

**ZEOLİTE TUTUKLU OSMİYUM GEÇİŞ METAL  
NANOKÜMELERİYLE ALKENLERİN  
STEREOKONTROLLÜ *cis*-DİHİDROKSİLLENMESİ:  
ETKİNLİĞİ YÜKSEK, EKONOMİK ve ÇEVRE DOSTU  
YENİ BİR YÖNTEM**

**Abdullah BİÇER**

**Yüksek Lisans Tezi  
Kimya Anabilim Dalı  
Doç. Dr. Mehmet Serdar GÜLTEKİN  
2013  
Her hakkı saklıdır**

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ZEOLİTE TUTUKLU OSMİYUM GEÇİŞ METAL  
NANOKÜMELERİYLE ALKENLERİN STEREOKONTROLLÜ *cis*-  
DİHİDROKSİLLENMESİ: ETKİNLİĞİ YÜKSEK, EKONOMİK ve  
ÇEVRE DOSTU YENİ BİR YÖNTEM**

Abdullah BİÇER

KİMYA ANABİLİM DALI

**ERZURUM**  
2013

Her hakkı saklıdır



T.C.  
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

ZEOLİTE TUTUKLU OSMİYUM GEÇİŞ METAL NANOKÜMELERİYLE  
ALKENLERİN STEREOKONTROLLÜ *cis*-DİHİDROKSİLENMESİ: ETKİNLİĞİ  
YÜKSEK, EKONOMİK ve ÇEVRE DOSTU YENİ BİR METOD

Doç. Dr. Mehmet Serdar GÜLTEKİN danışmanlığında, Abdullah BİÇER tarafından hazırlanan bu çalışma 21/01/2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından. Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak **oybirliği (3/3)** ile kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Yavuz TAŞKESENLİGİL

İmza :

Üye: Prof. Dr. Hamdullah KILIÇ

İmza :

Üye: Doç. Dr. Mehmet Serdar GÜLTEKİN

İmza :

Yukarıdaki sonucu onaylıyorum

Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU  
Enstitü Müdürü

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

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ZEOLİTE TUTUKLU OSMİYUM GEÇİŞ METAL NANOKÜMELERİYLE  
ALKENLERİN STEREOKONTROLLÜ *cis*-DİHİDROKSİLLENMESİ: ETKİNLİĞİ  
YÜKSEK, EKONOMİK ve ÇEVRE DOSTU YENİ BİR YÖNTEM

Abdullah BİÇER

Atatürk Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç.Dr. Mehmet Serdar GÜLTEKİN

Visinal *cis*-dioller pek çok doğal ürünün yapısında bulunan, biyolojik aktiviteye sahip ve bazı türevleri endüstriyel öneme sahip bileşiklerdir. Alkenlerden *cis*-diol hazırlamak için yaygın olarak kullanılan yükseltgeyici reaktif osmium tetraoksittir. Ancak osmium tetraoksit ( $OsO_4$ ) zehirli ve çevre kirliliğine yol açan bir reaktiftir. Bundan dolayı alkenlerin *cis*-dihidroksillenmesi için sağlık ve çevresel sorunlar oluşturmayacak yeni yükseltgenme sistemleri geliştirilmiştir. Zeolit-Os sistemi birçok avantaja sahip, reaksiyon sonunda geri kazanılabilen ve tekrar kullanılabilen çevre dostu ekonomik heterojen bir katalizördür. Bu tez kapsamında literatürde bilinen heterojen katalizör ailesinden zeolite tutuklu osmium (zeolit-Os) nanoküme-çevre dostu hidrojen peroksit sistemi ile mono ve bisiklik alkenlerden ilgili *cis*-dioller yüksek verimlerle sentezlendi ve karakterize edildi.

**2013, 143 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Atom ekonomisi, *cis* diol, Os nanopartikül

## ABSTRACT

Master Thesis

### **STEREOCONTROLLED *cis*-DIHYDROXYLATION of OLEFINS by ZEOLITE CONFINED OSMIUM TRANSITION METAL NANOCLUSTERS: AN EFFICIENT, ECONOMIC AND ENVIRONMENTALLY BENIGN METHOD**

Abdullah BİÇER

Atatürk University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Mehmet Serdar Gültekin

Vicinal *cis*-diols have got biological activity in structure of many natural products and some of its derivatives are frequently used in cleaning products in the industrial sector, health sector. OsO<sub>4</sub> molecule, used in synthesis of *cis*-diol via controlled oxidation of alkenes, is a toxic reagent that leads to environmental pollution. The present heterogeneous catalyst system provides many advantages, such as being eco-friendly and industrially applicable for the dihydroxylation of olefins. In this protocol, Zeolite-Os nanoclusters are used as reusable catalyst and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> served as a eco-friendly co-oxidant. Zeolite-Os, a member of heterogeneous catalyst family, is found to be highly efficient and selective catalysts for dihydroxylation of mono and bicyclic alkenes and corresponding 1,2-*cis*-diols are obtained in excellent chemical yield and characterized under the optimized conditions.

**2013, 143 pages**

**Keywords:** *cis*-diol synthesis, Zeolite-Os nanocluster, atom economic.

## TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum bu çalışma Atatürk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümünde Sayın Doç. Dr. Mehmet Serdar GÜLTEKİN yöneticiliğinde gerçekleştirilmiştir. Çalışmamı maddi açıdan destekleyen Atatürk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümüne teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Çalışmalarımın her aşamasında desteğini esirgemeyen danışman hocam Sayın Doç. Dr. Mehmet Serdar GÜLTEKİN'e, teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Ayrıca desteklerinden dolayı Sayın Yrd. Doç. Dr. Önder METİN'e grup arkadaşlarım Sayın Öğr. Gör. Dr.Cemalettin ALP'e, Sayın Nurdan Alcan ALP'e, Sayın Öğr. Gör. Haydar GÖKSU'ya, Sayın Diğdem DALMIZRAK'a ve Sayın Koray OKTAY'a, bana Kimyayı öğreten ve sevdiren Muğla Üniversitesi'ndeki değerli hocalarıma, desteklerinden dolayı Sayın Doç. Dr. Mehmet Emin DURU hocama, Sayın Sinan KILIÇ ve Sayın Mehmet Nevaf AKYOL başta olmak üzere lisans dönem arkadaşlarıma,

Spektrumlarının alınmasında titiz çalışmalarından ve desteklerinden dolayı Sayın Prof. Dr. Cavit KAZAZ'a, Sayın Uzman Murat ACAR'a, Sayın Tuba SARUHAN'a, tezimin yazılması aşamasında desteklerinden dolayı değerli arkadaşım Sayın Arş. Gör. Selçuk EŞSİZ'e, manevi desteklerinden dolayı arkadaşlarım Sayın Yunus ZOZİK'e ve Sayın Hasan CAN'a

Ayrıca çalışmalarım esnasında maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen canım aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Abdullah BİÇER

Ocak 2013

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
KISALTMALAR DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. KAYNAK ÖZETLERİ.....</b>	<b>4</b>
2.1. Visinal <i>cis</i> -Dihidroksillenme Yöntemleri.....	4
2.2. Metal Tuzları Kullanılarak Yapılan Visinal <i>cis</i> -Dihidroksillenme Reaksiyonları.....	4
2.2.1. Osmiyum tuzları ile yapılan visinal <i>cis</i> -dihidroksillenme reaksiyonları.....	4
2.2.2. Ru tuzları ile yapılan visinal <i>cis</i> -dihidroksillenme reaksiyonları.....	7
2.2.3. Mn tuzları ile yapılan visinal <i>cis</i> - dihidroksillenme reaksiyonları.....	8
2.2.4. Ce tuzları ile yapılan visinal <i>cis</i> - dihidroksillenme reaksiyonları.....	9
2.2.5. Ni tuzları ile yapılan visinal <i>cis</i> -dihidroksillenme reaksiyonları.....	9
2.2.6. Pd tuzları ile yapılan visinal <i>cis</i> -dihidroksillenme reaksiyonları.....	10
2.2.7. Rh tuzları ile yapılan visinal <i>cis</i> -dihidroksillenme reaksiyonları.....	11
2.2.8. Re, W ve Tc tuzları ile yapılan visinal <i>cis</i> -dihidroksillenme reaksiyonları.....	11
2.2.9. Ag tuzları (Prevost-Woodward) ile yapılan visinal <i>cis</i> -dihidroksillenme reaksiyonları.....	12
2.2.10. NaIO <sub>4</sub> ile yapılan visinal <i>cis</i> -dihidroksillenme reaksiyonları.....	12
2.2.11. Tl ve Co tuzları ile yapılan visinal <i>cis</i> -dihidroksillenme reaksiyonları.....	12
2.2.12. Cu tuzları ile yapılan visinal <i>cis</i> -dihidroksillenme reaksiyonları.....	13
2.3. Metal Kullanılmadan Yapılan Visinal <i>cis</i> -Dihidroksillenme Reaksiyonları.....	14
2.3.1. Se ile yapılan visinal <i>cis</i> -dihidroksillenme reaksiyonları.....	14
2.3.2. Okzon ile yapılan visinal <i>cis</i> -dihidroksillenme reaksiyonları.....	15
2.3.3. Malonoil peroksitler ile yapılan visinal <i>cis</i> -dihidroksillenme reaksiyonları.....	15

2.4. Makromolekül sistemleri ile yapılan visinal <i>cis</i> -dihidroksillenme reaksiyonları .....	16
2.4.1. Organometalik yapılar .....	16
2.4.2. Dentrimerlere, polimere tutturulmuş metal ve ağır metal kompleksleri ile visinal <i>cis</i> -dihidroksillenme reaksiyonları .....	23
2.4.3. Resin, hepatitlerle ve silikajele tuturulmuş ağır metal kompleksleri ile visinal <i>cis</i> -dihidroksillenme reaksiyonları .....	25
2.4.4. Metal yüzeyine ve makro organik yapılara tutturulmuş ağır metal kompleksleri ile visinal <i>cis</i> -dihidroksillenme reaksiyonları .....	27
2.5. Enzimler ile Yapılan Visinal <i>cis</i> -Dihidroksillenme Reaksiyonları .....	29
2.6. Zeolitlerin Yapıları ve Önemli Özellikleri .....	30
2.7. Çalışmanın Amacı .....	32
<b>3. MATERYAL ve YÖNTEMLER.....</b>	<b>34</b>
3.1. <i>cis</i> -Dihidroksilasyonun Gelişim Süreci .....	34
3.1.1 Yeşil kimyanın temel 12 ilkesi .....	35
3.1.2. Atom ekonomisi (AE) .....	35
3.2. Zeolitlerin Kimyasal Yapısı .....	37
3.3. Zeolitlerle Yapılan <i>cis</i> -Dihidroksillenme Reaksiyonları .....	39
<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI .....</b>	<b>50</b>
4.1. Saflaştırma.....	50
4.2. Kromatografik Ayırmalar.....	51
4.2.1. Kolon kromatografisi .....	51
4.2.2. İnce tabaka kromatografisi.....	51
4.3. Spektrumlar .....	51
4.3.1. <sup>1</sup> H-NMR spektrumları .....	51
4.3.2. <sup>13</sup> C-NMR spektrumları .....	51
4.3.3. IR spektrumu .....	51
4.3.4. Erime noktası.....	52
4.3.5. Elementel analiz cihazı.....	52
4.4.1. Deneyleerde kullanılan prosedürler .....	52
4.4.1.b. Sentezlenen visinal <i>cis</i> -diollerin asetatlanması .....	53
4.4.2. Deneyleerde kullanılan çıkış bileşiklerinin sentezi.....	55



4.4.2.a. Alkenden ilgili alilik asetat molekülünün sentezi.....	55
4.4.2.b. Alilik benzoil moleküllerinin sentezi .....	56
4.4.3. Diolleme reaksiyonlarında beklenmedik ürünlerin elde edildiği reaksiyonlar	56
4.4.3.a. 2,3-dimethylbutane-1,2,3-triol (76) sentezi ve asetatlanması.....	56
4.4.3.b. Siklohekzenin (5) prosedür-A'ya göre zeolit-Os <sup>3+</sup> ile oksidasyonu.....	57
4.4.3.c. Siklohekzan-1,2,3,4-tetrol (70) ve yan ürün olarak siklohekzenon (16)'un sentezi.....	57
4.4.3.ç. Siklohekza-1,3-diene (68)'nin sentezi .....	58
4.4.3.d. 2,3-Dioksabisiklo [2.2.2]okt-5-ene (94)'nin sentezi .....	58
4.4.3.f. 7-Oksabisiklo[4.1.0]hept-3-en (71)'nin sentezi .....	59
<b>5. SONUÇ ve TARTIŞMA.....</b>	<b>67</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>69</b>
<b>EKLER.....</b>	<b>75</b>
EK 1.....	75
EK 2.....	132
EK 3.....	142
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>144</b>

## KISALTMALAR DİZİNİ

AD	Asimetrik Dihidroksilasyon
AE	Atom Ekonomisi
d	Dublet
dd	Dubletin dubleti
ddd	Dubletin dubletin dubleti
DHQ	Dihidrokuinin
DHQD	Dihidrokuinidin
dhtp	Dihidroksiterftalat
dk	Dakika
DMAP	dimetilaminopiridin
DMS	Dimetil sülfür
dt	Dubletin tripleti
fac	yüz (facial)
FAU	Faujisit
HAP	Hidroksi Apatit
hex.	heksted
İTK	İnce Tabaka Kromatografisi
LDH	Tabakalandırılmış Çift Hidroksid (Layered Double Hydroxide)
LTA	Zeolit Tip-A
m	Multiplet
Me <sub>3</sub> tac	1,4,7-trimetil-1,4,7-triazasiklononan
nm	Nanometre
phen	9,10-fenontrolin
ppm	Milyonda bir kısım
PYR	Piridin
q	Kuarted
RD	Rasemik Dihidroksilasyon
s	Singlet
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu;(Scanning Electron Microscope)

SOD	Sodalite
t	Triplet
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
tet-Me <sub>6</sub>	N,N,N',N''-trimetil-3,6-dimetil-3,6-diazaoktan-1,8-diamin
Tf	triflat
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi
tmtacn	N,N',N''-trimetil-1,4,7-triazasiklononan
TOF	Çevrim Frekansı (Turn Over Frequently)
TON	Çevrim Sayısı (Turn Over Number)
Tp	hidrotris(1-pirazolil)borat
TPA	tris(2-pridilmetil)-amin
TPP	Tetra Fenil Porfirin
UV	Ultra Viyole

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Maleik ve Fumarik Asidin Oksidasyonu .....	2
Şekil 1.2. Bazı Doğal Siklitol Türevleri.....	3
Şekil 2.1. Bazı Visinal <i>cis</i> -Dihidroksillenme Yöntemleri .....	4
Şekil 2.2. Tersiyer Amin Bileşikleriyle OsO <sub>4</sub> 'ün Kullanılması.....	5
Şekil 2.3. K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> ile Yapılan Katalitik Asimetrik Dihidroksilasyon (AD).....	6
Şekil 2.4. Siklohekzenin Upjohn Dihidroksilleme ile <i>cis</i> -dihidroksillenmesi.....	6
Şekil 2.5. Siklooktenin Rutenyum Katalizörü ile <i>cis</i> -diollenmesi.....	7
Şekil 2.6. Bir oksazin Türü Olan 9'un KMnO <sub>4</sub> ile Visinal <i>cis</i> -dihidroksillenmesi .....	8
Şekil 2.7. Faz Transfer Katalizörü ve KMnO <sub>4</sub> ile Visinal <i>cis</i> -dihidroksillenmesi .....	8
Şekil 2.8. E.Ç.G. Bağlı Alkenlerin Mn Tuzları ile Visinal <i>cis</i> -dihidroksillenmesi .....	9
Şekil 2.9. Siklooktenin (CAN) ile Visinal <i>cis</i> -dihidroksillenmesi.....	9
Şekil 2.10. Siklohekzen (5)'in Nikel Tuzları ile Visinal <i>cis</i> -Dihidroksillenmesi.....	10
Şekil 2.11. Alkenlerin Pd(OAc) <sub>2</sub> ile Visinal <i>cis</i> -Dihidroksillenmesi .....	10
Şekil 2.12. Alkenlerin Rodyum Tuzu ile Visinal <i>cis</i> -Dihidroksillenmesi .....	11
Şekil 2.13. Siklohekzenin NaIO <sub>4</sub> ile Visinal <i>cis</i> -Dihidroksillenmesi .....	12
Şekil 2.14. Siklohekzenin Tl(OAc) <sub>3</sub> ile Visinal <i>cis</i> -Dihidroksillenmesi .....	13
Şekil 2.15. Sübstitüe Alkenin PhI(OAc) <sub>2</sub> ile Visinal <i>cis</i> -Dihidroksillenmesi .....	13
Şekil 2.16. 5 $\alpha$ -kolest-2-en (21)'in Cu(OAc) <sub>2</sub> ile Visinal <i>cis</i> -Dihidroksillenmesi.....	14
Şekil 2.17. <i>ekzo</i> -1,3-Dienin SeO <sub>2</sub> ile Visinal <i>cis</i> -Dihidroksillenmesi .....	14
Şekil 2.18. Okson ile Visinal <i>cis</i> -Dihidroksillenme.....	15
Şekil 2.19. Manonoil Peroksitler ile Visinal <i>cis</i> -Dihidroksillenmesi .....	15
Şekil 2.20. Osmiyum Kompleksleri ile Visinal <i>cis</i> -Dihidroksillenme .....	16
Şekil 2.21. Osmiyum Kompleksi (B) ile Visinal <i>cis</i> -Dihidroksillenme .....	17
Şekil 2.22. Mn ve Ru Organometalik Kompleksleri .....	18
Şekil 2.23. Siklohekzenin Kompleks A ile Visinal <i>cis</i> -Dihidroksillenmesi .....	18
Şekil 2.24. Kompleks G ile Visinal <i>cis</i> -Dihidroksillenme .....	19
Şekil 2.25. Alkenlerin Mangan Kompleksi (I) ile Visinal <i>cis</i> -Dihidroksillenme .....	19
Şekil 2.27. Siklooktenin Kompleks J ile <i>cis</i> -Dihidroksillenmesi .....	20
Şekil 2.26. Fe Organometal Kompleksleri.....	21

Şekil 2.28. Siklohekzenin Mo Kompleksi ile Visinal <i>cis</i> -Dihidroksillenmesi .....	21
Şekil 2.29. Palladyum ve Teknesyum Organo Metal Kompleksleri.....	22
Şekil 2.30. 1H-inden'in Palladyum Kompleksi ile Visinal <i>cis</i> -Dihidroksillenmesi .....	22
Şekil 2.32. Tetradendat Ligandlar.....	23
Şekil 2.33. Dentrimerik Osmiyum Kompleksi .....	24
Şekil 2.34. Tetradendat Ligantlar ve Demir Kompleksi (R).....	24
Şekil 2.35. Makromoleküle Tuturulmuş Os Kompleksi ile Visinal <i>cis</i> -Dihidroksillenme .....	25
Şekil 2.36. LDH, Resin, SiO <sub>2</sub> , Polimere Tuturulmuş OsO <sub>4</sub> Kompleksleri .....	26
Şekil 2.37. Rutenyum Nanohapatit ile Visinal <i>cis</i> -Dihidroksillenmesi .....	27
Şekil 2.38. Reçineye Tuturulmuş Sülfüruk Asit ile Visinal <i>cis</i> -Dihidroksillenmesi .....	27
Şekil 2.39. Fullerene Tuturulmuş Osmiyum Kompleksi .....	28
Şekil 2.40. Sharpless'in Geliştirdiği Ligandlar.....	28
Şekil 2.41. <i>trans</i> -Stilbenin Sharpless Ligantları ile Visinal <i>cis</i> -Dihidroksillenmesi .....	29
Şekil 2.42. Polielektrolitlere Tuturulmuş OsO <sub>4</sub> -(DHQD) <sub>2</sub> PYR-P(O)(OH) Katalizörü .....	29
Şekil 2.43. <i>Bacillus hexacarovorum</i> ile Visinal <i>cis</i> -Dihidroksillenme.....	30
Şekil 2.44. BZDOS Enzimleri ile Visinal <i>cis</i> -Dihidroksillenmesi .....	30
Şekil 2.45. Alkenlerin Zeolit-Os <sup>0</sup> ile <i>cis</i> -Diollenme Şematik Gösterimi.....	32
Şekil 3.1. Zeolit Hücre Yapıları ve Zeolit-Y .....	37
Şekil 3.2. Zeolit-Y ve Zeolit-Os <sup>0</sup> 'ın TEM ve SEM Görüntüleri.....	39
Şekil 3.3. Alkenlerden Zeolit-Os(0)/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ile Reaksiyon Mekanizması.....	41
Şekil 3.4. 2,3-Dimetilbüt-2-en (75)'in Zeolit-M ile Reaksiyonu ve Mekanizması .....	47
Şekil 3.5. Siklohekzenin (5) Zeolit-M (M:Os(0), Os(III)) ile Reaksiyonu .....	48
Şekil 3.6. 1,3-Sikloheksadien (68)'in Zeolit-M (M:Os(0), Os(III)) ile Reaksiyonu .....	48
Şekil 3.7. Siklohekzenon'un (16) Zeolit-M (M:Os(0), Os(III)) ile Reaksiyonu.....	49
Şekil 3.8. Monoketal-diol 74'ün Silikajelde Düzenlenmesi .....	49
Şekil 3.9. Epoksi-alken 71'in Zeolit-M (M:Os(0), Os(III)) ile Reaksiyonu .....	50

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Zeolitin Kimyasal Yapısı .....	37
Çizelge 3.2. Bazı Toprak Türlerinin Katyon Değişirme Kapasiteleri .....	38
Çizelge 3.3. Türkiye’de Üretilen Ticari Doğal Zeolitler .....	38
Çizelge 3.4. cis-diol Verim, Süre ve TON/TOF Değer Çizelgesi .....	43
Çizelge 3.5. Zeolit-Os <sup>0</sup> ve Zeolit-Os <sup>3+</sup> ile Oluşan Beklenmedik Ürün.....	46
Çizelge 3.6. Beş Kez Deneme Sonrası Verim Değişim Çizelgesi.....	47
Çizelge 4.1. Moleküllerin Spektrum Değerleri ve E.N. ve K.N. Verileri.....	61

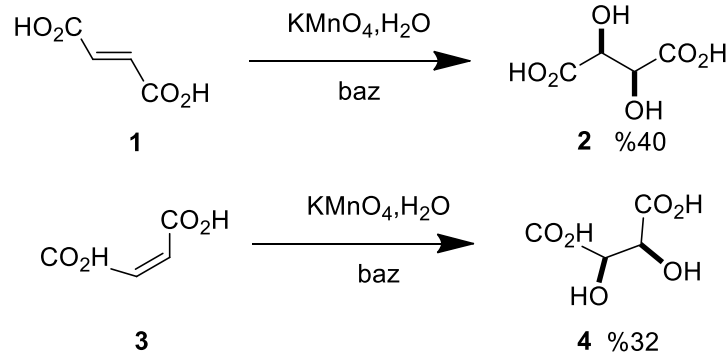
## 1. GİRİŞ

Organik kimyada gerek alifatik ve gerekse aromatik moleküllerde hidroksi (-OH) grubu ihtiva eden moleküler önemli yer tutarlar. Birçok doğal ürünün yapısında bulunan hidroksi grubu bağlı olduğu moleküle önemli biyolojik aktivite özelliği katmasından dolayı; bu gruplar üzerine yapılan sentez çalışmaları oldukça fazladır. Daha çok alkenlerin oksidasyonu ile elde edilen hidroksi grupları çeşitli oksidantların stokiyometrik ve katalitik kullanılmaları sonucu elde edilirler. Birden fazla hidroksi grubu ihtiva eden moleküller, hem endüstriyel alanda hem de doğal ürünlerin yapısında bulunmalarından dolayı sentezlerinin yanı sıra ticari önemde sahip organik materyallerdir. Hidroksi ihtiva eden ürünler solvent olarak kullanıldığı gibi; temizlik, kozmetik, farmasotik, faydalı kimyasallar ve polimerler alanlarında da oldukça çok kullanılan maddelerdir ve biyolojik aktiviteleri yüksektir (Yuan *et al.* 2011). Önemli diollerden olan etilen glikol ve propilen glikolün uygulama sahası oldukça geniştir (Weissermel 2003).

Yapısal olarak *cis* dioller aynı yönlü olup *cis* 1,2 diol (visinal *cis*-diol), *cis*-1,3 diol vb şeklinde olabilmektedir. *cis*-Dioller pek çok reaksiyonda ana reaktif olarak kullanılır. Bunlara örnek vermek gerekirse pinokol pinekolon düzenlenmesi, dehidratasyon, ketalleme reaksiyonları vb. reaksiyonlar ile farklı yapılara geçiş sağlanabilir. Bağlı buldukları moleküldeki diğer grupları bir tarafa bıraktığımızda, 1,2-diol yapıları UV-görünür bölge spektrumlarında şeffaf bir yapıya sahiptir. Aslında oksijen üzerinde bulunan elektronların  $n-\pi$ ,  $n-\pi^*$  geçişleri zayıf bir soğurma bandı şeklinde yaklaşık olarak da 175-185 nm arasında görülebilirler.  $^1\text{H-NMR}$  da hidroksi grubuna ait hidrojen 1-5 ppm aralığında geniş singlet olarak rezonans olur.

Olefinlerden visinal *cis*-diol eldesi organik kimyada önemli oksidasyon reaksiyonlarından biridir. Özellikle de asimetric sentez çalışmaları son yıllarda büyük önem kazanmıştır. Bu öneminden dolayı, visinal *cis*-diolleri elde etmek için çeşitli metotlar geliştirilmiştir. Bu uygulamalar temelde alkenlerin osmiyum katalizli *cis*-

dihidroksilemeye dayanır. Ancak ilk visinal-*cis*-diol sentezi, alkali ortamda potasyum permanganat ile yapılmıştır (Kekule and Anschütz 1881). Yapılan oksidasyonda maleik ve fumarik asidin oksidasyonu ile ilgili DL ve *mezo* tartarik asitler elde edilmiştir.



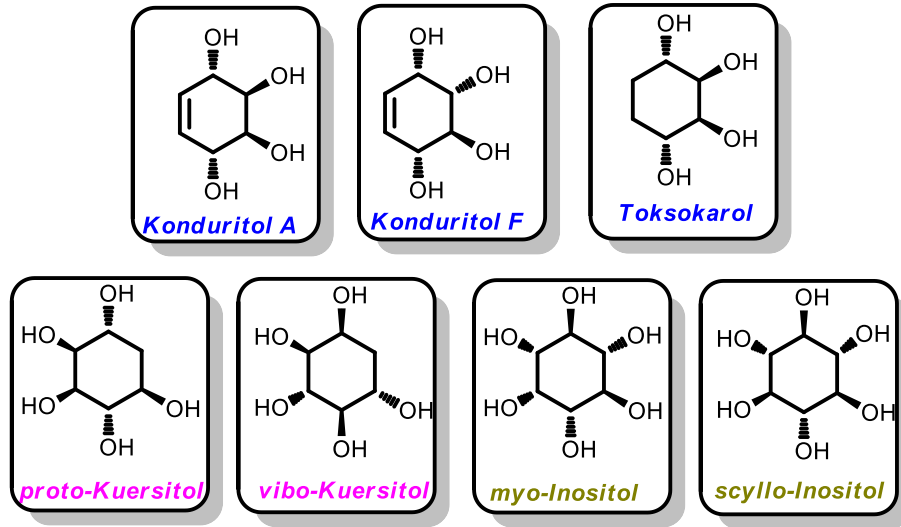
**Şekil 1.1.** Maleik ve Fumarik Asidin Oksidasyonu

Litaratürün geneline bakıldığında; *cis*-diol elde etmek için genellikle ağır metal tuzları kullanıldığını görürüz. Bu tuzların zehirli ve çok pahalı olması *cis*-diol sentez metodlarının dezavantajıdır. Bundan dolayı özellikle son on yılda makro moleküllerin diol sentezlerinde kullanılması ilgi görmüştür. Diollerin sentezinde ağır metaller dışında hipervalent iyot bileşikleri de kullanılmıştır; fakat bu bileşikler reaksiyon kademesini artırmıştır. Ayrıca bazı hipervalent iyot bileşiklerinin patlayıcı olma özelliğine sahip olması bu tarz bileşiklerin kullanım alanını kısıtlamıştır. Bundan dolayı yüksek verimle diol sağlayan bu ağır metalleri kullanmaktan vazgeçilememiştir. Son zamanlarda makro moleküllerden faydalanılarak *cis*-diol sentezlerine geçilmiştir. Bu sistemler polimer, resin, H-apatit gibi gözenekli makro yapılar olup, bu yapılara ağır metaller tutturularak ağır metal tuzlarının çevreye zarar vermesi engellenmiş ayrıca da bu reaktiflerin tekrar kullanılabilirliği sağlanmıştır. *cis*-Diol sentez yöntemlerinin geliştirilmesiyle özellikle yapılarında *cis*-diol grupları bulunduran doğal ürünlerin sentezinin önemi artmıştır.

