

T.C.

GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**1-SİKLOHEPT-1,2-DİEN-1-İL BENZEN'İN [4+2] KATILMA ve [2+2]
DİMERLEŞME ÜRÜNLERİNİN SENTEZİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Murat ULUKAYA

Danışman:

Doç. Dr. Mustafa CEYLAN

TOKAT – 2006

T.C.
GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**1-SİKLOHEPT-1,2-DİEN-1-İL BENZEN'İN [4+2] KATILMA ve [2+2]
DİMERLEŞME ÜRÜNLERİNİN SENTEZİ**

Murat ULUKAYA

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez 31/ 08 /2006 tarihinde aşağıda belirtilen jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

Ünvanı, Adı ve Soyadı

İmza

Başkan : Prof. Dr. Adem ÖNAL

Üye : Doç. Dr. Mustafa CEYLAN

Üye : Yrd. Doç. Dr. Erdal ŞENOCAK

ONAY :

Bu tez, 08/ 08/ 2006 tarih ve 823 sayılı Enstitü Yönetim Kurulu tarafından belirtilen jüri üyelerince kabul edilmiştir.

.../ .../ 200..

Enstitü Müdürü

Doç. Dr. Metin YILDIRIM

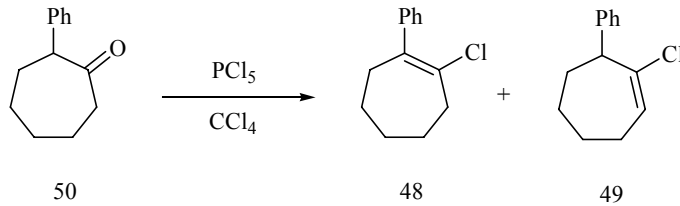
ÖZET

1-SİKLOHEPT-1,2-DİEN-1-İL BENZEN'İN [2+2] DİMERLEŞME VE [4+2] KATILMA ÜRÜNLERİNİN SENTEZİ**Murat ULUKAYA****Gaziosmanpaşa Üniversitesi****Fen Bilimleri Enstitüsü****Kimya Anabilim Dalı****Yüksek Lisans Tezi****2006, 44 sayfa**

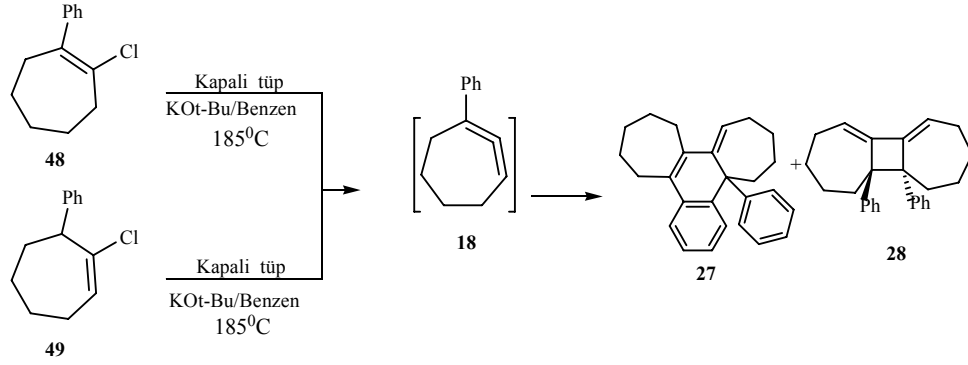
Danışman : Doç. Dr. Mustafa CEYLAN
Jüri : Doç. Dr. Mustafa CEYLAN
Jüri : Prof. Dr. Adem ÖNAL
Jüri : Yrd. Doç. Dr. Erdal ŞENOCAK

Bu çalışmada, 1-(2-klorosiklohept-1-en-1-il)benzen (**48**) ve 1-(2-klorosiklohept-2-en-1-il)benzen (**49**)'den çıkılarak, 1-siklohept-1,2-dien-1-ilbenzen'in (**18**) sentezi üzerine çalışıldı.

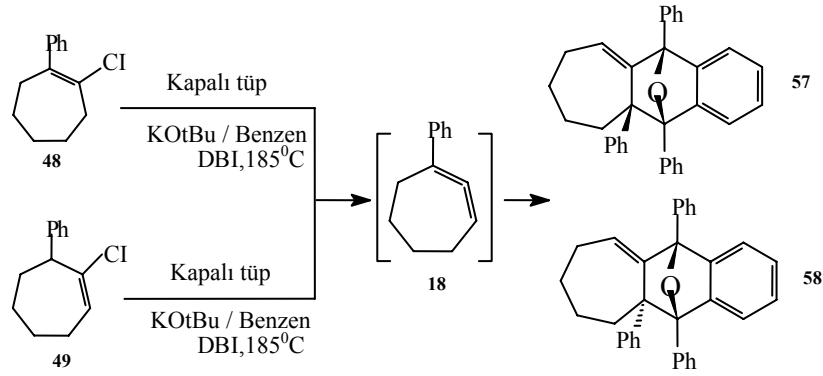
Öncelikle, 2-fenilsikloheptanon'un PCl_5 ile reaksiyonundan başlangıç bileşikleri olan **48** ve **49** sentezlendi.



İkinci aşamada, çıkış bileşikleri **48** ve **49**'un kapalı tüp ve 185⁰C'de KOtBu ile reaksiyonları incelendi. Her iki reaksiyonda da HCl eliminasyonu ile oluşan 1-siklohept-1,2-dien-1-ilbenzen'in (**18**) dimerleşme ürünleri olan **51** ve **52** izole edildi.



İlave olarak; vinil klorürler **48** ve **49**'un aynı şartlarda, DBI varlığında KOtBu ile reaksiyonları araştırıldı. Bu reaksiyonlardan da, 1-siklohept-1,2-dien-1-ilbenzen'in (**39**) DBI ile [4+2] katılma ürünleri **57** ve **58** izole edildi.



Anahtar Kelimeler:

Allen, dimerleşme, dehidrohalojenasyon, 1-Siklohept-1,2-dien-1-ilbenzen.

ABSTRACT

SYNTHESIS OF [2+2] DIMERIZATION AND [4+2] ADDITION PRODUCTS OF
1-CYCLOHEPT-1,2-DIEN-1-YLBENZENE

Murat ULUKAYA

Gaziosmanpaşa University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Chemistry

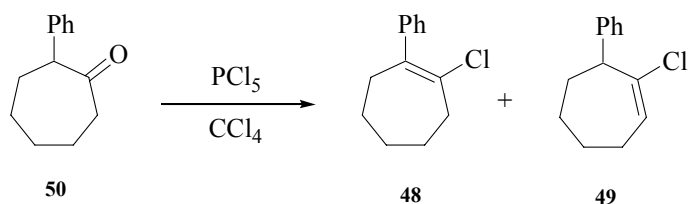
Master Thesis

2006, 44 pages

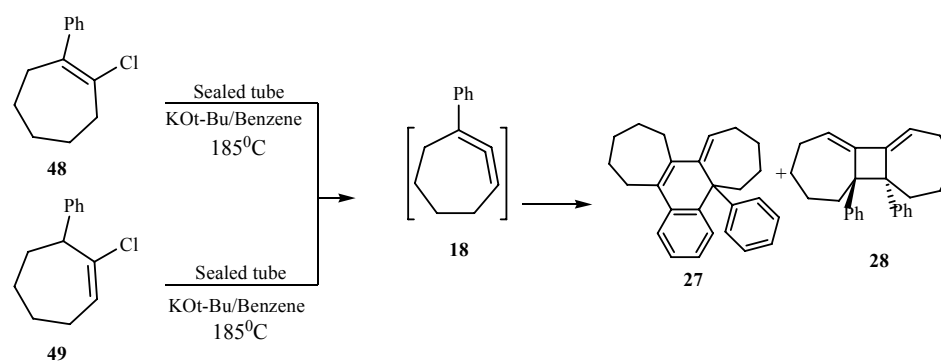
Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Mustafa CEYLAN
 Jury : Assoc. Prof. Dr. Mustafa CEYLAN
 Jury : Prof. Dr. Adem ÖNAL
 Jury : Asst. Prof. Dr. Erdal ŞENOCAK

In this study, the synthesis of 1-cyclohept-1,2-dien-1-ylbenzene (**18**) from vinyl chlorides, 1-(2-chlorocyclohept-1-en-1-yl)benzene (**48**) and 1-(2-chlorocyclohept-2-en-1-yl)benzene (**49**), was studied.

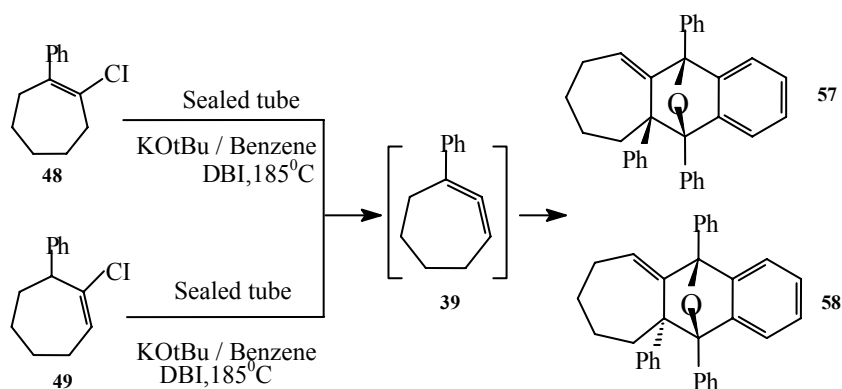
Fistly, the starting compounds, 1-(2-chlorocyclohept-1-en-1-yl)benzene (**48**) and 1-(2-chlorocyclohept-2-en-1-yl)benzene (**49**), were synthesized from the reaction of 2-phenylcycloheptanone (**50**) with PCl_5 .



Secondly, the reactions of the starting compounds **48** and **49** with KOtBu in sealed tube, at 185^oC were examined. [2+2] Dimerization products **51** and **52** of 1-cyclohept-1,2-dien-1-ylbenzene **18** were isolated from the each reactions.



Additionally; in the same conditions, the reactions of vinyl chlorides **48** and **49** with KOtBu in the presence of DBI were investigated. [4+2] Addition products, **57** and **58**, of 1-cyclohept-1,2-dien-1-ylbenzene (**18**) with DBI were isolated from the each reactions.



Key Words:

Allene, dimerization, dehydrohalogenation, 1-Cyclohept-1,2-dien-1-ylbenzene.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca gerek bilgi, fikir ve gerekse literatür temini konusunda her türlü desteği sağlayan, yol gösterip yardımlarını esirgemeyen tez yöneticisi değerli hocam Doç. Dr. Mustafa CEYLAN'a minnet ve şükranlarımı sunarım.

Yüksek lisansın başlangıcından bu yana laboratuvar bilgileri ve deneyimlerinden istifade ettiğim değerli hocalarım Dr. Yakup BUDAK'a ve Öğr. Gör. M. Burcu GÜRDERE'ye;

Tanıştığımdan bu yana arkadaşlığını ve elinden gelen hiçbir iyiliği esirgemeyen çalışmalarım boyunca hep yanımda olan değerli arkadaşlarım Arş. Gör. Hayrettin GEZEĞEN ve Esra FINDIK'a;

Tez çalışmalarım boyunca yardımlarını gördüğüm Arş. Gör. Kıymet BERKİL, Arş. Gör. Ayşegül ŞENOCAK, Arş. Gör. Ayşe ŞAHİN, tarih bölümü Arş. Gör. H. Baha ÖZTUNÇ, fizik bölümü Arş. Gör. Fikret YILMAZ'a;

Ayrıca yüksek lisans boyunca maddi manevi desteğini hiç esirgemeyen aileme, değerli arkadaşlarım M. Serdar ALTINGÖVDE, Ö. Faruk KILIÇ ve Abdullah OĞUL'a;

Teşekkürlerimi sunarım.

Murat ULUKAYA
Tokat, 2006

İÇİNDEKİLER

ÖZET	I
ABSTRACT	III
TEŞEKKÜR	V
İÇİNDEKİLER	VI
ŞEKİLLER LİSTESİ	IX
ŞEMALAR LİSTESİ	XI
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	XIII
1. GİRİŞ VE LİTERATÜR ÖZETLERİ	1
1.1. Allenler	1
1.2. Gerilimli siklik allenler	3
1.3. Çalışmanın Amacı	11
2. MATERYAL VE YÖNTEMLER	12
2.1. 1-(2-Klorosiklohept-1-en-1-il)benzen (48) ve 1-(2-Klorosiklohept-2-en-1-il)benzen (49)'in Sentezi	12

2.2. 1-(2-Klorosiklohept-1-en-1-il)benzen (48) ve 1-(2-Klorosiklohept-2-en-1-il)benzen (49)'in KOtBu ile Reaksiyonu	15
2.3. 1-(2-Klorosiklohept-1-en-1-il)benzen (48) ve 1-(2-Klorosiklohept-2-en-1-il)benzen (49)'in 1,3-difenil benzoizofuran varlığında KOtBu ile Reaksiyonları	20
3.DENEYSELKISIM	27
3.1. Saflaştırma	27
3.1.1. THF	27
3.1.2. Eter	27
3.1.3. Karbontetraklorür	28
3.1.4. Kloroform	28
3.1.5. Diklor metan	28
3.1.6. Aseton	28
3.1.7. Hekzan-Petrol eteri	28
3.2. Kromatografik ayırmalar	29
3.2.1. Kolon kromatografisi	29
3.2.2. İnce tabaka kromatografisi	29
3.3. Spektrumlar	29

3.4. Deneyleler	30
3.4.1. 1-(2-Klorosiklohept-1-en-1-il)benzen (48) ve 1-(2-Klorosiklohept-2-en-1-il)benzen (49)'in Sentezi	30
3.4.2. 1-(2-Klorosiklohept-1-en-1-il)benzen (48) ve 1-(2-Klorosiklohept-2-en-1-il)benzen (49)'in KOTBu ile Reaksiyonu	32
3.4.3. 1-(2-Klorosiklohept-1-en-1-il)benzen (48) ve 1-(2-Klorosiklohept-2-en-1-il)benzen (49)'in 1,3-difenil benzoizofuran varlığında KOTBu ile Reaksiyonları	34
4. SONUÇ VE TARTIŞMA	38
KAYNAKLAR	41
ÖZGEÇMİŞ	44

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Genel bir allen yapısı ve allenlerdeki π -bağı düzlemlerinin geometrisi	1
Şekil 1.2. Basit bir allen molekülündeki karbonların protonlanması ve π -bağı çizgilerinin gösterimi	2
Şekil 1.3. Tetrasüstitüe alenin iki enantiyomerik izomeri	3
Şekil 1.4. Siklik allendeki deformasyon ve torsiyon açısı	4
Şekil 2.1.1. 1-(2-Klorosiklohept-1-en-1-il)benzen'in (48) 200 MHz ^1H -NMR spektrumu	12
Şekil 2.1.2. 1-(2-Klorosiklohept-1-en-1-il)benzen'in (48) 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumu	13
Şekil 2.1.3. 1-(2-Klorosiklohept-2-en-1-il)benzen'in (49) 200 MHz ^1H -NMR spektrumu	14
Şekil 2.1.4. 1-(2-Klorosiklohept-2-en-1-il)benzen'in (49) 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumu	14
Şekil 2.1.5. Dimer 28 'in 400 MHz ^1H -NMR spektrumu	17
Şekil 2.1.6. Dimer 28 'in 100 MHz ^{13}C -NMR spektrumu	17
Şekil 2.1.7. Dimer 27 'nin 400 MHz ^1H -NMR spektrumu	18
Şekil 2.1.8. Dimer 27 'nin 100 MHz ^{13}C -NMR spektrumu	19

Şekil 2.1.9. Dimer 27 'nin kütle spektrumu	20
Şekil 2.1.10. Endo izomer 57 'nin 400 MHz ¹ H-NMR spektrumu	22
Şekil 2.1.11. Endo izomer 57 'nin 100 MHz ¹³ C-NMR spektrumu	23
Şekil 2.1.12. Exo izomer 58 'nin 400 MHz ¹ H-NMR spektrumu	23
Şekil 2.1.13. Exo izomer 58 'nin 100 MHz ¹³ C-NMR spektrumu	24
Şekil 2.1.14. Endo izomer 57 'nin kütle spektrumu	25
Şekil 3.4.1. 1-(2-Klorosiklohept-1-en-1-il)benzen (48)' in IR Spektrumu	30
Şekil 3.4.2. 1-(2-Klorosiklohept-2-en-1-il)benzen (49)' nin IR Spektrumu	31
Şekil 3.4.3. Dimer 27 'in IR Spektrumu	33
Şekil 3.4.4. Dimer 28 'in IR Spektrumu	34
Şekil 3.4.5. Endo izomer 57 'in IR spektrumu	35
Şekil 3.4.6. Exo izomer 58 'in IR spektrumu	36

ŞEMALAR LİSTESİ

Şema 1.1. Siklik allenlerin deformasyon ve bükülme açıları	4
Şema 1.2. Siklohepta-1,2-dien'in (2) sentezi için yapılan ilk çalışma	5
Şema 1.3. Siklohepta-1,2-dien'in (2) HBr eliminasyonu ile Sentezi	5
Şema 1.4. Siklohepta-1,2-dien'in (2) Fotodehalojenasyon yöntemi ile sentezi	6
Şema 1.5. Siklohepta-1,2-dien'in (2) Dötöro türevinin Sentezi	6
Şema 1.6. Siklohepta-1,2-dien'in (2) β -halosilan eliminasyon yöntemi ile Sentezi	6
Şema 1.7. Siklohepta-1,2-dien'in (2) karbenoid yöntemi ile Sentezi üzerine bir çalışma	7
Şema 1.8. Siklohepta-1,2-dien'in (2) metoksi türevi 14'ün karbenoid yöntemi ile sentezi	7
Şema 1.9. 1-Siklohept-1,2-dien-1-ilbenzen'in (18) karbenoid yöntemiyle Sentezi üzerine bir çalışma	8
Şema 1.10. 1-Siklohept-1,2-dien-1-ilbenzen'in (18) debrominasyon ile Sentezi üzerine bir çalışma	8
Şema 1.11. 1-Siklohept-1,2-dien-1-ilbenzen'in (18) vinil iyodürlerden Sentezi	9
Şema 1.12. Allen 34'ün sentezi	10
Şema 1.13. Siklohepta-1,2-dien'in (2) benzo türevlerinin Sentezi	10

