

**SPIRO[2.4]HEPTA-4,6-DİEN-1-İLMETANOL VE
ESTERLERİNİN PTAD VE 1,4-NAFTOKİNON İLE
OLUŞTURDUĞU SİKLOKATILMA ÜRÜNLERİNİN
YAPILARI VE DÜZENLENMELERİ**

Halil ŞENOL

**Yüksek Lisans Tezi
Kimya Anabilim Dalı
Prof. Dr. Abdullah MENZEK
2011
Her Hakkı Saklıdır**

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SPIRO[2.4]HEPTA-4,6-DİEN-1-İLMETANOL VE ESTERLERİNİN
PTAD VE 1,4-NAFTOKİNON İLE OLUŞTURDUĞU SİKLOKATILMA
ÜRÜNLERİNİN YAPILARI VE DÜZENLENMELERİ

Halil ŞENOL

KİMYA ANABİLİM DALI

ERZURUM
2011

Her Hakkı Saklıdır



**T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



TEZ ONAY FORMU

**Spiro[2.4]hepta-4,6-dien-1-ilmetanol ve Esterlerinin PTAD ve 1,4-Naftokinon ile
Oluşturduğu Siklokatılma Ürünlerinin Yapıları ve Düzenlenmeleri**

Prof. Dr. Abdullah MENZEK danışmanlığında, Halil ŞENOL tarafından hazırlanan bu çalışma 23/08/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya/Organik Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak **oybirliği (3/3)** ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Abdullah MENZEK

İmza : 

Üye : Prof. Dr. Arif DAŞTAN

İmza : 

Üye : Prof. Dr. Yavuz TAŞKESENLİGİL

İmza : 

Yukarıdaki sonucu onaylıyorum.

Prof. Dr. Ömer AKBULUT
Enstitü Müdürü

Bu çalışma TÜBİTAK projesi kapsamında desteklenmiştir.
Proje No: 109T403

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirilerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

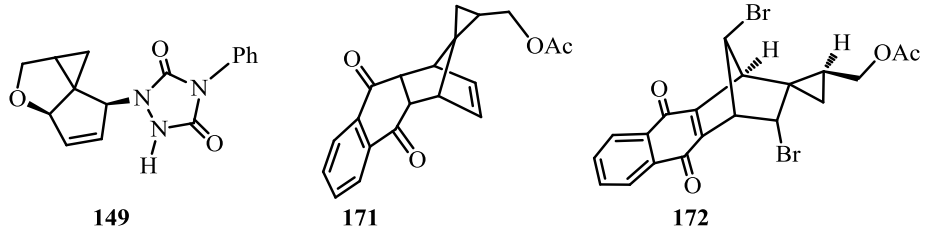
SPIRO[2.4]HEPTA-4,6-DİEN-1-İLMETANOL VE ESTERLERİNİN PTAD VE 1,4-NAFTOKİNON İLE OLUŞTURDUĞU SİKLOKATILMA ÜRÜNLERİNİN YAPILARI VE DÜZENLENMELERİ

Halil ŞENOL

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Abdullah MENZEK

Spiro[2.4]hepta-4,6-dien-1-ilmetanol (**73**)'ün PTAD (feniltriazolindion) ile olan siklokataliz tepkimesinde oluşan ara ürün düzenlenerek **149**'u verdi. Dien **73**'ün ester türevleriyle PTAD'ın ve ara ürünün bazı tepkimeleri yapıldı. Ara ürünün yapısı ve düzenlenme mekanizması tartışıldı. Dien **73** ve asetat türevinin 1,4-naftokinon ile olan siklokataliz tepkimelerinden biri ana ürün olmak üzere ikişer ürün oluştu. Asetatlı ana ürün **171**'in bromlanmasıyla birisi **172** olan iki düzenlenme ürünü izole edildi.



2011, 152 sayfa

Anahtar Kelimeler: PTAD, 1,4-naftokinon, siklokataliz, bromlama, düzenlenme, siklopropilmetanol.

ABSTRACT

MS Thesis

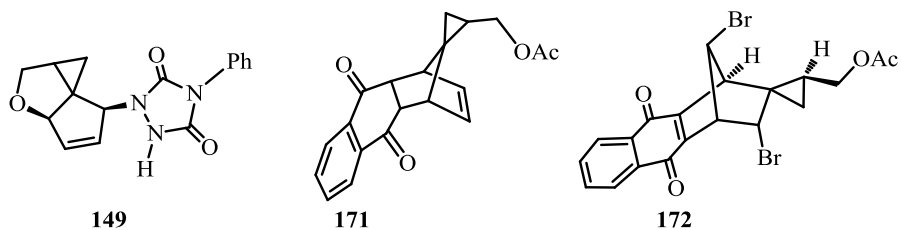
STRUCTURES AND REARRANGEMENTS OF ADDUCTS OBTAINED FROM SPIRO[2.4]HEPTA-4,6-DIENE-1-YLMETHANOL AND ITS ESTERS WITH PTAD AND 1,4-NAPHTHOQUINONE

Halil ŞENOL

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

Supervisor: Prof. Dr. Abdullah MENZEK

Intermediate obtained from reaction of spiro[2.4]hepta-4,6-diene-1-ylmethanol (**73**) with PTAD (phenyltriazolinedione) rearranged to give **149**. The reactions of ester derivatives of diene **73** with PTAD and some reactions of intermediate were treated. The structure and rearrangement mechanism of intermediate were discussed. Two adducts, one of them is major product **171**, were obtained from the cycloaddition reaction of the corresponding reagent. From bromination of the main product **171**, two rearranged products were isolated, one of them is **172**.



2011, 152 pages

Keywords: PTAD, 1,4-naphthoquinone, cycloaddition, bromination, rearrangement, cyclopropylmethanol.

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum bu çalışma, TÜBİTAK (Proje No: 109T403) tarafından finanse edilmiş olup Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın sürekliliğini sağlayan bu her iki kuruma, desteklerinden ötürü teşekkür ederim.

Çalışmanın planlanmasında ve yürütülmesinde her zaman yakın ilgi ve desteğini gördüğüm, bilgi ve birikimlerinden çokça faydalandığım değerli hocam ve tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Abdullah MENZEK'e sonsuz minnet ve şükranlarımı sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım sürecinde her türlü yakın ilgi ve desteğini gördüğüm değerli arkadaşım Sayın Çetin BAYRAK'a ve yine bilgi ve tecrübelerinden çokça istifade ettiğim Sayın Dr. Yasin ÇETİNKAYA'ya ve Yrd. Doç. Dr. Afşin Ahmet KAYA'ya, NMR spektrumlarının kaydedilmesinde, Sayın Doç. Dr. Cavit KAZAZ'a, Sayın Uzm. Barış ANIL'a ve Sayın Uzm. Murat ACAR'a, X-Ray molekül yapısı aydınlatmalarında, Sayın Doç. Dr. Ertan ŞAHİN'e, IR spektrumlarının kaydedilmesinde, Sayın Arş. Gör. Kader DAĞCI'ya, tezin yazımında desteğini esirgemeyen kardeşim Sayın Mahmut ŞENOL'a ve tez yazım sürecinde hiçbir fedakârlıktan kaçınmayan değerli ev arkadaşım Sayın Adnan AKKAYA'ya en içten duygularıyla teşekkür ederim.

Ayrıca, eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi olarak her zaman desteğini gördüğüm ve bu süreçte beni sürekli teşvik eden anneme ve babama sonsuz şükranlarımı sunarım.

Halil ŞENOL

Ağustos, 2011

İÇİNDEKİLER

ÖZET	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. Moleküler Düzenlenmeler	1
1.2. Karbokasyonların Elde Edilişleri	2
1.3. Karbokasyonların Düzenlenmeleri	2
1.3.1. Alkil ve hidrojen göçü	2
1.3.2. Bisiklik sistemlerde düzenlenmeler ve nonklasik karbokasyonlar	3
1.4. Siklopropan Düzenlenmeleri	9
1.5. Diels-Alder Tepkimeleri.....	13
1.5.1. Diels-Alder tepkimesinin stereokimyası	15
1.6. Amaç.....	16
2. KAYNAK ÖZETLERİ	19
2.1. Siklopropanlı Bisiklik Sistemlerde Düzenlenmeler	19
2.2. Bisiklik Sistemlerde Siklopropan ve İskelet Düzenlenmeleri	24
3. MATERYAL ve YÖNTEM	31
3.1. Spiro[2.4]hepta-4,6-dien-1-ilmetanolün (73) Sentezi	31
3.2. Spiroalkol 73 'ün Feniltiazolindion (PTAD) ile Tepkimesi	31
3.3. Spirosiklopropil Siklopentadien (CPCP) 77 'nin PTAD ile Tepkimesi	33
3.4. Spiroasetat 151 'in Sentezi	35
3.5. Spiroasetat 151 'in PTAD ile Tepkimesi	36
3.6. Spironitrobenzoat 155 'in Sentezi	39
3.7. Spironitrobenzoat 155 'in PTAD ile Tepkimesi.....	39
3.8. Spirodinitrobenzoat 159 'un Sentezi	40
3.9. Spirodinitrobenzoat 159 'un PTAD ile Tepkimesi.....	41

3.10. 148 (A) nolu Ara Ürününün Yapısını Belirlemek için Yapılan Çalışmalar	43
3.10.1. 148 (A) Ara ürününün bromlanması	43
3.10.2. 148 (A) Ara ürününün tetrazin ile tepkimesi.....	44
3.10.3. 148 (A) Ara ürününün katalitik hidrojenasyonu ve esterleştirilmesi	45
3.10.4. 148 (A) 'nın katalitik hidrojenasyonu ve düzenlenmeye çift bağın etkisi	47
3.11. PTAD Katılma Ürünlerinin Değişik Ortamlardaki Davranışları	49
3.12. Spiroalkol 73 'ün Dietildiazodiasetat 76 ile Tepkimesi	50
3.13. Spironitrobenzoat 155 'in Dietildiazodiasetat 76 ile Tepkimesi	51
3.14. Spiroalkol 73 'ün Naftokinon (67) ile Tepkimesi	52
3.15. Spiroasetat 151 'in Naftokinon (67) ile Tepkimesi	53
3.16. Naftokinon Katılma Ürünü 171 'in Brom ile Tepkimesi	56
3.17. Naftokinonun (67), SPD (66) ve CPCP (77) ile Tepkimesi	59
3.18. Naftokinon Katılma Ürünü 68 'in Brom ile Tepkimesi	60
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	62
4.1. Saflaştırma	62
4.2. Kromatografik Ayırmlar.....	62
4.2.1. Kolon kromatografisi.....	62
4.2.2. İnce Tabaka Kromatografisi	62
4.3. Spektrumlar	62
4.4. Elementel Analiz ve Erime Noktası Tayini	62
4.5. Deneysel Kısım.....	63
4.5.1. Spiro[2.4]hepta-4,6-dien-1-ilmetanolün (73) sentezi	63
4.5.2. Spiroalkol 73 'ün feniltriazolindion (PTAD) ile tepkimesi.....	64
4.5.3. Düzenlenmiş ürün 149 'un sentezi	64
4.5.4. Spiroasetat 151 'in Sentezi	65
4.5.5 PTAD katılma ürünü 152 bileşiğinin sentezi	66
4.5.6. Spironitrobenzoat 155 'in Sentezi	67
4.5.7. PTAD katılma ürünü 156 'bileşiğinin sentezi	68
4.5.8. Spirodinitrobenzoat 159 'un sentezi.....	69
4.5.9. PTAD katılma ürünleri 160 ve 161 bileşiklerinin sentezi	70
4.5.10 İndirgenmiş katılma ürünü 163 'ün sentezi ve esterleştirilmesi.....	71

4.5.11. İndirgenmiş katılma ürünü 162 'nin sentezi.....	72
4.5.12. Dietildiazodiasetat katılma ürünü 164 bileşiğinin sentezi.....	73
4.5.13. Dietildiazodiasetat katılma ürünü 166 bileşiğinin sentezi.....	74
4.5.14. Naftokinon katılma ürünü 168 bileşiğinin sentezi	75
4.5.15. Naftokinon katılma ürünleri 170-171 bileşiklerinin sentezi.....	75
4.5.16. Bromlama ürünleri 172-173 bileşiklerinin sentezi.....	77
4.5.17. Naftokinon katılma ürünü 174 'ün sentezi	78
4.5.18. Naftokinon katılma ürünü 68 'in sentezi	79
4.5.19. Katılma ürünü 68 'in bromlanması	80
4.6. X-Ray Molekül Yapılarına Ait Matematiksel Veriler.....	81
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	102
KAYNAKLAR	108
EKLER	112
EK 1-2.....	112
EK 3-4.....	113
EK 5-6.....	114
EK 7-8.....	115
EK 9-10.....	116
EK 11-12.....	117
EK 13-14.....	118
EK 15-16.....	119
EK 17-18.....	120
EK 19-20.....	121
EK 21-22.....	122
EK 23-24.....	123
EK 25-26.....	124
EK 27-28.....	125
EK 29-30.....	126
EK 31-32.....	127
EK 33-34.....	128
EK 35-36.....	129
EK 37-38.....	130
EK 39-40.....	131
EK 41-42.....	132
EK 43-44.....	133
EK 45-46.....	134
EK 47-48.....	135

EK 49-50.....	136
EK 51-52.....	137
EK 53-54.....	138
EK 55.....	139
EK 56-57.....	140
EK 58-59.....	141
EK 60.....	142
EK 61-62.....	143
EK 63-64.....	144
EK 65-66.....	145
EK 67-68.....	146
EK 69-70.....	147
EK 71-72.....	148
EK 73-74.....	149
EK 75-76.....	150
EK 77-78.....	151
EK 79.....	152
ÖZGEÇMİŞ.....	153

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Å	Angström
Ac	Asetil
Ac ₂ O	Asetik Anhidrit
APT	Attached Proton Test
bs (brs)	Broad Singlet (Geniş Singlet)
COSY	İki Boyutlu Homonükleer Korrelasyon Spektroskopisi
CPCP	Siklopropilsiklopentadien (CycloPropylCycloPentadiene)
d	Dublet
dd	Dubletin Dubleti
ddd	Dubletin Dubletinin Dubleti
DEPT	Distortionless Enhanced by Polarization <i>Transfer</i>
DMSO	Dimetilsülfoksit
dq	Dubletin Kuvarteti
dt	Dubletin Tripleti
E.N.	Erime Noktası
Et ₃ N	Trietilamin
EtOAc	Etil Asetat
FT-IR	Furrier <i>Transform</i> - İnfrared Spektroskopisi
HOMO	En Yüksek Enerjili Dolu Moleküler Orbital
<i>J</i>	Jiromagnetik Etkileşim Sabiti
LUMO	En Düşük Enerjili Boş Moleküler Orbital
m	Multiplet
<i>m</i> -CPBA	Metakloroperbenzoik Asit
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
NOE	Nükleer Overhouser Effeekt
OAc	Asetat
OBs	<i>p</i> -Brombenzensülfonat
Pd-C	Palladyum Karbon
PTAD	4-Fenil-1,2,4-triazolin-3,5-dion
q	Kuvartet
s	Singlet
SPD	Siklopentadien
t	Triplet
THF	Tetrahidrofuran
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi (Thin Layer Chromatography)

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1	Dien ve dienofile bağlı elektron çekici (Z) ve elektron verici (R) gruplarının dien ve dienofilin HOMO ve LUMO enerji seviyelerine olan etkileri.....	14
Şekil 3.1	Bileşik 149 'a ait X-Ray molekül yapısının görünümü.....	32
Şekil 3.2	Bileşik 149 'un birim hücre yapısı ve hidrojen bağı geometrisi.....	32
Şekil 3.3	Bileşik 149 'un molekülleri arasındaki hidrojen bağlarının görünümü	33
Şekil 3.4	Bileşik 152 'ye ait X-Ray molekül yapısının görünümü.....	38
Şekil 3.5	Bileşik 152 'nin birim hücre yapısı ve hidrojen bağı geometrisi.....	38
Şekil 3.6	Bileşik 163 'e ait X-Ray molekül yapısının görünümü.....	46
Şekil 3.7	Bileşik 163 'e ait birim hücre yapısı ve hidrojen bağı geometrisi.....	47
Şekil 3.8	Bileşik 171 'e ait X-Ray molekül yapısının görünümü.....	55
Şekil 3.9	Bileşik 171 'e ait birim hücre yapısı ve hidrojen bağı geometrisi.....	55
Şekil 3.10	Bileşik 172 'ye ait X-Ray molekül yapısının görünümü.....	58
Şekil 3.11	Bileşik 172 'ye ait birim hücre yapısı ve hidrojen bağı geometrisi....	58

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.6.1	Bileşik 149 için atomlar arasındaki bağ uzunlukları (Å).....	81
Çizelge 4.6.2	Bileşik 149 için atomlar arasındaki bağ açıları (°).....	81
Çizelge 4.6.3	Bileşik 149 için torsiyonel açılar.....	83
Çizelge 4.6.4	Bileşik 152 için atomlar arasındaki bağ uzunlukları (Å).....	85
Çizelge 4.6.5	Bileşik 152 için atomlar arasındaki bağ açıları (°).....	85
Çizelge 4.6.6	Bileşik 152 için torsiyonel açılar.....	87
Çizelge 4.6.7	Bileşik 163 için atomlar arasındaki bağ uzunlukları (Å).....	88
Çizelge 4.6.8	Bileşik 163 için atomlar arasındaki bağ açıları (°).....	89
Çizelge 4.6.9	Bileşik 163 için torsiyonel açılar.....	91
Çizelge 4.6.10	Bileşik 171 için atomlar arasındaki bağ uzunlukları (Å).....	94
Çizelge 4.6.11	Bileşik 171 için atomlar arasındaki bağ açıları (°).....	95
Çizelge 4.6.12	Bileşik 171 için torsiyonel açılar.....	96
Çizelge 4.6.13	Bileşik 172 için atomlar arasındaki bağ uzunlukları (Å).....	98
Çizelge 4.6.14	Bileşik 172 için atomlar arasındaki bağ açıları (°).....	99
Çizelge 4.6.15	Bileşik 172 için torsiyonel açılar.....	100

1. GİRİŞ

1.1. Moleküler Düzenlenmeler

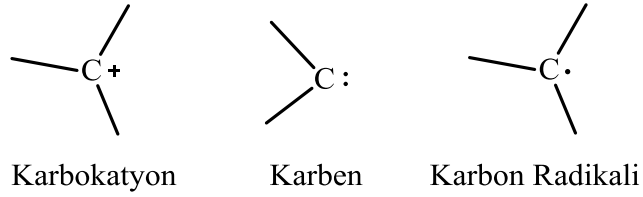
Moleküler düzenlenme organik kimyada önemli bir yere sahiptir. Düzenlenme ürünleri, herhangi bir amaç için, başlangıç, ara ürün veya sonuç ürün olabilir. Bu moleküler düzenlenmeler içerisinde, en yaygın olanlardan birisi karbokasyon üzerinden olan düzenlenmelerdir. Son 50 yıldır karbokasyonlar klasik ve nonklasik karbokasyonlar olarak sınıflandırılmakta ve düzenlenmelerdeki karbokasyonlar bu yapılar üzerinden açıklanmaktadırlar.

Bir molekülde bir veya birden fazla düzenlenme olabilir. Bazen bu birden fazla düzenlenmeler bir tepkimede bir birini izleyerek olabilir. Daha önceki yıllarda bazı benzohomonorbornadien ve benzohomobarrelen yapılarında peş peşe düzenlemeler incelenmiştir (Menzek *et al.* 1997). Bu sistemlerde siklopropanların iki karbon atomu benzonorbornadiene veya benzobarrelene kenetlenmiş haldedir.

Çoğu organik tepkimede molekül bir iskelet düzenlenmesine uğramazken, iskelet düzenlenmesinin olduğu tepkimeler de mevcuttur. Düzenlenme tepkimelerinin sentezlerde önemli bir yerinin olduğu daha önce yayımlanan çalışmalarda vurgulanmıştır (Norman and Coxon 1993). Tepkime sırasında düzenlenmelerin olması bazen bir dezavantaj olabileceği gibi bir iskelet düzenlenmesi genelde düzenlenen moleküle, diğer reaktiflere ve çözücü ve sıcaklık gibi tepkime şartlarına bağlıdır.

Düzenlenmeler, molekül içi (intramoleküler) ve moleküller arası (intermoleküler) olmak üzere iki sınıfa ayrılırlar. Molekül içi düzenlenmede göç eden grup, düzenlenme sırasında sistemden tamamen ayrılmazken, moleküller arası düzenlenmede bu grup önce tamamen ayrılır ve sonra sistemin başka kısmına bağlanır. Molekül içi düzenlenmeler, elektron eksikliği olan sistemlerdeki düzenlenme ve elektron fazlalığı olan sistemlerdeki diye ikiye ayrılır.

Üzerinde elektron eksikliği bulunan ve bu nedenle düzenlenmeye sebep olan elementlerin başında karbon elementi gelir. Karbonun elektron eksikliği olduğu yapıları Şema 1.1’de görüldüğü gibi karbokatyon, karben ve karbon radikalidir. Bu gruplar arsında en yaygın düzenlenmeler karbokatyon düzenlenmeleridir.



Şema 1.1

1.2. Karbokatyonların Elde Edilişleri

Karbokatyonlar değişik yöntemlerle elde edilmektedirler. Kuvvetli iyonlaştırıcı bir çözücü veya Ag^+ gibi Lewis asitleri kullanmak suretiyle alkil halojenürlerden, asit kullanmak suretiyle alkollerden, nitroz asidi kullanmak suretiyle aminlerden veya protonlanmaları sonucu alkenlerden elde edilebilirler.

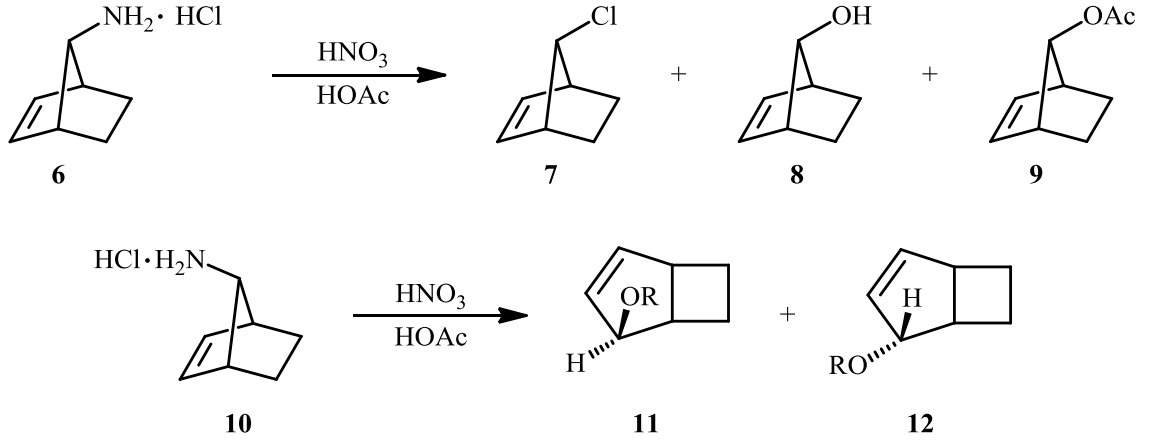
1.3. Karbokatyonların Düzenlenmeleri

1.3.1. Alkil ve hidrojen göçü

Karbokatyonların oluştuğu sistemlerde eğer daha kararlı bir karbokatyon oluşumu söz konusu ise bu sistemlerde daha kararlı bir karbokatyon oluşturmak üzere alkil veya hidrojen göçü meydana gelir ve daha kararlı karbokatyon oluşturulur (Şema 1.2).

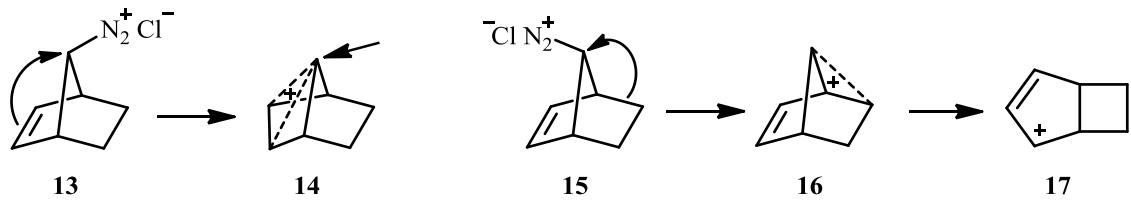
Köprülü bağda kullanılan elektronlar σ (sigma) ve π (pi) bağ elektronları olabilir (Barkhash 1984). Bu yüzden nonklasik karbokasyonlar da kendi aralarında σ yoluyla oluşan nonklasik karbokasyon ve π yoluyla oluşan nonklasik karbokasyon olarak ikiye ayrılırlar.

Birbirlerinin izomeri olan *anti*-6 ve *syn*-10 nolu amin bileşiklerinin deaminasyon tepkimelerinde *anti*-6'da konfigürasyon korunurken *syn*-10'da düzenlenme ürünleri elde edilmektedir. *anti* yapıda tepkime oluşumu bir konfigürasyon inversiyonu olmadığından dolayı S_N2 yoluyla olmadığı belirtilmektedir (Tanida *et al.* 1966; Barkhash 1984).



Şema 1.4

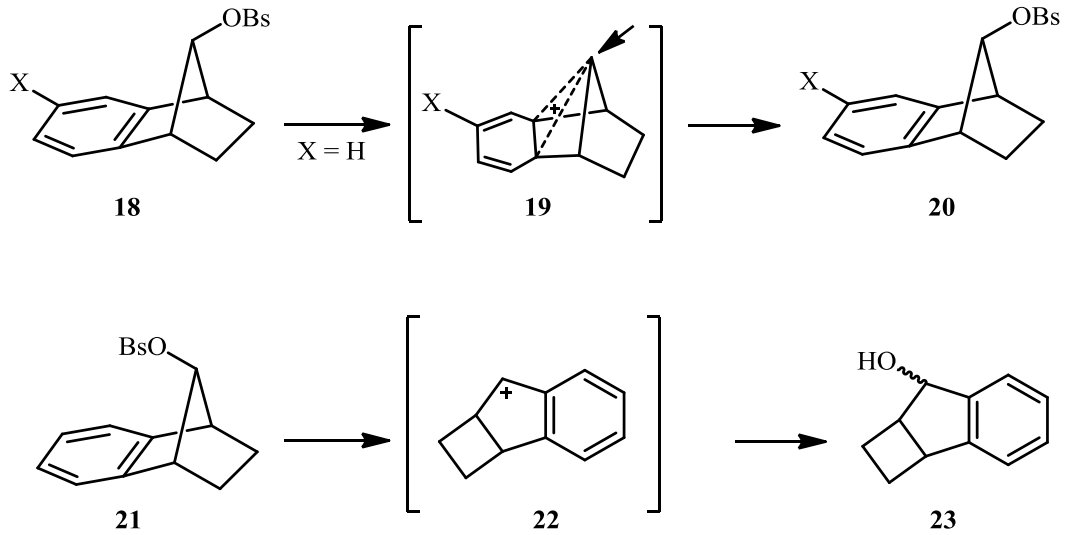
Burada birbirinin zıddı olan iki görüş vardır. Birincisi diazonyum tuzu parçalanmasının itici gücüdür. Azot molekülü kararlı bir şekilde ayrıldığından dolayı aktivasyon enerjisi, halojenürlerin veya sülfonatların solvolizi için gerekli enerjiden daha düşüktür. Böyle bir tepkimede komşu grubun katkısı ihmal edilecek seviyededir. Çünkü geçiş halinde karbon üzerinde az bir pozitif yük vardır (Zollinger 1963; Barkhash 1984). İkinci görüş ise, bu tip tepkimelerde komşu grubun katkısının olduğudur. Bu katkı sadece ayrılan grubun itmesi değil, N_2 oluşuktan sonra oluşan pozitif yük tarafından da çekilmesidir.



Şema 1.5

Burada bahsedilen ikinci görüşü dikkate alanlar tepkimenin şu yollardan geçtiği söylerler (Winstein *et al.* 1955; Winstein and Stafford 1957; Tanida *et al.* 1966; Barkhash 1984). *Anti*-6'dan oluşmuş diazo bileşiği **13**'den π yoluyla nonklasik karbokatyon **14** oluşur ve buna da ok yönünde nükleofil bağlandığı zaman, konfigürasyonun korunduğu ürünler meydana gelir. *Syn*-**10** bileşiğinde ise, oluşan diazo bileşiği **15**'den, σ yoluyla nonklasik karbokatyon **16** oluşur ve buradan da daha kararlı bir allilik karbokatyon **17** meydana gelir. Karbokatyon **17**'ye nükleofilin saldırısı sonucunda ise **11** ve **12** nolu ürünler oluşmaktadır.

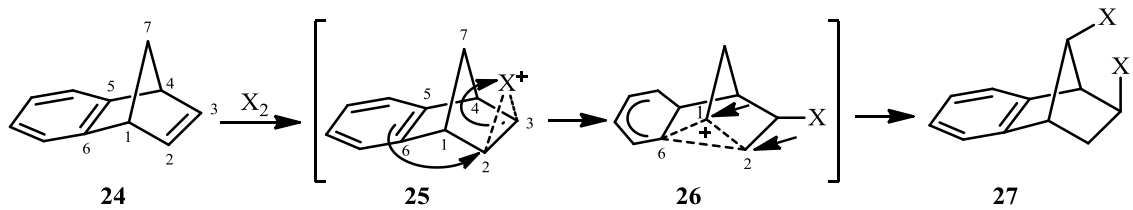
Bu etkiye başka bir örnek ise çift bağın yerine benzen halkasının olduğu **18** ve **21** bileşiklerinin davranışlarıdır (Bartlett and Giddings 1960; Tanida *et al.* 1967; Barkhash 1984). Köprüde OBs (*p*-brombenzensülfonat) grubunun bulunduğu benzonorbornen türevlerinin (**18** ve **21**) solvoliz tepkimeleri incelenmiştir. Burada da *anti*-**18** bileşiğinde π , *syn*-**21** bileşiğinde σ yoluyla nonklasik karbokatyonlar oluşmuştur. *Syn* izomerden oluşan kararlı ana ürün benzilik karbokatyon **37**'dir. Şema 1.6'da görüleceği gibi bu izomerlerin solvolizinde, *anti*-**19**'da konfigürasyon korunurken diğer izomerlerde iskelet düzenlenmeleri olmuştur.



Şema 1.6

Bu çalışmada aromatik halkada bulunan substituentlerin de tepkime hızlarına etkisi incelenmiştir (Bartlett and Giddings 1960; Tanida 1963; Tanida *et al.* 1964; Barkhash 1984). Halkada elektron verici gruplar tepkime hızını arttırırken, elektron çekici gruplar tepkime hızını azalttığı görüşmüştür. **X** in farklı gruplar olduğu **18** yapısındaki bileşikler sentezlenerek solvoliz hızları incelenmiştir (Tanida 1963; Tanida *et al.* 1964). **X** sırasıyla OCH₃, CH₃, H, Cl, Br ve NO₂ olduğu zaman birbirlerine göre izafi hızları sırasıyla 53.7, 5.7, 1.0, 0.045, 0.030 ve 0.00014 dır.

Benzenle kenetlenmiş durumda bisiklo[3.2.1] sistemi olan benzonorbornadien ve benzobarrelen sistemlerinin C-2 karbonları üzerinde bir pozitif yükün oluşacağı durumlarda, benzen halkasının bir π bağ elektronlarıyla nonklasik bir karbokatyona geçilebilir.



Şema 1.7

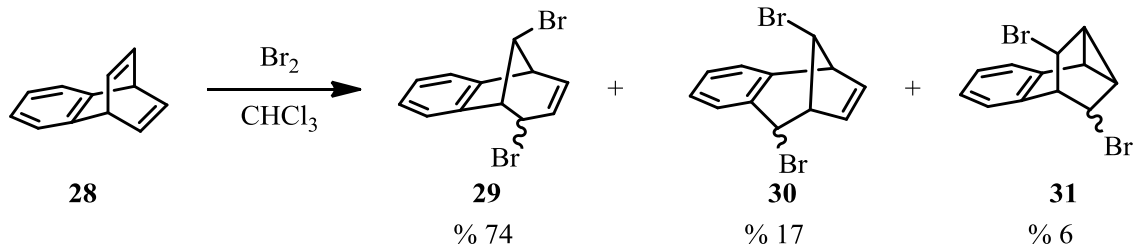
Benzonorbornadien halkasında C-2 karbonunda pozitiflik Şema 1.7’de görüldüğü gibi benzonorbornadiene halojen katmakla veya proton gibi çeşitli elektrofillerle muamele etmek suretiyle oluşturulabilir. Benzonorbornadiende C-2 ve C-3 bağlarının pramitleşmesinden dolayı elektrofille *exo* yönden tercihli olarak etkileşir. Halojenlerin **24** ile etkileşmesinden halojenyum ara ürünü **25** elde edilir ve buradan da benzen halkasındaki bir çift bağın desteği ile köprülü bir yapı **26** elde edilir. Bu yapıda başlıca C-1 ve C-2 merkezleri elektrofili etkileşeceği merkezlerdir.

Benzen halkasındaki pozitif merkezlere elektrofıl bağlanacak olursa halkanın aromatikliği kaybolacağından bu merkezlerin elektrofillerle etkileşimleri ihmal edilir ve nükleofiller asla **26** nolu üründe benzen halkasının pozitif merkezi C-6 ya bağlanmazlar.

Elektrofiller C-1 ve C-2 leri ok yönünde ve C-1 i C-2 ye göre tercih ederler. Bu sistemlerde C-1 sterik açıdan uygun değilse elektrofiller C-2 ye bağlanabilirler.

7-bromo benzonorbornadienin bromlanması bromür anyonu **26** yapısındaki ara üründe C-2 ye ok yönünde etkileşerek *exo-cis* ürünü de oluşturmuştur (Wilt *et al.* 1967). Bu moleküldeki C-7 de bulunan brom, ikinci bromun yaklaşmasını sterik etkiden dolayı *endo* yöne kaydırır.

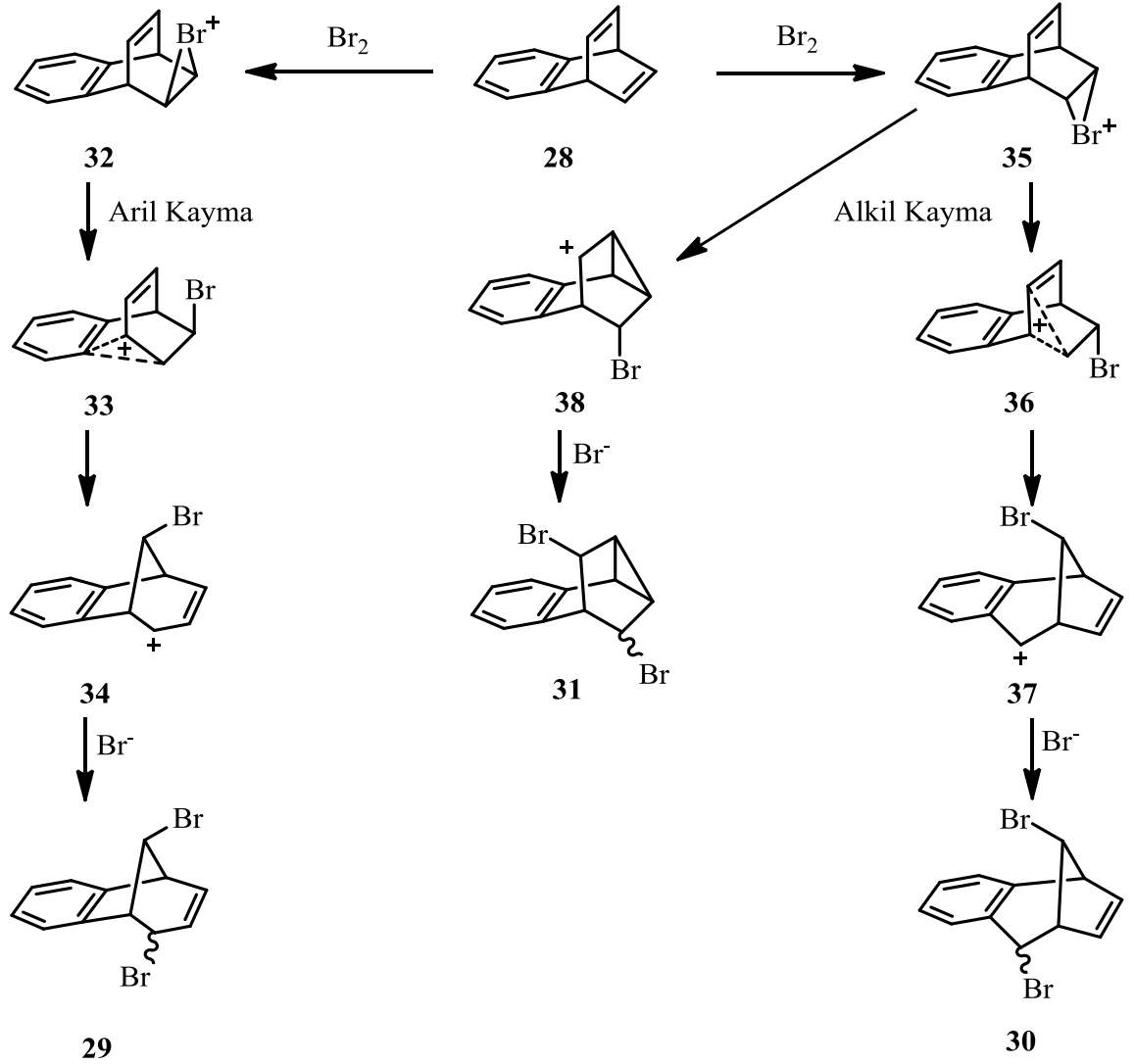
Benzen halkasıyla kenetlenmiş bisiklo[2.2.2] sistemi yapısında olan benzobarrelenin (**28**) 1 mol brom ile olan tepkimesi Balcı ve grubu tarafından incelenmiştir. (Daştan *et al.* 1994). Tepkime sonucunda meydana gelen ürünler alkil ve aril kayma ürünlerinin her ikisini de kapsayan tamamen iskelet düzenlenme ürünleridir. Şema 1.8’de görüldüğü gibi aril kayma ürünleri ana ürünlerdir. Tepkimenin mekanizması ise Şema 1.9’da görüleceği gibidir.



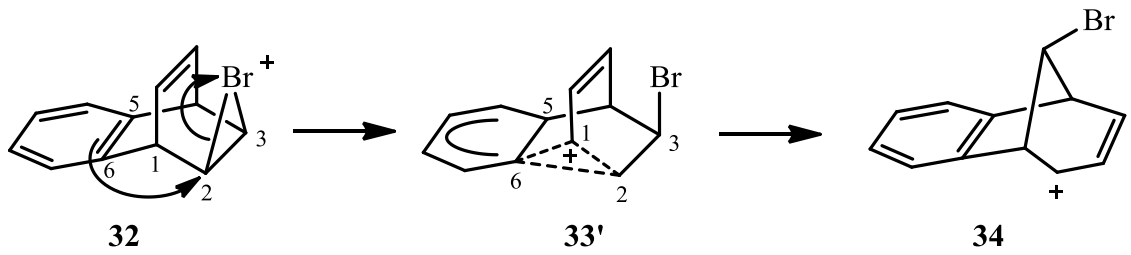
Şema 1.8

Brom, benzobarrelenin C-2 ve C-3 bağlarına *exo*- ve *endo*- olmak üzere iki farklı yönden yaklaşıp etkileşebilir ve bunlar birbiriyle yarışmalıdır. Ancak Şema 1.10’daki tepkime ürünlerine bakıldığında bromun *exo* yönü daha çok tercih ettiği görülür. Eğer *exo* yönden yaklaşma sterik açıdan uygun değilse, *endo* yön tercih edilir (Menzek *et al.* 1997). Bromun *exo* yönden atak yapmasıyla **32**, *endo* yönden atak yapmasıyla da **35** nolu bromonyum ara ürünleri oluşur. Her iki ara üründen sırasıyla **33** ve **36** nolu nonklasik ara ürünler meydana gelir. Oluşan bu nonklasik karbokatyonlardan sırayla aril kaymasıyla allilik **34** ve alkil kaymasıyla da benzilik **37** yapıları meydana gelir.

Daha sonra, bromür iyonunun bağlanması sonucu ise ilgili ürünler elde edilir (Şema 1.9).



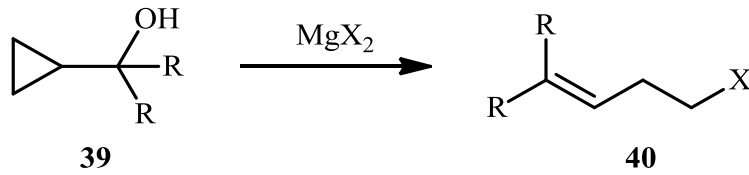
Şema 1.9



Şema 1.10

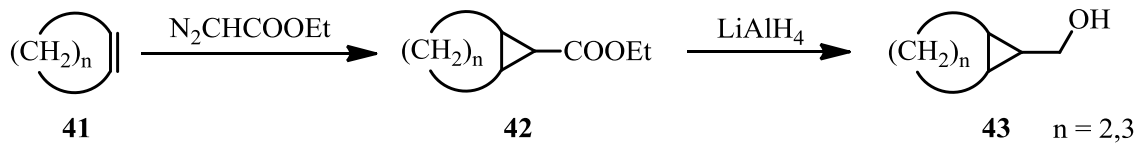
1.4. Siklopropan Düzenlenmeleri

Bilindiği gibi siklopropan halkası gerilimli bir halkadır. Siklopropan halkasına komşu bir karbondan bir pozitif yük meydana gelirse siklopropan halkası açılarak Şema 1.11’de görüldüğü gibi düzenlenmiş homoallilik bir sistem meydana gelir (McCormick and Barton 1980). Siklopropan halkasına komşu bir karbona bir pozitif yük genelde siklopropan karbinol (**39**) yapısından oluşturulur.



Şema 1.11

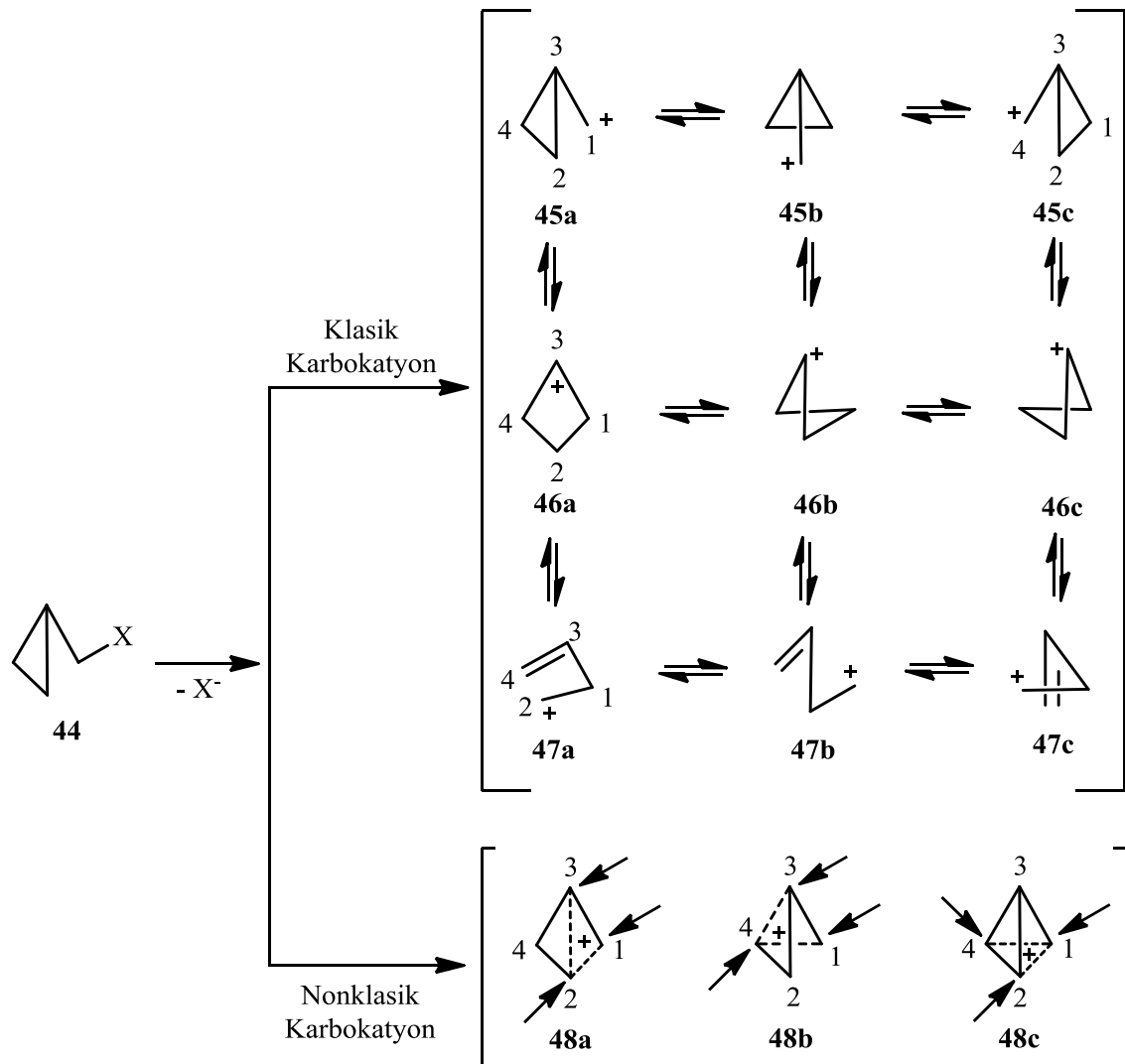
Halkalı bir yapıya siklopropan karbinol yapılarının kenetlendiği yapılar Şema 1.12’de gösterilen yapılar gibidir. İlgili sikloalken **41** alınır ve buna bir Cu tozu gibi bir katalizör varlığında etildiazoasetat katılır. Elde edilen ester **42** bileşiği LiAlH_4 gibi bir indirgeyici ile indirgenmek suretiyle ilgili alkol bileşiği **43** elde edilir. Burada siklopropil karbinol oluşturulacağı için etildiazoasetat kullanılmıştır. Burada n’in 3 ve 2 olduğu **43** yapıları bileşikler, bu yöntemle yapılmış ve bu bileşiklerdeki düzenlenmeler incelenmiştir (Wiberg and Ashe 1968).



Şema 1.12

Siklopropan karbinollerden veya siklopropan halkasına komşu karbonlarda pozitif yük oluşturabilecek bileşiklerden çıkarak ilgili karbokasyonlar oluşturulur. Oluşan bu

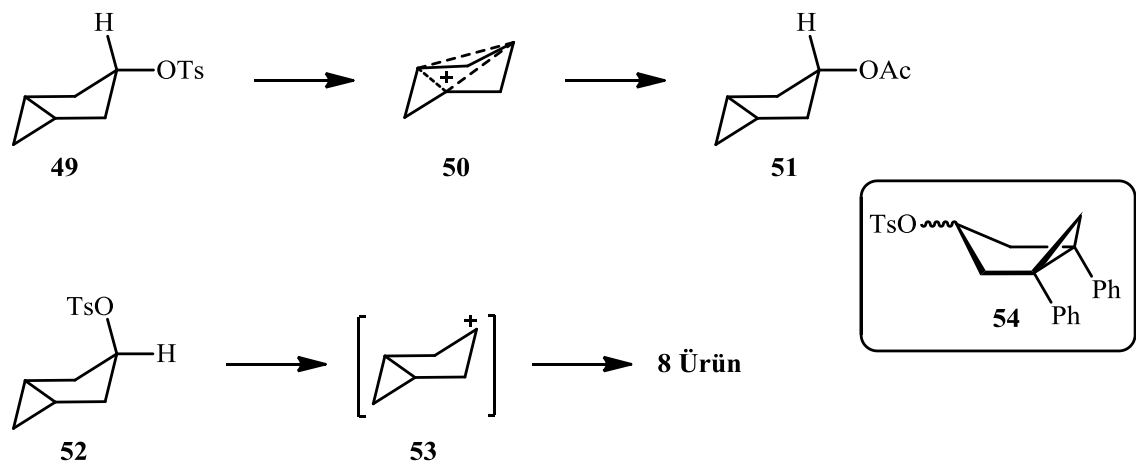
karbokatyonlar üzerinden de ilgili bileşiklere gidilir. Bu karbokatyonlar acaba klasik mi nonklasik mi düşüncesi tartışılmış ve hala tartışılmaktadır. Aşağıda her iki tip karbokatyonun oluşumundan bahsedilmiştir. **44** yapısındaki bir bileşikten **45**, **46** ve **47** yapılarında klasik karbokatyonlar oluşabilir. Bu karbokatyonlar arasında bir dengeden söz edilebilir. **45** ve **46** yapısında tersiyer karbokatyonların NMR spektrumları daha önce yapılan bazı çalışmalarda kaydedilmiştir. (Olah *et al.* 1972; Staral *et al.* 1978, 1978).



Şema 1.13

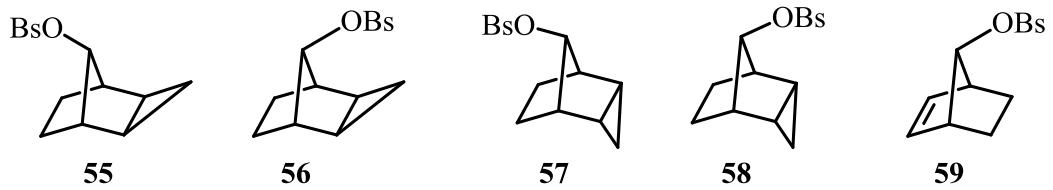
44 yapısındaki bileşiklerden oluşabilecek nonklasik karbokatyonlar ise **48** yapısındakiler olabilir. **48a** ve **48b** yapıları C-1'deki pozitif yükün C-3 bağlı siklopropan halkasında C-3-C-2 ve C-3-C-4 bağlarındaki sigma elektronları kullanarak nonklasik karbokatyonları oluşturabilir. **48c** de ise C1'deki pozitif yük C-2-C-4 bağının elektronlarıyla oluşturulur. Her üç yapıda C-1'e nükleofilin saldırısıyla allil substitue bileşik elde edilir. Nükleofilin **48a** ve **48b** de C-3'e saldırısıyla siklobutil yapısı ve **48c** de C-2 ve C-4'e yapılacak saldırı ile de siklopropil yapısında substitue ürünler oluşabilir.

Cis ve *trans* bisiklo[3.1.0]heksil tosilat **49** ve **52** bileşiklerinin asetoliz tepkimeleri daha önce yapılan çalışmalarda incelenmiştir (Winstein and Sonnenberg 1959, 1961, 1961; Barkhash 1984). Tosilat **49**, **52** ve **54** bileşiklerindeki β -karbon üzerinde bulunan pozitif yük siklopropana göre homosiklopropilik olarak da görünür. Birbirinin izomerleri olan *cis*-**49** ve *trans*-**52** bileşiklerinin kimyasal davranışları farklıdır. *cis*-**49** bileşiğinin asetoliz hızı *trans*-**52**'nin kine göre 50 kat daha hızlıdır. Ayrıca, *cis* bileşiğin asetolizinde konfigürasyonun korunduğu tek ve *cis* asetat bileşiği oluşurken, *trans* **52**'den ise üç bisiklik asetat, iki monosiklik asetat, bir bisiklik olefin ve iki monosiklik dien olmak üzere toplam 8 ana bileşik meydana gelir.



Şema 1.14

Cis tosilat **49**'un asetolizinde bir nonklasik karbokasyon olan trishomosiklopropenil iyonu **50**'nin oluştuğu ve *trans* **52**'den önce ise **53** gibi bir klasik karbokasyonun oluştuğu daha sonra da **53**'ün nonklasik karbokasyon **50**'ye dönüştüğü kabul edilmiştir. Tosilat **54** bileşiğinin asetolizinde siklopropan halkasının yardımı olmadığı ve dolayısıyla bu tepkimede oluşan karbokasyonun nonklasikten ziyade klasik olması gerektiği yapılan birtakım çalışmada belirtmiştir (Corey *et al.* 1963; Freeman *et al.* 1965; Barkhash 1984). Winstein (1959, 1961, 1961) de **54**'ün (*cis* ve *trans*) tepkimelerinde klasik karbokasyonun oluştuğunu belirtmiştir. Onun gerekçesi de; *cis* **49**'da kayık konformasyon favori iken, **54** bileşiğindeki fenil gruplarında dolayı kuvvet konformasyonu favoridir. Dolayısıyla **50**'deki gibi bir etkileşme mümkün değildir (Barkhash 1984).

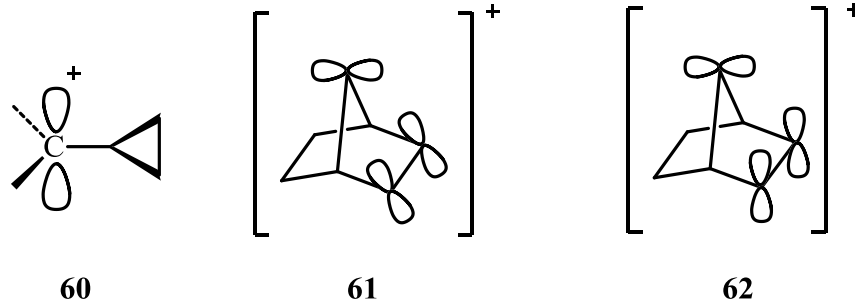


Şema 1.15

Pozitif merkezin siklopropana göre β pozisyonundaki karbondaki olan, farklı trisiklik *exo-anti* **55**, *exo-syn* **56**, *endo-anti* **57** ve *endo-syn* **58**, bileşikler Haywoord-Farmmer (1969) tarafından sentezlenmiş ve bu bileşiklerin solvoliz tepkimeleri incelenmiştir (Barkhash 1984). Siklopropan halkasında elektron yoğunluğu fazla olduğundan bu halka bir olefine de benzetilebilir. Bisiklo yapılarda siklopropanın yerine bir çift bağın bulunduğu **59** bileşiğinin solvolizi de siklopropanlı yapılarla karşılaştırılmıştır.

Şema 1.15'de **55-59** bileşiklerinin köprü karbonlarında çıkabilecek bir grup verilmiştir. Molekül içindeki π ve σ bağları, durumlarına bağlı olarak grubun çıkmasına ve grup ayrıldıktan sonra oluşacak yapının kararlı kılınmasına yardımcı olurlar. Grup ayrıldıktan sonra karbon üzerindeki boş p orbitali siklopropan düzlemine ve π bağlarının p orbitallerine ne kadar paralel ise o oranda etkileşir. Bunlardan (**55-59**) oluşabilecek boş p orbitalleri paralellikten ziyade diktir. Bu bileşiklerin birbirlerine göre reaktivite

sırası; $\nu_{57} \gg \nu_{56} > \nu_{55} > \nu_{58}$ olup 100 °C deki izafi solvoliz hızları ise sırasıyla 10^{11} , 10^4 , 10 ve 1 dir.



Şema 1.16

Yukarıdaki model bileşikler içinde köprüdeki boş p orbitali ile siklopropan halkasındaki orbitallerle paralel en yakın yapı **60-62** yapılarından da görüleceği gibi **61** bileşiğinde bulunmaktadır. Dolayısıyla en hızlı ve en reaktif olan bileşik de odur. **60** ve **61** yapıları sırasıyla siklopropil karbinol ve **59**'dan oluşan iyonlardır.

57 ve **58** bileşiklerinde iyonlaşma merkezi sterik, indüktif ve açısal yönden aynı olmasına rağmen, reaktivite ve tepkime hızları oldukça farklıdır. Bu fark siklopropan halkasının anşimerik katkısıdır. Bu katkı iyonik merkezle siklopropanın σ -tipi etkileşmesiyle kazanılır. **57** ve **59** bileşiklerinin de karşılaştırılması yapılmış ve hızlarının birbirine göre; $\nu_{57} = 1000 \nu_{59}$ olduğu bulunmuştur (Barkhash 1984). Noniyonik **61** ve **62** yapılarından da görüleceği gibi uzak mesafede σ -tipi etkileşme, π -tipi etkileşmeden daha etkindir.

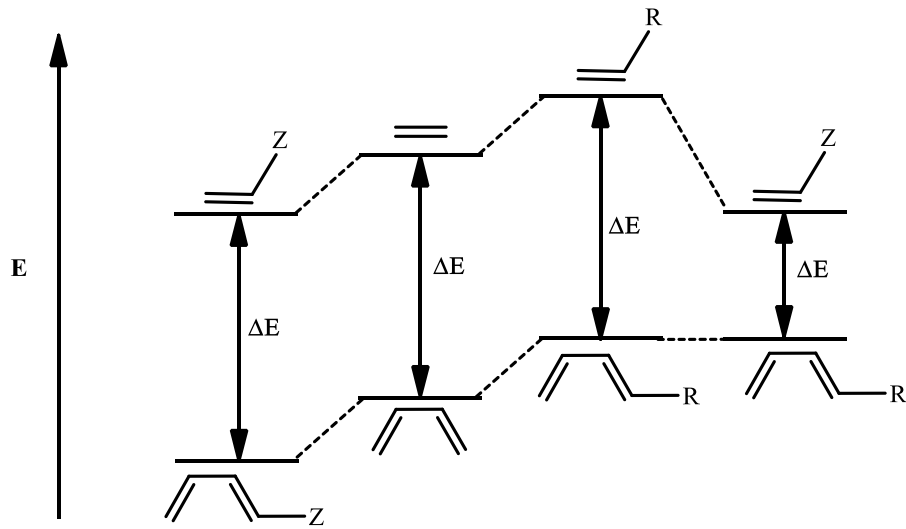
1.5. Diels-Alder Tepkimeleri

Diels-Alder tepkimesi adını Otto Diels ve Kurt Alder'den almaktadır. 1928'de iki Alman kimyacı Otto Diels ve Kurt Alder, dienler ile dienofillerin [2+4] siklokatalıma tepkimesi verdiğini buldular. Bu tepkime öyle çok yönlülük ve sentetik yarar sağladı ki, bu iki bilim adamı bu önemli tepkimeyi buldukları için 1950 yılında Nobel Kimya Ödülü kazanmışlardır. Fakat basit gibi görünen bu tepkimeyi açıklamak için neredeyse

20 yıl uğraşmışlardır (Solomons and Fryhle 2007). Diels-Alder tepkimesi sentetik organik kimyada çok kullanılır ve düzenlenecek moleküllerin sentezinde rolü büyüktür.

Diels-Alder tepkimesi perisiklik tepkimelerden biridir. [2+4] siklokatılma tepkimeleri Diels-Alder tepkimeleri olarak adlandırılır. Bu siklo katılmalarda bir dien, bir de dienofil bulunur. Bu tepkimelerin hızları bu dien ve dienofile bağlı olan gruplara göre değişir (Menzek 1991; Kaya 2010).

Dien ve dienofile elektron çekici ve elektron verici gruplar bağlı olduğunda meydana gelen enerji seviyeleri Şekil 1.1’de gösterilmiştir. HOMO ve LUMO arasındaki enerji seviyesi ne kadar düşükse Diels-Alder tepkimesinin hızı o kadar yüksek olur (Fleming 1976).



Şekil 1.1. Dien ve dienofile bağlı elektron çekici (Z) ve elektron verici (R) gruplarının dien ve dienofilin HOMO ve LUMO enerji seviyelerine olan etkileri.

Diels-Alder tepkimeleri normal, invers ve retro (ters) olmak üzere 3 sınıfa ayrılırlar.

a) Normal Diels-Alder tepkimesi: Dienin HOMO’su ve dienofilin LUMO’su arasında gerçekleşen tepkimelerdir.

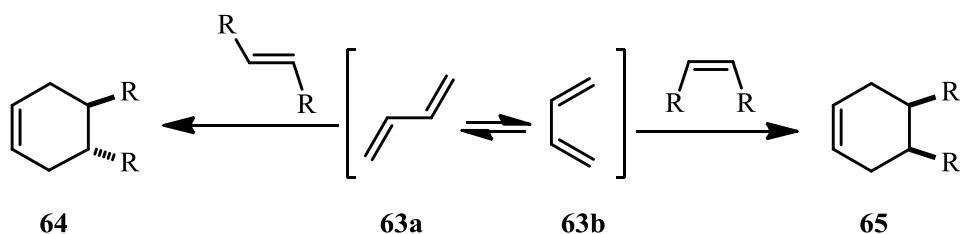
b) İvers Diels-Alder tepkimesi: Dienin LUMO'su ile dienofilin HOMO'su arasında gerçekleşen tepkimelerdir.

c) Retro (ters) Diels-Alder tepkimesi: **a** ve **b** de oluşan tepkimelerin tersine döndüğü tepkimelerdir.

Diels-Alder tepkimelerinde, bu tepkimelerin sıfatları olan normal, invers ve retro ifade edilmez ise o zaman normal Diels-Alder tepkimeleri anlaşılır.

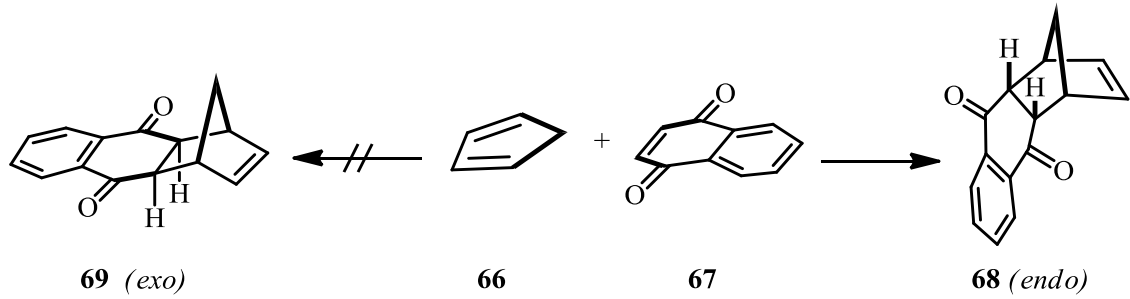
1.5.1. Diels-Alder tepkimesinin stereokimyası

Diels-Alder tepkimelerinde, dien zorunlu olarak *s-trans* dan çok *s-cis* konformasyonda tepkimeye girer. Örnek olarak butadien (**63**) *s-cis* (**63b**) konformasyon yapısında siklokatılma tepkimelerine katılarak ürünleri oluşturur. Hâlbuki butadien ortamda daha çok kararlı yapısı olan **63a** (*s-trans*) konformasyonda bulunur. Çünkü dien *s-trans* (**63a**) konformasyonda tepkimeye girseydi çok gergin bir *trans* çift bağa sahip altı üyeli bir halka oluşurdu. Siklopentadien (**66**) gibi küçük halkalı yapılarda dien *cis* olduğu için bu dienler reaktif dienlerdir.



Şema 1.16

Diels-Alder tepkimeleri oldukça stereospesifiktir. Tepkime bir *syn* katılma ve dienofilin konfigürasyonu katılma ürününde korunur. Dienofilin yapısı *cis* ise *cis* katılma, *trans* ise *trans* katılma olur. Şema 1.16'da görüldüğü gibi butadien (**63**), dietil fumaratla **64** nolu katılma ürününü verirken dietil maleatla **65** nolu katılma ürününü verir. Bu katılma ürünlerinde dienofile bağlı grupların etkisi görülmektedir.

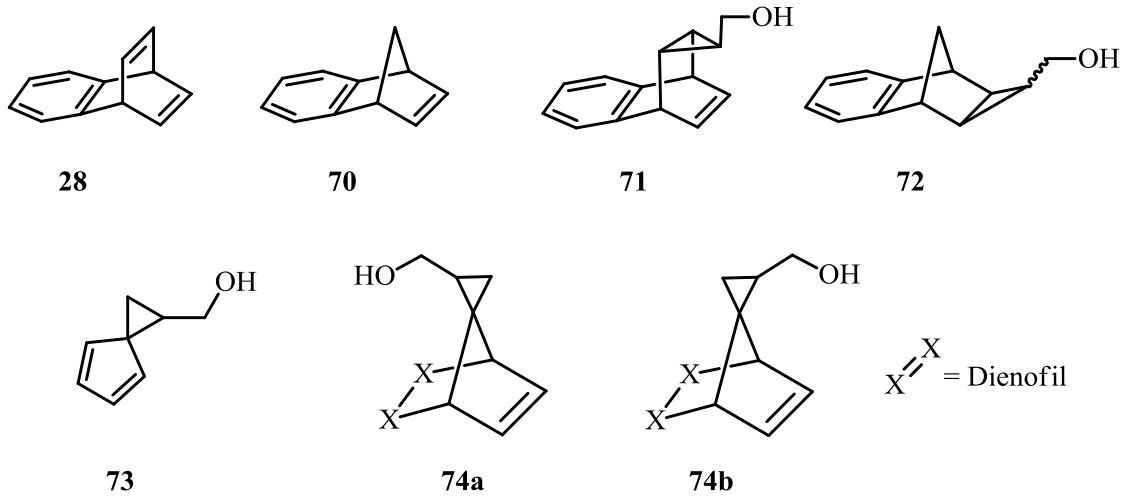


Şema 1.17

Diels-Alder tepkimelerinde ikincil (sekonder) orbital etkileşmelerinden dolayı hemen hemen sadece *endo* katılma ürünleri oluşur (Fleming 1976). Örnek olarak siklopentadienin (**66**) 1,4-naftokinon ile (**67**) olan tepkimesinde *endo* ürün **68** tek ürün olarak oluşur. *exo* Ürün **69** ise, *endo* **68**'den daha kararlı olmasına rağmen oluşmaz (Şema 1.17).

1.6. Amaç

Moleküler düzenlemeler hem tepkimenin mekanizması, hem de elde edilen ürünler açısından oldukça ilgi çekici bir alandır. Nonklasik karbokasyonlar ve siklopropan düzenlenmelerine ilişkin literatürde yer alan çalışmalarda; benzobarrelen (**28**), benzonorbornadien (**70**), benzohomobarrelen türevi **71** ve benzonorbornadien ile kenetlenmiş siklopropil metanol (**72**) sistemlerinde hem siklopropan hem de iskelet düzenlenmelerinin incelendiği görülmektedir (Balcı *et al.* 1988; Menzek 2000; Menzek and Gökmen (Karakaya) 2002, 2003, 2004).



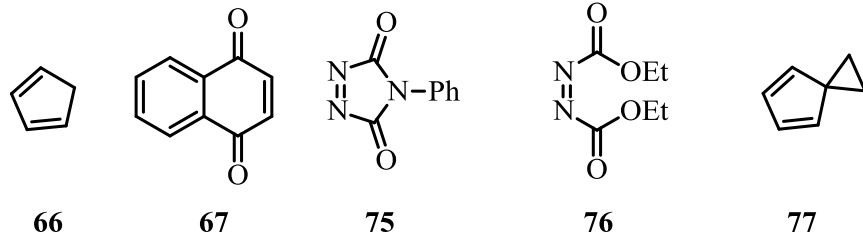
Şema 1.26

Spiro[2.4]hepta-4,6-dien-1-ilmethanol (**73**) bileşiği, **71** ve **72**'den farklı olarak siklopropil metanolün bağlı olduğu yapıya spiro şeklinde kenetlendiği siklopentadien türevi bir bileşiktir. **73** bileşiğinin siklokatalıma tepkimelerinden oluşabilecek ürünlerde çok yönlü düzenlenmeler olabilir. Bu çalışmada, düzenlenme potansiyeli olan bileşiklerin sentezi ve bunlarda ilginç olabilecek düzenlenmelerin incelenmesi amaç edinilmiştir.

73 yapısındaki spiro siklopropil metanol içeren siklopentadienin Diels-Alder katılma ürünleri **74a** ve **74b** türünde izomerik yapılar verecektir. İki izomerin oluşma nedeni ise **73** yapısının simetrik olmayışından kaynaklanacaktır. Siklopropanın kenetlendiği **71** ve **72** yapılarında siklopropan diğer yapıya iki karbonu ile bağlanmış durumdadır. Oysa **73** bileşiğinden oluşturulacak katılma ürünlerinde (**74a**, **74b**) siklopropan halkası norbornen halkasının köprü karbonuna spiro şeklinde bağlı olacaktır.

73 yapısından elde edilecek siklokatalıma ürünlerine baktığımızda **28**, **70**, **71** ve **72** yapıları gibi simetrik olmayacağı için düzenlenmelerde oluşacak ürünlerin yüzde dağılımları da farklı olacaktır. Bileşik **73** ve onun ester türevlerinin PTAD (feniltriazolindion) (**75**), dietildiazodiasetat (**76**) ve naftokinon (**67**), gibi dienofiller ile olan siklokatalıma ürünlerinde meydana gelecek düzenlenmelerin bu çalışma kapsamında incelenmesi amaç edilmiştir. Katılma ürünlerinde bir siklopropil metanol sistemi ve

norbornen halkası olduğu için elde edilecek siklokatılma ürünlerindeki düzenlenmeler, siklopropan halkasından ve norbornen halkasından başlanarak oluşturulacak düzenlenmelerdir.



Şema 1.27

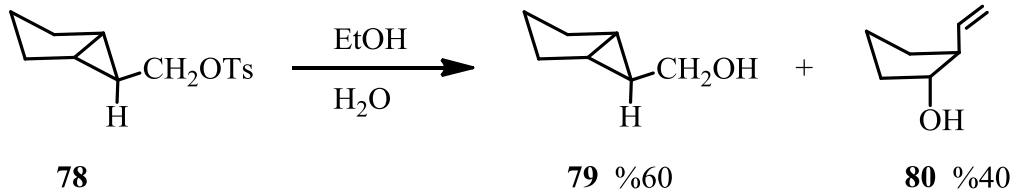
Bileşik **73**'ün simetrik türevleri olan siklopentadien (**66**) ve spirociklopropil siklopentadien (**77**) ile olan siklokatılma ürünleri de sentezlenip meydana gelecek düzenlenmeler ve ürün dağılımları da karşılaştırılacaktır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Siklopropanlı Bisiklik Sistemlerde Düzenlenmeler

Gerilimli sistemler düzenlenme ürünü oluşturmaya çok eğilimlidirler. Siklopropan, benzobarrelen (**28**) ve benzohomobarralen (**71**) gibi sistemler gerilimli sistemlerdir. Benzohomobarralen hem siklopropan hem de benzobarrelen yapısı içerdiğinden dolayı ilginç düzenlenme ürünleri verir.