1,2-*cis*-diollerin bazıları doğal ürünlerde bulunur ve çoğu sentezde önemli ara ürünlerdir. 1,2-Dihidroksi (diol) yapısı, biyolojik aktiviteye sahip moleküllerde çok önemli bir yere sahiptir. *cis*-Hidroksi yapıları özellikle glikolipidler, glikoproteinler,



vitaminler, nükleotidler gibi karbohidratlar ve türevleri, safra alkolleri, brasino steroidleri, spingolipidler gibi steroidler, konduritol, inositol, kuarsitol, validamin, hyosamin gibi siklitoller, hopanoid gibi terpenoidlerin yapısında bulunan ve de biyolojik aktivite de oldukça önemli rol oynayan gruplardır. Örneğin konduritolardan olan toksokarol ilaç materyali olan doğal üründür. Kuarsitollerden olan *vibo*-kuarsitol anti vüris reaktifi olarak kullanılabilen doğal üründür. Bitki sekonder bileşikleri olan terpenler ve terpenoidler, fenolikler ve flovonoidler ve de alkaloidler önemli siklitollerdir.



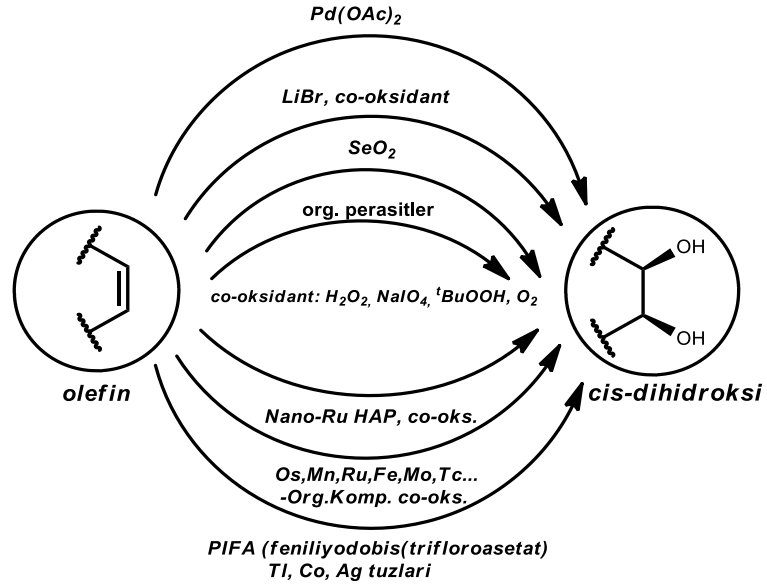
**Şekil 1.2.** Bazı Doğal Siklitol Türevleri

Terpen ve terpenoidler çoğu bitki ve çiçekteki esans yağlarının başlıca bileşenidir. Esans yağları gıdalara tatlandırıcı katkısı olarak, parfümeride, aroma destekli terapide, ayrıca geleneksel ve alternatif tıpta kullanılır. Fenolik maddeler meyve, sebze, baharat, tahıl ve içecekler gibi bitkisel gıdalarda yaygın olarak bulunmaktadır (Tosun ve Karadeniz 2005). Flovonoidler ise serbest radikal giderme, güçlü anti oksidan özelliklere, hidrolitik ve oksidatif enzimleri (fosfolipaz A2, sitokrom oksijenaz, lipoksijenaz) inhibe etme intihap önleyici aktiviteleri bilinmektedir.

## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

### 2.1. Visinal *cis*-Dihidroksillenme Yöntemleri

Visinal *cis*-dihidroksillenme yöntemleri genel olarak ağır metal tuzları, bazı geçiş metalleri ve makromoleküller kullanılarak yapılmaktadır. Bunlara ilaveten metal kullanılmadan çeşitli *cis*-diol sentezlenebilmektedir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Bazı Visinal *cis*-Dihidroksillenme Yöntemleri

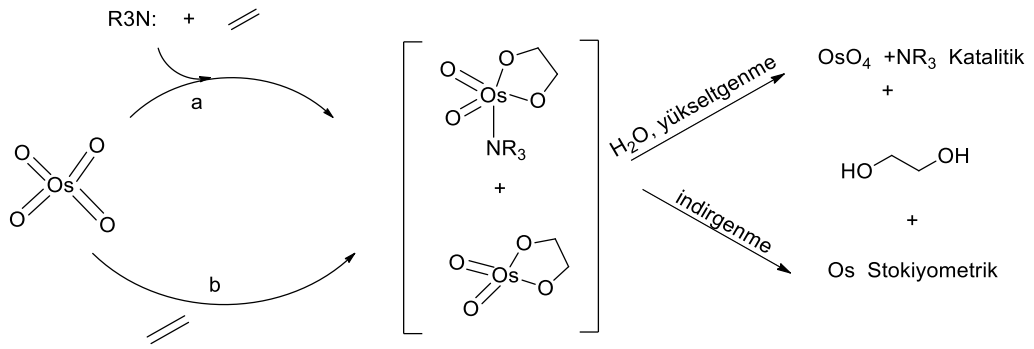
### 2.2. Metal Tuzları Kullanılarak Yapılan Visinal *cis*-Dihidroksillenme Reaksiyonları

#### 2.2.1. Osmiyum tuzları ile yapılan visinal *cis*-dihidroksillenme reaksiyonları

Osmiyumun oksit türevi olan  $OsO_4$  ile alkenlerin *cis*-dihidroksillenmesi ilk kez Makowka (1908) yılında yapılmıştır. Osmiyum tetraoksit zehirli uçucu ve pahalı bir reaktif olması ve geri kazanmadaki zorluklara rağmen, oksidasyon reaksiyonlarındaki

yüksek verimlerden dolayı bu metal literatürde sıklıkla kullanılmaktadır (Donohoe *et al.* 2006 a).

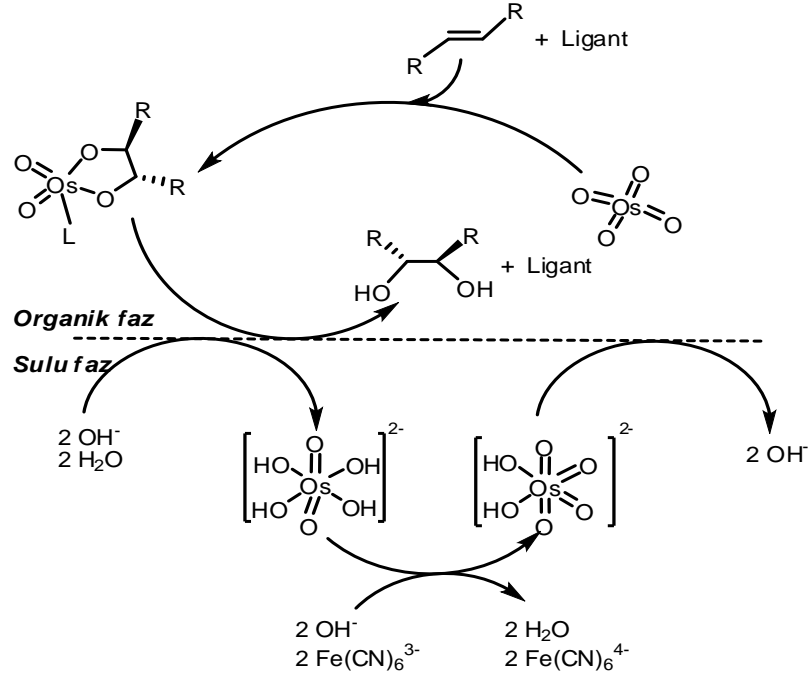
Criegee (1936) alkenlerin  $\text{OsO}_4$ 'ün stokiyometrik miktarı ile oksidasyon çalışmalarında kullanılan piridin gibi üçüncül aminlerin reaksiyon hızını artırdığını göstermiştir (Şekil 2.2).



**Şekil 2.2.** Tersiyer Amin Bileşikleriyle  $\text{OsO}_4$ 'ün Kullanılması

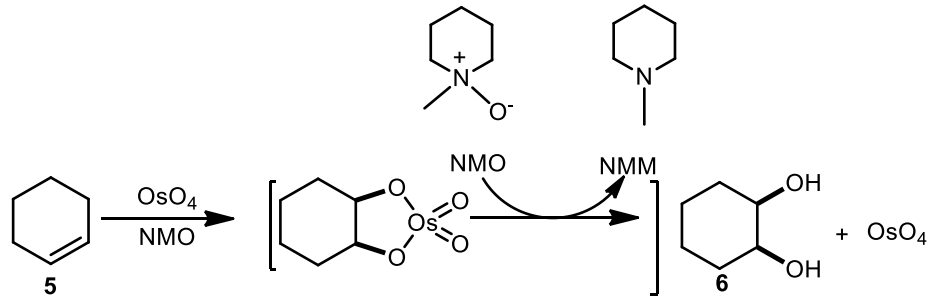
*cis*-Dihidroksillenme reaksiyonlarında Osmiyum(VI) gliserol ürünlerinin yeniden oksitlenmesi için ilgili pahalı olmayan yeniden oksitleyiciler kullanıldı (Schröder 1980). Bu yeniden oksitleyiciler hidrojen peroksit (Milas reaktifi) (Milas and Sussman 1936), soydum klorat ve potasyum klorat (Hofmann 1912) gibi inorganik yardımcı oksidantlar denendi; fakat bazı durumlarda bu reaktifler tekrar oksidasyondan dolayı verimde azalmaya neden oldu. En iyi sonuçları Sharpless ve Akashi tarafından üretilen *tert*-bütil hidroperoksit (Sharpless and Akashi 1976) veya *N*-metilmorfolin *N*-oksit (Upjohn Prosesi) bazik ortamda vermiştir (VanRheenen *et al.* 1976).

Kwong grubu stokiyometrik yeniden oksitleyici olarak  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  kullanarak iki fazlı oksidasyon sistemi geliştirmiştir (Kwong *et al.* 1990)(Şekil 2.3).



**Şekil 2.3.**  $\text{K}_3\text{Fe(CN)}_6$  ile Yapılan Katalitik Asimetrik Dihidroksilasyon (AD)

1976'da Upjohn firması tarafından geliştirilen Upjohn dihidroksilleme tekniği, birçok oksidasyon yönteminden üstün olup,  $\text{OsO}_4$ 'ün katalitik miktarda ve yardımcı oksidant olarak *N*-Metil morfolin oksit (NMO)'ün stokiyometrik miktarda kullanıldığı katalitik sistemdir (Şekil 2.4). Upjohn yönteminden önceki dihidroksillemelerde yüksek miktarda  $\text{OsO}_2(\text{OH})_2$  tuzları ve osmiyum-organik bileşikleri oluşmaktaydı.



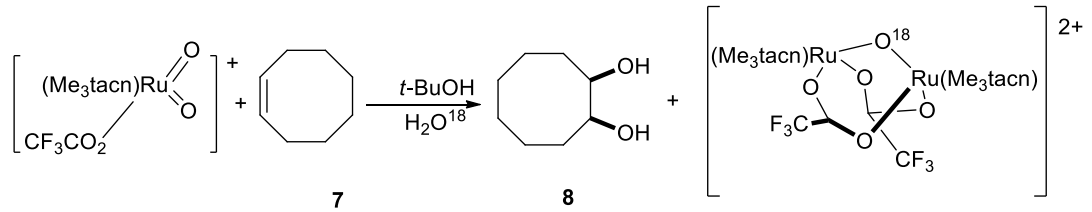
**Şekil 2.4.** Siklohekzenin Upjohn Dihidroksilleme ile cis-dihidroksillenmesi

Biradar *et al.* (2008) katalitik osmiyum ve stokiyometrik oksidant olarak hava oksijeni kullanarak, ideal pH şartlarında yüksek kimyasal seçicilik ile ilgili dioller elde ettiler. Daha sonraki çalışmalarda toksite ve maliyet problemlerinin üstesinden gelmek için alternatif metal katalizörler geliştirildi. Bunlara örnek olarak; Os/Re, Os/Pd ve Os/W katalitik sistemleri gösterilebilir (Ell *et al.* 2003; Choudary *et al.* 2004). Osmiyum elementinin katalitik kullanımı çalışmaları son yıllarda makro molekül sistemleriyle yapılmış olup makro moleküller kısmında yer verilecektir.

### 2.2.2. Ru tuzları ile yapılan visinal *cis*-dihidroksillenme reaksiyonları

Rutenyum tetraoksit diamanyetik tetrahedral rutenyum bileşiği olup organik kimyada ilk defa Djerassi and Engle (1954) tarafından kullanılmıştır. Rutenyum tetraoksit osmiyum tetraoksit ile aynı maliyete sahiptir. Bu reaktif  $\text{NaIO}_4$  ve  $\text{RuCl}_3$ 'ün oksidasyonu ile hazırlanır. Ru(VIII)'in çok yüksek oksitlenebilme potansiyeline sahip olması sentetik açıdan kullanım alanlarını kısıtlamıştır (Bataille and Donohoe 2010 a).

Yip *et al.* (2005) rutenyum kompleksi ile izotop etkisi deneyinde ilgili diolün yanı sıra parçalanma ürünü de oluşmuştur. İşaretlenmiş oksijen ne diol de nede ilgili aldehit ürününde bulunmamaktadır (Şekil 2.5).



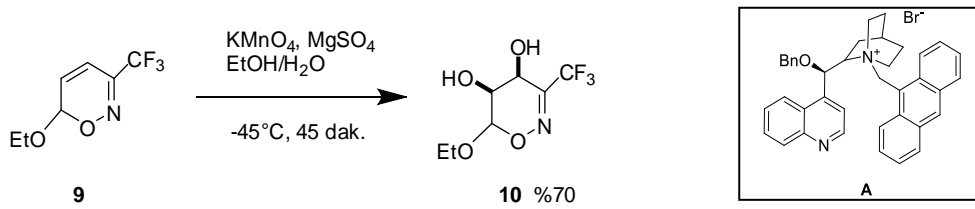
**Şekil 2.5.** Siklooktenin Rutenyum Katalizörü ile *cis*-diollenmesi

$\text{RuO}_4$ ,  $\text{OsO}_4$  ile izoelektronik olup alkenlerle reaksiyonunda çift bağı parçalayan güçlü bir reaktiftir (Wolfe *et al.* 1970). Diol basamağında oksidasyonu durdurmak zor

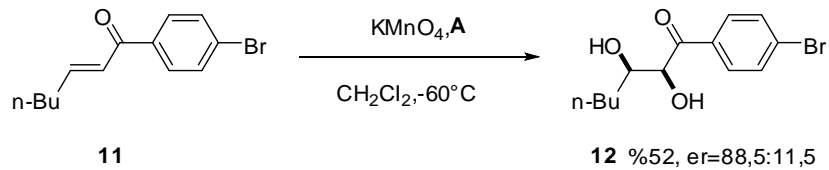
olduğundan genellikle oksidatif parçalanma reaksiyonları ve ketohidroksilasyonda kullanılır (Plietker *et al.* 2004).

### 2.2.3. Mn tuzları ile yapılan visinal *cis*- dihidroksillenme reaksiyonları

Permanganat iyonu organik kimyada genel bir oksidanttır ve dihidroksilleme reaksiyonlarında yaygın olarak kullanılır (Singh and Lee 2001). İlk olarak bu oksidasyon alkali ortamda permanganat ile Anschütz ve Kekule tarafından yapıldı (Şekil 1.1). Zimmer *et al.* (2008) oksazinlerin dihidroksillenmesini permanganat ile gerçekleştirdi. Çalışmalarında etanol içerisinde  $MgSO_4$ 'ün eşliğinde  $KMnO_4$  ile uygun oksazinler muamele edildiğinde ilgili dioller yüksek verimle elde ettiler (Şekil 2.6).



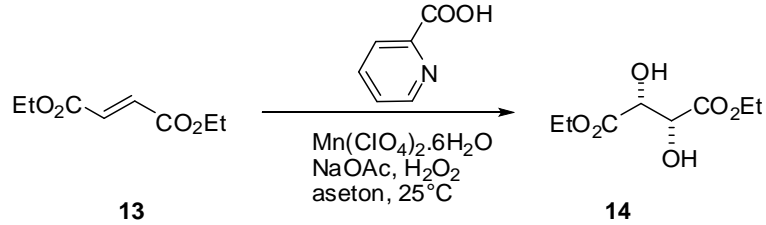
**Şekil 2.6.** Bir oksazin türü olan **9**'un  $KMnO_4$  ile visinal *cis*-dihidroksillenmesi



**Şekil 2.7.** Faz transfer katalizörü ve  $KMnO_4$  ile visinal *cis*-dihidroksillenmesi

Bhunoo *et al.* (2002) asimetrik faz transfer katalizörüyle yaptıkları dihidroksillenme reaksiyonunda yüksek enantiyoselektivite sağladılar. Metilen klorür içerisinde kiral faz-transfer **A** kompleksinin eşliğinde stokiometrik potasyum permanganat oksidasyonu ile, ilgili dioller yüksek enantiyoseçicilikle elde edildi (Şekil 2.7). Saisaha *et al.* (2010) elektronca fakir alkenlerin  $H_2O_2$  ile dihidroksillenmesi için etkili katalizör  $Mn(II)$

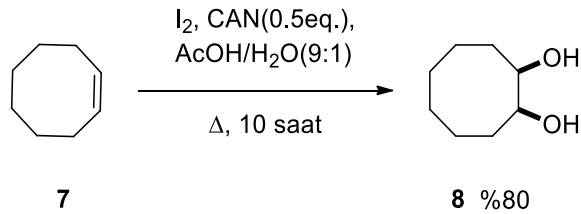
perklorat'ı kullandılar. Bu çalışma yüksek gram seviyesinde ve katalizör/ürün oranı 1/1000 oranında gerçekleşmiştir (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. E.Ç.G. bağlı alkenlerin Mn tuzları ile visinal *cis*-dihidroksillenmesi

#### 2.2.4. Ce tuzları ile yapılan visinal *cis*- dihidroksillenme reaksiyonları

Horiuchi *et al* (2005) iyot ve seryum amonyum nitrat kullanarak *cis*-diol hazırlamada pratik bir metot geliştirdiler. Bu çalışma Prevost Reaksiyonuna benzer olmasına rağmen istenen ürünler tek kademede elde edildi. Olefinler asetik asit/su içinde iyot ve seryum amonyum nitrat muamele edilerek ve beklenen dioller yüksek verimde elde edildi (Şekil 2.9).

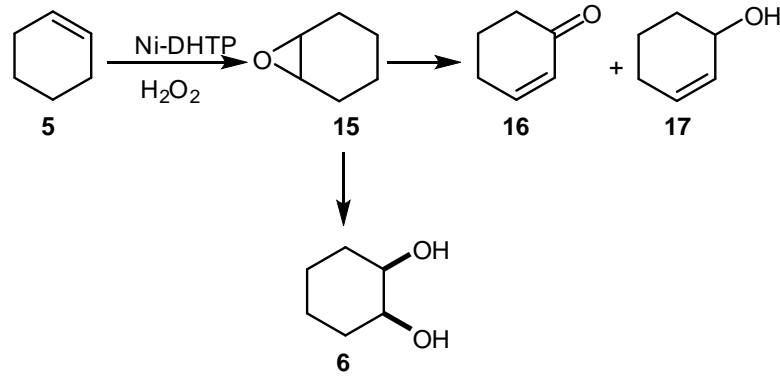


Şekil 2.9. Siklooktenin (CAN) ile Visinal *cis*-dihidroksillenmesi

#### 2.2.5. Ni tuzları ile yapılan visinal *cis*-dihidroksillenme reaksiyonları

Lee *et al.* (2010) sikloheksenin dihidroksillenme reaksiyonunu katalizlemek için organometalik Ni(II) dihidroksiterfalat'ı kullandılar. Mikrodalga metodu ile sentezlenen Ni-DHTP ( $[\text{Ni}(\text{dhtp})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ )'nin katalitik aktivitesi sayesinde

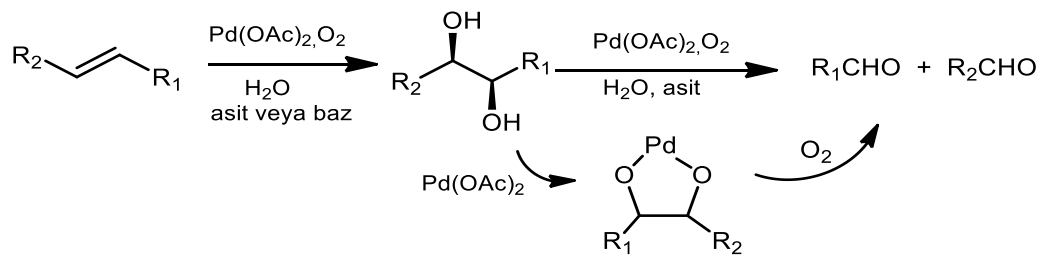
oksidant  $\text{H}_2\text{O}_2$  varlığında sikloheksen (**5**)'in oksidasyonunu gerçekleştirdiler (Şekil 2.10).



Şekil 2.10. Sikloheksen (**5**)'in nikel tuzları ile visinal *cis*-dihidroksillenmesi

### 2.2.6. Pd tuzları ile yapılan visinal *cis*-dihidroksillenme reaksiyonları

Wang and Jiang (2010) yılında paladyum katalizli *cis*-dihidroksillenme yöntemi geliştirdiler. Sulu ortamda asit ilavesi ile parçalanma olurken, baz varlığında *cis*-diol yüksek verimlerle elde edildi (Şekil 2.11).

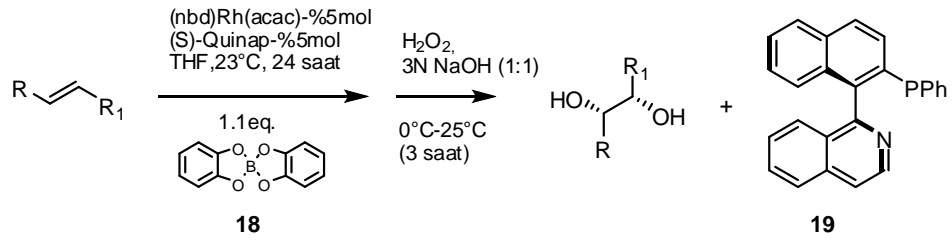


Şekil 2.11. Alkenlerin  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  ile visinal *cis*-dihidroksillenmesi



### 2.2.7. Rh tuzları ile yapılan visinal *cis*-dihidroksillenme reaksiyonları

Trudeau *et al.* (2005) (S)-kuinap (**19**) varlığında bis(katoekolat)diboran'ın basit alkenlere rodyum katalizli enantiyoselektif *syn* katılması ile enantiyo zenginliğin yüksek olduğu 1,2 diolleri elde ettiler (Şekil 2.12).



Şekil 2.12. Alkenlerin rodyum tuzu ile visinal *cis*-dihidroksillenmesi

### 2.2.8. Re, W ve Tc tuzları ile yapılan visinal *cis*-dihidroksillenme reaksiyonları

Waewel *et al.* (1991) katalizör olarak Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> kullanarak, dioksan içerisinde hidrojen peroksit ile olefinlerin oksidasyonunu gerçekleştirdiler. Ayrıca da tungsten tuzlarıyla yapılan *cis*-dihidroksillenme reaksiyonunda genellikle alkenlerin parçalanma ürünleri oluşmakta ve yan ürün olarak *cis* dioller elde edilmektedir (Cheng *et al.* 2007).

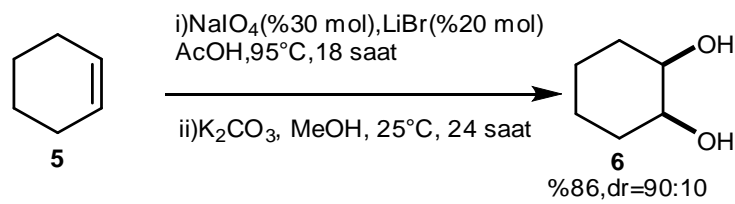
OsO<sub>4</sub> ve RuO<sub>4</sub> analoglarında olduğu gibi Tc tuzları; özellikle *fac*{TcO<sub>3</sub>}<sup>+</sup> içeren kompleksler [3+2] siklokatalıma reaksiyonu ile sulu ortamda alkenlerin *cis*-dihidroksillenmede kullanılırlar (Braband 2011).

### 2.2.9. Ag tuzları (Prevost-Woodward) ile yapılan visinal *cis*-dihidroksillenme reaksiyonları

Prevost (1933) yaptığı çalışmada alkenleri moleküler iyot ve gümüş karboksilat tuzları etkileştirerek diester bileşiklerini elde etmiş, diesterlerin hidrolizi ile de susuz ortamda *trans*-diol ürünü, sulu ortamda ise *cis*-diol ürününün oluştuğu tesbit etmiştir.

### 2.2.10. NaIO<sub>4</sub> ile yapılan visinal *cis*-dihidroksillenme reaksiyonları

NaIO<sub>4</sub> ile oksidasyon yöntemine bağlı olarak yüksek diastereoselektivite ile alkenlerden *cis* veya *trans* dioller hazırlamak için dihidroksillenmesi için etkili bir yükseltgeyicidir. Emmenuvel *et al.* (2005) LiBr kullanarak Prevost-Woodward reaksiyonunun katalitik bir türünü modifiye ederek *cis*-diol sentezlediler. Alkenler asetik asit içinde LiBr varlığında NaIO<sub>4</sub>'ün ekivalentinin altında miktar ile muamele edildi. Paladyumla yapılan dihidroksillenme örneklerindeki gibi mono ve diasetil dioller elde ettiler. Reaksiyonda oluşan ilgili diasetat hidroliz edilerek diastereoselektif *cis*-dioller yüksek verimlerle elde edildi (Şekil 2.13).

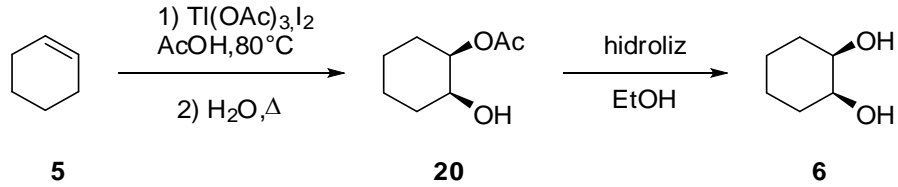


Şekil 2.13. Siklohekzenin NaIO<sub>4</sub> ile visinal *cis*-dihidroksillenmesi

### 2.2.11. Tl ve Co tuzları ile yapılan visinal *cis*-dihidroksillenme reaksiyonları

Cambie and Rutledge (1988) talyum asetat/iyot kullanarak ve oluşan asetat ürününün hidrolizi ile *cis* dioller elde edilmiştir (Şekil 2.14). Benzer bir çalışmayı kobalt

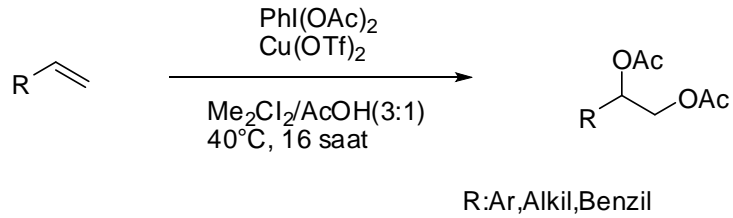
asetat/iyot ile gerçekleştirmiştir (Myint *et al.* 2004). Reaksiyon mekanizması gümüş asetat tuzları ile yapılan Prevost reaksiyonuyla aynıdır.



**Şekil 2.14.** Sikloheksenin  $Tl(OAc)_3$  ile visinal *cis*-dihidroksillenmesi

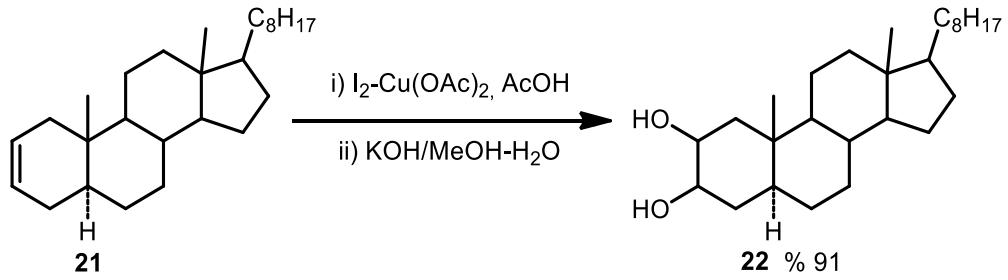
### 2.2.12. Cu tuzları ile yapılan visinal *cis*-dihidroksillenme reaksiyonları

Seayad *et al.* (2010) hipervalent iyot bileşiği ve  $Cu(OTf)_2$  kullanarak visinal diasetoksi bileşiklerini elde ettiler. Elde edilen diasetatların hidrolizi ile ilgili *cis*-diol ürünleri elde edildi (Şekil 2.15).



**Şekil 2.15.** Sübstitüe alkenin  $PhI(OAc)_2$  ile visinal *cis*-dihidroksillenmesi

Horiuchi and Satoh(1988), bakır(II)asetat ve iyot ile 5 $\alpha$  –kolest-2-en reaksiyon karışımı üzerine metanol-su içinde çözünmüş potasyum hidroksidi ilave edip, yüksek verimle ilgili *cis*-diol moleküllerini sentezlediler (Şekil 2.16). Bu yeni yöntem Prevost reaksiyonuna benzese de birçok yönüyle daha avantajlı ve daha üstün tarafları vardır.