Şema 1.14. Siklohepta-1,2-dien'in (2) benzo türevi 43 'ün HBr eliminasyonu ile Sentezi ve izolasyonu	11
Şema 2.1.1. 2-Fenilsikloheptanon'un PCl_5 ile reaksiyon şeması	12
Şema 2.1.2. Vinil iyodürler 48 ve 49 'un KOTBu ile reaksiyonu	15
Şema 2.1.3. Dimer 27 'nin oluşum mekanizması	16
Şema 2.1.4. 27,28,53-56 izomerlerinin oluşum ısıları ve gerilim enerjileri	16
Şema 2.1.5. Vinil iyodürler 48 ve 49 'un DBI varlığında KOTBu ile reaksiyonu	21
Şema 2.1.6. Vinil iyodürler 48 ve 49 'un stiren ve furan varlığında KOTBu ile reaksiyon şeması	26

KISALTMALAR VE SİMGELER

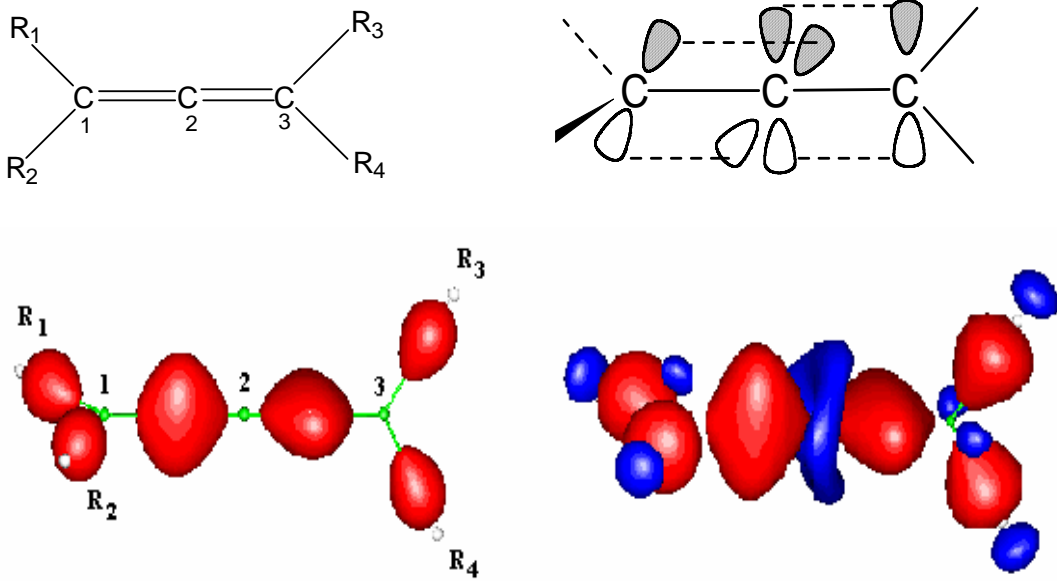
s	:Singlet
brs	:Geniş singlet
t	:Triplet
d	:Dublet
dd	:Dubletin dubleti
ddd	:Dubletin dubletin dubleti
dt	:Dubletin tripleti
m	:Multiplet
δ	:Kimyasal kayma
J	:Etkileşme sabiti
PCl ₅	:Fosforpentaklorür
KOt-Bu	:Potasyumtersiyer bütoksit
DBI	:1,3-Difenilbenzoizofuran
THF	:Tetrahidrofuran
K.N.	:Kaynama noktası
ppm	:Milyonda bir kısım (NMR spektrumunda ölçü birimi)

1. GİRİŞ VE LİTERATÜR ÖZETLERİ

1.1. Allenler

Bir karbon atomunun komşu karbon atomlarına, çift bağlarla bağlı olduğu dienlere “Allenler” (Kumule dienler) denir ve bu türden çift bağlara da “Kumule çift bağlar” adı verilir. Bu gurubun en basit üyesi 1,2-propadien ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$) dir.

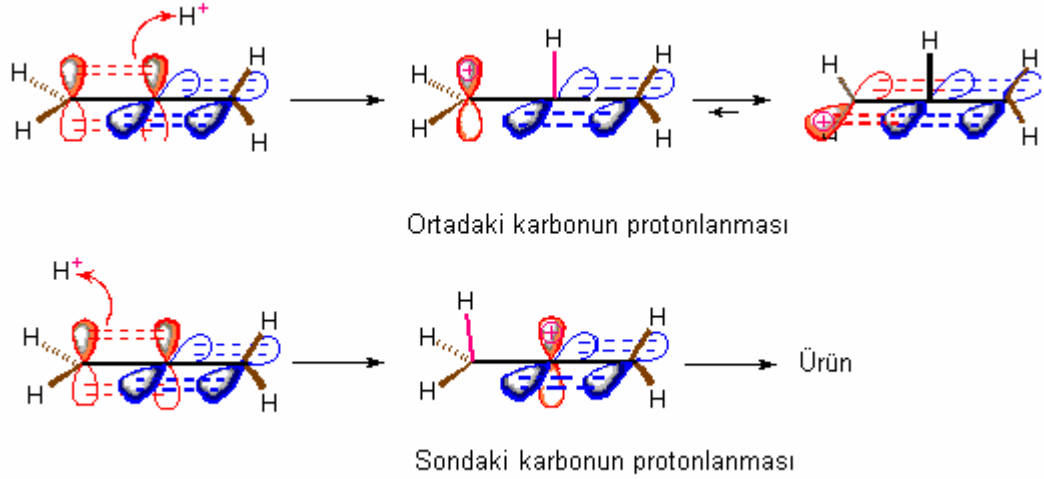
Allen molekülünde C_1 ve C_3 karbonları sp^2 , C_2 karbonu ise sp hibritleşmesine uğramıştır. $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}_1$ ve $\text{R}_3\text{R}_4\text{C}_3$ atom grupları birbirine dik ve birbirleriyle C_2 de kesişen iki düzlem oluştururlar. C_1 ve C_2 ile C_2 ve C_3 'ün birer p orbitallerinin girişiminden iki π -bağı meydana gelir (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. Genel bir allen yapısı ve allenlerdeki π -bağı düzlemlerinin geometrisi

Allenlerin genel davranışlarının tam olarak anlaşılabilmesi için önce kumule bağ sisteminden dolayı özel geometrileri incelenmelidir. Allen molekülünün moleküler orbitalleri iki karbon atomunun düz bir şekilde bağlandığı merkezi karbon atomu ile

karşılıklı iki dik π -bağ düzlemini kapsar. Allen molekülünün bir ucunda bulunan hidrojen atomlarından biri molekülün diğer kısmının oluşturduğu düzlemin üstünde, diğeri de altındadır (Şekil 1.2).



Şekil 1.2. Basit bir allen molekülündeki karbonların protonlanması ve π -bağ çizgilerinin gösterimi

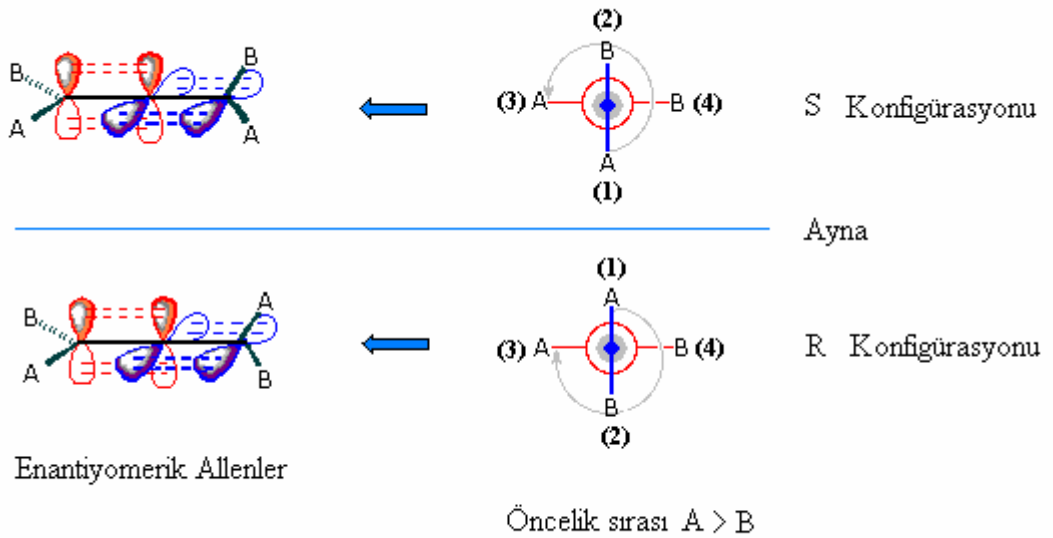
Kumule çift bağlar birbirlerine dik olduklarından birbirleri ile girişim yapamazlar ve bu nedenle allen çift bağları arasında bir konjugasyon yoktur (Taylor, 1967).

Allen molekülü için bağ uzunlukları (C = C: 1.309-1.312 Å; C-H: 1.061-1.082 Å; ve H-C-H bağ açısı 116-118° olarak, elektron difraksiyonu, infrared titreşim bantları ve raman spektroskopisi ile bulunmuştur (Taylor, 1967).

Allendeki çift bağ karakteri keten gibi diğer kumulen bileşikleri için elde edilen sonuçlarla uyumludur. Allendeki bağların δ - π örtüşmesiyle kısmen triplet bağ karakteri göstermesi hiperkonjugasyonun varlığını gösterir (David, 1967).

Herhangi bir molekülde kiral bir atomun bulunması (tetrahedral bir atoma dört farklı gurubun bağlı olması) moleküle optikçe aktiflik kazandırır. Genel olarak bir molekül, ayna görüntüsü ile çakışmıyorsa optikçe aktiftir. Allenler ise kiral atomları

olmadığı halde optikçe aktiflik gösterirler. Allen molekülündeki kumule iki çift bağ (π -Bağları) düzlemleri birbirine diktir. π -Bağlarının bu geometrisi uç karbonlara bağlı grupların birbirlerine dik düzlemlerde yer almalarına neden olur. Bundan dolayı uç karbonlarda farklı sübstitüentler bulunduran allenler optikçe aktiflik gösterirler. Şekil 1.3'de tetra sübstitüe bir allenin iki enantiyomerik izomerisi gösterilmiştir (Robert, 1989). Bu enantiyomerler birbirinin ayna görüntüsü olup, üst üste çakışmazlar. Bu yüzden, 1,3-diklorallen kiral atomu içermediği halde optikçe aktiflik gösterir. Bundan dolayı bir allen molekülünde, molekülün bir ucundaki hidrojen atomlarından yalnızca birinin molekülün düzlem ihtiva eden diğer kısmının altında veya üstünde olduğu düşünülür (Şekil 1.3).

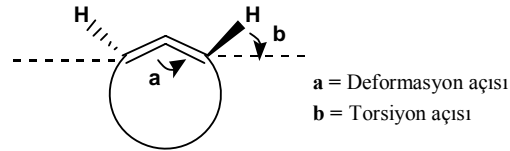


Şekil 1.3. Tetrasübstitüe allenin iki enantiyomerik izomeri

1.2. Gerilimli siklik allenler

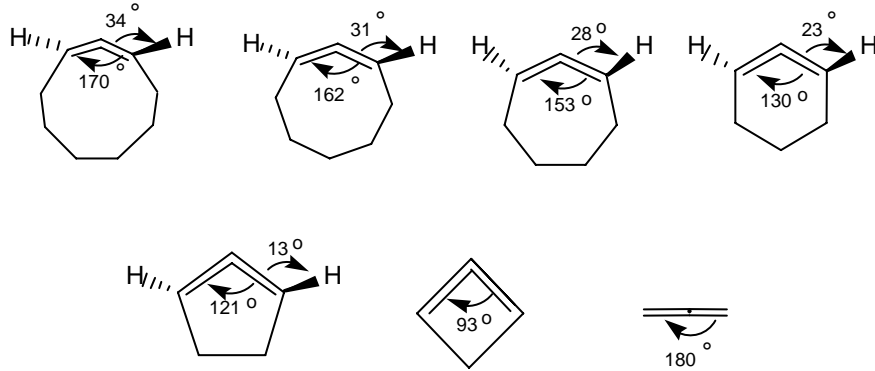
Asiklik allenler, lineer bir geometriye sahip olup, doğal olarak gerilimli değildirler. Gerilim; ideal bir bağlanma geometrisinden sapma anlamına gelir. Siklik allenlerdeki halka gerilimi lineer geometrinin yani $C=C=C$ açısının deforme olmasından

kaynaklanmaktadır. Bununla beraber, siklik allenlerdeki gerilimin kaynağı yalnızca açı deformasyonu değildir. Siklik allenlerde halkalaşma, ortogonal olan substitüentleri düz bir yapıya geçmeye zorlar ve bir bükülme gerilimi oluşur (Taşkesenligil, 1992; Richard Johnson, 1989) (Şekil 1.4).



Şekil 1.4. Siklik allenlerdeki deformasyon ve torsiyon açısı

Siklik allenlerin deformasyon ve bükülme açıları için yapılan semiempirik MNDO hesaplamalarından tahmin edilen deformasyon açıları ve düzlem dışı torsiyonel açıları aşağıda özetlenmiştir (Johnson, 1987; Angus, 1977; Schmidt, 1982) (Şema 1.1).

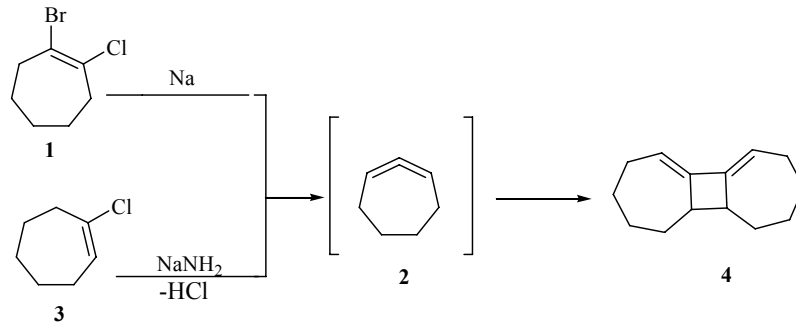


Şema 1.1. Siklik allenlerin deformasyon ve bükülme açıları

Gasteiger ve Dammer tarafından yapılan hesaplamalara göre; 5, 6, 7 ve 8 halkalı siklik allenler için gerilim enerjisi sırasıyla ; 30, 20, 15, 10, kkal/mol olduğu bulunmuştur (Gasteiger ve Dammer, 1978).

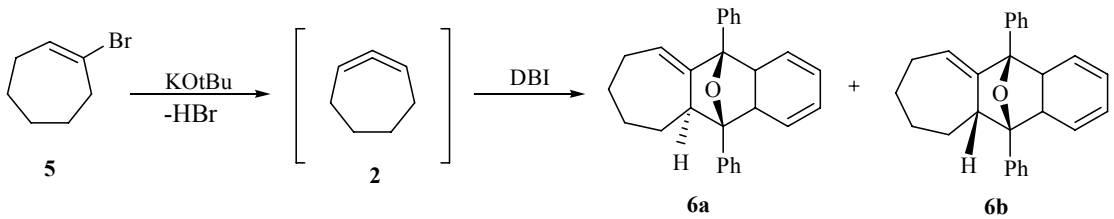
Siklik allenlerde gözlenen açı gerilmesi ve bükülme gerilimi bu bileşikleri izole edilemeyecek kadar kararsız ve reaktif birer ara ürün yapmıştır. Bu nedenle, bu gerilimli moleküllerin sentezi, izolasyonu ve yakalanması konusunda yoğun çalışmalar yapılmıştır.

Siklohepta-1,2-dien'in (**2**) sentezi üzerine yapılan ilk çalışma Favorski'e aittir (Favorski,1936). Favorski, 1936'da 1-Bromo-2-klorosiklohepten'i (**1**) metalik sodyum ile (eter içinde) muamele ederek destile edilebilir bir hidrokarbon elde ettiğini ve bunun Siklohept-1,2-dien (**2**) olduğunu ileri sürmüştür. Bu sonuç, yanlış olduğu halde 25 yıl olduğu gibi kabul edilmiştir. 1961'de Ball ve Landor 1-Klorosiklohepten'den (**3**) dehidrohalojenasyonla dimer **4**'ü izole edince, Favorski'nin 1936'da izole ettiğini ileri sürdüğü hidrokarbonunun Siklohepta-1,2-dien (**2**) olmadığı ve dimer **4** olduğu anlaşılmıştır (Ball, 1961). (Şema 1.2).



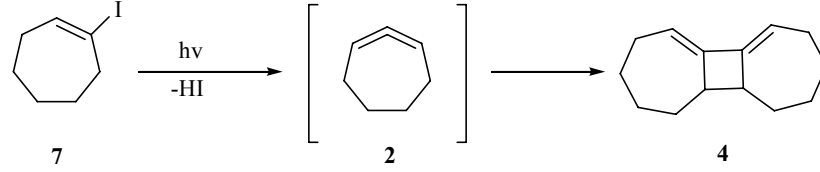
Şema 1.2. Siklohepta-1,2-dien'in (**2**) sentezi için yapılan ilk çalışma

Wittig ve arkadaşları 1968 de aynı yöntemi 1-Bromosiklohepten'e (**5**) uygulayıp oluşan allen **2**'nin DBI ile katılma ürünleri **6a** ve **6b**'yi izole ederek siklohept-1,2-dienin oluştuğunu kesin olarak kanıtlamışlardır (Wittig, 1968) (Şema 1.3).



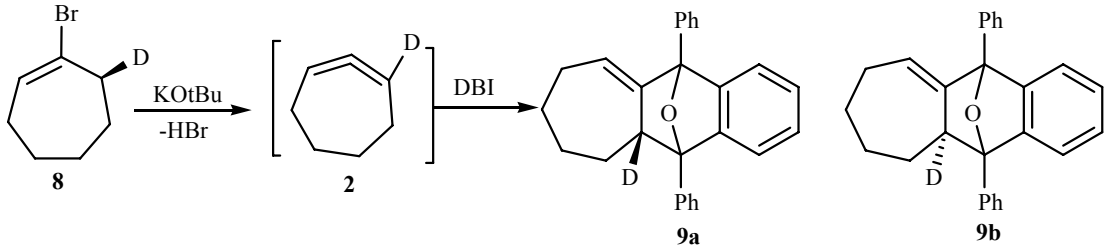
Şema 1.3. Siklohepta-1,2-dien'in (**2**) HBr eliminasyonu ile sentezi

Kropp, 1-iyodosiklohepten (**7**)'nin fotolizi ile siklohepta-1,2-dien'in (**2**) dimer ürünü **4**'ü 1983'de izole edip allen **2**'nin oluştuğunu ayrıca kanıtlamıştır (Kropp, 1983) (Şema 1.4).



