

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**PIRAMİTLEŞMİŞ ÇİFT BAĞLAR: KÖPRÜLÜ POLİSİKLİK ALKENLERİN
SENTEZİ, YAPI ANALİZLERİ VE KİMYASININ İNCELENMESİ**



Oktay TALAZ

KİMYA ANABİLİM DALI

13/5/16

ERZURUM

2003

Her hakkı saklıdır.

Doç.Dr. Nurullah SARAÇOĞLU danışmanlığında Oktay TALAZ tarafından hazırlanan bu çalışma 16/09/2003 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.


Başkan: Prof.Dr. Yavuz TAŞKESENLİGİL

İmza : 

Üye : Prof.Dr. Abdullah MENZEK

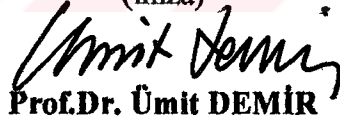
İmza : 

Üye : Doç.Dr. Nurullah SARAÇOĞLU

İmza : 

Yukarıdaki sonucu onaylarım

(imza)


Prof.Dr. Ümit DEMİR

Enstitü Müdürü

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

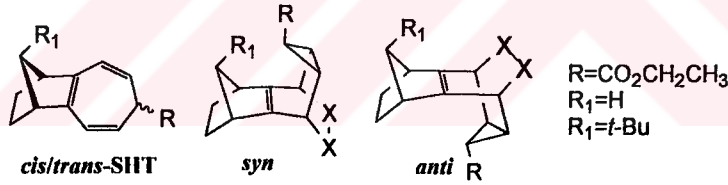
PIRAMİTLEŞMİŞ ÇİFT BAĞLAR: KÖPRÜLÜ POLİSİKLİK ALKENLERİN SENTEZİ, YAPI ANALİZLERİ VE KİMYASININ İNCELENMESİ

Oktay TALAZ

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Nurullah SARAÇOĞLU

Piramitleşmiş çift bağlar alışılmamış fiziksel ve kimyasal özellikler gösterirler. Piramitleşmiş çift bağ içeren moleküllerin sentezi için öncü bileşikler olarak norbornen iskeletine bitişik sikloheptatrien türevleri sentezlendi. Bu sikloheptatrien türevlerinin maleik anhidrit, dimetil asetilendikarboksilat, singlet oksijen ve tetrasiyano etilen gibi dienofillerle Diels-Alder siklokatalıma reaksiyonları incelendi. Elde edilen siklokatalıma ürünleri pentasiklo[6.3.2.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,11}]tetradeka-2(7)-en iskeletine sahip *syn* ve *anti* yapıdaki köprülü polisiklik alkenlerdir ($R_1=H$).



Sentezlenen bazı moleküllerin X-ışınları analiz sonuçları bu bileşiklerde 30-36° arasında bir piramitleşmenin olduğunu gösterdi. Sentezlenen piramitleşmiş alkenlerin kimyasal reaktiviteleri de incelendi. Model olarak seçilen *endo-anti-62* molekülünün *m*-CPBA, Br₂ ve H₂ gibi reaktiflerle reaksiyon vermediği gözlemlendi. Ayrıca *syn* ve *anti* yapıdaki moleküllerdeki piramitleşme ve gerilimi değiştirmek için norbornen iskeletinde *exo* konumda *tert*-butil gibi hacimli bir grubun bulunduğu moleküllerin sentezine de çalışıldı ($R_1=t-Bu$).

2003, 102 sayfa

Anahtar Kelimeler: Piramitleşmiş çift bağlar, Diels-Alder reaksiyonu, sikloheptatrien-norkaradien dengesi, dienofil, endoperoksit.

ABSTRACT

Master Thesis

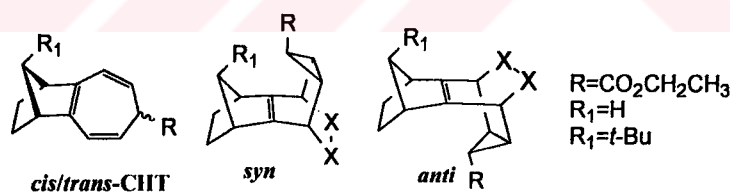
PYRAMIDALIZED DOUBLE BONDS: SYNTHESIS, STRUCTURE ANALYSIS AND INVESTIGATION OF CHEMISTRY OF BRIDGED POLYCYCLIC ALKENES

Oktay TALAZ

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

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Nurullah SARAÇOĞLU

Pyramidalized double bonds show unusual physical and chemical properties. Cycloheptatriene derivatives fused norbornen skeleton as precursor compounds for the synthesis of molecules containing pyramidalized double bond were synthesized. Diels-Alder cycloaddition reactions of these cycloheptatriene derivatives were investigated by dienophiles such as maleic anhydride, dimethyl acetylenedicarboxylate, singlet oxygen and tetracyano ethylene. The obtained *syn* and *anti* cycloaddition products possess pentacyclo[6.3.2.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,11}]tetradeca-2(7)-en framework, are bridged polycyclic alkenes ($R_1=H$).



The results of X-ray analysis of the synthesized some molecules showed that compounds have pyramidalized structure with 30-36° angles. Chemical reactivity of the synthesized pyramidalized alkenes was also investigated. It was observed that the molecule *endo-anti-62* selected as model doesn't react with reagents such as *m*-CPBA, Br_2 and H_2 . In addition, in order to change pyramidalized and strain in molecules with *syn* and *anti* structure, the synthesis of molecules that contain a bulky group as *exo-tert*-butyl in norbornen skeleton was studied ($R_1=t-Bu$).

2003, 102 pages

Keywords: Pyramidalized double bonds, Diels-Alder reaction, cycloheptatriene-norcaradiene equilibrium, dienophile, endoperoxide.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışma Tübitak tarafından desteklenen TBGA-2255'nolu araştırma projesi olup Atatürk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde yapılmıştır.

Yardımlarını benden hiç bir zaman esirgemeyen çok kıymetli hocam Sayın Doç. Dr. Nurullah SARAÇOĞLU'na en içten duygularıyla teşekkür ederim.

Çalışmalarımı yakından takip eden ve her türlü desteği sağlayan çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Metin BALCI'ya (ODTÜ, Ankara)

X-ray analizleri için Sayın Prof. Dr. W.H. WATSON'a (Texas Christian Üni., ABD)

Laboratuvar çalışmalarında her türlü yardımı sağlayan ve aralarında çalışmaktan mutluluk duyduğum çok değerli hocalarım Sayın Doç. Dr. Arif DAŞTAN, sayın Yrd.Doç.Dr. Galip ÖZER'e, çok değerli arkadaşlarım Sayın Arş. Gör. Murat GÜNEY'e yüksek lisans öğrencileri Sayın Eren UZUNDUMLU ve Sayın Hüseyin ÇAVDAR'a

NMR spektrumlarının alınmasında göstermiş oldukları özverili ve titiz çalışmalardan dolayı çok değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Cavit KAZAZ ve Sayın Uzm. Barış ANIL'a

IR spektrumlarının alınmasında göstermiş olduğu titiz çalışmalardan dolayı çok değerli arkadaşım Sayın Arş. Gör. Kani ZİLBEYAZ'a ve aralarında çalışmaktan gurur duyduğum tüm Kimya Bölümü elemanlarına teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Oktay TALAZ

Temmuz 2003

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	v
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vii
1.GİRİŞ.....	1
2.KAYNAK ÖZETLERİ.....	3
3. MATERYAL ve YÖNTEMLER.....	14
3.1. Diels-Alder Reaksiyonları.....	14
3.2. Sikloheptatrien-Norkaradien Dengesi.....	16
3.2.1. SHT-NOR Dengesini Etkileyen Faktörler.....	17
3.3. 2,3,4,7-Tetrahidro-1 <i>H</i> -1,4-metano-benzosiklohepten-7-karboksilik asit etil ester <i>cis</i> -42 ve <i>trans</i> -42'nin Sentezi.....	19
3.4. Piramitleşmiş Çift Bağ İçeren Bileşiklerin Sentezi ve yapı Analizleri: 2,3,4,7-Tetrahidro-1 <i>H</i> -1,4-metano-benzosiklohepten-7-karboksilik asit etil ester <i>cis</i> -42 ve <i>trans</i> -42'nin Siklo Katılma Reaksiyonları.....	29
3.5. Piramitleşmiş Alkenlerin Kimyasal Reaktivitelerinin İncelenmesi.....	47
3.6. <i>syn</i> -7- <i>tert</i> -Butil-Benzonorbornen'in Sentez Çalışmaları.....	48
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	60
4.1. Saflaştırma.....	60
4.2. Kromatografik Ayrımlar.....	60
4.2.1. Kolon Kromatografisi.....	60
4.2.2. İnce Tabaka Kromatografisi.....	60
4.3. Spektrumlar.....	60
4.4.1. Benzonorbornadienin sentezi.....	61
4.4.2. Benzonorbornen sentezi.....	61
4.4.3. Etil diazoasetatın benzonorbornen ile reaksiyonu.....	62
4.4.4. 7-Bromo-2,3,4,7-tetrahidro-1 <i>H</i> -1,4-metano-benzosiklohepten-7-karboksi-	

lik asit etil ester (59).....	64
4.4.5. <i>cis</i> -42 ve <i>trans</i> -42'nin karışımının maleikanhidrit ile reaksiyonu.....	64
4.4.6. <i>trans</i> -42 ile DMAD reaksiyonu.....	75
4.4.7. <i>cis</i> -42 ile DMAD reaksiyonu.....	76
4.4.8. <i>trans</i> -42'nin fotooksjenasyonu.....	79
4.4.9. Endoperoksit <i>syn</i> -69'un bisepoksit 70'e düzenlenmesi.....	80
4.4.10. <i>cis</i> -42'nin fotooksjenasyonu ve bisepoksite düzenlenmesi.....	80
4.4.11. <i>trans</i> -42 ile tetrasiyanoetilen'in reaksiyonu.....	81
4.4.12. 2,9-Dibromo-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metano-naftalen (84).....	82
4.4.13. 9-Bromo-1,4-dihidro-1,4-metano-naftalen (85).....	82
4.4.14. 9-Bromo-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metano-naftalen (86).....	83
4.4.15. 9-Bromo-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metano-naftalen'in (86) <i>t</i> -BuLi ile THF içerisinde -78 °C'deki reaksiyonu.....	83
4.4.16 9-Bromo-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metano-naftalen'in (86) <i>t</i> -BuLi ile kaynayan THF içerisindeki reaksiyonu.....	84
4.4.17. Benzonorbadien'in (57) epoksidasyonu.....	84
4.4.18. 1,2,3,4-Tetrahidro-1,4-metano-naftalen-9-ol (87).....	85
4.4.19. Metanesulfonyk asit 1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metano-naftalen-9-il ester (89).....	86
4.4.20. Metanesulfonyk asit 1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metano-naftalen-9-il ester'in (89) <i>t</i> -BuLi ile reaksiyonu.....	86
4.4.21. Metanesulfonyk asit 1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metano-naftalen-9-il ester'in (89) <i>t</i> -BuOK ile reaksiyonu.....	87
4.4.22. Metanesulfonyk asit 1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metano-naftalen-9-il ester'in (89) MeLi ile reaksiyonu.....	87
4.4.23. Epoksit 88'in <i>t</i> -BuLi ile oda sıcaklığında reaksiyonu.....	88
4.4.24. Epoksit 88'in <i>t</i> -BuLi ile 0 °C'deki reaksiyonu.....	89
4.4.25. Epoksit 88'in <i>t</i> -BuLi ile - 30 °C'deki reaksiyonu.....	89
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	91
KAYNAKLAR	98

SİMGELER DİZİNİ

bd	Geniş dublet
bs	Geniş singlet
CoTPP	Kobalt tetrafenil porfirin
d	Dublet
dd	Dubletin dubleti
ddd	Dubletin dubletinin dubleti
dt	Dubletin tripleti
DMAD	Dimetil asetilen dikarboksilat
HOMO	En yüksek dolu moleküler orbital (High Occupied Molecular Orbital)
İAN	İzoamil nitril
LUMO	En düşük boş moleküler orbital (Low Unoccupied Molecular Orbital)
m	Multiplet
<i>m</i> -CPBA	<i>meta</i> -Klor perbenzoik asit
NOR	Norkaradien
¹ O ₂	Singlet oksijen
ppm	Milyonda bir (NMR spektrumlarında ölçü birimi)
<i>p</i> -TsOH	<i>p</i> -Toluen sülfonik asit
q	Kuartet
RT	Oda sıcaklığı
s	Singlet
SHT	Sikloheptatrien
t	Triplet
TCE	Tetrasiyona etilen
TPP	Tetrafenil porfirin
W	Watt

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Normal bir çift bağın konumu.....	1
Şekil 2.1. Gerilimli olefinlerin bükülme şekilleri.....	3
Şekil 2.2 Bükülmüş bir C=C bağındaki açılarının belirlenmesi.....	4
Şekil 3.1. Dien ve dienofile bağlı elektron çekici ve elektron verici süstitüentlerin HOMO ve LUMO enerji seviyelerine etkileri.....	16
Şekil 3.2. Siklopropil ve izopropil süstitüentlerinin σ -etkileşiminin kıyaslanması a) X elektropozitif bir süstitüent b) X elektronegatif bir süstitüent.....	19
Şekil 3.3. Benzonorbornadien (57) ve benzonorbornenin (58) 200 MHz ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3).....	24
Şekil 3.4. Sikloheptatrien türevleri <i>cis</i> - 42 ve <i>trans</i> - 42 'nin 200 MHz ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3).....	25
Şekil 3.5. Sikloheptatrien türevleri <i>cis</i> - 42 ve <i>trans</i> - 42 'nin 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).....	26
Şekil 3.6. Tropilyum bromür 60 'ın 200 MHz ^1H -NMR ve 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).....	27
Şekil 3.7. <i>Exo-syn</i> - 62 , <i>endo-anti</i> - 62 ve <i>exo-anti</i> - 62 'nin 200 MHz ^1H -NMR spektrumu(CDCl_3).....	31
Şekil 3.8. <i>Exo-syn</i> - 62 , <i>endo-anti</i> - 62 ve <i>exo-anti</i> - 62 'nin 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).....	32
Şekil 3.9. <i>Syn</i> ve <i>anti</i> - 68 'in 200 MHz ^1H -NMR ve 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).....	36
Şekil 3.10. <i>Syn</i> - 69 'un 200 MHz ^1H -NMR ve 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).....	37
Şekil 3.11. Bisepoksitler 70 ve 71 'in 200 MHz ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3).....	38
Şekil 3.12. Bisepoksitler 70 ve 71 'in 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).....	39
Şekil 3.13. TCE katılma ürünü <i>syn</i> - 72 'nin 200 MHz ^1H -NMR ve 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).....	40
Şekil 3.14. <i>Exo-syn</i> - 62 'nin X-ışınları kristal yapısı.....	42
Şekil 3.15. <i>Endo-anti</i> - 62 'nin X-ışınları kristal yapısı.....	43

Şekil 3.16. <i>Exo-anti-62</i> 'nin X-ışınları kristal yapısı.....	44
Şekil 3.17. <i>Anti-68</i> 'in X-ışınları kristal yapısı.....	45
Şekil 3.18. Dibromür 84 , monobrom alken 85 ve monobromür 86 'nın 200 MHz ¹ H-NMR ve 50 MHz ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	50
Şekil 3.19. Epoksit 88 , alkol alken 87 ve mezilat 89 'un 200 MHz ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	53
Şekil 3.20. Epoksit 88 , alkol alken 87 ve mezilat 89 'un 50 MHz ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	54
Şekil 3.21. 2- <i>tert</i> -Butilbenzonorbomadien (93) 200 MHz ¹ H-NMR ve 50 MHz ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	57
Şekil 3.22. Alkol molekülü 94 'ün 200 MHz ¹ H-NMR ve 50 MHz normal ve DEPT ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	58
Şekil 3.23. Alkol molekülü 90 'nın 200 MHz ¹ H-NMR ve 50 MHz ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	59

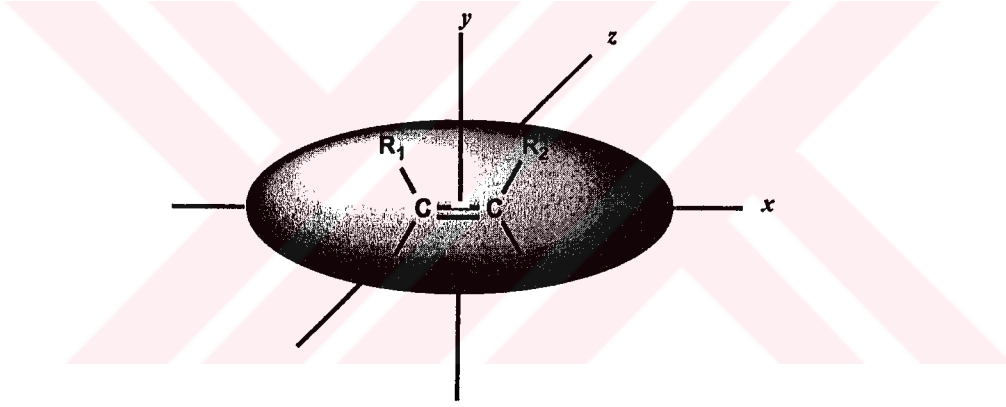
ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Diazokarbonil bileşiklerinin reaksiyonları.....	20
Çizelge 3.2. 22 °C de 50 (100 mmol), metil diazoasetat (MEDA, 5 mmol) ve Rh ₂ (CF ₃ CO ₂) ₄ (0.02 mmol) den elde edilen 53 yapısındaki SHT verimleri.....	22
Çizelge 3.3. Katalizör ve karben reaktiflerinin alkil SHT türevleri 53 ün oluşumunda verim ve selektiviteye etkisi.....	22
Çizelge 3.4. Metil sikloheptatrienkarboksilat'lardaki izomerik dağılımı.....	23
Çizelge 3.5. SHT türevleri <i>cis-42</i> ve <i>trans-42</i> 'de olabilecek dinamik prosesler.....	28
Çizelge 3.6. Siklo katılmanın mekanizması.....	33
Çizelge 3.7. <i>exo-syn-62</i> , <i>endo-syn-62</i> , <i>exo-anti-62</i> ve <i>anti-68</i> molekülleri için kristal ve yapı verileri.....	41
Çizelge 3.8. <i>exo-syn-62</i> , <i>endo-syn-62</i> , <i>exo-anti-62</i> ve <i>anti-68</i> molekülleri için seçilmiş bazı valans açıları (°) ve bağ uzunlukları (Å).....	46
Çizelge 4.1. <i>endo-anti-62</i> için atomik koordinatlar (x 10 ⁴) ve denge anizotropik yerleşim parametreleri (Å ² x 10 ³). U(eq) ortogonal U _{ij} tensorunun 1/3'ü olarak tanımlanan.....	67
Çizelge 4.2. <i>endo-anti-62</i> için bağ uzunlukları [Å] ve açıları [°].....	67
Çizelge 4.3. <i>endo-anti-62</i> anizotropik yerleşim parametreleri (Å ² x 10 ³). Anizotropik yerleşim faktörü $-2\pi^2[h^2a^2U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$ formülünden Hesaplanan.....	68
Çizelge 4.4. <i>endo-anti-62</i> için hidrojen koordinatları (x 10 ⁴) ve yerleşim parametreleri (Å ² x 10 ³).....	69
Çizelge 4.5. <i>exo-anti-62</i> için atomik koordinatlar (x 10 ⁴) ve denge izotropik yerleşim parametreleri (Å ² x 10 ³). U(eq) ortogonal U _{ij} tensorunun 1/3'ü olarak tanımlanan.....	70
Çizelge 4.6. <i>exo-anti-62</i> bağ uzunlukları [Å] ve açıları [°].....	70
Çizelge 4.7. <i>exo-anti-62</i> anizotropik yerleşim parametreleri. Anizotropik yerleşim faktörü $-2\pi^2[h^2a^2U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$ formülünden hesaplanan.....	71

Çizelge 4.8. <i>exo-anti-62</i> için hidrojen koordinatları ($x 10^4$) ve yerleşim parametreleri ($\text{Å}^2 \times 10^3$).....	72
Çizelge 4.9. <i>exo-anti-62</i> için atomik koordinatlar ($x 10^4$) ve denge izotropik yerleşim parametreleri ($\text{Å}^2 \times 10^3$). U(eq) ortogonal U_{ij} tensorunun 1/3'ü olarak tanımlanan.....	72
Çizelge 4.10. <i>exo-syn-62</i> 'nin bağ uzunlukları [Å] ve açıları [$^\circ$].....	73
Çizelge 4.11. <i>exo-syn-62</i> anizotropik yerleşim parametreleri. Anizotropik yerleşim faktörü $-2\pi^2[h^2a^*U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$ formülünden hesaplanan.....	74
Çizelge 4.12. <i>exo-syn-62</i> için hidrojen koordinatları ($x 10^4$) ve yerleşim parametreleri ($\text{Å}^2 \times 10^3$).....	74
Çizelge 4.13. <i>anti-68</i> için atomik koordinatlar ($x 10^4$) ve denge anizotropik yerleşim parametreleri ($\text{Å}^2 \times 10^3$). U(eq) ortogonal U_{ij} tensorunun 1/3'ü olarak tanımlanan.....	77
Çizelge 4.14. <i>anti-68</i> için bağ uzunlukları [Å] ve açıları [$^\circ$].....	77
Çizelge 4.15. <i>anti-68</i> anizotropik yerleşim parametreleri. Anizotropik yerleşim faktörü $-2\pi^2[h^2a^*U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$ formülünden hesaplanan.....	78
Çizelge 4.16. <i>anti-68</i> için hidrojen koordinatları ($x 10^4$) ve izotropik yerleşim parametreleri ($\text{Å}^2 \times 10^3$).....	78

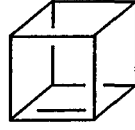
1. GİRİŞ

Organik moleküllerdeki gerilim bu yüzyılın başlarından beri kimyada ilgi çeken konulardan biri olmuştur (Wijsman *et al.* 2001, Warner 1989, Lease ve Shea 1992). 1924 yılında Bredt, köprü başında çift bağ olamayacağını belirten meşhur kurallarını ortaya koydu. Ancak daha sonraki yıllarda *anti*-Bredt bileşikler olarak isimlendirilen böyle bileşikler sentezlendi ve organik kimyada bu tür bileşiklerin sentezi uğraşılan bir amaç oldu. sp^3 ve sp^2 -Hibritleşmiş karbon atomlarının ideal bağ açıları sırasıyla 109.47° ve 120° olduğu çok iyi bilinmektedir (Mastryukov *et al.* 2001). En son değer sp^2 karbonuna bağlı olan kimyasal bağların aynı düzlem üzerinde olduğunu ifade eder.



Şekil 1. 1. Normal bir çift bağın konumu

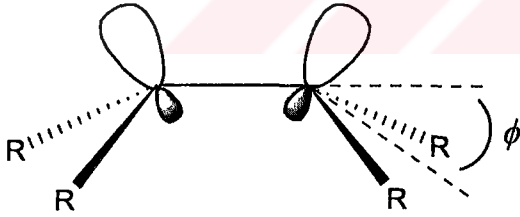
Küben (Eaton ve Maggini 1988) ve *anti*-Bredt olefinleri (Kumar *et al.* 1990) gibi yüksek gerilimli moleküller üzerine elde edilen yapısal veriler, bu bileşiklerdeki bağ açılarının yaygın olarak kabul edilen genellemeye uymadığını göstermektedir. Yani çift bağ karbonları ve onlara bağlı olan süstitüentler aynı düzlem üzerinde bulunmaktadır. Ab initio moleküler orbital hesaplamaları gerilimli olefinlerden bir çoğunun nonplanar bir yapıyı tercih ettiğini göstermektedir (Wagner *et al.* 1978). Teorik çalışmalar da, trigonal merkezli bir çift bağın simetrik olmayan bir çevrede bulunduğu zaman piramitleştiğini göstermektedir (Wipf ve Morokuma 1980, Kendall 1983).



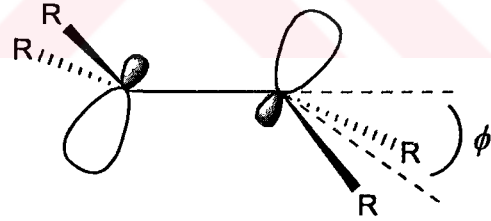
Küben

Çift bağ karbonlarına bağlı sübstitüentlerden birinin veya birkaçının, çift bağ düzleminden sapması ve bağ açılarının değişmesi molekülde gerilim meydana getirir. Çift bağı ve buna bağlı grupları aynı düzlem üzerinde bulundurmayan alkenlere **piramitleşmiş alkenler** denir (Borden 1989). Düzlemden aynı yönlü sapsmış sübstitüentler içeren moleküllere **syn-**, zıt yönlerde doğru sübstitüentleri içeren alkenlere **anti-piramitleşmiş alkenler** denir. Sikloalkenlerde ve torsional gerilimi bulunan köprülü olefinlerde çift bağ karbonları π bağlarını oluşturan atomik orbitallerin üst üste gelmesini kolaylaştırmak için piramitleşir. R-C=C ve R-C-R açılarına bağlı olarak piramitleşme açısı şu şekilde ifade edilir.

$$\cos \phi = -\cos (R-C-C) / \cos 0.5 (R-C-R)$$



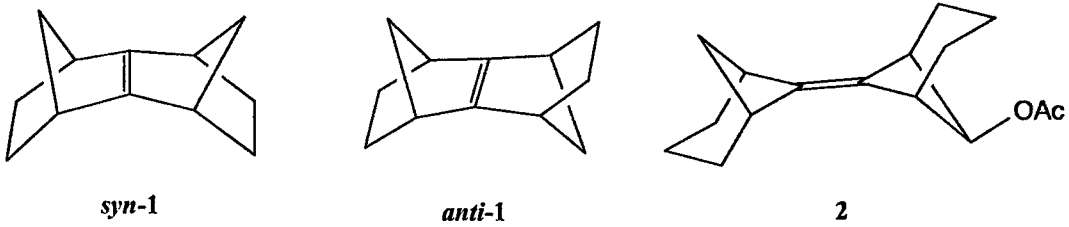
syn-Piramitleşmiş alken



anti-Piramitleşmiş alken

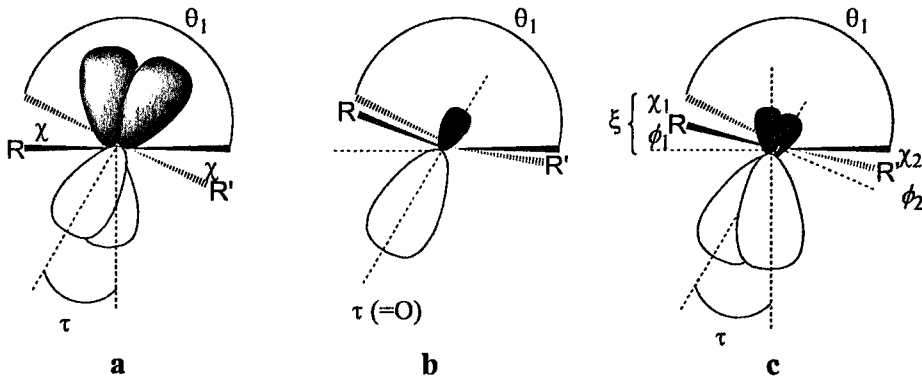
2. KAYNAK ÖZETLERİ

Sesquinorbornen türevi *syn-1 syn*-piramitleşmiş, *anti-1* ise çift bağın her iki yüzünün eşdeğer olmasından dolayı sadece gerilimli bir alkendir. Alken **2** ise asetatin bozmuş olduğu simetriden dolayı *anti*-piramitleşmiş alkendir.

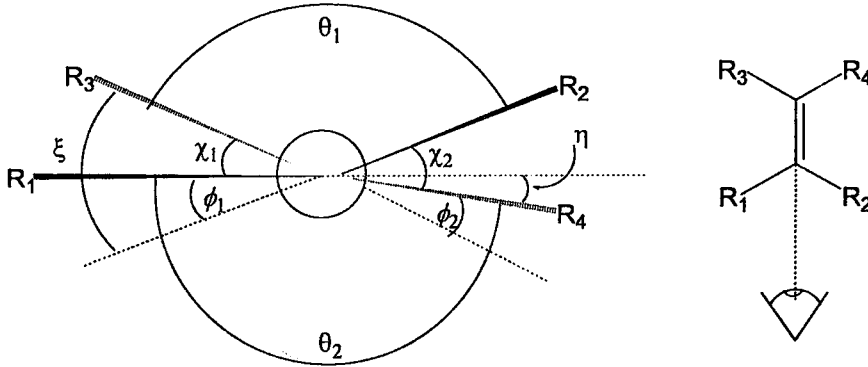


İki tip bükülme vardır (Wijsman *et al.* 2001). Bunlar düzlem dışına ve içine doğru olan bükülmelerdir. Siklopropen gibi küçük halkalı alkenlerde düzlem içine doğru bükülme görülür (Ermer ve Lifson 1973). *anti*-Bredt bileşiklerinde ise düzlemin dışına doğru

bükülme vardır (Wiseman ve Pletcher 1970). *trans*-Siklo alkenlerde, üye sayısı az ise olefin bükülmek zorundadır ve *trans* bağlanmanın olabilmesi için düzlemin dışına doğru bükülme olacaktır. Olefinin bozulma derecesi halkanın büyüklüğüne bağlı olmakla beraber, ayrıca π -bulutunun üstünde bulunan karbon köprüsündeki metilen grupları ve çift bağın π -orbitaleri arasındaki molekül içi sterik itmelerden de kaynaklanmaktadır. Bükülme olefinik karbon atomlarından köprüdeki komşu atomlara iki bağın torsion (θ) yada dihedral (χ) açılarının mutlak değerleri olarak ifade edilebilir (şekil 2. 1).



Şekil 2.1. Gerilimli olefinlerin bükülme şekilleri



Şekil 2.2. Bükülmüş bir C=C bağındaki açıların belirlenmesi

Düzlemin dışına doğru olan bükülme iki büyük şekle bölünebilir: Bükülme ve piramitleşme (Ermer ve Lifson 1973, Wiseman ve Pletcher 1970). Ekstrem hallerden birisi saf bükülmedir (şekil 2.1.a) (Wijsman *et al.* 2001). İki olefinik karbon atomu tamamen sp^2 hibritleşmiştir ve bu yüzden düzlemseldir. Bunun bir sonucu olarak iki p_z -orbitali aynı hizada olmadığı için çift bağın π -komponentleri zayıflar. Bu iki p_z -orbitaleri arasındaki dihedral açı olarak ifade edilen bükülme açısı τ ile gösterilir. *cis*-Süstitüentler arasındaki dihedral açı χ 'dir ve planar sp^2 hibritleşmiş karbon atomları için $\tau = \chi$ 'dir.

Başka bir ekstrem durumda, orijinal sp^2 σ -bağlarına ilave p karakterinin karışmasıyla karbon atomlarının yeniden hibritleştiği *simetrik* piramitleşmedir (şekil 2.1.b). Bu da karbonun etrafındaki geometriyi nonplanar yapar. Şimdi π -bağı bir miktar s-karakteri ilave olmuş iki p_z -orbitalerinden oluşur. İki orbital arasındaki düzenlenme optimaldir ($\tau=0$). Bu yüzden bu orbitaller arasındaki mesafe artar ve orbitallerin örtüşmesi çok küçülür. Piramitleşme açısı (θ) C=C-R₁ ve C=C-R₂'ninde içinde buldukları düzlemler arasındaki dihedral açıdır (şekil 2.2). Bir diğer piramitleşmede çift bağın zıt tarafına doğru π -tipi sp^n orbitallerinin düzenlenmesiyle oluşan *asimetrik* piramitleşmedir (Wijsman *et al.* 2001).

anti-Bredt bileşikler ve *trans*-sikloalkenler ara ürünlerdir ve bükülme ile piramitleşme aynı anda olmaktadır (şekil 2.1.c). Bir kural olarak moleküller çift bağın her iki ucunda farklı süstitüentlere sahiplerse, iki olefinik karbon atomundaki deformasyonlar farklı olabilir ve böyle sistemleri açıklamak için başka açılar tanımlamak gerekir. θ_1 ve θ_2 iki

olefinik karbon atomunun piramitleşme açılarıdır. Bu iki açının ortalaması ortalama piramitleşme açısını verir ($\vartheta_{\text{ort}} = (\vartheta_1 + \vartheta_2)/2$). Cis torsiyon açıları θ_1 ve θ_2 de bir birine eşit değildir ($\theta_1 \neq \theta_2$). θ_2 trans sübstitüentler arasındaki açıdır. Geometrik bükülmeleri açıklamak için başka açılar da tanımlanmalıdır. Bunlardan birisi köprü içeren iki trans bağ arasındaki torsiyon açısıdır (ξ). Eşitlik 1-3 de gösterildiği gibi hem bükülme hem de piramitleşmeden gelen katkıları içerir (Wijsman *et al.* 2001).

$$\xi = 180^\circ - \theta_1 \quad (1)$$

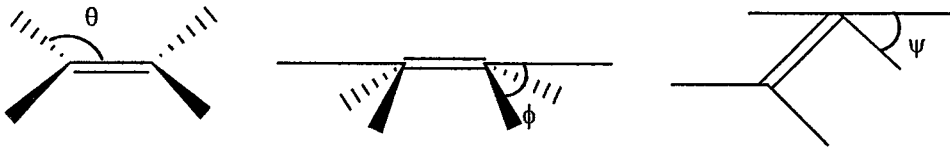
$$\xi = \tau + \vartheta_{\text{ort}} \quad (2)$$

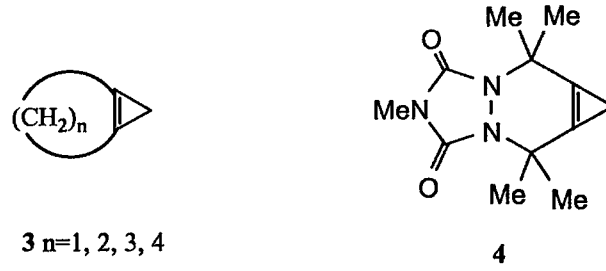
$$\xi = \vartheta_1 + \chi_1 = \vartheta_2 + \chi_2 \quad (3)$$

Başka bir kullanışlı açıda bükülme ve piramitleşme açıları arasındaki farkı gösteren η açısıdır (eşitlik 4).

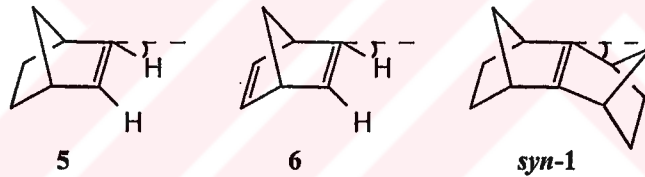
$$\eta = \tau - \vartheta_{\text{ort}} \quad (4)$$

Simetrik olmayan gerilimli olefinlerin düzlemsel olma eğiliminde olmadıkları da bilinmektedir. İki yüzü farklı olan olefinlerde, küçük açılarla R-C=C bağ açısının (θ) zorlanması çift bağın piramitleşmesini ($\phi > 0^\circ$, $\varphi > 0^\circ$) destekler (Borden 1989). Hatta oldukça küçük θ veren simetrik sistemler de bile bir piramidal temel hal desteklenmektedir. Etilen ($\theta < 100^\circ$) ve [n.1.0] bisiklik iskelet üzerine yapılan teorik ve deneysel hesaplamalar bir piramidal temel hal geometrisini gösteriyor (Wagner *et al.* 1978). Örneğin 4 bileşiği için $\varphi = 17.6^\circ$ lik bükülme açısı belirlenmiştir (Ando *et al.* 1984).

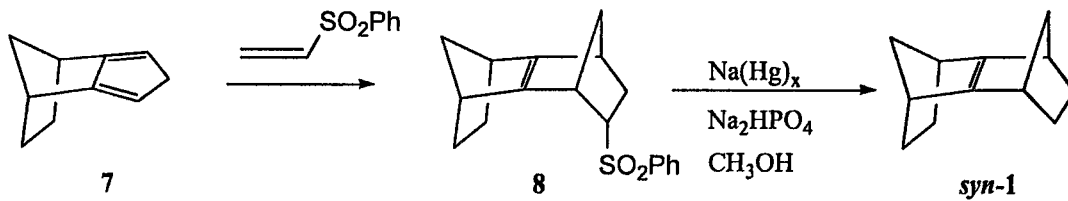




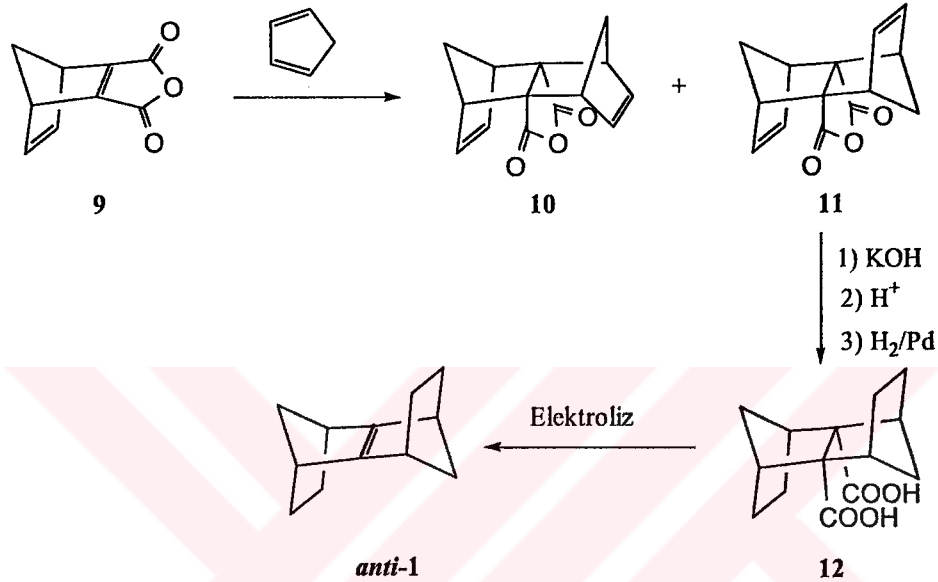
Norbornen endosiklik çift bağları, olefinik hidrojenlerin sapmasından dolayı piramitleşmiştir ve norbornen'de (5) yaklaşık 7° ve norbornadiende (6) $2-4^\circ$ arasında piramitleşme açısı vardır (Holthausen ve Koch 1993). Norbornen iskeletine ikinci bir norbornen iskeletinin birleştirilmiş hali olan *syn*-sesquinorbornadien'de (*syn*-1) ise bükülme açısında önemli bir artışa sebep olmuştur (Watson *et al.* 1981; Williams *et al.*, 2000). *syn*-1'in türevlerinin X-ışınları kristalografisi ile gözlenen piramitleşme dereceleri $16-18^\circ$ aralığındadır.



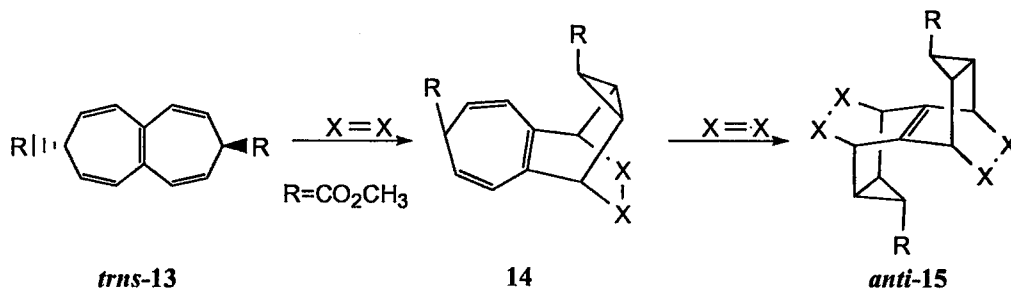
Sesquinorbornenler hem teorik hem de deneysel olarak ilgilenilen bir konu olmuştur. Paquette *et al.* (1980) izodisiklopentadien'in (7) fenilvinil sülfon ile katılma ürünü 8'in sodyum-civa amalgam ile indirgenmesinden *syn*-sesquinorbornen'i (*syn*-1) elde etmişlerdir. Aynı dienin pek çok dienofille reaksiyonundan da *syn*-sesquinorbornen türevleri elde edilmiştir.

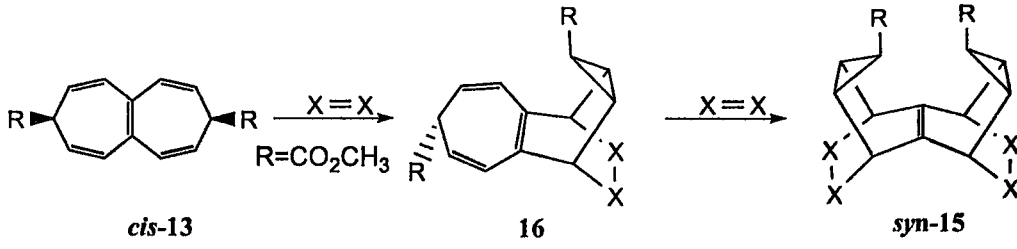


syn-Sesquinorbornen (*syn*-1) özel bir çift bağ bükülmesine ($162-164^\circ$ aralığında bir dihedral açı) sahipken *anti*-sesquinorbornen (*anti*-1) planar bir geometriye sahip olduğu bulunmuştur (Watson *et al.* 1981, Paquette *et al.* 1983, Paquette *et al.* 1984, Paquette *et al.* 1985). Bartlett *et al.* (1980) *anti*-sesquinorbornen'i (*anti*-1) norbornadien-2,3-dikarboksilik anhidrit'ten (9) çıkararak sentezlemişlerdir.

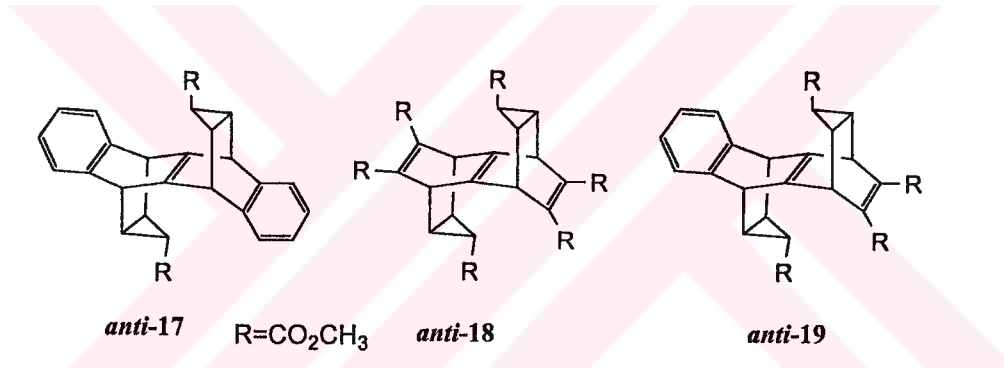


Balcı *et al.* (1995) son yıllarda yaptıkları çalışmalarda, *cis*- ve *trans*-3,8-dihidroheptalenler (*cis/trans*-13) kullanılarak *syn* ve *anti* yapıda pek çok bisiklik alken sentezlenmiştir (Menzek *et al.* 1991, Menzek *et al.* 1993, Menzek *et al.* 1995, Saraçoğlu *et al.* 1999, Saraçoğlu ve Balcı 2001). Bu sentezlerde sikloheptatrien (SHT) ile valans izomeri olan norkaradien (NOR) arasındaki dinamik dengeden faydalanılmıştır. Bu denge Woodward-Hoffman kuralına uygun $[4n+2]\pi$ disrotatorik kapanma ve açılmadır.

