

**KİRAL HİPERVALENT İYODOSİL
BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE BU
BİLEŞİKLERLE ALKENLERİN OKSİDASYONU**

Hande USANMAZ

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Doç. Dr. Murat ÇELİK

2010

Her hakkı saklıdır

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİRAL HİPERVALENT İYOT BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE BU
BİLEŞİKLERLE ALKENLERİN OKSİDASYONU

Hande USANMAZ

KİMYA ANABİLİM DALI

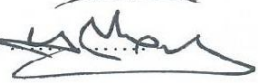
ERZURUM

2010

Her hakkı saklıdır.

Her hakkı saklıdır.

Doç. Dr. Murat ÇELİK danışmanlığında **Hande USANMAZ** tarafından hazırlanan bu çalışma .8../.7../2010 tarihinde aşağıdaki juri tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Yavuz Taştasen (imza: )

Üye : Doç. Dr. Hamdullah Kılıç (imza: )

Üye : Doç. Dr. Murat Çelik (imza: )

Yukarıdaki sonucu onaylarım

.....

Prof. Dr. Ömer AKBULUT

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KİRAL HİPERVALENT İYODOSİL BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE BU BİLEŞİKLERLE ALKENLERİN OKSİDASYONU

Hande USANMAZ

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Murat ÇELİK

Hipervalent iyot bileşikleri birçok reaksiyon türünde kullanılabilme özelliklerinden dolayı önemli bileşiklerdir. Bu çalışmada yeni kiral hipervalent iyot bileşiklerinin sentezi ve bu bileşiklerle alkenlerin alilik oksidasyonu hedeflendi. Optikçe aktif atom içermeyen ve optikçe aktiflik gösteren bileşiklerin içerisinde en yaygın olarak bilinenlerden biriside atropi izomer olan biaril sistemleridir. Biaril bileşikleri bunların en bilinen örnekleridir. Binaftil sistemlerine iyot atomu takılıp oksitlendiğinde arzu edilen kiral hipervalent iyot bileşikleri sentezlenmektedir. Bunun için β -naftol çıkış bileşiği olarak kullanılıp 180°C kapalı tüp içerisinde 2,2'-diamino-1,1'-binaftil bileşiği sentezlenerek buradan İyodobinaftil bileşiği sentezlendi ve karakterize edildi. Daha sonra iyodobinaftil oksitlenerek test etmek için çeşitli basit yapıdaki ve süstitüe alkenler seçildi. Siklohekzen, siklopenten, siklohepten ve 4-Metilsiklohekzen-3-on ile reaksiyonu sonunda ilgili peroksitleri sentezlendi. Fenil-1-siklohekzen, anetol, alil benzen, 1-fenil siklobüten, 1-fenil siklopenten ve 1-fenil siklohepten ile reaksiyonu sonucunda ise parçalanarak ilgili aldehitleri sentezlendi.

2010, 126 sayfa

Anahtar Kelimeler: Hipervalent iyot bileşikleri, İyodobinaftil, alken

ABSTRACT

Master Thesis

SYNTHESIS OF CHIRAL HYPERVALENT IODINE COMPOUNDS AND OXIDATION OF OLEFINS WITH THIS COMPOUNDS

Hande USANMAZ

Atatürk University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Murat ÇELİK

Hypervalent iodine reagents are of great importance in synthetic organic chemistry due to their low toxicity, ready availability, and ease of handling. In this work, a series of new chiral hypervalent iodine reagents were synthesized and evaluated as potential oxidants in the oxidation of alkenes. The chiral hypervalent iodine reagents were synthesized starting from β -naphthol by the reaction sequences including 2-iodosil-1,1'-binaftil, *N*-Etil-2'-iyodosil-1,1'-binaftil-2-amin, *N,N*-dimetil-2'-iyodosil-1,1'-binaftil-2-amin. The newly prepared hypervalent iodine reagents are poured to be generally versatile for oxidation of alkenes under optimized reaction condition. Oxidation of electron poor alkenes with hypervalent iodine reagents gave allylic hydroperoxides, while electron rich alkenes underwent oxidative cleavage to yield the corresponding carbonyl compounds. The reaction mechanism and scope are discussed in details.

2010, 126 pages

Keywords: Hypervalent iodine compounds, iodobinaftyl, alkenes.

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum bu çalışma, TÜBİTAK (Proje No: 107T390) tarafından desteklenmiş olup, Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde gerçekleştirilmiştir. Çalışmamı maddi açıdan destekleyen bu iki kuruma teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Çalışmalarımın her aşamasında desteğini esirgemeyen, bilgi ve birikimlerinden faydalandığım danışman hocam Sayın Doç. Dr. Murat ÇELİK'e ve Sayın Yrd.Doç. Dr. M. Serdar GÜLTEKİN'e

NMR spektrumlarının alınmasında göstermiş oldukları özverili ve titiz çalışmalarından dolayı çok değerli hocam Sayın Doç. Dr. Cavit KAZAZ'a, Sayın Uzm. Barış ANIL'a ve Sayın Uzm. Murat ACAR'a

IR spektrumlarının alınmasında göstermiş olduğu titiz çalışmalarından dolayı Analitik kimyadaki çalışma arkadaşlarıma, Depo Sorumlusu Sayın Fatih AKIN'a, Elektronik Teknisyeni Sayın Aydın AKIN'a

Laboratuvar çalışmalarında her türlü yardımı sağlayan ve aralarında çalışmaktan mutluluk duyduğum değerli arkadaşlarım Sayın Cemalletın ALP'e, Sayın Ufuk ATMACA'a, Sayın Şeyda ÖZSOY'a, Sayın Yusuf AKBABA'ya, Sayın Kader YIKILMAZ'a, Sayın Esra ERDOĞAN'a, Sayın Arş. Gör. Selçuk EŞSİZ'ya, Sayın Kadriye ECER'e,

Ayrıca çalışmalarım esnasında maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen eşim'e, kızım'a, canım ANNEM'e, sonsuz teşekkür ederim.

Hande USANMAZ

Haziran 2010

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Hipervalent Bileşikler	1
1.1.1. Hipervalent iyot bileşikleri.....	2
1.1.2. İyot atomuna bağlı olan karbon sayısına göre hipervalent iyot bileşikleri	5
1.1.3. Siklik hipervalent iyot bileşikleri	6
1.1.4. Hipervalent iyot bileşiklerinin reaktiviteleri	7
1.1.5. Ligand değişimi reaksiyonu	7
1.1.6. İndirge eliminasyon	8
1.1.7. Ligand birleşimi reaksiyonu.....	9
1.1.8. Aksiyal kiral bileşikler	10
1.2. Oksijen Kimyası	11
2. KAYNAK ÖZETLERİ	13
2.1. Kiral Hipervalent İyot (λ^3 ve λ^5) Bileşiklerinin Sentezi	13
2.2. Alkenlerin Patentli Ürün Katalizörlüğünde Alilik Oksidasyonu	14
2.3. Singlet Oksijenle Alkenlerin Alilik Oksidasyonu	15
2.4. Metal Katalizörlüğünde Alkenlerin Alilik Oksidasyon.....	15
2.5. 6-oxo-6-fenilhekzanal Ozonoliz ile Sentezi.....	16
2.6. 4-oxo-4-fenilbütanal Sentezi.....	17
2.7. 5-oxo-5-fenilpentenal'in Sentezi.....	18
2.8. <i>p</i> -anisaldehit'in Sentezi.....	18
2.9. Sinem aldehit'in Sentezi	19
2.10. Çalışmanın Amacı	19
3. MATERYAL ve YÖNTEM	22

3.1. Rasemik 2-iyodo-1,1'-binaftil (57) Sentezi	22
3.2. R(+) 2-iyodo-1,1'-binaftil (57a) Sentezi.....	26
3.3. Rasemik 2-iyodosil-1,1'-binaftil (58) Sentezi.....	31
3.4. (±), (-) ve (+) <i>N</i> -Etil-2'-iyodosil-1,1'-binaftil-2-amin (61) bileşiklerinin Sentezi.....	31
3.5. (±), (-) ve (+) <i>N,N</i> -dimetil-2'-iyodosil-1,1'- binaftil-2-amin (65) bileşiklerinin Sentezi.....	35
3.6.1. İyodosil binaftil (58) ile siklohekzenin (30) alilik oksidasyonu.....	39
3.6.2. İyodosil binaftil (58) ile siklopentenin (45) alilik oksidasyonu	42
3.6.3. İyodosil binaftil (58) ile sikloheptenin (28) alilik oksidasyonu	43
3.6.4. 4-Metilsiklohekzen-3-on (46)'un iyodosil binaftil (58)'le reaksiyonu.....	44
3.6. 5. İyodosil binaftil (58) ile fenil-1-siklohekzenin (39) redüktif oksidasyonu.....	45
3.6.6. İyodosil binaftil (58) ile anetol'(41)ün redüktif oksidasyonu	45
3.6.7. İyodosil binaftil (58) ile alil benzen (47)'in oksidasyonu.....	46
3.6.8. İyodosil binaftil (58) ile 1-fenil siklobüten (48)'in oksidasyonu	47
3.6.9. İyodosil binaftil (58) ile 1-fenil siklopenten (39)'in oksidasyonu	47
3.6.10. İyodosil binaftil (58) ile 1-fenil siklohepten (49)'in oksidasyonu.....	48
3.7. Reoksidasyon Yöntemi	52
3.7.1. Siklohekzen (30) ile reoksidasyon yöntemi	52
3.7.2. Siklopenten (45) ile reoksidasyon yöntemi.....	54
3.8. İyodosil Benzen ile Çeşitli Olefinleri Oksidasyonları.....	55
3.8.1. İyodosil benzen (10) ile siklohekzenin (30) alilik oksidasyonu.....	55
3.8.2. İyodosil benzen (10) ile siklopenten (45) alilik oksidasyonu	56
3.8.3. İyodosil benzen (10) ile sikloheptenin (28) alilik oksidasyonu	56
3.8.4. 4-Metilsiklohekzen-3-on (46)'un iyodosil benzen (10)'le reaksiyonu.....	57
3.8.5. İyodosil benzen (10) ile fenil-1-siklohekzenin (32) redüktif oksidasyonu	57
3.8.6. İyodosil benzen (10) ile anetol'(41)ün redüktif oksidasyonu	58
3.8.7. İyodosil benzen (10) ile alil benzen (47)'in oksidasyonu	59
3.8.8. İyodosil benzen (10) ile 1-fenil siklobüten (48)'in oksidasyonu	59
3.8.9. İyodosil benzen (10) ile 1-fenil siklopenten (39)'in oksidasyonu.....	60
3.8.10. İyodosil benzen (10) ile 1-fenil siklohepten (28)'in oksidasyonu.....	60
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	62

4.1. Saflaştırma	62
4.2. Kromotografik Ayırmalar	62
4.2.1. Kolon kromatografisi.....	62
4.2.2. İnce tabaka kromatografisi	62
4.3. Spektrumlar	62
4.3.1. ¹ H-NMR Spektrumları	62
4.3.2. ¹³ C-NMR Spektrumları.....	62
4.3.3. IR Spektrumu	63
4.3.4. Polarimetre	63
4.3.5 HPLC	63
4.4. Deneyler.....	63
4.4.1. 2,2'-Diamino – 1,1'-binaftil sentezi (DABN) (51) sentezi.....	63
4.4.2. <i>N</i> -Asetil-1,1'-binaftil-2,2'-diamin (52) sentezi	64
4.4.3. Diasetatın (53) hidroliz reaksiyonu	65
4.4.4. <i>N</i> -Asetil-1,1'-binaftil-2,2'-diamin'in diazonyum tuzuna çevrilerek iyotlanması	66
4.4.5. 2-Asetamido-1,1-binaftil (55) sentezi.....	66
4.4.6. DABN'nin (51) desimetrisasyon reaksiyonu	67
4.4.7. (+)- <i>N</i> -Asetil-1,1'-binaftil-2,2'-diamin (52a) sentezi	68
4.4.8. Binaftil monoasetamido monoamino binaftil (52)'in diazonyum tuzuna çevrilerek indirgenmesi	70
4.4.9. Binaftil monoasetamid 55'nin hidrolizi	70
4.4.9.a. Binaftil monoamin 56'ye iyot takılması (1.Yöntem).....	71
4.4.9.b. Binaftil monoamin (56)'ye iyot takılması (2.Yöntem)	72
4.4.9.c. Binaftil monoamin (56)'ye iyot takılması (3.Yöntem)	72
4.4.9.d. Binaftil monoamin (56)'ye iyot takılması (4.Yöntem)	73
4.4.10. Binaftil monoiyot (57)'in NaBO ₃ ile oksidasyonu	73
4.4.11. Siklohekzen (30)'in iyodosil Binaftil (58)'le Reaksiyonu	74
4.4.12. Siklohekzen'in iyodosil binaftil'le radikal söndürücü kullanarak sentez reaksiyonu	74
4.4.13. 3-Hidroperoksit-1-siklohekzen (31)'in rejenerasyon ile sentezi:	75
4.4.14. Siklopenten (45)'in iyodosil binaftil (58)'le reaksiyonu	75

4.4.15. 3-Hidroperoksit-1-siklopenten (68)'in rejenerasyon ile sentezi:.....	76
4.4.16. Siklohepten (28)'in iyodosil binaftil (58)'le reaksiyonu	77
4.4.17. 4-Metilsiklohekzen-3-on (46)'un iyodosil binaftil (58)'le reaksiyonu.....	77
4.4.18. Fenil-1-siklohekzen (32)'in İyodosil binaftil (58)'le reaksiyonu	78
4.4.19. Anetol (41) 'un iyodosil binaftil (58) 'le reaksiyonu.....	79
4.4.20. Alil Benzen (47)'in iyodosil binaftil (58) 'le reaksiyon	79
4.4.21. 1-Fenil Siklobüten (48) 'in İiyodosil binaftil (58) 'le reaksiyonu.....	80
4.4.22. Fenil siklopenten (39) 'in iyodosil binaftil (58) 'le reaksiyonu	80
4.4.23. 1-Fenil siklohepten (49)'in iyodosil binaftil (58) 'le reaksiyonu	81
4.4.24. Siklohekzen (30)'in iyodosil benzen (10)'le reaksiyonu	82
4.4.25. 3-Hidroperoksit-1-siklohekzen (31)'in rejenerasyon ile sentezi	82
4.4.26. Siklopenten (45)'in iyodosil benzen (10)'le reaksiyonu.....	83
4.4.27. 3-Hidroperoksit-1-siklopenten (68)'in rejenerasyon ile Sentezi:	84
4.4.28. Siklohepten (28)'in iyodosil benzen (10)'le reaksiyonu.....	84
4.4.29. 4-Metilsiklohekzen-3-on (46)'un iyodosil benzen (10)'le reaksiyonu	85
4.4.30. Fenil-1-siklohekzen (32)'in iyodosil benzen (10)'le reaksiyonu	86
4.4.31. Anetol (41) 'un iyodosil benzen (10)'le reaksiyonu.....	86
4.4.32. Alil Benzen (47)'in iyodosil benzen (10)'le reaksiyonu.....	87
4.4.33. 1-Fenil siklobüten (48) 'in iyodosil benzen (10)'le reaksiyonu	87
4.4.34. Fenil siklopenten (39) 'in iyodosil benzen (10)'le reaksiyonu.....	88
4.4.35. 1-Fenil siklohepten (49)'in iyodosil benzen (10)'le reaksiyonu	89
4.4.36. (±),(-) ve (+) <i>N</i> -Etil-1,1'- binaftil-2,2'-diamin (59) sentezi.....	89
4.4.37. (±),(-) ve (+) <i>N</i> -Etil-2'-iyodo-1,1'- binaftil-2-amin (60) sentez.....	90
4.4.38. (±),(-) ve (+) <i>N</i> -Etil-2'-iyodosil-1,1'- binaftil-2-amin (61) sentez	91
4.4.39. (±),(-) ve (+) <i>N</i> -Asetil <i>N,N</i> -dimetil 1-1-binaftil-2,2'diamin (62) sentezi:	92
4.4.40. (±),(-) ve (+) <i>N,N</i> -dimetil 1-1-binaftil-2,2'diamin (63) sentezi	93
4.4.41. (±),(-) ve (+) <i>N,N</i> -dimetil-2'-iyodo-1,1'- binaftil-2-amin (64) sentezi.....	93
4.4.42. (±),(-) ve (+) <i>N,N</i> -dimetil-2'-iyodosil-1,1'- binaftil-2-amin (65) sentezi	94
5. SONUÇ ve TARTIŞMA.....	96
KAYNAKLAR.....	101
EKLER.....	HATA! YER İŞARETİ TANIMLANMAMIŞ.
EK 1	101

EK 2	102
EK 3	103
EK 4	104
EK 5	105
EK 6	106
EK 7	107
EK 8	108
EK 9	109
EK 10	110
EK 11	111
EK 12	112
EK 13	113
EK 14	114
EK 15	115
EK 16	116
EK 17	117
EK 18	118
EK 19	119
EK 20	120
EK 21	121
EK 22	122
EK 23	123
EK 24	124
EK 25	125
EK 26	126
EK 27	127
ÖZGEÇMİŞ.....	104

SİMGELER DİZİNİ

brd	Geniş dublet
d	Dublet
DCIB	Dikamforsülfonilokso iyodo benzen
dd	Dubletin dubleti
ddd	Dubletin dubletinin dubleti
dt	Dubletin tripleti
er	enantiyomerik oran
EtOH	Etilalkol
eter	Dietileter
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
m	Multiplet
NEt ₃	Trietilamin
PIFA	Feniliyot (III) bis(trifloroasetat)
ppm	Milyonda bir kısım
rt	Oda sıcaklığı
s	Singlet
t	Triplet
<i>t</i> -BuOH	Tert-butanol
THF	Tetrahidro furan
q	kuartet

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Hipervalent bileşikleri.....	2
Şekil 1.2. IF ₃ 'teki hipervalent bağlanma.....	4
Şekil 1.3. Hipervalent İyot bileşiklerinin N-X-L kuralına göre isimlendirilmesi	4
Şekil 1.4. Siklik hipervalent iyot bileşikleri.....	6
Şekil 1.5. Sıkça kullanılan hipervalent iyot bileşikleri.....	7
Şekil 1.6. Ligand değişim reaksiyonunun mekanizması.....	8
Şekil 1.7.İndirge eliminasyon reaksiyonunun mekanizması.....	9
Şekil 1.8. Ligand birleşimi reaksiyonunun mekanizması	9
Şekil 1.9. Ligand birleşimi reaksiyonunun asimetrik sentezlerde kullanılmasına dair mekanizma.....	10
Şekil 1.10. Asimetrik sentezlerde kullanılan sentetik aksiyal kiral ligandlardan bazıları.....	11
Şekil 2.1. Kiral hipervalent iyot bileşikleri.....	13
Şekil 2.2. Ligand değişim mekanizması ile kiral hipervalent iyot (24) bileşiğinin sentezi.....	14
Şekil 2.3. Kiral bir bileşikten (25) çıkılarak kiral hipervalent iyot (27) bileşiğinin sentezi.....	14
Şekil 2.5. Singlet oksijenle alkenlerin alilik oksidasyonu	15
Şekil 2.6. Metal katalizör eşliğinde alilik oksidasyon.....	16
Şekil 2.7. 6-oxo-6-fenilhekzanal'ın ozonoliz ile sentezi	17
Şekil 2.9. 5-oxo-5-fenilpentenal'in sentezi.....	18
Şekil 2.10. <i>p</i> -anisaldehit'in sentezi.....	18
Şekil 2.11. Sinem aldehit'in sentezi	19
Şekil 3.1. 2-iyodo-1,1'-binaftil (51) sentezi.....	22
Şekil 3.3. Diasetat binaftil (53) bileşiğinin hidroliz reaksiyonu	23
Şekil 3.4. Mono iyodo binaftil (54) bleşiğinin sentezi	24
Şekil 3.5. Mono iyodo binaftil (57) bileşiğinin sentezi	25
Şekil 3.6. 2-iyodo-1,1'-binaftil (51) sentezi.....	26
Şekil 3.9. Monoamin (56a) bileşiğinin sentezi	28
Şekil 3.10. 2-iyodo-1,1-binaftil (57) bileşiğinin sentezi.....	29

Şekil.3.11. İyodobinaftil (57) bileşiğine ait X-Ray Analizi.....	30
Şekil.3.12. Binaftil-iyodosil (58) bileşiğinin sentezi.....	31
Şekil.3.13. <i>N</i> -Etil-1,1'- binaftil-2-2'-diamin (59) bileşiğinin sentezi.....	32
Şekil.3.14. <i>N</i> -Etil-2'-iyodo-1,1'- binaftil-2-amin (60) bileşiğinin sentezi	32
Şekil.3.15. <i>N</i> -Etil-2'-iyodosil-1,1'- binaftil-2-amin (61) bileşiğinin sentezi.....	33
Şekil.3.16. <i>N</i> -Asetil <i>N,N</i> -dimetil 1,1'binaftil-2,2'diamin (62) bileşiğinin sentezi.....	35
Şekil.3.18. <i>N,N</i> -dimetil-2'-iyodo-1,1'-binaftil-2-amin (64) bileşiğinin sentezi.....	36
Şekil.3.19. <i>N,N</i> -dimetil-2'-iyodosil-1,1'- binaftil-2-amin (65) bileşiğinin sentezi	37
Şekil.3.20. İyodosil binaftil (58) ile siklohekzenin (30) alilik oksidasyonu	39
Şekil 3.22. Siklohekzen oksidasyonunun karışım 200 MHz ¹ H-NMR spektrumu	40
Şekil 3.23. Olefinlerin alilik oksidasyonunda önerilen mekanizma.....	40
Şekil 3.24. İyodosil binaftil (58) ile siklohekzenin (30) radikal söndürücü varlığında alilik oksidasyonu	41
Şekil 3.25. İyodosil binaftil (58) ile siklohekzenin (30) O ₂ yokluğunda alilik oksidasyonu	41
Şekil 3.26. İyodosil binaftil (58) ile siklopentenin (45) alilik oksidasyonu.....	42
Şekil 3.27. İyodosil binaftil (58) ile sikloheptenin (28) alilik oksidasyonu.....	43
Şekil 3.29. İyodosil binaftil (58) ile 1-fenil-siklohekzenin (39) redüktif oksidasyonu ..	45
Şekil 3.30. İyodosil binaftil (58) ile anetol'(41)ün redüktif oksidasyonu	45
Şekil 3.31. İyodosil binaftil (58) ile alil benzen (47)'in oksidasyonu	46
Şekil 3.32. İyodosil binaftil (58) ile 1-fenil siklobüten (48)'in oksidasyonu.....	47
Şekil 3.33. İyodosil binaftil (58) ile 1-fenil siklopenten (39)'in oksidasyonu.....	47
Şekil 3.35. Siklohekzen (30) ile reoksidasyon	52
Şekil 3.36. Siklohekzen reoksidasyon karışım 200 MHz ¹ H-NMR spektrumu	53
Şekil 3.37. Siklopenten (45) ile reoksidasyon.....	54
Şekil 3.38. Siklopenten reoksidasyon karışım 200 MHz ¹ H-NMR spektrumu.....	54
Şekil 3.39. İyodosil benzen (10) ile siklohekzenin (30) alilik oksidasyonu	55
Şekil 3.40. İyodosil benzen (10) ile siklopenten (45) alilik oksidasyonu.....	56
Şekil 3.41. İyodosil benzen (10) ile sikloheptenin (28) alilik oksidasyonu.....	56
Şekil 3.42. 4-Metilsiklohekzen-3-on (46)'un iyodosil benzen (10)'le reaksiyonu	57
Şekil 3.43. İyodosil benzen (10) ile fenil-1-siklohekzenin (32) redüktif oksidasyonu ..	57
Şekil 3.44. İyodosil benzen (10) ile anetol'(41)ün redüktif oksidasyonu.....	58

Şekil 3.45. İyodosil benzen (10) ile alil benzen (47)'in oksidasyonu	59
Şekil 3.46. İyodosil benzen (10) ile 1-fenil siklobüten (48)'in oksidasyonu	59
Şekil 3.47. İyodosil benzen (10) ile 1-fenil siklopenten (39)'in oksidasyonu	60
Şekil 3.48. İyodosil benzen (10) ile 1-fenil siklohepten (28)'in oksidasyonu	60

ÇİZELGELER DİZİNİ

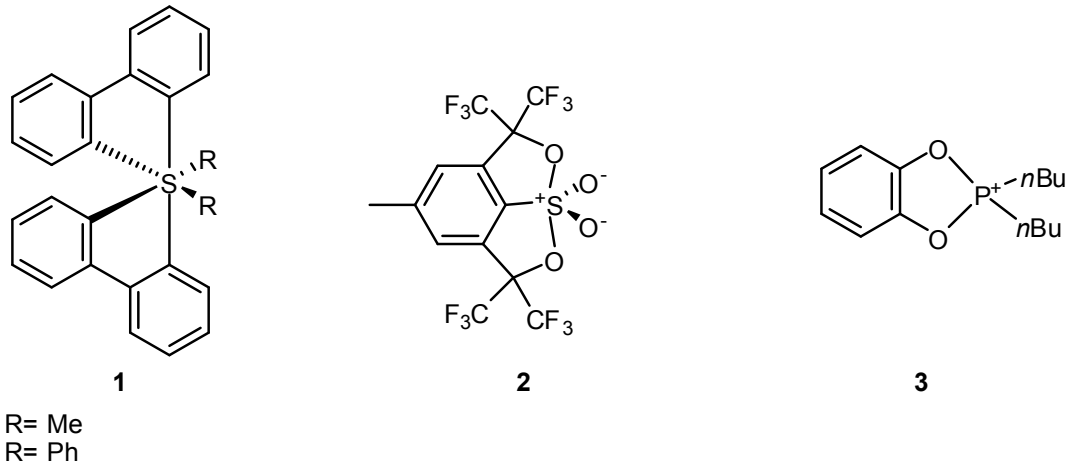
Çizelge 3.1. ($\pm$), (-) ve (+) <i>N</i> -Etil-2'-iyodosil-1,1'- binaftil-2-amin ve türevi olan bileşiklerin verim ve çevirme açıları	33
Çizelge 3.2. ($\pm$), (-) ve (+) <i>N,N</i> -dimetil-2'-iyodosil-1,1'- binaftil-2-amin ve türevi olan bileşiklerin verim ve çevirme açıları	36
Çizelge 3.3. Çeşitli olefinler ile yapılan oksidasyonlar (Çözücü: CH ₃ CN/H ₂ O ve Toluen/H ₂ O)	46
Çizelge 3.4. Çeşitli olefinler ile yapılan oksidasyonlar (Çözücü: CH ₃ CN ve Toluen)...48	
Çizelge 5.1. Çeşitli olefinler ile yapılan oksidasyonlar	94

1. GİRİŞ

1.1. Hipervalent Bileşikler

Hipervalent kimyası ilk kez 1969 yılında Musher tarafından tanımlanmıştır. Fakat 1951 yılında Pimentel tarafından trihalojenür anyonları (λ^3 -iyodan) karakterize edilmiş ve aynı yıl Rundle tarafından yapılan başka çalışmada ise, pentaiyot anyonu (λ^5 -iyodan) karakterize edilmiştir. Musher tarafından tanımlanan hipervalent kavramı, 1984’de Reed’in ve 1990’da Kutzelnigg’in teorik çalışmaları ile desteklenmiştir (Yao 2005).

Hipervalent bileşikler valans yörüngesindeki elektronların oktetinden daha fazla olduğu bir ana grup içeren bileşiklerdir. Bu tipteki bağlanmalar boş d orbitali bulunduran, düşük elektronegatifliğe sahip, kolay polarize olabilen ve hacimce büyük olan S, I, Sb, P, vs. atomlar tarafından yapılabilir. Bunun sebebi boş d orbitallerinin oktet ötesi bağlanmayı kolaylaştırmasıdır. Ağır metal reaktiflerinden daha az toksik etki göstermeleri, kolay hazırlanabilmeleri ve maliyetlerinin daha düşük olması nedeniyle hipervalent bileşiklerine olan ilgiyi artırmıştır. Kullanılan hipervalent bileşiklerine örnek olarak kükürt ve fosfor atomunun yapmış olduğu hipervalent bileşikler gösterilebilir (Şekil 1.1).



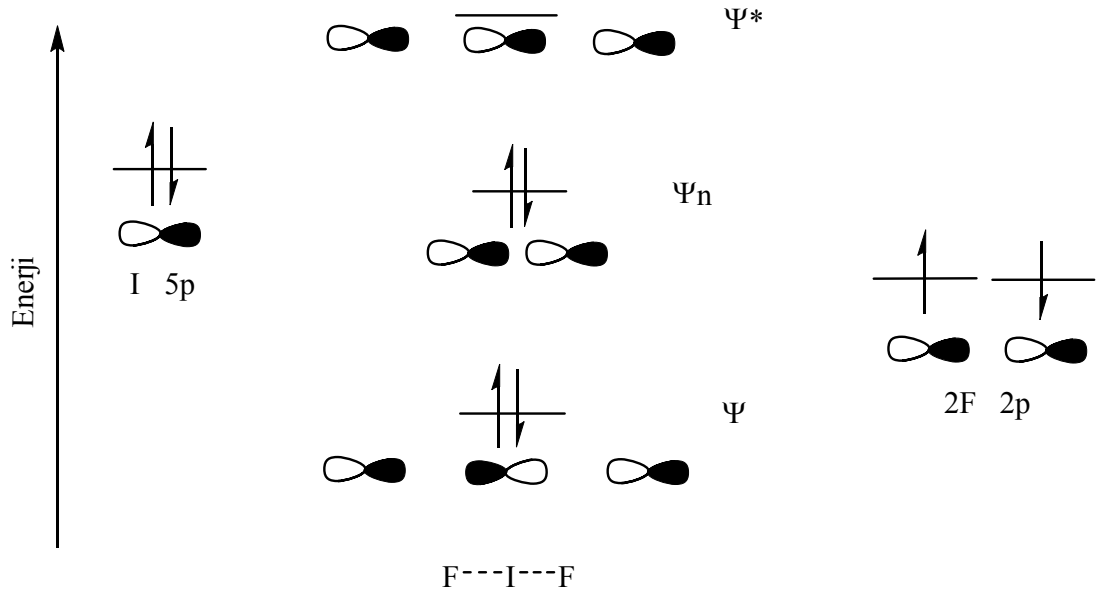
Şekil 1.1. Hipervalent Bileşikler

1.1.1. Hipervalent İyot Bileşikler

Hipervalent iyot bileşiklerinin organik kimyada uzun bir geçmişi vardır, fakat bu bileşiklerin tanımlanması 1900'li yıllarda olmuştur. 1886 yılında Willgerodt; ilk organo-iyodin bileşiği olan PhICl_2 'yi (dikloriyotbenzen) sentezlemiştir (Pohnert 2000). Bu reaktif o zamana kadar sentezlenmiş oksidant bileşikler içerisinde en yüksek reaktiviteye sahipti. Bunun sebebi iyot atomunun geniş hacimli bir halojen olması, kolay polarize olması ve düşük elektronegativiteye sahip olmasıydı. Bu özelliği sayesinde, hipervalent iyot bileşikler oktet ötesi bağlanma yapabilirler. Kararlı oktet ötesi bağlanma sayesinde bu reaktifler ağır metal reaktiflerine benzer reaksiyon davranışı gösterirler. Fakat ağır metal reaktiflerinden daha az toksik etki göstermeleri, kolay hazırlanmaları ve maliyetlerinin daha düşük olması, hipervalent iyot bileşiklerine olan ilgiyi arttırmıştır. Günümüzde en çok bilinen hipervalent iyot bileşikler feniliyot-bis(triflorasetat) (PIFA), (diasetoksiyyot)benzen (PIDA), (Itoh *et al.* 2002), [hidroksi(tosiloksi)iyot]benzen (HTIB) (Thottumkara and Vinod 2002), Dess-Martin-Periyodinane (DMP) (Tohma *et al.* 2002), *o*-iyodoksibenzoik asit (IBX) (Zhdankin *et al.* 2003) dir.

