

**KMnO₄ ve H₂O₂ KULLANILARAK REAKSİYON
ORTAMINDA OLUŞTURULAN Mn_xO_y NANO
AGREGATLAR İLE VİSİNAL *cis*-DİOLLERİN
YENİ BİR YÖNTEM İLE SENTEZİ**

Diğdem DALMIZRAK

**Yüksek Lisans Tezi
Kimya Anabilim Dalı
Organik Kimya Bilim Dalı
Doç. Dr. Mehmet Serdar GÜLTEKİN
2014
Her hakkı saklıdır**

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KMnO₄ ve H₂O₂ KULLANILARAK REAKSİYON ORTAMINDA
OLUŞTURULAN Mn_xO_y NANO AGREGATLAR ile VISİNAL *cis*-
DİOLLERİN YENİ BİR YÖNTEM İLE SENTEZİ**

Diğdem DALMIZRAK

KİMYA ANABİLİM DALI
Organik Kimya Bilim Dalı

ERZURUM
2014

Her hakkı saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

**KMnO₄ ve H₂O₂ KULLANILARAK REAKSİYON ORTAMINDA
OLUŞTURULAN Mn_xO_y NANO AGREGATLAR ile VİSİNAL *cis*-DİOLLERİN
YENİ BİR YÖNTEM İLE SENTEZİ**

Doç. Dr. Mehmet Serdar GÜLTEKİN danışmanlığında, Diğdem DALMIZRAK tarafından hazırlanan bu çalışma 22 /12/2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı – Organik Kimya Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof.Dr. Lütfü DEMİR

İmza

Üye : Doç.Dr. Önder METİN

İmza

Üye : Doç.Dr.Mehmet Serdar GÜLTEKİN

İmza

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu 25/12/2014 tarih ve 51/1718 nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU
Enstitü Müdürü

Bu çalışma BAP, projeleri kapsamında desteklenmiştir.
Proje No: 2013/82

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KMnO₄ ve H₂O₂ KULLANILARAK REAKSİYON ORTAMINDA OLUŞTURULAN Mn_xO_y NANO AGREGATLAR ile VISİNAL *cis*-DİOLLERİN YENİ BİR YÖNTEM İLE SENTEZİ

Diğdem DALMIZRAK

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Organik Kimya Bilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Mehmet Serdar GÜLTEKİN

Siklitollerin önemli bir bölümü olan visinal *cis*-diol grupları birçok ilacın ve biyolojik aktif moleküllerin önemli bileşenidirler. Bu çalışmada; olefinlerin dihidroksilasyon reaksiyonlarıyla visinal *cis*-diollere dönüşümü için yeni kolay bir oksidasyon yönetimi geliştirilmiştir. Olefinlerden (10,0 mmol) visinal *cis*-diollerin pratik ve yeşil kimya ağırlıklı sentezi için KMnO₄ (5,0 mmol) ve H₂O₂ (30,0 mmol) yardımcı oksidant olarak kullanılarak geliştirildi. Geliştirilen bu yöntem ile halkalı ve düz zincirli olefinlerden ilgili visinal *cis*-dioller yüksek verimlerle elde edildi. Yardımcı oksidant olarak kullanılan H₂O₂ visinal *cis*-diollerin sentezinde anahtar bir rol oynamıştır çünkü reaksiyonda aktif rol oynayan, ana bileşeni Mn₃O₄ olan Mn_xO_y nanoagregatların sentezine yardımcı olmuşlardır. Mn₃O₄ nanoagregatları çeşitli analitik teknikler (TEM, SEM, EDX, XRD, XPS, BET ve BJT) kullanılarak karakterize edilmiştir.

Yapılan çalışmalardaki sonuçlar, yardımcı oksidant olarak H₂O₂'nin kullanılması oksidasyon reaksiyonunda önemli rol oynayan Mn₃O₄ nanoagregatların yaşam süresini uzattığını göstermiştir. Sonuç olarak, KMnO₄/H₂O₂ oksidasyon sistemi çevre dostu daha az KMnO₄ kullanılması gibi avantajlar sağlamıştır.

2014, 131 sayfa

Anahtar Kelimeler: Mn_xO_y nano agregatları, visinal *cis*-diol, Mn₃O₄, KMnO₄

ABSTRACT

Master Thesis

A FACILE SYNTHESIS OF VICINAL *CIS*-DIOLS FROM OLEFINS (WITH THE SUPPORTED OF H₂O₂ AND) CATALYZED BY IN SITU GENERATED MN_xO_y NANOAGGREGATES

Diğdem DALMIZRAK

Ataturk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry
Organic Chemistry Department

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Mehmet Serdar GÜLTEKİN

The vicinal *cis*-diols, a part of the cyclitols, are the most important ones because they are important component of many drugs and they show significant biological activities. In this study, we have developed a novel and facile oxidation system for the dihydroxylation of olefins to vicinal *cis*-diols. A novel protocol for the practical and green synthesis of vicinal *cis*-diols from 10.0 mmol olefins by using 5.0 mmol KMnO₄ as oxidant and 30.0 mmol H₂O₂ as co-oxidant is developed. The developed procedure is easy to carry out and enables the direct transformation of linear and cyclic alkenes to corresponding vicinal *cis*-diols. The use of H₂O₂ as a co-oxidant is the key for the protocol to synthesize vicinal *cis*-diols at high yields because it assists the oxidation of Mn_xO_y nanoaggregates, mainly Mn₃O₄, which has active role in the oxidation reaction conditions. The Mn₃O₄ nanoaggregates were characterized by using several advanced analytical techniques (TEM, SEM, EDX, XRD, XPS, BET and BJT). The results revealed that the use of H₂O₂ as a co-oxidant has extend life Mn₃O₄ nanoaggregates which has active role in the oxidation reaction medium. In conclusion, the present KMnO₄/H₂O₂ oxidation system provides many advantages such as being eco-friendly, using fewer equivalents KMnO₄ and in situ generation of the catalyst.

2014, 131 pages

Keywords: Vicinal *cis*-diols, Mn_xO_y nanoaggregates, Mn₃O₄, KMnO₄

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışma, Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde gerçekleştirilmiştir. Atatürk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP, 2013/82) tarafından desteklenmiştir. Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde Sayın Doç. Dr. M. Serdar GÜLTEKİN yönetiminde gerçekleşmiştir.

Bilimsel çalışmalarımızda maddi manevi desteklerini esirgemeyen Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'ne teşekkür etmeyi borç bilirim.

Çalışmalarımın her aşamasında desteğini esirgemeyen, tecrübe ve bilgilerinden her daim yaralandığım danışman hocam Sayın Doç. Dr. M. Serdar GÜLTEKİN'e teşekkür eder, minnet ve saygılarımı sunarım.

Çalışmalarımın her aşamasında desteğini esirgemeyen, Sayın Doç. Dr. Önder METİN ve gubuna, Sayın Yrd. Doç. Dr. Kıvılcım ŞENDİL'e ve Sayın Öğr. Gör. Dr. Haydar GÖKSU başta olmak üzere değerli grup arkadaşlarım, Sayın Yrd. Doç. Dr. Cemalettin ALP'e, Sayın Nurdan ALCAN ALP'e, Sayın Abdullah BİÇER'e, Sayın Koray OKTAY'a, Sayın Burhanettin TURAN'a, Sayın Emre YILMAZ'a Sayın Mustafa BAHADIR'a teşekkür etmeyi borç bilirim.

NMR Spektrumlarının alınmasında gösterdikleri titiz çalışmalarından dolayı Sayın Prof. Dr. Cavit KAZAZ'a, Sayın Uzm. Barış ANIL'a ve Sayın Murat ACAR'a, IR spektrumlarının alınmasında gösterdiği titiz çalışmalarından dolayı Sayın Tuba SARUHAN'a çok teşekkür ederim. Çalışmalarımda desteğini esirgemeyen Sayın Uzm. Dr. Ufuk ATMACA'ya çok teşekkür ederim.

Çalışmamın her aşamasında desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşlarım Sayın Funda TOSUNOĞLU, Sayın Seda TUNCEL, Sayın Hasan CAN'a teşekkür etmeyi borç bilirim.

Bütün hayatım boyunca beni her zaman destekleyen canım aileme sonsuz teşekkür ederim.

Diğdem DALMIZRAK

Aralık, 2014

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. Visinal <i>cis</i> -diol Yapısı ve Önemi	1
1.2. Siklitol Kimyası ve Biyolojik Aktiviteleri	2
2. KAYNAK ÖZETLERİ	7
2.1. Visinal <i>cis</i> -Diol Sentez Yöntemleri	7
2.2. KMnO ₄ Kullanılarak Yapılan Visinal <i>Cis</i> -dihidroksilasyon Reaksiyonları	8
2.2.1. KMnO ₄ kullanılarak yapılan homojen oksidasyon yöntemleri	8
2.2.2. Faz-transfer katalizörü kullanılarak yapılan heterojen oksidasyonlar	12
2.2.3. Co (yardımcı)-oksidant varlığında mangan kompleksi kullanılarak yapılan katalitik homojen oksidasyon reaksiyonu	16
2.2.4. Mn kompleksi ve kiral katalizör kullanılarak yapılan katalitik homojen oksidasyon	18
2.2.5. KMnO ₄ ve kiral faz transfer katalizörü kullanılarak yapılan katalitik homojen oksidasyon	19
2.3. Oksidasyon Mekanizmaları	20
2.3.1. Alkan ve türevlerinin oksidasyonu	22
2.3.2. Sulu ortam içindeki alkenler ve türevlerinin oksidasyonu	22
2.3.3. Alken oksidasyonu esnasında oluşan ara bağlar	25
2.4. Hidrotermal işlem yoluyla Mn ₃ O ₄ eldesi	27
2.5. Mangan Oksit Türevleri	28
2.6. Çalışmanın Amacı	29
3. MATERYAL ve YÖNTEM	31

3.1. <i>cis</i> -Dihidroksilasyon Gelişim Süreci.....	31
3.1.1. Farklı çözücü ortamları ve oranları	32
3.1.2. Farklı sıcaklık ortamları	33
3.1.3. Farklı KMnO ₄ oranları.....	34
3.1.4. İnert ortam	35
3.1.5. Farklı H ₂ O ₂ oranları.....	36
3.1.6. Farklı süreler.....	40
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	47
4.1. Mangan Nanoagregatların Tanımlanması	47
4.2. 4.2. Mn _x O _y Nanoagregat Yapılarının Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) Spekturumu.....	47
4.3. Mn _x O _y Nanoagregat Yapılarının Taramalı Elektron mikroskobu (SEM) ve EDX Spekturumu.....	49
4.4. Mn _x O _y Nanoagregat Yapılarının X-Işınları Foto Elektron (XPS) Spekturumu ..	51
4.5. Mn _x O _y Nanoagregat Yapılarının X Işınları Kırınımı (XRD) Spekturumu.....	52
4.6. Mn _x O _y Nanoagregat Yapılarının Yüzey Alanı Teorisi (Brunauer-Emmet-Teller Teorisi) BET ve Çift Kutuplu Bağlantı Transistörü (Bipolar junction transistor) BJT Spekturumu.....	53
4.7. Kromotografik Ayırmalar.....	54
4.7.1. Kolon kromotografisi	55
4.7.2. İnce tabaka kromotografisi	55
4.8. Spektrumlar	55
4.8.1. ¹ H-NMR spektrumları	55
4.8.2. ¹³ C-NMR spektrumları	55
4.8.3. IR spektrumu	56
4.8.4. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) Spekturumu.....	56
4.8.5. Taramalı Elektron mikroskobu (SEM).....	56
4.8.6. EDX Spekturumu.....	56
4.8.7. X-Işınları Foto Elektron (XPS) Spekturumu.....	56
4.8.8. X Işınları Kırınımı (XRD) Spekturumu.....	56
4.8.9. Yüzey Alanı Teorisi (Brunauer-Emmet-Teller Teorisi) BET.....	56
4.8.10. Çift Kutuplu Bağlantı Transistörü (Bipolar junction transistor) BJT	56

4.9. Cihazlar	56
4.9.1. Erime noktası.....	56
4.9.2. Elementel analiz cihazı.....	57
4.10. Deneyler	57
4.10.1. Deneylerde kullanılan prosedürler	57
4.10.1.a. Alkenlerde 0.5 ekv KMnO ₄ kullanılarak kısa sürede visinal <i>cis</i> -diol sentezi	57
4.10.1.b. Sentezlenen visinal <i>cis</i> -diollerin asetatlanması	58
4.10.2. Deneylerde kullanılan çıkış bileşiklerinin sentezi.....	58
4.10.2.a. Siklohekza-1,3-diene'nin sentezi.....	59
4.10.2.b. Siklohekza-1,4-diene'nin sentezi	60
4.10.2.c. 7-Oksabisiklo[4.1.0.]hept-3-en'nin sentezi	60
4.10.2.d. 1,4-dihidro naftalin molekülünün sentezi.....	61
4.10.2.e. Trans-but-2-ene-1,4-diasetat molekülünün sentezi	61
4.10.3. <i>cis</i> -Diol sentezlerinde beklenmedik ürünlerin elde edildiği reaksiyonlar	60
4.10.3.a. 4-hidroksi-4-fenilbutan-2-on molekülünün sentezi	60
5. TARTIŞMA ve SONUÇ.....	72
KAYNAKLAR	74
EKLER.....	77
EK 1.	77
EK 2	124
ÖZGEÇMİŞ	131

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

AE	Atom ekonomisi
BET	Yüzey alanı teorisi (Brunauer-Emmet-Teller Teorisi)
BJT	Çift kutuplu bağlantı transistörü (Bipolar junction transistor)
bs	Geniş singlet
CTAP	Setiltri-metil amonyum permanganat
d	Dublet
DC6	Dicyclohexyl-18-crown-6
DCM	Diklorometan
dd	Dubletindubleti
ddd	Dubletindubletinindubleti
dk	Dakika
dt	Dubletintripleti
EDX	Enerji dağılımı X ışınlarını spektroskopisi (Energy-dispersive X-ray spectroscopy)
ekv	Ekivalent
FT-IR	İnfrared Spektroskopisi (Infrared Spectroscopy)
GMHA	Glisidilmetakrilathiyaluronikasit
HMT	hekzametil-triamine
İTK	İnce tabaka kromatografisi
m	Multiplet
m-CPBA	Metakloroperbenzoik Asit
mL	Mililitre
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
rt	Oda sıcaklığı
s	Singlet
sa	Saat
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
sn	Saniye
T	Triplet

TEBACl	Benziltrietyl amonyumklorid
TEBAP	Permanganat trietylbenzilamonyum
TEM	Geçirgenli Elektron Mikroskopu (Transmission Electron Microscopy)
THF	Tetrahidrofuran
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi
UV-Vis	UV-görünür bölge elektronik soğurma spektroskopisi (UV- Visible electronic absorption spectroscopy)
XPS	X ışınları fotoelektron spektroskopisi (X-ray Photoelectron Spectroscopy)
XRD	X ışınları kırınımı spektroskopisi (X-ray Diffraction)

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Visinal <i>cis</i> -diol yapısı	1
Şekil 1.2. Maleik (1) ve fumarik (3) asidin KMnO ₄ ile oksidasyonu	1
Şekil 1.3. Inositol türevleri.....	3
Şekil 1.4. Konduritol türevleri	4
Şekil 1.5. Bazı ilaç etken maddelerinin açık yapıları.....	5
Şekil 2.1. Bazı visinal <i>cis</i> -diol sentez yöntemleri	7
Şekil 2.2. KMnO ₄ ile yapılan visinal <i>cis</i> -diol sentezi	8
Şekil 2.3. KMnO ₄ kullanılarak farklı koşullar altında yapılan visinal <i>cis</i> -diol sentezleri	9
Şekil 2.4. Piridin türevlerinden KMnO ₄ ile yapılan visinal <i>cis</i> -diol sentezleri.....	10
Şekil 2.5. Oksazin türevlerinin KMnO ₄ ile visinal <i>cis</i> -diol sentezleri.....	10
Şekil 2.6. Ultrasonik banyo ve KMnO ₄ ile visinal <i>cis</i> -diol sentezleri	11
Şekil 2.7. Kuersitol türevi olan <i>proto</i> -kuersitol'ün (49) sentezinde KMnO ₄ 'ün kullanılması ile visinal <i>cis</i> -diol sentezi.....	11
Şekil 2.8. TEBACl ve KMnO ₄ ile visinal <i>cis</i> -diol sentezi	12
Şekil 2.9. DC ₆ , TBABr ve KMnO ₄ ile visinal <i>cis</i> -diol sentezleri.....	13
Şekil 2.10. 18-crown-6 ve KMnO ₄ ile visinal <i>cis</i> -diol sentezi.....	13
Şekil 2.11. KMnO ₄ -TEBACl ile visinal <i>cis</i> -diol sentezi	14
Şekil 2.12. CTAP ile visinal <i>cis</i> -diol sentezleri	14
Şekil 2.13. TEBAP ile visinal <i>cis</i> -diol sentezi.....	15
Şekil 2.14. Mn(ClO ₄) ₂ .6H ₂ O ile visinal <i>cis</i> -diol sentezi.....	15
Şekil 2.15. dmtacn-gp-Sil+Mn ile visinal <i>cis</i> -diol sentezi.....	16
Şekil 2.16. Mn-tmtacn ve 2,6-dikloro benzoikasit ile visinal <i>cis</i> -diol sentezleri.....	17
Şekil 2.17. Mn-tmtacn ve GHMA ile visinal <i>cis</i> -diol sentezi.....	18
Şekil 2.18. Boc-Phg-OH ve Ac-D-Phg-OH ile visinal <i>cis</i> -diol sentezi	19
Şekil 2.19. Kiral faz transfer katalizörü ve KMnO ₄ ile visinal <i>cis</i> -diol sentezi.....	20
Şekil 2.20. Mangan atomu ile alkanların hidroksilasyonu	22
Şekil 2.21. Alkenlerin MnO ₄ ⁻ ile dihidroksilasyonu.....	23
Şekil 2.22. Mn iyonunun çift bağ ile oluşturduğu kompleks yapıları.....	23
Şekil 2.23. Alkali koşullar altında dihidroksilasyon reaksiyonunun mekanizması	24

Şekil 2.24. Mn atomu ile alkenlerin dihidroksilasyon mekanizması	24
Şekil 2.25. [3+2] siklo katılma mekanizması	25
Şekil 2.26. [3+2] ve [2+2] siklo katılma ara ürünleri	26
Şekil 2.27. [3+2] ve [2+2] siklo katılma sürecindeki iyonik geçiş formu	26
Şekil 2.28. Alkenler ile [3+2] ve [2+2] siklo katılma mekanizması.....	27
Şekil 2.29. Genel reaksiyon şeması ve ileri sürülen mekanizma.....	30
Şekil 3.1. Farklı KMnO_4 oranlarının kullanıldığı reaktif ve şartlar	34
Şekil 3.2. İnert Ortam reaktif ve şartları	36
Şekil 3.3. KMnO_4 'ün yardımcı oksidant varlığında olası reaksiyon döngüsü.....	37
Şekil 3.4. Farklı H_2O_2 oranları reaktif ve şartları	38
Şekil 3.5. Farklı ekivalent miktarlarında H_2O_2 reaktif ve şartları	39
Şekil 3.6. Trans stilben için reaktif ve şartlar	44
Şekil 3.7. Cis stilben için reaktif ve şartlar	45
Şekil 3.8. Kondenzasyon reaksiyon mekanizması.....	46
Şekil 4.1. Reaksiyon ortamında oluşan Mn_xO_y nanoagregatlara ait TEM görüntüleri..	48
Şekil 4.2. Reaksiyon ortamında oluşan Mn_xO_y nanoagregatlara ait SEM görüntüleri..	49
Şekil.4.3. Raksiyon ortamında oluşan Mn_xO_y nanoagregatlara ait EDX Spektrumu...	50
Şekil 4.4. Reaksiyon ortamında oluşan Mn_xO_y nanoagregatlara ait XPS Spektrumu	51
Şekil.4.5. Reaksiyon ortamında oluşan Mn_xO_y nanoagregatlara ait XRD Spektrumu ...	52
Şekil.4.6. Reaksiyon ortamında oluşan Mn_xO_y nanoagregatlara ait BET Spektrumu...	53
Şekil.4.7. Reaksiyon ortamında oluşan Mn_xO_y nanoagregatlara ait BJT Spektrumu...	54

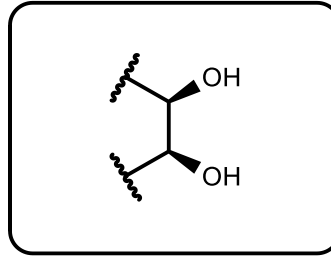
ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Farklı çözücü ortamlarında sentezlenen visinal <i>cis</i> -diol verim tablosu.....	32
Çizelge 3.2. Farklı sıcaklık derecelerinde sentezlenen visinal <i>cis</i> -diol verim tablosu....	33
Çizelge 3.3. Farklı ekivalentmiktarlarında KMnO_4 kullanılarak sentezlenen visinal <i>cis</i> -diol verim tablosu.....	35
Çizelge 3.4. Mn_xO_y nanoagregatları ile sentezlenen visinal <i>cis</i> -diol verim tablosu	38
Çizelge 3.5. Farklı ekivalent miktarlarında H_2O_2 kullanılarak sentezlenen visinal <i>cis</i> -diol verim tablosu.....	39
Çizelge 3.6. Visinal <i>cis</i> -diol verim tablosu.....	41
Çizelge 3.7. Visinal <i>cis</i> -diol verim tablosu.....	42
Çizelge 3.8. trans stilben için verim tablosu	45

1. GİRİŞ

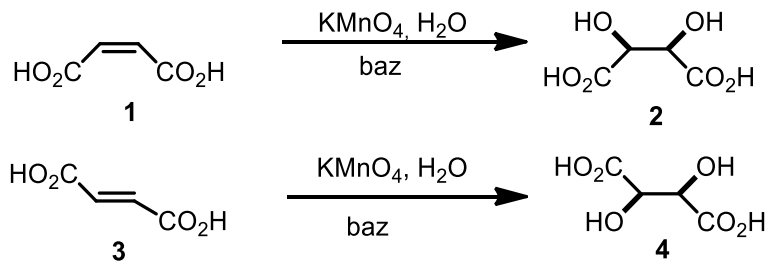
1.1. Visinal *cis*-diol Yapısı ve Önemi

Genellikle alken oksidasyonu ile elde edilen *cis*-diol yapıları; iki karbon atomuna aynı yönlü iki hidroksil grubunun bağlanmasıyla oluşur. Düz zincirli olan yapılarda bağ dönmesinden dolayı *cis* ve *trans* isimlendirme kullanılamazken, halkalı yapılarda *cis*-1,2 diol (visinal *cis*-diol) şekilde adlandırılır.



Şekil 1.1. Visinal *cis*-diol yapısı

Organik kimya içinde önemli bir yer tutan alken oksidasyonu tarihte ilk kez 1881 yılında Keküle ve Anshütz tarafından alkali ortamda KMnO_4 kullanılarak yapılmıştır. Yapılan oksidasyon reaksiyonunda maleik **1** ve fumarik asit **3**'ten KMnO_4 ile meso-(**2**) ve DL-tartarik (**4**) asitler elde edilmiştir.



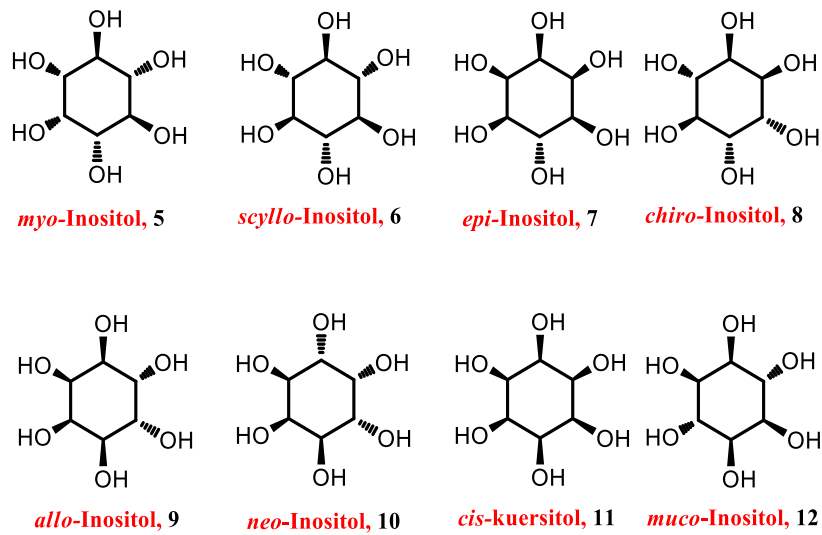
Şekil 1.2. Maleik (**1**) ve fumarik (**3**) asidin KMnO_4 ile oksidasyonu

Doğal ürünlerin yapısında bulunan visinal *cis*-diol yapıları, birçok sentezde önemli ara ürünlerdir. Ayrıca biyolojik aktivitesinden dolayı sentez yöntemlerinin geliştirilmesi her geçen gün daha fazla ilgi uyandırmaktadır. Biyolojik aktif moleküllerin öneminin artması ve uygulanabilir sentez yöntemlerinin gelişmesinin bir sonucu olarak, oksidasyon kimyasında kısa yoldan visinal *cis*-diol sentez reaksiyonları önemli yer tutmuştur. Doğal ürünlerin birçoğunun yapısında bulunan hidroksil grubu, bağlı olduğu moleküle biyolojik aktivite sağlar. Birden fazla hidroksil grubu ihtiva eden organik moleküller, hem endüstriyel alanda hem de doğal ürünlerin yapısında bulundukları için ticari önem taşımaktadırlar. Hidroksil grubu ihtiva eden ürünler organik çözücü olarak kullanıldığı gibi temizlik, kozmetik, farmasotik gibi faydalı alanlarda oldukça sık kullanılan maddelerdir ve biyolojik aktiviteleri yüksektir (Yuan *et al.* 2011).

1.2. Siklitol Kimyası ve Biyolojik Aktiviteleri

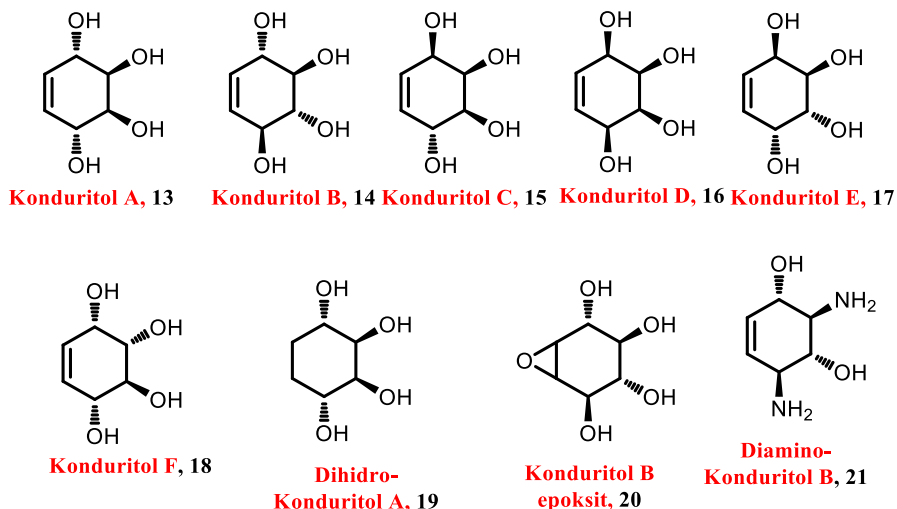
Birden fazla hidroksi (-OH) grubu ihtiva eden halkalı moleküller siklitoller olarak adlandırılır. Siklitoller, biyolojik aktiviteye sahip doğal ürünler olup, glikosidaz inhibitör etkisi, antibiyotik etkisi gibi önemli aktivite gösteren moleküller olduğundan sentezleri oldukça önemlidir (Gültekin *et al.* 2004). Son yıllarda, biyolojik aktivite ve molekül yapısı arasındaki ilişkiyi incelemek için doğal olan ve doğal olmayan siklitollerin sentezleri, sentetik organik kimyacıların çalışmalarını yoğunlaştırdığı konulardan biri olmuştur (Hudlicky *et al.* 1990). Siklitoller, doğada yaygın olarak bulunur ve konduritol, kuersitol ve inositol olmak üzere üç ana gruba ayrılır. İnositollerin kapalı formülleri $C_6H_{12}O_6$ olup, sekiz tane stereo izomer yapısına sahiptir. İnositol ailesinde doğada en fazla rastladığımız *myo*-inositol'dür(5). *Myo*-inositolün yanı sıra doğal olarak meydana gelen diğer stereo izomerler *scyllo*(6), *chiro*(8), *neo*(10), *muco*(12)- inositol'dür. Bu inositol türleri doğada çok az miktarda bulunurlar. Diğer olası izomerler ise *L-chiro*, *allo*(9), *epi*(7) ve *cis*-inositol(11)'dür. İnositol, lipidleri birçok gıda ürününde, meyvede, özellikle kavun ve portakalda bulunurlar. İnositol türevlerinin çoğu antibiyotik özellik gösterirken, sentetik türevleri önemli biyolojik aktivite gösterir ve bazı tümör hücrelerinin büyümesinde inhibitör etkiye sahiptir. İnositol, phytic asit ile kombinasyon halinde kullanıldığı zaman bazı kanser türlerine

karşı etkin bir şekilde kullanılabileceği düşünülmektedir. Doğada en fazla karşılaştığımız inositol türevi olan *myo*-inositol(**5**) ise vitamin B'nin bir bileşeni olarak bilinir ve inositol fosfatlar içeren ökaryotik hücrelerde, ikincil uyarıcı moleküller olarak önemli bir role sahiptirler. Ayrıca *scyllo*-inositol(**6**) ise Alzheimer hastalarını tedavisinde kullanılabileceğine dair araştırmalar vardır (Şekil 1.3) (Anderson and Wallis 1948; Angyal *et al.* 1995; Yoshizaki and Backvall 1998; Chungand and Kwon 1999).