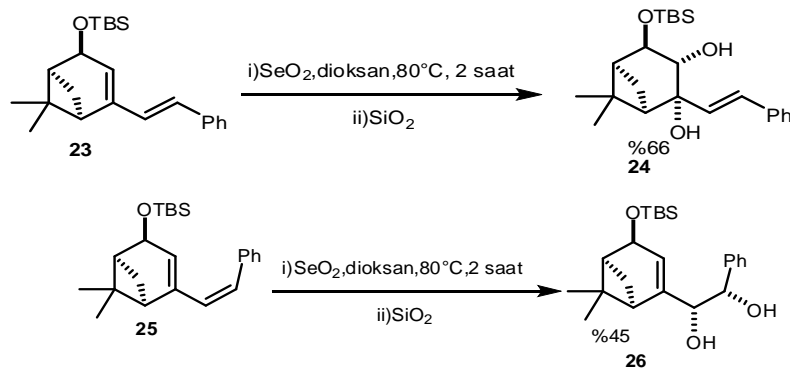
Şekil 2.16. 5α-kolest-2-en (21)'in Cu(OAc)<sub>2</sub> ile visinal *cis*-dihidroksillenmesi

### 2.3. Metal Kullanılmadan Yapılan Visinal *cis*-Dihidroksillenme Reaksiyonları

Ağır metal tuzlarının zehirli etkileri ve çevreye zarar vermesinden dolayı son yıllarda bu metaller kullanılmadan *cis*-dihidroksillenme konusunda çalışmalara literatürde geniş yer verilmektedir.

#### 2.3.1. Se ile yapılan visinal *cis*-dihidroksillenme reaksiyonları

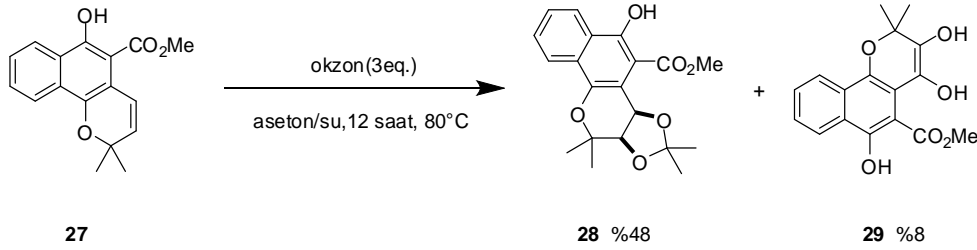
Selenyum ile ilk *cis*-dihidroksillenme Nguyen and Lee (2001) tarafından yapıldı. Bu çalışmada *ekzo*-1,3-dien'e SeO<sub>2</sub>'nin [4+2] siklokatılmasıyla *cis*-diol sentezlendi. Dioksan içerisinde dien aşırı SeO<sub>2</sub> ile muamele edildiğinde ilgili seleno-laktonlar oluşur. Elde edilen seleno-lakton SiO<sub>2</sub> ile etkileştirilmesiyle ilgili *cis*-diollerin sentezine geçilir (Şekil 2.17).



Şekil 2.17. *ekzo*-1,3-dienin SeO<sub>2</sub> ile visinal *cis*-dihidroksillenmesi

### 2.3.2. Okzon ile yapılan visinal *cis*-dihidroksillenme reaksiyonları

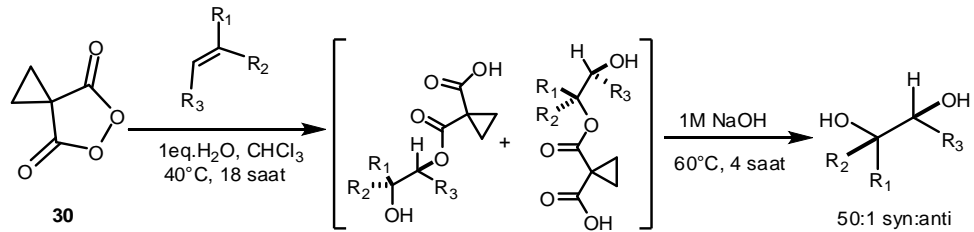
Okzon'un alkenlerle katılarak *trans*-diolleri oluşturduğu bilinmesine rağmen; okzon ile yapılan *cis*-dihidroksillenme çalışmalarında *cis*-diolleri de yan ürün olarak elde ettiler (Mudiganti *et al.* 2008). Reaksiyon *cis*-3,4-dihidroksi-3,4-dihidro-mollugin'in sentezinde kullanıldı (Şekil 2.18). Reaksiyon şartları değiştirilerek reaksiyon ortamında *cis* ürünün daha baskın oluşması sağlanabilir. Ancak reaksiyonda elde edilen ürün tamamen stereoseçici değildir.



Şekil 2.18. Okzon ile visinal *cis*-dihidroksillenme

### 2.3.3. Malonoil peroksitler ile yapılan visinal *cis*-dihidroksillenme reaksiyonları

Alkenlerin metalsiz dihidroksillenme reaksiyonu için yapılan önemli çalışmalardan biri Griffith *et al.* (2010) tarafından yapıldı. Monosübstitüe, 1,2-disübstitüe ve trisübstitüe alkenler metal oksitler ve metal halojenürler kullanılmadan 1,2-diollerin sentezi yüksek verimlerle ürünler (*syn:anti*) 50:1 oranında gerçekleştirdi (Şekil 2.19). Kullanılan bu yöntem hertürlü alken molekülüne rahatlıkla uygulanabilmektedir.



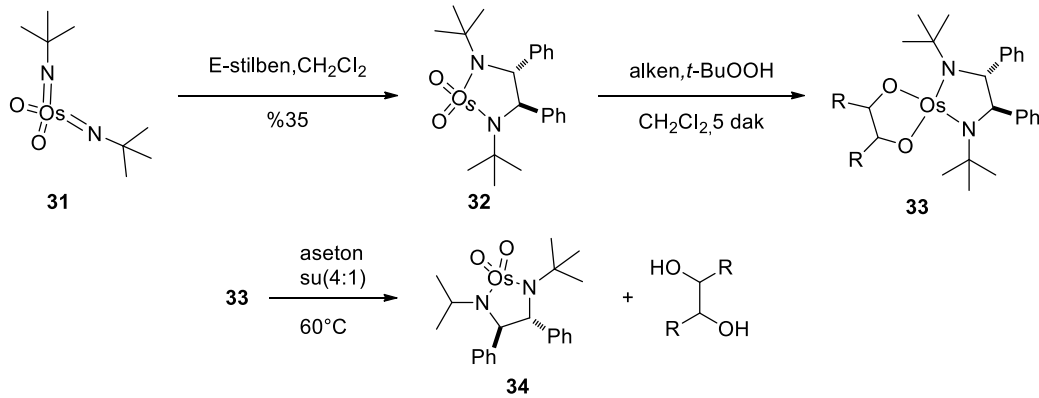
Şekil 2.19. Malonoil peroksitler ile visinal *cis*-dihidroksillenmesi

## 2.4. Makromolekül sistemleri ile yapılan visinal *cis*-dihidroksillenme reaksiyonları

### 2.4.1. Organometalik yapılar

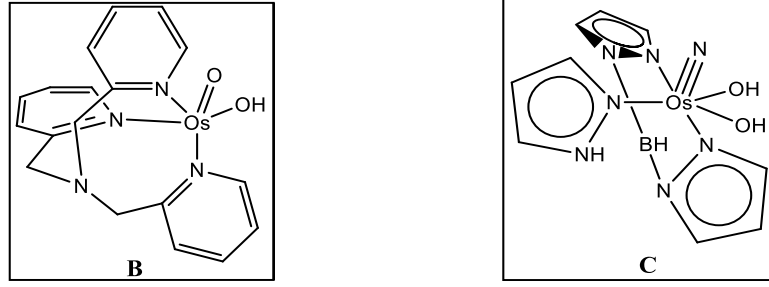
Organo-metal iskeletler (MOFs) katalizör sentezi, ilaç kimyası, moleküler tanımlamada son yıllarda sıklıkla kullanılmasından dolayı literatürde büyük ilgi görmektedir. Bu moleküllerin ligand-metal etkileşimlerinde biyo-fonksiyonel özelliği, iskelet esnekliği, geniş yüzey alanı ve kristal yapılarının reaksiyonlar için uygun olması kullanım alanını genişletmiştir.

*cis*-Dihidroksillenme reaksiyonu için organometaller daha stereo seçici reaksiyon vermesi ve osmiyum tetraoksit gibi uçucu bir bileşik yerine daha az uçucu ve daha az zehirli olmalarından dolayı; organometalik bileşikler son zamanlarda oksidasyon reaksiyonlarında sıklıkla tercih edilirler. Donohoe *et al.* (2006 b) mekanizması aşağıda verilen alkenlerin dihidroksillenmesi için yeni osmiyum reaktifini başarıyla kullandılar (Şekil 2.20).

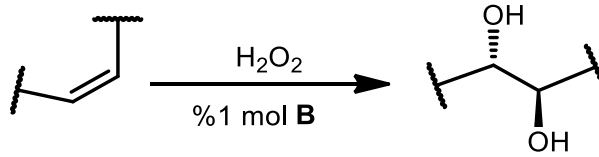


**Şekil 2.20.** Osmiyum kompleksleri ile visinal *cis*-dihidroksillenme

Tp-osmiyum kompleksini (kompleks C) kullanarak *cis* diollerini yüksek verimlerle elde ettiler. Tp-osmiyum kompleksi borhidrür fonksiyonel grubu ihtiva etmesine rağmen iyi bir destek ligandı olduğu bu reaksiyonla ortaya çıkmıştır (Dehestani *et al.* 2009).



Sugimoto *et al.* (2012) azot ihtiva eden tetradentat ligand, tris(2-pridilmetil)-amin(tpa)'yı (kompleks **B**) osmiyuma bağlayarak etkili bir *cis*-dihidroksillenme reaksiyonu geliştirdiler (Şekil 2.21).



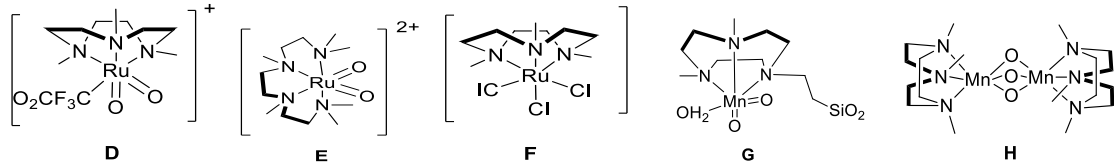
**Şekil 2.21.** Osmiyum kompleksi (b) ile visinal *cis*-dihidroksillenme

Yao *et al.* (2002) oda sıcaklığında kullanılabilen tek katalizör-çözücü kombinasyon sistemi geliştirdiler. Çalışmalarında Upjohn dihidroksillenmeunda kullanılan  $\text{OsO}_4$  ile DMAP- $\text{OsO}_4$ 'ün tekrar kullanılabilirlik açısından değerlendirildiğinde, DMAP'a bağlı  $\text{OsO}_4$ 'ün tekrar kullanılabilirliğinin yüksek olduğu belirlendi.

Hidrotalsitlere (HT) tutturulmuş Os/Cu-Al heterojen katalizörüyle alkenlerin *cis*-dihidroksillenme gerçekleştirildi ancak dönüşümlü reaksiyon gerçekleştirilemedi. Farklı katalizörlerle yapılan denemelerde de katalizörlerin dönüşümlü olabileceğini tespit edilemedi. Katalizörlerin aktivite sıralaması aşağıda verilmiştir (Naicker *et al.* 2008).

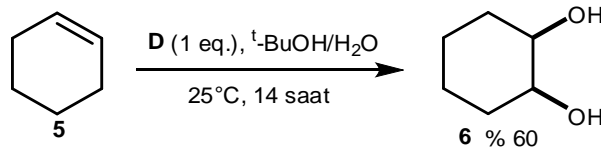


Yip *et al.* (2008) *cis*-dihidroksillenmede kullanılabilen alternatif rutenyum komplekslerini geliştirdiler (Şekil 2.22). Rutenyum okso kompleksleri metal-okso ailesinin bir üyesi olup, organik oksidasyonlarda karşı oldukça reaktifler.



Şekil 2.22. Mn ve Ru organometalik kompleksleri

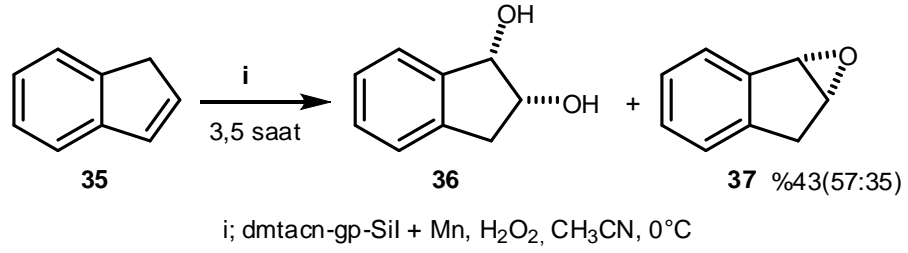
Rutenyuma hacimli ligantların bağlanması rutenyum tetraoksitin oksidatif gücüne bağlıdır. Bu kompleksler genel olarak yeniden oksitlenme ve parçalanma reaksiyonlarında düşük verimle gerçekleştirilen *cis*-hidroksilasyon reaksiyonlarına alternatif katalizörlerdir. Örneğin kompleks **D** ( $[(\text{Me}_3\text{tacn})(\text{CF}_3\text{CO}_2)\text{Ru}^{\text{VI}}\text{O}_2]^+$ ) bileşiği çeşitli alken gruplarını oksitlemek için *t*-bütanol su karışımı içinde stokiyometrik olarak kullanıldığında; ilgili *cis*-dioller yüksek verimlerle elde edilmektedir (Şekil 2.23).



Şekil 2.23. Siklohekzenin kompleks A ile visinal *cis*-dihidroksillenmesi

De Vos *et al.* (1999) katı yüzeye tutuklu Mn-tmtacn (**G** ve **H**) kompleks molekülleriyle (Şekil 2.22) alkenlerin epoksitleme reaksiyonunu yaparken epoksit ürünleri yerine ilgili *cis*-dioller elde ettiler (Şekil 2.24). Bu reaksiyon manganın ilk defa katalitik olarak kullanıldığı dihidroksillenmedir.

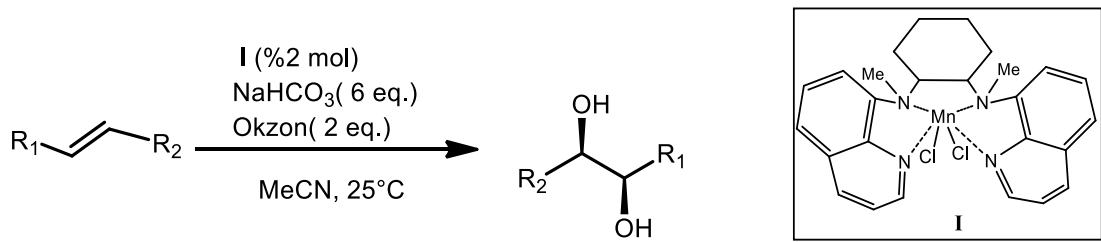




**Şekil 2.24.** Kompleks **G** ile visinal *cis*-dihidroksillenme

De Vos *et al.* (1999) heterojenize Mn-tmtacn kompleksini, Oldenburg *et al.* (2005) Fe<sup>II</sup>pridil-amin bazlı kompleksleri, De Boer *et al.* (2007) ise [Mn<sup>IV</sup><sub>2</sub>O<sub>3</sub>(tmtacn)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> kompleksleri ile alkenlerin *cis* dihidroksillenme için ilk defa metal komplekslerinin kullanılabilceğini gösterdiler. De Boer grubunun kullandığı bazı Mn kompleksleri **G** ve **H** ile karboksilik asitleri kullanınca *cis*-diol ürününün oranının arttığını gösterdiler (Şekil 2.22).

Kiral tetradentat N<sub>4</sub>-donor ligand bağlı mangan katalizörlüğünde okzon ile elektronca fakir alkenlerin asimetrik *cis* dihidroksillenme gerçekleştirildi (Che *et al.* 2011)(Şekil 2.25).



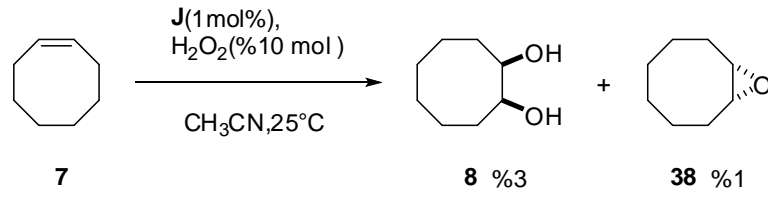
**Şekil 2.25.** Alkenlerin mangan kompleksi (**I**) ile visinal *cis*-dihidroksillenme

Demirin biyo uyumluluğu ve ucuz olmasından dolayı alkenlerin *cis*-dihidroksillenme reaksiyonlarında demir bileşiklerinin kullanımı önemli ilgi görmüştür (Chow *et al.* 2010). Doğada “nonheme” demir enziminin önemli bir sınıfı olan “*Rieske dioksigenaz*”

aromatik moleküllerde bulunan çift bağın asimetrik dihidroksillenmeye imkan sağlar (Donohoe and Bataille 2010 b).

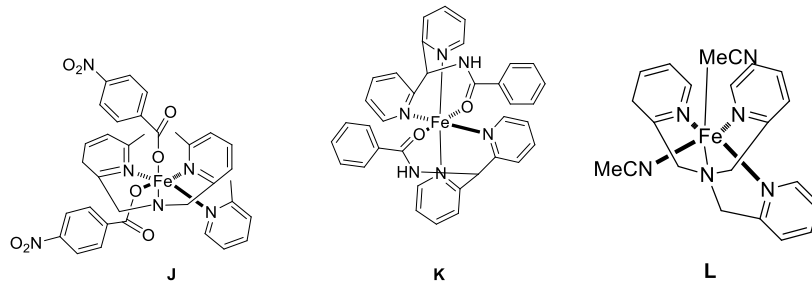
Bu konuyla ilgili ilk çalışmalar Chen *et al.* (2002) tarafından alkenlerin epoksidasyonu ve dihidroksillenmesine karşı demir komplekslerinin reaktivitelerinin karşılaştırılması ile olmuştur. Verimleri ve dönüşüm sayıları düşük olmasına rağmen kompleksler diol/epoksit oranını artırmak için kompleks moleküller geliştirildi (Şekil 2.26).

Alkenler, asetonitril içinde reoksidant olarak  $H_2O_2$  varlığında kompleks **J** ( $[Fe(6-Me_3TPA)(O_2C(4-NO_2-C_6H_5))](ClO_4)$ )'nin katalitik miktarıyla oksitlenebilir. Bu reaksiyonda istenen dioller düşük verimde olmasına rağmen ana ürün olarak elde edildi (Bataille and Donohoe 2010 c).

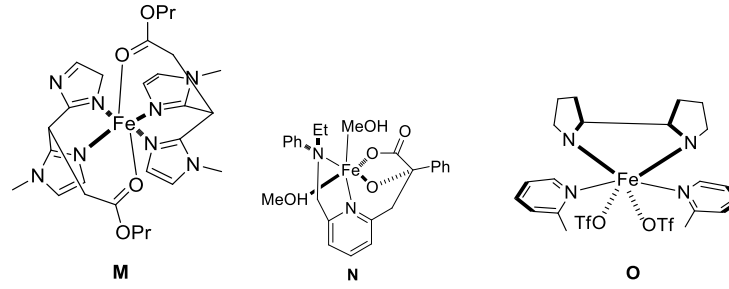


**Şekil 2.27.** Siklooktenin kompleks **j** ile *cis*-dihidroksillenmesi

Katalizör **J**'nin üzerine yapılan çalışmalarla kompleks **K** ( $[Fe(Ph-DPAH)_2](OTf)_2$ ) geliştirildi ve verimde biraz artış sağlandı (Şekil 2.27)(Oldenburg *et al.* 2005).

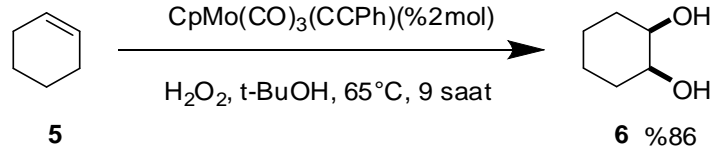


**Şekil 2.26** (devam)



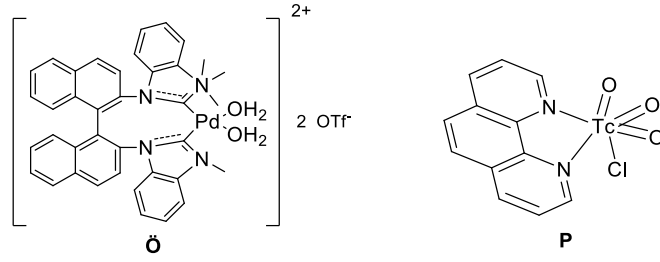
**Şekil 2.26.** Fe Organometal kompleksleri

Biradar *et al.* (2008) homojen molibden kompleksi ile ilk *cis*-dihidroksilleme gerçekleştirdiler.  $\text{CpMo}(\text{CO})_3(\text{C}\equiv\text{CPh})$  katalizörü  $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}$  moleküllerinden *cis*-dihidroksillenme reaksiyonu oldukça hızlı bir şekilde gerçekleştirildi. Bu reaksiyonda verimi arttırmak için yardımcı oksidant varlığında (tipik olarak *t*-bütanol içinde TBHP veya  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) katalitik miktarda (%2mol) katalizör kullanıldı (Şekil 2.28). Katalizör aktivite kaybetmeksizin dört defaya kadar kullanıldı ve epoksit yan ürünü oluşmadan *cis*-dioller elde edildi.



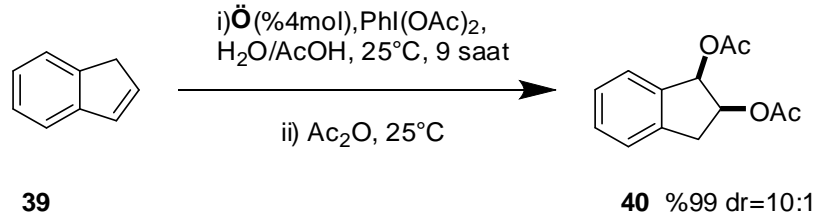
**Şekil 2.28.** Sikloheksenin Mo kompleksi ile visinal *cis*-dihidroksillenmesi

$\text{Pd}(\text{II})/\text{Pd}(\text{IV})$  katalitik dönüşümlü paladyum katalize alkenlere iki grubun aynı anda katılması son birkaç yıldır dikkat çeken bir konudur ( Donohoe ve Bataille 2010 d). Wang *et al.* (2010) paladyum kimyasında oksijensiz ortamda alkenler için bis-(NHC)- $\text{Pd}(\text{II})$  kompleksini (kompleks **Ö**) (Şekil 2.29) kullanarak *cis*-diollerin sentezi için başarılı uygulamalar gerçekleştirdiler.



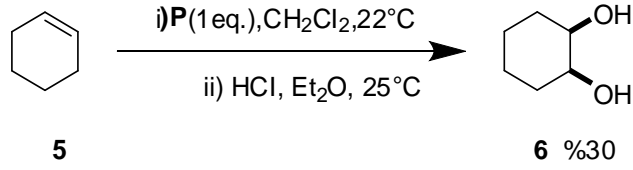
**Şekil 2.29.** Palladyum ve teknesyum organo metal kompleksleri

Asetik asit/su içerisinde bir yardımcı oksidant olarak  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$  varlığında bis-(NHC)-Pd(II) kompleksinin katalitik miktarı ile çeşitli alkenlerle muamelesi sonucu beklenen dioller yüksek diastereoselektif ve iyi verimlerle elde edilmiştir (Şekil 2.30).



**Şekil 2.30.** 1H-inden'in palladyum kompleksi ile visinal *cis*-dihidroksillenmesi

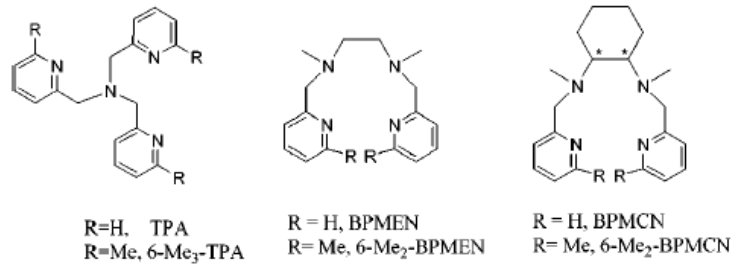
Pearlstein and Davison (1988) alkenlerden doğrudan okzoteknesyum diolat kompleksinin oluştuğunu tanımladılar. Bu oluşan kompleks yapılar HCl ile hidroliz edilerek başarılı bir şekilde *cis*-diol edildi. Aseton içinde  $\text{TcO}_3\text{Cl}(\text{phen})$  ve kompleks **P**'nin (Şekil 2.29) katalitik miktarıyla muamele edildi ve reaksiyon sonunda elde edilen ürün kompleksin saflaştırılmasının kolaylığından dolayı izolasyonda fazla verim kaybı olmadan iyi reaksiyon verimleri elde edildi. Bunun için diolat elde edildikten sonra  $\text{Et}_2\text{O}$  içinde konsantre HCl kullanılarak hidrolize edildi ve hidroliz sonucunda yüksek verimle dioller elde edildi (Şekil 2.31).



**Şekil 2.31.** Siklohekzenin molibden kompleksi ile visinal *cis*-dihidroksillenme

#### 2.4.2. Dentrimerlere, polimere tutturulmuş metal ve ağır metal kompleksleri ile visinal *cis*-dihidroksillenme reaksiyonları

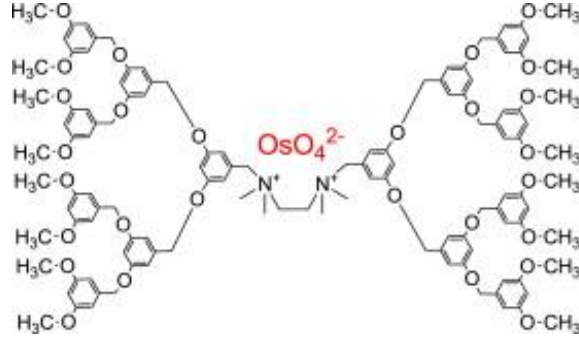
Costas *et al.* (2001) demir kompleksleriyle olefinlerin enantiyoselektif *cis*-dihidroksillenmesinde kullandıkları tetradentat ligandlarla sağlamışlardır (Şekil 2.32).



**Şekil 2.32.** Tetradentat ligandlar

Son zamanlardaki çalışmalarda osmiyum büyük moleküllere tutturularak oksidasyon reaksiyonlarında kullanılmıştır. Katalizörün geri dönüşümünü artırmak için  $\text{OsO}_4$ 'ü polimer yüzeyine mikroenkapsilasyon ile tutturdu (Choudary *et al.* 2004). İyon değiştirme yöntemiyle heterojenize osmiyum katalizörler ve silikajel üzerine immobilize edilerek yeni katalizörler geliştirdi. Böylece çalışmalarla osmiyum türlerinin geri dönüşümü ve oluşan ürünlerin safsızlık oluşturmasından kaçınmak için enkapsilasyon aracılığıyla veya silikajel ve polimer üzerine yerleştirilen heterojenize osmiyum katalizörleri geliştirildi (Cleare *et al.* 1977) . Fujita *et al.* (2010) homojen dihidroksillenme için geri dönüştürülebilir dentritik osmiyum katalizörünün hem

asimetrik dihidroksilasyon (AD) hem de rasemik dihidroksilasyon (RD) da kullanılabileceğini gösterdiler (Şekil 2.33).



Şekil 2.33. Dentrimerik osmiyum kompleksi

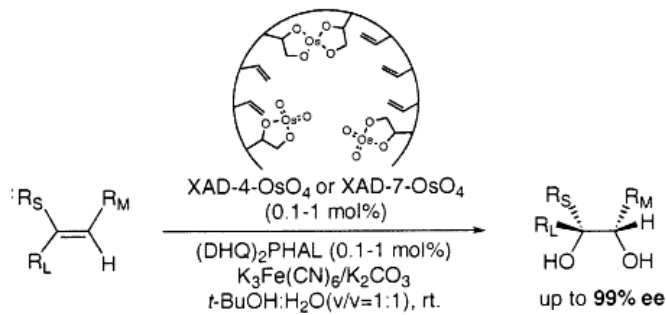
Chow *et al.* (2010) alkenlerin *cis*-dihidroksillenmesinde kullanılan yeni demir katalizörleri geliştirdiler. Bu araştırmalarda pridil ve üçüncül amin üniteleri içeren bir makrosiklik tetraaza L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub> liganta bağlı Fe(III) kompleks (**R**) [Fe<sup>III</sup>(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (Şekil 2.34) ile katalizlenen yeni bir *cis*-hidroksilasyon tekniğini geliştirdiler. Bu metotta okzon (“potasyum peroksimonosülfat” (2KHSO<sub>5</sub>. KHSO<sub>4</sub>. K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)) ile elektronca fakir alkenlerin yüksek etkili *cis*-dihidroksi ürünleri yüksek verimlerle elde edilebilmektedir.



