

**YENİ DÜŞÜK MOLEKÜL KÜTLELİ ORGANOJELLEŞTİRİCİLER:
HİDROKSİALKİL *p*-ARİLKARBAMATLARIN SENTEZİ VE
YAPILARININ AYDINLATILMASI**

Koray ALPER

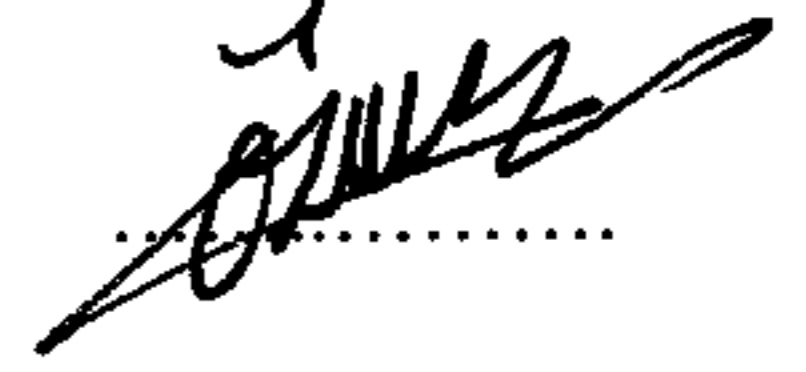
**Karabük Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalında
Yüksek Lisans Tezi
Olarak Hazırlanmıştır**

**KARABÜK
Haziran 2011**

Koray ALPER tarafından hazırlanan “YENİ DÜŞÜK MOLEKÜL KÜTLELİ ORGANOJELLEŞTİRİCİLER: HİDROKSİALKİL *p*-ARİLKARBAMATLARIN SENTEZİ VE YAPILARININ AYDINLATILMASI” başlıklı bu tezin Yüksek Lisans Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Yrd. Doç. Dr. Öznur DEMİR ORDU

Tez Danışmanı, Kimya Anabilim Dalı



Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir. 20/06/2011

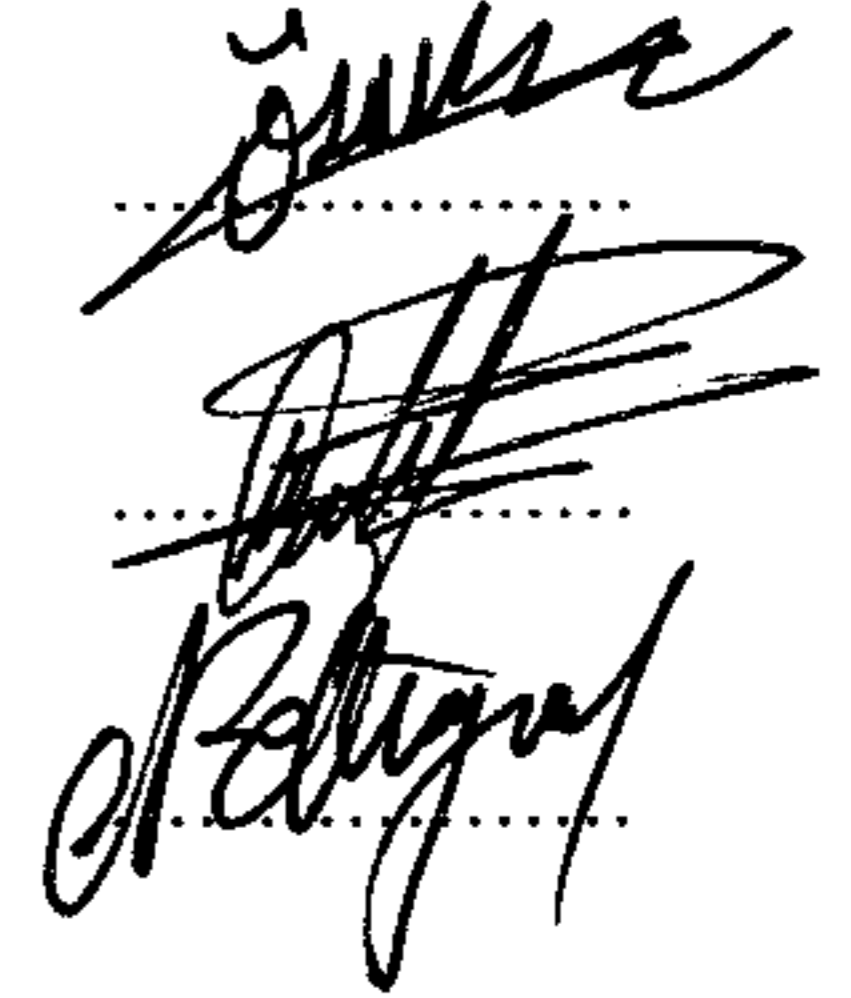
Ünvanı, Adı SOYADI (Kurumu)

İmzası

Başkan: Yrd. Doç. Dr. Öznur DEMİR ORDU (KBÜ)

Üye : Yrd. Doç. Dr. Mustafa ER (KBÜ)

Üye : Yrd. Doç. Dr. Nurettin ELTUĞRAL (KBÜ)

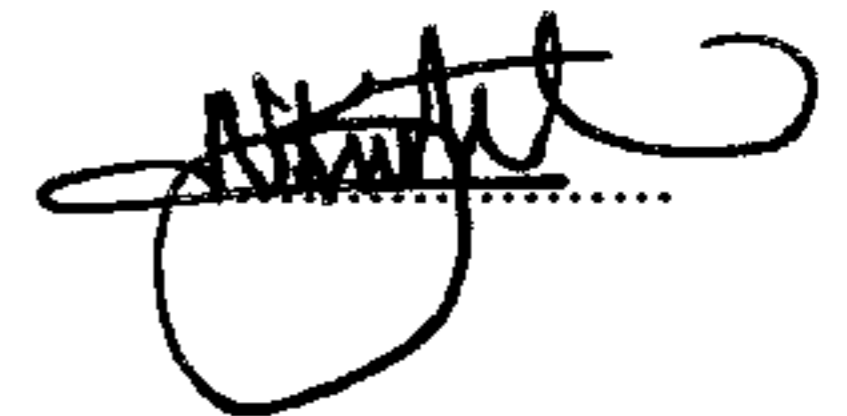


...../...../2011

KBÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu, bu tez ile Yüksek Lisans derecesini onaylamıştır.

Doç. Dr. Nizamettin KAHRAMAN

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”

Koray ALPER

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

YENİ DÜŞÜK MOLEKÜL KÜTLELİ ORGANOJELLEŞTİRİCİLER: HİDROKSİALKİL *p*-ARİLKARBAMATLARIN SENTEZİ VE YAPILARININ AYDINLATILMASI

Koray ALPER

Karabük Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı:

Yrd. Doç. Dr. Öznur DEMİR ORDU

Haziran 2011, 104 sayfa

Birçok düşük molekül kütleli organik bileşiğin (molekül kütlesi ≤ 3000 g/mol) ağırlıkça %5'in altındaki derişimlerde organik çözücülerini jelleştirebildiği görülmüştür. Bu bileşiklere genel olarak organojelleştiriciler denmektedir. Organojelleştiricilerin oluşturdukları jeller nano ölçekli ve lifli yapıdadır. Organik çözücülerini jelleştiren moleküller oluşturdukları jellerin kendine özgü yapıları ve uygulama alanlarının çok geniş olması nedeni ile, son yıllarda ilgi odağı olmuştur. Jelleşme mekanizmasında hidrojen bağı, hidrofobik etkileşim, π - π etkileşimi gibi fiziksel kuvvetlerin rol oynadığı bilinse de jelleşme mekanizması ve organik molekül yapısı-jelleşme ilişkisi konusunda bilinen çok az şey vardır. Yapısal ve süstitüent değişikliklerinin jel özelliği-molekül yapısı arasındaki ilişkinin daha iyi anlaşılmasına ve yeni nano yapıllı lifli yapıların geliştirilmesine önemli katkısı olduğu bilinmektedir.

Bu çalışmada amaç, *p*-aril karbamat temelli organik çözücülerini jelleştirebilen hidroksialkil *p*-arilkarbamatların, yeni düşük molekül kütleli organik bileşikler (organojelleştiriciler) olarak sentezi ve ¹H, ¹³C NMR and IR metodları kullanılarak yapılarının aydınlatılmasıdır. Bu bileşikler hidrojen bağı yapabilecek bir hidroksil ve karbamat grubuna, π - π etkileşimi yapabilecek para sübstüte (metil,etil ve bütül) ve hidrofobik etkileşimi sağlayabilecek hidrofobik gruplara (alkil zincirlerine) sahiptir.