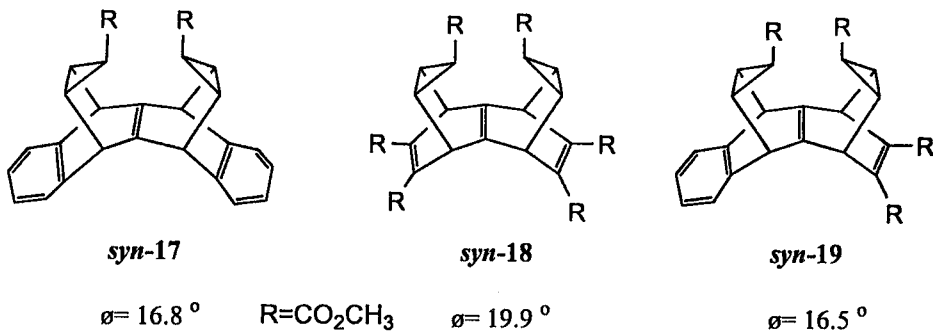




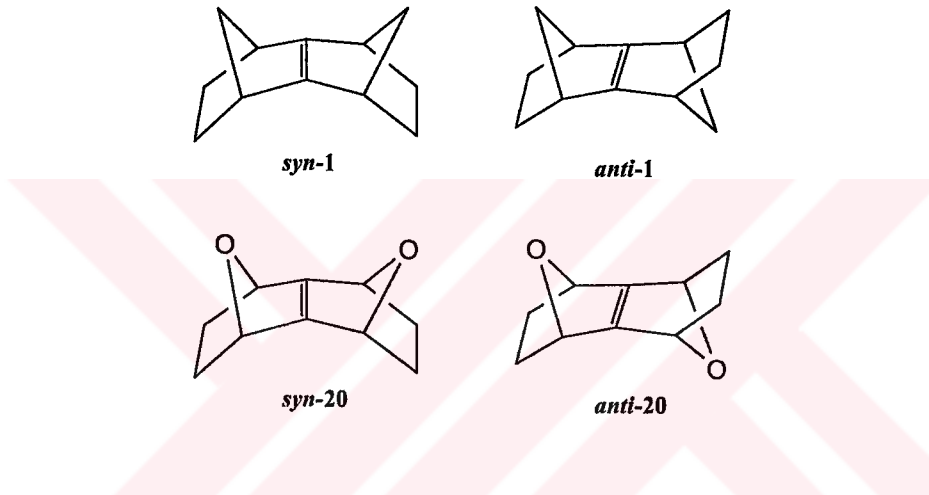
trans-Dihidroheptalen *trans*-13'ün benzin ile reaksiyonundan oluşan *anti*-17 molekülü ve buna benzer moleküllerdeki merkezi çift bağın düzlemsel olduğu yani piramitleşme açısının 0° yada çok küçük değerlere sahip olduğu bulunmuştur. Bunun sebebi ise *anti* iskelete sahip moleküllerde çift bağın her iki yüzü eşit olmasından dolayı bu moleküllerin C_2 -aks simetrisine sahip olmasıyla açıklanmıştır. X-ışınlarıyla elde edilen verilerde bu merkezi çift bağlardaki düzlemselliği doğrulamaktadır.



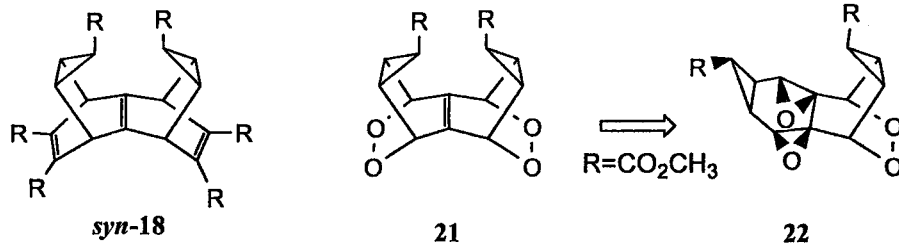
cis-Dihidroheptalen *cis*-13'den elde edilen *syn*-17 ve benzer bileşiklerde 16 ile 20 derece arasında değişen piramitleşme açısına sahip katılma ürünleri elde edilmiştir.



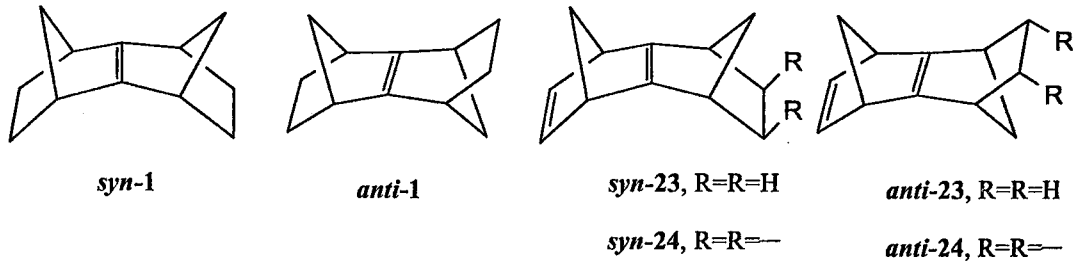
Olefinlerin piramitleşmesinde iki önemli faktörün olduğu da tartışılmaktadır (Borden 1989, Williams *et al.* 2000). Bunlar torsiyonal ve hiperkonjugatif etkilerdir. Holthausen ve Koch (1993) çeşitli norbornen türevleri üzerine yaptıkları detaylı analizlerin sonucunda olefin piramitleşmesinde hem hiperkonjugasyonun hem de torsiyonal etkinin önemli olduğu sonucunu çıkarmışlardır. Wagner *et al.* (1978) etilen moleküllerindeki bükülme üzerine yaptıkları hesaplamalarda H-C=C açısının zorlandığını ve *cis* açı gerilimi ile piramitleşmenin özel bir şekilde etkilendiğini önermişlerdir.



Syn- ve *anti*-sesquinorbornen'lerin (*syn-1* ve *anti-1*) 7,7'-dioksa analogları *syn-20* ve *anti-20* ilgili β -laktonların piroliziyle üretilmiştir (Eckert-Maksic *et al.* 1993; Antol *et al.*, 1998). Onların yapıları fotoelektron (PE) spektroskopisiyle incelenmiştir. *syn-20* ve *anti-20*'nin yapıları ile ilgili hesaplamaların kıyaslanması onların geometrilerinin *syn-1* ve *anti-1*'den farklı olmadığını göstermiştir. *cis*-Dihidroheptalen *cis-13*'e singlet oksijen katılma ürünü **21**'in $^1\text{H-NMR}$ spektral çalışmaları ve teorik hesaplamalar diğer karbon analoglarıyla kıyaslandığı zaman bu molekülde piramitleşmenin arttığı gösterilmiştir (Saraçoğlu ve Balcı 2001). Bu moleküldeki piramitleşmedeki artışın dört C-O bağı ile merkez π bağı arasındaki hiperkonjugasyondan kaynaklandığı bildirilmiştir. Moleküldeki artan reaktivite de teorik hesaplamalar ile desteklenmiştir.

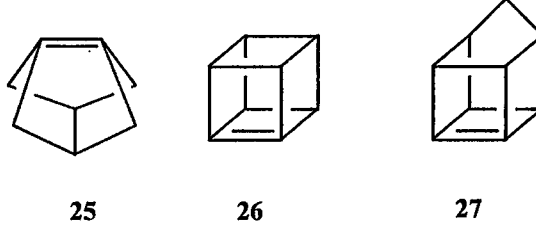


Sesquionorbomenler *syn*-1 ve *anti*-1'in fotoelektron spektrumları elde edilmiştir (Brown *et al.* 1983). *Anti* izomer planar bir çift bağa sahip olmasına rağmen ilk iyonlaşma potansiyeli *syn* izomerinkinden 0.22 eV daha düşüktür. Çözeltideki siklikvoltametrisi de *anti* izomerin yaklaşık aynı miktarda daha düşük oksidasyon potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir (Brown *et al.* 1983, Clark *et al.* 1987). Kunzer *et al.* (1987) sesquionorbomadienler (*syn*-23 ve *anti*-23) ve trienlerin (*syn*-24 ve *anti*-24) de PE spektrumlarını elde etmişlerdir. Bütün çiftlerin içerisinde *anti* izomerler biraz daha düşük iyonizasyon potansiyeline sahiptirler. Bu kişiler bu durumu *anti* izomerlerdeki beş üyeli halkaların σ orbitalleri ile merkezi π bağı arasındaki hiperkonjugatif etkinin *syn* izomerlerden daha büyük olmasıyla açıklamışlardır. π Orbitallerini kararsız kılan bu etkileşim *syn* izomerlerde merkezi çift bağın piramitleşmesiyle azaltılmaktadır.

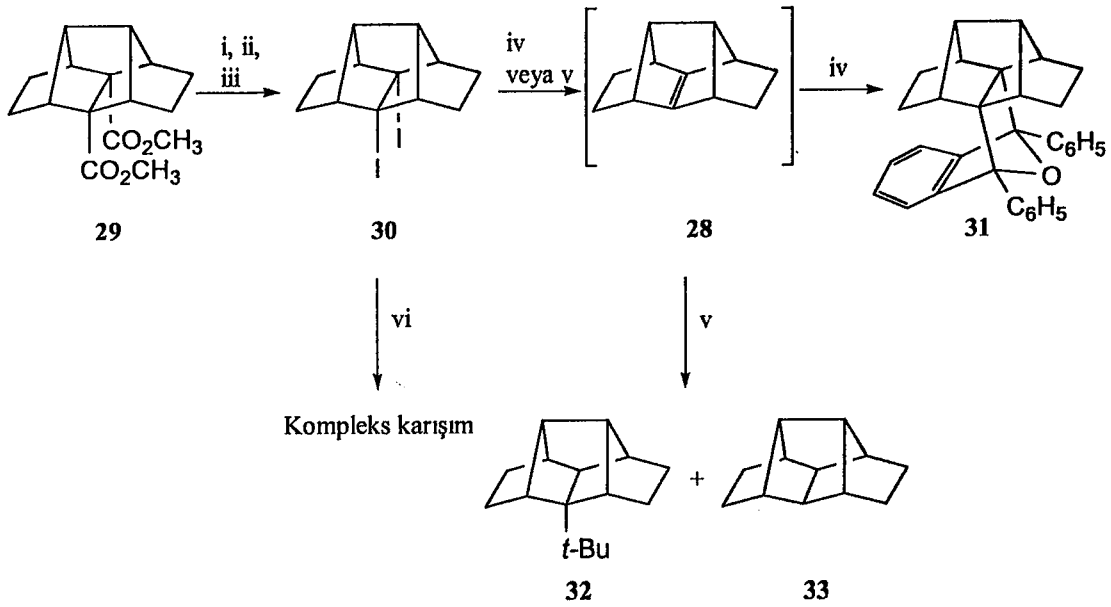


Paquette *et al.* (1986) *syn*-1 ve *anti*-1'e ilave çift bağların merkezdeki çift bağların ^{13}C kimyasal kayma değerlerine olan etkisini incelemişlerdir. İlave bir çift bağın bulunduğu *syn* ve *anti*-24 molekülünde 6-10 ppm kadar aşağı alana kayma olmuştur. İkinci ilave çift bağın yapıya girmesiyle aşağı alana doğru 12-14 ppm'lik kayma olmaktadır. *Syn* ve *anti*-sesquionorbomen türevlerindeki merkezi çift bağların ^{13}C kimyasal kayma değerlerinin alkenin piramitleşme derecesi ile pek değişmemekle beraber moleküldeki

gerilimle değişmektedir. Ancak *syn-1*, *syn-23* ve *syn-24* moleküllerindeki merkezi çift bağın piramitleşme derecesi artarken, bu karbonlardaki kimyasal kayma değerleri de daha aşağı alana kaymaktadır.

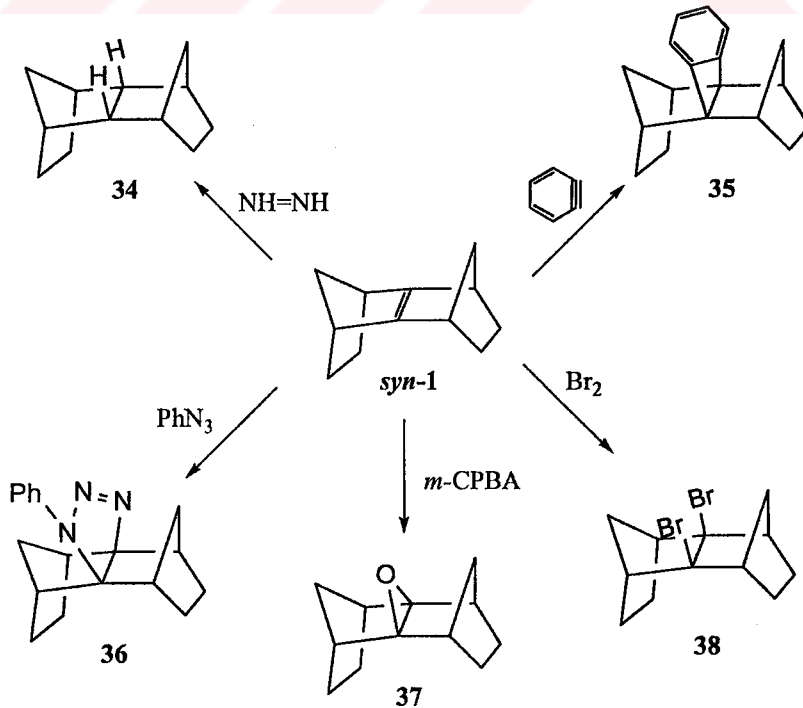


Piramitleşme derecesi yüksek olan alkenler alışılmamış özelliklerinden dolayı sentezleri ve kimyalarının incelenmesi de önemlidir (Borden 1989, Borden 1996). Örneğin trisiklo[3.3.0.0^{3,7}]1(5)-okten (**25**) (Camps *et al.* 1995, Camps *et al.* 1996), 1,2-dehidroküban (**26**) (Lukin ve Eaton 1995) ve 4,5-dehidrohomoküban (**27**) (Schafer ve Szeimies 1988, Hrovat ve Borden 1988) nükleofillere ve dienlere karşı çok reaktiftirler. Piramitleşmiş alken **28** ilk defa Branan *et al.* (1992) tarafından diiyot molekülü **30**'un *tert*-butillityum ile reaksiyonundan hazırlanmıştır. **28** molekülü 1,3-difenilizobenzofuran varlığında yakalanarak ilgili Diels-Alder katılma ürünü elde edilmiştir. Dienin yokluğunda ise indirgenme ürünü **32** ve *tert*-butillityum katılmasından elde edilen **33** izole edilmiştir. **28**'in dimerleştirmek için diiyot molekülü kaynayan dioksan içerisinde eritilmiş sodyum ile reaksiyona sokulmuş, ancak beklenen dimer elde edilememiştir.



i) H_2 , % 5 Pd/C, MeOH; ii) H_2SO_4 , 70°C ; iii) Hg_2O , I_2 , hv; iv) *t*-BuLi, THF, 1,3-difenilizobenzofuran, -78°C ; v) *t*-BuLi, dietileter/pentan (1:1), 0°C ; vi) Na, 1,4-dioksan

Bartlett ve Blakeney (1983) *syn-1* ve *anti-1*'in kimyasının bazılarını derlemişlerdir. *syn*-Piramitleşmiş çift bağ içeren bu molekülün diimin, benzin, fenilazütür, perasit ve brom ile reaksiyonlarından çift bağın *exo* yönüne katılmaların olduğu gözlenmiştir.



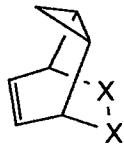
Çalışmanın Amacı

Piramitleşmiş alkenler gerilimli organik bileşiklerin bir üyesidir. Eğer bir çift bağ piramitleşmiş ise düzlemsel bir yapıya sahip değildir. Dolayısıyla bu tür bileşikler klasik organik kimya bilgilerine uymayıp (bağ açıları, bağ uzunlukları gibi) alışılmamış kimyasal özellikler gösterirler. Bu yüzden hem sentetik hem de mekanistik ve teorik açıdan bu bileşiklerin sentezleri önemlidir.

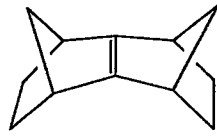
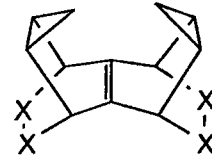
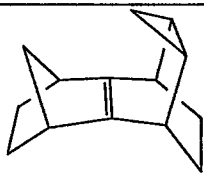
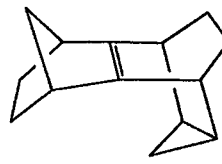
Norbornen'in (5) endosiklik çift bağları, olefinik hidrojenlerin sapmasından dolayı küçük de olsa piramitleşmiştir (Holthausen ve Koch 1993). Norbornen iskeletine ikinci bir norbornen iskeletinin birleştirilmiş hali olan *syn*-sesquinorbornen sistemlerinde ise gözlenen piramitleşme dereceleri daha büyüktür. İki norkaren iskeletinin birleşmiş hali olan *syn*-40 yapısına sahip moleküllerin merkezindeki çift bağlarda önemli derecede piramitleşmiştir. Bu çalışmada norbornen ve norkaren iskeletlerinin birleştirilmiş hali olan pentasiklo[6.3.2.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,11}]tetradeka-2(7)-en iskeletine sahip *syn*-41 ve *anti*-41 yapısındaki bileşiklerin sentezi planlanmaktadır. Sentezlenen bu iskeletlerde bulunan çift bağlarda piramitleşmenin olup olmadığını, varsa piramitleşme açısının ne kadar olduğunu X-ışınları analizi sonucunda bulunması da hedeflenmektedir. Ayrıca sentezlenen bileşiklerden bazılarının kimyasal reaksiyonlara karşı duyarlılığı da incelenecektir.



5

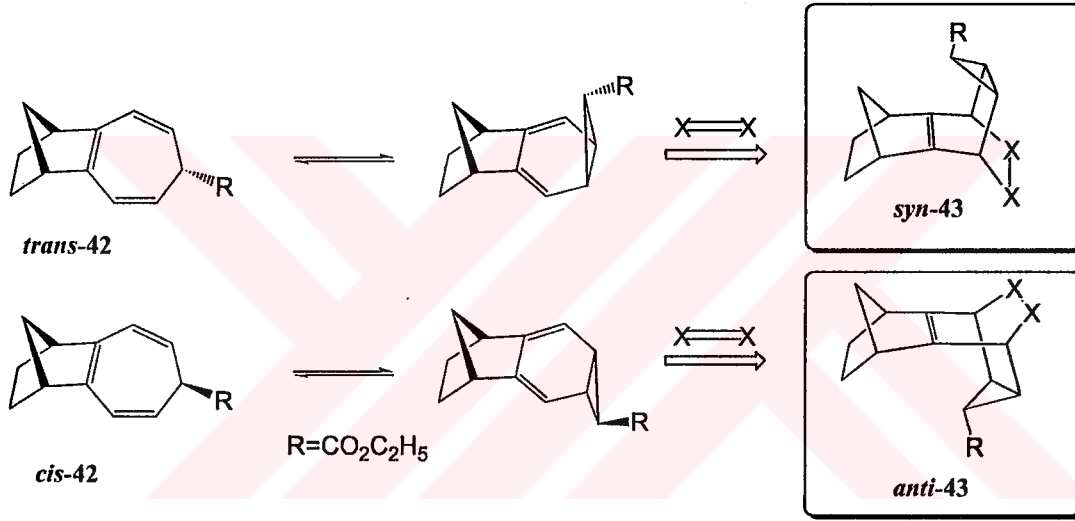


39

*syn*-1*syn*-40*syn*-41*anti*-41

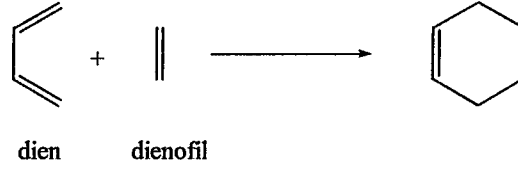
3. MATERYAL ve YÖNTEMLER

Sentezini amaçladığımız *syn-43* ve *anti-43* izomerik polisiklik alkenler sikloheptatrien türevleri *cis-42* ve *trans-42*'nin Diels-Alder reaksiyonları sonucu elde edilecektir. Bu Diels-Alder reaksiyonlarında SHT-NOR dengesinden faydalanarak çeşitli dienofillerin katılması sonucu arzu edilen iskeletler oluşturulmaya çalışılacaktır. Bu nedenle Diels-Alder katılma reaksiyonları ve SHT-NOR dengesi bu çalışmada önem arz etmektedir.

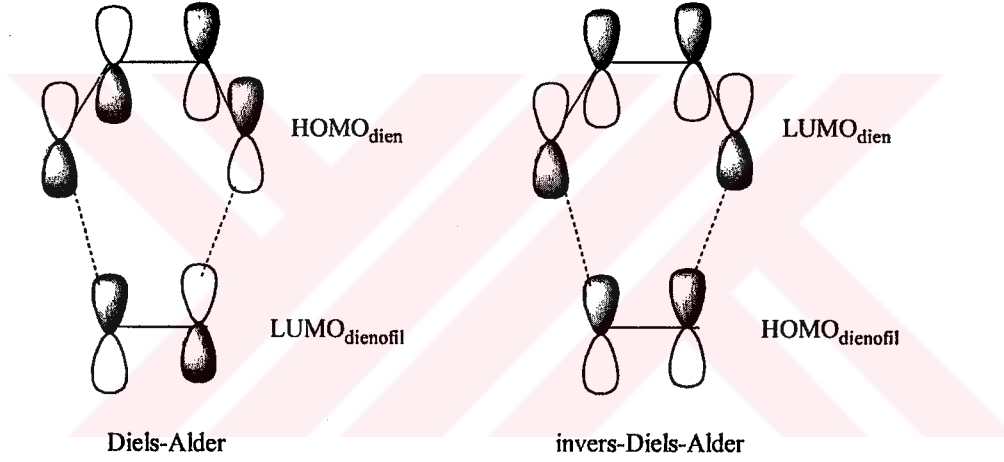


3.1. Diels-Alder Reaksiyonları

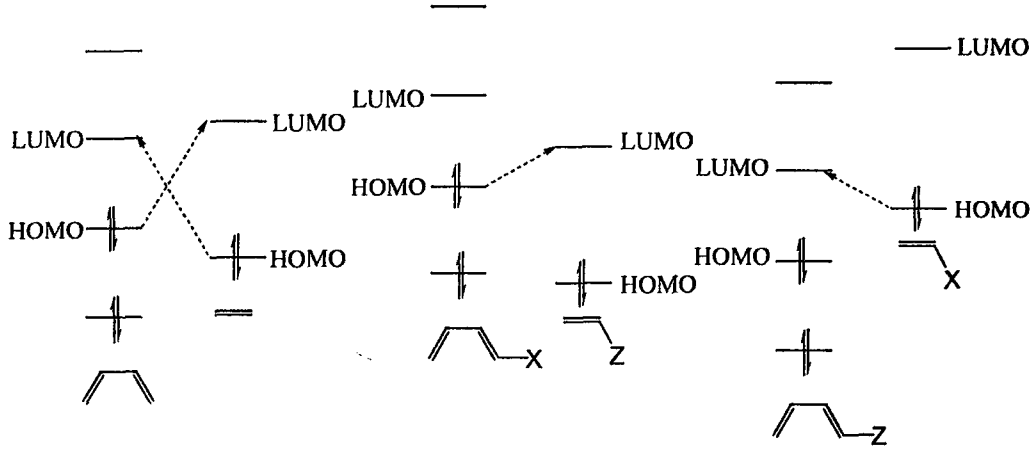
Perisiklik reaksiyonlar *siklokatalma reaksiyonları*, *elektrosiklik reaksiyonlar*, *sigmatropik düzenlenmeler* ve *şelatropik reaksiyonlar* olarak sınıflandırılır (Fleming, 1976, Carruthers 1990). Diels-Alder reaksiyonu 1,3-dipolar ve [2+2] siklokatalma reaksiyonlarını da içine alan siklokatalma reaksiyonlarının genel bir sınıfını oluşturur. Diels-Alder reaksiyonlarında konjuge bir *dien*, ikili yada üçlü bağı olan bir *dienofille* altı üyeli bir halka oluşturmak üzere reaksiyona girer. Bu sırada yeni iki σ ve bir π bağı oluşur. Bu reaksiyon çok büyük bir sentetik potansiyele sahipken geniş bir mekanistik ve teorik öneme de 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.



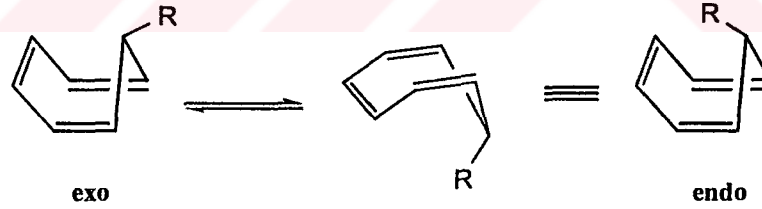
Dien ve dienofile bağlı olan gruplar Diels-Alder reaksiyonlarının hızlarını önemli ölçüde değiştirirler. HOMO ve LUMO orbitallerinin enerjisini elektron çekici (Z) gruplar düşürürken elektron verici (X) gruplar yükseltirler (şekil 3.1).



Şekil 3.1. Dien ve dienofile bağlı elektron çekici ve elektron verici sübstitüentlerin HOMO ve LUMO enerji seviyelerine etkileri

3.2. Sikloheptatrien-Norkaradien Dengesi

a) Halka İncersiyonu (Balcı 1992)

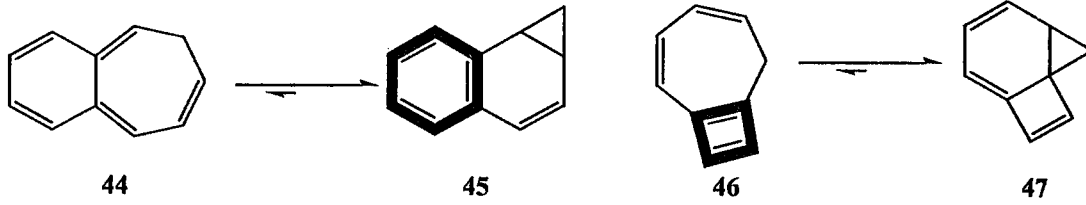


b) Valans İzomerizasyonu: SHT ile valans izomeri olan NOR arasında denge sağlanır. Bu Woodward-Hoffman kuralına uygun $[4n+2]\pi$ disrotatorik kapanma ve açılma prosesidir (Balcı 1992).

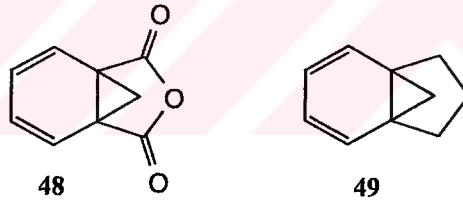


3.2.1. SHT-NOR Dengesini Etkileyen Faktörler

a) SHT-NOR dengesinde çift bağlar bir benzen halkasını veya siklobutadien halkasını oluşturuyorsa, denge aromatiklik ve antiaromatiklikten dolayı istenen tarafa kayar.



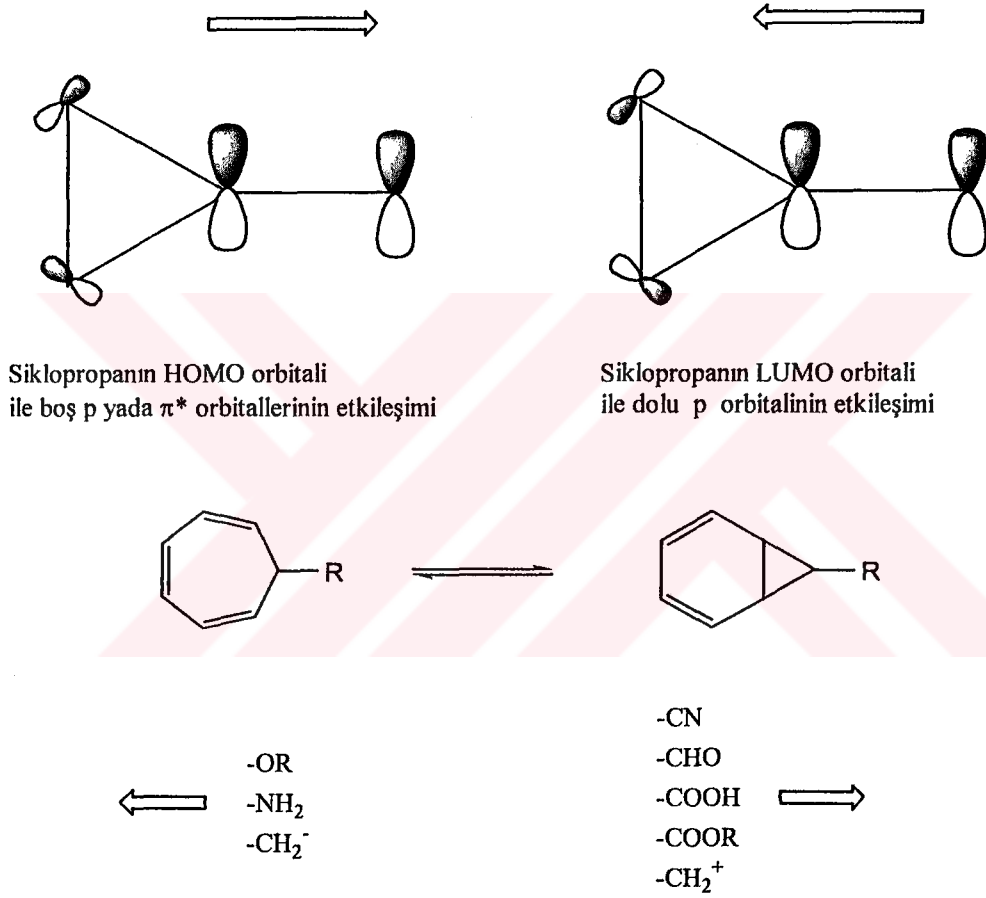
b) C_1 ve C_6 atomları bir köprü ile birleştirilirse, denge NOR'a kayarak C_1 ve C_6 arasında oluşan bağı açılması önlenir. Örneğin 48 ve 49 molekülleri tamamen NOR yapısındadır.



c) SHT-NOR dengesi C_7 karbon atomuna bağlı süstitüentlerin elektronik yapısına göre değişmektedir (Balcı 1992). Bu grupların etkileri ikiye ayrılır.

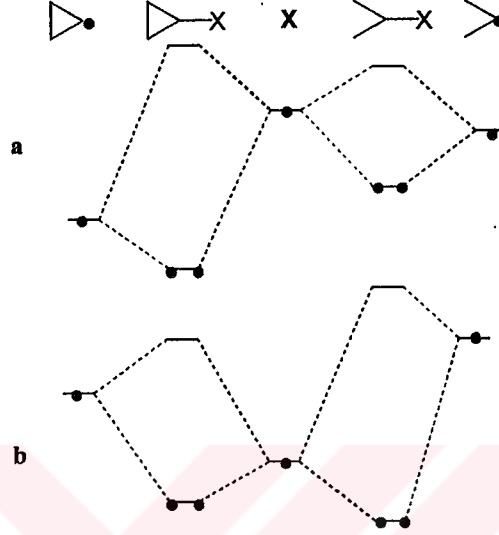
1. **π -Etkileşmesi:** Bu etkileşme siklopropan ve süstitüentlerin HOMO-LUMO moleküler orbitallerinin girişiminden kaynaklanır. Eğer C_7 karbonuna π -elektron çekici (CN, CHO, COOR gibi) grup bağlı ise siklopropanın HOMO Walsh orbitali ile boş p yada π^* orbitalleri etkileşir. Bu etkileşim sırasında HOMO orbitalinden boş p yada π^* orbitaline elektron transferi C_1 ve C_6 karbonları arasındaki bağı kuvvetlendirir ve NOR kararlı kılınır.

Diğer taraftan C_7 karbonuna π -elektron verici (OR, NR_2 gibi) grup bağlı ise siklopropanın LUMO Walsh orbitaline sübstitüentin p orbitalinden elektron aktarılır. Böylece zaten karşı bağlayıcı olan C_1 ve C_6 arasındaki bağ daha da kararsız olur. Bu durum C_1 ve C_6 arasındaki bağın açılmasını sağladığı için NOR kararsız kılınır, SHT ise kararlı olur.



2. σ -Etkileşimi: SHT-NOR dengesinde C_7 karbonuna bağlı sübstitüent X, NOR'da siklopropana SHT'de ise izopropil grubuna bağlıdır. Siklopropil ve izopropil radikallerinin X radikali ile kombinasyonu sonucu siklopropil ve izopropil bileşiklerinin oluştuğunu düşünebiliriz. Eğer siklopropana bağlı sübstitüent elektropozitif (Li, BH_2 gibi) ise enerjisi daha yüksektir. Yüksek enerjili bu radikalın izopropil ve siklopropille olan etkileşimleri kıyaslandığı zaman siklopropil ile yapılan bağ daha kararlı olacaktır. Daha fazla enerji kazanımı olduğu için NOR kararlı kılınacaktır. Diğer taraftan

elektronegatif sübstitüent (F, NH₃ gibi) ile izopropil grubu arasındaki etkileşim daha düşük enerjili bir orbital oluşturacağı için SHT kararlı kılınacaktır.



Şekil 3.2. Siklopropil ve izopropil sübstitüentlerinin σ -etkileşiminin kıyaslanması

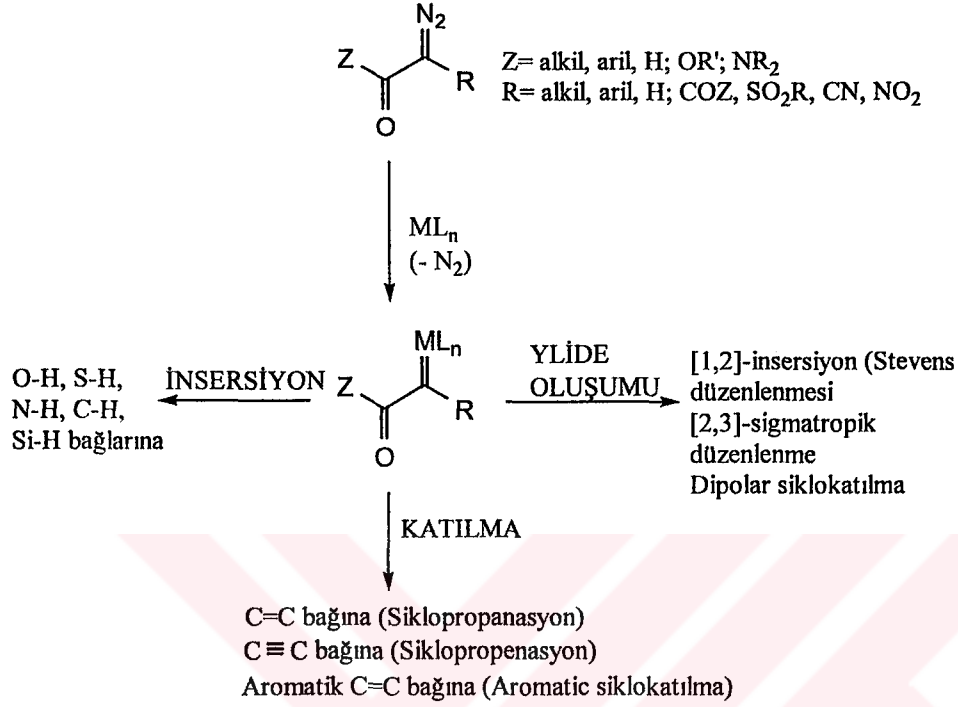
a) X elektropozitif bir sübstitüent b) X elektronegatif bir sübstitüent

3.3. 2,3,4,7-Tetrahidro-1H-1,4-metano-benzosiklohepten-7-karboksilik asit etil ester *cis*-42 ve *trans*-42'nin Sentezi

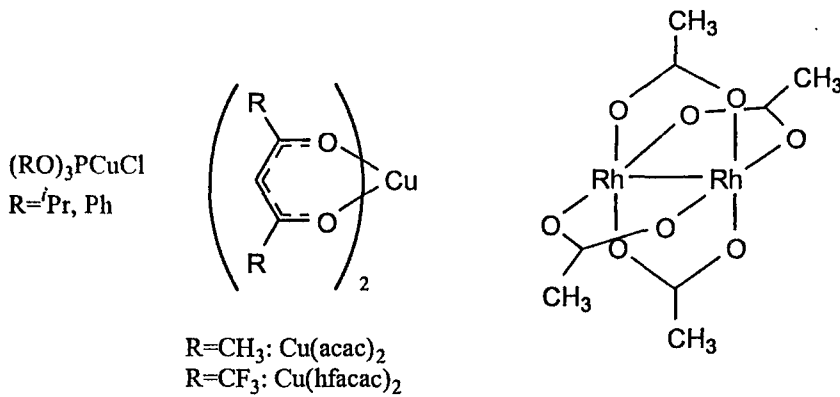
Diazokarbonil bileşiklerinin hazırlanması için metotların gelişiminin yanı sıra bu kararlı diazometan türevlerinin sentetik ara ürün potansiyeli de gelişmiştir (Regitz and Maas 1986). Genellikle 100°C'nin altındaki sıcaklıklarda kararlı olan diazokarbonil bileşikleri düşük sıcaklıklarda bir katalizörün varlığında azot gazı çıkarırlar (Doyle and Forbes 1988).

Diazokarbonil bileşikleri çizelge 3.1'de gösterildiği gibi ester, amid, aldehit ve keton içeren genel yapıya sahiptirler. Diazot çıkışı için katalizör geliştirilmesi 1960'lı yılların ilk yıllarında başlamıştır. Moser (1969), fosfit bağlanmış bakır (I) klorür'ü, Nozaki ve arkadaşları (1966) organik solventlerde çözünebilir bakır (II) asetilasetonat'ı (Cu(acac)₂) rapor etmişlerdir.

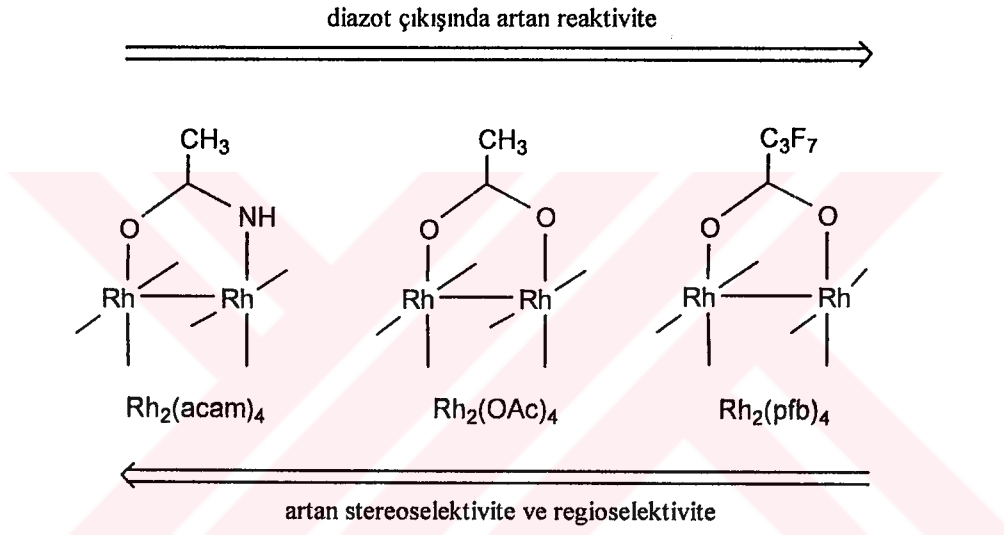
Çizelge 3.1. Diazokarbonil bileşiklerinin reaksiyonları



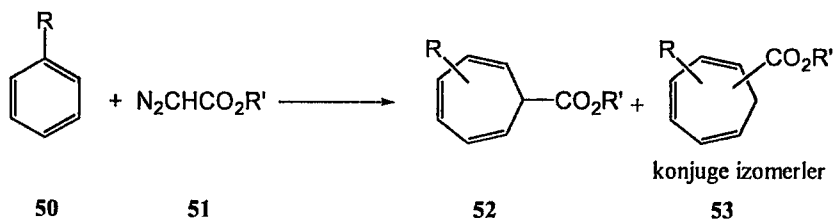
Geçiş metal bileşiklerinin bir çoğunun katalizör etkileri de incelenmiş fakat sadece rodyum (II) uygulama sahası bulmuştur. Paulissenen ve arkadaşları (1973) dirodyum (II) tetraasetatın ($\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$) O-H insersiyon reaksiyonlarında, bunu takip eden çalışmalarda ise siklopropanasyon, siklopropanasyon ve aromatik siklokatılma reaksiyonlarında etkili bir katalizör olduğunu bulunmuştur (Doyle 1986, Ye ve McKervey 1984).



Doyle (1990), Doyle (1993), Padwa (1994) ve onların çalışma arkadaşları metal karben transformasyonlarında selektiviteyi incelemişler ve dirodyum (II)'ye bağlı ligantların elektronik özelliklerinin büyük ölçüde etkili olduğunu tespit etmişlerdir. Bu çalışmaların sonucunda dirodyum (II) perflorobutirat ($Rh_2(pfb)_4$) gibi kuvvetli elektron çekici ligantların bulunduğu katalizörlerin diazot çıkışı için yüksek reaktivite gösterdiğini ancak metal-karben transformasyonlarındaki stereoselektivite ve regiolektivite'nin azaldığı tespit edilmiştir.



Buchner'in klasik çalışmasından beri, sikloheptatrien'lerin kimyası literatürde yeterince tartışılmıştır (Anciaux *et al.* 1981). Ancak sübstitüe SHT'lerin etkin ve selektif sentezi hala bir problem olarak çözülememiştir. İzomerleri saflaştırma zorluklarına rağmen karbenlerin aromatik sistemlere direkt olarak katılması SHT sistemlerinin sentezi için yine de iyi bir yoldur.



Anciaux (1981) ve çalışma arkadaşları bazı aromatik moleküllere değişik Rh (II) karboksilat'ları katalizör olarak kullanarak diazoasetatlardan elde edilen karbenleri katmışlardır. Böylece SHT türevleri elde etmek için kullanılan aromatik halkanın ve katalizörün etkisi incelenmiştir. Çizelge 3.2'de metil diazoasetat'ın $Rh_2(CF_3CO_2)_4$ ve $Rh_2(C_6F_5CO_2)_4$ (parantez içindekiler) elde edilen SHT'lerin verimleri görülmektedir. Çizelge 3.3'de katalizörün ve karbenin ürün dağılımı üzerine etkisi çizelge 3.4'de ise metil sikloheptatrienkarboksilat'lardaki izomerlerin dağılımı görülmektedir. Bu veriler, oda sıcaklığında diazo esterlerden elde edilen karbenlerin, aromatik moleküllere katılmasının elektronca fakir Rh (II) karboksilatlar ile daha etkili bir şekilde katalizlendiğini ortaya koymaktadır. Ayrıca 1-karbalkoksisiklohepta-2,4,6-trienlerin daha yüksek verimle oluştuğu görülmektedir.