Şekil 2.34. Tetradentat ligantlar ve demir kompleksi (R)

### 2.4.3. Resin, hepatitlerle ve silikajele tuturulmuş ağır metal kompleksleri ile visinal *cis*-dihidroksillenme reaksiyonları

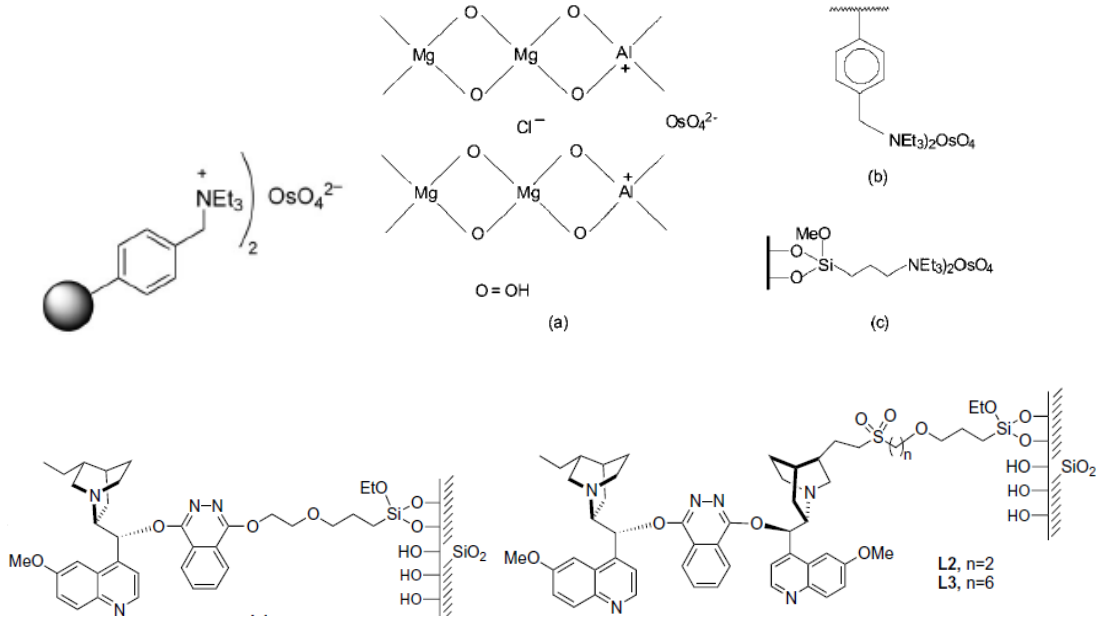
Yang *et al.* (2002) tarafından daha ilginç bir çalışma gerçekleştirildi. Bu çalışmada vinil gruplar içeren Amberlite-resin'in porlarına OsO<sub>4</sub> tutturularak homojen ortamda katalitik reaksiyonlar gerçekleştirildi (Şekil 2.35).



**Şekil 2.35.** Makromoleküle tuturulmuş os kompleksi ile visinal *cis*-dihidroksillenme

Bunun yanında silika gibi tabakalı yapılar, inorganik gözenekli yapılar, hidrotasitler, iyon değiştiriciler reaksiyon sonunda ürün ve katalizörün tamamen ayrılmasını kolaylaştıran reaktiflerdir. Katalizörler reaksiyon sonunda ekstraksiyon/çökeltme ile geri kazanılmaktadır (Song *et al.* 1997; Yang *et al.* 2002; Choudary *et al.* 2001, 2004).

Diğer çalışmalarda ise Osmiyumu amonyum resin ve amonyum silikata tutturularak yeni reaktifler geliştirildi ve bu reaktifler oksidasyon reaksiyonlarında kullanıldı (Balagam *et al.* 2008; Fraile *et al.* 2009), (Şekil 2.36).

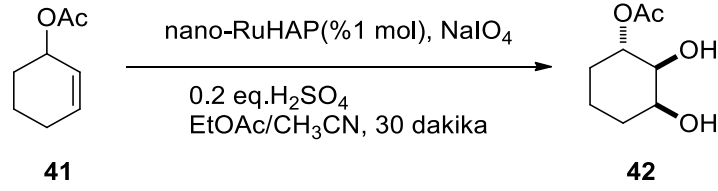


**Şekil 2.36.** LDH, resin, SiO<sub>2</sub>, polimere tutturulmuş OsO<sub>4</sub> kompleksleri

Organik dönüşümler için katalizör olarak nano boyutta metal parçacıkların uygulanması gittikçe ilgi çeken bir alandır (Horn and Rieger 2001). Yüksek yüzey alanları ve aktif bölgenin yüksek yoğunlukta olmasından dolayı nano boyutlu nanopartiküller ilgili hacimli materyallerle karşılaştırıldığında çok iyi katalitik aktivite gösterirler.

Che *et al.* (2004) alkenlerin *cis*-dihidroksillenmesinde başarılı bir şekilde kullanılan bir yüzeye tutturulmuş rutenyum katalizörünü geliştirdiler. Fievest yoluyla rutenyum nanopartiküller sodyum asetat ile RuCl<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O nun indirgenmesiyle hazırlandı ve kalsiyum hidroksi apatit kolloid solusyonuyla immobilize edildi. Hidroksi apatit (nano-Ru-HAP) üzerine rutenyum nanopartikülleri yerleştirildi ve alkenlerin dihidroksillenmesinde kullanıldı. Bu katalizör verimde önemli azalma olmaksızın dört defa kullanıldı (Şekil 2.37).

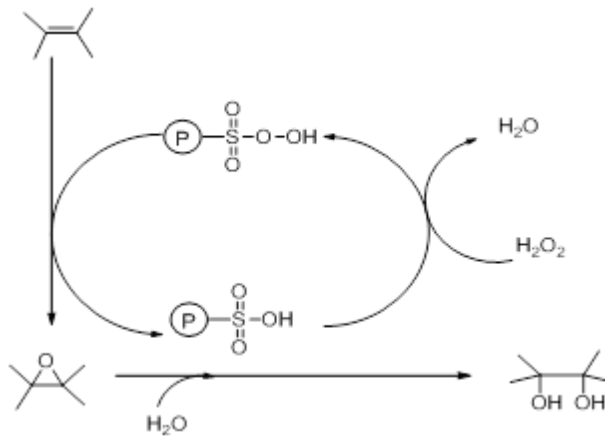




**Şekil 2.37.** Rutenyum nanohapatit ile visinal *cis*-dihidroksillenmesi

Usui *et al.* (2003) reçine tutuklanmış sülfürik asit ile %30'luk H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> katalizörlüğünde olefinlerin *cis*-dihidroksillenmesi gerçekleştirmişlerdir (Şekil 2.38).

Samata *et al.* (2004) katalizör olarak Co(III) içeren mezoporoz silikajel ile oksidant olarak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, TBHP ve O<sub>2</sub> kullanarak siklohekzenin dihidroksillenmesi gerçekleştirdiler. Bu reaksiyonda *trans*-diol *cis*-diol'e göre daha fazla oluştu.

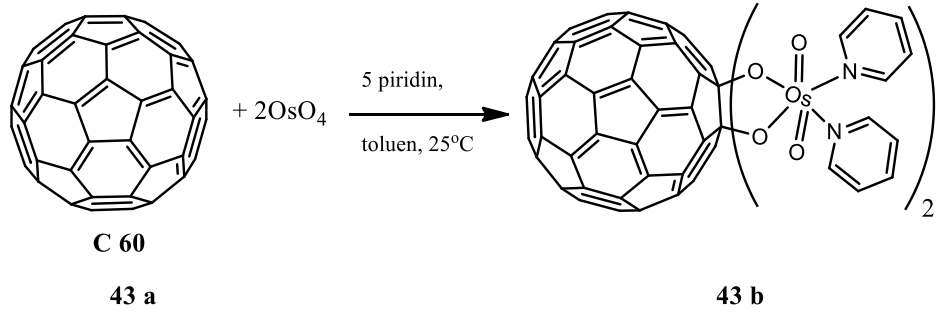


**Şekil 2.38.** Reçineye tutturulmuş sülfürik asit ile visinal *cis*-dihidroksillenmesi

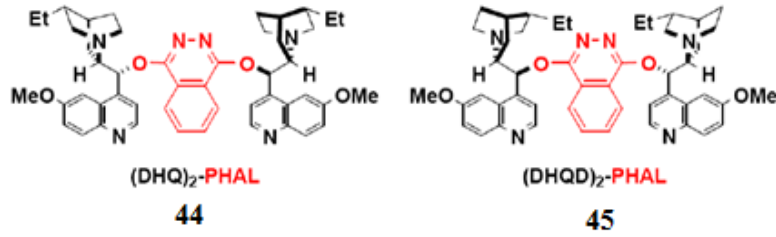
#### 2.4.4. Metal yüzeyine ve makro organik yapılara tutturulmuş ağır metal kompleksleri ile visinal *cis*-dihidroksillenme reaksiyonları

Lazarus and Brutchey (2010) nanokarbon tüpe ve fulleren üzerine Os(VIII) iyonunu yerleştirerek katalizörün defalarca kullanılmasını, bozunmadan kalmasının mümkün olacağını gösteren dihidroksilleme reaksiyonlarını gerçekleştirdiler (Şekil 2.39).

Sharpless ise; ilk asimetrik *cis*-dihidroksillenme reaksiyonu aşağıdaki kompleksleri kullanarak gerçekleştirdi (Şekil 2.40).

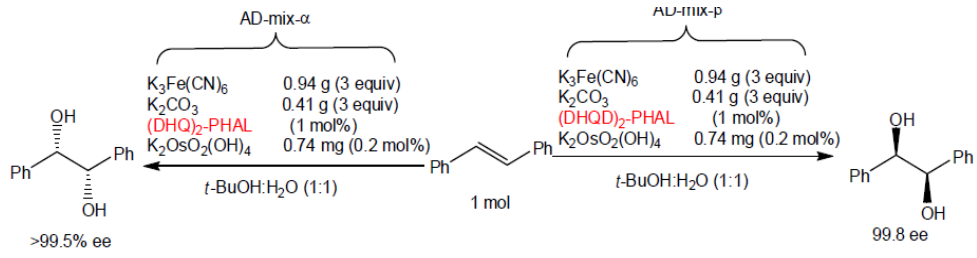


**Şekil 2.39.** Fullerene tutturulmuş osmiyum kompleksi



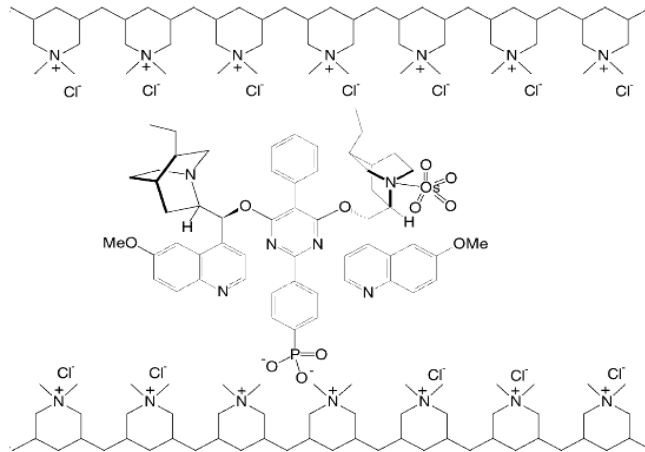
**Şekil 2.40.** Sharpless'in geliştirdiği ligandlar

1980'li yıllarda K.Barry Sharpless'in araştırma grubu 1,2-diollerin oldukça saf enantiyomerlerini elde etmek için C=C oksitleyecek reaktif kombinasyonunu elde ettiler. Yükseltgeyici madde OsO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve yeniden yükseltgeyici olarak K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> varlığında bir kiral ligant kullanıldı. Kiral ligant C=C grubunun alt (α) yüzeyi veya üst (β) yüzeyine OsO<sub>4</sub>'ün bağlanmasını yönlendirerek ıstakoz kısıkaçı gibi tutar. Bu reaktiflere ulaşmak ticari olarak mümkün olup AD-mix-α ve AD-mix-β olarak isimlendirilir (Sharpless *et al.* 1983; Kolp *et al.* 1994), (Şekil 2.41).



**Şekil 2.41.** *trans*-stilbenin sharpless ligantları ile visinal *cis*-dihidroksillenmesi

Kockritz *et al.* (2004) tarafından polielektrolitlere enkapsülasyonla yerleştirilen *cis*-dihidroksillenme reaktifleri geliştirildi. Geliştirilen bu katalizör sistemi ile *cis*-diol yüksek verimlerle elde edildi (Şekil 2.42).

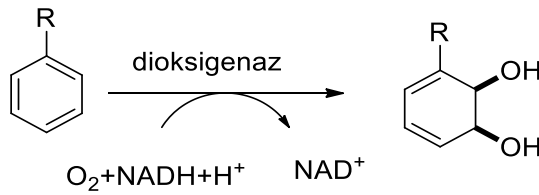


**Şekil 2.42.** Polielektrolitlere tuturulmuş  $\text{OsO}_4\text{-(DHQD)}_2\text{PYR-P(O)(OH)}$  katalizörü

## 2.5. Enzimler ile Yapılan Visinal *cis*-Dihidroksillenme Reaksiyonları

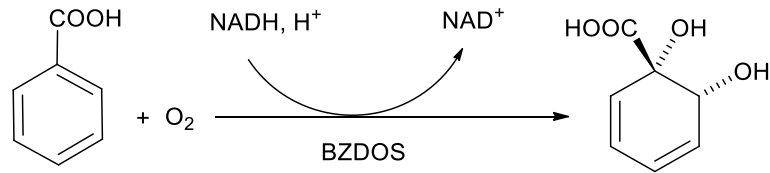
Enzimler çok az yapıyla reaksiyon verebildiğinden her yapıya uygulanamamaktadır. Son yıllarda enzimlerin biomimetik modellerini geliştirmek için çeşitli çalışmalar yapıldı. Bu çalışmalar gerek rasemik ve gerekse asimetric olup *cis*-dihidroksillenme reaksiyonları için önemli potansiyele sahip materyallerdir.

Alkenlerin enzimatik dihidroksillenme ilk defa Stomer tarafından 1908'de yapıldı. Çalışmasında *Bacillus hexacarovorum* mikroorganizması kullanıldı. Bu çalışmadan sonra, yardımcı oksidant olarak moleküler oksijenin kullanılıp, mono ve poli-siklik arenlerin çift bağlarının enzimatik enantiyoseçici *cis*-dihidroksillenmesi başarıyla gerçekleştirildi (Kourist *et al.* 2008), (Şekil 2.43).



**Şekil 2.43.** *Bacillus hexacarovorum* ile Visinal *cis*-Dihidroksillenme

Benzoat-1,2-dioksigenaz (BZDOS) tipik bir *Rieske dioksigenaz* sistemdir. Benzoik asidi, *cis*-1,3-sikloheksadien karboksilat-diole çevirir (Boyd *et al.* 2005) (Şekil 2.44).



**Şekil 2.44.** BZDOS enzimleri ile visinal *cis*-dihidroksillenmesi

## 2.6. Zeolitlerin Yapıları ve Önemli Özellikleri

Zeolitler 1756 yılında İsveçli mineralojist Axel Fredrik Cronstedt tarafından keşfedildi (Lin *et al.* 2012). Zeolit kelime anlamı olarak kaynayan taş anlamındadır ve Yunanca *zeo* ve *lithos* kelimelerinden türetilmiştir. Zeolitler kristal yapıda hidrasyona uğramış alüminyum silikatlardır. Silikat mineral sınıfında tectosilikatlar sınıfında bulunup, *natrolite*, *chabazite*, *heulandite*, *stilbite*, *faujasite* türleri vardır.

Zeolitlerin kafes şeklindeki yapısı, iyon değişimi ve kimyasal reaksiyonlar için geniş iç ve dış yüzey alanı oluşturmaktadır. İçindeki gözenekler hacminin %50'sini kaplar. Bu gözenekler moleküler elek işlevi görürler. Zeolitler doğal olarak negatif yüklüdür ve yüksek iyon değiştirme kapasitesine sahiptir. Gözenekli yapısı ve yüksek iyon değiştirme kapasitesi sayesinde birçok çeşit gazı ve kokuyu; suyu ve nemi; petrokimyasal maddeleri, düşük düzeyde radyoaktif elementleri, amonyumu, toksinleri, ağır metalleri ve pek çok solüsyonu tutma ve soğurma özelliğine sahiptir. Son 200 yılda 50 tip doğal zeolit ve 200'den fazla sentetik zeolit tanımlanmıştır. Bazı zeolit hücre yapıları aşağıda verilmiştir. Zeolitlerin önemli özelliklerini şu şekilde sıralayabiliriz.

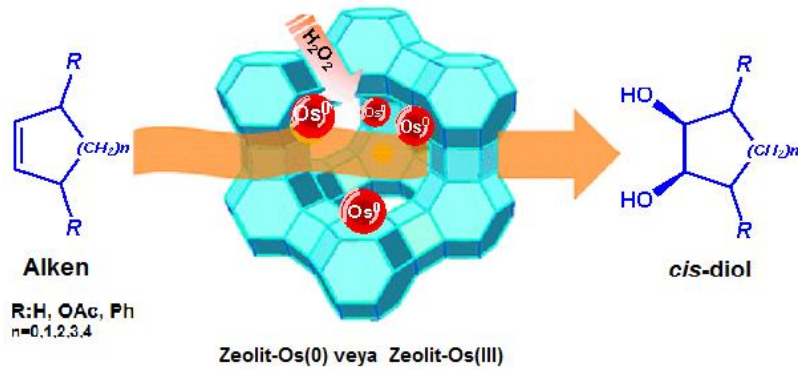
- 1-** Katyon değişim özelliği ile ağır metal iyonlarının giderilmesinde kullanılır.
- 2-** Gözenekli yapılarından dolayı seçimli adsorbsiyon yapılabilir.
- 3-** Moleküler elek olarak kullanılabilir.
- 4-** Bazı radyoaktif maddeleri adsorblayabilirler, bu özellikleri ile radyoaktif yalıtım veya diğer çevresel radyoaktif arıtım uygulamalarında kullanılırlar.
- 5-** Çok geniş bir yüzey alanına sahiptirler, kirliliklerin giderilmesinde başarılı bir şekilde kullanılırlar.
- 6-** Bazı kil minerallerinden farklı olarak suda çözünmezler, Uygulandıkları ortamda uzun süre kullanılabilirler.
- 7-** Isıl dayanımları oldukça iyidir, böylelikle yüksek sıcaklık şartlarında kullanılabilirler.
- 8-** Bu özelliklere sahip olmaları pek çok alanda kullanılmasını sağlamıştır.

Diğer taraftan; tarım alanında toprak düzenleyici, su tutucu olarak; hayvancılıkta yem katkı malzemesi olarak; arıtma sanayinde mekanik ve kimyasal filtrelemede; inşaat sektöründe çimento ve asfaltlarda; gıda sektöründe sebze ve meyvelerin taşınmasında; sağlık alanında toksin bağlayıcı olarak; temizlik ve tekstil sektörlerinde ve son zamanlarda kimya alanında katalizör yapımında kullanılmaktadır.

## 2.7. Çalışmanın Amacı

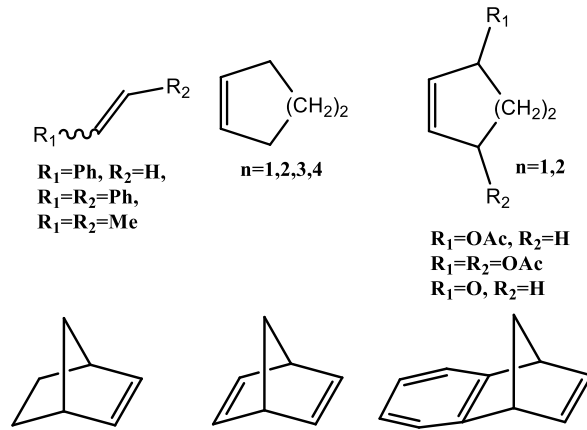
Çevre dostu yapısı ve düşük maliyeti ile zeolitler (klinoptilolit) günümüzde birçok endüstriyel alanda ve çeşitli çevre projelerinde kullanılmaktadır. Özellikle kimyasal olarak kafes içinde iyon değişimine müsait olması, birçok reaksiyon ortamında bozunmadan kalabilmesi gibi avantajları olan ve kolay temin edilebilen bir materyaldir. Literatürdeki çalışmalarda zeolit yapısına Os(0) ve Os(III) iyonları yerleştirilmiş ve bu yapılar karakterize edilmiştir (Zahmakıran *et al.* 2010)

Zeolit-Os(0) ve Zeolit-Os(III) yapılarından faydalanarak, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, hava oksijeni gibi çevre dostu yardımcı oksidant materyalleri kullanarak alkenlerden ilgili *cis*-diollerin yeni bir yöntemle sentezi planlandı (Şekil 2.45). Sentezlerde kullanılan alkenler düz zincirli, monosiklik basit alkenler, bisiklik alkenler ve sübstitüe alkenler olacak şekilde seçildi.



Şekil 2.45. Alkenlerin zeolit-Os<sup>0</sup> ile *cis*-diollenme şematik gösterimi

Çalışmada kullanılacak alkenler kısaca aşağıdaki formlarla özetlenebilir.



Reaksiyonlar sonucunda planlanan hedeflere ulaşıldığında literatüre çevre dostu yeni bir yöntem kazandırılmış olacaktır. Ayrıca elde edilen sonuçların olumlu olması halinde *cis*-diol sentezlerine, dolayısı ile hidroksil ihtiva eden doğal ürün sentezlerine yeni bir kapı açılacaktır.

### 3. MATERYAL ve YÖNTEMLER

#### 3.1. *cis*-Dihidroksilasyonun Gelişim Süreci

*cis*-Dioller pek çok ilaç bileşenlerinde fonksiyonel grup olarak bulunurlar. Doğadan izole edilen ilaç materyallerinin birçoğunun yapısında *cis*-diol fonksiyonel grubu bulunmaktadır. Bundan dolayı *cis*-diol elde etme yöntemleri çok önemlidir. İlk *cis*-dihidroksillenme üzerinden yaklaşık yüz otuz yıl geçmesine rağmen diolleme çalışmaları sürekli güncelliğini korumuştur. İlk çalışmalarda  $\text{OsO}_4$  ve  $\text{KMnO}_4$  bileşikleri kullanılmıştır.  $\text{OsO}_4$ 'ün zehirli olması, zor elde edilir olması ve uçucu olması,  $\text{KMnO}_4$ 'ün ise verimin düşük olması bilim insanlarını alternatif yollar aramaya itmiştir. Gümüş, talyum, kobalt tuzları ve hipervalent iyot bileşikleri ile dihidroksillenme reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemlerde ise reaksiyon kademesi arttığından; Os, Mn gibi oksitlerden vazgeçilememiştir.

İlaç camiasında “Talidomit Faciası” gerçekleşikten sonra asimetric çalışmaların önemi ortaya çıkmış ve de asimetric ürünlerin sentez yöntemlerinin önemi artmıştır. *cis*-Dihidroksilleme açısından düşündüğümüzde asimetric çalışmalar iki kısımda incelenebilir. İlk olarak oksitleme kapasitesine sahip metaller ile kiral organometalik molekül sentezlenip bir yardımcı yükseltgeyici ile *cis*-dihidroksi yapıları sentezlenebilmektedir. İkinci olarak da; bu metaller sterik olarak büyük kiral ligandlara tutturularak asimetric çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen bu yaklaşımlarla zehirli olan metaller katalitik olarak kullanılmış ve de önceki sistemlere göre daha avantajlıdır.

Geliştirilen sistemler çok iyi reaksiyon verimlerine sahip olmalarına rağmen; birlikte kullanılan katalizörlerin geri kazanımlardaki zorluklar sebebiyle yeni yöntemlere yönelim olmuştur. Bu yaklaşımda organik veya inorganik makro moleküller kullanılmış, katalizörü reaksiyon ortamından geri almak daha kolay hale gelmiştir. Katalizörlerin tekrar kullanılabilirliklerinden dolayı ekonomik anlamda bu yöntemler



faydalı olmuşlardır. Yeni yaklaşımla geliştirilen en son sistemlerin endüstriyel boyutta kullanılabilir olmaları o yöntemi daha cazip ve kullanışlı kılar.

Zehirli yükseltgeyicilerle yapılan reaksiyonlar endüstriyel anlamda büyük kirlilik oluşturmakta olup bu sorunu çözmek için yeni yaklaşımlara ihtiyaç duyulmuştur. Bu yaklaşım yeşil kimyadır. Kimya Endüstrisinde yapılan reaksiyonların %80'i, katalizörle yapılmaktadır. Endüstriye uygun yeşil kimya yapılmak istenirse seçeceğimiz katalizör doğal olmalı çevreye zarar vermemeli ve tekrar tekrar kullanılabilmeli ayrıca da reaksiyon sistemimizde kullandığımız reaktifler mümkün olduğunca ucuz ve çevre dostu olmalıdır. Yeşil kimyayı 12 temel ilkeyle özetleyebiliriz.

### **3.1.1 Yeşil kimyanın temel 12 ilkesi**

**1-İsrafı önlemek, 2-Atom ekonomisi artırmak, 3-Zehirli kimyasallar kullanmamak,4-Ürün toksitesini en aza indirmek, 5-Güvenli çözücüler ve yardımcı maddeler kullanmak, 6-Enerji ekonomisini sağlamak, 7-Yenilenebilir hammadde kullanmak, 8-Reaksiyon kademesini azaltmak, 9-Stokiyometrik yerine katalitik miktar kullanmak, 10-Ürünün bozulma ve biyolojik parçalanma süreçlerini uzun tutmak, 11-Kirliliğin önlenmesi için eş zamanlı analiz yapmak, 12-Kazaların önlenmesi için güvenlik tedbirlerini almak ve güvenli kimyasallar kullanmak.**

### **3.1.2. Atom ekonomisi (AE)**

Günümüzde yeşil kimya yaklaşımının gelişmesiyle “atom ekonomisi” terimi ortaya çıkmıştır. Atom ekonomisini “Tepkimeye giren atomların hepsi ürün de bulunuyorsa o tepkime %100 atom ekonomiktir” şeklinde tanımlayabiliriz. Atom ekonomisi aşağıdaki formülle hesaplanır (Erdik 2011).

$$\%AE = (\text{Ürünün ağırlığı} / \text{Tepkimeye giren tüm reaktiflerin ağırlığı}) \times 100$$

Özellikle yükseltgenme tepkimelerinde, yükseltgen olarak metallerin oksitlerinin ya da peroksi karboksilik asitleri kullanmak yerine hidrojen peroksit, oksijen kullanılması, yapılan reaksiyonların daha atom ekonomik olmasını sağlar. Yan ürün olarak sadece su çıkması da atom ekonomik tepkimelerde istenilen bir durumdur. Katılma ve yeniden düzenlenme tepkimeleri için  $AE=100$  olurken kondenzasyon, eliminasyon ve yerdeğiştirme tepkimelerinde  $AE$  düşüktür.

Örnek vermek gerekirse; Diels-Alder türü tepkimelerde, alkenlerin brominasyonunda yalnız bir ürün oluşacağından tepkime %100 atom ekonomik olur. Atom ekonomisi terimini yeşil kimya ile bir bütün olarak düşünmeliyiz. Örneğin stiren molekülünü epoksitlemek için *m*-KPBA (*meta*-klorperbenzoik asit) kullanıldığında yan ürün olarak 3-klorobenzoik asit oluşur atom ekonomisi hesaplandığında %23 atom ekonomik çıkar. Sadece bu reaksiyon yapıldığında çok fazla atık ile karşılaşırız. Endüstriyel boyutta düşündüğümüzde aynı epoksit ürününü elde etmek için yan ürün 3-klorobenzoik asidi hidrojen peroksitle muamele edip *m*-KPBA elde ederiz. Bu tepkimede ise yan ürün sadece sudur. Tekrar oksitleme yoluyla elde ettiğimiz *m*-KPBA reaksiyona verdiğimizde oldukça atom ekonomik bir sistem geliştirmiş oluruz ve böylece çevreye daha az zarar verilir. Katalizörlerin sentetik kimyadaki önemi oldukça büyüktür. Az miktarda madde ile istediğimiz ürünü çevreyi daha az kirleterek elde edebiliriz.

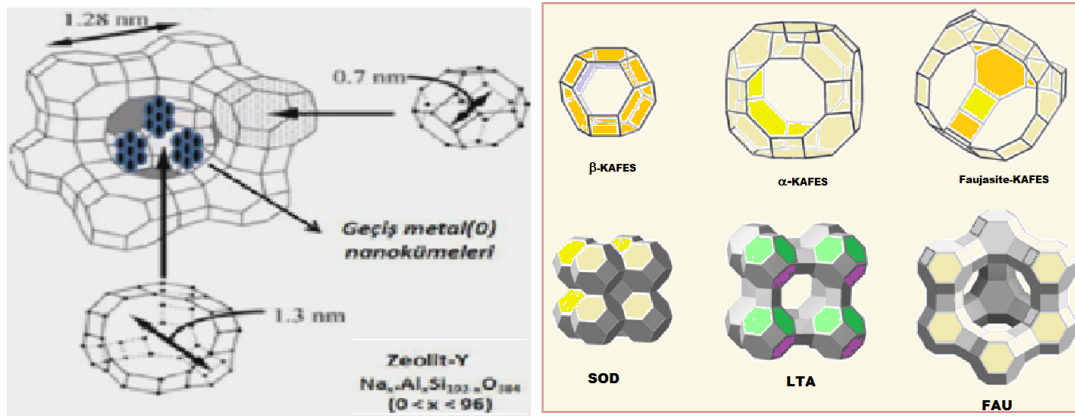
Zeolitler gözenekli yapılarından dolayı nanoboyutta materyallerin yerleştirilmesinde kullanılan doğal yapılardır. Zeolit-Y kolay temin edilebildiğinden ve çapı nanomateryal yerleştirmek için uygun olmasından dolayı tercih edilir. Literatürde zeolit içerisine Os nanopartiküllerinin yerleştirildiği bilinmektedir. Çalışmamızda böyle zeolite tutturulmuş osmiyum nanokümelerini kullanarak alkenlerden ilgili *cis*-dioller sentezlendi.

