

**BİNAFTİL TEMELLİ KİRAL HİPERVALENT İYOT
BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ ve OLEFİNLERİN
ENANTİYOSEÇİCİ ALLİLİK OKSİDASYONU**

Musa ERDOĞAN

**Yüksek Lisans Tezi
Kimya Anabilim Dalı
Prof. Dr. Murat ÇELİK
2012**

Her hakkı saklıdır

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BİNAFTİL TEMELLİ KİRAL HİPERVALENT İYOT BİLEŞİKLERİNİN
SENTEZİ ve OLEFİNLERİN ENANTİYOSEÇİCİ ALLİLİK
OKSİDASYONU

Musa ERDOĞAN

KİMYA ANABİLİM DALI

ERZURUM

2012

Her hakkı saklıdır.



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

BİNAFTİL TÜREVLİ KİRAL HİPERVALENT İYOT BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ ve OLEFİNLERİN
ENANTIYOSEÇİCİ ALLİLİK OKSİDASYONU

Prof. Dr. Murat ÇELİK danışmanlığında, Musa ERDOĞAN tarafından hazırlanan bu çalışma 19/07/2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından, Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak **oybirliği/oy çokluğu (.../...)** ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Murat ÇELİK

İmza

Üye : Prof. Dr. Hamdullah KILIÇ

İmza

Üye : Prof. Dr. Yavuz TAŞKESENLİĞİL

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

BİNAFTİL TEMELLİ KİRAL HİPERVALENT İYOT BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ ve OLEFİNLERİN ENANTİYOSEÇİCİ ALLİLİK OKSİDASYONU

Musa ERDOĞAN

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Murat ÇELİK

Hipervalent iyot bileşikleri birçok reaksiyon türünde kullanılabilme özelliklerinden dolayı önemli bileşiklerdir. Son yıllarda kiral hipervalent iyot bileşiklerinin geçiş metallere yerine çeşitli transformasyonlarda kullanılması özellikle tercih edilmektedir. Bu çalışmada binaftil temelli yeni kiral hipervalent iyot bileşiklerinin sentezi ve bu bileşiklerle olefinlerin enantiyoseçici alilik oksidasyonu hedeflendi. Bunun için (*R*)-(+)-1,1'-binaftil-2,2'-diamin çıkış bileşiği olarak kullanıldı. Ardından çeşitli türevlerde kiral oksidantlar sentezlendi ve karakterize edildi. Daha sonra sentezlenen bu oksidantları test etmek için alken olarak siklohekzen seçildi. Siklohekzen ile bu oksidantların reaksiyonu sonucunda ilgili alilik hidroperoksit ürünü elde edildi.

2012, 74 sayfa

Anahtar Kelimeler: Kiral hipervalent iyot bileşikleri, enantiyoseçicilik, alkenlerin alilik oksidasyonu

ABSTRACT

Master Thesis

SYNTHESIS OF BINAPHTYL-BASED CHIRAL HYPERVALENT IODINE COMPOUNDS AND ENANTIOSELECTIVE ALLYLIC OXIDATION OF OLEFINS

Musa ERDOĞAN

Atatürk University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Murat ÇELİK

Hypervalent iodine compounds are an important class of compounds as they have the characteristic to be used in many reaction types. In recent years, it is preferred especially that chiral hypervalent iodine compounds are used instead of transition metals in a variety of transformations. In this study the synthesis of binaphthyl-based new chiral hypervalent iodine compounds and by this compounds the enantioselective allylic oxidation of the olefins were targeted. (*R*)-(+)-1,1'-binaphthyl-2,2'-diamine was used as rising compound for this aim. Then, chiral oxidants were synthesized and characterized in various derivations. Later cyclohexene was chosen as the alkene to test these oxidants which were synthesized. At the end of the reaction of these oxidants the related allylic hydroperoxide product was synthesized by cyclohexene.

2012, 74 pages

Keywords: Chiral hypervalent iodine compounds, enantioselectivity, allylic oxidation of the olefins

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum bu çalışma Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde gerçekleştirilmiştir. Çalışmamı maddi açıdan destekleyen bu kuruma teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Çalışmalarımın her aşamasında desteğini esirgemeyen, bilgi ve birikimlerinden faydalandığım danışman hocam Sayın Prof. Dr. Murat ÇELİK'e,

Tez düzeltme aşamasındaki katkılarından dolayı Sayın Prof. Dr. Hamdullah KILIÇ'a, IR spektrumlarının alınmasında göstermiş olduğu titiz çalışmalarından dolayı laboratuvar arkadaşım Sayın Tuba SARUHAN'a,

X-Ray analizinin yapılmasında göstermiş olduğu titiz çalışmalardan dolayı Sayın Doç. Dr. Ertan ŞAHİN'e, NMR spektrumlarının alınmasında göstermiş oldukları özverili ve titiz çalışmalarından dolayı Sayın Uzm. Murat ACAR ve Sayın Uzm. Barış ANIL'a,

Laboratuvar çalışmalarında her türlü yardımı sağlayan ve aralarında çalışmaktan mutluluk duyduğum Sayın Uzm. Ufuk ATMACA'ya, Sayın Seda TUNCEL ve Sayın Ali KESKİN'e, tezimin yazılması aşamasında bilgi ve birikiminden yararlandığım değerli arkadaşım Sayın Arş. Gör. Selçuk EŞSİZ'e ve tez savunma sınavına hazırlanırken bilgilerinden yararlandığım değerli arkadaşım Sayın Öğr. Gör. Haydar GÖKSU'ya, manevi desteklerinden dolayı arkadaşlarım Sayın Yunus ZOZİK'e, Sayın Leyla DEMİRKOL'a, Sayın Abdullah BİÇER'e, Organik Kimya laboratuvar arkadaşlarıma,

Ayrıca çalışmalarım esnasında maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen canım aileme ve yeğenlerim Ogün, Oktay, Okan ve Kevser'e teşekkürü bir borç bilirim.

Musa ERDOĞAN

Temmuz 2012

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
KISALTMALAR DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
1. GİRİŞ	1
1.1. Hipervalent Bileşikler.....	1
1.1.1. Hipervalent iyot bileşikleri.....	2
1.1.2. Hipervalent bağlanma.....	4
1.1.3. İyot atomuna bağlı olan karbon sayısına göre hipervalent iyot bileşikleri.....	9
1.1.4. Siklik hipervalent iyot bileşikleri	10
1.1.5. Hipervalent iyot bileşiklerinin reaktiviteleri	11
1.1.6. Ligand değişimi reaksiyonu	11
1.1.7. İndirgen eliminasyon	12
1.1.8. Ligand birleşimi reaksiyonu	13
1.2. Alkenlerin Alilik Oksidasyonunun Önemi.....	14
2. KAYNAK ÖZETLERİ	16
2.1. Kiral Hipervalent İyot Bileşiklerinin Sentezi	16
2.2. Singlet Oksijenle Alilik Alkenlerin Oksidasyonu	21
2.3. Metal katalizörlüğünde Alilik Alkenlerin Oksidasyonu.....	21
2.4. Metal Katalizörü Olmadan NHPI ile Alilik Alkenlerin Oksidasyonu.....	22
2.5. Çalışmanın Amacı	23
3. MATERYAL ve YÖNTEMLER	25
3.1. (R)-N-2'-iyodo-1,1'-binaftil-2-asetamit'in (42) Sentezi.....	26
3.2. (R)-2-İyodo-2'-fenil-1,1'-binaftil'in (43) Sentezi	29
3.3. (R)-2,2'-Diiyodo-1,1'-binaftil (44)'ün Sentezi.....	36
3.4. Kiral 45b'nin Sentezi.....	37
3.5. (R)-N-2'-iyodo-1,1'-binaftil-2-asetamit (42) ile Siklohekzen'in (55) Alilik Oksidasyonu.....	39

3.6. (R)-2,2'-Diyodo-1,1'-binaftil (44) ile Siklohekzen'in (55) Alilik Oksidasyonu.....	40
3.7. (R)-N-2'-iodo-1,1'-binaftil-2-asetamit ve Karoat ile Siklohekzen'den (55) <i>trans</i> -Diol 58 eldesi.....	41
3.8. 3-Hidroperoksi-1-siklohekzen'nin (56) İndirgenmesi.....	42
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	45
4.1. Saflaştırma	45
4.2. Kromotografik Ayırmalar.....	45
4.2.1. Kolon kromatografisi	45
4.2.2. İnce tabaka kromatografisi.....	45
4.3. Spektrumlar	45
4.3.1. ¹ H-NMR spektrumları	45
4.3.2. ¹³ C-NMR spektrumları	45
4.3.3. IR spektrumu	46
4.3.4. Polarimetre	46
4.3.5. HPLC.....	46
4.4. Deneyler	46
4.4.1. (R)-N-2'-amino-1,1'-binaftil-2-asetamit'in (47) sentezi	46
4.4.2. (R)-N,N'-1,1'-binaftil-2,2'-diasetamit'in (48) hidroliz reaksiyonu.....	48
4.4.3. (R)-N-2'-iyodo-1,1'-binaftil-2-asetamit'in (42) sentezi	48
4.4.4. (R)-N-2'-fenil-1,1'-binaftil-2-asetamit'in (51) sentezi	50
4.4.5. N-1,1'-binaftil-2-asetamit'in (52) hidrolizi.....	50
4.4.6. 1,1'-Binaftil-2-amin'e (53) iyot takılması	51
4.4.7. (R)-2,2'-Diyodo-1,1'-binaftil'in (44) sentezi	51
4.4.8. (R)-N-2'-iodo-1,1'-binaftil-2-asetamit (42) ile siklohekzenin (55) alilik oksidasyonu	52
4.4.9. (R)-2,2'-Diyodo-1,1'-binaftil (44) ile siklohekzenin (55) alilik oksidasyonu	53
4.4.10. (R)-N-2'-iodo-1,1'-binaftil-2-asetamit ve KHSO ₅ ile <i>trans</i> -diol Eldesi.....	53
4.4.11. <i>trans</i> -Diol 57'yi asetatlanma reaksiyonu.....	54
4.4.12. 3-Hidroperoksisiklohekzen'nin (56) indirgenmesi.....	54

4.4.13. 2-Siklohekzen-1-ol'ü (59) benzoatlama reaksiyonu	55
5. SONUÇ ve TARTIŞMA	56
KAYNAKLAR	59
EKLER.....	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
EK 1.....	62
ÖZGEÇMİŞ	62

KISALTMALAR DİZİNİ

CH ₂ Cl ₂	Diklorometan
CH ₃ CN	Asetonitril
d	Dublet
DABN	Diaminobinaftil
DADCAQ	N-hidroksifitalimit
dd	Dubletin dubleti
dk	Dakika
DIAD	Diizopropil azodikarboksilat
dt	Dubletin tripleti
ekv	Ekivalent
EtOH	Etil alkol
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
m	Multiplet
<i>m</i> CPBA	<i>meta</i> -Kloroperbenzoik asit
NEt ₃	Trietilamin
NHPI	<i>N</i> -hidroksifitalimit
PIDA	Diasetoksi İyotbenzen
PIFA	Feniliyot (III) bis(trifloroasetat)
PPh ₃	Trifenilfosfin
ppm	Milyonda bir kısım
rt	Oda sıcaklığı
s	Singlet
t	Triplet
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi
TPP	Tetrafenilporfirin

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Bazı Hipervalent Bileşikleri	1
Şekil 1.2. IF ₃ 'teki İki Flor Atomuyla Yapılan 3m-4e Bağlanması	3
Şekil 1.3. IF ₃ 'teki T Şekli veya Bozulmuş Üçgen Çift Piramit Yapısı.....	4
Şekil 1.4. Bazı Hipervalent İyot Bileşiklerinin Molekül Geometrisi.....	6
Şekil 1.5. Hipervalent İyot Bileşiklerindeki <i>pseudo</i> -Rotasyon.....	7
Şekil 1.6. Hipervalent İyot Bileşiklerinin N-X-L Kuralına Göre İsimlendirilmesi	8
Şekil 1.7. Siklik Hipervalent İyot Bileşikleri.....	10
Şekil 1.8. Sıkça Kullanılan Hipervalent İyot Bileşikleri.....	10
Şekil 1.9. Ligand Değişim Reaksiyonunun Mekanizması	11
Şekil 1.10. İndirgen Eliminasyon Reaksiyonunun Mekanizması	12
Şekil 1.11. Ligand Birleşimi Reaksiyonunun Mekanizması.....	13
Şekil 1.12. Ligand Birleşimi Reaksiyonunun Asimetrik Sentezlerde Kullanılmasına Dair Mekanizma	14
Şekil 2.1. Son Zamanlarda Sentezlenen Bazı Kiral Monovalent ve Hipervalent İyot Bileşikleri	17
Şekil.2.2. Kiral Hipervalent İyot Bileşikleriyle Yapılan Asimetrik Çalışmalar	18
Şekil 2.3. Ligand Değişim Mekanizması ile Kiral Hipervalent İyot 26 Bileşiğinin Sentezi	18
Şekil 2.4. Kiral Bir Bileşik 27'den Çıkılarak Kiral Hipervalent İyot Bileşiği 29'un Sentezi	19
Şekil 2.5. Kiral Hipervalent İyot Bileşiği 33'ün Sentezi	19
Şekil 2.6. Kiral Hipervalent İyot Bileşiği 36'nın Sentezi	20
Şekil 2.7. İndanan Türevli Kiral Hipervalent İyot Bileşiği 41'in Sentezi	20
Şekil 2.8. Singlet Oksijenle Alkenlerin Alilik Oksidasyonu için Bir Örnek	21
Şekil 2.9. Metal Katalizör Eşliğinde Alilik Oksidasyon.....	22
Şekil 2.10. Metalsiz Katalitik Sistem ile Alkenlerin Alilik Oksidasyonu	23
Şekil 2.11. Sentezlenmesi Hedeflenen Kiral İyot Bileşikleri	24
Şekil 3.1. Kiral Monoasetamit 47'nin Sentezi.....	26
Şekil 3.2. Kiral Diasetamit 48'in Hidrolizi	27

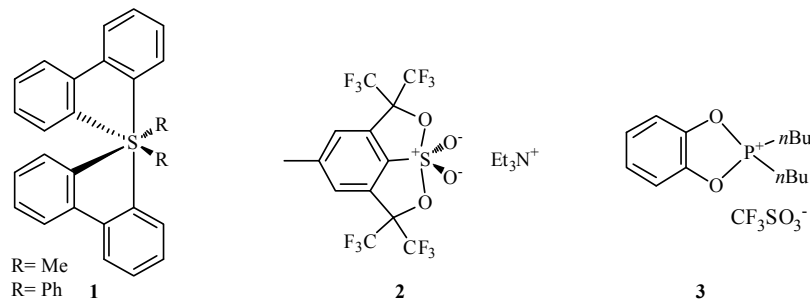
Şekil 3.3. Kiral Binaftil Monoiyot Monoasetamit 42'nin Sentezi	27
Şekil 3.4. Kiral Binaftil Monoiyot 42'nin İyotbenzenle Eşleşme Reaksiyonu.....	29
Şekil 3.5. Monoasetamit Binaftil 52'nin Hidrolizi	30
Şekil 3.6. Monoiyot Binaftil 54'ün Sentezi	30
Şekil 3.7. Mono iyotbinaftil 54'ün Ortep çizimi ve Birim Hücre Görüntüleri.....	32
Şekil 3.8. Kiral Diiyotbinaftil 44'ün Sentezi	36
Şekil 3.9. Kiral 45b'nin Sentezi.....	37
Şekil 3.10. Kiral 45a'nın Sentezi.....	38
Şekil 3.11. Kiral Diiyotbinaftil 44'ün NaIO ₄ ile Yükseltgenmesi.....	38
Şekil 3.12. Kiral Alilik Hidroperoksit 56'nın Sentezi	39
Şekil 3.13. Siklohekzenin Oksidasyonu İçin Önerilen Mekanizma	40
Şekil 3.14. Kiral Diiyotbinaftil 44 ile Alilik Hidroperoksit 56'nın Sentezi.....	41
Şekil 3.15. Siklohekzenin Karoat Varlığında Kiral Oksidant 42 ile Oksidasyonu.....	41
Şekil 3.16. <i>trans</i> -Diol 57'yi Asetatlanma Reaksiyonu	42
Şekil 3.17. Alilik Hidroperoksit 56'nın İndirgenmesi	42
Şekil 3.18. Alil Alkol 59'un Benzoilklorür 60 ile Reaksiyonu.....	43

1. GİRİŞ

1.1. Hipervalent Bileşikler

Hipervalent kimyası ilk kez 1969 yılında Musher tarafından tanımlanmıştır (Musher 1969). Musher, değerlik kabuğunda sekizden fazla elektron içeren merkez atomlar için ‘hipervalent’ terimini kullanmıştır. 1951 yılında Pimentel tarafından trihalojenür anyonları (λ^3 -iyodan) karakterize edilmiş ve aynı yıl Rundle tarafından yapılan başka çalışmada ise, pentaiyot anyonunu (λ^5 -iyodan) karakterize edilmiştir. Musher tarafından tanımlanan hipervalent kavramı, 1984’de Reed’in ve 1990’da Kutzelnigg’in teorik çalışmaları ile desteklenmiştir (Yao 2005).

Hipervalent bağlanmalar valans yörüngesinde oktetinden daha fazla elektron içeren merkez atomlar için geçerlidir (Jensen 2006). Bu tipteki bağlanmalar boş d orbitali içeren, düşük elektronegatifliğe sahip, kolay polarize olabilen ve yarıçapı büyük olan S, I, Sb, P, vs. atomlar tarafından yapılabilir. Bu durum sebebi boş d orbitallerinin oktet ötesi bağlanmayı kolaylaştırması ile açıklanmaktadır. Ağır metal içeren reaktiflerden daha az toksik etki göstermeleri, kolay hazırlanabilmeleri ve maliyetlerinin daha düşük olması nedeniyle hipervalent bileşiklerine olan ilgi son yıllarda önemli derecede artmıştır. Bazı hipervalent bileşiklerine örnek olarak kükürt ve fosfor içeren hipervalent bileşikler gösterilebilir (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. Bazı Hipervalent Bileşikleri

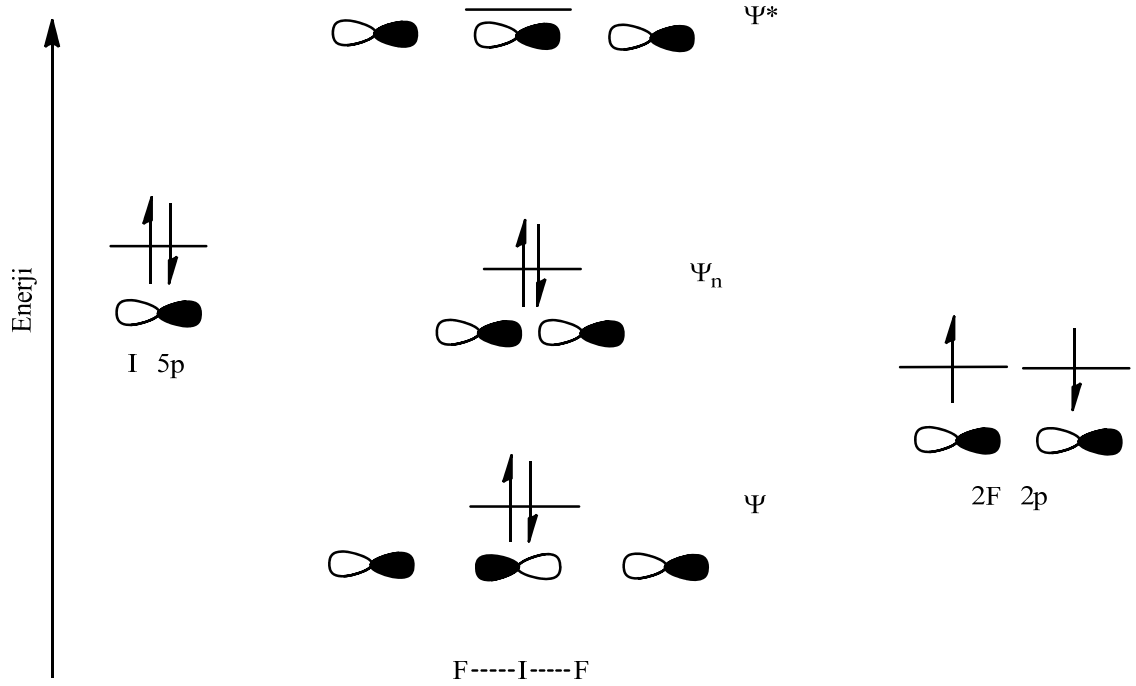
1.1.1. Hipervalent iyot bileşikleri

Hipervalent iyot bileşiklerinin organik kimyada uzun bir geçmişi vardır, fakat bu bileşiklerin tanımlanması 1900'lü yıllarda olmuştur. 1886 yılında Willgerodt; ilk organo-iyodin bileşiği olan dikloriyotbenzeni (PhICl_2) sentezlemiştir. Bu reaktif o zamana kadar bilinen oksidant bileşikleri içerisinde en yüksek reaktiviteye sahipti. Bunun sebebi iyot atomunun trivalent bağlanma yaparak elektrofilik merkez özelliği göstermesidir. Kararlı oktet ötesi bağlanma sayesinde bu reaktifler ağır metal reaktiflerine benzer reaksiyon davranışı gösterirler. 1893'den beri dikloroyotbenzenin yüksek oksidasyon özelliği bilinmesine rağmen hipervalent iyot sahasındaki yenilikler son yirmi yılda canlanmıştır (Wirth *et al.* 2002).

