

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**3,4,7,8-DİEPOKSİBİSİKLO[4.3.0]NONAN'IN YENİ BİR  
YAKLAŞIMLA ETKİN VE SEÇİCİ SENTEZİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Raşit Fikret YILMAZ**

**Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA**  
**Enstitü Bilim Dalı : ORGANİK KİMYA**  
**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ahmet TUTAR**

**Haziran 2014**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

3,4,7,8-DİEPOKSİBİSİKLO[4.3.0]NONAN'IN YENİ BİR  
YAKLAŞIMLA ETKİN VE SEÇİCİ SENTEZİ

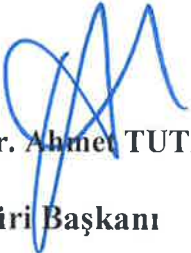
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Raşit Fikret YILMAZ


Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ORGANİK KİMYA

Bu tez 08/08/2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.

  
Prof. Dr. Ahmet TUTAR  
Jüri Başkanı

  
Doç. Dr. Kudret  
YILDIRIM  
Üye

  
Yrd. Doç. Dr. Salih  
ÖKTEN  
Üye

Bu alışma SAÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir.  
(BAP 2014-50-01-035 ve FBYLTEZ 2014-50-01-035).

## TEŞEKKÜR

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

Laboratuar çalışmalarım sırasında vakit ve sıra gözetmeksizin NMR ölçümlerini alan Hilal Kuday'a ve Gökay Aydın'a;

Ayrıca, Yrd. Doç. Dr. Salih Ökten'e, Dr. Mümin Dizman'a, doktora öğrencisi Makbule Yılmaz'a ve Yadigar Adiloğlu'na, yüksek lisans öğrencisi Canan Özlü'ye, Fatih Üniversitesi Kimya Bölümü öğrencisi Ömer Faruk Tutar'a;

Yüksek lisans tezi olarak yapılan bu çalışmam, Sakarya Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu (2014-50-01-035) tarafından desteklenmiştir. Bu desteklerinden dolayı SAÜ-BAPK'a;

Ayrıca, desteğini hiç bir zaman eksik etmeyen aileme ayrı ayrı teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vi
TABLolar LİSTESİ.....	vii
ÖZET.....	ix
SUMMARY.....	x

## BÖLÜM 1.

GİRİŞ.....	1
1.1. 3a,4,7,7a-tetrahidro-1 <i>H</i> -inden ve 3a,4,7,7a-tetrahidro-1 <i>H</i> -inden'in Kullanım Alanları.....	1
1.2. Organik Brom Bileşiklerinin Önemi ve Kullanım Alanları.....	1
1.3. İndan Türü Bileşikler ve Önemi.....	2
1.4. Crixivan'ın Sentezi.....	3
1.5. Epoksit Bileşikleri.....	4
1.5.1. Epoksitler.....	4
1.5.2. Epoksit sentez yöntemleri.....	6
1.5.2.1. Perasit epoksidasyonu (MCPBA ile epoksidasyon)..	6
1.5.2.2. Hidrojen peroksit ile epoksidasyon (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> epoksidasyonu).....	6
1.5.2.3. KMnO <sub>4</sub> /Metal-SO <sub>4</sub> epoksidasyonu.....	7
1.5.2.4. Sodyum perborat ile epoksidasyon (NaBO <sub>3</sub> ile epoksidasyon).....	7
1.5.2.5. Trans halohidrinler ile epoksidasyon.....	9
1.5.2.6. Sharpless asimetrik epoksidasyon.....	9

1.5.3. Epoksit sentezi reaksiyonlarına bazı örnekler .....	10
1.5.3.1. İndenin asimetrik epoksidasyonu .....	12
1.5.4. Diepoksitlerin sentezi .....	13
1.5.4.1. Tetrahidroindenin epoksitleme reaksiyonları .....	15
1.5.5. Epoksitli Bileşiklerin Önemi .....	16
1.6. Çalışmanın Önemi, Amacı ve Kapsamı .....	17
BÖLÜM 2.	
MATERYAL VE METOT .....	19
2.1. Materyaller .....	19
2.1.1. Çözücüler ve kimyasallar .....	19
2.1.2. Saflaştırma .....	19
2.1.3. Kromatografik yöntemler .....	20
2.1.4. Spektroskopik yöntemler .....	20
2.1.5. UV lambası ve kabini .....	20
2.1.6. Rotari evaporator .....	21
2.1.7. Hassas terazi .....	21
2.2. Metot .....	21
2.2.1. Dibromdiasetat reaksiyonu .....	21
2.2.2. Epoksidasyon reaksiyonu .....	21
BÖLÜM 3.	
DENEYSEL BULGULAR ve TARTIŞMA .....	22
3.1. Dibromdiasetat ( <b>62</b> ve <b>63</b> ) reaksiyonu .....	22
3.2. Epoksidasyon reaksiyonu .....	26
BÖLÜM 4.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	33
KAYNAKLAR .....	37
EKLER .....	44
ÖZGEÇMİŞ .....	62

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

$^{13}\text{C-NMR}$	: Karbon 13-Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
g	: Gram
IR	: Infrared Spektroskopisi
$^1\text{H-NMR}$	: Proton-Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
MHz	: Megahertz
$h\nu$	: Işık (foton enerjisi)
mL	: Mililitre
mmol	: Milimol
RT	: Oda sıcaklığında karıştırma
NBS	: <i>N</i> -bromsüksinimit
$\alpha$	: Alfa
o	: Orto
p	: Para
m	: Meta
W	: Watt
ppm	: Milyonda bir kısım
d	: Dublet
m	: multiplet
s	: Singlet
$\nu$	: frekans
$\delta$	: delta
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi
THI	: 3a,4,7,7a-tetrahidro-1 <i>H</i> -inden
SPB	: Sodyum perborat
Ek	: Ekvivalent

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	3a,4,7,7a-tetrahidro-1 <i>H</i> -inden (THI) ( <b>1</b> ) yapısı.....	1
Şekil 1.2.	Asaroneunun yapısı.....	2
Şekil 1.3.	(a) Crixivanın yapısı (b) TAK-375'in yapısı (c) Thrombin inhibitörü ve (d) Antihipertansivin yapısı.....	3
Şekil 1.4.	cis-1 <i>S</i> ,2 <i>R</i> -aminoindanolün ( <b>5</b> ) sentezi.....	4
Şekil 1.5.	Epoksit molekülünün genel yapısı.....	4
Şekil 1.6.	Epoksitlerin çeşitli organik bileşiklere dönüşümü (R= alkil, aril).	5
Şekil 1.7.	Stiren ( <b>6</b> ) epoksidasyonu reaksiyon mekanizması.....	5
Şekil 1.8.	m-Klorperoksibenzoik asit ile epoksit reaksiyonu.....	6
Şekil 1.9.	Barlet tarafından önerilen MCPBA ile alken arasındaki reaksiyonun mekanizması.....	6
Şekil 1.10.	Terminal olefinlerin H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ve Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ile epoksidasyonu.....	7
Şekil 1.11.	KMnO <sub>4</sub> -Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .nH <sub>2</sub> O ile 3β-Asetoksi-Δ <sup>5</sup> -doymamış steroidlerin β-epoksidasyonu.....	7
Şekil 1.12.	SPB ile epoksidasyonun reaksiyon mekanizması.....	8
Şekil 1.13.	3β-Asetoksiandrost-5-en-17-on' un ( <b>21</b> ve <b>22</b> ) SBP ile epoksidasyonu.....	8
Şekil 1.14.	Trans halohidrinlerden epoksit elde ediliminin reaksiyon mekanizması.....	8
Şekil 1.15.	Sharpless asimetrik epoksidasyon reaksiyonu ile epoksit oluşumu.....	9
Şekil 1.16.	Epoksistiren ( <b>7</b> ) oluşumu.....	10
Şekil 1.17.	Stirenin epoksidasyon mekanizması.....	10
Şekil 1.18.	Siklohekzenin ( <b>29</b> ) epoksidasyon mekanizması.....	11
Şekil 1.19.	1-Hekzenin ( <b>35</b> ) epoksidasyon mekanizması.....	11



Şekil 1.20.	Kalkon ( <b>38</b> ) oksidasyonu.....	12
Şekil 1.21.	Kalkon epoksiti sentez mekanizması.....	12
Şekil 1.22.	Jacobsen katalizörü ile epoksit reaksiyonu.....	13
Şekil 1.23.	NaOCH <sub>3</sub> / THF çözücü karışımında diepoksit reaksiyonu.....	14
Şekil 1.24.	KOH / CH <sub>3</sub> OH ve m-CPBA ile diepoksit reaksiyonu.....	14
Şekil 1.25.	MeOH-Et <sub>2</sub> O çözücü karışımında diepoksit reaksiyonu.....	15
Şekil 1.26.	Farklı yöntemlerle diepoksit sentezi.....	15
Şekil 1.27.	3a,4,7,7a-tetrahidro-1 <i>H</i> -inden'den ( <b>1</b> ) diepoksit <b>61</b> eldesi için sentez şeması.....	18
Şekil 3.1.	Dibromdiasetat ( <b>62</b> ve <b>63</b> ) sentezi.....	22
Şekil 3.2.	Dibromdiasetat <b>62</b> ürününün <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	23
Şekil 3.3.	Dibromdiasetat <b>62</b> ürününün <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	23
Şekil 3.4.	Dibromdiasetat <b>63</b> ürününün <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	25
Şekil 3.5.	Dibromdiasetat <b>63</b> ürününün <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	25
Şekil 3.6.	Dibromdiasetat <b>63</b> ürününün X-ray spektrumu.....	26
Şekil 3.7.	Diepoksit <b>61</b> sentezi.....	26
Şekil 3.8.	Diepoksit <b>61A</b> ve <b>61B</b> ürünleri.....	27
Şekil 3.9.	Diepoksit ürününün <b>61A</b> <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	28
Şekil 3.10.	Diepoksit <b>61A</b> ürününün <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	29
Şekil 3.11.	Diepoksit <b>61B</b> ürününün <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	30
Şekil 3.12.	Diepoksit <b>61B</b> <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	30
Şekil 3.13.	Diepoksit <b>62A-62D</b> ürünlerinin konformasyonları.....	31
Şekil 4.1.	Dibromdiasetat <b>62</b> ve <b>63</b> ürünleri.....	33
Şekil 4.2.	Dibromdiasetat <b>62</b> ve <b>63</b> oluşum mekanizması.....	34
Şekil 4.3.	Diepoksit <b>61A</b> ve <b>61B</b> ürünleri.....	35
Şekil 4.4.	Diepoksit ürünü için önerilen mekanizma.....	35
Şekil 4.5.	Diepoksit <b>62B</b> ve <b>62D</b> ürünleri.....	36

## TABLULAR LİSTESİ

Tablo 3.1. Diepoksit ürünlerinin $^{13}\text{C}$ -NMR değerleri.....	31
--	----

## ÖZET

Anahtar kelimeler: Brominasyon, Diepoksit

3a,4,7,7a-tetrahidro-1*H*-inden (THI)'in (**1**) CH<sub>3</sub>COOH (asetik asit) içerisinde 3 ekivalent *N*-bromsüksinimit (NBS), LiClO<sub>4</sub> (lityum perklorat) kullanılarak oda sıcaklığında brominasyonu dibromdiasetatlı (**62** ve **63**) ürünler ile sonuçlandı. (1*R*,2*R*,5*R*,6*R*)-1,6-dibromoktahidro-1*H*-inden-2,5-diasetat (**62**) ve (1*R*,2*R*,5*S*,6*S*)-1,6-dibromoktahidro-1*H*-inden-2,5- diasetat (**63**) ürünleri kolon kromatografisi ile izole edildi. Dibromdiasetatlar organik çözücüler içerisinde bazlarla etkileştirilerek diepoksite (**61**) dönüştürüldü. (1*R*,2*R*,5*R*,6*R*)-1,6-dibromoktahidro-1*H*-inden-2,5-diasetat (**62**) ve (1*R*,2*R*,5*S*,6*S*)-1,6-dibromoktahidro-1*H*-inden-2,5- diasetat (**63**) ürün karışımından 3,4,7,8-diepoksibisiklo[4.3.0]nonan (**61**) maddesi elde edildi. Bütün ürünlerin reaksiyon mekanizmaları detaylı bir şekilde tartışıldı. Tüm bileşikler spektral verilerle ve kimyasal dönüşümlerle karakterize edildi.

## 3,4,7,8-DIEPOXYBICYCLO [4.3.0] NONANE'S A NEW APPROACH TO EFFECTIVE AND SELECTIVE SYNTHESIS

### SUMMARY

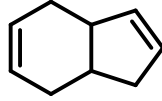
Key Words: Bromination, Diepoxide

3a,4,7,7-tetrahydro-1*H*-indene (THI) (**1**), in CH<sub>3</sub>COOH (acetic acid), 3 equivalents of *N*-bromo succinimide (NBS), LiClO<sub>4</sub> (lithium perchlorate) at room temperature using bromination dibromo diacetate the (**62** and **63**) of the product resulted in. 1,6-dibromo octahydro-1*H*-indene-2,5-diacetate (**62**) and (1*R*,2*R*,5*S*,6*S*)-1,6-dibromooctahydro-1*H*-indene-2,5-diacetate (**62**) product was isolated by column chromatography. Dibromo diacetate products in organic solvents by reacting diepoxide (**61**) was converted with bases. 1,6-dibromo octahydro-1*H*-indene-2,5-diacetate (**62**) and (1*R*,2*R*,5*S*,6*S*)-1,6-dibromooctahydro-1*H*-indene-2,5-diacetate (**63**) of a mixture of the product was obtained 3,4,7,8-diepoxybicyclo [4.3.0] nonane (**61**). Reaction mechanism of all items were discussed in detail. All compounds were characterized by spectral data and the chemical conversion.

## BÖLÜM 1. GİRİŞ

### 1.1. 3a, 4, 7, 7a-tetrahidro-1*H*-inden (1) ve Kullanım Alanları

3a,4,7,7a-tetrahidro-1*H*-inden (1), siklohekzen ve siklopenten halkalarına sahip bir bileşiktir. CAS No 3048-65-5 olarak bilinen, C<sub>9</sub>H<sub>12</sub> genel formülüne sahip bir maddedir. Renksiz ve sıvı olup kaynama noktası 158-160°C'dir. Yoğunluğu 0,93 g/cm<sup>3</sup>, molekül ağırlığı 120,19 gramdır. Kimyasal adı; 3a,4,7,7a-Tetrahidroinden; 3a,4,7,7a-Tetrahidro-1*H*-inden; 4,7,8,9-Tetrahidroinden; Tetrahidroinden; Bisiklo[4.3.0]nona-3,7-dien'dir (Şekil 1.1) [1].



Şekil 1.1. 3a,4,7,7a-tetrahidro-1*H*-inden (THI) (1) yapısı

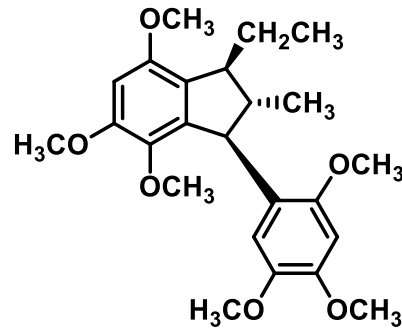
### 1.2. Organik Brom Bileşiklerinin Önemi ve Uygulama Alanları

Organik brom bileşikleri organik halojen bileşiklerinin çok önemli bir grubudur. Doğal olarak üretilen bromlu bileşikler deniz ve kara bitkileri, bakteri, mantar, böcek, deniz hayvanları ve diğer bazı hayvanlar tarafından üretilir ve yaklaşık 1500 adettir. Doğal bir kaynaktan faydalı bileşiklerin izolasyonunun zor ve miktarının çok az olması sentetik organik bileşiklerin önemini arttırmaktadır. Brom türevli organik bileşikler, güçlü antitümör, antibakteriyel, antifungal, antineoplastik ve antioksidan olarak kullanılabilir. Bundan dolayı bu tür bileşikler tıpta, ziraatte, farmakolojide ve çeşitli endüstri alanlarında yaygın ve etkin olarak kullanıldığı görülmektedir [2].

### 1.3. İndan Türü Bileşikler ve Önemi

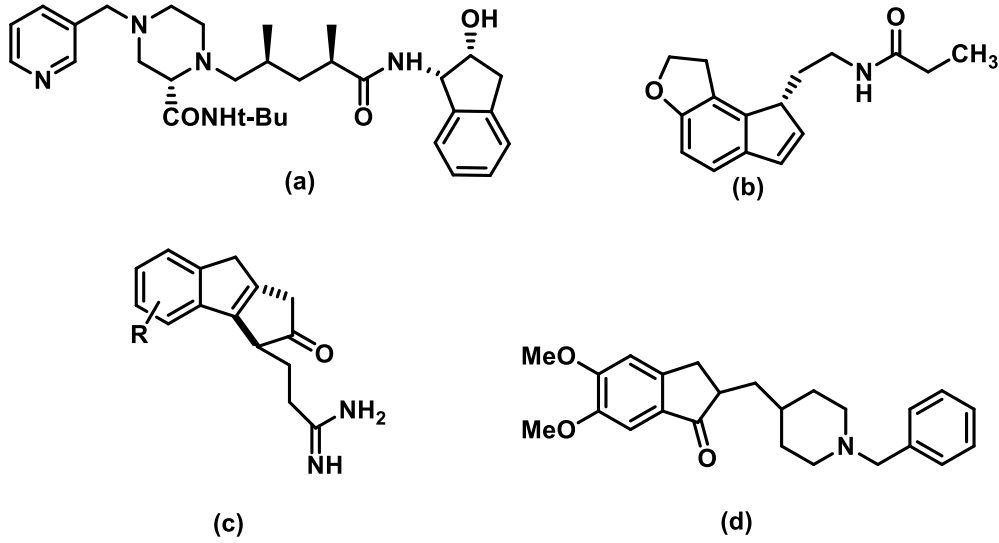
Doğada indan yapısında birçok önemli bileşik bulunmaktadır [3]. Staphylococcus Oxford ve Esherichia coli'ye karşı anti bakteriyel aktivite [4], anti mantar aktivitesi [5] ve DNA ile etkileşerek anti tümör in vitro aktivitesi [6] gibi önemli biyolojik özellikler gösteren indan türevleri oksistirenler ve oksistilbenlerin biyopolimerizasyonu ile üretilir.

Asaroneun fenil grubu bağlı bir indan türevidir. Asaroneun'un dimeri, mantar ve böcek öldürücü etkilere sahiptir [7]. Alesso ve çalışma arkadaşları tarafından stirenin asit katalizli siklodimerizasyonu ve [3+2] siklo katılmasıyla asaroneun bir nötral dimerini ve birkaç analogunu yüksek verimle sentezlenmiştir (Şekil 1.2) [8].



Şekil 1.2. Asaroneunun yapısı

İndan ya da inden sistemleri içeren karboksilik asit türevleri biyolojik aktif özellik taşıdığından dolayı birçok sentezlerde başlangıç bileşiği olarak kullanılırlar. Bu tür bileşiklerin aromatik olmayan hidrokarbon kısmının kiral karbonlar içermesinden dolayı ilaç aktif özellikleri oldukça fazladır (Şekil 1.3) [9].

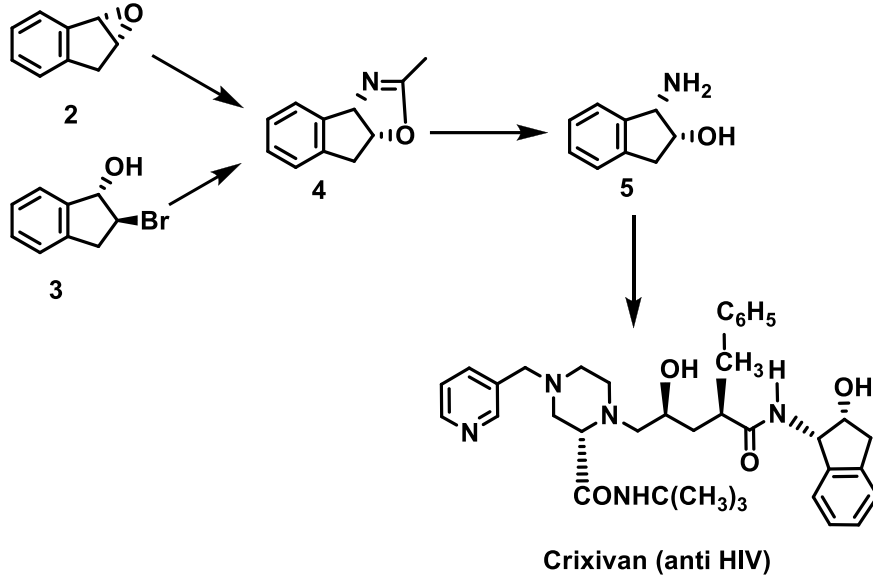


Şekil 1.3. (a) Crixivanın yapısı (b) TAK-375'in yapısı (c) Thrombin inhibitörü ve (d) Antihipertansivin yapısı

İndan ve inden yapısını içeren bileşikler biyolojik ve farmakolojik özelliklerinden dolayı sentetik olarak oldukça ilgi çekmiştir [10, 11].

#### 1.4. Crixivan'ın Sentezi

AIDS tedavilerinde kullanılan ve HIV-1 proteaz inhibitörü olarak bilinen Crixivan inden oksitin **2** başlangıç maddesi olarak kullanılarak sentezlenmiştir (Şekil 1.4). İndenden bu kiral epoksitin sentezi zor olduğu için bu kimyasal senteze bir alternatif olarak, bir enzim katalizörü kullanılarak biyotransformasyon yolu incelenmiştir. J. Zhang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada nötr haloperoksidaz aktivitesine sahip kültürlerin hem hidrojen peroksit hem de bromür iyonları varlığında inden oluşumu incelenmiştir. Elde edilen rasemik epoksitlerin baz ile muamelesi sonucunda trans-indanollere geçiş yapılmıştır [12]. Aynı reaksiyon şartlarında bromhidrinler gibi epoksitlerden de cis-1S, 2R-aminoindanolün (**5**) sentezlenebileceği kanıtlanmıştır.

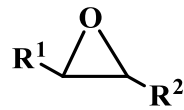


Şekil 1.4. cis-1S,2R-aminoindanolün (5) sentezi

## 1.5. Epoksit Bileşikleri

### 1.5.1. Epoksitler

Epoksitler halkalı eterlerin en küçüğü olan üç halkalı eterlerdir. Epoksitler üç atomlu halkalı yapı olduklarından halka yapısı oldukça gergindir. Bu da kolayca halka parçalanma reaksiyonu ile başka ürünlere dönüşmesini sağlar. Ayrıca nükleofil eklenmesini de kolaylaştırır (Şekil 1.5) [13]. Bu özelliklerinden dolayı çok sayıda önemli bileşiklerin sentezinde anahtar bileşik ünvanını taşımaktadırlar.

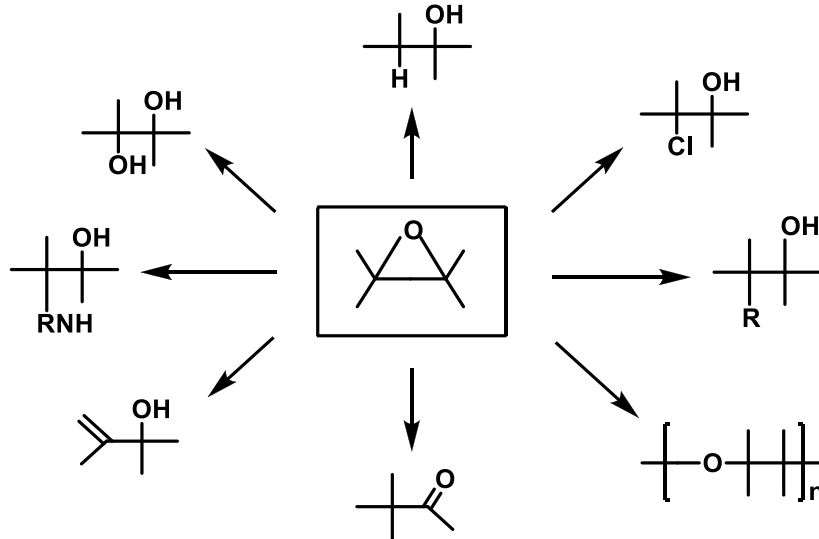


Şekil 1.5. Epoksit molekülünün genel yapısı

Üç üyeli halkalı yapıya sahip epoksitlerde atomların geometrileri yaklaşık 109.5°'den 60°'ye zorlanmıştır. Halka bağlarını oluşturan orbitaller maksimum örtüşme yapamadığından epoksit halkaları gergindir. Bu halka gerginliği ve C – O bağlarının polarlığı, epoksitlerin düz zincirli eterlere (R–O–R) göre daha kararsız ve daha reaktif olmasına sebep olur. Epoksitlerin tipik tepkimesi, asidik ve bazik her iki etkileşme koşullarında meydana gelen halka açılmasıdır [14]. Üç üyeli gergin halka bir nükleofille reaksiyona girebilir ve girdikleri reaksiyonlar sonucunda faydalı

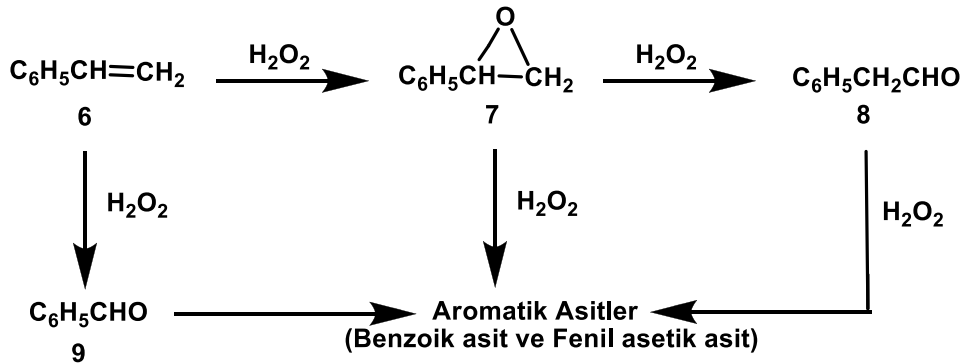


kimyasal ürünlere dönüşebilirler [15]. Epoksitler birçok kimyasal ara ürünün üretiminde başlangıç maddesi olarak kullanıldığından kimya endüstrisi için oldukça önemlidirler. Örneğin; parfüm, epoksi reçineleri, plastikleştirici, ilaç ve tatlandırıcı üretiminde önemli başlangıç maddeleri olarak kullanılırlar [16, 17]. Üç üyeli halkalarının kendilerine özgü polariteleri ve halka gerilimleri epoksitlerin indirgenme, nükleofillerle halka açılma ve düzenlenme gibi reaksiyonlarıyla çeşitli bileşiklere dönüşümlerine imkan sağlar [18]. Epoksit halkasının açılarak hidrolize veya izomerizasyona uğraması, alkenin çifte bağının tamamen kırılması gibi yan reaksiyonlar sonucunda ketonlar, aldehitler, aromatik asitler ve dioller gibi yararlı kimyasal ürünler oluşmaktadır (Şekil 1.6) [19].