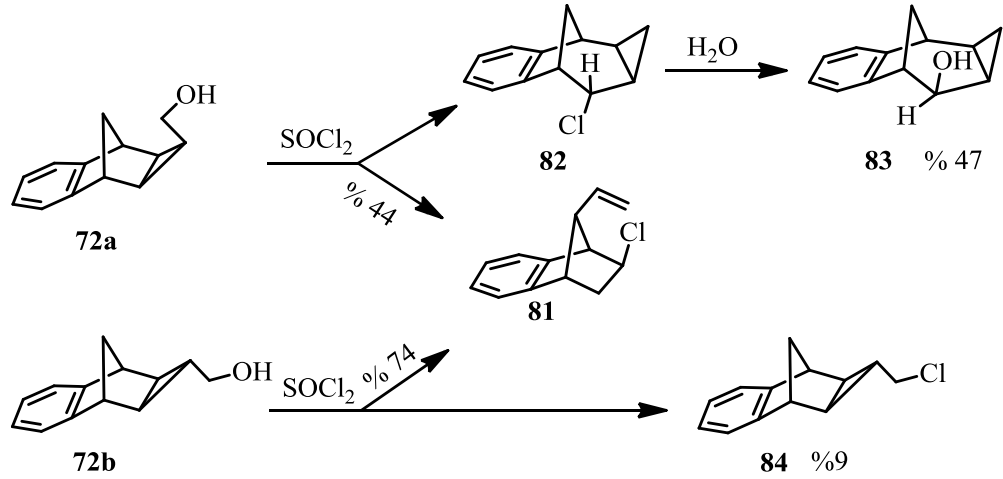
Siklopropan düzenlenmelerine güzel bir örnek toluen-4-sülfonik asit bisiklo[3.1.0]heks-6-ilmetil esterinin (**78**) solvolizi verilebilir (Şema 2.1). Bileşik **78**'in solvolizi düzenlenmemiş **79** ve düzenlenmiş **80** olmak üzere iki farklı ürün vermiştir (Wiberg ve Ashe 1968).



Şema 2.1

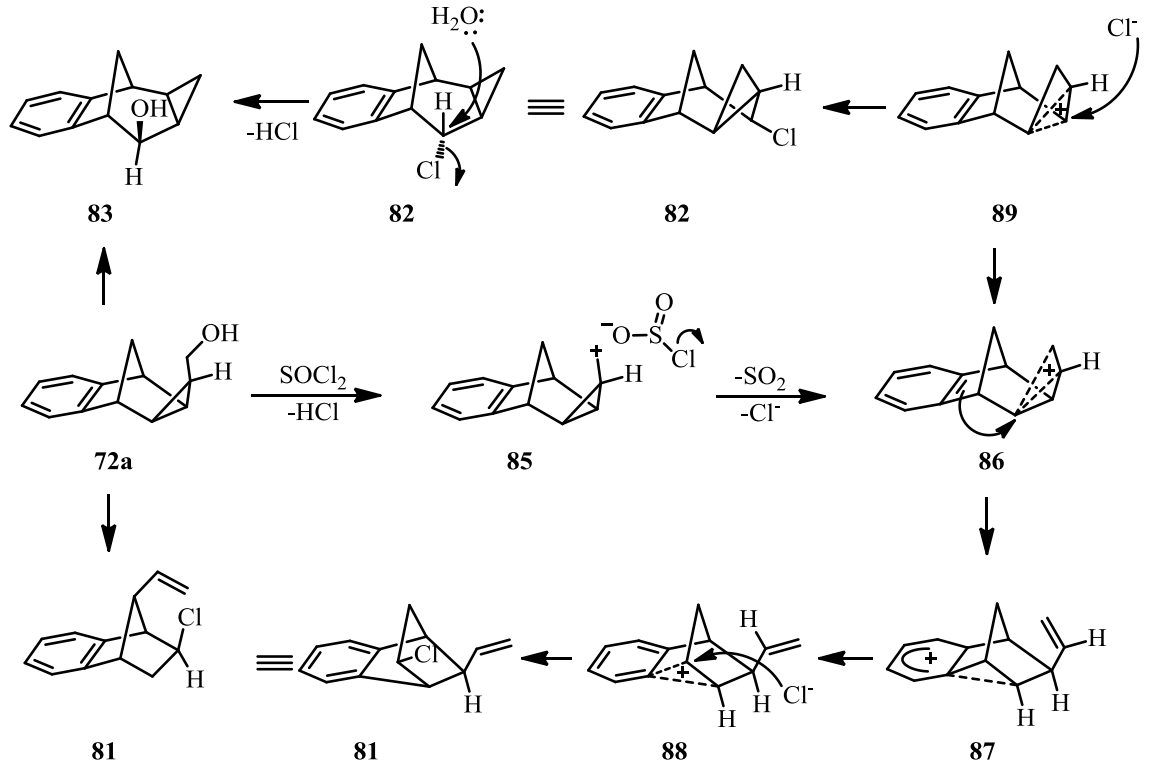
Alkil klorür eldesi için kullanılan en önemli metot alkollerin tilyonil klorür ve hidroklorik asit gibi reaktiflerle tepkimesidir. Alkil klorürlerin düzenlenmiş ürün olarak elde edilmesi tepkime şartlarına ve kullanılan reaktiflere bağlıdır. Polar çözücüler, sıcaklık artışı ve gerilimli sistemler düzenlemeyi hızlandıracağı gibi radikalik bir tepkimede iyonik bir mekanizmada olduğu gibi bir düzenlenme gözlenmeyecek kadar azdır. Diğer taraftan apolar çözücülerin ve gerilimli olmayan sistemlerin düzenlenmeye etkisi ihmal düzeyindedir.

Benzonorbornadien ile iki karbonu kenetlenmiş bir siklopropil metanol sisteminde (**72a** ve **72b**) gerçekleşen katyonik bir düzenlenme Menzek ve Karakaya (2004) tarafından incelenmiştir (Şema 2.2). Buradaki siklopropil metanol sistemi benzonorbornadienin etildiazoasetat ile olan tepkimesinden Şema 1.12’ gösterilen yöntem ile elde edilmiştir.



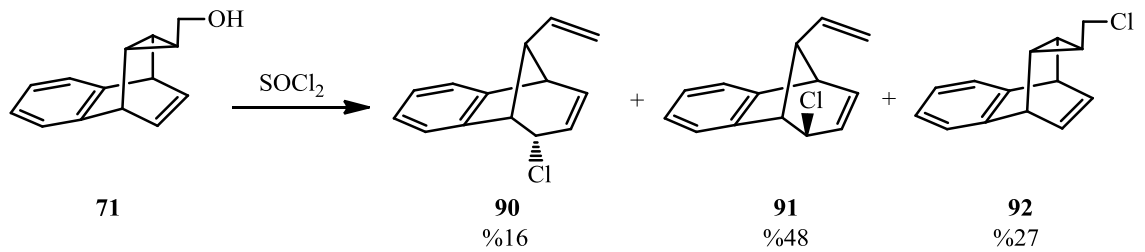
Şema 2.2

72a ve **72b**’nin CHCl_3 içerisinde oda sıcaklığında SOCl_2 ile olan tepkimesinden Şema 2.2’de gösterilen ürünler elde edilmiştir. Bileşik **81** her iki tepkimeye de düzenlenmiş ürün olarak değişik yüzdelerde elde edilmiştir. Bileşik **83** ise saflaştırma sırasında oluşmuştur. Tepkimeye ait mekanizma ise Şema 2.3’de görülmektedir.



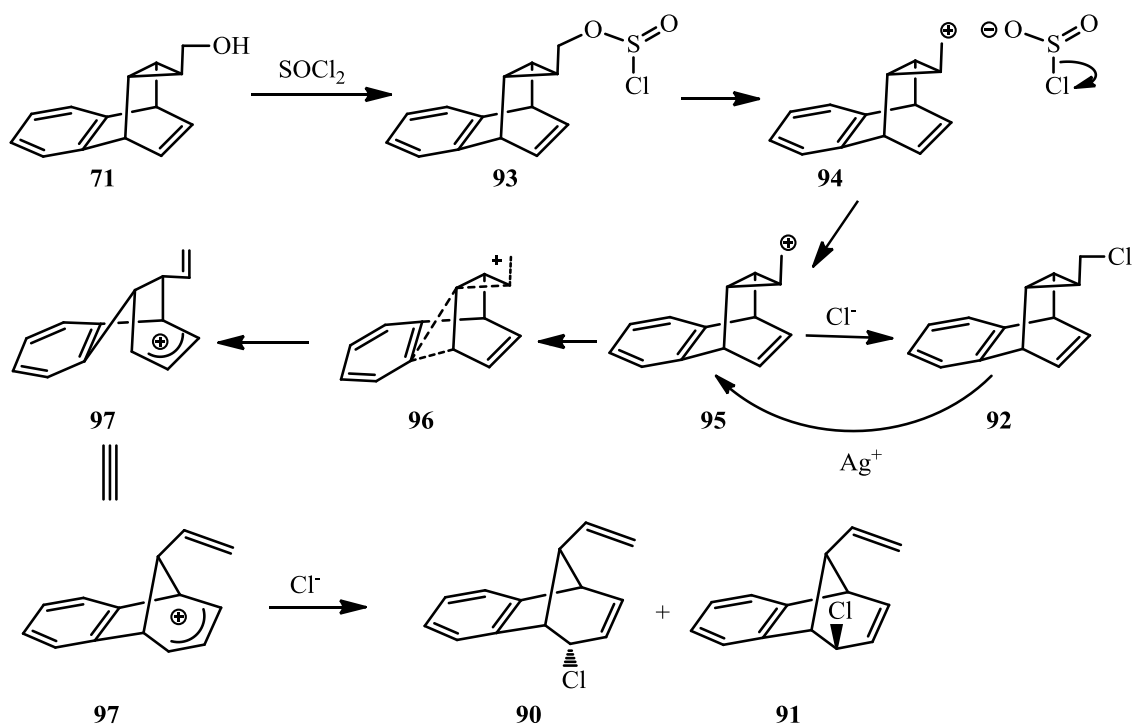
Şema 2.3

Menzek (2000) tarafından yapılan çalışmada **71** nolu bileşiğin tiyonil klorür ile olan tepkimesinde hem siklopropan hem de iskelet düzenlenmesinin olduğu elde edilen bileşiklerden (**90** ve **91**) gözlenmiştir (Şema 2.4). Ayrıca bu tepkimede düzenlenmenin olmadığı yer değiştirme ürünü **92** de elde edilmiştir.



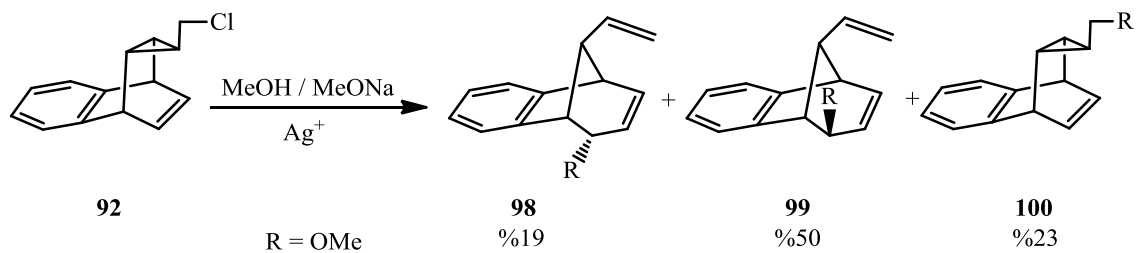
Şema 2.4

Bileşik **92**'nin kuvvetli iyonlaştırıcı Ag^+ tuzları ile tepkimesinden de düzenlenme ürünleri **90** ve **91** elde edilmiştir. Tepkimenin mekanizması Şema 2.5'de gösterilmektedir.



Şema 2.5

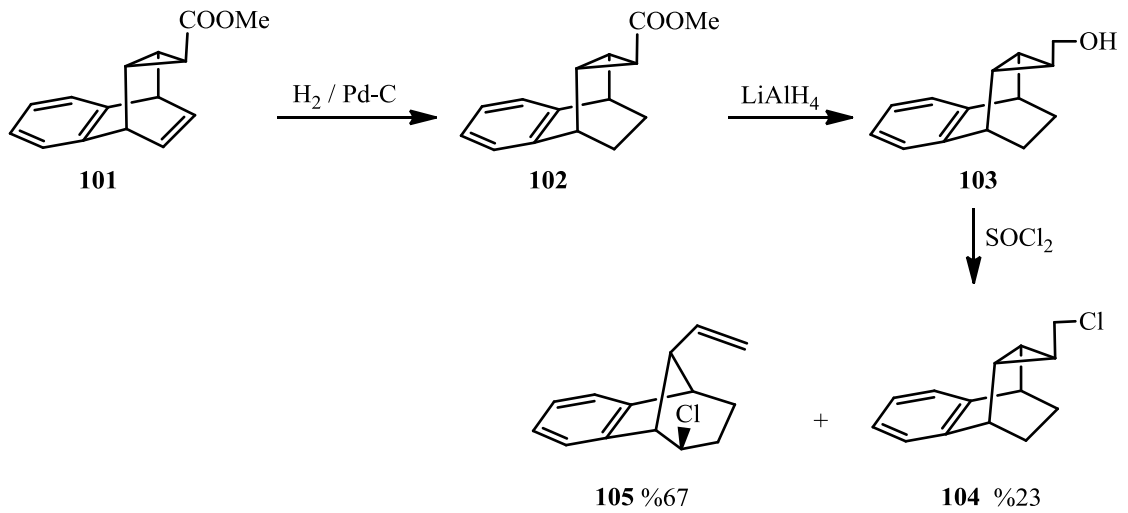
Menzek (2000) tarafından yapılan başka bir çalışmada benzohomobarrelen türevi **92**'nin AgNO_3 katalizörlüğünde MeOH/MeONa ile tepkimesi, düzenlenmiş **98** ve **99** ile birlikte düzenlenmemiş **100** nolu ürünleri vermiştir (Şema 2.6).



Şema 2.6

Tepkimenin mekanizması Şema 2.5'deki mekanizma ile aynıdır ve düzenlenme aynı yolu izleyerek sonuç ürünlere ulaşır.

Benzohomobarrelen türevlerinde düzenlenme üzerine çift bağın etkisinin incelendiği bir çalışmada Şema 2.7'de görüleceği gibi önce yapıda var olan çift bağ katalitik hidrojenasyon ile indirgendikten sonra tıyonil klorür ile tepkimesi yapılmış ve çift bağın düzenlenmeye ve ürün dağılımı üzerine etkisi belirlenmiştir (Menzek and Gökmen 2002).

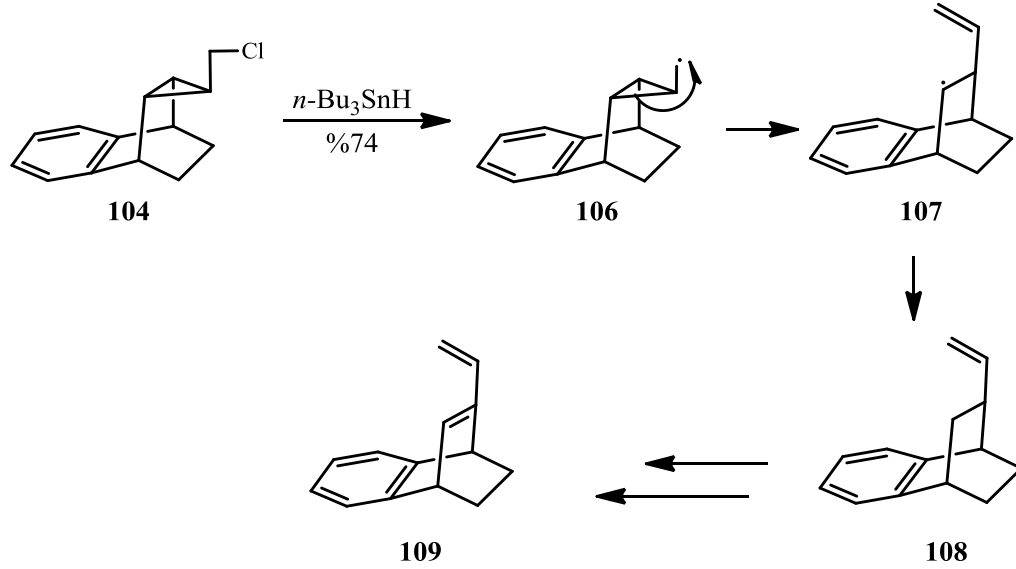


Şema 2.7

Benzohomobarrelen türevi **103**'ün SOCl_2 ile olan tepkimesinde düzenlenmemiş yer değiştirme ürünü **104** ile birlikte düzenlemiş ürün **105** tek izomer halinde elde edilmiştir. Yapıda var olan çift bağın bu tepkimede oluşan düzenleme üzerine etkisine bakılacak olursa çift bağın var olduğu durumdaki düzenlenmiş ürünlerin toplam oranına yakın bir oranda tek izomer elde edilmesidir.

Radikallerin düzenlenmesi karbokatyonlar ile karşılaştırıldığında karbokatyonlara göre oldukça kararsız oldukları görülür. Menzek ve Karakaya (2002) tarafından yapılan çalışmada klorür **104**, $n\text{-Bu}_3\text{SnH}$ ile tepkimeye tabi tutulmuş ve tepkime sonucunda

%74 oranında siklopropan halkasının açılmasıyla oluşan olefin **108** elde edilmiştir (Şema 2.8).



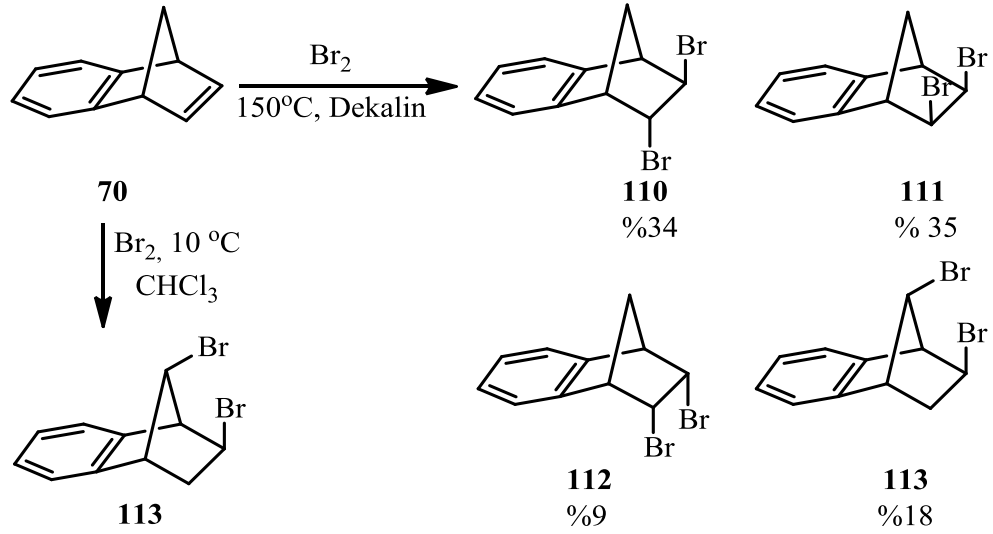
Şema 2.8

Şema 2.8’de elde edilen olefin **108**’in 1,3 dien **109**’a dönüştürülmesi kolay bir tepkimedir ve elde edilen 1,3 dien **109**’un siklokatılma tepkimelerinin için ilginç ürünler verebileceği belirtilmiştir.

2.2. Bisiklik Sistemlerde Siklopropan ve İskelet Düzenlenmeleri

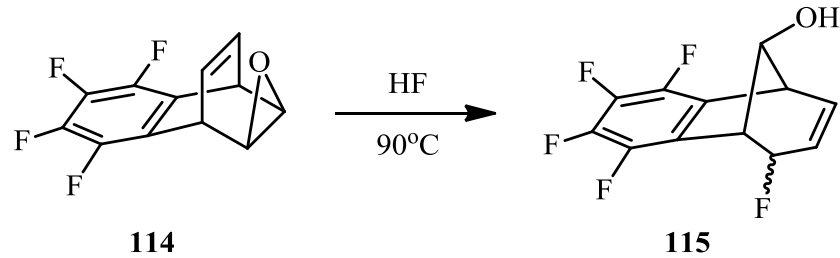
Benzen halkasıyla kenetlenmiş bisiklo[2.2.2] sistemi yapısında olan benzobarrelenin (**28**) 1 mol brom ile olan tepkimesi Balcı ve grubu tarafından incelenmiştir. (Daştan *et al.* 1994). Tepkimeye ait denklem ve mekanizma sırasıyla Şema 1.9 ve Şema 1.10’da verilmiştir.

Benzonorbornadien (**70**) gerilimli bir bileşik olup kolaylıkla iskelet düzenlenmesi verir (Ghenciulescu *at al.* 1978; Barkhash 1984; Gheorghiu and Olteanu 1987). Balcı ve grubu tarafından yapılan çalışmada benzonorbornadienin düşük ve yüksek sıcaklıklardaki brominasyon tepkimeleri incelenmiştir. (Balcı and Harmandar 1988; Balcı *et al.* 1992).



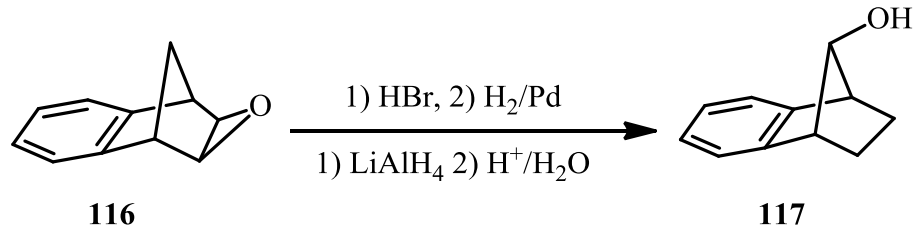
Şema 2.9

Benzobarrelen ile epoksinin birbirine kenetlenmiş olduğu tetraflorobenzobarrelenoksit **114**'ün HF ile 90°C de tepkimesi düzenlenmiş ürün **115**'i vermiştir (Barkhash 1984).



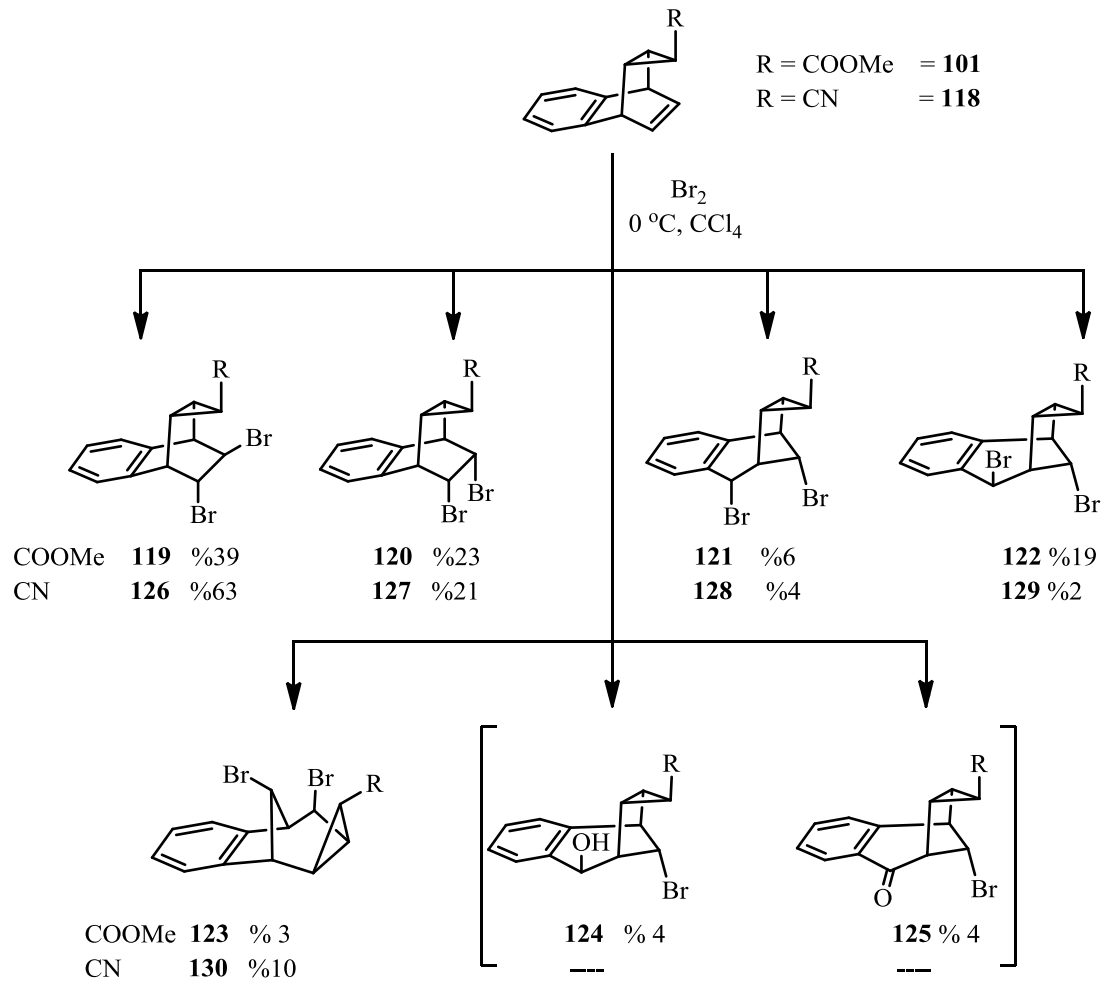
Şema 2.10

Benzohomonorbornadien ve epoksinin birbirine kenetlendiği yapı olan benzonorbornadienoksit (**116**)'dan iki farklı yolla benzonorbornenol **117** elde edilir (Bartlett ve Giddings 1960). Bu tepkimelerde önce epoksit halkası açılır sonra benzonorbornen halkasında iskelet düzenlenmesi olmak üzere ardışık bir düzenlenme meydana gelir.



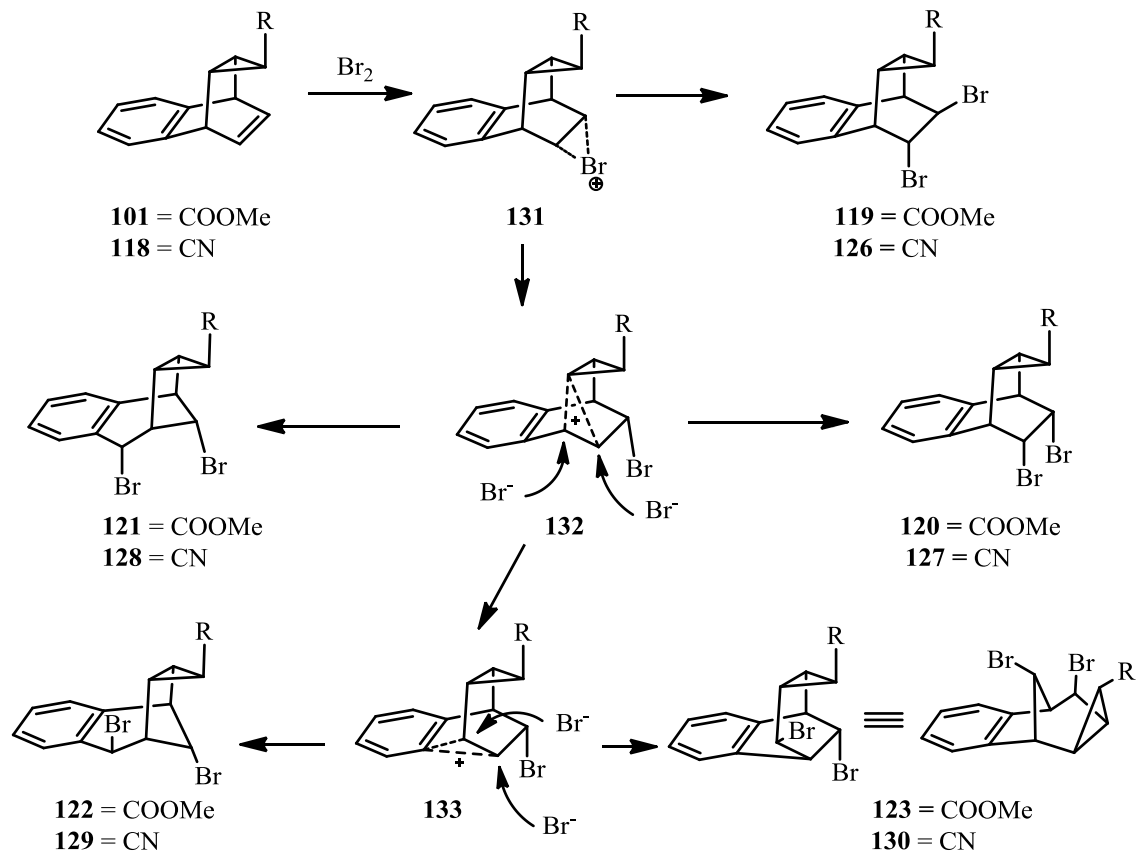
Şema 2.11

Benzohomobarrelen türevi **101** ve **118**'in düşük sıcaklıkta brominasyonu düzenlenmiş ve düzenlenmemiş ürünlerin karışımını verir. Şema 2.12'de görüleceği gibi bazı düzenlenme ürünlerinde siklopropan halkası korunmuştur.



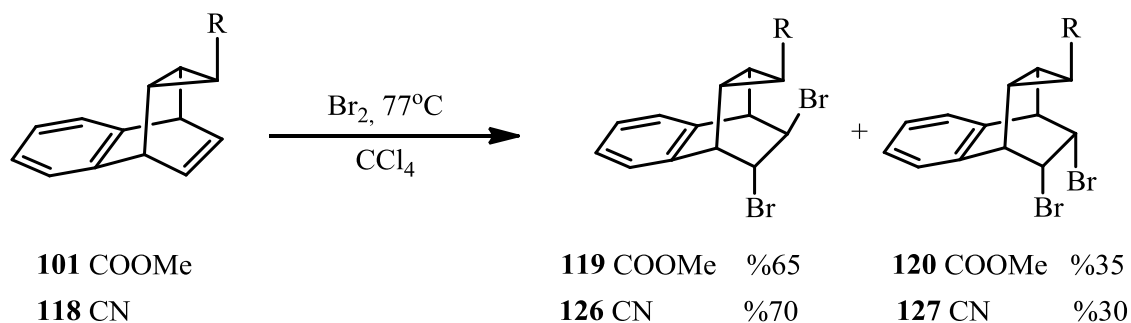
Şema 2.12

Düzenlenmiş ve düzenlenmemiş ürün dağılımında siklopropil grubunun etkisini görmek için 0°C de ve 77°C de benzohomobarrelen türevi **101** ve **118** için brominasyon tepkimesi çalışılmıştır (Menzek *et al.* 1997). **101**'in 0°C de karbontetraklorürde brominasyonu 5 farklı ürün vermektedir. Kolonda saflaştırma esnasında **124** ve **125** gibi 2 farklı ürün daha oluşmaktadır (Şema 2.12). Tepkimenin mekanizması ise Şema 2.13'de olduğu gibi düşünülmektedir (Menzek *et al.* 1997).



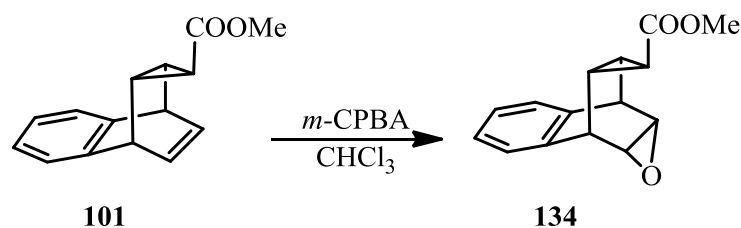
Şema 2.13

101 ve **118**'in 77°C de CCl_4 içerisindeki bromlama tepkimesinde iskelet düzenlenmesinin olmadığı iki farklı ürün oluşmuştur. Buradaki dibromürlerin radikalik mekanizma ile oluştuğu varsayılmaktadır ve elde edilen ürün dağılımlarının da benzer olduğu görülmektedir (Şema 2.14).



Şema 2.14

Benzobarrelen (**28**), ve benzohomobarrelen türevi **101** ve **118** yapılarında düzenlenme bromun çift bağlara katılmasıyla oluşan bromonyum iyonu üzerinden başlatılmıştır. Tetraflorobenzobarrelenoksitte ise protonun epoksit oksijenine bağlanmasıyla oluşan iyon üzerinden düzenlenme başlatılmıştır.

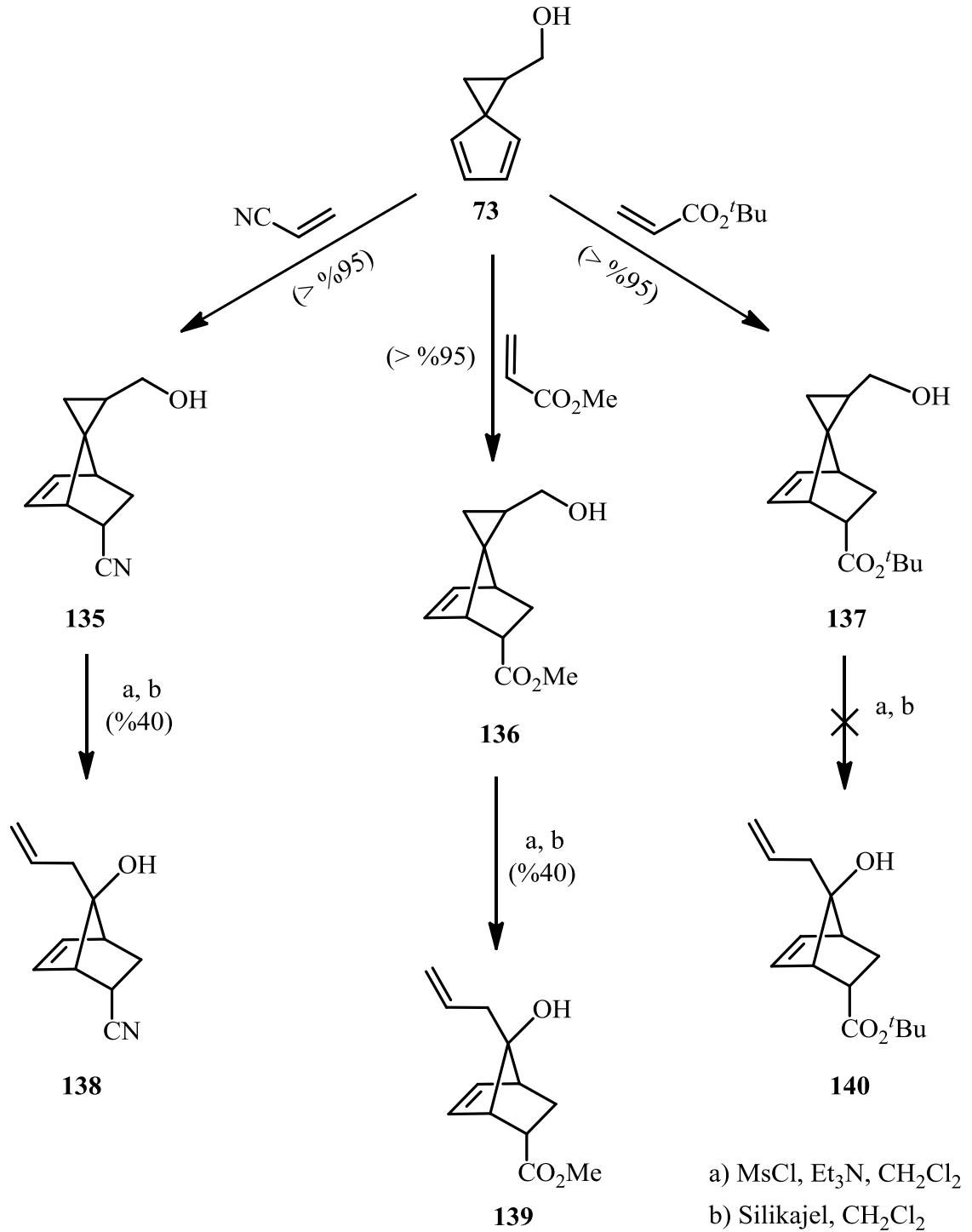


Şema 2.15

Benzohomobarrelen türevi **101**'de çift bağın *exo* yüzeyi siklopropan halkası tarafından bloke edildiği için **101**'in bromlama tepkimesinde, brom çift bağın *endo* yüzeyinden daha kolay atak yapmaktadır. Bileşik **101**'in, *m*-CPBA ile epoksidasyon tepkimesinde ise Şema 2.15'de görüldüğü gibi çift bağın sadece *endo* yüzeyinden epoksit oluşmuştur (Menzek *et al.* 1997).

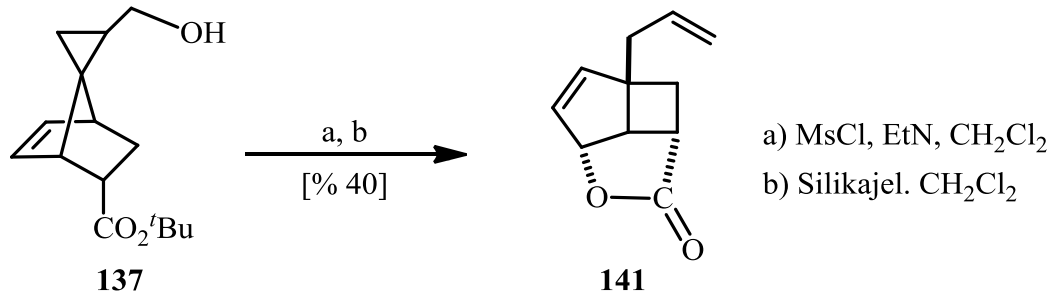
Spiroalkol **73**'den Diels-Alder siklokatılma tepkimesi ile, spirociklopropil metanol içeren norbornadien türevleri sentezlenip elde edilen bileşiklerdeki siklopropan düzenlenmeleri incelenmiştir. Spiroalkol **73** simetrik yapıya sahip olmamasına rağmen, metil akrilat, *tert*-butil akrilat, ve akrilonitril gibi dienofiller ile verdiği Diels-Alder

tepkimelerinde % 95 in üzerinde *endo* izomerin olduğu belirtilmiştir (Nadany and Mckendrick 2007).



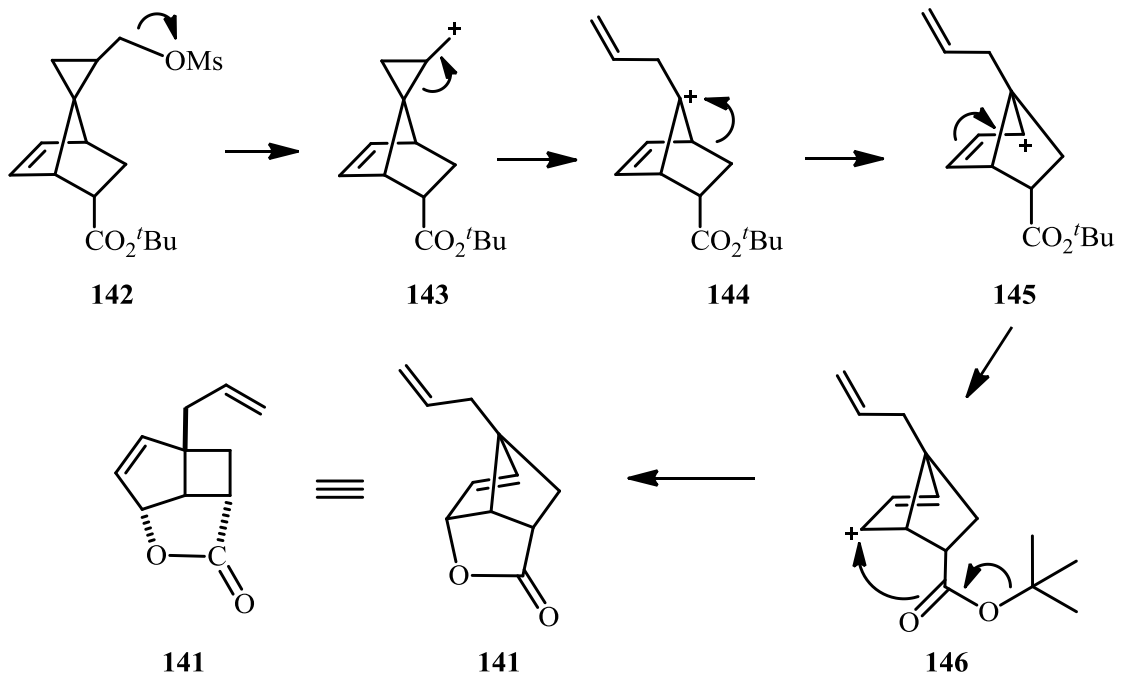
Şema 2.16

Nadany ve Mckendrick (2007), Şema 2.16’da görülen, Diels-Alder siklokatılma ürünleri **135** ve **136**’nın her ikisinin de %40 verimle 7-allilnorborenolere dönüştüğü belirtilmiştir. Ayrıca bileşik **137**’nin **140** gibi bir ürüne değil daha farklı düzenlenme ürününe dönüştüğü ve bu ürünün de yapısının NMR spektrumları ile belirlendiği söylenmiştir. Aynı şartlar altında **137**’nin tek substitue bisiklo[3.2.0]heptene dönüştüğü ve oluşan ürünün iskelet yapısının da **141** yapısında olduğu belirtilmiştir.



Şema 2.17.

Bileşik **141** in oluşuma ait düzenlenmenin mekanizması, Şema 2.18’deki gibidir. (Nadany and Mckendrick 2007).

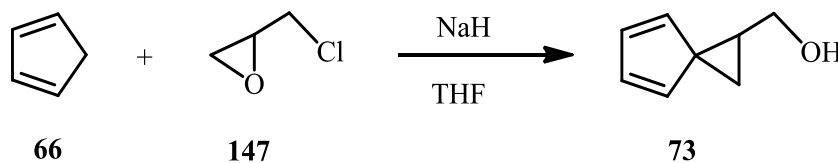


Şema 2.18

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Spiro[2.4]hepta-4,6-dien-1-ilmetanolün (73) Sentezi

Yeni destillenmiş siklopentadienin (**66**), sodyum hidrür varlığında epiklorhidrin (**147**) ile susuz THF içerisindeki tepkimesinden spiroalkol **73** elde edildi (Şema 3.1).

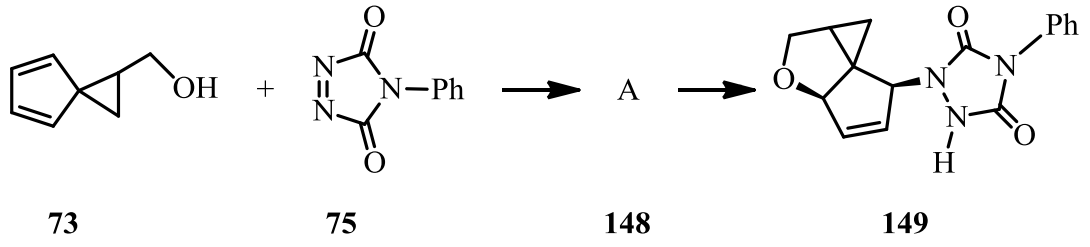


Şema 3.1

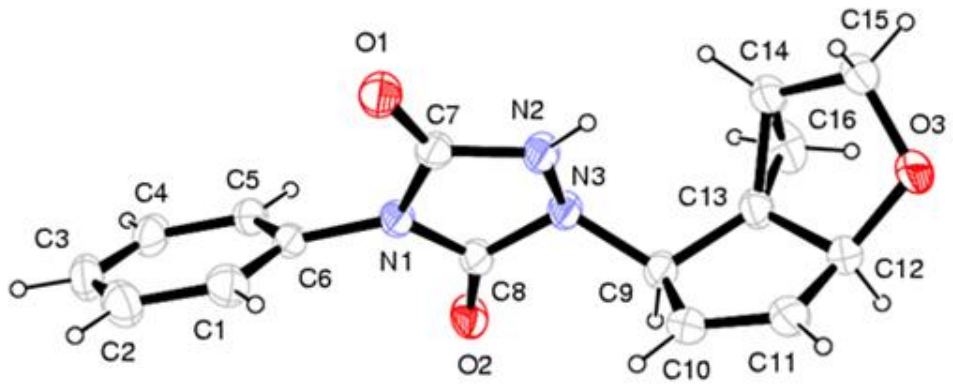
Spiroalkol **73** ile onun bazı tepkimeleri bilinmektedir (Antczak *et al.* 1985, 1987; Starr *et al.* 2000; Nadany and Mckendrick 2007) Bileşiğe ait ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları sırasıyla **EK 1** ve **EK 2**'de verilmiştir. NMR spektrumları yapı ile uyum içerisindedir.

3.2. Spiroalkol 73'ün Feniltriazolindion (PTAD) ile Tepkimesi

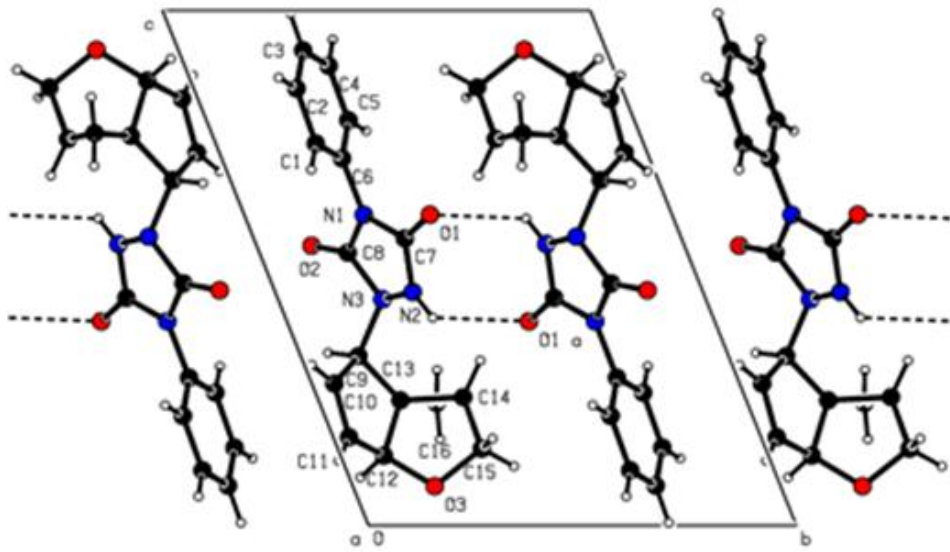
Spiroalkol **73**, reaktivitesi yüksek bir diendir ve kuvvetli bir dienofil olan PTAD (**75**) ile tepkimesi yapıldığında; tepkime çok hızlı gerçekleşerek **A** veya **148** olarak nitelendirdiğimiz bir ürünün oluştuğu gözlemlendi. **A**'nın da zamanla kantitatif olarak **149** nolu ürüne dönüştüğü belirlendi. Bileşik **149**'un ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve IR spektrumları sırasıyla **EK 3**, **EK 4** ve **EK 5**'de verilmiştir. Spiroalkol **73** ve PTAD'nin katılma ürünündeki düzenlenme sonucu meydana gelen bileşiğin kesin yapısından tam emin olmak için onun X-Ray analizi yapıldı ve analiz sonucunda bileşiğin **149** yapısında olduğu tespit edildi.



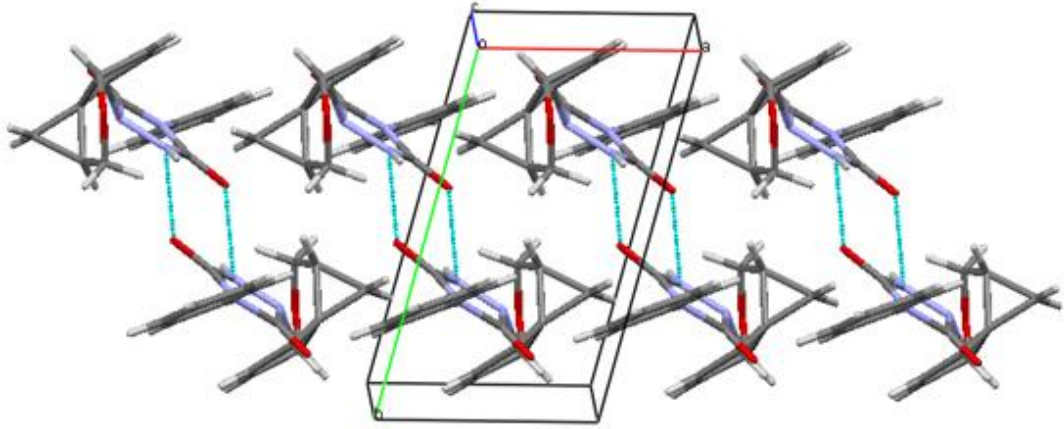
Şema 3.2



Şekil 3.1. Bileşik 149'a ait X-Ray molekül yapısının görünümü



Şekil 3.2. Bileşik 149'un birim hücre yapısı ve hidrojen bağı geometrisi

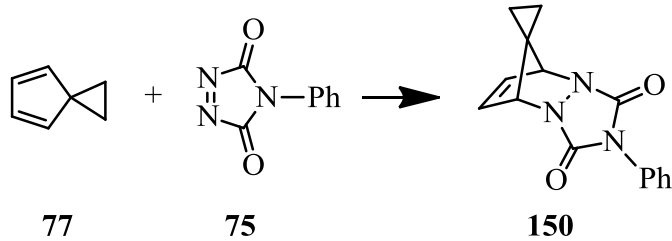


Şekil 3.3. Bileşik **149**'un molekülleri arasındaki hidrojen bağlarının görünümü.

Bileşik **149**'un X-Ray analizine ait matematiksel sonuçlar araştırma bulguları bölümünde verilmiştir.

3.3. Spirosiklopropil Siklopentadien (CPCP) **77**'nin PTAD ile Tepkimesi

Spiroalkol **73**'ün PTAD ile tepkimesi bilgilerimize göre yeni bir tepkimedir ve literatürde bilinmemektedir. Ancak spiroalkol **73**'ün bir türevi olan bileşik **77**'nin PTAD ile katılması bilinmektedir (Roth and Enderer 1969; Oda and Breslow 1973; Adam *et al.* 1985). Bileşik **150**'ye ait $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ ve IR spektrumları sırasıyla **EK 6**, **EK 7** ve **EK 8**'de verilmiştir.



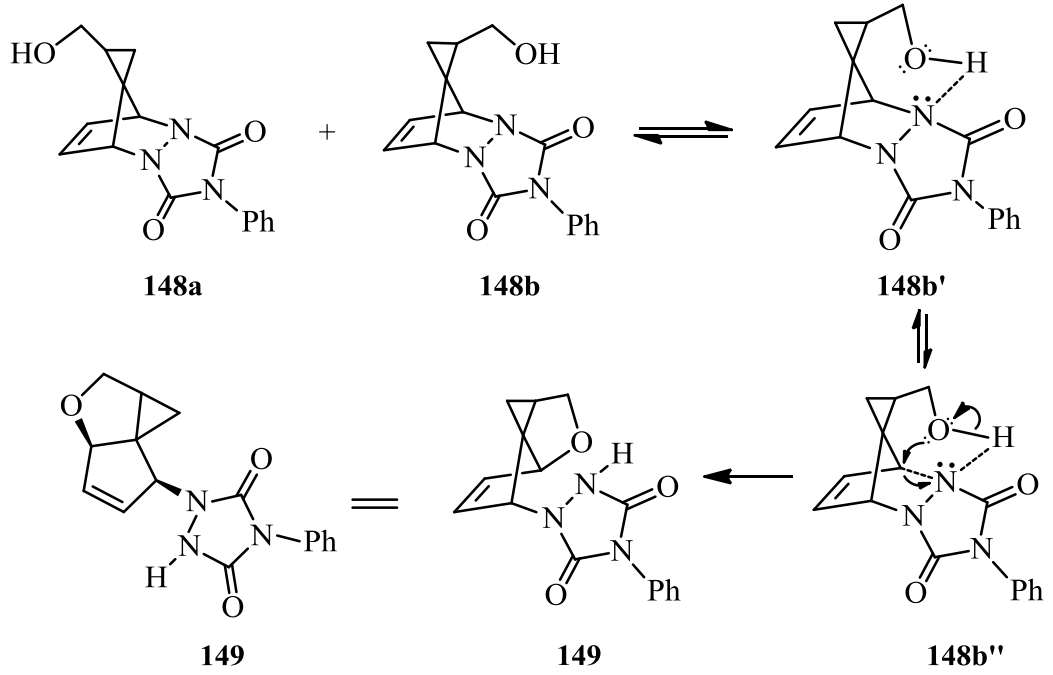
Şema 3.3

Spiroalkol **73**'ün PTAD ile tepkimesinde oluşan **A** bileşiğin yapısı **150**'ye benzer olmalıdır. Alkol **73**, bileşik **77** gibi simetrik olmadığından **148a** ve **148b** yapısında iki ürün oluşabilir. Soğukta **148 (A)** bileşiği oluşturuldu ve çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra onun ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumu alındı (**EK 9** ve **EK 10**).

NMR spektrumlarına göre **148 (A)** ürününün oluştuğu ve bileşik **149**'a doğru düzenlemeye başladığı görülmektedir. ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları alındıktan sonra bu bileşiğin CDCl_3 deki çözeltisine zaman zaman ^1H -NMR spektrumları alınmak suretiyle dönüşümleri izlendi. Örneğin oda sıcaklığında 5 gün sonra alınan ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları **EK 11** ve **EK 12**'de verilmiştir.

Dönüşüm 5 günde %62 oranında iken %100 dönüşüme ancak 37 gün sonunda ulaşılmıştır. Dönüşüm tamamlandıktan sonra bileşik **149** kantitatif olarak ele geçmiş ve herhangi bir yan ürünün oluşmadığı gözlenmiştir.

Bileşik **149**'un yapısında beşli halkaya bağlı N ve O atomları X-Ray analizinden de görüldüğü gibi birbirine göre *cis*- olduğundan dolayı katılmanın **148a** yapısında olma ihtimali imkânsızdır. Katılma ürünü büyük ihtimalle **148b** yapısındadır. Bileşik **148b** ise **148b**' konfigürasyon yapısında bir hidrojen bağı oluşturabilir (Şema 3.4). Mevcut bilgiler ışığında kuvvetle muhtemel **148b**' yapısından da bileşik **149** oluşabilir.

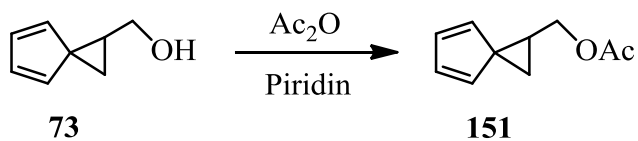


Şema 3.4

Bileşik **148 (A)** oluştuktan sonra bir düzenlenme üzerinden zamanla bileşik **149**'a kantitatif olarak dönüşmektedir. Bu dönüşüm için **148b** konfigürasyonundaki yapıda bir hidrojen bağı meydana getirdiği düşünülerek **149** nolu ürünün oluştuğu gözlemlendi (Şema 3.4). Bu tahminin doğruluğu için **A** ara ürünün kesin yapısının belirlenmesi üzerine bir takım çalışmalar yapıldı.

3.4. Spiroasetat **151**'in Sentezi

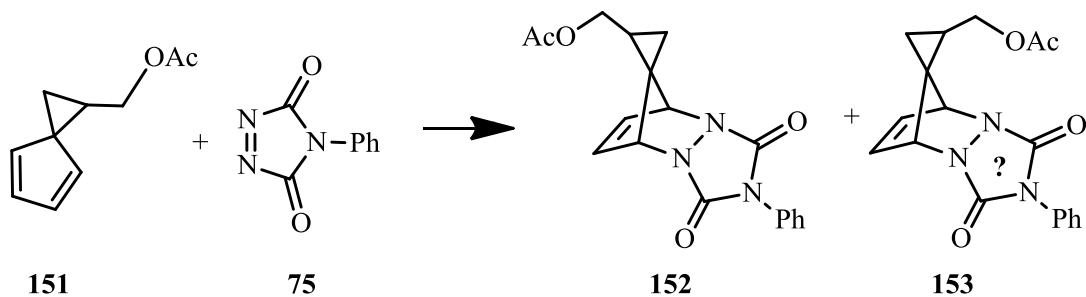
Düzenlenmenin bir hidrojen bağı vasıtasıyla mı meydana geldiğini yoksa başka bir mekanizmayı mı takip ettiğini anlamanın en kolay yolu yapıdaki OH grubunu ortadan kaldırmaktı. Bunun için spiroalkol **73**'deki OH grubu asetata dönüştürüldü ve spiroasetat **151** elde edildi (Şema 3.5). Spiroasetat **151**'e ait ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları **EK 13** ve **EK 14**'de verilmiştir.



Şema 3.5

3.5. Spiroasetat 151'in PTAD ile Tepkimesi

Spiroalkol **73**'ün asetat türevi olan spiroasetat **151** ile PTAD'ın siklokatılma tepkimesi yapıldı (Şema 3.6). Kuvvetli bir dienofil olan PTAD ile tepkime yine çok hızlı gerçekleşti. Spiroasetat **151**'in PTAD (**75**) ile tepkimesinde, Şema 3.6'da görüldüğü gibi doğrudan katılma ürünü olan ve bileşik **150** türünde **152** ve **153** nolu ürünlerin bir karışım halinde oluştuğu gözlemlendi. Oluşan karışıma ait ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları **EK 15** ve **EK 16**'da verilmiştir.

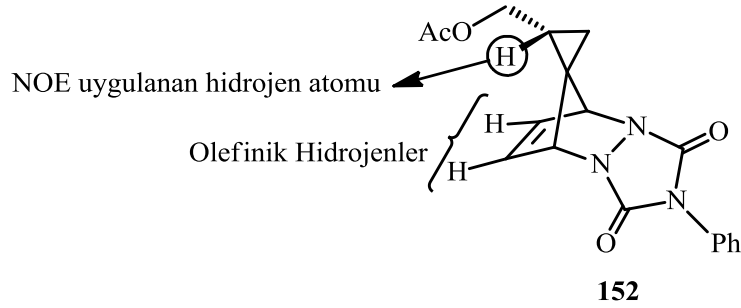


Şema 3.6

NMR spektrumları **A** ara ürünü için kaydedilen NMR spektrumlarına benzer yapıda ancak fazladan asetat grubuna ait sinyaller görülmektedir. Bu noktadan sonra üründe herhangi bir düzenlenme olup olmadığını kontrol etmek için tepkime karışımını oda sıcaklığında bekletip rutin olarak ^1H -NMR spektrumları kaydedildi. NMR spektrumlarına göre üründe herhangi bir düzenlenme olmadığı gözlemlendi ve karışımdaki

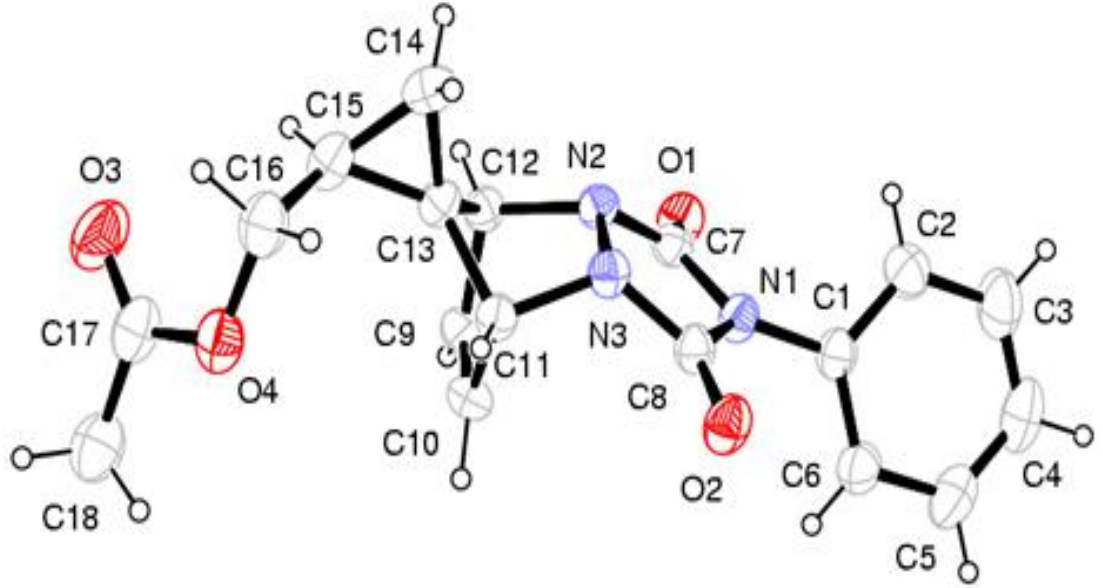
iki izomer ürün birbirinde ayrılmaya çalışıldı. Kristallendirme yapılarak karışımdaki ana ürünün büyük bir kısmı saf olarak ayrıldı ve bu ürünün **152** yapısında olduğu X-Ray analizi yardımıyla belirlendi ancak uygulanan birtakım kromatografik yöntemlerle bileşik **153** saf olarak izole edilemedi.

Bileşik **152**'ye ait ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, NOE ve IR spektrumları sırasıyla **EK 17**, **EK 18**, **EK 19** ve **EK 20**'de verilmiştir. NMR, NOE ve IR spektrumları yapı ile uyumludur. Molekülün NOE spektrumuna bakıldığında, NOE yapılan siklopropan halkasındaki CH hidrojen atomunun norbornadien halkasındaki olefinik protonlar ile aynı uzayı paylaştığı ve olefinik hidrojenler ile NOE verdiği görülür. Etkileşimin az olmasının nedeni çift bağın pramitleşmesinden de kaynaklanan etkiyle olefinik hidrojenlerin bu siklopropan hidrojeni ile yeterli derecede aynı uzayı paylaşmadığıdır.

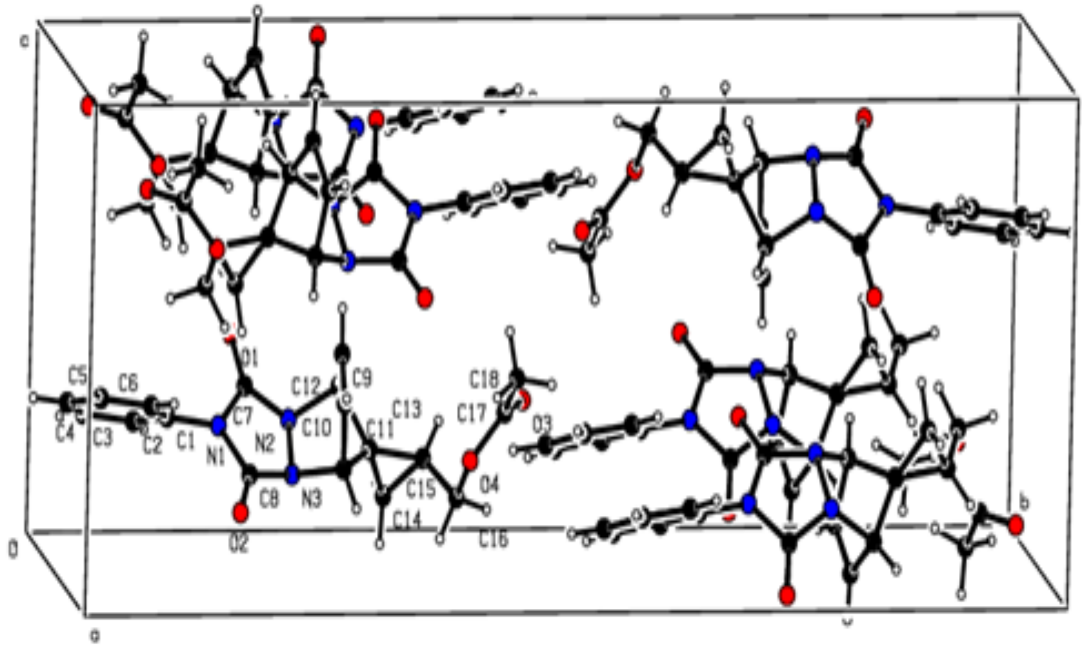


Şema 3.7

NOE spektrumunda köprübaşı protonları ve asetatin bağlı olduğu metilenik protonların da NOE uygulanan H atomu ile aynı uzayda kaldığı ve pozitif sonuç verdiği görülür ancak olefinik protonlar ile olumlu sonuç vermesi konfigürasyonun **152** yapısında olduğunu destekler. Bileşik **152**'nin X-Ray analizi yapılarak yapısı kesin olarak belirlenmiştir. Ancak bileşik **153**'ün yapısı tam olarak belli değildir. **153** nolu bileşiğin, **152** yapısında mı yoksa **152**'nin başka bir izomeri şeklinde midir sorusuna en doğru cevap onun öncelikle izole edilmesi sonra da spektroskopik bilgilerinin elde edilmesiyle olacaktır.



Şekil 3.4. Bileşik 152'ye ait X-Ray molekül yapısının görünümü.

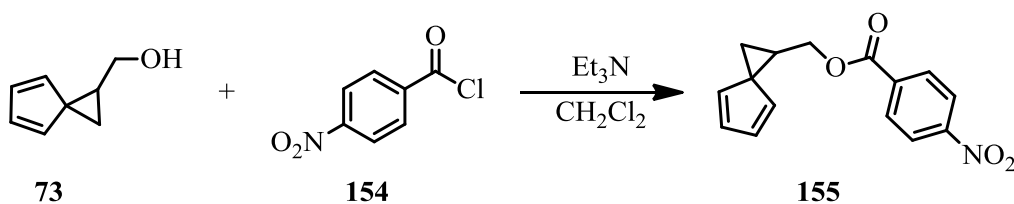


Şekil 3.5. Bileşik 152'nin birim hücre yapısı ve hidrojen bağı geometrisi.

Bileşik **152**'nin X-Ray analizine ait matematiksel sonuçlar araştırma bulguları bölümünde verilmiştir.

3.6. Spironitrobenzoat **155**'in Sentezi

Oluşan karışımdaki izomerleri birbirinden daha kolay ayırmak için spiroalkol **73**'deki OH grubu asetattan daha hacimli bir grup olan 4-nitrobenzoata çevrildi ve spironitrobenzoat **155** elde edildi (Şema 3.8). Spironitrobenzoat **155**'e ait ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları **EK 21** ve **EK 22**'de verilmiştir. NMR spektrumları yapı ile uyumludur.

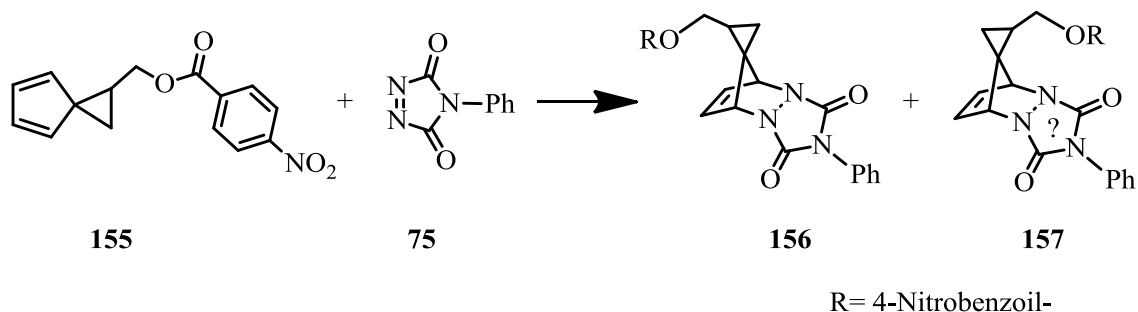


Şema 3.8

Bu tepkimenin amacı her iki izomeri de izole edip oluşan **A** ara ürünün yapısını tam olarak belirleyerek bileşik **149**'un oluşum mekanizmasını kesinleştirmektir. Çünkü **152** bileşiğinde asetat grubu düzenlenmenin oluşmaya başladığı **148b** yapısıyla tam ters konfigürasyondandır. Bileşik **153**'ün yapısı bu konuda düzenlenme öncesindeki yapı hakkında daha net bilgi vereceği için ikinci izomerin saflaştırılması ve yapısının tayin edilmesi son derece önemlidir.

3.7. Spironitrobenzoat **155**'in PTAD ile Tepkimesi

Elde edilen yeni spiroalkol türevi spironitrobenzoat **155** ile PTAD nin tepkimesi yapıldı (Şema 3.9).

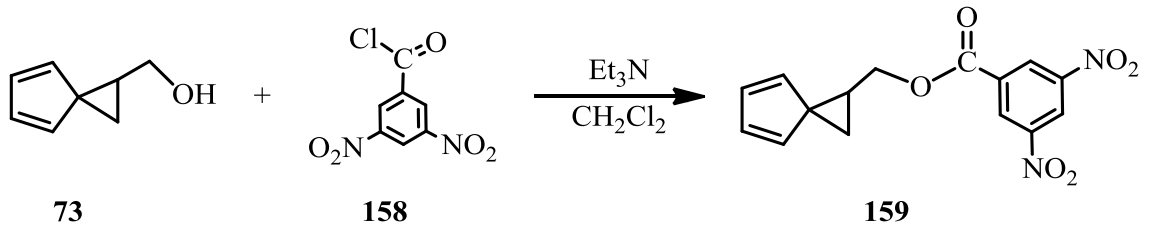


Şema 3.9

Bu tepkimede elde edilen ürünlerin de bileşik **152** ve **153**'e benzer yapıda ürünler oldukları NMR spektrumlarıyla belirlendi. Elde edilen bileşik **156** ve **157**'nin birbirinden ayrılması ve saflaştırılmasında yine zorluklar çekildi ve ana ürün saflaştırıldığı halde yan ürün yine saf olarak izole edilemedi. Ana ürünün daha önce saf olarak izole edilen ve kesin yapısı X-Ray ile belirlenen **152** nolu ürüne benzer yapıdaki bileşik **156** olduğu tahmin edilmektedir. Ana ürün **156**'ya ait ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları **EK 23** ve **EK 24**'de verilmiştir. NMR spektrumları yapı ile uyumludur.

3.8. Spirodinitrobenzoat **159**'un Sentezi

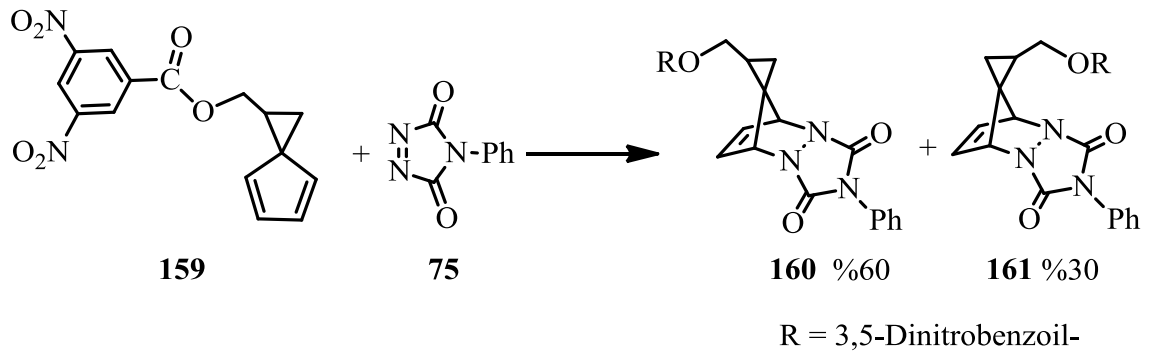
Daha önce asetat ve 4-nitrobenzoat türevine dönüştürülen spiroalkol **73**'ün PTAD katılma ürünlerinde meydana gelen izomerlerin birbirinden ayrılmasında güçlük çekildiği için spiroalkol **73**'teki OH grubu bu sefer her iki gruptan daha hacimli bir grup olan 3,5-dinitrobenzoata çevrildi. Tepkime, tuz-buzda trietilamin varlığında spiroalkol **73** ile 3,5-dinitrobenzoil klorür **158** arasında gerçekleştirildi. Sonuç olarak spirodinitrobenzoat **159** sentezlenmiş oldu (Şema 3.10). Bileşik **159**'a ait ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve IR spektrumları **EK 25**, **EK 26** ve **EK 27**'de verilmiştir. Spektrumlar yapı ile uyumludur.



