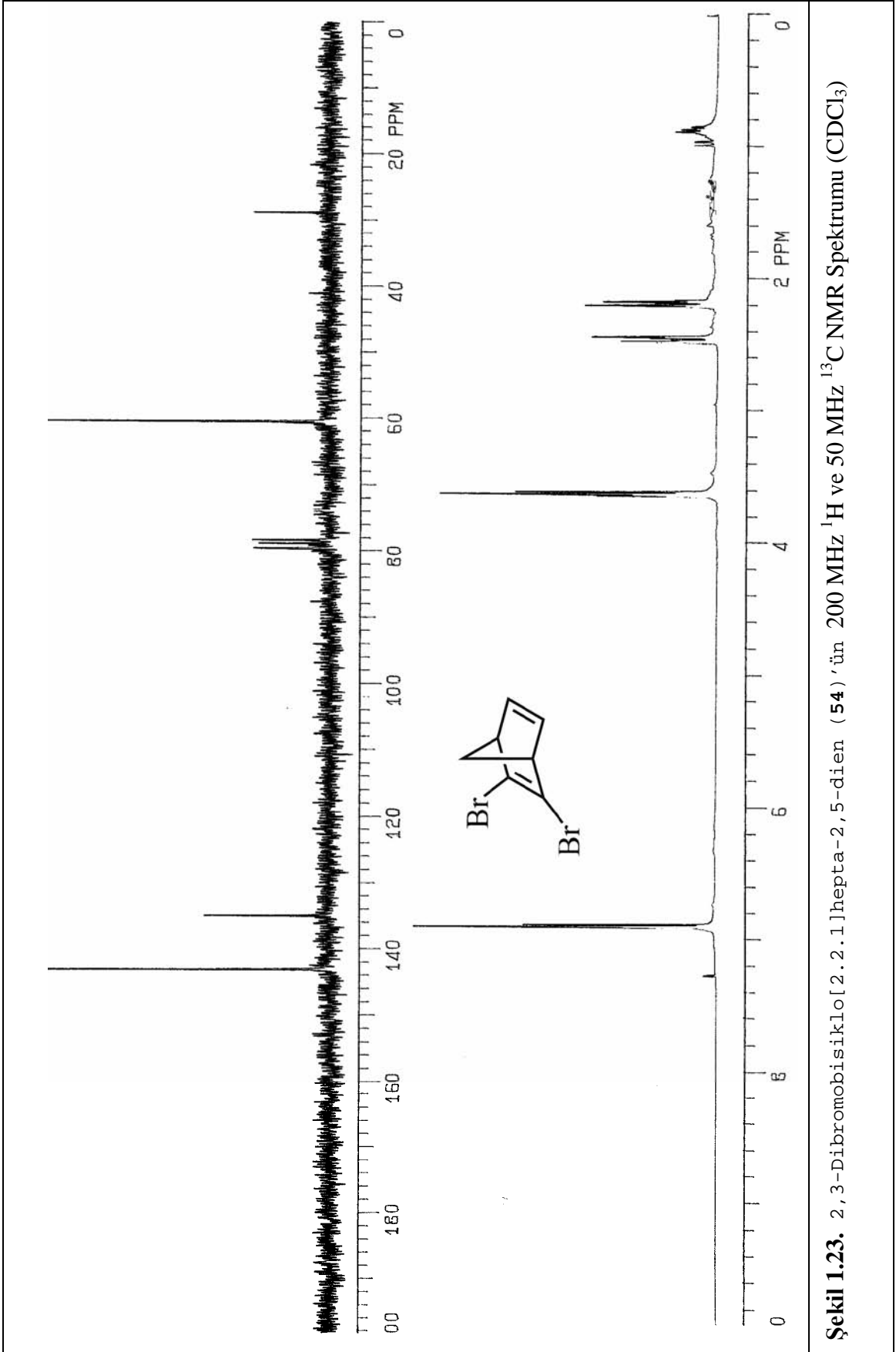


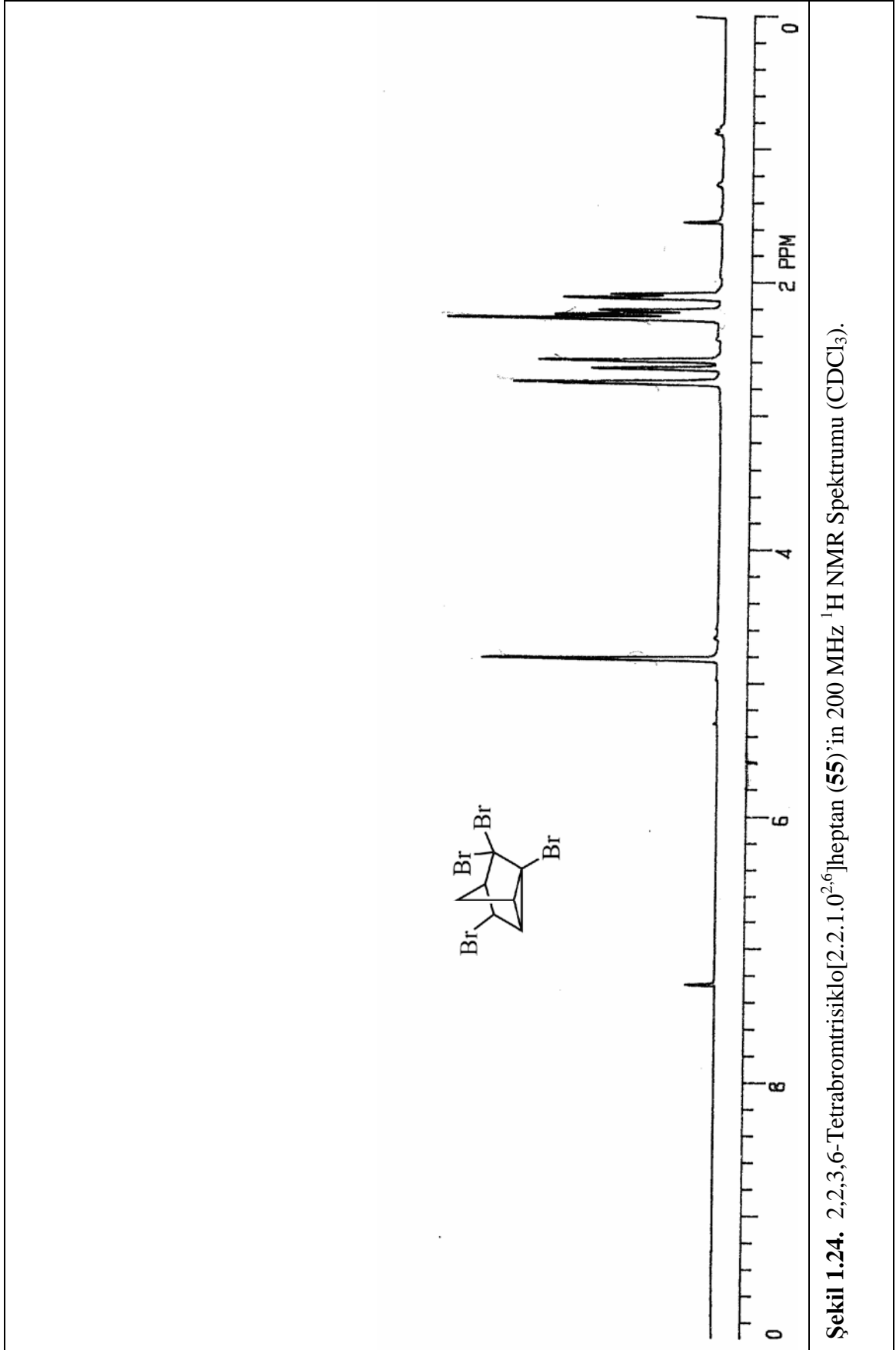




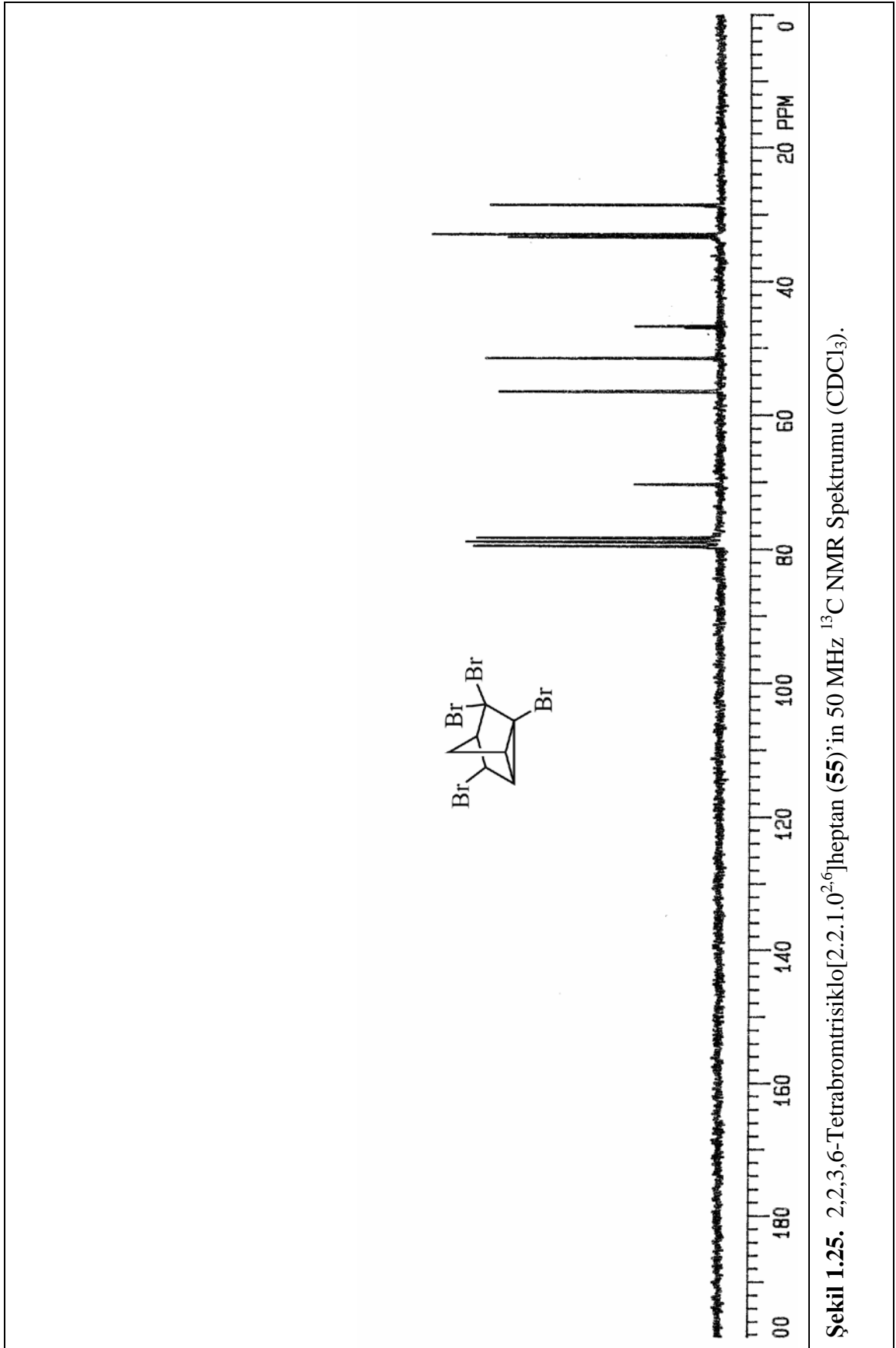


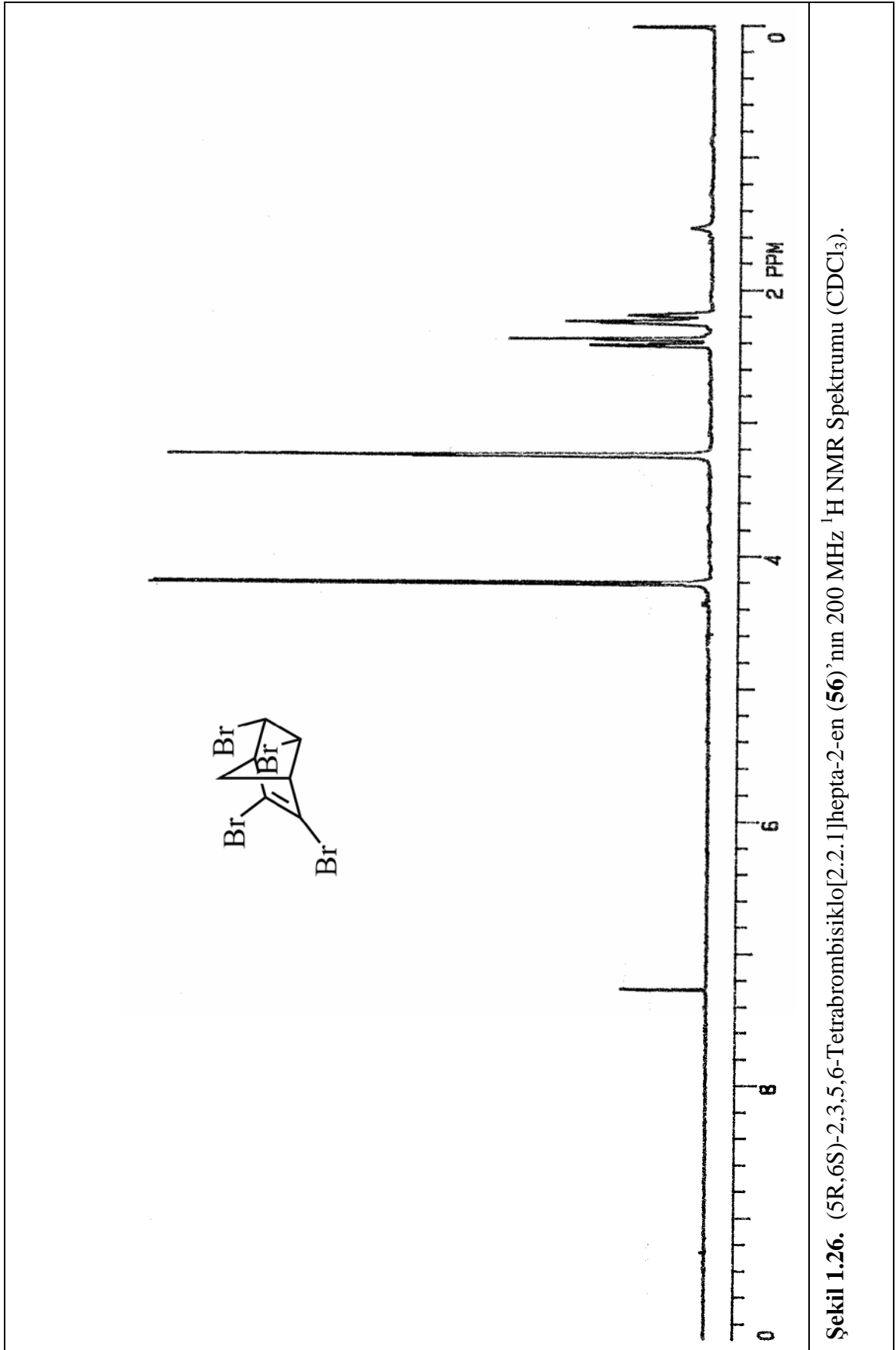


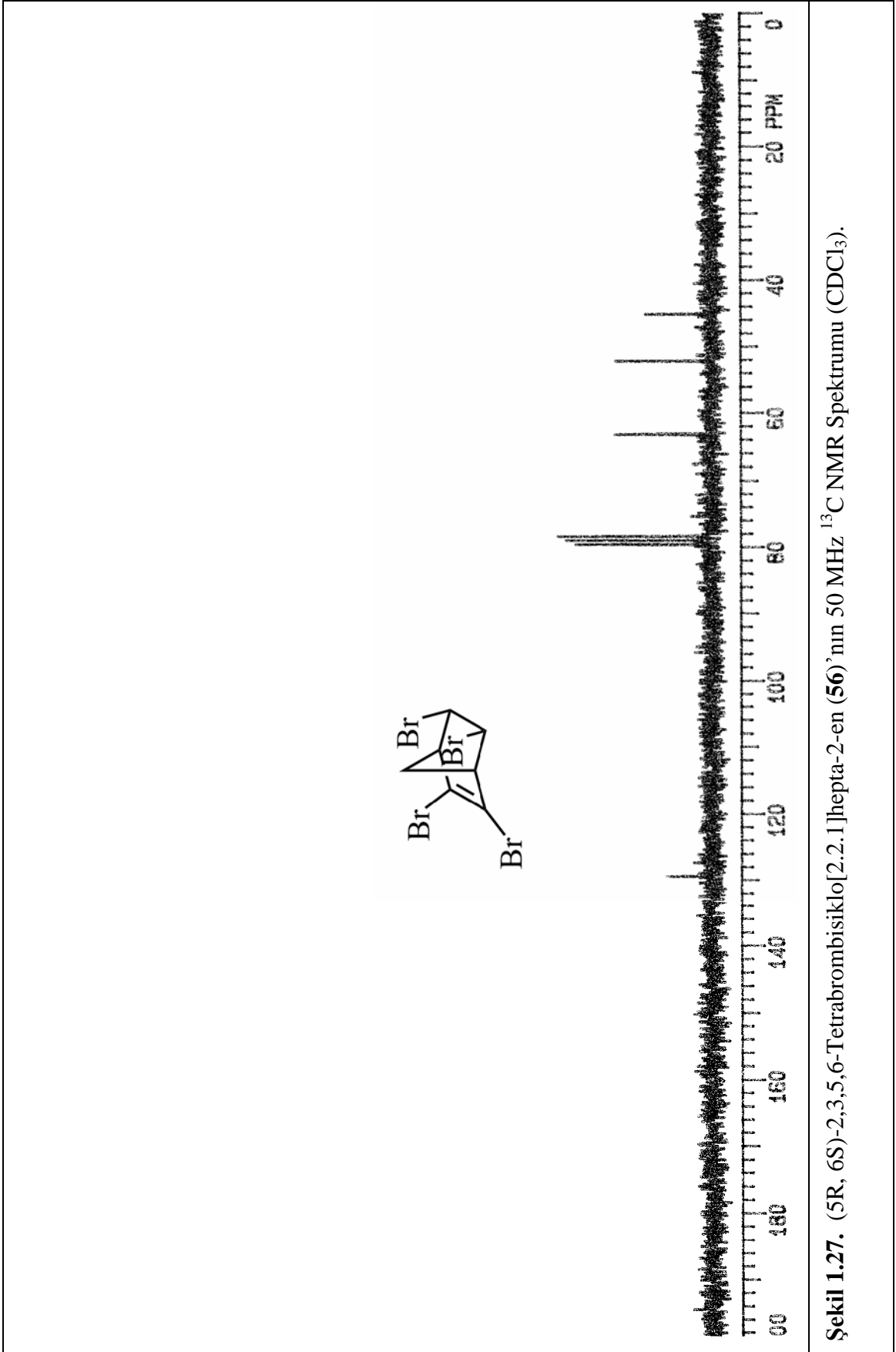


