

**T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KAMFENİN YÜKSEK SICAKLIKTA  
FOTOBROMİNASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Kimyager Ömer ACER**

**Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA**

**Tez Danışmanı : Doç. Dr. Ahmet TUTAR**

**Haziran 2009**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ


KAMFENİN YÜKSEK SICAKLIKTA  
FOTOBROMİNASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

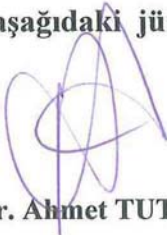
Kimyager Ömer ACER

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

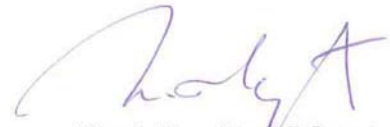
Bu tez 19 / 06 /2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.

  
Doç. Dr. Metin TULÜ

Jüri Başkanı

  
Doç. Dr. Ahmet TUTAR

Üye

  
Yard. Doç. Dr. Mehmet  
NEBİOĞLU

Üye

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak yapılan bu çalışmamda, Sakarya Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri komisyonu tarafından desteklenmiştir. Bu desteklerinden dolayı SAÜ-BAPK'a;

Bilgisini ve deneyimini, teknik donanım ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen ve çalışmamın olumlu sonuçlanmasında en büyük pay sahibi, sayın danışman hocam Doç. Dr. Ahmet Tutar'a;

İleri düzeyde NMR spektrumu alımında ve yapılarının yorumlanmasındaki katkılarından dolayı Atatürk Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Arif Daştan'a;

Laboratuar çalışmalarım sırasında vakit ve sıra gözetmeksizin NMR ölçümlerini alan Yard. Doç. Dr. Mehmet Nebioğlu ve Araş. Gör. Fatih Sönmez'e;

Tez çalışmamın tüm aşamasında (literatür temini, deneylerin yapılması ve tez yazımı gibi.) her türlü desteği veren, yüksek lisans öğrencisi Arif Balkancı'ya;

Ayrıca, grubumuz doktora öğrencisi Cihansel Sancak Ünlü ve yüksek lisans öğrencileri Gülnur Yazıcı, Selçuk Karakaya ve Makbule Yılmaz'a;

Ayrıca, desteğini hiç bir zaman eksik etmeyen aileme ve kimya mühendisi Zeynep Metin'e ayrı ayrı teşekkür ederim.

Ömer ACER

# İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER .....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	viii
TABLOLAR LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xii
SUMMARY.....	xiii

## BÖLÜM 1.

GİRİŞ.....	1
------------	---

## BÖLÜM 2.

GENEL BİLGİLER.....	2
2.1. Organik Brom Bileşikleri ve Önemi.....	2
2.2. Brominasyon Reaksiyonları.....	5
2.3. Bisiklik Sistemlerde Düşük Sıcaklık Brominasyonu.....	7
2.3.1. Klasik ve nonklasik karbokatyonlar.....	7
2.3.2. Norbornenin (21) düşük sıcaklık brominasyonu.....	9
2.3.3. Norbornadienin (31) düşük sıcaklık brominasyonu.....	11
2.3.4. Benzonorbornadienin (35) düşük sıcaklık brominasyonu.....	12
2.4. Radikalik Şartlarda Brominasyon.....	14
2.5. Bisiklik Sistemlerde Brominasyon Reaksiyonları.....	15
2.5.1. Norbornenin (21) yüksek sıcaklık brominasyonu.....	17
2.5.2. Norbornadienin (31) yüksek sıcaklık brominasyonu.....	18
2.5.3. Benzonorbornadienin (35) yüksek sıcaklık brominasyonu.....	19
2.6. Azobenzonorbornadienin Brominasyon Reaksiyonları.....	19

2.7. Terpenler ve Önemi.....	21
2.8. Terpenlerin Yapısı ve Sınıflandırılması.....	22
2.9. Monoterpenler.....	23
2.9.1. Asiklik monoterpenler.....	23
2.9.2. Monosiklik monoterpenler.....	24
2.9.3. Bisiklik monoterpenler.....	25
2.10. Kamfen ve Kamfenin Kullanım Alanları.....	26
2.11. Bisiklik Monoterpenlerde Wagner-Meerwein Düzenlenmeleri.....	27
2.12. Kamfen Reaksiyonları.....	28
2.13. Kamfenin Bromlanması.....	31
2.14. Çalışmanın Amacı, Önemi ve Kapsamı.....	33
BÖLÜM 3.	
MATERYAL VE METOT.....	35
3.1. Materyal.....	35
3.1.1 Çözücüler ve kimyasallar.....	35
3.1.2 Saflaştırma.....	35
3.1.3 Kromatografik yöntemler.....	36
3.1.4 Spektroskopik yöntemler.....	37
3.1.5 UV lambası ve kabini.....	37
3.1.6. Rotari evaporator.....	37
3.1.7. Hassas terazi.....	37
3.2. Metot.....	38
3.2.1. Brominasyon reaksiyonları.....	38
3.2.1.1. Yüksek sıcaklık brominasyonu.....	38
3.2.1.2. Düşük sıcaklıkta iyonik brominasyon.....	38
3.2.1.3. Fotobrominasyon reaktörü ve fotobrominasyon reaksiyon tekniği.....	38
3.2.1.4. Oda sıcaklığında radikalik brominasyon.....	41
BÖLÜM 4.	
DENEYSEL BULGULAR.....	42
4.1. Kamfenin (62) 650 Watt Işıyla Fotobrominasyonu.....	42

4.2. 2-Bromo-2-bromometil-3,3-dimetilbisiklo[2.2.1]heptan'ın (76 ve 77) 2,10-Dibromobornan'a (73) İzomerleşmesi.....	44
4.3. 2-Bromo-2-bromometil-3,3-dimetilbisiklo[2.2.1]heptan'ın (76 ve 77) Yüksek Sıcaklıktaki Eliminasyon Reaksiyonu.....	47
4.4. 2,10-Dibromobornan'ın (73) Eliminasyon Reaksiyonu.....	51
4.5. 1-Bromometil-7,7-dimetilbisiklo[2.2.1]hept-2-en'in (80) İyonik Şartlardaki Brominasyon Reaksiyonu.....	53
4.6. 1-Bromometil-7,7-dimetilbisiklo[2.2.1]hept-2-en'in (80) 77°C'de 250 Watt Işıyla Fotobrominasyonu.....	58
BÖLÜM 5.	
SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	65
KAYNAKLAR.....	68
ÖZGEÇMİŞ.....	72

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

AIBN	: Azoizobutironitril
ASTM	: American Society for testing and materials
<sup>13</sup> C-NMR	: Karbon 13-Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
g	: Gram
IR	: Infrared Spektroskopisi
<sup>1</sup> H-NMR	: Proton-Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
hν	: Işık (foton enerjisi)
MHz	: Megahertz
mL	: Mililitre
mmol	: Milimol
NBS	: N-bromsüksinimit
RT	: Oda sıcaklığında karıştırma
α	: Alfa
β	: Beta
o	: Orto
m	: Meta
p	: Para
THF	: Tetrahidrofur
W	: Watt
ppm	: Milyonda bir kısım
DBTCE	: Dibromtetrakloroetan
t-BuOK	: Potasyumtersiyerbütoksit
HETCOR	: Heteronuclear correlation
COSY	: Correlation spektroskopiyi
DEPT	: Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
d	: dublet

dd	: dubletin dubleti
ddd	: dubletin dubletinin dubleti
dt	: dubletin tripleti
m	: multiplet
s	: singlet
t	: triplet
q	: kuvartet
$\pi$	: pi
$\sigma$	: sigma



## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Finike violetin molekül yapısı.....	2
Şekil 2.2.	Neostigmin bromür ve sodyumsulfobromoftalenin molekül yapıları.....	3
Şekil 2.3.	Tetrabromobisfenol A, hekzabromosiklododekan, PPBs, ve halotanın molekül yapıları.....	3
Şekil 2.4.	$\alpha$ -Bromakril, 3-brombenzantron, 3,9-dibrombenzantron ve bromodinitroanilin'inin molekül yapıları.....	4
Şekil 2.5.	Tetrametoksibenzobarrelenin sentezi.....	5
Şekil 2.6.	Brominasyon mekanizması.....	6
Şekil 2.7.	Adamantanın brominasyonu.....	7
Şekil 2.8.	Kamfene klor katılması.....	7
Şekil 2.9.	Kamfene klor katılmasının mekanizması.....	8
Şekil 2.10.	Klasik karbokasyon örnekleri.....	8
Şekil 2.11.	Nonklasik karbokasyon üzerinden düzenlenme ürünlerinin oluşumu.....	9
Şekil 2.12.	Norbornenin düşük sıcaklık brominasyonu.....	10
Şekil 2.13.	Norbornenin oda sıcaklığında brominasyonu sonucu oluşan ürünlerin mekanizması.....	11
Şekil 2.14.	Norbornadienin düşük sıcaklık brominasyonu.....	12
Şekil 2.15.	Benzobornadienin düşük sıcaklık brominasyonu.....	12
Şekil 2.16.	Benzonorbornadienin oluşum mekanizması.....	13
Şekil 2.17.	DBTCE ile radikal oluşumu.....	14
Şekil 2.18.	Norbornenin DBTCE ile fotobrominasyonu.....	15
Şekil 2.19.	Norbornen ve norbornadienin DBTCE ile fotobrominasyon mekanizması.....	16
Şekil 2.20.	Benzobornadienin DBTCE ile fotobrominasyonu.....	16

Şekil 2.21.	Norbornenin yüksek sıcaklık brominasyonu.....	17
Şekil 2.22.	Norbornadienin yüksek sıcaklık brominasyonu.....	18
Şekil 2.23.	Benzonorbornadienin yüksek sıcaklık brominasyonu .....	19
Şekil 2.24.	Azobenzonorbornadienin brominasyon reaksiyonları.....	20
Şekil 2.25.	İzopren ve izopentanin kimyasal yapısı.....	22
Şekil 2.26.	Asiklik monoterpenlerden mirsenin molekül yapısı.....	23
Şekil 2.27.	Bazı asiklik monoterpenler.....	24
Şekil 2.28.	Mentan(p-)'in molekül yapısı.....	24
Şekil 2.29.	Bazı monosiklik monoterpenler.....	25
Şekil 2.30.	Bisiklik monoterpenler.....	25
Şekil 2.30.	Pinan yapısı bisiklik monoterpenler.....	26
Şekil 2.32.	Kamfenin gösterilişi.....	27
Şekil 2.33.	Kamfen ve ( $\alpha,\beta$ )-pinen de Wagner-Meerwein düzenlenmeleri.....	28
Şekil 2.34.	Kamfenin heteropoli asit eşliğinde asetilasyonu.....	29
Şekil 2.35.	Kamfenin N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ve HNO <sub>3</sub> ile etkileşimi.....	29
Şekil 2.36.	Kamfenden diizobornil eter sentezi.....	30
Şekil 2.37.	Kamfenden lineer aldehit sentezi.....	30
Şekil 2.38.	Kamfenden $\alpha, \beta$ -doymamış keton sentezi.....	31
Şekil 2.39.	Kamfenin düşük sıcaklıkta brominasyonu.....	32
Şekil 2.40.	Kamfenin düşük sıcaklıkta brominasyon mekanizması.....	32
Şekil 2.41.	Kamfen yüksek sıcaklıkta fotobrominasyonu için sentez şeması..	34
Şekil 3. 1.	Fotobrominasyon düzeneği.....	39
Şekil 3.2.	Fotobrominasyon düzeneğinin fotobromlamaya hazır hale getirilmesi.....	40
Şekil 3.3.	Fotobrominasyon düzeneğinde reflüks sıcaklığında brominasyon	40
Şekil 3.4.	Fotobrominasyon reaktörünün metal bir levha ile güvenlik altına alınmış hali.....	41
Şekil 4.1.	Kamfenin 650 watt ışıkla fotobrominasyon reaksiyonu.....	42
Şekil 4.2.	Normal katılma ürünleri (76 ve 77) <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	43
Şekil 4.3.	Normal katılma ürünleri (76 ve 77) <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	43
Şekil 4.4.	2-Bromo-2-bromometil-3,3-dimetilbisiklo[2.2.1]heptan'ın (76 ve 77) 2,10-dibromobornan'a (73) izomerleşmesi reaksiyonu.....	44
Şekil 4.5.	2,10-dibromobornan (73) <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	45

Şekil 4.6.	2,10-dibromobornan (73) <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	45
Şekil 4.7.	Dibrom 76'nın dibrom 73'e izomerleşme mekanizması.....	46
Şekil 4.8.	2-Bromo-2-bromometil-3,3-dimetilbisiklo[2.2.1]heptan'ın (76 ve 77) yüksek sıcaklıktaki eliminasyon reaksiyonu.....	47
Şekil 4.9.	E-10-bromokamfenin (78) <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	48
Şekil 4.10.	E-10-bromokamfenin (78) <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	48
Şekil 4.11.	Z-10-bromokamfenin (79) <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	49
Şekil 4.12.	Z-10-bromokamfenin (79) <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	50
Şekil 4.13.	2,10-Dibromobornan'ın (73) eliminasyon reaksiyonu.....	51
Şekil 4.14.	1-Bromometil-7,7-dimetilbisiklo[2.2.1]hept-2-en (80) <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	52
Şekil 4.15.	1-Bromometil-7,7-dimetilbisiklo[2.2.1]hept-2-en (80) <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	53
Şekil 4.16.	1-Bromometil-7,7-dimetilbisiklo[2.2.1]hept-2-en'in (80) iyonik şartlardaki brominasyon reaksiyonu.....	53
Şekil 4.17.	5-brom-1,5-bis(bromometil)-6,6-dimetilbisiklo[2.2.1]hekzanın molekül yapısı.....	54
Şekil 4.18.	Tribrom 81, 83, 84 ve 85'deki AB sistemlerinin bozunmalarının <sup>13</sup> H-NMR spektrumunda gösterimi.....	55
Şekil 4.19.	81, 83 ve 85 tribromürlerde gauch itmeleri.....	56
Şekil 4.20.	5-Bromo-1,5-bisbromometil-6,6-dimetilbisiklo[2.2.1]hekzan (81) <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	56
Şekil 4.21.	Monobrom 80'in iyonik şartlarda brominasyon mekanizması.....	57
Şekil 4.22.	1-Bromometil-7,7-dimetilbisiklo[2.2.1]hept-2-en'in (80) 77°C'de 250 W ışıktaki fotobrominasyonu.....	58
Şekil 4.23.	Tribromür 82'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	60
Şekil 4.24.	Tribromür 82'nin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	60
Şekil 4.25.	Tribromür 83'ün <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	61
Şekil 4.26.	Tribromür 84'ün <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	62
Şekil 4.27.	Tribromür 85'in <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	63
Şekil 5.1.	Kamfenin normal katılma ürünleri.....	65
Şekil 5.2.	E ve Z ürünleri 10-bromkamfen.....	65
Şekil 5.3.	2,10-dibromobornan ve 1-bromometil-7,7-	

	dimetilbisiklo[2.2.1]hept-2-en.....	66
Şekil 5.4.	Düşük sıcaklık brominasyonu sonucu oluşan ürün.....	66
Şekil 5.5.	Yüksek sıcaklık fotobrominasyonu sonucu oluşan ürünler.....	66

## **TABLolar LİSTESİ**

Tablo 2.1. Terpenlerin sınıflandırılması.....	22
---	----

## ÖZET

Anahtar Kelimeler: Fotobrominasyon, Kamfenin bromlama türevleri, Kamfen brominasyonu

Kamfenin (62)  $\text{CCl}_4$ 'ün reflüks sıcaklığında moleküler  $\text{Br}_2$  ile fotobrominasyonu düzenlenmemiş dibromürlerin (76 ve 77) oluşumu ile sonuçlandı.

İzomerik dibromürlerin (76 ve 77)  $\text{HBr}$  eliminasyonu ile monobrom alkenlere (78 ve 79) gidildi.

Ayrıca düzenlenmemiş bileşiklerin (76 ve 77) kromatografik materyaller içindeki izomerizasyonu dibromürü (73) kantitatif verimle tek ürün olarak verdi.

Dibromür 73  $t\text{-BuOK}$  ile ilgili monobrom 80'e yüksek verimle dönüştürüldü.

Monobromür 80'in  $\text{CCl}_4$  içerisinde yüksek sıcaklık ( $77^\circ\text{C}$ ) fotobrominasyonu ardından tekrar edilen kromatografi dört tane düzenlenmemiş ürünleri (82, 83, 84 ve 85) izole etmemizi sağladı.

Monobromür 80'e oda sıcaklığında bromun elektrofilik katılması yüksek verimde düzenlenmiş ürün 81'in oluşumunu verdi.

Bütün ürünlerin reaksiyon mekanizmaları detaylı bir şekilde tartışıldı. Tüm yeni bileşikler spektral verilerle ve kimyasal dönüşümlerle karakterize edildi.

# THE PHOTOBROMINATION OF CAMPHENE AT HIGH TEMPERATURE

## SUMMARY

Key Words: Photobromination, Brominated derivatives of camphene, The bromination of camphene

The photobromination of camphene (62) with molecular bromine at refluxing carbon tetrachloride resulted in the formation of nonrearranged dibromides (76 and 77).

Isomeric dibromides (76 and 77) were subjected to HBr elimination to give monobrom alkenes (78 and 79).

In addition, isomerization of nonrearranged compounds (76 and 77) in chromatographic materials gave as a single product, dibromide 73, quantitatively.

Dibromide 73 was converted by *t*-BuOK to corresponding monobromo 80 in high yield.

The photobromination of monobromide 80 at high temperatures (77°C) in carbon tetrachloride followed by repeated chromatography allowed us to isolate four nonrearranged products (82, 83, 84 and 85).

The electrophilic addition of bromine to monobromide 80 at room temperature gave in high yield to formation of rearranged product 81.

The reaction mechanism of the all products were discussed in detail. All new compounds have been characterized on the basis of spectral data and by chemical transformation.

## **BÖLÜM 1. GİRİŞ**

Terpenler, kuvvetli koku veren ve uçucu maddelerdir. Genel olarak parfümeri ve kozmetik sanayiinde kullanılmaktadır. Ayrıca bitkilerde ve hayvanlarda birçok işlevleri bulunurken gıdalarda da aroma bileşenleri olarak önemlidirler.

Bisiklik monoterpenlerden kamfen, tat ve koku veren kimyasal maddeler ve diğer organik kimyasalların hazırlanmasında kullanılır. 19 yüzyılda karosen yerine yakıt olarak kullanılmıştır. Günümüzde kamfen, aroma, parfüm endüstrisinde ve alternatif tıpta kullanılmaktadır. Bisiklik yapıya sahip olan kamfenin türevlerinin sentezi için çok sayıda çalışma olmasına rağmen, düzenlenmeye meyilli olmasından dolayı istenilen hedeflere ulaşamamıştır.

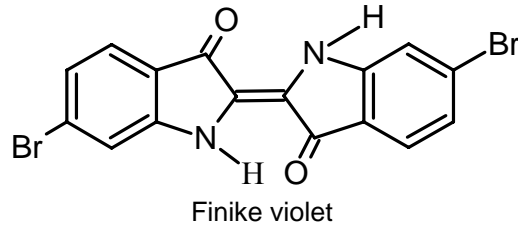
Bu çalışmamızda, doğal bir ürün olan kamfenin yüksek sıcaklıkta fotobrominasyonu reaksiyon çalışmaları yapılacaktır. Kamfenin düzenlenmesi durdurularak kamfenin bromlu türevlerine gidilecektir. Böylece, kamfenin diğer türevlerine geçişi mümkün kılacak ara ürünlerin sentezi gerçekleştirilmiş olunacaktır.



## BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER

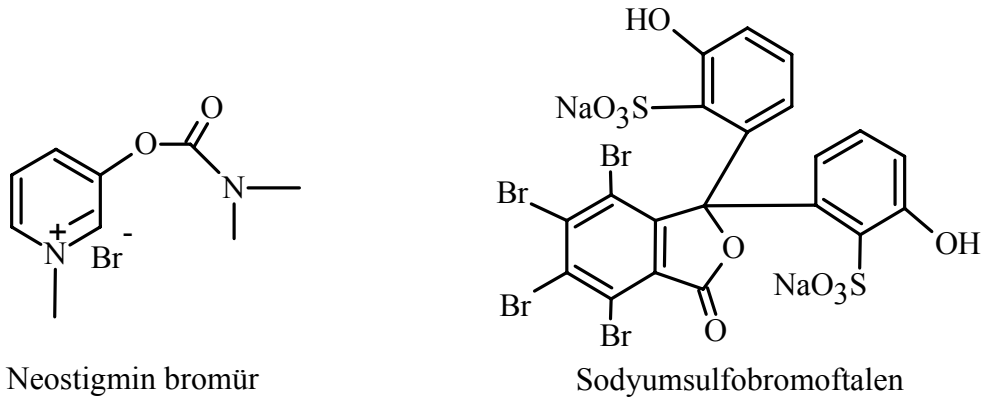
### 2.1. Organik Brom Bileşikleri ve Önemi

Doğal ürün olarak çok yaygın olmamakla birlikte, bazı deniz canlılarında organik brom bileşiklerine raslanmaktadır. Örneğin trian moru olarak adlandırılan dibrom molekülü (Finike Violet), bir deniz yumaşakçasından elde edilmektedir ve bu molekül Romalılar ve Finikeliler döneminden beri boya sanayinde kullanılmaktadır. (Fessenden, 1990).



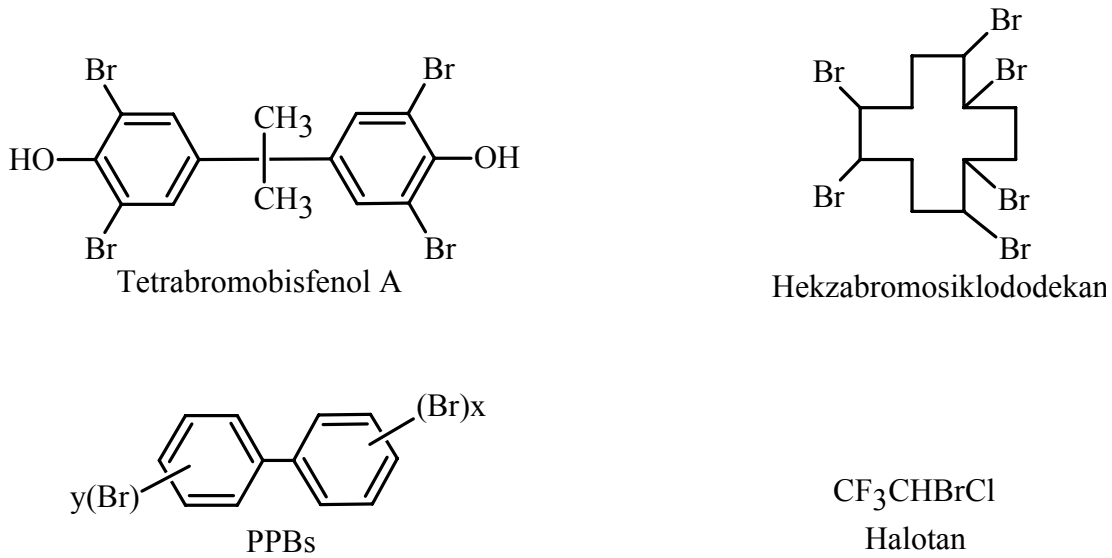
Şekil 2.1. Finike violetin molekül yapısı

Organik brom bileşikleri aynı zamanda biyolojik aktif bileşiklerdir. Bir çok organik ilaç yapısında bulunmaktadır. Moleküldeki brom atomları, biyolojik aktivitenin yanında, moleküle çözünme, yağ membranları arasına geçiş, kararlılık, yüksek kaynama noktası gibi fiziksel özellik kazandırır (Troxler ve Hofmann, 1957). Bunlardan neostigmin bromür asetil kolin esteraz enzimini inhibe eden bir ilaçtır (Petcher ve Pauling, 1971). Sodyumsulfobromftaleni ise bir canlının yaşayıp yaşamadığını anlamada bir indikatör görevi üstlenir.



Şekil 2.2. Neostigmin bromür ve sodyumsulfobromoftalenin molekül yapıları

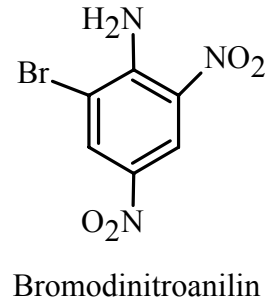
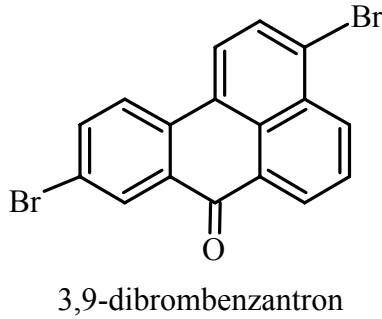
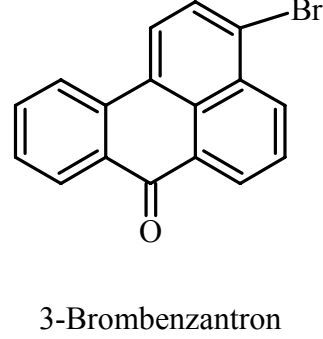
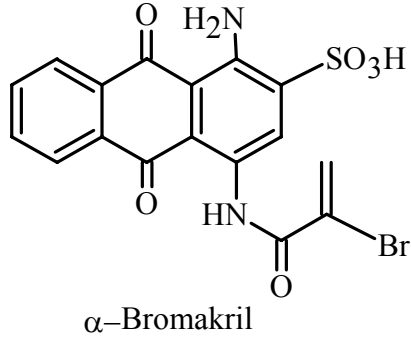
Organobrom molekülleri yüksek tutuşma sıcaklığına sahiptirler. Bu özelliklerinden dolayı yangın söndürücü olarak kullanılmaktadır. Bu amaçla kullanılan organik brom bileşiklerine tetrabromobisfenol A, hegzabromosiklododekan ve PBBs örnek olarak verilebilir (Nametz, 1984). Organik brom bileşiklerinden halotan tıpta anestezi amaçlı olarak kullanılmaktadır (Fessenden, 1990).



Şekil 2.3. Tetrabromobisfenol A, hegzabromosiklododekan, PPBs, ve halotanın molekül yapıları

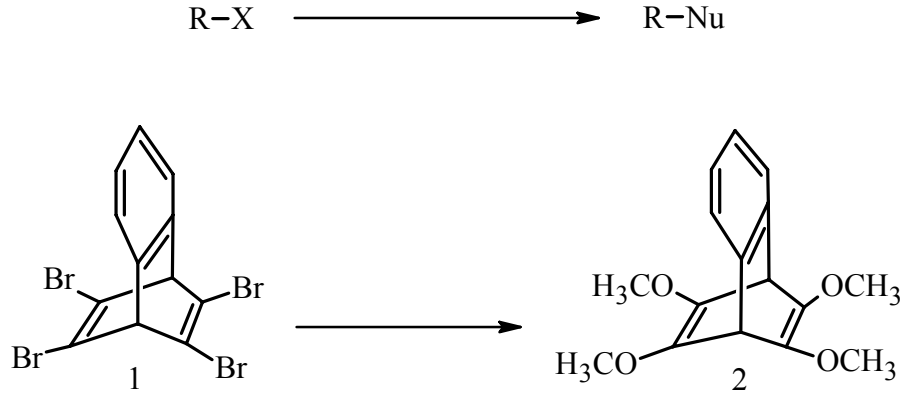
Boya sanayinin tüm bölümlerinde bromlu moleküller ya ara ürün olarak ya da boyama maddesi olarak kullanılır.  $\alpha$ -Bromakril aktif boyaları, yünleri boyamada kullanılır (Eliot ve Yeung, 1978). 3-Brombenzantrone ve 3,9-dibromobenzantron boya sanayinde yeşilden, mavi ve siyaha kadar renkleri verebilen bileşiklerin ara

ürünü olarak kullanılır. Bromodinitroanilin azo boyaların eldesinde kullanılan önemli bir ara üründür (Tutar, 1999).



Şekil 2.4.  $\alpha$ -Bromakril, 3-brombenzantron, 3,9-dibrombenzantron ve bromodinitroanilin molekül yapıları

Son yıllarda bromlu moleküller; pil yapımında, fotoğrafçılıkta ve güneş enerjisini depolamada yaygın bir şekilde kullanım alanı bulmuştur (Tutar, 1999). Sentetik organik kimya açısından da organik brom bileşikleri çok önemlidir. Ayrıca organik brom molekülleri organik sentezlerde anahtar moleküllerdir. Başka yöntemlerle sentezi mümkün olmayan moleküllerin öncelikle bromlu türevleri sentezlenir. Daha sonra bu türevlerden çeşitli dönüşümlerle amaçlanan hedef moleküllere geçilir. Örneğin tetrametoksibenzobarrelenin (2) başka bir yolla sentezi çok zor veya imkansızdır. Böyle bir sentez, eldesi daha kolay olan tetrabromür (1) üzerinden kolayca yapılabilmektedir (Adam ve ark. 1994).