Şekil 1.3. Inositol türevleri

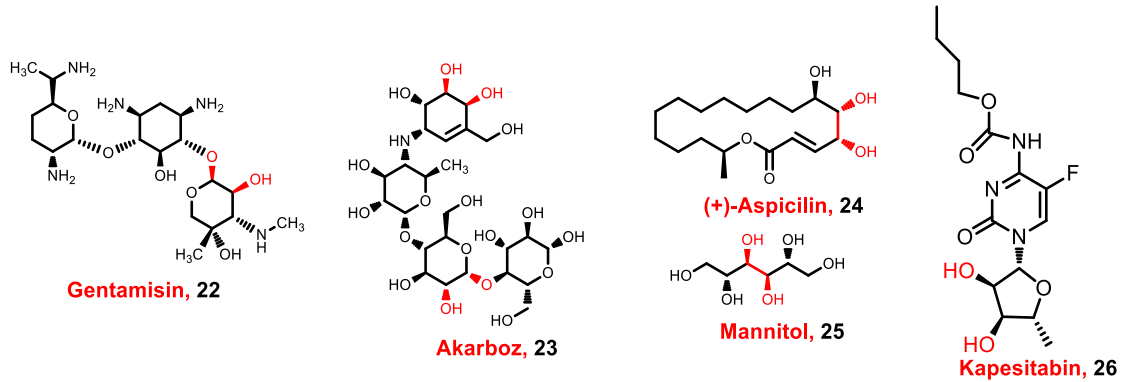
$C_6H_{10}O_4$ kimyasal formülüne sahip olan, siklohekzen türevleri olarakta bilinen siklitol ailesinin diğer bir üyesi de konduritollerdir. Konduritollere siklik olan polioller veya stakiyoz da denilmektedir. Halka düzlemine göre hidroksi gruplarının pozisyonlarının farklılığından dolayı altı izomer formu bulunur. Konduritol-A(**13**) ve konduritol-B(**14**) formları doğadan izole edilmiştir. Konduritol-A *Marsdenia Condurango* isimli bir asma türü bir bitkinin kabuklarından, Kübler tarafından 1908 yılında izole edilmiştir. Konduritol türevlerinin antibiyotik, tümör inhibitörü, glikosidaz inhibitörü gibi biyolojik aktivite göstermektedir. Diamino-konduritol-B (**21**) ve konduritol-B (**20**) epoksit'in birçok hastalığın iyileştirici tedavisinde kullanılmıştır. Bu iki molekül doğal olmayıp laboratuvarlarda sentezlenmiştir (Şekil 1.4) (Yang *et al.* 1984; Balci *et al.* 1990).



Şekil 1.4. Konduritol türevleri

Kuersitol; siklohezapentanoller adılandırma için kullanılan genel bir terimdir. Kuersitol, organik kimyada diastereoizomer ailesinden en çok bilinen üyelerinden biridir. Siklohezapentanollerin 16 tane izomerik formu vardır. Bunlardan 4'ü simetrik, diğer 12 grup ise birbirinin ayna görüntüsü olan 6 çiftten oluşur. Doğada ve bitkilerde sadece 3 tane optikçe aktif grubu bulunmaktadır. Moleküllerin ihtiva ettiği hidroksi gruplarının yönlerine göre isimlendirilirler. (+)-*proto*-kuersitol(**49**) doğada birçok bitkide bulunmaktadır. Kuersitoller, özellikle birçok antibiyotikğin temel bileşenidirler (Gültekin *et al.* 2004).

Siklitoller olarak bilinen polihidroksi organik moleküller, yapısında oldukça fazla visinal *cis*-diol grupları bulundurmaktadırlar. Ticari değere sahip ve biyolojik aktif olan visinal *cis*-diol grupları özellikle anti-tümöral ve anti-lösemik antibiyotiklerin yapı taşlarında bulunurlar. Birçok ilacın etken maddesinde yer alan visinal *cis*-diol yapıları, dünyada her yıl 12 milyon kişinin yakalandığı kanser hastalıklarının tedavisinde kullanılan ve sadece kanserli hücreye etki eden ilaçların etken maddesi olan Kapesitabinin(**26**) yapısında da bulunurlar. Ayrıca antimikrobiyal özellikte olan Gentamisin(**22**), diyabet tedavisinde kullanılan Akarboz(**23**), idrar söktürücü özellikteki Mannitol(**25**) ve antibiyotik özellik gösteren (+)-Aspicilin(**24**) gibi birçok molekül visinal *cis*-diol bulunduran moleküllere örnek verilebilir.



Şekil 1.5. Bazı ilaç etken maddelerinin açık yapıları

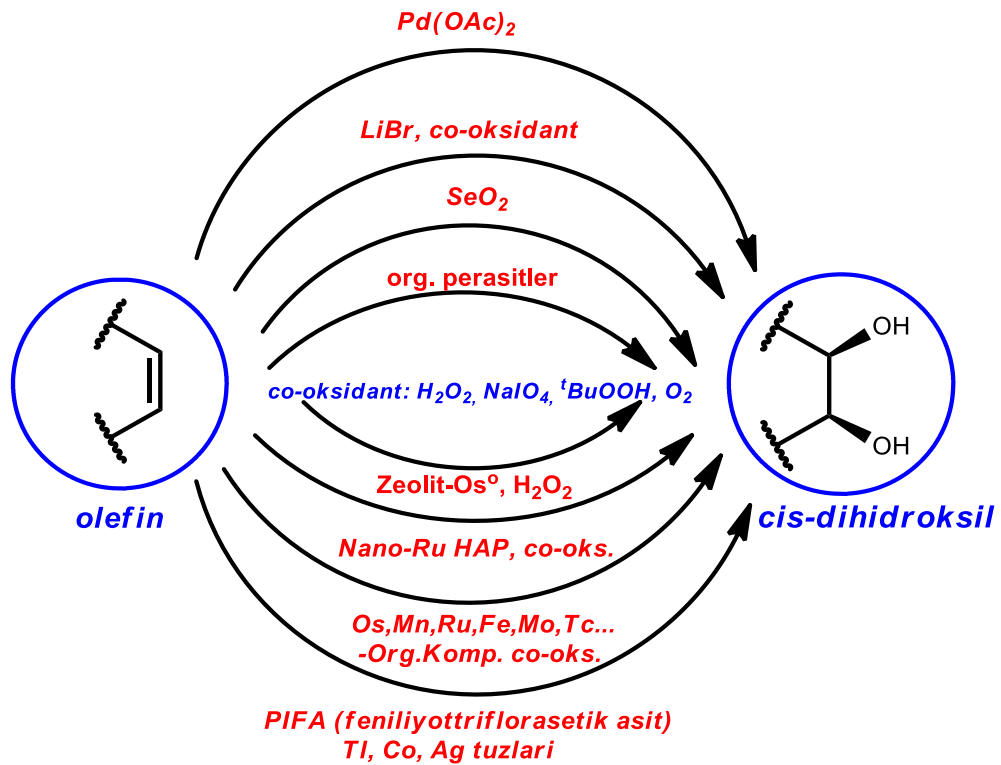
Literatürdeki visinal *cis*-diol sentez yöntemleri ağır metaller, makromoleküller ve bazı geçiş metallerinin kullanımını içermektedir. Bu yöntemlerde kullanılan kimyasalların toksik ve pahalı oluşu bilim adamlarını daha ucuz, çevreci ve yeşil kimya açısından önemli yöntemler bulmaya yöneltmiştir. Bilindiği gibi yeşil kimya; bir maddenin oluşumu esnasında; doğru, güvenilir kimyasallar ve çözücüler, yardımcı maddeler kullanılarak geliştirilen sentez yöntemi ile insan sağlığına ve çevreye zarar vermeden elde etmek istediğimiz ürünü, yüksek verimle sentezleme imkânı sunar. Bu yöntem ile toksik kimyasallar kullanmadan, minimum miktarda kimyasal ile atom ekonomisini artırıp, enerji tasarrufu sağlayarak israfı önler, yenilenebilir hammadde kullanarak ürünün bozulma ve biyolojik parçalanma sürecini uzatabiliriz. *Cis*-hidroksilasyon sentezlerinde genellikle iyi birer oksitleyici olmaları sebebi ile ağır metal tuzları tercih edilirdi fakat bu ağır metal tuzlarının toksik etkileri ve çevreye zarar vermelerinden dolayı son yıllarda yeşil kimya metodu ile yapılan çalışmalara literatürde geniş yer verilmektedir. Bu metod kapsamında enzimler ile yapılan çalışmalar, makromoleküler sistemler kullanılarak yapılan ve metal kullanılmadan gerçekleştirilen *cis*-hidroksilasyon reaksiyonları örnek gösterilebilir. Alkenlerin enzimatik dihidroksilasyonu ilk defa 1908 yılında *Bacillus hexacarovorum* mikroorganizması kullanılarak yapıldı. Daha sonra enzimatik sistemler geliştirilerek gerek rasemik, gerekse asimetrik *cis*-hidroksilasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Benzoik asidi, tipik bir Rieske dioksigenaz sistemi olan Benzoate-1,2-dioxygenase (BZDOS) kullanılarak *cis*-1,3-sikloheksadien karboksilat-diol ürünü elde edildi (Boyd *et al.* 2005). Makromoleküller kullanılarak gerçekleştirilen dihidroksilasyon reaksiyonlarına

literatürde sıklıkla rastlamaktayız. Makromoleküler yapılara ağır metaller tutturularak yapılan reaksiyonlarda ağır metal tuzlarının çevreye verdiği zararı ortadan kaldırmış olmakla beraber bu reaktiflerin tekrar tekrar kullanılabilirliğini sağlamıştır. Literatürde visinal *cis*-diol sentezi için kullanılan osminyum(Os), rutenyum(Ru), mangan(Mn), palladyum(Pd), teknesyum(Tc), demir organo metal kompleksleri karşımıza çıkmaktadır. Organik dönüşümler için katalizör olarak nano boyutta metal partiküllerin uygulanması gittikçe ilgi çekici bir alandır (Horn and Rieger *et al.* 2001). Che (2004) alkenlerin *cis*-hidroksilasyonu için hidroksi apitat (nano-Ru-HAP) üzerine rutenyum nano partiküllerini yerleştirdi ve katalizör veriminde önemli bir azalma olmaksızın 4 kez bu partiküller kullanılabilir. Doğal ve ucuz olan zeolit-Y yapısına Os(0) nanokümelerine tutturularak sentezlenen visinal *cis*-diol ürünleri yüksek verimler ile elde edildi (Metin *et al.* 2012). Bunun gibi resin, hepatitlere, silika jele, dentrimerlere, polimerlere tutturulmuş ağır metal kompleksleri kullanılarak *cis*-diol ürünleri elde edildi. Bu yöntemler dışında metal kullanmadan gerçekleştirilen reaksiyonlarda vardır. Malonoil peroksit kullanılarak (Griffth *et al.* 2010), selenyum kullanılarak (Nguyen and Lee 2011) ve (Mudiganti *et al.* 2008) genellikle trans diol sentezi için kullanılan fakat reaksiyon şartları değiştirildiğinde *cis*-diol ürünü elde edilen okzon kullanılarak gerçekleştirilen visinal *cis*-dihidroksilasyon reaksiyonları karşımıza çıkmaktadır. Bu Çalışmalarımızda özellikle yeşil kimya kriterleri kullanılarak sentez yöntemleri geliştirilmiştir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Visinal *cis*-Diol Sentez Yöntemleri

Organik kimyada birçok organik molekülün yapısında dihidroksil grubu bulunmaktadır. Bu gruplar yapısal özelliklerine göre farklı şekilde isimlendirilebilirler. Bu yapıları visinal *cis*-diol (*cis*-1,2-diol), visinal *trans*-diol, *cis*-1,3-diol, gem-diol (1,1-diol) şeklinde gruplandırabiliriz. Bunlardan visinal *cis*- diol yapısı için literatürde bilinen birçok sentez yöntemi vardır. Bu sentez yöntemlerini rasemik ve kiral şeklinde iki başlık altında toplayabiliriz. Rasemik ve kiral yöntemler uygulama yönünden temelde 3 ana başlık altında toplanabilir. Katalitik yöntemler ($\text{RuCl}_3\text{-NaIO}_4$, yardımcı oksidant varlığında $\text{OsO}_4\ldots$), stokiyometrik yöntemler (KMnO_4 , metal tuzları ve oksitleri, organo-metalik bileşikler, Zeolit- $\text{Os}^0, \text{H}_2\text{O}_2$), biyolojik yöntemler (enzimler ve bakteriler) dir (Şekil 2.1).



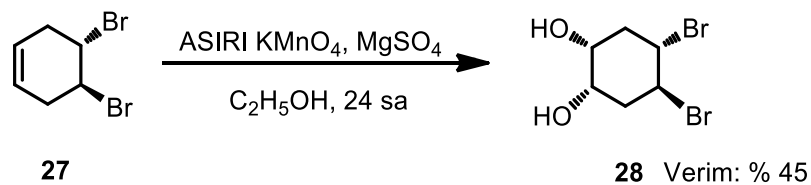
Şekil 2.1. Bazı visinal *cis*-diol sentez yöntemleri

Dihidroksilasyon yöntemlerinden biri olan visinal *cis*-diol sentez yöntemleri genel olarak bazı geçiş metalleri, makromoleküller, ağır metal tuzları ve metal kullanılmadan çeşitli oksitleyici organik moleküller ile yapılmaktadır. Literatürde en sık rastlanan en güçlü ve güvenilir yöntemlerin başında osmiyum oksit türevleri kullanılarak elde edilen *cis*-dioller yapıları gelmektedir (Zaitsev and Adolfsson 2006). OsO₄ ile alkenlerin *cis*-dihidroksilasyonu ilk kez 1908 yılında Makowka tarafından elde edilmiştir. Bu tarihten sonra osmiyum oksit türevleri kullanılarak *cis*-diol elde etmek için birçok sentez yöntemi geliştirilmiştir. Bu sentez visinal *cis*-diol sentezi konusunda organik kimyada özellikle de asimetrik uygulamaları önemli sentez taşlarından biridir. Bununla birlikte osmiyum oksit türevlerinin uçucu, toksik ve pahalı bir reaktif olması ve geri kazanmadaki zorlukları birçok araştırma gruplarını *cis*-diol elde etmek için alternatif yöntemler geliştirmeye yöneltmiştir. Bu araştırmacılar osmiyum katalizli reaksiyonların yararlarını taklit ederken sakıncalarından uzak durmayı hedeflemişlerdir. Özellikle KMnO₄ kolay bulunur olması ve çevreci bir reaktif olmasından dolayı, alternatif *cis*-diol sentezleri için sıklıkla kullanılan bir reaktiftir (Bataille *et al.* 2011).

2.2. KMnO₄ Kullanılarak Yapılan Visinal *Cis*-dihidroksilasyon Reaksiyonları

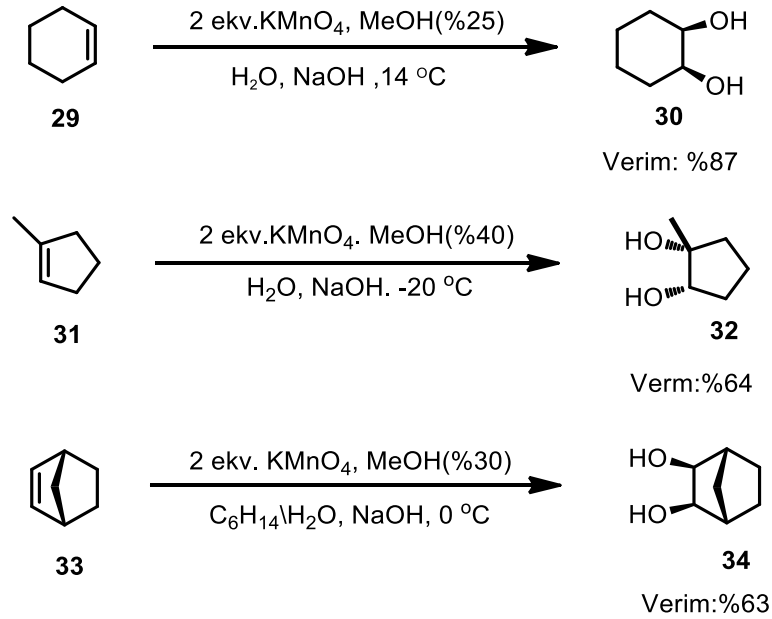
2.2.1. KMnO₄ kullanılarak yapılan homojen oksidasyon yöntemleri

KMnO₄ ucuz ve çevre dostu olmasına rağmen KMnO₄ kullanılarak yapılan *cis*-hidroksilasyon reaksiyonlarında verimler istenilen düzeyde değildir. Bu yüzden *cis*-dihidroksilasyon reaksiyonlarında yüksek verimler elde etmek için çözümler aranmaktadır.



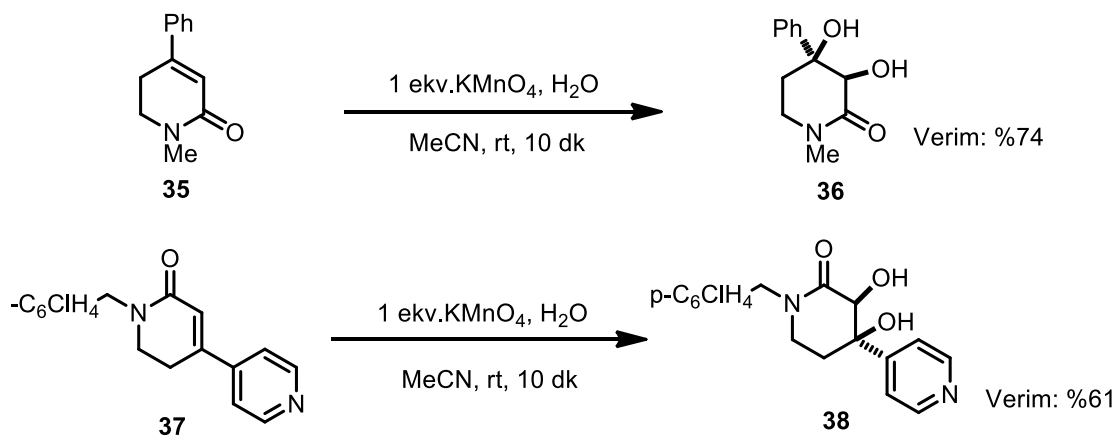
Şekil 2.2. KMnO₄ ile yapılan visinal *cis*-diol sentezi

Dibrom siklohekzen(**27**) molekülünün KMnO_4 ile oksidasyonundan düşük verimle visinal *cis*-diol(**28**) sentezlenmiştir (Şekil 2.2). Bu reaksiyonda KMnO_4 'ün fazlası kullanılmış ve reaksiyon ortamına damla damla -5°C 'de ilave edildikten sonra 15°C 'de ilave karıştırma ile toplam bir günde reaksiyon tamamlanmıştır. (Yang *et al.* 1984).



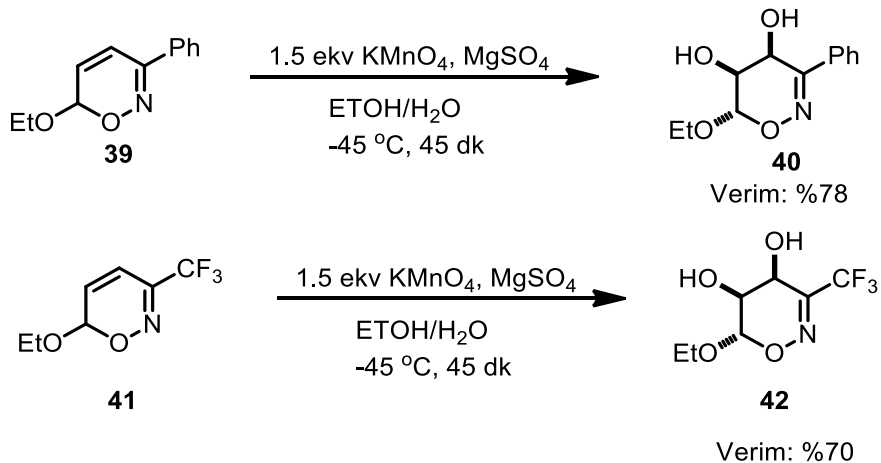
Şekil 2.3. KMnO_4 kullanılarak farklı koşullar altında yapılan visinal *cis*-diol sentezleri

KMnO_4 ile yapılan *cis*-dihidroksilasyon yönteminde her bir alkenden en iyi verimin elde edilebilmesi için reaksiyon ortamında farklı fiziksel ve kimyasal koşullar uygulanması gerektiği ileri sürülmüştür (Taylor *et al.* 1988). Alkenler üzerinde farklı çözücü ortamı, farklı sıcaklık ve farklı miktarlarda KMnO_4 kullanılmış ve reaksiyon koşulları üzerinde hidroksit iyonu konsantrasyonu, karıştırma, sıcaklık ve suyun öneminden söz edilmiştir. Bu reaksiyonlarda KMnO_4 2ekv. ve daha fazla miktarlarda kullanılmıştır (Şekil 2.3). Oksidasyon sonucunda iyi verimler elde edilmesine rağmen NaOH kullanılmasından dolayı bu yöntem her molekül için uygun bir hidroksilleme yöntemi değildir.



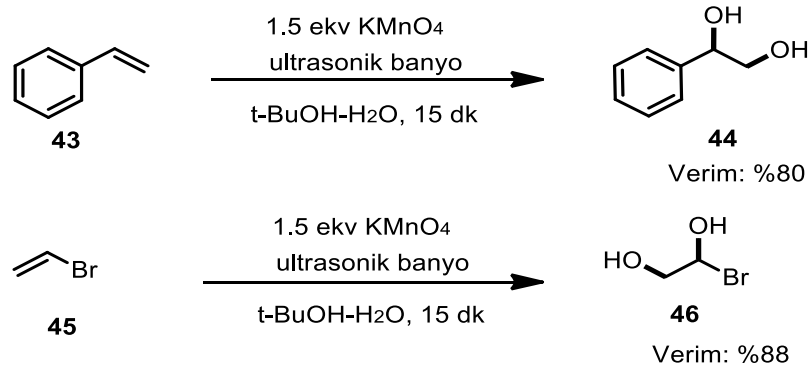
Şekil 2.4. Piridin türevlerinden KMnO_4 ile yapılan visinal *cis*-diol sentezleri

Diğer taraftan piridin halkasının tipik davranışının aksine KMnO_4 kullanılarak oda sıcaklığında 10 dk gibi kısa bir sürede N-oksit yapısına sahip moleküllerin kolayca oksitlenebileceği gösterilmiştir (Soldatenkov *et al.* 2000).



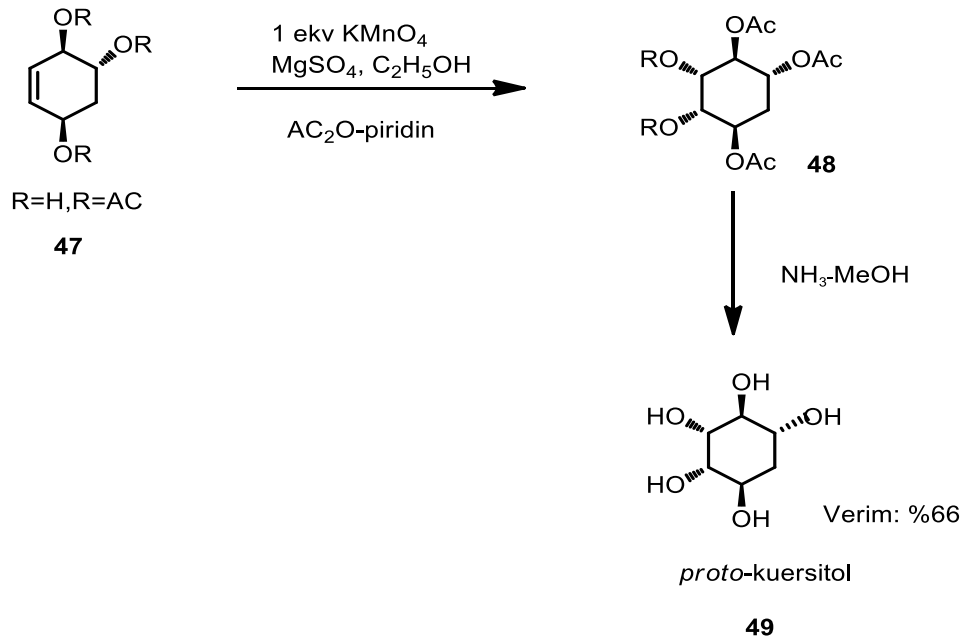
Şekil 2.5. Oksazin türevlerinin KMnO_4 ile visinal *cis*-diol sentezleri

Ticari olarak elde edilebilen oksazinlerin (39, 41) dihidroksilasyon reaksiyonunu 1.5 ekv. KMnO_4 kullanarak gerçekleştirilmiştir (Zimmer *et al.* 2008). Sentez sırasında uygun oksazinleri kullanarak KMnO_4 ile $-45\text{ }^\circ\text{C}$ 'de etanol içindeki MgSO_4 eşliğinde 45 dk 'da ilgili diolleri yüksek verimler ile elde edilmiştir.



Şekil 2.6. Ultrasonik banyo ve KMnO_4 ile visinal *cis*-diol sentezleri

Stirenin (**43**), KMnO_4 ile oksidasyonu sonucu 30 saatte %55 verim ile feniletan-1,2-diol (**44**) elde edilir. 1988 yılında Varna ve Naicker, stirenin oksidasyonu için ultrasonik banyo kullanarak iyi bir karıştırma ile 1,5 ekv. KMnO_4 ve $t\text{-BuOH-H}_2\text{O}$ eşliğinde 15 dk'da %80 verim ile feniletan-1,2-diol'ün sentezini gerçekleştirmişlerdir.



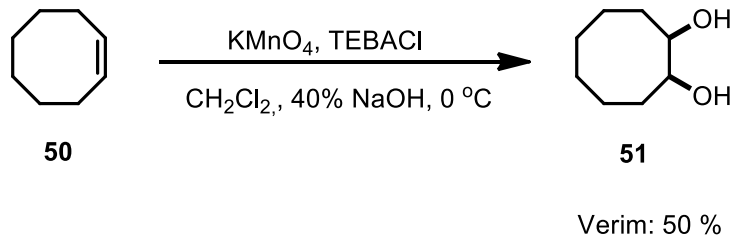
Şekil 2.7. Kuersitol türevi olan *proto*-kuersitol'ün (**49**) sentezinde KMnO_4 'ün kullanılması ile visinal *cis*-diol sentezi

Kuersitol sentezi için uygun bir substrat olan 5-siklohekzen,1,4/2-triasetat -15°C 'de 1 ekv KMnO_4 kullanılarak MgSO_4 ve etanol eşliğinde 22 saat karıştırılması sonucu

oksidasyon reaksiyonu gerçekleşmiş, visinal *cis*-diol sentezi sağlanmıştır. Bu reaksiyonda oksidant olarak katalitik OsO_4 kullanıldığında reaksiyon gerçekleştirilememiştir (Salamcı *et al.* 1997).

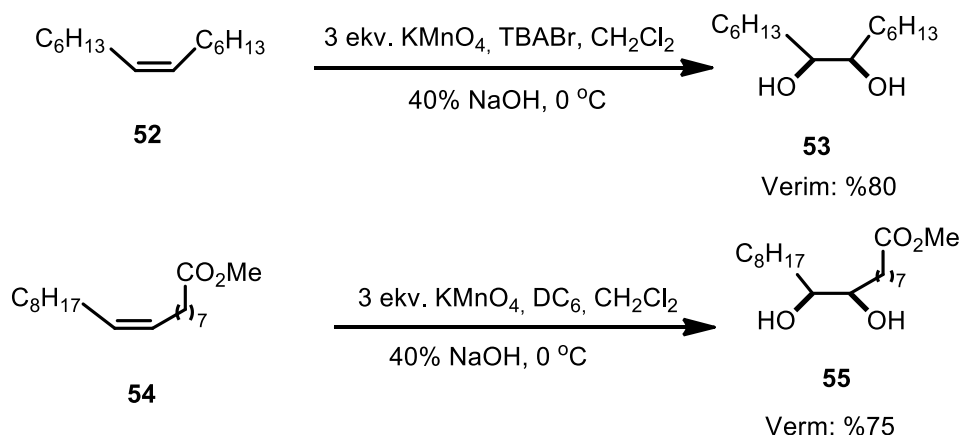
2.2.2. Faz-transfer katalizörü kullanılarak yapılan heterojen oksidasyonlar

Heterojen koşullar altında KMnO_4 kullanılarak yapılan alken oksidasyonu ilk kez 1972 yılında Weber ve Shepherd tarafından gerçekleştirilmiştir. Faz-transfer katalizörü olarak benziltriethylamonyum klorür (TEBACl)'ün kullanıldığı bu reaksiyonlarda ilgili dioller orta verimle elde edilmiştir. Buna en iyi örnek olarak siklooktenin oksidasyonu verilebilir (Şekil 2.8).