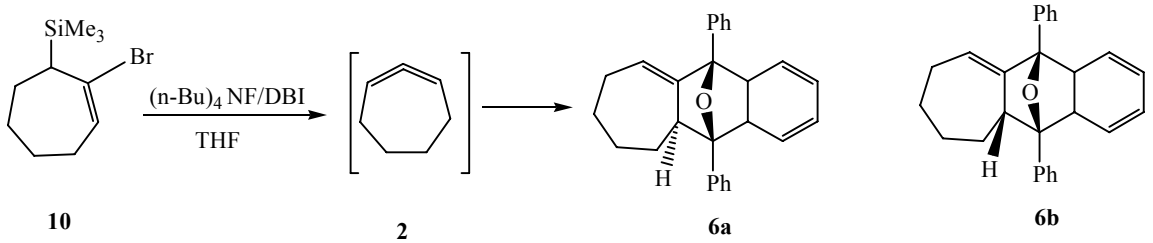
Şema 1. 4. Siklohepta-1,2-dien'in (**2**) fotodehalojenasyon yöntemi ile Sentezi

Balcı ve grubu, vinil bromürün dötöro türevi **8**'den çıkarak HBr eliminasyonu ile allen **2**'nin DBI ile katılma ürünleri **9a** ve **9b**'yi izole ederek allenin optikçe aktif olduğunu göstermiştir (Balcı, 1981) (Şema 1.5).



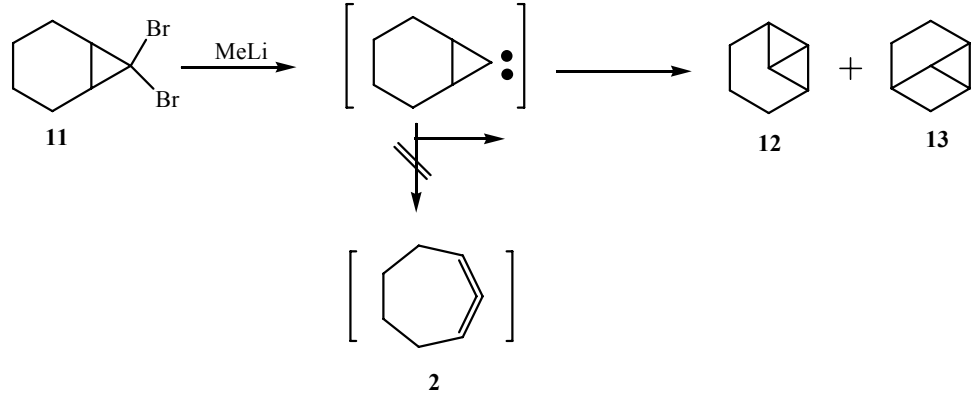
Şema 1. 5. Siklohepta-1,2-dien'in dötöro türevinin sentezi

Ayrıca Sütbeyaz ve grubu, β -halosilan eliminasyonundan da 1 Siklohepta-1,2-dien'in (**2**) oluştuğunu DBI ile katılma ürünleri **6a** ve **6b**'yi izole ederek göstermişlerdir (Sütbeyaz ve ark., 1993) (Şema 1.6).



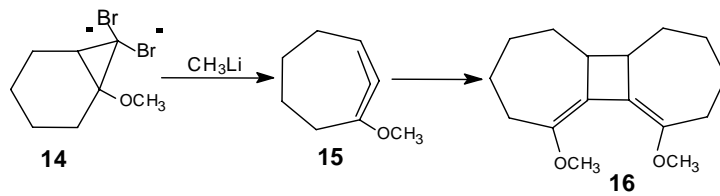
Şema 1. 6. Siklohepta-1,2-dien'in β -halosilan eliminasyon yöntemi ile Sentezi

Allenlerin sentezinde sıkça kullanılan karbenoid yöntemi, Siklohepta-1,2-dien'in (**2**) sentezi için de uygulanmış ancak arzu edilen allen yerine, C-H insersiyonu ile çok daha gerilimli bisiklobutan türevleri olan **12** ve **13** elde edilmiştir (Şema 1.7).



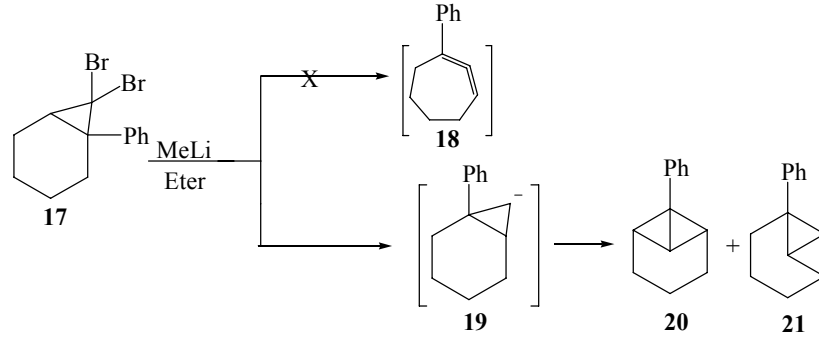
Şema 1. 7. Siklohepta-1,2-dien'in karbenoid yöntemi ile sentezi üzerine

Karbenoid yöntemi 1-Siklohept-1,2-dien-1-il-benzen'in (**2**) sentezinde başarısız olmasına rağmen, bu yöntem metoksi türevi **15** için başarılı olmuş, dimer **16**, % 85 verimle Taylor ve ark. tarafından 1972'de izole edilmiştir (Taylor, 1972) (Şema 1.8).



Şema 1.8. Siklohepta-1,2-dien'in metoksi türevi **14**'ün karbenoid yöntemi ile Sentezi

Aynı yöntem, Christl tarafından fenil türevi **18**'in sentezi için uygulanmış, bu reaksiyonda da allen yerine CH-insersiyon ürünleri **20** ve **21**'in olduğu belirlenmiştir (Christl, 1987) (Şema 1.9.).

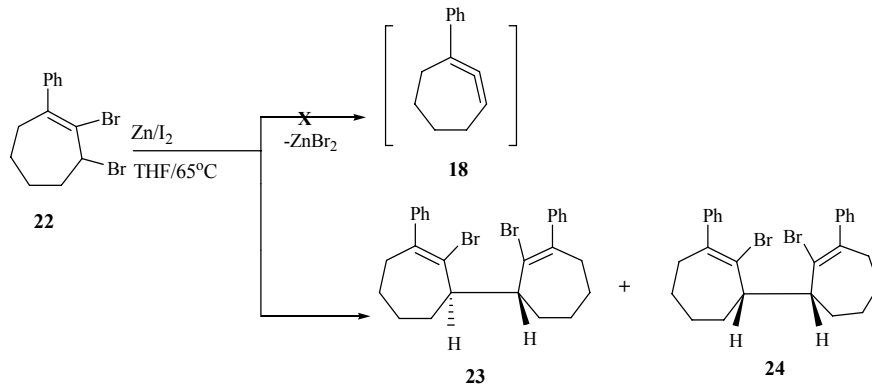


Şema 1.9. 1-Siklohept-1,2-dien-1-ilbenzen'in (**18**) karbenoid yöntemiyle sentezi üzerine bir çalışma

Karbenoid yönteminin, yalnızca 1-metoksi-1,2-sikloheptadien'in sentezinde olumlu, fenil türevi için olumsuz sonuç vermesi üzerine, fenil türevinin sentezi için başka yöntemler uygulanmıştır.

Budak, 1-siklohept-1,2-dien-1-ilbenzen'i sentezlemek amacıyla Zn ile dehalojenasyon yöntemini uygulamıştır (Budak, 2005).

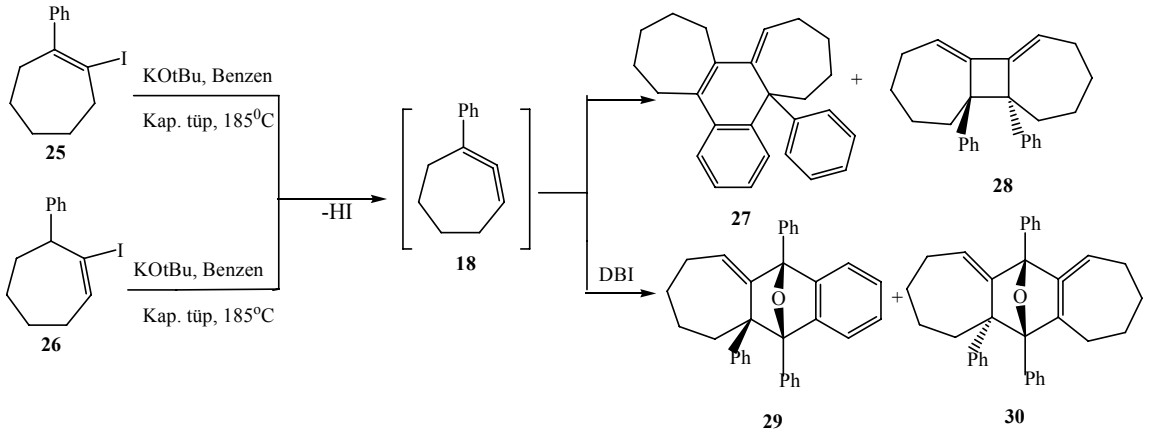
Bu amaçla, 1-fenil-2,3-dibromosiklohepten'i (**22**) Zn destekli Br₂ eliminasyonuna tabi tutmuş yapılan çalışmada, 1-siklohept-1,2-dien-1-ilbenzen'in (**18**) yerine kenetlenme ürünlerinin oluştuğu belirlenmiştir (Şema 1.10).



Şema 1.10. 1-Siklohept-1,2-dien-1-ilbenzen'in debrominasyon ile sentezi üzerine bir çalışma

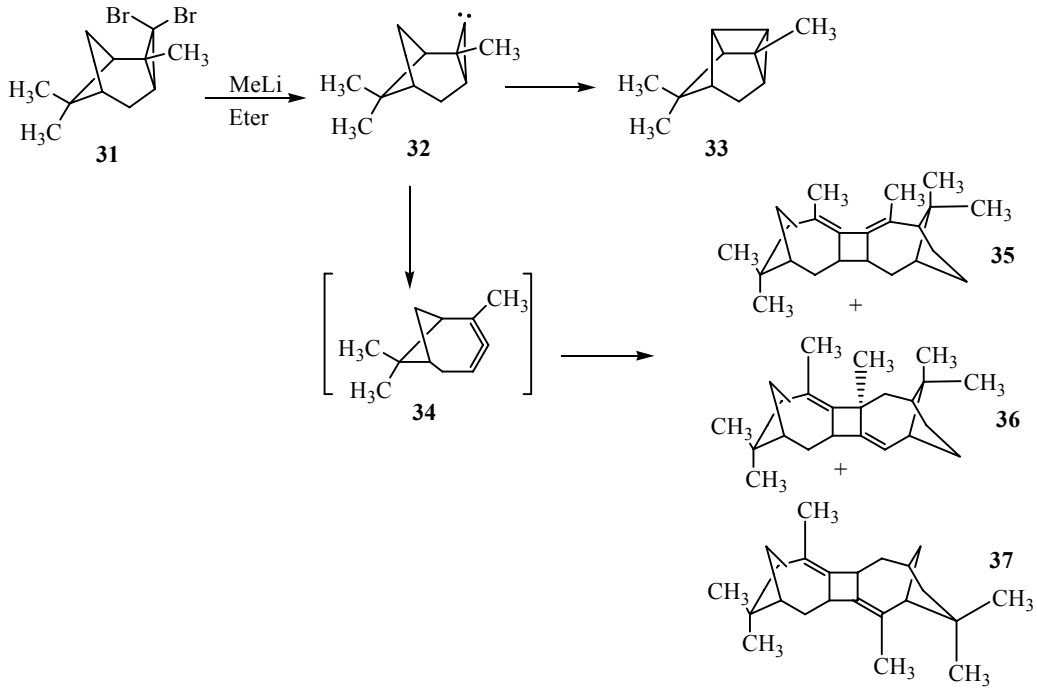
Yukarıdaki yöntemde de olumlu sonuç alınamaması üzerine, yine aynı grup, çıkış bileşiği olarak vinil iyodürleri kullanarak HI eliminasyonu ile 1-siklohept-1,2-dien-1-ilbenzen'i (**18**) sentezlemeyi amaçlamışlardır.

Bu amaçla vinil iyodürler **25** ve **26**'nın ayrı ayrı, kapalı tüp ve 185 °C'de yakalayıcı bir reaktif olan DBI'li ve DBI'siz ortamda KOtBu ile reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. DBI'li ortamda iki yakalanma ürünü **29** ve **30**, DBI'sız ortamda ise yine iki dimerik ürün **27** ve **28** izole edilmiştir (Şema 1.11) (Budak, 2005).

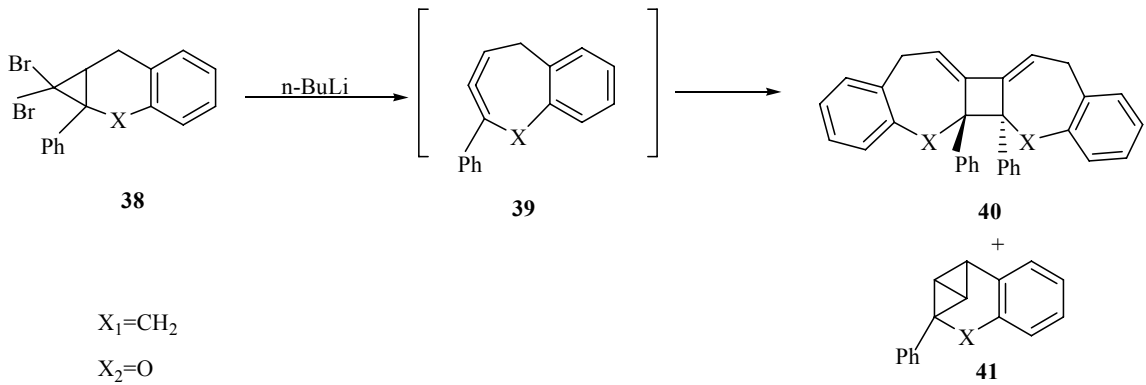


Şema 1.11. 1-Siklohept-1,2-dien-1-ilbenzen'in (**18**) vinil iyodürlerden sentezi

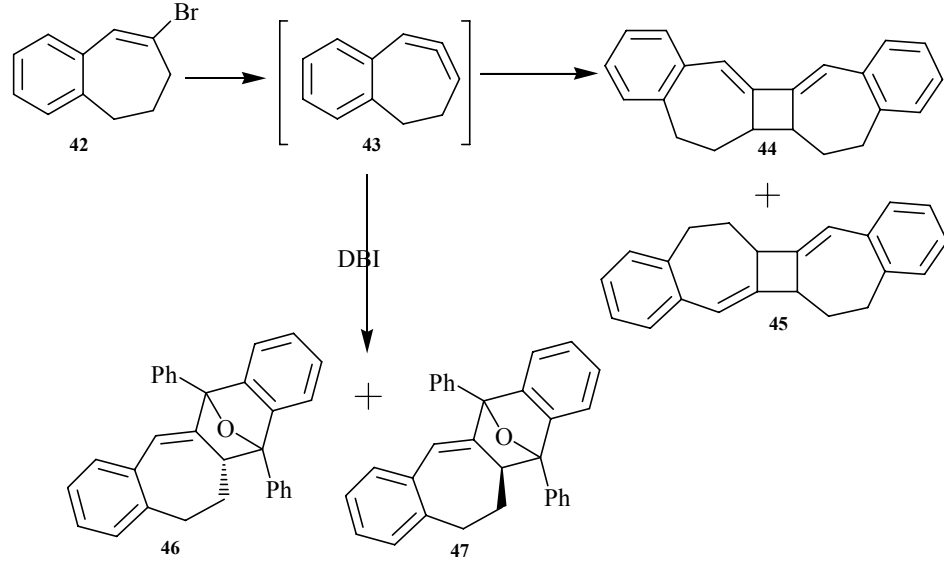
Azizoğlu ve ark. doğal ürün olan α -pinen'e dibrom karben katıp, elde ettikleri katılma ürününe karbenoid yöntemini uygulayarak Siklohepta-1,2-dien (**2**)'nin bir başka türevi olan allen **34**'ü sentezlemeyi amaçlamış ve izole edilen dimerlerin allen araürünü **34** üzerinden oluştuğunu göstermiştir (Şema 1.12.) (Azizoğlu ve ark. 2004).

Şema 1.12. Allen **34**'ün sentezi

Yapılan diğer çalışmalar ise Siklohepta-1,2-dien'in (**2**) benzo türevleriyle ilgili olup, bu bağlamda Jelinek-Fink ve grubu karbenoid yöntemini Siklohepta-1,2-dien'in benzo türevi olan allen **39**'ün sentezi için uygulamış allenin dimer ürünü olan **40** ve insersiyon ürünü **41**'i izole ederek allen **39**'ün oluştuğunu ortaya koymuştur (Jelinek-Fink ve ark., 1991) (Şema 1.13).

Şema 1.13. Siklohepta-1,2-dien'in (**2**) benzo türevlerinin Sentezi

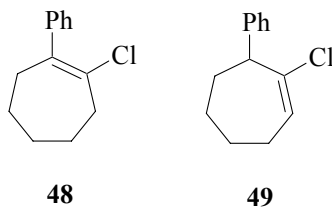
Yıldız ve arkadaşları, 1-bromo-3,4-benzosikloheptadien'den (**42**) HBr eliminasyon yöntemiyle allen **43**'ü sentezlemeyi başarmış ve allen **43**'ün dimer ürünleri **44** ve **45** ile DBI katılma ürünleri **46** ve **47**'yi izole etmişlerdir (Yıldız ve ark., 1993) (Şema 1.14).



Şema 1.14. Siklohepta-1,2-dien'in (2) benzo türevi **43**'ün HBr eliminasyonu ile sentezi ve izolasyonu

1.3. ÇALIŞMANIN AMACI

Bu çalışmanın amacı, vinil klorürler 1-(2-klorosiklohept-1-en-1-il)benzen (**48**) ve 1-(2-klorosiklohept-2-en-1-il)benzen (**49**)'den çıkılarak, 1-siklohept-1,2-dien-1-ilbenzen (**18**)'in sentezi, dimerleşme ve furan, stiren, DBI gibi yakalayıcılarla katılma ürünlerinin izolasyonunu gerçekleştirmek olmuştur.