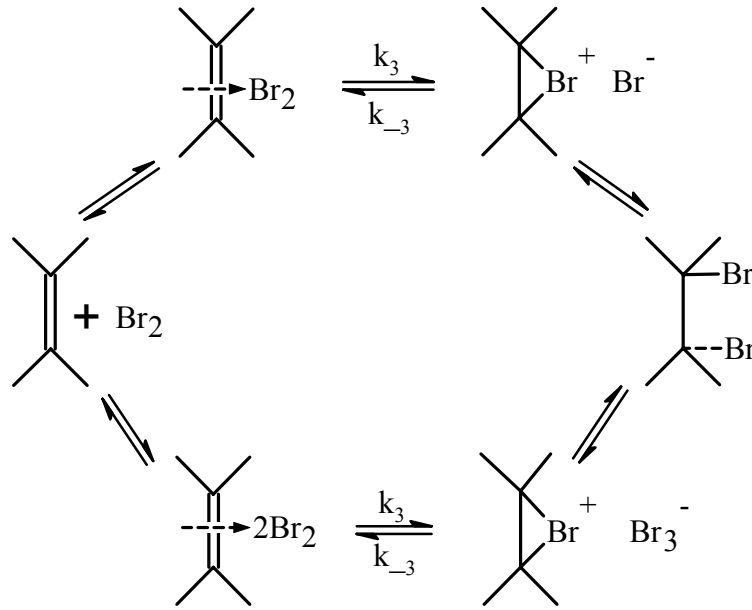
Şekil 2.5. Tetrametoksibenzobarrelenin sentezi

Flor, klor, brom ve iyot moleküllerinin alkenlere ve doymuş hidrokarbonlara karşı reaktivitesi farklıdır. Flor organik moleküllerle patlama şeklinde hızlı tepkime verdiği için florinasyon çok yaygın kullanılmaz. İyotun ise reaktivitesi çok düşüktür ve oluşan organo iyot bileşikleri kararsız olduğundan ısı ve ışık eşliğinde kolaylıkla bozduğundan iyodinasyon pek tercih edilmez.

Brom molekülünün laboratuvar şartlarında sıvı oluşu, reaksiyon stokiometrisi açısından kolaylık sağlamaktadır. Ayrıca, bromun reaktivitesinin klor molekülünden az olması sebebiyle reaksiyonlarının kontrol edilebilirliği brominasyon için bir avantaj sağlar. Bununla birlikte kimyasal dönüşümlerde organobrom bileşiklerinin organoklor bileşiklerinden daha aktif olmasından dolayı brominasyon reaksiyonları organik sentezlerde daha yaygın olarak kullanılmaktadır (Fessenden, 1990).

## 2.2. Brominasyon Reaksiyonları

Bromun olefinlere elektrofilik katılması iyi bilinen ve geniş şekilde araştırılan reaksiyon olmasına rağmen, bromlama reaksiyonu ve ara ürünün yapısı hala tartışma konusudur (Schimid ve Garrat 1977). Doymamış bileşiklerin temel reaksiyonlarından biri olan bromlama reaksiyonlarının mekanizması gerçekte karmaşıktır.

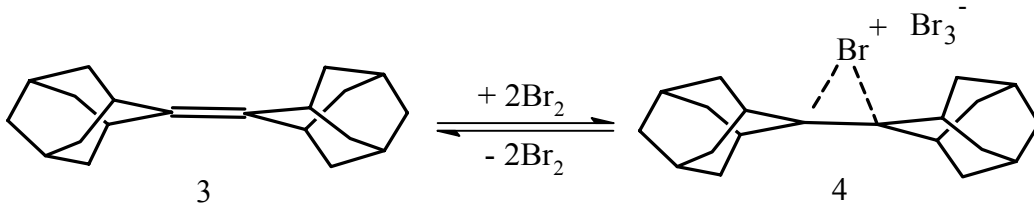


Şekil 2.6. Brominasyon mekanizması

Mekanizmada bromun ilk atağı sonucu ilk olarak köprülü bromonyum veya bromo karbonyum iyonu oluşur. Karşıt iyon olarak da çözücünün protik veya aprotik oluşuna göre bromür veya tribromür anyonunun oluştuğu kabul edilmiştir.

Bu iyon çiftleri, zayıf yük transfer kompleksinin iyonlaşması neticesinde hızlı bir şekilde dibrom ürünlerine dönüşür (Belluci ve ark. 1985). Kinetik bilgilerinin yanısıra ürün stereokimyası ve etkileri bu temel mekanizmaya dayanılarak açıklanır.

Olefinlerin elektrolitik bromlanması ara ürün olarak siklik bromonyum iyonu oluştuğu ilk defa Roberts ve Kimball (1937) tarafından açıklandı. Brown ve grubu (Slebocka-Tilk ve ark. 1985) adamantaliden adamantanın (3) bromla reaksiyonundan brominyum tribromür tuzu 4'ü izole ederek röntgen yapı incelemeleri ile üç üyeli brominyum iyonunun yapısını kesin olarak ortaya koymuşlardır. Ayrıca bu tuzun tamamen dönüşümlü olarak tekrar Br<sub>2</sub> ve adamantaliden adamantana (3) dönüştüğü gösterilerek bromlama reaksiyonunda bromonyum tuzunun oluştuğu ve ara ürünün dönüşümlü olduğu aynı grup tarafından gösterilmiştir.



Şekil 2.7. Adamantanın brominasyonu

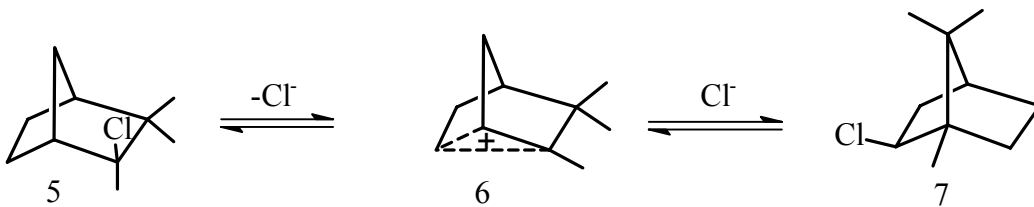
Konjuge olmayan olefinlerin bromlama reaksiyonlarında ise ara ürün olarak bromonyum iyonu oluşur. Bu reaktif ara ürünler daha sonra anti katılma ürünlerini oluşturur (De la More ve Bolton, 1982).

### 2.3. Bisiklik Sistemlerde Düşük Sıcaklık Brominasyonu

Bisiklik yapıdaki rijit alkenlerin brominasyonu, klasik alkenlerin brominasyonundan oldukça farklıdır (Barkhash, 1984). Normal şartlardaki brominasyon reaksiyonları bromonyum iyonu üzerinden yürürken, bu tür moleküllerin brominasyonunda çoğunlukla bromonyum iyonu non-klasik karbokatyona düzenlenir. Böylece brominasyon non-klasik karbokasyon üzerinden yürür.

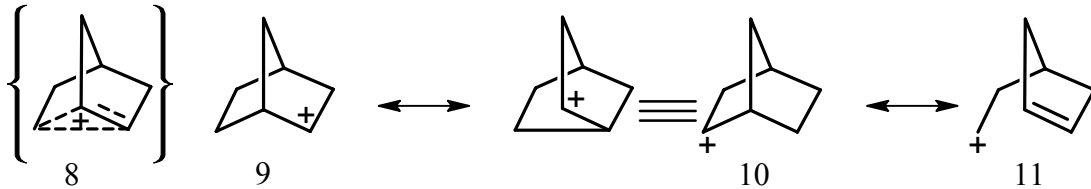
#### 2.3.1. Klasik ve nonklasik karbokasyonlar

Bisiklo heptan iskelet yapısına sahip kamfenhidroklorürün (5) izobornil klorüre (7) düzenlenmesi sırasında bir geçiş iyonu 6'nın oluştuğu ileri sürülmüştür (Nevell ve ark. 1939). Daha sonraki yıllarda Meerwein kimyasal reaksiyonlarındaki bu tür ürünleri karbonyum iyonu olarak tanımlamıştır (Barkhash, 1984).



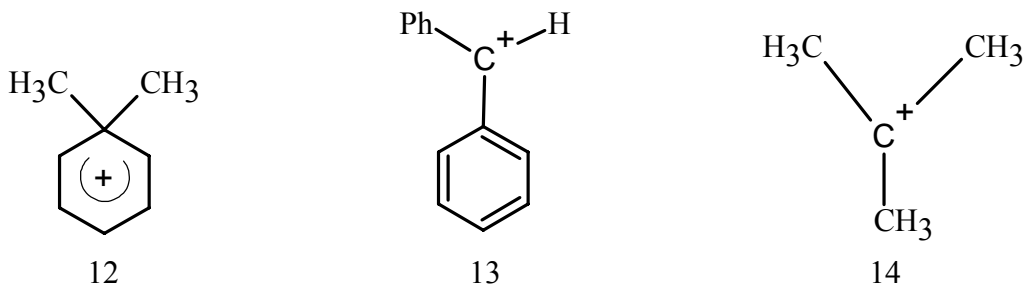
Şekil 2.8. Kamfene klor katılması

Winstein ve Trifan, 2-norborniltosilatın solvolizini incelemiş ve oluşan ara ürünleri nonklasik karbokatyonlar olarak tanımlamışlardır (Winstein ve Trifan 1949, Winstein ve Trifan, 1952). Aynı grup yapmış olduğu çalışmalara dayanarak, 8 olarak formülize ettikleri norbornil katyonunun 9, 10 ve 11 şeklinde üç rezonans halkalı olduğunu ileri sürmüşlerdir (Winstein ve Trifan, 1952).



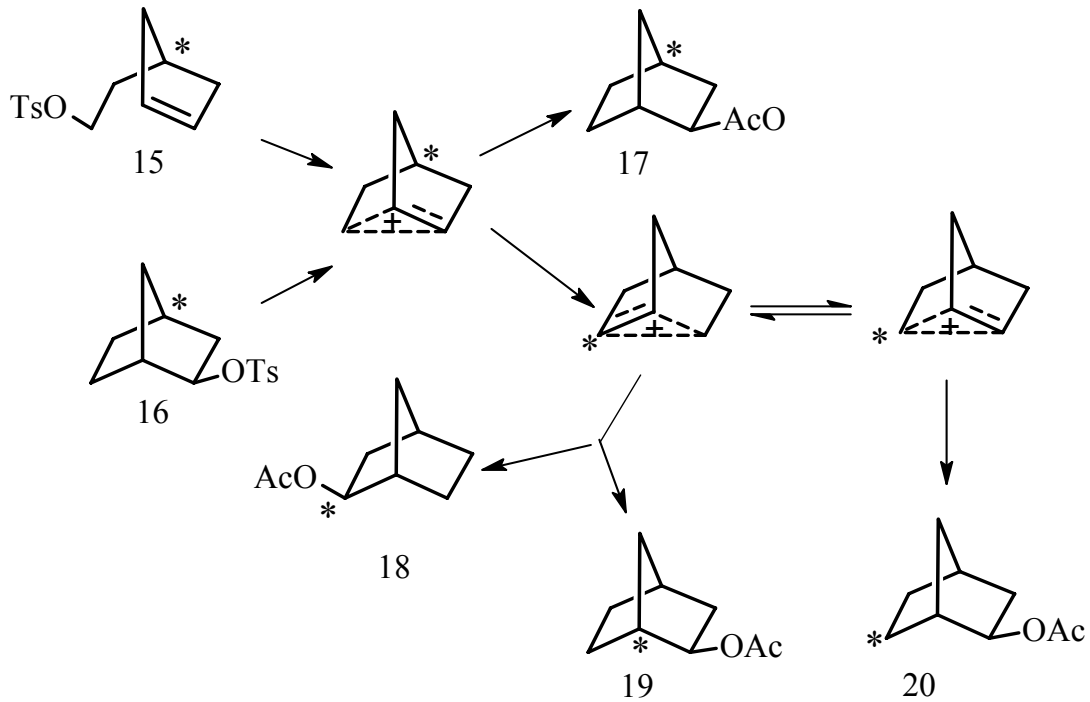
Şekil 2.9. Kamfene klor katılmasının mekanizması

Alilik veya benzilik katyonlarda pozitif yük farklı karbonlar üzerine dağılabilir. Ancak böyle bir delokalizasyon olayında  $\pi$ -atomik orbitallerin karbokatyon merkezi ile girişim yapması neticesinde, moleküler orbitaller oluşmaktadır. Bu tür ara ürünler klasik karbokatyonlar olarak bilinmektedir. Katyon 14 ise metil gruplarının +I etkisi ve hiperkonjugasyon ile kararlı kılınmaktadır. Bu moleküldeki pozitif yükün metil karbonları üzerine dağılımı söz konusu değildir (Daştan, 1995).



Şekil 2.10. Klasik karbokatyon örnekleri

Nonklasik karbokatyonlar pozitif yük  $\pi$ -elektronları yerine  $\sigma$ -elektronları aracılığıyla intramoleküler delokalizasyon sonucu farklı karbonlar üzerine dağılmaktadır. Bu durum, nonklasik karbokatyonları, klasik karbokatyonlardan ayıran en büyük özelliktir.



Şekil 2.11. Nonklasik karbokatyon üzerinden düzenlenme ürünlerinin oluşumu

Collins ve Harding işaretli karbon içeren 2-*exo*-norborniltosilat (16) ve 2-siklopentenil etil tosilat (15) moleküllerinin asetolizi sonucu işaretli karbonun farklı pozisyonlara dağıldığı ürünleri gözlemlemişlerdir (Collins ve Harding, 1969). Elde edilen sonuçlar, bisiklik sistemlerde iyonik reaksiyonların nonklasik karbokatyonlar üzerinden yürüdüğünü göstermektedir.

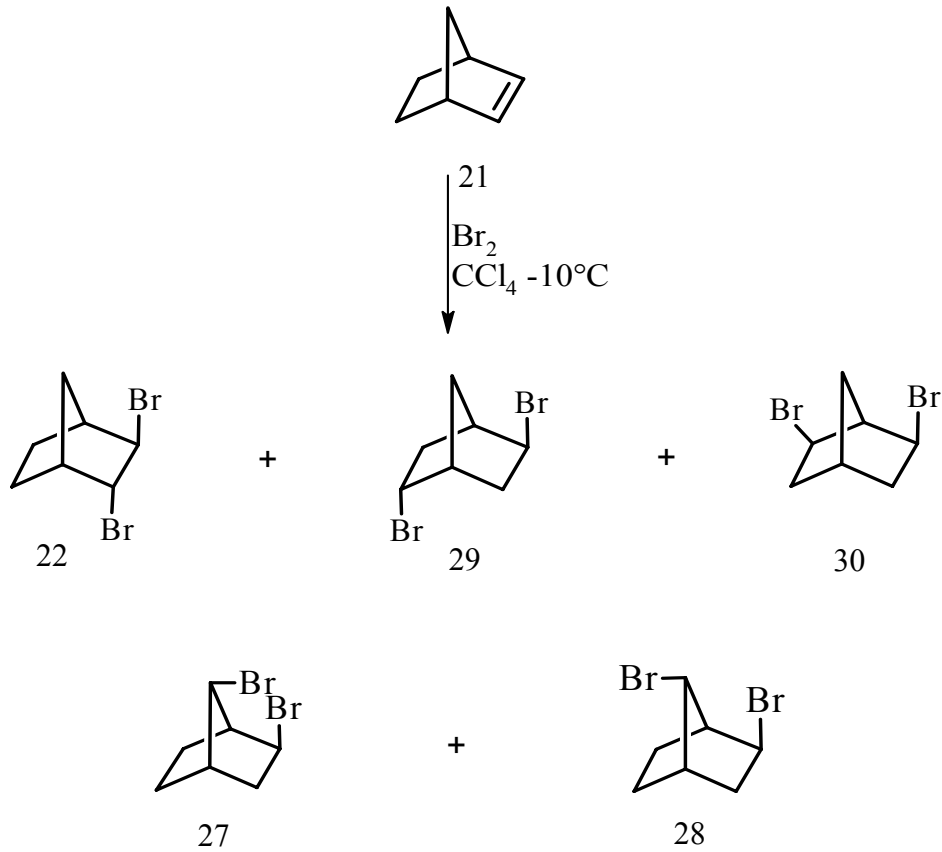
Bisiklik yapıdaki olefinlerin elektrofilik katılma reaksiyonları genel olarak nonklasik karbokatyonlar üzerinden yürür. Bunun sonucu olarak da hem iskelet düzenlenmesi hem de stereokimyasal açıdan değişim gözlenir. Bu tür sistemlerin brominasyon reaksiyonları geniş bir yelpazede incelenmiştir (Daştan, 1995).

### 2.3.2. Norbornenin (21) düşük sıcaklık brominasyonu

Norbornenin (21) düşük sıcaklık brominasyonu  $-10^{\circ}\text{C}$  Marshall tarafından incelenmiş ve bu tepkimede beş ürün izole edilmiştir. Bunlardan sadece biri normal katılma ürünü 22, diğerleri ise düzenlenmiş dibromürlerden ibarettir (Marshall ve ark. 1971). Bu durum brominasyon reaksiyonunun iyonik mekanizma üzerinden

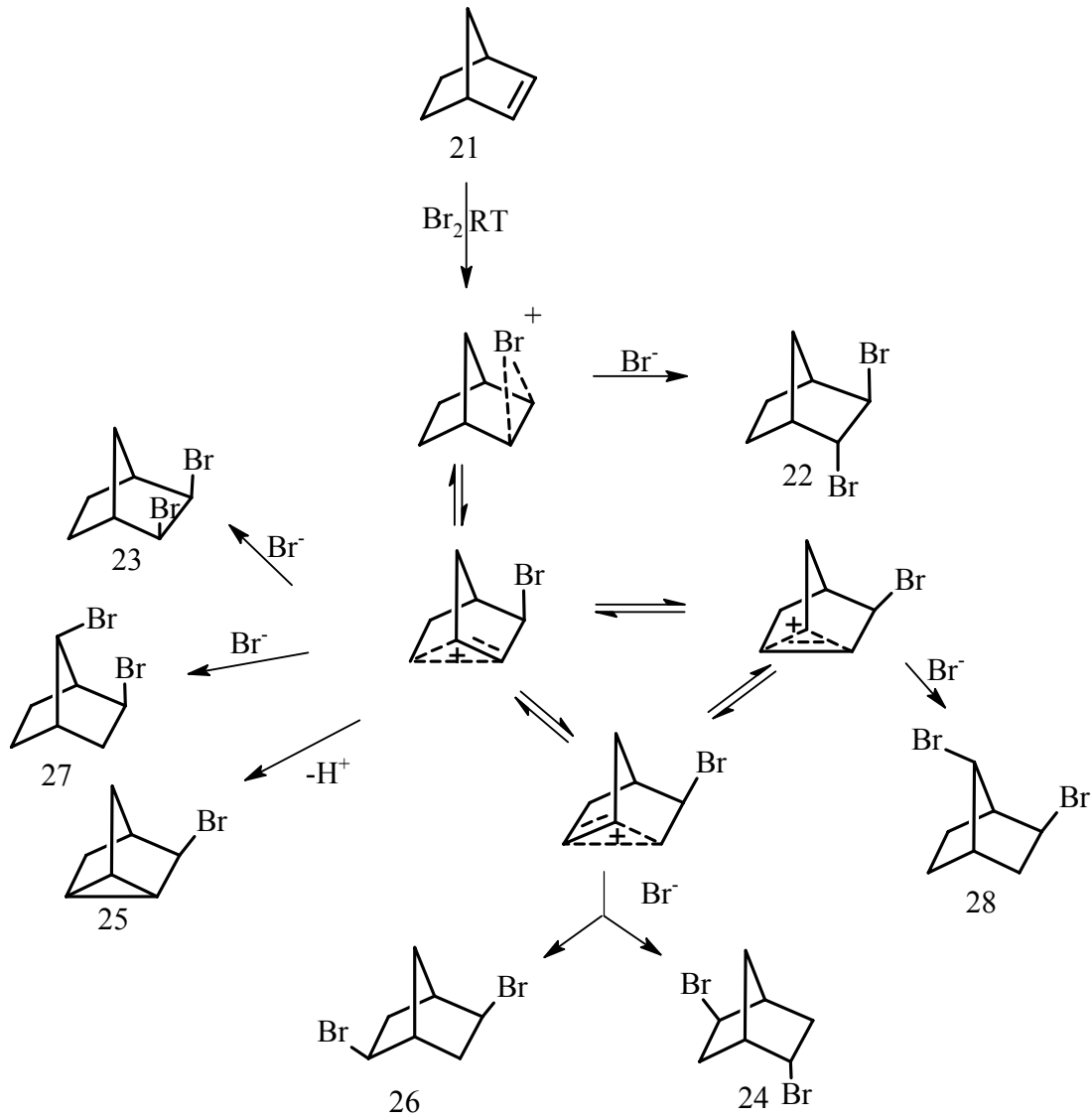


yürüdüğü göstermektedir. Düzenlenmiş dibromürlerin oluşumu ise ancak non-klasik karbokatyon ara ürünleri üzerinden izah edilebilir.



Şekil 2.12. Norbornenin düşük sıcaklık brominasyonu

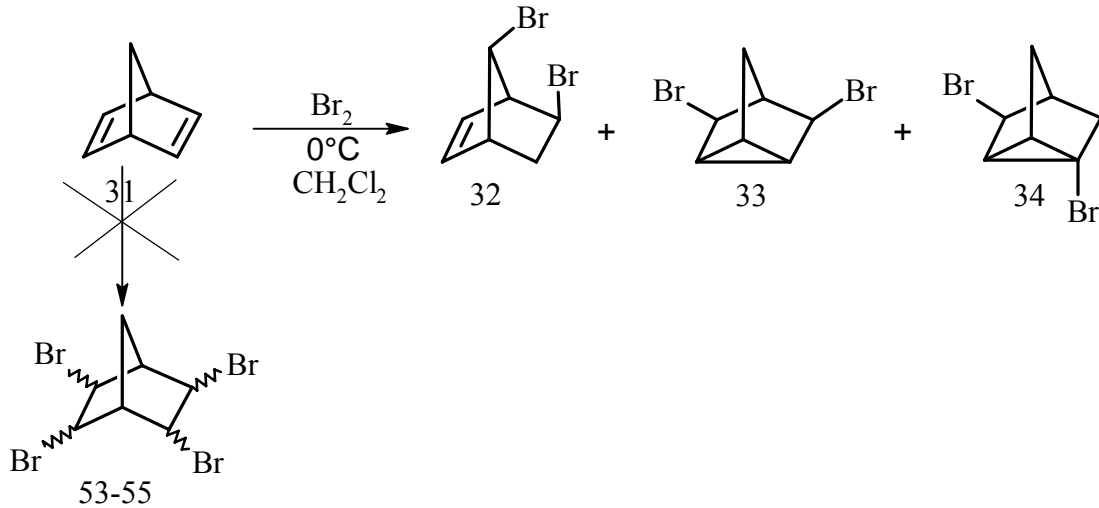
Norbornen (21) molekülünün oda sıcaklığı ve daha düşük sıcaklıklarda yapılan brominasyonu sonucu 6 izomerik dibromür bileşiği (22, 23, 24, 26, 27 ve 28) ve nortrisiklanik bileşik (25) oluşmaktadır (Roberts ve ark. 1950). Bu düzenlenmiş ürünler ve *cis* ürünün oluşumu ancak non-klasik karbokatyon üzerinden açıklanır.



Şekil.2.13. Norbornenin oda sıcaklığında brominasyonu sonucu oluşan ürünlerin mekanizması

### 2.3.3. Norbornadienin (31) düşük sıcaklık brominasyonu

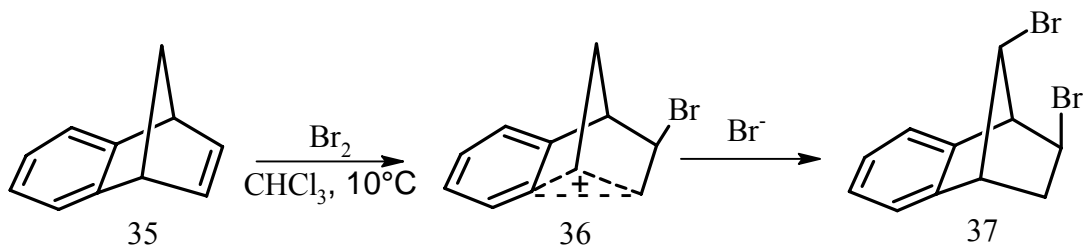
Norbornadienin (31) klorlu çözücüler içerisinde düşük sıcaklıkta (0°C) yapılan brominasyonunda ise Wagner-Meerwein düzenlenmesi sonucu oluşan dibromür (32) ve homoallilik konjugasyon sonucu nortrisiklanik bileşikler (33 ve 34) elde edilmiştir (Winstein, 1961). Bu reaksiyonda normal katılma ürünleri (*trans* dibromürün (52-54) oluşmaması), bromonyum iyonu üzerinden olan reaksiyonun nonklasik karbokatyonla yarışmadığını gösterir.



Şekil 2.14. Norbornadienin düşük sıcaklık brominasyonu

### 2.3.4. Benzonorbornadienin (35) düşük sıcaklıkta brominasyonu

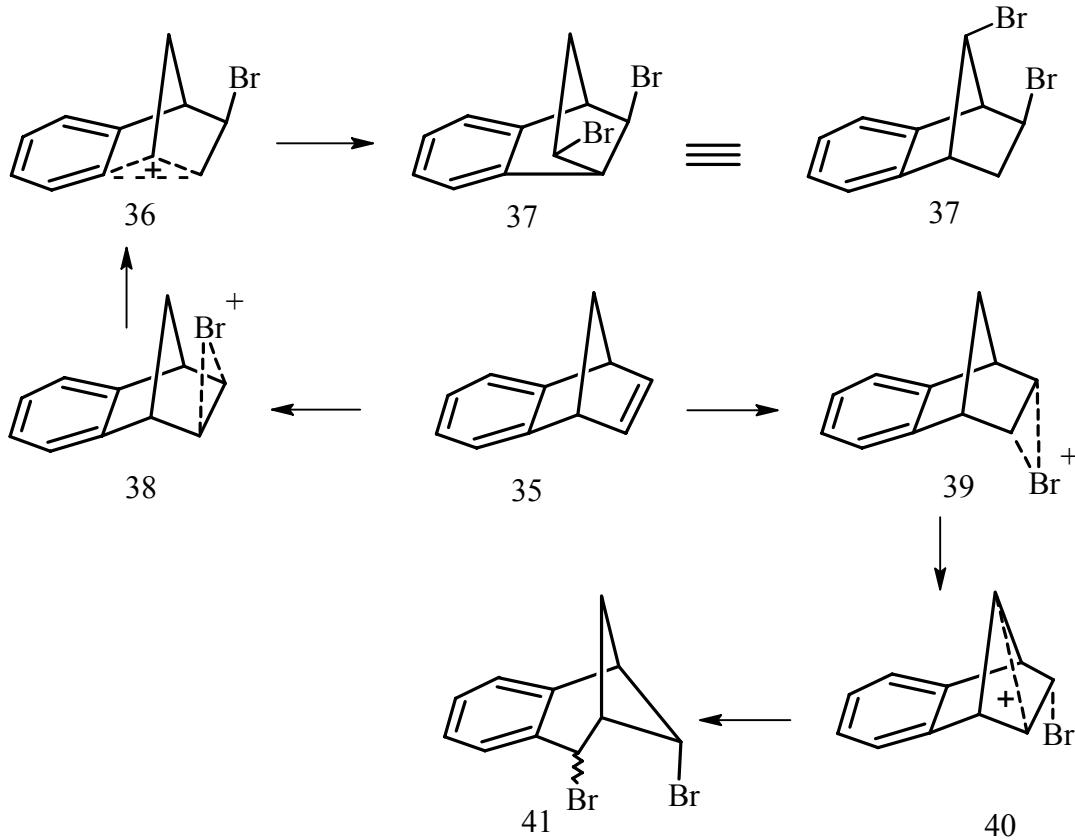
Benzonorbornadienin (35) oda sıcaklığı ve daha düşük sıcaklıklardaki brominasyon reaksiyonları sonucu kantitatif olarak düzenlenmiş ürün (37) oluşmaktadır. Norbornadienin brominasyonunda oluşan nortrisiklanik ürünler bu molekülde gözlenmemiştir. Çünkü böyle bir ürünün oluşumu aromatikliğin bozulmasına sebep olmaktadır (Wittig ve Knauss 1958, Meinwald ve Wiley 1958).



Şekil 2.15. Benzonorbornadienin düşük sıcaklık brominasyonu

Böyle bir sistemde brom elektrofilik olarak çift bağa iki şekilde yaklaşabilir. Metano köprüsü yönünde olan atak neticesinde *exo*-bromonyum iyonu (38), benzo halkası tarafından olan atak ile *endo*-bromonyum iyonu (39) oluşur. Bu iki ara ürünün oluşumunu belirleyen belirli faktörler vardır. Bisiklik sistemlerde çift bağlara elektrofilik katılmanın stereokimyası, sterik faktörler, torsiyonal etki, geçiş halindeki

$\pi$  ve  $\sigma$  orbitallerinin girişimi, nonklasik iyonun oluşumu ve klasik iyonla olan hızlı dengesi gibi bazı etkilere bağlıdır (Barkhash, 1984).



şekil 2.16. Benzonorbornadienin oluşum mekanizması

Benzonorbornadiene (35) elektrofilik katılmanın sterokimyası, geçiş halindeki nonklasik karbokatyonların (36 ve 40)  $\pi$  ve  $\sigma$  elektronlarının girişimi sonucu kararlı kılınmasına bağlıdır. *Exo*-bromonyum iyon (38) oluştuğunda, bu iyon aromatik halka  $\pi$  orbitallerinin girişimi ile kararlı kılınır ve neticede bromonyum iyonu enerji aısından daha kararlı olan homobenzil iyonuna (36) donuşur. Bromun *endo* yüzden yaklaşması sonucu oluşan *endo*-bromonyum iyonu (39) ise ancak  $\sigma$  elektronlarının girişim yapması sonucu kararlı kılınabilir. Bu ise daha az tercihlidir. Bunun yanısıra *exo*-bromonyum iyonu üzerinden bir aril gou söz konusudur ve iskelet yapısındaki düzenlenmiş ürün 37'ye donuşur. *Endo*-bromonyum iyonu üzerinden ise ancak alkil gou olabilir. Alkil gou sonucu oluşan ürün 41 daha ok gerilimli iskelet yapısındadır.