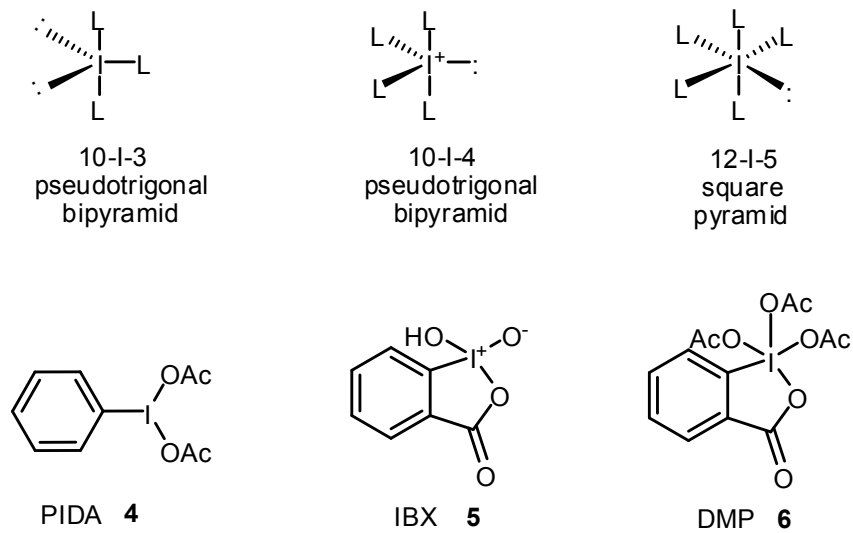
Hipervalent iyot bileşikleri güçlü birer oksidant olmalarından dolayı organik kimyada önemli bir yere sahiptirler. Bilinen birçok oksidant bileşiklerden farkı, toksik etkiye sahip olmamalarıdır. Bu yüzden literatürde bu tip bileşiklerle yapılan reaksiyonlara “Green Chemistry” adı verilmektedir. Hipervalent iyot bileşiklerinin geniş kullanım alanları vardır. Hipervalent iyot bileşikleri farklı bileşiklerle, farklı reaksiyonlar vermektedirler.

Hipervalent bileşikleri, d orbitallerinin hibritizasyonu ile kararlı oktet ötesi bağlanma sayesinde, metal kompleks geçişlerinden farklılık gösterir. IF_3 molekülünü ele alacak olursak, iyot atomu 3 flor atomundan biriyle σ bağlanması yapmış, diğer iki flor atomuyla 3m-4e (3 merkez, 4 elektron) bağı yapmıştır. σ -bağı kovalent karakter gösterir, 3m-4e bağı ise σ -bağına nazaran daha iyoniktir, iyotun d orbitalleri ile yapılmıştır ve bu orbitaller bağa doğrudan katılmazlar. 3m-4e hipervalent bağlanmasında iyot atomunun 5p orbitali bir flor atomunun 2p orbitali ile örtüşerek bir kovalent bağ oluşturmuş ve diğer iki flor atomunun 2p orbitaliyle örtüşerekse bir bağlayıcı (ψ), bir bağlanmaya girmeyen (ψ_n) ve birde anti bağlayıcı (ψ^*) moleküler orbital oluşmuştur. d hibritizasyonu ile oluşan bağ σ -bağına göre daha uzun ve zayıftır, ayrıca elektron yoğunluğu flor atomları üzerinde lokalize olmuştur (Hoyer and Seppelt 2000). Bu sebeple merkez atom kısmî pozitif yüklüyken, iki monovalent atom kısmî negatif yüklüdür (Akiba 1999).



Şekil 1.2. IF₃'teki hipervalent bağlanma

Hipervalent iyot bileşikleri çoğunlukla N-X-L isimlendirmesine göre isimlendirilirler (Perkins *et al.* 1980). 'N' merkez atomun valans yörüngesindeki elektronların sayısını, 'X' merkez atomun periyodik çizelgedeki simgesini, 'L' ise merkez atoma bağlı ligand sayısını gösterir.



Şekil 1.3. Hipervalent İyot bileşiklerinin N-X-L kuralına göre isimlendirilmesi

İyot formundaki birçok organik bileşikte iyot pozitif yük taşır. Tipik olarak organik bileşiklerinde +3 veya +5 yük taşır, ayrıca iyodun +7 yük taşıdığı bazı inorganik bileşikleri de mevcuttur. Organik hipervalent iyot bileşiklerinin büyük bir çoğunluğu 10-I-3, 10-I-4 ve 12-I-5 yapısındadır (Şekil 1.3). IUPAC isimlendirmesine göre 10-I-3 bileşikleri (+3 yüklü iyot bileşikleri) iyodinanlar (λ^3 -iyodan) olarak bilinir. Bağlı olan gruba göre ligand ismi- λ^3 -iyodan olarak isimlendirilirler. IBX (**5**) ve DMP (**6**) gibi 10-I-4 ve 12-I-5 yapısındaki bileşikler (+5 yüklü iyot bileşikleri) ise periyodinanlardır (λ^5 -iyodan). Bunlarda ligand ismi- λ^5 -iyodan olarak isimlendirilirler (Ochiai 2003).

Hipervalent iyot bileşikleri; iyot atomuna bağlı olan karbon atomu sayısına göre, iyot atomuna bağlı olan karbon atomunun yaptığı bağ sayısına göre, sıklık yapılarına göre ve μ -oxo-köprülerine göre sınıflandırılabilirler (Lee 2003).

1.1.2. İyot atomuna bağlı olan karbon sayısına göre hipervalent iyot bileşikleri

İyot atomuna bağlı karbon sayısına göre hipervalent iyot bileşikleri aşağıda başlıklar altında sınıflandırılmıştır.

A. İyodinler için:

- a) Bir karbon ile bağ yapanlar : İyodosil / İyodoso bileşikleri (RIO ve RIX₂)
X=Karbon içermeyen Ligandlar, R = Aril veya CF₃
- b) İki karbon ile bağ yapanlar : İyodonyum tuzları (R₂I⁺X⁻)
- c) Üç karbon ile bağ yapanlar : Sentetik kullanışlı olmayan bileşikler

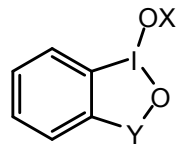
B. Periyodinler için:

- a) Bir karbon ile bağ yapanlar : İyodil / İyodoksi bileşikleri (RIO₂, ve RIX₄ ve RIX₂O) X=Karbon içermeyen Ligandlar, R = Aril veya CF₃
- b) İki karbon ile bağ yapanlar : İyodil tuzları (R₂IO⁺X⁻)

İyodinler için; iyodun bir karbon atomuyla bağ yaptığı bileşikler, iyodosil ve iyodoso bileşikleri, iki karbon atomuyla bağ yaptığı bileşikler, iyodonyum tuzları ve üç karbon atomuyla bağ yapan sentetik kullanımı olmayan bileşikler şeklinde sınıflandırılabilir. Periyodinler için ise, yine iyodun bir karbon atomuyla bağ yaptığı bileşikler, iyodil ve iyodoksi bileşikleri, iki karbon atomuyla bağ yaptığı bileşikler, iyodil tuzları, olarak sınıflandırılabilir.

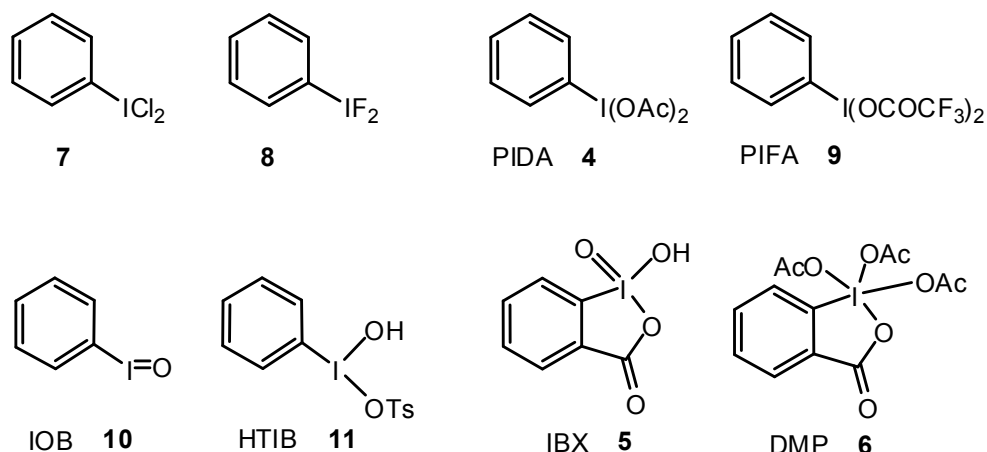
1.1.3. Siklik hipervalent iyot bileşikleri

İyodinanlar ve periyodinanlar siklik yapıda da olabilirler. Siklik yapıdaki iyodinanlar ve periyodinanlar benziyotazoller olarak isimlendirilir. Literatürde bilinen λ^3 -iyodan yapısındaki benziyotazoller aşağıda verilmiştir. λ^5 -iyodan yapısındaki benziyotazollere en iyi örnek IBX (**5**) ve DMP (**6**)' dir.



Y = CO	; X = H, Me, Ac, <i>t</i> -Bu, SO ₂ R, PO(OPh) ₂
Y = SO ₂	; X = H
Y = CMe ₂ , C(CF ₃) ₂	; X = H
Y = I(OAc)	; X = Ac
Y = C=NH ₂ ⁺	; X = OTs

Şekil 1.4. Siklik hipervalent iyot bileşikleri



Şekil 1.5. Sıkça kullanılan hipervalent iyot bileşikleri

Literatürde sıkça kullanılan hipervalent iyot bileşikleri Willgerodt tarafından sentezlenen diklor iyotbenzen (**7**) ve onun bir türevi olan diflor iyotbenzen (**8**), diasetoksi iyotbenzen (PIDA) (**4**) ve yine onun türevleri olan feniliyodo-bis(triflorasetat) (PIFA) (**9**), iyodosil benzen (IOB) (**10**) ve Koser reaktifi olarak da bilinen hidroksi tosiloksi iyotbenzen (HTIB) (**11**), *o*-iyodoksi benzoik asit (IBX) (**5**) ve Dess-Martin periyodinan (DMP) (**6**) hipervalent iyot bileşikleridir (Şekil 1.5).

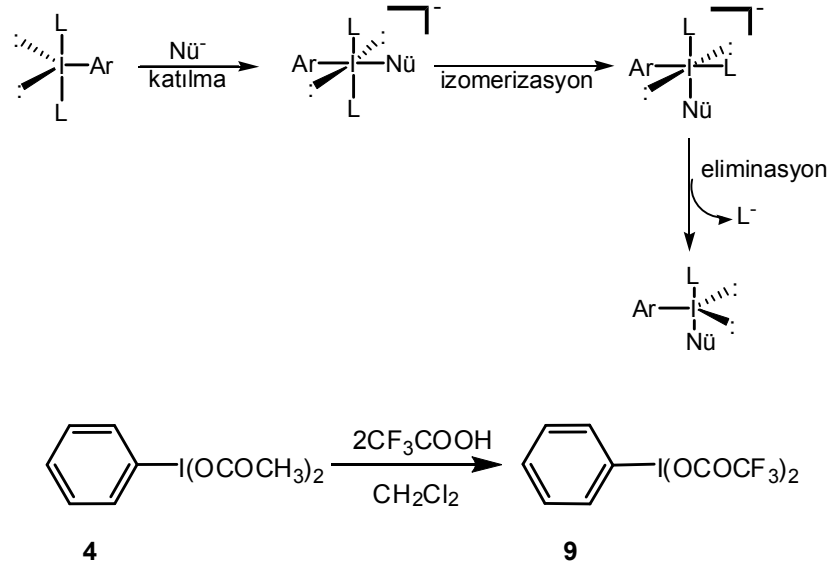
1.1.4. Hipervalent iyot bileşiklerinin reaktiviteleri

Hipervalent iyot kimyası iyodun güçlü elektrofilik yapısına bağlıdır. Ayrıca iyot atomunun kolay ayrılan grup olması bu moleküllerin reaktivitelerine katkı sağlar. Hipervalent iyot bileşiklerinin 3 ana reaksiyonu vardır. Bu reaksiyonlar ligand değişimi, indirge eliminasyon ve ligand birleşimi türündeki reaksiyonlardır.

1.1.5. Ligand değişimi reaksiyonu

Bu reaksiyon daha ziyade λ^3 -iyodan'larda gözlenir. Burada önce bir nükleofil iyoda katılır. Ardından molekül izomerize olur ve son kademede ligand molekülden ayrılır.

Bu reaksiyon mekanizmasına örnek olarak λ^3 -iyodanların kendi aralarında birbirlerine dönüştürülebilmeleri verilebilir. Bu özellikleri sayesinde yeni λ^3 -iyodan türevlerinin sentezi kolaylıkla gerçekleştirilebilir (Ochiai 2003).

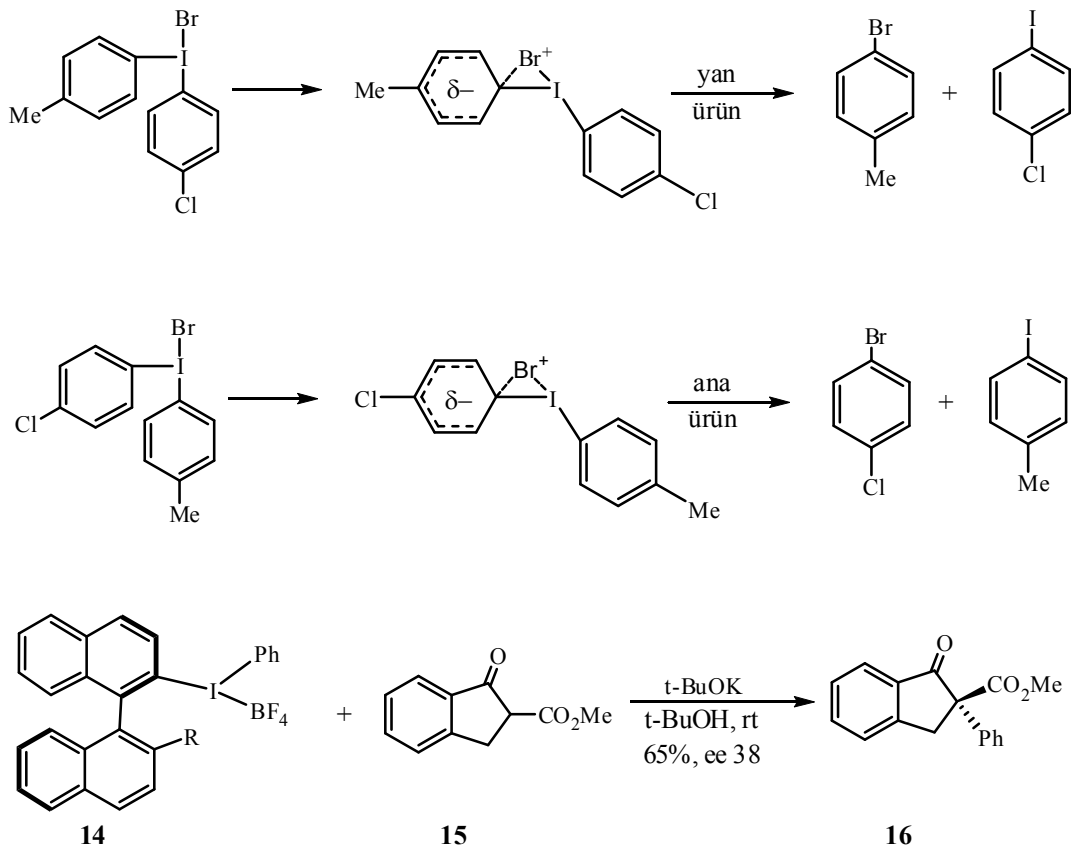


Şekil 1.6. Ligand değişim reaksiyonunun mekanizması

1.1.6. İndirge eliminasyon

Hipervalent iyot bileşiklerinin diğer bir reaksiyon türü indirge eliminasyondur. λ^3 -iyodanların yüksek ayrışma oranlarına sahip olması, kolayca substrattan ayrılmalarına olanak sağlar. Bu ayrışma prosesinde iyodan önce substrattan ayrılır ve univalent-iyot'a (PhI) indirgenir. Bu durum indirge eliminasyon olarak tanımlanır. İyotbenzen ve ligandın çıkmasıyla substratın yapısına bağlı olarak karbokatyon, karben (α -eliminasyon) veya doymamış hidrokarbon ürünleri (β -eliminasyon) oluşur (Ochiai 2003).

Bu yöntemde hipervalent iyot bileşiği önce substrata bağlanır. Ardından ligandı substrata bağlar ve kendisi univalent-iyot'a indirgenerek ayrılır. Örnekte ise PIDA (4)'nın nüleofilik yer değiştirme reaksiyonu ile iyot asetata indirgenmesi verilmiştir. Leffler'in öne sürdüğü bu reaksiyonda PIDA (4)'daki iyot, asetat grubunu fenil grubuna aktararak iyot asetata indirgenir. Ardından karbon dioksit çıkışıyla metil iyodüre dönüşür (Şekil 1.9.) (Stang and Zhdankin 1996).

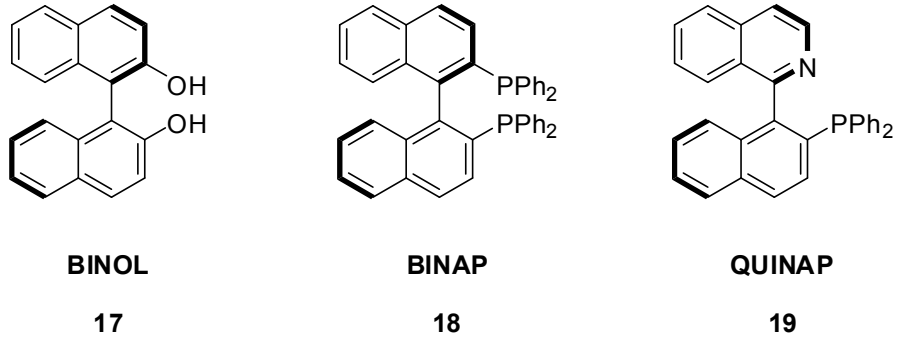


Şekil 1.9. Ligand birleşimi reaksiyonunun asimetrik sentezlerde kullanılmasına dair mekanizma

1.1.8. Aksiyal kiral bileşikler

Biyolojik aktif bileşiklerin farmasötik özelliklerinin aksiyal kiraliteye sahip olmalarından kaynaklandığı belirtildikten sonra bu alana ilgi oldukça artmıştır. Daha

sonra aksiyal kiral bileşikler doğal ürünlerin yapısında bulunduğu gibi asimetrik sentezlerde reaktif ve katalizör olarak da kullanılan önemli bileşikler haline gelmişlerdir (Rosini *et al.* 1992; McCarthy and Guiry 2001).



Şekil 1.10. Asimetrik sentezlerde kullanılan sentetik aksiyal kiral ligandlardan bazıları

Bu nedenle son yıllarda asimetrik sentezlerde kullanılmak üzere çeşitli kiral ligandlar sentezlenmiştir. Bu ligandlar arasında (R) ve (S) - BINOL son 20 yıl içerisinde hem stokiyometrik hem de katalitik asimetrik reaksiyonlarda kullanılmaktadır. 1873 yılında ilk kez rasemik hali Von Richter tarafından sentezlenen ve yüksek sıcaklıklarda kararlı olan BINOL çeşitli türevleri ile birlikte aksiyal kiral ligandlar arasında asimetrik indüksiyonlarda en çok uygulama alanı olanıdır. BINOL'un (R) ve (S) izomerlerinin asimetrik rezölüsyon ile ayrılarak saflaştırılmaları hakkında sentetik yöntemlerinin geliştirilmesi son yıllarda organik kinyanın en önemli sahalarından biri haline gelmiştir (Rouhi 2002).

1.2. Oksijen Kimyası

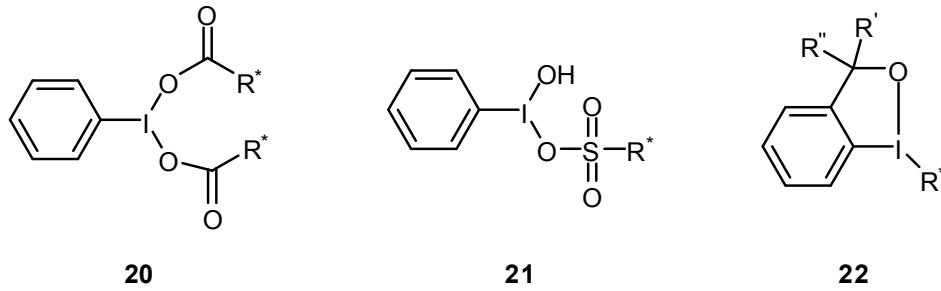
Oksijen kimyasını karbon kimyasından ayıran en önemli faktörlerden biri, oksijenin karbon molekülleri gibi uzun zincir oluşturabilme kapasitesinin oldukça düşük olmasıdır. H_2O_n türü bileşikler $n \geq 2$ olduğu durumlarda polioksitler olarak adlandırılırlar. Öncelikle polioksitlerin nasıl oluşabileceği ve neden önemli oldukları hakkında bazı ön bilgiler vermek yararlı olacaktır. Polioksit serisinin ilk üyesi olan

hidrojen peroksit (HO-OH) zayıf O-O bağına sahip olduğu ve sulu çözeltisi içerisinde yavaş bir şekilde su ve oksijen gazına parçalandığı bilinmektedir (Mckay and Wright 1998). Polioksit serisinin daha yüksek üyeli bileşikler olan hidrojen trioksit (H_2O_3) ve hidrojen tetraoksit (H_2O_4) hazırlanması zordur ve katı halde oldukça parçalanma eğilimindedirler. Hidrojen trioksit yaklaşık $50^{\circ}C$ 'de su ve singlet oksijene (Plesnicar *et al.* 1991; Cerkovnik *et al.* 1993), hidrojen tetraoksit ise $100^{\circ}C$ 'de hidrojen peroksit ve singlet oksijene parçalanmaktadır (Deglise *et al.* 1971). Buna ilaveten H_2O_2 , H_2O_3 ve H_2O_4 'in bağ enerjileri hesaplanmış ve sırasıyla 49,9, 33,9 ve 17,8 olarak bulunmuştur. Deneysel olarak 4'ten fazla oksijen atomundan oluşan polioksitler hazırlanamamıştır. Ancak yapılan kimyasal hesaplamalar hidrojen pentaoksit (H_2O_5) ve hidrojen hekzaoksit (H_2O_6) oluşabileceğini göstermektedir. H_2O_4 , ilk olarak su buharı içerisinde mikrodalgaların veya elektrik akımının geçirilmesi ile mikro kristal kadminyum tellür üzerinde camsı görüntüye sahip bir katı halde elde edildi ve IR analizi sonucu varlığı tespit edildi (Giguere and Arnau 1975). Son yıllarda perhidroksil radikallerinin platin elektrot yüzeyinde birleşmesi ile reaksiyon ortamında H_2O_4 oluşturduğu ve bu reaktif ara ürünün singlet oksijen ve hidrojen peroksite parçalandığı kanıtlandı (Sawyer *et al.* 1988). Hidrojen polioksitler oldukça kararsız olmalarına rağmen elektron çekici grupların bağlı olduğu alkil trioksitlerin daha kararlı oldukları belirlenmiştir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

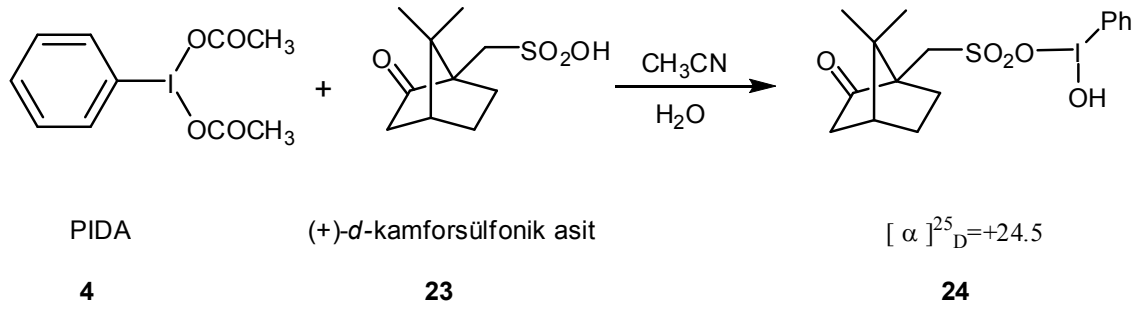
2.1. Kiral Hipervalent İyot (λ^3 ve λ^5) Bileşiklerinin Sentezi

Hipervalent iyot bileşikleri organik kimyada önemli yere sahiptirler. Ayrıca seçici oksidasyon yeteneklerinden dolayı asimetrik çalışmalarda önemli rol oynamaktadırlar. Hipervalent iyot bileşiklerini asimetrik olarak sentezlemek için, genellikle iyot atomu üzerinde kirallik sağlayacak gruplar takılmaktadır. Buda ligand değişim mekanizması ile kolaylıkla gerçekleştirilebilmektedir. Sentezlenen kirale hipervalent iyot bileşikleriyle yapılan reaksiyonlarla enantiyo saf bileşikler elde edilebilmektedir (Wirth and Hirt 1997).



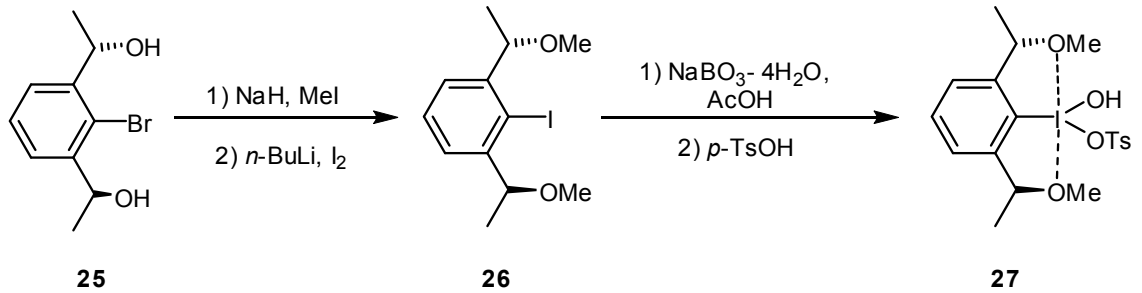
Şekil 2.1. Kiral Hipervalent İyot bileşikleri

Kirale hipervalent iyot bileşikleri hazırlanırken aromatik halka üzerinde bir kirallite veya iyot atomu üzerinde kirale gruplar takılarak asimetrik çalışmalar gerçekleştirilmektedir. Hatzigrigoriou ve grubu tarafından yapılan bir çalışmada, iyot atomu üzerinde kirale grup takılarak kirale hipervalent iyot bileşiği sentezlenmiştir. Bu kirale hipervalent bileşiği hidroksi-kamforoksi iyot benzen (**24**), PIDA'nın H_2O ortamında ligand değişim mekanizması ile asetoksi gruplarının (+)-kamforsülfonik asit (**23**) ve H_2O ile yer değiştirmesi sonucu sentezlenmiştir (Şekil 2.2) (Hatzigrigoriou *et al.* 1990).



Şekil 2.2. Ligand değişim mekanizması ile kiral hipervalent iyot (**24**) bileşiğinin sentezi

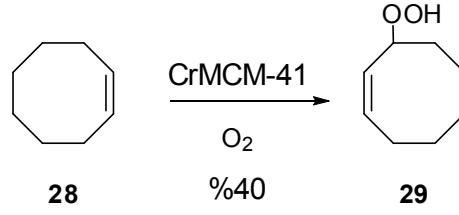
Wirth ve grubu tarafından yapılan bir çalışmada ise, kiral hipervalent iyot bileşiği (**27**), enantiyo saf olan **25** no'lu bileşikten çıkılarak sentezlenmiştir. Sentezlenen kiral hipervalent iyot bileşiği (**27**) ketonların alfa pozisyonlarını okside etmiş, fakat düşük bir enantiyomerik oran gözlenmiştir (Şekil 2.3) (Wirth and Hirt 1997).



Şekil 2.3. Kiral bir bileşikten (**25**) çıkılarak kiral hipervalent iyot (**27**) bileşiğinin sentezi

2.2. Alkenlerin Patentli Ürün Katalizörlüğünde Alilik Oksidasyonu

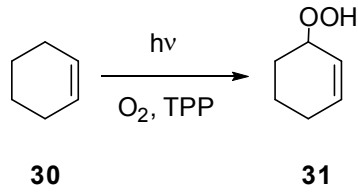
Moleküler oksijen eşliğinde CrMCM-41 katalizörlüğünde yapılan alilik oksidasyon yönteminde alilik hidroperoksit %40 verim ile elde edilmiştir (Dapukar *et al.* 2008).



Şekil.2.4. Alkenlerin Patentli Ürün Katalizörlüğünde Alilik Oksidasyonu

2.3. Singlet Oksijenle Alkenlerin Alilik Oksidasyonu

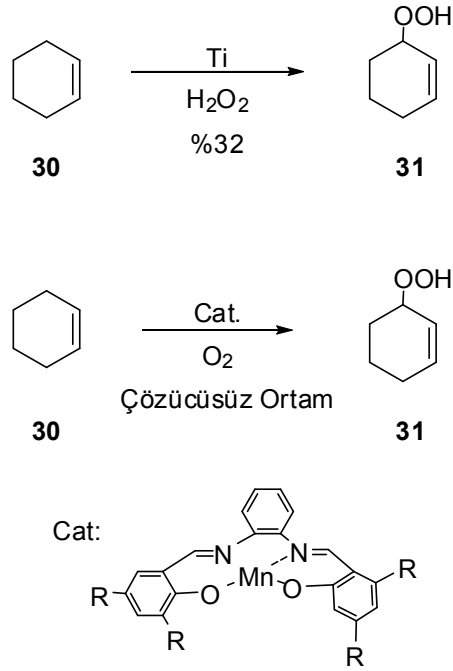
Alilik hidroperoksitlerin sentezlerinde kullanılan en etkili yöntemlerden biridir. Bu yöntemde, fotouyarma ile triplet oksijen singlet oksijene dönüştürülerek olefinlere en-katılmasıyla alilik hidroperoksitler oluşur (Frimer). Fotooksjenasyon yöntemiyle yapılan oksidasyonlarda, oksitlenecek olefinde alilik bir hidrojen olması gerekir.



Şekil 2.5. Singlet Oksijenle Alkenlerin Alilik Oksidasyonu

2.4. Metal Katalizörlüğünde Alkenlerin Alilik Oksidasyon

Başka bir yöntemde ise alilik oksidasyon, *Mn* ve *Ti* katalizörler eşliğinde yapılmaktadır. Her iki katalizör eşliğinde yapılan alilik oksidasyonlarda verim %30 ile %60 arasında değişmektedir (Şekil 2.6.) (Fraile *et al.* 2001).



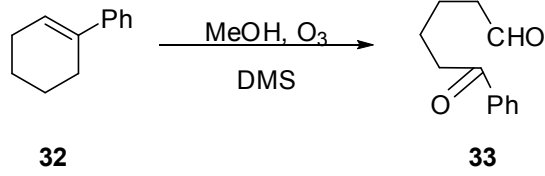
Şekil 2.6. Metal katalizör eşliğinde alilik oksidasyon

Uygun olefinlerden alilik hidroperoksitlerin sentezleri için diğer bir yöntemde grubumuz tarafından geliştirilmektedir. Bu yöntemde metal içermeyen katalizörler kullanılmaktadır. Bu katalizör hipervalent binaftil iyodosil bileşiğidir. SciFinder Scholar tarama motoru ile yapılan literatür taramasında bu güne kadar yapılan çalışmalarda bu tür bir oksidasyona rastlanılmamıştır. Daha önceki çalışmalarımızda olefinlerin PIFA ile oksidasyonlarına dayanarak binaftil iyodosil bileşiği ile de bu oksidasyonlar incelendiğinde alilik hidroperoksitler elde edildi. Böyle bir oksidasyon diğer oksidasyon yöntemlerine nazaran oldukça ılımlı şartlarda gerçekleştirilmektedir ve verim oldukça yüksekti.