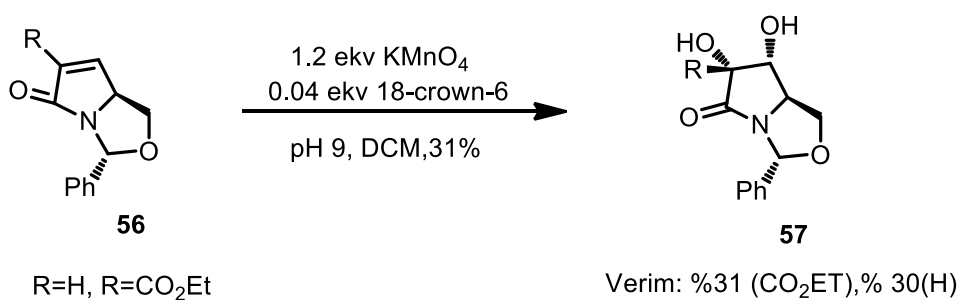
Şekil 2.8. TEBACl ve KMnO_4 ile visinal *cis*-diol sentezi

Sulu ortam içinde çözünür olmayan ve hidrofobik zincirler taşıyan olefinlerin (52, 54) oksidasyon reaksiyonunun olabilmesi için heterojen koşullar altında gerçekleşebilecek bir yöntem geliştirildi (Fogli *et al.* 1977). Bunun için faz transfer katalizörü olan amonyum halojenürleri ve ta eterleri kullanıldığında; heterojen koşullar altında verimin arttığı gözlemlenmiştir.



Şekil 2.9. DC₆, TBABr ve KMnO₄ ile visinal *cis*-diol sentezleri

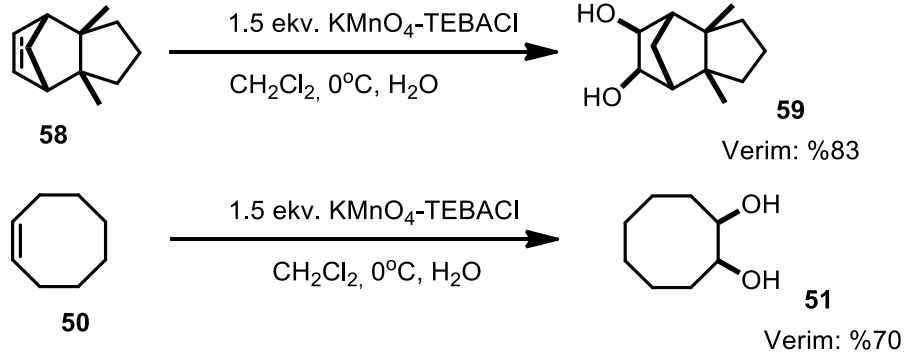
Visinal *cis*-diol yapısı, prodolidens doğal ürünlerin alt yapısında yaygın olarak bulunur ve ayrıca da anisomycin, paramicin... vb antibiyotiklerin yapısında bulunurlar. Heterojen koşullar altında bisiklik laktamlara KMnO₄ ile diol grubunun katılması başarıyla gerçekleştirilmiştir (Cottrel *et al.* 2004). **56** nolu molekülde R grubunun H olduğu durumlarda laktam türevini OsO₄ ile oksidasyonu gerçekleştirilebilirken, R grubunun CO₂Et olduğu durumlarda OsO₄ ile dihidroksilasyon reaksiyonu gerçekleştirilememiştir. Bu laktam türevi ile 1.2 ekv KMnO₄ ve 0,04 ekv taç eter kullanarak pH 9 olduğu ortamda ilgili dioller (**57**) sentezlenmiştir.



Şekil 2.10. 18-crown-6 ve KMnO₄ ile visinal *cis*-diol sentezi

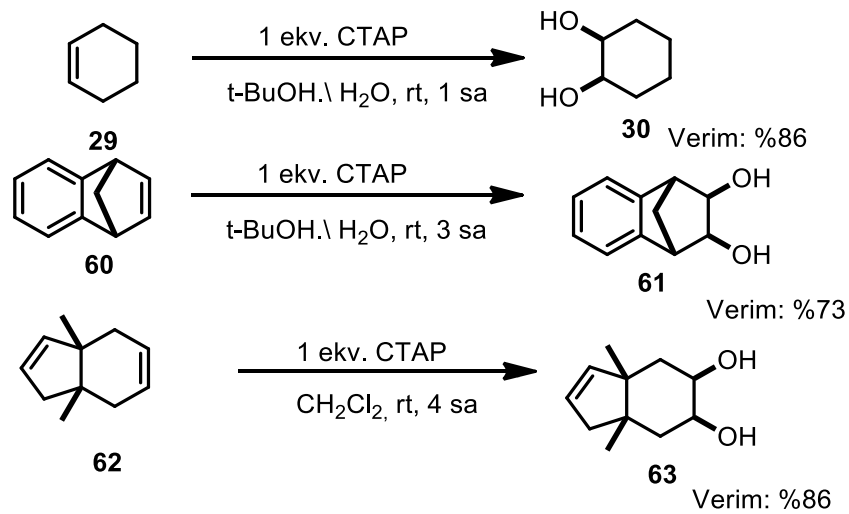
Ogino ve Mochizuki 1979 yılında olefin oksidasyonu için çift fazlı bir ortam gerekmediğini düşünmüşlerdir. Alkenlerin CH₂Cl₂, TEBACl eşliğinde KMnO₄ ile oksidasyonundan sonra susuz koşullar altında oluşan kararlı organo mangan ara

maddeleri bazik yada nötür sulu çözelti ilave edilerek hidroliz edildi. NaOH çözeltisi ile oksidatif bölünmesi sonucunda arzu edilen diol (**59**) ürünü elde edilir (Şekil 2.11).

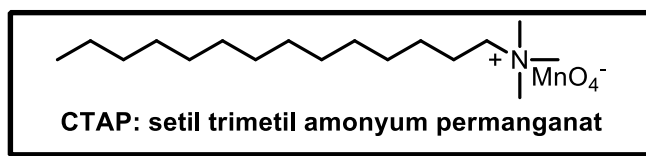


Şekil 2.11. KMnO_4 -TEBACl ile visinal *cis*-diol sentezi

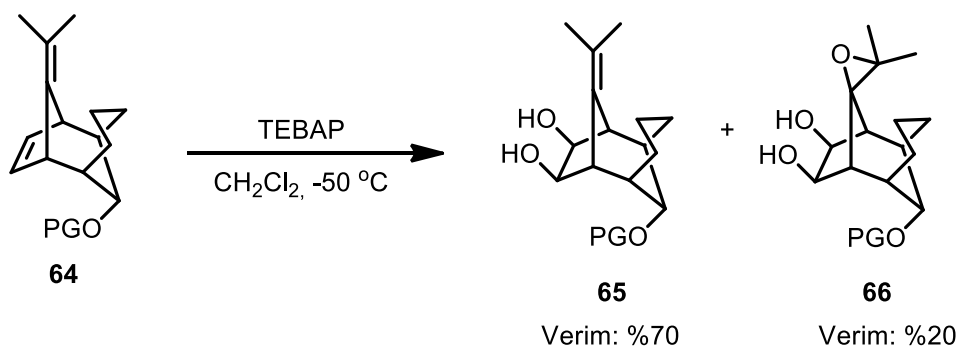
Susuz ortamda alkenlerin visinal *cis*-hidroksilasyon reaksiyonları için kullanılan tetra alkilamonyum permanganat türevleri sentezlenerek KMnO_4 ile oksidasyon reaksiyonları yapıldı (Bhushan *et al.* 1984). Bu reaksiyonlarda *t*-BuOH ve H_2O ortamında oda sıcaklığında 1,0 ekv. CTAP kullanılarak yüksek verimlerle istenilen *cis*-hidroksilasyon ürünleri elde edildi (Şekil 2.12).



Şekil 2.12. CTAP ile visinal *cis*-diol sentezleri

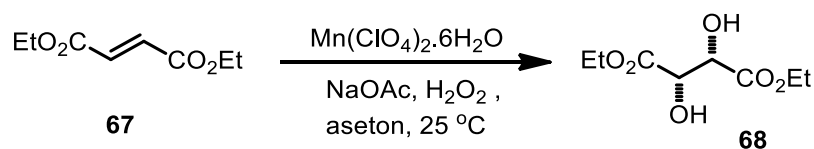


64 nolu trisiklik dienin dihidroksilleme reaksiyonu için metilen klorür içerisinde TEBAP (permanganat trietilbenzilamonyum) tuzu kullanarak iyi bir verim ile ilgili diol bileşikleri elde edilmiştir. Molekülün gerilimli yapısından dolayı moleküldeki ikinci çift bağda epoksit oluşumu gözlemlenmiştir. Epoksit oluşumu intramoleküler şekilde ikinci çift bağa atak yaparak oluşan oksomangan ile oksitlenmenin olduğu açıklanmıştır (Şekil 2.13) (Caycho *et al.* 1998).



Şekil 2.13. TEBAP ile visinal *cis*-diol sentezi

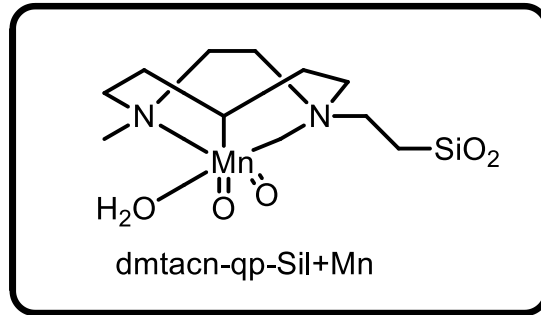
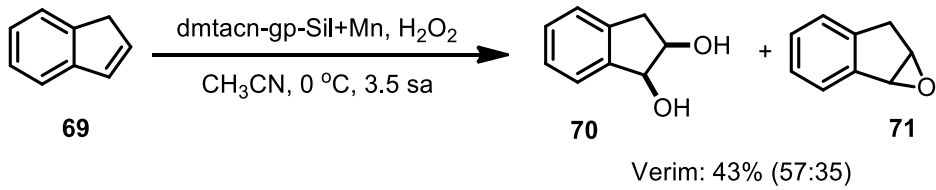
Diğer taraftan elektronca fakir alkenlerin pikolinik asit ve H_2O_2 eşliğinde oda sıcaklığında oksidasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Yapılan denemeler sonucunda elektronca fakir alkenlerin (**67**) oksidasyonu için Mn(II) perklorat'ın iyi bir katalizör olduğu belirlenmiştir (Saisaha *et al.* 2010).



Şekil 2.14. $\text{Mn(ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile visinal *cis*-diol sentezi

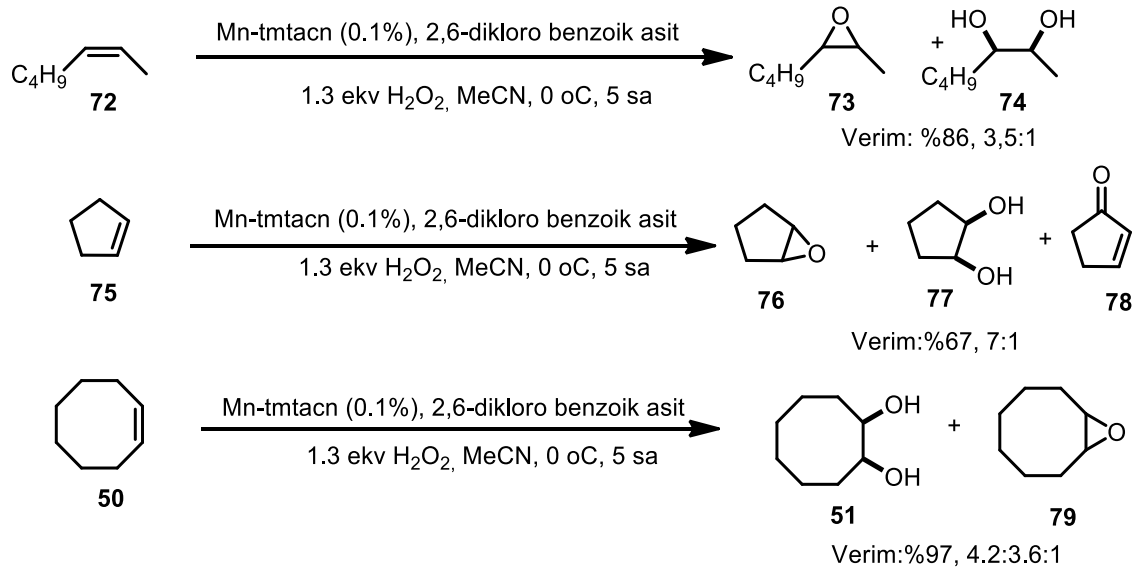
2.2.3. Co (yardımcı)-oksidant varlığında mangan kompleksi kullanılarak yapılan katalitik homojen oksidasyon reaksiyonu

Alkenlerin Mn-tmtacn ve yardımcı oksidant olarak H_2O_2 kullanıldığı epoksidasyon reaksiyonu sırasında önemli miktarda *cis*-diol oluşumu gözlemlenmiştir (Vos *et al.* 1999). Bu mangan katalizli ile dihidroksilasyonun ilk örneğidir.

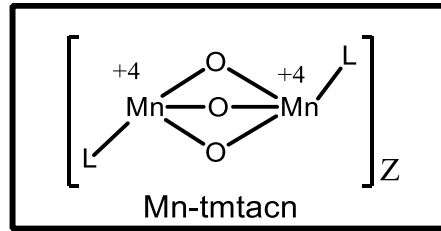


Şekil 2.15. dmtacn-gp-Sil+Mn ile visinal *cis*-diol sentezi

Oksidant olarak H_2O_2 kullanılarak yapılan alkenlerin epoksidasyon ve *cis*-dihidroksilasyon reaksiyonunda karboksilik asit kullanarak da oksidasyon reaksiyonları yapılmıştır (De Boer *et al.* 2005). Karboksilik asit kullanıldığında *cis*-dihidroksil ürününün epoksidasyon ürününden daha fazla oluştuğu gözlemlenmiştir. Karboksilik asit olarak 2-6 diklorobenzoik asit kullanıldığında verimlerin attığı tespit edilmiştir (Şekil 2.16).

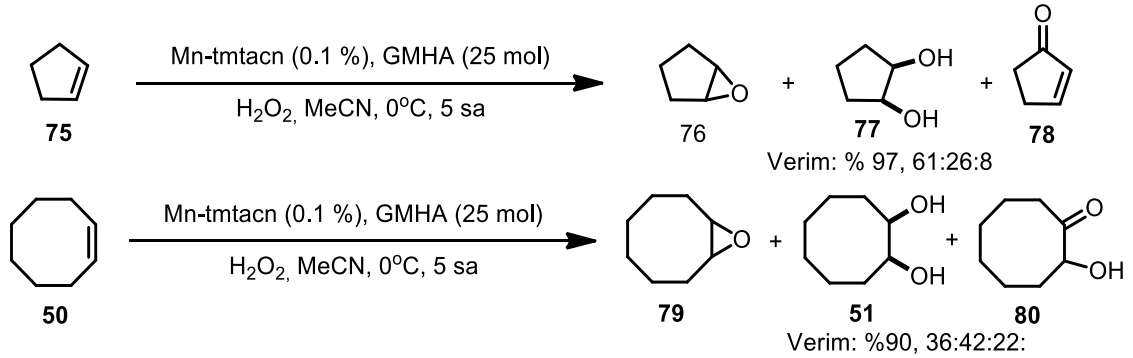


Şekil 2.16. Mn-tmtacn ve 2,6-dikloro benzoikasit ile visinal *cis*-diol sentezleri

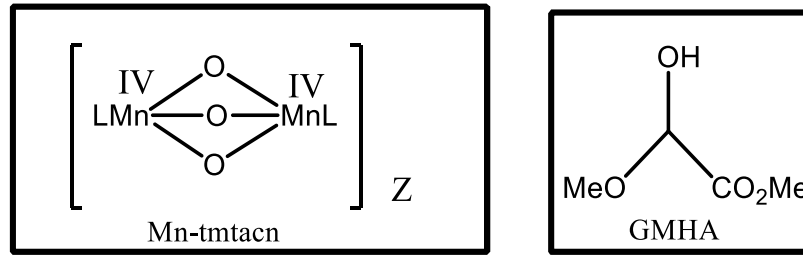


Mn-tmtacn katalitik, ekonomik, çevresel sebeplerden dolayı O_2 ve H_2O_2 olefin oksidasyonlarında yardımcı oksidant olarak sıklıkla kullanılmıştır. Sulu H_2O_2 'in katalitik oksidasyonlarda kullanılması oldukça yaygın bir metottur. Fakat bu reaksiyonlarda yüksek verimler yalnızca Os ile elde edilmiştir. Os yüksek fiyatı ve toksikliği sebebiyle yeşil kimya açısından pek istenmeyen bir kimyasaldır. Bu sebeple Mn esaslı *cis*-hidroksilleme katalizörlerinin geliştirilmesi oldukça önemlidir. Tmtacn desteklenen Mn komplekslerinin katalitik oksidasyon için son derece etkin olduğu bilinmektedir. H_2O_2 içeren bu yapıları geliştirmek için gerekli olan Mn katalizörlerinin H_2O_2 bozulmasında da etkili olduğu bilinmektedir. Bu bozulma aseton içinde çalışılarak engellenebilir. Fakat bu çözücü içinde patlayıcı sıklık peroksit oluşum riski vardır. Bu nedenle büyük ölçekli uygulamalar için uygun değildir. Mn-tmtacn kompleksleriyle H_2O_2 parçalanmasını yardımcı oksidant olarak oksalat veya askorbik asit ilavesiyle engellenebilir (Brinsksma *et al.* 2002). GMHA varlığında Mn-tmtacn içinde

katalizlenen H_2O_2 ile alken oksidasyonu yapılırken, sadece Mn katalizörü ile peroksit bozulmasını engellenmemiş, aynı zamanda Mn katalizörü ile homojen katalitik alken oksidasyonu da sağlanmıştır.



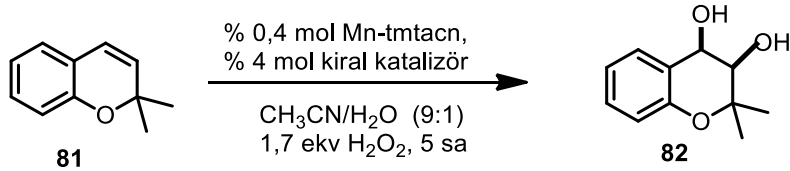
Şekil 2.17. Mn-tmtacn ve GHMA ile visinal *cis*-diol sentezi



2.2.4. Mn kompleksi ve kiral katalizör kullanılarak yapılan katalitik homojen oksidasyon

Asimetrik *cis*-dihidroksilasyon reaksiyonu Sharpless tarafından Os katalizi ile geliştirildi. Bununla birlikte dihidroksilasyon katalizi olan Os pahalı ve toksik olmasından dolayı endüstride yaygın olarak kullanılamamaktadır. Bu sebeple çevreye zararsız ve daha ekonomik olan H_2O_2 ve geçiş metalleri üzerinden yeni yöntemlerin geliştirilmesi önemlidir. Dihidroksilasyon reaksiyonu için karboksilik asidin kullanıldığı kiral bir kompleks hazırlandı (De Boer *et al.* 2008). Katalitik miktardaki Mn kompleksi ile yardımcı-oksidadant olarak H_2O_2 eşliğinde kiral karboksilik asit yardımıyla 2,2-dimetil

kromenden (**81**) orta enantiyometrik seçicilik ve yüksek verim ile visinal *cis*-dioller elde edildi.

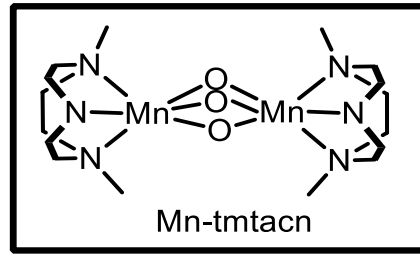


Verim: 97%, ee = %37 (0°C, Boc-Phg-OH)

Verim: 51%, ee = %47 (-20°C, Boc-Phg-OH)

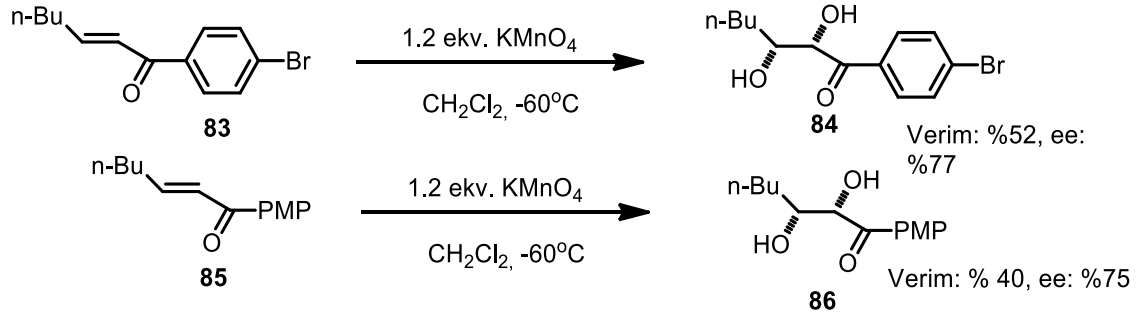
Verim: 55%, ee = %54 (-20°C, Ac-D-Phg-OH)

Şekil 2.18. Boc-Phg-OH ve Ac-D-Phg-OH ile visinal *cis*-diol sentezi

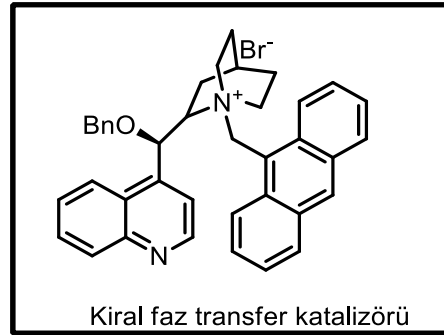


2.2.5. KMnO_4 ve kiral faz transfer katalizörü kullanılarak yapılan katalitik homojen oksidasyon

Asimetrik faz transfer katalizörü kullanarak dihidroksilleme metodunun iyi bir şekilde gerçekleşebileceğini gösterilmiştir. Halkalı alkenlerin stokiyometrik toz halindeki KMnO_4 kullanılarak CH_2Cl_2 içinde faz transfer katalizörü ile gerçekleştirilen dihidroksilasyon reaksiyonu sonucunda ılımlı şartlarda enantiyo selektif diol sentezi gerçekleştirilmiştir (Bhunoo *et al.* 2002) (Şekil2.19).



Şekil 2.19. Kiral faz transfer katalizörü ve KMnO_4 ile visinal *cis*-diol sentezi



2.3. Oksidasyon Mekanizmaları

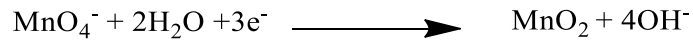
Redoks reaksiyonları indirgeyici ve yükseltgeyici arasında elektron transferi ile gerçekleşen reaksiyonlardır. Permanganat birçok organik ve inorganik redoks reaksiyonlarında Mn(VII) değeriği sayesinde çok yönlülüğü ile ünlüdür. Permanganat oksidasyon reaksiyonları yeşil kimya ve çevre dostu olduğu için önem kazanmıştır. Permanganat oksidasyon reaksiyonları homojen ve heterojen ortamlarda gerçekleşebileceği gibi katı destek üzerine ve çözücü olmayan koşullarda reaksiyonlar gerçekleştirilebilir. Permanganat iyonundaki manganın +7 olması MnO_4^- iyonunun temel çözeltide elektronik oksidasyon için oldukça uygun bir potansiyele sahip olmasını sağlar. MnO_4^- sulu çözeltisi çok güçlü bir oksidant olup, sulu çözeltisi mor, kristal yapısı mor-siyah arası bir renktedir. Permanganat iyonu geniş π -bağları ile tetrahedral bir geometriye sahiptir. Hafif alkali ve nötr ortamlarda kararlıdır. Fakat güçlü alkali ortamlarda; mangan+5 veya +6 oluşturmak için hidroksit iyonu ile reaksiyona girer.

Sonuç olarak yüksek pH değerlerinde oksidasyonun bir veya iki elektron işlemi ile devam edip etmediğini anlamak zordur (Dash *et al.* 2009).

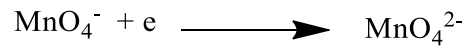
MnO_4^- çözeltisi kararsızdır ve yavaş bir şekilde ayrışır. Fakat asidik ortamda gözlemlenebilir.



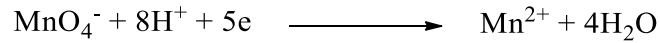
Karanlıkta nötür ya da hafif alkali çözelti içinde ayrışma ölçülemeyecek kadar yavaş olup ışık ile katalize edilebilir. Permanganat bazik çözelti içinde güçlü bir oksitleyici olarak işlem görür ($E_0 = +1.23\text{V}$).



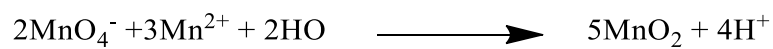
Çok güçlü bir baz ve MnO_4^- fazlası ile manganat iyonu üretilebilir. ($E_0 = +0.56\text{ V}$)



Asidik solüsyon içinde indirgeme maddesinin fazlası ile Mn indirgenir. ($E_0 = +1.51\text{ V}$)



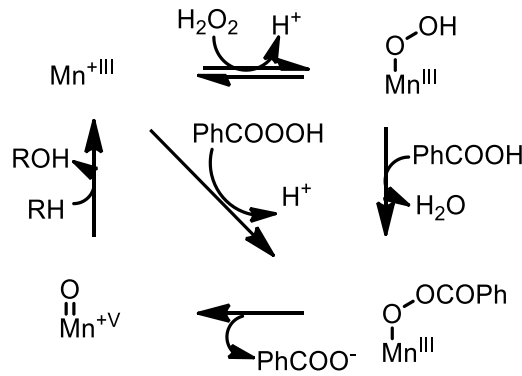
MnO_4^- oksidasyonu sırasında Mn^{2+} ($E^0 = +0.46\text{V}$), permanganatın fazlalığında MnO_2 ürünü bulunur.



Manganez en yüksek oksidasyon hali 3d ve 4s elektronlarının toplam sayısına karşılık gelir. Mn(VII), Mn(VI), Mn(V), Mn(IV) ve Mn(III) gibi farklı oksidasyon durumlarına sahip olan birçok ürün manganez ile oksidasyon işlemi sırasında Mn(II) indirgenir. Oksidasyonda ki bu geçiş reaksiyon koşullarına bağlıdır (substratlar ve diğer stabiller).

2.3.1. Alkan ve türevlerinin oksidasyonu

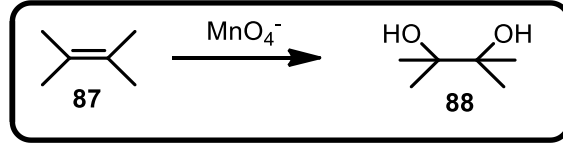
Karboksilik asit ve heterosiklik bazların etkisi ile Mn(III) tetraarilporfirinlerden Mn(V) türevleri elde edilmektedir. Mn(V) türevleri ise oksijen atomunun transferi için oldukça önemli oksit bileşiklerdir. Bu mangan oksit bileşiklerindeki oksijen atomu alkanlara transfer edilerek alkanların hidroksilasyonu gerçekleştirilmektedir (Banfi *et al.* 1990) (Şekil 2.20).



Şekil 2.20. Mangan atomu ile alkanların hidroksilasyonu

2.3.2. Sulu ortam içindeki alkenler ve türevlerinin oksidasyonu

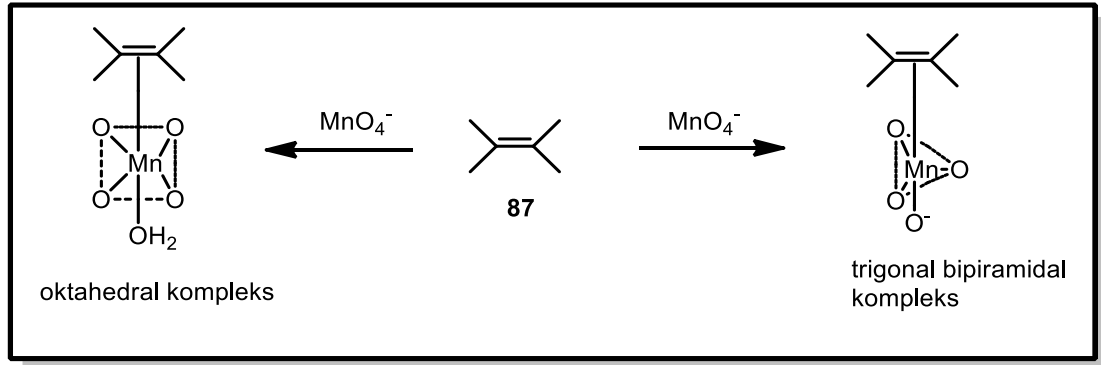
Permanganat iyonu ile karbon-karbon çift bağının oksidasyonu organik kimyada önemli ve iyi bilinen bir reaksiyonudur. Sulu KMnO₄ alkenlerin diollere dönüştürülmesinde kullanılır (Wagner dihidroksilasyonu) (Şekil 2.21).