Şekil 1.6. Epoksitlerin çeşitli organik bileşiklere dönüşümü (R= alkil, aril)

Stirenin (6) epoksidasyonu sırasında gerçekleşen izomerizasyon ve hidroliz reaksiyonlarına ait örnek bir mekanizma Şekil 1.7'de gösterilmiştir (Şekil 1.7) [20].

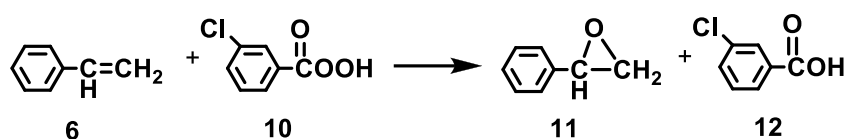


Şekil 1.7. Stiren (6) epoksidasyonu reaksiyon mekanizması

## 1.5.2. Epoksit sentez yöntemleri

### 1.5.2.1. Perasit epoksidasyonu (MCPBA ile epoksidasyon)

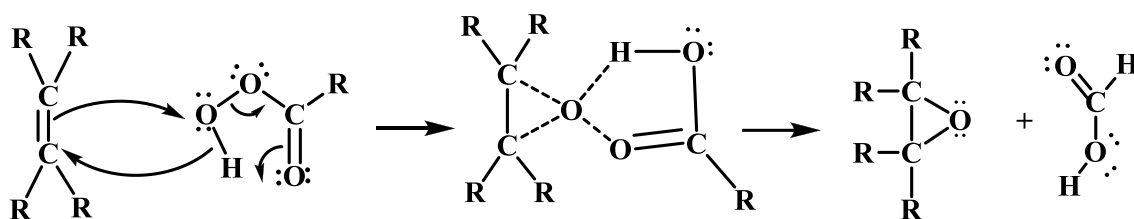
Alkenlerden epoksit sentezi için birçok yöntem kullanılmaktadır. Bunlardan en yaygın olanı peroksi asitlerden sentezlenmesidir. Bu yöntemde alken ile bir peroksikarboksilli asit ( $\text{RCO}_3\text{H}$  ya da  $\text{ArCO}_3\text{H}$ ),  $\text{CHCl}_3$  veya  $\text{CCl}_4$  gibi organik çözücü içerisinde etkileştirilir. Peroksibenzoik asit ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_3\text{H}$ ) ve m-Klorperoksiasit (**10**) en çok kullanılan peroksi asitlerdir (Şekil 1.8).



Şekil 1.8. m-Klorperoksibenzoik asit ile epoksit reaksiyonu

MCPBA **10** hidrojen peroksit veya diğer perasitlere göre reaktivitesi, stereoseçiciliği, ürünlerin verimi ve saflığı yönünden daha üstün olan bir oksidasyon reaktifidir [21]. Bu nedenle kullanımı günümüzde en fazla olan epoksidasyon reaktifidir.

MCPBA **10** ile alkenlerin arasında meydana gelen epoksidasyon reaksiyonunun mekanizması Barlett tarafından önerilmiştir (Şekil 1.9) [22, 23].



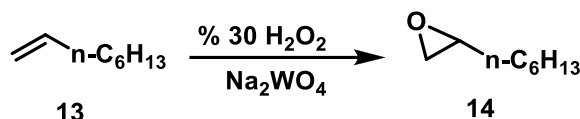
Şekil 1.9. Barlett tarafından önerilen MCPBA ile alken arasındaki reaksiyonun mekanizması

Bu etkileşme tek basamaklı olup, peroksi asitten bir alkene oksijenin aktarılmasından ibarettir.

### 1.5.2.2. Hidrojen peroksit ile epoksidasyon ( $\text{H}_2\text{O}_2$ epoksidasyonu)

Bir başka epoksitleyici reaktif hidrojen peroksittir. Kolay hazırlanabilen ve kullanımı tehlikeli olmayan bir reaktifdir [24].

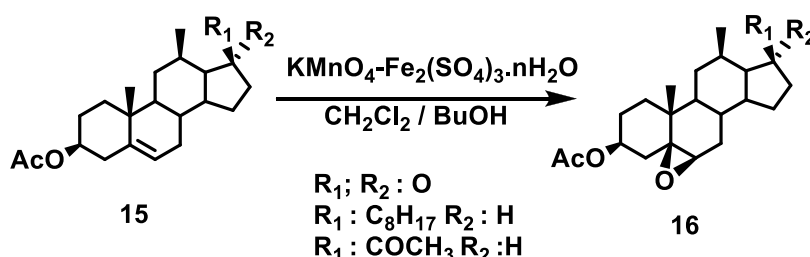
Örnek olarak, terminal olefinler, sodyum tungstat dehidrat katalizörlüğünde %30' luk  $H_2O_2$  ile herhangi bir halojenür veya çözücü bulunmadan epoksitlendirilmiştir. Bu yöntem ile terminal olefin içeren çeşitli substratlar epoksitlendirilebilir (Şekil 1.10) [25].



Şekil 1.10. Terminal olefinlerin  $H_2O_2$  ve  $Na_2WO_4$  ile epoksidasyonu

### 1.5.2.3. $KMnO_4$ /Metal- $SO_4$ epoksidasyonu

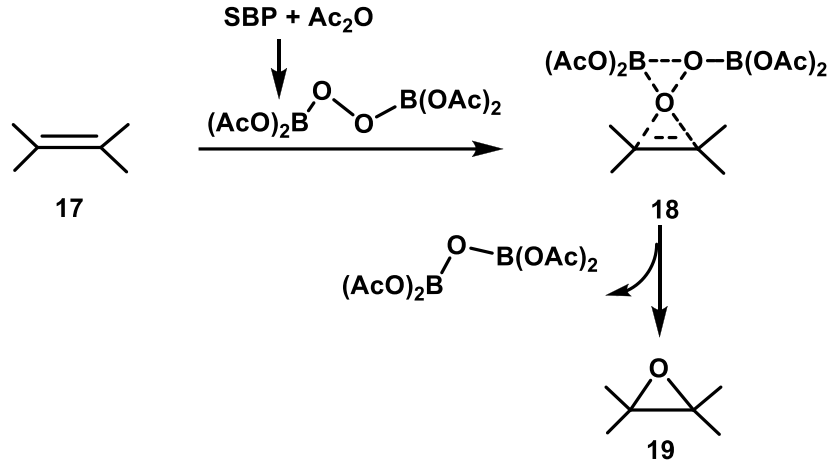
Steroid türü bileşiklerin  $\beta$ -epoksidasyonu için  $KMnO_4$ /Metal- $SO_4$  karışımı epoksitleme reaktifi olarak kullanılmış ve yüksek verimle  $5\beta$ ,  $6\beta$ -epoksitler **16** elde edilmiştir. Bu yöntem  $\beta$ -epoksitlerin sentezinde son yıllarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Şekil 1.11) [26].



Şekil 1.11.  $KMnO_4$ - $Fe_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$  ile  $3\beta$ -Asetoksi- $\Delta^5$ -doymamış steroidlerin  $\beta$ - epoksidasyonu

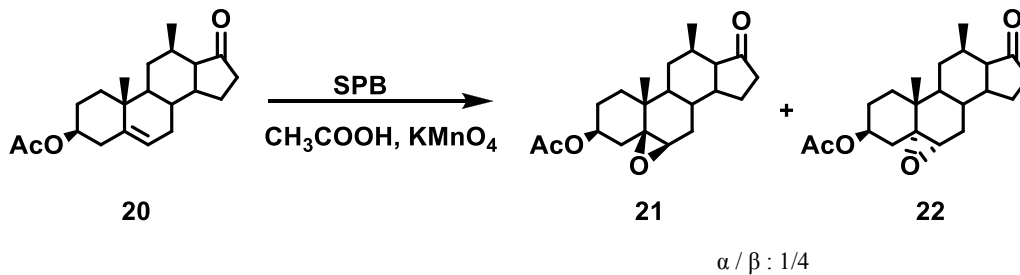
### 1.5.2.4. Sodyum perborat ile epoksidasyon ( $NaBO_3$ ile epoksidasyon)

Endüstriyel bir kimyasal olan sodyum perborat (SPB), çok ucuz ve bu nedenle çok kullanılan bir epoksidasyon reaktifidir. SPB ( $NaBO_3 \cdot nH_2O$ ,  $n=1-4$ ) epoksidasyonunda ürün olarak,  $\beta$ -epoksidin baskın olduğu  $\alpha$ - ve  $\beta$ - epoksitlerin karışımı elde edilir. SBP farklı şartlar altında okside alkenleri oksiranlara dönüştürmek amacıyla kullanılırlar. Asetik anhidrit varlığında gerçekleşen reaksiyonda ara bir geçiş hali oluşur. Epoksidasyon için hala kesin bir mekanizma bulunamamıştır. Fakat aşağıdaki gibi bir mekanizmanın olduğu düşünülmektedir (Şekil 1.12) [27].



Şekil 1.12. SPB ile epoksidasyonun reaksiyon mekanizması

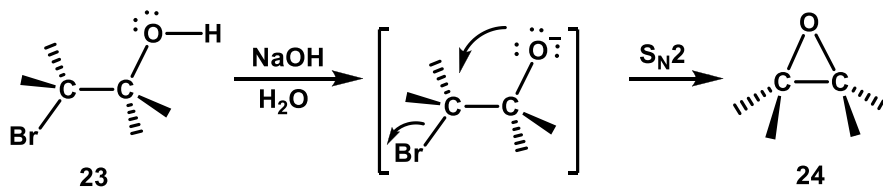
Uyanık ve arkadaşları steroidal alkenleri **20** asetik asit varlığında ve potasyum permanganat katalizörlüğünde SPB ile epoksitletirmeyi başarmışlardır. Yaptıkları bu çalışmalarda  $\beta$ -epoksitin baskın olduğu  $\alpha$ -epoksiti **21** ve  $\beta$ -epoksiti **22** elde etmişlerdir (Şekil 1.13) [28].



Şekil 1.13. 3 $\beta$ -Asetoksiandrost-5-en-17-on' un (**21**, **22**) SPB ile epoksidasyonu

### 1.5.2.5. Trans halohidrinler ile epoksidasyon

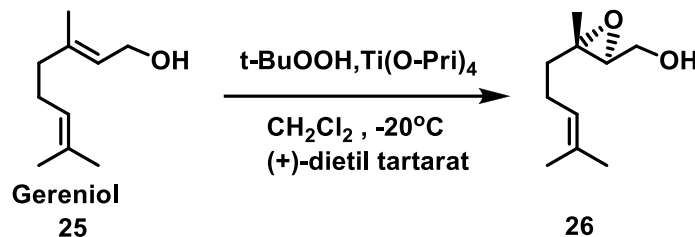
Alkenlerin sulu ortamda halojenlendirilmesi sonucunda trans halohidrinler **23** oluşur. Trans halohidrinler ise baz ile muamele edildiğinde epoksitleri **24** vermektedir. Reaksiyon klasik bir molekül içi Williamson eter sentezi şeklinde oluşmaktadır. Reaksiyonun mekanizmasını aşağıdaki gibi göstermek mümkündür (Şekil 1.14).



Şekil 1.14. Trans halohidrinlerden epoksit elde ediliminin reaksiyon mekanizması

### 1.5.2.6. Sharpless asimetrik epoksidasyonu

1980 yılında Sharpless ve arkadaşları Sharpless asimetrik epoksidasyon yöntemini önermişlerdir. Sharpless epoksidasyonu, allilik bir alkolün, bir tartarat esteri varlığında titanyum (IV) tetrapropoksit [ $\text{Ti}(\text{O-iPr})_4$ ] ve tersiyer bütül hidroperoksit [ $\text{t-BuOOH}$ ] ile muamelesi sonucu gerçekleştirilen bir reaksiyondur (Şekil 1.15) [29].



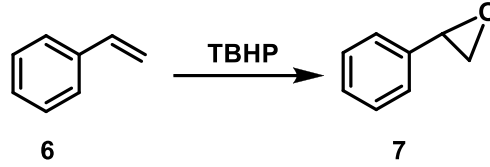
Şekil 1.15. Sharpless asimetrik epoksidasyon reaksiyonu ile epoksit oluşumu

### 1.5.3. Epoksit sentezi reaksiyonlarına bazı örnekler

Epoksitler birçok kimyasal ara ürünün üretiminde başlangıç maddesi olarak kullanıldığından, alkenlerin katalitik epoksidasyonuna olan ilgi giderek artmaktadır. Homojen katalizörlerle oldukça iyi sonuçlar elde edilmiş olmasına rağmen, epoksidasyon reaksiyonlarını oksijen ve hidrojen peroksit ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) gibi kolay bulunabilen oksidanlarla katalizlenebilen heterojen katalizörlere talep daha fazladır [30]. Epoksidasyon, bir oksijen atomunun transferi reaksiyonudur. Bunun gerçekleşebilmesi için bir oksijen kaynağına (oksidana) ihtiyaç vardır. Epoksidasyon reaksiyonlarında oksidan olarak genellikle perasitler kullanılmaktadır. Ancak perasitlerin çok pahalı ve tehlikeli olması, epoksit selektivitesini düşürerek yan ürün oluşumuna ve kirliliğe sebebiyet vermesi nedeniyle çevre dostu bir oksidan olan  $\text{H}_2\text{O}_2$ ' in epoksidasyon reaksiyonlarında kullanılması daha uygundur [31].

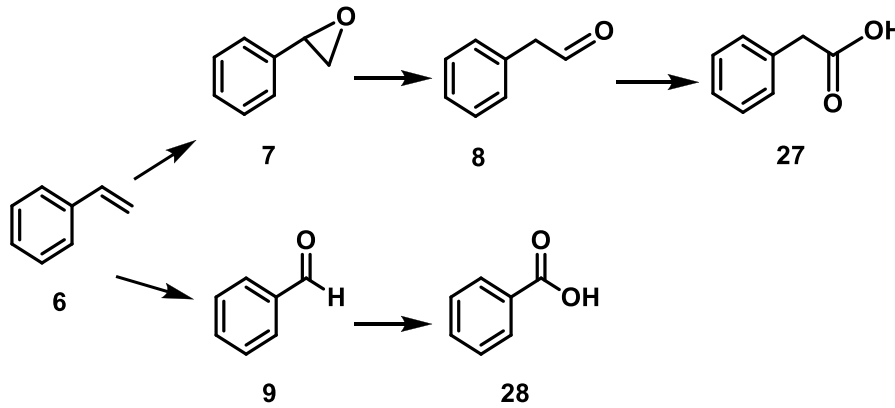
Olefinler olarak da adlandırılan alkenler molekül yapısının herhangi bir yerinde  $\text{C}=\text{C}$  ikili bağı içeren alifatik hidrokarbonlardır. Alken molekülleri birden fazla ikili bağ içerebilirler. Bu serinin ilk üyesi etilen ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ) dir. Alkenlerde  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$  ve  $\text{C}_4\text{H}_8$  bileşikler gaz,  $\text{C}_5\text{H}_{10}$  ve  $\text{C}_{18}\text{H}_{36}$  arasındaki bileşikler sıvı ve daha büyük alkenler katıdır [32]. Örneğin; Selvaraj ve arkadaşlarının stiren epoksidasyonu hakkında yaptıkları çalışmada epoksidasyon reaksiyonu ile stirenin (6) sahip olduğu

ikili bağ açılır ve oksijen atomu buraya yerleşerek epoksistireni (7) oluşturmaktadır [33]. Stiren epoksidasyonuna ait reaksiyon mekanizması Şekil 1.16'de görülmektedir (Şekil 1.16).



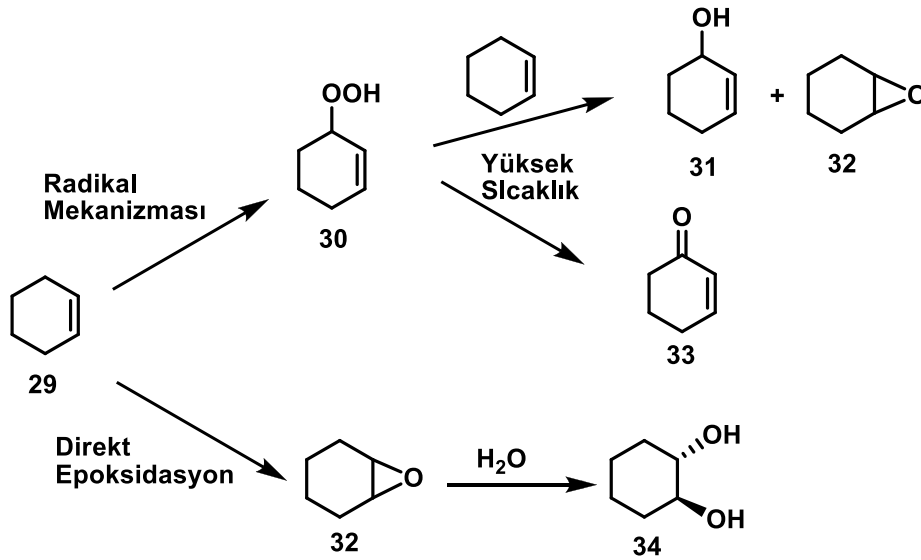
Şekil 1.16. Epoksistiren (7) oluşumu

Stiren epoksidasyonu için gerçekleşen reaksiyon mekanizması hem seri hem paralel reaksiyon şeklindedir. Stiren epoksidasyonu sonucunda oluşan tek ürün epoksistiren (7) değildir. Choudhary ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada ana ürün olan epoksistirenin (7) yanında benzaldehit (9) de oluştuğu görülmüştür. Epoksistiren (7) ve benzaldehitin (9) izomerizasyonu sonucunda da fenilasetaldehit (8), fenil asetik asit (27) ve benzoik asit (28) meydana geldiği görülmüştür [34]. Choudhary ve arkadaşlarının stirenin (6) epoksidasyonu hakkında yaptıkları çalışmaya ait reaksiyon mekanizması Şekil 1.17' de gösterilmiştir (Şekil 1.17).



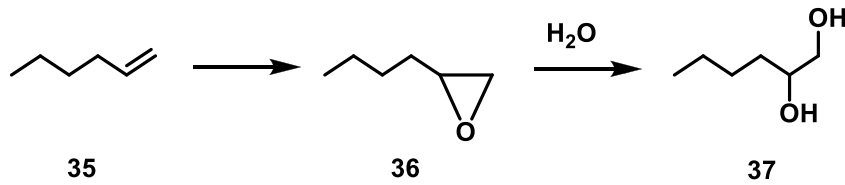
Şekil 1.17. Stirenin epoksidasyon mekanizması

Yine aynı şekilde siklohekzenin (29) epoksidasyonu sonucunda oluşan tek ürün siklohekzen oksit (32) değildir. Laha ve Kumar'ın yaptığı çalışmada siklohekzen oksit (32) yanında siklohekzenon (33), siklohekzenol (31) ve 1,2-siklohekzandiol (34) de oluştuğu görülmüştür [35]. Oki ve arkadaşlarının TiO<sub>2</sub> - SiO<sub>2</sub> karışık oksitlerinin katalizörlüğünde yaptığı siklohekzen epoksidasyonuna ait reaksiyon mekanizması Şekil 1.18'de görülmektedir (Şekil 1.18) [36].



Şekil 1.18. Siklohekzenin (29) epoksidasyon mekanizması

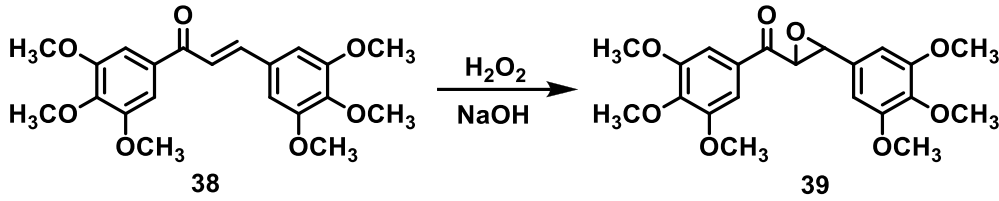
Alifatik yapıya sahip olan 1-Hekzenin (35) epoksidasyonu sonucunda da epoksit olarak 1,2-Epoksihekzan (36) oluşmaktadır. Epoksitin yanında yan ürün olarak 1,2-Hekzandiol (37) oluşmaktadır. Şekil 1.19’da 1-Hekzen epoksidasyonuna ait basit bir reaksiyon mekanizması görülmektedir (Şekil 1.19) [37].



Şekil 1.19. 1-Hekzenin (35) epoksidasyon mekanizması

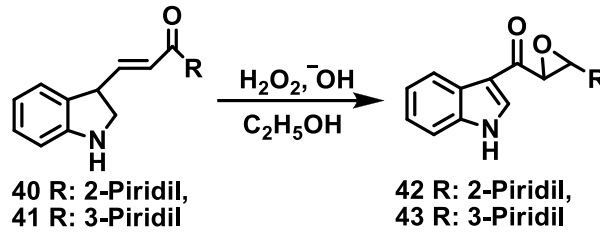
Ayrıca epoksit fonksiyonunun pek çok doğal bileşiğin yapısında esas fonksiyonel grup olarak yer aldığı ve biyolojik proseslerde önemli rol oynadığı bilinmektedir. Kalkon epoksitlerin doğada bitki flavonoidlerinin biyosentezinde ara ürün oldukları sanılmaktadır. Yapılan bir çalışmada bakteriden izole edilen bir epoksitin antibakteriyel etkiye sahip olduğu bildirilmiştir [38, 39, 40].

Kalkonların 38 olefinik bağının oksidasyonu sonucu oluşan kalkon epoksitleri 39 bazı hücre dışı çalışmalarda çeşitli biyolojik aktivite göstermiştir [41]. Nitekim son yıllarda yapılan bir çalışmada sentezlenen bir kalkon epoksitinin 39 bazı hücre dışı antikanser etkisi incelenmiştir (Şekil 1.20) [42].



Şekil 1.20. Kalkon (38) oksidasyonu

(2*E*)-3-(1*H*-indol-3-il)-1-piridin-3-ilprop-2-en-1-on (40) ve (2*E*)-3-(1*H*-indol-3-il)-1-piridin-4-ilprop-2-en-1-on (41) bileşiklerinin sulu etanollü bazik ortamda hidrojen peroksit ile muamele edilmesi sonucu iki adet yeni kalkon epoksiti 42 ve 43 sentezlenmiştir (Şekil 1.21) [43].



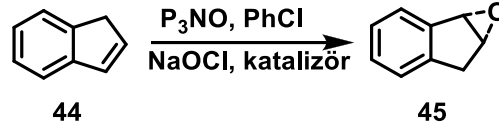
Şekil 1.21. Kalkon epoksiti sentez mekanizması

### 1.5.3.1. İndenin asimetrik epoksidasyonu

Organik sentezde ara ürünler olarak asimetrik epoksitlerin çok yönlülüğü son 20 yıl içinde bunların sentezinde önemli bir etkiye yol açtı. Örneğin, 1970' lerde Sharpless ve arkadaşları akiral epoksitlerin metal katalizör ve alkil peroksitler kullanılarak elde edilebileceğini keşfetti [44, 45]. Bu çalışmanın devamı olarak asimetrik epoksidasyonun gerçekleştirilmesinde ilk önemli adım *t*-BuOOH, Ti(O-*i*-Pr)<sub>4</sub>, ve (+)-veya (-)-dietil tartarat ile allilik alkollerin reaksiyonu sonucunda % 90'a kadar enantioselektiflerle epoksitlerin yüksek verimle elde etmeyi başaran Sharpless ve Katsuki tarafından 1980'de geldi [46]. Kısa bir süre sonra Groves kiral geçiş metali porfirin komplekslerinin % 51'e kadar enantioselektiflerle stiren epoksitlerinin mümkün olabileceğini keşfetti [47]. 1980'lerde epoksidasyon reaksiyonlarında akiral manganer salen katalizörler kullanan, Kochi ve Burrows çalışmaları üzerine devam eden çalışmalardan sonra 1990'da Jacobsen işlevselleştirilmemiş (unfunctionalized) alkenlerin kiral salen manganer katalizörler kullanılarak yüksek enantioselektiflerle ile epoksillenmiş olabileceğini yayınlamıştır [48]. Yüksek enantiyo seçiciliği, kolay



bir şekilde katalizör hazırlanması, bu tür sulu hipoklorit gibi basit oksidanlar kullanımı ve olefinlerin çok çeşitli alanlarda bu metot ile başarılı çalışması, Jacobsen katalizörünün etkili kullanılması ve kiral epoksit **45** sentezlenmesinde pratik ve yararlı oldu (Şekil 1.22) [49, 50].