Çizelge 3.2. 22°C de 50 (100 mmol), metil diazoasetat (MEDA, 5 mmol) ve $Rh_2(CF_3CO_2)_4$ (0.02 mmol) den elde edilen 53 yapısındaki SHT verimleri

Substrat	Verim*	Substrat	Verim*
benzen	100 (87)	anizol	73 (79)
toluen	95 (77)	klorbenzen	72
<i>o</i> -ksilen	80	florbenzen	46
<i>m</i> -ksilen	90	etilbenzoat	10
<i>p</i> -ksilen	90	hekzaflorobenzen	~5
1,3,5-trimetilbenzen	53 (59)	pirirdin	0
indan	53 (59)		

*Reaksiyon verimleri MEDA'ya göre hesaplanmış

Çizelge 3.3. Katalizör ve karben reaktiflerinin alkil SHT türevleri 53 ün oluşumunda verim ve selektiviteye etkisi

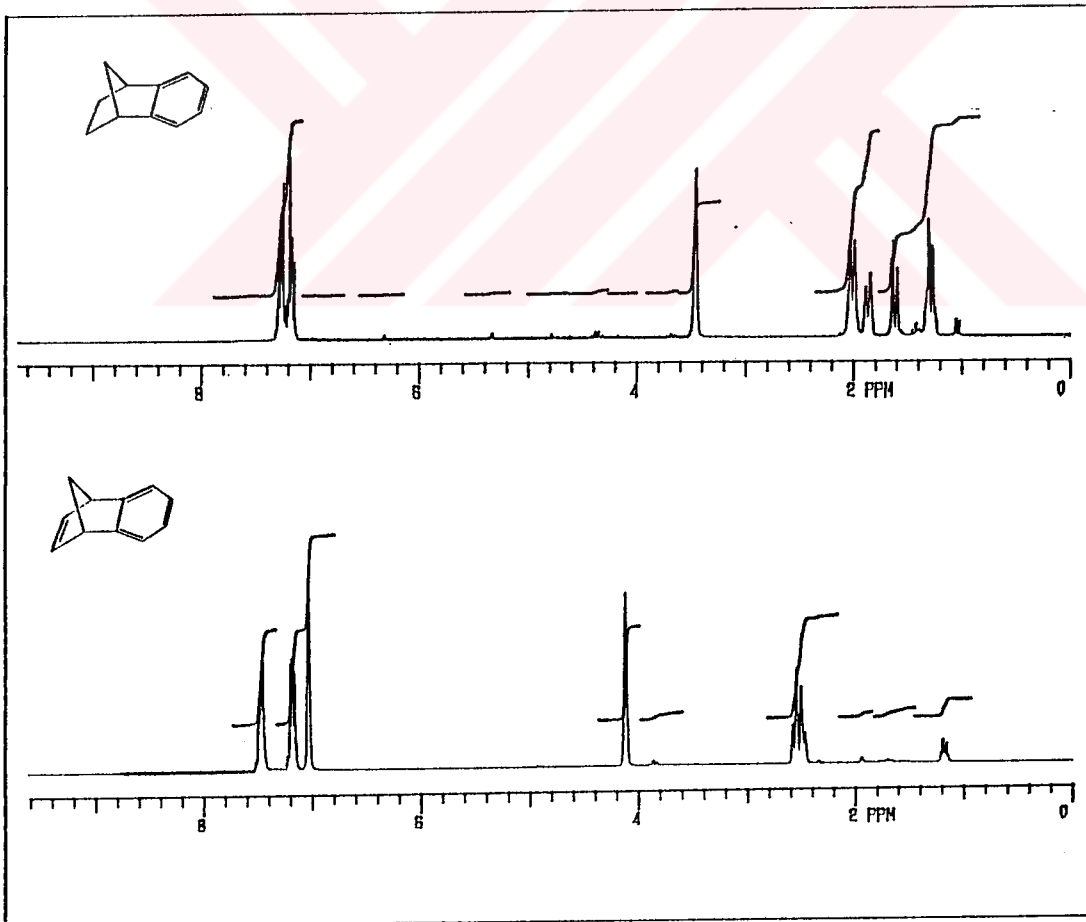
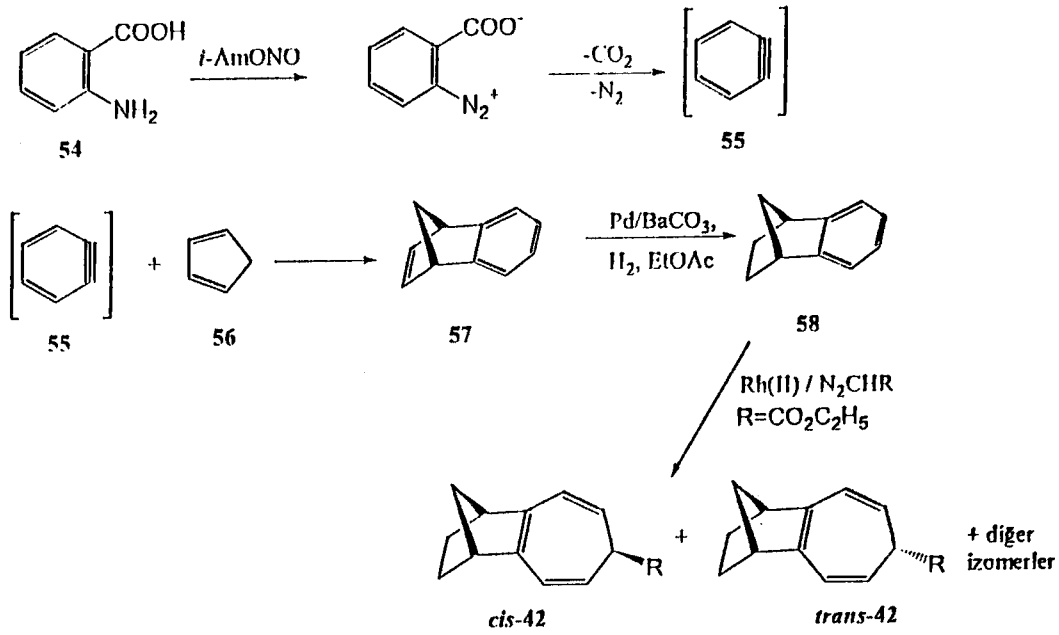
Substratlar	Diazo esterler	Katalizörler		
		$Rh_2(CF_3CO_2)_4$	$Rh_2(C_6F_5CO_2)_4$	$Rh_2(C^*RCO_2)_4$
benzen	MEDA	100	87	85
	EtDA	98	89	76
	<i>t</i> -BuDA	80	84	51
toluen	MEDA	95	77	88
	EtDA	89	73	55
	<i>t</i> -BuDA	45	78	50

*R=2,4-diklor-3,5-dinitrofenil grubu

Çizelge 3.4. Metil sikloheptatrienkarboksilat'lardaki izomerik dağılımı

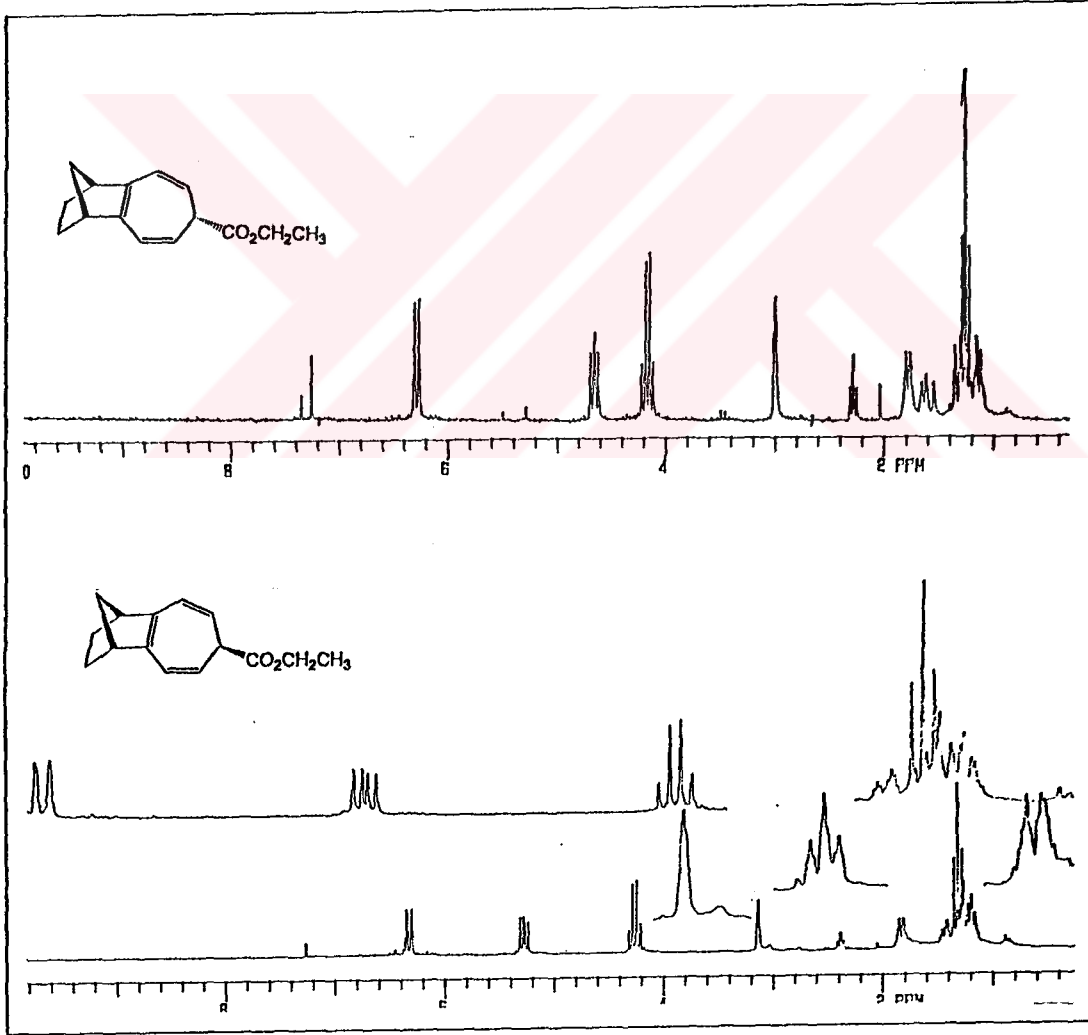
Substrat	izomerler	İzomerik dağılım (%)
benzen		100
toluen	4-metil	56
	3-metil	23
	2-metil	17
<i>o</i> -ksilen	2,3-dimetil	18
	3,4- dimetil	39
	4,5-dimetil	43
<i>m</i> -ksilen	2,4-dimetil	12
	2,6-dimetil	43
	3,5-dimetil	43
<i>p</i> -ksilen	2,5-dimetil	85
	3,6-dimetil	10
	diğerleri	5
anizol	3-metoksi	8
	4-metoksi	56
klorbenzen	4-klor	80
	3-klor	15
	2-klor	5
florbenzen	4-flor	80
	3-flor	12
	2-flor	8

Antranilik asitin (54) ve izoamilnitritten oluşturulan benzinin (55) siklopentadien'le (56) Diels-Alder reaksiyonu sonucu benzonorbomadien (57) elde edildi (Mich *et al.* 1968). Benzonorbomadienin etil asetat içerisinde Pd katalizörlüğünde hidrojenasyonundan kantitatif verimle benzonorbomen (58) oluştu (Wilt *et al.* 1967). Benzonorbomadien ve benzonorbomen ¹H-NMR spektrumları şekil 3.3'de görülmektedir.



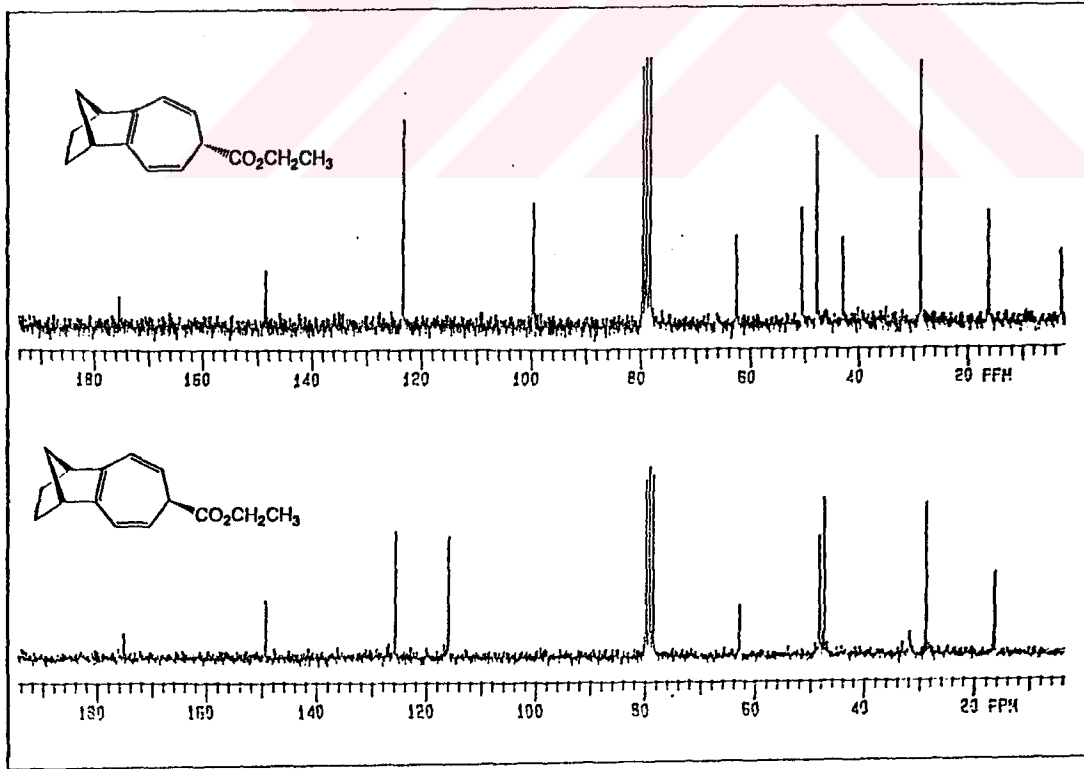
Şekil 3.3. Benzenorbornadien (57) ve benzenorbornen (58)'in 200 MHz ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃)

Hidrojenasyon ürünü **58**'in ester karbenle Rh(II) katalizlenmiş reaksiyonundan izomerik *cis*-**42** ve *trans*-**42** ana ürün olmak üzere diğer izomerlerin karışımı elde edildi. İzomerler kolon ve ince tabaka kromatografisi ile ayrılmaya çalışıldı. Ancak preparatif olarak bu izomerleri ayırmak için uygun bir yöntem bulunamadı. Fakat analitik olarak *cis*-**42** ve *trans*-**42** izomerleri ayrıldı ve yapıları spektroskopik olarak ortaya kondu. SHT halkasına bağlı ester süstituentinin kesin konfigürasyonu NMR teknikleri kullanılarak belirlenemedi. Kesin konfigürasyonları daha sonraki kısımda belirteceğimiz gibi bu moleküllere yapılacak olan siklokatalıma ürünlerinin X-ışınları analizi sonucundan elde edildi.



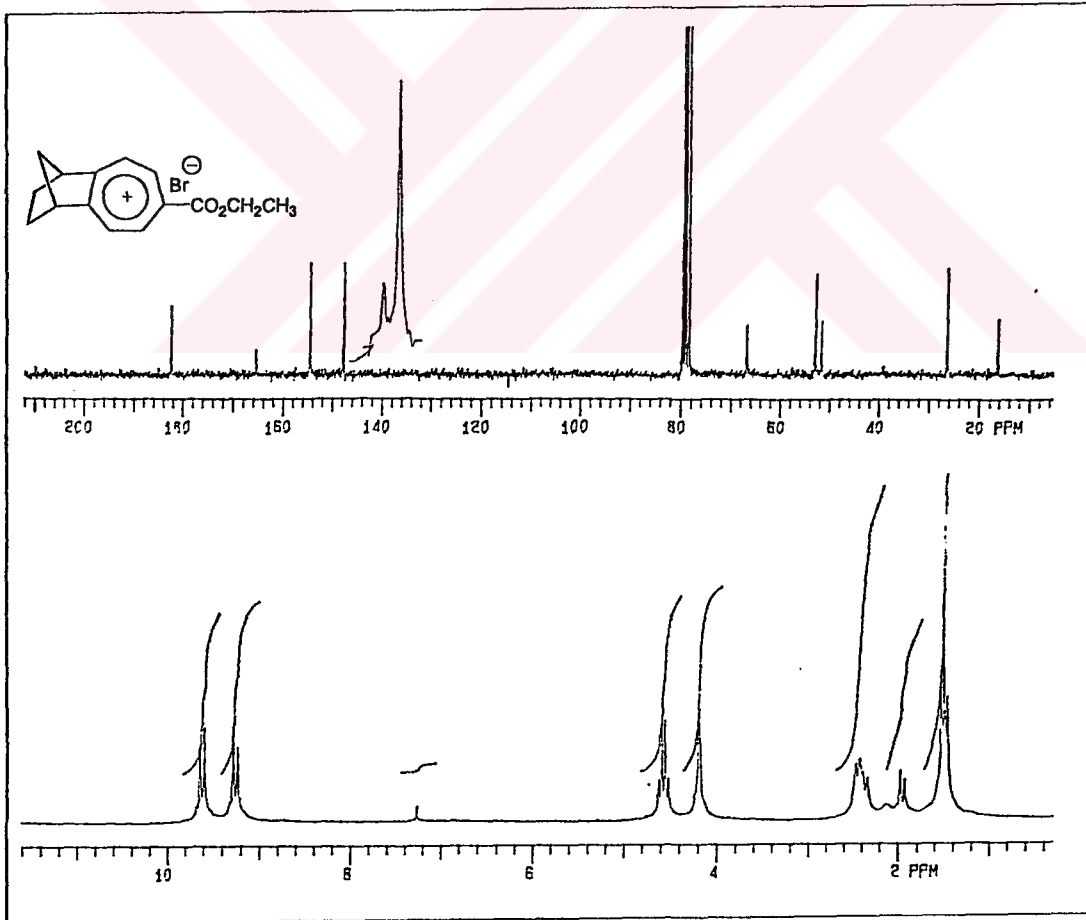
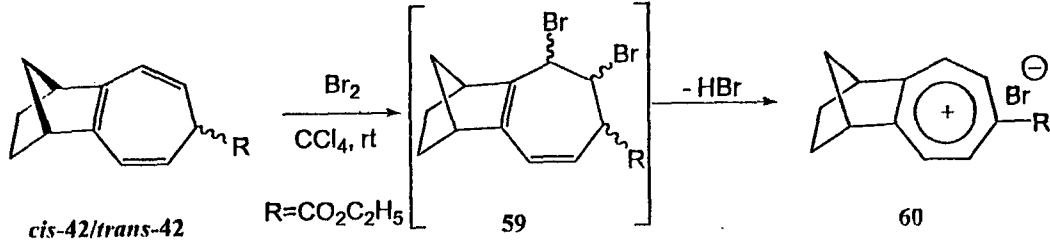
Şekil 3.4. Sikloheptatrien türevleri *cis*-**42** ve *trans*-**42**'nin 200 MHz ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃)

SHT tırevleri *cis*-42 ve *trans*-42'nin her ikisinde de simetri bulunmaktadır. Her iki molekülün olefinik protonları AB sistemi vermektedir. Merkezdeki çift bağa yakın olefinik protonlar AB sisteminin A kısmı olarak *cis* izomerde 6.30 ppm ($J=7.9$ Hz) *trans* izomerde 6.35 ppm'de ($J=8.8$ Hz) dublet vererek oluştururlar. Bu sistemin B kısmını oluşturan diğer olefinik protonlar *trans* izomerde 4.65 ppm ($J=7.9, 6.1$ Hz) *cis* izomerde 5.28 ppm'de ($J=8.8, 5.5$ Hz) dubletin dubletini vererek rezonans olmuşlardır. SHT halkasındaki alilik proton *cis*-42'de 2.29 ppm ve *trans*-42'de 2.38 ppm'de triplet olarak rezonans olmaktadır. Etil ester gruplarına ait kuvartet ve tripletler spektrumlarda görülmektedir. Norbornen halkasına ait köprü başı protonları her iki molekül için yaklaşık 3 ppm civarında rezonans olurken köprü protonları AB sistemi, etano köprüsü ise AA'BB' sistemi vermektedir. Ancak bu sistemler net olarak *cis* izomerde belliyken, *trans* izomerde AB sisteminin B kısmı ve AA'BB' sisteminin BB' kısmı etil grubunun tripletiyle çakışmıştır (şekil 3.4). ^{13}C -NMR spektrumlarında ise 4 tanesi olefinik toplam 10 karbon sinyali moleküllerdeki simetriyi ortaya koymaktadır (şekil 3.5).



Şekil 3.5. Sikloheptatrien tırevleri *cis*-42 ve *trans*-42'nin 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

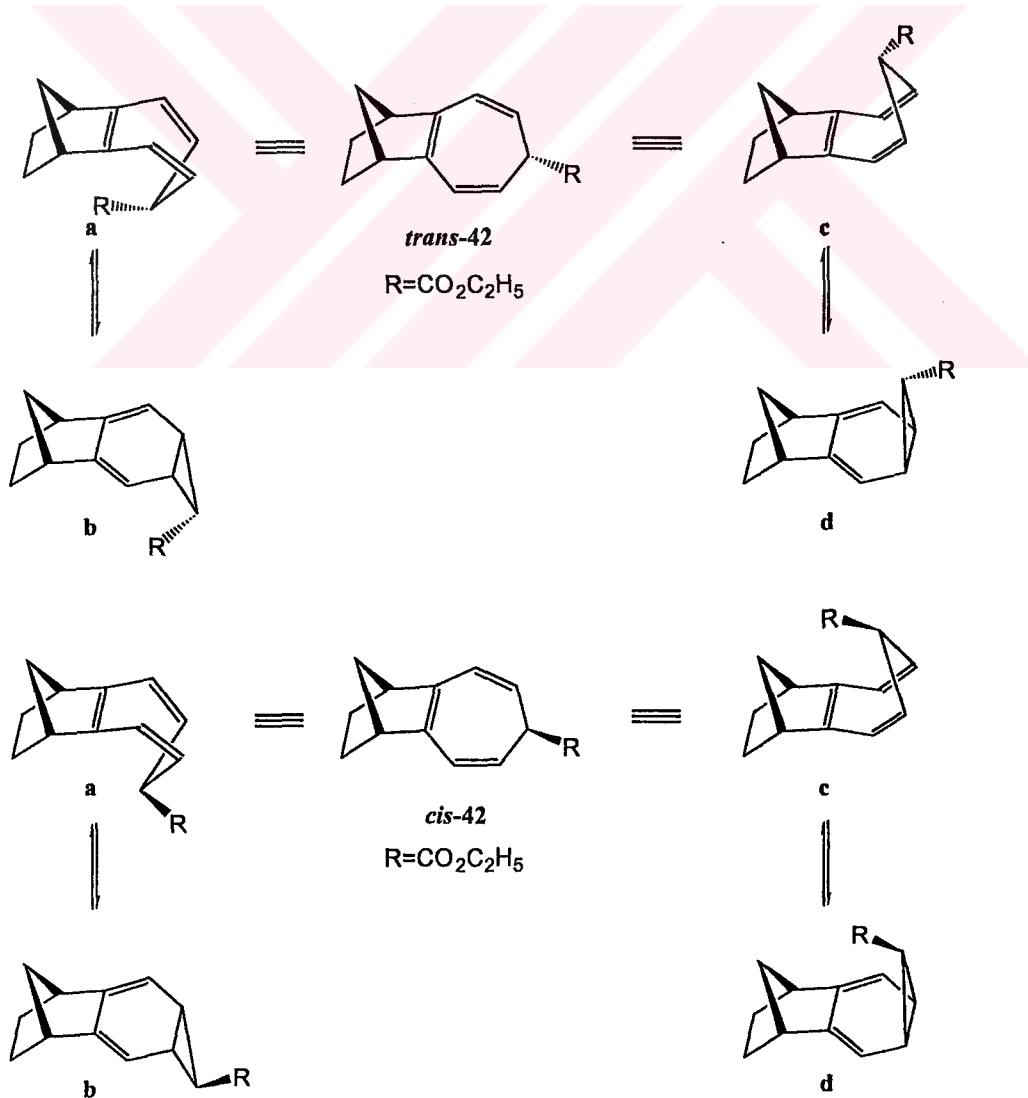
İzomerleri kimyasal olarak birbirinden ayırmak için *cis-42* ve *trans-42*'nin karışımına Br_2 verildi. Bu reaksiyonda tropilyum bromür **60**'ın tek ürün olarak oluştuğu gözlemlendi.



Şekil 3.6. Tropilyum bromür **60**'ın 200 MHz ^1H -NMR ve 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

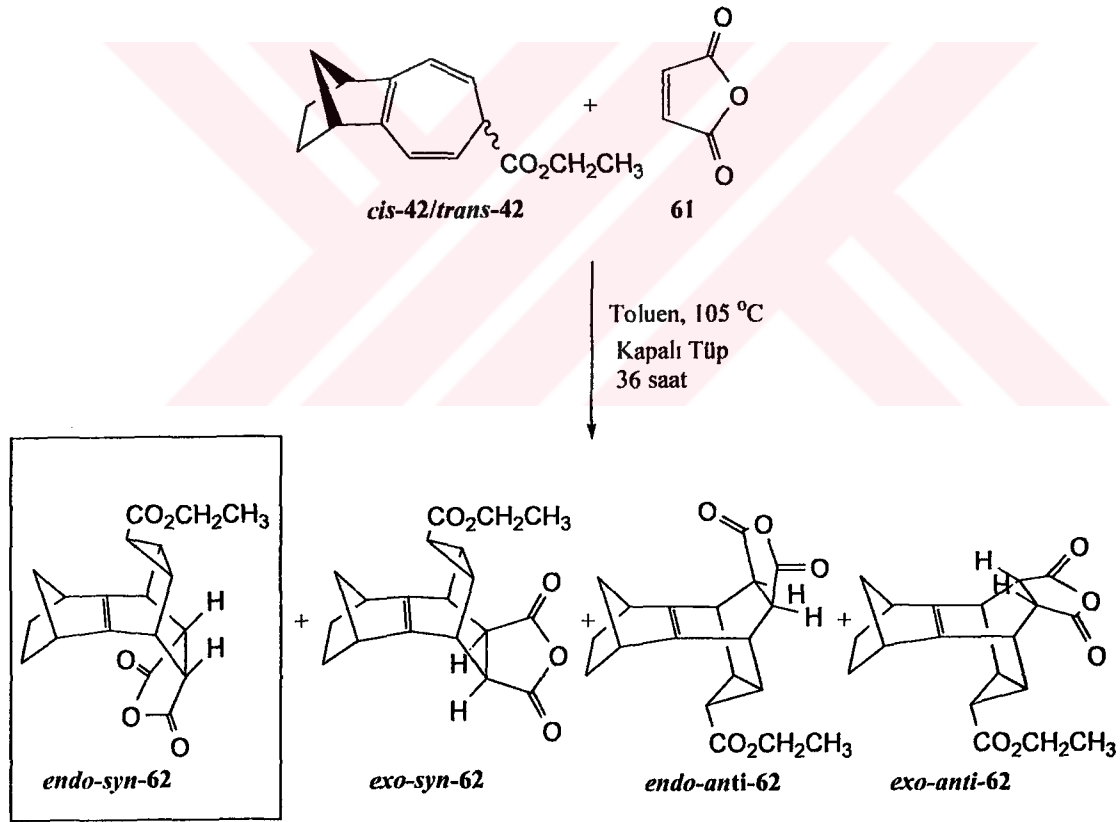
60 Molekülünün yapısı $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ ile aydınlatıldı. Molekülün $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda göze batan en çarpıcı özellik SHT halkasına ait protonların oldukça aşağı alanda (9-10 ppm) AB sistemi vererek rezonans olmasıdır (şekil 3.6). SHT'ye ait protonların önemli ölçüde aşağı alanda rezonans olması bu halkanın bir tropilyum kasyonu yani aromatik bir sistem olduğunu ortaya koymaktadır. Bromlama sırasında elde edilen tropilyum bromürün oluşumunu şu şekilde açıklamaktayız. Brom molekülü önce *cis* ve *trans*-42 moleküllerinin çift bağlarından birisine katılmaktadır. Daha sonra bir mol HBr eliminasyonu ile daha kararlı bir molekül olan tropilyum bromür 60 oluşmaktadır.

Çizelge 3.5. SHT türevleri *cis*-42 ve *trans*-42'de olabilecek dinamik prosesler



SHT halkasındaki halka inversiyonu ve valans izomerizasyonundan bu bölümün başlarında bahsetmiştik. Bir norbornen iskeletine kenetlenmiş olan SHT halkası bulunduran *trans*-42 ve *cis*-42 molekülleri de bu dinamik proseslere sahiptir. SHT türevleri *trans*-42 ve *cis*-42'de olabilecek dinamik prosesler çizelge 3.5'de gösterilmiştir.

3.4. Piramitleşmiş Çift Bağ İçeren Bileşiklerin Sentezi ve yapı Analizleri: 2,3,4,7-Tetrahidro-1H-1,4-metano-benzosiklohepten-7-karboksilik asit etil ester *cis*-42 ve *trans*-42'nin Siklo Katılma Reaksiyonları

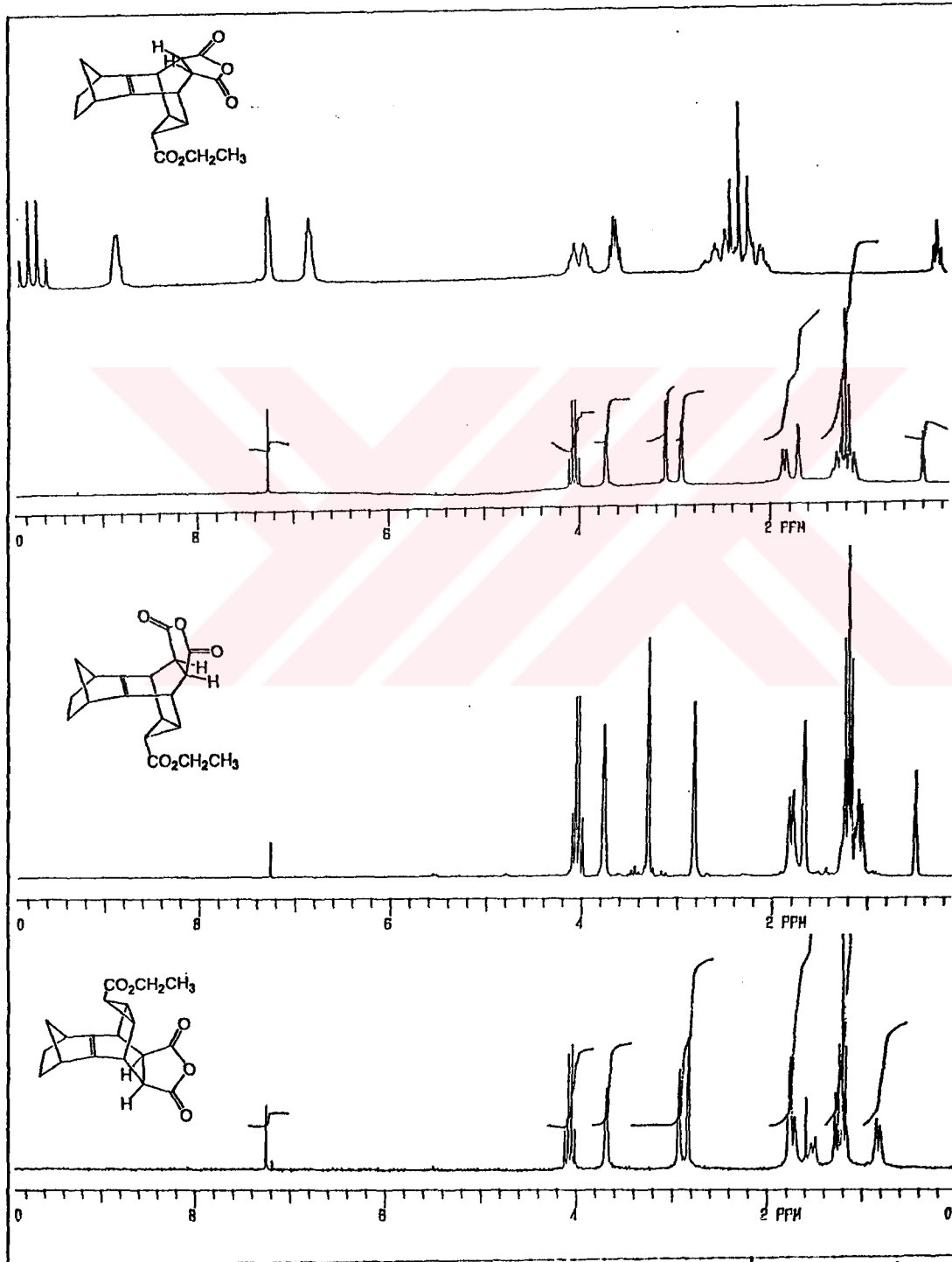


SHT türevleri *cis*-42 ve *trans*-42'nin bir karışımı toluen içerisinde maleik anhidrit ile reaksiyona sokuldu. Katılma ürünleri kolon kromatografisi ile birbirlerinden ayıramadı. Fraksiyonlu kristallendirme ile üç tane izomerik siklokatılma ürünü *exo*-*syn*-62, *endo*-*anti*-62 ve *exo*-*anti*-62 elde edildi. Ancak reaksiyon karışımından *endo*-*syn*-62'yi

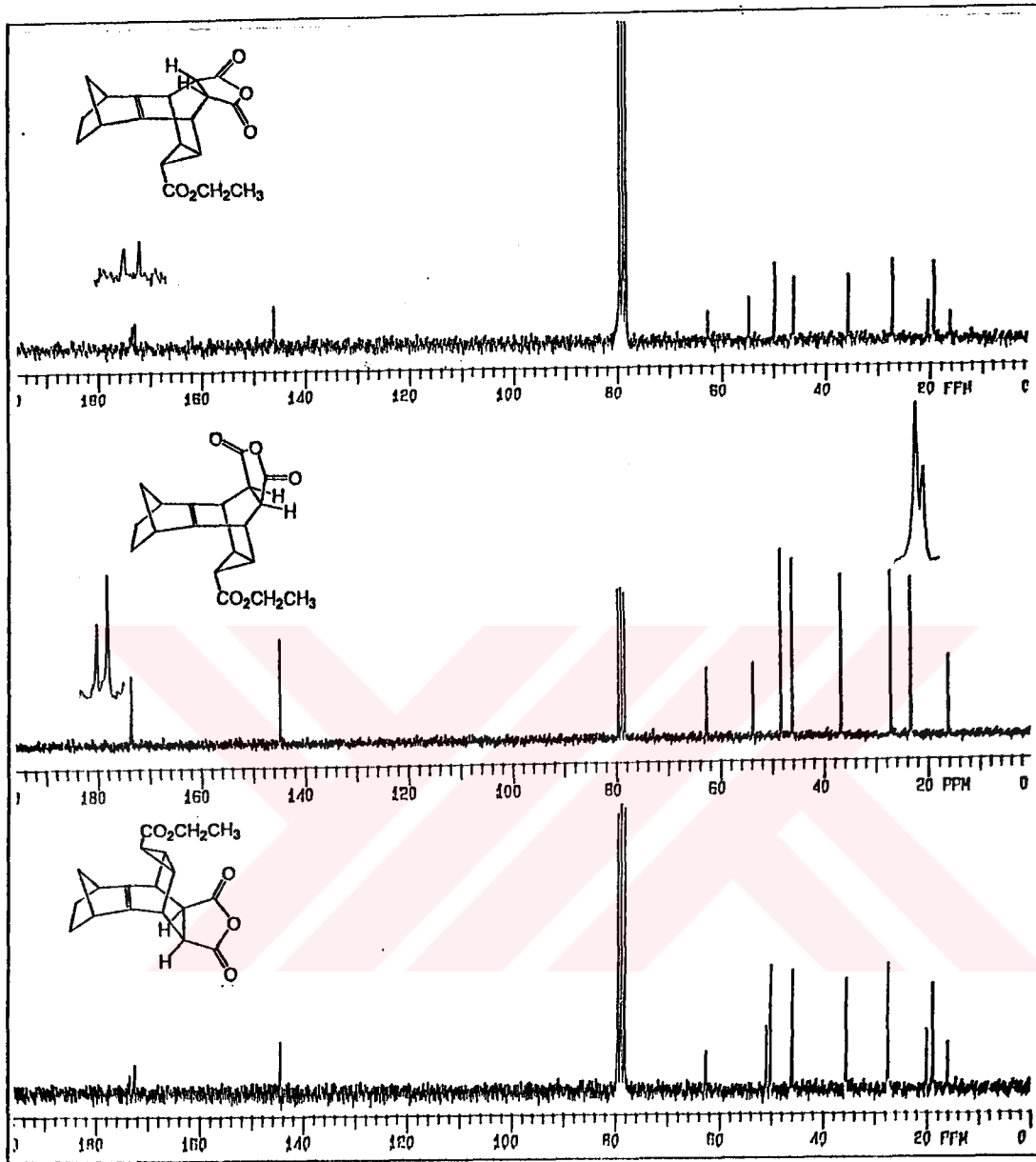
ayıramadık. Bu ürünlerin yapılarından da anlaşılacağı gibi maleik anhidrit hem *endo* hem de *exo* yönden SHT halkasına katılmıştır. *exo-syn-62*, *endo-anti-62* ve *exo-anti-62*'nin yapıları spektroskopik olarak ortaya konmasına rağmen gerçek konfigürasyonlar ortaya konamadı. Özellikle NOE deneyleri de gerçek konfigürasyonları ortaya koymak için başarısız oldu. Moleküllerin hem gerçek yapılarını ortaya koymak hem de merkezdeki çift bağda piramitleşmenin olup olmadığını anlamak için X-ışınları analizi yaptırıldı. Böylece yapılar ortaya kondu. X-ışınları analiz sonuçlarından daha sonra bahsedilecektir. Öncelikle moleküllerin ¹³C- ve ¹H-NMR spektrumlarında göze çarpan bazı kimyasal kayma değerleri ve etkileşme sabitleri değerlerinden bazıları tartışılacaktır. Her üç molekülünde ¹³C-NMR spektrumunda beklendiği gibi 12 karbon sinyali görülmektedir. Bunların üç tanesi olefinik bölgede 9 tanesi de alifatik bölgededir. Merkezdeki çift bağın rezonans sinyali *exo-syn-62* molekülü için 144.6 ppm iken, *endo-anti-62* için 144.9 ppm ve *exo-anti-62* için 146.2 ppm'dir (şekil 3.8). İzole edilen üç molekülün ¹H-NMR spektrumlarına bakıldığı zaman *exo-syn-62* molekülü için ester grubunun da komşu olduğu siklopropan halkasındaki proton 1.29 ppm'de ($J=3.0$ Hz) triplet olarak rezonans olurken *endo-anti-62* ve *exo-anti-62* için sırasıyla 0.5 ppm ($J=3.0$ Hz) ve 0.40 ppm'de ($J=3.0$ Hz) triplet olarak rezonans olmaktadır (şekil 3.7). Burada *endo-anti-62* ve *exo-anti-62* moleküllerindeki siklopropan protonlarının daha yukarı alanda rezonans olması bu protonların çift bağın perdeleme bölgesinde kaldığını gösteriyor. *exo-syn-62* molekülünde ise siklopropan protonunun daha aşağı alanda rezonans olması molekül geometrisine bağlı olarak bu protonun norbornen halkasındaki metano köprüsündeki protonla etkileştiğini göstermektedir. Yani bu iki proton arasındaki γ -gauch etkiden dolayı siklopropan protonu çift bağın perdeleme bölgesinden uzaklaşmış ve daha aşağı alanda rezonans olmuştur. Bahsedilen bu protonların etkileşme sabitleri her üç molekül içinde 3.0 Hz olarak bulunmuştur. Siklopropan halkasında *trans* etkileşme *cis* etkileşmeden küçüktür (Balcı 2000). Elde edilen 3.0 Hz'lik değer bu protonun diğer siklopropan protonlarıyla *trans*, yani ester grubunun *exo* konumda olduğunu gösteriyor.