Şekil 2.21. Alkenlerin MnO_4^- ile dihidroksilasyonu

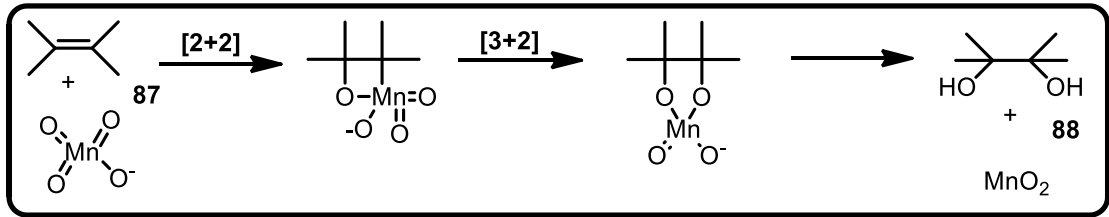
Hızlı bir şekilde gerçekleşen permanganat oksidasyonu karmaşık bir mekanizmaya sahiptir. Bazı olefinik türlerin oksidasyon mekanizması hala tam olarak anlaşılamamıştır.

Çift bağ ve permanganatın mangan iyonu arasında bir başlangıç etkileşimine katılmada oktahedral veya trigonal organometalik kompleks yapıları oluşur (Şekil2.22).



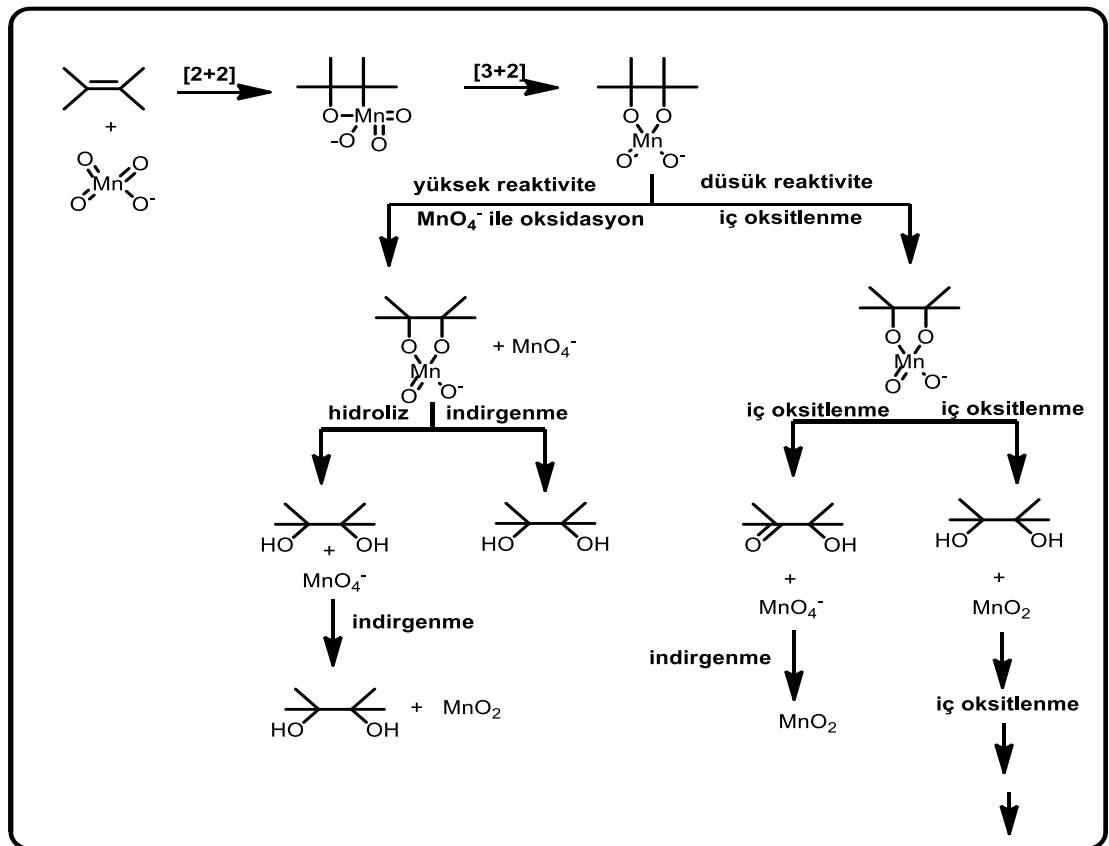
Şekil 2.22. Mn iyonunun çift bağ ile oluşturduğu kompleks yapıları

Bir doymamış bileşik ile permanganat reaksiyonu farklı koşullar altında her ne kadar benzer aktivasyon parametresi sahip olsa da oldukça farklı ürünler elde edilebilir. Çift bağın bölünmesinde alkali koşullar altında *cis*-diol ve MnO_2 oluşur. Asidik koşullar altında Mn^{3+} , Mn^{2+} ve karbonil bileşikler elde edilir. Nötr koşullarda ise üçüncü bir organik ürün orta verimle ketol oluşur.



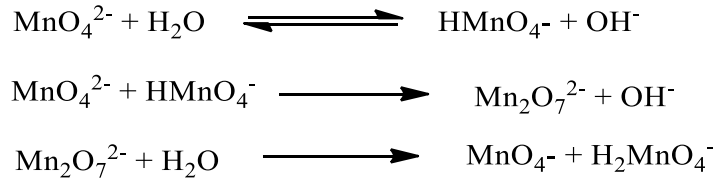
Şekil 2.23. Alkali koşullar altında dihidroksilasyon reaksiyonunun mekanizması

Oksidasyon durumunda siklikdiester formunda manganez +5 olduğu gözlemlenmiştir. Ürünün asidik koşullar altında +4 veya +6 'dır. Bazik koşullar altında ise +3 ya da +2'dir. Bu reaksiyonlarda ürünü oluşturan adımların doğasına ışık tutmak için +7 ve +4 değerliğinde olan manganez türlerini içeren oksidasyon reaksiyonları araştırılmıştır (Dash *et al.* 2009).



Şekil 2.24. Mn atomu ile alkenlerin dihidroksilasyon mekanizması

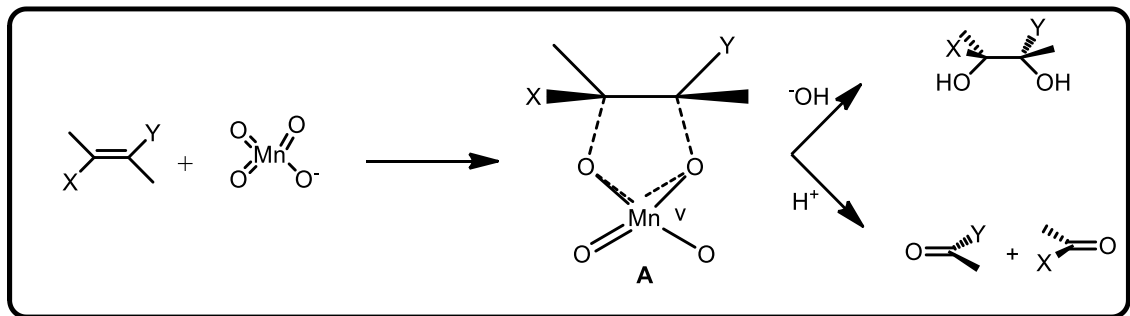
Bazik koşullar altında Mn(VI) büyük ölçüde kararlıdır. Fakat pH değeri düştüğünde kararsız hale gelir. MnO_4^{2-} kararsız olduğu durumda çözünmeyen bir ürün olan MnO_2 oluşur. Reaksiyon sırasında pH değeri 9-11'den 2'ye düştüğü gözlemlenmiştir.



Mn(IV) ise yalnızca asidik koşullar altında doymamış organik bileşikler ile reaksiyona girdiği bulunmuştur. Alkalın çözümlerde mangan(IV) C-C çift bağı içeren bileşikler ile reaksiyona girmez. Bazik koşullar altında ise kararlıdır ve reaktif olarak hareket etmez.

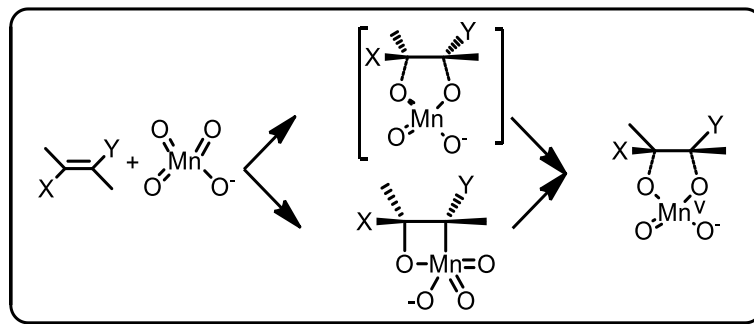
2.3.3. Alken oksidasyonu esnasında oluşan ara bağlar

Sulu permanganat oksidasyon reaksiyonlarının organik ortamda oluşan ara kademeler ile ilgili olarak pek çok tartışma vardır. Mekanizmalar genel olarak [3+2] siklo katılma yoluyla beş elemanlı ara bileşiği (**A**) önerilmiştir. Ayrıca [2+2] siklo katılma üzerinden reaksiyon oluştuğu düşünülmektedir. Reaksiyon koşullarına bağlı olarak 1,2 diol veya karbonil bileşiği oluşur (Dash *et al.* 2009).



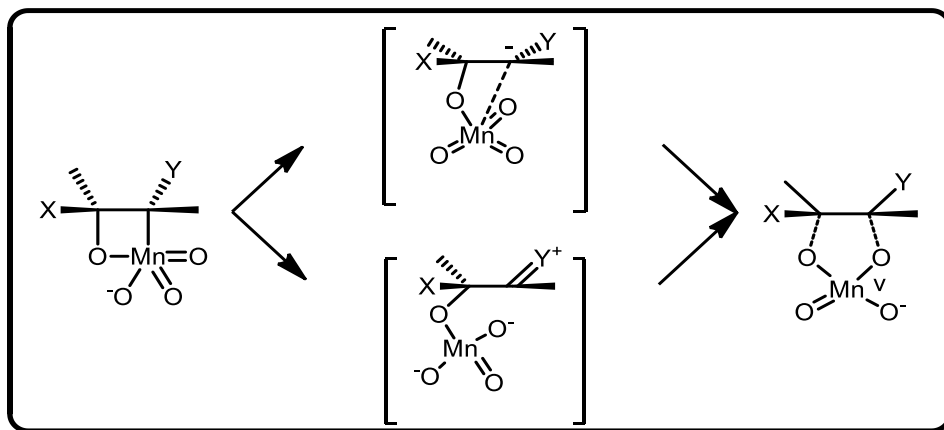
Şekil 2.25. [3+2] siklo katılma mekanizması

Beş elemanlı ara bileşiği (**A**) için iki geçiş yolu önerilmiştir. [3+2] siklo katılma esnasında doymamış karbon atomu üzerine oksijen atomu atak yapar ve beş üyeli siklik geçiş durumu oluşturur. Bu mekanizma aynı zamanda sınır moleküler orbital teori (FMO) dayalı teorik önermeden destek alır. Diğer mekanizma yolu olan dört üyeli organo metalik ara ürünü [2+2] siklo katılma yolu ile oluşur. Alkenler ve okso geçiş metal türleri arasındaki reaksiyonlar için genel bir öneriye dayanır.



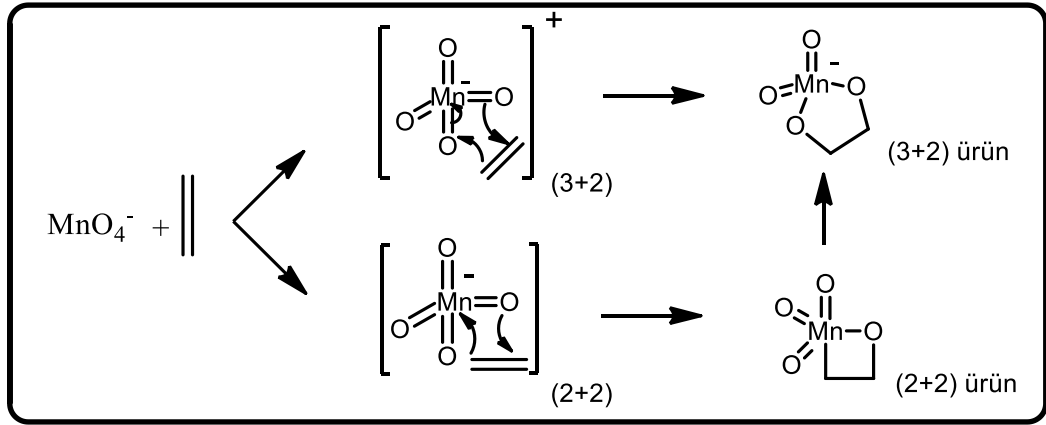
Şekil 2.26. [3+2] ve [2+2] siklo katılma ara ürünleri

Son teorik ve deneysel çalışmaların çoğu [3+2] siklo katılma mekanizmasını desteklemişlerdir. Permanganat iyonu ampifilik reaktivitesine bağlı olarak Lee ve Brow [2+2] siklo katılma yolunda iki farklı iyonik geçiş durumunun oluştuğunu varsayarak bir açıklama yapmışlardır. Alkenlerin sahip olduğu elektronik yapının doğasına bağlı olarak değişir.



Şekil 2.27. [3+2] ve [2+2] siklo katılma sürecindeki iyonik geçiş formu

Adım adım mekanizmayı incelediğimizde [2+2] geçiş durumu ve metaloksetan [2+2] ürünü üzerinden ilerler ve hidroliz işlemi gerçekleşmeden önce [3+2] katılma ürününe (siklik ester) düzenlenmesi gerekir ve [3+2] ürününe dönüşür. Buradan da ürünler hidroliz olarak ilgili *cis*-diol ürününe dönüşür.



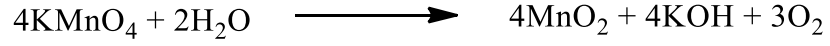
Şekil 2.28. Alkenler ile [3+2] ve [2+2] siklo katılma mekanizması

2.4. Hidrotermal işlem yoluyla Mn_3O_4 eldesi

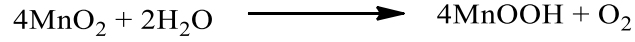
Manganez oksitleri arasında Mn_3O_4 fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı en ümit verici inorganik asit malzemelerinden biridir. Çok geniş uygulama alanına sahiptir. Metan, karbon monoksit, azot oksit ayrışması, organik bileşiklerin katalitik yanma oksidasyonu için katalizör olarak kullanılır.

Basit, ucuz, düşük sıcaklık ve çevre açısından hidrotermal bir indirgeme yolu ile KMnO_4 ve heksametil-triamine (HMT) kullanılarak oktahedral Mn_3O_4 nanopartikülleri elde edilebilir. Bu hidrotermal işlem iki aşamada gerçekleşir. İlk aşama da ara ürün olan MnOOH oktalav reaksiyon ortamında basınç altında oluşmaktadır. İkinci aşamada ise HMT oksidasyonu ve hidrolizi meydana gelir.

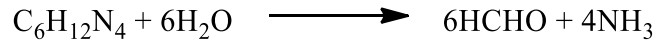
Mn₃O₄ ihtiva eden sulu çözelti içinde mangan termodynamik türlerinin en kararlı olduğu formun MnO₂ olduğu bilinmektedir. Bu nedenle MnO₄ iyonu oksijen ve MnO₂ olarak kendiliğinden ayrışır. Aynı zamanda su ile okside olma eğilimi vardır.



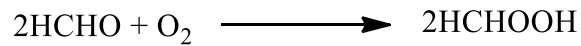
Reaksiyonda oluşan MnO₂, MnOOH dönüştürülmüştür. Dönüşüm oktalav içinde ortamda oluşan basınç ile sağlanmış ve XRD ile bu sonuçlar doğrulanmıştır.



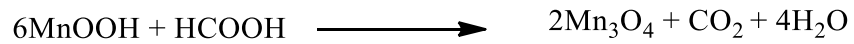
Formaldehit ve amonyak yüksek bir sıcaklıkta HMT hidrolizi ile üretilir.



Elde edilen formaldehit oksijen ile reaksiyona girmesi ile formik asitte dönüşür.



Formik asitin MnOOH reaksiyonu sonucu Mn₃O₄ oluşur.



2.5. Mangan Oksit Türevleri

Mineraller gibi doğal olarak ortaya çıkan mangan oksitlerin en az 30 farklı kristal yapısı vardır. Su oksidasyonu esnasında oluşan katalitik verimliliği, atomik pozisyonların önemini keşfetmek için çeşitli çalışmalar yapılmaktadır.

Sulu çözelti içinde oksijen yayılımı su oksitleme hızının ölçülmesi dağılmış manganez oksit nanopartikülleri ile gerçekleştirilebilir. Mn oksit içinde katalitik aktif kübik fazlar Mn_2O_3 (bixbyite), Mn_3O_4 (hausmannite) ve λ - MnO_2 (spinel)'dir. Tüm Mn(III) değerlerinde MnO_6 oktahedral yapısı arasında Mn-O bağları uzundur. Elektronik yapısı bozulmuş Mn(III) kafes çarptırmaları kazandıran elektronik konfigasyonundaki anti bağlardır. MnO_2 polimorfları içinde yapısal varyasyonların temeli MnO_6 oktahedral biriminin bağlanma motiflerinin sonucudur.

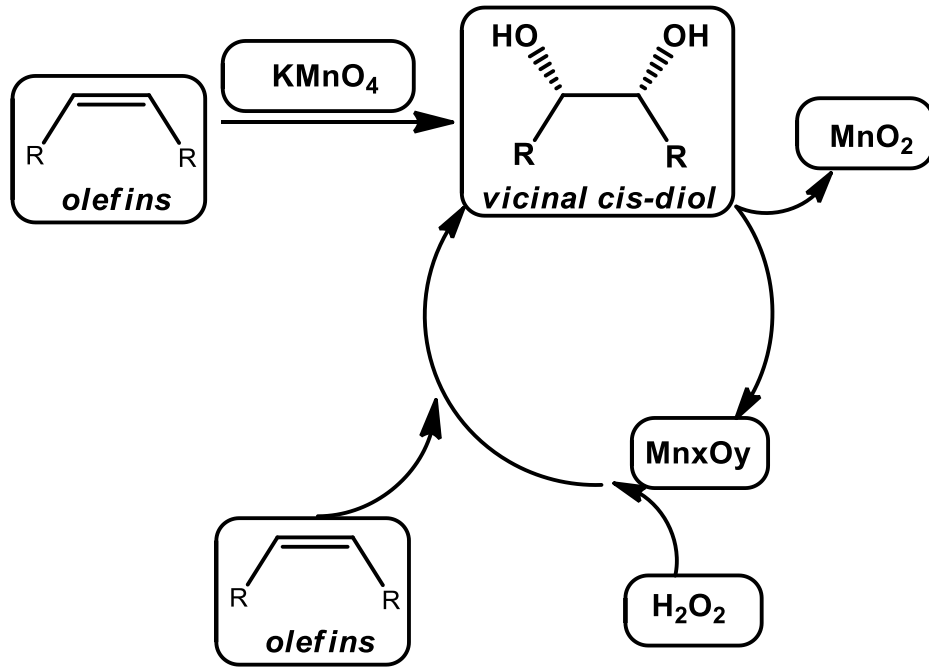
2.6. Çalışmanın Amacı

Visinal *cis*-diol grupları polihidroksi organik moleküllerin yapısında sıklıkla bulunur. Polihidroksi organik moleküller ise biyolojik aktif ve ticari değeri olan molekülerdir (Gültekin *et al.* 2004). Polihidroksi bileşiklerin sentezi için bir moleküle tek kademede birden fazla hidroksi grubunun rasem veya asimetric olarak yerleştirmek oldukça önemlidir. Bu çalışmada sentezlenen ürünler özellikle doğal ürünlerin, antibiyotiklerin, birçok ilacın sentezinde, kozmetik ve temizlik sanayisinde kullanılan yani ticari değeri olan birçok ürünün yapısında ana veya ara ürün olma potansiyeline sahiptir.

Visinal *cis*-diol sentezi için literatürde genellikle yüksek verimlerinden dolayı osmiyum ve rutenyum oksit türevleri kullanılmaktadır. Kullanılan bu metal oksitlerin zehirleyici özelliği, çevreye verdiği zarar yani toksik oluşu, yüksek maliyeti ve hacimsel dezavantajı gibi olumsuz yönleri bulunmaktadır. Son yıllarda bu tür metal oksitlerin yerini alabilecek alternatif metotlar geliştirmeye hız verilmiştir.

Literatürde çevre dostu, kolay temin edilebilir, ucuz ve güçlü bir oksidant olan $KMnO_4$ kullanılarak *cis*-diol elde etmek için birçok yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemlerde $KMnO_4$ 1.0 ekv ve üzeri miktarlarda kullanılmış veya pahalı homojen mangan kompleksleri devreye girmiştir. Bu hidroksilasyon yöntemlerinde yüksek verim elde etmek için yüksek maliyetli faz transfer katalizörleri, her molekül için uygun olmayan bazik ortamlar veya yine yüksek maliyetli çözücü ortamları kullanılmıştır.

Biz çalışmamızda hidrojen peroksit destekli düşük ekivalent miktarlarda potasyum permanganat kullanılarak *cis*-dihidroksilasyon reaksiyonları için yeni bir metot geliştirmeye çalıştık. Amaç, literatürde ki çalışmaların aksine oksidant olarak KMnO_4 kullanarak; daha kısa sürede, daha ekonomik, daha pratik, daha çevre dostu ve daha yüksek verimlerle visinal *cis*-diol ürünlerini sentezlemektir. Düşük miktarlarda KMnO_4 kullanılmasına rağmen yüksek verimlerde visinal *cis*-diollerin elde edilmesinin nedeni reaksiyon esnasında oluşan ve reaksiyonun devamlılığını sağlayan nano agregatlardır. Yaklaşık 20 alken üzerine yaptığımız oksidasyonda yüksek verimlerle visinal *cis*-dioller başarıyla elde edilmiştir.



Şekil 2.29. Genel reaksiyon şeması ve ileri sürülen mekanizma

3. MATERYAL ve YÖNTEM

Yapılarında birçok visinal *cis*-diol grupları ihtiva eden polihidroksi organik moleküller, biyolojik aktif ve ticari değeri olan polar moleküllerdir (Gültekin *et al.* 2004). Siklitoller olarak bilinen polihidroksi halkalı organik moleküller birçok doğal ürünün yapısında bulunduğu gibi temizlik sağlık kozmetik sanayide sıklıkla kullanılmaktadır. İlk kez Kekule ve Anshütz tarafından alkali ortamda 1881 yılında sentezi gerçekleştirilen diol ürünleri, aradan yaklaşık 130 yılı aşkın bir süre geçmesine rağmen hala ticari değeri bulunan ve biyolojik aktif olan birçok ürünün yapısında bulunmasından dolayı sentez yöntemleri sürekli geliştirilerek, güncelliğini daima korumuştur.

Visinal *cis*-diollerin sentezi için literatürde yüksek verimlerinden dolayı genellikle co-oksizant varlığında Osmiyum ve Rutenyum oksit türevleri kullanılmaktadır. Kullanılan bu metal oksitlerin yüksek verimlerinin yanı sıra zehirleyici özelliği, çevreye verdiği zararlardan dolayı bazı dezavantajları vardır. Sanayi sektörü açısından bakıldığında yüksek verimle elde edilmelerinin yanında bu dezavantajlara sahip oldukları için uygun sentez yöntemleri değildirler. Dolayısıyla son yıllarda bu tür metal oksitlerin yerini alabilecek, yeşil kimya ve atom ekonomisi sağlayabilecek alternatif metotlar geliştirilmeye hız verilmiştir.

3.1. *cis*-Dihidroksilasyon Gelişim Süreci

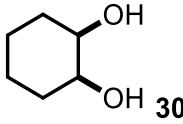
Visinal *cis*-diollerin sentezi için kullanılan ilk yöntem olefinlerin KMnO_4 ile nötr ortam ve düşük sıcaklıkta yapılan oksidasyondur. Bu klasik dihidroksilleme oksidasyonunda reaksiyon verimi düşüktür. Osmiyum ve rutenyum geçiş metallerinin oksitleri zehirleyici olduğundan ve bu metallerin maliyeti yüksek olduğundan Mn oksit türevlerinden olan KMnO_4 geliştirdiğimiz oksidasyonda oksitleyici materyal olarak seçilmiştir. Bunun için KMnO_4 düşük ekvalentlerde kullanılarak reaksiyonların geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bunun için 0,2 ekv, 0,3ekv, 0,5 ekv, KMnO_4 ile oksidasyon denemeleri yapılmış en iyi verimler 0,5 ekv. KMnO_4 ile elde edilmiştir.

Bunun için; 0.5 ekv KMnO_4 3 ml suda çözüldü. Üzerine 6 ml asetonda çözünmüş 1.0 ekv alken bileşiği eklendi. Daha sonra 3.0 ekv H_2O_2 bir saat boyunca damla damla reaksiyon karışımına ilave edildi. Reaksiyona 1 saat süresince devam edildi. Reaksiyon karışımı süzülde alt kısım ayrıldıktan sonra çözücü evaporatörde 40°C (20mm.Hg) 'de uzaklaştırıldı. Oluşan ürünler ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR ile karakterize edildi.

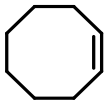
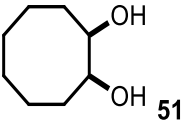
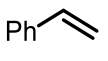
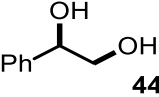
3.1.1. Farklı çözücü ortamları ve oranları

KMnO_4 ve organik moleküller ile yapılan reaksiyon ortamının homojen olması için polar çözücü ve su kullanılmaktadır. Reaksiyon şartları için farklı çözücü ortamları (aseton:su, metanol:su, etanol:su) kullanılmıştır. Bunun için denemeler tablo 3.3 verilmiştir. Görüldüğü gibi aseton ve su karışımı ile reaksiyon verimi daha fazla elde edilmiştir. Organik kimyada çözücü faktörü oldukça önemlidir. Çözücü ortamı belirlendikten sonra çözücü oranlarının da verim üzerinde etkisi olduğu bilinmektedir. İlk yapılan denemelerde 9:1 oranında aseton su kullanılırken, daha sonraki denemelerde 8:2 ve 7:3 oranları kullanılmıştır. En iyi verim 7:3 oranında sağlanmıştır. Bunun sebebinin organik çözücünün yüksek olduğu oranlarda çözünmenin tam olarak sağlanamadığı düşünülmektedir.

Çizelge 3.1. Farklı çözücü ortamlarında sentezlenen visinal *cis*-diol verim tablosu

Sıra	Olefin	Cis-hidroksil	Reaksiyon şartları-Verim(%)		
			a	b	c
1	 29	 30	60	56	52

Çizelge 3.1. (devam)

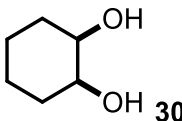
2	 50	 51	63	59	55
3	 43	 44	70	67	63

Reaktif ve şartlar: **(a)** 0,5 ekv. KMnO_4 , 2 ekv. H_2O_2 , 2 sa., 0°C , aseton:su (7:3), **(b)** 0,5 ekv. KMnO_4 , 2 ekv. H_2O_2 , 2 sa., 0°C , etanol: su (7:3), **(c)** 0,5 ekv. KMnO_4 , 2 ekv. H_2O_2 , 2 sa., 0°C , metanol: su (7:3)

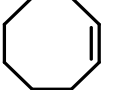
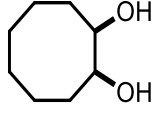
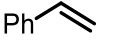
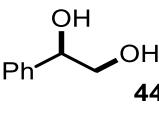
3.1.2. Farklı sıcaklık ortamları

Organik kimyada reaksiyon oluşum sürecinde sıcaklığın önemli bir faktör olduğu bilinmektedir. Reaksiyon gelişim sürecinde en iyi verimi elde etmek için farklı sıcaklık (-20°C , 0°C , 25°C , 40°C) denemeler yapıldı. En iyi verim 0°C 'de sağlandığı belirlendi. 0°C 'nin altındaki sıcaklıklarda çözünmenin tam olarak sağlanamadığı, verimlerin düştüğü gözlemlendi. Oda sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda ise parçalanma ürünleri gözlemlendi.