Bu ilgiye sebep olan etmenler;

Hipervalent iyot bileşiklerinin kimyasal özellikleri ve reaktiviteleri ağır metal reaktiflerine (Hg, Tl, Pb) benzer olması, reaksiyon şartları ılımlı olması, yüksek verim elde edilmesi, kolay hazırlanmaları, ağır metal reaktiflerinden farklı olarak toksit özellik göstermemeleri ve çevre dostu olmaları, ligand değişimi ve redüktif eliminasyonlarda geçiş metallere benzer özellik göstermeleri ve hipervalent iyot bileşikleriyle yapılan reaksiyonlarda yüksek oranda seçicilik sağlanmasıdır (Varvoglis 1997).

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

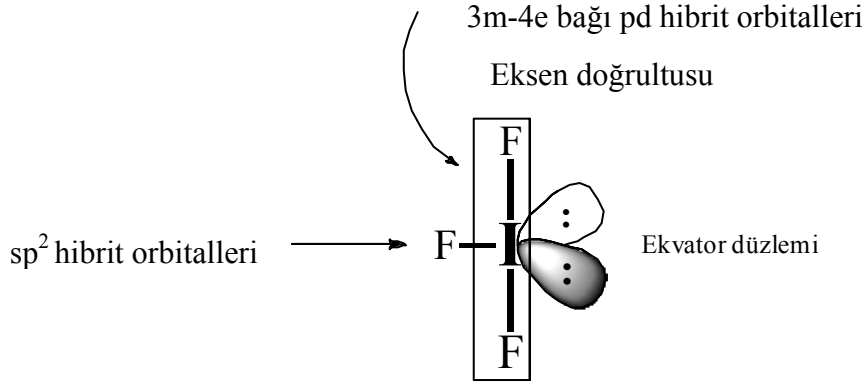


Şekil 1.2. IF₃'teki İki Flor Atomuyla Yapılan 3m-4e Bağlanması

Hipervalent bileşikler, d orbitallerinin hibritizasyonu ile kararlı oktet ötesi bağlanma sayesinde, metal kompleks geçişlerinden farklılık gösterir. IF₃ molekülünü ele alacak olursak, iyot atomu üç flor atomundan biriyle σ bağlanması yapmış, diğer iki flor atomuyla 3m-4e (3 merkez, 4 elektron) bağı yapmıştır. σ -Bağı kovalent karakter gösterir, 3m-4e bağı ise σ -bağına nazaran daha iyoniktir, iyot atomunun boş d orbitalleri ile yapılmıştır ve bu orbitaller bağına doğrudan katılmazlar. σ -Bağı oluşurken iyot atomunun 5p orbitali bir flor atomunun 2p orbitali ile örtüşerek bir kovalent bağ oluşturmuş ve 3m-4e bağlanmasında iyot atomunun 5p orbitali diğer iki flor atomunun 2p orbitaliyle örtüşerek bir bağlayıcı (ψ), bir bağlanmaya katılmayan (ψ_n) ve birde anti bağlayıcı (ψ^*) moleküler orbital oluşturmuştur. d Hibritizasyonu ile oluşan bağ σ -bağına göre daha uzun ve zayıftır, ayrıca elektron yoğunluğu flor atomları üzerinde lokalize olmuştur (Hoyer and Seppelt 2000). Bu sebeple merkez atom kısmî pozitif yüklüken, iki monovalent atom kısmî negatif yüklüdür (Akiba 1999). Hipervalent iyot

bileşikleri ile yapılan reaksiyonlar bu polarlaşmadan dolayı 3m-4e bağı üzerinden gerçekleşmektedir.

1.1.2. Hipervalent bağlanma



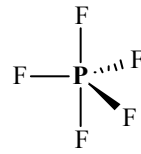
Şekil 1.3. IF₃'teki T Şekli veya Bozulmuş Üçgen Çift Piramit Yapısı

Merkez atomunun çevresinde ortaklanmamış elektron çiftleri bulunması halinde beklenen molekül geometrisinden sapmalar olur. İdeal geometriden sapmaları inceleyen Nyholm ve Gillespie, Sidwick ve Powel tarafından önerilen kuralları geliştirerek bugün VSEPR kuramı olarak bilinen aşağıdaki kuralları önerdiler:

Herhangi bir molekülün şekli moleküldeki atomların bağıl konumları ile verilir. Ancak molekülün şeklinin belirlenmesinde merkez atomu çevresindeki değerlik elektron çiftleri arasındaki itme dikkate alınır. Merkez atomu çevresindeki ortaklanmamış (OEÇ) veya bağ yapan (BEÇ) tüm değerlik elektron çiftleri arasındaki itme kuvvetleri molekülün şeklini belirler. Molekül, merkez atomu çevresindeki elektron çiftleri arasında en az itmenin olduğu en kararlı şekli alır. Elektron çiftleri arasındaki itme kuvveti OEÇ-OEÇ > OEÇ-BEÇ > BEÇ-BEÇ sırasında azalır (Atkins 2006).

IF₃'teki molekül geometrisi T şekli veya bozulmuş üçgen çift piramit yapısıdır. İyot atomu bu bağlanmada şekilde de görüldüğü gibi trivalent bağlanma yapmıştır (Şekil

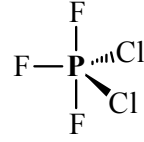
1.3). Dolayısıyla iyodun boş d orbitalleri de bağlanmaya katılmıştır. Bu molekülde iyot atomu sp^3d hibritleşmesi yapmıştır. Bu bağlanmada molekül geometrisi eksen doğrultusu ve ekvator düzlemi olmak üzere ikiye ayrılmıştır. Bunun sebebine geçmeden önce IF_3 molekülü ile aynı molekül geometrisine hatta aynı hibritleşme türüne sahip olan hipervalet bağlanma yapabilen ve merkez atomu fosfor olan PF_5 molekülünü inceleyelim.



PF_5 molekülünde beş elektron çiftinin hepsi de bağ elektronu olduğu için molekül üçgen çift piramit şeklindedir. Bu yapıda farklı bağ açıları vardır. Bağ açılarından altısı 90° , üçü 120° dir. Bu nedenle geometri ekvator düzlemi ve eksen doğrultusu olmak üzere iki bölgede incelenir. Bağ elektron çiftleri arasındaki itme, eksen üzerindeki konumlarda ekvator düzlemindeki konumlara oranla daha fazla olduğundan, eksen üzerindeki flor atomları fosfor atomuna ekvator düzlemindekiler kadar yaklaşamazlar. Dolayısıyla eksen doğrultusundaki P-F bağları, ekvator düzlemindeki P-F bağlarından daha uzundur (Atkins 2006).

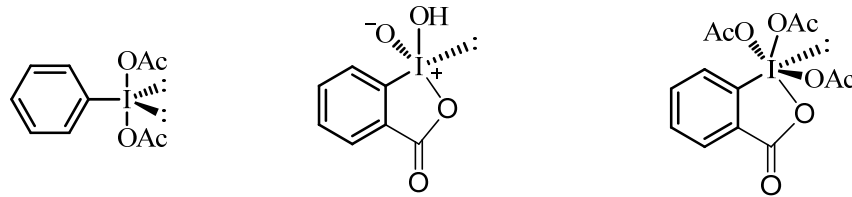
Bağ elektron çiftleri arasındaki itmenin eksen doğrultusunda ve ekvator düzleminde farklı olması, farklı atomların merkez atomu çevresine yerleştirilme düzenini belirler. Bağ açılarının büyük olması nedeniyle ekvator düzlemindeki konumlara hacmi büyük atomlar veya gruplar bağlanır. Eksen doğrultusundaki konumlara ise hacmi küçük olan atomlar bağlanır. Ayrıca atomların bağ elektronlarını çekme kuvvetlerindeki fark da konumlara yerleştirilmelerinde dikkate alınması gereken bir husustur. Bağ elektronlarını kuvvetli çeken atomlar, merkez atom çevresindeki elektron çiftlerini merkezden uzaklaştıracağından, değerlik elektronları arasındaki itmeyi azaltır. Bu nedenle, böylesi atomlar 90° lik itmenin en büyük olduğu eksen üzerindeki konumlara gelmelidir.

Böylece eksen üzerindeki konumlarda itme azalmış olur. Bağ elektronlarını çekme gücü zayıf olan atom veya gruplar ekvator düzlemindeki konumları tercih eder.



PF₃Cl₂ molekülünde ise merkezdeki fosfor atomuna bağlanan atomlar farklıdır. Klor atomları çaplarının büyük olması ve ortak elektronları floradan daha zayıf çekmeleri nedeniyle ekvator düzlemindeki konumlara bağlanır. Eğer merkez atoma IF₃'teki gibi üç flor atomu ve iki OEÇ bağlı ise bu durumda OEÇ-OEÇ itmeleri büyük olduğu için bunlar 120°'lik açılarının bulunduğu ekvator düzlemini molekülün kararlılığı açısından tercih edeceklerdir (Atkins 2006).

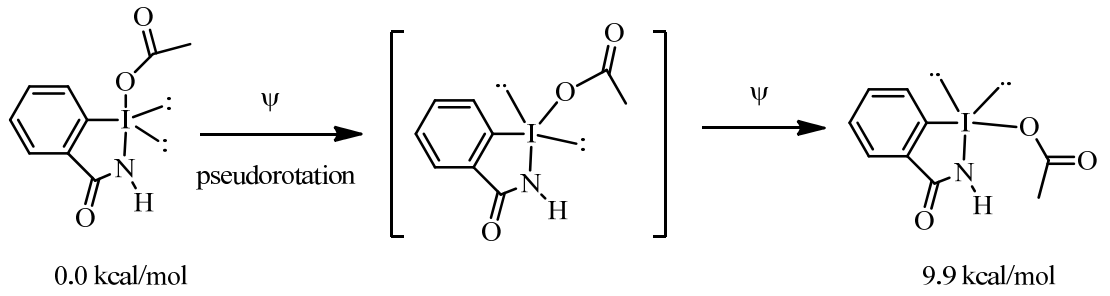
IF₃ molekülünde molekül geometrisinin ekvator düzlemi ve eksen doğrultusu olmak üzere iki kısımda incelendiğinden yukarıda bahsedildi. Bu sayede ekvator düzlemi ve eksen doğrultusundaki I-F bağlarının farklı olması merkez atomun farklı hibrit orbitalleri kullanmasıyla açıklanır. İyot atomu eksen doğrultusunda pd ve ekvator düzleminde ise sp² hibrit orbitallerini kullanır. Deneysel gözlemler üçgen çiftprimit yapıda elektronegatifliği yüksek olan atomların eksen doğrultusundaki konumları, düşük olanların ise ekvator düzlemindeki konumları tercih ettiklerini göstermektedir. Bu gözlem, merkez atomun hibrit orbitallerinin farklı elektronegatifliği ile açıklanır (Atkins 2006).



Şekil 1.4. Bazı Hipervalent İyot Bileşiklerinin Molekül Geometrisi

Eksen doğrultusundaki pd hibrit orbitalinin s karakteri olmadığından elektronegatifliği düşüktür. Ekvator düzlemindeki sp^2 hibrit orbitalinin s karakteri %33 olduğundan elektronegatifliği yüksektir. O halde iyodun ekvator konumunda elektronegatifliği yüksek üç orbitali bulunmaktadır. Elektronegatifliği düşük orbitallere, elektronegatifliği yüksek atomlar, elektronegatifliği yüksek orbitallere de elektronegatifliği düşük atomlar bağlanır. Bu, Bent kuralı olarak bilinir.

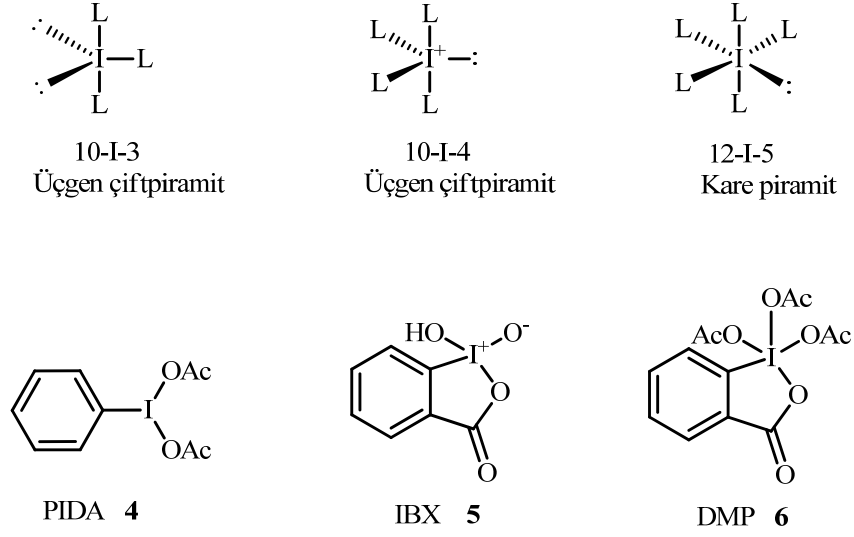
İşte bağ yapmamış elektron çiftlerinin ekvator düzleminde bulunması, bu düzlemdeki sp^2 hibrit orbitallerinin eksen doğrultusundaki pd hibrit orbitallerine oranla daha elektronegatif olmasıyla açıklanır.



Şekil 1.5. Hipervalent İyot Bileşiklerindeki *pseudo*-Rotasyon

Bent kuralını yapılan hesaplamalar ve X-Ray analiz sonuçları da desteklemektedir. Hipervalent iyot bileşikleri kendi kendilerine düzenlenmektedirler. Elektronegatifliği düşük olan grup ekvator pozisyonunu tercih etmektedir. Aksiyal ve ekvatorial ligantların düzenlenmeleriyle oluşan prosese *pseudo*-rotasyon denir (Kiprof and Zhdankin 2003) (Şekil 1.5).

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



Şekil 1.6. Hipervalent İyot Bileşiklerinin N-X-L Kuralına Göre İsimlendirilmesi

İyot atomu birden fazla bağ yaptığı durumlarda pozitif yük taşımaktadır. İyot atomunun üçlü bağlanmada yükü +3 ve beşli bağlanmada yükü +5 olurken, ayrıca iyot atomunun +7 yük taşıdığı bazı inorganik bileşikler de mevcuttur. Organik hipervalent iyot bileşiklerinin büyük bir çoğunluğu 10-I-3, 10-I-4 ve 12-I-5 yapısındadır (Şekil 1.6). IUPAC isimlendirmesine göre 10-I-3 bileşikleri (+3 yüklü iyot bileşikleri) iyodinanlar (λ^3 -iyodan) olarak bilinir. Bağlı olan gruba göre ligand ismi- λ^3 -iyodan olarak isimlendirilirler. IBX (5) ve DMP (6) gibi 10-I-4 ve 12-I-5 yapısındaki bileşikler (+5 yüklü iyot bileşikleri) ise periyodinanlardır (λ^5 -iyodan). Bunlarda ligand ismi- λ^5 -iyodan olarak isimlendirilirler (Ochiai 2003).

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

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

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

A. İyodinler için:

- a) Bir karbon ile bağ yapanlar : İyodosil / İyodoso bileşikleri (RIO ve RIX_2)
 X =Karbon içermeyen Ligandlar, R = Aril veya CF_3
- b) İki karbon ile bağ yapanlar : İyodonyum tuzları ($\text{R}_2\text{I}^+\text{X}^-$)
- c) Üç karbon ile bağ yapanlar : Sentetik kullanışlı olmayan bileşikler

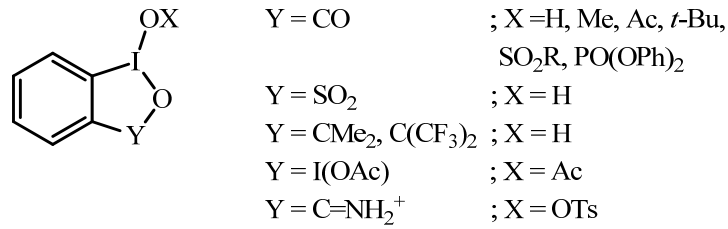
B. Periyodinler için:

- a) Bir karbon ile bağ yapanlar : İyodil / İyodoksi bileşikleri (RIO_2 , ve RIX_4 ve RIX_2O) X =Karbon içermeyen Ligandlar, R = Aril veya CF_3
- b) İki karbon ile bağ yapanlar : İyodil tuzları ($\text{R}_2\text{IO}^+\text{X}^-$)

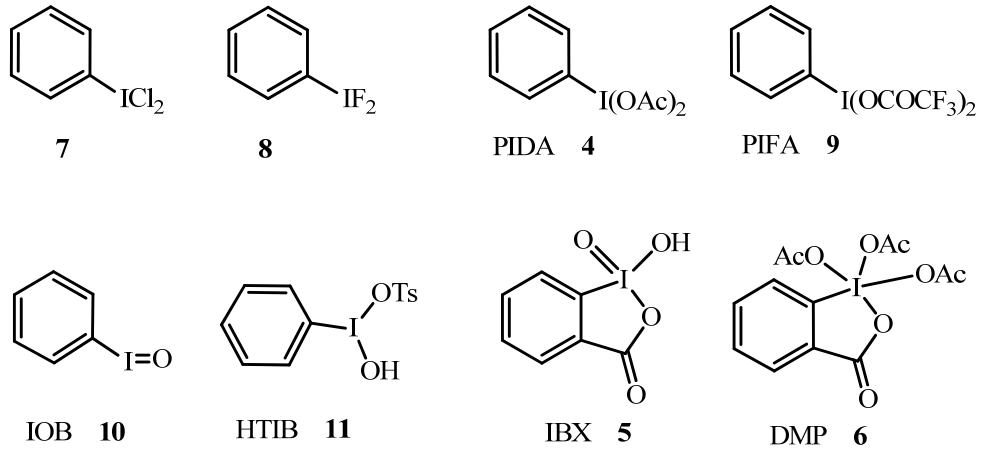
İyodinler için; iyodun bir karbon atomuyla bağ yaptığı bileşikler iyodosil veya iyodoso bileşikleri olarak sınıflandırılırken, iki karbon atomuyla bağ yaptığı bileşikler iyodonyum tuzları olarak sınıflandırılır. Periyodinler için ise iyodun bir karbon atomuyla bağ yaptığı bileşikler iyodil ve iyodoksi bileşikleri olarak sınıflandırılırken, iki karbon atomuyla bağ yaptığı bileşikler iyodil tuzları olarak sınıflandırılabilir.

