

**GERİLİMLİ HALKALI ALLENLERİN SENTEZİ**

45330

**PROJE NO:MİSAG-216**

PROF. DR. METİN BALCI

ARALIK 2004  
ANKARA

# İÇİNDEKİLER

Şekil ve Şemalar Dizini	2
Öz	3
Abstract	4
1. Giriş ve Literatür Özeti	5
2. Materyal ve Yöntem	6
2.1 Siklopenta-1,2,-dienin Sentezi	6
2.2 1-Fenil-siklopenta-1,3-deinin Sentezi	8
2.3. Altı-üyelı bisiklik allen Sentezi	17
2.4. Siklik Allen Yapısının Doğal Ürün olan $\alpha$ -pinen iskeletinde oluşturulması	17
3. Sonuçlar	26
Referanslar	27

## ŞEKİL VE ŞEMALAR

Şema 1: 1-Halosübstitüe siklopentenden HX eliminasyonu	6
Şema 2: Siklopropiliden-allen düzenlenmesi	6
Şema 3: Siklobutene dihalokarbene katılması ve siklopropan halkasının açılması	7
Şema 4: Bisiklo[3.2.0 <sup>1,5</sup> ]heptene dibromkarben katılması ve ürünün açılması	7
Şema 5: Bisiklo[3.2.0 <sup>1,5</sup> ]heptene bromoflorokarben katılması, oluşan ürünün açılması ve yakalanması ve ürünün açılması	9
Şema 6: Sübstitüe siklopenten üzerinden yapılan eliminasyon reaksiyonları	10
Şema 7: 1-Fenil-2-iyot-siklopentenin sentezi	12
Şema 8: 1-Fenil-2-iyot-siklopentenin yüksek sıcaklık eliminasyon reaksiyonu	12
Şema 9: 1-fenil- ve 1,2-defenilsiklopentenin oluşum mekanizması	13
Şema 10: 1-Fenil-2-iyot-siklopentenin toluen içerisinde baz ile reaksiyonu	14
Şema 11: Bisiklik sistemlerde allen ve alkin oluşum mekanizması	15
Şekil 12: Benzonorbornadiene bromoflorokarben katılması	16
Şema 13: Benzonorbornadiene karben katılma ürününün MeLi ile allene dönüştürülmesi ve allenin yakalanması	17
Şema 14: Pinene dibrom karben katılması ve ürünün MeLi ile inzersiyon reaksiyonu	18
Şema 15: Siklopenten ve siklohekzene dibromkarben katılması sonucu oluşan ürünlerin MeLi ile olan reaksiyonları	19
Şema 16: Pinen halkasında oluşturulan siklopropilinin teorik reaksiyonları ve aktivasyon bariyerleri	20
Şekil 17: 1: 3, 12, 13, 14, 15 bileşiklerinin optimize edilmiş yapıları ve TS1, TS2, TS3, TS4 geçiş kompleksleri	22
Şema 18: Pinen halkasında siklopropiliden oluşturulması ve oluşan allenin dimerleşmesi	22
Şekil 1: Dimerik yapıda olan ürünlerin UV	23
Şekil 2: 16 nolu dimerin X-ışınları kristal analiz yapısı	24
Şekil 3 : $\ln\left(\frac{[3]}{[16]+[17]+[18]}\right)$ ; 1/T (K <sup>-1</sup> ) karşı çizilmiş grafik	25

## ÖZ

Bu proje kapsamında, siklik allenlerin sentezi üzerinde çalışmalar yapıldı. Proje dört kısımdan oluşmaktadır. Projenin birinci bölümünde, bugüne kadar bir çok grup tarafından sentezi başılamayan, 1,2-siklopenten ilk kez grubumuz tarafından sentezlendi. Adı geçen bileşigin sentezinde dihalosiklopropan bileşiklerinin metil lityum ile olan reaksiyonu uygulandı.

İkinci bölümde ise gene bir beş üyeli allen yapısında olan 1-fenil-siklopenta-1,2-dien'in sentezi yüksek sıcaklıkta, gerçekleştirildi ve oluşum mekanizması tartışıldı.

Benzonorbomadiene sistemlerinde allen oluşturmak için uygulanan yöntemlerde allen yerine alkin oluştuğu daha önce yapılan çalışmalarımızda belirlenmişti. Bu proje kapsamındaki çalışmalarımızda ilk kez bir allen yapısı benzonorbomadien sistemi içerisinde sentezlenebildi. Projenin son aşamasında,  $\alpha$ -pinen yapısında bir allen sentezi başarılı bir şekilde sonuçlandırıldı. Daha önce başka gruplar tarafından,  $\alpha$ - pinen içinde allen oluşumu denenmiştir. Ancak, bu gruplar allenin olmadığını ileri sürmüşlerdir. Tarafımızdan yapılan teorik hesaplamalar allen yapısının oluşacağını gösterdi. Bunun üzerine yapılan deneyler de teorik hesaplardan beklediğimiz gibi, allenin oluştuğunu ortaya koydu.

## ABSTRACT

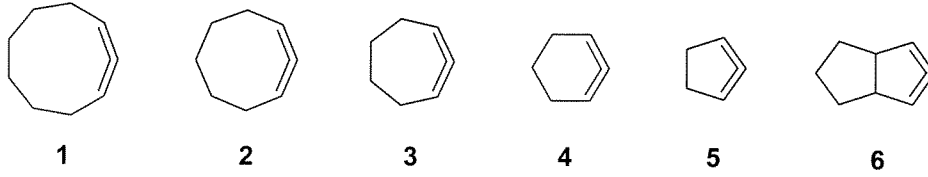
In this project, the synthesis of several cyclic strained allenes has been accomplished. The project consists of four different parts. In the first part, we completed the first successful synthesis of the cyclic allene, namely 1,2-cyclopentadiene, which could not be synthesized by many groups. In the synthesis we have applied the reaction of methyl lithium with dihalocyclopropane compounds to achieve the target compound.

In the second part of the project, the synthesis of another five-membered ring allene bearing a phenyl substituent was attempted. The generation of the corresponding allene was realized at elevated temperatures. Furthermore, the formation mechanism of the allene is discussed.

During our early experiments to incorporate an allene unit into the benzonorbornadiene system we ended up always with the formation of an alkyne instead of an allene. In the scope of this project, the generation of an allene incorporated in the benzonorbornadiene system was successfully accomplished. In the last part of the project, an allene unit was generated in a natural product  $\alpha$ -pinen. The generation of an allene in  $\alpha$ -pinen was attempted before by the other groups. They did not succeed in the generation of a cyclic allene. Our theoretical calculations predicted the possibility of the formation of an allene unit in  $\alpha$ -pinene. Upon these prediction we have repeated the reactions, which were done by others and shown that the allene can be generated.

## 1. GİRİŞ ve LİTERATÜR ÖZETİ

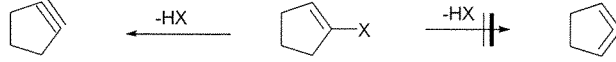
Allenler, kumule karbon-karbon çift bağı içeren bileşikler olup lineer yapıya sahiptirler. Allen fonksiyonel grubu bir halka içine yerleştirilirse, halkanın büyüklüğüne bağlı olarak gerilim oluşmaktadır.<sup>1</sup> Oluşan bu gerilim, siklik yapıdaki allenin kararlılığını ortaya koymaktadır. 1,2-siklononadien (**1**)<sup>2</sup> normal koşullarda destillenebilir bir sıvı iken, 8-üyelik allen (**2**)<sup>3</sup> oda sıcaklığında anında dimerleşmekte olup, aşağı sıcaklıklarda NMR spektroskopisi aracılığı ile doğrudan gözlenebilmektedir. Diğer taraftan, halkadaki karbon sayısı daha da azaltıldığında oluşan 7- ve 6-üyelik allenleri (**3,4**)<sup>1</sup> normal koşullarda incelemek mümkün değildir. Bunlar ancak çeşitli reaktiflerle yakalanabilmektedirler. Beş üyelik allen ise, yoğun araştırmalara rağmen bugüne kadar sentezlenememiştir.



Favorskii ilk kez, 5-üyelik alleni sentezlemek için 1,2-dibromosiklopenten bileşiğini metalik sodyum ile muamele ederek elde etmeye çalışmış, ancak oluşan ürünün 1,3-siklopentadien olduğu ortaya belirlenmiştir.<sup>4</sup> 1-Bromosiklopentenin<sup>4,5</sup> ve 1-klorosiklopentenin<sup>6</sup> dehidrohalojenasyon reaksiyonları sonucu, siklik allen yerine siklopentinin olduğu gözlenmiştir. 2-Bromo-3-trimetilsililsiklopenten'in<sup>7</sup> florür ile yapılan eliminasyon reaksiyonlarında ise Wurtz-tipi dimer ürünleri elde edilmiştir<sup>8</sup>. Yakın zamanda 1,2-siklopentadiene (**5**) üzerine yapılan teorik çalışmalar, bu molekülün kiral bir yapıda olduğunu ve 2-5 kcal/mol'lik bir enerji bariyeri ile rasemizasyona uğradığını ortaya koymuştur.<sup>9</sup> Projenin bu kısmında bir beşli allen türevi olan 2-dehidro-3a,4,5,6,6a-pentahidropentalen sentezi üzerine çalışmalar yoğunlaştırıldı.

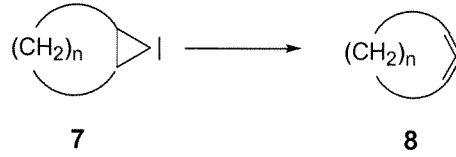
Bugüne kadar 5 üyelik allenin sentezi için, literatürde ilgili halovinil bileşiklerinin

dehidrohalojenasyon reaksiyonu uygulanmıştır. Yapılan deneyler sonucu allen yerine alkin oluştuğu gösterilmiştir. Alkin yapısının allene göre daha düşük enerjiye sahip olduğu tarafımızdan ve başkaları tarafından yapılan teorik hesaplamalar sonucu gösterilmiştir.



**Şema 1:** 1-Halosüstitüte siklopentenden HX eliminasyonu

Baz ile yapılan eliminasyonlarda baz alilik proton yerine, vinilik protonu koparmaktadır. Böyle bir sistemde dehidrohalojenasyon yöntemi ile allen oluşturmak için, alkin oluşumunu sağlayan vinilik protonun her hangi bir grup tarafından değiştirilmesi gerekmektedir. Bu çalışma projenin daha sonraki aşamalarında yapılmıştır. Projenin bu bölümünde, allen oluşturulması için klasik yöntem, dehidrohalojenasyon yerine **siklopropiliden-allen düzenlenmesi** temel reaksiyon olarak alındı.