2.5. 6-oxo-6-fenilhekzanal Ozonoliz İle Sentezi

Enders ve grubu tarafından yapılan bir çalışmada fenil keton aldehytler, siklik alkenlerin ozonolizi sonucu sentezlenmiştir. Bu sentezde MeOH çözücüsü kullanılarak ozonoliz

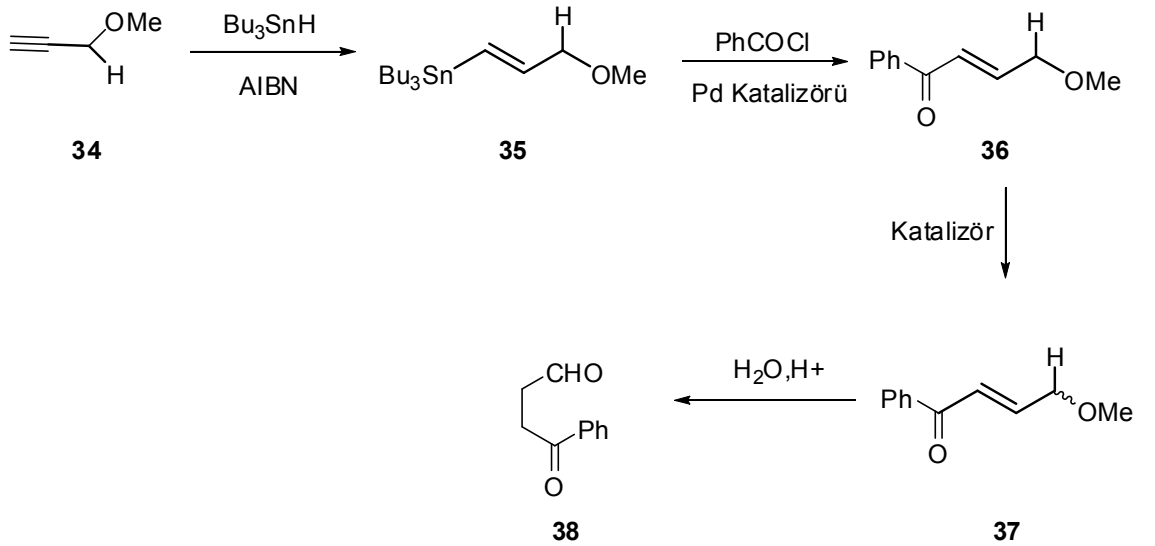
yapılmış ve daha sonra oluşan ara bileşik DMS ile reaksiyonu sonucu 6-oxo-6-fenilhekzanal %69 verimle sentezlenmiştir (Enders and Niemeier 2004).



Şekil 2.7. 6-oxo-6-fenilhekzanal'ın Ozonoliz İle Sentezi

2.6. 4-oxo-4-fenilbütanal Sentezi

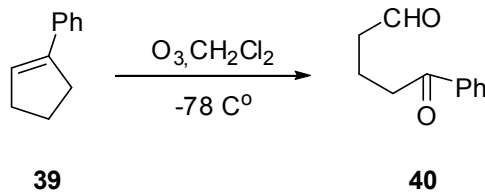
Verlhac ve grubu tarafından yapılan bir çalışmada çıkış bişiği olarak 3-metoksi propin bileşiği alınmıştır. Bu bileşik Bu_3SnH kullanılarak **(35)** nolu bileşik sentezlenmiştir. **(35)** nolu bileşikte benzoil klorür ile Pd katalizörlüğünde reaksiyonu sonucu **(36)** nolu bileşik sentezlenmiştir. Daha sonra hidroliz edilen nolu bileşik hedef bileşik olan 4-oxo-4-fenilbütanal dönüştürülmüştür (Verlhac and Pereyre 1990).



Şekil 2.8. 4-oxo-4-fenilbütanal Aldehitin Sentezi

2.7. 5-oxo-5-fenilpentenal'in Sentezi

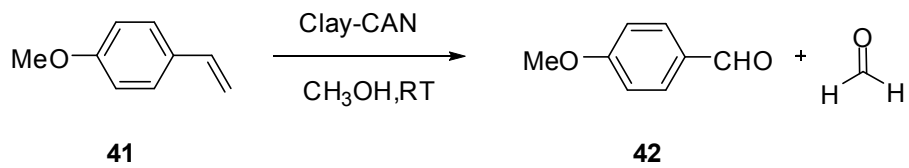
Hon ve grubu tarafından yapılan bir çalışmada çıkış bileşiği olarak 1-fenil siklopenten bileşiği alınmıştır. Bu bileşiğin Et₃N ortamında ozonolizi sonucunda %48 verimle, Me₂S ortamında ozonolizi sonucunda %78 verimle 5-oxo-5-fenilpentenal sentezlenmiştir (Hon *et al.* 1995).



Şekil 2.9. 5-oxo-5-fenilpentenal'in Sentezi

2.8. *p*-anisaldehit'in Sentezi

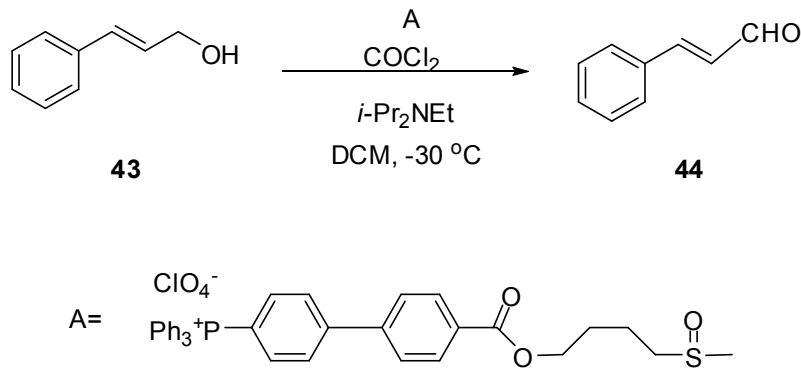
Pitchumani ve grubu tarafından yapılan bir çalışmada çıkış bileşiği olarak stiren bileşiği (**41**) alınmıştır. Bu bileşiğin oda sıcaklığında metanol ile clay-CAN katalizörlüğünde reaksiyonu sonucunda, hedef bileşik olan *p*-anisaldehit sentezlenmiştir (Dhakshinamoorthy and Pitchumani 2009).



Şekil 2.10. *p*-anisaldehit'in Sentezi

2.8. Sinem aldehit'in Sentezi

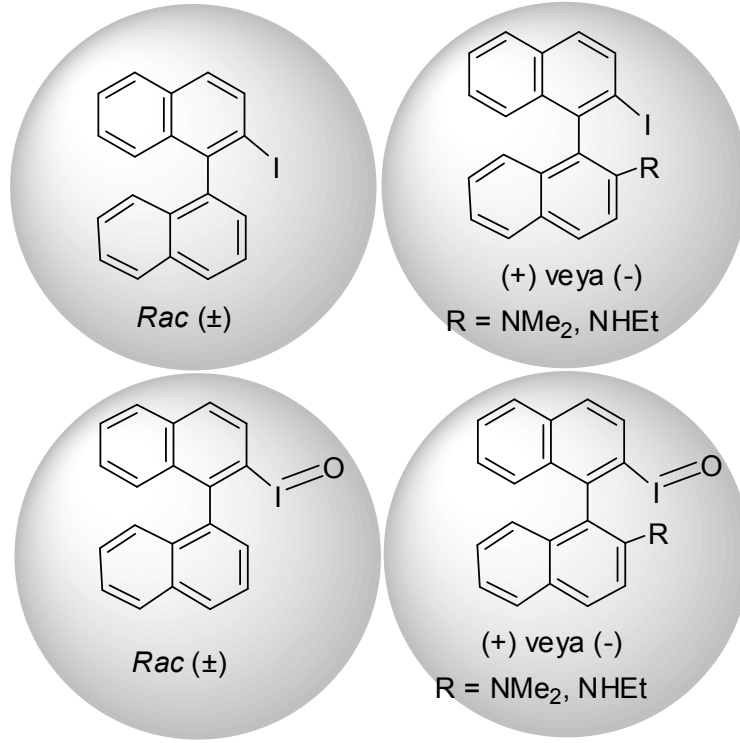
Charette ve grubu tarafından yapılan bir çalışmada çıkış bişığı olarak (**43**) nolu bileşik alınmıştır. TAP tuzu (A bileşiği) saflaştırılıp DMSO eşliğinde alil alkolün oksidasyonuna eklendi. Bu reaksiyon -30°C 'de DCM içinde COCl_2 ile reaksiyonu sonucu % 61 verimle sinem aldehit sentezlenmiştir (Andre *et al.* 2009).



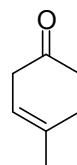
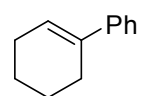
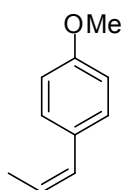
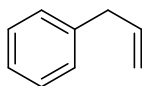
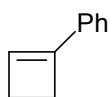
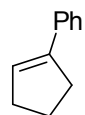
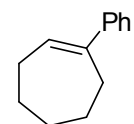
Şekil 2.11. Sinem aldehit'in Sentezi

2.9. Çalışmanın Amacı

Kiral hipervalent iyot bileşikler literatür de önemli bir yere sahiptirler. Bu bileşiklerle farklı reaksiyonlar gerçekleştirilebilmektedir. Bu tez kapsamında metal katalizörlerden daha reaktif, toksik etkisi olmayan, kolay hazırlanabilir ve maliyeti düşük olan kiral hipervalent iyot bileşiklerinin sentezlenmesi amaçlandı. Tezde üç aşamalı olarak gerçekleştirilecektir. İlk aşamada kiral ve rasemik olarak hipervalent iyotbinafil bileşiklerinin sentezi üzerine çalışmalar yapılacak ve bu bileşiklerin çeşitli transformasyon reaksiyonlarını incelemesi hedeflendi. Bu reaksiyonlardan edineceğimiz tecrübe, çalışmanın devamında karşılaşılabileceğimiz güçlüklerin neler olabileceği ve bu olumsuzlukları nasıl aşmamız gerektiğini göstermesi açısından oldukça önemlidir. Sentezlemeyi hedeflediğimiz kiral hipervalent iyotbinafil bileşikler aşağıda bulunmaktadır.

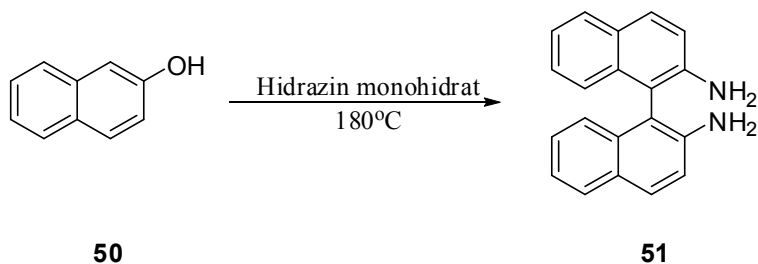


Bu tezin bir sonraki aşamasında ise; hipervalent bileşiği olan iyodosil binaftil ve iyodosil benzen ile alkenlerin oksidasyon tepkimelerini incelemek ve bu oksidasyonlarda en iyi sonuçların hangi çözücü sisteminde başarılı olabileceğini ve reaksiyon sonucunda oluşan ürünlerin belirlenmesi amaçlandı. Bunun için aşağıda belirtirilen alkenler seçildi. Basit siklik yapıya sahip siklohekzen, siklopenten, siklohepten, vinilik konumda alkil grubu bağlı olan fenil siklohekzen, alil benzen, 1-fenil siklobüten, 1-fenil siklopenten, 1-fenil siklohepten bileşikleri seçildi. Ayrıca oksidasyonu önem arzeden biyolojik aktiviteye sahip moleküller için kilit molekül konumunda olan anetol, 4-metilsiklohekzen-3-on bileşikleri seçildi.

**30****45****28****46****32****41****47****48****39****49**

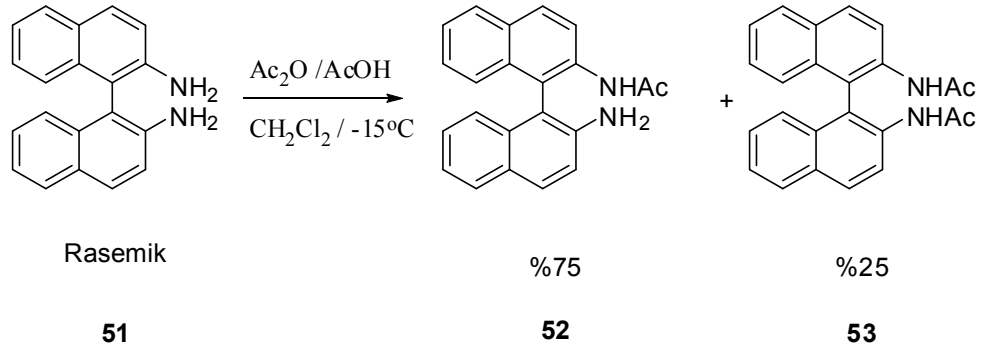
3. MATERİYAL ve YÖNTEM

3.1. Rasemik 2-iyodo-1,1'-binaftil (57) Sentezi



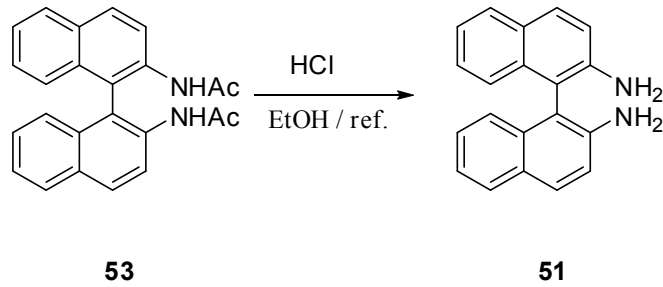
Şekil 3.1. 2-iyodo-1,1'-binaftil (51) Sentezi

Kiral atom içermeyen ve optikçe aktiflik gösteren bileşiklerin içerisinde en yaygın olarak bilinenlerden birisi de atropi izomer olan biaril sistemleridir. Biaril bileşikleri bunların en bilinen örnekleridir. Binaftil sistemlerine iyot atomu takılıp oksitlendiğinde arzu edilen kiral hipervalent iyot bileşikler sentezlenmektedir. Bunun için β -naftol (**50**) çıkış bileşiği olarak kullanıldı. β -naftol (**50**) kapalı tüp içerisinde hidrazin ile 180°C 'de 48 saat reflux edildi. Daha sonra reaksiyon karışımı metanol-HCl çözeltisinde çözülerek eter ile çöktürme yapıldı. Elde edilen çökelek silikajel kolonda safalaştırıldı. %55 verimle 2,2'-diamino-1,1'-binaftil (**51**) elde edildi. Diamino binaftil bileşiğinin (**51**) yapısı $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ ile belirlendi.



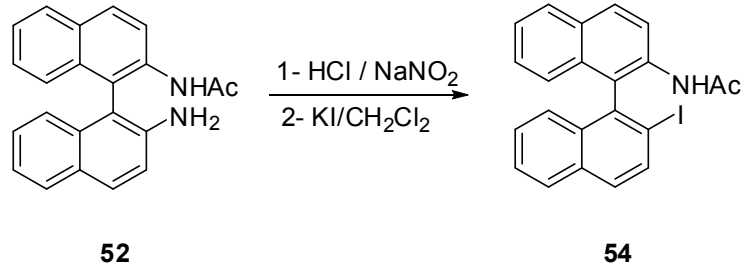
Şekil 3.2. 2-iyodo-1,1'-binaftil (51)' in Asetatlama Reaksiyonu

Yapacağımız asimetrik sentezlerde ilk önce rasemik formlar hazırlanarak ilgili reaksiyonlar yapılır ve HPLC yardımıyla enantiyomerler kiral HPLC kolonda ayrılarak daha sonraki kiral reaksiyonlarda enantiyomerik saflık belirlenir. Bu nedenle rasemik olarak mono iyodo binaftilin sentezi gerçekleştirildi. Diamino binaftil bileşiğinde mono amino grubunu korumak amacıyla asetik asit ve asetik anhidritli ortamda düşük sıcaklıkta reaksiyonu gerçekleştirildi.



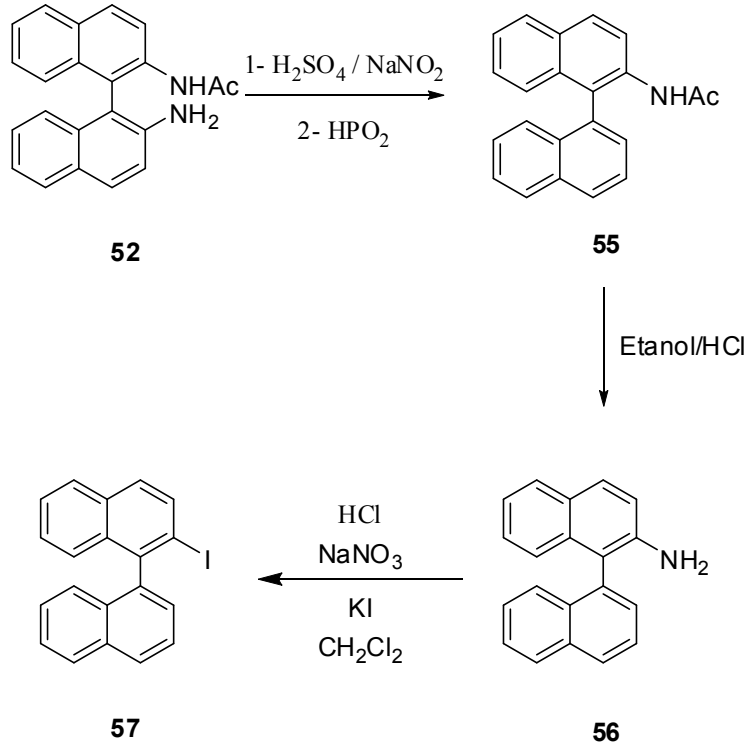
Şekil 3.3. Diasetat Binaftil (53) Bileşiğinin Hidroliz Reaksiyonu

Diasetat binaftil (53) bileşiğinin %25 oranında oluşması ileride yapılacak olan iyodinasyon reaksiyonları için bir dezavantaj teşkil etmektedir. Bu amaçla diasetat binaftil bileşiği HCl ile etanollü ortamda hidroliz edildi. Hidroliz sonucu diamino binaftil (51) bileşiği kantitatif verimle elde edildi. Gerçekleştirilen bu reaksiyonla gözlenen bu dezavantaj ortadan kaldırılmış oldu.



Şekil 3.4. Mono iyodo Binaftil (**54**) Bileşiğinin Sentezi

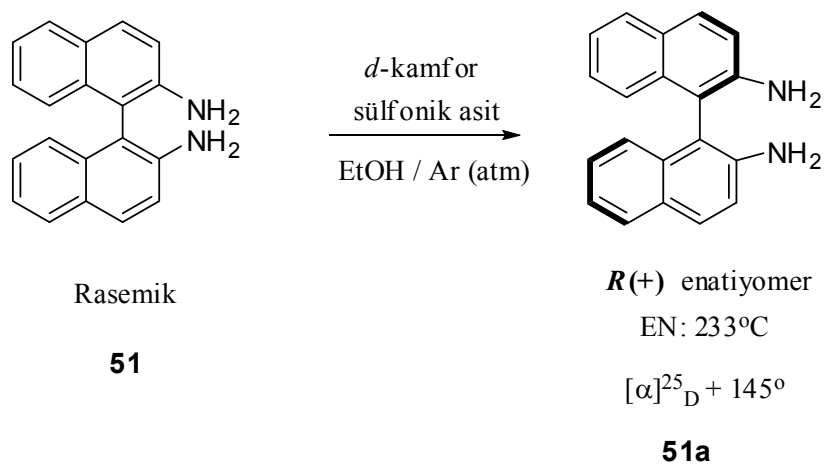
Monoamin monoacetat (**52**) bileşiği bir balona alınarak CH_2Cl_2 de çözüldü. Balon tuz-buz banyosuna yerleştirilerek üzerine HCl çözeltisi ilave edildi. Daha sonra karışıma buz atılarak, NaNO_2 çözeltisi azot gazı ile degaze edildikten sonra karışıma ilave edildi. 15 dk karıştırılan reaksiyon karışımına KI çözeltisi azot gazı ile degaze edildikten sonra karışıma yavaş bir şekilde ilave edildi. Ardından karışımın sıcaklığının oda şartlarına gelmesine müsaade edilerek bir gece karıştırılmaya bırakıldı. Daha sonra önce NaOH çözeltisi ve ardından sodyum bisülfid çözeltisi ile ekstrakte edildi. Organik faz MgSO_4 üzerinden kurutulduktan sonra çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Ham ürünün NMR spektrumundan %78 verimle mono iyodo binaftil (**54**) olduğu gözlemlendi. Ayrıca iyot'un varlığı kütle spektrumuyla belirlendi.



Şekil 3.5. Mono iyodo Binaftil (**57**) Bileşiğinin Sentezi

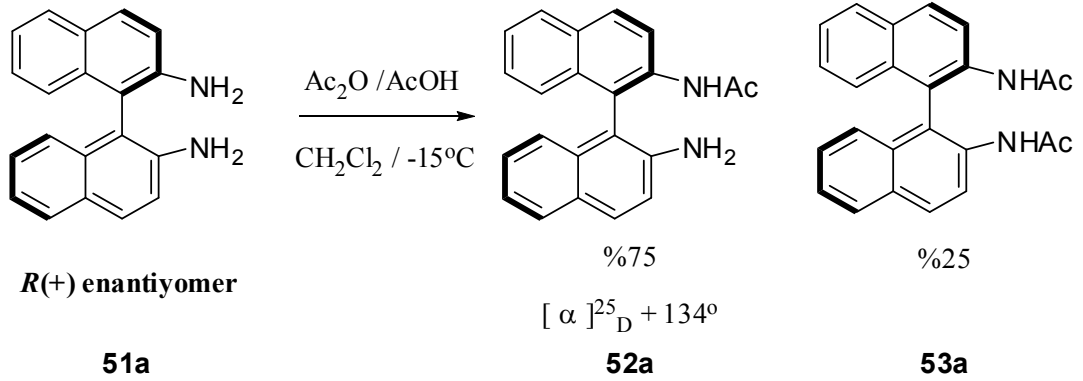
(**57**) bileşiğindeki iyot atomunun oksidasyonu ile arzu edilen hipervalent iyot bileşiklerine geçilebilir. Ayrıca sadece mono iyodo binaftil (**57**) bileşiğini sentezlemek amacıyla, (**55**) bileşiğinden mono amino binaftil (**56**) sentezlendi. Bunun için (**52**) bileşiği sülfürik asit ve NaNO_2 ile diazolama reaksiyonu yapıldı. Elde edilen diazonyum tuzuna tuz-buz banyosunda hipofosforik asit (%48) verilerek (**55**) bileşiği, bunu da etanol içinde HCl ile etkileştirilmesiyle mono amino (**56**) bileşiği %65 verimle elde edildi. Daha sonra KI ile monoiyodo binaftil (**57**) bileşiği sentezlendi.

3.2. R(+) 2-iyodo-1,1'-binaftil (57a) Sentezi



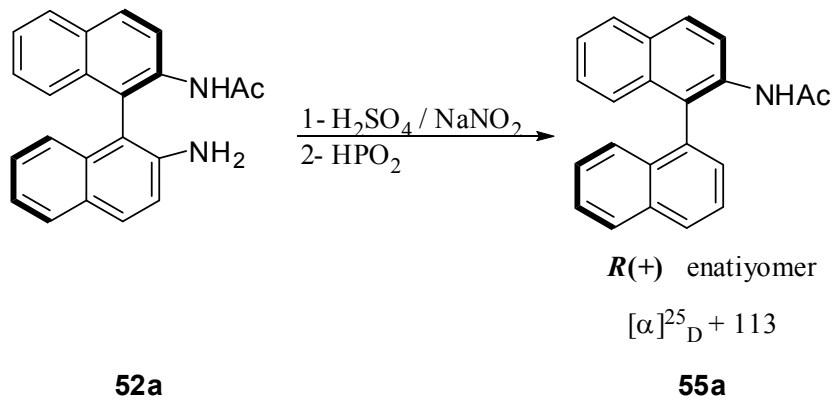
Şekil 3.6. 2-iyodo-1,1'-binaftil (51) Sentezi

Şimdiye kadar binaftil bileşikleri rasemik olarak sentezlendi. Asimetrik sentezlere geçmek için daha önceden sentezlediğimiz rasemik diamino binaftil bileşiği (**51**) desimetrizasyon reaksiyonu yapıldı. Bunun için *d*-kamforsülfonik asit (**23**) etanolde çözülerek argon atmosferinde mekanik olarak karıştırıldı. Metilen klorürde çözülmüş olan (**51**) bileşiği reaksiyon karışımına damla damla ilave edildi. Elde edilen çökelek filtre edildi. Kantitatif verimle *R* (+) diamino binaftil (**51a**) elde edildi. Erime sıcaklığı ve spesifik çevirme açısı literatürle uyum içerisinde olduğu gözlemlendi. Elde edilen (+) enantiyomerin spesifik çevirme açısı $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +145$ (*c* 1.0, CHCl₃) olarak belirlendi.



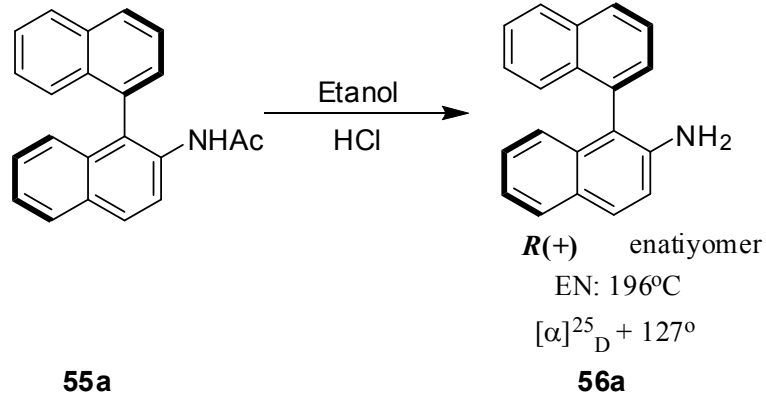
Şekil 3.7. 2-iyodo-1,1'-binaftil (51)' in Asetatlama Reaksiyonu

Daha sonra kiral olarak hipervalent iyotbinaftil bileşiği sentezi üzerine çalışmalar yapıldı. Bu reaksiyonlardan edineceğimiz tecrübe, çalışmanın devamında karşılaşılabileceğimiz güçlüklerin neler olabileceği ve bu olumsuzlukları nasıl aşmamız gerektiğini göstermesi açısından oldukça önemlidir. Sadece mono iyodo binaftil **57a** bileşiğini sentezlemek amacıyla **52a** bileşiğinden mono amino binaftil **56a** sentezlendi. Bunun için **52a** bileşiği sülfürik asit ve NaNO_2 ile diazolama reaksiyonu yapıldı. Elde edilen diazonyum tuzuna tuz-buz banyosunda hipofosforik asit (%48) verilerek mono aset amido **55a** bileşiği %85 verimle elde edildi (Şekil3.8.), onun da hidrolizi ile mono amino **56a** molekülü sentezlendi (Şekil3.9). Elde edilen (+) enantiyomerin spesifik çevirme açısı $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +134$ (c 1.0, CHCl_3) olarak belirlendi.



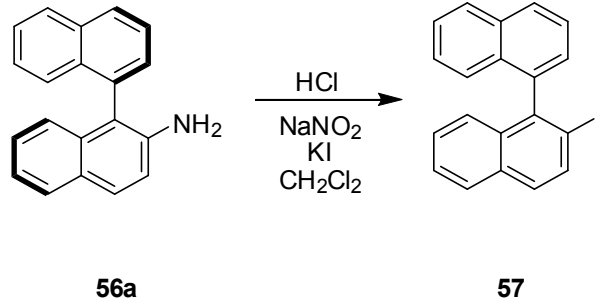
Şekil 3.8. Monoasetamid (55) Bileşiğinin Sentezi

52a nolu molekül 5N'lik H_2SO_4 'de çözülerek oda sıcaklığında, üzerine NaNO_2 sulu çözeltisi ilave edildi. Manyetik olarak karıştırılan karışıma HPO_2 çözeltisi damla damla ilave edildi. Ardından yine bu sıcaklıkta 1 gece daha karıştırılan reaksiyon karışımı benzenle ekstrakte edildi. Ayrılan benzen fazı NaOH , HCl çözeltileri ve su ile yıkandı. MgSO_4 üzerinden kurutulan organik fazın çözücüsü evaporatörde uzaklaştırıldı. Ham ürün EtOAc -Hekzan'da silikajel kolonda saflaştırıldı. Ham ürünün NMR spektrumundan %80 verimle **55a** olduğu gözlemlendi. Elde edilen (+) enantiyomerin spesifik çevirme açısı $[\alpha]_D^{25} = +113$ (c 0.5, CHCl_3) olarak belirlendi.



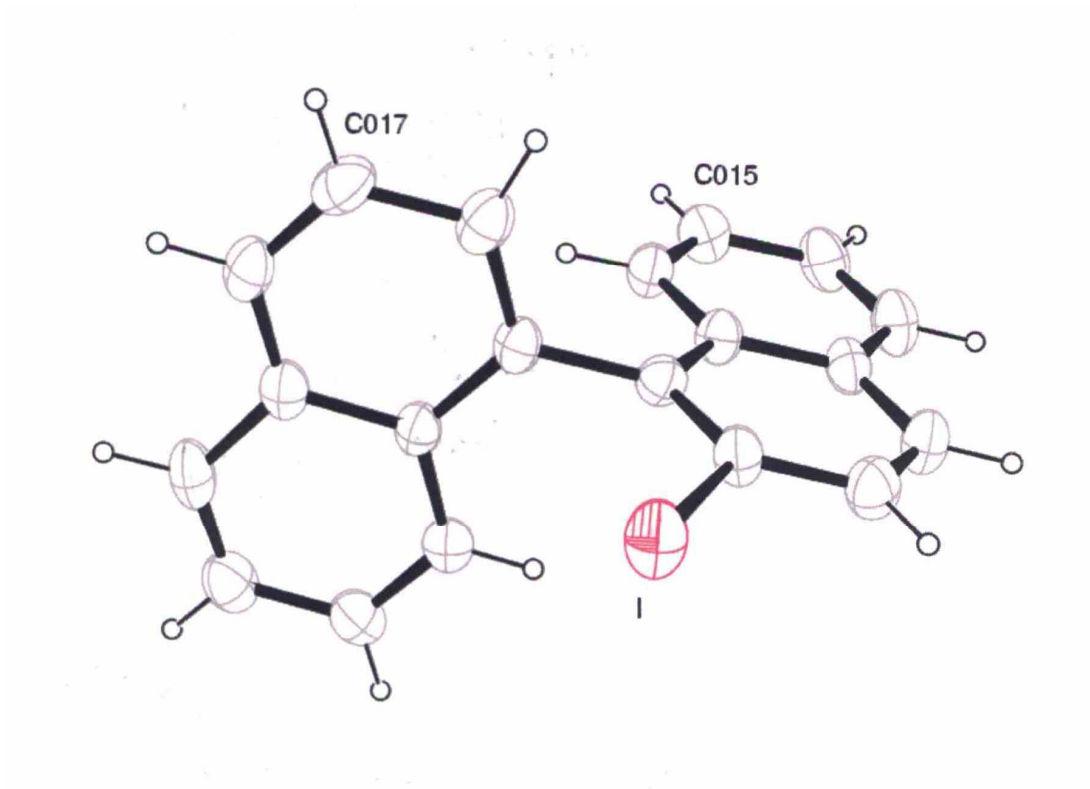
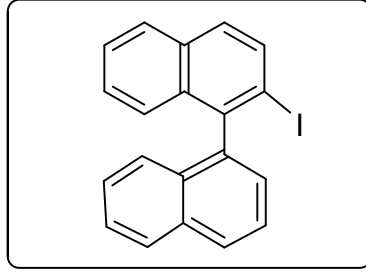
Şekil 3.9. Monoamin (**56a**) Bileşiğinin Sentezi

Monoasetamid **55a** etanolde çözülerek, üzerine HCl ilave edildi, çözelti bir gece reflüks edilerek karıştırıldı. Ardından oda sıcaklığına gelmesine müsaade edilen karışımın çözücüsü evaporatörde uzaklaştırıldı. NaOH çözeltisi ile $\text{pH}=7$ 'ye ayarlandıktan sonra CH_2Cl_2 ile ekstrakte edilen organik faz, MgSO_4 üzerinden kurutulduktan sonra çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Ham ürünün NMR'ından %80 verimle mono amino **56a** molekülünün olduğu gözlemlendi. Ham ürün EtOAc -Hekzan'da silikajel kolonda saflaştırıldı. Elde edilen (+) enantiyomerin spesifik çevirme açısı $[\alpha]_D^{25} = +127$ (c 1.0, CHCl_3) olarak belirlendi.



