

Atıf İçin: Koçak R, 2022. Benzonorbornadien Oksit'in Mikrodalga Destekli ve Montmorillonite-K10 Katalizli Alkolizi: Wagner–Meerwein Düzenlenmesi ile Regioseçici Yeni Alkoksı Alkollerin Sentezi. Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(3): 1690 - 1702.

To Cite: Koçak R, 2022. Microwave Assisted and Montmorillonite-K10 Catalyzed Alcoholysis of Benzonorbornadiene Oxide: Synthesis of Regioselective New Alkoxy Alcohols by Wagner–Meerwein Rearrangement, Journal of the Institute of Science and Technology, 12(3): 1690 - 1702.

Benzonorbornadien Oksit'in Mikrodalga Destekli ve Montmorillonite-K10 Katalizli Alkolizi: Wagner–Meerwein Düzenlenmesi ile Regioseçici Yeni Alkoksı Alkollerin Sentezi

Ramazan KOÇAK^{1*}

ÖZET: Bu çalışmada, benzonorbornadien epoksitinin alkollerle mikrodalga destekli halka açılma tepkimeleri incelendi. Ucuz ve çevreci heterojen montmorillonite-K10 katalizörü eşliğinde yüksek verim ile kısa reaksiyon süresinde (10 dakikaya kadar) Wagner–Meerwein düzenlenmesi ile regioseçici olarak yeni alkoksı alkoller sentezlendi. Ürünler sadece süzme ile saflaştırıldı.

Anahtar Kelimeler: Benzonorbornadien oksit, alkoksı alkol, montmorillonite-K10, Wagner–Meerwein düzenlenmesi, mikrodalga

Microwave Assisted and Montmorillonite-K10 Catalyzed Alcoholysis of Benzonorbornadiene Oxide: Synthesis of Regioselective New Alkoxy Alcohols by Wagner–Meerwein Rearrangement

ABSTRACT: In this study, microwave assisted ring opening of benzonorbornadiene epoxide with alcohols was investigated. New alkoxy alcohols were synthesized regioselectively by Wagner–Meerwein rearrangement in short reaction times (up to 10 minutes) with high yield in the presence of a cheap and environmentally friendly heterogeneous montmorillonite-K10 catalyst. The products were purified by filtration only.

Keywords: Benzonorbornadiene oxide, alkoxy alcohol, montmorillonite-K10, Wagner–Meerwein rearrangement, microwave

¹ Ramazan KOÇAK([Orcid ID: 0000-0002-5016-2767](https://orcid.org/0000-0002-5016-2767)), Atatürk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Erzurum, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Ramazan KOÇAK, e-mail: rmz.kocak44@gmail.com

GİRİŞ

Norbornadien ve benzonorbornadien türevi bisiklik bileşikler, olağandışı geometrileri ve yüksek reaktiviteleri nedeniyle araştırmacılar tarafından büyük ilgi görmektedirler (Nişancı ve ark., 2009). Bu moleküllerin polimer, güneş enerjisi depolayan malzemeler, supramoleküler ve biyoaktif bileşikler gibi farklı uygulama sahalarında yapı taşı olarak kullanılmaları bunların önemini her geçen gün daha da arttırmaktadır (Hermann ve ark., 2013; Kocak ve ark., 2014; Kocak ve ark., 2016; Khan ve ark., 2020).

Epoksitler; farmasötik, zirai ve polimer kimya endüstrilerinde çok çeşitli sentetik uygulamalara sahip moleküllerdir (Bonini ve ark., 1994; Bhuyan ve ark., 2014; Dutta ve ark., 2016; Yan ve ark., 2021). Halka gerilimleri ve yüksek reaktivitelerinden dolayı alkol, amin, tiyol, azit ve su gibi çeşitli nükleofillerle regio ve stereoseçici halka açılma ürünlerine dönüşmektedirler (Ch Ghosh ve ark., 2018).

Epoksitlerin alkollerle açılması sonucu meydana gelen alkoksı alkoller çok çeşitli farmasötikler ve değerli emtia kimyasallarının üretimi için öncü maddeler olarak kullanışlılığı nedeniyle önemli bileşiklerdir (Arrowsmith ve ark., 1986; Kino ve ark., 1987; Vilotijevic ve Jamison, 2009; Cao ve ark., 2006; Rahmatpour ve ark., 2021). Alkoller zayıf nükleofiller oldukları için epoksitlerin alkollerle halka açılması asidik veya bazik koşullar gerektirir. Literatürde bu tarz açılmalar için $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{HSO}_4)_2$, $\text{Yb}(\text{OTf})_3$, $\text{TiO}(\text{TFA})_2$, $\text{Al}(\text{OTf})_3$, $\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{R})_3$ vb. homojen katalizörler ve silika üzerine desteklenen FeCl_3 , polimer destekli demir klorür, $\text{K}_5[\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}]\text{H}_2\text{O}$, mezogözenekli alümina-silikat ve zirkonyum katkılı mezogözenekli silika gibi heterojen katalizörler kullanılmaktadır. (Iranpoor ve ark., 1996; Iranpoor ve ark., 1999; Likhari ve ark., 2001; Barluenga ve ark., 2002; Salehi ve ark., 2003; Williams ve ark., 2003; Yarapathi ve ark., 2005; Tangestaninejad ve ark., 2006; Barreca ve ark., 2006; Robinson ve ark., 2007; Li ve ark., 2010). Homojen katalizörlerin genellikle, neme duyarlılık, yetersiz seçicilik, yüksek toksisite, kataliz sırasında kısa ömür, polar olmayan organik çözücülerde düşük çözünürlük, ürünün ayrılması ve katalizör geri dönüşümü gibi bazı dezavantajları vardır (Rahmatpour ve ark., 2021). Homojen katalizörlere kıyasla heterojen katalizörler her ne kadar daha avantajlı gözükse de bunların birçoğunun hazırlanmasındaki zorluklar, pahalı olmaları, reaksiyon sürelerinin uzun olması, ekstraksiyon ve kolon kromatografisi vb. ekstra saflaştırma yöntemlerini gerektirmeleri gibi farklı sıkıntıları mevcuttur. Kil temelli heterojen katalizörler temel olarak ürünlerin ayrılma kolaylığı, basit çalışma, hafif reaksiyon koşulları, yüksek verim ve seçicilik, çok daha iyi reaksiyon hızları ve katalizörün geri dönüştürülebilirliği nedeniyle organik sentezlerde yaygın olarak kullanılmaktadır (Liu ve ark., 2009). Sülfürik asitle muamele edilmiş smektit bir kil olan montmorillonit K-10 ticari olarak temin edilebilen oldukça ucuz ve çevreci bir katalizördür (Wallis ve ark., 2007). Bu yönüyle organik sentezlerde oldukça kullanışlı heterojen bir katalizördür.

Mikrodalga ısıtması ile ısıtma; reaksiyon hızını arttırması, enerji kullanımını azaltması, çok çeşitli sentetik dönüşümler için daha yüksek ürün verimi ve seçiciliği sağlaması açısından konvansiyonel ısıtmaya göre oldukça pratik avantajlara sahiptir (Kureshy ve ark., 2010; Zuo ve ark., 2011).

Bu çalışmada, mikrodalga destekli ve montmorillonite-K10 katalizörü eşliğinde benzonorbornadien epoksitinin alkollerle açılması sonucu yeni alkoksı alkoller yüksek verimler ile elde edilmiştir.