Şema 3.10

3.9. Spirodinitrobenzoat 159'un PTAD ile Tepkimesi

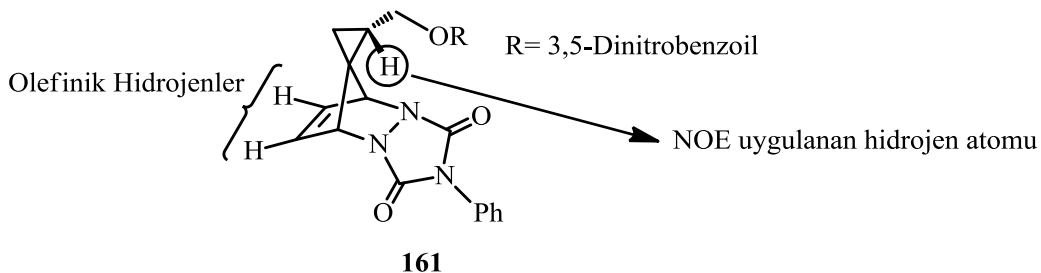
Daha önce spiroalkol **73**'ün sırasıyla asetat ve 4-nitrobenzoat türevi ile PTAD'ın tepkimesi yapılmış ve oluşan ürünlerden sadece birisi ayrılmış diğerleri ayrılamamıştı. Ayrılamayan diğer izomeri de ayırmak (izole etmek) amacıyla spiroalkol **73**'ün 3,5-dinitrobenzoat türevi spirodinitrobenzoat **159** ile tepkimesi yapıldı (Şema 3.11). Kuvvetli bir dienofil olan PTAD ile tepkime yine çok hızlı gerçekleşti. Tepkime karışımında olduğu tahmin edilen katılma ürünleri **160** ve **161** kolon kromatografisi ile birbirinden ayrılıp saf olarak izole edildi.



Şema 3.11

Bileşik **160**'a ait ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları **EK 28** ve **EK 29**'da, bileşik **161**'e ait ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, NOE ve IR spektrumları da **EK 30**, **EK 31**, **EK 32** ve **EK 33**'de verilmiştir.

Bileşik **160** daha önce sentezlenen ve yapısı belirlenen **152** bileşiğine benzemektedir. **152** bileşiğindeki siklopropanın asimetric karbonundaki hidrojene ait sinyale NOE analizi yapılmış ve aynı uzayı paylaşan olefinik hidrojenlerden olumlu sonuç alınmıştır. NOE analizi **161** bileşiğindeki siklopropanın asimetric karbonuna bağlı hidrojen atomuna ait sinyale uygulanmış ve aynı uzayı paylaşmayan olefinik protonlardan negatif sonuç alınmıştır. Bu sonuç bize **160** ve **161** yapısının belirtilen konfigürasyonlarda olduğunu göstermiştir.



Şema 3.12

Spiroalkol **73**'deki OH grubu esterine dönüştürüldüğü zaman düzenlenme olmuyor ve spiroesterlerin (**151**, **155** ve **159**) yapısının simetrik olmayışından dolayı ürün karışımı meydana geliyordu. Ancak spiroalkol **73**'de simetrik olmamasına rağmen OH grubu varlığında PTAD ile katılma verdiğinde tek bir ürünün oluştuğu gözleniyordu ve oluşan bu ürün de zamanla kantitatif olarak bileşik **159**'a dönüşüyordu.

İlk aşamada düzenlenmeye OH grubunun etkisi ispatlandı ve OH grubu esterine dönüştürüldüğü zaman düzenlenmenin olmadığı gözlemlendi. Ancak bu bulgu **A** ara ürününün yapısına ilişkin net bir sonuç ortaya koymamıştır.

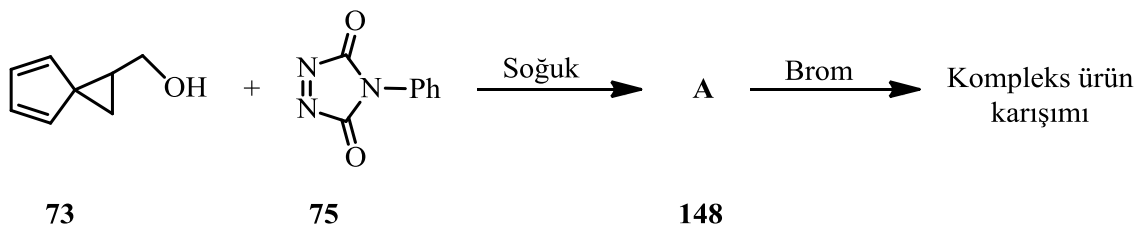
Spiroalkol **73** ile yapılan tepkimede tek katılma ürününün oluşmasının nedeni ise triazol halkasındaki azot atomları ile OH grubunun hidrojen bağı yapmasından ileri gelmekte ve katılma hep tek yönlü olmaktadır. Bu durum da ortamda ester varken iki yönlü katılmanın olduğu belirlenmiştir. Spiroalkol **73** ile yapılan tepkimede OH grubunun azot tarafında olduğu tek katılma ürünü ele geçerken, ester türevlerinde ana ürün bunun tersidir, yani OR grubu çift bağ tarafındadır. Bunun sebebi ise sterik engel olarak düşünülmektedir.

A ara ürününün yapısını kesin olarak belirleyip düzenlenmenin nasıl olduğu konusunda net bir kanıt ortaya konulması önemlidir. Bunun için **148** nolu ara üründe çok fazla düzenlenme olmadan **A**'nın yakalanmasıyla kesin yapısı belirlenebilir.

3.10. 148 (A) nolu Ara Ürünün Yapısını Belirlemek için Yapılan Çalışmalar

3.10.1. 148 (A) Ara ürününün bromlanması

Spiroalkol **73** ve PTAD'ın katılma tepkimesi sonucunda oluşan **148 (A)** ara ürünündeki düzenlenmeyi oldukça yavaşlatmak için spiroalkol **73** ve PTAD soğukta tepkimeye konuldu ve **148 (A)** oluşur oluşmaz ortama 1 ekivalent brom ilave edilerek düşük sıcaklıkta bir süre karıştırma yapıldı ve tepkime çözücüsü uzaklaştırılıp karışımın ¹H-NMR spektrumu kaydedildi. ¹H-NMR spektrumuna göre fazlaca ürün karışımı olduğu gözlemlendi ve o karışımdan herhangi bir ürün izole edilemediği için bromlama tepkimesinden sonuç alınamadı.

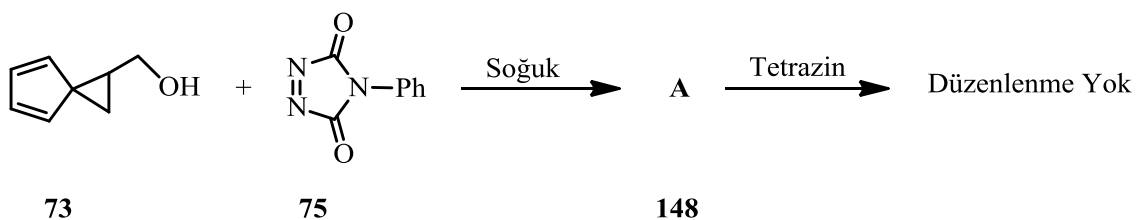


Şema 3.13

3.10.2. 148 (A) Ara ürününün tetrazin ile tepkimesi

148 (A) ürününe yapılan bromlama tepkimesinde olduğu gibi yine spiroalkol **73** ve PTAD soğukta tepkimeye konuldu ve meydana gelecek düzenlenme oldukça yavaşlatıldı. **148 (A)** oluşur oluşmaz tetrazin katıldı (Şema 3.14) ve tepkime çözücüsü çektilirdi. Tepkime karışımının rutin olarak ^1H -NMR spektrumları kaydedildi. Ortamda olefinik çift bağın olmadığı ve düzenlemiş ürünün oluşmadığı gözlemlendi.

Tetrazin katıldıktan sonra oluşan ürünün saf izolasyonu ve kristallendirilmesi sağlanamadığı için yapı hakkında net bir sonuç elde edilmedi ancak tepkime karışımının ^1H -NMR spektrumunda tetrazin katılma ürününe çift bağın ortadan kalktığı ve düzenlenmenin durduğu gözlemlendi. Bu sonuç çift bağ üzerinden başka bir tepkime daha denenmesine imkân tanımıştır.

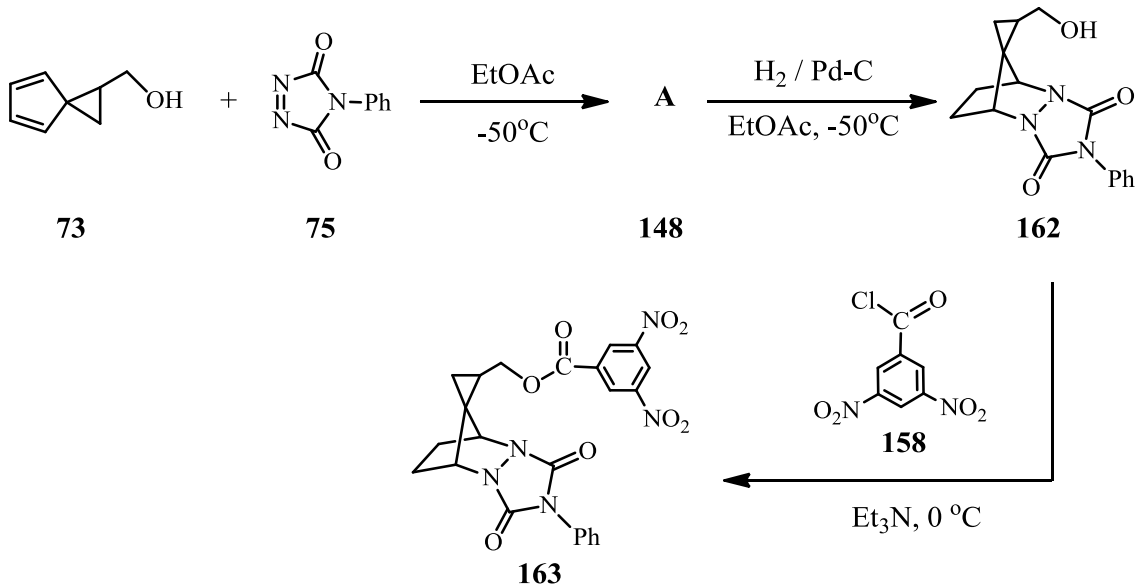


Şema 3.14

3.10.3. 148 (A) Ara ürününün katalitik hidrojenasyonu ve esterleştirilmesi

148 (A) ürününe yapılan brom ve tetrazin katılma tepkimeleri sonucunda net bir bilgi alınamadığı ancak çift bağın ortadan kalktığı durumda düzenlenmenin olmadığı gözlenmiştir. Bu amaçla yapıda var olduğu bilinen çift bağ katalitik hidrojenasyona tabi tutuldu ve indirgendi. İndirgeme sonrasında da OH grubunun düzenleme etkisini ortadan kaldırmak için yapıdaki OH grubu 3,5-dinitrobenzoil klorür ile esterine dönüştürüldü (Şema 3.15).

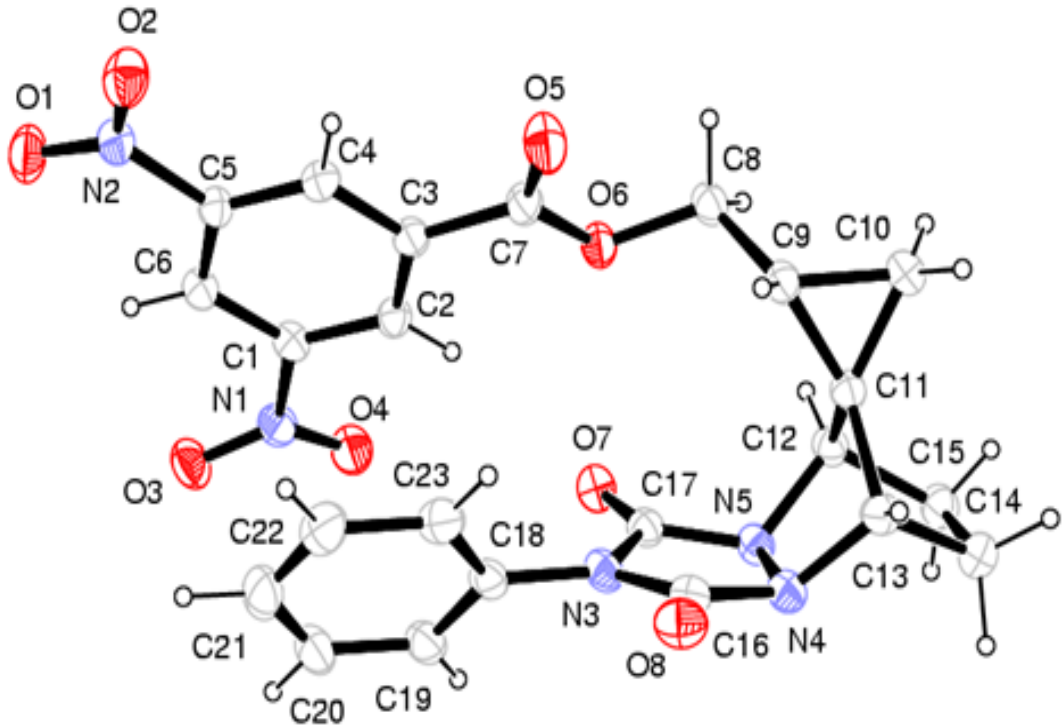
A ara ürününde meydana gelen düzenlenmeyi oldukça yavaşlatmak için **73** ve **75** nolu bileşikler -50°C den daha düşük sıcaklıkta tepkimeye konuldu ve elde edilen **A** ara ürünü derhal katalitik hidrojenasyona tabi tutuldu. Tepkime NMR ile takip edildi ve indirgeme tamamlandıktan sonra elde edilen indirgenme ürünü **162**'deki OH grubu 3,5-dinitrobenzoil klorür ile esterine dönüştürüldü (Şema 3.15). Böylece indirgenmiş ürünün ester türevi **163** elde edilmiş oldu. Elde edilen bileşik **163**'ün ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve IR spektrumları **EK 34**, **EK 35** ve **EK 36**'da verilmiştir.



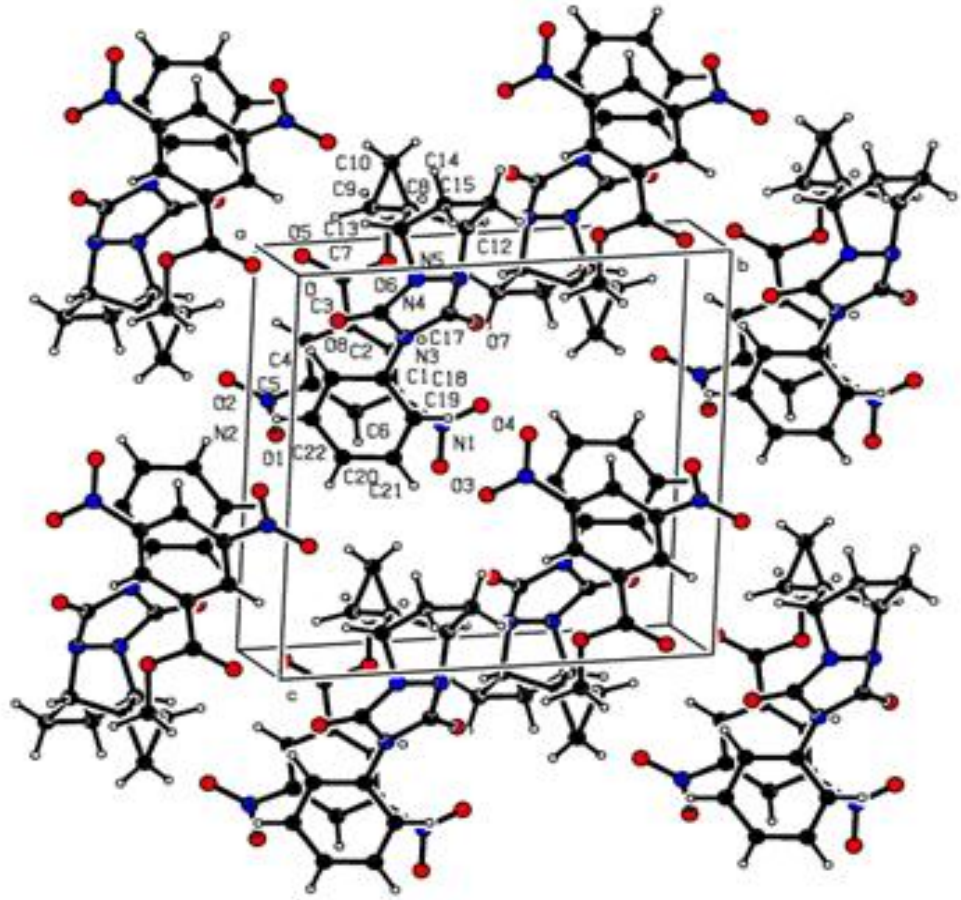
Şema 3.15

Bileşğin NMR spektrumlarında olefinik izole çift bağa ait sinyaller bulunmamaktadır. Metilenik hidrojenler 2.17-2.08 ppm aralığında multipler şeklinde rezonans olmaktadır. Bileşğin NMR spektrumları ileri sürülen yapıyla uyum içerisindedir.

Sentezlenen ve daha sonra esterleştirilen indirgeme ürünündeki OR grubunun hangi yönde olduğunu söylemek NMR spektrumlarından oldukça zordur. Bu amaçla bu bileşğin X-Ray analizi yapıldı ve bu analiz sonucunda elde edilen yeni ürünün **163** yapısında olduğu belirlendi. Bileşik **163**'ün X-ray molekül yapısına görünüm.



Şekil 3.6. Bileşik **163**'e ait X-Ray molekül yapısının görünümü



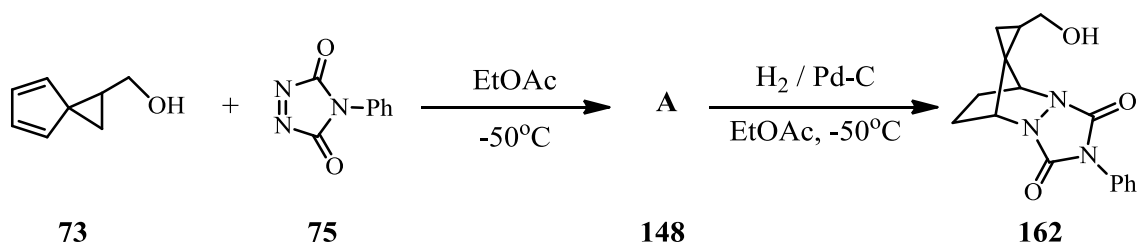
Şekil 3.7. Bileşik **163**'e ait birim hücre yapısı ve hidrojen bağı geometrisi

Bileşik **163**'ün X-Ray analizine ait matematiksel sonuçlar araştırma bulguları bölümünde verilmiştir.

3.10.4. 148 (A) 'nın katalitik hidrojenasyonu ve düzenlenmeye çift bağı etkisi

Spiroalkol **73**'ün PTAD ile olan tepkimesi Şema 3.16'da olduğu gibi tekrar yapıldı ve bu sefer indirgeme yapıldıktan sonra elde edilen **162** nolu ürün herhangi bir tepkimeye tabi tutulmadan oda sıcaklığında bekletilerek rutin olarak ^1H -NMR spektrumları alındı

ve bir düzenlenmenin olup olmadığı kontrol edildi. Yaklaşık bir ay süren NMR kontrollerinin ardından bileşik **162**'de her hangi bir düzenlenme olmadığı gözlemlendi.



Şema 3.16

Elde edilen bileşik **162**'de OH grubu esterine dönüştürülmediği halde düzenlenme olmadığı görülmüştür. Bu sonuç tetrazin katılmada da alınmış ancak katılma ürünü saf olarak izole edilip yapısı belirlenememiştir. Buradan çıkarılacak sonuç şöyle olmalıdır. OH grubu ve çift bağ varken bir düzenlenme meydana geliyor ve düzenlenmenin ilk adımını hidrojen bağ oluşumu başlatıyor daha sonra ise yapıdaki çift bağ düzenlenmeyi tetikliyor. Tüm bunların eşliğinde Şema 3.4'de verilen mekanizmanın doğru olduğu ortaya çıkmaktadır.

Bileşik **162**'ye ait ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, APT ve IR spektrumları sırasıyla **EK 37**, **EK 38**, **EK 39** ve **EK 40**'da verilmiştir. NMR ve IR spektrumları yapı ile uyum içerisindedir. NMR spektrumlarına göre yapıda olefinik hidrojenlere ait sinyallerin olmadığı ve bir OH sinyalinin olduğu görülmektedir.

3.11. PTAD Katılma Ürünlerinin Değişik Ortamlardaki Davranışları

Spiroalkol **73** ve PTAD arasında meydana gelen tepkime sonucu oluşan **148** nolu üründe bir hidrojen bağı oluşumu ve bundan sonra da çift bağı etkisiyle düzenlenme söz konusudur. Spiroalkol **73**'ün ester türevleri ile PTAD arasında meydana gelen tepkimeden elde edilmiş olan **152**, **160** ve **161** nolu bileşiklerin metanol, etil asetat, benzen, THF, kloroform ve dimetilsülfoksit (DMSO) gibi çözücülerde düşük ve yüksek sıcaklıklardaki davranışları incelendi. Bu ortamlarda başta retro olmak üzere bileşiklerin zamanla bozulduğu gözlemlendi.

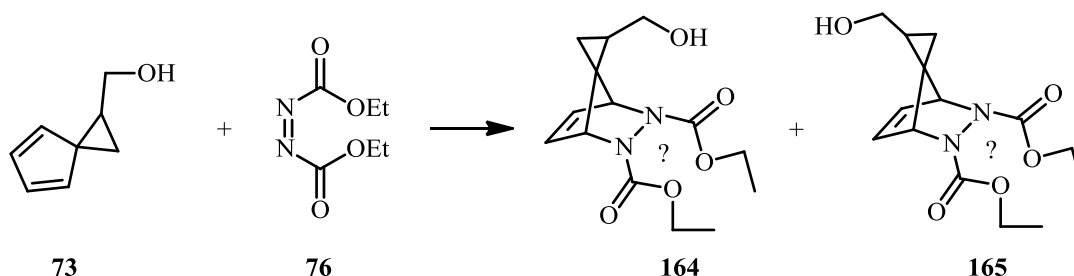
Bileşik **152**'nin MeOH varlığındaki davranışını belirlemek amacıyla çözücü olarak metanol kullanılan ortamda oda sıcaklığında karıştırma yapıldı. Zamanla karışımdan örnek alınarak ^1H -NMR ile kontrol edildi. Değişimler ile ilgili ^1H -NMR spektrumlarının karşılaştırmalı olarak verilmiş hali **EK 41**'de verilmiştir.

PTAD katılma ürünü **150**'nin metanol içerisindeki davranışı ile bileşik **152**'nin davranışı karşılaştırılmak için bileşik **150**'de metanol ortamında oda sıcaklığında karıştırıldı. Bileşik **152**'den farklı olarak bileşik **150**'de metanolün yapıyla farklı bir şekilde etkileşim gösterdiği gözlemlendi ve metanolün karbonil gruplarına katıldığı tahmin edildi.

Elde edilen yeni bileşik **150** ile karışım halinde bulunduğu ve izole edilemediği için kesin yapısı belirlenemedi. Ancak ^1H -NMR spektrumunda var olan metoksit sinyalleri ve OH gruplarına ait sinyaller metanolün karbonil grubuna girdiğini ve bir yarı asetal oluşturduğu göstermektedir. Karışımın ait ^1H -NMR, ^{13}C -NMR spektrumları **EK 42** ve **EK 43**'de verilmiştir. Bu ^1H -NMR spektrumunda 3.5-3.0 ppm arasındaki piklerin OMe ye ait olduğu söylenebilir.

3.12. Spiroalkol 73'ün Dietildiazodiasetat 76 ile Tepkimesi

Spiroalkol **73**'ün PTAD ile olan tepkimesi bir düzenlenme ile sonuçlanmaktadır. PTAD'a benzer yapıda bir dienofil olan dietildiazodiasetat **76** ile spiroalkol **73**'ün tepkimesi yapıldı (Şema 3.17). Tepkimenin yapılma amacı PTAD'a benzer yapıda bir dienofilin oluşturacağı bileşiğin de benzer bir düzenlenme verip vermeyeceğini anlamaktır.



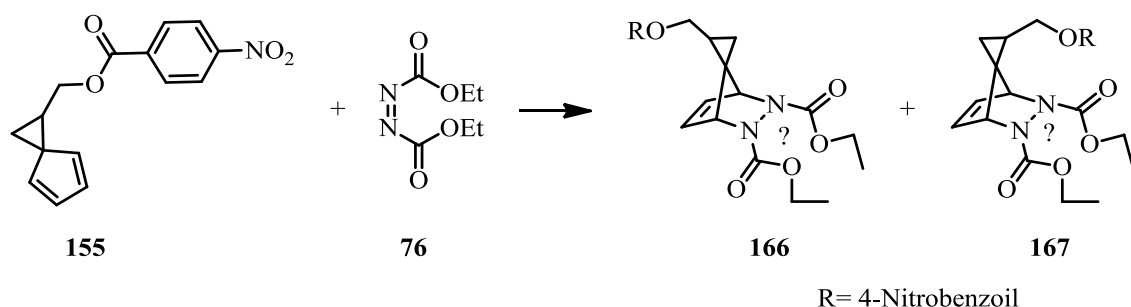
Şema 3.17

PTAD çok reaktif olmasına rağmen, dietildiazodiasetat ile arasında dienofil olarak benzerlik kurulabilir. Tepkime sonucunda biri ana ürün olmak üzere iki ürünün oluştuğu gözlemlendi ve bunlardan sadece ana ürün izole edildi. Onun yapısının da Şema 3.17'deki **164** olabileceği düşünüldü. Çünkü burada da bir hidrojen bağı oluşumu düşünülürse ana ürünün **164** yapısında olduğu söylenebilir.

Bileşik **164**'ün ^1H -NMR, ^{13}C -NMR spektrumları **EK 44** ve **EK 45**'de verilmiştir. Bileşik **164**'ün NMR spektrumlarındaki (özellikle ^{13}C -NMR spektrumunda) piklerde bir genişleme gözlenmektedir. Bu genişleme, moleküldeki konformasyonlar arasındaki yavaş dönüşümden kaynaklanabilir (Lomas and Anderson 1995; Casarini *et al.* 1997).

3.13. Spironitrobenzoat 155'in Dietildiazodiasetat 76 ile Tepkimesi

Spiroalkol **73**'ün dietildiazodiasetat **76** ile olan tepkimesinden elde edilen ürünlerin izolasyonunun kolaylığı ve kararlılığı için spiroalkol **73** yerine, spironitrobenzoat **155** kullanıldı ve dietildiazodiasetat **76**'nın tepkimesi yapıldı (Şema 3.18).

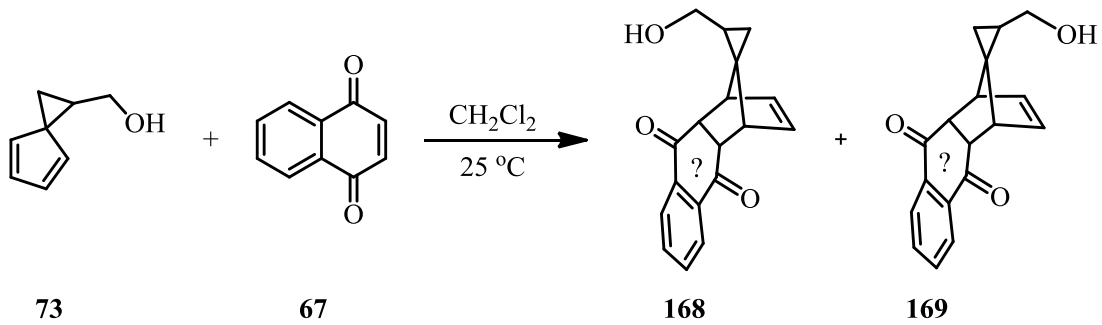


Şema 3.18

Tepkime sonucunda iki izomer ürünün oluştuğu ^1H -NMR spektrumu ile belirlendi. Bunlardan birisi ana ürün diğer yan ürün şeklindedir. Ana ürün karışımdan izole edilmesine rağmen yan ürün saf izole edilemedi. Ana ürünün Şema 3.18'deki bileşik **166** yapısında olduğu tahmin edilmekte ve bu yapının iskeletinin de **165**'e benzediği düşünülmektedir. Zira spiroalkol **73**'ün ester türevlerinin katılma ürünlerinde ana ürün her zaman **166** yapısına sahip konfigürasyon ile karşımıza çıkmıştır. Bileşik **166**'ya ait ^1H -NMR spektrumu **EK 46**'da verilmiştir. Bileşik **164**'ün NMR spektrumlarında olduğu gibi bileşik **166**'ya ait NMR spektrumundaki piklerde de bir genişleme gözlenmektedir. Yine bu genişlemenin, moleküldeki konformasyonlar arasındaki yavaş dönüşümden kaynaklandığı düşünülebilir.

3.14. Spiroalkol 73'ün Naftokinon (67) ile Tepkimesi

Spiroalkol **73**'ile naftokinonun oda sıcaklığında metilen klorür içerisinde tepkimesi yapıldı (Şema 3.19). Çok kısa sürede gerçekleşen tepkime sonucunda oluşan karışımının ^1H -NMR spektrumuna göre iki izomerik ürün oluştuğu görüldü.

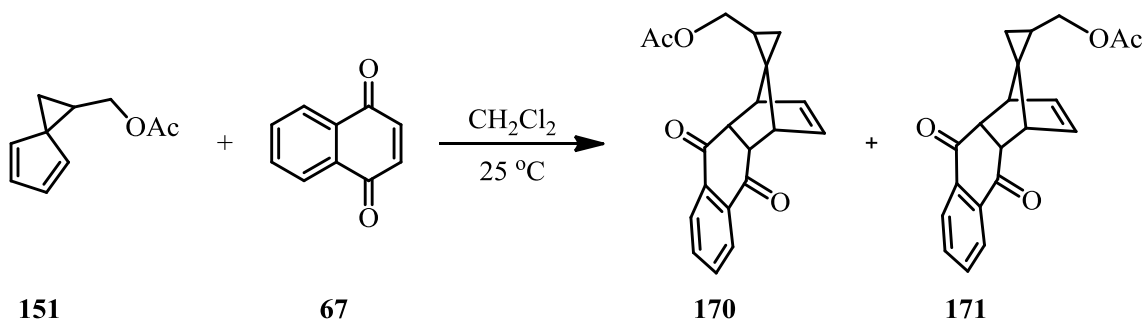


Şema 3.19

Tepkime sonunda elde edilen **168** ve **169** nolu bileşiklerden sadece biri kristallendirme yöntemi ile saf olarak izole edilebildi. İzole edilen bu ürün karışımındaki ana üründür. Diğer izomer saf olarak ayrılan izomer ile karışım halinde verilmiştir. Bu karışıma kolon kromatografisi uygulanmak istendi ancak ürünlerdeki OH grubundan dolayı maddeler silikajelde bozuldular ve yapıları belirlenemeyen madde karışımına dönüştüler. Bu yüzden dolayı ikinci izomer saf olarak izole edilemedi. Saf olarak izole edilen izomerin yapısının belirlenmesine ilişkin bir takım analizler yapıldı. ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumlarından yapının hangi konfigürasyonda olduğunu anlamak mümkün değildir. X-Ray analizi alınarak kesin yapının tayin edilmesi için uygun kristaller elde edilemediğinden dolayı da bileşiğe çift rezonans ve NOE analizleri yapıldı. Bu bilgilere göre kesin bir yapı söylemek zordur. Ancak literatürde (Nadany and Mckendrick 2007) bu alkolün değişik dienofillerle oluşturduğu ürünlerle karşılaştırıldığında **168** yapısında olabileceği ifade edilebilir. Bileşik **168**'e ait ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, çift rezonans, NOE ve IR analizleri **EK 47**, **EK 48**, **EK 49**, **EK 50** ve **EK 51**'de verilmiştir.

3.15. Spiroasetat 151'in Naftokinon (67) ile Tepkimesi

Spiroalkol **73**'ün naftokinon ile verdiği tepkime sonucunda elde edilen ürünlerin izolasyonunu kolaylaştırmak ve bileşiklerin kararlılığını arttırmak için spiroalkol **73**'ün asetat türevi spiroasetat **151** ile naftokinonun tepkimesi yapıldı (Şema 3.21). Diğer taraftan **168** veya **169**'a yapılacak bromlama tepkimelerinde OH grubu ve brom arasında meydana gelecek etkileşmeyi kaldırmak için yapının asetat türevi sentezlenmiş oldu.



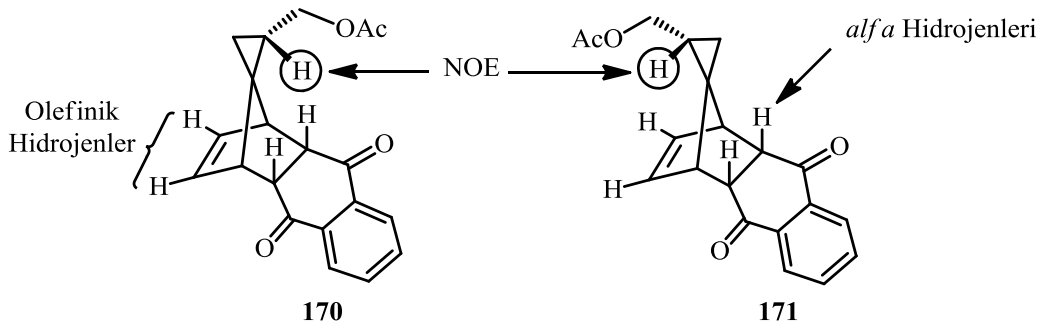
Şema 3.21

Tepkime sonrasında elde edilen karışıma ^1H -NMR spektrumu alındığında **170** ve **171** şeklinde iki izomerin oluştuğu belirlendi. Bu ürünlerden biri ana ürün diğer yan ürün şeklinde oluşmuştur. Karışım metilenklorür/hekzan üzerinden kristallendirildi ve ana ürüne ait saf kristaller elde edildi. Diğer izomer ve ana ürünün bir kısmının bulunduğu karışım ise kolon kromatografisinde saflaştırıldı ve iki izomerde saf olarak elde edildi. Ürünlerin kesin yapılarının belirlenmesi için ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, X-Ray ve COSY gibi analizler yapıldı.

Ana ürün için yapılan X-Ray analizi sonucunda yapının **171** şeklinde olduğu görüldü. Bileşik **170**'in Şema 3.21'de gösterilen yapıda mı yoksa **171**'in başka bir izomeri halinde midir sorusuna, ona ve ana ürüne yapılan ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve NOE analizleri ile **170** yapısında olduğu şeklinde cevap verildi.

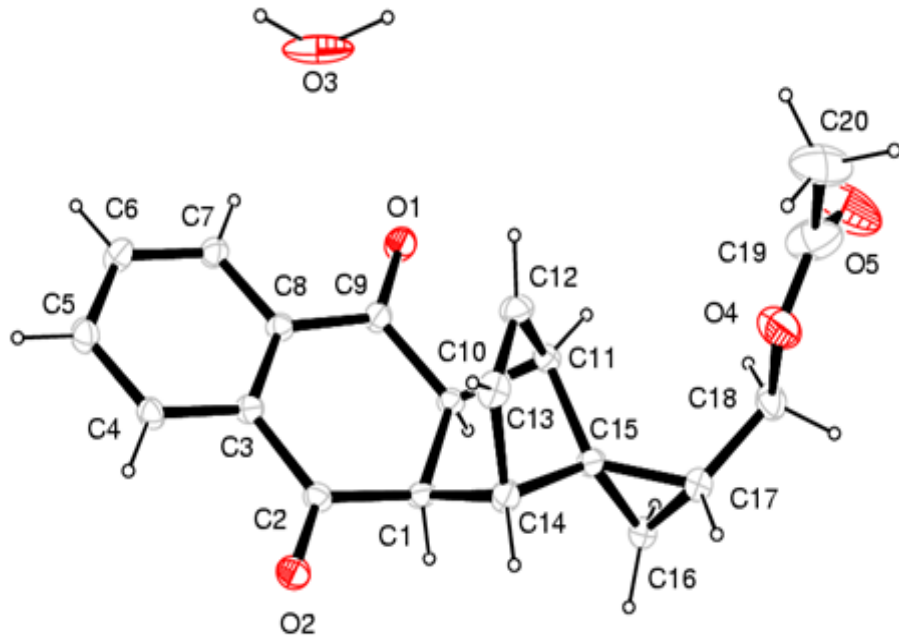
Bileşik **171**'in yapısı X-Ray ile kesin olarak belirlenmiş fakat **170** için uygun kristaller elde edilemediğinden dolayı **170** için X-Ray analizi yapılamamıştır. Bileşik **171** referans alınarak **170**'in yapısı belirlenmeye çalışıldı. **170** ve **171** için ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları birbirlerine benzerlik göstermekte ve bu iki yapının birbirinin izomeri olduğunu doğrulamaktadır.

171 bileşiğinde siklopropanın asimetric merkezindeki hidrojene ait pike yapılan NOE analizi ile olefinik protonlardan olumlu sonuç alınmasına rağmen **170** bileşiğinde aynı protona ait pike yapılan NOE analizi norbornadien halkasındaki olefinik protonlar ile olumsuz sonuç vermiştir. Bu bulgular her iki konfigürasyonun da doğru olduğunu göstermektedir. Bileşik **170**'e yapılan NOE analizinde naftokinon halkasının alfa protonları ile pozitif sonuç alınması da bileşik **171** için alfa protonlarının Şema 3.22'de olduğu gibi köprü ile aynı yönde olduğunu gösterdi.

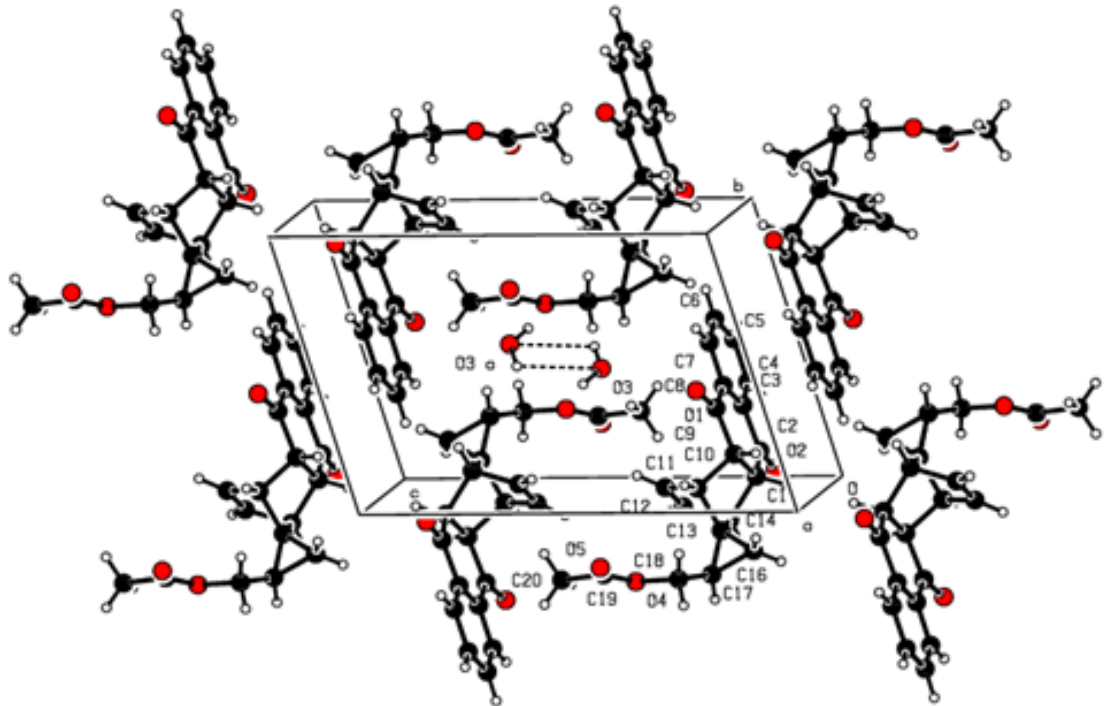


Şema 3.23

Bileşik **171**'de aynı hidrojen atomuna ait pike yapılan NOE analizinde ise alfa hidrojenleri ile etkileşimin olmadığı görülmekte olup olefinik hidrojenlerden olumlu sonuç alınmıştır. Bu sonuçlar belirtilen konfigürasyonları desteklemektedir. Bileşik **170**'e ait ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, NOE, çift rezonans ve IR spektrumları **EK 52**, **EK 53**, **EK 54**, **EK 55** ve **EK 56**'da, bileşik **171**'e ait ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, NOE, COSY, çift rezonans ve IR spektrumları ise sırasıyla **EK 57**, **EK 58**, **EK 59**, **EK 60**, **EK 61** ve **EK 62**'de verilmiştir. Bileşik **171**'in X-Ray analizine ait görünümeler ise aşağıda verilmiştir.



Şekil 3.8. Bileşik 171'e ait X-Ray molekül yapısının görünümü.

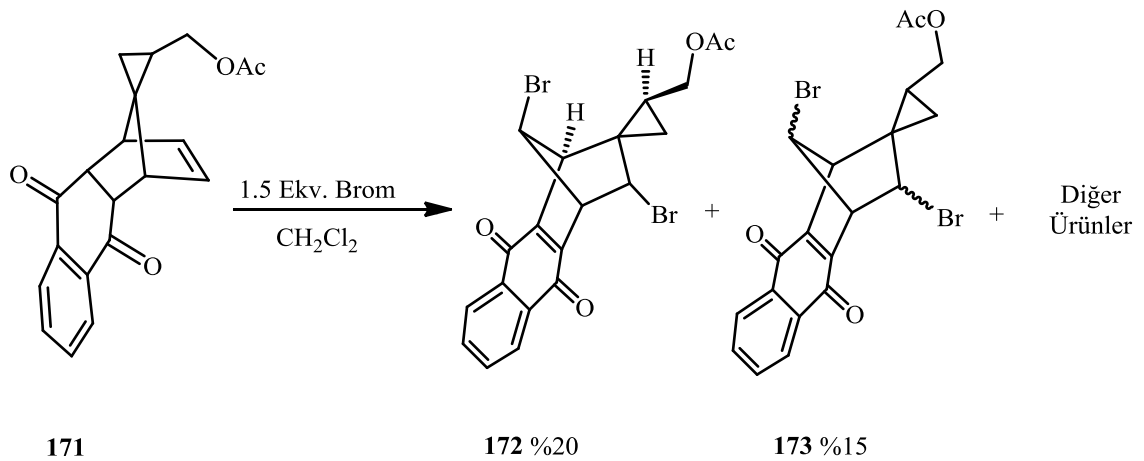


Şekil 3.9. Bileşik 171'e ait birim hücre yapısı ve hidrojen bağı geometrisi

Şekil 3.8'deki X-Ray molekül yapısında bileşik **171**'in bir molekül su ile birlikte kristallendiği görülmektedir. Su molekülünün yapı içine hapsolması konusunda kesin bir bilğimiz yoktur. Ancak kuvvetle muhtemel kristallendirme sürecinde havanın neminin sebep olabileceği düşünülmektedir. Bileşik **171**'in X-Ray analizine ait matematiksel sonuçlar araştırma bulguları bölümünde verilmiştir.

3.16. Naftokinon Katılma Ürünü **171**'in Brom ile Tepkimesi

Naftokinon katılma ürünü **171**'in oda sıcaklığında 1.5 ekivalent brom ile tepkimesi yapıldı (Şema 3.24). Naftokinon katılma ürünü **171**'in brom ile olan tepkimesi sonucunda bir ürün karışımı elde edildi. Bu karışımdan **172** ve **173** bileşiği saf olarak izole edildi. Geri kalan kısım ise izole edilemeyen ürün karışımı şeklindedir. **172** bileşiğine yapılan X-Ray analizi ile bileşiğin Şema 3.24'de gösterilen konfigürasyonda olduğu belirlendi.



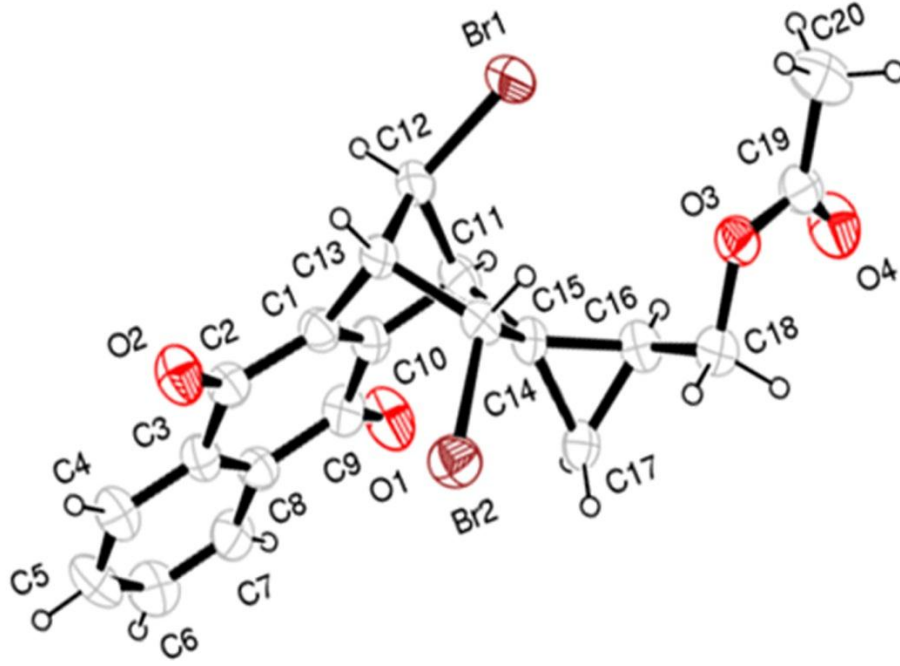
Şema 3.24

Bileşik **173**'ün NMR spektrumlarından siklopropanın korunduğu, naftokinon halkasının yükseltgendiği ve **172**'nin izomeri olduğu anlaşılmaktadır. Bileşik **173**'e ait ^1H -NMR spektrumunda 4.97, 4.27 ve 3.39 ppm lerdeki piklerin kimyasal kayma değerleri dâhil **172**'nin piklerine çok benzemektedir. Bu bilgiler ışığında bileşik **173**'ün de **172** ile aynı iskelet yapısına sahip olduğu söylenebilir. Ancak bileşiğe ait kesin konfigürasyon henüz belirlenmemiştir.

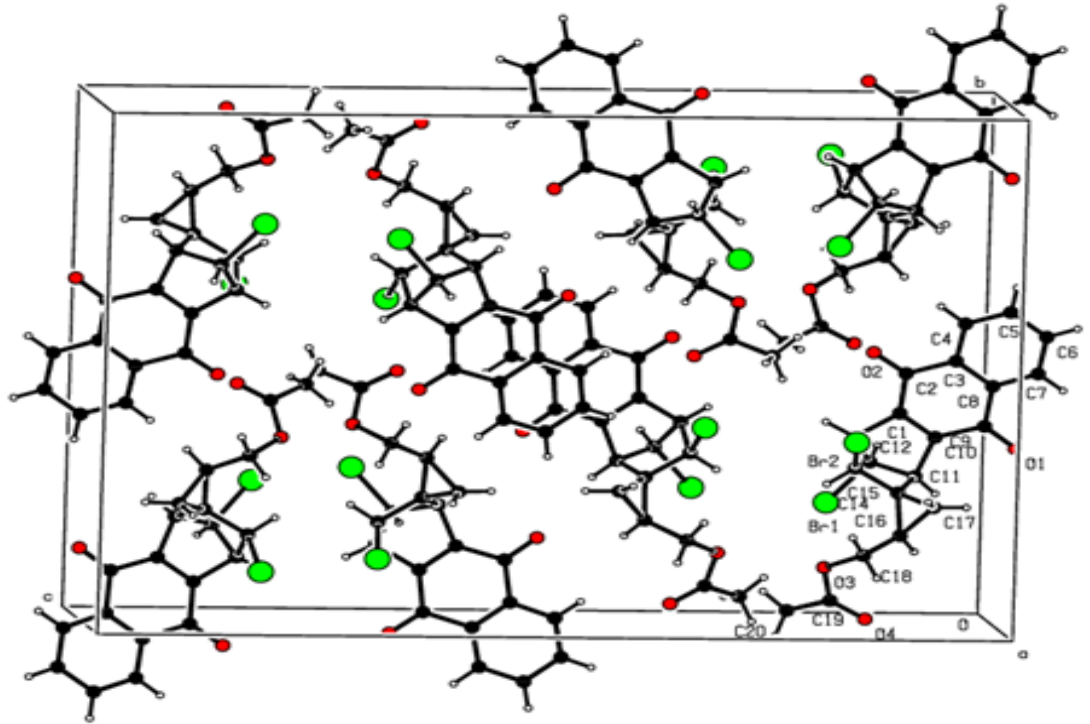
Bileşik **172**'ye ait ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, ^{13}C -APT NMR ve IR spektrumları **EK 63, EK 64, EK 65** ve **EK 66**'da, bileşik **173**'e ait ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, ^{13}C -APT NMR ve ^{13}C -DEPT NMR spektrumları ise **EK 67, EK 68, EK 69** ve **EK 70**'de verilmiştir.

Bromlama sonucunda izole edilen iki ürünün de bir iskelet düzenlemesi sonucunda oluştuğu anlaşılmaktadır. Ayrıca bu ürünlerde naftokinon halkası da yükseltgenmiştir. Literatürde 1,4-naftokinonların siklokatılma tepkimeleri sonunda katılma ürünlerinde naftokinon halkalarının yükseltgendiği gözlenmiştir (Mori *et al.* 1985; Saracoglu *et al.* 2001; Menzek *et al.* 2004). Bu çalışmada yapılan tepkimelerimizde böyle katılma ürünleri gözlenmemiştir.

Bromlama tepkimesinde naftokinon halkasının, bromlamadan önce mi yoksa sonra mı yükseltgendiğini mevcut bilgilere göre söylemek zordur. Dolayısıyla onların oluşumu ile ilgili bir mekanizma verilmemiştir. Brom katılma ürünü **181** e ait X-Ray analizi verileri aşağıda verilmiştir.



Şekil 3.10. Bileşik 172'ye ait X-Ray molekül yapısının görünümü.

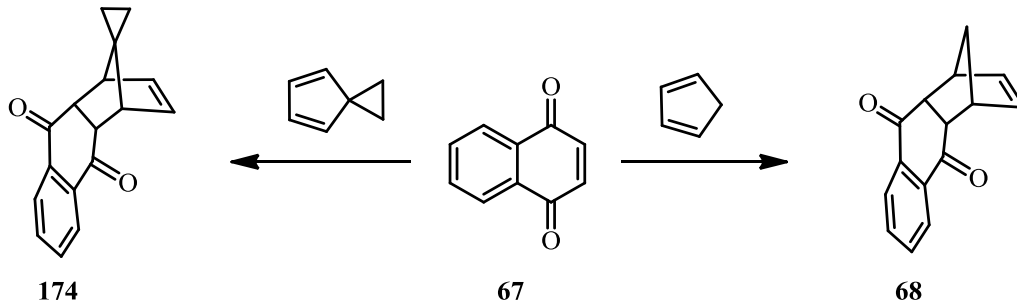


Şekil 3.11. Bileşik 172'ye ait birim hücre yapısı ve hidrojen bağı geometrisi

Şekil 3.10’da görüldüğü gibi C1-C10 karbonları arasında bir çift bağ vardır ve bu uzunluk 1.34 Å olarak ölçülmüştür. Bileşik **172**’nin X-Ray analizine ait matematiksel sonuçlar araştırma bulguları bölümünde verilmiştir.

3.17. Naftokinonun (67), SPD (66) ve CPCP (77) ile Tepkimesi

1,4-Naftokinon katılma ürünü **171**’in bromlanmasından oluşan **172** ve **173**’ün oluşumlarını anlamada 1,4-naftokinonun siklopentadien (**66**) ve spirosiklopropil siklopentadien (**77**) ile olan katılma ürünlerinin bromlanmasının katkı sağlayabileceği düşünüldü. Bu amaçla 1,4-naftokinonun siklopentadien (**66**) ve spirosiklopropil siklopentadien (**77**) ile tepkimeleri yapıldı (Şema 3.24).

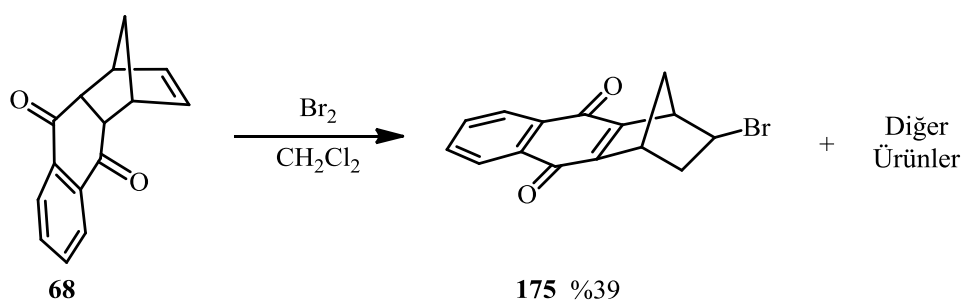


Şema 3.24

Şema 3.24’de sentezi yapılan **174** ve **68** bileşikleri literatürde bilinmektedir (Gunes *et al.* 1997; Kotha *et al.* 2006; Valderrama *et al.* 2006; Valiulin *et al.* 2011). **174**’e ait ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR ile IR spektrumu **EK 71** ve **EK 72**’de **68**’e ait ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR ile IR spektrumu ise **EK 73** ve **EK 74**’de verilmiştir. **174** ve **68**’in brom ile olan tepkimeleri ise bilindiği kadarıyla literatürde yer almamaktadır.

3.18. Naftokinon Katılma Ürünü **68**'in Brom ile Tepkimesi

Naftokinon katılma ürünü **68**'in oda sıcaklığında metilenklorür içerisinde 1.25 ekivalent brom ile tepkimesi yapıldı (Şema 3.25). Tepkime sonrasında kompleks bir ürün karışımı elde edildi. Bu tepkime karışımına kolon kromatografisi uygulandı ve buradan bir ürün saf olarak izole edildi.



Şema 3.25

Bileşik **68**'in bromlanması sonucu oluşan ürünlerden izole edilen ürünün yapısı ve verimi Şema 3.25'de olduğu gibidir. Yeni ürünün yapısı, NMR spektrumlarının desteği ile belirlenmiştir. Yapının kesin konfigürasyonu ise daha ileri teknikler ile ancak belirlenebilir. Bileşik **175**'in ^1H -NMR spektrumuna göre yapısında dördü aromatik olmak üzere 11 tane H atomu olduğu görülmektedir ancak yapı normal bromlandığında ve herhangi bir eliminasyon olmadığı sürece 12 H atomu bulundurması gerekir.

Bileşik **175**'in ^{13}C -NMR spektrumuna göz atıldığında ise 5 alifatik karbon atomu ile toplam 8 aromatik ve olefinik karbon atomuna ait pik görülmektedir. Alınan ^{13}C -APT ve ^{13}C -DEPT NMR sonuçlarına göre ise bileşiğin 2 tane alifatik CH_2 ve 3 tane alifatik CH karbonuna sahip olduğu anlaşılmaktadır. Yapıda bir simetri mevcut değildir ve molekülde bir Br atomu olmalıdır. Bileşik **175**'e ait ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, ^{13}C -APT

NMR, ^{13}C -DEPT (CH) NMR ve IR spektrumları **EK 75, EK 76, EK 77, EK 78 ve EK 79**'da verilmiştir. Yapı simetrik olmadığı için de brom atomu köprü karbonuna bağlı olamaz. O halde yapı **175** şeklinde olmalıdır ancak bromun konfigürasyonunu henüz bilinmemektedir.

Bileşik **68**'in bromlanması sonucu meydana gelen ürünün oluşum mekanizmasını da açıklamak çok zordur. Bu aşamada **174**'ün bromlama tepkimesi yapılmamıştır. 1,4-naftokinon katılma ürünlerinin bromlanması ile oluşan ürünlerin mekanizması daha sonra çalışmalarda incelenecektir.

4. ARAŞTRIMA BULGULARI

4.1. Saflaştırma

Deneylerde kullanılan tüm çözücü ve kimyasal maddelerin saflaştırma işlemleri literatürde açıklandığı gibi yapıldı (Perrin and Armarego 1993).

4.2. Kromatografik Ayırımlar

4.2.1. Kolon kromatografisi

Silika Jel 60 (70-230 mesh ASTM) (Merck)

4.2.2. İnce Tabaka Kromatografisi

Silika Jel (Preparatif) (254-366 mesh ASTM) (Merk)

4.3. Spektrumlar

^1H -NMR Varian 400 MHz spektrometre, ^{13}C -NMR Varian 100 MHz spektrometre

^1H -NMR Bruker 400 MHz spektrometre, ^{13}C -NMR Bruker 100 MHz spektrometre

IR PerkinElmer Spektrum One FT-IR spektrometre

4.4. Elementel Analiz ve Erime Noktası Tayini

Leco CHNS-932 (Michigan, USA), Electrothermal IA 9100

4.5. Deneysel Kısım

4.5.1. Spiro[2.4]hepta-4,6-dien-1-ilmetanolün (73) sentezi

500 ml tek boyunlu yuvarlak dipli balona yeni destillenmiş 200 ml tetrahidrofuran (THF) konuldu ve balonun ağzı kurutucu başlık ile kapatıldı. Balona bir magnet atıldı ve dıştan bir buz banyosu yardımıyla magnetik karıştırıcı üzerinde karıştırılarak 0°C ye soğutuldu. Balona NaH (7.2 g, 0.30 mol, 2 ekv.) eklendi ve 10 dakika boyunca 0°C de karıştırma yapıldı. Bu sürenin sonunda siklopentadien (**66**) (0°C, 10.5 g, 0.15 mol, 1 ekv.) balona yavaşça ilave edildi ve kurutucu başlık tekrar takıldı. İlave sırasında tepkime ortamında köpürme gözlemlendi ve sürekli renk değişiklikleri meydana geldi. Krem rengi, pembe, kahverengi ve son olarak siyah bir renk gözlemlendi. 30 dakika boyunca 0°C de karıştırılan tepkime ortamına epiklorhidrin (**147**) (12 ml, 0.15 mol, 1 ekv.) ilave edildi ve kurutucu başlık tekrar takıldı. Bu ilaveden sonra tepkime sıcaklığı oda sıcaklığına getirilerek bir gece boyunca karışmaya bırakıldı. Bir gece sonunda tepkime ortamına 100 ml su ilave edilerek 1 saat daha karıştırıldı. Bir saatin sonunda tepkime tamamlandı. Tepkime karışımı 1000 ml'lik ayırma hunisine alınarak dietil eter (2x150 ml) ile ekstrakte edildi. Daha sonra sulu faz NaCl çözeltisi (1x50 ml) ile doyurularak dietileter (1x75 ml) ile yeniden ekstrakte edildi ve bütün organik fazlar birleştirilerek Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu. Organik fazdaki çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı ve ürünler karışımı elde edildi. Elde edilen ürünler karışımı 1:2 oranında etil asetat/hekzan karışımından kolon kromatografisi ile ayrıldı ve saf madde olan **73** bileşiği (%51 verim, 9.38 g) elde edildi.

Spiroalkol 73: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 6.61-6.59 (m, olefinik, 1H), 6.49-6.47 (m, olefinik, 1H), 6.26-6.24 (m, olefinik, 1H), 6.10-6.08 (m, olefinik, 1H), 3.91-3.85 (m, CH₂O, 1H), 3.59-3.54 (m, CH₂O, 1H), 2.45 (m, OH, 1H), 2.40 (m, Siklopropan CH, 1H), (dd, *J* = 8.62, 4.30 Hz, Siklopropan CH₂, 1H), 1.64 (dd, *J* = 7.13, 4.30 Hz,

Siklopropan CH₂, 1H); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 139.70 (CH), 134.55 (CH), 131.64 (CH), 128.85 (CH), 64.89 (CH₂O), 42.25 (C), 30.07. 17.74.

4.5.2. Spiroalkol 73'ün feniltriazolindion (PTAD) ile tepkimesi

73 bileşiği (0.5 g, 4 mmol, 1 ekv.) 25 ml lik yuvarlak dipli bir balona konularak 10 ml CH₂Cl₂ içinde çözüldü. Balona bir magnet atılarak magnetik karıştırıcı üzerinde oda sıcaklığında karıştırılmaya başlandı. CH₂Cl₂ içinde çözülmüş PTAD (**75**) (0.8 g, 4.5 mmol, 1.1 ekv.) damla damla balon içine damlatmaya başlandı. Her düşen damla anında tepkimeye girdi ve kırmızı renk kayboldu. Tepkime tamamlanıncaya kadar eklemeye devam edildi. Karıştırılan tepkimede kırmızı renk kaybolmayıncaya kadar PTAD eklendi. Ekleme bittikten sonra 25 dakika daha karıştırıldı ve metilen klorür döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Böylece **148b** maddesi (%100 verim, 1.25 g) sentezlenmiş oldu.

148b: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.38-7.27 (m, aromatik, 5H), 6.48 (m, olefinik, 1H), 4.78 (s, köprübaşı, 1H), 4.47 (s, köprübaşı, 1H), 3.81 (dd, *J* = 11.67, 5.41 Hz, 1H), 3.49 (dd, *J* = 11.67, 8.38 Hz, 1H), 1.51 (m, siklopropan, 1H), 1.23 (m, OH, 1 H), 0.94 (dd, *J* = 8.77, 6.47 Hz, siklopropan, 1H), 0.71 (t, *J* = 5.98 Hz, siklopropan, 1H); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 159.02 (CO), 132.82 (CH), 132.44 (CH), 131.43 (C), 129.38 (CH), 128.79 (CH), 125.87 (CH), 69.98 (CHN), 66.62 (CHN), 62.38 (CH₂O), 49.84 (C), 23.81. 9.75.

4.5.3. Düzenlenmiş ürün 149'un sentezi

Bileşik **148b**'nin zamanla düzenlenerek bileşik **149**'a dönüştüğü gözlemlendi. Örneğin, NMR tüpünde CDCl₃ içinde oda sıcaklığında 5 günde %62 si düzenlenirken tamamının

da 37 günde düzenlendiği belirlendi. CH₂Cl₂/hekzandan beyaz kristal olarak kristallendirildi.

Bileşik 149: E.N. 178-180°C; **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 9.75 (m, NH, 1H), 7.50-7.45 (m, aromatik, 3H), 7.40-7.35 (m, aromatik, 1H), 6.19 (dt, AB sisteminin A kısmı, *J* = 6.00, 1.6 Hz, olefinik, 1H), 6.00 (brd, AB sisteminin B kısmı, *J* = 6.00 Hz, olefinik, 1H), 5.40 (bs, CHN, 1H), 4.67 (bs, CHO, 1H), 4.01 (dd, AB sisteminin A kısmı, *J* = 8.79, 4.41 Hz, CH₂O, 1H), 3.71 (d, AB sisteminin B kısmı, *J* = 8.79 Hz, CH₂O, 1H), 1.60 (ddd, *J* = 8.42, 4.4, 5.13 Hz, siklopropan CH, 1H), 1.34 (dd, *J* = 8.42, 4.45 Hz, siklopropan CH₂, visinal *cis*, 1H), 0.97 (dd, *J* = 5.13, 4.45 Hz, siklopropan CH₂, visinal *trans*, 1H); **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃) δ 153.79 (CO), 152.15 (CO), 138.30 (CH), 132.66 (CH), 131.28 (C), 129.31 (CH), 128.54 (CH), 125.56 (CH), 87.92 (CHN), 70.73 (CHO), 59.59 (CH₂O), 39.10 (C), 24.03. 14.26. **IR** (CH₂Cl₂ cm⁻¹): 3462, 3165, 3065, 2875, 1770, 1702, 1599, 1503, 1431, 1350, 1269, 1134, 1108, 1072, 1037, 989, 939, 884, 746, 699, 692, 505;

4.5.4. Spiroasetat 151'in Sentezi

100 ml yuvarlak dipli tek boyunlu bir balona spiroalkol **73** (4.78 g, 40 mmol, 1 ekv.) konuldu ve üzerine trietilamin (12.12 g, 120 mmol, 3 ekv.) ilave edilerek maddenin iyice çözünmesi sağlandı. Daha sonra asetik anhidrit (8.16 g, 80 mmol, 2 ekv.) ilave edildi. Balona bir magnet atılarak ağzı kurutu başlık ile kapatıldıktan sonra bir gün boyunca magnetik karıştırıcıda karıştırma yapıldı. Tepkime tamamlandıktan sonra balondaki madde 250 ml'lik ayırma hunisine alındı ve üzerine yaklaşık 20 g buz atılarak soğutuldu. Buz banyosunda soğutulmuş olan HCl (%0.5, 50 ml) çözeltisi yavaşça ayırma hunisine ilave edilerek trietilaminin fazlası nötralize edildi ve pH kağıdı ile kontrol yapıldı. Asetik asite hidroliz olan asetik anhidritin fazlası ise soğuk NaHCO₃ (%1, 50 ml) ile nötralize edildikten sonra organik faz CH₂Cl₂ (3x50ml) ile ekstrakte edildi ve bütün organik fazlar birleştirilerek Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu. Organik

fazdaki çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. **151** nolu ürün (%73 verim, 4.72 g) saf olarak sentezlenmiş oldu.

Spiroasetat 151: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 6.51 (m, olefinik, 1H), 6.43 (m, olefinik, 1H), 6.18 (m, olefinik, 1H), 6.02 (td, $J = 5.09, 1.74$, olefinik, 1H), 4.26 (dd, AB sisteminin A kısmı, $J = 11.73, 7.43$ Hz, CH_2O , 1H), 4.11 (dd, AB sisteminin B kısmı, $J = 11.73, 7.22$ Hz, CH_2O , 1H), 2.36 (m, siklopropan CH, 1H), 1.78 (dd, $J = 8.61, 4.41$ Hz, siklopropan CH_2 , 1H), 1.62 (dd, $J = 7.02, 4.41$ Hz, siklopropan CH_2 , 1H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 170.95 (CO), 139.10 (CH), 139.60 (CH), 131.33 (CH), 129.19 (CH), 66.11 (CH_2O), 41.85 (C), 25.53, 20.98, 17.32.

4.5.5. PTAD katılma ürünü 152 bileşiğinin sentezi

25 ml lik yuvarlak dipli bir balona spiroasetat **151** bileşiği (1.64 g, 10 mmol, 1 ekv.) konularak 15 ml CH_2Cl_2 içinde çözüldü. Balona bir magnet atılarak magnetik karıştırıcı üzerinde oda sıcaklığında karıştırılmaya başlandı. CH_2Cl_2 içinde çözülmüş PTAD (1.93 g, 11 mmol, 1.1 ekv.) damla damla balon içine eklenmeye başlandı. Her düşen damla anında tepkimeye girdi ve kırmızı renk kayboldu. Tepkime tamamlanıncaya kadar eklemeye devam edildi. Karıştırılan tepkimede kırmızı renk kaybolmayıncaya kadar PTAD eklendi. Ekleme bittikten sonra 25 dakika daha karıştırıldı ve çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna göre karışımın birisi ana ürün olmak üzere iki izomer halinde olduğu belirlendi. Karışımındaki ana ürün **152** etil asetat/hekzan üzerinden kristallendirildi. Oluşan beyaz renkli parlak kristaller (2.0 g, %57) saf olarak izole edildi. Karışımın kalan kısmı ise kolon (silikajel) kromatografisinde etil asetat/hekzan (1/4) ile saflaştırılmaya çalışıldı ve alınan tüm fraksiyonlarda iki ürünün beraber geldiği gözlemlendi. Dolayısıyla diğer kısımdan ana ve diğer ürün izole edilemedi.

Bileşik 152: E.N: 134-135 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ, 7.45-7.33 (m, aromatik, 5H), 6.58-6.58 (m, olefinik, 2H), 4.76 (bs, köprübaşı, 1H), 4.51 (bs, köprübaşı, 1H), 4.18 (dd, AB sisteminin A kısmı, *J* = 11.87, 6.40 Hz, CH₂O, 1H), 3.85 (dd, AB sisteminin B kısmı, *J* = 11.87, 8.42 Hz, CH₂O, 1H), 1.60-1.56 (m, siklopropan CH, 1H), 1.19 (dd, *J* = 8.88, 6.46 Hz, siklopropan CH₂, 1H), 0.93 (t, *J* = 6.05 Hz, siklopropan CH₂, 1H); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 170.75 (COO), 158.95 (CON), 158.89 (CON), 133.33 (CH), 132.35 (CH), 131.61 (C), 129.36 (CH), 128.67 (CH), 125.72 (CH), 69.47 (CHN), 66.99 (CHN), 64.62 (CH₂O), 49.28 (C), 21.00, 17.77, 13.51. IR (CH₂Cl₂ cm⁻¹): 3462, 3509, 2942, 1769, 1721, 1598, 1495, 1546, 1402, 1315, 1234, 1134, 1073, 1037, 1013, 890, 828, 787, 736, 692, 641, 609, 507, 454.

4.5.6. Spironitrobenzoat 155'in Sentezi

Yuvarlak dipli bir balona (50 ml) spiroalkol **73** (2 g, 16.37 mmol, 1ekv.) konuldu ve 15 ml CH₂Cl₂ ile çözüldü. Üzerine Et₃N (3.31 g, 32.74 mmol, 2 ekv.) ilave edildi. Balona bir bar atılarak kurutucu başlık takıldı. Balon dıştan tuz-buz ile soğutulurken sıcaklığın 0°C civarında kalması sağlandı. Yarım saat karıştırıldıktan sonra CH₂Cl₂ (10 ml) içinde çözülmüş ve 0°C ye soğutulmuş 4-nitrobenzoilchlorürün (**154**) çözeltisi (3.34 g, 18.01 mmol, 1.1 ekv.) yavaşça balona ilave edildi ve kurutucu başlık tekrardan takılarak tuz-buz da 2 saat boyunca karıştırma yapıldı. İlave sırasında açık sarı renkli olan tepkime karışımı kahverengi hale dönüştü. 2 saat sonunda tepkime oda sıcaklığına alındı ve 4 saat daha karıştırılmaya devam edildi. Toplam 6 saat sonunda tepkime durduruldu ve balon içeriği ayırma hunisine alınarak HCl çözeltisi (3x50 ml, %1, 0°C) ile yıkandı. Sulu faz CH₂Cl₂ (3x50 ml) ile ekstrakte edildi. Birleştirilen organik fazlar, NaOH çözeltisi (2x25 ml, %1, 0°C) ve su (2x50 ml) ile yıkandı. Bütün organik fazlar birleştirilerek Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu. Çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Ürün karışımı 4.0 g olarak tartıldı. Ürün karışımı için kaydedilen NMR spektrumuna göre ortamda 4-nitrobenzoik asit olduğu gözlemlendi ve kolon kromatografisi (silikajel) ile karışımdaki maddeler birbirinden ayrıldı. Yürütücü faz olarak 1/9 oranında etil asetat-hekzan karışımı kullanıldı ve ilk gelen fraksiyonlarda ürün saf olarak izole edildi. 1/4

oranında etil asetat-hekzan karışımı ile de kolonda kalan 4-nitrobenzoik asit alındı. Kolondan alınan saf ürün **155** sarı renkli kristal yapıya sahiptir ve miktarı 3.75 g (verim %93) olarak ölçülmüştür.