SHT türevleri *cis-42* ve *trans-42*'nin diğer siklokatalizma reaksiyonlarına ve maleik anhidrit katılma ürünlerinin X-ışınları analiz sonuçlarına geçmeden önce yukarıda

bahsedilen katılmanın mekanizması ve stereokimyası üzerinde durmak faydalı olacaktır. *cis*-42 ve *trans*-42'nin valans izomeri olan NOR yapısı ile dengededir. Siklo katılma ürünleri NOR yapısında olduklarından maleik anhidrit *trans* izomere a ve b yönünden



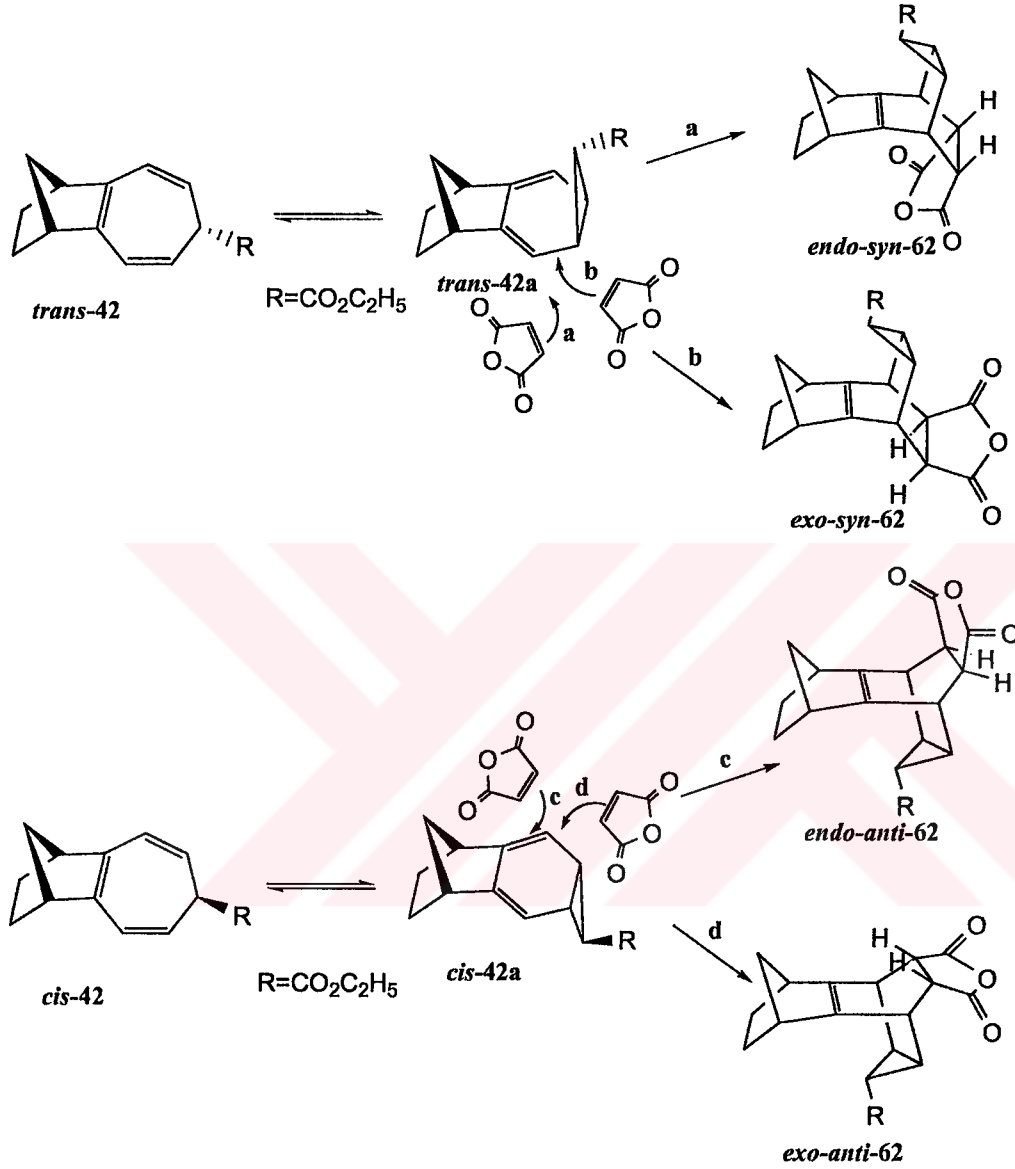
Şekil 3.7. *exo-syn*-62, *endo-anti*-62 ve *exo-anti*-62' nin 200 MHz ¹H-NMR spektrumu (CDCl_3)



Şekil 3.8. *Exo-syn-62*, *endo-anti-62* ve *exo-anti-62*' nin 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

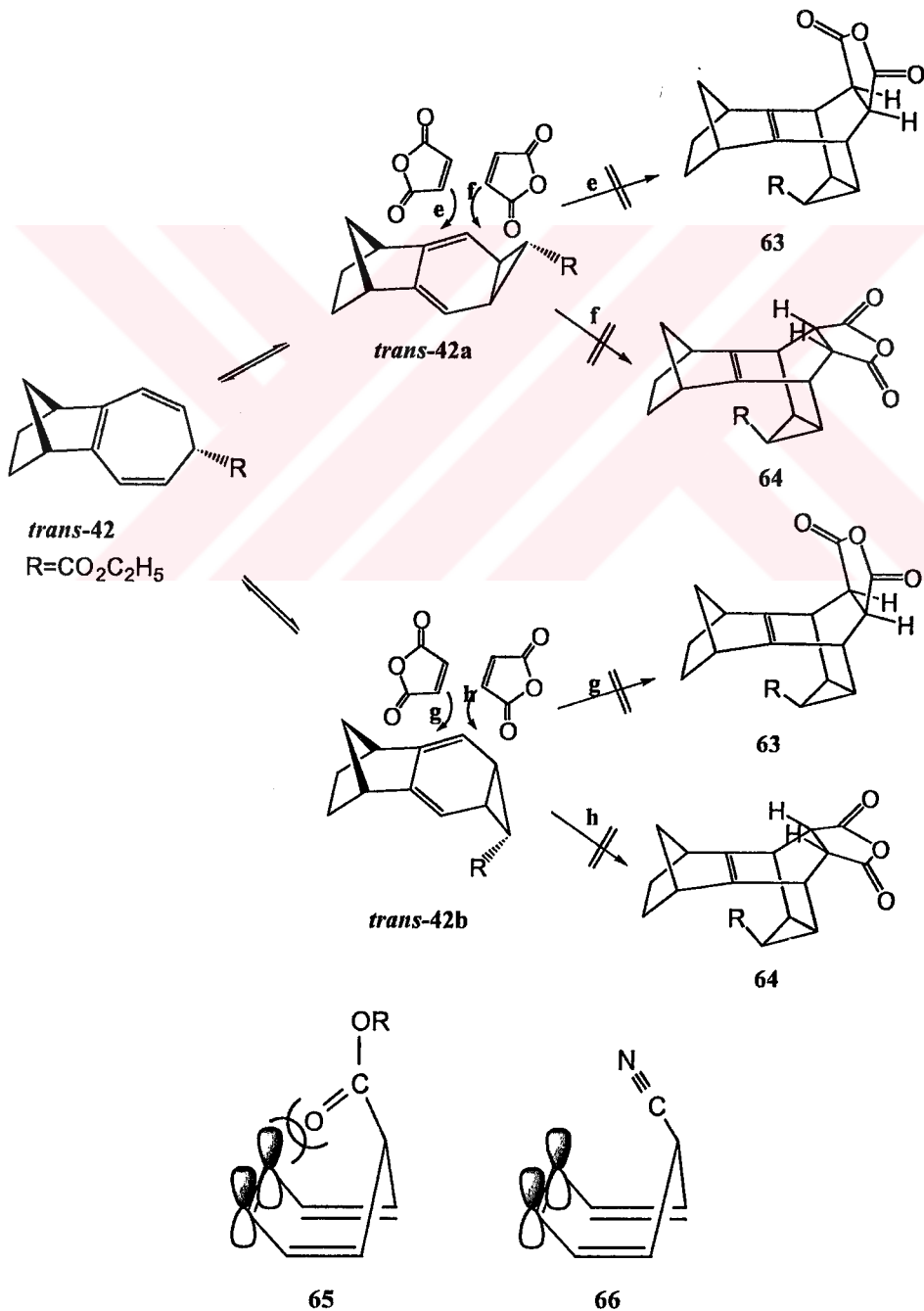
cis izomere de c ve d yönünden katılacaktır. *Trans* izomere a yönünden yaklaşım *endo-syn-62*'yi b yönünden yaklaşım ise *exo-syn-62*'yi oluşturmaktadır. Aynı şekilde *cis* izomere de maleik anhidrit c ve d yönlerinden yaklaşarak *endo-anti-62* ve *exo-anti-62*'yi oluşturmaktadır. Bütün katılma türlerinde siklopropan halkasındaki ester grubu *exo* konumundadır. Siklopropan halkasındaki ester grubunun bağlı olduğu siklopropan protonunun etkileşme sabitinden ester grubunun *exo* konumunda olduğu spektroskopik

Çizelge 3.6. Siklo katılmanın mekanizması

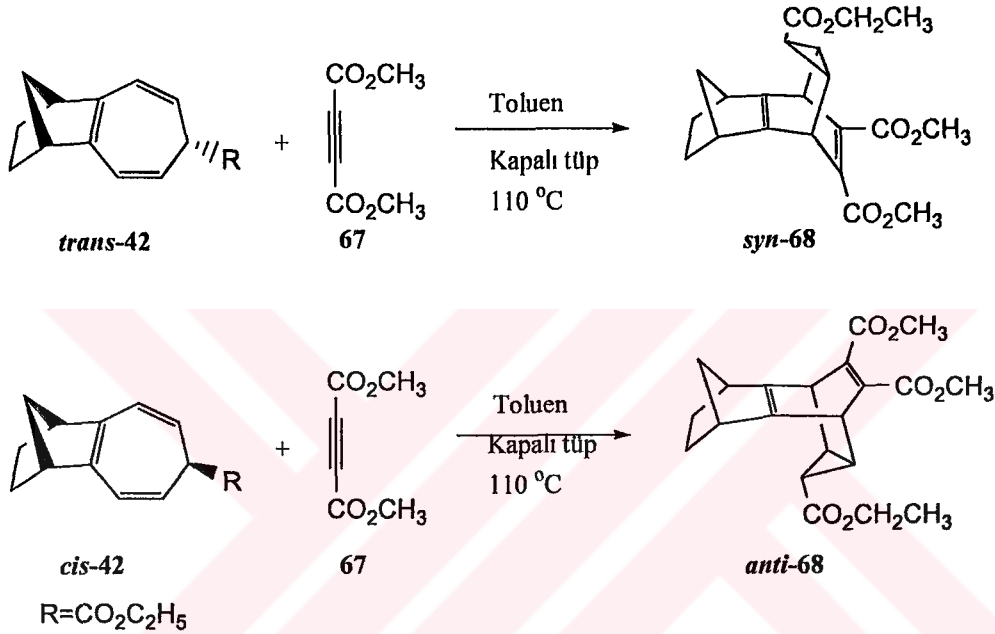


olarak da ortaya konmuştu. Burada ester grubunun *endo* konumda olduğu ürünler niçin oluşmamaktadır sorusu akla gelebilir. Sikloheptatrien halkasındaki dinamik proseslerden biriside halka inversiyonudur. Dolayısıyla *trans*-42 NOR yapısındaki *trans*-42a ve *trans*-42b ile dengede olacaktır. Yukarıda da belirttiğimiz gibi *trans*-42a'ya maleik anhidritin a ve b yönünden yaklaşması *endo-syn*-62 ve *exo-syn*-62 moleküllerini oluşturmaktadır. Eğer maleik anhidrit *trans*-42a'ya e ve f yönünden, *trans*-42b'ye de g ve h yönünden yaklaşırsa *anti* yapıda ester grubunun *endo* olduğu 63 ve 64 yapıları oluşacaktır. SHT türevlerine olan siklo katılma reaksiyonlarında ester

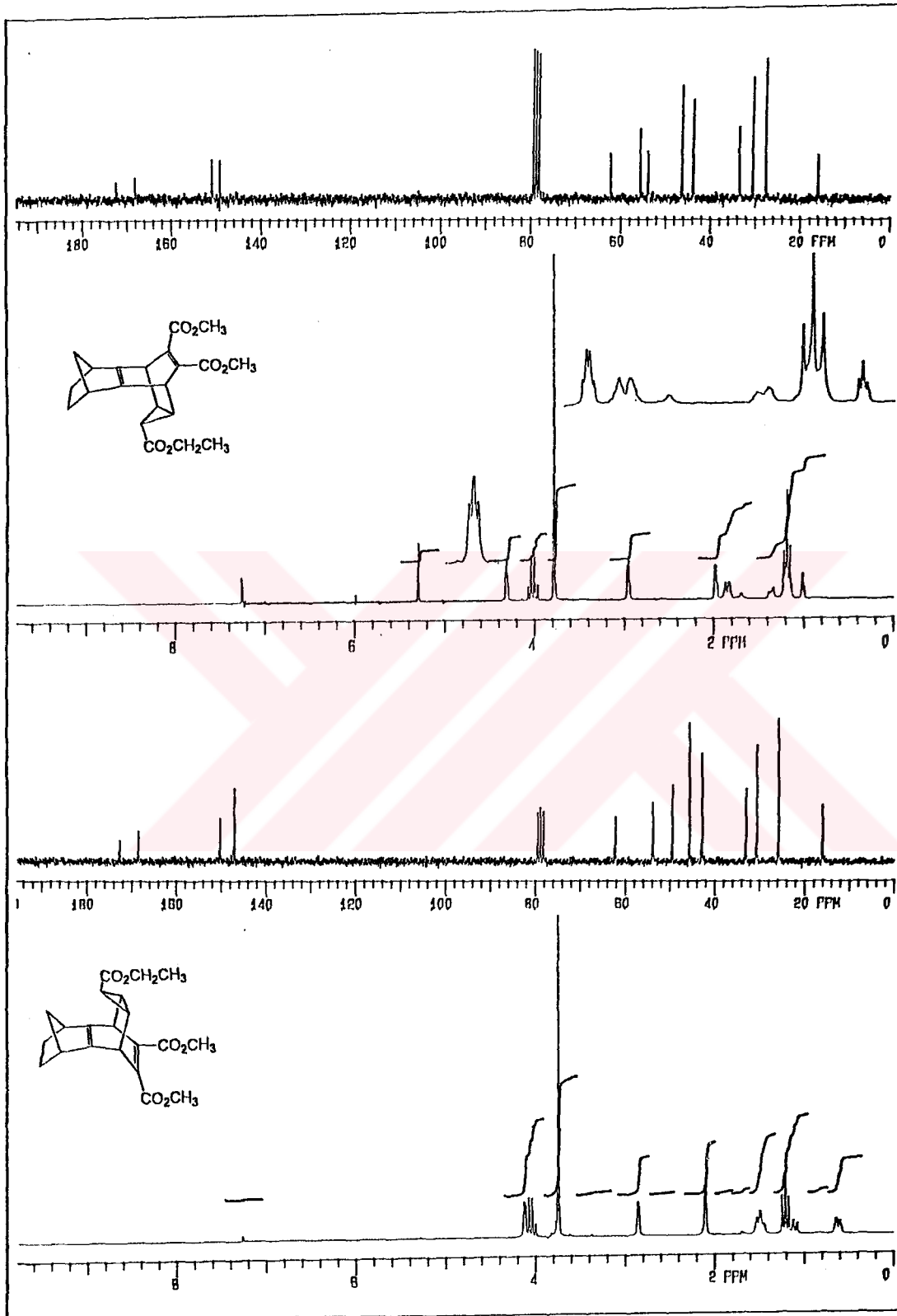
süstituentinin *endo* konumda olduğu NOR ürünler bilinmemektedir (Balcı 1992). Siyan grubunun siklopropan halkasında *endo* konumda olduğu NOR ürünler ise bilinmektedir. Karboksil grubu bağlı iken siklopropan halkasında *endo* ürünün oluşmaması karboksil grubuyla çift bağ arasında sterik bir itmenin varlığıyla açıklanmaktadır. Siyan grubu ise lineer bir yapıya sahip olduğundan halkadaki çift bağla etkileşmemektedir (Bakınız 65 ve 66 moleküllerine).



SHT türevi *trans*-42 ve dimetilasetilendikarboksilat (DMAD) (67) toluen içerisinde kapalı tüpte 12 saat reaksiyona sokuldu. Reaksiyon sonunda tek ürün olarak oluşan *syn*-68 molekülü kolon kromatografisiyle saflaştırıldı. Benzer reaksiyon şartlarında *cis*-42'nin DMAD ile reaksiyonundan da *anti* izomer elde edildi.

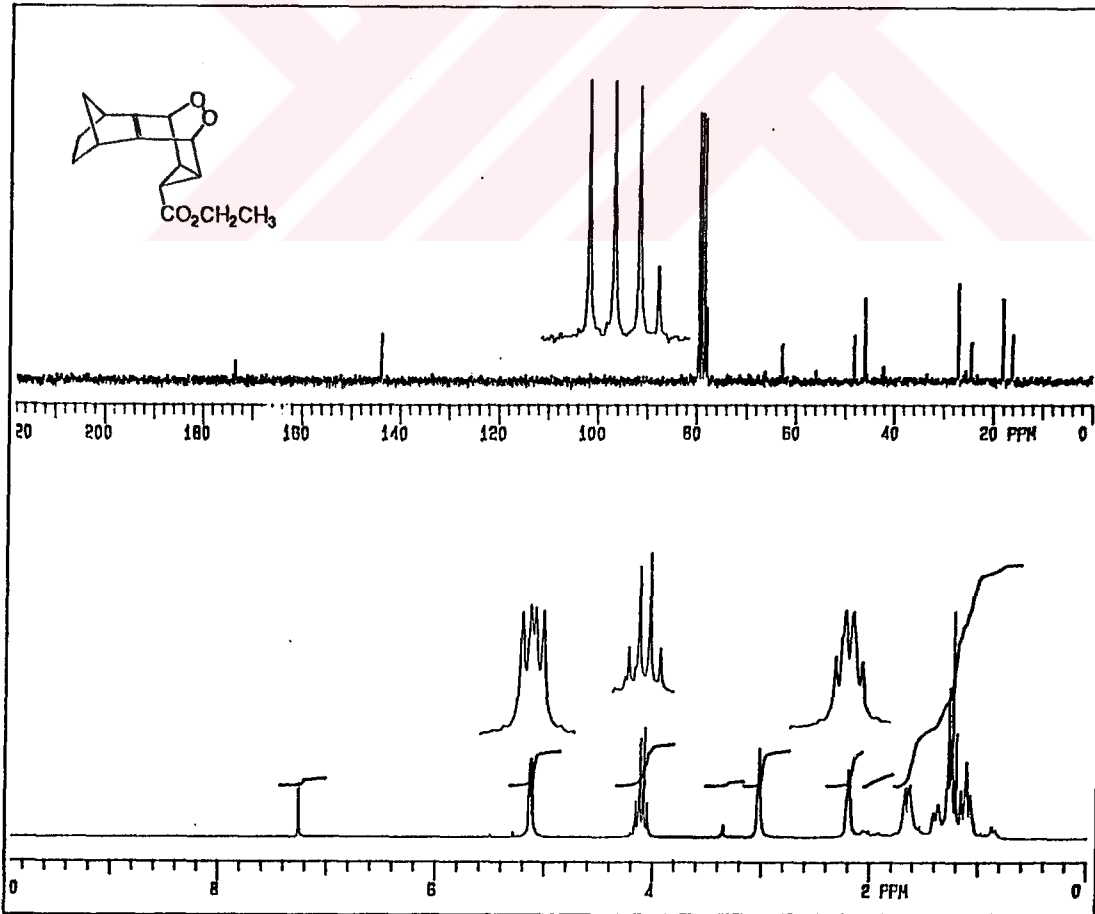
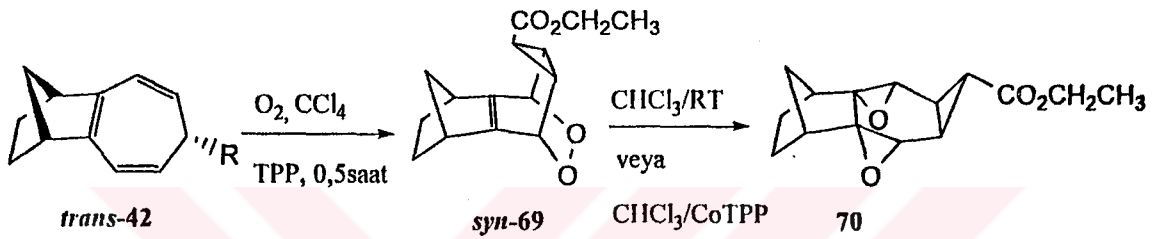


syn ve *anti*-68 izomerik moleküllerin yapıları spektroskopik olarak ortaya konmasına rağmen kesin konfigürasyon *cis*-42'den elde edilen *anti*-68'in X-ışınları analiziyle elde edildi (X-ışınları analiz sonuçlarından daha sonra bahsedilecektir). Her iki molekülün ¹H-NMR spektrumlarına bakıldığında *anti* izomerde estere komşu siklopropan protonunun 1 ppm civarında rezonans olurken *syn* izomerde bütün siklopropan protonları (üç proton da) 2 ppm civarında rezonans olmuştur. Bu da bize bariz bir şekilde *anti* izomerde ester grubunun da komşu olduğu siklopropan protonunun merkezdeki çift bağın perdeleme bölgesinde kaldığını dolayısıyla daha yukarı alanda, *syn* izomerde ise norbornen iskeletinde metano köprüsündeki *endo* protonla olan itmenin sonucu aşağı alanda rezonans olduğunu göstermektedir. *Syn* izomerin spektrumunda ise norbornen halkasındaki etano köprüsündeki *endo* protonlar yaklaşık 0.6 ppm civarında rezonans olduğu görülmektedir. Yani benzer sistemlerle kıyaslandığı zaman yukarı alanda rezonans olmaktadır. Buda bize bu protonların ester gruplarının bağlı olduğu çift bağın perdeleme bölgesinde kaldığını göstermektedir.

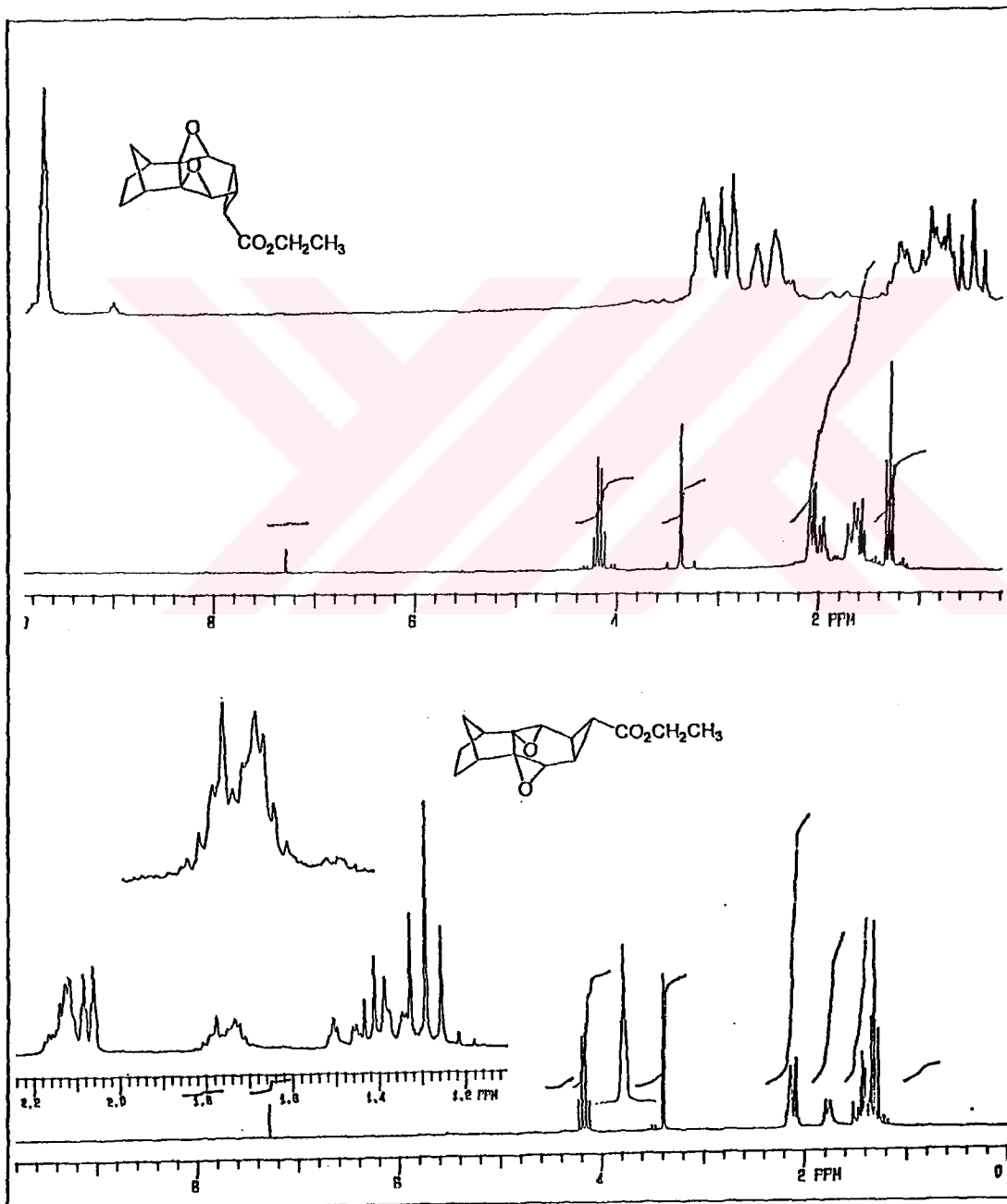
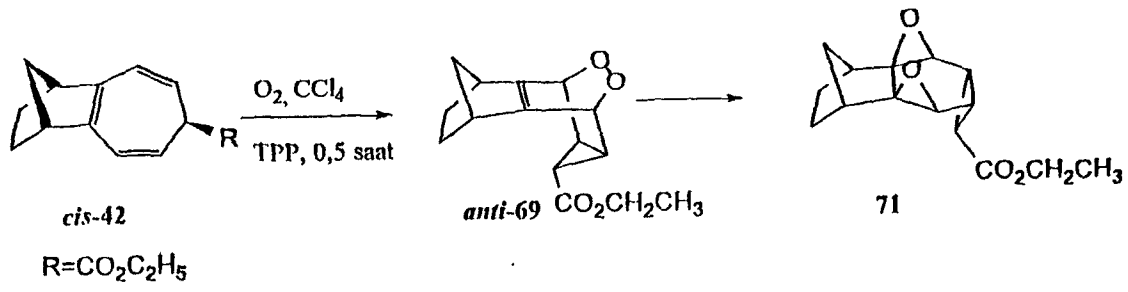


Şekil 3.9. *Syn* ve *anti*-68'in 200 MHz ¹H-NMR ve 50 MHz ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃)

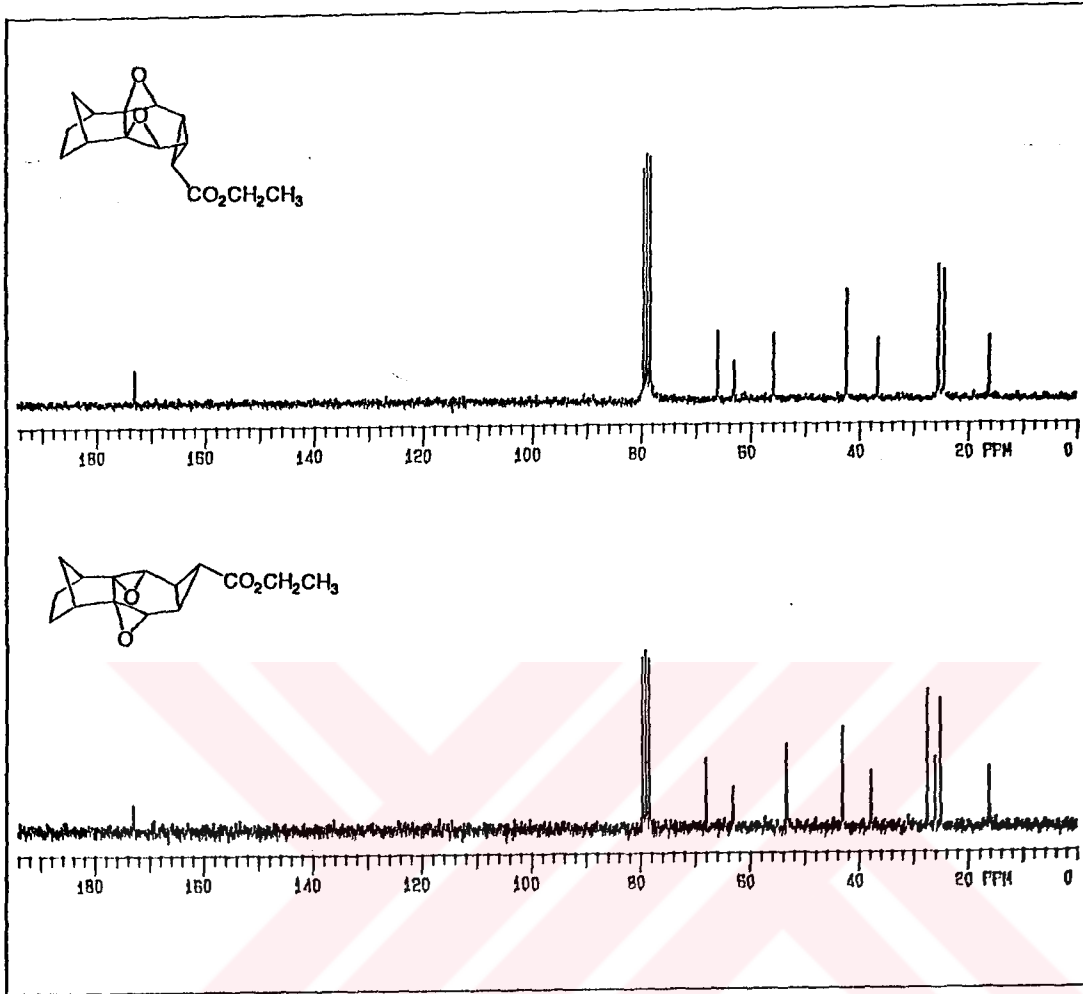
İzomerik SHT'lerin singlet oksijen ile reaksiyonları da incelendi. *Tetra*-fenil porfirin (TPP) sensitizerliğinde *trans*-42'nin fotooksidasyonu sonucu tek ürün olarak oluşan *syn*-69 kristallendirme ile saflaştırıldı. Endoperoksit *syn*-69'un oda sıcaklığında bekletilmesi ya da kobalt-*tetra*-fenil porfirin (CoTPP) katalizlenmiş düzenlenmesi ile bisepoksit 70 elde edildi. *cis*-42'nin fotooksidasyon ürünü *anti*-69 izole edilemedi. Ancak CoTPP ile düzenlenme ürünü bisepoksit 71 elde edilerek yapısı spektroskopik olarak karakterize edildi.



Şekil 3.10. *syn*-69'un 200 MHz 1H -NMR ve 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumu ($CDCl_3$)

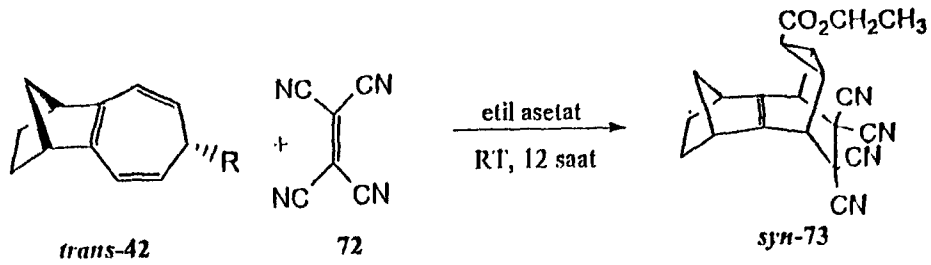


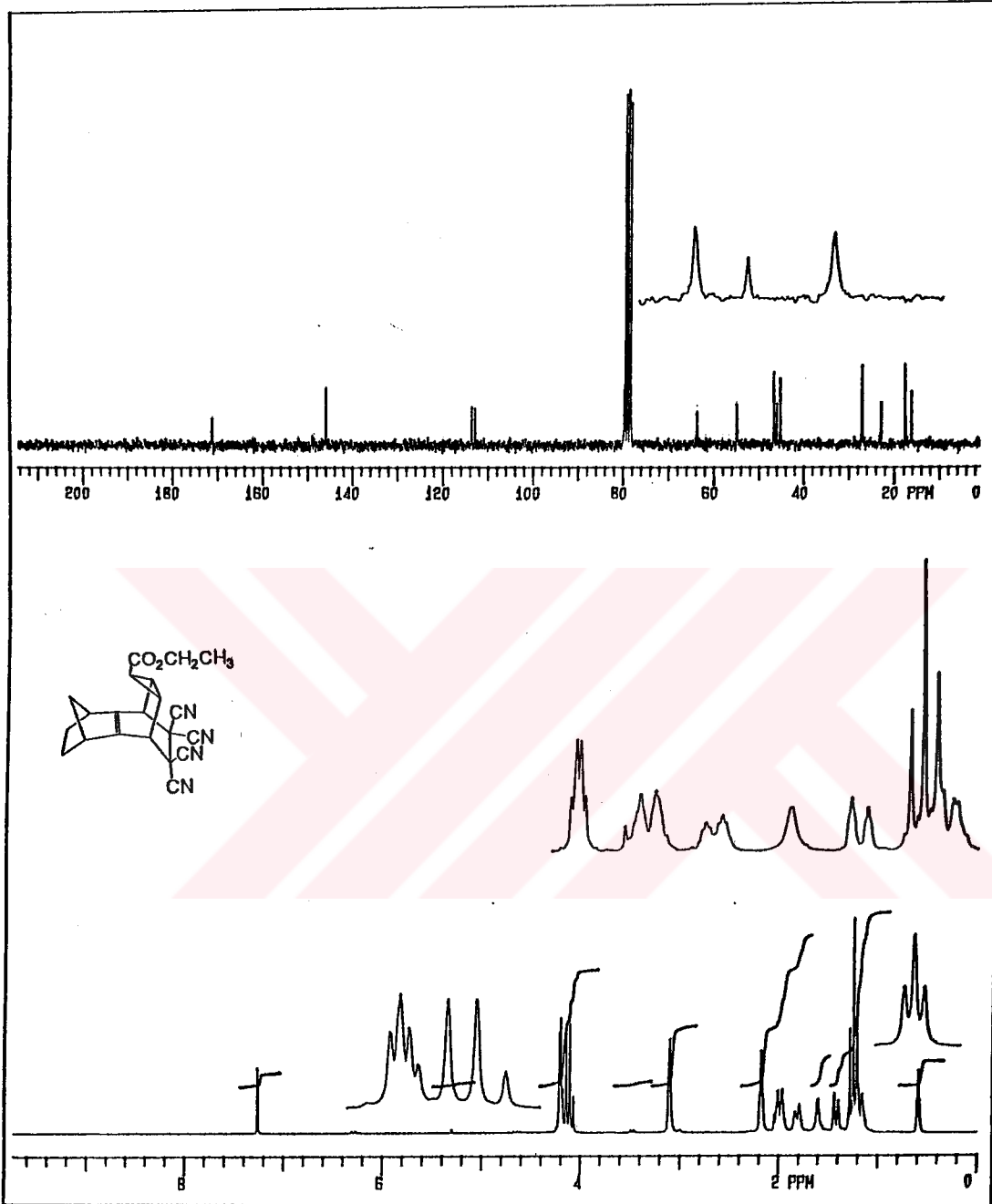
Şekil 3.11. Bisepoksitler 70 ve 71'in 200 MHz ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃)



Şekil 3.12. Bisepoksitler 70 ve 71'in 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

trans-42 molekülünün tetrasiyanoetilen (TCE) (72) ile reaksiyonundan *syn*-73 bileşiği elde edildi. Molekülün yapısı spektroskopik (^1H - ve ^{13}C -NMR) olarak ortaya kondu.

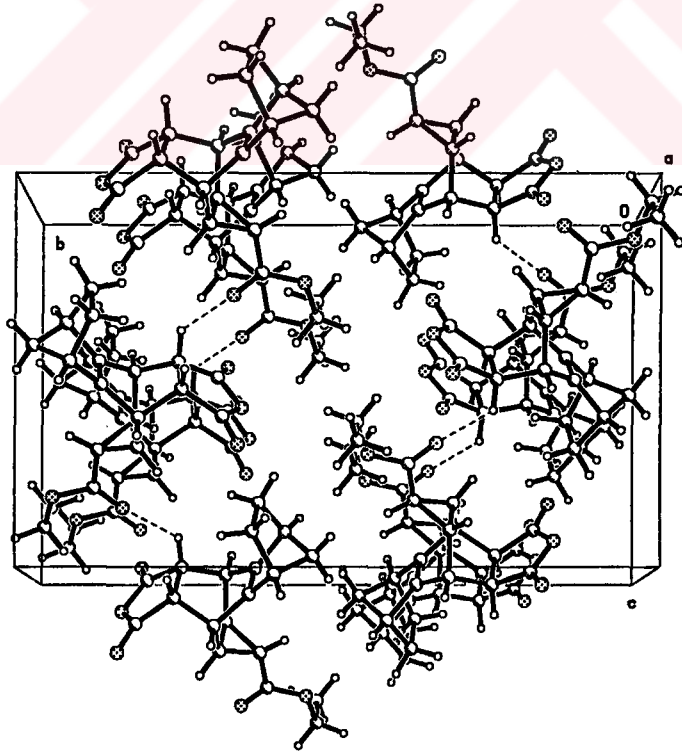
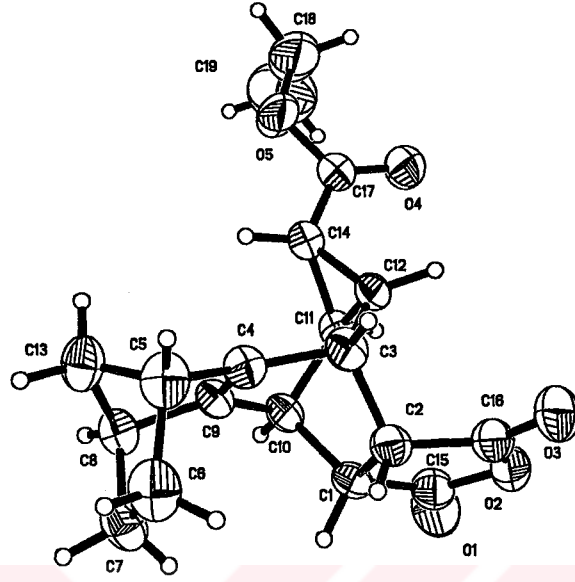




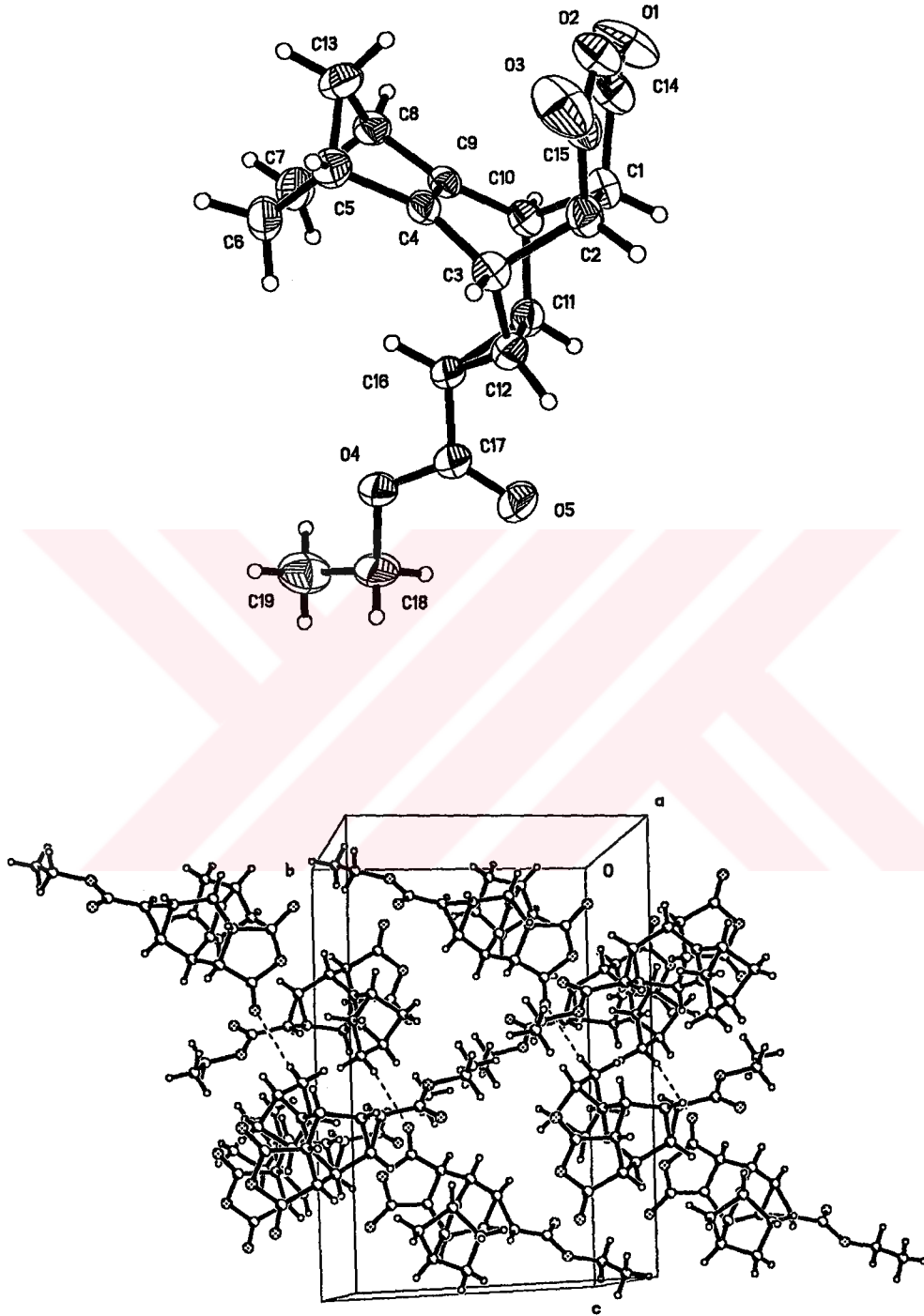
Şekil 3.13. TCE katılma ürünü *syn*-72'nin 200 MHz ^1H -NMR ve 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

Çizelge 3.7. *exo-syn-62*, *endo-syn-62*, *exo-anti-62* ve *anti-68* molekülleri için kristal ve yapı verileri

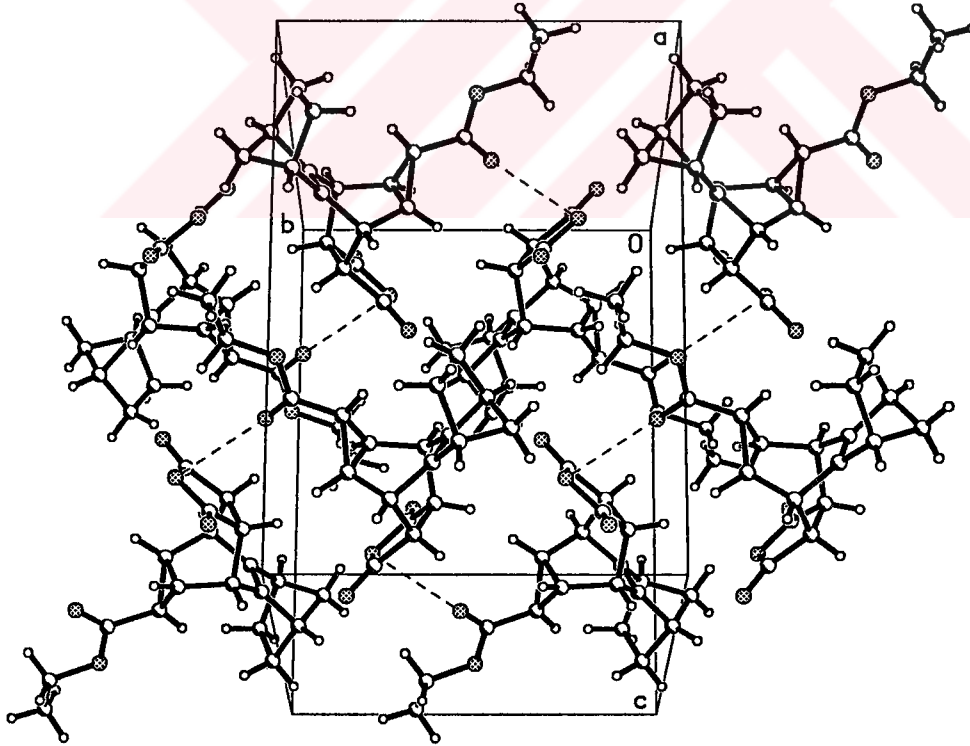
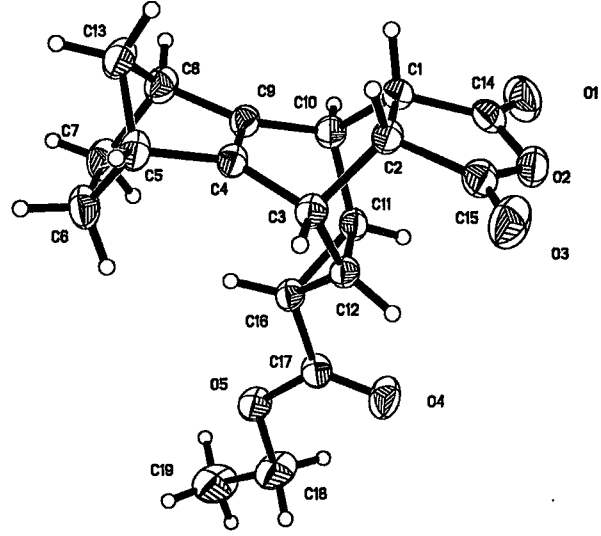
	<i>exo-syn-62</i>	<i>endo-syn-62</i>	<i>exo-anti-62</i>	<i>anti-68</i>
Empirical formula	C ₁₉ H ₂₀ O ₅	C ₁₉ H ₂₀ O ₅	C ₁₉ H ₂₀ O ₅	C ₂₁ H ₂₄ O ₆
Formula weight	328.35	328.35	328.35	372.40
Temperature	294(2) K	295(2) K	295(2) K	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P2(1)/n	P2(1)/n	P2(1)/c	P2(1)/m
Unit cell dimensions	a = 7.185(1) Å α = 90° b = 19.703(4) Å β = 98.777(4)° c = 11.927(2) Å γ = 90°	a = 8.325(3) Å α = 90° b = 11.534(4) Å β = 98.075(7)° c = 17.382(7) Å γ = 90°	a = 10.549(4) Å α = 90° b = 10.483(4) Å β = 104.623(7)° c = 14.482(5) Å γ = 90°	a = 8.306(2) Å α = 90° b = 10.161(2) Å β = 98.305(4)° c = 11.493(3) Å γ = 90°
Volume	1668.6(5) Å ³	1652(1) Å ³	1549.7(10) Å ³	959.8(4) Å ³
Z	4	4	4	2
Density (calculated)	1.307 Mg/m ³	1.320 Mg/m ³	1.407 Mg/m ³	1.289 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.094 mm ⁻¹	0.095 mm ⁻¹	0.102 mm ⁻¹	0.094 mm ⁻¹
F(000)	696	696	696	396
Crystal size	0.39 x 0.24 x 0.038 mm ³	0.33 x 0.16 x 0.09 mm ³	0.33 x 0.24 x 0.12 mm ³	0.37 x 0.14 x 0.06 mm ³
Theta range for data collection	2.69 to 22.50°	2.13 to 22.50°	2.00 to 22.50°	1.79 to 22.50°
Index ranges	-7 ≤ h ≤ 7, - 20 ≤ k ≤ 21, - 10 ≤ l ≤ 12	-8 ≤ h ≤ 8, - 12 ≤ k ≤ 6, - 17 ≤ l ≤ 18	-10 ≤ h ≤ 11, - 7 ≤ k ≤ 11, - 15 ≤ l ≤ 15	-8 ≤ h ≤ 8, - 10 ≤ k ≤ 10, - 12 ≤ l ≤ 12
Reflections collected	6887	6752	6267	4045
Independent reflections	2170 [R(int) = 0.0407]	2159 [R(int) = 0.0521]	2030 [R(int) = 0.0880]	1332 [R(int) = 0.0500]
Completeness to theta = 22.50°	99.4 %	100.0 %	100.0 %	99.8 %
Absorption correction	Empirical	Empirical	Empirical	Empirical
Max. and min. transmission	0.3072 and 0.2227	0.3057 and 0.2161	0.3944 and 0.2513	0.2891 and 0.2520
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2170 / 0 / 219	2159 / 0 / 219	2030 / 0 / 219	1332 / 0 / 136
Goodness-of-fit on F ²	1.018	0.930	1.013	1.096
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0825, wR2 = 0.2503	R1 = 0.0398, wR2 = 0.0880	R1 = 0.0517, wR2 = 0.1280	R1 = 0.0969, wR2 = 0.2842
R indices (all data)	R1 = 0.1112, wR2 = 0.2745	R1 = 0.0751, wR2 = 0.0998	R1 = 0.0689, wR2 = 0.1384	R1 = 0.1318, wR2 = 0.3089
Extinction coefficient	0.003(4)	0.0073(13)	0.007(2)	0.006(12)
Largest diff. peak and hole	0.698 and - 0.497 e. Å ⁻³	0.198 and - 0.136 e. Å ⁻³	0.227 and - 0.221 e. Å ⁻³	0.857 and - 0.846 e. Å ⁻³