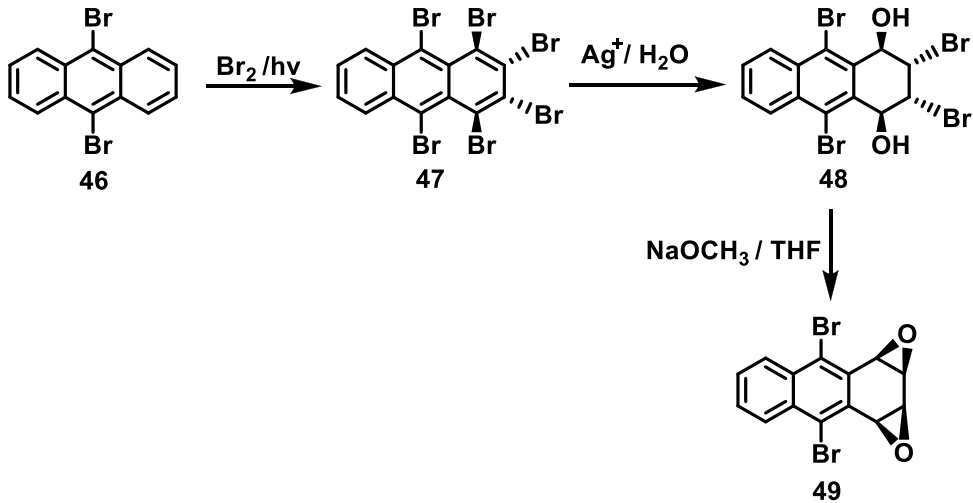


Şekil 1.22. Jacobsen katalizörü ile epoksit reaksiyonu

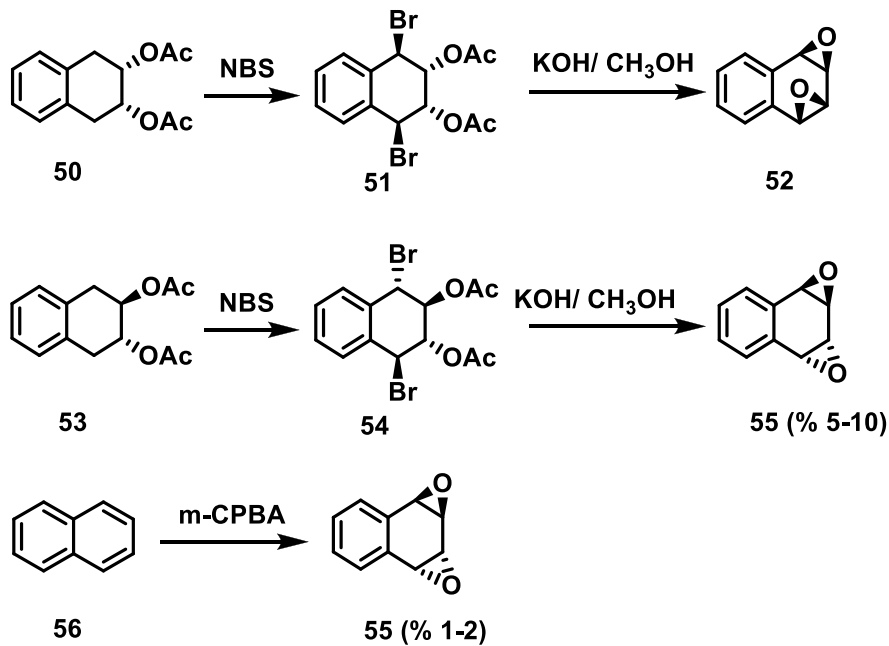
#### 1.5.4. Diepoksitlerin sentezi

Alifatik ve alisiklik diepoksitlerin sentezi için geliştirilen etkili metotlar hem teorik açıdan hem de uygulamalı kimya açısından önemlidir. Bu bileşikler ısıya dayanıklı epoksi reçineleri ve özel kauçuk üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. [51-54]. Aminoalkollerden elde edilmiş polioller ve bunların esterleri farmakoloji, parfümeri ve kozmetik sanayinde [55, 56], ayrıca boya ve vernik malzemelerinin üretiminde yaygın kullanılmaktadır [57].

Çakmak ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, geliştirdikleri fotobromlama düzeneğini kullanarak 9, 10-dibromantrasenin (**46**) brom molekülü ile reaksiyonu ile heksabromür **47** elde etmişlerdir. Hekzabromürün **47** gümüş destekli hidrolizi ile dihidroksi **48** oluşmuştur. Bu bileşiğin, NaOCH<sub>3</sub> bazı ile muamelesi sonucunda diepoksite **49** dönüşümü sağlanmıştır (Şekil 1.23) [58].

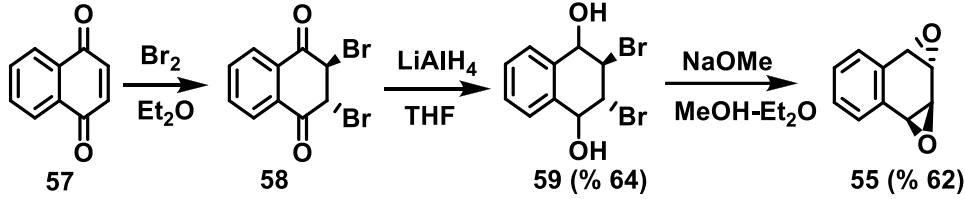
Şekil 1.23.  $\text{NaOCH}_3/\text{THF}$  çözücü karışımında diepoksit reaksiyonu

Yapılan bir başka çalışmada ise dioksit sentezi için çıkış bileşiği olarak bisbromasetat **51** kullanıldığında sin **52** ve anti **55** diepoksitler düşük verimle (% 5-10) oluşurken naftalinin **56** metakloroperbenzoik asit ile tepkimesinden de anti diepoksinaftalin **55** (% 1-2) elde edildiği görülmüştür (Şekil 1.24) [60].

Şekil 1.24.  $\text{KOH}/\text{CH}_3\text{OH}$  ve m-CPBA ile diepoksit reaksiyonu

Bir başka çalışmada ise aromatik polisiklik hidrokarbonların metabolizmasında oluşan ürünler ve mekanizmalarının aydınlatılması için naftalin diepoksidin **55** reaksiyonları incelenmiştir. 1,4-naftakinondan **57** rasemik trans dioldibromür **59** (%)

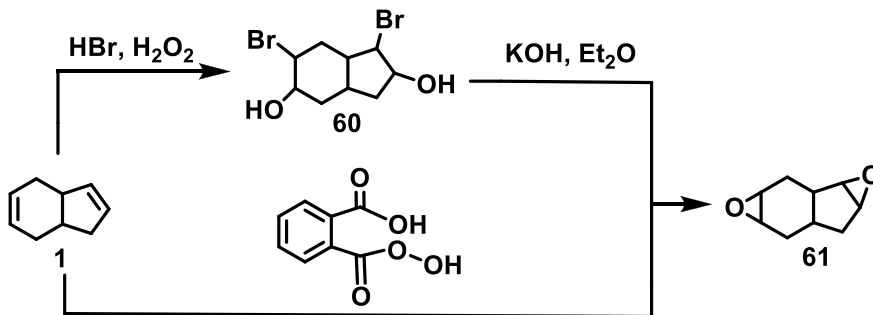
64) elde edilmiştir. 1,4-naftakinonun **57** Et<sub>2</sub>O'de aşırı brom ile etkileştirilmesi sonucu oluşan kararsız trans-2,3-dibromür **58** THF içerisinde LiAlH<sub>4</sub> ile indirgenmesi sonucu trans-dioldibromür **59** elde edilmiştir. Elde edilen dioldibromür **59** MeOH-Et<sub>2</sub>O çözücü ortamında NaOMe ile etkileştirilmesi sonucu (oda sıcaklığı, 6 saat) anti-naftalin 1,2:3,4-dioksit **55** elde edilmiştir (Şekil 1.25), [61].



Şekil 1.25. MeOH-Et<sub>2</sub>O çözücü karışımında diepoksit reaksiyonu

#### 1.5.4.1. Tetrahidroindenin (1) epoksitleme reaksiyonları

Literatürde tetrahidroindenden (1) iki farklı yöntem ile epoksit sentezlendiği görülmüştür. Bunlardan birisi Kh. M. Alimardanov ve arkadaşları hidrojen peoksit içerisinde hidrojen halojenür kullanarak halohidrin **60** sentezlemiştir. Oluşan halohidrin organik çözücü içerisinde inorganik bir bazla etkileştirilerek epoksit **61** dönüştürülmüştür (Şekil 1.26) [62]. Diğer çalışmada ise Sergiy I. Okovytyy ve arkadaşları monoperoksifalik asit kullanarak tetrahidroindeni (1) epoksit **61** dönüştürmüşlerdir. Söz konusu çalışmada üç farklı ürün izole etmişlerdir. Bu ürünlerden birinin iki izomer olduğu, diğerinde farklı bir izomer olarak elde edildiği rapor edilmiştir. Her bir ürünün ayrı ayrı NMR incelemesi hem teorik hem de deneysel olarak yapılmıştır (Şekil 1.26) [63-69]. İki literatürün verdiği NMR sonuçları incelendiğinde farklılıkların olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 1.26. Farklı yöntemlerle diepoksit sentezi

### 1.5.5. Epoksitli Bileşiklerin Önemi

Kimya sanayinin hızlı gelişimi sonunda asitler, alkoller, polimerler, reçineler, yakıtlar, yağlar gibi kimyasal maddelerle birlikte epoksit bileşikleri üretilmektedir. Örneğin sanayide oldukça geniş bir kullanım alanı olan etilen oksit bileşiğini ele alırsak bu bileşik birçok organik ve polimer bileşiğinin eldesinde kullanılmaktadır.

Epoksit bileşiklerinin ilk üyesi olan etilen oksitten, sanayide farklı amaçlar için kullanılan aşağıdaki bileşikler sentezlenebilmektedir.

1. Etilen oksitin az miktarda katalizör olarak kullanılan asitlerin beraberinde metil veya etil alkolle birleşerek monometil asetat veya monoetil asetat eterlerini oluşturmaktadır. Bu bileşikler birçok asetil- ve nitro selülozlar ve diğer polimerlerin çözücüsü olarak kullanılmaktadır.
2. Etilen oksit katalizör olarak sülfürik asit, fosforik asit vb. diğer asitler ortamında su ile kolayca hidratlaşarak etilen glikole dönüşebilir. Etilen glikol sanayide antifiriz ismi ile kullanılmaktadır. Yine etilen glikol soğutucu sisteminde metilamini absorplamak için kullanılır.
3. Etilen oksitin organik asitlerle reaksiyonlarından onun monoesteri elde edilmektedir. Asitler yerine asit anhidritler kullanıldığında etilen glikolün dietil esteri sentezlenir. Etilen oksitin büyük moleküllü alifatik ve aromatik diasitler ile kondensasyonundan suni lifler ve katkı maddeleri elde edilir.
4. Etilen oksitin sulu amonyak ile reaksiyonundan mono-, di- ve trietanolanlar sentezlenir. Bu bileşiklerin karışımlarının fabrikalarda gazların temizlenmesinde, spesifik sabunların sentezinde, emülgatör yapılmasında, patlayıcı maddelerin imalatında veya birçok ilaç sentezinde kullanıldığı bilinmektedir.
5. Etilen oksit siyanür asiti ile birleşerek siyanürhidrin verir. Bu madde poliakrilatın sentezinde hammadde olarak kullanılmaktadır.
6. Etilen oksit, katalizör varlığında hidrojenlendiğinde etil alkole dönüşür.
7. Etilen oksitin katalitik dimerleşmesinden dioksan elde edilir.
8. Epoksit grubu içeren birçok feromon bileşikleri tespit edilmiştir.
9. Etilen oksit ve benzenin  $AlCl_3$  katalizörlüğünde reaksiyonundan parfümeride esans maddesi olarak kullanılan fenil etanol (gül yağı) elde edilir [70].

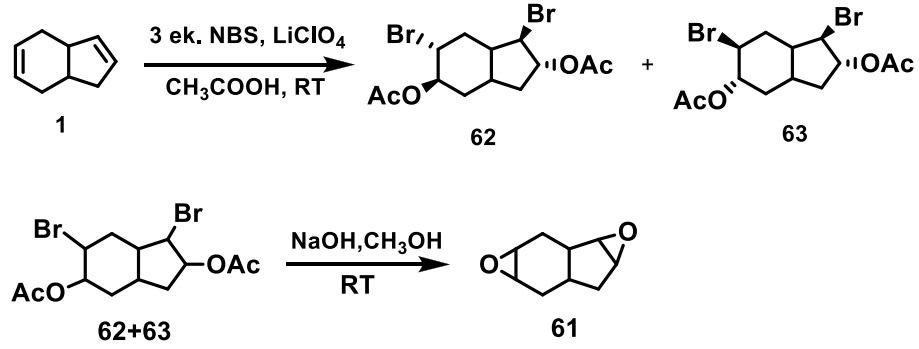
Epoksit bileşikler polimer ve ilaç sanayisinde, biyolojik-fizyolojik aktif maddelerin eldesinde vb. çok geniş alanlarda kullanılmaktadır [71].

Epoksit içeren bileşikler günlük hayatta kullanılan birçok maddenin içeriğinde de bulunurlar. Doğal veya yapay kaynaklı olabilen epoksit içeren bileşikler vücuda alındığında bir takım biyokimyasal tepkimelerle suda çözünürlüğü yüksek moleküllere çevrilirler [72, 73]. Epoksitler hücre ve dokularda epoksit içeren bileşiklerin biyodönüşümü esnasında veya endojen olarak oksidatif metabolizma sırasında açığa çıkan oksijen atomlarının farklı dizilimleri ile oluşurlar. Epoksitler endojen veya eksojen kaynaklıdır. Kimyasal olarak reaktif ve sulu ortamda stabil olmayan moleküllerdir. Fizyolojik pH'da birçok epoksit yüksek aktivite göstermez ve hücre için akut bir tehlike değildir. Ancak suyun katalitik olarak eklenmesi ile, epoksitlerin lipofilik ve son derece elektrofilik özellikte olmaları nedeniyle, vücuttan atılımları önemlidir. Epoksitler reaktivitelerinden dolayı nükleik asitlerin yapısını meydana getiren bazların amino gruplarına ya da azot atomlarına bağlanma eğilimindedirler. Yani epoksitlerin biyodönüşümü hemen gerçekleşmez ise DNA ve proteinlere hücum ederek mutajenik, toksik ve karsinojenik etki oluşturabilirler [74].

### 1.6. Çalışmanın Önemi, Amacı ve Kapsamı

Bu çalışmamızda 3a,4,7,7a-tetrahidro-1*H*-inden'in (**1**) asit eşliğinde NBS ile brominasyonu gerçekleştirilerek diepoksit **61** ürünü etkin bir şekilde sentezlenerek literatürde verilen NMR değerleri ile karşılaştırılarak yapıyı net bir şekilde analiz etmek amaçlanmıştır.

Çalışmamızda 3a,4,7,7a-tetrahidro-1*H*-inden'den (**1**) diepoksit **61** oluşturmak için en uygun brominasyon metodu araştırılarak diepoksitlerin diğer türevlerine geçişini sağlayacak kısa, kolay ve ekonomik bir yöntem belirlenmiştir. 3a,4,7,7a-tetrahidro-1*H*-inden (**1**) için planladığımız reaksiyon zinciri ve sentezlenmesi hedeflenen ürünler Şekil 1.27'de gösterilmiştir.



Şekil 1.27. 3a,4,7,7a-tetrahidro-1H-inden'den (**1**) diepoksit **61** eldesi için sentez şeması

Bu çalışmada tetrahidroinden (**1**) ilk önce asidik ortamda NBS ile bromlanarak dibromdiasetat **62** ve **63** bileşikleri sentezlendi. Bu bileşikler literatürde öğrenildiği gibi organik çözücü içerisinde hidroksitli bazlarla etkileştirilerek diepoksite **61** dönüştürüldü. Diepoksitin **61** NMR analiz sonuçları literatürde verilen ve farklı yöntemlerle sentezlenen diepoksitlerle mukayese edilerek yapıları karakterize edildi. Böylece diepoksitlerin sentezi için farklı bir yöntem geliştirilmesinin yanı sıra ilgili bileşiklerin yapıları da aydınlatılmıştır.

## **BÖLÜM 2. MATERYAL VE METOT**

### **2.1. Materyal**

#### **2.1.1. Çözücüler ve kimyasallar**

Deneylerde kullanılan çözücülerin ve kimyasalların hemen hemen tamamı yurt dışından satın alınmak suretiyle temin edilmiştir. Çalışmamızda Merck, Alfa Aesar, Fluka ve Aldrich marka kimyasal reaktif ve kurutucular kullanılmıştır. Sentezlerde ve kristallendirmelerde de 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.

Çalışmada aseton, asetik asit, diklorometan, karbon tetraklorür, kloroform, hekzan, dietil eter, metanol ve tetrahidrofuran (THF) çözücülerini kullanılmıştır.

Çalışmada NBS, SiO<sub>2</sub>, LiClO<sub>4</sub>, NaOCH<sub>3</sub>, NaOH, CH<sub>3</sub>OH asit gibi kimyasallar ve CaCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gibi kurutucular kullanılmıştır.

#### **2.1.2. Saflaştırma**

Deneyde kullanılan tüm çözücülerin saflaştırma işlemleri literatürde belirtildiği gibi modern yöntemlerle yapıldı [75].

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 alınmış ve reaksiyonlar etkin çeker ocakta gerçekleştirilmiştir.

Reaksiyonlarda ve kristallendirme işlemlerinde mutlak olarak saf olan ve yurt dışından temin edilen eter ve hekzan kullanılmıştır. Kolon ve ekstraksiyon işlemlerinde ise teknik metilen klorür, etil asetat ve hekzan kullanılmıştır.

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

### **2.1.3. Kromatografik yöntemler**

Ayırma ve saflaştırma işlemlerinde çoğunlukla klasik kolon kromatografisine müracaat edilmiştir. Dolgu maddesi olarak Merck markalı silikajel 60-230 mesh kullanılmıştır. Kolon kromatografisinde yürütücü olarak hekzan-etilasetat, hekzan-metilen klorür, karışımlarından yararlanılmıştır. Epoksit bileşiklerinin ayrılmasında ise bazik alüminyum oksit (Grade I) kullanılmıştır.

### **2.1.4. 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 Prestige 21 FT-IR spektroskopisinden kaydedilmiştir.

### **2.1.5. 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.



### 2.1.6. Rotari evaporatör

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

### 2.1.7. Hassas terazi

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

## 2.2. Metot

### 2.2.1. Dibromdiasetat reaksiyonu

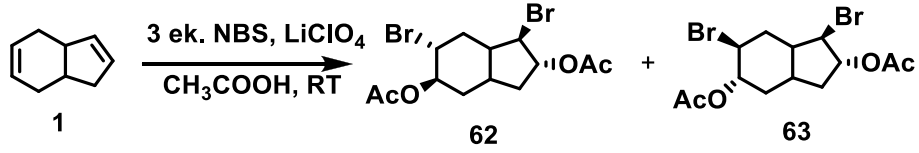
Çift boyunlu reaksiyon balonuna tetrahidroinden (**1**), NBS ve LiClO<sub>4</sub> asetik asit içerisinde etkileştirilmiştir. Reaksiyon balonu ışık almaması için alüminyum folyo ile sarılmıştır. İki gün oda sıcaklığında karışmasına izin verilen reaksiyon çözeltisi ekstraksiyonla organik çözüme alınmıştır. Ayrılan organik faz kurutulduktan sonra çözücü rotari evaporatörde uzaklaştırılmıştır. Ürün karışımı silikajel kolonunda ayırmaya tabi tutulmuştur.

### 2.2.2. Epoksidasyon reaksiyonu

Dibromdiasetat ürünleri **62** ve **63** ile potasyum hidroksit, KOH, (sodyum hidroksit, NaOH) organik çözücü içerisinde (THF veya CH<sub>3</sub>OH, MeOH) oda sıcaklığında 24 saat tepkimeye bırakılmıştır. Ham ürün ekstraksiyon edildikten sonra bazik alümina ile ayırma ve saflaştırma işlemi yapılmıştır.

## BÖLÜM 3. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

### 3.1. Dibromdiasetat 62 ve 63 Reaksiyonu



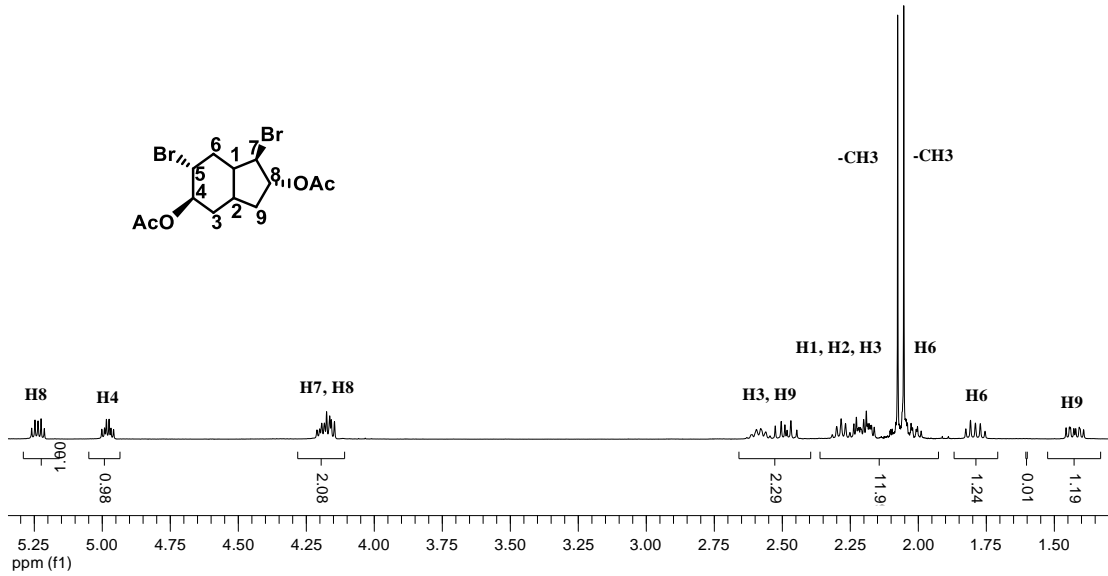
Şekil 3.1. Dibromdiasetat (62 ve 63) sentezi

Asetik asit (CH<sub>3</sub>COOH, 15 mL) ihtiva eden ve alüminyum folyo ile sarılı çift boyunlu dibi yuvarlak reaksiyon balonuna (50 mL), 3a,4,7,7a-tetrahidro-1-*H*-inden (THI) (1), (0,84 g, 7 mmol), NBS (3,57 g, 21 mmol) ve LiClO<sub>4</sub> (0,2 g) ilave edildi. Manyetik karıştırıcı üzerinde 48 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Başlangıçta sarı renkli olan reaksiyon karışımı önce açık kahverengi, kahverengi ve siyaha dönüştüğü gözlemlendi. Reaksiyon karışımı 250 mL' lik erlene alındı. Üzerine doymuş NaHCO<sub>3</sub> (100 mL) çözeltisi yavaş yavaş dikkatlice ilave edilerek karışım ayırma hunisine (250 mL) aktarıldı. Karışım, dietil eter (3x35 mL) ile ekstrakte edildi. Organik faz Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinden kurutuldu ve organik çözücü rotari evaporatörde uzaklaştırıldı. Kahverengi yoğun sıvımsı bir karışım elde edildi. Ham ürünün <sup>1</sup>H-NMR incelemelerinde iki ürün olduğu belirlendi (2,41 g, elde edilen verim % 86). Ham ürün klasik kolon kromatografisi ile saflaştırmaya tabii tutuldu.

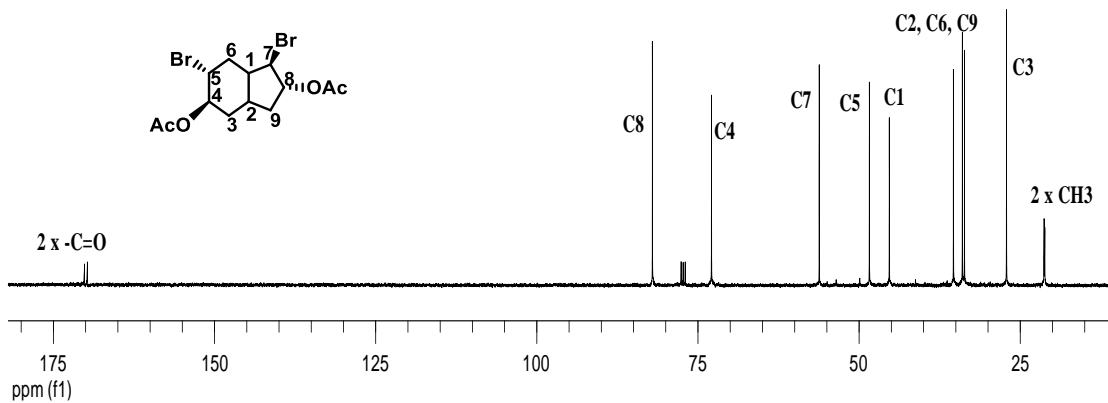
Kolonda dolgu maddesi olarak silikajel 60 (125 g, 70 -230 mesh) ve yürütücü olarak da hekzan:etilasetat (10:1) karışımı kullanıldı. Her biri 25 mL olan 40 fraksiyon alındı. İlk 9 fraksiyonda madde görülmez iken 10'uncu fraksiyondan itibaren ilk maddenin geldiği görüldü. Belli aralıklarla TLC ve NMR incelemeleri sonucunda 15-

20'nci fraksiyonlar arasında (**62**) maddesi saf olarak izole edildi (0,41 g, izole edilen verim % 43).