### 3.2. Zeolitlerin Kimyasal Yapısı

Zeolit yunanca kelimelerden türemiştir ve 'kaynayan taş' anlamına gelmektedir. Kristal yapıda hidrasyona uğramış alüminyum silikatlardır. Yapı birimi  $AlO_3$  veya  $SiO_4$  dörtlüsü şeklindedir. Genel formülleri aşağıdaki gibidir.



Zeolitler alfa, beta ve faujisit kafes yapılarına sahiptirler. Gözenek yapılarının çeşitli olması farklı kullanım alanları için uygun zeolit seçimine olanak sağlar.



Şekil 3.1. Zeolit hücre yapıları ve zeolit-Y

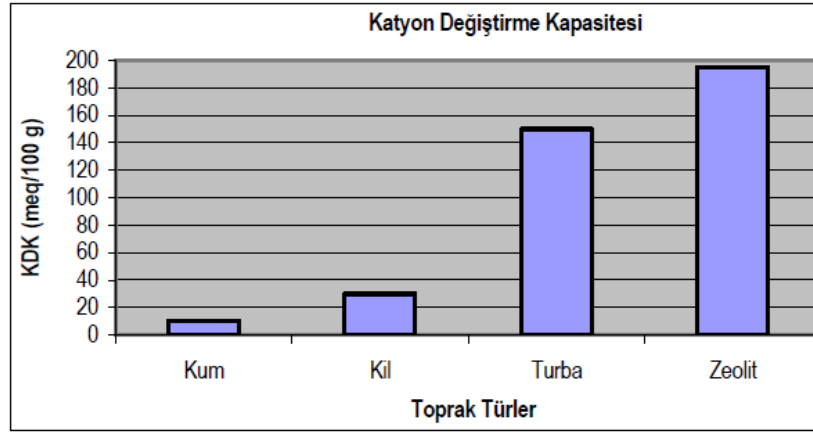
Çizelge 3.1. Zeolit kimyasal yapısı (Ayan 2001a)

Kimyasal Yapısı	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	Ti	Ag	N	B (ppm)
%	71,29	13,55	1,15	3,50	5,90	1,96	0,70	0,60	0,02	0,04	Yok	30

Zeolitlerin kafes yapısı ve bu kafes yapılarına sahip doğal zeolit türlerini görülmektedir (Şekil 3.1). SOD (Sodalite) en küçük doğal zeolittir. LTA (Zeolit Tip-A) moleküler elek olarak kullanılabilen alfa kafes yapısına sahip doğal zeolitlerdendir. FAU (zeolit-Y)

alfa ve beta kafes ünitelerini bir araya gelmesiyle oluşan faujisit kafes yapısına sahip moleküler elek olarak ve nano materyallerin yerleştirilmesinde kullanılan doğal bir zeolittir.

**Çizelge 3.2.** Bazı toprak türlerinin katyon değişirme kapasiteleri (Ayan 2001b)

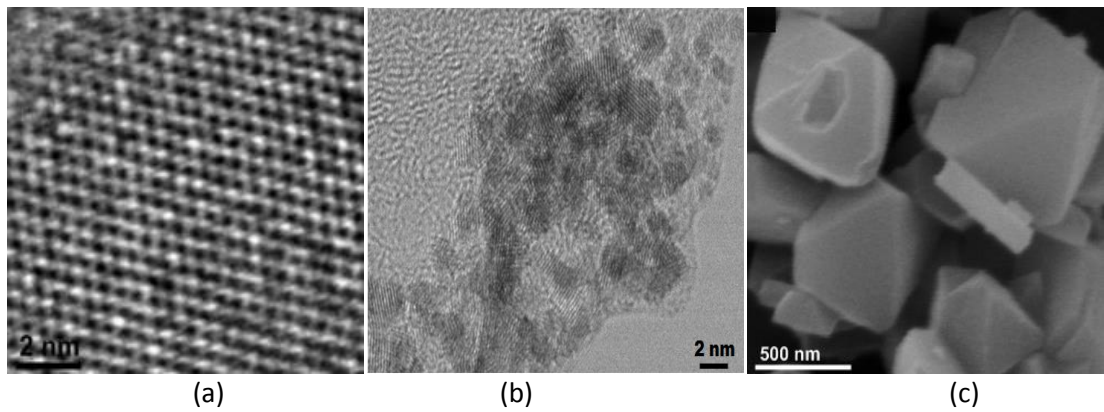


Zeolitler, kimya ve petrol endüstrilerinde kullanılabilen uygun materyal olduktan sonra zeolitlere olan ilgi daha da artmıştır (Lin *et al.* 2012). Dünyada zeolit 1950'li yıllarda ticari olarak üretilmeye başlanmış olup ülkemizde varlığı 1971 yılında belirlenmiştir. Klinoptilolit dünyadaki zeolit türleri arasında en yaygın olan ve yüksek oranda silis içeren bir mineraldir. Ülkemizdeki mevcut zeolit rezervi 45,8 milyar ton olarak belirlenmiştir. Ülkemizde bor kapsamı yüksek zeolitlerin bulunduğu bilinmekte olup, bitki yetiştirme ortamı olarak kullanım olanakları kısıtlı olduğu belirtilmektedir (Ayan 2001 c). Ülkemizde kısıtlı ölçülerde değişik kullanım amaçlı olarak zeolit madenciliği yapılmaktadır.

**Çizelge 3.3.** Türkiye'de üretilen ticari doğal zeolitler (Ayan 2001 d)

Ticari İsim	Kullanım Yeri	Boyut (µm)	Fiyat (\$/Ton)
Zeta	Hayvan Altlığı	2,5-3,5	70
Natmin 900	Yem Katkısı	0-0,7	85
NMF 9000	Gübre Katkısı	1,5-7,0	80
Filter Clino	Filtrasyon, atık su	2,5-3,5	75
		5,0-7,0	75
		15,0-16,0	75

Çalışmalarımızda; Zeolit-Y doğal olması, ucuz olması ve por çapının nano materyallerin tutturulması ve pek çok organik moleküllerin yapısına girmesini sağladığı için kullanılmıştır. Zeolit-Y'yi kullanmanın bir avantajı da nano kümelerin boyutunu sınırlandırıp katalitik aktivitesini artırmasıdır. Diğer bir avantajı ise reaksiyondan sonra Os nano kümelerinin zeolitin içinde kalması bu sayede de katalizörün defalarca kullanılabilirliğini sağlamış olmasıdır.



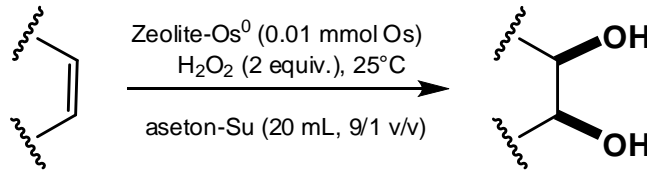
**Şekil 3.2.** Zeolit-Y ve zeolit-Os<sup>0</sup>'ın TEM ve SEM görüntüleri

Şekil 3.2'de (a) TEM görüntüsü Zeolit-Y ye aittir. Bu görüntüden Zeolit-Y nin düzgün gözenekli yapısı görülmektedir. (b)'de ise Zeolit-Os<sup>0</sup> sentezlendikten sonra zeolitin dış yüzeyine tutunmuş koyu renkte Os<sup>0</sup> tanecikleri görülmektedir. (c)'de ise Zeolit-Y nin SEM görüntüsüdür. Burada zeolitin dış yüzeyinin oldukça pürüzsüz olduğu görülmektedir (Metin *et al.* 2012).

### 3.3. Zeolitlerle Yapılan cis-Dihidroksiklenme Reaksiyonları

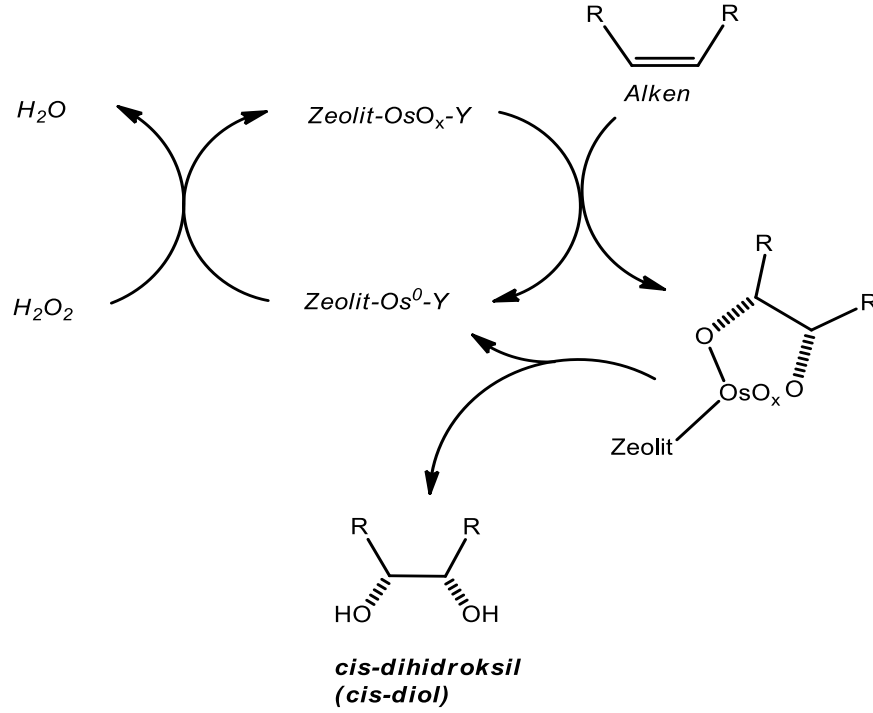
Zeolite yapısına Os(0) ve Os(III) geçiş metalleri literatürdeki gibi tutturuldu. Bunun için Osmiyum(III) kasyonu oda sıcaklığında 72 saat süreyle 77 mg OsCl<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O'ün 100 mL'lik çözeltisi hazırlandı. Bu çözeltiye 1.0 gram zeolit-Y katılıp, zeolit içindeki iyonik sodyum ile iyon değiştirme tekniği kullanılarak Os(III) zeolit-Y içine yerleştirilir. 72 saat sonra mat-kahverengi olan supernatant solüsyonun renginin kaybolup renksiz

oluncaya kadar karıştırıldı. Daha sonra numune vakum filtrasyon ile süzülür, 20 mL deiyonize suyla üç kez yıkanır ve oda sıcaklığında vakum altında kurutulur. Zeolit-Y içine yerleşen  $\text{Os}^{3+}$  miktarı ICP-OES ile ölçülerek %wt 2.1 olarak bulundu. Zeolit-Os(0) elde etmek için Zeolit-Os(III)'dan 4 gram oda sıcaklığında 150 mM  $\text{NaBH}_4$ 'ün 100 mL'lik çözeltisine eklendi. Reaksiyon hidrojen gazı çıkışı bitene kadar karıştırıldı. Daha sonra (yaklaşık 3 saat) vakum filtrasyonla katı tozlar izole edildi, metaborat ve klor iyonlarını uzaklaştırmak için 20 mL deiyonize suyla üç kez yıkandı. Oda sıcaklığında vakum altında kurutuldu. Gri renkte Zeolit-Os<sup>0</sup> elde edildi.



Zeolit-Os katalizörü ile *cis*-diol sentezi için aşağıdaki yöntem takip edildi. Önce 0,02 mol ilgili alken bileşiği tek boyunlu bir balona alındı ve aseton-su (9:1) karışımında çözüldü. Sonra içerisinde %2.1 Os bulunan katalizör (Zeolit-Os<sup>0</sup> veya Zeolit-Os<sup>+3</sup>) 100 mg ilave edildi. Sonra karışıma 1 ekivalent, %35'lik  $\text{H}_2\text{O}_2$  eklendi ve oda sıcaklığında reaksiyon karıştırılmaya devam edilirken TLC ile de takip edildi. Çözelti karışımı santrifüjlendi. Santrifüjden sonra süpernatant kısımlar bir erlene dekante edilerek alındı. Santrifüj tüpüne çöken çökelek (Zeolit-osmiyum katalizörü) tekrar kullanmak üzere asetonla yıkandı. Erlene alınan süpernatant kısmı fazla  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'yi uzaklaştırmak için  $\text{NaHSO}_3$  ilave edildi. Genel olarak çözelti karışımları gri renkte oluşmaktadır. Zeolit-Os<sup>3+</sup>'nin rengi Zeolit-Os<sup>0</sup>'dan daha koyu gri renktedir. Santrifüj ile çöktürülen ve geri kazanılan katalizör metanol ile yıkandıktan sonra kurutulup şişede saklandı. Organik dioller <sup>1</sup>H- NMR ve <sup>13</sup>C-NMR ile karakterize edildi.

Oksidasyon reaksiyonundaki reaksiyon kademeleri, aşağıdaki şekildeki gibi özetlenebilir (Şekil 3.3).



**Şekil 3.3.** Alkenlerden zeolit-Os(0)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile reaksiyon mekanizması

Bu tez kapsamında Os<sup>0</sup>, Os<sup>3+</sup>, Mn<sup>0</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Ru<sup>0</sup>, Ru<sup>3+</sup>, Ir<sup>0</sup>, Ir<sup>2+</sup> katalizörlerin aktiviteleri denendi. Ru nano partiküllerinin molekülü parçaladığı ve bazı moleküllerin hiç reaksiyona girmediği görüldü, Ir reaktif olmadığı görüldü, Mn'nin ise aktif olduğu belirlendi. Denemeler Sonucu Osmiyum iyi sonuç verdiği için alkenlerin cis-dihidroksillenmesinde kullanıldı.

Bu çalışmada elli den fazla alkene cis-dihidroksilleme denemeleri yapıldı. Alkenler yukarıda reaksiyon şartlarına göre oksidasyon reaksiyonuna tabi tutuldu. Bu denemeler sonunda yaklaşık otuz bileşikte ilgili dioller oldukça yüksek verimlerle elde edildi. Sonuçlar Çizelge 3.4'de verilmiştir. Bu alkenlerden bazıları çok büyük hacimli yapıya sahip olmalarından dolayı reaksiyona girmedi ve bazı cis-dioller ise düşük verimle elde edildiler. Düşük verimde olan cis-dihidroksiller için teorik hesaplamalar yapıldı. Bu moleküllerin hacimli grup ihtiva etmelerinden dolayı zeolitine içine giremediklerini ve dış yüzeye tutulmuş osmiyum nano partikülleri ile reaksiyon verdikleri düşünülmektedir. cis-stilben, trans-stilben, asetil-siklohekzen, diasetil-siklohekzen,

benzoil-siklohekzen bileşikleri için Gaussian 03 programı kullanılarak teorik hesaplamalar yapıldı ve teorik hesaplama sonuçları EK-3'te verilmiştir. Brom, benzoil gibi hacimli grupların akenin çift bağına komşu olan moleküllerde, oksidasyon hemen hemen gerçekleşmemektedir. Bunlar dış yüzeye tutulmuş osmiyum ile etkileşerek düşük verimlerde cis-diol ürünü vermektedirler.


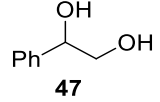
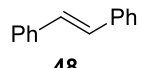
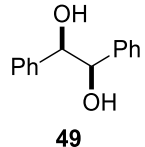
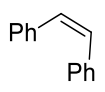
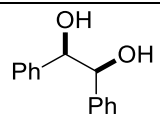

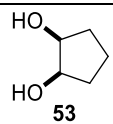

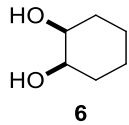

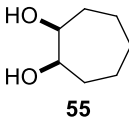

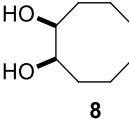
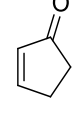
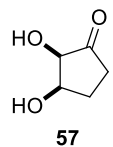
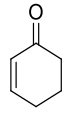
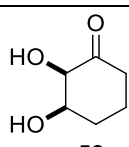
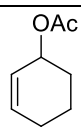
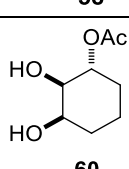
Zeolitler yüksek verimde diol veren düz, halkalı, süstitüe halkalı bileşiklerden beş tanesi seçildi. Beş kez kullanım sonunda verimlerine bakıldı. Elde edilen verimler ilk kez kullanıldığında ki verimlerle yakın verimleridir. Buradan da katalizörün kullanıldıktan sonra tekrar kullanılabilirliği görülmüş oldu. Bu sonuçlar Çizelge 3.5'de özetlenmiştir.

Yapılan reaksiyonlar sonunda bazı reaksiyonlarda beklenilmeyen yan ürünler elde edildi. Bu ürünleri kısaca aşağıdaki Çizelge 3.6'da verilmiştir.

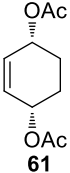
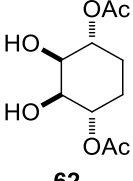
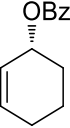
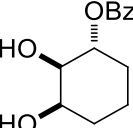

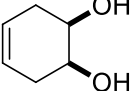

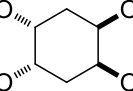

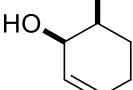

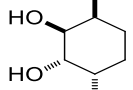

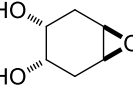

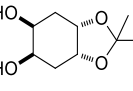

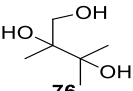

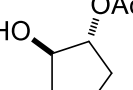
TON ve TOF değerleri katalizör ile yapılan reaksiyonlarda önemli parametrelerdendir. Bir katalizörün verimliliğini anlatabilmek için genellikle “çevrim sayısı (TON)” ve “çevrim frekansı (TOF)” kullanılır. Düşük derisimlerde bile hızlı bir tepkime sağlayan etkin bir katalizörün çevrim frekansı büyüktür. Enzimlerde TOF  $> 10^6/s$ . TON (çevrim sayısı) bir mol Osmiyumun ne kadar substratı dönüştürdüğünü ifade eder.



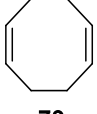
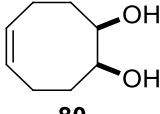
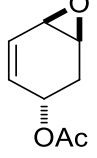
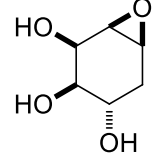
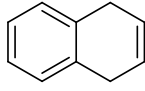
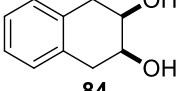
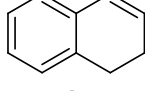
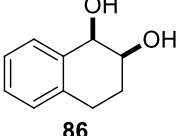

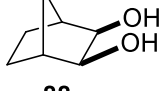

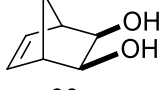

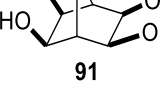
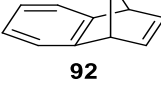
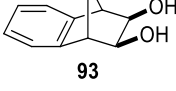

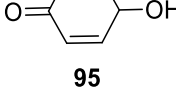
**Çizelge 3.4.** *cis*-Diol verim, süre ve TON/TOF değer çizelgesi

	Alken	Visinal <i>cis</i> -diol	Zeolit-Os <sup>0</sup>			Zeolit-Os <sup>3+</sup>		
			Süre (saat)	Verim	TON/TOF	Süre	Verim	TON/TOF
1	 <b>46</b>	 <b>47</b>	70	98	196/2,8	70	95	190/2,7
2	 <b>48</b>	 <b>49</b>	96	98	196/2,8	48	25	50/1,1
3	 <b>50</b>	 <b>51</b>	96	30	60/0,6	96	22	44/0,46
4	 <b>52</b>	 <b>53</b>	48	70	140/2,9	48	83	166/3,46
5	 <b>5</b>	 <b>6</b>	52	87	174/3,4	60	57	114/1,9
6	 <b>54</b>	 <b>55</b>	65	86	172/2,6	60	80	160/2,67
7	 <b>7</b>	 <b>8</b>	70	90	180/2,6	96	70	140/1,46
8	 <b>56</b>	 <b>57</b>	55	98	196/3,6	60	90	180/3,0
9	 <b>16</b>	 <b>58</b>	35	98	196/5,6	70	95	190/2,71
10	 <b>59</b>	 <b>60</b>	65	98	196/3,0	96	95	190/1,98

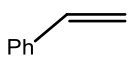
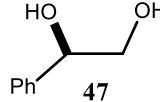
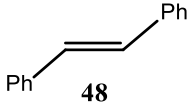
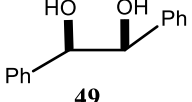
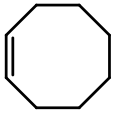
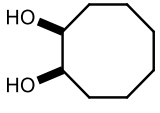
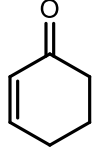
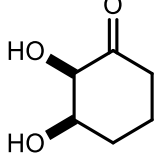
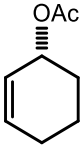
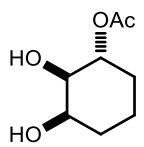
Çizelge 3.4 (devam)

11	 <b>61</b>	 <b>62</b>	96	25	50/0,5	96	20	40/0,42
12	 <b>63</b>	 <b>64</b>	96	25	50/25	50	30	60/1,2
13	 <b>65</b>	 <b>66</b>	48	85	170/3,5	48	82	164/3,42
14	 <b>65</b>	 <b>67</b>	96	90	180/1,9	96	87	174/1,81
15	 <b>68</b>	 <b>69</b>	48	90	180/3,75	48	90	180/3,75
16	 <b>68</b>	 <b>70</b>	96	88	176/1,83	96	85	170/1,77
17	 <b>71</b>	 <b>72</b>	45	85	170/3,78	40	80	160/4,0
18	 <b>73</b>	 <b>74</b>	96	85	170/1,77	96	80	160/1,67
19	 <b>75</b>	 <b>76</b>	96	90	190/1,88	96	90	180/1,98
20	 <b>77</b>	 <b>78</b>	96	60	120/1,25	96	60	120/1,25

Çizelge 3.4 (devam)

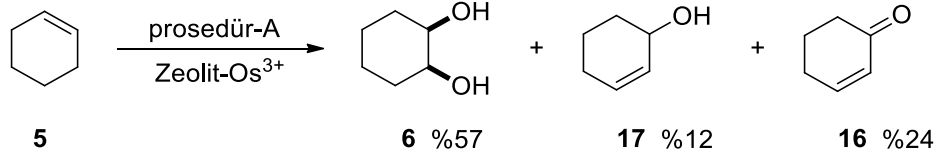
21	 <b>79</b>	 <b>80</b>	96	92	184/1,92	96	84	168/1,75
22	 <b>81</b>	 <b>82</b>	75	70	140/1,87	62	90	180/2,90
23	 <b>83</b>	 <b>84</b>	70	80	160/2,29	70	70	140/2,0
24	 <b>85</b>	 <b>86</b>	96	20	40/0,42	-	-	-
25	 <b>87</b>	 <b>88</b>	48	50	100/2,08	48	40	80/1,67
26	 <b>89</b>	 <b>90</b>	48	40	80/1,67	48	35	70/1,46
27	 <b>89</b>	 <b>91</b>	55	50	100/1,82	60	45	90/1,5
28	 <b>92</b>	 <b>93</b>	96	55	110/1,15	96	48	96/1,0
30	 <b>94</b>	 <b>95</b>	48	75	150/2,0	-	-	-

Çizelge 3.5. Beş kez deneme sonrası verim değişim tablosu

Sıra	Alken	Visinal <i>cis</i> -diol	Süre (saat)	1. Denemeden Sonraki Verim (%)	5. Denemeden Sonraki Verim (%)
1	 46	 47	70	98	95
2	 48	 49	96	98	91
3	 7	 8	60	90	85
4	 16	 58	30	98	91
5	 59	 60	60	98	90



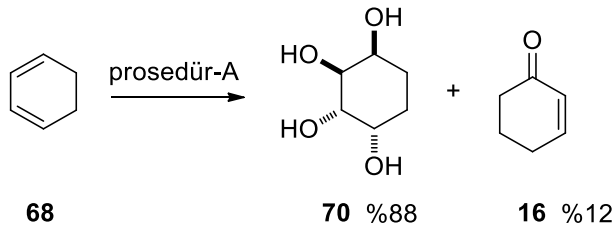
2,3 dimetilbüt-2-en bileşiği prosedür-A'ya göre Zeolit-M (M:Os(0), Os(III)) ile reaksiyona tabi tuttuğumuzda istediğimiz diol ürününü elde edemedik. %90 verimle triol ve yan ürün olarakta izole edilemeyen parçalanma ürünleri oluştu. Bu triol bileşiğini prosedür-B'yi kullanarak asetatlamak istediğimizde ilgili triasetat elde edilemedi.



**Şekil 3.5.** Siklohekzenin (5) zeolit-M (M:Os(0), Os(III)) ile reaksiyonu

Siklohekzen bileşiğini prosedür-A'ya göre Zeolit-M ile dihidroksilleme reaksiyonuna tabi tuttuğumuzda, Zeolit-Os<sup>3+</sup> ile aktif olmayan %17,5'lik H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile yapılan deneyde parçalanma ürünü / $\alpha$ - $\beta$  doymamış sistem (1:2 oranında) oluşurken, Zeolit-Os<sup>3+</sup> %35'lik H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile ilgili alilik alkol %12 ,  $\alpha$ - $\beta$  doymamış sistem %24 oranında oluşurken geri kalan kısım parçalanma ürünü ilgili aldehitin olduğu düşünüldü.

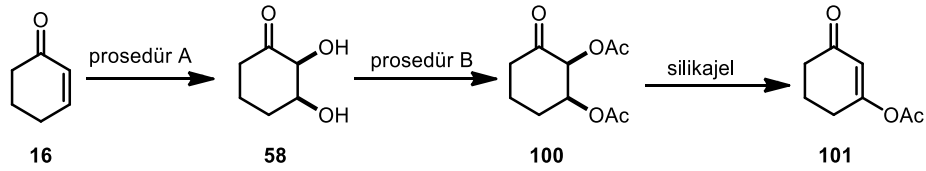
Zeolit-Os<sup>0</sup> ile aynı reaksiyon yapıldığında düzenlenme ürünlerinin olmadığı yan ürün olarak ilgili aldehit bileşiğinin olduğu NMR spektroskopisi ile tespit edildi. Kolon kromatografisinde diol ürünlerini ayırırken ilgili aldehitler silikajel de bozuldu. İlgili dioller asetatlanarak karakterize edildi.



**Şekil 3.6.** 1,3-Sikloheksadien (68)'in zeolit-M (M:Os(0), Os(III)) ile reaksiyonu

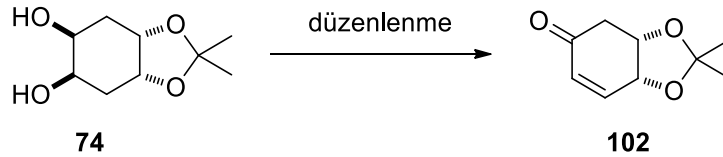
1,3 Dien bileşiği her iki çift bağın diol vereceği şekilde reaksiyona sokulduğunda, yan ürün olarak siklohekzenon bileşiği %12 oranında oluştu. İlgili tetrol bileşiği asetatlanarak karakterize edildi.

Siklohekzenon bileşiği diolleme reaksiyonuna tabi tutulduğunda her iki katalizör için NMR spektrumuna bakıldığında diol yanı sıra parçalanma ve düzenlenme ürünlerinde oluştuğu gözlemlendi. Maddeler birleştirilip asetatlandı ve silikajel kolona verildi. Diasetat bileşiğinin yanı sıra 101 bileşiği de izole edildi.



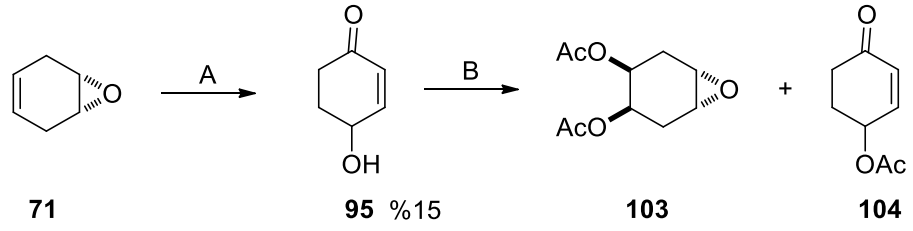
**Şekil 3.7.** Siklohekzenon'un (16) zeolit-M (M:Os(0), Os(III)) ile reaksiyonu

74 nolu ketal diol ürünü temizlemek için İTK yapıldığında molekül tamamen ilgili  $\alpha$ - $\beta$  doymamış yapı içeren düzenlenme ürününe gitti.



**Şekil 3.8.** Monoketal-diols 74'ün silikajelde düzenlenmesi

İlgili epoksit molekülü prosedür-A'ya göre reaksiyona tabi tutulduğunda ilgili diolün yanı sıra %15 oranında düzenlenme ürünü ve az da olsa parçalanma ürünü oluştuğu belirlendi. Zeolit-Os<sup>0</sup> da ilgili ürün oluştu. Zeolit-Os<sup>3+</sup> da ise parçalanma ürünlerinin yanı sıra izole edilemeyen aromatlama ürünleri oluştu. Karakterizasyon için asetatlama yapıldı. Aynı reaksiyon osmiyum tetraoksit üzerinden yapıldığında aynı yan ürüne rastlanmadı.



**Şekil 3.9.** Epoksi-alken **71**'in zeolit-M (M:Os(0), Os(III)) ile reaksiyonu

Stiren ile su katmadan reaksiyon yapıldığında elde edilen sonuç reaksiyonda peroksitten gelen suyun osmat esterlerini açmada yeterli olmadığını gösterdi.

