

**SİKLOALKENLERDEN SENTEZLENEN
GEMİNAL DİBROMOSİKLOPROPAN
HALKASININ SU, METANOL VE ASETİK ASİT
ÇÖZÜCÜLERİNDE
AÇILMA REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

HAFİZE ÇALIŞKAN

Tez Yöneticisi: Prof:Dr. Ömer ZAIM

EDİRNE - 2004

154287

T.C
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SİKLO ALKENLERDEN SENTEZLENEN
GEMİNAL DİBROMOSİKLOPROPAN
HALKASININ SU, METANOL VE ASETİK ASİT ÇÖZÜCÜLERİNDE
AÇILMA REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ

HAFİZE ÇALIŞKAN

YÜKSÖK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Tez yöneticisi: Prof. Dr. Ömer ZAIM

2004 EDİRNE

T.C
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

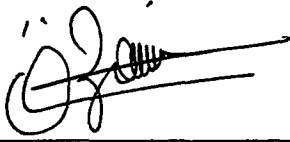
SİKLO ALKENLERDEN SENTEZLENEN
GEMİNAL DİBROMOSİKLOPROPAN
HALKASININ SU, METANOL VE ASETİK ASİT ÇÖZÜCÜLERİNDE
AÇILMA REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ

HAFİZE ÇALIŞKAN

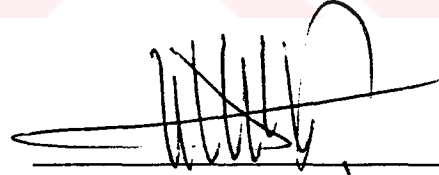
YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

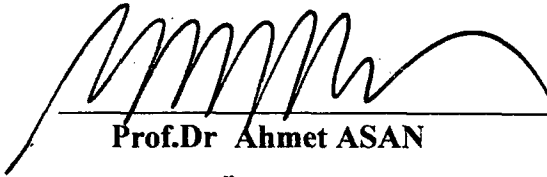
Bu tez 3 / 09 / 2004 tarihinde Aşağıdaki Jüri Tarafından Kabul Edilmiştir.



Prof. Dr. Ömer ZAİM
(Danışman)



Yrd.Doç.Dr. Mesut KAÇAN
(Üye)



Prof. Dr. Ahmet ASAN
(Üye)

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR

ÖZET

c

SUMMARY

BÖLÜM 1

1

GİRİŞ

BÖLÜM 2

KURAMSAL TEMELLER

2.1. Karbenlerin Yapıları

2

2.2. Karbenlerin Tarihçesi

3

2.3. Karbenlerin Elektronik Yapıları

4

2.4. Karben Elde Etme Yöntemleri

7

2.4.1. Diazabileşiklerinden karben eldesi

7

2.4.2. Ketenden karben eldesi

8

2.4.3. Epoksitlerden karben eldesi

8

2.4.4. α eliminasyonu ile karben eldesi

9

2.4.5. α -Halomercury bileşiklerinin termolizi ile karben eldesi

10

2.5. Kararlı Karben Bileşikleri

10

2.6. Karbenlerin Reaksiyonları

13

2.6.1. Katılma reaksiyonları

13

2.6.2. Araya girme (insertion) reaksiyonu

17

2.6.3. Çevrim reaksiyonları

20

2.6.4. Dimerleşme reaksiyonları

21

2.6.5. Özel İsim Reaksiyonları

22

2.6.5.1. Simmons Smith reaksiyonu

22

2.6.5.2. Arndt-Eistert reaksiyonu

23

2.6.5.3. Bamford Stevens reaksiyonu

24

2.7. Karbenlerin Kullanım Alanları

25

2.8. Dihalosiklopropil Bileşiklerinin Reaksiyonları

26

2.9. Konu ile İlgili Çalışmalar

2.9.1. 1,1 Dihalosiklopropanların elektrofillerle olan reaksiyonu	27
2.9.2. 6,6-Dibromobisiklo [3,1,0] heksan'ın yerdeğiştirme reaksiyonu	27
2.9.3 Enoleterler ile karbenlerin reaksiyonu	28
2.9.4. Karbenlerin araya girme ve katılma reaksiyonları	30
2.9.5. Bazı geminal dibromobisiklo [n,1,0] alkanların gümüş iyon destekli halka açılma reaksiyonu	31
2.9.6. Dibromobisiklo [n,1,0] alkanların gümüşasetat katalizli reaksiyonu ile oluşan 2-bromo 2-sikloalkenil asetatların halka boyutları ve geometrisi arasındaki ilişki	33
2.9.7. 6,6 Dihalobisiklo [3,1,0] heksan ve DMSO 'dan 2-halo-2-sikloheksanolün oluşumu	34
2.9.8. (+), (-) Lycorane sentezinde substrat olarak gem-dihalosiklopropan içeren, elektrosiklik halka açılma, Π allil katyon halkalaşma reaksiyonu	34
2.9.9. 2- Vinil ve 2- allil benzoilfosfonatların trimetil fosfit ile karben araürünleri üzerinden molekül içi halkalaşma reaksiyonu	35
2.9.10 Karben dönüşümü	36

BÖLÜM 3

MATERYAL VE METOD

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	37
3.2. Kullanılan Cihazlar	38
3.3. Deneysel Çalışma	39
3.3.1. Sikloalkenlerle Yapılan Çalışmalar	39
3.3.1.1. Dibromosiklopropan halkasının sikloalkenlerden sentezi	39
3.3.1.2. Dibromosiklopropan halkasının açılma reaksiyonu	40
3.3.1.2.1. H_2O İle halka açılma reaksiyonu	40
3.3.1.2.2. CH_3OH İle halka açılma reaksiyonu	41
3.3.1.2.3. CH_3COOH İle halka açılma reaksiyonu	42

3.3.2 1-Alkil Sikloheksenlerle Yapılan Çalışmalar	43
3.3.2.1. 1-Fenil Sikloheksen eldesi	43
3.3.2.2. 1-Alkil Sikloheksenden dibromosiklopropan eldesi	45
3.3.2.3. 1-Alkil 7,7 dibromo bisiklo [4,1,0] heptan 'ın halka açılma reaksiyonu	45

BÖLÜM 4

DENEYLER VE SONUÇLAR

4.1. Siklo Alkenlerle Yapılan Çalışmalar	46
4.2. Dallı Alkenlerle Yapılan Çalışmalar	65

BÖLÜM 5

SONUÇLAR VE TARTIŞMA	77
KAYNAKLAR	80
ÖZGEÇMİŞ	82

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım sırasında karşılaşmış olduğum her türlü sorun ile yakından ilgilenerek çözümlenmesine yakın ilgi gösteren, desteğini benden esirgemeyen sayın hocam Prof. Dr. Ömer Zaim 'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Arş Gör. Mesut BOZ ' a yüksek lisans arkadaşlarım Fulya Berna Çeşme, Gülizar YILMAZ 'a da göstermiş oldukları anlayış, hoşgörü ve sonsuz desteklerinden dolayı teşekkürlerimi sunarım

Ayrıca benim bu noktaya gelmemde büyük pay sahibi olan aileme, ve yardımlarından dolayı sevgili kardeşim Alican'a bana inandıkları ve destekledikleri için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

ÖZET**Sikloalkenlerden Sentezlenen Geminal Dibromosiklopropan Halkasının Su, Metanol ve Asetik Asit Çözücülerinde Açılma Reaksiyonlarının İncelenmesi**

Karbenler, yüksüz, iki bağ yapmış karbondan oluşan ara ürünlerdir. Oldukça reaktif olan bu ara ürünler, birçok önemli reaksiyonun oluşmasını sağlarlar. Bu reaksiyonlardan biri de, alkenler ile olan katılma reaksiyonudur. Karben ile alkenin katılma reaksiyonu sonucu, siklopropan halkaları oluşur. Dibromosiklopropan halkası, bazik ortamda bromoformdan elde edilen dibromokarben ile alkenin reaksiyonu sonucu çok kolay oluşturulabilir. Daha sonra uygun reaktiflerle, halka genişletilebilir.

Yapılan deneysel çalışmada, alken olarak siklopenten, sikloheksen, siklohepten, siklookten, siklododesen ile 1-metil sikloheksen ve 1-fenilsikloheksen seçilmiştir. 1-metil ve 1-fenil sikloheksen, iki aşamada elde edilmiştir. Birinci aşamada, sikloheksanondan yola çıkarak uygun reaktiflerle alkol elde edilmiştir. İkinci aşamada ise oluşan bu alkolün eliminasyonu ile alkenler elde edilmiştir. Başlangıç maddeleri olan bu alkenler, bromoformun potasyum tersiyer bütoksit ile olan reaksiyonu sonucu oluşan karbenle reaksiyona girerek bisiklo yapısında olan dibromosiklopropan halkalarını oluşturmuşlardır. Oluşan dibromosiklopropan halkaları, AgNO_3 ile DMF, DMSO, aseton gibi farklı çözücü sistemlerinde, H_2O , CH_3OH ve CH_3COOH 'de ayrı ayrı açılmıştır. Reaksiyon sonunda ele geçen ürünler kolon kromatografisi ile saflaştırılmış ve saflaştırılan her ürünün IR ve NMR spektrumları alınmıştır. Spektrumlara dayanarak oluşan ürünlerin yapıları aydınlatılmaya çalışılmıştır.

SUMMARY

Ring Opening Reaction of Geminal Dibromocyclopropane Ring Obtained From Cycloalkenes in H_2O , CH_3OH and CH_3COOH

Carbens are intermediates which contain uncharged divalent carbon. This intermediates which give many reactions are quite reactive. One of these reactions is addition reaction to alkenes. A cyclopropane ring forms as a result of the addition reaction between carbene and alkene. Dibromocyclopropane ring may be obtained from bromoform and a strong base. Then it is possible to open the ring by using a proper reactive substance.

For the experimental studies cyclopenten, cyclohexen, cyclohepten, cyclooctene, cyclododecene and 1-methylcyclohexen, 1-phenylcyclohexen were selected as alkenes. 1-methylcyclohexen and 1-phenylcyclohexen were obtained by two steps. In the first step alcohols were obtained from cyclohexanone and suitable reactants by using Grignard reactions. In the second step, alkenes were obtained by elimination of water from the alcohols. As starting substances, alkenes give reactions with carbene which obtained from the reaction of bromoform and potassium tert-butoxide. Dibromocyclopropane rings were opened with AgNO_3 in different solvents like DMF, DMSO, acetone with H_2O , CH_3OH , CH_3COOH one by one. Products which form after the reaction were purified with column chromatography and IR, NMR spectrums were taken for each purified product. At the end, structures of prducts were determined by using the spectra.

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Karbenler, yüksüz oldukça reaktif olan ara ürünlerdir. Verdikleri çeşitli reaksiyonlar içinde en önemli olanı, katılma reaksiyonudur. Karbenler ve alkenlerin reaksiyonu sonucu siklopropan halkaları oluşturulur. Bu halkaların açılması ile ana halkalar genişlerken, vinilik yapılar ve nükleofile bağlı olarak farklı ürünler elde edilir.

Bu çalışmada, daha önce sentezlenip, saf olarak elde edilemeyen bazı organik molekülleri, saf olarak sentezleyip, spektral verilerini toplamak ve organik kimyada sentetik açıdan önemli olan bazı ara ürünleri elde etmek amaçlanmıştır.

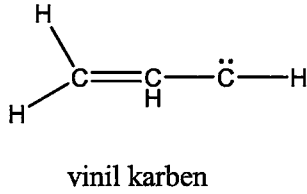
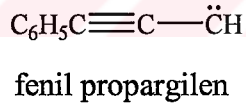
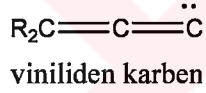
Buradan yola çıkarak beş farklı alken ve 2 dallı alkenden bromoform ve potasyum tersiyer bütoksit yardımıyla, dibromosiklopropan halkaları elde edilmiştir. Oluşan bu yapılar AgNO_3 ile DMF, DMSO veya aseton çözücü ortamlarında, H_2O , CH_3OH ve CH_3COOH ile ayrı ayrı açılmaya çalışılmıştır. Halkaların açılması sonucu ele geçen ürünler saflaştırılmış ve her bir ürünün yapısı NMR, IR spektroskopisi teknikleri ile aydınlatılmaya çalışılmıştır.

BÖLÜM 2

KURAMSAL TEMELLER

2.1. Karbenlerin Yapıları

Karbenler, ilk kanıtlandığı günden beri, organik kimyada çok önemli bir rol oynamaktadır. Karbenler, divalent karbon araürünleridir ve yüksüzdürler. Karben karbonu iki kovalent bağ yapar. Bağ yapmayan iki elektronu orbitallerde serbest olarak dolaşır. Bu tanıma göre en basit karben molekülü :CH_2 olup metilen olarak da isimlendirilen bir yapıdır. Diğer karben örnekleri :



Karbenler, yapılarından dolayı oldukça aktiftirler ve en kararlı olanları hariç yaşam süreleri genelde bir saniyenin altındadır. Bu nedenle reaksiyon sırasında oluşturulup hemen reaksiyona sokulurlar İzole edilmeleri çok düşük sıcaklıklarda, matrixlerde tuzaklama yöntemi ile gerçekleştirilebilir.

2.2. Karbenlerin Tarihçesi

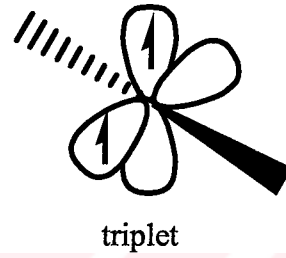
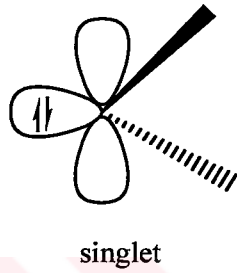
Karbenlerin hazırlanması için ilk çalışma, Dumas ve Regnault tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada metileni hazırlamak için metanolden, P_2O_5 veya konsantre H_2SO_4 ile su çıkarılmaktadır (Kirmse, 1964). Sonraları, Butlerov ise CH_3I ile Cu'un reaksiyonundan etileni elde etmiş ve bunu metilenin dimerleşmesi ile sağladığını ortaya atmıştır (Kirmse 1964). Geuther 1862 de bir öneri ortaya atmış ve buna göre, kloroformun bazik hidrolizi ile diklormetilen denilen araürünün oluşumu söz. konusudur (Kirmse, 1964).

Karben araştırmalarının ikinci periyodu isonitrillerin ve fulminik asit türevlerinin bulunması ile başladı. Nef , bu alandaki çalışmasını, "genel metilen teorisi " olarak belirtmiş ve α -eliminasyon ve katılma serisi ile pek çok substitusyon reaksiyonunu açıklamıştır (Kirmse 1964). Metilenler üzerindeki modern çalışmalar, 1910 yılında Staudinger'in diazobileşikleri ve ketenlerin bozunması üzerine yaptığı buluş ile başlamıştır (Hine, 1964). Buna rağmen, 1950'lere kadar divalent karben araürünleri ile önemli gelişmeler gözlenememiştir.

Karbenlerin organometalik kimyası, 1964 yılında Fischer ve Maasbol tarafından kararlı karben komplekslerinin sentezi ile başlamıştır (Lehmann J. F.,1999). 1968'e kadar, ilk homonükleer karben kompleksi kaydedilmemiş (GreenWood, 1997) ve metilen grubu içeren karbenin izolasyonu 1975'e kadar başarılmamıştır (Alder R.W., Allen, 1996). 1991 yılında yüksek kararlıdaki diamino karbenler, Arduengo'nun belirttiği 1,3-diadamantylimidazol-2-yliden'in sentezi ile ilk kararlı karben elde edilmiştir (Greenwood, 1997).

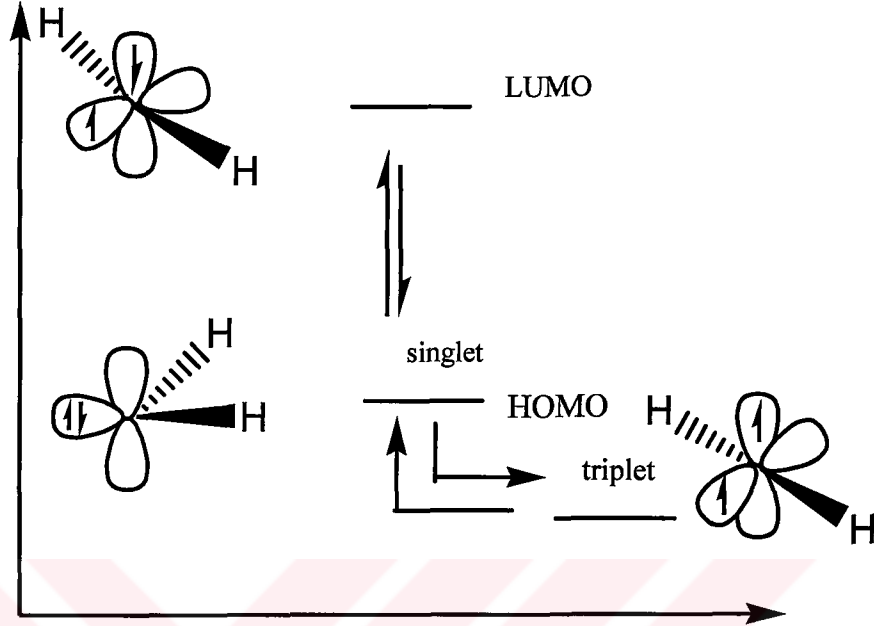
2.3. Karbenlerin Elektronik Yapıları

Karbenlerin elektronik yapıları bakımından, singlet ve triplet olmak üzere iki türü vardır. Singlet türü sp^2 hibritine sahiptir ve bağ yapmamış 2 elektronu çiftleşmiş halde aynı orbitalde bulunur. Triplet tür ise sp hibritine sahip olup 2 elektronu Hund kuralına uygun olarak 2 farklı orbitalde aynı spinli olarak bulunur.



Singlet ve triplet karbenin elektronik yapılarının farklı olması, iki türün fiziksel ve kimyasal tüm özelliklerinin farklı olmasına yol açar.

Bu iki tür karbenin enerjileri incelendiğinde, singlet karbenin triplet karbene göre 8-10 kcal (33-42 kJ/mol) daha yüksek enerjili olduğu bulunmuştur. Bu nedenle singlet karben bir molekülle veya reaksiyon ortamının duvarlarına çarparak enerji verir ve triplet konuma geçer. Ama bu geçiş oldukça yavaştır. Singlet karben aynı zamanda bir miktar enerji alarak uyarılmış konumuna da gelebilir. Bu geçiş hızlı olup bu konumda singlet karben sp hibritine sahiptir fakat çiftleşmemiş elektronlar zıt spinlidir. Singlet karbenin uyarılmamış konumu HOMO, uyarılmış konumdaki enerjisi LUMO'ya karşılık gelir.

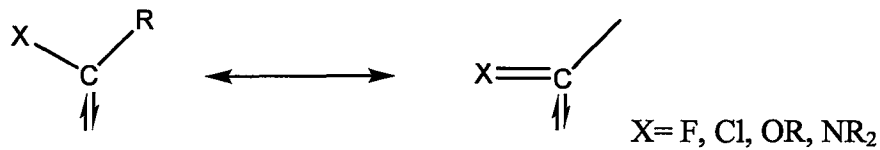


Şekil 2.3.1. Singlet ve triplet karbenin enerji diyagramı

Singlet ve triplet karbenin orbitalleri arasındaki açılar da farklıdır. Moleküler orbital hesaplamalarına göre bu açı singlet halde $\sim 105^\circ$, triplet halde $\sim 135^\circ$. Elektron spin rezonans spektrumuna göre ise, singlet karben için 102° , triplet için $125-140^\circ$ olarak bulunmuştur. Singlet :CCl_2 'in bükülme açısı 110° , :CBr_2 'ün 114° :CBrCl 'ün ise 120° bulunmuştur.

Bu iki tür, manyetik alanda da farklı davranırlar. Singlet karbenler manyetik alanda diamanyetik özelliktedir, triplet karbenler ise paramagnetiktirler.

Substitüentler de singlet ve triplet durumların enerjilerini etkiler. Genellikle H benzeri alkil grupları ve di alkil karbenler triplet konumu tercih ederken, F, O gibi elektronegatif substituentler ise singlet konumu tercih ederler.



Elektron çift vericilerde ise singlet durum triplet durumdan daha uygun olabilir.

Bu iki tür karbenin reaksiyon ortamları da birbirinden farklıdır. Singlet karben diazometanın fotolizi ile hemen oluşur. Singlet karben reaksiyon ortamında, triplet konuma dönmeden reaksiyonu sürdürür oysa gaz ortamda, özellikle inert gazlarla çalışırken, singlet karben büyük oranda triplete döner. Ama katı argon içinde ise düşük sıcaklıkta :CCl₂'in IR spektrumuna göre temel konumu singlettir.

Singlet ve triplet karben, elektronlarının farklı şekilde p orbitallerine dağılmalarından dolayı, farklı reaksiyon verirler. Singlet karbende bir boş orbital ve eşleşmiş iki elektron olduğu için singlet karbenler hem nükleofil hem de elektrofil gibi davranabilirler. Reaksiyondaki davranışı, reaksiyona gireceği bileşiğe ve ona bağlı olan gruplara göre değişir (Munjal 1979, Moss 1980).

NÜKLEOFİLİK	ELEKTROFİLİK
$\text{CH}_3\ddot{\text{O}}\text{COCH}_3$	$\text{Cl}\ddot{\text{C}}\text{Cl}$
$\text{CH}_3\ddot{\text{O}}\text{CN}(\text{CH}_3)_2$	$\text{Ph}\ddot{\text{C}}\text{Cl}$
	$\text{CH}_3\ddot{\text{C}}\text{Cl}$
	$\text{Br}\ddot{\text{C}}\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$

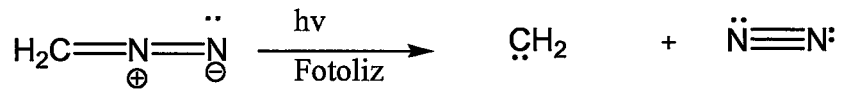
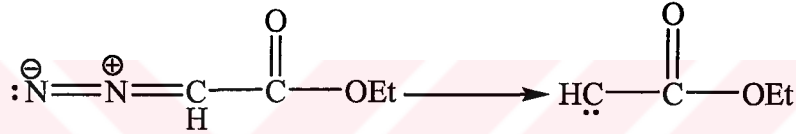
Tablo 2.3.1. Çeşitli singlet karbenlerin nükleofilik ve elektrofilik karakteristikleri.

Triplet karben ise iki ayrı orbitalde birer orbital bulundurduğu için, diradikal gibi davranır ve reaksiyonları genelde radikaliktir.

2.4. Karben Elde Etme Yöntemleri

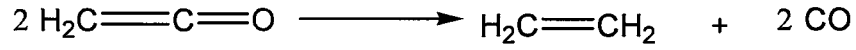
2.4.1. Diazobileşiklerinden karben eldesi

Diazobileşiklerinden fotoliz, termoliz veya metal iyon katalizörleri ile çeşitli karben ve karben türevleri elde edilebilir.

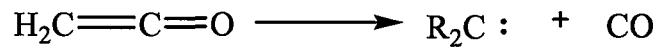


2.4.2. Ketenden karben eldesi

Keten, 300-370 nm dalga boylu ışık ışınları etkisinde bozunarak etilen ve karbonmonoksit verir.

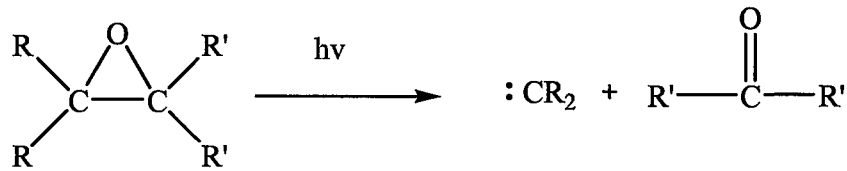


Bu tepkimenin ayrıntılı incelemesi sonucu karben üzerinde yürüdüğü anlaşılmıştır.



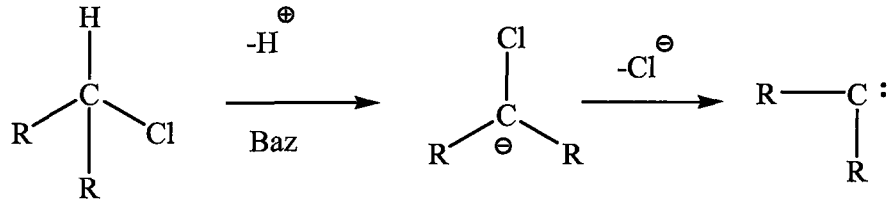
2.4.3. Epoksitlerden karben eldesi

Epoksitlerin ışınlanması sonucu karbenler elde edilebilir.



2.4.4. α -Eliminasyonu ile karben eldesi

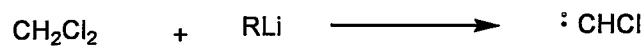
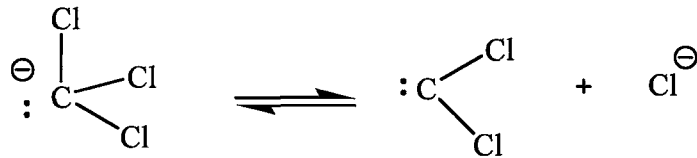
Alkil halojenürlerinin güçlü bir baz veya organik bileşikle muamelesi sonucu, karben elde edilebilir.

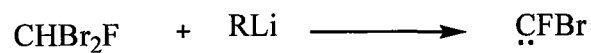
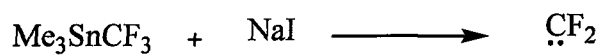


Bu reaksiyonun en genel örneği kloroformun bir baz ile muamele edilmesi sonucu diklorkarbenin oluşumudur.

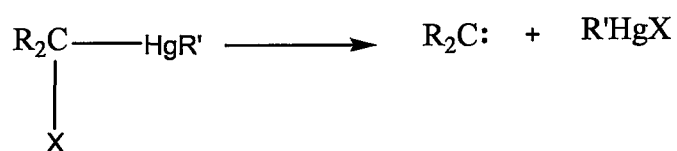


Bu anyon da divalent karben içeren nötral şekli vermek üzere, klorür iyonunu kaybeder.



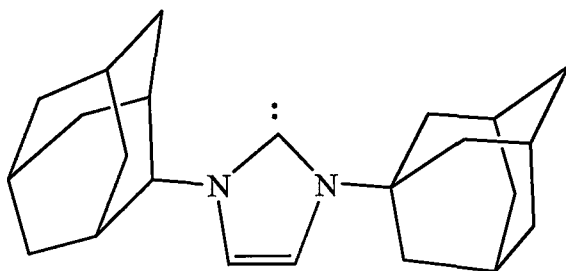


2.4.5. α -Halomercury bileşiklerinin termolizi ile karben eldesi

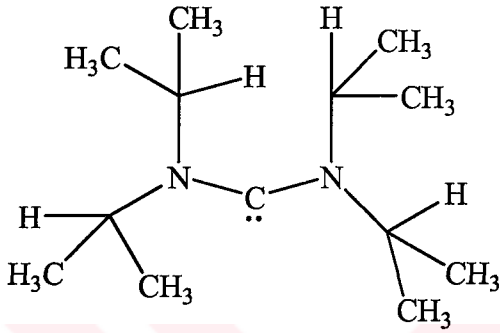


2.5. Kararlı Karben Bileşikleri

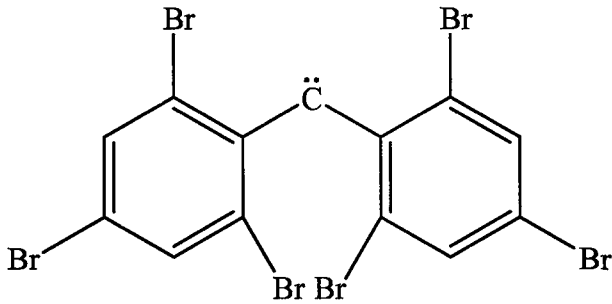
Karbenler, çok reaktif bileşiklerdir. Bu nedenle bir reaksiyon ortamında, tek başlarına bulunmalarını sağlamak gerçekten zordur. Oda koşullarında, kararlılıkları sağlanmış olan moleküller aşağıda gösterilmiştir.



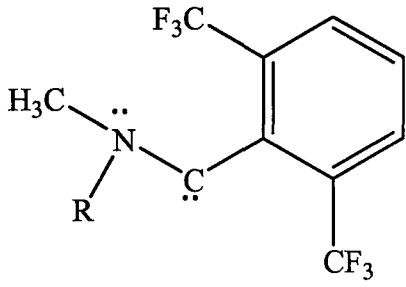
Bu yapının nemsiz ve oksijensiz ortamda, E.N 240-241 olan kararlı kristaller halinde bulunduğu tespit edilmiştir. Yapı X-Ray kristalografisi ile aydınlatılmıştır. Bu yapıda kararlılığı sağlayan iki etken vardır. Bunlardan birincisi, N'un elektronegatif bir atom olması sebebiyle, C'un üzerindeki elektronları indüktif etki ile kararlı hale getirmesi, ikinci olarak da N'un bağ yapmayan 2 elektronun mezomerik etkisi ile C' un kararlılığının sağlanmasıdır (Schrock R. R. 1975).



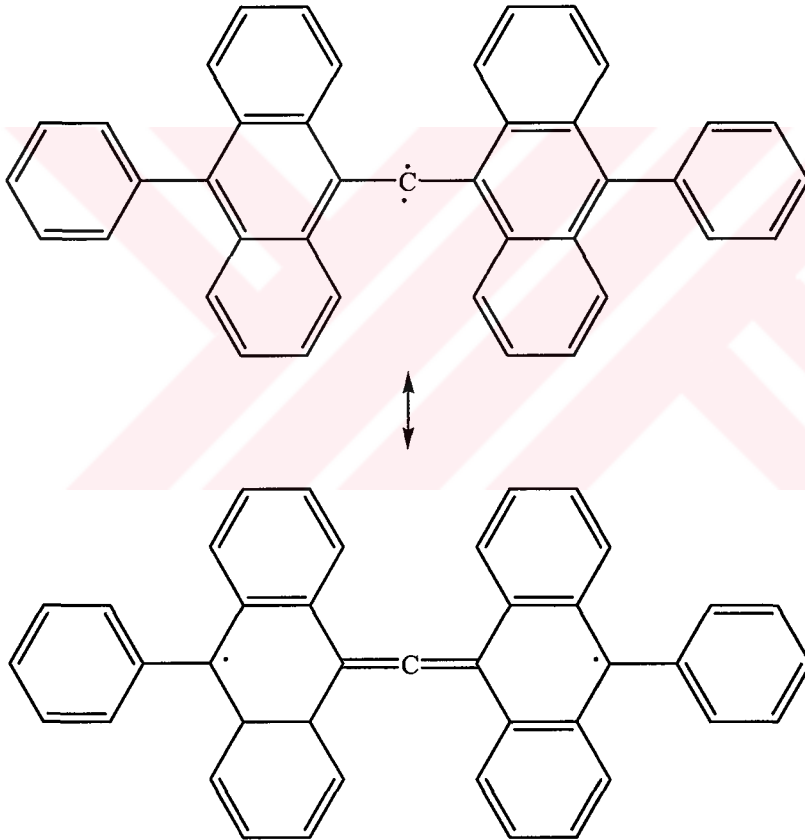
Bu bileşik de kuru N₂ ortamında, kristaller şeklinde kararlı olarak bulunmuştur. Yapının varlığı NMR ve X-Ray spektrumuna göre belirlenmiştir (Igau A. Baceiredo A. 1989).