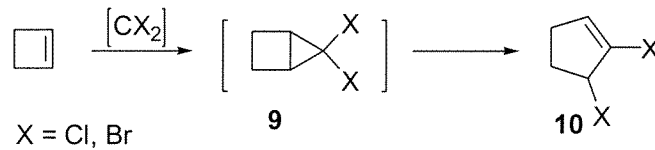
**Şema 2:** Siklopropiliden-allen düzenlenmesi

Bu yöntem, bugüne kadar başarılı bir şekilde, 6-üyel<sup>10</sup> ve yedi-üyel<sup>11</sup> allenlerin sentezine uygulanmıştır. Dibromosiklopropan bileşiklerinin MeLi ile muamelesi sonucu oluşan karben veya karbenoid yapısındaki araürünler, halka açılması sonucu ilgili allenlere dönüşmektedirler (Şema 1).

## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

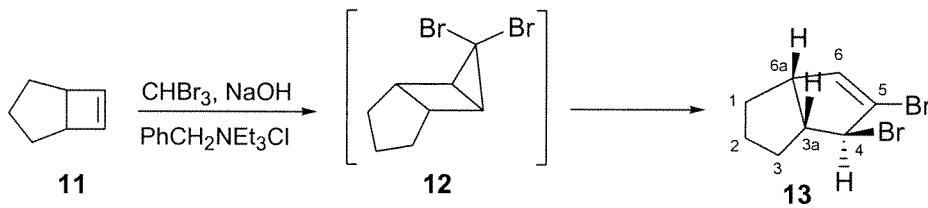
### 2.1 SİKLOPENTA-1,3-DİEN TÜREVİNİN SENTEZİ

Beş üyeli bir allenin sentezi için, dibromokarbon bileşiğinin siklobutene katılması gerekmektedir. Literatürde siklobuten halkasına karbonların katılımına pek fazla rastlanılmamaktadır.<sup>12</sup> Yayınlanan makalelerde oluşan ürünlerin yapıları hakkında kesin bir yorum yapılmamaktadır. Bu reaksiyonlarda dihalokarbene önce çift bağa katılmaktadır ve daha sonra katılma ürünü dibromosiklopropan ilgili vinil halojen bileşiğine **10** dönüşmektedir. (Şema 2).



**Şema 3:** Siklobutene dihalokarbene katılması ve siklopropan halkasının açılması

Halka açılması tamamen orbital simetri korunumuna göre oluşmaktadır.<sup>13</sup> Benzer yapılarda açılma reaksiyonunu ve ürünün konfigürasyonunu incelemek üzere önce,  $\text{CHBr}_3$  ve  $\text{NaOH}$  ile faz-transfer şartlarında dibromokarbon oluşturuldu<sup>14</sup> ve bisiklo[3.2.0]hept-6-ene (**11**)<sup>15</sup> ile reaksiyona sokuldu. Katılma ürünü **13** %35 verimle elde edildi.

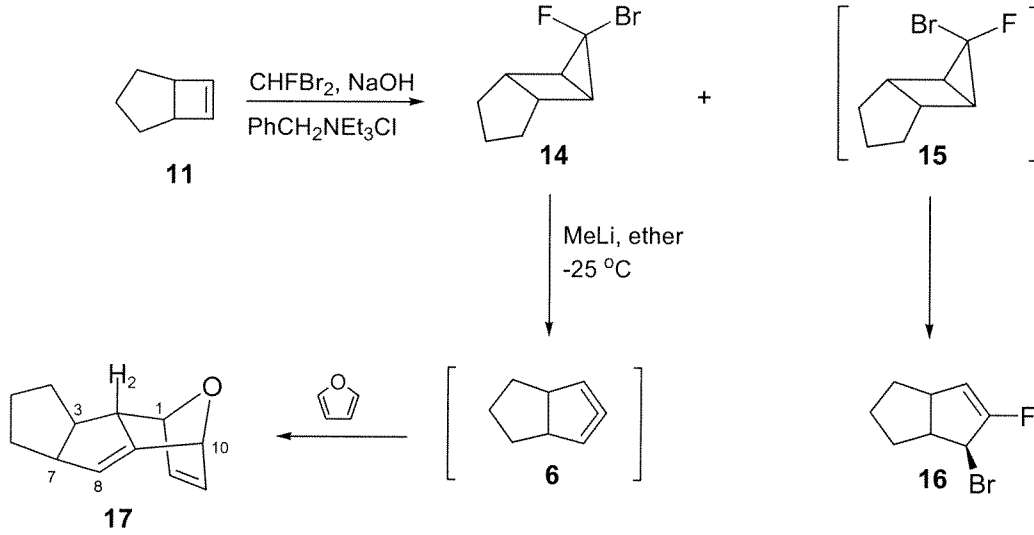


**Şema 4:** Bisiklo[3.2.0<sup>1,5</sup>]heptene dibromokarbon katılması ve ürünün açılması



Bu molekülün yapısı NMR spektroskopik verilerle aydınlatıldı. Alilik brom atomunun konfigürasyonu H<sub>4</sub> ve H<sub>3</sub> protonları arasındaki etkileşme sabitinin ölçülmesi sonucu belirlendi. İki proton arasında belirgin bir etkileşme sabitinin ölçülememesi bu açının 90° yakın olduğunu göstermektedir. Her iki izomer için yapılan AM1 hesaplarına<sup>16</sup> göre, exo-izomerde bu açının 116°, endo-izomerde ise 2° olduğu belirlendi. Bu da brom atomunun exo-konumunda olduğunu ortaya koymaktadır. Alilik bromürün konfigürasyonunun belirlenmiş olması, dibrom karben katılmasının da exo yönünden gerçekleştiğini ortaya koymaktadır.

Yapılan teorik incelemeler de **11** nolu bileşikte bulunan çift bağın exo-yönünde pramitleştiğini ve bu nedenle katılma reaksiyonlarının da exo-yönünde olacağını ortaya koymaktadır.<sup>17</sup> Dibrom katılma ürünü **12** halka açılmasına maruz kaldığından dolayı, arzu edilen sonuca gidilmesini engellemektedir. Bu nedenle siklopropan halkasının açılmasını önlemek amacıyla, moleküle florobromo-karben katılmasının daha uygun olacağı kanaatine varıldı. Dibromoflorometan molekülünden çıkılarak, dibromokarbene oluşumuna benzer koşullarda oluşturulan bromoflorokarben<sup>18</sup> hidrokarbon **11** ile reaksiyona sokuldu ve tahmin edildiği gibi florobromokarben katılma ürünün **14**'ün yanı sıra halka açılma ürünü **16**'nın da 1:5 oranında ve toplam %45 verimle oluştuğu tesbit edildi. Simetrik yapıda olan **18**'in yapısı <sup>13</sup>C-NMR spektroskopisiyle kolayca belirlendi. İlk aşamada oluşan **15** reaksiyon ortamında açılarak **16** nolu bileşiğe dönüşmektedir. Brom atomunun exo-konumunda olduğu H<sub>3a</sub> and H<sub>4</sub> protonları arasındaki etkileşme sabitinin ölçülmesi sonucu belirlendi.



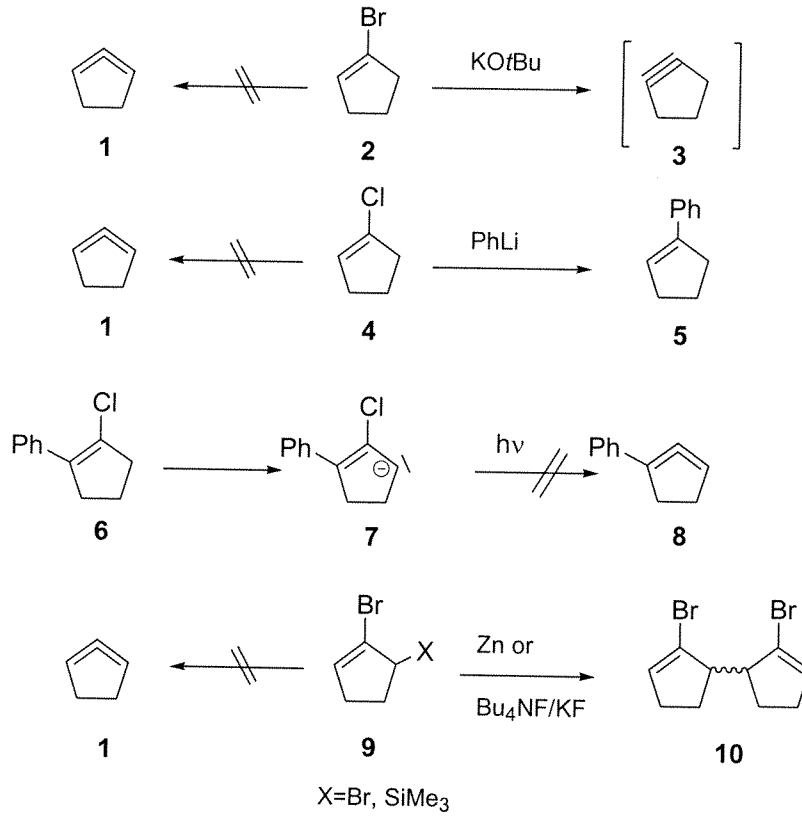
**Şema 5:** Bisiklo[3.2.0<sup>1,5</sup>]heptene bromoflorokarbon katılması, oluşan ürünün açılması ve yakalanması ve ürünün açılması

Karbon katılma ürünü **15**'in sentezi sonucu, bu bileşik Doering-Moore-Skatebol<sup>19</sup> reaksiyon şartlarına uygun olarak  $\text{MeLi}$  ile  $-25^\circ\text{C}$ 'de furan eşliğinde reaksiyona sokuldu ve **17** nolu katılma ürünü ana ürün olarak %20'lik bir verimle izole edildi. Bileşiğin yapı analizi COSY, HMQC and HMBC yöntemleri ile belirlendi. Molekülde bulunan  $\text{H}_2$  protonunun endo-konumu  $\text{H}_1$  ve  $\text{H}_2$  protonları arasında ölçülen etkileşme sabiti aracılığı ile belirlendi ( $J_{12} = 4.1$  Hz). Bu iki proton arasındaki dihedral açının  $47^\circ$  olduğu AM1 geometri optimizasyonu hesapları sonucunda belirlendi.  $\text{H}_2$  protonunun exo-konumunda olması halinde bu açının yaklaşık olarak  $96^\circ$  olduğu belirlendi.  $\text{H}_2$  ve  $\text{H}_3$  protonları arasında herhangi bir etkileşmenin olmaması ve  $\text{H}_7$  ile  $\text{H}_8$  protonları arasında büyük bir etkileşmenin gözlenmesi ( $J_{78} = 8.0$  Hz) siklopentan halkasının exo-konumunda olduğunu göstermektedir.