Yüksek miktarda peroksit denemelerinde ise moleküllerin parçalandığı görüldü. Ayrıca sıcaklık artırıldığında da parçalanma ürünlerinin miktarının arttığı deneylerle tespit edildi.

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

### 4.1. Saflaştırma

Deneylerde kullanılan çözücüler herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadı.



## **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 HF<sub>254+366</sub> (preperatif) (Merck)

## **4.3. Spektrumlar**

### **4.3.1. <sup>1</sup>H-NMR spektrumları**

<sup>1</sup>H NMR Varian 200 MHz Spektrometre

<sup>1</sup>H NMR Varian 400 MHz Spektrometre

<sup>1</sup>H NMR Bruker 400 MHz Spektrometre

### **4.3.2. <sup>13</sup>C-NMR spektrumları**

<sup>13</sup>C NMR Varian 50 MHz Spektrometre

<sup>13</sup>C NMR Varian 100 MHz Spektrometre

### **4.3.3. IR spektrumu**

Mattson 1000 FTIR Spektrometre

#### **4.3.4. Erime noktası**

Gallenkamp Marka Erime Noktası Cihazı

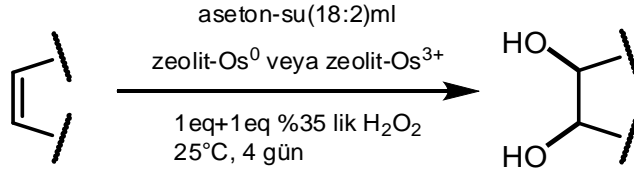
#### **4.3.5. Elementel analiz cihazı**

LECO CHNS-932 E.A. Cihazı

### **4.4. Deneyler**

#### **4.4.1. Deneylerde kullanılan prosedürler**

**4.4.1.a. Alkenlerin zeolit-Os<sup>0</sup> veya zeolit-Os<sup>3+</sup> ile reaksiyonu ve ilgili visinal *cis*-diollerin sentezi**

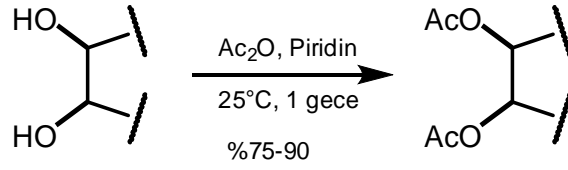


#### Prosedür- A: Visinal *cis*-diollerin sentezi

0,02 mol ilgili alken bileşiği tek boyunlu bir balona alındı ve 18 mL aceson ve 2 mL suda çözüldü, 750 rpm devir ve oda sıcaklığında manyetik olarak karıştırılan çözeltiliye içerisinde %2,1 Os bulunan 100 mg Zeolit-Os<sup>0</sup> veya 100 mg Zeolit-Os<sup>+3</sup> katalizörü ilave edildi. İlave işleminden sonra 1 ekivalent, %35'lik H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eklendi ve çözeltili oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. 24 saatin sonunda 1 ekivalent, %35'lik H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> daha ilave edildi ve oda sıcaklığında reaksiyon karıştırılmaya devam edildi ve reaksiyon TLC ile takip edildi. Reaksiyon bitiminden sonra karışım yaklaşık 10 mL olacak şekilde ikiye bölünerek 13 mL'lik 2 adet cam santrifüj tüpüne alındı ve 60x100 rpm devirde 5 dk santrifüj edildi. Santrifüjden sonra süpernatant kısımlar bir erlene dekante edilerek alındı. Santrifüj tüpüne çöken çökelek (Zeolit-osmiyum katalizörü) tekrar kullanmak üzere 2x20 mL acesonla yıkandı. Erlene alınan süpernatant kısma fazla H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'yi uzaklaştırmak için NaHSO<sub>3</sub> ilave edildi ve 5 dk karıştırıldı. Daha sonra adi süzgeç kâğıdından süzülerek; süzüntü (su ve aceson) evaporatörde uzaklaştırıldı. Su ile geçen NaHSO<sub>3</sub>'i uzaklaştırmak için de tekrar yaklaşık 20 mL aceson verilerek organik kısım çözüldü ve beyaz bantlı süzgeç kâğıdından süzülerek evaporatörde uzaklaştırıldı. Genel olarak çözeltili karışımları gri renkte oluşmaktadır. Zeolit-Os<sup>3+</sup>'nin rengi Zeolit-Os<sup>0</sup>'dan daha koyu gri renktedir. Santrifüj ile çöktürülen ve geri kazanılan katalizör metanol ile yıkandıktan sonra kurutulup şişede saklandı. Organik dioller <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C-NMR ile karakterize edildi.

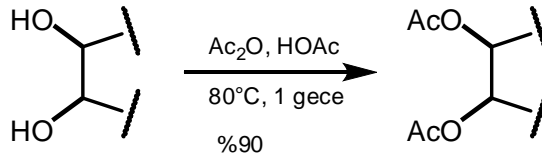
#### 4.4.1.b. Sentezlenen visinal *cis*-diollerin asetatlanması

**Prosedür-B:** Piridin/Asetik anhidrit ile asetatlama reaksiyonu



0,02 mol diol alınarak 20 mL metilen klorürde çözüldü, çözelti üzerine 3 mL piridin ve 2 mL asetik anhidrit 0°C'de ilave edilerek karışım bir gece karıştırıldı. TLC ile takip edilen reaksiyon sonunda; karışım HCl ile asitlendirilmiş içi küçük buz parçaları ile dolu 250 mL'lik ayırma hunisine dekante edildi ve karıştırıldı. Bu şekilde piridinin ve asetik anhidritin fazlası HCl ile hidroliz edilerek, suda çözünebilen tuzlarına dönüştürüldü. Karışım üzerine önce 50 mL eter ilave edildi ve ayırma hunisi hızla çalkalandı. Ayrılan organik üst faz bir kaba alındı. Aynı işlem eter miktarı (3x50 mL) olacak şekilde iki kere daha yapıldı. Birleştirilen organik fazlar önce doymuş NaHCO<sub>3</sub> çözeltisiyle sonra su ile iyice yıkandı. Sonra organik faz susuz Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile kurutuldu. Evaporatörde organik faz uzaklaştırıldı. Ham ürün küçük silikajel kolonda eterle kabaca süzüldü ve ilgili asetat molekülü elde edildi.

#### Prosedür-C: Sodyum asetat/asetik asit ile asetatlama reaksiyonu



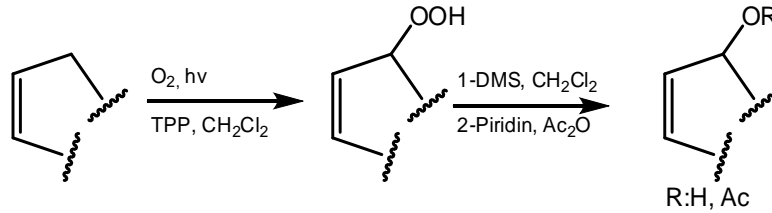
0,5 mol alınarak üzerine bir gece etüvde kurumaya bırakılan sodyum asetat nem kapmadan madde üzerine 2 gram eklendi ve peşi sıra 10 mL asetik asit ilave edilerek alkolün iyice çözünmesi sağlandı. Karışımın 80°C'de bir gece geri soğutucu altında ısıtıldı ve aynı sıcaklıkta 1 gece karıştırıldı. TLC ile takip edilen reaksiyon sonucunda karışım soğutulmuş doymuş 100 mL'lik sodyum bikarbonat çözeltisi üzerine döküldü. Karışım üzerine önce 50 mL eter ilave edildi ve ayırma hunisi hızla çalkalandı. Ayrılan organik üst faz bir kaba alındı. Aynı işlem eter miktarı (3x50 mL) olacak şekilde iki kere daha yapıldı. Birleştirilen organik fazlar önce doymuş NaHCO<sub>3</sub> çözeltisiyle sonra

su ile iyice yıkandı. Sonra organik faz susuz  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ile kurutuldu. Evaporatörde organik faz uzaklaştırıldı. Ham ürün küçük silikajel kolonda eterle kabaca süzüldü ve ilgili asetat molekülü elde edildi.

#### 4.4.2. Deneylerde kullanılan çıkış bileşiklerinin sentezi

##### 4.4.2.a. Alkenden ilgili alilik asetat molekülünün sentezi

**Prosedür-D:** Fotooksisjenasyon/hidroperoksit grubunun indirgenmesi

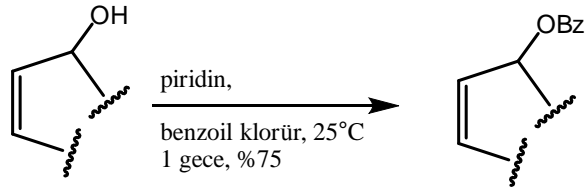


0,5 mol alken molekülü 150 mL metilen klorürde çözüldü ve ceket balona konuldu. Karışımın üzerine katalitik miktarda meso-tetrafenil porfirin (TPP) ilave edildi ve karışımdan oda sıcaklığında kuru oksijen gazı geçirildi. Bu sırada ceket balon 500 watt'lık projektör lambasıyla ışınlandırıldı. TLC ile takip edilen reaksiyon 8-36 saat sonra sonlandırıldı reaksiyon çözücüsü evaporatörde uzaklaştırıldı. Ham ürün (hidroperoksit molekülü) eter-hekzanda silikajel kolan kromatografisinde elüe edilerek saflaştırıldı.

Saflaştırılan alilik hidroperoksit molekülünün 0,4 mol 50 mL metilen klorürde çözümlenerek; karışımın üzerine 3 equivalent dimetil sülfür (DMS) ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 10 saat karıştırıldı. TLC ile takip edilen reaksiyon sonucunda karışımdaki organik çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Ham ürün silikajel kolan kromatografisi ile saflaştırıldı. Elde edilen alkol prosedür-B'ye göre asetatlandı.

#### 4.4.2.b. Alilik benzoil moleküllerinin sentezi

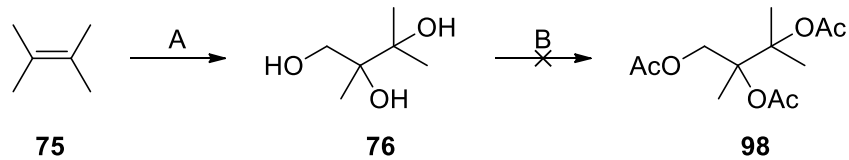
**Prosedür-E:** Piridin/benzoil klorürü ile alkollerin korunması



0,2 mol alkol alınarak 30 mL metilen klorürde çözüldü, çözelti üzerine 5 mL piridin ve 3 equivalent benzoil klorür  $0^{\circ}\text{C}$ 'de ilave edilerek karışım bir gece karıştırıldı. TLC ile takip edilen reaksiyon sonunda; karışım doygun sodyumbikarbonat çözeltisi üzerine döküldü ve karıştırıldı. Karışım üzerine önce 50 mL eter ilave edildi ve ayırma hunisi hızla çalkalandı. Ayrılan organik üst faz bir kaba alındı. Aynı işlem eter miktarı (3x50 mL) olacak şekilde iki kere daha yapıldı. Birleştirilen organik fazlar önce doygun  $\text{NaHCO}_3$  çözeltisiyle sonra su ile iyice yıkandı. Sonra organik faz susuz  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ile kurutuldu. Evaporatörde organik faz uzaklaştırıldı. Ham ürün küçük silikajel kolonda eterle kabaca süzülde ve ilgili benzoil molekülü elde edildi.

#### 4.4.3. Diolleme reaksiyonlarında beklenmedik ürünlerin elde edildiği reaksiyonlar

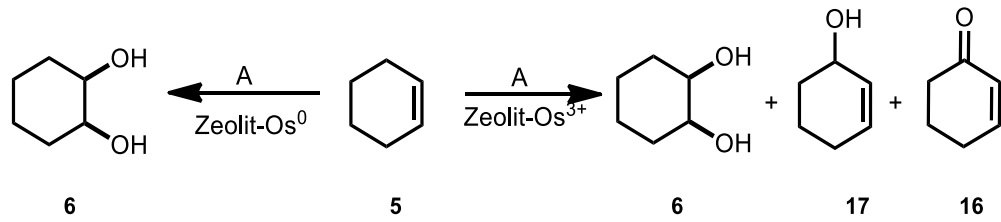
##### 4.4.3.a. 2,3-dimethylbutane-1,2,3-triol (76) sentezi ve asetatlanması



Prosedür A'ya göre reaksiyon yapıldı. Hem Zeolit- $\text{Os}^0$  hem de Zeolit- $\text{Os}^{3+}$  katalizörleri kullanılarak yapılan reaksiyonda ilgili diol yerine triol ürünü 96 saatte %96 verimle gerçekleşti. Prosedür B ile yapılan asetatlama denemelerinde ilgili asetat molekülü elde

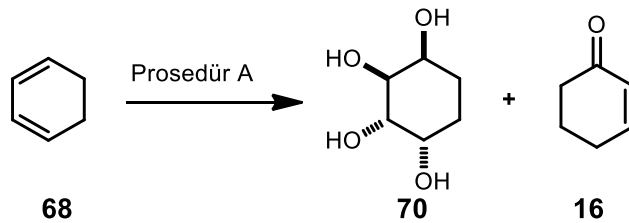
edilemedi. Asetatlama reaksiyonunda reaktifler verildikten sonraki renk siyaha dönüşerek; reaksiyon kabının aşırı derecede ısındığı gözlemlendi. İlgili triol %5 MeOH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ile İTK yapılarak saflaştırıldı.

#### 4.4.3.b. Siklohekzenin (5) prosedür-A'ya göre zeolit-Os<sup>3+</sup> ile oksidasyonu



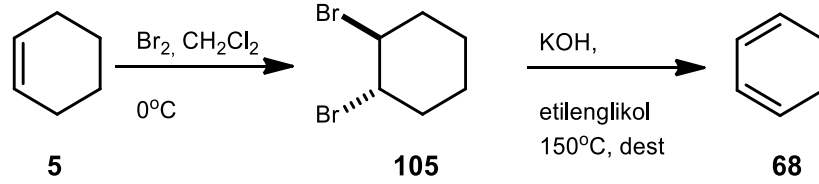
Prosedür A'ya göre Zeolit-Os<sup>3+</sup> ile reaksiyon yapıldı. Reaksiyon sonucunda alil alkol ve siklohekzenon bileşikleri yan ürün olarak elde edildi. Prosedür-A'ya göre Zeolit-Os<sup>0</sup> ile yalpan reaksiyonda tek ürün olarak visinal *cis*-1,2sikloheksandiol elde edildi. Bu reaksiyon karışımı %20 EtOAc/Hekzan çözücü sistemi ile silikajel kolonda saflaştırıldı. Reaksiyon sonunda %57 visinal *cis*-diol, %24 alilik alkol, %12 siklohekzanon bileşikleri elde edildi.

#### 4.4.3.c. Siklohekzan-1,2,3,4-tetrol (70) ve yan ürün olarak siklohekzenon (16)'un sentezi



Prosedür-A'ya göre reaksiyon yapıldı. Zeolit-Os<sup>0</sup> ve Zeolit-Os<sup>3+</sup> da yapılan reaksiyonda siklohekzan tetrol %88 verimle elde edilirken,  $\alpha,\beta$ -doymamış siklohekzen molekülünün %12 verimle oluştuğu görüldü.

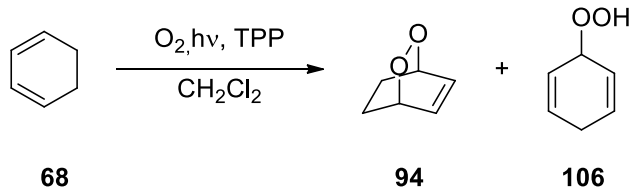
#### 4.4.3.ç. Siklohekza-1,3-diene (68)'nin sentezi



50 gram sikohekzen buz banyosunda bulunan 1L lik balona alındı üzerine 250 mL metilen klorür ilave edildi. Damlatma hunisiyle reaksiyon ortamına 2 ekivalent miktarda brom damla damla ilave edildi. Renk değişimi olmayıncaya kadar reaksiyon sürdürüldü. Reaksiyon sonucunda dibrom siklohekzan molekülü su vakumu altında (20 mm-Hg) 80°C’de destillenerek saflaştırıldı %100 verimle di brom siklohekzan molekülü sıvı olarak elde edildi.

İkinci aşamada 57 g (0,2 mol) dibrom siklohekzan üzerine 65 gram KOH ve 160 mL etilen glikol verilerek dibrom molekülü çözüldü. Karışım 160-170°C yağ banyosuna alındı. Destilasyon köprüsüyle kurulan düzenekte reaksiyon yukarıda belirtilen sıcaklıkta devam ettirildi. Reaksiyonda oluşan dien molekülü destilasyon köprüsünden destillenerek saflaştırıldı. Reaksiyon sonunda %90 verimle siklohekzen dien molekülü elde edildi.

#### 4.4.3.d. 2,3-Dioksabisiklo [2.2.2]okt-5-ene (94)'nin sentezi

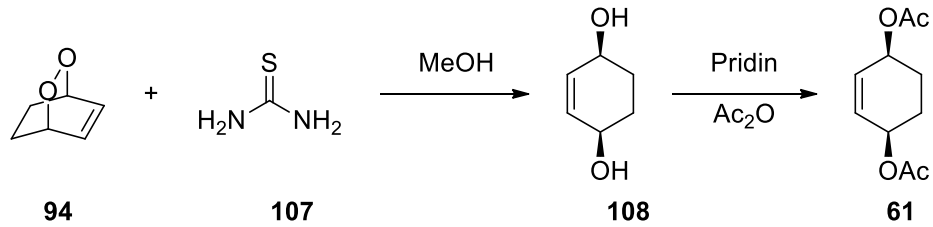


0,2 mol dien molekülü 150 mL metilen klorürde çözüldü ve ceket balona konuldu. Karışımın üzerine katalitik miktarda meso-tetrafenil porfirin (TPP) ilave edildi ve



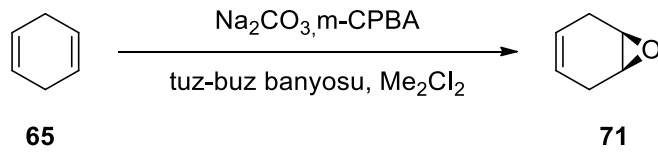
karışımdan oda sıcaklığında kuru oksijen gazı geçirildi. Bu sırada ceket balon 500 watt'lık projektör lambasıyla ışınlandırıldı. TLC ile takip edilen reaksiyon 10 saat sonra sonlandırıldı reaksiyon çözücüsü evaporatörde uzaklaştırıldı. Ham ürün %20 Etilasetat/Hekzan silikajel kolan kromatografisinde elüe edilerek saflaştırıldı. %93 verimle endoperoksit molekülü elde edildi.

#### 4.4.3.e. Sikloheks-2-en-1,4- diasetat (61)'in sentezi



Bir miktar (1R,4S)-2,3-dioxabicyclo[2.2.2]oct-5-ene 50 mL metanolde çözüldü üzerine 1eivalent tiyoüre ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında bir saat karıştırıldı. Reaksiyon sonucunda sarı renkte kükürt bileşikleri çöktü. Karışımdan oluşan 1,4-diol bileşiği süzülerek ayrıldı elde edilen 1,4-diol bileşiği prosedür-B'ye göre asetatlandı.

#### 4.4.3.f. 7-Oksabisiklo[4.1.0]hept-3-en (71)'nin sentezi

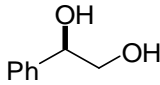
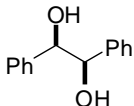
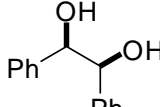


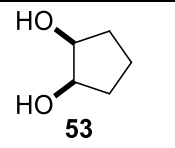
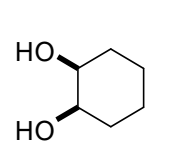
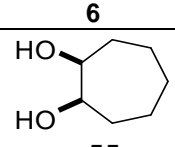
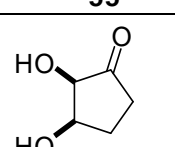
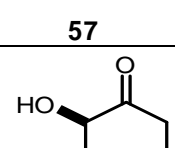
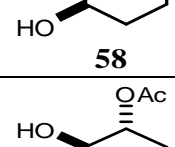
10 gram (0.125 mol) sikloheksadien 200 mL metilen klorür ile çözümlenerek, 250 mL'lik balona konuldu. Karışım 0°C'ye kadar soğutuldu. Daha sonra karışımın üzerine ekivalent miktarda NaHCO<sub>3</sub> ilave edildi ve karıştırıldı. Tuz-buz banyosunda reaksiyon devam ederken 1eivalent *m*-CPBA( *meta*-klorperbenzoik asit) üç aşamalı olarak ilave edildi. Yedi saat sonra reaksiyon söküldü. Ekstraksiyon işleminde ayırma hunisine buz

kondu ve alt faz bir erlene alındı, sonra su fazı iki defa metilen klorürle yıkanıp alt fazlar birleştirilip sodyum sülfat ile muamele edildi. Evaporatörde düşük sıcaklıkta çözücü uzaklaştırıldı. %85 verimle epoksi siklohekzen molekülü sıvı olarak elde edildi.

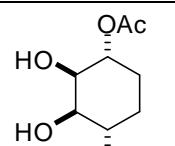
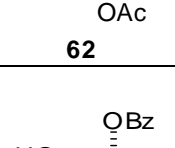
Sentezlenen bileşiklerin NMR spektrumları, IR spektrumları sonuçları, Erime Noktası (E.N.), Kaynama Noktası (K.N.), Elementel Analiz (E.A.) verileri Çizelge 4.1’de verildi. <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR Spektrumları ise EK 1 ve EK 2 de verilmiştir.

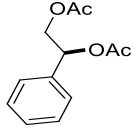
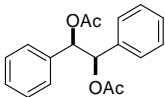
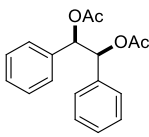
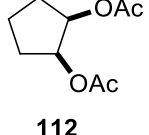
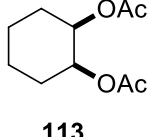
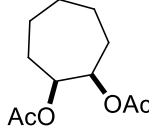
**Çizelge 4.1.** Moleküllerin spektrum değerleri ve E.N. ve K.N. verileri

<b>Molekül No</b>	<b><sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, IR ,E.A., E.N.,K.N. Değerleri</b>
 <p><b>47</b></p>	<sup>1</sup> H -NMR (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> , ppm): δ=7.26–7.29 (5 H, m), 4.75 (1 H,dd, <i>J</i> =8.2, 3.65), 3.63 (1 H, dd, <i>J</i> = 11.01, 3.65), 3.54 (1 H, dd, <i>J</i> =11.01, 8.0). <sup>13</sup> C-NMR (100 MHz, CDCl <sub>3</sub> , ppm): δ= 142.5, 130.5, 129.9, 128.1, 76.7, 69.9. IR spektrumu(KBr, cm <sup>-1</sup> ):3349.76, 2921.29, 2851.54, 1560.05, 1395.80, 1263.10. E.A. Deneysel: C: 62.19 H: 6.058, Teorik: C:69.54 H:7.30, E.N. 80-81°C
 <p><b>49</b></p>	<sup>1</sup> H -NMR (200 MHz, CDCl <sub>3</sub> , ppm): δ=7.26-7.10 (10 H, m), 4.71 (2H, br s). <sup>13</sup> C-NMR (50 MHz, CDCl <sub>3</sub> , ppm): δ= 141.9, 130.1, 129.9, 128.9, 81.1. IR spektrumu(KBr,cm <sup>-1</sup> ): 3369.10, 1493.24, 1454.19, 1036.48, 697.53. E.A Deneysel: C:75.73 H:7.015, Teorik: C:78.48, H:6.59 E.N. 95-97°C
 <p><b>51</b></p>	<sup>1</sup> H -NMR (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> , ppm): δ= 7.31-7.24 (10H, m), 4.83 (2H, brs), (2OH, 2.20 brs). <sup>13</sup> C-NMR (100 MHz, CDCl <sub>3</sub> , ppm): δ= 140.0, 128,5, 128.3, 127,3, 78.3. IR spektrumu (KBr, cm <sup>-1</sup> ): 3361.34, 3294.11, 2896.35, 1451.37, 1278.45, 1032.49, 752.96, 698.01. E.A Deneysel; C: 76.69 H: 6.653, Teorik: C:78.48, H:6.59, E.N. 136- 137°C

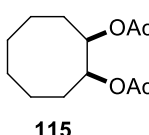
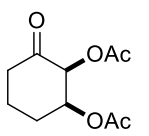
 <p><b>53</b></p>	<sup>1</sup> H -NMR (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> , ppm): δ= 3,9 (2H, m), 1.87 (2H, m), 1.58 (2H, m), 1.42 (2H, m). <sup>13</sup> C-NMR (100 MHz, CDCl <sub>3</sub> , ppm): δ= 77.5, 30.9, 19.8. IR spektrumu(KBr,cm <sup>-1</sup> ): 3400.06, 2967.52, 2877.65, 1651.66, 1408.85, 1341.02, 1112.12, 1084.19, 1038.37, 989.16
 <p><b>6</b></p>	<sup>1</sup> H -NMR (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> , ppm): δ= 3.76 (2H, m), 2.06 (2H, br s, 2OH), 1.79-1.29 (8H, m) <sup>13</sup> C-NMR (100 MHz, CDCl <sub>3</sub> , ppm): δ= 70.8, 30.1, 21.6. IR spektrumu(KBr,cm <sup>-1</sup> ): 3398.97, 2934.82, 2857.14, 1652.04, 1074.12 E.A Deneysel; C: 59.96 H: 10.70, Teorik: C:62.04, H:10.41, E.N. 91-93°C
 <p><b>55</b></p>	<sup>1</sup> H -NMR (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> , ppm): δ= 3.80 (2H, d, J=8.8 Hz), 3.50 (2H, br s, 2OH), 1.78-1.30 (10H, m). <sup>13</sup> C-NMR (100 MHz, CDCl <sub>3</sub> , ppm): δ= 74.0, 31.1, 28.0, 22.2. IR spektrumu(KBr,cm <sup>-1</sup> ): 3243.31, 2920.57, 2857.14, 2689.07, 2464.98, 1567.97 E.A Deneysel; C:61.31 H:10.93, Teorik: C:64.58, H:10.84, E.N. 46-48°C
 <p><b>57</b></p>	<sup>1</sup> H -NMR (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> , ppm): δ=4.43 (1H, t, m), 4.12 (1H, m), 2.47 (2H, m), 2.38-2.16 (2H, m). <sup>13</sup> C-NMR (100 MHz, CDCl <sub>3</sub> , ppm): δ=213.1, 78.8, 69.9, 30.7, 26.7. IR spektrumu (KBr,cm <sup>-1</sup> ): 3361.34, 2918.76, 1731.46, 1586.01, 1275.52, 1258.74, 1040.55, 750.79. E.A Deneysel; C: 55.4 H: 7.977, Teorik: C:51.72, H:6.94.
 <p><b>58</b></p>	<sup>1</sup> H -NMR (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> , ppm): δ=4.40 (1H, dd, J=2.2, 3.5, Hz), 4.14 (1H, m), 2.56 (1H, m), 2.38 (1H, m), 2.16 (2H, m), 1.85 (2H, m). <sup>13</sup> C-NMR (100 MHz, CDCl <sub>3</sub> , ppm): δ= 210.2, 77.5, 72.8, 39.2, 28.9, 21.3. IR spektrumu(KBr,cm <sup>-1</sup> ): 3416.52, 2947.21, 1721.55, 1647.55, 1428.57, 1105.68, 1075.24 E.A Deneysel; C: 55.26 H: 7.799, Teorik: C:55.37, H:7.74, E.N. 79-81°C
 <p><b>60</b></p>	<sup>1</sup> H -NMR (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> , ppm): δ=4.93 (1H, m), 4.00, (1H, m), 3.55 (1H, m), 3.59 (1H, OH brs), 3.33 (1H, OH brs), 1.91-1.27 (6H, m), 2.03 (3H, s). <sup>13</sup> C-NMR (100 MHz, CDCl <sub>3</sub> , ppm): δ= 172.0, 74.2, 74.0, 70.1, 30.1, 29.2, 21.6, 18.3. IR spektrumu(KBr,cm <sup>-1</sup> ): 3416.48, 1732.91, 1647.55, 1260.70, 750.12 E.A Deneysel; C: 54.93 H: 8.541, Teorik: C:55.16, H:8.10, E.N. 80-81°C

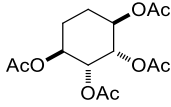
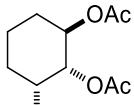
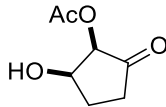
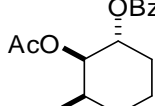
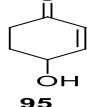
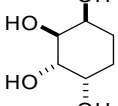
Çizelge 4.1 (devam)

 <p><b>62</b></p>	<sup>1</sup> H -NMR (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> , ppm): δ=5.05 (2H, m), 3.90 (2H, m), 2.65 (2H, OH brs), 1.95 (2H, m), 1.70 (2H, m), 2.10 (6H, s). <sup>13</sup> C-NMR (100 MHz, CDCl <sub>3</sub> , ppm): δ=171.1, 72.8, 71.5, 29.9, 23.9, IR spektrumu(KBr,cm <sup>-1</sup> ): 3411.76, 2918.76, 1734.26, 1373.42, 1239.16, 496.58 E.A. Deneysel; C: 28.68 H: 4.008, Teorik: C:51.72, H:6.94, E.N. 114-118°C
 <p><b>64</b></p>	<sup>1</sup> H -NMR (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> , ppm): δ= 8.00 (2H, m aryl), 7.49 (1H, m aryl), 7.38 (2H, m aryl), 5.22 (2H, m), 4.07 (1H,m), 3.72 (1H, m), 2.03-1.40 (6H, m). <sup>13</sup> C-NMR (100 MHz, CDCl <sub>3</sub> , ppm): δ= 167.1, 133.3, 130.4, 129.9, 128.7, 74.8, 73.9, 70.1, 29.9, 28.9, 18.5. IR spektrumu(KBr,cm <sup>-1</sup> ): 3416.27, 2941.17, 2868.34, 175.43, 1600.00, 1314.68, 1275.01, 1113.28, 1070.32, 711.58 E.A. Deneysel; C: 66.86 H: 7.095, Teorik: C:66.09, H:6.83, E.N. 101-104°C
	<sup>1</sup> H -NMR (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> , ppm): δ= 7.38–7.25 (5 H, m), 6.01 (1 H,dd, J 7.68, 4.02), 4.33 (1 H, dd, J 12.08, 4.02), 4.27 (1 H, dd, J 12.08, 8.05), 2.11 (3H, s), 2.05(3H, s).