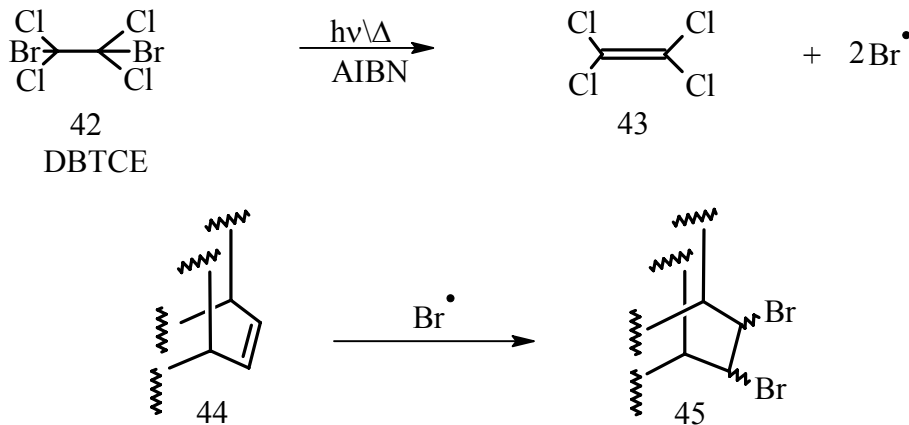
## 2.4. Radikalik Şartlarda Brominasyon

Basit yapılu alkenlerin brominasyonunda tek ürün olarak *trans* dibromürlerin oluşumu gözlenirken, bisiklik yapıdaki alkenlerde Wagner-Meerwein tipi düzenlemeler sonucu pek çok ürün oluşmaktadır.

İyonik şartlarda brominasyon reaksiyonları karbokasyon ara ürünleri üzerinden yürüdüğü için, bisiklik sistemlerin brominasyonu iskelet düzenlenmesi ile sonlanmaktadır. Radikalik ara ürünlerin düzenlenmeye olan eğilimleri daha az olduğu için iyonik şartlarda bromlama yapmak yerine, radikalik şartlarda brominasyon gerçekleştirerek, iskelet düzenlenmesi (Wagner-Meerwein Düzenlenmesi) önlenabilir (Uzundumlu, 2003).

İyonik brominasyon reaksiyonlarının; uygun reaktif seçimi, reaksiyon sıcaklığı ya da ışık gibi parametrelerin değiştirilmesiyle, radikalik brominasyon şartlarına dönüştürmek mümkündür.

Radikalik brominasyon ısı ve ışık varlığında yapılabildiği gibi dibromtetrakloreten (DBTCE) (42), yardımı ile de gerçekleştirilebilir.



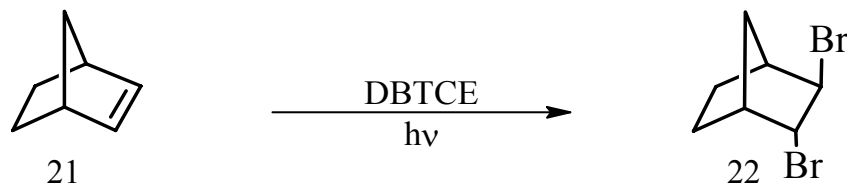
Şekil 2.17. DBTCE ile radikal oluşumu

Dibromtetrakloreten (DBTCE) (42), radikalik şartlarda kullanılan bir bromlama reaktifidir (Daştan 2001). Bu molekül ısı, ışık veya radikal başlatıcı eşliğinde brom

radikali vererek tetrakloretilene (43) dönüşür ve genellikle kantitatif bir dönüşüm sağlar.

## 2.5. Bisiklik Sistemlerde Brominasyon Reaksiyonları

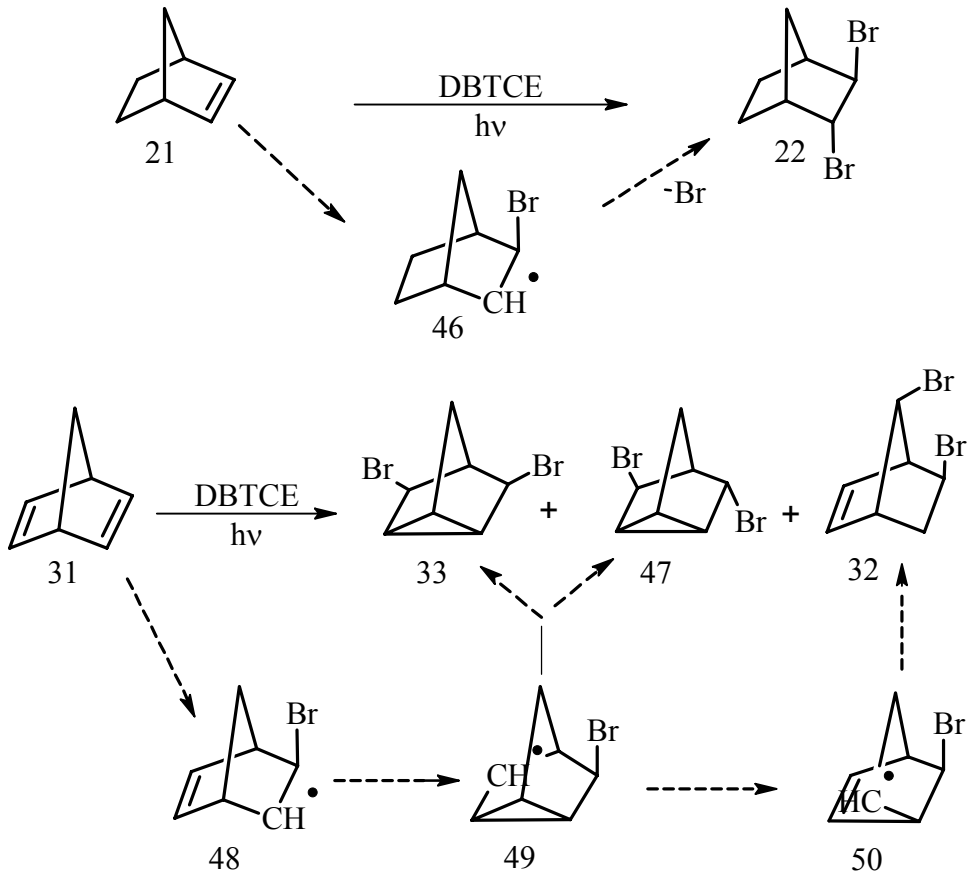
Fry ve grubu (Fry ve ark. 1969) normal şartlar altında düzenlenen ve kompleks bir karışım veren norbornen (21) bileşiğinin brominasyonunu bu reaktif ile yaparak yüksek verimle normal katılma ürünleri 22'yi elde ettiler.



Şekil 2.18. Norbornenin DBTCE ile fotobrominasyonu

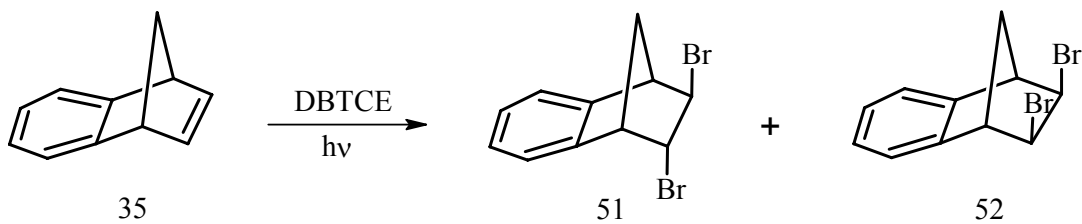
Norbornadiende (31) düzenlenmiş ürünleri elde edilmesi, aşağıdaki mekanizmada gösterildiği gibi vinil-radikal köprüleşmesi üzerinden düzenlenmenin olduğunu göstermektedir. Benzonorbornadien (35) sistemlerinde radikalik şartlarda bu tür düzenlenmenin olmaması, benzo-radikal köprüleşmesinin tercih edilmediğini doğrulamaktadır.

Norbornadienin (31) DBTCE ile brominasyonundan tamamen düzenlenmiş ürünler (32, 33) elde edilmiştir (Daştan, 2001). Norbornenin DBTCE ile brominasyonu tamamem normal katılma ürününü (22) verirken, norbornadienin (31) aynı şartlardaki reaksiyonundan düzenlenmiş ürünlerin elde edilmesi aşağıda mekanizmada gösterildiği gibi vinil-radikal köprüleşmesi üzerinden düzenlenmenin olduğunu göstermektedir. Benzonorbornadien sistemlerinde radikalik şartlarda böyle bir düzenlenmenin olmaması, benzo-radikalik köprüleşmesinin tercih edilmediğini doğrulamaktadır.



Şekil 2.19. Norbornen ve norbornadienin DBTCE ile fotobrominasyon mekanizması

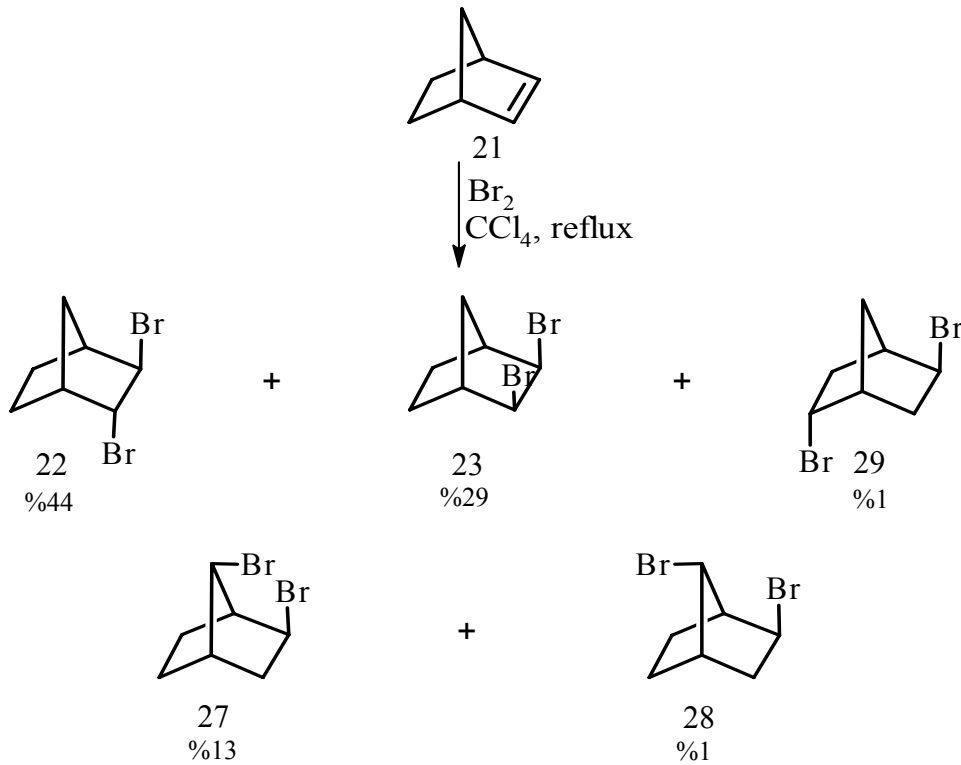
Wilt ve Chenier (1970) aynı reaktifi kullanarak benzobornadienin (35), radikalik brominasyonunu gerçekleştirdiler. Böylece yüksek verimle Wagner-Meerwein düzenlenmesini gözlenmeksizin normal katılma ürünlerini (51-52) elde ettiler.



Şekil 2.20. Benzobornadienin DBTCE ile fotobrominasyonu

### 2.5.1. Norbornenin (21) yüksek sıcaklık brominasyonu

Yüksek sıcaklıkta reaksiyonlar radikalik mekanizmalar üzerinden yürür. Norbornen  $\text{CCl}_4$ 'ün reflux sıcaklığında yapılan brominasyon reaksiyonundan *trans* dibromür 22, *exo-cis*-dibromür 23 ve düzenlenmiş üç dibromür 27, 28 ve 29 olmak üzere toplam beş ürün elde edilmiştir (Demirci Gultekin, 2005). Düşük sıcaklıkta yapılan brominasyonda oluşan 26 nolu dibrom ürününün varlığına rastlanmazken, normal katılma ürünü *exo-cis* dibromür (23) yüksek oranda oluşmaktadır. Bununla birlikte düşük sıcaklıkta yapılan brominasyonun aksine, yüksek sıcaklıkta normal katılma ürünleri (22 ve 23) ana ürünler (73%) olarak elde edildi.



Şekil 2.21. Norbornenin yüksek sıcaklık brominasyonu

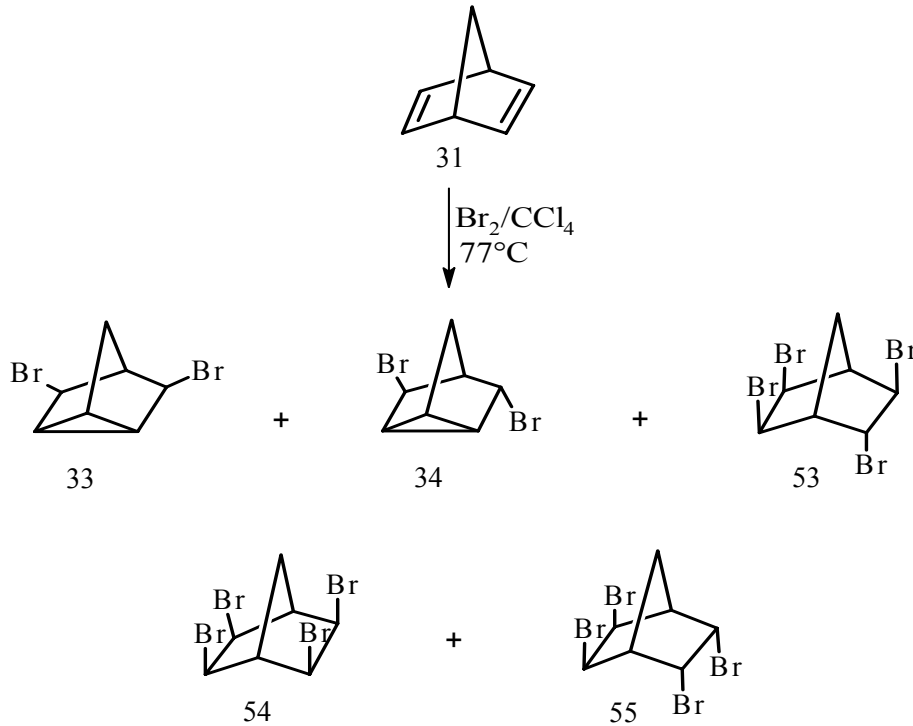
Yüksek sıcaklıkta brominasyon serbest radikal mekanizması üzerinden yürümektedir. Bu nedenle normal katılma ürünleri reaksiyondan beklenen ürünlerdir ve bu beklentiler doğrultusunda yüksek oranda oluşmuşlardır. Böylece ürün oluşumu açısından düşük ve yüksek sıcaklıktaki farklılık ayrıca ortaya konulmuştur.



Yüksek sıcaklık brominasyonunda elde edilen ürünlerin çoğu (*exo-cis* dibromür 23 hariç) bilinen bileşikler olup, Marshall tarafından düşük sıcaklıkta yapılan brominasyonda da elde edilmiş ve yapılan 60 MHz  $^1\text{H-NMR}$  verileri ile aydınlatılmıştır (Marshall ve ark. 1971). Buradan da düzenlenmenin tamamen durdurulabilmesi için optimum şartların bileşikten bileşiğe değiştiği anlaşılmıştır. Benzer sonuçlar, norbornadienin (31) brominasyonunda da gözlenmiştir.

### 2.5.2. Norbornadienin (31) yüksek sıcaklık brominasyonu

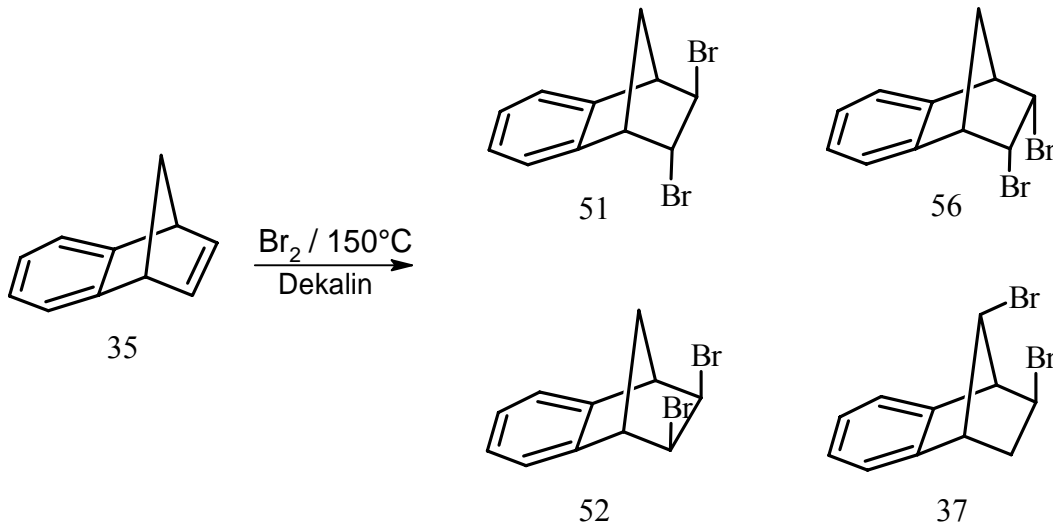
Norbornadienin (31) düşük sıcaklıkta ( $0^\circ\text{C}$ ) yapılan brominasyonunda, Wagner-Meerwein düzenlenme ürünü 32 ve nortrisiklanik bileşikler 33 ve 34'ün oluştuğu daha önce belirtilmiştir (Şekil 2.14).  $\text{CCl}_4$ 'ün kaynama sıcaklığında yapılan reaksiyonda ise nortrisiklanik bileşiklerin (33 ve 34) yanında, normal katılma ürünleri (53, 54 ve 55) %36 oranında oluşmuştur. Beklenildiği gibi, yüksek sıcaklıkta yapılan brominasyonda, düzenlenme ürünü 32 eser miktarda bile gözlenmemiştir (Tutar ve ark. 1996).



Şekil 2.22. Norbornadienin yüksek sıcaklık brominasyonu

### 2.5.3. Benzonorbornadienin (35) yüksek sıcaklık brominasyonu

Benzonorbornadienin (35) düşük sıcaklık brominasyonunda yalnızca düzenlenme ürünü olan bileşik 37 oluşmuştur (Şekil 2.15). Benzonorbornadienin (35) brominasyonunda yüksek sıcaklıkta normal katılma ürünlerinin yüksek oranda (%78) oluşması, bromlama reaksiyonunun yüksek sıcaklıklarda serbest radikal mekanizması üzerinden yürüdüğünü göstermektedir (Daştan, 1995). Yüksek sıcaklıkta bromlama reaksiyonu serbest radikal mekanizması üzerinden yürüdüğü halde, düşük oranlarda da olsa düzenleme ürünlerinin oluşması radikalik ve iyonik reaksiyonların yarış halinde olduğu bir kez daha gösterilmiştir.



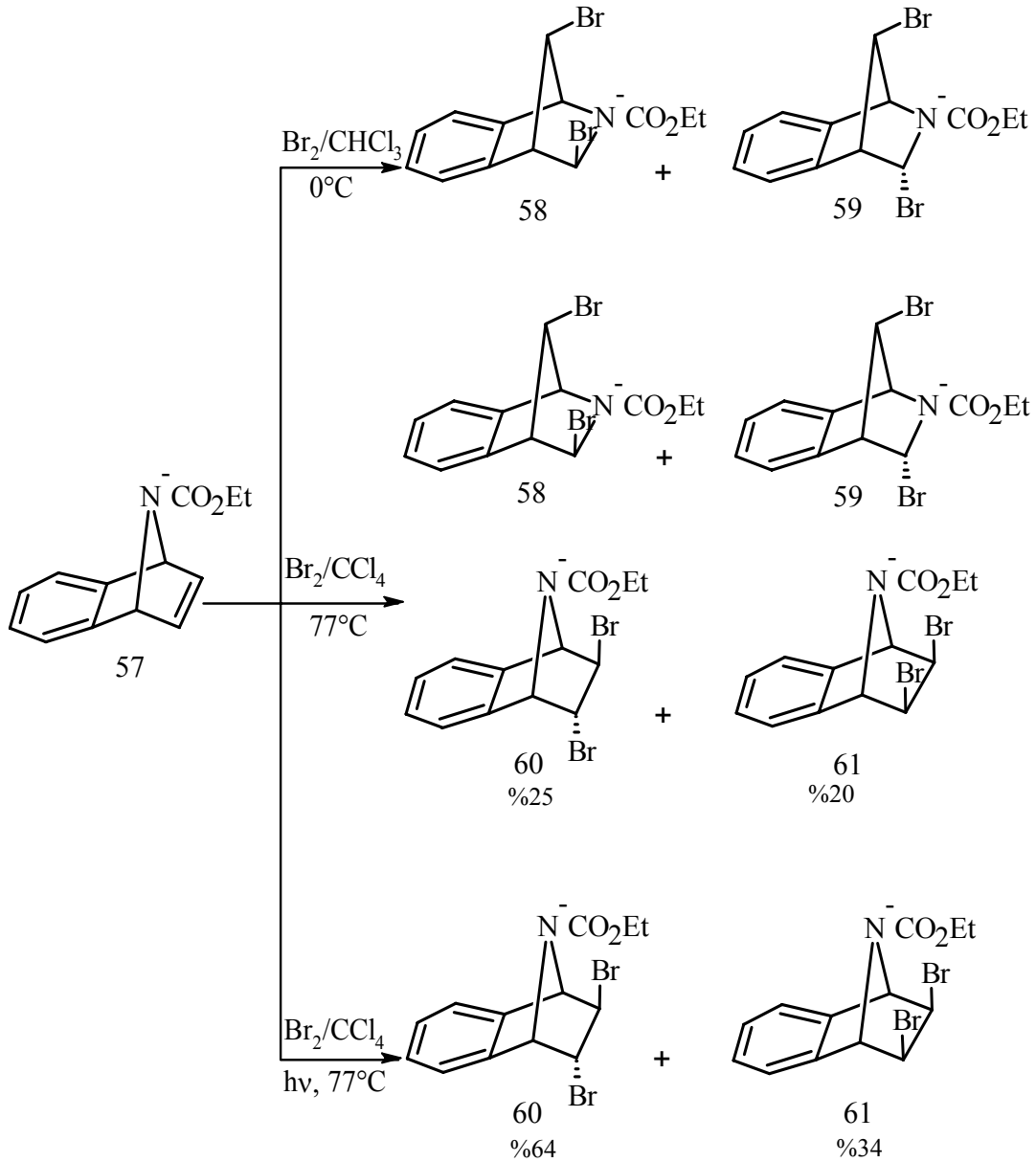
Şekil 2.23. Benzonorbornadienin yüksek sıcaklık brominasyonu

### 2.6. Azobenzonorbornadienin Brominasyon Reaksiyonları

Bisiklik sistemler üzerinde yapılan brominasyon reaksiyonlarında, düşük sıcaklıklarda düzenlenme ürünlerinin oluştuğu gözlemlenmiştir. Düzenlenme ürünleri nonklasik karbokasyon üzerinden iyonik mekanizma ile yürüdüğü kabul edilmiştir. Yüksek sıcaklıkta normal katılma ürünleri oluşmakla birlikte az da olsa düzenlenme ürünlerine rastlanılmıştır. Yüksek sıcaklık brominasyon reaksiyonlarında ürün oluşumu genelde radikalik mekanizma üzerinden gerçekleşmektedir. Yüksek sıcaklıkta düzenlenme ürünlerindeki oluşması radikalik

ve iyonik mekanizmanın yarış halinde olduğu anlaşılmaktadır. Düzenlenme tamamen durdurulamamaktadır.

Grubumuzca yapılan bir çalışmada azobenzonornornadien çeşitli reaksiyon şartlarında bromlanmış ve düzenlenme tamamen durdurulmuştur.



Şekil 2.24. Azobenzonornornadienin brominasyon reaksiyonları

Azobenzonornornadienin (57) düşük sıcaklık, yüksek sıcaklık ve yüksek sıcaklıkta ışık eşliğinde brominasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Düşük sıcaklıkta

tamamen düzenlenme ürünleri (58-59) oluşurken, yüksek sıcaklıkta düzenlenme kısmen durdurularak normal katılma ürünleri de (%45) elde edildiği gözlemlenmiştir. Aynı çalışmada azo bileşiği 57 karbontetraklorürün kaynama sıcaklığında 150W ışık eşliğinde fotobrominasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiş ve tamamen normal katılma ürünlerinin (60-61) oluştuğu belirtilmiştir (Şekil 2.24) (Tutar ve Balcı, 2002).

Bu çalışmanın neticesinde, optimum radikalik reaksiyon şartları elde etmede ışıkla reaksiyonun önemi vurgulanmıştır.

## 2.7. Terpenler ve Önemi

Uçucu yağlar genel olarak terpen içeriklidirler. Uçucu yağlar genellikle sıvı olup kuvvetli kokulu ve uçucu maddelerdir; genel olarak parfümeri ve kozmetik sanayinde kullanılmaktadırlar. Su buharı ile sürüklenirler. Suda çözülmez, organik çözücülerde yüksek oranda çözünürler. Bitkilerin yaprak, meyve, çiçek gibi tüm organlarında bulunabilirler. Bu güne kadar uçucu yağlardan 2000 den fazla sayıda bileşen tespit edilmiştir. Bunların en önemlileri terpenler, fenilpropanlar'dır. Ayrıca çok sayıda su buharında uçucu olan azot ve kükürt içeren bileşiklerin varlığı da tespit edilmiştir. Uçucu yağlardaki maddeler genel olarak 4 grup altında incelenebilir.

- 1) Terpenik maddeler
- 2) Aromatik maddeler
- 3) Düz zincirli hidrokarbonlar
- 4) Azot ve kükürt taşıyan bileşikler

Uçucu yağların büyük çoğunluğu (yaklaşık 90%) terpenik maddelerden oluşmuştur. Terpenler doğal ürünlerin en yaygın gruplarından biridir. Bitkilerde ve hayvanlarda birçok farklı işlevleri bulunurken gıdalarda da aroma bileşenleri olarak önemlidirler. Örneğin turunçgiller, tarçın ve diğer baharat aromaları birkaç terpen ile karakterize edilir. Limonen ve sitral (her ikisinde limonda bulunur), kafur ve pinen (çam ağaçları), eugenol (karanfil), anetol, timol, geraniol (gül) ve mentol en yaygın bilinen terpenlerdir (Ceylan, 1987).

## 2.8. Terpenlerin Yapısı ve Sınıflandırılması

Terpenler (Yunanca; terebinthos=katran ağacı, Latince; pistacia terebinthus) klasik kaynaklara göre izopren, yeni kaynaklara göre –ana yapı olarak düşünülen bileşikler çoğunlukla ikili bağ içermedikleri için –izopentan moleküllerinin bir araya gelerek oluşturdukları, doğal kaynaklı bileşikler veya bunların sentetik analoglarıdır (Bilgin, 1995).



Şekil 2.25. İzopren ve izopentanın kimyasal yapısı

Kimyasal anlamda terpenler, yapısı çeşitli fakat belli sayıda izopren birimlerine sahip olan moleküller olarak tanımlanır (metilbüta-1,3-dien, hemiterpen olarak isimlendirilen 5 karbonlu atomdur) (Ceylan, 1987).

Mono-, seski-, di-, ve sesterpenler baş-kuyruk şeklinde bağlanmış izoprenlerden meydana gelmiştir. Triterpenler iki  $C_{15}$  ve Karotenoidler (tetraterpenler) iki  $C_{20}$  biriminin kafa-kafaya bağlandıkları yapılardır (Ceylan, 1987).

Tablo 1.1. Terpenlerin sınıflandırılması

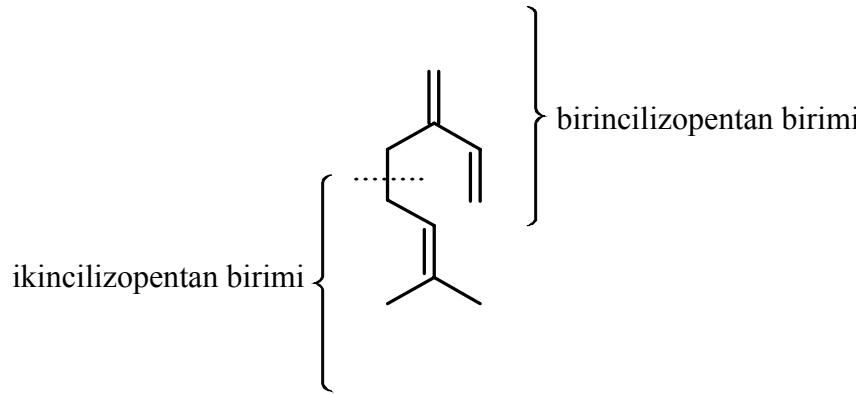
	Terpenler	İzopren Sayısı	Karbon Atomları
1	Monoterpenler	2	10
2	Seskiterpenler	3	15
3	Diterpenler	4	20
4	Sesterpenler	5	25
5	Triterpenler	6	30
6	Tetraterpenler	8	40
7	Kauçuk	>100	>500

## 2.9. Monoterpenler

Monoterpenler, 2 tane izopentan molekülünün bir araya gelerek oluşturdukları 10 karbonlu bileşiklerdir. Asiklik ve –mono ya da bisiklik yapıda olabilirler (Bilgin, 1995 ).