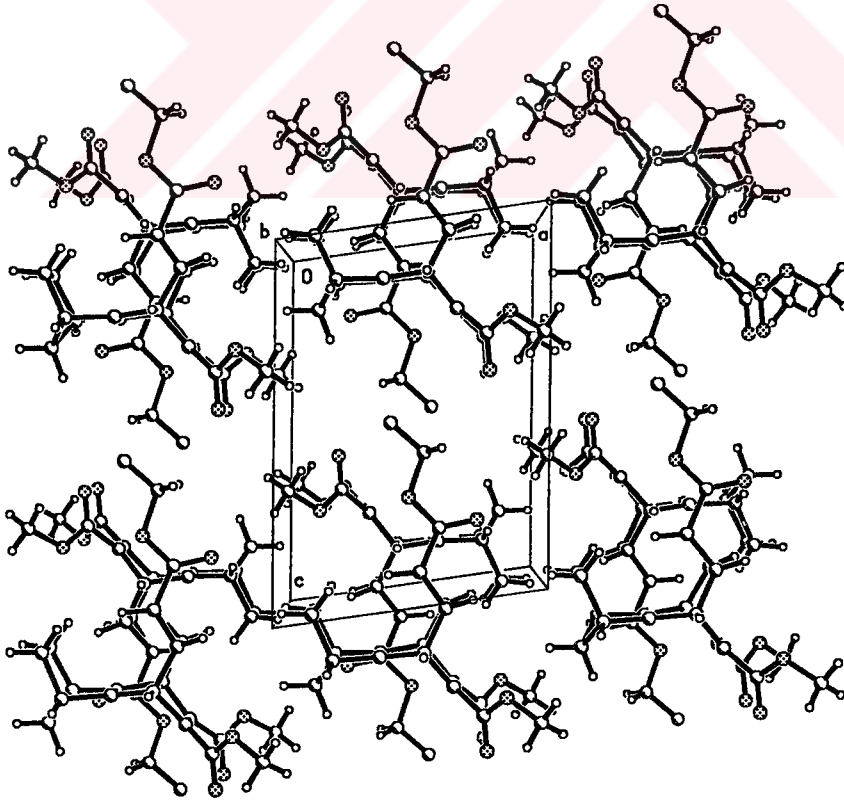
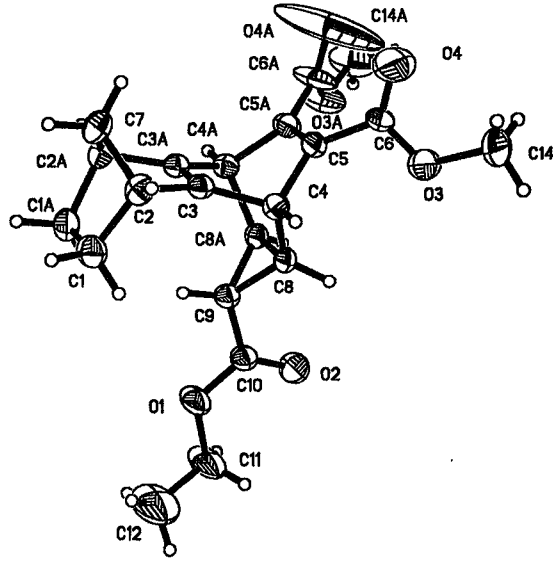
Şekil 3.14. *exo-syn-62*'nin X-ışınları kristal yapısı



Şekil 3.15. *endo-anti-62*'nin X-ışınları kristal yapısı

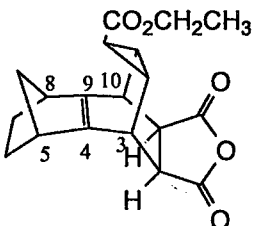
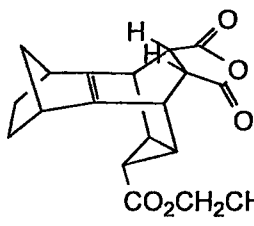
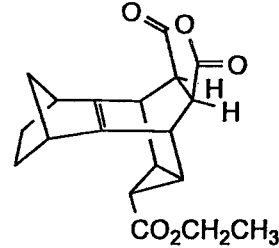


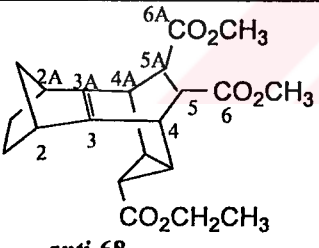
Şekil 3.16. *exo-anti-62*'nin X-ışınları kristal yapısı



Şekil 3.17. *anti*-68'in X-ışınları kristal yapısı

Çizelge 3.8. *exo-syn-62*, *endo-syn-62*, *exo-anti-62* ve *anti-68* molekülleri için seçilmiş bazı valans açıları ($^{\circ}$) ve bağ uzunlukları (Å).

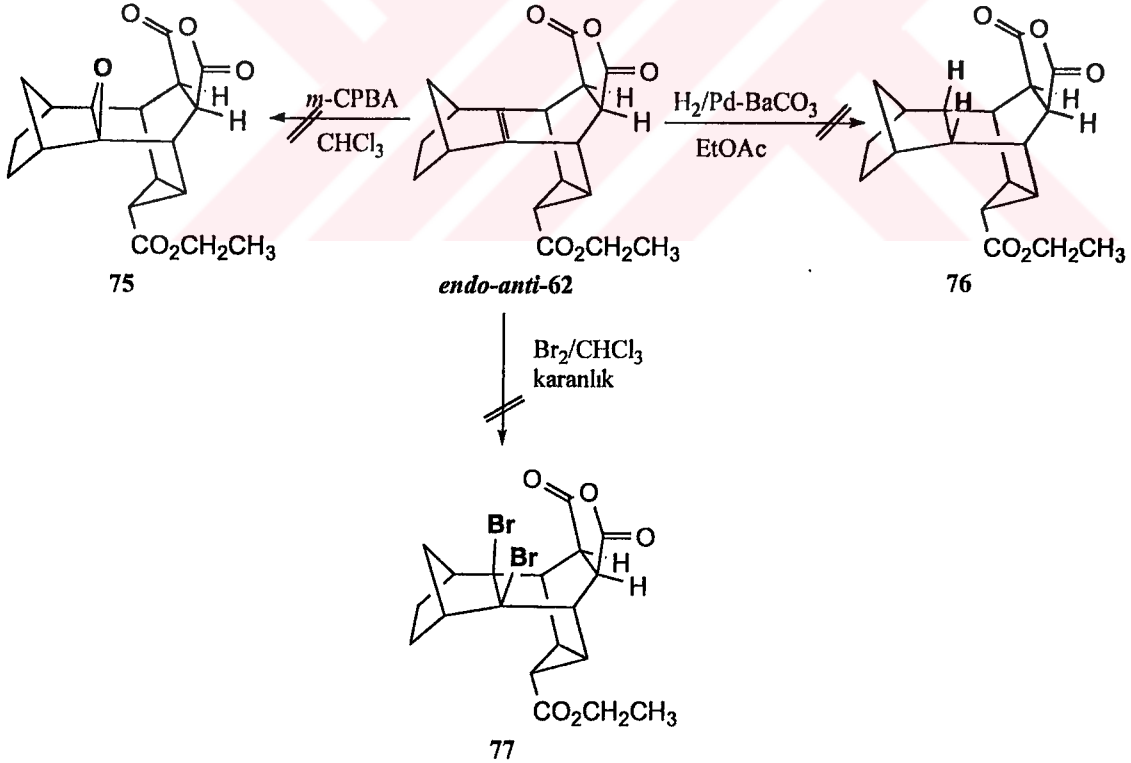
Seçilmiş valans açıları ($^{\circ}$) ve bağ uzunlukları (Å)			
	<i>exo-syn-62</i>	<i>endo-syn-62</i>	<i>exo-syn-62</i>
C9-C4-C5	107.4	107.9	108.0
C4-C9-C8	108.4	108.2	107.2
C9-C4-C3	115.2	115.3	115.8
C4-C9-C10	115.0	115.2	115.4
C8-C9-C10	134.3	136.5	136.4
C3-C4-C5	135.6	136.7	136.0
C4-C9	1.327	1.309	1.330
C4-C5	1.513	1.494	1.511
C8-C9	1.519	1.501	1.513
C9-C10	1.498	1.500	1.493
C3-C4	1.491	1.488	1.498
ϕ_{ort}	34.7	33.1	34.5

	C3A-C3-C2	108.3	C3-C3A	1.328
	C3A-C3-C4	114.8	C2-C3	1.511
	C4-C3-C2	136.7	C3-C4	1.505
	C5A-C5-C4	113.8	C5-C5A	1.340
	C6-C5-C4	120.0	C4-C5	1.546
	$\phi_{3,3A}$	31.7	$\phi_{5,5A}$	36.2

Sentezlenen moleküllerin hem gerçek konfigürasyonlarını ortaya koymak hem de bu moleküllerde bulunan çift bağlarda piramitleşmenin olup olmadığını anlamak için bazı moleküllerin X-ışınlarıyla yapıları tayin edildi. Çizelge 3.7'de *exo-syn-62*, *endo-syn-62*, *exo-anti-62* ve *anti-68* molekülleri için kristal ve yapı verileri görülürken şekil 3.14, 15, 16 ve 17'de bu moleküllerin X-ışınları kristal yapıları görülmektedir. Çizelge 3.8'de ise *exo-syn-62*, *endo-syn-62*, *exo-anti-62* ve *anti-68* molekülleri için seçilmiş bazı valans açıları, bağ uzunlukları ve hesaplanan piramitleşme açıları verilmiştir. Bu moleküllerin X-ışınlarından elde edilen bütün veriler deneysel kısımda verilecektir.

X-ışınlarından elde edilen sonuçlara göre bu moleküllerde merkezde bulunan R-C=C açılarının 120° den küçük R-C-R açılarının ise 120° den büyük olduğu görülmektedir. Bu açılar normal çift bağlarda 120° dir. Dört molekülde de merkezde bulunan çift bağların uzunluğu normal bir çift bağdan (1.34 \AA) daha kısadır. Çift bağa bağlı olan tek bağların uzunluğu 1.47 \AA iken, bu dört molekülde de bu bağların daha uzun olduğu görülmektedir. Bu değerlerde gösteriyor ki moleküldeki gerilim bağ açıları ve bağ uzunluklarında değişikliğe sebep olmuştur. Elde edilen verilerden moleküllerde bulunan çift bağların $30\text{-}36^\circ$ arasında değişen piramitleşme açısına sahip olduğu görülmektedir. Yani elde edilen bileşiklerdeki çift bağların planar bir yapıya sahip olmadığı görülmektedir.

3.5. Piramitleşmiş Alkenlerin Kimyasal Reaktivitelerinin İncelenmesi

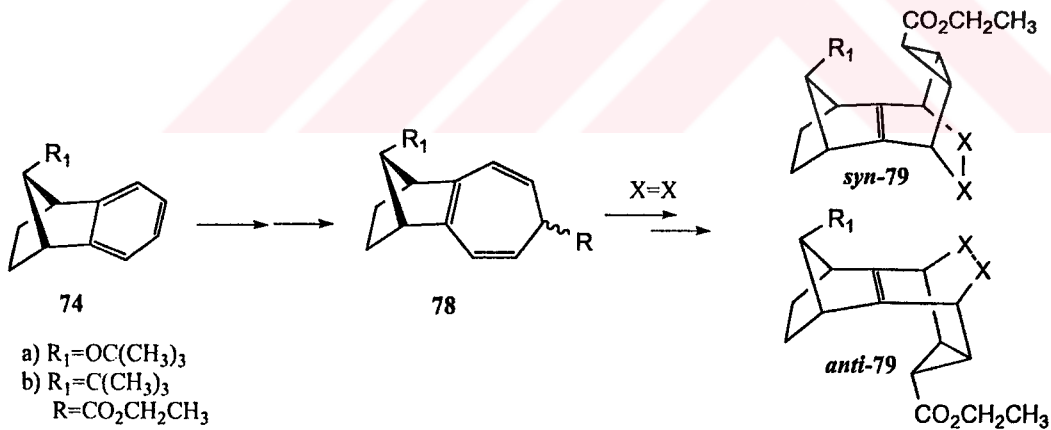


Giriş bölümünde de belirtildiği gibi piramitleşmiş alkenler gerilimli moleküllerdir. Bu tür moleküller bu gerilimden kurtulmak için normal çift bağların verdiği reaksiyonları kolaylıkla vermektedirler. Bu çalışmada model olarak *endo-anti-62* molekülü seçilerek

çift bağın reaktivitesi incelendi. Molekülün epoksidasyon, hidrojenasyon ve brominasyon reaksiyonlarına karşı kararlı olduğu tespit edildi. Her defasında başlangıç materyalimiz olan *endo-anti-62* geri kazanıldı. Moleküldeki bu kararlılığı çift bağın siklopropan, anhidrit, etano ve metano köprüleriyle sterik olarak kapatılmasıyla açıklamaktayız.

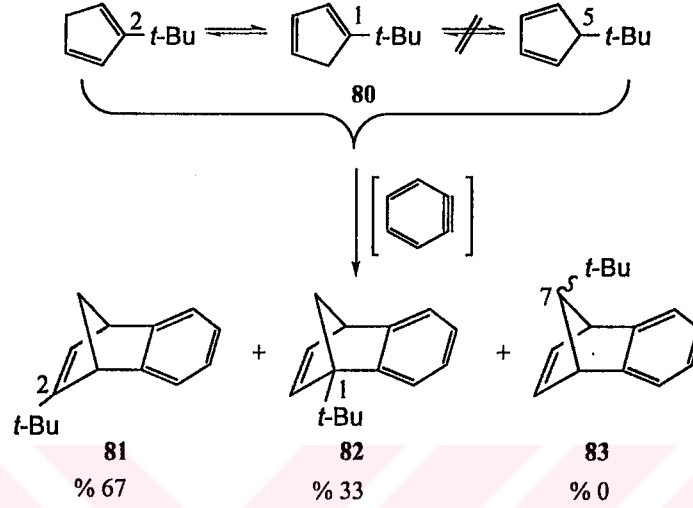
3.6. *syn-7-tert-Butil-Benzonorbornen*'in Sentez Çalışmaları

Çalışmanın bu kısmında ise benzonorbornen'in (58) 7 pozisyonuna *syn* pozisyonda tersiyer butil veya tersiyer butoksit gibi hacimli grupların takılması amaçlandı. Bu molekülün ilgili sikloheptatrien 78'e çevrilmesi ve bunu müteakip *syn-79* ve *anti-79* yapısındaki moleküllerin sentezi amaçlandı. Çünkü *syn* ve *anti* yapıdaki siklo katılma ürünlerindeki norbornen iskeletindeki *exo* pozisyonundaki hacimli bir grup piramitleşmeyi dolayısıyla piramitleşme açısını önemli ölçüde değiştirecektir.

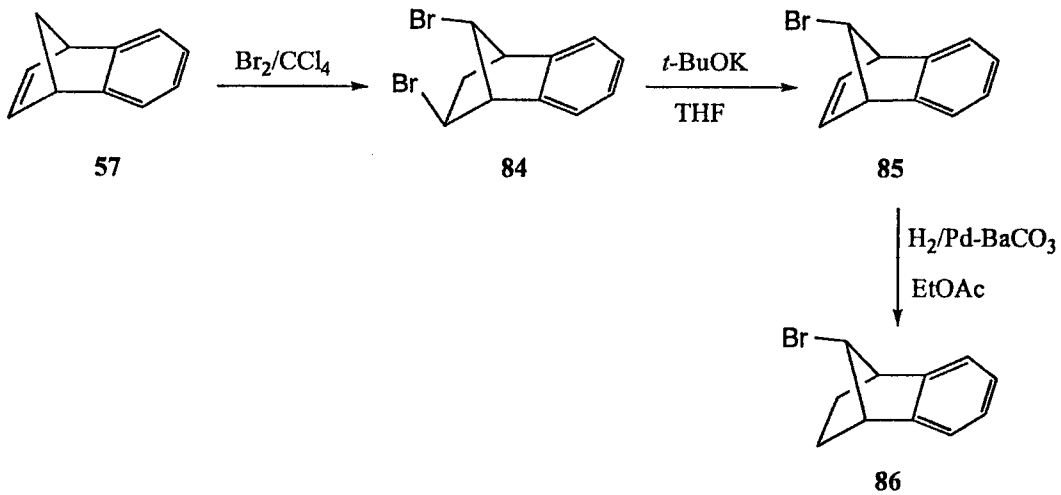


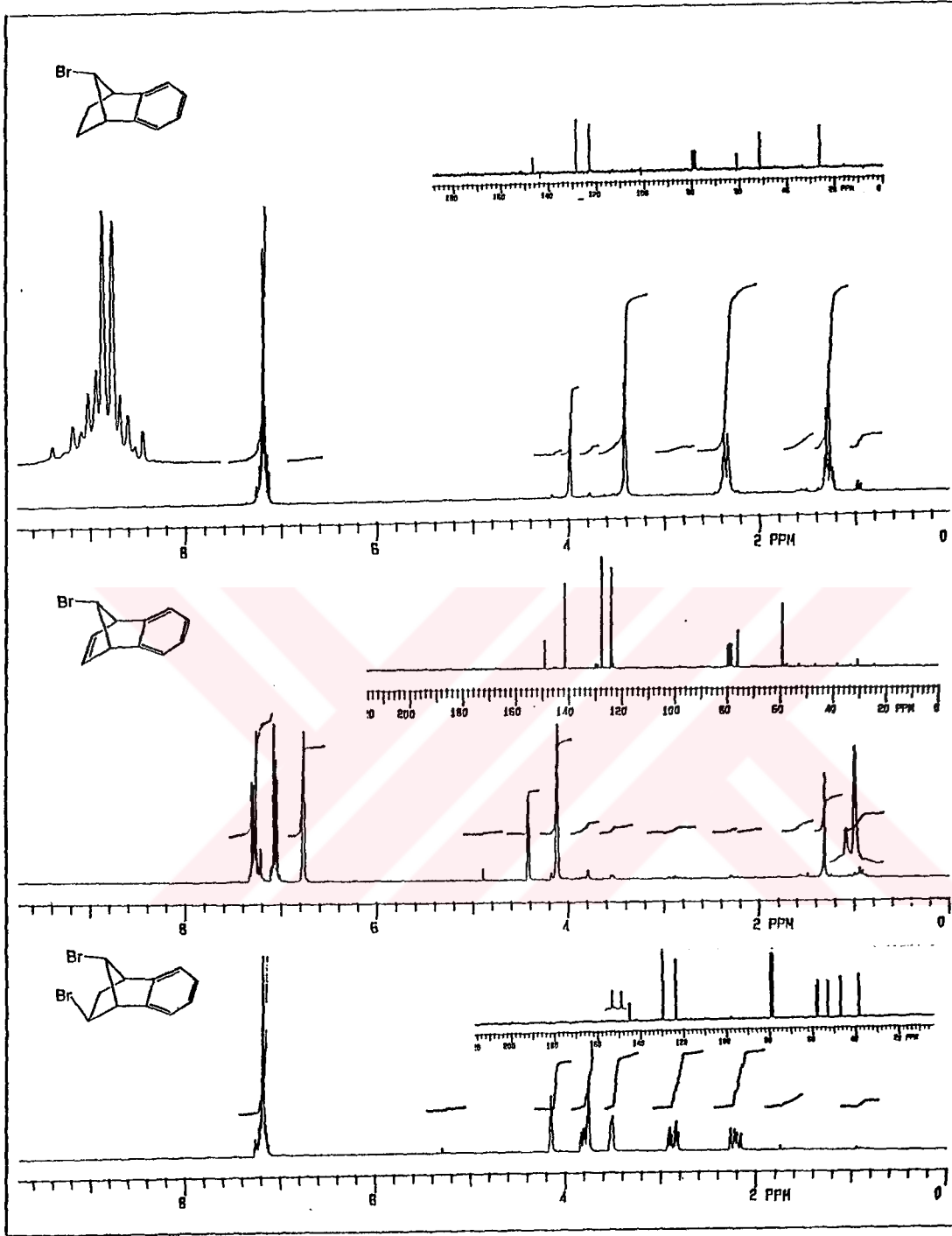
İlk önce 5-*tert*-butil siklopentadieni sentezleyip benzin ile reaksiyonundan 7-*tert*-butil benzonorbornadien'in (83) sentezi amaçlandı. Ford (1971) *tert*-butil siklopentadienlerin sadece 1 ve 2 izomerlerinin 53:47 oranında bir denge halinde bulunduğunu, 5-*tert*-butil siklopentadienin ise bu denge de bulunmadığını $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisiyle belirlemiştir. Ford *tert*-butil siklopentadien'lerin karışımını benzin ile reaksiyona soktuğunda toplam verimin %57 olduğu 33/67 oranında 1 ve 2-*tert*-butil benzonorbornadienler 81 ve 82'i elde etmiştir. 7-pozisyonunda *syn* veya *anti tert*-butil

bulunan benzonorbornadien'in ise oluşmadığı bildirilmektedir. Bu yüzden 7-*tert*-butil benzonorbornadien'in (**83**) bu yolla sentezinden vazgeçildi.



Benzonorbornadien iskeletinin 7 pozisyona *tert*-butil grubunu takmak için *anti*-7-bromo-benzonorbornadien **86**'nın sentezi hedeflendi. Bunun için önce benzonorbornadien'in bromlanmasıyla tek ürün olarak dibromür **84** elde edildi. Dibromürün eliminasyonu ve bunu takip eden hidrojenasyon ile monobromür **86** yüksek bir verimle elde edildi. Bromlama, eliminasyon ve hidrojenasyon ürünlerinin $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları şekil.3.18'de verilmiştir.

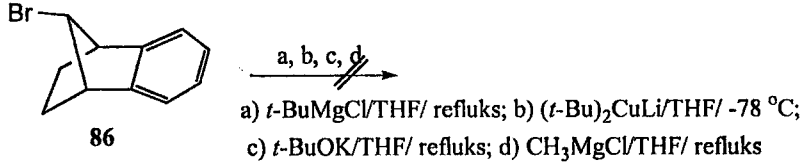




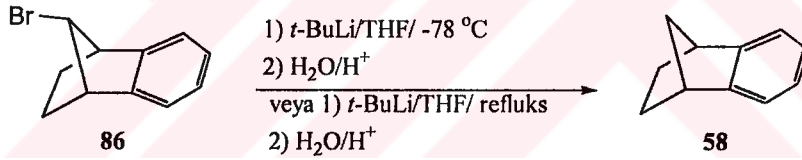
Şekil 3.18. Dibromür 84, monobrom alken 85 ve monobromür 86'nın 200 MHz ^1H -NMR ve 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

Mono brom bileşiği 86'daki bromu süstittle etmek için *tert*-butil-magnezyum klorür, lityum di-*tert*-butilkuprat ve potasyum *tert*-butoksit ile reaksiyonları gerçekleştirildi. Ancak herhangi bir reaksiyonun olmadığı tespit edildi. *tert*-Butil ve *tert*-butoksit

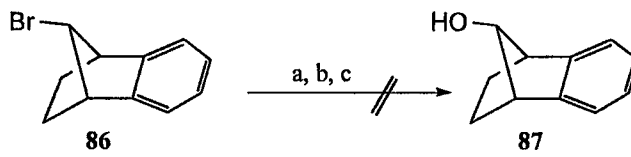
grupların hacimli olmasından dolayı reaksiyonların olmadığı düşünülerek mono brom **86**'nın daha az hacimli bir molekül olan CH_3MgCl ile reaksiyonu yapıldı. Fakat herhangi bir reaksiyonun olmadığı gözlemlendi. Bu reaksiyonlarda her defasında monobrom **86** geri kazanıldı.



Monobrom **86** bileşiğinin $t\text{-BuLi}$ ile soğukta ve sıcakta THF içerisinde reaksiyonu yapıldığında ise metal-halojen değişimi gözlenerek, bromun indirgendiği ürün **58** tek ürün olarak elde edildi. Dolayısıyla arzu edilen sübstitüsyon reaksiyonu gerçekleştirilemedi.

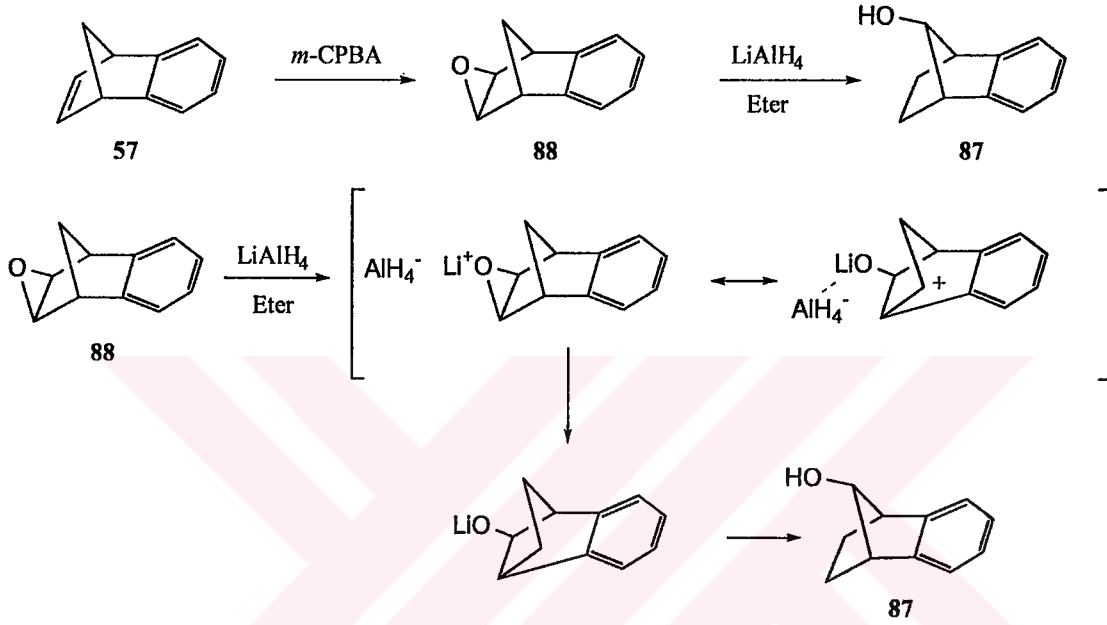


Halojen ile meydana gelen metal-halojen değişimini önlemek için 7 pozisyonundaki bromun yerine daha kolay çıkabilen bir grup olan mezilatın sentezi düşünüldü. Öncelikle monobrom **86**'yı ilgili alkol **87**'ye dönüştürmek istedik. Bunun için monobromür **86**'nın çeşitli şartlar altında solvoliz reaksiyonları incelendi. Ancak istenilen solvoliz reaksiyonu gerçekleşmediği için alkol **87** elde edilemedi.

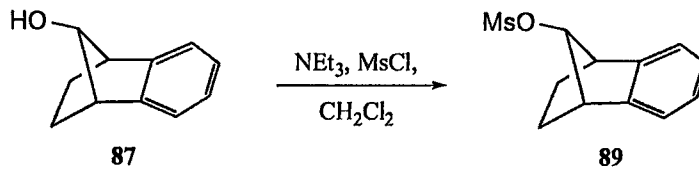


- a) % 70 dioksan/su; b) % 70 dioksan/su + 2,6-Lutudin (2,6-dimetilpiridin);
c) % 70 Dioksan/su + NaOH

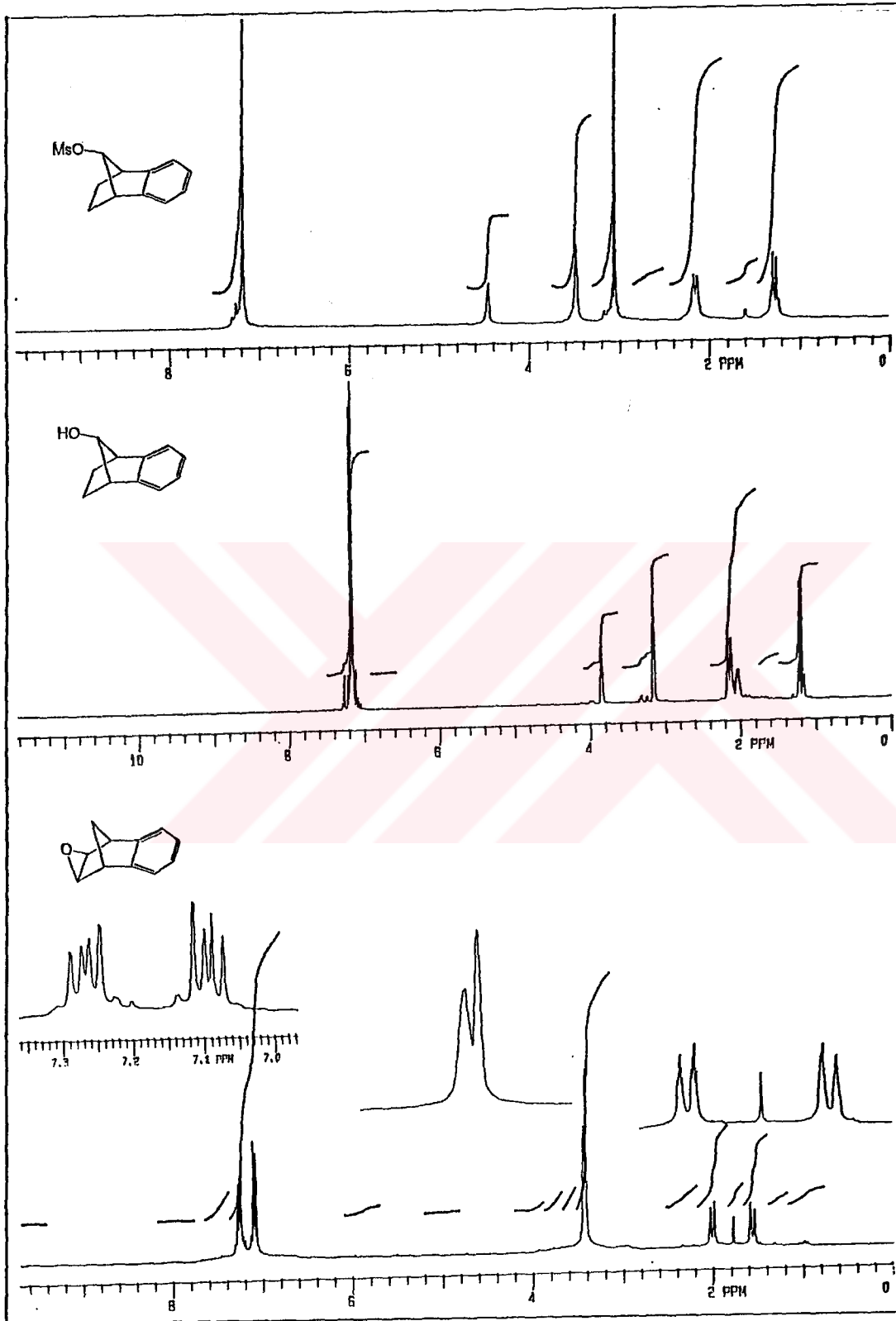
Alkol 87'nin sentezi Bartlett ve Giddings'in (1960) yöntemi kullanılarak yapıldı. Benzonorbornadien önce *meta*-klor perbenzoik asit (*m*-CPBA) ile reaksiyona sokularak epoksit 88 elde edildi. Epoksitin LiAlH₄ ile indirgenmesi sonucu Wagner-Mervein tipi bir düzenlenme sonucu alkol 87 yüksek bir verimle sentezlendi.



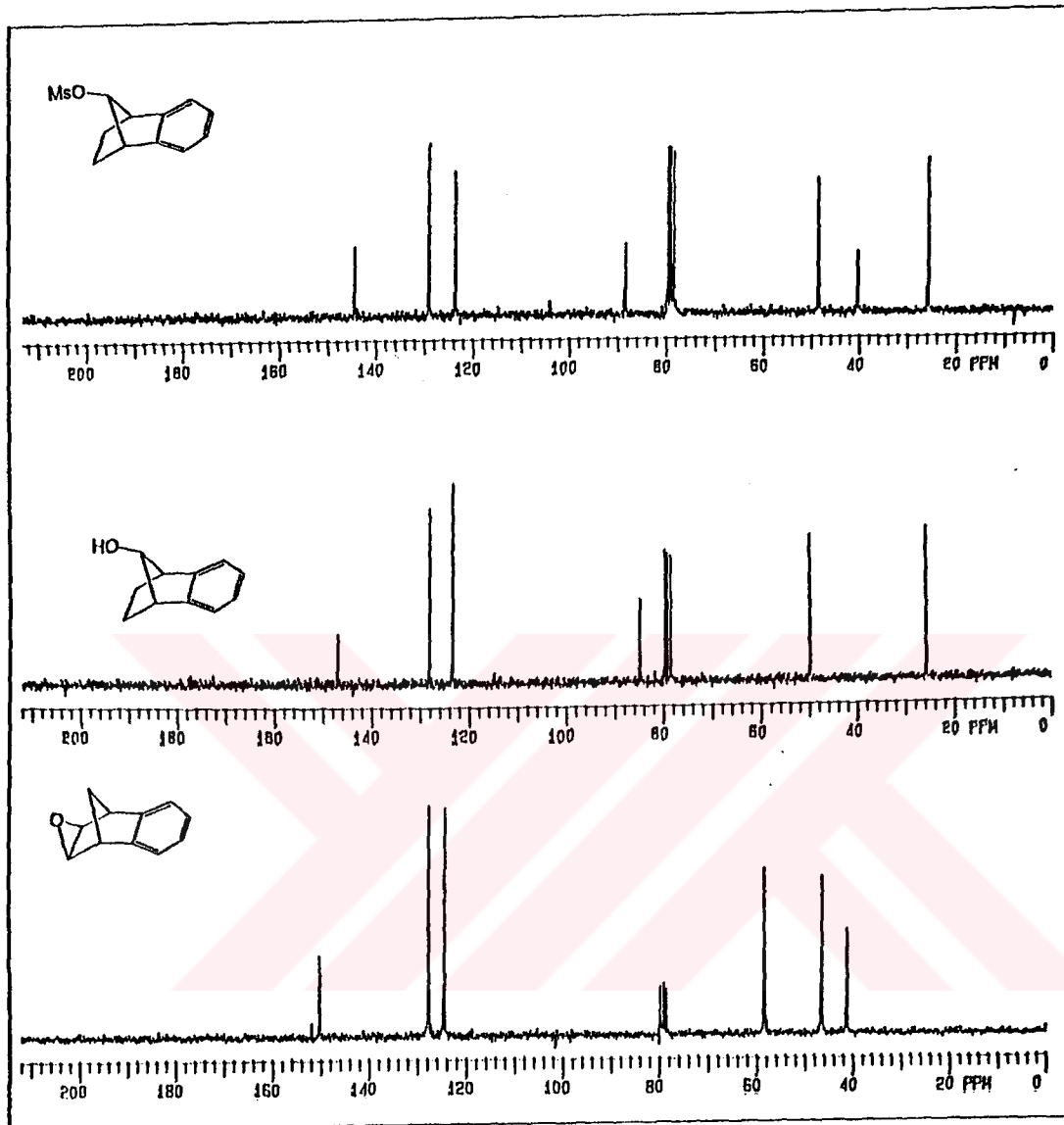
Alkol 87 NEt₃ varlığında metansülfonil klorürle (MsCl) reaksiyona sokularak mezilatına çevrildi.



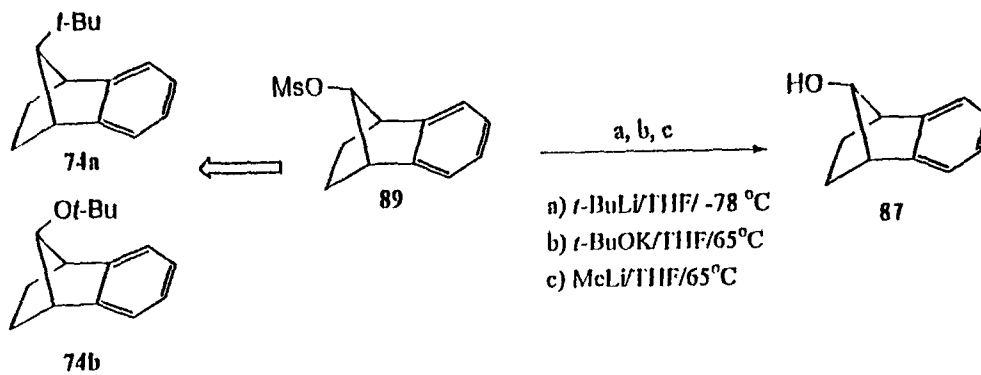
Epoksit 88, alkol 87 ve mezilat 89'un ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları şekil 3.19 ve şekil 3.20'de verilmiştir. Her üç moleküldeki simetri spektrumlarda görülmekte olup metansülfonil grubuna ait metil protonları 3 ppm'de singlet olarak rezonans olmaktadır. ¹³C-NMR'da moleküllerin yapılarını ortaya koymaktadır.



Şekil 3.19. Epoksit 88, alkol alken 87 ve mezilat 89'un 200 MHz $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)

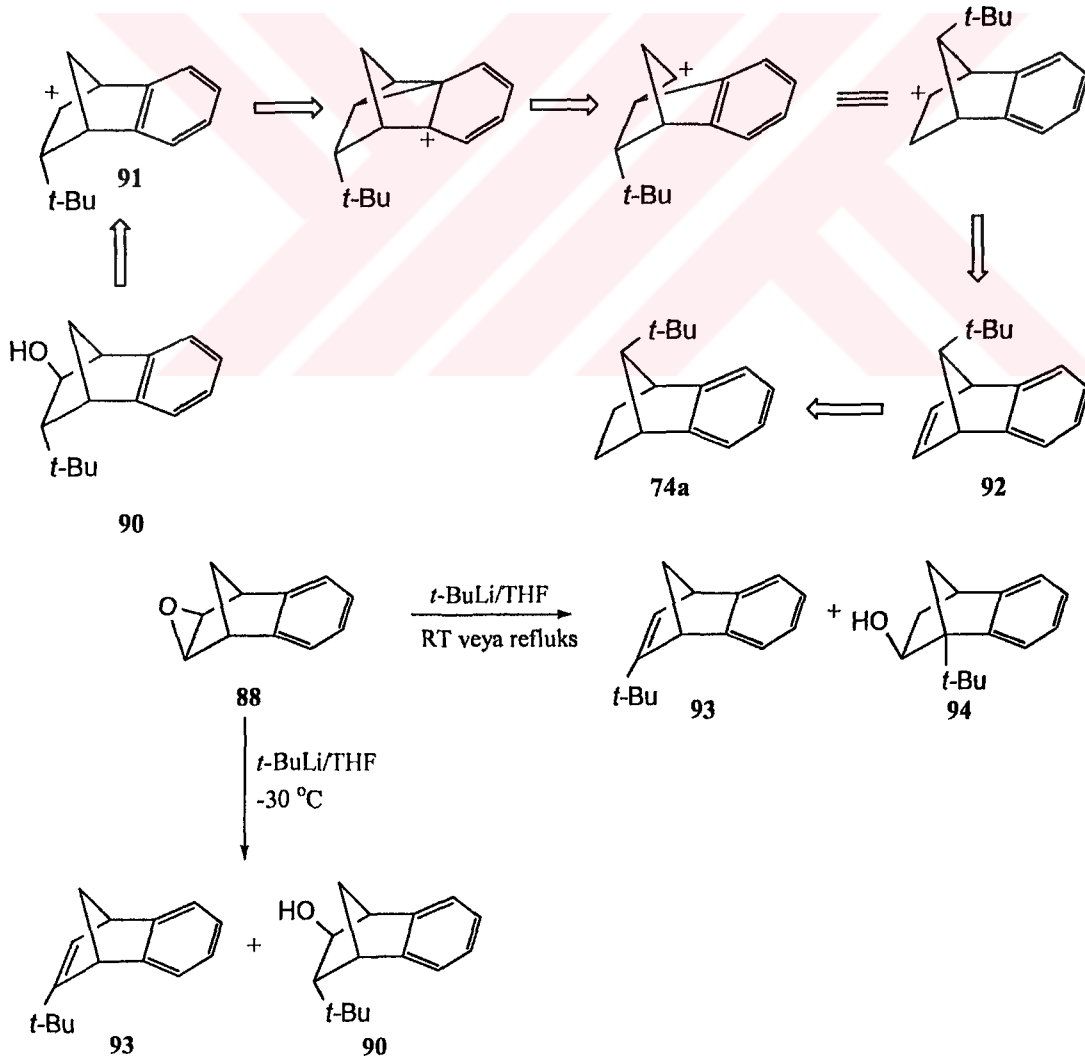


Şekil 3.20. Epoksit 88, alkol alken 87 ve mezilat 89'un 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)



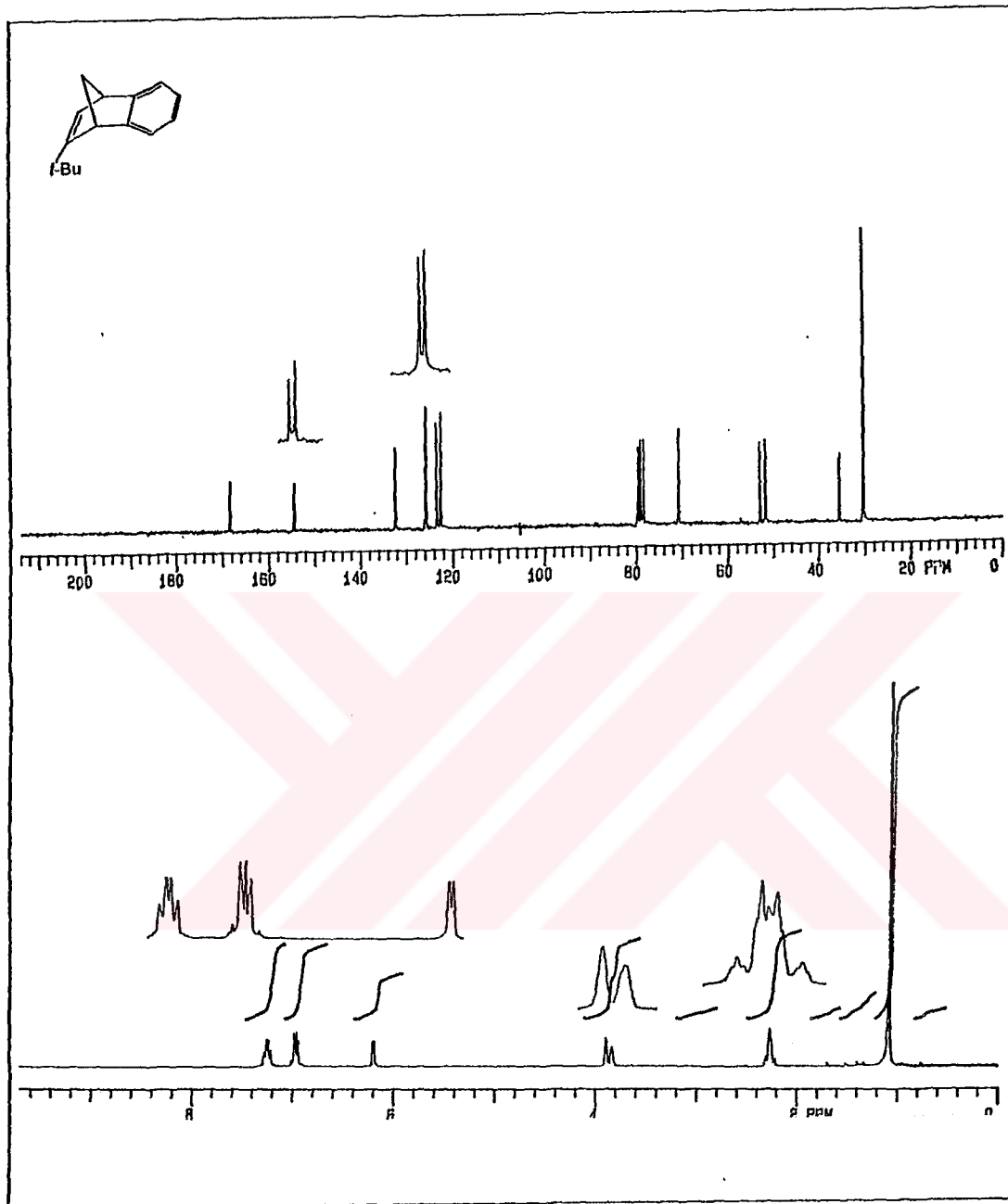
Mezilat bileşiği **89** *t*-BuLi ile reaksiyona sokuldu. Bu reaksiyonların sonucunda arzu edilen S_N2 sübstitüsyon ürünü yerine kantitatif olarak alkol **87** elde edildi. Bu beklenmeyen hidroliz reaksiyonunu *t*-BuLi'nin CH₃SO₃⁻ grubunu sübstitüe etmek yerine sülfonil grubuna saldırarak O-S bağıni parçalamasıyla açıklamaktayız. Mezilatın *t*-BuOK ve MeLi ile reaksiyonu da tek ürün olarak alkolü verdi.