Anahtar Sözcükler : Düşük molekül kütleli organojelleştiriciler, *p*-aril karbamatlar, organojeller, hidroksialkil *p*-arilkarbamatlar, alkenil *p*-arilkarbamatlar.

Bilim Kodu : 201.1.112

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

NEW LOW MOLECULAR WEIGHT ORGANOGELATORS: SYNTHESIS AND STRUCTURE ELUCIDATION OF HYDROXYALKYL *p*-ARYL CARBAMATES

Koray ALPER

Karabük University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Thesis Advisor:

Asst. Prof. Öznur DEMİR ORDU

June 2011, 104 pages

A number of low-molecular weight organic compounds (Molecular weight ≤ 3000) have been found to be organogelators that can gel various organic solvents at relatively small concentrations ($\leq 5\%$ wt). Gel-phase materials constructed from low-molecular weight organic molecules that assemble into fibrillar nanostructures have been particular interest because of their unique properties and potential applications as new soft materials. While it is well-known that physical forces, including hydrogen bonding, hydrophobic interaction and π - π stacking, mediate thermoreversible organogel formation, very little is known about the mechanism of gel formation and influence of gelator structure on gel behavior. It is believed that structural and substituent variations provide a basis for a better understanding of the relation between gel properties and molecular structure, and may lead to develop new nano fibrillar materials.

The aim of the study is the synthesis of a class of carbamate-based hydroxyalkyl *p*-aryl carbamate that can gel various organic solvents and characterization of their structures by ^1H , ^{13}C NMR and IR. The compounds were designed on the basis that they have a urethane unit and hydroxyl group that are capable of forming hydrogen bonds, an aryl moiety substituted by electron donating groups (methy, ethyl and butyl) which might increase the strength of π - π stacking and hydrophobics unit (alkyl chains) that can be involved in hydrophobic interactions.

Key Words : Low molecular weight organogelators, *p*-arylcarbamates, organogels, hydroxyalkyl *p*-arylcarbamates, alkenyl *p*-arylcarbamates.

Science Code : 201.1.112

TEŞEKKÜR

Bu tez çalıőmasının planlanmasında, araőtırılmasında, yürütölmesinde ve oluşumunda yardımlarını benden esirgemeyen; engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, maddi ve manevi her türlü desteği veren sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Öznur DEMİR ORDU'ya sonsuz teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Tezimin son halinin şekillenmesinde emeği geçen, engin bilgilerini benimle paylaşan jüri hocalarım Yrd. Doç. Dr. Mustafa ER ve Yrd. Doç. Dr. Nurettin ELTUĞRAL' a teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Tez çalıőmam sırasında yardımlarını benden esirgemeyen Öğr. Gör. Hakan TAHTACI' ya teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Sevgili aileme, hayatım boyunca bana her türlü desteği sundukları ve her zaman yanımda oldukları için tüm kalbimle teşekkürlerimi bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL.....	ii
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xviii
BÖLÜM 1.	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	12
KURAMSAL TEMELLER	12
2.1. JELLER.....	12
2.1.1. Hidrojeller.....	12
2.1.2. Organojeller	13
2.1.2.1. Polimerik Organojelleştiriciler.....	13
2.1.2.2. Düşük Molekül Kütleli Jelleştiriciler.....	13
2.2. JELLEŞME İÇİN GEREKEN KOŞULLAR	14
2.2.1. Moleküller Arası Çekim Kuvvetleri (Kovalent Olmayan Etkiler)	14
2.2.1.1. Hidrojen Bağı.....	14
2.2.1.2 Van der Waals Kuvvetleri.....	15
2.2.1.3. π - π Etkileşimi.....	16
2.3. JELLEŞME	17
BÖLÜM 3.	18
ORGANİK SENTEZ	18

3.1. GENEL SENTEZ ŞEMASI	18
3.2. <i>p</i> -ARİL İZOSİYONAT SENTEZİ (A1-A3)	19
3.2.1. Genel Sentez Yöntemi	19
3.2.1.1. <i>p</i> -tolil izosiyonat Sentezi	19
3.2.1.2. <i>p</i> -etilfenil izosiyonat Sentezi	20
3.2.1.3. <i>p</i> -bütilfenil izosiyonat Sentezi	20
3.3. ALKENİL <i>p</i> -ARİLKARBAMATLARIN SENTEZİ (B1-B12)	20
3.3.1. Genel Sentez Yöntemi	20
3.3.1.1. Alil <i>p</i> -tolilkarbamat Sentezi (B1)	24
3.3.1.2. 3-bütenil <i>p</i> -tolilkarbamat Sentezi (B2)	243
3.3.1.3. 4-pentenil <i>p</i> -tolilkarbamat Sentezi (B3)	24
3.3.1.4. 5-hekzenil <i>p</i> -tolilkarbamat Sentezi (B4)	25
3.3.1.5. Alil <i>p</i> -etilfenilkarbamat Sentezi (B5)	26
3.3.1.6. 3-bütenil <i>p</i> -etilfenilkarbamat Sentezi (B6)	27
3.3.1.7. 4-pentenil <i>p</i> -etilfenilkarbamat Sentezi (B7)	28
3.3.1.8. 5-hekzenil <i>p</i> -etilfenilkarbamat Sentezi (B8)	29
3.3.1.9. Alil <i>p</i> -bütilfenilkarbamat Sentezi (B9)	30
3.3.1.10. 3-bütenil <i>p</i> -bütilfenilkarbamat Sentezi (B10)	31
3.3.1.11. 4-pentenil <i>p</i> -bütilfenilkarbamat Sentezi (B11)	32
3.3.1.12. 5-hekzenil <i>p</i> -bütilfenilkarbamat Sentezi (B12)	33
3.4. HİDROKSİALKİL <i>p</i> -ARİLKARBAMATLARIN SENTEZİ (C1-C12)	34
3.4.1. Genel Sentez Yöntemi	34
3.4.1.1. 3-hidroksipropil <i>p</i> -tolilkarbamat Sentezi (C1)	35
3.4.1.2. 4-hidroksibütil <i>p</i> -tolilkarbamat Sentezi (C2)	37
3.4.1.3. 5-hidroksipentil <i>p</i> -tolilkarbamat Sentezi (C3)	38
3.4.1.4. 6-hidroksihekzil <i>p</i> -tolilkarbamat Sentezi (C4)	39
3.4.1.5. 3-hidroksipropil <i>p</i> -etilfenilkarbamat Sentezi (C5)	41
3.4.1.6. 4-hidroksibütil <i>p</i> -etilfenilkarbamat Sentezi (C6)	42
3.4.1.7. 5-hidroksipentil <i>p</i> -etilfenilkarbamat Sentezi (C7)	44
3.4.1.8. 6-hidroksihekzil <i>p</i> -etilfenilkarbamat Sentezi (C8)	46
3.4.1.9. 3-hidroksipropil <i>p</i> -bütilfenilkarbamat Sentezi (C9)	47
3.4.1.10. 4-hidroksibütil <i>p</i> -bütilfenilkarbamat Sentezi (C10)	48

	<u>Sayfa</u>
3.4.1.11. 5-hidroksipentil <i>p</i> -bütilfenilkarbamat Sentezi (C11).....	50
3.4.1.12. 6-hidroksiheksil <i>p</i> -bütilfenilkarbamat Sentezi (C12)	51
BÖLÜM 4.	53
DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	53
4.1. ALKENİL <i>p</i> -ARİLKARBAMATLARIN (B1-B12) ELDE EDİLMESİ.....	53
4.2. ALKENİL <i>p</i> -ARİLKARBAMATLARIN (B1-B12) ¹ H NMR SPEKTRUMLARININ YORUMLANMASI.....	56
4.3. HİDROKSİALKİL <i>p</i> -ARİLKARBAMATLARIN (C1-C12) ELDE EDİLMESİ	74
4.4. HİDROKSİALKİL <i>p</i> -ARİLKARBAMATLARIN (C1-C12) ¹ H NMR SPEKTRUMLARININ YORUMLANMASI.....	77
4.5. HİDROKSİALKİL <i>p</i> -ARİLKARBAMATLARIN (C1-C12) ¹³ C NMR SPEKTRUMLARININ YORUMLANMASI.....	90
BÖLÜM 5.	100
SONUÇLAR VE YORUM.....	100
KAYNAKLAR	101
ÖZGEÇMİŞ	106

