

170422

T.C.

GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**1-FENİLSİKLOHEPTA-1,2-DİEN'İN SENTEZİ VE
YAKALANMASI ÜZERİNE ÇALIŞMALAR**

Yakup BUDAK

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

TOKAT - 2005

**1-FENİLSİKLOHEPTA-1,2-DİEN'İN SENTEZİ VE
YAKALANMASI ÜZERİNE ÇALIŞMALAR**

Yakup BUDAK

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman: Doç. Dr. Mustafa CEYLAN

TOKAT - 2005

T.C
GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

1-FENİLSİKLOHEPTA-1,2-DİEN'İN SENTEZİ VE YAKALANMASI ÜZERİNE
ÇALIŞMALAR

Yakup BUDAK

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİMDALI

Bu tez 21/06/2005 tarihinde aşağıda belirtilen jüri tarafından oybirliği / oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

Unvanı, Adı ve Soyadı

İmza

Başkan : Prof. Dr. Yavuz TAŞKESENLİGİL

Üye : Prof. Dr. Adem ÖNAL

Üye : Prof. Dr. Osman ÇAKMAK

Üye : Doç. Dr. Mustafa CEYLAN

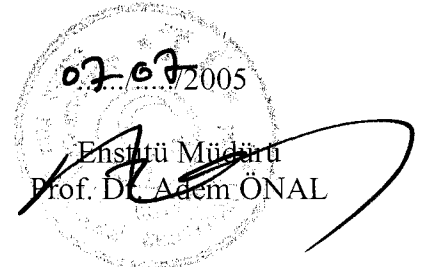
Üye : Doç. Dr. Nurullah SARAÇOĞLU



ONAY:

Bu tez, 09./06/ 2005 tarih ve 12 sayılı Enstitü Yönetim Kurulu tarafından belirtilen jüri üyelerince kabul edilmiştir.

07.07/2005
Enstitü Müdürü
Prof. Dr. Adem ÖNAL





Doktora Tezi olarak sunduđum bu alıřma,

Gaziosmanpaşa Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu (Proje No: 2003/39) ve TÜBİTAK Temel Bilimler Araştırma Geliştirme Grubu (Proje No: TBAG-2142 (102T045)) tarafından desteklenmiştir.

ÖZET

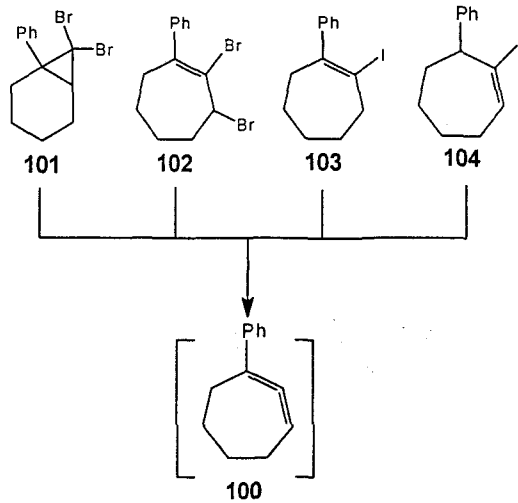
1-FENİLSİKLOHEPTA-1,2-DİEN'İN SENTEZİ VE YAKALANMASI
ÜZERİNE ÇALIŞMALAR

Yakup BUDAK

Gaziosmanpaşa Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim DalıDoktora Tezi
2005, 115 sayfa

Danışman : Doç. Dr. Mustafa CEYLAN
Jüri : Prof. Dr. Yavuz TAŞKESENLİGİL
Jüri : Prof. Dr. Adem ÖNAL
Jüri : Prof. Dr. Osman ÇAKMAK
Jüri : Doç. Dr. Nurullah SARAÇOĞLU

Bu çalışmada, önce 1-fenil-1,2-sikloheptadien'in (**100**) sentezi için çıkış bileşikleri olan 7,7-dibrom-1-fenilbisiklo[4.1.0]heptan (**101**), 2,3-dibrom-1-fenilsiklohepten (**102**), 1-iyot-2-fenilsiklohepten (**103**) ve 1-iyot-7-fenilsiklohepten (**104**) bilinen yöntemlerin uygulanmasıyla sentezlendi.



1-İyot-2-fenilsiklohepten (103) ve 1-iyot-7-fenilsiklohepten'in (104) sentezi için sikloheptanon (105) başlangıç maddesi olarak kullanıldı. Sikloheptanon fenilmagnezyum bromür (PhMgBr) ile muamele edilerek 1-fenilsikloheptanol'e (106) dönüştürüldü. 1-Fenilsikloheptanol'den (106) p-TsOH yardımıyla H₂O çıkarılarak 1-fenilsiklohepten (107) elde edildi. 107'nin hidroborasyonu ve oksidasyonunu takiben piridinyumklorokromat (PCC) ile yükseltgenmesiyle 2-fenilsikloheptanon (109) sentezlendi. 2-Fenilsikloheptanon (109) hidrazin hidrat ile izomerik (*Syn* ve *anti*) hidrazon 110'a dönüştürüldü. Hidrazon 110'un I₂ ile reaksiyonundan 1-iyodo-2-fenilsiklohepten (103) ve 1-iyodo-7-fenilsiklohepten (104) izole edildi.

Vinil iyodürler 103 ve 104'ün ayrı ayrı potasyum tersiyer butoksit (KO_t-Bu) ile reaksiyonundan 1-fenil-1,2-sikloheptadien'in (100) dimerleşme ürünleri olan 113 ve 114 izole edildi. Yine, 103 ve 104'ün ayrı ayrı difenilzobenzofuran (DBI) varlığında KO_t-Bu ile 180 °C'de kapalı tüpte yapılan reaksiyonda 1-fenil-1,2-sikloheptadien'in (100) katılma ürünleri **endo** 115 ve **exo** 116 elde edildi.

1-Fenilsiklohepten'e (121) heksan içerisinde dibrom karben katılarak, katılma ürünü 7,7-dibromo-1-fenilbisiklo[4.1.0]heptan'ın (101) sentezi gerçekleştirildi. 101'in Aseton / H₂O içerisinde Ag⁺ varlığında ile düzenlenmesiyle 2-bromo-1-fenilsiklohept-2-enol (131) ve 2-bromo-3-fenilsiklohept-2-enol (130) izole edildi. 130'un PBr₃ ile reaksiyonu 2,3-dibromo-1-fenilsiklohepten'i (102) verdi. Bu bileşiğin Zn ile reaksiyonu hedeflenen allen 100 yerine Wurtz-tipi kenetlenme ürünleri olan 133 ve 134'ü verdi.

Ayrıca, karben katılma ürünü 101'in t-BuLi ile reaksiyonundan allenin dimerleşme ürünleri 113 ve 114'ün yerine insersiyon ürünleri 136 ve 137 elde edildi.

Anahtar Kelimeler:

Allen, eliminasyon, izomerizasyon, dehidroyodinasyon, debrominasyon, insersiyon, karbenoid, Wurtz-tipi kenetlenme, siklo katılma.

ABSTRACT

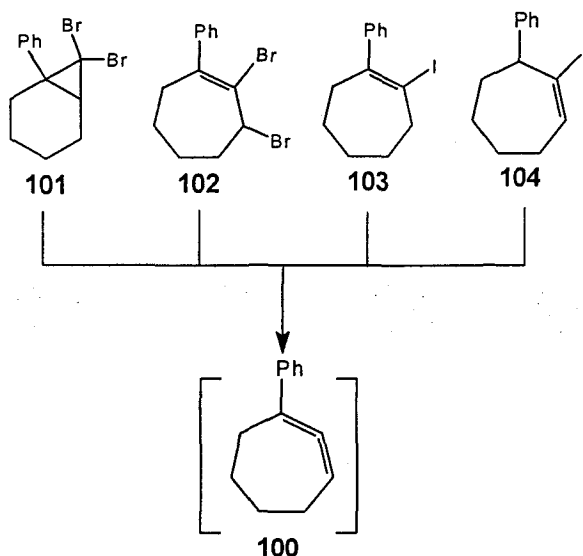
STUDIES ON SYNTHESIS AND TRAPPING OF
1-PHENYLCYCLOHEPT-1,2-DIENE

Yakup BUDAK

Gaziosmanpaşa University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of ChemistryDactorate Thesis
2005, 115 pages

Supervisor	: Assoc. Prof. Dr. Mustafa CEYLAN
Jury	: Prof. Dr. Yavuz TAŞKESEN LİGİL
Jury	: Prof. Dr. Adem ÖNAL
Jury	: Prof. Dr. Osman ÇAKMAK
Jury	: Assoc. Prof. Dr. Nurullah SARAÇOĞLU

In this study, firstly, 7,7-Dibromo-1-phenylbicyclo [4.1.0] heptane (**101**), 2,3-dibromo-1-phenylcycloheptene (**102**), 1-iyodo-2-phenylcycloheptene (**103**) and 1-iyodo-7-phenylcycloheptene **104**, which are precursors at 1-phenyl-1,2-cycloheptadien (**100**) were synthesized using well known methods.



Cycloheptanone (**105**) were used as a starting material for the synthesis of 1-iodo-2-phenylcycloheptene (**103**) and 1-iodo-7-phenylcycloheptene (**104**), treatment of cycloheptanone (**105**) with phenylmagnesium bromide (PhMgBr) gave the 1-phenylcycloheptanol (**106**). Dehydration of the 1-phenylcycloheptanol (**106**) with p-TsOH afforded the 1-phenylcycloheptene (**107**). Hydroboration of **107** followed by oxidation with PCC yielded 2-phenylcycloheptanone (**109**), which was converted to the isomeric hydrazone **110** by treatment of hydrazine hydrate. Reaction of the isomeric hydrozone **110** with I₂ resulted in the formation of 1-iodo-2-phenylcycloheptene **103** and 1-iodo-7-phenylcycloheptene **104**.

Dimerization products [2 + 2] at **113** and **114** of 1-phenyl-1,2-cycloheptadiene (**100**) were isolated from the reaction of vinyl iodides **103** and **104** with KO^t-Bu, separately at 180 °C in a sealed tube. In addition, the adducts endo **115** and exo isomer **116** of **100** were obtained from the reaction of **103** and **104** with KO^t-Bu separately in the presence of DBI at 180 °C in a sealed tube.

In this stage of the study, addition of dibromocarbene to 1-phenylcyclohexene (**124**) in hexane afforded 7,7-dibromo-1-phenylbicyclo[4.1.0]heptane (**101**). The rearrangement of (**101**) in acetone/H₂O in the presence of Ag⁺ ion resulted in the formation of alcohols (**130**) and (**131**). 2,3-Dibromo-1-phenylcycloheptene (**102**) was obtained from the reaction of alcohol **130** with PBr₃. Treatment of **102** with activated zinc gave the condensation products **133** and **134** instead of the expected allene **100**.

The reaction of carben addition product **101** with t-BuLi gave the insertion products **136** and **137** instead of the dimerization products **113** and **114** of allene **100**.

Key Words: Allene, elimination, isomerization, deiodination, debromination, insertion, carbenoid, Wurtz-like condensation, cycloadduct.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın her safhasında yakın ilgi, destek ve fikir veren, yol gösteren değerli hocam Doç. Dr. Mustafa CEYLAN' dan çok şey öğrendim ve çok istifade ettim. Bunun için minnet ve şükranlarımı ifade etmek isterim.

Bölümdeki çalışmalarım esnasında ve tezin her safhasında yardımlarını esirgemeyen bölüm başkanımız ve Tez İzleme Komitesi üyesi Prof. Dr. Adem ÖNAL'a;

Doktora tez çalışmam boyunca destek veren ve yol gösteren Tez İzleme Komitesi üyelerinden Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Öğretim üyesi Doç. Dr. Nurullah SARAÇOĞLU' na;

Sentezlenen bileşiklerin yüksek ¹H- ve ¹³C-NMR spektrum analizlerinin yapılması ve yapıların aydınlatılmasında hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Öğretim üyeleri Yrd. Doç. Dr. Cavit KAZAZ ve Prof. Dr. Hasan SEÇEN'e;

Kütle analizlerinin yapılmasında yardımcı olan Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Öğretim üyesi Doç. Dr. Hamdullah KILIÇ'a;

Tanıştığımdan bu yana arkadaşlığını ve elinden gelen hiçbir iyiliği esirgemeyen, laboratuvar çalışmalarım ve tez yazımı esnasında hep yanımda olan, değerli arkadaşım Öğr. Gör. M. Burcu GÜRDERE' ye;

Tez çalışmam boyunca yardımlarını gördüğüm Arş. Gör. Hayrettin GEZEĞEN, Esra FINDIK, Murat ULUKAYA, Abdulkadir GÖKTAŞ, Onur AYTEN ve Mahmut EMİNŞENEL' e;

Çalışmalarım boyunca manevi desteğini esirgemeyen Organik Kimya Araştırma Laboratuvarında çalışan arkadaşlarım, Arş. Gör. Ayşegül ŞENOCAK, Arş. Gör. Kıymet BERKİL, Arş. Gör. Ayşe ŞAHİN, Arş. Gör. Ferda KAVAK ve Leyla AYDOĞAN'a;

Bölümümüzün her türlü imkanlarından faydalanmamı sağlayan Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümü yöneticilerine ve manevi desteklerini esirgemeyen tüm öğretim üyelerine, araştırma görevlileri ve tüm elamanlarına, tezin kontrolünde yardımcı olan ve desteğini esirgemeyen Doç. Dr. Ahmet SARI'ya,

Organik Kimya Araştırma Laboratuvarının genel düzeninin sağlanmasında, sistemli çalışmasında, alt yapısında ve idaresinde katkısı bulunan Prof. Dr. Osman ÇAKMAK'a

Bu çalışmayı proje olarak destekleyen Gaziosmanpaşa Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu (Proje No: 2003/39) ve TÜBİTAK Temel Bilimler Araştırma Geliştirme Grubuna (Proje No: TBAG-2142 (102T045)) ve personeline,

Ayrıca, sınavlara hazırlanmamda; her gün geç saatlere kadar süren laboratuvar çalışmalarım ve tez yazımı esnasında hep yanımda olarak büyük sabır gösteren sevgili eşim Mine BUDAK'a ve ihmal ettiğim Canım Oğlum Necip Zeki BUDAK'a

teşekkürlerimi sunarım.

Yakup BUDAK
2005

İÇİNDEKİLER

ÖZET	I
ABSTRACT	III
TEŞEKKÜR	V
İÇİNDEKİLER	VI
ŞEKİLLER LİSTESİ	IX
ŞEMALAR LİSTESİ	XIV
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	XVI
1. GİRİŞ VE LİTERATÜR ÖZETLERİ	1
1.1. Allenler	1
1.2. Gerilimli siklik allenler	3
1.3. ÇALIŞMANIN AMACI	19
2. MATERYAL VE YÖNTEMLER	21
2.1. 1-İyodo-2-fenilsiklohepten (103) ve 1-iyodo-7-fenilsiklohepten'ün (104) sentezi ve reaksiyonları	21
2.1.1. 1-Fenilsikloheptanol'un (106) Sentezi	21
2.1.2. 1-Fenilsiklohepten'in (107) Sentezi	23
2.1.3. 2-Fenilsikloheptanol'un (108) Sentezi	25
2.1.4. 2-Fenilsikloheptanon'un (109) Sentezi	28
2.1.5. Syn ve anti 2-fenilsikloheptanhidrazon'un (110) sentezi	30

2.1.6	1-İyodo-2-fenilsiklohepten (103) ve 1-iyodo-7-fenilsiklohepten'ün (104) sentezi	32
2.1.7.	1-Fenil-1,2-sikloheptadien'in (100) Sentezi ve 1,3-difenilbenzoizofuran, Furan ve Stiren ile Yakalanma Reaksiyonları	37
2.1.8.	1-İyodo-2-fenilsiklohepten (103) ve 1-iyodo-7-fenilsiklohepten'in (104) potasyum tersiyer bütoksit ile Reaksiyonu	37
2.1.9.	1-İyodo-2-fenilsiklohepten (103) ve 1-iyodo-7-fenilsiklohepten'in (104) 1,3-difenilbenzoizofuran varlığında KOt-Bu ile Reaksiyonları	41
2.2.	2,3-Dibromo-1-Fenilsiklohepten'in (102) Sentezi	46
2.2.1	1-Fenilsikloheksanol'un (121) Sentezi	46
2.2.2	1-Fenilsikloheksen'ün (124) Sentezi	48
2.2.3	7,7-Dibromo-1-Fenilbisiklo[4.1.0]heptan (101)'in Sentezi	49
2.2.4	7,7-Dibromo-1-Fenilbisiklo[4.1.0]heptan'ın (102) termoliz, AgNO ₃ ve AgClO ₄ ile Düzenlenme Reaksiyonlarının İncelenmesi	51
2.2.5.	7,7-Dibromo-1-fenilbisiklo[4.1.0]heptan'ın (102) AgNO ₃ ve AgClO ₄ ile Reaksiyonu	55
2.2.6.	2-Bromo-1-fenilsiklohept-2-en-1-ol'un (131) p-TsOH ile Reaksiyonu	61
2.2.7	2-Bromo-3-fenilsiklohept-2-en-1-ol'un (130) PCC ile reaksiyonu	61
2.2.8.	2,3-Dibromo-1-fenilsiklohepten'in (102) Sentezi	64
2.2.9.	2,3-Dibromo-1-fenilsiklohepten'in (102) Zn ile Reaksiyonu	66
2.3.	7,7-Dibromo-1-fenilbisiklo [4.1.0] heptan'ın (101) t-BuLi ile Reaksiyonu	71

3. DENEYSEL KISIM	75
3.1. Saflaştırma	75
3.2. Kromatografik Ayırmalar	75
3.2.1. Kolon kromotograofisi	75
3.2.2. İnce Tabaka Kromotografisi	75
3.3. Spektrumlar	75
3.3.1. Erime Noktası Cihazı	75
3.4. DENEYLER	76
3.4.1. 1-Fenilsikloheptanol'un (106) Sentezi	76
3.4.2. 1-Fenilsiklohepten'in (107) Sentezi	77
3.4.3. 2-Fenilsikloheptanol'un (108) Sentezi	78
3.4.4. 2-Fenilsikloheptanon'un (109) Sentezi	80
3.4.5. Syn ve anti 2-Fenilsikloheptanhidrazon'un (110) Sentezi	81
3.4.6. 1-İyodo-2-Fenilsiklohepten (103) ve 1-İyodo-7-Fenilsiklohepten'in (104) Sentezi	82
3.4.7. 1-İyodo-2-Fenilsiklohepten (103) ve 1-İyodo-7-Fenilsiklohepten'in (104) Potasyum tersiyer bütoksit ile Reaksiyonu	86

3.4.8. 1-İyodo-2-Fenilsiklohepten (103) ve 1-İyodo-7-Fenilsiklohepten'in (104) 1,3-Difenilbenzoizofuran varlığında K ₂ O ₂ -Bu ile Reaksiyonu	88
3.4.9. 1-Fenilsikloheksanol'un (121) Sentezi	90
3.4.10. 1-Fenilsikloheksen (124)'in Sentezi	92
3.4.11. 7,7-Dibromo-1-Fenilbisiklo [4.1.0] Heptan'ın (101) Sentezi	93
3.4.12. 7,7-Dibromo-1-Fenilbisiklo[4.1.0]Heptan'ın (101) termoliz ile Açılma reaksiyonu	95
3.4.13. 7,7-Dibromo-1-Fenilbisiklo [4.1.0] Heptan'ın (102) AgNO ₃ ile Reaksiyonu	96
3.4.14. 2-Bromo-1-Fenilsiklohept-2-en-1-ol'un (131) p-TsOH ile Reaksiyonu	99
3.4.15. 2-Bromo-3-Fenilsiklohept-2-en-1-ol'un (130) PCC ile Reaksiyonu	99
3.4.16. 7,7-Dibromo-1-Fenilbisiklo [4.1.0] Heptan'ın (102) AgClO ₄ ile Reaksiyonu	100
3.4.17. 2,3-Dibromo-1-Fenilsiklohepten'in (102) Sentezi	101
3.4.18. 2,3-Dibromo-1-Fenilsiklohepten'in (102) Zn ile Reaksiyonu	102
3.4.19. 7,7-Dibromo-1-Fenilbisiklo [4.1.0] Heptan'ın (102) t-BuLi ile Reaksiyonu	104
4. SONUÇ VE TARTIŞMA	106
KAYNAKLAR	113
ÖZGEÇMİŞ	117

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.	Tetrasübstitüe allenin iki enantiyomerik izomeri	3
Şekil 1.4.	Siklik allendeki deformasyon ve torsiyon açısı	4
Şekil 2.1.1.	1-Fenilsikloheptanol'un (106) 400 MHz ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)	22
Şekil 2.1.1.	1-Fenilsikloheptanol'un (106) 100 MHz ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)	23
Şekil 2.1.3.	1-Fenilsiklohepten'in (107) 400 MHz ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)	24
Şekil 2.1.4	1-Fenilsiklohepten'in (107) 100 MHz ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)	25
Şekil 2.1.5.	2-Fenilsikloheptanol (108)'un 400 MHz ^1H -NMR spektrumu	26
Şekil 2.1.6.	2-Fenilsikloheptanol'un (108) 100 MHz ^{13}C -NMR spektrumu	27
Şekil 2.1.7.	2-Fenilsikloheptanon'un (109) 400 MHz ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)	28
Şekil 2.1.8.	2-Fenilsikloheptanon'un (109) 100 MHz ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)	29
Şekil 2.1.9.	Syn ve anti 2-fenilsikloheptanhidrazon'un (110) 400 MHz ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)	30
Şekil 2.1.10.	Syn ve anti 2-fenilsikloheptanhidrazon'un (110) 100 MHz ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)	31
Şekil 2.1.11.	1-İyodo-2-fenilsiklohepten'in (103) 400 MHz ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)	32
Şekil 2.1.12.	1-İyodo-2-fenilsiklohepten'in (103) 100 MHz ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)	33

Şekil 2.1.13	1-iyodo-7-fenilsiklohepten'in (104) 400 MHz ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)	34
Şekil 2.1.14.	1-iyodo-7-fenilsiklohepten'in (104) 100 MHz ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)	34
Şekil 2.1.15.	Fenilsikloheptan'in (112) 400 MHz ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)	35
Şekil 2.1.16.	Fenilsikloheptan'in (112) 100 MHz ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)	36
Şekil 2.1.17.	Simetrik dimer ürünü 113'ün 400 MHz ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)	38
Şekil 2.1.18	Simetrik dimer ürünü 113'ün 100 MHz ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)	38
Şekil 2.1.19.	Asimetrik dimer ürünü 114'nün 400 MHz ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)	39
Şekil 2.1.20.	Asimetrik dimer ürünü 114'nün 100 MHz ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)	40
Şekil 2.1.21.	Asimetrik dimer ürünü 114'ün Kütle spektrumu	41
Şekil 2.1.22.	DBI katılma ürünü 115'in 400 MHz ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)	42
Şekil 2.1.23	DBI katılma ürünü 115'in 100 MHz ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)	43
Şekil 2.1.24	DBI katılma ürünü 116'nın 400 MHz ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)	44
Şekil 2.1.25	DBI katılma ürünü 116'nın 100 MHz ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)	44
Şekil 2.1.26.	DBI katılma ürünleri 115'in Kütle spektrumu	45
Şekil 2.2.1.	1-Fenilsikloheksanol'un (121) 400 MHz ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)	47

Şekil 2.2.2. 1-Fenilsikloheksanol'un (121) 100 MHz ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)	47
Şekil 2.2.3. 1-Fenilsikloheksen'in (124) 400 MHz ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)	48
Şekil 2.2.4. 1-Fenilsikloheksen'in (124) 100 MHz ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)	49
Şekil 2.2.5. 7,7-Dibromo-1-Fenilbisiklo [4.1.0] Heptan'ın (101) 400 MHz ^1H -NMRspektrumu(CDCl_3)	50
Şekil 2.2.6. 7,7-Dibromo-1-Fenilbisiklo [4.1.0] Heptan (101)' in 100 MHz ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).	51
Şekil 2.2.7. 2-Bromo-3-fenilsiklohepta-1,3-dien'in (128) 400 MHz ^1H -NMR Spektrumu (CDCl_3)	53
Şekil 2.2.8. 2-Bromo-3-fenilsiklohepta-1,3-dien (128)' in 100 MHz ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)	54
Şekil 2.2.9. 2-Bromo-3-fenilsiklohept-2-enol'un (130) 400 MHz ^1H -NMR spektrumu(CDCl_3)	57
Şekil 2.2.10. 2-Bromo-3-fenilsiklohept-2-enol'un (130) 100 MHz ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).	58
Şekil 2.2.11. 2-Bromo-1-fenilsiklohept-2-enol'un (135) 400 MHz ^1H -NMR Spektrumu (CDCl_3).	59
Şekil 2.2.12. 2-Bromo-1-fenilsiklohept-2-en-1-ol'un (131) 100 MHz ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).	60
Şekil 2.2.13. 2-Bromo-3-fenilsiklohept-2-en-1-on'un (130) 400 MHz ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3).	62
Şekil 2.2.14. 2-Bromo-3-fenilsiklohept-2-en-1-on'un (132) 100 MHz ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).	63
Şekil 2.2.15. 2,3-Dibromo-1-fenilsiklohepten'in (102) 400 MHz ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3).	64
Şekil 2.2.16. 2,3-Dibromo-1-fenilsiklohepten'in (102) 100 MHz ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3).	65
Şekil 2.2.17. Kenetlenme ürünlerinden 133 ve 134'ün 1. izomerin 400 MHz ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3).	67

Şekil 2.2.18. Kenetlenme ürünlerinden 133 ve 134'ün 1. izomerin 100 MHz ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).	68
Şekil 2.2.19. Kenetlenme ürünlerinden 133 ve 134'ün 2. izomerin 400 MHz ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).	69
Şekil 2.2.20. Kenetlenme ürünlerinden 133 ve 134'ün 2. izomerin 100 MHz ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).	70
Şekil 2.2.21. Kenetlenme ürünleri 133 ve 134'ün Kütle spektrumu	70
Şekil 2.3.1. İnserisyon ürünlerinin (136 veya 137) 400 MHz ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).	73
Şekil 2.3.2. İnserisyon ürünlerinin (136 veya 137) 100 MHz ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)	74
Şekil.3.4.1. 1-Fenilsikloheptanol'un (106) IR Spektrumu	77
Şekil.3.4.2. 1-Fenilsiklohepten'in (107) IR spektrumu	78
Şekil.3.4.3. 2-Fenilsikloheptanol'un (108) IR Spektrumu	80
Şekil 3.4.4. 2-Fenilsikloheptanon'un (109) IR spektrumu	81
Şekil 3.4.5. Syn ve anti 2-fenilsikloheptanhidrazon'un (110) IR Spektrumu	82
Şekil 3.4.6. 1-İyodo-2-Fenilsiklohepten'in (103) IR Spektrumu	84
Şekil 3.4.7. 1-İyodo-7-fenilsiklohepten'in (104) IR Spektrumu	85
Şekil 3.4.8. Fenilsikloheptan'ın (112) IR Spektrumu	86
Şekil 3.4.9. Dimer 113'in IR Spektrumu	87
Şekil 3.4.10. Dimer (114)' in IR Spektrumu	88
Şekil 3.4.11. Endo izomer 115 için IR Spektrumu	89
Şekil 3.4.12. Exzo izomer 116 için IR Spektrumu	90
Şekil 3.4.13. 1-Fenilsikloheksanol'un (121) IR Spektrumu	92
Şekil 3.4.14. 1-Fenilsikloheksen (124)'in IR Spektrumu	93
Şekil 3.4.15. 7,7-Dibromo-1-fenilbisiklo[4.1.0]heptan'ın (101) IR Spektrumu	94
Şekil 3.4.16. 2-Bromo-3-fenilsiklohepta-1,3-dien'in (128) IR Spektrumu	96

Şekil 3.4.17. 2-Bromo-3-fenilsiklohept-2-en-1-ol'in (130) IR Spektrumu	97
Şekil 3.4.18. 2-Bromo-1-fenilsiklohept-2-en-1-ol'in (131) IR Spektrumu	98
Şekil 3.4.19. 2-Bromo-3-fenilsiklohept-2-enon'un (132) IR Spektrumu	100
Şekil 3.4.20. 2,3-Dibromo-1-fenilsiklohepten' in (102) IR Spektrumu	102
Şekil 3.4.21. Dimer ürünleri 133 ve 134'in IR Spektrumu	103
Şekil 3.4.22. Dimer ürünleri 133 ve 134'in IR Spektrumu	104
Şekil 3.4.23. İnsersiyon ürünleri 136 ve 137'nin IR Spektrumu	105



ŞEMALAR LİSTESİ

Şema 1.1.	Siklik allenlerin deformasyon ve torsiyon açıları	4
Şema 1.2.	1,2-Siklopentadien (5)'in sentezi için yapılan ilk çalışma	5
Şema 1.3.	1,2-Siklopentadien (5)'in sentezi için yapılan çalışma	6
Şema 1.4.	1,2-Siklopentadien (5)'in dehalojenasyon yöntemi ile sentezi	6
Şema 1.5.	1-Kloro-2-fenilsiklopenten (17)'den beş üyeli allen sentezi	7
Şema 1.6.	1-İyot-2-fenilsiklopenten (20)'den beş üyeli allen sentezi	7
Şema 1.7.	Beş üyeli allenin sentezi için yapılan ilk çalışma	7
Şema 1.8.	1,2-Sikloheksadien (4)'in sentezi için yapılan çalışmalar	9
Şema 1.9.	1,2-Sikloheptadien (2) ve 1,2-Sikloheptadien (3)'in Pt-kompleksleri ile reaksiyonları	10
Şema 1.10.	1,2-Sikloheksadien (4)'in yapı formülleri	11
Şema 1.11.	6-Dötero-1-bromosikloheksen (48)'in dehidrobrominasyonu	11
Şema 1.12.	Allen (54)'ün furan ile yakalanma ürünü	12
Şema 1.13.	1-Feni-1,2-sikloheksadien (57)'in dehalojenasyonla sentez reaksiyonu	12
Şema 1.14.	1-Feni-1,2-sikloheksadien (57)'in sentezi	13
Şema 1.15.	Allen (62)'nin sitiren ve furan ile yakalanma ürünleri	13
Şema 1.16.	1,2-Sikloheptadien (3)'in sentez reaksiyonları	14
Şema 1.17.	Dibrom karben (70) bileşiğinin MeLi ile reaksiyonu	15
Şema 1.18.	Metoksi türevi allen (93)'in karbenoid yöntemiyle sentezi	15
Şema 1.19.	Allen 79'un karbenoid yöntemi ile sentezi	16
Şema 1.20.	Allen 81'in karbenoid yöntemi ile sentezi	16
Şema 1.21.	Allen 85'in dehidrohalojenasyon yöntemi ile sentezi	17

Şema 1.22. 1,2-Siklookten (1)'in karbenoid yoluyla reaksiyonu	17
Şema 1.23. 1,2-Siklooktadien (2)'in sentez reaksiyonları	18
Şema 1.24. Dibrom karben (92) bileşiğinin MeLi ile reaksiyonu	18
Şema 1.25. 1-Fenil-1,2-siklopentadien (96)' in sentezi	19
Şema 1.26. 1-Fenil-1,2-sikloheptadien (100)'in sentezi için gerekli allen öncüleri	20
Şema 2.1.1. Fenilsikloheptan'ın (112) oluşumu için önerilen mekanizma	36
Şema 2.1.2. 103 ve 104 nolu bileşiklerin (KOT-Bu) ile Reaksiyonu şeması	37
Şema 2.1.3. 103 ve 104 nolu bileşiklerin (DBI) varlığında (KOT-Bu) ile Reaksiyonu şeması	42
Şema 2.2.1. 7,7-Dibromo-1-Fenilbisiklo[4.1.0]heptan'ın (101) ısı ile açılma Reaksiyonu mekanizması	52
Şema 2.2.2. 7,7-Dibromo-1-Fenilbisiklo[4.1.0]heptan'ın (101) AgNO ₃ ve AgClO ₄ ile reaksiyonun tahmini mekanizması	56
Şema 2.3.1 7,7-Dibromo-1-fenilbisiklo[4.1.0]heptan'ın (101) t-BuLi ile reaksiyonu	71
Şema 2.3.2. İnsersiyon ürünleri 136 ve 137'nin oluşum mekanizması	72
Şema 2.3.3. 7,7-Dibromo-1-fenilbisiklo [4.1.0] heptan'ın (101) DBI, furan ve stiren varlığında t-BuLi ile reaksiyonu	73
Şema 4.1. 2-Fenilsikloheptanon'un (109) eldesi şeması	107
Şema 4.2. Vinil iyodürler 103 ve 104'ün sentez şeması	107
Şema 4.3. Vinil iyodürler 103 ve 104'ün sentez şeması	108
Şema 4.4. 2,3-Dibromo-1-fenil-sikloheptan'ın (102) sentez şeması	109
Şema 4.4. 2,3-Dibromo-1-fenil-sikloheptan'ın (102) Zn ile reaksiyonu	110

KISALTMALAR ve SİMGELER

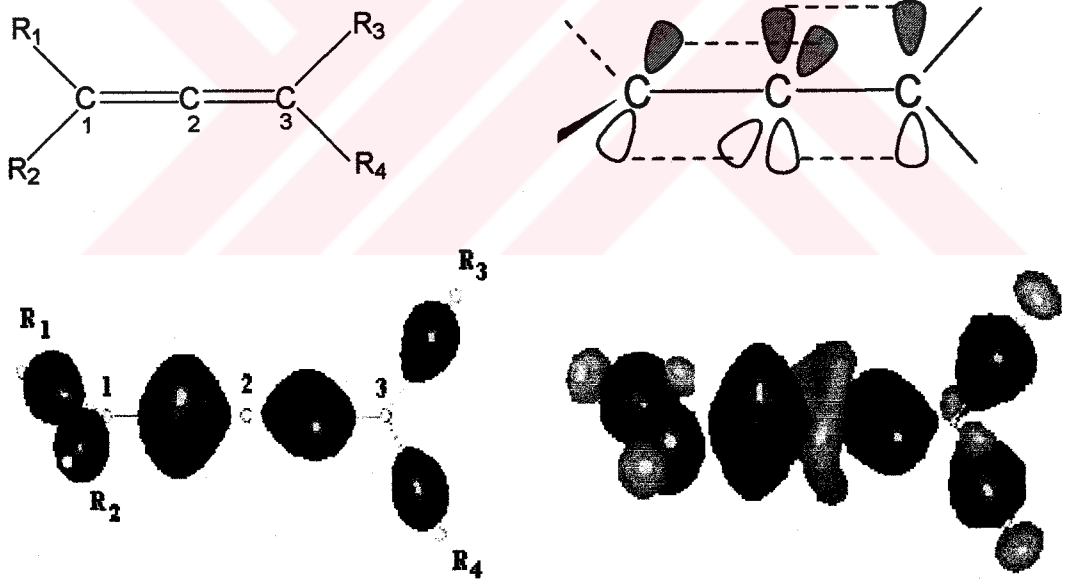
s	: Singlet
t	: Triplet
brs	: Geniş singlet
d	: Dublet
dd	: Dubletin dubleti
ddd	: Dubletin dubletin dubleti
dt	: Dubletin tripleti
m	: Multiplet
δ	: Kimyasal Kayma
J	: Etkileşme Sabiti
BuLi	: Butil lityum
MeLi	: Metil lityum
PhLi	: Fenil lityum
KOt-Bu	: Potasyum tersiyer butoksit
PCC	: Piridinyum kloro kromat
ppm	: Milyonda bir kısım (NMR spektrumunda ölçü birimi)
THF	: Tetrahidrofur
TMS	: Tetrametilsilan
DMSO	: Dimetilsülfoksit
DBI	: 1,3-Difenilbenzoizofuran
K.N.	: Kaynama Noktası
E. N.	: Erime Noktası
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans

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.

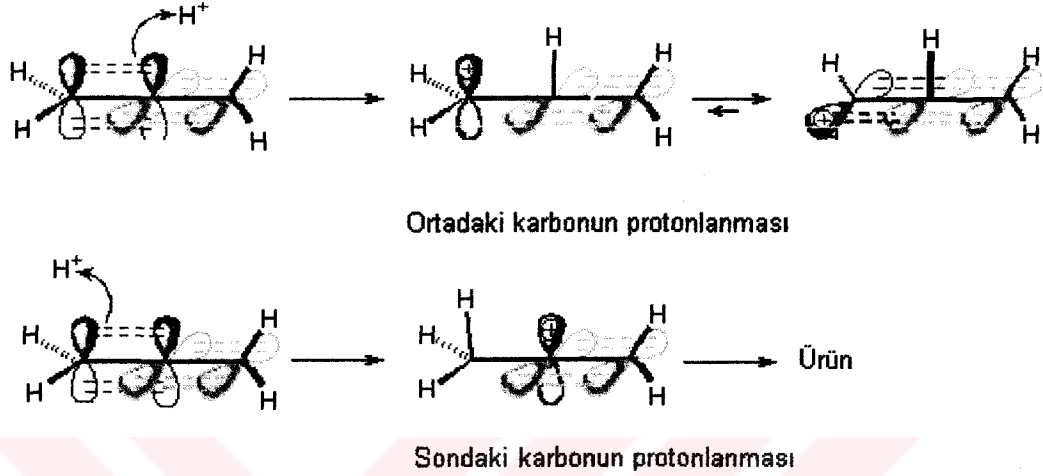
Allen molekülünde C_1 ve C_3 karbonları sp^2 , C_2 karbonu ise sp hibritleşmesine uğramıştır. $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}_1$ ve $\text{R}_3\text{R}_4\text{C}_3$ atom grupları birbirine dik ve birbirleriyle C_2 de kesişen iki düzlem oluştururlar. C_1 ve C_2 ile C_2 ve C_3 'ün birer p orbitallerinin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



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

Allenlerinin 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

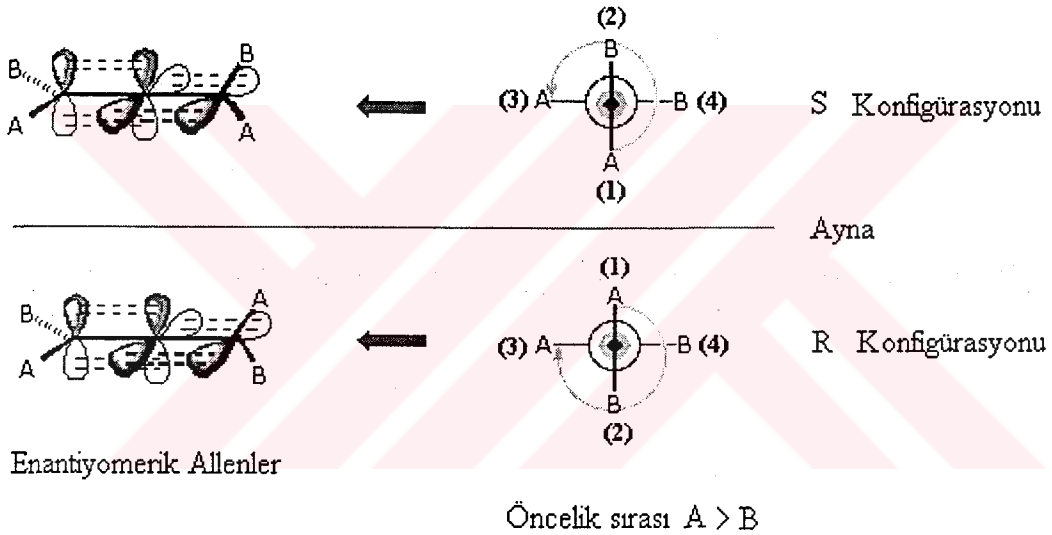
Kumule çift bağlar birbirlerine dik olduklarından birbirleri ile girişim yapamazlar ve bu nedenle allen çift bağları arasında bir konjugasyon yoktur (Taylor, 1967).

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 gurupların birbirlerine dik düzlemlerde yer almalarına neden olur. Bundan dolayı uç karbonlarda farklı süstitüentler bulunduran allenler optikçe aktiflik gösterirler. Şekil 1.3'de tetrasüstitüe 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).

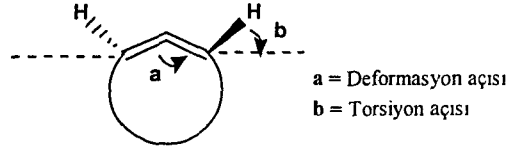


Şekil 1.3. Tetrasüstitüe allenin iki enantiyomerik izomeri

1.2. Gerilimli siklik allenler

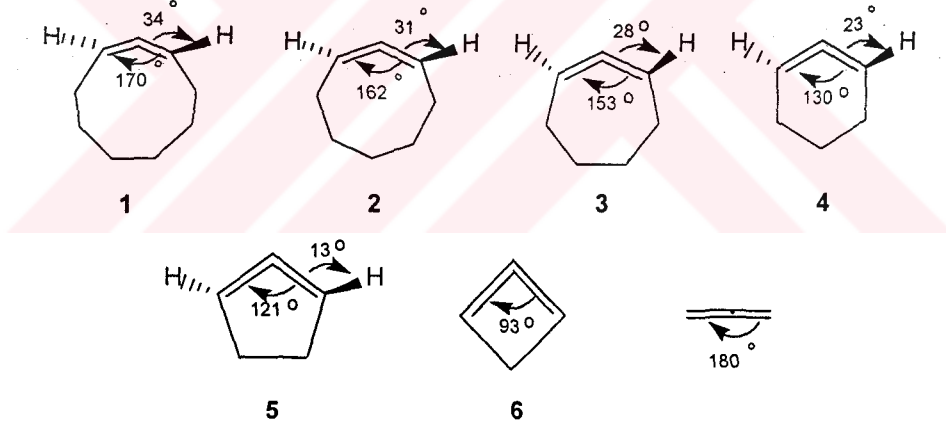
Asiklik allenler, lineer bir geometriye sahip olup, doğal olarak gerilimli değildirler. Gerilim; ideal bir bağlanma geometrisinden sapma anlamına gelir. Siklik allenlerdeki halka gerilimi lineer geometrinin yani $C=C=C$ açısının deforme olmasından kaynaklanmaktadır. Bununla beraber, siklik allenlerdeki gerilimin kaynağı yalnızca açı deformasyonu değildir. Siklik allenlerde halkalaşma, ortogonal olan süstitüentleri düz

bir yapıya geçmeye zorlar ve bir bükülme gerilimi oluşur (Taşkesenligil; 1992) (Şekil 1.4).



Şekil 1.4. Siklik allenlerdeki deformasyon ve torsiyon açıları

Siklik allenlerin deformasyon ve bükülme açıları için yapılan semiampirik MNDO hesaplamalarından tahmin edilen deformasyon açıları ve düzlem dışı torsiyonel açılar aşağıda özetlenmiştir (Johnson, 1987; 1989; Angus, 1977; 1985; Schmidt, 1982) (Şema 1.1).

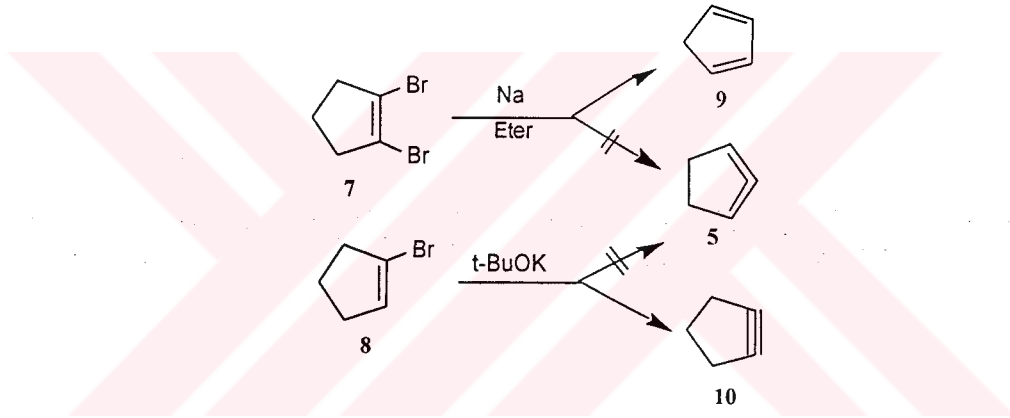


Şema 1.1. Siklik allenlerin deformasyon ve bükülme açıları

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).

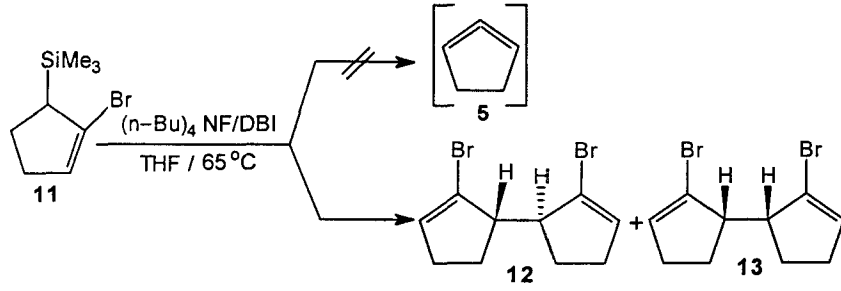
Siklik allenlerde gözlenen aç gerilmesi ve bükülme gerilimi bu bileşikleri izole edilemeyecek kadar kararsız ve reaktif birer ara ürün yapmıştır. Bu nedenle, bu gerimli moleküllerin sentezi, izolasyonu ve yakalanması konusunda yoğun çalışmalar yapılmıştır.

1,2-Siklopentadien'in (5) sentezi ile ilgili ilk çalışma 1936'da Favorski tarafından yapılmıştır. Favorski çalışmalarında 1,2-dibromosiklopenten'i (7) metalik sodyum ile muamele ederek çok gerimli allen 5' i sentezlemeye çalışmış ancak allen yerine 1,3-siklopentadien (9) oluşmuştur. 1-Bromosiklopenten (8) üzerinden yapılan dehidrohalojenasyon çalışmaları da sonuçsuz kalmış ve bu reaksiyondan da beklenenin aksine siklopentin (10) elde edilmiştir (Favorski, 1936) (Şema 1.2).



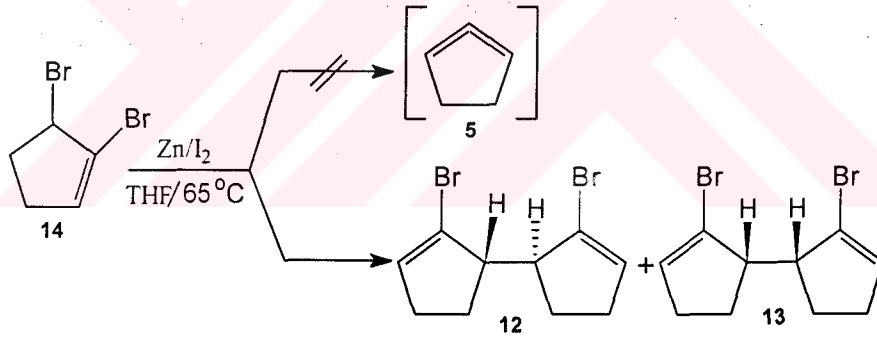
Şema 1.2. 1,2-Siklopentadien'in (5) sentezi için yapılan ilk çalışma

Ceylan ve Sütbeyaz, β -halosilan eliminasyon yöntemini, 1,2-siklopentadien'in (5) sentezi için uygulamışlar, ancak beklenen allen 5'in yerine Wurtz-tipi kenetlenme ürünlerinin oluştuğunu gözlemişlerdir (Ceylan ve ark; 1997a) (Şema 1.3).



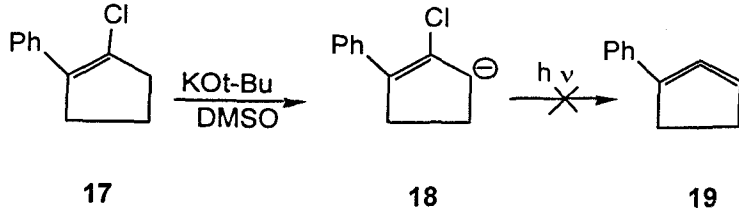
Şema 1.3. 1,2-Siklopentadien'in (5) sentezi için yapılan çalışma

Yine Ceylan ve grubu, beşli allen 1,2-siklopentadien'in (5) sentezi için Zn ile dehalojenasyon yöntemini, 2,3-dibromosiklopenten'e (14) uygulamışlardır. Bu reaksiyonda da beklenen allen yerine Wurtz-tipi kenetlenme ürünleri 12 ve 13'ün oluştuğunu tespit etmişlerdir (Ceylan ve ark., 1997b) (Şema 1.4).