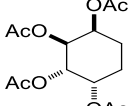
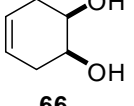
 <p style="text-align: center;"><b>109</b></p>	<p><sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ= 170.88, 170.30, 136.72, 128.87, 128.86, 126.93, 73.55, 66.32, 21.33, 21.01.  IR spektrumu(KBr,cm<sup>-1</sup>): 3648.35, 3470.79, 3065.53, 3035.31, 2955.23, 1741.33, 1455.20, 1436.06, 1371.56, 1223.38, 1046.50, 761.30, 701.10</p>
 <p style="text-align: center;"><b>110</b></p>	<p><sup>1</sup>H -NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ=7.25-7.13 (10H, m), 6.05 (2H, br s), 2.08 (6H, s)  <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ= 170.1, 135.4, 128.6,128.4, 127.7,77.4, 21.3.  IR spektrumu(KBr,cm<sup>-1</sup>): 3428.57, 1743.61, 1370.62, 1222.31, 1026.58, 700.14  E.A. Deneysel; C: 69.58 H: 6.044, Teorik: C:72.47, H:6.08, E.N. 100-101°C</p>
 <p style="text-align: center;"><b>111</b></p>	<p><sup>1</sup>H -NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ= 7.29-7.18 (10H, m), 6.08 (2H, br s), 2.01 (6H, s)  <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ= 169.8, 136.2, 128.6, 128.3, 127.8, 76.6, 21.2.  IR spektrumu(KBr,cm<sup>-1</sup>): 3453.99, 3037.81, 1737.81, 1241.97, 1222.00, 1047.43  E.A. Deneysel; C: 72.05 H: 5.901, Teorik: C:72.47, H:6.08, E.N. 140-141°C</p>
 <p style="text-align: center;"><b>112</b></p>	<p><sup>1</sup>H -NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ=5.06 (2H, t, J=4.56 Hz),1.96 (6H, s, CH<sub>3</sub>), 1.92-1.51 (6H, m, CH<sub>2</sub>)  <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ=170.6, 74.2, 28.3, 21.1,19.3.  IR spektrumu(KBr,cm<sup>-1</sup>): 3462.23, 2976.43, 2881.80, 1740.45, 1647.55, 1438.87, 1375.20, 1251.13, 1162.63, 1071.06</p>
 <p style="text-align: center;"><b>113</b></p>	<p><sup>1</sup>H -NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ=4.93 (2H, d, J=6.1 Hz), 1,96 (6H, s), 1.90-1.33 (8H, m)  <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ= 170.5, 71.1, 27.7, 21.8, 21.3.  IR spektrumu(KBr,cm<sup>-1</sup>): 3647.34, 3461.36, 2943.57, 2866.28, 1742.74, 1450.63, 1398.35, 1256.17, 1227.97, 1052.78, 1019.71</p>
 <p style="text-align: center;"><b>114</b></p>	<p><sup>1</sup>H -NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ= 5.05 (2H, m), 2.02 (6H, s), 1.89-1.49 (10H, m)  <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ= 170.6, 74.6, 28.9, 26.8, 22.7, 21.4.  IR spektrumu(KBr,cm<sup>-1</sup>): 2937.73, 2866.41, 1740.23, 1459.33, 1369.76, 1251.24, 1175.92, 1031.31</p>

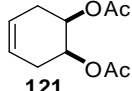
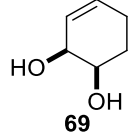
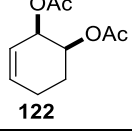
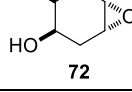
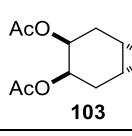
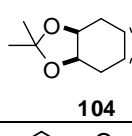
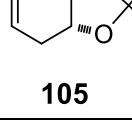
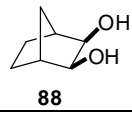
#### Çizelge 4.1 (devam)

 <p style="text-align: center;"><b>115</b></p>	<p><sup>1</sup>H -NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ=5.04 (2H, dd, J=9.5 Hz), 1.94 (6H, s), 1.87 (2H, m, CH<sub>2</sub>), 1.58 (2H, m, CH<sub>2</sub>), 1.48 (2H, m, CH<sub>2</sub>).  <sup>13</sup>C -NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ=170.4, 73.6, 28.5, 26.5, 23.1,19.2  IR spektrumu(KBr,cm<sup>-1</sup>): 2930.81, 1740.42, 1471.32, 1449.29, 1369.49, 1251.36, 1040.78, 955.48</p>
 <p style="text-align: center;"><b>100</b></p>	<p><sup>1</sup>H -NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ= 5.58 (1H, m), 5.27 (1H, m), 2.55-2.37 (2H, m), 2.20-1.95 (4H,m), 2.12 (3H,s), 2.04 (3H,s).  <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ= 202.0, 170.1 (2C), 76.6, 73.5, 40.2, 28.6, 21.2 (2C), 20.8.  IR spektrumu(KBr,cm<sup>-1</sup>): 3467.69, 2955.45, 1738.33, 1695.10, 1430.79, 1372.87, 1230.86</p>
	<p><sup>1</sup>H -NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ= 5.25(2H, m), 5.00 (2H, m), 1.93-1.77 (4H, m), 2.08 (3H, s), 2.06 (3H, s)</p>

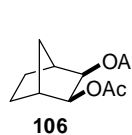
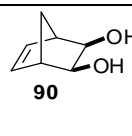
 <p style="text-align: center;"><b>116</b></p>	<p><b><sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):</b> δ= 170.2 (2 C=O), 170.0(2 C=O) 70.1 (2C), 69.6 (2C), 24.3 (2 -CH<sub>2</sub>), 21.3(2 CH<sub>3</sub>), 21.0(2 CH<sub>3</sub>)</p> <p><b>IR spektrumu(KBr,cm<sup>-1</sup>):</b> 3468.58, 3030.81, 2919.41, 2850.82, 1743.98, 1370.38, 1228.59</p>
 <p style="text-align: center;"><b>117</b></p>	<p><b><sup>1</sup>H -NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):</b> δ=5.25 (1H, m), 5.10 (1H, m), 4.85 (1H, m), 2.10-1.44 (6H, m), 2.10 (3H, s), 2.01(3H, s).</p> <p><b><sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):</b> δ= 170.5, 170.4(2C), 72.7, 70.5, 70.2, 29.2, 28.1, 21.3 (2C), 21.1, 18.8.</p> <p><b>IR spektrumu(KBr,cm<sup>-1</sup>):</b> 3607.84, 3472,63, 3053.22, 2950.25, 2873.59, 1743.06, 1438.03, 1371.72, 1263.39, 1253.57, 1056.22,740.88</p>
 <p style="text-align: center;"><b>118</b></p>	<p><b><sup>1</sup>H -NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):</b> δ=5.01 (1H, m), 3.91, (1H, d, J=5.12 Hz), 3.55 (1H, m), 2.76 (1H, OH brs), 1.96-1.64 (4H, m), 2.09 (3H, s).</p> <p><b><sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):</b> δ= 171.1, 124.9, 72.7, 71.5, 30.1, 29.9, 23.9, 21.4.</p> <p><b>IR spektrumu(KBr,cm<sup>-1</sup>):</b> 3436.21, 3053.22, 2952.38, 2925.90, 2855.45, 1737.99, 1630.76, 1265.29</p>
 <p style="text-align: center;"><b>119</b></p>	<p><b><sup>1</sup>H -NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):</b> δ=7.98 (2H, m aryl), 7.55 (1H, m aryl), 7.42 (2H, m aryl), 5.38 (2H, t, J=2.2 Hz), 5.33 (1H, td, J=4.8, 14.3 Hz), 5.12 (1H, dd, J=2.9, 9.1 Hz), 2.21-1.54 (6H, m), 2.08 (3H, s), 1.94 (3H, s).</p> <p><b><sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):</b> δ= 170.5, 170.4, 165.9, 133.4, 130.2, 129.8, 128.7, 72.8, 71.3, 70.4, 29.5, 28.3, 21.3, 21.3,21.0, 18.6.</p> <p><b>IR spektrumu(KBr,cm<sup>-1</sup>):</b> 3468.91, 3053.22, 298.15, 2868.34, 1744.68, 1720.69, 1370.52, 1266.65, 1247.23, 730.20, 714.46</p> <p><b>E.A. Deneysel; C:63.88 H:6.895, Teorik: C:63.74, H:6.29, E.N. 70-71°C</b></p>
 <p style="text-align: center;"><b>95</b></p>	<p><b><sup>1</sup>H -NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):</b> δ=6.9 (1H, dt, J=1.8, 10.2Hz), 5.9 (1H, dt, J=1.0, 10.2 Hz), 4.5 (1H, ddd, J=2.4, 4.7, 9.4 Hz), 3.48 (1H, (OH)brs), 2.49-1.89 (4H, m).</p> <p><b><sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):</b> δ= 199.8, 154, 129.1, 66.3 35.6, 32.5</p> <p><b>IR spektrumu(KBr, cm<sup>-1</sup>):</b> 3412.44, 2954.89, 2890.75, 1703.49, 1669.38, 1453.96, 1416.74, 1379.89, 1255.53, 1066.74, 864.73</p>
 <p style="text-align: center;"><b>70</b></p>	<p><b><sup>1</sup>H -NMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O, ppm):</b> δ=3.9 (4H, brs), 3.6 (2H, s), 3.6 (2H, s), 1.47-1.73 (4H, m)</p> <p><b><sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):</b> δ= 132.0, 126.1, 24.9.,</p> <p><b>IR spektrumu (KBr, cm<sup>-1</sup>):</b> 3368.56, 2952.38, 2926.89, 2851.564, 1731.46, 1398.60, 1261.53.,</p> <p><b>E.A. Deneysel; C:28.68 H:4,008., Teorik: C:48.64, H:8.16</b></p>

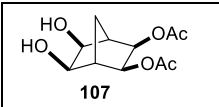
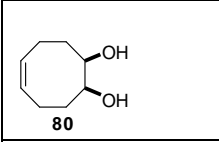
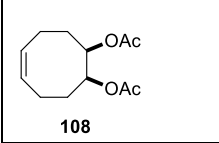
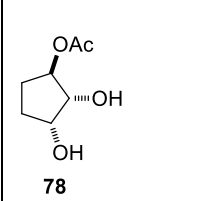
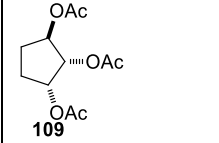
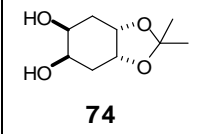
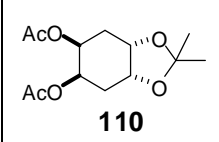
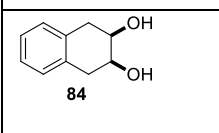
Çizelge 4.1 (devam)

 <p style="text-align: center;"><b>120</b></p>	<p><b><sup>1</sup>H -NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):</b> δ= 5.4 (2H, m), 5.2(2H,brs), 1.9(6H,s), 2.0(6H, s), 1.77-1.93(4H, m), <b><sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):</b> δ=170.39, 170.35, 69.7, 69.4, 23.7, 21.2, 21.0., <b>IR spektrumu(KBr, cm<sup>-1</sup>):</b> 3394.95, 2974.78, 1740.65, 1432.16, 1368.01, 1239.76, 1191.60, 1065.91</p>
 <p style="text-align: center;"><b>66</b></p>	<p><b><sup>1</sup>H -NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):</b> δ=5.6 (2H, brs), 3.9 (2H, td, J=1.4, 5.7), 2.3 (4H, m), 1.8 (2H, (OH) brs)</p> <p><b><sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):</b> δ=123.9, 69.1, 31.2</p> <p><b>IR spektrumu(KBr, cm<sup>-1</sup>):</b> 3305.15,3061.29, 3023.06, 2909.64, 2845.93, 1651.91, 1058.39</p> <p><b>E.A. Deneysel; C: 62.10 H: 8.773, Teorik: C:63.14, H:8.83, E.N. 75-77°C</b></p>
	<p><b><sup>1</sup>H -NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):</b> δ= 5.55 (2H, brs), 5.11 (2H, brt, J=5.6 Hz), 2.3 (4H, m),</p>

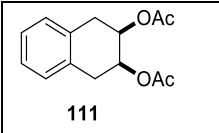
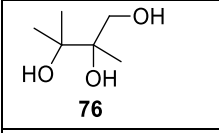
 <b>121</b>	$^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ , ppm): $\delta=170.7, 123.8, 69.1, 28.7, 21.3$ $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ , ppm): $\delta=170.7, 123.8, 69.1, 28.7, 21.3$ <b>IR spektrumu</b> (KBr, $\text{cm}^{-1}$ ): 3454.84, 2971.54, 1737.37, 1647.81, 1434.57, 1371.46, 1236.34, 1065.76, 1034.03, 992.17 <b>E.A. Deneysel</b> ; C: 52.47 H: 6.164, <b>Teorik</b> : C:60.59, H: 7.12, <b>E.N.</b> 127-129°C
 <b>69</b>	$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ , ppm): $\delta=5.9$ (1H, m), 5.8 (1H, m), 4.1 (brs) 3.9 (2H, m), 2.1-2.2 (4H m), $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ , ppm): $\delta=131.5, 127.2, 69.1, 66.7, 26.0, 23.8$ <b>IR spektrumu</b> (KBr, $\text{cm}^{-1}$ ): 3363.87, 3030.48, 2930.76, 1659.07, 1613.98, 1396.20, 1267.77
 <b>122</b>	$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ , ppm): $\delta=5.8$ (1H, m), 5.4(1H, m), 5.2(1H br s), 4.8 (1H, td, $J=10.2, 3.3$ Hz), 2.1-1.8(4H, m), 2.0(3H s), 1.9 (3H, s). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ , ppm): $\delta=170.3, 170.2, 132.8, 123.4, 69.3, 66.4, 23.9, 23.1, 20.9$ , <b>IR spektrumu</b> (KBr, $\text{cm}^{-1}$ ): 3639.82, 3540.61, 3457.24, 3038.37, 2946.03, 2844.14, 1740.97, 1651.81, 1434.27, 1371.48, 1247.67, 1047.51, 930.44
 <b>72</b>	$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ , ppm): $\delta=3.67$ (2H br s), 3.26(2H t), 2.6(2H br s), 2.2(4H dt) $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ , ppm): $\delta=68.7, 52.8, 29.9$ <b>IR spektrumu</b> (KBr, $\text{cm}^{-1}$ ): 3410.98, 3004.12, 2926.30, 1720.27, 1645.84, 1430.99, 1263.44, 1071.62
 <b>103</b>	$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ , ppm): $\delta=4.9$ (2H, m), 3.1(2H, brs), 2.1 (2H, dd, $J=6.8, 15.7$ Hz), 2.0 (2H, brd, $J=15.7$ Hz), 1.96 (6H s) $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ , ppm): $\delta=170.7, 67.8, 49.8, 27.0, 21.2$ <b>IR spektrumu</b> (KBr, $\text{cm}^{-1}$ ): 3457.69, 2993.07, 2941.10, 1734.26, 1432.74, 1371.92, 1243.54, 1155.61, 1044.35, 1019.84, 958.91, 802.05, <b>E.N.</b> 66-69°C
 <b>104</b>	$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ , ppm): $\delta=4.4$ (4H, m), 1.9 (4H, m), 1.4 (6H, s), 1.3(6H, s) $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ , ppm): $\delta=107.4, 71.5, 30.9, 26.8, 24.0$ <b>IR spektrumu</b> (KBr, $\text{cm}^{-1}$ ): 2988.32, 2937.02, 2857.34 1380.98, 1207.96, 1165.76, 1054.72, 864.80 <b>E.A. Deneysel</b> ; C 66.42, H 9.138, <b>Teorik</b> : C:63.14, H:8.83, <b>E.N.</b> 106-107°C
 <b>105</b>	$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ , ppm): $\delta=5.6$ (2H, brs), 4.1(2H, brs), 2.1 (4H, m), 1.2 (3H s), 1.1 (3H s) $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ , ppm): $\delta=125.6, 107.4, 73.1, 28.4, 27.0, 24.9$ <b>IR spektrumu</b> (KBr, $\text{cm}^{-1}$ ): 3400.90, 3053.22, 2984.14, 2928.78, 2851.54, 2123.47, 1643.91, 1436.03, 1370.27, 1246.01, 1218.40
 <b>88</b>	$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ , ppm): $\delta=3.7$ (2H, brs), 3.1 (2H, (OH) brs), 2.1 (2H, brs), 1.8 (1H dt, $J=1.4, 10.4$ Hz), 1.4 (1H, m), 1.1 (2H,m), 1.0 (2H, m) $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ , ppm): $\delta=75.0, 43.2, 31.8, 24.7$ <b>IR spektrumu</b> (KBr, $\text{cm}^{-1}$ ): 3400.06, 2950.85, 2867.53, 1637.85, 1089.10, 1071.56 <b>E.A. Deneysel</b> ; C:65.67 H:9.190, <b>Teorik</b> : C:65.60, H:9.44, <b>E.N.</b> 148-150°C <b>K.N.</b> 250°C

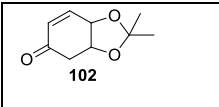
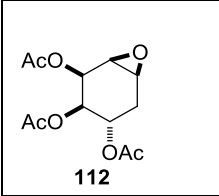
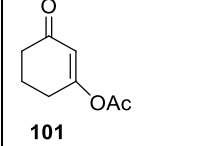
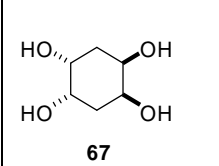
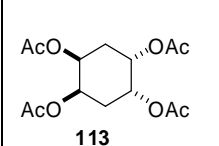
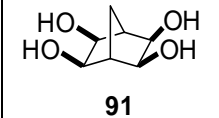
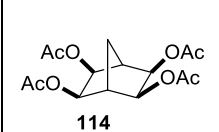
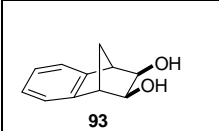
## Çizelge 4.1 (devam)

 <b>106</b>	$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ , ppm): $\delta=4.7$ (2H, m), 2.2(2H, m), 1.9 (6H, s), 1.8 (1 H, dt, $J=1.8, 10.3$ Hz), 1.5 (1H, m), 1.18 (2H, m), 1.13 (2H, m). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ , ppm): $\delta=170.2, 76.7, 41.1, 33.7, 24.5, 20.8$ . <b>IR spektrumu</b> (KBr, $\text{cm}^{-1}$ ): 3622.28, 3551.81, 3461.23, 2971.48, 2879.34, 1745.14, 1450.83, 1376.13, 1241.98, 1055.84 <b>E.A. Deneysel</b> ; C: 62.09 H: 7.690, <b>Teorik</b> : C:62.25, H:7.60, <b>E.N.</b> 34-35°C
 <b>90</b>	$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ , ppm): $\delta=6.0$ (2H, brs), 3.7 (2H, brs), 3.2 (2H, brs), 2.7(2H, brs), 1.9 (1H, d, $J=9.1$ Hz), 1.6 (1H, d, $J=9.1$ Hz) $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ , ppm): $\delta=136.6, 69.2, 49.2, 42.4, 29.88$ <b>IR spektrumu</b> (KBr, $\text{cm}^{-1}$ ): 3408.10, 3266.10, 3057.84, 2925.73, 2854.11, 1713.27, 1646.01, 1456.76, 1394.48, 1329.12, 1262.51, 1236.71, 1071.34, 704.68, <b>E.A. Deneysel</b> ; C 59.82 H 7.610, <b>Teorik</b> : C:66.65, H:7.99, <b>E.N.</b> 133-135°C

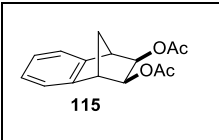
 107	$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ , ppm): $\delta=4.7$ (2H, m), 3.6 (2H, brs), 2.3 (2H, dt, $J=1.5, 4.9$ Hz), 2.0 (6H, s), 1.8 (1H, dt), 1.5 (1H, m) $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ , ppm): $\delta=170.3, 76.8, 70.8, 41.1, 33.7, 24.5$ IR spektrumu( $\text{KBr}, \text{cm}^{-1}$ ): 3462.64, 2968.92, 2878.34, 1746.87, 1376.47, 1254.75, 1055.8
 80	$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ , ppm): $\delta=5.7$ (2H, m), 4.0 (2H, dt, $J=4.5, 8.2$ Hz), 2.5 (4H m), 1.98-2.1 (2H m), 1.9 (2H brs), 1.77-1.88 (2H, m) $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ , ppm): $\delta=130.2, 75.2, 32.1, 23.2$ IR spektrumu( $\text{KBr}, \text{cm}^{-1}$ ): 3682.95, 3265.79, 2929.09, 1469.98, 1334.43, 1039.47, 1029.25 E.A. Deneysel; C: 66.85 H: 9.777, Teorik: C:67.57, H:9.92, E.N. 78-82°C
 108	$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ , ppm): $\delta=5.7$ (2H, t, $J=10.3$ Hz), 5.1 (2H, dd, $J=4.4, 8.1$ Hz), 2.5 (4H m), 2.0 (6H s), 1.8-1.9 (2H m), 1.6-1.7 (2H m), $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ , ppm): $\delta=170.4, 130.1, 75.8, 30.2, 21.7, 21.3$ IR spektrumu( $\text{KBr}, \text{cm}^{-1}$ ): 3631.30, 3529.41, 3459.56, 3020.01, 2940.09, 2870.65, 1737.94, 1470.68, 1434.14, 1369.18, 1235.81, 1031.12
 78	$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ , ppm): $\delta=4.8$ (1H, dt, $J=5.1, 7.8$ Hz), 4.0 (H, m), 3.8 (1H, t, $J=4.7$ Hz), 1.9 (3H, m), 1.8 (1H, m), 1.6 (1H m), 1.4 (1H, m), $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ , ppm): $\delta=172.2, 80.7, 78.2, 72.1, 29.1, 26.9, 21.2$ IR spektrumu( $\text{KBr}, \text{cm}^{-1}$ ): 3417.82, 2949.28, 1721.01, 1651.16, 1438.91, 1376.45, 1260.61, 1119.87, 1036.47
 109	$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ , ppm): $\delta=5.28$ (1H m), 5.19-5.12 (2H m), 2.41-2.32 (1H m), 2.19-1.51 (12H m), $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ , ppm): $\delta=170.7, 170.4, 170.2, 96.8, 76.1, 72.3, 26.9, 26.8, 21.2, 21.1, 20.9$ IR spektrumu ( $\text{KBr}, \text{cm}^{-1}$ ): 2941.5, 1743.7, 1372.9, 1234.7
 74	$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ , ppm): $\delta=4.3$ (2H, m), 4.0 (2H, m), 2.3 (2H, (OH) brs), 2.1 (2H m), 1.9 (2H, dt, $J=4.1, 14.3$ Hz), 1.4 (3H, s), 1.2 (3H, s), $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ , ppm): $\delta=108.0, 72.8, 68.6, 31.8, 28.7, 26.4$ IR spektrumu( $\text{KBr}, \text{cm}^{-1}$ ): 3630.25, 3474.14, 2963.91, 1744.94, 1373.18, 1235.49, 1201.12, 1060.33, E.A. Deneysel; C:59.11 H: 8.549, Teorik: C:57.43 , H:8.57, E.N.162-164°C
 110	$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ , ppm): $\delta=5.3$ (2H, m), 5.1 (2H, m), 2.3 (2H, dt, $J=7.6, 14.0$ Hz), 2.1 (3H s), 2.07 (6H, s), 2.03 (3H, s), 1.8 (3H dt, $J=3.0, 14.0$ Hz), $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ , ppm): $\delta=107.4, 170.2, 69.6, 69.4, 68.1, 29.3, 28.3, 23.7, 21.1$ IR spektrumu( $\text{KBr}, \text{cm}^{-1}$ ): 3463.21, 2960.18, 1742.97, 1435.23, 1371.61, 1235.92, 1194.22, 1063.79, 1027.77, 738.66, E.A.Deneysel; C: 52.35 H: 6.163, Teorik: C:57.34, H:7.40, E.N. 108-110°C
 84	$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ , ppm): $\delta=7.1-7.0$ (5H, m), 4.1 (2H, brs), 3.0 (4H, br s) $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ , ppm): $\delta=133.1, 129.4, 126.5, 69.5, 34.5$ IR spektrumu( $\text{KBr}, \text{cm}^{-1}$ ): 3368.10, 3058.82, 3019.60, 2923.30, 2851.54, 1731.46, 1600.00, 1259.65

## Çizelge 4.1 (devam)

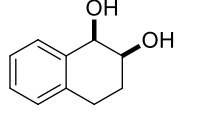
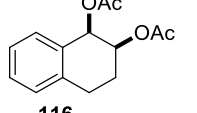
 111	$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ , ppm): $\delta=7.17-7.08$ (5H, m), 5.4 (2H, m), 3.11 (2H, brs), 3.09 (2H, brs), 2.1 (6H, s), $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ , ppm): $\delta=170.8, 132.7, 129.2, 126.7, 69.5, 32.0, 21.4$ IR spektrumu( $\text{KBr}, \text{cm}^{-1}$ ): 3460.93, 3058.82, 3019.60, 2923.77, 2851.28, 1742.57, 1434.96, 1369.46, 1244.05, 1044.53, 749.99
 76	$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ , ppm): $\delta=3.89$ (1H d $J=11.5$ Hz), 3.48 (1H d $J=11.5$ Hz), 1.26 (3H s), 1.23 (3H s), 1.06 (3H s), $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ , ppm): $\delta=76.5, 75.5, 68.6, 25.5, 24.9, 20.4,$ IR spektrumu ( $\text{KBr}, \text{cm}^{-1}$ ): 3390.9, 2980.6, 1381.8, 1041.3
	$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ , ppm): $\delta=6.65$ (1H d, $J=10.3$ Hz), 6.00 (1H, d, $J=10.3$ ), 4.7 (1H,

	brs), 4.6 (1H, brs), 2.94(1H, d, $J=17.6$ ), 2.66(1H, d, $J=17.6$ , 3.4), 1.38 (3H s), 1.37(3H s) <b><math>^{13}\text{C}</math>-NMR (100 MHz, <math>\text{CDCl}_3</math>, ppm):</b> $\delta=195.5$ , 146.0, 129.1, 110.2, 73.6, 71.3, 38.9, 27.9, 26.8 <b>IR spektrumu (KBr, <math>\text{cm}^{-1}</math>):</b> 3036.41, 2987.39, 2925.98, 2854.95, 1777.44, 1684.28, 1457.04, 1382.23, 1369.91, 1253.55, 1224.31, 1055.74, 846.21
	<b><math>^1\text{H}</math>-NMR (400 MHz, <math>\text{CDCl}_3</math>, ppm):</b> $\delta= 5.38(1\text{H}, \text{m})$ , 5.12(1H, d, $J=4.0\text{Hz}$ ), 4.89(1H, ddd, $J=1.5, 5.9, 10.2 \text{ Hz}$ ), 3.41(1H, brs), 3.06(1H, dd, $J=1.5, 3.7\text{Hz}$ ), 2.4 (1H m), 2.13 (1H m), 2.13(3H s), 2.08 (3H s), 2.01 (3H s) <b><math>^{13}\text{C}</math>-NMR (100 MHz, <math>\text{CDCl}_3</math>, ppm):</b> $\delta=171.1, 170.8, 170.2, 67.0, 65.6, 65.4, 53.3, 53.2, 26.2, 21.2, 21.3, 21.4$ . <b>IR spektrumu (KBr, <math>\text{cm}^{-1}</math>):</b> 3473.70, 2931.50, 2851.54, 1743.78, 1434.90, 1367.15, 1223.34, 1127.90, 1071.32, 1034.98, 983.31
	<b><math>^1\text{H}</math>-NMR (400 MHz, <math>\text{CDCl}_3</math>, ppm):</b> $\delta= 6.58 (1\text{H}, \text{t}, J=4.4\text{Hz})$ , 2.56-2.47 (4H, m), 2.2 (3H, s), 2.07-2.03 (2H, m), <b><math>^{13}\text{C}</math>-NMR (100 MHz, <math>\text{CDCl}_3</math>, ppm):</b> $\delta=192.1, 169.1, 145.6, 136.3, 38.2, 25.0, 22.8, 20.6$ <b>IR spektrumu (KBr, <math>\text{cm}^{-1}</math>):</b> 3444.23, 3378.15, 2924.75, 2868.34, 2845.93, 1763.25, 1689.66, 1647.55, 1369.05, 1207.87, 1105.20
	<b><math>^1\text{H}</math>-NMR (400 MHz, <math>\text{CDCl}_3</math>, ppm):</b> $\delta=3.7(4\text{H br s})$ , 1.88(4H m), 1.6384H m). <b><math>^{13}\text{C}</math>-NMR (100 MHz, <math>\text{CDCl}_3</math>, ppm):</b> $\delta=70.7, 31.2$ , <b>IR spektrumu (KBr, <math>\text{cm}^{-1}</math>):</b> 3356.62, 3198.87, 2931.29, 1721.27, 1664.46, 1613.98, 1394.69, 1263.89, E.A. Deneysel; C: 48.35 H: 7.999, Teorik: C:48.64, H:8.16, E.N. 246°C
	<b><math>^1\text{H}</math>-NMR (400 MHz, <math>\text{CDCl}_3</math>, ppm):</b> $\delta= 5.2(4\text{H br s})$ , 2.0(12H s), 1.8-1.7(4H m). <b><math>^{13}\text{C}</math>-NMR (100 MHz, <math>\text{CDCl}_3</math>, ppm):</b> $\delta=170.3, 68.0, 27.7, 21.0$ . <b>IR spektrumu (KBr, <math>\text{cm}^{-1}</math>):</b> 3464.69, 3025.21, 2985.99, 2940.80, 287010, 1738.91, 1442.99, 1367.56, 1227.48, 1057.45, 1025.85. E.A. Deneysel; C: 53.30, H: 6.261, Teorik: C:53.16, H:6.37, E.N. 168-170°C
	<b><math>^1\text{H}</math>-NMR (400 MHz, <math>\text{D}_2\text{O}</math>, ppm):</b> $\delta=3.6(4\text{H}, \text{brs})$ , 2.02 (2H, brs), 1.59 (2H,m). <b><math>^{13}\text{C}</math>-NMR (100 MHz, <math>\text{CDCl}_3</math>, ppm):</b> $\delta= 70.5, 49.8, 25.8$ . <b>IR spektrumu (KBr, <math>\text{cm}^{-1}</math>):</b> 3377.61, 3215.68, 2997.49, 2946.77, 1664.58, 1616.78, 1398.32. E.A. Deneysel; C: 52.18 H: 7.276, Teorik: C:52.49, H: 7.55, E.N. 186-189°C
	<b><math>^1\text{H}</math>-NMR (400 MHz, <math>\text{CDCl}_3</math>, ppm):</b> $\delta=4.56(4\text{H}, \text{brs})$ , 1.68 (2H, brs), 1.44 (2H, m). <b><math>^{13}\text{C}</math>-NMR (100 MHz, <math>\text{CDCl}_3</math>, ppm):</b> $\delta= 170.64, 75.0, 37.7, 27.7, 21.2$ . <b>IR spektrumu (KBr, <math>\text{cm}^{-1}</math>):</b> 3455.25, 3081.23, 2954.13, 2884.26, 1733.23, 1698.87, 1646.07, 1434.89, 1373.60, 1261.23, 1031.59
	<b><math>^1\text{H}</math>-NMR (400 MHz, <math>\text{CDCl}_3</math>, ppm):</b> $\delta= 7.2-7.0 (4\text{H}, \text{m})$ , 3.8(2H, br s), 3.2 (2H, brs), 2.9(1H, (OH) brs), 2.2(1H d, $J=9.5\text{Hz}$ ), 1.9(1H d, $J=9.5\text{Hz}$ ), 1.6(1H, (OH) brs). <b><math>^{13}\text{C}</math>-NMR (100 MHz, <math>\text{CDCl}_3</math>, ppm):</b> $\delta=145.2, 126.77, 122.3, 71.6, 50.8, 43.00$ . <b>IR spektrumu(KBr, <math>\text{cm}^{-1}</math>):</b> 3411.18, 3019.60, 2977.89, 2946.77, 2879.55, 1638.57, 1456.94, 1078.40. E.A. Deneysel; C: 73.54 H: 6.466, Teorik: C:74.98, H:6.86, E.N.181-185°C, K.N. 258°C.