Elde edilen sonuçlar **Tetrahedron Letters** dergisinde 2002 yılında yayına sunuldu (Bak Ek 1).

## 2.2. 1-FENİL-SİKLOPENTA-1,3-DİENİN SENTEZİ

Bazılarla yapılan vinilhalojenür reaksiyonu siklik gerilimli allenlerin oluşturulmasında en etkili metottur.<sup>1</sup> Favorskii'nin 1,2-siklopentadien'i (1) ilk sentezleme çalışmalarından, vinilbromürün KOt-Bu ile muamelesinden allenden 1 ziyade siklopentin 3 elde edilmiştir.<sup>4,5</sup> Montgomery ve Applegate, fenillityum ile 1-klorosiklopenten (4) reaksiyonunu incelemişlerdir.<sup>6</sup> Katılma ürününü 5'in, eliminasyon-katılma mekanizması üzerinden, sikloalkin ara ürününden oluştuğunu göstermişlerdir (Şema 6).



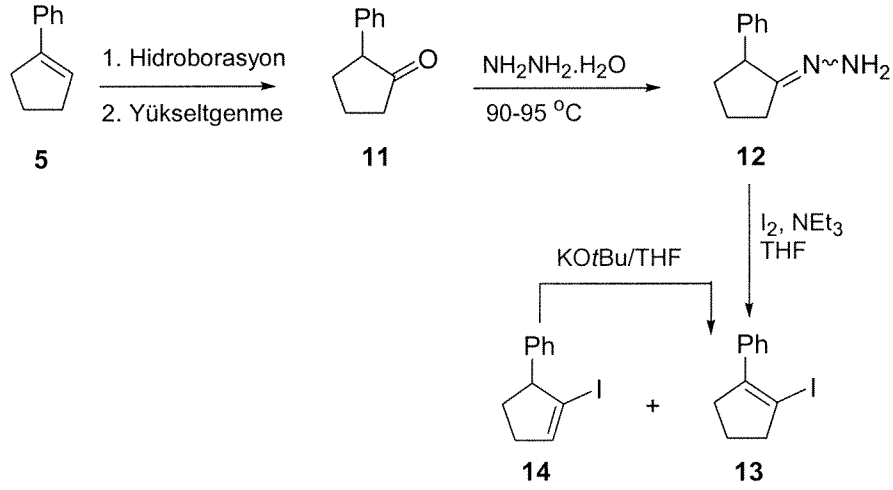
Şema 6: Sübstitüe siklopenten üzerinden yapılan eliminasyon reaksiyonları

Tolbert, Johnson ve diğerleri<sup>7b</sup> allil anyonlarının fotouyarılması sonucu, C-2'deki yük yoğunluğunun attığını tesbit etmişlerdir. Bu yöntemin altı üyeli bileşiklere uygulanmasında,

ilgili allen başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Diğer taraftan, aynı yöntemin 5'li halkaya uygulanması sonucu allenin (1,2-siklopenta-1,2-dien-1-ylbenzen) oluştuğuna dair her hangi bir kanıt yoktur. Ceylan ve diğerleri<sup>7a,20</sup>, oldukça gerilimli bir allen olan **1**'in sentezini, **9**'un çinko ve florür iyonlarıyla muamelesi ile gerçekleştirmeye çalışmışlardır. Bu sentez yöntemi, gerilimi az olan halkalı allenlerin sentezinde başarılı olan bir yöntemdir (Şekil 1). Ancak burada da bu yöntem beşli halka allen sentezinde başarılı olmamıştır.

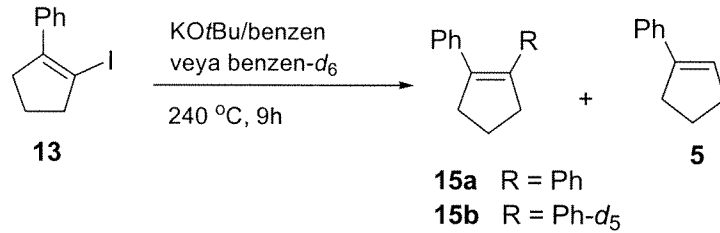
Vinilhalojenürlerden çıkarak allen sentezi için uygulanan tüm eliminasyon reaksiyonlarının başarısız olmasından dolayı, **2**'deki çifte bağ protonunu fenil grubu ile değiştirerek sistemi allen oluşturması için zorlamayı amaçladık.

Bu sentezde, iyi çıkan bir gruba sahip olan anahtar bileşik olarak, vinilyodür **13** seçildi. **13**'ün sentezi için, **5** nolu alken başlangıç maddesi olarak kullanıldı. Grignard reaktifine çevrilen brombenzen, siklopentanon ile kondenze edildi. Oluşan alkol türevi tailata çevrildi. Ham tosilatın eliminasyonu, %71 toplam verim ile alkeni **5** oluşturdu (Şema 7).<sup>21</sup> **5** nolu bileşiğin hidroborasyonu ve PCC ile yükseltgenmesi **11** nolu ketonu oluşturdu. Bu ketonun, 90-95 °C'de hidrazinhidrate ile muamelesinden, izomerik hidrazon **12** türevleri elde edildi. Ürün **12**'nin, 2:1 oranında *E* ve *Z* izomer karışımı olduğu yapılan spektroskopik incelemeler sonucu belirlendi. Bu izomer karışımının THF çözücüsü içerisinde iyot ile muamelesi, **13** ve **14** nolu iki ürünün oluşması ile sonuçlandı. 8:3 oranında oluşan (toplam verim: %40) **13** ve **14** nolu bileşikler kolon kromatografisi ile ayrıldı. Bu karışım, THF'nin kaynama sıcaklığında KOt-Bu ile reaksiyona sokuldu. Bu reaksiyon sonunda, **14** nolu vinilyodürün tamamen **13** nolu bileşiğe izomerize olduğu gözlemlendi. **13**'ün NMR spektrumunda aromatik protonlar  $\delta$  7.2-7.6 multipler olarak sinyal vermektedirler. Önerilen yapı ile uyumlu olarak metilenik protonlar  $\delta$  2.81 (triplet), 2.67 (triplet) ve 1.98'de (pentet,  $J=7.6\text{Hz}$ ) rezonans olmaktadır. Kuvaterner karbon atomunun varlığı, <sup>13</sup>C-NMR'nın sp<sup>2</sup> bölgesindeki altı rezonans sinyali ile kanıtlanmıştır.



**Şema 7:** 1-Fenil-2-iyot-siklopentenin sentezi

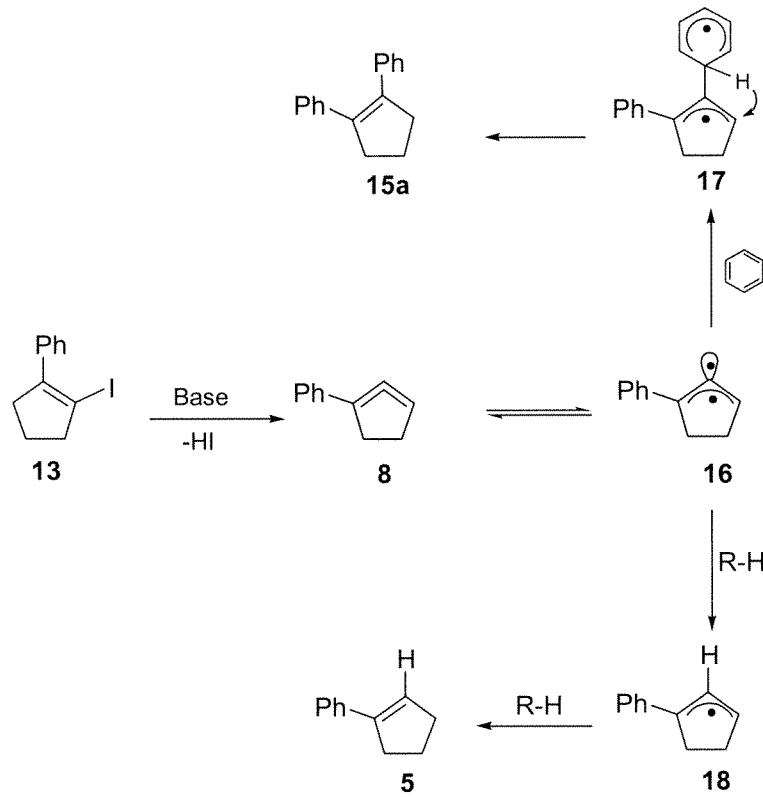
Anahtar bileşik **13**, baz ile HI-eliminasyon reaksiyonuna tabi tutuldu. Bu reaksiyon, çeşitli çözücülerde ve değişik sıcaklıklarda denenmesine rağmen gerçekleştirilemedi. Çok etkili koşullar uygulandığı zaman (kapalı tüp, benzen, 240 °C), reaksiyon oluştu ve 1-(2-fenilsiklopent-1-en-1-yl)benzen (**15a**)<sup>22</sup> ve **5** nolu bileşiğin, 1:1 oranında oluştuğu belirlendi (toplam verim: %45). **5** nolu bileşik indirgenme ürünüdür (Şekil 8).



**Şema 8:** 1-Fenil-2-iyot-siklopentenin yüksek sıcaklık eliminasyon reaksiyonu

**15a**'nın yapısı, NMR verilerine dayanarak belirlendi. Gerek proton ve gerekse karbon NMR spektrumları molekülde bir simetrinin olduğunu ortaya koymaktadırlar. Bu reaksiyonun en önemli özelliği, ikinci fenil grubunun yapıya takılmasıdır. İkinci fenil grubunun kaynağını

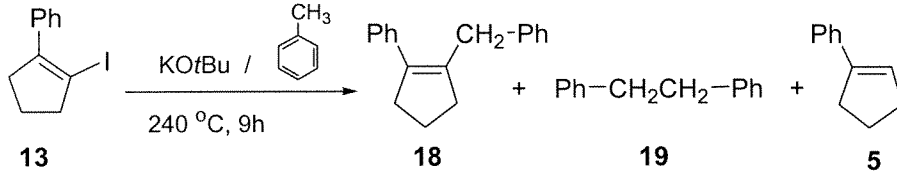
tain etmek için, benzen- $d_6$  çözücüsünde reaksiyon tekrar edildi. **15b**'nin aromatik protonlarının integrasyon değeri, (diğer protonların integrasyon değerleri ile karşılaştırıldığı zaman) **15a**'da gözlenen integrasyon değerinin yarısı kadardır. Bu da açık olarak, fenil gruplarından birinin tamamen döteryum içerdiğini ve grubunun çözücü moleküllerinden kaynaklandığını ortaya koymaktadır. Bu sonuçlara göre, **15a** ve **5**'in oluşması için aşağıdaki mekanizma öne sürülmüştür (Şema 9).