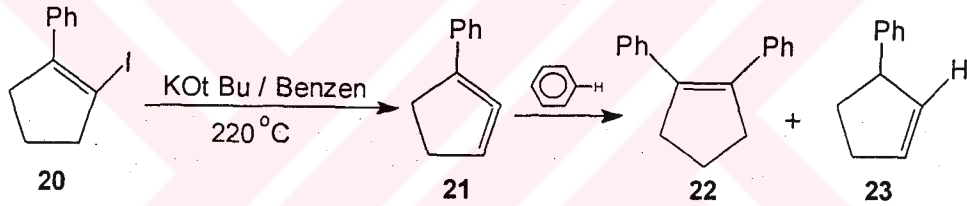
Şema 1.4. 1,2-Siklopentadien'in (5) dehalojenasyon yöntemi ile sentezi

Tolbert ve Islam, 1-kloro-2-fenilsiklopenten'den (17) fotodehalojenasyonla 1,2-siklopentadien'in (5) bir türevi olan 19'u sentezlemeyi amaçlamışlar fakat, bu amaçlarına ulaşamamışlardır (Tolbert ve ark., 1990) (Şema 1.5).



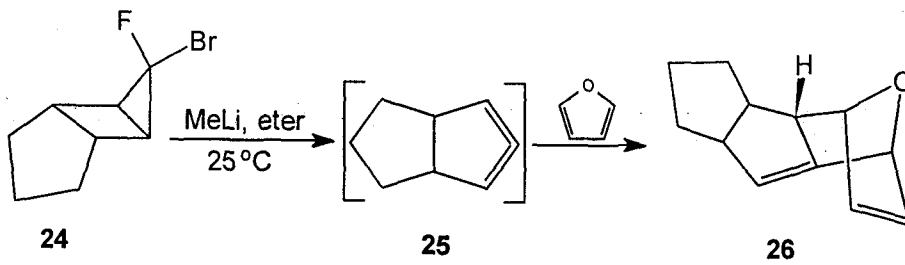
Şema 1. 5. 1-Kloro-2-fenilsiklopenten'den (17) beş üyeli allen sentezi

Ceylan, 1-iyot -2-fenilsiklopenten'i (20) benzen içerisinde yüksek sıcaklıkta KOt-Bu ile muamele ederek allen 21'i sentezlemeyi amaçlamış ve izole edilen ürünlerin (22 ve 23) allen 21 üzerinden oluştuğunu ileri sürmüştür (Ceylan ve ark., 2003) (Şema 1.6).



Şema 1. 6. 1-İyot-2-fenilsiklopenten'den (20) beş üyeli allen sentezi

Algı, çıkış bileşiği olarak 3-brom-3-flortirisiklo[3.3.0.0.2.4]oktan'ı (24) kullanarak karbenoid yöntemi ile beş üyeli allen 25'i sentezlemeyi amaçlamış ve elde edilen yakalanma ürünü 26'nın, allen ara ürünü 25'in üzerinden oluştuğunu göstermiştir (Algı ve ark., 2002) (Şema 1.7).



Şema 1. 7. Beş üyeli allenin sentezi için yapılan ilk çalışma

1,2-Sikloheksadien'in (4) sentezi ile ilgili ilk çalışma 1936'da Favorski tarafından yapılmıştır (Favorski, 1936). Ancak, 1,2-sikloheksadien'in (4) sentezlendiğine dair ilk literatür Domnin tarafından yayınlanmıştır. Domnin 1,2-diklorosikloheksen'i (4) metalik sodyum ile muamele ederek uçucu olmayan bir oligomerin $[(C_6H_8)_n]$ oluştuğunu rapor etmiştir (Domnin, 1940; 1945). 20 yıl sonra Ball ve Landor 1-klorosikloheksen'in (27) dehalojenasyonundan 1,2-sikloheksadien'in (4) sentezini gerçekleştirmiştir (Ball ve Landor, 1961).

1,2-Sikloheksadien'in (4) oluştuğunu açık bir şekilde gösteren ilk yayın Wittig ve Fritze tarafından 1966'da yapılmıştır. Onlar 1-bromosikloheksen'in (39) KOt-Bu ile HBr eliminasyonundan 1,2-sikloheksadien'in (4) oluştuğunu, [2+2] dimer ürünü 28'i ve DBI ile katılma ürünü 29'u izole ederek ispatlamışlardır (Wittig, 1966).

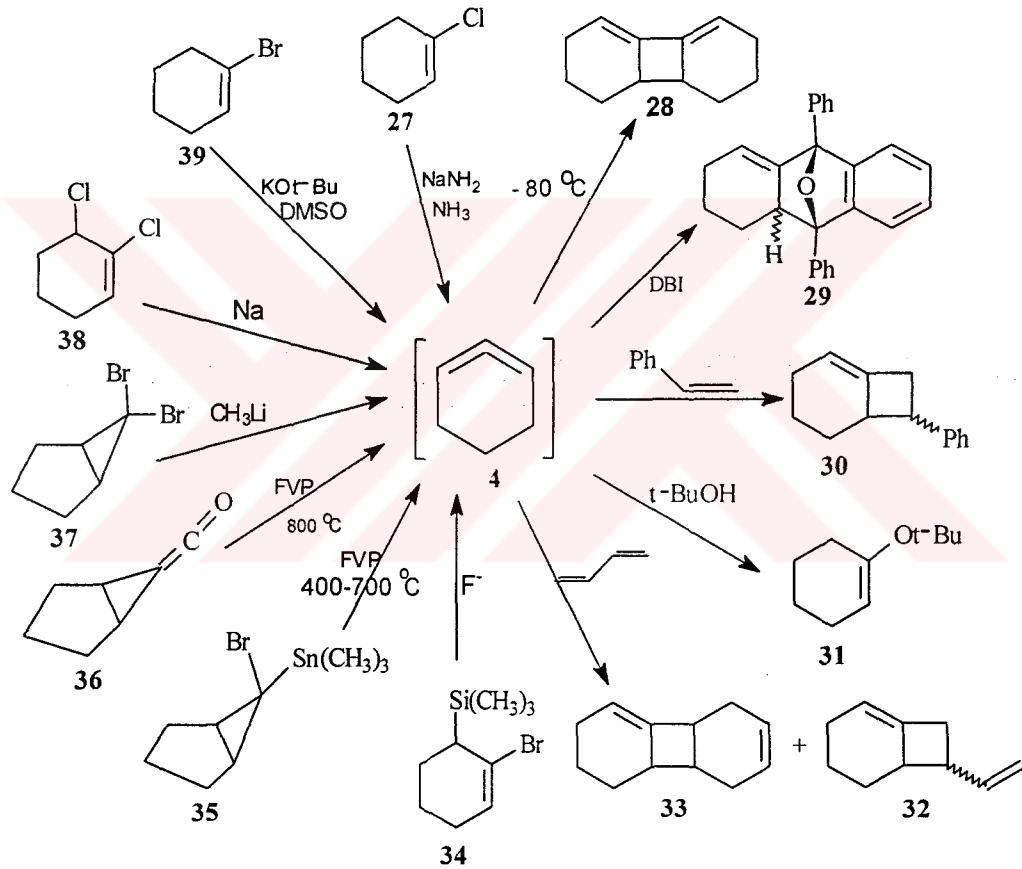
1,2-Sikloheksadien'in (4) sentezinde en etkili metod, 6,6-dibromobisiklo [3.1.0] heksan'ın (37) MeLi ile reaksiyonudur (Moore ve ark., 1972). Allen 4 $-80^{\circ}C$ ' de daha çok tetramere (%61) dönüşürken, $35^{\circ}C$ ' de ana ürünün dimer 28 olduğu anlaşılmıştır (%55).

Bottini altı üyeli siklik allen 1,2-sikloheksadien'i (4) stiren ve furan gibi yakalayıcı reaktiflerlede yakalamıştır (Bottini, 1975). Christil ve Schreek allen 4'ün asiklik 1,3-dienlerle olan reaksiyonlarını incelemiş ve [2 + 2] siklo katılma ürünlerinin yanında [4 + 2] katılma ürünlerini de gözlemişlerdir (Christil ve Schreek, 1987.; Moore ve Moser, 1970).

Şimdiye kadar 1,2-sikloheksadien'in (4) bir matriks içerisinde gözlemlendiğine dair literatürde iki çalışma mevcut olup sonuçlar birbirleriyle çelişkilidir. Şöyle ki; Wentrup, keten 36'nın ani alev vakum pirolizinden allen 4'ün oluştuğunu ve 1886 cm^{-1} IR absorpsiyon piki verdiğini ileri sürmüştür (Wentrup ve ark, 1983). Runge ve Sander de 35'in pirolizinden allen 4'ün oluştuğunu fakat 1829 cm^{-1} de IR absorpsiyon piki verdiğini söylemiştir (Runge ve Sander, 1986). 1,2-Sikloheksadien (4) için semiampirik

MNDO hesaplamaları ise 1850 cm^{-1} de bir titreşim frekansı önermektedir (Johnson, 1989).

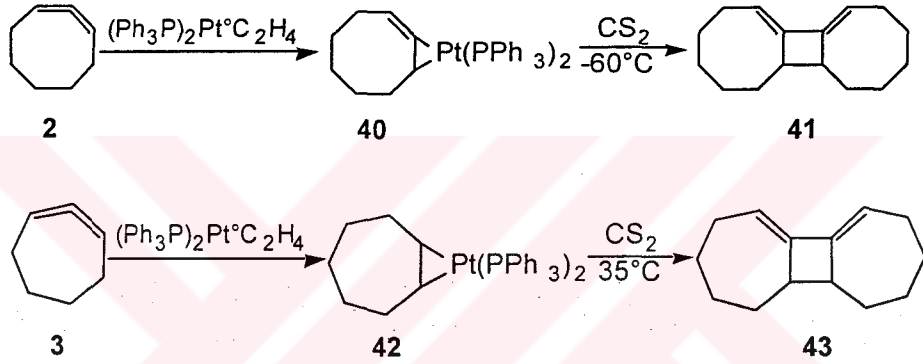
Sütbeyaz ve grubu, 1,2-sikloheksadien'i (4) silil bileşiği 34'den β -halosilan eliminasyonu ile sentezlemeyi başarmış ve gerilimli halkalı allenlerin sentezi için yeni bir yöntem geliştirmişlerdir (Sütbeyaz ve ark., 1993). 1,2-Sikloheksadien'in (4) farklı yöntemlerle yapılan sentezleri ve bu ara ürünün reaksiyonları Şema 1.8'de özetlenmiştir.



Şema 1. 8. 1,2-Sikloheksadien'in (4) sentezi için yapılan çalışmalar

Gerilimsiz en küçük siklik allen olan 1,2-siklononadien (1) oda sıcaklığında dimerize değildir (Blomquist ve ark., 1952) ve yapısının incelenmesi kolaydır. 1,2-Siklononadien (1) için elektron difraksiyon incelemeleri ve X-Ray kristal analizi, allen 1'in

doğrusallıktan 10° lik bir sapma olduğunu göstermiştir (Luche ve ark., 1977). Daha küçük siklo allenler **3** ve **4** (Moore, 1970; Wittig, 1968) oda sıcaklığında dimerize olurken allen **2** ise kısa bir süre dimerize olmadan kalabilir (Ball ve Landor, 1962). **1**, **2** ve **3**'ün kararlı Pt-kompleksleri vardır ve bu komplekslerden serbest allenler geri kazanılabilirler. Halkanın küçülmesiyle izole komplekslerin kararlılığı artmaktadır. Bu yüzden serbest alleni geri kazanabilmek için reaksiyon şartlarını zorlamak gerekir. 1,2-Sikloheptadien'in (**3**) Pt-komplekslerinde bu işlem ısı artırılmasıyla yapılmaktadır (Allen ve ark., 1959; Kalb, 1966) (Şema 1.9).

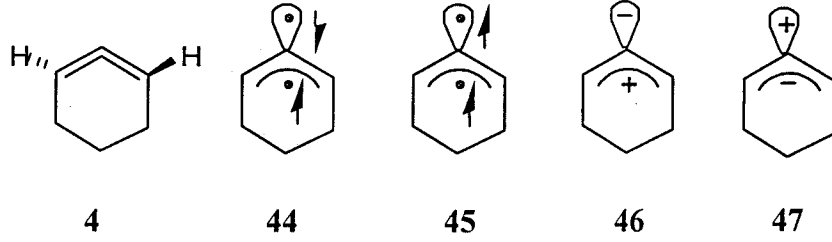


Şema 1. 9. 1,2-Siklooktadien (**2**) ve 1,2-Sikloheptadien'in (**3**) Pt-kompleksleri ile reaksiyonları

1,2-Sikloheksadien'in (**4**) Pt-kompleksini oluşturmak şimdiye kadar mümkün olmamıştır. Çünkü dimerleşme reaksiyonu kompleks oluşumundan daha hızlı yürümektedir (Visser ve Ramarks., 1972).

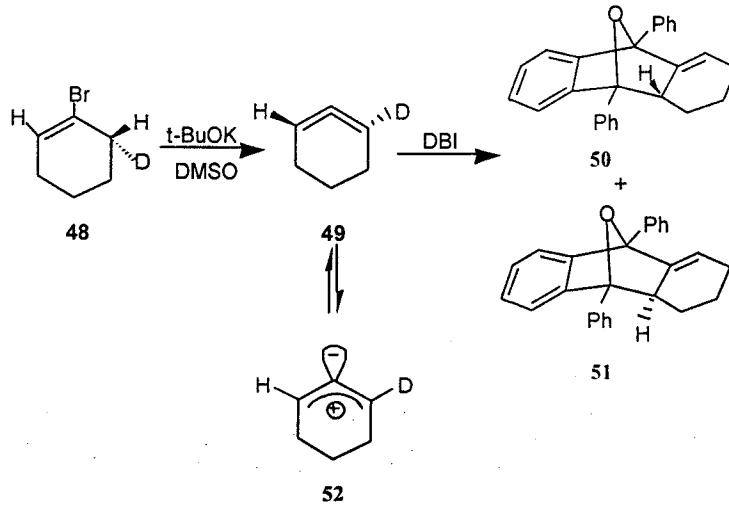
Gerilimli siklik allenlerin gerilim enerjilerinin bulunması amacıyla yapılan FORS-MCSCF hesaplamalarında; **2**, **3**, **4**, **5**'in gerilim enerjilerinin sırasıyla 10, 15, 20 ve 30 kcal/mol olduğunu göstermiştir (Gasteiger ve Dammer, 1978).

Siklik allenlerin elektronik durumları hakkında yapılan incelemeler ve INDO-MO hesaplamaları 1,2-siklooktadien (2) ve 1,2-sikloheptadien (3) için tek bir yapı olduğunu (Angus, 1985; Schmidt ve ark., 1982) ortaya çıkarmıştır. 1,2-Sikloheksadien (4) için aşağıdaki yapı formülleri öngörülmüştür (Dillon ve Underwood, 1974) (Şema 1.10).



Şema 1. 10. 1,2-Sikloheksadien (4)'in yapı formülleri

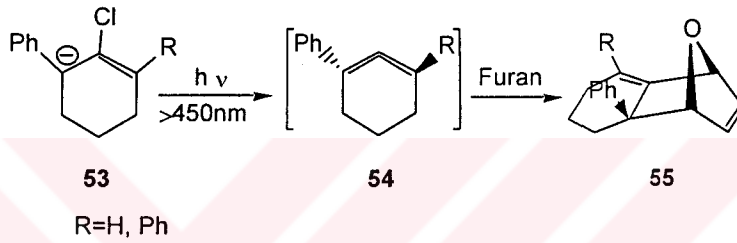
Daha sonra Balcı ve Jones optikçe aktif 6-dötero-1-bromosikloheksen'in (48) HBr'in eliminasyonundan 80 °C'de elde ettikleri allen 49'ı DBI ile yakalayarak optikçe aktif ürünler 50 ve 51'i izole edip allen 49'un kiral olduğunu ispatlamışlardır (Balcı ve Jones, 1980). 1,2-Sikloheksadien (4)'in kiral olduğu ab initio MCSCF hesaplamalarıyla da desteklenmiştir (Angus, 1985; Schmidt ve ark., 1982) (Şema 1.11).



Şema 1. 11. 6-Dötero-1-bromosikloheksen (48)'in dehidrobrominasyonu

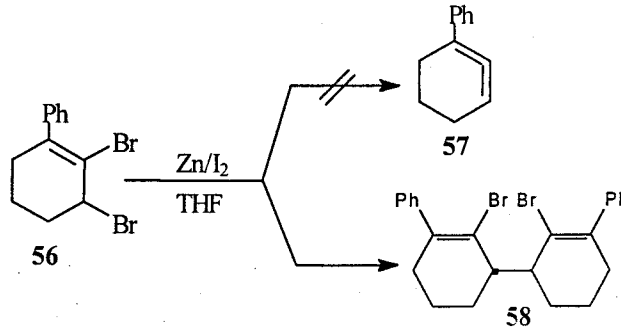
Ancak 80 °C'nin üzerinde rasem karışımının elde edilmesi çizgisel, akiral zwitter iyon **52**'nin ara ürün olarak oluştuğunu göstermektedir. 1,2-sikloheksadien (**4**)'in bir üst homologu olan 1,2-sikloheptadien (**3**) 140 °C'ye kadar kiral allen olarak bulunur ve optikçe aktif ürünler verir (Balcı ve Jones,1981).

Tolbert ve Islam, 1990 yılında allen **54**'ü sentezlemek amacıyla yaptıkları çalışmada önce **53** bileşiğinin ışık destekli HCl eliminasyonundan ara ürün olarak 1,2-sikloheksadien (**4**)'in bir türevi olan allen **54**'ü sentezleyip, furan ile verdiği katılma ürünü **55**'i izole etmişlerdir (Tolbert ve Islam, 1990) (Şema 1.12).



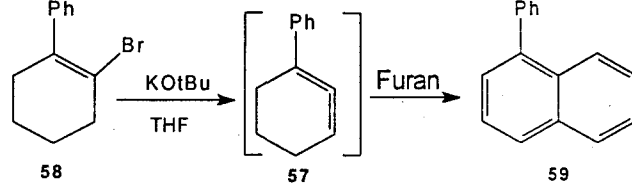
Şema 1.12. Allen **54**'ün furan ile yakalanma ürünü

Ceylan ve Budak, allen **57**'yi dibrom **56**'dan Zn ile Br₂ eliminasyonundan sentezlemeyi amaçlamışlar ancak allen yerine kenetlenme ürünlerinin **58** oluştuğunu gözlemişlerdir (Ceylan ve Budak, 2002a) (Şema 1.13).



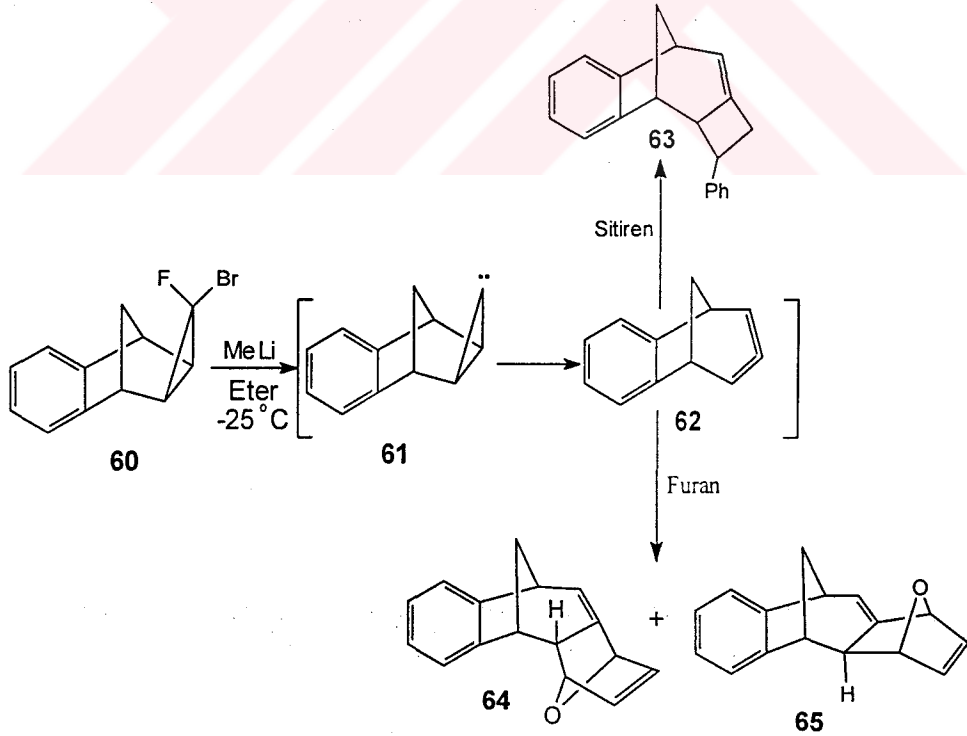
Şema 1.13. 1-Fenil-1,2-sikloheksadien'in (**57**) dehalojenasyonla reaksiyonu

Aynı grup, brom bileşiği **58**'in KOt-Bu ile reaksiyonundan allen **57**'nin oluştuğunu 1-fenilnaftalin'i (**59**) izole ederek ileri sürmüşlerdir (Ceylan ve Budak, 2002b) (Şema 1.14).



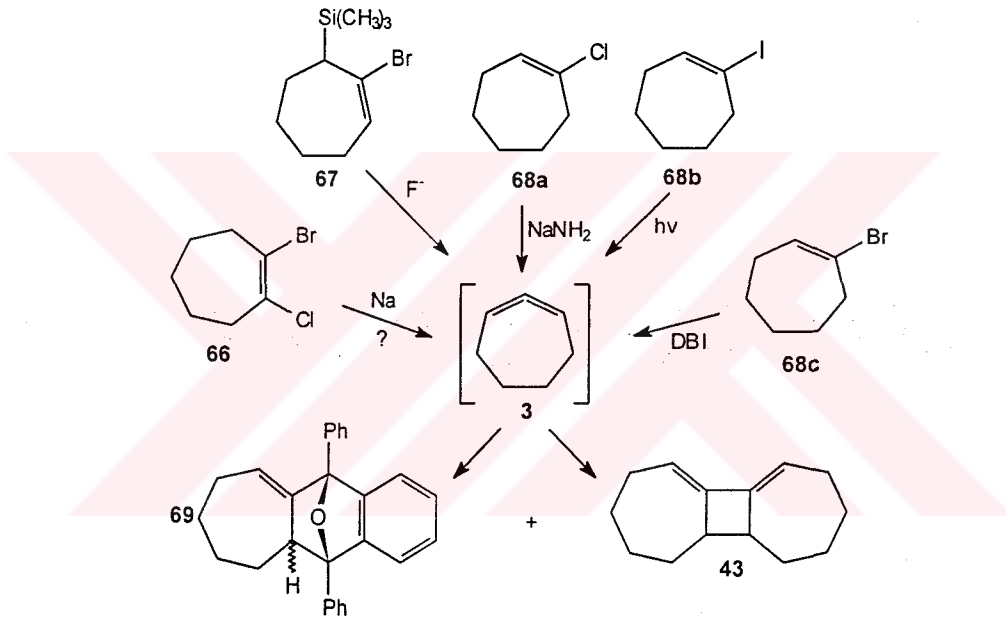
Şema 1.14. 1-Fenil-1,2-sikloheksadien'in (**57**) sentezi

Özen ve Balcı, gerilimli bisiklik allen **62**'yi sentezlemek amacıyla yaptıkları çalışmada önce **60** bileşiğinden karben oluşturmuş ve bu karben ara ürününün düzenlenmesi sonucu oluşan allen **62**'nin, sitiren ve furan ile verdiği katılma ürünlerini **63**, **64** ve **65**'i izole etmişlerdir (Özen ve Balcı, 2002) (Şema 1.15).



Şema 1. 15. Allen **62**'nin sitiren ve furan ile yakalanma ürünleri

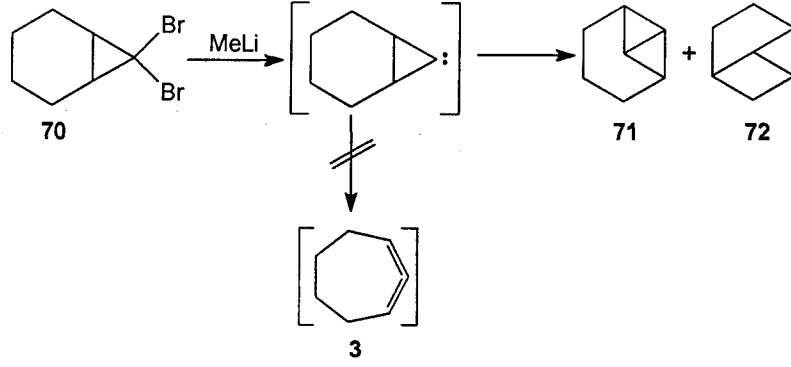
Favorski, 1936'da 1-bromo-2-klorosiklohepten'i (**66**) metalik sodyum ile (eter içinde) muamele ederek destile edilebilir bir hidrokarbon elde ettiğini ve bunun 1,2-sikloheptadien (**3**) olduğunu ileri sürmüştür (Favorski, 1936). Bu sonuç, yanlış olduğu halde 25 yıl olduğu gibi kabul edilmiştir. 1961'de Ball ve Landor 1-klorosiklohepten'nin (**68a**) HCl eliminasyonundan dimer **43**'i izole edince (Ball ve Landor, 1961; 1962). Favorski'nin 1936' da izole ettiğini ileri sürdüğü hidrokarbonunun 1,2-sikloheptadien (**3**) olmadığı ve dimer **43** olduğu anlaşılmıştır (Şema 1.16).



Şema 1. 16. 1,2-Sikloheptadien (**3**)'in sentez reaksiyonları

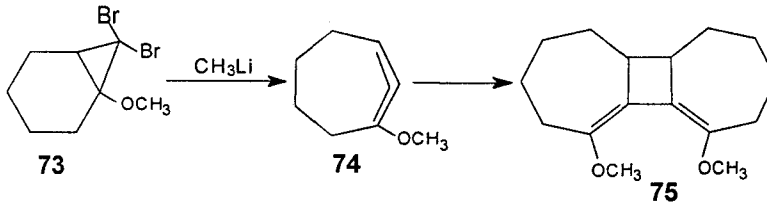
1,2-Sikloheptadien (**3**) izole edilemeyecek ve spektroskopik olarak gözlenemeyecek kadar çok reaktif bir allendir (Wittig ve ark., 1968; Vhsser ve ark., 1972). Daha sonra Kropp **68b**'nin fotolizi ile allen **3**'ün dimer ürünü **43**'ü (Kropp ve ark., 1983), Wittig ise **68c**'nin DBI ile yakalanma ürünü **69**'u izole etmiştir (Wittig ve ark., 1968). Ayrıca Sütbeyaz ve grubu, β -halosilan eliminasyonu ile allen **3**'ün oluştuğunu DBI ile katılma ürünü **69**'u izole ederek göstermişlerdir (Sütbeyaz ve ark., 1993).

Allenlerin sentezinde sıkça kullanılan karbenoid yöntemi, 1,2-sikloheptadien'in (3) sentezi için de uygulanmış ancak arzu edilen allen yerine, C-H insersiyonu ile çok daha gerilimli bisiklobutan **71** ve **72** elde edilmiştir (Moore, 1971) (Şema 1.17).



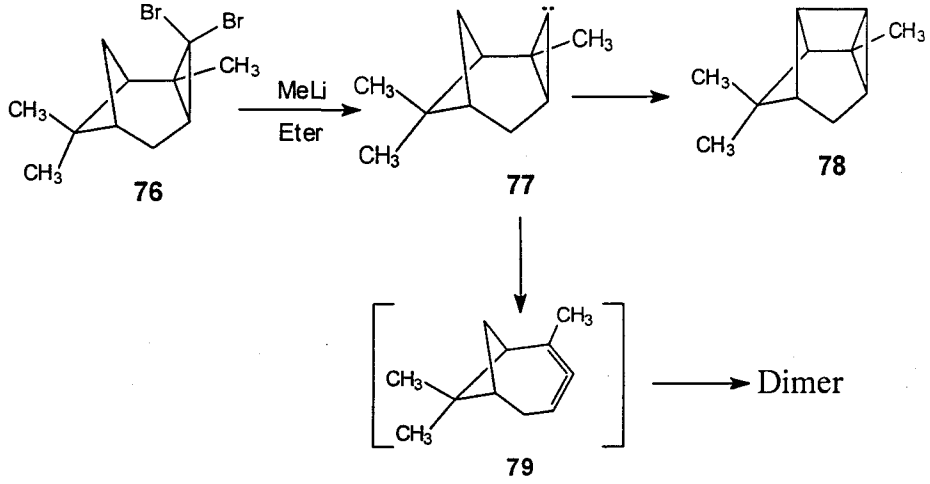
Şema 1.17. Dibrom karben (**70**) bileşiğinin MeLi ile reaksiyonu

Karbenoid yöntemi 1,2-sikloheptadien'in (3) sentezinde başarısız olmasına rağmen, bu yöntem metoksi türevi **74** için başarılı olmuş, dimer **75** % 85 verimle izole edilmiştir (Taylor ve ark., 1972) (Şema 1.18).



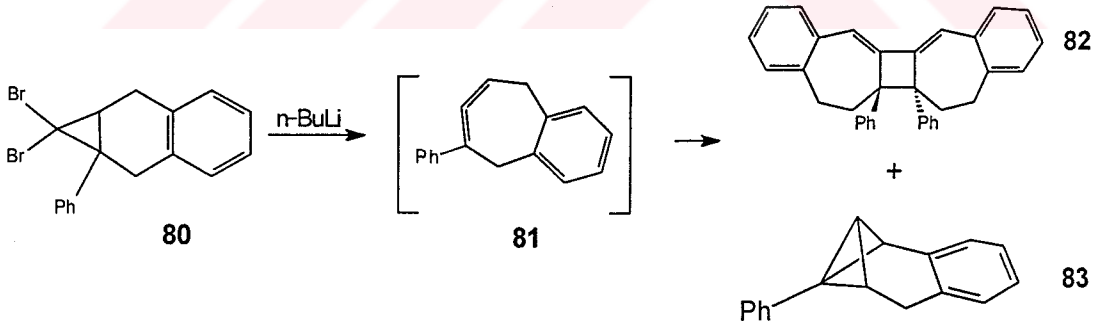
Şema 1.18. Metoksi türevi allen'in (**93**) karbenoid yöntemiyle sentezi

Azizoğlu, karbenoid yöntemini uygulayarak 1,2-sikloheptadien (3)'in bir türevi olan allen **79**'u sentezlemeyi amaçlamış ve izole edilen dimerlerin allen araürünü **79**'un üzerinden oluştuğunu göstermiştir (Azizoğlu, 2004) (Şema 1.19).



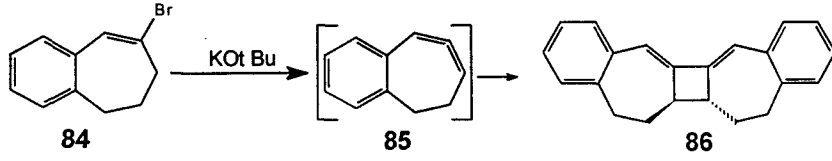
Şema 1. 19. Allen 79'un karbenoid yöntemi ile sentezi

Ayrıca Jelinek-Fink ve grubu aynı yöntemi 1,2-sikloheptadien benzo türevi olan allen **81**'in sentezi için uygulamış allenin dimer ürünü olan **82**'yi izole ederek **81**'in oluştuğunu ortaya koymuştur (Jelinek-Fink ve ark., 1991) (Şema 1.20).



Şema 1. 20. Allen 81'in karbenoid yöntemi ile sentezi

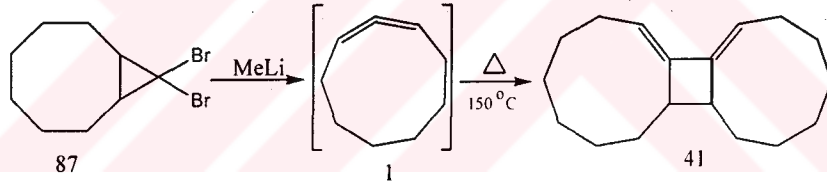
Yıldız ve arkadaşları, 1-bromo-3,4-benzosikloheptadien'den (**84**) HBr eliminasyon yöntemiyle allen **85**'i sentezlemeyi başarmış ve allen **85**'in dimer ürünlerini izole etmişlerdir (Yıldız ve ark., 1993) (Şema 1.21).



Şema 1. 21. Allen 85'in dehidrohalojenasyon yöntemi ile sentezi

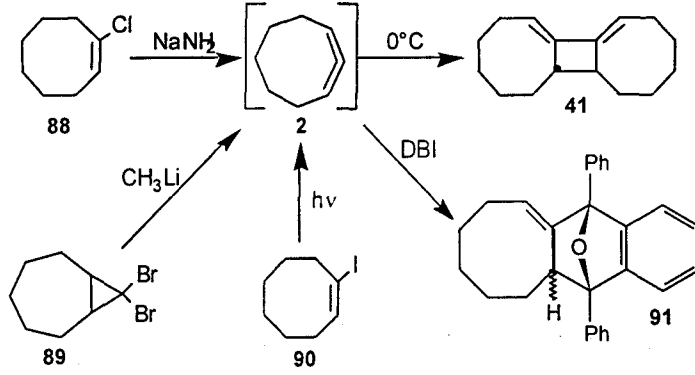
1,2-Siklononadien (1) ilk kez 1951 de Blomquist ve grubu tarafından sentezlenmiş olup yapısı en iyi incelenmiş siklik allenlerden birisidir (Blomquist ve ark., 1951). Allen 1, 10° lik bir deformasyon açısı ve 5 kkal / mol' un altında bir gerilim enerjisine sahiptir.

Daha sonra Skattebol bileşiğini karben katılma ürünü 87 üzerinden karbenoid yöntemiyle daha kolay ve yüksek bir verimle sentezlemiştir (Skattebol ve Solomon, 1969). Bu siklik allen izole edilebilecek kadar kararlı olup 150 °C'nin üzerinde dimerize olmaktadır (Şema 1.22).



Şema 1. 22. 1,2-Siklookten'in (1) karbenoid yoluyla eldesi

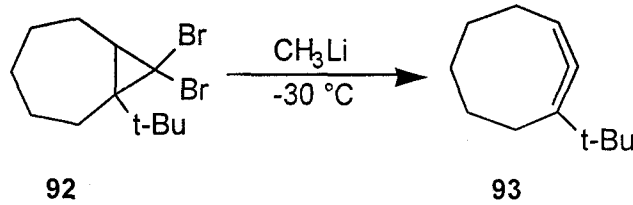
Bu genel iki basamaklı yaklaşım, diğer siklik allen sentezlerine de geniş bir şekilde uygulanmaktadır. 1,2-Siklooktadien'in (2) sentezi, ilk olarak 1961'de Ball ve Landor tarafından gerçekleştirilmiştir (Ball ve Landor, 1961). 1-Klorosiklookten'den (88) HCl eliminasyonu ile allen dimeri olduğu kabul edilen 41 izole edilmiştir (Şema 1.23). Daha sonra Wittig aynı yöntemi kullanarak 2'yi 1,3-difenilbenzoizofuran (DBI) ile yakalamayı başarmıştır (Wittig, 1968). Marquis ve Gardner 2'nin sentezinde karbenoid yöntemini uygulamışlar ve dibrom karben katılma ürünü 89'u MeLi ile ilgili allene dönüştürmüşlerdir. Bu yöntem muhtemelen 2'nin sentezi için en iyi yoldur (Marquis ve Gardner, 1966). Kropp, 2'nin, 1-iyodosiklookten'in (90) metanol içindeki fotolizinden de oluşabileceğini ileri sürmüştür (Kropp ve ark., 1983) (Şema 1.23).



Şema 1. 23. 1,2-Siklononadien'in (2) sentez reaksiyonları

1,2-Siklooktadien (2), kolay dimerize olmasına rağmen, aşağı sıcaklıklarda ve seyreltik çözeltilerde, NMR ve IR analizleri için yeterli kararlılığa sahiptir (Visser, 1972). IR gerilme frekansı 1950 cm^{-1} olup, bu değer 1,2-siklononadien'in (1) gerilme frekansı olan 1956 cm^{-1} den biraz küçüktür (Johnson, 1989). Semiampirik MO hesaplamalarında gerilimin artması ile IR gerilme frekansındaki bu düşüşü desteklemektedir (Johnson, 1989).

1,2-Siklooktadien'in (2) izole edilebilecek kadar kararlı bir türevi olan 93'ü 1986' da ilgili dibrom bileşiği 92'nin MeLi ile reaksiyonu sonucu Prive tarafından sentezlenmiştir (Prive ve Jonhson, 1986; 1991) (Şema 1.24).



Şema 1. 24. Dibrom karben 92 bileşiğinin MeLi ile reaksiyonu

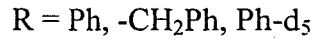
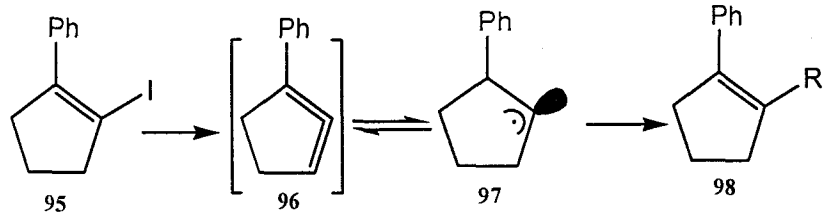
İzole edilen 93'ün, saflaştırılabilecek kadar kararlı olduğu belirlenmiş ve yapısı spektroskopik yöntemlerle incelenmiştir. Karakteristik allen gerilme frekansı 1942 cm^{-1}

'de olup, allenik karbon atomlarının rezonans frekansları $^{13}\text{C-NMR}$ ' da; 202.2, 117.7 ve 94.4 ppm'de gözlenmiştir.

1.3. ÇALIŞMANIN AMACI

Fenil sübstitüe beş ve altı üyeli halkalı allen sentezi mevcut olmasına rağmen yedili halkanın sentezi henüz gerçekleştirilmemiştir. Allen birimine bağlı sübstitüentler, sentezler de alkin oluşumunu engellenmesine karşılık, bileşikteki gerilimi daha da arttırdığından son yıllarda, sübstitüe halkalı allenlerin sentezleri ve izolasyonları yoğun bir çalışma sahası oluşturmuştur.

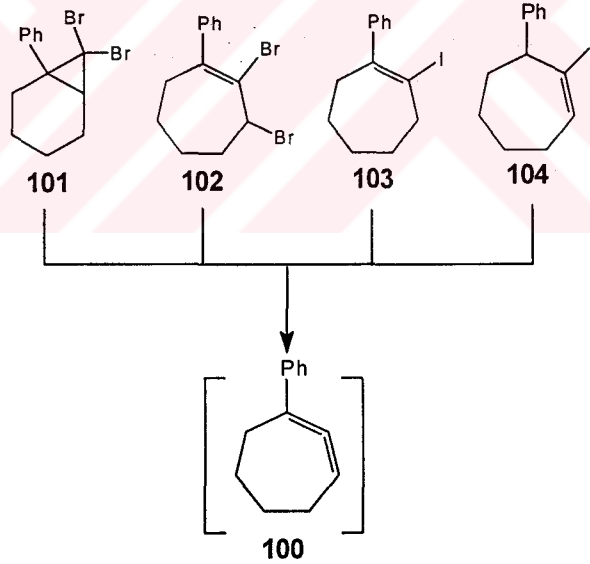
Ceylan ve grubu, alkin oluşumunu engellemek için 2-fenil-1-iyodosiklopenten **95**'i sentezleyip, bu bileşiğin benzen içerisinde $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de kapalı tüpte $\text{KO}t\text{-Bu}$ ile reaksiyonundan 1-fenil-1,2-siklopentadien'in (**96**) (En gerilimli halkalı allen) oluştuğuna dair deliller elde etmişlerdir (Ceylan ve ark., 2003). Bu reaksiyonda izole edilen ürünlerin allen ile dengede olan diradikal üzerinden oluştuğu tahmin edilmektedir (Şema 1.25).



Şema 1. 25. 1-Fenil-1,2-siklopentadien'in (**96**) sentezi

Bu çalışmada, aynı reaksiyon, daha az gerimli allen olan 1-fenil-1,2-sikloheptadien'in (100) sentezi için uygulanıp ve ara ürünün allen mi, diradikal mi olduğu araştırılacaktır.

Ayrıca bu çalışmada karbenoid (Doering-Moore-Skattebol yöntemi) ve Zn ile dehalojenasyon yöntemleri de kullanılarak 1-fenil-1,2-sikloheptadien (100) sentezlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla, allen öncüleri olan 101, 102, 103 ve 104 bileşikleri sentezlenecektir. Daha sonra bu allen öncülerinden 101'e karbenoid, 102'ye çinko katalizli Br₂ eliminasyonu, 103 ve 104'e ise baz katalizli HI eliminasyon yöntemleri ile 1-fenil-1,2-sikloheptadien'in (100) sentezi hedeflenmektedir. Hedeflenen ara ürünün oluştuğu 1,3-difenilbenzoizofuran, stiren ve furan ile yakalanması ve [2+2] dimerleşme ürünlerinin izolasyonu ile mümkün olacaktır. İzole edilecek ürünlerin yapı karakterizasyonunun yapılması ürünlerin oluşum mekanizmalarının aydınlatılmasını sağlayacaktır (Şema 1. 26).



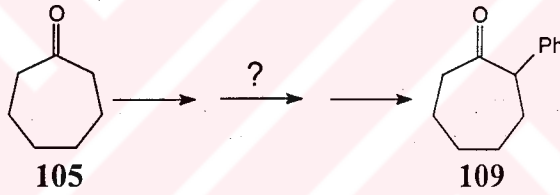
Şema 1.26. 1-Fenil-1,2-sikloheptadien (100)'in sentezi için gerekli allen öncüleri

2. MATERYAL VE YÖNTEMLER

2.1. 1-İyodo-2-Fenilsiklohepten (103) ve 1-İyodo-7-Fenilsiklohepten'in (104) Sentezi ve Reaksiyonları

Çalışmamızın ilk bölümünde; gerilimli halkalı allen türevi olan 1-fenil-1,2-sikloheptadien (100), 1-iyodo-2-fenilsiklohepten (103) ve 1-iyodo-7-fenilsiklohepten'den (104) HI eliminasyonu ile sentezlenmeye çalışıldı.

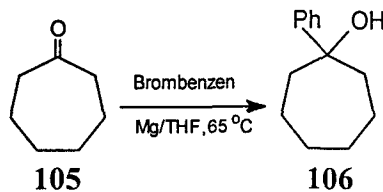
Çıkış bileşikleri 103 ve 104'ün sentezi için sikloheptanon (105) başlangıç maddesi olarak alındı. Sikloheptanon (105) literatürde bilinen yöntemlerin uygulanmasıyla 2-fenilsikloheptanon'a (109) dönüştürüldü.

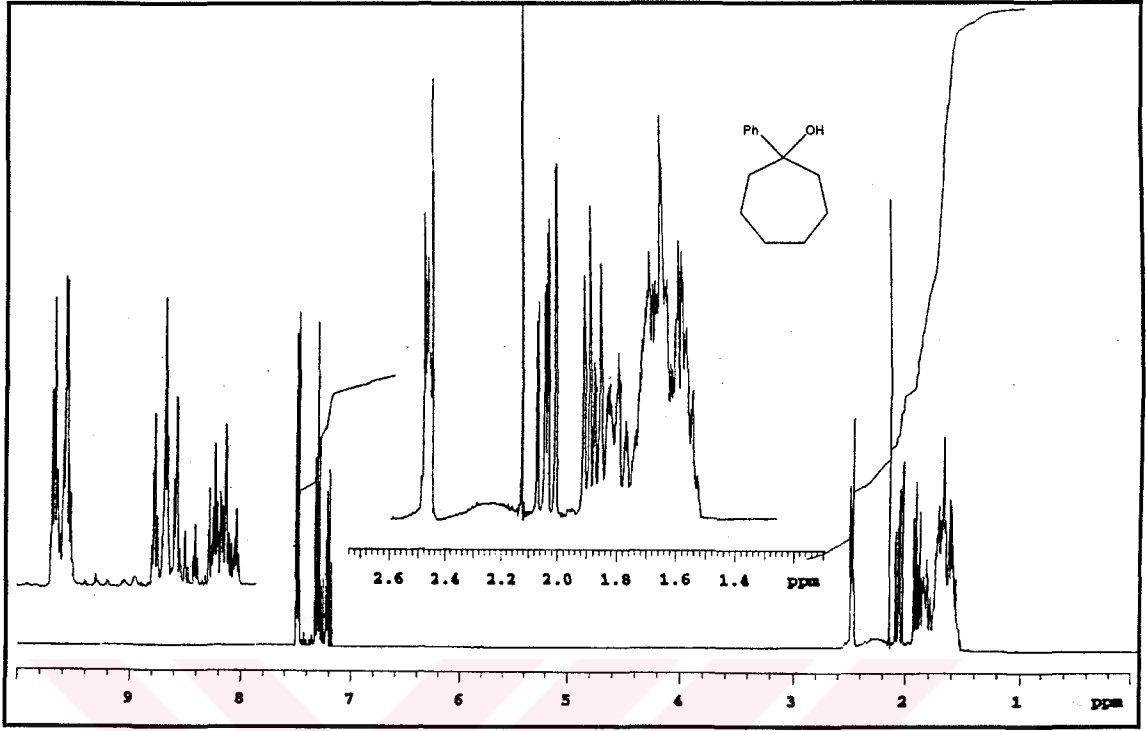


2.1.1. 1-Fenilsikloheptanol'un (106) Sentezi

Ketonların, grignard reaktifleri ile reaksiyonu sonucu; tersiyer alkoller yüksek verimle elde edilmektedir. Grignard reaktifleri ise reaksiyon ortamında ilgili alkil veya aril halojenürlerin metalik magnezyum ile muamelesiyle kolayca hazırlanmaktadır (Ceylan, 1995).

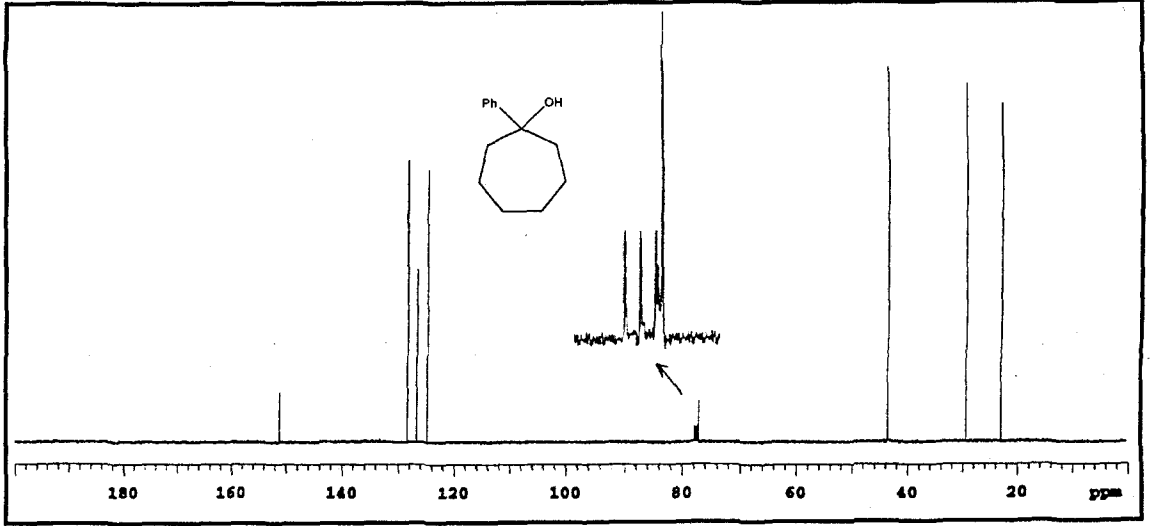
Sikloheptanon'un (105) fenilmagnezyum bromür (PhMgBr) ile reaksiyonu sonucunda, 1-fenilsikloheptanol'un (106) sentezi % 92 verimle gerçekleştirildi.





Şekil 2.1.1. 1-Fenilsikloheptanol'un (106) 400 MHz ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃)

1-Fenilsikloheptanol'un (106) 400 MHz ¹H-NMR spektrumu Şekil 2.1.1'de görülmektedir. $\delta = 7.48, 7.27$ ve 7.19 ppm'de gözlenen geniş multipletler aromatik protonlara ait sinyallerdir. Metilenik protonlardan ikisi $\delta = 2.47$ ppm'de multiplet verirken, $\delta = 2.22$ ppm'de görülen yayvan pik ise -OH protonuna aittir. Metilenik protonlardan ikisi $\delta = 2.08$ ppm, diğer sekiz metilenik proton ise $1.91-1.64$ ppm'de multiplet vermektedir.