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1.	CAB molekülünün yapısı.	2
Şekil 1.2.	Sorbitan Monostearit Molekülünün Yapısı.	2
Şekil 1.3.	Kiral yapıya sahip molekül.	3
Şekil 1.4.	Sentezlenen molekülün genel yapısı.	3
Şekil 1.5.	Trehalüz tabanlı organojelleştiricilerin genel yapısı.	4
Şekil 1.6.	2-amit molekülü ve toluende oluşan jelin SEM görüntüsü.	5
Şekil 1.7.	<i>L</i> -alanin tabanlı jelleştirici molekülün jel yapısının moleküler modeli (gri, pembe, kırmızı ve mavi renkler sırası ile karbon, hidrojen, oksijen ve azot atomlarıdır).	6
Şekil 1.8.	Organojel oluşum mekanizması (Hidrojen Bağı O-H----O=C arasında görülmektedir).	7
Şekil 1.9.	Bir jelin oluşum aşamaları (a: ısıtmadan sonra çözelti b: soğudukça oluşan bulutlanma c: jel yapısı).	7
Şekil 1.10.	Jelin moleküler yapısı.	9
Şekil 1.11.	Sentezledikleri moleküllerin genel yapısı.	10
Şekil 1.12.	THF (c) ve dioksan (d) içerisinde oluşan jellerin SEM görüntüleri.	10
Şekil 1.13.	Sentezlenen maddelerin genel yapısı.	11
Şekil 2.1.	Moleküler arası bağların gösterimi.	16
Şekil 2.2.	Düşük molekül kütleli organojelleştiricilerin jelleşme aşamaları.	17
Şekil 2.3.	Jelleşme aşamaları ve jelleşme kontrolü.	17
Şekil 3.1.	Genel sentez şeması.	18
Şekil 3.2.	N-aril izosiyanat sentez şeması ve sentezlenen maddeler.	19
Şekil 3.3.	Alkenil <i>p</i> -arilkarbammatların sentez şeması.	21
Şekil 3.4.	B1 bileşiğine ait 400 MHz ¹ H NMR spektrumu (çözücü= CDCl ₃).	22
Şekil 3.5.	B2 bileşiğine ait 400 MHz ¹ H NMR spektrumu (çözücü= CDCl ₃).	23
Şekil 3.6.	B3 bileşiğine ait 400 MHz ¹ H NMR spektrumu (çözücü= CDCl ₃).	24
Şekil 3.7.	B4 bileşiğine ait 400 MHz ¹ H NMR spektrumu (çözücü= CDCl ₃).	25
Şekil 3.8.	B5 bileşiğine ait 300 MHz ¹ H NMR spektrumu (çözücü= CDCl ₃).	26
Şekil 3.9.	B6 bileşiğine ait 400 MHz ¹ H NMR spektrumu (çözücü= CDCl ₃).	27
Şekil 3.10.	B7 bileşiğine ait 400 MHz ¹ H NMR spektrumu (çözücü= CDCl ₃).	28

Şekil 3.11. B8 bileşiğine ait 400 MHz ¹ H NMR spektrumu (çözücü= CDCl ₃).....	29
Şekil 3.12. B9 bileşiğine ait 300 MHz ¹ H NMR spektrumu (çözücü= CDCl ₃).....	30
Şekil 3.13. B10 bileşiğine ait 400 MHz ¹ H NMR spektrumu (çözücü= CDCl ₃).....	31
Şekil 3.14. B11 bileşiğine ait 400 MHz ¹ H NMR spektrumu (çözücü= CDCl ₃).	32
Şekil 3.15. B12 bileşiğine ait 400 MHz ¹ H NMR spektrumu (çözücü= CDCl ₃).....	33
Şekil 3.16. Hidroksialkil <i>p</i> -arilkarbamatlar sentez şeması.....	34
Şekil 3.17. C1 bileşiğine ait 300 MHz ¹ H NMR spektrumu (çözücü= CDCl ₃).....	36
Şekil 3.18. C1 bileşiğine ait 75 MHz ¹³ C NMR spektrumu (çözücü= CDCl ₃).....	36
Şekil 3.19. C2 bileşiğine ait 300 MHz ¹ H NMR spektrumu (çözücü= CDCl ₃).....	37
Şekil 3.20. C2 bileşiğine ait 75 MHz ¹³ C NMR spektrumu (çözücü= CDCl ₃).....	38
Şekil 3.21. C3 bileşiğine ait 300 MHz ¹ H NMR spektrumu (çözücü= CDCl ₃).....	39
Şekil 3.22. C3 bileşiğine ait 75 MHz ¹³ C NMR spektrumu (çözücü= CDCl ₃).....	39
Şekil 3.23. C4 bileşiğine ait 300 MHz ¹ H NMR spektrumu (çözücü= CDCl ₃).....	40
Şekil 3.24. C4 bileşiğine ait 75 MHz ¹³ C NMR spektrumu (çözücü= CDCl ₃).....	41
Şekil 3.25. C5 bileşiğine ait 300 MHz ¹ H NMR spektrumu (çözücü= CDCl ₃).....	42
Şekil 3.26. C5 bileşiğine ait 75 MHz ¹³ C NMR spektrumu (çözücü= CDCl ₃).....	42
Şekil 3.27. C6 bileşiğine ait 300 MHz ¹ H NMR spektrumu (çözücü= CDCl ₃).....	43
Şekil 3.28. C6 bileşiğine ait 75 MHz ¹³ C NMR spektrumu (çözücü= CDCl ₃).....	44
Şekil 3.29. C7 bileşiğine ait 300 MHz ¹ H NMR spektrumu (çözücü= CDCl ₃).....	45
Şekil 3.30. C7 bileşiğine ait 75 MHz ¹³ C NMR spektrumu (çözücü= CDCl ₃).....	45
Şekil 3.31. C8 bileşiğine ait 300 MHz ¹ H NMR spektrumu (çözücü= CDCl ₃).....	46
Şekil 3.32. C8 bileşiğine ait 75 MHz ¹³ C NMR spektrumu (çözücü= CDCl ₃).....	47
Şekil 3.33. C9 bileşiğine ait 300 MHz ¹ H NMR spektrumu (çözücü= CDCl ₃).....	48
Şekil 3.34. C9 bileşiğine ait 75 MHz ¹³ C NMR spektrumu (çözücü= CDCl ₃).....	48
Şekil 3.35. C10 bileşiğine ait 300 MHz ¹ H NMR spektrumu (çözücü= CDCl ₃).....	49
Şekil 3.36. C10 bileşiğine ait 75 MHz ¹³ C NMR spektrumu (çözücü= CDCl ₃).....	50
Şekil 3.37. C11 bileşiğine ait 300 MHz ¹ H NMR spektrumu (çözücü= CDCl ₃).....	51
Şekil 3.38. C11 bileşiğine ait 75 MHz ¹³ C NMR spektrumu (çözücü= CDCl ₃).....	51
Şekil 3.39. C12 bileşiğine ait 300 MHz ¹ H NMR spektrumu (çözücü= CDCl ₃).....	52
Şekil 3.40. C12 bileşiğine ait 75 MHz ¹³ C NMR spektrumu (çözücü= CDCl ₃).....	53
Şekil 4.1. Alkenil <i>p</i> -arilkarbamatların eldesi için tepkime mekanizması.....	53