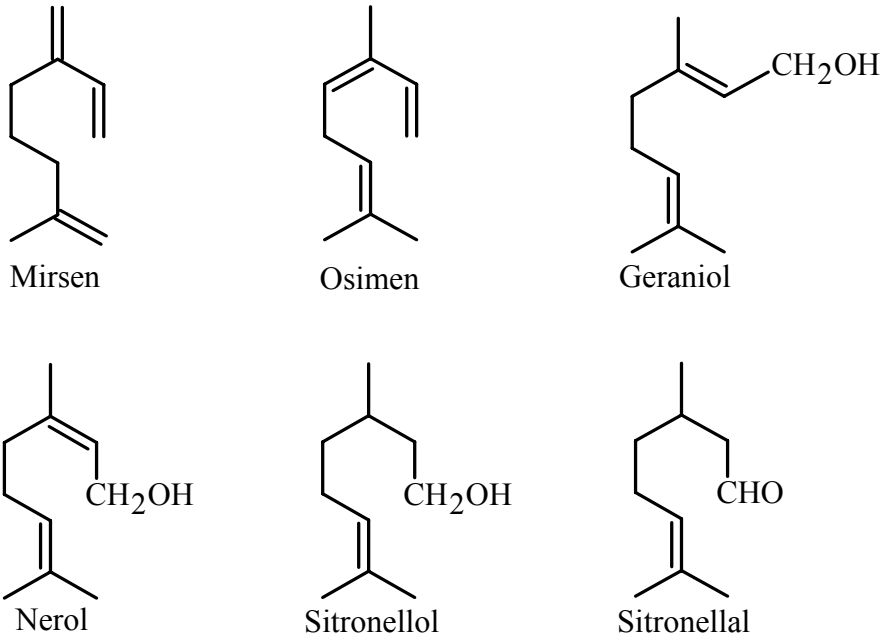
### 2.9.1. Asiklik monoterpenler

Asiklik monoterpenler üç çift bağ içerirler (Ceylan, 1987). Asiklik monoterpenlerin en basit yapı ve karakteristik örneği, mirsen (7-metil-3-metilen-1,6-oktadien) dir.



Şekil 2.26. Asiklik monoterpenlerden mirsenin molekül yapısı

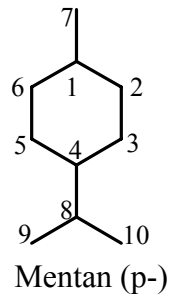
Geraniol (*cis*-3,7-dimetil-2,6-oktadien-1-ol), nerol (*trans* izomer), sitronellol ve sitronellal (3,7-dimetil-6-okten-1-ol ve 3,7-dimetil-6-oktenal), asiklik monoterpenlerin diğer iyi bilinen örnekleridir (Bilgin, 1995).



Şekil 2.27. Bazı asiklik monoterpenler

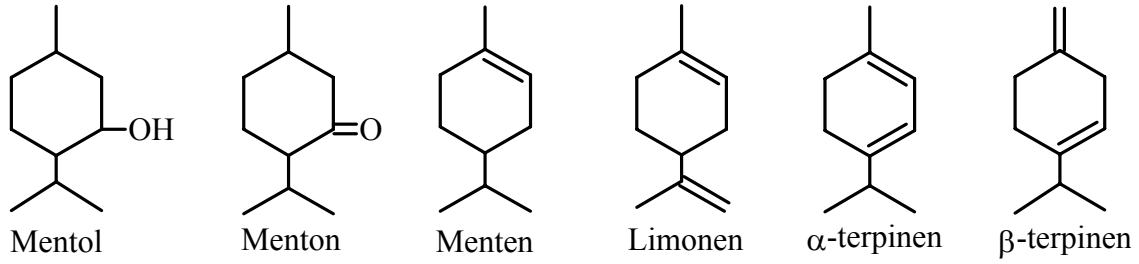
### 2.9.2. Monosiklik monoterpenler

Monosiklik monoterpenlerde 2 çift bağ bulunur (Ceylan, 1987). Monosiklik monoterpenler ana yapı olarak mentan (metil izopropil sikloheksan, perhitrosimen) içerirler. Metil ve izopropil gruplarının konumlanmalarına göre *o*-, *m*- ve *p*- olmak üzere 3 izomerik mentan bulunmaktadır. Bilinen monosiklik monoterpenlerin çoğunluğu *p*-mentan türevidir.



Şekil 2.28. Mentan(p-)'in molekül yapısı

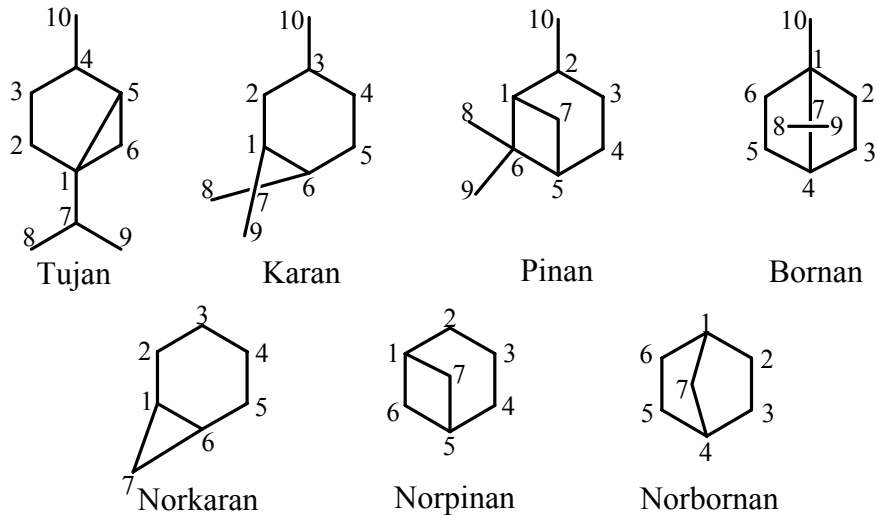
Bazı monosiklik monoterpenler ve bunların mentana göre isimleri aşağıda gösterilmiştir (Bilgin, 1995).



Şekil 2.29. Bazı monosiklik monoterpenler

### 2.9.3. Bisiklik monoterpenler

Bisiklik monoterpenler bir çift bağ içerirler (Ceylan, 1987). Bisiklik yapıdaki monoterpenlerin özel 4 temel bileşik, tujan (1-izopropil-3-metilbisiklo [3.1.0] heptan), bornan (1,7,7-trimetilbisiklo [2.2.1] heptan) ve bunların dimetil türevleri olan norkaran, norpinan ve norbornan'a dayanır. Bileşiklerin, bisiklik yapıları için uygulanan genel kurallara uyularak sistematik isimlendirmeleri de yapılabilir.

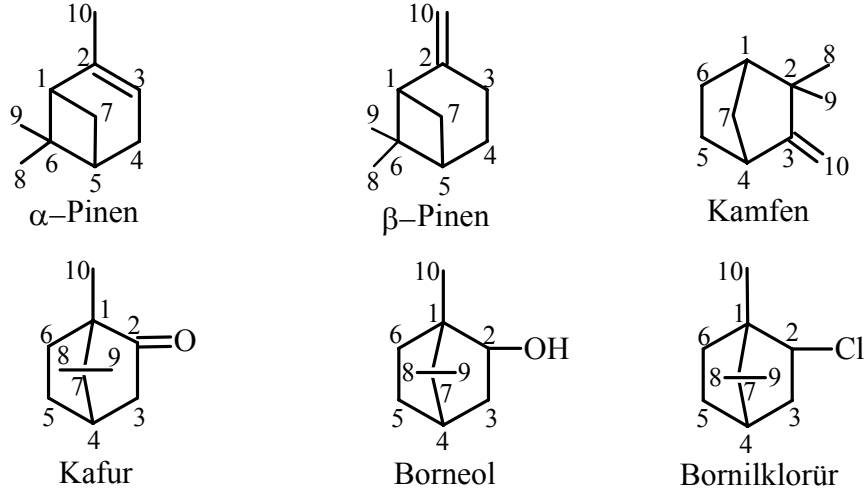


Şekil.2.30. Bisiklik monoterpenler

İkili bağ içeren pinan türevlerinden, α- ve β-pinen iyi bilinen bileşiklerdir. Kamfan çekirdeği içeren terpenler arasında ise, kamfen (2,2-dimetil-3-metlennorkamfan), kafur-kamfor (2-kamfanon, 2-bornanon, 1,7,7-trimetil-bisiklo[2.2.1]-2-heptanon),



borneol (*endo*-2-kamfanol, *endo*-2-bornanol, *endo*-1,7,7-trimetilbisiklo[2.2.1]-2-heptanol) ve türevleri, ilk akla gelenlerdir (Bilgin, 1995).



Şekil 2.31. Pinen yapısı bisiklik monotерpenler

## 2.10. Kamfen ve Kamfenin Kullanım Alanları

Kamfen CAS No 79-92-5 olarak bilininen,  $C_{10}H_{16}$  molekül formülüne sahip olup, d-kamfen ve l-kamfen şeklinde rasemik enantiomeri vardır. Katı ve renksiz olup,  $50^{\circ}C$ 'de erime noktasına sahiptir. Kamfen suda az çözünür, ancak sikloheksan, kloroform, ve alkol gibi organik çözücülerde kolay çözünür. Yoğunluğu  $0,90 \text{ g/cm}^3$  ve kırılma indisi 1,45 tir. Alevlenme noktası  $39^{\circ}C$ 'dir. Kamfen bir kâfur, toksafen ve isobornil asetat gibi tat ve koku veren kimyasal maddeler ve diğer organik kimyasalların hazırlanması için orta olarak kullanılır. Molekül ağırlığı  $136,24 \text{ g/mol}$ , kaynama noktası  $156-160^{\circ}C$ 'dir. Kimyasal adı; 2,2-dimetil-3-metilen-bisiklo[2.2.1]heptan; 3,3-dimetil-2-metilen-norkamfen; 3,3-dimetil-2-metilenenorboman olarak bilinir. Kamfenin kimyasal gösterim şekilleri Şekil 2.32'de gösterilmiştir.

Kamfen 19. yüzyılda kerosen yerine yakıt olarak kullanılmıştır. Parlayıcı olduğu için özel lambalar tasarlanmıştır. Günümüzde kamfen, aroma ve parfüm endüstrisinde kullanılan bir kimyasal ara ürün olarak karşımıza çıkmaktadır. Kamfen, terebentin yağı, servi yağı, sitronella yağı, kızıl yağ ve benzerlerini kapsayan birçok

bitki yağının küçük bir parçasını oluşturur (Jeffery ve ark. 1983). Kamfen, aynı zamanda kayısı, havuç, tarçın, zencefil, kimyon tohumu, küçük hindistan cevizi, kakule ve zerdeçalda bileşen olarak vardır (Verschueren, 2001).

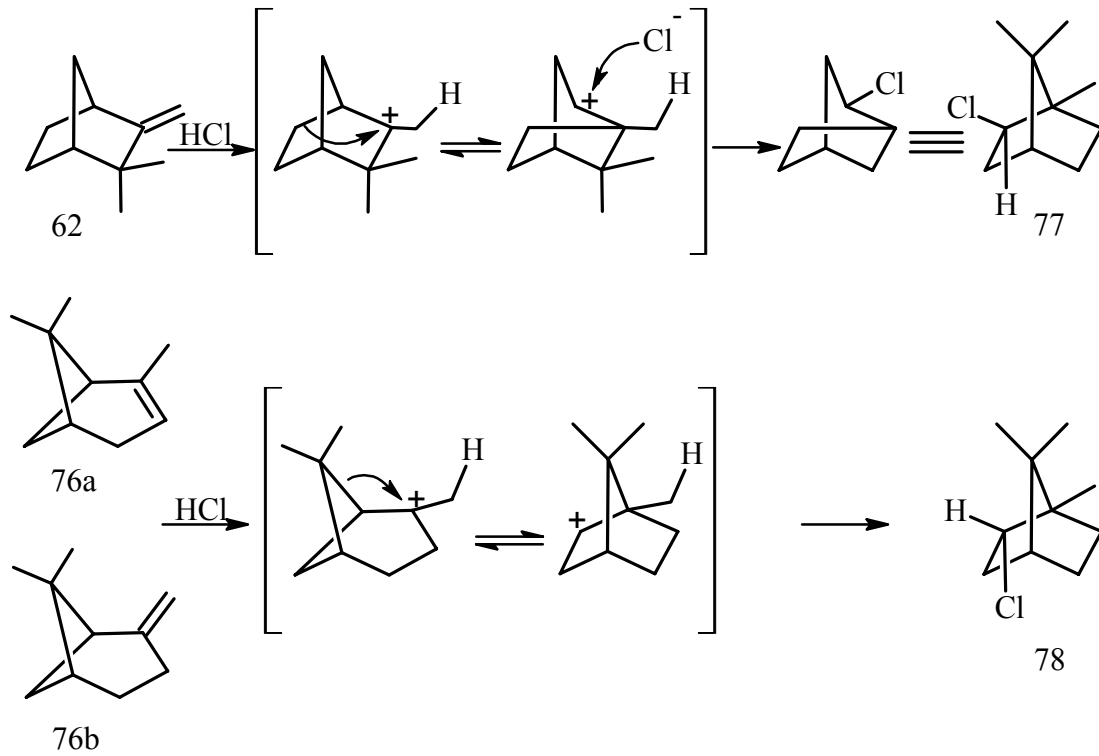


Şekil 2.32. Kamfenin gösterilişi

### 2.11. Bisiklik Monoterpenlerde Wagner-Meerwein Düzenlenmeleri

Bisiklik monoterpenlerin düzenlenmeleri yıllarca ilgi odağı olmuştur ve hala da ilgi odağı olmaktadır. Bisiklik monoterpenlerde iyonik katılma reaksiyonları Wagner-Meerwein düzenlenmesi sonucu gerçekleşir.

Bisiklik monoterpenlerden kamfene (62) hidrojen klorür katılması sonucu izobornil klorür (77) oluşurken,  $\alpha,\beta$ -pinen de (76a ve 76b) bornil klorür (78) olduğu rapor edilmiştir (Simith, 1999; Fieser, 1963). Bu ürünler için Şekil 2.33’de gösterilen mekanizma önerilmiştir.



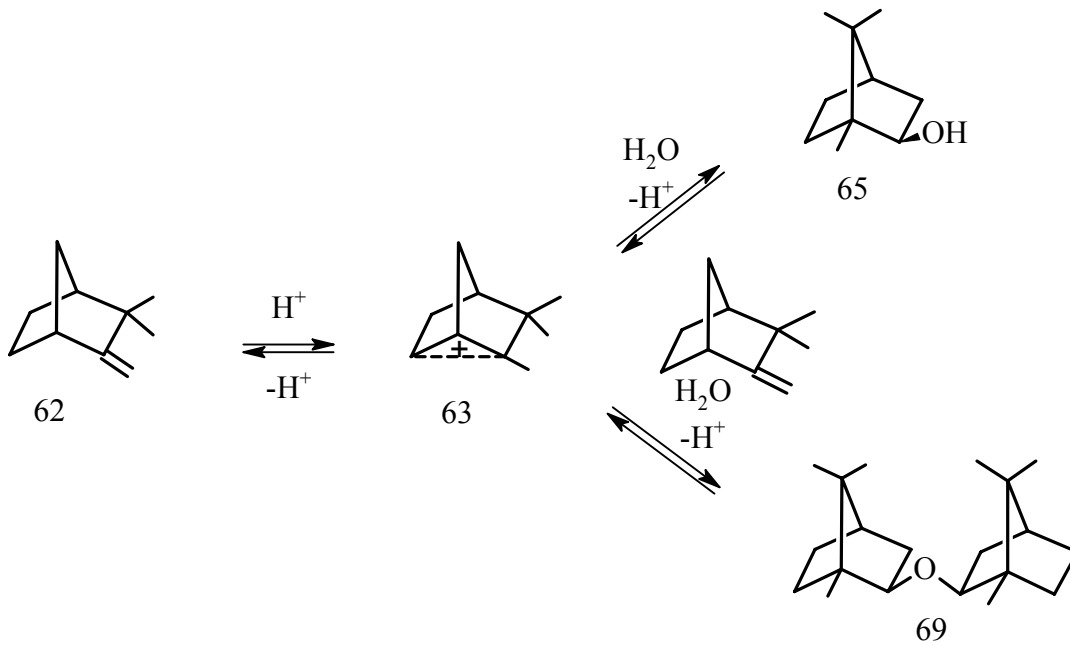
Şekil 2.33. Kamfen ve  $(\alpha,\beta)$ -pinen de Wagner-Meerwein düzenlenmeleri

## 2.12. Kamfen Reaksiyonları

Kamfenin (62) heteropoli asit eşliğinde sulu asetik asit ile yapılan bir çalışmada düzenlenme ürünleri olan asetat ve hidroksit bileşikleri sentezlenmiştir (Şekil 2.34) (Silva ve ark.2003).

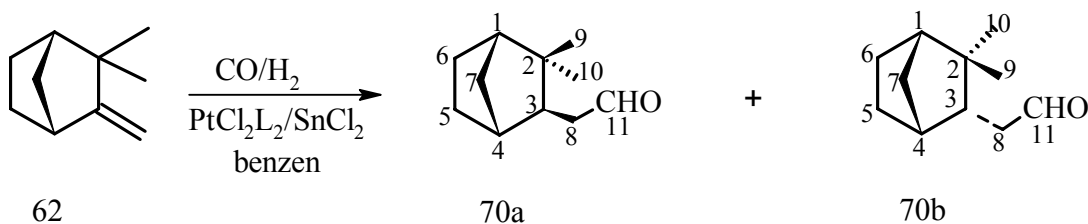
Kamfenin (62) N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ve derişik HNO<sub>3</sub> ile etkileşiminde N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> solvent olarak kullanıldığı çalışmada (Bakhvalov ve ark), ortamda ana ürün olarak kamfenden (62) izobornil nitrat elde edilmiştir. Bu reaksiyonda derişik HNO<sub>3</sub> ortamında zeolit katalizör olarak kullanılmıştır. Solventin yapısından ve zeolitin oranına bağlı olarak ürün öncelikli olarak nitronizasyon ürünü 67 elde edilmiştir (Şekil 2.35).





Şekil 2.36. Kamfenden diizobornil eter sentezi

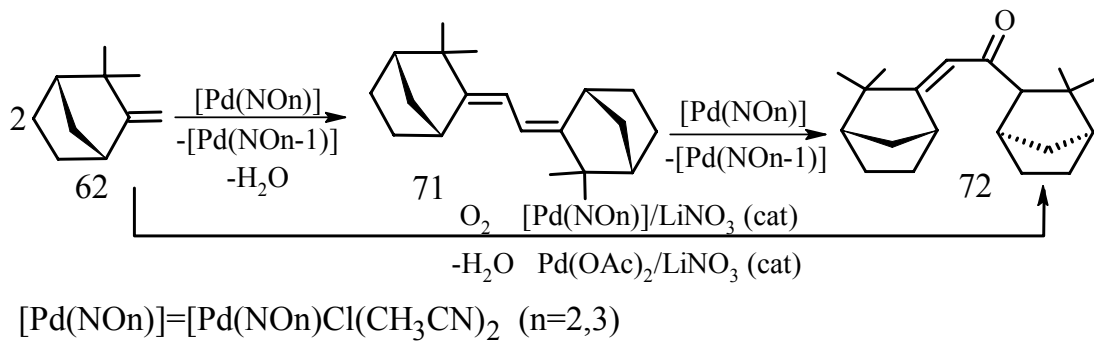
Kamfenin hemen hemen tüm katılma reaksiyonlarının da düzenlenme ürünleri oluşması, yeni arayışlara itmiştir. Düzenlenme olmadan kamfen türevlerinin sentezi için bir dizi çalışmalar yapılmıştır. Bunlardan bir tanesi platinyum kalay bileşikleri tarafından katalize edilmiş kamfenin diastereo seçici hidroformilasyonunda Foca ve arkadaşları (2002) katalizör olarak platin ve kalay komplekslerini kullanmışlardır. (Örneğin  $PtCl_2-(PPh_3)_2/SnCl_2/PPh_3$ ) Kalay kloritin olmadığı yerlerde platin komplekslerin kamfenin hidroformasyonunda etkin olamamışlardır. Katalizörlerin olduğu ortamda kamfen (62) CO ve H ile reaksiyona girerek lineer aldehit oluşturur. Eşit molaritedeki  $SnCl_2$  ve platin kompleksleri kullanıldığı zaman %50 miktarda ürün ve bu ürünün %89-96'sı 70a yada 70b'dir. %15 miktarda *exo* izomer (70a) oluşur (Şekil 2.37) (Foca ve ark. 2002).



Şekil 2.37. Kamfenden lineer aldehit sentezi

Diğer bir kamfen çalışmasında ise Silva ve arkadaşları (2001) dioksijenin varlığında ve yokluğunda  $\text{Pd}(\text{NO}_2)\text{ClL}_2$  ve  $\text{Pd}(\text{NO}_3)\text{ClL}_2$  ( $\text{L}=\text{CH}_3\text{CN}$ ) nin kloroform ve asetik asit çözeltileri içinde kamfenin (62) reaksiyonlarını çalıştılar. Kamfen, bileşiklerin ikisiyle de reaksiyona girip bis(3.3-dimetil-2-norborniliden) etan (71) ve (3.3-dimetil-2-norbornil) (8-kamfenil) keton (72) gibi iki önemli ürün oluştuğu gözlemlenmiştir (Şekil 2.38).

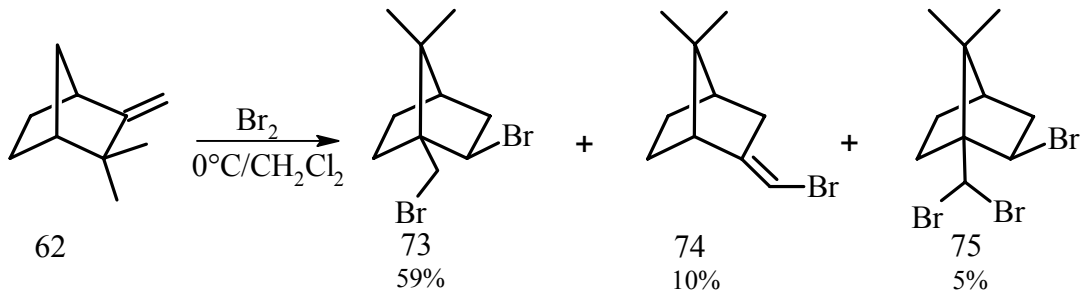
Kamfenin oksidatif eşleşmesinin ve çift bağlarından birinin ileri oksidasyonunun dien (71) sonuçları bize  $\alpha,\beta$ -doymamış ketonlar verir (Silva ve ark. 2001).



Şekil 2.38. Kamfenden  $\alpha, \beta$ -doymamış keton sentezi

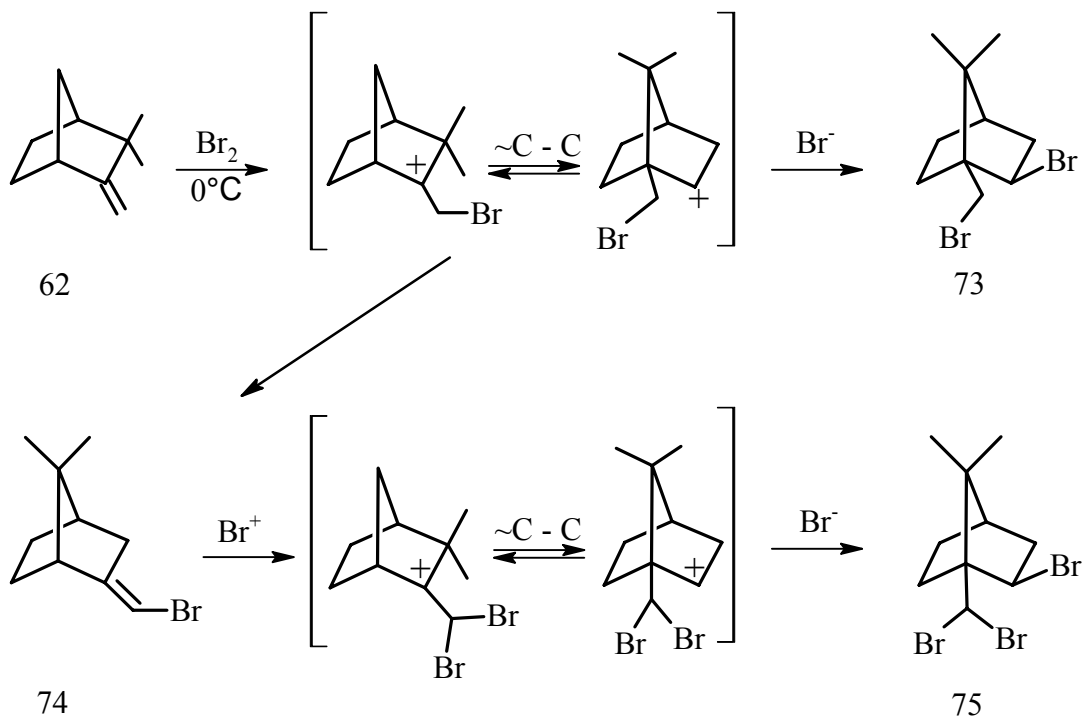
### 2.13. Kamfenin Bromlanması

Kamfenin bromlanma reaksiyonları 19. yüzyılın sonlarına kadar gitmektedir. Yapılan bütün çalışmalarda, ya deneysel veriler eksik yada spektroskopik ölçümleri bulunmadığından, yapı analizleri belirlenememiştir. Kamfenin brominasyonu ile ilgili ciddi çalışma Titova ve arkadaşları (1995) tarafından yapılmıştır. Söz konusu çalışmada; kamfen (62) metilen klorür içerisinde moleküler bromla  $0^\circ\text{C}$  gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda üç ürün izole edilmiştir. Bu ürünlerden bir tanesi (74) katılma ayrılma ürünü olan bromkamfen'dir. Bromkamfen oldukça düşük verimle izole edilmiştir. Düzenlenme ürünlerinden 73 ana ürün olarak oluştuğu anlaşılmaktadır (Şekil 2.39).



Şekil 2.39. Kamfenin düşük sıcaklıkta brominasyonu

Söz konusu çalışmada ürünlerin oluşumu aşağıdaki mekanizmaya göre gerçekleştiği belirtilmiştir. Düzenleme ürünleri 73 ve 75 Wagner-Meerwein düzenlenmesi sonucu olduğu Şekil 2.40'da görülen mekanizmadan anlaşılmaktadır.



Şekil 2.40. Kamfenin düşük sıcaklıkta brominasyon mekanizması

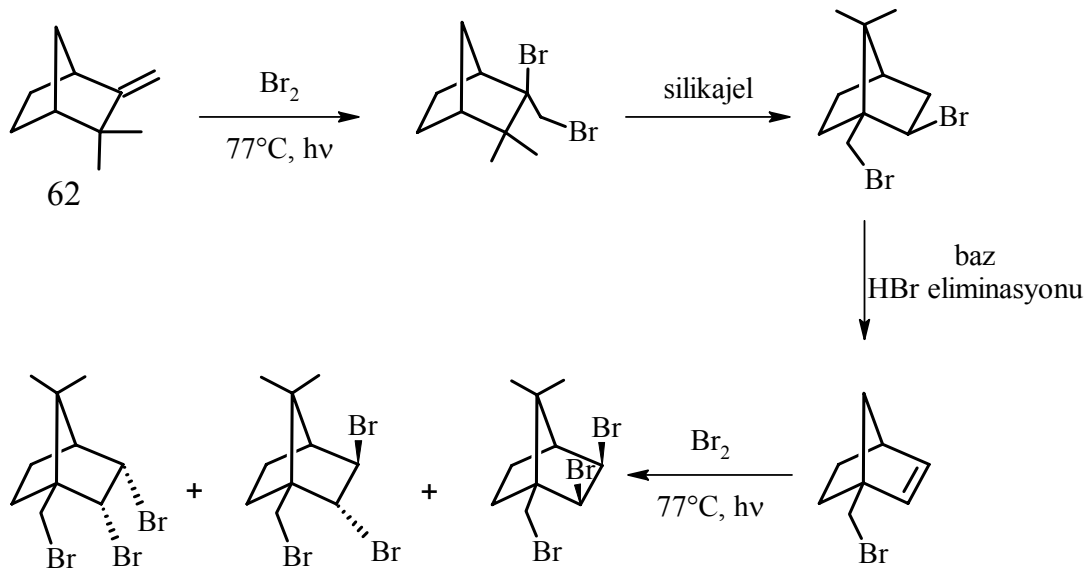
Mekanizmadan da görüldüğü gibi brominasyon non-klasik karbokatyon üzerinden yürümektedir.