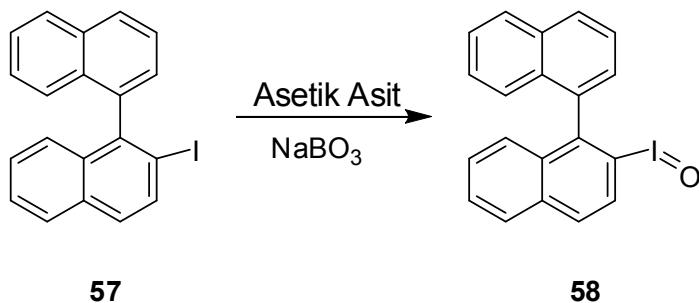
Şekil 3.10. 2-iyodo-1,1-binaftil (**57**) Bileşiğinin Sentezi

Monoamin (**56a**) molekülü bir balona alınarak CH_2Cl_2 de çözüldü. Balon tuz-buz banyosuna yerleştirilerek üzerine HCl çözeltisi ilave edildi. Daha sonra karışıma buz atılarak, NaNO_2 çözeltisi azot gazı ile degaze edildikten sonra karışıma ilave edildi. 15 dk karıştırılan reaksiyon karışımına KI çözeltisi azot gazı ile degaze edildikten sonra karışıma yavaş bir şekilde ilave edildi. Ardından karışımın sıcaklığının oda şartlarına gelmesine müsaade edilerek bir gece karıştırılmaya bırakıldı. Daha sonra önce NaOH çözeltisi ve ardından sodyum bisülfid çözeltisi ile ekstrakte edildi. Organik faz MgSO_4 üzerinden kurutulduktan sonra çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Ham ürünün NMR spektrumundan %78 verimle mono iyodo **57** olduğu gözlemlendi. Ayrıca iyot'un varlığı kütle spektrumuyla belirlendi. Yeni kiral hipervalent iyot bileşiği olan 2-iyodo-1,1-binaftil molekülünün X-Ray analizi yapıldı. X-Ray analizi sonucu 2-iyodo-1,1-binaftil **57** molekülünün sentezlendiği kanıtlandı ve optikçe aktiflik göstermediği polarimetre yardım ile belirlendi. Literatürde (Ochiai *et al.* 1990) bu molekülün kiral olduğu bildirilmesine rağmen, X-ray analizi sonucu kiraliteye sahip olmadığı gözlemlendi.



Şekil.3.11. İyodobinafil (57) bileşiğine ait X-Ray Analizi

3.3. Rasemik 2-iyodosil-1,1'-binaftil (58) Sentezi

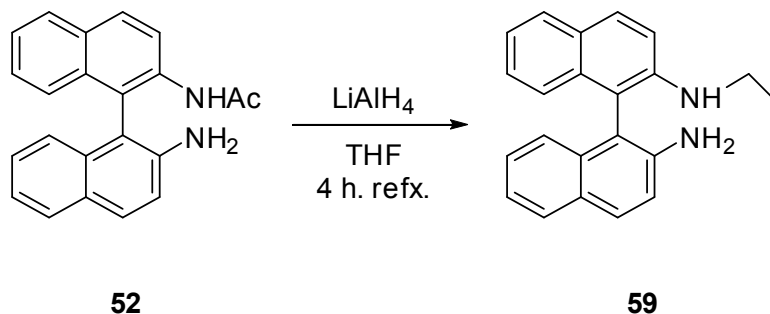


Şekil.3.12. Binaftil-iyodosil (**58**) Bileşiğinin Sentezi

Rasemik olarak sentezlenen monoiyot (**57**) bileşiği bir balona alınarak asetik asitte çözüldü ve balon tuz-buz banyosuna alınarak, içerisine NaBO_3 eklenerek, yine aynı şartlarda bir gece karışmaya bırakıldı. Ardından reaksiyon durdurularak, çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Katı madde su ile yıkandı ve ürün desikatörde vakum altında kurutuldu. Ham ürünün NMR spektrumundan %85 verimle binaftil-iyodosil (**58**)'in oluştuğu gözlemlendi.

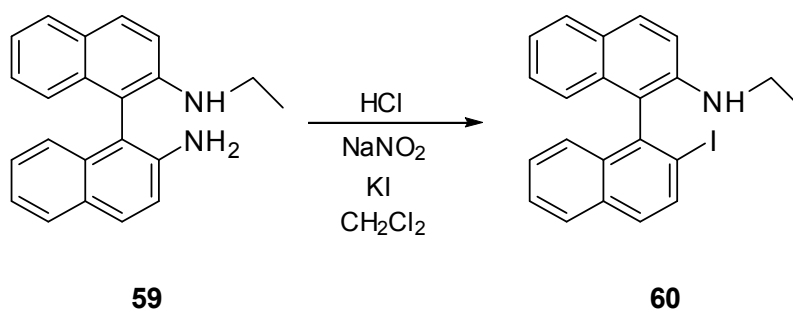
3.4. ($\pm$), (-) ve (+) *N*-Etil-2'-iyodosil-1,1'-binaftil-2-amin (**61**) bileşiklerinin Sentezi

Mono iyot binaftilin optikçe aktif olabilmesi için molekülde bir atropiizomerizasyonun olması gerekir. Atropiizomerizasyonu sağlayan grupların bulunduğu molekülleri sentezlemek için (**61**) ve (**65**) nolu bileşiklerin sentezleri gerçekleştirildi. Hipervalent iyotbinaftil bileşiklerinde bağ rotasyonunu sterik olarak engellemek amaçlandı. Bunun içinde *N*-etil ve *N,N*-dimetil grupları tercih edildi. *N*-etil ve *N,N*-dimetil grupları içeren binaftil iyot bileşikleri sentezlenerek bu atropiizomerizasyon sağlandı. İlk önce *N*-etil grubunun bağlı olduğu ($\pm$), (-) ve (+) *N*-Etil-2'-iyodosil-1,1'- binaftil-2-amin (**61**) bileşiği sentezlendi. Bu bileşiği sentezlemek içinde;



Şekil.3.13. *N*-Etil-1,1'- binaftil-2-2'-diamin (**59**) Bileşiğinin Sentezi

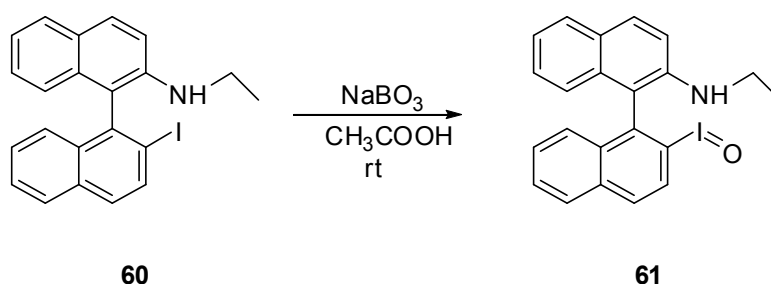
LiAlH_4 alınarak THF'de oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon karışımına THF içerisinde çözülmüş *N*-Asetil-1,1'- binaftil-2-2'-diamin (**52**) bileşiği damla damla ilave edildi. Ardından reaksiyon karışımı 4 saat reflüks edildi, daha sonra soğutuldu ve karışıma 5 mL su ve 5 mL %10 NaOH ilave edilerek organik faz tuz-su çözeltisi ile yıkandı. Su ve etilasetat fazı birbirinden ayrıldı. Organik faz Na_2SO_4 üzerinden kurutuldu ve çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. *N*-Etil-1,1'- binaftil-2-2'-diamin (**59**) bileşiğinin 0,47 g %97 verimle sentezlendi. Spektral verileri literatür ile uyum içerisinde (Wang and Shi 2003).



Şekil.3.14. *N*-Etil-2'-iyodo-1,1'- binaftil-2-amin (**60**) Bileşiğinin Sentezi

N-Etil-1,1'- binaftil-2-2'-diamin (**59**) bileşiği bir balona alındı ve CH_2Cl_2 de çözüldü. Balon tuz-buz banyosuna yerleştirilerek HCl – H_2O ilave edildi. NaNO_2 - H_2O azot gazı ile degaze edildikten sonra karışıma ilave edildi. 15 dk sonra KI 3 mL suda çözülerek azot gazı geçirildikten sonra reaksiyon karışımına damla damla ilave edildi. Reaksiyon

karışım bir gece karıştırılmaya bırakıldı. Daha sonra %10'luk NaOH çözeltisi ile ekstrakte edilip tekrar %5'lik sodyum bisüfit çözeltisi ile yıkandı. Organik faz Na₂SO₄ üzerinden kurutulduktan sonra çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Ham ürünün %78 verimle 1.14 gr *N*-Etil-2'-iyodo-1,1'-binaftil-2-amin (**60**) bileşiği olduğu spektroskopik veriler (NMR) ile anlaşıldı.

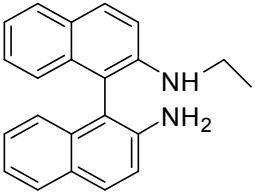
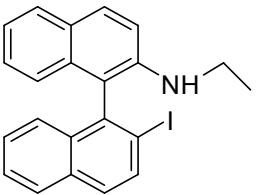
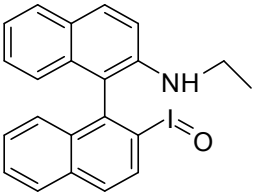


Şekil.3.15. *N*-Etil-2'-iyodosil-1,1'- binaftil-2-amin (**61**) Bileşiğinin Sentezi

N-Etil-2'-iyodosil-1,1'- binaftil-2-amin (**61**) bileşiğinin sentezi için, *N*-Etil-2'-iyodo-1,1'- binaftil-2-amin (**60**) bileşiği asetik asit içerisinde çözündükten sonra içersine NaBO₃ ilave edildi ve tuz-buz banyosuna alınarak sıcaklığı 0°C'ye getirildi. Bir gece karıştırılmaya bırakıldıktan sonra reaksiyon durdurularak çözücüsü evaporatörde uzaklaştırıldı. Katı madde su ile yıkanarak kurutuldu. Ham ürünün %86 verimle 0,45 gr *N*-Etil-2'-iyodosil-1,1'- binaftil-2-amin (**61**) bileşiği olduğu. NMR spektrumundan ve iyodometrik titrasyon ile de %99 saflıkta olduğu belirlendi.

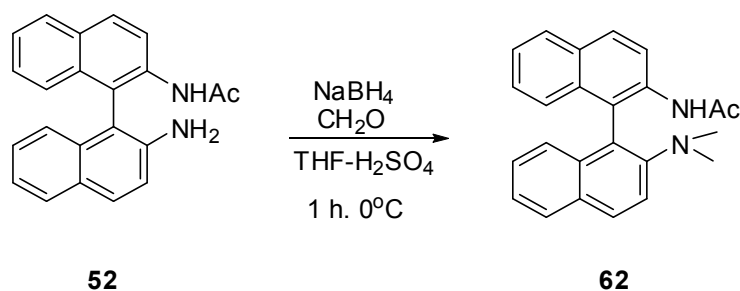
Aşağıda verilen çizelge-3.1. 'de kiral ve rasemik bileşiklere ait verim ve çevirma açıları belirtilmiştir.

Çizelge 3.1. ($\pm$), (-) ve (+) 59,60 ve 61 bileşiklerinin verim ve çevirme açıları

	$\pm$	+	-
 59	%97 verim	%97 verim ^{25} $[\alpha]_D^{25} = +152.4$ (c 1, CHCl ₃)	%97 verim ^{25} $[\alpha]_D^{25} = -156.1$ (c 1, CHCl ₃)
 60	%78 verim	%78 verim ^{25} $[\alpha]_D^{25} = +132.6$ (c 1, CHCl ₃)	%78 verim ^{25} $[\alpha]_D^{25} = -121.3$ (c 1, CHCl ₃)
 61	%86 verim	%86 verim ^{25} $[\alpha]_D^{25} = +118.5$ (c 1, CHCl ₃)	%86 verim ^{25} $[\alpha]_D^{25} = -105.6$ (c 1, CHCl ₃)

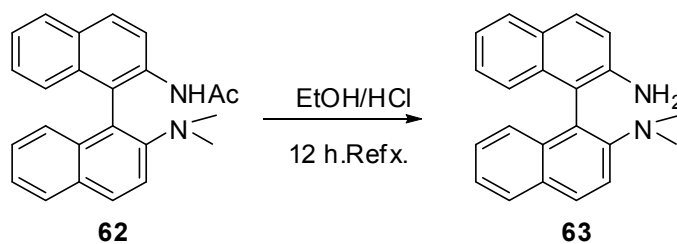
3.5. ($\pm$), (-) ve (+) *N,N*-dimetil-2'-iyodosil-1,1'- binaftil-2-amin (**65**) bileşiklerinin Sentezi

Bir başka kiral hipervalent iyodosil ise ($\pm$), (-) ve (+) *N,N*-dimetil-2'-iyodosil-1,1'- binaftil-2-amin (**65**) bileşiğinin sentezi içinde;



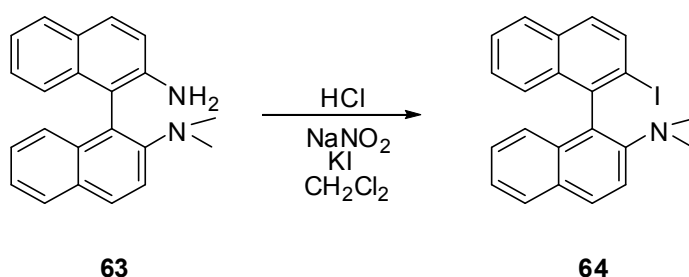
Şekil.3.16. *N*-Asetil *N,N*-dimetil 1,1'-binaftil-2,2'-diamin (**62**) Bileşiğinin Sentezi

%20'lik H_2SO_4 ve formaldehit THF içerisinde çözünerek bir balona konuldu. Ardından buz banyosuna yerleştirildi. Reaksiyon karışımı manyetik olarak karıştırıldı. 15 dakika sonra *N*-(2'-amino-1-1'-binaftil)asetamid (**52**) ve NaBH_4 THF içerisinde çözünerek reaksiyon karışımına ilave edildi. Reaksiyon karışımı 2 saat sonra $\text{pH} \geq 7$ olana kadar 1N NaOH eklendi ve daha sonra etilasetat ile ekstrakte edildi. Organik faz Na_2SO_4 üzerinden kurutulup çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Ham ürünün NMR'ı alındı. Reaksiyondan %76 verimle *N*-Asetil *N,N*-dimetil 1,1'-binaftil-2,2'-diamin (**62**) bileşiğinin oluştuğu gözlemlendi. Spektral verileri literatür ile uyum içerisinde (Wang and Shi 2003).



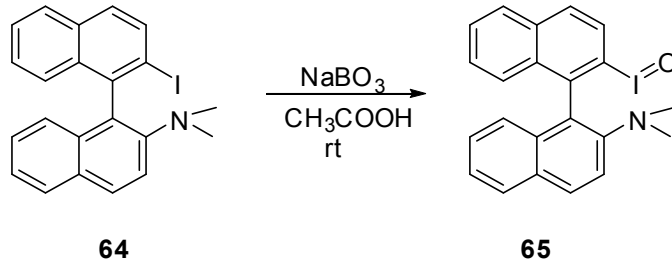
Şekil.3.17. *N,N*-dimetil 1,1'-binaftil-2,2'-diamin (**63**) Bileşiğinin Sentezi

N-Asetil *N,N*-dimetil 1,1'-binaftil-2,2'diamin (**62**) bir balona alındı. Manyetik karıştırıcı ile karıştırılan karışıma etanol ve 4N HCl ilave edildi. Çözelti 100C° sıcaklıkta 12 saat reflüks edildi. Reaksiyon durdurularak 2N NaOH ile pH≥7'ye ayarlandıktan sonra CH₂Cl₂ ile ekstrakte edildi. Organik faz MgSO₄ üzerinden kurutulduktan sonra çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Ham maddenin ¹H-NMR'ından %99 verimle 0,524 gr *N,N*-dimetil 1,1'-binaftil-2,2'diamin (**63**) bileşiğinin oluştuğu gözlemlendi. Spektral verileri literatür ile uyum içerisindedir (Wang and Shi 2003).



Şekil.3.18. *N,N*-dimetil-2'-iyodo-1,1'-binaftil-2-amin (**64**) Bileşiğinin Sentezi

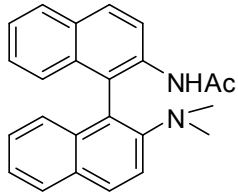
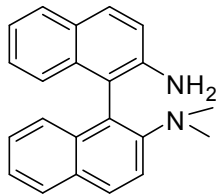
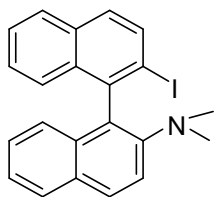
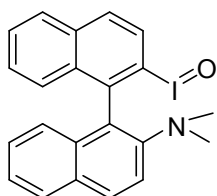
N,N-dimetil 1,1'-binaftil-2,2'diamin (**63**) bir balona alındı ve CH₂Cl₂ de çözüldü. Balon tuz-buz banyosuna yerleştirilerek HCl suda seyreltilerek reaksiyon karışımına ilave edildi. Daha sonra reaksiyon karışımına 1 gr buz parçası atıldı. NaNO₂ 3 mL suda çözünerek azot gazı ile degaze edildikten sonra reaksiyon karışımına eklendi. 15 dk sonra KI 3 mL suda çözülerek azot gazı ile degaze edildikten sonra reaksiyon karışımına damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışım bir gece karıştırılmaya bırakıldı. Daha sonra %10'luk NaOH çözeltisi ile ekstrakte edilip, tekrar %5'lik sodyum bisülfid çözeltisi ile ekstrakte edildi. Organik faz MgSO₄ üzerinden kurutulduktan sonra çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Ham ürünün NMR'ında reaksiyonun %72 verimle (±), (-) ve (+) *N,N*-dimetil-2'-iyodo-1,1'- binaftil-2-amin (**64**) bileşiğinin oluştuğu gözlemlendi.



Şekil.3.19. *N,N*-dimetil-2'-iyodosil-1,1'- binaftil-2-amin (**65**) Bileşiğinin Sentezi

N,N-dimetil-2'-iyodo-1,1'-binaftil-2-amin (**64**) bileşiği bir balona alındı. Asetik asitte çözüldükten sonra içersine NaBO_3 eklendi. Balon tuz-buz banyosuna alınarak sıcaklığı 0°C 'ye getirildi ve bir gece karıştırılmaya bırakıldı. Daha sonra reaksiyon durdurularak çözücüsü evaparatörde uzaklaştırıldı. Katı madde su ile yıkanarak kurutuldu. Ham ürünün NMR'ında reaksiyonun gerçekleştiği gözlemlendi. %86 verimle 0,45 gr *N,N*-dimetil-2'-iyodosil-1,1'- binaftil-2-amin (**65**) bileşiği elde edildi.

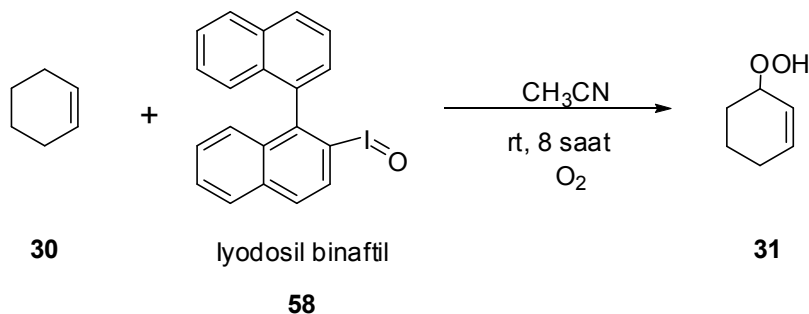
Çizelge 3.2. ($\pm$), (-) ve (+) *N,N*-dimetil-2'-iyodosil-1,1'- binaftil-2-amin ve türevi olan bileşiklerin verim ve çevirme açıları

	$\pm$	+	-
	%76 verim 62	%76 verim ²⁵ $[\alpha]_D = -245.6$ (c 0.6, CHCl ₃)	%76 verim ²⁵ $[\alpha]_D = +242.4$ (c 0.6, CHCl ₃)
	%99 verim 63	%99 verim ²⁵ $[\alpha]_D = +13.5$ (c 2, CHCl ₃)	%99 verim ²⁵ $[\alpha]_D = -12.6$ (c 2, CHCl ₃)
	%72 verim 64	%72 verim ²⁵ $[\alpha]_D = +11.6$ (c 1, CHCl ₃)	%72 verim ²⁵ $[\alpha]_D = -10.1$ (c 1, CHCl ₃)
	%86 verim 65	%86 verim ²⁵ $[\alpha]_D = +9.5$ (c 1, CHCl ₃)	%86 verim ²⁵ $[\alpha]_D = -7.5$ (c 1, CHCl ₃)

Elde edilen iki farklı kiral hipervalent iyot bileşikler olan *N,N*-dimetil-2'-iyodosil-1,1'- binaftil-2-amin (**61**) ve *N*-Etil-2'-iyodosil-1,1'- binaftil-2-amin (**65**) bileşikler ilk kez grubumuz tarafından sentezlenmiştir.

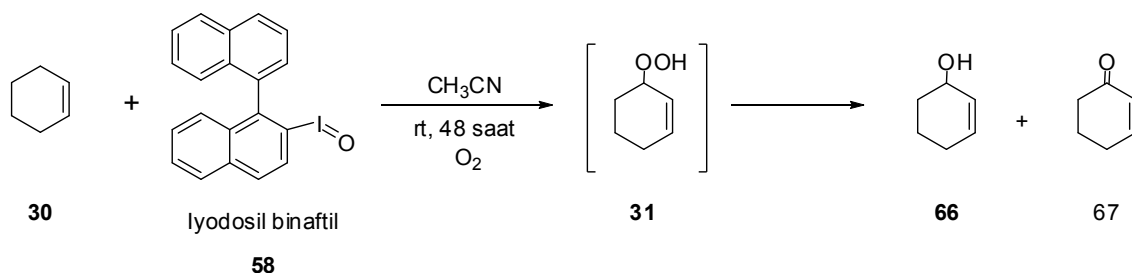
3.6.1. İyodosil Binaftil (58) İle Siklohekzenin (30) Alilik Oksidasyonu

Siklohekzen **30** asetonitril içerisinde çözülerek üzerine binaftil iyodosil **58** ilave edildikten yaklaşık 8 saat sonra ilgili alilik hidroperoksit **31** oluştuğu gözlemlendi.

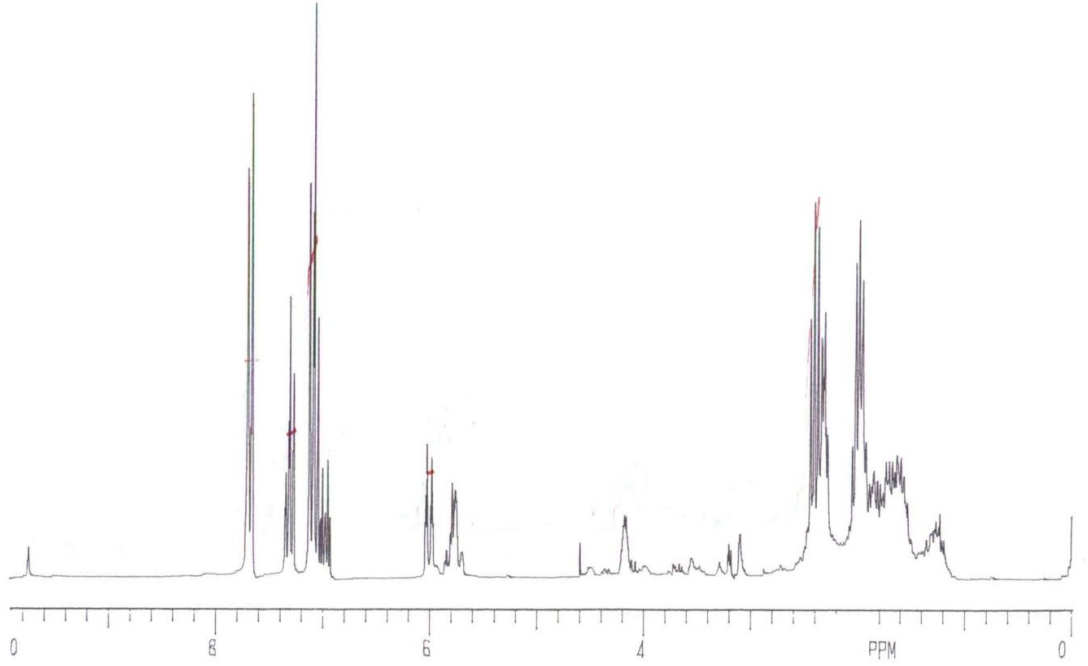


Şekil.3.20. İyodosil Binaftil (**58**) İle Siklohekzenin (**30**) Alilik Oksidasyonu

Fakat siklohekzen **30** asetonitril içerisinde çözülerek üzerine binaftil iyodil **58** ilave edilerek reaksiyona yaklaşık olarak 48 saat devam edildi. Reaksiyon sonunda ilgili alilik alkol **66** ve keton **67** gözlemlendi. Alilik alkol **66** ve keton **67**'nin gözlenmesi reaksiyon süresi arttıkça binaftil iyodosil (**58**) oluşan hidroperoksit **31**'ü alkole indirgemiş ve daha sonrada alkolü yükseltgeyerek keton meydana gelmiştir (Şekil 3.22). Karışım 200 MHz ^1H -NMR spektrumu).

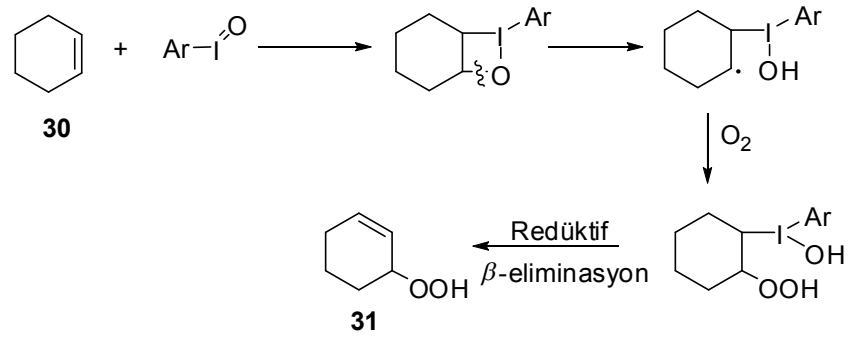


Şekil.3.21. İyodosil Binaftil (**58**) İle Siklohekzenin (**30**) Alilik Oksidasyonu



Şekil 3.22. Siklohekzen oksidasyonunun karışım 200 MHz ^1H -NMR spektrumu

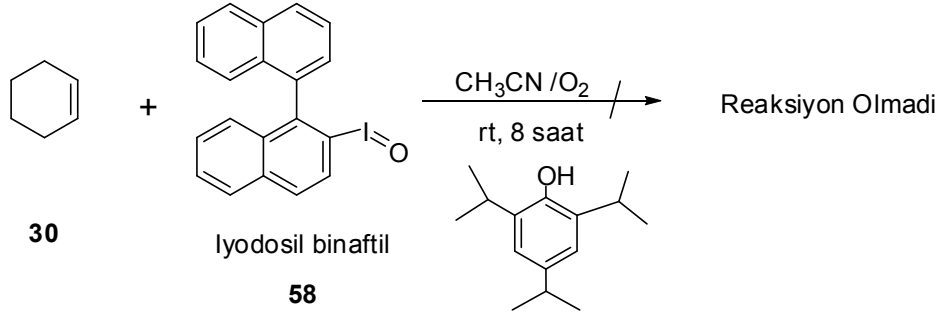
Önerilen reaksiyon mekanizması Şekil 3.23. verilmektedir.



Şekil 3.23. Olefinlerin alilik oksidasyonunda önerilen mekanizma.

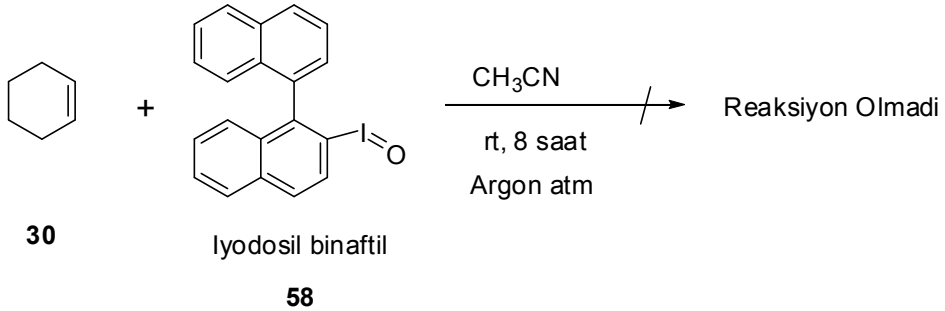
Reaksiyon süresi optimize edilerek alilik hidroperoksit **31**'ün 24 saat gibi bir sürede oluştuğu gözlemlendi. Bu oluşuma ait önerdiğimiz reaksiyon mekanizmasında, reaksiyonun radikalik olarak yürüdüğünü belirledik. Bu iddiamızı kesinleştirmek için aynı reaksiyon

radikal söndürücü (triizopropil fenol) eşliğinde yapıldığında alilik hidroperoksitin oluşmadığı belirlendi.



Şekil 3.24. İyodosil Binaftil (58) İle Siklohekzenin (30) Radikal Söndürücü Varlığında Alilik Oksidasyonu

Bu mekanizmada moleküler oksijen yardımcı oksidant kaynağıdır. Moleküler oksijeni ortamdan uzaklaştırarak argon atmosferinde reaksiyon yapıldığında yine hidroperoksit 31'ün oluşmadığı belirlendi.

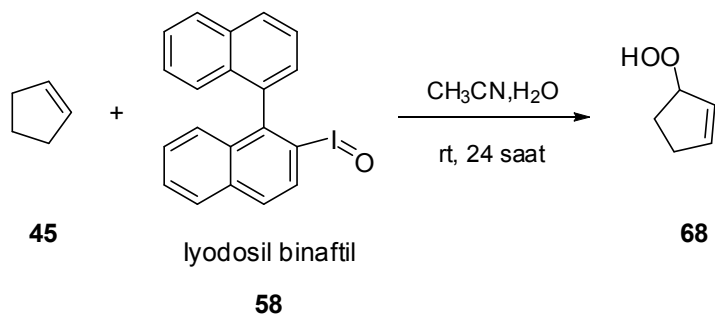


Şekil 3.25. İyodosil Binaftil (58) İle Siklohekzenin (30) O₂ Yokluğunda Alilik Oksidasyonu

Çözücü sistemini değiştirdiğimizde ürün oranlarının değiştiği ve bazı sistemlerde reaksiyonların oluşmadığı gözlemlendi. Çeşitli olefinler ile yapılan oksidasyonlarda (Çizelge 3.3 ve Çizelge 3.4'de özetlenmiştir) ilgili alilik hidroperoksitler yüksek verimler ile elde edilmiştir. Ayrıca bazı alkenlerin oksidasyon reaksiyonları sonucu

ürünlerin redüktif ozonoliz ürünlerine benzer ürünler verdiği belirlenmiştir. Buda çalışmamızda literatüre yeni bir yöntemle alkenlerin oksidasyonu kazandırmıştır.

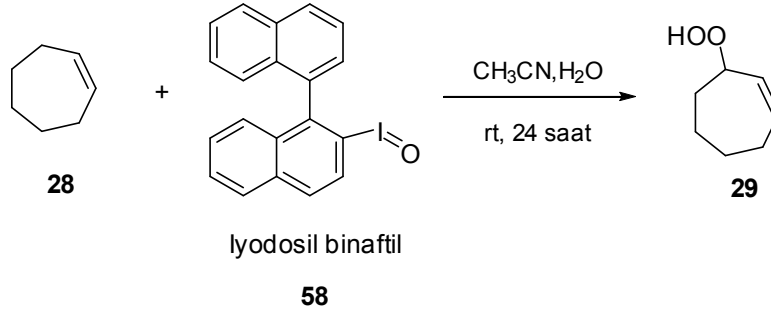
3.6.2. İyodosil Binaftil (58) İle Siklopentenin (45) Alilik Oksidasyonu



Şekil 3.26. İyodosil Binaftil (58) İle Siklopentenin (45) Alilik Oksidasyonu

Siklopenten (45) 50 mL'lik dibi yuvarlak bir balona alındı. Yaklaşık 10 mL asetonitril'de çözüldü ve 2 mL su ilave edildi. Manyetik karıştırıcıyla karıştırılan çözelti içerisine 1.1 ekivalent iyodosil binaftil (58) ilave edildi. Oda sıcaklığında bir gece karışmaya bırakıldı ve daha sonra reaksiyon durdurularak EtOAc ile ekstrakte edildi. Organik faz MgSO₄ üzerinden kurutulduktan sonra çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı %10 etilasetat/n-hekzan da saflaştırıldı. Ham ürünün NMR'ı alındı. %78 verimle 0.52 g siklopenten-hidroperoksit (68) bileşiğinin oluştuğu gözlemlendi.