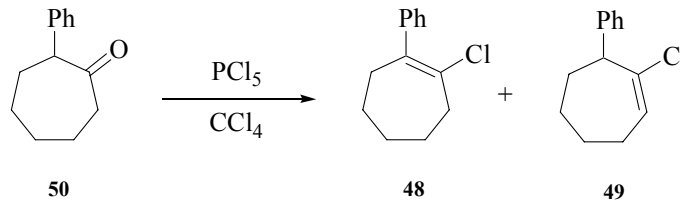


2. MATERYAL VE YÖNTEMLER

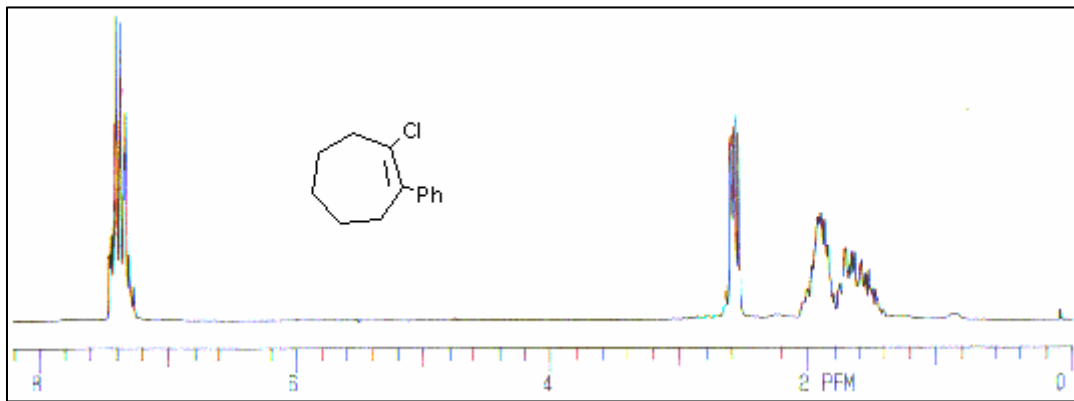
2.1.1 1-(2-Klorosiklohept-1-en-1-il)benzen (48) ve 1-(2-Klorosiklohept-2-en-1-il)benzen (49)'in Sentezi

Çalışmamızın ilk aşamasında, 1-siklohept-1,2-dien-1-ilbenzen'in (18) sentezi için başlangıç bileşikleri olan 1-(2-Klorosiklohept-1-en-1-il)benzen (48) ve 1-(2-Klorosiklohept-2-en-1-il)benzen'in (49) sentezi üzerine çalışıldı.

Bu amaçla, 2-fenilsikloheptanon (50) PCl_5 ile reaksiyona tabi tutuldu. Reaksiyon, CCl_4 içerisinde, oda sıcaklığında 16 saatte tamamlandı. Elde edilen ham ürün silikajel kolonda petrol eteri ($40-60^\circ\text{C}$) ile yürütülerek 1-(2-klorosiklohept-1-en-1-il)benzen (48) % 44, 1-(2-klorosiklohept-2-en-1-il)benzen (49) %24 verimle saflaştırıldı (Şema 2.1.1).

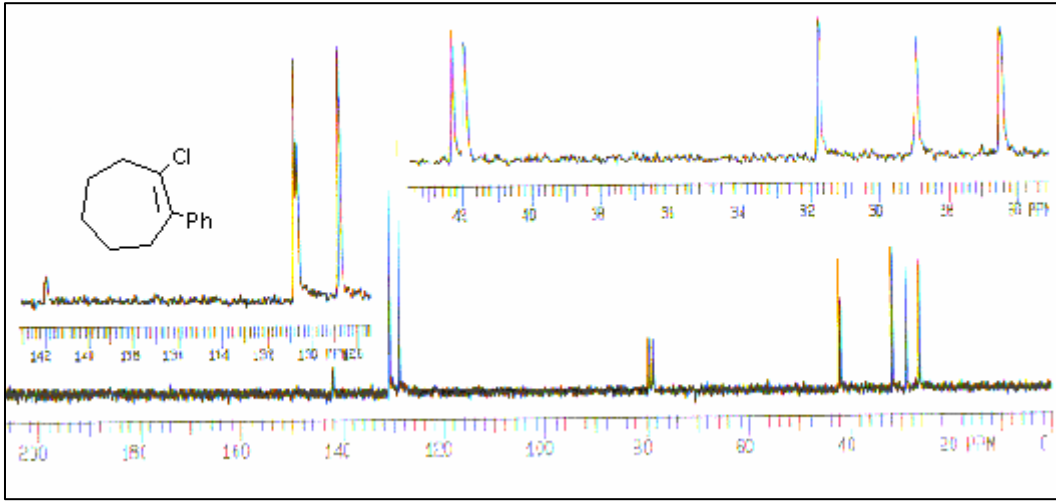


Şema 2.1.1. 2-fenilsikloheptanon'un PCl_5 ile reaksiyon şeması



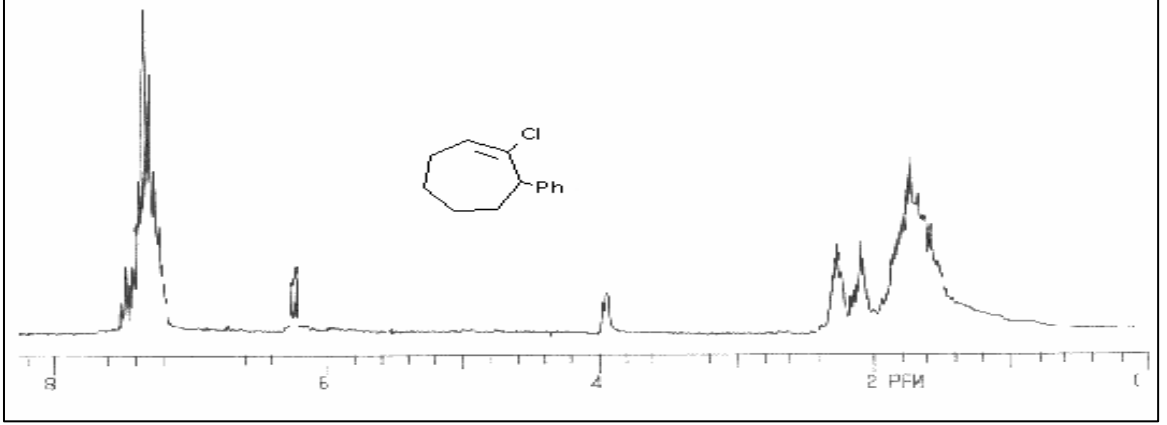
Şekil 2.1.1 1-(2-Klorosiklohept-1-en-1-il)benzen (48)' in 200 MHz $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu (CDCl_3).

1-(2-Klorosiklohept-1-en-1-il)benzen (**48**)' nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu şekil 2.1.1' de verilmiştir. Spektrumda aromatik protonlar $\delta = 7.36$ ppm' de multipler (m, 5H) vermektedir. Fenil grubuna komşu iki metil protonu ile klor grubuna komşu iki metil protonu $\delta = 2.58$ ppm' de ($J = 5.1$ Hz) çakışık iki triplet verirken, allilik karbonlara komşu dört $-\text{CH}_2$ protonu $\delta = 1.90$ ppm' de multipler, diğer iki metilenik proton ise $\delta = 1.64$ ppm' de yine multipler olarak rezonans olmaktadır.



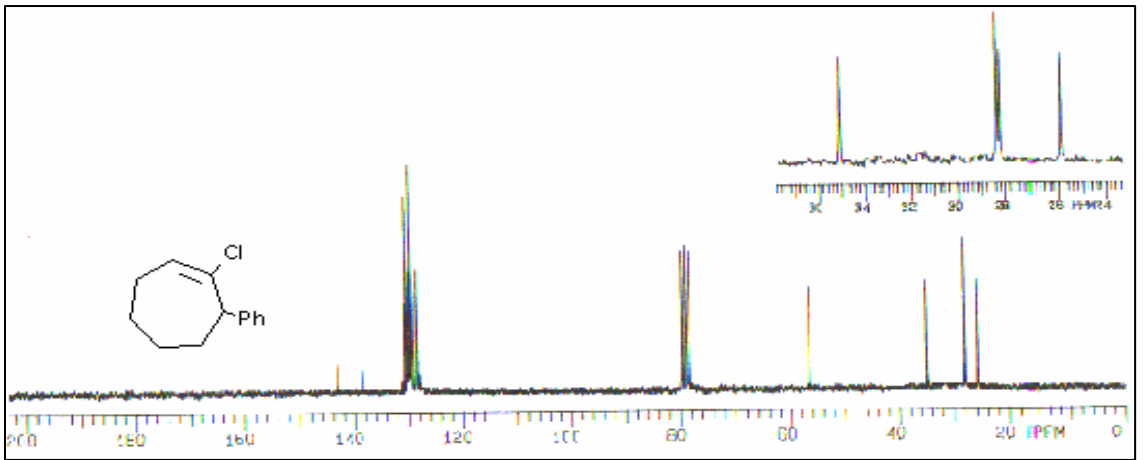
Şekil 2.1.2 1-(2-Klorosiklohept-1-en-1-il)benzen (**48**)' in 50 MHz $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu (CDCl_3).

Vinil klorür **48**' in $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda (Şekil 2.1.2) aromatik tersiyer karbon atomu $\delta = 141.94$ ppm' de rezonans olurken, diğer aromatik ve olefinik karbon atomları sırasıyla $\delta = 130.77$, 130.63 , 128.80 (2C) ve 128.75 ppm' de rezonans olmaktadır. Alifatik 5 karbon atomundan allilik karbonlar $\delta = 42.28$ ve 41.95 ppm' de, diğerleri ise $\delta = 31.72$, 28.92 ve 26.45 ppm' de sinyal vermektedirler.



Şekil 2.1.3 1-(2-Klorosiklohept-2-en-1-il)benzen (**49**)' in 200 MHz $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu (CDCl_3).

1-(2-Klorosiklohept-2-en-1-il)benzen (**49**)' nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu şekil 2.1.3' de verilmiştir. Spektrumda aromatik protonlar $\delta = 7.26$ ppm' de multiplet (m,5H)vermektedir. Olefinik proton. $\delta = 6.24$ ppm' de triplet verirken (t, 1H; $J = 6.36$), fenil grubunun bağlı olduğu -CH protonu ise $\delta = 3.95$ ppm' de triplet olarak rezonans olmaktadır (t,1H; $J = 2.45$). Allilik iki adet -CH₂ protonu $\delta = 2.25$ ppm' de multiplet olarak rezonans olmaktadır. Fenil' in bağlı olduğu karbona komşu iki adet -CH₂ protonu $\delta = 2.11$ ppm' de multiplet olarak rezonans olurken, halkadaki diğer üç metilenik proton ise $\delta = 1.67$ ppm' de multiplet olarak sinyal vermektedir



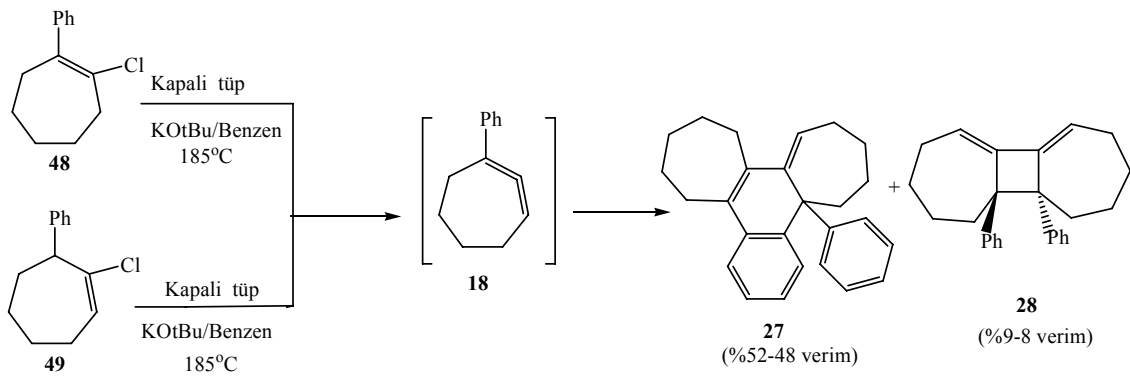
Şekil 2.1.4 1-(2-Klorosiklohept-2-en-1-il)benzen (**49**)' nin 50 MHz $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu (CDCl_3).

Vinil klorür **49**'un ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 2.1.4' de görülmektedir. Spektrumda gözlenen 11 sinyal yapıyla uyum içerisindedir. $\delta=132.31$ ve 128.40 ppm' de görülen sinyaller çift bağ karbonlarına aittir. Aromatik tersiyer karbon atomu $\delta=143.18$ ppm' de rezonans olurken diğer aromatik karbonlar sırasıyla $\delta=130.39$, 129.98 ve 129.76 ppm' de rezonans olmaktadır. Alifatik bölgede gözlenen 5 sinyalden $\delta=56.60$ ppm' deki sinyal fenilin bağlı olduğu karbona ait iken, allilik karbon atomu $\delta=35.07$ ' de, diğer karbonlar ise sırasıyla $\delta=28.36$, 28.23 , ve 25.92 ppm' de rezonans olmaktadır.

2.1.2 1-(2-Klorosiklohept-1-en-1-il)benzen (**48**) ve 1-(2-klorosiklohept-2-en-1-il)benzen'in (**49**) KOtBu ile reaksiyonu Reaksiyonu

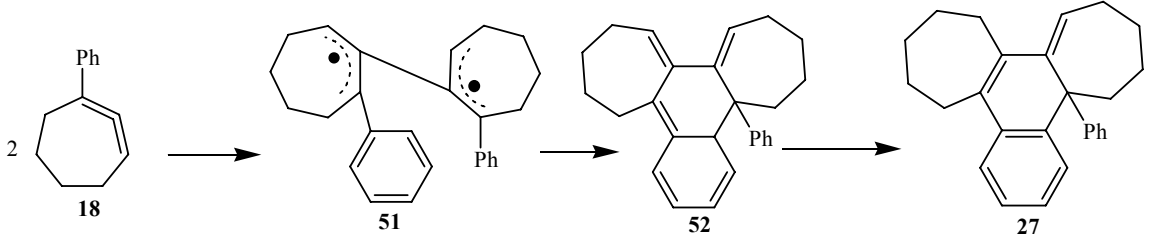
Çalışmanın bu aşamasında 1-(2-Klorosiklohept-1-en-1-il)benzen (**48**) ve 1-(2-Klorosiklohept-2-en-1-il)benzen (**49**) ayrı ayrı kapalı tüpte ve oda sıcaklığında; farklı çözücüler içerisinde, KOt-Bu ile reaksiyonları incelendi.

Oda sıcaklığında THF'nin kaynama sıcaklığında yapılan reaksiyonlarda beklenen eliminasyonun olmadığı gözlemlendi. Bunun üzerine, **48** ve **49** bileşikleri ayrı ayrı benzen içerisinde, kapalı tüpte ve 185°C 'de potasyum tersiyer bütoksit ile 18 saat reaksiyona tabi tutuldu. Reaksiyon sonunda yapılan saflaştırma ve spektroskopik incelemeler sonucu eliminasyon reaksiyonunun olduğu ve iki ürünün oluştuğu belirlendi. Ham ürün silikajel kolonda petrol eteri ($40-60^\circ\text{C}$) ile yürütülerek dimerler **27** ve **28** saflaştırıldı (Şema 2.1.2).



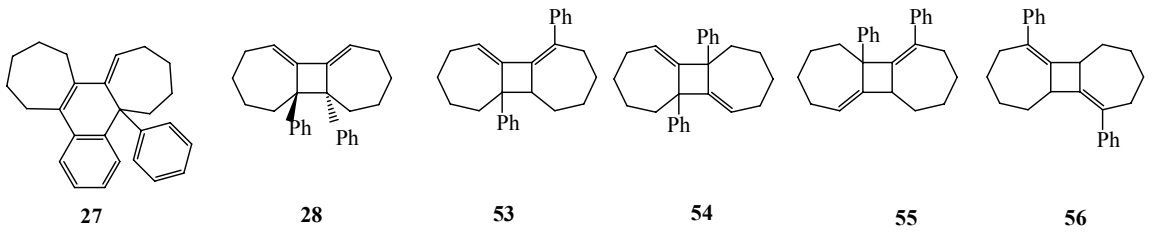
Şema 2.1.2. Vinil klorürler **48** ve **49**'un KOt-Bu ile reaksiyonu

Dimerik **27**'nin oluşması Şema 2.1.3'te gösterildiği gibi açıklanabilir. Allen **18**'in dimerleşme esnasında benzen halkalarından birinin dimerleşmeye katılmasıyla 1,3-sikloheksadien (**52**) oluşmakta, bu da KOTBu'in etkisiyle **27**'ye izomerleşmektedir.



Şema 2.1.3. Dimer **27**'nin oluşum mekanizması

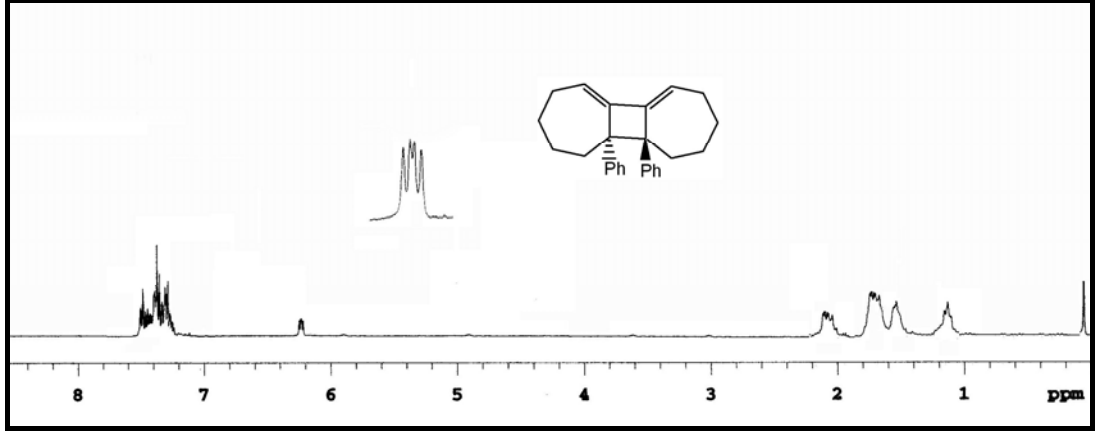
Allen **18**'in dimerleşmesinde altı ayrı izomerin oluşması beklenir (Şema 2.1.4). Yapılan teorik hesaplamalar sonucunda **27**'nin en düşük oluşum ısısına ve gerilim enerjisine (58.97, 58.74) sahip olduğunu göstermektedir. Bu nedenle **27** nolu izomer ana ürün olarak oluşmaktadır.