1995 yılında sentezi gerçekleştirilen bir bileşiktir. Yapının bromlar sayesinde kararlılığının sağlandığı ve triplet karben türü olup radikalik reaksiyon verdiği tespit edilmiştir (Goumri-Magnet S. 1999).



Bu molekül de Fransa'da sentezlenmiştir. Yapı oda sıcaklığında kararlı olup, kantitatif verimlerle isole edilebilen bu singlet karbenin kararlılığı yanlarındaki elektronlarca zengin gruplar tarafından sağlanmıştır (Bertrand G. 2001).



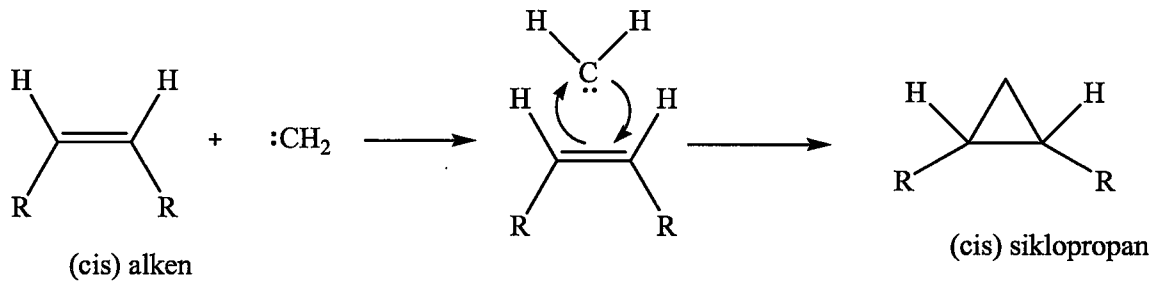
Triplet konumundaki bu karben molekülünün daha önce belirtilen triplet karbenlere göre oldukça kararlı olduğu belirtildi ve oda sıcaklığındaki çözeltide, yarılanma süresinin 19 dakika olduğu ve delokalizasyon ile kararlılığını sağladığı belirtilmiştir (Ewamoto E. 2001).

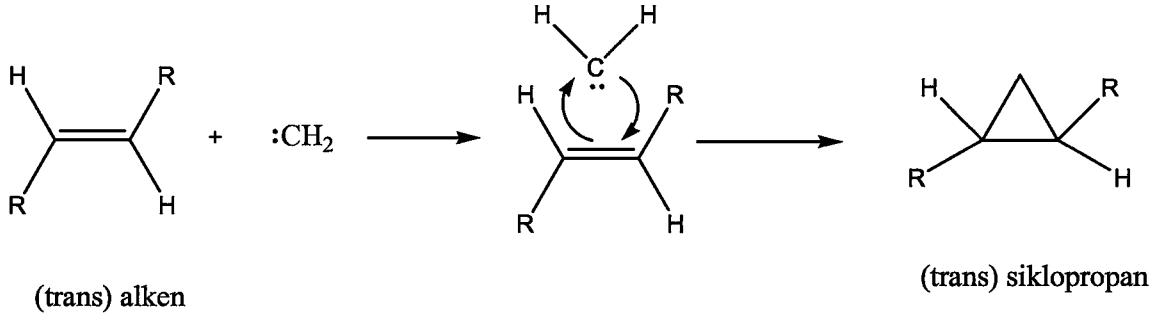
2.6. Karbenlerin Reaksiyonları

2.6.1 Katılma reaksiyonları

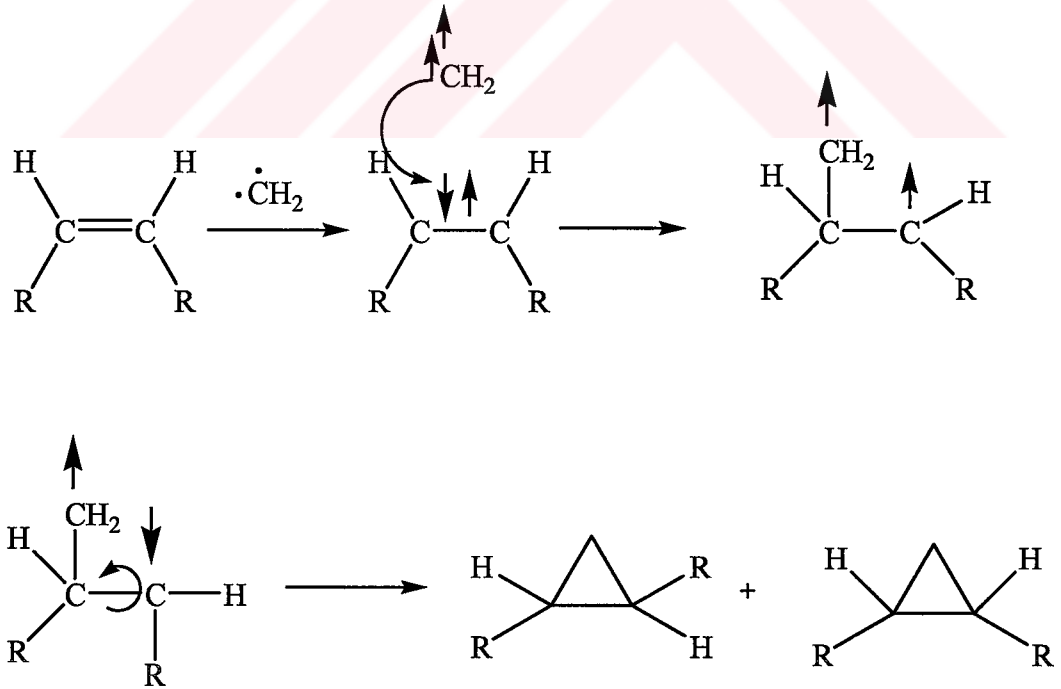
En iyi sonuç veren, en sık kullanılan karben reaksiyonu, katılma reaksiyonudur. Bu reaksiyon karben mekanizmasının anlaşılması açısından ve sentetik uygulamalar için önemli bir reaksiyondur.

PhCH_2 ., ROCH_2 ., $\text{Me}_2\text{C}=\text{C}:$ gibi pek çok karben türevi çift bağlara katılır. Fakat en sık gerçekleştirilen reaksiyon, metilen ve dihalokarbenin katılma reaksiyonudur. Karbenler ve alkenler arasında gerçekleştirilen bu katılma reaksiyonu sonucu, siklopropan halkası oluşur. Singlet ve triplet olmak üzere iki tür karben olduğu için, bu ikisinin katılma reaksiyonu mekanizması, ürünlerdeki farklılıktan anlaşılır. Singlet karben de boş bir p orbitali ve zıt spinli iki elektron bulunduran p orbitali olduğu için, bu karbenlerin reaksiyonları nükleofilik veya elektrofilik olarak gerçekleşir. Eğer karbene bağlı olan substitüentler elektron çekici ise karben elektrofil gibi davranır. Bunun yanında singlet karbenler, stereospesifik olarak reaksiyon verirler. Singlet bir karbenin cis- durumundaki bir alkene katılması ile ürünün geometrisi yine cis- olur. Trans- konumundaki bir alkene singlet karbenin katılması sonucu ise trans ürün oluşur. Bunun nedeni karbenin reaksiyonlarını aynı yüzden vermesi ve iki elektronun eş zamanlı bağ oluşturmasıdır.



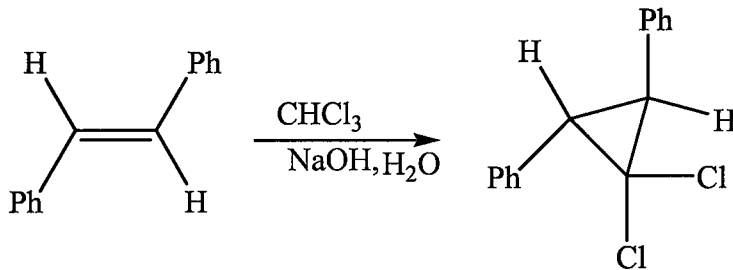


Aynı reaksiyon triplet karben ile gerçekleştirilecekse, reaksiyonun tek bir adımda gerçekleştiğini söyleyemeyiz. Çünkü triplet karbende aynı spinli iki eşleşmemiş elektron var. Bu elektronlar Hund kuralına göre yeni bir bağ yapmazlar. Bu nedenle elektronlardan biri çift bağın zıt spinli elektronu ile bağ oluştururken, aynı spinli iki eşleşmeyen elektron ilk aşamada bağ yapmazlar. Fakat elektronlardan birinin spin değiştirmesi ve bu esnada C-C bağının da dönmesi ile iki ürün oluşur. Başlangıçtaki ister cis- ister trans- olsun triplet karbenin bu radikallik reaksiyonu sonucu cis ve trans ürün karışımı elde edilir.

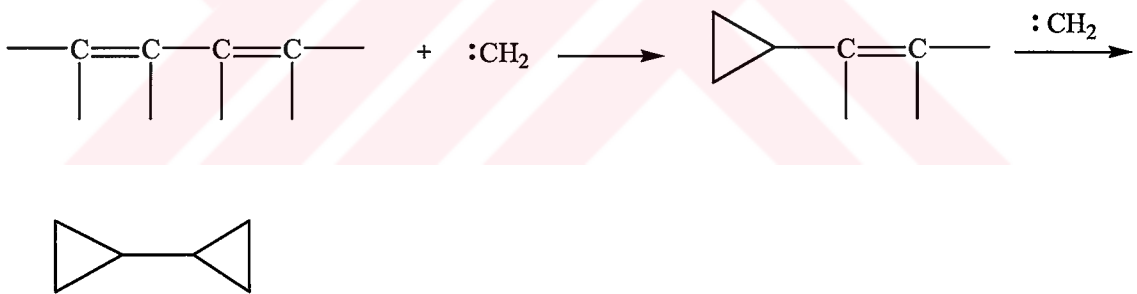


Singlet ve triplet karbenin bu iki reaksiyonu, skell tarafından geliştirilen ve karbenleri ayırt etmek için kullanılan bir yöntemdir.

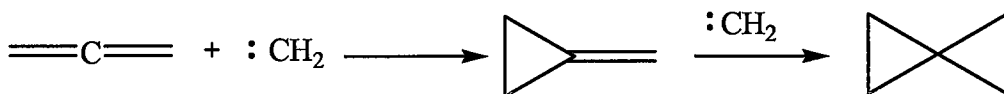
Çeşitli alken türevleri ile karbenlerin reaksiyonlarını incelersek;



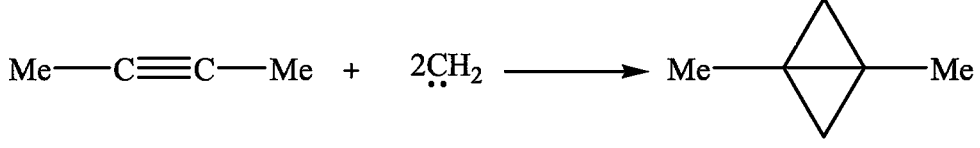
Konjuge dienler ve karbenler 1,2 katılma reaksiyonu verir, ikinci bir molekül karbenin katılma reaksiyonu sonucu bisiklopropl türevleri oluşur. Nadiren 1,4 katılmasına rastlamak mümkündür.



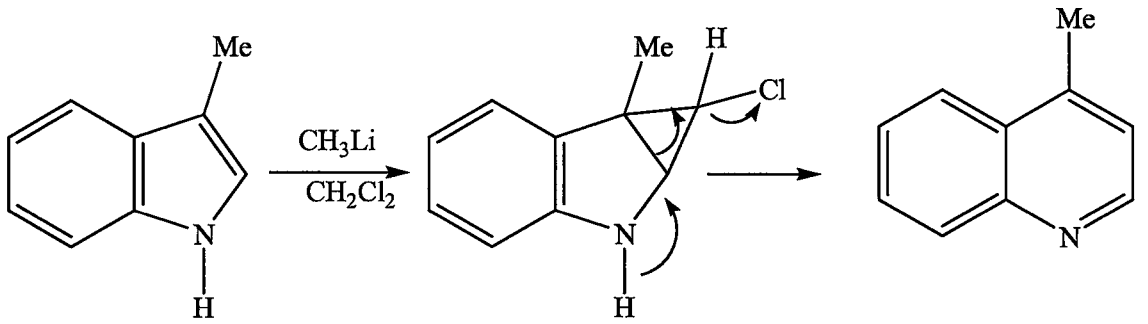
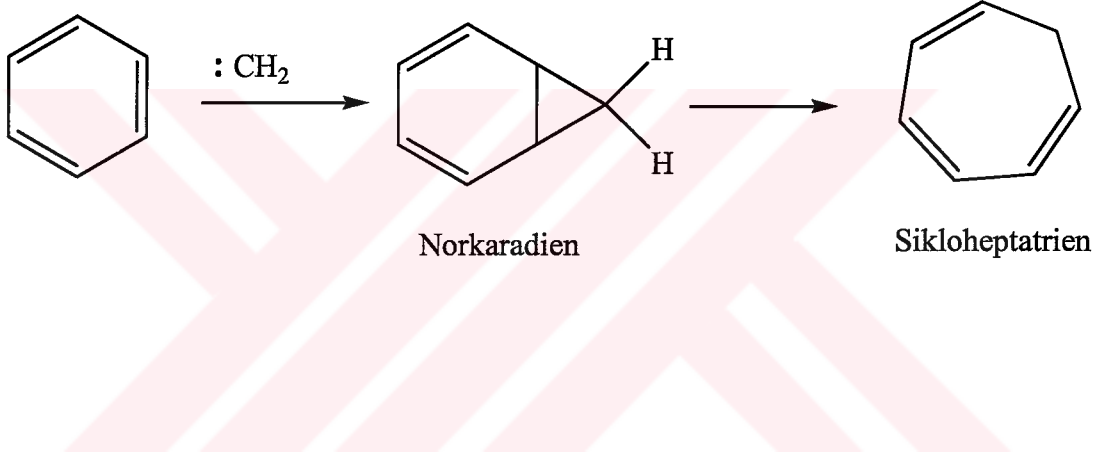
Allenlerin karbenlerle olan reaksiyonunda ise spirobileşikler oluşur.



Alkin türevi bileşiklerin karbenlerle reaksiyonunda ise önce siklopropenler oluşur. 2. mol karbenin oluşan bu alkene katılması sonucu ise bisiklobütan oluşur.



Karbenler, aromatik bileşiklerle de katılma reaksiyonu verebilirler.



Karbenlerin olefinlere katılma reaksiyonundaki reaktifliğini radikallerle karşılaştıırırsak, radikallere göre daha seçici olduklarını görürüz (Shell, Gerner, 1956).

Alken	$\cdot \text{CCl}_3$	$\cdot \text{CBr}_2$	Br_2
İsobutilen	1,00	1,00	1,00
Stiren	0,19	0,4	0,6
2-Metil buten	0,17	3,2	1,9

Tablo 2.6.1. Alkenlere bağıl katılma oranları

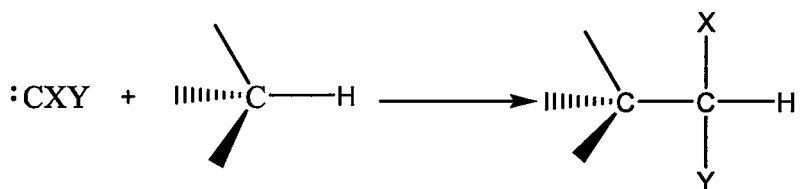
Olefinlerin dibromo karben ile olan reaksiyonunda ise alkenlere katılma hızı aşağıdaki sıraya göredir (Shell, Gerner, 1956).

Tetrametil etilen > trimetiletilen > isobutilen > siklopenten > sikloheksen > 1-heksen > vinilbromür

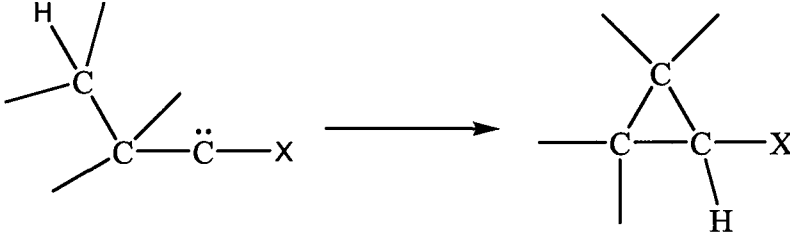
2.6.2 Araya girme (insertion) reaksiyonu

Karbenler, katılma reaksiyonlarının dışında, C-H bağının arasına girerek, zincirdeki C sayısını artırarak da reaksiyon verirler. Bu reaksiyon moleküller arası olabildiği gibi molekül içi de gerçekleşebilir ve ilginç gerilimli yapıların oluşması sağlanır.

Moleküller Arası Araya Girme Reaksiyonu;



Molekül İçi Araya Girme Reaksiyonu

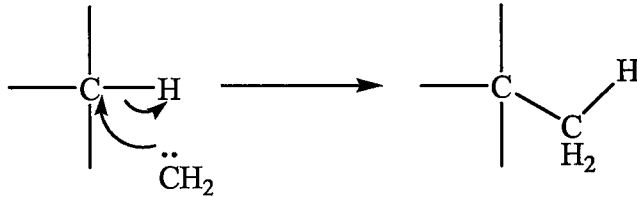


Örnek:

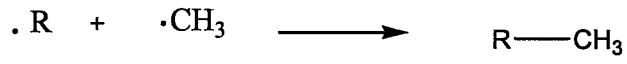
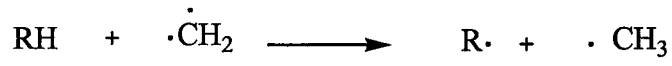


Karbenin araya girme reaksiyonu, karbenin reaktivliğinin en belirgin göstergesidir. Fakat istatistiki verilere göre karbenlerin bu reaksiyonlarda seçiciliği yoktur.

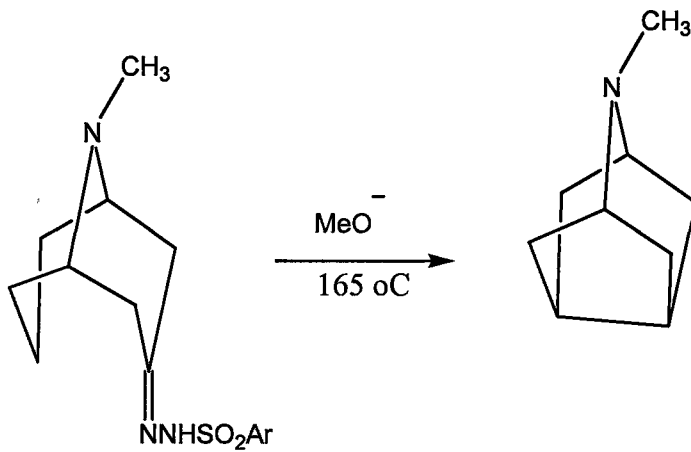
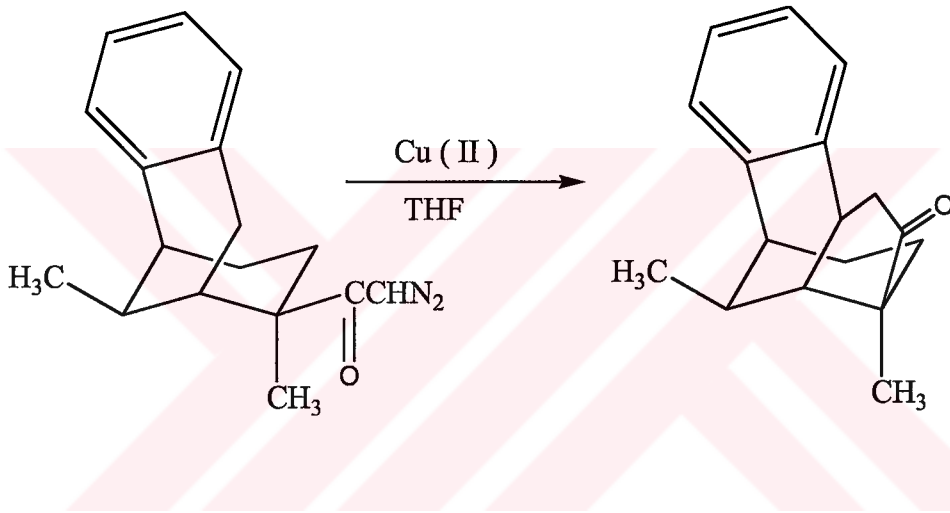
Araya girme reaksiyonları için karben türlerine göre mekanizmalar önerilir. Singlet karben için önerilen reaksiyon mekanizması aşağıdadır.



Triplet karben için önerilen mekanizma ise radikaliktir.

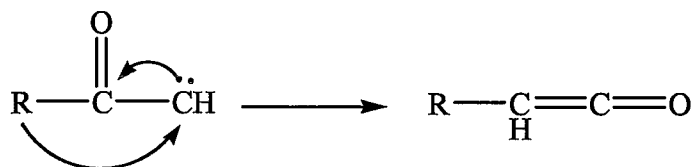
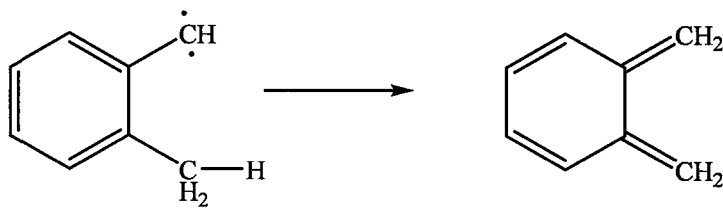
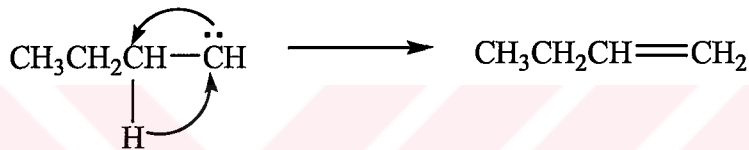
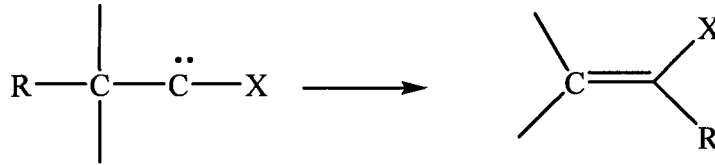


Karbenlerin molekül içi araya girme reaksiyonları sonucu oluşan gergin moleküller ve kafes sistemlerine örnekler aşağıdadır.



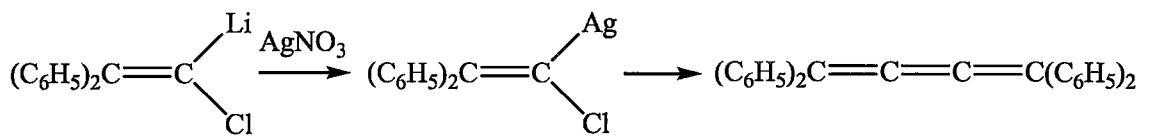
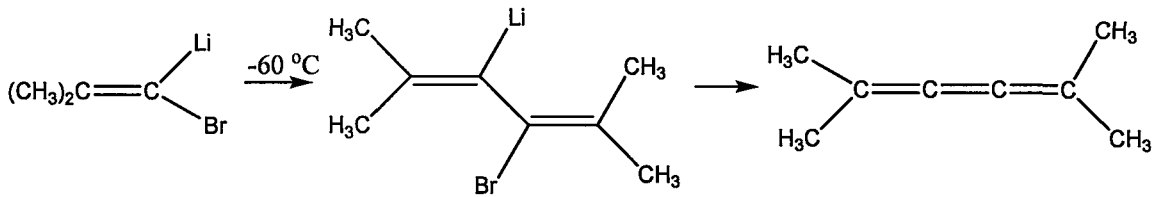
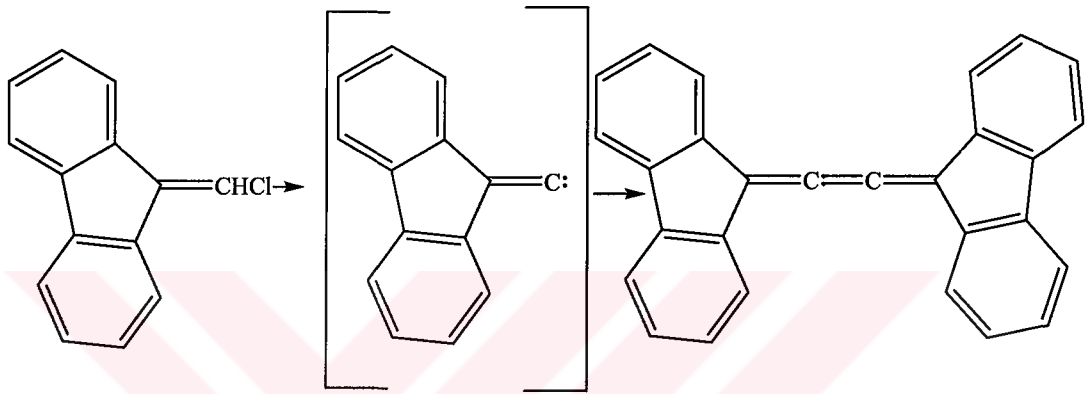
2.6.3 Çevrim reaksiyonları

Alkil karbenler, dialkil karbenler, karbon ile komşu konumunda olan karbenler, kararlılıklarını sağlamak amacıyla katılma veya araya girme reaksiyonu yerine, hidrojen veya alkil göçü ile, çevrime uğrayabilirler.



2.6.4 Dimerleşme reaksiyonu

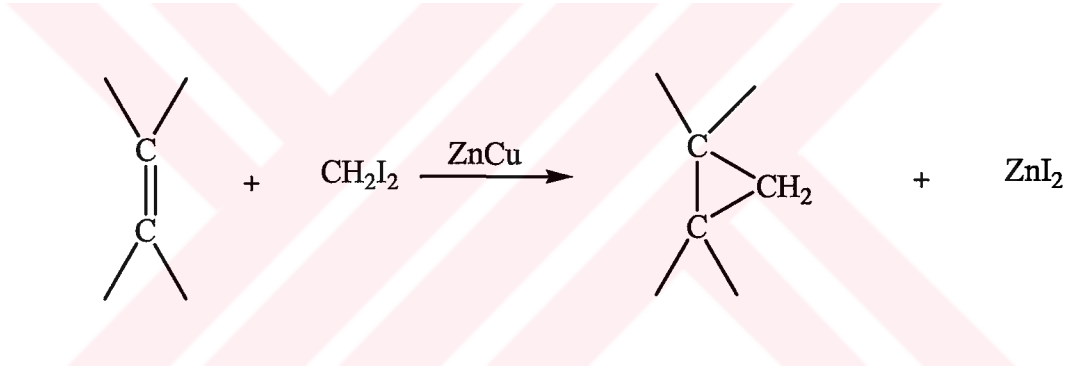
Dimerleşme reaksiyonu karbenlerin sık tercih ettiği bir reaksiyon tipi değildir. Çünkü karbenler oldukça reaktiftirler ve birbirleri ile karşılaşacak zamanı bulamazlar. Bunsalar bile enerjileri yüksek olduğu için kısa zaman sonra ayrılırlar.



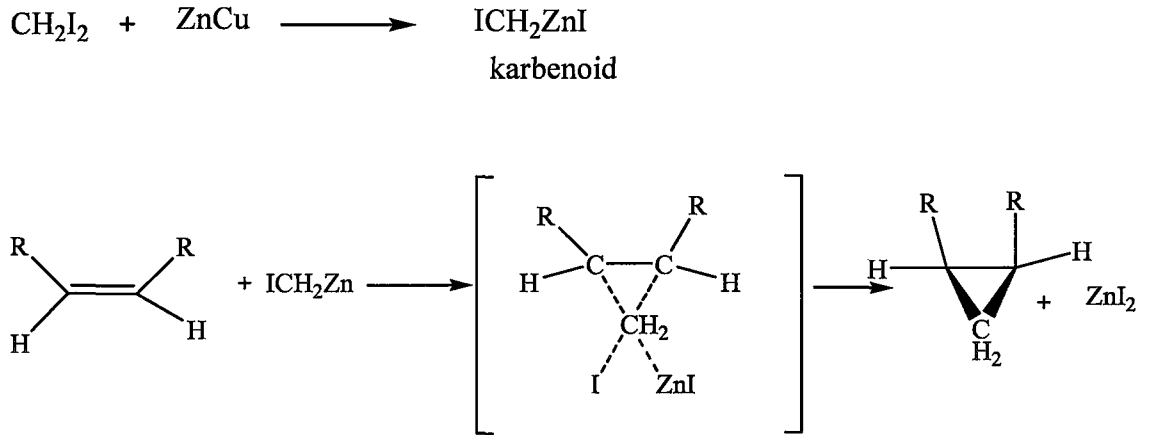
2.6.5. Özel İsim Reaksiyonları

2.6.5.1. Simmons Smith reaksiyonu

Çift bağa serbest karbenin katılması, çok fazla yan ürün verdiği için pek uygun değildir. Fakat Simmons-Smith yöntemi aynı sonuçları, serbest karben ara ürünü olmadan sağlamaktadır. Bu yöntemde göre alkenler ve metiliyodür, Zn-Cu ikilisi olarak adlandırılan Zn ve Cu karışımı varlığında siklopropanları oluştururlar. İyodometan ve Zn karbenoid olarak adlandırılan karben benzeri türleri meydana getirir. Zn- Cu çifti de pek çok yoldan hazırlanabilir. Örneğin Zn tozu CuCl ile eterde ısıtılarak hazırlanabilirler.