Şekil 4.2. B4 bileşiğine ait a ve a' protonlarının ¹ H NMR spektrumları (400 MHz, çözücü= CDCl ₃).	58
Şekil 4.3. B4 bileşiğine ait b protonunun ¹ H NMR spektrum (400 MHz, çözücü= CDCl ₃).	59
Şekil 4.4. B4 bileşiğine ait c protonunun ¹ H NMR spektrumu (400 MHz, çözücü= CDCl ₃).	60
Şekil 4.5. B4 bileşiğine ait e ve d protonlarının ¹ H NMR spektrumları (400 MHz, çözücü= CDCl ₃).	61
Şekil 4.6. B4 bileşiğine ait f protonlarının ¹ H NMR spektrumu (400 MHz, çözücü= CDCl ₃).	61
Şekil 4.7. B3 bileşiğine ait a ve b protonlarının ¹ H NMR spektrumları (400 MHz, çözücü= CDCl ₃).	62
Şekil 4.8. B3 bileşiğine ait c ve d protonlarının ¹ H NMR spektrumları (400 MHz, çözücü= CDCl ₃).	63
Şekil 4.9. B3 bileşiğine ait e protonlarının ¹ H NMR spektrumları (400 MHz, çözücü= CDCl ₃).	64
Şekil 4.10. B2 bileşiğine ait a ve b protonlarının ¹ H NMR spektrumları (400 MHz, çözücü= CDCl ₃).	65
Şekil 4.11. B2 bileşiğine ait c protonlarının ¹ H NMR spektrumları (400 MHz, çözücü= CDCl ₃).	66
Şekil 4.12. B2 bileşiğine ait d protonlarının ¹ H NMR spektrumları (400 MHz, çözücü= CDCl ₃).	67
Şekil 4.13. B1 bileşiğine ait a, a' ve b protonlarının ¹ H NMR spektrumları (300 MHz, çözücü= CDCl ₃).	68
Şekil 4.14. B1 bileşiğine ait c protonlarının ¹ H NMR spektrumları (300 MHz, çözücü= CDCl ₃).	69
Şekil 4.15. B11 bileşiğine ait k ve m protonlarının ¹ H NMR spektrumları (400 MHz, çözücü= CDCl ₃).	70
Şekil 4.16. B4 bileşiğine ait s protonlarının ¹ H NMR spektrumları (400 MHz, çözücü= CDCl ₃).	71
Şekil 4.17. B8 bileşiğine ait s ve p protonlarının ¹ H NMR spektrumları (400 MHz, çözücü= CDCl ₃).	72
Şekil 4.18. B9 bileşiğine ait s, p, r ve t protonlarının ¹ H NMR spektrumları (300 MHz, çözücü= CDCl ₃).	74
Şekil 4.19. Hidroksialkil <i>p</i> -arilkarbamatlar eldesi için tepkime mekanizması.	76
Şekil 4.20. C8 bileşiğine ait a ve f protonlarının ¹ H NMR spektrumları (300 MHz, çözücü= CDCl ₃).	78
Şekil 4.21. C8 bileşiğine ait b, c, d, e ve OH protonlarının ¹ H NMR spektrumları (300 MHz, çözücü= CDCl ₃).	79

Şekil 4.22. C3 bileşiğine ait a ve e protonlarının ^1H NMR spektrumları (300 MHz, çözücü= CDCl_3).....	80
Şekil 4.23. C3 bileşiğine ait b, c, d ve OH protonlarının ^1H NMR spektrumları (300 MHz, çözücü= CDCl_3).....	81
Şekil 4.24. C10 bileşiğine ait a ve d protonlarının ^1H NMR spektrumları (300 MHz, çözücü= CDCl_3).....	82
Şekil 4.25. C2 bileşiğine ait b, c ve OH protonlarının ^1H NMR spektrumları (300 MHz, çözücü= CDCl_3).....	83
Şekil 4.26. C1 bileşiğine ait a ve c protonlarının ^1H NMR spektrumları (300 MHz, çözücü= CDCl_3).....	84
Şekil 4.27. C1 bileşiğine ait b ve OH protonlarının ^1H NMR spektrumları (300 MHz, çözücü= CDCl_3).....	85
Şekil 4.28. C12 bileşiğine ait k ve m protonlarının ^1H NMR spektrumları (300 MHz, çözücü= CDCl_3).....	86
Şekil 4.29. C1 bileşiğine ait s protonlarının ^1H NMR spektrumları (300 MHz, çözücü= CDCl_3).....	87
Şekil 4.30. C5 bileşiğine ait s ve p protonlarının ^1H NMR spektrumları (300 MHz, çözücü= CDCl_3).....	88
Şekil 4.31. C9 bileşiğine ait s, p, r ve t protonlarının ^1H NMR spektrumları (300 MHz, çözücü= CDCl_3).....	90
Şekil 4.32. C3 bileşiğine ait 1, 2, 3 ve 4 nolu karbonların ^{13}C NMR spektrumları (75 MHz, çözücü= CDCl_3).....	92
Şekil 4.33. C4 bileşiğine ait 5, 6, 7, 8, 9 ve 10 nolu karbonların ^{13}C NMR spektrumları (75 MHz, çözücü= CDCl_3).....	93
Şekil 4.34. C11 bileşiğine ait 5, 6, 7, 8 ve 9 nolu karbonların ^{13}C NMR spektrumları (75 MHz, çözücü= CDCl_3).....	94
Şekil 4.35. C10 bileşiğine ait 5, 6, 7 ve 8 nolu karbonların ^{13}C NMR spektrumları (75 MHz, çözücü= CDCl_3).....	95
Şekil 4.36. C9 bileşiğine ait 5, 6 ve 7 nolu karbonların ^{13}C NMR spektrumları (75 MHz, çözücü= CDCl_3).....	96
Şekil 4.37. C4 bileşiğine ait 11 nolu karbona ait ^{13}C NMR spektrumu (75 MHz, çözücü= CDCl_3).....	97
Şekil 4.38. C7 bileşiğine ait 11 ve 12 nolu karbonlara ait ^{13}C NMR spektrumu (75 MHz, çözücü= CDCl_3).....	98
Şekil 4.39. C9 bileşiğine ait 11, 12, 13 ve 14 nolu karbonlara ait ^{13}C NMR spektrumu (75 MHz, çözücü= CDCl_3).....	99

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 1.1. Organojellerin kullanıldığı ilaç taşıyıcı sistemler	8
Çizelge 3.1. Sentezlenen Maddeler (Alkenil <i>p</i> -arilkarbamatlar).....	21
Çizelge 3.2. Sentezlenen maddeler (Hidroksialkil <i>p</i> -arilkarbamatlar).....	34
Çizelge 4.1 Sentezlenen maddelerin (B1-B12) verimleri ve koşulları.....	55
Çizelge 4.2. B4, B8 ve B12 bileşiklerine ait ¹ H NMR sinyal-proton eşleşmeleri.....	57
Çizelge 4.3. B3, B7 ve B11 bileşiklerine ait ¹ H NMR sinyal-proton eşleşmeleri.....	62
Çizelge 4.4. B2, B6 ve B10 bileşiklerine ait ¹ H NMR sinyal-proton eşleşmeleri.....	64
Çizelge 4.5. B1, B5 ve B9 bileşiklerine ait ¹ H NMR sinyal-proton eşleşmeleri.....	67
Çizelge 4.6. (B1-B12) bileşiklerine ait ¹ H NMR sinyal-proton eşleşmeleri.....	70
Çizelge 4.7. B1, B2, B3 ve B4 bileşiklerine ait ¹ H NMR sinyal-proton eşleşmeleri.	71
Çizelge 4.8. B5, B6, B7 ve B8 bileşiklerine ait ¹ H NMR sinyal-proton eşleşmeleri.....	72
Çizelge 4.9. B9, B10, B11 ve B12 bileşiklerine ait ¹ H NMR sinyal-proton eşleşmeleri.....	73
Çizelge 4.10. Sentezlenen maddelerin (C1-C12) verimleri ve koşulları.	75
Çizelge 4.11. C4, C8 ve C12 bileşiklerine ait ¹ H NMR sinyal-proton eşleşmeleri.....	77
Çizelge 4.12. C3, C7 ve C11 bileşiklerine ait ¹ H NMR sinyal-proton eşleşmeleri.....	80
Çizelge 4.13. C2, C6 ve C10 bileşiklerine ait ¹ H NMR sinyal-proton eşleşmeleri.....	82
Çizelge 4.14. C1, C5 ve C9 bileşiklerine ait ¹ H NMR sinyal-proton eşleşmeleri.....	84
Çizelge 4.15. (C1-C12) bileşiklerine ait ¹ H NMR sinyal-proton eşleşmeleri.....	86
Çizelge 4.16. C1, C2, C3 ve C4 bileşiklerine ait ¹ H NMR sinyal-proton eşleşmeleri.....	87

Sayfa

Çizelge 4.17. C5, C6, C7 ve C8 bileşiklerine ait ^1H NMR sinyal-proton eşleşmeleri.....	88
Çizelge 4.18. C9, C10, C11 ve C12 bileşiklerine ait ^1H NMR sinyal-proton eşleşmeleri.....	89
Çizelge 4.19. C1-C12 bileşiklerine ait ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri.	91
Çizelge 4.20. C4, C8 ve C12 bileşiklerine ait ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri.....	93
Çizelge 4.21. C3, C7 ve C11 bileşiklerine ait ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri.....	94
Çizelge 4.22. C2, C6 ve C10 bileşiklerine ait ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri.....	95
Çizelge 4.23. C1, C5 ve C9 bileşiklerine ait ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri.....	96
Çizelge 4.24. C1, C2, C3 ve C4 bileşiklerine ait ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri.....	97
Çizelge 4.25. C5, C6, C7 ve C8 bileşiklerine ait ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri.....	98
Çizelge 4.26. C9, C10, C11 ve C12 bileşiklerine ait ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri.....	99