DH _f :	58.97	87.58	74.79	85.48	76.58	69.25
SE :	58.74	68.04	80.76	66.69	85.54	87.49

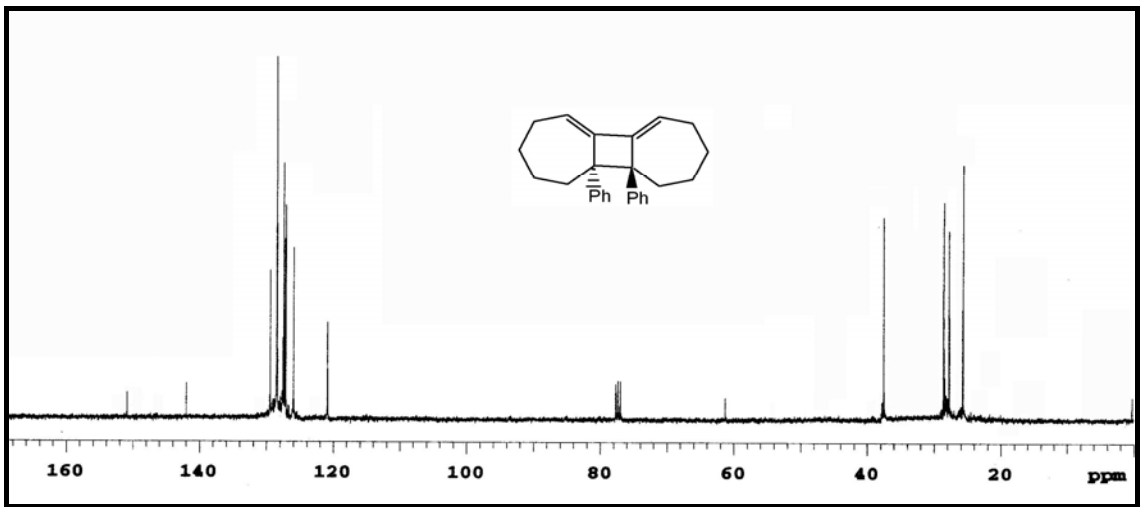
DH_f : oluşum ısısı (kkal/mol), SE: gerilim enerjisi (kkal/mol)

Şema 2.1.4. **27**, **28**, **53-56** izomerlerinin oluşum ısıları ve gerilim enerjileri



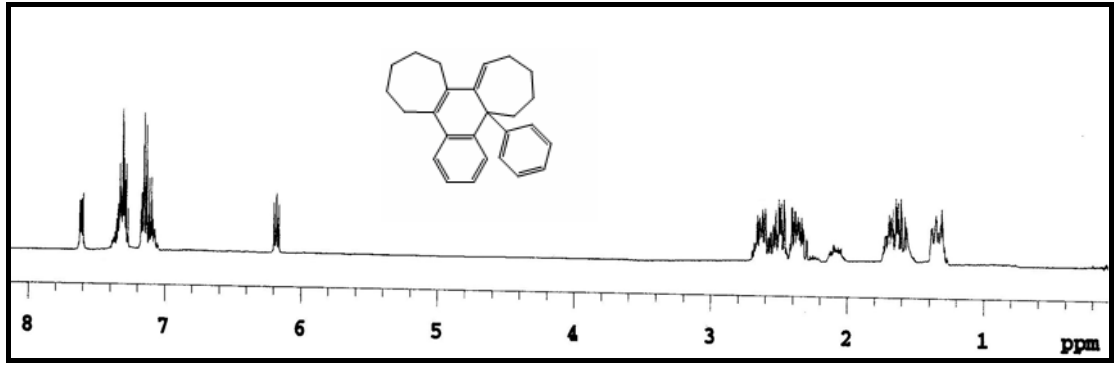
Şekil 2.1.5 Simetrik dimer ürünü **28**'in 400 MHz ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)

Simetrik dimer **28**'in ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 2.1.5) aromatik protonlar $\delta = 7.47\text{-}7.33$ (m, aromatik, 5H), $\delta = 7.32\text{-}7.19$ (m, aromatik, 5H) ppm arasında rezonans olurken, $\delta = 6.21\text{-}6.18$ ppm'de olefinik proton komşu iki protonla etkileşerek dubletin dubletini ($J = 8.06\text{-}4.76$ Hz, olefinik, 2H) vermektedir. Çift bağa komşu alilik protonlar $\delta = 2.08\text{-}1.95$ ppm'de (m, 2H) multiplet olarak rezonans olmaktadır. Diğer metilenik protonlar ise $\delta = 1.93\text{-}1.55$ (m, 2H), $1.73\text{-}1.68$ (m, 2H), $\delta = 1.56\text{-}1.49$ (m, 2H), $\delta = 1.34\text{-}1.17$ (m, 4H) ve $\delta = 1.14\text{-}1.07$ (m, 4H) ppm'de multiplet vermiştir.



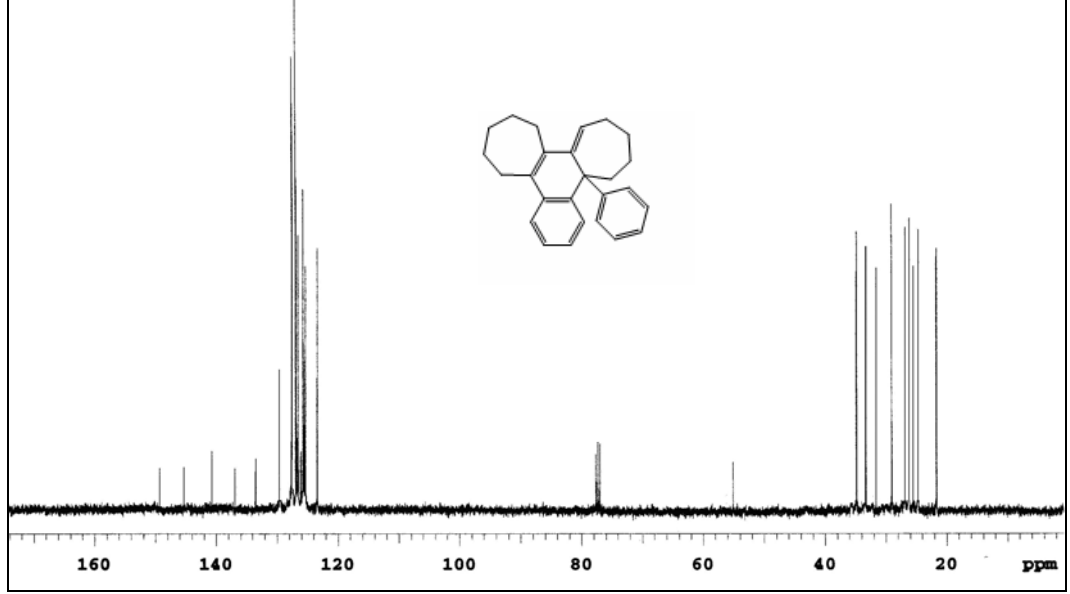
Şekil 2.1.6 Simetrik dimer ürünü **28**'in 100 MHz ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3)

Dimer **28**'in ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 2.1.6) aromatik halkadaki kuvarterner karbonlar $\delta = 146.35$ ppm'de olefinik kuvarterner karbonlar ise $\delta = 141.95$ ppm'de rezonans olmaktadır. Aromatik halka karbonları $\delta = 129.41$ (2C), 128.32 (2C), 127.25 (2C) ppm'de sinyal vermişlerdir. Olefinik karbonlar $\delta = 120.79$ ppm'de sinyal verirken, fenil grubunun bağlı olduğu kuvarterner siklobuten karbonlar ise $\delta = 61.24$ ppm'de rezonans olmuştur. Metilenik karbonlar ise sırasıyla $\delta = 37.53$, 28.49, 28.19, 27.68 ppm'de görülmektedir. Toplam on sinyalin gözlenmesi yapının simetrik olduğunu göstermektedir.



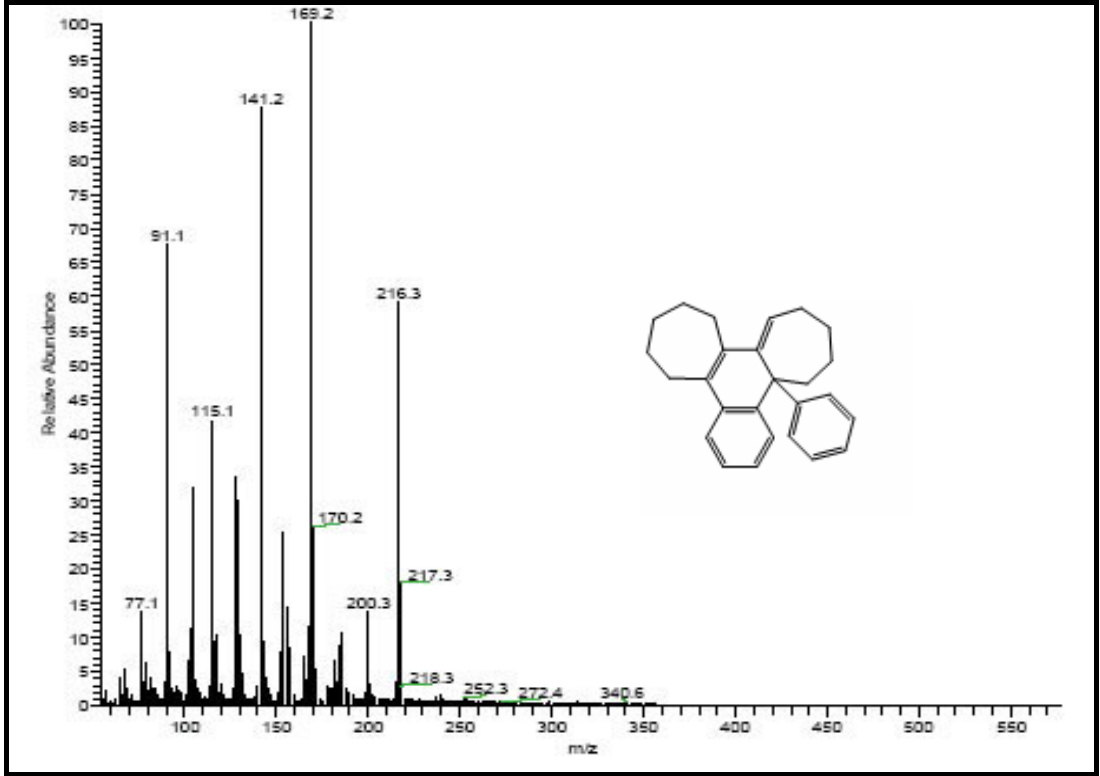
Şekil 2.1.7. Dimer **27**'nin 400 MHz ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)

Dimer **27**'nin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 2.1.7) $\delta = 7.63$ -7.59 (m, aromatik, 1H), 7.35-7.28 (m, aromatik, 4H) ve 7.17-7.08 (m, aromatik, 3H) ppm'de görülen üç ayrı multiplet aromatik protonlara ait sinyallerdir. Olefinik proton ise komşu iki protonla etkileşerek $\delta = 6.19$ -6.16 ppm'de dubletin dubleti ($J = 7.88$, 6.05 Hz, olefinik, 1H) vermektedir. Köprü -CH protonları ve metilenik protonlardan dokuzu $\delta = 2.69$ -2.59, 2.57-2.50, 2.49-2.46 ve 2.42-2.29 ppm'de multiplet olarak rezonans olmaktadır. Diğer yedi metilenik proton ise $\delta=1.94$ -1.70, $\delta = 1.66$ -1.52 ve 1,49-1.34 ppm'de multiplet vermiştir.



Şekil 2.1.8.Dimer ürün **27**'nin 100 MHz ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3)

Dimer **27**'nin ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 2.1.8) görülen yirmi bir sinyal yapı ile uyum içerisindedir. Olefinik bölgede 5 kuarterner karbon sinyalinin gözlenmesi asimetrik yapıyla uyum içerisindedir. Bu sinyaller sırasıyla $\delta = 149.41, 144.76, 140.74, 140.32, 137.24$ ppm'de görülmektedir. Diğer aromatik ve olefinik karbonların sinyalleri ise $\delta = 129.57, 128.57, 127.54, 126.94, 126.59, 125.38, 123.42$ ppm de dir. Fenil grubunun bağlı olduğu köprü kuarterner karbon $\delta = 55.11$ ppm'de, metilenik karbonlar ise sırasıyla $\delta = 34.83, 33.49, 32.41, 29.02, 26.83, 26.17, 25.47, 24.64, 21.66$ ppm'de rezonans olmuşlardır.



Şekil 2.1.9. Dimer ürün 27'nin kütle spektrumu

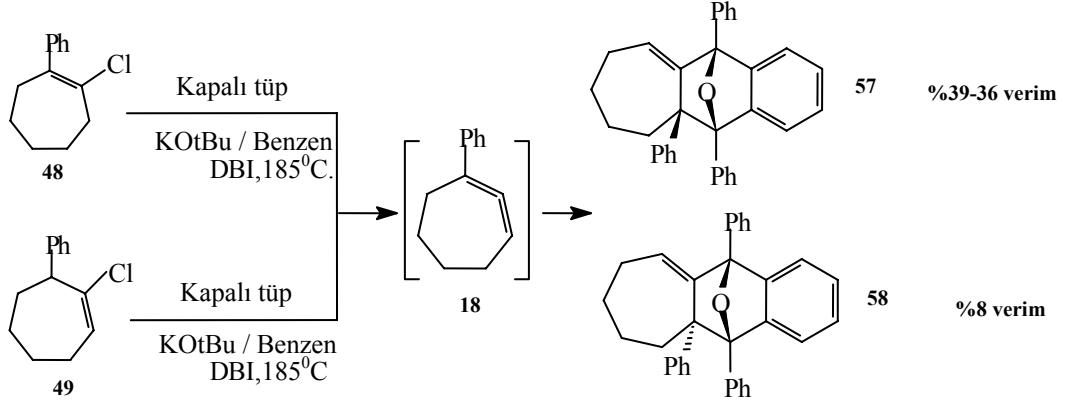
Kütle spektrumundan da görüleceği üzere 340 da ki (M+) sinyali yapıyı doğrulamaktadır.

2.1.3. 1-(2-Klorosiklohept-1-en-1-il)benzen (48) ve 1-(2-Klorosiklohept-2-en-1-il)benzen (49)'in 1,3-Difenilizobenzofuran varlığında KOTBu ile Reaksiyonları

Potasyumtersiyer bütoksit ile yapılan reaksiyonlarda dimer ürünlerinin oluşması gerçekten allen 18'in ara ürün olarak oluştuğunu göstermektedir. Çalışmanın bu bölümünde, DBI, Furan ve Stiren gibi yakalayıcılar ile ara ürün olarak oluşan allen 18'in yakalanma ürünlerinin izolasyonu üzerine çalışıldı.

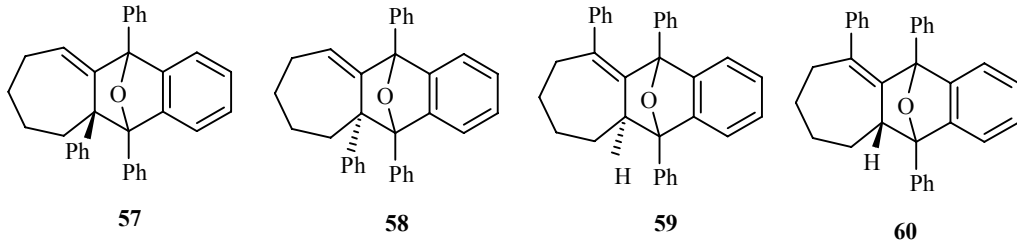
Bu amaçla, önce 1-(2-klorosiklohept-1-en-1-il)benzen (48) ve 1-(2-klorosiklohept-2-en-1-il)benzen'in (49) DBI'li ortamda KOT-Bu ile kapalı ayrı ayrı reaksiyona tabi tutuldu. Reaksiyonlar benzen içerisinde kapalı tüp ve 185°C'de 16 saatde tamamlandı. Bu reaksiyonlarda, ara ürün olarak oluşan 1-fenil-1,2-sikloheptedien'in (18)

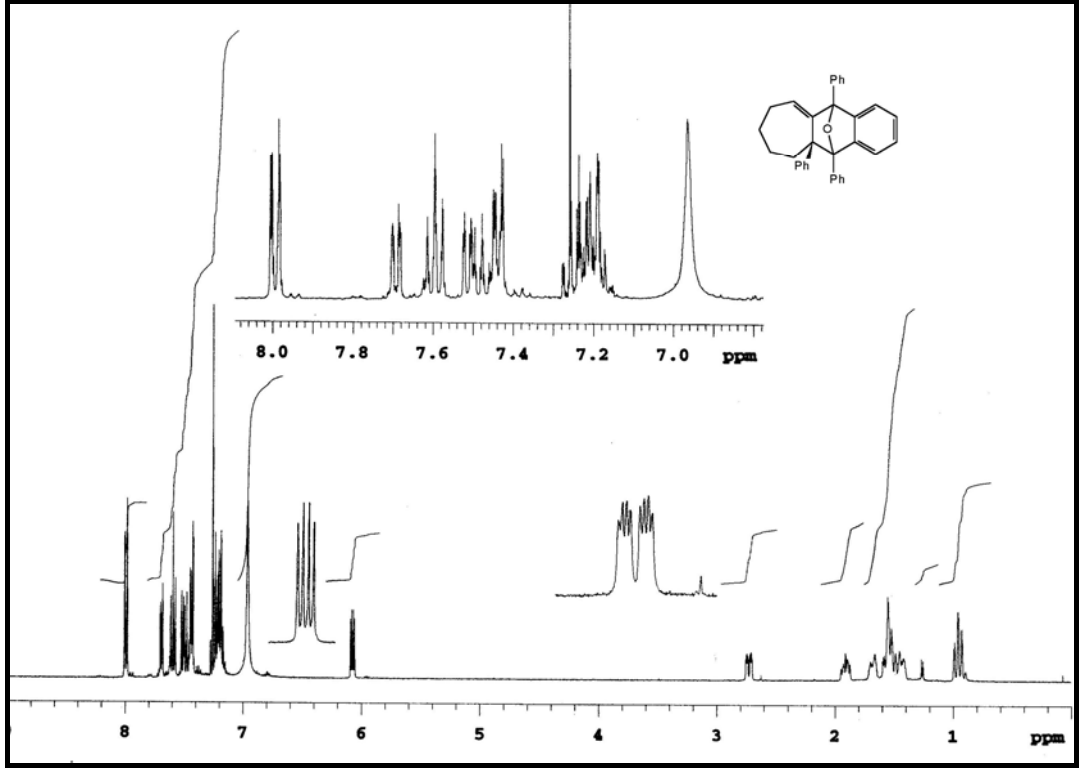
DBI ile vermiş olduğu [4+2] katılma ürünleri endo izomer **57** ve exo izomer **58**'in oluştuğu belirlendi. Ürünler ince tabaka kromatografisi ile saflaştırıldı. Ürünlerin yapısı, spektroskopik çalışmalar ve literatürden faydalanılarak aydınlatıldı.