## 2.14. Çalışmanın Amacı, Önemi ve Kapsamı

Bu çalışmamızda doğal bir ürün olan kamfenin yüksek sıcaklıkta fotobrominasyonu incelenecektir. Kamfen bisiklik monoterpendir. Bisiklik ve doğal bileşik olması nedeniyle oldukça ilgi çekici bir bileşiktir. Bu yüzden üzerinde yoğun çalışmalar yapılmıştır. Bisiklik yapısından dolayı düzenlenmeye oldukça müsait bir bileşiktir. Kamfenin türevlerinin sentezi için çok sayıda çalışma yapılmasına rağmen, düzenlenmeye meyilli olmasından dolayı istenilen hedeflere ulaşılamamıştır. Hala üzerinde yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bromlu bileşikler, bromun çok kolay çıkan bir grup olmasından dolayı diğer türevlerin sentezinde anahtar bileşik olarak rol oynar. Ayrıca, bromlu bileşikler ticari amaçla da yaygın olarak kullanılan bileşiklerdir. Daha önceki çalışmalarda kullandığımız ve halen modife etmeye çalıştığımız içten ışıklandırılmalı brominasyon sistemi ile bromlama reaksiyonları etkin bir şekilde yapılmaktadır. Düzenlenme reaksiyonları veren kamfen gibi bisiklik sistemlerin geliştirdiğimiz yöntemle brominasyonu olumlu sonuçlar vermiştir. Düzenlenmeler durdurulmuştur. İçten ışıklandırılmalı bu sistemimizde ışık şiddetini istediğimiz şekilde ayarlayabilmekteyiz. Işık şiddeti 1W ile 1000W a kadar ayarlanabilmektedir. Işıktan kaynaklanan sıcaklık ise kompresör ile verdiğimiz hava ile soğutulmaktadır. Böylece oldukça güvenli reaksiyonlar gerçekleştirilebilmektedir. Bilindiği gibi ışık radikalik şartları oluşturmada önemli bir etkidir. Işık şiddeti de her molekül için gerekli olan radikalik şartların yakalanması için önemlidir.

Çalışmamızda kamfen için en uygun ışık şiddeti araştırılacak ve düzenlenmenin tamamen durdurulması sağlanacaktır. Böylece kamfen için en uygun bromlama yöntemi geliştirilecektir. Kamfenin diğer türevlerine geçişini sağlayacak kısa, kolay ve ucuz bir yöntem belirlenmiş olunacaktır. Kamfen için planladığımız reaksiyon zinciri ve sentezlenmesi hedeflenen ürünler Şekil 2.41'de gösterilmiştir.





Şekil 2.41. Kamfen yüksek sıcaklıkta fotobrominasyonu için sentez şeması

## **BÖLÜM 3. MATERYAL VE METOT**

### **3.1. Materyal**

#### **3.1.1 Çözücüler ve kimyasallar**

Deneylerde kullanılan çözücü ve kimyasalların hemen hemen tamamı yurt dışından satın alınmak suretiyle temin edilmiştir. Çalışmada kimyasal reaktif ve kurutucular Merck, Alfa Aesar, Fluka ve Aldrich marka kullanılmıştır. Sentezlerde ve kristallendirmelerde ithal etme yoluyla temin edilen ve oldukça saf olan çözücüler kullanılırken kolon kromatografisi ve yıkamalarda teknik (yerli) çözücüler uygun kurutucular üzerinden destile edildikten sonra kullanılmıştır.

Çözücüler olarak; Aseton, diklormetan, karbon tetraklorür, tetrahidrofur, kloroform, hekzan, dietil eter ve etil asetat kullanılmıştır.

Kimyasallar; Brom, SiO<sub>2</sub>, Na metali, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KOH, *t*-BuOK, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Asidik, bazik ve nötral).

Kurutucular; CaCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, moleküler sieve.

#### **3.1.2 Saflaştırma**

Deneyde kullanılan tüm çözücülerin saflaştırma işlemleri literatürde belirtildiği gibi modern yöntemlerle yapıldı (Furniss, 1994; Armarego, 1997).

Karbon tetraklorür; çalışmamızda sadece reaksiyon esnasında kullanılmak için yurt dışından getirilen ve oldukça saf olan karbon tetraklorür, destile edilmeden doğrudan

kullanılmıştır. Kanserojen etkisi olduğu bilinen karbon tetraklorürün deriye temas etmemesi için koruyucu önlemler alınmıştır.

Kloroform: Reaksiyonlarda ve kristallendirme işlemlerinde yurt dışından getirilen kloroform doğrudan kullanılmıştır. Kolon işleminde kullanılan kloroform ise yerli olarak temin edilen kloroformdan istifade edilmiştir.

Metilen klorür: Reaksiyonlarda ve kristallendirme işlemlerinde mutlak olarak saf olan ve yurt dışından temin edilen metilen klorür kullanılmıştır. Kolon ve ekstraksiyon işlemlerinde ise teknik metilen klorür kullanılmıştır.

Aseton: Genelde laboratuvar malzemelerinin temizleme işlemlerinde kullanılan aseton teknik olarak temin edilmiştir.

Dietil eter; kristallendirmelerde mutlak saf olan eter kullanılırken ekstraksiyon işlemlerinde yerlisi kullanılmıştır.

Hekzan; kromatografik kolon işlemlerinde teknik hekzan  $\text{CaCl}_2$  üzerinden fraksiyonlu destilasyon yöntemi ile destile edildikten sonra kullanılmıştır. Kristallendirme işlemlerinde mutlak hekzan doğrudan kullanılmıştır.

Etil asetat; kromatografik kolon işlemlerinde yerli etil asetat  $\text{CaCl}_2$  üzerinden fraksiyonlu destilasyon sisteminde destile edildikten sonra saflaştırılan yerli çözücü kullanılırken, saflaştırma ve kristallendirme işlemlerinde ithal çözücü doğrudan kullanılmıştır.

THF; mutlak saf olarak temin edilse bile kullanılmadan önce sodyum metali üzerinden iyice kurutulmuştur.

### **3.1.3 Kromatografik yöntemler**

Ayırma ve saflaştırma işlemlerinde çoğunlukla klasik kolon kromatografisine müracaat edilmiştir. Dolgu maddesi olarak Merck markalı silikajel 60 (0,063-0,2 mm

ve 230-400 mesh ASTM) kullanılmıştır. Kolon kromatografisinde yürütücü olarak hekzandan yararlanılmıştır.

### **3.1.4 Spektroskopik yöntemler**

Çalışmalarımız sonunda saf olarak elde edilen bileşiklerin yapı analizi için gerekli olan  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  ölçümleri bölümümüzde bulunan Varian Mercury 300 MHz NMR spektroskopisi kullanılarak alınmıştır. İnfrared spektrumlar ise bölümümüzde bulunan ATI Mattson Infinity Series FT-IR spektroskopisinden kaydedilmiştir.

### **3.1.5 UV lambası ve kabini**

Reaksiyon takibi CAMAG markalı UV lambası ve kabininde yapılmıştır. İnce tabaka kromatografisine (TLC, Silica gel 60 F<sub>254</sub>) tatbik edilen reaksiyon numunesi, içerisinde uygun çözücü karışımı bulunan bir tankta belirli bir mesafe yürütüldükten sonra UV lambası altında incelenmiştir.

### **3.1.6. Rotari evaporatör**

Reaksiyon ortamındaki çözücülerini düşük vakumda uzaklaştırmak için Heidolph marka 4003-G3 dik tipli rotari evaporatör kullanılmıştır.

### **3.1.7. Hassas terazi**

Tartım işlemleri; Precisa markalı, 220g kapasiteli, 0,0001 hassasiyetli hassas terazi ile yapılmıştır.

## 3.2. Metot

### 3.2.1. Brominasyon reaksiyonları

#### 3.2.1.1. Yüksek sıcaklık brominasyonu

Etkin geri soğutucu altında  $CCl_4$ , kaynama sıcaklığındaki reaksiyon çözeltisine basınç dengeli damlatma hunisindeki gerekli olan oranda hazırlanmış brom çözeltisi damla damla ilave edilir. Bromun aşırısı ve çözücü vakumda uzaklaştırılır. Gerek görüldüğünde silikajel kolonlarında madde saflaştırılır ve kristallendirilmeye bırakılır.

#### 3.2.1.2. Düşük sıcaklıkta iyonik brominasyon

Bunun için uygun polar çözücü (kloroform, metilen klorür, asetonitril, asetik asit v.b.) seçilir. Daldırılmalı soğutucu, buz-su banyosu, buz-tuz banyosu veya aseton-sıvı azot karışımı ile oluşturulan düşük sıcaklıklarda (0 ile  $-40^{\circ}C$ ) gerçekleştirilen bu metot, iyonik mekanizma ile yürür. Reaksiyon takibinin TLC ile yapılmasıyla beklenen ürünün oluşup oluşmadığı takip edilir. Klasik saflaştırma işlemleri uygulanır.

#### 3.2.1.3. Fotobrominasyon reaktörü ve fotobrominasyon reaksiyon tekniği

Bütün fotobrominasyonlar bir dimrot geri soğutucu ve damlatma hunisi monte edilmiş, içerisine bir tüp daldırılmış bir borosilikat cam silindirik kaptan ibaret olan fotobrominasyon düzeneğinden gerçekleştirilmiştir. Işık kaynağı olarak OSRAM markalı 150 watt ve 650 watt'lık bir projektör lambası kullanılmıştır. Açığa çıkan hidrojen bromürü absorbe etmek için kurutma tüpü bir dimrot soğutucunun üst kısmına takılmıştır.

Grubumuz tarafından geliştirilen bu fotobrominasyon düzeneği (Şekil 3.1), en içe projeksiyon lambasının daldırıldığı bir silindirik yuva ve bu yuvanın hemen dışında lambadan kaynaklanan ısının engellenmesi amacıyla bir su haznesinin bulunduğu

şilifli bir parça ile bu parçanın şilifli orta boynuna oturtulduğu üç boyunlu reaksiyon reaktiflerinin konulduğu bir haznedan ibarettir. İki hazne arasında alttan manyetik olarak karıştırılabilmesinin sağlanması amacıyla manyetik barın dönebileceği kadar bir boşluk bulunmaktadır. İçteki su haznesi sayesinde dışardan olduğu gibi aynı zamanda da içten de soğutma yapılabilmekte ve fotobrominasyon reaksiyonunun tüm sıcaklıklarda gerçekleştirilebilmesi mümkün olmaktadır.



Şekil 3.1. Fotobrominasyon düzeneği

Ayrıca sistem etrafı alüminyum folyo ile sarılarak ışık kaçağı engellenebilmekte ve reaksiyon karışımının ışıkla etkin şekilde muamelesi sağlanabilmektedir. Grubumuzca gerçekleştirilen bu fotokimya reaktörü ile hem moleküler brom hem de NBS ile oldukça etkili brominasyon reaksiyonları gerçekleştirilmektedir. Bromlu çözelti basınç dengeli damlatma hunisine konur (Şekil 3.2). Daha önceden tespit edilmiş reaksiyon sıcaklığına göre ışık eşliğinde brom çözeltisi damla damla ilave edilir. Reaksiyon şartlarına göre, damlatma bittikten sonrada ışıklandırma işlemine devam edilir (Şekil 3.3).



Şekil 3.2. Fotobrominasyon düzeneğinin fotobromlamaya hazır hale getirilmesi.

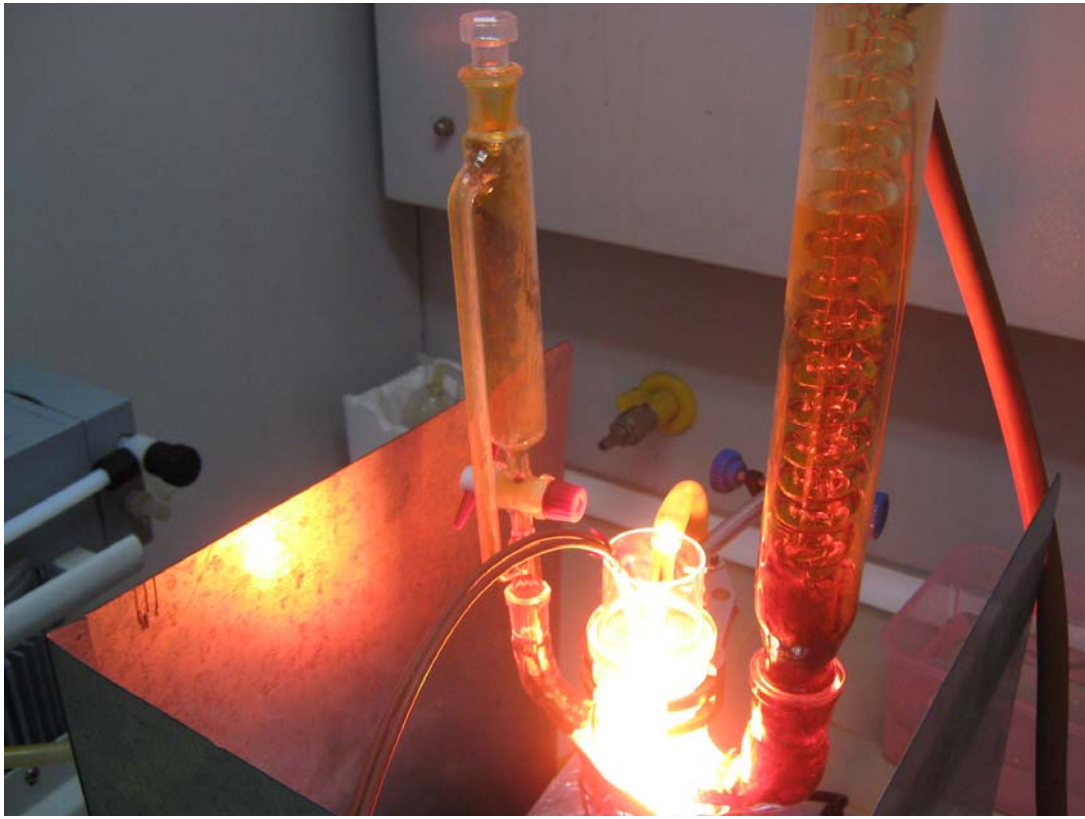


Şekil 3.3. Fotobrominasyon düzeneğinde reflüks sıcaklığında brominasyon

Işıklı brominasyon sırasında herhangi bir tehlikeye karşı sistem metal levha ile koruma altına alınmıştır (Şekil 3.4).

#### 3.2.1.4. Oda sıcaklığında radikalik brominasyon

İçten ve dıştan su soğutmalı şekilde soğutulan fotobrominasyon düzeneğinde bulunan çözelti 150 W-650 W ampül ile ışıklandırılırken bromlu çözelti damla damla ilave edilir.

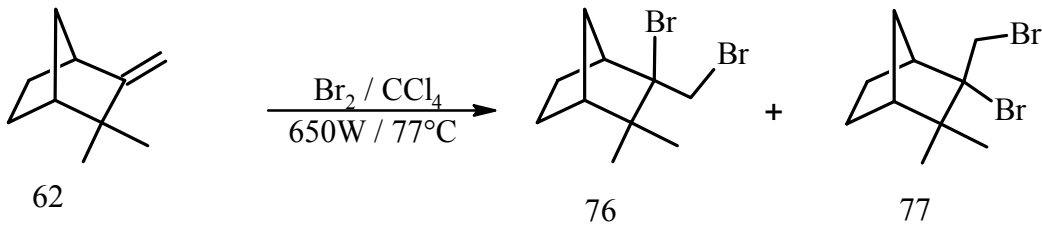


Şekil 3.4. Fotobrominasyon reaktörünün metal bir levha ile güvenlik altına alınmış hali



## BÖLÜM 4. DENEYSEL BULGULAR

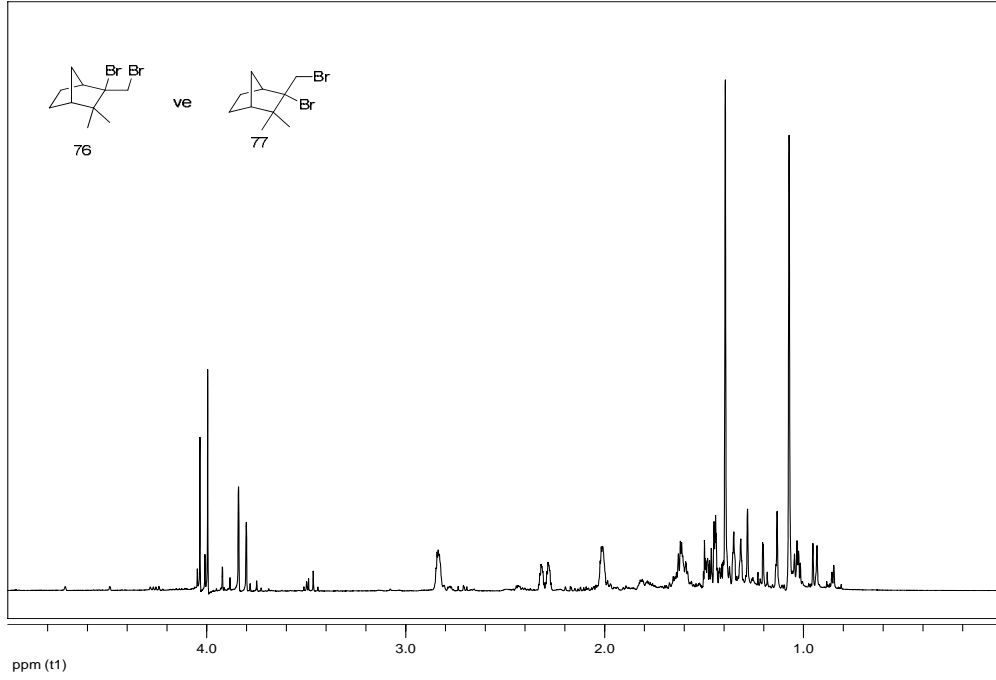
### 4.1. Kamfenin (62) 650 Watt Işıklı Fotobrominasyonu



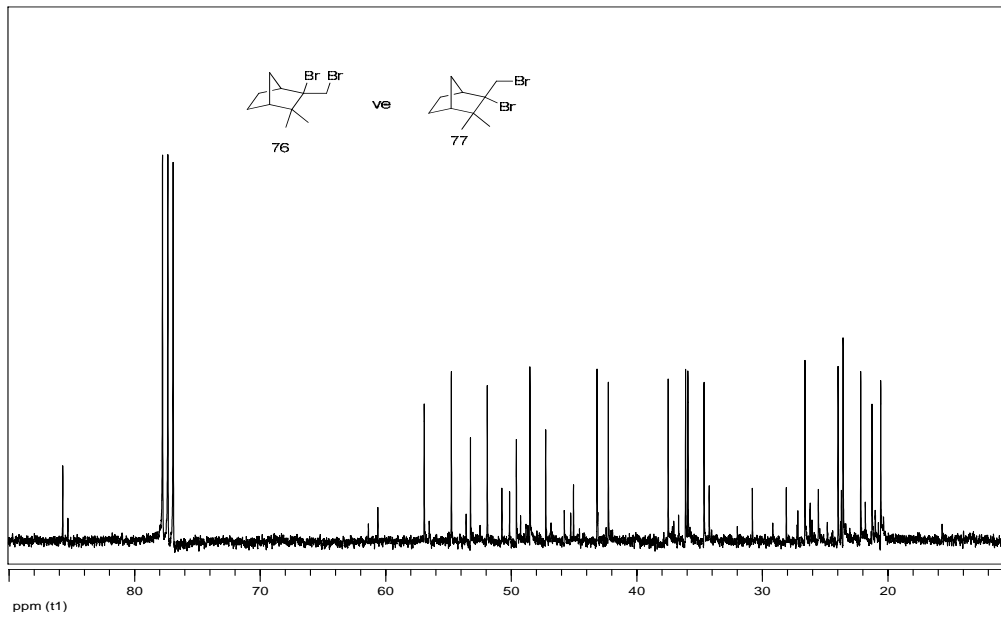
Şekil 4.1. Kamfenin 650 watt ışıkla fotobrominasyon reaksiyonu

İçten ve dıştan soğutmalı ve içten ışıklandırılmalı fotobrominasyon sistemindeki CCl<sub>4</sub> (25 mL) içerisinde kamfen (62) (0,25g, 1,84 mmol) çözüldü. Boyunlarından birine dimroth tipi soğutucu takılı olan fotobrominasyon sisteminin ikinci boynuna damlatma hunisi monte edildi. Geri soğutucunun üst kısmına reaksiyon ortamından çıkacak olan HBr gazını tutması için soğutucu tarafına KOH peletleri, dış tarafa ise CaCl<sub>2</sub> bulunan kurutma tüpü yerleştirildi. Karbontetraklorür (25 mL) içerisinde çözülen moleküler brom (0,38g, 2,38 mmol) damlatma hunisine ilave edildi. Fotobrominasyon sistemin en iç kısmına yerleştirilen 650 W şiddetinde projeksiyon ampülü hava sirkülasyonu ile soğutulurken karbontetraklorürün reflüks sıcaklığında ışık vermeye başlandı. Etkili karıştırma, etkili soğutma ve etkili yoğunlaştırma altında 60 dakika boyunca brom ilavesi yapıldı. Brom ilavesi biter bitmez reaksiyona son verildi. Reaksiyon çözeltisi oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Çözücü ve bromun aşırısı vakum altında rotari evaporatörde uçuruldu. Ham ürünün <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (Şekil 4.2) incelemesinde tamamen normal katılma ürünlerinden oluşan 2-bromo-2-bromometil-3,3-dimetilbisiklo[2.2.1]heptan'ın (76 ve 77) oluştuğu görüldü. <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda çok net belirgin olmamasına rağmen, <sup>13</sup>C-NMR spektrumundaki sinyallerin sayısı ve kimyasal kayma değerlerine bakıldığında eser oranda 2,10-

dibromobornan'ın (73) da meydana geldiği tespit edildi (Şekil 4.3). Karışımı saflaştırmak için bir dizi kolon kromatografisi yapıldı. Asidik, bazik ve nötral alümina ile düşük ve büyük meshli silikajel kullanarak yapılan tüm kromatografik işlemlerde, saflaştırma işlemi gerçekleştirilemedi.

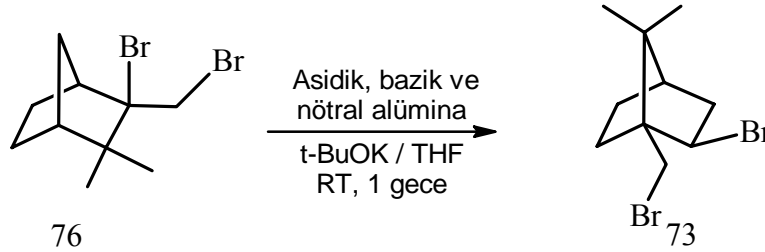


Şekil 4.2. Normal katılma ürünleri (76 ve 77) <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



Şekil 4.3. Normal katılma ürünleri (76 ve 77) <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

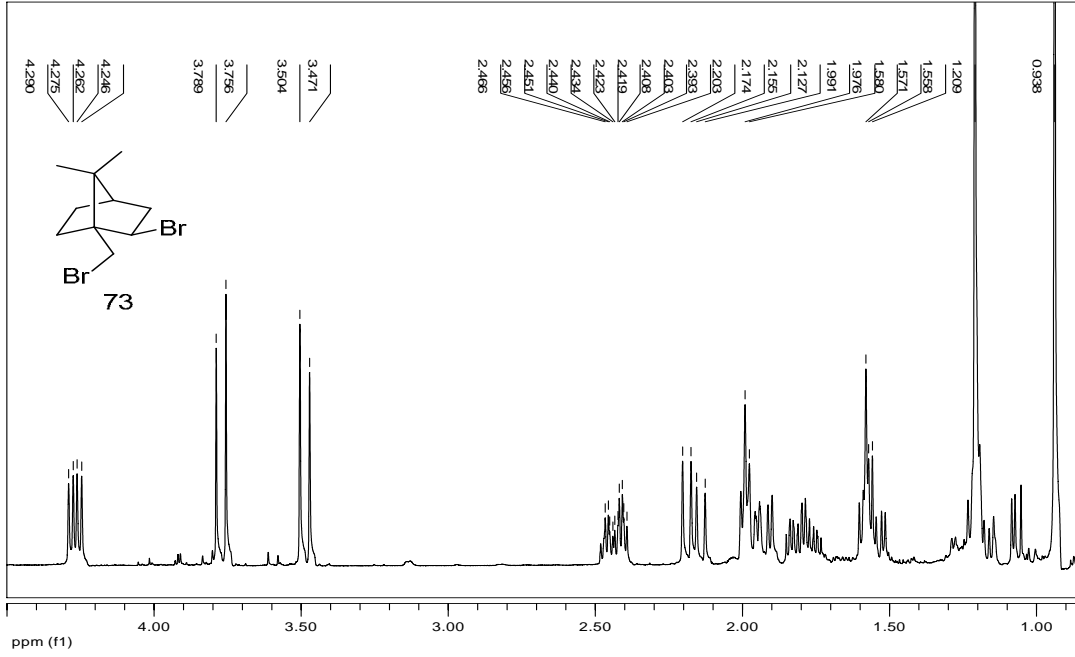
#### 4.2. 2-Bromo-2-bromometil-3,3-dimetilbisiklo[2.2.1]heptan'ın (76 ve 77) 2,10-Dibromobornan'a (73) İzomerleşmesi



Şekil 4.4. 2-Bromo-2-bromometil-3,3-dimetilbisiklo[2.2.1]heptan'ın (76 ve 77) 2,10-dibromobornan'a (73) izomerleşmesi reaksiyonu

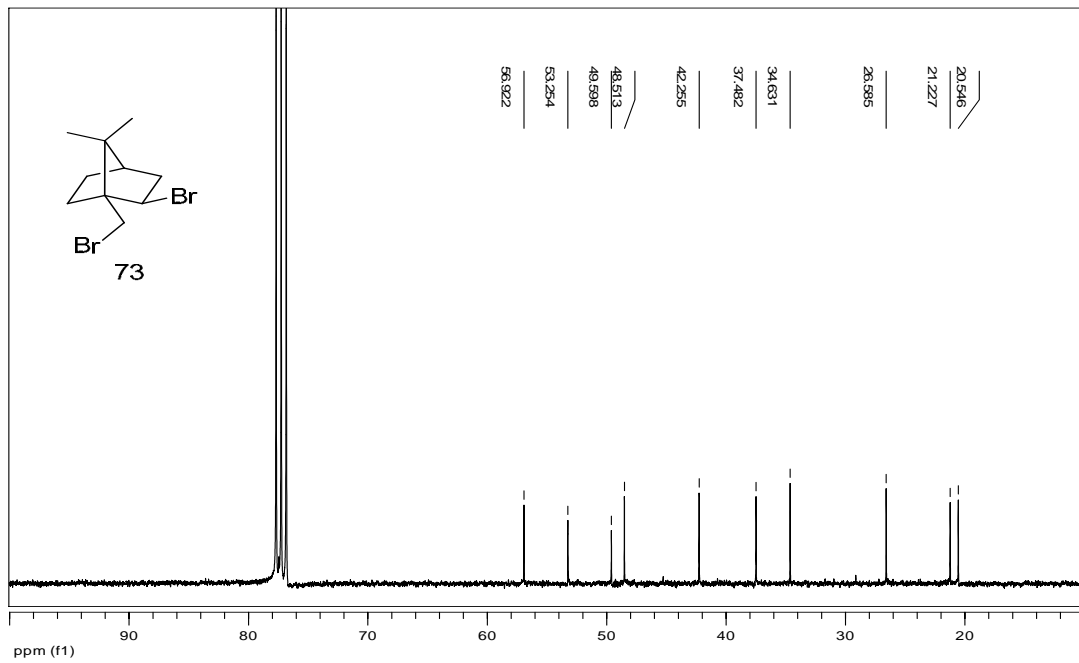
Normal katılma ürünlerini saflaştırma sırasında, ayrılma yerine dibrom 73'e düzenlendiği yapılan spektroskopik incelemelerde gözlemlendi. Silikajel kolon kromatografisinde gözlenen bu dönüşümü standart hale getirmek için bir dizi çalışma yapıldı. Normal katılma ürünlerinin (76 ve 77) kloroformdaki (5-6 mL) çözeltisi silikajelde bir gece karıştırıldı, süzüldü, çözücü uçuruldu, NMR analizi yapıldı ve dibrom 73 bileşiğinin oluştuğu belirlendi. Aynı işlem asidik, bazik ve nötral alüminada yapıldı ve karışımın tamamen 2-Bromo-1-bromometil-7,7-dimetilbisiklo[2.2.1]heptan'a (73) dönüştüğü tespit edildi. Hatta, 2-Bromo-2-bromometil-3,3-dimetilbisiklo[2.2.1]heptan'dan (76 ve 77) oluşan karışım oda sıcaklığında THF içerisinde *t*-BuOK hidrojen bromürün ayrılma reaksiyonu yapıldığında da oldukça yüksek oranda 2,10-dibromobornan'a (73) izomerleşme olduğu gözlemlendi. Hekzan içerisinde buzdolabında yeniden kristallendirildi. Beyaz kristaller elde edildi (%100 dönüşüm, 88-89°C).

2,10-Dibromobornan'ın (73) ün <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda tüm protonlar alifatik bölgede olması, bileşiğin tamamen doymuş hidrokarbon olduğunu göstermektedir. Spektrumun en aşağı bölgesinde (4.2 ppm) dubletin dubleti bromun bağlı olduğu 2 nolu karbondaki protona aittir. Bu proton 3 nolu karbondaki hidrojenlerle ayrı ayrı etkileşerek dd türü bir yarımlama göstermiştir. Spektrumun 3.4-3.8 ppm arasında gözlenen AB sistemi köprü başındaki -CH<sub>2</sub>Br'deki hidrojenlere aittir. Kendileri arasında geminal etkileşme gösterdiği anlaşılmaktadır (Şekil 4.5).