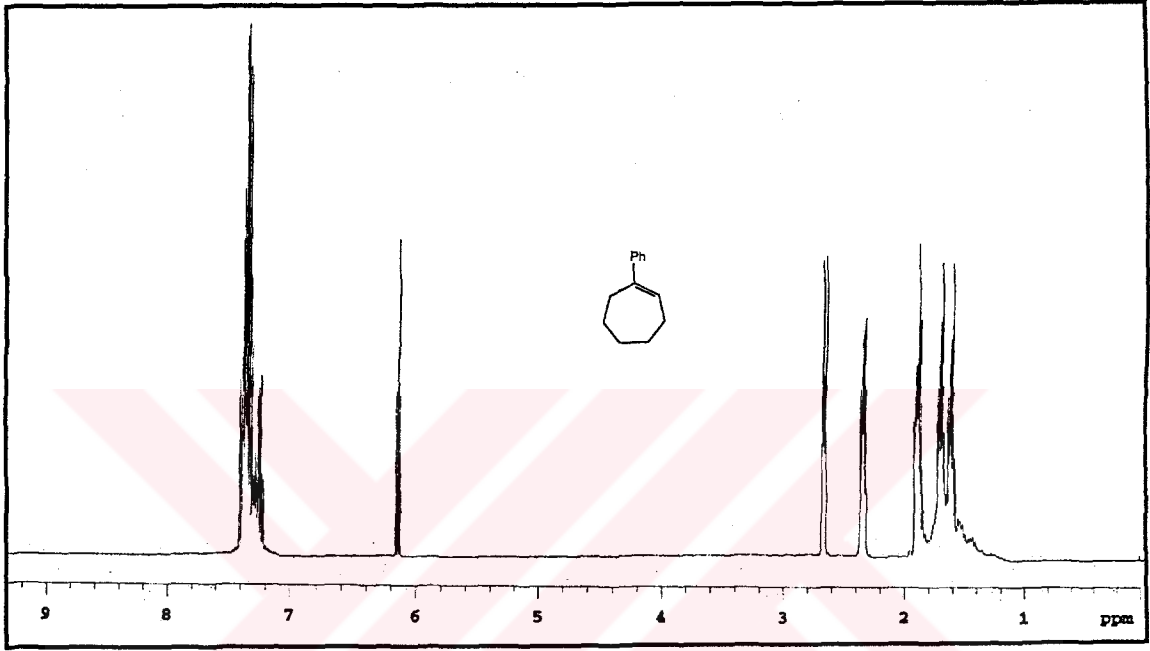
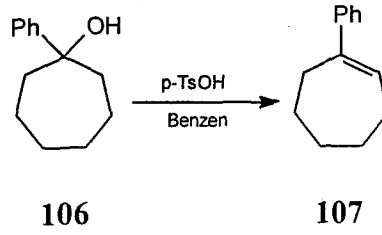
Şekil 2.1.2. 1-Fenilsikloheptanol'un (106) 100 MHz ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

Alkol **106**'nın ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 2.1.2'de görülmektedir. Spektrumda görülen sekiz sinyal yapıyla uyum içerisindedir. $\delta = 151.11$ ppm'de gözlenen şiddeti zayıf sinyal kuarterner benzen karbonuna aittir. Beş aromatik karbon ise $\delta = 128.32$ (2C), 126.65 ve 124.76 (2C) ppm'de rezonans olmaktadır. $-\text{OH}$ grubunun bağlı olduğu karbon ise $\delta = 76,98$ ppm' de rezonans olmaktadır. $\delta = 43.42$ (2C), 29.38 (2C) ve 22.80 (2C) ppm'ler deki üç sinyal altı alifatik karbona aittir.

2.1.2. 1-Fenilsiklohepten' in (107) Sentezi

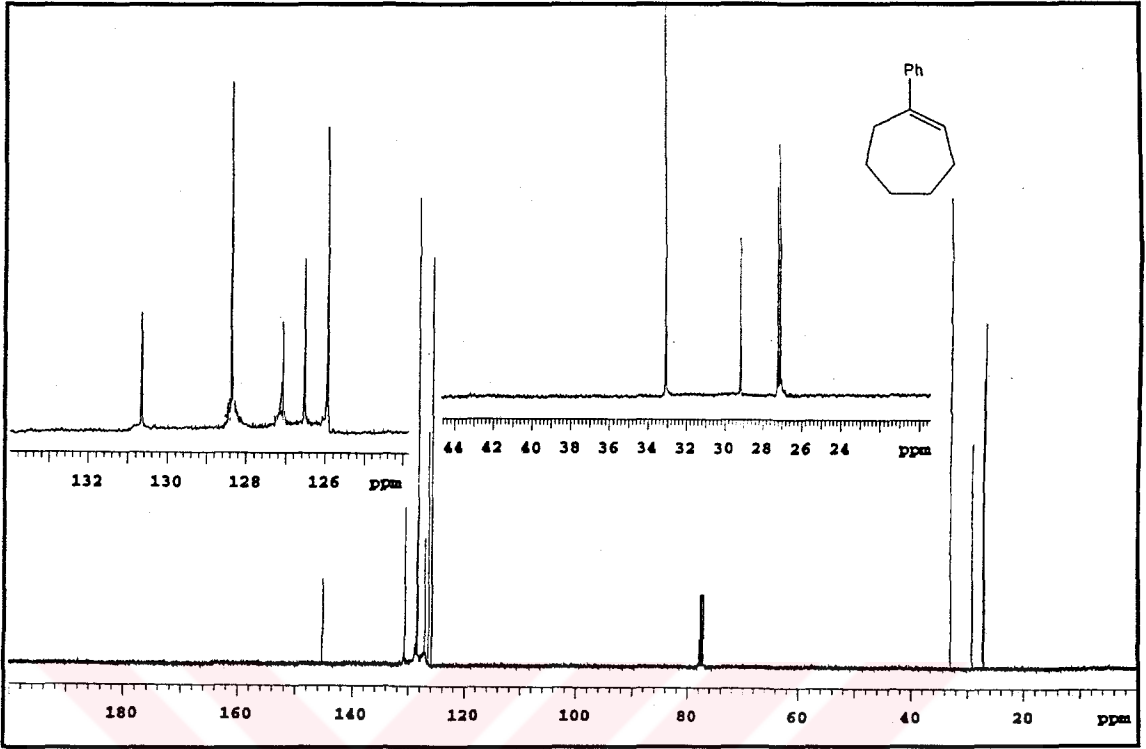
Alkoller asidik ortamda ısıtıldıkları zaman 1 mol su kaybederek ilgili alkenleri verirler (Budak 1999).

1-Fenilsikloheptanol (**106**) benzen içerisinde *para*-toluensülfonik asit (p-TsOH) ile geri soğutucu altında 4 saat kaynatılarak 1-fenilsiklohepten'in (**107**) sentezi % 93 verimle gerçekleştirildi.



Şekil 2.1.3. 1-Fenilsiklohepten'in (107) 400 MHz $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)

1-Fenilsiklohepten'in (107) 400 MHz $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 2.1.3) aromatik protonlar $\delta = 7.32$ ppm'de multiyet vererek rezonans olmaktadır. Olefinik proton komşu iki protonla etkileşerek $\delta = 6.15$ ppm'de ($J = 6.8$ Hz) triplet vermiştir. Alilik dört protondan ikisi (H_7) $\delta = 2.66$ ppm ve diğer ikisi ise (H_3) 2.35 ppm'de iki ayrı multiyet vermektedir. Diğer altı metilenik protonun rezonansı ise sırası ile $\delta = 1.89, 1.68$ ve 1.62 ppm'de multiyet olarak gözlenmektedir.

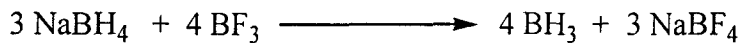


Şekil 2.1.4 1-Fenilsiklohepten'in (107) 100 MHz ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

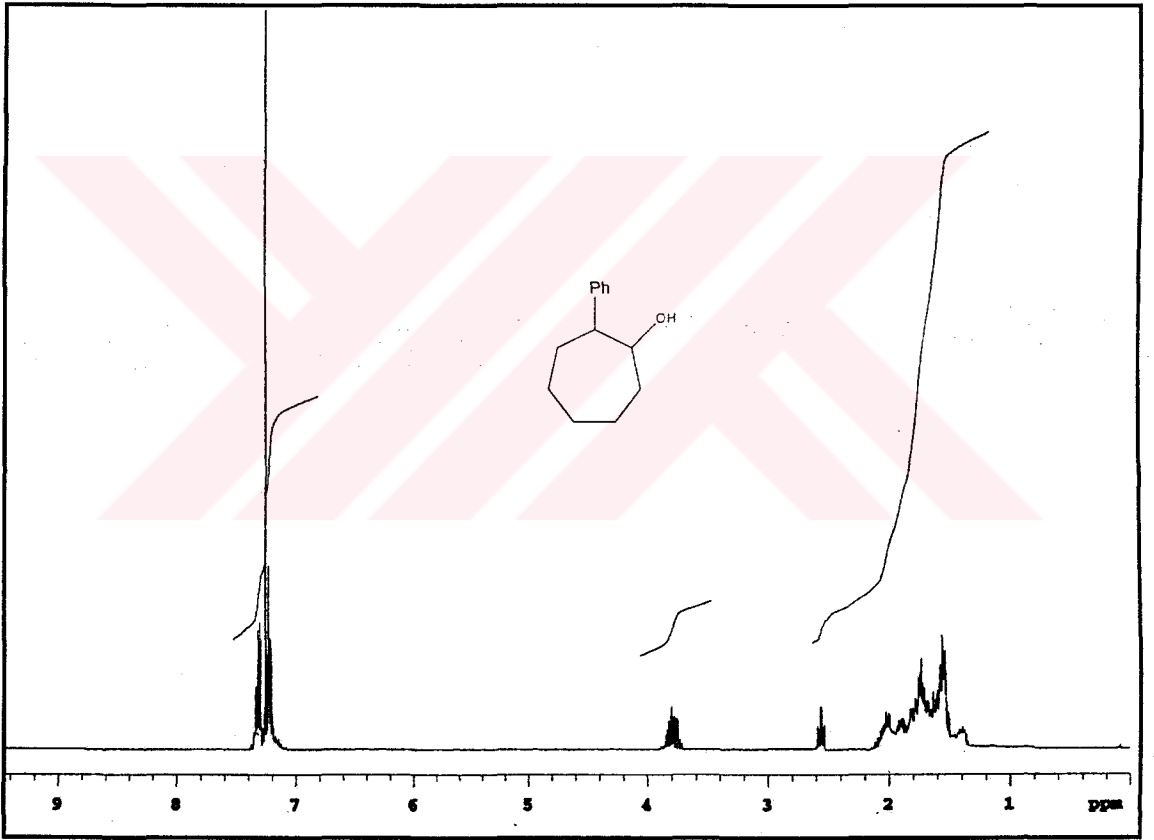
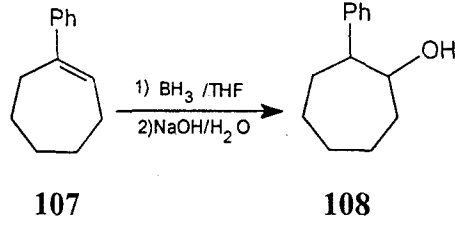
Alken 107'nin ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 2.1.4) gözlenen 10 sinyal yapı ile uyum içerisindedir. Olefinik bölgede görülen 6 sinyal sırasıyla $\delta = 145.25, 130.65, 128.38$ (2C), $127.10, 126.52$ ve 125.93 (2C) ppm'de rezonans olmaktadır. Diğer alifatik karbonlar beklenildiği gibi yukarı alanda $\delta = 33.07$ (2 C), $29.17, 27.22, 27.10$ ppm'de sinyal vermektedir.

2.1.3. 2-Fenilsikloheptanol'un (108) Sentezi

1-Fenilsiklohepten'in (107) mutlak THF' deki çözeltisi, azot atmosferinde önce boran (BH_3) ile muamele edildi. Boran reaksiyon ortamında sodyumborhidrür ve bortriflorürden aşağıdaki reaksiyona göre elde edildi.



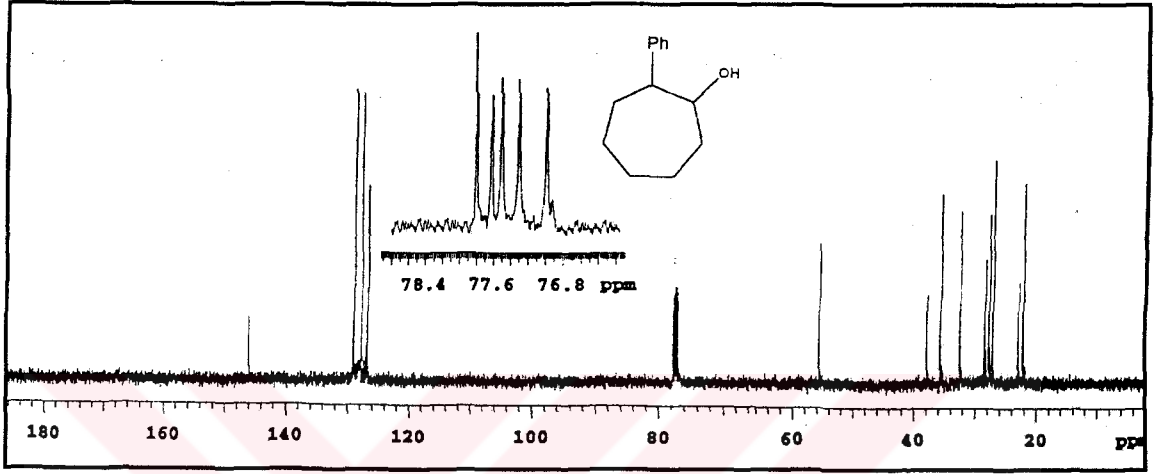
0°C'de 4 saatlik bir karıştırımdan sonra ortama sırasıyla NaOH ve %30'luk H₂O₂ çözeltisi ilave edilerek reaksiyon tamamlandı. Gerekli saflaştırma işlemlerinden sonra 2-fenilsikloheptanol (**108**) sentezi % 84 verimle gerçekleştirildi.



Şekil 2.1.5. 2-Fenilsikloheptanol'un (108) 400 MHz ¹H-NMR spektrumu

Şekil 2.1.5'de 2-fenilsikloheptanol'un (**108**) 400 MHz ¹H-NMR spektrumu görülmektedir. $\delta = 7.34$ ve 7.21 ppm'de görülen iki ayrı multiplet beş aromatik protona aittir. -OH grubunun bağlı olduğu -CH protonu $\delta = 3.80$ ppm'de multiplet vererek

rezonans olmaktadır. Fenil grubunun bağlı olduğu -CH protonu komşu iki proton ile etkileşerek $\delta = 2.55$ ppm'de triplet ($J = 4.4$ Hz) vermektedir. -OH protonu ve diğer metilenik protonlar $\delta = 2.06-1.54$ ppm arasında multipler vererek rezonans olmaktadır.

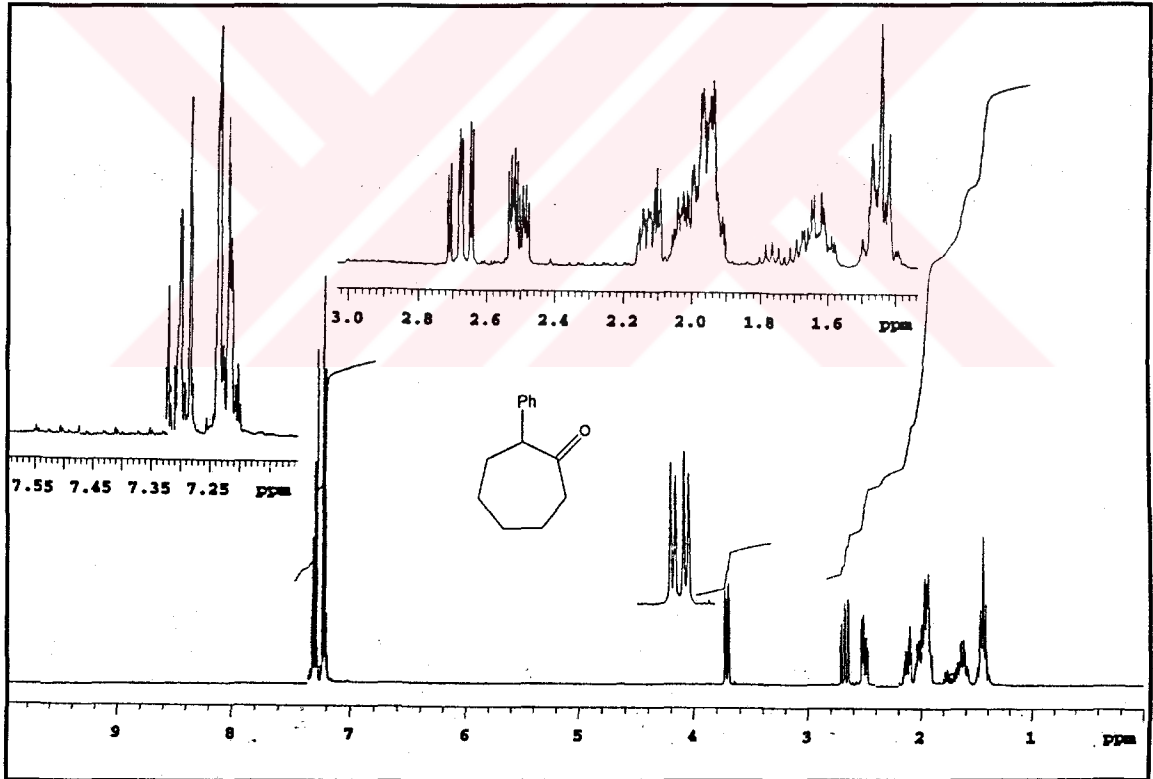
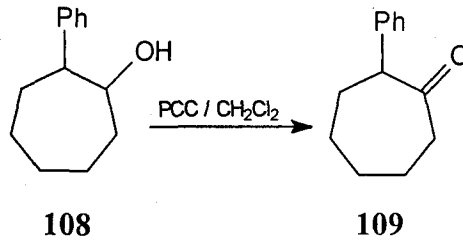


Şekil 2.1.6. 2-Fenilsikloheptanol'un (108) 100 MHz ^{13}C -NMR spektrumu

Alkol 108'in 100 MHz ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 2.1.6'da görülmektedir. Aromatik kuvarterner karbon $\delta = 146.08$ ppm'de sinyal vermiştir. Aromatik halka karbonları sırasıyla $\delta = 129.05$ (2C), 127.92 (2C) ve 126.85 ppm'de rezonans olmuştur. Spektrumun alifatik bölgesinde gözlenen 11 sinyal bileşiğin diastiyomer karışımından ibaret olduğunu göstermektedir. Bu tür reaksiyonlarda diastomer karışımının olduğu literatürde rapor edilmiştir (Schwartz, 1990). $\delta = 77.80-76.98$ ppm'de beklenildiği gibi -OH grubunun bağlı olduğu karbon atomları sinyal vermektedir. Fenil grubunun bağlı olduğu karbonlar çakışık olarak $\delta = 55.64$ ppm'de rezonans olmaktadır. Diğer halka karbonları ise sırası ile 37.79, 35.59, 32.34, 28.34, 28.19, 27.62, 27.46, 27.04, 22.86, 22.11 ppm'de rezonans olmuştur.

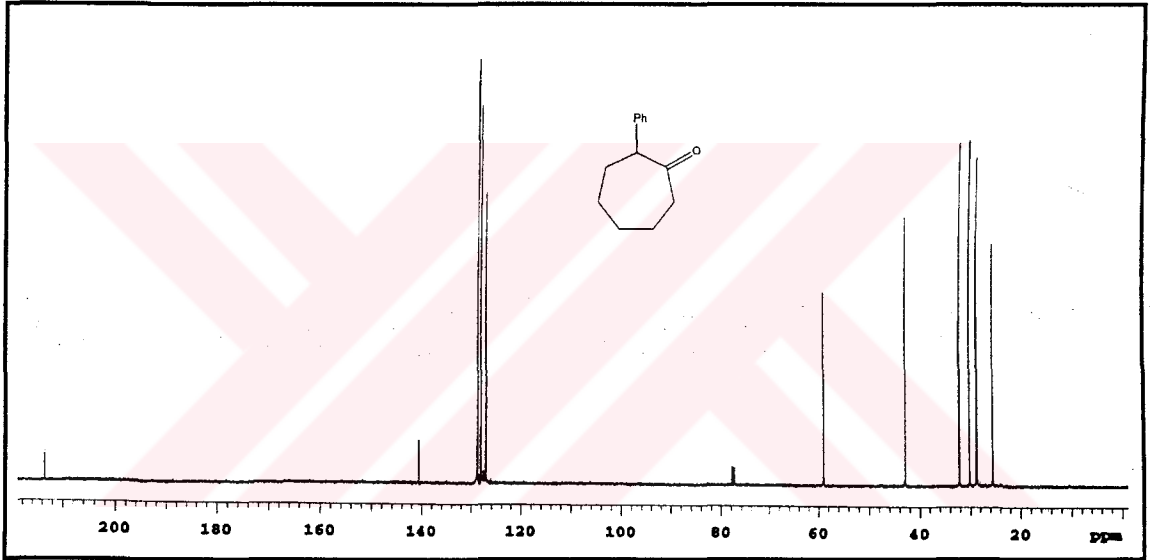
2.1.4. 2-Fenilsikloheptanon'un (109) Sentezi

2-Fenilsikloheptanol'un (108) metilenklorürdeki çözeltisi PCC (piridinyumklorokromat kompleksi) ile muamele edildi. 0 °C'de başlatılan reaksiyon, oda sıcaklığında 3 saat karıştırılarak tamamlandı. Kromatografik ayırmalardan sonra % 97 verimle 2-fenilsikloheptanon (109) elde edildi.



Şekil 2.1.7. 2-Fenilsikloheptanon'un (109) 400 MHz ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃)

Şekil 2.1.7’de 2-fenilsikloheptanon’un (109) 400 MHz ^1H -NMR spektrumu verilmiştir. Spektrumda aromatik protonlar $\delta = 7.30$ ve 7.22 ppm’de multiplerdir. Fenil grubunun bağlı olduğu -CH protonu $\delta = 3.71$ ppm’de komşu metilenik protonlarla etkileşerek dubletin dubletini ($J = 11.4, 4.0$ Hz) vermiştir. Karbonil grubuna komşu iki -CH₂ protonu AB sistemi vermiştir. Sistemin A kısmı $\delta = 2.67$ ppm’de ddd ($J = 13.2, 8.8, 3.3$ Hz) ve B kısmı ise $\delta = 2.51$ ppm’de dddd ($J = 13.2, 8.8, 3.3, 1.1$ Hz) vererek rezonans olmuştur. Diğer sekiz metilenik proton sinyalleri ise $\delta = 2.13, 1.97, 1.63$ ve 1.42 ppm’de multiplerdir.



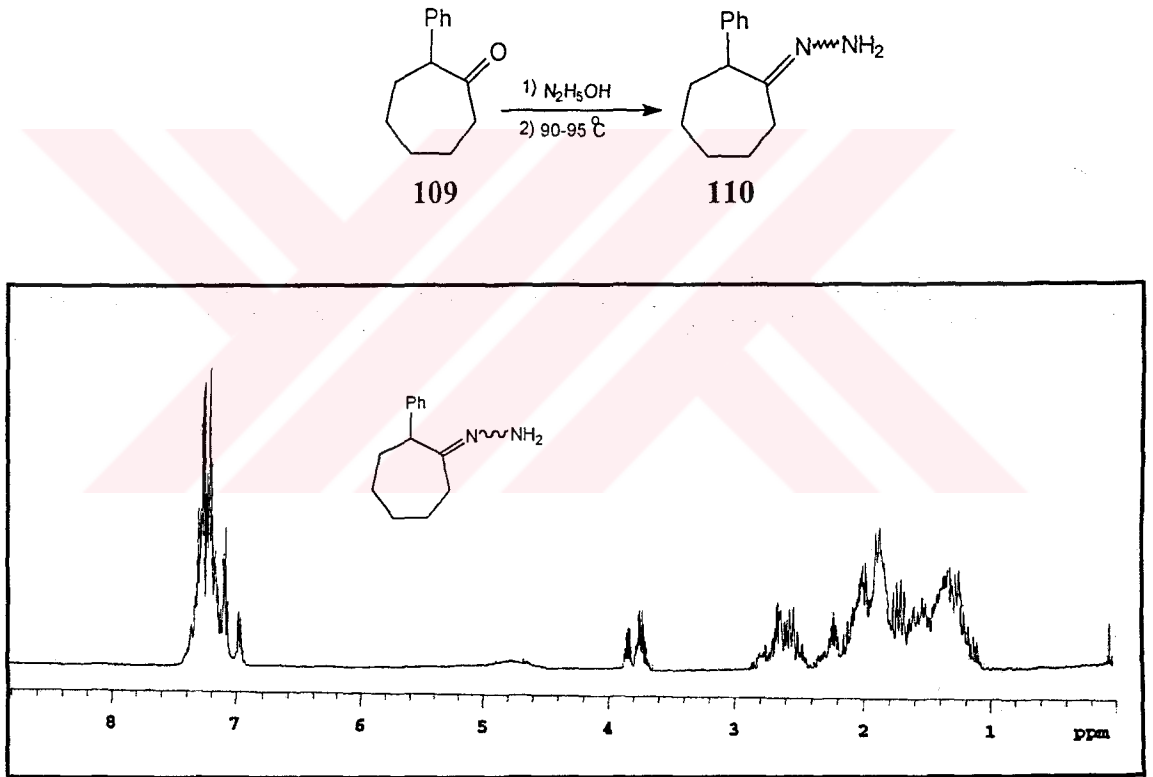
Şekil 2.1.8. 2-Fenilsikloheptanon’un (109) 100 MHz ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

Şekil 2.1.8’de 2-fenilsikloheptanon’un (109) 100 MHz ^{13}C -NMR spektrumu görülmektedir. Karbonil karbonu $\delta = 213.52$ ppm’de rezonans olmaktadır. Aromatik halkadaki kuarterner karbon $\delta = 140.61$ ppm’de rezonans olurken, aromatik halka karbonları $\delta = 128.73$ (2C), 128.11 (2C) ve 127.10 ppm’de rezonans olmuştur. Fenil grubunun bağlı olduğu karbonun sinyali $\delta = 58.99$ ppm’de görülürken, beş alifatik karbon sinyali ise $\delta = 42.89, 32.20, 30.23, 28.78$ ve 25.58 ppm’de görülmektedir.

2.1.5. *Syn* ve *anti* 2-fenilsikloheptanhidrazon'un (110) sentezi

Ketonlar, hidrazin ile muamele edildiklerinde kolayca hidrazon bileşiklerine dönüşürler. Eğer keton simetrik değil ise *syn* ve *anti* izomer karışımı oluşur (Ceylan, 1995).

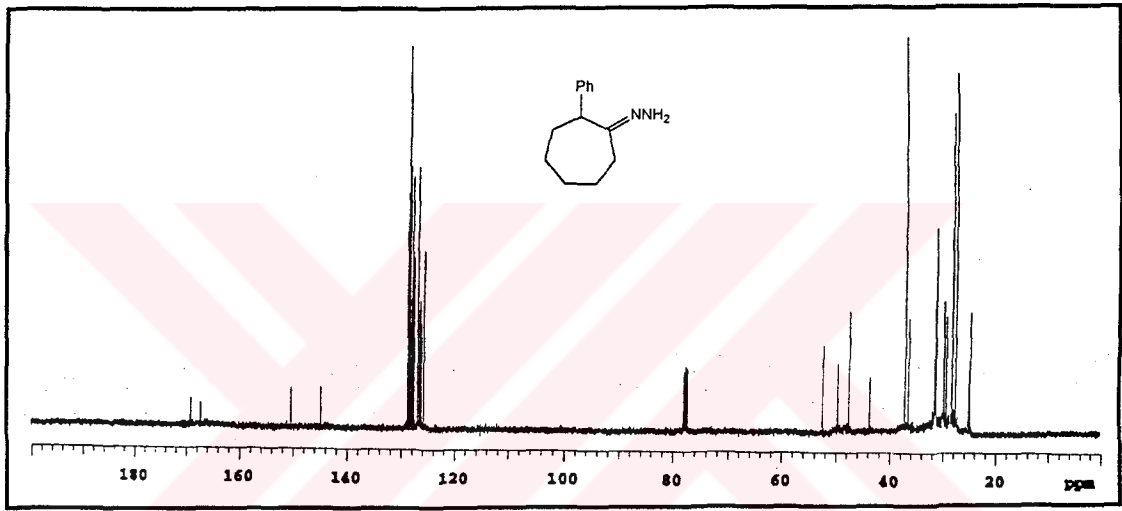
2-Fenilsikloheptanon'un (109) etanoldeki çözeltisi üzerine, hidrazinhidrat ve trietilamin karışımı ilave edilip 4 saat 90-95 °C' de ısıtıldı. Gerekli saflaştırma işleminden sonra % 93 verimle *syn* ve *anti* 2-fenilsikloheptanhidrazon (110) karışımı 2:1 oranında elde edildi.



Şekil 2.1.9. *Syn* ve *anti* 2-fenilsikloheptanhidrazon' un (110) 400 MHz ¹H-NMR spektrumu CDCl₃)

Bu iki izomer kromatografik yöntemlerle birbirlerinden ayıramadı. Bu nedenle karışım halinde ¹H ve ¹³C-NMR spektrumu alındı. Hidrazon karışımı 110'un 400 MHz ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 2.1.9) görüldüğü gibi hidrazon ve bazı metilenik protonların rezonans sinyalleri, diğer izomerin sinyalleri ile çakışmış olduğundan spektrumda açık

bir biçimde görülmemektedir. Spektrumda aromatik protonların sinyalleri $\delta = 7.36-7.07$ ppm arasında multipler olarak görülmektedir. İzomerlerin $-\text{NH}_2$ proton sinyalleri çakışık ve yayvan olarak $\delta = 4.89-4.62$ ppm arasında rezonans olmaktadır. $\delta = 3.84$ ve 3.74 ppm'deki iki ayrı multipler ise *syn* ve *anti* izomerlerin fenil grubunun bağlı olduğu $-\text{CH}$ protonlarına aittir. Çift bağa komşu metilenik protonlar $\delta = 2.71-2.51$ ppm'de, diğer metilenik halka protonları ise $\delta = 2.26-1.21$ ppm arasında multipler vererek rezonans olmaktadır.

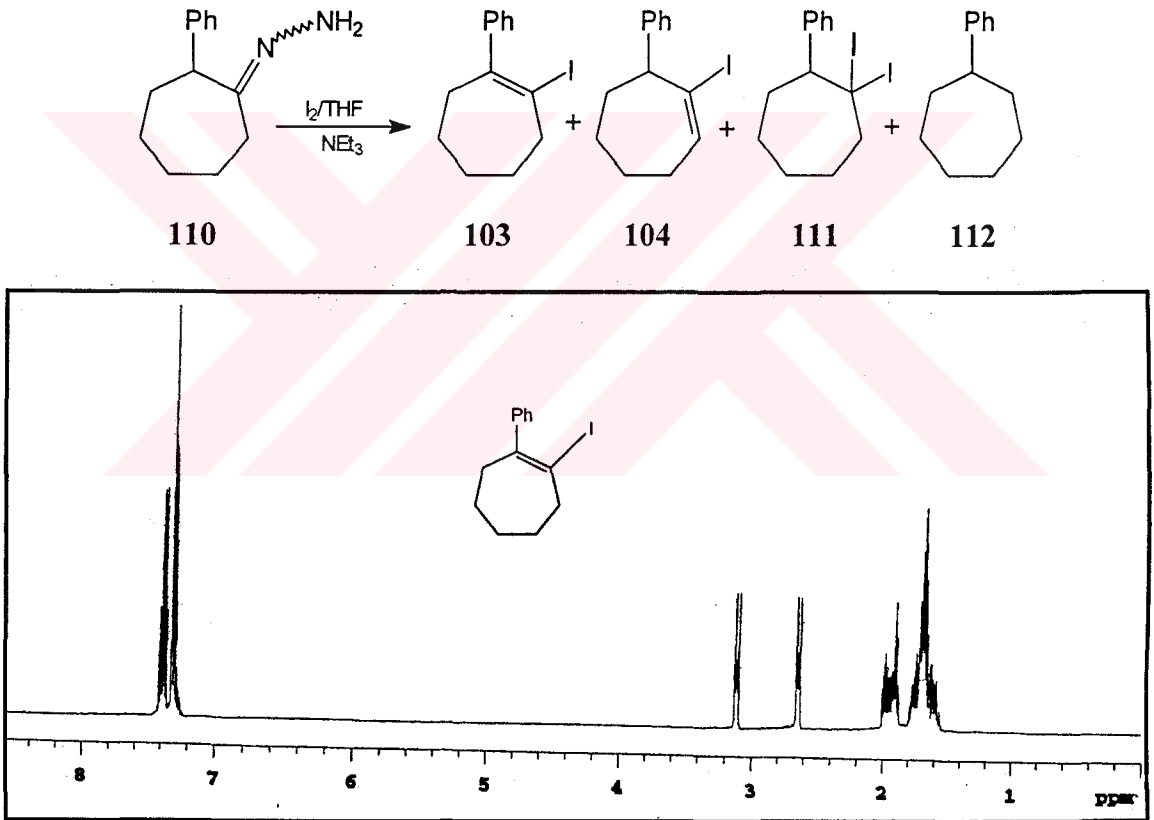


Şekil 2.1.10. *Syn* ve *anti* 2-fenilsikloheptanhidrazon'un (110) 100 MHz ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

Syn ve *anti* 2-fenilsikloheptanhidrazon'un (110) ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 2.1.10'da görülmektedir. Spektrumda görüldüğü gibi $-\text{C}=\text{N}-$ karbon atomları $\delta = 169.05$ ve 167.10 ppm'de rezonans olurken, aromatik kuvarterner karbonlar $\delta = 150.02$ ve 144.76 ppm'de rezonans olmaktadır. Diğer aromatik karbonlar ise $\delta = 129.44$, 128.72 (2C), 128.67 , 128.56 (2C), 128.51 , 127.91 , 126.94 , ve 125.78 ppm'de birbirine çok yakın olarak rezonans olmuşlardır. Fenil grubunun bağlı olduğu karbonlar $\delta = 52.65$ ve 49.44 ppm'de görülmektedir. Metilenik karbonlar ise 47.35 , 43.74 , 37.12 , 37.10 , 31.27 , 30.23 , 29.75 , 28.27 , 27.54 , 24.81 ppm'de rezonans olmaktadır.

2.1.6. 1-İyodo-2-fenilsiklohepten (103) ve 1-iyodo-7-fenilsiklohepten'ün (104) Sentezi

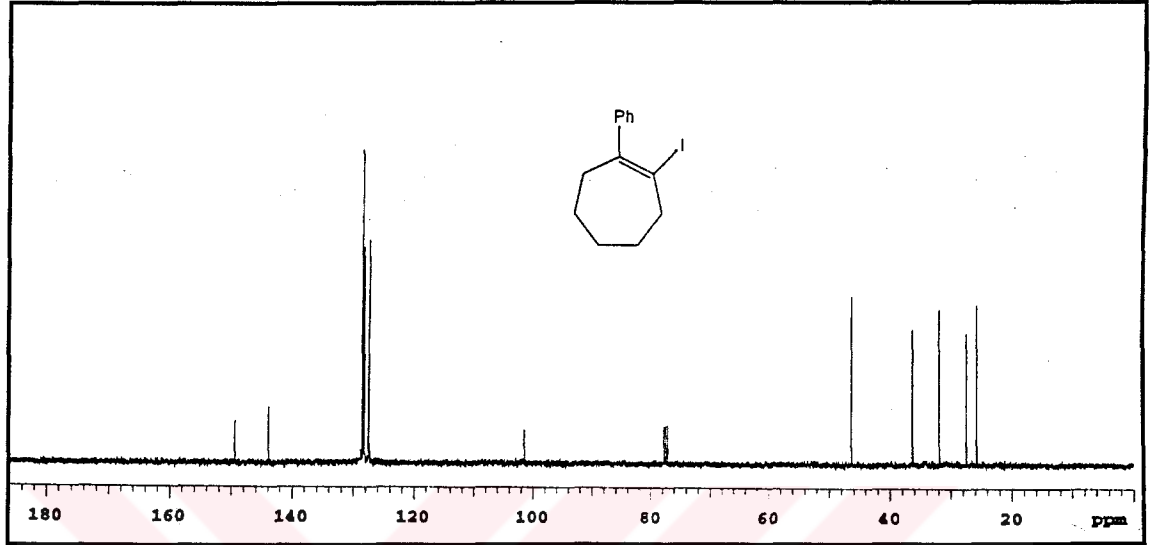
2-Fenilsikloheptahidrazon'un (110) mutlak trietilamindeki (NEt_3) çözeltisine, iyotun THF'deki doymun çözeltisi hızlıca ilave edilerek bir gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Gerekli saflaştırma ve kromatografik ayırmalardan sonra % 3 verimle fenilsikloheptan (112), % 5 verimle 1,1-diiyodo-2-fenilsikloheptan (111), % 23 verimle 1-iyodo-2-fenilsiklohepten (103) ve % 27 verimle 1-iyodo-7-fenilsiklohepten (104) elde edildi. 111'in kolondan ayrılmasına rağmen oda sıcaklığında birkaç gün içerisinde 103 ve 104'e dönüştüğü gözlemlendi. Bu yüzden, bu bileşiğin spektroskopik analizleri yapılamadı.



Şekil 2.1.11. 1-İyodo-2-fenilsiklohepten'in (103) 400 MHz $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)

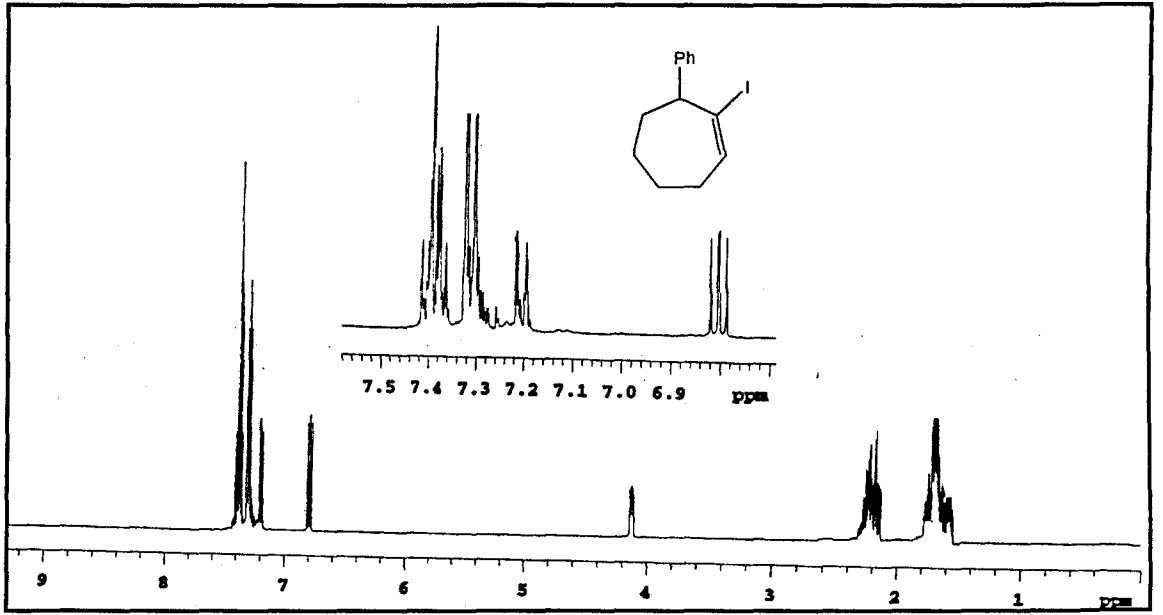
1-İyodo-2-fenilsiklohepten'in (103) $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 2.1.11) $\delta = 7.41$ ve 7.21 ppm'de aromatik protonlar iki ayrı multiplet vererek rezonans olmaktadır. Çift bağa komşu metilenik protonlar $\delta = 3.10$ ppm ve $\delta = 2.63$ ppm'de dubletin dubleti

olarak gözlenmektedir. İyot atomuna komşu protonlar multiyet vererek rezonans olmaktadır. Diğer -CH₂ protonları ise $\delta = 1.96$ ve 1.71 ppm'de multiyet vermektedir.



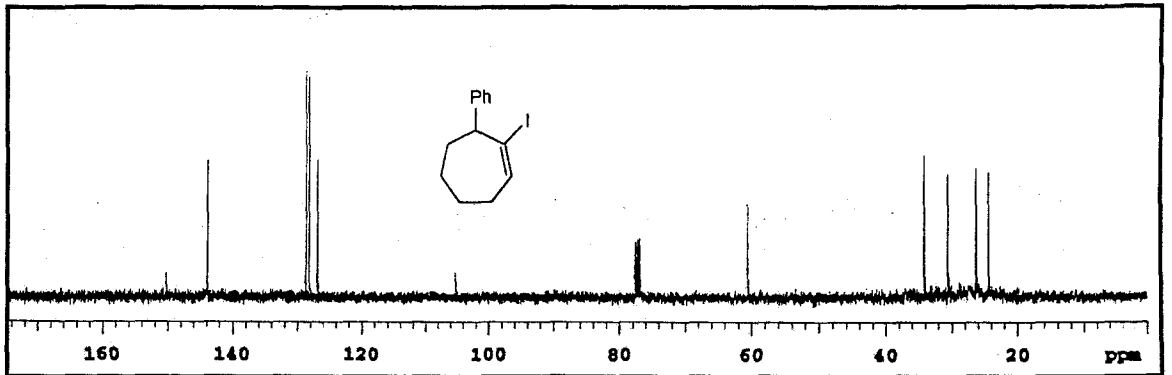
Şekil 2.1.12. 1-İyodo-2-fenilsiklohepten'in (103) 100 MHz ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃)

103 Bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumunda (Şekil 2.1.12) görülen onbir sinyal yapı ile uyum içerisindedir. Aromatik halkadaki kuarterner karbon $\delta = 149.44$ ppm'de, fenil grubunun bağlı olduğu olefinik kuarterner karbon ise $\delta = 143.93$ ppm'de rezonans olmuşlardır. Aromatik halka karbonları $\delta = 128.73$ (2C), 128.49 (2C) ve 127.50 ppm'de sinyal vermişlerdir. İyodun bağlı olduğu kuarterner olefinik karbon $\delta = 101.70$ ppm'de sinyal verirken, alifatik karbonlar $\delta = 46.37$, 36.32 , 31.89 , 27.51 , 25.71 ppm'de rezonans olmuşlardır.



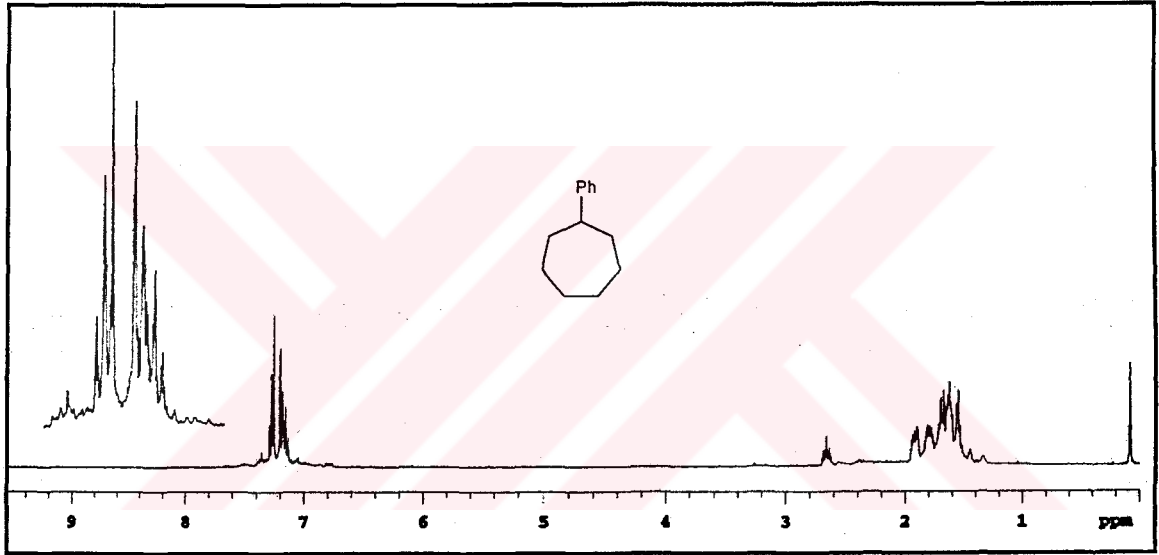
Şekil 2.1.13 1-İyodo-7-fenilsiklohepten'in (104) 400 MHz ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃)

1-İyodo-7-fenilsiklohepten'in (104) 400 MHz ¹H-NMR spektrumu Şekil 2.1.13'de görülmektedir. Aromatik protonlar $\delta = 7.42-7.18$ ppm arasında geniş bir alanda multipl olarak rezonans olmaktadır. Olefinik proton komşu protonlarla etkileşerek $\delta = 6.80$ ppm'de dubletin dubleti ($J = 7.0, 5.9$ Hz) vermektedir. $\delta = 4.15$ ppm'de ki dubletin dubleti ($J = 7.0, 4.0$ Hz) ise fenil grubunun bağlı olduğu -CH protonuna aittir. Halkadaki diğer metilenik protonlar $\delta = 2.23$ ppm ve $\delta = 1.70$ ppm'de rezonans olmaktadır.



Şekil 2.1.14. 1-iyodo-7-fenilsiklohepten'in (104) 100 MHz ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃)

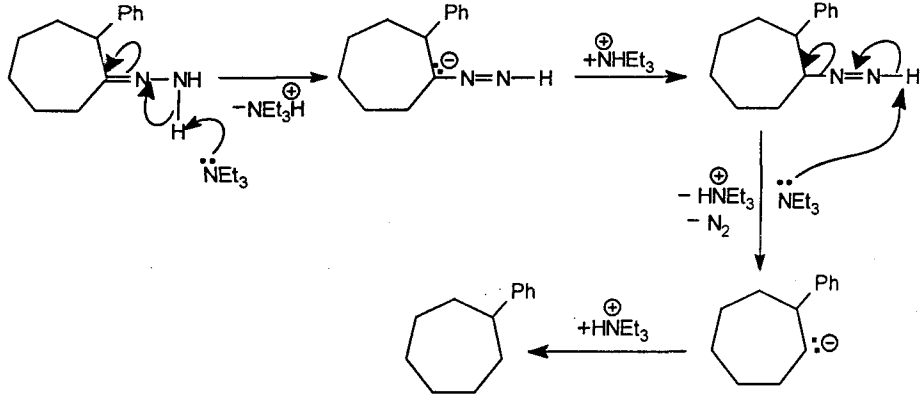
1-İyodo-7-fenilsiklohepten'in (104) 100 MHz ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 2.1.14) görülen onbir sinyal yapı ile uyum içerisindedir. Aromatik halkadaki kuarterner karbon $\delta = 150.26$ ppm'de rezonans olmuştur. $\delta = 143.89$ ppm'deki sinyal ise olefinik karbona aittir. $\delta = 128.69$ (2C), 128.54 (2C) ve 126.93 ppm'deki sinyaller ise beş aromatik karbonun sinyalleridir. İyodun bağlı olduğu olefinik karbon $\delta = 105.21$ ppm'de sinyal verirken, aromatik halkanın bağlı olduğu karbon ise $\delta = 60.59$ ppm'de rezonans olmaktadır. Metilenik karbonlar ise sırasıyla $\delta = 34.12$, 30.55, 26.25 ve 24.38 ppm'de sinyal vermiştir.



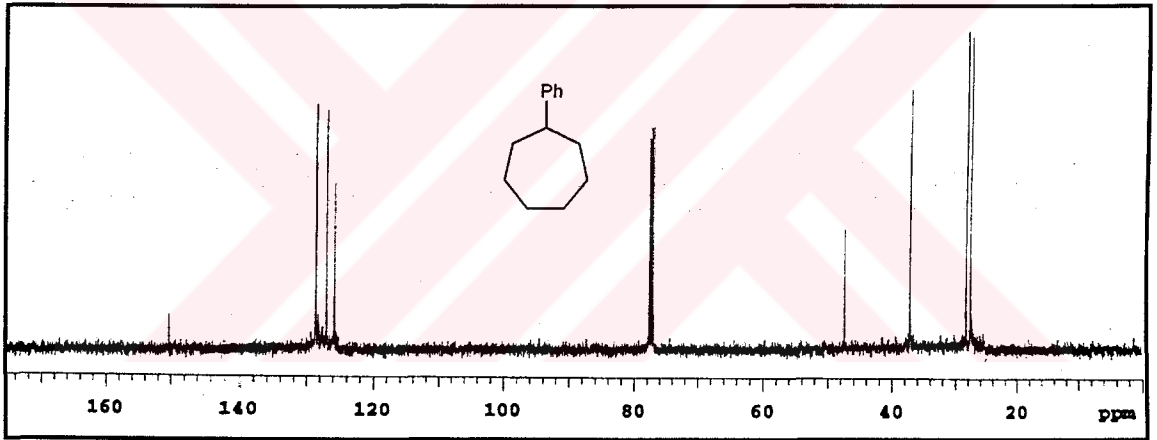
Şekil 2.1.15. Fenilsikloheptan'ın (112) 400 MHz ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)

Fenilsikloheptan'ın (112) ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 2.1.15) görüldüğü gibi aromatik protonlar $\delta = 7.28$ - 7.17 ppm arasında multiplet vererek rezonans olmaktadır. Fenil grubunun bağlı olduğu $-\text{CH}$ protonu komşu protonlarla etkileşerek $\delta = 2.67$ ppm'de pentet vermektedir. Metilenik protonlar $\delta = 1.92$, 1.81 ve 1.62 ppm'de multiplet vererek rezonans olmaktadır.