MATERYAL ve METOT

Materyaller ve Cihazlar

Bu çalışmada kullanılan bütün kimyasallar ticari olarak temin edilmiş ve herhangi bir saflaştırma işlemine maruz bırakılmamıştır. ^1H NMR (400) ve ^{13}C NMR spektrumları (100) MHz Bruker Avance II

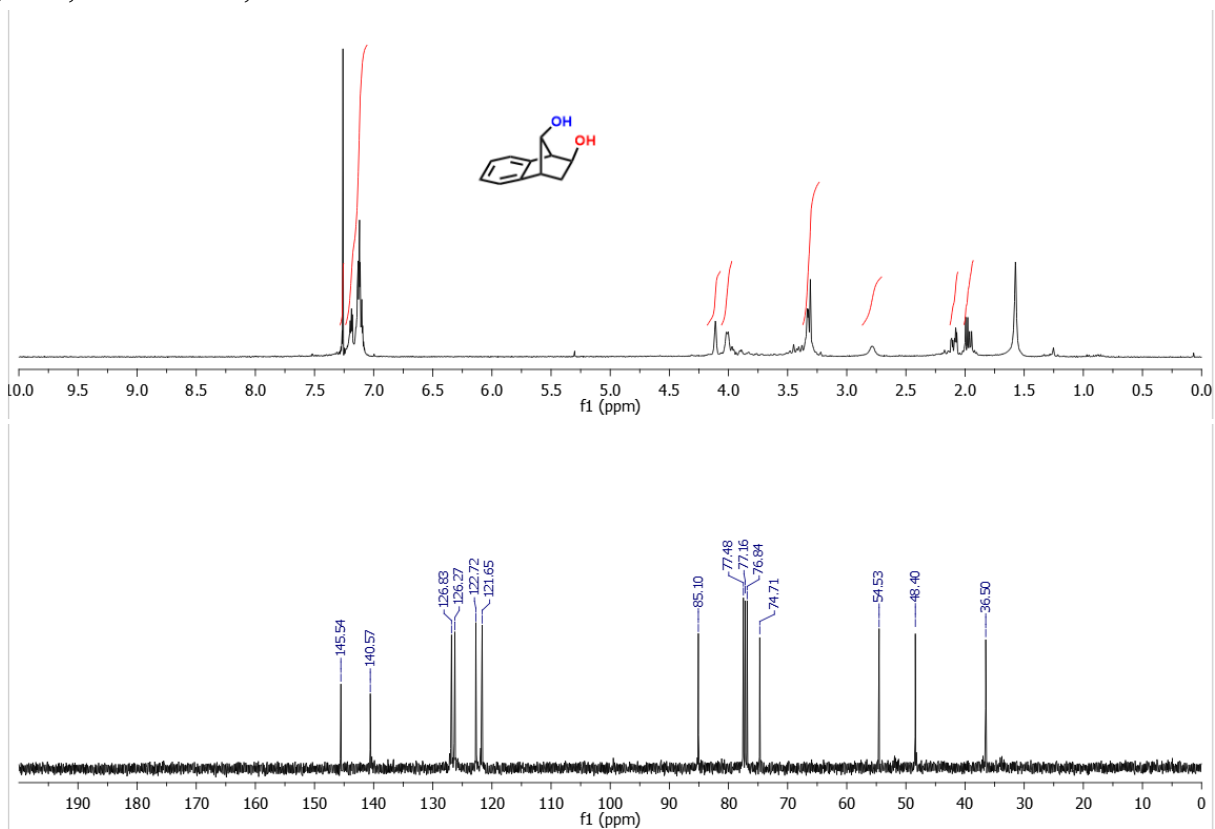
cihazı ile alınmış ve internal standart olarak SiMe₄ ile δ biriminde rapor edilmiştir. Mikrodalga reaksiyonları, CEM Discover mikrodalga reaktöründe gerçekleştirilmiştir.

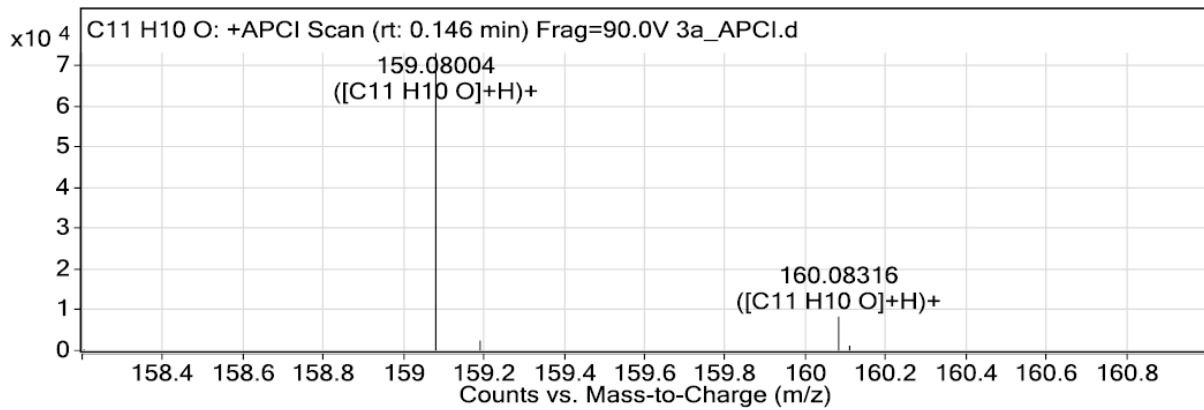
Benzonorbornadien Oksit'in Alkoliz Tepkimeleri İçin Genel Prosedür

Benzonorbornadien oksit (**1**) (150 mg, 1.05 mmol) 10 mL'lik mikrodalga tüpüne alınarak 1 mL alkol veya su içerisinde çözündü. Çözeltiye kütlece %5 montmorillonite-K10 ilave edildi ve mikrodalga cihazına yerleştirildi. 200 watt ve 50 °C'de reaksiyona tabi tutuldu. TLC ile birer dakikalık periyotlar ile reaksiyonlar takip edildi. Reaksiyon bittikten sonra karışım süzgeç kağıdı üzerinden süzüldü. Çözücüsü evaporatörde uzaklaştırıldı.

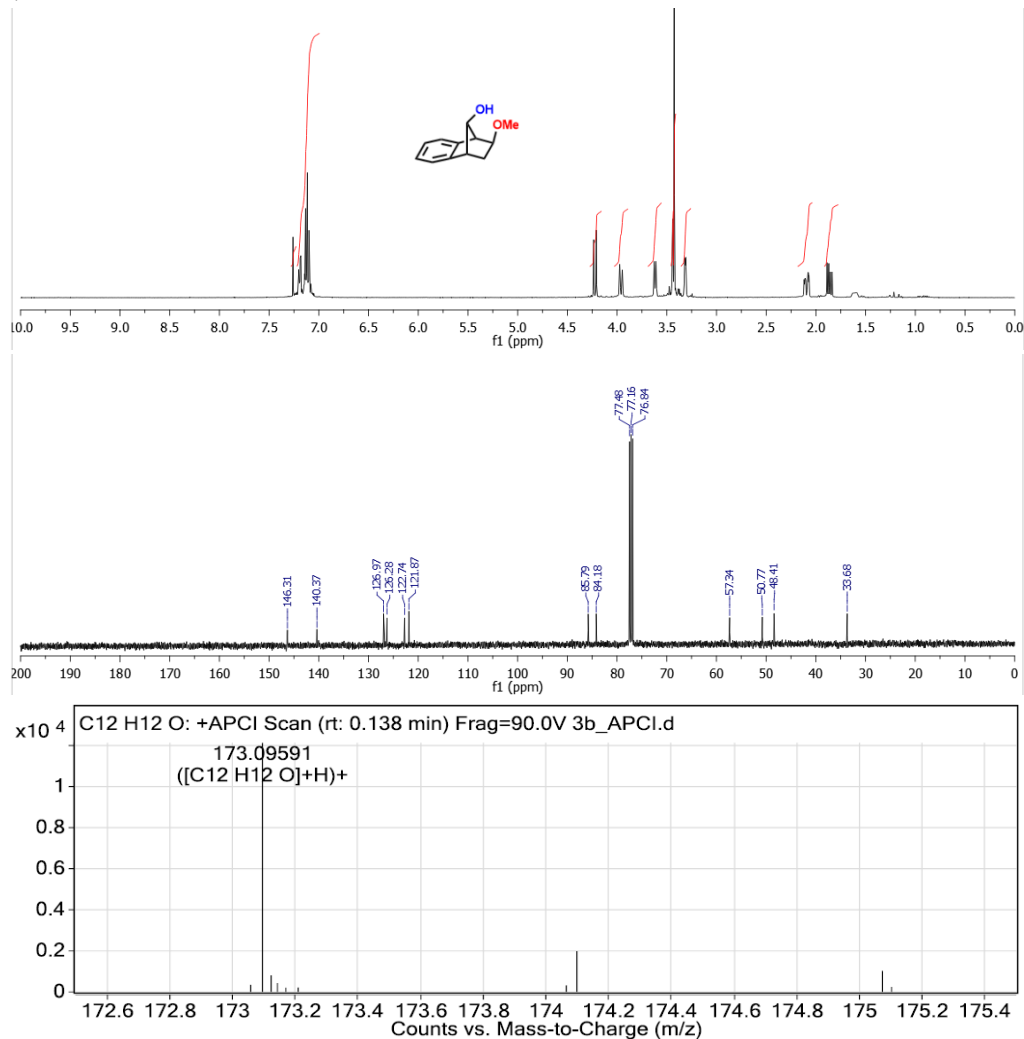
(1*R*(*S*),2*S*(*R*),4*R*(*S*),9*R*(*S*))-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftalin-2,9-diol (**3a**):