1.1.4. Siklik hipervalent iyot bileşikleri

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



Şekil 1.7. Siklik Hipervalent İyot Bileşikleri



Şekil 1.8. Sıkça Kullanılan Hipervalent İyot Bileşikleri

Literatürde sıkça kullanılan hipervalent iyot bileşikleri Willgerodt tarafından sentezlenen diklor iyotbenzen (**7**) ve onun bir türevi olan diflor iyotbenzen (**8**), diasetoksi iyotbenzen (PIDA) (**4**) (Itoh *et al.* 2002), ve yine onun türevleri olan feniliyodo-bis(triflorasetat) (PIFA) (**9**), iyodosil benzen (IOB) (**10**) ve Koser reaktifi

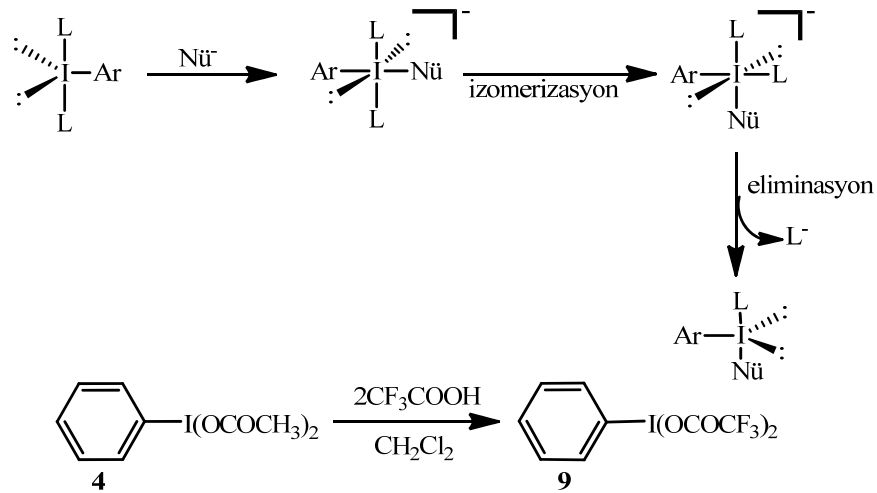
olarak da bilinen hidroksi tosiloksi iyotbenzen (HTIB) (**11**) (Thottumkara and Vinod 2002), *o*-iyodoksi benzoik asit (IBX) (**5**) (Zhdankin *et al.* 2003) ve Dess-Martin periyodinan (DMP) (**6**) (Tohma *et al.* 2002) hipervalent iyot bileşikleridir (Şekil 1.7).

1.1.5. Hipervalent iyot bileşiklerinin reaktiviteleri

Hipervalent iyot kimyası iyodun güçlü elektrofilik yapısına bağlıdır. Hipervalent iyot bileşiklerinin 3 ana reaksiyonu vardır. Bu reaksiyonlar ligand değişimi, indirgen eliminasyon ve ligand birleşimi türündeki reaksiyonlardır.

1.1.6. Ligand değişimi reaksiyonu

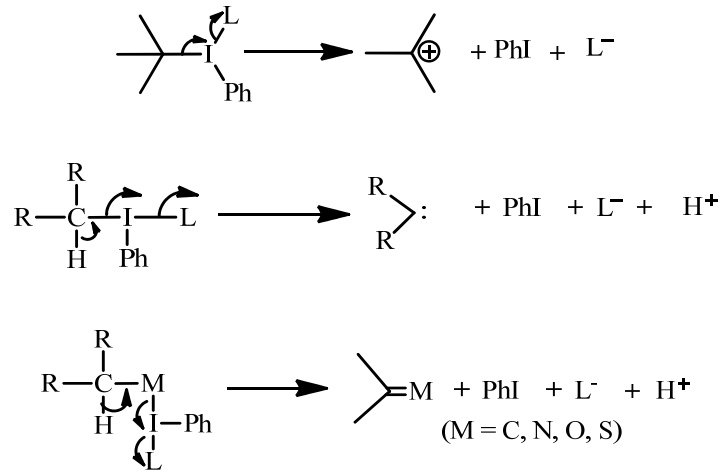
Bu reaksiyon genelde λ^3 -iyodan'larda gözlenir. Burada önce bir nükleofil iyoda katılır. Ardından molekül Bent Kuralı'na göre kararlı olacak şekilde izomerize olur ve son kademedede ligand molekülden ayrılır. Bu reaksiyon mekanizmasına örnek olarak λ^3 -iyodanların kendi aralarında birbirlerine dönüştürülebilmeleri verilebilir. Bu özellikleri sayesinde yeni λ^3 -iyodan türevlerinin sentezi kolaylıkla gerçekleştirilebilir (Ochiai 2003).



Şekil 1.9. Ligand Değişim Reaksiyonunun Mekanizması

1.1.7. İndirgen eliminasyon

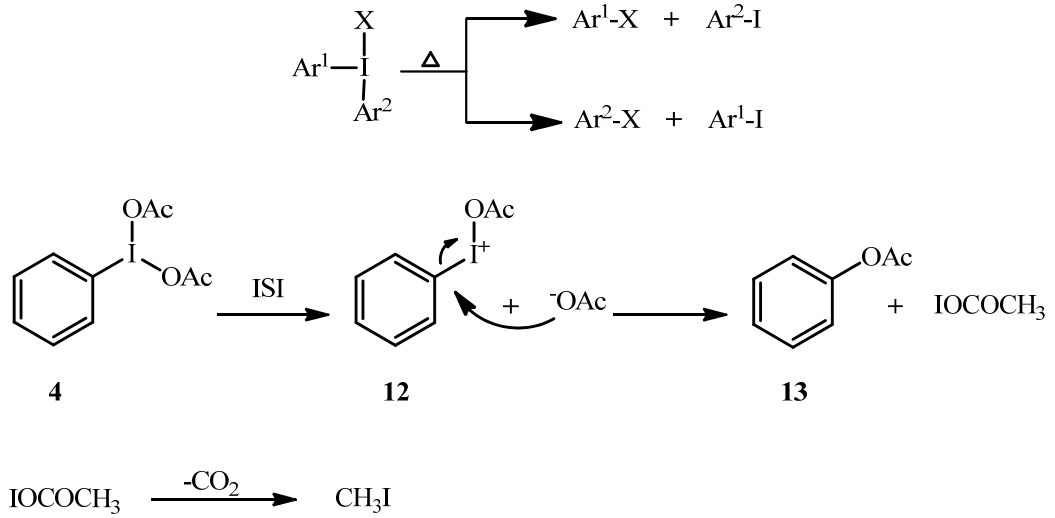
Hipervalent iyot bileşiklerinin diğer bir reaksiyon türü indirgen eliminasyondur. λ^3 -iyodanlar bu eliminasyon türünde kolayca substrattan ayrılmaktadır. Bu ayrışma prosesinde iyodan önce substrattan ayrılır ve monovalent-iyot'a (PhI) indirgenir. Bu durum indirgen eliminasyon olarak tanımlanır. İyotbenzen ve ligandın çıkmasıyla substratın yapısına bağlı olarak karbokatyon, karben (α -eliminasyon) veya doymamış hidrokarbon ürünleri (β -eliminasyon) oluşur (Ochiai 2003).



Şekil 1.10. İndirgen Eliminasyon Reaksiyonunun Mekanizması

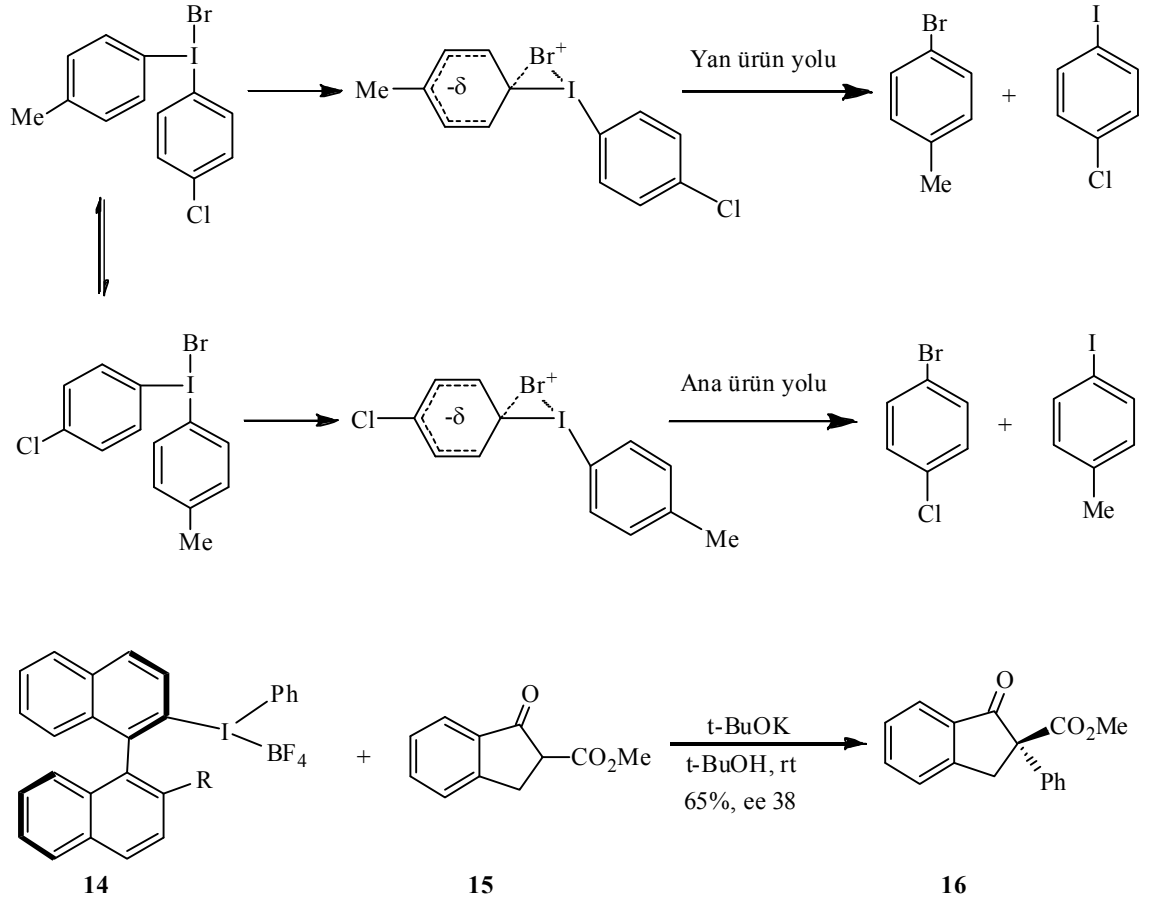
1.1.8. Ligand birleşimi reaksiyonu

Hipervalent iyot bileşikleri daha çok bu yöntemi tercih ederler. Ayrıca bu yöntem daha çok asimetrik sentezlerde karşımıza çıkar (Ochiai *et al.* 1999).



Şekil 1.11. Ligand Birleşimi Reaksiyonunun Mekanizması

Bu yöntemde hipervalent iyot bileşiği önce ısıtılarak iyonik olarak ayrıştırılır. Ardından bu ayrışma sonucu oluşan eksi yüklü ligant artı yüklü substrata bağlanır ve kendisi monovalent-iyot'a indirgenerek ayrılır. Örnekte PIDA (**4**)'nın nüleofilik yer değiştirme reaksiyonu ile iyot asetata indirgenmesi verilmiştir. Leffler'in önerdiği mekanizmaya göre PIDA (**4**)'daki iyot, asetat grubunu fenil grubuna aktararak iyot asetata indirgenir. Ardından karbon dioksit çıkışıyla metil iyodüre dönüşür (Şekil 1.11) (Stang and Zhdankin 1996).



Şekil 1.12. Ligand Birleşimi Reaksiyonunun Asimetrik Sentezlerde Kullanılmasına Dair Mekanizma

1.2. Alkenlerin Alilik Oksidasyonunun Önemi

Modern organik kimyada seçici oksidasyon yöntemleri önemli rol oynamaktadır. Olefinlerin oksidasyonu ile popüler kimyasalların üretilmesi ve doğal ürünlerin sentezlenmesi günümüzün aktif araştırma sahalarından biridir. Alkenler ketonlar ve aldehitler gibi kimyasallara oksitlenebilirler. Siklohekzenin alilik oksidasyonu sonucu oluşan ürünler çeşitli kimyasal ürün ve ara ürünlerin hazırlanmasında yoğun olarak tercih edilmektedirler. Genellikle krom içeren bazı inorganik oksidantlar siklohekzenin oksidasyonunda kullanılmaktadır (Smith and Konopelski 1984; Muzart 1992). Fakat kromlu bileşikler kullanıldığı zaman istenilmeyen durumlarla karşılaşmaktadır. Bunlar

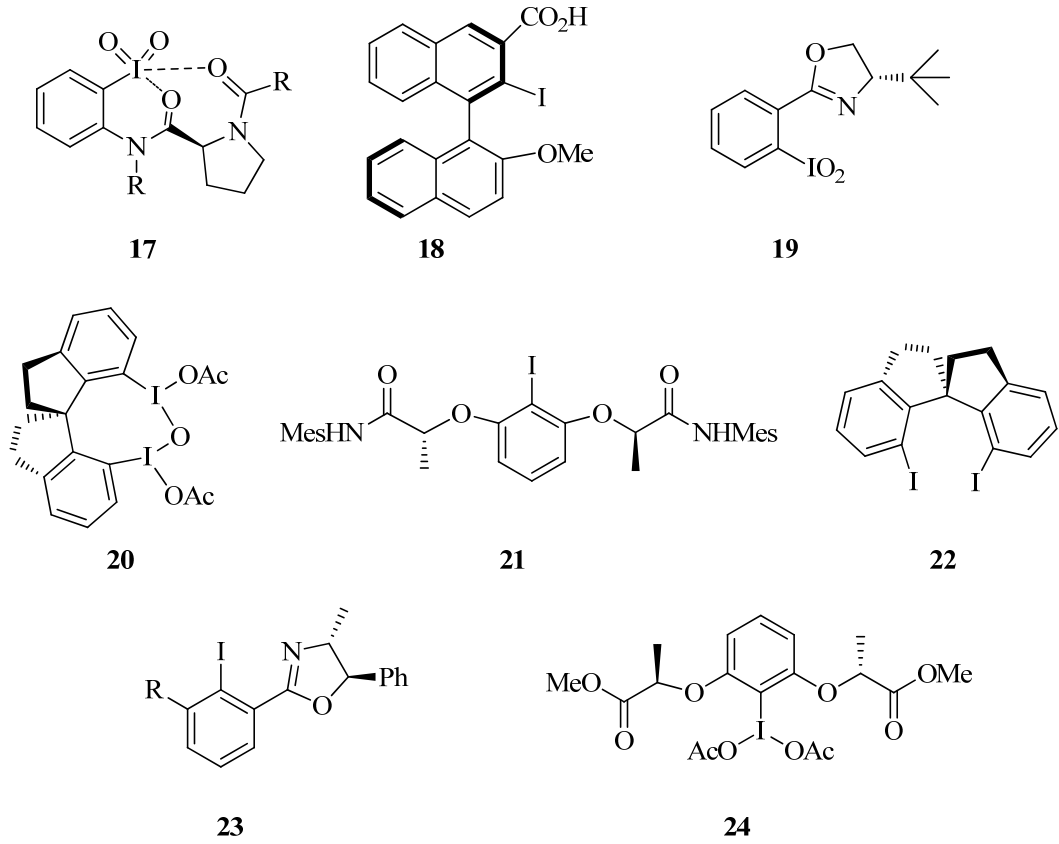
ürünleri ayırma problemleri, toksit katı ve sıvı artıkların uzaklaştırılması vb. Son yıllarda siklohekzenin alilik oksidasyonu üzerine çeşitli incelemeler ekonomik ve çevresel yönden kullanışlı olan moleküler oksijen veya hidrojen peroksit kullanılarak rapor edildi. Bu oksidasyonların prosesi çoğunlukla metalik bileşikler tarafından katalizlendi. Bu metal katalizörleri genellikle homojen ve heterojen katalitik sistemlerde çoğunlukla kullanılan demir (Medina *et al.* 1997), mangan (Salavati-Niasari *et al.* 2002), rutenyum, vanadium (Boghaei and Mohebi 2002; Maurya and Kumar 2006), krom (Sakthivel *et al.* 2003), bakır, nikel ve kobalt (Salavati-Niasari and Banitaba 2003) vb. elementleri içerir. Aynı zamanda bu katalitik sistemlerle siklohekzenin alilik oksidasyonu sonucu yan ürünler de oluşmaktadır ve reaksiyonların verimi düşüktür. Son zamanlarda geçiş metallerinin yanında *N*-hidroksifitalimit (NHPI) kullanılması olefinlerin oksidasyonunda ilgi çekmektedir.

Bu metal içeren katalitik sistemler olefinlerin oksidasyonunu gerçekleştirmesine rağmen bu sistemler zayıf dönüşüm ve seçicilik aynı zamanda ağır reaksiyon şartları yönünden sıkıntılıdır. Diğer yandan metalin toksit etkisi ve aşırı pahalı olmasından kaçınılmaktadır. Böylece moleküler oksijenle olefinlerin oksidasyonu için metalsiz (metal-free) ve etkili katalitik sistemler özellikle tercih edilen durumdur (Tong *et al.* 2007).

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Kiral Hipervalent İyot Bileşiklerinin Sentezi

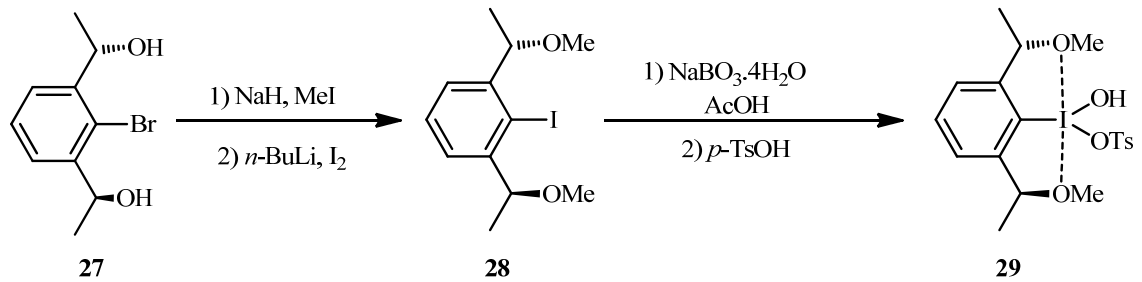
Hipervalent iyot bileşikleri organik kimyada önemli bileşikler olup bu bileşiklere olan ilgi her geçen gün artmaktadır. Ayrıca bu bileşikler seçici oksidasyon yeteneklerinden dolayı asimetrik çalışmalarda önemli rol oynamaktadırlar. Hipervalent iyot bileşiklerini asimetrik olarak sentezlemek için iyot atomunun bulunduğu bileşiğe kiral gruplar takılmalıdır. Bunun için genellikle monovalent iyot bileşikleriyle kiral çıkış bileşiklerinin reaksiyonu yapıp ardından oluşan kiral bileşikteki iyot atomu yükseltgenmektedir. Bazı reaksiyonlarda ise kiral monovalent iyot bileşikleri yardımcı bir oksidantla reaksiyon ortamında dönüşümlü olarak kiral hipervalent iyot bileşiklerine yükseltgenmektedir. Sentezlenen kiral hipervalent iyot bileşikleri ile yapılan reaksiyonlarda enantiyomerik saf bileşikler elde edilebilmektedir (Wirth and Hirt 1997).



Şekil 2.1. Son Zamanlarda Sentezlenen Bazı Kiral Monovalent ve Hipervalent İyot Bileşikleri

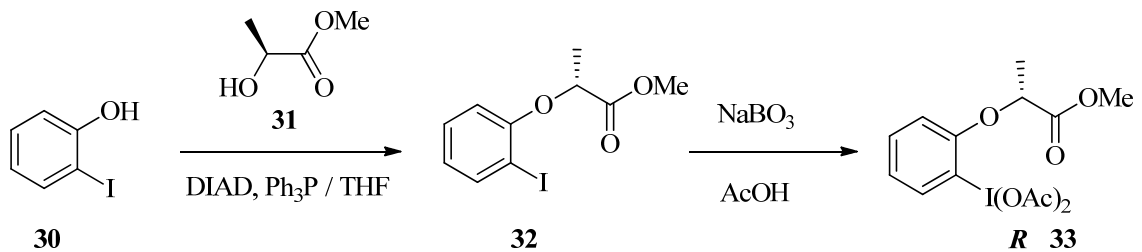
Son zamanlarda kirale hipervalent iyot bileşikleriyle çeşitli reaksiyonlar yapılmıştır (Liang and Ciufolini 2011). Bunlardan bazıları ketonların alfa pozisyonuna değişik fonksiyonel grupların takılması (Altermann *et al.* 2008; Yu *et al.* 2011; Guilbault and Legault 2012), alkenlerin dioksijenasyonu (Fujita 2007; 2009), çeşitli türevlerde sülfidlerin enantioselektif sülfoksidasyonu (Imamoto and Koto 1986; Ladziata *et al.* 2006; Altermann *et al.* 2010), spiro laktonizasyon reaksiyonları ve fenol türevlerinin dearomatizasyon reaksiyonları gibi (Şekil 2.2) (Boppisetti and Birman 2009; Quideau *et al.* 2009; Uyanik *et al.* 2010).

Wirth *et al.* (1997) tarafından yapılan bir çalışmada ise kiral hipervalent iyot bileşiği **29**, enantiyo saf olan **27** nolu bileşikten çıkılarak sentezlenmiştir. Sentezlenen kiral hipervalent iyot bileşiği **29** ketonların alfa pozisyonlarını okside etmiş, fakat düşük bir enantiyoseçicilik gözlenmiştir (Şekil 2. 4).