Spironitrobenzoat 155: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 8.27 (d, AB sisteminin A kısmı, $J = 9.0$ Hz, aromatik, 2H), 8.16 (d, AB sisteminin B kısmı, $J = 9.0$ Hz, aromatik, 2H), 6.58 (m, olefinik, 1H), 6.50 (m, olefinik, 1H), 6.28 (m, olefinik, 1H), 6.10 (m, olefinik, 1H), 4.65 (dd, AB sisteminin A kısmı, $J = 11.772$, 4.60 Hz, CH_2O , 1H), 4.42 (dd, sisteminin B kısmı, $J = 11.72$, 7.51 Hz, CH_2O , 1H), 2.55 (m, siklopropan CH, 1H), 1.92 (dd, $J = 8.57$, 4.56 Hz, siklopropan CH_2 , 1H), 1.78 (dd, $J = 6.95$, 4.56 Hz, siklopropan CH_2 , 1H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 164.82 (CO), 150.81 (C), 139.02 (CH), 135.75 (C), 134.45 (CH), 131.71 (CH), 130.97 (CH), 129.49 (CH), 123.74 (CH), 67.73 (CH_2O), 41.84 (C), 25.34, 20.98, 17.60.

4.5.7. PTAD katılma ürünü 156 bileşiğinin sentezi

Yuvarlak dipli 50 ml bir balona spironitrobenzoat **155** (1.0 g, 3.69 mmol, 1 ekv.) konularak CH_2Cl_2 (25 ml) içerisinde çözüldü. Üzerine PTAD (0.72 g, 4.06 mmol, 1.1 ekv.) ilave edildi ve balona bir bar atılarak kurutucu başlık takıldı. Tepkime magnetik karıştırıcı üzerinde 30 dakika karıştıktan sonra durduruldu. Çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Elde edilen ürünler karışımı 1.5 g olarak tartıldı. Ürünler karışımı için kaydedilen $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisi ile karışımda birisi ana ürün olmak üzere iki izomer olduğu gözlemlendi. Ürünler karışımı CH_2Cl_2 /hekzan üzerinden kristallendirildi. Kristallendirme sonucu karışımın büyük bir çoğunluğundan ana ürün **156** (0.5 g) saf olarak ayrıldı.

Bileşik 156: $^1\text{H-NMR}$ [400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$] δ 8.30 (d, AB sisteminin A kısmı, $J = 9.0$ Hz, aromatik, 2H), 8.16 (d, AB sisteminin B kısmı, $J = 9.0$ Hz, aromatik, 2H), 7.45-7.33 (m, aromatik, 5H), 6.55-4.75 (m, olefinik, 2H), 4.85-4.81 (m, CHN, 1H), 4.60-4.46

(m, CHN ve CH₂O, 2H), 4.42 (dd, sisteminin B kısmı, $J = 11.8, 9.00$ Hz, CH₂O, 1H), 1.80-1.70 (m, siklopropan CH, 1H), 1.31 (dd, $J = 8.77, 6.35$ Hz, siklopropan CH₂, 1H), 1.04 (dd, $J = 12.18, 6.35$ Hz, siklopropan CH₂, 1H); ¹³C-NMR [100 MHz, (CD₃)₂SO] δ 164.73 (COO), 159.04 (2 CON), 150.92, 135.72, 133.89, 132.81, 131.87, 131.36 (CH), 129.79 (CH), 129.27, 126.90 (CH), 124.65 (CH), 69.52, 67.20, 49.66, 17.44, 13.41;

4.5.8. Spirodinitrobenzoat 159'un sentezi

Bir balona (250 ml) spiroalkol **73** (7.5 g, 0.060 mol, 1 ekv.) konuldu ve CH₂Cl₂ (60 ml) de çözüldü. Balona bir magnet atıldı ve dıştan tuz-buz ile -5°C ye kadar soğutuldu. Balona trietilamin (15.50 g, 0,15 mol, 2,5 ekv.) ilave edilerek magnetik karıştırıcıda karıştırma yapıldı. Sıcaklık 0°C civarındayken 3,5-dinitrobenzoil klorür (17 g, 0,075 mol, 1.2 ekv.) ün CH₂Cl₂ (50 ml) içindeki çözeltisi de 0°C ye soğutularak yavaşça ilave edildi. İlave sırasında renk açık sarıdan kahverengine doğru geçiş gösterdi. Balona kurutucu başlık takılarak 3 saat boyunca karıştırma yapıldı. Tepkime tamamlandıktan sonra balon içeriği 500 ml ayırma hunisine alınarak HCl çözeltisi (3x75 ml, %1, 0°C) ile yıkandı. Sulu faz CH₂Cl₂ (3x150 ml) ile ekstrakte edildi. Birleştirilen organik fazlar, NaOH çözeltisi (2x50 ml, %1, 0°C) ve su (2x150 ml) ile yıkandı. Bütün organik fazlar birleştirilerek Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu. Çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Elde edilen spirodinitrobenzoat **159** bileşiğine yapılan NMR analizi sonucu ürünün saf olduğu belirlendi. Sarı renkli katı ürün 17.5 gram (%90 verim) olarak elde edildi.

Spirodinitrobenzoat 159: E.N. 117-118° ; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9.22 (t, $J = 2.12$ Hz, aromatik, 1H), 9.11 (d, $J = 2.12$ Hz, aromatik, 2H), 6.61 (dt, AB sisteminin A kısmı, 5.24, 1.79 Hz, olefinik, 1H), 6.51 (dt, AB sisteminin A kısmı, $J = 5.10, 1.63$ Hz, olefinik, 1H), 6.28 (dt, AB sisteminin B kısmı, 5.22, 1.63 Hz, olefinik, 1H), 4.74 (dd, AB sisteminin A kısmı, $J = 11.67, 7.61$ Hz, 1H), 4.50 (dd, $J = 11.67, 7.61$ Hz, 1H), 2.63-2.55 (m, siklopropan, 1H), 1.95 (dd, siklopropan, $J = 8.54, 4.65$ Hz, 1H), 1.80 (dd,

siklopropan, $J = 6.88, 4.65$ Hz, 1H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 162.46 (CO), 148.65, 134.03, 133.84, 131.80, 129.52, 129.48, 122.42, 68.57 (CH_2O), 41.57 (C), 24.90 (siklopropan), 17.56 (siklopropan). **IR** (CH_2Cl_2 cm^{-1}): 3099, 1731, 1629, 1544, 1483, 1461, 1345, 1279, 1162, 1111, 1076, 965, 921, 797, 773, 730 720.

4.5.9. PTAD katılma ürünleri 160 ve 161 bileşiklerinin sentezi

Bir balona (100 ml) spirodinitrobenzoat **159** (2.5 g, 8 mmol, 1 ekv.) konuldu ve 25 ml CH_2Cl_2 ile çözüldü. Balona bir magnet atılarak oda sıcaklığında magnetik karıştırıcıda karıştırılmaya başlandı. Karıştırma devam ederken PTAD (1.75 g, 10 mmol, 1.25 ekv.) nin CH_2Cl_2 (15 ml) içindeki çözeltisi yavaşça ilave edildi. PTAD nin fazlası ortamın rengini kırmızıya çevirdi. Oda sıcaklığında 1 saat daha karıştırma yapıldı ve ürün karışımının NMR spektrumları kaydedildi. NMR analizlerine göre karışımın birisi ana ürün olmak üzere 2 izomerden oluştuğu belirlendi. Ürün karışımındaki maddeler kolon kromatografisinde (silikajel) $\frac{1}{2}$ oranında etil asetat/hekzan ile birbirlerinden ayrıldılar. Ayrılan ürünlerin saflıkları NMR analizleri ile kontrol edildi. Karışımından izole edilen iki üründen biri beyaz renkli (ana ürün 1.25 g %60 verim) diğeri ise sarı renklidir (yan ürün 0.70 g, %30 verim).

Ana ürün 160: $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO-D_6) δ 9.04-8.95 (m, aromatik, 3H), 7.52-7.35 (m, aromatik, 3H), 7.30-7.20 (m, aromatik, 2H), 6.71-6.61 (m, olefinik, 2H), 5.14 (s, köprübaşı, 1H), 4.81 (s, köprübaşı, 1H), 4.77-4.68 (m, metilenik, 1H), 4.33-4.23 (m, metilenik, 1H), 1.94-1.81 (m, siklopropan, 1H), 1.1-1.0 (m, siklopropan, 1H), 0.94-0.85 (m, siklopropan, 1H) ; $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO-D_6) δ 163.08 (CO), 159.26 (CO), 159.12 (CO), 149.05 (CH), 133.56 (C), 133.34, 133.06, 131.85 (C), 129.71 (CH), 129.57 (CH), 129.19 (CH), 126.67 (CH), 123.23 (CH), 69.90, 67.53, 66.64, 49.21 (C), 20.52, 10.37.

Yan ürün 161: E.N. 200-201°C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 9.24 (t, J = 2.12 Hz, aromatik, 1H), 9.13 (d, J = 2.12 Hz, aromatik 2H), 7.46-7.34 (m, aromatik, 5H), 6.63-5.56 (m, olefinik, 2H), 4.86 (s, köprübaşı, 1H), 4.67 (dd, AB sisteminin A kısmı, J = 11.84, 6.56 Hz, metilenik, 1H), 4.60 (s, köprübaşı, 1H), 4.15 (dd, AB sisteminin B kısmı, J = 11.84, 9.14 Hz, metilenik, 1H), 1.82-1.73 (m, siklopropan, 1H), 1.36 (dd, J = 8.84, 6.67 Hz, siklopropan, 1H), 1.08 (t, J = 6.11 Hz, siklopropan, 1H); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 162.34 (2 CO), 158.87 (CO), 148.98 (C), 133.61 (C), 132.97 (CH), 132.81 (CH), 131.41 (C), 129.64 (CH), 129.44 (CH), 128.82 (CH), 125.72 (CH), 122.85 (CH), 69.29 (CH_2O), 67.43 (CH), 66.801 (CH), 49.42 (C), 17.69 (siklopropan), 13.86 (siklopropan); IR (CH_2Cl_2 cm^{-1}): 3100, 1773, 1719, 1629, 1544, 1494, 1598, 1459, 1398, 1345, 1277, 1167, 1134, 1074, 1012, 966, 920, 830, 788, 730 721, 691, 639, 508.

4.5.10. İndirgenmiş katılma ürünü 163'ün sentezi ve esterleştirilmesi

Bir balona (50 ml) spiroalkol **73** (0.5 g, 4 mmol, 1 ekv.) konularak etil asetat (20 ml) ile çözüldü. Balona bir magnet atılarak dıştan sıvı azot ile soğutuldu. Sıcaklık -50°C nin altına düşürüldü ve bu sıcaklıkta PTAD (0.85 g, 5 mmol, 1.2 ekv.) nin etil asetatındaki (10 ml) çözeltisi yavaş yavaş ilave edildi. Bütün ilave boyunca magnetik karıştırıcıda karıştırma yapıldı ve tepkime çok hızlı gerçekleşti. Oluşan üründe (**A**) meydana gelen düzenlenmeyi oldukça azaltmak için sıcaklık -50°C civarında tutulmaya devam edildi. Spiroalkol **73** ile PTAD arasında meydana gelen tepkime sonucu oluşan ürün **A** balondan hiç çıkartılmadan balona katalizör olarak 0.2 g Pd-C konuldu ve balonun boynuna lastik bir tıpa takıldı. Balondaki hava vakum yardımıyla boşaltıldı. Sıcaklık yine -50°C civarında tutularak balona lastik tıpadan hidrojen gazı verildi. Bir gece boyunca karıştırma yapıldı. Tepkime sonunda balon içeriği süzgeç kağıdından süzülerek katalizör ayrıldı. Tepkime sonucu oluşan ürün NMR ile kontrol edildi. Alınan ^1H -NMR analizine göre oluşmasını beklediğimiz indirgenme ürünü **162**'nin oluştuğu gözlemlendi. Bu karışıma trietilamin (1.05 g, 10 mmol, 2.5 ekv.) ilave edilerek magnetik karıştırıcıda karıştırma yapıldı. Sıcaklık 0°C civarındayken 3,5-dinitrobenzoil klorür (1.20 g, 5,25

mmol, 1.25 ekv.) 10 ml etil asetat içindeki çözeltisi yavaşça ilave edildi. İlave sırasında renk açık sarıdan kahverengine doğru gittiği gözlemlendi. Balona kurutucu başlık takılarak 3 saat boyunca karıştırma yapıldı. Tepkime tamamlandıktan sonra balon içeriği 250 ml ayırma hunisine alınarak HCl çözeltisi (3x50 ml, %1, 0°C) ile yıkandı. Sulu faz CH₂Cl₂ (3x50 ml) ile ekstrakte edildi. Birleştirilen organik fazlar, NaOH çözeltisi (2x25 ml, %1, 0°C) ve su (2x50 ml) ile yıkandı ve Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu. Çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Ürün **163** (1.6 g, %80) CH₂Cl₂ / hekzan üzerinden kristallendirildi. Kristaller beyaz renkli parlak kristallerdir.

Bileşik 163: E.N. 209-210°C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9.02 (s, aromatik, 1H), 8.99 (s, aromatik, 2H), 7.37 (d, AB sisteminin A kısmı, *J* = 7.48 Hz, aromatik, 2H), 7.27-7.15 (m, aromatik, 3H), 4.58 (dd, AB sisteminin A kısmı, *J* = 11.95, 6.74 Hz, 1H), 4.41 (s, köprübaşı, 1H), 4.16 (dd, AB sisteminin B kısmı, *J* = 11.95, 8.45 Hz, 1H), 4.11 (s, köprübaşı, 1H), 2.19-2.06 (m, metilenik, 4H), 2.01-1.92 (m, siklopropan, 1H), 1.15 (dd, *J* = 8.54, 6.10 Hz, siklopropan, 1H), 0.86 (t, *J* = 5.44, 5.44 Hz, siklopropan, 1H); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 162.86 (CO), 157.69 (CO), 148.51 (C), 133.63 (C), 131.89 (C), 129.75 (CH), 129.03 (CH), 128.09 (CH), 124.67 (CH), 122.50 (CH), 67.48 (CH), 65.76 (CH), 61.93 (CH₂O), 40.33 (C), 28.43, 27.99, 18.29, 9.19. IR (CH₂Cl₂ cm⁻¹): 3674, 3100, 2952, 1773, 1711, 1629, 1598, 1544, 1494, 1458, 1401, 1354, 1277, 1158, 1130, 1073, 1026, 966, 921, 874, 847, 765, 730, 721, 693, 642, 508.

4.5.11. İndirgenmiş katılma ürünü 162'nin sentezi

Bir balona (50 ml) spiroalkol **73** (0.5 g, 4 mmol, 1 ekv.) konularak etil asetat (20 ml) ile çözüldü. Balona bir magnet atılarak dıştan sıvı azot ile soğutuldu. Sıcaklık -50°C nin altına düşürüldü ve bu sıcaklıkta PTAD (0.85 g, 5 mmol, 1.2 ekv.) nin etil asetatındaki (10 ml) çözeltisi yavaş yavaş ilave edildi. Bütün ilave boyunca magnetik karıştırıcıda karıştırma yapıldı ve tepkime çok hızlı gerçekleşti. Oluşan üründe (**A**) meydana gelen düzenlenmeyi oldukça azaltmak için sıcaklık -50°C civarında tutulmaya devam edildi.

Spiroalkol **73** ile PTAD arasında meydana gelen tepkime sonucu oluşan ürün **A** balondan hiç çıkartılmadan balona katalizör olarak 0.2 g Pd-C konuldu ve balonun boynuna lastik bir tıpa takıldı. Balondaki hava vakum yardımıyla boşaltıldı. Sıcaklık yine -50°C civarında tutularak balona lastik tıpadan hidrojen gazı verildi. Bir gece boyunca karıştırma yapıldı. Tepkime sonunda balon içeriği süzgeç kağıdından süzülerek katalizör ayrıldı. Tepkime sonucu oluşan ürün NMR ile kontrol edildi. Alınan ^1H -NMR analizine göre oluşmasını beklediğimiz indirgenme ürünü **162**'nin oluştuğu gözlemlendi. Elde edilen ürün metilen klorür hekzan üzerinden kristallendirildi ve beyaz kristaller (%90 verim, 1.0 g) elde edildi.

Bileşik 162: E.N. $158-159^{\circ}\text{C}$; ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.49-7.41 (m, aromatik, 5H), 4.33 (d, $J = 1.58$ Hz, köprübaşı 1H), 4.04 (s, 1H), 3.65 (dd, $J = 11.54, 5.60$ Hz, AB sisteminin A kısmı, metilenik, 1H), 3.39 (dd, $J = 11.60, 7.59$ Hz, AB sisteminin B kısmı, metilenik, 1H), 2.24 (bs, hidroksil, 1H), 2.12-1.80 (m, metilenik, 4H), 1.61-1.49 (m, siklopropan, 1H), 1.25 (t, $J = 7.15$ Hz, siklopropan 1H), 0.90 (dd, $J = 8.91, 5.57$ Hz, siklopropan, 1H); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 158.83 (CO), 158.27 (CO), 131.67 (C), 129.18 (CH), 128.37 (CH), 125.81 (CH), 66.01 (CH), 62.75 (CH_2), 62.29 (CH), 39.55 (C), 28.32 (CH_2), 27.63, (CH_2), 21.43 (CH), 7.75 (siklopropan CH_2); IR (CH_2Cl_2 cm^{-1}): 3504, 3061, 2990, 2952, 2912, 1772, 1706, 1598, 1501, 1407, 1264, 1231, 1131, 1044, 1028, 978, 311, 874, 843, 787, 766, 694, 644, 581, 506.

4.5.12. Dietildiazodiasetat katılma ürünü **164** bileşiğinin sentezi

Spiroalkol **73** 'ün (0.48 g, 3.93 mmol, 1.0 ekv.) CH_2Cl_2 (25 ml) içerisindeki çözeltisine dietildiazodiasetat **76** (0.752 g, 4.32 mmol, 1.1 ekv.) ilave edildi ve oda sıcaklığında 30 dakika karıştırıldı. Tepkime karışımının çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı ve elde edilen karışımın (1.1 g) ^1H -NMR spektrumu alındı. Tepkime karışımında ^1H -NMR spektrumuna ve TLC ye göre iki madde olduğu anlaşıldı. Karışımındaki maddeler

etil asetat/ hekzan (1/4) ile kolon kromatografisi uygulanarak saflaştırıldılar. Bir ürün **164** (sıvı, 300 mg, % 27) izole edildi.

Bileşik 164: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ , 6.59 (m, olefinik, 2H), 5.00-4.00 (bs, köprübaşı, ve CH_2OOC , 6H), 3.56-3.52 (m, CH_2O , 1H), 3.78-3.33 (m, CH_2O , 1H), 2.43 (m, OH, 1H), 1.35 (m, siklopropan CH, 1H), 1.20 (t, $J = 6.91\text{Hz}$, metil, 3H), 0.83 (m, siklopropan CH_2 , 1H), 0.61 (t, $J = 5.25\text{ Hz}$, siklopropan CH_2 , 1H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 154.52 (CO), 135.65 (CH), 130.67 (CH), 72.84, 64.93, 62.07, 58.64, 44.40, 15.83, 9.88, 7.37.

4.5.13. Dietildiazodiasetat katılma ürünü 166 bileşiğinin sentezi

Spirodinitrobenzoat **159**'un (1 g, 3.7 mmol, 1.0 ekv.) CH_2Cl_2 (25 ml) içerisindeki çözeltisine dietildiazodiasetat **76** (0.7 g, 4 mmol, 1.1 ekv.) ilave edildi ve oda sıcaklığında 30 dakika karıştırıldı. Tepkime karışımının çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı ve elde edilen karışımın (1.4 g) $^1\text{H-NMR}$ spektrumu alındı. Tepkime karışımında $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna ve TLC ye göre izomerik iki madde olduğu anlaşıldı. Karışımındaki maddeler etil asetat/ hekzan (1/6) ile kolon kromatografisi uygulanarak saflaştırıldılar. Ana ürün **166** (0.82 g, % 58,5) izole edildi.

Bileşik 166: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 8.29 (d, $J = 8.78\text{ Hz}$, aromatik, 2H), 8.17 (d, $J = 8.78\text{ Hz}$, aromatik, 2H), 6.58 (s, olafinik, 2H), 5.10-4.00 (m, 4H), 1.75-1.65 (m, siklopropan, 1H), 1.09 (dd, $J = 8.45, 6.34\text{ Hz}$, siklopropan, 1H), 0.87-0.80 (m, siklopropan, 1H).

4.5.14. Naftokinon katılma ürünü 168 bileşiğinin sentezi

Yuvarlak dipli bir balona (100 ml) spiroalkol **73** (0,75 g, 65 mmol, 1 ekv.) konuldu ve CH_2Cl_2 (30 ml) ile çözüldü. Oda sıcaklığında 10 dakika karıştırıldıktan sonra naftokinon (3.2 g, 20 mmol, 1 ekv.) ilave edildi ve balona kurutucu başlık takılarak 1 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılmaya devam edildi. 1 saat süre sonunda tepkime durduruldu ve çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Ürün karışımı 3.4 g olarak tartıldı. Karışımın, NMR spektrumuna göre birisi ana ürün olmak üzere iki izomerden oluştuğu belirlendi. Ana ürün **168**'in bir kısmı CH_2Cl_2 /hekzan üzerinden kristallendirilerek elde edildi. Karışımın geri kalanı ise kolon kromatografisi ile ayrılmaya çalışıldı ancak ürünlerin silikajelde bozulmasından dolayı kolondan bir sonuç alınamadı. Kristallendirilerek ayrılan madde beyaz renkli parlak kristallerdir ve (%35 verim) 1.19 g olarak elde edilmişlerdir.

Bileşik 168: E.N. 138-139°C; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 8.05-7.95 (m, AB sisteminin A kısmı, aromatik 2H), 7.71-7.63 (m, AB sisteminin B kısmı, aromatik 2H), 6.16-6.06 (m, olefinik 2H), 3.68 (dd, $J = 11.26, 6.42$ Hz, metilenik 1H), 3.36-3.56 (m, alfa hidrojenleri, 2H), 3.35-3.25 (m, 2H), 3.05 (s, köprübaşı 1H), 1.41-1.31 (m, siklopropan 1H), 0.80 (dd, $J = 8.74, 5.57$ Hz, siklopropan, 1H), 0.48 (t, $J = 5.42$ Hz, siklopropan, 1H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 197.37 (CO), 139.44 (CH), 136.15 (C), 135.64 (CH), 134.38 (CH), 134.36 (CH), 127.13 (CH), 64.47, 54.94, 50.38, 50.31, 49.75, 49.39, 22.45, 12.75; **IR** (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 3427, 3062, 2992, 2921, 1677, 1590, 1409, 1290, 1271, 1130, 1060, 1023, 1003, 896, 809, 753, 704, 666, 551, 516, 453.

4.5.15. Naftokinon katılma ürünleri 170-171 bileşiklerinin sentezi

Yuvarlak dipli bir balona (100 ml) spiroasetat **151** (3.11 g, 18.97 mmol, 1 ekv.) konuldu ve CH_2Cl_2 (30 ml) ile çözüldü. Oda sıcaklığında 10 dakika karıştırıldıktan

sonra naftokinon (3.0 g, 18.97 mmol, 1 ekv.) ilave edildi ve balona kurutucu başlık takılarak 1 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılmaya devam edildi. 1 saat süre sonunda tepkime durduruldu ve çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Ürün karışımı 6.0 g olarak tartıldı. Karışımın, NMR spektrumuna göre birisi ana ürün olmak üzere iki izomerden oluştuğu belirlendi. Ana ürün **171**'in bir kısmı CH₂Cl₂/hekzan üzerinden kristallendirilerek elde edildi. Karışımın geri kalanından ise 1/9 oranında etil asetat/hekzan kullanılarak safsızlık (naftokinon) ayrıldıktan sonra polarite 1/4 etil asetat-hekzan olacak şekilde değiştirildi ve izomer karışımlar birbirinden ayrıldı. Kolondan sırasıyla **170** (1,23 g, %20) ve **171** (toplam olarak 3.3 g, %54) nolu ürünler alındı.

Bileşik 170: E.N. 112-113 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.01-7.82 (m, aromatik, 2H), 7.69-7.65 (m, aromatik, 2H), 6.07 (ddd, AB sisteminin A kısmı, *J* = 5.43, 2.93, 0.86 Hz, olefinik, 1H), 6.00 (dd, AB sisteminin B kısmı, *J* = 5.43, 2.83 Hz, olefinik, 1H), 4.31 (dd, AB sisteminin A kısmı, *J* = 11.71, 6.20 Hz, CH₂O, 1H), 3.73 (dd, AB sisteminin B kısmı, *J* = 11.71, 8.84 Hz, CH₂O, 1H), 3.63 (dd, AB sisteminin A kısmı, *J* = 8.85, 4.02 Hz, köprübaşı, 1H), 3.58 (dd, AB sisteminin B kısmı, *J* = 8.85, 3.94 Hz, köprübaşı, 1H), 3.27 (brs, CHCO, 1H), 2.99 (brs, CHCO, 1H), 2.02 (s, metil, 3H), 1.30 m, siklopropan CH, 1H), 0.82 (dd, *J* = 8.93, 5.65 Hz, 1H), 0.49 (t, *J* = 5.49, 5.49 Hz, 1H); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 197.34 (CO), 197.23 (CO), 171.00 (CO), 136.20 (C), 136.08 (C), 135.89 (CH), 135.32 (CH), 134.34 (CH), 134.28 (CH), 127.10 (CH), 127.08 (CH), 65.72 (CH₂O), 54.87 (CH), 50.57 (CH), 50.25 (CH), 50.23 (CH), 49.19, 21.21, 1981, 10.94. **IR** (CH₂Cl₂, cm⁻¹): 3633, 3338, 3065, 2994, 2951, 1737, 1679, 1593, 1452, 1376, 1268, 1236, 1158, 1033, 1000, 976, 886, 809, 753, 704, 661, 606, 512, 462;

Bileşik 171: E.N. 128-129°C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.03-8.00 (m, aromatik, 2H), 7.71-7.66 (m, aromatik, 2H), 6.04 (m, olefinik, 2H), 4.04 (dd, AB sisteminin A kısmı, *J* = 11.66, 7.49 Hz, CH₂O, 1H), 3.87 (dd, AB sisteminin B kısmı, *J* = 11.66, 7.80

Hz, CH₂O, 1H), 3.59 (bs, köprübaşı, 2H), 3.26 (bs, CHCO, 1H), 3.02 (bs, CHCO, 1H), 1.98 (s, metil, 3H), 1.41 (m, siklopropan CH, 1H), 0.82 (dd, $J = 8.66, 5.43$ Hz, siklopropan CH₂, 1H), 0.53 (t, $J = 5.43$ Hz, siklopropan CH₂, 1H); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 197.43 (CO), 171.12 (CO), 136.18 (C), 13.90 (CH), 134.35 (CH), 127.12 (CH), 65.97 (CH₂O), 54.82 (CH), 50.67 (CH), 49.82 (CH), 49.16, 21.13, 18.73, 13.28. IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): 3632, 3064, 3007, 2956, 2903, 1736, 1678, 1589, 1470, 1376, 1320, 1266, 1158, 1133, 1111, 1035, 998, 896, 875, 855, 812, 757, 736, 706, 661, 637, 594, 511, 448.

4.5.16. Bromlama ürünleri 172-173 bileşiklerinin sentezi

50 ml yuvarlak dipli bir balona naftokinon katılma ürünü **171** (1 g, 3.72 mmol, 1 ekv.) konuldu ve CH₂Cl₂ (30 ml) de çözüldü. Balona bir magnet atıldı ve oda sıcaklığında magnetik karıştırıcıda karıştırma yapılırken yavaş yavaş brom (0.9 g, 5.6 mmol, 1.5 ekv.) ilave edildi. Her damla düştüğünde bromun kırmızı rengi kayboldu. Ekleme bittikten sonra oda sıcaklığında 2 saat daha karıştırma yapıldı ve tepkime tamamlandı. Balondaki çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldıktan sonra ¹H-NMR spektrumu kaydedildi ve kompleks bir ürün karışımı olduğu gözlemlendi. Kolon kromatografisi (silikajel) uygulanarak 1/6 oranındaki etil asetat / hekzan ile karışımındaki maddeler birbirinden ayrılmaya çalışıldı. Karışımında bulunan maddelerden ikisi saf olarak izole edildi. Diğer maddeler kolondan karışım halinde alındığı için saf olarak izole edilemediler. İzole edilen **172** etil asetat / hekzan üzerinden kristallendirildi. Sarı renkli parlak kristallere sahip olan ürün 0.17 g (verim % 20) olarak ölçüldü. Saf olarak izole edilen beyaz renkli katı ürün **173** ise 0.12 g olarak (verim % 15) ölçüldü.

Bileşik 172: E.N. 167-168°C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.11-8.08 (m, aromatik, 2H), 7.78-7.75 (m, aromatik, 2H), 4.98 (d, $J = 3.84$ Hz, 1H), 4.28-4.12 (m, 3H), 2.09 (s, CH₃CO, 3H), 1.93-1.83 (m, siklopropan, 1H), 1.04 (dd, $J = 9.10, 6.02$ Hz, siklopropan, 1H), 0.72 (t, $J = 6.02$ Hz, siklopropan, 1H); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃)

δ 180.70 (CO), 180.15 (CO), 170.99 (CO), 151.43 (C), 150.32 (C), 134.05 (CH), 133.81 (CH), 132.45 (C), 132.40 (C), 126.93 (CH), 126.56 (CH), 64.93 (CH₂O), 56.16 (köprü - CH), 55.28 (CH), 54.39 (CH), 50.31 (CH), 31.03, 23.99, 21.04, 14.8 **IR** (CH₂Cl₂, cm⁻¹): 3663, 3312, 3066, 3001, 2949, 1737, 1698, 1667, 1604, 1595, 1451, 1371, 1333, 1302, 1235, 1161, 1035, 947, 879, 813, 740, 711, 680, 638, 605, 574, 555.

Bileşik 173: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.18-8.08 (m, AB sisteminin A kısmı, aromatik, 2H), 7.81-7.71(m, AB sisteminin B kısmı, aromatik, 2H), 4.97 (d, J = 3.74 Hz, CHBr, 1H), 4.58 (dd, J = 11.72, 5.79 Hz, metilenik, 1H), 4.27 (s, 1H), 4.17-4.13 (m, 1H), 4.03 (dd, J = 11.72, 7.75 Hz, 1H), 3.39 (s, 1H), 2.12 (s, metil, 3H), 1.80-1.71 (m, siklopropan, 1H), 1.06 (dd, J = 9.04, 5.91 Hz, siklopropan, 1H), 0.75 (t, J = 6.32 Hz, siklopropan, 1H); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 180.47 (CO), 180.15 (CO), 171.02 (CO), 151.65, 150.51, 134.01(aromatik, CH), 133.81(aromatik, CH), 132.49, 132.43, 126.91 (aromatik, CH), 126.57 (aromatik, CH), 64.49 (CH₂O), 56.03(CH), 55.31(CH), 54.77 (CH), 49.20 (CH), 30.55, 29.71(C), 23.09 (CH), 21.06, 15.67 (CH₂)

4.5.17. Naftokinon katılma ürünü 174'ün sentezi

Yuvarlak dipli bir balona (50 ml) spirosiklopropilsiklopentadien (**77**) (2,62 g, 28.5 mmol, 1.5 ekv.) konuldu ve balona 15 ml metilenklorür ilave edildi. Balona bir bar atılarak oda sıcaklığında karıştırılmaya başlandı. Karıştırma devam ederken naftokinon (**67**) (3.0 g, 19 mmol, 1 ekv.) konuldu ve 30 dakika daha karıştırma yapıldı. Tepkimenin tamamlanıp tamamlanmadığı TLC ile kontrol edildi ve tamamlandığı görüldü. Bu aşamadan sonra balon içeriğindeki çözücü uzaklaştırıldı ve tepkime karışımı (ürün + CPCP) 1:24 etil asetat/hekzan karışımı ile (5x30 ml) ile yıkanıp dekanete edilerek CPCP'nin fazlası ortamdan ayrıldı. Ürün için kaydedilen ¹H-NMR spektrumundan saf olduğu görüldü. **174** nolu ürün 4 g (%85 verim) olarak ölçüldü.

Bileşik 174: E.N. 159-160°C; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 8.05-7.98 (m, aromatik 2H), 7.72-7.66 (m, aromatik 2H), 5.97 (s, olefinik 2H), 3.66 (s, 2H), 3.46 (s, 2H) 1.58-1.51 (m, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 197.80 (CO), 135.80, 135.59, 134.08, 126.83, 49.5, 49.2; **IR** (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 3678, 3035, 2988, 2913, 1677, 1586, 1270, 973, 847, 751, 700, 653, 500.

4.5.18. Naftokinon katılma ürünü 68'in sentezi

Yuvarlak dipli bir balona (50 ml) siklopentadien (**66**) (1.5 g, 23.7 mmol, 1.5 ekv.) konuldu ve balona 15 ml metilenklorür ilave edildi. Balona bir bar atılarak oda sıcaklığında karıştırılmaya başlandı. Karıştırma devam ederken naftokinon (**67**) (2.5, 15.8 mmol, 1 ekv.) konuldu ve 30 dakika daha karıştırma yapıldı. Tepkimenin tamamlanıp tamamlanmadığı TLC ile kontrol edildi ve tamamlandığı görüldü. Bu aşamadan sonra balon içeriğindeki çözücü uzaklaştırıldı ve tepkime karışımı (ürün + siklopentadien) hekzan (5x25 ml) ile yıkanıp dekanete edilerek siklopentadienin fazlası ortamdan ayrıldı. Ürün için kaydedilen $^1\text{H-NMR}$ spektrumundan saf olduğu görüldü. **68** nolu ürün 3.2 g (%90 verim) olarak ölçüldü.

Bileşik 68: E.N. 115-116°C, Lit: 118°C; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 8.06-8.01 (m, aromatik 2H), 7.72-7.67 (m, aromatik 2H), 6.07 (t, $J = 1.86$ Hz, olefinik, 2H), 3.63 (dd, $J = 2.40, 1.45$ Hz, 2H), 3.03 (bs, 2H), 0.67-0.61 (m, siklopropan, 2H), 0.60-0.53 (m, siklopropan, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 197.6 (CO), 136.1, 135.63, 134.8, 126.88, 54.43, 50.38, 45.00, 8.15, 7.8; **IR** (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 3330, 3069, 2990, 2875, 1672, 1587, 1454, 1334, 1300, 1272, 1165, 1131, 1106, 1088, 1046, 1023, 979, 946, 844, 813, 752, 706, 657, 549, 449.

4.5.19. Katılma ürünü 68'in bromlanması

Yuvarlak dipli bir balona (50 ml) naftokinon katılma ürünü **68** (2.5 g, 11 mmol, 1 ekv.) konuldu ve 25 ml metilen klorürde çözüldü. Oda sıcaklığında karıştırma yapılırken üzerine yavaşça brom (1.96 g, 13.50 mmol, 1.25 ekv.) ilave edildi ve oda sıcaklığında 10 saat karıştırma yapıldı. Tepkime tamamlandıktan sonra kaydedilen $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna göre kompleks ürün karışımının oluştuğu gözlemlendi.

Karışım 1/6 oranında etil asetat hekzan karışımı ile silikajelden süzülde ve safsızlıklar ayrıldı. Süzildükten sonra ele geçen ürün karışımı 3 g olarak ölçüldü. 3 g madde karışımı 3/97 etil asetat hekzan karışımının yürütücü faz olarak kullanıldığı kolon kromatografisi ile saflaştırılmaya çalışıldı. Bu karışımdan bir ürün saf olarak ayrıldı ve yapısı **175** şeklinde belirlendi. Bileşik **175**, 1.32 g (%39 verim) sarı renkli katı madde olarak elde edilmiştir.

Bileşik 175: E.N. 117-118°C; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 8.08-8.01 (m, aromatik, 2H), 7.74-7.67 (m, aromatik, 2H), 3.90 (d, $J = 1.50$ Hz, CHBr , 1H), 3.87 (s, köprübaşı, 1H), 3.65 (s, köprübaşı, 1H), 2.35 (dd, $J = 13.68, 3.01$ Hz, AB sisteminin A kısmı, 1H), 2.26 (d, $J = 9.69$ Hz, AB sisteminin A kısmı, 1H), 2.12 (dd, $J = 13.68, 7.34$ Hz, AB sisteminin B kısmı, 1H), 2.00 (d, $J = 9.69$ Hz, AB sisteminin B kısmı, 1H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 181.68 (CO), 181.26 (CO), 156.29, 151.09, 133.68 (CH), 133.61 (CH), 132.84, 132.81, 126.39 (CH), 126.35 (CH), 50.55 (CH), 45.89 (CH_2), 45.60 (CH), 41.60 (CH), 38.58 (CH_2); **IR** (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 3302, 3066, 3001, 2953, 2877, 1685, 1569, 1594, 1572, 1443, 1382, 1330, 1307, 1289, 1265, 1203, 1181, 1147, 1111, 1009, 965, 922, 890, 794, 761, 720, 616, 547, 515, 451.

4.6. X-Ray Molekül Yapılarına Ait Matematiksel Veriler

Çizelge 4.6.1. Bileşik **149** için atomlar arasındaki bağ uzunlukları (Å)

O(2) - C(8)	1.202(4)	O(1) - C(7)	1.225(4)
N(1) - C(6)	1.433(3)	N(1) - C(7)	1.376(4)
N(1) - C(8)	1.394(4)	O(3) - C(15)	1.420(4)
O(3) - C(12)	1.425(4)	N(2) - H(2N)	0.860(3)
N(2) - C(7)	1.354(4)	N(3) - C(8)	1.382(4)
C(9) - H(9)	0.980(3)	C(9) - C(13)	1.509(4)
C(9) - C(10)	1.497(5)	C(14) - H(14)	0.980(3)
C(14) - C(13)	1.494(4)	C(14) - C(15)	1.497(4)
C(14) - C(16)	1.494(5)	C(13) - C(12)	1.503(4)
C(13) - C(16)	1.486(5)	C(6) - C(5)	1.365(4)
C(6) - C(1)	1.381(4)	C(5) - H(5)	0.930(3)
C(5) - C(4)	1.373(4)	C(15) - H(15A)	0.970(3)
C(15) - H(15B)	0.970(4)	C(2) - H(2)	0.930(4)
C(2) - C(1)	1.378(5)	C(2) - C(3)	1.358(5)
C(1) - H(1)	0.930(3)	C(4) - H(4)	0.930(4)
C(4) - C(3)	1.371(5)	C(10) - H(10)	0.930(3)
C(10) - C(11)	1.314(5)	C(3) - H(3)	0.930(4)
C(12) - H(12)	0.980(4)	C(12) - C(11)	1.478(5)
C(16) - H(16A)	0.970(4)	C(16) - H(16B)	0.970(4)
C(11) - H(11)	0.930(4)		

Çizelge 4.6.2. Bileşik **149** için atomlar arasındaki bağ açıları (°)

C(6)-N(1)-C(7)	124.2(3)	C(6)-N(1)-C(8)	125.0(2)
C(7)-N(1)-C(8)	110.8(2)	C(15)-O(3)-C(12)	109.9(2)
H(2N)-N(2)-C(7)	125.6(3)	H(9)-C(9)-C(13)	108.6(3)

Çizelge 4.6.2. (devam)

H(9)-C(9)-C(10)	108.5(3)	C(13)-C(9)-C(10)	101.7(3)
H(14)-C(14)-C(13)	118.2(3)	H(14)-C(14)-C(15)	118.2(3)
H(14)-C(14)-C(16)	118.2(3)	C(13)-C(14)-C(15)	107.2(3)
C(13)-C(14)-C(16)	59.7(3)	C(15)-C(14)-C(16)	120.3(3)
C(9)-C(13)-C(14)	126.2(3)	C(9)-C(13)-C(12)	107.5(3)
C(9)-C(13)-C(16)	131.2(3)	C(14)-C(13)-C(12)	105.1(3)
C(14)-C(13)-C(16)	60.2(3)	C(12)-C(13)-C(16)	117.2(3)
N(1)-C(6)-C(5)	119.5(3)	N(1)-C(6)-C(1)	119.5(3)
C(5)-C(6)-C(1)	120.9(3)	O(1)-C(7)-N(1)	126.6(3)
O(1)-C(7)-N(2)	126.9(3)	N(1)-C(7)-N(2)	106.5(3)
C(6)-C(5)-H(5)	120.1(3)	C(6)-C(5)-C(4)	119.8(3)
H(5)-C(5)-C(4)	120.1(3)	O(3)-C(15)-C(14)	106.4(3)
O(3)-C(15)-H(15A)	110.4(3)	O(3)-C(15)-H(15B)	110.4(3)
C(14)-C(15)-H(15A)	110.4(3)	C(14)-C(15)-H(15B)	110.4(3)
H(15A)-C(15)-H(15B)	108.6(3)	H(2)-C(2)-C(1)	119.7(4)
H(2)-C(2)-C(3)	119.7(4)	C(1)-C(2)-C(3)	120.6(3)
C(6)-C(1)-C(2)	118.5(3)	C(6)-C(1)-H(1)	120.8(3)
C(2)-C(1)-H(1)	120.8(3)	C(5)-C(4)-H(4)	120.2(3)
C(5)-C(4)-C(3)	119.6(3)	H(4)-C(4)-C(3)	120.2(3)
C(9)-C(10)-H(10)	124.0(3)	C(9)-C(10)-C(11)	112.0(3)
H(10)-C(10)-C(11)	124.0(4)	C(2)-C(3)-C(4)	120.5(3)
C(2)-C(3)-H(3)	119.7(4)	C(4)-C(3)-H(3)	119.7(4)
O(2)-C(8)-N(1)	127.1(3)	O(2)-C(8)-N(3)	127.5(3)
N(1)-C(8)-N(3)	105.5(3)	O(3)-C(12)-C(13)	107.7(3)
O(3)-C(12)-H(12)	109.4(3)	O(3)-C(12)-C(11)	118.2(3)
C(13)-C(12)-H(12)	109.3(3)	C(13)-C(12)-C(11)	102.5(3)
H(12)-C(12)-C(11)	109.3(3)	C(14)-C(16)-C(13)	60.2(2)
C(14)-C(16)-H(16A)	117.8(4)	C(14)-C(16)-H(16B)	117.8(4)
C(13)-C(16)-H(16A)	117.8(4)	C(13)-C(16)-H(16B)	117.8(4)
H(16A)-C(16)-H(16B)	114.9(4)	C(10)-C(11)-C(12)	112.0(3)
C(10)-C(11)-H(11)	124.0(4)	C(12)-C(11)-H(11)	124.0(3)

Çizelge 4.6.3. Bileşik 149 için torsiyonel açılar

C(6) - N(1) - C(7) - O(1)	-2.9	C(6) - N(1) - C(7) - N(2)	178.3
C(7) - N(1) - C(6) - C(5)	118.8	C(7) - N(1) - C(6) - C(1)	-60.1
C(6) - N(1) - C(8) - O(2)	-4.4	C(6) - N(1) - C(8) - N(3)	174.9
C(8) - N(1) - C(6) - C(5)	-59.5	C(8) - N(1) - C(6) - C(1)	121.7
C(7) - N(1) - C(8) - O(2)	177.2	C(8) - N(1) - C(7) - O(1)	175.5
C(8) - N(1) - C(7) - N(2)	-3.3	C(7) - N(1) - C(8) - N(3)	-3.6
C(12) - O(3) - C(15) - C(14)	-19.9	C(15) - O(3) - C(12) - C(13)	18.5
C(12) - O(3) - C(15) - H(15A)	-139.8	C(12) - O(3) - C(15) - H(15B)	100.0
C(15) - O(3) - C(12) - H(12)	137.2	C(15) - O(3) - C(12) - C(11)	-96.8
H(2N) - N(2) - C(7) - O(1)	9.9	H(2N) - N(2) - C(7) - N(1)	-171.3
H(9) - C(9) - C(13) - C(14)	140.6	H(9) - C(9) - C(13) - C(12)	-94.8
H(9) - C(9) - C(13) - C(16)	60.9	H(9) - C(9) - C(10) - H(10)	-77.2
H(9) - C(9) - C(10) - C(11)	102.8	C(10) - C(9) - C(13) - C(14)	-105.0
C(13) - C(9) - C(10) - H(10)	168.5	C(10) - C(9) - C(13) - C(12)	19.6
C(10) - C(9) - C(13) - C(16)	175.3	C(13) - C(9) - C(10) - C(11)	-11.5
H(14) - C(14) - C(13) - C(9)	-13.5	H(14) - C(14) - C(13) - C(12)	-139.1
H(14) - C(14) - C(13) - C(16)	107.9	H(14) - C(14) - C(15) - O(3)	150.0
H(14) - C(14) - C(15) - H(15A)	-90.0	H(14) - C(14) - C(15) - H(15B)	30.1
H(14) - C(14) - C(16) - C(13)	-107.9	H(14) - C(14) - C(16) - H(16A)	-0.1
H(14) - C(14) - C(16) - H(16B)	144.4	C(13) - C(14) - C(15) - O(3)	13.5
C(15) - C(14) - C(13) - C(9)	123.0	C(13) - C(14) - C(15) - H(15A)	133.4
C(13) - C(14) - C(15) - H(15B)	-106.4	C(15) - C(14) - C(13) - C(12)	-2.6
C(15) - C(14) - C(13) - C(16)	-115.5	C(16) - C(14) - C(13) - C(9)	-121.4
C(13) - C(14) - C(16) - C(13)	0.0	C(16) - C(14) - C(13) - C(12)	113.0
C(16) - C(14) - C(13) - C(16)	0.0	C(13) - C(14) - C(16) - H(16A)	107.8
C(13) - C(14) - C(16) - H(16B)	-107.7	C(16) - C(14) - C(15) - O(3)	-51.0
C(15) - C(14) - C(16) - C(13)	93.1	C(16) - C(14) - C(15) - H(15A)	69.0
C(16) - C(14) - C(15) - H(15B)	-170.9	C(15) - C(14) - C(16) - H(16A)	-159.1
C(15) - C(14) - C(16) - H(16B)	-14.6	C(9) - C(13) - C(12) - O(3)	-145.8

Çizelge 4.6.3. (devam)

C(9) - C(13) - C(12) - H(12)	95.5	C(9) - C(13) - C(12) - C(11)	-20.5
C(9) - C(13) - C(16) - C(14)	113.7	C(9) - C(13) - C(16) - H(16A)	6.0
C(9) - C(13) - C(16) - H(16B)	-138.5	C(14) - C(13) - C(12) - O(3)	-9.3
C(14) - C(13) - C(12) - H(12)	-128.0	C(14) - C(13) - C(12) - C(11)	116.1
C(14) - C(13) - C(16) - C(14)	0.0	C(14) - C(13) - C(16) - H(16A)	-107.8
C(14) - C(13) - C(16) - H(16B)	107.8	C(16) - C(13) - C(12) - O(3)	54.6
C(12) - C(13) - C(16) - C(14)	-92.5	C(16) - C(13) - C(12) - H(12)	-64.2
C(12) - C(13) - C(16) - H(16A)	159.8	C(12) - C(13) - C(16) - H(16B)	15.3
C(16) - C(13) - C(12) - C(11)	179.9	N(1) - C(6) - C(5) - H(5)	1.4
N(1) - C(6) - C(5) - C(4)	-178.6	N(1) - C(6) - C(1) - C(2)	178.3
N(1) - C(6) - C(1) - H(1)	-1.7	C(1) - C(6) - C(5) - H(5)	-179.8
C(5) - C(6) - C(1) - C(2)	-0.5	C(5) - C(6) - C(1) - H(1)	179.5
C(1) - C(6) - C(5) - C(4)	0.2	C(6) - C(5) - C(4) - H(4)	-179.5
C(6) - C(5) - C(4) - C(3)	0.5	H(5) - C(5) - C(4) - H(4)	0.5
H(5) - C(5) - C(4) - C(3)	-179.5	H(2) - C(2) - C(1) - C(6)	-179.8
H(2) - C(2) - C(1) - H(1)	0.2	H(2) - C(2) - C(3) - C(4)	-179.5
H(2) - C(2) - C(3) - H(3)	0.5	C(3) - C(2) - C(1) - C(6)	0.2
C(3) - C(2) - C(1) - H(1)	-179.9	C(1) - C(2) - C(3) - C(4)	0.5
C(1) - C(2) - C(3) - H(3)	-179.5	C(5) - C(4) - C(3) - C(2)	-0.8
C(5) - C(4) - C(3) - H(3)	179.2	H(4) - C(4) - C(3) - C(2)	179.2
H(4) - C(4) - C(3) - H(3)	-0.8	C(9) - C(10) - C(11) - C(12)	-1.4
C(9) - C(10) - C(11) - H(11)	178.6	H(10) - C(10) - C(11) - C(12)	178.6
H(10) - C(10) - C(11) - H(11)	-1.4	O(3) - C(12) - C(11) - C(10)	131.9
O(3) - C(12) - C(11) - H(11)	-48.1	C(13) - C(12) - C(11) - C(10)	13.7
C(13) - C(12) - C(11) - H(11)	-166.3	H(12) - C(12) - C(11) - C(10)	-102.2
H(12) - C(12) - C(11) - H(11)	77.8		

Çizelge 4.6.4. Bileşik **152** için atomlar arasındaki bağ uzunlukları (Å)

O(1) - C(7)	1.210(4)	O(2) - C(8)	1.209(4)
N(3) - C(8)	1.378(4)	N(2) - C(7)	1.377(4)
O(4) - C(17)	1.340(5)	N(1) - C(1)	1.426(4)
N(1) - C(7)	1.400(4)	N(1) - C(8)	1.397(4)
O(3) - C(17)	1.200(5)	C(13) - C(11)	1.521(4)
C(13) - C(12)	1.517(4)	C(13) - C(14)	1.479(4)
C(13) - C(15)	1.482(4)	C(9) - H(9)	0.930(3)
C(9) - C(10)	1.334(4)	C(9) - C(12)	1.501(4)
C(10) - H(10)	0.930(3)	C(10) - C(11)	1.512(4)
C(1) - C(6)	1.374(5)	C(1) - C(2)	1.381(5)
C(11) - H(11)	0.980(3)	C(12) - H(12)	0.980(3)
C(14) - H(14A)	0.970(4)	C(14) - H(14B)	0.970(4)
C(14) - C(15)	1.511(5)	C(6) - H(6)	0.930(4)
C(6) - C(5)	1.382(5)	C(15) - H(15)	0.980(4)
C(15) - C(16)	1.498(5)	C(16) - H(16A)	0.970(4)
C(16) - H(16B)	0.970(4)	C(17) - C(18)	1.479(6)
C(5) - H(5)	0.930(4)	C(5) - C(4)	1.367(7)
C(2) - H(2)	0.930(4)	C(2) - C(3)	1.379(6)
C(18) - H(18A)	0.960(4)	C(18) - H(18B)	0.960(4)
C(18) - H(18C)	0.960(4)	C(3) - H(3)	0.930(5)
C(3) - C(4)	1.363(7)	C(4) - H(4)	0.930(4)

Çizelge 4.6.5. Bileşik **152** için atomlar arasındaki bağ açıları (°)

C(1)-N(1)-C(7)	123.9(3)	C(1)-N(1)-C(8)	125.8(3)
C(7)-N(1)-C(8)	110.2(3)	C(11)-C(13)-C(12)	94.3(2)
C(11)-C(13)-C(14)	125.1(3)	C(11)-C(13)-C(15)	126.8(3)
C(12)-C(13)-C(14)	124.5(3)	C(12)-C(13)-C(15)	126.6(3)
C(14)-C(13)-C(15)	61.4(2)	H(9)-C(9)-C(10)	126.5(3)

Çizelge 4.6.5. (devam)

H(9)-C(9)-C(12)	126.5(3)	C(10)-C(9)-C(12)	107.0(3)
C(9)-C(10)-H(10)	126.3(3)	C(9)-C(10)-C(11)	107.5(3)
H(10)-C(10)-C(11)	126.3(3)	N(1)-C(1)-C(6)	121.0(3)
N(1)-C(1)-C(2)	118.2(3)	C(6)-C(1)-C(2)	120.8(3)
O(1)-C(7)-N(2)	127.3(3)	O(1)-C(7)-N(1)	126.5(3)
N(2)-C(7)-N(1)	106.2(3)	C(13)-C(11)-C(10)	101.4(3)
C(13)-C(11)-H(11)	116.7(3)	C(10)-C(11)-H(11)	116.7(3)
C(13)-C(12)-C(9)	102.0(3)	C(13)-C(12)-H(12)	116.6(3)
C(9)-C(12)-H(12)	116.6(3)	O(2)-C(8)-N(3)	126.4(3)
O(2)-C(8)-N(1)	127.3(3)	N(3)-C(8)-N(1)	106.2(3)
C(13)-C(14)-H(14A)	117.8(3)	C(13)-C(14)-H(14B)	117.8(3)
C(13)-C(14)-C(15)	59.4(2)	H(14A)-C(14)-H(14B)	115.0(4)
H(14A)-C(14)-C(15)	117.8(3)	H(14B)-C(14)-C(15)	117.8(3)
C(1)-C(6)-H(6)	120.6(3)	C(1)-C(6)-C(5)	118.8(4)
H(6)-C(6)-C(5)	120.6(4)	C(13)-C(15)-C(14)	59.2(2)
C(13)-C(15)-H(15)	115.7(3)	C(13)-C(15)-C(16)	120.8(3)
C(14)-C(15)-H(15)	115.7(3)	C(14)-C(15)-C(16)	118.0(3)
H(15)-C(15)-C(16)	115.7(3)	C(15)-C(16)-H(16A)	109.0(3)
C(15)-C(16)-H(16B)	109.0(3)	H(16A)-C(16)-H(16B)	107.8(4)
O(4)-C(17)-O(3)	122.9(4)	O(4)-C(17)-C(18)	111.7(4)
O(3)-C(17)-C(18)	125.4(4)	C(6)-C(5)-H(5)	119.6(4)
C(6)-C(5)-C(4)	120.8(4)	H(5)-C(5)-C(4)	119.6(4)
C(1)-C(2)-H(2)	120.5(4)	C(1)-C(2)-C(3)	119.0(4)
H(2)-C(2)-C(3)	120.5(4)	C(17)-C(18)-H(18A)	109.5(4)
C(17)-C(18)-H(18B)	109.5(4)	C(17)-C(18)-H(18C)	109.5(4)
H(18A)-C(18)-H(18B)	109.5(4)	H(18A)-C(18)-H(18C)	109.5(4)
H(18B)-C(18)-H(18C)	109.5(4)	C(2)-C(3)-H(3)	119.7(5)
C(2)-C(3)-C(4)	120.7(4)	H(3)-C(3)-C(4)	119.6(4)
C(5)-C(4)-C(3)	119.8(4)	C(5)-C(4)-H(4)	120.1(5)
C(3)-C(4)-H(4)	120.1(5)		

Çizelge 4.6.6. Bileşik 152 için torsiyonel açılar

C(1) - N(1) - C(7) - O(1)	12.1	C(1) - N(1) - C(7) - N(2)	-165.1
C(7) - N(1) - C(1) - C(6)	-123.4	C(7) - N(1) - C(1) - C(2)	58.1
C(1) - N(1) - C(8) - O(2)	-9.9	C(1) - N(1) - C(8) - N(3)	166.5
C(8) - N(1) - C(1) - C(6)	58.1	C(8) - N(1) - C(1) - C(2)	-120.5
C(8) - N(1) - C(7) - O(1)	-169.2	C(7) - N(1) - C(8) - O(2)	171.4
C(7) - N(1) - C(8) - N(3)	-12.2	C(8) - N(1) - C(7) - N(2)	13.7
C(11) - C(13) - C(12) - C(9)	48.5	C(12) - C(13) - C(11) - C(10)	-47.7
C(12) - C(13) - C(11) - H(11)	-175.7	C(11) - C(13) - C(12) - H(12)	176.6
C(14) - C(13) - C(11) - C(10)	174.0	C(14) - C(13) - C(11) - H(11)	46.0
C(11) - C(13) - C(14) - H(14A)	135.7	C(11) - C(13) - C(14) - H(14B)	-9.3
C(11) - C(13) - C(14) - C(15)	-116.8	C(15) - C(13) - C(11) - C(10)	95.8
C(15) - C(13) - C(11) - H(11)	-32.2	C(11) - C(13) - C(15) - C(14)	114.2
C(11) - C(13) - C(15) - H(15)	-139.9	C(11) - C(13) - C(15) - C(16)	7.9
C(14) - C(13) - C(12) - C(9)	-172.8	C(14) - C(13) - C(12) - H(12)	-44.6
C(12) - C(13) - C(14) - H(14A)	9.2	C(12) - C(13) - C(14) - H(14B)	-135.8
C(12) - C(13) - C(14) - C(15)	116.7	C(15) - C(13) - C(12) - C(9)	-95.1
C(15) - C(13) - C(12) - H(12)	33.0	C(12) - C(13) - C(15) - C(14)	-113.5
C(12) - C(13) - C(15) - H(15)	-7.6	C(12) - C(13) - C(15) - C(16)	140.2
C(14) - C(13) - C(15) - C(14)	0.0	C(15) - C(13) - C(14) - H(14A)	-107.5
C(15) - C(13) - C(14) - H(14B)	107.5	C(15) - C(13) - C(14) - C(15)	0.0
C(14) - C(13) - C(15) - H(15)	105.9	C(14) - C(13) - C(15) - C(16)	-106.3
H(9) - C(9) - C(10) - H(10)	0.7	H(9) - C(9) - C(10) - C(11)	-179.3
H(9) - C(9) - C(12) - C(13)	147.3	H(9) - C(9) - C(12) - H(12)	19.2
C(10) - C(9) - C(12) - C(13)	-32.6	C(12) - C(9) - C(10) - H(10)	-179.3
C(12) - C(9) - C(10) - C(11)	0.7	C(10) - C(9) - C(12) - H(12)	-160.8
C(9) - C(10) - C(11) - C(13)	31.3	C(9) - C(10) - C(11) - H(11)	159.3
H(10) - C(10) - C(11) - C(13)	-148.6	H(10) - C(10) - C(11) - H(11)	-20.7
N(1) - C(1) - C(6) - H(6)	0.2	N(1) - C(1) - C(6) - C(5)	-179.8
N(1) - C(1) - C(2) - H(2)	-0.5	N(1) - C(1) - C(2) - C(3)	179.5
C(2) - C(1) - C(6) - H(6)	178.8	C(2) - C(1) - C(6) - C(5)	-1.2

Çizelge 4.6.6. (devam)

C(6) - C(1) - C(2) - H(2)	-179.1	C(6) - C(1) - C(2) - C(3)	0.9
C(13) - C(14) - C(15) - C(13)	0.0	C(13) - C(14) - C(15) - H(15)	-105.9
C(13) - C(14) - C(15) - C(16)	111.0	H(14A)- C(14) - C(15) - C(13)	107.5
H(14A)- C(14) - C(15) - H(15)	1.7	H(14A)- C(14) - C(15) - C(16)	-141.5
H(14B)- C(14) - C(15) - C(13)	-107.5	H(14B)- C(14) - C(15) - H(15)	146.6
H(14B)- C(14) - C(15) - C(16)	3.5	C(1) - C(6) - C(5) - H(5)	-178.9
C(1) - C(6) - C(5) - C(4)	1.1	H(6) - C(6) - C(5) - H(5)	1.1
H(6) - C(6) - C(5) - C(4)	-178.9	C(13) - C(15) - C(16) - H(16A)	45.7
C(13) - C(15) - C(16) - H(16B)	163.2	C(14) - C(15) - C(16) - H(16A)	-23.3
C(14) - C(15) - C(16) - H(16B)	94.1	H(15) - C(15) - C(16) - H(16A)	-166.4
H(15) - C(15) - C(16) - H(16B)	-49.0	O(4) - C(17) - C(18) - H(18A)	-0.8
O(4) - C(17) - C(18) - H(18B)	-120.8	O(4) - C(17) - C(18) - H(18C)	119.2
O(3) - C(17) - C(18) - H(18A)	179.7	O(3) - C(17) - C(18) - H(18B)	59.7
O(3) - C(17) - C(18) - H(18C)	-60.3	C(6) - C(5) - C(4) - C(3)	-0.8
C(6) - C(5) - C(4) - H(4)	179.2	H(5) - C(5) - C(4) - C(3)	179.2
H(5) - C(5) - C(4) - H(4)	-0.8	C(1) - C(2) - C(3) - H(3)	179.4
C(1) - C(2) - C(3) - C(4)	-0.6	H(2) - C(2) - C(3) - H(3)	-0.6
H(2) - C(2) - C(3) - C(4)	179.4	C(2) - C(3) - C(4) - C(5)	0.5
C(2) - C(3) - C(4) - H(4)	-179.5	H(3) - C(3) - C(4) - C(5)	-179.5
H(3) - C(3) - C(4) - H(4)	0.5		

Çizelge 4.6.7. Bileşik 163 için atomlar arasındaki bağ uzunlukları (Å)

C(1) - C(2)	1.348(5)	C(1) - C(6)	1.378(5)
C(1) - N(1)	1.455(5)	O(6) - C(8)	1.417(4)
O(6) - C(7)	1.334(5)	C(4) - H(4)	0.930(4)
C(4) - C(5)	1.346(5)	C(4) - C(3)	1.381(5)
N(5) - C(17)	1.366(5)	N(5) - C(12)	1.454(5)
N(3) - C(17)	1.377(5)	N(3) - C(16)	1.388(5)

Çizelge 4.6.7. (devam)

N(3) - C(18)	1.400(5)	O(2) - N(2)	1.209(5)
C(5) - N(2)	1.470(5)	C(5) - C(6)	1.357(5)
C(3) - C(2)	1.371(5)	C(3) - C(7)	1.460(5)
O(8) - C(16)	1.213(5)	O(7) - C(17)	1.216(5)
N(2) - O(1)	1.190(4)	O(4) - N(1)	1.213(5)
O(5) - C(7)	1.183(5)	O(3) - N(1)	1.198(4)
N(4) - C(13)	1.442(5)	N(4) - C(16)	1.364(5)
C(2) - H(2)	0.930(4)	C(8) - H(8B)	0.970(4)
C(8) - H(8A)	0.970(4)	C(8) - C(9)	1.486(5)
C(6) - H(6)	0.930(4)	C(10) - H(10A)	0.970(4)
C(10) - H(10B)	0.970(4)	C(10) - C(11)	1.450(5)
C(10) - C(9)	1.492(5)	C(11) - C(12)	1.513(5)
C(11) - C(9)	1.510(5)	C(11) - C(13)	1.513(5)
C(12) - H(12)	0.980(4)	C(12) - C(15)	1.524(5)
C(9) - H(9)	0.980(4)	C(13) - H(13)	0.980(4)
C(13) - C(14)	1.520(5)	C(19) - H(19)	0.930(4)
C(19) - C(18)	1.352(5)	C(19) - C(20)	1.354(6)
C(18) - C(23)	1.382(5)	C(14) - H(14A)	0.970(4)
C(14) - H(14B)	0.970(4)	C(23) - H(23)	0.930(4)
C(23) - C(22)	1.364(6)	C(20) - H(20)	0.930(5)
C(20) - C(21)	1.375(7)	C(15) - H(15B)	0.970(4)
C(15) - H(15A)	0.970(4)	C(21) - H(21)	0.930(5)
C(21) - C(22)	1.342(7)	C(22) - H(22)	0.930(5)

Çizelge 4.6.8. Bileşik 163 için atomlar arasındaki bağ açıları (°)

C(2)-C(1)-C(6)	122.5(4)	C(2)-C(1)-N(1)	117.7(3)
C(6)-C(1)-N(1)	119.8(3)	C(8)-O(6)-C(7)	115.9(3)

Çizelge 4.6.8. (devam)

H(4)-C(4)-C(5)	120.4(4)	H(4)-C(4)-C(3)	120.4(4)
C(5)-C(4)-C(3)	119.1(4)	C(17)-N(5)-C(12)	121.5(3)
C(17)-N(3)-C(16)	111.7(3)	C(17)-N(3)-C(18)	124.5(3)
C(16)-N(3)-C(18)	123.5(3)	C(4)-C(5)-N(2)	118.4(3)
C(4)-C(5)-C(6)	121.6(4)	N(2)-C(5)-C(6)	120.0(3)
C(4)-C(3)-C(2)	120.9(3)	C(4)-C(3)-C(7)	117.3(3)
C(2)-C(3)-C(7)	121.8(3)	O(2)-N(2)-C(5)	119.4(3)
O(2)-N(2)-O(1)	123.5(4)	C(5)-N(2)-O(1)	117.1(3)
C(13)-N(4)-C(16)	118.8(3)	C(1)-C(2)-C(3)	117.9(4)
C(1)-C(2)-H(2)	121.1(4)	C(3)-C(2)-H(2)	121.1(4)
O(6)-C(8)-H(8B)	108.6(3)	O(6)-C(8)-H(8A)	108.6(3)
O(6)-C(8)-C(9)	114.9(3)	H(8B)-C(8)-H(8A)	107.5(4)
H(8B)-C(8)-C(9)	108.6(3)	H(8A)-C(8)-C(9)	108.6(3)
C(1)-C(6)-C(5)	118.0(4)	C(1)-C(6)-H(6)	121.0(4)
C(5)-C(6)-H(6)	121.0(4)	H(10A)-C(10)-H(10B)	114.7(4)
H(10A)-C(10)-C(11)	117.6(4)	H(10A)-C(10)-C(9)	117.6(4)
H(10B)-C(10)-C(11)	117.6(4)	H(10B)-C(10)-C(9)	117.6(4)
C(11)-C(10)-C(9)	61.7(3)	N(5)-C(17)-N(3)	105.5(3)
N(5)-C(17)-O(7)	126.4(4)	N(3)-C(17)-O(7)	128.0(4)
C(1)-N(1)-O(4)	119.4(3)	C(1)-N(1)-O(3)	117.1(3)
O(4)-N(1)-O(3)	123.6(4)	C(10)-C(11)-C(12)	125.9(3)
C(10)-C(11)-C(9)	60.5(3)	C(10)-C(11)-C(13)	122.5(3)
C(12)-C(11)-C(9)	127.4(3)	C(12)-C(11)-C(13)	94.9(3)
C(9)-C(11)-C(13)	127.0(3)	O(6)-C(7)-C(3)	111.5(3)
O(6)-C(7)-O(5)	125.6(4)	C(3)-C(7)-O(5)	122.9(4)
N(5)-C(12)-C(11)	100.2(3)	N(5)-C(12)-H(12)	115.8(3)
N(5)-C(12)-C(15)	105.4(3)	C(11)-C(12)-H(12)	115.8(3)
C(11)-C(12)-C(15)	101.7(3)	H(12)-C(12)-C(15)	115.8(3)
C(8)-C(9)-C(10)	114.3(3)	C(8)-C(9)-C(11)	121.8(3)
C(8)-C(9)-H(9)	116.5(3)	C(10)-C(9)-C(11)	57.8(3)

Çizelge 4.6.8. (devam)

C(10)-C(9)-H(9)	116.5(3)	C(11)-C(9)-H(9)	116.5(3)
N(4)-C(13)-C(11)	100.8(3)	N(4)-C(13)-H(13)	115.6(3)
N(4)-C(13)-C(14)	105.3(3)	C(11)-C(13)-H(13)	115.6(3)
C(11)-C(13)-C(14)	102.1(3)	H(13)-C(13)-C(14)	115.6(3)
N(3)-C(16)-O(8)	127.4(4)	N(3)-C(16)-N(4)	105.5(3)
O(8)-C(16)-N(4)	126.9(4)	H(19)-C(19)-C(18)	120.7(4)
H(19)-C(19)-C(20)	120.7(4)	C(18)-C(19)-C(20)	118.6(4)
N(3)-C(18)-C(19)	118.3(4)	N(3)-C(18)-C(23)	120.4(4)
C(19)-C(18)-C(23)	121.3(4)	C(13)-C(14)-H(14A)	111.2(4)
C(13)-C(14)-H(14B)	111.2(4)	H(14A)-C(14)-H(14B)	109.1(4)
C(18)-C(23)-H(23)	120.3(4)	C(18)-C(23)-C(22)	119.5(4)
H(23)-C(23)-C(22)	120.3(4)	C(19)-C(20)-H(20)	119.9(5)
C(19)-C(20)-C(21)	120.1(4)	H(20)-C(20)-C(21)	119.9(5)
C(12)-C(15)-H(15B)	111.2(4)	C(12)-C(15)-H(15A)	111.2(3)
H(15B)-C(15)-H(15A)	109.1(4)	C(20)-C(21)-H(21)	119.2(5)
C(20)-C(21)-C(22)	121.6(5)	H(21)-C(21)-C(22)	119.2(6)
C(23)-C(22)-C(21)	118.9(5)	C(23)-C(22)-H(22)	120.6(5)
C(21)-C(22)-H(22)	120.6(5)		

Çizelge 4.6.9. Bileşik 163 için torsiyonel açılar

C(2) - C(1) - C(6) - C(5)	-1.0	C(6) - C(1) - C(2) - C(3)	2.1
C(6) - C(1) - C(2) - H(2)	-177.9	C(2) - C(1) - C(6) - H(6)	179.0
N(1) - C(1) - C(2) - C(3)	-177.4	C(2) - C(1) - N(1) - O(4)	-14.7
C(2) - C(1) - N(1) - O(3)	164.8	N(1) - C(1) - C(2) - H(2)	2.6
N(1) - C(1) - C(6) - C(5)	178.4	C(6) - C(1) - N(1) - O(4)	165.8
C(6) - C(1) - N(1) - O(3)	-14.6	N(1) - C(1) - C(6) - H(6)	-1.6
C(8) - O(6) - C(7) - C(3)	172.0	C(8) - O(6) - C(7) - O(5)	-7.6

Çizelge 4.6.9. (devam)