Mekanizma :

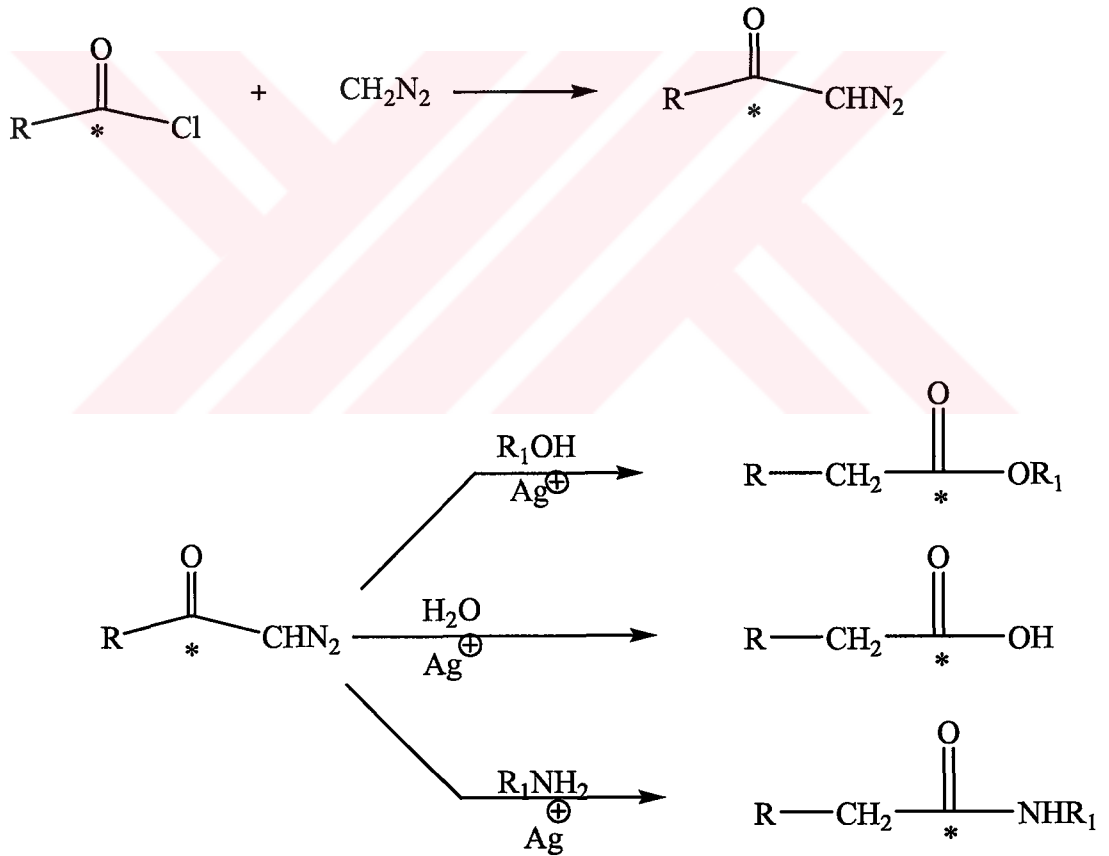


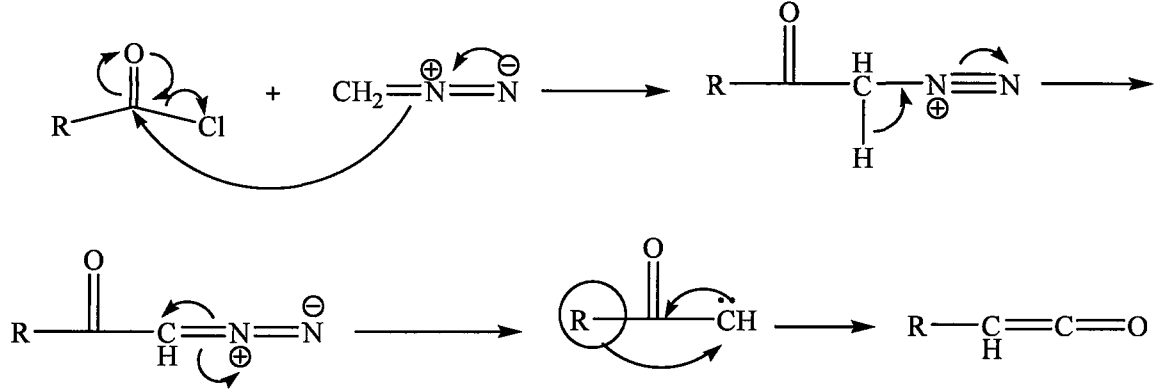
Görüldüğü gibi katılma syn katılma olup reaksiyon stereospesifiktir.

Simmons-Smith reaksiyonu genellikle sterik etkilere bağlıdır. Ve siklopropan oluşumu genellikle daha az sterik probleme sahip olan bölgede yer alır. Eğer bir –OH komşuluğu varsa, bu siklopropan halkasının hidroksil ile aynı yüzde oluşmasının yanı sıra reaksiyonun hızı da artar.

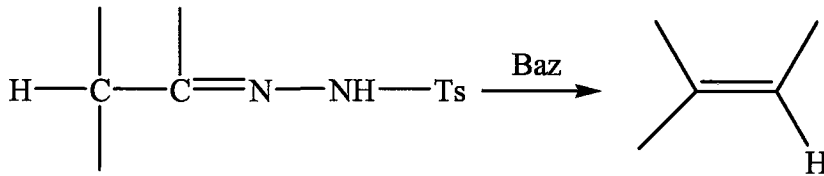
2.6.5.2 Arndt- Eistert sentezi

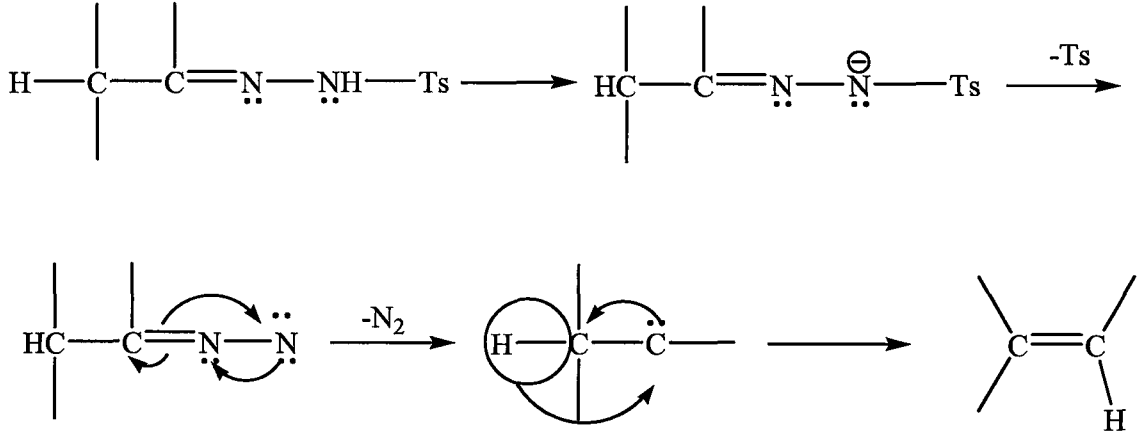
Bu reaksiyonda açilklorürler diazometanla muamele edilir. Molekül içi çevrim reaksiyonu ile keten yapısı oluşurken azot gazı ayrılır. Ketenden sonraki reaksiyon Wolf Rearrangement reaksiyonu olarak da adlandırılır. Ketene su, alkol, amin, katılması ile sırasıyla karbon sayısı bir arttırılmış olan asit, ester ve amid elde edilir.



Mekanizma :**2.6.5.3. Bamford Stevens reaksiyonu**

Bu reaksiyon bir alken elde etme reaksiyonudur. Önce başlangıç maddesinden tosil grubu daha sonra da azot gazı ayrılırken karben yapısı oluşturulur. Karben de çevrime uğrayarak alkeni oluşturur.



Mekanizma :**2.7. Karbenlerin Kullanım Alanları**

Karbenler, basit yöntemlerle yüksüz bileşikler olarak basitçe elde edilebilirler ve substitue, fonksiyonlandırılmış, çirial ve immobilize türevleri olarak, katalitik uygulamalarda oldukça önemli olup, başarıyla kullanılabilirler.

Karbenler, periyodik cetvelin, geçiş metal elementleri ve ana grup metalleri ile karben metal komplekslerini oluşturarak, düşük veya yüksek formal oksidasyon derecelerine sahip olurlar. Buna rağmen, katalitik olarak yararlı metal komplekslerinin sentezi, yüksüz karbenlerin oluşabilmesine bağlı değildir. Fakat pek çok dolaylı yöntemle metal bağlı karben formunun oluşması sağlanır.

Karbenler yine bazı metallerle oldukça etkili katalizörlerin oluşumunu sağlarlar.

Ayrıca katalizör olarak olefinlerin hidroformilasyonu ve furan sentezinde kullanılırlar.

Son yıllarda çalışmalarda da C₆₀ buckminster fullerenerin birbirine bağlanması için kullanılmışlardır (Yinghuai Z., vd, 2003).

Yıllardır var olan bu gerçeklere dayanarak, geleceğin organometalik kimyasında, karbenlerin önemli rol oynayacağını söyleyebiliriz.

2.8. Dihalosiklopropil Bileşiklerinin Reaksiyonları

Dihalosiklopropil bileşikleri, yapılarında hem siklopropan, hem de halojen içermeleri sebebi ile, her ikisinin de reaksiyonlarını vermeye yatkındır.

Dihalojen sebebiyle, Grignard reaksiyonları, fonksiyonel grup değişim reaksiyonları, kenetleme reaksiyonları gibi reaksiyonları kolaylıkla verebilirler.

Siklopropan halkası sebebi ile halka genişlemesi mümkündür. Siklopropil halkasını açılması zincirdeki karbon sayısını bir arttırır.

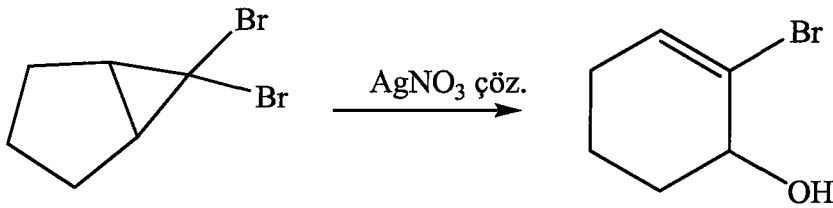


2.9. Konu İle İlgili Çalışmalar

2.9.1. 1, 1 Dihalosiklopropanların elektrofilik reaktiflerle olan reaksiyonu

(Skell ve Sandler 1958)

6,6 dibromo bisiklo [3,1,0] heksanın alkollü gümüş nitrat ile muamelesi sonucunda 2-bromo-2-sikloheksen-1-ol oluşur.

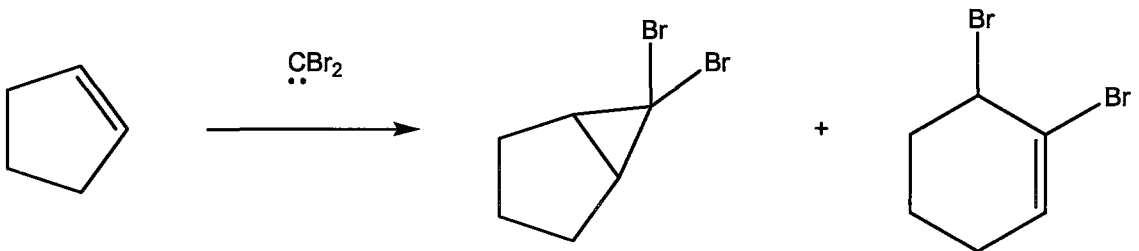


5-3 halka sistemindeki gerginlik, reaktivitenin artmasına neden olmaktadır. Bu nedenle, 6,6 dibromo bisiklo [3,1,0] heksan 6-3 halka sistemine sahip olan 7,7 dibromo bisiklo [4,1,0] heptandan 200 kat daha reaktiftir.

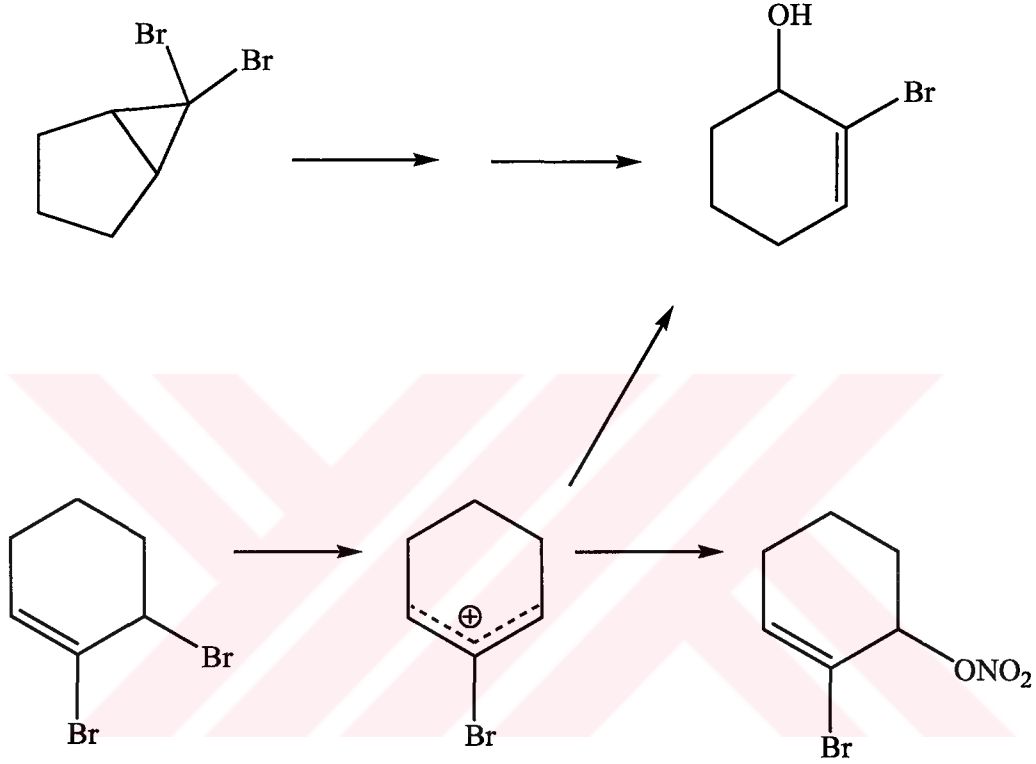
2.9.2. 6,6-Dibromobisiklo [3,1,0] heksan'ın yerdeğiştirme reaksiyonu

(Sonnerberg ve Winstein, 1961)

Dibromokarben ile siklopentenin reaksiyonu sonucunda 6,6-dibromo bisiklo [3,1,0] heksan elde edilir. Ancak oluşan bu ürün yalnız ılımlı şartlarda isole edilebilir. Bu ürünün yanında yerdeğiştirme ürünü olan 2,3-dibromosikloheksen de elde edilir.



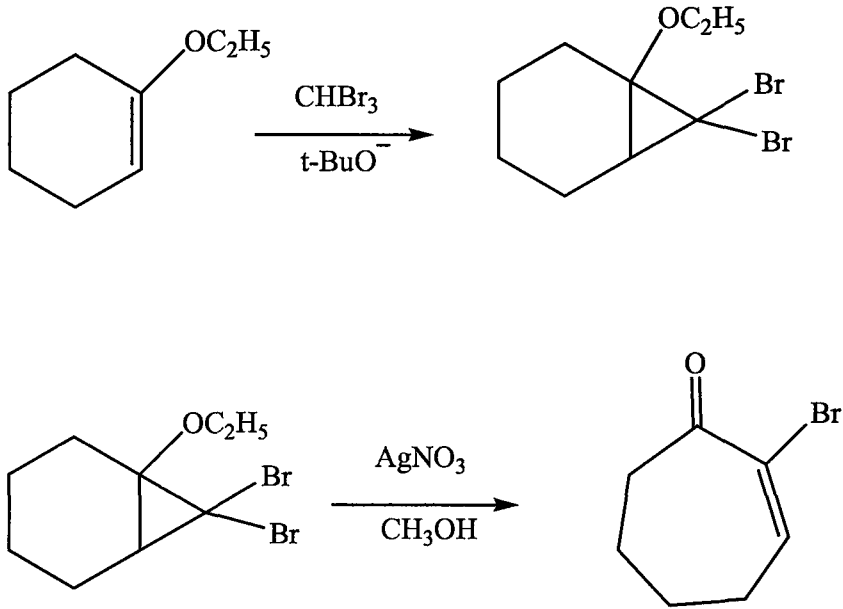
6,6-dibromo yapısı, sulu AgNO_3 veya sulu aseton ile reflux yapıldığında bromohidrinler oluşur. 2,3-dibromo yapısı sulu asetonla muamele edildiğinde aynı bromohidrinleri verir. Ama aynı yapı sulu AgNO_3 ile muamele edildiğinde bromohidrinin yanında nitrat esterlerini de verir.



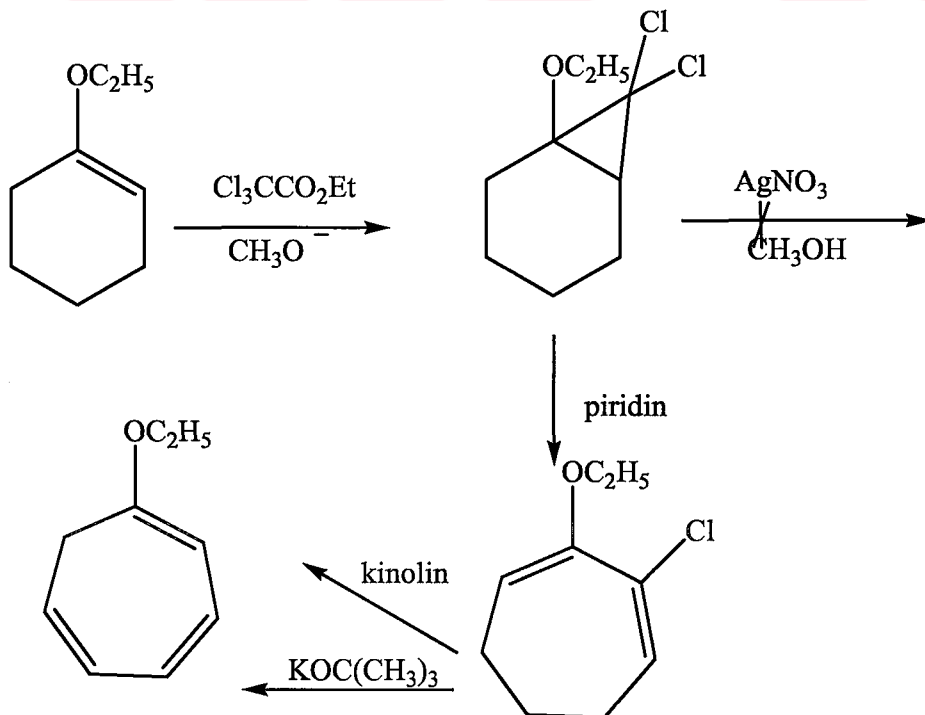
2.9.3. Enol eterler ile karbenlerin reaksiyonları

(Parham, vd. 1964)

1-etoksi-7,7 dibromobisiklo [4,1,0] heptan yapısında bulunan enol eterin bromoform ve t-butoksit ile olan reaksiyonu ile hazırlanır. Oluşan bu bileşik alkollü gümüş nitrat ile muamele edildiğinde % 87 verimle 2-bromo-2-siklohepte-1-on bileşimini verir.

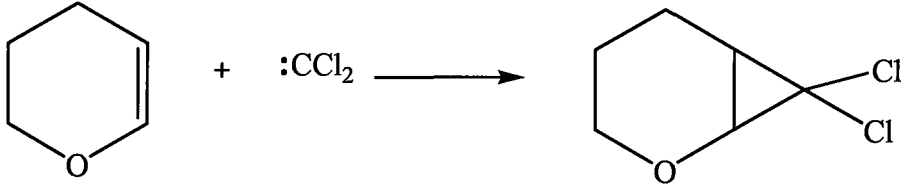


1-etoksi sikloheksen, etil trikloroasetat ile metoksi iyonu varlığında reaksiyona girerse 1-etoksi- 7,7- dikloro bisiklo [4,1,0] heptan oluşur. Ama oluşan bu yapı alkollü AgNO_3 ile oda sıcaklığında reaksiyon vermez. Eğer yapı kaynayan piridin ile muamele edilirse önce ara ürün olan 2- etoksi-3-kloro-1,3 sikloheptadien oluşur. Bu yapı da alkollü AgNO_3 ile veya sıcak metanoldeki sodyum metoksit ile tepkime vermez. Buna rağmen sıcak kinolin ile trien yapısını verir.

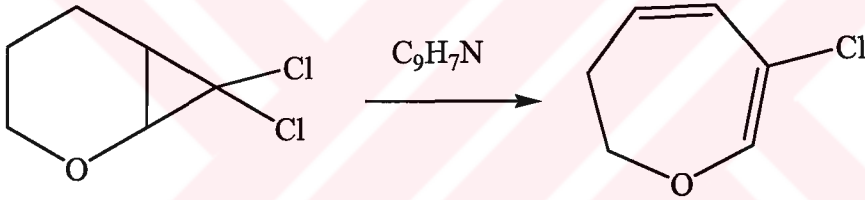


2.9.4. Karbenlerin araya girme ve katılma reaksiyonları ile ilgili genel bir çalışma
(Calvin ve Buehler, 1972)

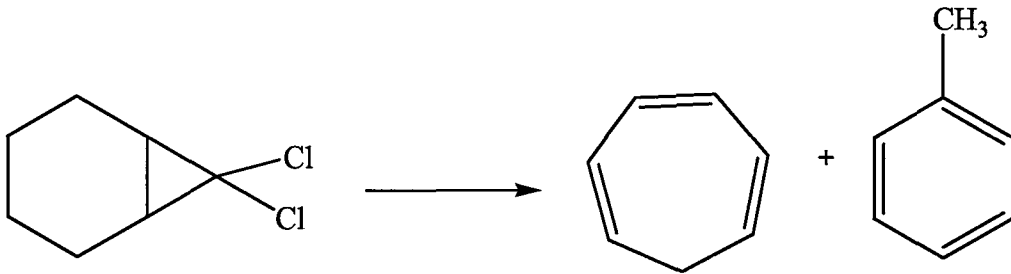
Di kloro karbenin, dihidro pirana katılma reaksiyonu sonucu, gem- dikloro siklopropan halkası oluşturulur.



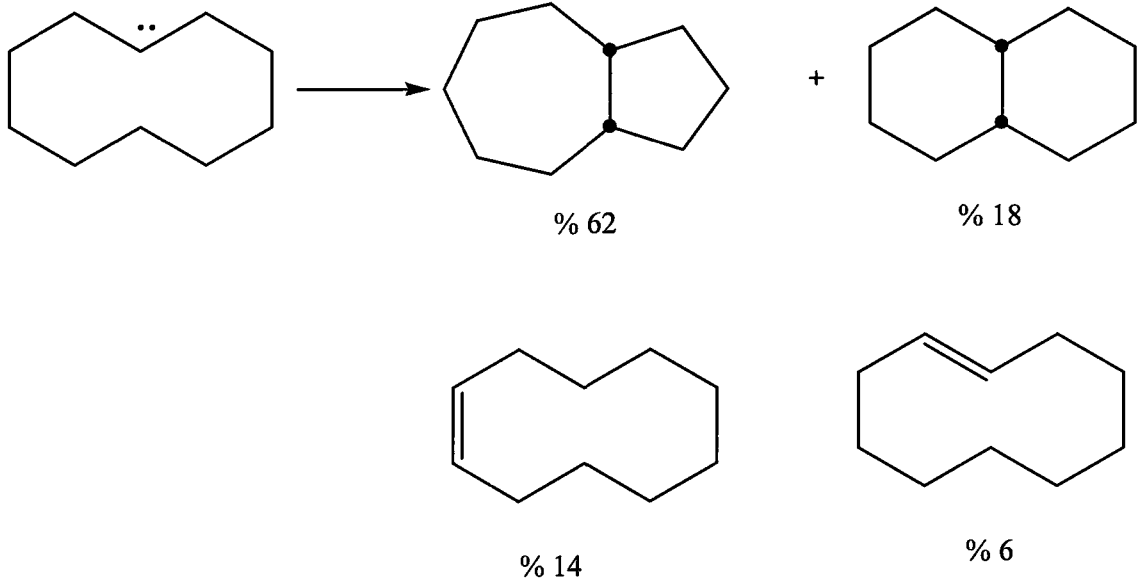
Oluşan dilorosiklopropan ise halka açılma reaksiyonu sonucu % 83 verimle 2,3 dihidro- 6- kloro oxepin'i verir.



7,7 dikloro bisiklo [4,1,0] heptanın 500 °C de pirolizi ile sikloheptatrien ve toluen oluşur.



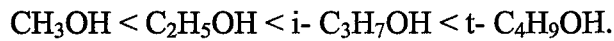
Siklodekan yapısında oluşturulan karben yapısı molekül içi araya girme reaksiyonu sonucu 4 farklı ürün verir.

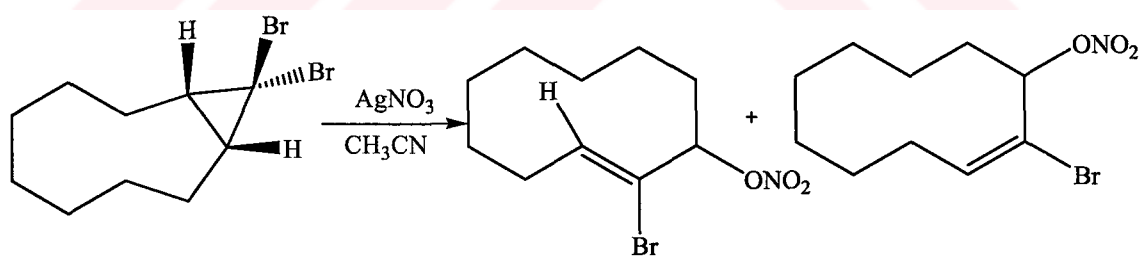
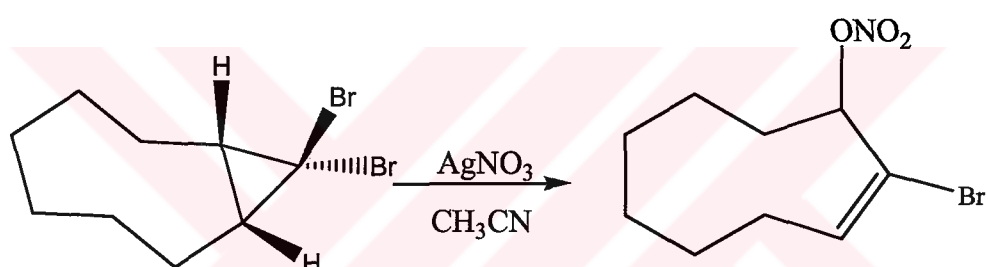
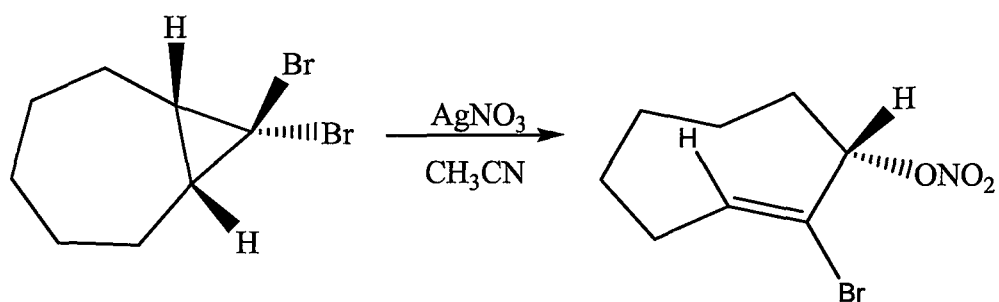
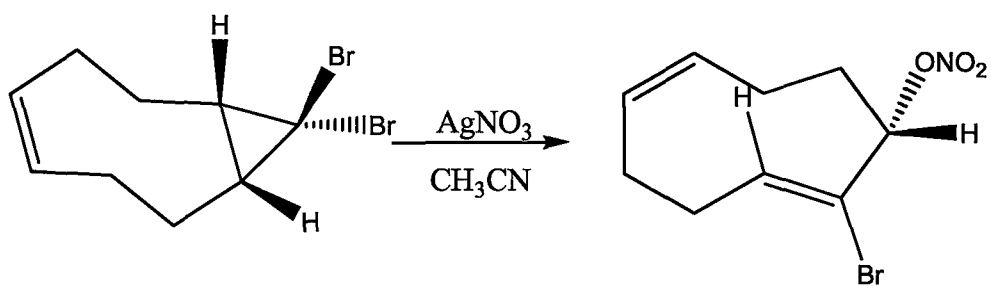


2.9.5. Bazı geminal dibromobisiklo [n,1,0] alkanların gümüş iyon destekli halka açılma reaksiyonu

(Hubert, vd. 1976)

9,9 dibromo bisiklo [6,1,0] non-4-en ve 8,8-dibromobisiklo [5,1,0] oktan'ın AgNO_3 ile asetonitrildeki halka açılma reaksiyonu cis-nitrat esterleri verir. Buna rağmen 9,9 dibromo bisiklo [6,1,0] nonan'ın halka açılma reaksiyonu ile trans ürün ve 9 üyeli 10,10 dibromobisiklo [7,1,0] dekan'ın halka açılma reaksiyonu ile trans ve cis nitrat karışımı elde edilir. Aynı başlangıç maddeleri gümüş tosilatlarla reaksiyona sokulursa, ekso halojen atomunun kaybolduğu, hem halka boyutunun hem de nükleofilin final konfigürasyonunu etkilediği gözlenmiştir. Bu sonuçları, 9,9 dibromo bisiklo [6,1,0] nonan'ın gümüşperkloratlar ve çeşitli alkollerle olan solvoliz reaksiyonu ile karşılaştırsak, cis ürün oranını alkollerin sıralanışı şöyledir.

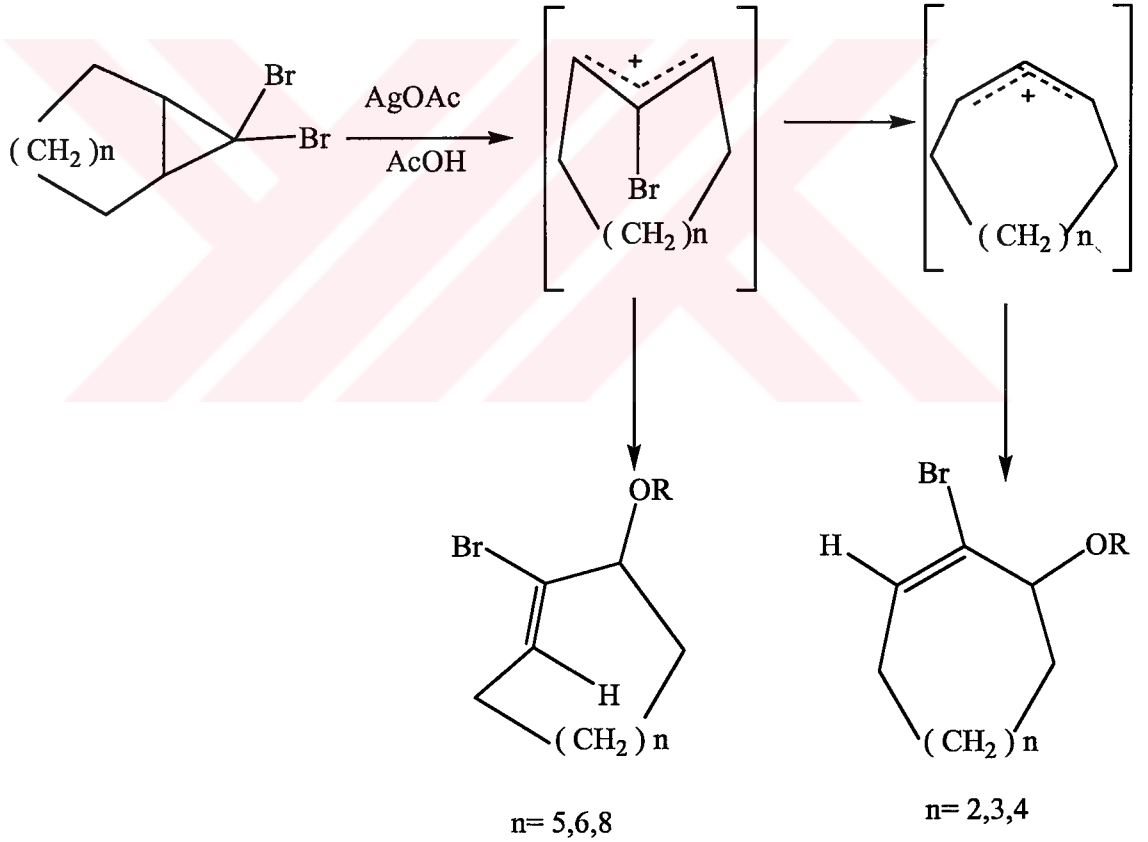




2.9.6. Dibromobisiklo [n,1,0] alkanların gümüşasetat katalizli reaksiyonu ile oluşan 2-bromo 2-sikloalkenil asetatların halka boyutları ve geometrisi arasındaki ilişki

(Ito ve Ziffer, 1985)

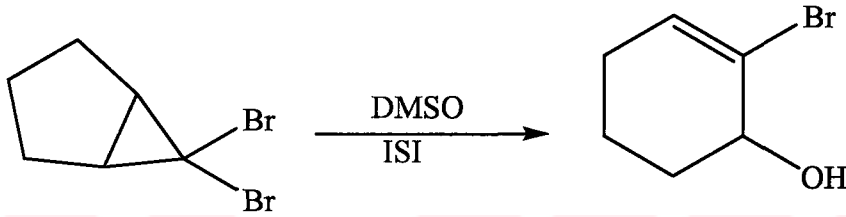
Gem-dibromo [n,1,0] alkanlar, asetik asit içeren asetonitril içinde gümüş asetat ile muamele edildiklerinde 2-bromo-2-sikloalkenil asetatlar elde edilir. Oluşan bu vinilik asetatların geometrisi halka boyutu ile ilişkilidir. 7,8,9 üyeli halkalarda E- isomer kararlı iken 10, 11, 13 üyeli halkalarda Z- isomer kararlıdır.