Şema 9: 1-fenil- ve 1,2-defenilsiklopentenin oluşum mekanizması

İlk olarak, **13** nolu molekülün baz ile eliminasyonu sonucu **8** nolu allen ara ürün olarak oluşmaktadır. Bu ara ürün diradikal **16** ile denge halinde olabilir. Teorik hesaplar kiral yapıda olan allenlerin yüksek sıcaklıklarda ilgili diradikallerle bir denge oluşacağını ortaya koymuştur. 1,2-siklopentadien'in (**1**) rasemizasyonu için gerekli enerji bariyeri  $2-5 \text{ kcal/mol}^9$  civarındadır. Altı ve yedi-üyeli halkalı allenlerde, sıcaklığa bağlı olarak allenik yapının

raemize olduğu ayrıca gösterilmiştir.<sup>23</sup> Buna göre diradikal **16** ortamda bulunan benzen moleküllerine kolayca katılarak **17** nolu diradikale dönüşebilir. Oluşan bu ara ürün **17** intramoleküler proton transferi sonucu **15a** nolu bileşiğe kolayca dönüşebilir.



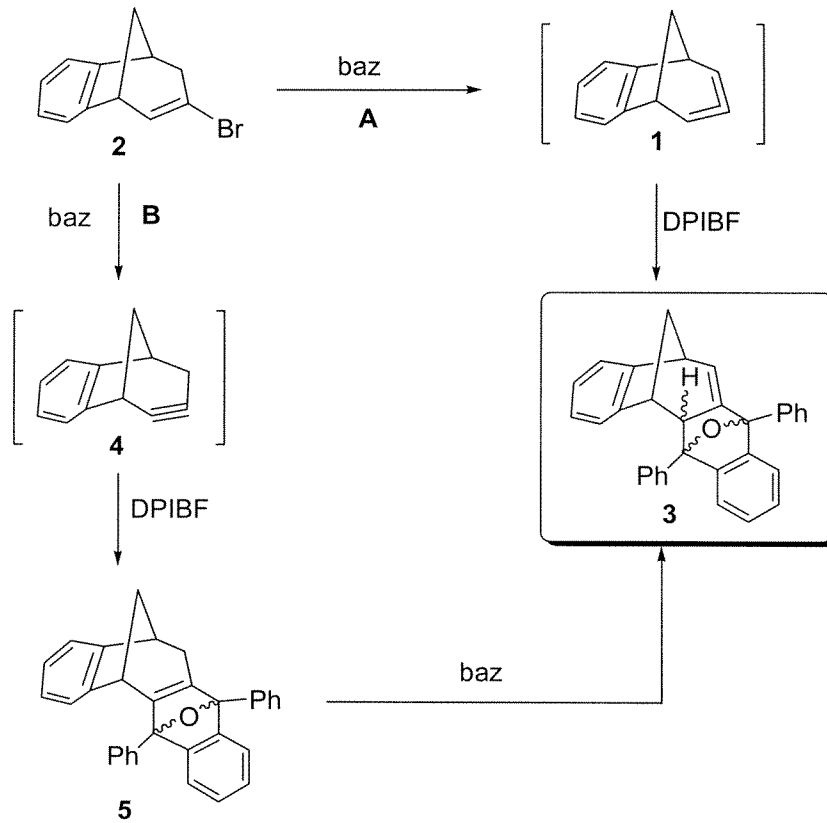
**Şema 10:** 1-Fenil-2-iyot-siklopentenin toluen içerisinde baz ile reaksiyonu

Diradikal ara ürününün oluştuğunu desteklemek için, HI eliminasyon reaksiyonu baz ile toluen içinde yapıldı (Şema 10). Ürün karışımının analizinden, **18** (%17), **19** (%7) ve **5** (%5) nolu bileşiklerin oluştuğu gözlemlendi. Dibenzil **19**'un oluşması, ortamda benzil radikallerinin oluşması ve bunların dimerleşmesi ile açıklanabilir.

Sonuç olarak HI eliminasyonu ile gerilimli beş üyeli allen **8**'in sentezi gerçekleştirildi. Bu allen, büyük bir olasılıkla diradikal ara ürün **16** ile denge halindedir. Bu ara ürün, oluşan ürünlerin meydana gelmesinde önemli rol oynamaktadır. Böylece literatürde ikinci kez bir beş üyeli allenin oluştuğu ortaya konmuştur.

### 2.3. ALTI-ÜYELİ BİSİKLİK ALLEN SENTEZİ:

Daha önceki yıllarda bu sahada yapmış olduğumuz çalışmalar sonucunda<sup>1</sup> 2 nolu bileşiğin baz ile eliminasyonu sonucunda elde ettiğimiz sonuçlara göre; vinil protonunun baz tarafında koparıldığını, alkin oluştuğunu ve yakalanma ürünlerinde proton kayması sonucu, allen yakalama ürünlerine dönüştüğünü göstermiştik. Çalışmalarımız, alkin ürününün tercih edilmesini göstermektedir (Şekil 11).

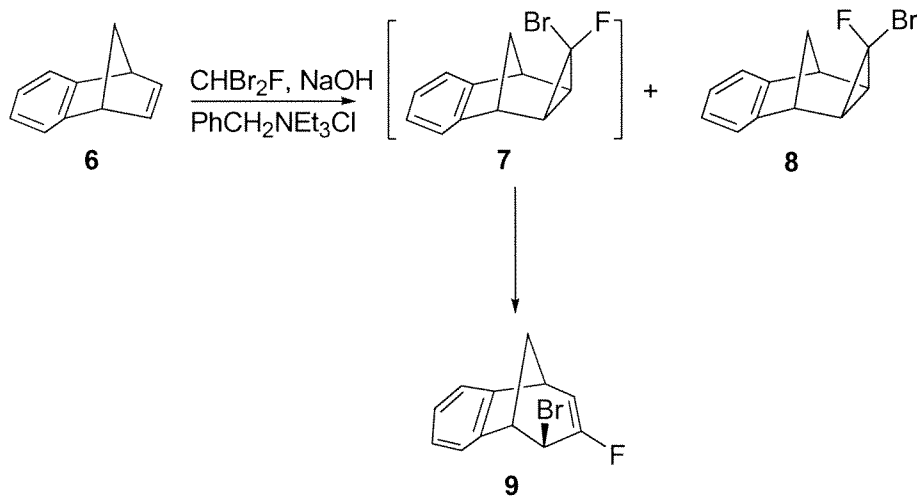


Şema 11: Bisiklik sistemlerde allen ve alkin oluşum mekanizması

Bu sistemde allen oluşumunu somut bir şekilde gösteren bir deney bugüne kadar gerçekleştirilememiştir. Bu nedenle doğrudan allene oluşturabilecek bir sentez yönteminin dizayn edilmesi gerekmektedir. Yukarıda yapmış olduğumuz deneyler, bromoflorokarbenin benzonorbomadiene katılması sonucu, arzu edilen allene doğrudan ulaşma olasılığını ortaya



çıkarmaktadır. Allenlerin doğrudan sentezi için uygulanan yöntemlerden birisi, siklopropilidenlerin doğrudan allenlere izomerizasyonudur. Siklopropiliden oluşumu için dihalosiklopropan bileşiklerinin önce oluşturulması gerekmektedir. Bu nedenle, dihalo-karbenlerin norbornadiene katılması üzerine çalışmalar yoğunlaştırıldı. Dihalo-karbenler norbornadien iskeletine katıldığı zaman, oluşan ürünler molekülde oluşan gerilimden dolayı hemen açılmaktadırlar. Halka açılması tamamen orbital-simetri korunumu kurallarına uygun bir şekilde yürümektedir.<sup>24</sup>  $\text{CHBr}_2\text{F}$  den bazik ortamda oluşturulan  $\text{CBrF}$  karben<sup>25</sup> benzonorbornadiene (**6**)<sup>26</sup> katılarak iki ürün oluşmaktadır (Şema 12).

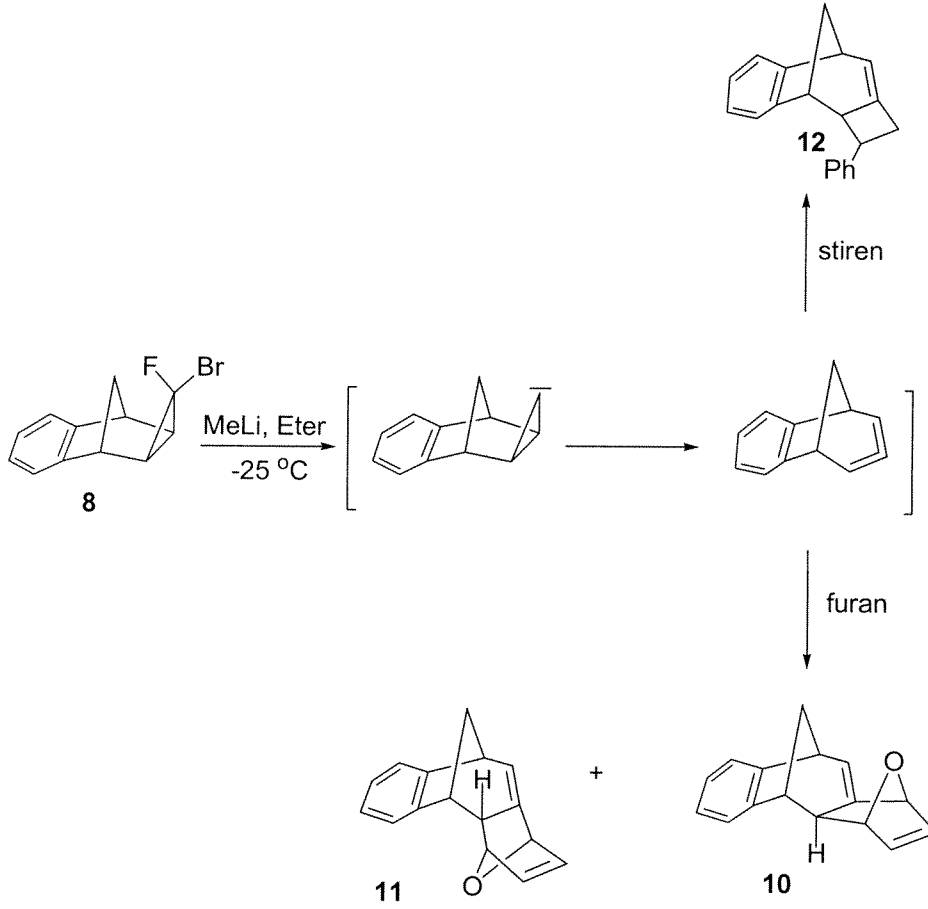


**Şekil 12:** Benzonorbornadiene bromoflorokarben katılması

Oluşan iki üründen (**7** ve **8**) biri açılmakta, diğeri ise açılmamaktadır. Benzonorbornadien sisteminde bulunan çift bağın üst ve alt kısmı farklı olduğundan karben her iki yüzden de moleküle yaklaşabilir ve toplam dört izomer oluşturabilir. Yapı analizleri karbenin moleküle seçici olarak exo yönünden ve çift bağına iki ayrı şekilde atak yaptığını göstermektedir.