## Çizelge 4.1 (devam)

	<b><math>^1\text{H}</math>-NMR (400 MHz, <math>\text{CDCl}_3</math>, ppm):</b> $\delta=7.26-7.10(4\text{H m})$ , 4.8(2H, d, $J=1.6 \text{ Hz}$ ), 3.3 (2H, t, $J=1.6\text{Hz}$ ), 2.3(1H dt, $J=9.6, 1.6 \text{ Hz}$ ), 2.0(6H s), 1.9(1H dt, $J=9.6, 1.6 \text{ Hz}$ ), <b><math>^{13}\text{C}</math>-NMR (100 MHz, <math>\text{CDCl}_3</math>, ppm):</b> $\delta= 170.3, 144.2, 127.3, 73.5, 48.4, 44.8, 21.0$ , <b>IR spektrumu(KBr, <math>\text{cm}^{-1}</math>):</b> 3463.85, 2982.55, 2957.95, 2877.10, 1745.51, 1468.30, 1374.90, 1251.30, 1067.96, 1028.24, 758.68
	<b><math>^1\text{H}</math>-NMR (400 MHz, <math>\text{CDCl}_3</math>, ppm):</b> $\delta= 7.44-7.11(4\text{H m})$ , 4.7(1H, d, $J=3.3 \text{ Hz}$ ), 4.0(1H, dt, $J=9.9, 3.3\text{Hz}$ ), 2.96-2.92(1H dt, $J=17.2, 5.5 \text{ Hz}$ ), 2.82-2.74(1H, ddd, $J=17.2, 9.9, 5.5 \text{ Hz}$ ), 2.5(2H, (2OH) br s), 2.08-1.98(1H, m), 1.95-1.88(1H, m), <b><math>^{13}\text{C}</math>-NMR (100 MHz, <math>\text{CDCl}_3</math>, ppm):</b> $\delta=136.6, 136.4, 130.1, 128.8, 128.4, 126.7, 70.2, 69.8, 27.2, 26.5$ ,



 <p style="text-align: center;"><b>86</b></p>	<p><b>IR spektrumu (KBr, cm<sup>-1</sup>):</b> 3365.68, 3064.42, 3025.21, 2926.87, 1490.60, 1455.96, 1432.16, 109.33 1064.79, 961.41</p>
 <p style="text-align: center;"><b>116</b></p>	<p><b><sup>1</sup>H -NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):</b> δ=7.29-7.11(4H m), 6.2(1H ), 5.2 (1H, ), 3.08-2.87(2H m), 2.25-1.92 (2H m), 2.0(6H s),  <b><sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):</b> δ= 136.6, 131.1, 130.2, 130.0, 128.9, 126.7, 70.3, 69.5, 27.3, 23.7, 21.33, 21.28  <b>IR spektrumu (KBr, cm<sup>-1</sup>):</b> 3435.33, 3025.21, 1740.21, 1638.08, 1245.7.</p>

## 5. SONUÇ ve TARTIŞMA

Visinal *cis*-diol grubu, birçok doğal ürünün yapısında bulunup, biyolojik aktiviteye sahipolar gruplardır. *cis*-Diol grubu ihtiva eden bazı ürünler sağlık, temizlik alanında sanayi sektöründe sıklıkla kullanılan önemli organik yapılardır. Organik kimyada *cis*-diol sentezlemek için ilk kullanılan yöntem potasyum permanganatla (KMnO<sub>4</sub>), nötral

ortamda gerçekleştirilen, düşük sıcaklıklarda ( $-5^{\circ}\text{C} \rightarrow -15^{\circ}\text{C}$ ) yapılan dihidroksilleme yöntemidir. Bu yöntemde *cis*-diol verimi en fazla %50'e kadar çıkarılabilmektedir. Reaksiyon sonucunda parçalanma ve diğer oksidasyon ürünleri de oluşmaktadır. Son yıllarda *cis*-diol elde etmek için genelde alkenlerin kontrollü oksidasyonları kullanılır. Literatüre baktığımızda daha çok Upjohn firması tarafından geliştirilen  $\text{OsO}_4$ -NMO (*N*-metil morfolin oksit) yöntemi kullanılmaktadır. Bu yöntemde kullanılan  $\text{OsO}_4$  reaktifi zehirli, çevreye zarar veren ve kullanıldığı reaksiyonlarda organik moleküllerle birleşip, çevre kirliliğine yol açan bir reaktiftir. *N*-Metil morfolin oksit ise reaksiyon sonunda *N*-metil morfoline dönüşerek yeni bir kimyasal atık olarak karşımıza çıkmaktadır. Literatürde bu problemleri çözmek için osmiyum atomu çeşitli makro moleküllerin yapısına tutturulup oksidasyon reaktifleri geliştirilse de birçok yöntem amacına tam ulaşamamıştır. Alkelerden *cis*-diol sentezi reaksiyonuna bu açıdan baktığımızda; literatürde bilinen, kolay bulunabilen, sıcaklığa ve basınca dayanıklı ve en önemlisi yapısına kolaylıkla metal nano kümelerinin yerletirilebildiği zeolitlerin bu oksidasyon reaksiyonunda kullanımı bir amaç haline gelmiştir.

Zeolitler kolay temin edilebilen, ucuz, bozunmadan kalan bir kimyasaldır. Diğer taraftan literatürde bilinen, heterojen katalizörler olan, Zeolit-Metal katalizörleri reaksiyon sonunda saklanabilen ve tekrar tekrar kullanılabilen çevre dostu ekonomik bir katalizörlerdir. Bu tez kapsamında literatürde sentezi bilinen heterojen katalizör ailesinden olan zeolite tutuklu Osmiyum (Zeolit-Os(0) ve Zeolit-Os(III)) nanokümleri kullanıldı. Yardımcı oksidant olarakta çevre dostu, doğayı kirletmeyen ve çevreye atık olarak su veren hidrojen peroksit ve reaksiyonda çözücü olarakta ucuz ve kolay temin edilen aseton-su çözücü sistemini kullanıldı. Yaptığımız çalışmalarda elliden fazla molekül *cis*-dihidroksilasyona tabi tutuldu ve alkenlerden ilgili *cis*-dioller yüksek verimlerle sentezlendi. Çalışmalarımızın bir kısmı uluslar arası bir dergide yayınlandı.

“Dihydroxylation of Olefins Catalyzed by Zeolite-Confined Osmium(0) Nanoclusters: An Efficient and Reusable Method for the Preparation of 1,2-*cis*-Diols” Önder Metin, Nurdan C. Alp, Serdar Akbayrak, Abdullah Biçer, M.Serdar Gültekin, Saim Özkar, Uğur Bozkaya; *Green Chemistry*, **2012**, 14, 1488–1492

Geliştirdiğimiz visinal *cis*-dihidroksilleme reaksiyonlarında; yüksek verimlerin elde edilmesi, katalizörün defalarca kullanılabilmesi ve katalizörün oda sıcaklığında saklanabilmesi geliştirilen yöntemin önemini göstermektedir. Diğer taraftan yükseltgeyiciden sadece yan ürün olarak su çıkması gibi özellikleriyle geliştirilen bu sistemin literatürdeki benzer diollemelerle karşılaştırıldığında yeşil kimya açısından daha iyi olduğunu ve atom ekonomik bir sistem olduğunu söyleyebiliriz.

## KAYNAKLAR

- Ayan, S., **2001**. Bitki Yetiştirme Ortamı Olarak Zeolitlerin Kullanılabilirliği. *DOA Dergisi*, (7), 97-111.
- Balagam, B., Mitra, R., Richardson, D.E., **2008**. Osmium-catalyzed asymmetric dihydroxylation by carbon dioxide-activated hydrogen peroxide and N-methylmorpholine. *Tetrahedron Letters*, 49(6), 1071-1075.
- Bataille, C. J. R. and Donohoe, T. J., **2011**. Osmium-free direct syn-dihydroxylation of alkenes. *Chemical Society Reviews*, 40(1), 114-128.
- Bhunoo, R. A., Hu, Y. L., Laine, D. I., Brown, R. C. D., **2002**. An asymmetric phase-transfer dihydroxylation reaction. *Angewandte Chemie-International Edition*, 41(18), 3479-3480.

- Biradar, A. V., Sathe, B. R., Umbarkar, S. B., Dongare, M. K., **2008**. Selective cis-dihydroxylation of olefins using recyclable homogeneous molybdenum acetylidyde catalyst. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, 285(2), 111-119.
- Boyd, D. R., N. D. Sharma, Boyd, D. R., Sharma, N. D., Bowers, N. I., Brannigan, I. N., Grocock, M. R., Malone, J. E., McConville, G., Allen, C. C. R., **2005**. Biocatalytic asymmetric dihydroxylation of conjugated mono- and poly-alkenes to yield enantiopure cyclic cis-diols. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 347(8), 1081-1089.
- Braband, H. **2011**. Water-stable fac-{TcO<sub>3</sub>}<sup>(+)</sup> Complexes - A New Field of Technetium Chemistry. *Chimia*, 65(10), 776-781.
- Cambie, R. C., Rutledge, P. S., **1988**. *Org. Synt*, 6, 348.
- Cleare, M. J., Hughes, P. C., Griffith, W. P., Wright, M. J., **1977**. *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, 941.
- Che, C.M., Ho, C.M., Yu, W.Y., **2004**. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 43, 3303-3307
- Che, M., Liu, Y., Chow, S., **2011**. Practical Manganese-Catalysed Highly Enantioselective cis-Dihydroxylation of Electron-Deficient Alkenes and Detection of a cis-Dioxomanganese(V) Intermediate by High Resolution ESI-MS Analysis. *Chem. Commun*, 47, 11204-11206.
- Chen, K., M. Costas, Chen, K., Costas, M., Kim, J. H., Tipton, A. K., Que, L., **2002**. Olefin cis-dihydroxylation versus epoxidation by non-heme iron catalysts: Two faces of an Fe<sup>III</sup>-OOH coin. *Journal of the American Chemical Society*, 124(12), 3026-3035.
- Cheng, C. Y., Lin, K. J., Cheng, C. Y., Prasad, M. R., Fu, S. J., Chang, S. Y., Shyu, S. G., Sheu, H. S., Chen, C. H., Chuang, C. H., Lin, M. T., **2007**. Synthesis of a reusable oxotungsten-containing SBA-15 mesoporous catalyst for the organic solvent-free conversion of cyclohexene to adipic acid. *Catalysis Communications*, 8(7), 1060-1064.
- Choudary, B. M., Chowdari, N. S., Madhi, S., Kantam, M. L., **2001**. A trifunctional catalyst for the synthesis of chiral diols. *Angewandte Chemie-International Edition*, 40(24), 4619.
- Choudary, B. M., S. Madhi, Chowdari, N. S., Kantam, M. L., **2004**. Heterogeneous bifunctional catalysts for the synthesis of chiral vicinal diols. *Topics in Catalysis*, 29(3-4), 183-187.
- Chow, T. W. S., Wong, E. L. M., Guo, Z., Liu, Y. G., Huang, J. S., Che, C. M., **2010**. cis-Dihydroxylation of Alkenes with Oxone Catalyzed by Iron Complexes of a Macrocyclic Tetraaza Ligand and Reaction Mechanism by ESI-MS Spectrometry and DFT Calculations. *Journal of the American Chemical Society*, 132(38), 13229-13239.
- Costas, M., Tipton, A. K., Chen, K., Jo, D. H., Que, L., **2001**. Modeling Rieske dioxygenases: The first example of iron-catalyzed asymmetric cis-dihydroxylation of olefins. *Journal of the American Chemical Society*, 123(27), 6722-6723.
- Criegee, R., **1936**. *Liebigs Ann. Chem*, 75, 522.
- De Boer, J. W., Browne, W. R., Brinksma, J., Alsters, P. L., Hage, R., Feringa, B. L., **2007**. Mechanism of cis-dihydroxylation and epoxidation of alkenes by highly

- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> efficient dinuclear manganese catalysts. *Inorganic Chemistry*, 46(16), 6353-6372.
- De Vos, D. E., De Wildeman, S., Sels, B. F., Grobet, P. J., Jacobs, P. A., **1999**. Selective alkene oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and a heterogenized Mn catalyst: Epoxidation and a new entry to vicinal cis-diols. *Angewandte Chemie-International Edition*, 38(7), 980-983.
- Dehestani, A., Wu, A., Hayoun, R., Kaminsky, W., Mayer, J. M., **2009**. Dihydroxylation of alkenes using a Tp-osmium complex. *Inorganica Chimica Acta*, 362(12), 4534-4538.
- Djerassi, C., Engle, R. R., **1954**. *J. Am. Chem. Soc.* 75, 3839.
- Donohoe, T. J., Harris, R. M., Butterworth, S., Burrows, J. N., Cowley, A., Parker, J. S., **2006**. New osmium-based reagent for the dihydroxylation of alkenes. *Journal of Organic Chemistry*, 71(12), 4481-4489.
- Ell, A. H., Closson, A., Adolfsson, H., Backvall, J. E., **2003**. Efficient osmium/rhenium-catalyzed dihydroxylation of olefins with hydrogen peroxide under acidic conditions. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 345(8), 1012-1016.
- Emmanuvel, L., Shaikh, T.M.A., Sudalai, A., **2005**. *Org. Lett*, 5071-5074.
- Erdik, E., **2011**. Organik Reaksiyonlar 1. Organik Reaksiyonların Mekanizmaları, Gazi Yayınevi, 52-55 s, Türkiye.
- Fraile, J. M., Garcia, J. I., Herrerias, C. I., Mayoral, J. A., Pires, E., **2009**. Enantioselective catalysis with chiral complexes immobilized on nanostructured supports. *Chemical Society Reviews*, 38(3), 695-706.
- Fujita, K., Yamazaki, M., Ainoya, T., Tsuchimoto, T., Yasuda, H., **2010**. A recyclable dendritic osmium catalyst for homogeneous dihydroxylation of olefins. *Tetrahedron*, 66(44), 8536-8543.
- Griffith, J. C., Jones, K. M., Picon, S., Rawling, M. J., Kariuki, B. M., Campbell M., Tomkinson N. C. O., **2010**. *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 14409.
- Hoffman, K. D., **1912**. *Chem. Ber*, 45, 3329.
- Horiuchi, C. A., Dan, G., Sakamoto, M., Suda, K., Usui, S., Sakamoto, O., Kitoh, S., Watanabe, S., Utsukihara, T., Nozaki, S., **2005**. A new synthesis of cis- diol from alkene using iodine-ammonium cerium(IV) nitrate. *Synthesis-Stuttgart*, (17), 2861-2864.
- Horiuchi, C.A. and Satoh, J. Y., **1988**. A New Synthesis of Cis-Diol from Olefin Using Iodine-Copper(I) Acetate. *Chemistry Letters*, (7), 1209-1210.
- Horn, D. and Rieger, J., **2001**. Organic nanoparticles in the aqueous phase - theory, experiment, and use. *Angewandte Chemie-International Edition*, 40(23), 4331-4361.
- Kekule, A., and Anschütz, R., **1881**. *Ber. Dtsch. Chem. Ges*, 14, 713-717.
- Kokritz, A., Bartoszek, M., Dobler, C., Beller, M., Magerlein, W., Miltzer, H. C., **2004**. Development of protocols for the separation of Os catalysts from organic products in the catalytic dihydroxylation of olefins. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, 218(1), 55-66.
- Kolb, H. C., Vannieuwenhze, M. S., Sharpless, K. B., **1994**. Catalytic Asymmetric Dihydroxylation. *Chemical Reviews*, 94(8), 2483-2547.

- Kourist, R., De Maria, P. D., Bornscheuer, U. T., **2008**. Enzymatic synthesis of optically active tertiary alcohols: Expanding the biocatalysis toolbox. *Chembiochem*, 9(4), 491-498.
- Kwong, H.L., Sorato, C., Ogino, Y., Chen, H., Sharpless, K. B., **1990**. *Tetrahedron Lett.*, 31, 2999.
- Lazarus, L. L. and Brutchey, R. L., **2010**. Heterogeneous fullerene-supported osmium tetroxide catalyst for the cis-dihydroxylation of olefins. *Dalton Transactions*, 39(34), 7888-7890.
- Lee, J. S., Halligudi, S. B., Jang, N. H., Hwang, D. W., Chang, J. S., Hwang, Y. K., **2010**. Microwave Synthesis of a Porous Metal-Organic Framework, Nickel(II) Dihydroxyterephthalate and its Catalytic Properties in Oxidation of Cyclohexene. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 31(6), 1489-1495.
- Lin, C. C. H., Dambrowitz, K. A., Kuznicki, S. M., **2012**. Evolving applications of zeolite molecular sieves. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 90(2), 207-216.
- Makowka, O., **1908**. *Chem. Ber.* 41, 943.
- Metin, O., N. A. Alp, Akbayrak, S., Bicer, A., Gultekin, M. S., Ozkar, S., Bozkaya, U., **2012**. Dihydroxylation of olefins catalyzed by zeolite-confined osmium(0) nanoclusters: an efficient and reusable method for the preparation of 1,2-cis-diols. *Green Chemistry*, 14(5), 1488-1492.
- Milas, N. A. and Sussman, S., **1936**. *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 1302.
- Myint, Y., Pasha, M. A., **(2004)** *Indian J. Chem., Sect. B: Org. Chem. Incl. Med. Chem.*, 43(3), 590-592.
- Mudiganti, N. V. S., Claessens, S., Habonimana, P., De Kimpe, N., **2008**. Efficient synthesis of cis- and trans-3,4-dihydroxy-3,4-dihydromollugin. *Journal of Organic Chemistry*, 73(10), 3867-3874.
- Naicker, T., Datye, A. K., Friedrich, H. B., **2008**. A comparative study of Os-hydrotalcites for the cis-dihydroxylation of cyclohexene. *Applied Catalysis a-General*, 350(1), 96-102.
- Nguyen, T. M. and Lee, D., **2001**. A novel reactivity of SeO<sub>2</sub> with 1,3-dienes: Formation of syn 1,2- and 1,4-diols via a facile C-Se bond oxidation. *Organic Letters*, 3(20), 3161-3163.
- Oldenburg, P. D., Shteinman, A. A., Que, L., **2005**. Iron-catalyzed olefin cis-dihydroxylation using a bio-inspired N,N,O-ligand. *Journal of the American Chemical Society*, 127(45), 15672-15673.
- Pearlstein, R. M. and Davison, A., **1988**. Alkene Glycol Interconversion with Technetium and Rhenium Oxo Complexes. *Polyhedron*, 7(19-20), 1981-1989.
- Plietker, B., Niggemann, M., Pollrich, A., **2004**. The acid accelerated ruthenium-catalysed dihydroxylation. Scope and limitations. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2(8), 1116-1124.
- Prevost, C., **1933**. *C.A.* 27, 3195.
- Prevost, C., **1933**. *Compt. Rend.* 196, 1129.
- Saisaha, P., Pijper, D., van Summeren, R. P., Hoen, R., Smit, C., de Boer, J. W., Hage, R., Alsters, P. L., Feringa, B. L., Browne, W. R., **2010**. Manganese catalyzed cis-dihydroxylation of electron deficient alkenes with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 8(19), 4444-4450.

- Samanta, S., Laha, S.C., Mal, N.K., Bhaumik, A., **2004**. *J. Mol. Catal. A*, 235–241.
- Schröder, M., **1980**. For a general review of the osmylation of olefins and the various methods available for the reoxidation of Os(VI) glycolates. *Chem. Rev.*, 80,187.
- Seayad, J., Seayad, A. M.,Chai, C. L. L., **2010**. Copper-Catalyzed Diacetoxylation of Olefins using  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$  as Oxidant. *Organic Letters*, 12(7),1412-1415.
- Sharpless, K. B. and Akashi, K., **1976**. Osmium Catalyzed Vicinal Hydroxylation of Olefins by Tert-Butyl Hydroperoxide under Alkaline Conditions. *Journal of the American Chemical Society*, 98(7), 1986-1987.
- Sharpless, K. B., Behrens, C. H., Katsuki, T., Lee, A. W. M., Martin, V. S.,Takatani, M.,Viti, S. M.,Walker, F. J.,Woodard, S. S., **1983**. Stereo and Regioselective Openings of Chiral 2,3-Epoxy Alcohols - Versatile Routes to Optically Pure Natural-Products and Drugs - Unusual Kinetic Resolutions. *Pure and Applied Chemistry*, 55(4), 589-604.
- Singh, N. and Lee, D. G., **2001**. Permanganate: A green and versatile industrial oxidant. *Organic Process Research & Development*, 5(6), 599-603.
- Song, C. E., Yang, J. W.,Ha, H. J., **1997**. Silica gel supported bis-cinchona alkaloid: A highly efficient chiral ligand for heterogeneous asymmetric dihydroxylation of olefins. *Tetrahedron-Asymmetry*, 8(6), 841-844.
- Sugimoto, H., Kitayama, K., Mori, S., Itoh, S., **2012**. An Osmium(III)/Osmium(V) Redox Couple Generating Os-V(O)(OH) Center for cis-1,2-Dihydroxylation of Alkenes with  $\text{H}_2\text{O}_2$ : Os Complex with a Nitrogen-Based Tetradentate Ligand. *Journal of the American Chemical Society*, 134(46), 19270-19280.
- Trudeau, S., Morgan, J. B., Shrestha, M., Morken, J. P., **2005**. Rh-catalyzed enantioselective diboration of simple alkenes: Reaction development and substrate scope. *Journal of Organic Chemistry*, 70(23), 9538-9544.
- Waewel, S., Klass, M.R., Sojka, M, **1991**. *J.C.S. Chem. Commun*, 1578-1579.
- Wang, A. and Jiang, H. F., **2010**. Palladium-Catalyzed Direct Oxidation of Alkenes with Molecular Oxygen: General and Practical Methods for the Preparation of 1,2-Diols, Aldehydes, and Ketones. *Journal of Organic Chemistry* 75(7), 2321-2326.
- Wang, W. F., Wang, F. J.,Shi, M., **2010**. Bis(NHC)-Palladium(II) Complex-Catalyzed Dioxygenation of Alkenes. *Organometallics*, 29(4), 928-933.
- Weissermel, K. A., **2003**. *J. Industrial Organic Chemistry*. Wiley-VCH, 152-153 p, Federal Republic of Germany.
- Wolfe, S., Hasan, S. K., Campbell, J. R., **1970**. *J. Chem. Soc.Chem. Commun*.1420
- Tosun, İ., Karadeniz, B., **2005**. Çay ve Çay Fenoliklerinin Antioksidan Aktivitesi. *OMÜ Zir. Fak. Dergisi*, 20(1), 78-83.
- Usui, Y., Sato, K., Tanaka, M., **2003**. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42, 5623 –5625.
- Vanrheenen, V., R. C. Kelly, Cha, D. Y., **1976**. Improved Catalytic  $\text{OsO}_4$  Oxidation of Olefins to Cis-1,2-Glycols Using Tertiary Amine Oxides as Oxidant. *Tetrahedron Letters*,(23), 1973-1976.
- Yang, J. W., Han, H. Y., Roh, E. J., Lee, S. G., Song, C. E., **2002**. Osmium tetroxide anchored to porous resins bearing residual vinyl groups: A highly active and recyclable solid for asymmetric dihydroxylation of olefins. *Organic Letters*, 4(26), 4685-4688.

- Yao, Q. W., **2002**. OsO<sub>4</sub> in ionic liquid [Bmim]PF<sub>6</sub>: A recyclable and reusable catalyst system for olefin dihydroxylation. Remarkable effect of DMAP. *Organic Letters*, 4(13), 2197-2199.
- Yip, W. P., Ho, C. M., Zhu, N., Lau, T. C., Che, C. M., **2008**. Homogeneous [Ru-III(Me<sub>3</sub>tacn)Cl-3]-catalyzed alkene cis-dihydroxylation with aqueous hydrogen peroxide. *Chemistry-an Asian Journal*, 3(1), 70-77.
- Yip, W. P., W. Y. Yu, Zhu, N. Y., Che, C. M., **2005**. Alkene cis-dihydroxylation by [(Me<sub>3</sub>tacn)(CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)(RUO<sub>2</sub>)-O-VI]ClO<sub>4</sub> (Me<sub>3</sub>tacn=1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane): Structural characterization of [3+2] cycloadducts and kinetic studies. *Journal of the American Chemical Society*, 127(41), 14239-14249.
- Yuan, C. X., Axelrod, A., Varela, M., Danysh, L., Siegel, D., **2011**. Synthesis and reaction of phthaloyl peroxide derivatives, potential organocatalysts for the stereospecific dihydroxylation of alkenes. *Tetrahedron Letters*, 52(20), 2540-2542.
- Zahmakiran, M., Akbayrak, S., Kodaira, T., Ozkar, S., **2010**. Osmium(0) nanoclusters stabilized by zeolite framework; highly active catalyst in the aerobic oxidation of alcohols under mild conditions. *Dalton Transactions*, 39(32), 7521-7527.
- Zimmer, R., Collas, M., Czerwonka, R., Hain, U., Reissig, H. U., **2008**. A new access to pyrrolizidine derivatives: Ring contraction of methyl (E)-[1,2-oxazin-3-yl]propenoates. *Synthesis-Stuttgart*, (2), 237-244.



## ÖZGEÇMİŞ

1988 yılında İstanbul'un Bakırköy ilçesinde doğmuş olup aslen Ardahanlıdır. İlköğrenimini Evren İlköğretim Okulu ve lise eğitimini Mehmet Niyazi Altuğ Lisesi'nde tamamladı. 2006 yılında girdiği Muğla Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden 2010 yılında mezun oldu. Aynı yıl 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.