C(7) - O(6) - C(8) - H(8B)	-34.5	C(7) - O(6) - C(8) - H(8A)	-151.1
C(7) - O(6) - C(8) - C(9)	87.2	H(4) - C(4) - C(5) - N(2)	2.1
H(4) - C(4) - C(5) - C(6)	-177.8	H(4) - C(4) - C(3) - C(2)	178.9
H(4) - C(4) - C(3) - C(7)	-1.9	C(3) - C(4) - C(5) - N(2)	-177.9
C(5) - C(4) - C(3) - C(2)	-1.1	C(3) - C(4) - C(5) - C(6)	2.2
C(5) - C(4) - C(3) - C(7)	178.1	C(12) - N(5) - C(17) - N(3)	-126.9
C(12) - N(5) - C(17) - O(7)	55.6	C(17) - N(5) - C(12) - C(11)	89.2
C(17) - N(5) - C(12) - H(12)	-36.1	C(17) - N(5) - C(12) - C(15)	-165.6
C(16) - N(3) - C(17) - N(5)	11.3	C(17) - N(3) - C(16) - O(8)	171.2
C(16) - N(3) - C(17) - O(7)	-171.3	C(17) - N(3) - C(16) - N(4)	-13.4
C(18) - N(3) - C(17) - N(5)	-174.9	C(18) - N(3) - C(17) - O(7)	2.6
C(17) - N(3) - C(18) - C(19)	55.4	C(17) - N(3) - C(18) - C(23)	-124.9
C(18) - N(3) - C(16) - O(8)	-2.7	C(18) - N(3) - C(16) - N(4)	172.7
C(16) - N(3) - C(18) - C(19)	-131.5	C(16) - N(3) - C(18) - C(23)	48.3
C(4) - C(5) - N(2) - O(2)	-11.3	C(4) - C(5) - N(2) - O(1)	169.8
C(4) - C(5) - C(6) - C(1)	-1.2	C(4) - C(5) - C(6) - H(6)	178.8
N(2) - C(5) - C(6) - C(1)	178.9	C(6) - C(5) - N(2) - O(2)	168.6
C(6) - C(5) - N(2) - O(1)	-10.3	N(2) - C(5) - C(6) - H(6)	-1.1
C(4) - C(3) - C(2) - C(1)	-1.0	C(4) - C(3) - C(2) - H(2)	179.0
C(4) - C(3) - C(7) - O(6)	-168.8	C(4) - C(3) - C(7) - O(5)	10.8
C(7) - C(3) - C(2) - C(1)	179.8	C(2) - C(3) - C(7) - O(6)	10.5
C(2) - C(3) - C(7) - O(5)	-170.0	C(7) - C(3) - C(2) - H(2)	-0.2
C(13) - N(4) - C(16) - N(3)	129.4	C(13) - N(4) - C(16) - O(8)	-55.1
C(16) - N(4) - C(13) - C(11)	-86.9	C(16) - N(4) - C(13) - H(13)	38.4
C(16) - N(4) - C(13) - C(14)	167.3	O(6) - C(8) - C(9) - C(10)	155.9
O(6) - C(8) - C(9) - C(11)	90.0	O(6) - C(8) - C(9) - H(9)	-63.6
H(8B) - C(8) - C(9) - C(10)	-82.4	H(8B) - C(8) - C(9) - C(11)	-148.3
H(8B) - C(8) - C(9) - H(9)	58.1	H(8A) - C(8) - C(9) - C(10)	34.2
H(8A) - C(8) - C(9) - C(11)	-31.7	H(8A) - C(8) - C(9) - H(9)	174.7
H(10A) - C(10) - C(11) - C(12)	8.6	H(10A) - C(10) - C(11) - C(9)	-108.2

Çizelge 4.6.9. (devam)

H(10A)- C(10) - C(11) - C(13)	134.5	H(10A)- C(10) - C(9) - C(8)	-5.3
H(10A)- C(10) - C(9) - C(11)	108.2	H(10A)- C(10) - C(9) - H(9)	-145.8
H(10B)- C(10) - C(11) - C(12)	-135.0	H(10B)- C(10) - C(11) - C(9)	108.2
H(10B)- C(10) - C(11) - C(13)	-9.1	H(10B)- C(10) - C(9) - C(8)	138.3
H(10B)- C(10) - C(9) - C(11)	-108.2	H(10B)- C(10) - C(9) - H(9)	-2.2
C(11) - C(10) - C(9) - C(8)	-113.5	C(11) - C(10) - C(9) - C(11)	0.0
C(9) - C(10) - C(11) - C(12)	116.8	C(9) - C(10) - C(11) - C(9)	0.0
C(11) - C(10) - C(9) - H(9)	106.0	C(9) - C(10) - C(11) - C(13)	-117.3
C(10) - C(11) - C(12) - N(5)	-170.7	C(10) - C(11) - C(12) - H(12)	-45.4
C(10) - C(11) - C(12) - C(15)	81.1	C(10) - C(11) - C(9) - C(8)	100.5
C(10) - C(11) - C(9) - C(10)	0.0	C(10) - C(11) - C(9) - H(9)	-106.0
C(10) - C(11) - C(13) - N(4)	168.4	C(10) - C(11) - C(13) - H(13)	43.0
C(10) - C(11) - C(13) - C(14)	-83.3	C(9) - C(11) - C(12) - N(5)	-92.9
C(12) - C(11) - C(9) - C(8)	-14.1	C(12) - C(11) - C(9) - C(10)	-114.6
C(9) - C(11) - C(12) - H(12)	32.4	C(12) - C(11) - C(9) - H(9)	139.4
C(9) - C(11) - C(12) - C(15)	158.8	C(13) - C(11) - C(12) - N(5)	52.6
C(12) - C(11) - C(13) - N(4)	-52.8	C(13) - C(11) - C(12) - H(12)	178.0
C(12) - C(11) - C(13) - H(13)	-178.1	C(12) - C(11) - C(13) - C(14)	55.6
C(13) - C(11) - C(12) - C(15)	-55.6	C(9) - C(11) - C(13) - N(4)	93.0
C(13) - C(11) - C(9) - C(8)	-149.3	C(13) - C(11) - C(9) - C(10)	110.2
C(13) - C(11) - C(9) - H(9)	4.3	C(9) - C(11) - C(13) - H(13)	-32.4
C(9) - C(11) - C(13) - C(14)	-158.7	N(5) - C(12) - C(15) - H(15B)	171.9
N(5) - C(12) - C(15) - H(15A)	50.1	C(11) - C(12) - C(15) - H(15B)	-83.9
C(11) - C(12) - C(15) - H(15A)	154.3	H(12) - C(12) - C(15) - H(15B)	42.5
H(12) - C(12) - C(15) - H(15A)	-79.3	N(4) - C(13) - C(14) - H(14A)	-48.8
N(4) - C(13) - C(14) - H(14B)	-170.7	C(11) - C(13) - C(14) - H(14A)	-153.7
C(11) - C(13) - C(14) - H(14B)	84.4	H(13) - C(13) - C(14) - H(14A)	80.0
H(13) - C(13) - C(14) - H(14B)	-41.8	H(19) - C(19) - C(18) - N(3)	1.2
H(19) - C(19) - C(18) - C(23)	-178.5	H(19) - C(19) - C(20) - H(20)	0.0
H(19) - C(19) - C(20) - C(21)	180.0	C(20) - C(19) - C(18) - N(3)	-178.8

Çizelge 4.6.9. (devam)

C(20) - C(19) - C(18) - C(23)	1.5	C(18) - C(19) - C(20) - H(20)	180.0
C(18) - C(19) - C(20) - C(21)	0.0	N(3) - C(18) - C(23) - H(23)	-1.1
N(3) - C(18) - C(23) - C(22)	178.9	C(19) - C(18) - C(23) - H(23)	178.7
C(19) - C(18) - C(23) - C(22)	-1.4	C(18) - C(23) - C(22) - C(21)	-0.2
C(18) - C(23) - C(22) - H(22)	179.8	H(23) - C(23) - C(22) - C(21)	179.8
H(23) - C(23) - C(22) - H(22)	-0.3	C(19) - C(20) - C(21) - H(21)	178.4
C(19) - C(20) - C(21) - C(22)	-1.6	H(20) - C(20) - C(21) - H(21)	-1.6
H(20) - C(20) - C(21) - C(22)	178.4	C(20) - C(21) - C(22) - C(23)	1.7
C(20) - C(21) - C(22) - H(22)	-178.3	H(21) - C(21) - C(22) - C(23)	-178.3
H(21) - C(21) - C(22) - H(22)	1.7		

Çizelge 4.6.10. Bileşik 171 için atomlar arasındaki bağ uzunlukları (Å)

O(3) - H(3O)	0.875	C(19) - O(5)	1.152(19)
C(19) - O(4)	1.190(19)	C(20) - H(20A)	0.960(15)
C(20) - H(20B)	0.960(14)	C(20) - H(20C)	0.960(14)
O(2) - C(2)	1.218(8)	C(3) - C(8)	1.390(9)
C(3) - C(2)	1.486(9)	C(3) - C(4)	1.383(9)
O(1) - C(9)	1.215(8)	C(10) - H(10)	0.980(7)
C(10) - C(9)	1.524(9)	C(8) - C(9)	1.470(9)
C(8) - C(7)	1.389(9)	C(2) - C(1)	1.506(9)
C(1) - H(1)	0.980(7)	C(15) - C(11)	1.519(9)
C(15) - C(17)	1.481(10)	C(15) - C(14)	1.517(9)
C(15) - C(16)	1.494(10)	C(7) - H(7)	0.930(7)
C(7) - C(6)	1.370(11)	C(5) - H(5)	0.930(8)
C(5) - C(4)	1.374(11)	C(5) - C(6)	1.392(10)
C(11) - H(11)	0.980(7)	C(11) - C(12)	1.512(10)
C(17) - H(17)	0.980(7)	C(17) - C(16)	1.510(11)
C(17) - C(18)	1.483(11)	C(4) - H(4)	0.930(7)

Çizelge 4.6.10. (devam)

C(13) - H(13)	0.930(8)	C(13) - C(14)	1.522(11)
C(13) - C(12)	1.299(11)	C(14) - H(14)	0.980(7)
C(6) - H(6)	0.930(8)	C(12) - H(12)	0.930(8)
C(16) - H(16A)	0.970(8)	C(16) - H(16B)	0.970(8)
C(18) - H(18A)	0.970(9)	C(18) - H(18B)	0.970(9)

Çizelge 4.6.11. Bileşik 171 için atomlar arasındaki bağ açıları (°)

O(5)-C(19)-O(4)	128.9(18)	H(20A)-C(20)-H(20B)	109.5(15)
H(20A)-C(20)-H(20C)	109.5(13)	H(20B)-C(20)-H(20C)	109.5(12)
C(8)-C(3)-C(2)	121.4(6)	C(8)-C(3)-C(4)	119.8(6)
C(2)-C(3)-C(4)	118.8(6)	H(10)-C(10)-C(9)	108.2(6)
C(3)-C(8)-C(9)	123.5(6)	C(3)-C(8)-C(7)	118.8(6)
C(9)-C(8)-C(7)	117.7(6)	O(2)-C(2)-C(3)	121.9(6)
O(2)-C(2)-C(1)	118.5(6)	C(3)-C(2)-C(1)	119.6(6)
O(1)-C(9)-C(10)	119.4(6)	O(1)-C(9)-C(8)	121.3(6)
C(10)-C(9)-C(8)	119.3(6)	C(2)-C(1)-H(1)	107.2(6)
C(11)-C(15)-C(17)	126.6(6)	C(11)-C(15)-C(14)	95.8(5)
C(11)-C(15)-C(16)	122.7(6)	C(17)-C(15)-C(14)	126.3(6)
C(17)-C(15)-C(16)	61.0(5)	C(14)-C(15)-C(16)	125.4(6)
C(8)-C(7)-H(7)	119.4(7)	C(8)-C(7)-C(6)	121.2(7)
H(7)-C(7)-C(6)	119.4(7)	H(5)-C(5)-C(4)	120.3(7)
H(5)-C(5)-C(6)	120.3(8)	C(4)-C(5)-C(6)	119.4(7)
C(15)-C(11)-H(11)	116.7(6)	C(15)-C(11)-C(12)	99.5(6)
H(11)-C(11)-C(12)	116.7(7)	C(15)-C(17)-H(17)	116.2(7)
C(15)-C(17)-C(16)	59.9(5)	C(15)-C(17)-C(18)	119.9(7)
H(17)-C(17)-C(16)	116.2(7)	H(17)-C(17)-C(18)	116.2(7)
C(16)-C(17)-C(18)	116.8(7)	C(3)-C(4)-C(5)	121.0(6)
C(3)-C(4)-H(4)	119.5(7)	C(5)-C(4)-H(4)	119.5(7)

Çizelge 4.6.11. (devam)

H(13)-C(13)-C(14)	125.9(7)	H(13)-C(13)-C(12)	125.9(8)
C(14)-C(13)-C(12)	108.1(7)	C(15)-C(14)-C(13)	98.8(6)
C(15)-C(14)-H(14)	116.4(6)	C(13)-C(14)-H(14)	116.4(7)
C(7)-C(6)-C(5)	119.7(7)	C(7)-C(6)-H(6)	120.1(8)
C(5)-C(6)-H(6)	120.1(8)	C(11)-C(12)-C(13)	108.5(7)
C(11)-C(12)-H(12)	125.8(8)	C(13)-C(12)-H(12)	125.8(8)
C(15)-C(16)-C(17)	59.1(5)	C(15)-C(16)-H(16A)	117.9(7)
C(15)-C(16)-H(16B)	117.9(7)	C(17)-C(16)-H(16A)	117.9(7)
C(17)-C(16)-H(16B)	117.9(7)	H(16A)-C(16)-H(16B)	115.0(8)
C(17)-C(18)-H(18A)	110.8(7)	C(17)-C(18)-H(18B)	110.8(8)
H(18A)-C(18)-H(18B)	108.9(8)		

Çizelge 4.6.12. Bileşik 171 için torsiyonel açılar

C(8) - C(3) - C(2) - O(2)	176.9	C(2) - C(3) - C(8) - C(9)	-2.6
C(8) - C(3) - C(2) - C(1)	-0.6	C(2) - C(3) - C(8) - C(7)	178.0
C(4) - C(3) - C(8) - C(9)	178.9	C(4) - C(3) - C(8) - C(7)	-0.5
C(8) - C(3) - C(4) - C(5)	0.4	C(8) - C(3) - C(4) - H(4)	-179.6
C(4) - C(3) - C(2) - O(2)	-4.5	C(4) - C(3) - C(2) - C(1)	178.0
C(2) - C(3) - C(4) - C(5)	-178.2	C(2) - C(3) - C(4) - H(4)	1.8
H(10) - C(10) - C(9) - O(1)	-62.2	H(10) - C(10) - C(9) - C(8)	117.5
C(3) - C(8) - C(9) - O(1)	-174.8	C(3) - C(8) - C(9) - C(10)	5.6
C(3) - C(8) - C(7) - H(7)	179.6	C(3) - C(8) - C(7) - C(6)	-0.4
C(7) - C(8) - C(9) - O(1)	4.6	C(7) - C(8) - C(9) - C(10)	-175.0
C(9) - C(8) - C(7) - H(7)	0.2	C(9) - C(8) - C(7) - C(6)	-179.8
O(2) - C(2) - C(1) - H(1)	61.5	C(3) - C(2) - C(1) - H(1)	-120.9
C(17) - C(15) - C(11) - H(11)	30.5	C(11) - C(15) - C(17) - H(17)	142.5
C(17) - C(15) - C(11) - C(12)	-95.9	C(11) - C(15) - C(17) - C(16)	-111.0
C(11) - C(15) - C(17) - C(18)	-5.5	C(14) - C(15) - C(11) - H(11)	175.3
C(11) - C(15) - C(14) - C(13)	-49.5	C(11) - C(15) - C(14) - H(14)	-175.0

Çizelge 4.6.12. (devam)

C(14) - C(15) - C(11) - C(12)	48.9	C(16) - C(15) - C(11) - H(11)	-45.5
C(11) - C(15) - C(16) - C(17)	117.0	C(16) - C(15) - C(11) - C(12)	-172.0
C(11) - C(15) - C(16) - H(16A)	9.5	C(11) - C(15) - C(16) - H(16B)	-135.6
C(14) - C(15) - C(17) - H(17)	8.1	C(17) - C(15) - C(14) - C(13)	95.3
C(17) - C(15) - C(14) - H(14)	-30.2	C(14) - C(15) - C(17) - C(16)	114.5
C(14) - C(15) - C(17) - C(18)	-140.0	C(17) - C(15) - C(16) - C(17)	0.0
C(16) - C(15) - C(17) - H(17)	-106.4	C(16) - C(15) - C(17) - C(16)	0.0
C(17) - C(15) - C(16) - H(16A)	-107.4	C(17) - C(15) - C(16) - H(16B)	107.4
C(16) - C(15) - C(17) - C(18)	105.5	C(14) - C(15) - C(16) - C(17)	-115.9
C(16) - C(15) - C(14) - C(13)	172.9	C(16) - C(15) - C(14) - H(14)	47.4
C(14) - C(15) - C(16) - H(16A)	136.6	C(14) - C(15) - C(16) - H(16B)	-8.5
C(8) - C(7) - C(6) - C(5)	1.5	C(8) - C(7) - C(6) - H(6)	-178.5
H(7) - C(7) - C(6) - C(5)	-178.5	H(7) - C(7) - C(6) - H(6)	1.5
H(5) - C(5) - C(4) - C(3)	-179.3	H(5) - C(5) - C(4) - H(4)	0.7
H(5) - C(5) - C(6) - C(7)	178.4	H(5) - C(5) - C(6) - H(6)	-1.6
C(6) - C(5) - C(4) - C(3)	0.7	C(4) - C(5) - C(6) - C(7)	-1.6
C(6) - C(5) - C(4) - H(4)	-179.3	C(4) - C(5) - C(6) - H(6)	178.4
C(15) - C(11) - C(12) - C(13)	-30.9	C(15) - C(11) - C(12) - H(12)	149.1
H(11) - C(11) - C(12) - C(13)	-157.3	H(11) - C(11) - C(12) - H(12)	22.7
C(15) - C(17) - C(16) - C(15)	0.0	C(15) - C(17) - C(16) - H(16A)	107.4
C(15) - C(17) - C(16) - H(16B)	-107.4	C(15) - C(17) - C(18) - H(18A)	-36.3
C(15) - C(17) - C(18) - H(18B)	-157.2	H(17) - C(17) - C(16) - C(15)	106.4
H(17) - C(17) - C(16) - H(16A)	-146.1	H(17) - C(17) - C(16) - H(16B)	-1.0
H(17) - C(17) - C(18) - H(18A)	175.7	H(17) - C(17) - C(18) - H(18B)	54.8
C(18) - C(17) - C(16) - C(15)	-110.6	C(18) - C(17) - C(16) - H(16A)	-3.2
C(18) - C(17) - C(16) - H(16B)	142.0	C(16) - C(17) - C(18) - H(18A)	32.7
C(16) - C(17) - C(18) - H(18B)	-88.2	H(13) - C(13) - C(14) - C(15)	-146.3
H(13) - C(13) - C(14) - H(14)	-20.8	H(13) - C(13) - C(12) - C(11)	178.3
H(13) - C(13) - C(12) - H(12)	-1.7	C(12) - C(13) - C(14) - C(15)	33.7
C(14) - C(13) - C(12) - C(11)	-1.7	C(12) - C(13) - C(14) - H(14)	159.2

Çizelge 4.6.13. Bileşik 172 için atomlar arasındaki bağ uzunlukları (Å)

O(3) - C(19)	1.341(10)	O(2) - C(2)	1.207(9)
O(1) - C(9)	1.196(10)	O(4) - C(19)	1.187(10)
C(10) - C(11)	1.507(10)	C(10) - C(9)	1.480(11)
C(10) - C(1)	1.341(10)	C(15) - C(11)	1.524(10)
C(15) - C(17)	1.529(10)	C(15) - C(16)	1.504(10)
C(15) - C(14)	1.524(10)	C(2) - C(3)	1.503(11)
C(2) - C(1)	1.461(11)	C(13) - H(13)	0.980(7)
C(13) - C(1)	1.525(10)	C(19) - C(20)	1.491(11)
C(11) - H(11)	0.980(7)	C(17) - H(17A)	0.970(8)
C(17) - H(17B)	0.970(8)	C(16) - H(16)	0.980(8)
C(16) - C(18)	1.488(11)	C(3) - C(8)	1.386(11)
C(3) - C(4)	1.384(11)	C(18) - H(18A)	0.970(8)
C(18) - H(18B)	0.970(8)	C(8) - C(9)	1.487(11)
C(8) - C(7)	1.390(11)	C(12) - H(12)	0.980(8)
C(14) - H(14)	0.980(7)	C(4) - H(4)	0.930(8)
C(4) - C(5)	1.377(12)	C(20) - H(20A)	0.960(8)
C(20) - H(20B)	0.960(9)	C(20) - H(20C)	0.960(9)
C(7) - H(7)	0.930(9)	C(7) - C(6)	1.368(14)
C(6) - H(6)	0.930(9)	C(6) - C(5)	1.359(13)
C(5) - H(5)	0.930(10)		

Çizelge 4.6.14. Bileşik 172 için atomlar arasındaki bağ açıları (°)

C(11)-C(10)-C(9)	128.4(7)	C(11)-C(10)-C(1)	108.5(7)
C(9)-C(10)-C(1)	122.7(7)	C(11)-C(15)-C(17)	118.6(6)
C(11)-C(15)-C(16)	121.0(6)	C(11)-C(15)-C(14)	104.1(6)
C(17)-C(15)-C(16)	61.4(5)	C(17)-C(15)-C(14)	125.4(6)
C(16)-C(15)-C(14)	122.7(6)	O(2)-C(2)-C(3)	122.5(7)

Çizelge 4.6.14. (devam)

O(2)-C(2)-C(1)	122.7(7)	C(3)-C(2)-C(1)	114.8(7)
H(13)-C(13)-C(1)	116.4(6)	O(3)-C(19)-O(4)	124.6(8)
O(3)-C(19)-C(20)	110.3(7)	O(4)-C(19)-C(20)	125.1(8)
C(10)-C(11)-C(15)	104.5(6)	C(10)-C(11)-H(11)	116.2(7)
C(15)-C(11)-H(11)	116.2(7)	C(15)-C(17)-H(17A)	117.9(7)
C(15)-C(17)-H(17B)	117.9(7)	H(17A)-C(17)-H(17B)	115.1(8)
C(15)-C(16)-H(16)	115.3(7)	C(15)-C(16)-C(18)	121.2(7)
H(16)-C(16)-C(18)	115.3(7)	C(2)-C(3)-C(8)	121.4(7)
C(2)-C(3)-C(4)	118.9(7)	C(8)-C(3)-C(4)	119.8(7)
C(16)-C(18)-H(18A)	109.2(7)	C(16)-C(18)-H(18B)	109.2(7)
H(18A)-C(18)-H(18B)	107.9(8)	C(3)-C(8)-C(9)	122.0(7)
C(3)-C(8)-C(7)	119.1(8)	C(9)-C(8)-C(7)	118.9(7)
O(1)-C(9)-C(10)	121.7(8)	O(1)-C(9)-C(8)	123.3(7)
C(10)-C(9)-C(8)	115.0(7)	C(10)-C(1)-C(2)	124.0(7)
C(10)-C(1)-C(13)	106.9(6)	C(2)-C(1)-C(13)	129.0(7)
C(15)-C(14)-H(14)	109.4(6)	C(3)-C(4)-H(4)	120.0(8)
C(3)-C(4)-C(5)	119.9(8)	H(4)-C(4)-C(5)	120.1(8)
C(19)-C(20)-H(20A)	109.5(8)	C(19)-C(20)-H(20B)	109.5(7)
C(19)-C(20)-H(20C)	109.5(8)	H(20A)-C(20)-H(20B)	109.5(8)
H(20A)-C(20)-H(20C)	109.5(8)	H(20B)-C(20)-H(20C)	109.5(9)
C(8)-C(7)-H(7)	119.8(9)	C(8)-C(7)-C(6)	120.4(8)
H(7)-C(7)-C(6)	119.8(9)	C(7)-C(6)-H(6)	119.8(9)
C(7)-C(6)-C(5)	120.5(9)	H(6)-C(6)-C(5)	119.8(10)
C(4)-C(5)-C(6)	120.4(9)	C(4)-C(5)-H(5)	119.8(9)
C(6)-C(5)-H(5)	119.8(9)		

Çizelge 4.6.15. Bileşik 172 için torsiyonel açılar

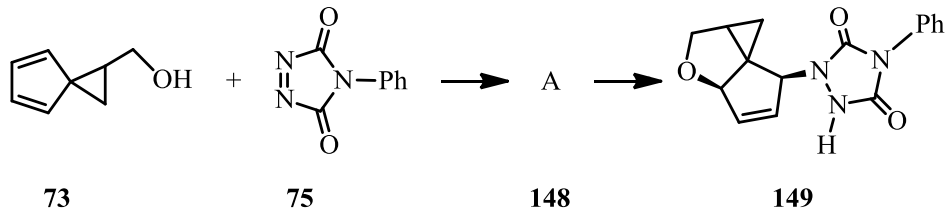
C(11) - C(10) - C(9) - O(1)	-6.4	C(9) - C(10) - C(11) - C(15)	-101.6
C(9) - C(10) - C(11) - H(11)	27.9	C(11) - C(10) - C(9) - C(8)	172.8
C(1) - C(10) - C(11) - C(15)	70.6	C(11) - C(10) - C(1) - C(2)	-176.6
C(11) - C(10) - C(1) - C(13)	-0.1	C(1) - C(10) - C(11) - H(11)	-159.9
C(1) - C(10) - C(9) - O(1)	-177.6	C(9) - C(10) - C(1) - C(2)	-3.8
C(9) - C(10) - C(1) - C(13)	172.7	C(1) - C(10) - C(9) - C(8)	1.6
C(17) - C(15) - C(11) - C(10)	73.7	C(17) - C(15) - C(11) - H(11)	-55.7
C(11) - C(15) - C(17) - H(17A)	4.5	C(11) - C(15) - C(17) - H(17B)	-140.9
C(16) - C(15) - C(11) - C(10)	145.7	C(16) - C(15) - C(11) - H(11)	16.3
C(11) - C(15) - C(16) - H(16)	-2.0	C(11) - C(15) - C(16) - C(18)	145.2
C(14) - C(15) - C(11) - C(10)	-71.1	C(14) - C(15) - C(11) - H(11)	159.5
C(11) - C(15) - C(14) - H(14)	-111.2	C(16) - C(15) - C(17) - H(17A)	-107.3
C(16) - C(15) - C(17) - H(17B)	107.3	C(17) - C(15) - C(16) - H(16)	105.9
C(17) - C(15) - C(16) - C(18)	-106.8	C(14) - C(15) - C(17) - H(17A)	141.2
C(14) - C(15) - C(17) - H(17B)	-4.2	C(17) - C(15) - C(14) - H(14)	107.2
C(14) - C(15) - C(16) - H(16)	-138.3	C(14) - C(15) - C(16) - C(18)	8.9
C(16) - C(15) - C(14) - H(14)	31.2	O(2) - C(2) - C(3) - C(8)	-177.0
O(2) - C(2) - C(3) - C(4)	1.8	O(2) - C(2) - C(1) - C(10)	-179.6
O(2) - C(2) - C(1) - C(13)	4.7	C(3) - C(2) - C(1) - C(10)	2.6
C(3) - C(2) - C(1) - C(13)	-173.1	C(1) - C(2) - C(3) - C(8)	0.8
C(1) - C(2) - C(3) - C(4)	179.6	H(13) - C(13) - C(1) - C(10)	159.6
H(13) - C(13) - C(1) - C(2)	-24.1	O(3) - C(19) - C(20) - H(20A)	1.4
O(3) - C(19) - C(20) - H(20B)	-118.7	O(3) - C(19) - C(20) - H(20C)	121.3
O(4) - C(19) - C(20) - H(20A)	-179.6	O(4) - C(19) - C(20) - H(20B)	60.4
O(4) - C(19) - C(20) - H(20C)	-59.6	C(15) - C(16) - C(18) - H(18A)	35.3
C(15) - C(16) - C(18) - H(18B)	153.1	H(16) - C(16) - C(18) - H(18A)	-177.4
H(16) - C(16) - C(18) - H(18B)	-59.6	C(2) - C(3) - C(8) - C(9)	-2.9
C(2) - C(3) - C(8) - C(7)	177.5	C(2) - C(3) - C(4) - H(4)	3.4
C(2) - C(3) - C(4) - C(5)	-176.6	C(4) - C(3) - C(8) - C(9)	178.3
C(8) - C(3) - C(4) - H(4)	-177.8	C(4) - C(3) - C(8) - C(7)	-1.3

Çizelge 4.6.15. (devam)

C(8) - C(3) - C(4) - C(5)	2.2	C(3) - C(8) - C(9) - O(1)	-179.1
C(3) - C(8) - C(9) - C(10)	1.8	C(3) - C(8) - C(7) - H(7)	-179.5
C(3) - C(8) - C(7) - C(6)	0.5	C(7) - C(8) - C(9) - O(1)	0.6
C(7) - C(8) - C(9) - C(10)	-178.6	C(9) - C(8) - C(7) - H(7)	0.8
C(9) - C(8) - C(7) - C(6)	-179.2	C(3) - C(4) - C(5) - C(6)	-2.4
C(3) - C(4) - C(5) - H(5)	177.6	H(4) - C(4) - C(5) - C(6)	177.6
H(4) - C(4) - C(5) - H(5)	-2.4	C(8) - C(7) - C(6) - H(6)	179.4
C(8) - C(7) - C(6) - C(5)	-0.6	H(7) - C(7) - C(6) - H(6)	-0.6
H(7) - C(7) - C(6) - C(5)	179.4	C(7) - C(6) - C(5) - C(4)	1.6
C(7) - C(6) - C(5) - H(5)	-178.4	H(6) - C(6) - C(5) - C(4)	-178.4
H(6) - C(6) - C(5) - H(5)	1.6		

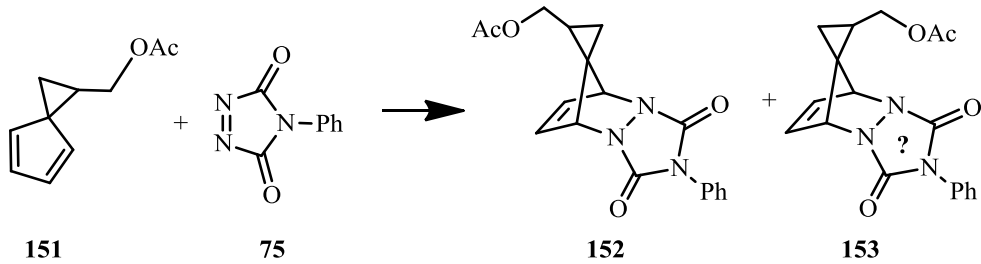
5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Çalışmada, spiro[2.4]hepta-4,6-dien-1-ilmetanol (**73**) ve onun ester türevlerinin PTAD (feniltriazolindion) (**75**), dietildiazodiasetat (**76**) ve naftokinon (**67**), gibi dienofiller ile olan siklokatılma ürünlerinde meydana gelecek düzenlenmelerin incelenmesi amaç edilmiştir. Alkol **73** sentezlendikten sonra PTAD ile tepkimesi yapılmış ve tepkimede oluşan ürünün düzenlenerek **149** ürününe dönüştüğü belirlenmiştir. PTAD katılma ürünlerinin bu şekilde düzenlenmesi bilindiği kadarıyla literatürde yenidir. Oluşan **A** ara ürününün yapısının ne olduğu ve bu düzenlemenin nasıl olduğunu açıklamak için bazı tepkimeler yapılmıştır.



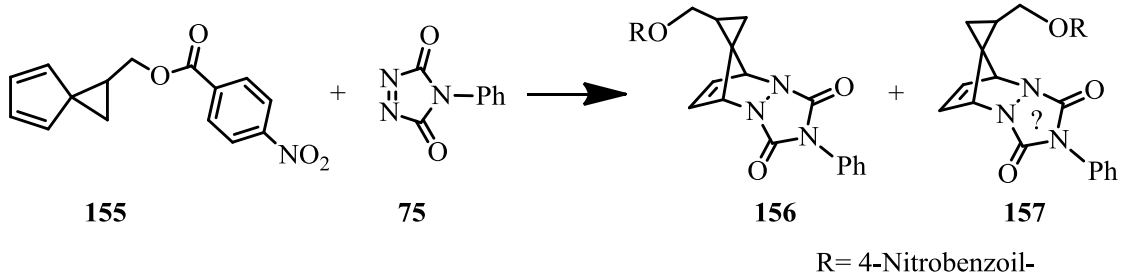
Şema 5.1

Katılma ürünü **A**'nın kararlı yapısını elde etmek için **73** asetat türevi olan **151** sentezlendikten sonra onun PTAD ile tepkimesi yapıldı ve tepkimeden iki ürünün oluştuğu gözlemlendi. Bunlarda biri (**152**) izole edildi ve yapısı belirlendi. Diğer ürün izole edilemedi ve onun yapısının **153** olabileceği tahmin edilmektedir.



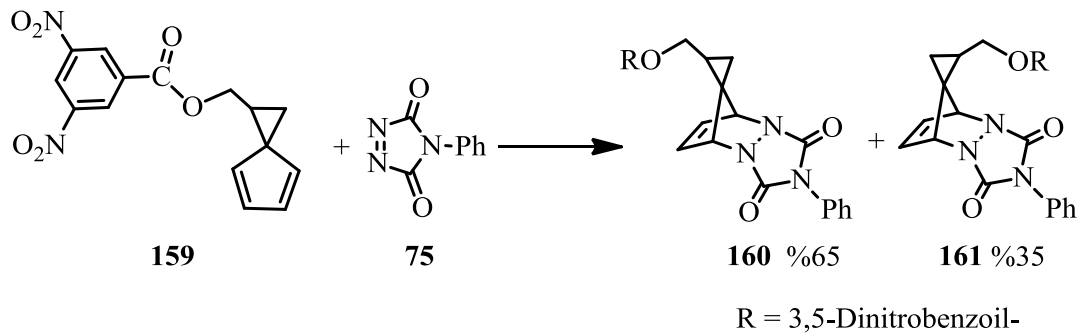
Şema 5.2

İzole edilemeyen **153** yapısındaki ürünleri elde edebilmek amacıyla spiroalkol **73**'ün *p*-nitrobenzoat esteri **155** sentezlendikten sonra onun PTAD ile tepkimesi yapıldı ve tepkimede asetat **151**'inki gibi iki ürünün (**156** ve **157**) oluştuğu gözlemlendi. Bu tepkime karışımından **156** izole edildi ancak **153** yapısında olabilecek **157** izole edilemedi.



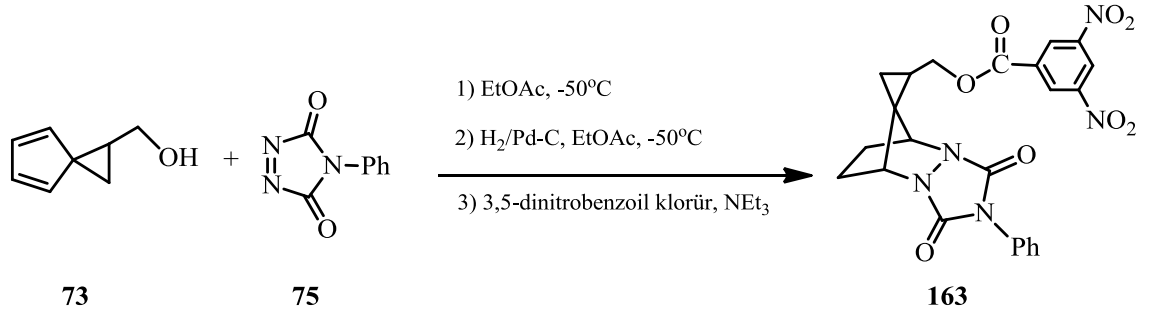
Şema 5.3

İzomerler arasındaki polarlığı arttırmak ve onları ayırabilmek amacıyla, alkol **73**'ün 3,5-dinitrobenzoat esteri **159** hazırlandı. PTAD'nin **159** ile tepkimesinde öncekiler gibi iki izomerik ürünün oluştuğu gözlemlendi. Oluşan bu iki ürün **160** ve **161** izole edilebildi.



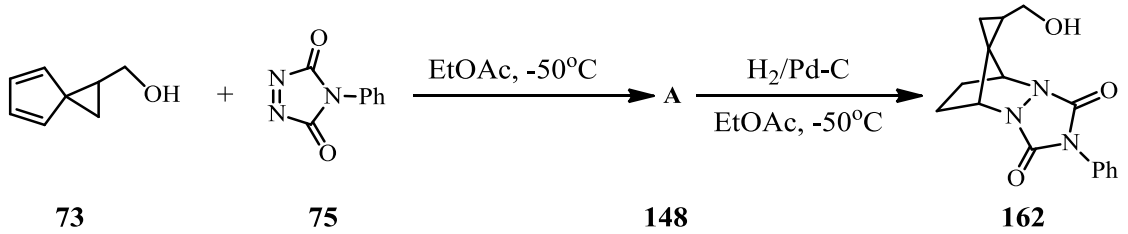
Şema 5.4

Ester yapısındaki katılma ürünlerinin (**152**, **156**, **160** ve **161**) kararlı olmaları düzenlenmede OH grubunun etkili olduğunu ve izole çift bağın tek başına etkili olmadığını gösterir.



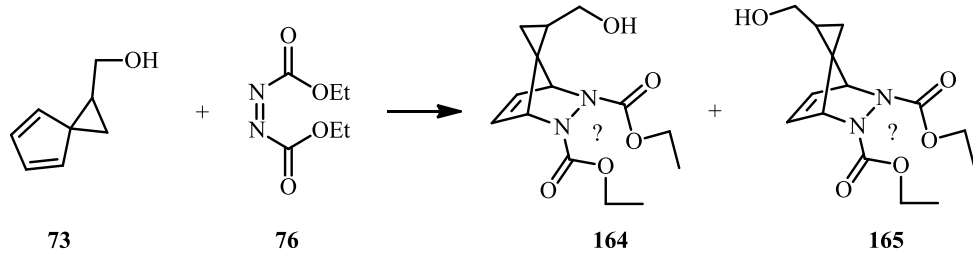
Şema 5.5

Ara ürün **A**'nın yapısını belirlemek ve yapıdaki çift bağ olmadan OH'ın etkisini ortaya koymak amacıyla, **A** oluşur-oluşmaz onun iskelet yapısını bozmayacak tepkimeler denendi. Ara ürün **A**'nın bromla ve tetrazinle değişik şartlarda tepkimeleri yapıldı, ama bu tepkimelerden herhangi bir ürün henüz izole edilemedi. Ara ürün **A**'nın katalitik hidrojenasyonu ve peşine 3,5-dinitrobenzoil klorürle esterleşme tepkimeleri yapıldı ve **163** katımla ürünü izole edildi. Bu ürünün yapısı bize **A** yapısını verir (Şema 5.5).



Şema 5.6

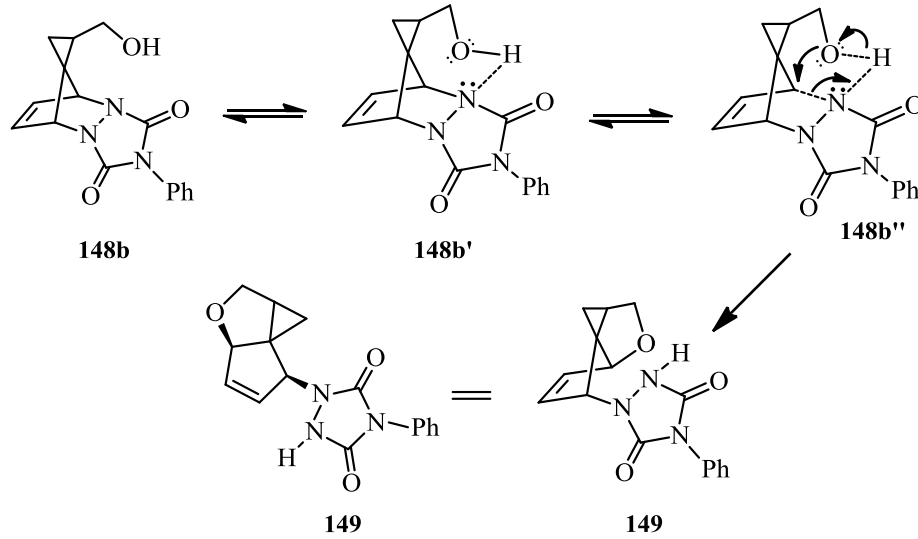
Ara ürün **A**'daki OH grubunun çift bağ olmadan düzenlenmeye etkisi görmek amacıyla **A**'nın katalitik hidrojenasyonundan sonraki doymuş alkol yapısı **162** elde edildi ve zamanla kontrol edildi. Alkol **162**'nin zamanla bozulmadığı gözlemlendi, dolayısıyla yapıdaki OH grubunun tek başına (çift bağısız) molekülü düzenlenmeye götürmediği anlaşıldı.



Şema 5.7

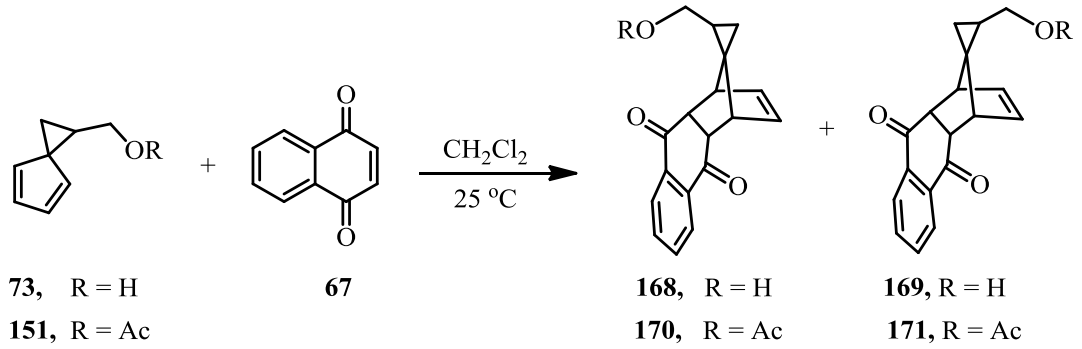
PTAD'ye benzer bir dienofil olan dietildiazodiasetat (**76**) ile alkol **73**'ün tepkimesi yapıldı ve burada da iki ürünün oluştuğu gözlemlendi. Bunlardan birisi (**164**) izole edildi ama onda herhangi bir düzenleme görülmeydi.

Yukarıdaki bilgilere dayanarak **A**'nın düzenlenme mekanizmasının Şema 5.8'deki gibi olduğu belirlendi.



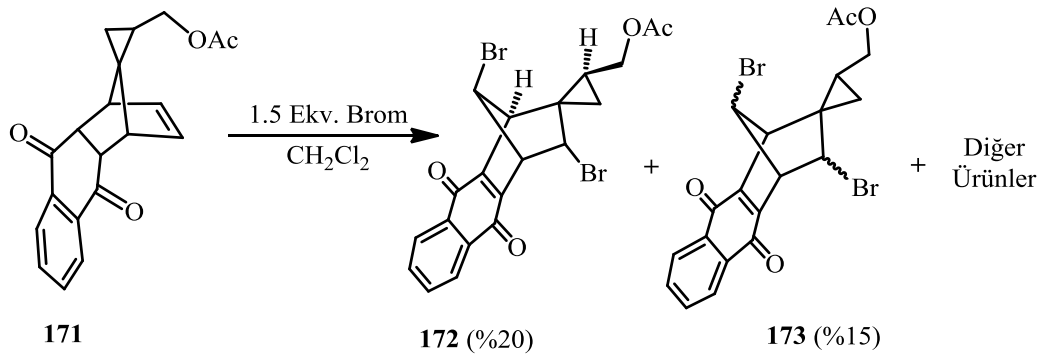
Şema 5.8

Alkol **73** ve asetat türevi **151**'in 1,4-naftokinonla tepkimelerinin her birinden ikişer ürün olmak üzere toplam 4 siklokatılma ürününün (**168-171**) oluştuğu gözlemlendi. Bunlardan **169** hariç diğerleri izole edildi. Spektroskopik bilgilerden (data) **170** ve **171**'in yapıları belirlendi ama **168**'in yapısı kesin olmayıp tahminidir.



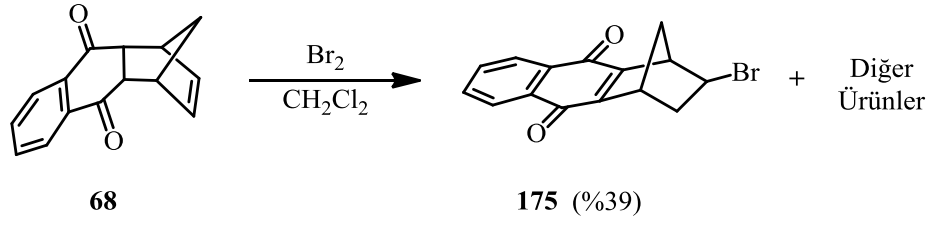
Şema 5.9

Siklokatlma ürünü **171**'in moleküler bromla (1,5 ekivalent) bromlama tepkimesi yapıldı ve ürün karışımından iki izomerik düzenlenme ürünü elde edildi. Bunlardan **172**'nin kesin yapısı belirlendi ama **173**'ün kesin yapısı henüz belirlenmedi. Bu düzenlenme ürünleri de oldukça ilginçtir. Düzenlenme ürünlerindeki kinon halkaları yükseltgenmiştir. Ayrıca, **172**'deki bromların konfigürasyonları da ilginçtir (Şema 5.10).



Şema 5.10

Siklokatlma ürünü **171**'deki düzenlenmeye ışık tutması amacıyla, bileşik **68** sentezlenerek onun da aynı şekilde moleküler bromlama tepkimesi yapıldı ve ürün karışımından sadece bir ürün izole edildi. Bu ürünün yapısı henüz kesin olarak belirlenemedi. Bileşiğin iskelet yapısı ve içerdiği fonksiyonel gruplar tahmin edildi.



Şema 5.11

Bu düzenlenme ürünü **175**'in oluşumu ve yapısı da ilginçtir. Bileşik **171** ve **68**'in bromlanma tepkimeleri, oluşan ürünlerin yapılarının belirlenmesi ve bunların oluşum mekanizmalarını aydınlatmak için detaylı bir çalışma yapılmalıdır. Bu konuda grubumuzda (Menzek grubunda) çalışmalar devam etmektedir.

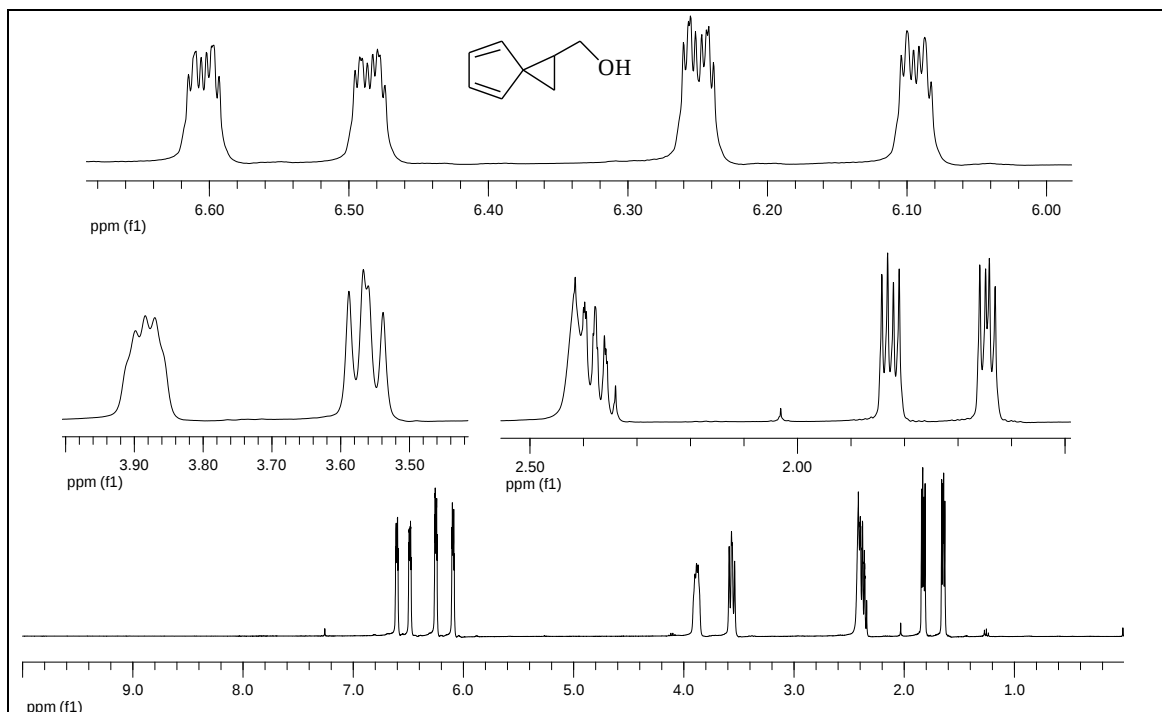
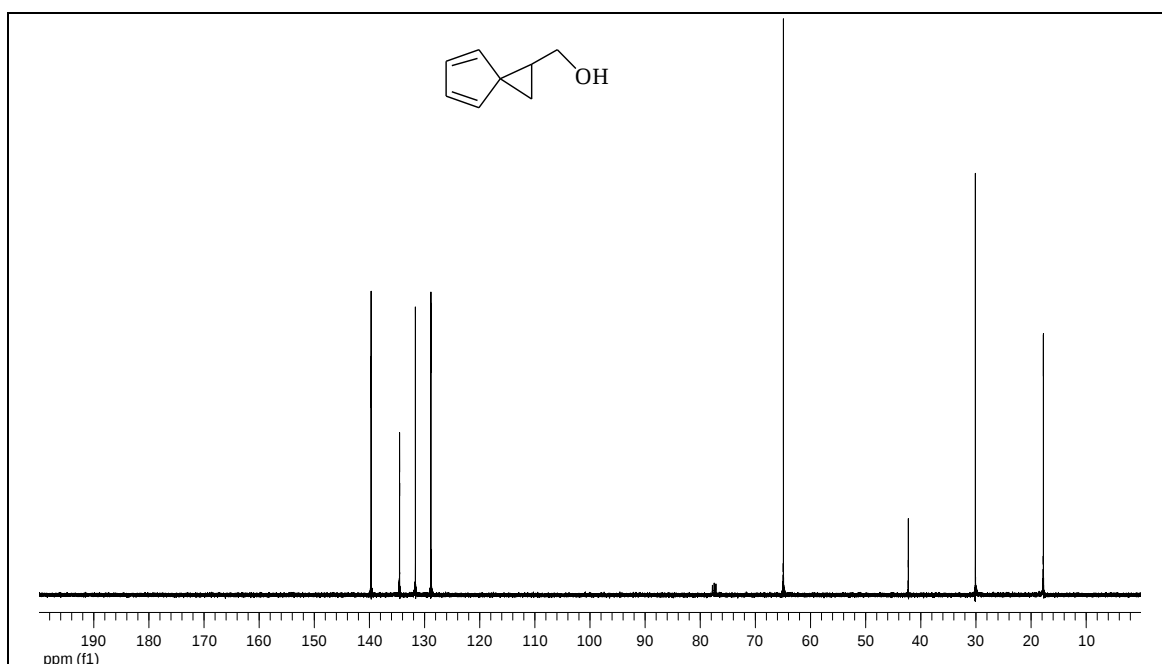
KAYNAKLAR

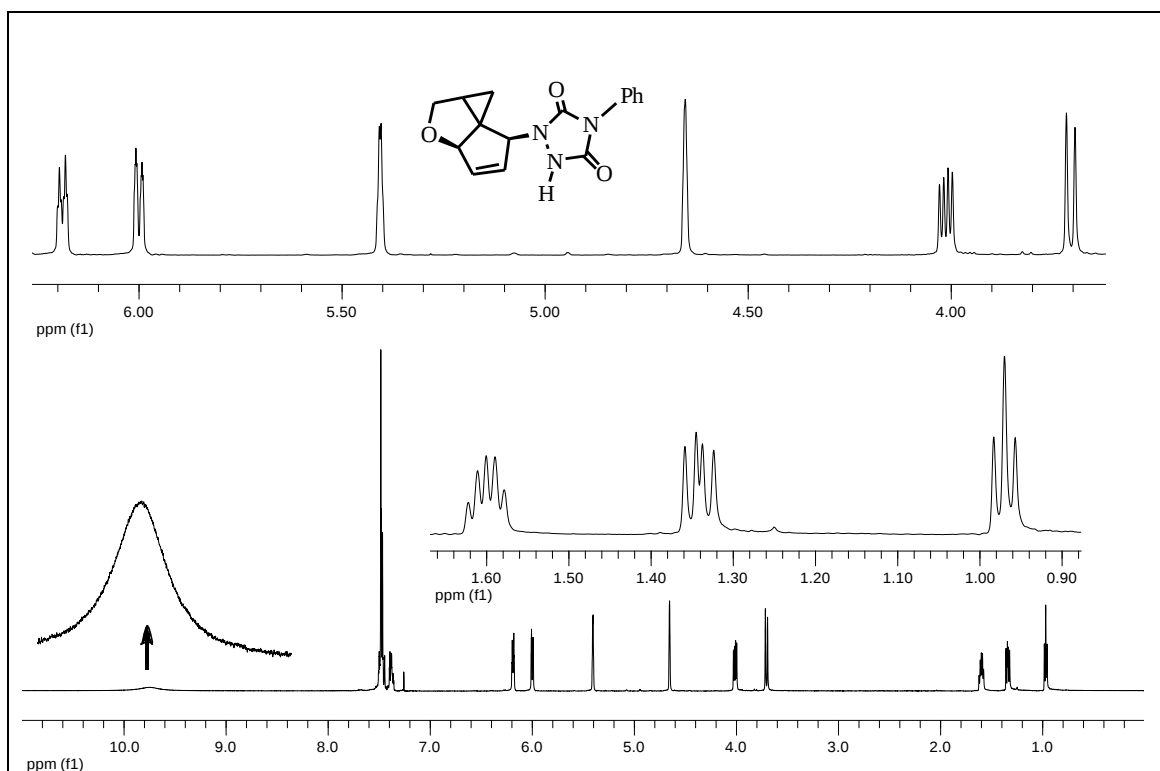
- Adam, W., Oppenlander, T., Zangl, G., **1985**. Photochemistry of the azoalkanes 2,3-diazabicyclo [2.2.1]hept-2-ene and spiro[cyclopropane-7,1'-[2,3]-diazabicyclo [2.2.1]hept-2-ene]: on the questions of one-bond vs. two-bond cleavage during the denitrogenation, cyclization vs. rearrangement of the 1,3-diradicals and double inversion. *J. Org. Chem.* 50, 3303-3312.
- Antczak, K., Kingston, J.F., Fallis, A.G., **1985**. Stereoselective total syntheses of ($\pm$)-sinularene and ($\pm$)-5-epi-sinularene: a general intramolecular Diels-Alder approach to tricyclic sesquiterpenes. *Can. J Chem.*, 63, 993-995.
- Balci, M., Harmandar, M., **1988**. The bromination of 3-bromo-6,7-benzobicyclo[3.2.1]octa-2,6-diene and characterization of the products. *Tetrahedron*, 44, 3645-3652.
- Balci, M., Cakmak, O., Hokelek, T., **1992**. Highly functionalized benzobarrelene derivatives - bromination of 2-bromo-5,6-benzobicyclo[2.2.2]octa-2,6-diene - high-temperature bromination .3. *J. Org. Chem.*, 57, 6640.
- Barkhash, V.A., **1984**. Nonclassical Carbocations. *Top. Curr. Chem.*, 115-117, 1-265.
- Bartlett, P.D., Giddings, W.P., **1960**. Some 2- and 7-derivatives of benzonorbornene. *J. Am. Chem.*, 82, 1240.
- Cakmak, O., Demirtas, I., Balaydin, H.T., **2002**. Selective bromination of 1-bromonaphthalene: efficient synthesis of bromonaphthalene derivatives. *Tetrahedron*. 58, 5603-5609.
- Casarini, D., Lunazzi, L., Mancinelli, M., Mazzanti, A., **1997**. Conformational Studies by Dynamic Nuclear Magnetic Resonance. 59.1 Stereodynamics of Conformational Enantiomers in the Atropisomers of Hindered Naphthylcarbinols. *J. Org. Chem.* 62, 3315-3323.
- Corey, E.J., Uda, H., de Veries, **1963**. The acetolysis of 1,5-diphenyl-*cis*-3-bicyclo [3.1.0]hexyl p-toluenesulfonate. *J. Am. Chem. Soc.*, 85,1788.
- Dastan, A., Balci, M., Hokelek, T., Ulku, D., Buyukgungur, O., **1994**. High-temperature bromination .6. Bromination of benzobarrelene. *Tetrahedron*, 50, 10555.
- Dastan, A., Tahir, M.N., Ulku, D., Balci, M., **1999**. Bromination of naphthalene and derivatives: high temperature bromination. XI. *Tetrahedron*. 55, 12853-12864.
- Fleming, I., **1976**. *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, John Wiley & Sons, London, pp 106-109.
- Freeman, M.F., Grostic, M.F., Raymond, F.A., **1965**. Reactive intermediates in the bicyclo[3.1.0]hexyl and bicyclo[3.1.0]hexylidene systems. I. The acid-catalyzed addition of methanol and acetic acid to bicyclo[3.1.0]hex-2-ene. *J. Am. Chem. Soc.*, 30,771.
- Ghenciulescu, A., Enescu, L., Prasad, H.L., Chiraleu, F., Dinulescu, L.G., Avram, M., **1978**. Chemistry of *transition-metal organic-compounds* .1. Reaction of ethyl

- diazoacetate with strained alkenes, catalyzed by pi-allylpalladium chloride complexes. *Rev. Roum. Chim.*, 23, 1441.
- Gheorghiu, M.D., Olteano, E., **1987**. Nuclear-Magnetic-Resonance investigations of small rings .3. C-13 NMR-Spectra of benzo-annulated and *exo*-benzocyclobuta-annulated and *endo*-benzocyclobuta-annulated derivatives of *exo*-cyclopropanorbornane. *J. Org. Chem.*, 52, 5118.
- Gunes, B., Soyulu, H., Ozbey, S., Kendi, E., Aydin, A., **1997**. The 4:2 Diels-Alder adduct of 1,3-cyclopentadiene with 1,4-naphthoquinone. *Acta Crystallographica Section C*. 53(9), 1301-1302.
- Haywood-Farmer, J.S., Pincock, R.E., **1969**. Synthesis and solvolytic reactivity of 8-tricyclo[3.2.1.0]octane derivatives *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 3020.
- Kaya, A.A., **2010** *Doktora tezi*, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Erzurum.
- Kotha, S., Banerjee, S., Patil, M.P., Sunoj, R.B., **2006**. Retro Diels-Alder reaction under mild conditions: experimental and theoretical studies. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 4(10), 1854-1856
- Lomas, J.S., Anderson, J. Ed., **1995**. Synthesis and Very Slow sp²-sp³ Rotation of anti-o-Tolyldi(1-adamantyl)methane. *J. Org. Chem.* 60, 3246-3248.
- McCormick, J. Í., Barton, D. Í., **1980**. Synthetic applications of metal-halides - conversion of cyclopropylmethanols into homoallylic halides. *J. Org. Chem.*, 45, 2566-2570.
- Menzek A. **1991**, *Doktora tezi*, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Erzurum
- Menzek, A., Saracoglu, N., Dastan A., Balci, M., Abbasoglu, R., **1997**. Bromination of benzhomobarrelene derivatives .10. High temperature bromination. *Tetrahedron*, 53 (42), 14451-14463.
- Menzek, A., **2000**. Sequential rearrangements and unusual isomerization with (KOBu)-Bu-t: Synthesis of anti-12-vinyltricyclo [6.3.1.0(2,7)]-dodeca-2,4,6,9-tetraene and its derivatives. *Tetrahedron*, 56, 8505-8512.
- Menzek, A., Gökmen, M., **2002**. Synthesis and rearrangement reactions of dihydrobenzhomobarrelene derivatives: influence of double bond on product distribution. *Journal of Chemical Research (S)*, 475-476.
- Menzek, A., Gökmen, M., **2003**. Sequential rearrangement reactions of benzhomonorbornadiene derivatives: Synthesis of 7-vinylbenzonorbornadiene. *Helvetica Chimica Acta*, Vol 86.
- Menzek, A., Karakaya, M., **2004**. Cationic rearrangements of an *endo*-cyclopropyl methanol system incorporated in a benzonorbornadiene system. *Turk J. Chem.*, 28, 141-148.
- Menzek, A., Kazaz, C., Eryigit, F., Cengiz, M., **2004**. Synthesis of new anthraquinone and naphthohomobarrelene derivatives. *Journal of Chemical Research* , (3), 210-212
- Mori, A., Nametsuka, H., Takeshita, H., **1985**. The thermal addition reactions of cycloheptatriene with aromatic p-quinones. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 58, 2072.

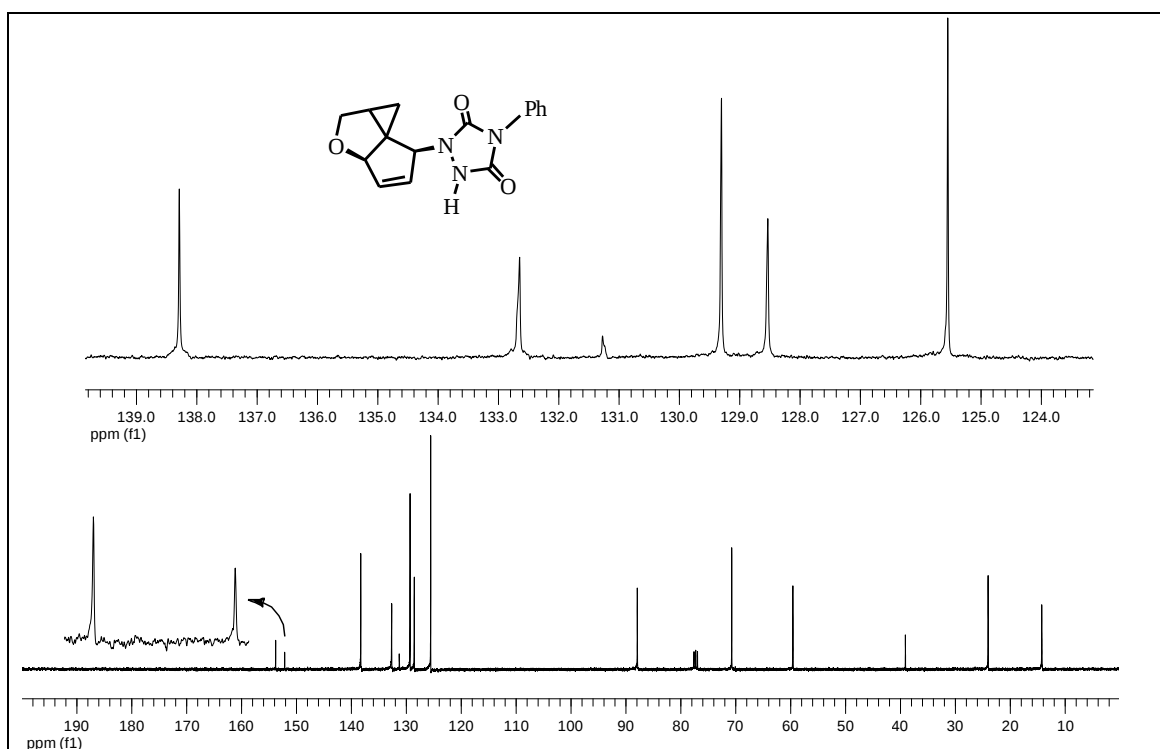
- Nadany, A.E., Mckendrick, J.A., **2007**. Structure dependent rearrangement of the cyclopropylmethyl cation - isolation of a bicyclo[3.2.0]heptene. *Tetrahedron Lett.*, 48, 4071.
- Norman, R.O.C., Coxon, J.M., **1993**. "Principle of Organic Synthesis", 3th. Edn., p. 429.
- Oda, M., Breslow, R., **1973**. Facile 1,5 alkyl shift converting bicyclo[3.2.0]hepta-1,3-diene into spiro[2.4]hepta-4,6-diene. *Tetrahedron Letters*, 27, 2537-40.
- Olah, G.A., Jeuel, C.L., Kelly, D.P., Porter, R.D., **1972**. Stable carbocations. CXIV. Structure of cyclopropylcarbinyl and cyclobutyl cations. *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 146-156,
- Perrin, D.D., Armarego, W.L., **1993**. *Purification of Laboratory Chemicals*. 3th. Ed.
- Roth, W.R., Enderer, K., **1969**. Stability of 1,3-cyclopropylcarbinyl diradicals. Bicyclo[2,1,0]pentane-5-spiro-cyclopropane. *Liebigs Ann. Chem.* 730, 82-90.
- Saracoglu, N., Menzek, A., Balci, M., **2001**. Synthesis and structure of systems containing pyramidalized and strained double bonds: an investigation on the cycloaddition reactions of *cis*- and *trans*-3,8-dicarbomethoxy-3,8-dihydro heptalene. *Turkish Journal of Chemistry*, 25(1), 123-133
- Solomons, T.W., Fryhle, G.B., **2007**. *Organic Chemistry*, 9th ed., West Sussex, p 580-587.
- Staral, J.S., Yavari, İ., Roberts, J.D., Prakash, S.G.K., Donovan, D.J., Olah, G.A., **1978**. Low-temperature carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopic investigation of $C_4H_7^+$. Evidence for an equilibrium involving the nonclassical bicyclobutonium ion and the bisected cyclopropylcarbinyl cation. *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 8016-8018.
- Staral, J.S., Roberts, J.D., **1978**. Observation by carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy of hydride shifts in $C_4H_7^+$ derived from cyclopropylcarbinol-1- ^{13}C in antimony pentafluoride-sulfuryl chloride fluoride-sulfuryl fluoride solution. *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 8018-8020.
- Starr, J.T., Koch, G., Carreira, E. M., **2000**. Enantioselective Synthesis of the Cyclopentyl Core of the Axinellamines. *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 8793.
- Tanida, H., **1963**. Substituent effects on anti-7-benzonorbornenyl brosylate solvolyses. *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 1703.
- Tanida, H., Tsuji, T., Ishitobi, H., **1964**. Bicyclic systems. V. Substituent effects and homobenzylic conjugation in anti-7-benzonorbornenyl p-bromobenzene sulfonate solvolyses. *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 4904.
- Tanida, H., Tsuji, T., Irie, T., **1966**. Bicyclic systems. XV. Syntheses and nitrous acid deaminations of anti- and syn-7-norbornenylamine. *J. Org. Chem.*, 31, 3941.
- Valderrama, J.A., Espinoza, O., Gonzalez, M.F., Tapia, R.A., Rodriguez, J.A., Theodulz, C., Schmeda-Hirschmann, G., **2006**. Studies on quinones. Part 40: Synthesis and cytotoxicity evaluation of anthraquinone epoxides and isomerization products. *Tetrahedron*. 62, 2631-2638.

- Valiulin, R.A., Arisco, T.M., Kutateladze, A.G., **2011**. Double-Tandem $[4\pi + 2\pi] \cdot [2\pi + 2\pi] \cdot [4\pi + 2\pi] \cdot [2\pi + 2\pi]$ Synthetic Sequence with Photoprotolytic Oxametathesis and Photoepoxidation in the Chromone Series. *J.Org. Chem.* 76, 1319-1332.
- Wiberg, K. B., Ashe, A. J., **1968**. Solvolysis of bicyclo[2.1.0]pentane-5-methyl and bicyclo[3.1.0]hexane-6-methyl tosylates. *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 63-74.
- Wilt, J.W., Gutman, G., Ranus, W.J.Jr, Zigman, A.R. **1967**. Studies of benzonorbornene and derivatives. I. Chloro- and bromobenzonorbornenes and related compounds. *J. Org. Chem.*, 32, 893.
- Winstein, S., Shatasky, M., Norton, C.J., Woodward, R.B., **1955**. 7-Norbornenyl and 7-norbornyl cations, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 4184.
- Winstein, S., Stafford, E.T., **1957**. syn-7-Norbornenyl toluenesulfonate. *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 505.
- Winstein, S., Sonnenberg, J., de Vries, **1959**. The tris-homocyclopropenyl cation. *J. Am. Chem. Soc.*, 81,6523.
- Winstein, S., Sonnenberg, J., **1961**. Homoconjugation and homoaromaticity. III. 3-Bicyclo-[3.1.0]hexyl system. *J. Am. Chem. Soc.*, 83,3235.
- Winstein, S., Sonnenberg, J., **1961**. Homoconjugation and homoaromaticity. IV. Trishomocyclopropenyl cation. A homoaromatic structure. *J. Am. Chem. Soc.*, 83,3244.
- Zollinger, H., **1963**. "Azo and Diazoo Chemistry, Aliphatic and Aromatic Compounds," Interscience Publishers, Inc., New York, N. Y., Chapter 2, p 195.