(1R,2R,5R,6R)-1,6-dibromoktahidro-1H-inden-2,5-diasetat (**62**): Yağmsı sarı sıvı elde edildi.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ );  $\delta_{\text{H}}$  5,27-5,21 (m, 2H), 5,01-4,96 (m, 2H), 4,22-4,15 (m, 2H), 2,63-2,44 (m, 3H), 2,33-2,05 (m, 3H), 1,98-1,75 (m, 2H), 1,47-1,39 (m, 2H), 1,25-0,8 (m, 2H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ );  $\delta_{\text{C}}$  170,04; 169,59; 81,96; 72,83; 56,38; 48,63; 45,28; 35,18; 33,93; 33,72; 27,21; 21,29; 21,19. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ); 2941, 2254, 1732, 1435, 1365, 1228, 1209, 1043, 1022, 906, 727, 648.



Şekil 3.2. Dibromdiasetat **62** ürününün  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



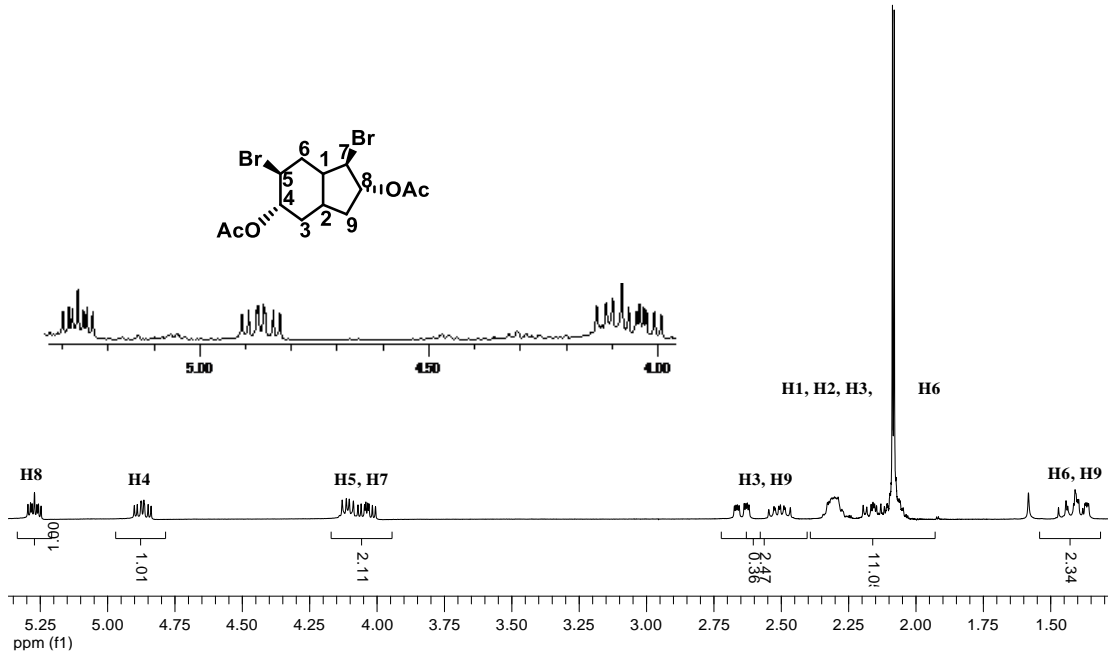
Şekil 3.3. Dibromdiasetat **62** ürününün  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektrumu

Dibromdiasetat **62** ürününün  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu 8 adet multiplet sinyal grubunu ihtiva etmektedir.  $\delta_{\text{H}}$  5,27-5,21 ( $J=4,68$  Hz) ile  $\delta_{\text{H}}$  5,01-4,96 ( $J=4,1$  Hz) aralığındaki multiplet sinyallerin önerilen yapıdaki asetat gruplarının bağlandığı sırasıyla C8 ve

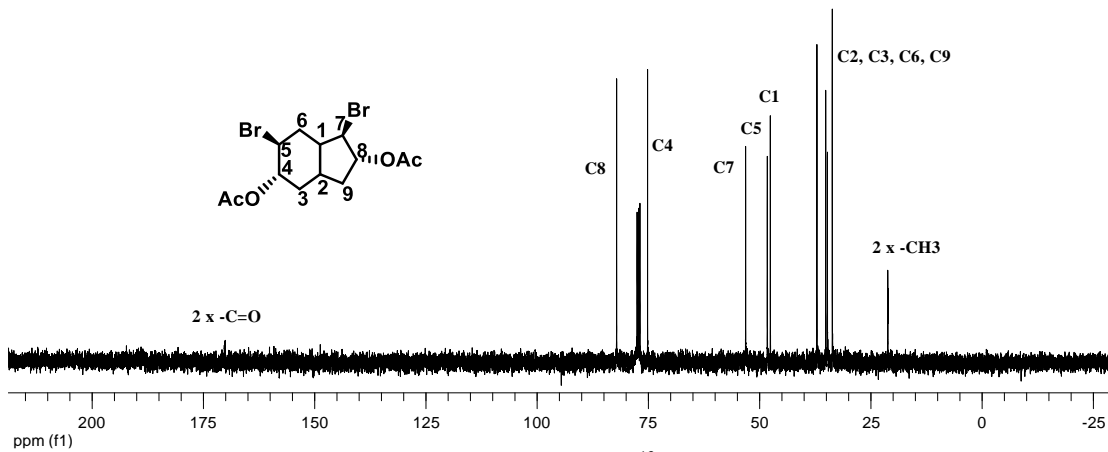
C4 karbonlarını ihtiva ettiği proton sinyalleri olarak görülmektedir.  $\delta_H$  4,22-4,15 aralığındaki bromların bağlı olduğu karbon atomları olan C5 ve C7 protonlarına ait olduğu düşünülmektedir (Şekil 3.2). Yapının  $^{13}C$ -NMR spektrumunda 170,0 ve 169,6'da 2 adet asetat grubunun karboksil karbonları ile toplam 13 adet karbon sinyali yapı ile tam uyum sağlamaktadır (Şekil 3.3).

Yağimsı sarımsı sıvı madde kolonda 21-24. fraksiyonlar arasında görülmedi. 25-36. fraksiyonlar arasında dibromdiasetat **63** maddesinin geldiği  $^1H$ -NMR ile belirlendi. Beyaz renkli ve yoğun dibromdiasetat **63** maddesi oda sıcaklığında birkaç saat içinde kristallenmeye başladı. Daha sonra kristallendirme işlemi için dibromdiasetat **63** maddesine hekzan-eter karışımı eklenip gün boyunca oda sıcaklığında bekletilip bir gece buzdolabına konuldu. Bir gece sonunda temiz beyaz iğnemsiz kristallerin oluştuğu görüldü (0,41 g, izole edilen verim % 43). Elde edilen maddenin hem  $^1H$ -NMR hem de  $^{13}C$ -NMR spektrumları ve erime noktası literatürdeki sonuçlarla karşılaştırıldı.

(1R,2R,5S,6S)-1,6-dibromoktahidro-1*H*-inden-2,5-diasetat (**63**): Kolon kromatografisiyle izole edildiğinde beyaz şeffaf sıvı haldeydi. Kristallendirilmeye bırakıldığında beyaz renkli iğnemsiz temiz kristaller halinde elde edildi. E.N. 85-86°C.  $^1H$ -NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ );  $\delta_H$  5,29-5,23 (m, 2H), 4,90-4,82 (m, 2H), 4,13-3,99 (m, 2H), 2,67-2,60 (m, 3H), 2,53-2,44 (m, 3H), 2,33-2,20 (m, 2H), 2,19-2,01 (m, 2H), 1,74-1,35 (m, 2H).  $^{13}C$ -NMR (75 MHz,  $CDCl_3$ );  $\delta_C$  170,33; 170,15; 82,15; 75,20; 53,13; 48,30; 47,61; 37,14; 35,15; 34,83; 33,68; 21,25. IR ( $cm^{-1}$ ); 2983, 2935, 2868, 1737, 1726, 1448, 1427, 1377, 1361, 1303, 1273, 1228, 1192, 1155, 1130, 1114, 1043, 1024, 975, 954, 927, 896, 858, 827, 815, 781, 734, 709, 640.

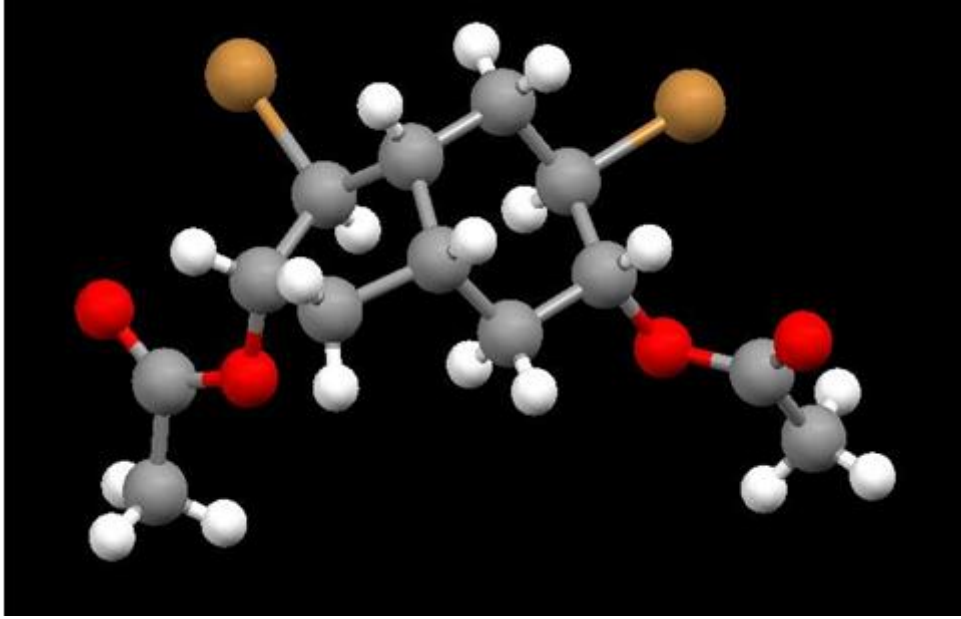


Şekil 3.4. Dibromdiasetat **63** ürününün <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



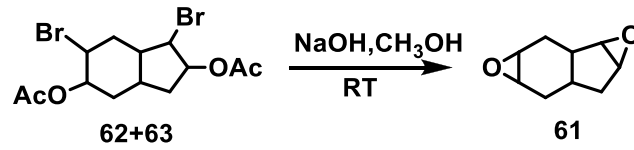
Şekil 3.5. Dibromdiasetat **63** ürününün <sup>13</sup>C-NMR Spektrumu

Dibromdiasetat **63** ürününün <sup>1</sup>H-NMR spektrumu 8 adet multiplet sinyal grubunu ihtiva etmektedir. 5,29-5,23 ( $J= 4,1$  Hz) ile 4,90-4,82 ( $J= 4,4$  Hz) aralığındaki multiplet sinyallerin önerilen yapıdaki asetat gruplarının bağlandığı sırasıyla C8 ve C4 karbonlarını ihtiva ettiği proton sinyalleri olarak görülmektedir.  $\delta_H$  4,22-4,15 aralığındaki bromların bağlı olduğu karbon atomları olan C5 ve C7 protonlarına ait olduğu düşünülmektedir (Şekil 3.4). Yapının <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda 170,3 ve 170,1'de 2 adet asetat grubunun karboksil karbonları ile toplam 13 adet karbon sinyali yapı ile tam uyum sağlamaktadır (Şekil 3.5). Yapılan X-ray analizi neticesinde molekülün tam yapısı aydınlatılmış olup NMR yapı analizlerini tam olarak desteklemektedir (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. Dibromdiasetat **63** ürününün X-Ray spektrumu

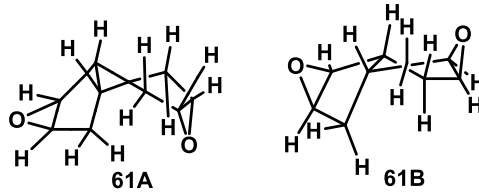
### 3.2. Epoksidasyon reaksiyonu



Şekil 3.7. Diepoksit **61** sentezi

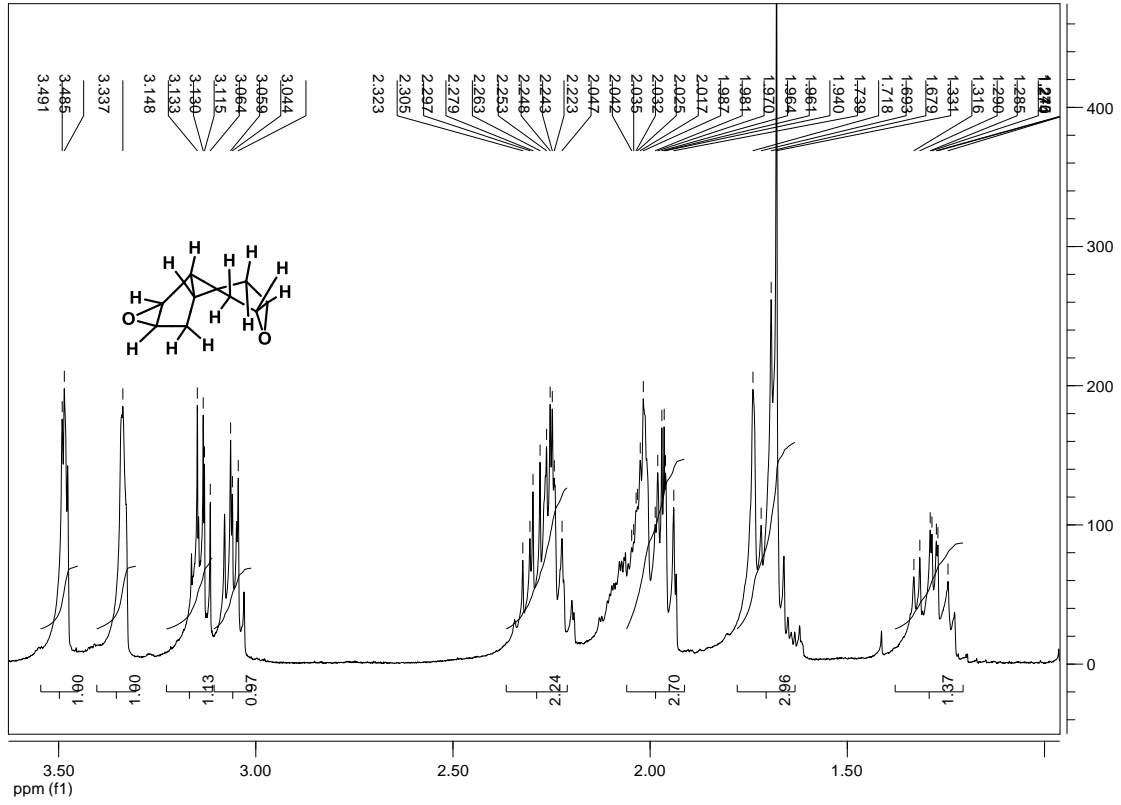
Dibromdiasetat karışımı (**62** ve **63**) (0.6 g) çift boyunlu dibi yuvarlak bir balona (50 ml) tartılarak ve 25 mL metil alkol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) içerisinde çözüldü. Üzerine 1,5 g NaOH eklendi ve reaksiyon karışımının manyetik karıştırıcı üzerinde 48 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. 48 saat sonra reaksiyona son verildi (Şekil 3.7). Başlangıçta sarı renkli olan reaksiyon karışımı önce açık kahverengi, kahverengi ve siyaha dönüştüğü gözlemlendi. Reaksiyon karışımı 250 mL' lik erlene alındı. Üzerine saf su (25 mL) eklenerek karışım ayırma hunisine (250 mL) aktarıldı. Karışım, diklorometan ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) (3x35 mL) ile ekstrakte edildi. Organik faz  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  üzerinden kurutuldu ve organik çözücü rotari evaporatörde uzaklaştırıldı. Ham ürünün  $^1\text{H-NMR}$  incelemelerinde iki ürün olduğu belirlendi. Ham ürün klasik kolon kromatografisi ile saflaştırmaya tabii tutuldu (0,19 g, % 86 elde edilen verim).

İlk olarak silikajel dolgulu kolonda madde izole edilmeye çalışıldı. Silikajel kolon sonucunda maddenin bozulduğu ve ayrılmadığı görüldü. Bunun üzerine bazik alümina kullanılarak kolon kromatografisi yapıldı. Kolonda dolgu maddesi olarak bazik alümina (Grade 1, 90 g) ve yürütücü olarak da hekzan kullanıldı. Bazik alümina (90 g) 25 mL saf su ile ıslatılıp ağzı kapalı bir kaptaki suyu emmesi ve kurumaması için hızlı ve etkili bir şekilde çalkalandı. Bu işleminden geçirilen bazik alümina ile kolon dolduruldu. Temiz ve kolay bir şekilde maddeyi izole edebilmemiz için kolon doldurulurken cam çubuk ve vakum ile sıkıştırıldı. Kolona 0.19 g madde tatbik edildi. 10 mL'lik 30 fraksiyon alındı. 7-15. fraksiyonlar arasında diepoksit **61A** (0.09 g, izole edilen verim % 41), 18-21. fraksiyonlar arasında diepoksit **61B** saf olarak elde edildi (0,05 g, izole edilen verim % 23) (Şekil 3.8). Elde edilen maddenin hem  $^1\text{H-NMR}$  hem de  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumları literatürdeki sonuçlarla karşılaştırıldı.



Şekil 3.8. Diepoksit **61A** ve **61B** ürünleri

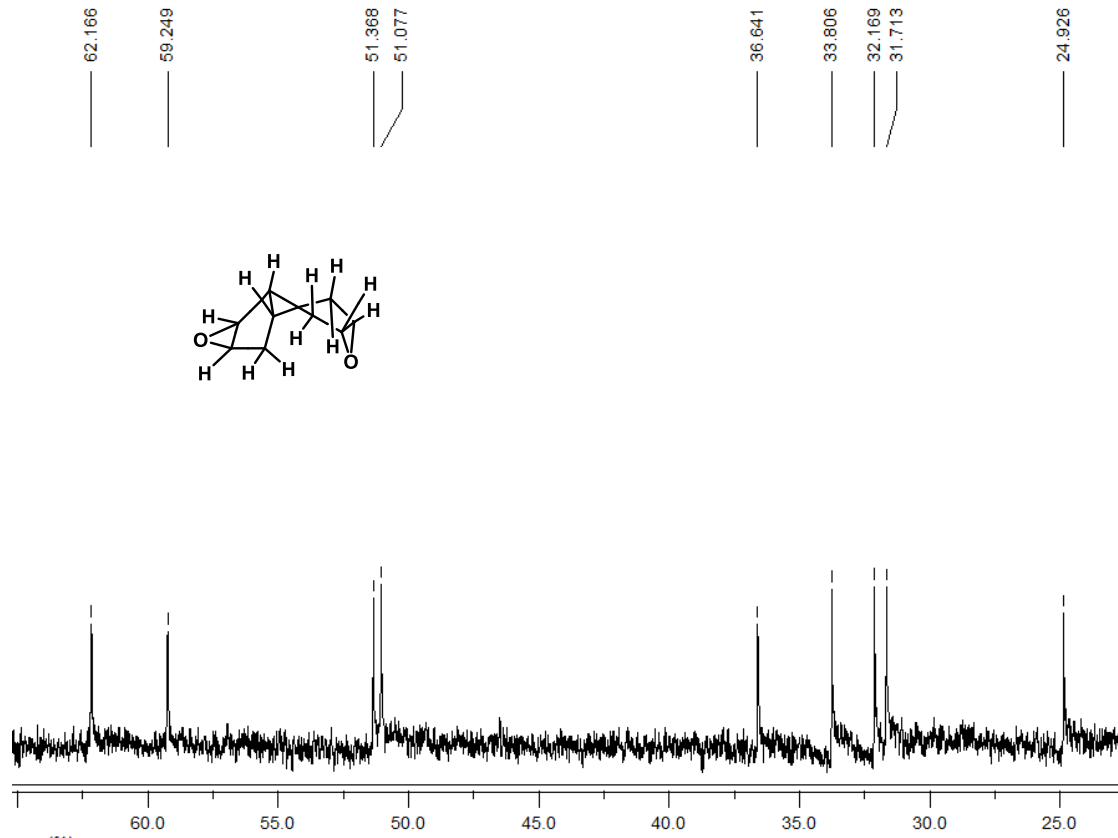
3,4,7,8-diepoksibisiklo[4.3.0]nonan (**61A**): Kahverengi yağimsı sıvı olarak elde edildi.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ );  $\delta_{\text{H}}$  3,78-3,30 (m, 1H), 3,29-3,17 (m, 1H), 3,16-3,02 (m, 2H), 2,34-2,17 (m, 2H), 2,15-2,05 (m, 2H), 2,03-1,80 (m, 2H), 1,77-1,48 (m, 2H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ );  $\delta_{\text{C}}$  62,17; 59,25; 51,37; 51,08; 36,64; 33,81; 32,17; 31,72; 24,93. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ); 3007, 2926, 2862, 1734, 1637, 1456, 1419, 1398, 1340, 1327, 1288, 1226, 1165, 1116, 1080, 1041, 1026, 987, 975, 925, 906, 846, 819, 796, 761, 655.



Şekil 3.9. Diepoksit ürününün **61A**  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

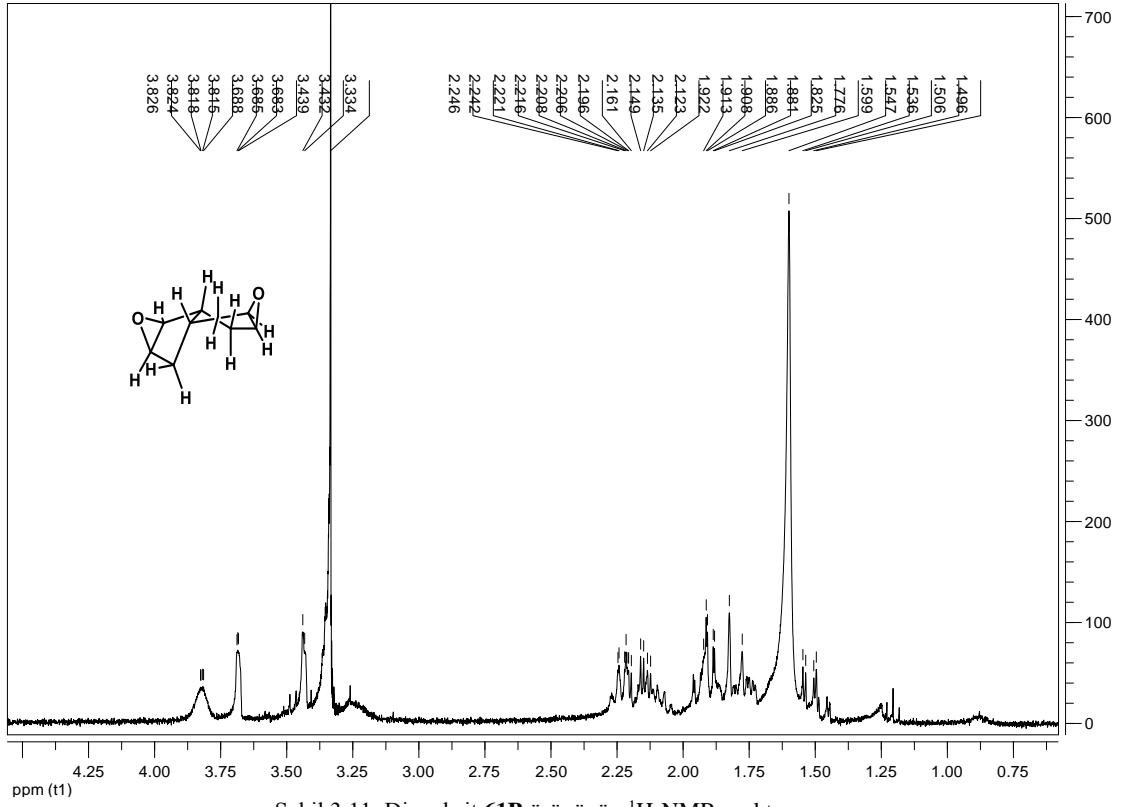
Diepoksit **61A** ürününün  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu 12 adet multiplet sinyal grubunu ihtiva etmektedir (Şekil 3.9). Başlangıç maddesinin (**62** ve **63**)  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumunda görülen 170,3 ve 170,1'de 2 adet asetat grubunun karboksil karbon sinyallerin kaybolduğu görülmüş ve toplam 9 adet karbon sinyali yapı ile tam uyum sağlamaktadır (Şekil 3.10).