Şekil 2.4. Kiral Bir Bileşik **27**'den Çıkılarak Kiral Hipervalent İyot Bileşiği **29**'un Sentezi

Fujita *et al.* (2007) tarafından kiral hipervalent iyot bileşiği **33** sentezlenmiştir. Bunun için *p*-iyodofenol bileşiği **30** ile kiral α -hidroksi ester **31** bileşiğinin tepkimesi sonucu kiral monovalent iyot bileşiği **32** elde edilip ardından NaBO₃-AcOH ile yükseltgenmiştir. Sentezlenen kiral hipervalent iyot bileşiği **33** ile çeşitli asimetrik çalışmalar yapılmıştır (Şekil 2.5).

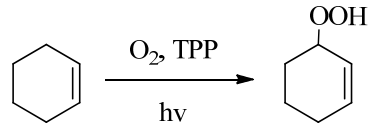


Şekil 2.5. Kiral Hipervalent İyot Bileşiği **33**'ün Sentezi

Uyanik *et al.* (2010) tarafından yapılan bir çalışmada ise 2-iodoresorcinol **34**, PPh₃ ve (-)-laktik asit etilester (**35**), THF'de çözülüp 0⁰C'de reaksiyon ortamına diizopropil

2.2. Singlet Oksijenle Alilik Alkenlerin Oksidasyonu

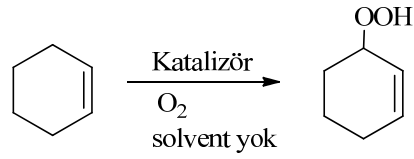
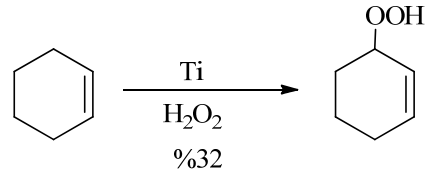
Alilik hidroperoksitlerin sentezlerinde kullanılan yöntemlerden biridir. Bu yöntemde, fotouyarma ile triplet oksijen singlet oksijene dönüştürülerek olefinlere en- katılmasıyla alilik hidroperoksitler oluşur (Şekil 2.8) (Frimer and Stephenson 1985). Fotooksjenasyon yöntemiyle yapılan oksidasyonlarda oksitlenecek olefinde alilik bir hidrojen olması gerekir.



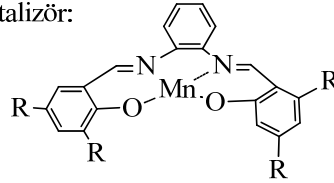
Şekil 2.8. Singlet Oksijenle Alkenlerin Alilik Oksidasyonu için Bir Örnek

2.3. Metal katalizörlüğünde Alilik Alkenlerin Oksidasyonu

Başka bir yöntemde ise alilik oksidasyon için Mn ve Ti katalizörler eşliğinde yapılmaktadır. Her iki katalizör eşliğinde yapılan alilik oksidasyonlarda verim %30 ile %60 arasında değişmektedir (Şekil 2.9.) (Mayoral *et al.* 2001).



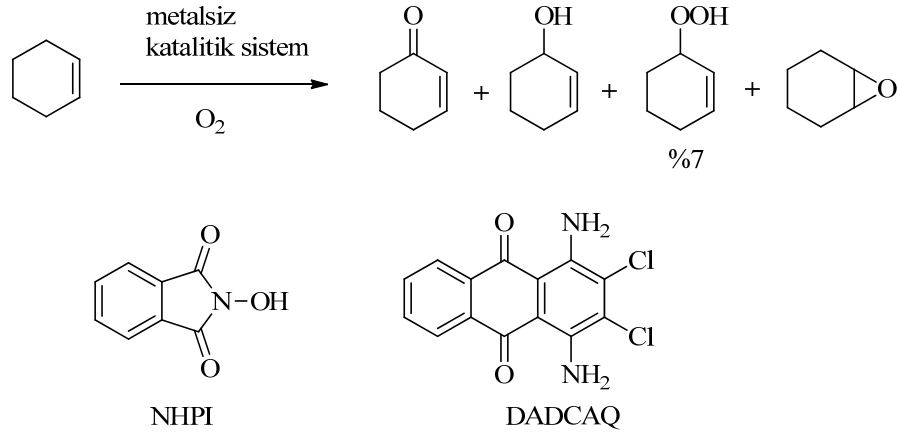
Katalizör:



Şekil 2.9. Metal Katalizör Eşliğinde Alilik Oksidasyon

2.4. Metal Katalizörü Olmadan NHPI ile Alilik Alkenlerin Oksidasyonu

Tong *et al.* (2007) tarafından yapılan bir çalışmada ise 1,4-diamino-2,3-dikloro-antrakinon (DADCAQ) ve N-hidroksifitalimit'in (NHPI) varlığında moleküler oksijenle siklohekzenin oksidasyonu için etkili ve metallsiz katalitik proses önerildi. Fakat bu yöntemde siklohekzenin oksidasyonu sonucu verim düşük olup aynı zamanda reaksiyon sonucu çeşitli yan ürünler de oluşmaktadır (Şekil 2.10).



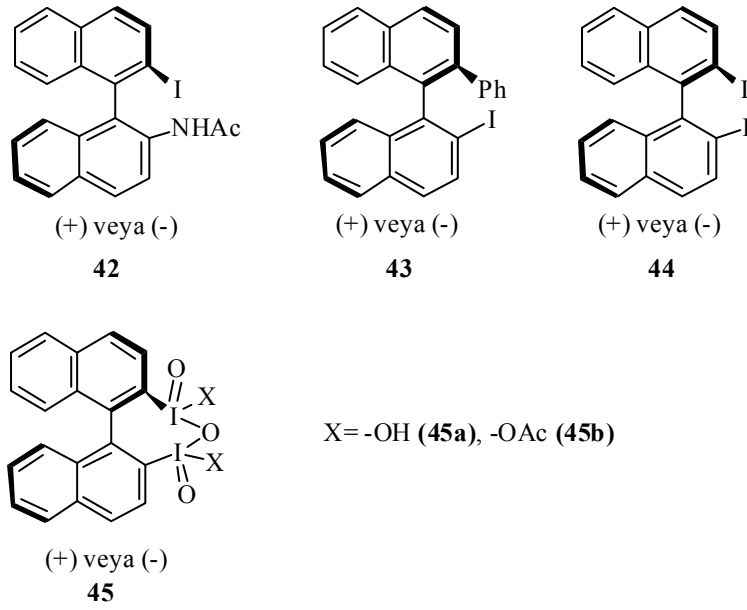
Şekil 2.10. Metalsiz Katalitik Sistem ile Alkenlerin Alilik Oksidasyonu

2.5. Çalışmanın Amacı

Uygun olefinlerden alilik hidroperoksitlerin sentezleri için diğer bir yöntemde grubumuz tarafından geliştirilmektedir. Bu yöntemde metal içermeyen oksidantlar kullanılmaktadır. Bu oksidantlar binaftil türevli kiral hipervalent iyot bileşikleri **42** ve **44'**dür. Grubumuzun geliştirdiği bu yöntemde reaksiyon verimi yüksek olup reaksiyon sonucu yan ürün oluşmamaktadır. SciFinder Scholar tarama motoru ile yapılan literatür taramasında bugüne kadar yapılan çalışmalarda bu tür bir oksidasyon türünün rapor edilmediği görülmüştür. Grubumuz daha önceki çalışmalarında olefinlerin PIFA ile oksidasyonlarını incelemiş ve *cis*-diol elde etmiştir (Celik *et al.* 2006). Yine grubumuz tarafından iyodosil benzen ile alkenlerin alilik oksidasyonları incelenerek alilik hidroperoksitler elde edildi. Bu tez kapsamında ise binaftil türevli kiral hipervalent iyot bileşikleriyle sikloheksenin asimetrik alilik oksidasyonu incelendi.

Bu çalışma kapsamında metal katalizörlerden daha reaktif, reaksiyon şartları ılımlı, toksit etkisi olmayan, kolay hazırlanabilir ve maliyeti düşük olan değişik türevlerde binaftil türevli kiral hipervalent iyot bileşiklerinin sentezlenmesi amaçlandı. İlk olarak kiral hipervalent iyotbinaftil bileşiklerinin değişik türevlerde sentezlenmesi üzerine

çalışmalar yapıldı. Sentezlemeyi hedeflediğimiz binaftil temelli iyot bileşikleri aşağıda verilmiştir (Şekil 2.11).



Şekil 2.11. Sentezlenmesi Hedeflenen Kiral İyot Bileşikleri

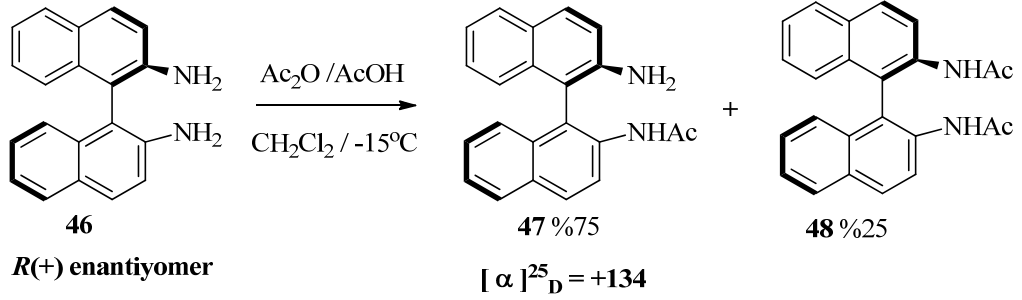
Bu tezin diğer aşamasında sentezlenen kirale hipervalent iyot bileşikleriyle sikloheksenin moleküler oksijen varlığında enantiyoseçici alilik oksidasyonunun incelenmesi hedeflendi.

3. MATERYAL ve YÖNTEMLER

Binaftil bileşikleri dönme engelli bileşiklerdir. Normalde C-C sigma bağında bağ rotasyonu mevcuttur. Fakat binaftil bileşiklerindeki 1-1' karbonları arasında sigma bağı olmasına rağmen bağ rotasyonu, 2-2' konumundaki substitüentlerin birbirlerini sterik ve elektronik itmelerinden dolayı engellenmiştir. Sonuçta moleküldeki bu gruplar birbirlerinden en uzak olacak şekilde ve molekülün enerjisi en düşük olacak şekilde molekül form kazanacaktır. Bu sayede sigma bağındaki bağ rotasyonu engellenecek ve binaftil bileşiği simetri düzlemine sahip olmayacaktır. Akabinde optikçe aktiflik gösterecektir. 2-2' konumundaki bağlı olan grupların atom hacmi ne kadar çok büyükse dönme net olarak o derece engellenecektir. Binaftil bileşikleri aksiyal kiralite özelliği gösteren bileşikler grubunda olup ayna görüntüleriyle üst üste çakışmazlar. Bu sayede enantiyomerler oluşur. Binaftil bileşiklerine özel olarak bu enantiyomerler 'atropisomerler' olarak adlandırılır.

İyot atomu geniş hacimli, düşük elektronegatifliğe sahip, kolay polarize olabilen ve boş d orbitalleri sayesinde oktet ötesi bağlanmaları kolaylıkla yapabilen bir atomdur. Bizde iyot atomunun bu özelliklerini göz önünde bulundurarak aynı zamanda binaftil bileşiklerindeki aksiyal kiralite özelliğinden yararlanarak binaftil türevli kiral hipervalent oksidantları sentezlemeyi hedefledik. Değişik türevlerde kiral oksidantları sentezlemek için çıkış bileşiği olarak diamino binaftil bileşiğinin (*R*)-(+)*enantiyomeri* **46** kullanıldı.

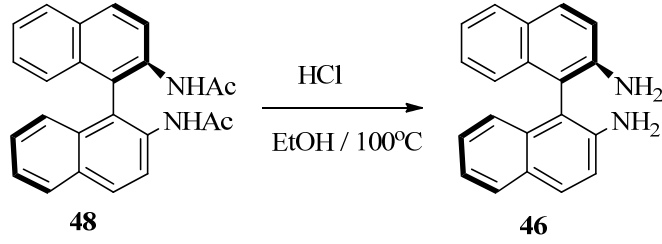
3.1. (*R*)-*N*-2'-iyodo-1,1'-binaftil-2-asetamit'in (42) Sentezi



Şekil 3.1. Kiral Monoasetamit **47**'nin Sentezi

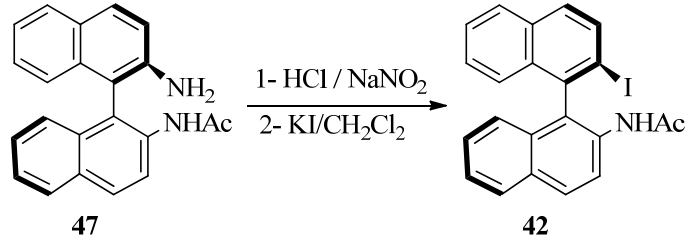
Sentezlemeyi amaçladığımız ilk oksidant olan kirale monoiodo monoasetamit binaftil bileşiği **42**'nin sentezi için öncelikle (*R*)-(+)-DABN **46** molekülü çıkış bileşiği olarak kullanıldı. Bu bileşiğin uygun ekivalent miktarlarda asetik anhidrid ve asetik asit varlığında -15°C 'de asetatlama reaksiyonu sonucunda monoasetamit ürünü **47** %75 verimle sentezlendi. Reaksiyon sonucu yan ürün olarak diasetat ürünü **48** oluştu. Bu iki ürün kristalizasyonla saflaştırıldı.

Kiral monoasetamit **47**'nin proton NMR'ına baktığımızda δ 8.58 ppm'de dublet, δ 8.03-7.81 ppm'de ve δ 7.42-6.91 ppm'de multipllet, azota bağlı asetatin metil hidrojenleri δ 1.85 ppm'de singlet olarak rezonans olmuştur (**EK-1.1**). Karbon NMR'ında gözlenen 22 sinyal asimetric yapıyı doğrulamaktadır. IR spektrumunda 3400'de gözlenen sinyal –NH₂ ve –NH- grubunun varlığını gösterirken 1675'deki sinyal yapıda karbonil grubunun olduğunu doğrulamaktadır (**EK-1.2**).



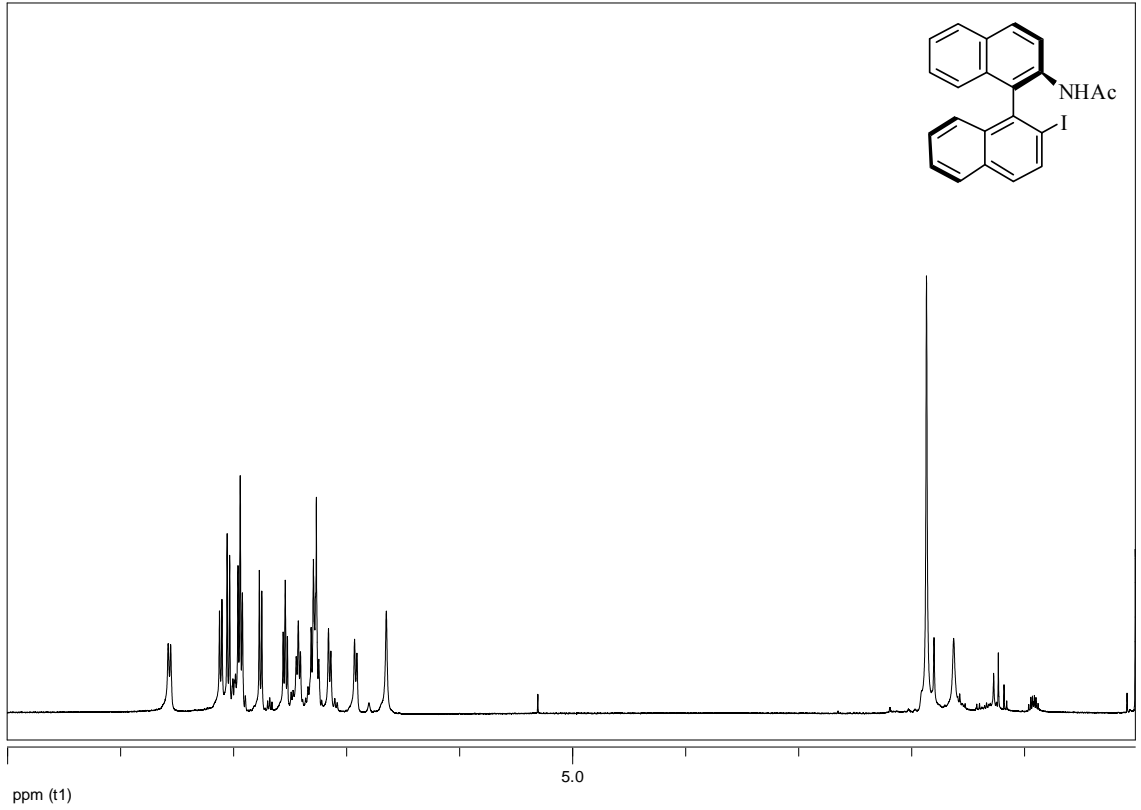
Şekil 3.2. Kiral Diasetamid 48'in Hidrolizi

Kiral diasetamid **48** bileşiğinin %25 oranında oluşması ileride yapılacak olan iyodinasyon reaksiyonları için bir dezavantaj teşkil etmektedir. Bu amaçla kiral diasetamid binaftil **48** bileşiği HCl ile etanollü ortamda hidroliz edildi. Hidroliz sonucu diamino binaftil **46** bileşiği elde edildi (**EK-1.3**). Hidroliz sonucunda elde edilen diamino binaftil bileşiği **46** ile tekrar asetatlama reaksiyonu kurularak monoasetamid ürünü **47** tekrar tekrar sentezlendi. Bu sayede bu dezavantaj ortadan kaldırılmış oldu.



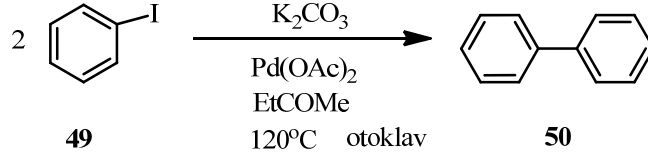
Şekil 3.3. Kiral Binaftil Monoiyot Monoasetamid **42**'nin Sentezi

Kiral monoamin monoasetamid **47** molekülü Sandmeyer tipi bir reaksiyon ile arildiazonyum tuzu üzerinden reaksiyon ortamına 15 dk sonra da KI ilavesiyle kiral monoiyot monoasetamid binaftil **42** molekülü %82 verimle sentezlenmiştir (**EK-1.4**). **42** molekülünün polarimetrede çevirme açısı $[\alpha]_D^{25} = -51.2$ (c 1, CHCl_3) olarak belirlendi.



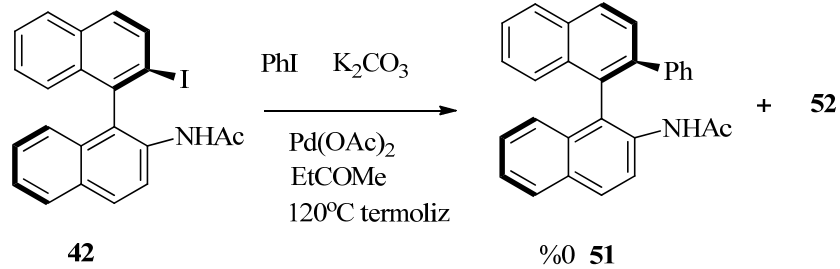
42 molekülünün proton NMR'ına baktığımızda aromatik halka protonları 8.56 ppm'de dublet (d, 1H), 8.11 ppm'de dublet (d, 1H), 8.04 ppm'de dublet (d, 1H), 7.75 ppm'de dublet (d, 1H), 7.14 ppm'de dublet (d, 1H), 6.91 ppm'de dublet (d, 1H) olarak rezonans olurken; 7.93 ppm'de triplet (t, 1H), 7.53 ppm'de triplet (t, 1H), 7.42 ppm'de triplet (t, 1H) olarak rezonans olmuş ve 7,27 ppm'de multipl (m, 1H) ve 6.64 ppm'de singlet (s, 1H) olarak rezonans olmuştur ve yine azota bağlı asetatin metil grubu 1.85 ppm'de singlet (s, 3H) olarak rezonans olmuştur. Karbon NMR'da gözlenen 22 sinyalin ise asimetric yapıyı doğruladığı görülmüştür. Ayrıca **42** bileşiğinin IR spektrum analizi kaydedildi (**EK-1.5**).