Çizelge 3.2. Farklı sıcaklık derecelerinde sentezlenen visinal *cis*-diol verim tablosu

Sıra	Olefin	Cis-hidroksil	Reaksiyon şartları-Verim(%)			
			a	b	c	d
1	 29	 30	32	60	50	35

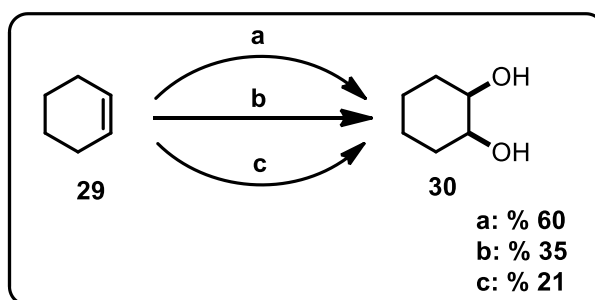
Çizelge 3.2. (devam)

2	 50	 51	19	63	48	22
3	 43	 44	25	70	52	28

Reaktif ve şartlar: **(a)** 0,5 ekv. KMnO_4 , 2 ekv. H_2O_2 , 2 sa, -20°C , aseton:su (7:3) **(b)** 0,5 ekv. KMnO_4 , 2 ekv. H_2O_2 , 2 sa, 0°C , aseton:su (7:3), **(c)** 0,5 ekv. KMnO_4 , 2 ekv. H_2O_2 , 2 sa, 25°C , aseton:su (7:3) **(d)** 0,5 ekv. KMnO_4 , 2 ekv. H_2O_2 , 2 sa, 40°C , aseton:su (7:3)

3.1.3. Farklı KMnO_4 oranları

Literatüre genel olarak baktığımızda KMnO_4 kullanılarak yapılan alken oksidasyonlarında, kullanılan KMnO_4 miktarı 1.0 ekv ve üzerindedir. Daha önce belirtildiği üzere KMnO_4 daha düşük miktarlarda kullanılarak daha yüksek verim ile visinal *cis*-diol sentezini gerçekleştirmek amacıyla çeşitli oranlarda denemeler yapıldı. Bu denemeler en iyi çözünürlüğün sağlandığı aseton:su (7:3) oranı ve en iyi verimin elde edildiği 0°C 'de gerçekleştirildi. Şekil 3.2'de gösterildiği gibi en yüksek verim 0.5 ekv KMnO_4 kullanıldığında elde edilmiştir.



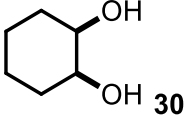
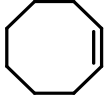
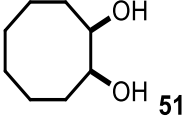
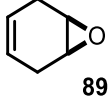
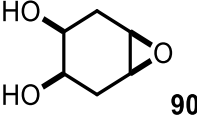
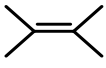
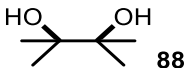
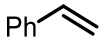
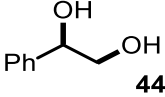
Şekil 3.1. Farklı KMnO_4 oranlarının kullanıldığı reaktif ve şartlar

(a) 0,5 ekv. KMnO_4 , 2 ekv. H_2O_2 , 2 sa, 0°C , aseton:su (7:3) **(b)** 0,3 ekv. KMnO_4 , 2 ekv. H_2O_2 , 2 sa, 0°C , aseton:su (7:3), **(c)** 0,2 ekv. KMnO_4 , 2 ekv. H_2O_2 , 2 sa, 0°C , aseton:su (7:3)

Siklohekzenin dihidroksilleme reaksiyonu için 3 farklı oranda KMnO_4 (0.5 ekv. KMnO_4 , 0.3 ekv. KMnO_4 ve 0.2 ekv KMnO_4) kullanılmıştır. Şekil 3.1 gösterilen reaktif

ve şartları Çizelge 3.1’de gösterilen 4 alken bileşiği için de uygulanmıştır. En iyi verimler 0.5 ekv. KMnO_4 ile elde edilmiştir.

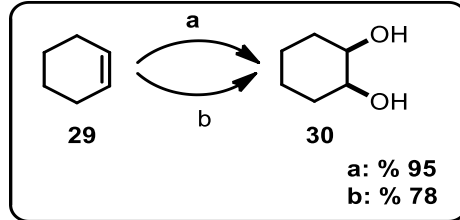
Çizelge 3.3. Farklı ekivalent miktarlarında KMnO_4 kullanılarak sentezlenen visinal *cis*-diol verim tablosu

Sıra	Olefin	Cis-hidroksil	Verim(%)		
			0.2 ekv KMnO_4	0.3 ekv KMnO_4	0.5 ekv KMnO_4
1	 29	 30	21	35	60
2	 50	 51	32	48	63
3	 89	 90	17	21	42
4	 87	 88	19	31	70
5	 43	 44	43	63	70

3.1.4. İnert ortam

KMnO_4 havanın ve suyun bulunduğu ortamda hızla parçalanmaktadır. KMnO_4 hava ile iç oksitlenmeye uğrar. Ayrıca su ile teması sonucu MnO_2 oluşmaktadır. KMnO_4 hava

ile temasını keserek reaksiyona girmesini sağlamak amacıyla inert ortam(N_2)’da denemeler gerçekleştirilmiştir.

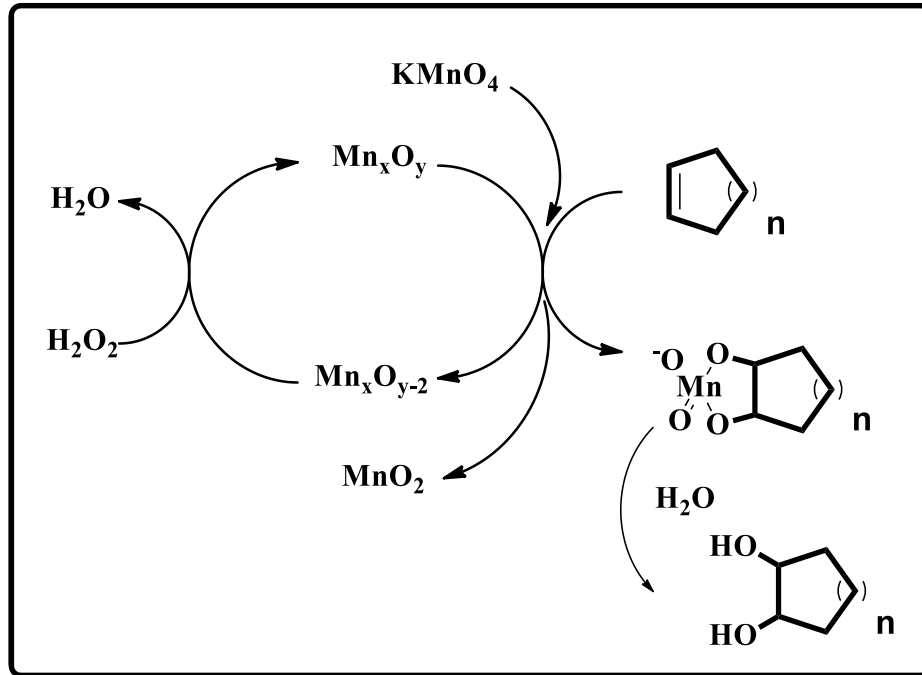


Şekil 3.2. İnert Ortam reaktif ve şartları

(a) 0,5 ekv. $KMnO_4$, 2 sa, $0^\circ C$,aseton:su (7:3),3 ekv. H_2O_2 , N_2 (atm) **(b)** 0,5 ekv. $KMnO_4$, 2 sa, $0^\circ C$,aseton:su (7:3),3 ekv. H_2O_2

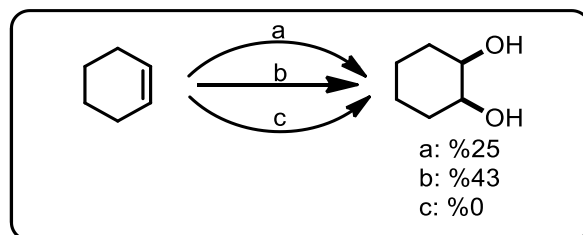
3.1.5. Farklı H_2O_2 oranları

Visinal *cis*-diol sentezlerinde yan ürün olarak sadece su çıkışının olduğu, çevre dostu bir yardımcı oksidant olması nedeni ile H_2O_2 kullanımı tercih edildi. Düşük miktarlarda $KMnO_4$ kullanılmasına rağmen yüksek verimlerde visinal *cis*-diol elde edilmesinin sebebi reaksiyon esnasında oluşan ve reaksiyonun devamlılığını sağlayan mangan oksit yapılarıdır. Reaksiyon ortamında oluşması muhtemelen Mn_xO_y yapısının tekrar oksidasyonu ile Mn_xO_{y-2} haline dönüşmesi ve oksidasyon devamlılığını sağlamasına sebep olur (Vimala and Nagendrappa 2009).



Şekil 3.3. KMnO_4 'ün yardımcı oksidant varlığında olası reaksiyon döngüsü

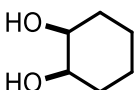
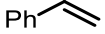
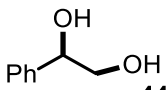
Reaksiyon ortamında bu döngünün nasıl gerçekleştiğini anlamak için bazı denemeler yapıldı. Sentez esnasında oluşan mangan oksit türevlerinden biri olduğu düşünülen Mn_3O_4 yapısı ile prosedür-**a** reaksiyonu gerçekleşti ve visinal *cis*-diol ürünü oluştu. Fakat reaksiyon sonucunda ortamda hala H_2O_2 kaldığı tespit edildi. Kalan H_2O_2 fazlasının gerçekte KMnO_4 ile yapılan reaksiyon sürecinde mangan oksit dönüşümlerini sağladığı düşünülmektedir. Daha düşük ekv. miktarlarında H_2O_2 kullanılarak yapılan prosedür-**b** sonucunda daha yüksek verim ile visinal *cis*-diol elde edildi. Böylece H_2O_2 mangan oksit türevlerinin oksidasyonunu tekrar sağladığı ve bu sayede visinal *cis*-diol oluşumunda verimin arttığı deneyler sonucunda gözlemlendi. Bu döngü sonucunda oluşan MnO_2 yapısı ile prosedür-**c** uygulandı fakat visinal *cis*-diol ürünün oluşmadığı gözlemlendi.



Şekil 3.4. Farklı H_2O_2 oranları reaktif ve şartları

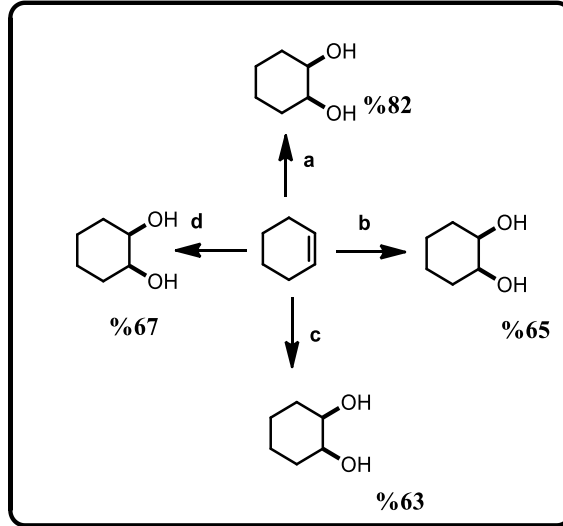
(a) 0,5 ekv. Mn_3O_4 , 2 sa, $0^\circ C$, aseton:su (7:3), 3 ekv. H_2O_2 **(b)** 0,5 ekv. Mn_3O_4 , 2 sa, $0^\circ C$, aseton:su (7:3), 1 ekv. H_2O_2 , **(c)** 0,5 ekv. MnO_2 , 2 sa, $0^\circ C$, aseton:su (7:3), 3 ekv. H_2O_2

Çizelge 3.4. Mn_xO_y nanoagregatları ile sentezlenen visinal cis-diol verim tablosu

Sıra	Olefin	Cis-hidroksil	Verim (%)		
			0.5 ekv Mn_3O_4 / 3 ekv H_2O_2	0.5 ekv Mn_3O_4 / 1 ekv H_2O_2	0.5 ekv MnO_2 / 3 ekv H_2O_2
1	 29	 30	25	43	×
2	 43	 44	20	32	×

Alken oksidasyonu için farklı ekv.miktarlarında H_2O_2 kullanılarak sentez denemeleri yapıldı. Sentez esnasında oluşan ve reaksiyonun devamlılığını sağladığı düşünülen mangan oksit yapılarının oluşması için en uygun H_2O_2 miktarı belirlendi. Sentez esnasında oluşan Mn_xO_y nanoagregat yapılarının tekrar tekrar oksidasyonunu sağlayıp verimini artırmak için H_2O_2 ilk bir saat boyunca 5 dakika aralıklar ile dalma damla ilave edildi. H_2O_2 tamamının ilk anda ilave edildiği sentez yöntemine göre damla damla ilave edildiği sentez yönteminde daha iyi verimler ile elde edildi. Damla damla ilave edilen H_2O_2 'in döngünün devamlılığını sağladığı ve böylece de MnO_2 oluşumunu geciktirdiği düşünülmektedir. Şekil 3.4'de gösterildiği gibi en iyi verimin prosedür**(a)** sağlandığı gözlemlendi. Prosedür **(b)** ve **(c)**'de 3 ekv. daha yüksek oranlarda kullanılan peroksitin çıkış alkenini parçaladığı bu nedenle verimlerin azaldığı düşünülmektedir. Prosedür **(d)**

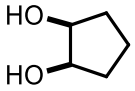
ise düşük miktarlarda kullanılan H_2O_2 , KMnO_4 döngüsünü yeterince sağlayamadığı; böylece verimlerin azaldığı gözlemlendi.



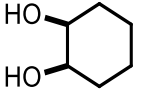
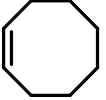
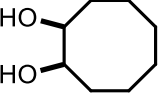
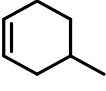
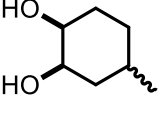
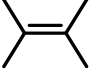
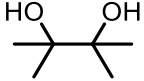
Şekil 3.5. Farklı ekivalent miktarlarında H_2O_2 reaktif ve şartları

(a) 0,5 ekv. KMnO_4 , 2 sa, 0°C , $\text{N}_2(\text{atm})$, aseton:su (7:3), 3 ekv. H_2O_2 **(b)** 0,5 ekv. KMnO_4 , 2 sa, 0°C , $\text{N}_2(\text{atm})$, aseton:su (7:3), 3,5 ekv. H_2O_2 , **(c)** 0,5 ekv. KMnO_4 , 2 sa, 0°C , $\text{N}_2(\text{atm})$, aseton:su (7:3), 4 ekv. H_2O_2 , **(d)** 0,5 ekv. KMnO_4 , 2 sa, 0°C , $\text{N}_2(\text{atm})$, aseton:su (7:3), 2 ekv. H_2O_2

Çizelge 3.5. Farklı ekivalent miktarlarında H_2O_2 kullanılarak sentezlenen visinal *cis*-diol verim tablosu

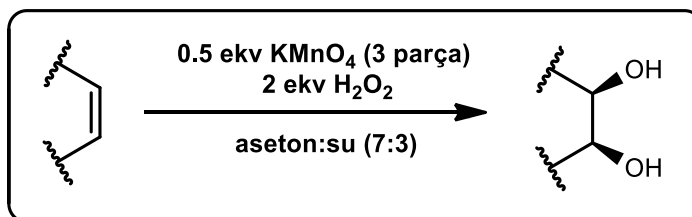
Sıra	Olefin	Cis-hidroksil	Verim(%)			
			2ekv H_2O_2	3 ekv H_2O_2	3,5ekv H_2O_2	4ekv H_2O_2
1	 75	 77	74	90	85	82

Çizelge 3.5. (devam)

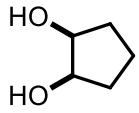
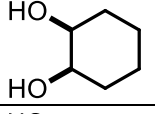
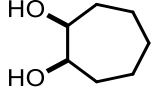
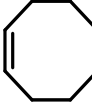
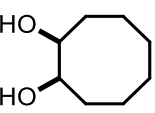
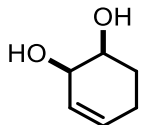
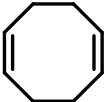
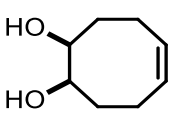
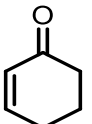
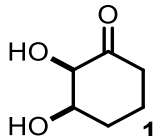
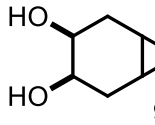
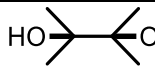
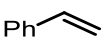
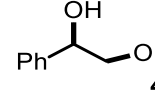
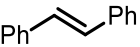
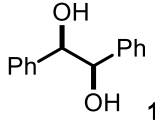
2	 29	 30	67	82	65	63
3	 50	 51	72	79	75	71
4	 91	 92	56	72	63	50
5	 87	 88	70	66	53	49

3.1.6. Farklı süreler

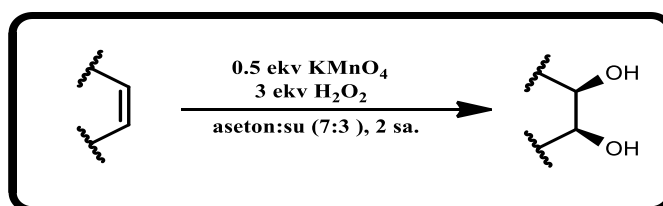
Visinal *cis*-diol sentez süresinin uzatılması ile verimlerin nasıl değiştiğini gözlemlemek için denemeler yapıldı. KMnO_4 ile H_2O_2 etkileşimi sonucu oluşan mangan oksit oluşum döngüsünün devamlılığını sağlamak için KMnO_4 parça parça ilave edildi. 0,5 ekv. KMnO_4 12 saat sürecinde 3 parça halinde ilave edildi ve bu sürede H_2O_2 de damla damla ilave edildi. Reaksiyon 12 saat sonrasında karıştırılmaya devam ederken TLC ile takip edildi. Bu prosedür uygulanarak oda sıcaklığında, 0°C 'de ve 0°C , inert ortamda (N_2) denemeler gerçekleştirildi. Verim ve süreler Çizelge 3.4'de verilmiştir. Prosedür uygulandığında bazı alkenlerde daha yüksek oranlarda *cis*-diol sentezi gerçekleşirken bazılarında verimin değişmediği bazı visinal *cis*-diol yapılarında ise verimin düştüğü görülmektedir.



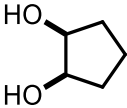
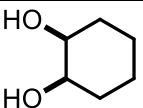
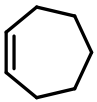
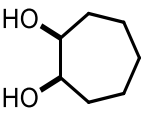
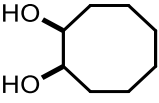
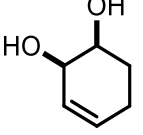
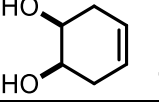
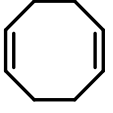
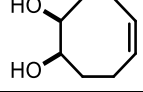
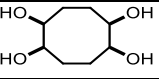
Çizelge 3.6. Visinal *cis*-diol verim tablosu

Sıra	Olefin	Cis-hidroksil	Verim(%)- süre (sa)		
			RT	0°C	0°C- N ₂ (atm)
1	 75	 77	52-17	67-15	75-13
2	 29	 30	55-18	78-16	89-14
3	 93	 94	60-19	78-16	88-14
4	 50	 51	52-19	71-15	82-14
5	 95	 96	38-18	44-14	54-12
6	 97	 98	26-14	26-12	32-8
7	 99	 100	37-19	42-15	59-14
8	 89	 90	32-18	48-15	62-11
9	 87	 88	28-17	35-15	41-14
10	 43	 44	40-14	70-12	75-8
11	 101	 102	71-21	74-19	82-17

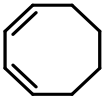
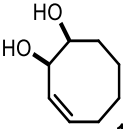
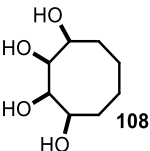
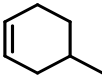
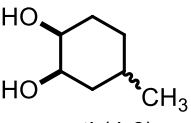
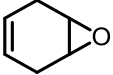
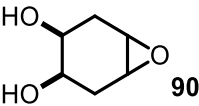
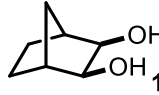
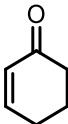
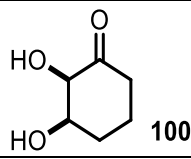
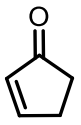
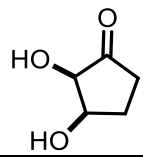
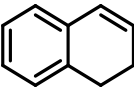
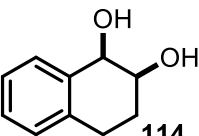
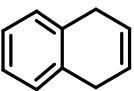
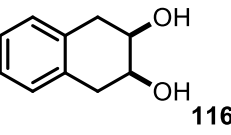
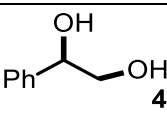
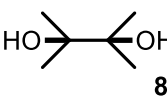
Tüm denemeler sonucunda visinal *cis*-diol sentezi için en ideal koşullar 0,5 ekv. KMnO_4 kullanılarak 0°C 'de azot atmosferinde 3 ekv. H_2O_2 eşliğinde olduğu gözlemlendi. İlgili diol ürünleri yüksek verimler ile başarılı bir şekilde gerçekleşti. Bu sentez yöntemi 21 alkene oda sıcaklığında, 0°C 'de ve 0°C inert ortam olan azot atmosferinde (N_2) uygulandı.



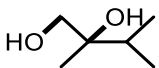
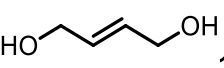
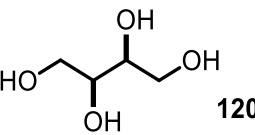
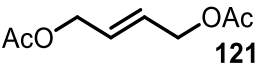
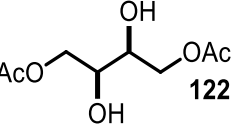
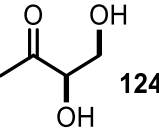
Çizelge 3.7. Visinal *cis*-diol verim tablosu

Sıra	Olefin	Cis-hidroksil	Verim(%)		
			rt	0°C	0°C - $\text{N}_2(\text{atm})$
1	 75	 77	51	77	82
2	 29	 30	50	78	95
3	 93	 94	67	75	90
4	 50	 51	56	73	79
5	 95	 96	58	65	72
6	 103	 104	33	47	50
7	 97	 98	10	12	15
		 105	30	36	45

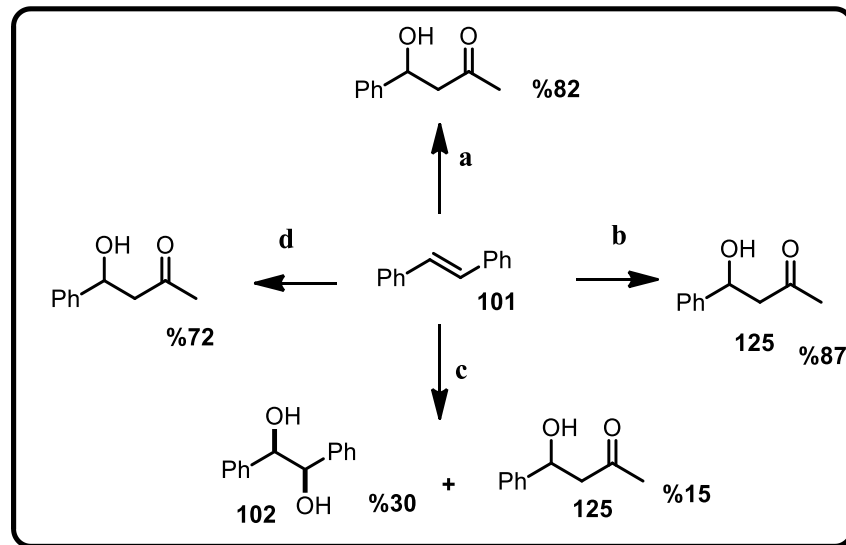
Çizelge 3.7. (devam)

8	 106	 107	5	7	10
		 108	15	20	50
9	 91	 syn-anti (4:6) 92	58	65	72
10	 89	 90	31	42	65
11	 109	 110	62	75	83
12	 99	 100	41	50	63
13	 111	 112	43	52	75
14	 113	 114	62	73	82
15	 115	 116	65	73	85
16	 43	 44	52	63	70
17	 87	 88	49	60	66

Çizelge 3.7. (devam)

18	 117	 118	47	58	62
19	 119	 120	45	54	60
20	 121	 122	47	56	63
21	 123	 124	60	66	76

En ideal şartlar belirlendikten sonra **101** nolu trans stilben için yapılan denemede visinal *cis*-diol oluşumu gözlemlenmedi. Farklı bir ürün olan 4-hidroksi4-fenilbüten-2-on (**125**) yüksek verim ile elde edildi. Bu oluşum gözlemlendikten sonra trans stilben için farklı reaksiyon koşulları denendi.

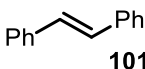
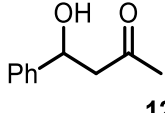


Şekil 3.6. Trans stilben için reaktif ve şartlar

(a) 0,5 ekv. KMnO₄, 2 sa, 0°C, aseton:su (7:3), 3 ekv. H₂O₂, (b) 0,5 ekv. KMnO₄, 2 sa, 0°C, inert ortam(N₂), aseton:su (7:3), 3 ekv. H₂O₂, (c) 0,5 ekv. KMnO₄, 2 sa, oda şartları, aseton:su (7:3), 3 ekv. H₂O₂, (d) 0,5 ekv. KMnO₄ (üç parça), 2 sa, 0°C, aseton:su (7:3), 3 ekv. H₂O₂

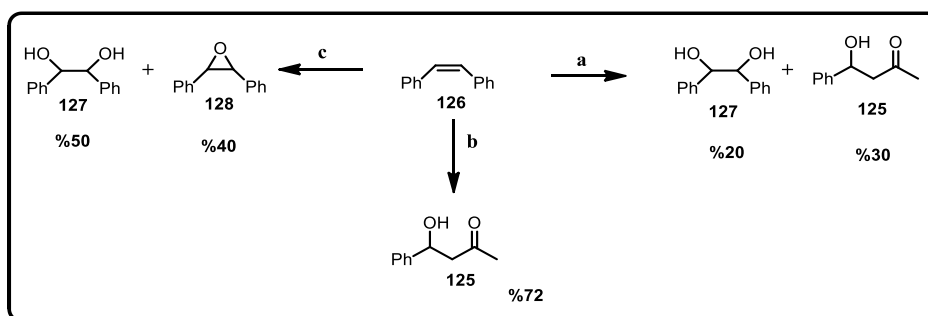
Uygulanan dört prosedür içinde yalnızca **(c)** prosedüründe %30 verim ile 1,2-diphenylethane-1,2-diol (**102**) ürününün oluşumu gözlemlendi. Daha sonra reaksiyon ortamına 0.5 ekv KMnO_4 dört saat aralıklar ile 3 parça halinde ilave edildiği prosedür **(a)** uygulandı ve %85 verim ile 4-hidroksi-4-fenilbutan-2-on (**125**) ürünü elde edildi. Sürenin 24 saat olduğu farklı reaksiyon koşulları denendi fakat visinal *cis*-diol ürünün oluşmadığı gözlemlendi. Yüksek verimler ile 4-hidroksi-4-fenilbutan-2-on (**125**) ürünü elde edildi.

Çizelge 3.8. trans stilben için verim tablosu

Olefin	Verim (%)			Ürün
	a	b	c	
 101	85	74	92	 125

Reaktif ve şartlar: **(a)** 0,5 ekv. KMnO_4 (3 parça), 24 sa, 0°C , aseton:su (7:3), 3 ekv. H_2O_2 , **(b)** 0,5 ekv. KMnO_4 (tek parça), 24 sa, 0°C , aseton:su (7:3), 3 ekv. H_2O_2 , **(c)** 0,5 ekv. KMnO_4 , 24 sa, $\text{N}_2(\text{atm})$, 0°C , aseton:su (7:3), 3 ekv. H_2O_2

Trans stilben için elde edilen bu verilerden sonra aynı reaksiyon koşulları *cis*-stilben (**126**) içinde uygulandı ve 2,3-difeniloksiren (**128**), 1,2-difeniletan-1,2-diol (**127**) ve 4-hidroksi-4-fenilbutan-2-on (**125**) ürünlerinin oluşumu gözlemlendi. 0°C 'de 2 saatte uygulanan reaksiyon koşulunda herhangi bir ürün oluşumuna rastlanmadı.