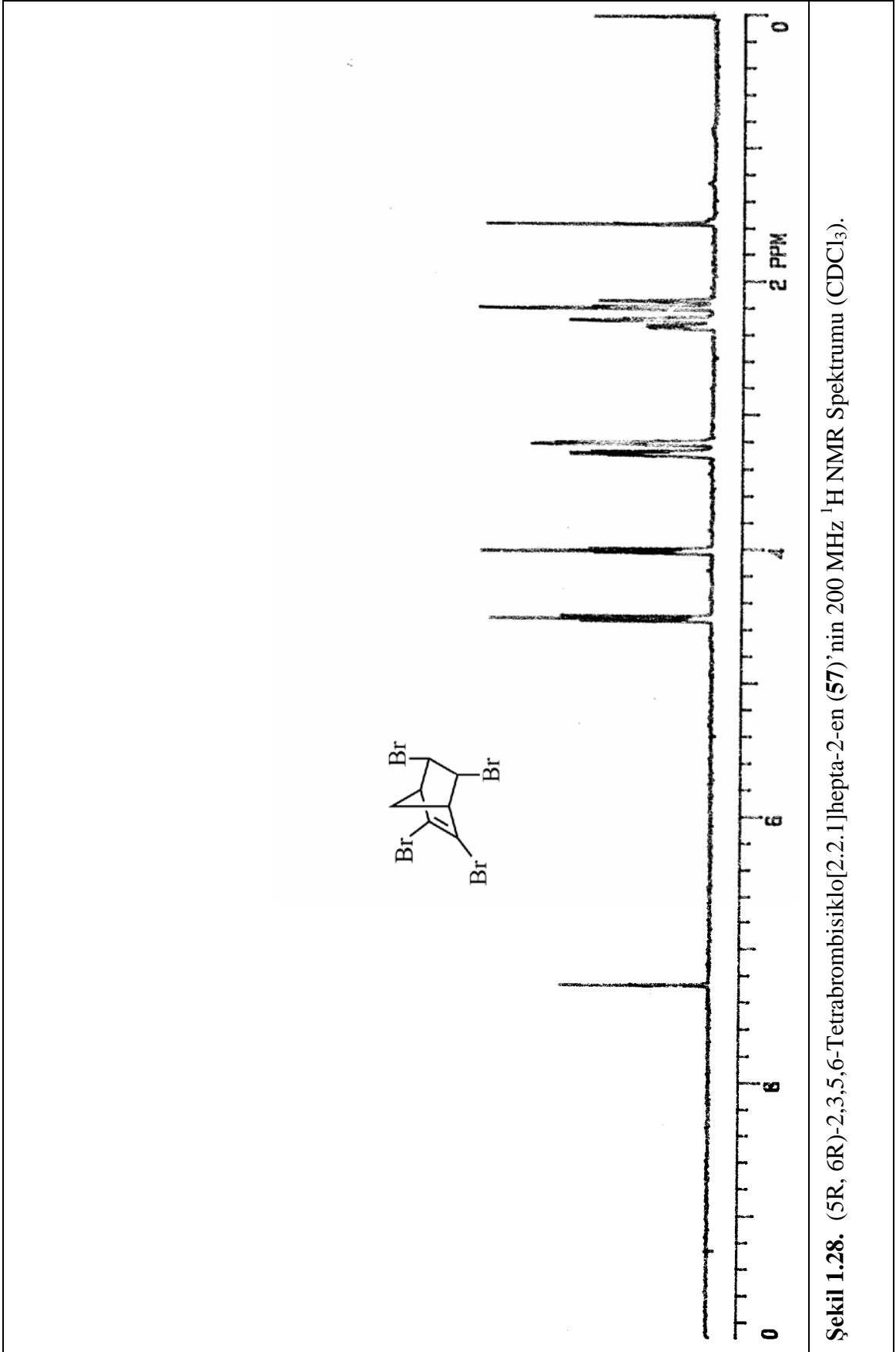


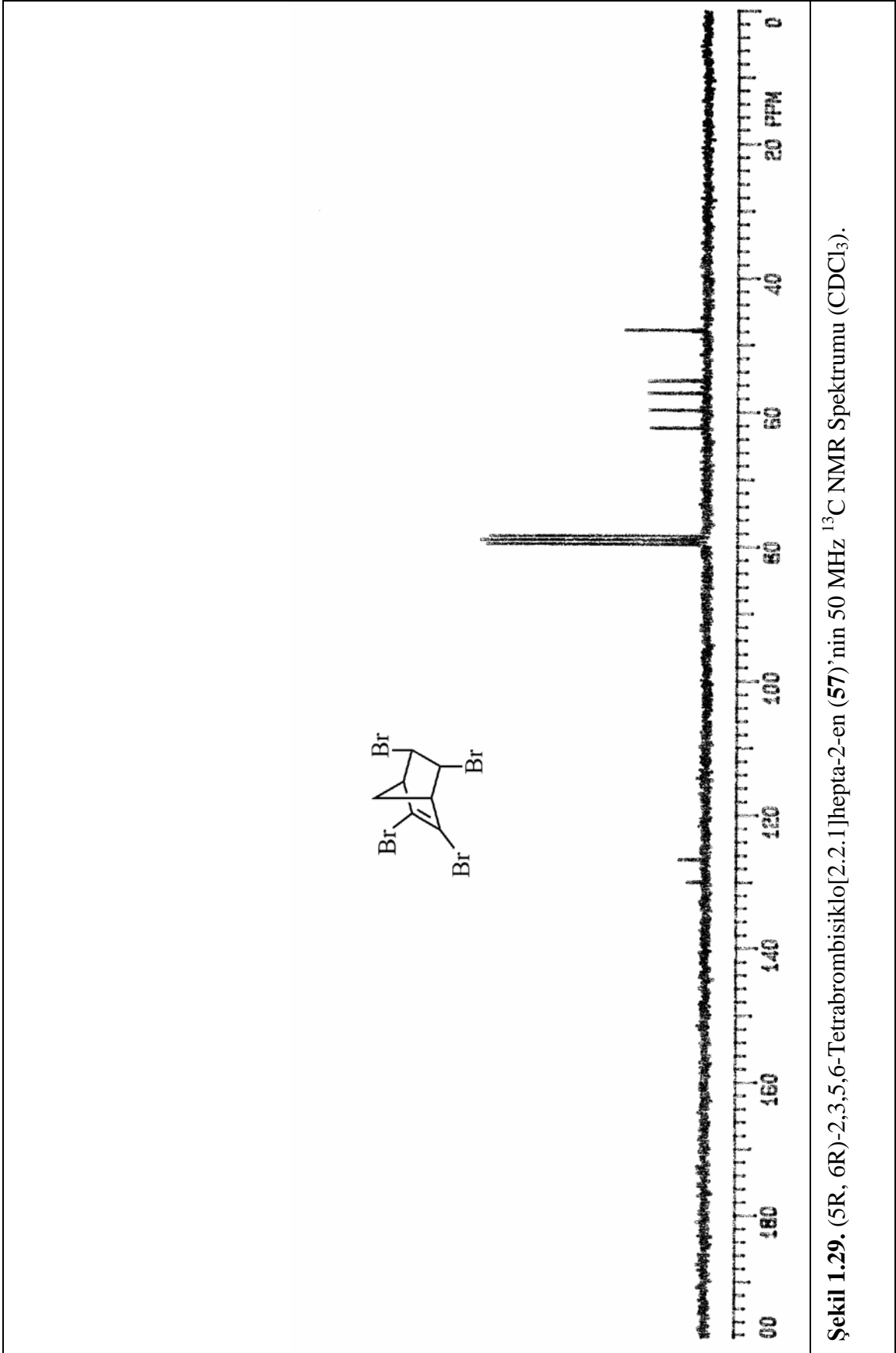


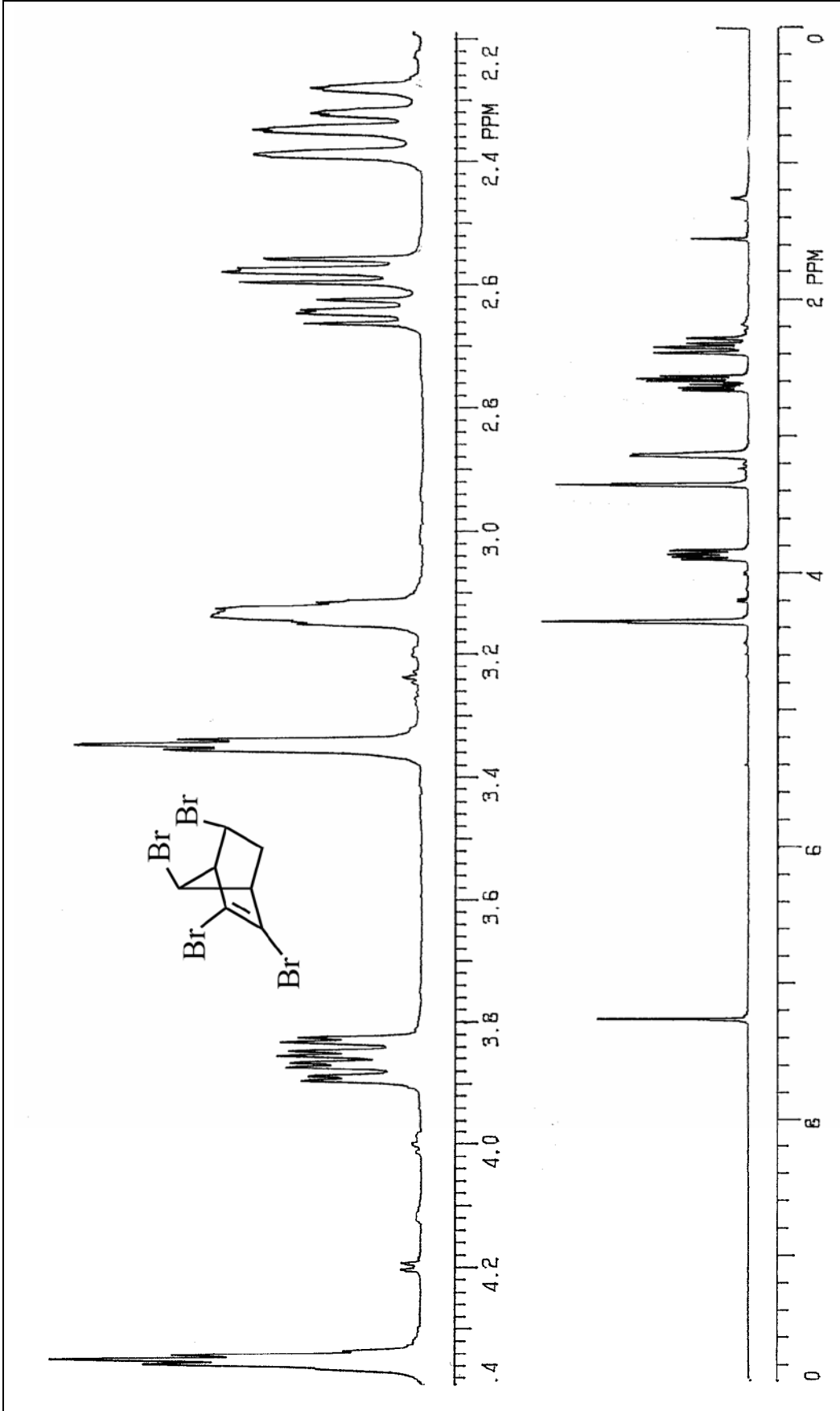




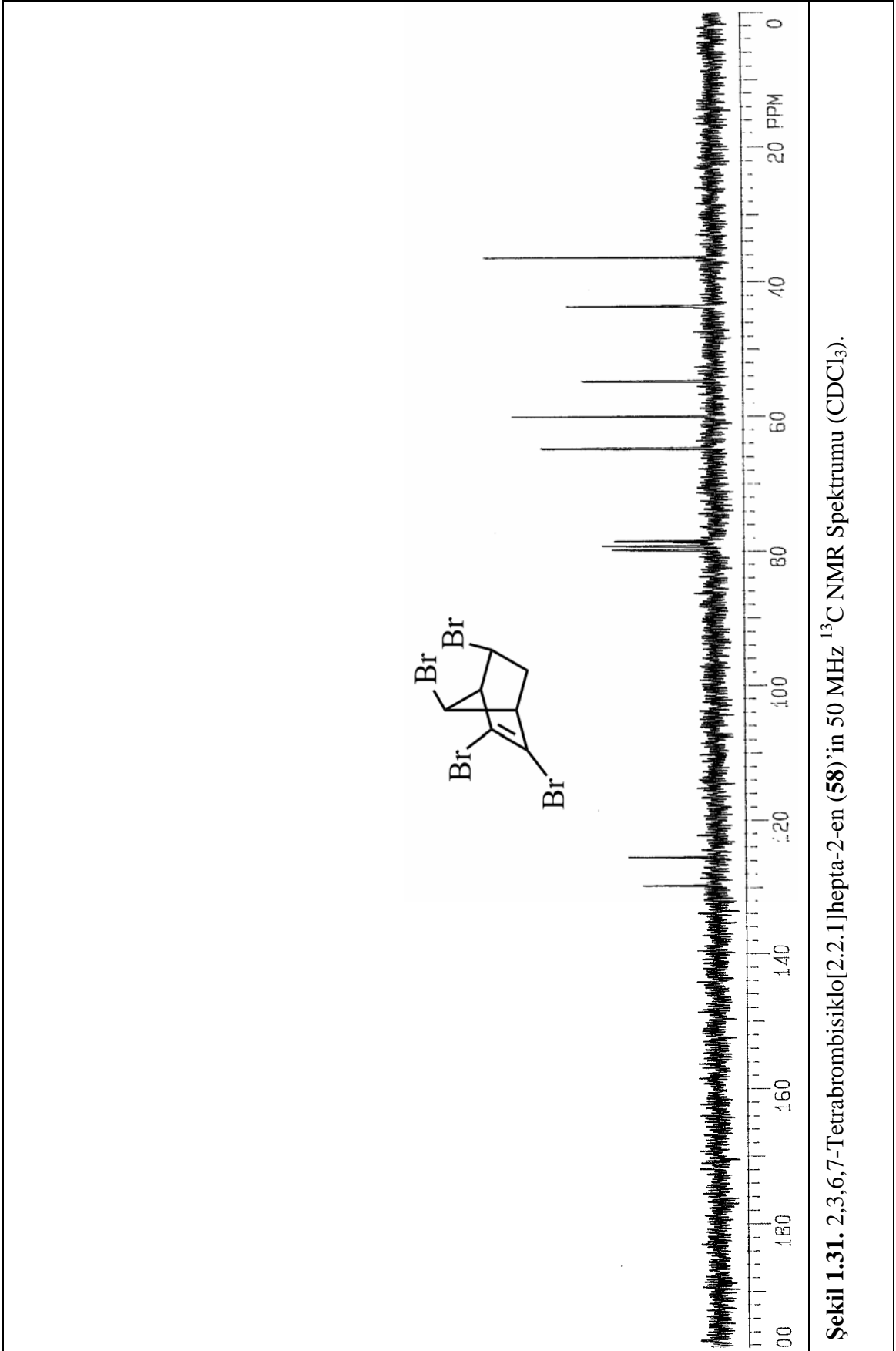






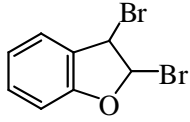


Şekil 1.30. 