Karben katılma ürünlerinin karakterizasyonu yapıldıktan sonra, **8** nolu bileşik yakalayıcı eşliğinde  $\text{MeLi}$  ile aşağı sıcaklıklarda reaksiyona sokuldu ve elde edilen ürünler (**10** ve **11**) karakterize edildi. Burada oluşan karben veya karbenoid ilgili allene

dönüşmektedir. Allen furan ile yakalanarak kararlı bir moleküle dönüşmektedir. Oluşan ürünlerin yapı analizleri 1D ve 2D spektroskopik yöntemlerle belirlendi. Ayrıca stiren eşliğinde yapılan bir reaksiyonda izomerik yapıda yakalama ürünleri elde edildi (Şema 13).



**Şema 13:** Benzonorbornadiene karben katılma ürününün MeLi ile allene dönüştürülmesi ve allenin yakalanması

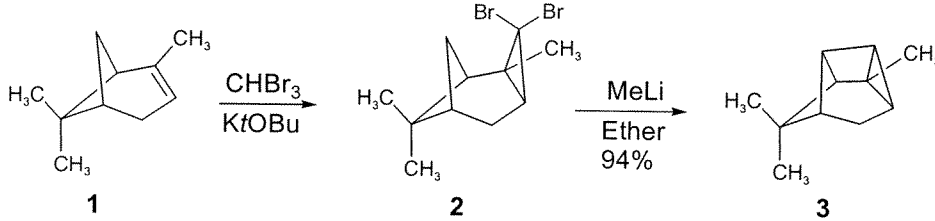
Bu çalışmanın sonucunda ilk kez norbornadien halkasında allenik yapının da oluşabileceği böylece ortaya kondu ve sonuçlar TETRAHEDRON dergisinde yayınlandı.

## 2.4. SIKLIK ALLEN YAPISININ DOĞAL ÜRÜN OLAN $\alpha$ -PİNEN İSKELETİNDE OLUŞTURULMASI

Siklik gerilimli allenler son otuz yıldır araştırmacıların ilgisini çekmektedir.<sup>1</sup> Bu bileşiklerin sentezlerinin yanı sıra, teorik incelemeleri de yoğun bir şekilde yapılmaktadır.<sup>27</sup> Siklik allen yapısının karbosiklik bir halka içine yerleştirilmesi, allen yapısında ciddi derecede deformasyon oluşturmaktadır.<sup>28</sup>

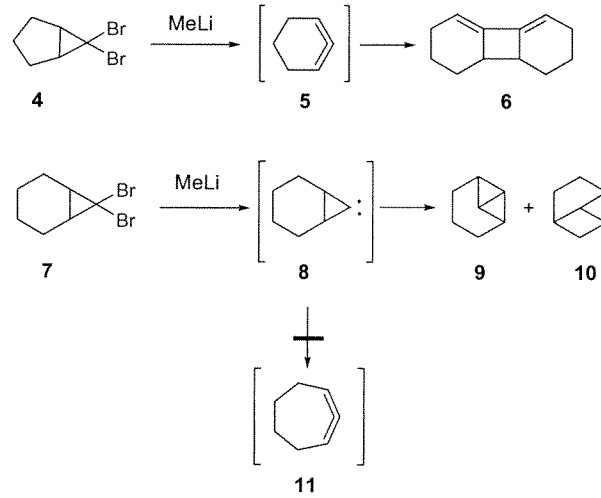
1,1-Dihalosiklopropan<sup>29</sup> bileşiklerinin lityum alkil<sup>19b30,31</sup> bileşikleri ile siklik allenlere çevrilmesi, Moore<sup>30</sup> ve Skattebol<sup>32</sup> tarafından detaylı bir şekilde incelenmiştir.

Projenin bu bölümünde, allen ünitesi, bir doğal ürün olan  $\alpha$ -pinen molekülü içerisinde oluşturulması, yukarıda bahsedilen yöntemin uygulanması ile gerçekleştirildi. Literatürde daha önce yapılan çalışmalara göre; Baird ve Waegell<sup>33</sup> dibromür bileşiği **2**'yi dibromkarbenin  $\alpha$ -pinene katılması sonucu elde etmişler ve bu bileşiğin MeLi ile reaksiyonu sonucunda %94'lük bir verimle yalnız inzersiyon ürünü **3**'ün oluştuğunu belirtmişlerdir. (Şema 14). Fakat, beklenen allen, 2,7,7-trimetil-bisiklo[4.1.1]okta-2,3-dien (**15**)'in oluşmadığı tesbit edilmiştir.



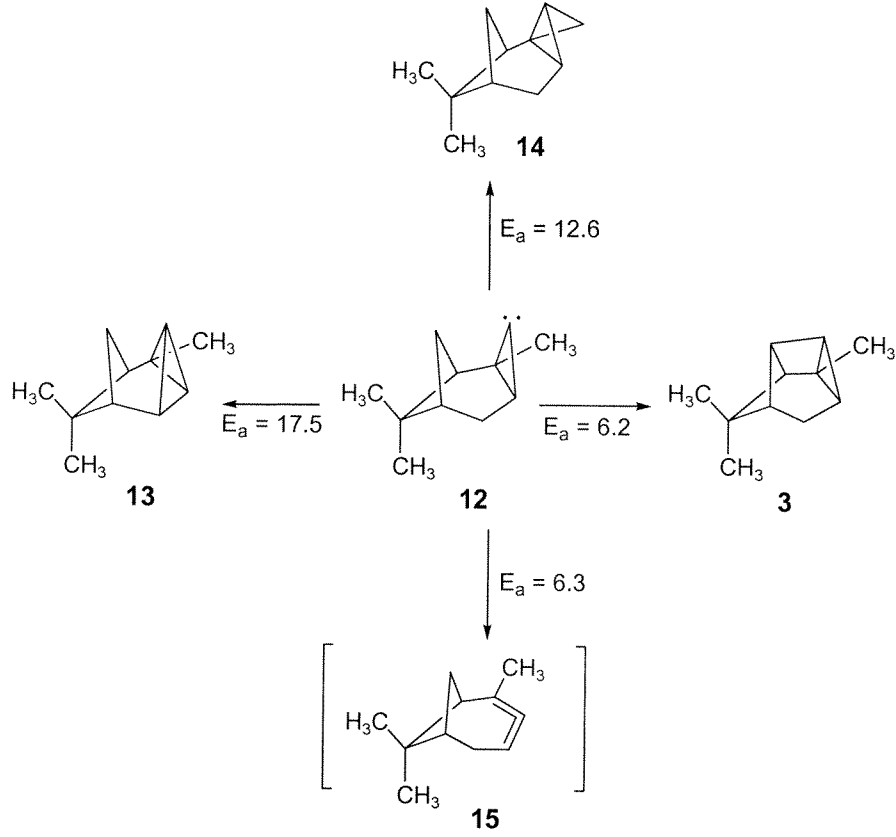
Şema 14: Pinene dibrom karben katılması ve ürünün MeLi ile inzersiyon reaksiyonu

Doering-Moore-Skattebol yöntemi, 1,2-sikloheksadien **5**'in<sup>10a</sup> oluşmasında başarılı bir şekilde uygulanırken, aynı yöntem 1,2-sikloheptadien **11**'in sentezine uygulanamamıştır (Şema 15).<sup>19c,34,35</sup> Schleyer ve grubu bunu açıklamak üzere, bisiklo[4.1.0]hept-7-ylidenenin (**8**) halka açılmasını<sup>36</sup> “density functional theory computations at B3LYP/DZP and TZP level” yöntemiyle inceleyerek aşağıdaki sonuçları elde etmiştir.<sup>37</sup>



**Şema 15:** Siklopenten ve siklohekzene dibromkarben katılması sonucu oluşan ürünlerin Meli ile olan reaksiyonları

Bu hesaplamalar sonucunda, **8** nolu bileşiğin **11** nolu bileşiğe açılması için gerekli aktivasyon enerjisinin 14.6 kcal/mol civarında olduğu ve geçiş molekülünün konformasyonunun böyle bir reaksiyon için uygun olmadığı belirlenmiştir. Diğer taraftan, trisiklo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**9**) and trisiklo[4.1.0.0<sup>3,7</sup>]heptane (**10**)'un oluşması için (CH-inzersiyon reaksiyonu) gerekli aktivasyon enerjilerinin 6.4 ve 9.1 kcal/mol gibi daha düşük değerlere sahip olduğu, teorik hesaplar sonucu bulunmuştur. Bu bulgulardan hareket ederek, 2,7,7-trimethyltrisiklo[4.1.1.0<sup>2,4</sup>]okt-3-yildenin (**12**) neden allene dönüşmediğini anlamak için bu sistem üzerinde DFT hesapları yapıldı. GAUSSIAN 98W<sup>13</sup> programı hesaplarda kullanıldı.