3.2. (R)-2-İyodo-2'-fenil-1,1'-binaftil'in (43) Sentezi



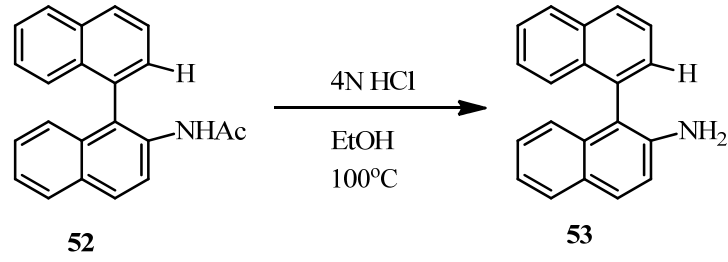
İyotbenzen (**49**)'dan bifenil bileşiğinin (**50**) sentezi Wang *et al.* (2009) tarafından yapılmıştır. Yararlanılan literatürde reaksiyon 120°C 'de ve otoklav cihazında yüksek basınç altında iyot benzenin etil metil ketonda çözülerek Pd(OAc)_2 ve K_2CO_3 varlığında yapılmıştır. Bu reaksiyon aynı şartlarda termoliz tüpünde test edildi ve reaksiyonun iyi verimle çalıştığı tespit edildi. Elde edilen bifenilin (**50**) kaydedilen $^1\text{H-NMR}$ spektrumu literatürdeki ile uygunluk göstermektedir.

Bu literatürden yola çıkarak aşağıdaki reaksiyon denendi (Şekil 3.4).



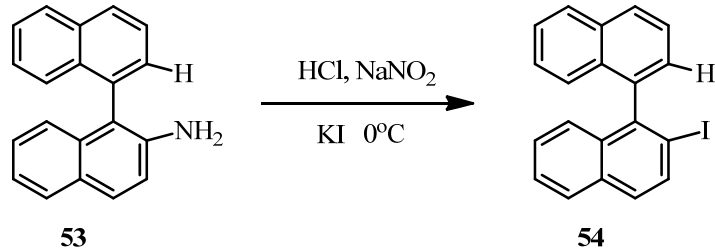
Şekil 3.4. Kiral Binaftil Monoiyot **42**'nin İyotbenzenle Eşleşme Reaksiyonu

Bu prosedürden yola çıkarak aynı reaksiyon şartlarında **42** nolu bileşikten **51** nolu bileşiğin sentezlenmesi amaçlandı. Fakat reaksiyon sonucu hedeflenen ürün sentezlenemeyip farklı ürün elde edildi. Hedeflenen ürünün sentezlenemediği reaksiyon sonucu oluşan ürünün saflaştırılması ve bunun üzerine yapılan reaksiyonlar sonucu anlaşıldı.



Şekil 3.5. Monoasetamit Binaftil **52**'nin Hidrolizi

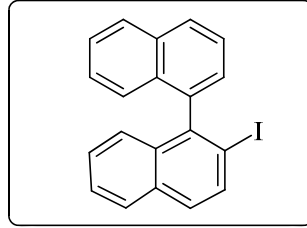
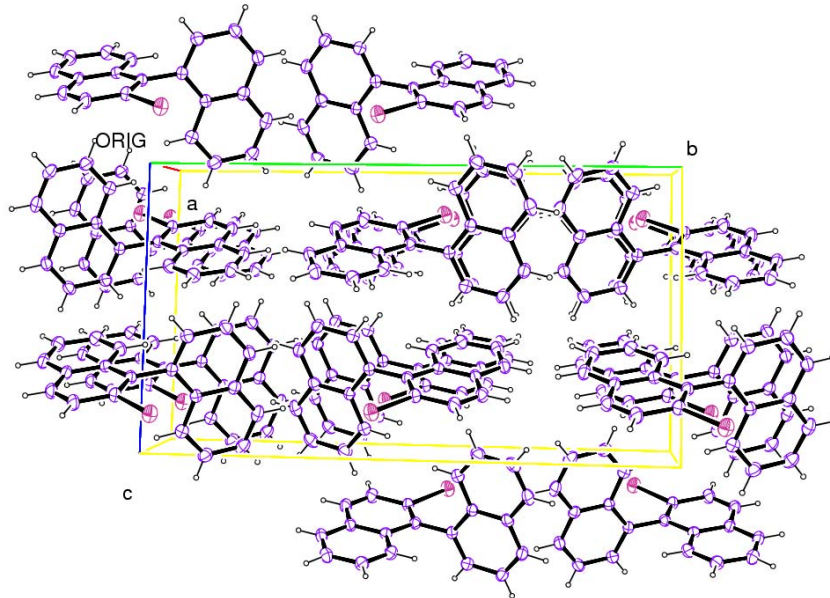
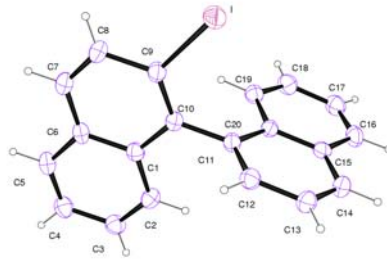
Kiral binaftil moniyot (**42**) ile iyotbenzenin eşleşme reaksiyonunda yapılan TLC incelemeleri ve kaydedilen ¹H-NMR spektrumu sonucu değişik ürünlerin oluştuğu görüldü. Elde edilen ürünler kolon kromatografisi yardımıyla saflaştırıldı. Alınan ¹H-NMR spektrumunda molekülde -NHAc grubunun halen var olduğu ancak iyot'un hidrojenle süstitüe olduğu tespit edildi. Bunun üzerine oluşan ürüne 100⁰C'de EtOH-HCl varlığında hidroliz reaksiyonu yapıldı. **53** nolu hidroliz ürünü elde edildi. Ürün kolon kromatografisi yardımıyla saflaştırıldı (**EK-1.6**).

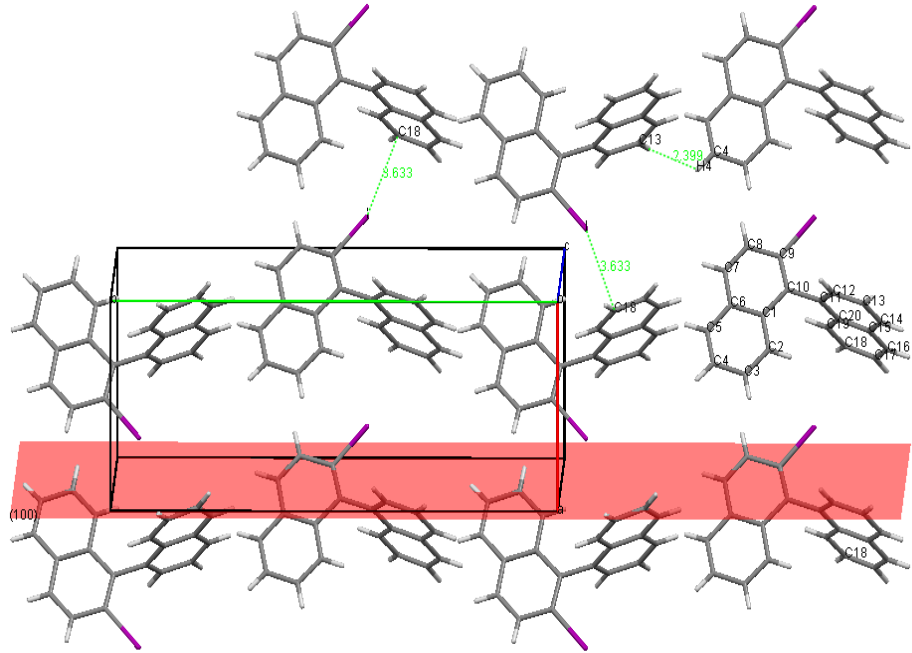


Şekil 3.6. Monoiyot Binaftil **54**'ün Sentezi

Saflaştırılan **53** nolu ürüne 0⁰C'de Sandmeyer tipi bir reaksiyon yapıldı. Öncelikle reaksiyon ortamına soğukta HCl- NaNO₂ verildi. Ardından 15 dk sonra KI verildi. 1 saat sonra reaksiyon oda sıcaklığına alınarak karışmaya bırakıldı. Oluşan ürün kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Ardından metanol-heksan karışımında kristallendirildi. Saf ürün **54**'ün ¹H-NMR spektrumu ölçüldü (**EK-1.7**). Ayrıca bileşiğin yapısında iyot atomunun varlığı kütle spektrumuyla belirlendi. Oluşan saf ürüne X-Ray analizi de

yapıldı. X-Ray analizi sonucu daha önce grubumuz tarafından sentezlenen 2-iyodo-1,1'-binaftil (**54**) molekülünün sentezlendiği kanıtlandı ve optikçe aktiflik göstermediği polarimetre yardımı ile belirlendi.

**54**



Şekil 3.7. Mono iotbinaftil **54**'ün Ortep çizimi ve Birim Hücre Görüntüleri

Mono iotbinaftil **54** molekülüne ait bağ açıları, torsiyon açıları ve bağ uzunlukları ($^{\circ}$, Å) aşağıda verilmiştir.

Bağ uzunlukları

I - C(9)	2.091(6)	C(1) - C(10)	1.438(9)
C(1) - C(6)	1.427(9)	C(1) - C(2)	1.410(10)
C(20) - C(15)	1.409(8)	C(20) - C(11)	1.426(9)
C(20) - C(19)	1.436(9)	C(15) - C(14)	1.410(10)
C(15) - C(16)	1.419(10)	C(10) - C(11)	1.475(8)
C(10) - C(9)	1.363(9)	C(6) - C(7)	1.405(10)
C(6) - C(5)	1.412(10)	C(12) - H(12)	0.930(7)
C(12) - C(11)	1.368(9)	C(12) - C(13)	1.398(10)
C(7) - H(7)	0.930(7)	C(7) - C(8)	1.324(11)
C(2) - H(2)	0.930(8)	C(2) - C(3)	1.380(10)

C(19) - H(19)	0.930(7)	C(19) - C(18)	1.364(11)
C(14) - H(14)	0.930(7)	C(14) - C(13)	1.376(11)
C(3) - H(3)	0.930(8)	C(3) - C(4)	1.410(11)
C(13) - H(13)	0.930(8)	C(5) - H(5)	0.930(7)
C(5) - C(4)	1.345(11)	C(4) - H(4)	0.930(8)
C(9) - C(8)	1.469(10)	C(8) - H(8)	0.930(9)
C(16) - H(16)	0.930(7)	C(16) - C(17)	1.364(12)
C(18) - H(18)	0.930(8)	C(18) - C(17)	1.390(12)
C(17) - H(17)	0.930(8)		

Torsiyon açıları

C(10) - C(1) - C(6) - C(7)	1.1	C(6) - C(1) - C(10) - C(11)	179.5
C(10) - C(1) - C(6) - C(5)	-179.0	C(6) - C(1) - C(10) - C(9)	-0.8
C(10) - C(1) - C(2) - H(2)	-0.5	C(2) - C(1) - C(10) - C(11)	-0.6
C(10) - C(1) - C(2) - C(3)	179.5	C(2) - C(1) - C(10) - C(9)	179.1
C(2) - C(1) - C(6) - C(7)	-178.9	C(6) - C(1) - C(2) - H(2)	179.4
C(6) - C(1) - C(2) - C(3)	-0.6	C(2) - C(1) - C(6) - C(5)	1.0
C(15) - C(20) - C(11) - C(10)	-177.3	C(15) - C(20) - C(11) - C(12)	1.4
C(11) - C(20) - C(15) - C(14)	-1.1	C(11) - C(20) - C(15) - C(16)	179.7
C(15) - C(20) - C(19) - H(19)	-179.3	C(19) - C(20) - C(15) - C(14)	178.9
C(19) - C(20) - C(15) - C(16)	-0.3	C(15) - C(20) - C(19) - C(18)	0.7
C(19) - C(20) - C(11) - C(10)	2.8	C(19) - C(20) - C(11) - C(12)	-178.6
C(11) - C(20) - C(19) - H(19)	0.7	C(11) - C(20) - C(19) - C(18)	-179.3
C(20) - C(15) - C(14) - H(14)	180.0	C(20) - C(15) - C(14) - C(13)	-0.1
C(20) - C(15) - C(16) - H(16)	178.3	C(20) - C(15) - C(16) - C(17)	-1.7
C(16) - C(15) - C(14) - H(14)	-0.9	C(16) - C(15) - C(14) - C(13)	179.1
C(14) - C(15) - C(16) - H(16)	-0.9	C(14) - C(15) - C(16) - C(17)	179.1
C(1) - C(10) - C(11) - C(20)	87.0	C(1) - C(10) - C(11) - C(12)	-91.6
C(1) - C(10) - C(9) - I	-179.5	C(1) - C(10) - C(9) - C(8)	-0.3

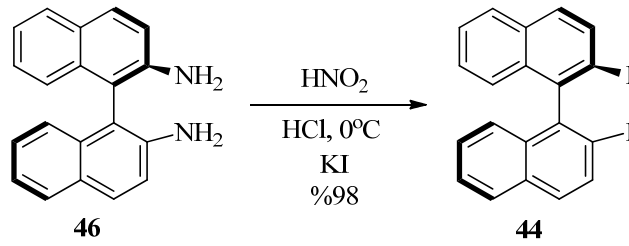
C(11) - C(10) - C(9) - I	0.2	C(9) - C(10) - C(11) - C(20)	-92.7
C(9) - C(10) - C(11) - C(12)	88.7	C(11) - C(10) - C(9) - C(8)	179.4
C(1) - C(6) - C(7) - H(7)	179.8	C(1) - C(6) - C(7) - C(8)	-0.2
C(1) - C(6) - C(5) - H(5)	-179.4	C(1) - C(6) - C(5) - C(4)	0.6
C(5) - C(6) - C(7) - H(7)	-0.1	C(7) - C(6) - C(5) - H(5)	0.5
C(7) - C(6) - C(5) - C(4)	-179.6	C(5) - C(6) - C(7) - C(8)	179.9
H(12) - C(12) - C(11) - C(20)	179.5	H(12) - C(12) - C(11) - C(10)	-1.9
H(12) - C(12) - C(13) - C(14)	179.3	H(12) - C(12) - C(13) - H(13)	-0.7
C(13) - C(12) - C(11) - C(20)	-0.5	C(13) - C(12) - C(11) - C(10)	178.2
C(11) - C(12) - C(13) - C(14)	-0.7	C(11) - C(12) - C(13) - H(13)	179.3
C(6) - C(7) - C(8) - C(9)	-0.9	C(6) - C(7) - C(8) - H(8)	179.1
H(7) - C(7) - C(8) - C(9)	179.1	H(7) - C(7) - C(8) - H(8)	-0.9
C(1) - C(2) - C(3) - H(3)	178.6	C(1) - C(2) - C(3) - C(4)	-1.4
H(2) - C(2) - C(3) - H(3)	-1.4	H(2) - C(2) - C(3) - C(4)	178.6
C(20) - C(19) - C(18) - H(18)	-179.1	C(20) - C(19) - C(18) - C(17)	0.9
H(19) - C(19) - C(18) - H(18)	0.9	H(19) - C(19) - C(18) - C(17)	-179.1
C(15) - C(14) - C(13) - C(12)	0.9	C(15) - C(14) - C(13) - H(13)	-179.1
H(14) - C(14) - C(13) - C(12)	-179.1	H(14) - C(14) - C(13) - H(13)	0.9
C(2) - C(3) - C(4) - C(5)	3.0	C(2) - C(3) - C(4) - H(4)	-177.0
H(3) - C(3) - C(4) - C(5)	-177.0	H(3) - C(3) - C(4) - H(4)	3.0
C(6) - C(5) - C(4) - C(3)	-2.6	C(6) - C(5) - C(4) - H(4)	177.4
H(5) - C(5) - C(4) - C(3)	177.4	H(5) - C(5) - C(4) - H(4)	-2.6
I - C(9) - C(8) - C(7)	-179.6	I - C(9) - C(8) - H(8)	0.4
C(10) - C(9) - C(8) - C(7)	1.2	C(10) - C(9) - C(8) - H(8)	-178.8
C(15) - C(16) - C(17) - C(18)	3.4	C(15) - C(16) - C(17) - H(17)	-176.6
H(16) - C(16) - C(17) - C(18)	-176.6	H(16) - C(16) - C(17) - H(17)	3.4
C(19) - C(18) - C(17) - C(16)	-3.0	C(19) - C(18) - C(17) - H(17)	177.0
H(18) - C(18) - C(17) - C(16)	177.0	H(18) - C(18) - C(17) - H(17)	-3.0

Bağ açıları

C(10)-C(1)-C(6)	119.9(6)	C(10)-C(1)-C(2)	121.6(6)
C(6)-C(1)-C(2)	118.5(6)	C(15)-C(20)-C(11)	120.2(6)
C(15)-C(20)-C(19)	118.3(6)	C(11)-C(20)-C(19)	121.4(6)
C(20)-C(15)-C(14)	119.0(6)	C(20)-C(15)-C(16)	119.5(6)
C(14)-C(15)-C(16)	121.5(6)	C(1)-C(10)-C(11)	118.9(6)
C(1)-C(10)-C(9)	118.5(6)	C(11)-C(10)-C(9)	122.7(6)
C(1)-C(6)-C(7)	118.6(6)	C(1)-C(6)-C(5)	118.2(6)
C(7)-C(6)-C(5)	123.3(6)	H(12)-C(12)-C(11)	119.0(7)
H(12)-C(12)-C(13)	119.0(7)	C(11)-C(12)-C(13)	122.0(7)
C(6)-C(7)-H(7)	118.5(7)	C(6)-C(7)-C(8)	123.0(7)
H(7)-C(7)-C(8)	118.5(8)	C(1)-C(2)-H(2)	119.3(7)
C(1)-C(2)-C(3)	121.4(7)	H(2)-C(2)-C(3)	119.3(7)
C(20)-C(11)-C(10)	121.1(6)	C(20)-C(11)-C(12)	118.4(6)
C(10)-C(11)-C(12)	120.5(6)	C(20)-C(19)-H(19)	120.1(7)
C(20)-C(19)-C(18)	119.9(6)	H(19)-C(19)-C(18)	120.1(7)
C(15)-C(14)-H(14)	119.8(7)	C(15)-C(14)-C(13)	120.4(6)
H(14)-C(14)-C(13)	119.8(7)	C(2)-C(3)-H(3)	120.4(8)
C(2)-C(3)-C(4)	119.2(7)	H(3)-C(3)-C(4)	120.4(8)
C(12)-C(13)-C(14)	119.9(7)	C(12)-C(13)-H(13)	120.0(7)
C(14)-C(13)-H(13)	120.1(7)	C(6)-C(5)-H(5)	118.9(7)
C(6)-C(5)-C(4)	122.2(6)	H(5)-C(5)-C(4)	118.9(7)
C(3)-C(4)-C(5)	120.4(7)	C(3)-C(4)-H(4)	119.8(8)
C(5)-C(4)-H(4)	119.8(7)	I-C(9)-C(10)	121.7(5)
I-C(9)-C(8)	117.0(5)	C(10)-C(9)-C(8)	121.3(6)
C(7)-C(8)-C(9)	118.8(7)	C(7)-C(8)-H(8)	120.6(8)
C(9)-C(8)-H(8)	120.6(8)	C(15)-C(16)-H(16)	119.8(8)
C(15)-C(16)-C(17)	120.5(7)	H(16)-C(16)-C(17)	119.8(8)
C(19)-C(18)-H(18)	119.3(8)	C(19)-C(18)-C(17)	121.5(8)

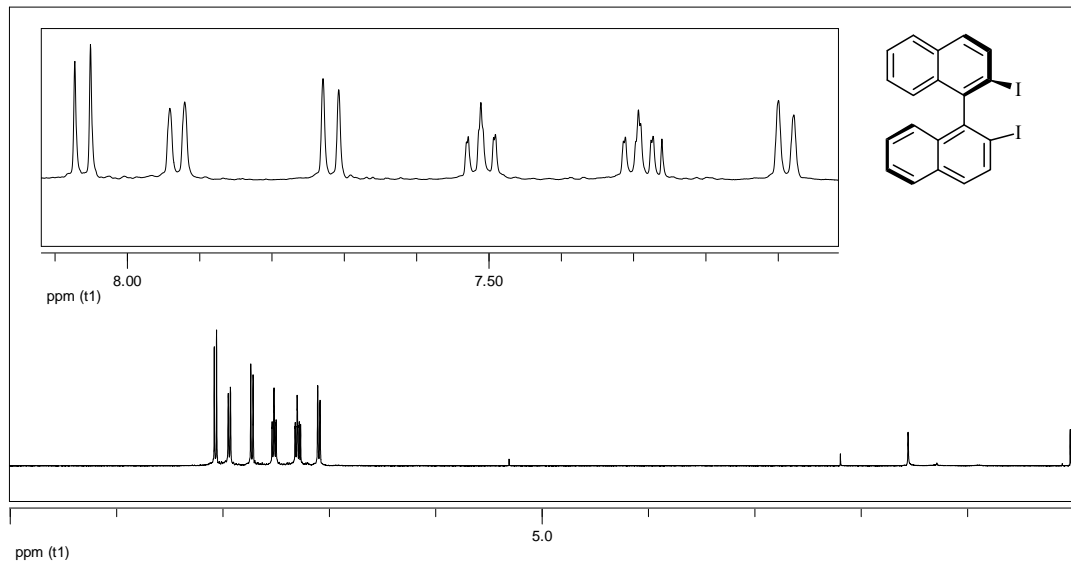
H(18)-C(18)-C(17)	119.3(8)	C(16)-C(17)-C(18)	120.2(8)
C(16)-C(17)-H(17)	119.9(8)	C(18)-C(17)-H(17)	119.9(8)

3.3. (*R*)-2,2'-Diiyodo-1,1'-binaftil (**44**)'ün Sentezi



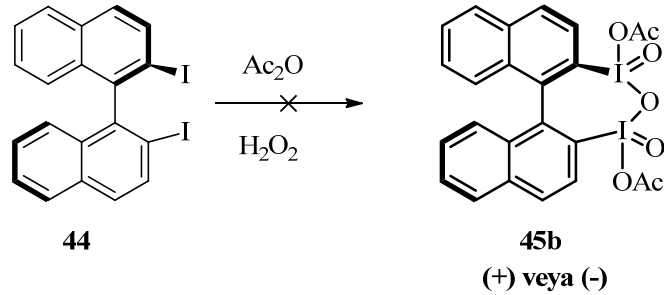
Şekil 3.8. Kiral Diiyotbinaftil **44**'ün Sentezi

Binaftil temelli kirale monovalent diiyot bileşiği **44**'ün sentezi için yine diğer bileşiklerin sentezinde olduğu gibi (*R*)-(+)-DABN (**46**)'dan çıktı. Sandmeyer tipi bir reaksiyonla soğukta yapılan reaksiyona öncelikle HCl-NaNO₂ verildi. Ardından 15 dk sonra KI verildi. Oluşan ürün kolon kromatografisi ile saflaştırıldı ve ¹H-NMR spektrumu ölçüldü (**EK-1.8**). **44** molekülünün polarimetrede çevirme açısı $[\alpha]_D^{25} = -24$ (*c* 1, CHCl₃) olarak belirlendi. Ayrıca Kiral Diiyotbinaftil **44**'e IR spektrum analizi yapıldı (**EK-1.9**).