Şema 2.1.5. **48** ve **49** nolu bileşiklerin DBI varlığında KOtBu ile reaksiyonu

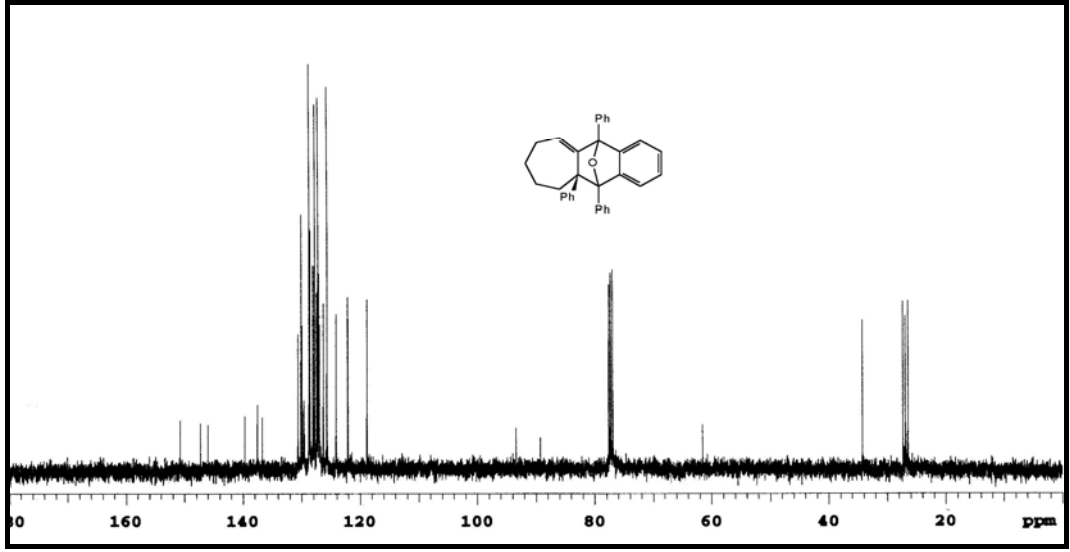
Allen **18**'in difenilzobenzofuran (DBI) ile katılma reaksiyonundan dört ayrı katılma ürününün **57-60** oluşması beklenir. Fakat yapılan spektroskopik çalışmalar sonucu iki ürün **57** ve **58** oluştuğu belirlendi. Bu da reaksiyonun regioselektif olduğunu göstermektedir.





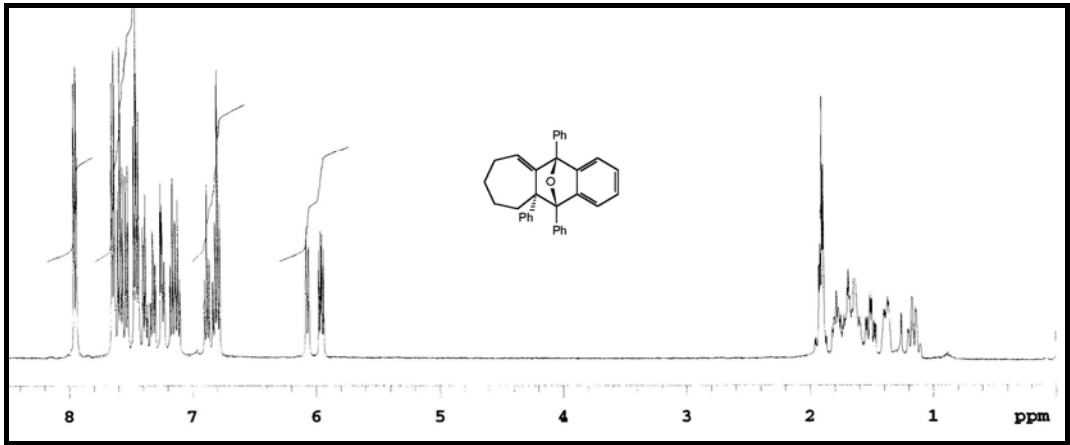
Şekil 2.1.10. Endo izomer **57**'nin 400 MHz ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃)

Endo izomer **57**'nin ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 2.1.10) aromatik protonlar $\delta = 8.01-7.99$ (m, aromatik ,2H), $\delta = 7.72-7.68$ (m, aromatik, 2H), $\delta = 7.63-7.57$ (m, aromatik, 2H), $\delta = 7.53-7.48$ (m, aromatik, 2H), $\delta = 7.47-7.42$ (m, aromatik, 2H), $\delta = 7.39-7.36$ (m, aromatik, 1H), $7.29-7.17$ (m, aromatik, 4H), $\delta = 6.97$ (br. s, aromatik, 1H) ppm'de multipler vererek rezonans olmaktadır. $\delta = 6.06-6.10$ ppm'deki dubletin dubleti ($J = 9.17, 4.4$ Hz, olefinik, 1 H) ise olefinik protona ait rezonans sinyalleridir. $\delta = 2.76-2.71$ ppm'deki dubletin dubletin dubleti ($J=13.65, 5.15, 2.57$ Hz, 1H) ise allilik -CH protonlarından birine ait olup, geminal etkileşerek dublet ve komşu protonlarla ayrı ayrı etkileşerek dubletin dubletin dubletini vermektedir. $\delta = 1.95-1.89$ (m, 1H), $\delta = 1.70-1.66$ (m, 1H), $\delta = 1.60-1.49$ (m,2H), $\delta = 1.46-1.42$ (m, 1H), $\delta = 1.01-0.92$ (dt, $J = 2.15, 13.56$ Hz, 1H) diğer halka protonlarına ait rezonans sinyalleridir.



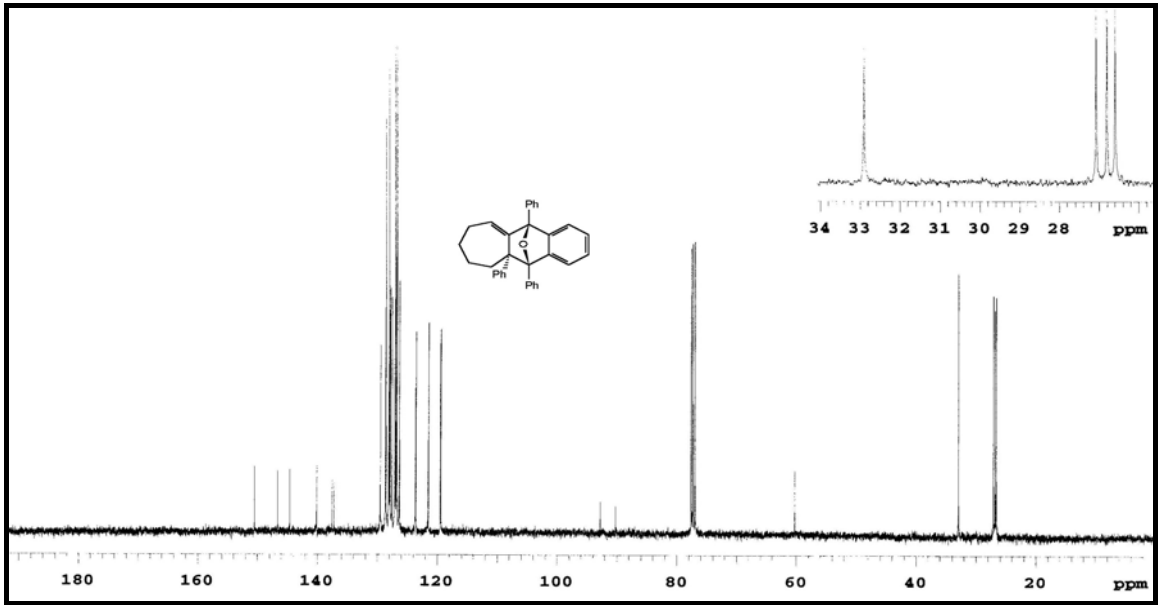
Şekil 2.1.11. Endo izomer **57**'nin 100 MHz ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3)

Endo izomer **57**'nin ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 2.1.11) görülen yirmi altı sinyal yapı ile uyum içerisindedir. Bunların on dokuzu aromatik ve olefinik karbonlara ait olup $\delta = 150.72, 147.28, 145.93, 139.69, 137.55, 136.70, 129.58, 126.71, 128.05, 127.77, 127.41, 127.23, 127.08, 126.95, 126.27, 125.65, 124.09, 122.07$ ve 118.81 ppm'de rezonans olmaktadır. Eter grubunun bağlı olduğu karbon atomları ise $\delta = 93.41$ ve 89.27 ppm de rezonans olmuşlardır. Diğer metilenik karbonlar ise sırasıyla $\delta = 61.55, 34.23, 27.29, 26.87, 26.44$ ppm'de rezonans olmaktadır.



Şekil 2.1.12. Exo izomer **58**'in 400 MHz ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)

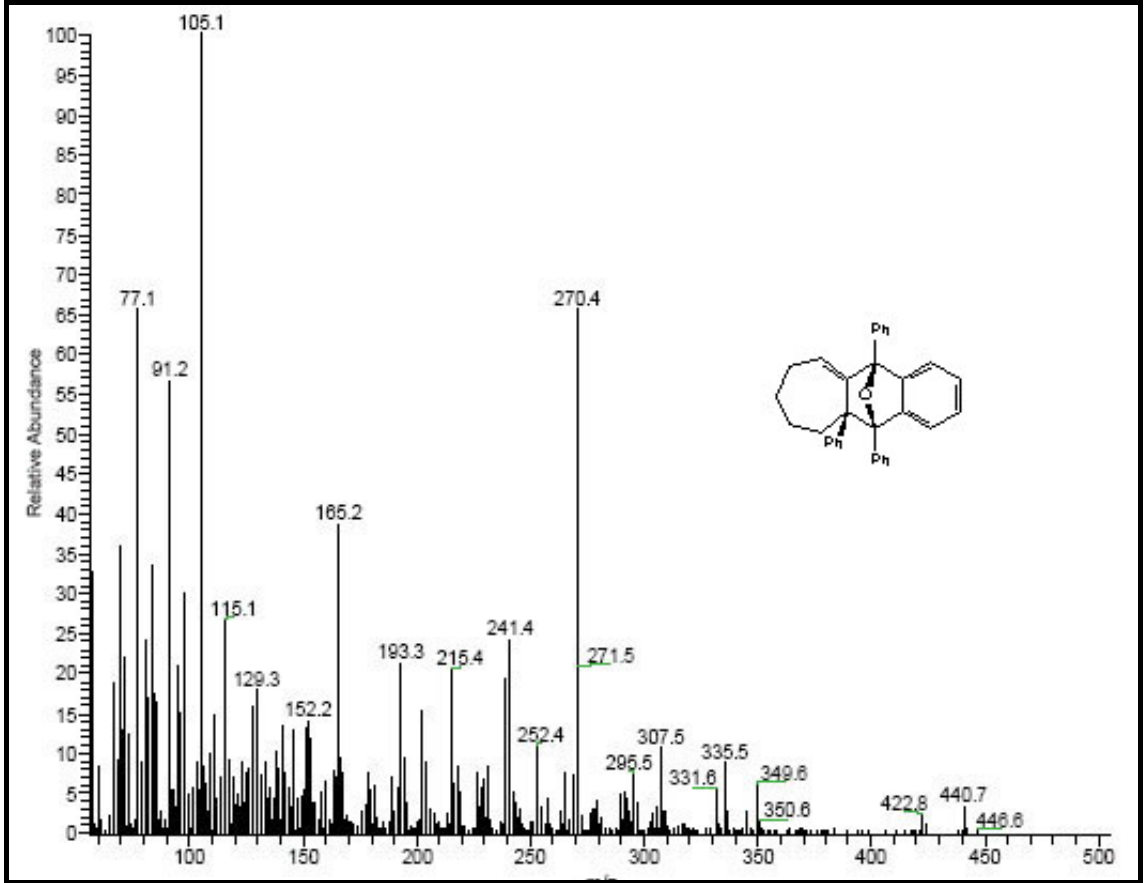
Exo izomer **58**'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 2.1.12) aromatik protonlar $\delta = 7.96-7.94$, (m, aromatik, 2H), $\delta = 7.65-7.63$ (m, aromatik 2H), $\delta = 7.60-7.56$ (br t, J = 7.69 Hz, aromatik), $\delta = 7.54-7.52$ (br d, J = 7.33 Hz, aromatik), $\delta = 7.47-7.43$ (br t, J = 7.56 Hz, aromatik), $\delta = 7.40-7.36$ (m, aromatik, 1H), $\delta = 7.34-7.29$ (m, aromatik, 1H), $\delta = 7.25-7.23$ (m, aromatik, 1H), $\delta = 7.18-7.10$ (m, aromatik, 1H), $\delta = 6.90-6.86$ (m, aromatik, 1H), $\delta = 6.83-6.78$ (m, aromatik, 2H), $\delta = 6.08- 6.06$ (br d, J = 8.06 Hz, aromatik, 1H). $\delta = 5.97-5.94$ ppm'deki dubletin dubleti (J = 9.16, 5.49 Hz, olefinik, 1 H) ise olefinik protona ait rezonans sinyalleridir. Diğer metilenik protonlara ait rezonans sinyalleri ise, $\delta = 1.93-1,88$ (m, 2H), $\delta = 1.82-1.73$ (m, 1H), $\delta = 1.72-1.65$ (m, 1H), $\delta = 1.63-1.58$ (m, 2H), $\delta = 1.56-1.47$ (m, 1H), $\delta = 1.40-1.35$ (m, 1H), $\delta = 1.20-1.11$ (m,1H)'dir.



Şekil2.1.13. Exo izomer **58**'in 100 MHz $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu (CDCl_3)

Exo izomer **58**'in $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda (Şekil 2.1.13) görülen yirmi altı sinyal yapı ile uyum içerisindedir. Bunların on dokuzu aromatik ve olefinik karbonlara ait olup $\delta = 150.46$, 146.57, 144.57, 140.10, 137.51, 137.15, 129.44, 128.58, 128.52, 128.02, 127.85, 127.80, 127.51, 126.97, 126.74, 126.31, 126.28, 123.56 ve 119.42 ppm'de

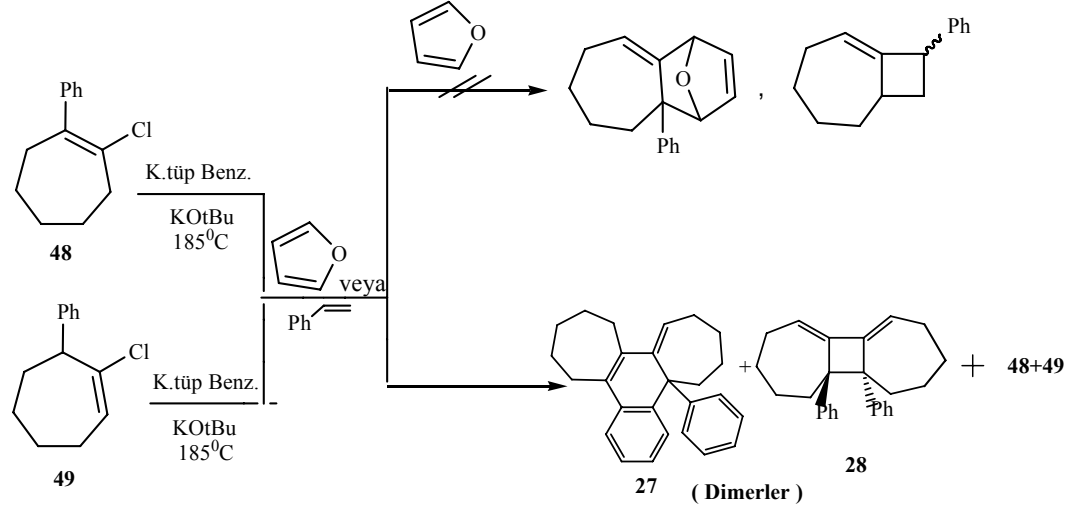
rezonans olmaktadır. Eter grubunun bağlı olduğu karbon atomları ise beklenildiği gibi $\delta = 92.77$ ve 90.22 ppm'de rezonans olmuşlardır. Diğer metilenik karbonlar ise sırasıyla $\delta = 60.23, 32.91, 27.07, 26.80, 26.59$ ppm'de rezonans olmaktadır. Endo izomer **57**'nin kütle spektrumu aşağıda görülmektedir.



Şekil 2.1.14. Endo izomer **57**'nin Kütle Spektrumu

Kütle spektrumundan da görüleceği üzere 440 daki sinyal (M⁺) sinyali olup yapıyı doğrulamaktadır.

Ayrıca vinil klorürler **48** ve **49**'un ayrı ayrı stiren ve furan varlığında KOTBu ile reaksiyonları incelendi.



Şema 2.1.6. **48** ve **49**'un stiren ve furan varlığında Kot-Bu ile reaksiyon şeması

Stiren varlığında yapılan reaksiyonlarda, çıkış bileşiklerinin tamamen tükenmediği gözlenirken az miktarda allen **18**'in dimerleşme ürünlerinin oluştuğu tespit edildi. Ayrıca stiren'in polimerleştiği görüldü.

Yine, Furan'lı ortamda yapılan reaksiyonlarda da çıkışların tükenmediği, allen **18**'e Furan'ın katılmadığı ancak allen **18**'in dimerleşme ürünlerinin oluştuğu belirlendi (Şema 2.1.6).

3. DENEYSEL KISIM

3.1. Saflaştırma

Deneyleerde kullanılan çözücü ve kimyasal maddelerin saflaştırma işlemleri literatürde açıklanan şekilde yapıldı (Oskay, 1979; Armarego, W.L.F. ve ark.,1997).

3.1.1. Tetrahidrofüran

Tetrahidrofüran yuvarlak dipli bir balona konur. Sonra balona ufak parçacıklar halinde metalik potasyum veya sodyum atılır. İndikatör olarak az miktarda benzofenon ilave edilir. Geri soğutucu altında mavi renk oluşuncaya kadar reflüks edilip, destile edilerek saflaştırıldı. (K.N. 67 °C)

3.1.2. Eter

Eterdeki başlıca safsızlıklar su, etanol ve peroksit olabilir. Bir miktar eter aynı hacimde %2'lik KI ve birkaç damla seyreltik HCl ile çalkalanır. Karışım nişasta çözeltisi ile mavi bir renk verirse eterde peroksit bulunuyor demektir. Peroksitlerin eterden uzaklaştırılması için 60 g Demir (II) Sülfat, 6ml derişik sülfürik asit ve 110ml sudan elde edilen karışımın 20 ml'i ile 1lt eter çalkalanır. Sonra eterli faz alınıp susuz kalsiyum klorür (CaCl₂) ile 24 saat kurutulur. Kurutma esnasında eterdeki alkol de CaCl₂ tarafından uzaklaştırılmış olur. Daha sonra karışım süzülerek süzütünün her bir litresine Na teli preslenir. Böylece ele geçen etere mutlak eter denir. Eter koyu renkli şişelerde saklanmalıdır. Aksi taktirde eterin yavaşça oksitlenmesi ile yeniden peroksitler oluşur.