Mezilat **89** ve monobromür **86**'nın sübstitüsyon reaksiyonlarından arzu edilen 7-*tert*-butil (veya *tert*-butoksi) benzonorbornen **74a** (veya **74b**) elde edilemeyince epoksit bileşiğini *t*-BuLi ile açıp, nonklasik bir karbokasyon düzenlenmesi sonucu 7-*tert*-butilbenzonorbornadienin sentezi amaçlandı.

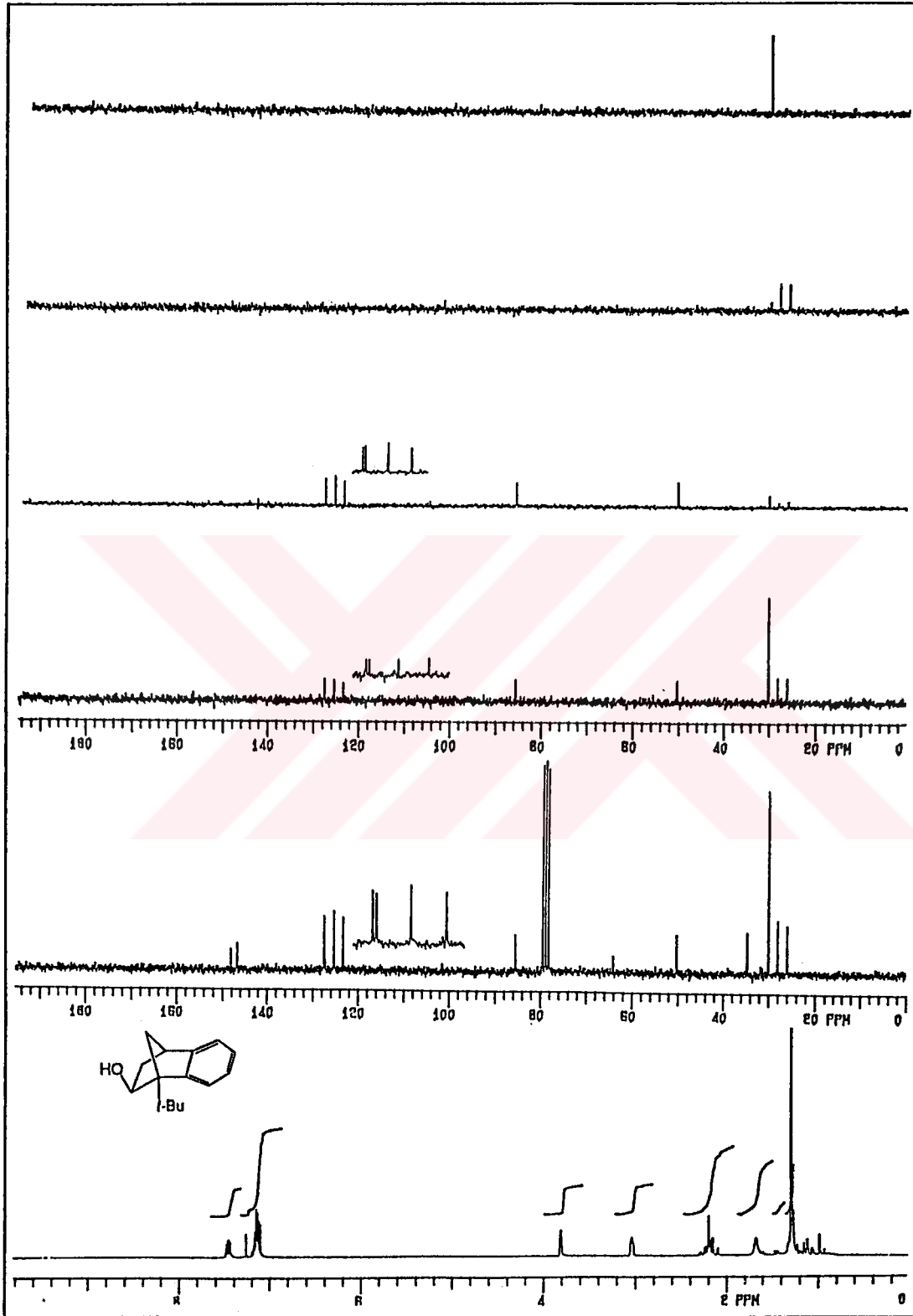


Bu amaçla epoksit **88** THF içerisinde oda sıcaklığında ve THF'nin kaynama sıcaklığında *t*-BuLi ile reaksiyona sokuldu. Bu reaksiyonlardan ana ürün olarak *2-tert*-butilbenzonorbornadien (**93**) (Ford, 1971) ve düzenlenme ürünü **94** elde edildi. Reaksiyon düşük sıcaklıkta yapıldığında ise benzonorbornadien türevi **93**'ün yanı sıra epoksite *tert*-butil grubunun katıldığı alkol **90** elde edildi. Ancak denenen bütün reaksiyon şartlarında arzu edilen **90** bileşiği yüksek bir verimle elde edilemedi. Bu yüzden *7-tert*-butil benzonorbornen **74a** nın bu yolla sentezinden de vazgeçildi.

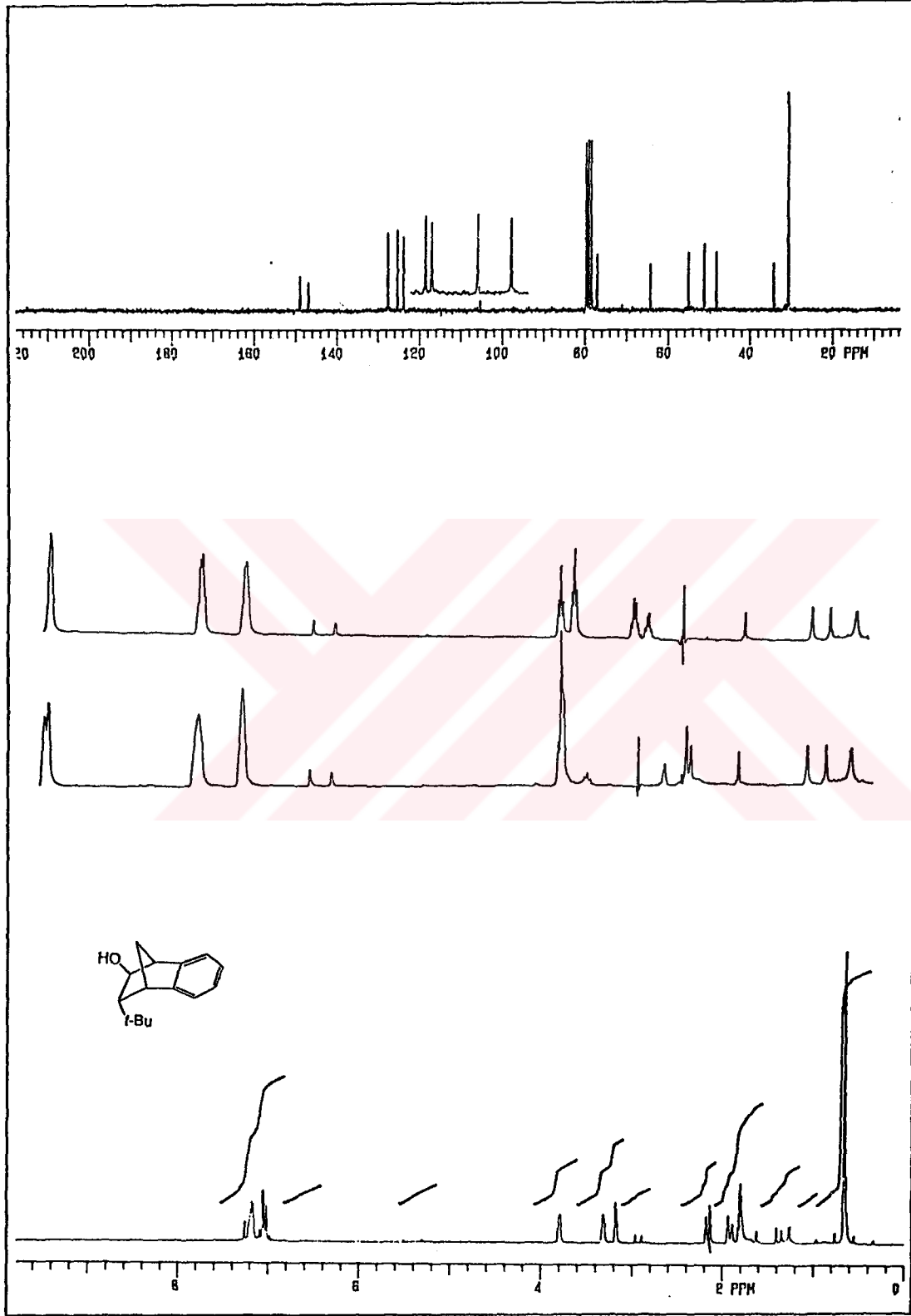
2-tert-Butilbenzonorbornadien (**93**), alkol **90** ve **94**'ün yapıları spektroskopik olarak ortaya kondu. Alkenin ¹H-NMR spektrumunda dört aromatik, bir olefinik, iki köprübaşı ve iki köprü protonuna ait rezonans sinyalleri mevcuttur. Alkol **94**'ün spektrumunda yaklaşık 3.8 ppm civarındaki multipllet OH'ın bağlı olduğu karbondaki protonun rezonans sinyalidir. *t*-Butil grubunun köprübaşında olmasından dolayı bu grubun bağlı olduğu köprübaşı karbonu kuarterner bir karbondur. Moleküle ait diğer köprü başı protonu ise 3 ppm civarında rezonans olmuştur. Köprü ve etano köprüsündeki metilenik protonlar ise 2 ppm ve 1.2 ppm civarında multipllet olarak rezonans olmaktadır. Bu molekülün DEPT ¹³C-NMR spektrumunda alifatik bölgede ikisi metilenik ikisi kuarterner olmak üzere toplam yedi karbon rezonans sinyali vardır. Alkol **90**'nın yapısı ¹H-NMR spektrumu ve özellikle de çift rezonans deneyleri ile ortaya kondu. Spektrumda 2.14 ve 1.03 ppm'deki AB sistemi metano köprüsüne aittir ve 9 Hz'lik etkileşme sabiti bu tür sistemlerdeki etkileşme sabitlerine uygundur. Moleküle ait ¹³C-NMR spektrumunda da beklenildiği gibi 13 rezonans sinyali mevcuttur.



Şekil 3.21. 2-*tert*-Butilbenzonorbornadien (93) 200 MHz ^1H -NMR ve 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)



Şekil 3.22. Alkol molekülü 94'ün 200 MHz $^1\text{H-NMR}$ ve 50 MHz normal ve DEPT $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)



Şekil 3.23. Alkol molekülü 90° 'nın $200\text{ MHz } ^1\text{H}$ -NMR ve $50\text{ MHz } ^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu (CDCl_3)

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Saflaştırma

Deneylerde kullanılan bütün çözücü ve kimyasal maddelerin saflaştırma işlemleri literatürde açıklanan şekilde yapıldı (Armarego ve Perrin 1996).

4.2. Kromatografik Ayrımlar

4.2.1. Kolon Kromatografisi

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

Alüminyum oksit 90 (70-230 mesh ASTM) (Merck)

Florosil Mesh:60-100/pr (Sigma)

4.2.2. İnce Tabaka Kromatografisi

Silikajel 60 HF₂₅₄₊₃₆₆ (preperatif) (Merck)

4.3. Spektrumlar

¹H-NMR Varian 60 MHz Spektrometre

¹H-NMR Varian 200 MHz Spektrometre

¹³C-NMR Varian 50 MHz Spektrometre

Matson 1000 FTIR Spectrometer

4.4.1. Benzonorbornadienin sentezi

İki litrelik, üç boyunlu balonda 64.35 g (0.55 mol) *izo*-amilnitrit 800 ml diklormetanda çözüldü. Balonun boyunlarından birine geri soğutucu birine de mekanik karıştırıcı takıldı. Diğer boyuna yerleştirilen damlatma hunisi yardımıyla 68.5 g (0.5 mol) antranilik asit ve 33 g (0.5 mol) taze destillenmiş siklopentadienin 300 ml asetondaki çözeltisi 1 saat içerisinde damla damla ilave edildi. İlaveye başlandığı esnada balon muhtevası su banyosunda ısıtılarak hafifçe kaynaması sağlandı. İlave ile birlikte gaz çıkışının (CO₂ ve N₂) gözlenmesi ile ısıtma durduruldu. İlave bittikten sonra, reaksiyon kabı tekrar ısıtılarak 6 saat çözücünün reflusu sağlandı. Çözücü uçurulduktan sonra, geriye kalan kısma 350 ml doymuş NaHCO₃ verildi. CO₂ çıkışı bittikten sonra 1 lt petrol eteri ile ekstrakte edildi. Organik faz NaHCO₃ ile yıkandıktan sonra CaCl₂ üzerinden kurutuldu. Çözücü vakumda uzaklaştırıldıktan sonra geriye kalan kısım 10 mm Hg de destillendi. 72-81°C arasında gelen fraksiyonlar toplandı. %34 verimle (Lit: %40) 22.5 g benzonorbornadien elde edildi.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 7.45-7.37 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, aromatik, 2H), 7.19-7.14 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, aromatik, 2H), 6.97 (t, J=1.8 Hz, çift bağ, 2H), 4.10 (t, J=1.8 Hz, köprübaşı, 2H), 2.48 (bd, J=7.1 Hz, AB sisteminin A kısmı, köprü, 1H), 2.44 (bd, J=7.1 Hz, AB sisteminin B kısmı, köprü, 1H).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 154.0, 145.2, 126.5, 123.8, 72.4, 52.6, 25.0.

4.4.2. Benzonorbornen sentezi

40 g (0.28 mol) Benzonorbornadien 250 ml iki boyunlu balonda 125 ml etil asetat ile çözüldü. Ortama katalitik miktarda Pd/CaCO₃ ilave edildi. Manyetik olarak karıştırılan çözelti içerisindeki çözünmüş gazlar vakum yapılarak uzaklaştırıldı. Elde edilen çözeltiden kuru hidrojen geçirildi. Hidrojenasyonun bitip bitmediği ¹H-NMR ile takip edilerek reaksiyonun 6 günde bittiği tespit edildi. Daha sonra çözücü evaporatörde

uzaklaştırıldı. Ham ürün kısa bir SiO₂ (10 g) kolondan hekzan (200 ml) ile süzülde. Çözücüsü çektilirdikten sonra 40 g (%98.6) benzonorbornen elde edildi.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 7.30-7.15 (m, AA'BB' sistemi, aromar, 4H), 3.46 (m, köprübaşı, 2H), 2.04-1.96 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, etano köprüsü, 2H), 1.84 (dt, *J*=8.7 Hz, 1.9 Hz, AB sisteminin A kısmı, köprü, 1H), 1.63 (bd, *J*=8.7 Hz, AB sisteminin B kısmı, köprü, 1H), 1.33-1.25 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, etano köprüsü, 2H).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 150.3, 127.5, 122.5, 51.4, 45.8, 29.1.

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): 2968, 2875, 1466, 1293, 1227, 1162, 1120, 1023, 950, 768.

4.4.3. Etil diazoasetatın benzonorbornen ile reaksiyonu

100 ml'lik tek boyunlu balonda mağnetik olarak oda sıcaklığında karıştırılan 40 g (0.27 mol) benzonorbornen'e 100 mg (0.15 mmol) rodyum (II) trifloroasetat dimeri ilave edildi. Bu karışıma oda sıcaklığında 5.5 g (0.054 mol) etil diazoasetat 2.5 saatte damla damla verildi. Damlatma işleml bittikten sonra kahve renkli reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 12 saat daha karıştırıldı. Daha sonra reaksiyona girmeyen karben ve benzonorbornen'in aşırısını uzaklaştırmak için reaksiyon karışımına vakum destilsasyonu yapıldı. Vakumda (yağ banyosu 95-105°C aralığında) ilk önce reaksiyona girmeyen etil diazoasetat (1.7 g) 40°C de geldi. Daha sonra 42-50°C aralığında reaksiyona girmeyen benzonorbornen (34.7 g) geldi. 5.5 g ham ürün elde edildi. SHT türevleri *cis*-42 ve *trans*-42'yi ayırmak için ham ürün 80 cm'lik florosil kolonda ilk önce 150 ml hekzan ile yürütüldü. İlk fraksiyonlarda reaksiyona girmeyen 500 mg benzonorbornen ayrıldı. Daha sonra (1/99) etil asetat/hekzan ile yürütüldü. İlk önce 2 g (9/1 oranında) *trans*-42/*cis*-42 karışımı daha sonrada 1 g (8/2 oranında) *cis*-42/*trans*-42 karışımı elde edildi. Az miktarda ham ürün alınarak SiO₂, Al₂O₃ ve florosil gibi kolon materyallerinde ve SiO₂ ince tabaka kromatografisinde çalışıldı. Fakat preparatif olarak

ürünleri elde etmek mümkün olmadı. Ancak bu ürünleri analitik saflıkta ayırmayı başararak $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ ve IR spektrumları alındı. Ham ürünün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu alınarak *trans-42* ve *cis-42*'nin 31:69 oranında olduğu tespit edildi.

***trans-42* için;**

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ 6.30 (d, $J=7.9$ Hz, AB sisteminin A kısmı, çift bağ, 2H), 4.65 (dd, $J=7.9$ Hz, 6.1 Hz, AB sisteminin B kısmı, çift bağ, 2H), 4.17 (q, $J=7.2$ Hz, OCH_2 , 2H), 3.00 (m, köprübaşı, 2H), 2.29 (t, $J=6.1$ Hz, alilik CH, 1H), 1.82-1.74 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, etano köprüsü, 2H), 1.62 (dt, $J=8.4$ Hz, 1.8 Hz, AB sisteminin A kısmı, köprü, 1H), 1.34 (bd, $J=8.4$ Hz, AB sisteminin B kısmı, köprü, 1H), 1.26 (t, $J=7.2$ Hz, CH_3 , 3H), 1.21-0.09 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, etano köprüsü, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): δ 175.5, 148.7, 123.5, 99.6, 62.6, 50.5, 47.8, 42.9, 28.7, 16.1.

IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 2968, 2871, 1739, 1612, 1458, 1381, 1297, 1189, 1112, 1042, 946, 758.

***cis-42* için;**

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ 6.35 (bd, $J=8.8$ Hz, AB sisteminin A kısmı, çift bağ, 2H), 5.28 (dd, $J=8.8$ Hz, 5.5 Hz, AB sisteminin B kısmı, çift bağ, 2H), 4.25 (q, $J=7.1$ Hz, OCH_2 , 2H), 3.13 (m, köprübaşı, 2H), 2.38 (t, $J=5.5$ Hz, alilik CH, 1H), 1.87-1.71 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, etano köprüsü, 2H), 1.68-1.08 (m, etano köprüsü ve köprü, 4H), 1.31 (t, $J=7.1$ Hz, CH_3 , 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): δ 175.3, 149.4, 125.7, 115.8, 62.8, 48.1, 47.2, 28.6 (2C), 16.2.

IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 2968, 2871, 1739, 1605, 1451, 1370, 1304, 1189, 1104, 1042.

4.4.4. 7-Bromo-2,3,4,7-tetrahidro-1H-1,4-metano-benzosiklohepten-7-karboksilik asit etil ester (59)

1100 mg (4.78 mmol) SHT izomerlerinin karışımı 100 ml'lik bir balonda 40 ml CCl_4 de çözüldü. 765 mg (4.78 mmol) Br_2 'un 5 ml CCl_4 deki çözeltisi oda sıcaklığında 10 dakika da damlatıldı. Oda sıcaklığında 6 saat karıştırmanın ardından reaksiyon karışımının çözücüsü evaporatörde uzaklaştırıldı. Ham ürün etilasetat/ CH_2Cl_2 'den kristalendirildi. Kahve renkli kristallerin erime noktası $110-111^\circ\text{C}$ 'dir. (200 mg, %13.5)

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ 9.63 (d, $J=9.7$ Hz, AB sisteminin A kısmı, çift bağ, 2H), 9.30 (d, $J=9.7$ Hz, AB sisteminin B kısmı, çift bağ, 2H), 4.57 (q, $J=7.0$ Hz, OCH_2 , 2H), 4.11 (m, köprübaşı, 2H), 2.46-2.34 (m, etano köprüsü, köprü, 3H), 1.95 (d, $J=10.3$ Hz, AB sisteminin B kısmı, köprü, 1H), 1.49 (t, $J=7.0$ Hz, CH_3 , 3H), 1.52-1.45 (m, etano köprüsü, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): δ 182.5, 165.5, 154.5, 148.0, 147.8, 66.7, 52.9, 51.8, 26.4, 16.3.

IR (KBr, cm^{-1}): 3400, 3056, 2971, 2941, 2871, 1736, 1505, 1451, 1374, 1277, 1235, 1170, 1104, 1073.

4.4.5. *cis*-42 ve *trans*-42'nin karışımının maleikanhidrit ile reaksiyonu

200 mg (0.87 mmol) *cis*-42 ve *trans*-42 karışımı ve taze süblime edilmiş 600 mg (6.12 mmol) maleikanhidrit, 10 ml toluende çözülerek bir tüpün içerisine alındı. Tüpün ağzı

kapatılarak 110-115°C deki yağ banyosunda 36 saat reaksiyona devam edildi. Daha sonra soğutulan reaksiyon karışımının çözücüsü uzaklaştırıldı. Maleikanhidritin aşırısını uzaklaştırmak için kalıntı 100 ml CHCl_3 'de çözülerek, organik faz önce %10'luk HCl (3x50 ml) ile sonrada doygun NaHCO_3 (1x50 ml) ile yıkandı. Organik faz CaCl_2 üzerinden kurutuldu. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra ham üründen katılma ürünleri fraksiyonlu kristallendirme ile ayrıldı. Katılma ürünlerini SiO_2 ve florosil kolondan ayırmak mümkün olmadı.

endo-anti-62 için:

Reaksiyon karışımından CH_2Cl_2 /eter çözücü karışımı ile soğukta ilk elde edilen kristaller *endo-anti-62*'dir. Beyaz renkli olan kristallerin (25 mg, %8.76) erime noktası 178-179°C dir.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ 4.05 (q, $J=7.1$ Hz, OCH_2 , 2H), 3.77 (m, 2H), 3.31 (m, 2H), 2.83 (m, 2H), 1.82-1.78 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, etano köprüsü, 2H), 1.67 (m, siklopropan, 2H), 1.28-1.13 (m, köprü, 2H), 1.20 (t, $J=7.1$ Hz, CH_3 , 3H), 1.10-1.06 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, etano köprüsü, 2H), 0.50 (d, $J=3.0$ Hz, siklopropan, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): δ 173.8, 173.6, 144.9, 62.8, 53.8, 48.4, 46.2, 36.8, 27.1, 23.3, 23.2, 16.2.

IR (KBr, cm^{-1}): 2960, 2883, 1851, 1778, 1716, 1470, 1420, 1279, 1239, 1162, 1073, 931, 842.

exo-anti-62 için:

Karışımından ikinci olarak CH_2Cl_2 /eter karışımından soğukta 40 mg *exo-anti-62:endo-anti-62* karışımı (6:4) kristallendirildi. Bu karışım da eterde sıcakta çözülerek oda

sıcaklığında kristallendirilmeye bırakıldı. Oda sıcaklığında elde edilen kristaller (10 mg, %3.5) *exo-anti-62*'dir. Beyaz renkli kristallerin erime noktası 188-189°C'dir.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 4.05 (q, *J*=7.1 Hz, OCH₂, 2H), 3.71 (m, 2H), 3.10 (m, 2H), 2.93 (m, 2H), 1.86-1.82 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, etano köprüsü, 2H), 1.70 (m, siklopropan, 2H), 1.34-1.10 (m, etano köprüsü, köprü, 4H), 1.20 (t, *J*=7.1 Hz, CH₃, 3H), 0.40 (d, *J*=3.0 Hz, siklopropan, 1H).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 173.6, 173.2, 146.2, 62.7, 54.7, 49.9, 46.1, 35.9, 27.2, 20.4, 18.3, 16.1.

IR (KBr, cm⁻¹): 2968, 2871, 1863, 1786, 1720, 1451, 1420, 1304, 1235, 1162, 1073, 927, 768.

exo-syn-62 için:

Karışımdan üçüncü olarak 100 mg *exo-syn-62:endo-anti-62* (7.5/2.5 oranında) karışımı CH₂Cl₂/eter'den soğukta kristallendirildi. Bu karışımda CH₂Cl₂/eter içerisinde oda sıcaklığında yeniden kristallendirildi. Oda sıcaklığında elde edilen kristaller (25 mg, %8.76) *exo-syn-62*'dir. Beyaz renkli kristallerin erime noktası erime noktası 179-180°C'dir.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 4.08 (q, *J*=7.2 Hz, OCH₂, 2H), 3.69 (m, 2H), 2.93 (m, 2H), 2.84 (m, 2H), 1.79-1.71 (m, siklopropan, etano köprüsü, 4H), 1.49 (bd, *J*=7.8 Hz, AB sisteminin A kısmı, köprü, 1H), 1.29 (d, *J*=3.0 Hz, siklopropan, 1H), 1.22 (t, *J*=7.2 Hz, CH₃, 3H), 1.20-1.16 (m, köprü, 1H), 0.88-.81 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, etano köprüsü, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): δ 173.7, 172.7, 144.6, 62.7, 51.0, 50.2, 46.1, 35.6, 27.5, 20.2, 18.9, 16.1.

IR (KBr, cm^{-1}): 2971, 2883, 1855, 1778, 1716, 1420, 1304, 1235, 1177, 1066, 919, 815, 758.

Çizelge 4.1. *endo-anti-62* için atomik koordinatlar ($\times 10^4$) ve denge anizotropik yerleşim parametreleri ($\text{Å}^2 \times 10^3$). U(eq) ortogonal U_{ij} tensorunun 1/3'ü olarak tanımlanan

	x	y	z	U(eq)
O(1)	305(3)	7512(2)	1341(1)	122(1)
O(2)	-677(2)	6714(2)	2342(1)	82(1)
O(3)	-1752(3)	6378(2)	3421(1)	108(1)
O(4)	1422(2)	12719(2)	4375(1)	75(1)
O(5)	-881(3)	12758(2)	3552(1)	96(1)
C(1)	-785(3)	8762(2)	2264(1)	57(1)
C(2)	-1544(3)	8368(2)	2974(1)	59(1)
C(3)	-617(3)	8908(2)	3735(1)	52(1)
C(4)	1105(3)	8523(2)	3743(1)	46(1)
C(5)	2374(3)	7906(2)	4304(1)	62(1)
C(6)	3635(3)	8842(2)	4632(2)	71(1)
C(7)	4429(3)	9203(2)	3914(2)	73(1)
C(8)	3534(3)	8434(2)	3254(2)	61(1)
C(9)	1788(3)	8837(2)	3128(1)	46(1)
C(10)	732(3)	9535(2)	2535(1)	51(1)
C(11)	4(3)	10571(2)	2911(1)	54(1)
C(12)	-786(3)	10207(2)	3591(1)	55(1)
C(13)	3322(3)	7314(2)	3713(2)	78(1)
C(14)	-322(4)	7665(3)	1900(2)	78(1)
C(15)	-1382(3)	7080(3)	2969(2)	74(1)
C(16)	664(3)	11018(2)	3710(1)	52(1)
C(17)	300(4)	12240(2)	3858(2)	60(1)
C(18)	1236(4)	13954(3)	4534(2)	105(1)
C(19)	2819(4)	14428(3)	4848(2)	104(1)

Çizelge 4.2. *endo-anti-62* için bağ uzunlukları [Å] ve açıları [$^\circ$]

O(1)	C(14)	1.181(3)	C(9)	C(10)	1.493(3)
O(2)	C(15)	1.376(3)	C(10)	C(11)	1.527(3)
O(2)	C(14)	1.393(3)	C(11)	C(12)	1.491(3)
O(3)	C(15)	1.198(3)	C(11)	C(16)	1.511(3)
O(4)	C(17)	1.323(3)	C(12)	C(16)	1.518(3)
O(4)	C(18)	1.464(3)	C(16)	C(17)	1.472(3)
O(5)	C(17)	1.208(3)	C(18)	C(19)	1.460(4)
C(1)	C(14)	1.489(4)	C(4)	C(5)	1.511(3)
C(1)	C(2)	1.533(3)	C(5)	C(13)	1.539(3)
C(1)	C(10)	1.563(3)	C(5)	C(6)	1.557(3)

Çizelge 4.2. (devamı)

C(2)	C(15)	1.491(4)	C(6)	C(7)	1.549(3)
C(2)	C(3)	1.564(3)	C(7)	C(8)	1.555(3)
C(3)	C(4)	1.498(3)	C(8)	C(9)	1.513(3)
C(3)	C(12)	1.523(3)	C(8)	C(13)	1.541(3)
C(4)	C(9)	1.330(3)	C(9)	C(10)	1.493(3)
C(4)	C(5)	1.511(3)	C(10)	C(11)	1.527(3)
C(5)	C(13)	1.539(3)	C(11)	C(12)	1.491(3)
C(5)	C(6)	1.557(3)	C(11)	C(16)	1.511(3)
C(6)	C(7)	1.549(3)	C(12)	C(16)	1.518(3)
C(7)	C(8)	1.555(3)	C(16)	C(17)	1.472(3)
C(8)	C(9)	1.513(3)	C(18)	C(19)	1.460(4)
C(8)	C(13)	1.541(3)	C(4)	C(5)	1.511(3)
C(15)-O(2)-C(14)	110.0(2)	C(10)-C(9)-C(8)	136.5(2)		
C(17)-O(4)-C(18)	116.8(2)	C(9)-C(10)-C(11)	110.90(19)		
C(14)-C(1)-C(2)	104.5(2)	C(9)-C(10)-C(1)	105.8(2)		
C(14)-C(1)-C(10)	111.5(2)	C(11)-C(10)-C(1)	102.87(19)		
C(2)-C(1)-C(10)	109.50(18)	C(12)-C(11)-C(16)	60.74(15)		
C(15)-C(2)-C(1)	104.0(2)	C(12)-C(11)-C(10)	111.4(2)		
C(15)-C(2)-C(3)	111.5(2)	C(16)-C(11)-C(10)	123.1(2)		
C(1)-C(2)-C(3)	110.61(19)	C(11)-C(12)-C(16)	60.27(14)		
C(4)-C(3)-C(12)	111.09(19)	C(11)-C(12)-C(3)	111.5(2)		
C(4)-C(3)-C(2)	104.38(19)	C(16)-C(12)-C(3)	122.0(2)		
C(12)-C(3)-C(2)	103.29(19)	C(5)-C(13)-C(8)	94.6(2)		
C(9)-C(4)-C(3)	115.3(2)	O(1)-C(14)-O(2)	119.3(3)		
C(9)-C(4)-C(5)	107.9(2)	O(1)-C(14)-C(1)	130.3(3)		
C(3)-C(4)-C(5)	136.7(2)	O(2)-C(14)-C(1)	110.3(3)		
C(4)-C(5)-C(13)	99.03(19)	O(3)-C(15)-O(2)	119.3(3)		
C(4)-C(5)-C(6)	106.5(2)	O(3)-C(15)-C(2)	129.6(3)		
C(13)-C(5)-C(6)	99.8(2)	O(2)-C(15)-C(2)	111.1(3)		
C(7)-C(6)-C(5)	103.5(2)	C(17)-C(16)-C(11)	115.5(2)		
C(6)-C(7)-C(8)	103.1(2)	C(17)-C(16)-C(12)	115.7(2)		
C(9)-C(8)-C(13)	98.9(2)	C(11)-C(16)-C(12)	58.99(15)		
C(9)-C(8)-C(7)	106.4(2)	O(5)-C(17)-O(4)	123.1(3)		
C(13)-C(8)-C(7)	100.0(2)	O(5)-C(17)-C(16)	124.9(3)		
C(4)-C(9)-C(10)	115.2(2)	O(4)-C(17)-C(16)	112.0(2)		
C(4)-C(9)-C(8)	108.2(2)	C(19)-C(18)-O(4)	108.7(3)		

Çizelge 4.3. *endo-anti-62* anizotropik yerleşim parametreleri ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). Anizotropik yerleşim faktörü $-2\pi^2[h^2a^*U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$ formülünden hesaplanan

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O(1)	162(2)	114(2)	103(2)	-53(2)	65(2)	-47(2)
O(2)	93(2)	70(2)	82(2)	-22(1)	7(1)	-18(1)
O(3)	149(2)	83(2)	91(2)	5(1)	12(2)	-52(2)
O(4)	73(1)	54(1)	92(1)	-22(1)	-6(1)	11(1)
O(5)	90(2)	66(2)	119(2)	-13(1)	-26(1)	29(1)
C(1)	57(2)	63(2)	48(2)	-4(1)	-2(1)	-9(1)

Çizelge 4.3. (devamı)

C(2)	47(2)	64(2)	62(2)	-5(1)	2(1)	-11(1)
C(3)	51(2)	56(2)	50(2)	-1(1)	11(1)	-6(1)
C(4)	50(2)	40(2)	47(2)	-4(1)	0(1)	-4(1)
C(5)	72(2)	49(2)	64(2)	4(1)	0(2)	0(1)
C(6)	70(2)	69(2)	65(2)	0(2)	-15(2)	0(2)
C(7)	51(2)	79(2)	86(2)	-8(2)	1(2)	-6(2)
C(8)	51(2)	64(2)	69(2)	-14(2)	8(1)	2(1)
C(9)	47(2)	41(2)	48(2)	-9(1)	4(1)	-6(1)
C(10)	56(2)	54(2)	44(2)	-1(1)	9(1)	-8(1)
C(11)	55(2)	55(2)	50(2)	2(1)	-2(1)	2(1)
C(12)	48(2)	56(2)	61(2)	-3(1)	6(1)	4(1)
C(13)	72(2)	56(2)	103(2)	-8(2)	-2(2)	16(2)
C(14)	80(2)	79(3)	74(2)	-18(2)	11(2)	-28(2)
C(15)	74(2)	74(3)	71(2)	-7(2)	-3(2)	-30(2)
C(16)	54(2)	41(2)	60(2)	-4(1)	1(1)	7(1)
C(17)	62(2)	52(2)	66(2)	-2(2)	5(2)	7(2)
C(18)	102(3)	57(2)	145(3)	-48(2)	-16(2)	19(2)
C(19)	114(3)	70(2)	130(3)	-21(2)	27(2)	-13(2)

Çizelge 4.4. *endo-anti-62* için hidrojen koordinatları ($\times 10^4$) ve yerleşim parametreleri ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	x	y	z	U(eq)
H(1)	-1579	9192	1903	68
H(2)	-2692	8588	2915	70
H(3)	-1067	8663	4200	62
H(5)	1971	7398	4686	75
H(6A)	3107	9497	4841	85
H(6B)	4434	8522	5036	85
H(7A)	5584	9044	3994	88
H(7B)	4257	10020	3799	88
H(8)	4061	8351	2787	73
H(10)	1297	9766	2101	61
H(11)	-596	11130	2556	65
H(12)	-1846	10551	3634	66
H(13A)	2689	6730	3404	94
H(13B)	4347	6989	3952	94
H(16)	1701	10704	3961	63
H(18A)	811	14357	4059	125
H(18B)	481	14058	4906	125
H(19A)	3212	14048	5329	156
H(19B)	2719	15245	4938	156
H(19C)	3568	14304	4483	156

Çizelge 4.5. *exo-anti-62* için atomik koordinatlar ($\times 10^4$) ve denge izotropik yerleşim parametreleri ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). $U(\text{eq})$ ortogonal U_{ij} tensorunun $1/3$ 'ü olarak tanımlanan

	x	y	z	$U(\text{eq})$
O(1)	4088(2)	1757(2)	743(2)	80(1)
O(2)	5673(2)	2325(2)	1980(1)	60(1)
O(3)	6936(2)	3339(2)	3228(2)	78(1)
O(4)	3845(2)	-370(2)	3986(2)	72(1)
O(5)	2108(2)	29(2)	4543(1)	54(1)
C(1)	3697(2)	3444(2)	1780(2)	46(1)
C(2)	4670(2)	3958(2)	2651(2)	45(1)
C(3)	4184(2)	3704(2)	3562(2)	42(1)
C(4)	2881(2)	4339(2)	3356(2)	40(1)
C(5)	2223(2)	5287(3)	3850(2)	51(1)
C(6)	1247(3)	4541(3)	4276(2)	62(1)
C(7)	231(3)	4075(3)	3389(2)	63(1)
C(8)	745(2)	4599(3)	2559(2)	54(1)
C(9)	2019(2)	3938(3)	2595(2)	43(1)
C(10)	2473(2)	2880(3)	2058(2)	45(1)
C(11)	3044(2)	1794(2)	2728(2)	42(1)
C(12)	4029(2)	2267(2)	3581(2)	40(1)
C(13)	1280(3)	5876(3)	2982(2)	60(1)
C(14)	4438(3)	2431(3)	1408(2)	56(1)
C(15)	5899(3)	3243(3)	2687(2)	53(1)
C(16)	2806(2)	1650(2)	3702(2)	43(1)
C(17)	2997(3)	336(3)	4078(2)	48(1)
C(18)	2172(3)	-1271(3)	4887(3)	77(1)
C(19)	980(3)	-1580(3)	5143(3)	89(1)

Çizelge 4.6. *exo-anti-62*'nin bağ uzunlukları [\AA] ve açıları [$^\circ$]

O(1)-C(14)	1.176(3)	C(4)-C(5)	1.494(3)
O(2)-C(14)	1.361(3)	C(5)-C(13)	1.523(4)
O(2)-C(15)	1.381(3)	C(5)-C(6)	1.541(4)
O(3)-C(15)	1.178(3)	C(6)-C(7)	1.531(4)
O(4)-C(17)	1.193(3)	C(7)-C(8)	1.540(4)
O(5)-C(17)	1.325(3)	C(8)-C(9)	1.501(3)
O(5)-C(18)	1.447(3)	C(8)-C(13)	1.521(4)
C(1)-C(14)	1.497(4)	C(9)-C(10)	1.500(4)
C(1)-C(2)	1.510(4)	C(10)-C(11)	1.518(3)
C(1)-C(10)	1.562(3)	C(11)-C(12)	1.485(3)
C(2)-C(15)	1.487(4)	C(11)-C(16)	1.502(3)
C(2)-C(3)	1.555(3)	C(12)-C(16)	1.493(3)
C(3)-C(4)	1.488(3)	C(16)-C(17)	1.476(4)
C(3)-C(12)	1.517(4)	C(18)-C(19)	1.435(4)
C(4)-C(9)	1.309(3)		

Çizelge 4.6. (devamı)

