

**BİSİKLIK YAPILARIN BİZMUT (III) NİTRAT PENTA  
HİDRAT İLE REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ**

**Mehmet AKSOY**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Organik Kimya Programı**

**Yrd. Doç. Dr. Oktay TALAZ**

**Ağustos-2015**

**T.C**  
**KARAMANOĞLU MEHMETBEY ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BİSİKLIK YAPILARIN BİZMUT (III) NİTRAT PENTA HİDRAT İLE**  
**REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Mehmet AKSOY**

**Anabilim Dalı: Kimya**

**Programı : Organik Kimya**

**Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Oktay TALAZ**

**KARAMAN-2015**

## TEZ ONAYI

Mehmet AKSOY tarafından hazırlanan “ **Bisiklik Yapıların Bizmut (III) Nitrat Penta Hidrat ile Reaksiyonlarının İncelenmesi** ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Oktay TALAZ

### Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Fevzi KILIÇEL

Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Kamil Özdağ Fen Fak.  
Kimya Bölümü

İmza

Doç. Dr. Hüseyin ÇAVDAR

Dumlupınar Üniversitesi Eğitim Fakültesi  
Fen Bilgisi Öğretmenliği A.B.D.

Doç. Dr. Murat YILDIZ

Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Kamil Özdağ Fen Fak.  
Fizik Bölümü

Yrd. Doç. Dr. Oktay TALAZ

Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Kamil Özdağ Fen Fak.  
Kimya Bölümü

Yrd. Doç. Dr. Aysel ÇİMEN

Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Kamil Özdağ Fen Fak.  
Kimya Bölümü

Tez Savunma Tarihi: 21/08/2015

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Fevzi KILIÇEL  
Enstitü Müdürü

## TEZ BİLDİRİMİ

Yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezin içerdiği yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

  
Mehmet AKSOY

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### BİSİKLIK YAPILARIN BİZMUT (III) NİTRAT PENTA HİDRAT İLE REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ

Mehmet AKSOY

Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Oktay TALAZ

Ağustos, 2015, 60 Sayfa

Bizmut ve bileşikleri uzun yıllardan beri tıpta kullanılmıştır. Bu bileşiklerin büyük bir kısmının zararlı olmaması, neme dayanması, kullanımının kolay olması, reaksiyon veriminin diğer katalizörlere göre yüksek olması sebebiyle bilim insanlarının dikkatini çekmiştir. Geçmişten günümüze bilim insanları bizmut ve bileşiklerini katalizör olarak kullanmışlardır. Bu çalışmada bisiklik yapıdaki bileşiklerin bizmut nitrat penta hidrat katalizörlüğündeki reaksiyonları incelenmiştir. (1R,2S,4R)-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftalen-2-nitrat ve (1R,2S,4R,9R)-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftalen-2,9-dinitrat bileşikleri sentezlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Benzonorboren, Bizmut nitrat, Bisiklik yapı, Katalizör

## **ABSTRACT**

**Ms. Thesis**

### **INVESTIGATION OF THE REACTIONS BİZMUT (III) NİTRATE PENTA HYDRATE WITH BICYCLIC STRUCTURES**

**Mehmet AKSOY**

**Karamanoğlu Mehmetbey University  
Graduate School of Natural and Applied Science  
Department of Chemistry**

**Supervisor: Assist. Prof. Dr. Oktay TALAZ**

**August, 2015, 60 Pages**

Bismuth and compounds are used in medicine for many years. The lack of a large portion of these harmful compounds withstand moisture, it is easy to use, due to the high reaction efficiency of the scientists has attracted the attention than the other catalysts. Scientists have used in the past to the present and bismuth compounds as catalysts. In this study, bismuth nitrate penta hydrate catalyzed reaction in the bicyclic structure of the compounds was examined. (1R, 2S, 4R)-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-methanonafal-2-nitrat and (1R, 2S, 4R, 9R)-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-methanonafal-2,9-dinitrate the compounds were synthesized.

**Keywords:** Benzonorbornadiene, Bismuth nitrate, Bicyclic structure, Catalyzer

## ÖN SÖZ

Bu çalışma Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Kamil Özdağ Fen Fakóltesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Yrd. Doç. Dr. Oktay TALAZ' ın danışmanlığında hazırlanarak Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne yüksek lisans tezi olarak sunulmuştur.

Tez konusunun belirlenmesinde, çalışmaların yürütülmesinde ve tezin yazımı aşamasında yardımını esirgemeyen değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Oktay TALAZ'a, laboratuvar çalışmalarında bilgi ve deneyimlerini paylaşarak yardımını esirgemeyen Sayın Arş. Gör. Hacer AZAK' a, eğitim hayatım boyunca desteklerini hiç esirgemeyen aileme teşekkürlerimi sunarım.

**Mehmet AKSOY**

**Ağustos, 2015**

# İÇİNDEKİLER

## Sayfa

<b>ÖZET</b> .....	i
<b>ABSTRACT</b> .....	ii
<b>ÖN SÖZ</b> .....	ii
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	iv
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	vi
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	ix
<b>1. GİRİŞ</b> .....	1
1.1. Bizmut Elementi .....	1
1.2. Bizmut Bileşikleri İle Yapılan Çalışmalar .....	2
1.2.1. Bizmut (III) Asetat [Bi(OAc) <sub>3</sub> ] .....	2
1.2.2. Bizmut (III) Bromür [BiBr <sub>3</sub> ] .....	3
1.2.3. Bizmut (III) Klorür [BiCl <sub>3</sub> ] .....	3
1.2.4. Bizmut (III) Oksit [Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ] .....	9
1.2.5. Bizmut (III) Triflat [Bi(OTf) <sub>3</sub> ] .....	9
1.2.6. Bizmut (III) Nitrat Pentahidrat [Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .5.H <sub>2</sub> O] .....	19
<b>2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI</b> .....	35
<b>3. MATERYAL VE METOD</b> .....	37
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Çözücüler .....	37
3.2. Kullanılan Aletler .....	37
<b>4. BULGULAR</b> .....	38
4.1. (1R,2S,4R)-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftalen-2-nitrat .....	39
4.2. (1R,2S,4R,9R)-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftalen-2,9-dinitrat .....	40
<b>5. TARTIŞMA VE SONUÇ</b> .....	41
5.1. Tartışma .....	41
5.1.1. (1R,2S,4R)-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftalen-2-nitrat (4) .....	41
5.1.2. (1R,2S,4R,9R)-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftalen-2,9-dinitrat (8) .....	41
5.2. Sonuç .....	42
<b>6. KAYNAKLAR</b> .....	43
<b>EKLER</b> .....	54
EK 1 .....	55



EK 2 .....	56
EK 3 .....	57
EK 4 .....	58
<b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....	59

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1. Oksijen-koordinasyon ligandı (iPrO) <sub>2</sub> (O)PCH <sub>2</sub> P(O)(OiPr) <sub>2</sub> (L) ile bizmut, lantan ve praseodim nitratın sentezi.....	1
Şekil 1.2. Perasetile glikosil halojenür sentezi.....	2
Şekil 1.3. Alkenlerden cis ve trans-diollerin sentezi (susuz).....	2
Şekil 1.4. Azlaktonların sentezi.....	3
Şekil 1.5. Glikopiranozitin C-alilasyonu.....	3
Şekil 1.6. Değişik katalizörlerle Diels-Alder reaksiyonu.....	4
Şekil 1.7. Bizmut bileşikleri katalizörlüğünde Aza-Diels-Alder reaksiyonunu.....	4
Şekil 1.8. Epoksitlerden β -alkoksi ve β-asetoksi alkollerin ve diollerin sentezi.....	4
Şekil 1.9. Aza-Diels Alder reaksiyonu ile pirano kinolinlerin sentezi.....	5
Şekil 1.10. Tetrahidrokromano[4,3-b] türevlerinin sentezi.....	5
Şekil 1.11. Biginelli reaksiyonu ile dihidropirimidinonların sentezi.....	6
Şekil 1.12. Amino alkollerin sentezi.....	6
Şekil 1.13. Oktahidro-furo-pirankuinolinesa sentezi.....	6
Şekil 1.14. Molekül içi hetero Diels–Alder reaksiyonu ile heksahidrobenzo[b,h] naftiridin türevlerinin sentezi.....	7
Şekil 1.15. Molekül içi hetero Diels–Alder reaksiyonu ile oktahidroakridinlerin sentezi.....	7
Şekil 1.16. Dihidropiridinonların α-arilasyonu.....	7
Şekil 1.17. Asetofenon, aldehit ve aminlerin Mannich reaksiyonu.....	8
Şekil 1.18. Paal-Knorr pirol siklokondenzasyon reaksiyonu.....	8
Şekil 1.19. 4-Pironlara sahip 3- aminoimidazo[1,2-a]piridinlerin sentezi.....	8
Şekil 1.20. Asilosinlerin oksidasyonu.....	9
Şekil 1.21. Tipik Aldol Mukaiyama reaksiyonu.....	9
Şekil 1.22. Epoksitlerin yeniden düzenlenip ketonların sentezi.....	10
Şekil 1.23. Açıl-süstitüe epoksitlerin yeniden düzenlenmesi.....	10
Şekil 1.24. Asetallerin sentezi.....	10
Şekil 1.25. Dioksolanların sentezi.....	11
Şekil 1.26. Diels-Alder reaksiyonuna göre iminlerin sentezi(1).....	11
Şekil 1.27. Diels-Alder reaksiyonuna göre iminlerin sentezi(2).....	11
Şekil 1.28. Sialik asit türevlerinin glikozilasyon reaksiyonu.....	12
Şekil 1.29. Alliltrimetilsilan ile kuinonların allilasyonu.....	12
Şekil 1.30. İndol-3-benzokuinonların sentezi.....	12
Şekil 1.31. Rezorsinarenlerin sentezi.....	13
Şekil 1.32. Homoallilik aminlerin sentezi.....	13
Şekil 1.33. İndollerin alkilasyonu.....	13
Şekil 1.34. Aziridinlerin allilasyonu.....	14
Şekil 1.35. Aril süstitüe epoksitlerin allilasyonu ile homoallilik alkollerin sentezi... ..	14
Şekil 1.36. Asetik anhidrit ile p-kuinonların açılması.....	14
Şekil 1.37. Amino alkollerin sentezi.....	14
Şekil 1.38. Alliltributylstannan ile aldehitlerin allilasyonu.....	15
Şekil 1.39. Salisilaldehit ile 2,2-dimetoksipropandan dihidrobenzopiran sentezi.....	15
Şekil 1.40. 1-Fenil-3-(2-thienil)-1,4-oktanediondan 2-bütül-5-fenil-3-(2-thiyenil) furan sentezi.....	15

Şekil 1.41. Diketon türevlerinden pirol ve türevlerinin sentezi.....	15
Şekil 1.42. Sübstitüe piperidinlerin sentezi.....	16
Şekil 1.43. Geraniolen oksitin siklizasyonu.....	16
Şekil 1.44. N-Benziloksikarbonilaminofenillsülfone ve allil trimetil silanı kapsayan Sakurai reaksiyonu.....	16
Şekil 1.45. Trehalozların sentezi.....	16
Şekil 1.46. Allil naftil eterlerin Bi(OTf) <sub>3</sub> katalizörlüğünde yeniden düzenlenmesi ...	17
Şekil 1.47. Aldehitlerin vinilog Mukaiyama-aldol reaksiyonu.....	17
Şekil 1.48. 4-Amidotetrahidropiranların sentezi.....	17
Şekil 1.49. Mikrodalga ışık altında sikloheksanamın ile sikloheksan oksitin açılması.....	18
Şekil 1.50. Pirano [3,2-c] kumarinlerin sentezi.....	18
Şekil 1.51. Toluenin nitasyonu.....	18
Şekil 1.52. (4-[(4-Ferrosenil)(2-oksosikloheksil)metil] amino}fenil) asetonitril sentezi.....	19
Şekil 1.53. Aromatik hidrokarbonların nitrolanması.....	20
Şekil 1.54. S,S- Asetal bileşiklerinden eş karbonil bileşiklerinin sentezi.....	20
Şekil 1.55. Sülfidler oksidasyonu ile sülfoksitlerin sentezlenmesi .....	20
Şekil 1.56. Hantzsch 1,4-dihidropiridinleri oksidasyonu.....	21
Şekil 1.57. Asetallerdeki koruyucu grupların kaldırılması için basit kemoselektif yöntem.....	21
Şekil 1.58. Benzoinlerin oksidasyonu ile benzillerin sentezi.....	21
Şekil 1.59. Asetallerdeki koruyucu grupların kaldırılması için basit kemoselektif yöntem.....	21
Şekil 1.60. Ketallerdeki koruyucu grupların kaldırılması için basit kemoselektif yöntem.....	22
Şekil 1.61. Aromatik nitasyon reaksiyonu.....	22
Şekil 1.62. Steroidlerin aromatik nitasyon reaksiyonu.....	22
Şekil 1.63. Ketoksimlerdeki koruyucu grubun uzaklaştırılması.....	22
Şekil 1.64. Bi-fonksiyonel bir bileşikteki koruyucu grubun kaldırılması.....	23
Şekil 1.65. Guanidinlerin N-benzoiltiyöüre ve türevlerinden sentezi.....	23
Şekil 1.66. Asilosinlerin oksidasyonu ile diketonların sentezi.....	23
Şekil 1.67. Tiollerin katalitik oksidasyonu ile disülfidler sentezlenmesi.....	23
Şekil 1.68. Tiyokarbonil bileşiklerindeki koruyucu grupların uzaklaştırılması reaksiyonu.....	24
Şekil 1.69. Dioksolanonlar ve oksatiyolanonların diastereoselektif sentezi.....	24
Şekil 1.70. Aromatik aldehitlerden açillerin sentezlenmesi.....	25
Şekil 1.71. Piridinyum N-benzoil-guanidininin sentezlenmesi.....	25
Şekil 1.72. Paal-Knorr reaksiyonu ile pirol ve türevlerinin sentezi.....	25
Şekil 1.73. Kumarin ve türevlerinin sentezi.....	26
Şekil 1.74. 3,4-Dihidropirimidinonların/tiyonların sentezi.....	26
Şekil 1.75. Pirol-sübstitüe indolinonların sentezi.....	26
Şekil 1.76. α-Amino fosfonatların sentezinin olası mekanizması.....	27
Şekil 1.77. 4-Aril-3,4-dihidropirimidon sentezi.....	27
Şekil 1.78. Halohidrinler ve β-hidroksi nitratların sentezi.....	27
Şekil 1.79. Bizmut nitrat ile katalizlenmiş pirol sentezi.....	28
Şekil 1.80. Homoallilik aminlerin sentezi.....	28
Şekil 1.81. Pirollerin nitasyonu.....	28
Şekil 1.82. Kaliks[n]pirollerin sentezi.....	29

Şekil 1.83. Dihidropirimidinonların/tiyonların sentezi.....	29
Şekil 1.84. N- Sübstitüe pirollerin sentezlenmesi.....	30
Şekil 1.85. 1-4- Dihidropiridin ve türevlerinin sentezlenmesi.....	30
Şekil 1.86. Arilaldehit, dimeton, malono nitril ve amonyum asetatın 1,4-dihidro piridin türevlerinin sentezlenmesi.....	30
Şekil 1.87. Aril boronik asitlerden ipso-nitrasyon yöntemi ile nitroarenlerin sentezi için önerilen mekanizma.....	31
Şekil 1.88. İşlevselleştirilmiş piperidinlerin çok bileşenli one-pot sentezi.....	31
Şekil 1.89. 3- Pirol sübstitüe β-laktamların sentezi.....	32
Şekil 1.90. β-Amino karbonil bileşiklerinin sentezi.....	32
Şekil 1.91. α- Amino nitrillerin Strecker sentezi.....	32
Şekil 1.92. Arenlerin nitrolanması .....	33
Şekil 1.93. Amidoalkilnaftollerin tek kapta üç bileşenli sentezi.....	33
Şekil 1.94. Karbazolların propargilasyonu.....	33
Şekil 1.95. o-Nitroasetanilidlerin sentezi.....	34
Şekil 1.96. N-Metillkarbazol'ün dipropargilasyonu.....	34
Şekil 2.1. Benzonorbornadien'in talyum (III) nitrat katalizörlüğünde reaksiyonunun incelenmesi .....	35
Şekil 2.2. Benzonorbornadienin palladyum katalize karbonilasyon reaksiyonu .....	35
Şekil 2.3. Dihidrofuran türevi sentezi .....	35
Şekil 2.4. Benzonorbornadien molekülünün brominasyonu .....	36
Şekil 2.5. Norbornadien molekülünün dimerizasyonunu .....	36
Şekil 4.1. (1R,2S,4R)-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftalen-2-nitrat (4) sentezinin mekanizması .....	38
Şekil 4.2. (1R,2S,4R,9R)-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftalen-2,9- dinitrat (8) sentezinin mekanizması .....	39
Şekil 4.3. (1R,2S,4R)-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanaftalen-2- nitrat (2) sentezi.....	39
Şekil 4.4. (1R,2S,4R,9R)-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftalen-2,9-dinitrat (4) sentezi .....	40
Şekil 5.1. (1R,2S,4R)-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftalen-2-nitrat (2) sentezi	41
Şekil 5.2. (1R,2S,4R,9R)-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanaftalen-2,9-dinitrat (4) sentezi.....	42

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
Å	Angström
akb	Atomik kütle birimi
Bi(OAc) <sub>3</sub>	Bizmut (III) asetat
BiBr <sub>3</sub>	Bizmut (III) bromür
BiCl <sub>3</sub>	Bizmut (III) klorür
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bizmut (III) oksit
Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .5.H <sub>2</sub> O	Bizmut (III) nitrat pentahidrat
Bi(OTf) <sub>3</sub>	Bizmut (III) triflat
°C	Santigrat (Celcius) derece
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Diklorometan
CH <sub>3</sub> CN	Asetonitril
ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	1,2- Dikloroetan
Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Sezyum karbonat
mg	Miligram
mL	Mililitre
ppm	Milyonda bir kısım
X	Halojenür atomu
%	Yüzde konsantrasyon

## Kısaltmalar

## Açıklama

<b>Ac</b>	Asetil
<b>Ac<sub>2</sub>O</b>	Asetik anhidrit
<b>AcOH</b>	Asetik asit
<b>Ar</b>	Aril
<b>Bn</b>	Benzil
<b>[bmim]BF<sub>4</sub></b>	1-Bütül-3-metilimidazoliyum tetrafloroborat
<b>(bmim)PF<sub>6</sub></b>	1-Bütül-3-metilimidazoliyum heksaflorofosfat
<b>Cbz</b>	Karbobenziloksi (BnOC=O)
<b>CDCl<sub>3</sub></b>	Kloroform-d
<b><sup>13</sup>C-NMR</b>	Karbon-13 nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
<b>DHPMs</b>	Dihidropirimidinon
<b>DMF</b>	Dimetilformamid
<b>Et<sub>3</sub>N</b>	Trietilamin
<b>Et<sub>2</sub>O</b>	Dietil eter
<b>EtOH</b>	Etanol
<b><sup>1</sup>H-NMR</b>	Hidrojen-1 nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
<b>HIV</b>	Human immunodeficiency virus
<b>MCPBA</b>	-Kloroperoksibenzoik asit
<b>Me</b>	Metil
<b>MHz</b>	Megahertz
<b>MeOH</b>	Metanol
<b>MWI</b>	Mikrodalga ışık
<b>PAXIL</b>	Paroksetin
<b>PCC CrO<sub>3</sub></b>	Piridinyum klorokromat
<b>Ph</b>	Fenil
<b>PPA</b>	Polifosforik asit
<b>PPh<sub>3</sub></b>	Trifenil fosfin
<b>Pr</b>	Praseodim
<b>TBDMS</b>	tert-Butildimetilsilil

**TfOH**

Trifluromethansulfonik asit

**TMS**

Tetrametilsilan

**TMSCN**

Trimetilsilil siyanür

**Ts**

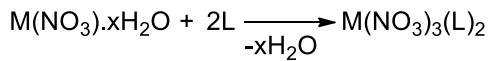
Tosyl ( $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$ )

# 1.GİRİŞ

## 1.1.Bizmut Elementi

Bizmut kelimesi, beyaz madde ya da eski Almanca'da Weissmuth kelimesinden türetilmiştir. Periyodik tablonun 83'üncü elementidir. Atom kütlesi 208,980 akb'dir. Periyodik tablodaki en ağır ve kararlı elementlerden birisidir. Elektronik konfirügasyonu [Xe] 4f<sup>14</sup> 5d<sup>10</sup> 6s<sup>2</sup> 6p<sup>3</sup> şeklindedir. 4f elektronlarının zayıf perdelemesinden dolayı bizmut bileşikleri Lewis asidi olarak gösterilir. Bizmutun en yaygın yükseltgenme basamağı +3, +5 olarak gösterilir. Bizmut, nadir elementlerin sıralamasında 64. sırada yer alır. Buna rağmen büyük miktarlarda bizmut, bakır ve kalayın yıllık üretiminde yan ürün olarak üretilir.

Bizmut ihtiva eden bileşikler tıp tarihi içerisinde uzun bir geçmişe sahiptir. Tıpta kullanılan ilk bizmut bileşikler bizmut subkarbonat ve bizmut subnitratdır. 1970'lerde bizmut subsalisilat, koloidal bizmut subsitrat ve ranitidin bizmut sitrat tuzları kullanılmaya başlanmıştır. Yara enfeksiyonları, ishal ve mide gibi ve duodenum ülseri gibi çeşitli mikrobik hastalıkların tedavisinde kullanılmışlardır. (Yang ve Sun, 2007; Li ve Sun, 2012). Bizmut bileşiklerinin Koordinasyon Kimyası'nda araştırılması yetersizdir. Mehring ve ark. (2003), Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(<sup>i</sup>PrO)<sub>2</sub>(O)PCH<sub>2</sub>P(O)(O<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub> koordinasyonu hakkında çalışma yapmışlardır. Bu çalışma sonucunda 9 koordinatlı bizmut (III) iyonu için 1.15 Å'luk yeteri kadar etkin olan iyonik yarıçap önermişlerdir (Şekil 1.1).



M= Bi, Pr, x=5

M= La, x= 6

**Şekil 1.1.** Oksijen-koordinasyon ligandı (<sup>i</sup>PrO)<sub>2</sub>(O)PCH<sub>2</sub>P(O)(O<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>= (L) ile bizmut, lantan ve praseodim (Pr) nitratın sentezi

Biyolojik testler sonucunda, bizmut bileşiklerinin artan antimikrobiyal aktivitesi daha çok sülfonat ligandların varlığında olarak ortaya çıktığı gösterilmiştir. Bu güne kadar suda çözünür heteroleptik bizmut sulfosalisilatlar [PhBi(HSsal)H<sub>2</sub>O] ve [{Bi(HSsal)(H<sub>2</sub>Ssal)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O}<sub>2</sub>], [H<sub>2</sub> Ssal = (2-OH)(5-SO<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H] tuzları dışında birkaç bizmut sulfonatlar literatürde bildirilmiştir (Miersch ve ark., 2011; Andrews ve ark., 2012).

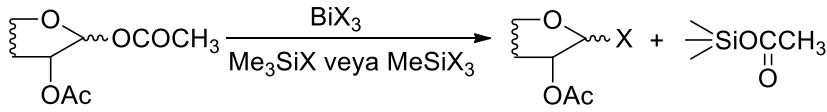


## 1.2. Bizmut Bileşikleri ile Yapılan Çalışmalar

Bizmut ve bileşikleri, dört yüz yıldan daha fazla bir süreden beri tıbbi preparat olarak kullanılmaktadır. Pek çok bizmut bileşiği diğer bileşiklere nazaran toksik değildir. Kullanımları kolay ve küçük miktarlardaki neme dayanabilir. Yeşil reaktiflere ihtiyaç duyulması ve çevrenin korunmasıyla ilgili endişelerin artmasıyla, son on yılda bizmut bileşiklerine olan ilgi katalizör olarak kullanılması yönünde artmıştır.