2.9.7. 6,6 dihalobisiklo [3,1,0] heksan ve DMSO'dan 2-halo-2-sikloheksanolün oluşumu

(Weejahann, vd. 1997)

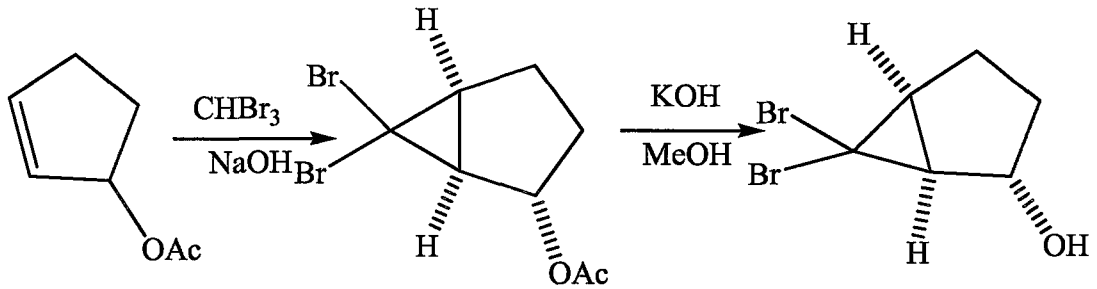
n,n dihalobisiklo [n-3,1,0] alkanların 2-halo-2-sikloalkenollere termal olarak direk dönüşümü DMSO' da ısıyla, Ag tuzları ile edilmeden sağlanır. Ara ürün olan n-dihalosikloalkenler hemen DMSO ile alilik substitusyona gider ve halosikloalkenolleri verirler.

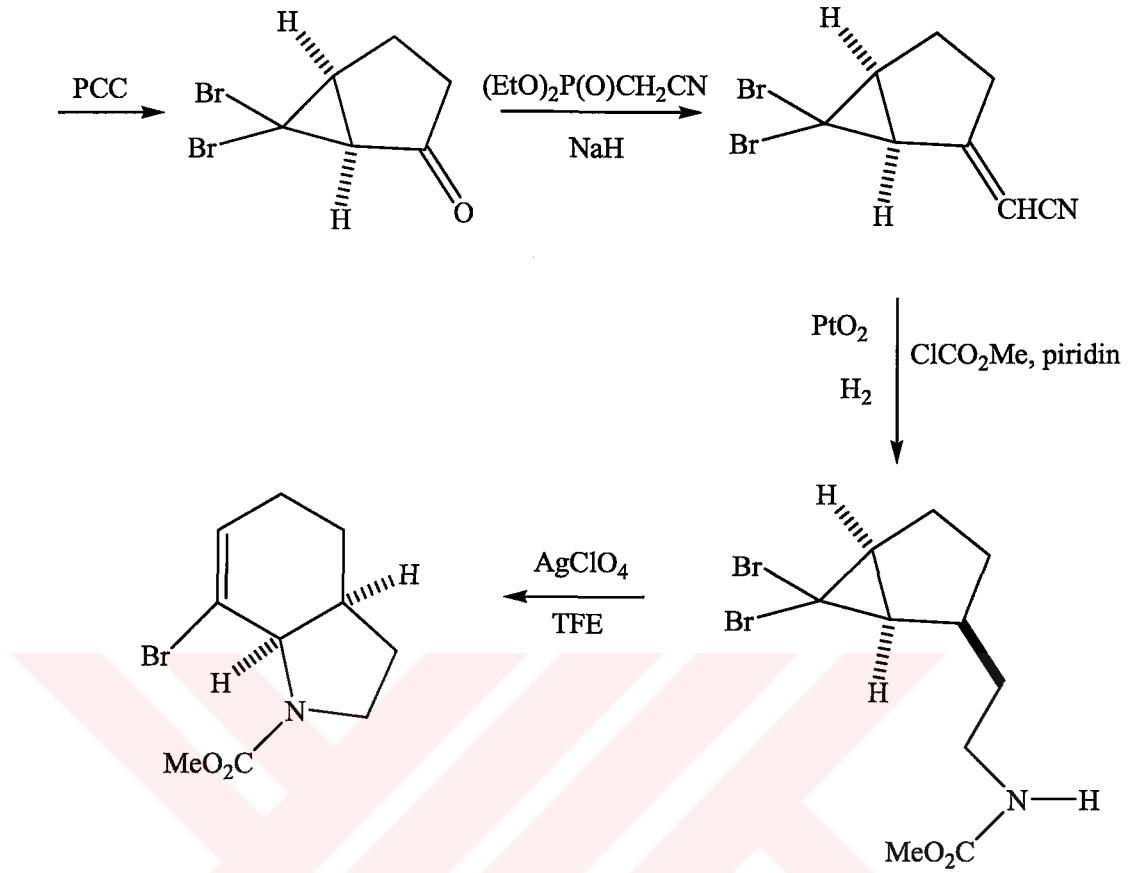


2.9.8. (+), (-) Lycorane sentezinde substrat olarak gem- dihalosiklopropan içeren, elektrosiklik halka açılma,II allil katyon halkalaşma reaksiyonu

(Banwell, vd. 1999)

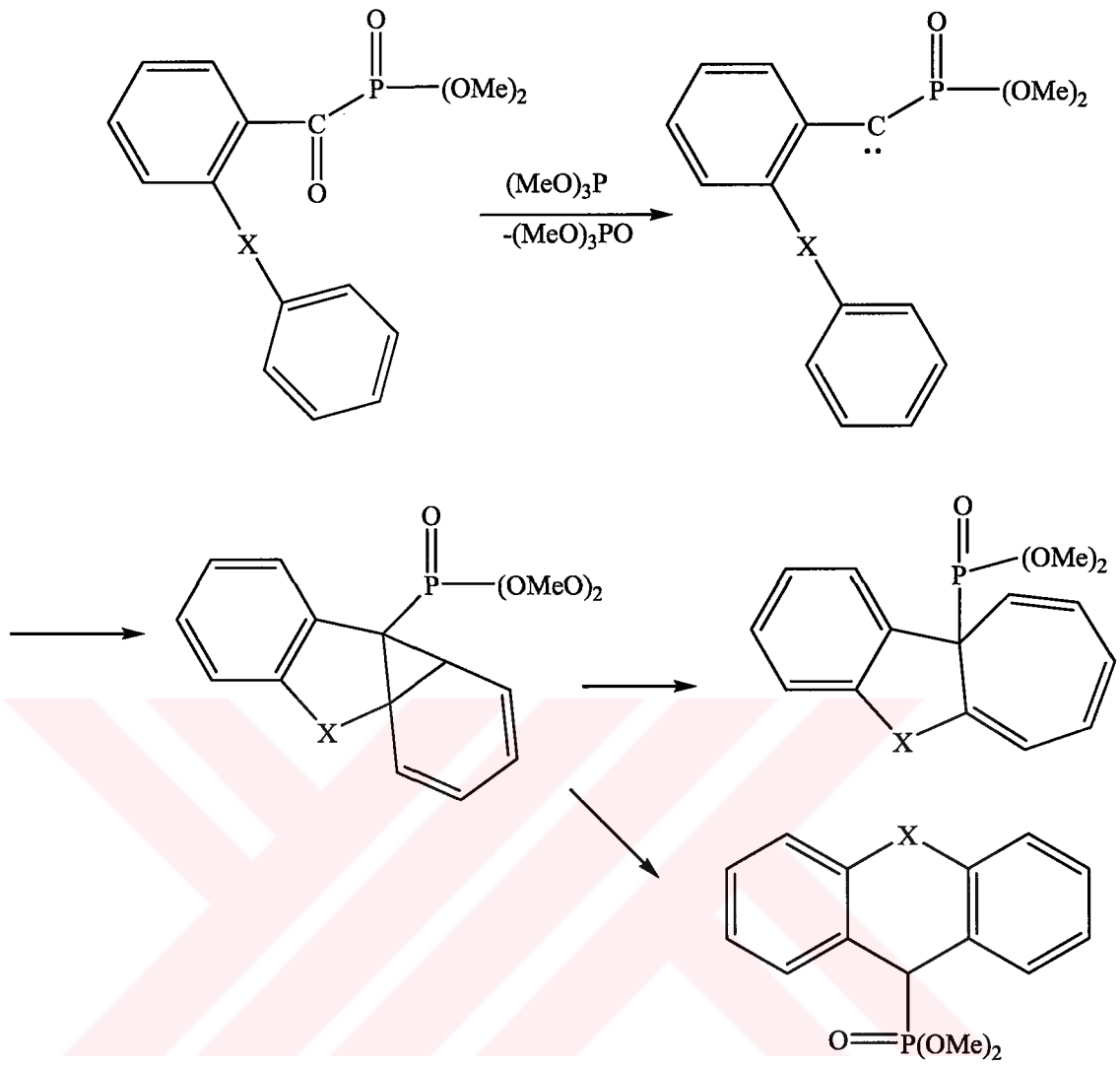
Substitüe siklopentene CHBr_3 , NaOH ortamında karben katılması ile gem-dibromosiklopropan halkası oluşturulur. Oluşan bu yapı birkaç seri reaksiyondan sonra AgClO_4 sisteminde açılır ve molekül içi halka kapanması ile Lycorane sentezinde kullanılacak olan hekza hidro indol türevini verir.





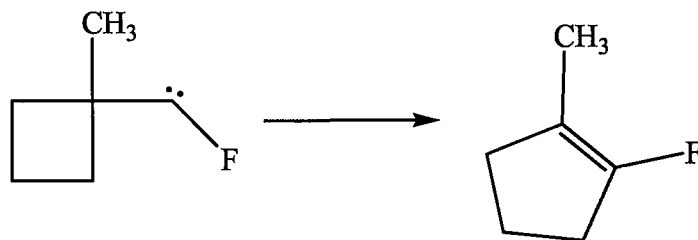
2.9.9. 2- Vinil ve 2- allil benzoilfosfonatların trimetil fosfit ile karben araürünleri üzerinden molekül içi halkalaşma reaksiyonu (Griffiths, vd. 2000)

Tri alkil fosfitlerin benzoil fosfonatlarla reaksiyonundan önce anyonik bir araürün oluşur. Bu araürün elektrofil varlığında, C-O bağlarının elektron kaybetmesi ile fosfonat substitue fenil karbeni verir. Bu karben de molekül içinde tuzaga düşürülerek halka kapanma reaksiyonunu sağlar. Molekül içi düzenlenme ile farklı ürünlerin oluşması sağlanır.



2.9.10. Karben dönüşümü

(Sheridon, vd. 2003)



Bu reaktif karben molekülü çok düşük sıcaklıklarda bile, reaksiyonun aktivasyon enerjisinden daha düşük bir termal enerji ile kararlı siklopenten formuna dönüşmüştür.

BÖLÜM 3

MATERYAL VE METOD

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Asetik asit	Merck
Aseton	Merck
Benzen	Ak kimya
Bromoform	Merck
Brombenzen	Merck
Di etil eter	Merck
Dimetil formamid	Merck
Dimetil sülfoksit	Merck
Etil asetat	Atabay
Gümüş nitrat	Horasankimya
Heksan	Atabay
İyot	Merck
Kalsiyum klorür	Atabay
Kloroform	Chynarol
Magnezyum	Aldrich
Metanol	Atabay
Metil iyodür	Merck
Metilen klorür	Atabay
Potasyum tert bütoksit	Aldrich
Sikloheksanon	Merck
Siklopenten	Fluka
Sikloheksen	Fluka
Siklohepten	Aldrich
Siklookten	Fluka
Siklododesen	Merck
Silikajel	Merck
Sodyum bikarbonat	Atabay
Sodyum sülfat	Kimetsan
Sülfirik asit	Merck

3.2. Kullanılan Cihazlar

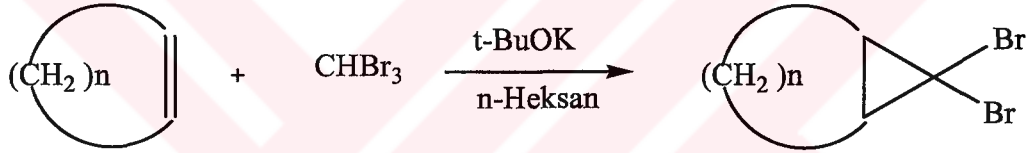
1. ETÜV : Mıdo / 2 / Al marka 0-240 °C termostatlı.
2. ISITICILI MANYETİK KARIŞTIRICI :Chittern Scientiffic firması yapımı 4 kademeli sıcaklık, 10 kademeli hız ayarı.
3. I.R. SPEKTROMETRESİ : Shimadzu 470 marka I.R. spektrofotometre cihazı.
4. ROTEVAPARATÖR : Buchi Laboratoriums technick AGCH 9200.
5. CEKETLİ ISITICI : Elektrothermal marka maksimum 450 °C ‘ lik termostatlı ısıtıcı.
6. VAKUM POMPASI : Edwards E2M2 iki kademeli yüksek vakum pompası. BS 2212
7. TERAZİ : Gec Avery virgülden sonra 4 haneli maksimum 330 gramlık hassas terazi.
8. VAKUM ETÜVÜ : Nüve EV 018 (-760 mm-Hg) Vakummetre (250 °C).
9. VAKUM DESİKATÖRÜ : Sanplatec Corp marka vakum desikatörü.
10. NMR SPEKTROFOTOMETRESİ : 300 Mhz Varian NMR Spektrofotometresi
11. UV LAMBASI : Min UVIS 254 / 356 nm dalga boylu.

3.3. Deneysel Çalışma

3.3.1. Siklo alkenlerle yapılan çalışmalar

Çalışmada, siklopenten, sikloheksen, siklohepten, siklookten, siklododeken olmak üzere beş farklı basit alkenle çalışıldı. Alkenle bromoform ve potasyum tersiyer bütoksit ile reaksiyona sokuldu. Oluşan dihalosiklopropan halkası H_2O , metanol ve asetik asit sistemlerinde DMF, DMSO ve aseton gibi farklı çözücülerin eşliğinde açılıp, halkanın genişletilmesi hedeflendi.

3.3.1.1. Deney : Dibromosiklopropan halkasının sikloalkenlerden sentezi

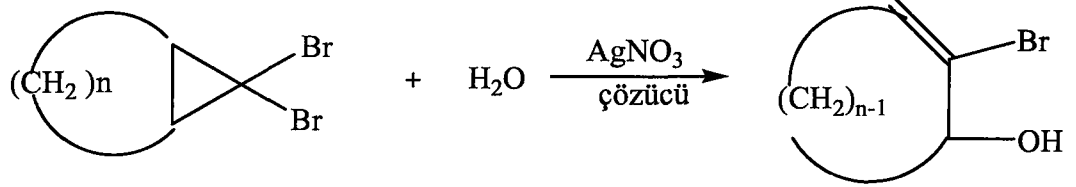


10 mmol sikloalken , 13 mmol $t-BuO^-K^+$ ve çözücü olarak da 10-15 ml kuru n-heksan 50 ml'lik iki boyunlu kuru cam bir balona alınıp karıştırıldı. İki boyunlu cam balonun bir ucuna damlatma hunisi, diğer ucuna soğutucu takılıp, nemden etkilenmemek amacıyla azot altında çalışıldı. Balon tuz- buz banyosuna konularak karışımın sıcaklığı -10 ile -5 °C arasında tutuldu. Homojenliğin sağlanması için magnetik karıştırıcı ile sürekli karıştırıldı. Damlatma hunisine 1,16 ml (13 mmol) bromoform konuldu ve balona damla damla, ilave edildi. Bromoformun tamamı eklendikten sonra karıştırma işlemine 3 saat daha devam edildi. Bu süre sonunda karıştırma işlemi kesilerek balona bir miktar su eklendi. Karışım içinde doygun tuz çözeltisi bulunan ayırma hunisine alınıp ekstraksiyon yapıldı. Organik faz alındı. $CaCl_2$ üzerinden kurutulup süzüldü. Hexan uçurularak ürün elde edildi.

Bu işlemler, siklopenten, sikloheksen, siklohepten, siklookten ve siklodosen'e uygulandı ve NMR ve IR sonuçlarına göre, dibromosiklopropan halkasının oluştuğu anlaşıldı.

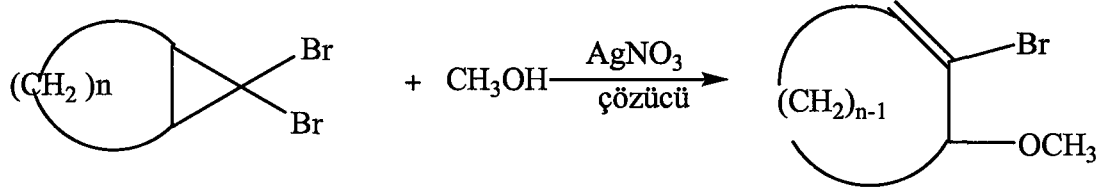
3.3.1.2. Deney: Dibromosiklopropan halkasının açılma reaksiyonları

3.3.1.2.1. H₂O ile halka açılma reaksiyonu



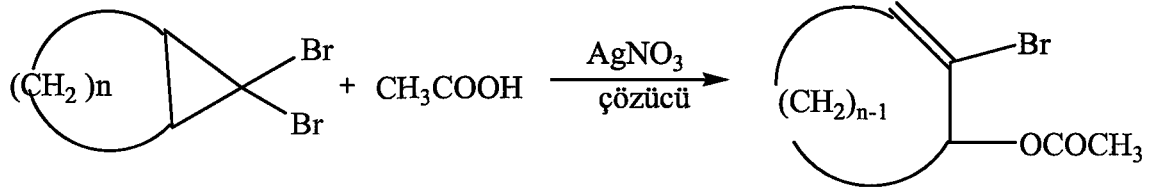
1,1mmol AgNO₃, behere alındı.2-3ml suda çözüldü. 50 ml'lik bir balona ise, dibromobileşiğinden 1mmol alındı ve DMF, DMSO veya aseton çözücülerinden biriyle çözüldü. Beherdeki AgNO₃ çözeltisi balona döküldü ve karıştırıldı. Reaksiyonun gidişine göre sıcaklık 40-70 ° C arasında tutuldu. Reaksiyon TLC yardımıyla izlendi ve 1-3 gün arasında reaksiyona son verildi.Reaksiyon tamamlandığına karar verilince balondaki karışım 30-40 ml suya döküldü. 10'ar ml'lik eter ilavesi ile 3 defa ekstraksiyon yapıldı. Eter fazları toplanıp doymuş tuz çözeltisi ile yıkama yapıp, eter fazı Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu. Süzme işleminden sonra eter uçuruldu ve ham ürün bakiyesi elde edildi. Bakiye vakum etüvünde biraz bekletilip, tamamen çözücüsünün uçması sağlandı. Ham ürünün IR ve NMR spektrumları yardımıyla saflığı incelendi.. Saf olmadığına karar verilen ürün ise uygun bir çözücü ve uygun çapta bir kolon ile saflaştırma işlemine tabi tutuldu. Saflaştırılan ürünlerin yapısı NMR ve IR yardımıyla aydınlatıldı.

3.3.1.2.2. Metanol ile halka açılma reaksiyonu



50 mililitrelik bir behere 1,1mmol $AgNO_3$ alındı ve üzerine 2-3 ml metanol ilave edilip $AgNO_3$ 'ın tamamen çözünmesi sağlandı. 50 ml'lik balona ise, 1,0 mmol sentezlenen dibromo bileşiğinden alındı. Bileşik DMF, DMSO, Aseton çözücülerinden biriyle çözünüp, üzerine metanollü $AgNO_3$ çözeltisi ilave edildi. Su banyosunda karıştırma işlemine geçildi. Suyun sıcaklığı reaksiyonun gidişine göre 40-70 arasında tutuldu. Reaksiyona 1-3 gün arasında son verildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, balondaki karışım 30-40 ml suya dökülüp, eterle ekstrakte işlemine geçildi. Eter fazlası toplandıktan sonra, doymuş $NaCl$ çözeltisi ile yıkama yapıp eter $CaCl_2$ üzerinde kurutuldu. Eter uçurulup ham ürün bakiyesi elde edildi. Bakiyenin tamamen çözücüsü giderildiğinde, NMR ve IR alma işlemine geçilip, ürünün yapı tahmini ve saflık kontrolüne geçildi. Saf olmayan ürünler kolon kromatografisi ile uygun bir sistemde saflaştırıldı. Saflaşan ürünlerin tekrar IR ve NMR analizlerinden sonra yapı aydınlatılmaya çalışıldı.

3.3.1.2.3. Asetik asit ile halka açılma reaksiyonu

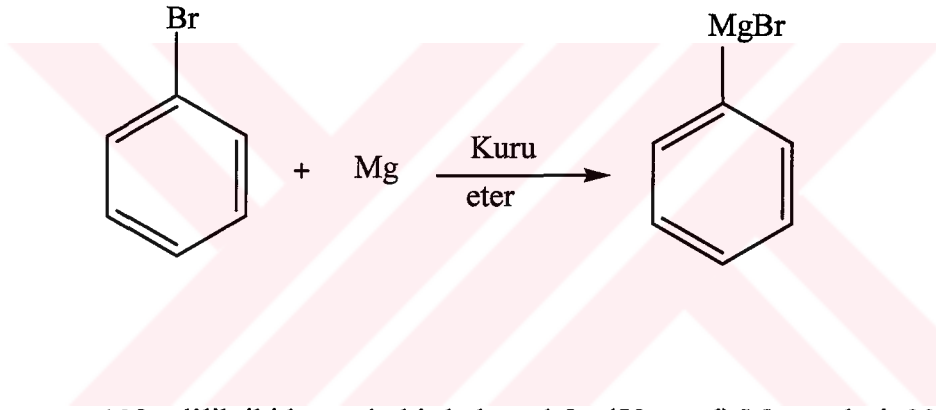


50 ml lik bir behere 1.1 mmol $AgNO_3$ alındı. Üzerine 3 -4ml DMF veya DMSO eklendi ve karıştırılarak $AgNO_3$ in çözünmesi sağlandı. 100 ml lik bir balona ise alkenden sentezlenen dibromo bileşiği alındı. 2 ml asetik asidin balona eklenmesiyle dibromo bileşiği çözüldü. Beherdeki $AgNO_3$ çözeltisi balona döküldü. Balon $60^\circ C$ lik su banyosunda manyetik karıştırıcı ile karıştırılmaya bırakıldı. Reaksiyonun gidişi TLC ile takip edildi. Halkaların gerginliğine göre 1-3 gün arasında reaksiyona son verildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra yaklaşık 30-40 ml suya döküldü. Karışım ekstraksiyon balonuna alınıp 10 'ar ml eter ile 3 defa ekstraksiyon yapıldı. Eter fazları toplandı ve doygun $NaHCO_3$ çözeltisi ile nötralleştirildi. Bu işlemten sonra doygun tuz çözeltisi ile yıkanan eter fazı $CaCl_2$ üzerinde kurutuldu. Süzme işleminden sonra eter uçuruldu ve elde edilen maddenin ^1H NMR'ı ve IR'si alınıp ürünün yapısı tahmin edilmeye çalışıldı. Saf olmadığı anlaşılan ürünün uygun çözücüsü seçilip kolon kromatografisi ile saflaştırma işlemi yapıldı. Saflaştırılan ürünün ^{13}C , COSY, DEPT spektrumları da alınıp yapının doğruluğu ispatlanmaya çalışıldı. Gerek duyulduğunda kütle spektrumu da alındı.

3.3.2. 1 Alkil- sikloheksenlerle yapılan çalışmalar

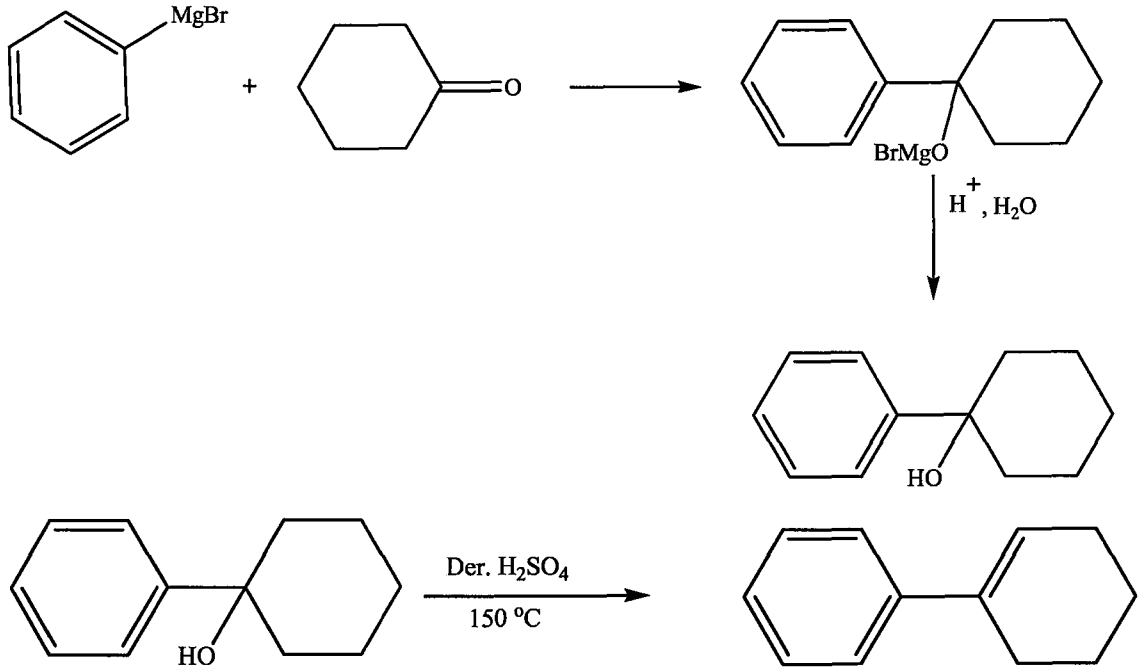
5 farklı basit alkenden oluşan dibromobileşikleri, AgNO_3 ile H_2O , CH_3OH ve CH_3COOH 'li ortamda farklı çözücü sistemlerinde açılmıştır. Bu bölümde 2 dallı sikloheksen, 1-fenilsikloheksen ve 1-metilsikloheksen elde edilerek, bu alkenler bromoform ve potasyum tersiyerbütoksit ile reaksiyona sokulmuştur. Oluşan dibromosiklopropan yapıları, AgNO_3 ile H_2O , CH_3COOH ortamlarında farklı çözücü sistemlerinde açılmaya çalışıldı. Yapı dallı olduğu için birden fazla ürünün oluşması beklenmektedir.

3.3.2.1. Deney : 1-Fenil sikloheksen eldesi



100 ml'lik iki boyunlu bir balona 1,2g (50mmol) Mg rendesi, 20 ml kuru eter ve iyot kristali eklendi. Balonun bir ucuna damlatma hunisi, bir ucuna geri soğutucu takılarak azot gazı altında çalışıldı. Damlatma hunisine ise 6.28g (40mmol) brombenzen 10 ml eterdeki çözeltisi konup, birkaç damlası balona ilave edildi. Karıştırılıp, reaksiyonun başlayıp başlamadığı kontrol edildi. Reaksiyonun başlaması için hafifçe ısıtıldı. Reaksiyon başlayınca ısıtma işlemi kesildi ve brombenzenin damla damla eklenmesine izin verildi. Reaksiyon Mg'un tamamen kaybolmasına kadar sürdürüldü.

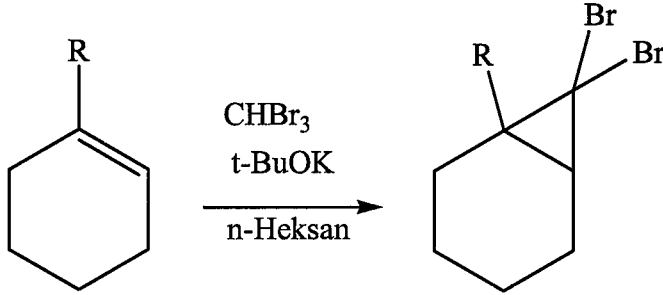
Grignard reaktifi hazırlandıktan sonra, damlatma hunisinden hemen 3.92g (40 mmol) sikloheksanon yavaş yavaş, dıştan soğutulan balona ilave edildi. Reaksiyon tamamlanınca, karışım, seyreltik asitli buz içine dökülerek hidroliz edildi. Eterle ekstraksiyon işleminden sonra, eter fazı CaCl_2 üzerinde kurutuldu. Süzüldü ve eter rotevaporatörde uçurularak alkol elde edildi. Alkolün varlığı IR'de yayvan OH piki ile anlaşıldı.



Oluşan 1 fenil sikloheksanol, 50 ml'lik balona alınarak, 1ml H_2SO_4 ilavesi ile vakum destilasyonu yapılarak alken yapısına dönüştürüldü. Varlığı IR ve NMR ile kanıtlandı.

Aynı yöntemle, 1-metil, 1-sikloheksanol de elde edildi. Bu dallı yapılar bromoform ve potasyum tersiyer bütosit ile reaksiyona girerek dibromosiklopropan halkaları oluşturuldu.