C(14)-O(2)-C(15)	110.7(2)	C(10)-C(9)-C(8)	136.4(2)
C(17)-O(5)-C(18)	115.3(2)	C(9)-C(10)-C(11)	110.6(2)
C(14)-C(1)-C(2)	104.3(2)	C(9)-C(10)-C(1)	104.3(2)
C(14)-C(1)-C(10)	111.4(2)	C(11)-C(10)-C(1)	103.21(19)
C(2)-C(1)-C(10)	110.5(2)	C(12)-C(11)-C(16)	59.96(16)
C(15)-C(2)-C(1)	104.6(2)	C(12)-C(11)-C(10)	111.3(2)
C(15)-C(2)-C(3)	110.8(2)	C(16)-C(11)-C(10)	122.8(2)
C(1)-C(2)-C(3)	110.36(19)	C(11)-C(12)-C(16)	60.57(16)
C(4)-C(3)-C(12)	110.5(2)	C(11)-C(12)-C(3)	111.8(2)
C(4)-C(3)-C(2)	103.9(2)	C(16)-C(12)-C(3)	122.2(2)
C(12)-C(3)-C(2)	104.2(2)	C(8)-C(13)-C(5)	94.3(2)
C(9)-C(4)-C(3)	115.8(2)	O(1)-C(14)-O(2)	120.3(3)
C(9)-C(4)-C(5)	108.0(2)	O(1)-C(14)-C(1)	129.5(3)
C(3)-C(4)-C(5)	136.0(2)	O(2)-C(14)-C(1)	110.3(3)
C(4)-C(5)-C(13)	99.2(2)	O(3)-C(15)-O(2)	120.7(3)
C(4)-C(5)-C(6)	107.0(2)	O(3)-C(15)-C(2)	129.5(3)
C(13)-C(5)-C(6)	99.9(2)	O(2)-C(15)-C(2)	109.8(2)
C(7)-C(6)-C(5)	102.9(2)	C(17)-C(16)-C(12)	113.9(2)
C(6)-C(7)-C(8)	103.4(2)	C(17)-C(16)-C(11)	113.7(2)
C(9)-C(8)-C(13)	98.9(2)	C(12)-C(16)-C(11)	59.47(15)
C(9)-C(8)-C(7)	107.3(2)	O(4)-C(17)-O(5)	123.5(2)
C(13)-C(8)-C(7)	99.6(2)	O(4)-C(17)-C(16)	125.0(2)
C(4)-C(9)-C(10)	115.4(2)	O(5)-C(17)-C(16)	111.5(2)
C(4)-C(9)-C(8)	107.8(2)	C(19)-C(18)-O(5)	109.5(3)

Çizelge 4.7. *exo-anti-62* için anizotropik yerleşim parametreleri. Anizotropik yerleşim faktörü $-2\pi^2[h^2a^*U_{11} + \dots + 2hk a^* b^* U_{12}]$ formülünden hesaplanan

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O(1)	103(2)	81(2)	66(1)	-16(1)	41(1)	5(1)
O(2)	63(1)	47(1)	81(1)	5(1)	40(1)	9(1)
O(3)	45(1)	82(2)	109(2)	3(1)	24(1)	4(1)
O(4)	85(2)	42(1)	107(2)	8(1)	55(1)	16(1)
O(5)	59(1)	33(1)	76(1)	13(1)	31(1)	-2(1)
C(1)	53(2)	42(2)	50(2)	10(1)	25(1)	8(1)
C(2)	44(2)	33(1)	65(2)	8(1)	28(1)	3(1)
C(3)	43(2)	33(1)	52(2)	1(1)	17(1)	-2(1)
C(4)	39(1)	33(1)	53(2)	2(1)	21(1)	-3(1)
C(5)	50(2)	41(2)	69(2)	-7(1)	28(1)	1(1)
C(6)	66(2)	57(2)	78(2)	-4(2)	44(2)	1(2)
C(7)	45(2)	60(2)	95(2)	3(2)	36(2)	-2(2)
C(8)	42(2)	52(2)	69(2)	4(2)	18(1)	5(1)
C(9)	41(1)	39(2)	54(2)	6(1)	20(1)	3(1)
C(10)	45(2)	46(2)	47(1)	-1(1)	14(1)	1(1)
C(11)	47(2)	36(2)	49(2)	0(1)	21(1)	3(1)
C(12)	43(1)	32(1)	49(2)	5(1)	19(1)	2(1)
C(13)	54(2)	44(2)	89(2)	4(2)	33(2)	9(2)
C(14)	68(2)	55(2)	55(2)	12(2)	34(2)	3(2)

Çizelge 4.7. (devamı)

C(15)	52(2)	45(2)	70(2)	10(2)	30(2)	-1(2)
C(16)	49(2)	29(1)	56(2)	3(1)	24(1)	1(1)
C(17)	55(2)	36(2)	59(2)	-1(1)	26(1)	-3(1)
C(18)	80(2)	40(2)	118(3)	33(2)	39(2)	1(2)
C(19)	87(3)	66(2)	121(3)	38(2)	40(2)	-9(2)

Çizelge 4.8. *exo-anti-62* için hidrojen koordinatları ($\times 10^4$) ve yerleşim parametreleri ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	x	y	z	U(eq)
H(1)	3428	4121	1303	56
H(2)	4806	4873	2578	54
H(3)	4789	4033	4142	50
H(5)	2802	5883	4282	61
H(6A)	1672	3830	4661	75
H(6B)	849	5090	4664	75
H(7A)	-631	4414	3370	76
H(7B)	186	3151	3372	76
H(8)	113	4629	1933	64
H(10)	1792	2596	1503	55
H(11)	3271	1016	2430	51
H(12)	4838	1768	3785	48
H(13A)	618	6407	3149	71
H(13B)	1723	6345	2578	71
H(16)	2137	2184	3872	51
H(18A)	2296	-1849	4394	92
H(18B)	2911	-1366	5439	92
H(19A)	902	-1057	5670	133
H(19B)	993	-2463	5323	133
H(19C)	247	-1427	4608	133

Çizelge 4.9. *exo-anti-62* için atomik koordinatlar ($\times 10^4$) ve denge izotropik yerleşim parametreleri ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). U(eq) ortogonal U_{ij} tensorunun 1/3'ü olarak tanımlanan

	x	y	z	U(eq)
O(1)	12887(7)	3250(3)	5346(4)	119(2)
O(2)	10389(6)	3505(2)	4087(3)	84(1)
O(3)	7616(7)	3491(2)	2928(4)	105(2)
O(4)	12709(6)	1589(2)	1670(4)	95(1)
O(5)	12096(11)	501(2)	1910(5)	167(3)
C(1)	10110(7)	2526(2)	5227(4)	62(1)
C(2)	8272(7)	2611(2)	4368(4)	64(1)
C(3)	7957(6)	1962(2)	3625(4)	62(1)
C(4)	7917(6)	1398(2)	4455(4)	60(1)
C(5)	6397(7)	983(3)	4882(6)	82(2)
C(6)	5949(8)	1331(3)	5957(6)	96(2)

Çizelge 4.9. (devamı)

C(7)	7811(7)	1246(3)	6820(5)	85(2)
C(8)	9086(7)	835(3)	6113(5)	65(1)
C(9)	9490(6)	1315(2)	5184(4)	53(1)
C(10)	11012(6)	1820(2)	5078(4)	54(1)
C(11)	11453(6)	1821(2)	3865(4)	58(1)
C(12)	9665(7)	1904(2)	3030(4)	64(1)
C(13)	7609(7)	382(3)	5404(6)	85(2)
C(14)	10819(7)	1252(2)	3029(4)	67(1)
C(15)	11332(9)	3113(3)	4953(5)	79(2)
C(16)	8609(9)	3229(3)	3707(5)	79(2)
C(17)	11985(10)	1150(3)	2143(5)	84(2)
C(18)	13700(20)	315(5)	1215(9)	198(5)
C(19)	15832(19)	330(7)	1861(12)	227(5)

Çizelge 4.10. *exo-syn-62*'nin bağ uzunlukları [Å] ve açıları [°]

O(1)-C(15)	1.175(6)	C(3)-C(4)	1.491(7)
O(2)-C(16)	1.401(7)	C(4)-C(9)	1.327(6)
O(2)-C(15)	1.382(7)	C(4)-C(5)	1.513(7)
O(3)-C(16)	1.199(6)	C(5)-C(6)	1.531(9)
O(4)-C(17)	1.193(6)	C(5)-C(13)	1.543(8)
O(5)-C(17)	1.314(7)	C(6)-C(7)	1.567(9)
O(5)-C(18)	1.564(12)	C(7)-C(8)	1.563(8)
C(1)-C(15)	1.517(8)	C(8)-C(9)	1.519(6)
C(1)-C(2)	1.551(6)	C(8)-C(13)	1.536(7)
C(1)-C(10)	1.557(6)	C(9)-C(10)	1.498(6)
C(2)-C(16)	1.489(7)	C(10)-C(11)	1.528(6)
C(2)-C(3)	1.554(7)	C(11)-C(12)	1.509(7)
C(3)-C(12)	1.513(7)		
C(11)-C(14)	1.523(7)	C(4)-C(9)-C(8)	108.4(4)
C(12)-C(14)	1.528(7)	C(4)-C(9)-C(10)	115.0(4)
C(14)-C(17)	1.460(7)	C(8)-C(9)-C(10)	134.3(4)
C(18)-C(19)	1.605(14)	C(9)-C(10)-C(11)	109.9(4)
C(16)-O(2)-C(15)	110.1(4)	C(9)-C(10)-C(1)	105.2(3)
C(17)-O(5)-C(18)	114.4(6)	C(11)-C(10)-C(1)	104.9(3)
C(15)-C(1)-C(2)	103.7(4)	C(12)-C(11)-C(14)	60.5(3)
C(15)-C(1)-C(10)	113.1(4)	C(12)-C(11)-C(10)	110.3(4)
C(2)-C(1)-C(10)	110.4(4)	C(14)-C(11)-C(10)	122.3(4)
C(16)-C(2)-C(1)	104.3(4)	C(11)-C(12)-C(14)	60.2(3)
C(16)-C(2)-C(3)	113.1(4)	C(11)-C(12)-C(3)	111.6(4)
C(1)-C(2)-C(3)	108.9(4)	C(14)-C(12)-C(3)	122.8(4)
C(4)-C(3)-C(12)	110.8(4)	C(5)-C(13)-C(8)	94.4(4)
C(4)-C(3)-C(2)	104.5(4)	C(17)-C(14)-C(11)	115.3(4)
C(12)-C(3)-C(2)	105.7(4)	C(17)-C(14)-C(12)	119.2(4)
C(9)-C(4)-C(3)	115.2(4)	C(11)-C(14)-C(12)	59.3(3)
C(9)-C(4)-C(5)	107.4(4)	O(1)-C(15)-O(2)	119.9(5)
C(3)-C(4)-C(5)	135.6(4)	O(1)-C(15)-C(1)	129.4(5)

Çizelge 4.10. (devamı)

C(6)-C(5)-C(4)	107.1(5)	O(2)-C(15)-C(1)	110.7(5)
C(6)-C(5)-C(13)	100.5(5)	O(3)-C(16)-O(2)	119.2(6)
C(4)-C(5)-C(13)	99.1(4)	O(3)-C(16)-C(2)	129.6(6)
C(5)-C(6)-C(7)	103.6(4)	O(2)-C(16)-C(2)	111.1(4)
C(8)-C(7)-C(6)	102.3(5)	O(4)-C(17)-O(5)	124.1(5)
C(9)-C(8)-C(7)	105.3(4)	O(4)-C(17)-C(14)	125.6(5)
C(9)-C(8)-C(13)	98.8(4)	O(5)-C(17)-C(14)	110.3(5)
C(7)-C(8)-C(13)	100.7(4)	C(19)-C(18)-O(5)	117.9(8)

Çizelge 4.11. *exo-syn-62* için anizotropik yerleşim parametreleri. Anizotropik yerleşim faktörü $-2\pi^2[h^2a^*{}^2U11 + \dots + 2hk a^* b^* U12]$ formülünden hesaplanan

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O(1)	123(4)	120(4)	100(4)	12(3)	-30(3)	-54(3)
O(2)	112(3)	68(2)	69(3)	8(2)	1(2)	-8(2)
O(3)	126(4)	97(3)	86(3)	24(2)	-1(3)	38(3)
O(4)	130(3)	77(3)	88(3)	7(2)	50(3)	-5(2)
O(5)	346(9)	63(3)	129(4)	-12(3)	152(6)	-6(3)
C(1)	71(3)	71(3)	40(3)	-2(2)	-4(2)	-1(2)
C(2)	65(3)	68(3)	55(3)	4(2)	-1(2)	11(2)
C(3)	53(3)	73(3)	53(3)	6(2)	-17(2)	5(2)
C(4)	48(3)	70(3)	60(3)	1(2)	-3(2)	-2(2)
C(5)	52(3)	91(4)	97(4)	11(3)	-4(3)	-9(3)
C(6)	57(3)	108(5)	129(6)	20(4)	33(4)	11(3)
C(7)	72(4)	105(4)	84(4)	20(3)	31(3)	9(3)
C(8)	51(3)	75(3)	68(3)	13(3)	9(2)	1(2)
C(9)	43(3)	66(3)	47(3)	6(2)	2(2)	2(2)
C(10)	46(2)	71(3)	43(3)	7(2)	-2(2)	3(2)
C(11)	60(3)	61(3)	53(3)	7(2)	8(2)	-2(2)
C(12)	87(3)	57(3)	41(3)	5(2)	-5(3)	-2(2)
C(13)	74(3)	77(4)	106(5)	15(3)	21(3)	-9(3)
C(14)	86(3)	59(3)	55(3)	5(2)	14(3)	-3(2)
C(15)	96(4)	75(4)	58(3)	-5(3)	-9(3)	-16(3)
C(16)	100(4)	72(4)	61(3)	6(3)	2(3)	25(3)
C(17)	128(5)	67(4)	61(3)	3(3)	28(4)	0(3)
C(18)	377(15)	103(6)	152(8)	-17(6)	159(10)	-1(8)
C(19)	245(11)	252(13)	202(12)	-8(9)	92(10)	13(10)

Çizelge 4.12. *exo-syn-62* için hidrojen koordinatları ($\times 10^4$) ve yerleşim parametreleri ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	x	y	z	U(eq)
H(1)	9834	2573	6003	74
H(2)	7200	2684	4773	77
H(3)	6786	1986	3084	74
H(5)	5310	864	4315	98

Çizelge 4.12. (devamı)

H(6A)	4900	1111	6234	115
H(6B)	5650	1807	5818	115
H(7A)	8365	1683	7049	102
H(7B)	7590	997	7488	102
H(8)	10173	603	6543	78
H(10)	12139	1742	5638	65
H(11)	12544	2089	3724	70
H(12)	9722	2218	2399	76
H(13A)	8128	116	4841	102
H(13B)	6947	91	5866	102
H(14)	10300	845	3337	80
H(18A)	13453	-137	907	238
H(18B)	13619	625	576	238
H(19A)	16135	779	2142	340
H(19B)	16673	203	1343	340
H(19C)	15963	16	2484	340

4.4.6. *trans*-42 ile DMAD'ın reaksiyonu

100 mg (0.44 mmol) *trans*-42 ve 85 mg (0.60 mmol) dimetil asetilendikarboksilat (DMAD) bir tüpün içerisinde 5 ml toluende çözüldü. Tüpün ağzı kapatıldıktan sonra $110\pm 5^{\circ}\text{C}$ 'ye ayarlanmış yağ banyosunda 12 saat bekletildi. Soğutulan reaksiyon karışımının çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra SiO_2 (20 cm) kolondan etil asetat/hekzan (5/95) ile elüe edildi. İlk olarak 18 mg DMAD ayrıldı. Daha sonraki fraksiyonlarda 140 mg (%86.6) *syn*-68 katılma ürünü geldi. Ham ürün CH_2Cl_2 /eter'den kristallendirilerek saflaştırıldı (60 mg, %37). Beyaz renkli kristallerin erime noktası $94-95^{\circ}\text{C}$ 'dir.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ 4.12 (m, 2H), 4.05 (q, $J=7.3$ Hz, OCH_2 , 2H), 3.74 (s, OCH_3 , 6H), 2.85 (m, 2H), 2.09 (m, siklopropan, 3H), 1.52-1.45 (m, etano köprüsü, köprü, 3H), 1.21 (t, $J=7.3$ Hz, CH_3 , 3H), 1.20 (bd, $J=8.4$ Hz, AB sisteminin B kısmı, köprü, 1H), 0.65-0.60 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, etano köprüsü, 2H).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 172.9, 168.7, 150.4, 147.2, 62.3, 53.9, 49.6, 45.8, 43.0, 33.2, 30.8, 26.0, 16.1.

IR (KBr, cm⁻¹): 2971, 2883, 1728, 1439, 1304, 1216, 1143, 1035.

4.4.7. *cis*-42 ile DMAD'ın reaksiyonu

110 mg (0.48 mmol) *cis*-42 ve 90 mg (0.63 mmol) dimetil asetilendikarboksilat bir tüpün içerisinde 7 ml toluende çözüldü. Tüpün ağzı kapatıldıktan sonra 110±5°C ayarlanmış yağ banyosunda 12 saat bekletildi. Soğutulan reaksiyon karışımının çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra SiO₂ (20 cm) kolondan etil asetat/hekzan (5/95) ile elüe edildi. İlk olarak 25 mg DMAD ayrıldı. Daha sonraki fraksiyonlarda 142 mg (%79.8) katılma ürünü geldi. Ham ürün CH₂Cl₂/eter'den kristallendirilerek saflaştırıldı (51 mg, %36). Beyaz renkli kristallerin erime noktası 143-144°C'dir.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 4.32 (m, 2H), 4.03 (q, *J*=7.2 Hz, OCH₂, 2H), 3.79 (s, OCH₃, 6H), 2.96 (m, 2H), 1.98 (m, siklopropan, 2H), 1.87-1.84 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, etano köprüsü, 2H), 1.34 (bd, *J*=7.3 Hz, AB sisteminin A kısmı, köprü, 1H), 1.22-1.15 (m, etano köprüsü, köprü, 3H), 1.19 (t, *J*=7.2 Hz, CH₃, 3H), 1.01 (t, *J*=3.0 Hz, siklopropan, 1H).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 172.7, 168.5, 151.2, 149.4, 62.4, 55.7, 54.0, 46.4, 43.9, 33.6, 30.6, 27.8, 16.1.

IR (KBr, cm⁻¹): 3463, 3417, 2973, 2872, 1754, 1650, 1619, 1446, 1407, 1311, 1253, 1214, 1141, 1041.

Çizelge 4.13. anti-68 için atomik koordinatlar ($\times 10^4$) ve denge anizotropik yerleşim parametreleri ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). U(eq) ortogonal U_{ij} tensorunun 1/3'ü olarak tanımlanan

	x	y	z	U(eq)
O(1)	5080(8)	2500	12791(5)	89(3)
O(2)	2499(8)	2500	11944(6)	83(2)
O(3)	1445(7)	204(5)	7303(4)	88(2)
O(4)	2128(19)	1033(17)	5862(7)	412(13)
C(1)	8655(7)	1735(6)	10085(6)	65(2)
C(2)	7849(7)	1380(6)	8814(5)	52(2)
C(3)	6105(6)	1846(5)	8691(4)	44(2)
C(4)	4458(6)	1226(6)	8680(5)	46(2)
C(5)	3347(6)	1840(6)	7623(5)	51(2)
C(6)	2261(9)	1003(10)	6827(6)	94(3)
C(7)	8547(11)	2500	8125(9)	65(3)
C(8)	3660(6)	1778(5)	9735(5)	44(2)
C(9)	4632(10)	2500	10755(7)	49(2)
C(10)	3927(11)	2500	11876(7)	53(2)
C(11)	4518(15)	2500	13945(9)	133(6)
C(12)	5790(20)	2500	14858(13)	191(10)
C(14)	265(11)	-644(9)	6629(7)	109(3)

Çizelge 4.14. anti-68 için bağ uzunlukları [\AA] ve açıları [$^\circ$]

O(1)-C(10)	1.316(10)	C(3)-C(4)	1.505(7)
O(1)-C(11)	1.468(12)	C(4)-C(5)	1.546(8)
O(2)-C(10)	1.200(10)	C(4)-C(8)	1.567(7)
O(3)-C(6)	1.235(8)	C(5)-C(5)#1	1.340(12)
O(3)-C(14)	1.443(8)	C(5)-C(6)	1.462(9)
O(4)-C(6)	1.100(9)	C(7)-C(2)#1	1.546(8)
C(1)-C(1)#1	1.555(13)	C(8)-C(8)#1	1.466(11)
C(1)-C(2)	1.559(9)	C(8)-C(9)	1.513(9)
C(2)-C(3)	1.511(8)	C(9)-C(10)	1.490(11)
C(2)-C(7)	1.546(8)	C(9)-C(8)#1	1.513(9)
C(3)-C(3)#1	1.328(11)	C(11)-C(12)	1.379(18)
C(10)-O(1)-C(11)	115.6(8)	O(4)-C(6)-O(3)	118.9(8)
C(6)-O(3)-C(14)	121.9(6)	O(4)-C(6)-C(5)	125.4(8)
C(1)#1-C(1)-C(2)	103.4(3)	O(3)-C(6)-C(5)	115.8(6)
C(3)-C(2)-C(7)	98.4(5)	C(2)#1-C(7)-C(2)	94.8(6)
C(3)-C(2)-C(1)	106.9(5)	C(8)#1-C(8)-C(9)	61.0(3)

Çizelge 4.14.(devamı)

C(7)-C(2)-C(1)	99.7(6)	C(8)#1-C(8)-C(4)	111.0(3)
C(3)#1-C(3)-C(4)	114.8(3)	C(9)-C(8)-C(4)	122.4(5)
C(3)#1-C(3)-C(2)	108.3(3)	C(10)-C(9)-C(8)	115.9(6)
C(4)-C(3)-C(2)	136.7(5)	C(10)-C(9)-C(8)#1	115.9(6)
C(3)-C(4)-C(5)	106.0(5)	C(8)-C(9)-C(8)#1	58.0(5)
C(3)-C(4)-C(8)	109.2(4)	O(2)-C(10)-O(1)	124.0(8)
C(5)-C(4)-C(8)	101.1(4)	O(2)-C(10)-C(9)	124.9(8)
C(5)#1-C(5)-C(6)	125.6(5)	O(1)-C(10)-C(9)	111.1(7)
C(5)#1-C(5)-C(4)	113.8(3)	C(12)-C(11)-O(1)	112.2(11)
C(6)-C(5)-C(4)	120.0(6)		

Çizelge 4.15. anti-68 için anizotropik yerleşim parametreleri. Anizotropik yerleşim faktörü $-2\pi^2[h^2a^{*2}U11 + \dots + 2 h k a^* b^* U12]$ formülünden hesaplanan

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O(1)	54(4)	177(8)	37(4)	0	7(3)	0
O(2)	50(4)	142(7)	60(4)	0	19(3)	0
O(3)	120(4)	84(4)	58(3)	-4(3)	5(3)	-50(3)
O(4)	520(20)	650(30)	61(5)	-9(9)	-5(8)	-510(20)
C(1)	46(4)	82(4)	66(4)	5(3)	5(3)	12(3)
C(2)	45(3)	52(4)	61(4)	1(3)	13(3)	7(3)
C(3)	44(3)	53(3)	35(3)	0(2)	7(2)	1(2)
C(4)	47(3)	47(3)	43(3)	-2(3)	6(3)	-4(3)
C(5)	42(3)	74(4)	37(3)	-4(3)	4(3)	-7(3)
C(6)	89(5)	169(8)	24(3)	-5(4)	7(3)	-64(6)
C(7)	47(5)	83(7)	71(6)	0	24(5)	0
C(8)	32(3)	58(3)	44(3)	0(3)	6(2)	-4(2)
C(9)	44(5)	64(5)	39(5)	0	7(4)	0
C(10)	48(6)	72(6)	41(5)	0	9(4)	0
C(11)	83(9)	290(20)	33(6)	0	12(6)	0
C(12)	152(16)	360(30)	60(9)	0	26(10)	0
C(14)	120(7)	124(8)	80(5)	-25(5)	5(5)	-74(6)

Çizelge 4.16. anti-68 için hidrojen koordinatları ($\times 10^4$) ve izotropik yerleşim parametreleri ($\text{Å}^2 \times 10^3$)

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	8024	1391	10665	78
H(1B)	9754	1391	10246	78
H(2)	8022	481	8549	62

Çizelge 4.16. (devamı)

H(4)	4484	262	8655	55
H(7A)	9727	2500	8224	78
H(7B)	8107	2500	7296	78
H(8)	2658	1347	9892	53
H(9)	5820	2500	10806	58
H(11A)	3848	3272	14008	160
H(11B)	3848	1728	14008	160
H(12A)	5462	2069	15528	287
H(12B)	6102	3391	15060	287
H(12C)	6702	2040	14621	287
H(14A)	-568	-118	6186	164
H(14B)	-215	-1211	7152	164
H(14C)	793	-1167	6100	164

4.4.8. *trans*-42'nin fotooksisjenasyonu

150 mg (0.65 mmol) *trans*-42 ve katalitik miktarda TPP 50 ml CCl₄ de çözülerek musluk suyu ile devamlı soğutulan ceketli bir balona kondu. 500 W'lık bir lamba vasıtasıyla reaksiyon ortamı ışınlandırılırken çözeltilerden 30 dakika kuru O₂ gazı geçirildi. 30 dakika sonra kantitatif verimle endoperoksit oluştuğu tespit edildi. Reaksiyon karışımının çözücüsü soğukta uzaklaştırıldı. Endoperoksit eter/hekzan'dan kristallendirilerek (55 mg, %32) saflaştırıldı. Açık kahve renkli kristaller elde edildi. Kristaller oda sıcaklığında eriyor.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 5.13 (dd, *J*=3.6 Hz, 2.2 Hz, OCH, 2H), 4.11 (q, *J*=7.1 Hz, OCH₂, 2H), 3.03 (m, köprübaşı, 2H), 2.20 (m, siklopropan, 2H), 1.67-1.61 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, siklopropan, etano köprüsü, 3H), 1.37 (bd, *J*=8.7 Hz, AB sisteminin A kısmı, köprü, 1H), 1.24 (t, *J*=7.1 Hz, CH₃, 3H), 1.36-1.07 (m, AB sisteminin B kısmı ve AA'BB' sisteminin BB' kısmı, köprü, etano köprüsü, 3H).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 173.5, 144.0, 77.9, 62.8, 48.2, 45.9, 27.1, 24.6, 18.1, 16.2.

4.4.9. Endoperoksit *syn-69*'un bisepoksit 70'e düzenlenmesi:

150 mg (0.65 mmol) *cis-42*'den sentezlenen endoperoksit *syn-69*, 10 ml CHCl₃ de çözüldü. Endoperoksit *syn-69* oda sıcaklığında 1 günde kantitatif olarak bisepoksit 70'e düzenlendi. CH₂Cl₂/eter'den kristallendirilen (beyaz renkli toz, 63 mg, %37) bisepoksit 70'in erime noktası 149-150°C dir.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 4.17 (q, *J*=7.2 Hz, OCH₂, 2H), 3.36 (m, 2H), 2.10-1.91 (m, 6H), 1.72-1.59 (m, 4H), 1.58 (t, *J*=4.6 Hz, siklopropan, 1H), 1.29 (t, *J*=7.2 Hz, CH₃, 3H).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 173.1, 66.0, 55.8, 42.4, 36.6, 25.6, 25.3, 24.4, 16.1.

IR (KBr, cm⁻¹): 2979, 2875, 1728, 1458, 1362, 1312, 1181, 1008, 927.

4.4.10. *cis-42*'nin fotooksjenasyonu ve bisepoksite düzenlenmesi

180 mg (0.78 mmol) *cis-42* ve katalitik miktarda TPP 50 ml CCl₄ de çözülerek musluk suyu ile devamlı soğutulan ceketli bir balona kondu. 500 W'lık bir lamba vasıtasıyla reaksiyon ortamı ışınlandırılırken çözüldüden 30 dakika kuru O₂ gazı geçirildi. 30 dakika sonra kantitatif verimle endoperoksit *anti-69* oluştuğu tespit edildi. Reaksiyon karışımının çözücüsü soğukta uzaklaştırıldı. Endoperoksit kristallendirmeyeyle saflaştırılmaya çalışıldı. Ancak saflaştırma başarısız oldu ve kristallendirme esnasında soğukta bile endoperoksit *anti-69* bisepoksit 71'e dönüştüğü görüldü. Bu yüzden endoperoksitin CHCl₃'deki çözeltisi oda sıcaklığında 1 gün bekletilerek bisepoksit 71'e kantitatif olarak dönüştürüldü. CH₂Cl₂/eter'den kristallendirilen (beyaz renkli toz, 52 mg, %30) bisepoksitin erime noktası 109-110°C dir.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 4.17 (q, *J*=7.1 Hz, OCH₂, 2H), 3.39 (m, 2H), 2.17-2.06 (m, 4H), 1.79-1.71 (m, 3H), 1.50-1.33 (m, 4H), 1.29 (t, *J*=7.1 Hz, CH₃, 3H).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 173.1, 68.0, 63.1, 53.3, 43.1, 37.8, 27.4, 26.1, 25.0, 16.1.

IR (KBr, cm⁻¹): 2999, 2972, 2883, 1726, 1483, 1456, 1368, 1290, 1182, 1105, 1059, 1020, 928.

4.4.11. *trans*-42 ile tetrasiyanoetilen'in reaksiyonu

200 mg (0.87 mmol) *trans*-42 bileşiğinin 15 ml etil asetattaki çözeltisine 124 mg (0.96 mmol) TCE katılarak oda sıcaklığında karıştırıldı. Oda sıcaklığında 49 saat karıştırıldı. Çözücü evaparatörde çektirilip ham ürün etilasetat/eter'den kristallendirildi (45 mg, %14.5). Kahve renkli kristallerin erime noktası 103-104°C tespit edildi.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 4.20 (m, köprübaşı, 2H), 4.13 (q, *J*=7.2 Hz, OCH₂, 2H), 3.10 (m, köprübaşı, 2H), 2.18 (m, siklopropan, 2H), 2.01-1.97 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, etano köprüsü, 2H), 1.78 (bd, *J*=8.8 Hz, AB sisteminin A kısmı, köprü, 1H), 1.43 (bd, *J*=8.8 Hz, AB sisteminin B kısmı, köprü, 1H), 1.24 (t, *J*=7.2 Hz, CH₃, 3H), 1.19-1.15 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, etano köprüsü, 2H), 0.59 (t, *J*=3.1 Hz, siklopropan, 1H).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 171.3, 146.0, 113.7, 112.9, 63.8, 54.9, 46.6, 46.1, 45.2, 27.0, 22.9, 17.6, 16.2.

IR (KBr, cm⁻¹): 2989, 2260, 1720, 1552, 1457, 1363, 1272, 1157, 1052.

4.4.12. 2,9-Dibromo-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metano-naftalen (84)

5 g (0.35 mol) benzonorbadien (57) 30 ml CCl₄ de çözülüp manyetik olarak karıştırılırken 5 ml CCl₄'deki 6.2 g (0.39 mol) Br₂ çözeltisi 10 dakikada oda sıcaklığında damlatıldı. Daha sonra çözücü evaporatörde çektilirdi. Dibrom molekülü 84 CH₂Cl₂/hekzan'da kristallendirildi (9.3 g, %87.5). Renksiz kristallerin erime noktası 76-77°C olarak bulundu.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 7.26-7.13 (m, arom, 4H), 4.15 (m, CHBr, 1H), 3.82 (ddd, *J*=6.0, 4.0, 1.4 Hz, CHBr, 1H), 3.77 (m, köprü başı, 1H), 3.52 (m, köprü başı, 1H), 2.91 (ddd, *J*=13.4, 8.4, 4.1 Hz, CH₂, 1H), 2.22 (dd, *J*=13.4, 8.4 Hz, CH₂, 1H).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 145.6, 145.0, 129.9, 129.3, 123.8, 123.3, 58.6, 57.6, 53.2, 47.1, 38.7.

4.4.13. 9-Bromo-1,4-dihidro-1,4-metano-naftalen (85)

9.3 g (0.031 mol) dibromür 84 250 ml'lik balona alınıp taze destillenmiş 120 ml THF de çözüldükten sonra üzerine 13.3 g (0.12 mol) potasyum *tert*-butoksit kısım kısım ilave edildi. Manyetik olarak 12 saat oda sıcaklığında karıştırılan çözeltinin çözücüsü evaporatörde uzaklaştırıldı. Elde edilen ham ürün 100 ml hekzan ile çözüldü ve seyreltik HCl (%5, 2x50 ml) ile yıkandı. Daha sonra organik faz doygun NaHCO₃ (2x50 ml) ve su ile yıkandı. Çözelti MgSO₄ üzerinden kurutuldu ve çözücüsü evaporatörde çektilirdi. Ham ürün eter/hekzan'dan kristallendirildi (6.7g %98). Sarımtırak renkli kristallerin erime noktası 33-34°C'dir.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 7.31-7.04 (m, AA'BB' sistemi, aromatik, 4H), 6.77 (m, çift bağ, 2H), 4.42 (m, köprü, CHBr, 1H), 4.12 (dd, *J*=3.5, 1.8 Hz, köprü başı, 2H).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 149.2, 141.6, 127.7, 124.1, 76.3, 59.4.

4.4.14. 9-Bromo-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metano-naftalen (86)

6.7 g (0.03 mol) monobromür **85** 250 ml iki boyunlu balona alınıp 125 ml etil asetatla çözüldükten sonra ortama katalitik miktarda Pd/CaCO₃ ilave edildi. Manyetik olarak karıştırılan çözelti içerisindeki çözünmüş gazlar vakum yapılarak uzaklaştırıldı. Elde edilen çözeltiden üç gün süreyle kuru hidrojen gazı geçirildi. Daha sonra bu çözelti kısa bir SiO₂ (10 g) kolondan süzüldü. Çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra indirgenme ürünü **86** CH₂Cl₂/hekzan karışımından kristallendirildi (6.6 g %98.5). Elde edilen sarı renkli kristallerin erime noktası 33-34°C olarak bulundu.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 7.23-7.13 (m, AA'BB' sistemi, aromatik, 4H), 3.98 (m, köprü, CHBr, 1H), 3.41 (dd, *J*=4.0, 1.6 Hz, köprü başı, 2H), 2.35 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, etano köprüsü, 2H), 1.27 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, etano köprüsü, 2H).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 146.8, 128.7, 123.0, 61.2, 51.6, 26.3.

4.4.15. 9-Bromo-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metano-naftalen'in (86) *t*-BuLi ile THF içerisinde -78 °C'deki reaksiyonu

500 mg (2.2 mmol) monobromür **86** THF (30 ml) içerisinde çözüldü. -78°C'ye soğutulan çözeltiye 3 ml *t*-BuLi (*n*-pentandaki %15'lik çözeltisi, 4.4 mmol) verildi. Bu sıcaklıkta 16 saat karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına gelen karışıma 2 ml su ilave edildi. Daha sonra

çözücüsü uzaklaştırılan karışımın üzerine 50 ml hekzan verildi. Organik faz su (3x25 ml) ile yıkanıp CaCl₂ üzerinden kurutulduktan sonra çözücü uzaklaştırıldı. 310 mg (%96) benzonorbornen **58** elde edildi.

3.4.16 9-Bromo-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metano-naftalen'in (86) *t*-BuLi ile kaynayan THF içerisindeki reaksiyonu

500 mg (2.2 mmol) monobromür **86** THF (30 ml) içerisinde çözüldü. Daha sonra kaynayan çözeltiliye 3 ml *t*-BuLi (*n*-pentandaki %15'lik çözeltisi, 4.4 mmol) verildi. Bu sıcaklıkta 14 saat karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına soğutulan karışıma 2 ml su ilave edildi. Çözücüsü uzaklaştırılan karışımın üzerine 50 ml hekzan verildi. Organik faz su (3x25 ml) ile yıkanıp CaCl₂ üzerinden kurutulduktan sonra çözücü uzaklaştırıldı. 315 mg (%98) benzonorbornen **58** elde edildi.

4.4.17. Benzonorbornadien'in (57) epoksidasyonu

1 g (7.04 mmol) benzonorbornadien (**57**) 40 ml CHCl₃ de çözüldü ve üzerine 750 mg (89.3 mmol) NaHCO₃ ilave edildi. Oluşan çözeltinin üzerine *m*-klorperbenzoik asit (%70'lik) (1.91 g, 11 mmol) ilave edildikten sonra ultrasonik banyoda (Branson 3200) oda sıcaklığında 1.5 saat bekletildi. Reaksiyon bittikten sonra 50 ml daha CHCl₃ ilave edilerek organik faz NaOH çözeltisi (3x50 ml, %10), doymuş NaHCO₃ (1x50 ml) ve su (2x50 ml) ile yıkandı. Organik faz MgSO₄ üzerinde kurutuldu. Çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. 1.1 g (%99) verimle epoksit **88** elde edildi.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 7.29-7.07 (m, AA'BB' sistemi, aromatik, 4H), 3.43 (m, CH, 2H), 3.41 (m, CH, 2H), 1.98 (dt, *J*=8.9, 1.5 Hz, AB sisteminin A kısmı, köprü, CH₂, 1H), 1.57 (bd, *J*=8.9 Hz, AB sisteminin B kısmı, köprü, CH₂, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): δ 150.4, 127.8, 124.8, 58.5, 46.6, 41.4.

IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 2991, 1458, 1374, 1293, 1239, 1200, 1150, 1100, 1066, 1008, 908.

4.4.18. 1,2,3,4-Tetrahidro-1,4-metano-naftalen-9-ol (87)

2.1 g (13.3 mmol) epoksit bileşiği **88** 40 ml eterde çözüldü. Üzerine 1.3 g (34.2 mmol) LiAlH_4 dikkatli bir şekilde ilave edildikten sonra reaksiyon karışımı 6 saat refluks edildi. Soğutulan reaksiyon karışımına 10 ml su damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımına 40 ml daha eter ilave edilerek, organik faz su (3x75 ml) ile yıkandı. Daha sonra MgSO_4 üzerinden kurutulan organik fazın çözücüsü evaporatörde uzaklaştırıldı. Kantitatif olarak elde edilen alkol **87** eter/hekzan karışımından kristalendirildi (1.7 g, %80). Beyaz renkli kristallerin erime noktası 91-92 C olarak bulundu.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ 7.28-7.04 (m, AA'BB' sistemi, aromatik, 4H), 3.84 (m, köprü, OCH, 1H), 3.15 (dd, $J=4.1, 1.9$ Hz, köprü başı, 2H), 2.18-2.02 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, etano köprüsü, 2H), 1.23-1.15 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, etano köprüsü, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): δ 147.1, 128.1, 123.4, 84.7, 49.8, 25.8.

IR (KBr, cm^{-1}): 3250, 2968, 2902, 1466, 1285, 1254, 1189, 1170, 1081, 931.

4.4.19. Metansülfonik asit 1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metano-naftalen-9-il ester (89)

752 mg (4.7 mmol) **87** bileşiği ve 808 mg (8.0 mmol) trietilaminin CH₂Cl₂ (30 ml) deki çözeltisi buz banyosu ile soğutuldu. Sonra bu çözeltiye damla damla metan sulfonil klorürün (1077 mg, 9.4 mmol) 20 ml CH₂Cl₂ deki çözeltisi 35 dakikada damlatıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 14 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımına 50 ml CH₂Cl₂ ilave edilerek organik faz önce HCl (3x75 ml, %10) sonra doygun NaHCO₃ (1x75 ml) ve su (1x75 ml) ile yıkandı. Organik faz MgSO₄ üzerinden kurutuldu ve çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Ham ürün 15 cm'lik SiO₂ kolondan hekzan (750 ml) ile elüe edildi. Kolondan ilk olarak CH₃SO₂OH (100 mg) alındı. Daha sonraki fraksiyonlarda ise mezilat **89** ürünü elde edildi. Mezilat **89** eter/hekzan'dan kristalendirildi (714 mg, %68.2). Beyaz renkli kristallerin erime noktası 41-42°C'dir.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 7.19 (bs, arom, 4H), 4.46 (m, köprü, OCH, 1H), 3.48 (dd, *J*=3.7, 1.9 Hz, köprü başı, 2H), 3.06 (s, SO₂CH₃, 3H), 2.18-2.14 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, etano köprüsü, 2H), 1.31-1.23 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, etano köprüsü, 2H).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 144.5, 128.9, 123.8, 88.5, 48.5, 40.3, 25.8.

IR (KBr, cm⁻¹): 3037, 2991, 2960, 2883, 1470, 1420, 1362, 1254, 1177, 1120, 958.

4.4.20. Metansülfonik asit 1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metano-naftalen-9-il ester'in (89) *t*-BuLi ile reaksiyonu

400 mg (1.7 mmol) mezilat **89** taze destillenmiş 30 ml susuz THF'de çözüldü ve karışım 0°C'ye soğutuldu. Bu karışıma *t*-BuLi (*n*-pentandaki %15'lik çözeltisi, 5.15 ml, 7.6 mmol)

ilave edildi. Reaksiyon karışımı bu sıcaklıkta 1 saat karıştırıldıktan sonra 5 saatte oda sıcaklığında karıştırıldı. Sonra reaksiyon karışımının çözücüsü evaporatörde uzaklaştırıldı. Kalıntı CHCl_3 (100 ml) ile çözüldükten sonra su ile (3x50 ml) yıkandı ve MgSO_4 üzerinde kurutuldu. Çözücü evaporatörde çektilirdi. Ham ürün hekzan (100 ml) ile çözüldükten sonra su ile (3x50 ml) yıkandı ve MgSO_4 üzerinden kurutuldu. Çözücü evaporatörde çektilirdi. 242 mg (%90) alkol bileşiği **87** elde edildi.

4.4.21. Metansülfonik asit 1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metano-naftalen-9-il ester'in (89) *t*-BuOK ile reaksiyonu

338 mg (1.4 mmol) mazilat **89** taze destillenmiş 30 ml susuz THF'de çözüldü. Daha sonra kaynayan çözeltiye *t*-BuOK (484 mg 4.32 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 12 saat refluks edildi. Çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Kalıntı hekzan (100 ml) ile çözüldükten sonra su ile (3x50 ml) yıkandı ve MgSO_4 üzerinden kurutuldu. Çözücü evaporatörde çektilirdi. Alkol bileşiği **87**, 180 mg (%79) olarak elde edildi.

4.4.22. Metansülfonik asit 1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metano-naftalen-9-il ester'in (89) MeLi ile reaksiyonu

100 mg (0.42 mmol) mezilat **89** taze destillenmiş susuz 30 ml THF'de çözüldü. Daha sonra kaynayan karışıma CH_3Li (eterdeki %5'lik çözeltisi, 1.32 ml, 2.1 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 12 saat refluks edildi. Sonra reaksiyon karışımının çözücüsü evaporatörde uzaklaştırıldı. Kalıntı CH_2Cl_2 (75 ml) ile çözüldükten sonra su ile (3x50 ml) yıkandı ve MgSO_4 üzerinde kurutuldu. Çözücü evaporatörde çektilirdi. Alkol bileşiği **87**, 65 mg olarak (%97) elde edildi.

4.4.23. Epoksit 88'in *t*-BuLi ile oda sıcaklığında reaksiyonu

Epoksit 88 (2.2 gr, 13.9 mmol) bileşiği 50 ml yeni destillenmiş THF'de çözüldü. Oda sıcaklığında karışıma *t*-BuLi (%15 lik *n*-pentandaki çözeltisi, 30 ml, 0.44 mol) ilave edildi. Reaksiyon bu sıcaklıkta 18 saat devam ettirildi. Sonra karışıma 3 ml su verildi ve çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Kalıntı (120 ml) hekzan ile çözüldü ve organik faz su (3x75 ml) ile yıkandı. MgSO₄ üzerinde kurutulan organik fazın çözücüsü evaporatörde uzaklaştırıldı. 2.8 gr ham ürün elde edildi. Bu ürün karşımı 40 cm'lik SiO₂ kolondan önce hekzan (100 ml) ile yürütüldü. Hekzan ile yürütülen fraksiyonda alken 93 (1.8 gr, %66.6) bileşiği ayrıldı. Daha sonra CH₂Cl₂/hekzan (%75) karışımı ile yürütülerek 500 mg alkol bileşiği elde edildi. Alkolü saflaştırmak için SiO₂ ince tabaka kromatografisinde %15'lik etil asetat/hekzan karışımında yürütüldü ve alkol bileşiği 94 (200 mg, %6.4) elde edildi.