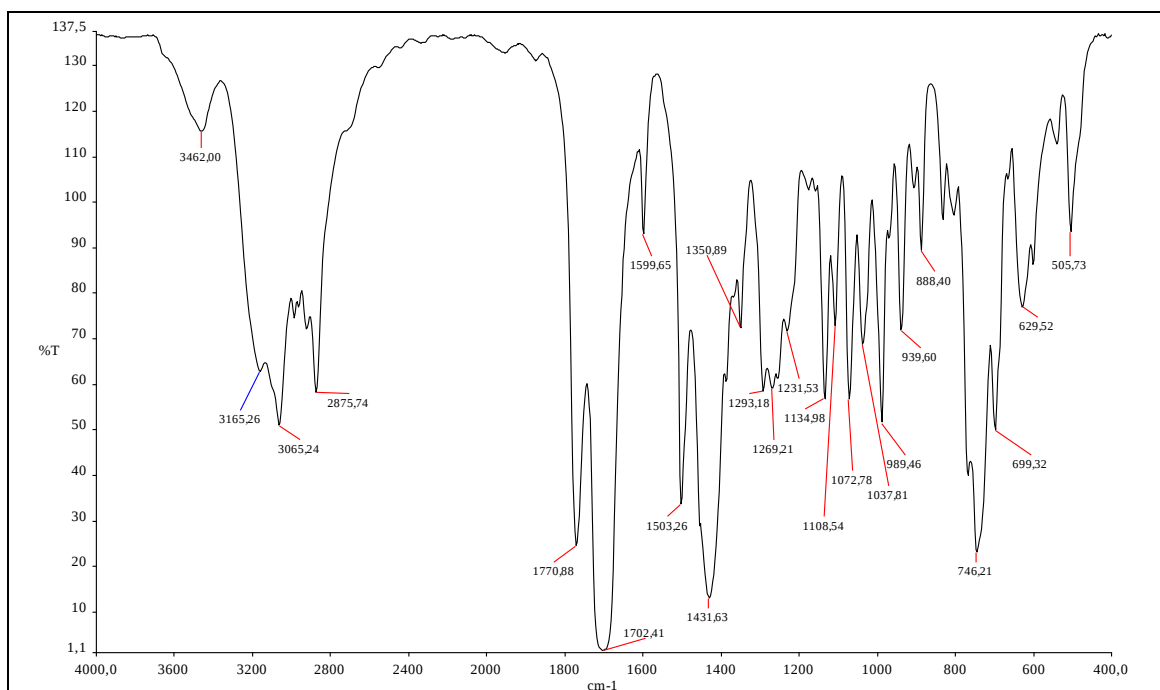
EKLER**EK 1.** Bileşik 73'e ait ^1H -NMR Spektrumu (400 MHz, CDCl_3)**EK 2.** Bileşik 73'e ait ^{13}C -NMR Spektrumu (100 MHz, CDCl_3)



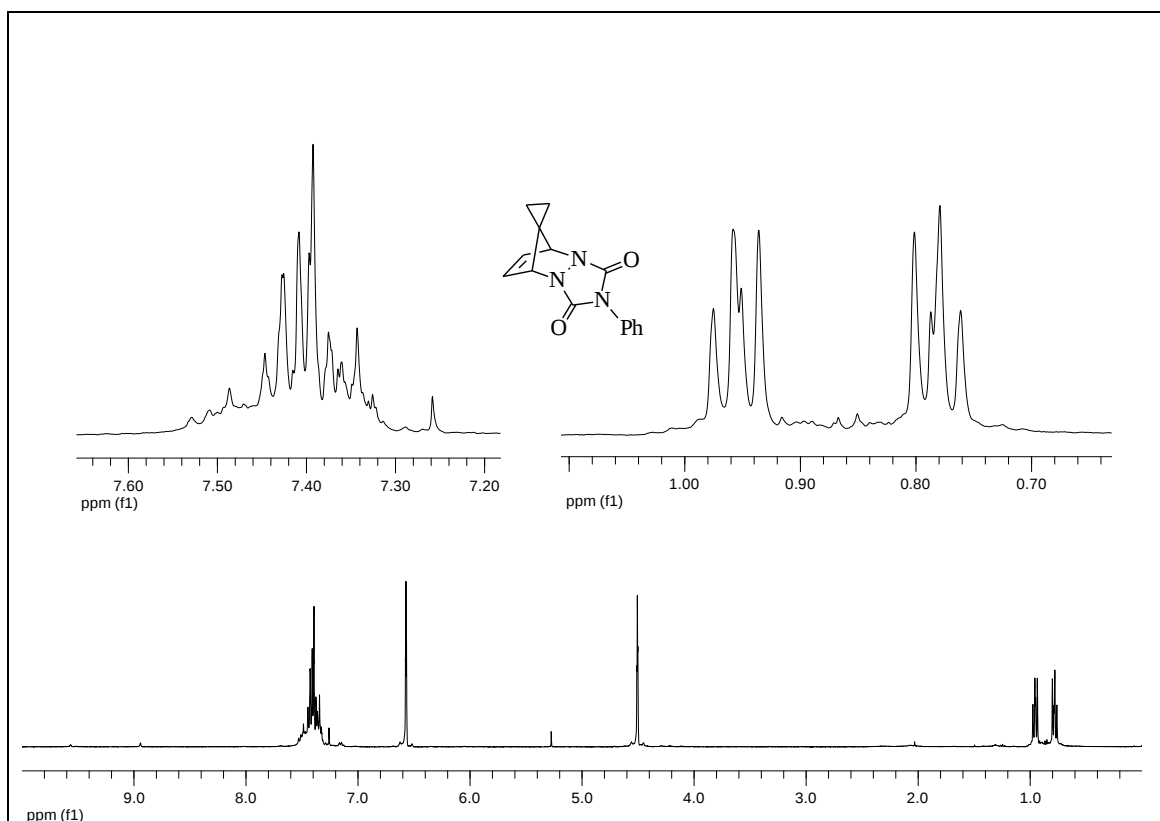
EK 3. Bileşik **149**'a ait ^1H -NMR Spektrumu (400 MHz, CDCl_3)



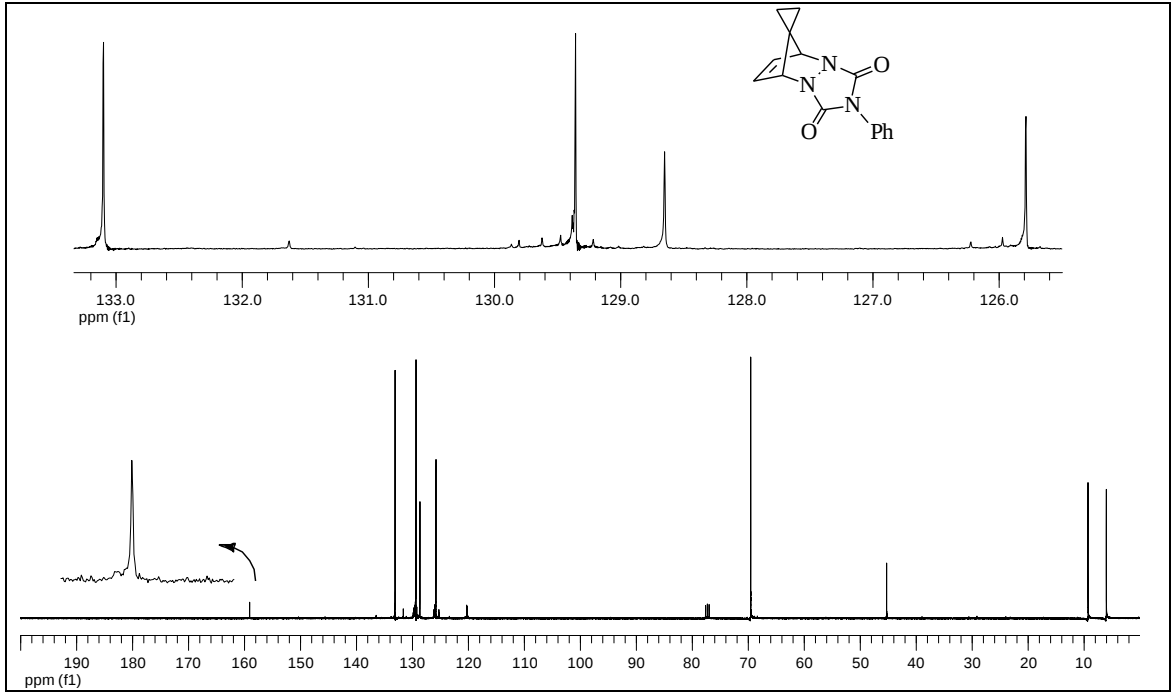
EK 4. Bileşik **149**'a ait ^{13}C -NMR Spektrumu (100 MHz, CDCl_3)



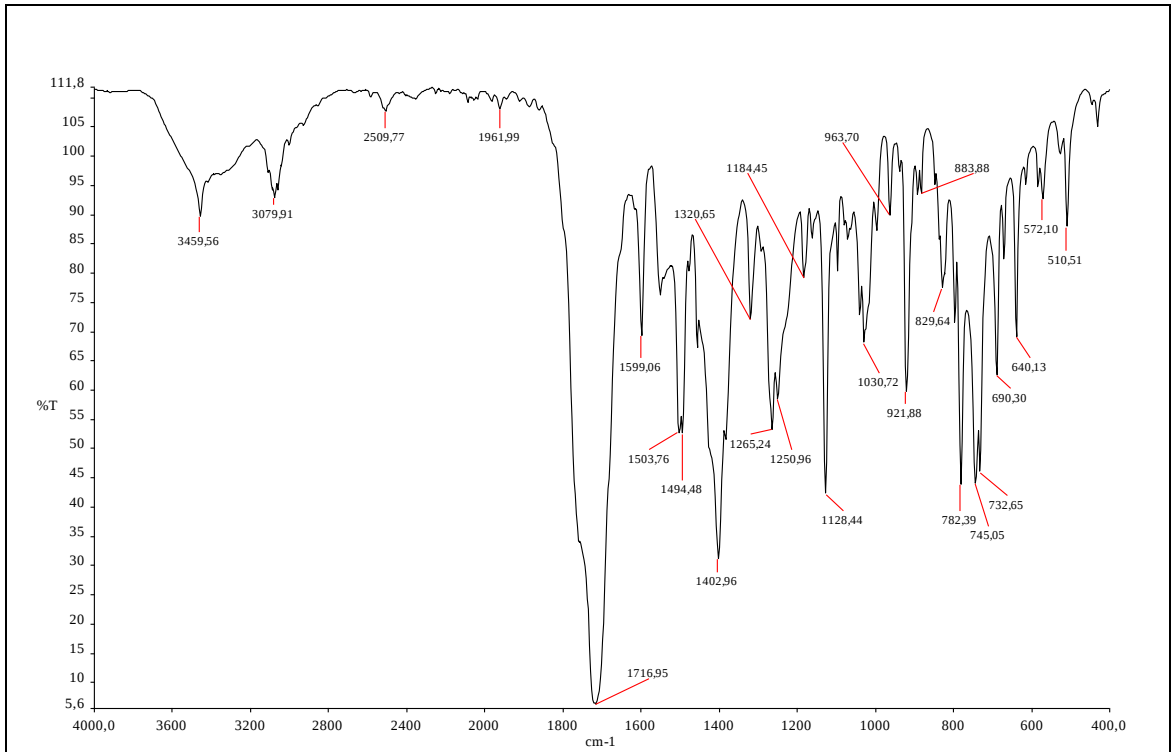
EK 5. Bileşik 149'a ait FT-IR Spektrumu



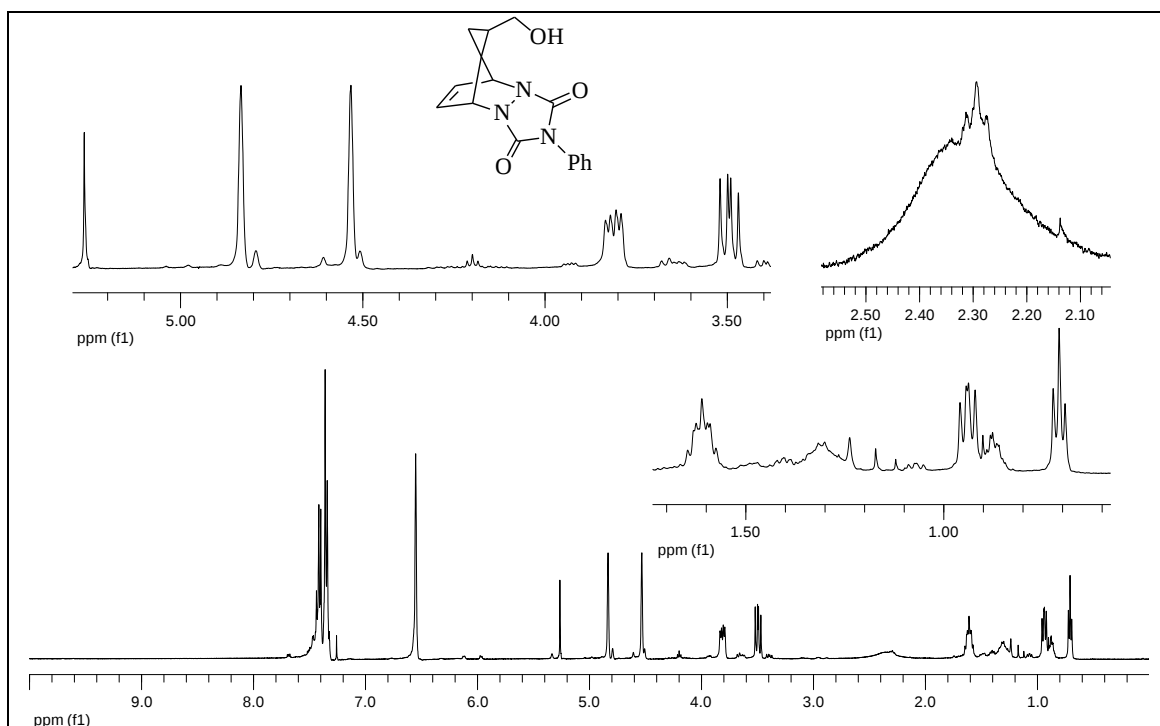
EK 6. Bileşik 150'ye ait ¹H-NMR Spektrumu (400 MHz, CDCl₃)



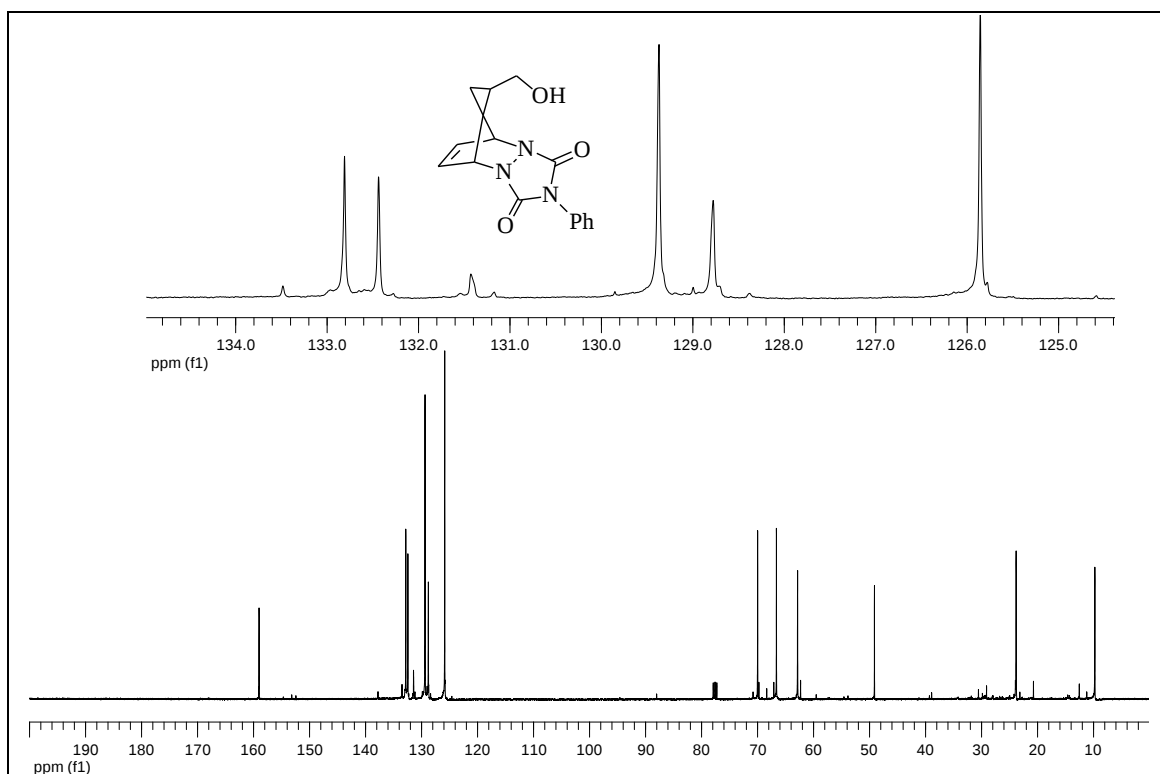
EK 7. Bileşik 150'ye ait ¹³C-NMR Spektrumu (100 MHz, CDCl₃)



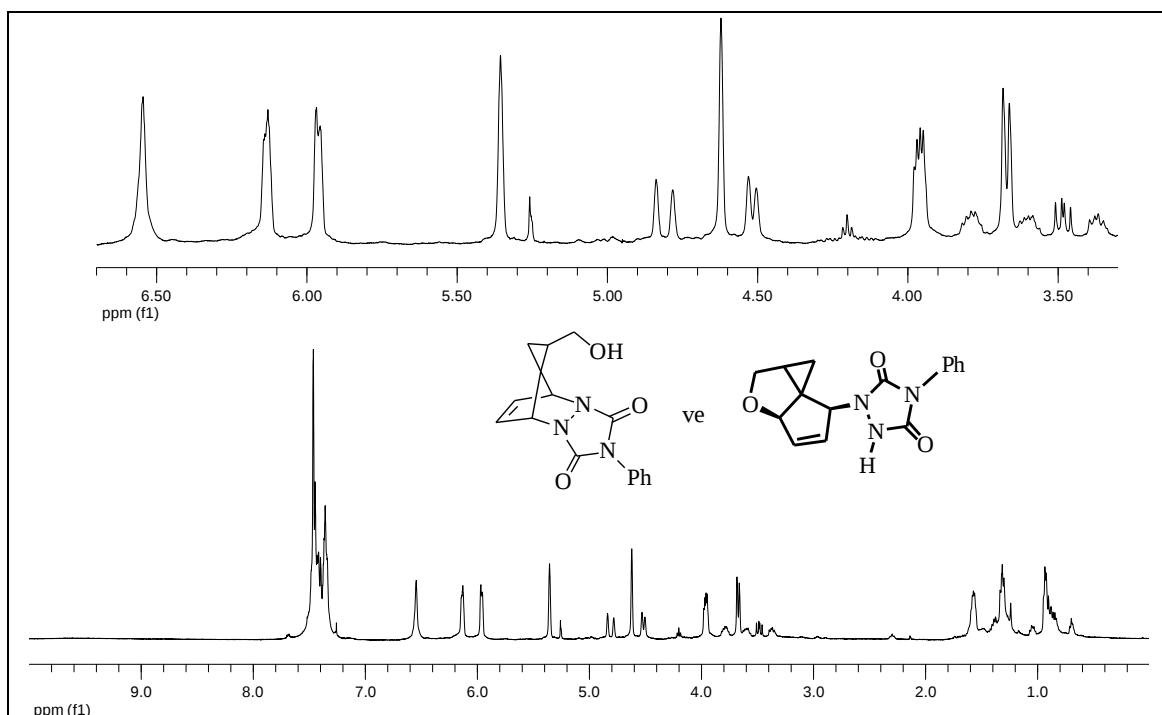
EK 8. Bileşik 150'ye ait FT-IR Spektrumu



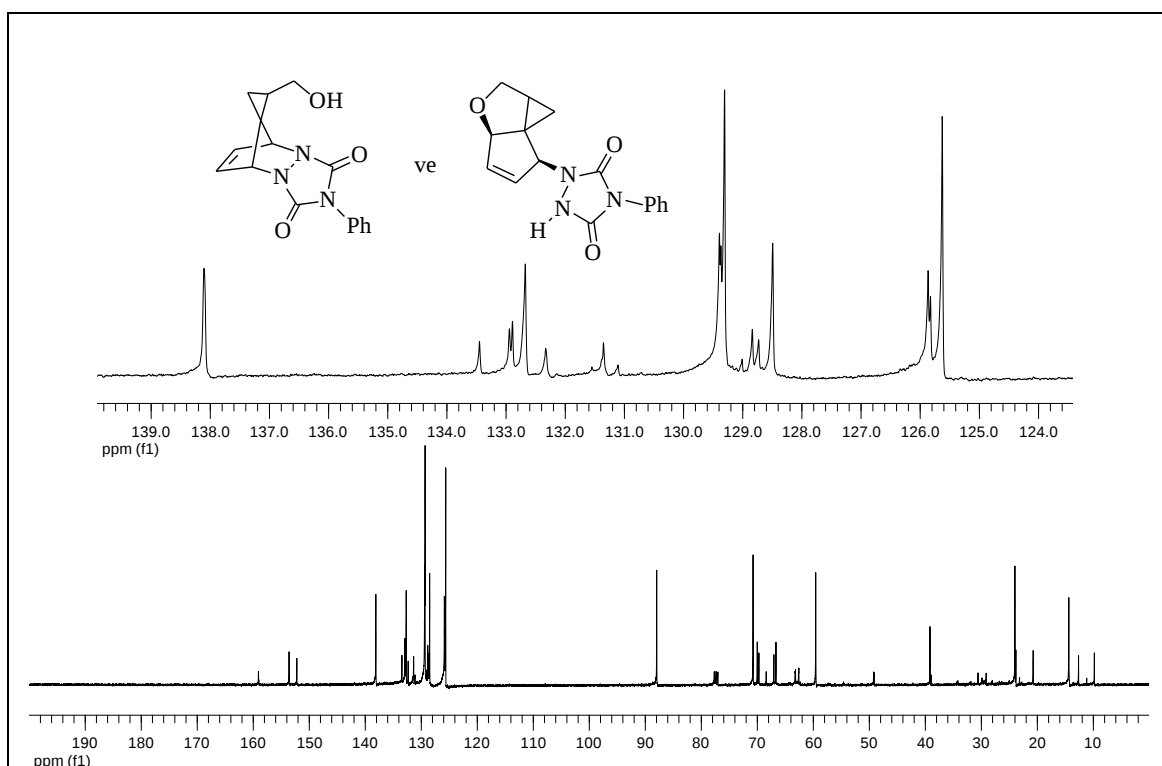
EK 9. Bileşik **148b (A)**'ya ait $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu (400 MHz, CDCl_3)



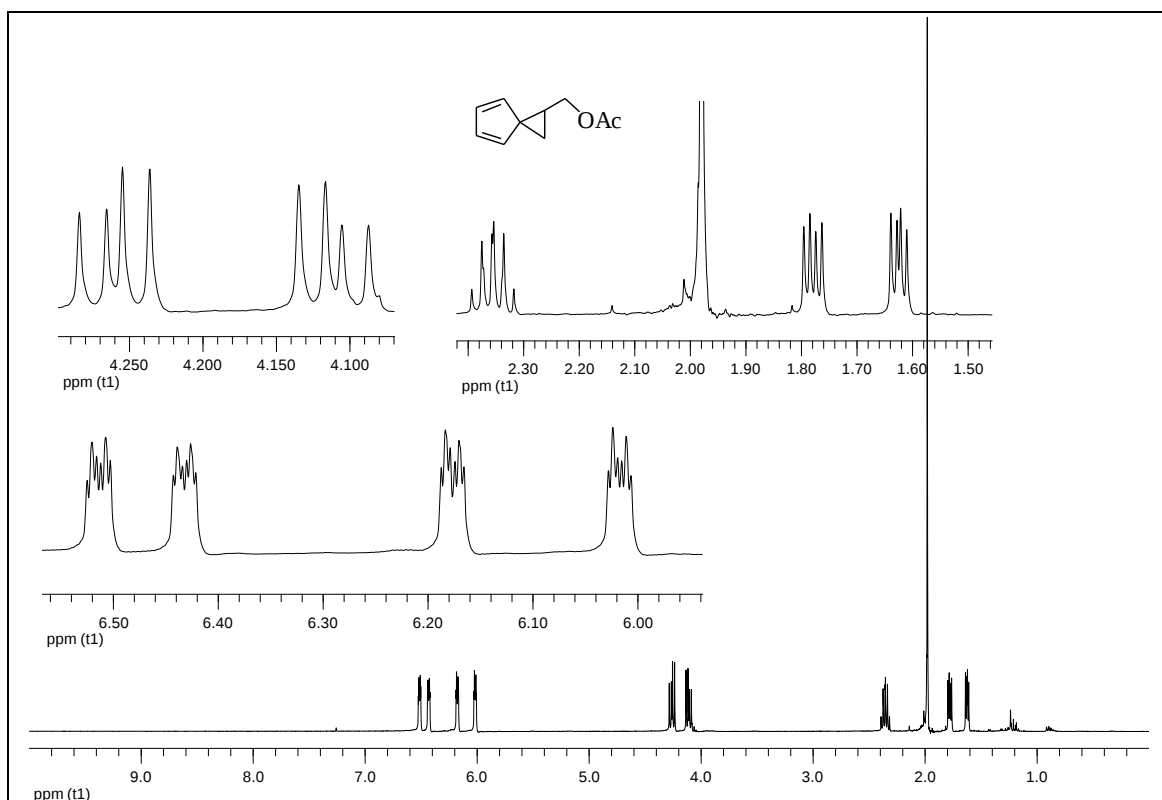
EK 10. Bileşik **148b (A)**'ya ait $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu (100 MHz, CDCl_3)



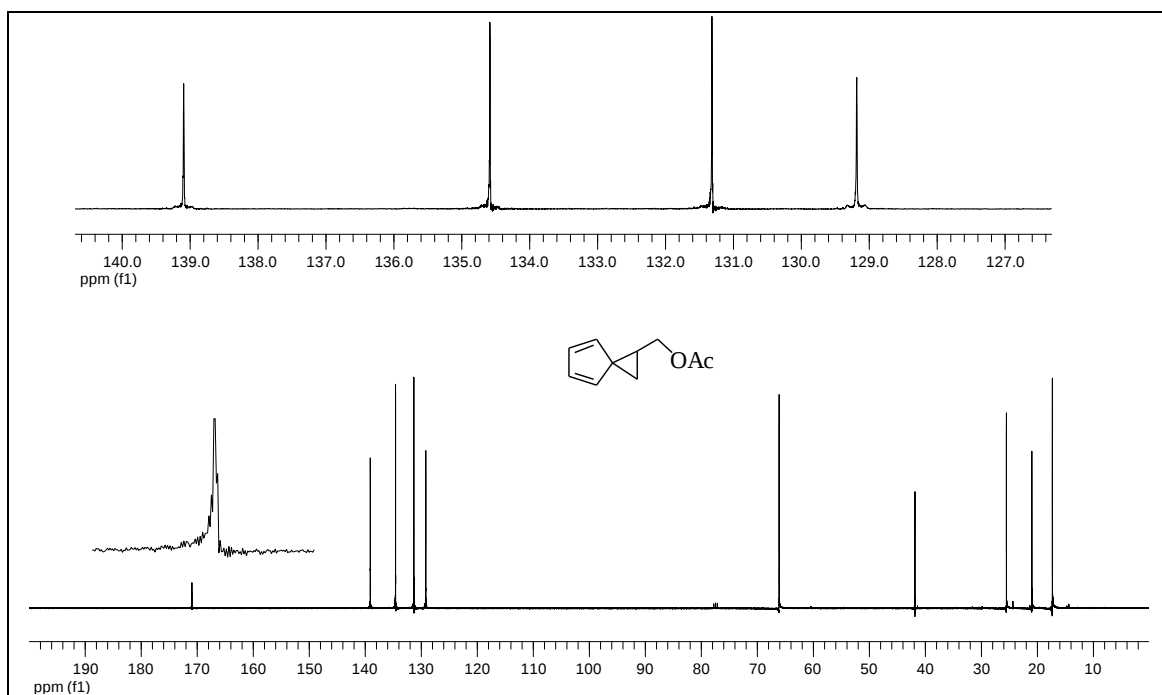
EK 11. 148b (A) ve 149'un karışımına ait ^1H -NMR Spektrumu (400 MHz, CDCl_3)



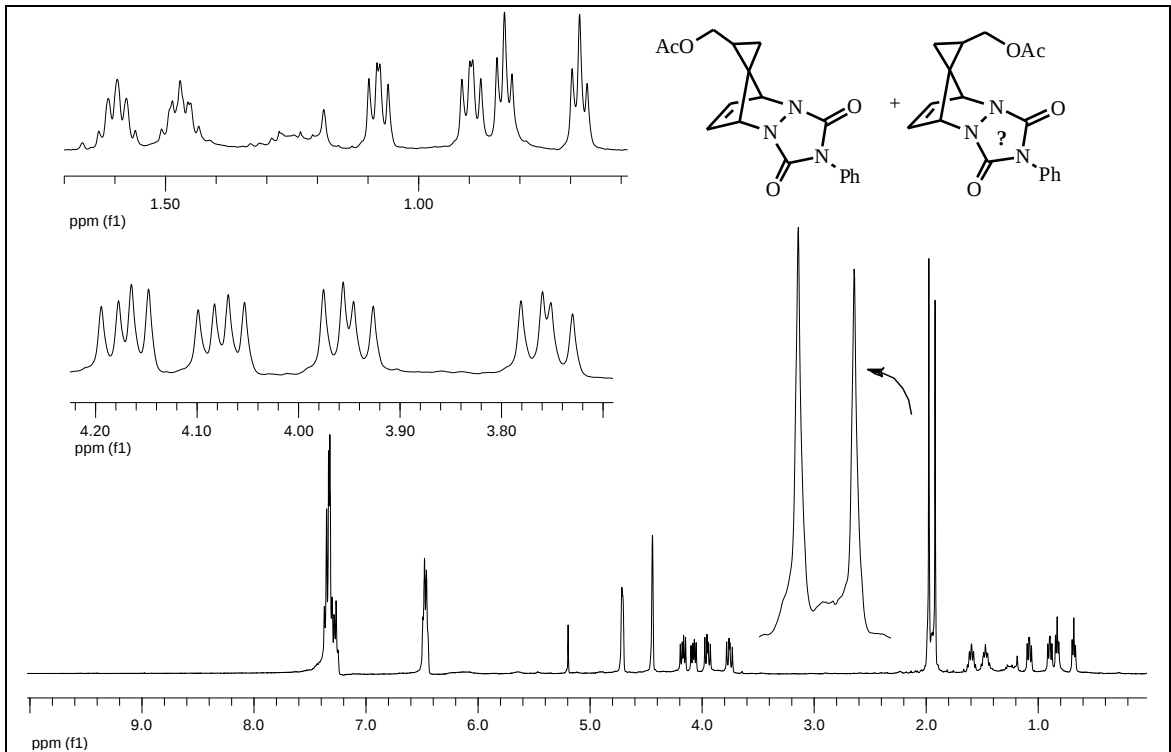
EK 12. 148b (A) ve 149'un karışımına ait ^{13}C -NMR Spektrumu (100 MHz, CDCl_3)



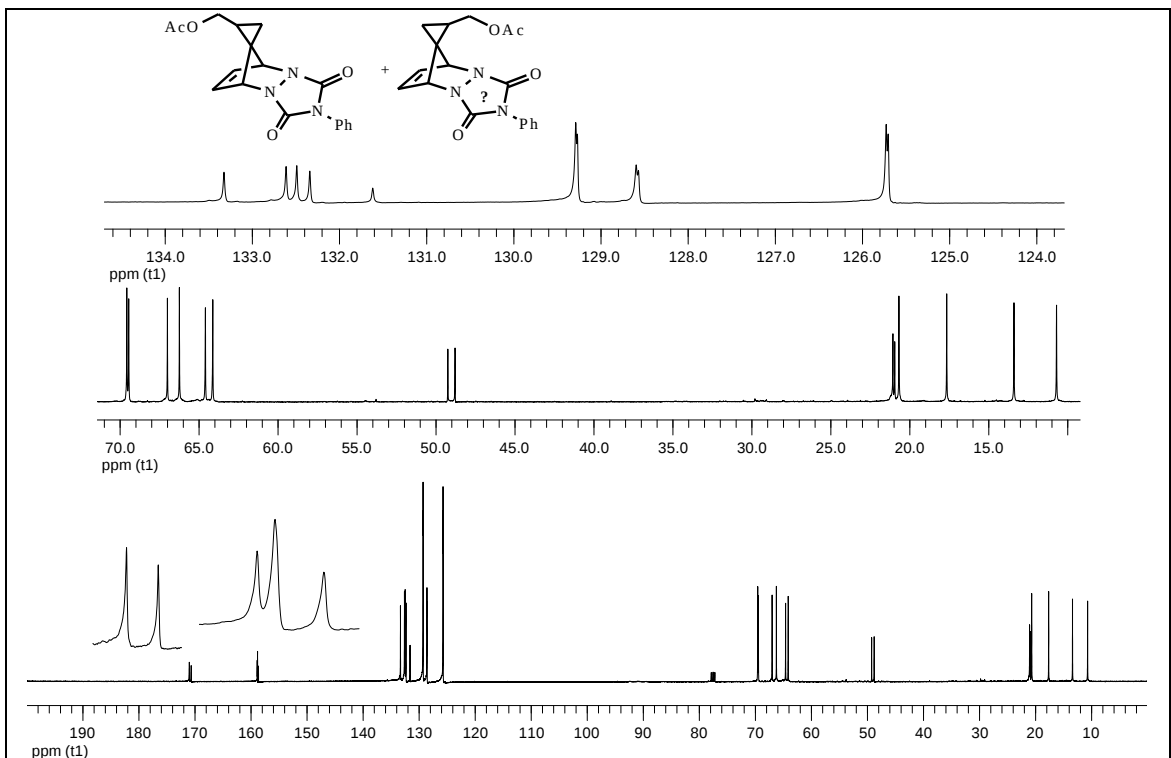
EK 13. Bileşik **151**'e ait ^1H -NMR Spektrumu (400 MHz, CDCl_3)



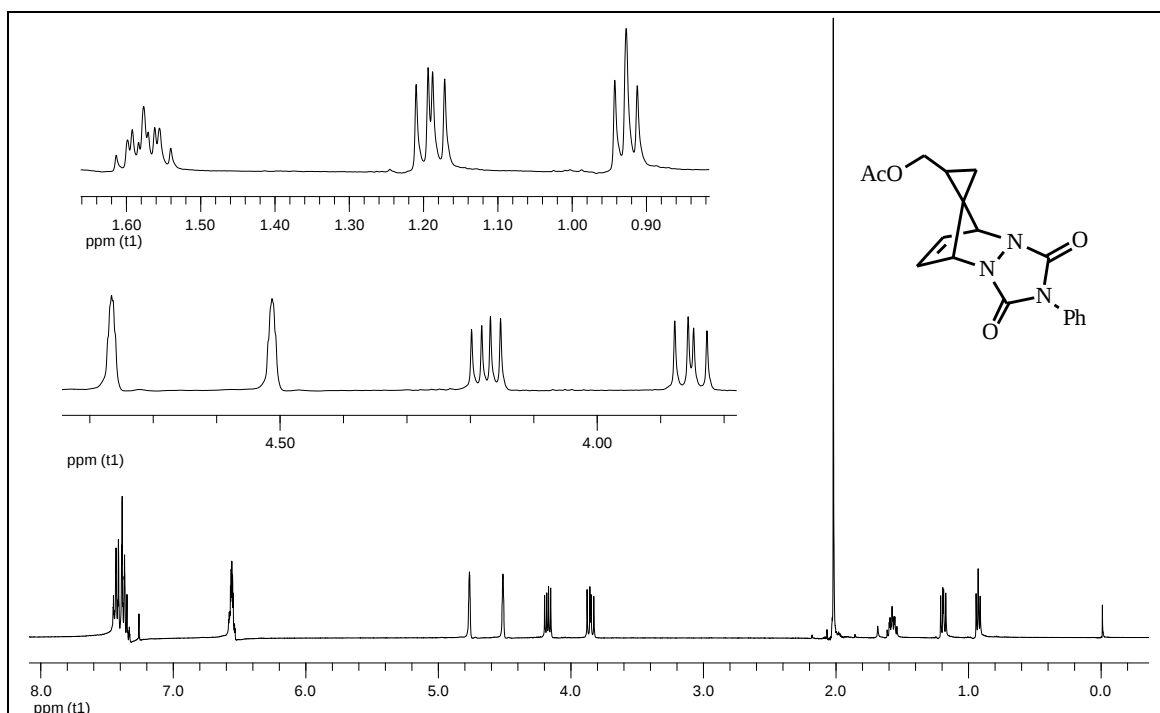
EK 14. Bileşik **151**'e ait ^{13}C -NMR Spektrumu (100 MHz, CDCl_3)



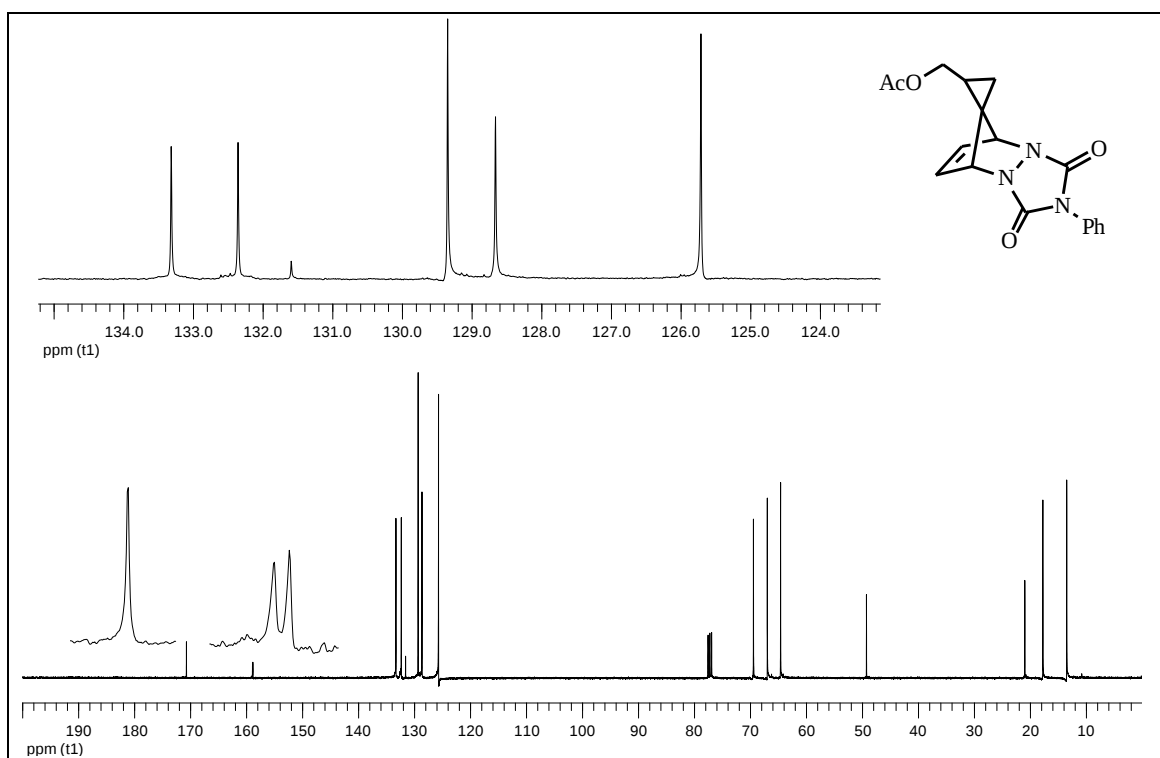
EK 15. Bileşik 152 ve 153'ün karışımına ait ^1H -NMR Spektrumu (400 MHz, CDCl_3)



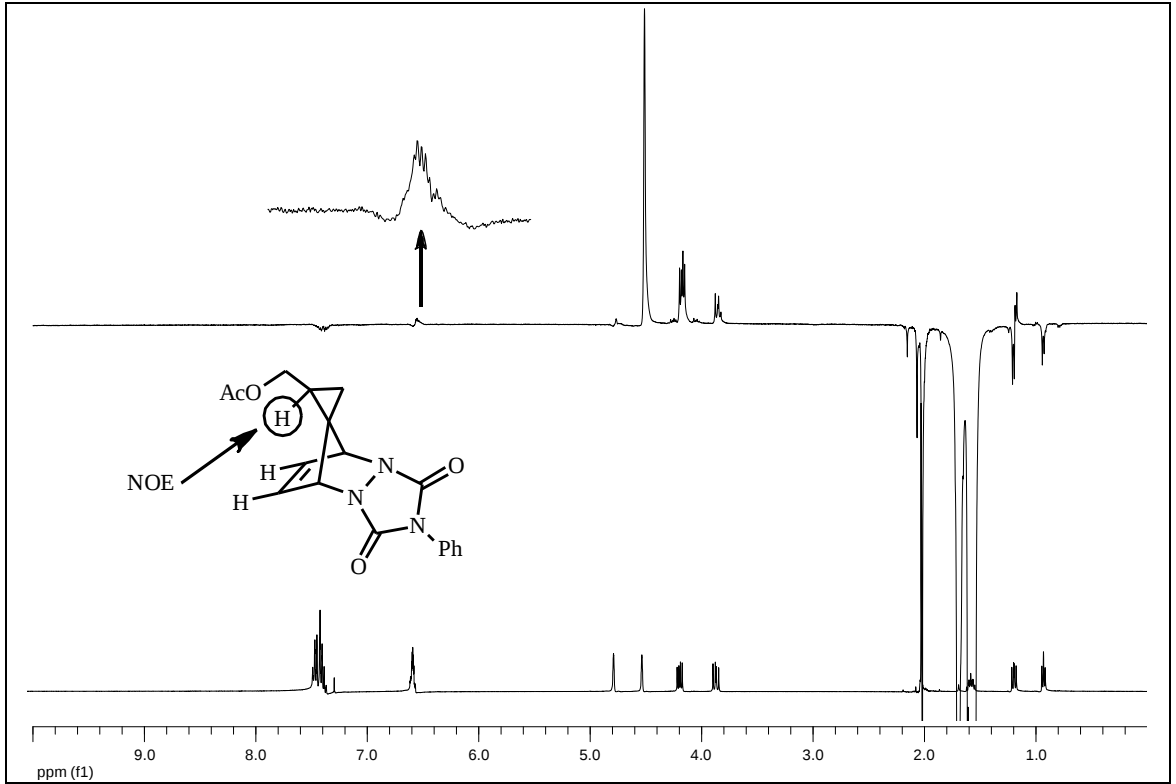
EK 16. Bileşik 152 ve 153 ün karışımına ait ^{13}C -NMR Spektrumu (100 MHz, CDCl_3)



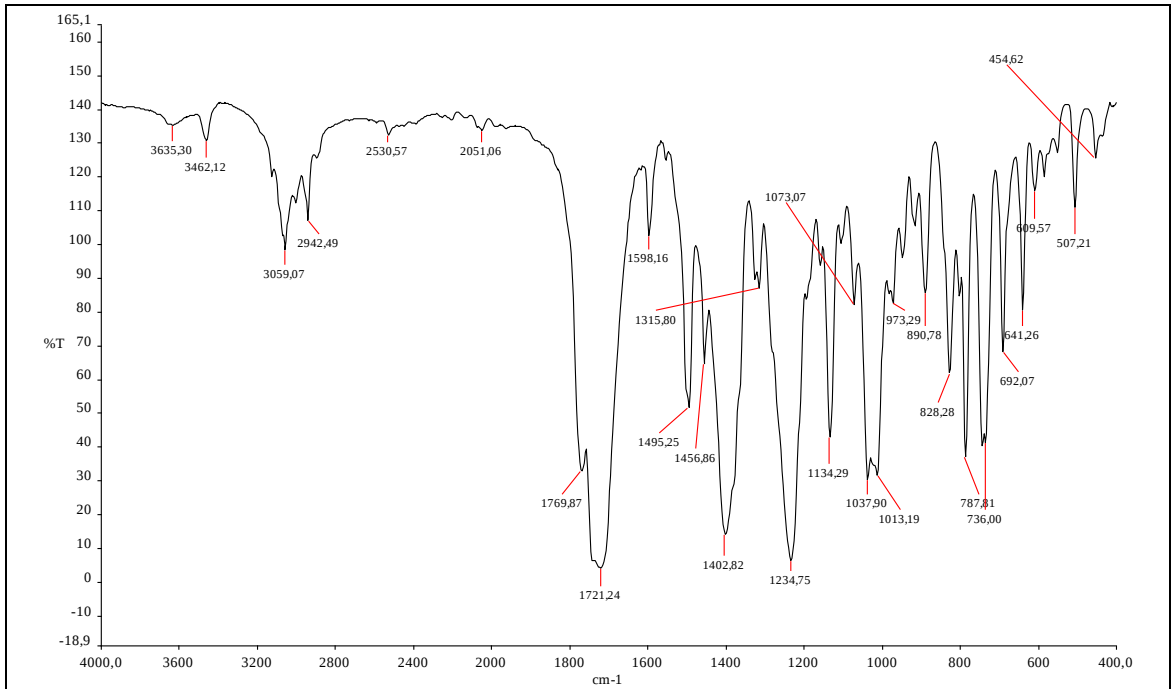
EK 17. Bileşik **152**'ye ait ^1H -NMR Spektrumu (400 MHz, CDCl_3)



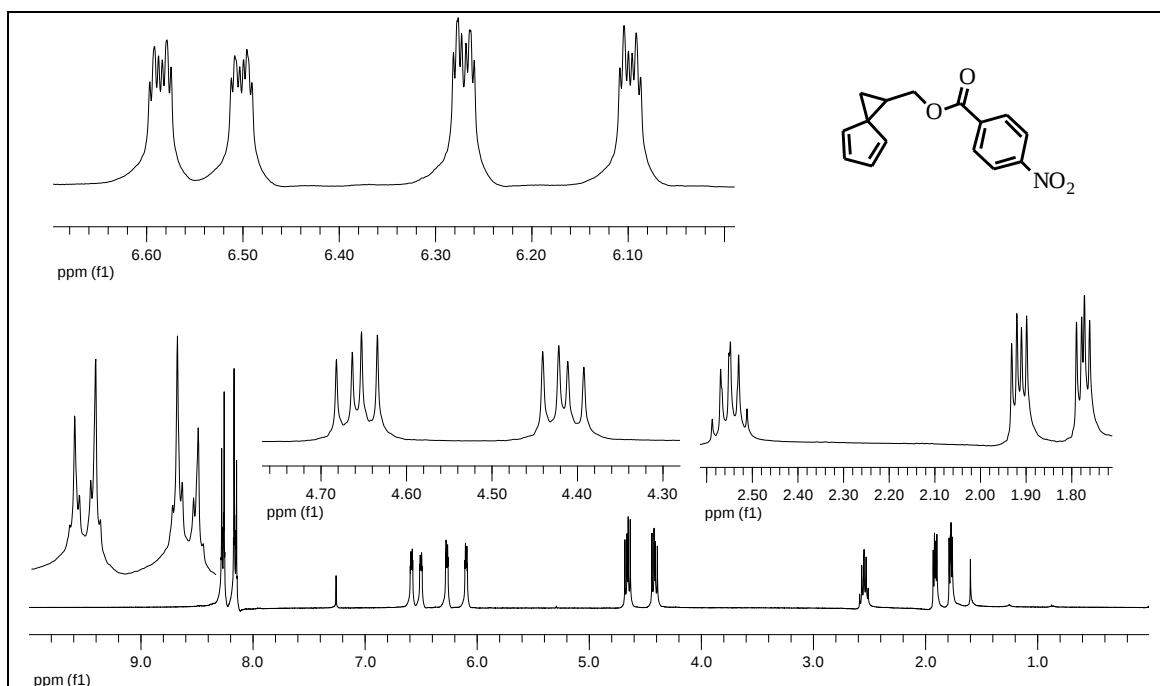
EK 18. Bileşik **152**'ye ait ^{13}C -NMR Spektrumu (100 MHz, CDCl_3)



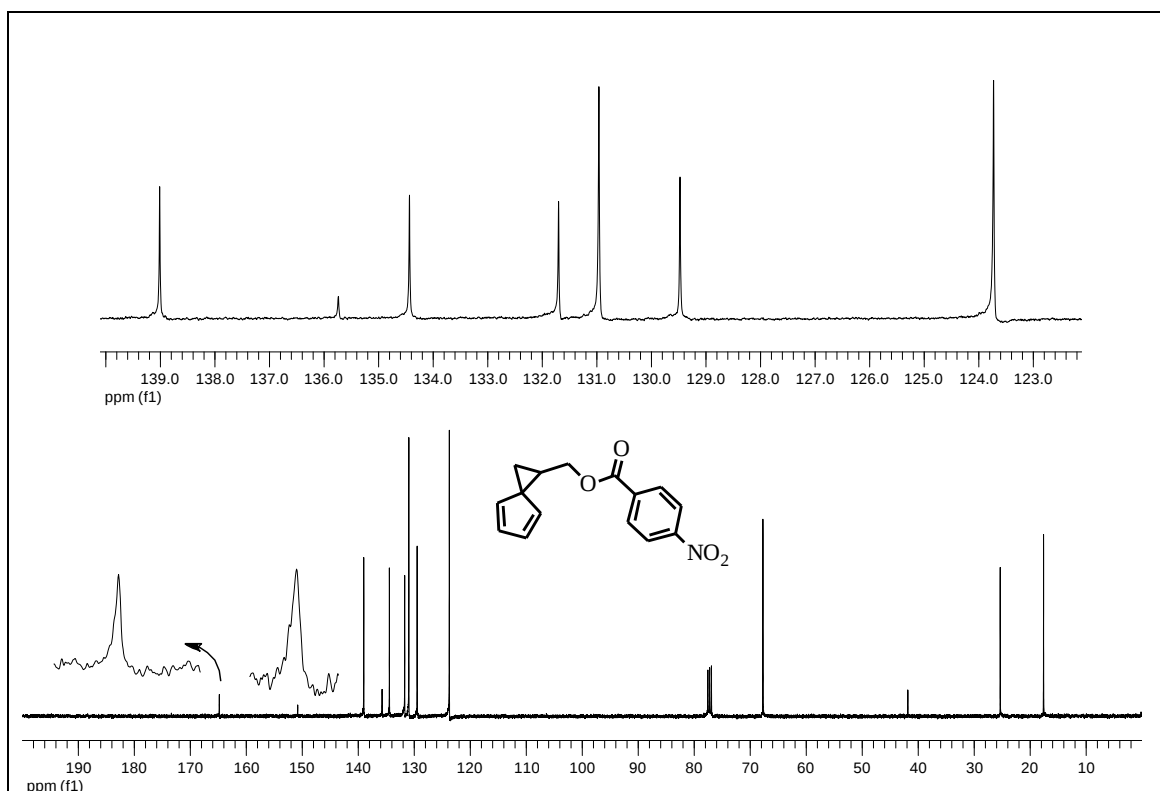
EK 19. Bileşik 152'ye ait NOE Spektrumu (400 MHz, CDCl₃)



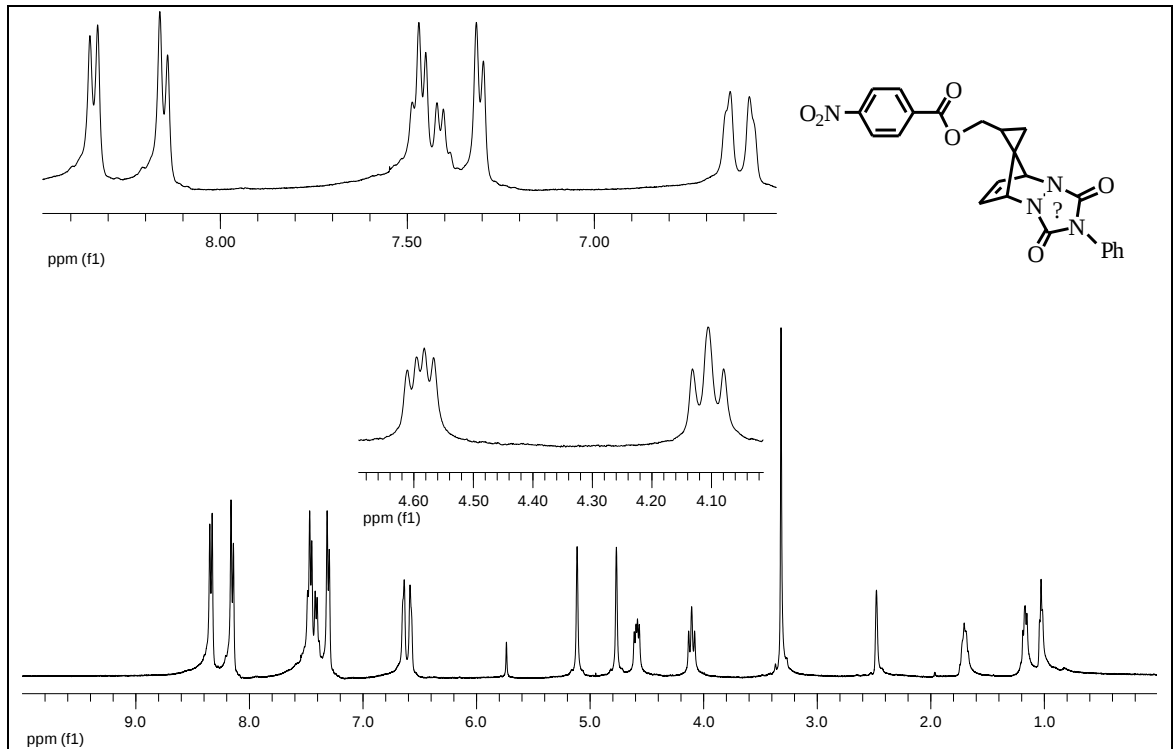
EK 20. Bileşik 152'ye ait FT-IR Spektrumu



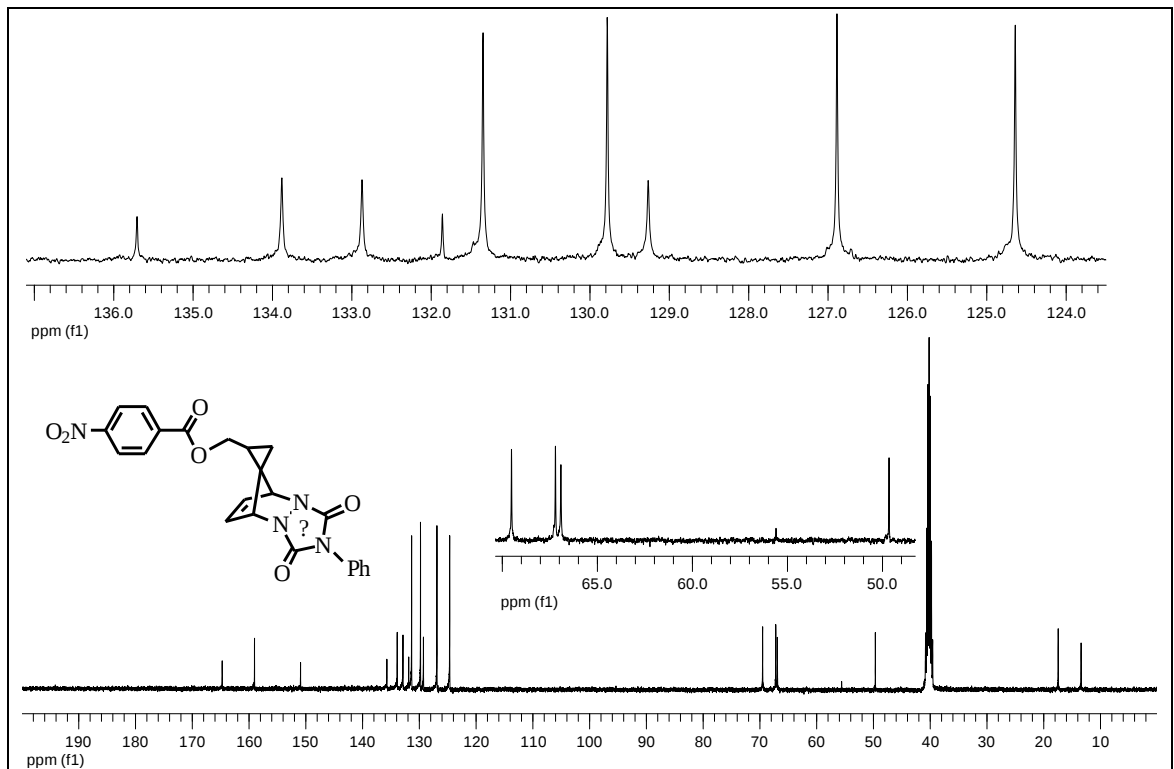
EK 21. Bileşik 155'e ait ^1H -NMR Spektrumu (400 MHz, CDCl_3)



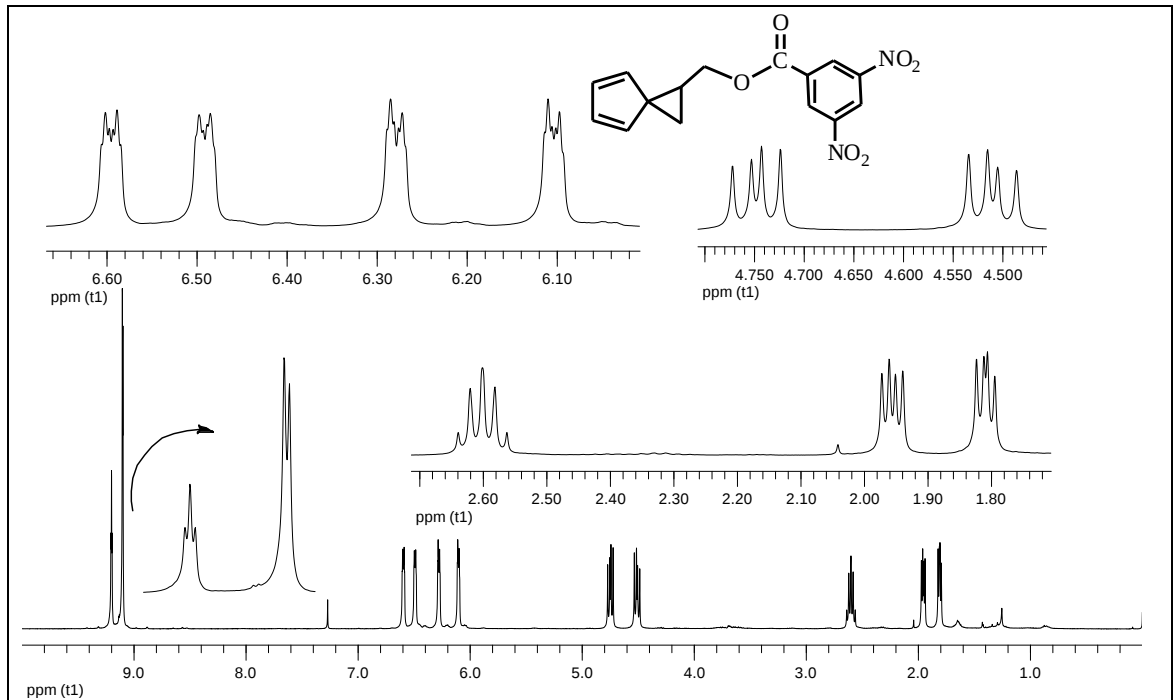
EK 22. Bileşik 155'e ait ^{13}C -NMR Spektrumu (100 MHz, CDCl_3)



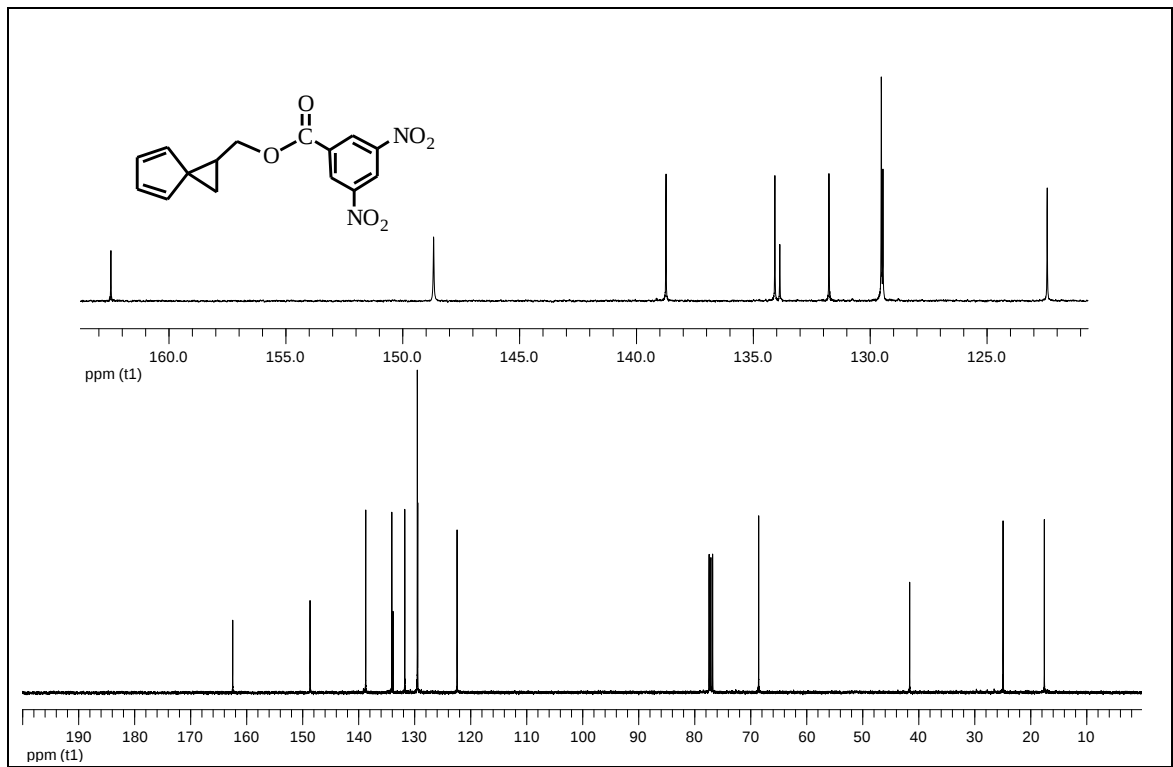
EK 23. Bileşik **156**'ya ait ¹H-NMR Spektrumu (400 MHz, DMSO-D₆)



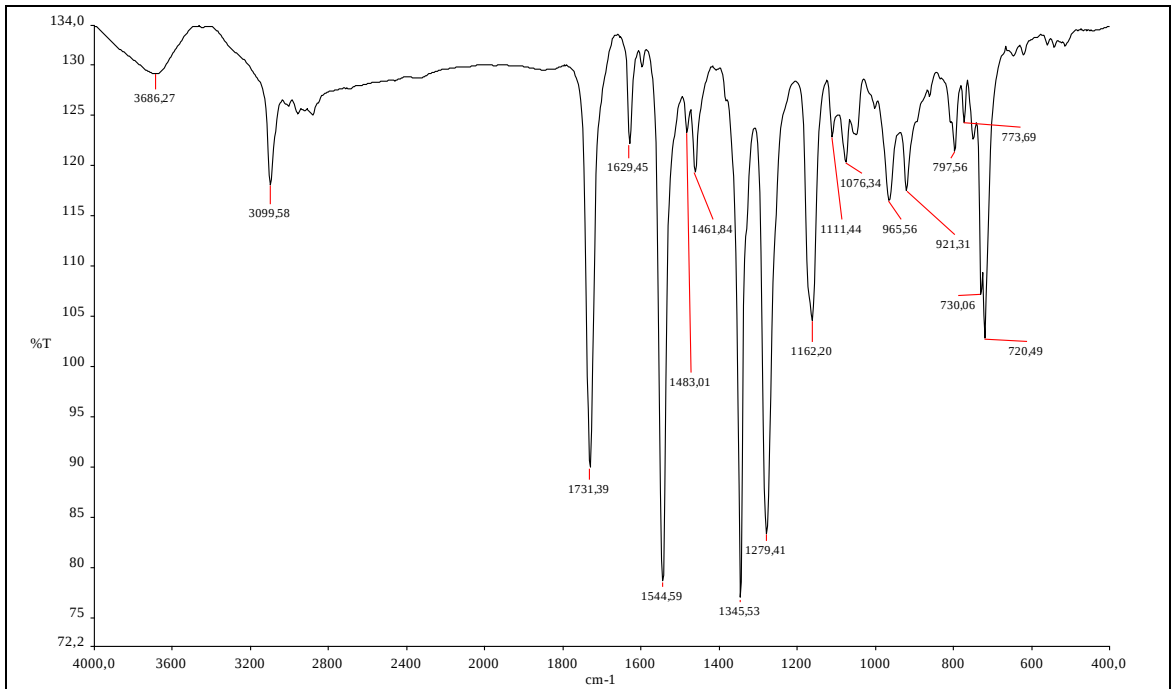
EK 24. Bileşik **156**'ya ait ¹³C-NMR Spektrumu (100 MHz, DMSO-D₆)



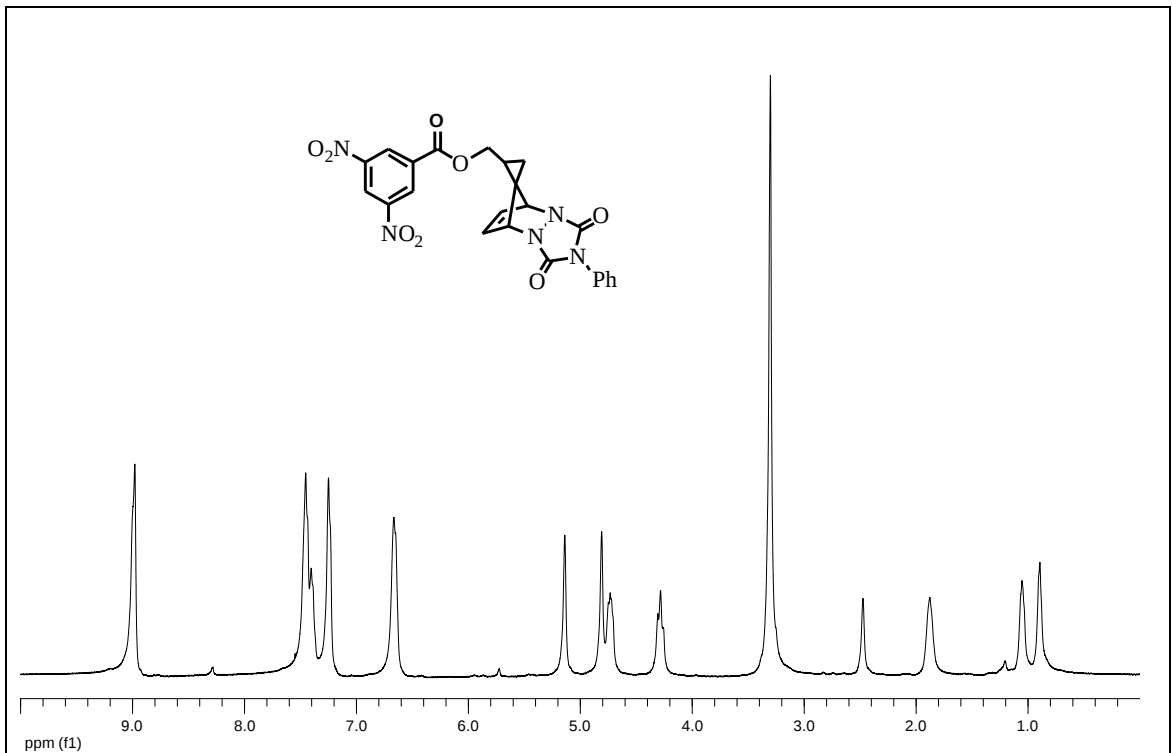
EK 25. Bileşik **159**'a ait ^1H -NMR Spektrumu (400 MHz, CDCl_3)



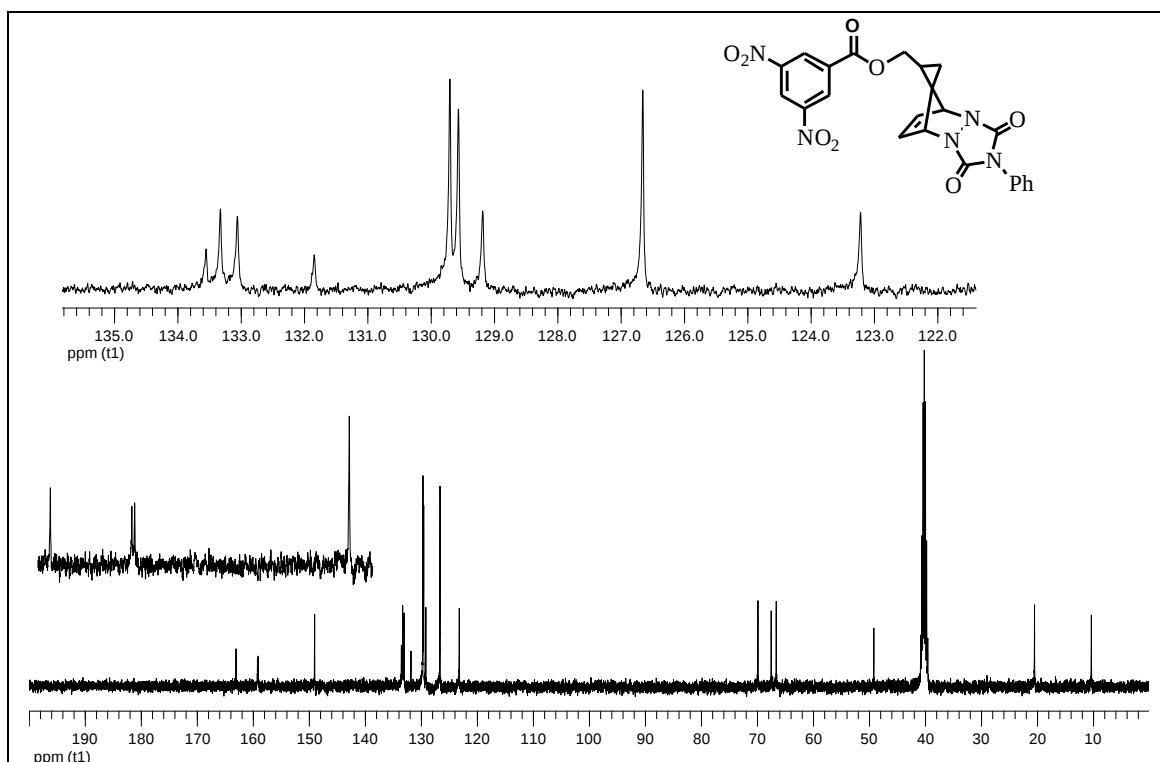
EK 26. Bileşik **159**'a ait ^{13}C -NMR Spektrumu (100 MHz, CDCl_3)



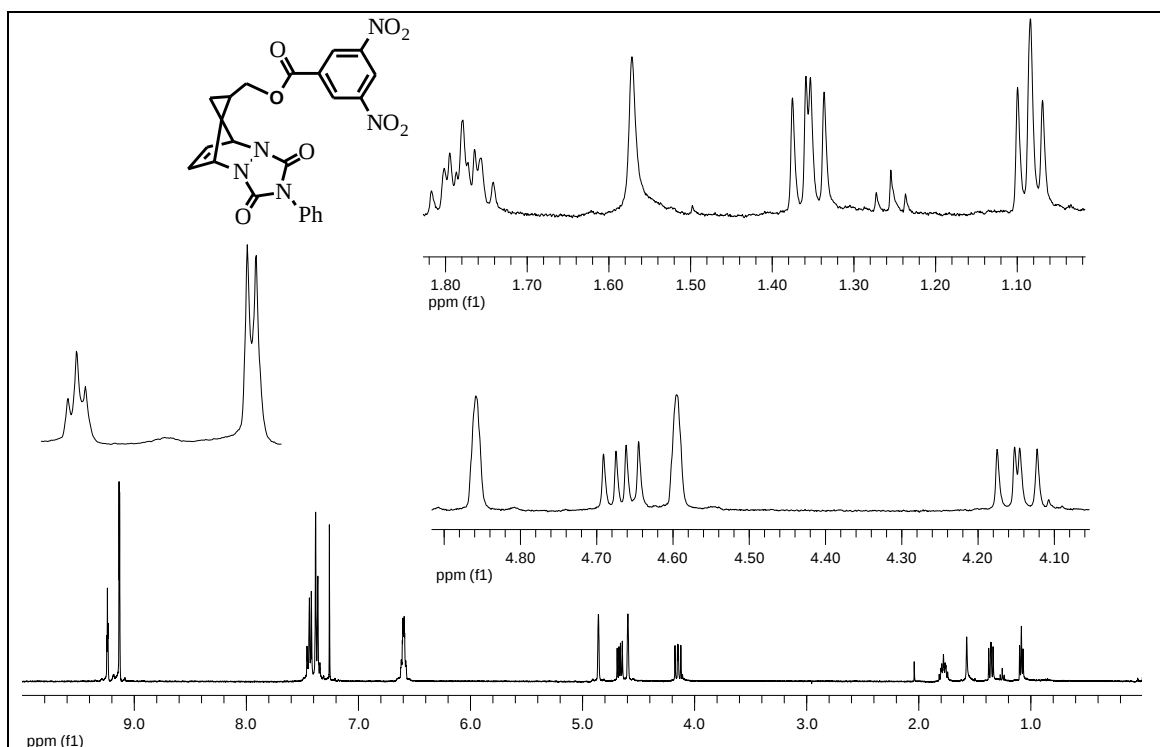
EK 27. Bileşik 159'a ait FT-IR Spektrumu