Organik sentezlerdeki inorganik bizmut (III) bileşiklerinin yakın zamana kadar olan literatürdeki uygulamalarını içine alan bir çalışma yapmışlardır. Bizmut (III) bileşiklerinin organik sentezlerde diğer katalizörlere göre düşük toksisiteli ve çok yönlü olmalarının dikkate değer olduğunu bildirmişlerdir (Leonard ve ark., 2002).

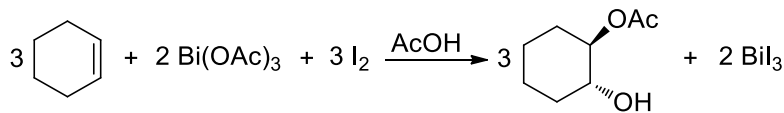
Montero ve ark. (1997), perasetile glikosil halojenür sentezi üzerine çalışmışlardır. Katalizör olarak  $\text{Bi}(\text{OAc})_3$ ,  $\text{BiBr}_3$ ,  $\text{BiCl}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  kullanmışlardır (Şekil 1.2).



Şekil 1.2. Perasetile glikosil halojenür sentezi

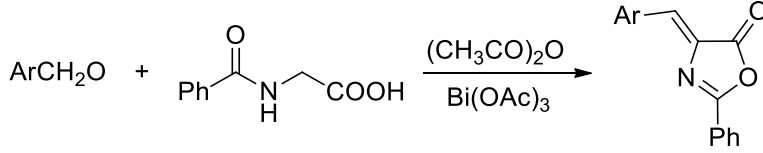
### 1.2.1. Bizmut (III) Asetat [ $\text{Bi}(\text{OAc})_3$ ]

Campi ve ark. (1989), bizmut (III) asetat kullanarak sulu veya susuz asetik asit içerisinde alkenlerden cis ve trans-dioller sentezlemişlerdir (Şekil 1.3). Kurşun, civa ve talyum tuzlarıyla kıyaslandığında bizmut (III) asetatın toksik özelliği düşük olduğunu tespit etmişlerdir.



Şekil 1.3. Alkenlerden cis ve trans-diollerin sentezi (susuz)

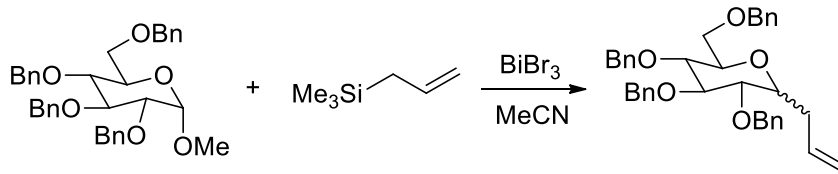
Monk ve ark. (2000), aromatik aldehytlerden bizmut (III) asetat katalizörlüğünde azlaktonların sentezlenmeşlerdir (Şekil 1.4).



Şekil 1.4. Azlaktonların sentezi

### 1.2.2. Bizmut (III) Bromür [BiBr<sub>3</sub>]

Komatsu ve ark. (1997), yaptıkları bir çalışmada daha önceden bir katalizör olarak fark edilmeyen BiBr<sub>3</sub>'ün yararını keşfetmişlerdir. Organosilikon reaktifleri ile asetaller ve karbonil bileşiklerinin allilasyonu ve siyanasyonu için etkili olduğunu bildirmişlerdir. Çeşitli katalizörleri organosilikon reaktifler ile allilasyon ve siyanasyon için başarılı bir biçimde kullanmalarına rağmen bizmut bromürün çok yönlü ve yüksek verimliliği nedeniyle çok yararlı ve kullanışlı bir katalizör olduğunu belirtmişlerdir (Şekil 1.5).

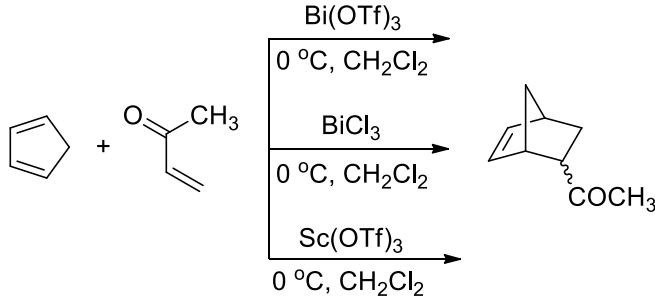


Şekil 1.5. Glikopiranozitin C-alilasyonu

### 1.2.3. Bizmut (III) Klorür [BiCl<sub>3</sub>]

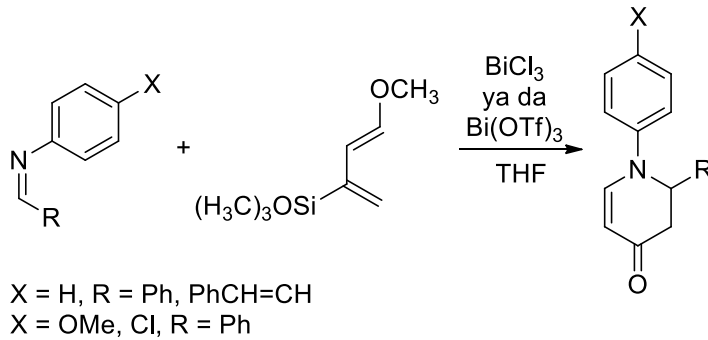
Diels-Alder Reaksiyonu, altı üyeli halkalı yapılar oluşturmak üzere hala iyi bir yöntem olarak kullanılmaktadır. Bu reaksiyon için Lewis asid katalizörleri hala çalışma konusudur. AlCl<sub>3</sub>, Diels-Alder reaksiyonu için genellikle Lewis asidi olarak kullanılmıştır. Fakat oldukça korozif ve sık sık dien substratların polimerizasyonun yol açması dezavantajlarıdır ( Leonard ve ark., 2002). Garrigues ve ark. (1997), Diels-Alder reaksiyonu için hafif, katalitik etkisi büyük ve skandiyum triflate göre ucuz bir

katalizör olan  $\text{BiCl}_3$  ve  $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ 'ı keşfetmişlerdir. Aşağıda gösterilen reaksiyonlar yüksek verimde gerçekleştirilmiştir (Şekil 1.6).



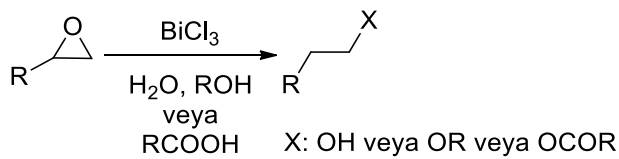
**Şekil 1.6.** Değişik katalizörlerle Diels-Alder reaksiyonu

Laurent-Robert ve ark. (2000), Aza-Diels-Alder reaksiyonunda  $\text{BiCl}_3$  ve  $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ 'ı ayrı ayrı katalizör olarak kullanmışlardır. Pek çok doğal bileşiğin ve yapısında azot bulunan heterosikliklerin verimli olarak sentezlenmesinde bu iki bizmut bileşiğinin etkili olduğunu göstermişlerdir (Şekil 1.7).



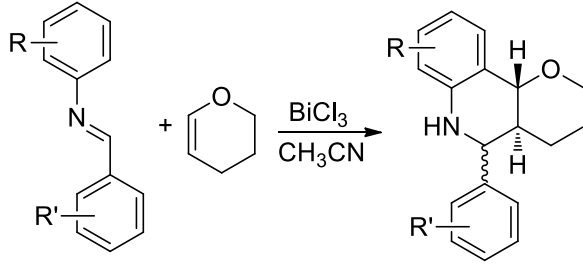
**Şekil 1.7.** Bizmut bileşikler katalizörlüğünde Aza-Diels-Alder reaksiyonunu

Mohammadpoor-Baltork ve ark. (2000),  $\beta$ -alkoksi ve  $\beta$ -asetoksi alkoller, dioller  $\text{BiCl}_3$  katalizörlüğünde epoksitlerin katalitik olarak halkasının açılmasıyla sentezlediklerini bildirmişlerdir (Şekil 1.8).



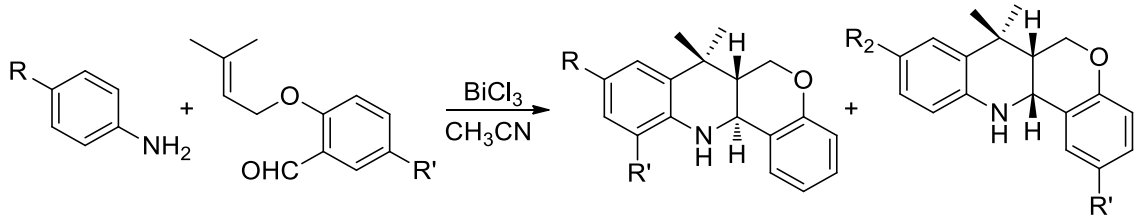
**Şekil 1.8.** Epoksitlerden  $\beta$ -alkoksi ve  $\beta$ -asetoksi alkollerin ve diollerin sentezi

Reddy ve ark. (2001), bizmut klorürü katalizörlüğünde nükleofilik olefinler ile N-aril aldiminlerin reaksiyonu sonucunda yüksek verim ile kinolin türevlerinin elde edilebileceğini göstermişlerdir. Reaksiyonun hafif şartlarda gerçekleşmesi ve katalizörün geri kazanılması avantaj olarak değerlendirilmiştir (Şekil 1.9).



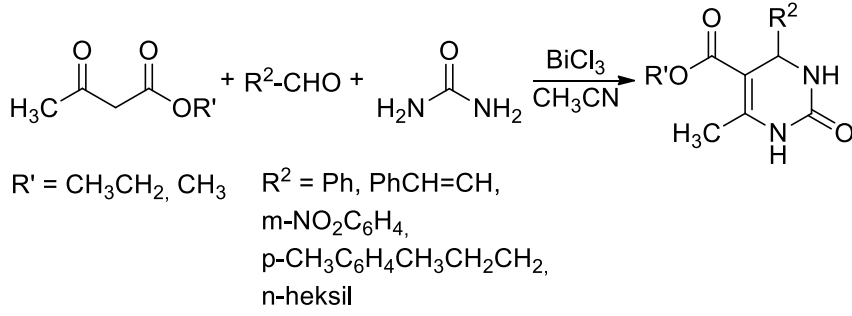
**Şekil 1.9.** Aza-Diels Alder reaksiyonu ile piperano kinolinlerin sentezi

Sabitha ve ark. (2001), salisilaldehitlerin O-allilatlı türevleri ile aromatik aminlerden başlayarak yüksek verimle tetrahidrokromano [4,3-b] kinolinleri sentezleyen bir metod geliştirmişlerdir (Şekil 1.10).



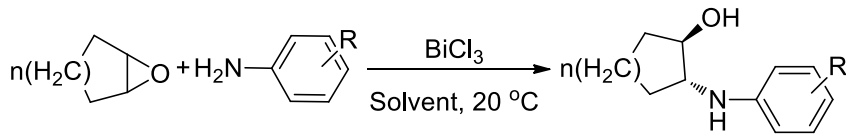
**Şekil 1.10.** Tetrahidrokromano[4,3-b] türevlerinin sentezi

Dihidropirimidinonlar, tıpta kalsiyum kanal blokerleri ve antihipertansif ajanlar olarak kullanılmaktadır. Bunların üretilmesi için klasik yöntem olan Biginelli tarafından geliştirilmiştir. Bu yöntem ağır asidik şartlarda üre, benzaldehit ve etilasetatın tek kaplı kondenzasyonunu içerir ve verimi düşüktür (Leonard ve ark., 2002). Ramalinga ve ark. (2001), Biginelli reaksiyonu için BiCl<sub>3</sub> katalizör olarak kullanıldığı bir yöntem geliştirmişlerdir (Şekil 1.11).



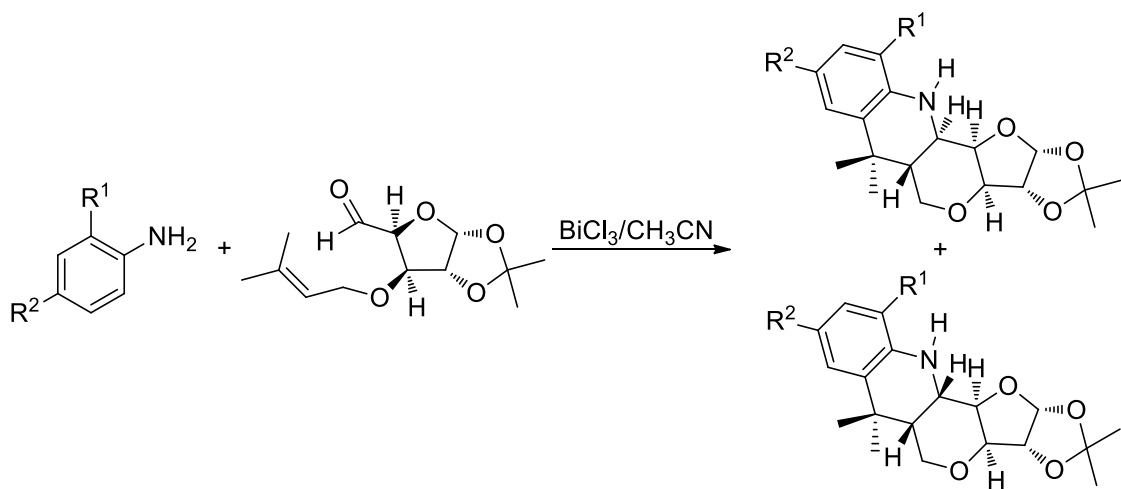
**Şekil 1.11.** Biginelli reaksiyonu ile dihidropirimidinonların sentezi

Ollevier ve Lavie-Compin (2002),  $\text{BiCl}_3$ 'ü katalizör olarak kullanarak aromatik aminler ile mezo epoksitlerin halkasının açılması için yeni bir yöntem geliştirmişlerdir (Şekil 1.12).



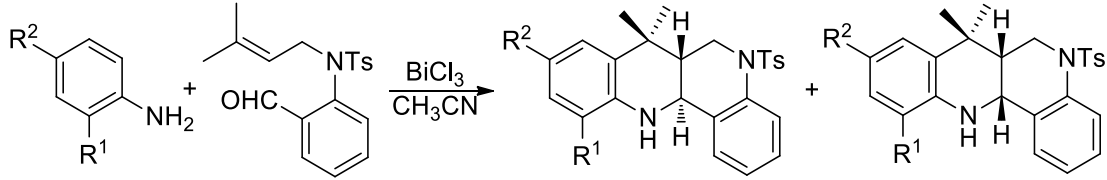
**Şekil 1.12.** Amino alkollerin sentezi

Sabitha ve ark. (2002),  $\text{BiCl}_3$  katalizörlüğünde şekerin O-allil türevi ile anilinlerin siklo-katılma reaksiyonunu kullanarak 2,2,6,6-tetrametil-3a,5,5a,6,11,11a,11b,12a-oktahidro-3bH[1,3]dioksolo[4,5:4,5]furo-[2,3:5,6]piran[4,3-b]kuinolinleri sentezlemişlerdir (Şekil 1.13).



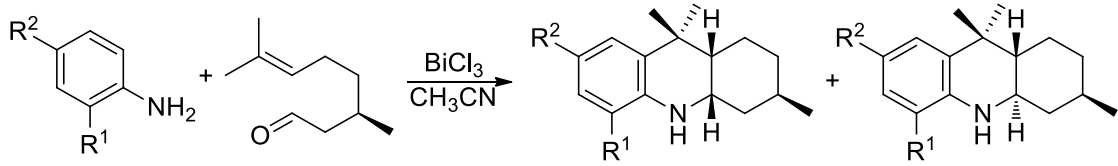
**Şekil 1.13.** Oktahidro-furo-pirankuinolinesa sentezi

Sabitha ve ark. (2002), tetrahidrokinolin türevleri ilginç biyolojik aktiviteleri ile doğal ürünlerin önemli bir sınıfını meydana getirdikleri için bu alanda çalışmışlardır.  $\text{BiCl}_3$  katalizörlüğünde, heksahidrobenzo[b,h][1,6]-naftiridin türevlerinin sentezi için yeni, hafif ve yüksek etkili bir metot geliştirmişlerdir. Elde edilen ürün karışımı 1:1 oranında cis ve trans diastereomerlerinden meydana gelir (Şekil 1.14).



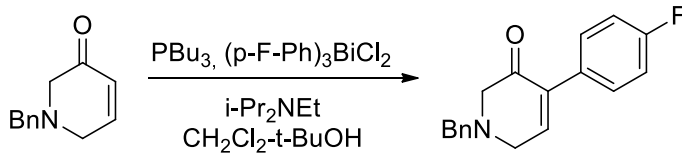
Şekil 1.14. Molekül içi hetero Diels–Alder reaksiyonu ile heksahidrobenzo[b,h] naftiridin türevlerinin sentezi

Sabitha ve ark. (2002), oktahidroakridinlerin ilginç biyolojik özelliklerinden dolayı  $\text{BiCl}_3$  katalizörlüğünde aza-Diels–Alder reaksiyonunu kullanarak sentezlemişlerdir. Reaksiyon yüksek verimde gerçekleşmiş ve cis/trans ürün elde edilmiştir (Şekil 1.15).



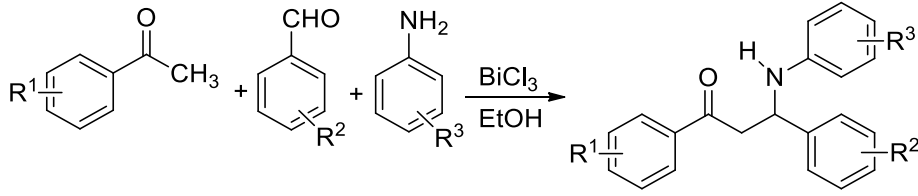
Şekil 1.15. Molekül içi hetero Diels–Alder reaksiyonu ile oktahidroakridinlerin sentezi

Koech ve Krische (2006), fosfin katalizörlüğünde enonların  $\alpha$ -arilasyonu, antidepresan olarak ticari olarak bilinen ve çok satılan (-)- paroksetinin (PAXIL) resmi ve toplam enantioselektif sentezlerinde stratejik olarak kullanmıştır (Şekil 1.16).



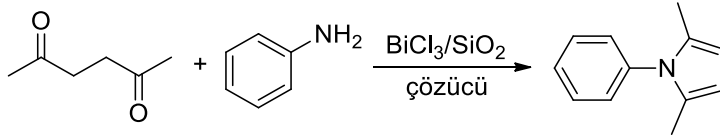
Şekil 1.16. Dihidropiridinonların  $\alpha$ -arilasyonu

Li ve ark. (2009),  $\text{BiCl}_3$  katalitik varlığında aminler, ketonlar ve aldehitlerin tek kapta Mannich reaksiyonu ile  $\beta$ -amino karbonil bileşiklerinin sentezi için etkili, hızlı ve pratik bir yöntem geliştirmişlerdir (Şekil 1.17.).



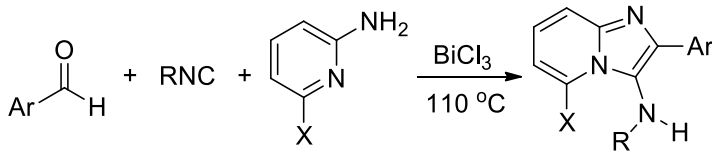
**Şekil 1.17.** Asetofenon, aldehit ve aminlerin Mannich reaksiyonu

Piroller, antibakteriyel, antiviral, anti-enflamatuar, anti-tümör ve antioksidan aktiviteler gibi dikkat çekici farmakolojik özellikler gösteren önemli heterosiklik bileşiklerdir (Fürstner ve ark., 1998; Fürstner, 2003). Aghapoor ve ark. (2012), geliştirdikleri silica-destekli bizmut (III) klorür ( $\text{BiCl}_3/\text{SiO}_2$ ) katalizörlüğünde Paal-Knorr pirol siklokondenzasyon reaksiyonunu gerçekleştirerek piroleri sentezlemişlerdir (Şekil 1.18).



**Şekil 1.18.** Paal-Knorr pirol siklokondenzasyon reaksiyonu

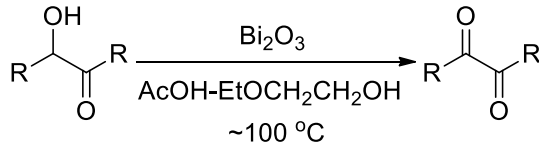
Shahrissa ve ark. (2014), solvent kullanmadan  $\text{BiCl}_3$ 'ün katalitik varlığında isosiyanidler, 2-aminopiridinler ve 4-piron karbaldehitlerin üçlü kondenzasyonu ile 4-pirona sahip 3- aminoimidazo[1,2-a]piridinin serilerini yeni bir yöntem ile sentezlemişlerdir (Şekil 1.19.).



**Şekil 1.19.** 4-Pironlara sahip 3- aminoimidazo[1,2-a]piridinlerin sentezi

#### 1.2.4. Bizmut (III) Oksit [Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]

Bizmut (III) oksit, organik sentezlerde kullanılan ilk bizmut bileşiklerinden birisidir. Rigby (1951), asilosinlerin oksidasyonu ile diketonların sentezlenmesinde bizmut (III) oksiti katalizör olarak kullanmıştır (Şekil 1.20).

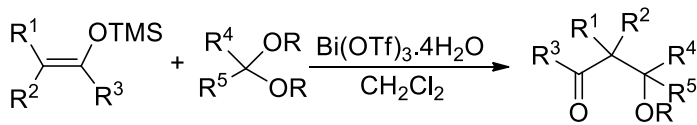


Şekil 1.20. Asilosinlerin oksidasyonu

#### 1.2.5. Bizmut (III) Triflat [Bi(OTf)<sub>3</sub>]

Bizmut triflat (triflorometansulfonat) bileşiği de diğer bizmut (III) tuzları gibi ucuz olarak temin edilmesi, toksik olmaması (oldukça) ve yüksek katalitik etkisinden dolayı Friedel–Crafts açilasyonlarında, arenlerin sülfonilasyonunda, Diels–adler reaksiyonlarında, epoksitlerin yeniden düzenlenmesinde, açilallerin formasyonunda ve asetallerdeki koruyucu grupların uzaklaştırılması gibi organik sentezlerde katalizör olarak kullanılmaktadır (Wieland ve ark., 2002).

Repichet ve ark. (1998), bizmut trifloromethasulfonatın çok yönlü bir katalizör olarak gelişiminin incelenmesinde diğer bilim adamlarına öncülük etmişlerdir. Bizmut triflat, Bi(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.4H<sub>2</sub>O, tipik aldol Mukaiyama reaksiyonları için çok etkili bir katalizördür (Şekil 1.21).

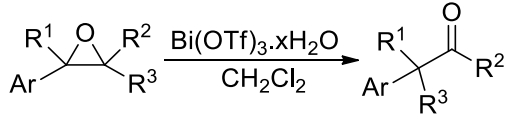


Şekil 1.21. Tipik Aldol Mukaiyama reaksiyonu

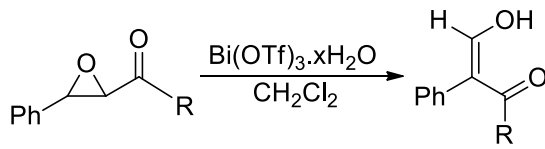
Bhatia ve ark. (2001), Bi(OTf)<sub>3</sub>.4H<sub>2</sub>O katalizörlüğünde epoksitleri yeniden düzenleyerek karbonil bileşikleri sentezlemişlerdir. Bu çalışmada Bi(OTf)<sub>3</sub>.4H<sub>2</sub>O katalizörünün yüksek etkili bir katalizör olduğunu göstermişlerdir. Bu yeni yöntemin



avantajları olarak reaktifin yüksek katalitik doğası, düşük toksisite, hızlı reaksiyon oranları, Lewis asidinin hava ve neme duyarsızlığı ve düşük maliyet olarak sıralanmıştır (Şekil 1.22). Ayrıca açıl-süstitüe epoksitler yeniden düzenlenmiştir (Şekil 1.23).