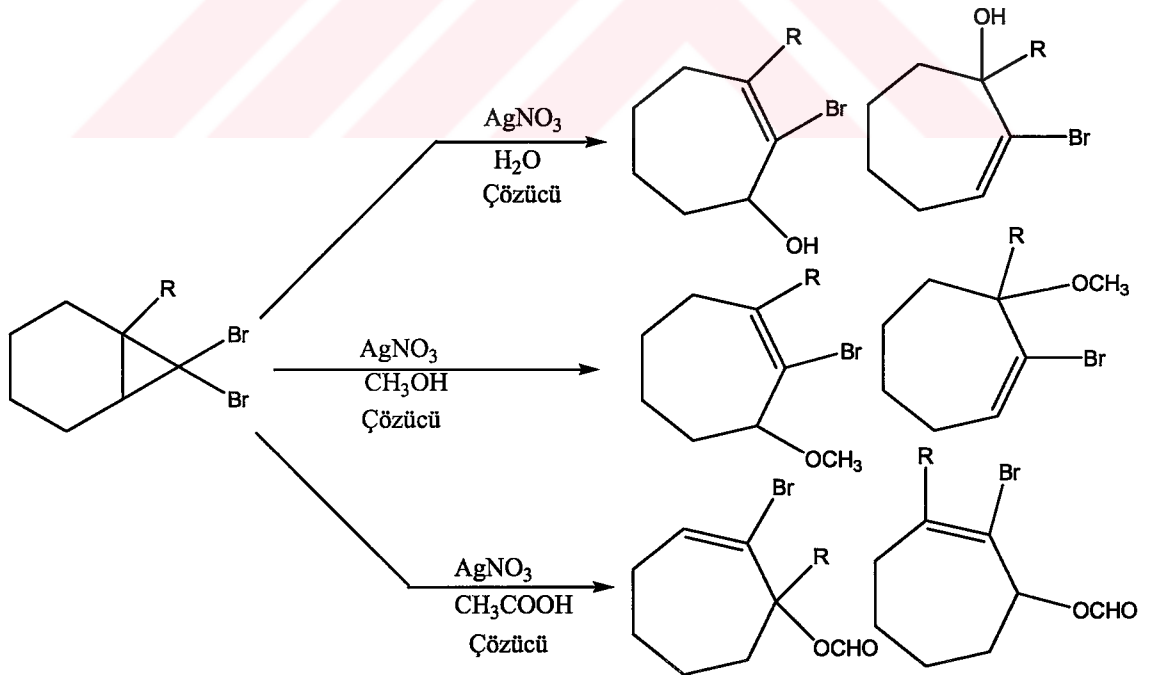
3.3.2.2. Deney : 1- Alkil sikloheksenden dibromosiklopropan eldesi



$R = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$

Daha önce anlatılan dibromosiklopropan sentezine paralel olarak reaksiyon gerçekleştirildi.

3.3.2.3. Deney : 1- Alkil 7,7 dibromo bisiklo [4,1,0] heptan' ın halka açılma reaksiyonu



Dallı olmayan sikloalkenlerin halka açılma reaksiyonundaki işlemler dallı alkenlere de uygulandı ve yukarıda gösterilen ürünlerin oluşması hedeflendi.

BÖLÜM 4

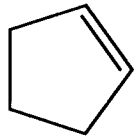
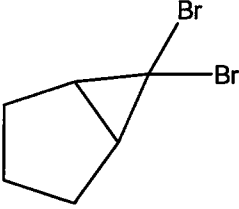
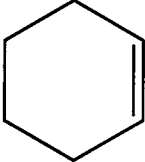
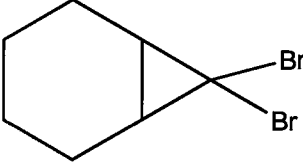
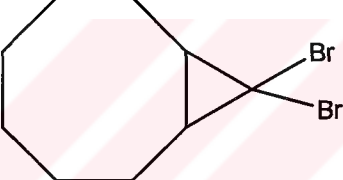
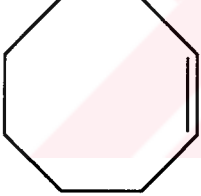
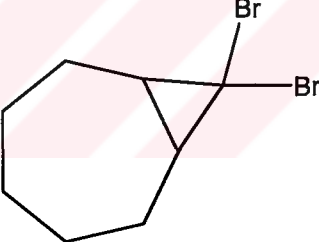
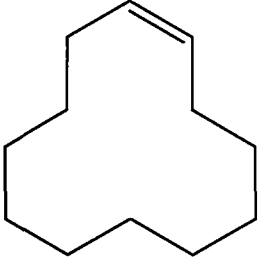
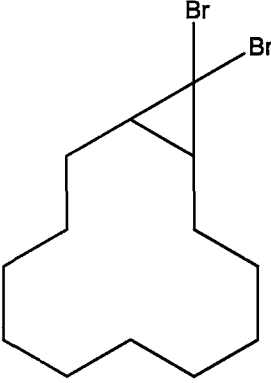
DENEYLER VE SONUÇLAR

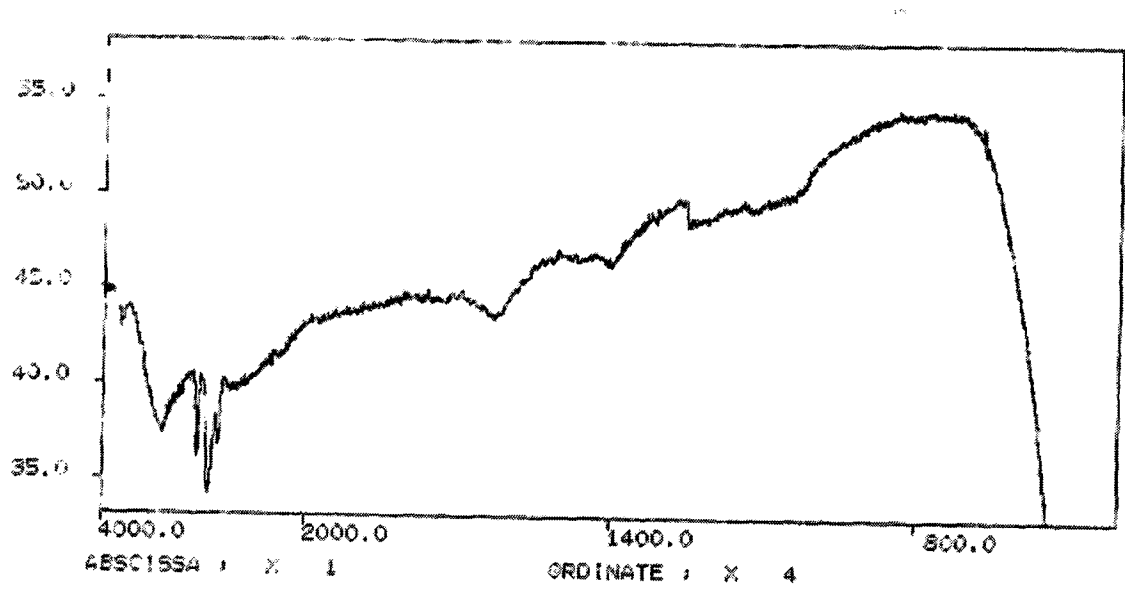
4.1. Siklo Alkenlerle Yapılan Çalışmalar

Siklopenten, sikloheksen, siklohepten, siklookten, siklododesen ile dibromokarben reaksiyona sokularak dibromosiklopropan halkası 3.3.1.1 de anlatılan yöntemle elde edilmiştir. Oluşan dibromosiklopropan halkaları AgNO_3 ile H_2O , metanol, asetik asit ortamlarında farklı çözücü sistemlerinde ayrı ayrı açılmıştır.

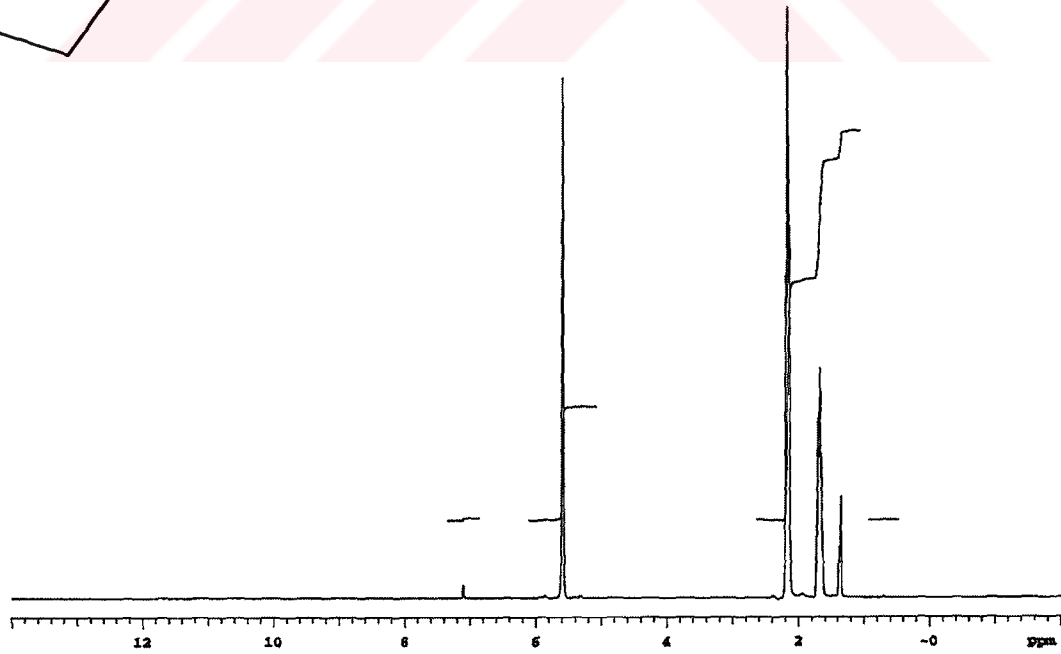
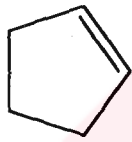
Ürünler kolon kromatografisi saflaştırılmıştır. Ürünlerin ayrı ayrı IR, NMR spektrumları alınarak yapıları aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Tablo 4.1.1. Dibromosiklopropanların Oluşumu ile ilgili Veriler

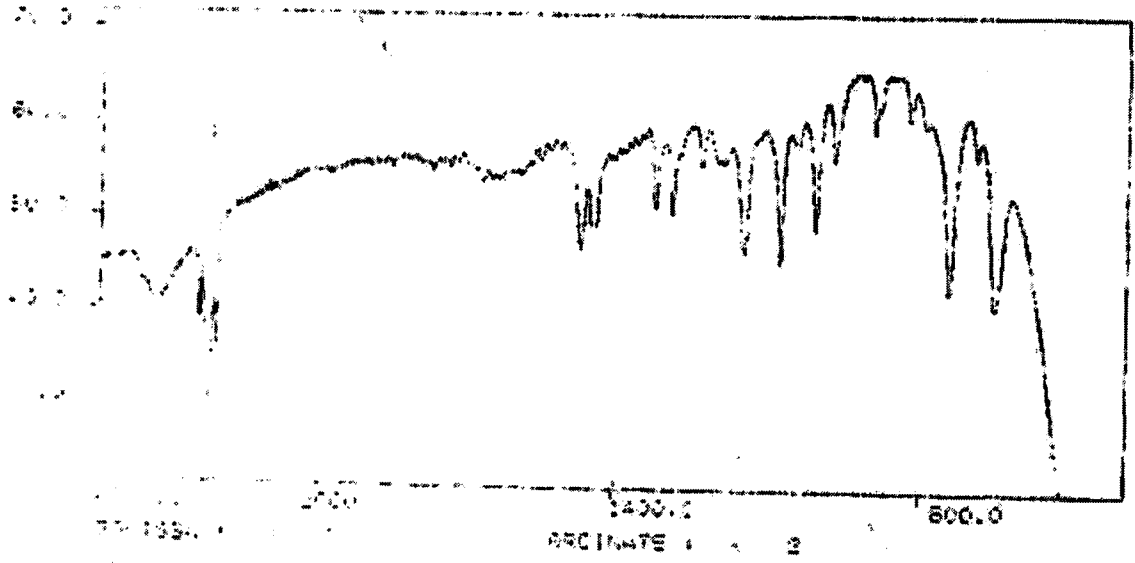
Başlangıç Maddesi	Ürün	Verim	IR	NMR
		% 81	2928 969 2864 745 1600 652 1462 1440 1075	2.25-2.07 (t, 2H) 2.07-1.40 (m, 6H)
		% 68	2944 963 2864 777 1603 640 1462 1164	2.06-2.07 (dt, 2H) 1.99-1.78 (m, 4H) 1.62-1.21 (m, 4H)
		% 70	2944 969 2688 790 1600 656 1452 1129	2.23-2.28 (dt, 2H) 1.86-1.50 (m, 4H) 1.39-1.14 (m, 6H)
		% 76	2928 934 2864 761 1465 656 1446 1164 1145	2.08-2.01 (dt, 2H) 1.69-1.34 (m, 4H) 1.33-1.07 (m, 8H)
		% 77	2944 2864 1603 1462 1116 972 755 656	2.17-2.02 (t, 2H) 1.66-1.18 (m, 20H)



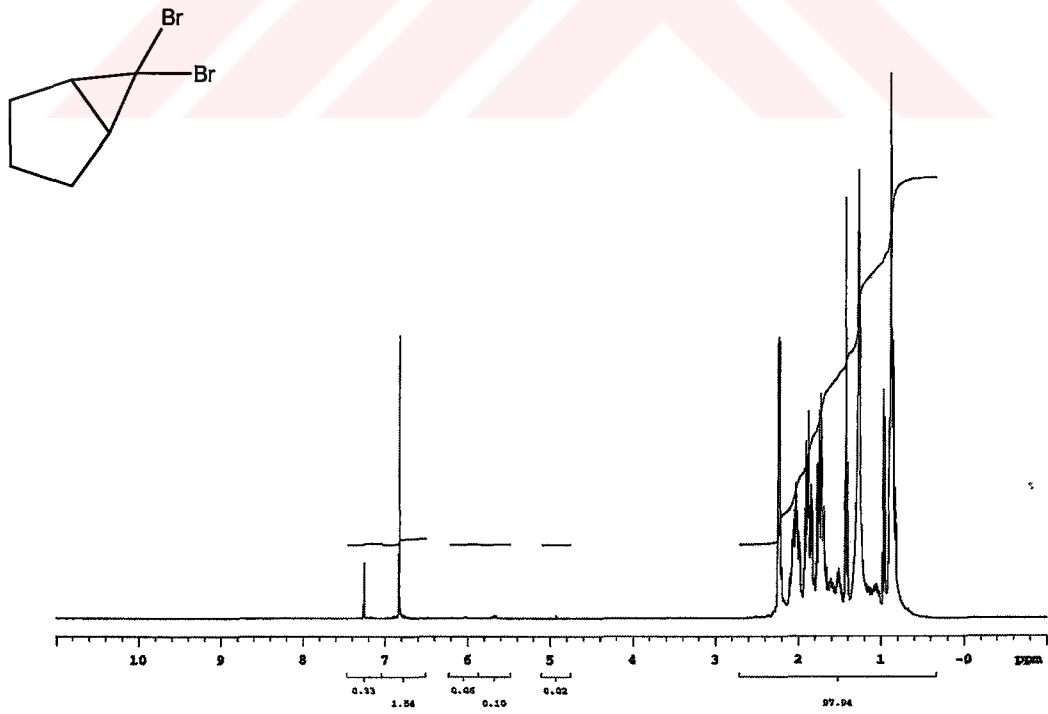
Şekil 4.1.1. Siklo pentenin IR spektrumu



Şekil 4.1.2. Siklo pentenin NMR spektrumu

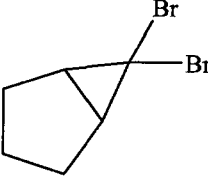
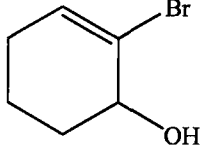
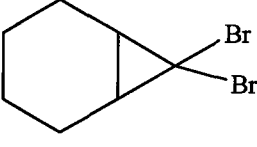
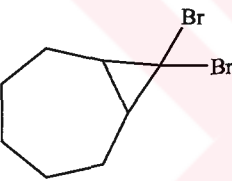
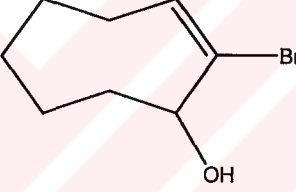
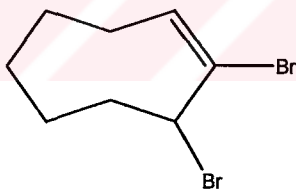
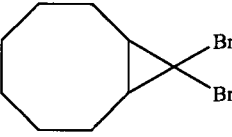
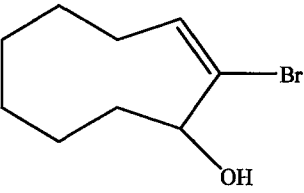
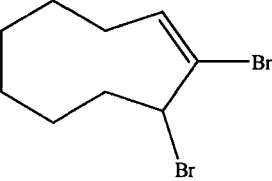


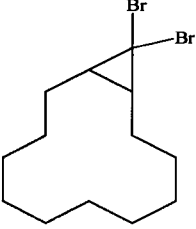
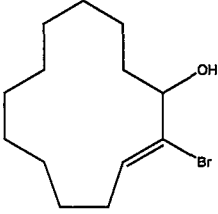
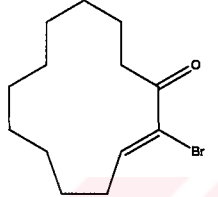
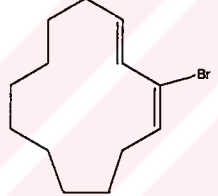
Şekil 4.1.3 6,6-dibromobisiklo [3,1,0] heksanın IR spektrumu



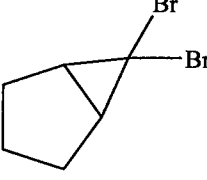
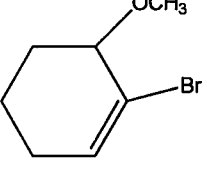
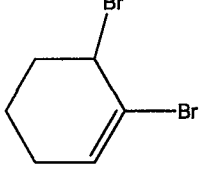
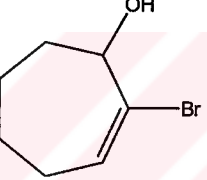
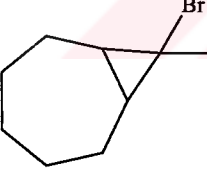
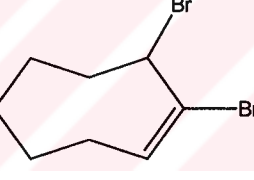
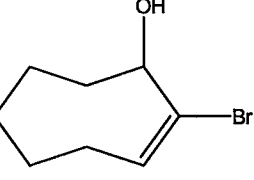
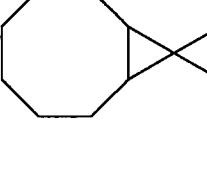
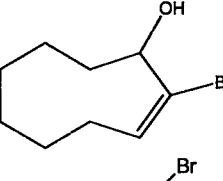
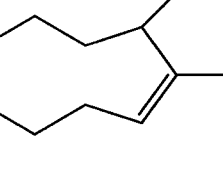
Şekil 4.1.4. 6,6-dibromobisiklo [3,1,0] heksanın NMR spektrumu

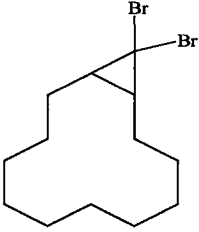
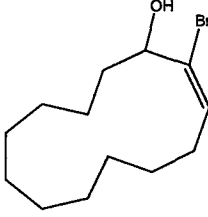
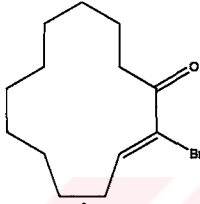
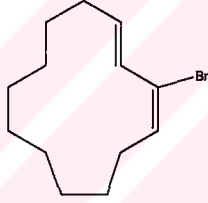
Tablo 4.1.2. Dibromo Siklopropan Bileşiklerinin H₂O da Açılma Reaksiyon Ürünlerinin Spektrum Verileri

Dibromo Bileşiği Ve Çözücü	Ürün	Verim	IR (cm ⁻¹)	NMR (ppm)
 Aseton	 	% 32	3376 1161 2944 937 2880 832 1638 748 1436 700.8 1280	6.130 (t, 1H, j= 4.4) 4.137 (t, 1H, j = 4.4) 2,480 (s, 1H) 2.152-1.562 (m, 6H)
 DMSO	Reaksiyon Gerçekleşmedi			
 DMF	 	% 75	3424 1123 2944 979 2880 848 1638 739 1449 652	6.342 (t,1H j=9.08) 6.22,t,1H, j=8.8) 5.734 (m, 2H) 2.694-1.127 (m, 20
 Aseton	 	% 20	3376 835 2928 726 2848 598 1638 1449 1164 1043 950	6.3(t,1H,j=8.) 5.575(dd, 1H, j= 5.28, 10.2, 4.8) 4.7 (t, 1H, j= 7.48, 7.92) 4.02 (dd, 1H, j= 4.4, 10.8, 4.83) 2.472-0.953 (m, 24H)

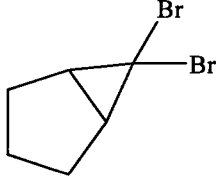
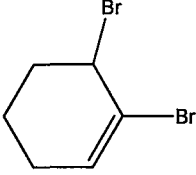
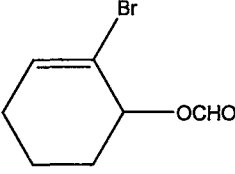
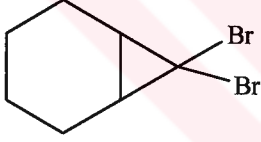
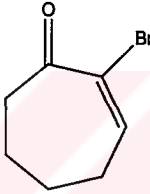
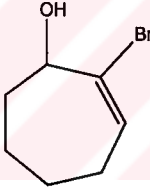
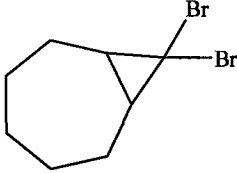
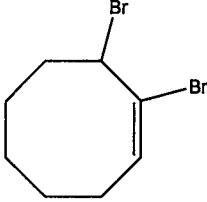
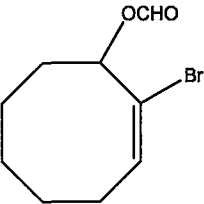
Dibromo Bileşiği Ve Çözücü	Ürün	Verim	IR (cm ⁻¹)	NMR(ppm)
 DMF, DMSO		% 14.5	3408 960 2960 672 2864 1644 1446 1161	5.92 (dd, 1H, j= 5.28, 9.24) 4.036 (t, 1H, j= 6.6) 2.380-1.051 (m, 20H)
		% 22.7	3440 1132 3024 1075 2944 758 1718 665 1673 579 1603	7.7 (dd, 1H j= 3.08, 5.5) 7.52 (dd, 1H j= 3.5, 5.5) 7.18 (t, 1H j= 7.5) 4.22 (dt, 1H j= 5.3, 3.5, 5.7) 2.756 (t, 2H j= 6.6) 2.11-2.447 m, 2H) 1.8- 1.18 (m, 34H)
				

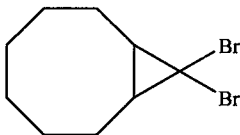
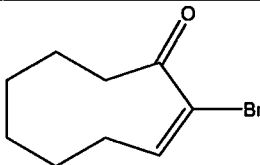
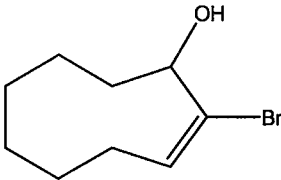
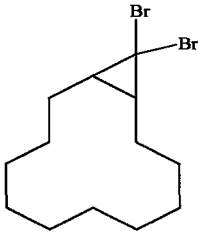
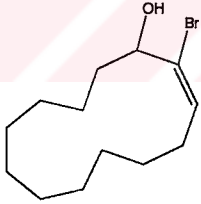
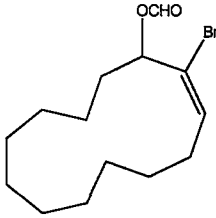
Tablo 4.1.3. Dibromo Siklopropan Bileşiklerinin CH₃OH da Açılma Reaksiyonu Ürünlerinin Spektrum Verileri

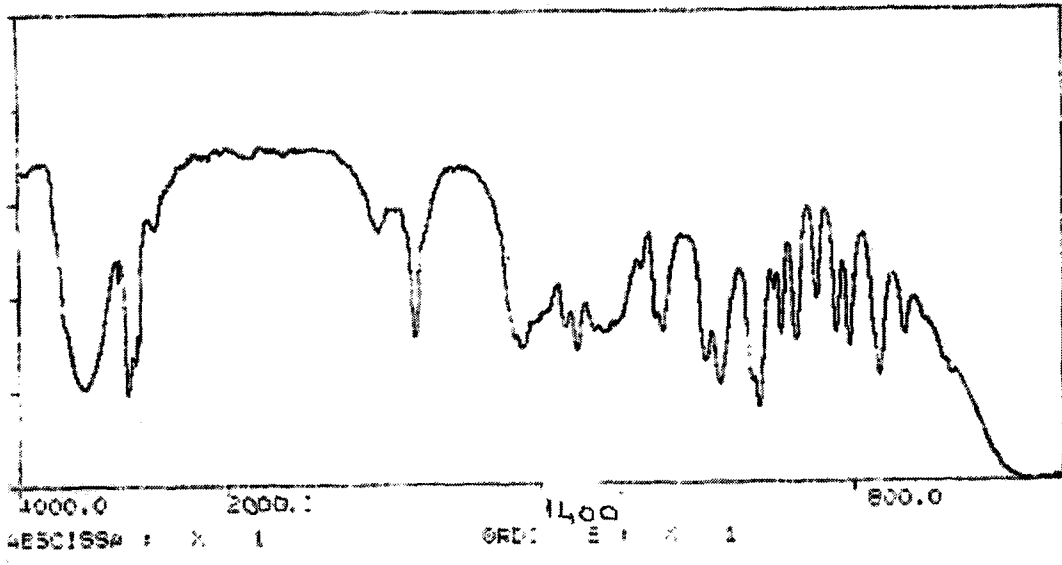
Dibromo Bileşiği Ve Çözücü	Ürün	Verim	IR (cm ⁻¹)	NMR (ppm)
 Aseton		% 20.8	2960 995 2848 860 1638 806 1436 755 1094	6.20 (t, 1H, j=3.72) (t, 1H, j=2.6) 3.42 (s, 3H) 1.51-2.16 (m, 6H)
		% 12.4	2960 998 1625 851 1440 762 1158 691 1091 617	6.48 (dd, 1H j= 3.0, 5.1)) 5.53 (t, 1H, j=1.15) 2.28-1.626 (m, 6H)
 DMSO		% 15.7	3408 1443 2944 1340 2864 1164 1673 931 1632 758	6.32 (t, 1H j= 6.6) 4.45 (d, 1H j= 7.01) 2.19-1.18 (m, 8H)
 DMF		% 37.5	2928 790 1673 736 1635 656 1449 1270 1177 1126 1046 966 918 851	6.23 (dt, 2H j=8.4, 4.4, 2.7) 5.68 (dd, 1H j= 5.3, 10) 5.11 (dd, 1H j=7.5, 9.0) 2.65-1.2 (m, 20H)
				
 DMSO	 	% 27.7	3408 836 2928 758 2864 668 1708 595 1638 1456 1216 1036	6.17, (t, 1H j=9.23) 6.024, (dd, 1H, j=5.28, 10.5, 5.7) 4.71, (t, 1H, j= 7.48, 7.92) 4.0, (dd, 1H, j= 4.4, 4.8, 11) 2.48-1.26 m, 28H)

Dibromo Bileşiği Ve Çözücü	Ürün	Verim	IR (cm ⁻¹)	NMR (ppm)
 DMF, DMSO		% 40	3392 912 2944 758 2880 665 1635 1452 1171	6.01,(dd, 1H, j=5.3, 4.94, 9) 4.1 (dd,1H j= 6.36, 8) 2.37, (m, 20H)
	 	% 11	3440 3024 2944 1718 1673 1603 1132 1075 758 665 579	7.7 (dd, 1H j= 3.08, 5.5) 7.52 (dd, 1H j= 3.5, 5.5) 7.18 (t, 1H j= 7.5) 4.22 (dt, 1H j= 5.3, 3.5, 5.7) 2.756 (t, 2H j= 6.6) 2.11-2.447 m, 2H) 1.8- 1.18 (m, 34H)

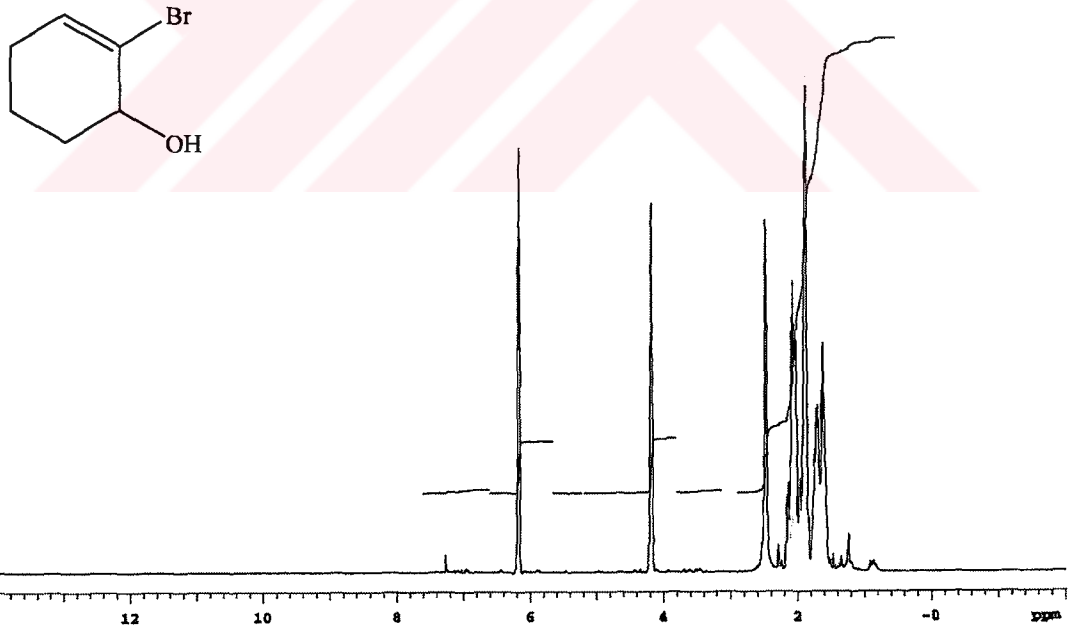
Tablo 4.1.4. Dibromo Siklopropan Bileşiklerinin Asetik Asitte de Açılma Reaksiyonu Ürünlerinin Spektrum Verileri