2,3,6,7-Tetrabrombisyklo[2.2.1]hepta-2-en (58)'in 200 MHz  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ ).

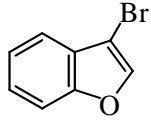


## EK 1.2. YAPI ÇİZELGESİ

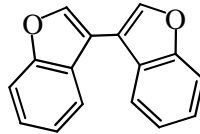
## YAPI ÇİZELGESİ



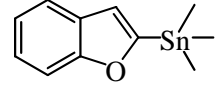
40



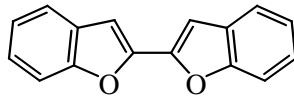
41



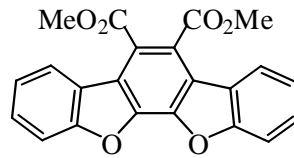
42



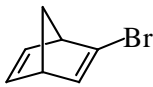
43



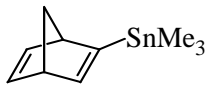
44



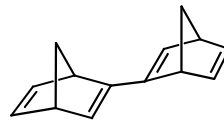
45



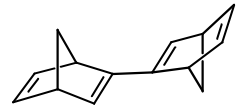
46



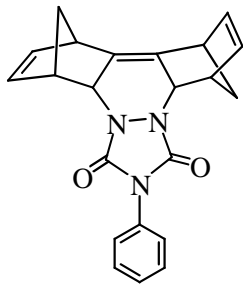
47



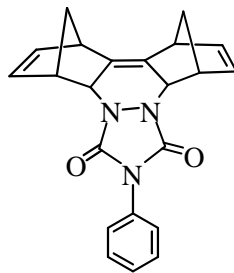
48



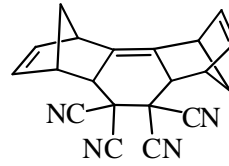
49



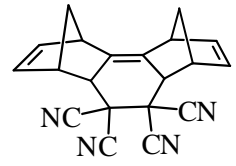
50



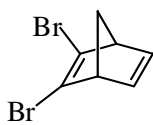
51



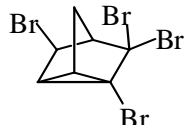
52



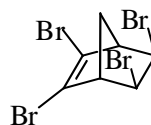
53



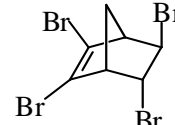
54



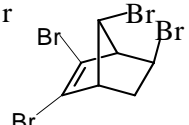
55



56



57



58



## ÖZGEÇMİŞ

1984 yılında Erzurum'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Erzurum'da tamamladı. 2001 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 2005 yılında mezun oldu. 2005 yılında Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Organik Kimya bilim dalında yüksek lisans eğitimine başladı. Halen Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü'nde öğrenci olarak çalışmalarına devam etmektedir.