Şekil 4.5. 2,10-dibromobornan (73)  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu

Bileşğin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda tamamı alifatik bölgede on sinyalin varlığı yapı ile uyum halindedir (Şekil 4.6). Bileşğin spektrumları ve erime noktası literatür ile mukayese edildi (Titova, 1995). Bütün değerlerin uyumlu olduğu gözlemlendi.



Şekil 4.6. 2,10-dibromobornan (73)  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

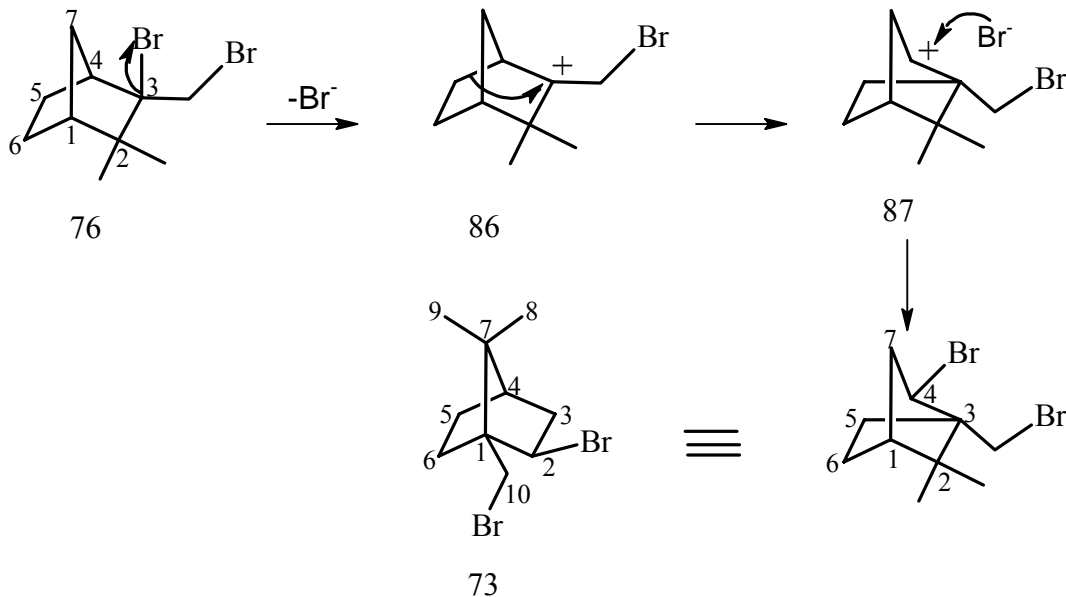
## 2-Bromo-1-bromometil-7,7-dimetilbisiklo[2.2.1]heptan (73)

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 4.27 (dd,  $J_{2,3a}=4.8$  Hz,  $J_{2,3b}=4.5$ , 1H,  $\text{H}_3$ ), 3.76 (d, AB sisteminin A kısmı, Hz AB sisteminin A kısmı,  $J_{\text{CH}_2}=9.9$  Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{CH}_2\text{Br}}$ ), 3.49 (d, AB sisteminin B kısmı,  $J_{\text{CH}_2}=9.9$  Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{CH}_2\text{Br}}$ ), 2.35-1.85 (m, 2H,  $\text{H}_{6\text{ex}}$  ve  $\text{H}_{5\text{en}}$ ), 2.11 (m, 1H,  $\text{H}_5$ ), 1.97-1.66 (m, 2H,  $\text{H}_{5\text{ex}}$  ve  $\text{H}_{5\text{en}}$ ), 1.94-1.53 (m, 2H,  $\text{H}_{7\text{ex}}$  ve  $\text{H}_{7\text{en}}$ ), 1.97-1.59 (m, 2H,  $\text{H}_{4\text{ex}}$  ve  $\text{H}_{4\text{en}}$ ), 0.94 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ve 1.21 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 56.92, 53.25, 49.59, 48.51, 42.25, 37.48, 34.63, 26.58, 21.22, 20.54.

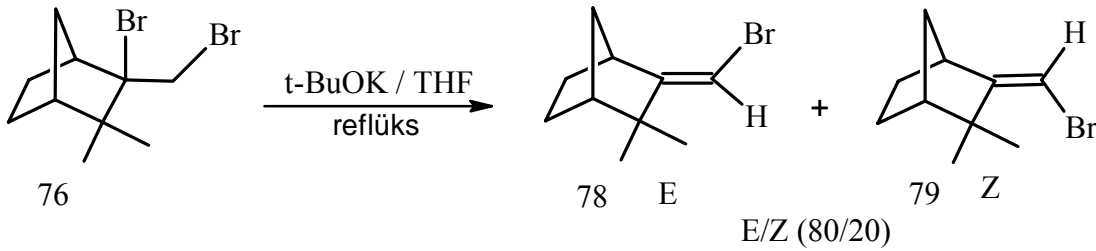
IR (cm $^{-1}$ ): 2996,87, 1456,36, 1423,47, 1396,68, 1303,89, 960,91, 829,39, 766,45.

Normal katılma ürünlerinin (76 ve 77) dibrom 73'e izomerleşmesi için Şekil 4.7'deki mekanizma önerildi. Tersiyer brom iyonik şartlarda ayrılarak tersiyer katyon (86) oluşur. Wagner-Meerwein düzenlenmesiyle yeni bir katyon ara ürünü (87) meydana gelir. Katyonik araürün 87'e brom iyonu ( $\text{Br}^-$ ) atak yaparak dibrom 73 oluşur.



Şekil 4.7. Dibrom 76'nın dibrom 73'e izomerleşme mekanizması

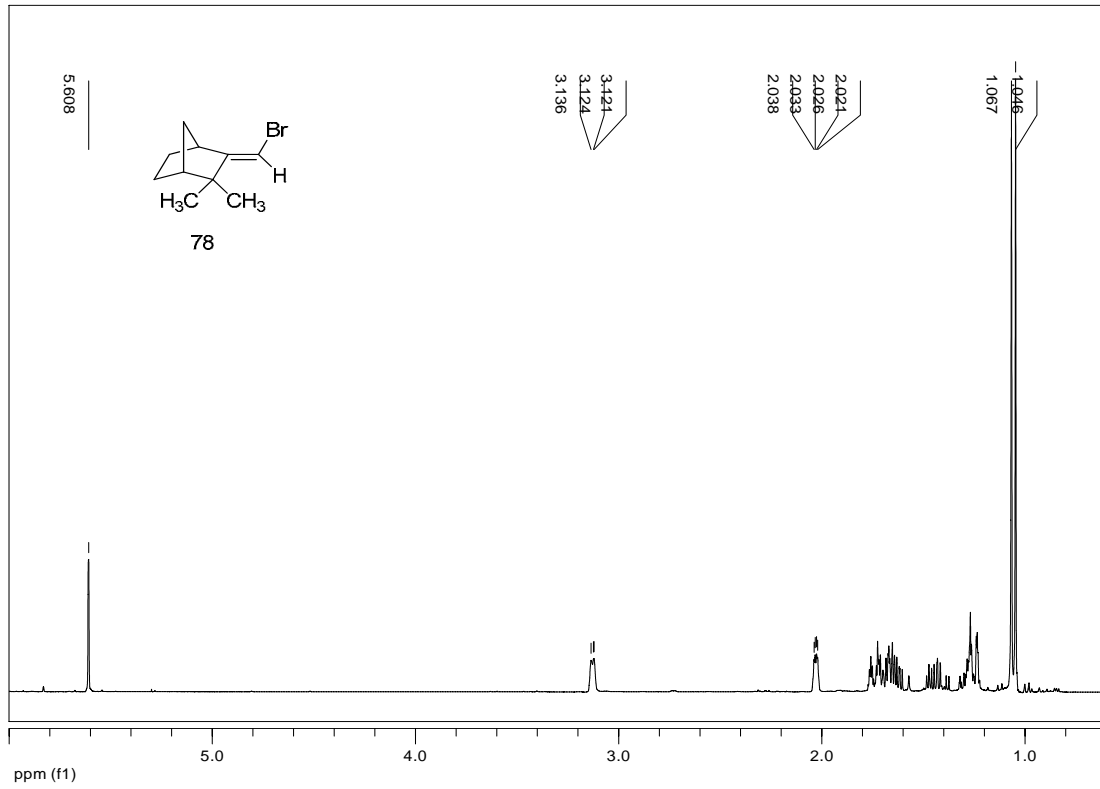
### 4.3. 2-Bromo-2-bromometil-3,3-dimetilbisiklo[2.2.1]heptan'ın (76 ve 77) Yüksek Sıcaklıktaki Eliminasyon Reaksiyonu



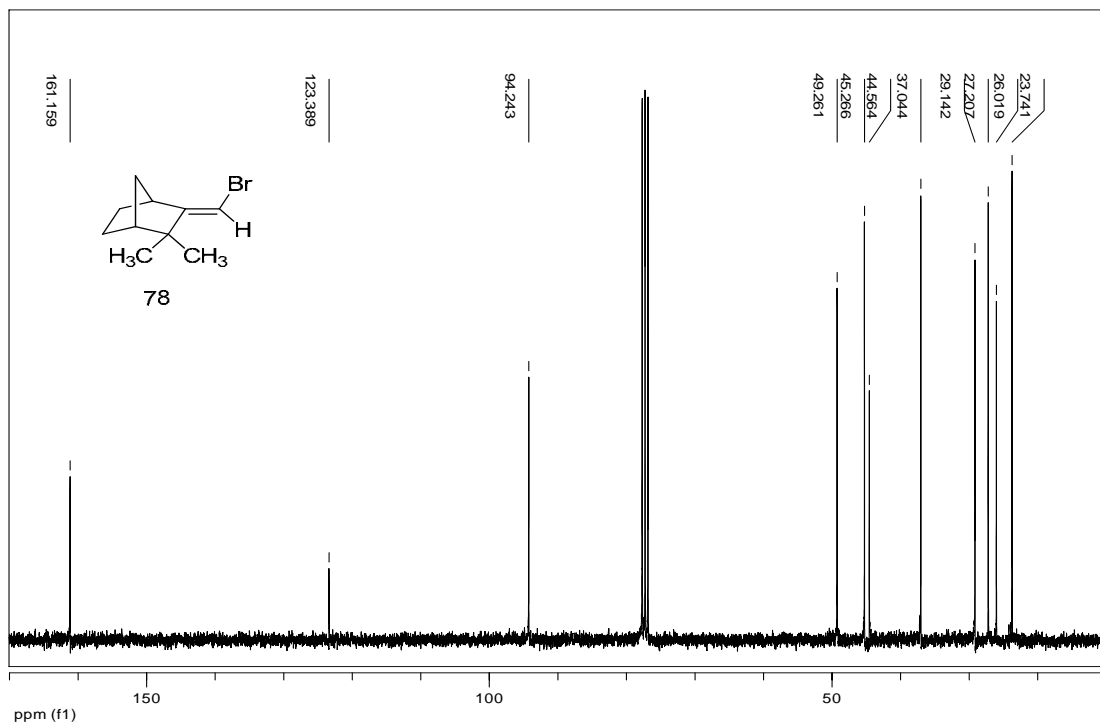
Şekil 4.8. 2-Bromo-2-bromometil-3,3-dimetilbisiklo[2.2.1]heptan'ın (76 ve 77) yüksek sıcaklıktaki eliminasyon reaksiyonu

Dibrom 76 ve 77'nin karışımı (1,56g, 5,26 mmol) THF (20 mL) içerisinde çözüldü. Reflüks sıcaklığındaki reaksiyon çözeltisine THF (25 mL) içerisindeki *t*-BuOK (0,67g, 6 mmol) damla damla ilave edildi. Reaksiyon üç saat süreyle kaynamaya bırakıldı. Reaksiyon çözeltisi oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra, karışıma su (100 mL) ilave edildi. Sulu çözelti eter ile (3x35 mL) ekstrakte edildi. Organik fazlar birleştirildi ve Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinden kurutuldu. Çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı ve beyaz yoğun sıvımsı bir ham ürün elde edildi. Bu ham ürünün <sup>1</sup>H-NMR analizi yapıldı ve %100'e yakın bir oluşumla E-10-bromokamfen (78) ve Z-10-bromokamfenden (79) (80/20 oranında) ibaret olduğu belirlendi. Silikajel kolon kromatografisine tabii tutuldu.

E ve Z'den (78 ve 79) ibaret olan karışımın (1,03g) metilen klorürdeki çözeltisi, silikajel (230-400 mesh, 120g) kolonuna (15 mm çaplı, 2000 mm boyunda) tatbik edildi. Yürütücü çözücüsü olarak hekzan kullanılan kolondan 25'er mL'lik 20 adet fraksiyon toplandı. Madde 10. fraksiyondan itibaren gelmeye başladı. Karışımın tamamı 10. fraksiyon ile 14. fraksiyonlarda toplandı. Z izomer 10. fraksiyonda saf renksiz sıvımsı bir madde (oluşum verim %20, izole verim: ) olarak izole edildi. E izomer ise 12. fraksiyonda alındı.



Şekil 4.9. E-10-bromokamfenin (78) <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



Şekil 4.10. E-10-bromokamfenin (78) <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

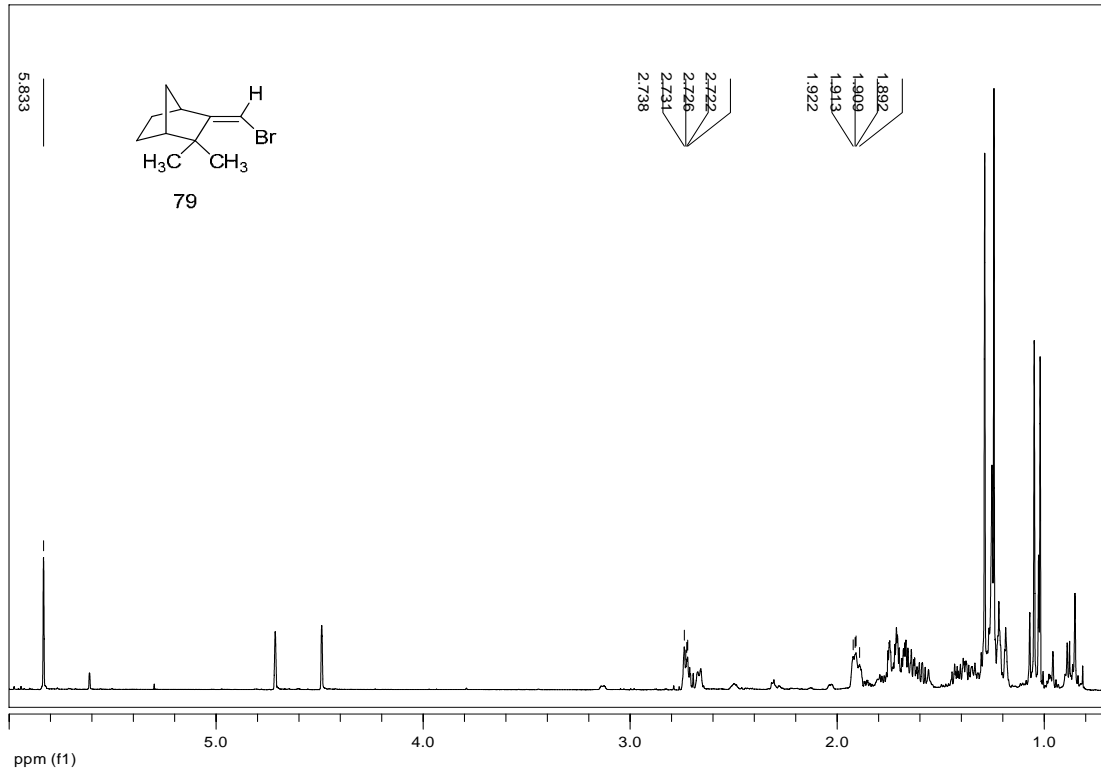
## 3-E- 3-bromometilen-2,2-dimetilbisiklo[2.2.1]heptan (78)

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 5.61 (s, 1H,  $\text{H}_3$ ), 3.13 (dd,  $J_{\text{1ii},6\text{ex}}:3.6$  Hz,  $J_{\text{1jj},6\text{en}}: 3.6$  Hz, 1H,  $\text{H}_1$ ), 2.03 (dd,  $J_{4,5\text{ex}}=1.5$  Hz,  $J_{4,5\text{en}}=1.5$  Hz, 1H,  $\text{H}_4$ ), 1.76-1.60 (m, 2H,  $\text{H}_{6\text{ex}}$ , ve  $\text{H}_{6\text{en}}$ ), 1.48-1.23 (m, 2H,  $\text{H}_{5\text{ex}}$ , ve  $\text{H}_{6\text{en}}$ ), 1.07 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ve 1.05 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 161.16, 94.24, 49.26, 45.26, 44.56, 37.04, 29.14, 27.20, 26.02, 23.74.

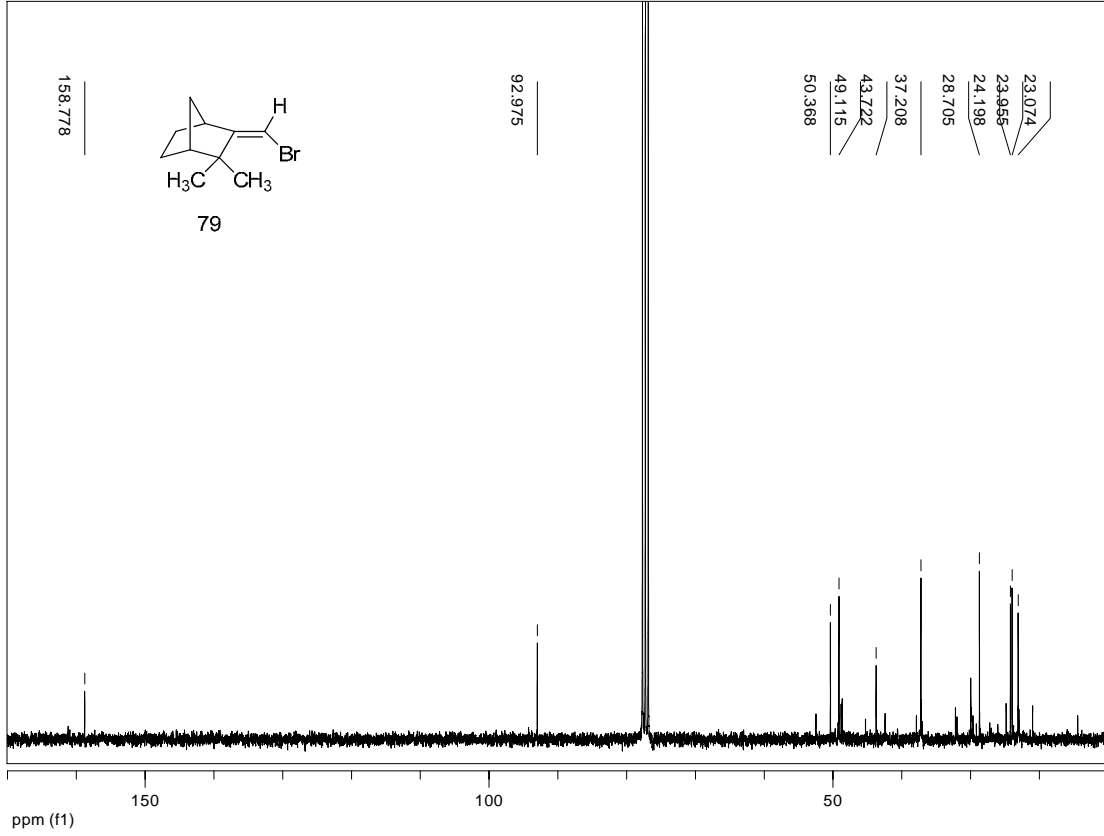
Z izomerin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumuna (Şekil 4.11) bakıldığında, olefinik bölgede (5,83 ppm) tek bir singlet görülmektedir. Çift bağın en ucundaki H'ne aittir. Diğer protonların tamamı alifatik bölgede rezonans olmuştur.

$^{13}\text{C-NMR}$  spektrumunda (Şekil 4.12) toplam on sinyalden 2 tanesi olefinik bölgededir. Bunlardan 92,98 ppm de rezonans olan bromun bağlı olduğu karbona aittir. En soldaki sinyal ise kuaterner olefinik karbona ait olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.11. Z-10-bromokamfenin (79)  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu





Şekil 4.12. Z-10-bromokamfenin (79) <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

### 3-E- 3-bromometilen-2,2-dimetilbisiklo[2.2.1]heptan (78)

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5.83 (s, 1H, H<sub>3</sub>), 2.73 (dd, J<sub>1ii,6ex</sub>:3.6 Hz, J<sub>1jj,6en</sub>: 3.6 Hz, 1H, H<sub>1</sub>), 1.90 (dd, J<sub>4,5ex</sub>=2.7 Hz, J<sub>4,5en</sub>=2.7 Hz, 1H, H<sub>4</sub>), 1.91-1.85 (m, 2H, H<sub>6ex</sub>, ve H<sub>6en</sub>), 1.75-1.59 (m, 2H, H<sub>5ex</sub>, ve H<sub>5en</sub>), 1.05 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) ve 1.02 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

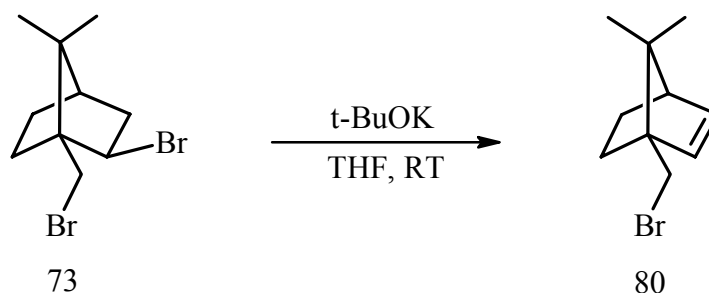
<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 158.79, 92.97, 50.37, 49.11, 43.72, 37.21, 28.79, 24.20, 23.95, 23.07.

Normal katılma ürünlerinin eliminasyonu ile oluşan karışımda ana ürün olarak elde edilen kamfenin bromlu türevlerinden E izomeridir. Literatür incelendiğinde ana ürün olarak Z izomerin elde edildiği görülebilir (Sonawane ve ark. 1984; Garamszegi ve Schlosser, 1997; Garamszegi ve Schlosser, 1998). Kamfenin bromlu bileşiğinin sentzlendiğinin yer aldığı söz konusu literatürlerde ilgili bileşiklerin detaylı spektrum analizleri verilmemiştir.

E izomerin spektrumları Z izomerine çok benzerdir. E'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumundaki (Şekil 4.9) olefinik H, Z'ye göre biraz daha yukarı alanda (5,61 ppm) görülmektedir. Bu da yapı yapı ile uyum içindedir. Z izomerde olefinin H ile köprü metilen aynı uzayı paylaşmaktadır. Burada gözlenen itme, olefinik hidrojenin biraz daha aşağı alanda rezonans olmasını sağlamaktadır. Monobromkamfen 78'in COSY, DEPT ve HETCOR analizleri yapıyı teyit etmektedir.

Bileşik 78'in  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumunda (Şekil 4.10) olefinik ve alifatik bölgede toplam 10 sinyal görülmektedir. Bu sinyallerden iki tanesi (161,16 ve 94,24 ppm) olefinik bölgededir.

#### 4.4. 2,10-Dibromobornan'ın (73) Eliminasyon Reaksiyonu

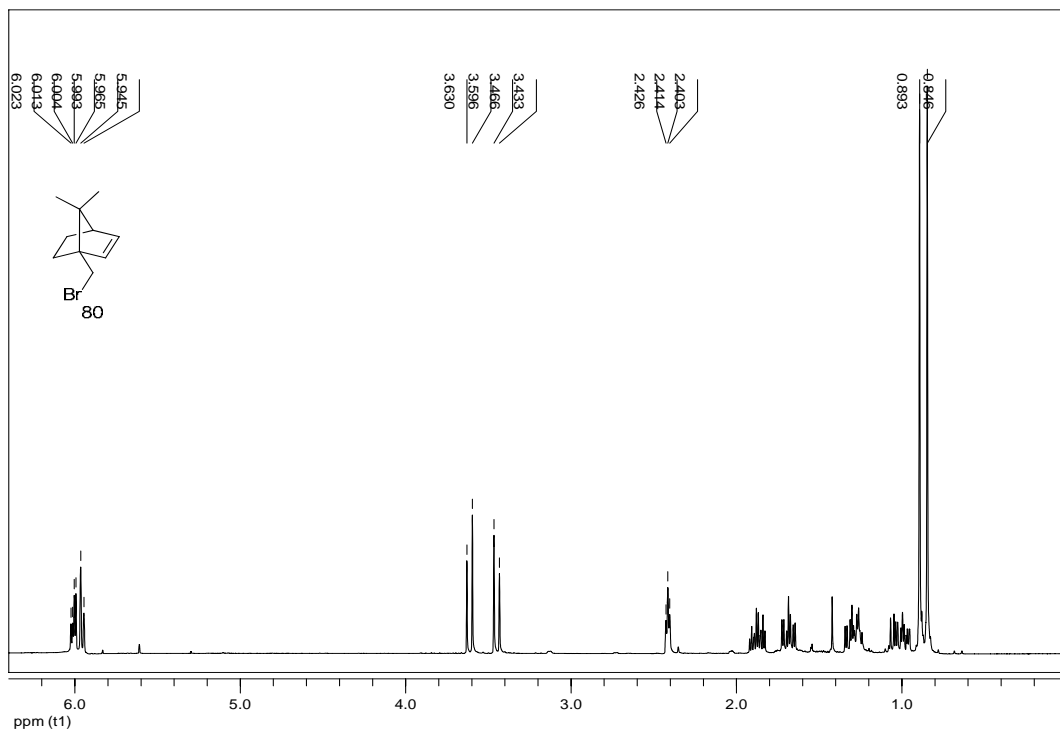


Şekil 4.13. 2,10-Dibromobornan'ın (73) eliminasyon reaksiyonu

2,10-Dibromobornan (73) (1,65g, 5,6 mmol), tek boyunlu balondaki (100 mL) taze hazırlanmış THF de (25 mL) çözüldü. Oda sıcaklığında manyetik olarak karıştırılan çözeltiye, taze hazırlanmış THF de (25 mL) çözülen *t*-BuOK'in (0,73g, 6,51 mmol) çözeltisi 10 dakikada damla damla ilave edildi. Reaksiyon ortamı beyaz renk aldı. Damlatma işlemine son verildikten itibaren, reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 40 saat manyetik olarak karıştırıldı. Çözeltiye su (60 mL) eklendi ve eter (2x60 mL) ile ekstrakte edildi. Organik fazlar birleştirildi. Organik faz  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  üzerinden kurutulup çözücüsü evaroratörde uzaklaştırıldı.

Ham ürünün NMR analizi incelemesi ile monobrom 80 kantitatif verimle oluştuğu anlaşıldı. Küçük silikajel kolonunda süzülde. Renksiz sıvı bir madde elde edildi (1,20g / %100 verim).

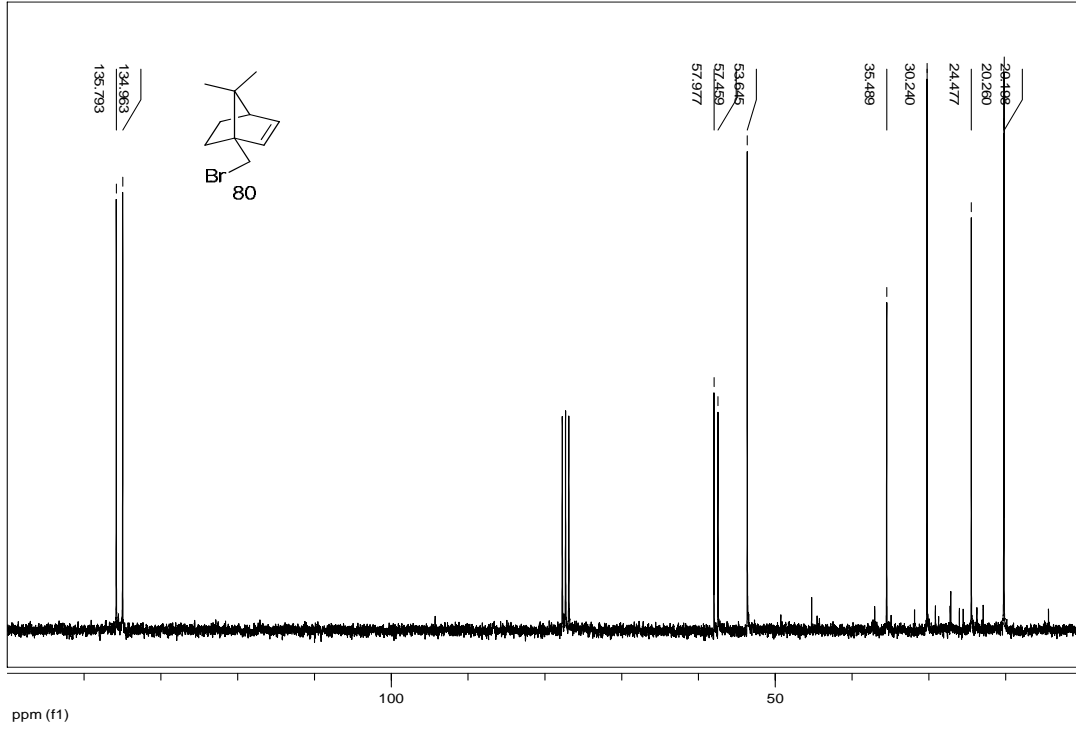
Brombornen (80)'in yapısının aydınlatılması NMR analizleriyle belirtildi. Bileşiğin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu (Şekil 4.14) 6.00 ppm civarında olefinik protonların AB sistemini açık bir şekilde göstermektedir. Spektrumda ikinci bir AB sisteminin varlığı, köprü başındaki brom metillerdeki hidrojenlerden kaynaklanmaktadır. Bu hidrojenler kendi aralarında geminal etkileşerek AB sistemini vermektedir. Bileşik 80'in  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumundaki (Şekil 4.15) olefinik bölgedeki iki sinyalin varlığı yapı ile uyum halindedir. Alifatik bölgedeki sekiz sinyal ile birlikte toplam on sinyalin varlığı yapının doğruluğunu teyit etmektedir.