Dibromo Bileşiği Ve Çözücü	Ürün	Verim	IR (cm ⁻¹)	NMR (ppm)
 DMF		% 32	2944 1052 2848 944 1628 851 1436 755 1161 688	6.48 (dd, 1H, j= 3.22, 5.3) 5.51 (dd, 1H, j= 1.17, 3.41) 2.265-1.517 (m, 6H)
		% 25	2960 944 1673 755 1632 736 1440 691 1164 620	6.36(dd, 1H, j= 3.22, 5.4) 5.51 (dd, 1H, j= 1.17, 3.41) 2.25-1.25 (m, 6H)
 DMSO		% 11.2	2960 1161 2880 953 1676 886 1603 854 1449 755	7.26 (t, 1H j=6.6) 2.66 (t, 2H, j= 1.8) 2.38 (q,2H, j=1.32)
		% 17	3456 732 2928 1640 1446 1164 889	4.4 (dd, 1H j= 8, 2.7) 6.25 (t, 1H, j=6.6, 5.9) 1.127-2.2 (m, 8H)
 DMF		% 25	2944 998 1635 854 1449 752 1280 684 1123	6.34 (t, 1H j=8.8) 5.73 (dd, 1H j= 5.57, 6.16, 10.7) 2.272 (t, 2H) 1.82 (m,4H) 1.416 (qi, 4H)
		% 3.8	2944 950 2864 880 1724 848 1635 787 1449 736 1171 1014	8.02 (s, 1H) 6.19 (t,1H j=8.5) 5.725 (dd, 1H j=4.7, 11.17) 2.21qi,2H j=3.25, 7.622, 938) 1.87-1.52(m, 4H) 1.335 (m, 4H)

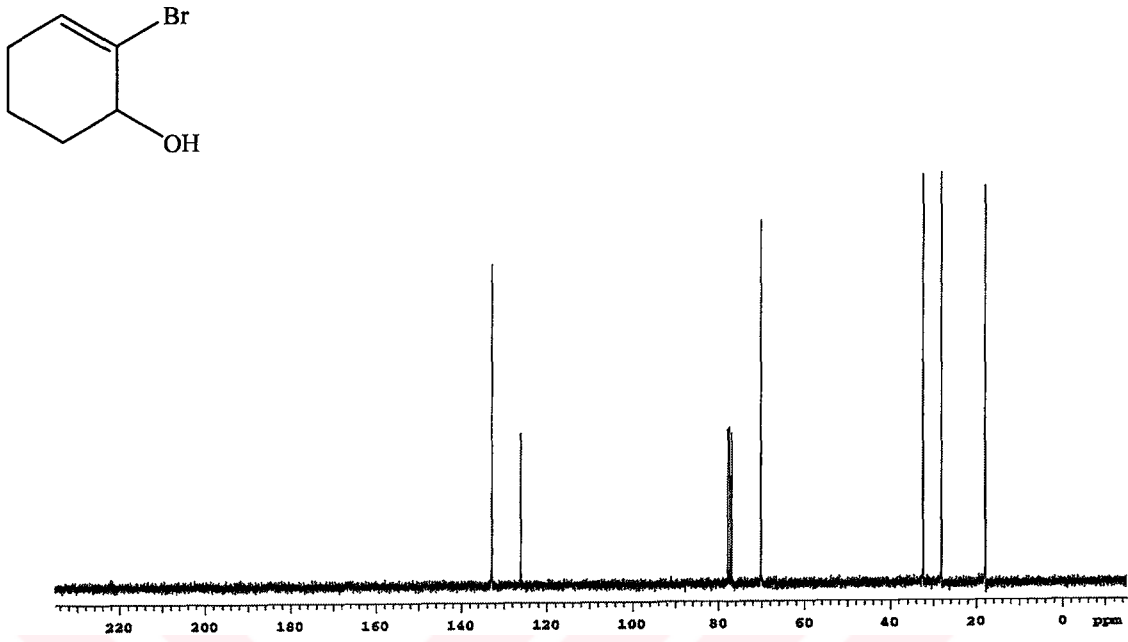
Dibromo Bileşiği Ve Çözücü	Ürün	Verim	IR (cm ⁻¹)	NMR (ppm)
 DMSO	 % 5		2944 928 2864 758 1699 668 1667 1468 1216	6.54 (t, 1H j=8.7) 2.68 (dt, 2H j=1.6) 2.34 (m, 2H) 1.82 (m, 2H) 1.45 (m, 6H)
	 % 41.3		3392 2944 1635 1465 1276 1164 1040 976 816 758	6.19 (t, 1H j= 9.24) 6.02 (dd, 1H 5.28, 11) 4.72 (t, 1H 7.54) 4.02 (dd, 1H 4.4, 11) 2.25- 1.2 (m. 24 H)
 DMF	 % 37		3376 828 2928 742 1644 710 1452 582 1158	5.99 (dd, 1H j= 5.3, 9.2) 4.08 (t, 1H j=6.635, 7.6) 2.4- 1.1 (m, 20H)
	 % 13.6		2944 924 2864 758 1721 668 1648 579 1452 550 1168 1024	7.9 (s, 1H) 6.08 (dd, 1H j= 5.26, 9.3) 5.32 (dd, 1H j= 3.4, 10.1) 2.4- 1.1 (20H)



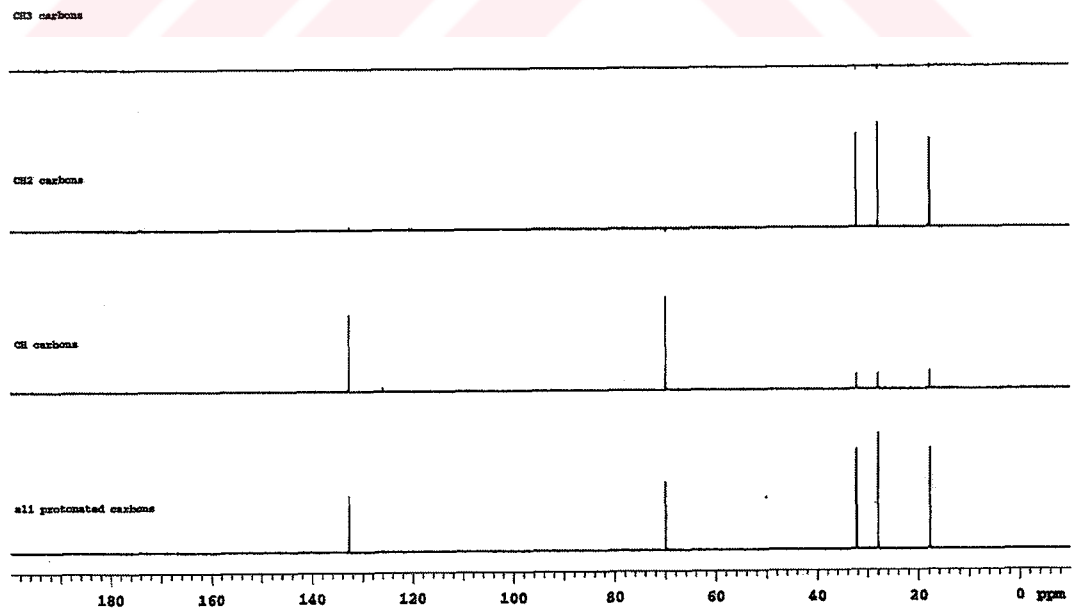
Şekil 4.1.5. 2-bromo2-sikloheksen1-ol IR spektrumu



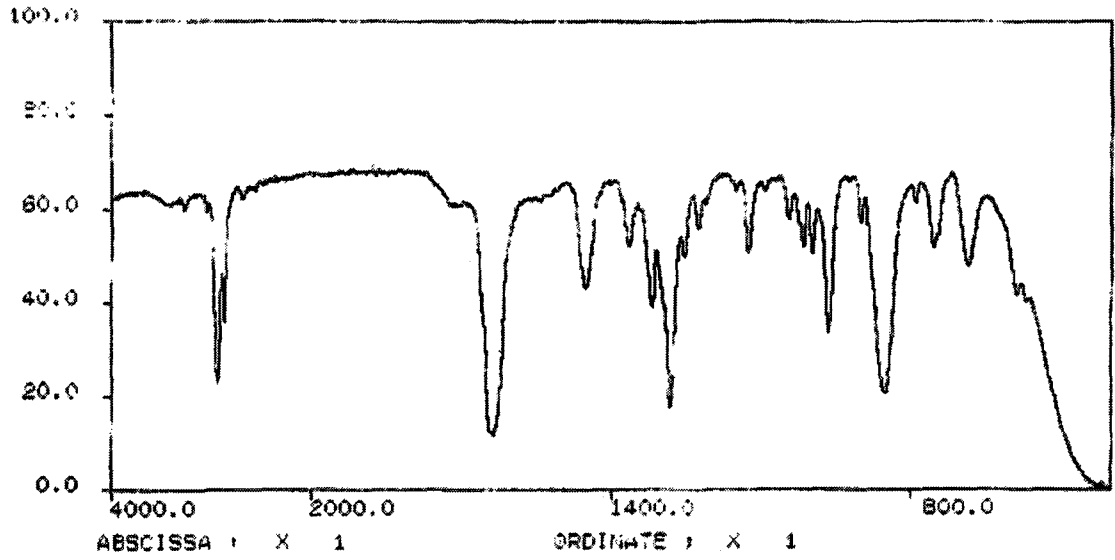
Şekil 4.1.6. 2-bromo2-sikloheksen1-ol ¹H NMR spektrumu



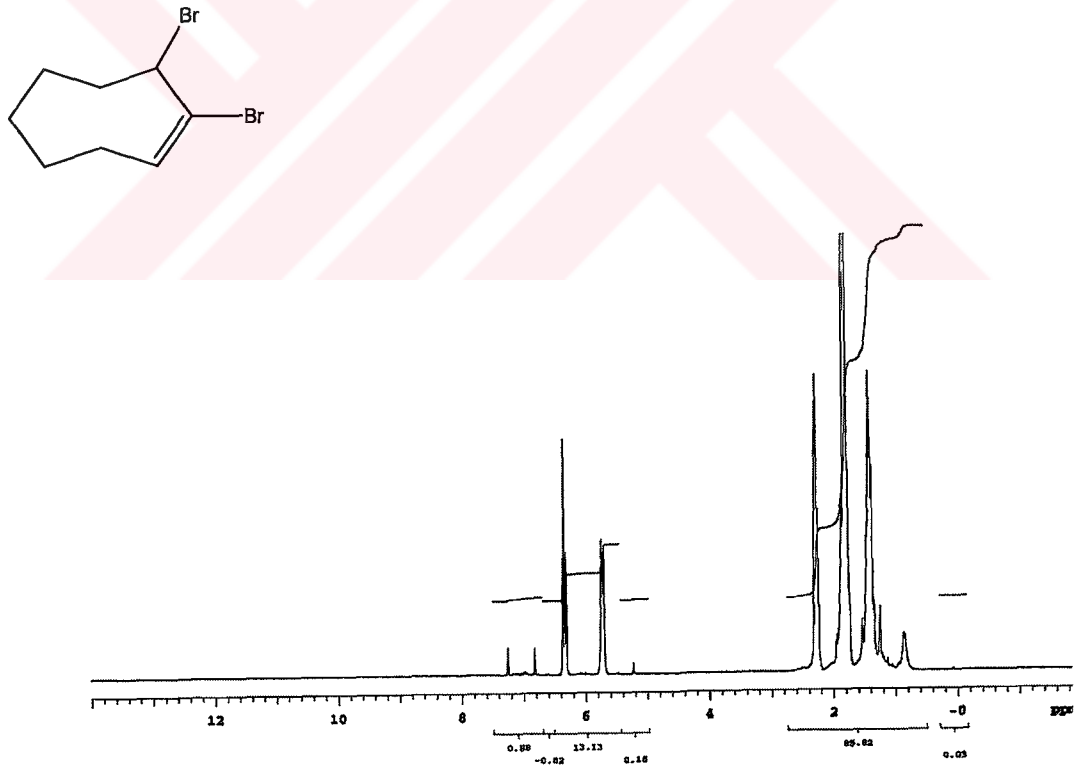
Şekil 4.1.7. 2-bromo2-sikloheksen1-ol ^{13}C NMR spektrumu



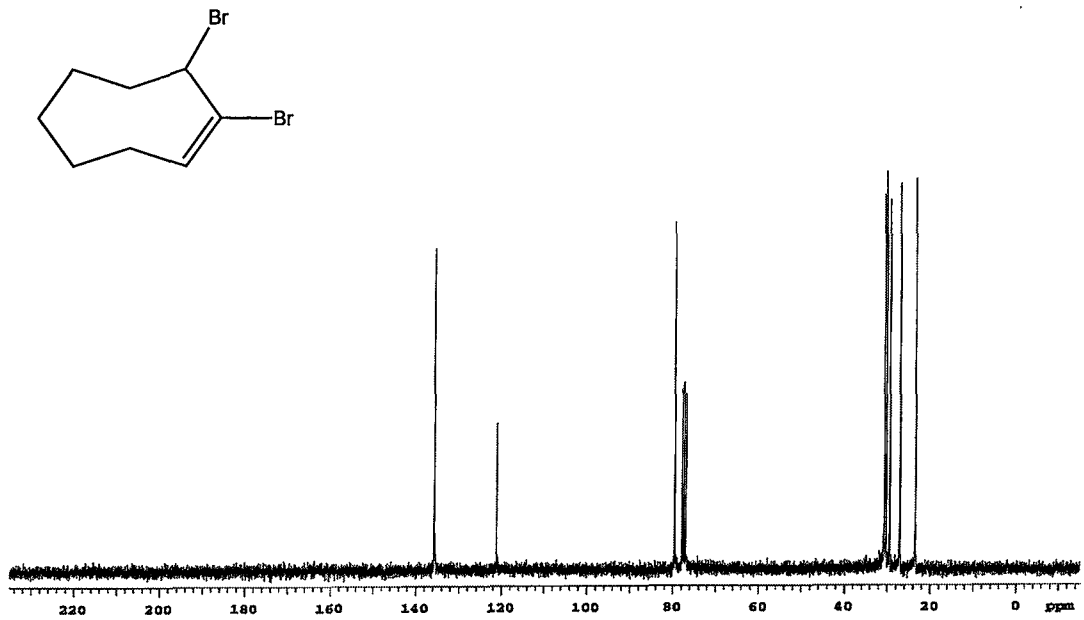
Şekil 4.1.8. 2-bromo2-sikloheksen1-ol 'ün DEPT spektrumu



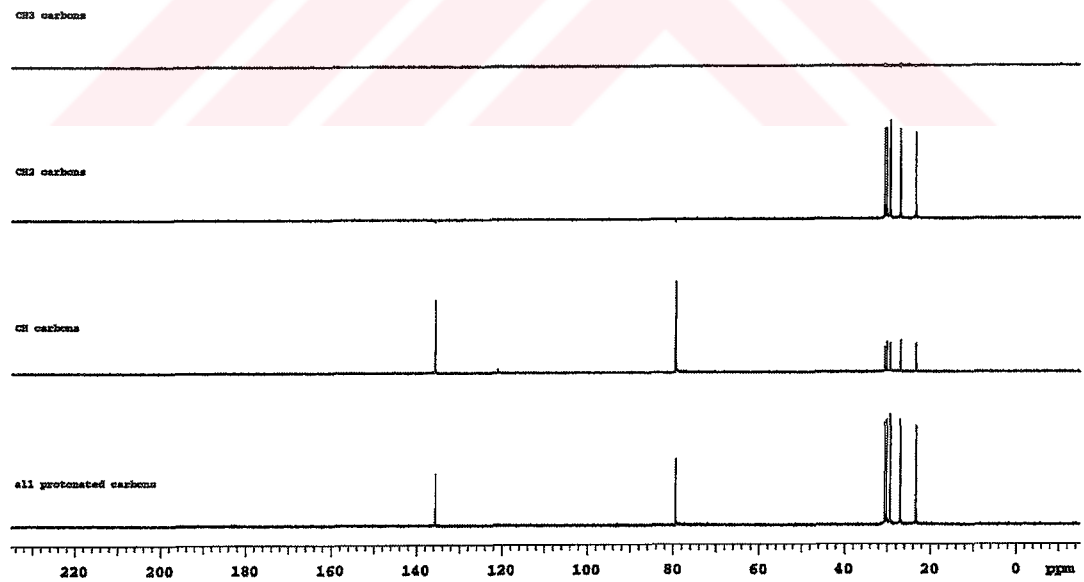
Şekil 4.1.9. 1,8-dibromo1- siklooktenin IR spektrumu



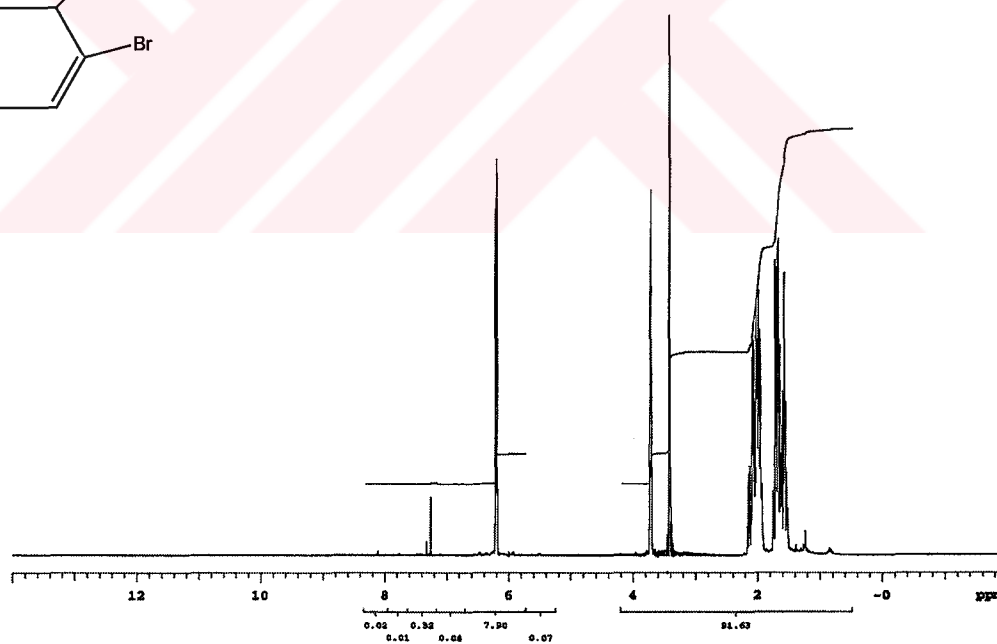
Şekil 4.1.10. 1,8-dibromo1-siklooktenin ^1H NMR spektrumu



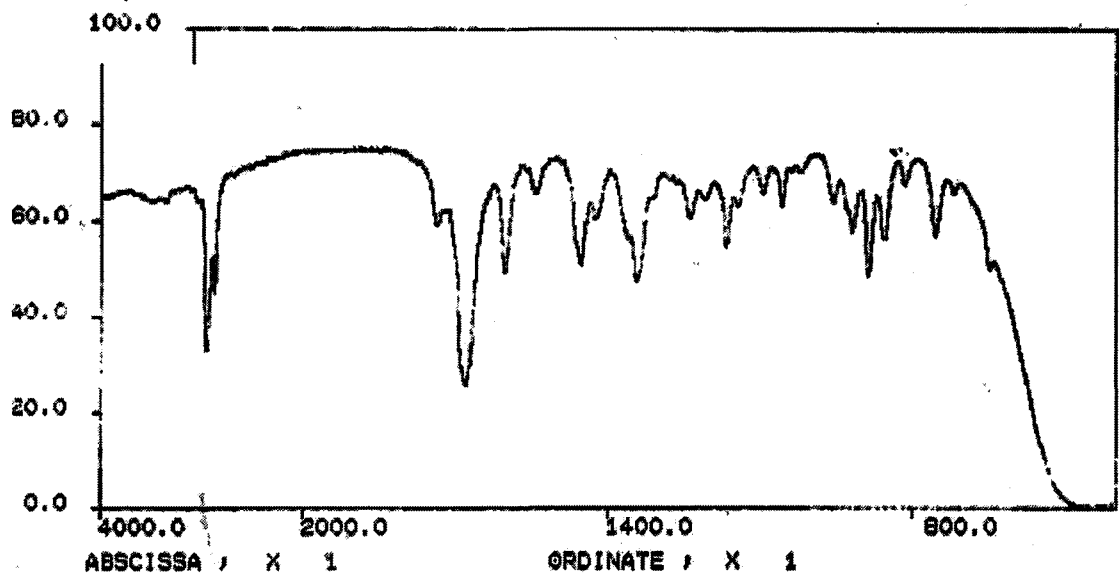
Şekil 4.1.111,8-dibromo1-siklooktenin ^{13}C NMR spektrumu



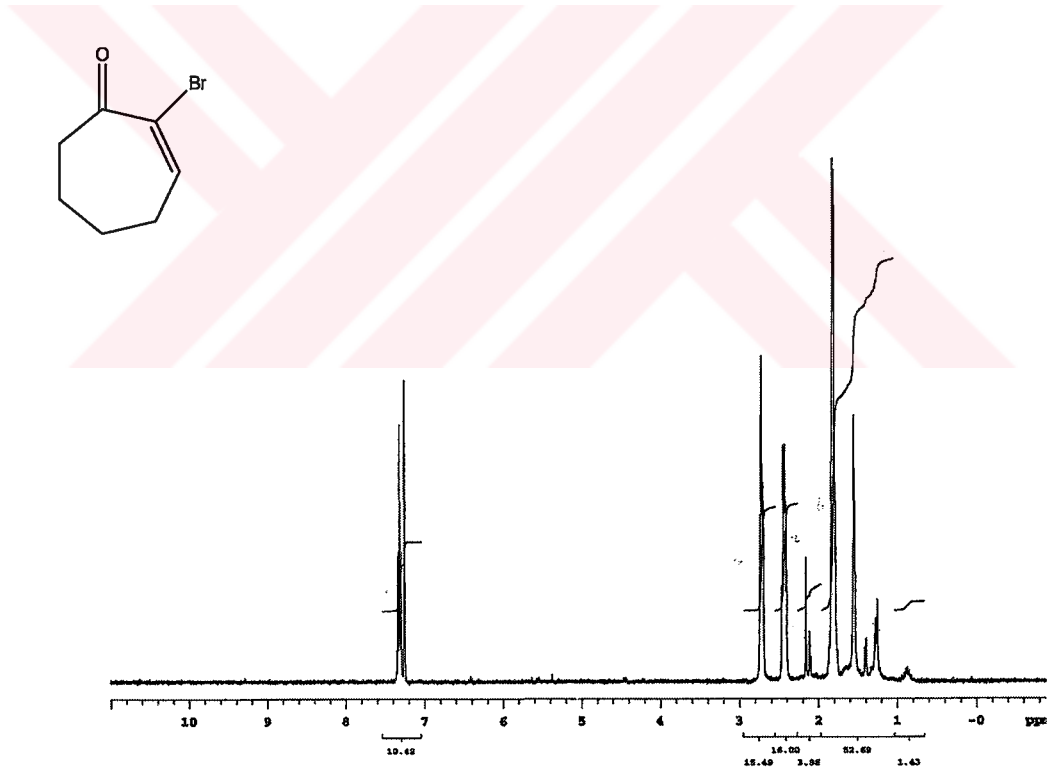
Şekil 4.1.12. 1,8-dibromo1-siklooktenin DEPT spektrumu

COC1C=CC(Br)CC1

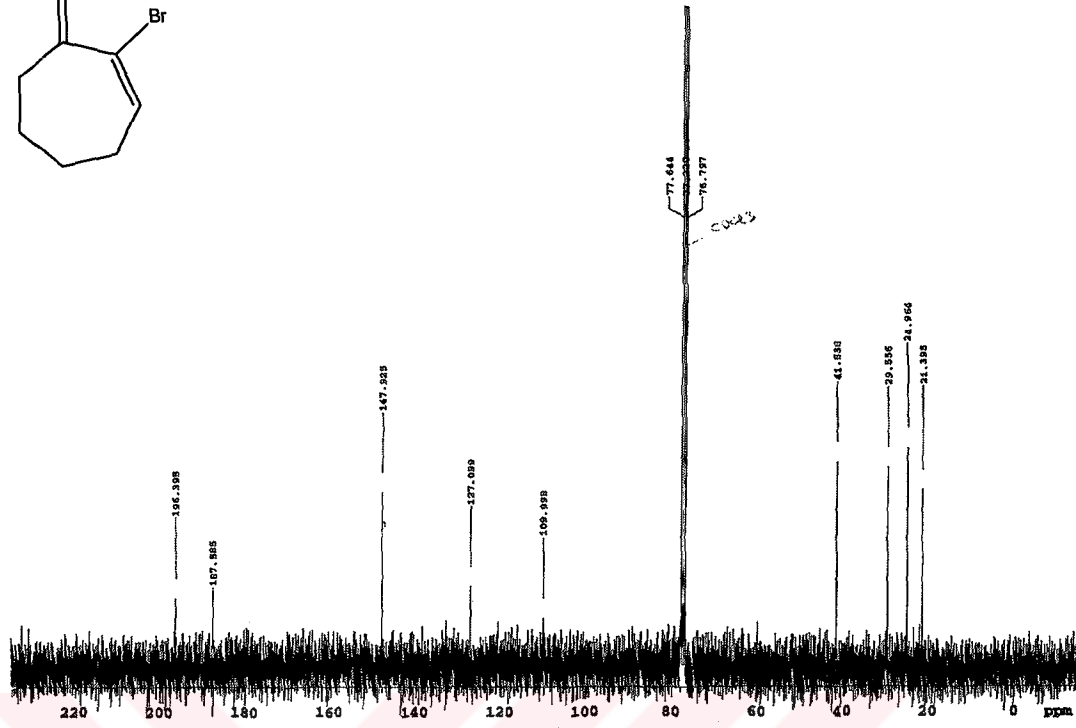
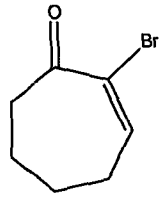
Şekil 4.1.14 1-bromo-6-metoksi 1-sikloheksenin ¹H NMR spektrumu



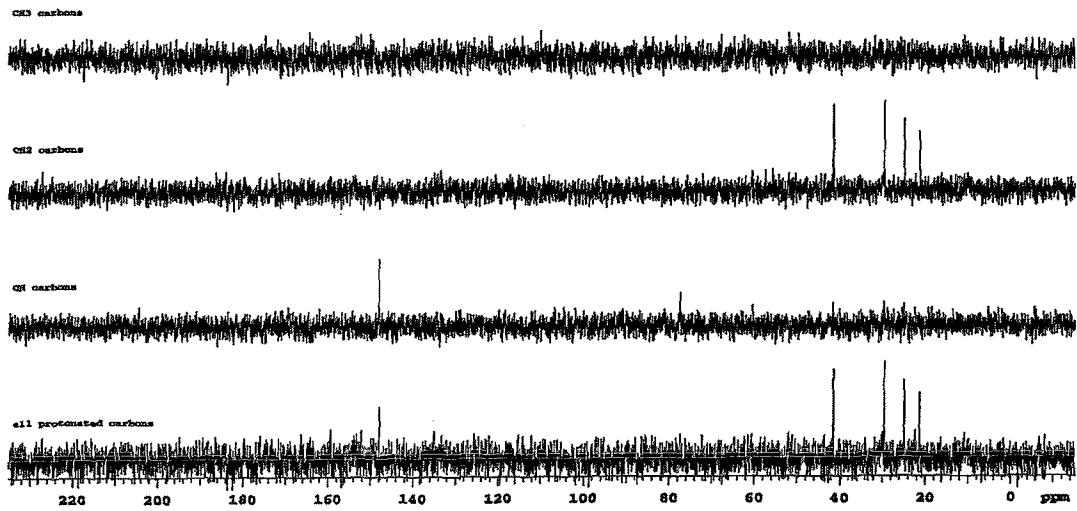
Şekil 4.1.15 2-bromo-2-siklohepten 1-on'un IR spektrumu



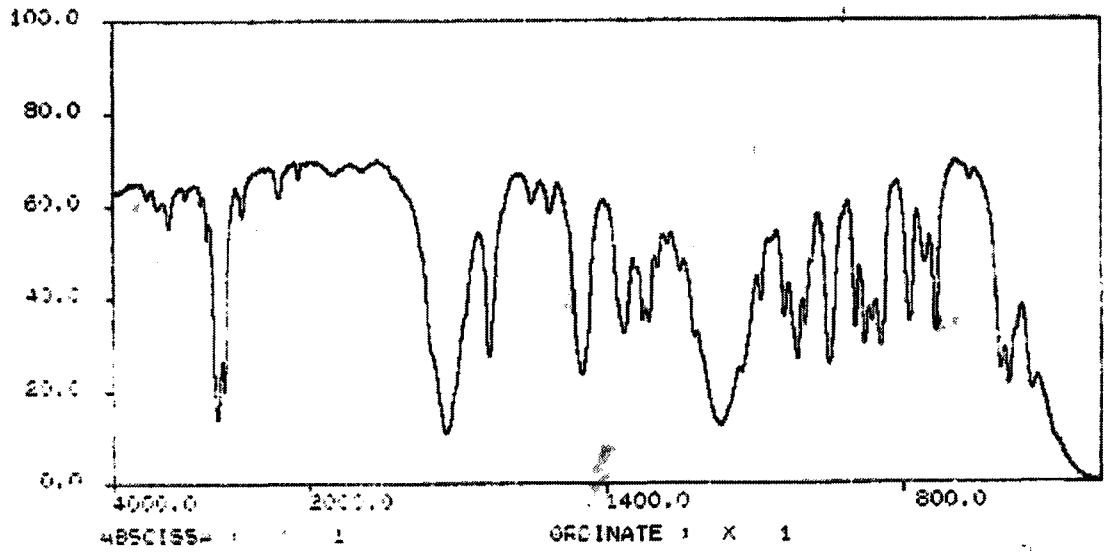
Şekil 4.1.16. 2-bromo-2-siklohepten 1-on'un ^1H NMR spektrumu



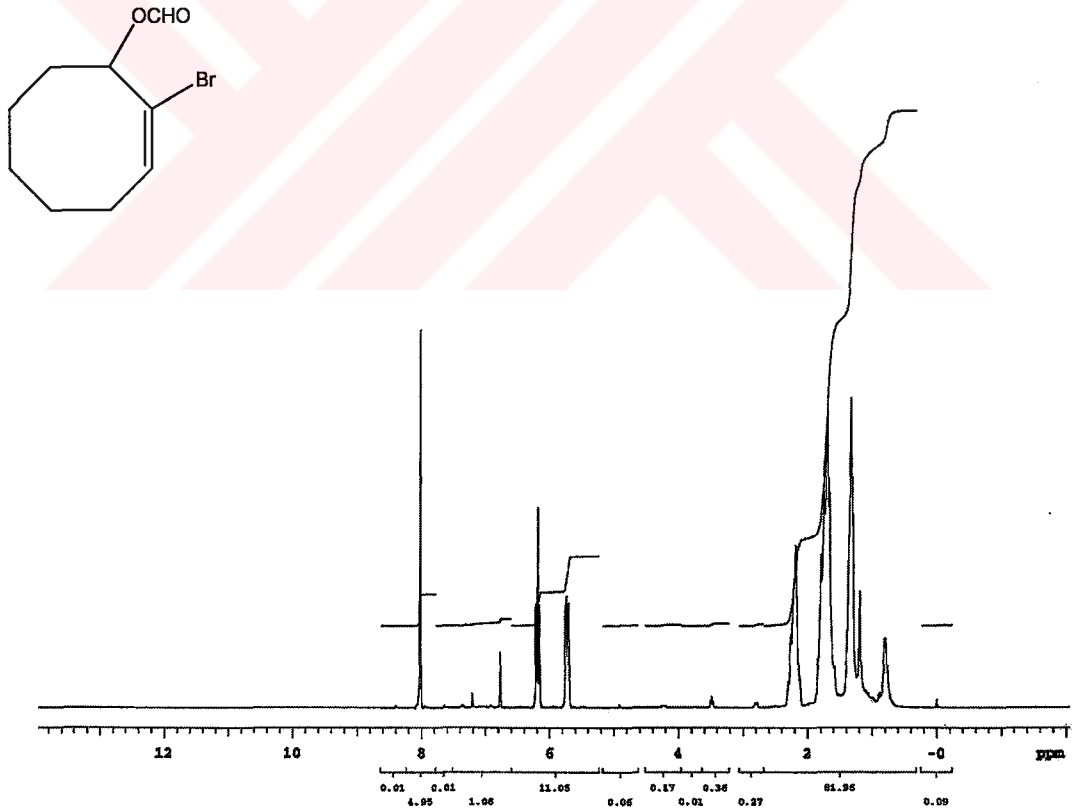
Şekil 4.1.17. 2-bromo-2-siklohepten 1-on'un ^{13}C NMR spektrumu