Fenilsikloheptan'ın (112) oluşumu için aşağıdaki mekanizma önerilebilir.



Şema 2.1.1. Fenilsikloheptan'ın (112) oluşumu için önerilen mekanizma



Şekil 2.1.16. Fenilsikloheptan'ın (112) 100 MHz ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

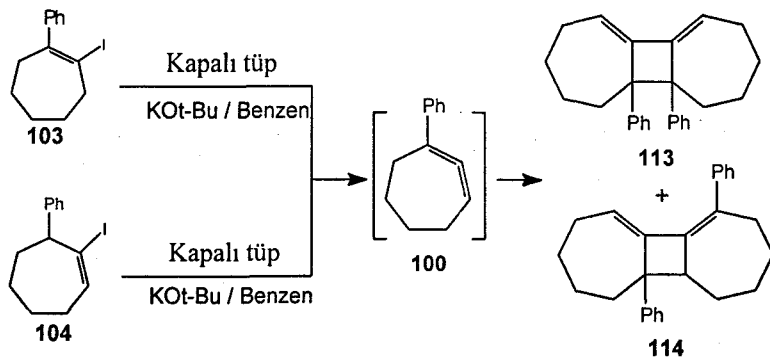
Fenilsikloheptan'ın (112) ^{13}C -NMR spektrumu şekil 2.1.16'da görülmektedir. Aromatik kuvarterner karbon $\delta = 150.25$ ppm'de rezonans olurken, aromatik halka karbonları sırasıyla $\delta = 128.51$ (2C), 126.91 (2C) ve 125.72 ppm'de rezonans olmaktadır. Fenil grubunun bağlı olduğu karbonun sinyali $\delta = 47.29$ ppm'de sinyal vermiştir. Diğer alifatik karbonlar beklenildiği gibi yukarı alanda $\delta = 37.06$ (2C), 28.19 (2C), 27.47 (2C) ppm'de rezonans olmuşlardır.

2.1.7. 1-Fenil-1,2-sikloheptadien'in (100) Sentezi ve 1,3-difenilbenzoizofuran Furan ve Stiren ile Yakalanma Reaksiyonları.

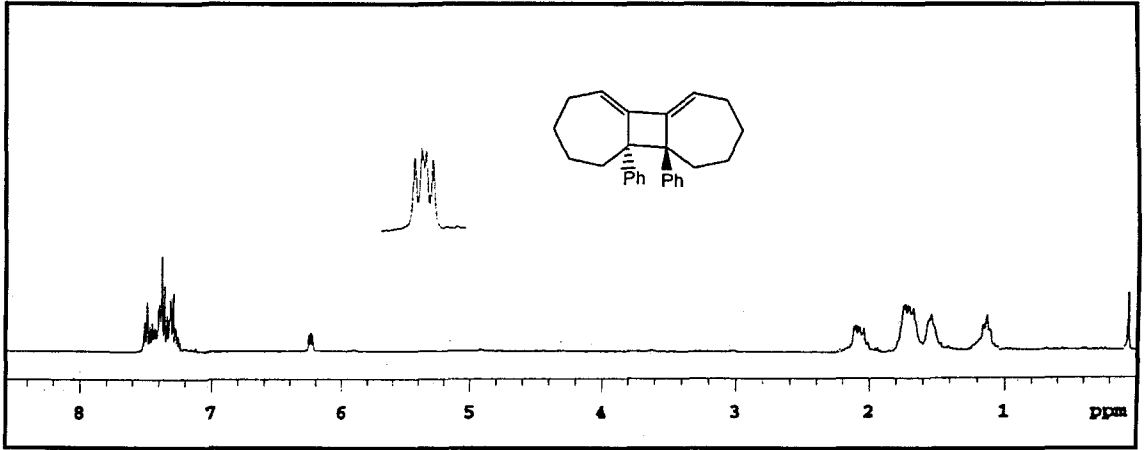
1-Fenilsikloheptadien'in (100) sentezi için 1-iyodo-2-fenilsiklohepten (103) ve 1-iyodo-7-fenilsiklohepten'in (104) çeşitli çözücülerde (THF, benzen, DMSO vb) değişik yakalayıcılarla (furan, stiren, DBI, vb.) ve yakalayıcısız ortamda potasyum tersiyer bütoksit (KOt-Bu) ile reaksiyonları incelendi.

2.1.8. 1-İyodo-2-fenilsiklohepten (103) ve 1-iyodo-7-fenilsiklohepten'in (104) potasyum tersiyer bütoksit ile Reaksiyonu

1-İyodo-2-fenilsiklohepten (103) ve 1-iyodo-7-fenilsiklohepten'in (104) ayrı ayrı kapalı tüpte ve oda sıcaklığında; farklı çözücüler içerisinde, potasyum tersiyer butoksit ile reaksiyonları incelendi. Oda şartlarında ve çözücü kaynama sıcaklığında yapılan reaksiyonlarda hiçbir reaksiyon gözlenmedi. 103 ve 104 bileşiklerinin benzen içerisindeki çözeltisi, kapalı tüpde 180 °C'de potasyum tersiyer butoksit ile 18 saat reaksiyona tabi tutuldu. Reaksiyon sonunda yapılan saflaştırma ve spektroskopik incelemeler beklenen dimerleşme ürünleri 113 ve 114'ün oluştuğunu gösterdi. Kapalı tüp içerisinde ve farklı çözücülerde (DMSO, THF, benzen) yapılan reaksiyonlarda da aynı dimerlerin oluştuğu belirlendi. Bu ürünlerin izole edilmesi allen 100'ün oluştuğunu göstermektedir.

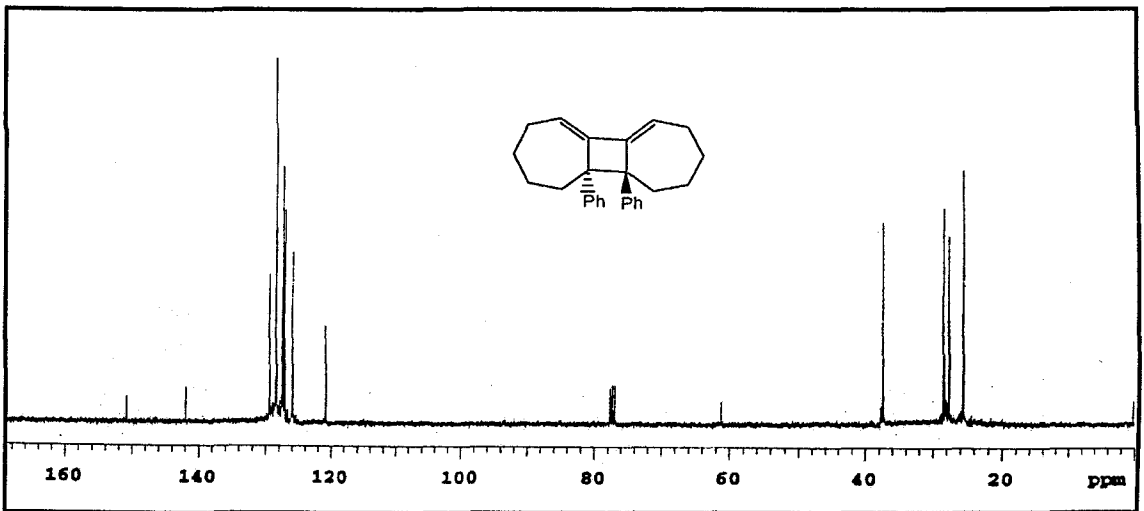


Şema 2.1.2. 103 ve 104 nolu bileşiklerin KOt-Bu ile reaksiyon şeması



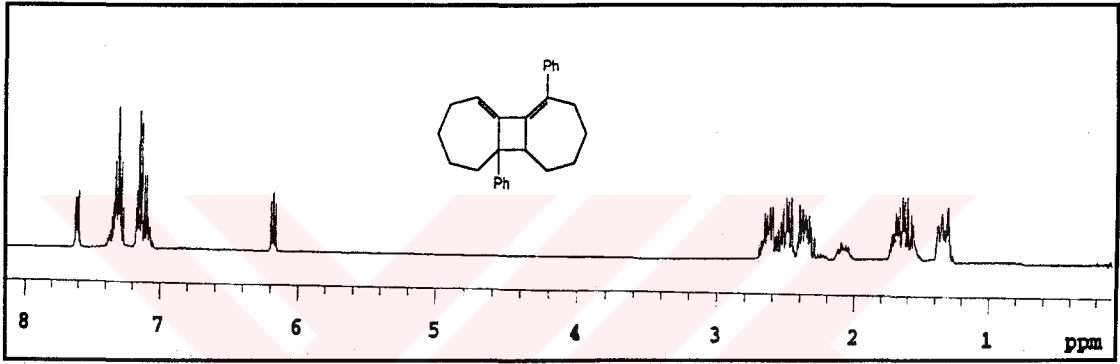
Şekil 2.1.17. Simetrik dimer ürünü 113'ün 400 MHz ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)

Simetrik dimer 113 bileşiği'nin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 2.1.17) aromatik protonlar $\delta=7.28-7.48$ ppm arasında rezonans olurken, $\delta = 6.23$ ppm'de olifinik proton komşu iki protonla etkileşerek dubletin dubletini ($J = 7.9, 4.4$, Hz) vermektedir. Çift bağa komşu alilik protonlar $\delta = 2.09$ ppm'de multipler olarak rezonans olmaktadır. Diğer metilenik protonlar ise $\delta = 1.67, 1.48$ ve $\delta = 1.13$ ppm'de multipler vermiştir.



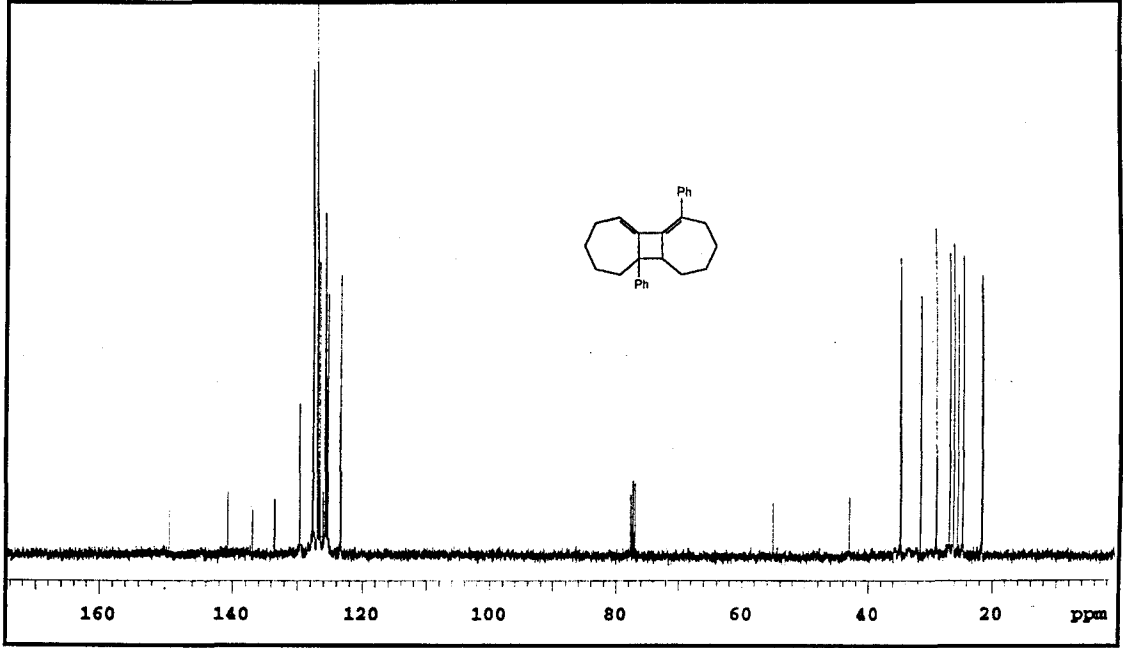
Şekil 2.1.18 Simetrik dimer ürünü 113'ün 100 MHz ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

Dimer **113**'ün ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 2.1.18) aromatik halkadaki kuarterner karbonlar $\delta = 150.85$ ve $\delta = 141.97$ ppm'de rezonans olmaktadır. Aromatik halka karbonları $\delta = 127.47$ (2C), 127.28 (2C), 125.97 (2C) ppm'de sinyal vermişlerdir. Olefinik karbonlar $\delta = 120.85$ ppm'de sinyal verirken, fenil grubunun bağlı olduğu kuarterner siklobuten karbonlar ise $\delta = 61.26$ ppm'de rezonans olmuştur. Metilenik karbonlar ise sırasıyla $\delta = 37.52, 28.54, 28.25, 25.69$ ppm'de görülmektedir. Toplam on sinyalin gözlenmesi yapının simetrik olduğunu göstermektedir.



Şekil 2.1.19. Asimetrik dimer ürünü **114**'ün 400 MHz ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)

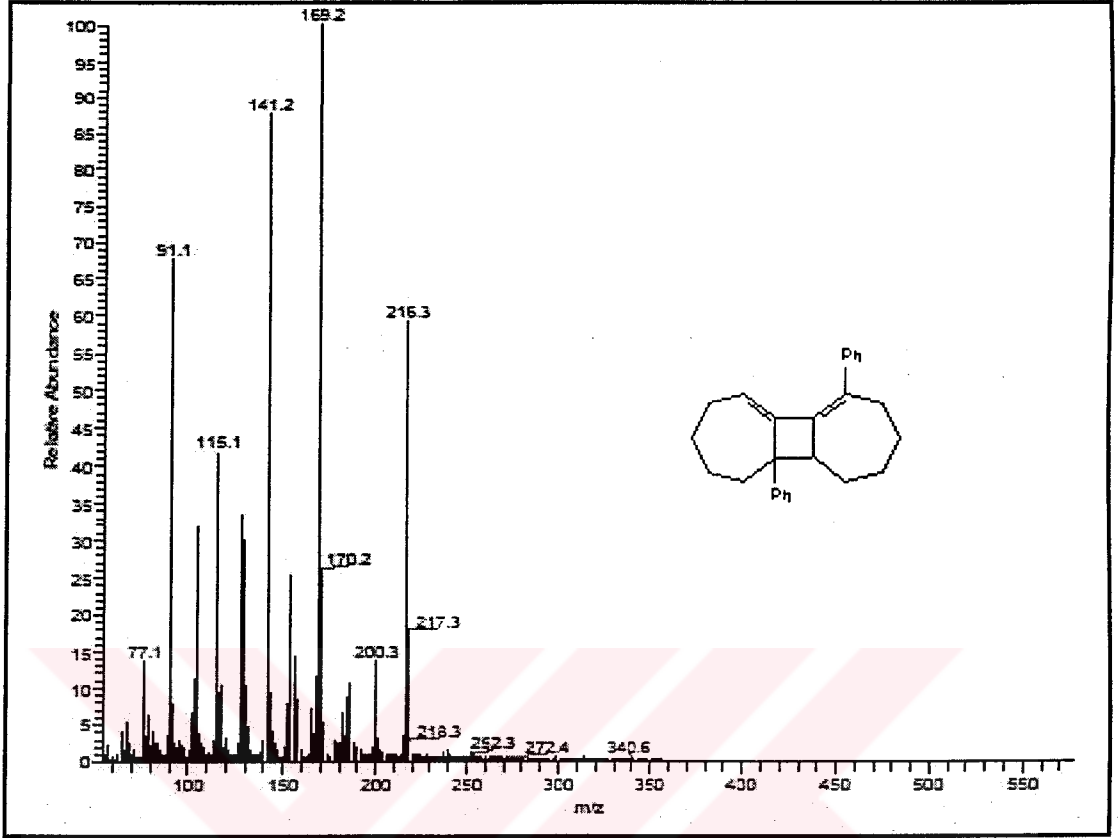
Asimetrik dimer **114** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 2.1.19) $\delta = 7.62, 7.26$ ve 7.11 ppm'de görülen üç ayrı multiyet aromatik protonlara ait sinyallerdir. Olefinik proton ise komşu iki protonla etkileşerek $\delta = 6.18$ ppm'de dubletin dubleti ($J = 7.9, 6.0$ Hz) vermektedir. Köprü $-\text{CH}$ protonları ve metilenik protonlardan dokuzu $\delta = 2.62, 2.50, 2.38$ ve 2.10 ppm'de multiyet olarak rezonans olmaktadır. Diğer yedi metilenik proton ise $\delta = 1.61$ ve 1.36 ppm'de multiyet vermiştir.



Şekil 2.1.20 Asimetrik dimer ürünü 114'ün 100 MHz ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃)

Asimetrik dimer 114 bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumunda (Şekil 2.1.20) görülen yirmi bir sinyal yapı ile uyum içerisindedir. Olefinik bölgede 5 kuarterner karbon sinyalinin gözlenmesi asimetrik yapıyla uyum içerisindedir. Bu sinyaller sırasıyla $\delta = 149.39$, 140.74 , 137.22 , 133.47 , 129.58 ppm'de görülmektedir. Diğer aromatik ve olefinik karbonların sinyalleri ise $\delta = 127.85$, 127.54 , 126.94 , 126.58 , 125.73 , 125.37 , 123.41 ppm de dir. Fenil grubunun bağlı olduğu köprü kuarterner karbon $\delta = 54.68$ ppm'de, diğer köprü karbon $\delta = 43.01$ ppm'de, metilenik karbonlar ise sırasıyla $\delta = 34.81$, 32.42 , 29.02 , 26.83 , 26.16 , 25.45 , 24.63 , 21.65 ppm'de rezonans olmuşlardır.

Asimetrik dimer ürünü 114 bileşiğinin kütle spektrumu şekil 2.1.21'de verilmiştir



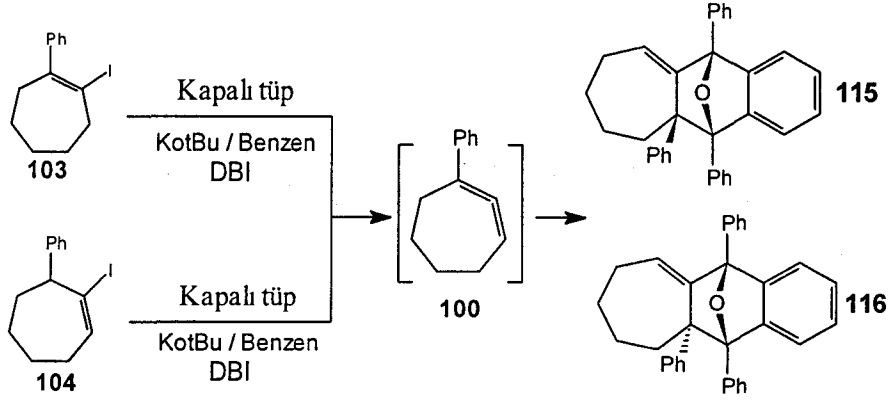
Şekil 2.1.21 Asimetrik dimer ürünü 114'ün kütle spektrumu

2.1.9. 1-İyodo-2-fenilsiklohepten (103) ve 1-iyodo-7-fenilsiklohepten'in (104) 1,3-difenilbenzoizofuran varlığında KOt-Bu ile Reaksiyonları

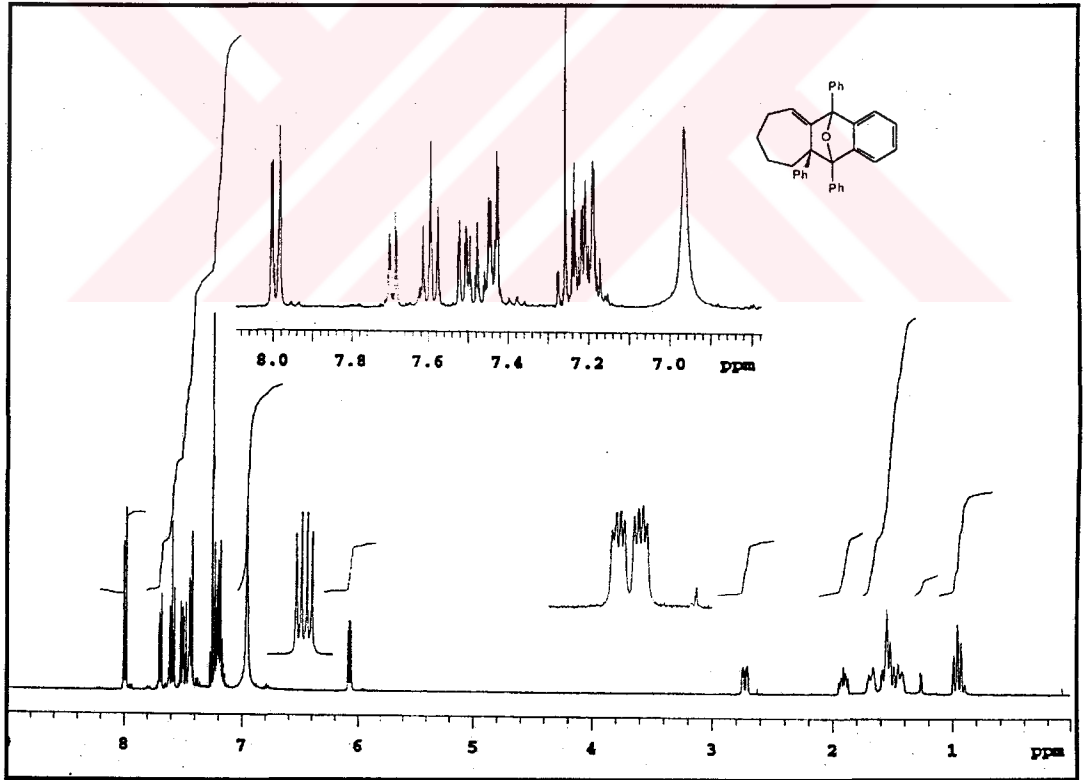
Yukarda gösterdiğimiz, potasyum tersiyer bütoksit ile yapılan reaksiyondan dimer ürünlerinin oluşması gerçekten allen 100'nin ara ürün olarak oluştuğunu gösteriyorsa, bu ara ürünün varlığı furan, stiren, DBI, vb. yakalayıcılar ile yakalanarak doğrulanabileceği düşünüldü. Bu nedenle bu aşamadan sonra yapmış olduğumuz çalışmaları allen 100'in yakalanma ürünleri üzerine yoğunlaştırdık.

Hem 1-İyodo-2-fenilsiklohepten (103) hem de 1-iyodo-7-fenilsiklohepten (104) potasyum tersiyer bütoksit ile kapalı tüpte ve benzen içerisinde, DBI varlığında ayrı ayrı reaksiyona tabi tutuldular. Bu reaksiyonda, ara ürün olarak oluşan 1-fenil-1,2-sikloheptadien'in (100) DBI ile vermiş olduğu [2 + 4] katılma ürünleri **endo-izomer**

115 (% 29) ve *exo*-izomer 116'nın (% 18) oluştuğu belirlendi. Ürünler ince tabaka kromatografisiyle saflaştırılıp petrol eteri-benzen (5/1) karışımında kristallendirildi. Ürünlerin yapısı, spektroskopik çalışmalar ve literatürlerden faydalanarak aydınlatıldı.

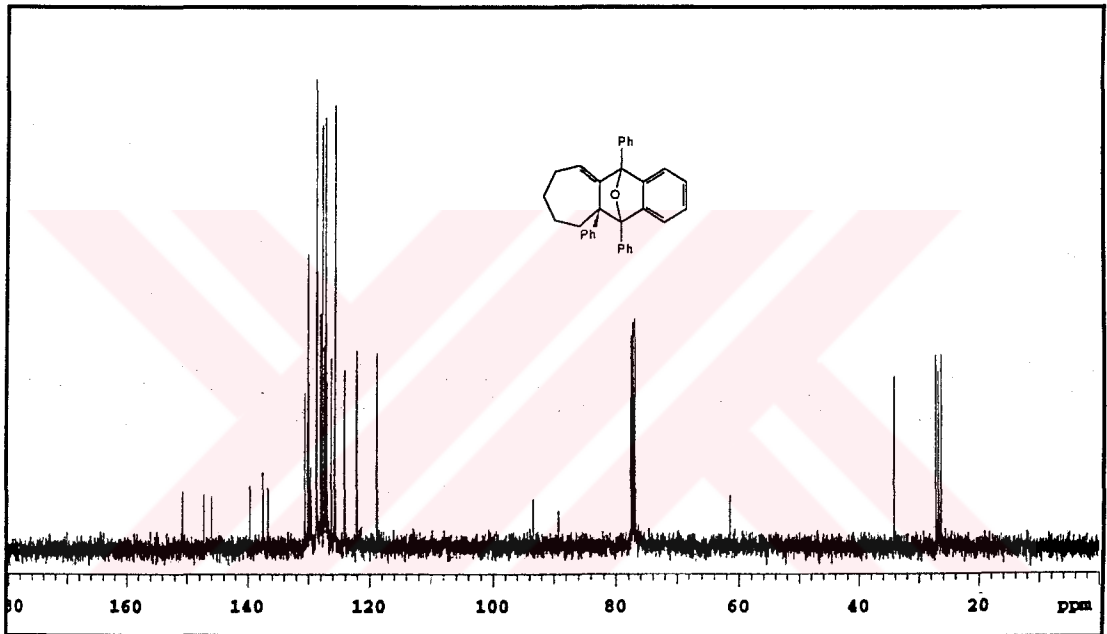


Şema 2.1.3. 103 ve 104 nolu bileşiklerin DBI varlığında KO*t*-Bu ile reaksiyonu



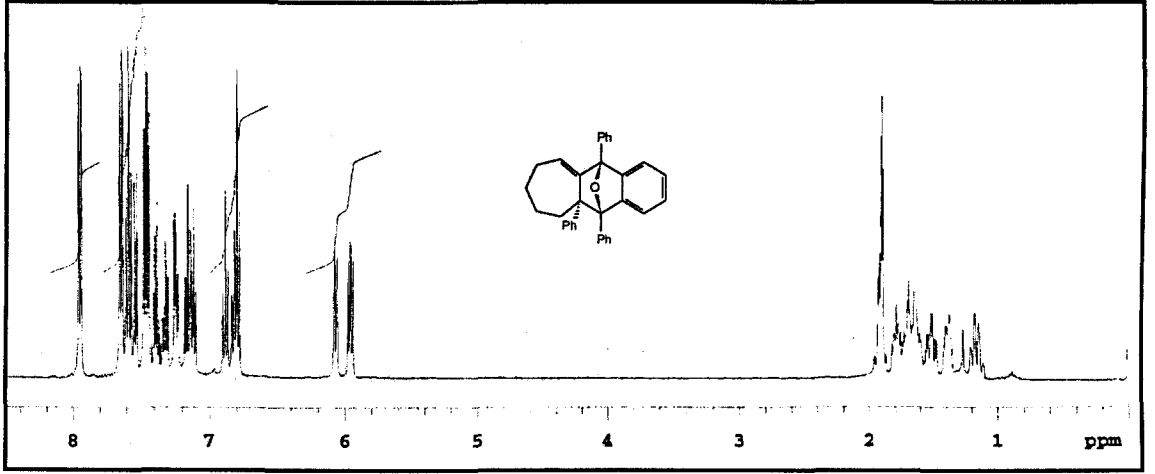
Şekil 2.1.22. DBI katılma ürünü 115'in 400 MHz ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃)

DBI katılma ürünü **115** nolu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 2.1.22) aromatik protonlar $\delta = 8.01-6.96$ ppm arasında multiyet vererek rezonans olmaktadır. $\delta = 6.07$ ppm'deki dubletin dubleti ($J = 9.2, 4.4$ Hz, 1 H) ise olefinik protona ait rezonans sinyalleridir. $\delta = 2.74$ ppm'deki dubletin dubletin dubleti allilik $-\text{CH}$ protonlarından birine ait olup, geminal etkileşerek dublet ve komşu protonlarla ayrı ayrı etkileşerek dubletin dubletin dubletini ($J = 13.6, 5.0, 2.6$ Hz) vermektedir. Diğer metilenik protonlar ise $\delta = 1.71-0.94$ ppm arasında multiyet vermektedir.



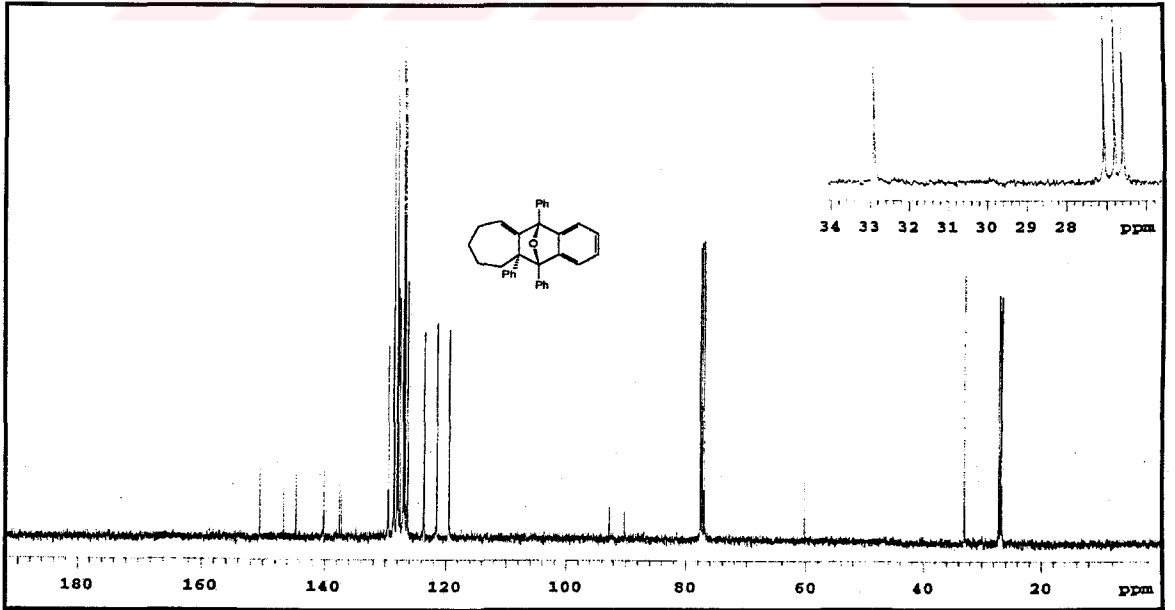
Şekil 2.1.23 DBI katılma ürünü 115'in 100 MHz $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu(CDCl_3)

115 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda (Şekil 2.1.23) 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 2.1.24. DBI katılma ürünü 116'nın 400 MHz ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)

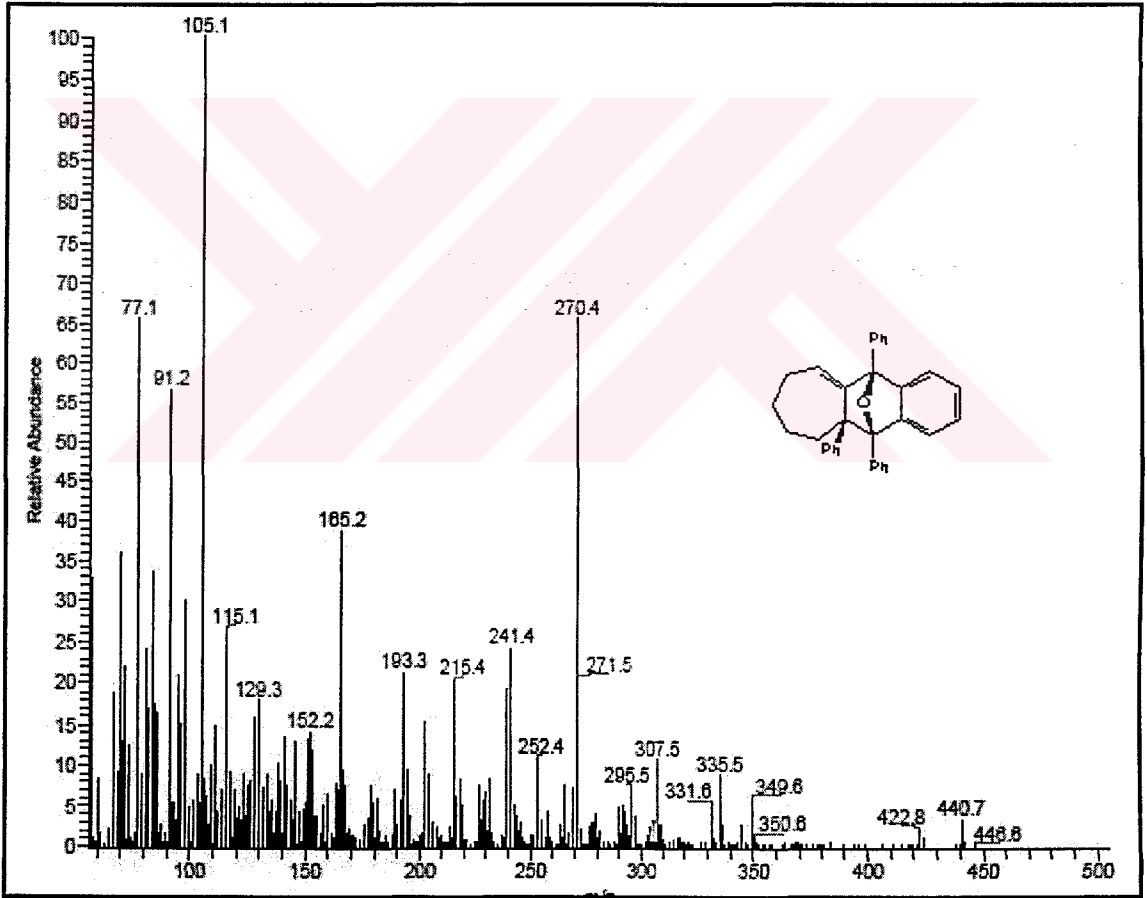
DBI katılma ürünü 116 nolu bileşiğin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 2.1.24) aromatik protonlar $\delta = 7.95$ - 6.78 ppm arasında multipler vererek rezonans olmaktadır. $\delta = 5.96$ ppm'deki dubletin dubleti ($J = 9.2, 5.5$ Hz, 1 H) ise olifinik protona ait rezonans sinyalleridir. Diğer metilenik protonlar ise $\delta = 1.92$ - 1.14 ppm arasında multipler vermektedir.



Şekil 2.1.25 DBI katılma ürünü 116'nın 100 MHz ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

116 Bileşiminin ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 2.1.25) 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.

DBI katılma ürünü 115'in kütle spektrumu aşağıda şekil 2.1.26 da verilmiştir.

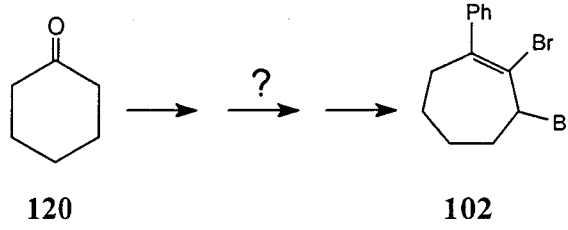


Şekil 2.1.26 DBI katılma ürünü 115'in kütle spektrumu

Aynı şartlarda yakalayıcı olarak furan ve stiren varlığında yapılan reaksiyonlarda katılma ürünleri yerine dimer ürünlerinin oluştuğu gözlemlendi.

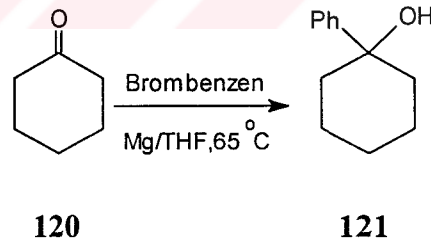
2.2. 2,3-Dibromo-1-fenilsiklohepten'in (102) Sentezi

Çalışmamızın ilk bölümünde 1-fenil-1,2-sikloheptadien'in (100) sentezi gerçekleştirilmişti. Bu bölümde ise dibrom'den (102) Zn ile Br₂ eliminasyonu ile ilgili allen 100'ün sentezine çalışıldı. Bu amaçla dibrom 102 bileşiği, sikloheksanon'dan (120) çıkılarak sentezlenmeye çalışıldı.

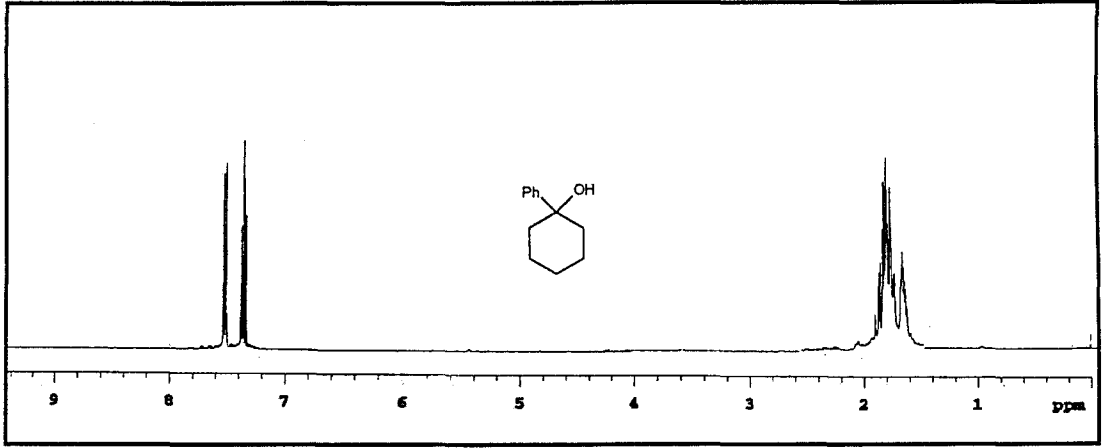


2.2.1 1-Fenilsikloheksanol'un (121) Sentezi

Sikloheksanon'un (120) fenilmagnezyumbromür (Ph.MgBr) ile reaksiyonu sonucunda 1-fenilsikloheksanol (121) % 95 verimle sentezlendi.

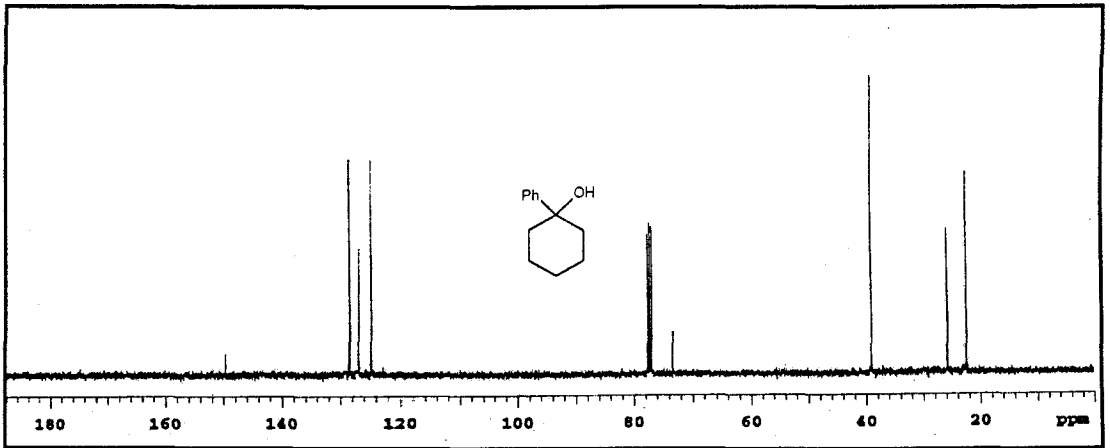


1-Fenilsikloheksanol'un (121) 400 MHz ¹H-NMR spektrumu Şekil 2.2.1'de görülmektedir. δ = 7.56 ve 7.38 ppm'de gözlenen multipler aromatik protonlara ait sinyallerdir. -OH ve 8 metilenik proton çakışık olarak 1.92-1.71 ppm arasında multipler vererek rezonans olmaktadır. Diğer iki metilenik proton ise 1.70-1.60 ppm'de multipler vermektedir.



Şekil 2.2.1. 1-Fenilsikloheksanol'un (121) 400 MHz ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)

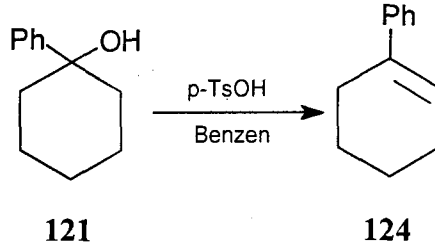
Alkol 121'in ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 2.2.2'de görülmektedir. Spektrumda görülen sekiz sinyal yapıyla uyum içerisindedir. $\delta = 149.66$ ppm'de gözlenen şiddeti zayıf sinyal kuarterner benzen karbonuna aittir. Beş aromatik karbon ise $\delta = 128.45$ (2C), 126.93 ve 124.81 (2C) ppm'de rezonans olmaktadır. $-\text{OH}$ grubunun bağlı olduğu karbon ise tamamen karakteristik olup $\delta = 73,39$ ppm'de rezonans olmaktadır. $\delta = 39.08$ (2C), 25.76 ve 22.43. (2C) ppm'deki üç sinyal beş alifatik karbon'a aittir.



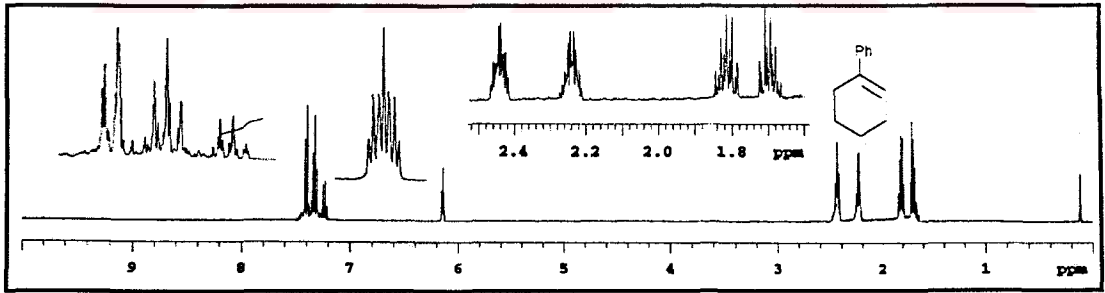
Şekil 2.2.2. 1-Fenilsikloheksanol'un (121) 100 MHz ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

2.2.2 1-Fenilsiklohekzen'ün (124) Sentezi

1-Fenilsiklohekzenol'un (121) benzen içerisinde p-TsOH (paratoluensülfonik asit) katalizörlüğünde 4 saat reflüks edilerek 1-fenilsiklohekzen'in (124) sentezi yüksek verimle gerçekleştirildi.



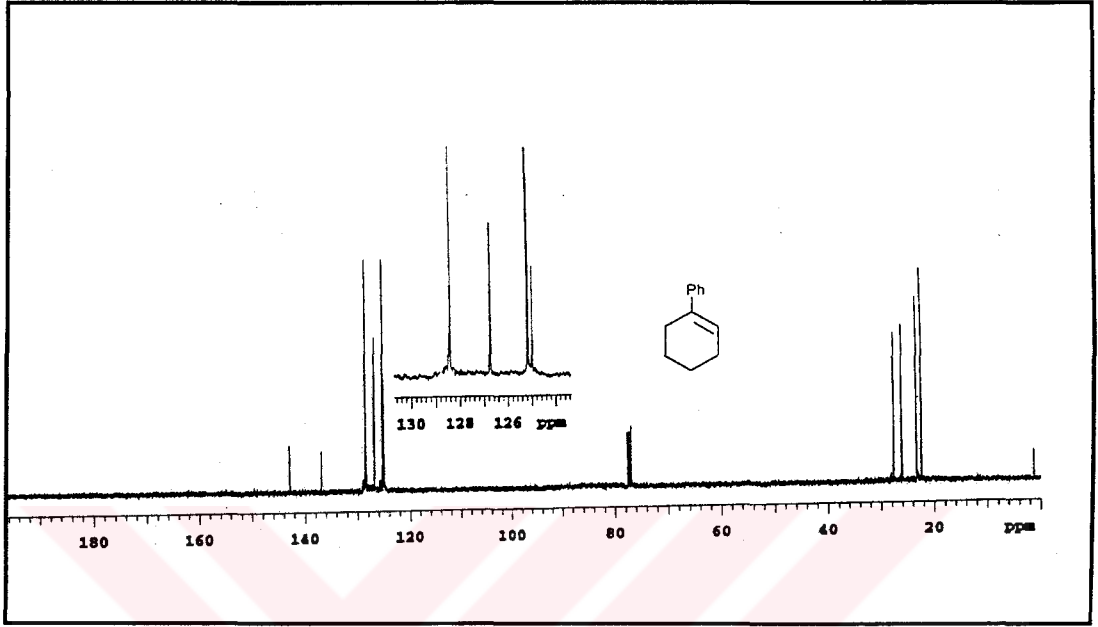
1-Fenilsiklohekzen'in (124) 400 MHz $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil.2.2.3); aromatik protonlar $\delta = 7.42\text{-}7.21$ ppm arasında üç ayrı multiplet vererek rezonans olmaktadır. $\delta = 6.14$ ppm de görülen multiplet olefinik protona aittir. Çift bağlara komşu dört allilik proton dan ikisi $\delta = 2.45$ ve diğer allilik iki proton ise 2.24 ppm'de iki ayrı multiplet sinyali vermektedir. Diğer dört metilenik protonun rezonansı $\delta = 1.81$ ve 1.69 ppm'de multiplet olarak gözlenmektedir.



Şekil 2.2.3. 1-Fenilsiklohekzen'in (124) 400 MHz $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)

Alken 124'ün $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda (Şekil 2.2.4) gözlenen 10 sinyal yapı ile uyum içerisindedir. Olefinik bölgede görülen 6 sinyal sırasıyla $\delta = 142.94, 136.84, 128.42$ (2C), 126.75, 125.18 (2C) ve 124.99 ppm'de rezonans olmaktadır. Diğer alifatik

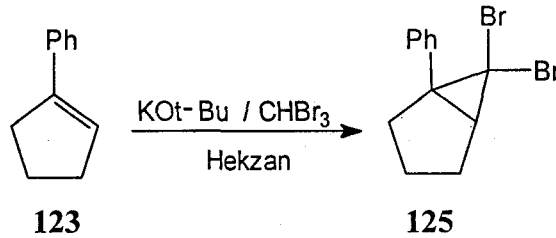
karbonlar beklenildiği gibi yukarı alanda $\delta = 27.65, 26.13, 23.33, 22.42$ ppm'de sinyal vermektedir.