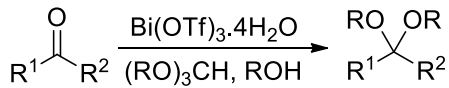
**Şekil 1.22.** Epoksitlerin yeniden düzenlenip ketonların sentezi



**Şekil 1.23.** Açıl-süstitüe epoksitlerin yeniden düzenlenmesi

Bizmut triflat,  $\text{Ce}(\text{OTf})_4$ ,  $\text{Sc}(\text{OTf})_3$  ve  $\text{Yb}(\text{OTf})_3$  gibi diğer metal triflatlar ile karşılaştırıldığında diğerlerine göre daha üstün olduğu bulunmuştur. Bizmut triflat ile kataliz mekanizması, reaksiyon için doğru katalizör olabilecek trimetilsilil triflat oluşumuyla sonuçlanan silil enol eter ve  $\text{Bi}(\text{OTf})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  arasında bir transmetelasyon reaksiyonunu içine aldığı önerilmektedir. TMS triflatın iyi bir katalizör olduğu gösterilmesine rağmen  $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ 'ün kolay hazırlanması ve daha az neme duyarlı olması onu daha avantajlı yapar (Leonard ve ark., 2002).

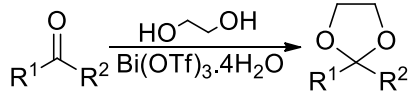
Leonard ve ark. (2002),  $\text{Bi}(\text{OTf})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  katalizörlüğünde asetalleri, eş alkol ve trialkilortoformat ile aldehit ve ketonlardan iyi verimde ürün olarak elde etmişlerdir. Geliştirdikleri bu yöntem dimetil ve dietil asetallerin sentezlenmesinde iyi sonuçlar vermiştir (Şekil 1.24).



**Şekil 1.24.** Asetallerin sentezi

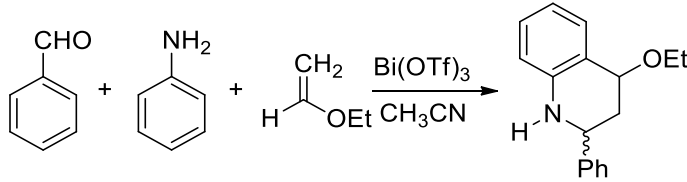
1,3- Dioksolanlar ve siklik asetallerin tipik olarak etilen glikolden imal edildiği bildirilmiştir. Reaksiyonun dengesinin benzen ile suyun azeotropik olarak uzaklaştırılması ile ürün tarafına kaydırılır. Leonard ve ark. (2002), 1,3-dioksolanların

sentezlenmesinde benzen kullanımını önlemek için bizmut triflatın katalizör olarak kullanıldığını bildirmişlerdir (Şekil 1.25).



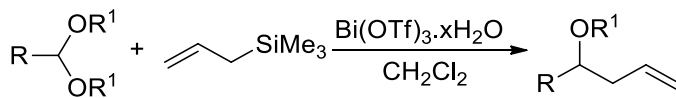
Şekil 1.25. Dioksolanların sentezi

Leonard ve ark. (2002), Diels-Alder reaksiyonuna göre iminlerin sentezinde bizmut triflatın katalizör olarak kullanılmasının avantajlı olduğunu belirtmişlerdir (Şekil 1.26).



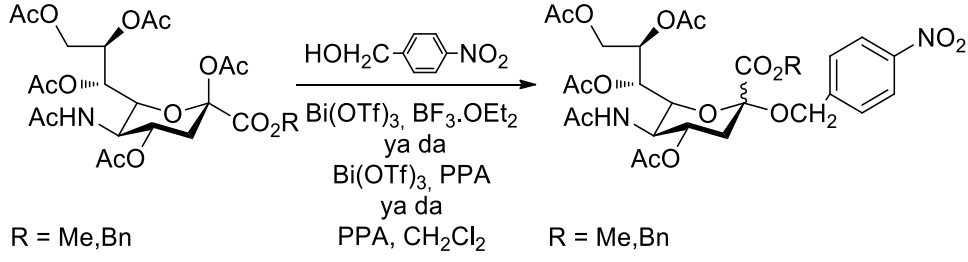
Şekil 1.26. Diels-Alder reaksiyonuna göre iminlerin sentezi (1)

Homoallil eterleri oluşturmak için yararlı bir yöntem olarak organosilikon reaktifleri kullanarak asetallerin alilasyon çok dikkat çekmiştir. Literatürde belirtilen bazı katalizörler bu dönüşümü gerçekleştirmek için kullanılmaktadır. Bazı reaktiflerin kullanılmasının sakıncaları vardır. Titanyum tetra klorür, oldukça aşındırıcı ve kullanımı güçtür. Boron triflorür eterat ve alüminyum klorür aşındırıcı, alil bromür ve tetraallitin ise toksiktir. Bizmut bileşiklerinin zehirleyici özelliklerinin az olması organik sentezlerde kullanılmasını cazip hale getirmiştir (Wieland ve ark., 2002). Bu sebeple Wieland ve ark. (2002), alliltrimetilsilan kullanarak asetallerin allilasyonunda etkili bir katalizör olan bizmut triflat kullanmışlardır (Şekil 1.27).



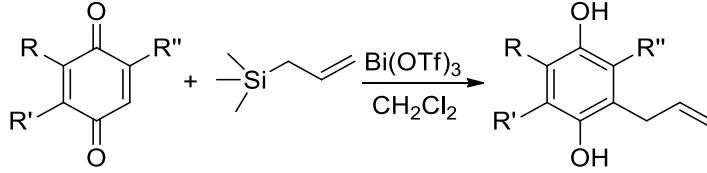
Şekil 1.27. Diels-Alder reaksiyonuna göre iminlerin sentezi (2)

Ikeda ve ark. (2003), sialik asit türevlerinin glikozilasyonu için  $\text{Bi}(\text{OTf})_3$  ile  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 'nin bir arada hafif ve etkili bir promotör olduğu yeni bir yöntem geliştirmişlerdir (Şekil 1.28).

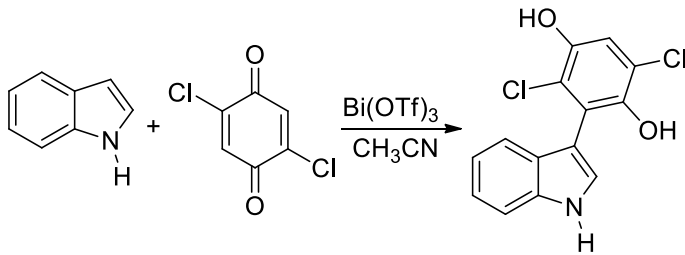


**Şekil 1.28.** Sialik asit türevlerinin glikozilasyon reaksiyonu

Kuinonların allilasyonu Plastkinonlar, koenzim Q, E ve K vitaminleri gibi biyolojik olarak aktif izoprenoit kuinonların hazırlanması için önemli bir reaksiyondur. Bunlar elektron taşıma, kan pıhtılaşması ve oksidatif fosforilasyon biyolojik süreçlerde önemli bir rol oynar (Thomson, 1987; Inoue ve ark., 1974). Yadav ve ark. (2003a), katalitik miktarda  $\text{Bi(OTf)}_3$  kullanarak alliltrimetilsilan ile kinonların allilasyonu gerçekleştirdiklerini bildirmişlerdir (Şekil 1.29). Bir başka çalışmada Yadav ve ark. (2003b), katalitik miktarda  $\text{Bi(OTf)}_3$  kullanarak indol-3-ilbenzokinonları sentezlemek için basit, verimli ve etkili bir yöntem sunmuşlardır (Şekil 1.30).



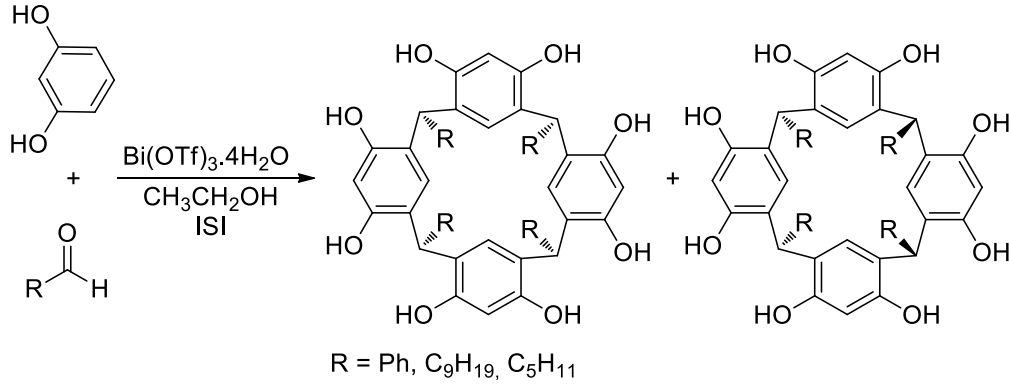
**Şekil 1.29.** Alliltrimetilsilan ile kuinonların allilasyonu



**Şekil 1.30.** İndol-3-benzokuinonların sentezi

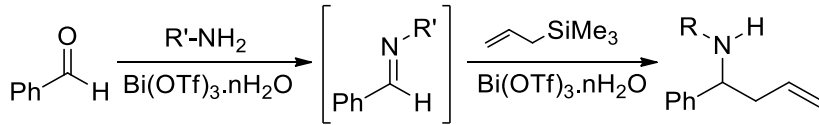
Peterson ve ark. (2003), bizmut triflat katalizörlüğünde rezorsinol ile aldehytlerin kondenzasyonu ile rezorsinarenleri sentezlemişlerdir. Hızlı reaksiyon süresi, toksik

olmayan ve kullanımı kolay bir katalizörün reaksiyonda kullanılması bu yöntemin avantajları olarak bildirilmiştir (Şekil 1.31).



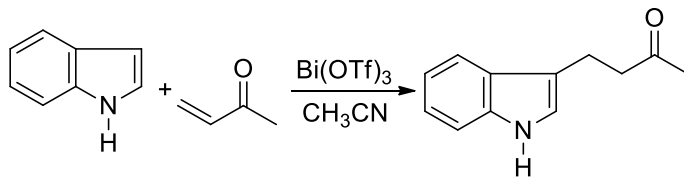
Şekil 1.31. Rezorsinarenlerin sentezi

Ollevier ve Ba (2003), katalitik miktarda Bi(OTf)<sub>3</sub> varlığında aldehit ve aminlerden aldiminlerin allilasyonu ile homoallilik aminleri sentezlemişlerdir (Şekil 1.32).



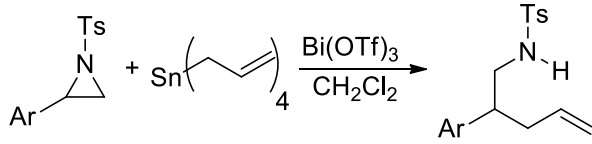
Şekil 1.32. Homoallilik aminlerin sentezi

Reddy ve ark. (2003), indollerin alkilasyonunda Bi(OTf)<sub>3</sub>'ü katalizör olarak kullanmışlardır. Katalizörün ucuz ve kolay hazırlanmasından dolayı seçtiklerini bildirmişlerdir (Şekil 1.33).

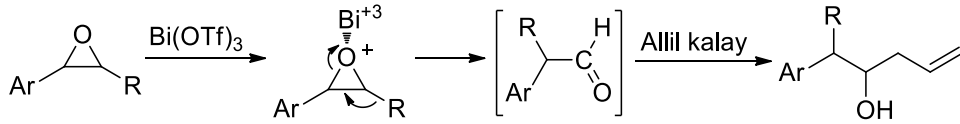


Şekil 1.33. İndollerin alkilasyonu

Yadav ve ark. (2003), Bi(OTf)<sub>3</sub>'ün katalitik varlığında tetraallil kalay kullanarak aziridinler ve aril sübtitüe epoksitlerin allilasyonu ile tek bir operasyonda homoallilik alkollerini sentezleyen bir çalışma bildirmişlerdir (Şekil 1.34; Şekil 1.35).

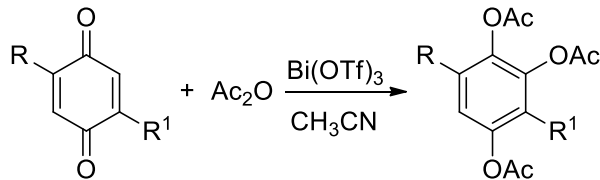


Şekil 1.34. Aziridinlerin allilasyonu



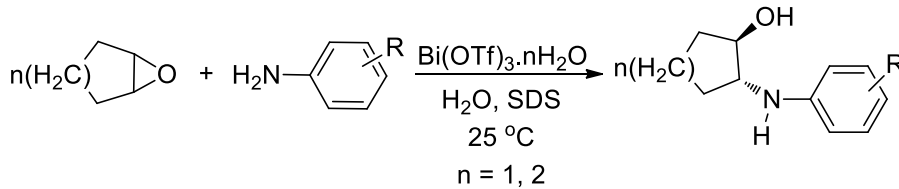
Şekil 1.35. Aril sübtitüe epoksitlerin allilasyonu ile homoallilik alkollerin sentezi

Yadav ve ark. (2004),  $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ 'ü katalizör olarak kullanarak Thiele–Winter reaksiyonu vasıtasıyla 1,2,4-triasetilat hidrokuinon türevlerini sentezlemişlerdir (Şekil 1.36).



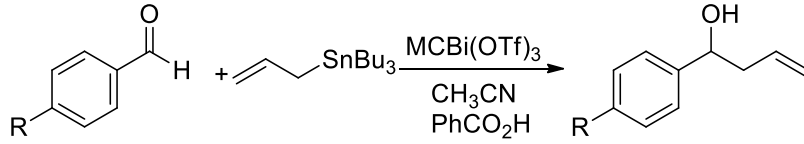
Şekil 1.36. Asetik anhidrit ile p-kuinonların açılması

Ollevier ve Lavie-Compin (2004), sulu şartlar altında katalitik miktarda  $\text{Bi}(\text{OTf})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  kullanarak çeşitli anilinler ile epoksitlerin açılarak amino alkollerini sentezlemişlerdir (Şekil 1.37).



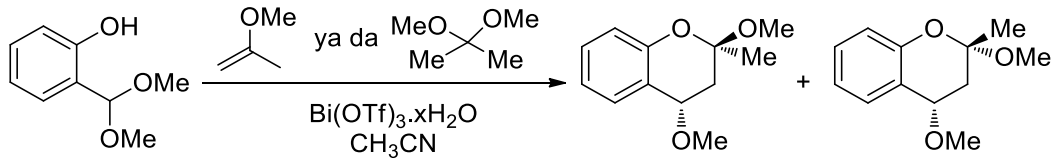
Şekil 1.37. Amino alkollerin sentezi

Choudary ve ark. (2004), aldehytlerin etkili allilasyonu için katalizör olarak kullanılan  $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ 'ü tekrar kazanılabilir ve yeniden kullanılabilir hale getirmek için yaptıkları çalışmayı bildirmişlerdir (Şekil 1.38).



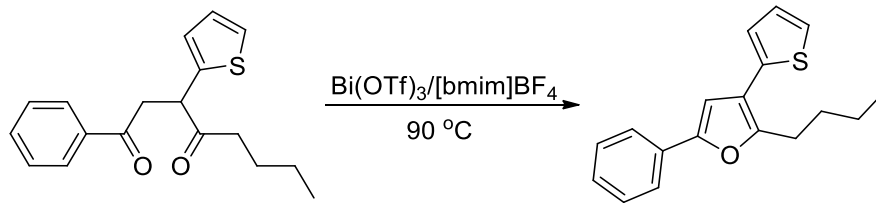
Şekil 1.38. Alliltributilstannan ile aldehytlerin allilasyonu

Nguyen ve ark. (2004), salisilaldehitlerden  $\text{Bi}(\text{OTf})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 'ın katalizörlüğünde dihidrobenzopiranları sentezleyen bir çalışma geliştirmişlerdir (Şekil 1.39).

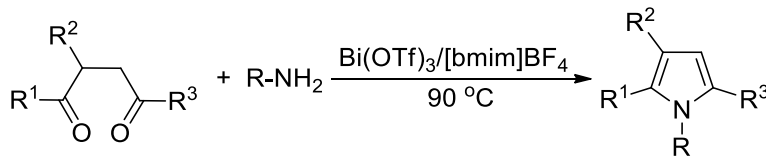


Şekil 1.39. Salisilaldehit ile 2,2-dimetoksipropandan dihidrobenzopiran sentezi

Yadav ve ark. (2004), yeni ve geri dönüşümlü bir sistem olarak  $\text{Bi}(\text{OTf})_3/[\text{bmim}]\text{BF}_4$ 'ı katalizör olarak kullanarak 1,4-dikarbonil bileşiklerinden tiyofen, pirol ve furan türevlerini sentezlemişlerdir (Şekil 1.40; Şekil 1.41 ).

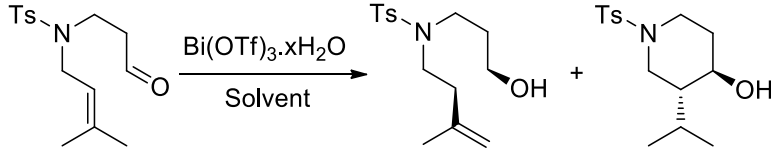


Şekil 1.40. 1-Fenil-3-(2-thienil)-1,4-oktanediondan 2-bütül-5-fenil-3-(2-thiyenil) furan sentezi



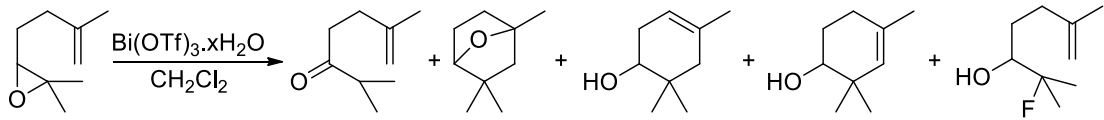
Şekil 1.41. Diketon türevlerinden pirol ve türevlerinin sentezi

Anderson ve ark. (2005),  $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ 'ın katalizörlüğünde aldehytlerin molekül içi reaksiyonu ile sübstitüe piperidinleri sentezlemişlerdir (Şekil 1.42).



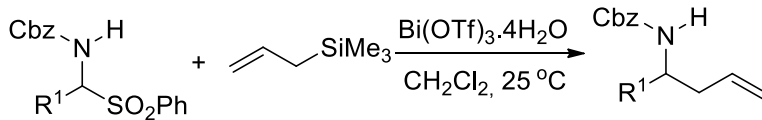
**Şekil 1.42.** Sübstitüe piperidinlerin sentezi

Lacey ve ark. (2005), epoksiolefin siklizasyonlarında metal triflatların kullanımı hususunda bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada bizmut triflatın diğer metal triflatlara göre düşük toksisitesi, kullanımının kolaylığı, düşük maliyet gibi avantajları olduğu bu sebeple ilgi çekici bir katalizör olduğu bildirilmiştir (Şekil 1.43).



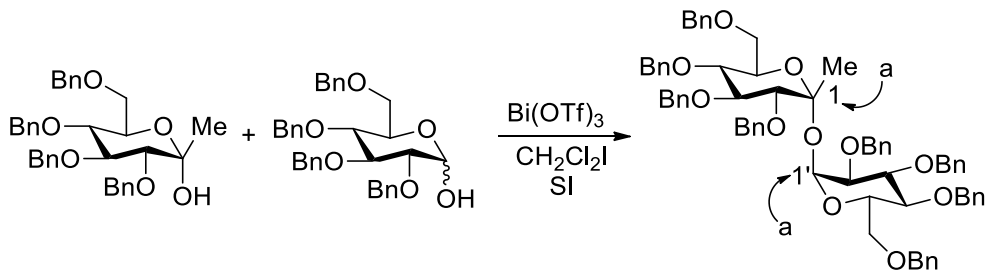
**Şekil 1.43.** Geraniolen oksitin siklizasyonu

Ollevier ve Li (2006),  $\text{Bi}(\text{OTf})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 'ın katalitik varlığında alliltrimetil silan ve N-benziloksikarbonilamino fenilsülfonların Sakurai reaksiyonunu bulmuşlardır (Şekil 1.44).



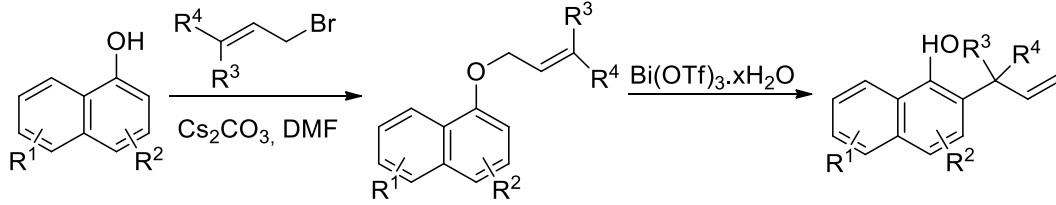
**Şekil 1.44.** N-Benziloksikarbonilaminofenillsülfone ve allil trimetil silanı kapsayan Sakurai reaksiyonu

Yamanoi ve ark. (2006), 2,3,4,6-tetra-O-benzil-1-C-metil- $\alpha$ -D-mannopiranozların reaksiyonu ile indirgeyici olmayan disakkaritleri sentezlemişlerdir (Şekil 1.45).



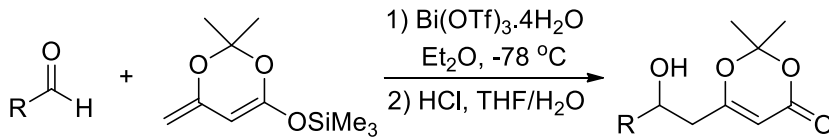
**Şekil 1.45.** Trehalozların sentezi

Ollevier ve Mwene-Mbeja (2006), Allil naftil eterlerin Claisen düzenlenmesinde  $\text{Bi}(\text{OTf})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 'ın etkili bir katalizör olduğunu bulmuşlardır. Reaksiyonun ılımlı şartlarda gerçekleşmesi ve çevreci bir katalizör kullanılması yöntemin avantajları olarak bildirilmiştir (Şekil 1.46).



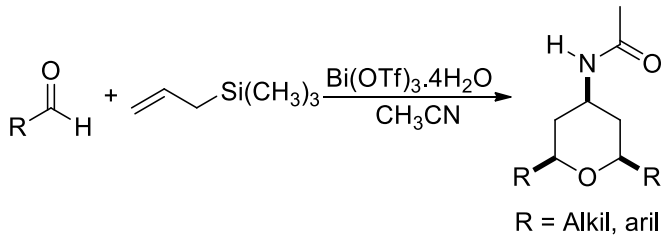
Şekil 1.46. Allil naftil eterlerin  $\text{Bi}(\text{OTf})_3$  katalizörlüğünde yeniden düzenlenmesi

Ollevier ve ark. (2006),  $\text{Bi}(\text{OTf})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 'ın katalizörlüğünde dioksinon-silil keten asetal ile vinilog Mukaiyama-Aldol reaksiyonunu bulmuşlardır. Ilımlı reaksiyon koşulları, yüksek katalitik işlem ve yan ürün oluşmaması yöntemin avantajları olarak bildirilmiştir (Şekil 1.47).