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

$^{\circ}\text{C}$: Santigrat
B_2H_6	: Diboran (Bor Hidrür)
BH_3	: Boran
CCl_4	: Karbontetraklorür
CDCl_3	: Dötorokloroform
CH_2Cl_2	: Diklorometan
CO_2	: Karbon dioksit
eq	: Equivalent
EtAc	: Etilasetat
F	: Flor
g	: Gram
H_2O_2	: Hidrojenperoksit
M	: Molarite
ml	: Mililitre
mmol	: Milimol
N	: Azot
Na	: Katı Sodyum
Na_2SO_4	: Sodyum Sülfat
NaN_3	: Sodyum Azid
NaOH	: Sodyum Hidroksit
Net_3	: Trietilamin
O	: Oksijen
OH	: Hidroksil
ppm	: Milyonda bir (Mikro)
SiO_2	: Silisyum Dioksit
THF	: Tedrahidrofuran

THF:BH₃ : Tedrahidrofurana-boran kompleksi

KISALTMALAR

CAB : 3-β-kolesteril-4-(2-antriloksi) bütanoil

FTIR : Fourier Transform Infrared Spectroscopy
(Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi)

NMR : Nuclear Magnetic Rezonans (Nükleer manyetik rezonans)

SEM : Scanning Electron Microscope

TLC : İnce Tabaka Kromatografisi

UV-Visible: Ultraviolet-Visible Spectroscopy

XRD : X-ray Diffraction Techniques

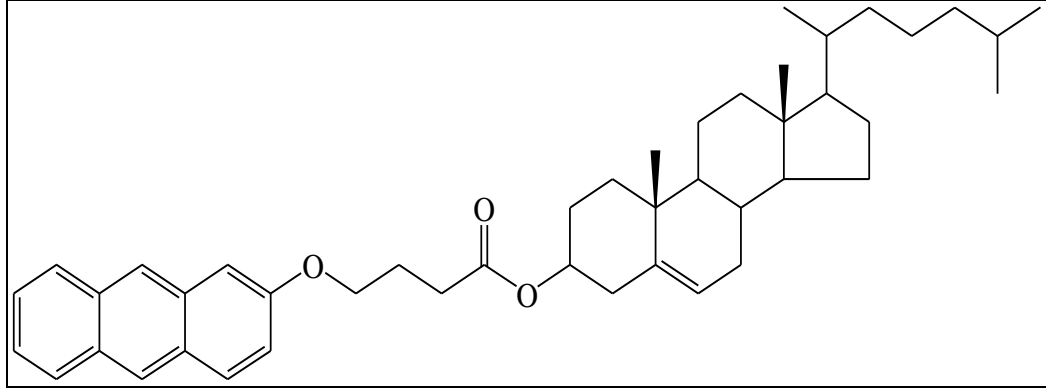
BÖLÜM 1

GİRİŞ

Birçok düşük molekül kütleli organik bileşiğin (molekül kütlesi ≤ 3000 g/mol) ağırlıkça %5' in altındaki derişimlerde organik çözücülerini jelleştirebildiği görülmüştür. Bu bileşiklere düşük molekül kütleli organojelleştiriciler denir.

Son yıllarda düşük molekül kütleli jelleştirici (organojelleştirici) moleküllerin tasarımı ve elde edilmesi önemli hale gelmiştir. Organik çözücülerini jelleştiren bu moleküller hem akademik açıdan hem de uygulamaya dayalı çalışmalarını nedeni ile de endüstriyel açıdan ilgi odağı haline gelmiştir. Bu bileşiklerin birçoğu tesadüf eseri bulunmuştur. Jelleşme mekanizmasında hidrojen bağı, hidrofobik etkileşim ve π - π etkileşimi gibi fiziksel kuvvetlerin rol oynadığı bilinse de son yıllarda yapılan çalışmalar ile yapı-jelleşme özelliği arasındaki ilişki aydınlatılmaya çalışılmakta ve bileşiklerin özel olarak tasarlanabilmesi sağlanmaktadır. Bu nedenle literatüre sunulan her bir jelleştirici organik molekül yapısı, bu konudaki eksikliğin giderilmesinde yardımcı olacaktır.

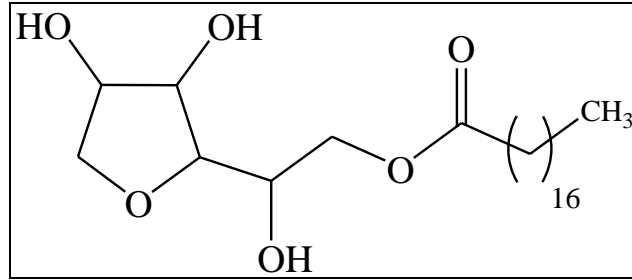
Bu alanda yapılan ilk çalışmalardan biri 1987 yılında Y. C. Lin vd. tarafından yapılmıştır. 3- β -kolesteril-4-(2-antriloksi) bütanoil (CAB, Şekil 1.1) üzerinde yapılan fotokimyasal araştırmalar sırasında bu bileşiğin düşük derişimlerde ($< \%2$) birçok organik çözücüyü jelleştirebileceği şans eseri bulunmuştur [1].



Şekil 1.1. CAB molekülünün yapısı [1].

1997 yılında, P. Terech ve R. G. Weiss yayınladıkları makalede düşük molekül kütleli organojelleştiricilerden yağ asitleri, steroid ve antril grubu taşıyan türevleri ve onların oluşturdukları jellerin özelliklerini incelemişlerdir [2].

1999 yılında, Alexander T. Florence vd. Sorbiton monostearit molekülünü (Şekil 1.2) hegzadekan, izopropil mistirit ve mısır yağı gibi organik çözücülerde jelleştirmişlerdir. Jel yapısını tanımlarken opak, yarı katı ve ısıl dönüşüme sahip olarak açıklamışlardır. Antijen taşıyıcı sistemlerde kullanmak üzere birçok denemeler yapmışlardır [3].



Şekil 1.2. Sorbitan monostearit molekülünün yapısı [2].

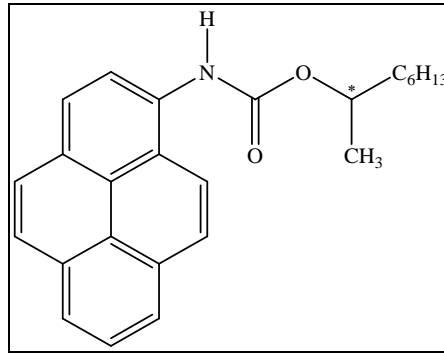
1999 yılında, Kenji Hanabusa vd. 2-amino-2-feniletanol tabanlı jelleştiriciler sentezlemişlerdir. Moleküllerin yapısında bulunan ve hidrojen bağı yapabilecek kiral grupların jel yapısı üzerinde etkilerini incelemişlerdir [4].

2000 yılında, D. J. Abdallah ve R. Weiss tarafından yayınlanan makalede, birçok düşük molekül kütleli organojelleştirici ve onların organojelleri üzerinde yapılan

çalışmalar detaylı bir şekilde özetlenmiş ve bu jellerin uygulamaları hakkında bilgi verilmiştir [1].

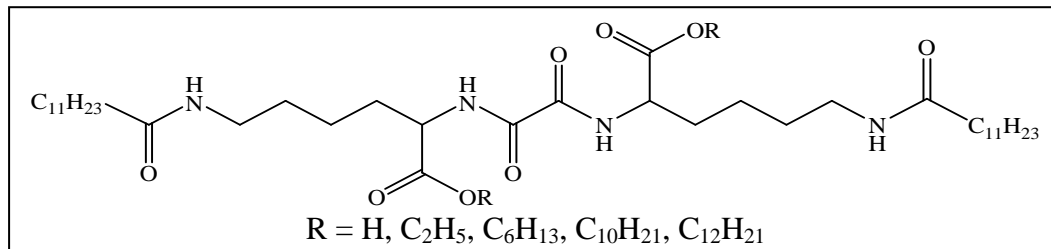
2001 yılında, K. Tomioka vd. α , ω -alkilidindiaminlerin didodekanoil amidleri sentezleyerek jelleşme özellikleri üzerinde çalışmışlardır. Jelleşme mekanizmasında iki amid grubunu birbirine bağlayan alkilidin zincirinin uzunluğunun etkili olduğu görülmüştür [5].