Şekil 4.14. 1-Bromometil-7,7-dimetilbisiklo[2.2.1]hept-2-en (80)  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu

#### 1-Bromometil-7,7-dimetilbisiklo[2.2.1]hept-2-en (80)

$^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 6.01 (dd, AB sisteminin A kısmı,  $J_{2,,3}=6$  Hz,  $J_{2,6\text{ex}}=6$  Hz, 1H,  $\text{H}_2$ ), 5.9 (d, AB sisteminin B kısmı,  $J_{3,5\text{ex}}=6$  Hz, 1H,  $\text{H}_3$ ), 3.61 (d, AB sisteminin A kısmı,  $J_{\text{CH}_2}=10$  Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{CH}_2\text{Br}}$ ), 3.45 (d, AB sisteminin B kısmı,  $J_{\text{CH}_2}=10$  Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{CH}_2\text{Br}}$ ), 2.41 (m, 1H,  $\text{H}_4$ ), 1.86-1.00 (m, 2H,  $\text{H}_{5\text{ex}}$  ve  $\text{H}_{6\text{en}}$ ), 1.69-1.29 (m, 2H,  $\text{H}_{6\text{ex}}$  ve  $\text{H}_{6\text{en}}$ ), 0.89 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ve 0.85 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

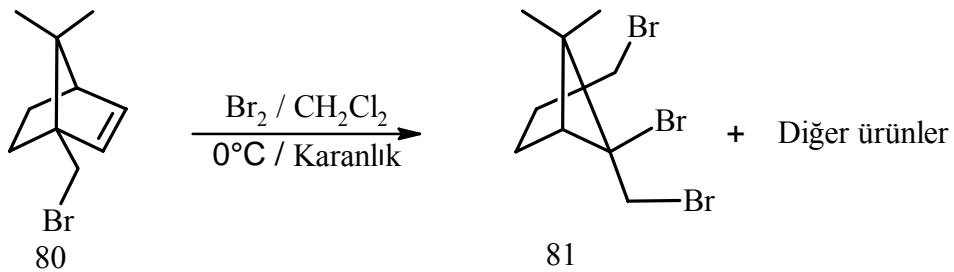


Şekil 4.15. 1-Bromometil-7,7-dimetilbisiklo[2.2.1]hept-2-en (80)  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

$^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 135.79, 134.96, 57.97, 57.46, 53.64, 35.49, 30.24, 24.48, 20.26, 20.20.

IR (cm $^{-1}$ ): 2953.02, 1473.62, 1367.53, 1238.30, 891.47, 802.39.

#### 4.5. 1-Bromometil-7,7-dimetilbisiklo[2.2.1]hept-2-en'in (80) İyonik Şartlardaki Brominasyon Reaksiyonu

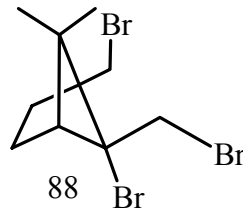


Şekil 4.16. 1-Bromometil-7,7-dimetilbisiklo[2.2.1]hept-2-en'in (80) iyonik şartlardaki brominasyon reaksiyonu

Alüminyum folye ile sarılı tek boyunlu balonda (50 mL) monobrom 80 bileşiği (0,15g 0,7mmol) metilen klorür (10 mL) içerisinde çözüldü. Damlatma hunisindeki

metilen klorürde (10 mL) çözülen brom (0,11 g, 0,69 mmol) çözeltisi 0°C de 5 dakika içerisinde damla damla ilave edildi. Çözücü ve aşırı brom oda sıcaklığında rotari evaporatörde uzaklaştırıldı. Ham ürünün NMR incelemesinde, başlangıç maddesinin tamamen tükendiği belirlendi. Klasik kolon kromatografisi sonucu 5-bromo-1,5-bisbromometil-6,6-dimetilbisiklo[2.2.1]heksan (81) %60 verimle (0,157g) beyaz kristalimsi olarak izole edildi. Ham üründe başka bileşiklerinde olduğu belirlendi. İleri düzeydeki ayırma ve saflaştırma işlemlere daha sonra devam edilecektir.

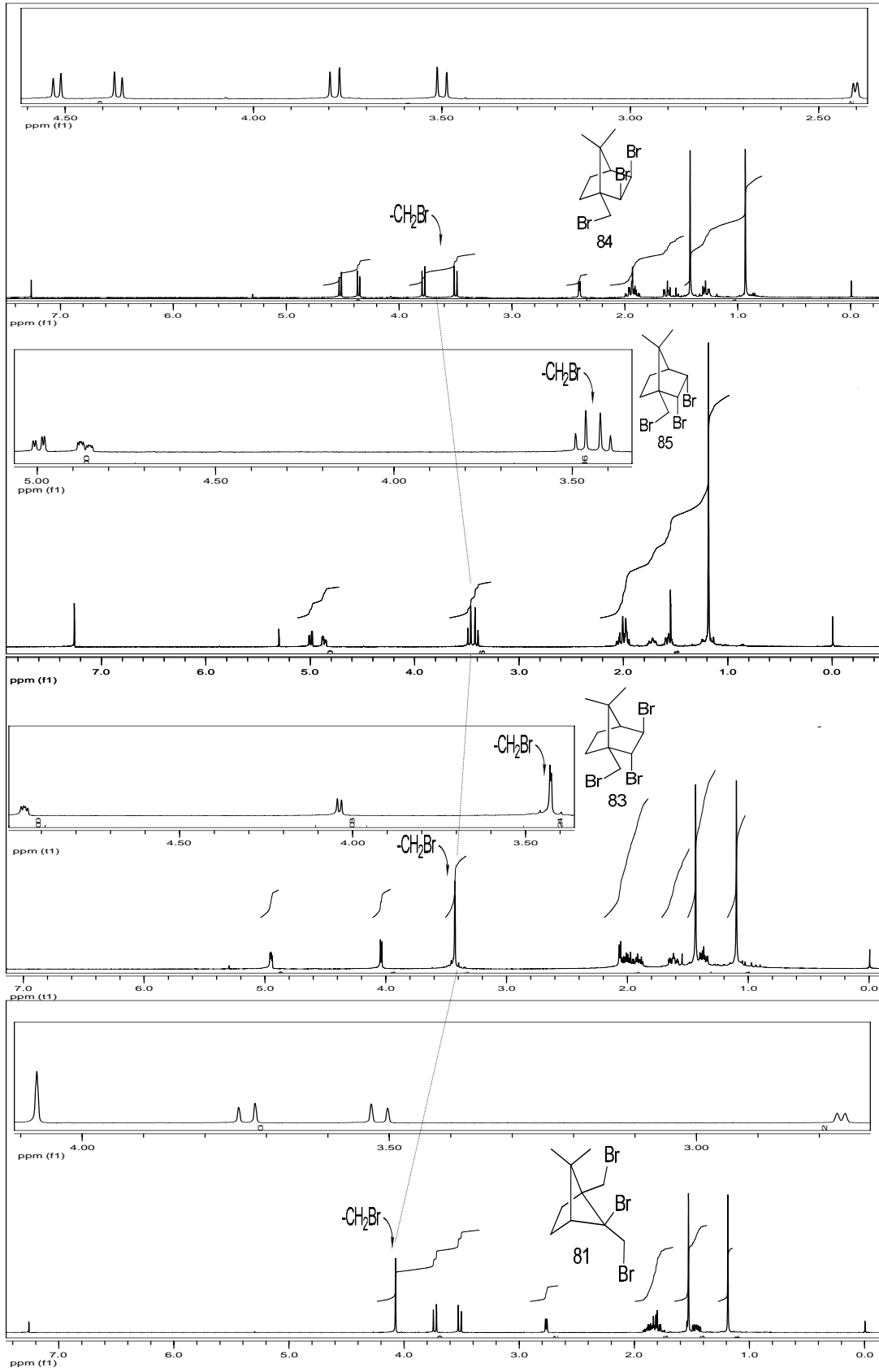
Ancak, bu bileşiğin diğer izomeri olan bromun endo yöneldiği yapı 88'de olabilir sonucuna varıldı.



Şekil 4.17. 5-brom-1,5-bis(brommetil)-6,6-dimetilbisiklo[2.2.1]heksanın molekül yapısı

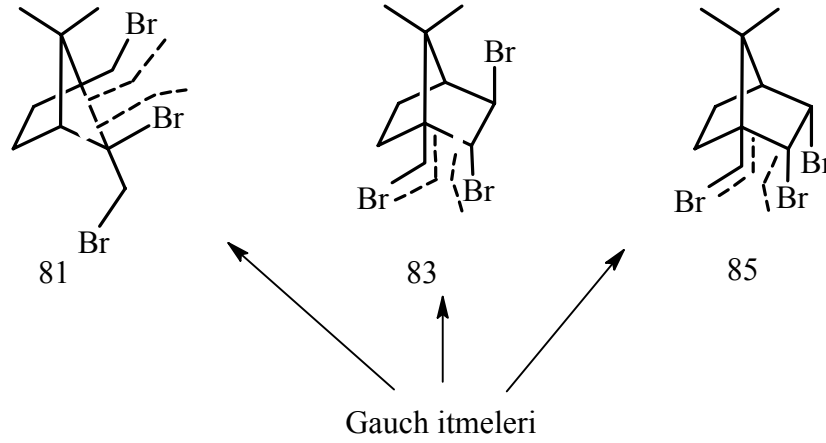
Yapının 81 olduğunu teyit etmek için, brom ile brommetillerin aynı yöneldiği 83 ve 85 nolu bileşiklerin NMR spektrumlarıyla mukayese edildi (Şekil 4.18).

Şekil 4.18'de görülen <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarına göre, 82 bileşiği iki AB sistemi vermiştir. Aynı bileşiğin izomerinde aynı şekilde pikler vermesi beklenirken, AB sisteminin alanında daralma olduğu gözlenmektedir. Bunu sebebi 2 nolu karbondaki Br ile CH<sub>2</sub>Br'deki hidrojenlerin aynı alanı paylaşmasıdır. Aynı şekilde 83 bileşiğinde de Brom CH<sub>2</sub>Br ile aynı yönlendirilmiştir ve AB sistemi tamamen bozularak singlet bir pik vermiştir. 81 bileşiğinde de 2 nolu karbondaki Br ile 1 nolu karbona bağlı CH<sub>2</sub>Br nin hidrojenleri aynı yönlendiği için, iki AB sistemi beklenirken, AB sistemlerinden birinin yerine singlet pik verdiği gözlenmektedir. Bu piklerdeki bozulmanın sebebi Gauch itmesi ile açıklanabilir. Hidrojenlerle aynı yöndeki Br hidrojenlerin serbest dönmesini ve birbirleriyle etkileşmesini engelleyerek AB sisteminin bozulmasına sebep olur.

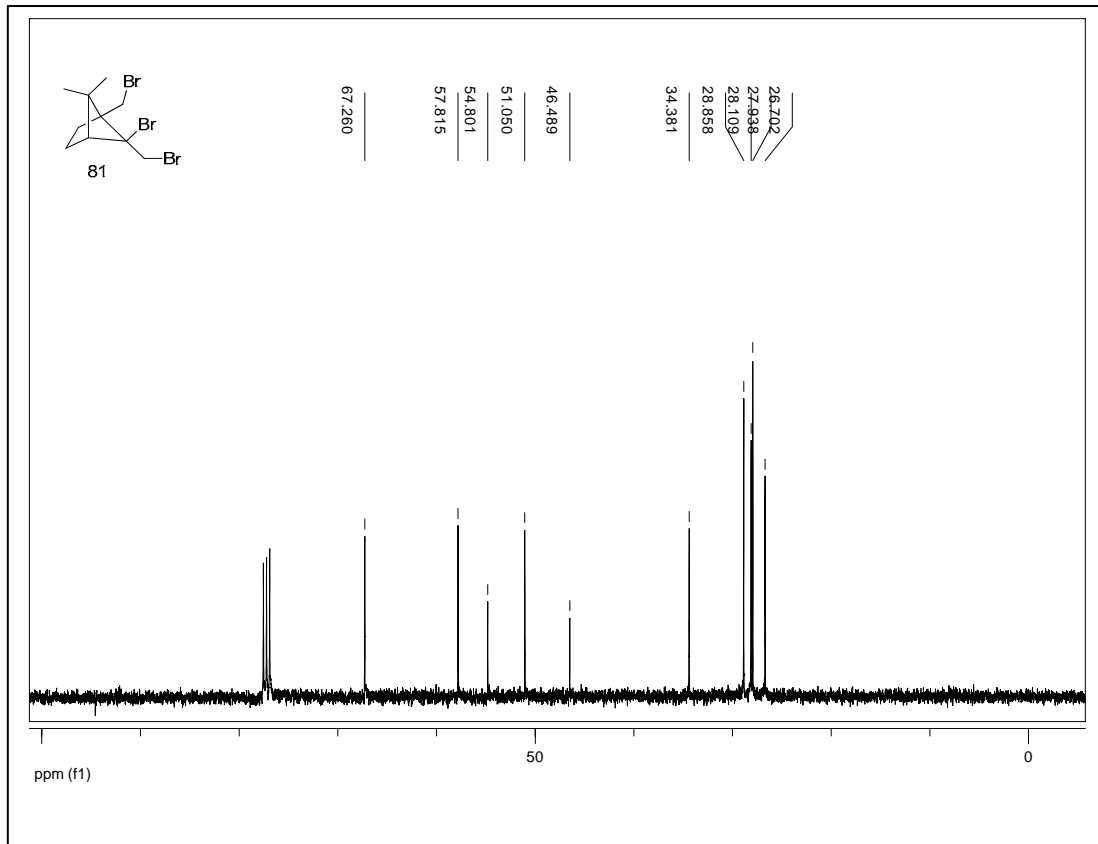


Şekil 4.18. Tribrom 81, 83, 84 ve 85'deki AB sistemlerinin bozunmalarının  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda gösterimi

Tribrom 83 ve 88'de  $-\text{CH}_2-\text{Br}$ 'ların AB sistemi vermesi gerekirken tek singlet vermesi iki nolu karbondaki brom ile  $-\text{CH}_2-\text{Br}$ 'un aynı yöne yöneldiği ve bromun sterik itmesiyle AB sisteminin bozunmasıyla açıklanabilir.



Şekil 4.19. 81, 83 ve 85 tribromürlerde gauch itmeleri



Şekil 4.20. 5-Bromo-1,5-bisbromometil-6,6-dimetilbisisiklo[2.2.1]heksan (81)  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

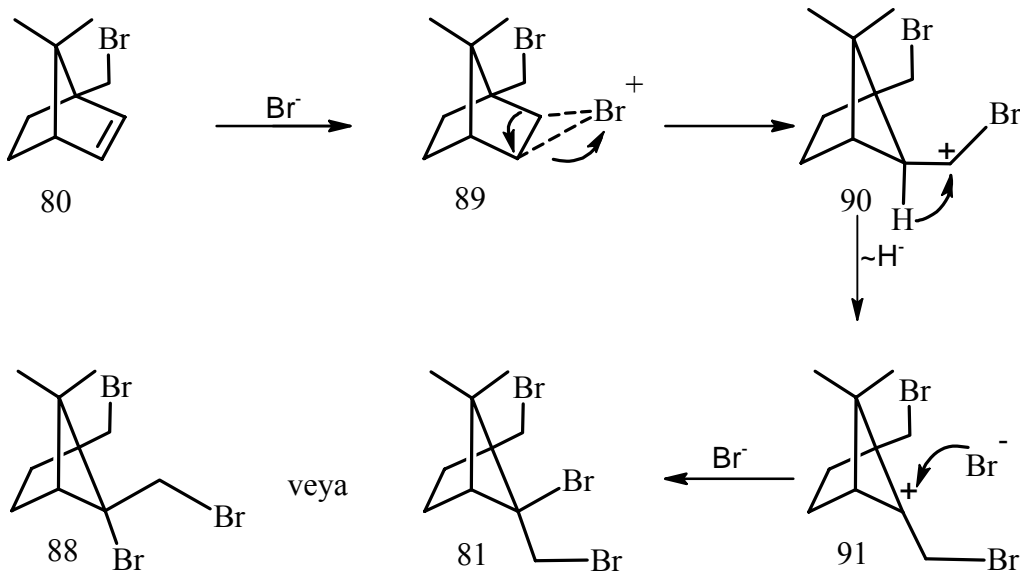
## 5-Bromo-1,5-bisbromometil-6,6-dimetilbisiklo[2.2.1]heksan (81)

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 4.07 (s, 2H), 3.73 (d, AB sisteminin A kısmı,  $J_{\text{CH}_2}=10.7$  Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{CH}_2\text{Br}}$ ), 3.52 (d, AB sisteminin B kısmı,  $J_{\text{CH}_2}=10.7$  Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{CH}_2\text{Br}}$ ), 2.76 (d,  $J=5.2$  Hz, 1H), 1.92-1.74 (m, 3H), 1.53 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.46 (m, 1H), 1.19 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 67.26, 57.82, 54.80, 51.05, 46.49, 34.38, 28.86, 28.11, 27.94, 26.70.

Elementel Analiz:  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Br}_3$  için bulunan C: 32,38; H: 3,971, hesaplanan; C: 32,03; H:4,03.

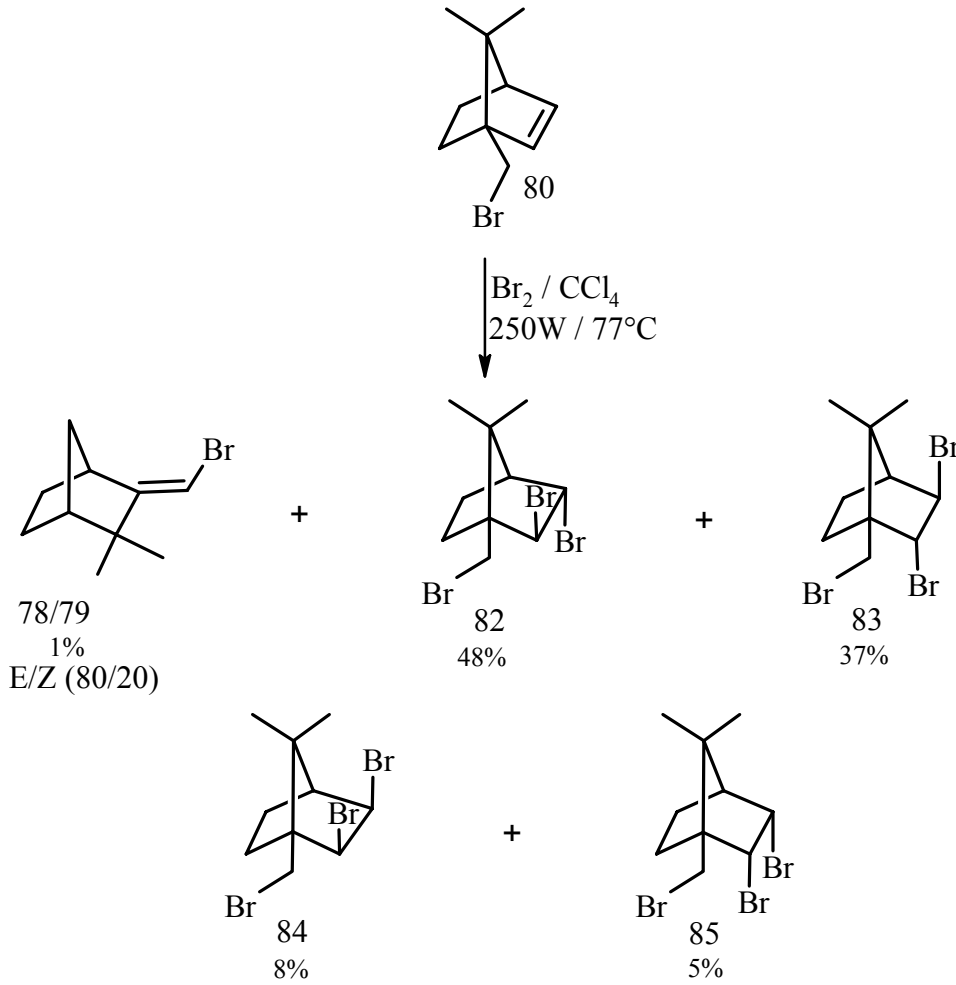
Bu ilginç düzenlenme ürünü aşağıdaki (Şekil 4.21) mekanizmada gösterildiği gibi oluştuğu sanılmaktadır. İlk önce brom, brom iyonu şeklinde 80 nolu bileşiğe bağlanarak bromonyum katyonu 89 oluşur. Metilen kayması ile ikincil karbokasyon 90 ara ürünü meydana gelir. İkincil karbokasyon 90 bir hidrür kayması ile daha karalı olan üçüncül karbokasyon 91 ara ürününe düzenlenir. Brom exo yönden atak yaparak tribrom 81'e gider.



Şekil 4.21. Monobrom 80'in iyonik şartlarda brominasyon mekanizması



#### 4.6. 1-Bromometil-7,7-dimetilbisiklo[2.2.1]hept-2-en'in (80) 77°C'de 250 Watt Işıklı Fotobrominasyonu



Şekil 4.22. 1-Bromometil-7,7-dimetilbisiklo[2.2.1]hept-2-en'in (80) 77°C'de 250 W ışıkta fotobrominasyonu

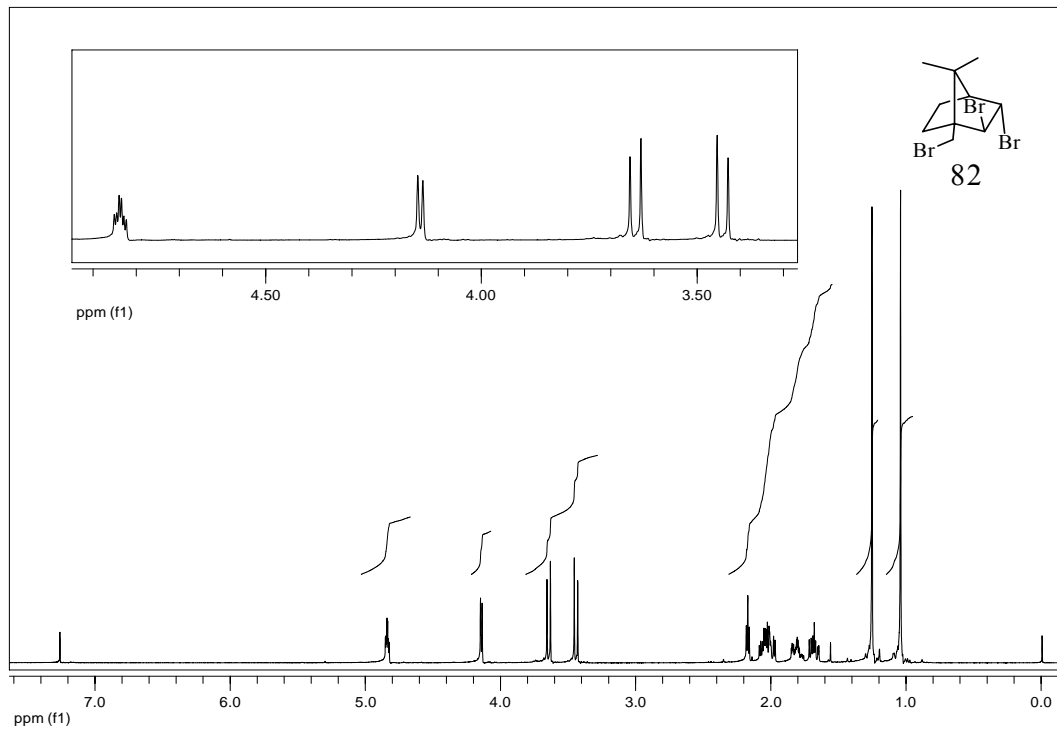
İçten ve dıştan soğutmalı ve içten ışıklandırmalı fotobrominasyon sistemindeki  $\text{CCl}_4$  (25 mL) içerisinde 80 (0,53g, 2,46 mmol) çözüldü. Boyunlarından birine dimroth tipi soğutucu takılı olan fotobrominasyon sisteminin ikinci boynuna damlatma hunisi monte edildi. Geri soğutucunun üst kısmına reaksiyon ortamından çıkacak olan HBr gazını tutması için soğutucu tarafında KOH peletleri, dış tarafta ise  $\text{CaCl}_2$  bulunan kurutma tüpü yerleştirildi. Karbontetraklorür (25 mL) içerisinde çözülen moleküler brom (0,45g, 2,82 mmol) damlatma hunisine ilave edildi. Fotobrominasyon sistemin en iç kısmına yerleştirilen 250 W şiddetinde projeksiyon ampülü hava sirkülasyonu ile soğutulurken karbontetraklorürün reflüks sıcaklığında ışık vermeye başlandı.

Etkili karıştırma, etkili soğutma ve etkili yoğunlaştırma altında 3,5 saat boyunca brom ilavesi yapıldı. Brom ilavesi biter bitmez reaksiyon sonlandırıldı. Reaksiyon çözeltisi oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Çözücü ve bromun aşırısı vakum altında rotari evaporatörde uçuruldu. Ham ürünün  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelemesinde ham üründe birden fazla ürün olduğu görüldü. Bu ürünlerin saflaştırılmasında silikajel (50g, 0,063-0,2 mm) kolonuna (20 mm çapında, 400 mm boyunda) tatbik edildi ve yürütücü çözücüsü olarak heksan kullanıldı. 25'er mL'lik 52 adet fraksiyon alındı. Alınan fraksiyonlardan, 18-24 arasındaki fraksiyonlarda beyaz kristaller gözlemlenirken, diğer fraksiyonlarda yağimsı maddeler olduğu gözlemlendi. Yapılan spektroskopik incelemelerde; 5-10 fraksiyonlarda E/Z (78 ve 79) izomerleri (0,006g), 18-28 fraksiyonları arasında iki, 29-52 arası fraksiyonlarda da üç ürün olduğu gözlemlendi. 18-28 ve 29-52 arası fraksiyonlar ayrı ayrı, silikajel (230-400 mesh 45g) kolonuna (15 mm çapında ve 900 mm boyunda) tatbik edildi. Yürütme çözücüsü olarak heksan kullanıldı.

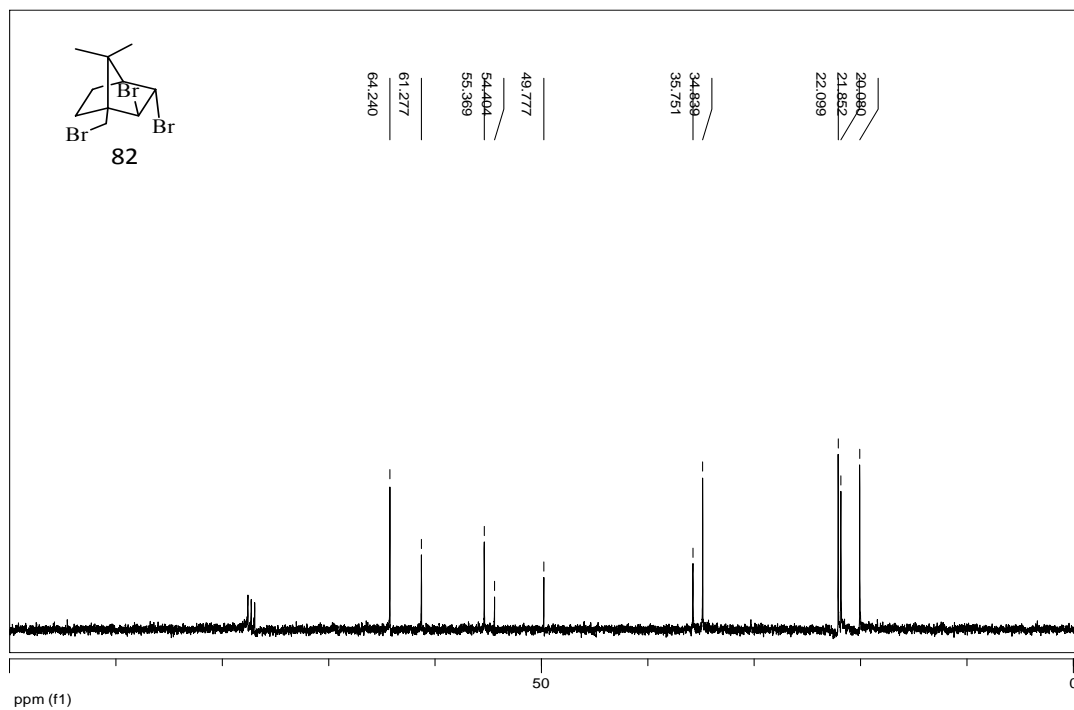
18-28 arası fraksiyonların yapılan kolon saflaştırılmasında, 8'er mL'lik 35 adet fraksiyon alındı. 15 ve 16 fraksiyonlarda tribromür 83 (0,175g), 19-24 arası fraksiyonlarda ise saf beyaz kristal halde tribromür 82 (0,225g) bileşiği izole edildi.