Şekil 1.47. Aldehitlerin vinilog Mukaiyama-aldol reaksiyonu

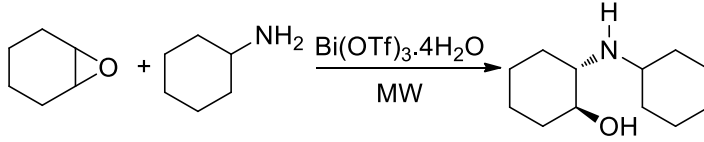
Sabitha ve ark. (2008),  $\text{Bi}(\text{OTf})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  katalizörlüğünde 4-amidotetrahidropiran ve türevlerini sentezlemek için Sakurai–Prins–Ritter reaksiyonunu geliştirmişlerdir (Şekil 1.48).



Şekil 1.48. 4-Amidotetrahidropiranların sentezi

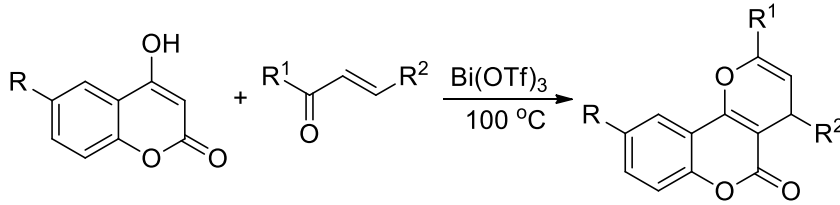


Ollevier ve Nadeau (2008), aminler ile epoksitlerin açılması için  $\text{Bi}(\text{OTf})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 'ı çok yönlü bir katalizör olarak kullanmışlardır. Biyolojik olarak aktif bileşiklerin sentezlenmesinde bu yöntem önemi belirtilmiştir (Şekil 1.49).



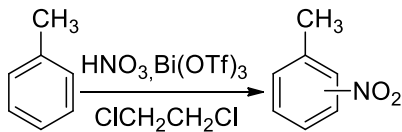
**Şekil 1.49.** Mikrodalga ışık altında sikloheksanamin ile sikloheksan oksitin açılması

Piranokumarinler ve ilgili heterosiklik sistemler, sentetik moleküller gibi doğal ürünler içerisinde geniş yer bulur. Antifungal, böcek öldürücü, antikanser, anti-HIV, anti-enflamatuar ve antibakteriyeller gibi biyolojik faaliyetleri geniş bir yelpaze gösterir (Huang ve ark., 1997; Mali ve ark., 2002; Arunrat ve ark., 2003; Boonsong ve ark., 2005; Su ve ark., 2009). Gohain ve ark. (2013), etkili bir Lewis asidi olan  $\text{Bi}(\text{OTf})_3$  katalizörlüğünde çözücü kullanmadan kalkonlar ve 4-hidroksikumarinlerin reaksiyonu ile pirano[3,2-c]kumarinleri sentezlemişlerdir (Şekil 1.50).



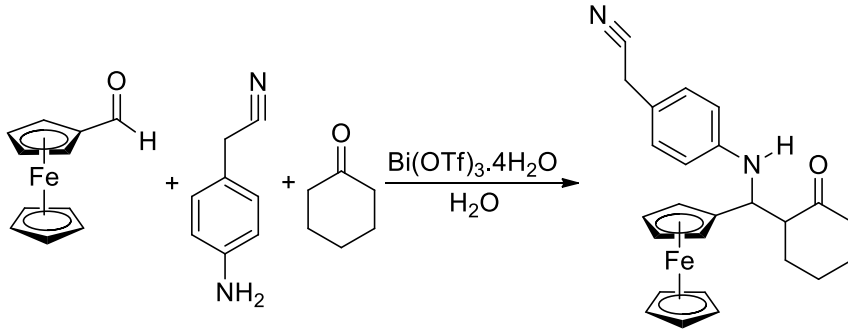
**Şekil 1.50.** Pirano [3,2-c] kumarinlerin sentezi

Zhu ve ark. (2012),  $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ 'ün aromatik nitrasyon işleminde etkili ve yeniden kullanılabilir bir katalizör olduğunu kanıtlayan bir çalışma yapmışlardır. Ayrıca diğer katalizörlerle yapılan kıyaslamada daha üstün olduğunu tespit etmişlerdir. Düşük fiyatlı ticari konsantre  $\text{HNO}_3$  ve  $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ 'ün ekonomik oldukları için yöntemin de ekonomik olduğu bildirilmiştir. Yöntemin çevre dostu olması da önemlidir (Şekil 1.51).



**Şekil 1.51.** Toluenin nitrasyonu

Mannich bazlar ya da Mannich ketonlar olarak bilinen  $\beta$ -aminoketonlar,  $\beta$ -aminokarbonil bileşikleridir. Çeşitli farmasötik ve doğal ürünler için önemli sentetik ara ürünlerdir. Farmasötik ve saf kimyasalların hazırlanmasında yaygın reaktiflerdir. Amino alkollerin üretimi için öncü maddeler olarak kullanılır (Kleinnmann, 1991; Devine ve ark., 1997). Keskin ve ark. (2014), ultrason ışınları altında çözücü olarak su kullanarak,  $\text{Bi}(\text{OTf})_3$  katalizörlüğünde sikloheksanon ve 4-aminobenzil siyanür ile 4-ferrosenekarboksaldehitin doğrudan üç bileşenli katalitik Mannich reaksiyonundan yeni bir organometalik bileşik olan (4-{{(4-ferrosenil)(2-oksosikloheksil)metil} amino}fenil) asetonitrili sentezlemişlerdir (Şekil 1.52).

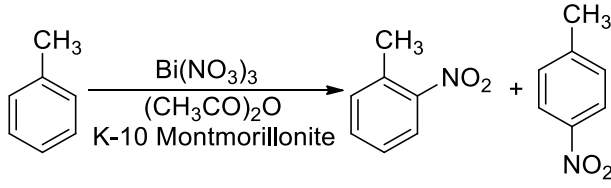


Şekil 1.52. (4-{{(4-Ferrosenil)(2-oksosikloheksil)metil} amino}fenil) asetonitril sentezi

### 1.2.6. Bizmut (III) Nitrat Pentahidrat [ $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ]

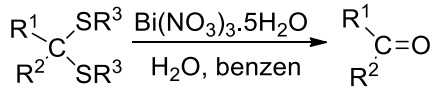
Bizmut nitrat pentahidrat diğer bizmut tuzlarına göre; organik sentezlerde yaygın olarak kullanılan reaktiflerden birisidir. Ucuz olarak temin edilebilir. Herhangi bir özel işleme tabii tutulmadan kullanılabilen katı, kristalli bir maddedir. Çok yönlü oksitleyicilerden birisi olarak bilinir. Mikrodalga ışık altında çeşitli dönüşümlerde Lewis asidi olarak kullanılmıştır. Fenolik bileşiklerin nitrolanmasında katı bir asit ile birlikte mikrodalga ışık altında (Amani ve Maleki, 2007; Bose ve ark., 2007; Baghernejad ve ark., 2010; Canales ve ark., 2011), veya toz haline getirilerek (Sun ve ark., 2005), etkili olduğu gösterilmiştir.

Cornélis ve ark. (1988), asetik anhidrit içerisinde, K-10 montmorillonite bizmut nitratı emdirerek aromatik hidrokarbonları nitrolamışlardır (Şekil 1.53).



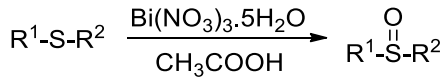
**Şekil 1.53.** Aromatik hidrokarbonların nitrolanması

Komatsu ve ark. (1996), S,S-Asetallerden, oksidatif koruyucu grubun uzaklaştırılmasında, oda sıcaklığında ilerleyen bir katalizör olarak bizmut nitrat pentahidratı kullanmışlardır. Yüksek verimle eş karbonil bileşikleri sentezlemişlerdir (Şekil 1.54). S,S-Asetallerden koruyucu grubun uzaklaştırılmasında yükseltgen madde olarak moleküler halojen, n-halosüksinimid, *m*-Kloroperoksibenzoik asit (*m*CPBA) ve  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Hg}^{+2}$  gibi ağır metaller kullanılır. Bu nedenle, hava ve oldukça toksik olmayan bizmut(III) tuzu, mevcut metotlar üzerinde önemli gelişme sunar (Leonard ve ark., 2002).



**Şekil 1.54.** S,S- Asetal bileşiklerinden eş karbonil bileşiklerinin sentezi

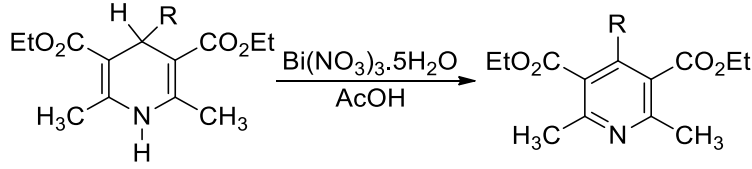
Mashraqui ve ark. (1998), asetik asit içerisinde  $\text{Bi(NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  katalizörlüğünde; sülfidlerin oksidasyonu ile sülfoksitlerin sentezlenmesi üzerinde çalışmışlardır (Şekil 1.55).



**Şekil 1.55.** Sülfidlerin oksidasyonu ile sülfoksitlerin sentezlenmesi

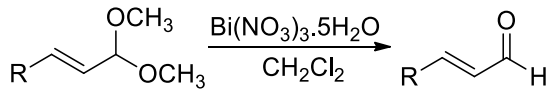
Çeşitli redoks reaksiyonlarının sentetik potansiyeli ve mekanizmayı öğrenmek için NAD(P)H koenzimlerinin analogları gibi Hantzsch 1,4-dihidropiridinler kullanılmaktadır. Redoks işlemleri ve ilaç metabolizması boyunca bunlar eş piridin türevleriyle okside edilir. Mashraqui ve Karnik (1998), bu oksidasyon için bilinen birkaç metotta, şiddetli reaksiyon şartlarıyla birlikte seryum amonyum sülfat veya PCC (Piridinyum klorokromat), gibi aşındırıcı ve toksik reaktifler kullanılmasını gerektirir.

Oda sıcaklığında asetik asit içerisinde oksidasyon yöntemleri için bizmut nitrat pentahidratın kullanıldığı daha kolay bir yöntem bildirmişlerdir (Şekil 1.56).



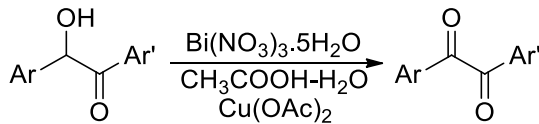
**Şekil 1.56.** Hantzsch 1,4-dihidropiridinleri oksidasyonu

Eash ve ark. (2000), asetallerden koruyucu grupların kaldırılması için hafif ve kemoselektif metotlardan birini diğerinde diklormetan içerisinde bizmut nitrat pentahidrat kullanmışlardır (Şekil 1.57).



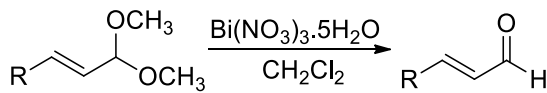
**Şekil 1.57.** Asetallerdeki koruyucu grupların kaldırılması için basit kemoselektif yöntem

Tyomonko ve ark. (1999),  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Cu}(\text{OAc})_2$  katalizörlüğünde benzoinlerin oksidasyonu ile benzilleri sentezlemişlerdir. Bu yöntemin ticari olarak ucuz, toksik olmaması ve yüksek verimi avantajları olarak bildirilmiştir (Şekil 1.58).

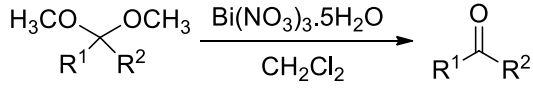


**Şekil 1.58.** Benzoinlerin oksidasyonu ile benzillerin sentezi

Eash ve ark. (2000), asetallerden ve keatlerden koruyucu grupların kaldırılması için hafif ve kemoselektif bir yöntem geliştirmişlerdir (Şekil 1.59; Şekil 1.60).

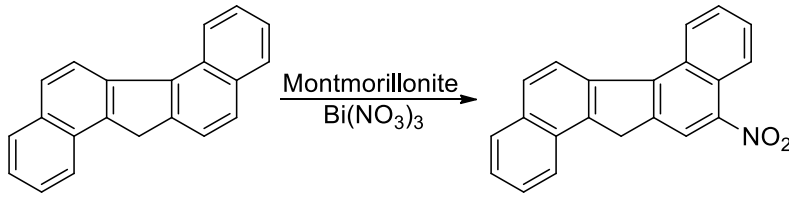


**Şekil 1.59.** Asetallerdeki koruyucu grupların kaldırılması için basit kemoselektif yöntem



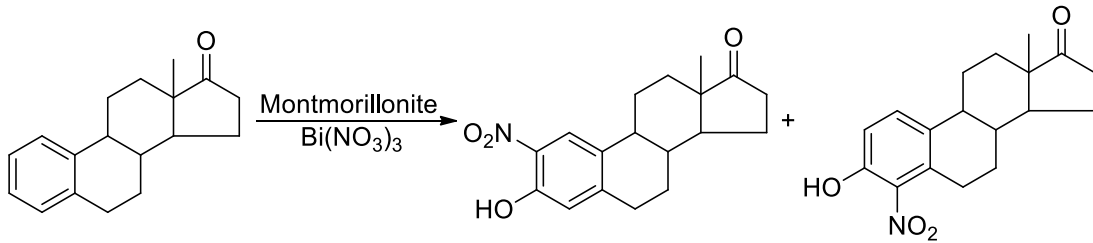
**Şekil 1.60.** Ketallerdeki koruyucu grupların kaldırılması için basit kemoselektif yöntem

Samajdar ve ark. (2000), Bizmut (III) nitrat ve montmorillonite katalizörlüğünde aromatik nitrasyon için basit, hızlı ve uygun bir yöntem bildirmişlerdir (Şekil 1.61).



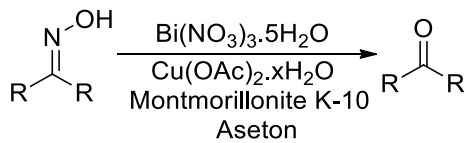
**Şekil 1.61.** Aromatik nitrasyon reaksiyonu

Bir başka çalışmada; Samajdar ve ark. (2001), oda sıcaklığında, montmorillonite ve bizmut (III) nitratı katalizör olarak kullanarak biyolojik öneme sahip nitro bileşikleri, steroidleri ve  $\beta$ -laktamları hızlı, basit ve yüksek verimle sentezlemişlerdir (Şekil 1.62).



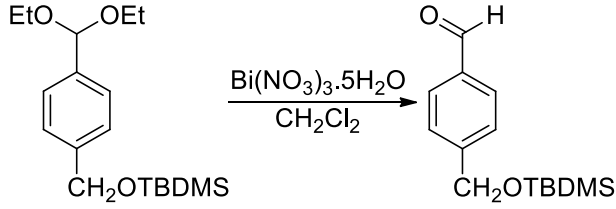
**Şekil 1.62.** Steroidlerin aromatik nitrasyon reaksiyonu

Nattier ve ark. (2001), ketoksimlerin selektif koruyucu grupların uzaklaştırılmasında oldukça az toksik olan aseton-su çözücü sistemi içerisinde bizmut nitrat pentahidrat katalizör olarak kullanmışlardır (Şekil 1.63).



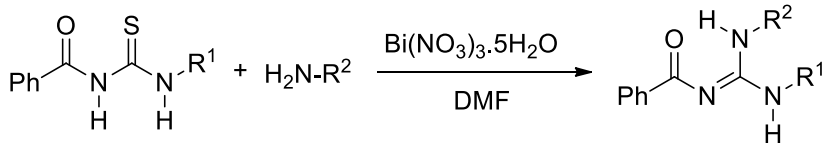
**Şekil 1.63.** Ketoksimlerdeki koruyucu grubun uzaklaştırılması

Leonard ve ark. (2002), kemoselektif metot olarak bi-fonksiyonel bir bileşikteki selektif koruyucu grubun kaldırılma reaksiyonunu bildirmişlerdir (Şekil 1.64).



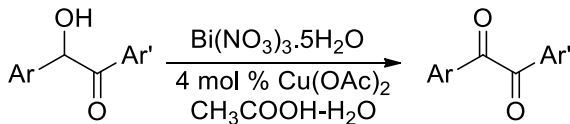
Şekil 1.64. Bi-fonksiyonel bir bileşikteki koruyucunun kaldırılması

Cunha ve ark. (2002), *N*-benzoiltiyöre ve türevlerini kullanarak bizmut nitrat penta hidrat katalizörlüğünde guanidinleri sentezlemişlerdir (Şekil 1.65).



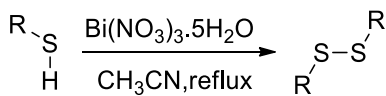
Şekil 1.65. Guanidinlerin *N*-benzoiltiyöre ve türevlerinden sentezi

Leonard ve ark. (2002), diketonların sentezlenmesinde bizmut (III) nitrat penta hidratın katalizör olarak kullanıldığını bildirmişlerdir (Şekil 1.66).



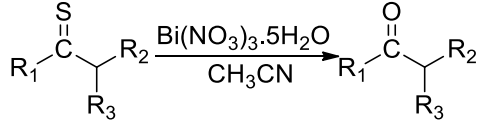
Şekil 1.66. Asilosinlerin oksidasyonu ile diketonların sentezi

Khodaci ve ark. (2003), bizmut nitrat pentahidratı kullanılarak tiyollerin katalitik oksidasyonu ile disülfidleri kolaylıkla, kısa sürede, yüksek verimle ve çevreci yöntemle sentezlemişlerdir (Şekil 1.67).



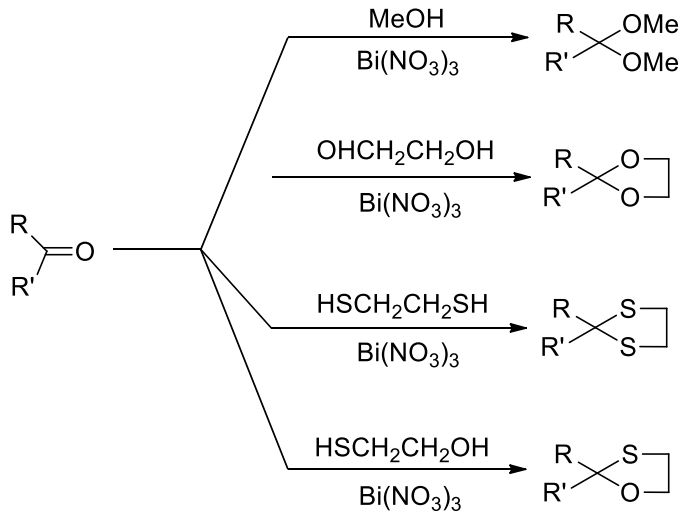
Şekil 1.67. Tiollerin katalitik oksidasyonu ile disülfidlerin sentezlenmesi

Mohammadpoor-Baltork ve ark. (2003), tiyoamidlerde ve tiyoürelerdeki koruyucu grupların uzaklaştırılmasında yeni, yararlı ve seçici bir yöntem bulduklarını bildirmişlerdir (Şekil 1.68).



**Şekil 1.68.** Tiyokarbonil bileşiklerindeki koruyucu grupların uzaklaştırılması reaksiyonu

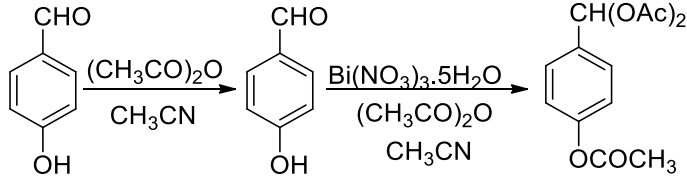
Organik, tıbbi karbonhidrat, ve ilaç tasarımında karbonil gruplarının korunması önemli bir rol oynar (Greene ve Wuts, 1999). Srivastava ve ark. (2003), oda sıcaklığında bizmut nitrat penta hidrat katalizörlüğünde asetaller, dioksalonlar, karışık ketaller ve tiyoketaller gibi karbonil bileşiklerinin korunması üzerinde çalışmışlardır. Bu yöntemi kullanarak dioksolanonların ve oksatiyolanonların diastereoselektif sentezini gerçekleştirmişlerdir (Şekil 1.69).



**Şekil 1.69.** Dioksolanonlar ve oksatiyolanonların diastereoselektif sentezi

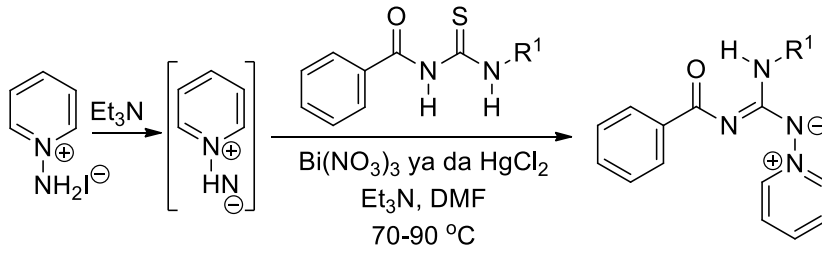
Aggen ve ark. (2004), aromatik aldehytlerden açillerin sentezlenmesinde katalizör olarak kullanılan bizmut triflatın ( $\text{Bi}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) yüksek etkiye sahip ve oldukça zararsız olduğunu fakat ticari olarak hazır olmadığı için hazırlanması gerektiğini bildirmişlerdir. Bu sebeple aromatik aldehytlerin çeşitli anhidritler ile açillere dönüştürülmesinde bizmut nitrat penta hidratı katalizör olarak kullandıklarını belirtmişlerdir. Bu yöntemin

avantajları olarak; ucuz, ticari olarak kolay temin edilebilen, nispeten toksik olmayan bir katalizör kullandıklarını sıralamışlardır (Şekil 1.70).



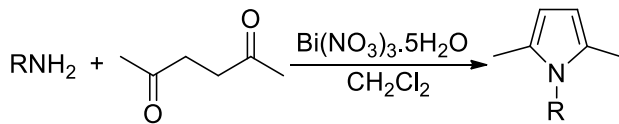
**Şekil 1.70.** Aromatik aldehytlerden açillerin sentezlenmesi

Cunha ve ark. (2005), N-benzoilpiroline ile N-iminopiridinium ilidi ile bizmut nitrat penta hidratı veya civa(II) klorürü katalizör kullanarak piridinyum N-benzoil-guanidinin ilk başarılı sentezini gerçekleştirmişlerdir (Şekil 1.71).



**Şekil 1.71.** Piridinyum N-benzoil-guanidininin sentezlenmesi

Banik ve ark. (2005), bizmut nitrat penta hidrat katalizörlüğünde aminler ile 2,5-diketon kullanarak pirolleri sentezlemişlerdir. Bizmut nitrat penta hidratın, Paal-Knorr reaksiyonu için etkili, toksik olmayan ve kolay temin edilebilen bir katalizör olduğunu tespit etmişlerdir (Şekil 1.72).

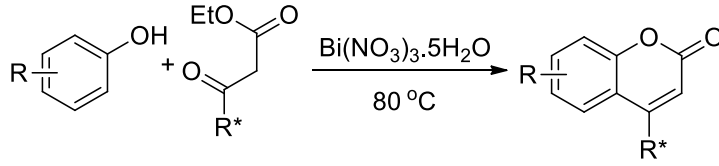


**Şekil 1.72.** Paal-Knorr reaksiyonu ile pirol ve türevlerinin sentezi

Kumarinler ve türevleri, Sentetik Organik Kimya ve doğal ürünler içerisinde önemli bir yer tutarak seçkin bir sınıf oluşturur. Varughese ve ark. (2005), ve Alexander ve ark.