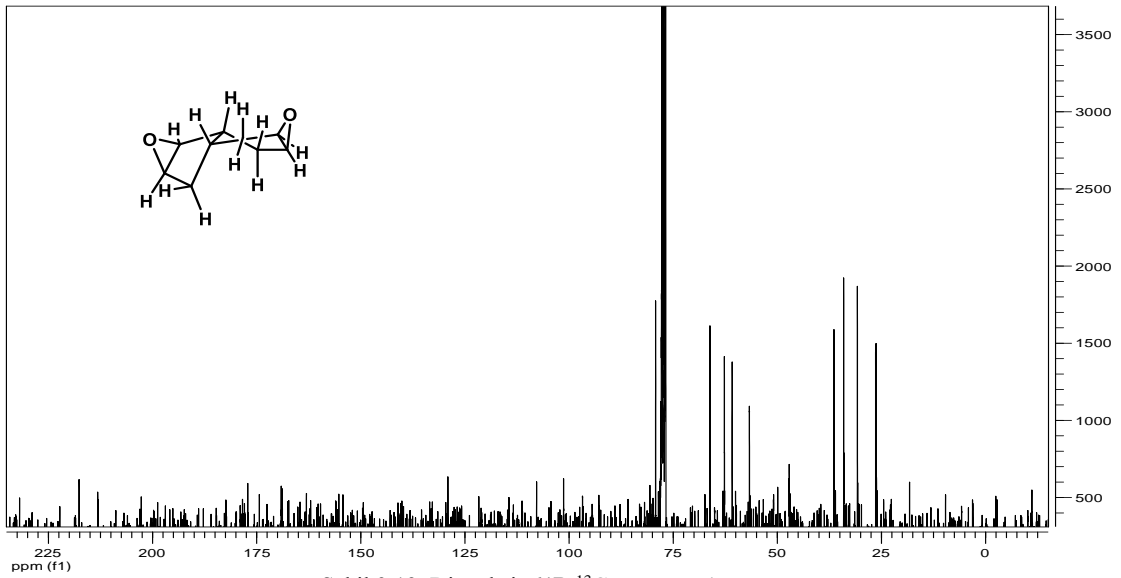


Şekil 3.10. Diepoksit **61A** ürününün  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

3,4,7,8-diepoksibisiklo[4.3.0]nonan (**61B**): Kahverengi yağimsı sıvı olarak elde edildi.  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ );  $\delta_{\text{H}}$  3,81-3,68 (d, 2H), 3,48-3,33 (m, 2H), 3,28-3,09 (m, 2H), 2,27-2,04 (m, 2H), 1,96-1,90 (m, 2H), 1,88-1,18 (m, 2H),  $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ );  $\delta_{\text{C}}$  66,16, 62,70, 60,82, 56,70, 47,13, 36,40, 34,08, 30,76, 26,40. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ); 3452, 3022, 2927, 2872, 2823, 2364, 2324, 2100, 1739, 1647, 1558, 1541, 1463, 1436, 1363, 1340, 1296, 1228, 1099, 1024, 977, 893, 846, 748, 653.



Şekil 3.11. Diepoksit **61B** ürününün  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



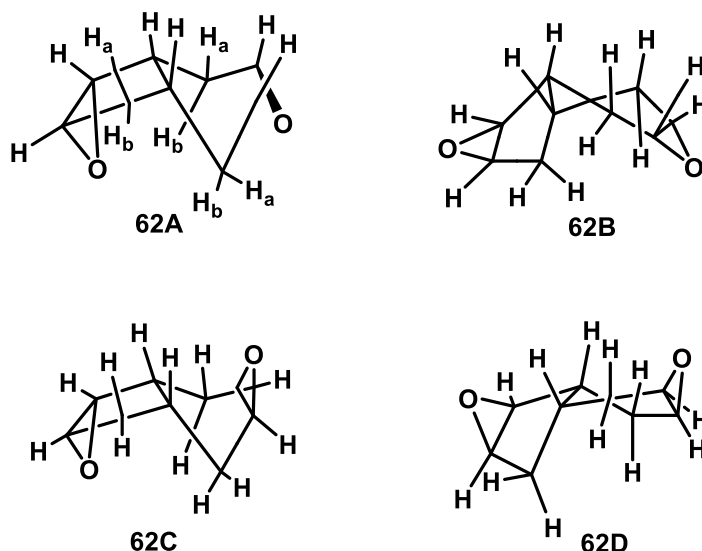
Şekil 3.12. Diepoksit **61B**  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu

Yapılan bu çalışmalar sonucunda elde ettiğimiz diepoksit **61A** ve **61B**'nin yapıları literatürde verilen  $^{13}\text{C-NMR}$  değerleri ile karşılaştırıldı (Tablo 3.1).

Tablo 3.1. Diepoksit ürünlerinin  $^{13}\text{C}$ -NMR değerleri ( $F_{A,B}$ : A, B ürün fraksiyonu)

Atom	Teorik				Deneysel			Bizim çalışmamız	
	62A	62B	62C	62D	IF <sub>A</sub>	IF <sub>B</sub>	II	Diepoksit 61A	Diepoksit 61B
C1	29,3	25,9	27,6	26,6	22,8	28,2	22,7	24,9	26,3
C2	36,7	26,3	34,0	26,7	28,3	28,1	24,5	31,7	26,4
C3	37,1	32,3	35,4	28,2	30,9	29,4	24,8	32,2	30,8
C4	38,1	34,7	36,4	35,6	33,2	31,5	31,9	33,8	34,1
C5	41,5	36,1	39,6	36,0	34,0	32,9	33,9	36,6	36,4
C6	54,9	54,5	54,9	54,6	50,3	50,0	50,4	51,1	56,7
C7	55,5	57,8	55,5	56,9	51,2	51,8	51,4	51,4	60,9
C8	64,6	59,7	63,7	57,0	58,1	56,9	54,3	59,3	62,7
C9	66,5	64,7	67,5	64,2	63,1	61,6	60,1	62,2	66,2

Okovytyy ve arkadaşları yaptıkları çalışmada 4 stereoisomer (**62A-62D**) elde etmişlerdir. Bu stereoisomerlerden **62A** endo-endo, **62B** endo-exo, **62C** exo-endo ve **2D** exo-exo yönelimlere sahiptir. [63]. İlgili çalışmada verilen  $^{13}\text{C}$ -NMR değerleri ile yaptığımız çalışmadaki  $^{13}\text{C}$ -NMR değerleri karşılaştırıldığında elde ettiğimiz diepoksit **61A**'nın endo-exo yönelimine sahip diepoksit **62B** yapısı ile uyumlu olduğu, diepoksit **61B**'in ise exo-exo yönelime sahip diepoksit **62D** yapısı ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir (Şekil 3.13).

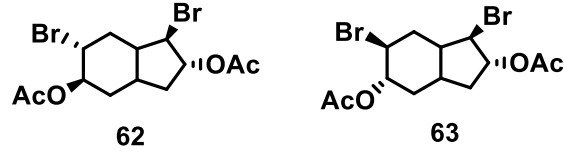
Şekil 3.13. Diepoksit **62A-62D** ürünlerinin konformasyonları

Alimardanov ve arkadaşları yaptıkları çalışmada ise üç ayrı ürün izole etmişlerdir [62]. Bu ürünlerin  $^{13}\text{C}$ -NMR değerleri diğer çalışmalarla karşılaştırıldığında

değerlerin birbiri ile uyumlu olmadığı görülmüştür. İlgili çalışmada elde edilen üç ürünün ( $IF_A$ ,  $IF_B$  ve II) diepoksitlerin başka bir izomeri olduğu düşünülmektedir.

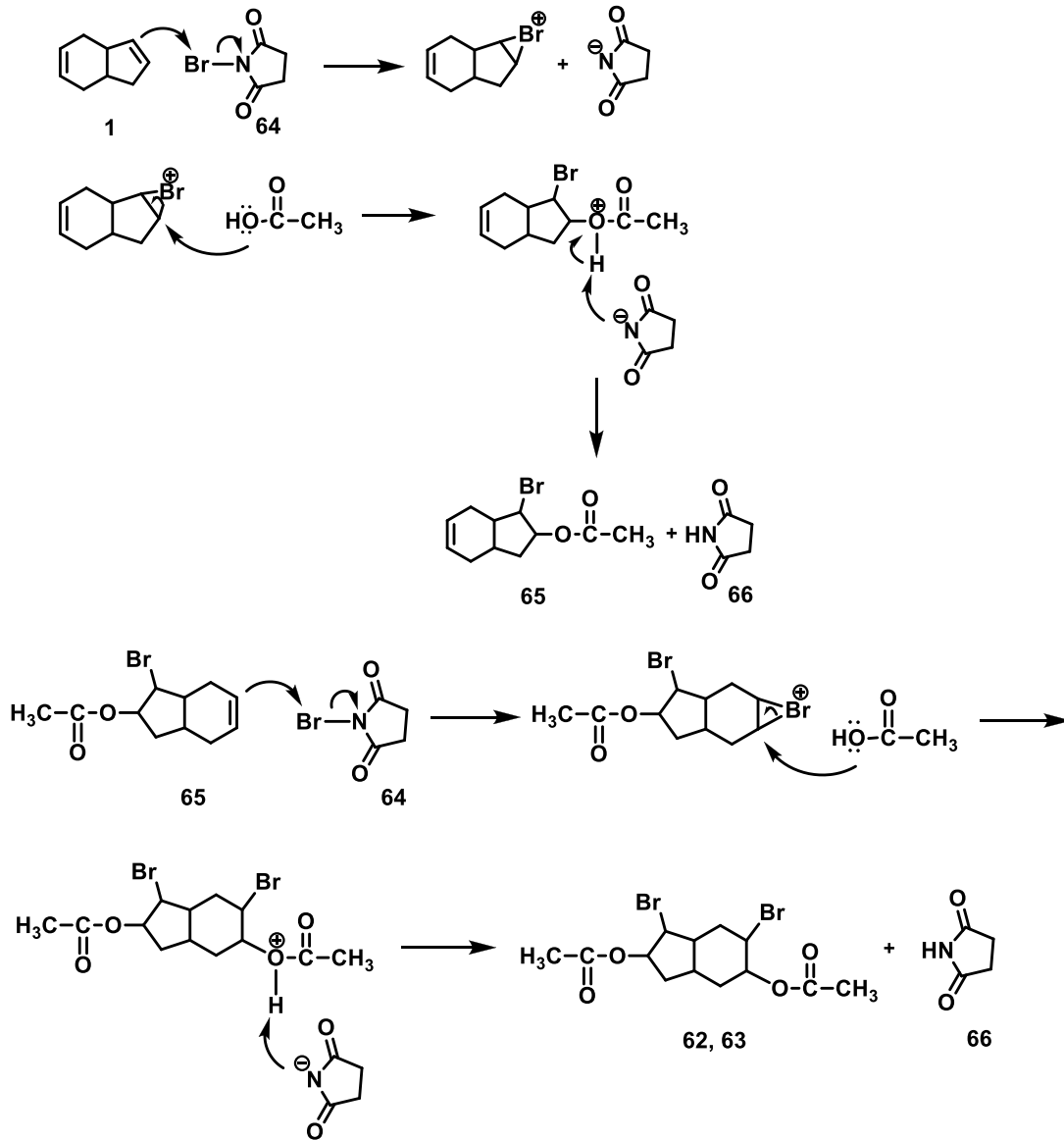
## BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Çalışmamızda elde edilen en önemli sonuç, tetrahidroinden **1** bileşiğinden dibromdiasetat **62** ve **63** ürünleri en kısa ve en uygun yolla yüksek verimle sentezlenmiştir (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. Dibromdiasetat 62 ve 63 ürünleri

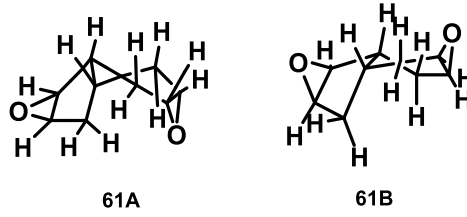
Dibromdiasetatlı ürünler için önerilen mekanizma aşağıdadır (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. Dibromdiasetat **62** ve **63** oluşum mekanizması

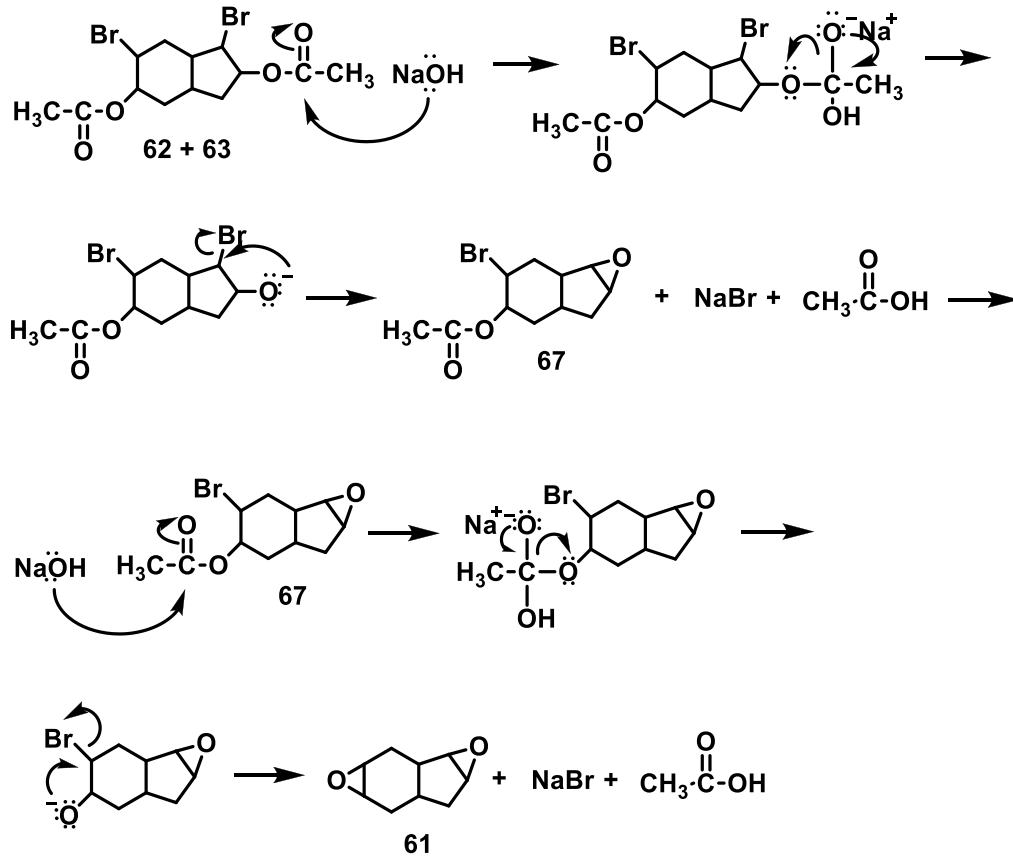
Elde edilen dibromdiasetatlı ürünlerden **62** yapısı kristallenmez iken **63** yapısı kolaylıkla heksan-eter çözücü karışımında kristallenmiştir. Kristal maddenin X-ray spektrumu alınarak dibromdiasetat **63** yapısı ile tam uyum halinde olduğu görülmüştür (Şekil 3.6). Dibromdiasetat **62** yapısını da tam olarak aydınlatılabilmek için dibromdiasetat **62** yapısının kristallenebilir ürünlere dönüşümü sağlanabilir.

Dibromdiasetat **62** ve **63** ürün karışımına oda sıcaklığında baz uygulaması yaptığımızda diepoksit **61A** ve **61B** ürünleri elde edilmiştir (Şekil 4.3).



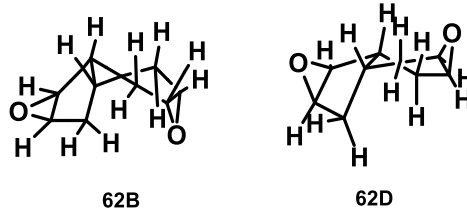
Şekil 4.3. Diepoksit 61A ve 61B ürünleri

Diepoksit ürünleri için önerilen mekanizma aşağıdadır (Şekil 4.4).



Şekil 4.4. Diepoksit ürünü için önerilen mekanizma

Elde edilen yapıların  $^{13}\text{C}$ -NMR değerleri literatürde verilen değerler ile karşılaştırılmıştır (Tablo 3.1) [63]. Elde ettiğimiz diepoksit yapılarının literatürde verilen **62B** ve **62D** yapıları ile uyumlu olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.5).



Şekil 4.5. Diepoksit 62B ve 62D ürünleri

Bu bilgilere dayanarak çalışmamızda elde edilen ürünlerin daha önce sentezlenmiş olan diepoksitlerin izomeri olduğu anlaşılmıştır.

Diepoksitler çok kullanışlı ara ürünlerdir. Diepoksitlerin yüksek reaktivitelerinden dolayı çeşitli nükleofillerle ( $\text{NH}_2$ ,  $\text{SCH}_3$ ,  $\text{N}_3$ ,  $\text{R}-$ ,  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{OH}$ ) halka açılması yapabilir. Bu da bize çok yönlü sentezlerin yolunun açılmasına imkan sağlayabilir.

Yaptığımız deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen ürünlerin yapıları ileri NMR teknikleri ile aydınlatılmıştır.



## KAYNAKLAR

- [1] <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C3048655&Mask=20>, Erişim Tarihi: 07.05.2014.
- [2] IOFFE, D., Bromine Organic Compounds, John Willey & Sons, 2002.
- [3] ALESSO, E., TORVISO, R., LANTANO, B., ERLICH, M., FINKIELSZTEIN, L.M., MOLTRASIO, G., AGUIRRE, J. M., BRUNET, E., Synthesis of 1-Ethyl-2-methyl-3-arylindanes. Stereochemistry of Five-membered Ring Formation., 2003.
- [4] GUANAWARDENA, Y.A.G.P., SOTHEESWARAN, S., SULTANBAWA, M.U.S., SURENDRAKUMAR, S., BLANDON, P., Another antibacterial polyphenol, copalliferol B, from *Vateria copallifera* (dipterocarpaceae) Photochemistry., 25, 1498, 1986.
- [5] SAXENA, B.P., KOUL, O., TIKKU, K., ATAL, C.K., A New Insect Chemo sterilant Isolated from *Acorus Calamus* L., Nature. 270, 512-513, 1977.
- [6] NAGLE, G.D., ZHOU, Y.D., PARK, P.U., PAUL, V.J., RAJBHANDARI, I., DUNCAN, C.J.D., PASCO, D.S., A New Indanone from the Marine Cyanobacterium *Lyngbya Majuscula* That Inhibits Hypoxia- Induced Activation of the VEGF Promoter in Hep 3B Cells, J. Nat. Prod, 63, 1431-1433, 2000.
- [7] ZANOLI, P., AVALLONE, R., BARALDI, M., Sedative and hypothermic effects induced by -asarone, a main component of *Acorus calamus* Phytother. Res., 12(1) S114, 1998.
- [8] ALESSO, E. N., TOMBARI, D. G., IBANEZ, A. F., IGLESIAS, G. Y. M., AGUIRRE, J.M., Synthesis of 1-Ethyl-2-methyl-3-arylindanes, Stereochemistry of five-membered Ring Formation, Can. J. Chem., 69, 1166-1170, 1991.
- [9] GALATSIS, P., Trends and Perspectives, Annual Reports in Medicinal Chemistry, 33, 327-353, 1998.

- [10] LY, T., M., QUICLET-SIRE, B., SORTAIS, B., ZARD, S. Z., A Convergent Approach to Indolines and Indanes, *Tetrahedron Lett.*, 40, 2533-2536, 1999.
- [11] NOLAN, W. P., RATHCLIFFE, G. S., REES, D. C., The Synthesis of 1,6 Disubstitued Indanes which Mimic the Orientation of Amino Acid Side-Chain in a Protein Alpha-Helix Motif, *Tetrahedron Lett*, 33, 6879-6882, 1992.
- [12] ZHANG, J., ROBERGE, C., REDDY, J., CONNORS, N., CHARTAIN, M., BUCKLAND, B. and GREASHAM R., Bioconversion of indene to trans-2S,1S-bromoindanol and 1S,2R-indene oxide by a bromoperoxidase/dehydrogenase preparation from *Curvularia protuberata* MF5400, Elsevier, *Enzyme and Microbial Technology*, 24:86–95, 1999.
- [13] UYAR, T., 4. Hart C. *Organik Kimya*, Palme Yayınevi, Ankara, 9.baskı 245s., 1998.
- [14] FESSENDEN, R.J., FESSENDEN, J.S., LOGUE, M.W., *Organic Chemistry*, 6th Edition, *Organik Kimya (Çeviri)*, Güneş Kitabevi Ltd. Şti., Brooks/Cole Publishing Company, 2001.
- [15] SREETHAWONG, T., YAMADA, Y., KOBAYASHI, T., YOSHIKAWA, S., Optimization of reaction conditions for cyclohexene epoxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> over nanocrystalline mesoporous TiO<sub>2</sub> Loaded with RuO<sub>2</sub>, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 248, pages 226-232, 2006.
- [16] LAHA, S.C., KUMAR, R., Selective epoxidation of styrene to styrene oxide over TS-1 using urea–hydrogen peroxide as oxidizing agent, *Journal of Catalysis*, 204,64-70, 2001.
- [17] LAHA, S.C., KUMAR, R., Highly selective epoxidation of olefinic compounds over TS-1 and TS-2 redox molecular sieves using anhydrous urea-hydrogen peroxide as oxidizing agent, *Journal of Catalysis*, 208, 339 – 344, 2002.
- [18] SMITH, J.G., Synthetically Useful Reactions of Epoxides, *Synthesis*, 629-656, 1984.
- [19] SREETHAWONG, T., YAMADA, Y., KOBAYASHI, T., YOSHIKAWA, S., Catalysis of nanocrystalline mesoporous TiO<sub>2</sub> on cyclohexene epoxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: effects of mesoporosity and metal oxide additives, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 241, 23–32, 2005.
- [20] CHOUDHARY, V.R., PATIL, N.S., CHAUDHARI, N.K., BHARGAVA, S.K., Epoxidation of styrene by anhydrous hydrogen peroxide over boehmite and alumina catalysts with continuous removal of the reaction water, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 227, 217-222, 2005.

- [21] Aldrich Chemicals, 2008, MCPBA (m-Chloroperoxybenzoic Acid), Aldrich Chemical Company [http://www.sigmaaldrich.com/etc/medialib/docs/Aldrich/Bullettin/al\\_techbull\\_all116\\_Par.0001.File.tmp/al\\_techbull\\_all116.pdf](http://www.sigmaaldrich.com/etc/medialib/docs/Aldrich/Bullettin/al_techbull_all116_Par.0001.File.tmp/al_techbull_all116.pdf) , (Erişim Tarihi: 06 Nisan 2009).
- [22] SOLOMONS, G., FRYHLE, C., “Organik Kimya”, 7. Basımdan Çeviri, Literatür Yayınları, 509, 2002.
- [23] AYNA, S.A., “Tetrasiyanoetilen ile Katalizlenen Epoksitlerin Reaksiyonu ve Stereokimyası”, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmit, 10, 2004.
- [24] MASAKI, Y., MIURA, T., MUKAI, İ., IWATA, İ., ODA, H., ITOH, A., “Tetracyanoethylene-Hydrogen Peroxides, A Mild Epoxidation System of Olefins”, *Chem.Pharm.Bull.*, 43, 686-688, 1995.
- [25] SATO, K., AOKI, M., OGAWA, M., HOSTUMATO, T., “a Halide-Free Method for Olefin Epoxidation with 30% Hydrogen Peroxide”, *Bull.Chem.Soc.Jap.*, 70, 905-915, 1997.
- [26] SALVADOR, J.A.R., MELO, M.L.S., NEVES, A.S.C., “Oxidations with Potassium Permanganate-Metal Sulphates and Nitrates. B-Selective Epoxidation of- $\Delta^5$ -Unsaturated Steroids”, *Tetrahedron*, Vol 37, 687-690, 1996.
- [27] UYANIK, C., “Stereochemical Studies in the Steroids Series”, Doktora Tezi, University of Sussex, Sussex, 161-162, 1997.
- [28] HANSON, J.R., TERRY, N., UYANIK, C., “The Stereochemistry of Epoxidation of- $\Delta^5$ -Steroids with Sodium Perborate and Potassium Permanganate”, *J.Chem.Research*, 50-51, 1998.
- [29] SOLOMONS, G.T.W., “Fundamental of Organic Chemistry”, Fifth Addition, John Wiley & Sons Inc., 40, 1996.
- [30] ZHANG, J., ROBERGE, C., REDDY, J., CONNORS, N., CHARTAIN, M., BUCKLAND, B. and GREASHAM R., Bioconversion of indene to trans-2S,1S-bromoindanol and 1S,2R-indene oxide by a bromoperoxidase/dehydrogenase preparation from *Curvularia protuberata* MF5400, Elsevier, *Enzyme and Microbial Technology*, 24:86–95, 1999.
- [31] CHOUDHARY, V.R., JHA, R., CHAUDHARI, N.K., JANA, P., Selective epoxidation of styrene to styrene oxide by TBHP using simple transition metal oxides (NiO, CoO or MoO<sub>3</sub>), as highly active environmentally - friendly catalyst, *Catalysis Communications*, 10, 205–207, 2008.
- [32] MORTIMER, C. E., Modern Üniversite Kimyası, Çağlayan Kitabevi, İstanbul, 1999.