29-52 arası fraksiyonların yapılan kolon saflaştırılmasında, 8'er mL'lik 76 adet fraksiyon alındı. 51-60 arası fraksiyonlarda saf beyaz kristal olarak tribromür 84 (0,050g) bileşiği izole edildi. Ancak spektroskopik incelemeler sonucu 16-40 arası fraksiyonlarda tribromür 82, tribromür 84 ve başka bir ürün olduğu gözlemlendi. 16-40 arası fraksiyonları birleştirilerek aynı özellikteki kolona tatbik edildi ve heksan ile 3'er mL'lik 80 adet fraksiyon alındı. 60-65 arası fraksiyonlarda tribromür 85 (0,020g) bileşiği renksiz sıvımsı halde saf olarak izole edildi.

Tribromür 82, 83, 84 ve 85'in yapıları ileri NMR teknikleri (COSY, DEPT ve HETCOR) ile aydınlatıldı.



Şekil 4.23. Tribromür 82  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



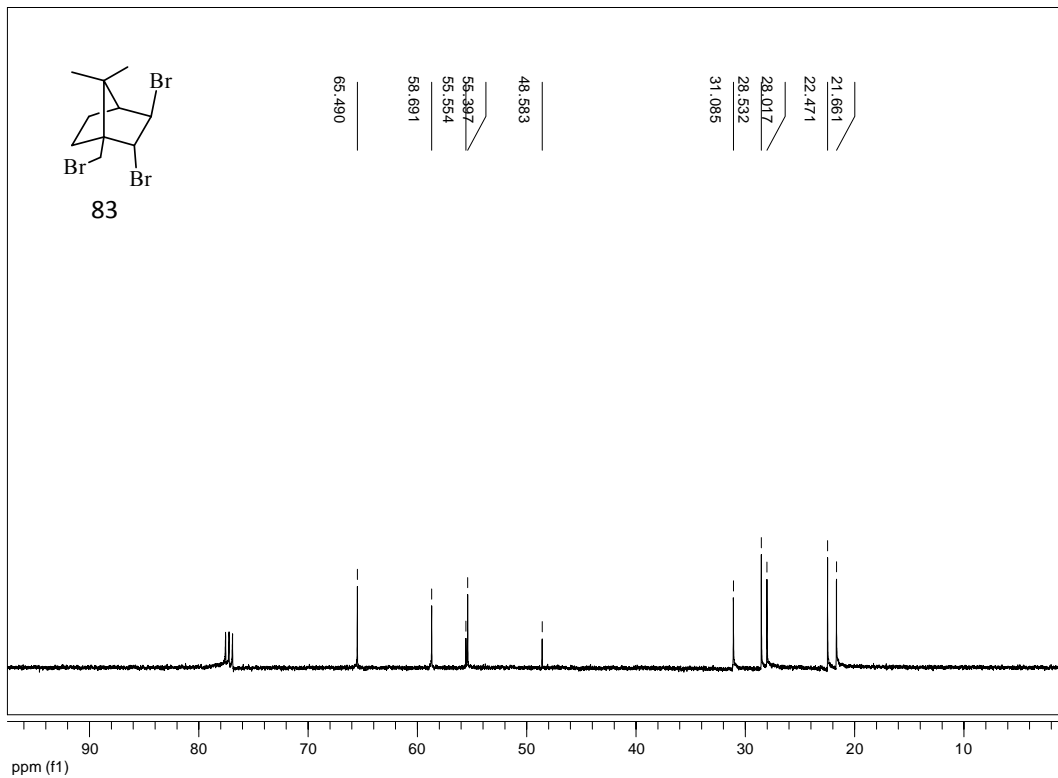
Şekil 4.24. tribromür 82  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu

(1*R*(*S*),2*S*(*R*),3*S*(*R*),4*S*(*R*))-2,3-dibromo-1-(bromomethyl)-7,7-dimethylbicyclo[2.2.1]heptane (82)

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 4.84 (dt,  $J_{2,3}=J_{3,4}=4.5$  Hz,  $J_{3,5ex}=2.2$  Hz, 1H, H<sub>3</sub>), 4.14 (d,  $J_{2,3}=4.5$  Hz, 1H, H<sub>2</sub>), 3.64 (d, AB sisteminin A kısmı,  $J_{CH2}=10.1$  Hz, 1H, H<sub>CH2Br</sub>), 3.44 (d, AB sisteminin B kısmı,  $J_{CH2}=10.1$  Hz, 1H, H<sub>CH2Br</sub>), 2.17 (t,  $J_{3,4}=J_{4,5ex}=4.5$  Hz, 1H, H<sub>4</sub>), 2.09-1.97 (m, 2H, H<sub>6ex</sub> ve H<sub>6en</sub>), 1.81 (m, 1H, H<sub>5ex</sub>), 1.69 (m, 1H, H<sub>5en</sub>), 1.25 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.04 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 64.24, 61.28, 55.37, 54.40, 49.78, 35.75, 34.84, 22.10, 21.85, 20.08.

Elementel Analiz: C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>Br<sub>3</sub> için bulunan C: 31,92; H: 4,000, hesaplanan; C: 32,03; H:4,03.



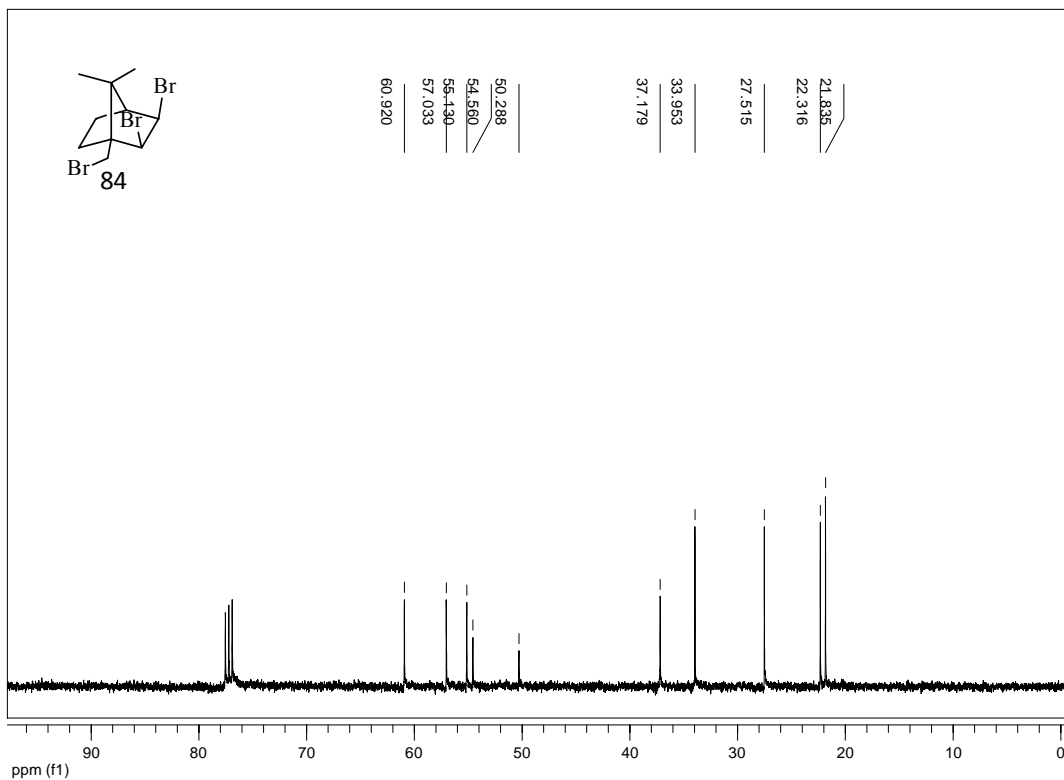
Şekil 4.25. Tribromür 83'ün <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

(1*R*(*S*),2*R*(*S*),3*R*(*S*),4*S*(*R*))-2,3-dibromo-1-(bromomethyl)-7,7-dimethylbicyclo[2.2.1]heptane

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 4.95 (dd,  $J_{2,3}=4.7$  Hz,  $J_{2,6ex}=2.8$  Hz, 1H, H<sub>2</sub>), 4.04 (d,  $J_{2,3}=4.7$  Hz, 1H, H<sub>3</sub>), 3.43 (d, AB sisteminin A kısmı,  $J_{CH2}=11.5$  Hz, 1H, H<sub>CH2Br</sub>), 3.42 (d, AB sisteminin B kısmı,  $J_{CH2}=11.5$  Hz, 1H, H<sub>CH2Br</sub>), 2.06 (d,  $J_{4,5ex}=4.5$  Hz, 1H, H<sub>4</sub>), 2.01 (m, 1H, H<sub>6en</sub>), 1.92 (m, 1H, H<sub>5ex</sub>), 1.90 (m, 1H, H<sub>6ex</sub>), 1.44 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.37 (m, 1H, H<sub>5en</sub>), 1.10 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 65.45, 58.69, 55.55, 55.40, 48.58, 31.08, 28.53, 28.02, 22.47, 21.66.

Elementel Analiz: C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>Br<sub>3</sub> için bulunan C: 32,12; H: 4,068, hesaplanan; C: 32,03; H:4,03.



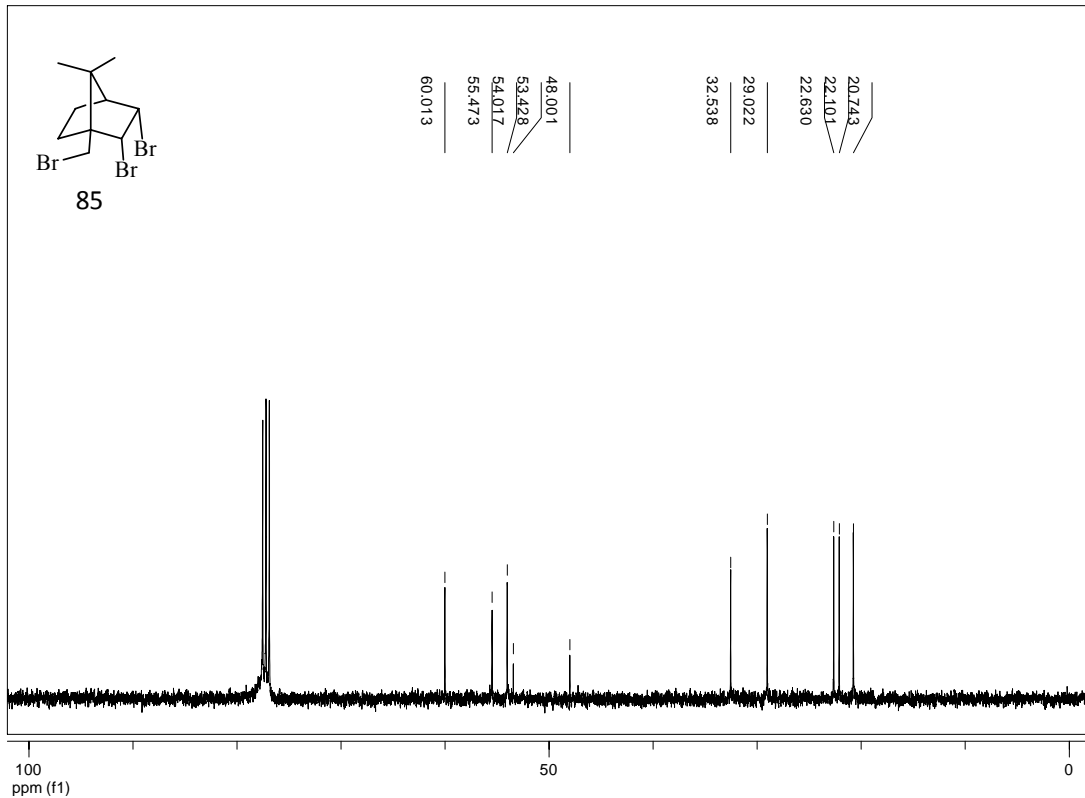
Şekil 4.26. Tribromür 84'ün <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

(1*R*(*S*),2*S*(*R*),3*R*(*S*),4*S*(*R*))-2,3-dibromo-1-(bromomethyl)-7,7-dimethylbicyclo[2.2.1]heptane

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 4.52 (d, AB sisteminin A kısmı  $J_{2,3}=8.1$  Hz, 1H, H<sub>2</sub>), 4.36 (d, AB sisteminin B kısmı  $J_{2,3}=8.1$  Hz, 1H, H<sub>3</sub>), 3.78 (d, AB sisteminin A kısmı,  $J_{\text{CH}_2}=10.0$  Hz, 1H, H<sub>CH<sub>2</sub>Br</sub>), 3.50 (d, AB sisteminin B kısmı,  $J_{\text{CH}_2}=10.0$  Hz, 1H, H<sub>CH<sub>2</sub>Br</sub>), 2.40 (d,  $J_{4,5\text{ex}}=4.2$  Hz, 1H, H<sub>4</sub>), 1.97-1.91 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.62 (m, 1H, CH<sub>2</sub>), 1.42 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.29 (m, 1H, CH<sub>2</sub>), 0.93 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 60.92, 57.04, 55.13, 54.56, 50.29, 37.18, 33.95, 27.51, 22.32, 21.83.

Elementel Analiz: C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>Br<sub>3</sub> için bulunan C: 32,45; H: 4,005, hesaplanan; C: 32,03; H:4,03.



Şekil 4.27. Tribromür 85'in <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

(1*R*(*S*),2*R*(*S*),3*S*(*R*),4*S*(*R*))-2,3-dibromo-1-(bromomethyl)-7,7-dimethylbicyclo[2.2.1]heptane (85)

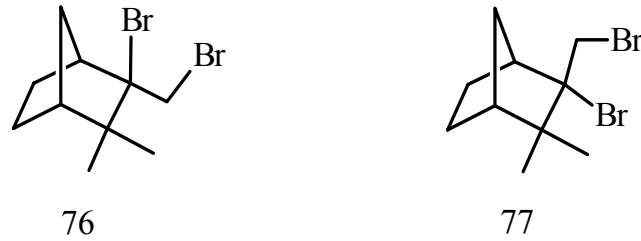
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 4.99 (dd, AB sisteminin A kısmı  $J_{2,3}=9.9$  Hz,  $J_{2,6ex}=2.8$  Hz, 1H, H<sub>2</sub>), 4.87 (ddd, AB sisteminin B kısmı  $J_{2,3}=9.9$  Hz,  $J_{3,4}=4.0$  Hz 1H, H<sub>3</sub>), 3.47 (d, AB sisteminin A kısmı,  $J_{CH2}=11.4$  Hz, 1H, H<sub>CH2Br</sub>), 3.41 (d, AB sisteminin B kısmı,  $J_{CH2}=11.4$  Hz, 1H, H<sub>CH2Br</sub>), 2.07-1.95 (m, 2H), 1.73 (m, 1H), 1.60-1.52 (m, 2H), 1.19 (s, 6H, 2XCH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 60.01, 55.47, 54.02, 53.43, 48.00, 32.54, 29.02, 22.63, 22.10, 20.74.

Elementel Analiz: C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>Br<sub>3</sub> için bulunan C: 32,38; H:3, 97, hesaplanan; C: 32,03; H:4,03.

## BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Çalışmamızda elde edilen önemli sonuç, kamfenin düzenlenmesinin kolay uygulanabilir bir metodla durdurulmasıdır. Uyguladığımız yüksek sıcaklık ve ışıkla (650 W) kamfenin düzenlenmesi tamamen durduruldu. Kamfenin (62) normal katılma ürünleri E ve Z (76 ve 77) izomeri karışım olarak elde edildi.



Şekil 5.1. Kamfenin normal katılma ürünleri

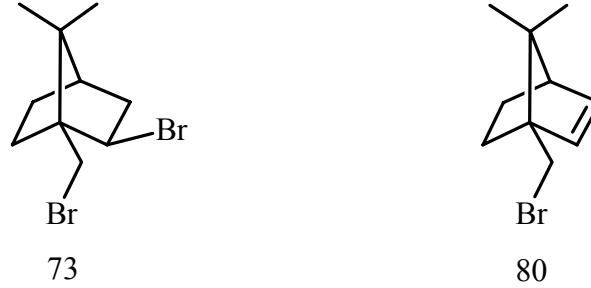
Normal katılma ürünlerine yüksek sıcaklık baz (t-BuOK, THF, reflüks) uygulaması sonucu, bir kamfen türevi olan 10-bromokamfen, E ve Z izomeri (78 ve 79) elde edildi. Yapılan çalışmalar incelendiğinde, genelde Z izomerinin fazla oranda sentezlendiği, çalışmamızda ise E izomerinin (E/Z : 80/20) fazla miktarda sentezlenmeside önemli sonuçlardan biridir.



Şekil 5.2. E ve Z ürünleri 10-bromkamfen

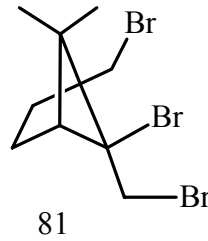


Ayrıca kamfenin (62) düzenlenme ürünü olan 2,10-dibromobornan (73) bileşiği ve bu bileşiğe baz verilmesi ile 1-bromometil-7,7-dimetilbisiklo[2.2.1]hept-2-en (80) bileşiği kantitatif verimle (%100) elde edilmiştir.

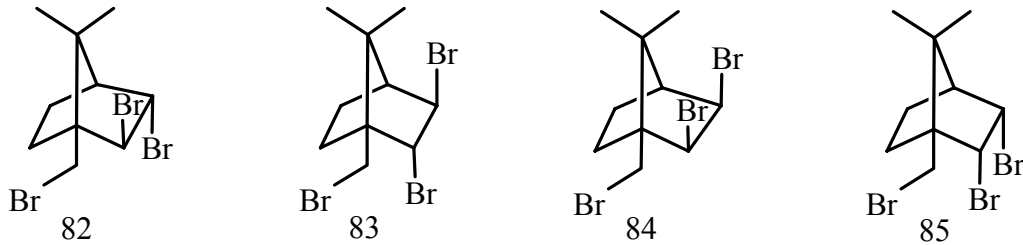


Şekil 5.3. 2,10-dibromobornan ve 1-bromometil-7,7-dimetilbisiklo[2.2.1]hept-2-en

Monobrom 80'in düşük sıcaklık brominasyonundan tribromür 81 bileşiği, yüksek sıcaklık brominasyonundan tribromür 82, 83, 84 ve 85 bileşikleri saf olarak izole edildi.



Şekil 5.4. Düşük sıcaklık brominasyonu sonucu oluşan ürün



Şekil 5.5. Yüksek sıcaklık fotobrominasyonu sonucu oluşan ürünler

Çalışmamızda, kamfenin (62) düzenlenmesinin durdurulması ile elde edilen 2-bromo-2-bromometil-3,3-dimetilbisiklo[2.2.1]heptan (76 ve 77) ve 10-bromokamfen (78 ve 79) bileşikleri üzerinden, bromun kolay ayrılan bir grup olması sebebiyle kamfenin diğer türevlerine geçişte anahtar rol oynayacak bileşiklerdir. Bundan sonraki çalışmalarda bu bileşikler üzerinden, kamfenin diğer türevlerinin sentezlenmesi incelenebilir.

Kamfenin düzenlenmesinde kullanılan yüksek sıcaklık ve ışık metodu (650 W) diğer bisiklik bileşikler üzerinde de uygulanarak, düzenlenmelerin durdurulmasına çalışılabilir.

## KAYNAKLAR

ADAM, W., BALCI, M., CAKMAK, O., PETERS, K., CHANTU, R., MOLLER, S., SCHULZ, M., Photo oxygenation of Tetramethoxy-benzobarrelene: Synthesis and Thermal Decomposition of Bis-dioxetane and *Endoperoxide*. *Tetrahedron Let.*, 50, 9009-9024, 1994.

ARMAREGO, W. L. F., PERRIN, D. D., *Purification of Laboratory Chemicals*, Fourth Edition, Butterworth –Heinemann, Oxford-England. 1997.

BAKHVALOV, O.V., KORCHAGINA, D.V., BARKHASH, V.A., GATILOV, Y.V., Camphene and  $\alpha$ -Pinene Interaction With  $N_2O_4$  and Concentrated  $HNO_3$ . *Novosibirsk Institute of Organic Chemistry.*, 9, 630090, 58, 1998.

BARKHASH, V.A., Nonclassical Carbo-Cations. *Topp. Curr. Chem.*, 115-117, 1-265. 1984.

BELLUCI, G., BIANCHINI, R.J., AMBROSETTI, R., Direct Evidence for Bromine-Olefin Charge-Transfer Complexes as Essential Intermediates of the Fast Ionic Addition of Bromine to Cyclohexene. *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 2064, 1985.

BILGIN, A.A., *Organik Kimya Nomenklaturü*, Şafak Matbaası, 176-186, Ankara. 1995.

CEYLAN, A., *Tıbbi Bitkiler II*, Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları No:481 s 1-22, 1987.

COLLINS, C.J., HARDING, C.E., Ratio of The Rates of Solvent Attack and 3,2-Hydride Shift In The Norbornyl Cation. *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 7194, 1969.

DASTAN, A., *Hidrokarbonların Yüksek Sıcaklık Brominasyonu*. Doktora Tezi, Erzurum. 1995.

DASTAN, A., Bromination of Benzobicyclic system with 1,2-dibromotetrachloroethane unusual radical rearrangement. *Tetrahedron Let.*, 57, 8725-8732, 2001.

DEMIRCI GULTEKIN, D., Norbornen ve türevlerinin değişik sıcaklıklarda brominasyonu: Polibromlu norbornan ve norbornenlerin sentezi. Doktora tezi, Erzurum, 2005.

DE LA MORE P.B.D., BOLTON, R., *Electrophilic Additions to Unsaturated Systems*. 2.Ed., Elsevier, 136, New York. 1982.

ELLIOT, T., YEUNG, P.P., *Reactive Dyes*, In: R. E. Kirk and D. F. Othmer (Eds.), *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3<sup>rd</sup> Edn., Vol. 8, Wiley Interscience, New York, p 379, 1978.

FESSENDEN, J.R., *Organic Chemistry*, Brooks/Cole Publishing Company, 1170, California, 1990.

FIESER, L. F., FIESER, M., *Topics in Organic Chemistry*, Reinhold Publishing Corporation., 175. New York. 1963.

FOCA, M. C., SANTOS, E. D., GUSEVSKAYA, E. V., *Diastereoselective Hydroformylation of Camphene Catalyzed by Platinum/tin Complexes*, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 185, 17-23, 2002.

FRY, A. J., FARNHAM, W. B., HOLSTEIN, B. J., MITNICKH, M., RIGGS, L. C., *Stereoisomeric Geminal Dihalonorbornanes*. *J. Org. Chem.*, 34, 4195, 1969.

FURNISS, B. S., HANNAFORD, A. J., SMITH, P. W. G., TATCHELL, A. R., *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*. Fifth Edition, Longman, Singapore Publishers Pte Ltd, Singapore. 1994.

GARAMSZEGI, L., SCHLOSSER, M., *An Unprecedented Elimination-Driven Migration: The Reductive Dihalobornane-Camphene Rearrangement*. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 37, No. 22, 1998.

GARAMSZEGI, L., SCHLOSSER, M., *Halogen/Metal Exchange: General or Specific Site Selectivity as Exemplified in the Camphene Series*. *Chem./Ber. Recueil*, 130, 77-82, 1997.

JEFFERY, B., Baxter, H.(Eds.), *Phytochemical Dictionary. A Handbook of Bioactive Compounds from Plants*. Taylor and Frost, London. p. 791. 1983.

LANA, E. J. L., SILVA, K. A., KOZHEVNIKOV, I. V., GUSEVSKAYA, E. V., *One-pot Synthesis of Diisobornyl Ether From Camphene Using Heteropoly Acid Catalysts*, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 243, 258-263, 2006.

MARSHALL, D.R., REYNOLDS-WARNHOFF, P., WARNHOFF, E.W., *Bromination of Norbornene: the Question of Bromonium Ions vs. 6,1-Hydride Shift*. *Can. J. Chem.*, 49, 885, 1971.

MEINWALD, J., WILEY, G. A., *Synthesis and Rearrangement of Some Benzonorbornenes*. *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 3667, 1958.

NAMETZ, R.C., *Bromine compounds for flame retarding polymer compositions. Part I. Thermoplastics*. 7, 26-39, 1984.

NEVELL, T. P., DE SALAS, E., WILSON, C. L., Use of Isotopes In Chemical Reactions. I. The Mechanism of The Wagner- Meerwein Rearrangement. Exchange of Radioactive Chlorine and of Deuterium Between Camphene Hydrochloride and Hydrogen Chloride. *J. Chem. Soc.*, 118. 1939.

PETCHER, T. J., PAULING, P., Inhibitors of acetylcholine sterase. Crystal Structure of Neostigmine Bromide. *J. Med. Chem.*, 14, 1-2, 1971.

ROBERTS, J.D., TRUMBULL, E.R., ARMSTRONG, R., Reaction of Norbornylne with N- Bromo-Succinimide. Nortricylene and Its Derivates. *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 3116, 1950.

SCHIMID, G., GARRAT, P.G., The Chemistry Of Double Bonded Fuctional Group. Patai, S. Ed., Wiley, New York, 1977.

SLEBOCKA-TILK, H., BALL., R.S., The Question of Reversible Formation of Bromonium Ions during the Course of Electrophilic Bromination of Olefins. 2-The Crystal and Molecular Structure of the Brominium Ion of Adamantylidene adamantane. *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 4504, 1985.

SILVA, K. A., GUSEVSKAYA, E. V., Palladium-Catalyzed Oxidation of Monoterpenes: Novel Tandem Oxidative Coupling-Oxidation of Camphene by Dioxygen. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.*, 176, 23-27, 2001.

SILVA, K. A., KOZHEVNIKOV, I. V., GUSEVSKAYA, E. V., Hydration and Asetoxylation of Camphene Catalyzed by Heteropoly Acid., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.*, 192, 129-134, 2003.

SIMITH, W. B., A DFT Study of the Camphene Hydrochloride Rearrangement. *J. Org. Chem.*, 64, 60-64, 1999.

SONAWANE, H.R., NANJUNDIAH, B.S., RAJPUT, S.I., Photochemistry of Vinyl Halides: Part I- Radical Versus Ionic Photobehaviour of Some Vinily Halides Based on Camphene. *Indian Journal of Chemistry*, 23, 331-338, 1984.

TROXLER F., HOFMANN, A., Ergot alkaloids XLV. Substitution in the ring system of Iysergic acid. 3. Halogenation. *Helv. Chim. Acta.*, 40 (7), 2160-2170, 1957.

TUTAR, A., TASKESENLIGIL, Y. ÇAKMAK, O. ABBASOĞLU, R. BALCI, M., High Temperature Bromination VII: Bromination of Norbornadiene. *J. Org. Chem.*, 61, 8297, 1996.

TUTAR, A., Organobrom Bileşiklerinin Bazı Kullanım Alanları. Doktora Tezi, Tokat, 1999.

TUTAR, A., BALCI, M., *Tetrahedron*, 58, 8979, 2002.

TITOVA T. F., KORCHAGINA D. V., BARKHASH V. A.; Bromination of Camphene., Russian journal of organic chemistry. 31, 83-85, 1995.

UZUNDUMLU, E., *Endo-* ve *exo-* Benzosiklobütanonorboren'in Değişik Şartlarda Brominasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Erzurum. 2003.

VERSCHUEREN, K., Biomedicine and Pharmacotherapy 60, 71-76. fourth ed. Handbook of Environmental Data on Organic 2001.

WILT, J.W., CHENIER, P.J., Study of Benzonorborene and Derivates II. The ac-Bromobenzonorborenes and -dienes. J. Org. Chem., 35, 1562-70, 1970.

WINSTEIN, S., TRIFAN, D.S., Structure of Te Bicyclo[2.2.1]-2-Heptyl (Norboryl) Carbonium Ion. . J. Am. Chem. Soc., 71, 2953. 1949.

WINSTEIN, S., TRIFAN, D.S., Neighboring Carbon And Hydrogen. X. Solvolysis of *Endo*-Norboryl Arylsulfonates. J. Am. Chem. Soc., 74, 1147. 1952.

WINSTEIN, S., TRIFAN, D.S., Neighboring Carbon and Hydrogen. XI. Solvolysis of *Exo*-Norboryl P-Bromobenzenesulfonate. J. Am. Chem. Soc., 74, 1154. 1952.

WINSTEIN, S., Bicycloheptadiene Dibromides. J. Am. Chem. Soc., 83, 1516. 1961.

WITTING, G., KNAUSS, E., Dehydrobenzene and Cyclopentadiene. Chem. Ber., 91, 895-907, 1958.

## ÖZGEÇMİŞ

Ömer Acer, 28.08.1975 tarihinde K.Maraş ilinin Göksun ilçesinde doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Göksun'da tamamladı. 1992 yılında, Göksun Lisesi, Matematik Bölümünden mezun oldu. 1996 yılında başladığı KSÜ Kimya bölümünü 2000 yılında bitirdi. 2000 – 2001 yılları arasında Muş ili Bulanık ilçesi Günbatmaz İlköğretim okulunda sınıf öğretmenliği ve 2001-2004 yılları arasında aynı okulda müdür vekili olarak görev yaptı. Ağustos 2004 yılından itibaren İstanbul Pendik Anadolu Teknik, Anadolu Meslek, Teknik ve Endüstri Meslek Lisesi'nde kimya öğretmeni ve müdür yardımcısı olarak görev yaptı. Halen aynı okulun kimya bölümünde kimya öğretmeni olarak görevini sürdürmektedir. 2007 tarihinde Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisansa başlamıştır.