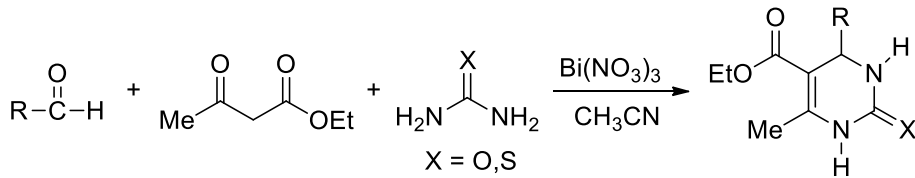


(2005), çözücü içermeyen şartlar altında bizmut nitrat pentahidrat kullanarak çeşitli kumarinleri başarıyla sentezlemiştir (Şekil 1.73).



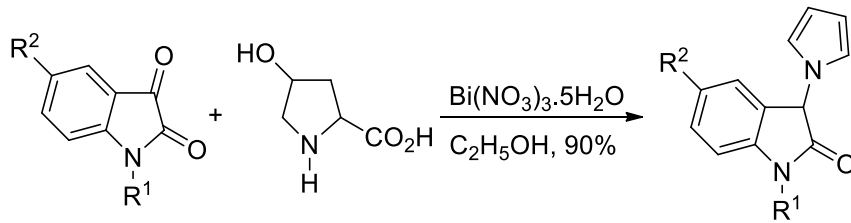
Şekil 1.73. Kumarin ve türevlerinin sentezi

Chari ve ark. (2005),  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  katalizörlüğünde tek kapta üç bileşenli yoğunlaştırma ile dihidropirimidinonları (DHPMs) sentezleyerek bu alanda yeni bir metot bildirmişlerdir. Katalizörün avantajları olarak reaksiyonun basit, veriminin yüksek, zamandan tasarruf ve çevre dostu olduğunu belirtmişlerdir (Şekil 1.74).



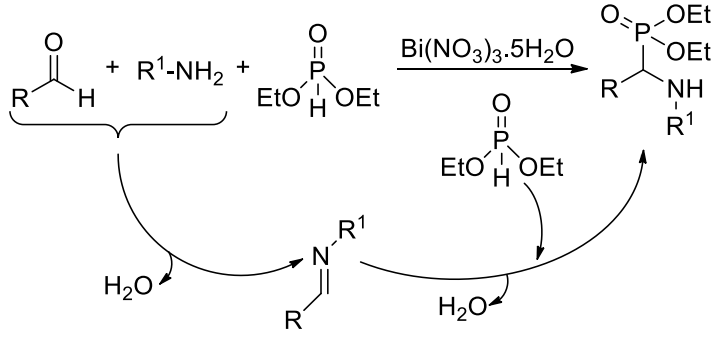
Şekil 1.74. 3,4-Dihidropirimidinonların/tiyonların sentezi

Banik ve Cardona (2006), bizmut nitrat penta hidrat katalizörlüğünde indol iskeletine bağlı süstitüe piroller elde etmişlerdir (Şekil 1.75).



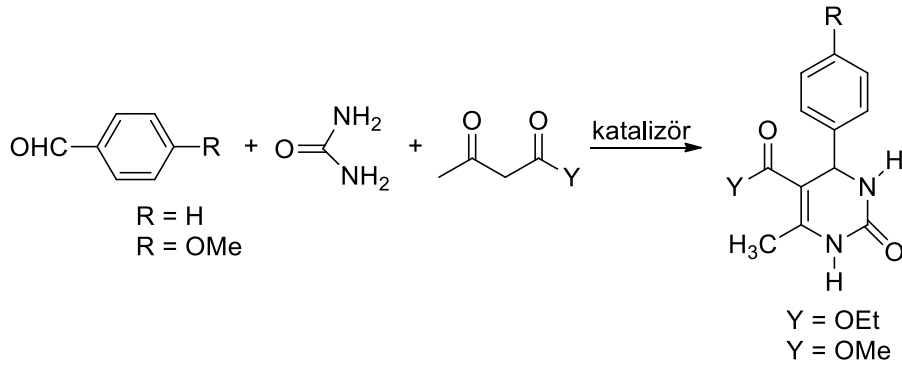
Şekil 1.75. Pirel-süstitüe indolinonların sentezi

Bhattacharya ve Kaur (2007),  $\alpha$ -amino fosfonatları bizmut nitrat penta hidrat katalizörlüğünde sentezlemiştir. Yöntemin başlıca avantajları temiz, hafif ve solvent içermeyen şartlarda gerçekleşmesi, mükemmel ürün verimi ve çevreci olması olarak belirtilmiştir.  $\alpha$ -Amino fosfonatların tıp alanında kullanılması sentezin önemini artırmaktadır (Şekil 1.76).



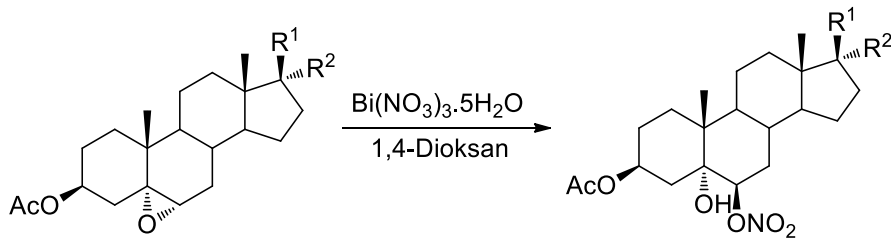
Şekil 1.76.  $\alpha$ -Amino fosfonatların sentezinin olası mekanizması

Banik ve ark. (2007), çözücü kullanmadan, bizmut nitrat penta hidrat katalizörlüğünde mikrodalga ışık altında 4-aril-3,4-dihidropirimidon sentezlemiştir (Şekil 1.77).



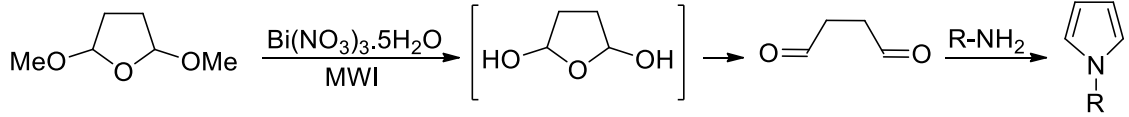
Şekil 1.77. 4-Aril-3,4-dihidropirimidon sentezi

Pinto ve ark. (2007), çeşitli bizmut tuzlarını katalizör olarak kullanarak epoksitlerin seçici trans-diaksial halka açılması aracılığıyla halohidrinleri ve  $\beta$ -hidroksi nitratları sentezlemiştir. Bu yöntemin ekonomik ve çevre dostu olduğunu, bizmut tuzlarının kolaylıkla hazırlandığını ve sentez sonunda verimi yüksek ürünler elde ettiklerini bildirmişlerdir (Şekil 1.78).



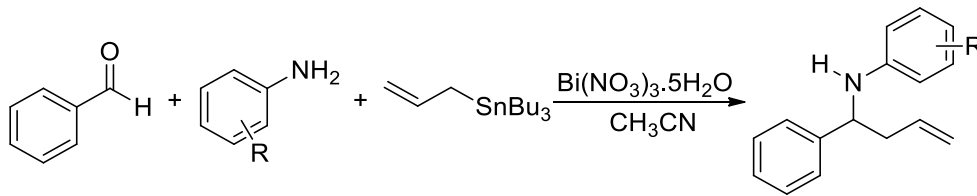
Şekil 1.78. Halohidrinler ve  $\beta$ -hidroksi nitratların sentezi

Rivera ve ark. (2009), mikrodalga fırında bizmut nitrat penta hidrat katalizörlüğünde 2,5-dimetoksi-tetrahidrofuran ve çeşitli (alifatik, aromatik, heteroaromatik, ve poliaromatik) başlangıç aminleri, ve N-sübstitüe edilmiş pirolleri sentezlemişlerdir (Şekil 1.79).



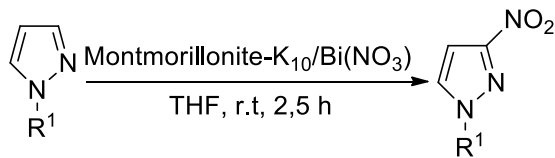
**Şekil 1.79.** Bizmut nitrat ile katalizlenmiş pirol sentezi

Thirupathi ve Kim (2009),  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  katalizörlüğünde üç bileşenli birleştirme reaksiyonu ile homoallilik aminleri sentezlemişlerdir (Şekil 1.80).



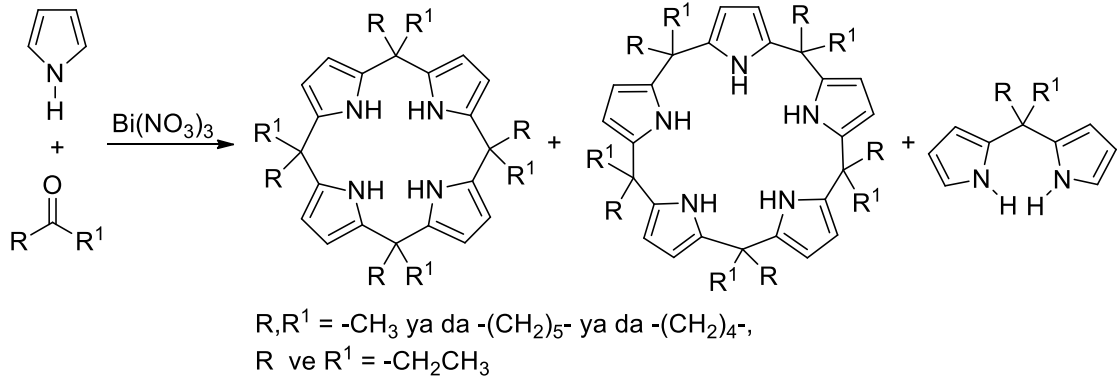
**Şekil 1.80.** Homoallilik aminlerin sentezi

Ravi ve Tewari (2011), nitropirazoller, kolay ve çevre dostu yöntemle bizmut nitrat emdirilmiş aktif kil kullanarak sentezlemişlerdir. Bu sentez esnasında değişik metal nitrat tuzları içerisinde, ucuz, kolay temin edilmesi ve hazırlanışı sebebiyle bizmut nitratı seçmişlerdir. İlaç ve farmasötik endüstrisinde çeşitli diazollerin nitrasyonunda basit ve uygulanabilir bir yöntem olarak sunulmuştur (Şekil 1.81).



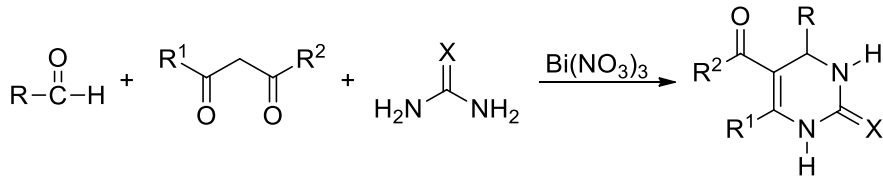
**Şekil 1.81.** Pirollerin nitrasyonu

Bedolla-Medrano ve ark. (2011), bizmut nitrat penta hidrat katalizörlüğünde keton ve pirollerden kaliks[n]piroller sentezlemişlerdir (Şekil 1.82).



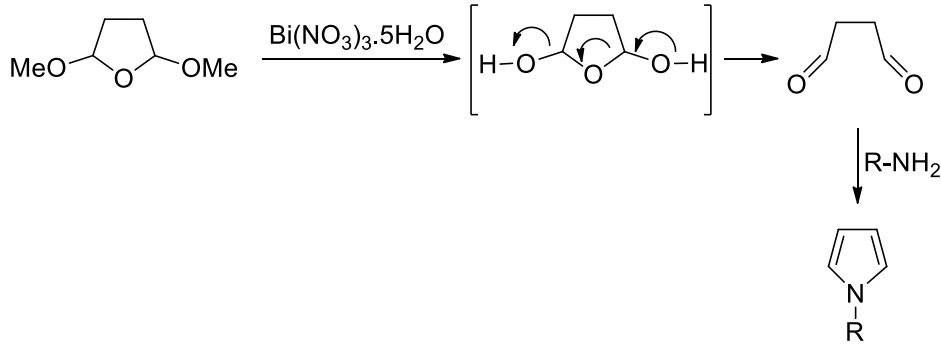
**Şekil 1.82.** Kaliks[n]pirollerin sentezi

Dihidropirimidinonlar ve bunların türevleri, farmakoloji ve kalsiyum blokerleri, antihipertansif, anti-inflamatuar, antibakteriyel, antioksidatif, antikanser, antiviral bileşikleri gibi dikkat çekici özelliklerinden dolayı organik sentezlerde önemli bir yer alır. Slimi ve ark. (2011), Biginelli reaksiyonu ile bizmut(III) nitrat ya da  $PPh_3$  katalizörlüğünde 3,4-dihidropirimidinonları sentezlemiştir (Şekil 1.83).

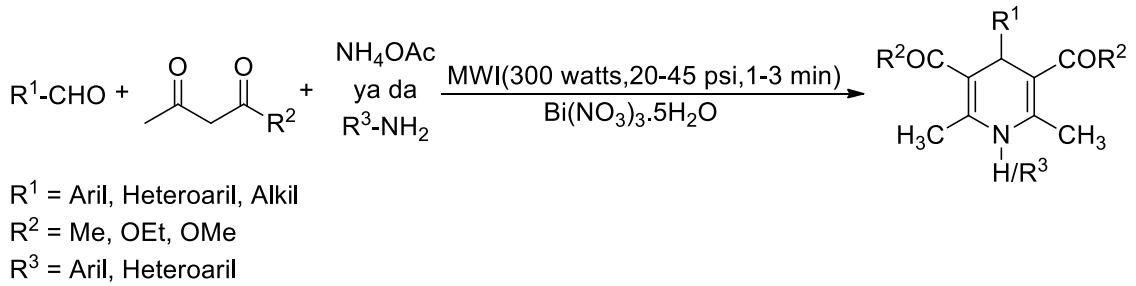


**Şekil 1.83.** 3,4-Dihidropirimidinonların/tiyonların sentezi

Bandyopadhyay ve ark. (2012), ultrasonik ışıma altında bizmut nitrat pentahidrat katalizörlüğünde, çevre dostu yol izleyerek, N-sübstitüe pirolleri sentezlemiştir (Şekil 1.84). Bir başka çalışmada, mikrodalga ışık altında, çözücü içermeyen şartlarda, bizmut nitrat penta hidratın katalitik varlığında, 1,4-dihidropiridin ve türevlerini sentezlemiştir (Şekil 1.85).

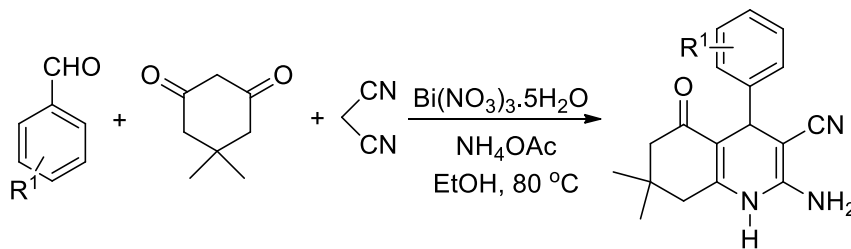


**Şekil 1.84.** N- Sübstitüe pirollerin sentezlenmesi



**Şekil 1.85.** 1,4- Dihidropiridin ve türevlerinin sentezlenmesi

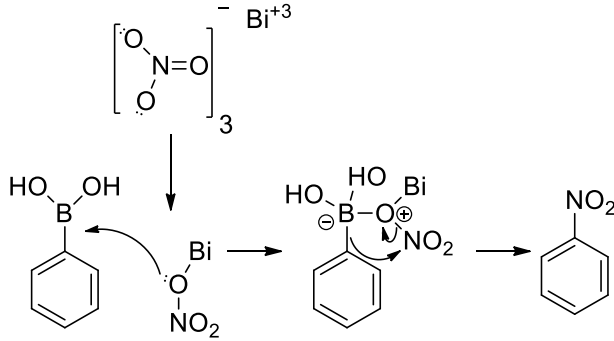
Mansoor ve ark. (2012a), 1,4-dihidropiridin türevlerini sentezlemek için bizmut nitrat pentahidratı katalizör olarak kullanmışlardır (Şekil 1.86). Bizmut nitratın, sentez işleminden sonra kolayca ayrılması, katalitik etkisini kaybetmeden defalarca kullanılabilmesi ve çevreyi kirlenmemesi diğer katalizörlere göre üstün tarafları olarak belirtilmiştir.



**Şekil 1.86.** Arilaldehid, dimeton, malono nitril ve amonyum asetatın 1,4-dihidropiridin türevlerinin sentezlenmesi

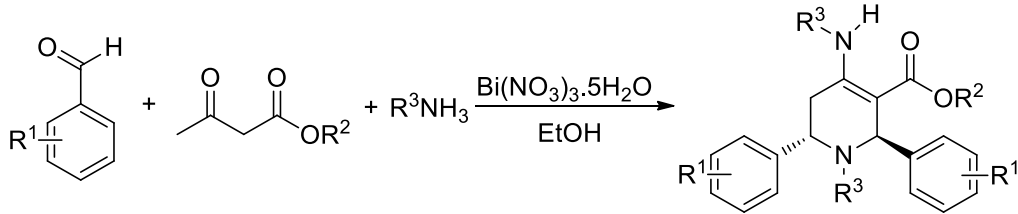
Yadav ve ark. (2012), nitrat kaynağı olarak bizmut nitrat penta hidrat kullanarak heteroaril boronik asitlerden ipso-nitrasyon yöntemiyle yüksek verimle nitroarenler sentezlemiştir. Bu yöntemin çevre dostu, ekonomik ve katalizör içermemesinin

önemli olduğunu belirtmişlerdir. Nitroarenlerin ilaç endüstrisinde kullanılan önemli bileşikler arasında yer alması sentezin önemini artırmıştır (Şekil 1.87).



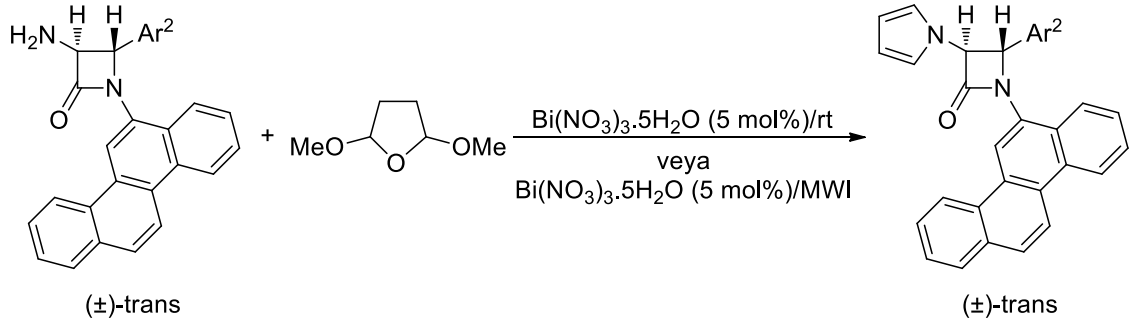
**Şekil 1.87.** Aril boronik asitlerden ipso-nitrasyon yöntemi ile nitroarenlerin sentezi için önerilen mekanizma

Brahmachari ve Das (2012),  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  katalizörlüğünde ve oda sıcaklığında, aromatik aldehytleri,  $\beta$ -ketoesterleri ve aminleri beş bileşenli ve ard arda reaksiyona sokarak işlevselleştirilmiş piperidinleri kolay ve etkili bir yöntemle sentezlemişlerdir (Şekil 1.88).



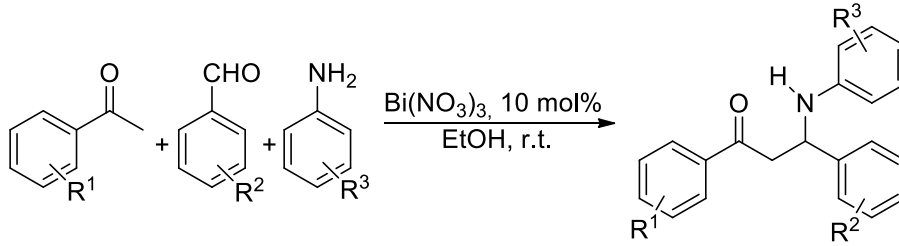
**Şekil 1.88.** İşlevselleştirilmiş piperidinlerin çok bileşenli one-pot sentezi

Bandyopadhyay ve ark. (2012), 3- pirol süstitüe  $\beta$ -laktamları, bizmut nitrat penta hidratı katalizör olarak kullanarak sentezlemişlerdir. Diğer bizmut tuzları kullanılarak yapılan sentezlerde verimin düşük olduğu, fakat bizmut nitrat penta hidrat kullanılarak yapılan sentezde verimin yüksek olduğu belirtilmiştir. *l*-laktamların antibiyotik olarak kullanılması sentezin önemini artırmaktadır (Şekil 1.89).



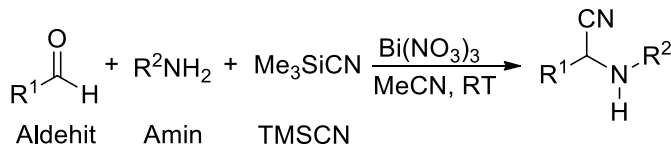
**Şekil 1.89.** 3- Piyrol süstitüe  $\beta$ -laktamların sentezi

Mansoor ve ark. (2012b), bizmut nitrat katalizörlüğünde üç bileşenli Mannich reaksiyonu yoluyla  $\beta$ -amino karbonil bileşikleri sentezlemişlerdir. Mannich tipi reaksiyonlar için hızlı, çevre dostu ve yüksek verimde bir yöntem geliştirmişlerdir. Bu yöntem sayesinde sentezlerdeki kullanılan katalizörler için maliyet düşürülmüştür. (Şekil 1.90).



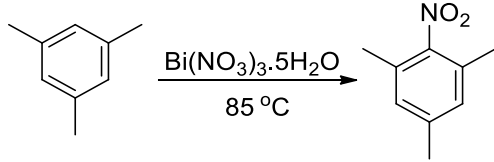
**Şekil 1.90.**  $\beta$ -Amino karbonil bileşiklerinin sentezi

$\alpha$ -Amino asitlerin Kimya ve Biyoloji alanındaki yaygın kullanımlarından dolayı biyolojik ve ekonomik önemleri vardır. Bundan dolayı, Mansoor ve ark. (2012c),  $\alpha$ -amino nitrillerin sentezlenmesi üzerine çalışmışlardır. Yeniden kullanılabilir bizmut nitrat katalizörlüğünde ve oda sıcaklığında aromatik aldehit, amin ve trimetilsilil siyanür (TMSCN) bileşiklerinden Strecker reaksiyonu ile  $\alpha$ -amino nitrilleri sentezlemişlerdir (Şekil 1.91).



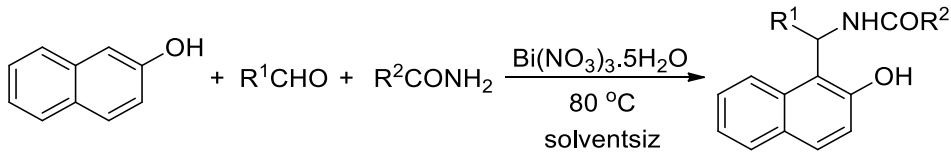
**Şekil 1.91.**  $\alpha$ -Amino nitrillerin Strecker sentezi

Jacoway ve ark. (2012), bizmut nitrat pentahidratın, aktif arenlerin klasik nitrolama yöntemleri için bir alternatif olabileceği sonucuna ulaşmışlardır (Şekil 1.92).