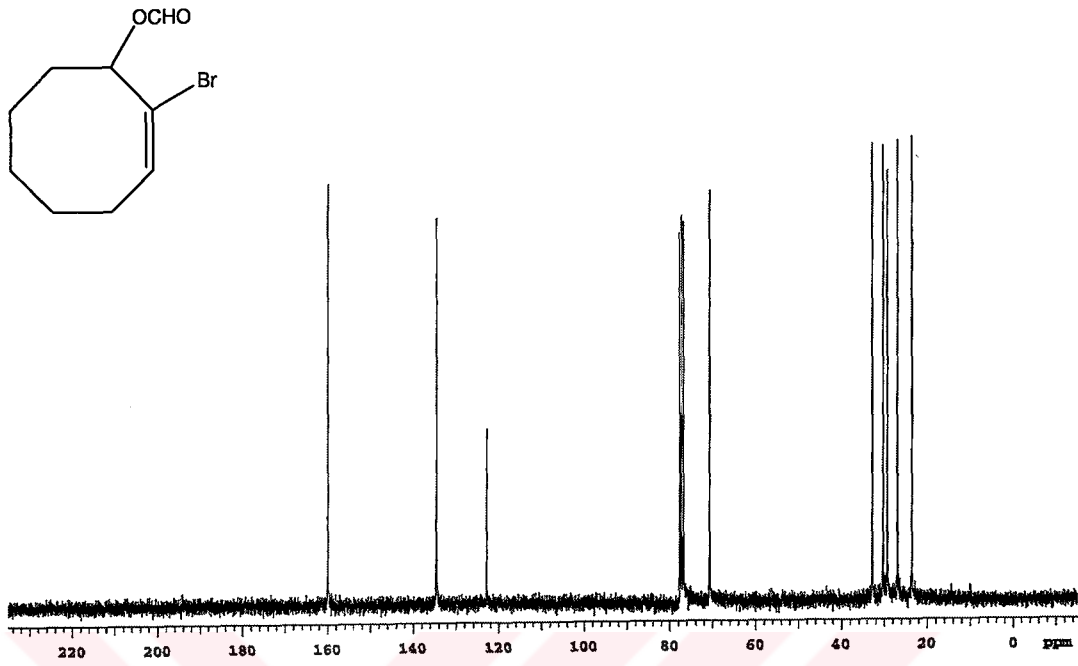
Şekil 4.1.18. 2-bromo-2-siklohepten 1-on'un DEPT spektrumu



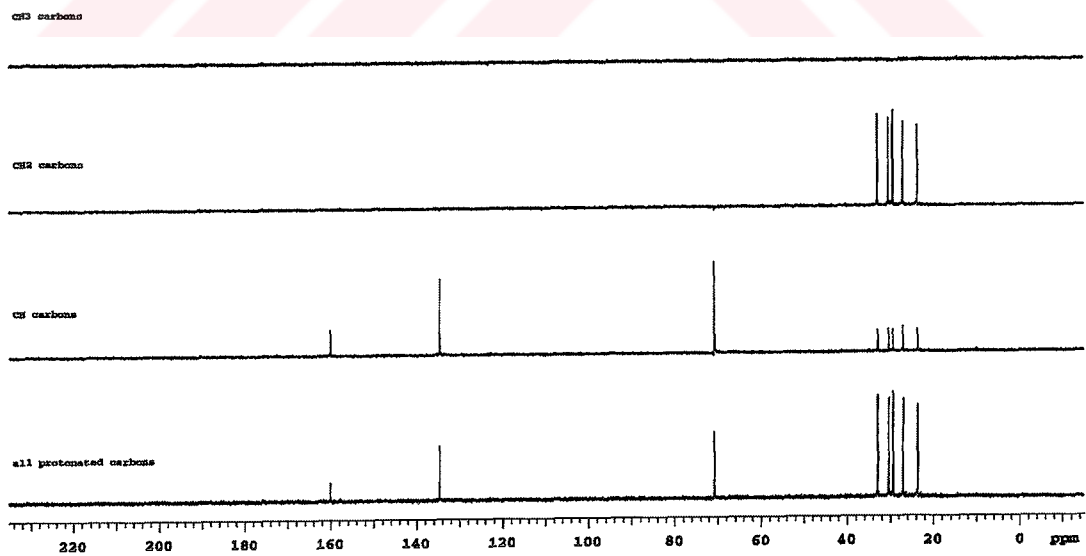
Şekil 4.1.19. 2-bromo-2-sikloooktenil formatın IR spektrumu



Şekil 4.1.20. 2-bromo-2-sikloooktenil formatın ^1H NMR spektrumu



Şekil 4.1.21. 2-bromo-2-siklooktenil formatın ^{13}C NMR spektrum



Şekil 4.1.22. 2-bromo-2-siklooktenil formatın DEPT spektrumu

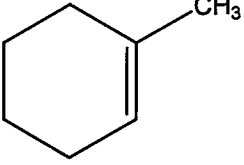
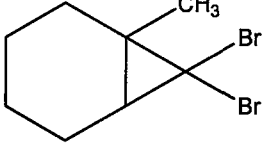
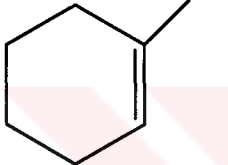
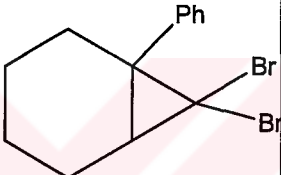
4.2 Dallı Alkenlerle Yapılan Çalışmalar

1-metil-siklopenten ve 1-fenil siklopenten ile dibromokarben reaksiyona sokularak dibromosiklopropan halkası 3.3.1.1 de anlatılan yöntemle elde edilmiştir. Oluşan dibromosiklopropan halkaları AgNO_3 ile H_2O , metanol, asetik asit ortamlarında farklı çözücü sistemlerinde ayrı ayrı açılmıştır.

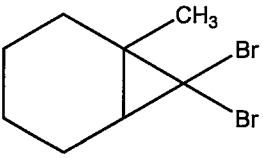
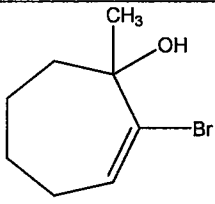
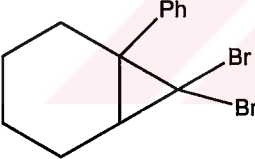
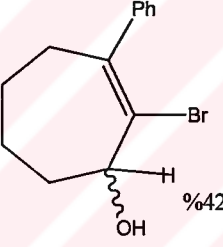
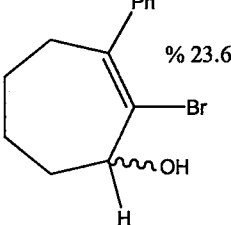
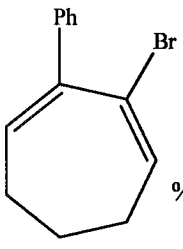
Ürünler kolon kromatografisi saflaştırılmıştır. Ürünlerin ayrı ayrı IR, NMR spektrumları alınarak yapıları aydınlatılmaya çalışılmıştır.



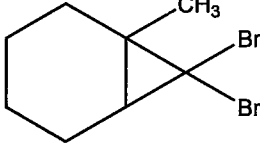
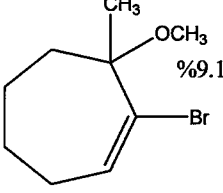
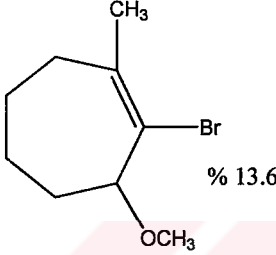
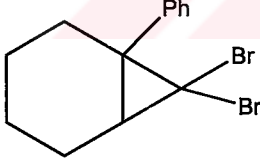
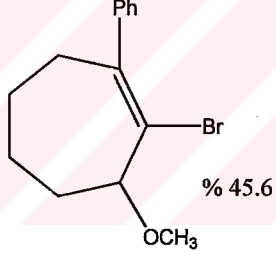
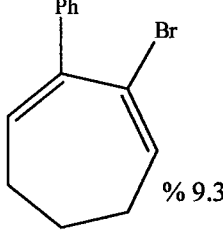
Tablo 4.2.1. Dibromosiklopropan Halkasının Oluşumu İle İlgili Spektrum Veriler

Başlangıç Maddesi	Ürün	Verim	IR	NMR
		% 62	2944 966 1600 934 1446 809 1376 755 1331 688 1145 656 1043 1011	2.08-1.92 (m, 1H) 1.78 (t, 2H) 1.72-1.55 (m, 2H) 1.4 (s, 3H) 1.3- 1.43 (m, 2H) 1.2- 1.35 (m, 2H)
		% 80	3440 1036 2960 969 2864 908 1600 761 1491 700 1446 1411 1129	7.38-7.234 (m, 5H) 2.274-2.078 (m, 3H) 1.822-1.736 (m, 2H) 1.592-1.495 (m, 2H) 1.491-1.266 (m, 2H)

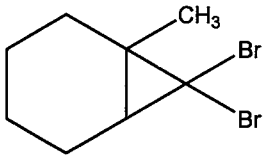
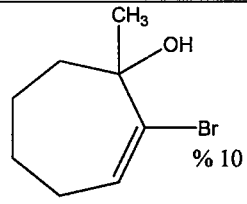
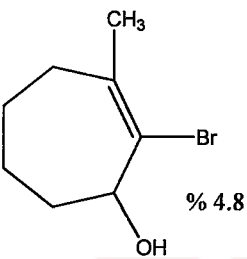
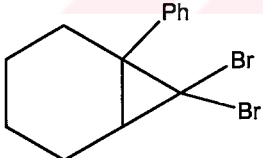
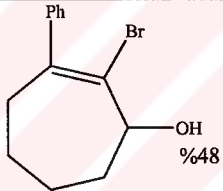
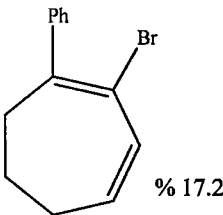
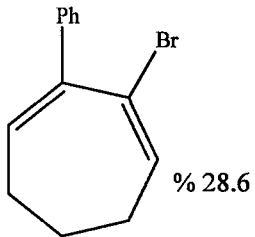
Tablo 4.2.2. 1-metil ve 1-fenil-7,7-dibromobisiklo [4,1,0] heptan'ın H₂O da Açılma Reaksiyonu Ürünleri ve Spektrum Verileri

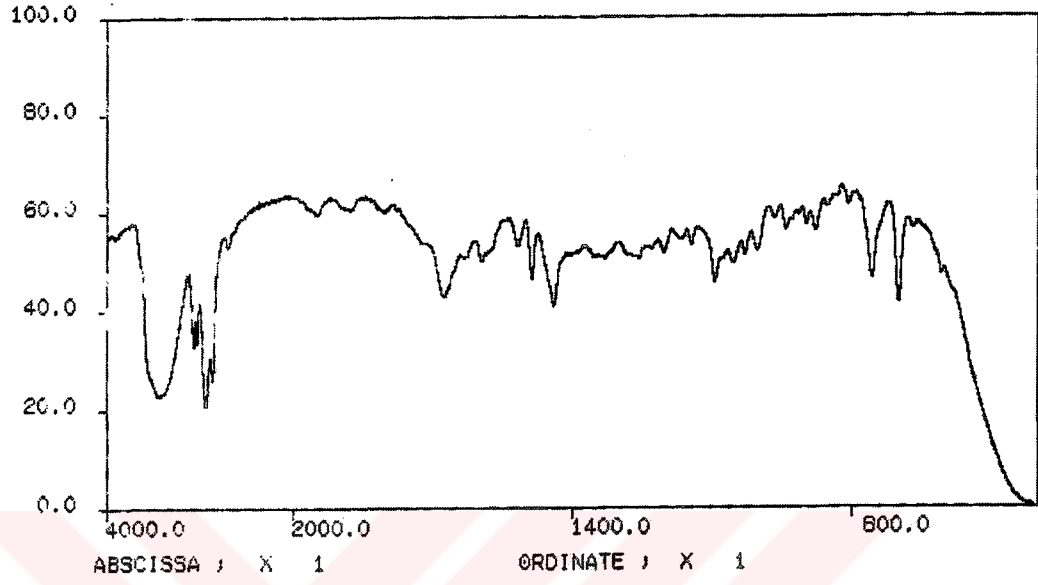
Dibromo Bileşiği ve Çözücü	Ürün	IR (cm ⁻¹)	NMR (ppm)
 DMF	 % 49	3408 953 2944 899 2864 880 1638 860 1443 819 1340 755 1107 1011	6.22(dt,1H, j=2,7.2) 4.57 (d, 2H j=8.36) 2.36-1.244 (m, 24H)
 Aseton	 %42	3424 1164 3056 1091 2944 1027 2848 963 1673 876 1628 755 1596 732 1440 646	7.415-7.14 (m, 5H) 4.77 (dd,1H, j= 2.2, 8.3) 2.78-1.26 (m, 9H)
	 % 23.6	3440 1056 3040 1001 2944 972 2880 883 1648 832 1596 761 1446 700.8 1158	7.363-7.135 (m, 5H) 4.86 (dd,1H, j= 2.6, 8.25) 2.832-1.725 (m, 9H)
	 %10.4	3056 1196 2944 1075 2864 934 1612 870 1596 739 1446 656	7.545-7.18 (m, 5H) 6.72 (t,1H,j=7.47) 6.5 (t,1H j=7.48,7.03) 2.08-1.1 (m, 6H)

Tablo 4.2.3. 1-metil ve 1-fenil-7,7-dibromobisiklo [4,1,0] heptan'ın CH₃OH'da Açılma Reaksiyonu Ürünleri ve Spektrum Verileri

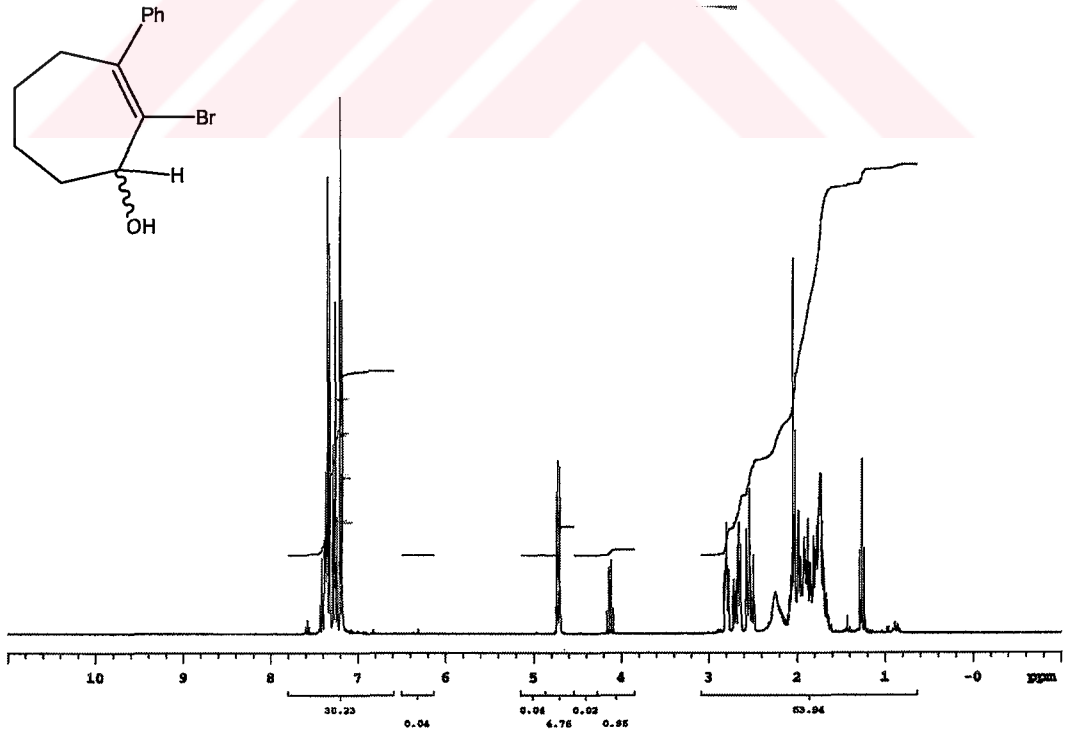
Dibromo Bileşiği ve Çözücü	Ürün	IR (cm ⁻¹)	NMR (ppm)
 DMF	 %9.1	2944 1116 2864 1075 1638 764 1619 1459	6.498 (dd, 1H, j=4.4, 8.5) 3.326 (s, 3H) 2.225-1.218 (m, 8H) 1.359 (s, 3H)
	 % 13.6	2944 1120 2848 1075 1638 1462 1379 1264	4.167(dd, 1H, j=1.75, 7.1) 3.4 (s, 3H) 2.557 (t, 1H j=1.76, 7.2) 1.942 (s, 3H) 2.13-1.25 (m, 7H)
 Aseton	 % 45.6	3072 1152 2944 1049 2688 979 1625 857 1597 758 1440 697	7.26 (m, 5H) 4.34 (d, 1H, j= 4.98) 3.514 (s, 3H) 2.885 (t, 1H j=10.84, 10.55) 2.404 (dd, 1H j= 6.15, 6.46, 15.2) 2.08-1.55(m, 6H)
	 % 9.3	3072 889 3040 760 2944 739 2848 700 1603 656 1443 1356	7.54-7.175 (m, 5H) 6.733 (t, 1H, j=7.6) 6.414 (dt, 1H, j=4.8, 2.2, 2.2, 7.5) 2.105-1.220 (m, 6H)

Tablo 4.2.4. 1-metil ve 1-fenil-7,7-dibromobisiklo [4,1,0] heptan'ın CH₃COOH'da Açılma Reaksiyonu Ürünleri ve Spektrum Verileri

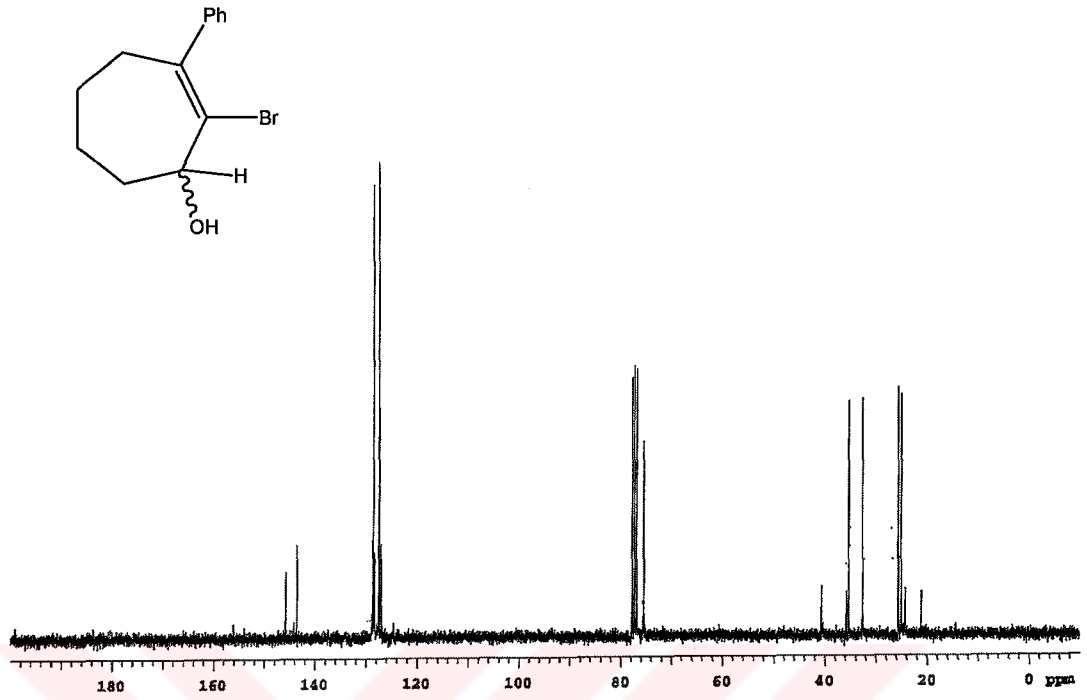
Dibromo Bileşiği ve Çözücü	Ürün	IR (cm ⁻¹)	NMR (ppm)
 DMF	 % 10	3440 1164 2944 1024 1641 800 1459 1241	5.54 (d,1H, j=7.916) 2.406-1.506 (m, 9H) 1.8 (s, 3H)
	 % 4.8	3424 1104 2944 1014 2864 954 1638 880 1446 822 1270	4.5 (d,1H, j= 8.356) 2.353-1.189 (m, 9H) 1.883 (s,3H)
 Aseton	 %48	3408 1145 3040 1094 2928 1054 2864 940 1628 755 1593 700 1440 665	7.38-7.171 (m, 5H) 4.72 (dd, 1H, j=2.2, 8.5) 2.72-1.664 (m, 9H)
	 % 17.2	3056 1084 2944 1020 2848 860 1628 838 1593 758 1443 700 1232	7.39-7.172 (m, 5H) 6.58 (t, 1H, j=6.6) 5.74 (dd, 1H j= 2.64, 2.2, 5.3) 2.76-1.65 (m, 6H)
	 % 28.6	3072 889 3040 760 2944 739 2848 700 1603 656 1443 1356	7.36-7.15 (m, 5H) 6,728 (t,1H, j=7.5) 6,407 (t,1H, j=7.03) 2.255-1.183 (m, 6H)



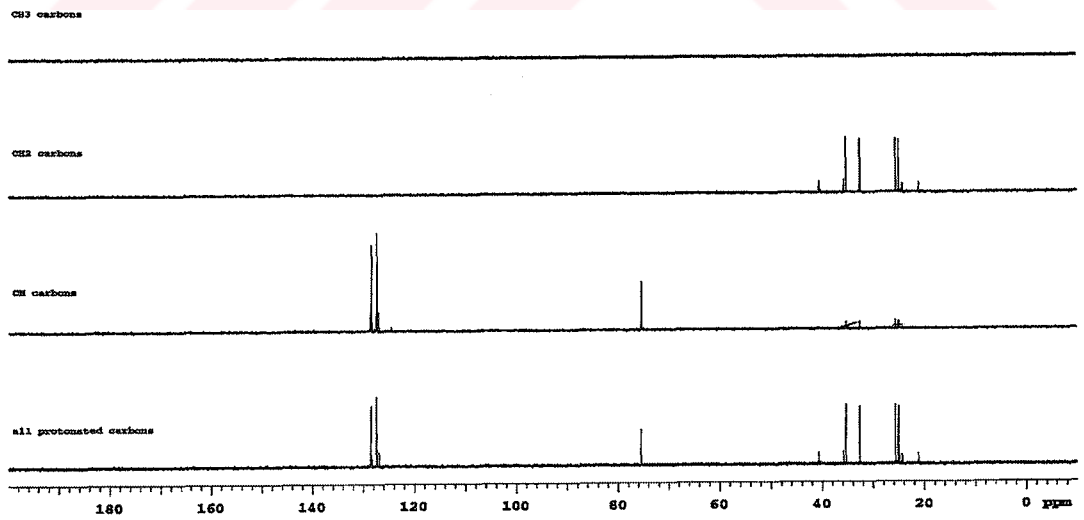
Şekil 4.2.1. 2-Bromo-3-fenil-2-siklohepten-1-ol'ün IR spektrumu



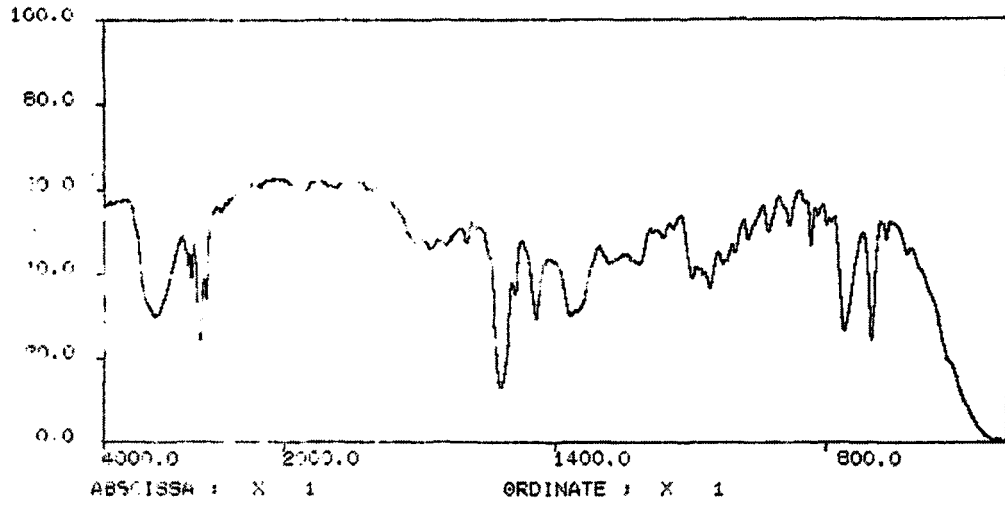
Şekil 4.2.2. 2-Bromo-3-fenil-2-siklohepten-1-ol'ün ^1H NMR spektrumu



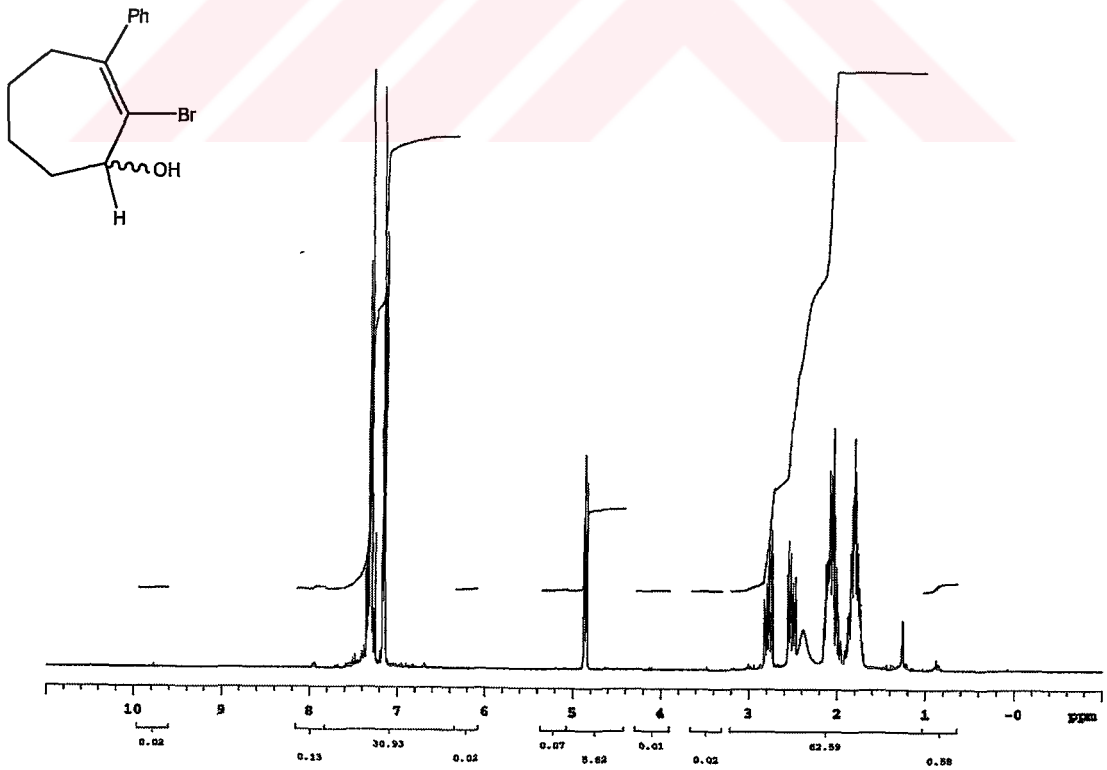
Şekil 4.2.3. 2-Bromo-3-fenil-2-siklohepten-1-ol'ün ^{13}C NMR spektrumu



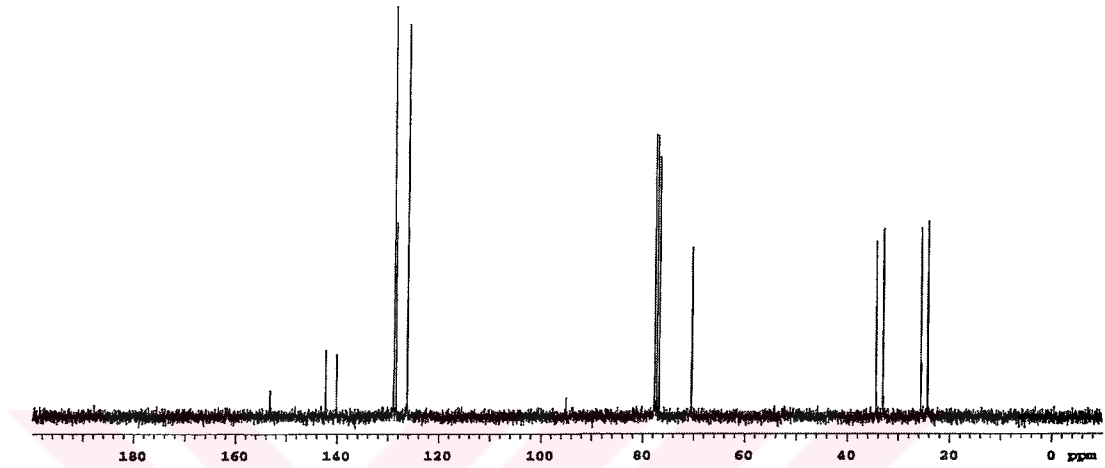
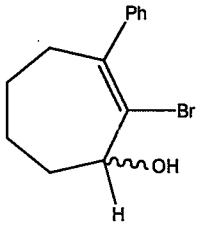
Şekil 4.2.4. 2-Bromo-3-fenil-2-siklohepten-1-ol'ün DEPT spektrumu