Genel prosedüre göre benzonorbornadien oksit (**1**)'in su ile 10 dakika reaksiyonu sonucu %84 verimle (140 mg) renksiz viskoz diol **3a** elde edildi. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.24 – 6.97 (m, 4H), 4.11 (bs, 1H), 4.05 – 3.98 (m, 1H), 3.36 – 3.27 (m, 3H), 2.78 (bs, 1H), 2.10 (ddd, *J* = 13.1, 3.8, 2.6 Hz, 1H), 1.97 (dd, *J* = 13.1, 7.1 Hz, 1H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 145.5, 140.6, 126.8, 126.3, 122.7, 121.7, 85.1, 74.7, 54.5, 48.4, 36.5. HRMS (APCI) *m/z*: [M - H₂O + H]⁺ C₁₁H₁₁O için hesaplanan 159,0810; bulunan 159,0800.



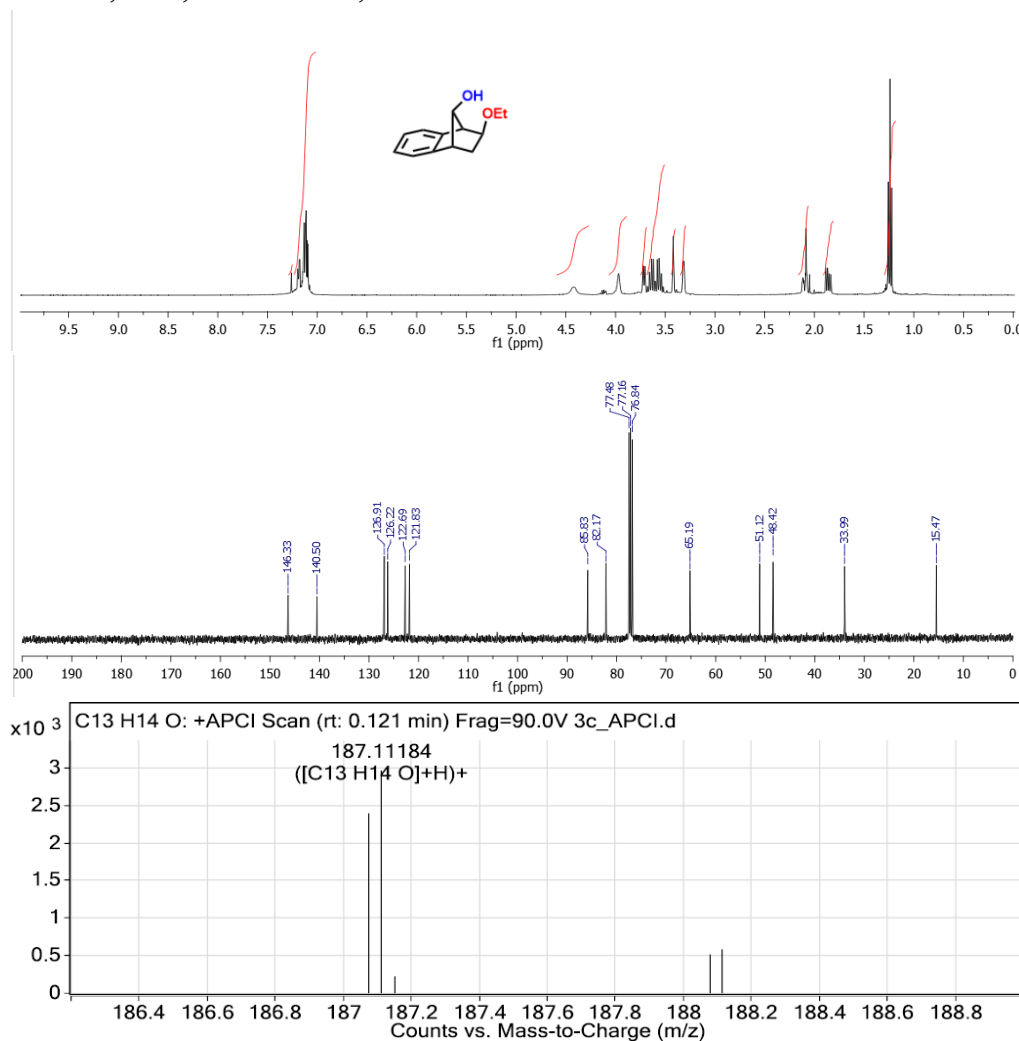
Şekil 1. Diol 3a'nın 400 MHz ^1H NMR (CDCl_3), 100 MHz ^{13}C NMR (CDCl_3) ve HRMS spektrumları**(1*S*(*R*),2*S*(*R*),4*R*(*S*),9*R*(*S*))-2-metoksi-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftalin-9-ol (3b):**

Genel prosedüre göre benzonorbornadien oksit (**1**)'in metanol ile 2 dakika reaksiyonu sonucu renksiz viskoz alkoks alkol **3b** %99 verimle (180.6 mg) elde edildi. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.22 – 7.05 (m, 4H), 4.22 (d, J = 10.3 Hz, 1H), 3.96 (d, J = 10.3 Hz, 1H), 3.62 (bd, J = 6.9 Hz, 1H), 3.46 – 3.43 (m, 1H), 3.43 (s, 3H), 3.34 – 3.30 (m, 1H), 2.09 (ddd, J = 13.2, 4.0, 2.4 Hz, 1H), 1.86 (dd, J = 13.2, 6.9 Hz, 1H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 146.3, 140.4, 127.0, 126.3, 122.7, 121.9, 85.8, 84.2, 57.3, 50.8, 48.4, 33.7. HRMS (APCI) m/z : $[\text{M} - \text{H}_2\text{O} + \text{H}]^+$ $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}$ için hesaplanan 173,0966; bulunan 173,0956.