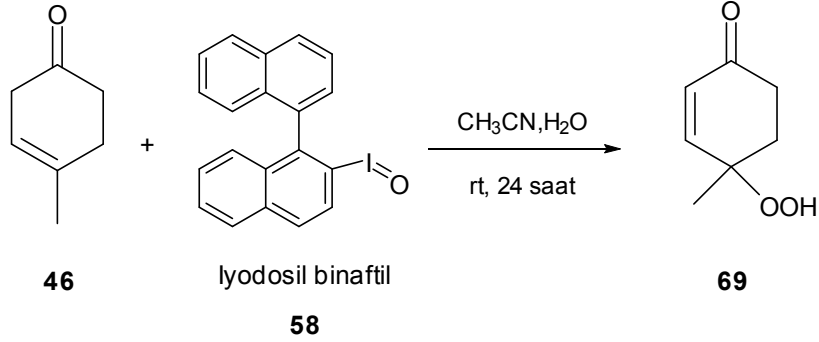
3.6.3. İyodosil Binaftil (58) İle Sikloheptenin (28) Alilik Oksidasyonu



Şekil 3.27. İyodosil Binaftil (58) İle Sikloheptenin (28) Alilik Oksidasyonu

Siklohepten (28) 50 mL'lik dibi yuvarlak bir balona alındı. Yaklaşık 10 mL asetonitril'de çözüldü ve 2 mL su ilave edildi. Manyetik karıştırıcıyla karıştırılan çözelti içerisine 1,1 ekivalent iyodosil binaftil (58) ilave edildi. Oda sıcaklığında bir gece karışmaya bırakıldı ve daha sonra reaksiyon durdurularak EtOAc ile ekstrakte edildi. Organik faz MgSO₄ üzerinden kurutulduktan sonra çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı %10 etilasetat/n-hekzan da saflaştırıldı. Ham ürünün NMR'ı alındı. %78 verimle 0.52 g siklohepten-hidroperoksit (29) bileşiğinin oluştuğu gözlemlendi.

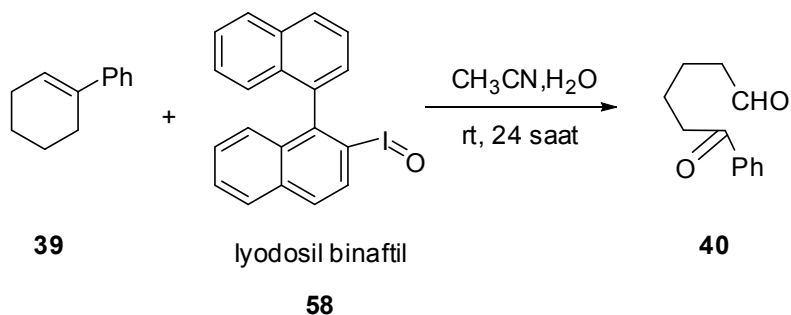
3.6.4. 4-Metilsiklohekzen-3-on (46)'un İyodosil Binaftil (58)'le Reaksiyonu



Şekil 3.28. 4-Metilsiklohekzen-3-on (46)'un İyodosil Binaftil (58)'le Reaksiyonu

0.5 g (0,00454 mol) metilketon (**46**) 50 ml'lik dibi yuvarlak bir balona alındı. Yaklaşık 20 ml asetonitril'de çözündü. Manyetik karıştırıcıyla karıştırılan çözelti içerisine 1,1 ekivalent 2.05 g (0.00499 mol) iyodosil binaftil (**58**) ilave edildi. Oda sıcaklığında bir gece karışmaya bırakıldı. Daha sonra reaksiyon durdurularak çözücüsü evaporatörde uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı %20 dietileter/n-hekzandan elüe edildi. Ham ürünün NMR'ı alındı %62 verimle 0.43 g metilketon-hidroperoksit (**69**) elde edildi.

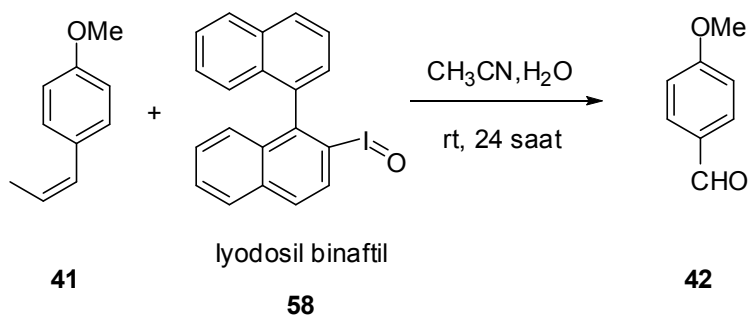
3.6. 5. İyodosil Binaftil (58) İle Fenil-1-Siklohekzenin (39) Redüktif Oksidasyonu



Şekil 3.29. İyodosil Binaftil (58) İle 1-Fenil-Siklohekzenin (39) Redüktif Oksidasyonu

Fenil-1-siklohekzen (39) bileşiği 50 mL’lik dibi yuvarlak bir balona alındı. Yaklaşık 10 mL asetonitril’de çözüldü ve 2 mL su ilave edildi. Manyetik karıştırıcıyla karıştırılan çözelti içerisine 1,1 ekivalent iyodosil binaftil (58) ilave edildi. Oda sıcaklığında bir gece karışmaya bırakıldı. Daha sonra reaksiyon durdurularak EtOAc ile ekstrakte edildi. Organik faz MgSO_4 üzerinden kurutulduktan sonra çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı %10 etilasetat/n-hekzanda saflaştırıldı. Ham ürünün NMR’ı alındı. %74 verimle 0.44 g 6-okso-6-fenilhekzanal (40) bileşiğin oluştuğu belirlendi.

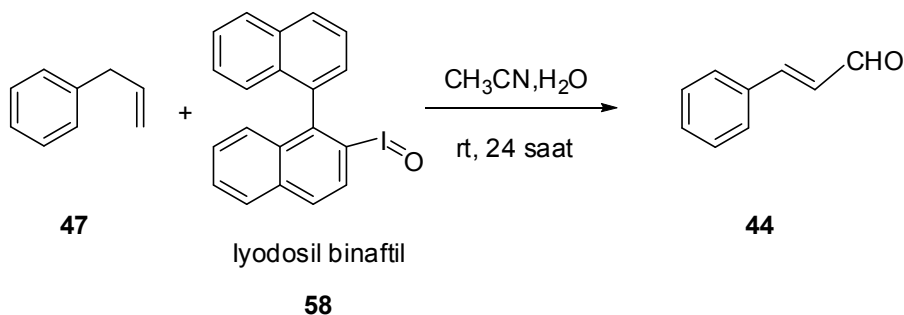
3.6.6. İyodosil Binaftil (58) İle Anetol’(41)ün Redüktif Oksidasyonu



Şekil 3.30. İyodosil Binaftil (58) İle Anetol’(41)ün Redüktif Oksidasyonu

Anetol (**41**) bileşiği 50 mL'lik dibi yuvarlak bir balona alındı. Yaklaşık 10 mL asetonitril'de çözüldü ve 2 mL su ilave edildi. Manyetik karıştırıcıyla karıştırılan çözelti içerisine 1,1 ekivalent iyodosil binaftil (**58**) ilave edildi. Oda sıcaklığında bir gece karışmaya bırakıldı. Daha sonra reaksiyon durdurularak EtOAc ile ekstrakte edildi. Organik faz MgSO_4 üzerinden kurutulduktan sonra çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı %10 etilasetat/n-hekzanda saflaştırıldı. Ham ürünün NMR'ı alındı. %76 verimle 0.33 g *p*-anisaldenit (**42**) bileşiği elde edildi.

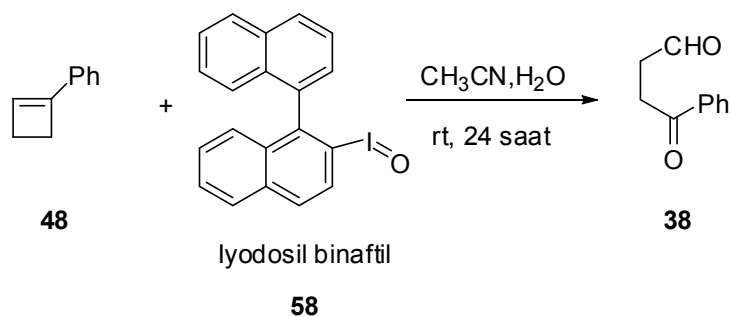
3.6.7. İyodosil Binaftil (**58**) İle Alil Benzen (**47**)'in Oksidasyonu



Şekil 3.31. İyodosil Binaftil (**58**) İle Alil Benzen (**47**)'in Oksidasyonu

Alil benzen (**47**) bileşiği 50 mL'lik dibi yuvarlak bir balona alındı. Yaklaşık 10 mL asetonitril'de çözüldü ve 2 mL su ilave edildi. Manyetik karıştırıcıyla karıştırılan çözelti içerisine 1,1 ekivalent iyodosil binaftil (**58**) ilave edildi. Oda sıcaklığında bir gece karışmaya bırakıldı. Daha sonra reaksiyon durdurularak EtOAc ile ekstrakte edildi. Organik faz MgSO_4 üzerinden kurutulduktan sonra çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı %10 etilasetat/n-hekzandan elüe edildi. Ham ürünün NMR'ı alındı. %72 verimle 0.402 g *E*-cinnam aldehyt (**44**) bileşiği elde edildi.

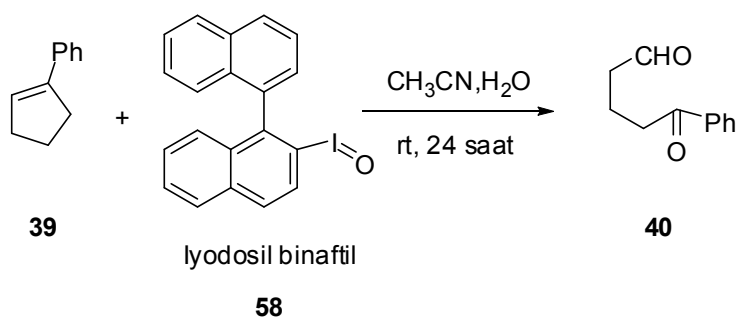
3.6.8. İyodosil Binaftil (58) İle 1-Fenil Siklobüten (48)'in Oksidasyonu



Şekil 3.32. İyodosil Binaftil (**58**) İle 1-Fenil Siklobüten (**48**)'in Oksidasyonu

Fenil siklobüten (**48**) bileşiği 50 mL'lik dibi yuvarlak bir balona alındı. Yaklaşık 10 mL asetonitril'de çözüldü ve 2 mL su ilave edildi. Manyetik karıştırıcıyla karıştırılan çözelti içerisine 1,1 ekivalent iyodosil binaftil (**58**) ilave edildi. Oda sıcaklığında bir gece karışmaya bırakıldı. Daha sonra reaksiyon durdurularak EtOAc ile ekstrakte edildi. Organik faz MgSO_4 üzerinden kurutulduktan sonra çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı %10 etilasetat/n-hekzandan elüe edildi. Ham ürünün NMR'ı alındı. %79 verimle 4-okso 4-fenilbutanal (**38**) bileşiği elde edildi.

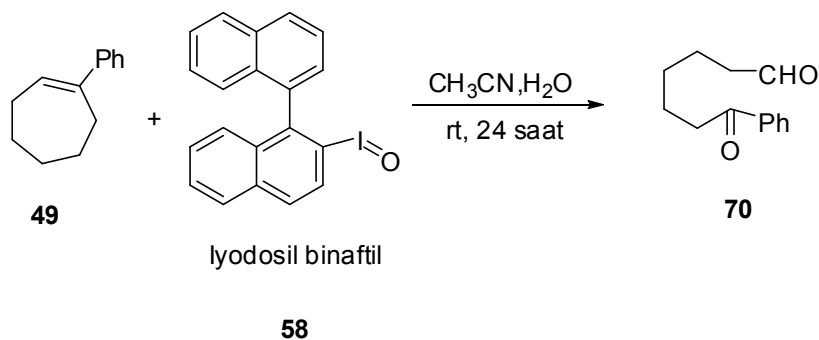
3.6.9. İyodosil Binaftil (58) İle 1-Fenil Siklopenten (39)'in Oksidasyonu



Şekil 3.33. İyodosil Binaftil (**58**) İle 1-Fenil Siklopenten (**39**)'in Oksidasyonu

1-Fenil siklopenten (**39**) bileşiği 50 mL'lik dibi yuvarlak bir balona alındı. Yaklaşık 10 mL asetonitril'de çözüldü ve 2mL su ilave edildi. Manyetik karıştırıcıyla karıştırılan çözelti içerisine 1,1 ekivalent iyodosil binaftil (**58**) ilave edildi. Oda sıcaklığında bir gece karışmaya bırakıldı. Daha sonra reaksiyon durdurularak EtOAc ile ekstrakte edildi. Organik faz $MgSO_4$ üzerinden kurutulduktan sonra çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı %10 etilasetat/n-hekzandan elüe edildi. Ham ürünün NMR'ı alındı. %80 verimle 5-okso 5-fenilpentanal (**40**) bileşiği elde edildi.

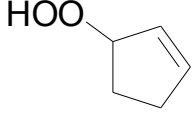
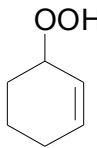
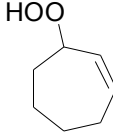
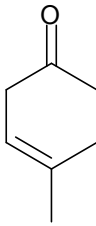
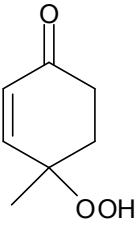
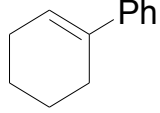
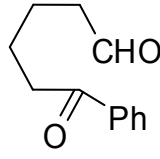
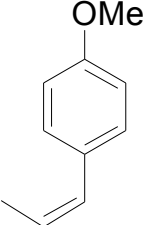
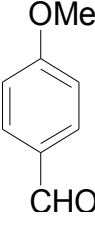
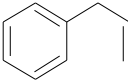
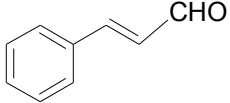
3.6.10. İyodosil Binaftil (**58**) İle 1-Fenil siklohepten (**49**)'in Oksidasyonu



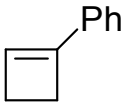
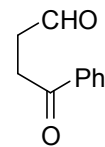
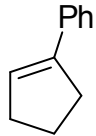
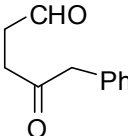
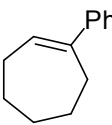
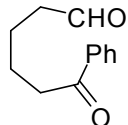
Şekil 3.34. İyodosil Binaftil (**58**) İle 1-Fenil siklohepten (**49**)'in Oksidasyonu

1-Fenil siklohepten (**49**) bileşiği 50 mL'lik dibi yuvarlak bir balona alındı. Yaklaşık 10 mL asetonitril'de çözüldü ve 2 mL su ilave edildi. Manyetik karıştırıcıyla karıştırılan çözelti içerisine 1,1 ekivalent iyodosil binaftil (**58**) ilave edildi. Oda sıcaklığında bir gece karışmaya bırakıldı. Daha sonra reaksiyon durdurularak EtOAc ile ekstrakte edildi. Organik faz $MgSO_4$ üzerinden kurutulduktan sonra çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı %10 etilasetat/n-hekzandan elüe edildi. Ham ürünün NMR'ı alındı. %72 verimle 7-okso 7-fenilheptanal (**70**) bileşiği elde edildi.

Çizelge 3.3. Çeşitli olefinler ile yapılan oksidasyonlar (Çözücü: CH₃CN/H₂O ve Toluen/H₂O)

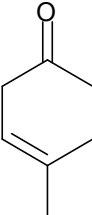
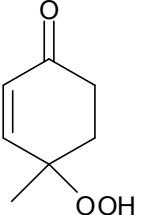
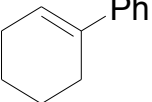
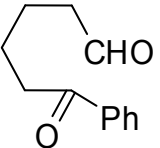
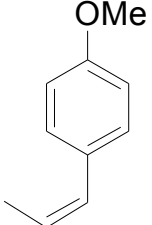
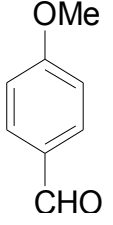
Reaktant	Acetonitril/su (10mL/2mL)	Toluen/su (10mL/2mL)	Ürün
	%79 1 gün	%45 1 gün	
	%81 1 gün	%52 1 gün	
	%67 1 gün	%40 1 gün	
	%62 1 gün	%35 1 gün	
	%74 1 gün	%48 2 gün	
	%76 1 gün	Kantitatif verim 2 gün	
	%72 1 gün	%34 2 gün	

Çizelge 3.3. (devamı)

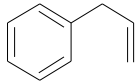
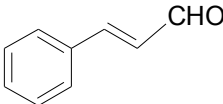
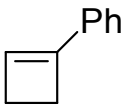
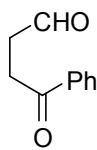
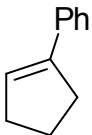
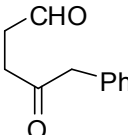
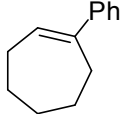
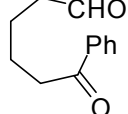
	%75 3 gün	Kantitatif verim 3 gün	
	%77 1 gün	Kantitatif verim 3 gün	
	%75 1 gün	Kantitatif verim 3 gün	

En iyi verimleri elde ettiğimiz çözücü sistemi asetonitril:su ve toluen:su çözücü sistemi olduğu belirlenmiştir. Fakat bu çözücü sistemlerinde su kullanılmadığında reaksiyon verimleri azaldığı gözlemlendi. Susuz toluen ve asetonitrille yapılan reaksiyonlarda ya çok az verimle oluştuğu ya da reaksiyonun hiç gerçekleşmediği belirlendi.

Çizelge 3.4. Çeşitli olefinler ile yapılan oksidasyonlar (Çözücü: CH₃CN ve Toluen)

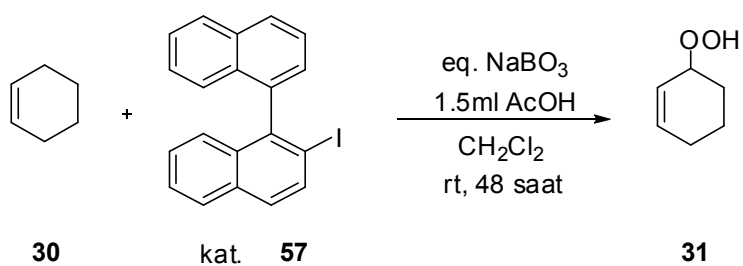
Reaktant	Asetonitril	Toluen	Ürün
	%45 1 gün	%10 1 gün	HOO- 
	%48 1 gün	%15 1 gün	OOH- 
	%30 1 gün	%10 1 gün	HOO- 
	%35 1 gün	%15 1 gün	
	%25 1 gün	%5 2 gün	
	%32 1 gün	1 gün	

Çizelge 3.4. (Devamı)

	%25 1 gün	----- 2 gün	
	%35 3 gün	----- 3 gün	
	%35 1 gün	----- 3 gün	
	%35 1 gün	----- 3 gün	

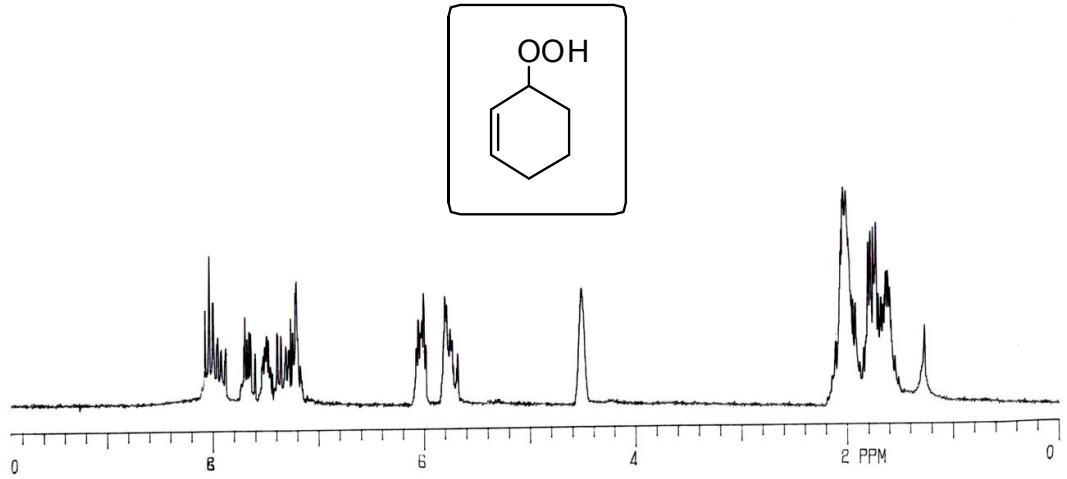
3.7. Reoksidasyon Yöntemi

3.7.1. Siklohekzen (30) İle Reoksidasyon Yöntemi



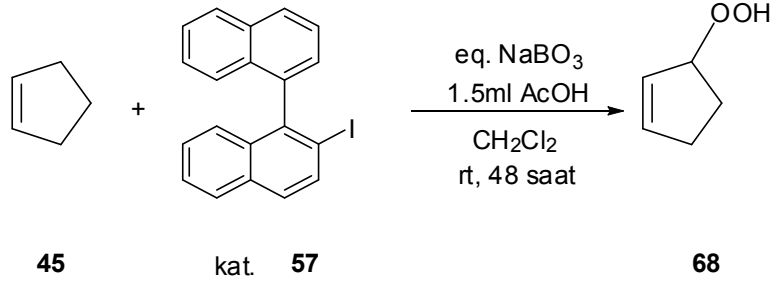
Şekil 3.35. Siklohekzen (30) İle Reoksidasyon

Siklohekzen (**30**) bileşiği 50 mL’lik dibi yuvarlak bir balona alınarak yaklaşık 20ml CH_2Cl_2 de çözüldü. Reaksiyon karışımı manyetik karıştırıcıda karıştırılırken katalitik miktarda iyot binafil (**57**) ilave edildi. Daha sonra üzerine asetik asit ve katalitik miktarda NaBO_3 ilave edilerek 48 saat oda sıcaklığında karıştırılmaya bırakıldı. Ardından reaksiyon karışımı durdurularak ekstrakte edilip, Na_2SO_4 üzerinden kurutularak, organik faz çözücüsü evaporatörde uzaklaştırıldı. Ham ürünün NMR’ında reaksiyonun gerçekleştiği gözlemlendi (Şekil 3.34.).



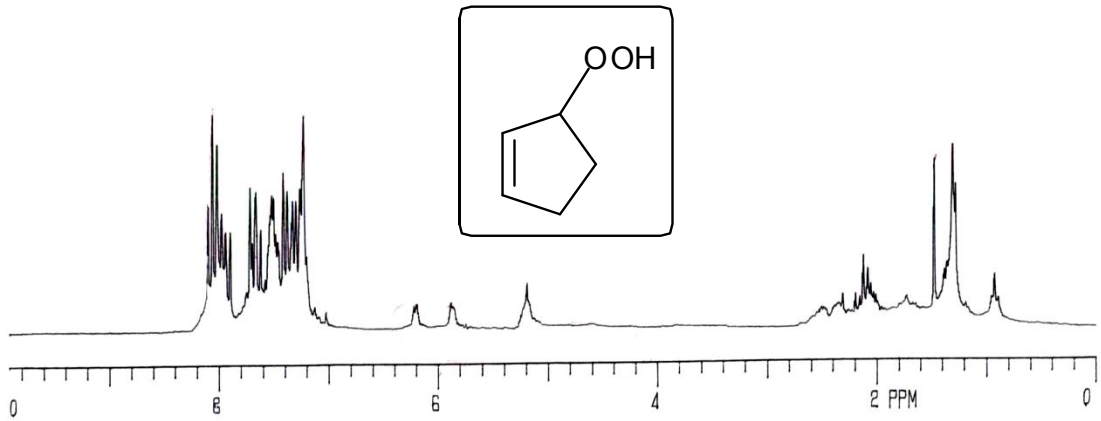
Şekil 3.36. Siklohekzen reoksidasyon karışım 200 MHz ^1H -NMR spektrumu

3.7.2. Siklopenten (45) İle Reoksidasyon Yöntemi



Şekil 3.37. Siklopenten (45) İle Reoksidasyon

Siklopenten (45) bileşiği 50 mL’lik dibi yuvarlak bir balona alınarak CH_2Cl_2 de çözüldü. Manyetik karıştırıcıda karıştırılırken katalitik miktarda iyot binaftil (57) ilave edildi. Daha sonra üzerine asetik asit ve katalitik miktarda NaBO_3 ilave edilerek, reaksiyon karışımı 48 saat oda sıcaklığında karıştırılmaya bırakıldı. Daha sonra reaksiyon karışımı durdurularak ekstrakte edilip Na_2SO_4 üzerinden kurutularak, organik faz çözücüsü evaporatörde uzaklaştırıldı. Ham ürünün NMR’ında reaksiyonun gerçekleştiği gözlemlendi (Şekil 3.38.).

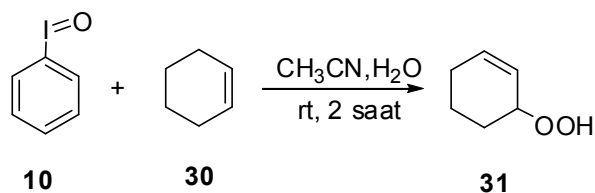


Şekil 3.38. Siklopenten reoksidasyon karışım 200 MHz ^1H -NMR spektrumu

3.8. İyodosil Benzen İle Çeşitli Olefinleri Oksidasyonları

Binaftil iyodosil **58** ile yapılan bu oksidasyonu ispat etmek için farklı iyodosil türevi olan **10** bileşimini sentezleyip, reaksiyonları aynı şartlarda gerçekleştirildiğinde benzer sonuçlar elde edildi.

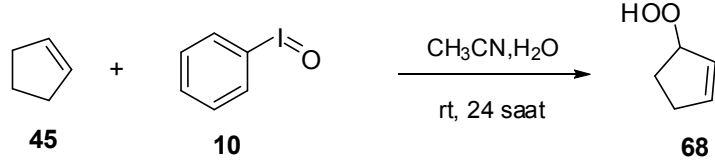
3.8.1. İyodosil Benzen (**10**) İle Siklohekzenin (**30**) Alilik Oksidasyonu



Şekil 3.39. İyodosil Benzen (**10**) İle Siklohekzenin (**30**) Alilik Oksidasyonu

Bu sonuç bize iyodosil hipervalent bileşikleri moleküler oksijen ile uygun olefinler ile alilik hidroperoksitler oluşturduğu ve literatürde bu tip oksidasyonlara nazaran daha yüksek verimlere ulaşıldığı gözlemlendi. Hipervalent iyot bileşikleri bu gün Green Chemisrty sınıfında bileşikler olduğundan oldukça fazla ilgi görmektedir. Hipervalent bileşiklerinin bu tip oksidasyonları ilk kez grubumuz tarafından yapılmıştır. Bu yöntemde metal içermeyen oksidantlar kullanılmaktadır. Hipervalent binaftil iyodosil ve iyodosil benzen bileşikleri bu oksidantların en önemlilerindendir. Ayrıca alilik hidroperoksit oluşumu beklediğimiz bazı olefinlerde ise ilgili aldehit moleküllerinin sentezlendiği gözlemlendi. Böyle bir oksidasyon diğer oksidasyon yöntemlerine nazaran oldukça ılımlı şartlarda gerçekleştirilmektedir ve verim oldukça yüksektir.

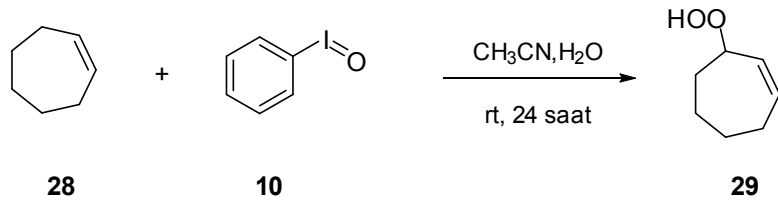
3.8.2. İyodosil Benzen (10) İle Siklopenten (45) Alilik Oksidasyonu



Şekil 3.40. İyodosil Benzen (10) İle Siklopenten (45) Alilik Oksidasyonu

Siklopenten (45) 50 mL'lik dibi yuvarlak bir balona alındı. Yaklaşık 10 mL asetonitril'de çözüldü ve 2 mL su ilave edildi. Manyetik karıştırıcıyla karıştırılan çözelti içerisine 1,1 ekivalent iyodosil benzen (10) ilave edildi. Oda sıcaklığında bir gece karışmaya bırakıldı ve daha sonra reaksiyon durdurularak EtOAc ile ekstrakte edildi. Organik faz MgSO₄ üzerinden kurutulduktan sonra çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı %10 etilasetat/n-hekzan da saflaştırıldı. Ham ürünün NMR'ı alındı. %78 verimle 0.52 g siklopenten-hidroperoksit (68) bileşiğinin oluştuğu gözlemlendi.

3.8.3. İyodosil Benzen (10) İle Sikloheptenin (28) Alilik Oksidasyonu

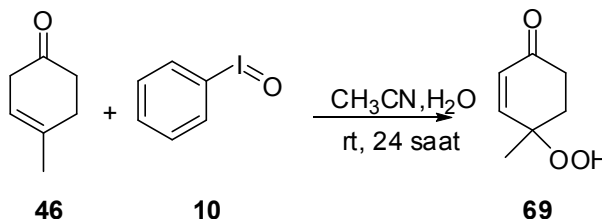


Şekil 3.41. İyodosil Benzen (10) İle Sikloheptenin (28) Alilik Oksidasyonu

Siklohepten (28) 50 mL'lik dibi yuvarlak bir balona alındı. Yaklaşık 10 mL asetonitril'de çözüldü ve 2 mL su ilave edildi. Manyetik karıştırıcıyla karıştırılan çözelti içerisine 1,1 ekivalent iyodosil benzen (10) ilave edildi. Oda sıcaklığında bir gece karışmaya bırakıldı ve daha sonra reaksiyon durdurularak EtOAc ile ekstrakte edildi. Organik faz MgSO₄ üzerinden kurutulduktan sonra çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı.

Reaksiyon karışımı %10 etilasetat/n-hekzan da saflaştırıldı. Ham ürünün NMR'ı alındı. %77 verimle 0.52 g siklohepten-hidroperoksit (**29**) bileşiğinin oluştuğu gözlemlendi.

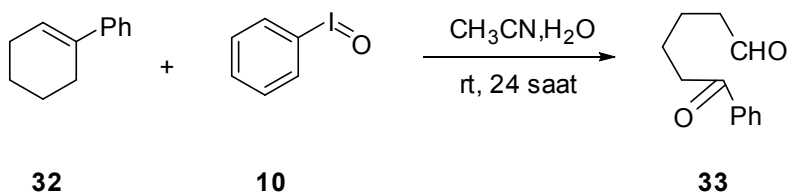
3.8.4. 4-Metilsikloheksen-3-on (**46**)'un İyodosil Benzen (**10**)'le Reaksiyonu



Şekil 3.42. 4-Metilsikloheksen-3-on (**46**)'un İyodosil Benzen (**10**)'le Reaksiyonu

0.5 g (0,00454 mol) metilketon (**46**) 50 ml'lik dibi yuvarlak bir balona alındı. Yaklaşık 20 ml asetonitril'de çözündü. Manyetik karıştırıcıyla karıştırılan çözelti içerisine 1,1 ekivalent 2.05 g (0.00499 mol) iyodosil binaftil (**58**) ilave edildi. Oda sıcaklığında bir gece karışmaya bırakıldı. Daha sonra reaksiyon durdurularak çözücüsü evaporatörde uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı %20 dietileter/n-hekzandan elüe edildi. Ham ürünün NMR'ı alındı %62 verimle 0.43 g metilketon-hidroperoksit (**69**) elde edildi.

3.8.5. İyodosil Benzen (**10**) İle Fenil-1-Sikloheksenin (**32**) Redüktif Oksidasyonu

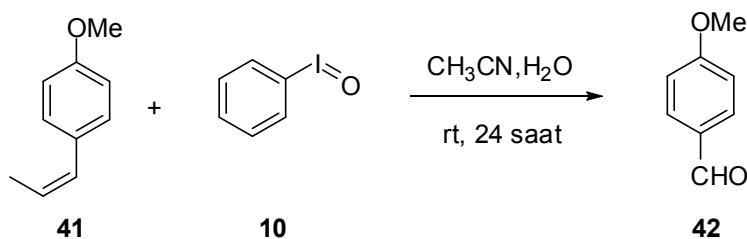


Şekil 3.43. İyodosil Benzen (**10**) İle Fenil-1-Sikloheksenin (**32**) Redüktif Oksidasyonu

Fenil-1-sikloheksen (**32**) bileşiği 50 mL'lik dibi yuvarlak bir balona alındı. Yaklaşık 10 mL asetonitril'de çözündü ve 2 mL su ilave edildi. Manyetik karıştırıcıyla karıştırılan

çözelti içerisine 1,1 ekivalent iyodosil benzen (**10**) ilave edildi. Oda sıcaklığında bir gece karışmaya bırakıldı. Daha sonra reaksiyon durdurularak EtOAc ile ekstrakte edildi. Organik faz MgSO_4 üzerinden kurutulduktan sonra çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı %10 etilasetat/n-hekzanda saflaştırıldı. Ham ürünün NMR'ı alındı. %74 verimle 0.44 g 6-okso-6-fenilhekzanal (**33**) bileşiğin oluştuğu belirlendi.