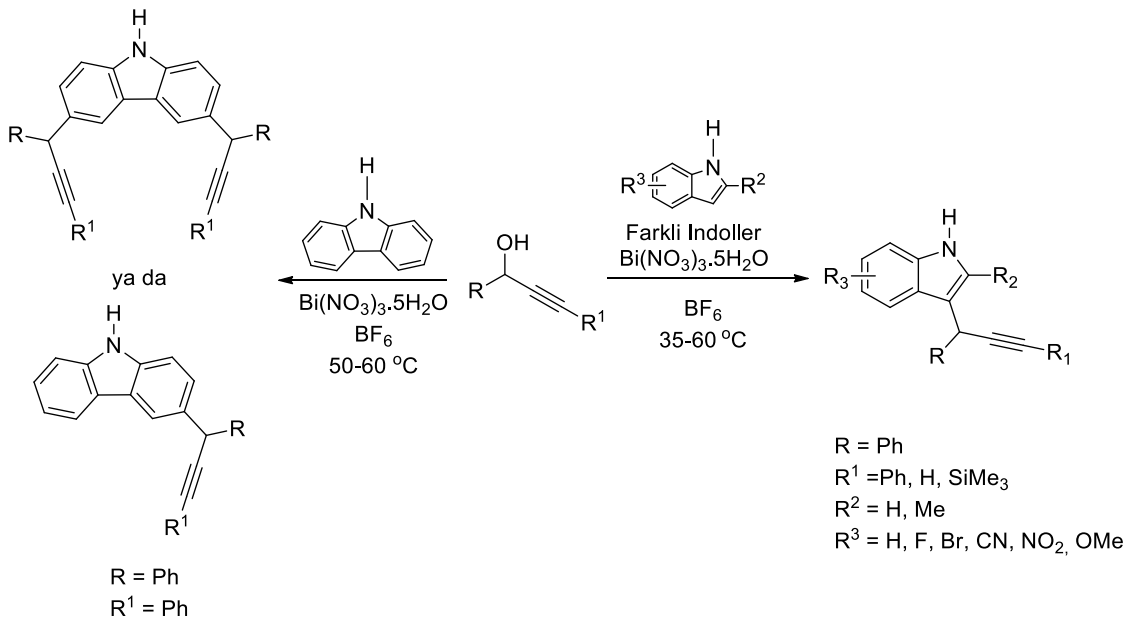
**Şekil 1.92.** Arenlerin nitrolanması

Wang ark. (2012), bizmut nitrat pentahidrat katalizörlüğünde, çözücü içermeyen şartlarda amidoalkilnaftol ve türevlerini sentezlemişlerdir (Şekil 1.93).



**Şekil 1.93.** Amidoalkilnaftolların tek kapta üç bileşenli sentezi

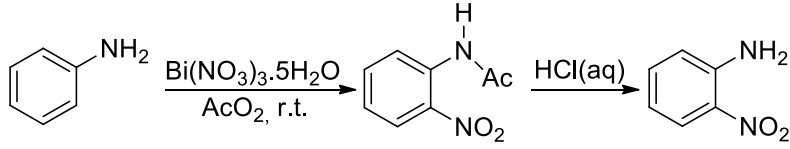
Kumar ve ark. (2012), indol ve karbazolların propargilasyonu için hafif ve seçici Lewis asidi olarak bizmut nitrat pentahidratı katalizör olarak kullanmışlardır (Şekil 1.94).



**Şekil 1.94.** Karbazolların propargilasyonu

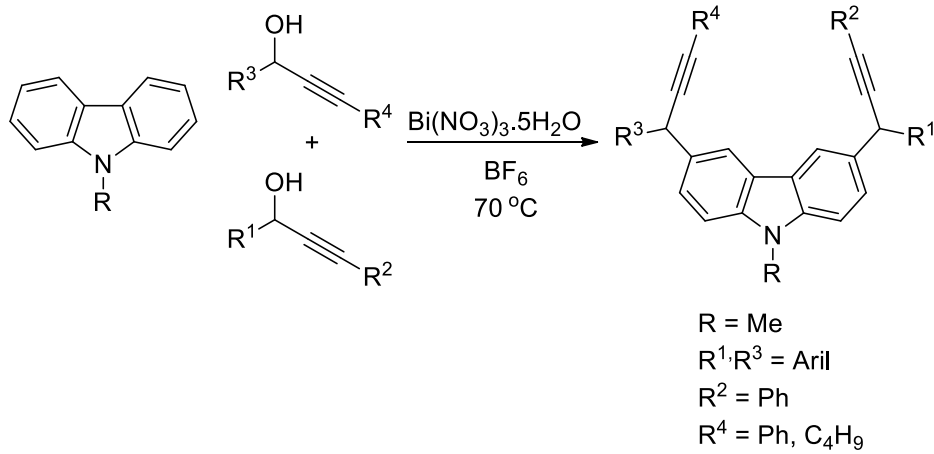


Lu ve ark. (2013), N-fenil karboksamidler ve primer anilinlerin orto-nitrasyonu için etkili bir yöntem geliştirmişlerdir (Şekil 1.95).



Şekil 1.95. *o*-Nitroasetanilidlerin sentezi

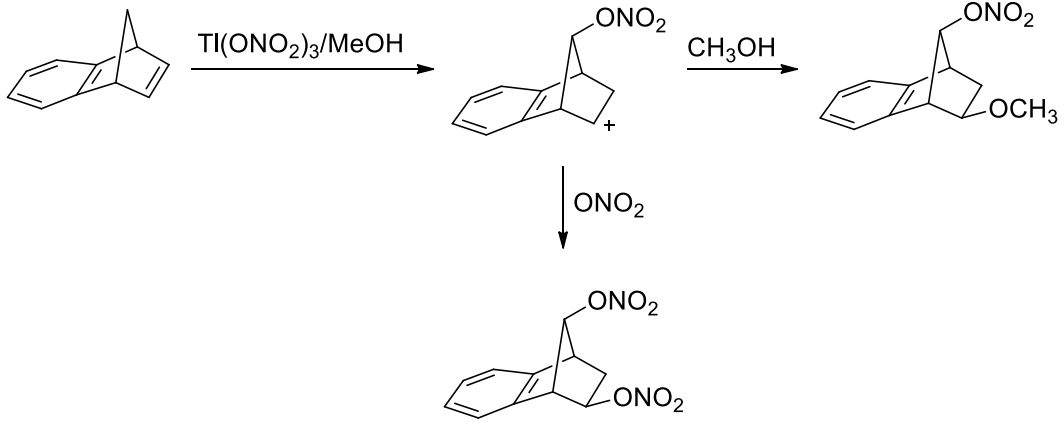
Kumar ve ark. (2013), N-metillkarbazolün dipropargilasyonunu ve ana karbazolün bir çeşit diaril-propargilik alkollerini kullanarak (bmim)PF<sub>6</sub>/TfOH sistemi içerisinde uygun olarak gerçekleştirdiklerini bildirmişlerdir (Şekil 1.96).



Şekil 1.96. N-Metillkarbazol'ün dipropargilasyonu

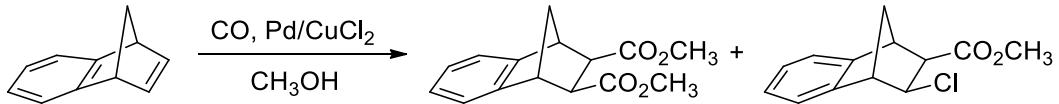
## 2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI

Layton ve ark. (1985), talyum (III) nitrat katalizörlüğünde 5,6-benzobisiklo [2.2.1]hepta-2,5-dien (benzonorbornadien) molekülünün reaksiyonunu incelemişlerdir (Şekil 2.1).



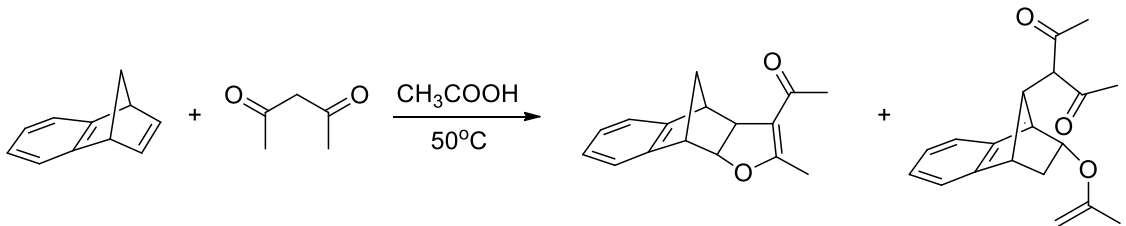
Şekil 2.1. Benzonorbornadien'in talyum (III) nitrat katalizörlüğünde reaksiyonunun incelenmesi

Daştan (1990), benzonorbornadienin palladyum-karbon katalizörü ve  $\text{CuCl}_2$  eşliğinde oda sıcaklığında reaksiyonunu gerçekleştirip, ekso-cis-2,3-karbometoksi benzonorboranı sentezlemiştir (Şekil 2.2).



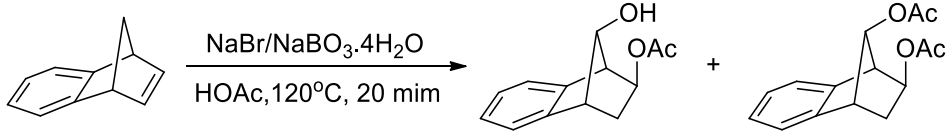
Şekil 2.2. Benzonorbornadienin palladyum katalize karbonilasyon reaksiyonu

Çalışkan (2005), 5,6-benzobisiklo [2.2.1]hepta-2,5-dien (benzonorbornadien) molekülü ile asetilaseton ile reaksiyonunu incelemiştir (Şekil 2.3).



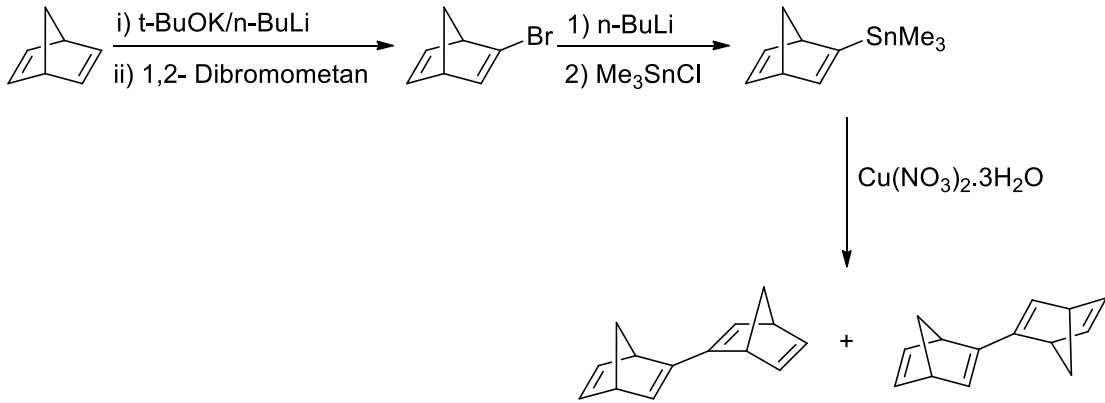
Şekil 2.3. Dihidrofuran türevi sentezi

Şenocak ve ark. (2002), yeni bromlama ajanı ile 5,6-benzobisiklo [2.2.1]hepta-2,5-diene (benzonorbornadien) molekülünün reaksiyonunu incelemişlerdir (Şekil 2.4).



**Şekil 2.4.** Benzonorbornadien molekülünün brominasyonu

Dalkılıç (2008), norbornadien molekülünün dimerizasyonunu incelemiştir. Çalışma sonucunda dimerik moleküllerin oluştuğunu spektral verilerle kanıtlamıştır (Şekil 2.5).



**Şekil 2.5.** Norbornadien molekülünün dimerizasyonunu

### **3. MATERYAL ve METOT**

#### **3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Çözücüler**

Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ve çözücüler; Merck, Fuluka, Aldrick ya da Acros gibi yabancı firmalardan satın alınmıştır. Gerekli olan başlangıç maddeleri laboratuvar şartlarında sentezlenmiştir. Kullanılan cam malzemeler 110°C'de etüvde bir gece bekletildikten sonra kullanılmıştır. Asetik anhidrit reaksiyon ortamına kuru enjektörler yardımıyla eklenmiştir (Syringe Technique).

Diklorometan, metanol ve Hekzan gibi ekstra saf özellikteki çözücüler önce destillenmiş sonra 4Å moleküler sieve (elek) üzerinde saklanmıştır.

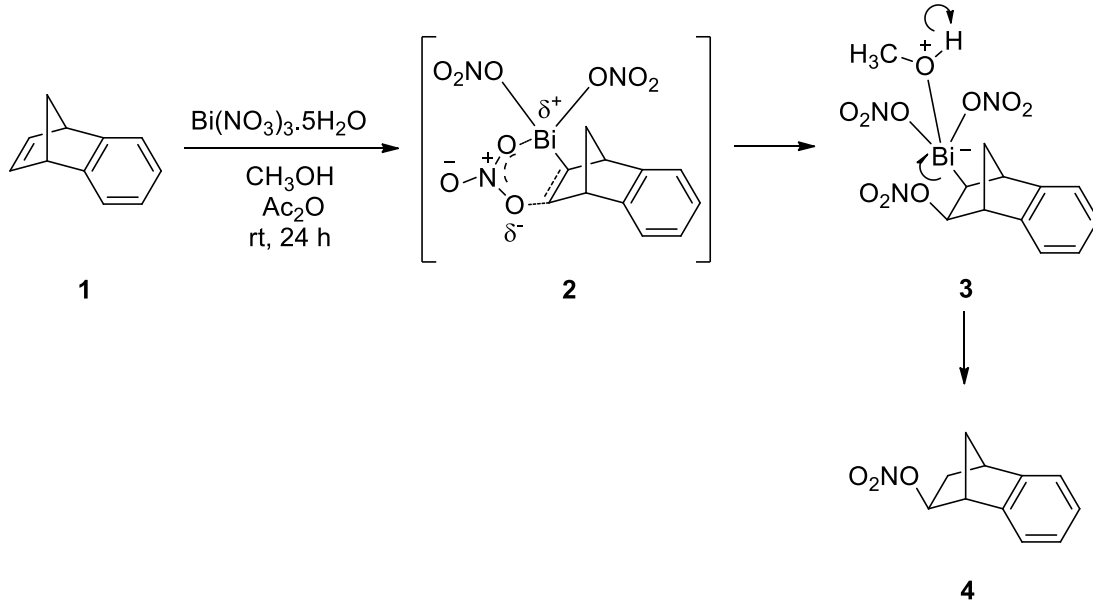
Reaksiyonlar İnce Tabaka Kromatografisi (İTK) ile izlenerek pek çoğu kolon ve flaş kromatografi ile saflaştırılmıştır. İTK'da TLC Aluminium Sheet Merck 60 F<sub>254</sub> silika gel kartlar ve kolon ve flaş kromatografide adsorban olarak Silika Gel 60 (230-400 Mesh) kullanılmıştır. Reaksiyon sonunda ekstraksiyon işlemlerinde organik fazı kurutmak için susuz MgSO<sub>4</sub> kullanılmıştır.

#### **3.1. Kullanılan Aletler**

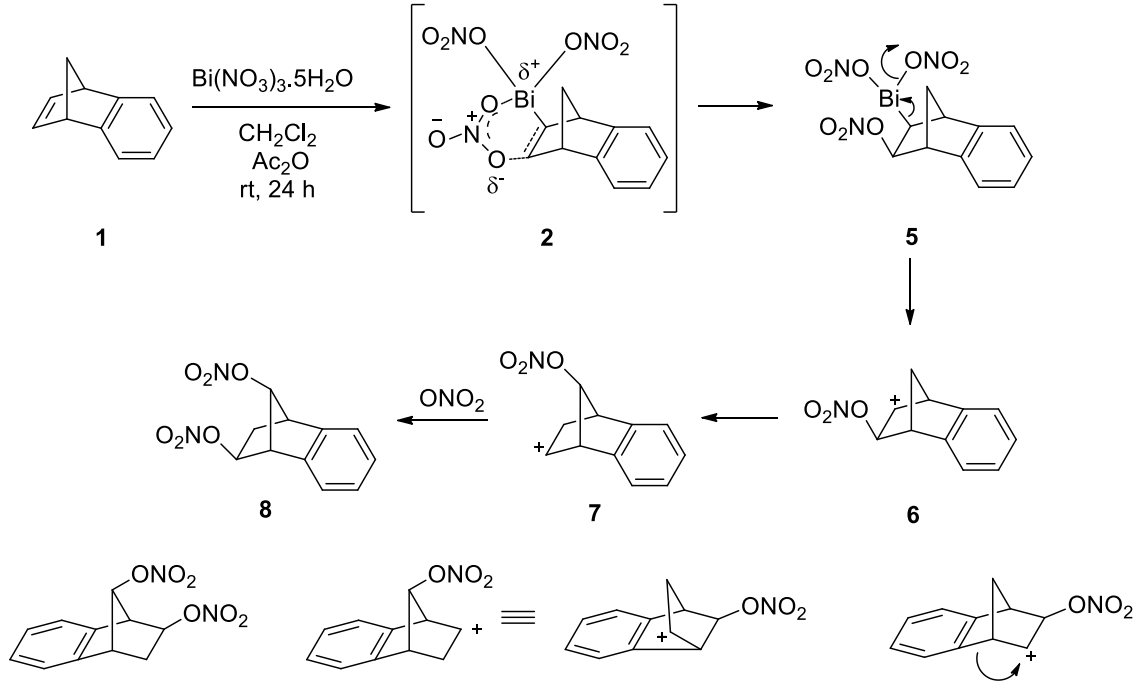
Tartımda Metler Toledo JB1603-C/FACT marka hassas terazi kullanılmıştır. Analitik terazi 0,0000 hassasiyete sahiptir. <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumları, çözücü olarak CDCl<sub>3</sub> kullanılarak Varian ve Bruker 400 MHz spektrometre ile alınmıştır. NMR spektrumunda kayma değerleri (δ) ppm cinsinden belirtilmiştir.

#### 4. BULGULAR

Bu çalışmada (1R,2S,4R)-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftalen-2-nitrat (**4**) ve (1R,2S,4R,9R)-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftalen-2,9-dinitrat (**8**) bileşiklerinin  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  katalizörü kullanılarak Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de gösterildiği gibi sentezlenmesi amaçlanmıştır.



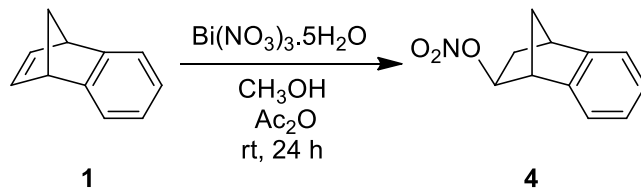
Şekil 4.1. (1R,2S,4R)-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftalen-2-nitrat (**4**) sentezinin mekanizması



**Şekil 4.2.** (1R,2S,4R,9R)-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftalen-2,9-didinitrat (**8**) sentezinin mekanizması

#### 4.1. (1R,2S,4R)-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftalen-2-nitrat (**4**)

314 mg (2 mmol) benzonorbornadien (**1**) 10 mL  $\text{CH}_3\text{OH}$  içerisinde çözüldü. Karışımın üzerine 970 mg (2 mmol)  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  10 dakika içinde eklendi. Reaksiyon karışımının üzerine 3 damla asetik anhidrit ilave edildi. Oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon süzgeç kâğıdı ile bizmut nitrattan ayrıldı.  $\text{SiO}_2$  kolondan %10  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Hekzan ile kolondan elüe edildi. % 75 (1R,2S,4R)-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftalen-2-nitrat (**4**) bileşiği 308 mg elde edildi. Şekil 4.3’de (1R,2S,4R)-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftalen-2-nitrat (**4**) sentezi gösterilmiştir.



**Şekil 4.3.** (1R,2S,4R)-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftalen-2-nitrat (**4**) sentezi

(1R,2S,4R)-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftalen-2-nitrat (**4**) bileşiğine ait  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu sonuçları şöyledir:

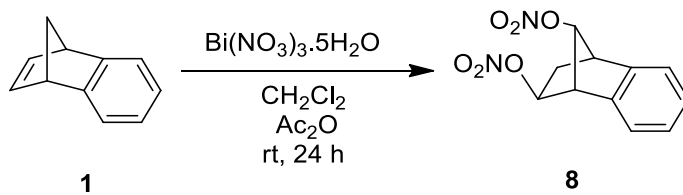
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 7.30-7.26 (m, =CH, 1H), 7.20-7.18 (m, =CH, 1H), 7.15-7.11 (m, =CH, 1H), 4.94 (ddd,  $J = 8.0, 2.9, 1.7$  Hz, ,  $\text{CHONO}_2$ , 1H), 3.55 (bs, köprü başı, 1H), 3.41-3.40 (d,  $J = 2.2$  Hz, köprü başı, 1H), 2.01-1.85 (m,  $\text{CH}_2$  köprü,  $\text{CH}_2$ , 4H).

$^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 149.29, 142.27, 127.30, 126.44, 122.99, 121.23, 85.22, 48.26, 46.81, 42.75, 36.17.

(1R,2S,4R)-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-methanonaftalen-2-il nitrat (**4**) bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ ) EK 1’de  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ ) EK 2’de yer almaktadır.

#### 4.2. (1R,2S,4R,9R)-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftalen-2,9-dinitrat (**8**)

314 mg (2 mmol) benzonorbadien (**1**) 10 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  içerisinde çözüldü. Karışımın üzerine 970 mg (2 mmol)  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  10 dakika içinde eklendi. Reaksiyon karışımının üzerinde 3 damla asetik anhidrit ilave edildi. Oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon süzgeç kâğıdı ile bizmut nitrattan ayrıldı.  $\text{SiO}_2$  kolondan %10  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Hekzan ile kolondan elüe edildi. % 80 verimle (1R,2S,4R,9R)-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftalen-2,9-dinitrat (**8**) bileşiği 426 mg elde edildi. Şekil 4.4’te (1R,2S,4R,9R)-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftalen-2,9-dinitrat (**8**) sentezi gösterilmiştir.



Şekil 4.4. (1R,2S,4R,9R)-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftalen-2,9-dinitrat (**8**) sentezi

(1R,2S,4R,9R)-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftalen-2,9-dinitrat (**8**) bileşiğine ait  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu sonuçları şöyledir:

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm):** 7.36-7.30 (m, =CH, 2H), 7.28-7.19 (m, =CH, 2H), 4.95 (dd, *J*= 7.3, 2.9 Hz, CHONO<sub>2</sub>, 1H), 4.92 (Bs, CHONO<sub>2</sub>, 1H), 3.60 (m, köprü başı, 1H), 2.31-2.26 (m, CH<sub>2</sub>, 1H), 2.18-2.13 (m, CH<sub>2</sub>, 1H).

**<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm):** 142.86, 137.28, 128.90, 128.22, 123.86, 122.46, 88.62, 83.06, 50.13, 44.99, 32.89.

(1R,2S,4R,9R)-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftalen-2,9-dinitrat (**8**) bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>) EK 3'de <sup>13</sup>C-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>) EK 4'de yer almaktadır.

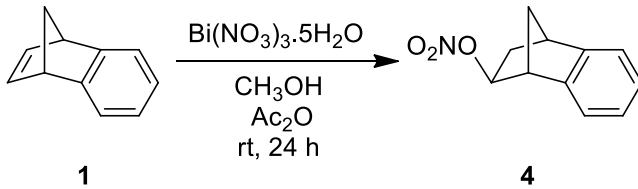


## 5. TARTIŞMA ve SONUÇ

### 5.1. Tartışma

#### 5.1.1. (1R,2S,4R)-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftalen-2-nitrat (4)

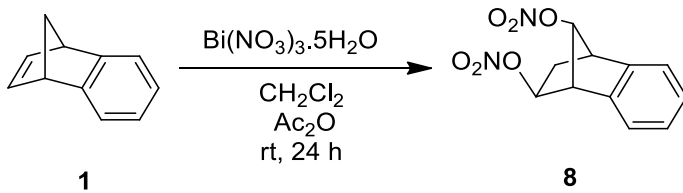
Ekivalent miktarlarda alınan benzonorbornadien (**1**) ve CH<sub>3</sub>OH bileşiği, asetik anhidrit ve Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O katalizörlüğünde reaksiyon başarılı bir şekilde gerçekleştirildi. Ham ürünün <sup>1</sup>H-NMR'ına göre reaksiyonun gerçekleştiği, silika jel kolon kromatografisi ile %75 verimle hedeflenen ürün elde edildi. (1R,2S,4R)-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftalen-2-nitrat (**4**) sentezi şekil 5.1'de verilmiştir.