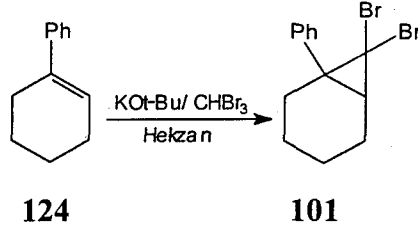
Şekil 2.2.4 1-Fenilsikloheksen'in (124) 100 MHz ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

2.2.3 7,7-Dibromo-1-fenilbisiklo[4.1.0]heptan'ın (101) Sentezi

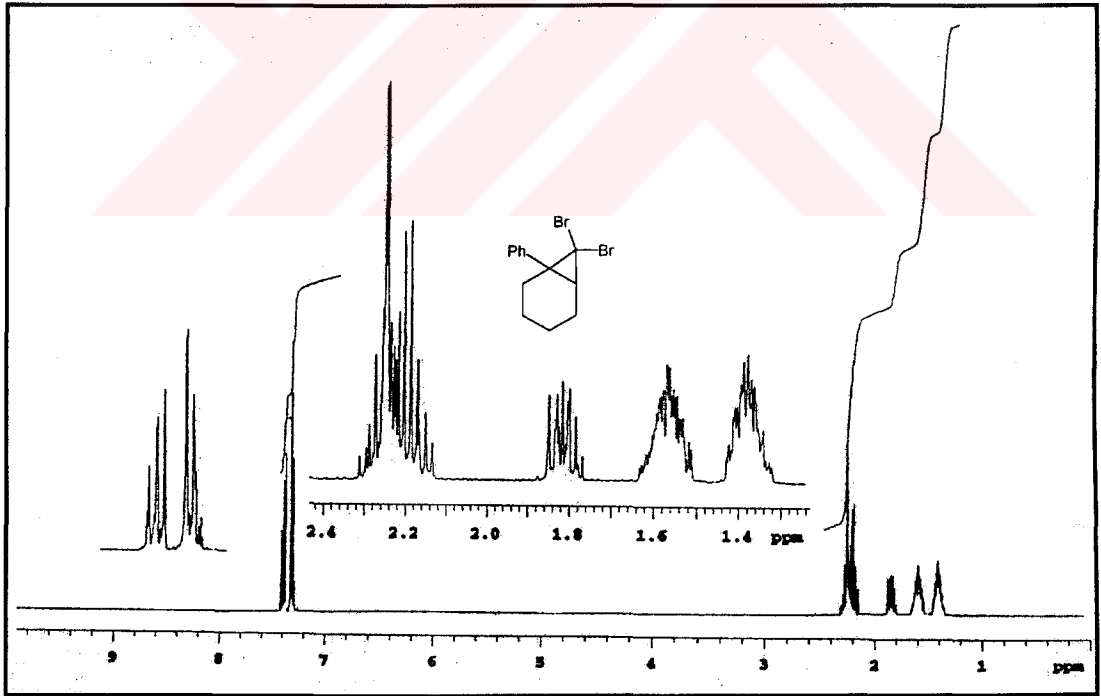
Karbenler, merkezi karbon atomunda bir elektron çifti ve oktet boşluğu bulunan nötral türlerdir. Çok aktif ara ürün oldukları için reaksiyon ortamında oluşur oluşmaz alkenlere katılarak ilgili siklopropan türevlerini verirler (Budak, 1999).



1-Fenilsikloheksen (**124**)'e dibrom karben katılarak ilgili katılma ürünü 7,7-dibromo-1-fenilbisiklo[4.1.0]heptan (**101**) elde edildi. Reaksiyon 0 °C'de başlatılıp oda sıcaklığında 18 saat karıştırılarak tamamlandı.

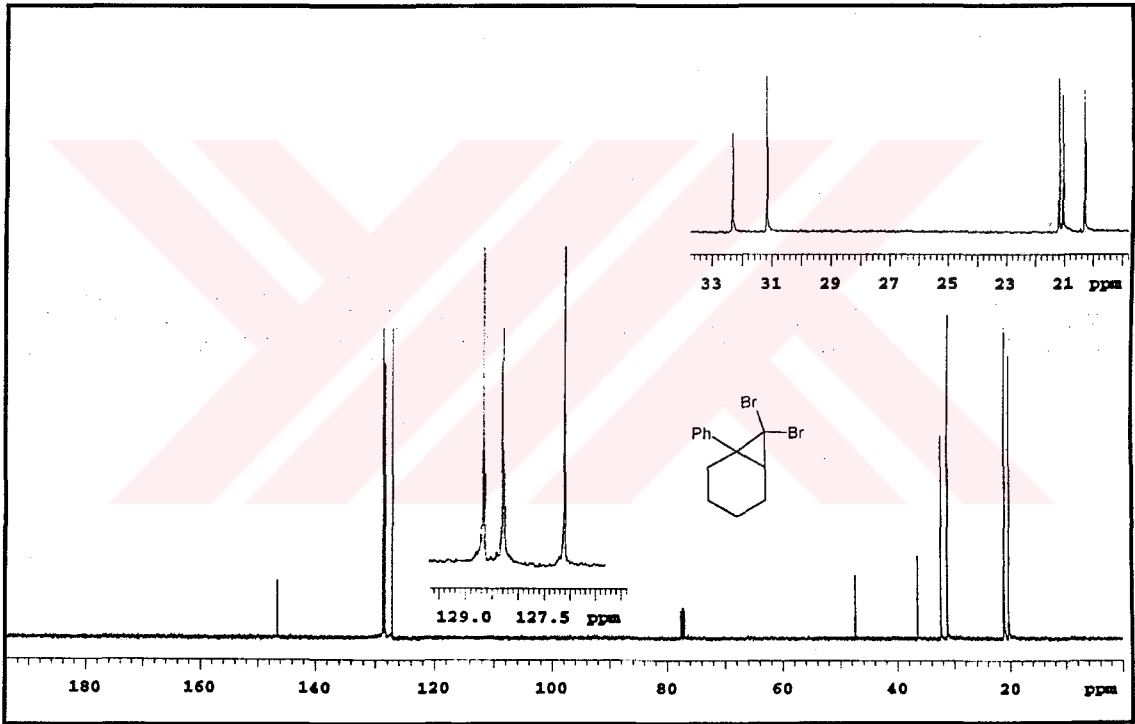


Karben katılma **101**'in 400 MHz $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 2.2.5 te görülmektedir. Aromatik protonlar $\delta = 7.39\text{-}7.30$ ppm arasında iki ayrı multiplet vermektedir. 8 Metilenik proton dan dördü $\delta = 2,23$ ppm diğerleri 1,56 ve 1.38 ppm'de multiplet vererek rezonans olmaktadır. Köprübaşı protonu 1.81 ppm'de multiplet vermektedir.



Şekil 2.2.5. 7,7-Dibromo-1-fenilbisiklo[4.1.0]heptan'ın (**101**) 400 MHz $^1\text{H-NMR}$ spektrumu(CDCl_3)

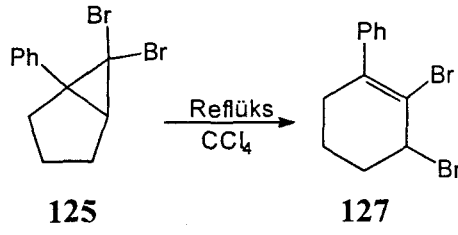
Karben katılma ürünü **101**'in ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 2.2.6) görülen onbir sinyal yapıyla uyum içerisinde. Aromatik kuvarterner karbon $\delta = 146.46$ ppm'de rezonans olmaktadır. Aromatik halkanın diğer karbonları sırasıyla $\delta = 128.30$ (2C), 127.44 ve 127.11 (2C) ppm'de sinyal vermişlerdir. Fenil grubunun bağlı olduğu karbonun sinyali $\delta = 36.41$ ppm'de görülmektedir. Bromların bağlı olduğu karbon atomu ise $\delta = 47.46$ ppm de rezonans olmaktadır. Diğer siklopropan karbonu $\delta = 21.07$ ppm'de rezonans olurken, dört metilenik karbon ise sırasıyla $\delta = 32.34, 31.19, 21.19, 20.31$ ppm'de rezonans olmaktadır.



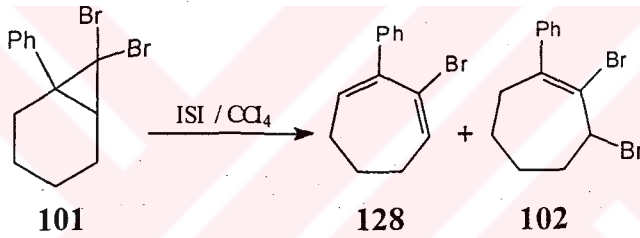
Şekil 2.2.6. 7,7-Dibromo-1-Fenilbisiklo [4.1.0] Heptan'ın (101) 100 MHz ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

2.2.4 7,7-Dibromo-1-fenilbisiklo[4.1.0]heptan'ın (101) Termoliz, AgNO_3 ve AgClO_4 ile Düzenlenme Reaksiyonlarının İncelenmesi

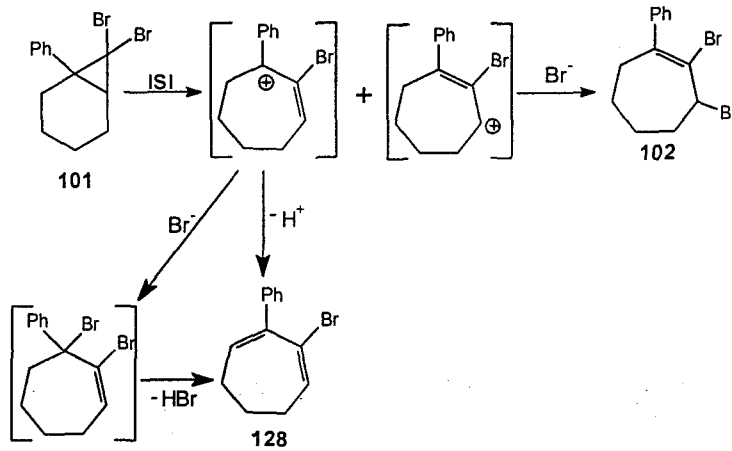
6,6-dibromo-1-fenilbisiklo[3.1.0]hekzan'ın (125) ısı ile açılması sonucu 2,3-dibromo-1-fenilsiklohekzen'in (127) oluştuğu rapor edilmiştir (Ceylan, 2002).



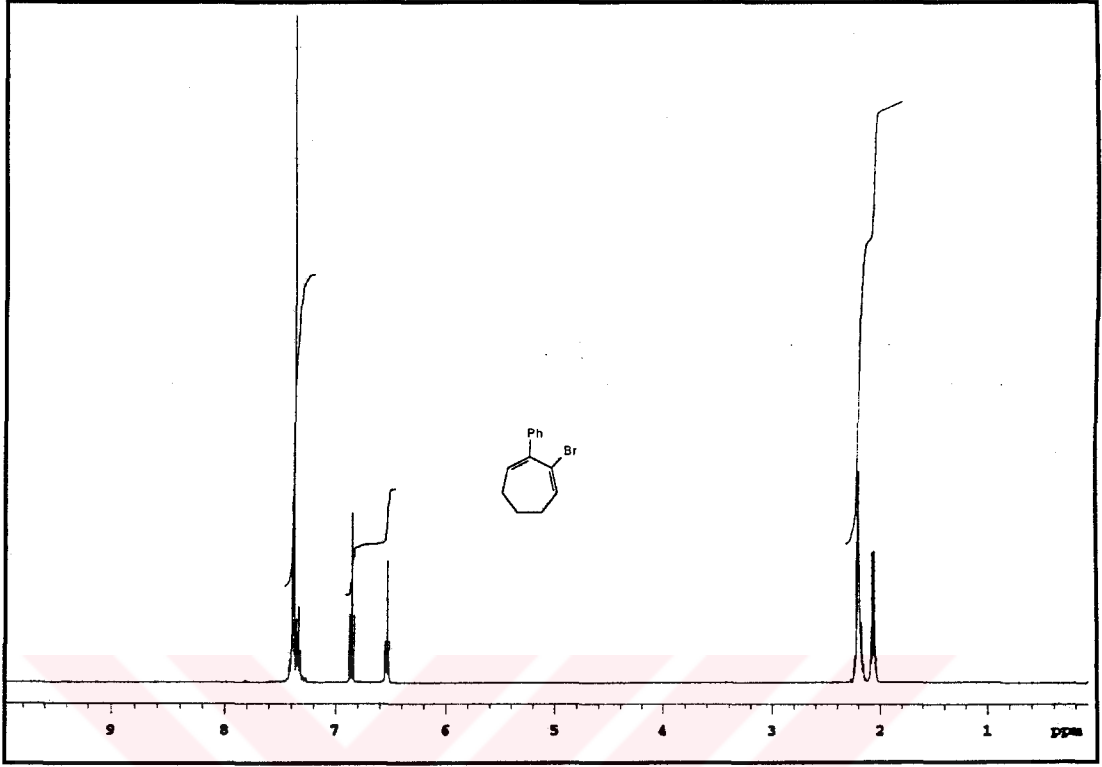
Bu nedenle 7,7-Dibromo-1-fenilbisiklo[4.1.0]heptan'ın (101) termoliz ile açılma reaksiyonu incelendi. Karben katılma ürünü 101'in karbontetraklorür içerisindeki çözeltisi kapalı tüpte 180 °C'de 18 saat ısıtıldı. Spektroskopik incelemeler sonucunda açılma ürünü 2,3-dibromo-1-fenilsiklohepten (102)'in eser miktarda oluştuğu, ana ürün olarak ise % 85 verimle 2-bromo-3-fenilsiklohepta-1,3-dien (128)'in meydana geldiği gözlemlendi.



Açılma reaksiyonunun aşağıda verilen mekanizma ile oluştuğu tahmin edilmektedir.

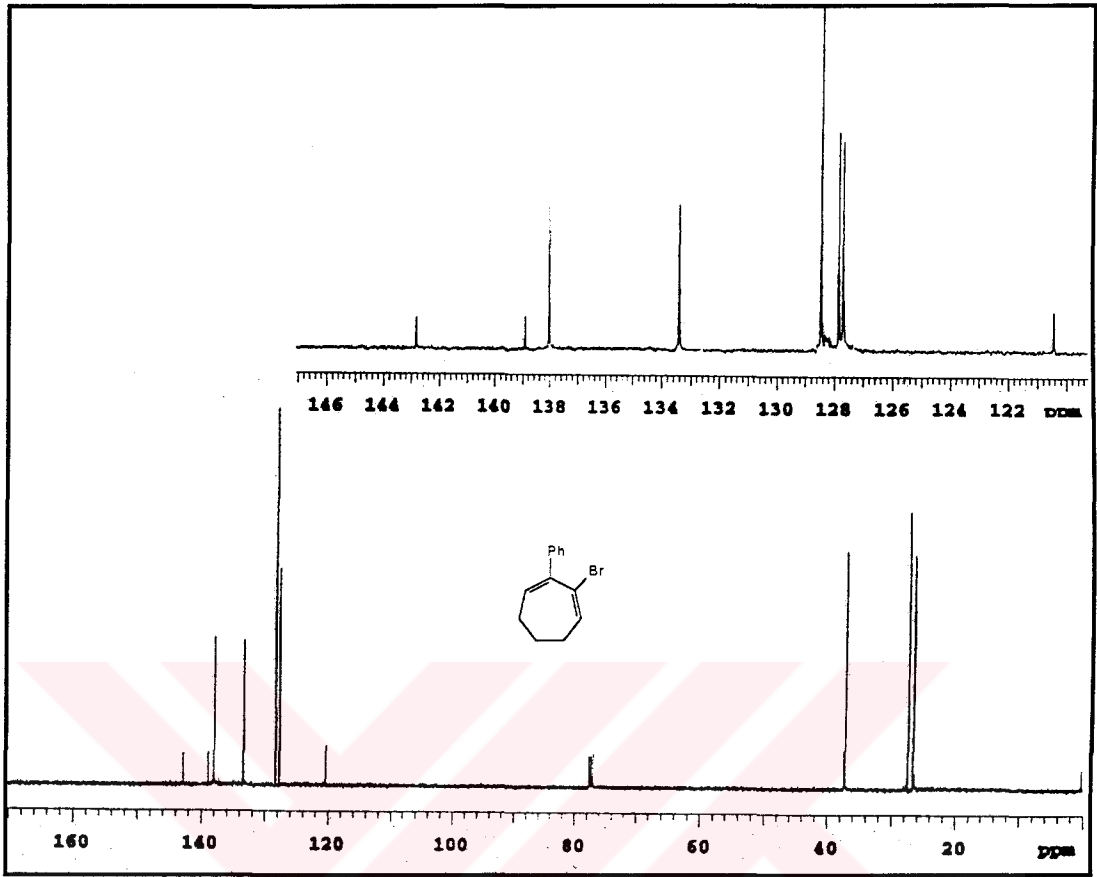


Şema 2.2.1. 7,7-Dibromo-1-fenilbisiklo[4.1.0]heptan'ın (101) termoliz ile açılma reaksiyonunun mekanizması



Şekil 2.2.7. 2-Bromo-3-fenilsiklohepta-1,3-dien'in (128) 400 MHz ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).

2-Bromo-3-fenilsiklohepta-1,3-dien'in (128) 400 MHz ¹H-NMR spektrumu Şekil 2.2.7'de görülmektedir. Aromatik protonlar $\delta = 7.37$ ppm'de multiplet vererek rezonans olmaktadır. Fenil grubuna konjuge olefinik proton $\delta = 6.85$ ppm ($J = 7.3$ Hz) de, diğer olefinik proton ise $\delta = 6.54$ ppm'de triplet ($J = 7.3$ Hz) olarak rezonans olmuştur. Dört allilik proton 2.19 ppm'de multiplet verirken, diğer iki metilenik protonun rezonansı $\delta = 2.06$ ppm'de multiplet olarak gözlenmektedir.



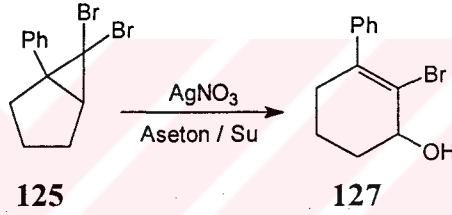
Şekil 2.2.8. 2-Bromo-3-fenilsiklohepta-1,3-dien'in (128) 100 MHz ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

2-Bromo-3-fenilsiklohepta-1,3-dien'in (128) ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 2.2.8) görülen onbir sinyal yapıyla uyum içerisindedir. $\delta = 142.84$ ve 138.91 ppm'de aromatik ve olefinik kuvarterner karbonlar rezonans olmaktadır. $\delta = 138.04$ ve 133.40 ppm'deki sinyaller olefinik karbonlara aittir. Bromun bağlı olduğu olefinik karbon ise 120.42 ppm'de rezonans olmuştur. $\delta = 128.44$ (2C), 127.84 (2C) ve 127.68 ppm'deki sinyaller ise beş aromatik karbonun sinyalleridir. Alilik halka karbonlarından biri $\delta = 37.27$ ppm'de rezonans olurken diğer karbonlar ise $\delta = 27.46$ ve 26.64 ppm'de rezonans olmuştur.

2.2.5. 7,7-Dibromo-1-fenilbisiklo[4.1.0]heptan'ın (101) AgNO₃ ve AgClO₄ ile Reaksiyonu

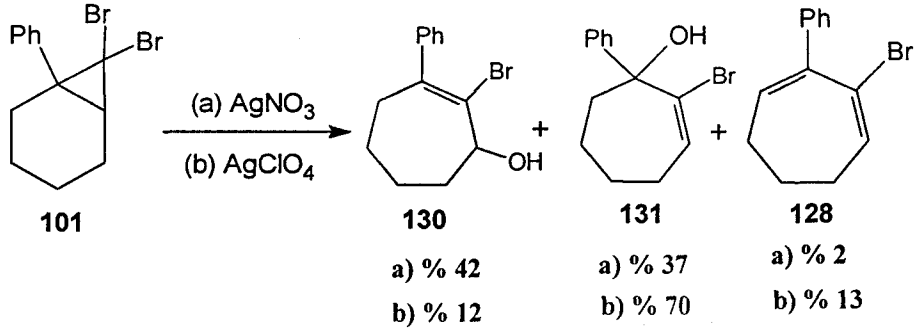
7,7-Dibromo-1-fenilbisiklo[4.1.0]heptan'ın (101) değişik şartlarda düzenlenme reaksiyonlarını incelemek amacıyla farklı oranlarda aseton-su karışımında AgNO₃ ve AgClO₄ ile muamele edildi.

Alkil halojenürler sulu ortamda Ag⁺ tuzlarıyla reaksiyona tabi tutulduğunda, brom atomu, Ag⁺ iyonu tarafından molekülden Br⁻ iyonu olarak ayrılarak AgBr olarak çıkarken, oluşan karbokatyona H₂O katılması ve H⁺ ayrılmasıyla ilgili alkoller kolayca oluşur (Ceylan, 2002).

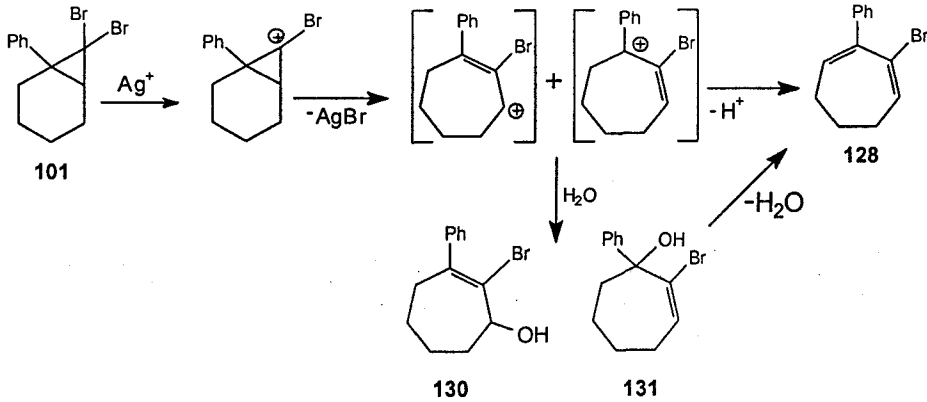


Bu nedenle, 7,7-Dibromo-1-fenilbisiklo[4.1.0]heptan (101) aseton-su içerisinde AgNO₃ ve AgClO₄ ile ayrı ayrı muamele edilerek, kationik düzenlenme sonucu 2-bromo-3-fenilsiklohept-2-enol'un (130) sentezi hedeflendi. Ancak AgClO₄ ile yapılan reaksiyonda amacımız olan 2-bromo-3-fenilsiklohept-2-en-1-ol (130) % 12 verimle, 2-bromo-1-fenilsiklohept-2-en-1-ol (131) % 70 verimle ve 2-bromo-3-fenilsiklohepta-1,3-dien (128) % 13 verimle oluştuğu belirlendi. Hedeflediğimiz alkol 130'un veriminin düşük çıkmasından dolayı AgClO₄ ile yapılan düzenlenme reaksiyonun amacımıza uygun olmadığı sonucuna varıldı.

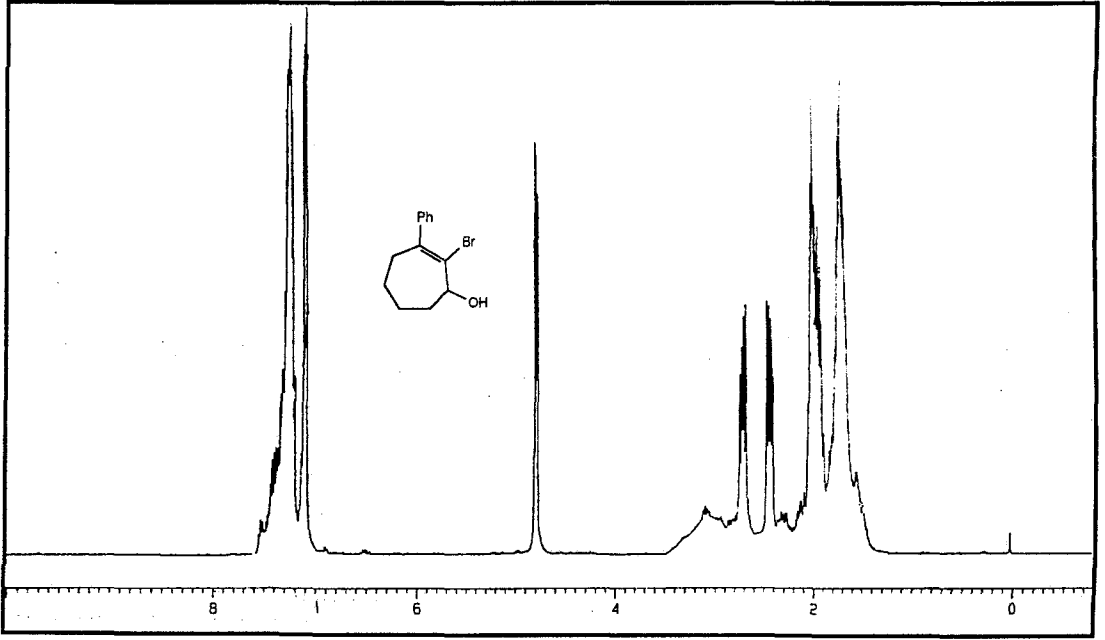
AgNO₃ ile yapılan reaksiyonda ise %37 verimle 2-bromo-1-fenilsiklohept-2-en-1-ol (131), % 2 verimle 2-bromo-3-fenilsiklohepta-1,3-dien (128) ve % 42 verimle 2-bromo-3-fenilsiklohept-2-en-1-ol (130) elde edildi.



Aseton su karışımındaki su oranı artırılarak hedeflediğimiz alkol 130'un veriminin arttırılabileceği, oluşan yan ürünlerin oluşumunun engellenebileceği yada verimlerinin düşürülebileceği düşünüldü. Bunun için aseton miktarı sabit tutulup su oranı kademe kademe arttırıldı ve her orandaki verimler ayrı ayrı karşılaştırıldı. Su oranının fazla olması 2-bromo-1-fenilsiklohept-2-en-1-ol'un (131) oranını arttırdığı arzulanan bileşik 2-bromo-3-fenilsiklohept-2-en-1-ol'un (130) verimini düşürdüğü, aseton su oranın 8:2 olması ile en iyi verimin alındığı sonucuna varıldı. Ayrıca reaksiyon süresinin verime etkisi incelendi. Bunun için reaksiyon süresi yavaş yavaş arttırıldı 4 saat reflüks işleminde beklenen ürünlerin oluşmaya başladığı ve çıkış bileşiğinin tamamen bitmediği görüldü. Kısa süreli reflüks işlemlerinde hedeflediğimiz bileşiğin (130) veriminin düşük olduğu, 42 saat gibi uzun bir sürede ise nihai hedefimiz olan 2-bromo-3-fenilsiklohept-2-en-1-ol'un (130) yüksek bir verimle (% 42) oluştuğu tespit edildi. Karben bileşiği 101'in, AgNO₃ ve AgClO₄ ile açılma ürünlerinin (128, 130, 131) oluşumu için aşağıdaki mekanizma ileri sürüldü.

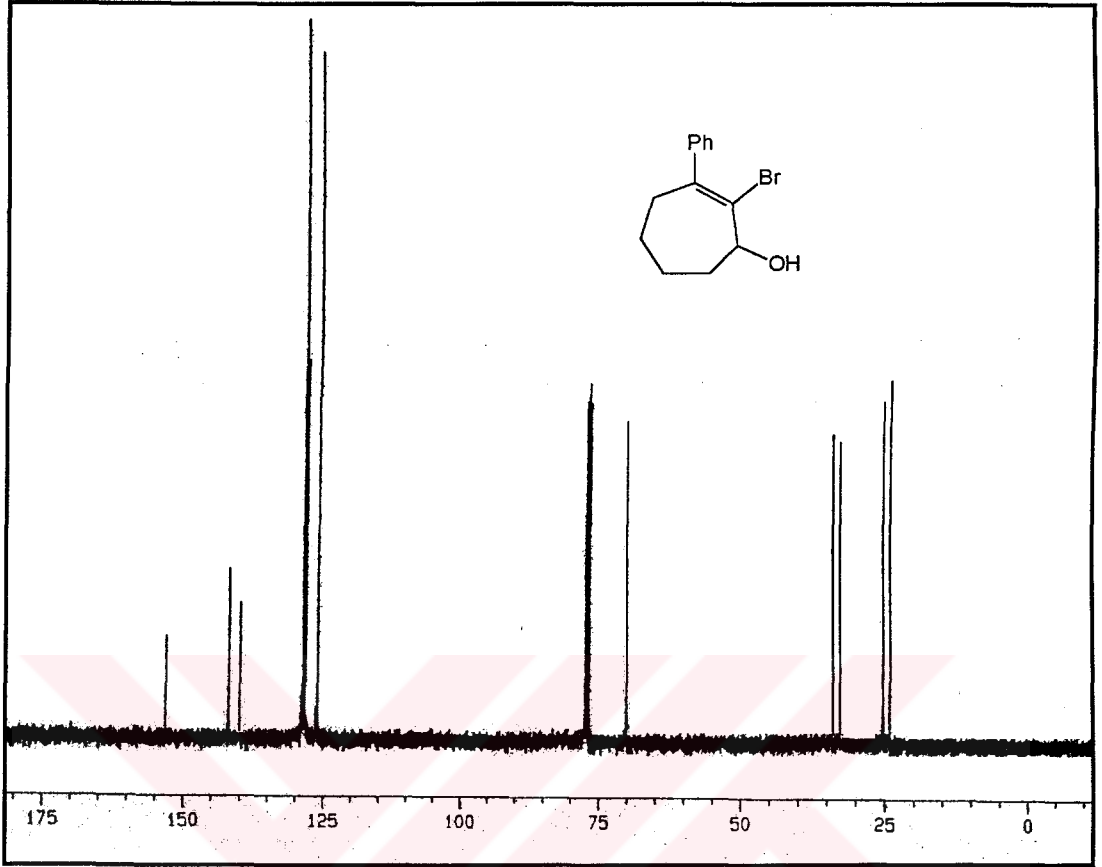


Şema 2.2.2. 7,7-Dibromo-1-fenilbisiklo[4.1.0]heptan'ın (101) AgNO₃ ve AgClO₄ ile açılma reaksiyonunun tahmini mekanizması



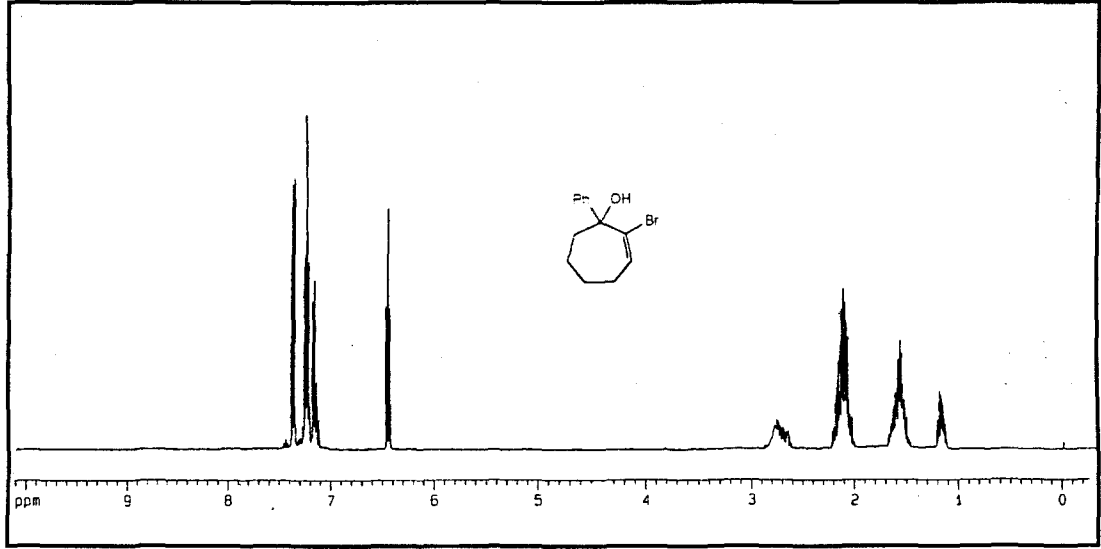
Şekil 2.2.9. 2-Bromo-3-fenilsiklohept-2-enol'un (130) 400 MHz $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

2-Bromo-3-fenilsiklohept-2-enol (130) bileşiminin $^1\text{H-NMR}$ spektrumun'da (Şekil 2.2.9) görüldüğü gibi aromatik protonlar $\delta = 7.24$ ppm'de multiyet vermektedir. $-\text{OH}$ grubunun bağlı olduğu $-\text{CH}$ protonu (H_1) komşu iki protonla (H_7) ayrı ayrı etkileşerek $\delta = 4.72$ ppm'de dubletin dubletini ($J = 7.8, 2.2$ Hz) vermektedir. $-\text{OH}$ protonunun rezonansı $\delta = 3.06$ ppm'de geniş bir sinyal şeklinde görülmektedir. Çift bağa komşu metilenik protonlar $\delta = 2.69$ ve 2.41 ppm arasında bir AB sistemi vermiştir. AB sisteminin A kısmı, $\delta = 2.69$ ppm'de dubletin dubletin dubleti ($J = 15.1, 8.7, 2.5$ Hz) olarak gözlenirken, sistemin B kısmı $\delta = 2.41$ ppm'de dubletin dubletin dubleti ($J = 15.1, 8.7, 2.5$ Hz) şeklinde görülmektedir. Diğer metilenik protonlar ise $\delta = 1.96$ ve 1.72 ppm'de multiyet olarak rezonans olmaktadır.



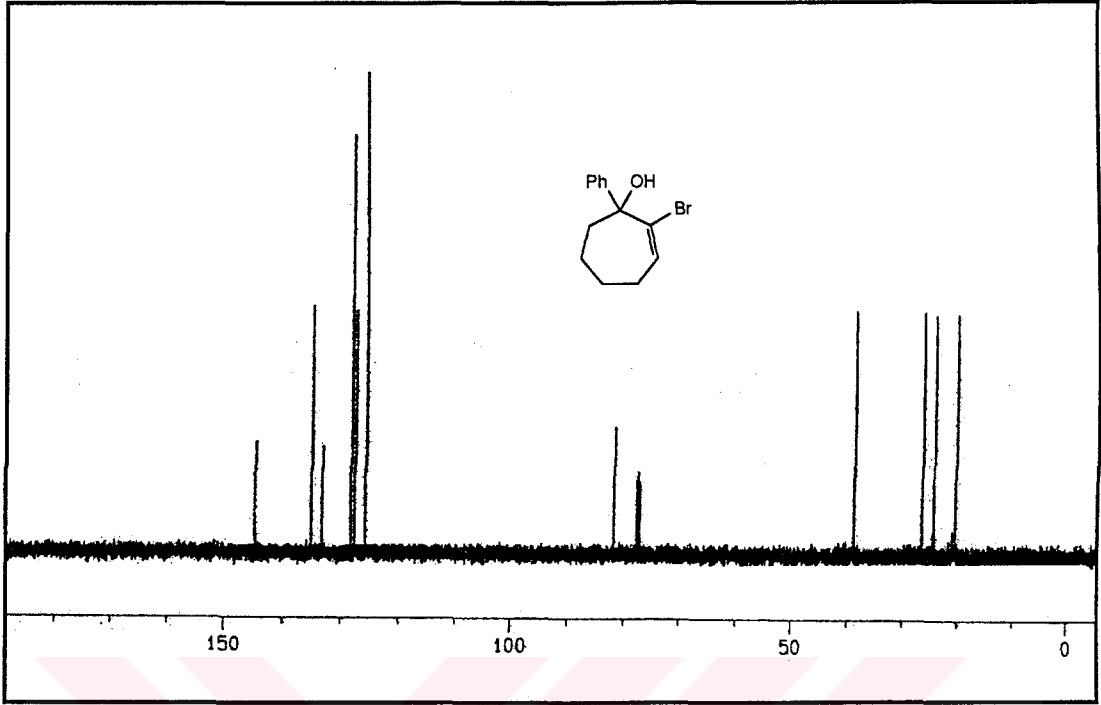
Şekil 2.2.10. 2-Bromo-3-fenilsiklohept-2-enol'un (130) 100 MHz ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

130 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 2.2.10) görülen 11 sinyal yapı ile uyum içerisindedir. $\delta = 153.08$ ppm'de aromatik ve 141.97 (C_3) ppm'de de olefinik kuarterner karbonların sinyalleri görülmektedir. Aromatik karbonlar $\delta=128.71$ (2C), 128.29 ve 126.08 (2C) ppm'de rezonans olmaktadır. Bromun bağlı olduğu olefinik karbon ise $\delta = 139.98$ (C_2) ppm'de rezonans olmaktadır. $\delta = 70.17$ ppm'de beklenildiği gibi $-\text{OH}$ grubunun bağlı olduğu karbon (C_1) atomu sinyal vermektedir. Allilik ve diğer alifatik karbonlar ise beklenildiği gibi yukarı alanda $\delta = 34.17, 32,89, 25.37, 24,20$ ppm'de rezonans sinyali vermektedir.



Şekil 2.2.11. 2-Bromo-1-fenilsiklohept-2-enol'un (131) 400 MHz ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).

2-Bromo-1-fenilsiklohept-2-en-1-ol (131) bileşiğinin 400 MHz ¹H-NMR spektrumu şekil 2.2.11'de görülmektedir. Aromatik protonlar $\delta=7.38-7.18$ ppm arasında üç ayrı multiplet vermektedir. $\delta = 6.46$ ppm'de gözlenen triplet ($J = 6.7$ Hz) olefinik protonuna ait olup, komşu metilenik protonları ile etkileşerek triplete yarılmıştır. -OH protonunun rezonansı $\delta = 2.76$ ppm'de yayvan bir pik vermektedir. Alilik ve H₇ protonları $\delta = 2.12$ ppm de multiplet olarak rezonans olurken, diğer metilenik protonlardan üçü $\delta = 1.58$ ppm'de biri ise 1.18 ppm'de multiplet olarak rezonans olmaktadır.

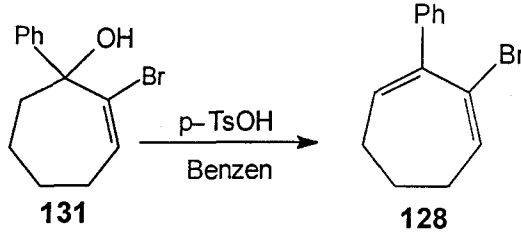


Şekil 2.2.12. 2-Bromo-1-fenilsiklohept-2-en-1-ol'un (131) 100 MHz ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

2-Bromo-1-fenilsiklohept-2-en-1-ol (131) bileşiğinin (Şekil 2.2.12) ^{13}C -NMR spektrumunda görülen 11 sinyal tamamen yapı ile uyum içerisindedir. $\delta = 144.72$ ppm'de aromatik kuvarterner karbon atomu 135.16 ppm'de de olefinik (C_3) karbon atomu rezonans olmaktadır. Diğer aromatik karbonlar sırasıyla $\delta=128.27$ (2C), 127.56 , 125.81 (2C) ppm' de rezonans olurken, bromun bağlı olduğu olefinik karbon (C_2) ise $\delta = 133.33$ ppm'de rezonans olmaktadır. $\delta = 81.76$ ppm'de beklenildiği gibi –OH grubunun bağlı olduğu karbon (C_1) atomu sinyal vermektedir. Alilik ve diğer alifatik karbonlar ise $\delta = 38.75$, 26.45 , 24.35 , 20.42 ppm'de rezonans olmaktadır.

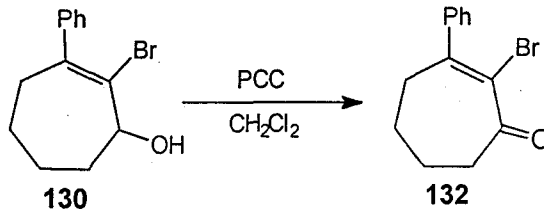
2.2.6. 2-Bromo-1-fenilsiklohept-2-en-1-ol'un (131) p-TsOH ile Reaksiyonu

7,7-Dibromo-1-fenilbisiklo[4.1.0]heptan'ın (126) Ag^+ tuzlarıyla düzenlenme reaksiyonunda oluşan beklenen ancak istenmeyen bir ürün olan 2-bromo-1-fenilsiklohept-2-en-1-ol'un (131) yapısını kimyasal olarak aydınlatmak amacıyla, alkol 131 benzen içerisinde paratoluensülfonik asit ile eliminasyona tabi tutuldu. Gerekli saflaştırma işlemlerinden sonra % 85 verimle alken 128 elde edildi.

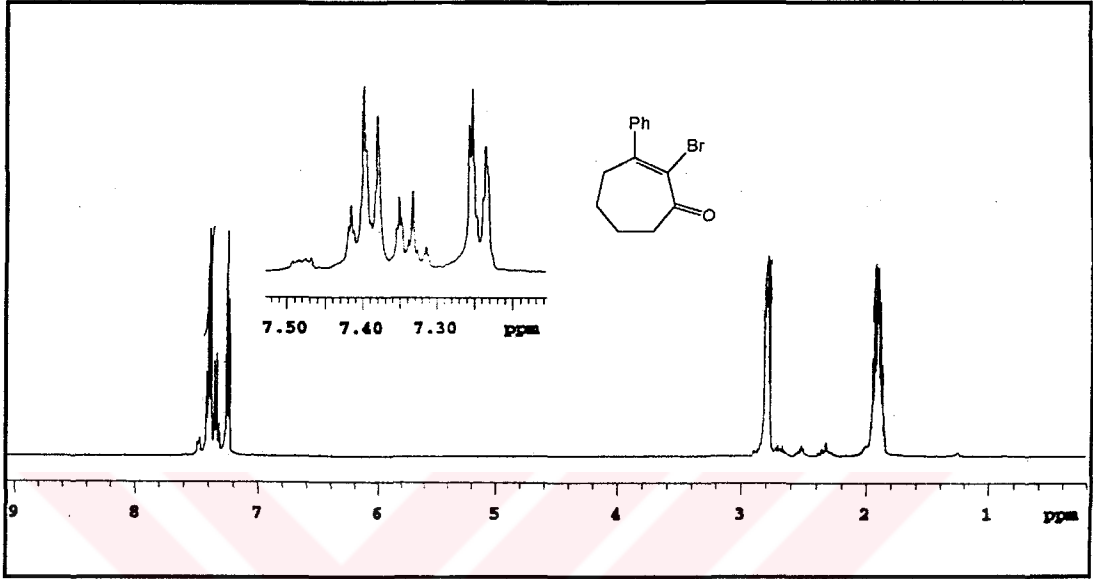


2.2.7 2-Bromo-3-fenilsiklohept-2-en-1-ol'un (130) PCC ile Reaksiyonu

Organik moleküllerin yapı karakterizasyonunda, spektroskopik yöntemler kadar kimyasal yöntemlere de başvurulur. Kimyasal bir reaksiyon sonucunda ürüne ait spektral verilerden, çıkış bileşiğinin yapısı ve moleküldeki değişiklikler hakkında bilgi edilir. Bu nedenle, 2-Bromo-3-fenilsiklohept-2-en-1-ol'un (130) yapısını doğrulamak amacıyla alkol 130'un metilenklorür deki çözeltisi piridinyum klorokromat kompleksi (PCC) ile muamele edildi. Tuz-buz banyosunda başlatılıp oda sıcaklığında devam edilen reaksiyon 4 saatte tamamlandı. Kromatografik ayırmalardan sonra % 81 verimle 2-bromo-3-fenilsiklohept-2-en-1-on (132) izole edildi.

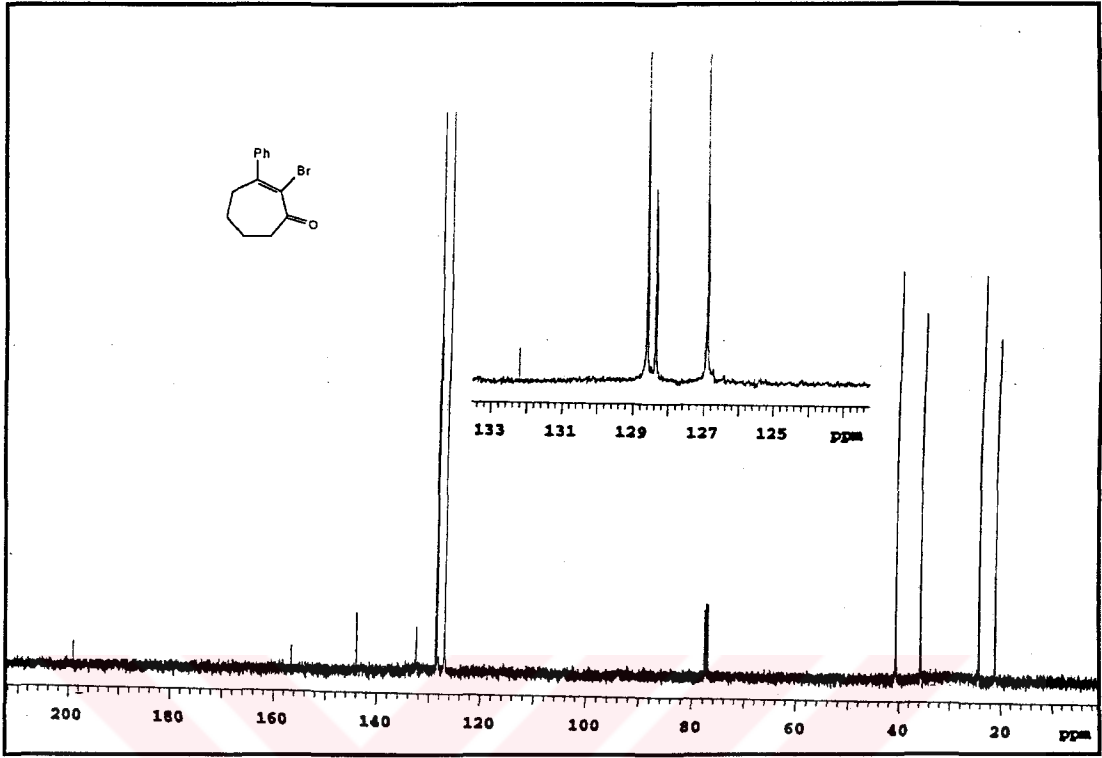


Bu reaksiyonda beklenen ürünün keton **132**'nin oluşması; alkol **130**'un yapısının doğru olarak belirlendiğini göstermektedir.



Şekil 2.2.13. 2-Bromo-3-fenilsiklohept-2-en-1-on'un (**130**) 400 MHz ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).

2-Bromo-3-fenilsiklohept-2-en-1-on'un (**130**) 400 MHz ¹H-NMR spektrumu Şekil 2.2.13'de görülmektedir. Aromatik protonlara ait rezonans sinyalleri $\delta = 7.46-7.23$ ppm'de geniş bir bölgede üç ayrı multipllet olarak rezonans olmaktadır. Karbonil ve fenil grubuna komşu metilenik protonlar $\delta = 2.78$ ppm'de multipllet olarak gözlenmektedir. Diğer dört metilenik proton ise $\delta = 1.94-1.84$ ppm'de multipllet olarak rezonans olmaktadır.

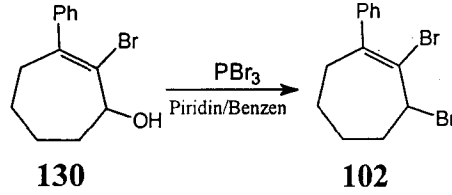


Şekil 2.2.14. 2-Bromo-3-fenilsiklohept-2-en-1-on'un (132) 100 MHz ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

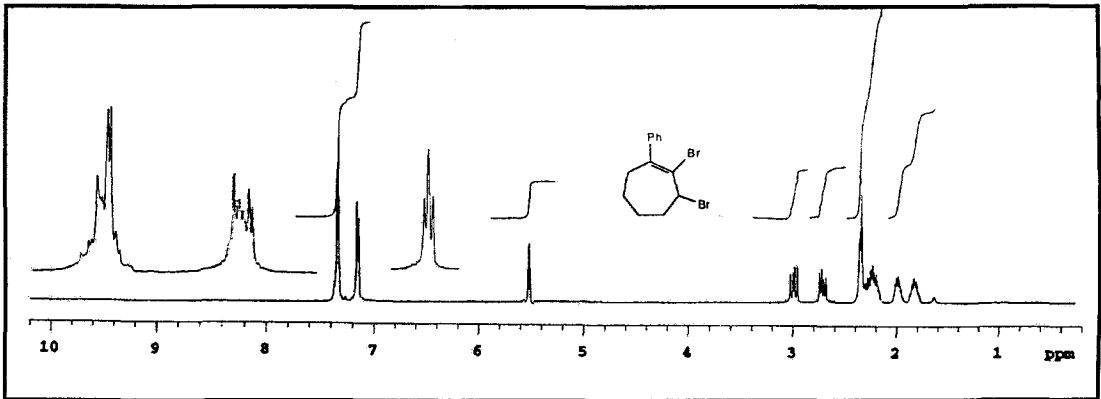
132 Bileşiğinin (Şekil 2.2.14) ^{13}C -NMR spektrumunda gözlenen 11 sinyal yapıyla uyumludur. $\delta = 199.62$ ppm'de görülen sinyal karbonil karbonuna aittir. Fenil grubunun bağlı olduğu olefinik karbon $\delta = 156.26$ ppm'de rezonans olmuştur. Aromatik kuarterner karbon ise $\delta = 144.13$ ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik karbonlar sırasıyla $\delta=128.64$ (2C), 128.40, 126.94 (2C) ppm'de rezonans olmaktadır. Bromun bağlı olduğu olefinik karbon ise $\delta = 132.51$ ppm'de sinyal vermiştir. Alilik ve diğer alifatik karbonlar ise $\delta = 40.69$, 35.81, 24.35, 21.16 ppm'de rezonans olmaktadır.

2.2.8. 2,3-Dibromo-1-fenilsiklohepten'in (102) Sentezi

2,3-Dibromo-1-fenilsiklohepten'in (102) sentezi için, 2-bromo-3-fenilsiklohept-2-en-1-ol (130), piridinli ortamda fosfortribromür (PBr₃) ile muamele edilerek allen öncüsü olan 2,3-Dibromo-1-fenilsiklohepten'in (129) sentezi gerçekleştirildi.