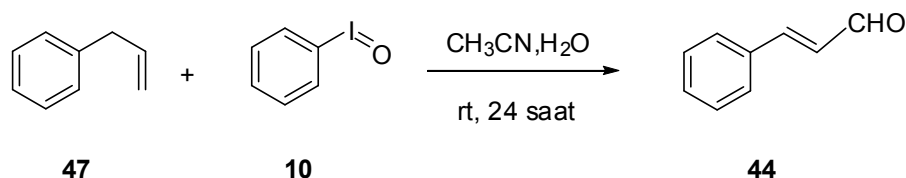
3.8.6. İyodosil Benzen (**10**) ile Anetol'(**41**)ün Redüktif Oksidasyonu



Şekil 3.44. İyodosil Benzen (**10**) İle Anetol'(**41**)ün Redüktif Oksidasyonu

Anetol (**41**) bileşiği 50 mL'lik dibi yuvarlak bir balona alındı. Yaklaşık 10 mL asetonitril'de çözüldü ve 2 mL su ilave edildi. Manyetik karıştırıcıyla karıştırılan çözelti içerisine 1,1 ekivalent iyodosil benzen (**10**) ilave edildi. Oda sıcaklığında bir gece karışmaya bırakıldı. Daha sonra reaksiyon durdurularak EtOAc ile ekstrakte edildi. Organik faz MgSO_4 üzerinden kurutulduktan sonra çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı %10 etilasetat/n-hekzanda saflaştırıldı. Ham ürünün NMR'ı alındı. %76 verimle 0.33 g *p*-anisaldehit (**42**) bileşiği elde edildi.

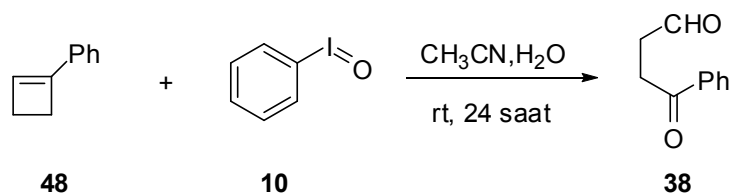
3.8.7. İyodosil Benzen (10) İle Alil Benzen (47)'in Oksidasyonu



Şekil 3.45. İyodosil Benzen (10) İle Alil Benzen (47)'in Oksidasyonu

Alil benzen (47) bileşiği 50 mL'lik dibi yuvarlak bir balona alındı. Yaklaşık 10 mL asetonitril'de çözüldü ve 2 mL su ilave edildi. Manyetik karıştırıcıyla karıştırılan çözelti içerisine 1,1 ekivalent iyodosil benzen (10) ilave edildi. Oda sıcaklığında bir gece karışmaya bırakıldı. Daha sonra reaksiyon durdurularak EtOAc ile ekstrakte edildi. Organik faz $MgSO_4$ üzerinden kurutulduktan sonra çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı %10 etilasetat/n-hekzandan elüe edildi. Ham ürünün NMR'ı alındı %72 verimle 0.402 g *E*-cinnam aldehit (44) bileşiği elde edildi.

3.8.8. İyodosil Benzen (10) İle 1-Fenil Siklobüten (48)'in Oksidasyonu

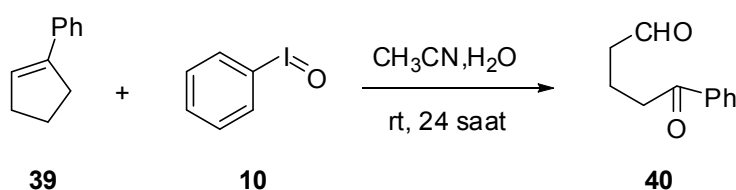


Şekil 3.46. İyodosil Benzen (10) İle 1-Fenil Siklobüten (48)'in Oksidasyonu

Fenil siklobüten (48) bileşiği 50 mL'lik dibi yuvarlak bir balona alındı. Yaklaşık 10 mL asetonitril'de çözüldü ve 2 mL su ilave edildi. Manyetik karıştırıcıyla karıştırılan çözelti içerisine 1,1 ekivalent iyodosil benzen (10) ilave edildi. Oda sıcaklığında bir

gece karışmaya bırakıldı. Daha sonra reaksiyon durdurularak EtOAc ile ekstrakte edildi. Organik faz MgSO_4 üzerinden kurutulduktan sonra çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı %10 etilasetat/n-hekzandan elüe edildi. Ham ürünün NMR'ı alındı. %79 verimle 4-okso 4-fenilbutanal (**38**) bileşiği elde edildi.

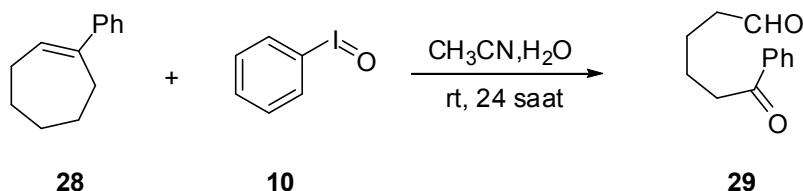
3.8.9. İyodosil Benzen (**10**) İle 1-Fenil Siklopenten (**39**)'in Oksidasyonu



Şekil 3.47. İyodosil Benzen (**10**) İle 1-Fenil Siklopenten (**39**)'in Oksidasyonu

1-Fenil siklopenten (**39**) bileşiği 50 mL'lik dibi yuvarlak bir balona alındı. Yaklaşık 10 mL asetonitril'de çözündü ve 2mL su ilave edildi. Manyetik karıştırıcıyla karıştırılan çözelti içerisine 1,1 ekivalent iyodosil benzen (**10**) ilave edildi. Oda sıcaklığında bir gece karışmaya bırakıldı. Daha sonra reaksiyon durdurularak EtOAc ile ekstrakte edildi. Organik faz MgSO_4 üzerinden kurutulduktan sonra çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı %10 etilasetat/n-hekzandan elüe edildi. Ham ürünün NMR'ı alındı. %80 verimle 5-okso 5-fenilpentanal (**40**) bileşiği elde edildi.

3.8.10. İyodosil Benzen (**10**) İle 1-Fenil siklohepten (**28**)'in Oksidasyonu



Şekil 3.48. İyodosil Benzen (**10**) İle 1-Fenil siklohepten (**28**)'in Oksidasyonu

1-Fenil siklohepten (**28**) bileşiği 50 mL’lik dibi yuvarlak bir balona alındı. Yaklaşık 10 mL asetonitril’de çözüdü ve 2 mL su ilave edildi. Manyetik karıştırıcıyla karıştırılan çözeltili içerisine 1,1 ekivalent iyodosil benzen (**10**) ilave edildi. Oda sıcaklığında bir gece karışmaya bırakıldı. Daha sonra reaksiyon durdurularak EtOAc ile ekstrakte edildi. Organik faz $MgSO_4$ üzerinden kurutulduktan sonra çözücü evaparatörde uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı %10 etilasetat/n-hekzandan elüe edildi. Ham ürünün NMR’ı alındı %72 verimle 7-okso 7-fenilheptanal (**29**) bileşiği elde edildi.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Saflaştırma

Deneylerde kullanılan bütün çözücü ve kimyasal maddelerin saflaştırma işlemleri literatürde açıklanan şekilde yapıldı (Perrin 1966).

4.2. Kromatografik Ayırmalar

4.2.1. Kolon Kromatografisi

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

4.2.2. İnce Tabaka Kromatografisi

Silika jel 60 HF₂₅₄₊₃₆₆ (preperatif) (Merck)

4.3. Spektrumlar

4.3.1. ¹H-NMR Spektrumları

¹H NMR Varian 60 MHz Spektrometre

¹H NMR Varian 200 MHz Spektrometre

4.3.2. ¹³C-NMR Spektrumları

¹³C NMR Varian 50 MHz Spektrometre

4.3.3. IR Spektrumu

Mattson 1000 FTIR Spektrometre

4.3.4. Polarimetre

ADP220 Bs Polarimeter

4.3.5 HPLC

Chiral Lyser

Spectrasystem SN4000

Spectrasystem UV1000

Spectrasystem P1000

Spectrasystem SCM1000

Daicel HPLC Column OD-H

4.4. Deneyler

4.4.1. 2,2'-Diamino – 1,1'-binaftil sentezi (DABN) (51) Sentezi

2 gr (0.04 mol) hidrazin monohidrat ve 11.53 gr (2 eq, 0.08 mol) β -naftol (**50**) termoliz tüpüne alındı. Sıcaklık 180°C ye ayarlandı ve 48 saat reaksiyon aynı şartlarda devam ettirildi. Daha sonra reaksiyon karışımının sıcaklığı 60°C'ye düşürüldü. İçerisine 20 mL %20 HCl -%80 CH₃OH'un sıcak çözeltisi ilave edildi, daha sonra üzerine HCl-CH₃OH çözelti miktarının 6 katı kadar (120 mL) dietileter ilave edildi. Karışım çökme tamamlanana kadar bekletilerek beyaz çökelek oluşturuldu. Çözücü kısmı adi süzgeç kağıdından süzülerek beyaz çökelek alındı ve çökelek 100 mL 1 M'lık derişik NaOH çözeltisi ve 2x200 mL etil asetatla ekstrakte edildi. Organik faz Na₂SO₄ üzerinden

kurutulduktan sonra organik faz evaporatörde uzaklaştırıldı. Ham ürünün ^1H -NMR spektrumundan %55 verimle 2,2'-Diamino-1,1'-binaftil sentezi (DABN) (**27**) sentezlendiği tespit edildi. Ham ürün %25 etil asetat/n-hekzanda silika jel kolonunda saflaştırıldı (**EK 1**).

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = 7.83 (m, 4 H), 7.25 (m, 8 H), 3.54 (bs, 4 H).

^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3 , ppm): δ =144.8, 135.8, 131.5, 130.5, 130.2, 128.9, 126.0, 124.5, 120.4, 114.6.

IR= 3460, 3369, 3198, 3051, 1622, 1509, 1474, 1431, 1382, 1348, 1282, 1265, 1210, 1146, 1113, 1024, 958, 925.

E.N.= 186-188°C

4.4.2. *N*-Asetil-1,1'-binaftil-2,2'-diamin (**52**) Sentezi

6 gr (0.035 mol) DABN (**51**) 250 mL'lik dibi yuvarlak balona alınarak 60 mL CH_2Cl_2 'de çözüldü. Üzerine 1.72 gr (0,8 eq, 0.28 mol) asetikanhidrit ve 1.27 gr (1 eq, 0.035 mol) asetik asit ilave edildi. Manyetik karıştırıcı ile karıştırılan balon tuz-buz banyosuna yerleştirildi. Bir gece karıştırılmaya bırakıldı. Daha sonra içerisine NaHCO_3 gaz çıkışı bitinceye kadar ilave edildi. 2x100 mL CH_2Cl_2 ile ekstrakte edildi. Na_2SO_4 üzerinden kurutulduktan sonra organik faz evaporatörde uzaklaştırıldı. Ham ürünün ^1H -NMR spektrumundan %75 verimle *N*-Asetil-1,1'-binaftil-2,2'-diamin (**52**) ve %25 verimle *N,N'*-diaseti-1,1'-binaftil-2,2'-diamin (**53**) bileşiklerinin olduğu gözlemlendi. Ham ürün %25 aseton-hekzan da monoasetat (**52**) (**EK 2**) ve diasetat (**53**) (**EK 3**) saflaştırıldı.

N-Asetil-1,1'-binaftil-2,2'-diamin (**52**) molekülü için;

¹H -NMR (200 MHz, CDCl₃, ppm): δ= 1.85 (s, 3H), 6.91-7.42 (m, 8H), 7.81-8.03 (m, 4H), 8.58 (d, 2H, *J*=9.0 Hz).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, ppm): δ=26.5, 112.5, 120.0, 123.0, 124.7, 125.6, 127.1, 127.2, 127.4, 127.6, 128.8, 129.1, 129.3, 130.2, 131.2, 132.3, 133.4, 134.4, 135.6, 137.2, 144.7, 170.6.

IR= 3400, 1675, 1595, 1500, 1445, 1270, 1040, 965, 670.

E.N.= 226-227°C

N,N'-diaseti-1,1'-binaftil-2,2'-diamin (**53**) molekülü için;

¹H -NMR (200 MHz, CDCl₃, ppm): δ= 1.82 (s, 3H), 7.00-7.50 (m, 6H), 7.92-8.06 (m, 4H), 8.32 (d, 2H, *J*=9.1 Hz).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, ppm): δ=25.8, 124.3, 124.8, 127.3, 127.6, 129.1, 130.3, 131.7, 133.5, 134.5, 136.9, 171.3.

IR= 3265, 3054, 1664, 1599, 1526, 1502, 1427, 1369, 1276, 1013, 817.

E.N.= 217-219°C

4.4.3. Diasetatın (**53**) hidroliz reaksiyonu

1 gr (0.027 mol) diasetat (**53**) 250 mL'lik dibi yuvarlak bir balona alındı. Manyetik karıştırıcı ile karıştırılan çözeltiye 83 mL etanol ve 30 mL 4N HCl ilave edildi. Çözelti

100°C sıcaklıkta 12 saat reflüks edildi. Reaksiyon durdurularak 2N NaOH ile pH'ı 7'ye ayarlandıktan sonra CH_2Cl_2 ile ekstrakte edildi. Organik faz MgSO_4 üzerinden kurutulduktan sonra çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Ham maddenin $^1\text{H-NMR}$ 'ından %65 verimle 0.502 gr 2,2'-Diamino – 1,1'-binaftil sentezi (DABN) (**51**) (**EK 1**) elde edildi

4.4.4. *N*-Asetil-1,1'-binaftil-2,2'-diamin'in Diazonyum Tuzuna Çevrilerek İyotlanması

İki boyunlu bir balona 38.3 mL H_2SO_4 koyuldu. Manyetik karıştırıcı ile karıştırılan çözelti tuz-buz banyosu ile -5 C'ye soğutuldu. İçerisine yavaşça 1,15 gr (0.017 mol) NaNO_2 ilave edildi. Karışım çözüldükten sonra oda sıcaklığına getirildi. Tekrar -5°C/-10°C arasına soğutulan çözelti içerisine 1 gr (0.03 mol) monoasetat (**52**) 6.8 mL piridinde çözülerek damıtma hunisiyle dikkatli bir şekilde 2-3 saat içinde damla damla ilave edildi. Bu süre içerisinde sıcaklığın -5°C'nin üstüne çıkmamasına dikkat edildi. 1 saat daha karışmaya bırakıldı. Daha sonra 1 mL su-buz lapası ilave edildi ve aynı şartlarda 2 saat daha karıştırıldı. Daha sonra 1 gr (0.017 mol) üre 30 mL suda çözülüp damla damla ilave edildi. Gaz çıkışı bitene kadar 30 dakika bekletildi. Üzerine 4.49 gr (0.01 mol) HgI_2 ve 4.97 gr (0.03 mol) KI'nın 10 mL sulu çözeltisi buz banyosunda soğutularak ilave edildi. Kahverengi renk oluşuncaya kadar karıştırıldı. Reaksiyon durdurularak süzgeç kağıdın'dan süzüldü ve katı kısım bir gece -30°C de saklandı. Nuçe erlenine süzüntüdeki katı kısım yerleştirildi. Üzerine eter ilave edilerek su vakumunda süzüldü. Organik faz sodyumbisülfid çözeltisiyle ekstrakte edildi. Organik faz Na_2SO_4 üzerinden kurutulduktan sonra çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. $^1\text{H-NMR}$ spektrumundan %65 oranında **54** nolu molekülün oluştuğu gözlemlendi (**EK 4**).

4.4.5. 2-Asetamido-1,1-Binaftil (**55**) Sentezi

1 gr (0.03 mol) monoasetat (**52**) 100 mL 5 N'lik HCl'de çözüldü ve 210 mg NaNO_2 'in 18 mL sudaki çözeltisi karışıma damla damla eklendi. Manyetik karıştırıcı ile

karıştırılan çözeltiye 50 mL (%48'lik) hipofosforik asit 50 mL suda seyreltilerek eklendi. Ardından +5°C'de bir gece karışmaya bırakıldı. Daha sonra çözelti 2x100 mL benzenle ekstrakte edildi ve sonra 2x100 mL % 5'lik NaOH ve daha sonrada 2x100 mL %5'lik HCl ile yıkandı. Son olarakta 3x100 mL su ile ekstrakte edilen organik faz Na₂SO₄ üzerinden kurutulduktan sonra çözücü evaporatör de uzaklaştırıldı. ¹H-NMR spektrumundan 2-asetamido-1,1-binaftil (**55**) molekülünün %75 verimle sentezlendiği belirlendi (**EK 8**).

4.4.6. DABN'nin (**51**) Desimetrizasyon Reaksiyonu

0,807 gr (0.035 mol) *d*-kamforsülfonik asit (**13**) dibi yuvarlak 2 boyunlu balona yerleştirildi. Manyetik karıştırıcı ile karıştırılan balonun bir boynundan Argon gazı verilirken diğer boyunu septumla kapatıldı. Degaze edilmiş 10 mL etanol şırıngayla ilave edildi. Sıcaklığı 60°C'ye getirildikten sonra *d*-kamforsülfonik asit'in çözünmesi beklendi. Oda sıcaklığına geldiğinde üzerine bir iki damla degaze su ilave edildi. Degaze edilmiş CH₂Cl₂'de 1gr (0,006 mol) DABN (**51**) çözüldü. Damlatma hunisiyle damla damla balona ilave edildi. Reaksiyon bir gece karışmaya bırakıldı. Ardından çözücü evaporatörde uzaklaştırılarak kalan tuz 5N'lik NaOH çözeltisi ile pH'sı 7'ye ayarlandı ve 2x50 mL CH₂Cl₂ ile ekstrakte edildi. Organik faz Na₂SO₄ ile kurutuldu ve çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. %80 verimle (+)-DABN (**51a**) sentezlendi. Ham ürün %25 etil asetat/n-hekzan çözücü karışımında silikajel kolonda saflaştırıldı.

¹H -NMR (200 MHz, CDCl₃, ppm): δ= 7.83 (m, 4 H), 7.25 (m, 8 H), 3.54 (bs, 4 H).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, ppm): δ=144.8, 135.8, 131.5, 130.5, 128.9, 126.0, 124.5, 120.4, 114.6.

IR= 3460, 3369, 3198, 3051, 1622, 1509, 1474, 1431, 1382, 1348, 1282, 1265, 1210, 1146, 1113, 1024, 958, 925.

E.N.= 186-188°C

4.4.7. (+)-*N*-Asetil-1,1'-binaftil-2,2'-diamin (**52a**) Sentezi

6 gr (0.035 mol) *R*-(+)-DABN (**51a**) 250 mL'lik dibi yuvarlak balon alınarak 60 mL CH₂Cl₂'de çözüldü. Üzerine 1.72 gr (0.8 eq, 0.28 mol) Ac₂O ve 1,27 gr (1 eq, 0.035 mol) AcOH ilave edildi. Manyetik karıştırıcı ile karıştırılan balon tuz-buz banyosuna yerleştirildi. Bir gece karıştırılmaya bırakıldı. Daha sonra içerisine NaHCO₃ gaz çıkışı bitinceye kadar ilave edildi. 2x100 mL CH₂Cl₂ ile ekstrakte edildi. Na₂SO₄ üzerinden kurutulduktan sonra organik faz evaporatörde uzaklaştırıldı. Ham ürünün ¹H-NMR spektrumundan %75 verimle (+)-*N*-Asetil-1,1'-binaftil-2,2'-diamin (**52a**) ve %25 verimle (+)-*N,N'*-diaseti-1,1'-binaftil-2,2'-diamin (**53a**) bileşiklerinin oluştuğu gözlemlendi. Ham ürün %25 aseton-hekzan da monoasetat (**52a**) ve diasetat (**53a**) karışımı saflaştırıldı.

(+)-*N*-Asetil-1,1'-binaftil-2,2'-diamin (**52a**) molekülü için;

Yapının ¹H-NMR spektrumu yapı ile uyum içerisindedir, aromatik protonlardan asetamit grubuna komşu protonlar 8.58 ppm'de dublet (2 H, *J*=9.0 Hz), diğer aromatik protonlarda 7.81-8.03 ppm aralığında multipler (4H) ve 6.91-7.42 ppm aralığında multipler (8H) şeklinde rezonans olurken asetamit grubunun metil protonları da 1.85 ppm'de singlet şeklinde rezonans olmuşlardır. ¹³C-NMR spektrumunda ise aromatik karbonlar 112.5, 120.0, 123.0, 124.7, 125.6, 127.1, 127.2, 127.4, 127.6, 128.8, 129.1, 129.3, 130.2, 131.2, 132.3, 133.4, 134.4, 135.6, 137.2, 144.7 ppm'de, karbonil karbonu 170.6 ppm'de ve metil karbonu da 26.51 ppm'de rezonans olmuşlardır.

¹H -NMR (200 MHz, CDCl₃, ppm): δ= 1.85 (s, 3H), 6.91-7.42 (m, 8H), 7.81-8.03 (m, 4H), 8.58 (d, 2H, *J*=9.0 Hz).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, ppm): δ =26.51, 112.5, 120.0, 123.0, 124.7, 125.6, 127.1, 127.2, 127.4, 127.6, 128.8, 129.1, 129.3, 130.2, 131.2, 132.3, 133.4, 134.4, 135.6, 137.2, 144.7, 170.6.

IR= 3400, 1675, 1595, 1500, 1445, 1270, 1040, 965, 670.

E.N.= 226-227°C

(+)-*N,N'*-diaseti-1,1'-binaftil-2,2'-diamin (**53a**) molekülü için;

Yapının ¹H-NMR spektrumu yapı ile uyum içerisindedir, aromatik protonlardan asetamit grubuna komşu protonlar 8.32 ppm'de dublet (2 H, *J*=9.0 Hz), diğer aromatik protonlarda 7.92-8.06 ppm aralığında multiplet (4H) ve 7.00-7.50 ppm aralığında multiplet (6H) şeklinde rezonans olurken asetamit gruplarının metil protonları da 1.82 ppm'de singlet şeklinde rezonans olmuşlardır. ¹³C-NMR spektrumunda ise aromatik karbonlar δ =124.3, 124.8, 127.3, 127.6, 129.1, 130.3, 131.7, 133.5, 134.5, 136.9 ppm'de, karbonil karbonları 170.6 ppm'de ve metil karbonları da 26.51 ppm'de rezonans olmuşlardır.

¹H -NMR (200 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 1.82 (s, 3H), 7.00-7.50 (m, 6H), 7.92-8.06 (m, 4H), 8.32 (d, 2H, *J*=9.1 Hz).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 25.8, 124.3, 124.8, 127.3, 127.6, 129.1, 130.3, 131.7, 133.5, 134.5, 136.9, 171.3.

IR= 3265, 3054, 1664, 1599, 1526, 1502, 1427, 1369, 1276, 1013, 817.

E.N.= 217-219°C

4.4.8. Binaftil Monoasetamido Monoamino Binaftil (52)'in Diazonyum Tuzuna Çevrilerek İndirgenmesi

1 g (3 mmol) Binaftil monoasetamido monoamino binaftil (**52**) molekülü 5N'lik 100 mL HCl çözeltisinde çözülerek oda sıcaklığında, üzerine 210 mg (3 mmol) NaNO₂'in 18 mL sudaki çözeltisi ilave edildi. Manyetik olarak karıştırılan karışıma 200 mL %24'lük HPO₂ çözeltisi damla damla ilave edildi. Ardından yine bu sıcaklıkta 1 gece daha karıştırılan reaksiyon karışımı 2x100 benzenle ekstrakte edildi. Ayrılan benzen fazı %5'lik 2x100 NaOH çözeltisi ile, ardından %5'lik 2x100 HCl çözeltisi ile yıkandı ve son olarak 3x100 mL su ile yıkandı. MgSO₄ üzerinden kurutulan organik fazın çözücüsü evaporatörde uzaklaştırıldı. Ham ürünün ¹H-NMR spektrumundan %67 verimle binaftil mono asetamido (**55**) molekülünün sentezlendiği gözlemlendi. Ham ürün %25 EtOAc-Hekzan çözelti karışımında silikajel kolonda saflaştırıldı.

Aynı deneysel prosedür kiral **52a** molekülüne uygulanarak **55a** nolu mono asetamido molekülü elde edildi (**EK 8**). Molekülün çevirme açısı [α]_D²⁵ = +113 (c 0.5, CHCl₃) olarak belirlendi.

¹H -NMR (200 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 8.6-6.87 (m, 13H), 1.78 (s, 3H).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 170.3, 138.1, 136.2, 135.2, 134.4, 133.0, 131.1, 130.9, 130.7, 130.5, 129.9, 128.9, 128.6, 128.4, 127.9, 127.8, 127.6, 126.9, 123.0, 26.3.

4.4.9. Binaftil Monoasetamid 55'nin Hidrolizi

1 gram (0,0032 mol) binaftil monoasetamid (**55**) 250 mL'lik dibi yuvarlak bir balona alındı. Manyetik karıştırıcı ile karıştırılan çözeltiye 83 mL etanol ve 30 mL 4N HCl ilave edildi. Çözelti 100°C sıcaklıkta 12 saat reflükse bırakıldı. Reaksiyon durdurularak oda sıcaklığına gelmesi beklendi. Daha sonra çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. 2 N'lik

NaOH çözeltisi ile pH=7'ye ayarlandıktan sonra CH₂Cl₂ ile ekstrakte edildi. Organik faz MgSO₄ üzerinden kurutulduktan sonra çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Ham ürünün ¹H-NMR spektrumundan %80 verimle 0.691 gram (**56**) molekülünün oluştuğu gözlemlendi.

Aynı deneysel prosedür kiral (**55a**) mono asetamido molekülüne uygulanarak (**56a**) nolu mono amino molekülü elde edildi (**EK 5**). Molekülün çevirme açısı [α]_D²⁵=+127 (c 0.5, CHCl₃) olarak belirlendi.

¹H -NMR (200 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 8.8-6.89 (m, 13H), 3.78 (s, 2H, NH₂).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 144.8, 137.1, 135.9, 134.5, 133.4, 132.3, 131.2, 130.2, 129.3, 128.8, 127.5, 127.1, 125.6, 124.7, 123.1, 120.1, 112.5.

4.4.9.a. Binaftil Monoamin 56'ye İyot Takılması (1.Yöntem)

1 gram (0.0037 mol) binaftil monoamin (**56**) 50 mL'lik dibi yuvarlak bir balona alındı ve yaklaşık 15 mL CH₂Cl₂ de çözüldü. Balon tuz-buz banyosuna yerleştirilerek 1,41 mL HCl 3 mL suda seyreltilerek içerisine verildi. Daha sonra karışıma 1 gr buz parçası atıldı. 0.229 gr (0.0033 mol) NaNO₂ 3 mL suda çözünerek azot gazı ile degaze edildikten sonra karışıma ilave edildi. 15 dk beklendikten sonra 1,69 gr (0,032 mol) KI 3 mL suda çözülerek azot gazı ile degaze edildikten sonra karışıma yavaş bir şekilde ilave edildi. karışım bir gece karıştırılmaya bırakıldı. Daha sonra %10'luk NaOH çözeltisi ile ekstrakte edilip daha sonra tekrar %5'lik sodyum bisülfid çözeltisi ile ekstrakte edildi. Organik faz MgSO₄ üzerinden kurutulduktan sonra çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Ham ürünün NMR'ında reaksiyonun gerçekleştiği gözlemlendi ayrıca iyot'un varlığı kütle spektrumuyla belirlendi. %78 verimle 1.14 gr ile (**33**) nolu bileşik elde edildi.

Aynı deneysel prosedür kiral (**56a**) molekülüne uygulanarak (**57**) nolu binaftil mono iyodo molekülü elde edildi. Molekül rasemik olduğu belirlendi.

¹H -NMR (200 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 8.21-7.27 (m, 13H).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 144.9, 143.0, 137.8, 135.8, 134.9, 131.4, 130.5, 130.3, 130.1, 130.0, 129.4, 129.0, 128.7, 128.5, 128.4, 128.2, 127.8, 127.7, 127.5.

4.4.9.b. Binaftil Monoamin (**56**)’ye İyot Takılması (2.Yöntem)

1 gram (0.0037 mol) binaftil monoamin (**56**) 50 mL’lik dibi yuvarlak bir balona alındı ve 15 mL piridinde çözüldü. Balon tuz-buz banyosuna yerleştirilerek 1.41 mL HCl 3 mL suda seyreltilerek içerisine verildi. Daha sonra karışıma 1 gr buz parçası atıldı. 0.229 gr (0.0033 mol) NaNO₂ 3 mL suda çözünerek azot gazı ile degaze edildikten sonra karışıma ilave edildi. 15 dk beklendikten sonra 1.69 gr (0.032 mol) KI 3 mL suda çözülerek azot gazı ile degaze edildikten sonra karışıma yavaş bir şekilde ilave edildi. karışım bir gece karıştırılmaya bırakıldı. Daha sonra %10’luk NaOH çözeltisi ile ekstrakte edilip daha sonra tekrar %5’lik sodyum bisülfite çözeltisi ile ekstrakte edildi. Organik faz MgSO₄ üzerinden kurutulduktan sonra çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Ham ürünün NMR spektrumundan %11 verimle reaksiyonun gerçekleştiği gözlemlendi.

4.4.9.c. Binaftil Monoamin (**56**)’ye İyot Takılması (3.Yöntem)

0.2 gr (0.00075 mol) binaftil monoamin (**56**) 50 mL’lik dibi yuvarlak bi balona alındı ve yaklaşık 15 mL piridinde çözüldü. 0.090 mL sülfirik asit 2 mL suda seyreltilerek karışıma eklendi. İçerisine 1 gr buz atıldı ve balon tuz-buz banyosuna yerleştirilerek sıcaklığı 0 °C ye getirildi. 20 dk beklendikten sonra içerisine 0.054 gr (0.00083 mol) NaNO₂ 3 mL suda çözünerek karışıma eklendi. Karışıma tekrar 0,028 mL sülfirik asit 1 mL suda seyreltilip ilave edildi. 0.15 gr (0.0003 mol) KI 3 mL suda çözünüp bu solüsyon soğutulduktan sonra karışıma eklendi. Birkaç dk beklendikten sonra 1 gr bronz

bakır eklendi. Daha sonra sıcaklığı 75-80°C ye getirilerek bir gece reflükse bırakıldı. Reaksiyon durdurularak oda sıcaklığına getirildi. Karışım CH₂Cl₂ ve tiyosülfat çözeltisi ile yıkandı. Organik faz MgSO₄ üzerinden kurutulduktan sonra çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Ham ürünün NMR'ında reaksiyonun gerçekleşmediği gözlemlendi.

4.4.9.d. Binaftil Monoamin (56)'ye İyot Takılması (4.Yöntem)

0.2 gr (0.00075 mol) binaftil monoamin (**56**) 50 mL'lik dibi yuvarlak bi balona alındı ve yaklaşık 15 mL piridinde çözüldü. 0.395 gr (0.0040 mol) HCl 2 mL suda seyreltilip karışıma ilave edildi. Balon tuz-buz banyosuna konularak sıcaklığı 0°C ye getirildi. 0.054 gr (0.00078 mol) NaNO₂ 3 mL suda çözünüp karıştırılmaya bırakıldı. Daha sonra sıcaklığı 75-80°C ye getirilerek bir gece reflükse bırakıldı. Daha sonra CH₂Cl₂ ve NaOH çözeltisi ile yıkandı. Organik faz MgSO₄ üzerinden kurutulduktan sonra çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Ham ürünün NMR'ında reaksiyonun gerçekleşmediği gözlemlendi.

4.4.10. Binaftil Mono İyot (57)'in NaBO₃ ile Oksidasyonu

0.5 gr (0.126 mmol) binaftil monoiyot (**57**) 50 mL'lik dibi yuvarlak bir balona alındı ve yaklaşık 30 mL asetik asitte çözüldü. İçerisine 0.48 gr (0.0031 mol) NaBO₃ eklendi. Balon tuz-buz banyosuna alınarak sıcaklığı 0°C ye getirildi ve bir gece karışmaya bırakıldı. Daha sonra reaksiyon durdurularak çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Katı madde su ile yıkanarak kurutuldu. Ham ürünün NMR'ında reaksiyonun gerçekleştiği gözlemlendi. %85 verimle 0.55 gr (**58**) molekülü elde edildi (**EK 10**).