Şekil 5.1. (1R,2S,4R)-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftalen-2-nitrat (**4**) sentezi

#### 5.1.2. (1R,2S,4R,9R)-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftalen-2,9-dinitrat (8)

Ekivalent miktarlarda alınan benzonorbornadien (**1**) ve CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bileşiği, asetik anhidrit ve Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O katalizörlüğünde reaksiyon başarılı bir şekilde gerçekleştirildi. Ham ürünün <sup>1</sup>H-NMR'ına göre reaksiyonun gerçekleştiği, silika jel kolon kromatografisi ile %80 verimle hedeflenen ürün elde edildi. (1R,2S,4R,9R)-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftalen-2,9-dinitrat (**8**) sentezi şekil 5.2'de verilmiştir.



Şekil 5.2. (1R,2S,4R,9R)-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftalen-2,9-dinitrat (**8**) sentezi

## 5.2. Sonuç

- ✓ (1R,2S,4R)-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftalen-2-nitrat (4) molekülünün sentezi daha ucuz ve toksitesi daha düşük olan  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  katalizörü ile %75 verimle gerçekleştirilmiştir.
- ✓ (1R,2S,4R,9R)-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftalen-2,9-dinitrat (8) molekülünün sentezi daha ucuz ve toksitesi daha düşük olan  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  katalizörü ile %80 verimle gerçekleştirilmiştir.
- ✓ Norbornen ve norbornadien bileşikleri ile ayrı ayrı  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  katalizörlüğünde aynı reaksiyon şartlarında denenmiştir. Reaksiyon gerçekleştirildiği tespit edilmiştir. Fakat ürünler izole edilememiştir.

## 6. KAYNAKLAR

- Aggen, D.H., Arnold, J.N., Hayes, P.D., Smoter, N.J. ve Mohan, R.S., 2004. Bismuth compounds in organic synthesis. Bismuth Nitrate Catalyzed Chemoselective Synthesis of Acylals from Aromatic Aldehydes. *Tetrahedron*, 60(16), 3675-3679.
- Aghapoor, K., Ebadi-Nia, L., Mohsenzadeh, F., Morad, M.M. ve Balavar, Y., Darabi, H.R., 2012. Silica-supported Bismuth(III) Chloride as a New Recyclable Heterogeneous Catalyst for the PaaleKnorr Pyrrole Synthesis. *Journal of Organometallic Chemistry*, 708-709 (2012) 25-30.
- Alexander, V.M., Bhat, R.P. ve Samant, S.D., 2005. Bismuth(III) Nitrate Pentahydrate- A Mild and Inexpensive Reagent for Synthesis of cCoumarins under Mild Conditions. *Tetrahedron Letters*, 46(40), 6957-6959.
- Amani, K. ve Maleki, F., 2007. Catalytic Effects of Some Keggin-Type Heteropoly Acids and Polyoxometalates on Selective Nitration of Phenols. *J. Iran. Chem. Soc.* 4(2), 238-243.
- Anderson, E.D., Ernat, J.J., Nguyen, M.P., Palma, A.C. ve Mohan, R.S., 2005. Environment Friendly Organic Synthesis Using Bismuth Compounds. An Efficient Method for Carbonyl-Ene Reactions Catalyzed by Bismuth Triflate. *Tetrahedron Letters*, 46(45), 7747-7750.
- Andrews, P.C., Buse, M., Deacon, G.B., Ferrero, R.L., Junk, P.C., MacLellan, J.G. ve Vom, A., 2012. Remarkable *in-vitro* Bactericidal Activity of Bismuth (III) Sulfonates Against Helicobakter Pylori. *Dalton Transactions*, 41, 11798-11806.
- Arunrat, S., Ngampong, K., Boonsong, K., Sida, P., John, W.D., Thomas, F.S., Yuth, N. ve Sasarose, R., 2003. Coumarins and Carbazoles from *Clausena excavata* Exhibited Antimycobacterial and Antifungal Activities. *Planta Medica*, 69(2), 155-157.
- Baghernejad, B., Oskooie, H.A., Heravi, M.M. ve Beheshtiha, Y.S., 2010. KHSO<sub>4</sub> as an Efficient Catalytic System for the Regiospecific Nitration of Phenols with Metal Nitrates. *Chinese Journal of Chemistry*, 28(3), 393-396
- Bandyopadhyay, D., Cruz, J. ve Banik, B.K., 2012. Novel Synthesis of 3-Pyrrole Substituted B-lactams via Microwave-Induced Bismuth Nitrate-Catalyzed Reaction. *Tetrahedron Letters*, 68(52), 10686-10695.
- Bandyopadhyay, D., Maldonado, S. ve Banik, B.K., 2012. A Microwave-Assisted Bismuth Nitrate-Catalyzed Unique Route Toward 1,4-Dihydropyridines. *Molecules*, 17(3), 2643-2662.

- Banik, B.K. ve Cardona, M., 2006. Bismuth Nitrate-Catalyzed Novel Synthesis of Pyrrole Substituted Indolinones. *Tetrahedron Letters*, 47(41), 7385-7387.
- Banik, B.K., Banik, I., Renteria, M. ve Dasgupta, S.K., 2005. A Straightforward Highly Efficient Paal–Knorr Synthesis of Pyrroles. *Tetrahedron Letters*, 46(15), 2643-2645.
- Banik, B.K., Reddy, A.T., Data, A. ve Mukhopadhyay C., 2007. Microwave-induced bismuth Nitrate-Catalyzed Synthesis of Dihydropyrimidones via Biginelli Condensation under Solventless Sonditions. *Tetrahedron Letters*, 48(41), 7392-7394.
- Bedolla-Medrano, M., Chacón-García, L., Contreras-Celedón, C.A. ve Campos-García, J., 2011. Synthesis of a New Calix[n]pyrrole: Meso-Pentaspirocyclohexyl Calix[5]pyrrole. *Tetrahedron Letters*, 52(1), 136-138.
- Bhatia, K.A., Eash, K.J., Leonard, N.M., Oswald, M.C. ve Mohan, R.S., 2001. A Facile and Efficient Method for the Rearrangement of Aryl-substituted Epoxides to Aldehydes and Ketones Using Bismuth Triflate. *Tetrahedron Letters*, 42(46), 8129-8132.
- Bhattacharya, A.K. ve Kaur. T., 2007. An Efficient One-Pot Synthesis of  $\alpha$ -Amino Phosphonates Catalyzed by Bismuth Nitrate Pentahydrate. *Synlett*, 2007(5), 745-748.
- Boonsong, K., Ngampong, K., Arunrat, S., Chanita, N. ve Chalobon, Y., 2005. Anti-HIV-1 Constituents from *Clausena Excavata*: Part II. Carbazoles and a Pyranocoumarin. *Phytotherapy Research*, 19(8), 728-731.
- Bose, A., Sanjoto, W.P., Villarreal, S., Aguilar, H. ve Banik, B.K., 2007. Novel nitration of estrone by metal nitrates. *Tetrahedron Lett*, 48(23), 3945–3947.
- Brahmachari, G. ve Das S., 2012. Bismuth Nitrate-Catalyzed Multicomponent Reaction for Efficient and One-pot Synthesis of Densely Functionalized Piperidine Scaffolds at Room Temperature. *Tetrahedron Letters*, 53(12), 1479-1484.
- Campi, E.M., Deacon, G.B., Edwards, G.L., Fitzroy, M.D., Giunta, N., Jackson, W.R. ve Trainor, R., 1989. Bismuth (III) Acetate: a Cheap, Efficient, and Environmentally Acceptable Reagent for ‘Wet’ and ‘Dry’ Prevost Reactions. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 407-408.
- Canales, L., Bandyopadhyay, D. ve Banik, B.K., 2011. Bismuth nitrate pentahydrate-induced novel nitration of Eugenol. *Org. Med. Chem. Lett*, 1, 9.

- Chari, M.A., Shobha, D., Kumar, T.K. ve Dubey, P.K., 2005. Bismuth (III) Nitrate Catalyzed One-Pot Synthesis of 3,4-Dihydro-pyrimidin-2-(1*H*)-ones: An Improved Protocol for the Biginelli Reaction. *ARKIVOC*, 2005(xv), 74-80.
- Choudary, B.M., Sridhar, C., Sateesh, M. ve Sreedhar. B., 2004. Microencapsulated Bismuth (III) Triflate Catalyst for Organic Transformations. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemica*, 212(1-2) 237–243.
- Cornélis, A., Delaude, L., Gerstmans, A. ve Laszlo, P., 1988. A Procedure for Quantitative Regioselective Nitration of Aromatic Hydrocarbons in the Laboratory. *Tetrahedron Letters*, 29(46), 5909-5912.
- Cunha, S., R. de Lima, B. ve R. de Souza, A., 2002. Bismuth Nitrate Pentahydrate: A New and Environmentally Benign Reagent for Guanidylation of *N*-Benzoylthioureas. *Tetrahedron Letters*, 43(1), 49-52.
- Cunha, S., Rodrigues Jr, M.T., C. da Silva, C. ve Napolitano, H.B., Vencato., I., Lariucci., C., 2005. The First Synthesis of Pyridinium *N*-benzoylguanidines by Bismuth- and Mercury-Promoted Guanylation of *N*-iminopyridinium Ylide with Thioureas. *Tetrahedron*, 61(44) 10536–10540.
- Çalışkan, R., 2005. Benzobisiklik Ve Bisiklik Olefinlerin Mangan(III)Asetat Aracılığında 1,3-Dikarbonil Bileşikleri İle Reaksiyonları. *Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.
- Dalkılıç, E., 2008. Norbornadien Ve Benzofuran Dimerlerinin Sentezi Ve Diels-Alder Tepkimeleri. *Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum.
- Daştan, Arif., 1990. 8,9-Dimetilen-4-fenil-2,4,6-triazotrisiklo [5.2.102,6] dekan-3,5-dion ile 2,3-Dimetilen-Benzonorboranın Sentezi ve Diels-Alder Reaktivitelerinin İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum.
- Devine, P.N., Heid, R.M. ve Tschaen, D.M., 1997. Stereoselective Synthesis of 2-Aryloxy Esters: An Asymmetric Approach to Fluoxetine, Tomoxetine and Nisoxetine. *Tetrahedron*, 53(20), 6739-6746.
- Eash, K.J., Pulia, M.S., Wieland, L.C. ve Mohan, R.S., 2000. Simple Chemoselective Method for the Deprotection of Acetals and Ketals Using Bismuth Nitrate Pentahydrate. *The Journal Organic of Chemistry*, 2000, 65(24), 8399-8401.
- Fürstner, A., 2003. Chemistry and Biology of Roseophilin and the Prodigiosin Alkaloids: A Survey of the Last 2500 Years. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42(31), 3582-3603.

- Fürstner, A., Szillat, H., Gabor, B. ve Mynott, R., 1998. Platinum- and Acid-Catalyzed Enyne Metathesis Reactions: Mechanistic Studies and Applications to the Syntheses of Streptorubin B and Metacycloprodigosin. *Journal of The American Chemical Society*, 120(33)- 8305-8314.
- Garrigues, B., Gonzaga, F., Robert, H. ve Dubac, J.,1997. Bismuth(III) Chloride or Triflate-Catalyzed Dienophilic Activity of  $\alpha$ -Ethylenic Aldehydes and Ketones. *The Journal of Organic Chemistry*, 62(14), 4880–4882.
- Gohain, M., H.van Tonder, J. ve Bezuidenhoudt B.C.B., 2013. Bi(OTf)<sub>3</sub>-Catalyzed Solvent-Free Synthesis of Pyrano[3,2-c]coumarins through a Tandem Addition/Annulation Reaction Between Chalcones and 4-Hydroxycoumarins. *Tetrahedron Letters*, 54(29), 3773-3776.
- Greene, T.W. ve Wuts, P.G., 1999. Protective Groups in Organic Synthesis. *John Wiley and Sons*, 3rd ed., New York, USA.
- Huang, S.C., Wu, P.L. ve Wu, T.S., 1997. Two coumarins from the root bark of *Clausena excavata*. *Phytochemistry*, 44(1), 179-181.
- Ikeda, K., Torisawa, Y., Nishi, T., Minamikawa, J., Tanaka, K. ve Sato, M., 2003. Glycosylation of Sialyl Acetates with a Novel Catalyst Combination: Bismuth Triflate and BF<sub>3</sub>.OEt<sub>2</sub> System. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 11(14) 3073–3076.
- Inoue, S., Saito, K., Kato, K., Nozaki, S. ve Sato, K., 1974. Selective synthesis of monomethyltocols via  $\eta^2$ -allylnickel complexes. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1974, 2097.
- Jacoway, J., Kumar, N. ve Laali, K.K., 2012. Aromatic Nitration with Bismuth Nitrate in Ionic Liquids and in Molecular Solvents: a Comparative Study of Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.5 H<sub>2</sub>O/[bmim][PF<sub>6</sub>] and Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.5 H<sub>2</sub>O/1,2-DCE Systems. *Tetrahedron Letters*, 53(50), 6782-6785.
- Keskin, B., Öztürkcan, S.A. ve Altındal A., 2014. Ultrasound-assisted Rapid One-Pot Synthesis, Characterization and Electrical Properties of a  $\beta$ -Aminoketone with a Ferrocenyl Moiety. *Polyhedron*, 69(17),135-140.
- Khodaci, M.M., Mohammadpoor-Baltork, I. ve Nikoofar, K., 2003. Bismuth (III) Nitrate Pentahydrate Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.5 H<sub>2</sub>O: An Inexpensive and Mild Reagent for the Efficient and Clean Oxidation of Thiols to Disulfides. *Korean Chemical Society*, 24(7), 885-886.
- Kleinmann, I.F., 1991. Comprehensive Organic Synthesis, in: B.M. Trost, (Ed.), *Pergamon Press*, Vol. 2, 1-p, New York, USA.

- Koech, P.K. ve Krische, M.J., 2006. Enantioselective Total and Formal Syntheses of Paroxetine (PAXIL) via Phosphine-catalyzed Enone  $\alpha$ -Arylation Using Arylbismuth(V) Reagents: A Regiochemical Complement to Heck Arylation. *Tetrahedron*, 62(45), 10594-10602.
- Komatsu, N., Ishida, J. ve Suzuki, H., 1997. Bismuth Bromide as an Efficient and Versatile Catalyst for the Cyanation and Allylation of Carbonyl Compounds and Acetals with Organosilicon Reagents. *Tetrahedron Letters*, 38(41), 7219-7222.
- Komatsu, N., Taniguchi, A., Uda, M. ve Suzuki, H., 1996. A Novel Method for the Deprotection of S,S-acetals Using Air and A Catalytic Amount of Bismuth (III) Nitrate. *Chemical Communications*, 5, 1847-1848.
- Kumar, G.G. K.S.N. ve Laali, K. K., 2013. Condensation of Propargylic Alcohols with N-methylcarbazole and Carbazole in [bmim]PF<sub>6</sub> Ionic Liquid; Synthesis of Novel Dipropargylic Carbazoles Using TfOH or Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O as Catalyst. *Tetrahedron Letters*, 54(8), 965-969.
- Kumar, G.G.K.S.N., Aridoss, G. ve Laali, K.K., 2012. Condensation of Propargylic Alcohols with Indoles and Carbazole in [bmim][PF<sub>6</sub>]/Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O: A Simple High Yielding Propargylation Method with Recycling and Reuse of The Ionic Liquid. *Tetrahedron Letters*, 53(24), 3066-3069.
- Lacey, J.R., Anzalone, P.W., Duncan, C.M., Hackert, M.J. ve Mohan, R.S., 2005. A Study of Epoxyolefin Cyclizations Catalyzed by Bismuth Trifluoromethanesulfonate and Other Metal Triflates. *Tetrahedron Letters*, 46(49), 8507-8511.
- Laurent-Robert, H., Garrigues, B. ve Dubac, J., 2000. Bismuth(III) Chloride and Triflate: New Efficient Catalysts for the Aza-Diels-Alder Reaction. *Synlett*, 2000(8), 1160-1162.
- Layton, W.J., Brock, C. P., Crooks, P A., Smith, S.L. ve Burn, Peter., 1985. Reaction of 5,6-benzobicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diene with thallium(III) nitrate. *J. Org. Chem*, 50 (25), 5372-5374.
- Leonard, M.N., Wieland, L.C. ve Mohan, R.S., 2002. Applications of Bismuth (III) Compounds in Organic Synthesis. *Tetrahedron Letters*, 58(42), 8373-8397.
- Leonard, N. M., Oswald, M. C., Freiberg, D. A., Nattier, B. A., Smith, R. C. ve Mohan, R. S., 2002. A Simple and Versatile Method for the Synthesis of Acetals from Aldehydes and Ketones Using Bismuth Triflate. *The Journal of Organic Chemistry*, 67(15), 5202-5207.

- Li, H. ve Sun, H., 2012. Recent Advances in Bioinorganic Chemistry of Bismuth. *Current Opinion in Chemical Biology*, 16(1), 74-83.
- Li, H., Zeng, H. ve Shao, H., 2009. Bismuth(III) Chloride-catalyzed One-pot Mannich Reaction: Three-component Synthesis of  $\beta$ -Amino Carbonyl Compounds. *Tetrahedron Letters*, 50(49), 6858-6860.
- Lu, Y., Li, Y., Zhang, R., Jin, K. ve Duan, C., 2013. Regioselective Ortho-nitration of N-phenyl Carboxamides and Primary Anilines Using Bismuth Nitrate/Acetic Anhydride. *Tetrahedron Letters*, 69(45), 9422-9427.
- Mali, R.S., Joshi, P.P., Sandhu, P.K. ve Manekar-Tilve, A., 2002. Efficient Syntheses of 6-Prenylcoumarins and Linear Pyranocoumarins: Total Synthesis of Suberosin, Toddaculin, *O*-methylapigravin (*O*-methylbrosiperin), *O*-methylbalsamiferone, Dihydroxanthyletin, Xanthyletin and Luvanetin. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transaction 1*, 2002(1), 371-376.
- Mansoor, S.S., Aswin, K., Logaiya, K. ve Sudhan, S.P.N., 2012. Bismuth Nitrate as an Efficient Recyclable Catalyst for The One-pot Multi Component Synthesis of 1,4-dihydropyridine Derivatives Through Unsymmetrical Hantzsch Reaction. *Journal of Saudi Chemical Society*, Riyadh, SAUDI ARABIA.
- Mansoor, S.S., Aswin, K., Logaiya, K. ve Sudhan, S.P.N., 2012. An Efficient Synthesis of  $\beta$ -amino Ketone Compounds Through One-pot Three-component Mannich-Type Reactions Using Bismuth Nitrate as Catalyst. *Journal of Saudi Chemical Society*, Riyadh, SAUDI ARABIA.
- Mansoor, S.S., Aswin, K., Logaiya, K. ve Sudhan, S.P.N., 2012. An Efficient One-pot Three-component Synthesis of  $\alpha$ -amino Nitriles via Strecker Reaction Catalysed by Bismuth (III) Nitrate. *Journal of Saudi Chemical Society*, Riyadh, SAUDI ARABIA.
- Mashraqui, S.H. ve Karnik, M.A., 1998. Bismuth Nitrate Pentahydrate: A Convenient Reagent for the Oxidation of Hantzsch 1,4-Dihydropyridines. *Synthesis*, 5, 713-714.
- Mashraqui, S.H., Mudaliar, C.D. ve Karnik, M.A., 1998.  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ : A Convenient Reagent for Selective Oksidation of Sulfides to Sulfoxides. *Synthetic Communications*, 28, 939-943.
- Mehring, M., Mansfeld, D. ve Schürmann, M., 2003. The Stereochemical Activity of the Lone Pair in  $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\{(\text{iPrO})_2(\text{O})\text{PCH}_2\text{P}(\text{O})(\text{O}^i\text{Pr})_2\}_2]$  Comparison of Bismuth, Lanthanum and Praseodymium Nitrate Complexes. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 630(3), 452-461.



- Miersch, L., Schlesinger, M., Troff, R.W., Schalley, C.A., Ruffer, T., Lang, H., Zahn, D. ve Mehring, M., 2011. Hydrolysis of a Basic Bismuth Nitrate – Formation and Stability of Novel Bismuth Oxido Clusters. *Chemistry - A European Journal*, 17(25), 6985-6990.
- Mohammadpoor-Baltork, I., Khodaei, M. M. ve Nikoofar, K., 2003. Bismuth(III) Nitrate Pentahydrate: A Convenient and Selective Reagent for Conversion of Thiocarbonyls to Their Carbonyl Compounds. *Tetrahedron Letters*, 44 (3), 591–594.
- Mohammadpoor-Baltork, I., Tangestaninejad, S., Aliyan, H. ve Mirkhani, V., 2000. Bismuth(III) Chloride (BiCl<sub>3</sub>); An Efficient Catalyst for Mild, Regio- and Stereoselective Cleavage of Epoxides with Alcohols, Acetic Acid and Water. *Synthetic Communications*, 30(13), 2365–2374.
- Monk, K.A., Sarapa, D. ve Mohan, R.S., 2000. Bismuth (III) Acetate: A New Catalyst for Preparation of Azlactones via the Erlenmeyer Synthesis. *Synthetic Communications*, 30(17), 3167-3170.
- Montero, J.L., Winum, J.Y., Leydet, A., Kamal, M., Pavia, A. ve Roque, J. P., 1997. A convenient synthesis of peracetylated glycosyl halides using bismuth(III) halides as catalyts. *Carbohydrate Research*, 297(2), 175–180.
- Nattier, B.A., Eash, K.J. ve Mohan, R.S., 2001. Deprotection of Ketoximes Using Bismuth (III) Nitrate Penta Hydrate. *Synthesis*, 7, 1010–1012.
- Nguyen, M.P., Arnold, J.N., Peterson, E.K. ve Mohan, R.S., 2004. Environment-Friendly Organic Synthesis Using Bismuth Compounds. Bismuth Triflate Catalyzed Synthesis of Substituted 3,4-Dihydro-2H-1-benzopyrans. *Tetrahedron Letters*, 45 (51), 9369–9371.
- Ollevier, T. ve Ba, T., 2003. Highly Efficient Three-Component Synthesis of Protected Homoallylic Amines by Bismuth Triflate-Catalyzed Allylation of Aldimines. *Tetrahedron Letters*, 44(50), 9003–9005.
- Ollevier, T. ve Lavie-Compin, G., 2002. An Efficient Method for the Ring Opening of Epoxides with Aromatic Amines Catalyzed by Bismuth Trichloride. *Tetrahedron Letters*, 43(44), 7891-7893.
- Ollevier, T. ve Lavie-Compin, G., 2004. Bismuth Triflate-Catalyzed Mild and Efficient Epoxide Opening by Aromatic Amines Under Aqueous Conditions. *Tetrahedron Letters*, 45(1), 49–52.
- Ollevier, T. ve Li, Z., 2006. The First Catalytic Sakurai Reaction of N-Alkoxy-carbonyl-amino sulfones with Allyltrimethylsilane. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2006(4), 4440–4443.