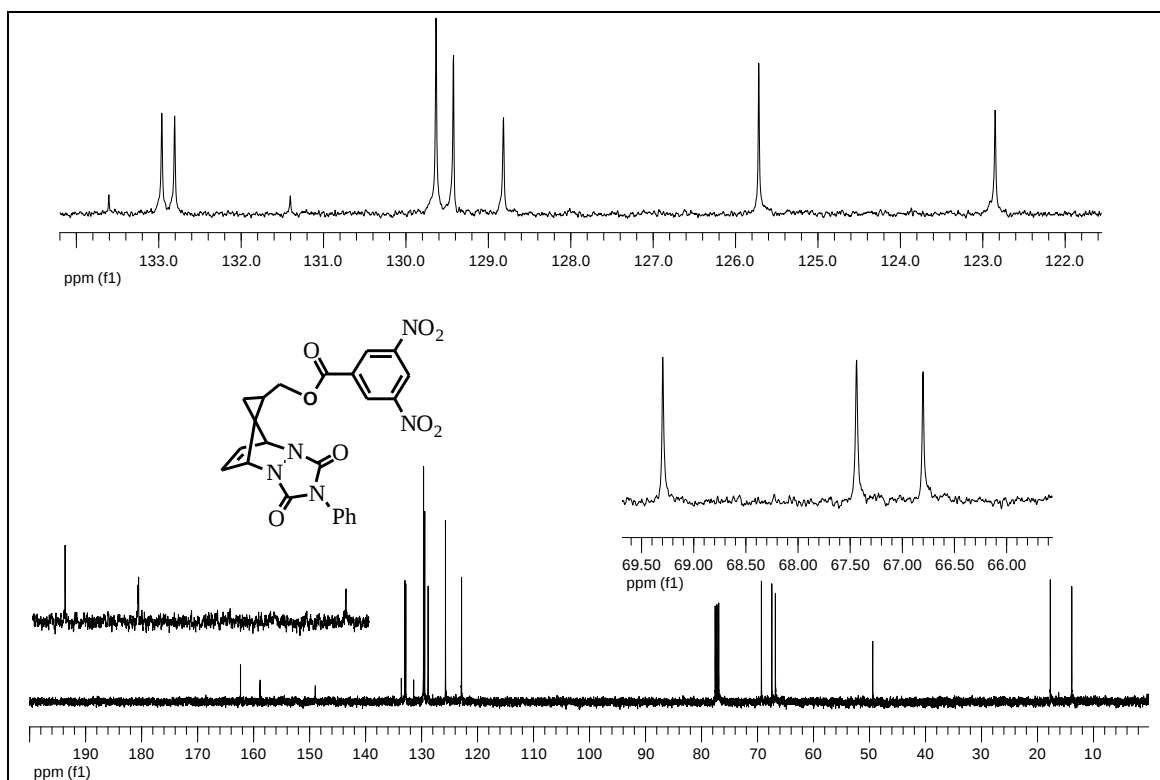
EK 28. Bileşik 160'a ait ¹H-NMR Spektrumu (400 MHz, DMSO-D₆)



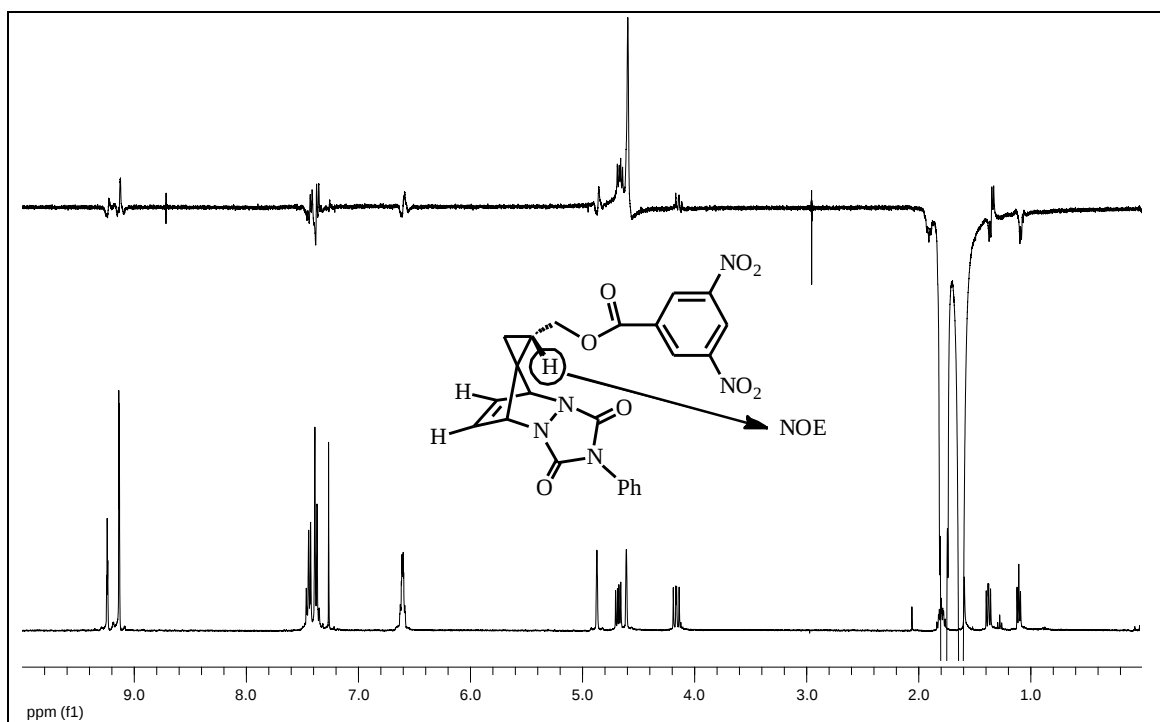
EK 29. Bileşik **160**'a ait ^{13}C -NMR Spektrumu (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$)



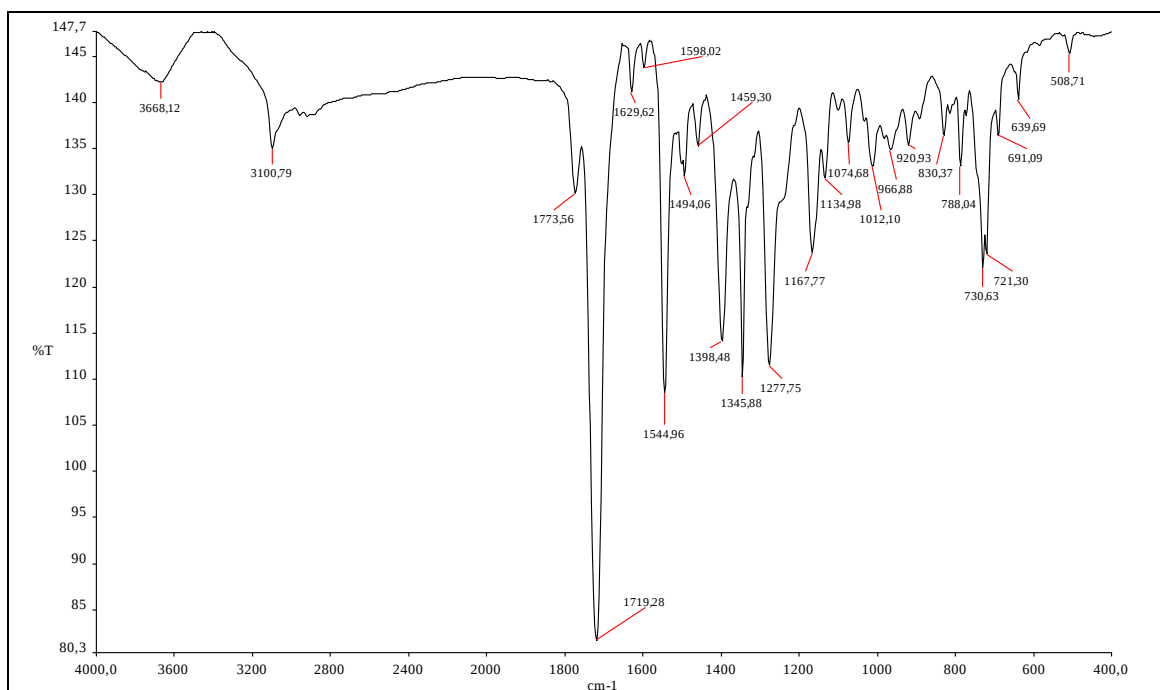
EK 30. Bileşik **161**'e ait ^1H -NMR Spektrumu (400 MHz, CDCl_3)



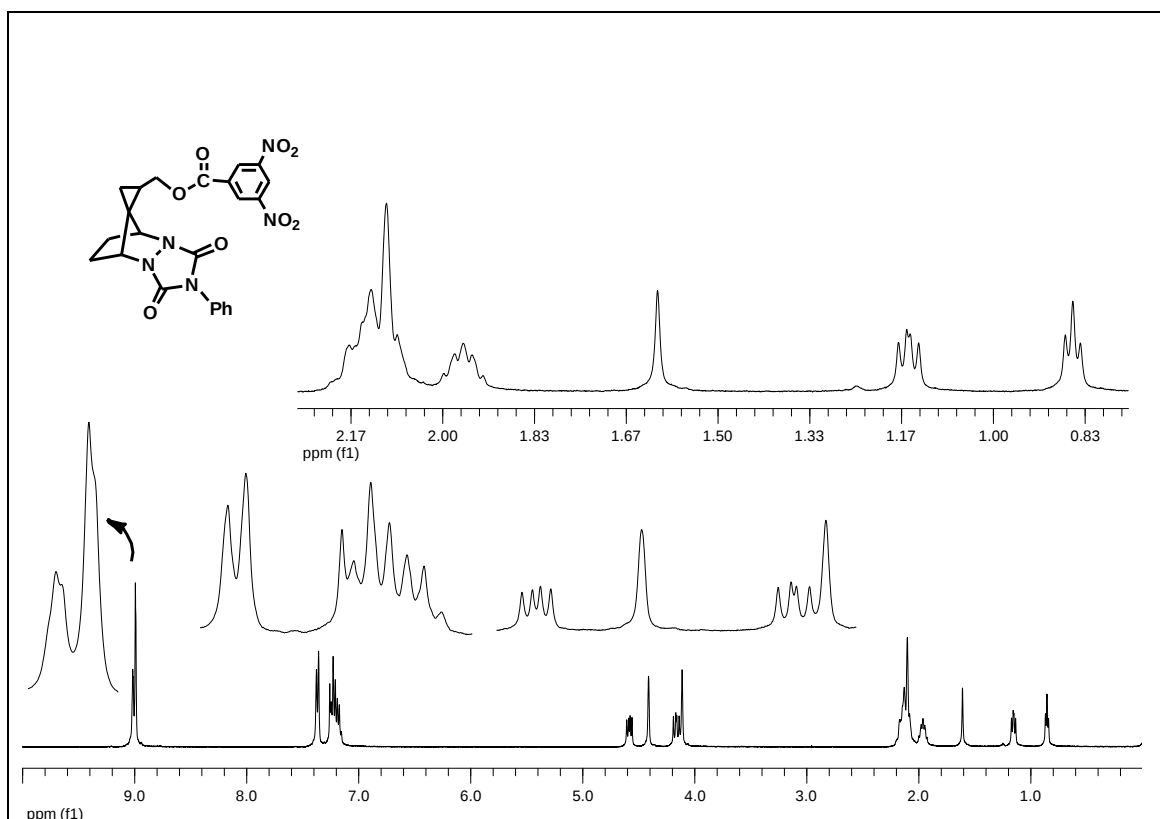
EK 31. Bileşik **161**'e ait ^{13}C -NMR Spektrumu (100 MHz, CDCl_3)



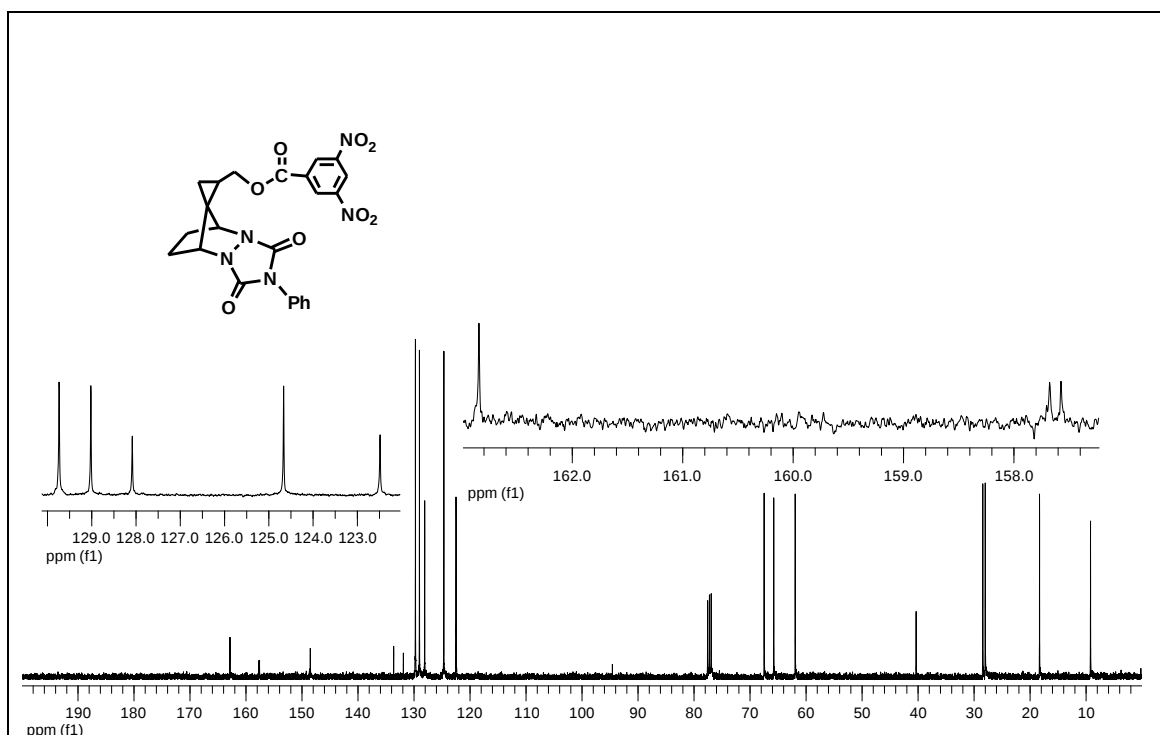
EK 32. Bileşik **161**'e ait NOE Spektrumu (400 MHz, CDCl_3)



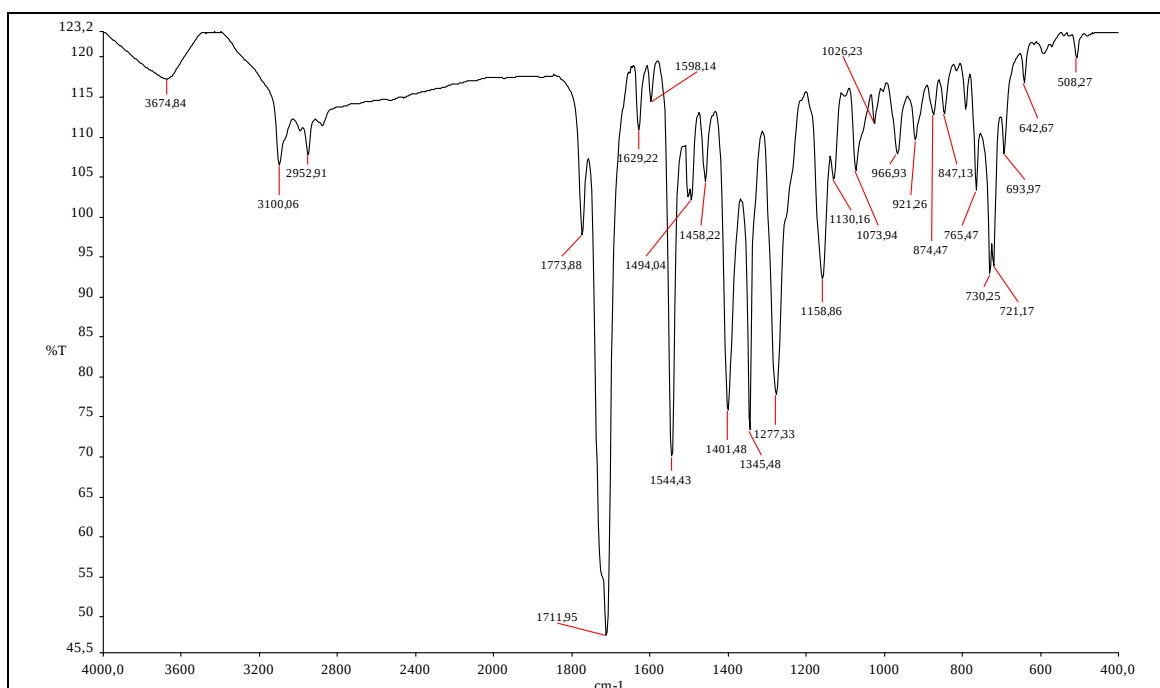
EK 33. Bileşik 161'e ait FT-IR Spektrumu



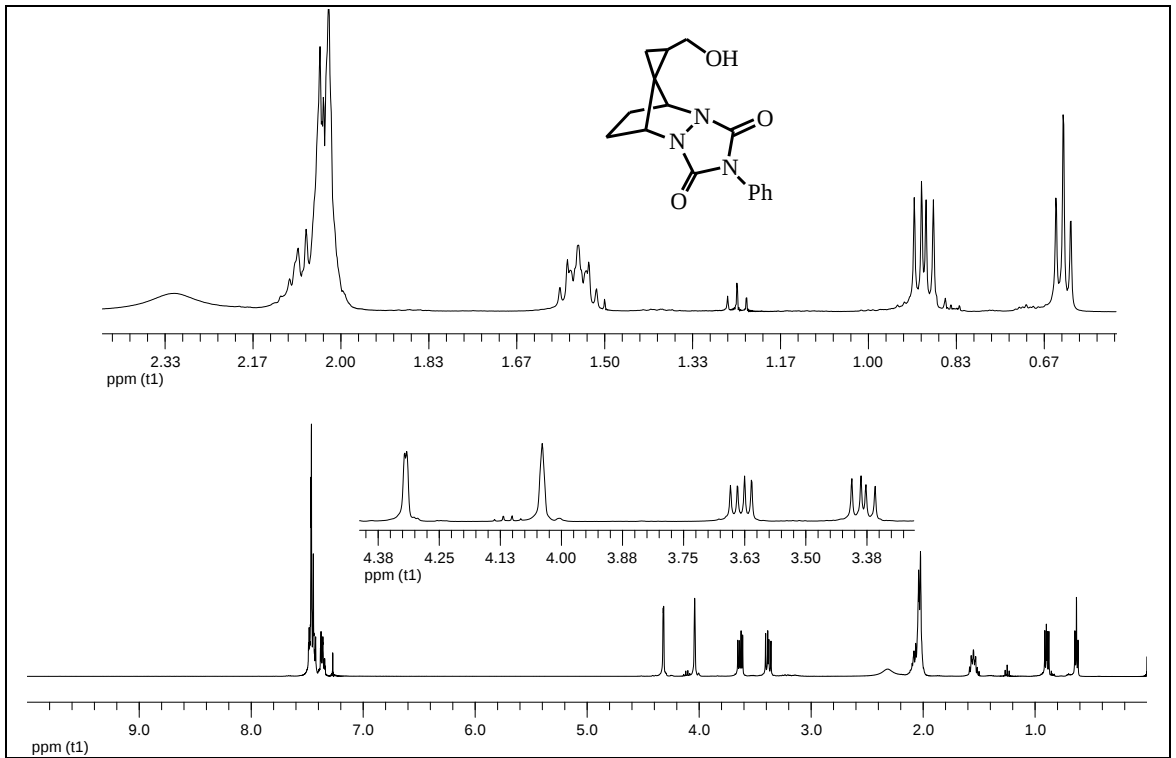
EK 34. Bileşik 163'e ait ¹H-NMR Spektrumu (400 MHz, CDCl₃)



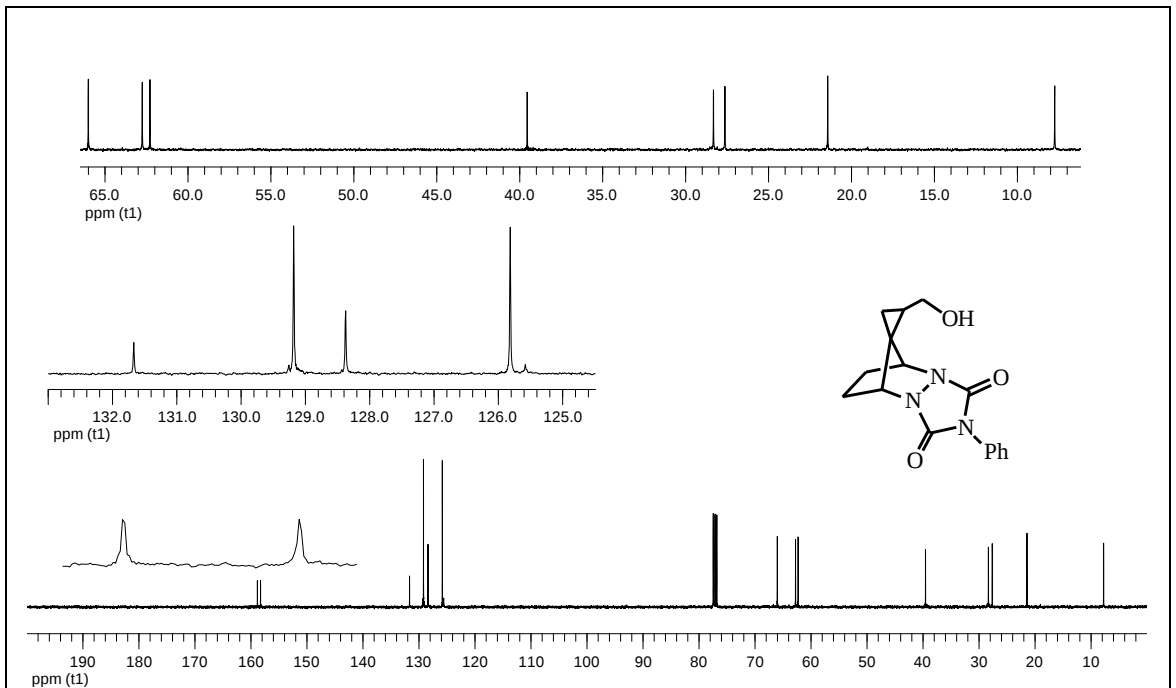
EK 35. Bileşik 163'e ait ¹³C-NMR Spektrumu (100 MHz, CDCl₃)



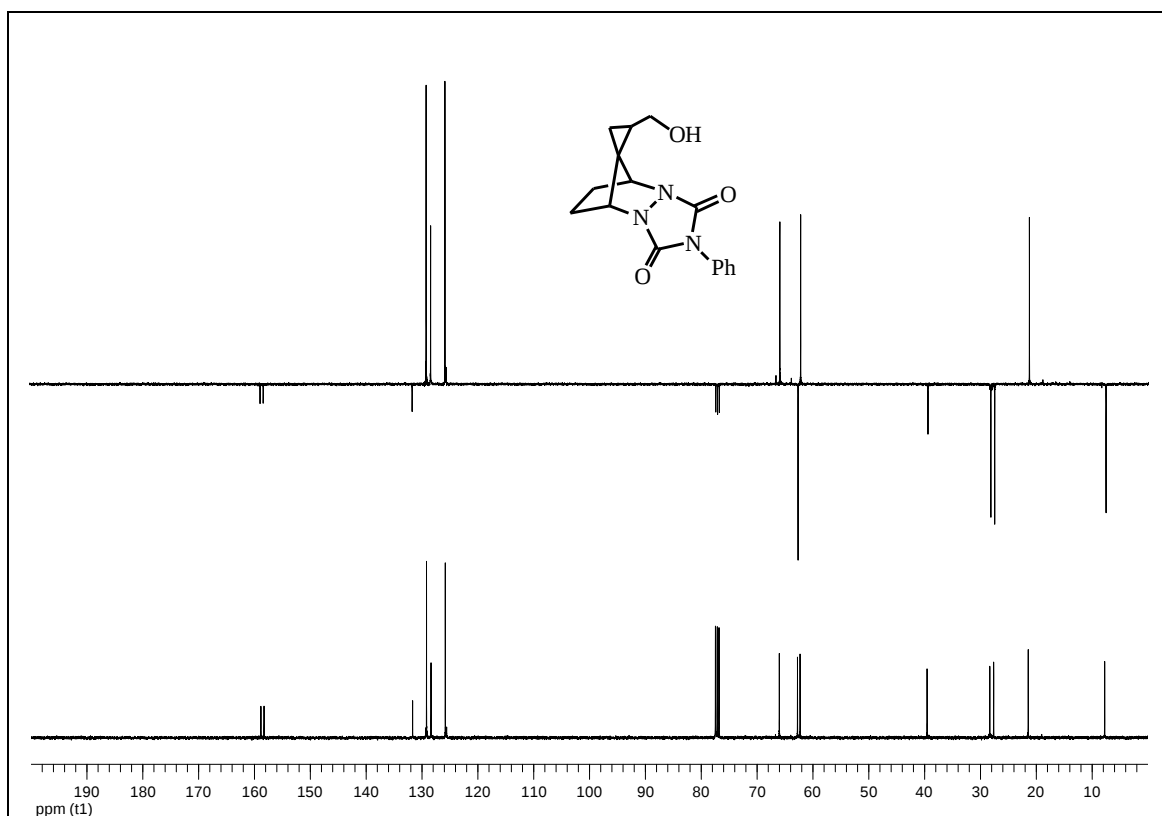
EK 36. Bileşik 163'e ait FT-IR Spektrumu



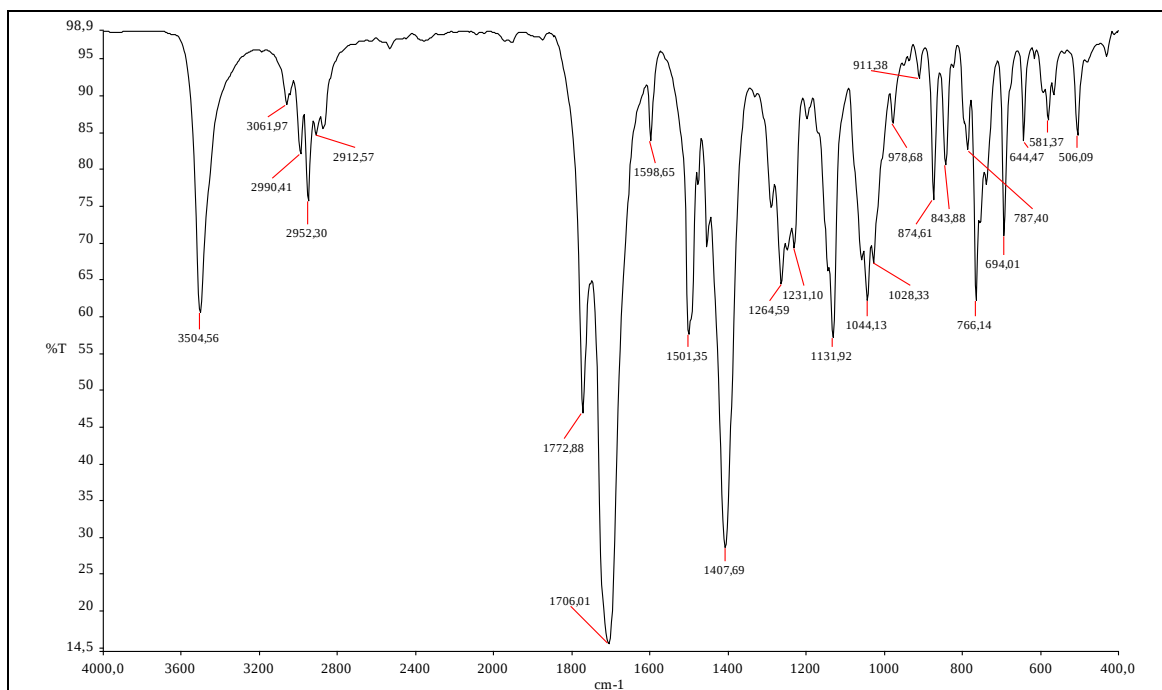
EK 37. Bileşik 162'ye ait ¹H-NMR Spektrumu (400 MHz, CDCl₃)



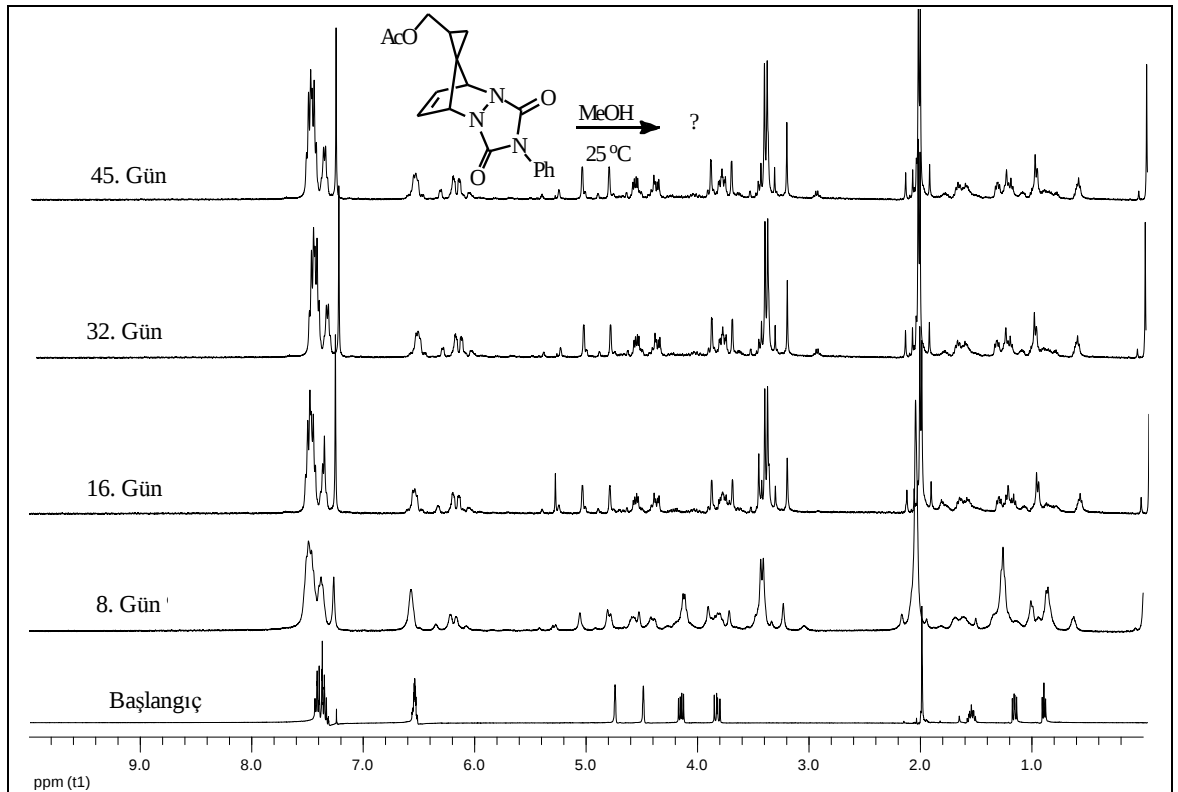
EK 38. Bileşik 162'ye ait ¹³C-NMR Spektrumu (100 MHz, CDCl₃)



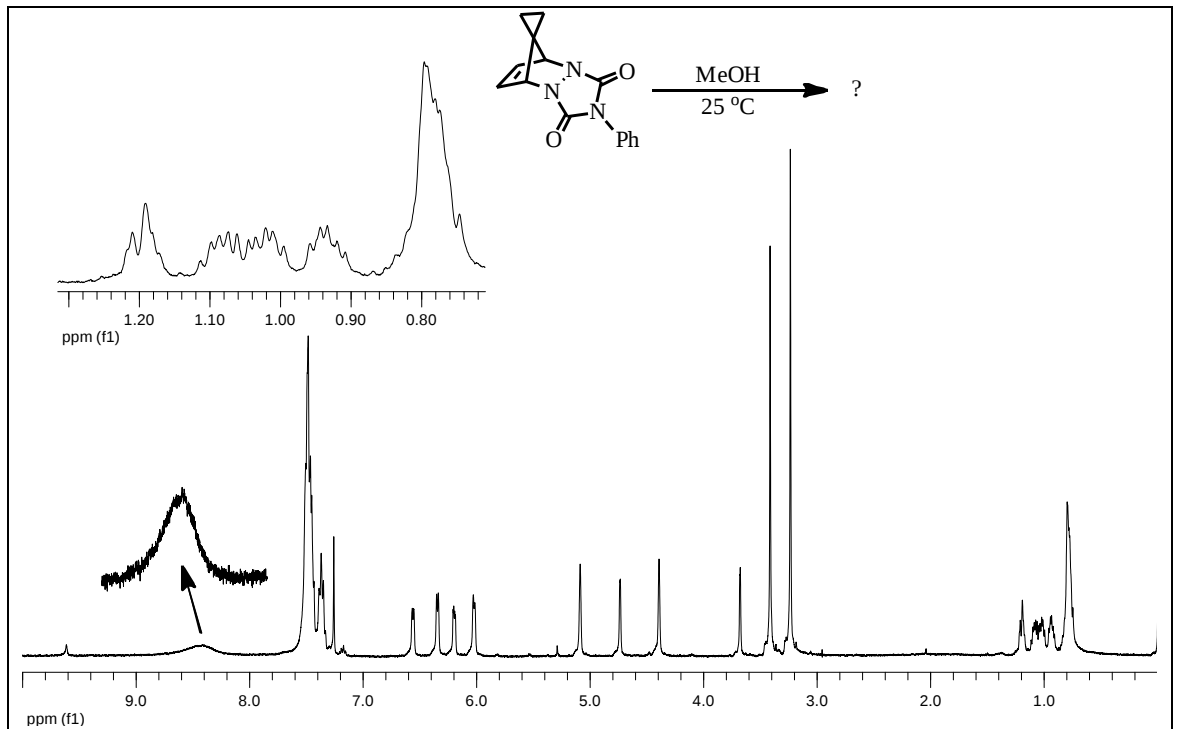
EK 39. Bileşik 162'ye ait ¹³C-NMR – APT Spektrumu (100 MHz, CDCl₃)



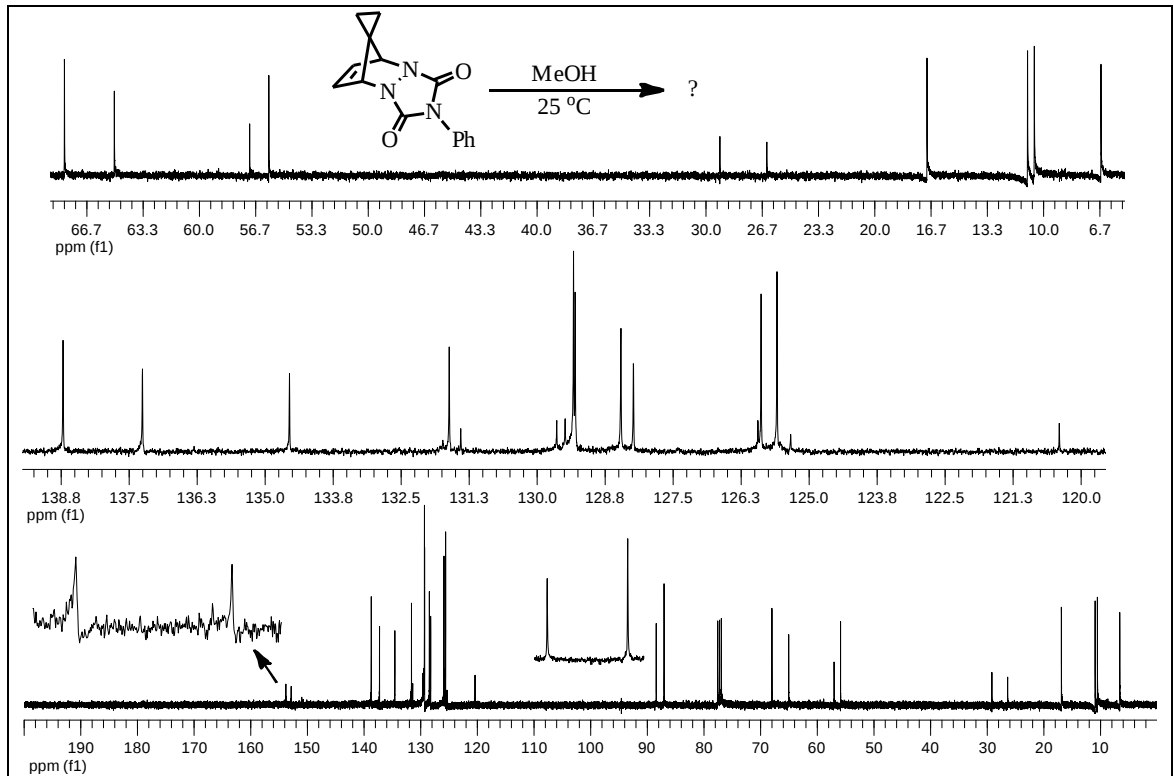
EK 40. Bileşik 162'ye ait FT-IR Spektrumu



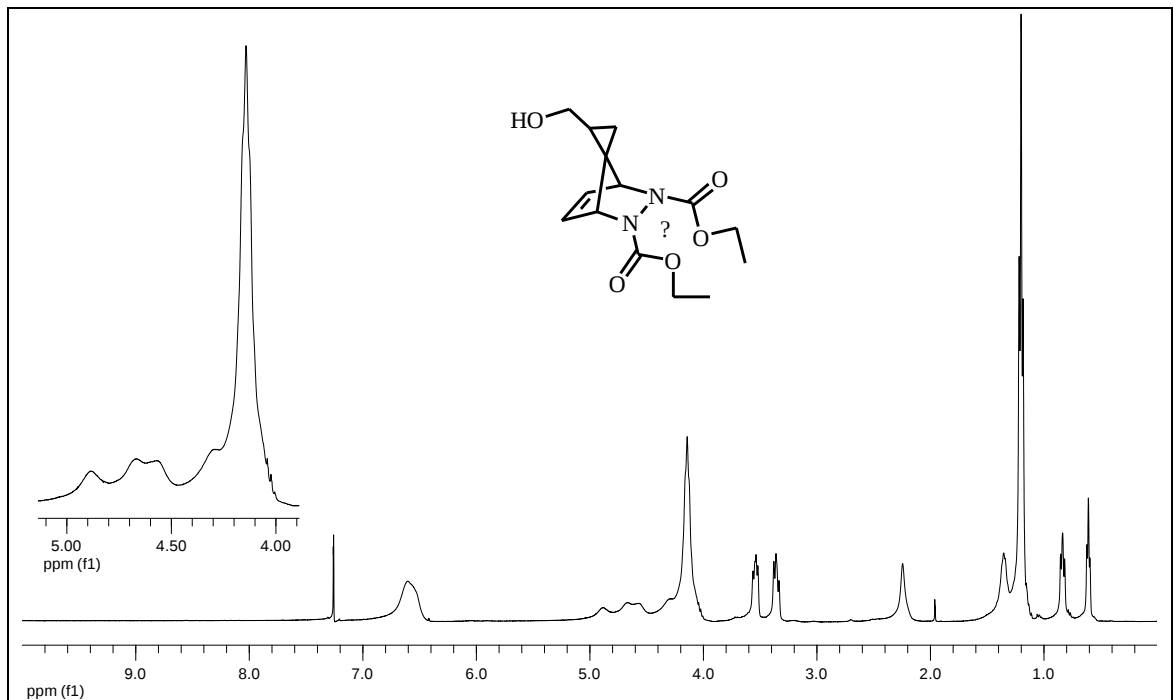
EK 41. Bileşik 152'nin MeOH içerisindeki günlere göre değişimine ait karşılaştırmalı ^1H -NMR Spektrumları (400 MHz, CDCl_3)



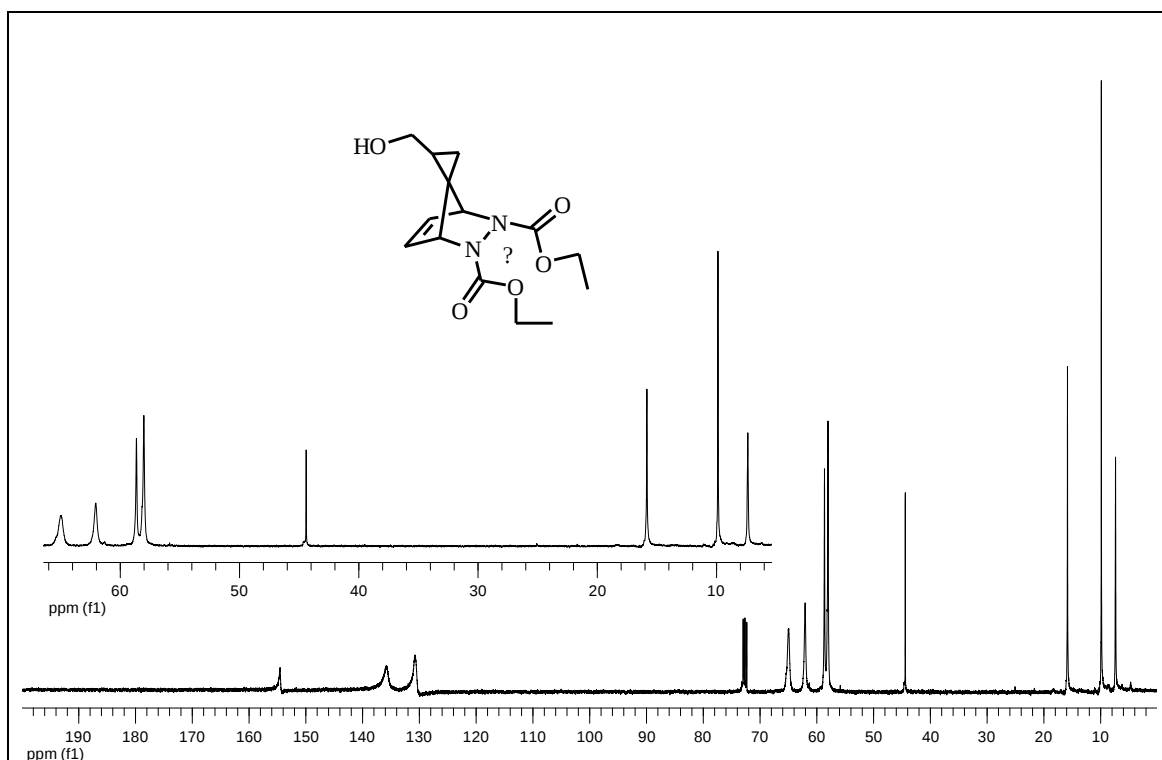
EK 42. Bileşik 150'nin MEOH içerisindeki değişimi sonucu oluşan karışıma ait ^1H -NMR Spektrumu (400 MHz, CDCl_3)



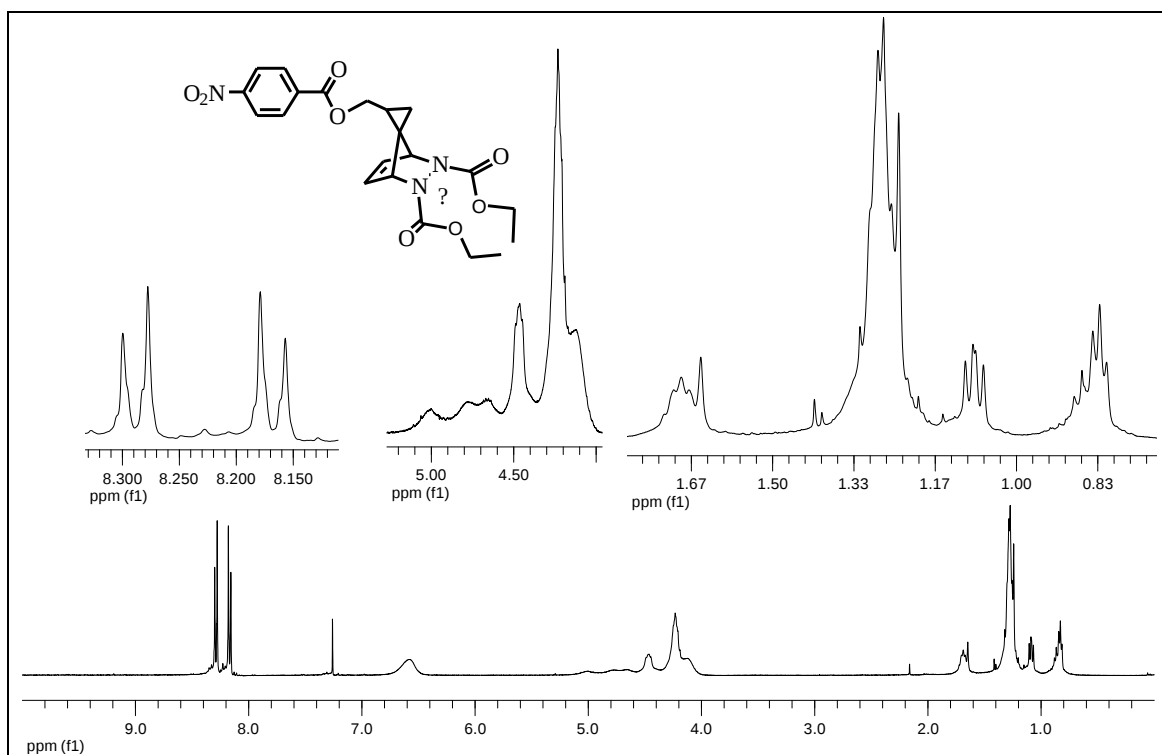
EK 43. Bileşik **150**'nin MeOH içerisindeki değişimi sonucu oluşan karışıma ait ¹³C-NMR Spektrumu (100 MHz, CDCl₃)



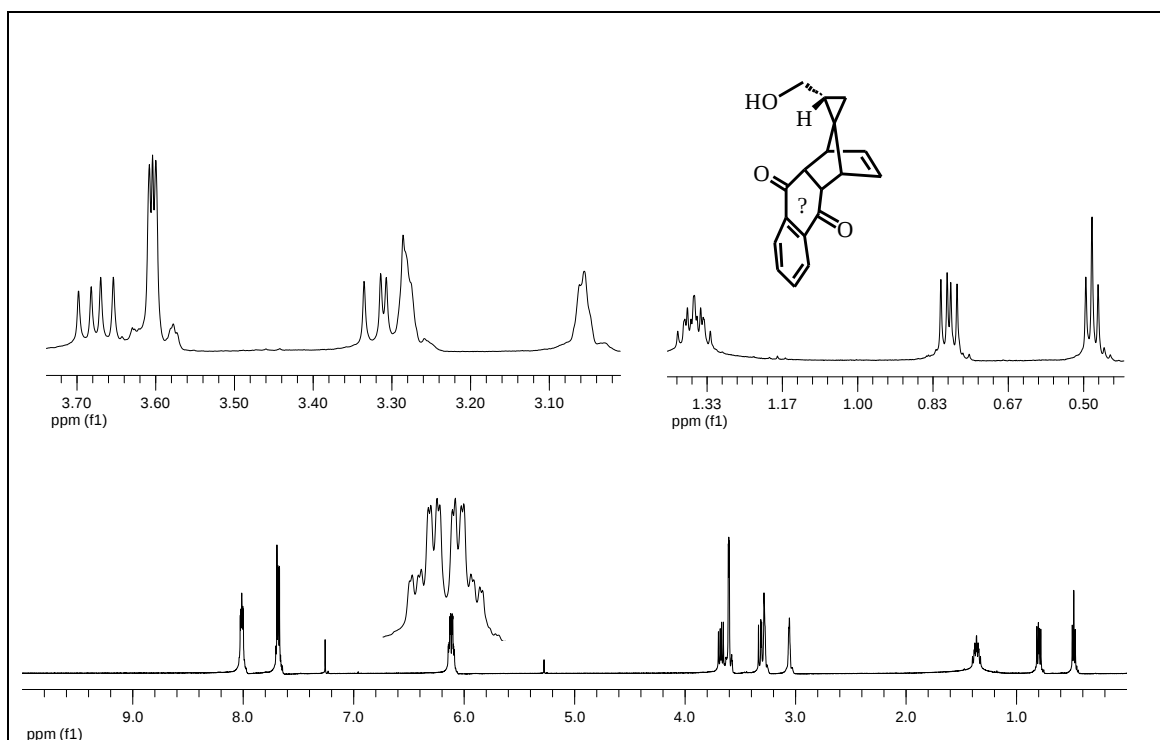
EK 44. Bileşik **164**'e ait ¹H-NMR Spektrumu (400 MHz, CDCl₃)



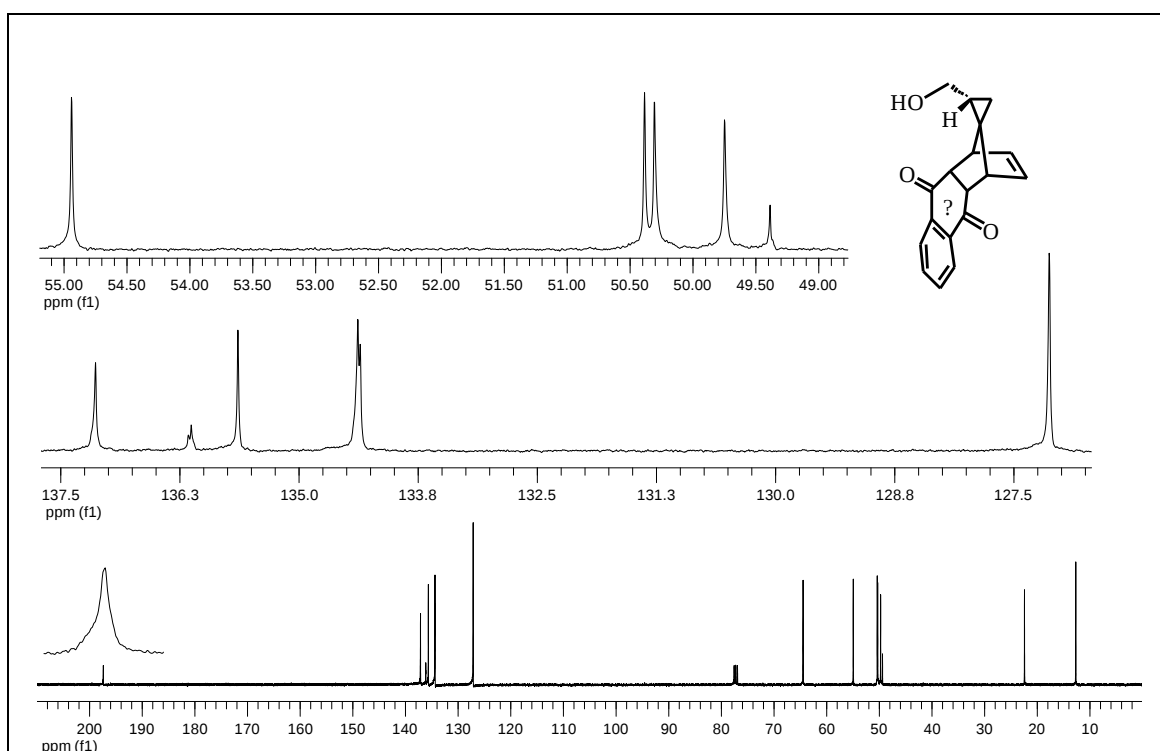
EK 45. Bileşik **164**'e ait karışımın ^{13}C -NMR Spektrumu (100 MHz, CDCl_3)



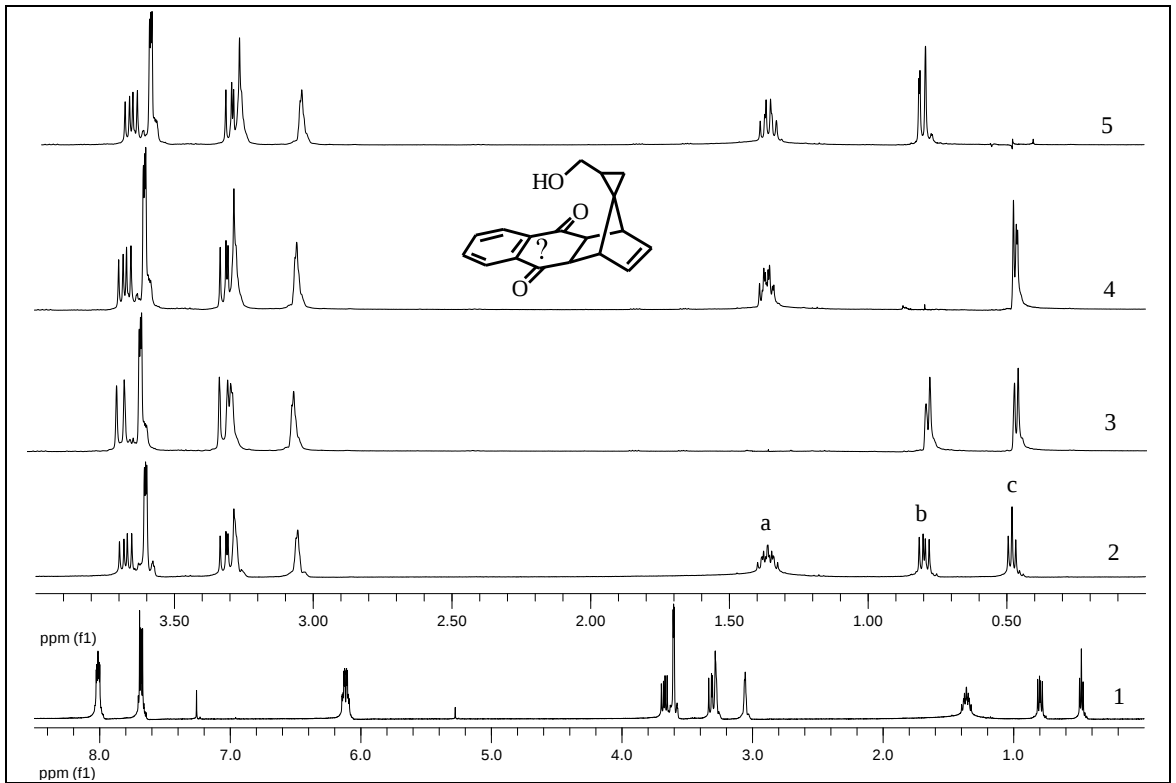
EK 46. Bileşik **166**'ya ait ^1H -NMR Spektrumu (400 MHz, CDCl_3)



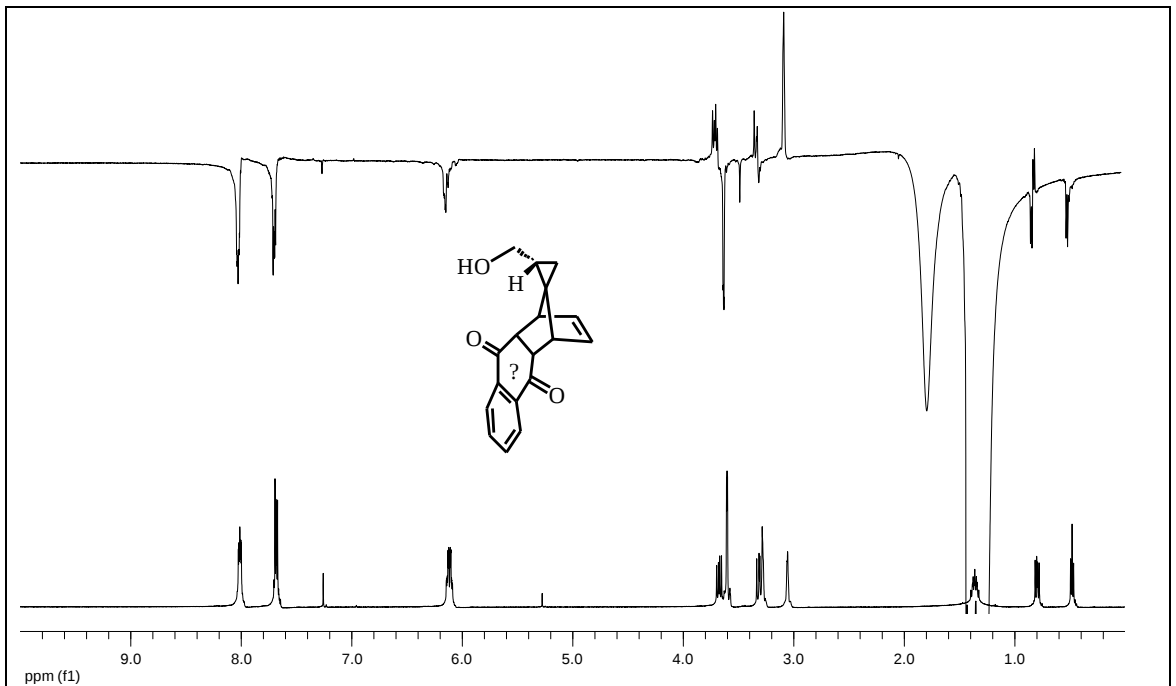
EK 47. Bileşik **168**'e ait ^1H -NMR Spektrumu (400 MHz, CDCl_3)



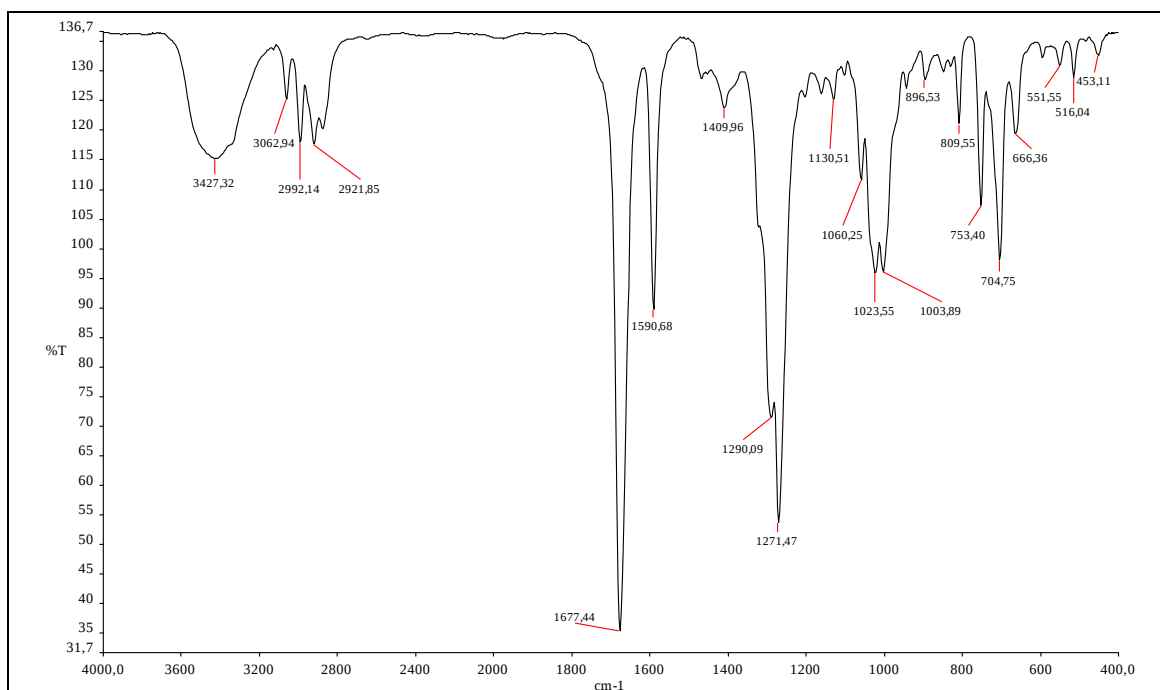
EK 48. Bileşik **168**'e ait ^{13}C -NMR Spektrumu (100 MHz, CDCl_3)



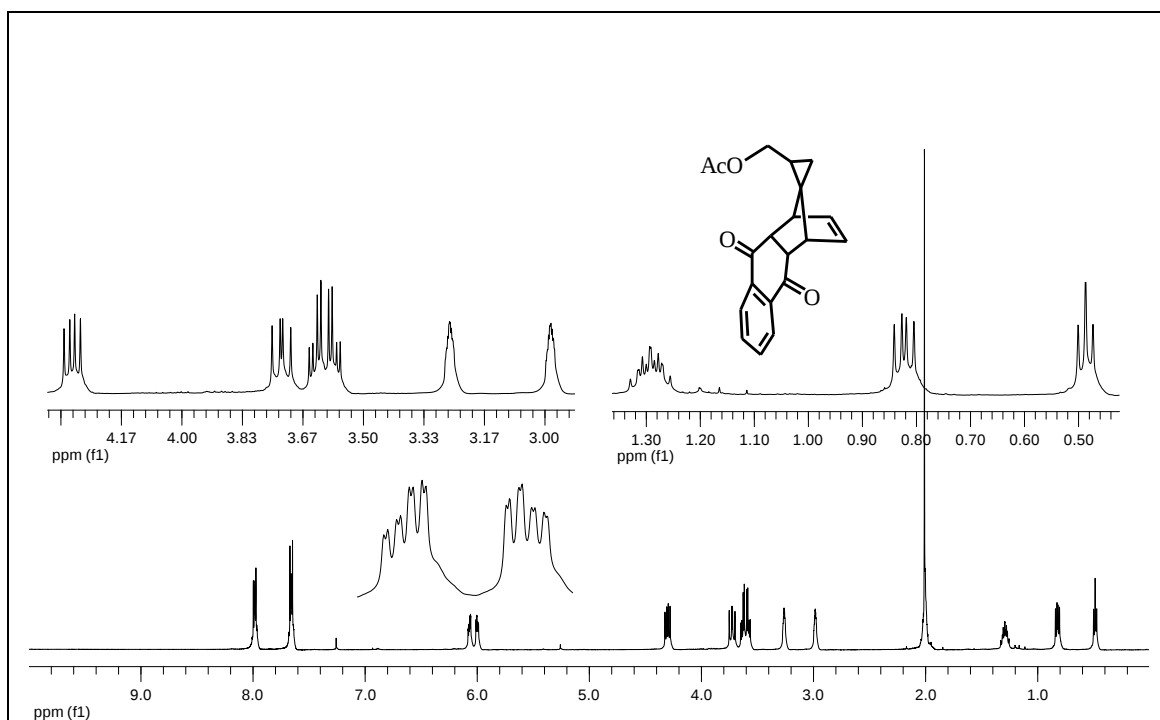
EK 49. Bileşik **168**'e ait Çift Rezonans Spektrumu (400 MHz, CDCl_3). **1)** ^1H -NMR, **2)** ^1H -NMR genişletilmiş, **3)** a sinyaline çift rezonans yapıldığında, **4)** b sinyaline çift rezonans yapıldığında, **5)** c sinyaline çift rezonans yapıldığındaki görünüm.



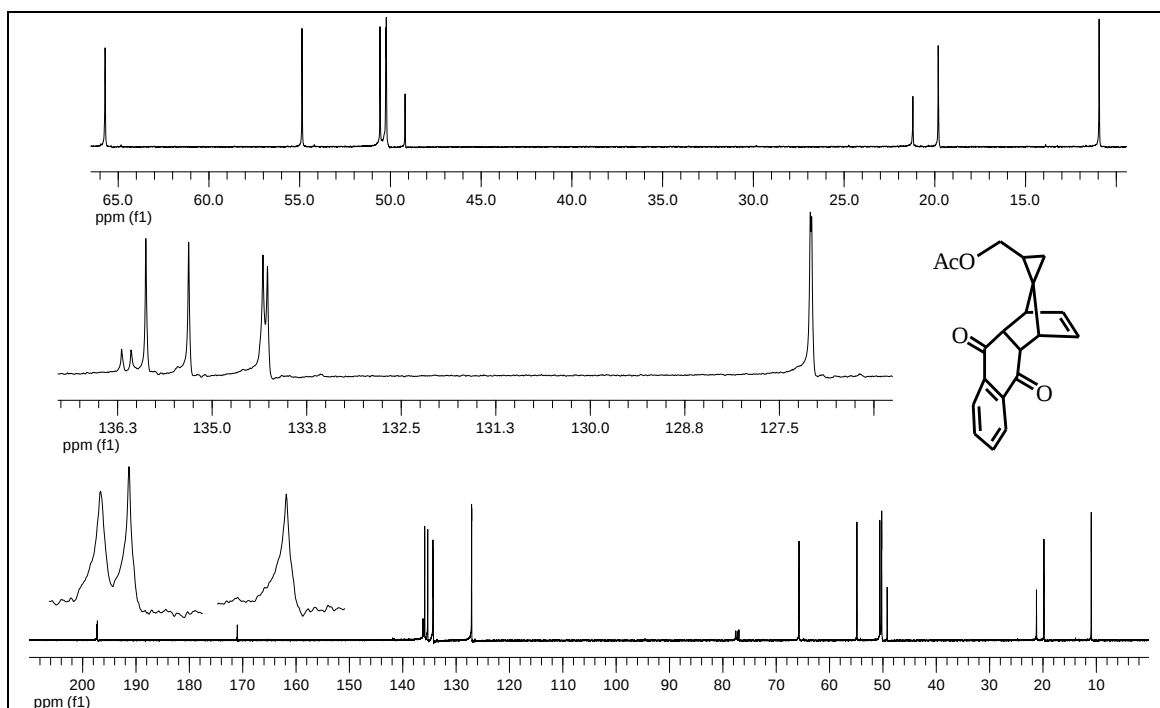
EK 50. Bileşik **168**'e ait NOE Spektrumu (400 MHz, CDCl_3)



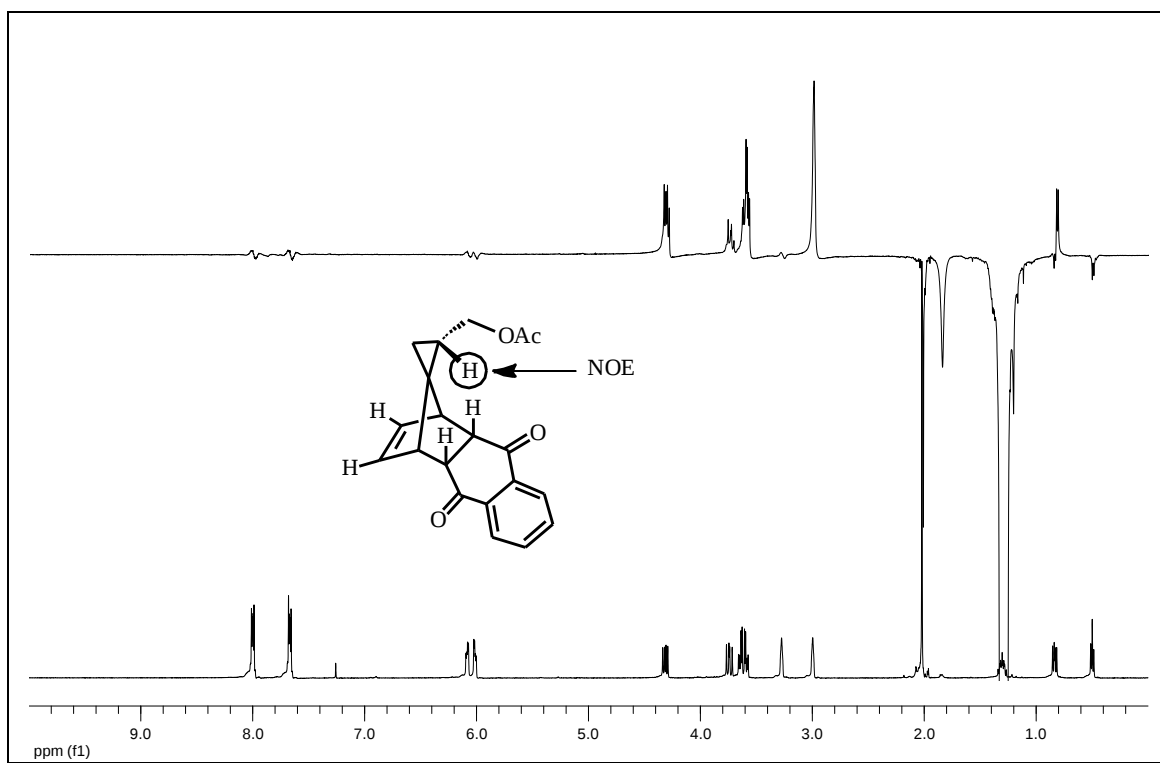
EK 51. Bileşik 168'e ait FT-IR Spektrumu



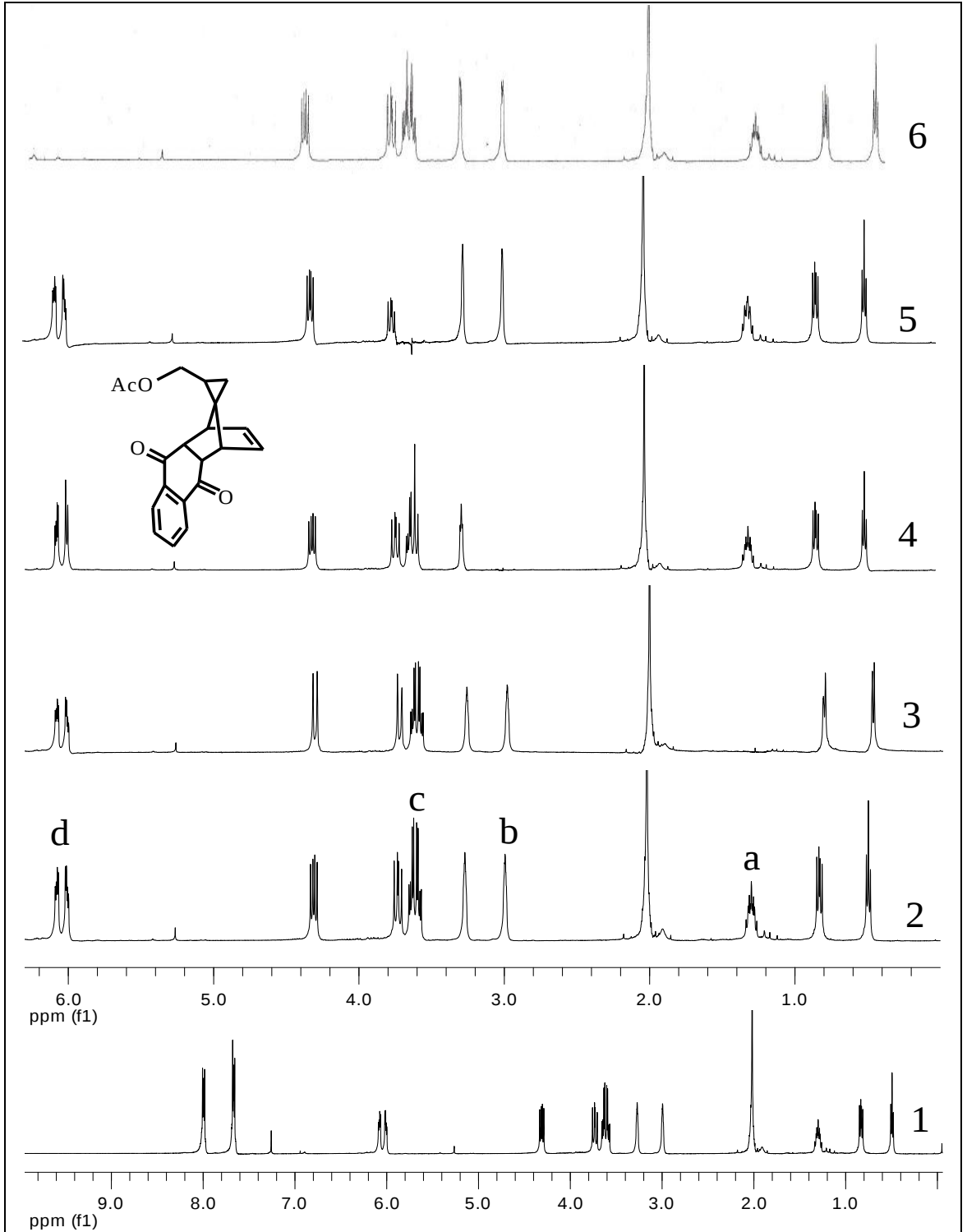
EK 52. Bileşik 170'e ait ¹H-NMR Spektrumu (400 MHz, CDCl₃).