¹H –NMR ve ¹³C-NMR spektrumları literatür ile uyum içerisindedir.

¹H -NMR (200 MHz, CDCl₃, ppm): δ= 8.13-7.19 (m, 13H).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, ppm): δ =127.7, 127.9, 128.1, 128.2, 128.4, 128.5, 128.7, 128.9, 129.4, 129.5, 129.9, 130.1, 130.3, 130.4, 130.5, 131.3, 132.3, 134.9, 137.7, 142.9.

4.4.11. Siklohekzen (30)'in İyodosil Binaftil (58)'le Reaksiyonu

0.5 g (0,00610 mol) siklohekzen (30) 50 mL'lik dibi yuvarlak bir balona alındı. Yaklaşık 20 mL asetonitril'de çözündü. Manyetik karıştırıcıyla karıştırılan çözelti içerisine 1,1 ekivalent 2.75 g (0.00671 mol) (58) iyodosil binaftil ilave edildi. Oda sıcaklığında bir gece karışmaya bırakıldı. Daha sonra reaksiyon durdurularak çözücüsü evaporatörde uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı %20 dietileter/n-hekzandan elüe edildi. Ham ürünün NMR'ı alındı %79 verimle 0.55 g siklohekzen-hidroperoksit (31) elde edildi (EK 18).

¹H –NMR ve ¹³C-NMR spektrumları literatür ile uyum içerisindedir.

¹H -NMR (200 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 1.22-2.14 (6H), 4.50 (1H), 5.75 (1H), 6.03 (1H), 7.96 (1H).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, ppm): δ =20.4, 27.3, 28.4, 80.4, 126.1, 135.3.

IR (CHCl₃, cm⁻¹): 3385, 2925, 2854, 1730, 1462, 1275.

4.4.12. Siklohekzen'in İyodosil Binaftil'le radikal söndürücü kullanarak Sentez Reaksiyonu

0.5 g (0.00610 mol) siklohekzen (30) 50 mL'lik dibi yuvarlak bir balona alındı. Yaklaşık 20 mL asetonitril'de çözündü. Manyetik karıştırıcıyla karıştırılan çözelti içerisine 1.1 ekivalent 2.75 g (0.00671 mol) iyodosil binaftil (58) ilave edildi. Daha

sonra içerisine ekivalent miktarda triisopropil fenol ilave edildi. Oda sıcaklığında bir gece karışmaya bırakıldı. Daha sonra reaksiyon durdurularak çözücüsü evaporatörde uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımının NMR'ında reaksiyonun oluşmadığı gözlemlendi.

4.4.13. 3-Hidroperoksit-1-Siklohekzen (31)'in Rejenerasyon ile Sentezi:

0.2 gr (0.0024 mol) siklohekzen (30) bileşigi 50 mL'lik dibi yuvarlak bir balona alınarak yaklaşık 20 mL CH₂Cl₂ de özündü. Reaksiyon karışımı manyetik karıştırıcıda karıştırılırken katalitik miktarda iyot binaftil (57) ilave edildi. Daha sonra üzerine 1.5 mL asetik asit ve katalitik miktarda NaBO₃ ilave edilerek 48 saat oda sıcaklığında karıştırılmaya bırakıldı. Ardından reaksiyon karışımı durdurularak ekstrakte edilip, Na₂SO₄ üzerinden kurutularak, organik faz çözücüsü evaporatörde uzaklaştırıldı. Ham ürünün NMR'ında reaksiyonun gerçekleştiğı gözlemlendi (EK 18).

¹H –NMR ve ¹³C-NMR spektrumları literatür ile uyum içerisindedir.

¹H -NMR (200 MHz, CDCl₃, ppm): δ= 1.22-2.14 (6H), 4.50 (1H), 5.75 (1H), 6.03 (1H), 7.96 (1H).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, ppm): δ= 20.4, 27.3, 28.4, 80.4, 126.1, 135.3.

IR (CHCl₃, cm⁻¹): 2920, 2853, 1716, 1681, 1447, 1272, 1256, 750.

4.4.14. Siklopenten (45)'in İyodosil Binaftil (58)'le Reaksiyonu

0.5 gr (0.00735 mol) siklopenten (45) 50 mL'lik dibi yuvarlak bir balona alındı. Yaklaşık 20 mL asetonitril'de özündü. Manyetik karıştırıcıyla karıştırılan çözelti içerisine 1.1 ekivalent 3.32 g (0.00808 mol) iyodosil binaftil (58) ilave edildi. Oda sıcaklığında bir gece karışmaya bırakıldı. Daha sonra reaksiyon durdurularak çözücüsü

evaporatörde uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı %20 dietileter/n-hekzandan elüe edildi. Ham ürünün NMR'ı alındı %81 verimle 0.58 g siklopenten-hidroperoksit (**68**) elde edildi (**EK 19**).

^1H –NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları literatür ile uyum içerisindedir.

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = 1.33-2.45 (4H), 5.15 (1H), 5.82 (1H), 6.15 (1H), 7.78 (1H).

^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3 , ppm): δ =29.9, 33.2, 92.9, 130.2, 141.0.

IR (CHCl_3 , cm^{-1}): 3395, 2931, 2858, 1710, 1664, 1452, 1359, 1282, 1038.

4.4.15. 3-Hidroperoksit-1-Siklopenten (**68**)'in Rejenerasyon ile Sentezi:

0.2 gr (0.0029 mol) siklopenten (**45**) bileşiği 50 mL'lik dibi yuvarlak bir balona alınarak yaklaşık 20 mL CH_2Cl_2 de çözündü. Manyetik karıştırıcıda karıştırılırken katalitik miktarda iyot binaftil (**57**) ilave edildi. Daha sonra üzerine 1.5 mL asetik asit ve katalitik miktarda NaBO_3 ilave edilerek, reaksiyon karışımı 48 saat oda sıcaklığında karıştırılmaya bırakıldı. Daha sonra reaksiyon karışımı durdurularak ekstrakte edilip Na_2SO_4 üzerinden kurutularak, organik faz çözücüsü evaporatörde uzaklaştırıldı. Ham ürünün NMR'ında reaksiyonun gerçekleştiği gözlemlendi (**EK 19**).

^1H –NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları literatür ile uyum içerisindedir.

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = 1.33-2.45 (4H), 5.15 (1H), 5.82 (1H), 6.15 (1H), 7.78 (1H).

^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3 , ppm): δ =29.9, 33.2, 92.9, 130.2, 141.0.

IR (CHCl₃, cm⁻¹): 3395, 2931, 2858, 1710, 1664, 1452, 1359, 1282, 1038.

4.4.16. Siklohepten (28)'in İyodosil Binaftil (58)'le Reaksiyonu

0.5 g (0.00454 mol) siklohepten (**28**) 50 mL'lik dibi yuvarlak bir balona alındı. Yaklaşık 20 mL asetonitril'de çözüldü. Manyetik karıştırıcıyla karıştırılan çözelti içerisine 1,1 ekivalent 2.05 g (0.00499 mol) iyodosil binaftil (**58**) ilave edildi. Oda sıcaklığında bir gece karışmaya bırakıldı. Daha sonra reaksiyon durdurularak çözücüsü evaporatörde uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı %20 dietileter/n-hekzandan elüe edildi. Ham ürünün NMR'ı alındı %70 verimle 0.45 g siklohepten-hidroperoksit (**29**) elde edildi (**EK 20**).

¹H –NMR ve ¹³C-NMR spektrumları literatür ile uyum içerisindedir.

¹H -NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ= 1.32-2.20 (8H), 4.61 (m, 1H), 5.85 (m, 2H), 8.82 (bs, 1H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ= 26.7, 26.8, 28.7, 30.1, 85.4, 132.0, 132.7.

IR (CHCl₃, cm⁻¹): 3369, 2928, 2856, 1650, 1446, 1396, 1123.

4.4.17. 4-Metilsiklohekzen-3-on (46)'un İyodosil Binaftil (58)'le Reaksiyonu

0.5 g (0,00454 mol) metilketon (**46**) 50 mL'lik dibi yuvarlak bir balona alındı. Yaklaşık 20 mL asetonitril'de çözüldü. Manyetik karıştırıcıyla karıştırılan çözelti içerisine 1,1 ekivalent 2.05 g (0.00499 mol) iyodosil binaftil (**58**) ilave edildi. Oda sıcaklığında bir gece karışmaya bırakıldı. Daha sonra reaksiyon durdurularak çözücüsü evaporatörde uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı %20 dietileter/n-hekzandan elüe edildi. Ham ürünün NMR'ı alındı %62 verimle 0.43 g metilketon-hidroperoksit (**69**) elde edildi (**EK 21**).

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = 1.20-2.69 (7H), 6.01 (1H), 6.63 (1H).

^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3 , ppm): δ =24.4, 33.7, 36.6, 81.8, 132.2, 153.5, 201.1.

IR (CHCl_3 , cm^{-1}): 3417, 2928, 2854, 1725, 1680, 1448, 1140.

4.4.18. Fenil-1-siklohekzen (32)'in İyodosil Binaftil (58)'le Reaksiyonu

0.5 g (0.0031 mol) fenil-1-siklohekzen (32) bileşiği 50 mL'lik dibi yuvarlak bir balona alındı. Yaklaşık 10 mL asetonitril'de çözüldü ve 2mL su ilave edildi. Manyetik karıştırıcıyla karıştırılan çözelti içerisine 1,1 ekivalent 0.766 g (0.034 mol) iyodosil binaftil (58) ilave edildi. Oda sıcaklığında bir gece karışmaya bırakıldı. Daha sonra reaksiyon durdurularak EtOAc ile ekstrakte edildi. Organik faz MgSO_4 üzerinden kurutulduktan sonra çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı %10 etilasetat/n-hekzandan elüe edildi. Ham ürünün NMR'ı alındı %74 verimle 0.444 g 5-okso-6-fenilhekzanal (33) bileşiği elde edildi (EK 22).

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = 1.70-1.75 (m, 4H), 2.48-2.45 (m, 2H), 2.96 (t, J = 6.8 Hz, 2H), 7.44-7.43 (m, 2H), 7.52 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 7.91-7.93 (m, 2H), 9.74 (t, J = 1.6 Hz, 1H).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3 , ppm): δ =23.8, 28.3, 37.5, 38.4, 126.3, 128.2, 128.6, 128.8, 133.3, 200.5, 202.4.

IR (CHCl_3 , cm^{-1}): 2920, 2853, 1716, 1681, 1447, 1272, 1256, 750.

4.4.19. Anetol (41) 'un İyodosil Binaftil (58) 'le Reaksiyonu

0.5 g (0.0033 mol) anetol (41) bileşiği 50 mL'lik dibi yuvarlak bir balona alındı. Yaklaşık 10 mL asetonitril'de çözüldü ve 2mL su ilave edildi. Manyetik karıştırıcıyla karıştırılan çözelti içerisine 1,1 ekivalent 0.817 g (0.0037 mol) iyodosil binaftil (58) ilave edildi. Oda sıcaklığında bir gece karışmaya bırakıldı. Daha sonra reaksiyon durdurularak EtOAc ile ekstrakte edildi. Organik faz $MgSO_4$ üzerinden kurutulduktan sonra çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı %10 etilasetat/n-hekzandan elüe edildi. Ham ürünün NMR'ı alındı %76 verimle 0.329 g *p*-anisaldenit (42) bileşiği elde edildi (EK 23).

^1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ = 3.87 (s, 3H), 6.97 (AA'BB' sistemi BB' kısmı, dd, 2H, $J_{AA'}$ =6.84, 2.07 Hz), 7.82 (AA'BB' sistemi AA' kısmı, dd, 2H, $J_{BB'}$ =8.75, 2.50 Hz), 9.87 (s, 1H).

^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ = 57.5, 116.3 (2C), 133.9 (2C), 192.5.

IR ($CHCl_3$, cm^{-1}): 2936, 2840, 2739, 1683, 1600, 1511, 1260, 1160, 1026, 833.

4.4.20. Alil Benzen (47)'in İyodosil Binaftil (58) 'le Reaksiyon

0.5 g (0.0042 mol) alil benzen (47) bileşiği 50 mL'lik dibi yuvarlak bir balona alındı. Yaklaşık 10 mL asetonitril'de çözüldü ve 2mL su ilave edildi. Manyetik karıştırıcıyla karıştırılan çözelti içerisine 1.1 ekivalent 1.025 g (0.0046 mol) iyodosil binaftil (58) ilave edildi. Oda sıcaklığında bir gece karışmaya bırakıldı. Daha sonra reaksiyon durdurularak EtOAc ile ekstrakte edildi. Organik faz $MgSO_4$ üzerinden kurutulduktan sonra çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı %10 etilasetat/n-hekzandan elüe edildi. Ham ürünün NMR'ı alındı %72 verimle 0.402 g (*E*)-cinnamaldehit (44) bileşiği elde edildi (EK 24).

¹H -NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 6.73 (dd, J =15.73, 7.68 Hz, 1H), 7.43-7.59 (m, 6H), 9.71 (d, J =7.68 Hz, 1H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 128.7, 128.9, 129.2, 129.3, 129.4, 131.5, 134.2, 152.9, 193.9.

4.4.21. 1-Fenil Siklobüten (48) 'in İyodosil Binaftil (58) 'le Reaksiyonu

0.5 g (0.0038 mol) fenil siklobüten (**48**) bileşiği 50 mL'lik dibi yuvarlak bir balona alındı. Yaklaşık 10 mL asetonitril'de çözündü ve 2mL su ilave edildi. Manyetik karıştırıcıyla karıştırılan çözelti içerisine 1.1 ekivalent 0.930 g (0.042 mol) iyodosil binaftil (**58**) ilave edildi. Oda sıcaklığında bir gece karışmaya bırakıldı. Daha sonra reaksiyon durdurularak EtOAc ile ekstrakte edildi. Organik faz MgSO₄ üzerinden kurutulduktan sonra çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı %10 etilasetat/n-hekzandan elüe edildi. Ham ürünün NMR'ı alındı. %78 verimle (**38**) bileşiği elde edildi (**EK 25**).

¹H -NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 2.91 (m, 2H), 3.3 (m, 2H), 7.43-7.58 (m, 3H), 7.96 (m, 1H), 9.88 (s, 1H).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 31.2, 37.8, 128.3, 128.6, 128.8, 128.9, 133.3, 133.5, 198.0, 200.8.

IR (CHCl₃, cm⁻¹): 2934, 1720, 1685, 1580, 1324, 1240.

4.4.22. Fenil siklopenten (39) 'in İyodosil Binaftil (58) 'le Reaksiyonu

0.5 g (0.0033 mol) fenil siklopenten (**39**) bileşiği 50 mL'lik dibi yuvarlak bir balona alındı. Yaklaşık 10 mL asetonitril'de çözündü ve 2mL su ilave edildi. Manyetik

karıştırıcıyla karıştırılan çözelti içerisine 1.1 ekivalent 0.817 g (0.037 mol) iyodosil binaftil (**58**) ilave edildi. Oda sıcaklığında bir gece karışmaya bırakıldı. Daha sonra reaksiyon durdurularak EtOAc ile ekstrakte edildi. Organik faz $MgSO_4$ üzerinden kurutulduktan sonra çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı %10 etilasetat/n-hekzandan elüe edildi. Ham ürünün NMR'ı alındı. %78 verimle (**40**) bileşiği elde edildi (**EK 26**).

^1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ = 2.06 (m, 2H), 2.59 (m, 2H), 3.05 (m, 2H), 7.42-7.96 (m, 5H), 9.8 (s, 1H).

^{13}C -NMR (50 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ =30.4, 37.5, 43.3, 128.2, 128.6, 128.9, 129.1, 130.0, 202.1.

IR ($CHCl_3$, cm^{-1}): 2918, 2851, 1714, 1683, 1594, 1446, 1272, 1255.

4.4.23. 1-Fenil siklohepten (**49**)'in İyodosil Binaftil (**58**) 'le Reaksiyonu

0.5 g (0.0034 mol) fenil siklopenten (**49**) bileşiği 50 mL'lik dibi yuvarlak bir balona alındı. Yaklaşık 10 mL asetonitril'de çözündü ve 2mL su ilave edildi. Manyetik karıştırıcıyla karıştırılan çözelti içerisine 1,1 ekivalent 0.840 g (0.0038 mol) iyodosil binaftil (**58**) ilave edildi. Oda sıcaklığında bir gece karışmaya bırakıldı. Daha sonra reaksiyon durdurularak EtOAc ile ekstrakte edildi. Organik faz $MgSO_4$ üzerinden kurutulduktan sonra çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı %10 etilasetat/n-hekzandan elüe edildi. Ham ürünün NMR'ı alındı %72 verimle (**70**) bileşiği elde edildi (**EK 27**).

^1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ = 1.4-1.8 (m, 6H), 2.45 (m, 2H), 2.95 (m, 2H), 7.2-7.98 (m, 5H), 9.78 (s, 1H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ =21.8, 23.9, 27.8, 38.2, 43.7, 128.1, 128.6, 133.0, 200.1, 201.6.

IR (CHCl₃, cm⁻¹): 2934, 1720, 1685, 1580, 1324, 1240, 1212.

4.4.24. Siklohekzen (30)'in İyodosil Benzen (10)'le Reaksiyonu

0.5 g (0.00610 mol) siklohekzen (**30**) 50 mL'lik dibi yuvarlak bir balona alındı. Yaklaşık 20 mL asetonitril'de çözündü. Manyetik karıştırıcıyla karıştırılan çözelti içerisine 1,1 ekivalent 2.75 g (0.00671 mol) (**10**) iyodosil benzen ilave edildi. Oda sıcaklığında bir gece karışmaya bırakıldı. Daha sonra reaksiyon durdurularak çözücüsü evaporatörde uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı %20 dietileter/n-hekzandan elüe edildi. Ham ürünün NMR'ı alındı %79 verimle 0.55 g siklohekzen-hidroperoksit (**31**) elde edildi (**EK 18**).

¹H -NMR ve ¹³C-NMR spektrumları literatür ile uyum içerisindedir.

¹H -NMR (200 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 1.22-2.14 (6H), 4.50 (1H), 5.75 (1H), 6.03 (1H), 7.96 (1H).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, ppm): δ =20.4, 27.3, 28.4, 80.4, 126.1, 135.3.

IR (CHCl₃, cm⁻¹): 3385, 2925, 2854, 1730, 1462, 1275.

4.4.25. 3-Hidroperoksit-1-Siklohekzen (31)'in Rejenerasyon ile Sentezi

0.2 gr (0.0024 mol) siklohekzen (**30**) bileşiği 50 mL'lik dibi yuvarlak bir balona alınarak yaklaşık 20 mL CH₂Cl₂ de çözündü. Reaksiyon karışımı manyetik karıştırıcıda karıştırılırken katalitik miktarda iyot benzen ilave edildi. Daha sonra üzerine 1.5 mL

asetik asit ve katalitik miktarda NaBO_3 ilave edilerek 48 saat oda sıcaklığında karıştırılmaya bırakıldı. Ardından reaksiyon karışımı durdurularak ekstrakte edilip, Na_2SO_4 üzerinden kurutularak, organik faz çözücüsü evaporatörde uzaklaştırıldı. Ham ürünün NMR'ında reaksiyonun gerçekleştiği gözlemlendi (**EK 18**).

^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları literatür ile uyum içerisindedir.

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = 1.22-2.14 (6H), 4.50 (1H), 5.75 (1H), 6.03 (1H), 7.96 (1H).

^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3 , ppm): δ =20.4, 27.3, 28.4, 80.4, 126.1, 135.3.

IR (CHCl_3 , cm^{-1}): 2920, 2853, 1716, 1681, 1447, 1272, 1256, 750.

4.4.26. Siklopenten (45)'in İyodosil Benzen (10)'le Reaksiyonu

0.5 g (0.00735 mol) siklopenten (**45**) 50 mL'lik dibi yuvarlak bir balona alındı. Yaklaşık 20 mL asetonitril'de çözüldü. Manyetik karıştırıcıyla karıştırılan çözelti içerisine 1,1 ekivalent 3.32 g (0.00808 mol) iyodosil benzen (**10**) ilave edildi. Oda sıcaklığında bir gece karışmaya bırakıldı. Daha sonra reaksiyon durdurularak çözücüsü evaporatörde uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı %20 dietileter/n-hekzandan elüe edildi. Ham ürünün NMR'ı alındı %81 verimle 0.58 g siklopenten-hidroperoksit (**68**) elde edildi (**EK 19**).

^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları literatür ile uyum içerisindedir.

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = 1.33-2.45 (4H), 5.15 (1H), 5.82 (1H), 6.15 (1H), 7.78 (1H).

^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta=29.9, 33.2, 92.9, 130.2, 141.0$.

IR (CHCl_3 , cm^{-1}): 3395, 2931, 2858, 1710, 1664, 1452, 1359, 1282, 1038.

4.4.27. 3-Hidroperoksit-1-Siklopenten (68)'in Rejenerasyon ile Sentezi:

0.2 gr (0.0029 mol) siklopenten (**46**) bileşiği 50 mL'lik dibi yuvarlak bir balona alınarak yaklaşık 20 mL CH_2Cl_2 de çözündü. Manyetik karıştırıcıda karıştırılırken katalitik miktarda iyot benzen ilave edildi. Daha sonra üzerine 1.5 mL asetik asit ve katalitik miktarda NaBO_3 ilave edilerek, reaksiyon karışımı 48 saat oda sıcaklığında karıştırılmaya bırakıldı. Daha sonra reaksiyon karışımı durdurularak ekstrakte edilip Na_2SO_4 üzerinden kurutularak, organik faz çözücüsü evaporatörde uzaklaştırıldı. Ham ürünün NMR'ında reaksiyonun gerçekleştiği gözlemlendi (**EK 19**).

^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları literatür ile uyum içerisindedir.

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta= 1.33\text{-}2.45$ (4H), 5.15 (1H), 5.82 (1H), 6.15 (1H), 7.78 (1H).

^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta=29.9, 33.2, 92.9, 130.2, 141.0$.

IR (CHCl_3 , cm^{-1}): 3395, 2931, 2858, 1710, 1664, 1452, 1359, 1282, 1038.

4.4.28. Siklohepten (28)'in İyodosil Benzen (10)'le Reaksiyonu

0.5 g (0.00454 mol) siklohepten (**28**) 50 mL'lik dibi yuvarlak bir balona alındı. Yaklaşık 20 mL asetonitril'de çözündü. Manyetik karıştırıcıyla karıştırılan çözelti içerisine 1,1 ekivalent 2.05 g (0.00499 mol) iyodosil benzen (**10**) ilave edildi. Oda sıcaklığında bir gece karışmaya bırakıldı. Daha sonra reaksiyon durdurularak çözücüsü

evaporatörde uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı %20 dietileter/n-hekzandan elüe edildi. Ham ürünün NMR'ı alındı %70 verimle 0.45 g siklohepten-hidroperoksit (**29**) elde edildi (**EK 20**).

^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları literatür ile uyum içerisindedir.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = 1.32-2.20 (8H), 4.61 (m, 1H), 5.85 (m, 2H), 8.82 (bs, 1H).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = 26.7, 26.8, 28.7, 30.1, 85.4, 132.0, 132.7.

IR (CHCl_3 , cm^{-1}): 3369, 2928, 2856, 1650, 1446, 1396, 1123.

4.4.29. 4-Metilsiklohekzen-3-on (**46**)'un İyodosil Benzen (**10**)'le Reaksiyonu

0.5 g (0.00454 mol) metilketon (**46**) 50 mL'lik dibi yuvarlak bir balona alındı. Yaklaşık 20 mL asetonitril'de çözüldü. Manyetik karıştırıcıyla karıştırılan çözelti içerisine 1.1 ekivalent 2.05 g (0.00499 mol) iyodosil benzen (**10**) ilave edildi. Oda sıcaklığında bir gece karışmaya bırakıldı. Daha sonra reaksiyon durdurularak çözücüsü evaporatörde uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı %20 dietileter/n-hekzandan elüe edildi. Ham ürünün NMR'ı alındı %62 verimle 0.43 g metilketon-hidroperoksit (**69**) elde edildi (**EK 21**).

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = 1.20-2.69 (7H), 6.01 (1H), 6.63 (1H).

^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3 , ppm): δ =24.4, 33.7, 36.6, 81.8, 132.2, 153.5, 201.1.

IR (CHCl_3 , cm^{-1}): 3417, 2928, 2854, 1725, 1680, 1448, 1140.

4.4.30. Fenil-1-siklohekzen (32)'in İyodosil Benzen (10)'le Reaksiyonu

0.5 g (0.0031 mol) fenil-1-siklohekzen (32) bileşiği 50 mL'lik dibi yuvarlak bir balona alındı. Yaklaşık 10 mL asetonitril'de çözüldü ve 2mL su ilave edildi. Manyetik karıştırıcıyla karıştırılan çözelti içerisine 1.1 ekivalent 0.766 g (0.034 mol) iyodosil benzen (10) ilave edildi. Oda sıcaklığında bir gece karışmaya bırakıldı. Daha sonra reaksiyon durdurularak EtOAc ile ekstrakte edildi. Organik faz $MgSO_4$ üzerinden kurutulduktan sonra çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı %10 etilasetat/n-hekzandan elüe edildi. Ham ürünün NMR'ı alındı %74 verimle 0,444 g 5-okso-6-fenilhekzanal (33) bileşiği elde edildi (EK 22).

^1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ = 1.70-1.75 (m, 4H), 2.48-2.45 (m, 2H), 2.96 (t, J = 6.8 Hz, 2H), 7.44-7.43 (m, 2H), 7.52 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 7.91-7.93 (m, 2H), 9.74 (t, J = 1.6 Hz, 1H).

^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ =23.8, 28.3, 37.5, 38.4, 126.3, 128.2, 128.6, 128.8, 133.3, 200.5, 202.4.

IR ($CHCl_3$, cm^{-1}): 2920, 2853, 1716, 1681, 1447, 1272, 1256, 750.

4.4.31. Anetol (41) 'un İyodosil Benzen (10)'le Reaksiyonu

0.5 g (0,0033 mol) anetol (41) bileşiği 50 mL'lik dibi yuvarlak bir balona alındı. Yaklaşık 10 mL asetonitril'de çözüldü ve 2mL su ilave edildi. Manyetik karıştırıcıyla karıştırılan çözelti içerisine 1,1 ekivalent 0,817 g (0,0037 mol) iyodosil benzen (10) ilave edildi. Oda sıcaklığında bir gece karışmaya bırakıldı. Daha sonra reaksiyon durdurularak EtOAc ile ekstrakte edildi. Organik faz $MgSO_4$ üzerinden kurutulduktan sonra çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı %10 etilasetat/n-hekzandan elüe edildi. Ham ürünün NMR'ı alındı %76 verimle 0,329 g *p*-anisaldenit (42) bileşiği elde edildi (EK 23).

¹H -NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 3.87 (s, 3H), 6.97 (AA' BB' sistemi BB' kısmı, dd, 2H, $J_{AA'}$ =6.84, 2.07 Hz), 7.82 (AA' BB' sistemi AA' kısmı, dd, 2H, $J_{BB'}$ =8.75, 2.50 Hz), 9.87 (s, 1H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ =57.5, 116.3 (2C), 133.9 (2C), 192.5.

IR (CHCl₃, cm⁻¹): 2936, 2840, 2739, 1683, 1600, 1511, 1260, 1160, 1026, 833.

4.4.32. Alil Benzen (47)'in İyodosil Benzen (10)'le Reaksiyonu

0.5 g (0,0042 mol) alil benzen (47) bileşiği 50 mL'lik dibi yuvarlak bir balona alındı. Yaklaşık 10 mL asetonitril'de çözüldü ve 2mL su ilave edildi. Manyetik karıştırıcıyla karıştırılan çözelti içerisine 1,1 ekivalent 1,025 g (0,0046 mol) iyodosil benzen (10) ilave edildi. Oda sıcaklığında bir gece karışmaya bırakıldı. Daha sonra reaksiyon durdurularak EtOAc ile ekstrakte edildi. Organik faz MgSO₄ üzerinden kurutulduktan sonra çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı %10 etilasetat/n-hekzandan elüe edildi. Ham ürünün NMR'ı alındı %72 verimle 0,402 g (*E*)-cinnamaldehit (44) bileşiği elde edildi (EK 24).

¹H -NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 6.73 (dd, J =15.73, 7.68 Hz, 1H), 7.43-7.59 (m, 6H), 9.71 (d, J =7.68, 1H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ =128.7, 128.9, 129.2, 129.3, 129.4, 131.5, 134.2, 152.9, 193.9.

4.4.33. 1-Fenil Siklobüten (48) 'in İyodosil Benzen (10)'le Reaksiyonu

0.5 g (0.0038 mol) fenil siklobüten (48) bileşiği 50 mL'lik dibi yuvarlak bir balona alındı. Yaklaşık 10 mL asetonitril'de çözüldü ve 2mL su ilave edildi. Manyetik

karıştırıcıyla karıştırılan çözelti içerisine 1,1 ekivalent 0,930 g (0.042 mol) iyodosil benzen (**10**) ilave edildi. Oda sıcaklığında bir gece karışmaya bırakıldı. Daha sonra reaksiyon durdurularak EtOAc ile ekstrakte edildi. Organik faz MgSO_4 üzerinden kurutulduktan sonra çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı %10 etilasetat/n-hekzandan elüe edildi. Ham ürünün NMR'ı alındı. %78 verimle (**38**) bileşiği elde edildi (**EK 25**).

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = 2.91 (m, 2H), 3.3 (m, 2H), 7.43-7.58 (m, 3H), 7.96 (m, 1H), 9.88 (s, 1H).

^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3 , ppm): δ =31.2, 37.8, 128.3, 128.6, 128.8, 128.9, 133.3, 133.5, 198.0, 200.8.

IR (CHCl_3 , cm^{-1}): 2934, 1720, 1685, 1580, 1324, 1240.

4.4.34. Fenil siklopenten (**39**) 'in İyodosil Benzen (**10**)'le Reaksiyonu

0.5 g (0.0033 mol) fenil siklopenten (**39**) bileşiği 50 mL'lik dibi yuvarlak bir balona alındı. Yaklaşık 10 mL asetonitril'de çözündü ve 2mL su ilave edildi. Manyetik karıştırıcıyla karıştırılan çözelti içerisine 1,1 ekivalent 0,817 g (0.037 mol) iyodosil benzen (**10**) ilave edildi. Oda sıcaklığında bir gece karışmaya bırakıldı. Daha sonra reaksiyon durdurularak EtOAc ile ekstrakte edildi. Organik faz MgSO_4 üzerinden kurutulduktan sonra çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı %10 etilasetat/n-hekzandan elüe edildi. Ham ürünün NMR'ı alındı. %78 verimle (**40**) bileşiği elde edildi (**EK 26**).

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = 2.06 (m, 2H), 2.59 (m, 2H), 3.05 (m, 2H), 7.42-7.96 (m, 5H), 9.8 (s, 1H).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, ppm): δ =30.4, 37.5, 43.3, 128.2, 128.6, 128.9, 129.1, 130.0, 202.1.

IR (CHCl₃, cm⁻¹): 2918, 2851, 1714, 1683, 1594, 1446, 1272, 1255.

4.4.35. 1-Fenil siklohepten (49)'in İyodosil Benzen (10)'le Reaksiyonu

0.5 g (0,0034 mol) fenil siklopenten (**49**) bileşiği 50 mL'lik dibi yuvarlak bir balona alındı. Yaklaşık 10 mL asetonitril'de çözüldü ve 2mL su ilave edildi. Manyetik karıştırıcıyla karıştırılan çözelti içerisine 1,1 ekivalent 0,840 g (0,0038 mol) iyodosil benzen (**10**) ilave edildi. Oda sıcaklığında bir gece karışmaya bırakıldı. Daha sonra reaksiyon durdurularak EtOAc ile ekstrakte edildi. Organik faz MgSO₄ üzerinden kurutulduktan sonra çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı %10 etilasetat/n-hekzandan elüe edildi. Ham ürünün NMR'ı alındı %72 verimle (**70**) bileşiği elde edildi (EK 27).

¹H -NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 1.4-1.8 (m, 6H), 2.45 (m, 2H), 2.95 (m, 2H), 7.2-7.98 (m, 5H), 9.78 (s, 1H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ =21.8, 23.9, 27.8, 38.2, 43.7, 128.1, 128.6, 133.0, 200.1, 201.6.

IR (CHCl₃, cm⁻¹): 2934, 1720, 1685, 1580, 1324, 1240, 1212.