- Ollevier, T. ve Mwene-Mbeja, T.M., 2006. Bismuth Triflate Catalyzed Claisen Rearrangement of Allyl Naphthyl Ethers. *Tetrahedron Letters*, 47(24), 4051–4055.
- Ollevier, T. ve Nadeau, E., 2008. Microwave-Enhanced Bismuth Triflate-Catalyzed Epoxide Opening with Aliphatic Amines. *Tetrahedron Letters*, 49(9), 1546–1550.
- Ollevier, T., Desyroy, V., Catrinescu, C. ve Wischert, R., 2006. Efficient and Practical Catalytic Vinylogous Aldol Reaction of Dioxinone-Derived Silyl Dienol Ethers with Aromatic Aldehydes. *Tetrahedron Letters*, 47(51), 9089–9092.
- Peterson, K.E., Smith, R.C. ve Mohan, R.S., 2003. Bismuth Compounds in Organic Synthesis. Synthesis of Resorcinarenes Using Bismuth triflate. *Tetrahedron Letters*, 44(42), 7723–7725.
- Pinto, R.M.A., Salvador, J.A.R. ve Roux, C.L., 2007. Bismuth (III) Salts Mediated Regioselective Ring Opening of Epoxides: An Easy Route to Halohydrins and  $\beta$ -Hydroxy Nitrates. *Tetrahedron Letters*, 63(37), 9221–9228.
- Ramalinga, K., Vijayalakshmi, P. ve Kaimal, T.N.B., 2001, 6, 863–865. Bismuth(III)-Catalyzed Synthesis of Dihydropyrimidinones: Improved Protocol Conditions for the Biginelli Reaction. *Synlett*, 2001(6), 863–865.
- Ravi, P. ve Tewari, P.T., 2011. Facile and Environmentally Friendly Synthesis of Nitropyrazoles Using Montmorillonite K-10 Impregnated with Bismuth Nitrate. *Catalysis Communications*, 19, 37–41.
- Reddy, A.V., Ravinder, K., Goud, T.V., Krishnaiah, P. ve Raju, T.V., Venkateswarlu, Y., 2003. Bismuth Triflate Catalyzed Conjugate Addition of Indoles to  $\alpha,\beta$ -Enones. *Tetrahedron Letters*, 44(33), 6257–6260.
- Reddy, B.V., Srinivas, R., Yadav, J.S. ve Ramalingam, T., 2001. Bismuth(III) Chloride Catalyzed Aza-Diels-Alder Reaction. *Synthetic Communications*, 31(7), 1075–1080.
- Repichet, S., Le Roux, C., Dubac, J. ve Desmurs, J-R., 1998. Bismuth(III) Trifluoromethane- sulfonate: A Chameleon Catalyst for the Friedel–Crafts Acylation. *European Journal of Organic Chemistry*, 1998(12), 2743–2746.
- Rigby, W.J., 1951. *Journal of the Chemical Society*, 793–795.
- Rivera, S., Bandyopadhyay, D. ve Banik, B.K., 2009. Facile Synthesis of N-substituted Pyrroles via Microwave-Induced Bismuth Nitrate-Catalyzed Reaction. *Tetrahedron Letters*, 50(39), 5445–5448.

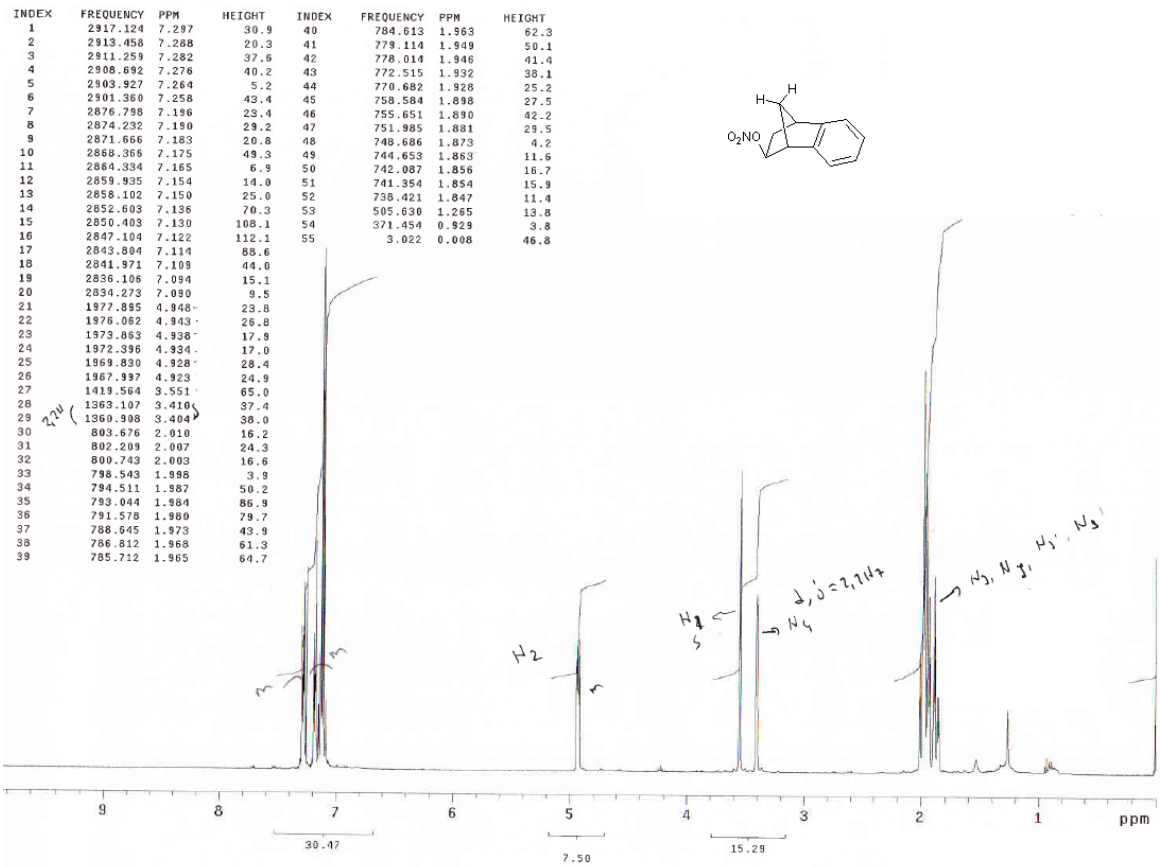
- Sabitha, G., Bhikshapathi, M., Nayak, S., Yadav, J.S., Ravi, R. ve Kunwar, A.C., 2008. A Sakurai–Prins–Ritter Reaction Sequence for the Diastereoselective Synthesis of 4 Amido- tetrahydropyrans Catalyzed by Bismuth Triflate. *Tetrahedron Letters*, 49(40), 5727–5731.
- Sabitha, G., Reddy, E. V. ve Yadav, J.S., 2001. Bismuth(III) Chloride-Catalyzed Intramolecular Hetero Diels-Alder Reaction: Application to the Synthesis of Tetrahydrochromano[4,3-b] quinoline Derivatives. *Synthesis*, 2001(13), 1979–1984.
- Sabitha, G., Reddy, E. V. ve Yadav, J.S., 2002. Bismuth(III) Chloride: An Efficient Catalyst for the One-Pot Stereoselective Synthesis of Octahydroacridines. *Synthesis*, 2002(3), 409–412.
- Sabitha, G., Reddy, E.V., Maruthi, Ch. ve Yadav, J.S., 2002. Stereoselective Synthesis of Octahydro-3Bh[1,3]dioxolo[4'',5'':4',5']furo[2',3':5,6]pyrano[4,3-b]-Quinolines via Intramolecular Hetero-Diels–Alder Reactions Catalyzed by Bismuth (III) Chloride. *Tetrahedron Letters*, 43(8), 1573-1575.
- Sabitha, G., Reddy, E.V., Yadav, J.S., Krishna, K.V.S.R. ve Sankar, A.R., 2002. Stereoselective Synthesis of Octahydro-3Bh [1,3]dioxolo [4,5\_:4,5\_]furo[2,3\_:5,6]pyrano[4,3-b] quinolines via intramolecular hetero-Diels–Alder reactions Catalyzed by Bismuth(III) Chloride. *Tetrahedron Letters*, 43(22), 4029-4032.
- Samajdar, S., Becker, F.F. ve Banik, B.K., 2000. Surface-Mediated Highly Efficient Regioselective Nitration of Aromatic Compounds by Bismuth Nitrate. *Tetrahedron Letters*, 41(42), 8017–8020.
- Samajdar, S., Becker, F.F. ve Banik, B.K., 2001. Montmorillonite Impregnated with Bismuth Nitrate: A Versatile Reagent for the Synthesis of Nitro Compounds of Biological Significance. *ARKIVOC*, 2001(viii), 27-33.
- Shahrissa, A., Safa, K.D. ve Esmati, S., 2014. Synthesis, Spectroscopic and DFT Studies of Novel Fluorescent Dyes: 3-Aminoimidazo[1,2-a]pyridines Possessing 4-pyrone Moieties. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 117, 614-621.
- Slimi, H., Moussaoui, Y. ve Salem, R., 2011. Synthesis of 3,4-Dihydropyrimidin-2(1H)-Ones/Thiones via Biginelli Reaction Promoted by Bismuth (III) Nitrate or PPh<sub>3</sub> without Solvent. *Arabian Journal of Chemistry*, Riyadh, SAUDI ARABIA.
- Srivastava, N., Dasgupta. S.K. ve Banik, B.K., 2003. A Remarkable Bismuth Nitrate-Catalyzed Protection of Carbonyl Compounds. *Tetrahedron Letters*, 44(6), 1191–1193.

- Su, C.R., Yeh, S.F., Liu, C.M., Damu, A.G., Kuo, T.H., Chiang, P.C., Bastow, K.F., Lee, K.H. ve Wu, T. S., 2009. Anti-HBV and Cytotoxic Activities of Pyranocoumarin Derivatives. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 17(6), 6137-6143.
- Sun, H. B., Hua, R. ve Yin, Y., 2005. Highly efficient nitration of phenolic compounds in solid phase or solution using  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  as nitrating reagent. *J. Org. Chem*, 70(22), 9071- 9073.
- Şenocak, E., Taşkesenligil, Y. ve Tümer, F., 2002. Bromination of Benzonorbornadiene Using a Mixture of Sodium Bromide and Sodium Perborate at High Temperatures. *Turk J Chem*, 26(2002), 939–945.
- Thirupathi, P. ve Kim, S.S., 2009. Three Components Synthesis of Homoallylic Amines Catalyzed by Bismuth(III) Nitrate Pentahydrate. *Tetrahedron*, 65(27),5168-5173.
- Thomson, R.H., 1987. Naturally Occurring Quinones, *Academic Press*: 3rd ed.; New York, USA.
- Tyomonko, S.A., Nattier, B.A. ve Mohan, R.S., 1999. Oxidation of Benzoin to Benzil Using Bismuth (III) Nitrate-Copper (II) Acetate. *Tetrahedron Letters*, 40(43), 7657-7659.
- Varughese, M.A., Ramakrishna, P.B. ve Shriniwas, D.S., 2005. Bismuth (III) Nitrate Pentahydrate-a Mild and Inexpensive Reagent for Synthesis of Coumarins Under Mild Conditions. *Tetrahedron Letters*, 46(40), 6957-6959.
- Wang, M., Liang, Y., Zhang, T.T. ve Gao J.J., 2012. Three-Component Synthesis of Amidoalkyl Naphthols Catalyzed by Bismuth (III) Nitrate Pentahydrate. *Chinese Chemical Letters*, 23(1), 65-68.
- Wieland, C.L., Zerth, M.H. ve Mohan, S.R., 2002. Bismuth triflate catalyzed allylation of acetals: a simple and mild method for synthesis of homoallyl ethers. *Tetrahedron Lett*, 43(26), 4597–4600.
- Yadav, J.S., Reddy, B.V.S., Eeshwaraiiah, B. ve Gupta, M.K., 2004.  $\text{Bi}(\text{OTf})_3/[\text{bmim}]\text{BF}_4$  as Novel and Reusable Catalytic System for the Synthesis of Furan, Pyrrole and Thiophene Derivatives. *Tetrahedron Letters*, 45(30), 5873–5876.
- Yadav, J.S., Reddy, B.V.S. ve Satheesh, G., 2003.  $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ -Catalyzed Allylation of Epoxides: A Facile Synthesis of Homoallylic Alcohols. *Tetrahedron Letters*, 44(34), 6501–6504.

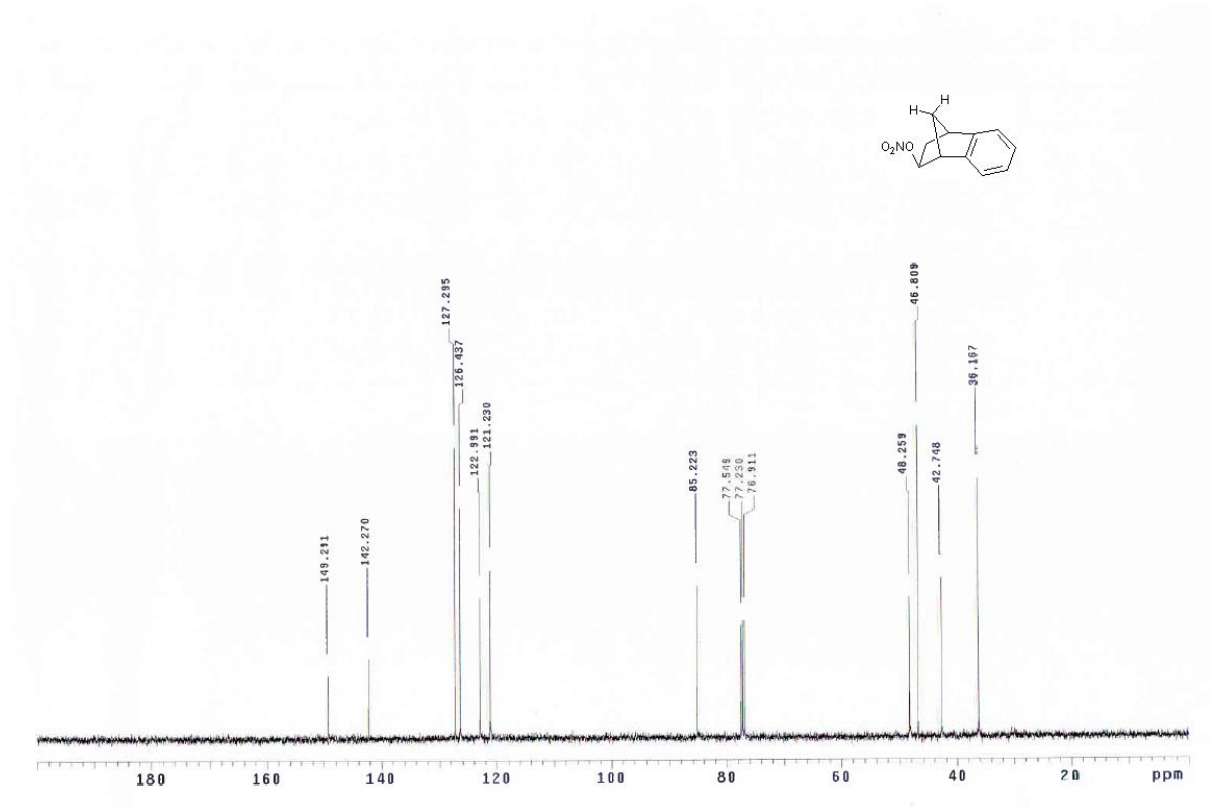
- Yadav, J.S., Reddy, B.V.S. ve Swamy, T., 2003. Bi(OTf)<sub>3</sub>-Catalyzed Allylation of Quinones with Allyltrimethylsilane. *Tetrahedron Letters*, 44 (26) 4861–4864.
- Yadav, J.S., Reddy, B.V.S. ve Swamy, T., 2003. Bi(OTf)<sub>3</sub>-Catalyzed Conjugate Addition of Indoles to p-Quinones: A Facile Synthesis of 3-Indolyl Quinones. *Tetrahedron Letters*, 44(51), 9121–9124.
- Yadav, J.S., Reddy, B.V.S. ve Swamy, T., Rao, K.R., 2004. Bi(OTf)<sub>3</sub>-Catalyzed Acylation of p-Quinones: A Facile Synthesis of Acylated Hydroquinones. *Tetrahedron Letters*, 45(31), 6037–6039.
- Yadav, R.R., Vishwakarma, R.A. ve Bharate, S.B., 2012. Catalyst-free Ipso-nitration of Aryl Boronic Acids Using Bismuth Nitrate. *Tetrahedron Letters*, 53(44), 5958-5960.
- Yamanoi, T., Inoue, R., Matsuda, S., Katsurayac, K. ve Hamasaki, K., 2006. Synthesis of Trehalose Mimics by Bismuth (III) Triflate or Bis(trifluoromethane)sulfonimide -Catalyzed 1-C-methyl-D-hexopyranosylation. *Tetrahedron: Asymmetry*, 17(20), 2914–2918.
- Yang, N. ve Sun, H., 2007. Biocoordination Chemistry of Bismuth: Recent Advances. *Coordination Chemistry Reviews*, 251(17), 2354–2366.
- Zhu, W., Liu, Y., Niu, G., Wang, O., Li, J., Zhu, X., Li, Y., Xue, H. ve Yang, G., 2012. First Application of Bismuth Triflate as an Efficient, Non-Transition Metallic and Reusable Catalyst for Aromatic Nitration. *Catalysis Communications*, 29, 145-148.

## **EKLER**

### **$^1\text{H-NMR}$ VE $^{13}\text{C-NMR}$ SPEKTRUMLARI**

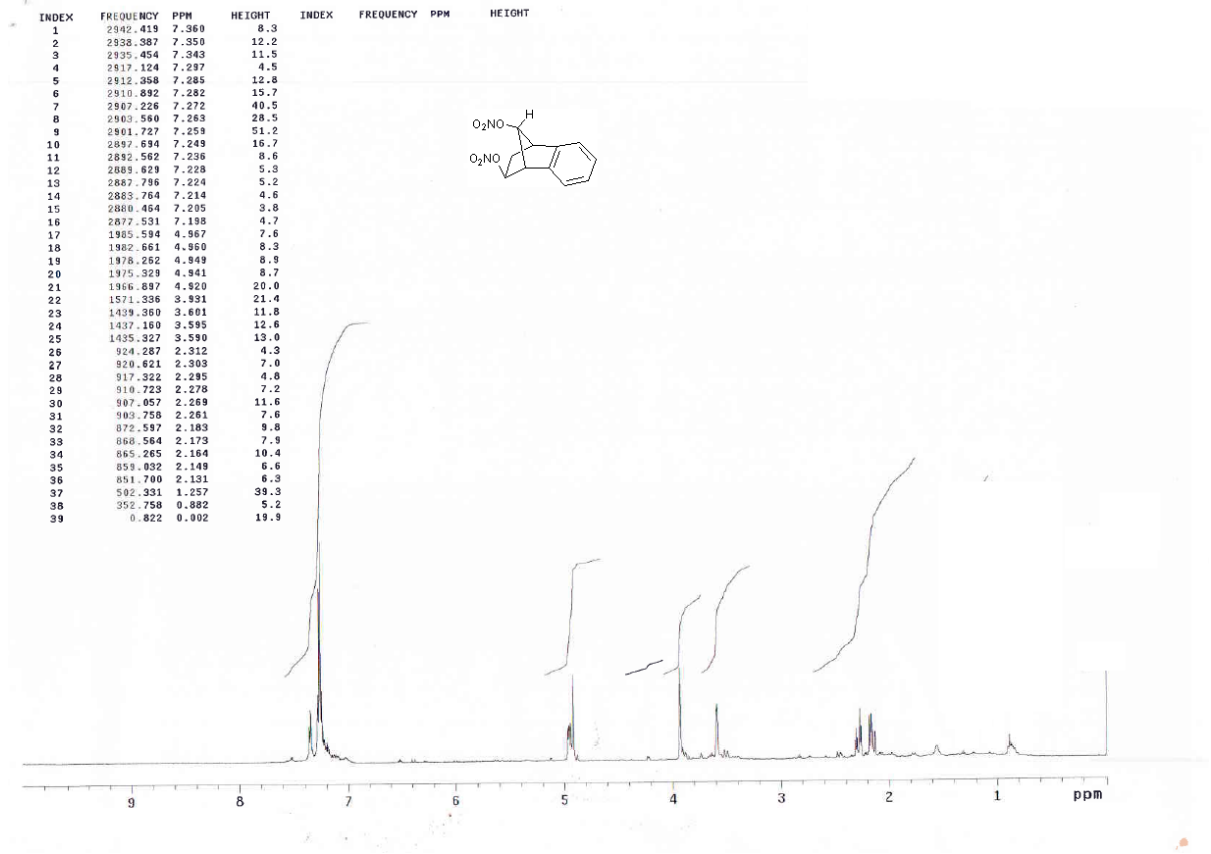


**EK 1.** (1R,2S,4R)-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-metanonaftalen-2-nitrat (**4**) bileşiğinin 400 MHz <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)



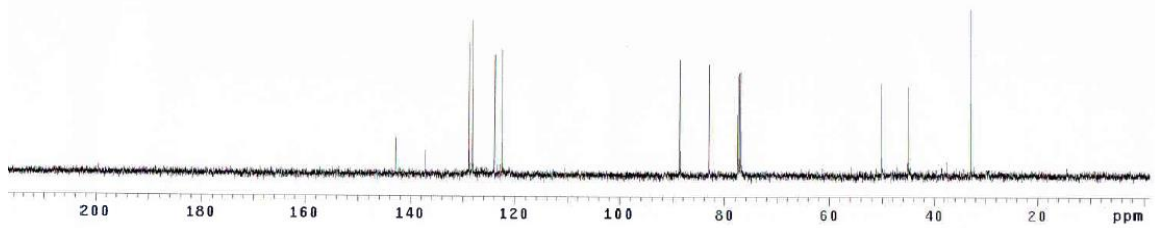
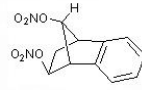
**EK 2.** (1R,2S,4R)-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-metanonaftalen-2-nitrat (**4**) bileşğinin 400 MHz <sup>13</sup>C-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)





**EK 3.** (1R,2S,4R,9R)-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-metanonaftalen-2,9-dinitrat (**8**) bileşğinin 400 MHz  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )

INDEX	FREQUENCY	PPM	HEIGHT
1	14360.530	142.862	7.9
2	13789.752	137.283	5.2
3	12957.442	128.904	29.4
4	12888.775	128.221	34.3
5	12450.834	123.864	26.6
6	12303.666	122.460	27.7
7	8197.635	80.615	25.5
8	8349.147	83.059	24.6
9	7795.236	77.549	22.1
10	7763.191	77.230	22.7
11	7731.147	76.911	22.9
12	5039.414	50.133	29.5
13	4522.126	44.987	19.8
14	3305.963	32.889	37.1



**EK 4.** (1R,2S,4R,9R)-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-metanonaftalen-2,9-dinitrat (**8**) bileşğinin 400 MHz  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Mehmet AKSOY  
Doğum Tarihi ve Yer : 17.11.1978 / SEYDİŞEHİR  
Medeni Hali : Bekâr  
Yabancı Dili : İngilizce  
Telefon : 5059398413  
e-mail : mehmetaksoy78@hotmail.com

### Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Lisans	Selçuk Üniversitesi	2001
Lise	Selçuklu Teknik ve Endüstri Meslek Lisesi	1995

### İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2002	Yoğurtlu İ.Ö.O. Hizan/BİTLİS	Sınıf Öğretmeni
2003	Köyceğiz Nasuhdede İ.Ö.O Köyceğiz/MUĞLA	Sınıf Öğretmeni
2006	Tanyolu Kayalık İ.Ö.O Taşlıçay/AĞRI	Sınıf Öğretmeni
2008	Mehmet Akif Ersoy İ.Ö.O Taşlıçay/AĞRI	Sınıf Öğretmeni
2008	Ereğli Mesleki ve Teknik Anadolu Lisesi Ereğli/KONYA	Kimya Öğretmeni