- [33] SELVARAJ, M., SONG, S.W., KAWI, S., Epoxidation of styrene over mesoporous Zr-Mn-MCM-41, *Microporous and Mesoporous Materials* 110, 472 – 479, 2008.
- [34] CHOUDHARY, V.R., JHA, R., CHAUDHARI, N.K., JANA, P., Supported copper oxide as a highly active/selective catalyst for the epoxidation of styrene by TBHP to styrene oxide, *Catalysis Communications*, 8, 1556-1560, 2007.
- [35] LAHA, S.C., KUMAR, R., Highly selective epoxidation of olefinic compounds over TS-1 and TS-2 redox molecular sieves using anhydrous urea-hydrogen peroxide as oxidizing agent, *Journal of Catalysis*, 208, 339 – 344, 2002.
- [36] OKI, A.R., XU, Q., SHPEIZER, B., CLEARFIELD, A., QUI, X., KIRUMAKKI, S., TICHY, S., 2007, Synthesis, characterization and activity in cyclohexene epoxidation of mesoporous TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> mixed oxides, *Catalysis Communications*, 8, 950-956, 2007.
- [37] FARINAS, E. T., ALCALDE, M., ARNOLD, F., 2004, Alkene epoxidation catalyzed by cytochrome P450 BM-3 139-3, *Tetrahedron*, 60, 525 – 528, 2004.
- [38] YANG, D., *Ketone-Catalyzed Asymmetric Epoxidation Reactions*, *Acc. Chem. Res.* 37, 497–505, 2004.
- [39] LITKEI, G., *Recent Dev. Chem. Nat. Carbon Compd. Review article*, 9, (1979) 293–408, 1979.
- [40] MAYUNGA, H., NKUNYA, H., Unusual metabolites from some Tanzanian indigenous plant species, *Pure Appl. Chem.*, 77, 11, 1943–1955, 2005.
- [41] ANTO, R. J., SUKUMARAN, K., KUTTAN, G., RAO, M.N.A., SUBBARAJU, V. ve KUTTAN, R., Anticancer and antioxidant activity of synthetic chalcones and related compounds , *Cancer Letters* Vol. 97, Number 1, pp. 33–37, 1995.
- [42] CUTHBERTSON, T., GROY, T. L. ve ROSE, S. D., 1,3 – Bis (3,4,5 – trimethoxyphenyl) – 2,3- epoxy propanone: an anticancer chalcone epoxide, *Acta Cryst.* ,61, 4300–4302, 2005.
- [43] KESIR, M. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, İndol Türevi Azakalkonların Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, 2010.
- [44] SHARPLESS, K. B.; MICHAELSON, R. C. *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 6136,1973.

- [45] (a) HART, H.; LAVRIK, P. B. *J. Org. Chem.*, 39, 1793, 1974. (b) SHELDON, R. A. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 92, 253, 1973.
- [46] KATSUKI, T.; SHARPLESS, K. B., *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 5974, 1980.
- [47] GROVES, J. T.; MEYERS, R. S., *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 5791, 1983.
- [48] SRINIVASAN, K., MICHAUD, P., KOCHI, J. K. *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 2309-2320, 1986. SRINIVASAN, K.; PERRIER, S., KOCHI, J. K. *J. Mol. Catal.*, 36, 297-317, 1986.
- [49] ZHANG, W.; LOEBACH, J. L.; WILSON, S. R.; JACOBSEN, E. N. *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 2801, 1990.
- [50] JACOBSEN, E. N. In *Catalytic Asymmetric Synthesis*, Ojima, I., Ed.; VCH Publishers: New York, pp 159-202., 1993.
- [51] PAQUIN, A.M., *Epoxydverbindungen und Epoxydharze*, Berlin: Springer, 1958.
- [52] KORSHAK, V.V., *Termostoikiye polimery (Heat-Resistant Polymers)*, Moscow: Nauka, 1969
- [53] KAMEYAMA, A., WATANABE, Sh., KOBAYASHI, E., and NISHIKUBO, T., *Macromolecules*, vol. 25, no. 9, p. 2307, 1992.
- [54] WU, S., JORGENSEN, J.D., and SOUCEK, M.D., *Polymer*, vol. 41, p. 81, 2000.
- [55] WANG, Z., XIE, M., ZHOO, Y., YU, Y., and FANG, S., *Polymer*, vol. 44, p. 923, 2003.
- [56] KHEIFITS, L.A. and DASHUNIN, V.M., *Dushistye veshchestva I drugie produkty dlya parfyumerii (Fragrance Substances and Other Materials for Perfumery)*, Moscow: Khimiya, 1994.
- [57] MASHKOVSKII, K.L., *Lekarstvennye sredstva (Medicines)*, Moscow: Novaya Volna, 15th ed., vols. 1, 2, 2002.
- [58] LIVSHCHITS, R.M. and VOBRVINKSII, L.A., *Zamenitelirastitel'nykh masel v lakokrasochnoi promyshlennosti (Vegetable Oil Substitutes in Paint-and-Lacquer Industry)*, Moscow: Khimiya, 1987.
- [59] Aydogan, L., *Bromoantrasenlerin Dönüşümleri ve Yapı Analizi*, Yüksek Lisans Tezi Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 2006.

- [60] VOGEL, E., KLUG, H.-H. and RIDDER, M.-S., Syn- and anti-naphthalene 1,2:4,4-dioxide, *Angew. Chem. Ind. Ed. Engl.*, 15, 229-230, 1976.
- [61] KUMAR, S., A new efficient route to the phenolic derivatives of chrysene and 5-methylchrysene, precursors to dihydrodiol and dioldiepoxy metabolites of chrysene and 5-methylchrysene, through Suzuki cross-coupling reaction, *J. Chem. Soc., Perkin Trans I*, 3157-3161, 1998.
- [62] ALIMARDANOV, Kh.M., SADYGOV, O.A., GARIBOV, N.I., ABDULLAEVA M.Ya., Liquid-Phase Synthesis of Cyclic Diene Diepoxides Using Metal Halides and Hydrogen Peroxide *Zhurnal Organicheskoi Khimii*, Vol. 48, No. 10, pp. 1307–1312, 2012.
- [63] OKOVYTTYI, Sergiy I., KASYAN, Liliya I., SEFEROVA, Marina F., ROSSIKHIN, Vladimir V. , SVJATENKO, Ludmila K., LESZCZYNSKI, Jerzy, Identification of the stereoisomers of tetrahydroindene diepoxy by the <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR characteristics: A combined experimental and theoretical study, *THEOCHEM*, 730,125–132, 2005.
- [64] CHARLSTON, P.S., TINSLEY, S.W., McGARRY, C.W., PATRICK, C.T., (Union Carbide Co.), Patent US 3,278,456, 1966.
- [65] BATOG, A.E., SAVENKO, T.V., PETKO, I.P., Dioxide of Tetrahydroindene and Polymers on Their Base in Reactive Oligomers and Materials on their Base, Moscow, p. 37., 1977.
- [66] YASUKARA, I., YASUNORI, M., HIROSKI, I., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 21, 410, 1978.
- [67] MATOBA, Y., URABE, Sh., NAITO, H., NAKOSIMA, H., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 26, 349, 1983.
- [68] HORI, T., SHARPLESS, K., *J. Org. Chem.*, 43, 1689, 1978.
- [69] REICH, H., WOLLOWITZ, S., TREND, J.E., CHOW, F., *Synthesis*, 299, 1978.
- [70] DEVECİ, F. Bazı Epoksit Monomerlerin Sentezi ve Bunların Epoksit Reçinelerinde Modifikatör Olarak Kullanılması, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2006.
- [71] KURBANLI, S., ŞEN, N., ERTUL, Ş., *Epoksit Bileşikleri ve Teknolojisi*, ISBN: 975- 6652-01-2, Konya, 2001.
- [72] JERINA, D.M., Biological formation and disposition of arene oxides. *Lloydia*. 37:212–18, 1974.

- [73] OLIW, E.H., Oxygenation of polyunsaturated fatty acids by cytochrome P450 monooxygenases. *Prog. Lipid Res.* 33:329–54, 1994.
- [74] MANSON, M. M., Epoxides is there a human health problem, *British Journal of Industrial Medicine.* 37:317-336, 1980.
- [75] ARMAREGO, W. L. F., PERRIN, D. D., *Purification of Laboratory Chemicals*, Fourth Edition, Butterworth –Heinemann, Oxford-England, 1997.

## EKLER

### EK-1

#### SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-NMR ve IR SPEKTRUMLARININ SAYISAL VERİLERİ ile FULL ANALİZLERİNİN SPEKTRUMLARI

##### 1. (1R,2R,5R,6R)-1,6-dibromoktahidro-1*H*-inden-2,5-diasetat (62)

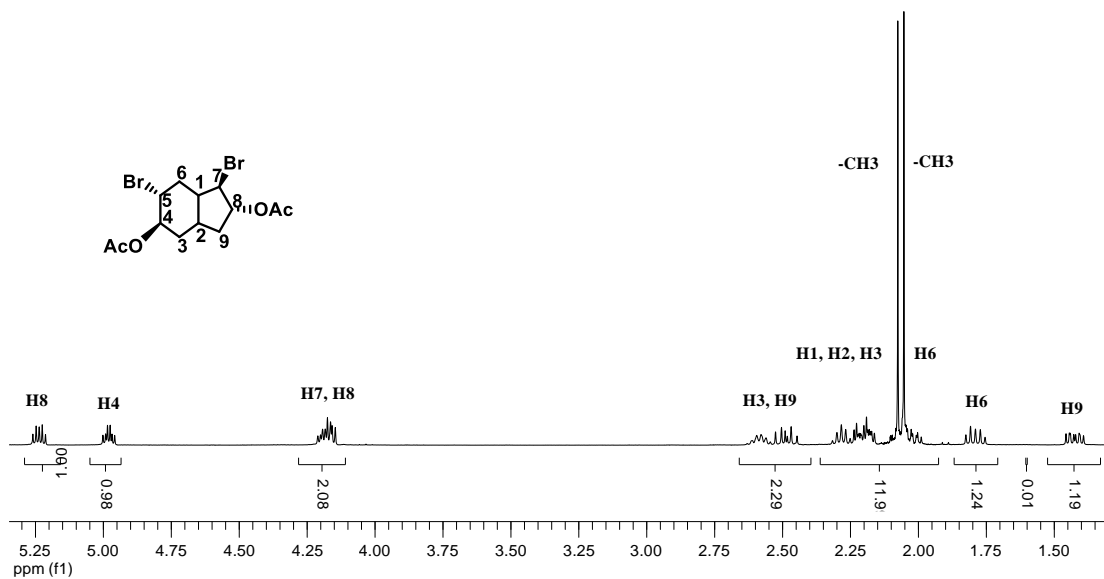
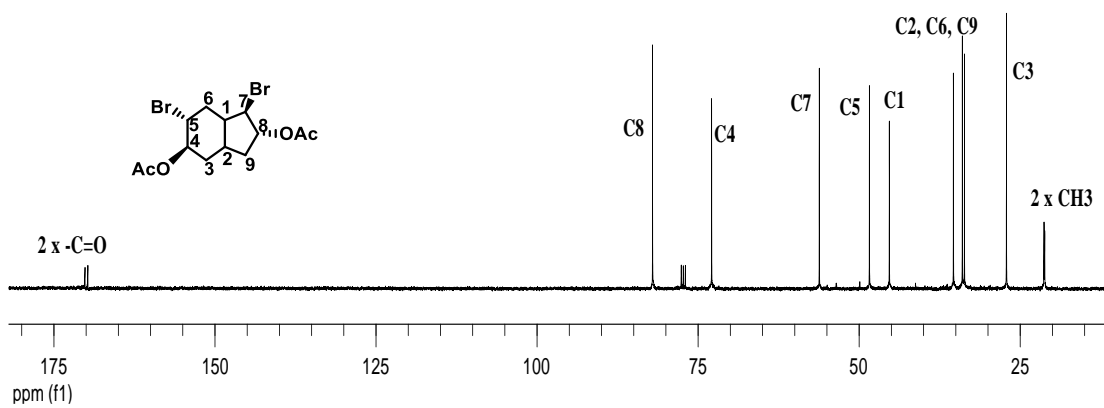
Yağimsı sarı sıvı madde. İzole edilen verim % 43.

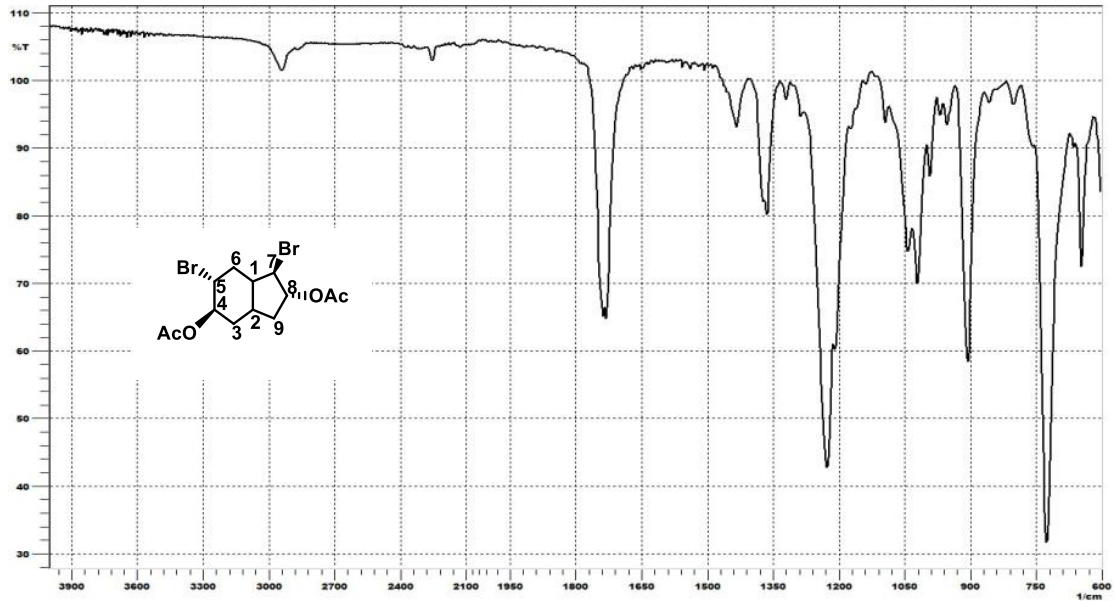
<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>); δ<sub>H</sub> 5,27-5,21 (m, 2H), 5,01-4,96 (m, 2H), 4,22-4,15 (m, 2H), 2,63-2,44 (m, 3H), 2,33-2,05 (m, 3H), 1,98-1,75 (m, 2H), 1,47-1,39 (m, 2H), 1,25-0,8 (m, 2H).

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>); δ<sub>C</sub> 170,04; 169,59; 81,96; 72,83; 56,38; 48,63; 45,28; 35,18; 33,93; 33,72; 27,21; 21,29; 21,19.

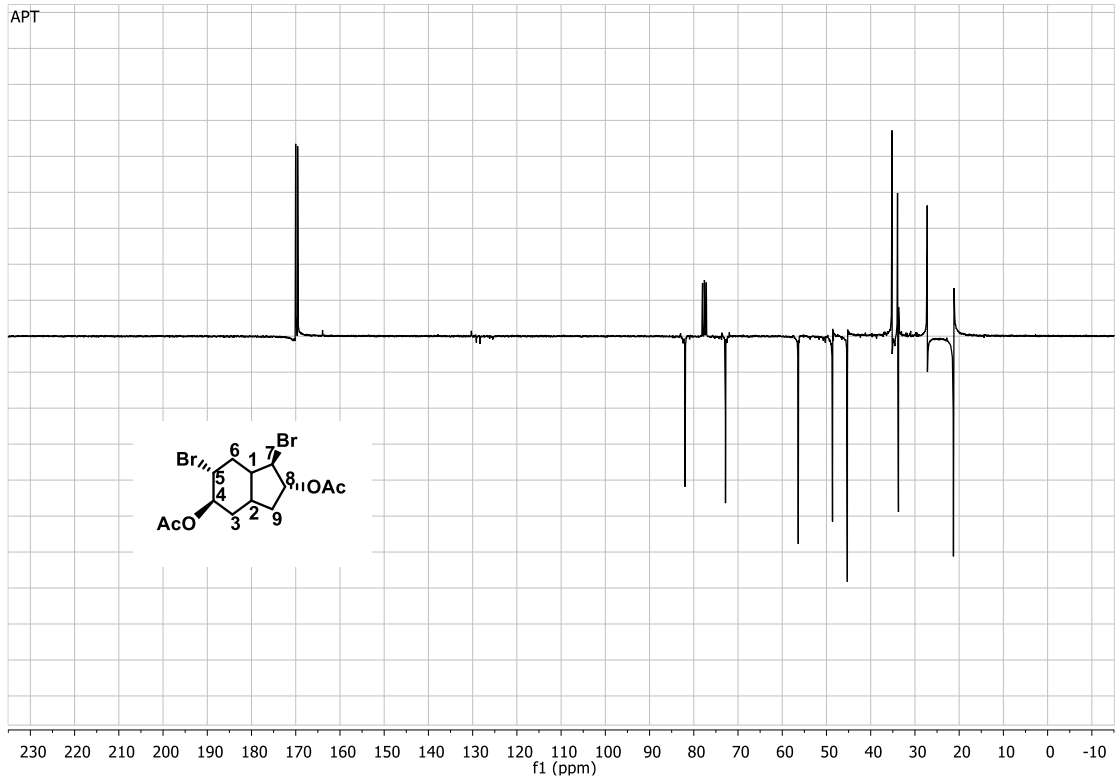
IR (cm<sup>-1</sup>); 2941, 2254, 1732, 1435, 1365, 1228, 1209, 1043, 1022, 906, 727, 648.



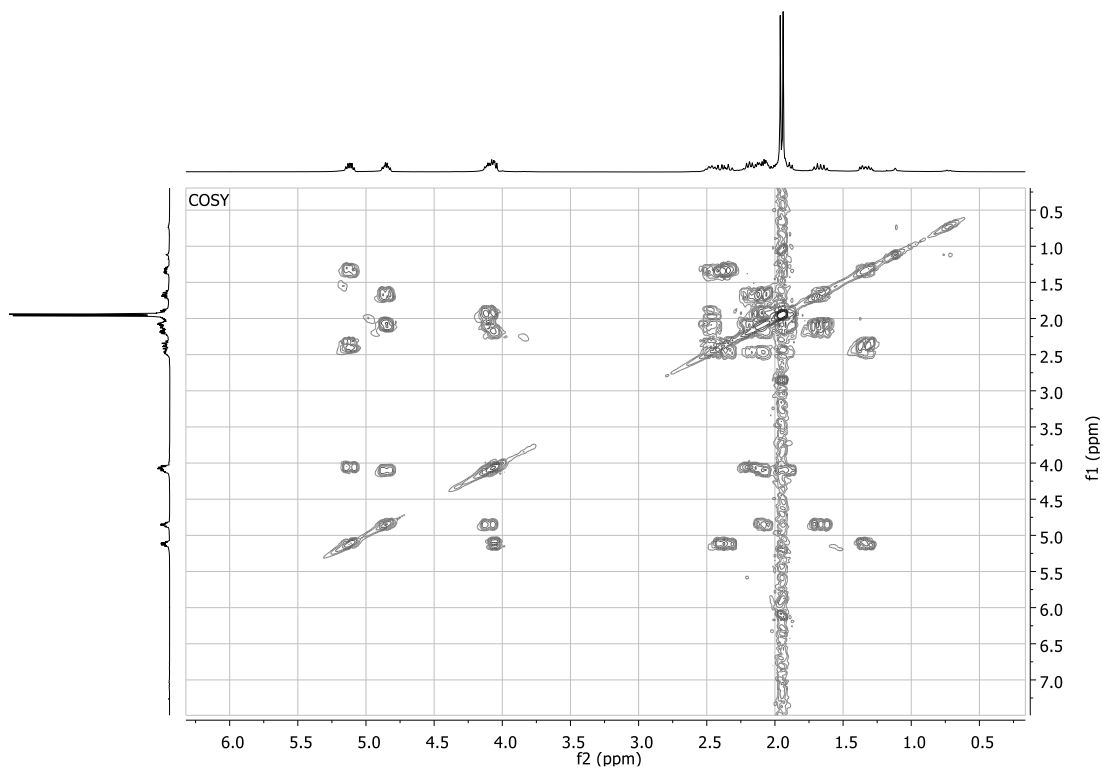
Şekil 1.1. Dibromdiasetat **62** ürününün <sup>1</sup>H-NMR spektrumuŞekil 1.2. Dibromdiasetat **62** ürününün <sup>13</sup>C-NMR spektrumu



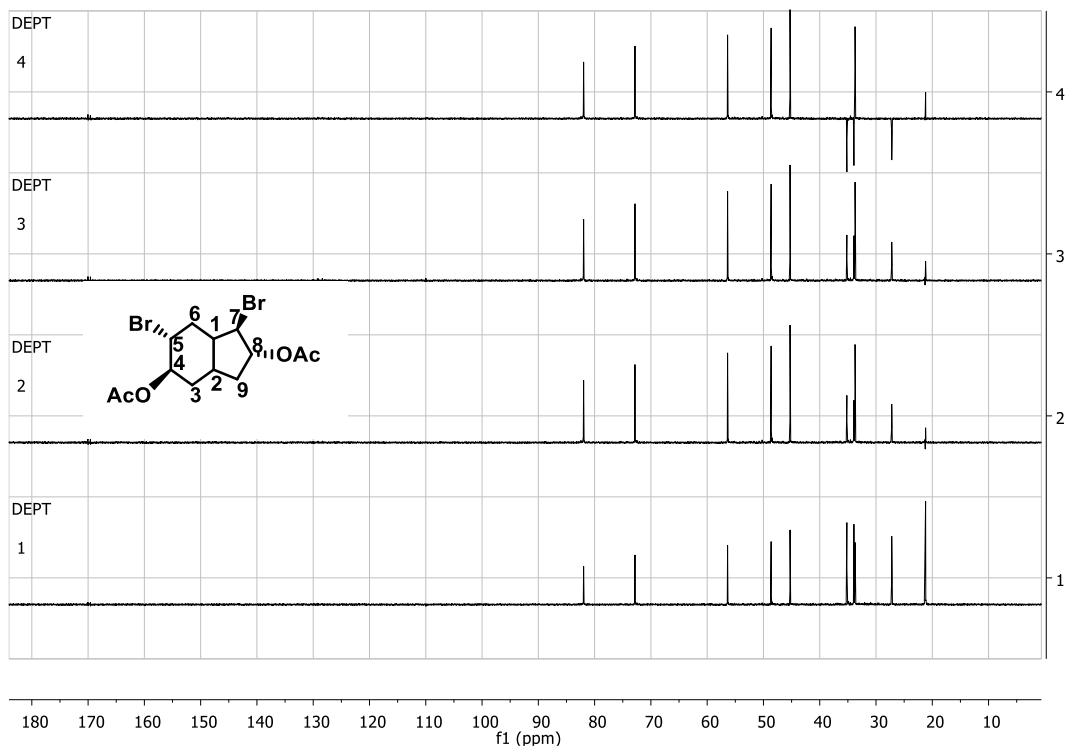
Şekil 1.3. Dibromdiasetat **62** ürününün IR spektrumu



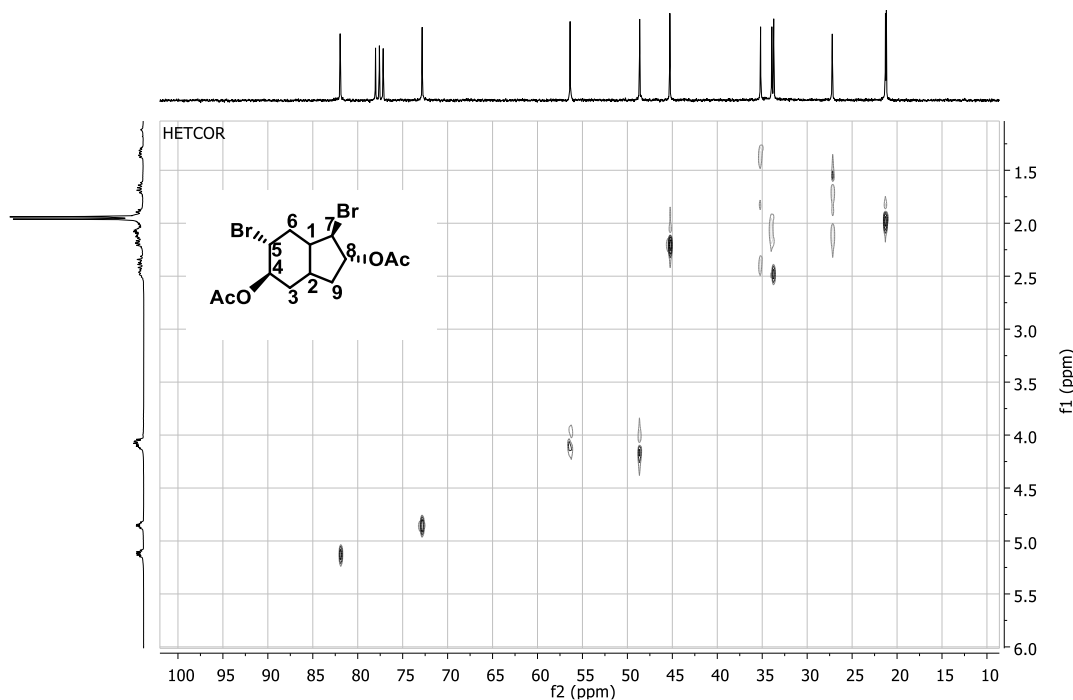
Şekil 1.4. Dibromdiasetat **62** ürününün APT spektrumu



Şekil 1.5. Dibromdiasetat **62** ürününün COSY spektrumu



Şekil 1.6. Dibromdiasetat **62** ürününün DEPT spektrumu



Şekil 1.7. Dibromdiasetat **62** ürününün HECTOR spektrumu

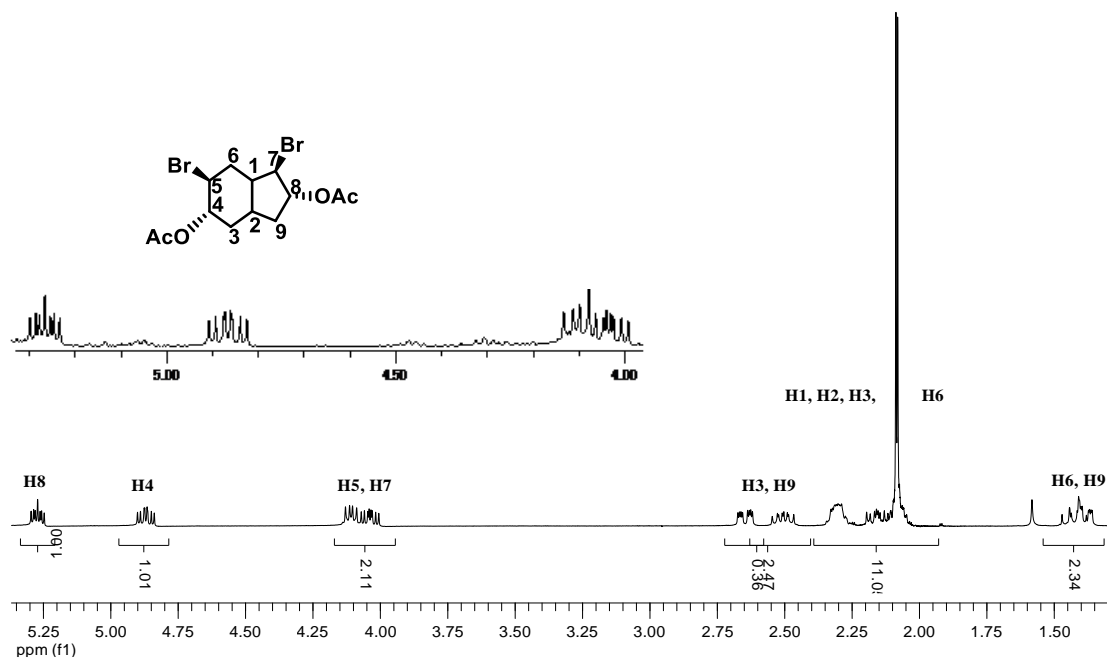
## 2. (1R,2R,5S,6S)-1,6-dibromoktahidro-1H-inden-2,5- diasetat (**63**):

Beyaz renkli iğnemsiz temiz kristal madde. E.N. 85-86°C. İzole edilen verim % 43.