4.4.36. (±),(-) ve (+) *N*-Etil-1,1'- binaftil-2-2'-diamin (59) Sentezi

280 mg (7.37 mmol) LiAlH₄ alınarak 30 mL THF'de oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon karışımına 10 mL THF içerisinde çözülmüş 0.5 g (1.56 mmol) *N*-Asetil-1,1'- binaftil-2-2'-diamin (**51**) bileşiği damla damla ilave edildi. Ardından reaksiyon

karışımı 4 saat refluks edildi. Reaksiyon karışımı soğutuldu ve karışıma 5 mL su ve 5 mL %10 NaOH damla damla ilave edildi. Organik faz ayırma hunisinde 2 kez 50 mL tuz-su çözeltisi ile yıkandı. Su ve Etilasetat fazı birbirinden ayrıldı. Organik faz Na_2SO_4 üzerinden kurutuldu ve çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. *N*-Etil-1,1'-binaftil-2-2'-diamin (**59**) bileşiğinin 0,47 g (%97) verimle sentezlendiği belirlendi (**EK 11**).

Spektral verileri literatür ile uyum içerisindedir.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = 1.04 (t, J =7.32 Hz, 3H), 3.23 (q, J =7.0 Hz, 2H), 3.64 (bs, 3H), 7.01 (d, J =7.32 Hz, 2H), 7.15-7.30 (m, 6H), 7.79- 7.92 (m, 4H).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3 , ppm): δ =15.5, 28.9, 112.5, 114.4, 114.5, 118.5, 122.1, 122.6, 124.0, 124.1, 124.3, 126.8 126.9, 127.0, 127.9, 128.2, 128.3, 128.4, 129.7, 129.8, 134.2, 144.9.

IR (CHCl_3 , cm^{-1}): 3385, 3060, 2985, 2910, 1645, 1598, 1510, 1425, 1350, 1150, 915, 820.

4.4.37. ($\pm$),(-) ve (+) *N*-Etil-2'-iyodo-1,1'- binaftil-2-amin (**60**) Sentez

1 gr (0,0037 mol) *N*-Etil-1,1'- binaftil-2-2'-diamin (**59**) bileşiği 50 mL'lik dibi yuvarlak bir balona alındı ve yaklaşık 15 mL CH_2Cl_2 de çözüldü. Balon tuz-buz banyosuna yerleştirilerek 1,41 mL HCl 3 mL suda seyreltilerek içerisine verildi. 0,229 gr (0,0033 mol) NaNO_2 3 mL suda çözünerek azot gazı ile degaze edildikten sonra karışıma ilave edildi. 15 dk sonra 1,69 gr (0,032 mol) KI 3 mL suda çözülerek azot gazı ile degaze edildikten sonra reaksiyon karışımına damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışım bir gece karıştırılmaya bırakıldı. Daha sonra %10'luk NaOH çözeltisi ile ekstrakte edilip daha sonra tekrar %5'lik sodyum bisülfite çözeltisi ile ekstrakte edildi. Organik faz Na_2SO_4 üzerinden kurutulduktan sonra çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Ham ürünün

NMR’ında reaksiyonun gerçekleştiği gözlemlendi. %78 verimle 1.14 gr *N*-Etil-2’-iyodo-1,1’-binaftil-2-amin (**60**) bileşiği elde edildi (**EK 12**).

¹H -NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 0.79 (t, J =7.2 Hz, 3H), 3.36 (AB sisteminin B Kısmı, dt, J_{AB} =7.1 Hz, 14.2 Hz, 1H), 3.56 (AB sisteminin A Kısmı, dt, J_{AB} =7.1 Hz, 14.2 Hz, 1H), 7.33-7.57 (m, 8H), 7.8-8.06 (m, 4H), Azota bağlı etil grubundaki metilenik protonlar diastereotop protonlar olduğundan dolayı bu iki protonun rezonansı farklı yerlerde gelmektedir.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ =11.8, 42.4, 113.5, 123.3, 124.3, 125.4, 125.5, 126.7, 127.0, 127.3, 127.5, 127.8, 128.6, 128.7, 129.0, 129.4, 129.5, 129.7, 130.2, 130.5, 130.6, 133.2, 139.4.

IR (CHCl₃, cm⁻¹): 3651, 3228, 3056, 2979, 2936, 1718, 1594, 1506, 1447, 1419, 1377, 1265, 1184, 1118, 1012, 809, 750.

4.4.38. (±),(-) ve (+) *N*-Etil-2’-iyodosil-1,1’-binaftil-2-amin (**61**) Sentez

0.5 gr (0,00126 mol) *N*-Etil-2’-iyodo-1,1’-binaftil-2-amin (**60**) bileşiği 50 mL’lik dibi yuvarlak bir balona alındı. Yaklaşık 30 mL asetik asitte çözüldükten sonra içersine 0.48 g (0,0031 mol) NaBO₃ eklendi. Balon tuz-buz banyosuna alınarak sıcaklığı 0°C’ye getirildi ve bir gece karıştırılmaya bırakıldı. Daha sonra reaksiyon durdurularak çözücüsü evaporatörde uzaklaştırıldı. Katı madde su ile yıkanarak kurutuldu. Ham ürünün NMR’ında reaksiyonun gerçekleştiği gözlemlendi. %86 verimle 0,45 gr *N*-Etil-2’-iyodosil-1,1’-binaftil-2-amin (**61**) bileşiği elde edildi (**EK 13**).

¹H -NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 0.78 (t, J =76.95 Hz, 3H), 3.46 (AB sistemi B Kısmı, dd, J_{AB} =6.95, 13.54 Hz, 1H), 3.60 (AB sistemi A Kısmı, d6, J_{AB} =6.95, 13.54 Hz, 1H), 7.19-7.68 (m, 8H), 7.87-8.17 (m, 4H)

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ= 11.8, 42.0, 125.3, 126.1, 126.7, 126.8, 126.9, 127.1, 127.3, 127.6, 127.7, 127.8, 128.3, 128.4, 128.5, 130.2, 130.3, 135.8.

IR (CHCl₃, cm⁻¹): 3651, 3228, 3056, 2979, 2936, 1718, 1594, 1506, 1447, 1419, 1377, 1265, 1184, 1118, 1012, 809, 750.

4.4.39. (±),(-) ve (+) *N*-Asetil *N*-*N*-dimetil 1-1-binaftil-2,2'diamin (**62**) Sentezi:

1 mL %20'lik H₂SO₄ ve 2 mL formaldehit 20 mL THF içerisinde çözünerek 50 mL bir balona konuldu. Ardından buz banyosuna yerleştirildi. Reaksiyon karışımı manyetik olarak karıştırıldı. 15 dakika sonra 0.5 g *N*-(2'-amino-1-1'-binaftil-yl)asetamid (**51**) ve 0.4 g NaBH₄ 10 mL THF içerisinde çözünerek reaksiyon karışımına ilave edildi. Reaksiyon karışımı 2 saat sonra pH >7 olana kadar 1N NaOH eklendi ve daha sonra etilasetat ile ekstrakte edildi. Organik faz Na₂SO₄ üzerinden kurutulup çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Ham ürünün NMR'ı alındı. Reaksiyon %76 verimle *N*-Asetil *N*-*N*-dimetil 1-1-binaftil-2,2'diamin (**62**) bileşiğinin oluştuğu gözlemlendi (**EK 14**).

Spektral verileri literatür ile uyum içerisinde.

¹H -NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ= 1.86 (s, 3H), 2.58 (s, 6H), 6.96 (d, *J*=8.8 Hz, 1H), 7.12-7.60 (m, 6H), 7.83-7.99 (m, 4H), 8.50 (d, *J*=8.8 Hz, 1H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ= 24.7, 43.6, 119.1, 121.9, 124.3, 124.8, 125.0, 125.5, 126.7, 127.1, 128.2, 128.4, 128.8, 129.9, 130.0, 130.4, 131.4, 133.7, 134.0, 134.2, 150.0, 168.6.

IR (CHCl₃, cm⁻¹): 3402, 1684, 1596, 1501, 1427, 929, 669.

4.4.40. (±),(-) ve (+) *N,N*-dimetil 1-1-binaftil-2,2'diamin (**63**) Sentezi

600 mg (1.70 mmol) *N*-Asetil *N,N*-dimetil 1-1-binaftil-2,2'diamin (**63**) bileşiği 100 mL'lik dibi yuvarlak bir balona alındı. Manyetik karıştırıcı ile karıştırılan çözeltiye 25 mL ethanol ve 18 mL 4N HCl ilave edildi. Çözelti 100°C sıcaklıkta 12 saat reflüks edildi. Reaksiyon durdurularak 2N NaOH ile pH ≥ 7 'ye ayarlandıktan sonra CH₂Cl₂ ile ekstrakte edildi. Organik faz MgSO₄ üzerinden kurutulduktan sonra çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Ham maddenin ¹H-NMR'ından %99 verimle 0,524 gr *N,N*-dimetil 1-1-binaftil-2,2'diamin (**63**) bileşiğinin oluştuğu gözlemlendi (**EK 15**).

¹H -NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 2.67 (s, 6H), 3.70 (bs, 2H), 7.12-7.37 (m, 7H), 7.54 (d, J =8.8 Hz, 1H) , 7.82-7.98 (m, 4H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ =43.6, 117.1, 118.7, 120.0, 122.3, 122.4, 123.9, 125.2, 126.6, 126.8, 128.2, 128.3, 128.6, 129.1, 129.5, 130.1, 134.0 ,134.6, 142.2, 150.7.

IR (CHCl₃, cm⁻¹): 3395, 2794, 1621, 1507, 1426, 1380, 1143, 989, 930, 625.

4.4.41. (±),(-) ve (+) *N,N*-dimetil-2'-iyodo-1,1'- binaftil-2-amin (**64**) Sentezi

1 gr (0,0037 mol) *N,N*-dimetil 1-1-binaftil-2,2'diamin (**63**) bileşiği 100 mL'lik dibi yuvarlak bir balona alındı ve yaklaşık 25 mL CH₂Cl₂ de çözüldü. Balon tuz-buz banyosuna yerleştirilerek 1,41 mL HCl 3 mL suda seyreltilerek reaksiyon karışımına ilave edildi. Daha sonra reaksiyon karışımına 1 gr buz parçası atıldı. 0,229 gr (0,0033 mol) NaNO₂ 3 mL suda çözünerek azot gazı ile degaze edildikten sonra reaksiyon karışımına eklendi. 15 dk sonra 1,69 gr (0,032 mol) KI 3 mL suda çözülerek azot gazı ile degaze edildikten sonra reaksiyon karışımına damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışım bir gece karıştırılmaya bırakıldı. Daha sonra %10'luk NaOH çözeltisi ile ekstrakte edilip daha sonra tekrar %5'lik sodyum bisülfid çözeltisi ile ekstrakte edildi. Organik faz

MgSO₄ üzerinden kurutulduktan sonra çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Ham ürünün NMR'ında reaksiyonun %72 verimle (±), (-) ve (+) *N,N*-dimetil-2'-iyodo-1,1'-binaftil-2-amin (**64**) bileşiğinin oluştuğu gözlemlendi (**EK 16**).

¹H -NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ= 2.60 (s, 6H), 6.98 (d, *J*=8.4 Hz, 1H) 7.20-7.37 (m, 4H), 7.47-7.54 (m, 2H). 7.65 (d, *J*=8.4 Hz, 1H) 7.87-8.1 (m, 4H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ=44.0, 120.3, 124.1, 125.3, 126.4, 126.7, 127.0, 127.7, 128.1, 128.4, 128.5, 129.0, 129.8, 130.0, 130.4, 133.2, 133.3, 134.4, 136.3, 1142.3, 149.6.

IR (CHCl₃, cm⁻¹): 3646, 3420, 3054, 2936, 2825, 2784, 1919, 1828, 1730, 1618, 1598, 1500, 1422, 1343, 1301, 1264, 1171, 1153, 1103, 1057, 986, 946, 811.

4.4.42. (±),(-) ve (+) *N,N*-dimetil-2'-iyodosil-1,1'-binaftil-2-amin (**65**) Sentezi

0.5 gr (0,00126 mol) *N,N*-dimetil-2'-iyodo-1,1'-binaftil-2-amin (**64**) bileşiği 50 mL'lik dibi yuvarlak bir balona alındı. Yaklaşık 30 mL asetik asitte çözüldükten sonra içersine 0.48 g (0,0031 mol) NaBO₃ eklendi. Balon tuz-buz banyosuna alınarak sıcaklığı 0°C'ye getirildi ve bir gece karıştırılmaya bırakıldı. Daha sonra reaksiyon durdurularak çözücüsü evaporatörde uzaklaştırıldı. Katı madde su ile yıkanarak kurutuldu. Ham ürünün NMR'ında reaksiyonun gerçekleştiği gözlemlendi. %86 verimle 0,45 gr *N,N*-dimetil-2'-iyodosil-1,1'-binaftil-2-amin (**65**) bileşiği elde edildi (**EK 17**).

¹H -NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ= 3.31 (s, 3H), 3.67 (s, 3H), 6.89 (d, *J*=8.8 Hz, 1H) , 7.12-8.19 (m, 10H), 8.8 (d, *J*=9.1 Hz, 1H).

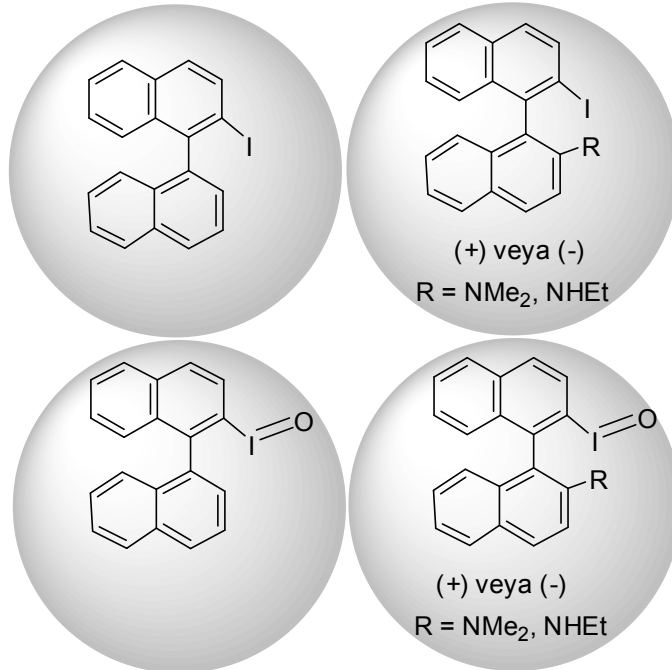
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ=61.5, 62.2, 121.0, 126.7, 127.0, 127.2, 127.4, 127.6, 127.9, 128.0, 128.1, 128.3, 128.4, 128.7, 128.9, 130.8, 131.3, 132.9, 133.8, 136.1.

IR (CHCl₃, cm⁻¹): 3647, 3055, 2925, 1741, 1676, 1618, 1577, 1500, 1456, 1415, 1345, 1305, 1258, 1179, 1054, 962, 828, 747.

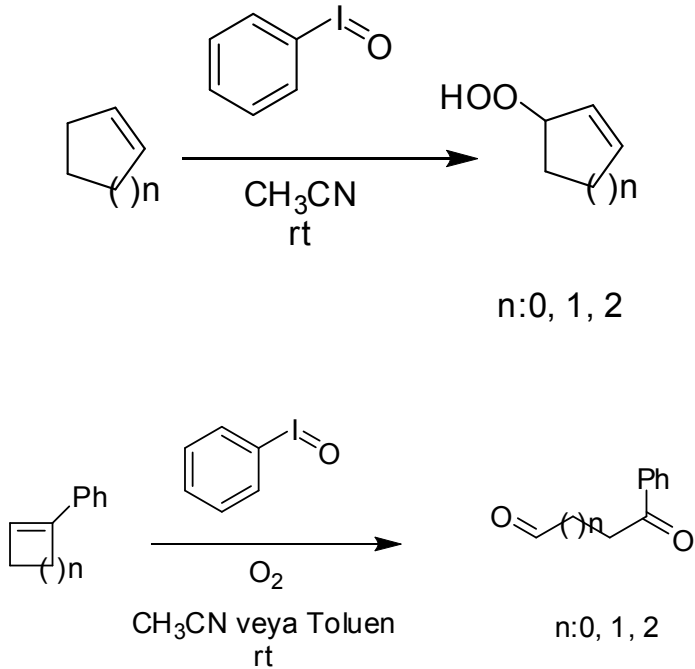
5. SONUÇ ve TARTIŞMA

Hipervalent iyot bileşiklerinin farklı moleküllerle verdikleri reaksiyonlara ilgi gün geçtikçe artmaktadır. Özellikle doğaya zarar vermemesi, geri dönüştürülebilmesi, ılıman şartlarda reaksiyon verebilmesi ve sayısız bir çok avantajından dolayı gelecekte hipervalent iyot bileşiklerinin daha aktif olarak kullanılması muhtemeldir.

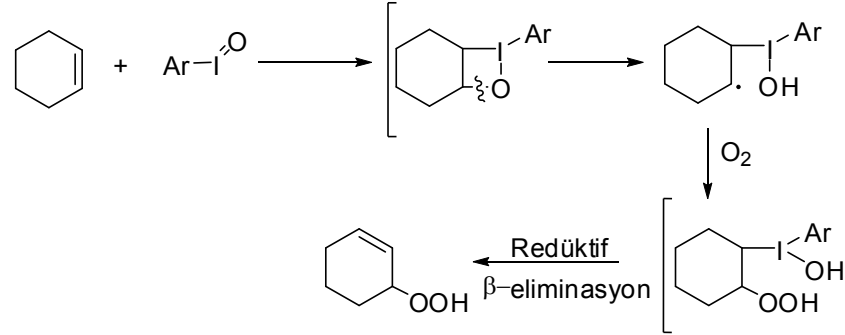
Bu tez kapsamında giriş ve materyal yöntem bölümlerinde belirtildiği gibi λ^{-3} iyodanlar ailesinden olan rasemik ve kiral hipervalent iyot bileşiklerinden iyodo binaftil sentezlenmesi hedeflendi. Bunun için diamino binaftil bileşiği ilk kademede mono asetatlandı. Daha sonra mono asetat bileşiği giriş ve materyal yöntemde bahsedildiği gibi reaksiyonlar yapılarak λ^{-3} iyodan olan iyodosil binaftil bileşikleri başarı ile sentezlendi. Sentezlenen hipervalent iyot bileşikleri binaftil iyodosil bileşiği gurubumuz tarafından ilk kez sentezlemiştir. Ayrıca λ^{-3} iyodan olan iyodosil benzen bileşiği diasetoksi iyot benzenden sentezlendi.



Çalışmanın ikinci aşamasında ise rasemik ve kiral olarak sentezlenen λ^3 hipervalent iyot bileşiklerinden olan PIFA bileşiğinin alkenlere cis katılma ürünlerinin verdiğini daha önceki çalışmalarımızdan bilmekteyiz. Bizde gurubumuz tarafından ilk kez sentezlenen binaftil iyodosil ve iyodosil benzenin siklik alkenlerle reaksiyonları incelendi. Hipervalent iyot bileşikleri ile basit yapıdaki alkenler siklopenten, siklohekzen, siklohepten ve bazı monoterpenoid yapılarının sentezi için anahtar molekül konumunda olan 4-metilsiklohekza-3-en-on alkenlerinin ilgili alilik hidroperoksitlerine yükseltgendiği belirlendi. Bu bulgular ışığında vinilik konumunda alkil grubu ihtiva eden alkenler alındığında aynı tür ürünlerin oluşup oluşmayacağını gözlemlemek için aynı denemeler 1-fenil siklobüten, 1-fenil siklopenten, 1-fenil siklohekzen, 1-fenil siklohepten, alilbenzen ve anetol gibi vinilik alkil süstitüe alkenler üzerinde gerçekleştirildi ve sonuç olarak beklendiği üzere alilik hidroperoksit oluşumları yerine, redüktif ozonoliz gibi ilgili dialdehit veya keton bileşikleri başarıyla sentezlenmiştir. Yapılan bu çalışma fotooksijenasyon ve redüktif ozonolizin alternatifi olan bir çalışma olarak literatüre ilk kez gurubumuz tarafından kazandırılmıştır.

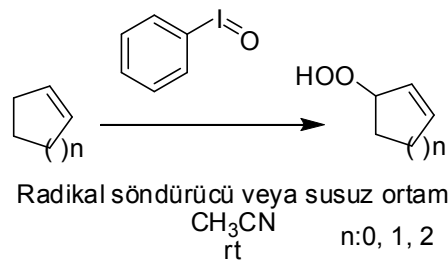


Reaksiyonların sonucunda hidroperoksit oluşumu için aşağıdaki muhtemel mekanizma ileri sürüldü. Mekanizma da ilk olarak iyodonyum iyonunun oluştuğu daha sonra radikalik parçalanma ve ardından ortamdaki oksijen kaynağı ile oksidasyonu ve beta redüktif ozonoliz ile ilgili alilik oksidasyonun gerçekleştiğini öneriyoruz.



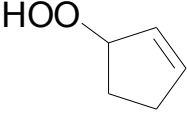
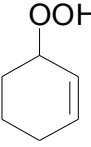
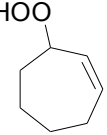
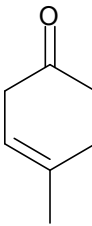
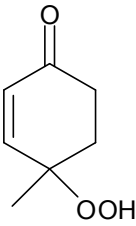
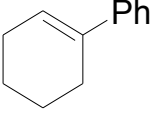
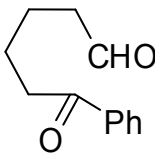
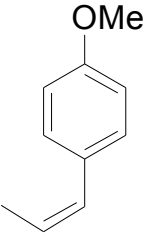
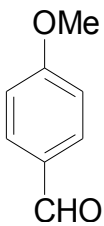
Şekil 5.1. Olefinlerin oksidayonlarının muhtemel mekanizması.

Önerdiğimiz mekanizmayı desteklemek için radikal söndürücü veya susuz ortamda reaksiyonlar gerçekleştirildiğinde reaksiyonların olmadığı gözlemlendi. Bu da bizim önerdiğimiz mekanizmayı desteklemektedir.

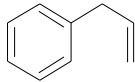
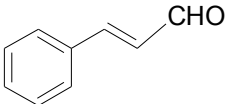
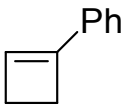
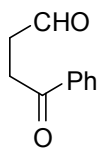
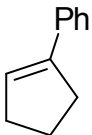
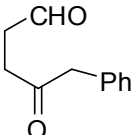
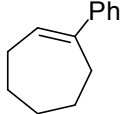
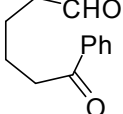


Ayrıca reaksiyonlar çeşitli solventler kullanılarak en uygun solvet belirlendi. En iyi çözünürlük ve verimin CH₃CN/H₂O olduğu belirlendi.

Çizelge 5.1. Çeşitli olefinler ile yapılan oksidasyonlar

Reaktant	Acetonitril/su (10mL/2mL)	Toluen/su (10mL/2mL)	Ürün
	%79 1 gün	%69 36 saat	
	%81 1 gün	%56 1 gün	
	%78 1 gün	%53 1 gün	
	%62 1 gün	%35 1 gün	
	%74 1 gün	%48 2 gün	
	%76 1 gün	Kantitatif verim 2 gün	

Çizelge 5.1. (Devamı)

	%72 1 gün	%34 2 gün	
	%82 1 gün	Kantitatif verim 3 gün	
	%82 1 gün	Kantitatif verim 3 gün	
	%82 1 gün	Kantitatif verim 3 gün	

KAYNAKLAR

- Andre B. Charette, Roy M. N., Poupon J.C. **2009**. *J. Org. Chem.* 74, 8510.
- Akimato H., Yamada S. **1971**. *Tetrahedron*. 27. 5999-6009.
- Akiba. **1999**. In Chemistry of Hypervalent Compounds, Akiba, K., Ed., VCH Publisher: New York, Chapter 1, pp. 1-8.
- Cerkovnik, j., Plesnicar, B. **1993**. Characterization and reactivity of hydrogen trioxide (HOOOH), a reactive intermediate formed in the low-temperature ozonation of 2-ethylanthrahydroquinone, *J. Am. Chem. Soc.* 115, 12169-12170.
- Chun-Jiang Wang and Min Shi. **2003**, Chiral Binaphthylthiophosphoramidate-Cu(I)-Catalyzed Asymmetric Addition of Diethylzinc to *N*-Sulfonylimines. *J. Org. Chem.* 68, 6229.
- Dapurkar S.E., Kawanami H., Komura K., Yokoyama T., Ikushima Y. **2008**. Solvent-Free Allylic Oxidation of Cycloolefins Over Mesoporous CrMCM-41 Molecular Sieve Catalyst at 1 Atm Dioxygen. *Applied Catalysis A: General*. 346. 112-116.
- Dieter Enders, Oliver Niemeier. **2004**. Thiazol-2-ylidene Catalysis in Intramolecular Crossed Aldehyde-Ketone Benzoin Reactions. *Synlett*. 12. 2111.
- Dhakshinamoorthy, A., Pitchumoney K. **2009**. Clay – Supported Ceric Amonium Nitrate as an Effective, Viable Catalyst in the Oxidation of Olefins, Chalcones and Sulfides by Molecular Oxygen. *Catalysis Communication*. 10. 872 – 878.
- Fraile, J. M., Garcia, J. I., Mayoral, J. A., Vispe, E., Brown, D. R., Naderi, M. **2001**. The Case of Grafted Titanium Epoxidation Catalysts. *Chemical Communication*. 16. 1510 – 1511.
- Frimer, A. A., Bartlett, P. D., Boschung, A. F. and Jewett, J. G. **1977**. Reaction of Singlet Oxygen With 4-Methyl-2,3-dihydro- α -pyrans. *J. Am. Chem. Soc.* 99.24. 7977-86.
- Giguere P. A. and Herman K., **1976**. A remarkably long-lived radical: The aminoperoxy, NH_2O_2 . *Chemical Physics Letters*. 44, 2, 273-276.
- Hatzigrigoriou, E., Varvoglis, A. and Bakola, M. **1990**. Preparation of [Hydroxy(((+)-10-Camphorsulfonyl)oxy)iodo] benzene and Its Reactivity toward Carbonyl Compounds. *J. Org. Chem.* 55, 315-318.
- Hon, Y-S., Lin, S.-W., Lu, L., Chen, Y.-J. **1995**. The Mechanistic Study and Synthetic Applications of the Base-Treatment in the Ozonolytic Reactions *Tetrahedron*. 51. 5019-5034.
- Hoyer, S., Seppelt, K. **2003**. The Structure of IF_3 . *Angew. Chem. Int. Ed.* 39. 8. 1448 - 1449
- Itoh, N., Sakamoto, T., Miyazawa, E., Kikugawa Y. **2002**. *J. Org. Chem.* 67, 7424.
- Kasi Pitchumani, Amarajothi Dhakshinamoorthy, **2009**. *Catalysis Communications*. 10, 872
- Kende, A.S., Libeskind, L.S., Braitsch, D.M. **1975**. In situ generation of a solvated zerovalentnickel reagent: Biaryl formation, *Tetrahedron Lett.*, 36, 3375-3378.
- Lee, S. **2003**. *MacMillan Group Meeting*.
- McCarthy, M., Guiry, P. J. **2001**. Axially chiral bidentate ligands in asymmetric catalysis, *Tetrahedron*, 57, 3809-3844.

- Mckay, D. J., Wright, S. J., **1998**. How Long Can You Make an Oxygen Chain, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 1003-1013.
- Ochiai, M., **2003**. In Hypervalent Iodine Chemistry, Wirth, T., Ed., Spring-Verlag: *New York*, 29, 5783.
- Ochiai, M., Kitagawa, Y., Takayama, N., Takaoka, Y., Shiro, M., **1999**. *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 9233
- Ochai, M., Ito, T., Takahashi, H., Nakanishi, A., Toyonari, M., Sueda, T., Goto, S., Shiro, M. **1996**. A stable Crystalline Alkylperoxyiodinane: 1-(tert-Butylperoxy)-1,2-Benzydioxol-3(1H)-one *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 7716-7730
- Perkins, C. W., Martin, J. C., Arduengo, A. J., Lau, W., Alegria, A., Kochi, J. K., **1980**. *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 7753-7759
- Plesnicar, B., Cerkovnik, J., Koller, J., Kovac, F. **1991**. Chemistry of Hydrotrioxides. Preparation, Characterization, and Reactivity of Dimethylphenylsilyl Hydrotrioxides. Hydrogen Trioxide (HOOOH), a Reactive Intermediate in Their Thermal Decomposition. *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 4946-53.
- Plesnicar, B., Cerkovnik, J., Tekavec, T., Koller J. **1998**. On the Mechanism of the Ozonation of Isopropyl Alcohol: An Experimental and Density Functional Theoretical Investigation: ^{17}O NMR Spectra of Hydrogen Trioxide(HOOOH) and the Hydrotrioxide of Isopropyl Alcohol, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 8005-06.
- Pohnert, G. C., **2000**. *J. Prakt. Chem.* 342, 7, 731.
- Rosini, C., Franzini, L., Raffaelli, A., Salvadori, P. **1992**, Synthesis and Applications of Binaphthyl C₂-Symmetry Derivatives as Chiral Auxiliaries in Enantioselective Reactions, *Synthesis*, 503-517.
- Rouhi, M., **2002**. Chiral Chemistry, *Chem. Eng. News* 80 (23), 43.
- Roy, M. N., Poupon, J. C., Charette, A. B. 2009. Tetraarylphosphonium Salts as Soluble Supports for Oxidative Catalysts and Reagents, *J. Org. Chem.* 74. 8510-8515.
- Saltzman, H., Sharefkin, J. G. **1963**. Iodosobenzene, *Org. Syn.*, 43, 60-61. Sec-Alkylperoxy Radicals – Evidence for Non-Cyclic Termination, *Can. J. Chem.*, 52, 1377-1379.
- Semmelhack, M. F. Helquist, P. M., Jones, L. D. **1971** Synthesis with Zerovalent Nickel Coupling of Aryl Halides with Bis(1,5-cyclooctadiene)nickel(0), *J. Am. Soc.*, 93, 5908-5911.
- Sugimoto, H., Sawyer, D. T., Kanofsky, J. R. 1988. Transient Formation of Hydrogen Tetraoxide [HOOOOH] from The Dimerization of Perhydroxyl (HOO) – Concerted Homolytic Dissociation to Singlet Oxygen (O₂)-O-1 and Hydrogen-peroxide, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 8707-8708.
- Taylor, R. T., Stevenson, T. A. **1988**. Mercury Mediated Synthesis of Bis(carboxy)iodobenzenes, *Tetrahedron Letters*, 29 (17), 2033-2036.
- Thottumkara, A. P., and Vinoud T. K., **2002**. Synthesis and Oxidation Reactions of a User- and Eco- Friendly Hypervalent Iodine Reagent. *Tetrahedron Letters*. 43. 41. 569-572.
- Tohma, H., Maruyama, A., Maeda, A., Maegawa, T., Dohi, T., Shiro, M., Morita, T. and Kita Y. **2002**. Preparation and Reactivity of 1,3,5,7-Tetrakis[4-(diacetoxyiodo)phenyl]adamantane, a Recyclable Hypervalent Iodine (III) Reagent. *Angew. Chem. Int. Ed.* 43. 3595-3598.

- Tong, J., Zhang, Y., Li, Z., Xia, C. **2006**. Highly Effective Catalysts of Natural Polymer Supported Salophen Mn(III) Complexes for Aerobic Oxidation of Cyclohexene. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 249. 47-52
- Verlhac, J.B., Pereyre, M., **1990**. Organotin Homoenolate Equivalents-Access to β -Aryl-Propionaldehydes Through Heterosubstituted Allyltins and Vinyltins. *Tetrahedron*. 46. 6399-6412.
- Wirth, T., and Hirt U. H., **1997**. Chiral hypervalent iodine compounds. *Tetrahedron: Asymmetry*. 8. 23-26.
- Xia Chungu, Li Z., Zhang Y., Tong J., **2006**. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 249. 47-52.
- Yao, P. J., **2005**. Hypervalent Iodine in Carbon-Carbon Bond-Forming Reactions, *New York*, 33-40.
- Zhdankin, V. V., Kuposov, A. Y., Netzel, B. C., Yashin, N. V., Rempel B. P., Ferguson M. J. and Tykwinski R. R., **2003**. IBX Amides: a New Family of Hypervalent Iodine Reagents. *Angew. Chem. Int. Ed. Com.*, 42, 2194-2196.
- Zhdankin, W., Stang, P. J., **1996** Organic Polyvalent Iodine Compound. *Chemical Reviews*. 96. 1123 – 1178.

ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Erzurum’da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Erzurum’da tamamladı. 2002 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 2006 yılında mezun oldu. 2006 yılında Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Organik Kimya bilim dalında yüksek lisans eğitimine başladı. Halen Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü’nde öğrenci olarak çalışmalarına devam etmektedir.