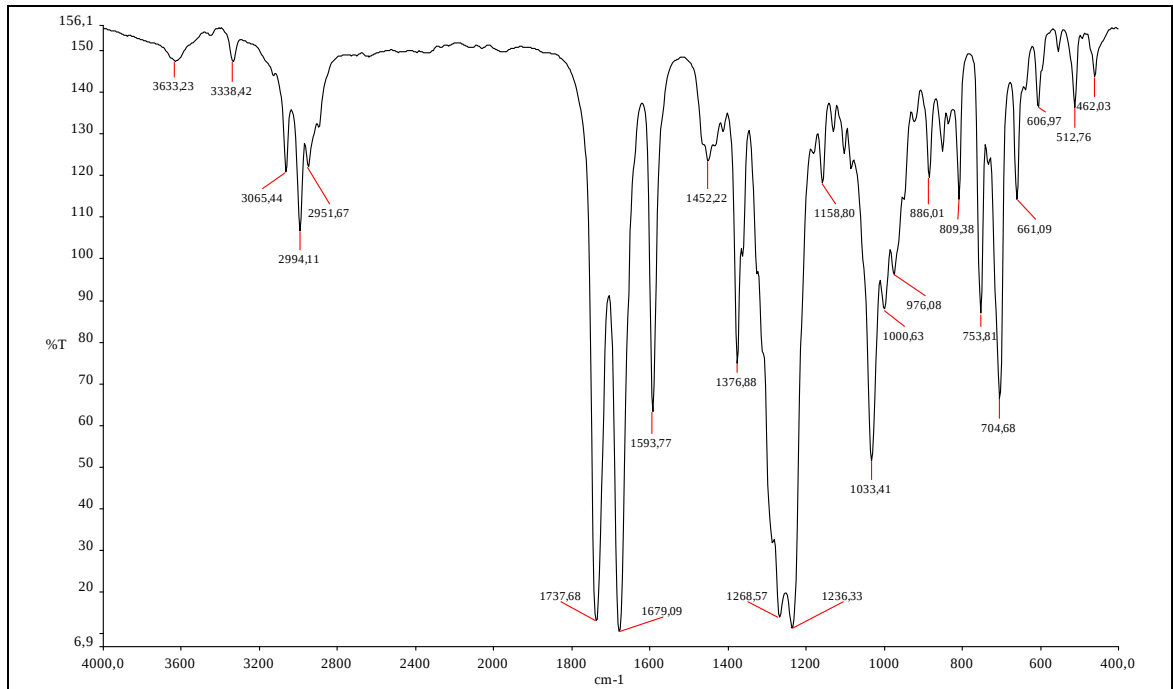
EK 53. Bileşik 170'e ait ¹³C-NMR Spektrumu (100 MHz, CDCl₃).



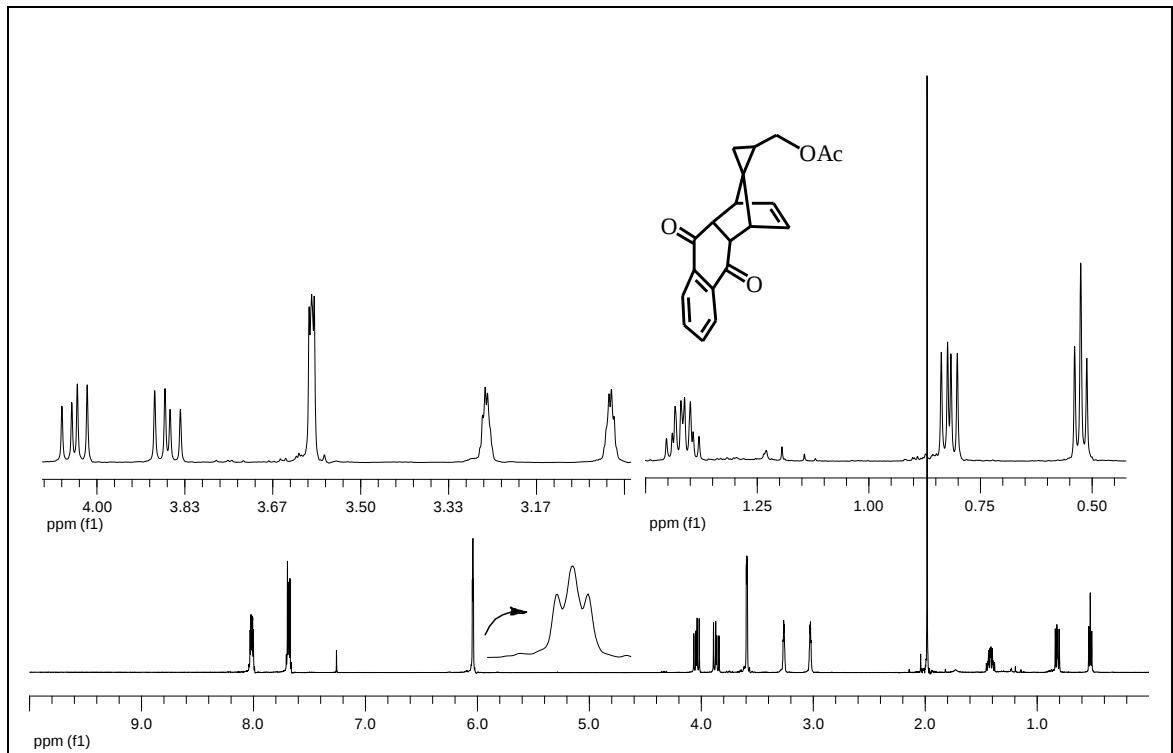
EK 54. Bileşik 170'e ait NOE Spektrumu (400 MHz, CDCl₃)



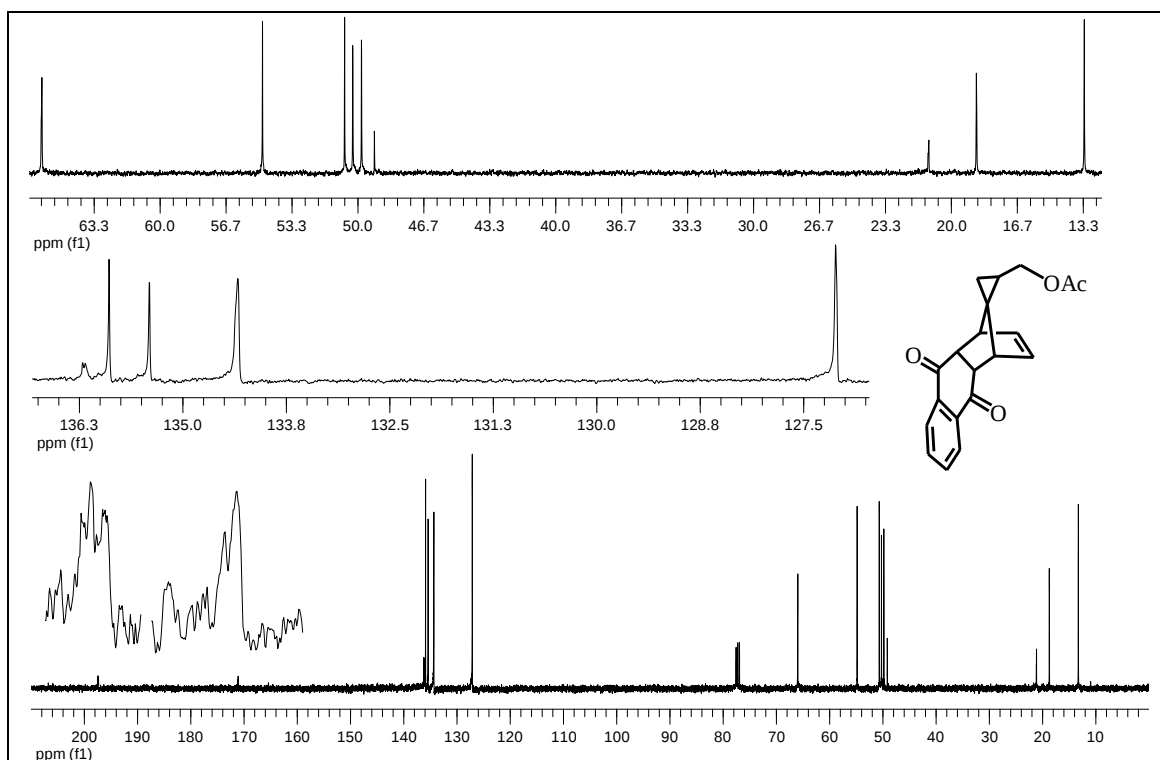
EK 55. Bileşik **170**'e ait Çift Rezonans Spektrumlarının karşılaştırmalı görünümü (400 MHz, CDCl_3). **1)** $^1\text{H-NMR}$ tam görünüm, **2)** $^1\text{H-NMR}$ genişletilmiş, **3)** a sinyaline çift rezonans yapıldığında, **4)** b sinyaline çift rezonans yapıldığında, **5)** c sinyaline çift rezonans yapıldığında, **6)** d sinyaline çift rezonans yapıldığındaki görünüm.



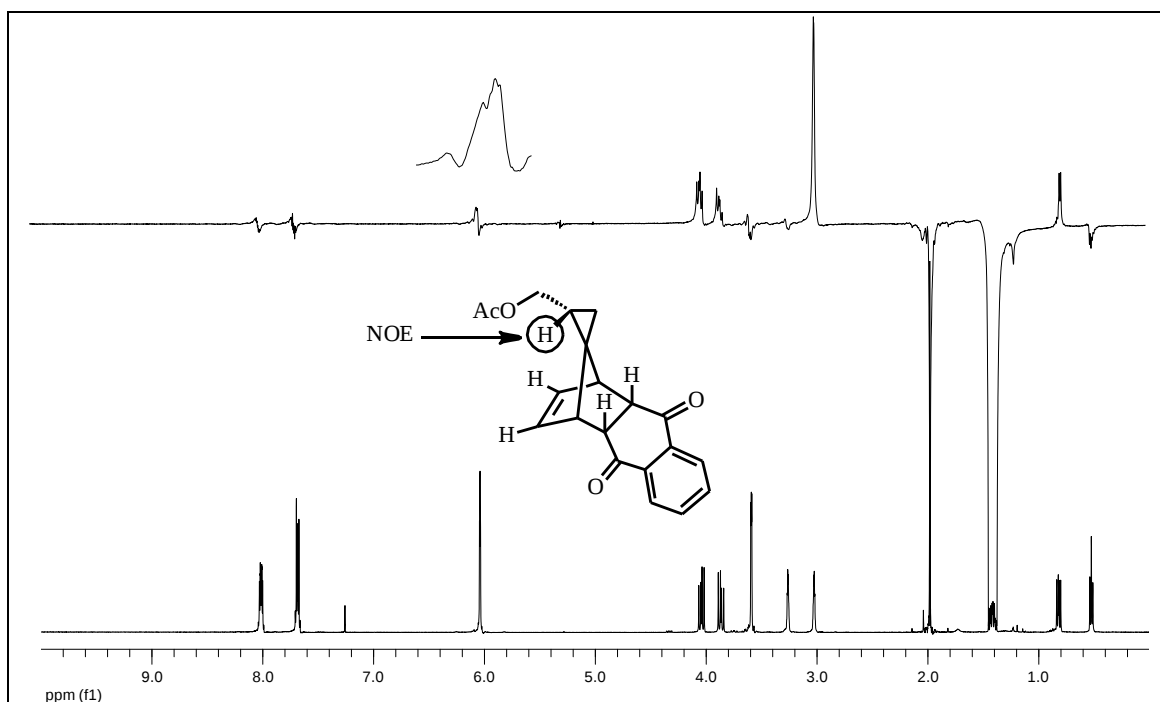
EK 56. Bileşik 170'e ait FT-IR Spektrumu



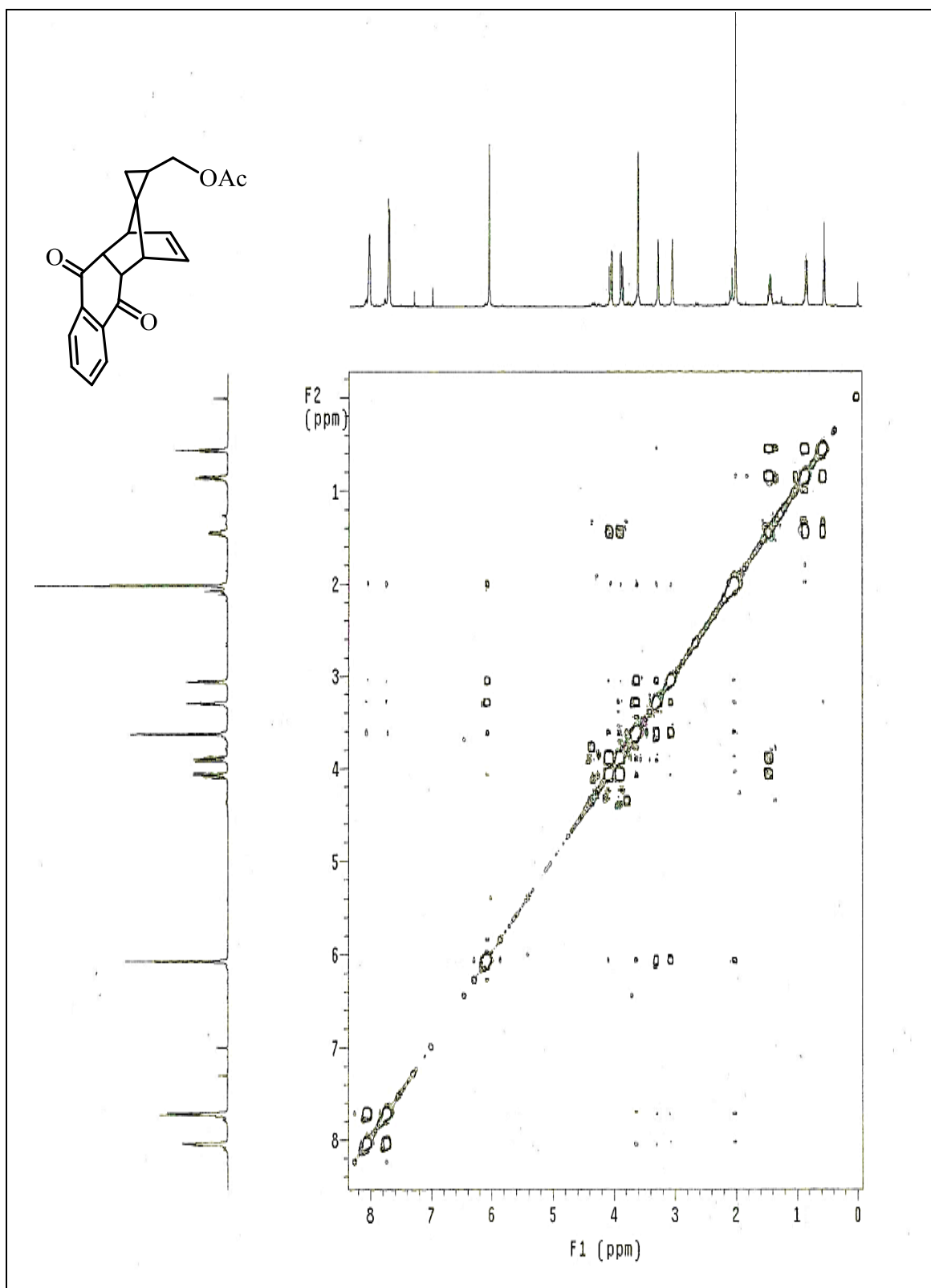
EK 57. Bileşik 171'e ait ¹H-NMR Spektrumu (400 MHz, CDCl₃).



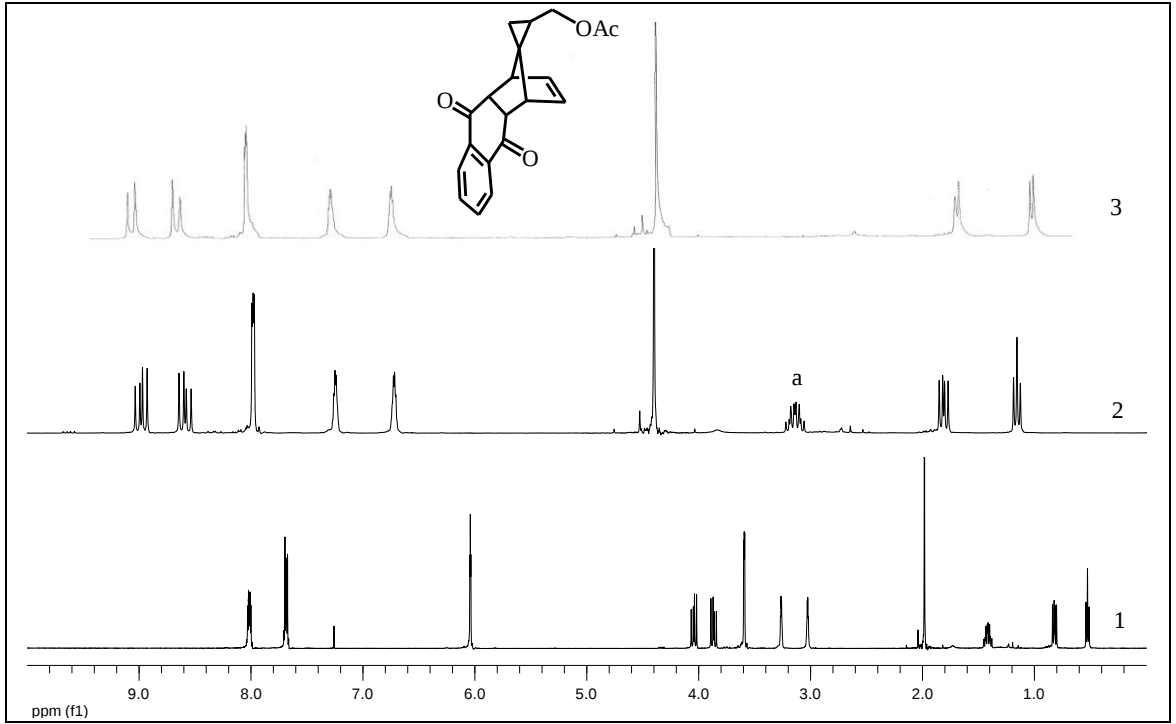
EK 58. Bileşik 171'e ait ^{13}C -NMR Spektrumu (100 MHz, CDCl_3).



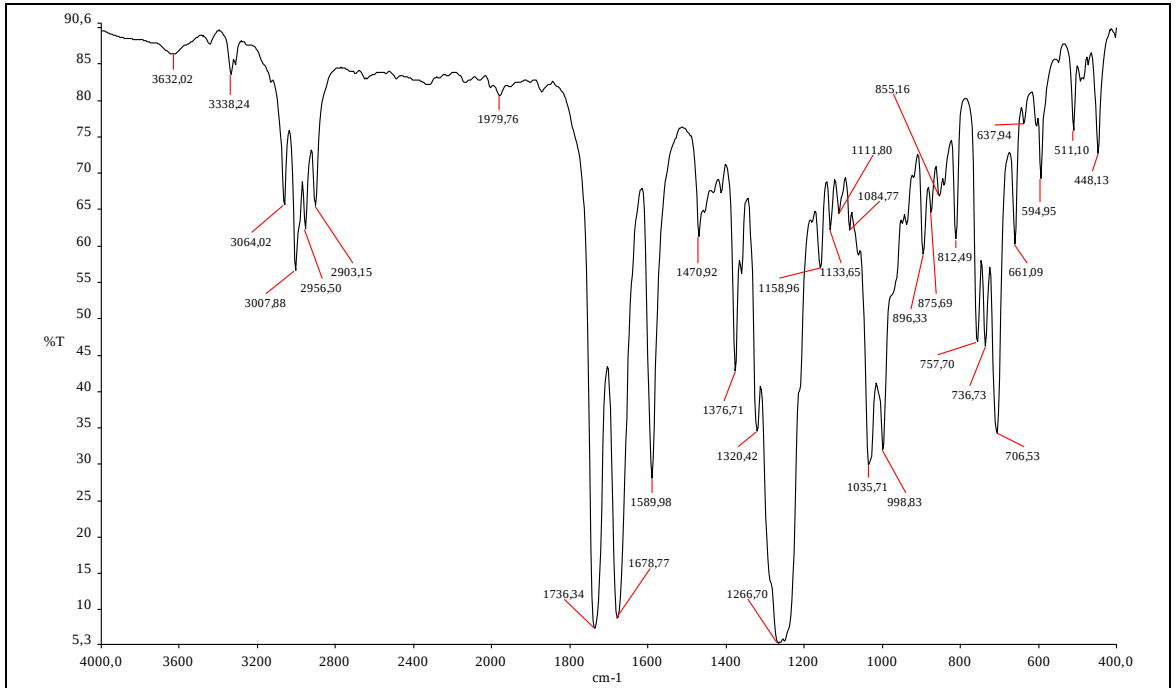
EK 59. Bileşik 171'e ait NOE Spektrumu (400 MHz, CDCl_3)



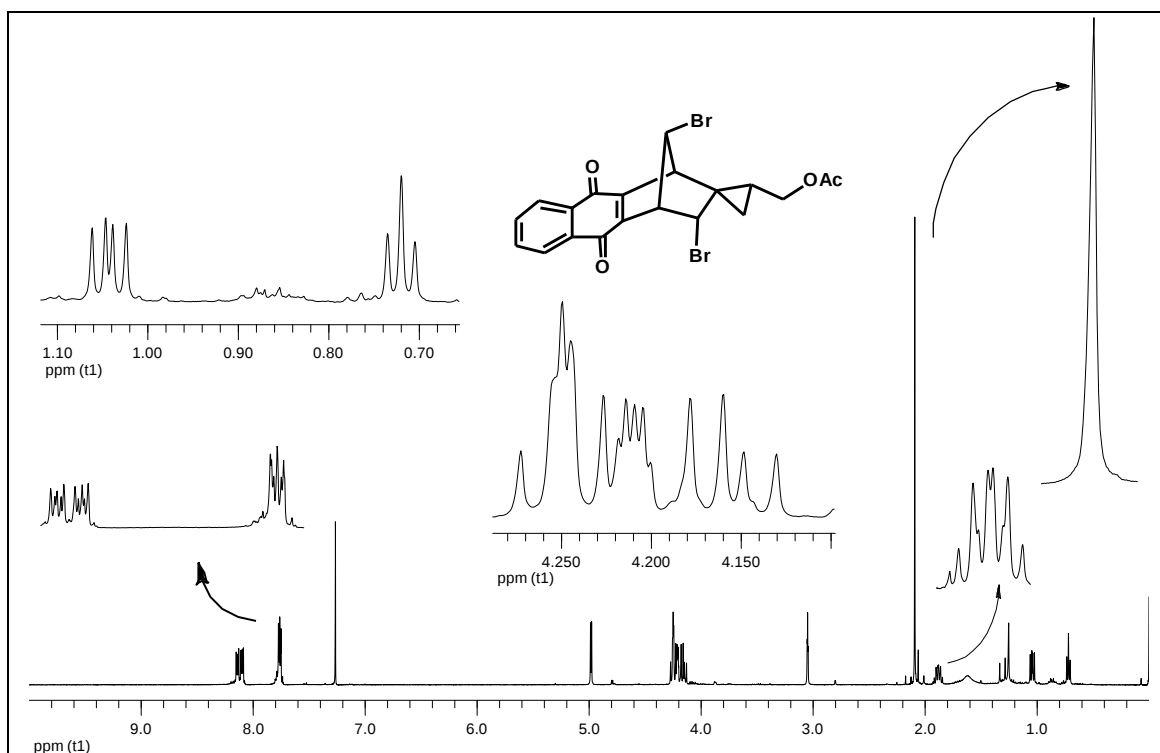
EK 60. Bileşik 171'e ait COSY Spektrumu (400 MHz, CDCl₃)



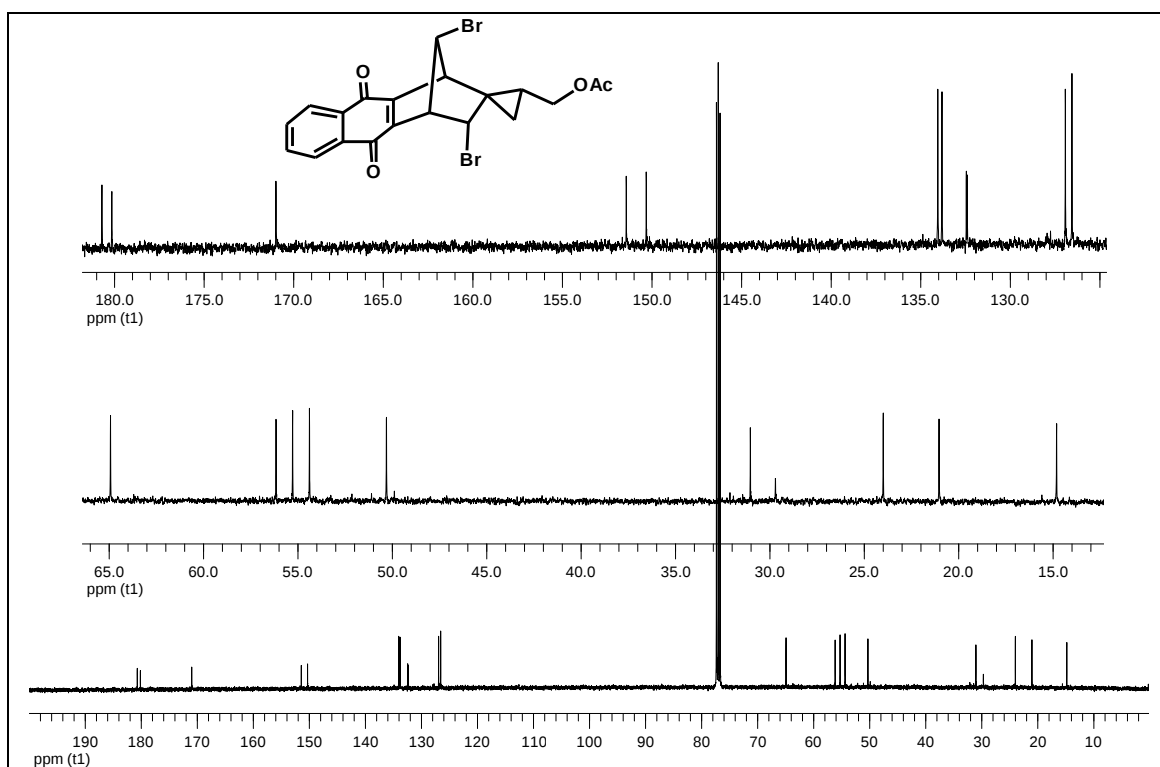
EK 61. Bileşik 171'e ait Çift Rezonans Spektrumu (400 MHz, CDCl_3). 1) $^1\text{H-NMR}$ tam görünüm, 2) $^1\text{H-NMR}$ genişletilmiş, 3) a sinyaline çift rezonans yapıldığında.



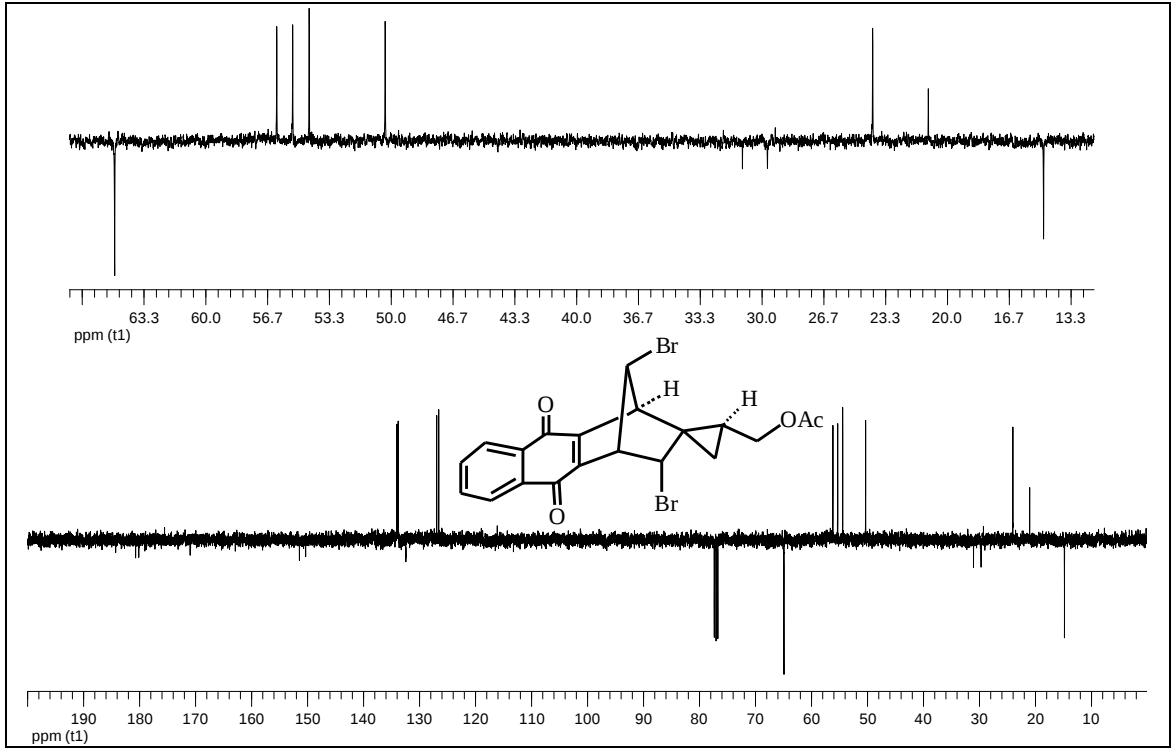
EK 62. Bileşik 171'e ait FT-IR Spektrumu



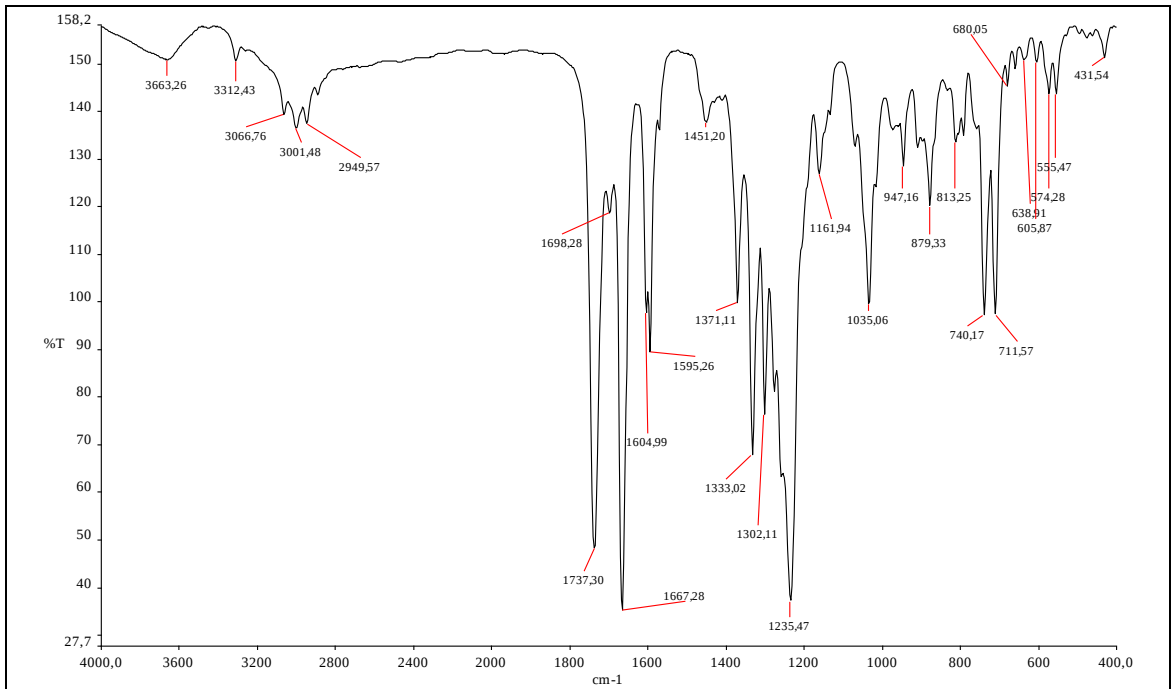
EK 63. Bileşik 172'ye ait ¹H-NMR Spektrumu (400 MHz, CDCl₃).



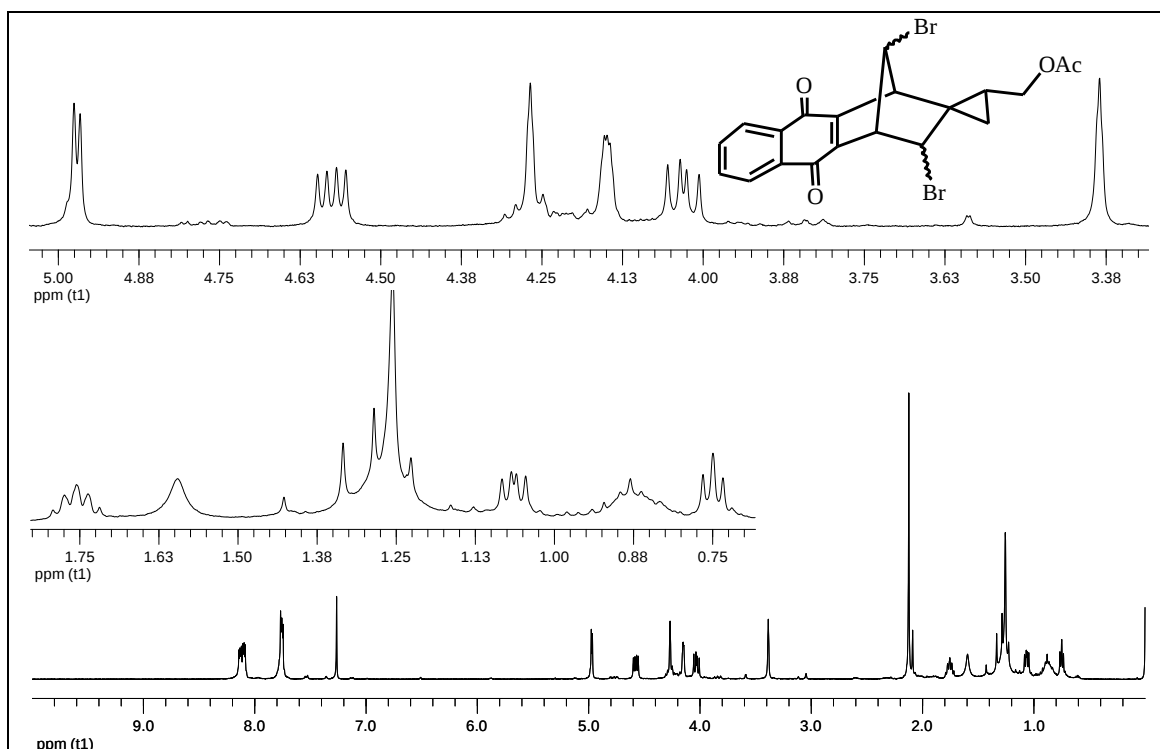
EK 64. Bileşik 172'ye ait ¹³C-NMR Spektrumu (100 MHz, CDCl₃)



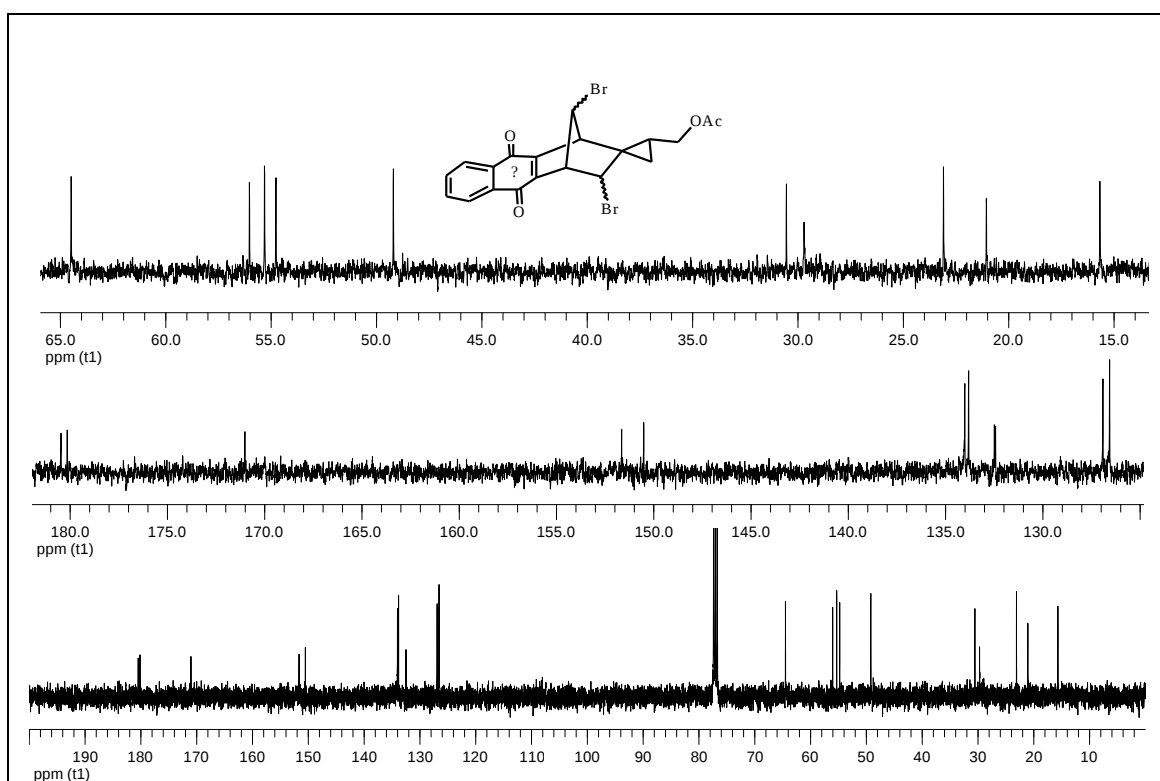
EK 65. Bileşik 172'ye ait ^{13}C - APT NMR Spektrumu (100 MHz, CDCl_3)



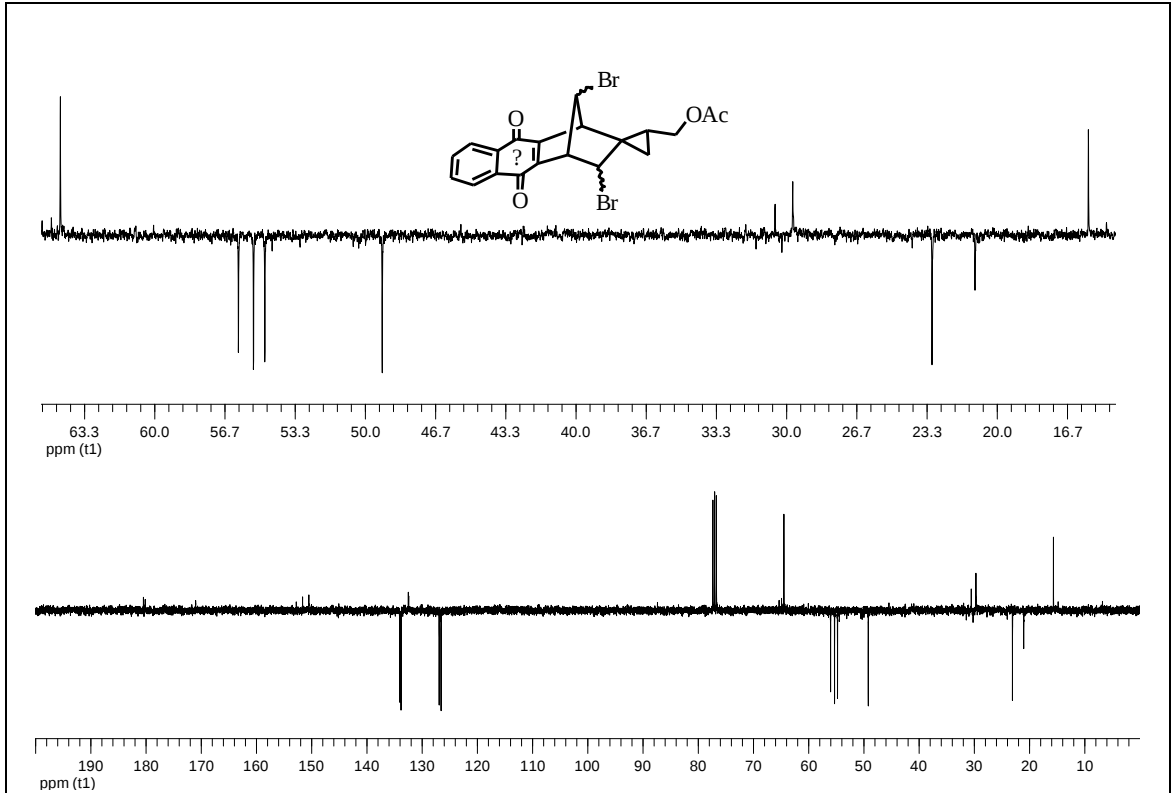
EK 66. Bileşik 172'ye ait FT-IR Spektrumu



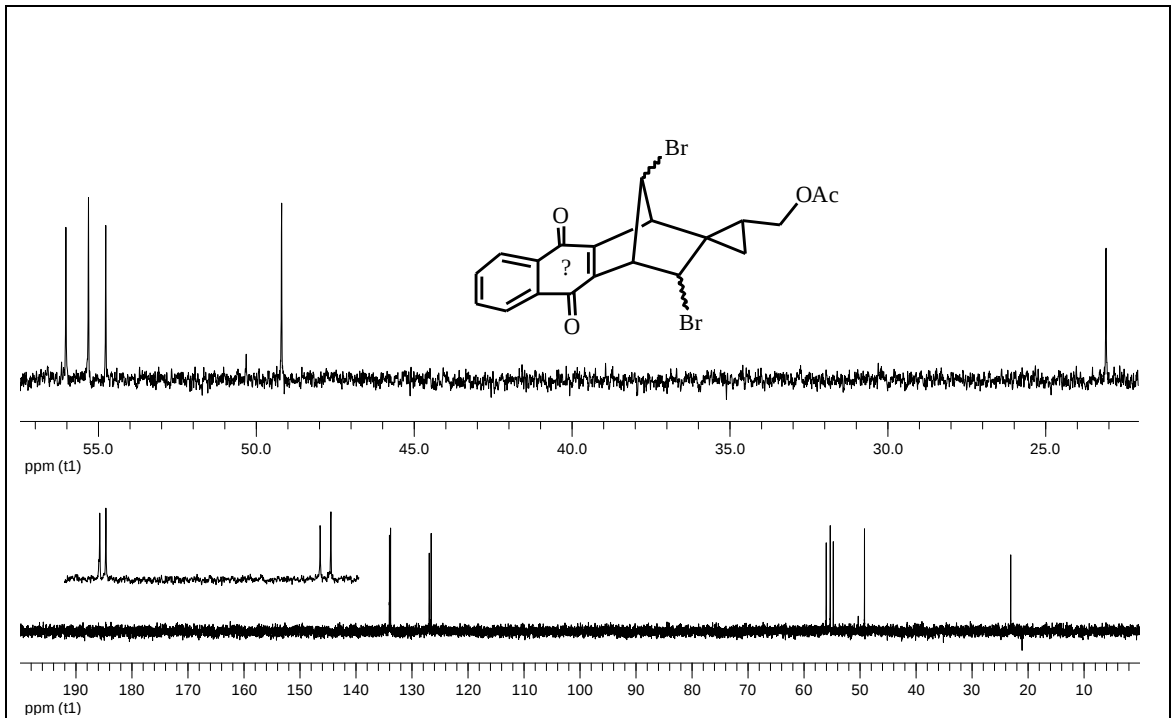
EK 67. Bileşik 173'e ait ^1H -NMR Spektrumu (400 MHz, CDCl_3).



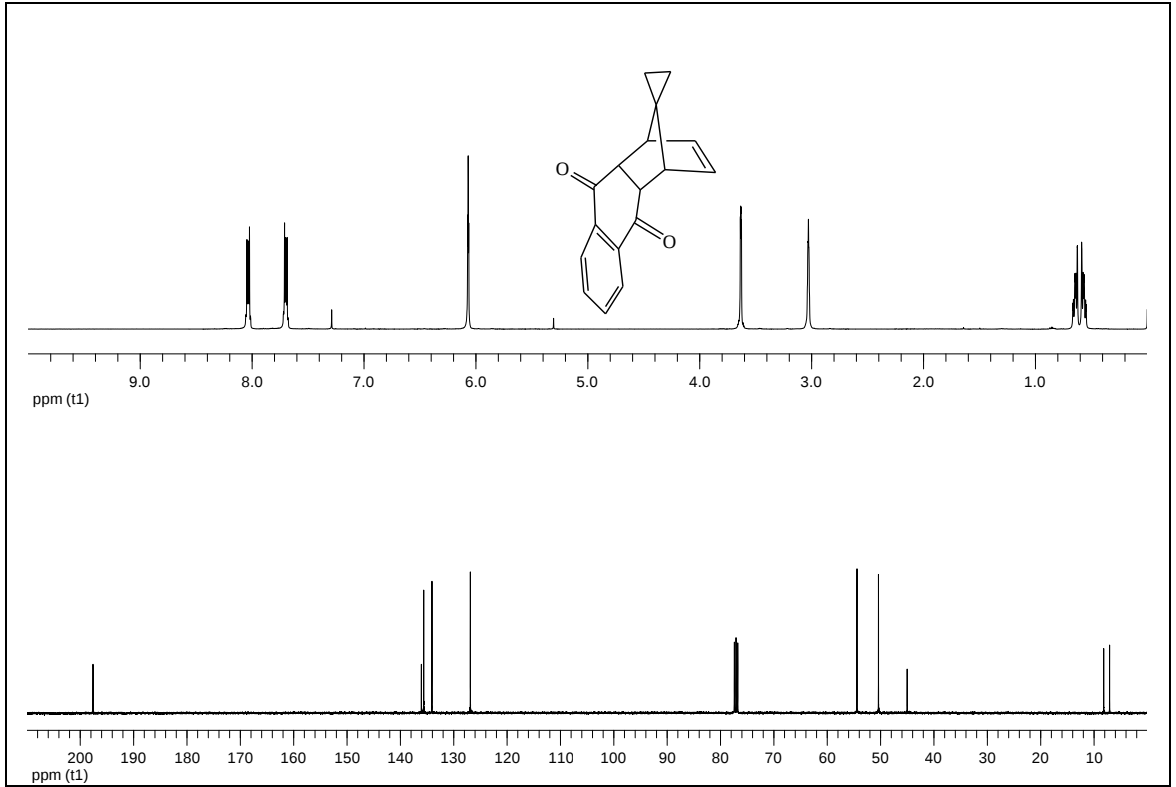
EK 68. Bileşik 173'e ait ^{13}C -NMR Spektrumu (100 MHz, CDCl_3)



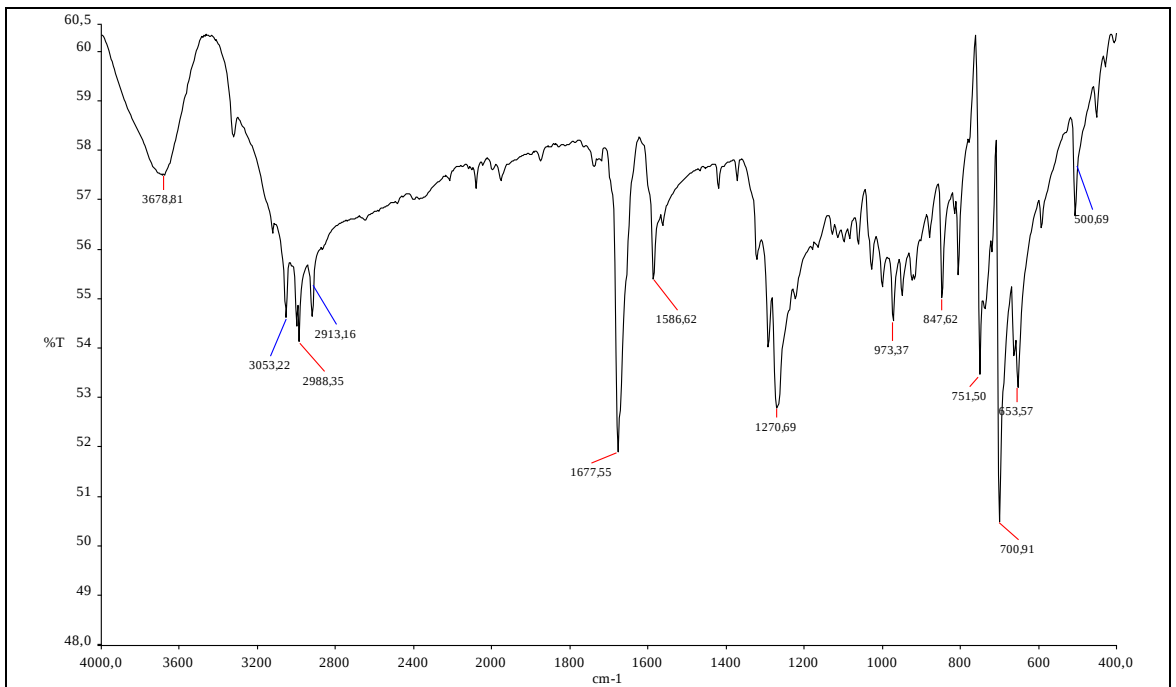
EK 69. Bileşik 173'e ait ¹³C- APT NMR Spektrumu (100 MHz, CDCl₃)



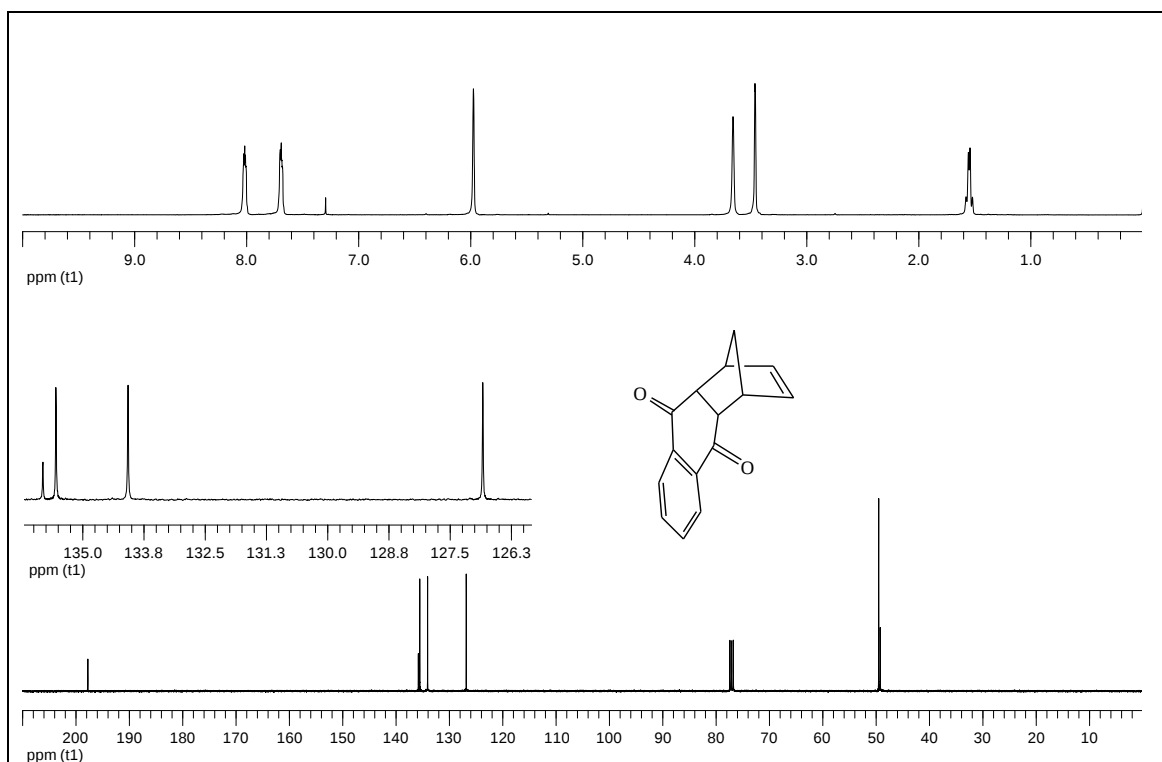
EK 70. Bileşik 173'e ait ¹³C-DEPT 90 (CH) NMR Spektrumu (100 MHz, CDCl₃)



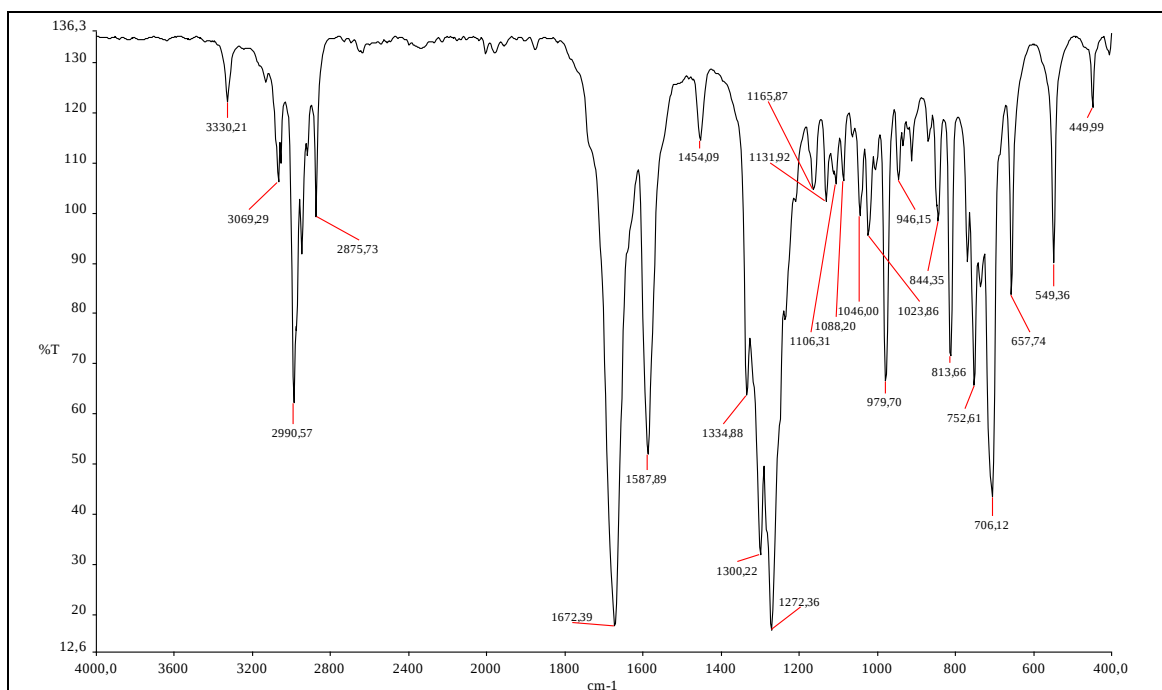
EK 71. Bileşik 174'e ait ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) ve ^{13}C -NMR Spektrumu (100 MHz, CDCl_3).



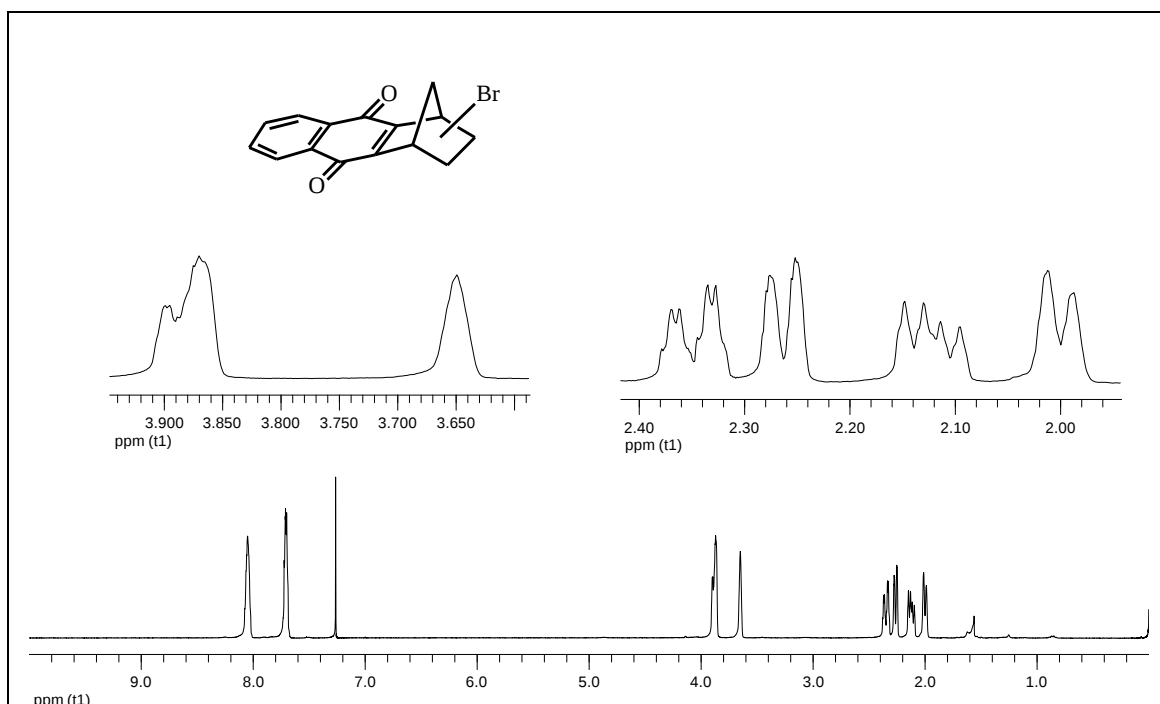
EK 72. Bileşik 174'e ait FT-IR Spektrumu



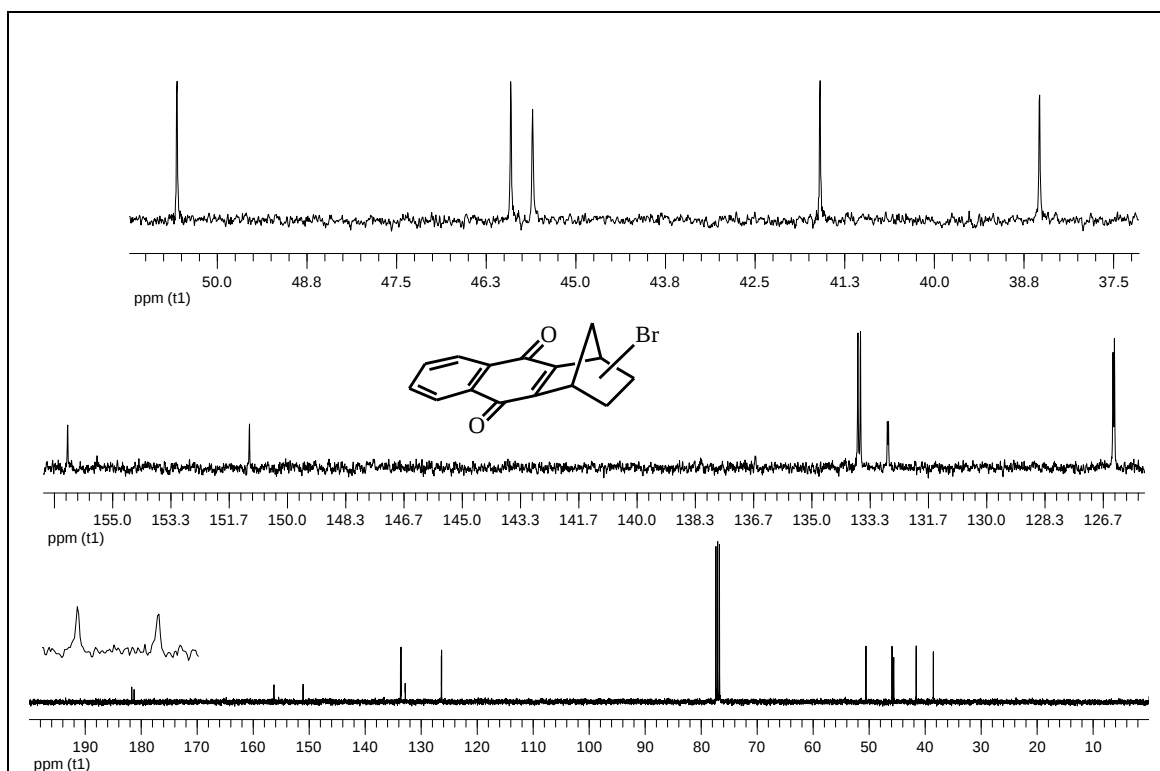
EK 73. Bileşik **68**'e ait ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) ve ^{13}C -NMR Spektrumu (100 MHz, CDCl_3).



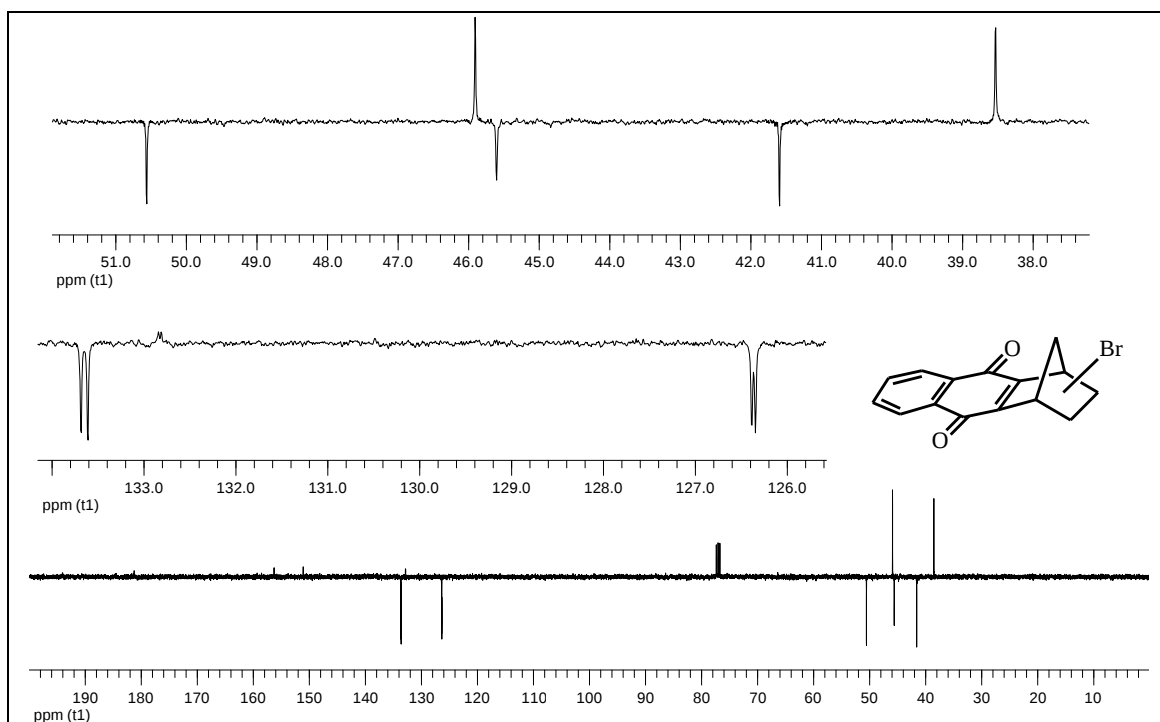
EK 74. Bileşik **68**'e ait FT-IR Spektrumu



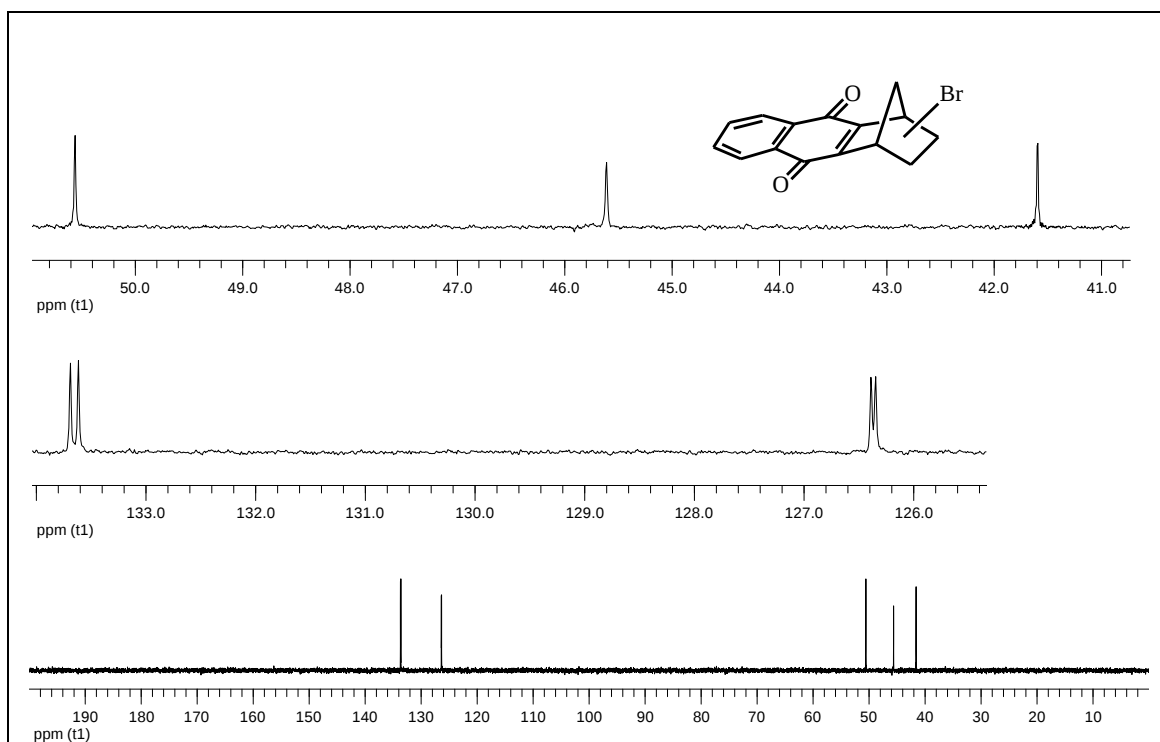
EK 75. Bileşik 175'e ait ^1H -NMR Spektrumu (400 MHz, CDCl_3).



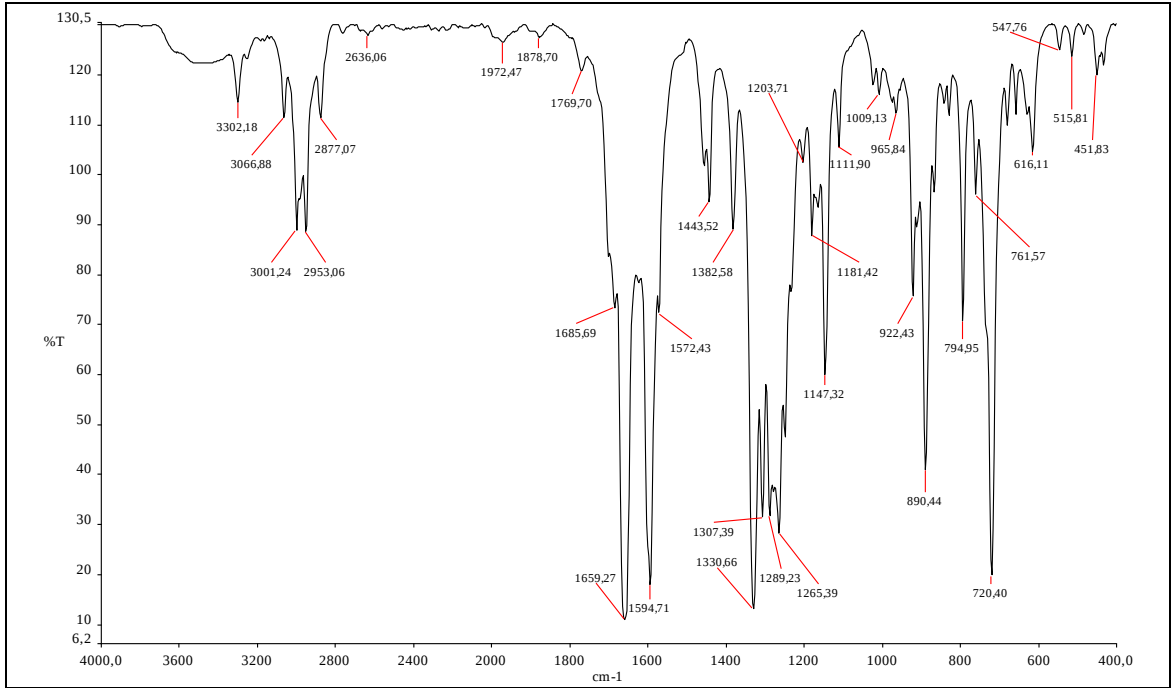
EK 76. Bileşik 175'e ait ^{13}C -NMR Spektrumu (100 MHz, CDCl_3).



EK 77. Bileşik 175'e ait ^{13}C -APT NMR Spektrumu (100 MHz, CDCl_3).



EK 78. Bileşik 175'e ait ^{13}C -DEPT NMR (CH) Spektrumu (100 MHz, CDCl_3).



EK 79. Bileşik 175'e ait FT-IR Spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

Halil ŞENOL, 1988 yılında Ardahan ilinin Posof ilçesinde dünyaya geldi. İlköğretimi Posof ilçesinde, lise eğitimini ise Ardahan Lisesinin yabancı dil ağırlıklı süper lise bölümünde tamamladı. 2005 yılında Kafkas Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandı. Lisans eğitiminin son yılında Prof. Dr. Haydar Yüksek danışmanlığında, “Bazı Yeni 3-Alkil(Aril)-4-[3-etoksi-4-(4-nitrobenzoksi) benziliden amino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on Bileşiklerinin Sentezi ve Asitlik Özelliklerinin İncelenmesi” adlı Lisans Bitirme Tezini hazırladı ve 2009 yılında bu bölümden derece ile mezun oldu. Aynı yıl Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü bünyesindeki Fen Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı. Yürütücülüğünü Prof. Dr. Abdullah Menzek’in yaptığı ve halen devam etmekte olan, “Spirosiklopropilmetanol İçeren Siklopentadienin Katılma Ürünlerindeki Düzenlenme Tepkimelerinin İncelenmesi” adlı TÜBİTAK (109T403) araştırma projesinde araştırmacı olarak yer aldı. 27 Haziran - 2 Temmuz 2011 tarihlerinde Erzurum’da yapılan ve Türkiye Kimya Derneği ile Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünün ortaklaşa düzenlediği Uluslararası Katılımlı 25. Ulusal Kimya Kongresinin yürütme kurulunda Kongre Sekreteri olarak görev yaptı. 2008 yılından bu yana Kimyagerler Derneğini ile birlikte birçok üniversitenin kimya bölümünde sertifikasyon eğitimleri düzenledi. 2010 yılında Atatürk Üniversitesi Kimya Kulübünün yürütücülük görevini alarak dernek, bölüm ve kulüp faaliyetleri kapsamında gerçekleştirilen birçok organizasyonda koordinatörlük yaptı. Halen Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine devam etmektedir.