Şekil 2. Alkoks alkol 3b'nin 400 MHz ^1H NMR (CDCl_3), 100 MHz ^{13}C NMR (CDCl_3) ve HRMS spektrumları

(1S(R),2S(R),4R(S),9R(S))-2-etoksi-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftalin-9-ol (3c):

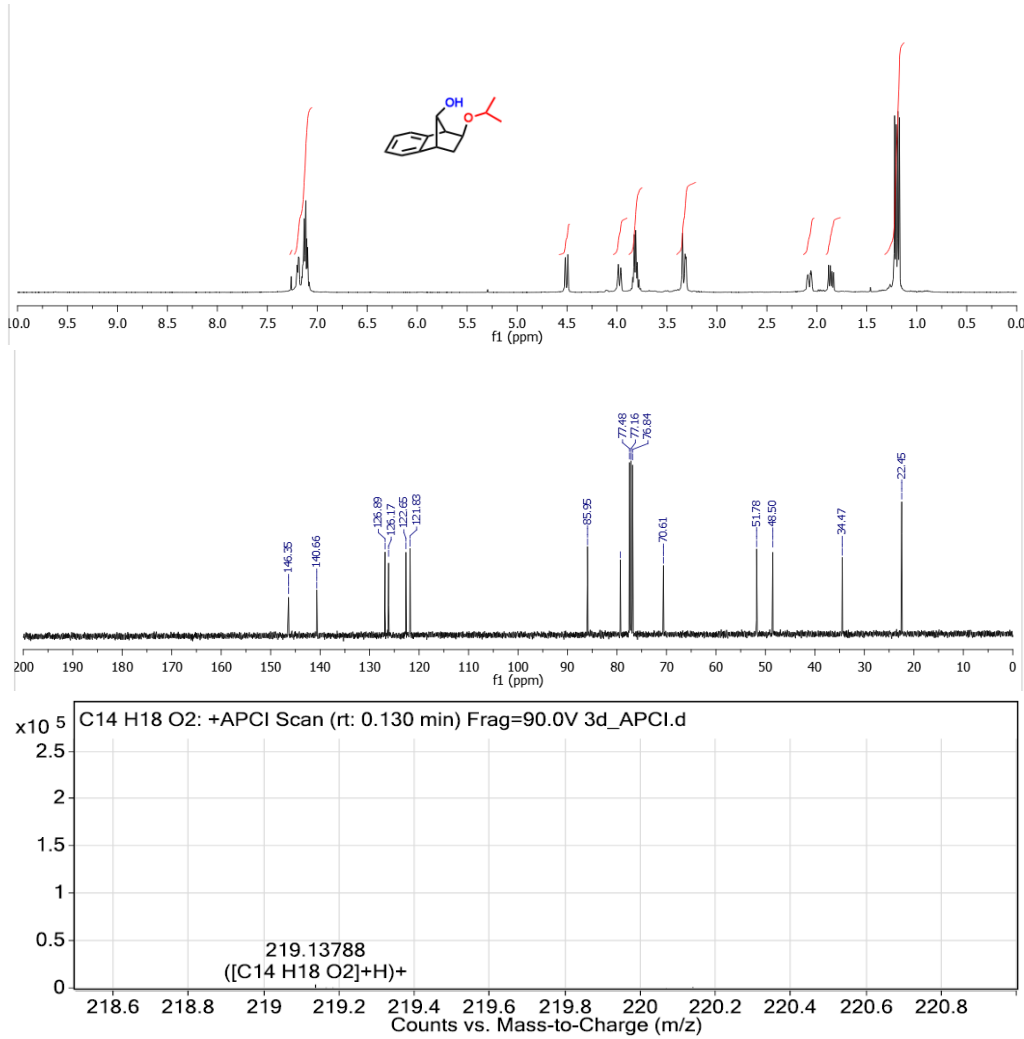
Genel prosedüre göre benzonorbornadien oksit (**1**)'in etanol ile 2 dakika reaksiyonu sonucu %97 verimle (189 mg) renksiz viskoz diol **3c** elde edildi. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.24 – 7.04 (m, 4H), 4.42 (bs, 1H), 3.97 (bs, 1H), 3.71 (d, J = 6.9 Hz, 1H), 3.64 (dq, J = 9.1, 7.0 Hz, 1H), 3.56 (dq, J = 9.1, 7.0 Hz, 1H), 3.42 (s, 1H), 3.36 – 3.27 (m, 1H), 2.11 (ddd, J = 13.1, 4.0, 2.3 Hz, 1H), 1.86 (dd, J = 13.1, 6.9 Hz, 1H), 1.24 (t, J = 7.0 Hz, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 146.3, 140.5, 126.9, 126.2, 122.7, 121.8, 85.8, 82.2, 65.2, 51.1, 48.4, 34.0, 15.5. HRMS (APCI) m/z : $[\text{M} - \text{H}_2\text{O} + \text{H}]^+$ $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}$ için hesaplanan 187,1123; bulunan 187,1118.



Şekil 3. Alkoks alkol **3c**'nin 400 MHz ^1H NMR (CDCl_3), 100 MHz ^{13}C NMR (CDCl_3) ve HRMS spektrumları

(1S(R),2S(R),4R(S),9R(S))-2-izopropoksi-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftalin-9-ol (3d):

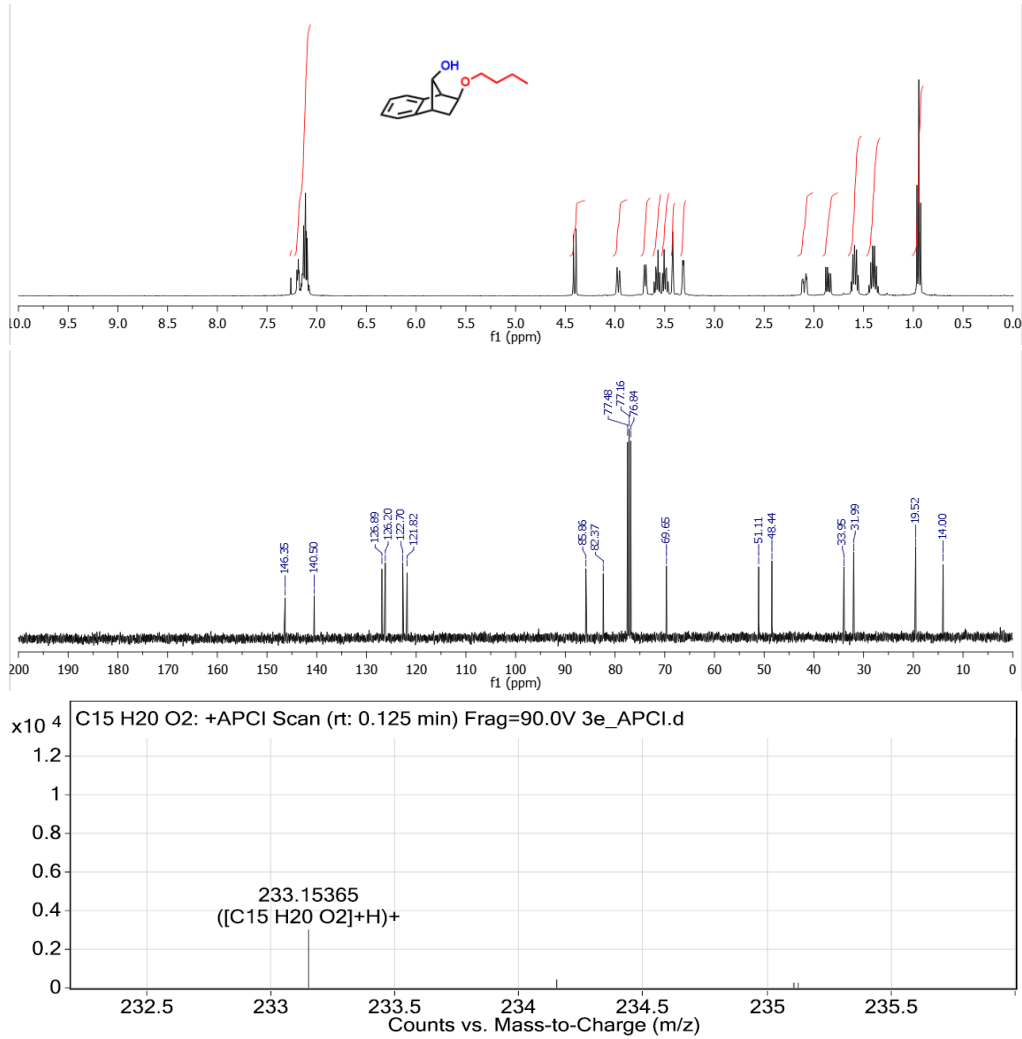
Genel prosedüre göre benzonorbornadien oksit (**1**)'in 2-propanol ile 3 dakika reaksiyonu sonucu %94 verimle (196 mg) renksiz viskoz diol **3d** elde edildi. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.23 – 7.05 (m, 4H), 4.51 (d, J = 10.2 Hz, 1H), 3.97 (d, J = 10.2 Hz, 1H), 3.87 – 3.76 (m, 2H), 3.39 – 3.26 (m, 2H), 2.07 (ddd, J = 13.1, 3.8, 2.2 Hz, 1H), 1.86 (dd, J = 13.1, 6.9 Hz, 1H), 1.20 (d, J = 13.4, 3H), 1.19 (d, J = 13.4, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 146.4, 140.7, 126.99, 126.2, 122.7, 121.8, 86.0, 79.3, 70.6, 51.8, 48.5, 34.5, 22.5. HRMS (APCI) m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$ $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_2$ için hesaplanan 219,1385; bulunan 219,1379.