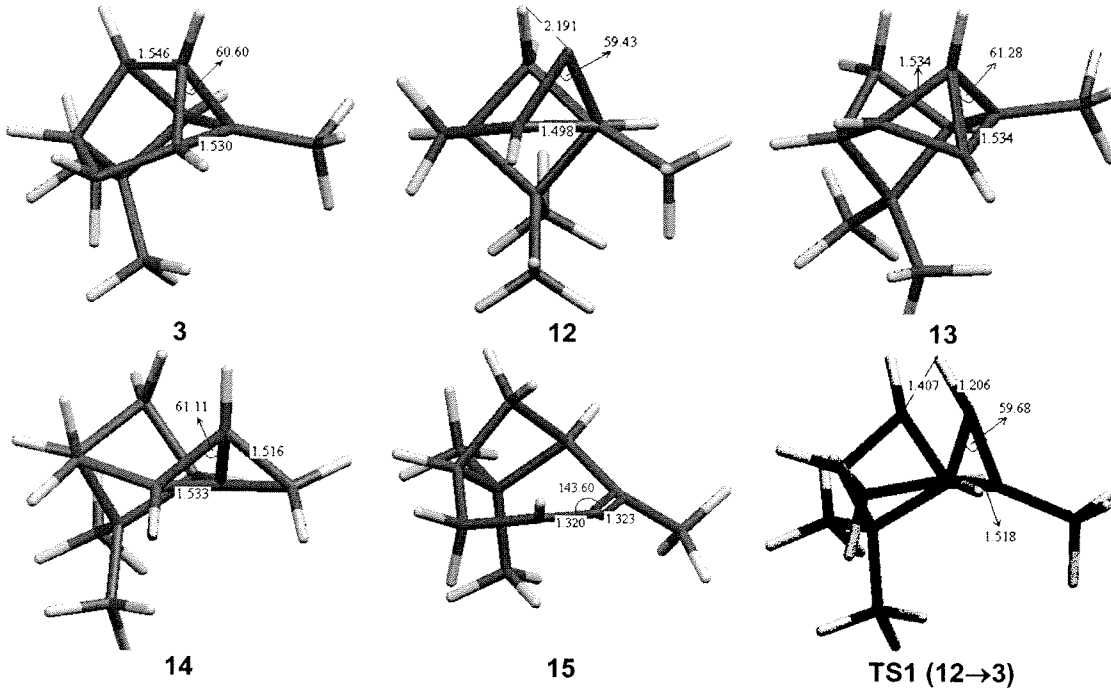
**Şema 16:** Pinen halkasında oluşturulan siklopropilin teorik reaksiyonları ve aktivasyon bariyerleri

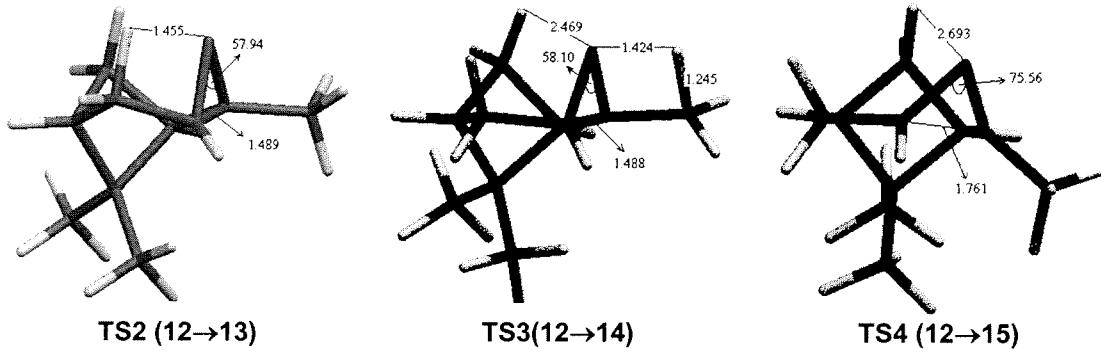
Öncelikle **12** nolu karbenin açılması için gerekli enerji hesapları yapıldı.<sup>38</sup> İlgili karbenin üç farklı reaksiyonu söz konusu olabilir: CH-inzersiyon ürünleri; 3,7,7-trimetiltetrasiklo[4.2.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,8</sup>]oktan (**3**), 2,7,7- trimetiltetrasiklo[4.1.1.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]oktan (**13**) ve allen ürünü 8,8-dimetiltetrasiklo[5.1.1.0<sup>2,4</sup>.0<sup>2,5</sup>]nonan (**14**) (Şema 3). Bu ürünler için hesaplanan aktivasyon enerjileri, **12**→**3**, dönüşümü için 6.2, **12**→**14** dönüşümü için 12.6 ve **12**→**13** dönüşümü için ise 17.5 kcal/mol civarındadır. (Şekil 1 ve Tablo 1). Bu hesaplamalara göre, inzersiyon ürünleri **13** ve **14**'ün oluşma olasılığı zayıf iken, **3** nolu bileşiğin kolayca oluşabileceği tesbit edildi. Diğer taraftan, allen oluşumu için gerekli dönüşüm **12**→**15** için gerekli aktivasyon enerjisinin 6.3 kcal mol<sup>-1</sup> civarında olduğu belirlendi. Bu değer de bize bu

reaksiyonun kolayca olabileceğini ortaya koymaktadır. Bu sonuçlar bize inzersiyon ürünü 3'ün yanı sıra allen ürünü 15'inde oluşması gerektiğini ortaya koymaktadır. Bunun için karbene ürünü 2 MeLi ile eter içerisinde düşük sıcaklıklarda reaksiyona sokuldu (Şema 18).

**Tablo 1:** Hesaplanan ürünlerin rölatif enerjileri ve gerekli dönüşümlerin aktivasyon enerjileri.

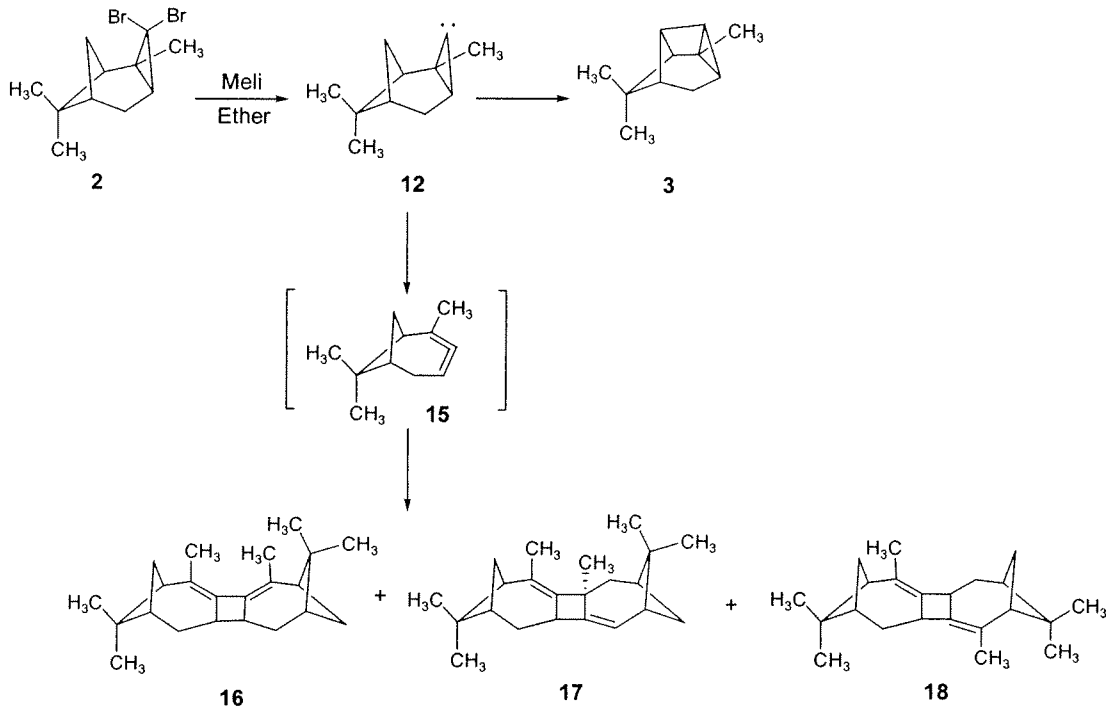
	Enerji	ZPVE	Röl. Enerji
<b>12</b>	-428.61424 [0]	150.4	<b>0.0</b>
<b>3</b>	-428.71827 [0]	152.3	<b>-63.3</b>
<b>13</b>	-428.67802 [0]	151.7	<b>-38.7</b>
<b>14</b>	-428.69134 [0]	152.7	<b>-46.0</b>
<b>15</b>	-428.69093 [0]	151.5	<b>-46.9</b>
<b>TS1(12→3)</b>	-428.60140 [1]	148.6	<b>6.2</b>
<b>TS2(12→13)</b>	-428.58417 [1]	149.0	<b>17.5</b>
<b>TS3(12→14)</b>	-428.59236 [1]	149.2	<b>12.6</b>
<b>TS4(12→15)</b>	-428.60370 [1]	150.1	<b>6.3</b>





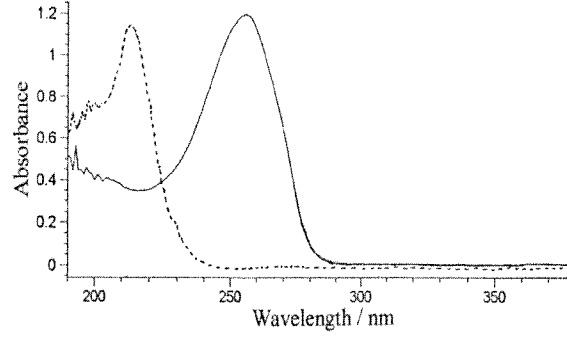
**Şekil 17:** 1: 3, 12, 13, 14, 15 bileşiklerinin optimize edilmiş yapıları ve TS1, TS2, TS3, TS4 geçiş kompleksleri

Yapılan bu teorik çalışmaların doğruluğunu ortaya koyabilmek için karben katılma ürünü **2**, MeLi ile farklı sıcaklıklarda reaksiyona sokuldu. İnzersiyon ürünü reaksiyon karışımından vakum destilasyonu sonucu ayrıldı ve geriye kalan kısım <sup>1</sup>H-NMR aracılığı ile analiz edildi. Bu analizler dimerik yapıda olan **16**, **17**, and **18** nolu ürünlerin toplam %37 verimle oluştuğunu açık olarak ortaya koydu.



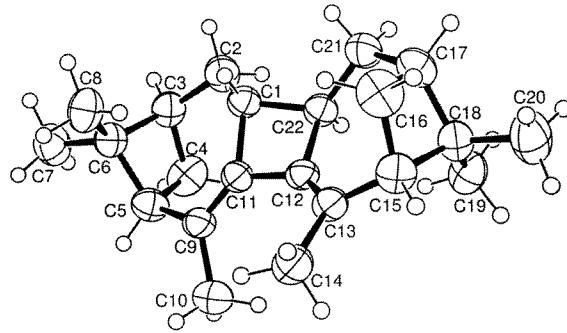
**Şema 18:** Pinen halkasında siklopropiliden oluşturulması ve oluşan allenin dimerleşmesi

Elde edilen karışımın silika jel kromatografisi, müteakip kristallendirme sonucu, **16** nolu bileşik saf olarak ayrıldı. Renksiz kristal oluşturan **16**'nın UV spektrumu 260 nm'de absorpsiyon bandı vermektedir. Bu değer, konjuge bir çift bağın varlığını ortaya koymaktadır.