Alken 93 için;

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 7.25 (m, aromat, 2H), 6.97 (m, aromat, 2H), 6.20 (d, *J*=2.9 Hz, çift bağ, 1H), 3.90 (m, köprü başı, 1H), 3.84 (m, köprü başı, 1H), 2.31-2.26 (m, köprü, 2H), 1.08 (s, CH₃, 9H).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 168.6, 154.7, 154.4, 132.5, 126.0, 125.8, 123.5, 122.8, 70.9, 53.0, 51.8, 35.7, 30.3.

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): 3068, 2960, 2871, 1612, 1458, 1370, 1274, 1227, 1200, 1140, 1062, 1008, 931.

Alkol 94 için;

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 7.49–7.47 (m, arom, 1H), 7.21–7.11 (m, arom, 3H), 3.81 (m, OCH, 1H), 3.04 (m, köprübaşı, 1H), 2.25–2.10 (m, CH₂, 2H), 1.71 (m, OH, 1H), 1.31–1.27 (m, CH₂, 1H), 1.29 (s, *t*-Bu, 9H), 1.1 (dd, *J*=9.4, 10 Hz, AB sisteminin B kısmı, CH₂, 1H).

¹³C-NMR (50MHz, CDCl₃): δ 148.2, 146.9, 127.6, 127.4, 125.5, 123.4, 85.6, 64.1, 50.3, 34.7, 28.2, 26.0.

3.4.24. Epoksit 88'in *t*-BuLi ile 0 °C'deki reaksiyonu

Epoksit 88 (400 mg, 2.5 mmol) bileşiği 30 ml yeni destillenmiş THF'de çözüldü. 0 °C'ye soğutulan karışıma *t*-BuLi (%15 lik *n*-pentandaki çözeltisi, 5.14 ml, 7.6 mmol) ilave edildi. Reaksiyon bu sıcaklıkta 1 saat devam ettirildikten sonra oda sıcaklığında 5 saat karıştırıldı. Sonra karışıma 2 ml su verildi ve çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Kalıntı (75 ml) hekzan ile çözüldü ve organik faz su (3x50 ml) ile yıkandı. MgSO₄ üzerinde kurutulan organik fazın çözücüsü evaporatörde uzaklaştırıldı. 400 mg ham ürün elde edildi. Bu ürün karışımı 20 cm'lik SiO₂ kolondan önce hekzan (500 ml) ile yürütüldü. Hekzan ile yürütülen fraksiyonda alken 93 (280 mg, %55.9) bileşiği ayrıldı. Daha sonra CH₂Cl₂/hekzan (%75) karışımı ile yürütülerek 100 mg saf olmayan alkol 94 elde edildi. Alkol 94 SiO₂ ince tabaka kromatografisinde CH₂Cl₂/hekzan (%90) karışımında yürütülerek saflaştırılarak 24 mg (%4.4) elde edildi.

4.4.25. Epoksit 88'in *t*-BuLi ile -30 °C'deki reaksiyonu

Epoksit 88 (250 mg, 1.6 mmol) bileşiği 30 ml yeni destillenmiş THF'de çözüldü. -30 °C'ye soğutulan karışıma *t*-BuLi (%15 lik *n*-pentandaki çözeltisi, 5.36 ml, 7.9 mmol) ilave edildi.

Reaksiyon bu sıcaklıkta 2 saat devam ettirildikten sonra 0°C'de 20 saat bekletildi. Sonra karışıma 3 ml su verildi ve çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Kalıntı (75 ml) heksan ile çözüldü ve organik faz su (3x50 ml) ile yıkandı. MgSO₄ üzerinde kurutulan organik fazın çözücüsü evaporatörde uzaklaştırıldı. 200 mg ham ürün elde edildi. Bu ürün karşımı 20 cm'lik SiO₂ kolondan önce heksan (400 ml) ile yürütüldü. Heksan ile yürütülen fraksiyonda alken **93** (50 mg, %15.9) bileşiği ayrıldı. Daha sonra CH₂Cl₂/heksan (%20) karışımı ile yürütülerek 60 mg (%7.5) alkol **90** elde edildi.

Alkol 90 için;

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 7.22-7.16 (m, aromatik, 2H), 7.09-7.01 (m, aromatik, 2H), 3.79 (dd, *J*=3.6, 1.5 Hz, OCH, 1H), 3.32 (dd, *J*=3.6, 1.5 Hz, köprü başı, 1H), 3.18 (m, köprü başı, 1H), 2.14 (dt, *J*=9.0, 1.5 Hz, AB sisteminin A kısmı, köprü, 1H), 1.93 (dq, *J*=9.0, 1.5 Hz, AB sisteminin B kısmı, köprü, 1H), 1.81 (t, *J*=3.6 Hz, *t*-Bu-CH, 1H), 1.63 (m, OH, 1H), 0.66 (s, CH₃, 9H).

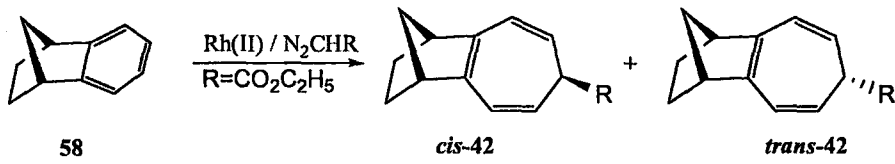
¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 149.0, 146.9, 127.7, 127.1, 125.3, 123.8, 77.1, 64.3, 55.1, 51.1, 48.2, 34.1, 30.7.

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): 3333, 2952, 2874, 1470, 1343, 1258, 1150, 1120, 1062, 1016, 985.

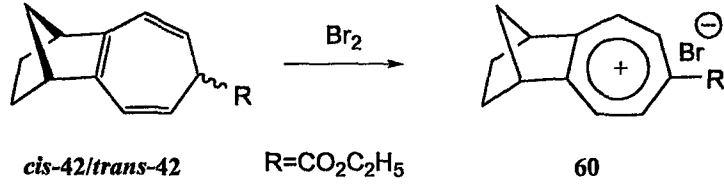
4. TARTIŞMA ve SONUÇ

Piramitleşmiş alkenler gerilimli organik bileşiklerin teorik olarak ilginç bir sınıfını oluşturmaktadır. Eğer bir çift bağ piramitleşmiş ise düzlemsel bir yapıya sahip değildir. Dolayısıyla bu tür bileşikler klasik organik kimya bilgilerine uymayıp (bağ açıları, bağ uzunlukları gibi) alışılmamış kimyasal özellikler gösterirler. Bu yüzden piramitleşmiş alkenlerin kimyası ve sentezi üzerine büyük bir ilgi vardır. Bu çalışmada piramitleşmiş çift bağ içeren yeni bileşiklerin sentezi araştırıldı.

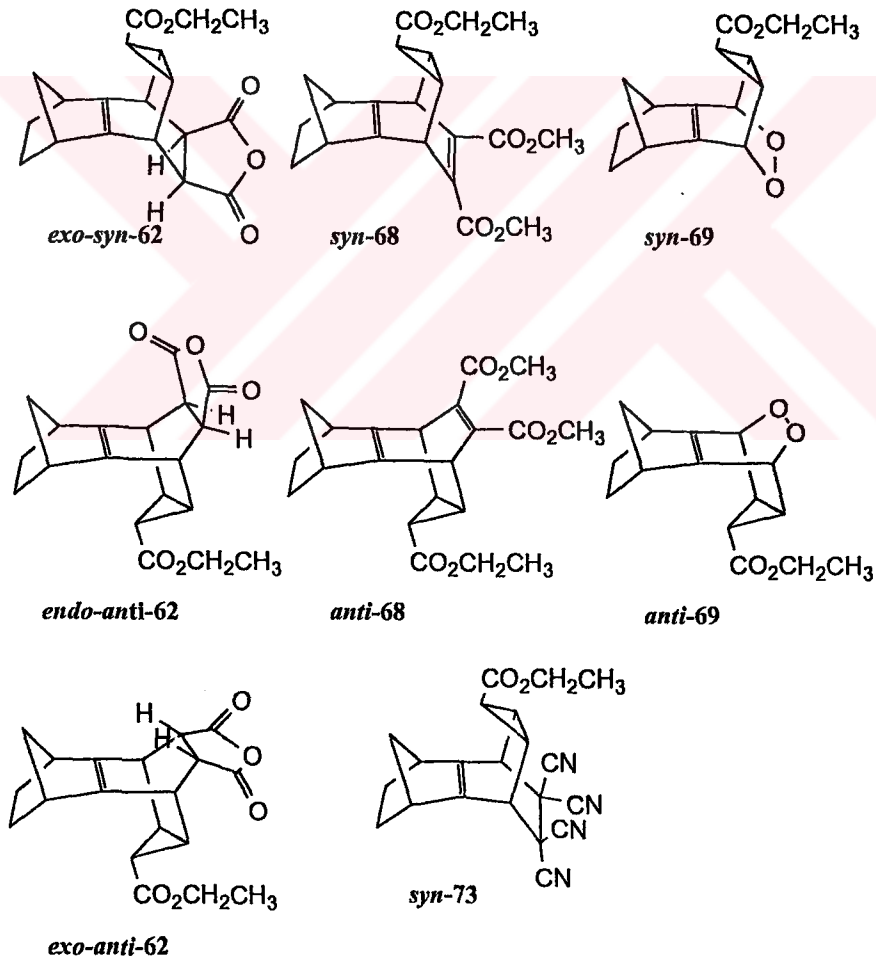
Piramitleşmiş alken sentezi için çıkış bileşiği olarak yeni sikloheptatrien türevleri olan *cis*-42 ve *trans*-42 sentezlendi. Benzonorbadienin (57) hidrojenasyon ürünü 58'in ester karbenle Rh(II) katalizlenmiş reaksiyonundan izomerik *cis*-42 ve *trans*-42 ana ürün olmak üzere izomerler karışımı elde edildi. *cis*-42 ve *trans*-42 izomerlerinin yapıları spektroskopik olarak ortaya konmasına rağmen SHT halkasına bağlı ester sübtütientinin kesin konfigürasyonu NMR teknikleri kullanılarak belirlenemedi. Kesin konfigürasyonlar bu moleküllerden elde edilen siklokatalma ürünlerinin X-ışınları analizi sonucundan elde edildi.



İzomerleri kimyasal olarak birbirinden ayırmak için karışımın Br₂ ile reaksiyonundan tropilyum bromür 60'ın tek ürün olarak oluştuğu gözlemlendi. Bu ürünün oluşumu için katılma-eliminasyon mekanizması önerildi. Bir mol brom önce SHT'ye katılırken ardından bir mol HBr'nin eliminasyonu ile tropilyum bromür 60 oluşmaktadır.

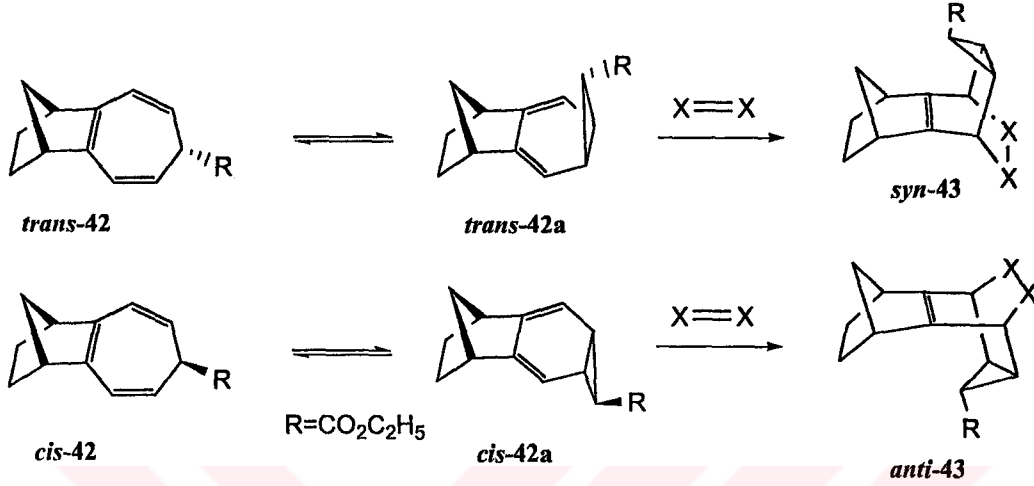


Sikloheptatrien türevleri *cis-42* ve *trans-42*'nin maleik anhidrit, dimetil asetilendikarboksilat, singlet oksijen ve tetrasiyano etilen gibi dienofiller ile reaksiyonları denendi. *Trans* izomerden *syn*, *cis* izomerden de *anti* iskelete sahip moleküller elde edildi.

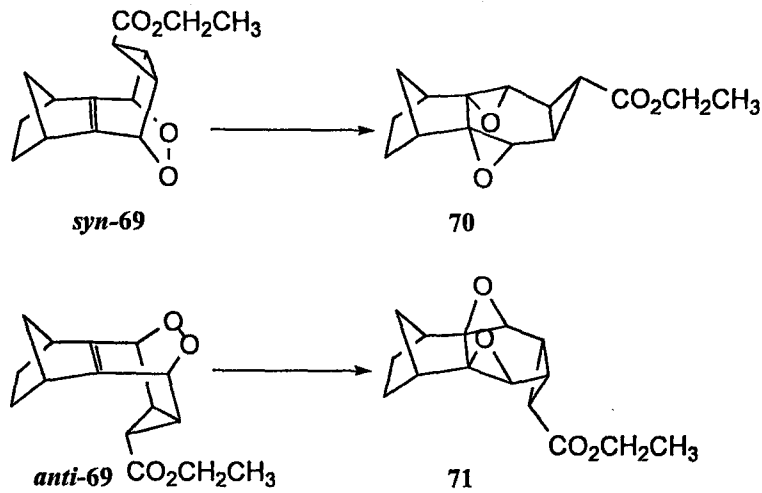


Siklo katılma ürünleri *cis-42* ve *trans-42*'nin valans izomerleri olan *cis-42a* ve *trans-42b*'ye dienofillerin katılması sonucu oluşmaktadır. Bu durum SHT halkasının sahip

olduğu valans izomerizasyonu ve halka inversiyonu gibi dinamik proseslerin *cis* ve *trans*-42 moleküllerinde de olduğunu göstermektedir.

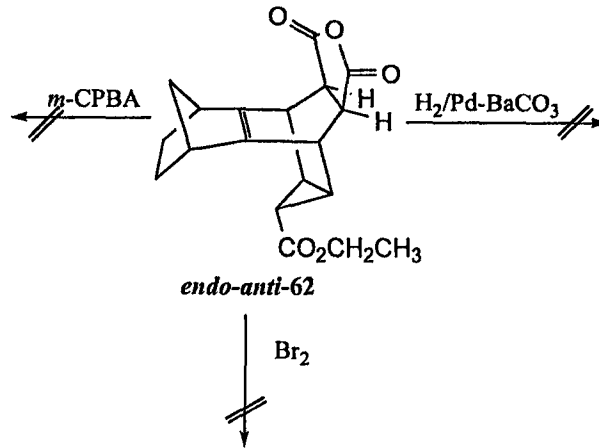


trans-42'nin singlet oksijen ile reaksiyonundan endoperoksit *syn*-69 izole edilebildi. *cis*-42'den elde edilen endoperoksit *anti*-69 izole edilemedi. Ancak her iki molekülde oldukça kararsız olduğu için peroksit bağının parçalanması sonucu kantitatif olarak ilgili bisepoksitlere dönüşüm gerçekleşti. Bu endoperoksitlerdeki kararsızlığı peroksit oksijenlerinin hiperkonjugasyon ile bu moleküllerdeki piramitleşmeyi artırdığı şeklinde açıklamaktayız.

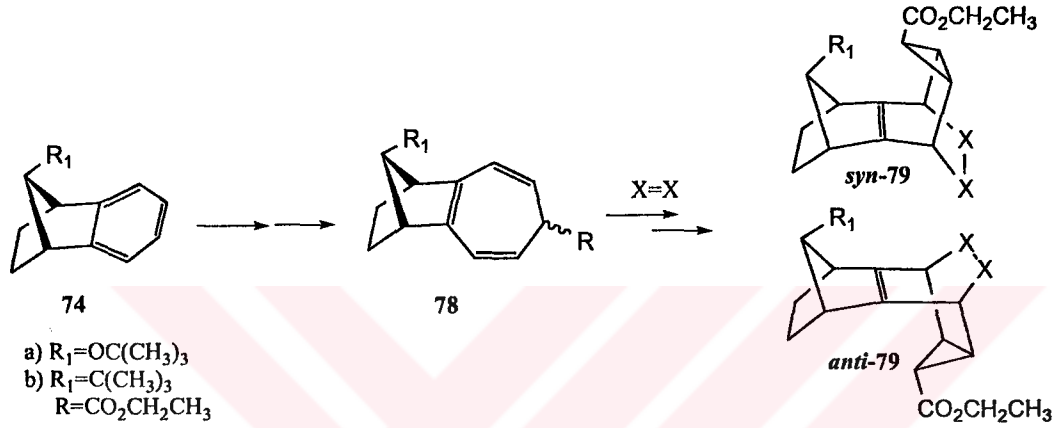


Sentezlenen katılma ürünlerinden *exo-syn-62*, *endo-syn-62*, *exo-anti-62* ve *anti-68* moleküllerinin X-ışınları kristal yapı analizleri de yaptırılarak hem bu moleküllerin gerçek konfigürasyonları hem de bu moleküllerin çıkış bileşikleri olan *cis* ve *trans-42* moleküllerinin gerçek yapıları belirlendi. Daha da önemlisi bu polisiklik alkenlerdeki çift bağların piramitleştiği ortaya konmuş oldu. X-ışınlarından elde edilen sonuçlara göre bu moleküllerdeki merkezde bulunan R-C=C açılarının 120° den küçük R-C-R açılarının ise 120° den büyük olduğu görülmektedir. Bu açılar normal çift bağlarda 120° dir. Dört molekülde de merkezde bulunan çift bağların uzunluğu normal bir çift bağdan (1.34 \AA) daha kısadır. Çift bağına bağlı olan tek bağların uzunluğu 1.47 \AA iken, bu dört molekülde de bu bağların daha uzun olduğu görülmektedir. Bu değerlerde gösteriyor ki moleküldeki gerilim, bağ açıları ve bağ uzunluklarında değişikliğe sebep olmuştur. Elde edilen verilerden moleküllerde bulunan çift bağların $30-36^\circ$ arasında değişen piramitleşme açısına sahip olduğu görülmektedir. Yani elde edilen bileşiklerdeki çift bağlar planar bir yapıya sahip değildir. Böylece SHT-NOR dengesinin varlığı avantajlı bir şekilde piramitleşmiş ve gerilimli moleküllerin sentezine uygulanmıştır.

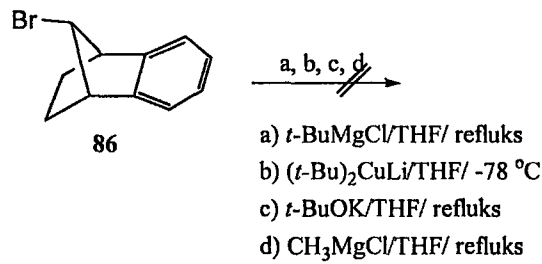
Bu çalışmada model olarak *endo-anti-62* molekülü seçilerek çift bağın reaktivitesi incelendi. Molekülün epoksidasyon, hidrojensasyon ve brominasyon reaksiyonlarına karşı kararlı olduğu tespit edildi. Moleküldeki bu kararlılık çift bağın siklopropan, anhidrit, etano ve metano köprüleriyle sterik olarak kapatılmasıyla açıklandı.



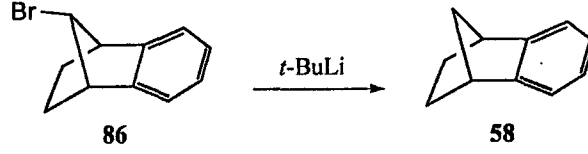
Çalışmanın bu kısmında ise benzonorbonen'in (**58**) 7 pozisyonuna *syn* pozisyonunda *tert*-butil veya *tert*-butoksit gibi hacimli grupların takılması amaçlandı. Çünkü *syn* ve *anti* yapıda elde edilebilecek siklo katılma ürünlerindeki norbornen iskeletinde *exo* pozisyonundaki hacimli bir grup piramitleşmeyi dolayısıyla piramitleşme açısını önemli ölçüde değiştirecektir.



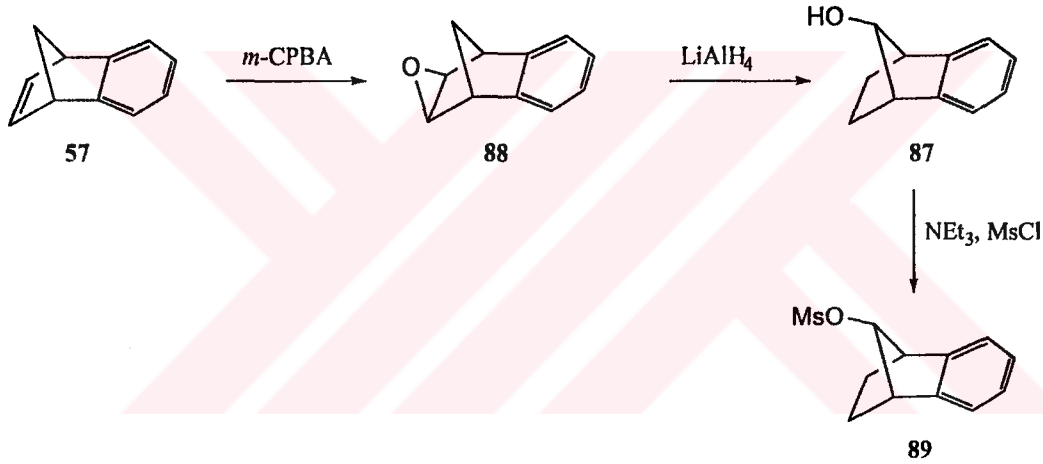
Benzonorbornadien iskeletinin 7 pozisyona *tert*-butil grubunu takmak için *anti*-7-bromobenzonorbornen (**86**) sentezlendi. Benzonorbornadien'den çıkarak brominasyon, eliminasyon ve hidrojenasyon ile monobromür **86** elde edildi. Mono brom bileşiği **86**'daki bromu süstitüle etmek için *tert*-butil-magnezyum klorür, lityum di-*tert*-butilkuprat, potasyum *tert*-butoksit ve CH_3MgCl ile reaksiyonları gerçekleştirildi. Ancak herhangi bir reaksiyonun olmadığı tespit edildi.



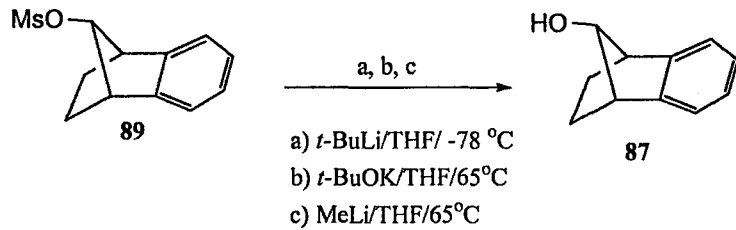
Monobrom **86** bileşiğinin *tert*-BuLi ile reaksiyonundan ise metal-halojen değişimi gözlenerek, bromun indirgendiği ürün **58** tek ürün olarak elde edildi.



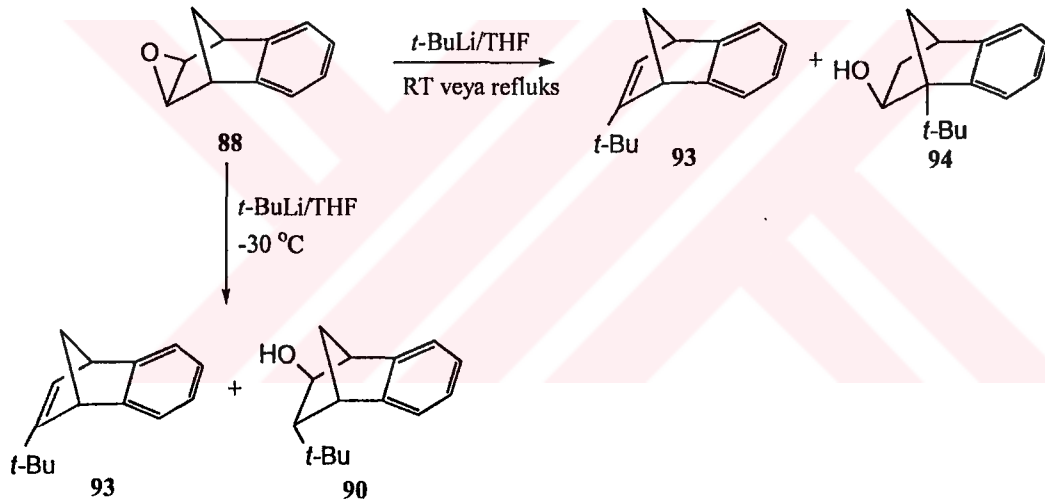
Halojen ile meydana gelen metal-halojen değişimini önlemek için 7 pozisyonundaki bromun yerine daha kolay çıkabilen bir grup olan mezilatın sentezi düşünöldü. Mezilat bileşinin sentezi için önce benzonorbornadienin çift bağı epoksitlendi. Epoksitin LiAlH₄ ile indirgenmesinden elde edilen alkol **87** NEt₃ varlığında metansülfonil klorürle (MsCl) reaksiyona sokularak mezilatına çevrildi.



Mezilat bileşii **89** *t*-BuLi, *t*-BuOK ve MeLi ile reaksiyona sokuldu. Bu reaksiyonların sonucunda arzu edilen S_N2 süstitösyon ürünü yerine kantitatif olarak alkol **87** elde edildi. Bu beklenmeyen hidroliz reaksiyonunu *t*-BuLi'nin CH₃SO₃⁻ grubunu süstitötle etmek yerine sülfonil grubuna saldırarak O-S bağını parçalamasıyla açıklamaktayız.



Mezilat **89** ve monobromür **86**'nın sübstitüsyon reaksiyonlarından arzu edilen 7-*tert*-butil (veya *tert*-butoksi) benzonorbornen **74a** (veya **74b**) elde edilemeyince epoksit bileşiğini *t*-BuLi ile açıp, bir karbokatyon düzenlenmesi sonucu 7-*tert*-butilbenzonorbornadienin sentezi amaçlandı. Bu amaçla epoksit **88** *t*-BuLi ile reaksiyona sokuldu. Bu reaksiyonlardan ana ürün olarak 2-*tert*-butilbenzonorbornadien (**93**) elde edildi. Reaksiyon düşük sıcaklıkta yapıldığında ise benzonorbornen türevi **93**'ün yanı sıra epoksite *tert*-butil grubunun katıldığı alkol **90** da elde edildi. Ancak denenen bütün reaksiyon şartlarında arzu edilen **90** bileşiği yüksek bir verimle elde edilemedi. 7-*tert*-Butil benzonorbornen **74a**'nın sentezi üzerine yapılan çalışmalar devam edecektir.



KAYNAKLAR

- Anciaux, A J., Demonceau A.F., Noels A.J., Hubert,R., Teyssie W.P., 1981. Transition-metal-catalyzed reactions of diazo compounds. 2. Addition to aromatic molecules: catalysis of Buchner's synthesis of cycloheptatrienes, *J. Org. Chem.*, 46, 873-876.
- Ando, W., Hanyu, Y., Takata, T., 1984. Synthesis of a stable cyclopropene fused by a six-membered ring. A novel approach from fused thiirene sulfoxide . *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 2216-2217.
- Antol, I., Eckert_Maksic, M., Margetic, D., Maksic, Z.B., Kowski, K., Rademacher, P., 1998. Molecular and Electronic Structure and Gas-Phase Pyrolytic Generation of 7,7'-Dioxasesquinorbornenes. *Eur. J. Org. Chem.*, 1403-1408.
- Armarego, W.L.F., Perrin, D.D., 1996. Purification of Laboratory Chemicals.
- Balci, M., 1992. Cycloheptatriene-Norcaradiene Equilibrium. *Tr. J. of Chemistry*, 42-90.
- Balci, M., 2000. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi, pp123-126.
- Balci, M., Bourne, S. A., Menzek, A., Saraçoğlu, N., Watson, W. H., 1995. Synthesis and structure of new systems containing pyramidalized double bonds. *Journal of Chemical Crystallography.*, 25 (3), 107-116.
- Bartlett, P. D., Blakenay, A.J., Kimura, M., Watson, W. H., 1980. Photooxidation of anti-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-1,4,5,8-dimethanonaphthalene (sesquinorbornene). Specific steric effects in the hydrocarbon and its precursors. *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 1383-1390.
- Bartlett, P.D., Blakeney, A.J., Combs, G.L., Galloy, J., Roof, A.A.M., Subramanyam, R., Watson, W.H., Winter W.J., Wu C., 1983. In *Stereochemistry and Reactivity of Systems Containing π Electrons*. Watson W. H., Ed.; Verlag Chemie International: Derfield Beach, FL, pp 75-104.
- Bartlett, P.D., Giddings W.P., 1960. Some 2- and 7-Derivatives of Benzonorbornen. *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 1240-1246.
- Borden, W. T., 1989. Pyramidalized Alkenes. *Chem. Rev.* 89, 1095-1109.
- Borden, W.T., 1996. Synthesis of Alkenes with Pyramidalized Double Bonds-Unnatural Products of Theoretical Insert. *Synlett.*, 711-719.
- Branan, B., Paquette, L.A., Hrovat, D.A., Borden, W.T., 1992. Generation and chemical trapping of a bis(ethano) derivative of tricyclo[3.3.0.0^{3,7}]oct-1(5)-ene. The consummate member of a series of pyramidalized alkenes. *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 774-776.
- Brown, R.S., Buschek, J.M., Kopecky, K.R., Miller, A., 1983. Photoelectron spectra of syn- and anti-sesquinorbornene. Evidence for vertical sigma-pi delocalization in bicyclo[2.2.1]heptene. *J. Org. Chem.*, 48, 3692-3696.
- Camps, P., Font-Bardia, M., Perez, F., Sola, L., Solans, X., Vasquez, S., 1996. Low temperature X-ray diffraction analysis of 4,5,10,11-tetramethylheptacyclo[8.2.1.1^{2,5}.1^{4,7}.1^{8,11}.0^{1,8}.0^{2,7}]hexadecane: DSC, MM2 and ¹H NMR study of its [2 + 2]retrocycloaddition to an isomeric diene. *Tetrahedron Lett.*, 37, 8601-8604.

- Camps, P., Font-Bardia, M., Perez, F., Solans, X., Vasquez, S., 1995. Synthese, Abfangreaktionen und Dimerisierung von 3,7-Dimethyltricyclo(3.3.0.0^{3,7})oct-1(5)-en: (2+2)-Retrocycloaddition des Cyclobutandimers, *Angew. Chem.*, 107, 1011-1012.
- Camps, P., Luque, F.J., Orzoco, M., Perez, F., Vasquez, S., 1996. Synthesis, chemical trapping and dimerization of tricyclo[3.3.0.0^{3,7}]oct-1(5)-ene, the consummate member of a series of pyramidalized alkenes. *Tetrahedron Lett.*, 37, 8605-8608
- Carruthers, W., 1990, *Cycloaddition Reactions in Organic Synthesis*, Pergamon Press plc., pp 1-90.
- Clark, T., Teasely, M.F., Nelsen, S.F., Wyenberg, H., 1987. Optical absorption spectra of tetraalkyl olefin cation radicals. *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 5719-5724.
- Doyle, P.M., Bagheri V., Wandless T.J., Harn N.K., Brinker D.A., Eagle C.T., Loh K.L., 1990. Exceptionally high trans (anti) stereoselectivity in catalytic cyclopropanation reactions, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 1906 – 1912.
- Doyle, M.P., 1986, *Catalytic methods for metal carbene transformations*, *Chem. Rev.*, 86, 919-939.
- Doyle, M.P., Forbes D.C., 1988. Recent Advances in Asymmetric Catalytic Metal Carbene Transformations, *Chem. Rev.*, 98, 911-935.
- Doyle, M.P., Westrum L.J., Wolthuis W.N. E., See M.M., Boone W.P., Bagheri V., Pearson M.M., 1993. Electronic and steric control in carbon-hydrogen insertion reactions of diazoacetates catalyzed by dirhodium (II) carboxylates and carboxamides, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 958–964.
- Eaton, P. E., Maggini, M., 1988. Cubene (1,2-dehydrocubane), *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 7230-7232.
- Eckert Maksic, M., Margetic, D., Maksic, Z.B., Rademacher, P., Kowski, K., 1993. Photoelectron spectroscopic evidence for formation of syn-7,7'-dioxasesquinorbornene. *Tetrahedron Lett.*, 43, 6951-6954.
- Ermer, O., Lifson, S., 1973. Consistent force field calculations. III. Vibrations, conformations, and heats of hydrogenation of nonconjugated olefins. *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 4121-4132.
- Fleming, I., 1976. *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, John Wiley&Sons, pp 87-173.
- Ford, W.T., 1971. Cycloaddition of Benzyne to Substituted Cyclopentadienes and Cyclopentadienyl Grignard Reagents, *J. Org.Chem.*, 36, 3979-3987.
- Holthausen, M. C., Koch, W., 1993. Double-bond geometry in norbornene, sesquinorbornenes, and related compounds: a high-level quantum chemical investigation. *J. Phys. Chem.*, 97, 10021-10027.
- Hrovat, D.A., Borden, W.T., 1988. Synthesis of homocub-4(5)-ene: confirmation of a computational prediction. *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 7229-7230.
- Kendall, H. N., Watson, W. H., 1983. *Stereochemistry and Reactivity of Systems Containing π Electrons*. Ed ; Verlag Chemie International: Derfield Beach, FL.
- Kumar, A., Lichtenhan, J. D., Critchlow, S. C., Eichinger, B. E., Borden, W. T., 1990. Trapping of tricyclo[3.3.1.0^{3,7}]non-3(7)-ene with (Ph₃P)₂Pt. Structure of the (Ph₃P)₂Pt complex of a highly pyramidalized alkene. *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 5633-5634.
- Kunzer, H., Litterst, E., Gleiter R., Paquette, L.A., 1987. Physicochemical studies of doubly and triply unsaturated syn- and anti-sesquinorbornanes. *Photoelectron*

- spectroscopy, molecular orbital calculations, and deuterium-induced carbon-13 NMR shifts. *J. Org. Chem.*, 52, 4740-4744.
- Lease, T. G., Shea, K. J., 1992. In *Advances in Theoretically Interesting Molecules*. JAI Pres Inc.; CT. Greenwich., Vol. 2, pp 79-112.
- Lukin, K., Eaton P.E., 1995. Dimerization of Cubene. 1-Iodoadamantane as a Probe for Radical Intermediates. *J. Am. Chem. Soc.* 117, 7652-7656.
- Mastryukov, V. S., Chen K.-H. C., Allinger N. L., 2001. Pyramidalized Cycloalkenes (Cyclohexene, Cycloheptene and cis-Cyclooctene): An MM4 and ab Initio Study. *J. Phys. Chem., A*, 105, 8562-8566.
- Menzek, A., Balci, M., 1993. Cycloheptatriene-Norcaradiene Equilibrium in Dimethyl trans-3,8-Dihydroheptalene-3,8-dicarboxylate. *Aust. J. Chem.*, 46, 1613-1621.
- Menzek, A., Balci, M., Krawiec, M., Watson, W. H., 1991. Syntheses of systems containing strained double bonds: cycloaddition reactions of trans-3,8-dicarbomethoxydihydroheptalene. *J. Org. Chem.*, 56, 6755-6758.
- Mich, T.F., Nienhouse E.J., Farina T.E., Tufariello J.J., 1968. The Generation of Benzyne- A Warning, *J. Chem. Educ.*, 45, 272.
- Moser, W.R., 1969. Mechanism of the copper-catalyzed addition of diazoalkanes to olefins. I. Steric effects, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 1135-1140.
- Nozaki, H., Moriuti S., Yamebe M., Noyori R., 1966. Reactions of diphenyldiazomethane in the presence of bis(acetylacetonato) copper (II). Modified diphenylmethylene reactions, *Tetrahedron Lett.*, 7, 59-63.
- Paddon-Row, M. N., Randon, N. G., Houk, K. N., J. A., 1982. Staggered models for asymmetric induction: attack trajectories and conformations of allylic bonds from ab initio transition structures of addition reactions *J. Am. Chem. Soc.* 104, 7162-7166.
- Paquette, L. A., Carr R.V.C., Bohm M. C., Gleiter R., 1980. Electronic control of stereoselectivity. 3. Stereoselection operative in [4 + 2].pi. cycloadditions to cyclopentadiene rings fused at C2,C3 to bicyclic frameworks. *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 1186-1188.
- Paquette, L. A., Carr R.V.C., Bohm M. C., Gleiter R., 1980. Electronic control of stereoselectivity. 4. Effects of neighboring fused bicyclic frameworks on the stereochemical outcome of Diels-Alder cycloadditions to cyclopentadiene rings. *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 7218-7228.
- Paquette, L. A., Carr, R. V. C., 1980. Response of syn-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-1,4:5,8-dimethanonaphthalene and related molecules to oxidation with ozone, singlet oxygen, and triplet oxygen. Strain and steric effects as controllers of reactivity. *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 7553-7559.
- Paquette, L. A., Hayes R. V. P. C., Charumilind P., Bohm M. C., Gleiter R., Blount J. F., 1983. Electronic control of stereoselectivity. 16. Role of pendant methyl groups in controlling the rate and stereochemical outcome of Diels-Alder additions to tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decadienes and -trienes. *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 3148-3161.
- Paquette, L.A., Charumilind P., Bohm M.C., Gleiter R., Bass L.S., Clardy J., 1983. Electronic control of stereoselectivity. 15. Stereoselectivity of Diels-Alder cycloadditions to norbornyl- and norbornenyl-fused spirocyclic cyclopentadiene systems. *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 3136-3147.

- Paquette, L.A., Hayes P.C., Charumilind P., Bohm M.C., Gleiter R., Blount J.F., 1983. Electronic control of stereoselectivity. 16. Role of pendant methyl groups in controlling the rate and stereochemical outcome of Diels-Alder additions to tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decadienes and -trienes. *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 3148-3161.
- Paquette, L.A., Hsu L.-Y., Gallucci J.C., Korp J.D., Bernal I., Kravetz T.M., Hathaway S.J., 1984. Interrelationship of π -Bond Tilting and the Stereochemical Disposition of Substituents at C-2 and C-7 within Norbornyl-Fused 4-Cycloheptanones. *J. Am. Chem. Soc.* 106, 5743-5744.
- Paquette, L.A., Kravetz T.M., Hsu L.-Y., 1985. Electronic control of stereoselectivity. 31. π -Facial course of Diels-Alder cycloadditions to 10-isopropylideneisodicyclopentadiene. *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 6598-6603.
- Paquette, L.A., Kunzer H., Green K.E., De Lucchi O., Licini G., Pasquato L., Valle G., 1986. Consequences of fixing three parallel coplanar double bonds in close proximity with different geometries. Synthesis and spectral parameters of syn- and anti-sesquinorbornatriene. *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 3453-3460.
- Paulissen, R., Reimlinger H., Hayez E., Hubert A. J., Teyssie P., 1973. Transition metal catalysed reactions of diazocompounds-II insertion in the hydroxylic bond, *Tetrahedron Lett.*, 14, 2233-2236.
- Regitz, M., Maas G., 1986. In *Aliphatic Diazo Compounds-Properties and Synthesis*, Academic Press: Newyork.
- Saraçoğlu, N., Balcı, M., 2001. Synthesis of a New System Containing a Pyramidalized Double Bond: Lack of Reactivity of a Strongly Protected Pyramidalized Double Bond. *Helv . Chim. Acta.*, 84, 707-714.
- Saraçoğlu, N., Menzek, A., Balcı, M., 2001. An Investigation on the Cycloaddition Reactions of cis- and trans-3,8-Dicarbometoxy-3,8-dihydroheptalene: Synthesis and Structure of Systems containing Pyramidalized and Strained Double Bond, *Turk J. Chem*, , 25, 123-133.
- Saraçoğlu, N., Menzek, A., Sayan, Ş., Salzner, U., Balcı, M., 1999. Pyramidalized Double Bonds Containing Endoperoxide Linkages: Photooxygenation of Dimethyl cis-3,8-Dihydroheptalene-3,8-dicarboxylate. *J. Org. Chem.*, 64, 6670-6676.
- Schafer, J., Szeimies G., 1988. Reaction of 1-bromo-7-chloropentacyclo [5.2.0.0^{2,6}.0^{3,9}.0^{5, 8}] nonane with tert-bithyllithium: Evidence for 1(7)-homocubene. *Tetrahedron Lett.*, 29, 5253-5254.
- Wagner, H. U., Szeimis, G., Chandrasekhar, J., Schleyer, P. V. R., Pople, J. A., Binkley, J. S., 1978. Molecular orbital theory of the electronic structure of molecules. 38. Flexible olefins preferring nonplanar puckered structures. *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 1210-1213.
- Wagner, U., Szeimies G., Chandrasekhar J., Schleyer P.V.R., Pople A., Binkley J.S., 1978. Molecular orbital theory of the electronic structure of molecules. 38. Flexible olefins preferring nonplanar puckered structures . *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 1210-1213.
- Warner, P. M., 1989. Strained bridgehead double bonds. *Chem., Rev.*,89, 1067-1093.
- Watson, W. H., Galloy, J., Bartlett, P. D., A. Roof, A. M., 1981. Double-bond deformation in two crystalline derivatives of syn-sesquinorbornene ($\Delta^{4a,8a}$ - octahydro-1,4,5,8-dimethanonaphthalene). *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 2022-2031.

- Watson, W.H., Galloy J., Bartlett P.D., Roof A.A.M., 1981. Double-bond deformation in two crystalline derivatives of syn-sesquinorbornene ($\Delta^{4a,8a}$ -octahydro-1,4,5,8-dimethanonaphthalene). *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 2022-2031.
- Wijsman, G. W., Iglesias G. A., Beekman M. C., De Wolf W. H., Bickelhaupt F., Kooijman H., Spek A. L., 2001. X-ray Crystal Structures and Conformational Analysis of Bicyclo[5.3.1]undeca-1(11)-enes: Twisting versus Pyramidalization in Anti-Bredt Olefins. *J. Org. Chem.*, 66, 1216-1227.
- Williams, R. W., Colvin, M. E., Tran, N., Warren, R. N., Margetic, D., 2000. Exceptionally Pyramidalized Olefins: A Theoretical Study of the Cyclopropenyl Fused Tricycles Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-2(4)-ene, Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octa-2(4),6-diene, Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]non-2(4)-ene, and Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nona-2(4),6-diene, *J. Org. Chem.*, 65, 562-567.
- Wilt, J.W., Gutman G., Ranus W.J., Zigman A.R., 1967. Studies of benzonorbornene and derivatives. I. Chloro- and bromobenzonorbornenes and related compounds. *J. Org. Chem.*, 32, 893-901.
- Wipf, G., Morokuma, K., 1980. Nonplanarity of π systems. An ab initio study of norbornene and norbornadiene. *Tetrahedron Lett.*, 21, 4445-4448.
- Wiseman, J. R., Pletcher, W. A., 1970. Bredt's rule. III. Synthesis and chemistry of bicyclo[3.3.1]non-1-ene. *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 956-962.
- Ye, T., McKervey M.A., 1994. Organic Synthesis with alpha-Diazo Carbonyl Compounds. *Chem. Rev.*, 94, 1091-1160.

ÖZGEÇMİŞ

1975 yılında Adıyaman'ın Besni ilçesinde doğdu. İlk ve orta öğretimini Uşka'ta tamamladı. 1995 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi ,Kimya Bölümü'nden 1999 yılında mezun oldu. 1999 yılından beri Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine devam etmektedir.

1999 yılından beri Milli Eğitim Bakanlığında öğretmen olarak çalışmaktadır.