Şekil 4. Alkoks alkol **3d**'nin 400 MHz ^1H NMR (CDCl_3), 100 MHz ^{13}C NMR (CDCl_3) ve HRMS spektrumları

(1S(R),2S(R),4R(S),9R(S))-2-bütoksi-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftalin-9-ol (3e):

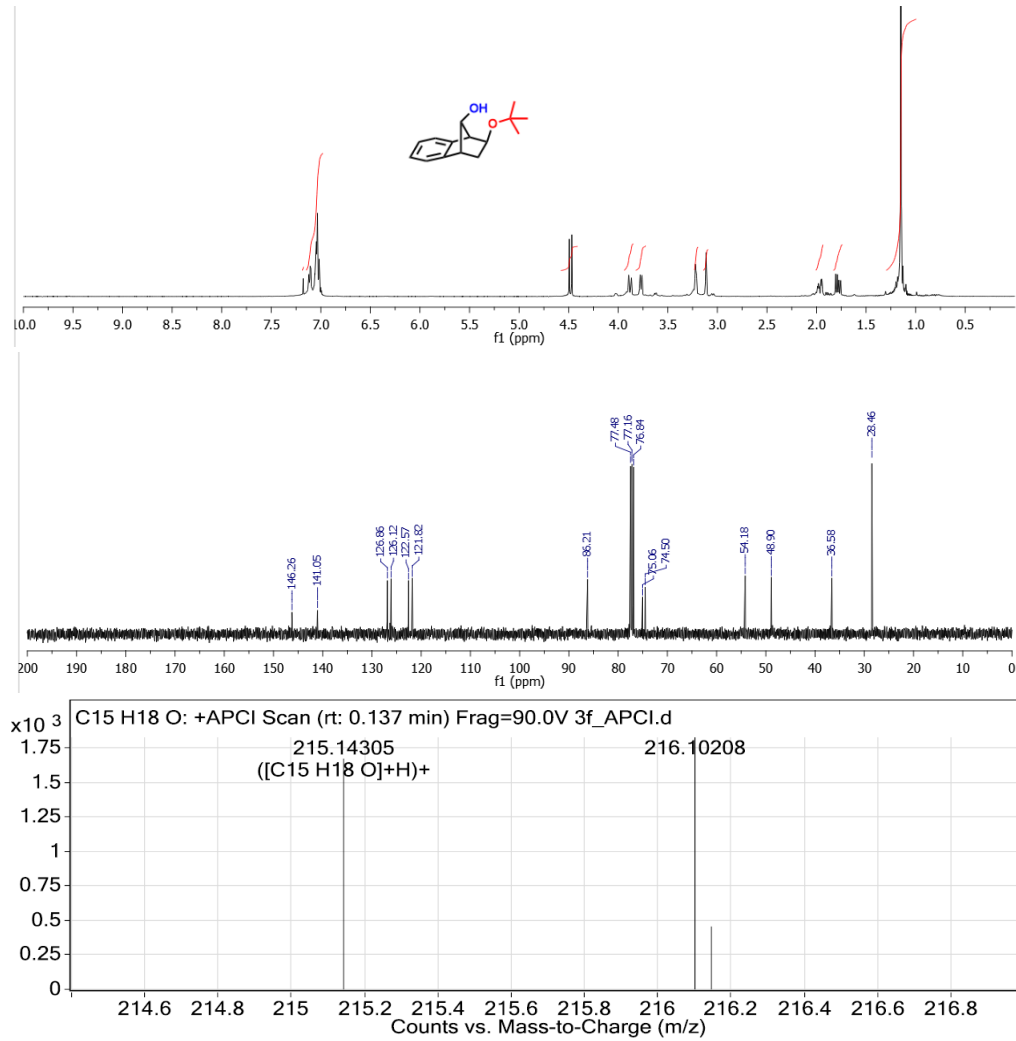
Genel prosedüre göre benzonorbornadien oksit (**1**)'in *n*-bütanol ile 5 dakika reaksiyonu sonucu %98 verimle (215 mg) renksiz viskoz diol **3e** elde edildi. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.21 – 7.06 (m, 4H), 4.41 (d, J = 10.3 Hz, 1H), 3.97 (d, J = 10.3 Hz, 1H), 3.70 (d, J = 6.9 Hz, 1H), 3.58 (dt, J = 9.1, 6.5 Hz, 1H), 3.49 (dt, J = 9.1, 6.5 Hz, 1H), 3.42 (s, 1H), 3.34 – 3.27 (m, 1H), 2.10 (ddd, J = 13.1, 3.9, 2.3 Hz, 1H), 1.85 (dd, J = 13.1, 6.9 Hz, 1H), 1.59 (dt, J = 14.7, 6.6 Hz, 2H), 1.40 (dq, J = 14.5, 7.3 Hz, 2H), 0.94 (t, J = 7.4 Hz, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 146.4, 140.5, 126.9, 126.2, 122.7, 121.8, 85.9, 82.4, 69.7, 51.1, 48.4, 34.0, 32.0, 19.5, 14.0. HRMS (APCI) m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$ $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_2$ için hesaplanan 233,1542, bulunan 233,1537.



Şekil 5. Alkoks alkol 3e'nin 400 MHz ¹H NMR (CDCl₃), 100 MHz ¹³C NMR (CDCl₃) ve HRMS spektrumları

(1S(R),2S(R),4R(S),9R(S))-2-(tert-bütoksi)-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftalin-9-ol (3f):