**Şekil 1:** Dimerik yapıda olan ürünlerin UV spektrumları (**16**.,  $9.41 \times 10^{-5}$  M,  $\lambda_{\max} = 260$  nm,  $\epsilon = 12698$  M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>; **17+18**: kesik çizgi,  $7.63 \times 10^{-5}$  M,  $\lambda_{\max} = 212$  nm,  $\epsilon = 15068$  M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>)

Ayrıca molekülün 11 çizgiden oluşan <sup>13</sup>C-NMR spektrumu ve kütle spektrumunda 296'da gözlenen moleküler piki, allen dimer ürününün varlığını ortaya koymaktadır. Molekülün kesin konfigürasyonunun belirlenmesi için yapılan X-ışını analizi bütün sorunları ortadan kaldırmakta ve yapıyı kesin olarak ortaya koymaktadır. Şekil 3'de görülen X-ışını analizi ayrıca dimerleşmenin baş-başta olduğunu ve dimetil köprülerinin anti-konumunda olduğunu da göstermektedir.





**Şekil 2:** 16 nolu dimerin X-ışınları kristal analiz yapısı

Dimer **16** nolu bileşiğin ayrılmasından sonra geriye kalan dimer karışımı, gerek kristalizasyon ve gerekse kolon kromatografisi aracılığı ile ilgili komponentlere ayrılamadı. <sup>1</sup>H-NMR spektroskopik incelemeler bu iki karışımın 1:1 oranında olduğunu ortaya koymaktadır. Karışımın UV-spektrumu  $\lambda = 212$  nm civarında bir absorpsiyon bandının varlığını göstermektedir. Bu da her iki izomer karışımının da konjuge çift bağ içermediğini göstermektedir. Bunların yanı sıra 31 çizgiden oluşan (ikişer çizgi çakışık, toplam 33 çizgi) <sup>13</sup>C-NMR spektrumu, izomerlerden birinin simetrik, diğerinin ise asimetrik yapıda olduğunu göstermektedir. Ayrıca, 5.18 ppm de gözlene dublet, izomerlerden birinin (**17**) baş-kuyruk izomeri olduğunu kanıtlamaktadır. Karışımın kütle spektrumu da 296 civarında gözlenen sinyalden dolayı, dimerik bir yapının olduğunu tekrar desteklemektedir. Karışımın elementar analizi de dimer yapıyı desteklemektedir.

Bu çalışmaların yanı sıra, ürünlerin farklı sıcaklıklarda dağılımı incelendi. Dibrom katılma ürünü **2**, MeLi ile 25 ve -80 °C arasında değişen çeşitli sıcaklıklarda reaksiyona sokuldu. Tablo 3'den görüldüğü gibi, dimerizasyon ürünlerinin oranı artan sıcaklıkla artmakta ve inzersiyon ürünlerinin oranında da bir düşüş gözlenmektedir. “*The steady-state approximation*” allen oluşumuna uygulandı. Buna göre, eğer  $k_1$  **3**'ün oluşum hızı ve  $k_2$  ise **15**'in oluşum hızı ise, aşağıdaki denklemi yazabiliriz.

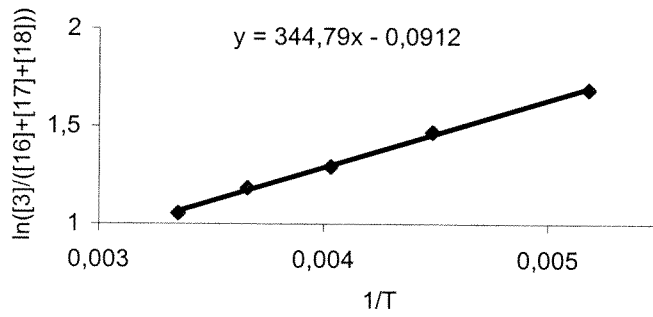
$$\frac{[3]}{[16] + [17] + [18]} = \frac{k_1}{k_2}$$

Yapılan sıcaklık deneyleri, sıcaklık düşürüldüğü zaman **3** nolu inzersiyon ürününün oranının arttığını göstermektedir. Bu da allen oluşumu için gerekli aktivasyon enerjisinin daha yüksek olduğunu ortaya koymaktadır. Arrhenius eşitliğine göre,  $\ln\left(\frac{[3]}{[16] + [17] + [18]}\right)$ ;  $1/T$ 'ye göre çizildiği zaman, oluşan grafiğin eğimi (Şekil 4) bu iki reaksiyona ait olan aktivasyon enerjileri arasındaki farkı verecektir. Yapılan deneyler sonucu aktivasyon enerjileri arasındaki farkın

0.685 kcal/mol olduğu bulunmuştur ki, bu değer hesaplamalar sonucu bulmuş olduğumuz değere çok yakındır.

**Tablo 3:** 2 nolu bileşiğin farklı sıcaklıklarda MeLi ile olan reaksiyonu sonucu oluşan ürünlerin miktarları ve oranları

Temperature (°C)	[3]	[16]+[17]+[18]	[3]/([16]+[17]+[18])
-80	0.0319	0.00590	5.407
-50	0.0301	0.00693	4.343
-25	0.0294	0.00807	3.643
0	0.0281	0.00863	3.256
25	0.0273	0.00951	2.871



**Şekil 3 :**  $\ln\left(\frac{[3]}{[16]+[17]+[18]}\right)$ ;  $1/T$  ( $K^{-1}$ ) karşı çizilmiş grafik

## SONUÇLAR

Bu proje kapsamında 4 farklı konu üzerinde çalışıldı. Projenin 1. Bölümünde siklopenta-1,2-dien sentezi üzerine çalışmalar yoğunlaştırıldı. Yaklaşık olarak 70 yılı aşkın bir süreden beri çeşitli grupların üzerinde çalıştığı ve bugüne kadar başarılı olamadıkları 5-üyelı allenin sentezi ilk kez bu proje çerçevesinde grubumuz tarafından gerçekleştirildi. Allen yapısının 5'li bir halka içine yerleştirilebileceği böylece ilk kez ortaya koyulmuş oldu.

Çalışmamın ikinci kısmında allen oluşumunu kolaylaştırmak amacıyla, allenik yapının benzen halkası ile konjüge olabileceği bir sistem üzerinde çalışıldı. Elde edilen uygun çıkış bileşiklerinin 25-100°C'de ve bazik ortamda eliminasyonu gerçekleştirilemedi. Bu da allen yapısının beşli halkada normal koşullarda oluşamayacağını gösterdi. Yüksek sıcaklıklarda (240 °C) yapılan reaksiyonlarda oluşan ürünler kromatografik yöntemlerle ayrıldı ve bu ürünlerin yapılarına dayanarak, ara ürün olarak arzu edilen beş-üyelı allenin oluştuğu ileri sürüldü. Reaksiyonun radikal ara ürünler üzerinde yürüdüğü test deneyleri sonucunda belirlendi.

Projenin 3.Bölümünde homobenzonorbomadien iskeleti içerisinde allenik yapı oluşturulmaya çalışıldı. Bugüne kadar tarafımızdan bu iskelet üzerinde yapılan allen oluşturma reaksiyonları, allen yerine alkini oluştuğunu göstermiştir. Burada dizayn ettiğimiz yeni bir yöntemle, siklopropiliden-allen açılması, ilk kez norbornadien halkasında allenik yapının oluştuğu gösterildi. Ara ürünler çeşitli yakalayıcılar tarafından yakalanarak yapıları belirlendi ve araürün olarak oluşan ürünlerin allen yapısında olduğu kesin olarak belirlendi.

Çalışmanın son bölümünde ise, ilk kez allenik bir yapı doğal ürün olan  $\alpha$ -pinen iskeleti içerisinde oluşturulmaya çalışıldı. Literatür araştırması, hedeflediğimiz çalışmanın daha önce iki farklı grup tarafından yapıldığını ve allenik yapıların oluşmadığını göstermektedir. Bu nedenle sistem üzerinde önce teorik çalışmalar yapıldı ve bu teorik hesaplamaların sonucunda allen oluşumu ile inersiyon ürünü oluşumu için gerekli aktivasyon bariyerlerinin birbirlerine çok yakın olduğu belirlendi. Bunun üzerine literatür deneyleri tarafımızdan tekrar edildi. Bu çalışma sonucunda literatür verilerinin doğru olmadığı ve allenik yapının oluştuğu izole edilen 3 katılma ürününün yapılarının spektroskopik yöntemlerle ortaya konması sonucu

belirlendi. Özellikle bu çalışmada, bazı sistemlerde öncelikle teorik hesapların yapılmasının deneylere ışık tutabileceği gösterilmektedir.

Sonuç olarak, bisiklik allen kimyasına önemli katkı sağlanmış oldu ve sonuçlar 4 makale olarak yayınlandı. Devam eden çalışmaların tamamlanması sonucu 2 ayrı makale bu proje çerçevesinde 2005 yılı içerisinde yayına sunulacaktır.

## REFERANSLAR

1. (a) Balci, M.; Taskesenligil, Y. In *Advances in Strained and Interesting Organic Molecules*; Halton, B., Ed.; JAI Press Inc. 2000, Vol. 8, pp 43-81. (b) Johnson, R. P. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1111-1124.
2. Blomquist, A. T.; Burger, R. E. Jr.; Liu, L. H.; Bohrer, J. C.; Sucsy, A. C.; Kleis, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 5510-5512.
3. Ball, W. J.; Landor, S. R. *Proc. Chem. Soc., London*, **1961**, 143-148.
4. Favorskii, A.E., *J. Gen. Chem. USSR* (Engl. Transl.), *6* (1936) 720.
5. Wittig, G.; Heyn, J. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1972**, *756*, 1-13.
6. (a) Montgomery, L. K.; Scardiglia, F.; Roberts, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1917-1925. (b) Montgomery, L. K.; Applegate, L. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2952-2960.
7. (a) Ceylan, M.; Seçen, H.; Sütbeyaz, Y. *J. Chem. Research (S)*, **1993**, 70-71.
8. Taskesenligil, Y.; Tümer, F.; Balci, M., *Turk. J. Chem.* **1995**, *19*, 305-312.
9. Angus, Jr. R. O.; Schmidt, M W.; Johnson, R. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 532-537.