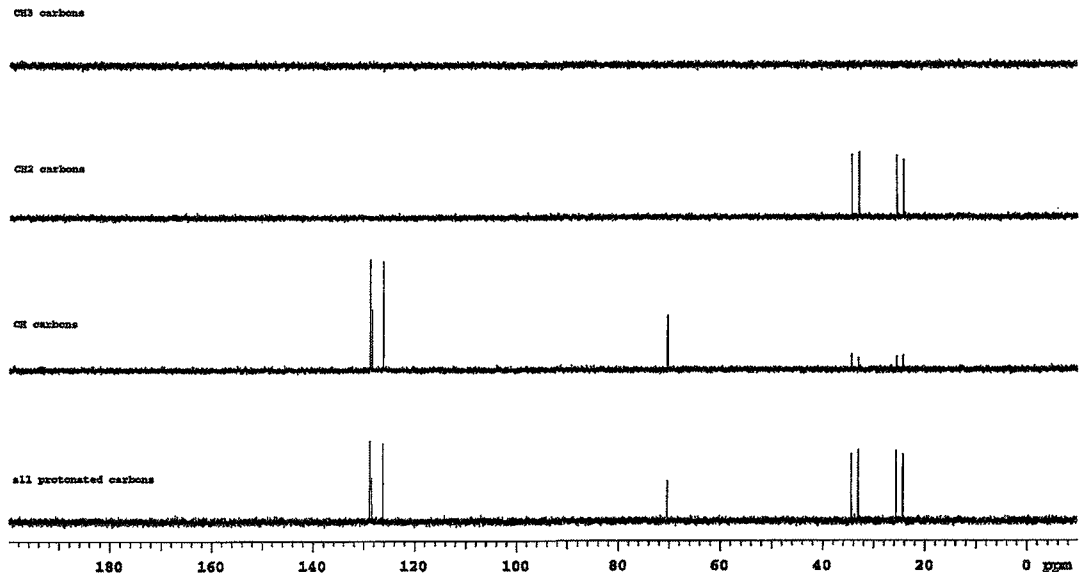
Şekil 4.2.5. 2-Bromo-3-fenil-2-siklohepten-1-ol'ün IR spektrumu



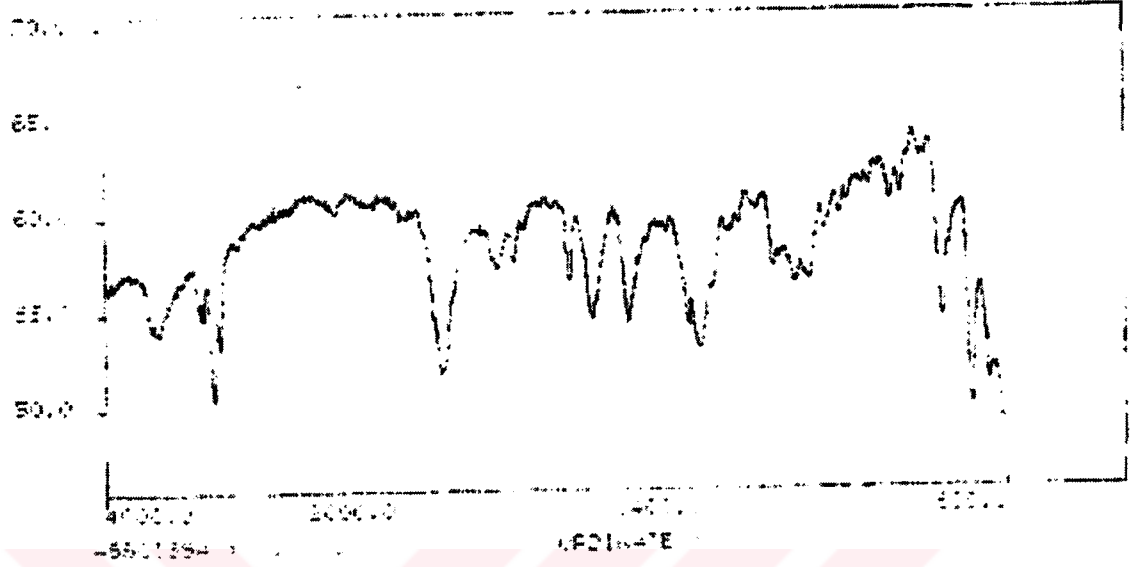
Şekil 4.2.6. 2-Bromo-3-fenil-2-siklohepten-1-ol'ün ^1H NMR spektrumu



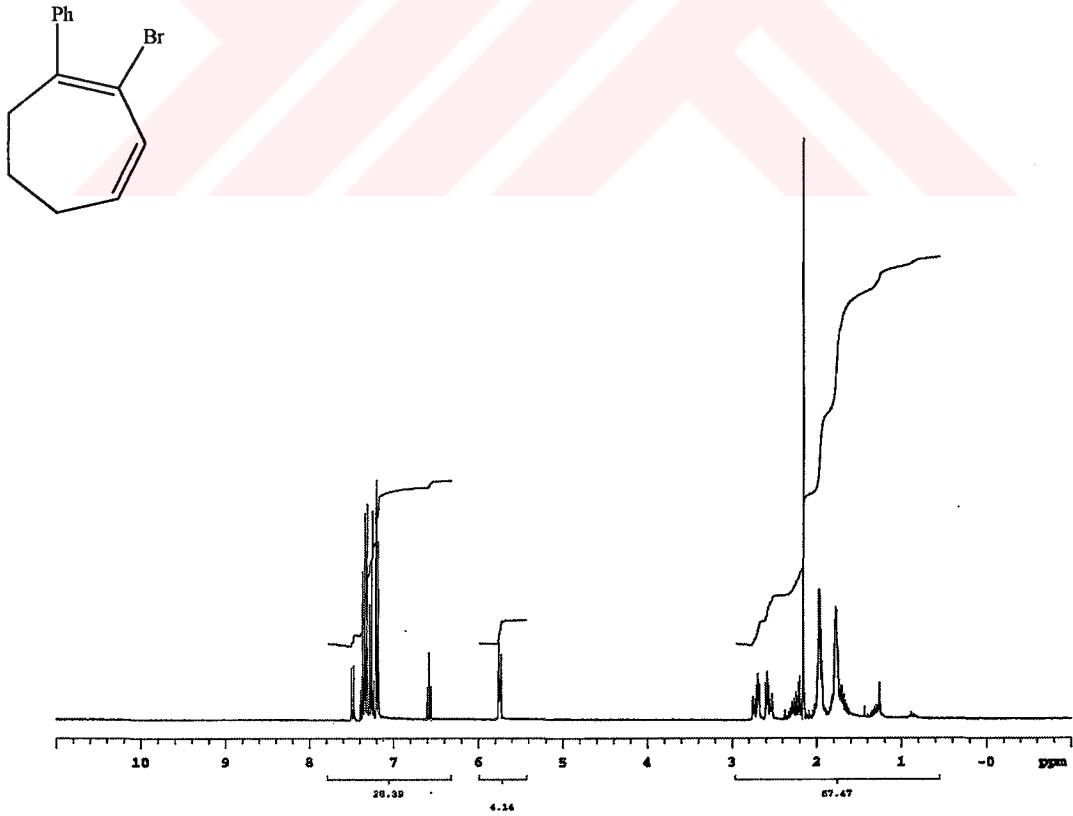
Şekil 4.2.7. 2-Bromo-3-fenil-2-siklohepten-1-ol'ün ^{13}C NMR spektrumu



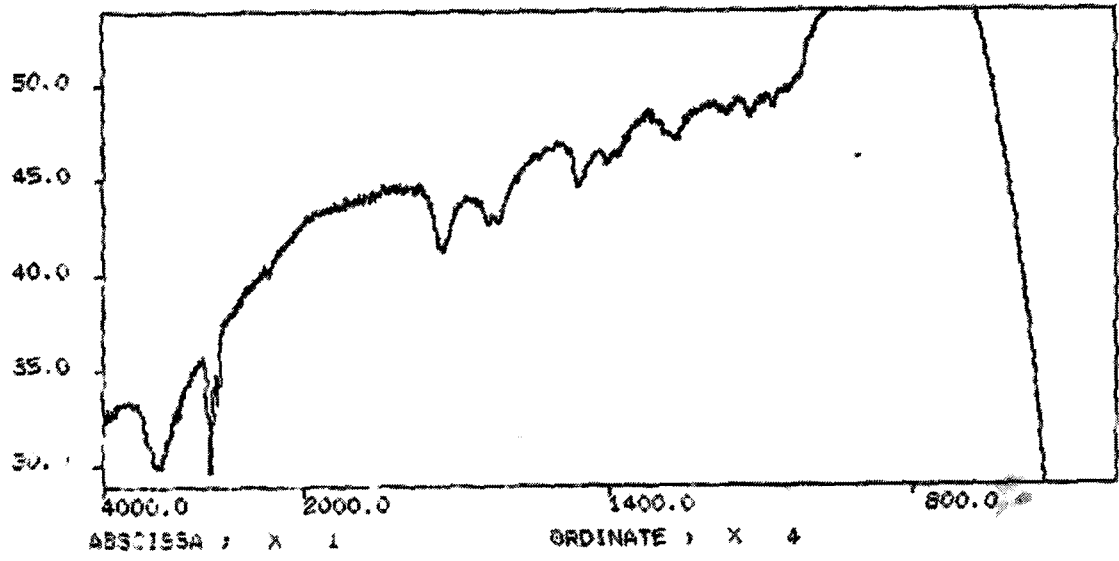
Şekil 4.2.8. 2-Bromo-3-fenil-2-siklohepten-1-ol'ün DEPT spektrumu



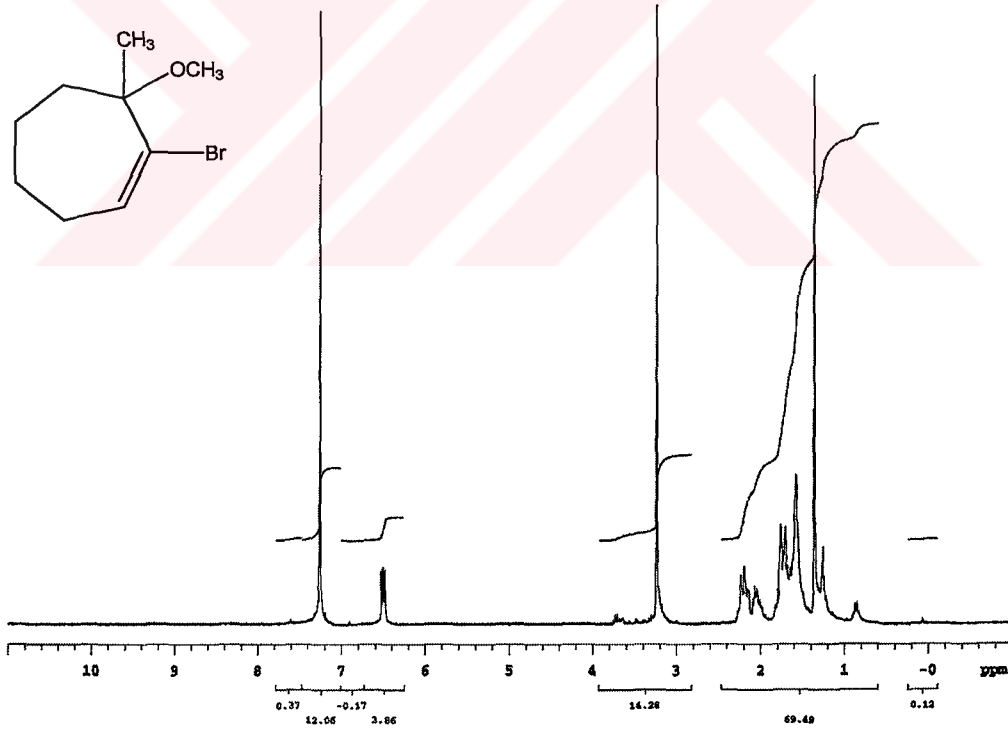
Şekil 4.2.9. 2-Bromo-1-fenil-1,3-sikloheptadien 'in IR spektrumu



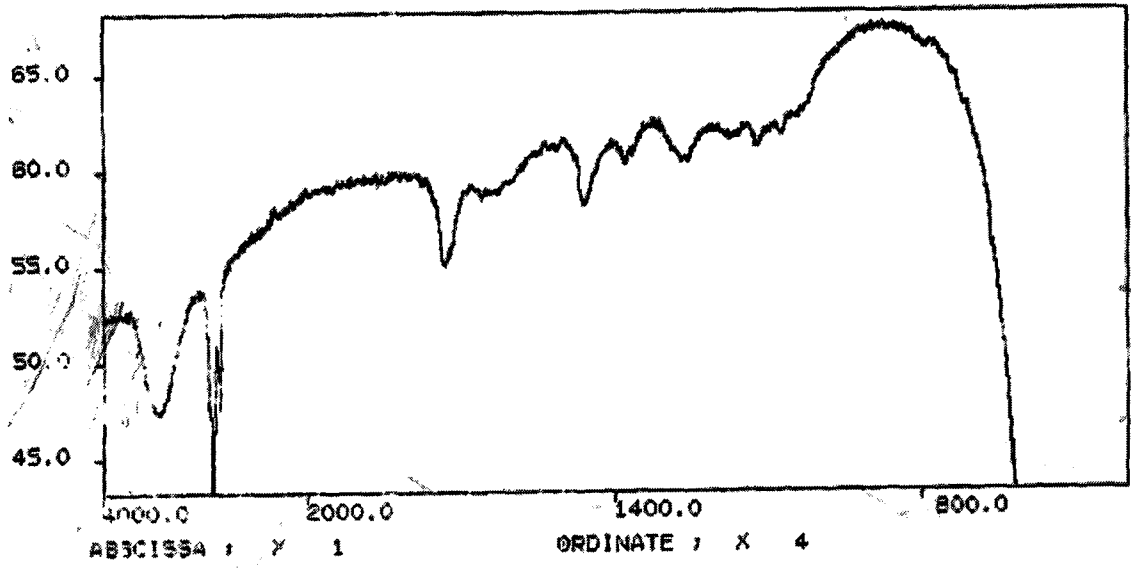
Şekil 4.2.10. 2-Bromo-1-fenil-1,3-sikloheptadien 'in NMR spektrumu



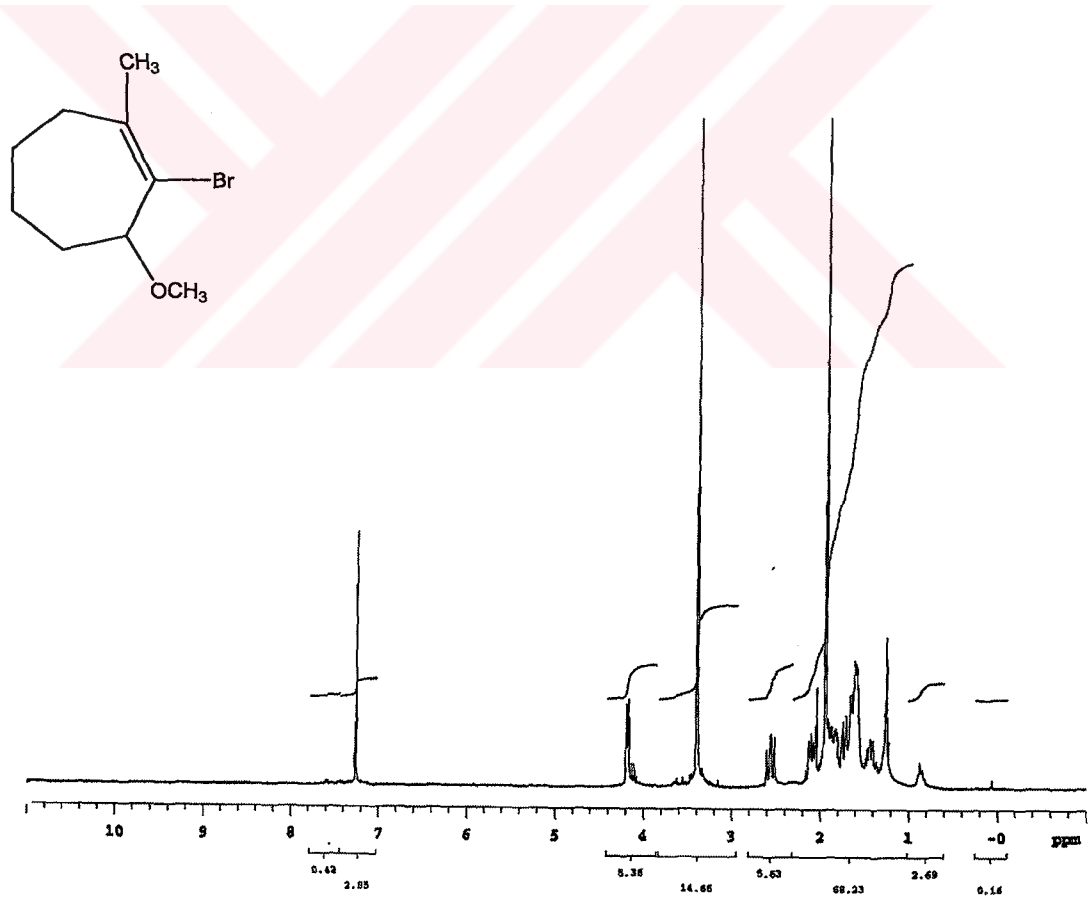
Şekil 4.2.11. 1-bromo-7-metoksi-7-metil-1-siklohepten 'in IR spektrumu



Şekil 4.2.12. 1-bromo-7-metoksi-7-metil-1-siklohepten 'in NMR spektrumu



Şekil 4.2.13. 2-bromo-3-metoksi-1-metil-1-siklohepten 'in IR spektrumu



Şekil 4.2.14 2-bromo-3-metoksi-1-metil-1-siklohepten 'in NMR spektrumu

BÖLÜM 5

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Daha önce yapılan çalışmalarda, zayıf bazlarla (triethylamin) dibromosiklopropan halkasının açılma reaksiyonunu vermediği gözlenmiştir. Bunun üzerine AgNO_3 su-alkol sisteminde halka açılma reaksiyonları incelenmiş ve halkanın genişleyip, suyun nükleofil olarak bağlandığı gözlenmiştir (ÖZYILDIRIM H., 1993). Sonraki çalışmada ise, dallı sikloalkenlerden oluşan dibromosiklopropan halkası AgNO_3 ile $\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{OH}$ çözücü sisteminde açılmış ve H_2O ve CH_3OH 'ün nükleofilik olarak yarışması sonucu ürün karmaşası yaşanmış ve saf ürünler elde edilememiştir (DURGUT M., 1995). Yapılan en son çalışmada ise nükleofil olarak CH_3COOH seçilmiş ve çözücü olarak DMF kullanılmıştır. 5, 6, 7, 8 ve 12 C ' lu sikloalkenlerden sentezlenen dibromo bileşikler bu sistemde açılmış ve asetat grubunun bağlandığı sonucuna varılmıştır. 1-metil ve 1-fenil sikloheksenden sentezlenen dibromo bileşiklerinin açılması sonucu ise eliminasyon ürünleri elde edilmiştir. Bu yapıların dışında α -pinen ile de aynı reaksiyonlar denenmiş, ve eliminasyon ürünlerinin oluştuğu gözlenmiştir (BOZ M., 1997).

Bu çalışmada ise, tüm bu sonuçların ışığında, su, metanol, asetik asit nükleofil olarak seçilmiş ve öncelikle ikinci bir çözücü olmaksızın dibromosiklopropan halkaları açılmaya çalışılmıştır. Tam çözünme sağlanmadığı için reaksiyon gerçekleşmeyince DMF, DMSO, Aseton çözücüler ile reaksiyonun gidişi izlenmiştir. Çalışmada 5, 6, 7, 8 ve 12 C 'lu sikloalkenler ve 1-metil ve 1-fenil sikloheksenden sentezlenen dibromobileşikler ile halka açılma reaksiyonları yapılmıştır. Çözücülerin reaksiyonun gidişini etkilemeyeceği düşünülürken, DMF ve DMSO ' da özellikle asetik asitte farklı ürünler elde edilmiştir.

H_2O 'un nükleofil olarak kullanıldığı reaksiyonlarda DMF ve aseton çözücülerinde, Skell'in 1958 yılındaki çalışmasında olduğu gibi, halkanın bir karbon genişlemesiyle vinilik bromo bileşiklerinin elde edildiği ve allilik konuma $-\text{OH}$ 'ın bağlandığı gözlenmiştir (Skell S. P., Sandler S. R. 1958). Skell'in çalışmasından farklı olarak Br 'ün de nükleofil olarak bağlandığı sonucuna oluşulmuştur. Reaksiyon DMSO

'da gerçekleşince, bu ürünlerin yanında çok az da olsa allilik alkolün yükseltgenmesi sonucu olduğu düşünülen C=O yapısı gözlenmiştir. Bu yapıya daha önceki çalışmalarda rastlanamamıştır. IR' de 2944 cm^{-1} civarında doymuş C-H gerilmesi, 3376 cm^{-1} civarında -OH piki, 1638 ve 1446 cm^{-1} civarında C=C, $1140-1150\text{ cm}^{-1}$ civarında C-O piki, 1673 cm^{-1} civarında çift bağ ile konjuge C=O piki, 1603 cm^{-1} civarında C=O ile konjuge olan C=C piki, 656 cm^{-1} civarında halojen piki gözlenmiştir.

CH₃OH 'de yapılan reaksiyonlarda, DMF ve aseton sistemlerinde CH₃OH nadiren halkaya bağlanmıştır. Daha çok H₂O 'un nükleofilik hücumu ile alkoller elde edilmiştir. Bu sonuç da Hasan Özyıldırım'ın 1993 yılındaki çalışmasıyla uyum içindedir. Yine alkollerin yanında Br⁻ in nükleofilik hücumu ile brom da alilik konuma bağlanmıştır. DMSO 'da ise halka genişleyerek karbonile konjuge vinilik bromürlü yapılar elde edilmiştir.

CH₃COOH 'de yapılan reaksiyonlarda ise, Mesut Boz 'un 1995 yılındaki çalışmasından farklı olarak, DMF çözücüsünde asetat grubu halkaya bağlanamamıştır. DMF 'in asetik asit ile hidrolizi sonucu, format grubu halkaya nükleofil olarak bağlanmış ve format esterleri elde edilmiştir. Bu ürünlerin yanında yine Br⁻ in nükleofilik hücumu ile bromlu yapılarda oluşmuştur. DMSO 'da ise alkol, bromlu bileşikler ve karbonile konjuge vinilik bromür içeren yapılar elde edilmiştir. Format esterlerinin olduğu yapılarda IR 'de 2960 cm^{-1} 'de C-H gerilmesi, 2864 cm^{-1} 'de aldehid 'e özgü C-H piki, 1724 cm^{-1} 'de C=O piki, 1635 cm^{-1} 'de C=C piki, 1171 cm^{-1} 'de C-O piki, 736 cm^{-1} 'de halojen pikleri görülmüştür.

NMR spektrumunda ise vinilik bromür ve nükleofil olarak -OH 'ın bağlı olduğu yapılarda vinilik protonlar 6.1 ppm civarında dd veya t vermişlerdir. -OH 'ın bağlı olduğu C 'daki protonlar ise 4.02-4.2 ppm civarında t, bazen allilik konumdaki protondan da etkilenecek dt vermiştir. Yapının geri kalan protonları ise, 2.5-1.0 ppm arasında, m olarak gözlenmiştir. 5 'li ve 6'lı halkalarda bu bölgedeki piklerin hangi protona ait olduğu anlaşılabilirken, büyük halkalarda hangi pikin hangi H 'e ait olduğu net olarak anlaşılamamıştır. Br⁻ 'un nükleofil olarak bağlandığı yapılarda, yapıdaki vinilik proton, 6.3-6.5 ppm arasında dd veya t, olarak Br 'ün bağlı olduğu C'daki proton ise, 5.5-5.8 ppm arasında dd vermiştir. DMSO sisteminde oluşan karbonil ile konjuge vinilik bromür taşıyan yapılarda vinilik proton, 6.8-7.3 ppm arasında t olarak gözlenmiştir. Yapının diğer protonları ise, 3-1.5 ppm arasında m olarak gözlenmiştir.

Metanolde yapılan reaksiyonlarda $-\text{OCH}_3$ 'ün bağılı olduğu yapılarda CH_3 protonları 3.5 ppm civarında s olarak gözlenmiştir. Asetik asitte DMF varlığında oluşan format esterleri ise, 8.0 ppm civarında s, 6.00-6.2 ppm arası t, 5.2-5.8 ppm arası dd, 2.2-1.0 ppm arası m vermişlerdir.

Sikloalkenlerden oluşan dibromobileşiklerinin açılması ile oluşan ürünleri ve reaksiyonları değerlendirirsek, 5'li halkanın gerginliğinden dolayı çok kolay reaksiyon verdiğini söyleyebiliriz. 6'lı halka kendi içinde kararlı olduğu için açılma reaksiyonunu vermeye yatkın değildir. Isının etkisiyle çok az da olsa ürün vermiştir. 7 'li halkanın açılma eğilimi 6 'lıya göre daha fazla idi. 8 ve 12 C 'lu halkalarda ise halkaların açılması ile tam bir ürün karmaşası ortaya çıkıyor. Bunun nedeni büyük halkalarda, H 'lerin farklı karbonlara göç ederek yeni yapıları oluşturması olarak düşünüldü. Bunlardan elde edilen ürünler tam olarak saflaştırılamadı.

1-metil ve 1-fenil sikloheksenlerden sentezlenen dibromobileşikleri de 3 farklı ortamda açıldı. H_2O 'da yapılan reaksiyonlarda, $-\text{OH}$ allilik konuma bağlanmayı tercih ederken, CH_3 ve Ph 'in bağılı olduğu karbona, muhtemelen sterik engel sebebi ile bağlanmadı. Ph 'in bağılı olduğu yapıda H_2O 'da gerçekleştirilen reaksiyonda allilik konuma iki farklı şekilde $-\text{OH}$ 'ın bağlanması sonucu, enantiyomer oldukları düşünülen iki yapı elde edildi. İki yapının ^1H , ^{13}C , Cosy, Dept spektrumları birbirine benzemektedir. Metanolde yapılan reaksiyonda, hem allilik hemde metilin bağılı olduğu C 'na CH_3OH bağlanırken, Ph 'in bağılı olduğu C 'na CH_3OH bağlanmadı. Eliminasyon ürünleri de ele geçti. Asetik asitte ise CH_3 'li yapıda allilik konuma ve CH_3 'in bağılı olduğu C 'na $-\text{OH}$ grubu bağlandı. Ph 'li yapıda ise, asetik asitte, allilik konumdan bağlanmış alkol ve 2 farklı eliminasyon ürünü ele geçti.

Yapılan çalışmada halkanın genişlemesi, sonucu oluşan yapıya nükleofil bağlanması sırasında, nükleofilin yanında, kullanılan çözücünün de reaksiyonun gidişini değiştirdiği ve farklı çözücülerde farklı ürünlerin varlığı gözlemlendi.

KAYNAKLAR

- Alder R. W., Allen P. R., Murray M., Orpen A.G., 1999 *Angew Chem. Int. Ed.*, **35**, 1121
- Arduengo A.J. III, Harlow R.L., Kline M., 1991, *J. Amer.Chem Soc.*, **113**, 381.
- Banwell M. G., Harvey J. E., Hockless D. C. R., 2000, *J. Org. Chem.*, **65**, 4241-4250
- Bertrand G., 2001, *Science*, **292**, 1901.
- Boz M., 1999, “ Bazı Sikloalkenlerden Sentezlenen Geminal Dibromo Siklopropan Halkasının AgNO_3 ile DMF-Asetik Asit Çözücü Sisteminde Açılma Reaksiyonları ve Halka Genişlemesi “, Yüksek Lisans Tezi, T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Buehler C. A., Uhr D. R., Schlegel J. M., 1972, *J. Chem. Edu.* **49**, **239**, 4.
- Durgut M., 1995, “ 1-Alkil Sikloheksen Bileşiklerinden Sentezlenen Geminal Dibromosiklopropan Halkasının Açılma Reaksiyonları “,Yüksek Lisans Tezi, T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Ewamoto E., Freemantle M., 2001 *Nature*, **412**, 626.
- Gatlin L., Glick R. E., Skell P. S., 1965, *Tetrahedron*, **21**, 1345.
- Goumri-Magnet S., Gornitzka H., Baceiredo A., Bertrand G., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1999, **38**, 678.
- Greenwood N. N., Earnshaw A., 1997, *Chemistry of the Elements (2nd edition)*, Reed Eduational ve Professional Publishing Ltd., Boston, 929.
- Griffiths D. V., Haris J. E., Karim K., Whitehead J., *Arkivoc*, 2000, **1**, 304-311,.
- Hine J., 1964, *Divalent Carbon*, The Ronald Press Company, New York.
- Igau A., Baceiredo A., Trinquier G., Bertrand B., 1989, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **28**, 621.
- Ito, S., Ziffer H., 1986, *J. Org. Chem.*, **51**, 1130-1133.
- Kirmse, Wolfgang, 1964, *Carbene Chemistry* Acedemic Press, New York.
- Lehmann J. F., Urguhart S. G., Enis L. E., Hitchcock A. P., Hatano K., Gupta S., Denk M., 1999, *Organometalics*, **18**, 1862.
- Loozen H. J. J., Haan J. W. ve Buck H. M., 1977, *Org. Chem.*, **42**, 3.
- March J., 1992, *Advanced Organic Chemistry*, 196-199, 866-873.

- Moss R.A., Munjal R.C. 1979, Tetrahedron , 4721.
- Parham W. E., Soeder R. W., Throckmorton J. R., Kuncel K. Ve Dodson R. M., 1965, J. Amer.Chem.Soc **87** 2 / January 20,.
- Schrock R. R., 1975 J. Amer.Chem.Soc , **97**, 6577.
- Shell P:S., Garner A:Y., 1956, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 5430.
- Sheridon R. S., Zuev P. S., Barden W. T., Hrovat D. A., 2003, Science, **299**, 867,.
- Skeell S. P., Sandler S. R. 1958, J. Amer. Chem. Soc., **80**, 2024.
- Özyıldırım H., 1993, “ Bazı Sikloalken Bileşiklerinden Sentezlenen Geminal Dibromo Siklopropan Halkasının Açılma Reaksiyonları “. Yüksek Lisans tezi, T. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Wessjohann L. A., Muhlhaber A., Sinks U., 1997, Acta Chemica Scandinavica **51**, 1112-1115
- Winstein S., Sonnerberg, 1962, J. Org. Chem., **27**, 748,
- Yinghuai Z., Bahnmüller S., Chibun C., Carpenter K., Hosmane N.S., Maguire J.A., 2003, Tetrahedron , **44**, 5473-5476.

ÖZGEÇMİŞ

06.06.1980 yılında KIRKLARELİ' nin Demirköy ilçesinde doğdum. İlk ve orta öğrenimimi Demirköy 'de tamamladıktan sonra KIRKLARELİ Atatürk Lisesi 'nin yabancı dil ağırlıklı bölümüne girdim ve 4 yıl süren eğitim sonunda 1997 yılında mezun oldum. Yine 1997 yılında Trakya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandım. 2001 yılında Kimya bölümünden mezun oldum. Aynı yıl Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün Organik Kimya programında yüksek lisansa başladım. Halen öğrenimime devam etmekteyim.