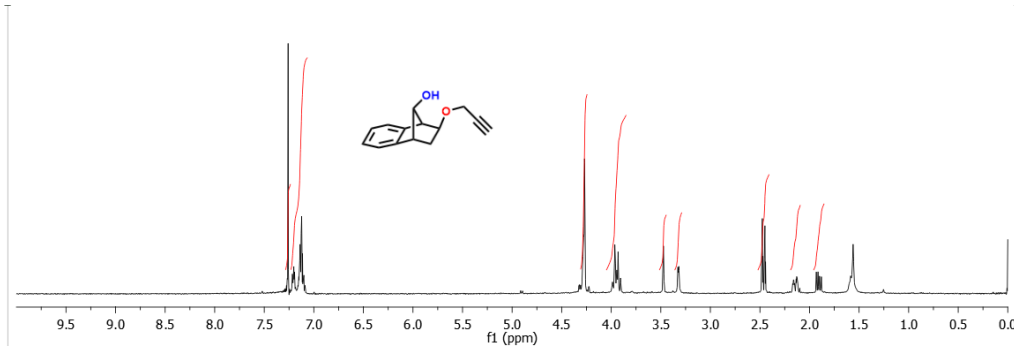
Genel prosedüre göre benzonorbornadien oksit (1)'in tert-bütanol ile 5 dakika reaksiyonu sonucu %88 verimle (194 mg) renksiz viskoz diol 3f elde edildi. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.14 – 6.97 (m, 4H), 4.48 (d, J = 10.2 Hz, 1H), 3.88 (d, J = 10.2 Hz, 1H), 3.77 (d, J = 7.0 Hz, 1H), 3.28 – 3.17 (m, 1H), 3.11 (bs, 1H), 1.96 (ddd, J = 13.0, 4.1, 2.4 Hz, 1H), 1.78 (dd, J = 13.0, 7.0 Hz, 1H), 1.15 (s, 9H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 146.3, 141.1, 126.9, 126.1, 122.6, 121.8, 86.2, 75.1, 74.5, 54.2, 48.9, 36.6, 28.5. HRMS (APCI) m/z: [M - H₂O + H]⁺ C₁₅H₁₉O için hesaplanan 215,1436; bulunan 215,1430.

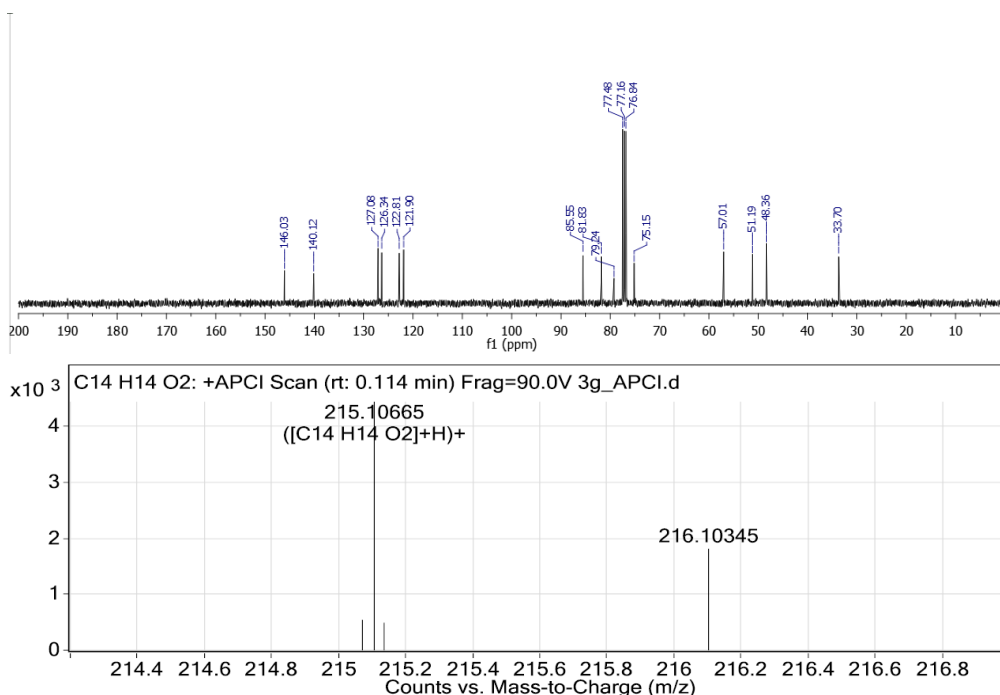


Şekil 6. Alkoks alkol 3f'nin 400 MHz ¹H NMR (CDCl₃), 100 MHz ¹³C NMR (CDCl₃) ve HRMS spektrumları

(1*S*(*R*),2*S*(*R*),4*R*(*S*),9*R*(*S*))-2-(prop-2-in-1-iloksi)-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftalin-9-ol (3g):

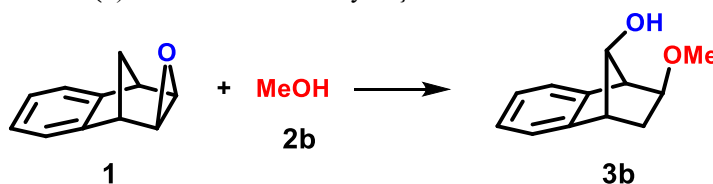
Genel prosedüre göre benzonorbornadien oksit (**1**)'in propargil alkol ile 1 dakika reaksiyonu sonucu %97 verimle (214 mg) renksiz viskoz diol **3g** elde edildi. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.24 – 7.04 (m, 4H), 4.30 – 4.24 (m, 2H), 4.01 – 3.88 (m, 2H), 3.47 (bs, 1H), 3.34 – 3.30 (d, *J* = 3.9 Hz, 1H), 2.46 (dt, *J* = 10.5, 2.4 Hz, 1H), 2.14 (ddd, *J* = 13.2, 3.9, 2.4 Hz, 1H), 1.91 (dd, *J* = 13.2, 7.1 Hz, 1H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 146.0, 140.1, 127.1, 126.3, 122.8, 121.9, 85.6, 81.8, 79.2, 75.2, 57.0, 51.2, 48.4, 33.7. HRMS (APCI) *m/z*: [M + H]⁺ C₁₄H₁₅O₂ için hesaplanan 215,1072; bulunan 215,1067.



Şekil 7. Alkoks alkol 3g'nin 400 MHz ¹H NMR (CDCl₃), 100 MHz ¹³C NMR (CDCl₃) ve HRMS spektrumları

BULGULAR VE TARTIŞMA

Reaksiyon şartlarını optimize etmek için; literatürde verilen yöntemle göre (Demir ve ark., 2020) sentezlenen benzonorbornadien oksit (**1**)'in metanol ile tepkimesi farklı şartlarda incelendi. Oda sıcaklığında ve 50 °C'de 60 dakikada tepkimenin katalizörsüz gerçekleşmediği görülmüştür. Montmorillonite-K10 katalizörünün kütlece %1 ve %5 varlığında oda sıcaklığında 60 dakikada sırasıyla %20.7 ve %62.5 dönüşüm olmuştur. Montmorillonite-K10 katalizörünün kütlece %5 varlığında 50 °C'de 20 dakikada >%99 dönüşüm meydana gelmiştir. Yine kütlece %5 montmorillonite-K10 katalizörü varlığında mikrodalga ışıması ile yapılan ısıtma ile 2 dakikada >%99 dönüşüm meydana geldiği tespit edildi (Çizelge 1). Bu sonuçlar özetle tepkimenin Çizelge 1'de verilen şartlara göre katalizörsüz gerçekleşmediği, sıcaklığın ve mikrodalga ısıtma ile ısıtmanın reaksiyon hızını ciddi oranda artırdığını göstermektedir.