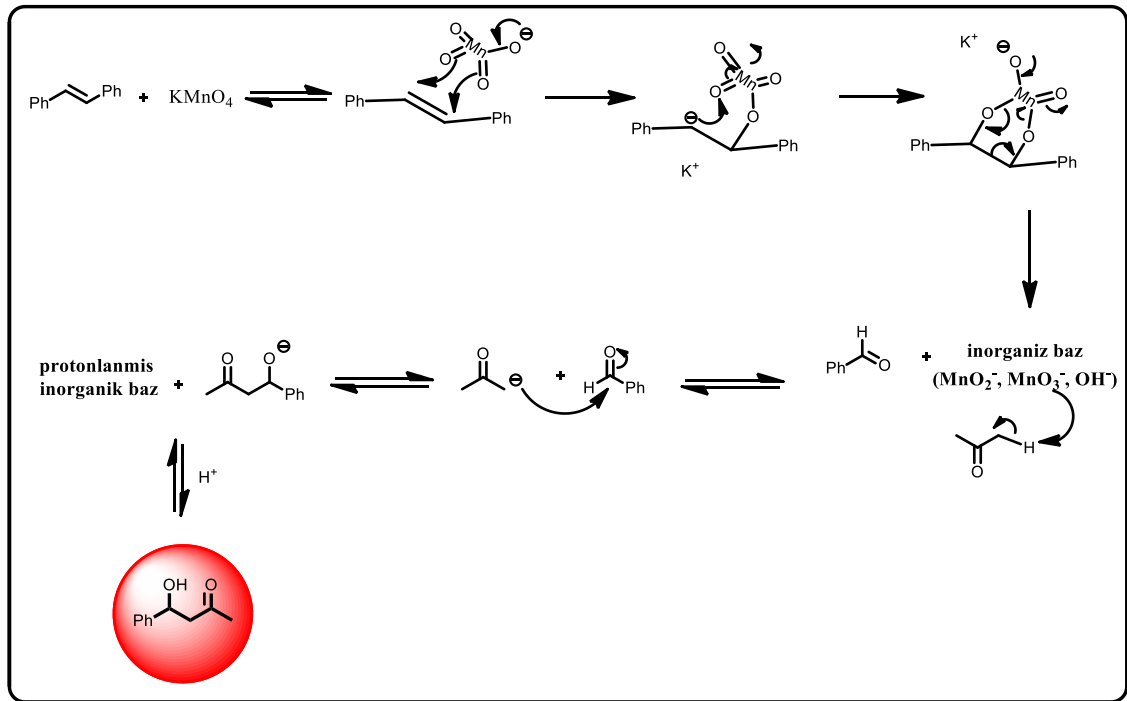


Şekil 3.7. Cis stilben için reaktif ve şartlar

(a) 0,5 ekv. KMnO_4 , 2 sa, oda şartları, aseton:su (7:3), 3 ekv. H_2O_2 , **(b)** 0,5 ekv. KMnO_4 (tek parça), 24 sa, 0°C , aseton:su (7:3), 3 ekv. H_2O_2 , **(c)** 0,5 ekv. KMnO_4 (3 parça), 24 sa, 0°C , aseton:su (7:3), 3 ekv.



Bu kondenzasyon reaksiyonunun mekanizmasının şekil 3.7. gösterildiği gibi ilerlediği düşünülmektedir. Ortamda inorganik bazların asetonun alfa protonunu kopararak oluşturduğu anyonun trans stilbenin parçalanması ile oluşan benzaldehit ile kondenzasyon reaksiyonu vererek 4-hidroksi-4-fenilbutan-2-on (**125**) ürünün oluşumu sağlanmıştır.



Şekil 3.8. Kondenzasyon reaksiyon mekanizması

Kondenzasyon reaktifi olarak görev yapan aseton gibi alfa protonu içeren (asetaldehit, etilasetat, butan-2-on, pentane-2,4-dione) karbonil bileşikleri kullanıldığında reaksiyonun gerçekleşmediği gözlemlenmiştir.

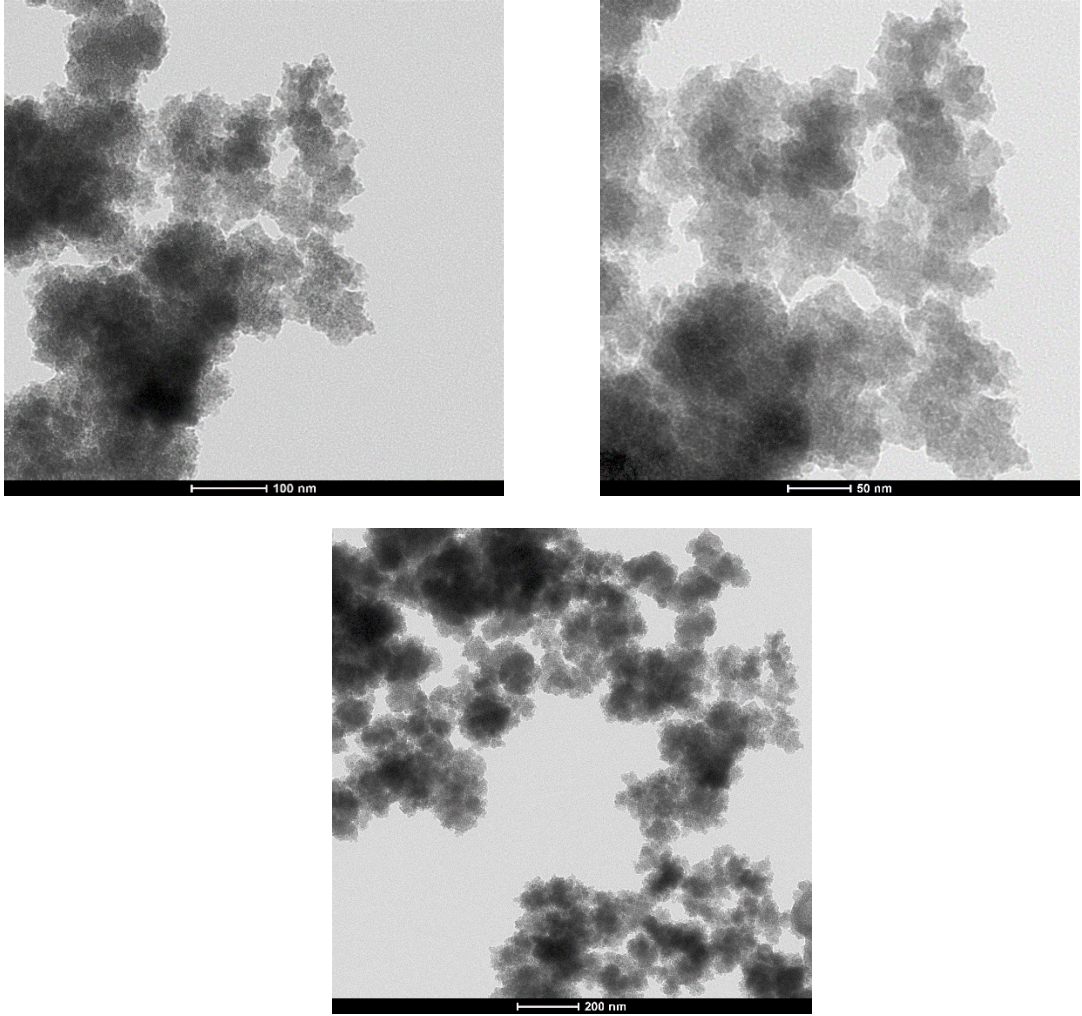
4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Mangan Nanoagregatların Tanımlanması

Prosedür A uygulandıktan sonra adi süzgeç kağıdı üzerinde kalan siyah ve kahverengi renk karışımındaki katı madde 50 ml metanol ile yıkandı. Tekrar adi süzgeç kağıdından süzüldü. Adi süzgeç kağıdında kalan katı madde etüvde 100°C’de 10 dk. kurutuldu. Bu katı maddeden 0.5 ekv. alınarak 3 ml suda çözüldü ve ve tek boyunlu bir balona alındı ve üzerine 6 ml asetonda çözünmüş 1 ekv alken bileşiği eklendi. 750 rpm devirdemanyetik olarak karıştırıldı. Reaksiyon 2 sa. süresinde tamamlandı. Reaksiyon karışımı adi süzgeç kağıdından süzüldü ve alt kısımda kalan çözücü evaporatörde 40°C’de uzaklaştırıldı. %10 verim ile visinal *cis*-diol ürünü elde edildi. Visinal *cis*-diol ürünü ¹H-NMR ve ¹³C-NMR ile karakterize edildi. Reaksiyon sonucu elde edilen kahverengi ve siyah renk karışımındaki katı maddenin tekrar alken oksidasyonunu sağlaması, bu katı madde içinde MnO₂ ile beraber sentez esnasında oluşan ve tekrar tekrar oksidasyonu sağladığı düşünülen Mn_xO_y nanoagregat yapılarında var olduğunu gösterir. Bu katı maddenin TEM, SEM, XRD görüntüleri alındı.

4.2. Mn_xO_y Nanoagregat Yapılarının Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) Spekturumu

Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) çok ince bir örnek içinden geçirilen yüksek enerjili elektronların görüntülenmesi prensibine dayanır. Elektronların örnek ile etkileşimleri sonucu oluşan görüntü büyütülür ve floresans ekran, fotoğrafik film katmanı ya da CCD kamera gibi bir sensör üzerine odaklanır. Max Knoll ve Ernst Ruska tarafından 1930'larda yapılan çalışmaların sonucu ortaya çıkan geçirimli elektron mikroskobu, optik mikroskoba kıyasla çok daha küçük ayrıntıları görmeye olanak tanır. Şuan ki teknoloji ile TEM cihazlarının çözünürlükleri 1nm seviyesine inmiştir.

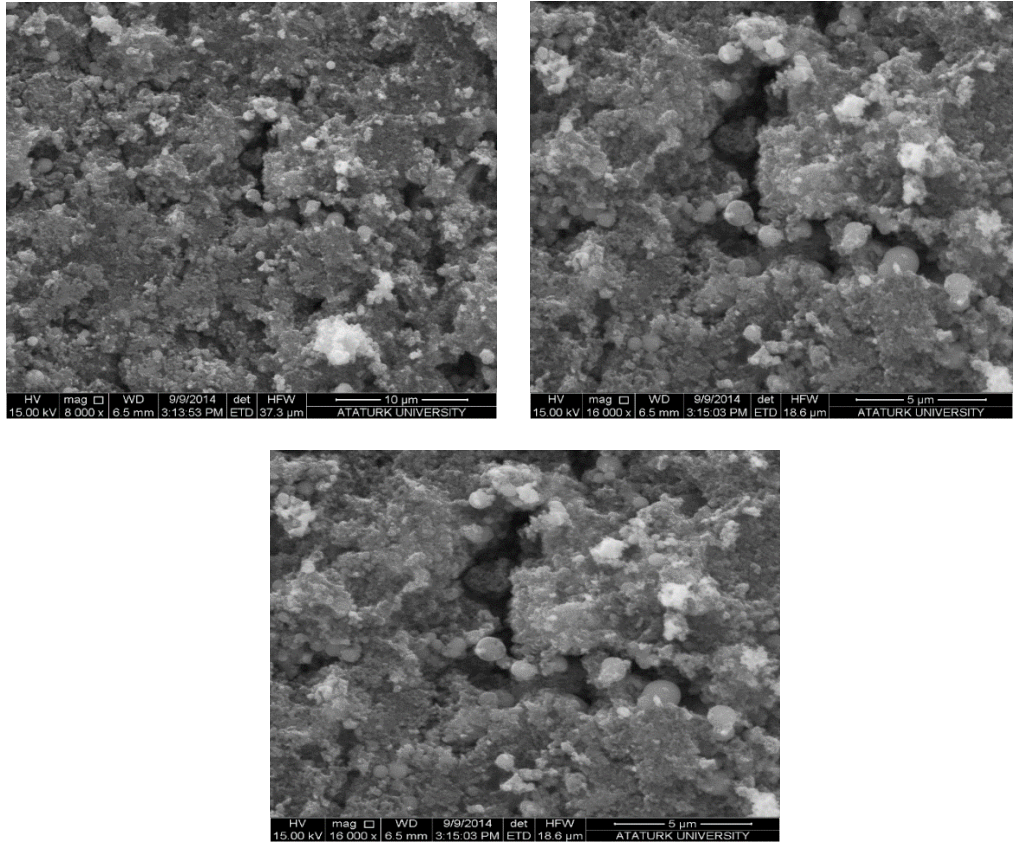


Şekil 4.1. Reaksiyon ortamında oluşan Mn_xO_y nanoagregatlara ait TEM görüntüleri

Şekil 4.1.'de Tepkime sonucu elde edilen mangan oksit nano agregatlarının su ve metanol ,ile yıkandıktan sonra kurutulup hazırlanmış hekzan dağılımından alınan ve farklı ölçeklerdeki (50nm, 100nm ve 200nm) temsili TEM görüntüleri verilmektedir. TEM görüntülerinden de açıkça görüldüğü gibi, mangan oksit türev karışımının yığın şeklinde dağılımına sahip olup 300 nm'den küçük nano parçacıklardan oluştuğu görülmektedir. TEM görüntülerine daha dikkatli bakıldığında, burada homojen olmayan bir topaklanma olduğu ve düzensiz şekillere sahip bazı parçacıkların da olduğu görülmektedir.

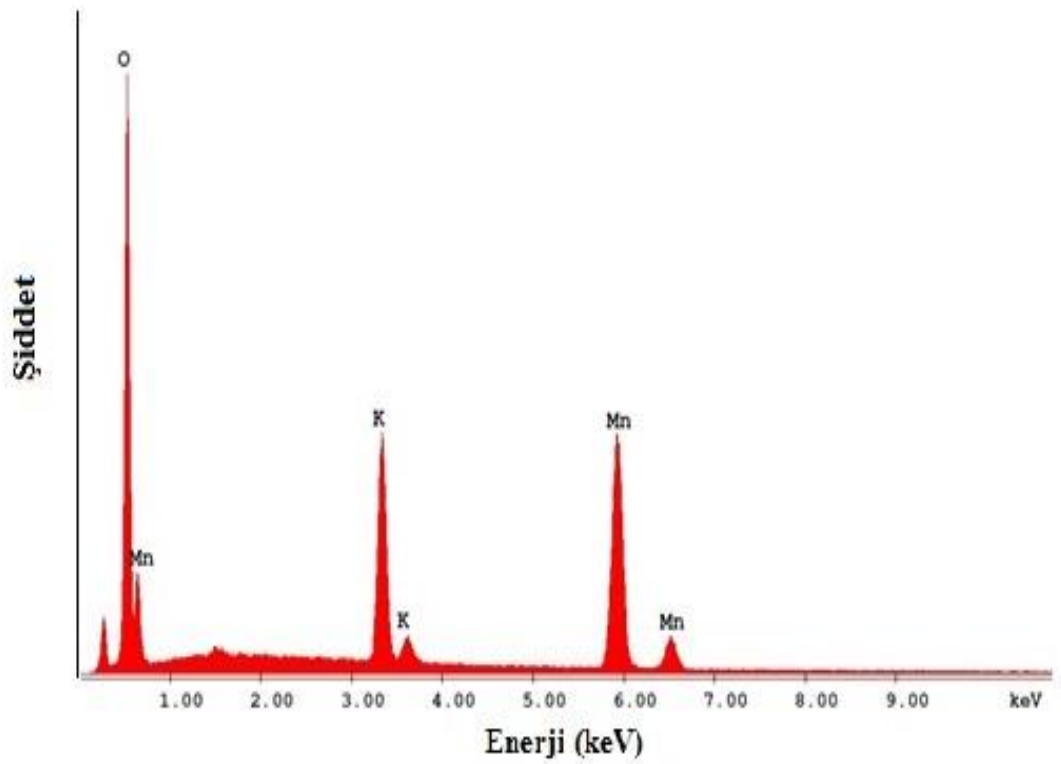
4.3. Mn_xO_y Nanoagregat Yapılarının Taramalı Elektron mikroskobu (SEM) ve EDX Spekturumu

Taramalı elektron mikroskobta (SEM), katı numune yüzeyinin raster düzeninde yüksek enerjili bir elektron demeti ile taranmasına dayanır. Bu teknikte yüzeyden çeşitli tür sinyaller oluşturulur. Bunlar geri saçılmış elektronlar, ikincil elektronlar, Auger elektronları, X-ışını floresans fotonları ve değişik enerjili diğer fotonlardır. Bütün bu sinyaller yüzey çalışmalarında kullanılmış olmakla beraber bunların içinde en yaygın olan 2 tanesi, taramalı elektron mikroskopinin temelini oluşturan geri saçılmış ve ikincil elektronlar ve elektron mikroprob analizinde kullanılan X- ışını emisyonudur. Enerji dağılımı X-ışınları spektroskopisi (EDX) analitik tekniktir ve bir numunenin elementer analiz ya da kimyasal karakterizasyonu için kullanılır. Bu X-ışını uyarımı ve bir numunenin bir kaynağının bir etkileşimine dayanmaktadır. Her element kendi X-ışını emisyonu spektrumunda kendine özel pik yapısına sahiptir.



Şekil 4.2. Reaksiyon ortamında oluşan Mn_xO_y nanoagregatlara ait SEM görüntüleri

Reaksiyon ortamında oluşan mangan oksit türevlerinin olası yapısal durumunu tanımlanması amacıyla; farklı bölgelerinden SEM görüntüleri alınmış ve bu görüntüler üzerinde işaretlenen alanlarda EDX analizleri yapıldı. Örneğin sırasıyla bir SEM görüntüsü Şekil 4.2 'de ve örneğin genel yapısını temsil eden bir EDX spektrumu ile aşağıda Şekil 4.3'de verilmiştir. SEM görüntüsündeki yapının gözenekli olması reaksiyonun devamlılığı için iyi bir katalizör görevi gördüğünü söyleyebiliriz.

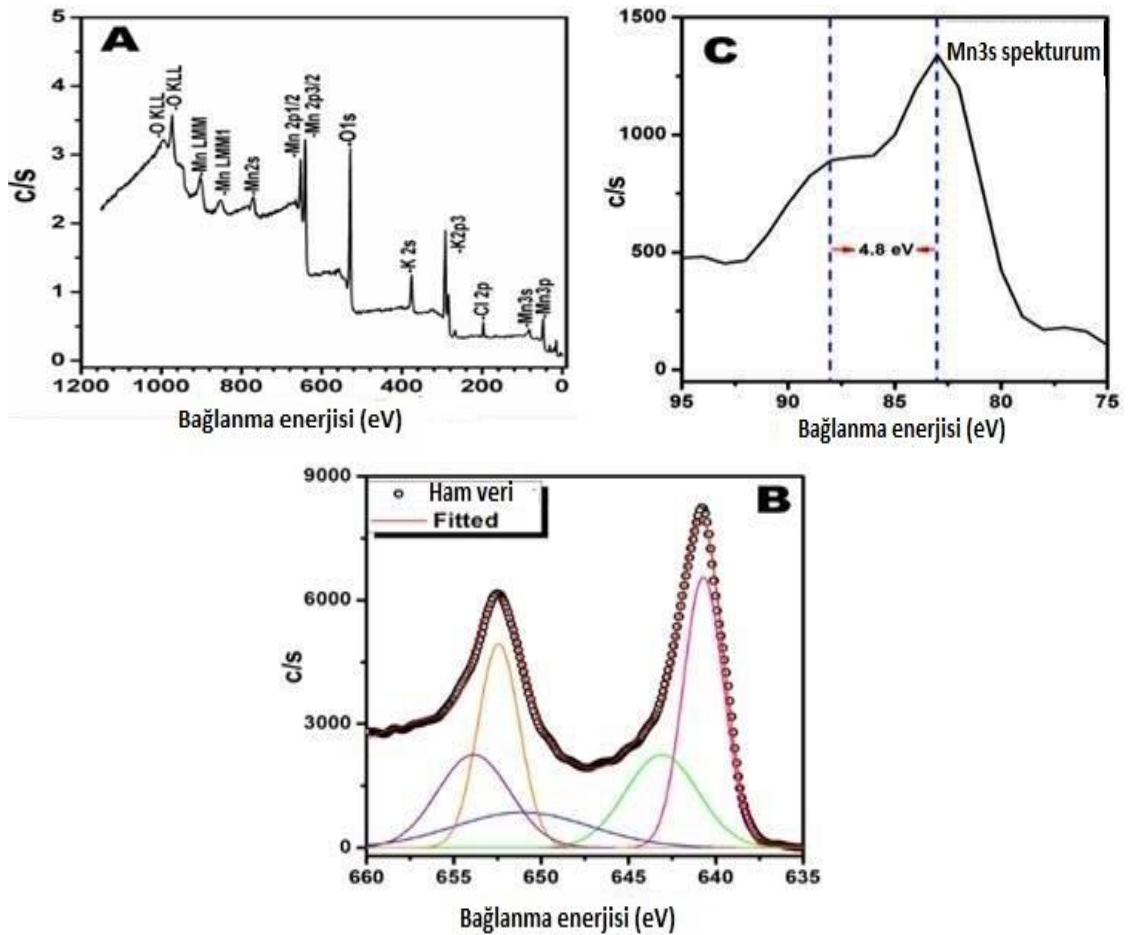


Şekil.4.3. Reaksiyon ortamında oluşan Mn_xO_y nanoagregatlara ait EDX Spektrumu

Mn_xO_y nanoagregat örneğinde oldukça yüksek miktarda oksijen, bu elementten çok daha az miktarda ise mangan, potasyum ve çok az miktarda karbon bulunduğu tespit edilmiştir. Potasyum ve karbonun reaksiyon karışımından tam temizlenmeden kalan elementler olduğu düşünülmektedir.

4.4. Mn_xO_y Nanoagregat Yapılarının X-Işınları Foto Elektron (XPS) Spekturumu

X-ışını fotoelektron spektroskopisinde yayınlanan elektron enerjilerinin (veya frekans veya dalga boyunun) bunların sayısına veya elektron demetine karşı çizilen grafiklerdir. Diğer spektroskopi türlerinden ayıran en temel ve önemli fark elektron spektroskopide yayınlanan elektronların kinetik enerjilerinin kaydedilmesidir. XPS spektroskopisi sayesinde numunenin atomik bileşimi, incelenen elementin ait olduğu bileşiklerin yapısı ve elementin yükseltgenme basamağı hakkında bilgi sağlar (Kılıç *et al.* 1997).



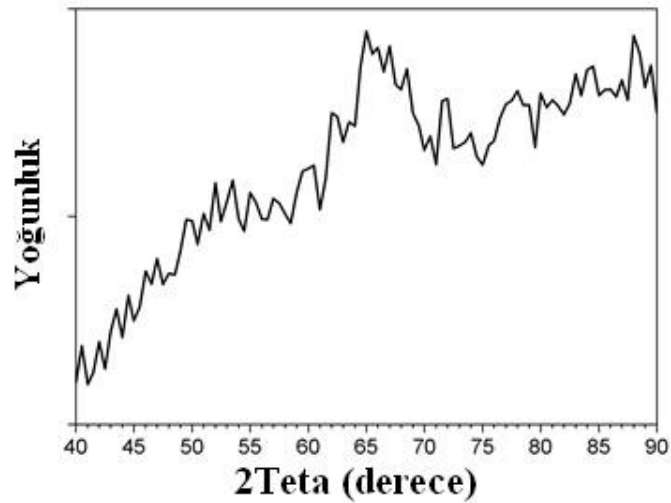
Şekil 4.4. Reaksiyon ortamında oluşan Mn_xO_y nanoagregatlara ait XPS Spekturumu

Şekil 4.4 A'da Mn_xO_y nanoagregatlarına ait XPS genel tarama spekturumu verilmektedir. Bu spekturumun 635-660 eV arası şekil 4.4 B'de sırasıyla Mn2p_{3/2} ve Mn2p_{1/2} çekirdek-

düzeyi 641.1 eV ve 652.8 eV de görülmektedir. Yüksek çözünürlük XPS spektrumunda metalik manganın olmadığı oksitlenmiş manganın olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 4.4 B). Oksit yüzeyler çoğunlukla Mn_3O_4 ve MnO_2 olarak gözükürken çok az miktarda diğer mangan oksit türevleride bulunmaktadır. Bu sonuç, şekil 4.4 C' de sunulan Mn3s core seviyesine ait XPS spektrumunun 4.8 eV' mesafesine sahip olması ana bileşenin Mn_3O_4 olduğunu desteklemektedir.

4.5. Mn_xO_y Nanoagregat Yapılarının X Işınları Kırınımı (XRD) Spekturumu

X-ışınları kırınımı kristalin bileşiklerin kalitatif olarak tanınmasında pratik ve uygun bir yöntemdir. X-ışınları toz kırınım yöntemi ise, katı bir numunede bulunan bileşikler hakkında kalitatif ve kantitatif bilgi sağlayabilen tek analitik yöntemdir. X- ışınları toz yöntemleri her bir kristalin madde için X-ışını kırınım modelinin sadece o kristale özgü olması temeline dayanır.

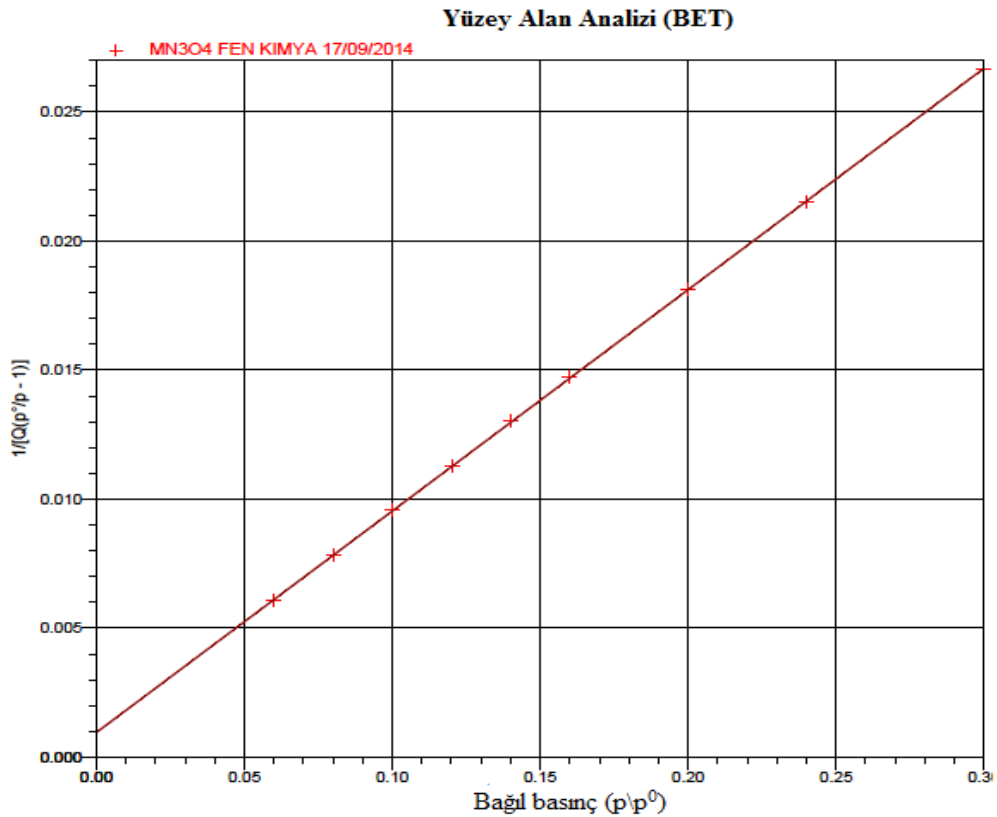


Şekil.4.5. Reaksiyon ortamında oluşan Mn_xO_y nanoagregatlara ait XRD Spekturumu

Şekil 4.5 tepkime ortamında oluşan Mn_xO_y nanoagregatlara ait XRD spektrumu Mn_xO_y nanoagregatlarının ana bileşeni olan Mn_3O_4 mangan oksit türevi XRD ile açıklanabilir. Mn_3O_4 ana pikleri $2\theta = 54,00, 65.8, \text{ and } 66.2^\circ$ şeklindedir.

4.6. Mn_xO_y Nanoagregat Yapılarının Yüzey Alanı Teorisi (Brunauer-Emmet-Teller Teorisi) BET ve Çift Kutuplu Bağlantı Transistörü (Bipolar junction transistor) BJT Spekturumu

Cihaz, katı (toz) maddelerin çok hızlı, doğru ve hassas olarak yüzey alanı ve gözenek (por) boyut dağılımı bilgilerini elde etmeyi sağlar. Yüzey gözenekliliği, malzeme biliminde birçok araştırmacının ilgilendiği önemli bir özelliktir. Analizler statik volumetrik metotla, dengelenmiş adsorpsiyon tekniği ile analiz tüpü ve boş denge tüpü kullanılarak, adsorplayıcı azot gazı yardımıyla BET'e göre gerçekleştirilmektedir. BJT bir gözenek boyutu dağılımı, belirleme yöntemidir. Tipik mezogözenekli malzemeler üzerinde, 77 kelvinde ölçülen azot desorpsiyon şartlarında uygulanır.



Şekil.4.6. Reaksiyon ortamında oluşan Mn_xO_y nanoagregatlara ait BET Spekturumu

Yukarıdaki grafikler doğrultusunda Mn_xO_y nanoagregatlara ait BET analiz sonuçları aşağıda kısaca verilmiştir.