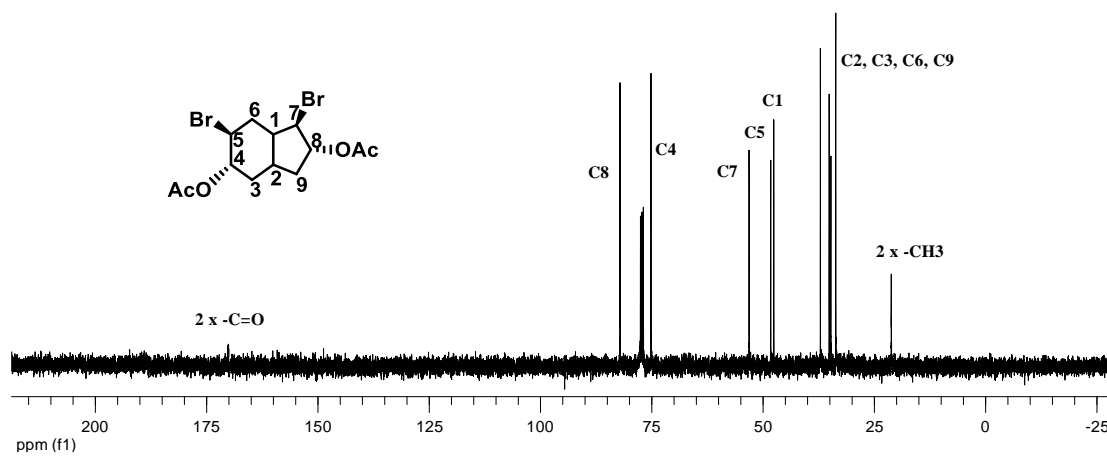
**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>);**  $\delta_{\text{H}}$  5,29-5,23 (m, 2H), 4,90-4,82 (m, 2H), 4,13-3,99 (m, 2H), 2,67-2,60 (m, 3H), 2,53-2,44 (m, 3H), 2,33-2,20 (m, 2H), 2,19-2,01 (m, 2H), 1,74-1,35 (m, 2H).

**<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>);**  $\delta_{\text{C}}$  170,33; 170,15; 82,15; 75,20; 53,13; 48,30; 47,61; 37,14; 35,15; 34,83; 33,68; 21,25.

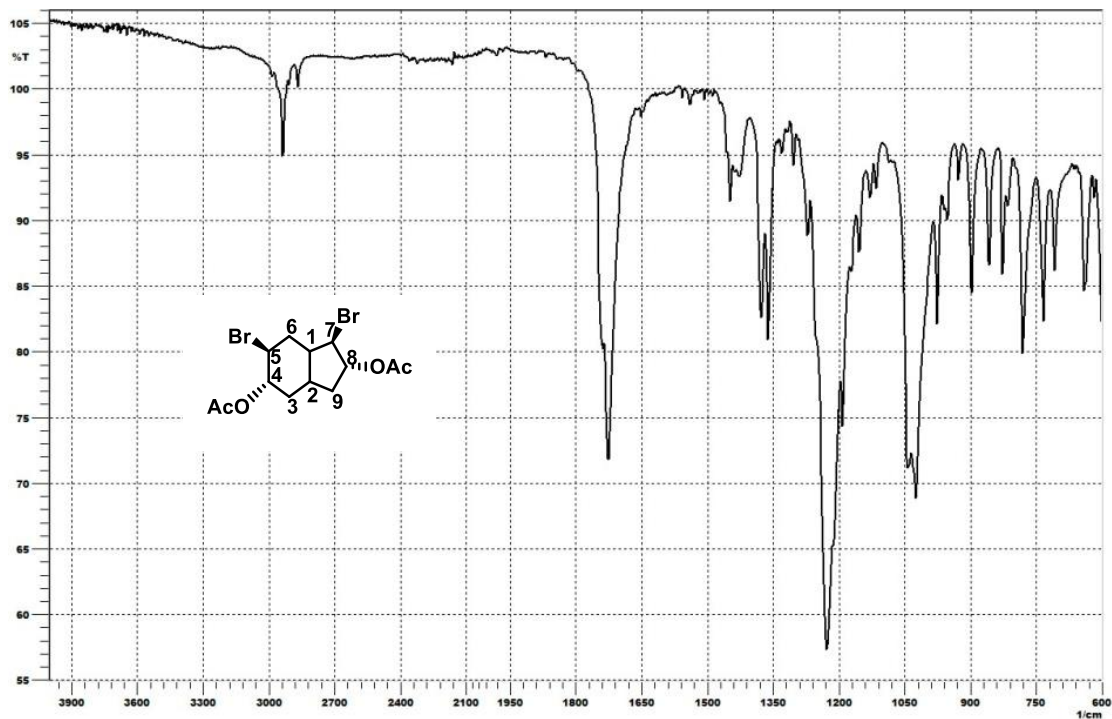
**IR (cm<sup>-1</sup>);** 2983, 2935, 2868, 1737, 1726, 1448, 1427, 1377, 1361, 1303, 1273, 1228, 1192, 1155, 1130, 1114, 1043, 1024, 975, 954, 927, 896, 858, 827, 815, 781, 734, 709, 640.



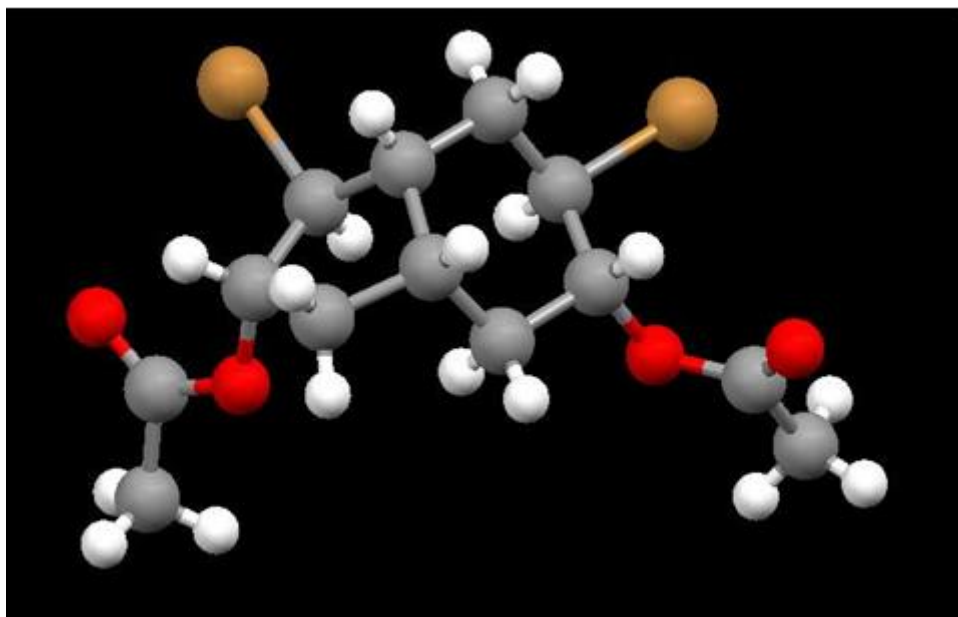
Şekil 2.1. Dibromdiasetat **63** ürününün  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



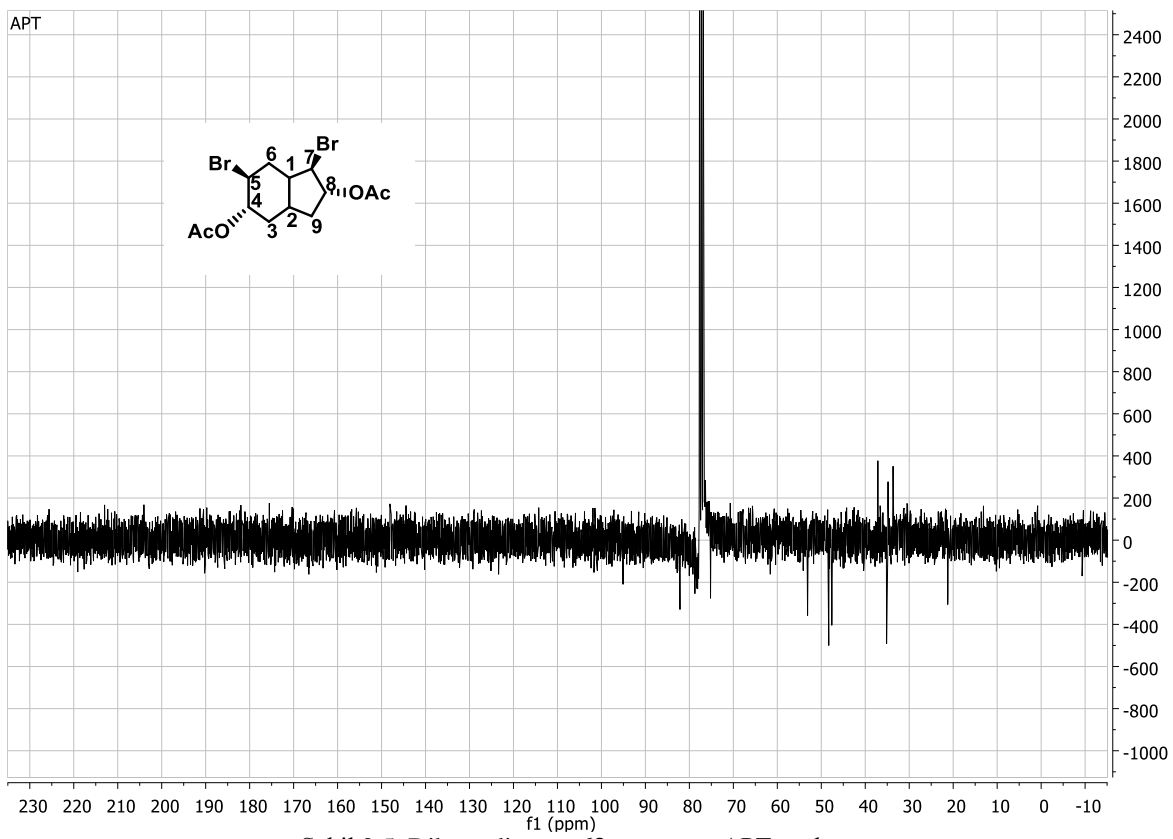
Şekil 2.2. Dibromdiasetat **63** ürününün  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu



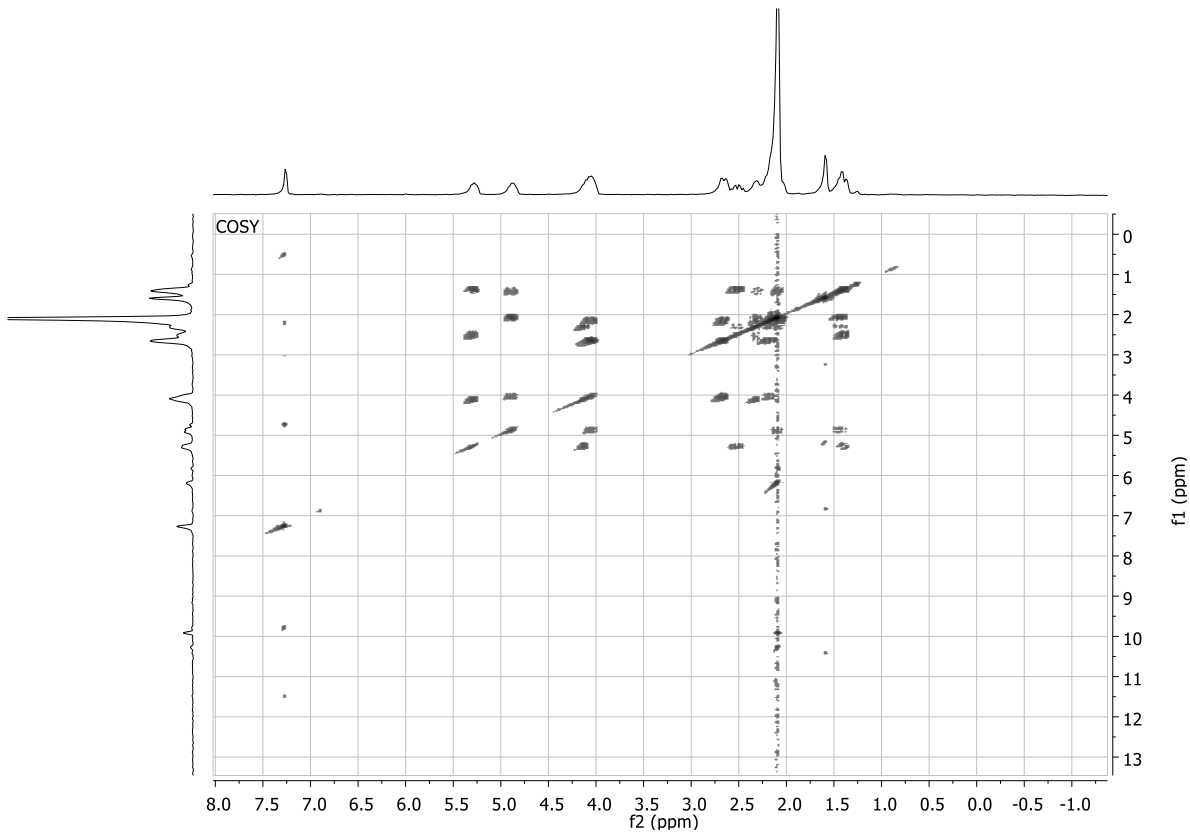
Şekil 2.3 Dibromdiasetat **63** ürününün IR spektrumu



Şekil 2.4. Dibromdiasetat **63** ürününün X-Ray spektrumu



Şekil 2.5. Dibromdiasetat **63** ürününün APT spektrumu



Şekil 2.6. Dibromdiacetat **63** ürününün COSY spektrumu

### 3. 3,4,7,8-diepoksibisiklo[4.3.0]nonan (**61A**):

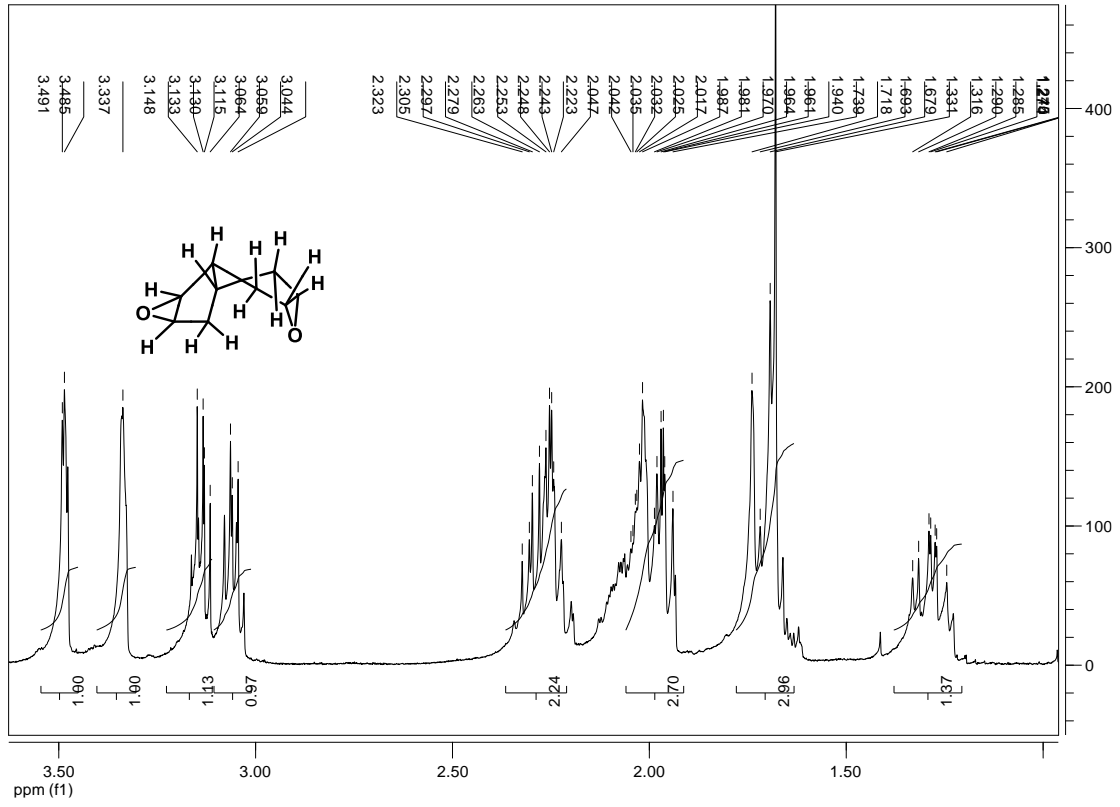
Kahverengi yağmsı sıvı madde, izole edilen verim % 41.

**$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ );**  $\delta_{\text{H}}$  3,78-3,30 (m, 1H), 3,29-3,17 (m, 1H), 3,16-3,02 (m, 2H), 2,34-2,17 (m, 2H), 2,15-2,05 (m, 2H), 2,03-1,80 (m, 2H), 1,77-1,48 (m, 2H).

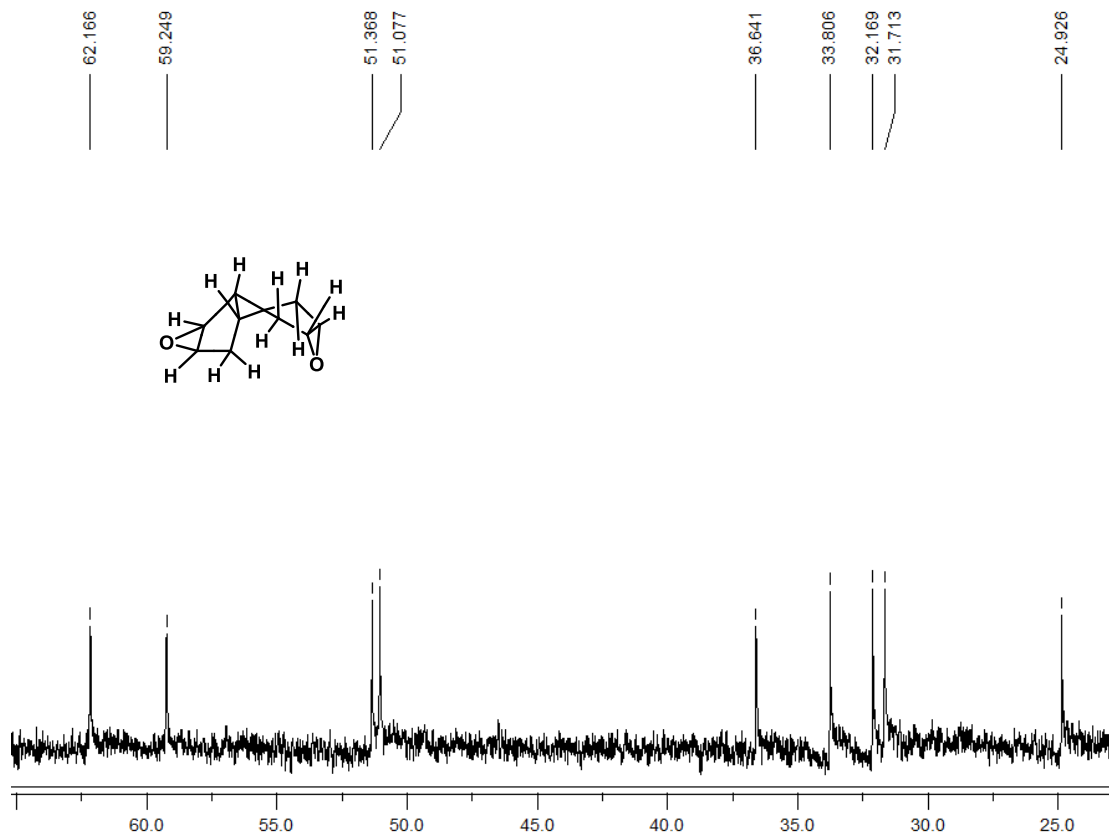
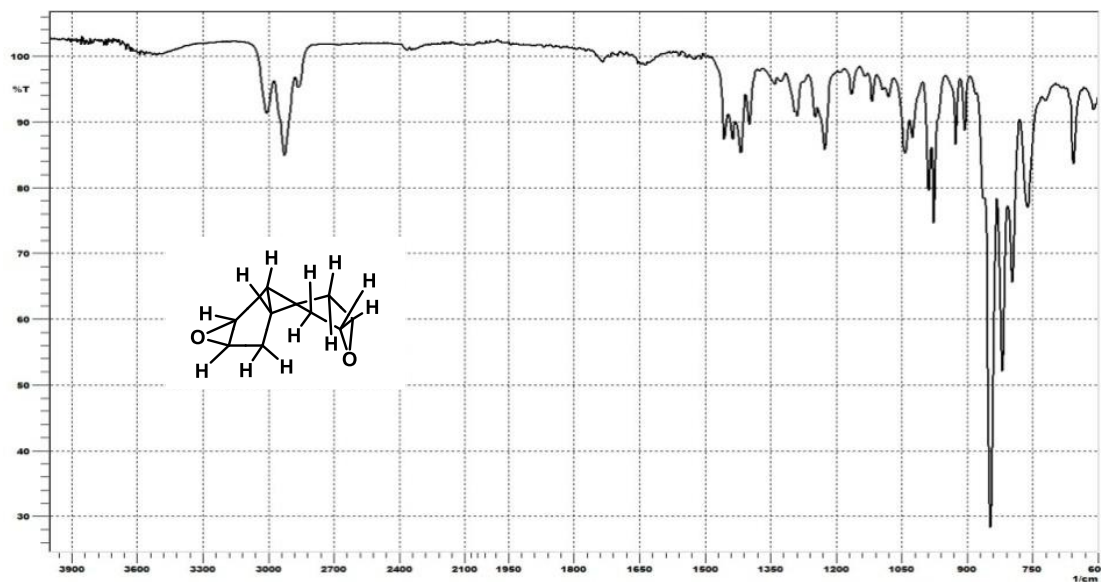
**$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ );**  $\delta_{\text{C}}$  62,17; 59,25; 51,37; 51,08; 36,64; 33,81; 32,17; 31,72; 24,93.

**IR ( $\text{cm}^{-1}$ );** 3007, 2926, 2862, 1734, 1637, 1456, 1419, 1398, 1340, 1327, 1288, 1226, 1165, 1116, 1080, 1041, 1026, 987, 975, 925, 906, 846, 819, 796, 761, 655.