Çizelge 1. Benzonorbornadien oksit (**1**)'in metanol ile reaksiyon şartlarının belirlenmesi.^a

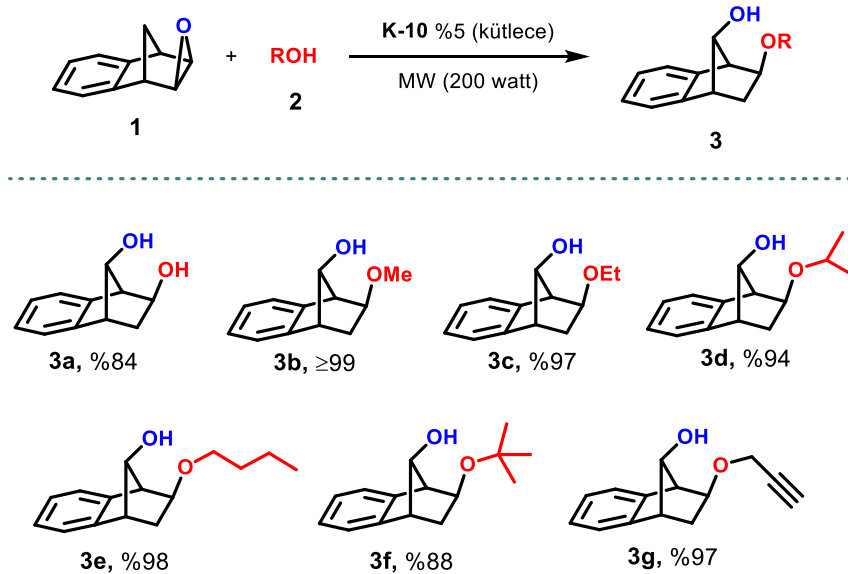
	Mikrodalga	Katalizör	Sıcaklık	Süre (dk)	Dönüşüm
1	-	-	Oda sıcaklığı	60	-
2	-	-	50 °C	60	-
3	-	%1 K-10	Oda sıcaklığı	60	%20,7
4	-	%5 K-10	Oda sıcaklığı	60	%62,5
5	-	%5 K-10	50 °C	20	≥%99
6	+	%5 K-10	50 °C	2	≥%99

^aReaksiyon Şartları: Benzonorbornadien oksit (**1**) (150 mg, 1.05 mmol), 1 mL metanol.

Optimizasyon çalışmaları yapıldıktan sonra geliştirilen bu yöntem ile Benzonorbornadien Oksit (**1**)'in farklı alkoller ile tepkimeleri gerçekleştirildi. Yüksek verimler ile regioseçici olarak Çizelge 2'de detayları verilen alkoks alkoller elde edildi (Çizelge 2). Elde edilen ürünlerden **3a** ve **3d**'nin sentezi

literatürde farklı yöntemlerle bilinmektedir (Sonawane ark., 1984; Dastan ve ark., 1994). Diğer alkoksı alkollerin sentezi ilk defa bu çalışma ile gerçekleştirildi.

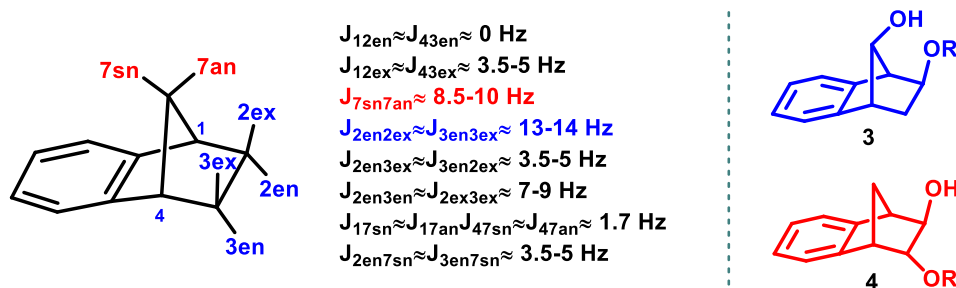
Çizelge 1. Benzonorbornadien oksit (1)'in farklı alkoller ile alkoliz tepkimeleri.^a



^aReaksiyon Şartları: Benzonorbornadien oksit (1) (150 mg, 1.05 mmol), 1 mL alkol. Süre: 3a= 10 dk, 3b= 2 dk, 3c= 2 dk, 3d= 3 dk, 3e= 5 dk, 3f= 5 dk, 3g= 1 dk.

Yapı karakterizasyonu:

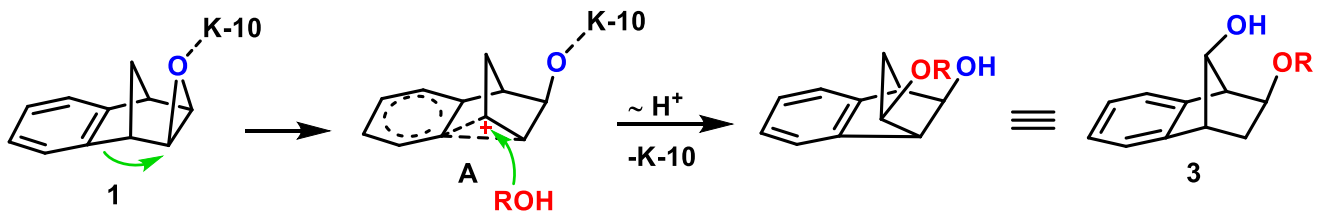
Benzonorbornan iskeletindeki protonlara ait etkileşim sabitleri sübstituentlerin yönünü belirlemek için oldukça fazla bilgi vermektedir. Bu etkileşim sabitlerine bakılarak sübstituentlerin *endo*, *exo*, *syn* ve *anti* pozisyonlarının hangisinde oldukları belirlenebilir (Dastan A, 1995). Eğer molekülde metano köprüsündeki 7*syn* ve 7*anti* protonları arasında 8.5-10 Hz geminal etkileşim varsa bu ürün normal katılma ürünü 4'tür. Eğer etano köprüsündeki 2*exo*2*endo* veya 3*exo*3*endo* protonları arasında 13-14 Hz geminal etkileşim varsa molekül Wagner–Meerwein düzenlenme ürünü 3'tür (Dastan A, 1995). Bu çalışmadaki alkoksı alkollerin ¹H NMR spektrumları incelendiğinde etano köprüsündeki *exo* ve *endo* protonlarına ait ≥13 Hz geminal etkileşim olduğu görülmüştür. Bu da oluşan ürünlerin Wagner–Meerwein Düzenlenme ürünü 3 olduğunu göstermektedir. Diğer visinal ve uzak mesafe etkileşimleri de yapının doğruluğunu ayrıca desteklemektedir (Şekil 8).



Şekil 8. Benzonorbornan iskeletindeki protonlara ait etkileşim sabitleri ile yapı karakterizasyonu

Önerilen Mekanizma:

Benzonorbornadien oksit 1'in montmorillonite-K10 katalize Wagner–Meerwein düzenlenmesi sonucu A yapısındaki karbokasyon oluşmaktadır. Karbokasyon A'ya alkolün saldırması ve devamında yapıdan montmorillonite-K10'nun ayrılmasıyla 3 yapısında alkoksı alkol meydana gelmektedir (Şekil 9).