Diyot bileşiği **44**'ün proton NMR'ına baktığımızda iyot atomlarının bağlı olduğu aromatik halkadaki protonlar AB sistemi vermektedir ve AB sisteminin A kısmı 8.06 ppm'de dublet (d, 1H, $J_{AB} = 8.7$ Hz) şeklinde rezonans olurken AB sisteminin B kısmı 7.72 ppm'de dublet (d, 1H, $J = 8.7$ Hz) şeklinde rezonans olmuştur. Protonlar arasında gözlenen orto etkileşme sabiti (8.7 Hz) aromatik halkalarda gözlenen etkileşme sabitleriyle (8-10 Hz) uyumluluk göstermektedir. Diğer halkadaki protonlar 7.93 ppm'de dublet (d, 1H), 7.09 ppm'de dublet (d, 1H) şeklinde rezonans olurken, yine aynı halkadaki protonlar 7.51 ppm'de multiyet (m, 1H), 7.29 ppm'de multiyet (m, 1H) olarak rezonans olmuştur. ^{13}C -NMR'ında gözlenen 10 sinyal yapıyı doğrulamaktadır.

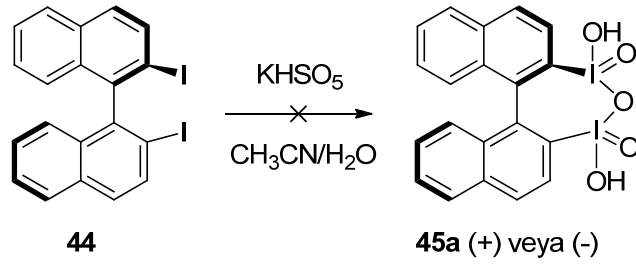
3.4. Kiral **45b**'nin Sentezi



Şekil 3.9. Kiral **45b**'nin Sentezi

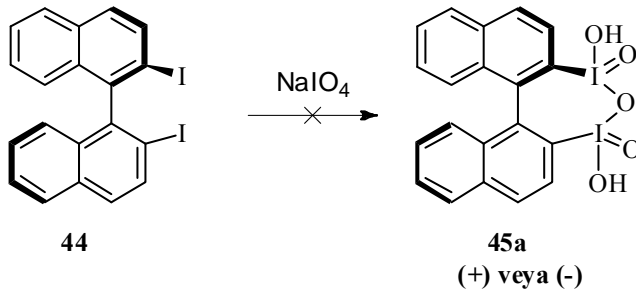
45b nolu bileşiğin sentezi için **44** nolu ürün saflaştırıldıktan sonra bunun üzerine çeşitli denemeler yapıldı.

44 nolu bileşikten **45b** nolu bileşiğin sentezi için öncelikle Ac_2O ve H_2O_2 karışımı 4 saat boyunca 40°C 'de reflüks edildi. Ardından reaksiyon karışımına **44** nolu çıkış bileşiği ilave edildi. 40°C 'de 20 saat devam eden reaksiyona daha sonra 30 mL su ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 1 saat daha karıştırıldı. Ardından renksiz katı kısım önce filtre edildi ve ardından suda yıkandı ve kurutuldu. Ham ürünün ^1H -NMR spektrumu ölçüldü. Fakat reaksiyonun olmadığı gözlemlendi (Shah *et al.* 2009).



Şekil 3.10. Kiral **45a**'nın Sentezi

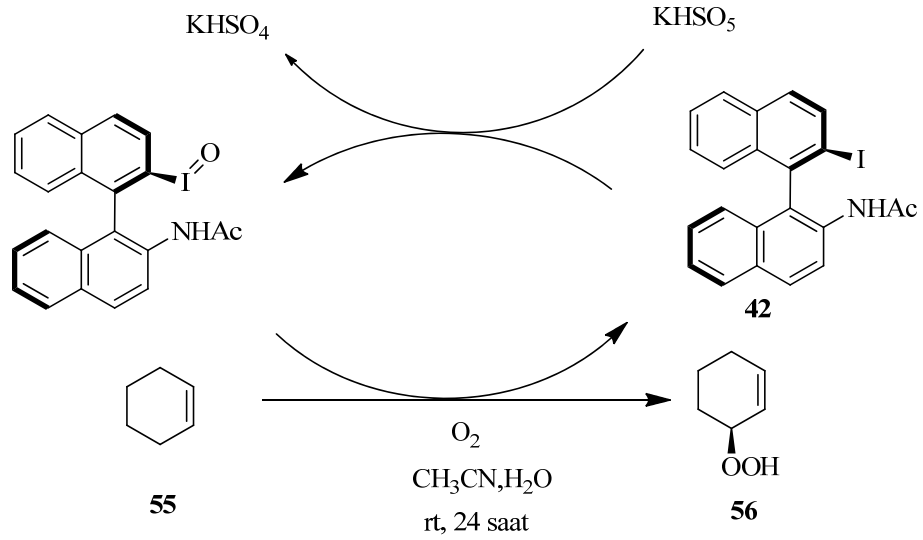
45a nolu bileşiğin sentezi için denemelere devam edildi. **44** nolu çıkış bileşiği ve uygun ekivalent miktarda karoat (KHSO_5) ile $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (2/1) çözücü karışımında oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Ardından reaksiyon karışımı süzgeç kağıdında filtre edildi. Etilasetatta work-up yapıldı ve kurutuldu. $^1\text{H-NMR}$ spektrumu ölçüldü. Ancak reaksiyonun olmadığı gözlemlendi.



Şekil 3.11. Kiral Diyyotbinaftil **44**'ün NaIO_4 ile Yükseltgenmesi

Bir başka deneme reaksiyonu için **44** nolu çıkış bileşiği CH_2Cl_2 'de çözüldü. Üzerine uygun ekivalent miktarda NaIO_4 verildi. Reaksiyona 24 saat devam edildi. Ardından $^1\text{H-NMR}$ spektrumu ölçüldü. Fakat çıkış bileşiğinde hiçbir değişikliğin olmadığı anlaşıldı.

3.5. (*R*)-*N*-2'-iyodo-1,1'-binaftil-2-asetamit (42) ile Siklohekzen'in (55) Alilik Oksidasyonu



Şekil 3.12. Kiral Alilik Hidroperoksit **56**'nın Sentezi

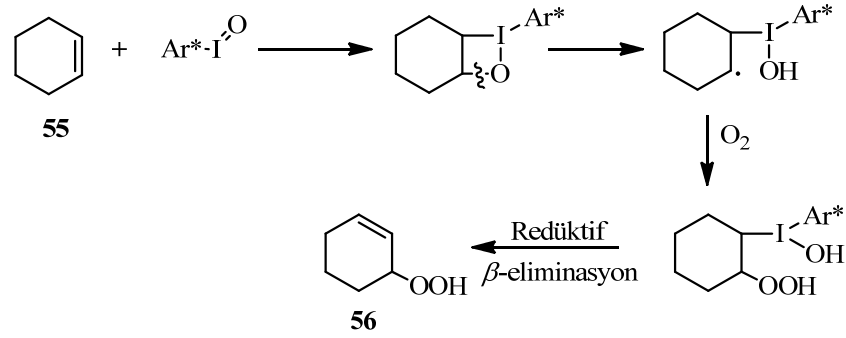
42 nolu bileşik asetonitril içerisinde çözülerek üzerine oksidant olarak ekivalet miktarda karoat ($KHSO_5$) bir miktar suda çözülerek verildi. Reaksiyon moleküler oksijen varlığında oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. 1 saat sonra reaksiyon ortamına siklohekzen yavaşça ilave edildi. Reaksiyon düzenli aralıklarla 1H -NMR ile takip edildi ve reaksiyon yaklaşık 24 saat sonra durduruldu. Ardından reaksiyon karışımı filtre edildi ve sıvı kısımdaki çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı %20 etilasetat/hekzan karışımında silikajel kolonda saflaştırıldı. Saf ürünün 1H -NMR spektrum analizi yapıldı (**EK-1.10**). %72 verimle alilik hidroperoksit **56** ürünü elde edildi. Polarimetrede çevirme açısı $[\alpha]_D^{25} = -41.6$ (c 1, $CHCl_3$) olarak belirlendi.

Bu oluşuma ait önerdiğimiz reaksiyon mekanizmasında, farklı binaftil türevli hipervalent iyot bileşikleriyle yapılan denemelerde reaksiyonun radikalik olarak yürüdüğü daha önce grubumuz tarafından belirlenmiştir. Çalışma grubumuz bunu

kesinleştirmek için aynı reaksiyonu radikal söndürücü (triizopropil fenol) eşliğinde yapmış ve alilik hidroperoksinin oluşmadığını gözlemlemiştir.

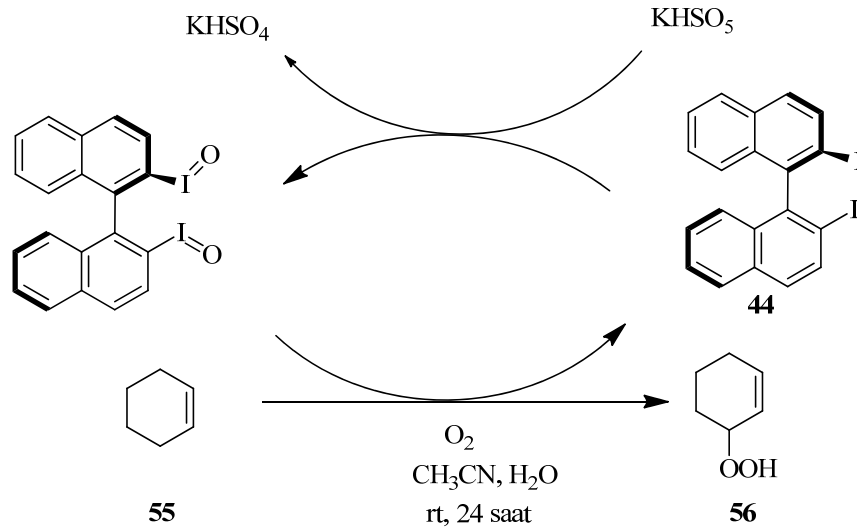
Ayrıca yine grubumuzda moleküler oksijenin yardımcı oksidant kaynağı olduğu belirlenmiştir. Moleküler oksijeni ortamdan uzaklaştırarak argon atmosferinde reaksiyon yapıldığında ilgili hidroperoksit ürününün oluşmadığı gözlenmiştir.

Önerilen reaksiyon mekanizması Şekil 3.13’de verilmektedir.



Şekil 3.13. Siklohekzenin Oksidasyonu İçin Önerilen Mekanizma

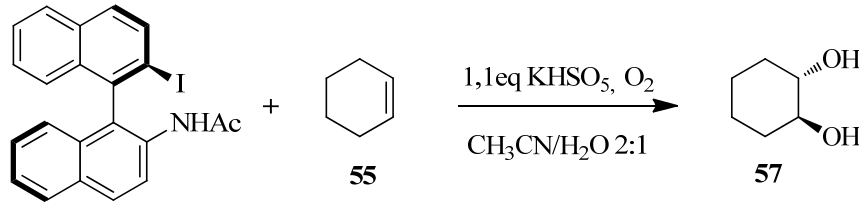
3.6. (R)-2,2'-Diyodo-1,1'-binaftil (44) ile Siklohekzen'in (55) Alilik Oksidasyonu



Şekil 3.14. Kiral Diiyotbinaftil **44** ile Alilik Hidroperoksit **56**'nın Sentezi

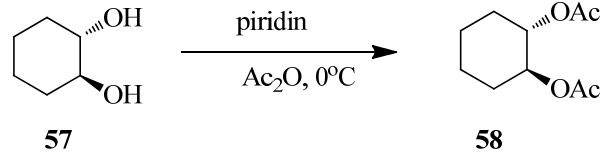
Kiral Diiyodobinaftil **44** bileşiği 50 mL'lik dibi yuvarlak bir balona alındı. Yaklaşık 10 mL CH₃CN'de çözüldü ve üzerine 2 mL su ilave edildi. Ardından ekivalent miktarda KHSO₅ ilave edildi. Reaksiyon karışımı moleküler oksijen varlığında yaklaşık olarak 1 saat karıştırıldı. 1 saat sonra reaksiyon karışımına siklohekzen ilave edildi. Belirli aralıklarla ¹H-NMR ile takibi yapılan reaksiyon 24 saat sonra durdurularak filtre edildi. Çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Ardından ham ürün %10 EtOAc- hekzan çözücü karışımıyla silika jel kolonda saflaştırıldı ve %76 verimle alilik hidroperoksit **56** sentezlendi.

3.7. (R)-N-2'-iodo-1,1'-binaftil-2-asetamit ve Karoat ile Siklohekzen'den (55) trans-Diol 58 eldesi



Şekil 3.15. Siklohekzenin Karoat Varlığında Kiral Oksidant 42 ile Oksidasyonu

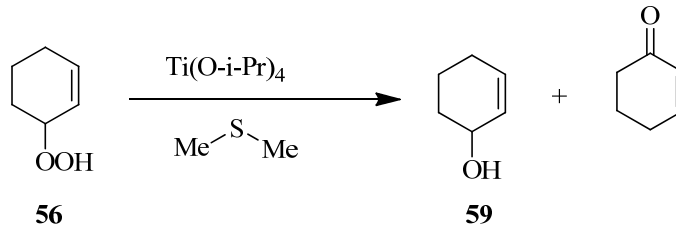
Kiral oksidant ile CH₃CN-H₂O çözücü karışımında oda sıcaklığında çözüldü. Üzerine ekivalent miktarda karoat ilave edildi. Reaksiyon karışımı moleküler oksijen varlığında 1 gece karıştırıldı. Ardında üzerine siklohekzen ilave edildi. 12 saat sonra reaksiyon durduruldu ve filtre edildi. Çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. ¹H-NMR alındı. Fakat alilik hidroperoksit ürününün oluşmadığı gözlemlendi. %20 EtOAc-hekzan ile reaksiyon karışımı elüe edildi. Ürünün %85 verimle *trans*-diol **57** olduğu ¹H-NMR spektrumuyla tespit edildi (**EK-1.11**). **57** bileşiğinin proton ve karbon NMR'ı literatürdeki ile uyumluluk göstermektedir.



Şekil 3.16. *trans*-Diol **57**'yi Asetatlanma Reaksiyonu

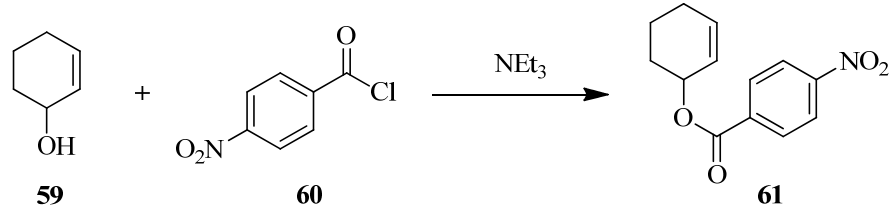
Elde edilen **57** nolu ürünün $^1\text{H-NMR}$ spektrum analizinde *trans* etkileşme sabitini ölçmek için **57**'ye bir sonraki aşamada piridin-asetik anhidrit ile asetatlama reaksiyonu yapıldı. Elde edilen **58** nolu asetatlama ürününün proton ve karbon NMR'ı literatürdeki ile uyumluluk göstermektedir.

3.8. 3-Hidroperoksi-1-sikloheksen'in (**56**) İndirgenmesi



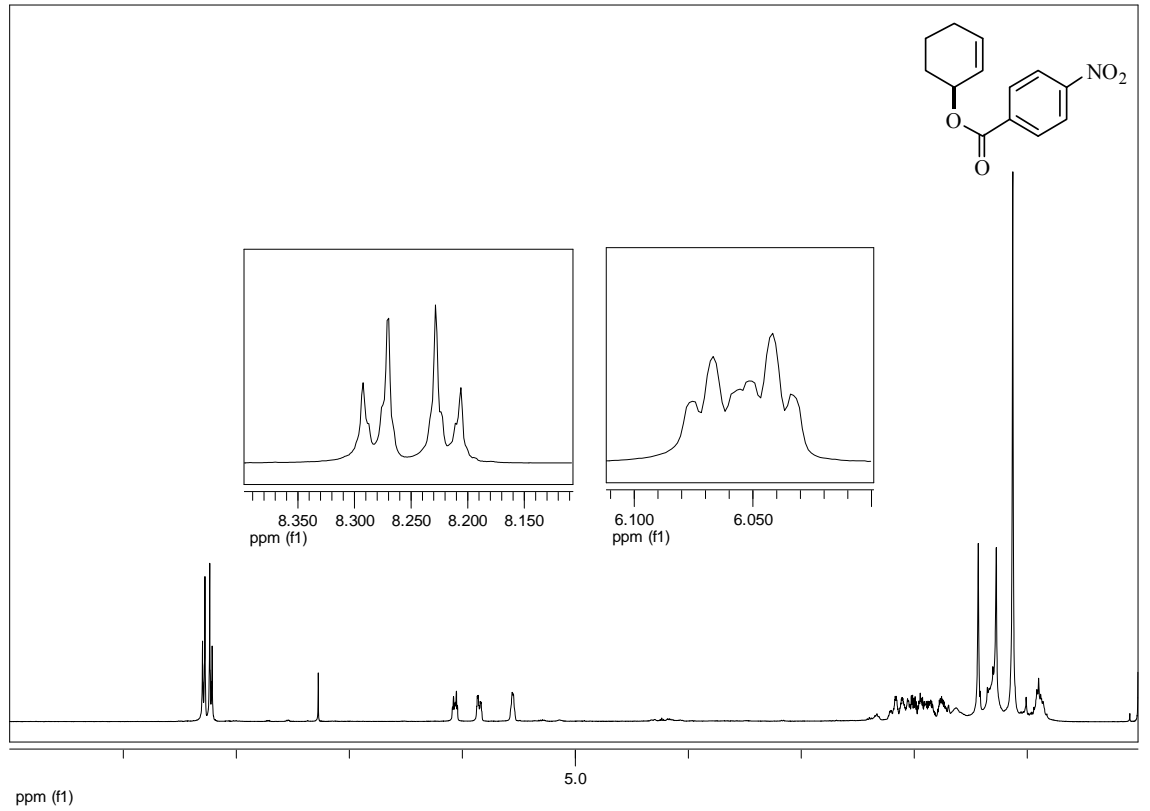
Şekil 3.17. Alilik Hidroperoksit **56**'nın İndirgenmesi

Elde edilen **56** nolu ürünü UV aktif hale getirip HPLC analizi yapmak için alilik hidroperoksit ürünü **56**'dan **61** nolu ürün sentezlendi. Bunun için alilik hidroperoksit **56** öncelikle alilik alkol **59**'a indirgeni. Bu indirgeme reaksiyonu için **56** nolu bileşik dimetilsülfürde 0°C 'de çözüldü. Üzerine katalitik miktarda titanyum tetraizopropoksit ((Ti(O-i-Pr)₄) ilave edildi. 1 saat sonra oda sıcaklığına alınan reaksiyon 5 saat karıştırıldı. Ardından ham ürün %20 EtOAc-hekzan çözücü karışımıyla silika jel kolonda saflaştırıldı. Alilik alkol ürünü **59** %80 verimle sentezlendi.