Yüzey alanı: Tek nokta yüzey alanı: $p/p^\circ = 0.300101832$: $127.8538 \text{ m}^2/\text{g}$

BET yüzey alanı: $50.1745 \pm 0.0840 \text{ m}^2/\text{g}$

Eğim: $0.085804 \pm 0.000143 \text{ g}/\text{cm}^3 \text{ STP}$

Y-frekansı: $0.000957 \pm 0.000025 \text{ g}/\text{cm}^3 \text{ STPs}$

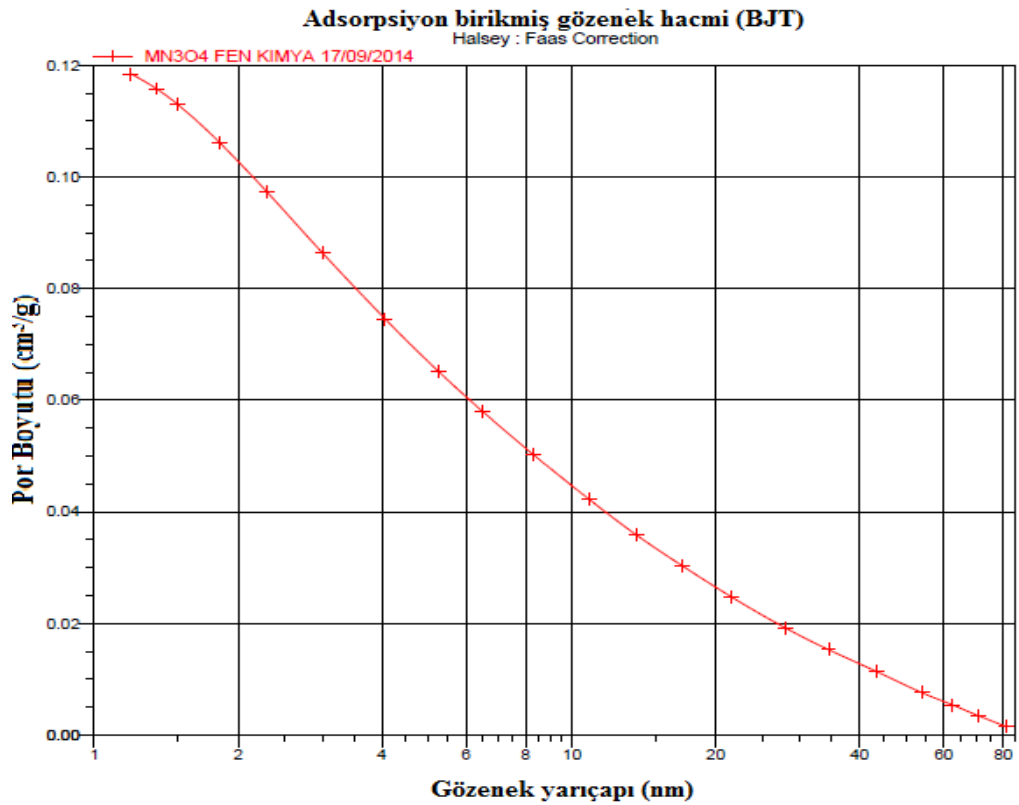
C: 90.615413

Qm: $11.5259 \text{ cm}^3/\text{g STP}$

Kolerasyon katsayısı: 0.9999903

Moleküler kesit alanı: 0.1620 nm^2

Bağıl basınç (p/p°)	Absorp miktarı ($\text{cm}^3/\text{g STP}$)	$1/[Q(p^\circ/p - 1)]$
0.060068341	10.5605	0.006052
0.080060604	11.1297	0.007819
0.100077439	11.6303	0.009562
0.120055811	12.0897	0.011285
0.140066309	12.5202	0.013009
0.160060722	12.9477	0.014718
0.200017674	13.8010	0.018117
0.240080448	14.6668	0.021540
0.299991431	16.0621	0.026681



Şekil.4.7. Reaksiyon ortamında oluşan Mn_xO_y nanoagregatlara ait BJT Spektrumu

Yukarıdaki grafikler doğrultusunda $Mn \times Oy$ nanoagregatlara ait BJT analiz sonuçları aşağıda kısaca verilmiştir

BJH Adsorbsiyon

gözeneklerin 0.8500 nm ve 150.0000 nm yarıçap arası toplanmış yüzey alanı: 117.355 m^2/g

Gözenek büyüklüğü: adsorbsiyon ortalama gözenek genişliği (4V/A by BET): 8.09666 nm

Desorpsiyon ortalama gözenek genişliği (4V/A by BET): 108.29171 nm,

BJH Adsorpsiyon ortalama gözenek yarı çapı (2V/A): 4.6043 nm.

4.7. Kromatografik Ayırmalar

4.7.1. Kolon kromatografisi

Silika jel 60 (70-230 mesh ASTM) (FLUKA)

4.7.2. İnce tabaka kromatografisi

Silika jel 600HF₂₅₄₊₃₆₆ (preperatif) Merck

4.8. Spektrumlar

4.8.1. 1H -NMR spektrumları

1H NMR Varian 400MHz Spektrometre

1H NMR Bruker 400MHz Spektrometre

4.8.2. ^{13}C -NMR spektrumları

^{13}C NMR Varian 100 MHz Spektrometre

^{13}C NMR Bruker 100 MHz Spektrometre

4.8.3. IR spektrumu

Mattson 1000 FTIR Spektrometre

4.8.4. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) Spekturumu

4.8.5. Taramalı Elektron mikroskobu (SEM)

4.8.6. EDX Spekturumu

4.8.7. X-Işınları Foto Elektron (XPS) Spekturumu

4.8.8. X Işınları Kırınımı (XRD) Spekturumu

4.8.9. Yüzey Alanı Teorisi (Brunauer-Emmet-Teller Teorisi) BET

4.8.10. Çift Kutuplu Bağlantı Transistörü (Bipolar junction transistor) BJT Spekturumu

4.9. Cihazlar

4.9.1. Erime noktası

Gallenkamp marka erime noktası tayini cihazı

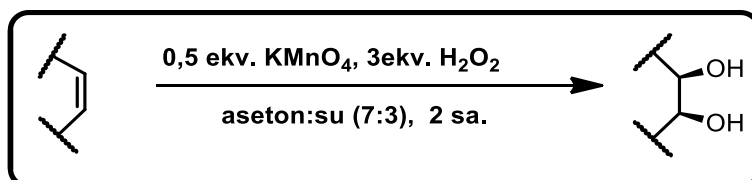
4.9.2. Elementel analiz cihazı

LECO CHNS-932 E.A. Cihazı

4.10. Deneyler

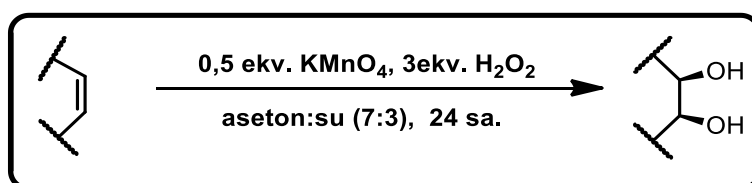
4.10.1. Deneylerde kullanılan prosedürler

4.10.1.a. Alkenlerde 0.5 ekv KMnO_4 kullanılarak kısa sürede visinal *cis*-diol sentezi



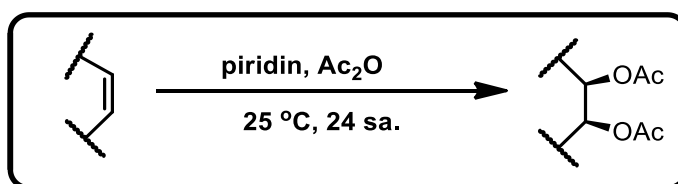
Prosedür A:

0,5 ekv. KMnO_4 3 ml suda çözüldü ve tek boyunlu bir balona alındı ve üzerine 6 ml asetonda çözülmüş 1 ekv alken bileşiği eklendi. 750 rpm devirde manyetik olarak karıştırılan çözeltiye 3 ekv. %35'lik H_2O_2 damla damla 1 saat boyunca ilave edildi. . Reaksiyona 1 saat süresince devam edildi ve reaksiyon İTK ile takip edildi. Yaklaşık olarak tüm reaksiyonlar 2 sa. süresinde tamamlandı. Reaksiyon karışımı adi süzgeç kağıdından süzüldü ve çözücü evaporatörde 40°C 'de uzaklaştırıldı. Visinal *cis*-diol ürünü ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR ile karakterize edildi. Prosedür A uygulanarak, 0°C 'de, oda sıcaklığında, 0°C ve inert ortamdan(N_2) oluşan 3 farklı koşul için denemeler yapıldı.



Prosedür B:

0,5 ekv. KMnO_4 12 saat boyunca 3 parça halinde reaksiyona eklendi. İlk parça 3 ml suda çözüldü ve tek boyunlu bir balona alındı ve üzerine 6 ml asetonda çözülmüş 1 ekv alken bileşiği eklendi. 750 rpm devirde manyetik olarak karıştırılan çözeltiye 6. saatte ikinci parça KMnO_4 ilave edildi. Daha sonra 12. saatte üçüncü parça KMnO_4 ilave edildi. Bu işlemler yapılırken 12 saat boyunca çözeltiye 3 ekv. %35'lik H_2O_2 damla damla ilave edildi. Reaksiyon TLC ile takip edildi. Reaksiyon karışımı adi süzgeç kağıdından süzüldü ve çözücü evaporatörde 40°C 'de uzaklaştırıldı. Visinal *cis*-diol ürünü ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR ile karakterize edildi. Prosedür B uygulanarak, 0°C 'de, oda sıcaklığında, 0°C ve inert ortamdan (N_2) oluşan 3 farklı koşul için denemeler yapıldı.

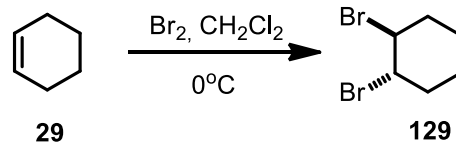
4.10.1.b. Sentezlenen visinal *cis*-diollerin asetatlanması**Prosedür C: Piridin/asetik anhidrit ile asetatlama reaksiyonu**

0,5mol visinal- *cis* diol ürünü 3 ml piridin içinde çözüldü. Üzerine 2 ml asetik anhidrit 25°C 'de ilave edilerek karışım bir gece karıştırıldı. İTK ile takip edilen reaksiyon sonunda; karışım HCl ile asitlendirilmiş buzlu su ile dolu olan 250 ml'lik ayırma hunisine 50 ml etilasetatta çözülerek dekante edildi. Ayırma hunisi çalkalanarak karıştırılması sağlandı. Bu şekilde piridin fazlası HCl ile hidroliz edilerek, suda

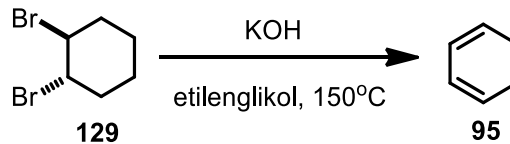
çözülebilir tuzlarına dönüştürüldü. Alt faz erlene alındı. Bu işlem 2 kez tekrarlandı. Ayırma hunisinde kalan organik faz üzerine NaHCO_3 ile doymuş su ilave edildi. Ayırma hunisi hızla çalkalandı. Böylece HCl fazlası organik fazdan uzaklaştırıldı. Alt faz erlene alındı. Bu işlem 2 kez tekrarlandı. Ayrılan organik üst faz erlene alındı. Sonra organik faz NaSO_4 ile kurutuldu. Evaporatörde 40°C 'de organik faz uzaklaştırıldı.

4.10.2. Deneylerde kullanılan çıkış bileşiklerinin sentezi

4.10.2.a. Siklohekza-1,3-diene'nin sentezi



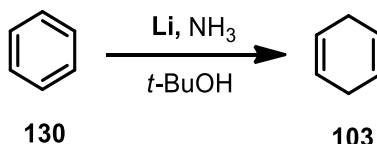
50 gram siklohekzen buz banyosunda bulunan 1L'lik balona alındı üzerine 300 ml metilen klorür ilave edildi. Damlatma hunisi kullanılarak reaksiyon ortamına 2 ekv. brom damla damla ilave edildi. Turuncu olan renk değişimi kesilinceye kadar bu işlem sürdürüldü. Reaksiyon sonucunda dibromsiklohekzan molekülü su vakumu altında (20 mm-Hg) 80°C 'de destillenerek saflaştırıldı. %100 verim ile di brom siklohekzan molekülü sıvı olarak elde edildi.



57 gram dibrom siklo hekzan ve 65 gram KOH 160 ml etilen glikolde çözüldü ve 250 ml'lik balona alındı. Balon 160°C 'de yağ banyosuna alınarak geri soğutucu yardımı ile destilasyon işlemi başlatıldı. Daha sonra destilasyon köprüsü ile destillenerek

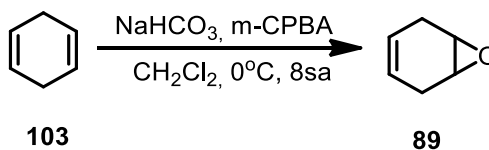
saflaştırılan dien molekülü balonda toplandı. Reaksiyon sonunda %90 verimle siklohekza-1,3-dien molekülü elde edildi.

4.10.2.b. Siklohekza-1,4-diene'nin sentezi



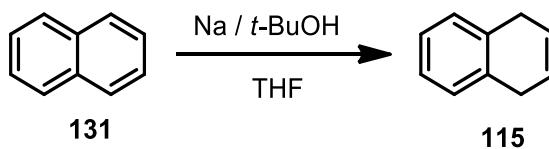
Ticari olarak elde edilen 1 ekv. benzen (27.3 gram), 2.85 ekv. t-BuOH(72 gram) alındı ve 120 ml THF içinde çözüldü. Reaksiyonda NH_3 gazı geçirilerek sıcaklık 0°C 'ye getirildi. 3.0 ekv. Li (7.35 gram) 5 dakika boyunca yavaş yavaş ilave edildi. Reaksiyon 5 saat süresince karıştırıldı. Daha sonra Li fazlasını söndürmek için, soğuk su damla damla reaksiyon ortamına ilave edildi. Beyaz katı halinde çökelti oluştu. Bu işlem tamamlandıktan sonra 2 N HCl 250 ml soğuk su karışımı ilave edildi. Organik faz CaCl_2 ile kurutuldu. Birch reaksiyonu ile elde edilen indirgenmiş ürün olan siklohekza-1,4-diene'nin sentezi %75 verim ile gerçekleştirildi.

4.10.2.c. 7-Oksabisiklo[4.1.0.]hept-3-en'nin sentezi



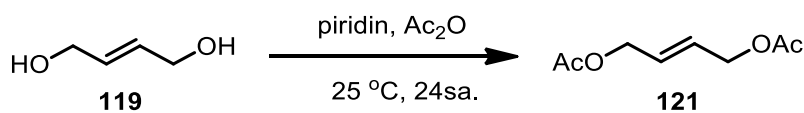
250 ml'lik bir balonda 5 gram siklohekza-1,4-dien 100 ml CH_2Cl_2 ile çözüldü. Karışım tuz buz banyosunda 0°C 'ye getirildi. Karışıma ekv miktarda NaHCO_3 ilave edildi. 0°C 'de çözeltiye 1.0 ekv. m-CPBA ilave edildi. Reaksiyon 8 saat sonra söküldü. Çözelti CH_2Cl_2 ve su ile ayırma hunisinde ekstrakte edildi. Bu işlem 2 kez tekrarlandı. Sonra organik faz NaSO_4 ile kurutuldu. Evaporatörde 30°C 'de organik faz uzaklaştırıldı. %80 verim ile epoksit siklohekzen elde edildi.

4.10.2.d. 1,4-dihidro naftalin molekülünün sentezi



1,4-dihidronaftalin molekülünün sentezi literatürde bilinen yöntem ile gerçekleştirildi (Menzeket *al.* 2005). Ticari olarak temin edilebilen 1 ekv. naftalin(44.85 gram) 120 ml THF içinde çözüldü. Üzerine 3 ekv. Na ve 2.85 ekv. t-BuOH(72 gram) eklenerek 5 saat boyunca karıştırıldı. Birch reaksiyonu ile tek kademede indirgenmiş 1,4-dihidronaftalin ürünü %84 verim (38 gram)ile elde edildi.

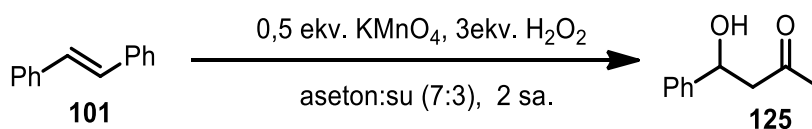
4.10.2.e. Trans-but-2-ene-1,4-diasetat molekülünün sentezi



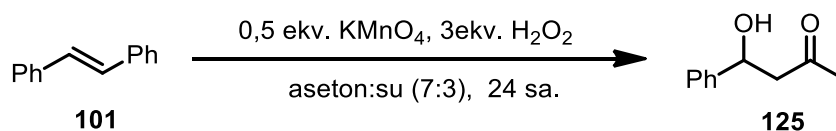
(E)-but-2-ene-1,4-diasetat molekülünün sentezi prosedür C uygulanarak gerçekleşti. Elde edilen organik molekül çözücü olarak etilasetat:hegzan (2:8) kullanıldığı kolon kromatografisinde saflaştırılarak %80 verim ile beyaz katı olarak elde edildi.

4.10.3. cis-Diol sentezlerinde beklenmedik ürünlerin elde edildiği reaksiyonlar

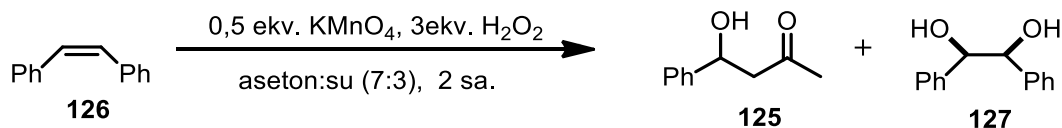
4.10.3.a. 4-hidroksi-4-fenilbutan-2-on molekülünün sentezi



Trans stilben için prosedür A uygulandı. İlgili diol ürünü yerine (S)4-hidroksi-4-fenilbutan-2-on molekülünün sentezi gerçekleşti. Prosedür A uygulanarak, 0°C’de %82 verim ile kondenzasyon ürünü elde edildi. Oda sıcaklığında, prosedür A uygulandığında %30 verim ile (S)4-hidroksi-4-fenilbutan-2-on molekülünün sentezi gerçekleşirken, %15 verim ile 1,2-difeniletan-1,2-diol ürünü oluştu. 0°C ve inert ortamda (N₂) prosedür **(a)** uygulandığında %87 verim ile 4-hidroksi-4-fenilbutan-2-on ürünü oluştu. 0°C’de ilk 1 saat içinde KMnO₄ 3 parça şeklinde (1.dakikada, 30. Dakikada ve 60. dakikada) ilave edildiği sentez sürecinde ise %72 verim ile kondenzasyon ürünü elde edildi.



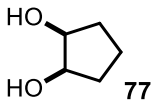
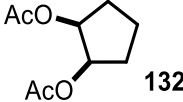
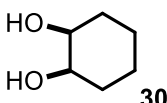
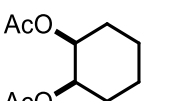
0,5 ekv. KMnO₄ 3 ml suda çözüldü ve tek boyunlu bir balona alındı ve üzerine 6 ml asetonunda çözülmüş 1 ekv alken bileşiği eklendi. 750 rpm devirde manyetik olarak karıştırılan çözeltiye 3 ekv. %35’lik H₂O₂ damla damla 12 saat boyunca ilave edildi. Daha sonra reaksiyona 12 saat süresince reaksiyona devam edildi ve TLC ile takip edildi. Reaksiyon karışımı adi süzgeç kağıdından süzüldü ve çözücü evaporatörde 40°C’de uzaklaştırıldı. 4-hidroksi-4-fenilbutan-2-on ürünü ürünü ¹H-NMR ve ¹³C-NMR ile karakterize edildi. Bu prosedür 0°C’de uygulandığında ürün %74 verim ile elde edildi. 0°C ve inert ortamdan (N₂)’da prosedür uygulandığında %92 verim ile ilgili ürün elde edildi.

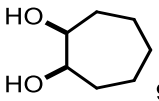
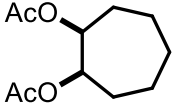
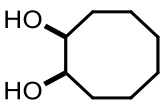
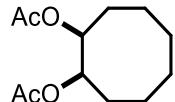
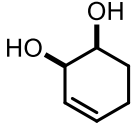


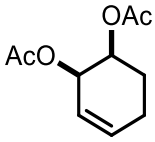
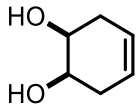
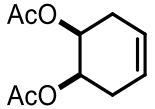
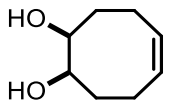
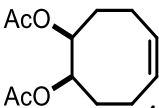
Trans stilben için elde edilen bu verilerden sonra aynı reaksiyon koşulları cis-stilben için de uygulandı. cis-Stilben (**126**) için prosedür A uygulandığında ilgili diol ürünü yerine 4-hidroksi-4-fenilbutan-2-on molekülünün sentezi gerçekleşti. Prosedür A uygulanarak, 0°C’de %72 verim ile kondenzasyon ürünü elde edildi. Oda sıcaklığında,

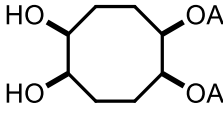
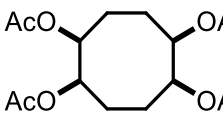
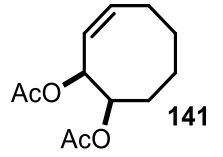
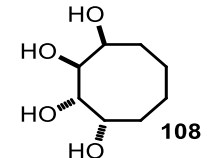
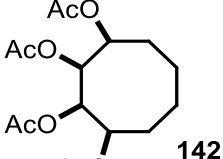
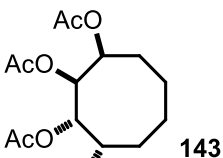
prosedür A uygulandığında %30 verim ile (S)4-hidroksi-4-fenilbutan-2-on (**125**) molekülünün sentezi gerçekleşirken, %20 verim ile 1,2-difeniletan-1,2-diol (**127**) ürünü oluştu.

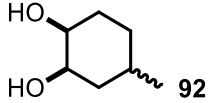
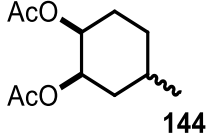
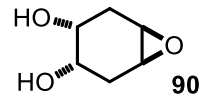
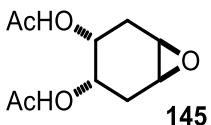
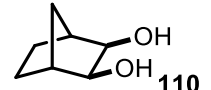
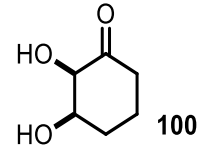
Sentezlenen bileşiklerin NMR spekturumları, IR spektrumları sonuçları Çizelge verildi. Spektrumlar ise **EK 1** ve **EK 2** de verilmiştir.

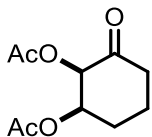
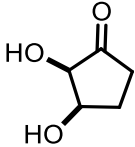
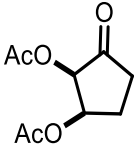
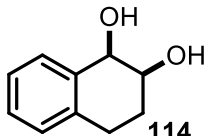
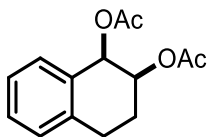
Molekül No	¹ H-NMR, ¹³ C-NMR, IR, E.N., K.N., Değerleri
 77	¹ H-NMR (400MHz, CDCl ₃ , ppm): δ= 3,9 (2H, m), 1.87(2H, m), 1.58 (2H,m), 1.42 (2H, m). ¹³ C-NMR (100 MHz, CDCl ₃ , ppm): δ= 77.5, 30.9, 19.8 IR (KBr, cm ⁻¹): 3400.06, 2967.52, 2877.65, 1651.66, 1408.85, 1341.02, 1112.12, 1084.19, 1038.37, 986.16
 132	¹ H-NMR (400MHz, CDCl ₃ , ppm): δ=5.06 (2H, t, J=4.56 Hz), 1.96 (6H,s, CH ₃), 1.92-1.51 (6H, m, CH ₂) . ¹³ C-NMR (100 MHz, CDCl ₃ , ppm): δ= 170.6, 74.2, 28.3, 21.1, 19.3 IR (KBr, cm ⁻¹): 3462.23, 2976.43, 2881.80, 1740.45, 1647.55, 1438.87, 1375.20, 1251.13, 1162.63,
 30	¹ H-NMR (400MHz, CDCl ₃ , ppm): δ=3.76 (2H, m), 2.06 (2H, brs, 2OH), 1.79-1.29 (8H, m), ¹³ C-NMR (100 MHz, CDCl ₃ , ppm): δ= 70.8, 30.1,21.6 IR (KBr, cm ⁻¹):3398.97, 2934.82, 2857.14, 1652.04, 1074.12E.N. 90,6-94,2°C
 133	¹ H-NMR (400MHz, CDCl ₃ , ppm): δ=4.93 (2H, d, J=6.1Hz), 1.96 (6H, s),1.90-1.33(8H, m), ¹³ C-NMR (100 MHz, CDCl ₃ , ppm): δ= 170.5, 71.1, 27.7,21.8,21.3 IR (KBr, cm ⁻¹): 3647.34, 3461.36, 2943.57, 2866.28, 1742.74, 1450.63, 1398.35, 1256.17, 1227.97, 1052.78, 1019.71

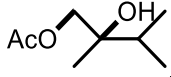
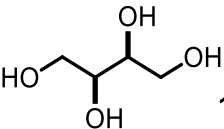
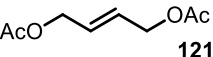
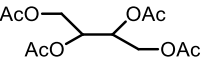
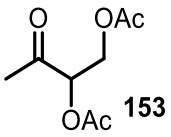
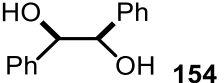
 94	¹H-NMR (400MHz, CDCl₃, ppm): δ= 3.8(2H, d, <i>J</i>=8.8 Hz), 3.50(2H, brs, 2OH), 1.78-1.30 (10 H, m) ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ=74.0, 31.1, 28.0, 22.2, IR (KBr, cm⁻¹): 3243.31, 2920.57, 2857.14, 2689.07, 2464.98, 1567.97, E.N. 45,7-50,0 °C
 134	¹H-NMR (400MHz, CDCl₃, ppm): δ= 5.05 (2H, m), 2.02(6H, s), 1.89-1.49(10H,m) ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ=170.6, 74.6, 28.9, 26.8, 22.7, 21.4 IR (KBr, cm⁻¹): 2937.73, 2866.41, 1740.23, 1459.33, 1369.76, 1251.24, 1175.92, 1031.31
 51	¹H-NMR (400MHz, CDCl₃, ppm): δ= 3.89 (2H, d, <i>J</i>=9.1 Hz), 2.2 (2H, brs, 2OH), 1.89 (4H, m), 1.68-1.47 (8H, m) ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ= 73.1, 30.1, 26.2, 23.8 IR (KBr, cm⁻¹): 3274.74, 2927.41, 2858.03, 1468.93, 1347.13, 1233.51, E.N.69-72.7 °C
 135	¹H-NMR (400MHz, CDCl₃, ppm): δ= 5.04 (2H, dd,<i>J</i>=9.5Hz), 1.94 (6H, s), 1.87 (2H, m, CH₂), 1.58 (2H, m, CH₂), 1.48 (2H, m, CH₂) ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ= 170.4, 73.6, 28.5, 26.5, 23.1, 19.2 IR (KBr, cm⁻¹): 2930.81, 1740.42, 1471.32, 1449.29, 1369.49, 1251.36, 1040.78, 955.48
 96	¹H-NMR (400MHz, CDCl₃, ppm): δ= 5.9 (1H, m), 5.8 (1H, m), 4.1 (brs), 3.9 (2H, m), 2.1-2.2 (4H, m), ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ= 131.5, 127.2, 69.1, 66.7, 26.0, 23.8, IR (KBr, cm⁻¹): 3363.87, 3030.48, 2930.76, 1659.07, 1613.98, 1396.20, 1267.77

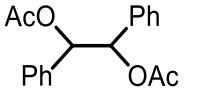
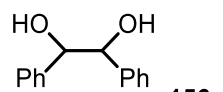
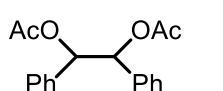
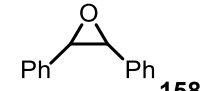
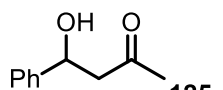
 136	¹H-NMR (400MHz, CDCl₃, ppm): δ= 5.8 (1H, m), 5.4 (1H, m), 5.2 (1H, brs), 4.8 (1H, td, J=10.2, 3.3 Hz), 2.1-1.8 (4H,m), 2.03(3H, s), 1.9 (3H, s) ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ= 170.3, 170.2, 132.8, 123.7, 69.3, 66.4, 23.9, 23.1, 20.9, IR (KBr, cm⁻¹): 3639.82, 3540.61, 3457.24, 3038.37, 2946.03, 2844.14, 1740.97, 1651.81, 1434.27, 1371.48, 1247.67, 1047.51, 930.44,
 104	¹H-NMR (400MHz, CDCl₃, ppm): δ=5.6 (2H, brs), 3.9 (2H, td J=1.4,5.7), 2.3 (4H, m), 1.8 (2H, (OH) brs) ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ=123.9,69.1, 31.2, IR (KBr, cm⁻¹): 3305.15,3016.29, 3023.06,290.64, 2845.93, 1651.91, 1058.39, E.N. 75- 77°C
 135	¹H-NMR (400MHz, CDCl₃, ppm): δ=5.55 (2H, brs), 5.11 (2H, brs, J=5.6 Hz), 2.3 (4H, m), 1.9 (6H, s) ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ= 170.7, 123.8, 69.1, 28.7, 21.3, IR (KBr, cm⁻¹): 3454. 84, 2971.54, 1737.37, 1647.81, 1434.57, 1371.46, 1236.34, 1065.76,1034.03, 992.17, E.N. 127,2- 129,4 °C
 98	¹H-NMR (400MHz, CDCl₃, ppm): δ= 5.7 (2H, m), 4.0 (2 H, dt, J=4.5, Hz), 2.5 (4H,m), 1.98-2.1 (2H, m), 1.9 (2H, brs), 1.77-1.88(2H, m), ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ= 130.2, 75.2, 32.1, 23.2, IR (KBr, cm⁻¹):3682.95, 3265.79, 2929.09, 1469.98, 1334.43, 1039.47, 1029.25, E.N. 78,1-83,0 °C
 138	¹H-NMR (400MHz, CDCl₃, ppm): δ= 5.7 (2H, t, J=10.3 Hz), 5.1 (2H, dd, J=4.4, 8.1 Hz), 2.5 (4H, m), 2.06(6H, s), 1.8-1.9(2H, m), 1.6-1.7 (2H, m), ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ=170.4, 130.1, 75.8, 30.2, 21.7, 21.3, IR (KBr, cm⁻¹): 3631.30, 3529.41, 3459.56, 3020.01, 2940.09, 2870.65, 1737.94, 1470.68, 1434.14, 1369.18, 1235.81, 1031.12,