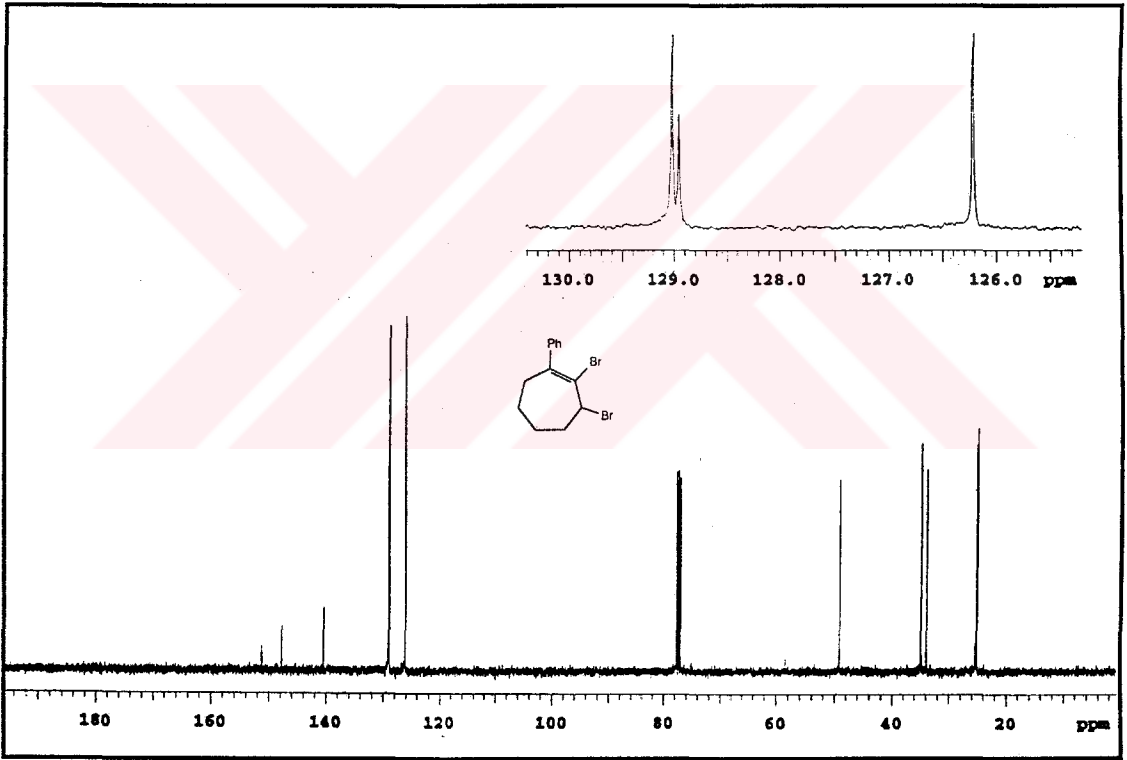


2,3-Dibromo-1-fenilsiklohepten'in (102) ¹H-NMR spektrumunda (Şekil.2.2.15) görüldüğü gibi aromatik protonlar $\delta = 7.34-7.16$ ppm'de iki ayrı multiplet vererek rezonans olmaktadır. Brom atomunun bağlı olduğu -CH protonu komşu iki protonla etkileşerek $\delta = 5.52$ ppm'de triplet ($J = 4.2$ Hz) verir. Alilik iki proton komşu protonlarla ayrı ayrı etkileşerek $\delta = 2.94$ ve 2.66 ppm'de A-B sistemi (multiplet) vermektedir. Diğer altı metilenik proton ise $\delta = 2.38-2.10$ ppm arasında multiplet vererek rezonans olmaktadır.



Şekil 2.2.15. 2,3-Dibromo-1-fenilsiklohepten (102)'in 400 MHz ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).

Dibrom bileşiği **102**'nin ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 2.2.16'da görülmektedir. Brom atomunun bağlı olduğu kuvarterner karbon $\delta = 151.22$ ppm'de, aromatik kuarterner karbon ise $\delta = 147.75$ ppm'de rezonans olmaktadır. Diğer aromatik karbonların sinyalleri ise sırasıyla $\delta = 129.01$ (2C), 128.95 , 126.20 (2C) ppm'de görülmektedir. Fenil grubunun bağlı olduğu olefinik kuarterner karbon $\delta = 140.44$ ppm'de rezonans olurken, bromun bağlı olduğu allilik karbon ise $\delta = 49.07$ ppm'de rezonans olmaktadır. Diğer karbonların rezonansları ise sırasıyla $\delta = 34.87$, 33.88 , 25.20 ve 25.09 ppm'de görülmektedir.

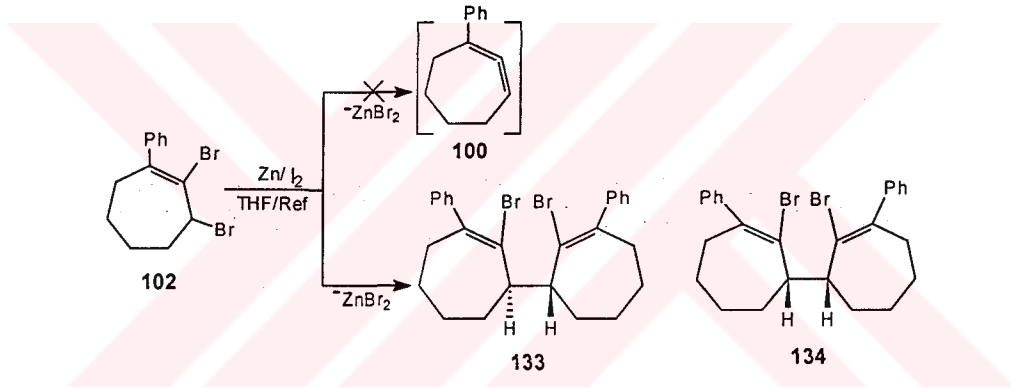


Şekil 2.2.16. 2,3-Dibromo-1-fenilsiklohepten'in (102) 100 MHz ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

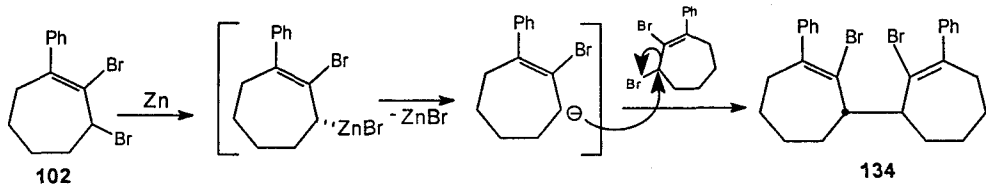
2.2.9. 2,3-Dibromo-1-fenilsiklohepten'in (102) Zn ile Reaksiyonu

2,3-Dibromosiklopenten'in Zn ile hem eliminasyon hem de kenetlenme reaksiyonları verdiği bilinmektedir (Ceylan,1995).

Buradan hareketle 2,3-dibromo-1- fenilsiklohepten (102) deki brom atomları Zn ile elimine edilerek; ilgili allen 100'un sentezlenmesi amaçlandı. Bu amaçla yapılan reaksiyon sonucunda beklediğimiz eliminasyon yerine Wurtz tipi iki kenetlenme ürününün (133 ve 134) oluştuğu spektroskopik analizler neticesinde belirlendi. Bu iki ürün birbirinin stereo izomeri (diastreomer) olup konfigürasyonlarının tam olarak aydınlatılması için X-Ray analizlerinin yapılması gerekir.

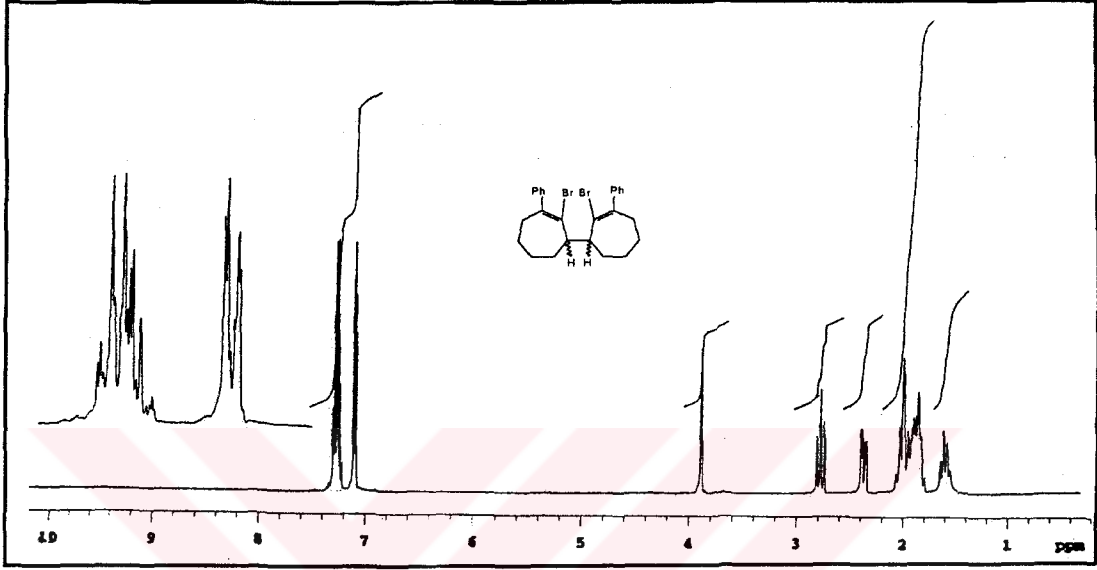


133 ve 134'ün oluşum mekanizması aşağıda verilmiştir.



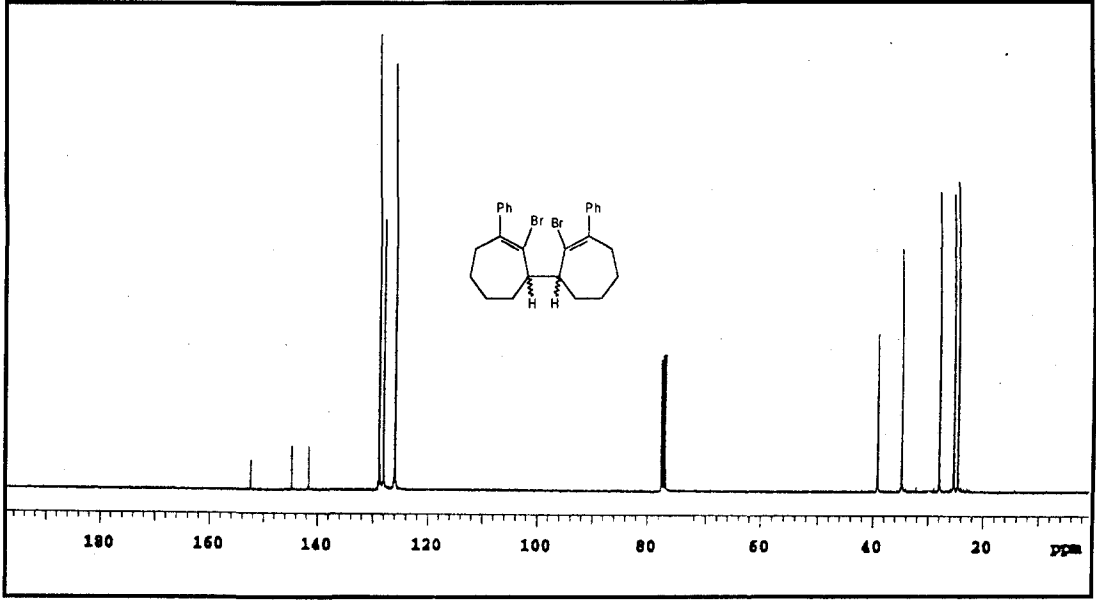
Şekil 2.2.17'de kenetlenme (133 veya 134) ürünlerinden 1. izomerin ¹H-NMR spektrumu görülmektedir. δ = 7.09-7.31 ppm'de aromatik protonların multiplere vererek rezonans olmaktadır. Alilik -CH protonu ise δ = 3.90 ppm'de multiplere vererek rezonans olurken diğer metilenik protonlar AB sistemi vermektedir. Sistemin A kısmı δ = 2.78 ppm'de ddd (J = 15.1, 12.0, 1.8 Hz), B kısmı ise δ = 2.37 ppm'de dd

($J = 15.6, 4.6$ Hz) ve diğer metilenik oniki proton ise sırasıyla $\delta = 2.01, 1.90, 1.60$ ppm'de multiplet olarak rezonans olmuştur.



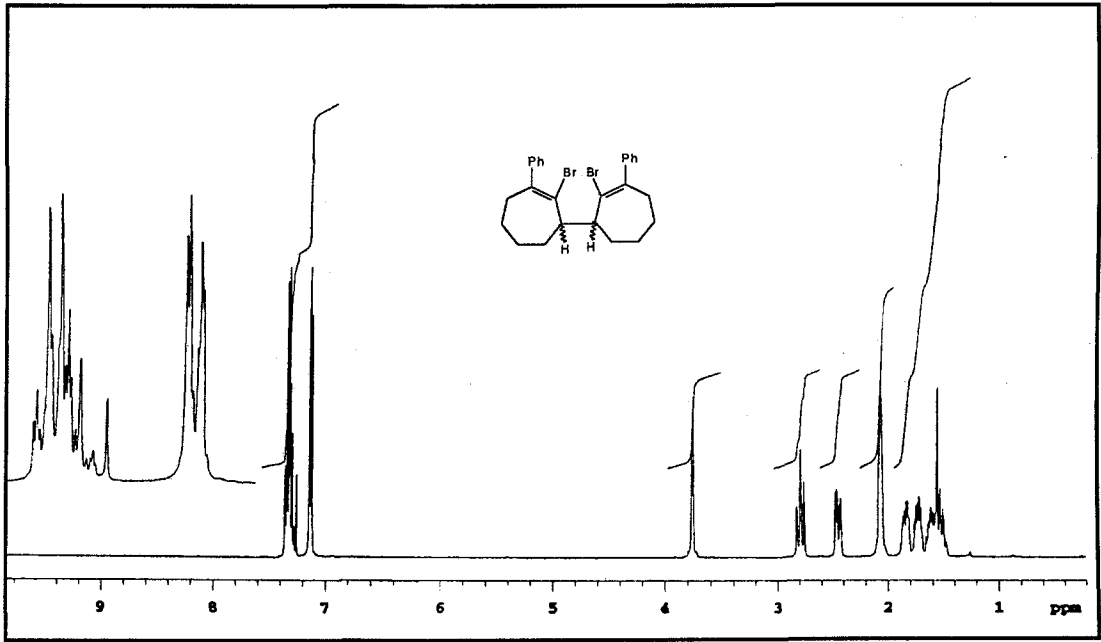
Şekil 2.2.17. Kenetlenme ürünlerinden (133 veya 134) 1. izomerin 400 MHz ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3).

Şekil 2.2.18' de kenetlenme (133 veya 134) ürünlerinden 1. izomerin ^{13}C -NMR spektrumu görülmektedir. Bromun bağlı olduğu olefinik karbonlar $\delta = 152.40$ ppm' de, aromatik kuararterner karbonlar ise $\delta = 144.73$ ppm' de rezonans olmaktadır. Fenil grubunun bağlı olduğu olefinik kuararterner karbonlar $\delta = 141.58$ ppm de rezonans olmaktadır. Diğer aromatik karbonlar ise sırası ile $\delta = 128.83$ (4C), 128.03 (2C), 125.93 (4C) ppm' de görülmektedir. Alilik karbon $\delta = 39.21$ (2C) ppm de diğer halka karbonları ise sırasıyla $\delta = 34.83$ (2C), 27.96 (2C) ve 25.35 (2C), $\delta = 24.58$ (2C) ppm' de rezonans olmuşlardır.



Şekil 2.2.18. Kenetlenme ürünlerinden (133 veya 134) 1. izomerin 100 MHz ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

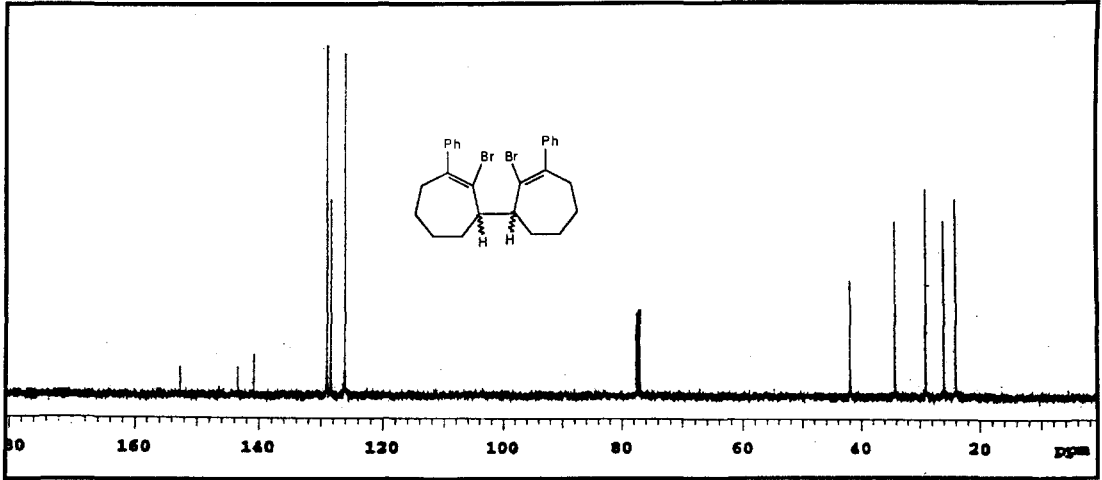
Şekil 2.2.19'da kenetlenme (133 veya 134) ürünlerinden 2. izomerin ^1H -NMR spektrumu görülmektedir. Aromatik protonlar $\delta = 7.36\text{-}7.12$ ppm'de iki ayrı multiplet vermektedir. Alilik $-\text{CH}$ protonu ise $\delta = 3.81$ ppm'de multiplet olurken diğer metilenik protonlar AB sistemi vermektedir. Sistemin A kısmı $\delta = 2.81$ ppm'de ddd ($J = 20.1, 11.7, 2.6$ Hz), B kısmı ise $\delta = 2.46$ ppm'de ddd ($J = 8.21, 6.1, 1.8$ Hz) ve diğer metilenik protonlar ise $\delta = 2.06, 1.84, 1.74, 1.77, 1.50$ ppm'de multiplet vermektedir



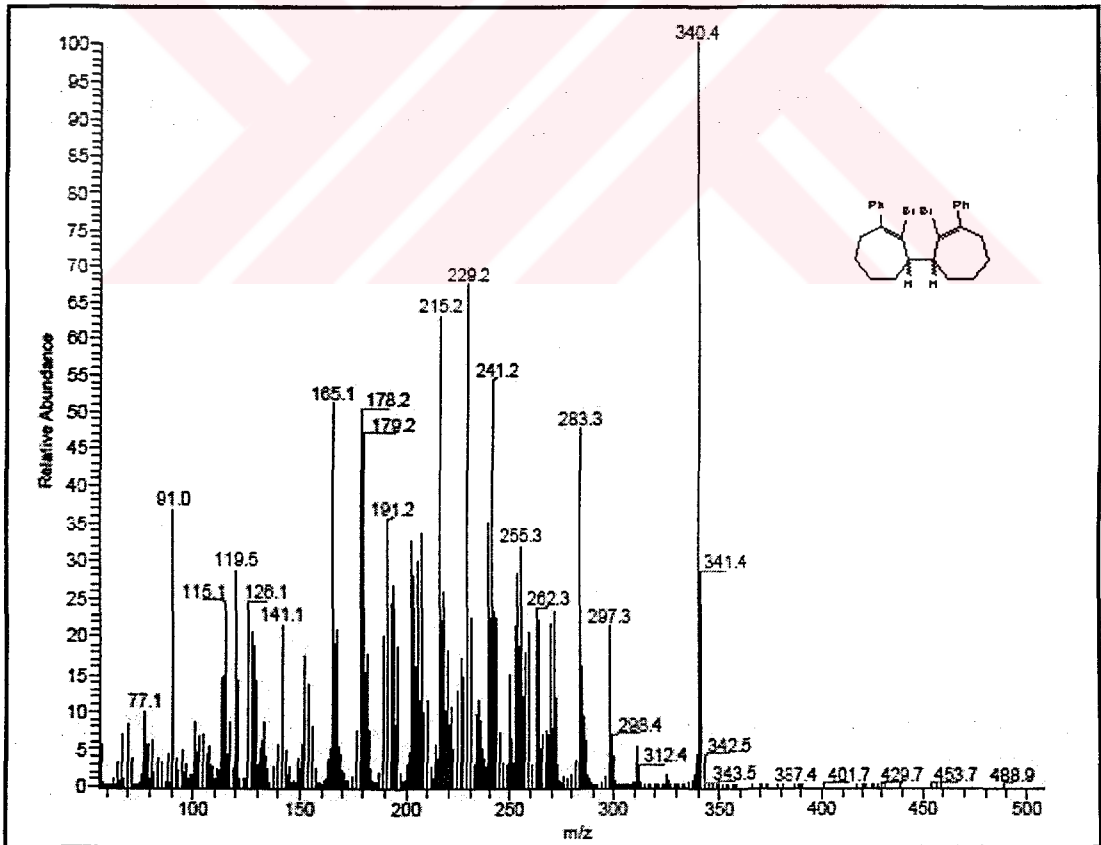
Şekil 2.2.19 Kenetlenme ürünlerinden (133 veya 134) 2. izomerin 400 MHz ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3).

Kenetlenme ürünlerinden (133 veya 134) 2. izomerin ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 2.2.20'de görülmektedir. Bromun bağlı olduğu olefinik karbonlar $\delta = 152.64$ ppm'de sinyal vermektedir. Fenil grubunun bağlı olduğu olefinik kuaterner karbonlar $\delta = 140.83$ ppm'de, aromatik kuaterner karbonlar ise $\delta = 143.38$ ppm'de rezonans olmaktadır. Diğer aromatik karbonlar ise sırası ile $\delta = 128.83$ (4C), 128.03 (2C), 125.93 (4C) ppm'de görülmektedir. Alilik karbonları $\delta = 41.91$ (2C) ppm'de diğer alilik karbonları ise $\delta = 34.17$ (2C), 28.97 (2C) ve 25.96 (2C), $\delta = 23.97$ (2C) ppm'de sinyal vermiştir

Kenetlenme ürünlerinden 134'ün kütle spektrumu şekil 2.2.21'de verilmiştir.



Şekil 2.2.20. Kenetlenme ürünlerinden (133 veya 134) 2. izomerin 100 MHz ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)



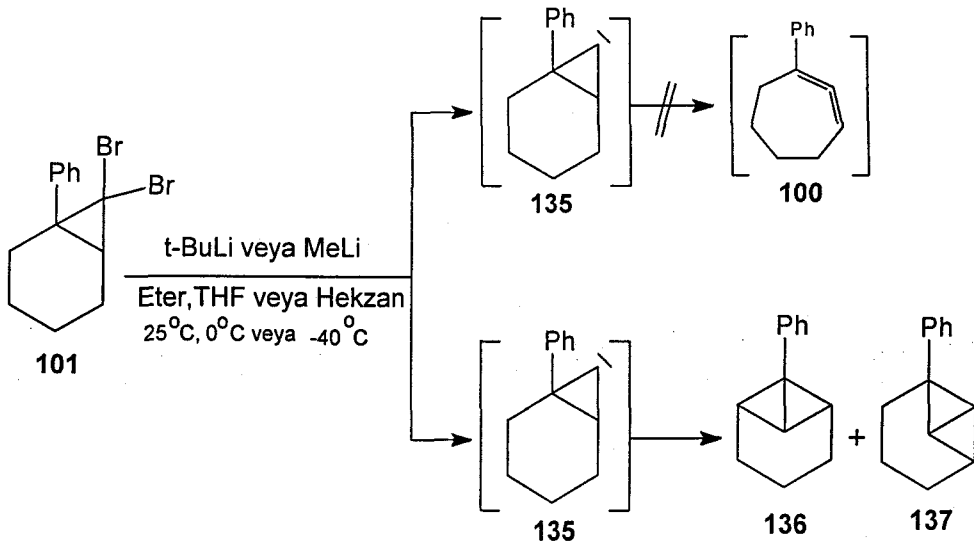
Şekil 2.2.21. Kenetlenme ürünü 134'ün kütle spektrumu

2.3. 7,7-Dibromo-1-fenilbisiklo [4.1.0] heptan'ın (101) t-BuLi ile Reaksiyonu

Literatürde gerilimli allenlerin sentezi için uygulamaları mevcut olan karbenoid yöntemi (Taylor ve ark., 1972) 1-fenil-1,2-sikloheptadien'in (100) sentezi için de uygulandı. Bu tür reaksiyonlar, genellikle düşük sıcaklıkta ve inert bir ortamda yapılır. Ayrıca bu yöntemde, metil lityum, butil lityum, fenil lityum ve tert- butillityum gibi alkil lityum bazları kullanılmaktadır.

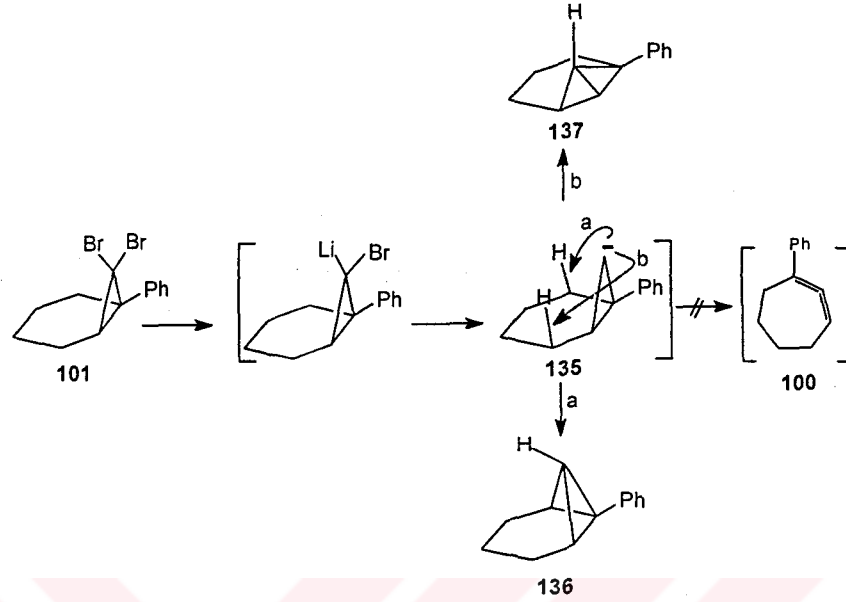
7,7-Dibromo-1-fenilbisiklo [4.1.0] heptan (101) eter içerisinde -40°C ve azot atmosferinde t-BuLi ile muamele edildi. Çözelti bu sıcaklıkta yarım saat karıştırıldıktan sonra karışımın sıcaklığı 25°C ' ye yükseltildi ve reaksiyon bu sıcaklıkta 3 saat karıştırılarak tamamlandı. Saflaştırma işlemlerinden sonra yapılan spektroskopik incelemeler neticesinde karbenin oluştuğu, ancak beklenen allen 1-fenil-1,2-sikloheptadien (100) üzerinden dimerleşme ürünleri yerine insersiyon ürünleri 136 ve 137'yi verdiği belirlendi.

Ürünlerin ayrılması için yapılan çalışmalarda, bu ürünlerin silikajel ve Al_2O_3 kolonda bozuldukları görüldü. Bu yüzden kromatografik olarak ayrılamadılar. Destilasyonla ayrılmaya çalışıldı, ancak ısı ile bozulma olduğundan bu bileşikler ayrı ayrı izole edilemedi.



Şema 2.3.1. 7,7-Dibromo-1-fenilbisiklo [4.1.0] heptan'ın (101) t-BuLi ile reaksiyonu

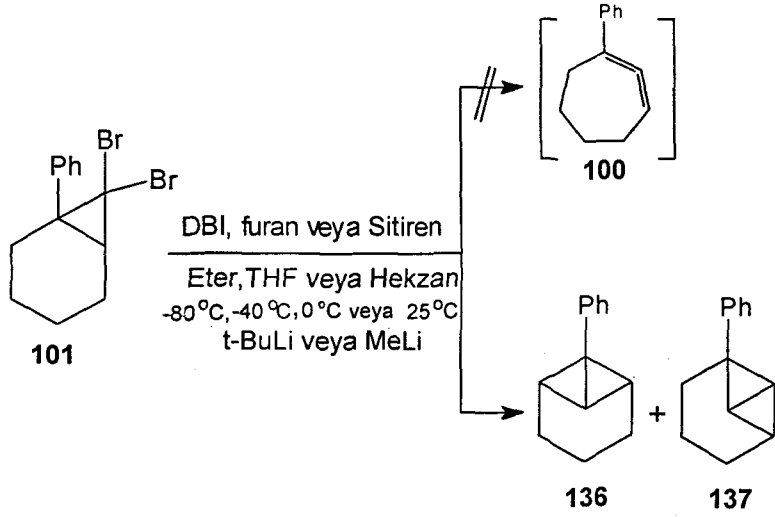
İnsersiyon ürünleri için aşağıdaki mekanizma önerilmiştir.



Şema 2.3.2. İnsersiyon ürünleri 136 ve 137 için önerilen oluşum mekanizması

Bu reaksiyon, *t*-BuLi kullanılarak değişik sıcaklık ($-70\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$), farklı çözücü (hekzan, THF, eter) ve konsantrasyonlarda birçok defa tekrarlandı. ancak 1-fenil-1,2-sikloheptadien'in (**100**) oluşmadığı ve her defasında insersiyon ürünleri yada bunların düzenlenmesi sonucu oluşan ürünler izole edildi. Baz olarak *n*-BuLi ve CH_3Li kullanılarak reaksiyon tekrarlandığında da aynı insersiyon ürünleri elde edildi. Bu reaksiyonunda, sıcaklık, konsantrasyon, çözücü ve kullanılan bazın reaksiyonun verimine ve yönüne fazla etki etmediği tespit edildi.

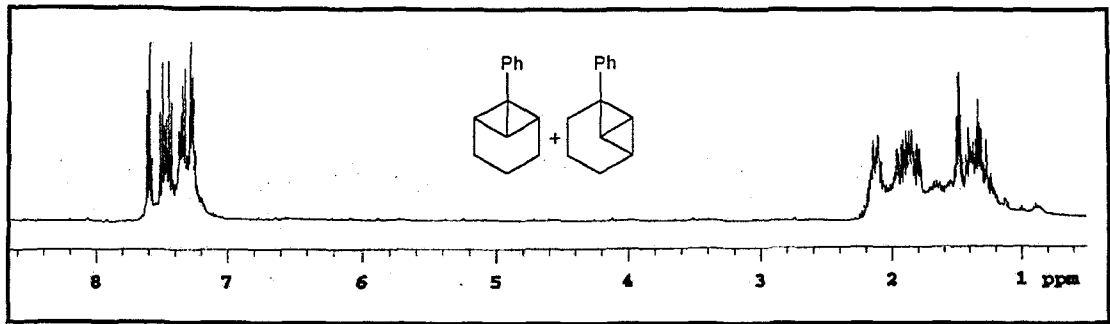
Aynı reaksiyon DBI, sitiren ve furan varlığında tekrarlandı. Bu reaksiyonlar *t*-BuLi ve MeLi kullanılarak bir çok defa farklı sıcaklık ($-80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$), çözücü (hekzan, eter, THF) ve farklı konsantrasyonlarda yapıldı. Ancak, bu reaksiyonlarda allen **100**'ün yakalanma ve dimer ürünlerine rastlanmadığı, her şartta insersiyon ürünlerinin oluştuğu tespit edildi.



Şema 2.3.3. 7,7-Dibromo-1-fenilbisiklo [4.1.0] heptan'ın (101) DBI, furan ve stiren varlığında t-BuLi ile reaksiyonu

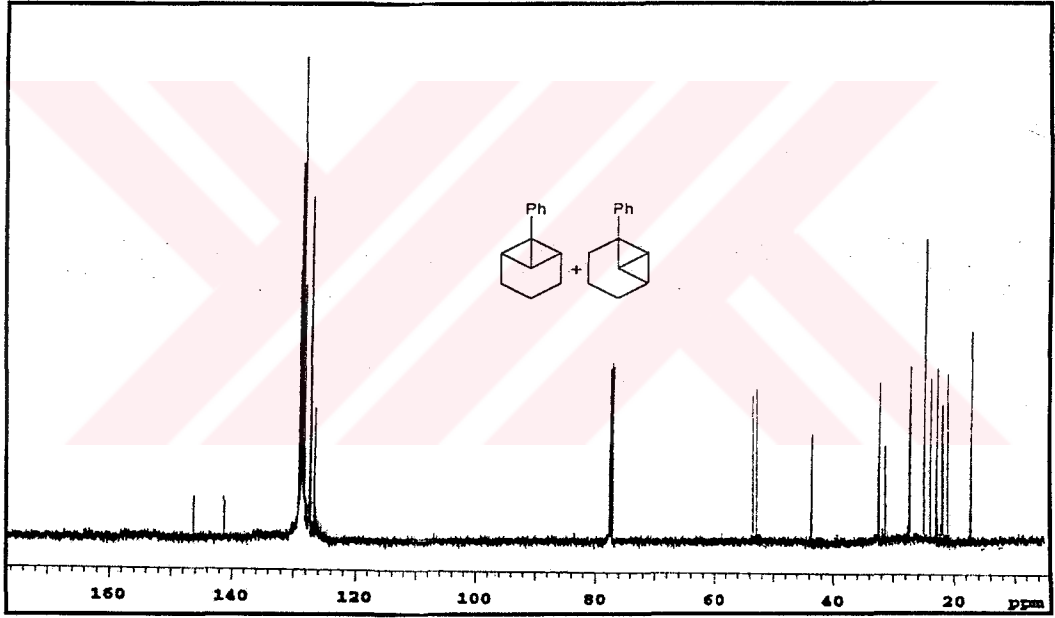
Bu iki insersiyon ürünlerinin kromatografik yöntemlerle birbirinden ayıramaması nedeni ile karışım halinde ^1H , ^{13}C -NMR spektrumları kaydedildi. 400 MHz ^1H -NMR spektrumu Şekil 2.3.1 ve 100 MHz ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 2.3.2'de görülmektedir.

İnsersiyon ürünleri 136 ve 137'nin karışım halinde 400 MHz ^1H -NMR spektrumu Şekil 2.3.1'de görülmektedir. Aromatik protonlar $\delta = 7.60\text{-}7.28$ ppm arasında üç ayrı multiyet vermektedir. Diğer metilenik siklopropan protonlar ise $\delta = 2.14$ ve 1.20 ppm arasında multiyet vererek rezonans olmaktadır.



Şekil 2.3.1. İnsersiyon ürünlerinin (136 veya 137) 400 MHz ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3).

İnsersiyon ürünleri **136** ve **137**'nin karışım halinde ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 2.3.2) görülen yirmi sinyal yapıyla uyum içerisindedir. Toplam yirmi sinyalin görülmesi ürünlerden birinin simetrik diğerinin simetrik yapıda olmadığını gösterir. Aromatik kuvarterner karbonlar $\delta = 145.16$ ve 141.46 ppm'de rezonans olmaktadır. Aromatik halkaların diğer karbonları sırasıyla $\delta = 129.24, 129.07, 127.98, 128.95, 128.38, 127.39$ ppm'de sinyal vermişlerdir. Fenil grubunun bağlı olduğu karbonların sinyalleri $\delta = 53.10, 52.93$ ppm'de görülmektedir. Metilenik ve siklopropan karbonlar ise sırasıyla $\delta = 43.63, 32.96, 32.39, 26.88, 25.25, 24.39; 22.95, 21.47, 21.15, 17.28$ ppm'de rezonans olmaktadır.



Şekil 2.3.2. İnsersiyon ürünlerinin (136 veya 137) 100 MHz ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

3. DENEYSEL KISIM

3.1. Saflaştırma

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

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-Fenilsikloheptanol'un (106) Sentezi

5.5 g (0.229 mol) toz haline getirilmiş magnezyum 150 ml kuru THF'de 500 ml lik iki boyunlu balon içerisinde süspanse edildi. Balonun boyunlarından birine geri soğutucu diğerine de damlatma hunisi takılarak kaynama sıcaklığına kadar ısıtıldı. Reflüks işlemi başladıktan sonra balona az miktarda iyot kristali ilave edildi. Daha sonra karışım üzerine, 25 ml kuru THF içerisindeki 36 g (0.229 mol) brombenzen çözeltisi 1 saat içerisinde damlatıldı. Brombenzen ilavesi bittikten sonra karışım, 120 °C sabit sıcaklıktaki bir yağ banyosunda 3 saat reflüks edildi. Tuz-buz banyosunda 0 °C ye soğutulan balona, 25 ml kuru THF' deki 25 g (0.225 mol) sikloheptanon (105), damlatma hunisi ile 1 saat içerisinde damlatıldı. Karışım oda sıcaklığında 1 gece manyetik olarak karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon balonuna, gri bir çökelek oluşuncaya kadar yavaş yavaş su ilave edildi. Oluşan çökelek üzerindeki sıvı dikkatli bir şekilde alınıp eter ile ekstrakte edildi. Organik faz sodyum sülfat üzerinden kurutulup çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. 1-Fenilsikloheptanol (106) % 92 verimle sentezlendi (39 g, renksiz sıvı).

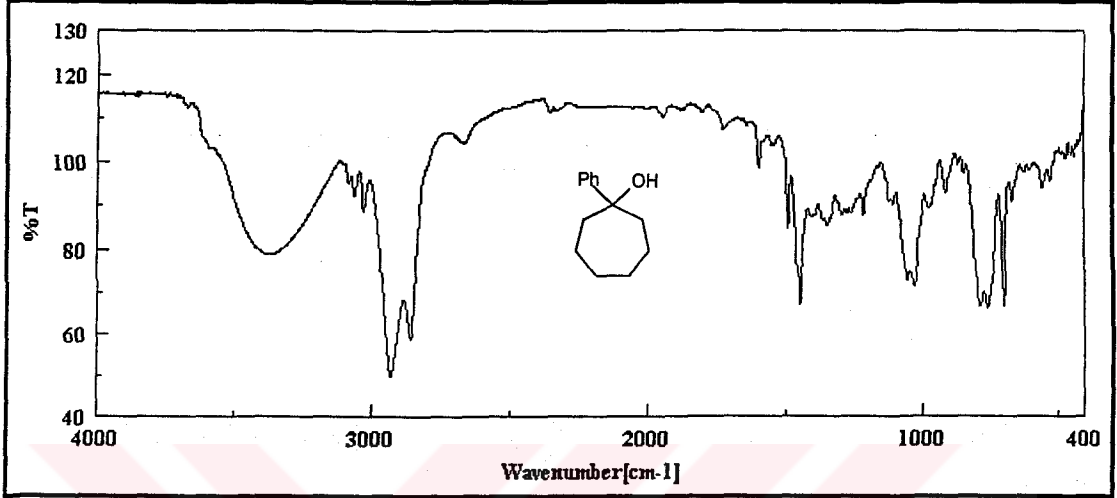
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm) : δ = 7.48 (m , 2H), 7.27 (m, 2H), 7.19 (m, 1H), 2.47 (m, 2H), 2.22 (m, 1H), 2.08 (m, 2H), 1.64 (m, 8H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm) : δ = 151.11, 128.32 (2C), 126.65, 124.76 (2C), 76.98, 43.42 (2C), 29.38 (2C), 22.80 (2C).

IR Spektrumu (CCl₄)

3372	[cm ⁻¹]	O-H Gerilme titreşimi
3067-3027	[cm ⁻¹]	=C-H Gerilme titreşimi

2927-2856	[cm ⁻¹]	C-H Gerilme titreşimi
1492-1448	[cm ⁻¹]	-CH ₂ Deformasyon titreşimi
1106-1031	[cm ⁻¹]	C-O Gerilme titreşimi



Şekil.3.4.1. 1-Fenilsikloheptanol'un (106) IR Spektrumu

3.4.2. 1-Fenilsiklohepten'in (107) Sentezi

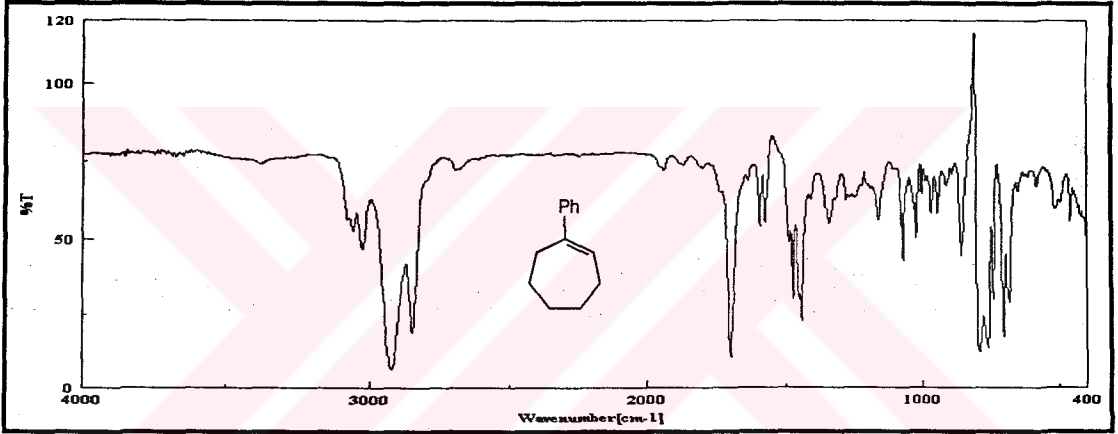
39 g (0.205 mol) 1-Fenilsikloheptanol (106), 250 ml lik bir balonda 150 ml kuru benzen içerisinde çözüldü. Manyetik olarak karıştırılan bu çözeltiye, 1 g paratoluensülfonik asit ilave edildi. Balon 140 °C deki bir yağ banyosuna alınarak 4 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Daha sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığına kadar soğutulmuş su ile 3 defa yıkandı. Organik faz Na₂SO₄ üzerinden kurutulup çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Ham ürün K borusu destilasyon cihazı ile vakum altında destile edilerek 1-fenilsiklohepten % 93 verimle saf olarak elde edildi (33 g renksiz sıvı, K.N: 185 °C)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm) : δ = 7.32 (m, 5H), 6.15 (t, J = 6.8 Hz, 1H), 2.66 (m, 2H), 2.35 (m, 2H), 1.89 (m, 2H), 1.68 (m, 2H), 1.62 (m, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , ppm) : $\delta = 145.25, 130.65, 128.38$ (2C), 127.10, 126.52, 125.93 (2 C), 33.07 (2C), 29.17, 27.22, 27.10.

IR Spektrumu (CCl_4)

3056-3027	$[\text{cm}^{-1}]$	=C-H Gerilme titreşimi
2923-2850	$[\text{cm}^{-1}]$	C-H Gerilme titreşimi
1596	$[\text{cm}^{-1}]$	C=C Gerilme titreşimi
1490-1444	$[\text{cm}^{-1}]$	-CH ₂ Deformasyon titreşimi



Şekil.3.4.2. 1-Fenilsiklohepten'in (107) IR spektrumu

3.4.3. 2-Fenilsikloheptanol'un (108) Sentezi

6.8 g (0.174 mol) NaBH_4 , 500 ml lik iki boyunlu bir balonda 100 ml mutlak THF'de süspansiyon edildi ve bu süspansiyona 30 g (0.174 mol) 1-fenilsiklohepten'in (107) 50 ml mutlak THF deki çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon balonu tuz-buz banyosunda $0\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar soğutuldu. Balonun boyunlarından birisine basınç dengeli damlatma hunisi takılıp içerisine 25 g (0.174 mol) Bortriflorürdietenil eter kompleksi ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$) konuldu ve bu kompleks karışıma 1 saat içerisinde yavaş yavaş ilave edildi. Reaksiyon karışımı $0\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 4 saat karıştırıldı. Daha sonra aynı sıcaklıktaki karışıma 50 ml 3 N

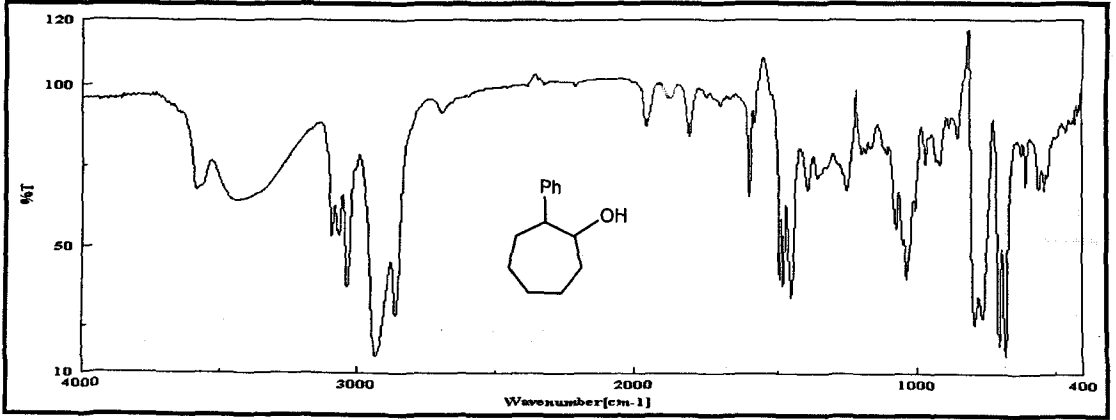
NaOH, müteakiben 50 ml %35'lik H₂O₂ çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon balonunun diğer boynuna geri soğutucu takılıp 50 °C'deki bir yağ banyosunda 30 dakika ısıtılarak karıştırıldı. Bu esnada reaksiyon ortamında beyaz bir çökelek oluştuğu gözlemlendi. Oda sıcaklığına kadar soğutulan karışım adi süzgeç kağıdından süzülerek katı partiküllerinden arındırıldı. THF' nin büyük bir kısmı uzaklaştırıldıktan sonra kalıntı kloroform ile ekstrakte edildi. Organik faz % 2 lik Na₂SO₃ çözeltisi ve su ile yıkayıp MgSO₄ ile kurutuldu. Çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldıktan sonra 2-fenilsikloheptanol'un (108) sentezi % 84 verimle gerçekleştirildi (28 g, renksiz sıvı).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm) : δ = 7.34-7.21 (m, 5H), 3.80 (m, 1H), 2.55 (t, 1H, J = 4.4 Hz), 2.06-1.54 (m, 10H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm) : δ = 146.08, 129.05 (2C), 127.92 (2C), 126.85, 77.80, 76.99, 55.64, 37.79, 35.59, 32.34, 28.34, 28.19, 27.62, 27.46, 27.04, 22.86, 22.11.

IR Spektrumu (CCl₄)

3586-3419	[cm ⁻¹]	O-H Gerilme titreşimi
3081-3027	[cm ⁻¹]	=C-H Gerilme titreşimi
2927-2857	[cm ⁻¹]	C-H Gerilme titreşimi
1600-1579	[cm ⁻¹]	C=C Gerilme titreşimi
1480-1450	[cm ⁻¹]	-CH ₂ Deformasyon titreşimi
1070-1022	[cm ⁻¹]	C-O Gerilme titreşimi



Şekil.3.4.3. 2-Fenilsikloheptanol'un (108) IR Spektrumu

3.4.4. 2-Fenilsikloheptanon'un (109) Sentezi

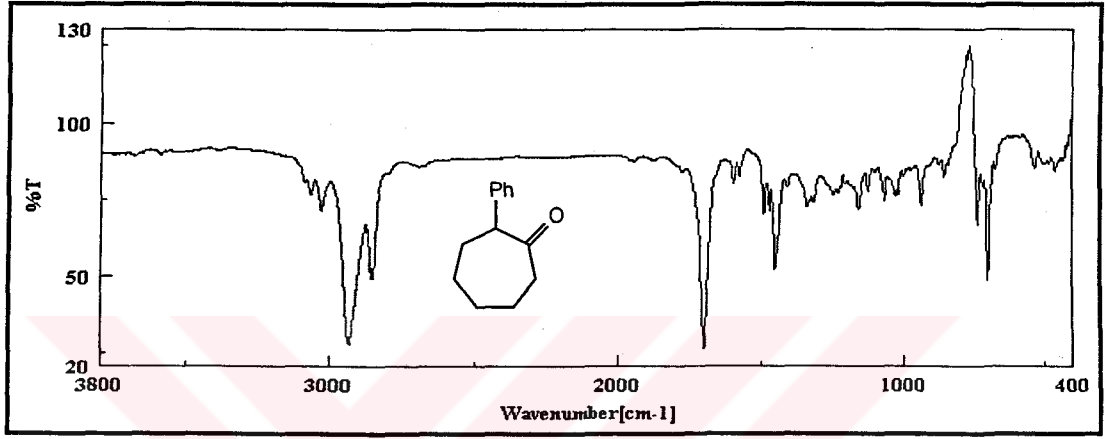
500 ml lik bir balon içerisinde 30 g (0.137 mol) piridin klorokromat kompleksi ve 150 ml CH₂Cl₂ ilave edilip tuz-buz banyosuna yerleştirildi. Bu çözeltiye, 25 g (0.131 mol) 2-fenilsikloheptanol'un (108) 75 ml CH₂Cl₂ içindeki çözeltisi, 1 saat içerisinde yavaş yavaş damlatıldı. Damlatma işleminin ardından 3 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Elde edilen karışım adi bir süzgeç kağıdından süzülerek partiküllerden arındırıldı. Süzüntü CH₂Cl₂ ile ekstrakte edildi, su ile yıkandı ve organik faz MgSO₄ ile kurutuldu. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra kalıntı silikajel kolondan CH₂Cl₂ ile yürütülüp % 97 verimle saf olarak 2-fenilsikloheptanon (109) (24 g renksiz sıvı) elde edildi.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm) : δ = 7.30 (m, 2H), 7.22 (m, 3H), 3.71 (dd, 1H, J = 11.4, 4.0 Hz), 2.67 (m, 1H), 2.51 (m, 1H), 2.13 (m, 1H), 1.97 (m, 4H), 1.63 (m, 1H), 1.42 (m, 2H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm) : δ = 213.52, 140.61, 128.73 (2C), 128.11 (2C), 127.10, 58.99, 42.89, 32.20, 30.23, 28.78, 25.58.