Şekil 3.18. Alil Alkol **59**'un Benzoilklorür **60** ile Reaksiyonu

Sentezlenen **59** nolu ürün saflaştırıldıktan sonra oda sıcaklığında önce üzerine 5 damla NEt_3 verildi. 15 dk sonra reaksiyon karışımına 1ekv *p*-nitro benzoil klorür ilavesi yapıldı. Belirli aralıklarla $^1\text{H-NMR}$ takibi yapılan reaksiyon yaklaşık 12 saat sürdü. Ardından reaksiyon karışımı %3 EtOAc-hekzan'da kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. %67 verimle **61** nolu ürün sentezlendi ve $^1\text{H-NMR}$ analizi yapıldı (**Ek-1.12**). Ayrıca 61 nolu ürünün HPLC analizi de yapıldı. Fakat ürünün rasem olduğu gözlemlendi.



61 nolu bileşimin proton NMR'ına baktığımızda $-\text{NO}_2$ grubunun bağlı olduğu aromatik halkadaki protonlar AB sistemi vermektedir ve AB sisteminin A kısmı 8.28 ppm'de dublet (d, 2H, $J_{AB} = 8.9$ Hz) şeklinde rezonans olurken AB sisteminin B kısmı 8.22 ppm'de (d, 2H, $J = 8.9\text{Hz}$) şeklinde rezonans olmuştur. Olefinik protonlardan bir tanesi 6.05 ppm'de dubletin tripleti (m, 1H, $J=3.3$ Hz, $J=8.8$ Hz) olarak rezonans olurken diğer proton 5.84 ppm'de multipler (m, 1H) olarak rezonans olmuştur. Alilik konumdaki oksijen atomunun bağlı olduğu karbona bağlı proton ise 5.54 ppm'de multipler (m, 1H) ve halkadaki hidrokarbon grubu da 2.20-1.68 ppm'de multipler (m, 6H) olarak rezonans olmuştur. Karbon NMR'ında gözlenen 11 sinyal yapıyı doğrulamaktadır. Ayrıca bileşimin IR spektrumu yapıyla uyum içerisindedir (**Ek-1.13**).

4. ARAŖTIRMA BULGULARI

4.1. Saflaştırma

Deneylerde kullanılan bütün üzücü ve kimyasal maddelerin saflaştırma işlemleri literatürde açıklanan Şekilde yapıldı (Perin 1966).

4.2. Kromotografik Ayırmalar

4.2.1. Kolon kromotografisi

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

4.2.2. İnce tabaka kromotografisi

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

4.3. Spektrumlar

4.3.1. ¹H-NMR spektrumları

¹H NMR Varian 400 MHz Spektrometre

¹H NMR Bruker 400 MHz Spektrometre

4.3.2. ¹³C-NMR spektrumları

¹³C NMR Varian 100 MHz Spektrometre

4.3.3. IR spektrumu

Mattson 1000 FTIR Spektrometre

4.3.4. Polarimetre

ADP220 Bs Polarimeter

4.3.5. HPLC

Chiral Lyser

Spectrasystem SN4000

Spectrasystem UV1000

Spectrasystem P1000

Spectrasystem SCM1000

Daicel HPLC Column OD-H

4.4. Deneyler

4.4.1. (R)-N-2'-amino-1,1'-binaftil-2-asetamit'in (47) sentezi

1.00 g (3.52 mmol) (R)-(+)-1,1'-binaftil-2,2'-diamin (**46**) 100 mL'lik dibi yuvarlak balona alınarak 30 mL CH₂Cl₂'de çözüldü. Üzerine 0.29 g (0.8 ekv, 0.27 mL)

asetikanhidrit ve 0.21 g (1 ekv, 0.2 mL) asetik asit ilave edildi. Manyetik karıştırıcı ile karıştırılan balon tuz-buz banyosuna yerleştirildi. 1 saat sonra belirli aralıklarla TLC takibi yapılan reaksiyon 5 saat sonra durduruldu. Daha sonra içerisine gaz çıkışı bitinceye kadar NaHCO₃ ilave edildi. Ham ürün CH₂Cl₂ (2x30) ile ekstrakte edildi. Organik faz Na₂SO₄ ile kurutulduktan sonra çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Ham ürünün ¹H-NMR spektrum analizi yapıldı. Oluşan ürün karışımı CH₂Cl₂:Hekzan (10:1) karışımında kristallendirilerek saflaştırıldı. Saflaştırılan **47** ve **48** nolu bileşiklere tekrar ¹H-NMR spektrum analizi yapıldı. %75 verimle (*R*)-*N*-2'-amino-1,1'-binaftil-2-asetamit (**47**) ve %25 verimle (*R*)-*N,N'*-1,1'-binaftil-2,2'-diasetamit (**48**) bileşikleri elde edildi (¹H-NMR; EK-1.1) (IR; EK-1.2).

(*R*)-*N*-2'-amino-1,1'-binaftil-2-asetamit (**47**) için;

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ 8.58 (d, 2H, *J* = 9.0 Hz), 8.03-7.81 (m, 4H), 7.42-6.91 (m, 8H), 1.85 (s, 3H)

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ 170.6, 144.7, 137.2, 135.6, 134.4, 133.4, 132.3, 131.2, 130.2, 129.3, 129.1, 128.8, 127.6, 127.4, 127.2, 127.1, 125.6, 124.7, 123.0, 120.0, 112.5, 26.5.

IR (KBr, cm⁻¹) = 3400, 1675, 1595, 1500, 1445, 1270, 1040, 965, 670.

E.N = 226-227⁰C

(*R*)-*N,N'*-1,1'-binaftil-2,2'-diasetamit (**48**) için;

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ 1.82 (s, 3H), 7.00-7.50 (m, 6H), 7.92-8.06 (m, 4H), 8.32 (d, 2H, *J* = 9.1 Hz).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ 25.8, 124.3, 124.8, 127.3, 127.6, 129.1, 130.3, 131.7, 133.5, 134.5, 136.9, 171.3.

IR (KBr, cm⁻¹): = 3265, 3054, 1664, 1599, 1526, 1502, 1427, 1369, 1276, 1013, 817.

E.N= 217-219⁰C

4.4.2. (*R*)-*N,N'*-1,1'-binaftil-2,2'-diasetamit'in (48) hidroliz reaksiyonu

0.50 g (1.36 mmol) kiral diasetat **48** 100 mL'lik dibi yuvarlak bir balona alındı. Manyetik karıştırıcı ile karıştırılan çözeltiliye 25 mL etanol ve 6 mL 4N HCl ilave edildi. Çözelti 100⁰C'de 12 saat reflüks edildi. Reaksiyon durdurularak 2N NaOH ile pH (pH≥7) ayarlandıktan sonra CH₂Cl₂ ile ekstrakte edildi. Organik faz Na₂SO₄ üzerinden kurutulduktan sonra çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Ham maddenin ¹H-NMR spektrum analizi yapıldı. Ardından ham ürün aseton:hekzan (15:1) karışımında kristallendirilerek saflaştırıldı. %95 verimle (*R*)-2,2'-diamino-1,1'-binaftil (DABN) (**46**) bileşiği elde edildi (**EK-1.3**).

Oluşan **46** nolu ürünün ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları literatür ile uyum içerisindedir.

4.4.3. (*R*)-*N*-2'-iyodo-1,1'-binaftil-2-asetamit'in (42) sentezi

1.00 g (2.29 mmol) kiral binaftil monoamin monoasetat **47** 100 mL'lik dibi yuvarlak bir balona alındı ve yaklaşık 20 mL CH₂Cl₂'de çözüldü. Balon tuz-buz banyosuna yerleştirilerek 1.41 mL HCl 3 mL suda seyreltilerek içerisine verildi. Daha sonra karışıma 1 gr buz parçası atıldı. 0.23 g (3.30 mmol) NaNO₂ 3 mL suda çözünerek azot gazı ile degaze edildikten sonra karışıma ilave edildi. 15 dk beklendikten sonra 1.69 g (32 mmol) KI 3 mL suda çözülerek azot gazı ile degaze edildikten sonra karışıma yavaş

bir şekilde ilave edildi. Reaksiyon karışımı bir gece boyunca karıştırılmaya bırakıldı. Daha sonra %10'luk NaOH çözeltisi ile ekstrakte edilip ardından tekrar %5'lik sodyum bisülfid çözeltisi ile ekstrakte edildi. Organik faz Na₂SO₄ üzerinden kurutulduktan sonra çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Ham ürünün ¹H-NMR spektrum analizi yapıldı. Ardından ham ürün %20 EtOAc-hekzan ile silika jel kolonda saflaştırıldı. Ayrıca yapıda iyot atomunun varlığı kütle spektrumuyla belirlendi. %78 verimle 1.05 g **42** nolu bileşik elde edildi. Bu bileşiğin polarimetrede çevirme açısı [α]_D²⁵ = -51.2 (*c* 1, CHCl₃) olarak belirlendi (**EK-1.4**). Ayrıca **42**'nin IR spektrumu yapıyla uyum içindedir (**EK-1.5**).

(*R*)-*N*-2'-iodo-1,1'-binaftil-2-asetamid (**42**) bileşiği için;

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.56 (d, *J* = 8.9Hz, 1H), 8.11 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 8.04 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H), 7.93 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.75 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 7.53 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.42 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H), 7.27 (m, 2H), 7.14 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 6.91 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 6.64 (s, 1H), 1.85 (s, 3H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 168.6, 138.1, 136.1, 133.7, 133.3, 132.1, 131.2, 130.6, 129.7, 128.8, 128.6, 128.4, 128.15, 128.11, 127.3, 127.1, 126.7, 125.3, 121.1, 100.88, 100.85, 24.9.

E.N= 135-137⁰C

IR (KBr, cm⁻¹): 3411, 3299, 3055, 2924, 2862, 1673, 1619, 1597, 1498, 1454, 1424, 1366, 1335, 1276, 1253, 1230, 1102, 1057, 1009.

Elementel Analiz: C₂₂H₁₆INO

Hesaplanan: C: 60.43, H: 3.69, N: 3.20; Bulunan: C: 60.46, H: 3.74, N: 3.25.

4.4.4. (R)-N-2'-fenil-1,1'-binaftil-2-asetamit'in (51) sentezi

0.80 g (R)-N-2'-iyodo-1,1'-binaftil-2-asetamit (**42**) bileşigi termoliz tüpüne alındı.  zerine Pd(OAc)₂ (0.1 ekv; 41.07 mg), K₂CO₃ (24 ekv; 6.07 g) ve iyot benzen (1 ekv; 37.24 mg) ileve edildikten sonra bu karışım 15 mL etil metil ketonda üzüldü. Reaksiyon karışımı manyetik karıştırıcı üzerinde 120⁰C'de 12 saat boyunca karıştırıldı. Ardından bu karışım CH₂Cl₂'de filtre edildi. S z nt  CH₂Cl₂ (3x10) ile ekstrakte edilip Na₂SO₄ de kurutulduktan sonra üzücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Daha sonra ham  r n %20 EtOAc-hekzan karışımında silika jel kolonda saflaştırıldı ve ¹H-NMR spektrum analizi sonucu monoasetamit binaftil **52** elde edildi.

4.4.5. N-1,1'-binaftil-2-asetamit'in (52) hidrolizi

0.67 g N-1,1'-binaftil-2-asetamit (**52**) 100 mL'lik dibi yuvarlak bir balona alınarak 25 mL etanolde üzüldü.  zerine 4N HCl (6 mL) ilave edildikten sonra 100⁰C'de bir gece boyunca reflüks edildi. Ardından reaksiyon durdurularak üzücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımının pH'ı ayarlandı. Bunun için 2N NaOH  zeltisi hazırlanıp pH≥7 olana kadar reaksiyon karışımının üzerine damlatıldı. Bu işlem bittikten sonra reaksiyon karışımı CH₂Cl₂'de ekstrakte edildi. Organik faz Na₂SO₄'de kurutulduktan sonra üzücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Bu hidroliz reaksiyonuna ¹H-NMR spektrum analizi yapıldı. şonu ta hidroliz işleminin gerçekleştiği ¹H-NMR spektrumunun analizi sonucu anlaşıldı ve monoamin binaftil **53** sentezlendi (**EK-1.6**).

Bu deneme reaksiyonları sonucu fenil grubunun binaftil bileşindeki 2' konumuna bağlı olup olmadığı ¹H-NMR spektrumlarıyla anlaşılmadığı için ve saflaştırma işlemleri başarısız olduğu için halen bilinmemektedir.

4.4.6. 1,1'-Binaftil-2-amin'e (53) iyot takılması

0.50 g 1,1'-binaftil-2-amin (**53**) 100 mL'lik dibi yuvarlak bir balona alındı ve yaklaşık 20 mL CH₂Cl₂'de çözüldü. Balon tuz-buz banyosuna yerleştirilerek 1.41 mL HCl 3 mL suda seyreltilerek içerisine verildi. Daha sonra karışıma 1 gr buz parçası atıldı. 0.23 g (3.30 mmol) NaNO₂ 3 mL suda çözünerek azot gazı ile degaze edildikten sonra karışıma ilave edildi. 15 dk beklendikten sonra 1.69 g (32 mmol) KI 3 mL suda çözülerek azot gazı ile degaze edildikten sonra karışıma yavaşça ilave edildi. Reaksiyon karışımı bir gece boyunca karıştırılmaya bırakıldı. Daha sonra %10'luk NaOH çözeltisi ile ekstrakte edilip ardından tekrar %5'lik sodyum bisülfid çözeltisi ile ekstrakte edildi. Organik faz Na₂SO₄ üzerinden kurutulduktan sonra çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Ham ürünün ¹H-NMR spektrum analizi yapıldı. Ardından ham ürün %20 EtOAc-hekzan ile silika jel kolonda saflaştırıldı. %65 verimle 2-iyodo-1,1'-binaftil (**54**) sentezlendi (**EK-1.7**).

¹H -NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ 8.21-7.27 (m, 13H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ 144.9, 143.0, 137.8, 135.8, 134.9, 131.4, 130.5, 130.3, 130.1, 130.0, 129.4, 129.0, 128.7, 128.5, 128.4, 128.2, 127.8, 127.7, 127.5.

4.4.7. (R)-2,2'-Diyodo-1,1'-binaftil'in (44) sentezi

0.50 g (3.52 mmol) (R)-(+)-(DABN) (**46**) 100 mL'lik dibi yuvarlak bir balona alındı ve yaklaşık 20 mL CH₂Cl₂'de çözüldü. Balon tuz-buz banyosuna yerleştirilerek 1.41 mL HCl 3 mL suda seyreltilerek içerisine verildi. Daha sonra karışıma 1 g buz parçası atıldı. 0.24 g (3.52 mmol) NaNO₂ 3 mL suda çözünerek azot gazı ile degaze edildikten sonra karışıma ilave edildi. 15 dk beklendikten sonra 0.58 g (3.52 mmol) KI 3 mL suda çözülerek azot gazı ile degaze edildikten sonra karışıma yavaş bir şekilde ilave edildi. Reaksiyon karışımı bir gece boyunca karıştırılmaya bırakıldı. Daha sonra %10'luk

NaOH çözeltisi ile ekstrakte edilip ardından tekrar %5'lik sodyum bisülfite çözeltisi ile ekstrakte edildi. Organik faz Na_2SO_4 üzerinden kurutulduktan sonra çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Ham ürünün $^1\text{H-NMR}$ spektrum analizi yapıldı. Ardından ham ürün %15 EtOAc-hekzan ile silika jel kolonda saflaştırıldı. Ayrıca diiyotun varlığı kütle spektrumuyla belirlendi. %90 verimle 0.80 g diiyot binaftil **44** sentezlendi. Bu bileşiğin polarimetrede çevirme açısı $[\alpha]_D^{25} = -24$ (c 1, CHCl_3) olarak belirlendi ($^1\text{H-NMR}$; **EK-1.8**) (IR; **EK-1.9**).

(*R*)-2,2'-diiodo-1,1'-binaftil (**44**) bileşiği için;

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 8.06 (d, $J = 8.7$ Hz, AB sisteminin A kısmı, 2H), 7.93 (d, 1H, $J = 8.2$ Hz), 7.72 (d, 1H, $J = 8.7$ Hz, AB sisteminin B kısmı, 2H), 7.51 (m, 2H), 7.29 (m, 1H), 7.09 (d, 1H, $J=8.5$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ 145.0, 135.9, 133.2, 129.9, 128.4, 127.5, 126.79, 126.80, 99.9.

IR (KBr, cm^{-1}): 3675, 3052, 2918, 2851, 1751, 1616, 1576, 1558, 1499, 1415, 1342, 1304, 1255, 1132, 1110, 1098, 1047.

4.4.8. (*R*)-*N*-2'-iodo-1,1'-binaftil-2-asetamit (**42**) ile siklohekzenin (**55**) alilik oksidasyonu

0.05 g (0.12 mmol) (*R*)-*N*-2'-iodo-1,1'-binaftil-2-asetamit (**42**) oksidantı 50 mL'lik dibi yuvarlak bir balona alınarak yaklaşık 15 mL asetonitrilde çözüldü. Üzerine 1.02 g (6.70 mmol) karoat (KHSO_5) verildi. Reaksiyon oda sıcaklığında moleküler oksijen varlığında 1 saat karıştırıldı. Ardından reaksiyon karışımına 0.50 g (6.09 mmol) siklohekzen (**55**) ilave edildi. Reaksiyon düzenli aralıklarla $^1\text{H-NMR}$ ile takip edildi ve reaksiyon 24 saat sonra durduruldu. Ardından reaksiyon karışımı filtre edildi ve sıvı

kısımdaki çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Ham ürün %20 EtOAc-hekzandan silikjel kolonda saflaştırıldı. %72 verimle alilik hidroperoksit (**57**) ürünü elde edildi. Elde edilen ürünün polarimetrede çevirme açısı $[\alpha]_D^{25} = -41.6$ (c 1, CHCl_3) olarak belirlendi. Aynı zamanda **42** nolu oksidant da kolon kromatografisi yardımıyla saflaştırıldı (**EK-1.10**).

56 nolu ürünün $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları literatür ile uyum içerisindedir.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7.96 (1H), 6.03 (1H), 5.75 (1H), 4.50 (1H), 1.22-2.14 (6H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , ppm): δ =135.3, 126.1, 80.4, 28.4, 27.3, 20.4.

IR (KBr, cm^{-1}): 3385, 2925, 2854, 1730, 1462, 1275

4.4.9. (*R*)-2,2'-Diiyodo-1,1'-binaftil (**44**) ile siklohekzenin (**55**) alilik oksidasyonu

50 mg (0.03 ekv) kiral diiyotbinaftil (**44**) bileşiği 50 mL'lik dibi yuvarlak bir balona alındı. Yaklaşık 12 mL $\text{CH}_3\text{CN-H}_2\text{O}$ (2:1) karışımında çözüldü. Üzerine 0.61 g (4.02 mmol) KHSO_5 ilave edildi. Reaksiyon karışımı moleküler oksijen varlığında yaklaşık olarak 1 saat karıştırıldı. Ardından reaksiyon karışımına 0.30 g (3.65 mmol) siklohekzen (**55**) ilave edildi. Reaksiyon 11 saat sonra durdurularak filtre edildi. Çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Ham ürün %10 EtOAc-hekzanda silika jel kolonda saflaştırıldı. %71 verimle alilik hidroperoksit (**56**) sentezlendi.