3.1.3. Karbon Tetraklorür

Derişik sülfürik asit (H_2SO_4) çözeltisi ile çalkalandıktan sonra, organik faz $CaCl_2$ veya $MgSO_4$ üzerinden kurutulur. Son olarak P_2O_5 üzerinden destile edilir.

3.1.4. Metilen Klorür

Su ile iyice yıkandıktan sonra, K_2CO_3 veya $CaCl_2$ ile kurutulur. P_2O_5 , $CaCl_2$, $CaSO_4$ veya Na_2SO_4 ile reflüks edilip son olarak da destile edilir.

3.1.5. Diklor Metan

Derişik H_2SO_4 ile iyice çalkalandıktan sonra %5 lik $NaHCO_3$, Na_2CO_3 veya $NaOH$ ile yıkanır. $CaCl_2$ ile kurutulup $CaSO_4$, CaH_2 ve P_2O_5 üzerinden destile edilir.

3.1.6. Aseton

Sulu $AgNO_3$ ile muamele edildikten sonra $NaOH$ çözeltisi ile çalkalanır, süzülür ve $CaSO_4$ ile kurutulur. Destillendikten sonra kullanılır.

3.1.7. Hekzan-Petrol Eteri

Derişik H_2SO_4 ile birkaç kez yıkandıktan sonra, $KMnO_4$ ün rengi kaybolana dek %10'luk H_2SO_4 ile tekrar yıkanır. Sulu Na_2CO_3 ile çalkalanır ve $CaCl_2$ veya Na_2SO_4 ile kurutulur. Destile edildikten sonra kullanılır.

3.2. Kromatografik Ayırmalar

3.2.1. Kolon kromatografisi

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

Alüminyum oksit Aktif bazik, I (150 mesh, 58 A°, Aldrich)

Alüminyum oksit nötral (150 mesh, 58 A°, Aldrich)

3.2.2. İnce Tabaka Kromatografisi

Silikajel 60 HF 254 + 366 (Preparatif) (Merck)

3.3. Spektrumlar

¹ H-NMR	Varian 400 MHz	Spektrometre
	Bruker 400 MHz	“
	Varian 200 MHz	“
¹³ C-NMR	Varian 100 MHz	Spektrometre
	Bruker 100 MHz	“
	Varian 50 MHz	“

IR Jasco 430 FT/IR Spektrometre

Kütle Spektrumu

ThermoFinnigan Trace GC/Trace DSQ / A1300,

Erime Noktası Cihazı

Elektrotermal 1A- 9100

3.4. DENEYLER

3.4.1. 1-(2-klorosiklohept-1-en-1-il)benzen (48) ve 1-(2-klorosiklohept-2-en-1-il)benzen (49)'in Sentezi

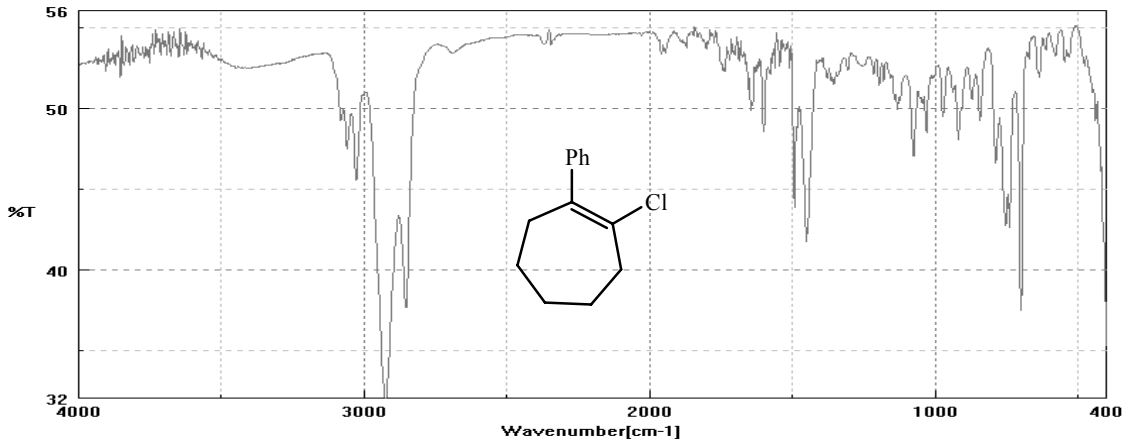
1g (5.3 mmol) 2-fenilsikloheptanon CCl_4 içinde çözüldü ve 1.1g (5.3mmol) fosforpentaklorür (PCl_5) ilave edildi. Oda sıcaklığında manyetik olarak 16 saat karıştırıldı. Çözelti su ile yıkanıp MgSO_4 üzerinden kurutuldu. Karışım daha sonra silikajel kolonda kloroform -hegzan (1/10) ile yürütülerek ürünler ayrıldı.

1-(2-Klorosiklohept-1-en-1-il)benzen (48) %44 verimle, 1-(2-Klorosiklohept-2-en-1-il)benzen (49) %24 verimle sentez edildi.

1-(2-Klorosiklohept-1-en-1-il)benzen (48)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm) $\delta=1.67$ (m, 4H), $\delta=2.11$ (m, 1H), $\delta=2.25$ (m, 2H), $\delta=3.9$ (t, 1H), $\delta=6.2$ (t, 1H), $\delta=7.2$ (m, 5H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , ppm) : 143.18, 132.31, 130.39, 129.98, 129.76, 128.40, 56.60, 35.07, 28.36, 28.23, 25.92.



Şekil 3.4.1. 1-(2-Klorosiklohept-1-en-1-il)benzen (48)' in IR Spektrumu

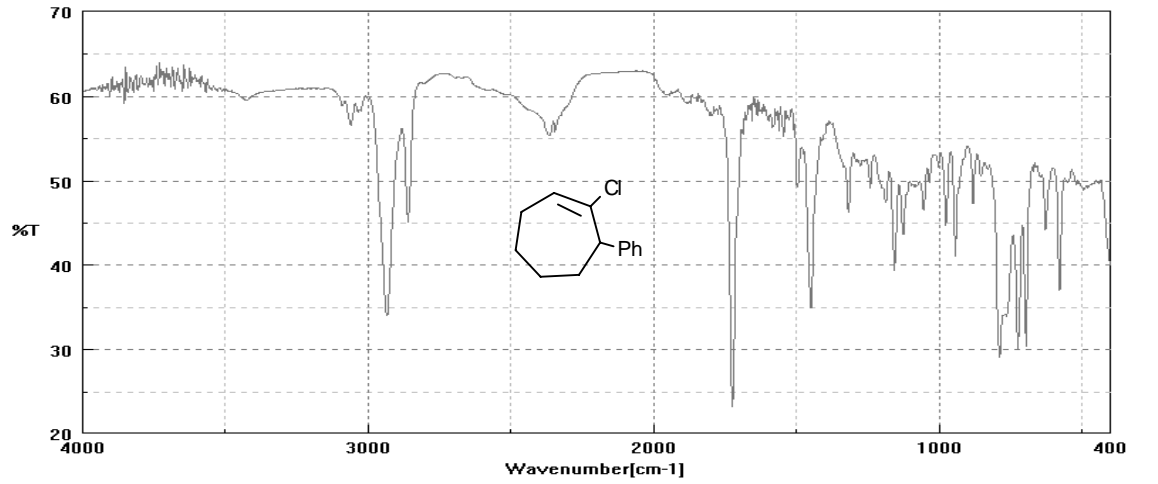
IR Spektrumu (CCl₄)

$\nu_{\text{cm}^{-1}}$	Fonksiyonel Grup	Titreşim
3050	=C-H	Gerilme
2923-2856	C-H	Gerilme
1490	C=C	Gerilme
690-720	C-Cl	Gerilme

1-(2-Klorosiklohept-2-en-1-il)benzen (49)

¹H -NMR (200MHz, CDCl₃, ppm) : δ =1.64 (m, 2H), δ =1.90 (m, 4H), δ =2.58 (t, 4H), δ =7.36 (m, 5H).

¹³C-NMR (50MHz, CDCl₃, ppm) : 141.94, 130.77, 130.63, 128.79, 128.75, 42.28, 41.95, 31.72, 28.92, 26.44.



Şekil 3.4.2 1-(2-Klorosiklohept-2-en-1-il)benzen (49)' nin IR Spektrumu

IR spektrumu (CCl₄) verileri

$\nu_{\text{cm}^{-1}}$	Fonksiyonel Grup	Titreşim
3050	=C-H	Gerilme
2920-2850	C-H	Gerilme
1485	C=C	Gerilme
680-710	C-Cl	Gerilme

3.4.2 1-(2-klorosiklohept-1-en-1-il)benzen (48) ve 1-(2-klorosiklohept-2-en-1-il)benzen (49)'in KOTBu ile reaksiyonu

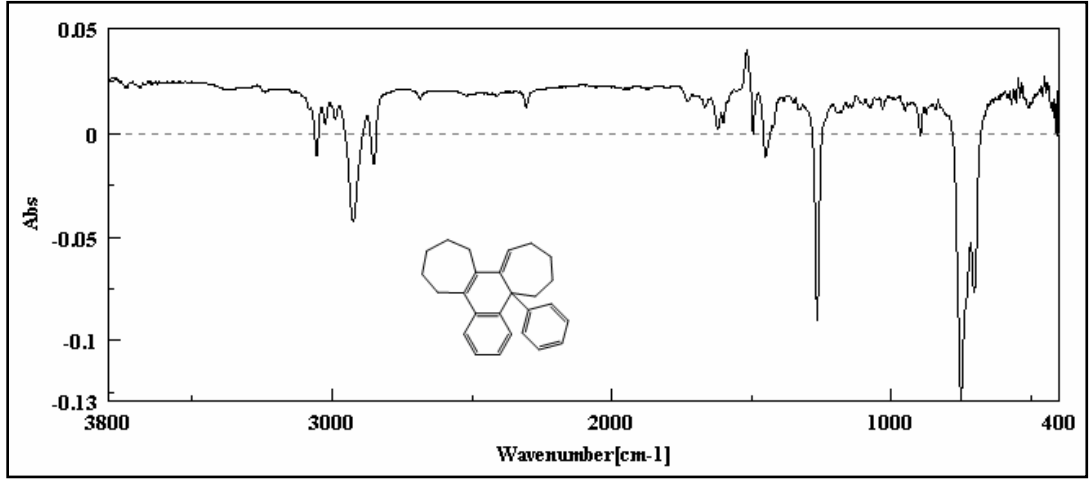
0.4 g (1,93mmol) 1-(2-klorosiklohept-1-en-1-il)benzen (48) ısı ve basınca dayanıklı bir tüp içerisinde 15 ml benzende çözüldü. Bu çözeltiye 0.24 g (2,13 mmol) KOTBu ilave edildi. Kapalı tüp 185 °C lik yağ banyosunda 16 saat manyetik olarak karıştırıldı. Daha sonra çözelti su ile yıkanıp organik faz hekzanla alınıp susuz Mg SO₄ üzerinden kurutuldu. Çözücünün uzaklaştırılmasıyla elde edilen ham ürün ince tabaka kromatografisine tabi tutuldu ve iki ürün elde edildi . Ana ürün olarak 176 mg (%52 verim) dimer **27** ve 28 mg (%9 verim) dimer **28** elde edildi.

Aynı şartlarda 1-(2-Klorosiklohept-2-en-1-il)benzen (49) ile yapılan reaksiyon sonucu dimer ürün **27** 162 mg %48 verim dimer ürün **28** ise 25 mg %8 verimle izole edildi.

Dimer 27 (katı, E. N. 157-159⁰C) :

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm) : δ = 7.63-7.59 (m, 1H), 7.35-7.28 (m, 4H), 7.17-7.08 (m, 3H), 7.00-6.97 (m, 2H), 6.19-1.16 (dd, J = 6.05, 7.88 Hz, 1H), 2.69-2.59 (m, 2H), 2.57-2.50 (m, 1H), 2.49-2.46 (m, 2H), 2.42-2.29 (m, 3H), 1.94-1.70 (m, 4H), 1.66-1.52 (m, 3H), 1.49-1.34 (m, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , ppm) : $\delta = 149.41, 144.76, 140.74, 140.32, 137.24, 129.57, 128.57, 127.54, 126.94, 126.59, 125.38, 123.42, 55.11, 34.83, 33.49, 32.41, 29.02, 26.83, 26.17, 25.47, 24.64, 21.66.$



Şekil 3.4.3. Dimer 27'nin IR Spektrumu

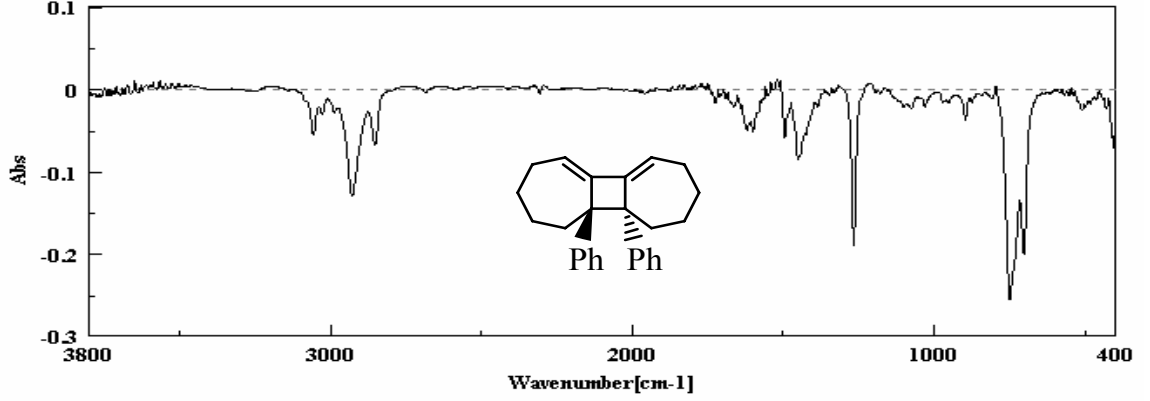
IR Spektrumu (CCl_4)

3054-3021	[cm^{-1}]	=C-H Gerilme titreşimi
2923-2852	[cm^{-1}]	C-H Gerilme titreşimi
1617-1595	[cm^{-1}]	C=C Gerilme titreşimi
1490-1444	[cm^{-1}]	-CH ₂ Deformasyon titreşimi

Dimer 28 (katı, E. N. 163-167⁰C) :

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm) : $\delta = 7.47-7.33$ (m, 5H), $7.32-7.19$ (m, 5H), $6.21-6.18$ (dd, J = 4.76, 8.06Hz, 2H), $2.08-1.95$ (m, 2H), $1.93-1.55$ (m, 2H), $1.73-1.68$ (m, 2H), $1.56-1.49$ (m, 2H), $1.34-1.17$ (m, 4H), $1.14-1.07$ (m, 4H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , ppm) : $\delta = 146.35, 141.95, 129.41, 128.32, 127.25, 120.79, 61.24, 37.53, 28.49, 28.19, 27.68$.



Şekil 3.4.4. Dimer **28'**in IR Spektrumu

IR Spektrumu (CCl_4)

3054-3021	[cm^{-1}]	=C-H Gerilme titreşimi
2927-2857	[cm^{-1}]	C-H Gerilme titreşimi
1614-1598	[cm^{-1}]	C=C Gerilme titreşimi
1490-1442	[cm^{-1}]	-CH ₂ Deformasyon titreşimi

3.4.3. 1-(2-klorosiklohept-1-en-1-il)benzen (**48**) ve 1-(2-klorosiklohept-2-en-1-il)benzen (**49**)'in 1,3 Difenilizobenzofuran varlığında KOTBu ile reaksiyonları

0.3 g (1 mmol) 1-(2-klorosiklohept-1-en-1-il)benzen (**48**) ısıya ve basınca dayanıklı bir tüp içerisinde 10 ml benzende çözüldü. Bu çözeltiliye önce 0.32 g (1.2 mmol) DBI ve sonra 0.35 g (3mmol) KOTBu ilave edilip tüpün kapağı sıkıca kapatıldı. Reaksiyon karışımı 185 °C lik yağ banyosunda 18 saat manyetik olarak karıştırıldı. Karışım oda sıcaklığına soğutulduktan sonra sulu faz CH_2Cl_2 ile ekstrakte edilip organik faz susuz MgSO_4 ile kurutuldu. Çözücünün uzaklaştırılmasıyla elde edilen ham ürün ince

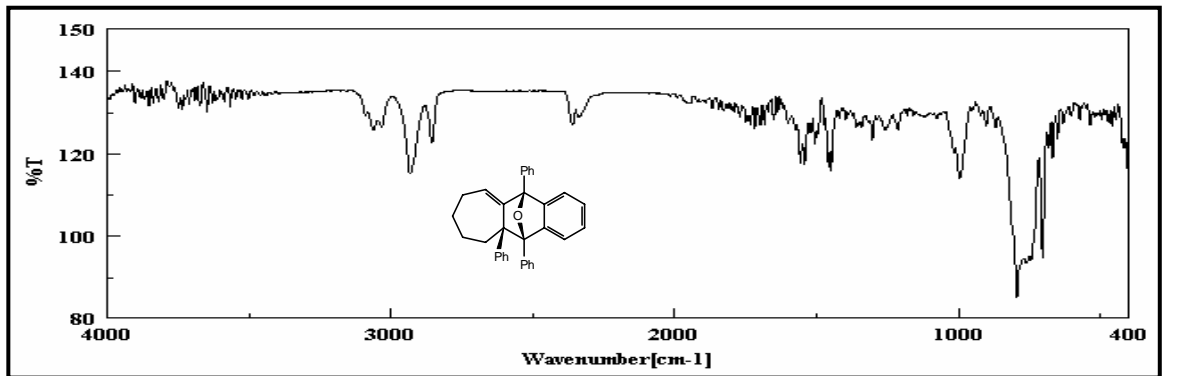
tabaka kromatografisiyle ayrıldı. %39 verimle 0.175 g endo izomer **57**, %8 verimle 0.036 g exo izomer **58** elde edildi.

Aynı reaksiyon 1-(2-Klorosiklohept-2-en-1-il)benzen (**49**) için tekrarlandı. Reaksiyon sonucu endo izomer **57** 151 mg (%36 verim) exo izomer **58** ise 33 mg (%8 verim)'le izole edildi.