IR Spektrumu (CCl₄)

3062-3027	[cm ⁻¹]	=C-H	Gerilme titreşimi
2929-2857	[cm ⁻¹]	C-H	Gerilme titreşimi
1702	[cm ⁻¹]	C=O	Gerilme titreşimi
1494-1454	[cm ⁻¹]	-CH ₂	Deformasyon titreşimi



Şekil 3.4.4. 2-Fenilsikloheptanon'un (109) IR spektrumu

3.4.5. *Syn* ve *anti* 2-fenilsikloheptanhidrazon'un (110) Sentezi

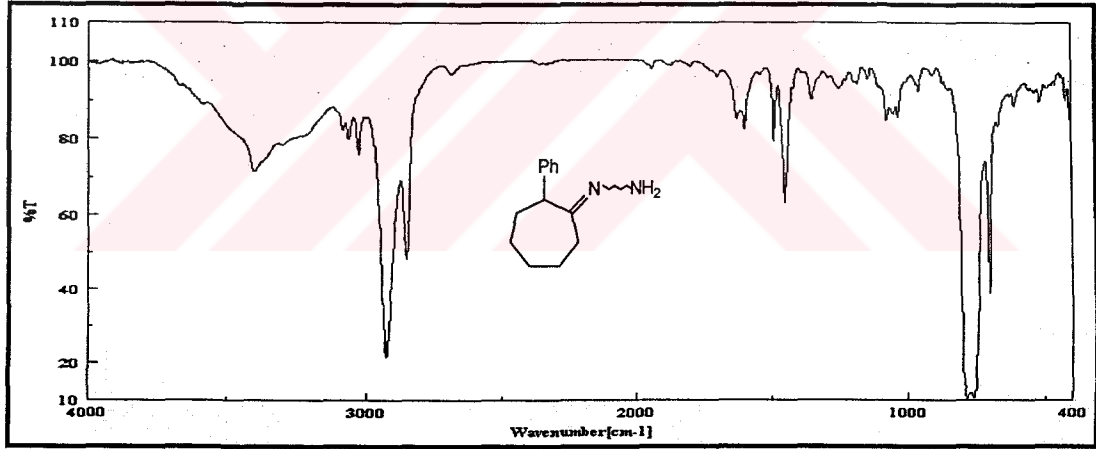
20 g (0.106 mol) 2-Fenilsikloheptanon'un (109) 150 ml etanoldeki çözeltisi 500 ml lik 2 boyunlu bir balon içerisine konuldu. Balonun boyunlarından birine geri soğutucu diğerine de basınç dengeli damlatma hunisi takıldı ve içerisine 26 ml (0.424 mol, % 80 lik) hidrazinyumhidrat ve 11 g (0.107 mol) trietilamin konularak karışıma 1 saat içerisinde ilave edilerek, 120 °C'lik bir yağ banyosunda 4 saat reflüks edildi. Reaksiyon karışımı, CH₂Cl₂ (3x100 ml) ile ekstrakte edilip organik faz, MgSO₄ ile kurutuldu. Çözücü döner buharlaştırıcı vasıtasıyla uzaklaştırıldıktan sonra % 93 verimle *syn* ve *anti* 2-Fenilsikloheptanhidrazon (110) elde edildi (20 g renksiz sıvı).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm) : $\delta = 7.36$ (m, 2H), 7.07 (m, 3H), 4.89-4.62, 3.84 (dd, 1H, $J = 4.03, 11.36$ Hz), 3.74, 2.71 (m, 1H), 2.51 (m, 1H), 2.26 (m, 1H), 1.97 (m, 4H), 1.63 (m, 1H), 1.21 (m, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , ppm) : $\delta = 169.045, 167.10, 150.02, 144.76, 129.44, 128.72$ (2C), 128.67, 128.56 (2C), 128.51, 127.91, 126.94, 125.78, 52.65, 49.44, 47.35, 43.74, 37.12, 37.10, 31.27, 30.23, 29.75, 28.27, 27.54, 24.81.

IR Spektrumu (CCl_4)

3403	[cm^{-1}]	NH_2 Gerilme titreşimi
3083-3027	[cm^{-1}]	=C-H Gerilme titreşimi
2927-2854	[cm^{-1}]	C-H Gerilme titreşimi
1492-1452	[cm^{-1}]	- CH_2 Deformasyon titreşimi



Şekil 3.4.5. *Syn* ve *anti* 2-fenilsikloheptanhidrazon'un (110) IR Spektrumu

3.4.6. 1-İyodo-2-fenilsiklohepten (103) ve 1-İyodo-7-fenilsiklohepten'in (104)

Sentezi

500 ml lik 2 boyunlu bir balon içerisine 20 g (0.099 mol) *syn* ve *anti* 2-fenilsikloheptanhidrazon (110) karışımı ve 200 ml trietilamin ilave edilip balon tuz-

buz banyosuna (0 °C) yerleştirildi. Manyetik olarak karıştırılan bu çözelti üzerine, 60 g (0.236 mol) iyodun mutlak THF' deki doygun çözeltisi hızlı bir şekilde ilave edildi ve oda sıcaklığında 4 saat karıştırıldı. Daha sonra karışım tek boyunlu bir balona alınıp THF'nin büyük bir kısmı uzaklaştırıldı. Kalıntı petrol eteri ile (3x100 ml) ekstrakte edilip organik faz, sırası ile 0.1 M HCl, doygun NaHCO₃ ve doygun NaCl çözeltisi ile yıkanıp susuz MgSO₄ ile kurutuldu. Çözücünün uzaklaştırılmasıyla elde edilen ham ürün silikajel kolonda saflaştırıldı ve 0.5 g (% 3 verim) fenilsikloheptan (**112**), 2 g (% 5 verim) 1,1-diiyodo-2-fenilsikloheptan (**111**) 7 g (% 23 verim) 1-iyodo-2-fenilsiklohepten (**103**) ve 8 g (% 27 verim) 1-iyodo-7-fenilsiklohepten (**104**) elde edildi.

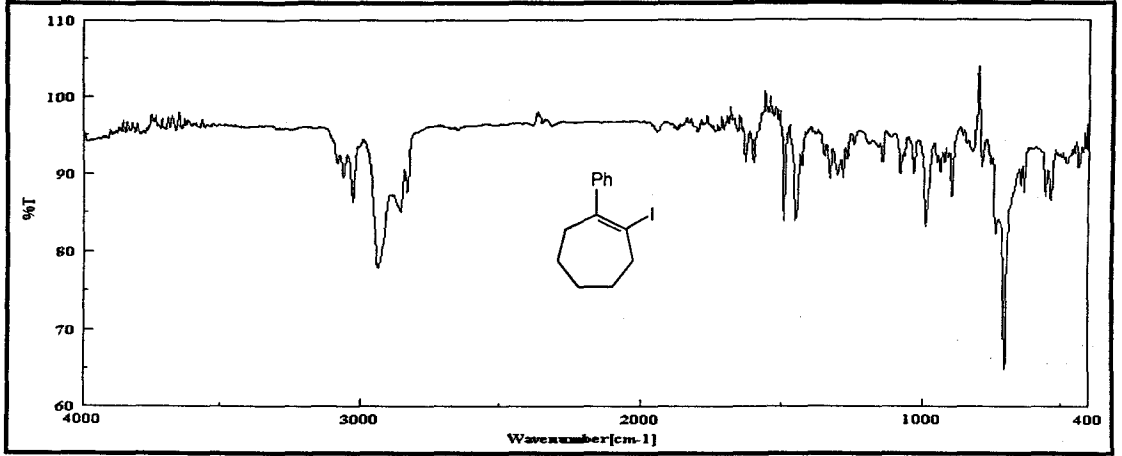
1-İyodo-2-fenilsiklohepten (**103**) için:

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm) : δ = 7.41 (m, 2H), 7.37 (m, 2H), 7.21 (m, 1H), 3.10 (m, 2H), 2.63 (m, 2H), 2.21 (m, 4H), 1.96 (m, 1H), 1.71 (m, 2H)..

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm) : δ = 149.44, 143.93, 128.73 (2C), 128.49 (2C), 127.50, 105.26, 46.37, 36.32, 31.89, 27.51, 25.71.

IR Spektrumu (CCl₄)

3077-3025	[cm ⁻¹]	=C-H Gerilme titreşimi
2935-2850	[cm ⁻¹]	C-H Gerilme titreşimi
1490-1444	[cm ⁻¹]	-CH ₂ Deformasyon titreşimi
700	[cm ⁻¹]	C-I Gerilme titreşimi



Şekil 3.4.6. 1-İyodo-2-Fenilsiklohepten'in (103) IR Spektrumu

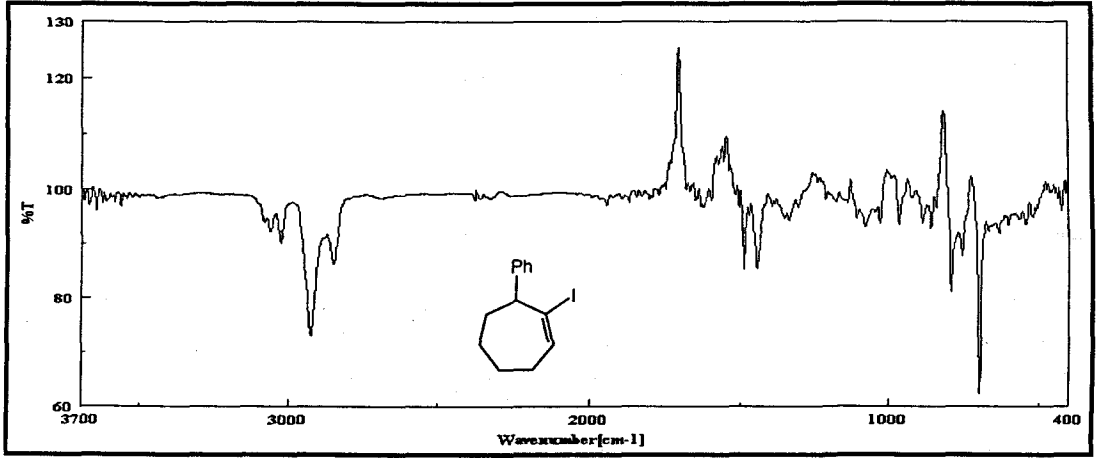
1-İyodo-7-fenilsiklohepten (104) için:

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm) : δ = 7.42 (m, 1H), 7.28 (m, 2H), 7.18 (m, 2H), 6.80 (m, 1H), 4.15 (m, 1H), 2.23 (m, 4H), 1.70 (m, 4H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm) : δ = 150.26, 143.89, 128.69 (2C), 128.54 (2C), 126.93, 101.69, 60.59, 34.12, 30.55, 26.25, 24.38.

IR Spektrumu (CCl₄)

3060-3027	[cm ⁻¹]	=C-H	Gerilme titreşimi
2923-2850	[cm ⁻¹]	C-H	Gerilme titreşimi
1490-1446	[cm ⁻¹]	-CH ₂	Deformasyon titreşimi
698	[cm ⁻¹]	C-I	Gerilme titreşimi



Şekil 3.4.7. 1-İyodo-7-fenilsiklohepten'in (104) IR Spektrumu

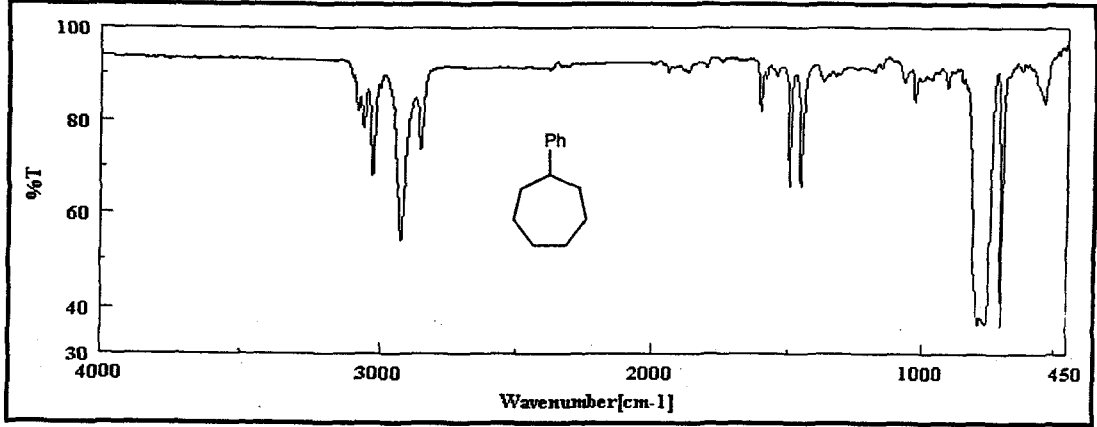
Fenilsikloheptan (112) için:

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm) : δ = 7.28 (m, 2H), 7.17 (m, 3H), 2.67 (tt, J = 7,0, 3.7 Hz, 1H), 1.92 (m, 2H), 1.81 (m, 2H), 1.62 (m, 8H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm) : δ = 150.25, 128.51, 126.91, 125.72, 47.29, 37.06 (2C), 28.19 (2C), 27.47 (2C).

IR Spektrumu (CCl₄)

3062-3029	[cm ⁻¹]	=C-H Gerilme titreşimi
2920-2857	[cm ⁻¹]	C-H Gerilme titreşimi
1492-1452	[cm ⁻¹]	-CH ₂ Deformasyon titreşimi



Şekil 3.4.8. Fenilsikloheptan'ın (112) IR Spektrumu

3.4.7. 1-İyodo-2-fenilsiklohepten (103) ve 1-İyodo-7-fenilsiklohepten'in (104) Potasyum tert-bütoksit ile Reaksiyonu

2 g (6.7 mmol) 1-İyodo-2-fenilsiklohepten (103) ısıya ve basınca dayanıklı bir tüp içerisinde 10 ml benzende çözüldü. Bu çözeltiye 0.8 g (7.0 mmol) potasyum tersiyer bütoksit ilave edildi. Kapalı tüp 180 °C lik bir yağ banyosunda 20 saat manyetik olarak karıştırıldı. Daha sonra çözelti su ile yıkanıp organik faz susuz MgSO₄ üzerinden kurutuldu. Çözücünün uzaklaştırılmasıyla elde edilen ham ürün silikajel kolonda hekzan ile yürütülerek iki ürün ayrıldı. Ana ürün olarak 0.45 g (% 40 verim) dimer 113 ve 0.075 g (% 6) dimer 114 elde edildi.

Bu reaksiyon aynı şartlarda 1-iyodo-7-fenilsiklohepten (104) ile de yapıldı ve aynı ürünler sırasıyla % 52 verim dimer 113 ve % 5 verimle dimer 114 izole edildi.

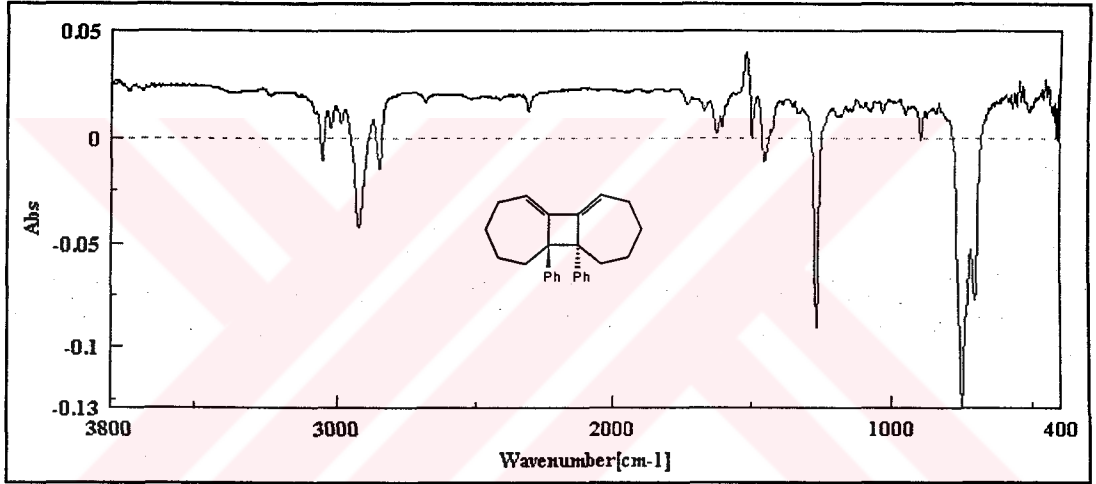
Dimer 113 için:

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm) : δ = 7.48 (m, 2H), 7.37 (m, 4H), 7.28 (m, 4H), 6.23 (m, 2H), 2.09 (m, 4H), 1.67 (m, 6H), 1.48 (m, 5H), 1.13 (m, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , ppm) : $\delta = 150.85, 141.97, 127.47$ (2C), 127.28 (2C), 125.97 (2C), 120.85, 61.26, 37.52, 28.54, 28.25, 25.69.

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



Şekil 3.4.9. Dimer 113'in IR Spektrumu

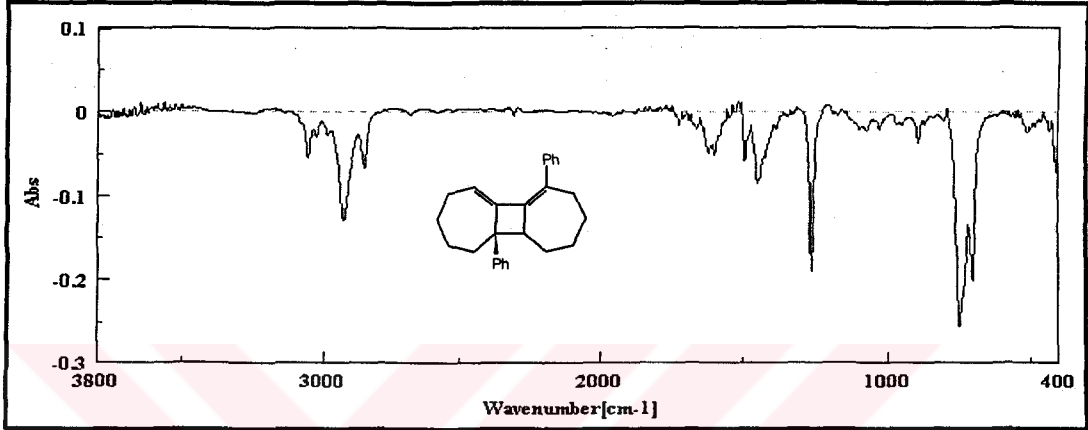
Dimer 114 için:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm) : $\delta = 7.62$ (m, 1H), 7.26 (m, 4H), 7.11 (m, 5H), 6.18 (m, 1H), 2.62-2.50, 2.38, 2.10 (m, 9H), 1.61 (m, 4H), 1.36 (m, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , ppm) : $\delta = 149.39, 144.74, 140.74, 137.22, 133.47, 129.58, 127.85, 127.54, 126.94, 126.58, 125.73, 125.37, 123.41, 55.09, 43.01, 34.81, 32.42, 29.02, 26.83, 26.16, 25.45, 24.63, 21.65$.

IR Spektrumu (CCl₄)

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



Şekil 3.4.10. Dimer 114'in IR Spektrumu

3.4.8. 1-İyodo-2-fenilsiklohepten (103) ve 1-İyodo-7-fenilsiklohepten'in (104) 1,3-Difenilbenzoizofuran varlığında KO^t-Bu ile Reaksiyonu

0.7 g (2.3 mmol) 1-İyodo-2-fenilsiklohepten (103) ısıya ve basınca dayanıklı bir tüp içerisinde 8 ml benzende çözüldü. Bu çözeltiye önce 0.63 g (2.3 mmol) DBI ve sonra 0.35 g (3 mmol) KO^t-Bu ilave edilip tüpün kapağı sıkı bir şekilde kapatıldı. Reaksiyon karışımı 180 °C lik bir yağ banyosunda 20 saat manyetik olarak karıştırıldı. Karışım oda sıcaklığına soğutulduktan sonra sulu faz CH₂Cl₂ ile ekstrakte edilip organik faz, susuz MgSO₄ ile kurutuldu. Çözücünün uzaklaştırılmasıyla elde edilen ham ürün ince tabaka kromatografisi ile ayrıldı. % 29 verimle (0.301 g) **endo 115** izomer (E.N: 143-144 °C) % 18 verimle (0.186 g) ve **exo 116** izomer (E.N: 160-164 °C) elde edildi.

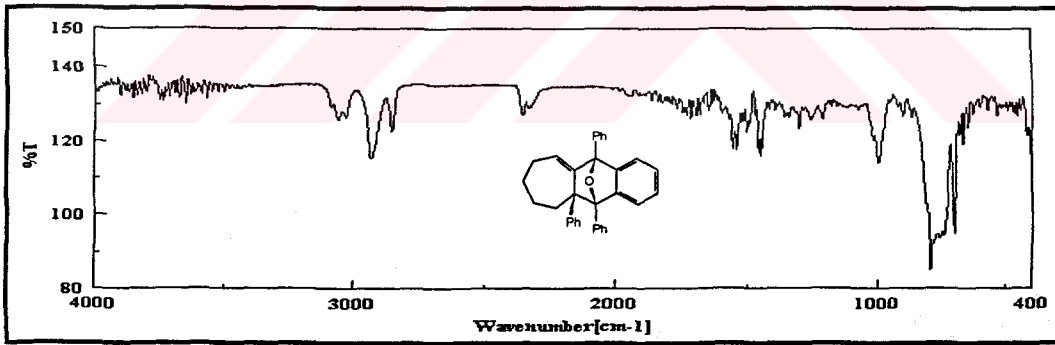
Endo izomer 115 için:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm) : $\delta = 8.01$ (m, 2H), 7.70 (m, 1H), 7.61 (m, 2H), 7.51 (m, 2H), 7.45 (m, 2H), 7.22 (m, 5H), 6.96 (brs, 5H), 6.11-6.07 (dd, $J = 9.2, 4.4$ Hz, 1H), 2.74 (m, 1H), 1.71-1.67 (m, 1H), 1.61-1.43 (m, 3H), 1.01-0.94 (m, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , ppm) : $\delta = 150.72, 147.28, 145.93, 139.69, 137.55, 136.70, 129.58, 126.71, 128.05, 127.77, 127.41, 127.23, 127.08, 126.95, 126.27, 125.65, 124.09, 122.07, 118.81, 93.41, 89.27, 61.55, 34.23, 27.29, 26.87, 26.44$.

IR Spektrumu (CCl_4)

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



Şekil 3.4.11. Endo izomer 115 için IR Spektrumu

Exo izomer 116 için:

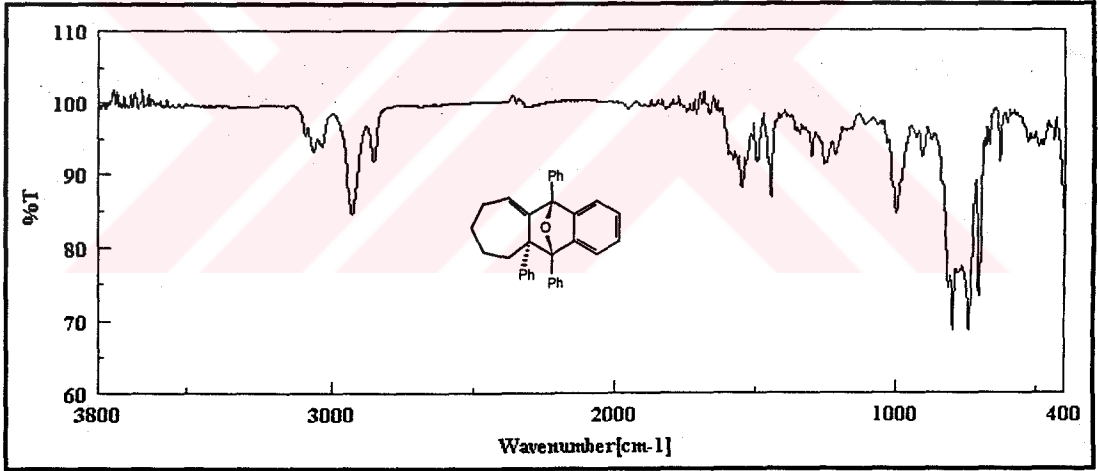
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 8.01$ (m, 2H), 7.70 (m, 1H), 7.61 (m, 2H), 7.51 (m, 2H), 7.45 (m, 2H), 7.22 (m, 5H), 6.96 (brs, 5H), 6.11-6.07 (dd, $J = 9.2$

,4.4 Hz, 1H), 2.74 (m, 1H), 1.71-1.67 (m, 1H), 1.61-1.43 (m, 3H), 1.01-0.94 (m, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 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.

IR Spektrumu (CCl_4)

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



Şekil 3.4.12. Exo izomer 116 için IR Spektrumu

3.4.9. 1-Fenilsikloheksanol'un (121) Sentezi

500 ml' lik iki boyunlu bir balon içerisine 7.5 g (0.31mol) Mg, 200 ml mutlak THF ve az miktarda iyot kristali ilave edildi. Balonun boyunlarından birine geri soğutucu diğerine de damlatma hunisi takılarak reflüks sıcaklığına kadar ısıtıldı. Aynı sıcaklıkta

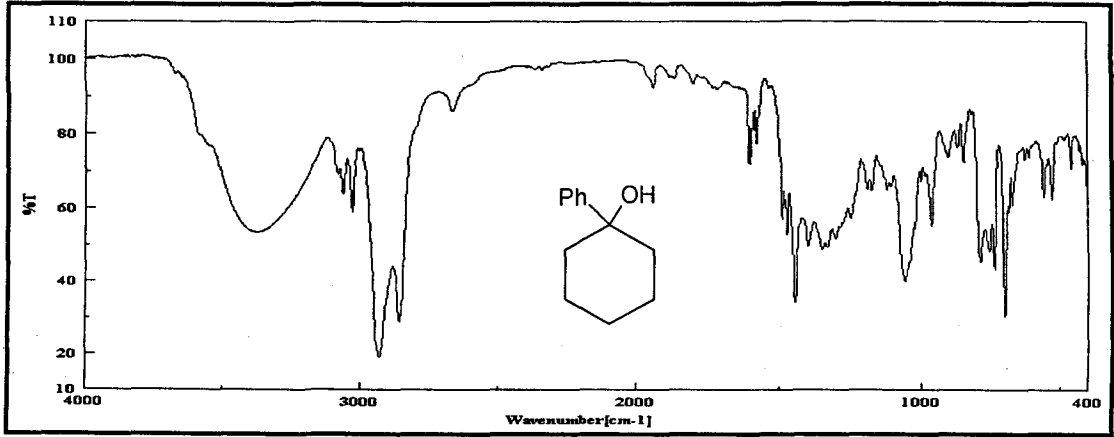
50 g (0.32 mol) brombenzen'in, 50 ml kuru THF' deki çözeltisi, 1 saat içerisinde damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı 120 °C deki bir yağ banyosunda 3 saat reflüks edildi. Karışım tuz-buz banyosunda 0 °C ye kadar soğutulularak damlatma hunisi ile 30 ml kuru THF' deki 30 g (0.31mol) sikloheksanon (**120**), 1 saat içerisinde damlatıldı. Karışım oda sıcaklığında 1 gece manyetik olarak karıştırıldı. Reaksiyon karışımına çökelek oluşana kadar su verildi (su fazla verilirse emülsiyon oluşur). Oluşan çökelek partiküllerden arındırıldı. Süzüntü eter ile (3x150ml) ekstrakte edilerek organik faz, sodyum sülfat ile kurutuldu. Çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırılıp 1-fenilsikloheksanol (**121**) elde edildi (51 g, renksiz sıvı % 95 verim).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm) : δ = 7.56-7,38 (m ,5H), 1.92-1.71 (m,9H (-OH)), 1.70-1.60 (m, 2H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm) : δ = 149.66, 128.45 (2C), 126.93, 124.81 (2C), 73.39, 39.08(2C), 25.76 , 22.43 (2C).

IR Spektrumu (CCl₄)

3580-3124	[cm ⁻¹]	O-H Gerilme titreşimi
3060-3030	[cm ⁻¹]	=C-H Gerilme titreşimi
2931-2857	[cm ⁻¹]	C-H Gerilme titreşimi
1446	[cm ⁻¹]	-CH ₂ Deformasyon titreşimi
1056	[cm ⁻¹]	C-O Gerilme titreşimi



Şekil 3.4.13. 1-Fenilsikloheksanol'un (121) IR Spektrumu

3.4.10. 1-Fenilsikloheksen'in (124) Sentezi

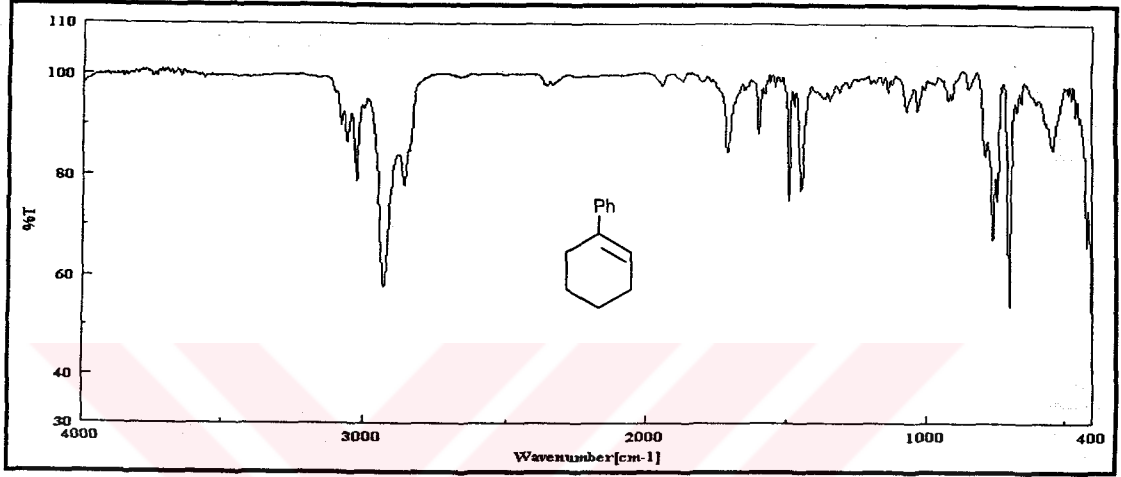
51 g (0.289 mol) 1-fenilsikloheksanol (121), 250 ml' lik bir balon içerisindeki 150 ml kuru benzende çözüldü. Manyetik olarak karıştırılan bu çözeltiye, 1 g paratoluensülfonik asit ilave edildi. Balon 140 °C deki bir yağ banyosuna alınarak 4 saat geri soğutucu altında reflüks edildi. Daha sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığına kadar soğutularak su ile 3 defa yıkandı. Organik faz Na_2SO_4 ile kurutuldu ve çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. K borusu destilasyon cihazı ile vakum altında (Su trompu, 20 mm-Hg) destile edilerek 1-fenilsikloheksen'in (124) sentezi yüksek verimle gerçekleştirildi (44 g renksiz sıvı %96 verim, K.N. 85 °C).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm) : $\delta = 7.42-7.37$ (m, 2H), $7.35-7.31$ (m, 2H), $7.26-7.21$ (m, 1H), 6.14 (m, 1H), 2.45 (m, 4H), 2.24 (m, 2H), 1.81 (m, 2H), 1.69 (m, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm) : $\delta = 142.94$, 136.84 , 128.42 (2C), 126.75 , 125.18 (2C), 124.99 , 27.65 , 26.13 , 23.33 , 22.42 .

IR Spektrumu (CCl₄)

3025	[cm ⁻¹]	=C-H Gerilme titreşimi
2927	[cm ⁻¹]	C-H Gerilme titreşimi
1600	[cm ⁻¹]	C=C Gerilme titreşimi
1492-1450	[cm ⁻¹]	-CH ₂ Deformasyon titreşimi



Şekil 3.4.14. 1-Fenilsiklohekzen'in (124) IR Spektrumu

3.4.11. 7,7-Dibromo-1-fenilbisiklo[4.1.0]heptan'ın (101) Sentezi

Tuz-buz banyosuna yerleştirilen 500 ml lik iki boyunlu bir balonda, 30 g (0.267 mol) potasyum tersiyer bütoksit (KOt-Bu)'in mutlak petrol eterindeki (300 ml) süspansiyonu hazırlandı. Manyetik olarak karıştırılan bu süspansiyona, 65 g (0.257 mol) bromoform (CHBr₃) ve 20 g (0.126 mol) 1-fenilsiklohekzen'in (124) 50 ml petrol eterindeki çözeltisi basınç dengeli bir damlatma hunisi ile 2 saatte damlatıldı. Karıştırmaya oda sıcaklığında 18 saat devam edildi. Karışım öğütülmüş buz üzerine aktarıldı. Emülsiyon kaybolana kadar (2 saat) bekletildi ve petrol eteri ile ekstrakte edildi. Ham ürün Na₂SO₄ üzerinden kurutulup, çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Elde edilen kalıntı destile edilerek ortamda bulunan bromoform uzaklaştırıldı. Ham ürün 20 g silikajel kolonda petrol eteri ile yürütüldü ve çözücünün uzaklaştırılması ile 7,7-Dibromo-1-fenilbisiklo[4.1.0]heptan (101) saf olarak elde

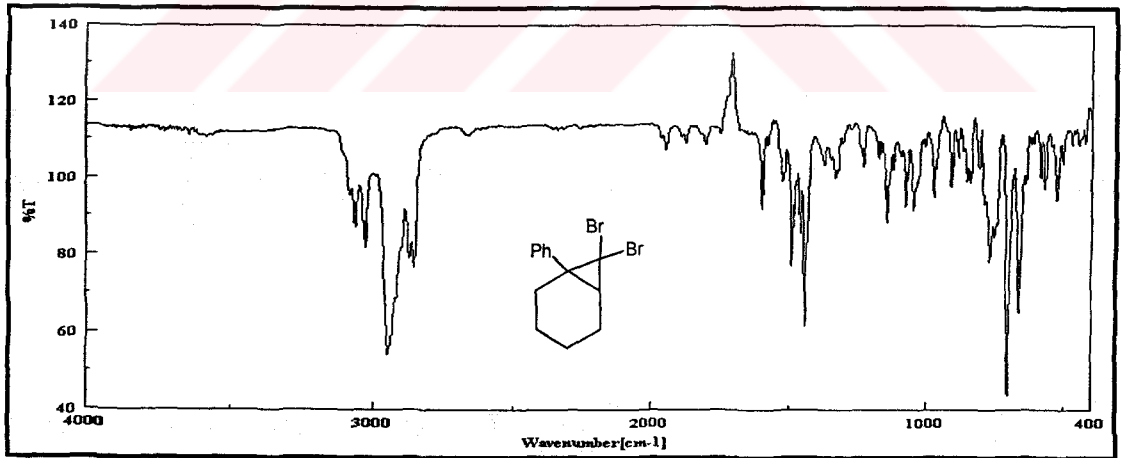
edildi (35 g, % 84 verim). Bileşiğin oda sıcaklığında sıvı, daha düşük sıcaklıklarda katı olduğu tespit edildi.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm) : δ = 7.39 (m, 2H), 7.30 (m, 3H), 2.23 (m, 4H), 1.81 (m, 1H), 1.56 (m, 2H), 1.38 (m, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , ppm) : δ = 146.46, 128.30, 127.44, 127.11, 47.46, 36.41, 32.34, 31.19, 21.19, 21.07, 20.31.

IR Spektrumu (CCl_4)

3060-3027	[cm^{-1}]	=C-H Gerilme titreşimi
2927	[cm^{-1}]	C-H Gerilme titreşimi
1492-1450	[cm^{-1}]	- CH_2 Deformasyon titreşimi
698-659	[cm^{-1}]	C-Br Gerilme titreşimi



Şekil 3.4.15. 7,7-Dibromo-1-fenilbisiklo[4.1.0]heptan'ın (101) IR Spektrumu

3.4.12. 7,7-Dibromo-1-fenilbisiklo[4.1.0]heptan'ın (101) Termoliz ile Açılma Reaksiyonu

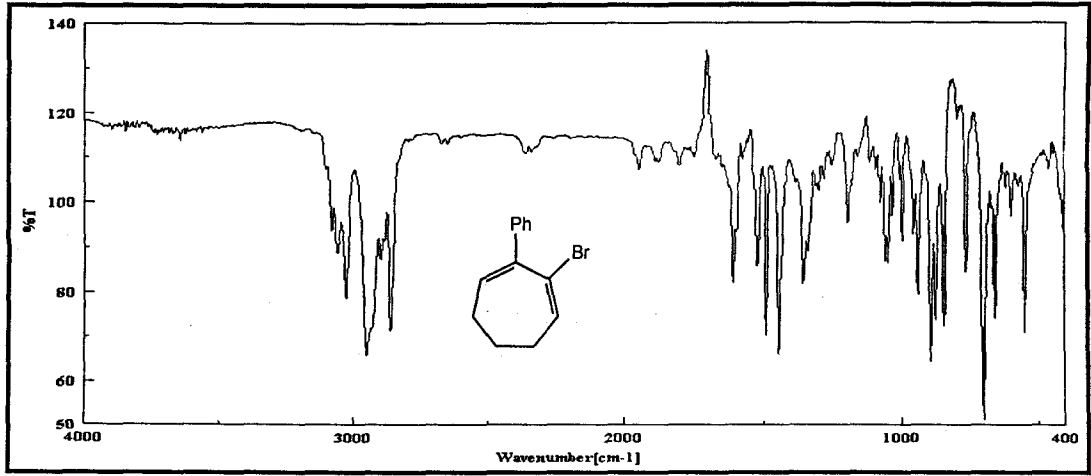
1 g (3.0 mmol) 7,7-Dibromo-1-fenilbisiklo[4.1.0]heptan (101) ısıya ve basınca dayanıklı bir tüp içerisinde 2 ml CCl₄ de çözüldü ve tüpün kapağı sıkı bir şekilde kapatıldı. Kapalı tüp 180 °C lik bir yağ banyosunda 20 saat manyetik olarak karıştırıldı. Daha sonra su ile yıkanıp organik faz susuz MgSO₄ üzerinden kurutuldu. Çözücünün uzaklaştırılmasıyla elde edilen ham ürün silikajel kolonda hekzan ile yürütülerek saflaştırıldı. % 80 verimle (0.61 g) 2-bromo-3-fenilsiklohepta-1,3-dien (128) ve % 5 verimle 2,3-dibromo-1-fenilsiklohepten'in (102) oluştuğu belirlendi.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm) : δ = 7.37 (m, 5H), 6.85 (t, J = 7.3 Hz, 1H), 6.54 (t, J = 7.3 Hz, 1H), 2.19 (m, 4H), 2.06, (m, 2H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm) : δ = 142.84, 138.91, 138.04, 133.40, 128.44 (2C), 127.84 (2C), 127.68, 120.42, 37.27, 27.46, 26.64.

IR Spektrumu (CCl₄)

3058-3025	[cm ⁻¹]	=C-H	Gerilme titreşimi
2946	[cm ⁻¹]	C-H	Gerilme titreşimi
1612-1523	[cm ⁻¹]	C=C	Gerilme titreşimi
1492-1446	[cm ⁻¹]	-CH ₂	Deformasyon titreşimi
696-655	[cm ⁻¹]	=C-Br	Gerilme titreşimi
572-547	[cm ⁻¹]	C-Br	Gerilme titreşimi



Şekil 3.4.16. 2-Bromo-3-fenilsiklohepta-1,3-dien'in (128) IR Spektrumu

3.4.13. 7,7-Dibromo-1-fenilbisiklo[4.1.0]heptan'ın (101) AgNO₃ ile reaksiyonu

10 g (30 mmol) 7,7-Dibromo-1-fenilbisiklo [4.1.0] heptan (101) 100 ml lik bir balona alınıp, 32 ml aseton 4 ml su (8/1) karışımında çözülmüş olan AgNO₃ (5.5 g, 32 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında 140 °C lik bir yağ banyosunda 48 saat reflüks edildi. Karışım oda sıcaklığına kadar soğutularak katı partiküllerinden arındırıldı. Süzüntü evaporator edilerek aseton uzaklaştırıldı ve kalıntı CH₂Cl₂ ile ekstrakte edildi. Su ile yıkandı ve organik faz Na₂SO₄ ile kurutuldu. Çözücü uçuruldu ve oluşan yağimsı ürün silikajel kolona (3x20 cm) yüklenerek petrol eteri-CH₂Cl₂ (5:1) karışımı ile yürütüldü. Yaklaşık 5'er ml lik 20 fraksiyon biriktirildi. Sonra (1:5) petrol eteri-CH₂Cl₂ ile 10'ar ml lik 25 fraksiyon daha toplandı ve kolon saf CHCl₃ ile yıkandı. Karışım halinde gelen fraksiyonlardan çözücü çekilerek, kalıntı yeniden aynı şartlarda kolona tatbik edildi. Her iki kolon çalışmasından geliş sırasına göre ilk olarak, 2-bromo-3-fenilsiklohepta-1,3-dien (128) (renksiz sıvı, 0.2 g) % 3 verimle elde edildi Kolondan ikinci olarak 3 g (renksiz sıvı, % 37) 2-bromo-1-fenilsiklohept-2-en-1-ol (131) ayrıldı. Kolondan gelen üçüncü madde ile kolonun saf CHCl₃ ile yıkanma ürününün aynı olduğu belirlendi ve bu ürünlerin fraksiyonları birleştirilerek çözücüsü

döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. % 42 verimle (renksiz sıvı, 3.4 g) 2-bromo-3-fenilsiklohept-2-en-1-ol (130) izole edildi.

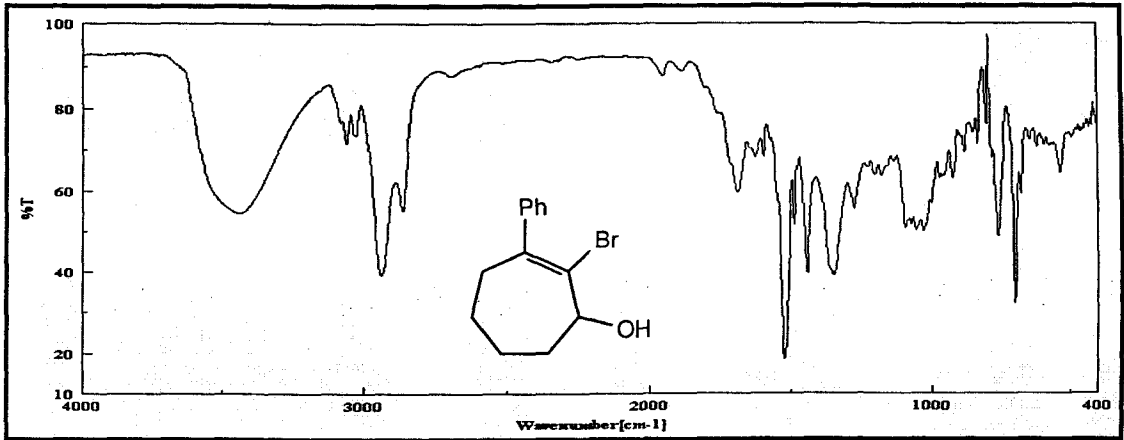
2-Bromo-3-fenilsiklohept-2-en-1-ol (130) için:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm) : δ = 7.24 (m, 4H), 7.07 (m, 1H), 4.72 (dd, J = 7.8, 2.2 Hz, 1H), 3.06, (brs, -OH), 2.69 (ddd, 1H, J = 15.2, 8.7, 2.5 Hz), 2.41 (ddd, 1H, J = 15.2, 8.7, 2.5 Hz), 1.96 (m, 3H), 1.72 (m, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , ppm) : δ = 153.08, 141.97, 139.98, 128.71 (2C), 126.08 (2C), 70.17, 34.17, 32.89, 25.37, 24.20.

IR Spektrumu (CCl_4)

3442	[cm^{-1}]	O-H Gerilme titreşimi
3058-3027	[cm^{-1}]	=C-H Gerilme titreşimi
2937-2861	[cm^{-1}]	C-H Gerilme titreşimi
1693	[cm^{-1}]	C=C Gerilme titreşimi
1444	[cm^{-1}]	-CH ₂ Deformasyon titreşimi
1029	[cm^{-1}]	C-O Gerilme titreşimi
700	[cm^{-1}]	=C-Br Gerilme titreşimi



Şekil 3.4.17. 2-Bromo-3-fenilsiklohept-2-en-1-ol'in (130) IR Spektrumu

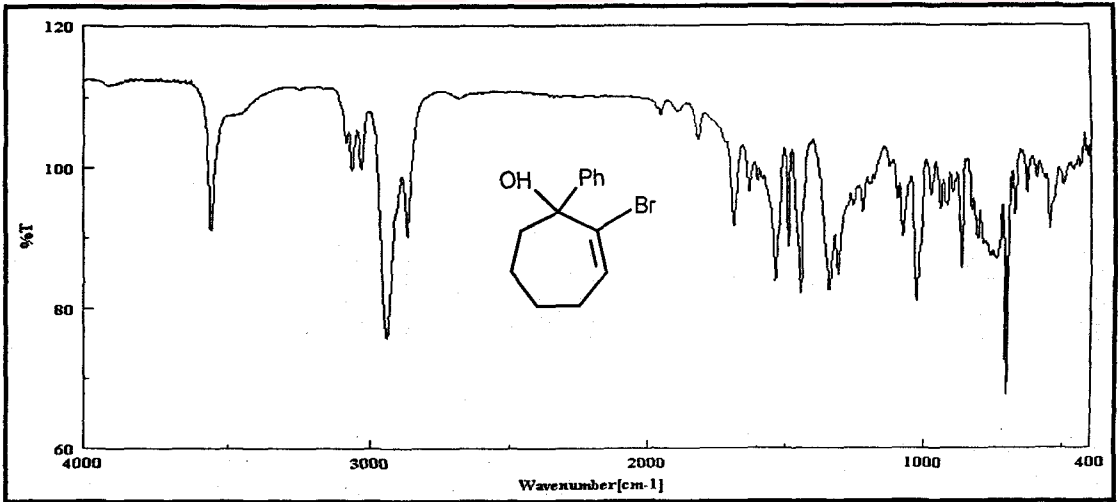
2-Bromo-1-fenilsiklohept-2-en-1-ol (131) için:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm) : $\delta = 7.38$ (m, 2H), 7.26 (m, 2H), 7.18 (m, 1H), 6.46 (t, $J = 6.7$ Hz, 1H), 2.76 (brs ve m, -OH ve 1H), 2.12 (m, 3H), 1.58 (m, 3H), 1.18 (m, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , ppm) : $\delta = 144.72$, 135.16 , 133.33 , 128.27 (2C), 127.56 , 125.81 (2C), 81.76 , 38.75 , 26.45 , 24.35 , 20.42 .