4.4.10. (*R*)-*N*-2'-iodo-1,1'-binaftil-2-asetamit ve KHSO_5 ile *trans*-diol Eldesi

50 mg (0.115 mmol) (*R*)-*N*-2'-iodo-1,1'-binaftil-2-asetamit oksidantı (**42**), 15 mL $\text{CH}_3\text{CN-H}_2\text{O}$ (2:1) çözücü karışımında oda sıcaklığında çözüldü. Üzerine 1.02g (6.70

mmol) karoat ilave edildi. Reaksiyon karışımı moleküler oksijen varlığında 1 gece karıştırıldı. Ardında üzerine 0.50 g (6.09 mmol) siklohekzen ilave edildi. 12 saat sonra reaksiyon durduruldu ve filtre edildi. Çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Ham ürün %20 EtOAc-heksan karışımı ile silikajel kolonda saflaştırıldı. Ürünün %85 verimle *trans*-diol (**57**) olduğu $^1\text{H-NMR}$ spektrum analizi ile tespit edildi (**EK-1.11**).

57 nolu ürünün $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları literatür ile uyum içerisindedir.

4.4.11. *trans*-Diol **57**'yi asetatlanma reaksiyonu

0.50 g (4.31 mmol) diol bileşiği **57** 100 mL'lik dibi yuvarlak bir balona alınarak -5°C / 10°C 'de üzerine 15 mL piridin ilave edildi. Ardından reaksiyon karışımına 0.48 g (4.74 mmol) asetik anhidrit ilave edildi. Yaklaşık 6 saat sonra reaksiyon durdurularak EtOAc (3x15) ile ekstrakte edildi. Organik faz üç kez karbonatlı su (3x10) ile yıkandı. Bu işlemlerden sonra organik faz Na_2SO_4 'de kurutularak çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Ham ürün %88 verimle sentezlendi ve $^1\text{H-NMR}$ spektrum analizi yapıldı.

57 nolu diol bileşiğinin asetatlanması sonucu oluşan ürünün $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları literatür ile uyum içerisindedir.

4.4.12. 3-Hidroperoksisiklohekzen'nin (**56**) indirgenmesi

0.10 g (0.88 mmol) alilik hidroperoksit **56**, 100 mL'lik dibi yuvarlak bir balona alınarak 30 mL CH_2Cl_2 'de çözüldü. Üzerine 0°C 'de 0.06 g (0.88 mmol) dimetilsülfür ilave edildi. Ardından reaksiyon karışımına katalitik miktarda $\text{Ti}(\text{O-i-Pr})_4$ ilave edildi. 1 saat karıştırıldıktan sonra reaksiyon karışımının sıcaklığı oda sıcaklığına getirilerek yaklaşık 5 saat daha karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon durdurularak çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Ham ürüne $^1\text{H-NMR}$ spektrum analizi yapıldı. Ardından ham ürün %20 EtOAc-hekzan ile saflaştırıldı. Alilik alkol **59** ürünü %80 verimle sentezlendi.

4.4.13. 2-Siklohekzen-1-ol'ü (59) benzoatlama reaksiyonu

0.10 g (1.02 mmol) 2-siklohekzen-1-ol (59) bileşigi tuz-buz banyosunda 50 mL'lik dibi yuvarlak bir balona alınarak üzerine katalitik miktarda NEt_3 verildi. 15 dk karıştırılan reaksiyon karışımına ardından 0.18 g (1.02 mmol) *p*-nitrobenzoil klorür ilavesi yapıldı. Reaksiyon yaklaşık 12 saat boyunca karıştırıldı. Ham ürüne $^1\text{H-NMR}$ spektrum analizi yapıldı. Ardından reaksiyon karışımı %3 EtOc-hekzanda silika jel kolonda fraksiyonlarına ayrılarak saflaştırıldı ve %67 verimle ilgili benzoatlanmış ürün 61 sentezlendi (EK-1.12). Ayrıca 61'in IR spektrumu yapıyla uyum içindedir (EK-1.13).

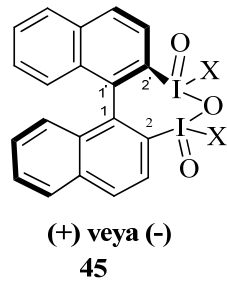
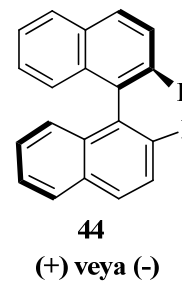
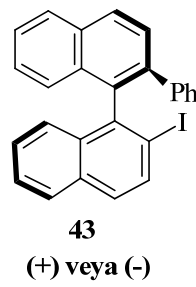
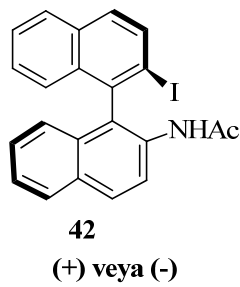
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 8.28 (d, AB sisteminin A kısmı, $J = 8.9$ Hz, 2H) , 8.22 (d, AB sisteminin B kısmı, $J = 8.9$ Hz, 2H) , 6.05 (m, $J = 3.3$ Hz, $J = 8.8$ Hz, 1H), 5.84 (m, 1H), 5.54 (m, 1H), 2.20-1.68 (m, 6H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ 164.3, 150.5, 136.2, 133.7, 130.7, 125, 123.5, 69.9, 38.2, 31.2, 28.3.

IR (KBr, cm^{-1}): 3680, 3422, 3109, 3030, 2928, 2868, 1941, 1809, 1721, 1650, 1607, 1528, 1465, 1346, 1322, 1272, 1164, 1116, 1103, 1050,1014,

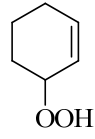
5. SONUÇ ve TARTIŞMA

Kiral hipervalent iyot bileşiklerinin organik sentezlerde metal katalizörlerinin yerine kullanılması özellikle tercih edilen durumdur. Son zamanlarda kiral hipervalent iyot bileşikleriyle çeşitli asimetrik reaksiyonlar yapılmıştır.

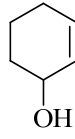


X= -OH (**45a**), OAc (**45b**)

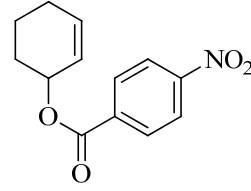
Bu tez kapsamında binaftil türevli kiral hipervalent iyot bileşiklerinden **42** ve **44** nolu bileşikler başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Fakat üzerinde birçok denemeler yaptığımız ve sentezlemeyi hedeflediğimiz **45** nolu pentavalent bağlanma yapan binaftil türevli oksidantın sentezinde başarılı olunamamıştır. Bu aşağıda belirtilen sebeplere dayandırılabilir. 2,2' konumlarına bağlı olan hacimli iyot atomlarının arasına yeni bir oksijen atomu bağlanması, iyot atomlarını birbirine yaklaştırmaya zorlar. Bunun sonucunda 1,1' konumundaki C-C sigma bağı dönmeye çalışacak akabinde binaftil molekülündeki fenil grupları da birbirlerine yaklaşacak ve molekülde sterik ve elektronik itmelerden dolayı gerginlik olacaktır. Bu ürünün sentezi üzerine denemelere halen devam edilmektedir.



56



59

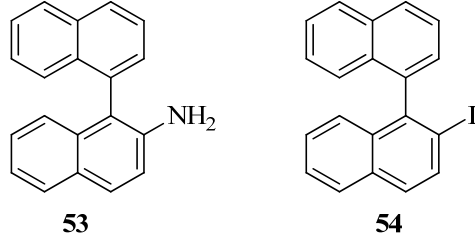


61

Sentezi başarılı bir şekilde gerçekleştirilen **42** ve **44** nolu oksidantlar sikloheksen (**55**)'in alilik oksidasyonunu başarılı bir şekilde gerçekleştirdi. **42** oksidantı kullanılarak elde edilen alilik hidroperoksit (**56**) ürünlerinden bir tanesinin polarimetrede çevirme açışı $[\alpha]_D^{25} = -41.6$ (c 1, CHCl_3) olarak belirlendi. Bu sayede kiral alilik hidroperoksit ürünü sentezlenmiş oldu.

Aynı oksidant (**42**) ile yapılan başka bir denemede ise sikloheksenden sentezlenen alilik hidroperoksit (**56**)'yı UV aktif hale getirip HPLC analizi yapmak için alilik hidroperoksit ürünü **56**'dan **61** nolu ürün sentezlendi. Ardından benzoatlama reaksiyonuyla başarılı bir şekilde **61** nolu ürün elde edildi. Fakat HPLC sonucu ürününün rasem olduğu, asimetric olmadığı gözlemlendi. Sentezlenen alilik hidroperoksit ürünlerinin asimetric sentezi için çalışmalara halen devam edilmektedir.

Alilik hidroperoksit sentezi için yapılan denemeler esnasında reaksiyonlardan bir tanesinde *trans*-diol (**58**)'in oluşması ise şu sebeplere bağlanmaktadır. Reaksiyon ortamına eklenen karoat (KHSO_5) epoksitleme reaksiyonlarında oksijen kaynağı olarak kullanılmaktadır. Muhtemelen reaksiyon ortamına sikloheksen ilavesiyle epoksit oluşmuş ve ortamda da çözücü olarak su olduğundan dolayı epoksit açılarak *trans*-diol ürünü elde edilmiştir.



42 nolu bileşikten **54** nolu bileşiğin sentezine kadarki aşamaların çeşitli spektrum sonuçlarına bakacak olursak yapılan termoliz reaksiyonunda molekülün 2 konumundaki iyot atomunun yüksek sıcaklıkta ve basınçta aynı zamanda reaksiyon şartlarında (kullanılan reaktiflerinde etkisiyle) binaftil halkasından ayrıldığı fakat oraya fenil grubunun bağlanmadığı ilerleyen reaksiyon aşamalarında ve sonuçlarında gözlenmiş aynı zamanda ispatlanmıştır.

KAYNAKLAR

- Akiba K, **1999**. In Chemistry of Hypervalent Compounds, Akiba, K., Ed., VCH Publisher: New York, Chapter 1, pp. 1-8.
- Altermann, S. M., Richardson, R. D., Page, T. K., Schmidt, R. K., Holland, E., Mohammed, U., Paradine, S. M., French, A. N., Richter, C., Bahar, A. M., Witulski, B., Wirth, T., **2008**. Catalytic Enantioselective alpha-Oxysulfonylation of Ketones Mediated by Iodoarenes. *Eur J Org Chem*, (31), 5315-5328.
- Altermann, S. M., Schafer, S., Wirth, T., **2010**. New chiral hypervalent iodine(V) compounds as stoichiometric oxidants. *Tetrahedron*, 66 (31), 5902-5907.
- Atkins, P., **2006**. Inorganic Chemistry. Oxford University Press, 45 p, Italy.
- Boghaei, D. M., Mohebi, S., **2002**. Non-symmetrical tetradentate vanadyl Schiff base complexes derived from 1,2-phenylene diamine and 1,3-naphthalene diamine as catalysts for the oxidation of cyclohexene. *Tetrahedron*, 58 (26), 5357-5366.
- Boppiseti, J. K., Birman, V. B., **2009**. Asymmetric Oxidation of o-Alkylphenols with Chiral 2-(o-Iodoxyphenyl)-oxazolines. *Org Lett*, 11 (6), 1221-1223.
- Celik, M., Alp, C., Coskun, B., Gultekin, M. S., Balci, M., **2006**. Synthesis of diols using the hypervalent iodine(III) reagent, phenyliodine(III) bis(trifluoroacetate). *Tetrahedron Lett*, 47 (22), 3659-3663.
- Frimer A. A., Stephenson L. M., **1985**. Reaction Modes and Products. Chapter 3, p. 67
- Fujita, M., Okuno, S., Lee, H. J., Sugimura, T., Okuyama, T., **2007**. Enantiodifferentiating tetrahydrofurylation of but-3-enyl carboxylates using optically active hypervalent iodine(III) reagents via a 1,3-dioxan-2-yl cation intermediate. *Tetrahedron Lett*, 48 (49), 8691-8694.
- Fujita, M., Ookubo, Y., Sugimura, T., **2009**. Asymmetric cycloetherification based on a chiral auxiliary for 4-acyloxy-1-butene substrates during oxidation with iodosylbenzene via a 1,3-dioxan-2-yl cation. *Tetrahedron Lett*, 50 (12), 1298-1300.
- Guilbault, A. A., Legault, C. Y., **2012**. Drastic Enhancement of Activity in Iodane-Based α -Tosyloxylation of Ketones: Iodine(III) Does the Hypervalent Twist. *ACS Catalysis*, 2 (2), 219-222.
- Hatzigrigoriou, E., Varvoglis, A. and Bakola, M. **1990**. Preparation of [Hydroxy(((+)-10-Camphorsulfonyloxy)iodo) benzene and Its Reactivity toward Carbonyl Compounds. *J. Org. Chem.* 55, 315-318.
- Hoyer, S., Seppelt, K., **2000**. The structure of IF₃. *Angew Chem Int Edit*, 39 (8), 1448-1449.
- Imamoto, T., Koto, H., **1986**. Asymmetric Oxidation of Sulfides to Sulfoxides with Trivalent Iodine Reagents. *Chem Lett*, (6), 967-968.
- Itoh, N., Sakamoto, T., Miyazawa, E., Kikugawa Y., **2002**. *J. Org. Chem.* 67, 7424.
- Jensen, W. B., **2006**. The origin of the term "hypervalent". *J Chem Educ*, 83 (12), 1751-1752.
- Kiprof, P., Zhdankin, V., **2003**. Self-assembly of hypervalent iodine through primary and secondary bonding. *Arkivoc*, 170-178.

- Ladziata, U., Carlson, J. Zhdankin, V. V., **2006**. Synthesis and oxidative reactivity of new chiral hypervalent iodine(V) reagents based on (S)-proline. *Tetrahedron Lett*, *47* (35), 6301-6304.
- Lee, S., **2003**. *MacMillan Group Meeting*.
- Liang, H., Ciufolini, M. A., **2011**. Chiral hypervalent iodine reagents in asymmetric reactions. *Angew Chem Int Ed Engl*, *50* (50), 11849-11851.
- Maurya, M. R., Kumar, A., **2006**. Oxovanadium(IV) based coordination polymers and their catalytic potentials for the oxidation of styrene, cyclohexene and trans-stilbene. *J Mol Catal a-Chem*, *250* (1-2), 190-198.
- Medina, J. C., Gabriunas, N., PaezMozo, E., **1997**. Cyclohexene oxidation with an iron cyclam-type complex encapsulated in Y-zeolite. *J Mol Catal a-Chem*, *115* (2), 233-239.
- Musher, J. I., **1969**. The Chemistry of Hypervalent Molecules. *Angew Chem Int Edit*, *8*, 54
- Muzart, J., **1992**. Chromium-Catalyzed Oxidations in Organic-Synthesis. *Chem Rev*, *92* (1), 113-140.
- Ochiai, M., **2003**. In Hypervalent Iodine Chemistry, Wirth, T., Ed., Springer-Verlag: New York, 29, 5783.
- Ochiai, M., Kitagawa, Y., Takayama, N., Takaoka, Y., Shiro, M., **1999**. *J. Am. Chem. Soc.*, *121*, 9233.
- Perkins, C. W., Martin, J. C., Arduengo, A. J., Lau, W., Alegria, A., Kochi, J. K., **1980**. *J. Am. Chem. Soc.*, *102*, 7753.
- Perin, D. D., Armearego, W. L. F., **1966**. Purification of Laboratory Chemicals. Pergamon Pres Ltd., New York.
- Quideau, S., Lyvinec, G., Marguerit, M., Bathany, K., Ozanne-Beaudenon, A., Buffeteau, T., Cavagnat, D., Chenede, A., **2009**. Asymmetric Hydroxylative Phenol Dearomatization through In Situ Generation of Iodanes from Chiral Iodoarenes and m-CPBA. *Angew Chem Int Edit*, *48* (25), 4605-4609.
- Salavati-Niasari, M., Banitaba, S.H., **2003**. Alumina-supported Mn(II), Co(II), Ni(II) and Cu(II) bis(2-hydroxyanil)acetylacetone complexes as catalysts for the oxidation of cyclohexene with tert-butylhydroperoxide. *J Mol Catal a-Chem*, *201* (1-2), 43-54.
- Salavati-Niasari, M., Farzaneh, F., Ghandi, M., **2002**. Oxidation of cyclohexene with tert-butylhydroperoxide and hydrogen peroxide catalyzed by alumina-supported manganese(II) complexes. *J Mol Catal a-Chem*, *186* (1-2), 101-107.
- Shah, A. U. H. A., Khan, Z. A., Choudhary, N., Loholter, C., Schafer, S., Marie, G. P. L., Farooq, U., Witulski, B., Wirth, T., **2009**. Iodoxolone-Based Hypervalent Iodine Reagents. *Org Lett*, *11* (16), 3578-3581
- Smith, A. B., Konopelski, J. P., **1984**. Total Synthesis of (+)-Quadrone - Assignment of Absolute Stereochemistry. *J Org Chem*, *49* (21), 4094-4095.
- Stang, P. J., Zhdankin, V. V., **1996**. Organic polyvalent iodine compounds. *Chem Rev*, *96* (3), 1123-1178.
- Thottumkara, A. P., Vinod, T.K., **2002**. Synthesis and oxidation reactions of a user- and eco-friendly hypervalent iodine reagent. *Tetrahedron Lett*, *43* (4), 569-572.

- Tohma, H., Maruyama, A., Maeda, A., Maegawa, T., Dohi, T., Shiro, M., Morita, T. and Kita Y., **2002**. Preparation and Reactivity of 1,3,5,7-Tetrakis[4-(diacetoxyiodo)phenyl]adamantane, a Recyclable Hypervalent Iodine (III) Reagent. *Angew. Chem. Int. Ed.*, *43*, 3595-3598.
- Tong, X. L., Xu, J., Miao, H., Yang, G. Y., Ma, H., Zhang, Q.H., **2007**. Highly efficient and metal-free oxidation of olefins by molecular oxygen under mild conditions. *Tetrahedron*, *63* (32), 7634-7639.
- Uyanik, M., Yasui, T. Ishihara, K., **2010**. Chiral hypervalent iodine-catalyzed enantioselective oxidative Kita spirolactonization of 1-naphthol derivatives and one-pot diastereo-selective oxidation to epoxyspirolactones. *Tetrahedron*, *66* (31), 5841-5851.
- Varvoglis, A., **1997**. Hypervalent Iodine in Organic Synthesis. Academic Press, 223 p, London, ENGLAND.
- Wang, L., Lu, W., **2009**. Preparation of Unsymmetrical Biaryls by Pd(II)-Catalyzed Cross-Coupling of Aryl Iodides. *Org Lett*, *11* (5), 1079-1082.
- Wirth, T., and Hirt U. H., **1997**. Chiral hypervalent iodine compounds. *Tetrahedron Asymmetry*. *8*. 23-26.
- Wirth, T., Ochiai, M., Varvoglis, A., Zhdankin, V. V., Koser, G. F., Tohma, H., Kita, Y. **2002**. Topics in Current Chemistry: Hypervalent Iodine Chemistry-Modern Developments in Organic Synthesis. Springer Press, 248 p, Berlin, GERMANY.
- Yao, P. J., **2005**. Hypervalent Iodine in Carbon-Carbon Bond-Forming Reactions, New York, 33-40.
- Yu, J., Cui, J., Hou, X. S., Liu, S. S., Gao, W. C., Jiang, S., Tian, J., Zhang, C., **2011**. Enantioselective α -tosyloxylated of ketones catalyzed by spirobiindane scaffold-based chiral iodoarenes. *Tetrahedron: Asymmetry*, *22* (23), 2039-2055.
- Zhdankin, V. V., Kuposov, A. Y., Netzel, B. C., Yashin, N. V., Rempel B. P., Ferguson M. J. and Tykwinski R. R., **2003**. *Angew. Chem. Int. Ed. Com.*, *42*, 2194-2196.

ÖZGEÇMİŞ

1987 yılında Samsun'un Kavak ilçesine doğdu. İlk öğrenimini Başalan Köyü İlkokulu'nda ve orta öğrenimini Kavak Atatürk Y.İ.B.O'da tamamladı. Lise eğitimini Kocaeli'nin Gebze ilçesinde, Gebze Lisesi'nde bitirdi. 2005 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden 2009 yılında mezun oldu. 2009 yılında Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Organik Kimya bilim dalında yüksek lisans eğitimine başladı. Halen Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü'nde öğrenci olarak çalışmalarına devam etmektedir.