Endo izomer 57 (katı, E. N. 143-144⁰C):

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm) : δ = 8.01-7.99 (m, 2H), 7.72-7.68 (m, 2H), 7.63-7.57 (m, 2H), 7.53-7.48 (m, 2H), 7.47-7.42 (m, 2H), 7.39-7.36 (m, 1H), 7.29-7.17 (m, 4H), 6.97 (brs, 1H), 6.10-6.06 (dd, J = 4.40, 9.17 Hz, 1H), 2.76-2.71 (ddd, J = 2.57, 5.15, 13.65 Hz, 1H), 1.95-1.89 (m, 1H), 1.70-1.66 (m, 1H), 1.60-1.49 (m, 2H), 1.46-1.42 (m, 1H), 1.01-0.92 (dt, J = 2.15, 13.56 Hz, 1H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm) : δ = 150.72, 147.28, 145.93, 139.69, 137.55, 136.70, 129.58, 126.71, 128.05, 127.77, 127.41, 127.23, 127.08, 126.95, 126.27, 125.65, 124.09, 122.07, 118.81, 93.41, 89.27, 61.55, 34.23, 27.29, 26.87, 26.44.



Şekil 3.4.5. Endo izomer **57**'nin IR spektrumu

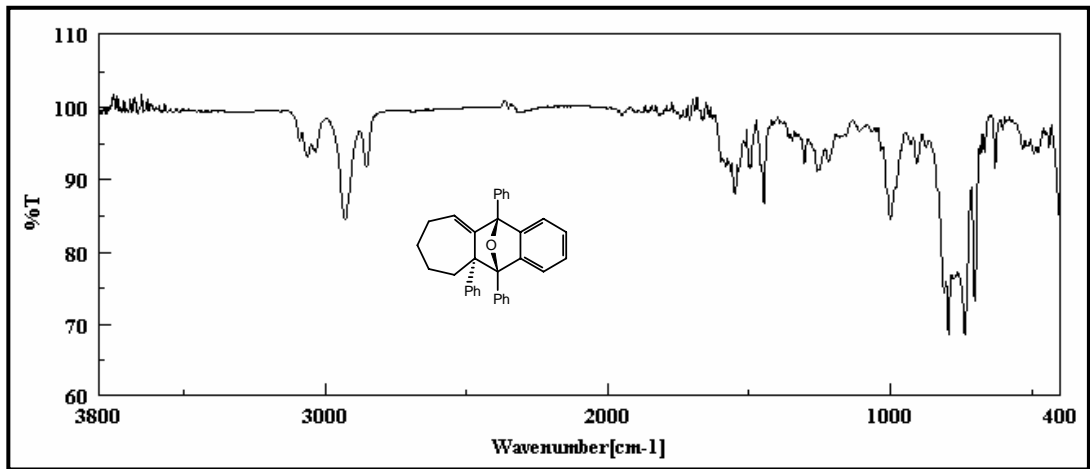
IR Spektrumu (CCl₄)

3062-3029	[cm ⁻¹]	=C-H Gerilme titreşimi
2931-2852	[cm ⁻¹]	C-H Gerilme titreşimi
1452-1442	[cm ⁻¹]	-CH ₂ Deformasyon titreşimi
991	[cm ⁻¹]	C-O Gerilme titreşimi

Exo izomer 58'in (katı, E.N. 160-164⁰C):

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 7.96-7.94 (m, 2H), 7.65-7.63 (m, 2H), 7.60-7.56 (br t, J = 7.69 Hz, 2H), 7.54-7.52 (br d, J = 7.33 Hz, 1H), 7.47-7.43 (br t, J = 7.56 Hz, 2H), 7.40-7.36 (m, 1H), 7.34-7.29 (m, 1H), 7.25-7.23 (m, 2H), 7.18-7.10 (m, 2H), 6.90-6.86 (m, 1H), 6.83-6.78 (m, 2H), 6.08-6.06 (br d, J = 8.06 Hz, 1H), 5.97-5.94 (dd, J = 5.49, 9.16 Hz, 1H), 1.93-1.88 (m, 2H), 1.82-1.73 (m, 1H), 1.72-1.65 (m, 1H), 1.63-1.58 (m, 2H), 1.56-1.47 (m, 1H), 1.40-1.35 (m, 1H), 1.20-1.11 (m, 1H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm) : δ = 150.46, 146.57, 144.57, 140.10, 137.51, 137.15, 129.44, 128.58, 128.52, 128.02, 127.85, 127.80, 127.51, 126.97, 126.74, 126.31, 126.28, 123.56, 119.42, 92.77, 90.22, 60.23, 32.91, 27.07, 26.80, 26.59.



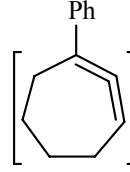
Şekil 3.4.6. Exo izomer 58'in IR spektrumu

IR Spektrumu (CCl₄)

3062-3030 [cm ⁻¹]	C-H Gerilme titreşimi
2927-2852 [cm ⁻¹]	=C-H Gerilme titreşimi
1445 [cm ⁻¹]	-CH ₂ Deformasyon titreşimi
1000 [cm ⁻¹]	C-O Gerilme titreşimi

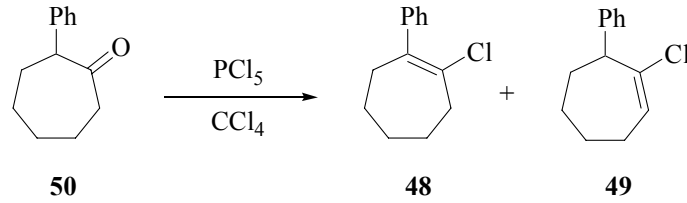
4.SONUÇ VE TARTIŞMA

Gerilimli halkalı allenlerin sentezi için literatürde birçok yöntem bulunmaktadır. Biz çalışmalarımızda muhtemelen en uygun olan vinilhalojenürlerden dehalojenasyon (wittig ve ark., 1966) yöntemini kullandık.



18

İlk olarak 1-siklohept-1,2-dien-1-ilbenzen (**18**)'in sentezi için başlangıç bileşikleri olan vinil klorürler **48** ve **49** sentezlendi (Şema 4.1). Bunun için 2-fenilsikloheptanon PCl_5 ile reaksiyona sokuldu. Reaksiyon oda sıcaklığında 16 saatte tamamlandı. Reaksiyon sonucu elde edilen vinilklorür karışımı silikajel kolonda hekzan ile yürütülerek saflaştırıldı. 1-(2-klorosiklohept-1-en-1-il)benzen (**48**) %44, 1-(2-klorosiklohept-2-en-1-il)benzen (**49**) ise %24 verimle izole edildi.

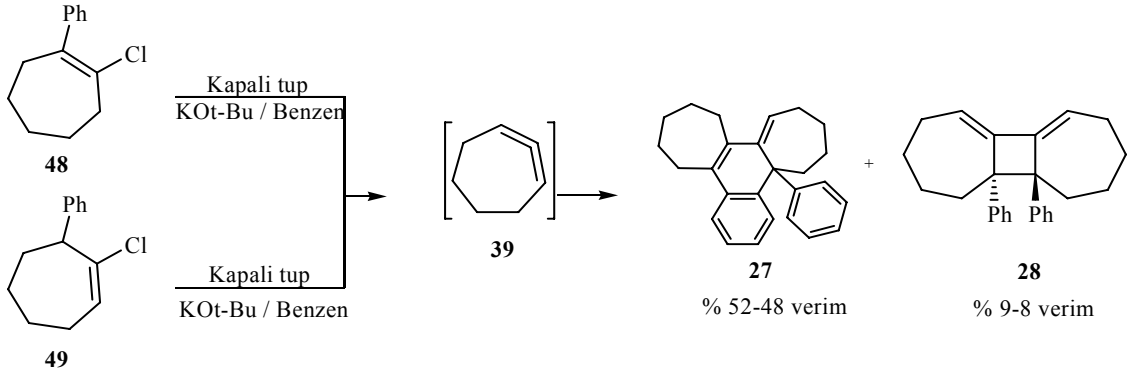


50

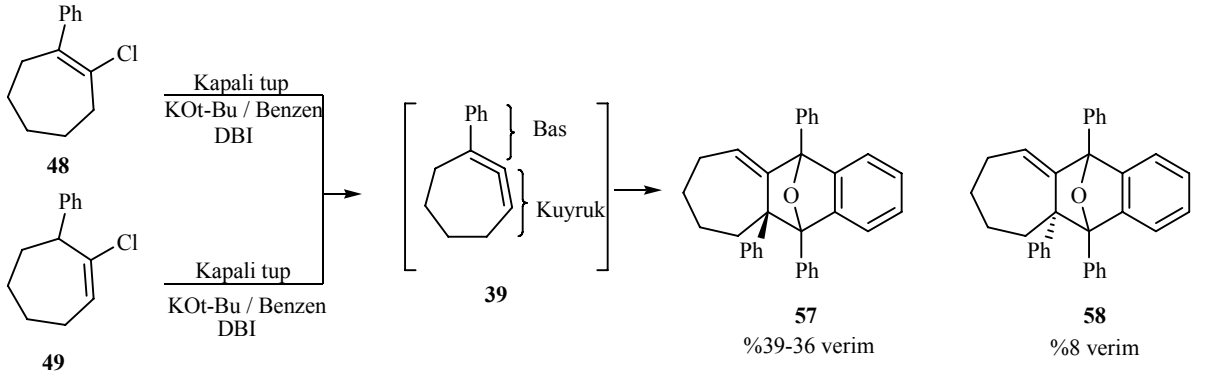
48

49

İzole edilen vinilklorürler ayrı ayrı KOTBu ile kapalı tüpte ve $185\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 16 saat reaksiyona tabi tutuldu. Vinil klorür **48**'in KOTBu ile reaksiyonu sonucu aşağıda görüleceği üzere 1-siklohept-1,2-dien-1-ilbenzen (**18**)'in [2+2] dimerleşme ürünleri **28** (%9 verimle), **27** ise (%52 verimle) izole edildi. Vinil klorür **49**'un KOTBu ile reaksiyonunda dimer **28** (%8 verimle), dimer **27** ise (%48 verimle) izole edildi. Ürünlerin yapı tayinleri spektroskopik yöntemlerle belirlendi.

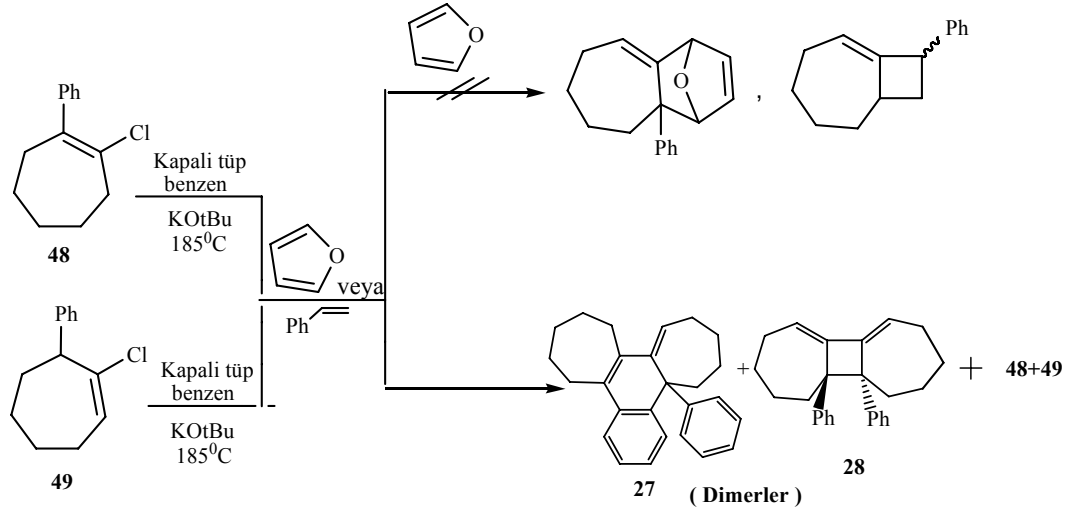


Çalışmanın ikinci aşamasında aynı reaksiyonlar yakalayıcı bir reaktif olan DBI varlığında tekrarlandı ve [4+2] katılma ürünleri olan **57** ve **58** izole edildi. Vinil klorür **48**'in reaksiyonunda endo **57** (%39),exo **58** (%8) verimle izole edilirken;vinil klorür **49**'un reaksiyonu sonucu endo **57** (%36),exo **58** (%8) verimle izole edildi.



İzole edilen ürünler, ara ürün allen **18** ile DBI'nin vermiş olduğu [4+2] katılma reaksiyonunun regioselektif olduğunu göstermektedir. Ürünlerin yapıları spektroskopik incelemeler ve literatür yardımıyla tayin edildi. Sonuç olarak bu çalışmada iki ayrı vinil klorürden HCl eliminasyonu ile fenil substitüe allen olan 1-siklohept-1,2-dien-1-ilbenzen'in (**18**) sentzlenebileceği gösterilmiş oldu.

Ayrıca aynı reaksiyonlar, yakalayıcı reaktif olarak Stiren ve Furan varlığında yapıldı. Bu reaksiyonlarda allen **18**'in oluştuğu ancak Stiren ve Furan ile katılma reaksiyonunun olmadığı, ortamda reaksiyona girmemiş başlangıç maddeleri olduğu belirlenmiştir.



Stiren ile yapılan reaksiyonda stirenin yüksek sıcaklık ve bazik ortamda polimerleşmeye uğradığı ve bu nedenle katılma ürünlerinin oluşmadığı belirlenmiştir. Yine furan ile yapılan reaksiyonda da benzer şekilde bir durumun olduğu belirlenmiş ve ortamda reaksiyona girmemiş başlangıç bileşiklerinin olduğu gözlenmiştir.

KAYNAKLAR

AZİZOĞLU, A., ÖZEN, R., HÖKELEK, T., BALCI, M., 2004. "Incorporation of a Allene Unit into α -Pinene: Generation of the Cyclic Allene 2,7,7-Trimethylbicyclo[4.1.1]octa-2,3-diene and Its Dimerization "., J. Org. Chem., 69, 1202-1206.

BALCI, M. and JONES, W. M., 1981. "Trapping and Chirality as Evidence for an Allene Structure for 2,3,6-Bicyclo[3.2.1]octatriene"., J. Am. Chem. Soc., 103,2874.

BALL, W.J. and LANDOR, S. R., 1961. **Proc. Chem. Soc. London, 143.**

BALL, W.J. and LANDOR, S. R., 1962. **J. Chem. Soc., 2298.**

BLOMQUIST, A. T. , BURGER, R. E. , JR. , LIU, L. H., BOHRER, J. C., SUCSY, A. C., KLEIS, J., 1951. J.Am.Chem.Soc., 73,5 510.

CEYLAN, M., AND YALÇIN, S., SEÇEN, H., SÜTBEYAZ, Y., BALCI, M., 2003. "Evidence for the formation of a new five-membered ring cyclic allene: Generation of 1-cyclopenta-1,2-dien-1-ylbenzene" J. Chem. Resarch (S), 1, 21-23.

CEYLAN, M., BUDAK, M., Y., 2002., (a). "Synthesis of 1-phenyl-1,2-cyclohexadiene and 1-(2-bromocyclohex-2-en-1-yl)benzene and Wurtz like Condensation products in the reaction of 1-(2,3-dibromocyclohex-1-en-1-yl)benzene with Zinc" J. Chem Resarch (M), 9, 937-946.

CEYLAN, M., BUDAK, Y., 2001., "Attempt Synthesis of 1-phenyl-1,2-cyclohexadiene and Wurtz-like Condensation Products in the Reaction of 1-(2,3-Dibromocyclohex-1-en-1-yl)benzene with Zinc"., J. Chem Resarch (S), 368-369

CEYLAN, M., BUDAK, Y., 2002., (b). "Synthesis of 1-phenyl-1,2-cyclohexadiene and 1-(2-bromocyclohex-2-en-1-yl)benzene and Wurtz-like condensation products in the reaction of 1(2,3-dibromocyclohex-1-en-1-yl)benzene with zinc" J. Chem resarch. (S). 416-419.

CHRISTIL, M., SCHREEK, M., 1987. Angew, Chem., Int. Ed. Engl., 26,449.
Cyclohexadien".Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 5, 846.

DAVID, R. T., 1967. Chem.Rev., 67, 317.

FAVORSKI, A. E. 1936. J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.). 6, 720.

GASTEIGER, J., DAMMER, O., 1978. Tetrahedron, 34, 2939.

JOHNSON,C. R., TAIT, B. D.,1987. J. Am. Chem.,52,281.

KROPP, P. J., MCNEELY, S. A., DAVIS, R. D., 1983. J.Am.Chem.Soc., 105, 6907.

OSKAY,E., 1979. "Denel Organik Kimya", Hacettepe Üniversitesi, Ankara

SCHMIDT, M. W., ANGUS, R. O., JR., JOHNSON, R. R., 1982. "Small Ring
Cyclicallenes: An ab Intio Study of the Structure of 1,2-Cyclohexadiene". J. Am. Chem.
Soc., 104, 6838-6839.

SKATTEBOL, L., SOLOMON, S., 1969. Org. Synth., 49, 35.

SÜTBEYAZ Y., CEYLAN, M., SEÇEN, H., 1993. "A Novel Synthesis of Transient
Cyclohexa-1,2-diene and Cyclohepta-1,2-diene via β -Halogenosilanes" J. Chem.
Research (S), 293.

SÜTBEYAZ Y., CEYLAN, M., SEÇEN, H., 1993. "A Novel Synthesis of Transient
Cyclohexa-1,2-diene and Cyclohepta-1,2-diene via β -Halogenosilanes" J. Chem.
Research (S), 293.

TAŞKESENLİGİL, Y., 1992. “Benzobisiklo[3.2.1]oktan sistemlerinde allen ve alkin sentezi ve oluşum mekanizmalarının araştırılması (Doktora tezi, Atatürk Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü)”, Erzurum.

TAYLOR, K. G., HOBBS, W. E., CLARK, M. S., CHANCY, J., 1972. “Carbanion Photochemistry: A New Photochemical Route to Strained Cyclic Allenes”. *J. Org. Chem.*, 37, 2436.

TOLBERTY, L. M., ISLAM, MD. N., JOHNSON , R.P., LOISELLI, P.M., SHAKESPEARE, W.C., 1990. *J. Am. Chem. Soc.* 112, 6416.

VISSER, J. P., RAMAKERS, J. E., 1972. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 178.

WITTING, G., FRITZE, P., 1966, “Über das intermediare Auftreten von -1,2

WITTING, G., FRITZE, P., 1966. "Über as intermediare Auftreten von -1,2-Cyclohexadiene"., *Angew. Chem., Int Ed. Engl.*, 5, 846

YILDIZ, Y., SEÇEN, H., KRAWIEC, M., WATSON, W. H., BALCI, M., 1993. "A Seven-Membered-Ring Allene Dimer: Synthesis of 1,2-Benzo-1,3,4-cycloheptatriene". *J. Org. Chem.*, 58, 5355-5359.

ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında TOKAT'da doğdu. İlköğrenimini Tokat'da bitirdi. 1998 yılında Tokat Gaziosmanpaşa süper lisesinden mezun oldu. 1999 yılında Ondokuzmayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünü kazandı. 2003 yılında mezun oldu. Aynı yıl Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde yüksek lisansa başladı.