IR Spektrumu (CCl_4)

3559	[cm^{-1}]	O-H Gerilme titreşimi
3062-3027	[cm^{-1}]	=C-H Gerilme titreşimi
2938-2865	[cm^{-1}]	C-H Gerilme titreşimi
1687-1631	[cm^{-1}]	C=C Gerilme titreşimi
1490-1446	[cm^{-1}]	-CH ₂ Deformasyon titreşimi
1024	[cm^{-1}]	C-O Gerilme titreşimi
700	[cm^{-1}]	=C-Br Gerilme titreşimi



Şekil 3.4.18. 2-Bromo-1-fenilsiklohept-2-en-1-ol'in (131) IR Spektrumu

3.4.14. 2-Bromo-1-fenilsiklohept-2-en-1-ol'un (131) p-TsOH ile Reaksiyonu

0.44 g (1.65 mmol) 2-Bromo-1-fenilsiklohept-2-en-1-ol (131) 20 ml benzende çözüldü. 20 mg paratoluensülfonik asit (p-TsOH) eklenip, 130 °C lik bir yağ banyosunda 3 saat reflüks edildi. Reaksiyon karışımı su ile yıkandıktan sonra organik faz MgSO₄ üzerinden kurutuldu. Çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldıktan sonra kalıntı, silikajel kolondan petrol eteri ile yürütüldü. 0.35 g (açık kahve renkli sıvı, % 85 verim) 2-bromo-3-fenilsiklohept-1,3-dien (128) elde edildi.

3.4.15. 2-Bromo-3-fenilsiklohept-2-en-1-ol'un (130) PCC ile Reaksiyonu

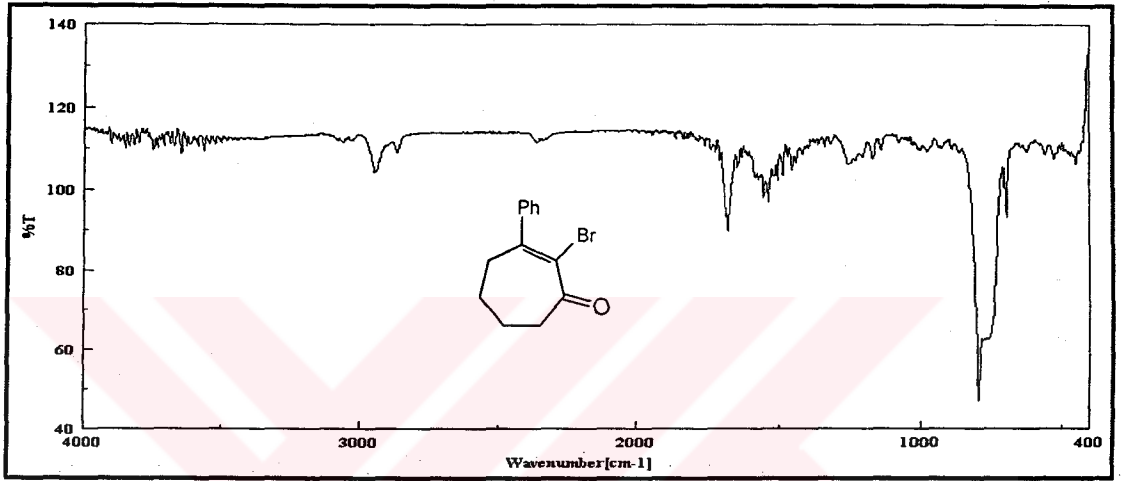
100 ml lik bir balon içerisine, 0.8 g (3.7 mmol) piridinyum klorokromat kompleksi (PCC) ve 40 ml CH₂Cl₂ ilave edilip tuz-buz banyosuna yerleştirildi. Bu çözeltiliye, 1 g (3.7 mmol) 2-bromo-3-fenilsiklohept-2-en-1-ol'un (130) 10 ml CH₂Cl₂ içindeki çözeltisi, 1 saat içerisinde yavaş yavaş damlatıldı. Damlatma işlemin den sonra 4 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Elde edilen karışım adi bir süzgeç kağıdından süzülerek katı partiküllerden arındırıldı. Süzüntü CH₂Cl₂ ile ekstrakte edildi, su ile yıkandı ve organik faz MgSO₄ ile kurutuldu. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra kalıntı petrol eteri ile kristallendirilerek 2-bromo-3-fenilsiklohept-2-enon (132) (0.8 g, % 81) elde edildi. Renksiz iğne tipi kristalin erime noktası 81-83 °C bulundu.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm) : δ = 7.46 (m, 3H), 7.23 (m, 2H), 2.78 (m, 4H), 1.94-1.18 (m, 4H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm) : δ = 199.62, 156.26, 144.13, 128.64 (2C), 128.40, 126.94 (2C), 132.51, 40.69, 35.81, 24.35, 21.16.

IR Spektrumu (CCl₄)

3060-3029	[cm ⁻¹]	=C-H Gerilme titreşimi
2944-2867	[cm ⁻¹]	C-H Gerilme titreşimi
1716-1685	[cm ⁻¹]	C=O Gerilme titreşimi
1455-1442	[cm ⁻¹]	-CH ₂ Deformasyon titreşimi
794-763	[cm ⁻¹]	=C-Br Gerilme titreşimi



Şekil 3.4.19. 2-Bromo-3-fenilsiklohept-2-enon'un (132) IR Spektrumu

3.4.16. 7,7-Dibromo-1-fenilbisiklo[4.1.0]heptan'ın (101) AgClO₄ ile Reaksiyonu

2 g (6.06 mmol) 7,7-Dibromo-1-fenilbisiklo [4.1.0] heptan (102) 50 ml' lik bir balona alınıp 16 ml aseton 2 ml su (8/1) karışımında çözüldü. Manyetik olarak karıştırılan bu çözeltiye 1.25 g (6.06 mmol) AgClO₄ ilave edilerek geri soğutucu altında 140 °C lik bir yağ banyosunda 18 saat reflüks edildi. Karışım oda sıcaklığına soğutularak katı partiküllerinden arındırıldı. Süzüntü buharlaştırılarak aseton uzaklaştırıldı ve kalıntı CH₂Cl₂ ile ekstrakte edildi. Su ile yıkandı ve organik faz Na₂SO₄ ile kurutuldu. Çözücü uçuruldu ve oluşan yağimsı ürün silikajel kolona yüklenerek petrol eteri-CH₂Cl₂ (1:5) karışımı ile yürütülerek saflaştırıldı. 2-Bromo-3-fenilsiklohepta-1,3-dien (128) % 12 verimle (0.15 g), 2-bromo-1-fenilsiklohept-2-en-1-ol (131) % 70 verimle

(1.12 g) ve % 12 verimle (0.2 g) 2-bromo-3-fenilsiklohept-2-en-1-ol (**130**) izole edildi.

3.4.17. 2,3-Dibromo-1-fenilsiklohepten'in (**102**) Sentezi

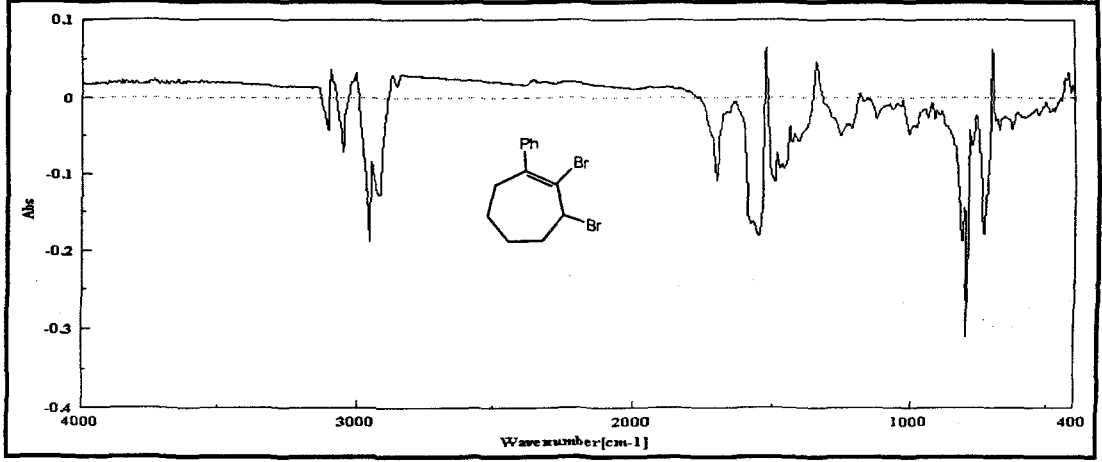
2 g (7.5 mmol) 2-bromo-3-fenilsiklohept-2-en-1-ol (**130**) 100 ml lik bir balonda 40 ml kuru benzende çözüldü. Bu çözeltiye, 0.6 g (7.5 mmol) kuru piridin ilave edildi. Buz banyosunda 0 °C' ye soğutulan karışıma 10 ml kuru benzende çözülmüş 2 g (7.1 mmol) PBr₃ karışımı damla damla ilave edildi ve karışım oda sıcaklığında 5 saat manyetik olarak karıştırıldı. Reaksiyon karışımı adı bir süzgeç kağıdından süzülerek katı partiküllerden arındırıldı. Süzüntü benzen ile ekstrakte edilerek organik faz Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu. Çözücü döner buharlaştırıcı tarafından uzaklaştırıldıktan sonra ham ürün hekzan-benzen (9:1) karışımında kristallendirildi. 2,3-Dibromo-1-fenilsiklohepten'in (**102**) sentezi % 40 verimle (1 g) gerçekleştirildi. Renksiz kristalin erime noktası 71-73 °C olarak bulundu.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm), δ = 7.34 (m, 3H), 7.16 (m, 2H), 5.52 (t, 1H, J = 4.2 Hz), 2.94 (ddd, 1H, J = 16.4, 10.6, 1.8, , Hz), 2.66 (ddd, 1H, J = 16.4, 10.6, 1.8, , Hz), 2.30 (m, 2H), 1.91 (m, 1H), 1.75 (m, 1H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm) : δ = 151.22, 147.75, 140.44, 129.01 (2C), 128.95, 126.20 (2C), 49.07, 34.87, 33.88, 25.20, 25.09.

IR Spektrumu (CCl₄)

3058-3025	[cm ⁻¹]	=C-H Gerilme titreşimi
2923-2854	[cm ⁻¹]	C-H Gerilme titreşimi
1612	[cm ⁻¹]	C=C Gerilme titreşimi
1514	[cm ⁻¹]	-CH ₂ Deformasyon titreşimi



Şekil 3.4.20. 2,3-Dibromo-1-fenilsiklohepten'in (102) IR Spektrumu

3.4.18. 2,3-Dibromo-1-fenilsiklohepten'in (102) Zn ile Reaksiyonu

0.45 g (1.4 mmol) 2,3-dibromo-1-fenilsiklohepten (102), 50 ml'lik balonda 20 ml kuru THF de çözüldü. Manyetik olarak karıştırılan bu çözeltiye 0.1 g (1.6 mmol) Zn ve katalitik miktarda iyot kristali ilave edildi. Reaksiyon karışımı azot atmosferinde ve geri soğutucu altında 18 saat reflüks edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına kadar soğutulup THF'nin büyük bir kısmı uzaklaştırıldı ve kalıntıya bir miktar su ilave edildi. Daha sonra sulu kısım önce eterle, sonrada CH_2Cl_2 ile ekstrakte edildi. Ayrı ayrı su ile yıkanan ekstrakteler birleştirilerek MgSO_4 üzerinden kurutuldu. Çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Ham ürün, hekzan- CH_2Cl_2 (9:1) karışımında fraksiyonlu kristallendirmeyeyle saflaştırıldı. İlk kristallenen ürün 133 veya 134 (0.08 g, % 25, renksiz kristal, E.N: 250-253 °C). İkinci kristallenen ürün 133 veya 134, (0.065 g, % 20 verim, renksiz kristal, E.N: 156-159 °C).

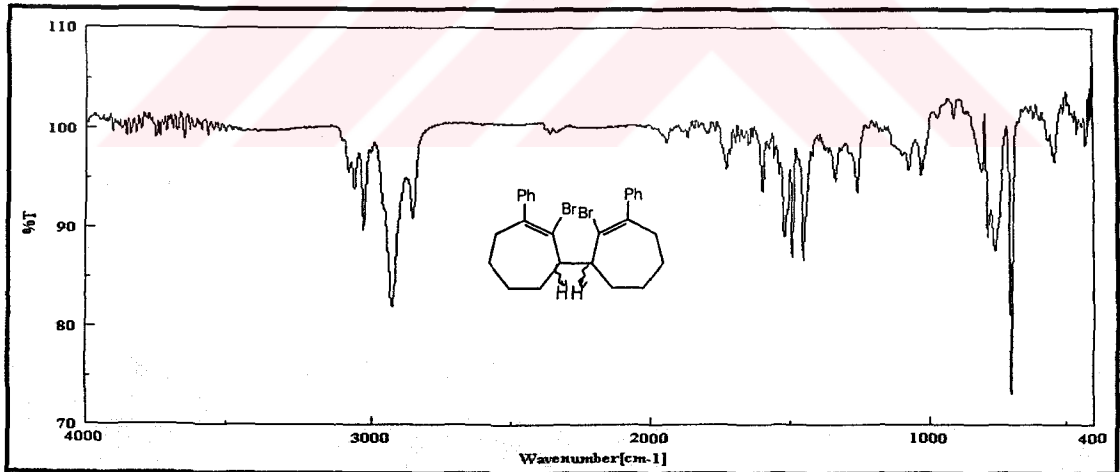
Dimer ürünleri (133 veya 134) için:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm) $\delta=7.31-7.09$ (m , 10H), 3.90 (m ,2H), 2.78 (m , 2H), 2.37 (m , 2H), 2.01 (m , 4H), 1.90 (m , 6H), 1.60 (m ,2H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , ppm) : $\delta= 152.40, 144.58, 141.58, 128.83$ (4C), 128.03 (2C), 125.93 (4C), 39.21 (2C), 34.83 (2C), 27.96 (2C), 25.35 (2C), 24.58 (2C).

IR Spektrumu (CCl_4)

3060-3027	[cm^{-1}]	=C-H Gerilme titreşimi
2925	[cm^{-1}]	C-H Gerilme titreşimi
1600	[cm^{-1}]	C=C Gerilme titreşimi
1492-1452	[cm^{-1}]	-CH ₂ Deformasyon titreşimi
698	[cm^{-1}]	=C-Br Gerilme titreşimi
539	[cm^{-1}]	C-Br Gerilme titreşimi



Şekil 3.4.21. Dimer ürünleri'nin (133 veya 134) IR Spektrumu

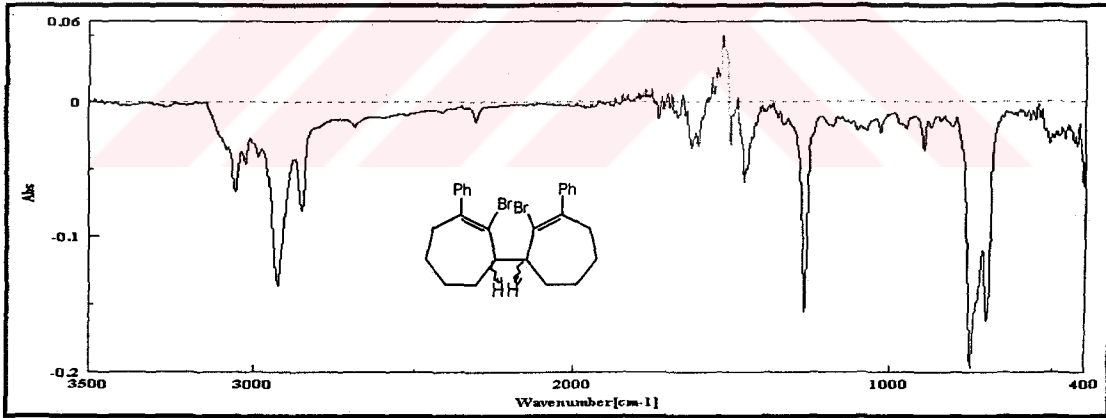
Dimer ürünleri (133 veya 134) için:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm) $\delta=7.36-7.12$ (m , 10H), 3.81 (m , 2H), 2.46 (m , 2H), 2.06 (m , 2H), 1.84 (m , 4H), 1.77 (m , 2H), 1.74 (m , 2H), 1.50 (m , 4H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , ppm) : $\delta = 152.64, 143.38, 140.83, 128.83$ (4C), 128.03 (2C), 125.93 (4C), 41.91 (2C), 34.17 (2C), 28.97 (2C), 25.96 (2C), 23.97 (2C).

IR Spektrumu (CCl_4)

3054-3025	[cm^{-1}]	=C-H Gerilme titreşimi
2927	[cm^{-1}]	C-H Gerilme titreşimi
1664-1598	[cm^{-1}]	C=C Gerilme titreşimi
1494-1450	[cm^{-1}]	-CH ₂ Deformasyon titreşimi
748-701	[cm^{-1}]	=C-Br Gerilme titreşimi
509	[cm^{-1}]	C-Br Gerilme titreşimi



Şekil 3.4.22. Dimer ürünleri'nin (133 veya 134) IR Spektrumu

3.4.19. 7,7-Dibromo-1-fenilbisiklo[4.1.0]heptan'ın (101) t-BuLi ile Reaksiyonu

4 g (12 mmol) 7,7-Dibromo-1-fenilbisiklo[4.1.0]heptan (101) iki boyunlu 50 ml lik bir balonda 20 ml kuru eterde çözüldü. Oda sıcaklığındaki balon azot düzeneğine bağlanarak sistemden bir müddet azot gazı geçirildi. Manyetik olarak karıştırılan bu

çözeltiye, 9 ml t-BuLi (14 mmol) (1,6 M, eter içerisinde) dikkatli bir şekilde cam şırıngaya alınarak 5 dakika içinde yavaş yavaş damlatıldı. İlave işlemi bittikten sonra karışım aynı sıcaklıkta 4 saat manyetik olarak karıştırıldı. Karışım eter ile ekstrakte edilip organik faz $MgSO_4$ ile kurutuldu. Ham ürünün iki karışımdan **136** ve **137**'nin oluştuğu belirlendi (Ham ürünün ayrılması için silikajel ve Al_2O_3 ile yapılan kolon çalışmalarında düzenlenme ürünleri elde edildi. Ayrıca K borusu destilasyon cihazı ile de ürünlerin ayrılmasına çalışıldı ve düzenlenme ürünlerine dönüştükleri belirlendi (1.96 g ham ürün % 95 verim).

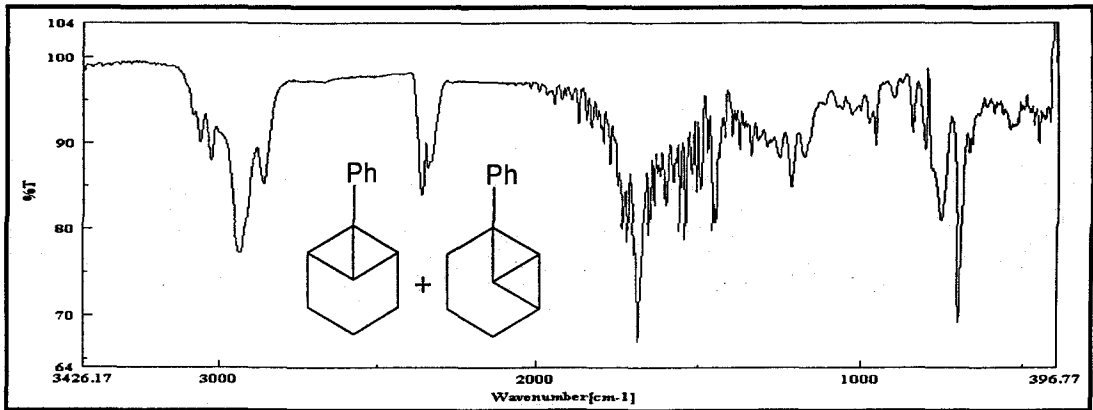
İnsersiyon ürünleri **136** ve **137** için:

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ = 7.46 (m, 4H), 7.28 (m, 6H), 2.14 (m, 4H), 1.89 (m, 6H),

^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$, ppm) : δ = 145.16, 141.46, 129.24, 129.07, 127.98, 128.95, 128.38, 127.39; 53.10, 52.93, 43.63, 32.96, 32.39, 26.88, 25.25, 24.39; 22.95, 21.47, 21.15, 17.28;

IR Spektrumu (CCl_4)

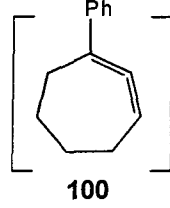
3058-3023	$[cm^{-1}]$	=C-H Gerilme titreşimi
2933-2861	$[cm^{-1}]$	C-H Gerilme titreşimi
1450	$[cm^{-1}]$	-CH ₂ Deformasyon titreşimi



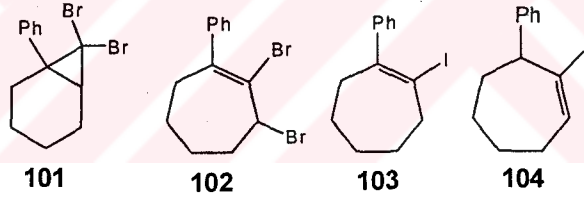
Şekil 3.4.23. İnsersiyon ürünleri'nin (136 veya 137) IR Spektrumu

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Gerilimli halkalı allenlerin sentezi için uygulanan pek çok yöntem olmasına rağmen muhtemelen en uygun olanları vinil halojenürlerden dehalojenasyon (Wittig ve ark., 1966) ve dihalosiklopropan' lardan karbenoid yöntemidir (Moore ark., 1970).

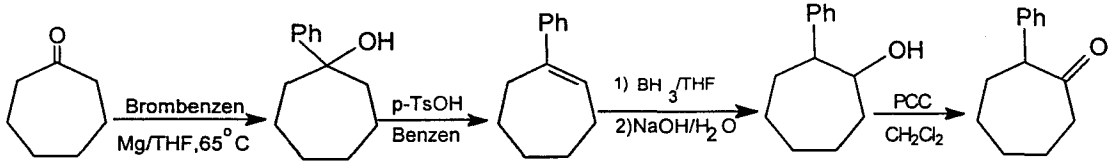


Bu çalışmada, gerilimli bir halkalı allen olan 1-fenil-1,2-sikloheptadien'in (100) sentezi için yukarıdaki iki yönteme ilave olarak Zn ile dehalojenasyon yöntemi de uygulandı. Bu yöntemleri uygulamak için aşağıdaki allen öncüleri sentezlendi.



İlk olarak şema 4.1' de gösterilen reaksiyon kademeleri takip edilerek 1-fenil-1,2-sikloheptadien'in (100) sentezi için başlangıç bileşikleri vinilyodürler **103** ve **104** sentezlendi.

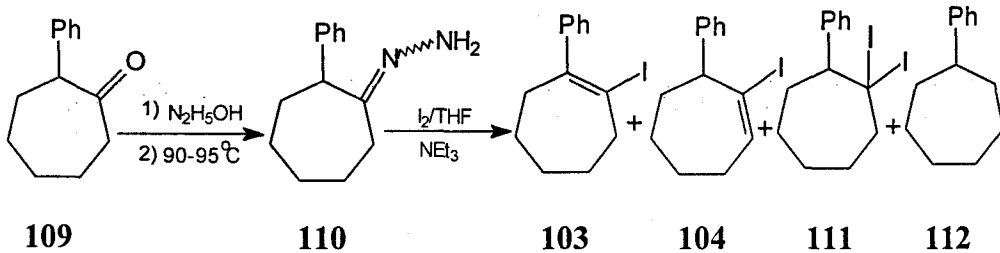
Sikloheptanon'un (105) PhMgBr ile etkileştirilmesi ile 1-fenilsikloheptanol (106) % 92 verimle elde edildi. 1-Fenilsiklohepten (107), alkol 106'in p-TsOH yardımıyla dehidrohalojenasyonundan % 93 verimle sentezlendi. 1-Fenilsiklohepten'in (107) hidroborasyon oksidasyonu ile % 84 verimle 2-fenil sikloheptanol (108) izole edildi. Elde edilen alkol 108 PCC ile yükseltgenerek % 97 verimle 2-fenilsikloheptanon'a (109) dönüştürüldü (Şema 4.1).



Şema 4.1. 2-Fenilsikloheptanon'un (109) eldesi

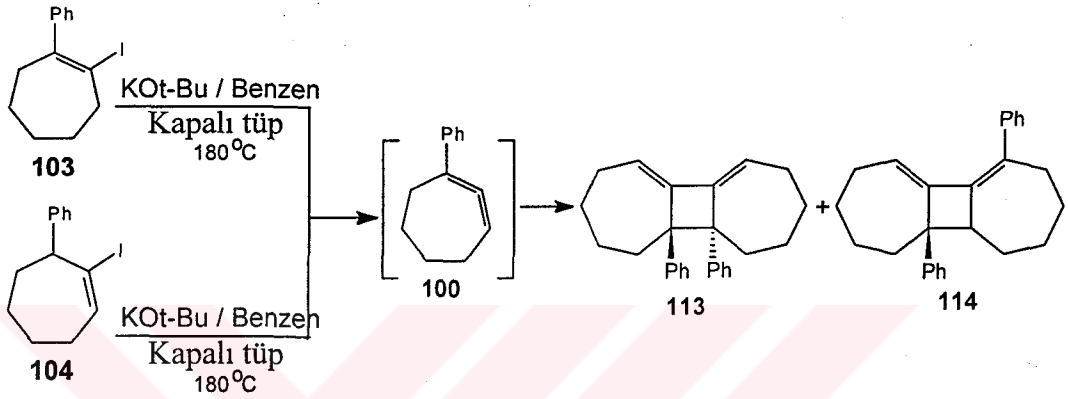
2-Fenilsikloheptanon'un (109) hidrazinhidrat ile muamele edilmesi sonucu hidrazon **110** izole edildi. Oluşan hidrazon **110**'un 2:1 oranında *anti* ve *syn* izomerlerinin karışımı olduğu $^1\text{H-NMR}$ spektrumu yardımıyla belirlendi. Bu karışım saflaştırılmaksızın iyodinasyona tabi tutuldu. 2-Fenilsikloheptahidrazon'un (**110**) trietilamindeki (NEt_3) çözeltisine, iyodun THF'deki doymuş çözeltisi hızlı bir şekilde ilave edildi ve reaksiyon oda sıcaklığında 4 saatte tamamlandı. Ham ürün silikajel kolonda petrol eteri ile yürütülerek saflaştırıldı. % 3 verimle fenilsikloheptan (**112**), % 5 verimle 1,1-diyodo-2-fenilsikloheptan (**111**), % 23 verimle 1-iyodo-2-fenilsiklohepten (**103**) ve % 27 verimle de 1-iyodo-7-fenilsiklohepten (**104**) elde edildi (Şema 4.2). Fenilsikloheptan'ın (**112**) oluşumu, hidrazon'un (**110**) Wolf-Kishner indirgenmesi ile açıklanabilir.

1,1-diyodo-2-fenilsikloheptan (**111**) kolondan saf olarak ayrılmasına rağmen oda sıcaklığında birkaç gün içinde HI eliminasyonuna uğrayarak 1:1 oranında **103** ve **104** nolu bileşiğe dönüştüğü tespit edildi. İzomerik hidrazon **110**'un iyodinasyonu ile allen öncülleri olan **103** ve **104**'ün sentezi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiş oldu. Aynı zamanda, hidrazon **110**, vinil iyodürler **103**, **104** ve diiyodo **111**'in sentezi ilk defa yapılmış oldu.

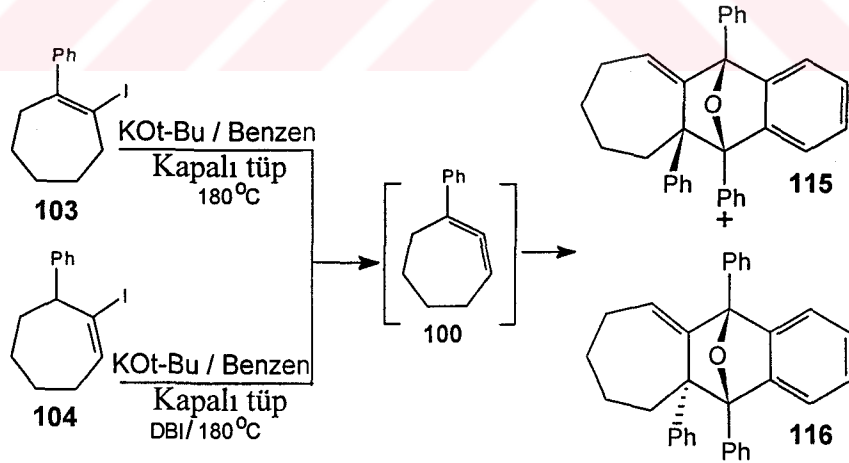


Şema 4.2. Vinil iyodür **103** ve **104**'ün sentez şeması

İzole edilen vinil iyodürler **103** ve **104** ayrı ayrı KOt-Bu ile dehidrohalojenasyona tabi tutuldular. Değişik çözücülerde ve 70-160 °C' de yapılan reaksiyonlarda, deiodinasyon reaksiyonunun gerçekleşmediği görüldü. Bunun üzerine reaksiyonlar benzen içerisinde kapalı tüpte 180 °C' de yapıldı. Bu reaksiyonlarda 1-fenil-1,2-sikloheptadien'in (**100**) [2 + 2] dimerleşme ürünleri **113** (% 40) ve **114**'ün (% 6) izole edilmesi, deiodinasyonun gerçekleştiğini ve allen **100**'ün oluştuğunu göstermektedir.



Aynı reaksiyonlar yakalayıcı reaktif olarak DBI varlığında tekrarlandı ve [4 + 2] katılma ürünleri **115** ve **116** izole edildi (Şema 4.3).



Şema 4.3. Vinil iyodür **103** ve **104**'ün DBI ile reaksiyonu

Dimer ürünleri (**113** ve **114**) ve yakalanma ürünleri'nin (**115** ve **116**) izole edilmesi, vinil iyodürlerden (**103** ve **104**) HI eliminasyonu ile allen **100**'ün oluştuğunu

göstermektedir. Böylece allen **100**, dimerler (**113** ve **114**) ve yakalanma ürünleri (**115** ve **116**) literatüre kazandırılmış oldu.

Aynı şartlarda yakalayıcı olarak stiren ve furan varlığında yapılan reaksiyonlarda, çıkış bileşiklerinin tükenmediği, katılma ürünlerinin oluşmadığı, oluşan ara ürünün dimerleştiği belirlendi. Stiren yüksek sıcaklık ve bazik ortamda polimerleşmesinden dolayı katılma vermediği tespit edildi.

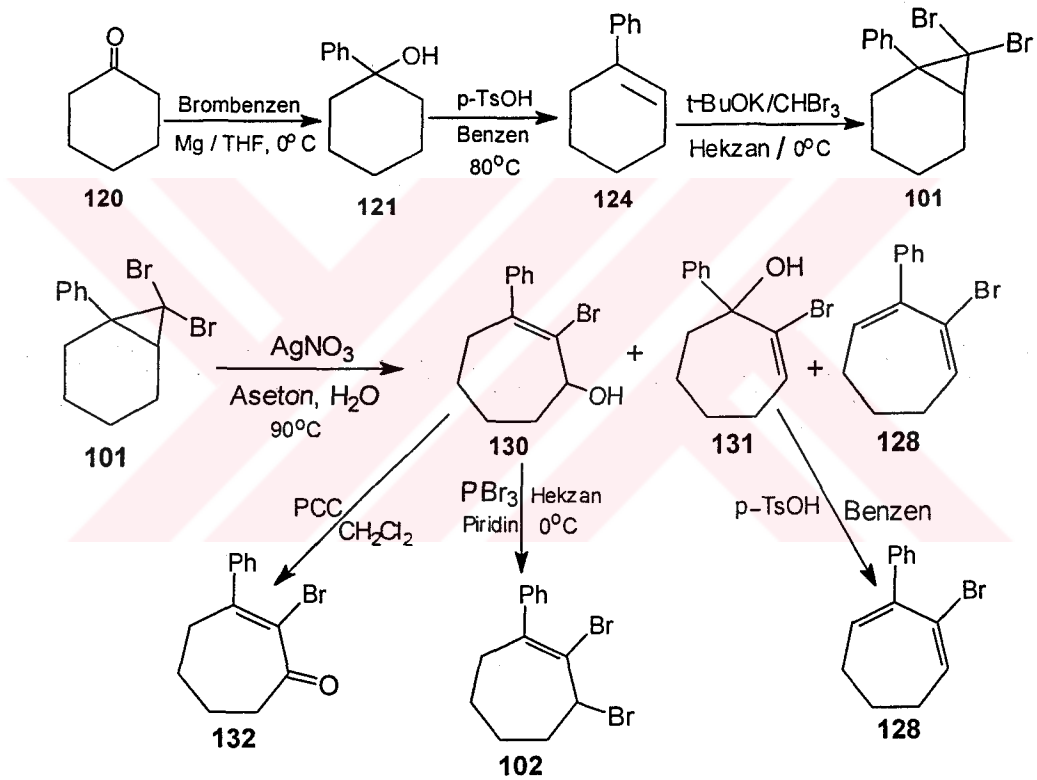
Literatürde vinil iyodürlerden allen sentezinde fotoliz ve piroliz yöntemleri kullanılmaktadır. Bu çalışmada HI eliminasyonu için baz (KOt-Bu) kullanıldı ve başarılı sonuçlar elde edildi.

Bu reaksiyonların özellikle benzen içerisinde yapılmasının sebebi, amaçta da belirtildiği gibi oluşan allenin diradikal ile dengede olup olmadığını tespit etmektir. Ancak yapılan bütün denemelerde, benzenin allen ara ürünü ile katılma ürünlerine rastlanmadı. Bu da allen **100**'ün di radikal değil allenik yapıda olduğunu göstermektedir.

Çalışmanın ikinci aşamasında, yine allen öncüsü olan 2,3-dibromo-1-fenilsiklohepten (**102**) Şema 4.4'deki reaksiyon dizisi takip edilerek sentezlendi.

Sikloheksanon'un (**120**) PhMgBr ile reaksiyonundan % 95 verimle 1-fenilsikloheksanol (**121**), ve **121**'in dehidratasyonundan % 96 verimle 1-fenilsikloheksen (**124**) elde edildi. Alken **124**'e dibromkarben katılması % 84 verimle ilgili katılma ürünü 7,7-Dibromo-1-fenilbisiklo [4.1.0] heptan'ı (**101**) verdi. Karben katılma ürünü **101**'in sentezi literatürde bilinmesine rağmen ara ürün olarak sentezlendiği için herhangi bir spektroskopik verisi literatürde bulunmamaktadır. Bu çalışmada **101** izole edilerek, ¹H-, ¹³C-NMR, IR, elemental analizleri yapılmış oldu. Karben katılma ürünü **101**'in sulu ortamda AgNO₃ varlığında düzenlenmesiyle iki izomerik alkol 2-bromo-1-fenilsiklohept-2-enol (**131**) ve 2-bromo-3-fenilsiklohept-2-enol (**130**)'un oluştuğu tespit edildi. Bu karışım silikajel kolona tatbik edilerek % 37

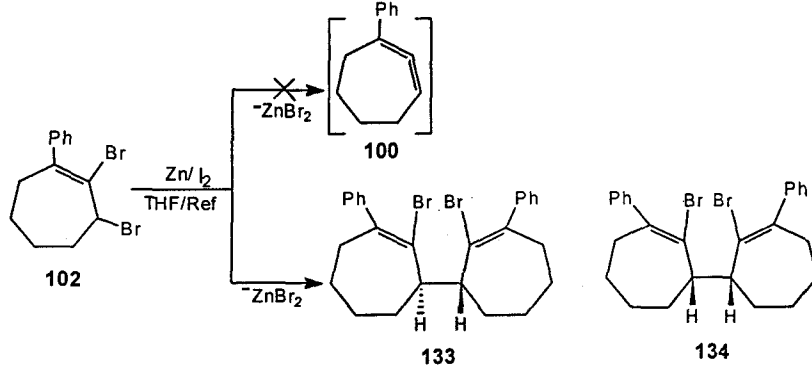
verimle 2-bromo-1-fenilsiklohept-2-enol (**131**), % 2 verimle 2-bromo-3-fenilsiklohepta-1,3-dien (**128**) ve % 42 verimle 2-bromo-3-fenilsiklohept-2-enol (**130**) elde edildi. Aynı reaksiyonun AgClO_4 ile tekrarında, aynı ürünlerin **128**, **130** ve **131** farklı verimlerle (sırası ile % 13, % 12 ve % 70) oluştuğu tespit edildi. **101**'in termoliz ile düzenlenme reaksiyonunda ise dibromo **102** % 2 verimle oluşurken, brom 1,3-dien'in (**128**) % 85 verimle oluştuğu belirlendi. Ayrıca, alkol **130**'un piridinli ortamda PBr_3 ile reaksiyonundan çıkış bileşiğimiz olan 2,3-dibromo-1-fenilsiklohepten'in (**102**) % 81 verimle sentezi gerçekleştirildi (Şema 4.4).



Şema 4.4. 2,3-Dibromo-1-fenilsiklohepten'in (**102**) sentez şeması

102 Bileşiği, 1-fenil-1,2-sikloheptadien'in (**100**) sentezlenmesi amacıyla Zn ile dehalojenasyona tabi tutuldu. Yapılan reaksiyon sonunda 1-fenil-1,2-sikloheptadien'in (**100**) oluşmadığı, bunun yerine izomerik iki kenetlenme ürününün oluştuğu belirlendi (Şema 4.5). Yakalayıcı reaktif varlığında (DBI, stiren, furan) tekrarlanan

reaksiyonlarda aynı ürünlerin oluştuğu gözlemlendi. Allen **100**'ün oluştuğuna dair herhangi bir kanıt elde edilemedi.

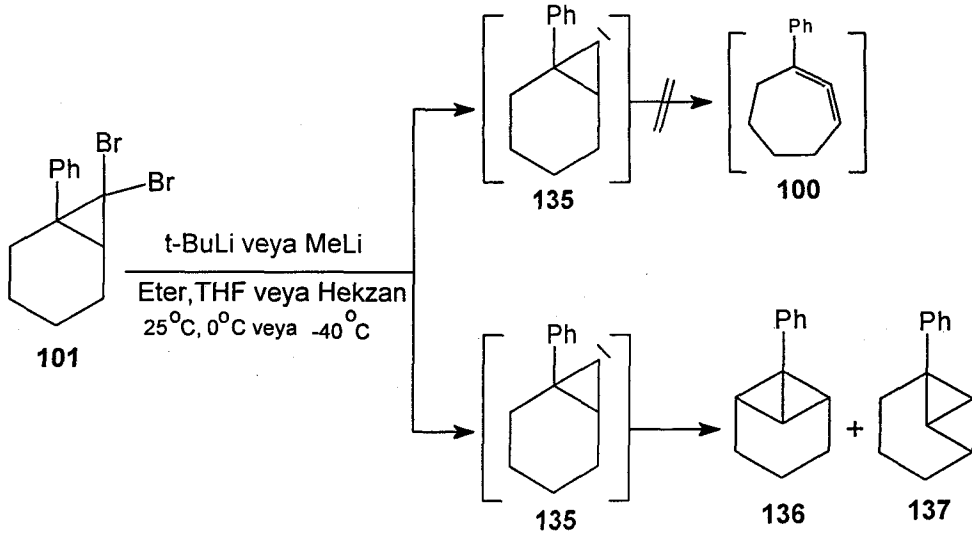


Şema 4.5. 2,3-Dibromo-1-fenilsiklohepten'in (**102**) Zn ile reaksiyonu

Kenetlenme ürünleri **133** ve **134** fraksiyonlu kristallendirme yöntemiyle % 20 ve % 25 verimle saflaştırıldı ve literatüre yeni iki bileşik kazandırılmış oldu. Bu iki ürün birbirlerinin dastreomerleri olup gerçek konfigrasyonlarının belirlenmesi için X-Ray analizlerinin yapılması gerekir.

Çalışmanın son aşamasında ise, literatürde gerilimli allenlerin sentezi için uygulamaları mevcut olan karbenoid yöntemi, 1-fenil-1,2-sikloheptadien'in (**100**) sentezlenmesi amacıyla **101**'e uygulandı. Metil lityum ve butil lityum ile yapılan reaksiyonlar da ara ürün olarak karbenin oluştuğu, ancak düzenlenme sonucu allen (1-fenil-1,2-sikloheptadien (**100**)) yerine insersiyon ürünlerini **136** ve **137** verdiği belirlendi (Şema 4.6).

İnsersiyon ürünleri **136** ve **137**, silikajel ve Al_2O_3 kolonda bozuldukları için saf olarak izole edilemediler. Destilasyonla ayırma teşebbüsleri de aynı sebepten dolayı olumlu sonuç vermedi.



Şema.4.6.

Bu yöntemin 1,2-sikloheptadien'in metoksi türevlerinin sentezinde başarılı olmasına rağmen fenil türevi için başarılı olmadığı görüldü.

KAYNAKLAR

- ALGI, F., ÖZEN, R., BALCI, M. 2002. "The First Generation and Trapping of a five-membered ring allene: 2-dehydro-3a,4,5,6,6a-pentahydropentalene"., *Tetrahedron Lett.* 43, 3129-3131.
- ALLEN, C. F. H., ELITOT C. G. AND BALL, A., 1959. *J. Researsh* ,17 B, 75.
- ANGUS, R. O., and JOHNSON, R. P., 1984. "Small-Ring Cyclic Cumulenes: The Structure and Energetics of Cyclic Butatrienes and the Synthesis of 1,2,3-Cyclononatriene"., *J. Org. Chem.*, 49, 16.
- ANGUS, R. O., SCHMIDT, M. W., JOHNSON, R. P., 1977. *Tetrahedron*, 33, 961.
- ARMAREGO, W. L. F., PERRIN, D. D., 1997., *Purification of Laboratory Chemecals*,
- 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., JONES, W.M., 1980, "Chirality as a Prope for the Structure of 1,2-Cycloheptadiene 1,2-Cyclohexadiene"., *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 7607.
- 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., LANDOR, S. R., 1961, *Proc. Chem. Soc. London*, 143.
- BALL, W. J., LANDOR, S. R., 1962. " The synthesis of Cyclic Allenes"., *J. Chem. Soc.*, 92, 5469.
- 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.
- BLOMQUIST, A. T., BURGER, R. E., LIU, L. H., BOHRER, J. C., 1952. "Many-Membered Carbon Rings. VI. Unsatured Nine-Membered Cyclic Hydrocarbons"., *J. Am. Chem. Soc.*, 3643-3648.
- BOTTINI, A.T., HILTON, L.L., PLOTT, J., 1975., "Relative Reactivities of 1,2-cyclohexadiene with Conjugated dienes and Styrene"., *Tetrahedron*, 31, 1997-2001.

- BUDAK, Y., 1999.,** “1-Fenilsiklohekza-1,2-dien’in Sentezi ve 1-(2,3-Dibromosiklohekz-1-en-il)benzen’in Metalik Çinko ile Reaksiyonu (Yüksek Lisans Tezi, GOU Fen Bilimleri Enstitüsü)”, Tokat.
- CEYLAN, M., 1995.,** “Yeni Bir Yöntemle Gerilimli Halkalı Allenlerin Sentezi ve Reaksiyonları”. (Doktora tezi, Atatürk Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü)., Erzurum.
- CEYLAN, M., SEÇEN, H., SÜTBEBAYAZ, Y., 1997., (a)** “An Attempt Synthesis of 1,2-Cyclopentadiene and Wurtz-like Condensation Products in the Reaction of 1,2-Dibromocycloalkenes with Zinc”. J. Chem. Research (M), 70.
- CEYLAN, M., SEÇEN, H., SÜTBEBAYAZ, Y., 1997., (b)** “Attempt Synthesis of Cyclopenta-1,2-diene and Wurtz-like Condensation Products in the Reaction of 2,3-Dibromocycloalkenes with Zinc”. J. Chem. Research (S), 501.
- 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., (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., 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 Resaarch.(S). 416-419.
- CEYLAN, M. and YALÇIN, S., SEÇEN, H., SÜTBEBAYAZ, 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. Research (S), 1, 21-23.
- CHRISTIL, M., SCHREEK, M., 1987.** Angew, Chem., Int. Ed. Engl., 26,449.
- DAVID, R. T., 1967.** Chem. Rev. , 67, 317.
- DILLON, P. W., UNDERWOOD, G. R., 1974.** J.Am.Chem. Soc., 96, 779.

- DOMNIN, N. A. J., 1940.** Gen-Chem. USSR (Engl. Transl.), 10-1939.
- DOMNIN, N. A. J., 1945.** Gen-Chem. USSR (Engl. Transl.), 15-461.
- FAWORSKI, 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.
- JOHNSON, R. P., 1989.** "Strained Cyclic Cumulenes". Chem. Rev., 89, 1111.
- JELINEK-FINK, H.; CHRISTL, M.; PETERS, M. M.; PETERS, K.; GEORG VON SCHNERING, H. 1991.** "Ein Siebenringalen-Dimer: Darstellung aus einem 7,7-Dibromnorcaran-Derevat und Thermolyse"., Chem. Ber. 124, 2569-2575.
- KALB, A.J., CHANG,A.L.H., ALLEN, T.L., 1966,** J. Am. Chem. Soc., 88, 1938.
- KROPP, P. J., MCNEELY, S. A., DAVIS, R. D., 1983.** J.Am.Chem.Soc., 105, 6907.
- LUCHE , J. L., DAMINO, J. C., CRABBE, P., COHEN-ADDAD, C., LAJZEROWICZ, J., 1977.** Tetrahedron, 33, 961.
- MARQUIS, E. T., GARDNER, P. O., 1966.** Tetrahedron Lett., 2793.
- MOORE, W. R., MOSER, W. R., 1970.** "The Reaction of 6,6-Dibromobicyclo[3.1.0]hexane with Methylithium. Evidience for the Generation of 1,2-Cyclohexadiene and 2,2'-Dicyclohexenylene"., J. Am. Chem. Soc., 92, 5469-5475.
- MOORE, W.R., KING, B.J., 1971.** J. Org. Chem., 1877-1882.
- MOORE, W. R., MOGOLESKO, P. D., TRAFICANTE, D. D., 1972.** J.Am Chem. Soc., 94, 4753.
- OSKAY, E., 1979.** "Denel Organik Kimya", Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- ÖZEN, R.; BALCI, M. 2002.** "Generation and trapping of a highly strained bicyclic allene: tricyclo[6.3.1.0^{2,7}]dodeca-2,3,4,6,9,10-pentaene". Tetrahedron, 3079-3083.
- PERGAMON PRESS Ltd., 1966.** Purification of Laboratory Chemicals, New York.
- PRIVE, J. D., JOHNSON, R. P., 1986.** Tetrahedron Lett., 27, 4679.
- PRIVE, J. D., JOHNSON, R. P., 1991.** J. Org. Chem., 56, 6372.
- ROBERT, B. G., 1989.** J. Chem. Educ., 66, 30.

- RUNGE, A., SANDER, W., 1986.** "6-Bromo-6-(Trimethylstannyl)bicyclo[3.1.0]hexane as a Thermal Precursor of 1,2-Cyclohexadiene", *Tetrahedron Lett.*, 27, 5835-5838.
- SCHMIDT, M. W., ANGUS, R. O., JR., JOHNSON, R. R., 1982.** "Small Ring Cyclic allenes: An ab Initio Study of the Structure of 1,2-Cyclohexadiene", *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 6838-6839.
- SCHWATZ, A., MADAM, P., WHITSELL, P.K., 1990.** *Organic Synthesis.*, 69, 1.
- SKATTEBOL, L., SOLOMON, S., 1969.** *Org. Synth.*, 49, 35.
- SÜTBELYAZ 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, D. R., 1967.** "The Chemistry of Allens", *Chem. Rev.*, 67, 317.
- 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.
- TOLBERT, 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.
- WENTRUP, C., GROSS, G., MAQUESTIAU, A., FLAMMANG, R., 1983,** "1,2-Cyclohexadiene", *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 22, 542-543.
- WITTING, G., FRITZE, P., 1966,** "Über das intermediäre Auftreten von 1,2-Cyclohexadien", *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 5, 846.
- WITTING, G., MESKE-SCHULLER, J., 1968.,** "Zum intermediären Auftreten von Cycloheptadien-(1,2)", *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 711, 76-81.
- YILDIZ, Y.K., 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 and Attempted Synthesis of 1,2-Benzo-1,4,5-cycloheptatriene". *J. Org. Chem.* 58, 5355-5359.

ÖZGEÇMİŞ

1974 yılında Erzurum'da doğdu. İlk ve orta tahsilini Bursa'da bitirdi. 1993 yılında Bursa Atatürk teknik ve endüstri meslek lisesi kimya bölümünden mezun oldu ve aynı yıl Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünü kazandı. 1997 yılında bölüm üçüncüsü olarak mezun oldu ve Fen Bilimleri Enstitüsünde yüksek lisansa başladı. Milli Eğitim Bakanlığına bağlı olarak 1 yıl kimya öğretmeni olarak görev yaptı. Daha sonra Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümü uzman kadrosuna naklen geçiş yaptı. 1999 yılında yüksek lisans eğitimini tamamlayarak GOÜ Fen Bilimleri Enstitüsünde doktora başladı. 2001 yılında Fen-Edebiyat Fakültesi kimya bölümüne araştırma görevlisi olarak atandı. Evli ve bir çocuk babasıdır. İngilizce bilmektedir.