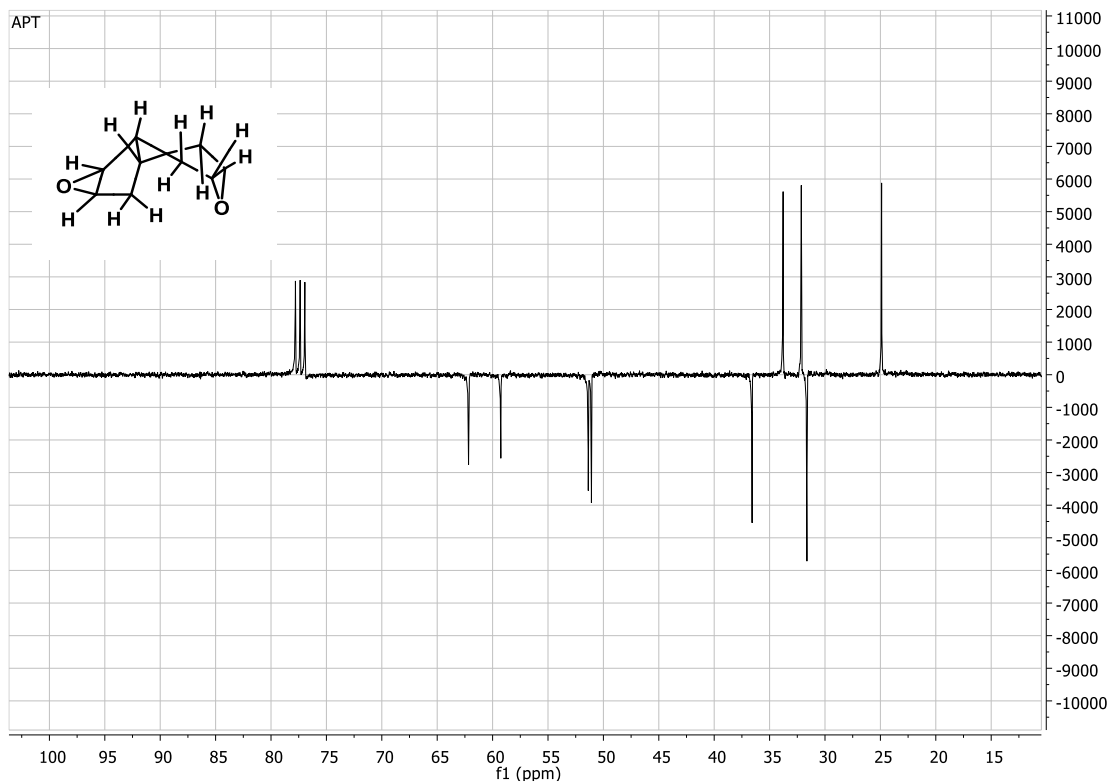




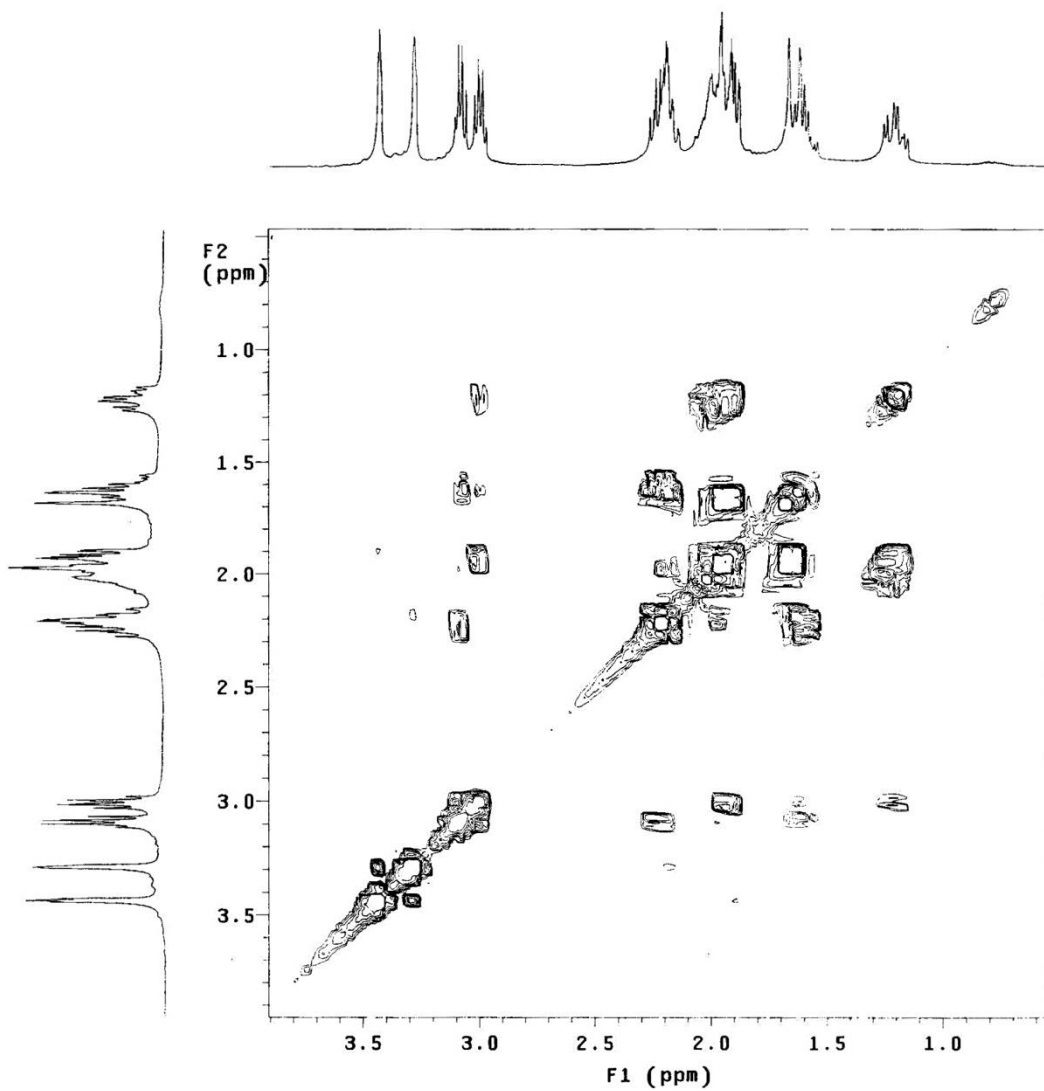
Şekil 3.1. Diepoksit ürününün **61A**  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

Şekil 3.2. Diepoksit 61A ürününün  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

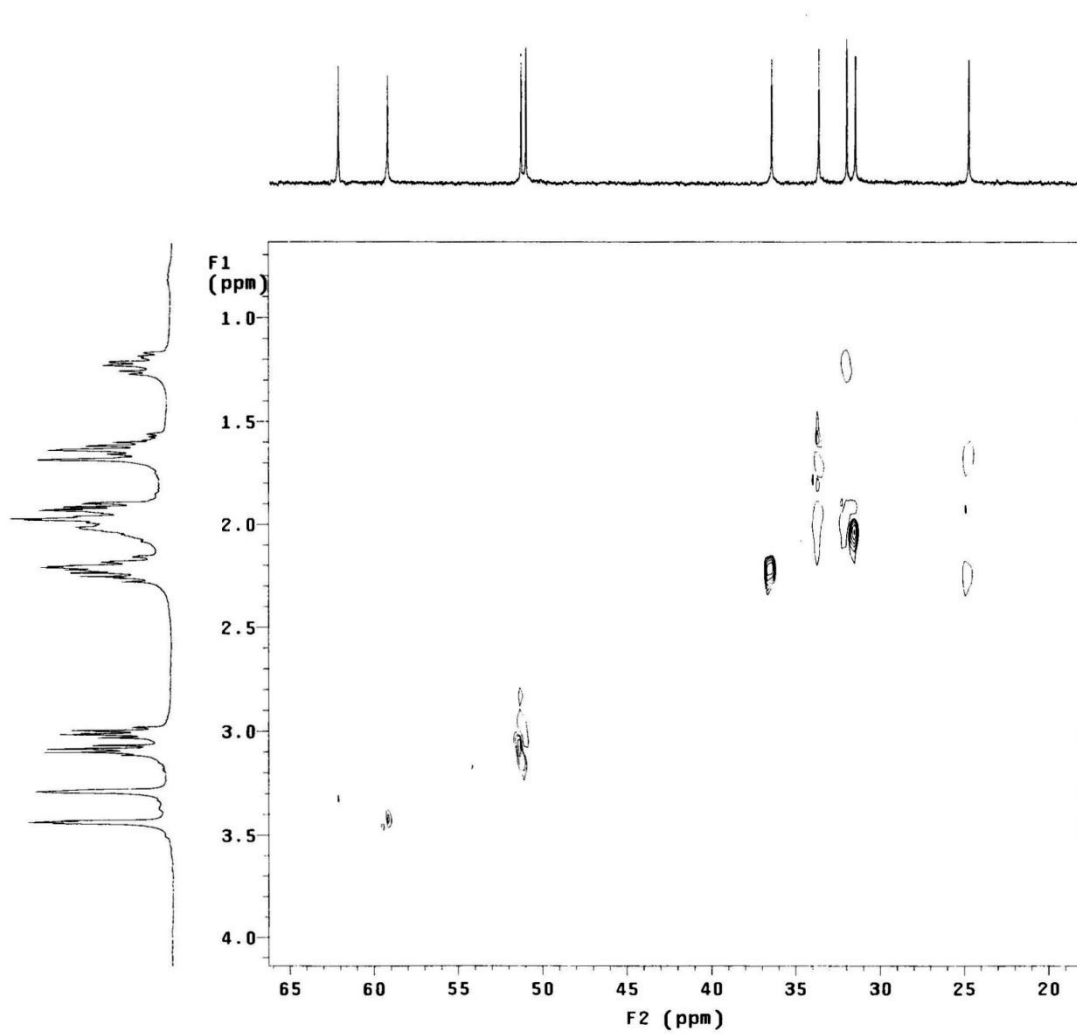
Şekil 3.3. Diepoksit 61A ürününün IR spektrumu



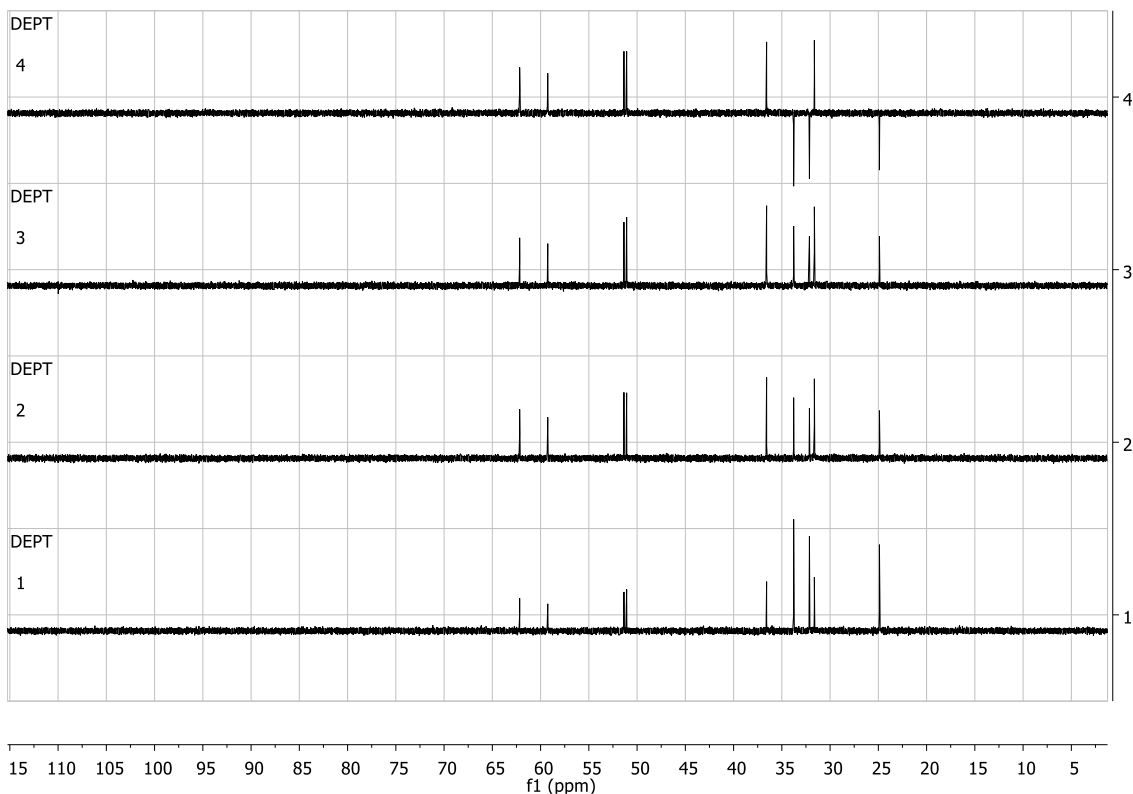
Şekil 3.4. Diepoksit **61A** ürününün APT spektrumu



Şekil 3.5. Diepoksit **61A** ürününün COSY spektrumu



Şekil 3.6. Diepoksit 61A ürününün HETCOR spektrumu



Şekil 3.7. Diepoksit **61A** ürününün DEPT spektrumu

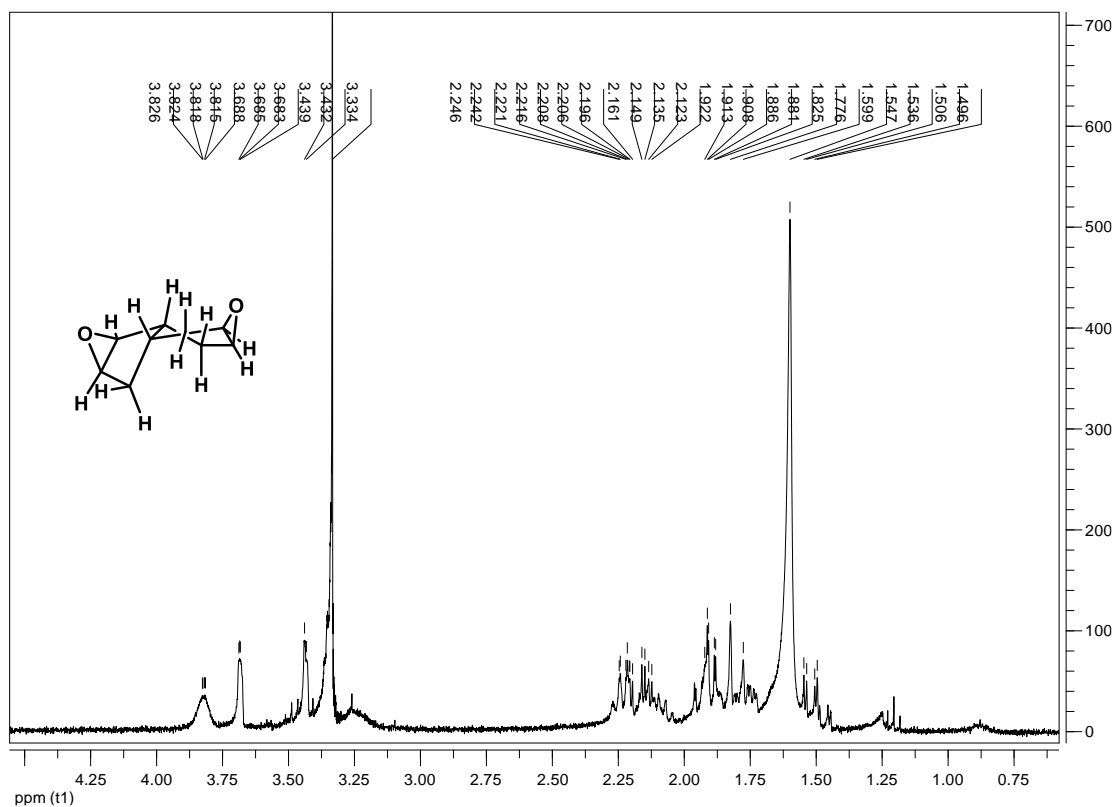
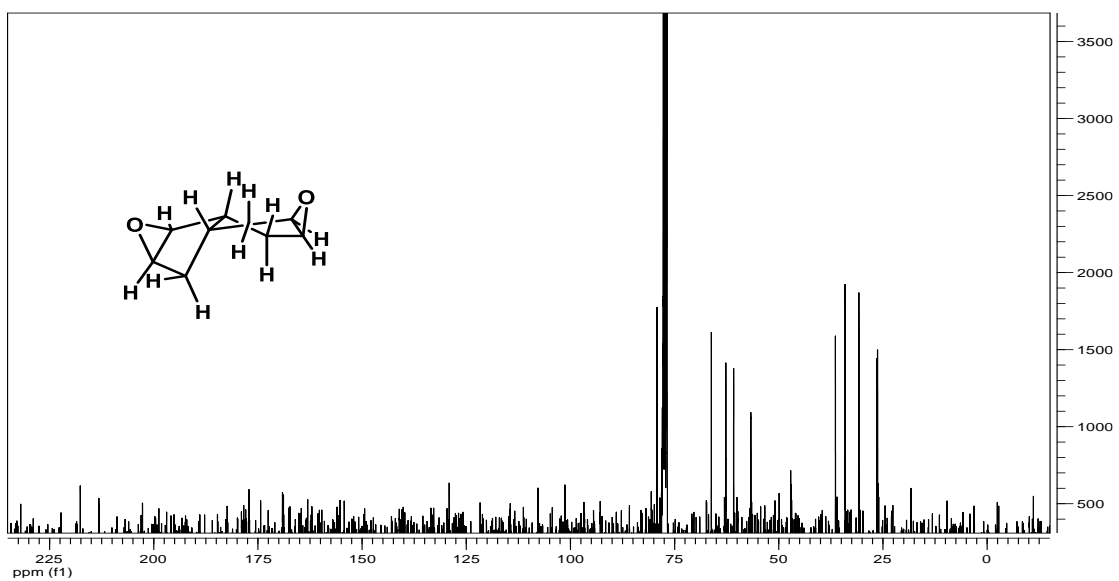
#### 4. 3,4,7,8-diepoksibisiklo[4.3.0]nonan (**61B**):

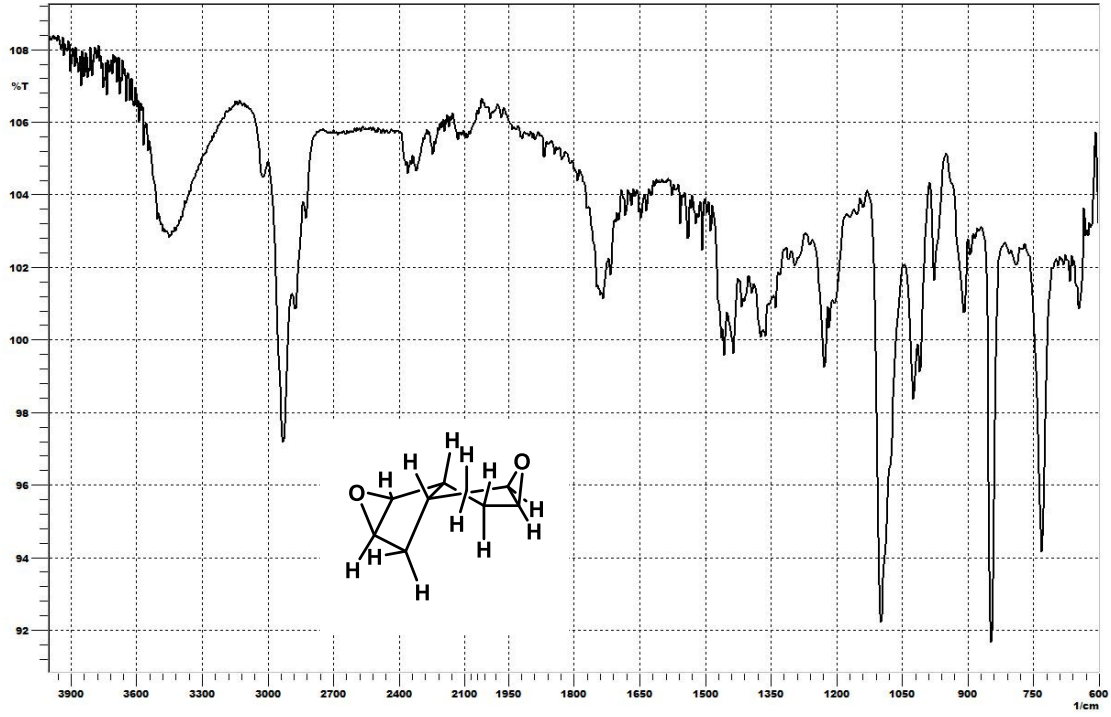
Kahverengi yağimsı sıvı madde, izole edilen verim % 23.

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>);**  $\delta_{\text{H}}$  3,81-3,68 (d, 2H), 3,48-3,33 (m, 2H), 3,28-3,09 (m, 2H), 2,27-2,04 (m, 2H), 1,96-1,90 (m, 2H), 1,88-1,18 (m, 2H).

**<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>);**  $\delta_{\text{C}}$  66,16, 62,70, 60,82, 56,70, 47,13, 36,40, 34,08, 30,76, 26,40.

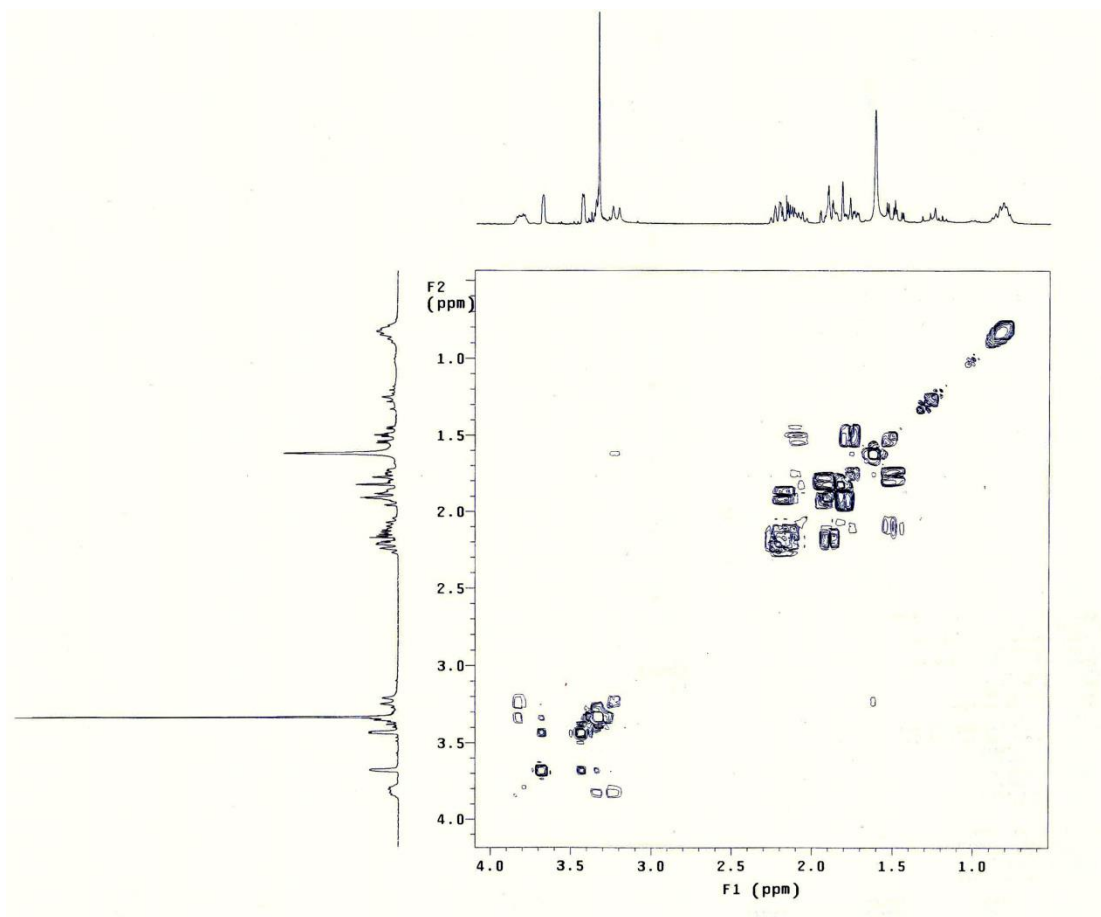
**IR (cm<sup>-1</sup>);** 3452, 3022, 2927, 2872, 2823, 2364, 2324, 2100, 1739, 1647, 1558, 1541, 1463, 1436, 1363, 1340, 1296, 1228, 1099, 1024, 977, 893, 846, 748, 653.

Şekil 4.1. Diepoksit **61B** ürününün  $^1\text{H-NMR}$  spektrumuŞekil 4.2. Diepoksit **61B** ürününün  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu



Şekil 4.3. Diepoksit **61B** ürününün IR spektrumu





Şekil 4.4. Diepoksit **61B** ürününün COSY spektrumu

## ÖZGEÇMİŞ

Raşit Fikret Yılmaz 01.01.1990' da Konya'da doğdu. İlköğretimini ve lise eğitimini Selçuklu' da tamamladı. 2006'da Konya Selçuklu Atatürk Lisesinden mezun oldu. 2008-2009 eğitim-öğretim yılında başladığı Niğde Üniversitesi Kimya Bölümünü 2012 yılında bitirdi. 2012-2013 eğitim-öğretim yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Yüksek Lisans Eğitimine başladı. 2012 yılından bu yana Sakarya Üniversitesi'nde kısmi öğrenci asistanlığı yaptı.