2001 yılında, Maitra vd. 1-piren tabanlı organojelleştiriciler sentezlemişlerdir. Sentezlenen moleküllerden birinde (Şekil 1.3) kiral yapıdan dolayı jelde oluşan helikal yapıyı açıklamışlardır [6].



Şekil 1.3. Kiral yapıya sahip molekül [6].

2003 yılında, Masahiro Suzuki vd. yapmış oldukları çalışmada, iyi jelleşme kabiliyetine sahip, ucuz, etkili ve kolay sentezlenebilen okzalil amit türevlerini (Şekil 1.4) sentezlemişler; oluşturdukları jel yapılarının termal kararlılıklarını incelemişlerdir. Jel yapılarında oluşan hidrojen bağlarını NMR ve FT-IR ile kanıtlamışlardır [7].



Şekil 1.4. Sentezlenen molekülün genel yapısı [7].

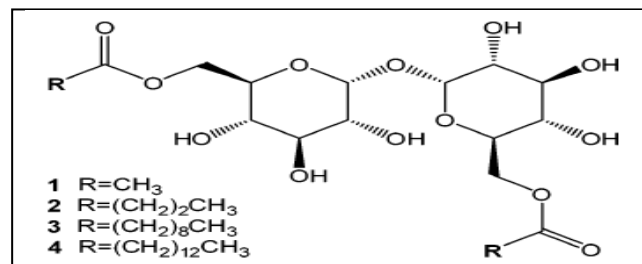
2004 yılında, N. Brosse vd. aminoasit türevlerinden oluşturdukları jel yapıları üzerinde yan grupların değiştirilmesi ile jelleşme özelliklerini iyileştirmişlerdir. Özellikle benzil ya da izopropil gruplarını kullanarak apolar çözücülerde ağırlıkça % 0.2' nin altında jelleşme gözlemlemişlerdir [8].

2005 yılında, Masahiro Suzuki vd. L-valin ve L-izolesin tabanlı yeni düşük molekül kütleli jelleştiriciler sentezlemişlerdir. Yapılara ester, karboksil ve karboksilat gruplarını bağlayarak, birçok organik çözücüde çok iyi jelleştiğini görmüşlerdir [9].

2005 yılında J. C. Leroux vd. aminoasit L-alanin temelli bileşikler sentezlemişler ve ilaç endüstrisinde kullanılan bitkisel yağları jelleştirebilme özelliklerini incelemişlerdir. Daha sonra bu jellerin biyolojik uyumluluğunu tavşanlar üzerinde denemişlerdir. Elde edilen sonuçlar bu jellerin ilaç taşıyıcı sistemlerde kullanılabileceğini göstermiştir [10].

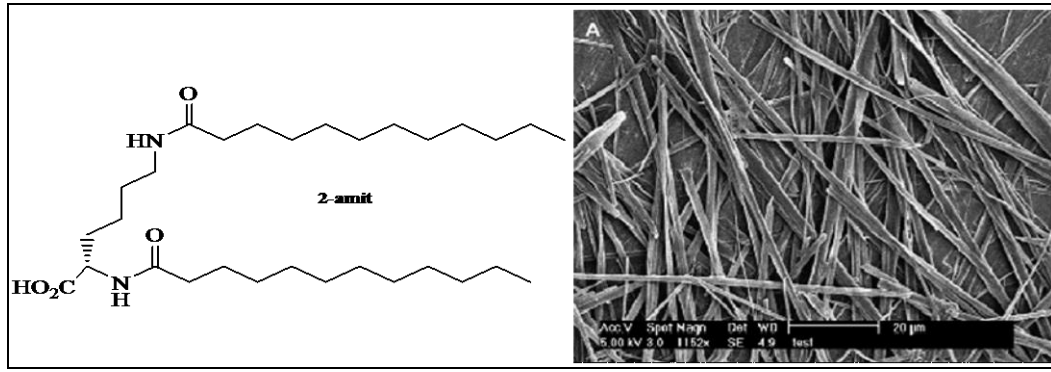
2006 yılında, Ran Lu vd. benzoik asit hidrazin tabanlı yeni organojelleştiriciler sentezlemişlerdir. Jel oluşumunu sağlayan etkileşimleri incelemişlerdir. Jel yapısını aydınlatmak için UV-Visible ve IR analiz yöntemlerini kullanmışlardır. Üç boyutlu jel yapısını SEM analizi ile görüntülemişlerdir [11].

2006 yılında, J. S. Dordick ve G. Zhu trehalüzdierlerin (Şekil 1.5) jelleşme özellikleri üzerinde çözücü etkisini incelemişlerdir. Çözücü polaritesinin ve çözücü-organik molekül arasındaki etkileşimin jelleşmede çok önemli olduğunu, iyi bir jelleşme için organik molekülün çözücü ile sınırlı şekilde etkileşmesi gerektiğini rapor etmişlerdir [12].



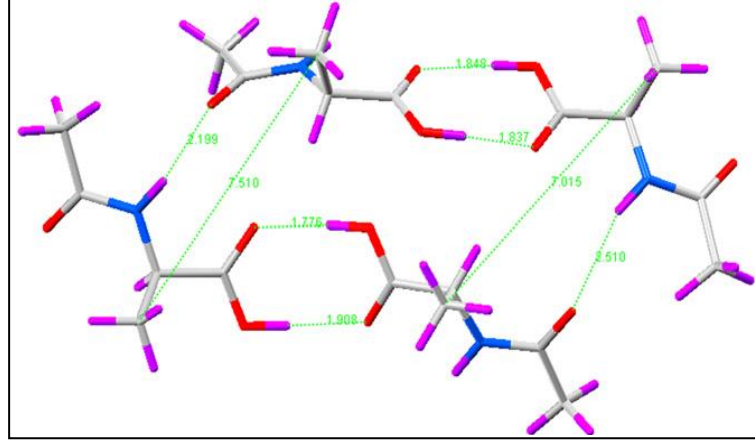
Şekil 1.5. Trehalüz tabanlı organojelleştiricilerin genel yapısı [12].

2007 yılında, Smith vd. amit (Şekil 1.6), karbamat ve üre tabanlı yeni düşük molekül kütleli organojelleştiriciler sentezlemişlerdir. Bu moleküllerin toluen ve sikloheksan gibi organik çözücülerdeki jelleşme kabiliyetlerini incelemişlerdir. Jellerin lifli yapılarını SEM ile görüntülemişlerdir (Şekil 1.6). Ayrıca bu moleküllerin endüstride kullanılan zeytinyağı, ayçiçeği yağı, etil larut, izopropil mistirit ve izopropil palmitit gibi yağlarda jelleşmelerini de incelemişlerdir. Hazırladıkları jellerin kontrollü ilaç salınım sistemlerinde kullanabileceğini belirtmişlerdir [13].



Şekil 1.6. 2-amit molekülü ve toluende oluşan jelin SEM görüntüsü [13].

2007 yılında, Ghosh ve Bhattacharya, farklı L-aminoasitler içeren yağ asiti amitleri sentezlemişler ve çeşitli hidrokarbonlarda jelleştirmişlerdir. Bu bileşiklerin jel özelliklerini FT-IR, XRD ve SEM ile incelemişlerdir. L-alanin türevlerinin, toluen ve heptanda oluşan jellerin vizkoelastik (akmaya karşı oluşturduğu direnç) özelliklerini incelemişlerdir. L-alanin tabanlı jelleştirici molekülün oluşturduğu jel yapısının moleküler modelini çizmişlerdir (Şekil 1.7). Çözelti-jel (T_f) ve jel-çözelti (T_m) geçişlerini incelemişler ve sayısal değerlerle kanıtlamışlardır [14].



Şekil 1.7. *L*-alanin tabanlı jelleştirici molekülün jel yapısının moleküler modeli (gri, pembe, kırmızı ve mavi renkleri sırası ile karbon, hidrojen, oksijen ve azot atomlarıdır) [14].

2007 yılında, Chow vd. 3, 5 – diaminobenzoat tabanlı jelleştirici moleküllere α veya β aminoasit ve aromatik gruplar içeren esterler bağlayarak yeni moleküller sentezlemişlerdir. Bu yeni jelleştirici moleküllerin aromatik çözücülerde jel yapıları oluşturduklarını görmüşlerdir [15].