Şekil 9. Alkoks alkol 3'ün oluşumu için önerilen mekanizma

SONUÇ

Bu çalışma ile literatüre benzonorbornadien türevi yeni alkoks alkoller kazandırılmıştır. Bu tepkimelerde i) kullanılan katalizörün çevreci ii) oluşan ürünlerin regioseçici iii) ürün veriminin yüksek iv) mikrodalga ışıma ısıtması ile reaksiyon sürelerinin düşük ve buna bağlı olarak v) enerji tüketiminin düşük vi) süzme ile heterojen katalizörün ayrılması dışında ekstra bir saflaştırma yöntemine ihtiyaç olmaması bu yöntemi oldukça avantajlı kılmaktadır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmaya katkılarından dolayı, Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'ne teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- Arrowsmith JE, Campbell SF, Cross PE, Stubbs JK, Burges RA, Gardiner DG, Blackburn KJ, 1986. Long-acting dihydropyridine calcium antagonists. 1. 2-Alkoxymethyl derivatives incorporating basic substituents. *Journal of medicinal chemistry*, 29 (9): 1696-1702.
- Barluenga J, Vázquez-Villa H, Ballesteros A, González JM, 2002. Copper (II) tetrafluoroborate catalyzed ring-opening reaction of epoxides with alcohols at room temperature. *Organic Letters*, 4 (17), 2817-2819.
- Barreca D, Copley MP, Graham AE, Holmes JD, Morris MA, Seraglia R, Tondello E, 2006. Methanolysis of styrene oxide catalysed by a highly efficient zirconium-doped mesoporous silica. *Applied Catalysis A: General*, 304, 14-20.
- Bhuyan D, Saikia L, Dutta DK, 2014. Modified Montmorillonite clay catalyzed regioselective ring opening of epoxide with amines and alcohols under solvent free conditions. *Applied Catalysis A: General*, 487, 195-201.
- Bonini C, Righi G, 1994. Regio- and chemoselective synthesis of halohydrins by cleavage of oxiranes with metal halides. *Synthesis*, 1994 (03): 225-238.
- Cao L, Lee J, Chen W, Wood TK, 2006. Enantioconvergent production of (R)-1-phenyl-1, 2-ethanediol from styrene oxide by combining the *Solanum tuberosum* and an evolved *Agrobacterium radiobacter* AD1 epoxide hydrolases. *Biotechnology and bioengineering*, 94 (3): 522-529.
- Ch Ghosh K, Banerjee I, Sinha S, 2018. Montmorillonite K10 catalyzed highly regioselective azidolysis of epoxides: A short and efficient synthesis of phenylglycine. *Synthetic Communications*, 48 (22): 2923-2934.
- Dastan A, 1995. Hidrokarbonların Yüksek Sıcaklık Brominasyonu, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi (Basılmış).
- Dastan A, Demir U, Balci M, 1994. Functionalization of benzonorbornadiene: high-temperature bromination and electrochemical oxidation. *The Journal of Organic Chemistry*, 59 (22): 6534-6538.
- Demir E, Sari O, Çetinkaya Y, Atmaca U, Erdem SS, Çelik M, 2020. One-pot synthesis of oxazolidinones and five-membered cyclic carbonates from epoxides and chlorosulfonyl isocyanate: theoretical evidence for an asynchronous concerted pathway. *Beilstein journal of organic chemistry*, 16 (1): 1805-1819.
- Dutta P, Kalita P, Baruah PK, 2016. Room temperature ring opening of epoxides over triflic acid functionalized cage like mesoporous materials. *ChemistrySelect*, 1 (8): 1650-1657.

- Hermann K, Nakhla M, Gallucci J, Dalkilic E, Dastan A, Badjić JD, 2013. A molecular claw: a dynamic cavitand host. *Angewandte Chemie*, 125 (43): 11523-11526.
- Iranpoor N, Tarrian T, Movahedi Z, 1996. $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ supported on SiO_2 catalysed ring opening of epoxides with alcohols, acetic Acid, water, chloride, bromide and nitrate ions. *Synthesis*, 1996 (12): 1473-1476.
- Iranpoor N, Zeynizadeh B, 1999. $\text{TiCl}_3(\text{OTf})$ and $\text{TiO}(\text{TFA})_2$ Efficient catalysts for ring opening of epoxides with alcohols, acetic acid and water. *Synthetic communications*, 29 (6): 1017-1024.
- Khan R, Chen J, Fan B, 2020. Versatile Catalytic Reactions of Norbornadiene Derivatives with Alkynes. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 362 (8): 1564-1601.
- Kino T, Hatanaka H, Hashimoto M, Nishiyama M, Goto T, Okuhara M, Imanaka H, 1987. FK-506, a novel immunosuppressant isolated from a *Streptomyces* I. Fermentation, isolation, and physico-chemical and biological characteristics. *The Journal of antibiotics*, 40 (9): 1249-1255.
- Kocak R, Akın ET, Kalın P, Talaz O, Saracoglu N, Dastan A, Durdagi S, 2016. Synthesis of some novel norbornene-fused pyridazines as potent inhibitors of carbonic anhydrase and acetylcholinesterase. *Journal of heterocyclic chemistry*, 53 (6): 2049-2056.
- Kocak R, Borsato G, De Lucchi O, Daştan A, 2014. Norbornanoid chiral ketones by desymmetrization of dibromoalkenes. *Helvetica Chimica Acta*, 97 (4): 537-545.
- Kureshy RI, Agrawal S, Kumar M, Khan NUH, Abdi SH, Bajaj HC, 2010. H β zeolite: An efficient and reusable catalyst for ring-opening of epoxides with amines under microwave irradiation. *Catalysis letters*, 134 (3): 318-323.
- Li Y, Tan Y, Herdtweck E, Cokoja M, Kühn FE, 2010. Synthesis of nitrile coordinated Lewis acids $\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{R})_3$ and their application in catalytic epoxide ring-opening reactions. *Applied Catalysis A: General*, 384 (1-2): 171-176.
- Likhar PR, Kumar MP, Bandyopadhyay AK, 2001. Ytterbium trifluoromethanesulfonate $\text{Yb}(\text{OTf})_3$: an efficient, reusable catalyst for highly selective formation of β -alkoxy alcohols via ring-opening of 1, 2-epoxides with alcohols. *Synlett*, 2001 (06): 0836-0838.
- Liu YH, Liu QS, Zhang ZH, 2009. An efficient Friedel–Crafts alkylation of nitrogen heterocycles catalyzed by antimony trichloride/montmorillonite K-10. *Tetrahedron Letters*, 50 (8): 916-921.
- Nişancı B, Dalkılıç E, Güney M, Daştan A, 2009. Synthesis and Diels–Alder cycloaddition reaction of norbornadiene and benzonorbornadiene dimers. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 5 (1): 39.
- Rahmatpour A, Sajjadinezhad SM, 2021. Cross-linked poly (N-vinylpyrrolidone)-titanium tetrachloride complex: A novel stable solid TiCl_4 equivalent as a recyclable polymeric Lewis acid catalyst for regioselective ring-opening alcoholysis of epoxides. *Applied Organometallic Chemistry*, 35 (11): e6385.
- Robinson MW, Buckle R, Mabbett I, Grant GM, Graham AE, 2007. Mesoporous aluminosilicate promoted alcoholysis of epoxides. *Tetrahedron letters*, 48 (27): 4723-4725.
- Salehi P, Khodaei MM, Zolfigol MA, Keyvan A, 2003. Magnesium hydrogensulfate: a cheap and efficient catalyst for the conversion of epoxides into β -alkoxy alcohols, vicinal-diols, and thiiranes. *Synthetic communications*, 33 (17): 3041-3048.
- Sonawane HR, Sethi SC, Merchant SN, 1984. Photo-induced reactions of some epoxides in isopropanol: effect of structural parameters on photoreduction and photosolvolysis. *Indian Journal of Chemistry*, 23B, 934-939.
- Tangestaninejad S, Moghadam M, Mirkhani V, Yadollahi B, Mirmohammadi SMR, 2006. Mild and efficient ring opening of epoxides catalyzed by potassium dodecatungstocobaltate (III). *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*, 137 (2): 235-242.
- Vilotijevic I, Jamison TF, 2009. Epoxide-opening cascades in the synthesis of polycyclic polyether natural products. *Angewandte Chemie International Edition*, 48(29), 5250-5281.
- Wallis PJ, Gates WP, Patti AF, Scott JL, Teoh E, 2007. Assessing and improving the catalytic activity of K-10 montmorillonite. *Green Chemistry*, 9 (9): 980-986.
- Williams DBG, Lawton M, 2005. Aluminium triflate: a remarkable Lewis acid catalyst for the ring opening of epoxides by alcohols. *Organic & biomolecular chemistry*, 3 (18): 3269-3272.

- Yan Z, Tian J, Wang K, Nigam KD, Luo G, 2021. Microreaction processes for synthesis and utilization of epoxides: A review. *Chemical Engineering Science*, 229, 116071.
- Yarapathi RV, Reddy SM, Tammishetti S, 2005. Polymer supported ferric chloride: Regiospecific nucleophilic ring opening of epoxides. *Reactive and Functional Polymers*, 64 (3): 157-161.
- Zuo H, Li ZB, Zhao BX, Miao JY, Meng LJ, Jang KW, Shin DS, 2011. Highly efficient microwave-assisted aminolysis of epoxides in water. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 32(spc8), 2965-2969.