 139	¹H-NMR (400MHz, CDCl₃, ppm): δ=5.63 (2H, dt, <i>J</i>=6.4-3.0), 3.9 (2H, dd <i>J</i>=8.8-5.1), 1.9 (6H,s), 1.8-1.6 (8H, m) ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ=169.22, 74.73, 23.37, 23.08, 22.08
 140	¹H-NMR (400MHz, CDCl₃, ppm): δ= 5.020 (4H, d, <i>J</i>=7.7Hz), 2.001 (6H, s), 1.98 (6H, s), 1.7-1.4 (8H, m) ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ= 170.36, 170.285, 72.509, 54.509, 21.253
 141	¹H-NMR (400MHz, CDCl₃, ppm): δ= 5.74 (1H, m), 5.68 (1H, dd, <i>J</i>= 2.5-1.6 Hz), 5.49 (1H, dd, <i>J</i>= 11-8 Hz), 5.22 (1H, dt, 7.3-2.2 Hz), 2.19 (3H, s), 2.03 (3H,s), 1.9-1.3 (8H, m) ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ= 170.65, 170.43,131.90,127.20, 74.62, 71.72, 28.98, 26.66, 21.28, 21.25, 20.13
 108	¹H-NMR (400MHz, CDCl₃, ppm): δ= 4.00(2H, d <i>J</i>=4.02Hz, 3.9-3.8 (2H, m), 1.4-1.7 (8H, m) ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ= 73.00, 72.53, 30.73, 28.41, 23.09, 22.96
 142	¹H-NMR (400MHz, CDCl₃, ppm): δ= 5.3 (2H,dd, <i>J</i>= 7.32-4.4 Hz), 5.1 (2H, dt, <i>J</i>=11.71-3.66), 2.14 (6H, s), 2.06 (6H, s), 1.87-1.56 (8H, m) ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ= 170.15, 73.10, 72.87, 26.24, 21,25
 143	¹H-NMR (400MHz, CDCl₃, ppm): δ= 5.35-5.32 (4H, m), 2.05 (12H, s), 1.96-1.89 (4H, m), 1.73-1.59 (4H, m) ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ= 170.33, 170.31, 73.15, 71.76, 23.92, 23.16, 22.79, 21.20

 92	¹H-NMR (400MHz, CDCl₃, ppm): δ= 4.94(bs, 2H), 3.9(m, 1H), 3.5(m, 1H), 3.1(s, 2H), 1.5, (m,14H), 0.9(3H, dt, <i>J</i>=6.25), 0.8(3H, dt, <i>J</i>=6.58) ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ= 76.9, 71.9, 31.2, 30.7, 28.5, 27.6, 20.2
 144	¹H-NMR (400MHz, CDCl₃, ppm): δ= 4.7 (4H, dt, <i>J</i>=10.24, 2.92 Hz), 2.087 (6H, s), 2.081 (6H, s), 1.93-1.26 (14H, m), 0.96 (3H, d, <i>J</i>=6,5 Hz), 0.89 (3H, d, <i>J</i>=6.6) ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ= 170.63, 72.53, 72.48, 69.79, 69.02, 37.41, 34.54, 32.42, 31.07, 29.90, 28.80, 28.23, 26.15, 25.94, 22.14, 21.55, 21.39, 21.32
 90	¹H-NMR (400MHz, CDCl₃, ppm): δ= 3.67 (2H, br s), 3.26 (2H, t), 2.6 (2H, brs), 2.2(4H, dt), ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ=68.7, 52.8, 29.9, IR (KBr, cm⁻¹): 3410.98, 3004.12, 2926.30, 1720.27, 1654.84, 1430.99, 1263.44, 1071.62,
 145	¹H-NMR (400MHz, CDCl₃, ppm): δ= 4.9 (2H, m), 3.1 (2H, br s), 2.1 (2H, dd, <i>J</i>=6.8, 15.7Hz), 2.0 (2H, brd, <i>J</i>=15.7Hz), 1.96 (6H, s), ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ= 170.7, 67.8, 49.8, 27.0, 21.2, IR (KBr, cm⁻¹): 3457.69, 2993.07, 2941.10, 1734.26, 1432.74, 1371.92, 1234.54, 1156.61, 1044.35, 1019.84, 958.91, 802.05 E.N. 65,6-68,9 °C
 110	¹H-NMR (400MHz, CDCl₃, ppm): δ= 3.7(2H, brs), 3.1(2H, (OH) brs), 2.1(2H, brs), 1.8(1H, dt <i>J</i>= 1.4, 10.4 Hz), 1.4(1H, m), 1.1(2H, m), 1.0(2H, m) ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ=75.0, 43.2, 31.8, 24.7
 100	¹H-NMR (400MHz, CDCl₃, ppm): δ= 4.40 (1H, dd, <i>J</i>=2.2, 3.5, Hz), 4.14 (1H, m), 2.56 (1H, m), 2.38 (1H, m), 2.16 (2H, m), 1.85 (2H, m), ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ= 210.2, 77.5, 72.8, 39.2, 28.9, 21.3, IR (KBr, cm⁻¹): 3416.52, 2947.21, 1721.55, 1647.55, 1428.57, 1105.68, 1075.24, E.N. 79.0-81,1°C

 146	¹H-NMR (400MHz, CDCl₃, ppm): δ= 5.58 (1H, m), 5.27 (1H, m), 2.55-2.37 (2H, m), 2.20-1.95 (4H, m), 2.12 (3H, s), 2.04 (3H, s), ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ= 202, 170.1 (2C), 76.6, 73.5, 40.2, 28.6, 21.2 (2C), 20.8, IR spektrumu (KBr, cm⁻¹):3467.69, 2955.45, 1738.33, 1695.10, 1430.79, 1327.87, 1230.86
 112	¹H-NMR (400MHz, CDCl₃, ppm): δ= 4.43 (1H, t, m), 4.12 (1H, m), 2.47 (2H, m), 2.38-2.16 (2H, m), ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ= 213.1, 78.8, 69.9, 30.7, 26.7, IR spektrumu (KBr, cm⁻¹):3361.34, 2918.76, 1731.46, 1586.01, 1275.52, 1258.74, 1040.55, 750.79,
 147	¹H-NMR (400MHz, CDCl₃, ppm): δ= 5.01, (1H, m), 3.91 (1H, d, J=5.12 Hz), 3.55 (1H, m), 2.76 (1H, OH brs), 1.96-1.64 (4H, m), 2.09 (3H,s), ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm):δ=171.1, 124.9, 72.7, 71.5, 30.1, 29.9, 23.9, 21.4, IR spektrumu (KBr, cm⁻¹): 3436.21, 3053.22, 2952.38, 2925.90, 2855.45, 1737.99, 1630.76, 1256.29
 114	¹H-NMR (400MHz, CDCl₃, ppm): δ= 7.44-7.11 (4H, m), 4.7 (1H, d, J=3.3 Hz), 4.0 (1H, dt, J=9.9, 3.3Hz), 2.96-2.92(1H, dt, J=17.2, 5.5 Hz), 2.82-2.74 (1H, ddd, J=17.2,9.9, 5.5, Hz), 2.5 (2H, (2OH), brs), 2.08-1.98 (1H, m), 1.95-1.88(1H, m), ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm):δ=136.6, 136.4, 130.1, 128.8, 128.4, 126.7, 70.2, 69.8, 27.2, 26.5, IR spekturumu (KBr, cm⁻¹): 3365.68, 3064.42, 3025.21, 2926.87, 1490.60, 1455.96, 1432.16, 109.33, 1064.79, 961.41
 148	¹H-NMR (400MHz, CDCl₃, ppm): δ=7.29-7.11 (4H, m), 6.2(1H,), 5.2(1H,), 3.08-2.87(2H, m), 2.25-1.92 (2H, m), 2.06(6H, s,)), ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm):δ= 136.6, 131.1, 130.2, 130.0, 128.9, 126.7, 70.3, 69.5, 27.3, 23.7, 21.33, 21.28, IR spektrumu (KBr, cm⁻¹):3435.33, 3025.21, 1740.21, 1638.08, 1245.77

 151	¹H-NMR (400MHz, CDCl₃, ppm): δ=3.92(1H, q, <i>J</i>=10.98), 2.27(1H, brs), 2.0(3H, s), 1.09(1H, dd, <i>J</i>=7.2), 0.86(3H, d, <i>J</i>=6.95), 0.8(3H, d, <i>J</i>=6.95) ¹³C-NMR (100MHz, CDCl₃, ppm): δ=171.4, 73.82, 70.2, 34.73, 21.04, 19.97, 17.68, 17.68, 16.79,
 120	¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃ ppm): δ= 3.75-3.72(2H, m), 3.63-3.57(4H, m) ¹³C-NMR (100MHz, CDCl₃, ppm): δ=72.63, 63.42, 48.0, 23.158
 121	¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃ ppm): δ= 5.6 (2H, dt, <i>J</i>=5.1-1.1), 4.61 (4H, d <i>J</i>=5.1), 2.01 (6H, s), ¹³C-NMR (100MHz, CDCl₃, ppm): δ= 170.78, 128.20, 60.11, 20.98
 152	¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃ ppm): δ=5.26-5.24(2H, brs), 4.34-4.20(2H, m), 4.20-4.16(2H, m) 2.085(6H, s), 2.061(6H, s) ¹³C-NMR (100MHz, CDCl₃, ppm): δ=170.7, 170.0, 69.36, 61.97, 20.88
 153	¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ=4.90-4.99(3H, m), 2.13 (3H, s), 2.1(3H, s), 1.98-1.71(3H, m) ¹³C-NMR (100MHz, CDCl₃, ppm): δ=204.95, 204.94, 170.59, 48.18, 26.8, 26.35, 23.6, 20.82
 154	¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃ ppm): δ= 7.26-7.10 (10H, m), 4.71 (2H, brs), ¹³C-NMR (100MHz, CDCl₃, ppm): δ= 141.9, 130.1, 129.9, 128.9, 81.1, IR spekturumu (KBr, cm⁻¹): 3369.10, 1493.24, 1454.19, 1036.48, 697.53, E.N. 95,0-97,0 °C

 155	¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃ pmm): δ=7.25-7.13 (10H, m), 6.05 (2H, brs), 2.08 (6H, s), ¹³C-NMR (100MHz, CDCl₃, ppm): δ=170.1, 135.4, 128.6, 128.4, 127.7, 77.4, 21.3, IR spekturumu (KBr, cm⁻¹):3428.57, 1743.61, 1370.62, 1222.31, 1026.58, 700.14, E.N. 100,5-101,1 °C
 156	¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃ pmm): δ= 7.31-7.24 (10H, m), 4.83 (2H, brs), (2OH, 2brs), ¹³C-NMR (100MHz, CDCl₃, ppm): δ=140.0, 128.5, 128.3, 127.3, 78.3, IR spekturumu (KBr, cm⁻¹):3361.34, 3294.11, 2896.35, 1451.37, 1278.45, 1032.49, 752.96, 698.01, E.N. 135,5-137,3 °C
 157	¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃ pmm): δ= 7.29-7.18 (10H, m), 6.08 (2H, brs), 2.01 (6H, s), ¹³C-NMR (100MHz, CDCl₃, ppm): δ= 169.8, 136.2, 128.6, 128.3, 127.8, 76.6, 21.2, IR spekturumu (KBr, cm⁻¹): 3453.99, 3037.81, 1737.81, 1241.97, 1222.00, 1047.43, E.N. 139,9-141,2 °C
 158	¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃ pmm): δ= 7.42-7.32 (10H, m), 3.87 (2H, s), ¹³C-NMR (100MHz, CDCl₃, ppm): δ= 137,35, 129, 128.80, 125.73,63.07
 125	¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃ pmm): δ= 7.3 (2H, d, J=3.6), 7.2-7.0 (4H, m), 5.1 (1H, d, J=8.4), 4.1(1OH, brs), 2.9-2.7(2H, m), 2.15 (3H,s) ¹³C-NMR (100MHz, CDCl₃, ppm): δ=209.13, 142.76, 133.06, 128.55, 127.01, 125.64, 69.88, 51.98, 30.91, 30.76

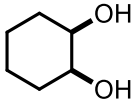
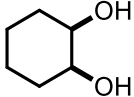
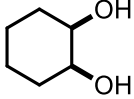
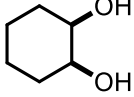
5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Organik kimyada oksidasyon reaksiyonları önemli bir yer tutmaktadır. Bu reaksiyonların geliştirilmesi, yeni yöntemlerin ve reaktiflerin keşfedilerek literatüre kazandırılması önemli bir konudur. Bu açıdan literatüre kazandırılan her yöntemin çevre dostu, ekonomik, daha az enerji gerektiren ve yüksek verimli olması gibi bazı özellikleri taşıması da gereklidir.

Olefinlerin oksidasyon reaksiyonlarından biri olan visinal *cis*-diol sentezi reaksiyonları için oldukça fazla yöntem bulunmaktadır. Bu reaksiyonlarda özellikle OsO₄/NMO, KMnO₄, RuCl₃/NaIO₄ gibi oksidant sistemleri sıklıkla kullanılmıştır. Ancak Os (Osmiyum) ve Ru (Rutenyum) elementlerinin oksit türevlerinin pahalı olması, Os'nin zehirli etkisinin bulunması, ayrıca da birçok reaksiyonda KMnO₄'ün ekivalent'ten fazla kullanılması gibi dezavantajları vardır. Bu dezavantajlara alternatif olarak literatürde birçok çalışma ortaya çıkarılmış ve geliştirilmiştir. Olefinlerden ilgili diollerin sentezleri için geliştirilen bu alternatif metotlara ek olarak yeni, çeşitli reaktifler bulunmuş ve ayrıca da reaksiyon kinetikleri üzerine yapılan çalışmalar sonucunda reaksiyon ortamında oluşan yeni ara ürünlerin yapıları ve aktiviteleri incelenmiştir.

Yukarıda bahsedilen bilgiler ışığında bu çalışmada olefinlerden ilgili visinal *cis*-diollerin sentezi için alternatif bir metot geliştirilmiştir. Bu metotta reaksiyon ortamında oluşan mangan oksit türevlerinin yaşam süreleri H₂O₂ kullanılarak uzatılmış ve oksidasyonun devamlılığı sağlanmıştır. Reaksiyon ortamında oluşan Mn_xO_y kaba formülüne sahip mangan oksit nano agregatların yapısında ana bileşen olarak Mn₃O₄ yapısı ileri analitik metotlar kullanılarak tespit edilmiştir. Bu metotlar TEM, SEM, EDX, XRD, XPS, BHT, BJT şeklinde sıralanabilir. Reaksiyon sonucunda elde edilen karışım süzülerek organik çözücüdeki visinal *cis*-diol ürünleri kromatografik işlemler sonucunda saflaştırılarak, yapıları ¹H-NMR ve ¹³C-NMR ile aydınlatılmıştır. Reaksiyonda süzülerek elde edilen siyah-kahverengi görünümüne sahip katı kısım metanol ile yıkanarak temizlenip kurutulduktan sonra ileri analitik yapı analizleri yapılmıştır. Bu analizler sonucunda katı kısmın mangan oksit nanoagregat formunda ve ana bileşeninin Mn₃O₄ olduğu tespit edilmiştir. Reaksiyon sonucunda elde edilen katının

aktif olup olmadığı ve gerçekten reaksiyonda görev yapıp yapmadığını belirlemek için aynı reaksiyon şartlarında olefinler ve 30,0 mmol H_2O_2 ile reaksiyona sokularak aktivitesi belirlenmiştir. Aşağıdaki tabloda reaksiyon değerlendirme verileri gösterilmiştir.

Olefin	Mangan oksit yapısı	Visinal <i>cis</i> -diol	Verim (%)	Süre (sa)
	MnO_2 (5mmol)		X	2
	Mn_3O_4 (5 mmol)		25	2
	KMnO_4 (5 mmol)		78	2
	Mn_xO_y		10	2

Yukarıdaki tablodan da görüleceği gibi reaksiyon ortamında oluşan ve ana bileşeni Mn_3O_4 olan Mn_xO_y agregatları hidrojen peroksit ile aktifleştirilerek ürünlerin verimleri arttırılmıştır. Reaksiyon sonunda elde edilen katı kısmın hidrojen peroksit kullanılarak tekrar visinal *cis*-diollerin sentezlendiği belirlenmiştir. Buradan da $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{olefin}$ (5 mmol/30mmol/10 mmol) sisteminin; 0°C 'de azot atmosferinde, ılıman şartlarda ve yüksek verimlerle visinal *cis*-diollerin sentezlerine uygulanabilirliği ortaya çıkarılmıştır.

KAYNAKLAR

- Anderson, C., Wallis, E. S., 1948, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 2931.
- Angyal, S. J., Odier, L., Tate, M. E., 1995. A Simple Synthesis of *cis*-inositol. *Carbohydrates Res*, 266, 143.
- Balci, M., 1997. Synthesis of conduritols and related compounds. *Pure & Appl. Chem.*, 69 (1), 97-104.
- Balci, M., Sütbeyaz, Y., Seçen, H., 1990. Conduritols and Related Compounds. *Tetrahedron*, 46(11), 3715 - 3742.
- Banfi, S., Maiocchi, A., Moggi, A., Montanari, F., Quici, S., 1990. Hydrogen peroxide oxygenation of alkanes catalysed by manganese(III)-tetraarylporphyrins: the remarkable co-catalytic effect of lipophilic carboxylic acids and heterocyclic bases *J. Chem. Soc.*, 1794-1796.
- Bataille, C., J., R., Donohoe, T., J., 2011. Osmium-free direct syn-dihydroxylation of alkenes. *Chem. Soc. Rev.*, 40, 114–128.
- Bhunnoo, R. A., Hu, Y. L., Laine D. I., Brown, R. C. D., 2002. An Asymmetric Phase-Transfer Dihydroxylation Reaction. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 41, 3479–3480
- Bhushan, V., Rathore, R., Chandrasekaran, S., 1984. A Simple and Mild Method for *cis*-Hydroxylation of Alkenes with Cetyltrimethylammonium Permanganate. *Synthesis*, 431–433.
- Boyd, D.R., N.D. Sharma, Boyd, D. R., Sharma, N.D., Bowers, N. I., Brannigan, I. N., Grocock, M.R., Malone, J. E., McConville, G., Allen, C. C. R., 2005. Biocatalytic asymmetric dihydroxylation of conjugated mono- and poly-alkenes to Yield enantiopure cyclic *cis*-diols. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 347(8), 1081-1089
- Brinksma, J., Schmieder, L., van Vliet G., Boaron, R., Hage, R., Vos, D. E. De., Alsters, P. L. and Feringa, B. L., 2002. Homogeneous *cis*-dihydroxylation and epoxidation of olefins with high H₂O₂ efficiency by mixed manganese/activated carbonyl catalyst system. *Tetrahedron Lett.*, 43, 2619–2622.
- Caycho, J. R., Garcia-Tellado, F. Armas, P. de and Marrero-Chakrabarti, S., Varghese, P., Sima, A.A.F., 1993. The effect of acarbose on diabetes- and age-related basement membrane thickening in retinal capillaries of the BB/W-rat. *Diabetes Res. Clin. Pr.*, 20, 123.
- Che, C.M., Ho, C.M., Yu, W.Y., 2004. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 43, 3303-3307.
- Chung, S.K., Kwon, Y.U. 1999. Practical synthesis of all inositol stereoisomers from myo-inositol. *Bioorg. Med. Chem. Lett*, 9(15), 2135–2140.
- Cottrell, I. F., Davis P. J. and M. G. Moloney, M. G., 2004, Stereoselective oxygenation of bicyclic lactams. *Tetrahedron Asymmetry*, 15, 1239–1242.
- Dash, S. Patel, S., Mishra, B.K., 2009. Oxidation by permanganate: synthetic and mechanistic aspects. *Tetrahedron*, 65, 707–739.
- De Boer, J. W., Browne, W. R., Harutyunyan, S. R., Bini, L., Feringa, B. L., 2008. Manganese catalysed asymmetric *cis*-dihydroxylation with H₂O₂. *Chem. Commun.*, 2008, 3747–3749.
- De Boer, J. W., Brinksma, J., Browne, W. R., Meetsma, A., Alsters, P. L., Hage, R. and Feringa, B. L., 2005. *cis*-Dihydroxylation and Epoxidation of Alkenes by

- [Mn₂O(RCO₂)₂(tmtacn)₂]: Tailoring the Selectivity of a Highly H₂O₂-Efficient Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 7990–7991.
- Foglia, T.A., Barr, D. A., Molloy, A. J. 1977. Oxidation of Alkenes With Use of Phase Transfer Catalysis. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 54, A858-A861
- Ghosh, D.; Ghosh, S.; Saha, A., 2010. Quantum dot based probing of mannitol: an implication in clinical diagnostics. *Anal. Chim. Acta.*, 675, 165.
- Golovtsov, N. I. and Sergeeva, N. D. , *Khim. Geterotsikl. Soedin.*, 2000. Oxidative Reactions of Azines. 6. Lactamization of 4-Aryl- and 4-Phenethenyl-substituted 1,2,3,6-Tetrahydropyridines and Dihydroxylation of 4-Aryl-1,2,5,6-tetrahydropyrid-2-ones Using Potassium Permanganate. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 402, 1661–1666.
- Griffith, J.C., Jones, K. M., Picon, S., Rawling, M. J., Kariuki, B.M., Campbell M., Tomkinson N. C.O., 2010. *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 14409
- Gültekin, M. S., Çelik, M., Kurt, E., Tanyeli, C., Balcı, M., 2004. Enantiomeric Resolution of (±)-*anti*-2,3-Dioxabicyclo[2.2.2]oct-7-en-5-ol via CCL: Synthesis of (-)-*proto*-quercitol and (+)-*proto*-quercitol. *Tetrahedron: Asymmetry*, 15, 453-456.
- Gültekin, M.S., Çelik, M., Balcı, M. 2004. Cyclitols Conduritols and Related Compounds. *Current Org. Chem*, 8, 1159-1186.
- Horn, D., Rieger, J., 2001. Organic nanoparticles in the aqueous phase – theory, experiment, and use. *Angewandte Chemie-International Edition*, 40(23), 4331-4361.
- Hudlicky, T., Luna, H., Price, J. D., Rulin, F., 1990. Efficient and enantiodivergent synthesis of (+)- and (-)-pinitol. *J. Org. Chem*, 55, 4683.
- Kılınç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H., 1997. *Enstrümental Analiz. Bilim yayıncılık*, 538-543, Türkiye.
- Knapp, S., Sebastian, S. M., Ramonathan, H., *J. Org. Chem.*, 1983, 48, 4786.
- Kuppa, R., Moholkar, S.V., 2010. Physical features of ultrasound-enhanced heterogeneous permanganate oxidation. *Elsevier*, 17, 123–131.
- Metin, O., Alp, N. C., Akbayrak, S., Bicer, A., Gültekin, M. S., Ozkar, S., Bozkaya, U., 2012. Dihydroxylation of Olefins Catalyzed by Zeolite-Confined Osmium(0) Nanoclusters: An Efficient and Reusable Method for the Preparation of 1,2-cis-diols. *Green Chemistry*, 14, 1488-1492
- Mudiganti, N. V. S., Claessens, S., Habonimana, P., De Kimple, N., 2008. Efficient synthesis of cis- and trans-3,4-dihydroxy-3,4-dihydromollugin. *Journal of Organic Chemistry*, 73(10), 3867-3874.
- Nguyen, T. M., Lee, D., 2001. A novel reactivity of SeO₂ with 1,3-dienes: Formation of syn 1,2- and 1,4-diols via a facile C-Se bond oxidation. *Organic Letters*, 3(20), 3161-3163.
- Reznick, Y.; Banin, E., Lipovsky, A., Lubart, R., Zalevsky, Z., 2011. Direct laser light enhancement of the susceptibility of bacteria to gentamicin. *Opt. Commun*, 284, 5501.
- Saisaha P., Pijper, D., Summeren, R. P., Hoen, R., Smit, C., de Boer, J. W., Hage, R., Alsters, P.L., Feringa, B.L., Browne, W.R., 2010. Manganese catalyzed cis-dihydroxylation of electron deficient alkenes with H₂O₂. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 8(19), 4444-4450

- Salamci, E., Secen, H., Sutbeyaz, Y., and Balci, M., 1997. A Concise and Convenient Synthesis of DL-proto-Quercitol and DL-gala-Quercitol via Ene Reaction of Singlet Oxygen Combined with [2 + 4] Cycloaddition to Cyclohexadiene. *J. Org. Chem.*, 62, 2453-2457.
- Soldatenkov, A.T., Temesgen, A.V., Bekro, I. A., Soldatova, S. A., T. A. Foglia, P. A. Barr and A. J. Malloy, 1977. Oxidation of alkenes with use of phase transfer catalysis. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 54, A858-A861.
- T. Ogino and K. Mochizuki, *Chem. Lett.*, 1979, 443-446
- Taylor, J. E., Janini, T. E., Elmer, O.C., 1998. Aqueous Permanganate Oxidations of Cycloalkenes to cis-Glycols and Cis to Trans Conversions. *Org. Process Res. Dev.*, 2, 147-150.
- Tellado, J. J., 1998, Tetraalkylammonium Permanganate Epoxidation of an Unreactive Double Bond by an Intramolecular Oxygen-atom Transfer Process. *Chem. Lett.*, 25-26.
- Tiemersma-Wegman, T. D., Alsters, P. L., Hage R., and Vos, S.D. E. De., de Wildeman, Sels, B. F., Grobet, P. J. and Jacobs, P. A., 1999. Selective Alkene Oxidation with H₂O₂ and a Heterogenized Mn Catalyst: Epoxidation and a New Entry to Vicinal cis-Diols. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 38, 980-983.
- Vimala, B.C., Nagendrappa, G., 2009. Solvent-free reactions using cetyltrimethylammonium permanganate and cetyltrimethylammonium dichromate-cis-1,2-dihydroxylation of alkenes, oxidation of alcohols and regeneration of aldehydes and ketones from oximes. *Journal Chemical Society*, 13, 169-175.
- Vos, D.E., Wildeman, S., Sels, B. F., Grobet, P. J., Jacobs, P. A., 1999. Selective Alkene Oxidation with H₂O₂ and Heterogenized Mn Catalyst : Epoxidation and a New Entry to Vicinal cis- Diol. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 38, 980-983
- Xu, J., Deng, Y., Luo, Y., Mao, W., Yang, X., Han Y., 2013. Operando Raman spectroscopy and kinetic study of low-temperature CO oxidation on an α-Mn₂O₃ nanocatalyst. *Journal of Catalysis*, 300, 225-234.
- Yang, C. Y., Chen, M. C., Peter, C., 1984. Chemistry of Benzene-Anthracene Cyclodimers. *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 7310.
- Yoshizaki, H., Backvall, J. E., 1988. Efficient synthesis of (+/-)-, (+)-, and (-)-conduritol C via palladium(II)-catalyzed 1,4,-diacetoxylation in combination with enzymatic hydrolysis. *J. Org. Chem.*, 63(25), 9339-9341.
- Yuan, C. X., Axelrod, A., Varela, M., Danysh, L., Siegel, D., 2011. Synthesis and reaction of phthaloyl peroxide derivatives potential organocatalysts for the stereospecific dihydroxylation of alkenes. *Tetrahedron Letters*, 52(20), 2540-2542.
- Zaitsev, H., Adolfsson, 2006. Recent Developments in Asymmetric Dihydroxylation. *Synthesis*, 2006, 1725-1756.
- Zimmer, R., Collas, M., Czerwonka, R., Hain, U., & Reissig, H. U., 2008. A new access to pyrrolizidine derivatives: Ring contraction of methyl (E)-[1,2-oxazin-3-yl] propenoates. *Synthesis*, 2, 237-244

ÖZGEÇMİŞ

1988 yılında Erzurum’da doğdu. İlkokulu İnönü İlköğretim Okulunda, orta okulu Sabancı İlköğretim Okulunda ve lise eğitimini ise Mehmet Akif Ersoy Lisesi’nde tamamladı. 2006 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü’nden 2010 yılında mezun oldu. 2007’de başladığı Anadolu Üniversitesi, İşletme Fakülte’sinden 2012 yılında mezun oldu. 2011 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilimdalı Organik Kimya bilimi dalı Doç. Dr. M. Serdar GÜLTEKİN’in grubuna katılarak yüksek lisans eğitimine başladı ve halen öğrenci olarak çalışmalarına devam etmektedir.