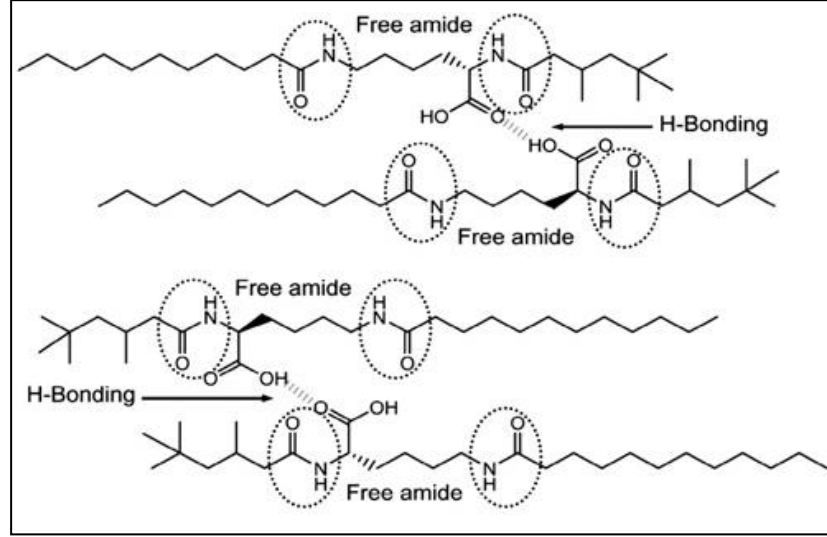
2007 yılında, Chow ve Wang sentezledikleri molekülleri aromatik çözücülerde (10-20 mg/ml), alkollerde (4-15 mg/ml) ve CCl_4 içinde (4-10 mg/ml) jel yapısı oluşturduklarını görmüşlerdir. Jel yapılarını FTIR ve ^1H NMR kullanarak açıklamışlardır [16].

2007 yılında, Feringa vd. C_3 simetriye sahip organojelleştiriciler sentezlemişler ve bu moleküllerin jelleşme kabiliyetlerini, jel yapılarını incelemişlerdir. Yapısal değişikliklerin jel özellikleri üzerinde çok etkili olduğunu belirtmişlerdir [17].

2007 yılında J. K. M. Sonders vd. N, N'-dimetilnaftalindiimit içeren aminoasit türevlerini sentezleyerek apolar çözücülerde jelleşme özelliklerini incelemişlerdir. Özellikle kloroform gibi apolar çözücülerde bu türevlerin heliks yapıda nanotüp oluşturduklarını görmüşlerdir [18].

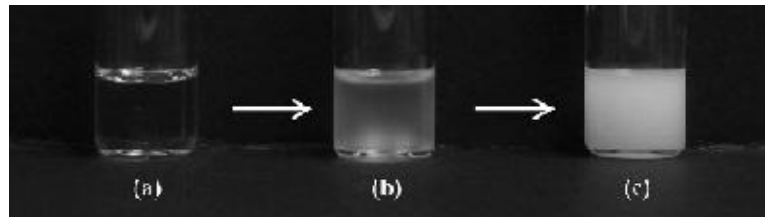
2008 yılında, Masahiro vd. N^α, N^ϵ -diyaçil-*L*-lesin tabanlı moleküller sentezlemişlerdir. Bu moleküllere uzun alkil zincirleri bağlayarak jelleşme

kabiliyetlerini incelemişlerdir. Organojelin yapısındaki hidrojen bağlarının varlığını IR ve NMR ile kanıtlamışlardır ve organojel oluşum mekanizmasını (Şekil 1.8.) açıklamışlardır [19].



Şekil 1.8. Organojel oluşum mekanizması (Hidrojen Bağı O-H----O=C arasında görülmektedir) [19].

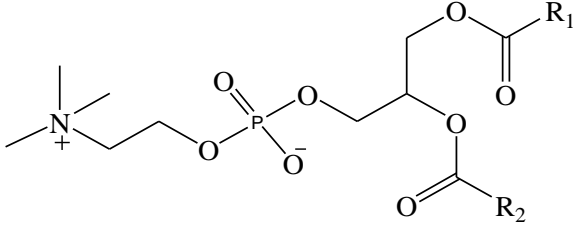
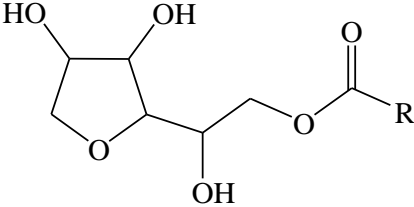
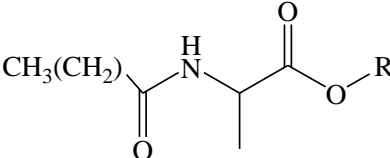
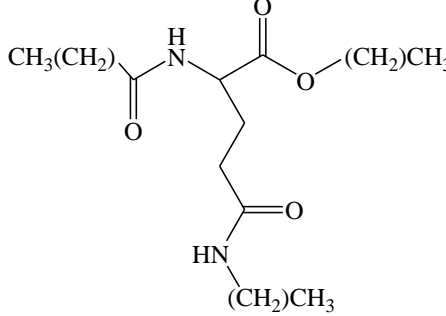
2008 yılında, S. Y. Chan vd.bir organojel çeşiti olan terpenleri propilen glikol ve dibütillorilglutamidde jelleştirmişlerdir. Bu yapıları ilaç taşıyıcı sistemlerde kullanmışlar ve fizikokimyasal parametrelerini incelemişlerdir. Jelleşme anını Şekil 1.9'da gösterildiği gibi görüntülemişlerdir [20].



Şekil 1.9. Bir jelin oluşum aşamaları (a) ısıtmadan sonra çözelti (b) soğudukça oluşan bulutlanma (c) jel yapısı [20].

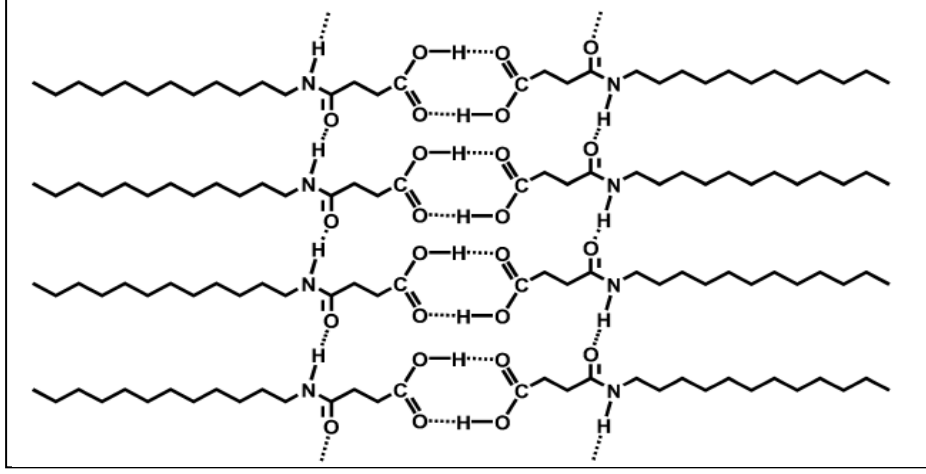
2008 yılında, Leroux ve Vintiloiu, Çizelge 1.1' de gösterilen birçok organojelleştirici molekülün ilaç taşıyıcı sistemler olarak kullanımı ile ilgili bir makale yayınlamışlardır [21].

Çizelge 1.1. Organojellerin kullanıldığı ilaç taşıyıcı sistemler [21].

Organojelleştiriciler	Uygulama Yerleri	Uygulanan İlaçlar
 <p>ve R₂= Yağ asitleri [Linoleik asit(%55) ve Palmitic Asit (%13)]</p> <p>Lesitin</p>	Deri Yolu ile Vücuda Uygulama	Diclofenac Piroxicam Tetrabenzamidine Scopolamine ve boxaterol Propranolol Nicardipine Aceclofenac İndomethanic ve diclofenac
 <p>R = (CH₂)₁₆CH₃ veya (CH₂)₁₀CH₃</p> <p>Sorbitan monosterit veya molaüret</p>	Burun Ağız Deri altı Kasıçı	Propranolol Cyclosporin A
 <p>R = CH₃ veya CH₂CH₃</p> <p>N-steroil-1-alanin metil veya etil ester</p>	Deri altı	Rivastigmine Leuprolide
 <p>N-lauril-1-glutamik asit di-n-bütülamit</p>	Deri Yolu ile Vücuda Uygulama	Haloperidol

2009 yılında, Luo vd. süksinik asit türevlerini sentezlemişlerdir. Bu jelleştirici molekülleri benzen, toluen, *o*-ksilen, CCl₄ ve izopropil alkol gibi çözücülerde jelleştirmişlerdir. Toluen ve CCl₄ içerisinde oluşan jellerin yapılarını SEM ile görüntülemişler ve jelde oluşan hidrojen bağlarını FT-IR ile kanıtlamışlardır.