10. (a) Moore, W. R.; Moser, W. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5469-5477. (b) Christl, M.; Schreck, M. *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 915-920. (c) Christl, M.; Braun, M. *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1939-1946.
11. Taylor, K. G.; Hobbs, W. E.; Clark, M. S.; Chancy, J. *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2436.
12. (a) Wagner, R. A.; Weber, J.; Brinker, U. H. *Chem. Lett.* **2000**, 246-247. (b) Weber, J.; Xu, L.; Brinker, U. H. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 4537-4540. (d) Hart, H.; Nitta, M. *Tetrahedron Lett.* **1974**, 2109-2112.
13. Woodward, R. B.; Hoffmann, R. *The Conservation of Orbital Symmetry*; Verlag Chemie, Weinheim, 1970.
14. For the addition of dichlorocarbene to **11** see the reference 12b.
15. (a) Dauben, W.G.; Cargill, R.L. *Tetrahedron*, **1961**, *12*, 186-189. (b) Chapman, O. L.; Pasto, D. J.; Borden, G. W.; Griswold, A. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 1220-1224.
16. Dewar, M. J. S.; Zoebish, E. G.; Healy, E. F.; Stewart, J. J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902-3910.
17. Rondan, N. G.; Paddon-Row, M. N.; Caramella, P.; Houk, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2436-2438.
18. Schlosser, M.; Heinz, G. *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 1934-1941.
19. (a) Doering, W. v. E.; LaFlamme, P. M. *Tetrahedron* **1958**, *2*, 75-85. (b) Moore, W. R.; Ward, H. R. *J. Org. Chem.* **1960**, *25*, 2073-2074. (c) Moore, W. R.; Ward, H. R.; Merrit, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2019-2020. (d) Skattebol, L. *Acta Chem. Scand.* **1963**, *17*, 1683-1693.
20. DePuy, C.H.; Morris, G.F.; Smith J.S.; Smat, R.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, **87**, 2421.
21. Ketonların vinilijodüre çevrilmesi için bak: (a) Barton, D.H.R.; O'Brien R.E.; Sternhell, S. *J. Chem. Soc.* 1962, 470; (b) Pross A.; Sternhell, S. *Aust. J. Chem.*, 1970, **23**, 989.
22. (a) Jachimowicz, F.; Levin G.; Szwarc, M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 5977; (b) Jeffery G.H.; Vogel, A.I. *J. Chem. Soc.*, 1948, 1804.
23. Balci M.; Jones, W.M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 7607.

24. Kitahonoki, K.; Takano, Y.; Matsuura A.; Kotera, K. *Tetrahedron* **25** (1969), pp. 335–353.
25. Schlosser M.; Heinz. G. *Chem. Ber.* **104** (1971), pp. 1934–1941.
26. Mich, T.F.; Nienhouse, E.J.; Farina T.E.; TuferielloJ.J., *J. Chem. Educ.* **45** (1968), pp. 272–274.
27. (a) Engels, B.; Schoneboom, J. C.; Munster, A.F.; Groetsch, S.; Christl M, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 287-297. (b) Nendel, M.; Tolbert, L. M.; Herring, L. A.; Islam, Md. N.; Houk, K. N. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 976-983. (c) Angus, R. O. Jr.; Schmidt, M. W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 532-537. (d) Yavari, I.; Nori-Shargh, D.; Najafian, K. *J. Mol. Struc-Theochem*, **1999**, *467*, 147-152.
28. Siklik allenler üzerine yapılan son çalışmalar için bak: (a) Ogawa, K.; Okazaki, T.; Kinoshita, T. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 1579-1581. (b) Algi, F.; Ozen, R.; Balci, M. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 3129-3131. (c) Ozen, R.; Balci, M. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 3079-3083.
29. (a) Sydnes, L. K. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1133-1150. (b) Fedorynski, M. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1099-1132.
30. Moore, W. R.; King, B. J. *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 1877-1882.
31. (a) Doering, W. v. E.; LaFlamme, P. M. *Tetrahedron* **1958**, *2*, 75-79. (a) Christl, M.; Groetsch, S.; Günther, K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 3261-3263. (b) Tolbert, M. L.; Islam, M. N.; Johnson, R. P.; Loisella, P. M.; Shakespeare, W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6416-6417. (c) Christl, M.; Schreck, M. *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 915-920. (d) Christl, M.; Braun, M. *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1939-1946. (e) Christl, M.; Braun, M.; Wagner, W. . *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1137-1142.
32. Skattebol, L. *Tetrahedron Lett.* **1961**, 167-172. (b) Skattebol, L. *Acta Chem. Scand.* **1963**, *17*, 1683.
33. Baird, M.S.; Sadler, P.; Hatem, J.; Zahra, J-P.; Waegell, B. *J. C. S. Chem. Commun.* **1979**, 452-453.
34. Köbrich, G.; Goyert, W. *Tetrahedron* **1968**, *24*, 4327-4342.

35. Paquette, L. A.; Taylor, R. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5708-5715.
36. Bettinger, H. F.; Schleyer, P. v. R.; Schreiner, P. R.; Schaefer III, H. F. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 9267-9275.
37. Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Zakrzewski, V. G., Montgomery, Jr., J. A., Stratmann, R. E., Burant, J. C., Dapprich, S., Millam, J. M., Daniels, A.D., Kudin, K. N., Strain, M. C., Farkas, O., Tomasi, J., Barone, V., Cossi, M., Cammi, R., Mennucci, B., Pomelli, C., Adamo, C., Clifford, S., Ochterski, J., Petersson, G. A., Ayala, P. Y., Cui, Q., Morokuma, K., Malick, D. K., Rabuck, A. D., Raghavachari, K., Foresman, J. B., Cioslowski, J., Ortiz, J. V., Baboul, A. G., Stefanov, B. B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Gomperts, R., Martin, R. L., Fox, D. J., Keith, T., Al-Laham, M. A., Peng, C. Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P. M. W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M. W., Andres, J. L., Gonzalez, C., Head-Gordon, M., Replogle E. S., Pople, J. A. Gaussian 98, Revision A.8, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**.
38. Siklopropiliden için bak: Backes, J.; Brinker, U. H. In *Houben-Weyl (Methoden der Organischen Chemie)*; Regitz, M.; Ed. Thieme, Stuttgart, 1989, Vol. E 19b, 391-510.





4. Azizoğlu, A. Özen, R. Hökelek, T., **Balci, M.**  
Incorporation of an Allene Unit into  $\alpha$ -Pinene: Generation of the Cyclic Allene 2,7,7-Trimethylbicyclo[4.1.1]octa-2,3-diene and its Dimerization  
**J. Org. Chem.**, 69, 1202-1206, 2004
  
5. Algi, F., Hökelek, T., **Balci, M.**  
Addition of dibromocarbene to cyclobutene: Characterization and formation mechanism of the products  
**J. Chem. ReS. (S)**,658-660, 2004

Bilim Dalı:

Doçentlik Bilim Dalı Kodu: Organik Kimya

# PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

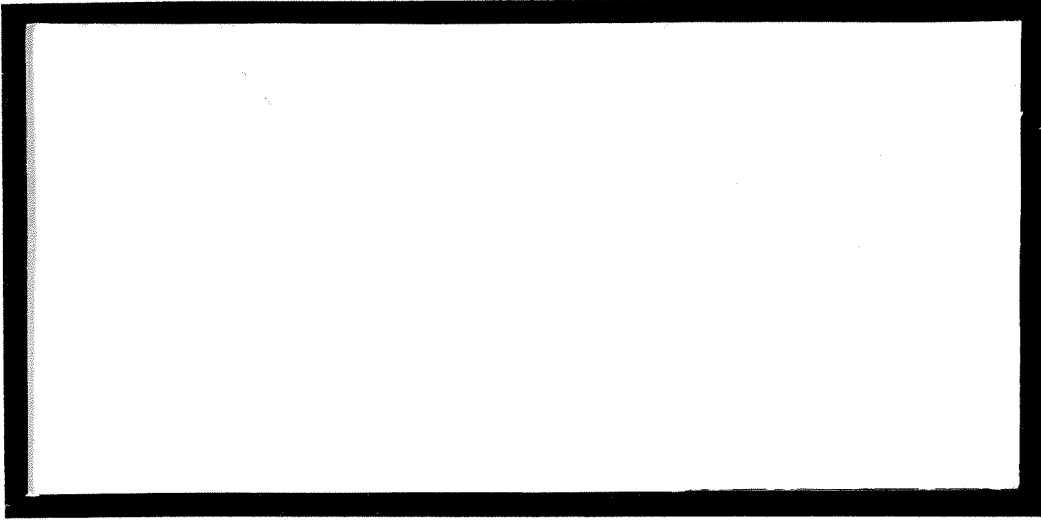
Proje Kodu: <b>MİSAG-216</b>
Proje Başlığı: <b>GERİLİMLİ HALKALI ALLENLERİN SENTEZİ</b>
Proje Yürütücüsü ve Yardımcı Araştırmacılar: <b>Dr. Recep Özen</b> <b>Fatih Algi</b> <b>Akın Azizoğlu</b> <b>Seher Yalçın</b>
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: <b>Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü,</b> <b>ANKARA</b>
Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi: <b>TÜBİTAK-MİSAG</b>
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: <b>1.03. 2002 – 1. 09. 2004</b>
Anahtar Kelimeler: <b>Allen, halkalı allen, halka gerilimi, siklopenta-1,2-diene</b>
Projeden Kaynaklanan Yayınlar: <ol style="list-style-type: none"><li>Özen, R., Balcı, M. Generation and Trapping of a Highly Strained Bicyclic Allene: Tricyclo[6.3.1.0<sup>2,7</sup>]dodeca-2,4,6,9,10-pentaene <b>Tetrahedron</b>, 58, 3079-3083, <b>2002</b></li><li>Algi, F., Özen, R. <b>Balcı, M.</b> The first generation and trapping of a five-membered ring allene: 2-dehydro- 3a,4,5,6,6a-pentahydropentalene <b>Tetrahedron Lett.</b>, 43, 3129-3131, <b>2002</b></li><li>Ceylan, M., Yalcin S., Seçen, H., Sütbeyaz, Y., <b>Balcı, M.</b> Evidence for the formation of a new five-membered ring cyclic allene: Generation of 1-cyclopenta-1,2-dien-1-yl-benzene <b>J. Chem. Res. (S)</b>, 21-23, <b>2003</b></li></ol>

2004-382



TÜRKİYE BİLİMSEL VE  
TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU

THE SCIENTIFIC AND TECHNICAL  
RESEARCH COUNCIL OF TURKEY



**Makina Kimyasal Teknolojiler, Malzeme ve İmalat Sistemleri  
Araştırma Grubu**

**Mechanical Engineering, Chemical Technologies, Material  
Sciences and Manufacturing Systems Research Grant  
Committee**