Organojeli oluşturan hidrojen bağlarını Şekil 1.10' da gösterildiği biçimde çizmişlerdir [22].

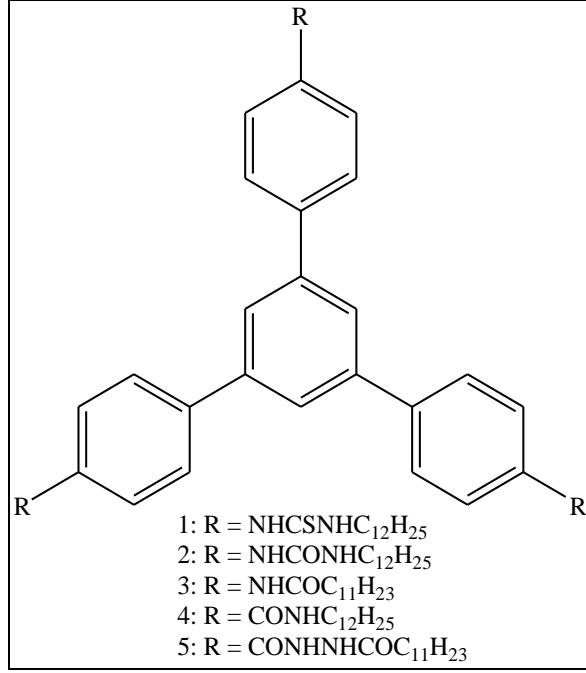


Şekil 1.10. Jelin moleküler yapısı [22].

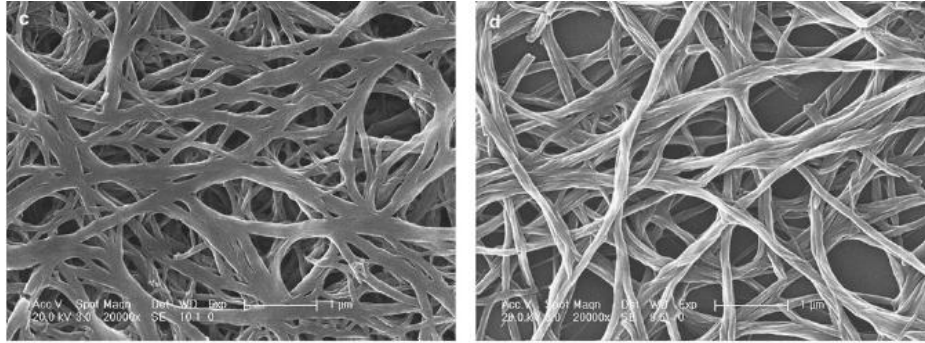
2009 yılında, Luo vd.etildiamin tabanlı organojelleştiriciler sentezlemişlerdir. Bu yapıların polar ve apolar çözücülerde güçlü jel yapıları oluşturduklarını görmüşlerdir. Jellerin lifli yapılarını optik mikroskop ve SEM ile incelemişlerdir. Oluşan organojel yapısını FT-IR ve XRD ile aydınlatmaya çalışmışlardır [23].

2009 yılında, Wang vd. *D*-glikoz tabanlı organojelleştiriciler sentezlemişler ve jelleşme kabiliyetlerini incelemişlerdir. Organojel yapılarını SEM ile görüntülemişlerdir [24].

2010 yılında, Bian ve Gao, 1,3,5-trifenilbenzen tabanlı organojelleştiriciler sentezlenmişlerdir. Şekil 1.13.' de gösterilen 3 ve 4 numaralı organojelleştiricilerin toluen içindeki çözücü-jel geçişinin termodinamik olarak tersinir, 2 ve 5 numaralı organojelleştiricilerin dioksan içindeki çözücü-jel geçişinin kinetik kontrollü olduğunu görmüşlerdir. 2 numaralı molekülün (Şekil 1.11.) THF ve dioksan içerisinde oluşturduğu jellerin lifli yapılarını SEM ile görüntülemişlerdir (Şekil 1.12.) [25].

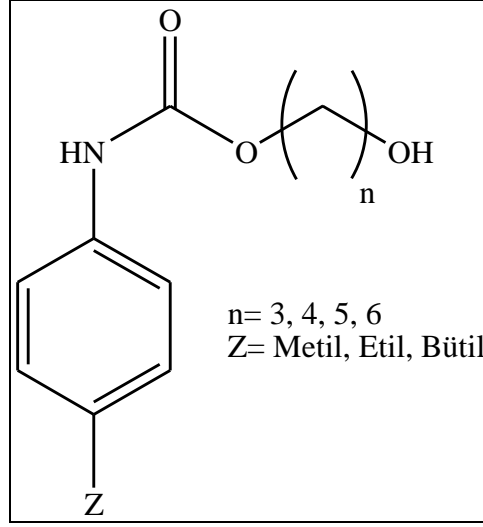


Şekil 1.11. Sentezledikleri moleküllerin genel yapısı [25].



Şekil 1.12. THF ve dioksan içerisinde oluşan jellerin SEM görüntüleri [25].

Bu çalışmada, karbamat temelli moleküller arası bağlarla birbirine tutunarak organik çözücülerini jelleştirebilen ve nano ölçekte üç boyutlu ağ yapısı oluşturabilen, yeni düşük molekül kütleli organik bileşiklerin (organojelleştiricilerin) sentezlenmesi amaçlanmıştır. Sentezlenen bileşiklerin genel yapısı Şekil 1.13’ de verilmiştir.



Şekil 1.13. Sentezlenen maddelerin genel yapısı.

Bu maddelerin organik çözücüleri jelleştirebileceği öngörülmüştür. Bileşiklerin jelleşme mekanizmasında rol oynayabilecek gruplar:

- *p*-Aril karbamat fonksiyonel grup: Karbamat grubunun hidrojen bağı, *p*-aril grubunun ise π - π etkileşimi yaparak jelleşmeyi sağlayabileceği düşünülmüştür. π - π etkileşimin kuvvetli olabilmesi için para konumunda Z grubu bulunan benzen halkalı yapılar sentezlenmiştir. Z grubu olarak metil, etil ve bütül düşünülmüş ve hidrofobik etkileşim yapabileceği öngörülmüştür. Halkaya bağlı alkil zincirleri hidrofobik etkileşim, diğer grupların ise hidrojen bağı yapması beklenmiştir.
- Alkil zinciri: Alkil grubu olarak propil, bütül, pentil ve heksil düşünülmüştür (n= 3, 4, 5, 6). Bu grubun hidrofobik etkileşim yaparak jelleşmede rol oynayacağı ön görülmüş, ayrıca gözenek boyutunu değiştirerek jel morfolojisi üzerinde etkili olacağı düşünülmüştür.
- Alkol fonksiyonel grubu: Bu grubun da hidrojen bağı yaparak jelleşmede rol oynayacağı öngörülmüştür.

BÖLÜM 2

KURAMSAL TEMELLER

2.1. JELLER

70 yıl önce, Jordan Lloyd jelleri tanımlarken kollaidal durum ifadesini kullanmıştır. Bu tanımın aksine, Flory çoğu jel kollaidal forma sahip değildir, ifadesini kullanmıştır [1].

Jellerin birden çok tanımı vardır. Jeller, dışarıdan yapıyı bozacak bir güç uygulanmadığı sürece mikroskopik yapısını sürdürür. Jeller katı gibi görünürler ve jölemsi bir yapıya sahiptir. Jeller kristallenmenin ters gitmesi sonucu oluşan yapılardır. Jel yapılarında kristal ve sıvı kısım ayrımı jelleştiricinin ve çözücünün bir araya getirme gücü ile önlenir. Jeller, uygun çözücüde jelleştirici molekülün, düşük konsantrasyon da (< %15) hazırlanması ile oluşan yarı katı sistemlerdir. Bu sistemler de oluşan yüzey geriliminden dolayı çözücünün akmasını engellenir. Moleküllerin fiziksel veya kimyasal etkiler aracılığı ile kendi kendilerine toparlanabilen yoğun ağ örgülü bir yapıya sahiptirler [21].

Jeller, jelleşmenin gerçekleştiği çözücü çeşidine göre hidrojeller ve organojeller olmak üzere ikiye ayrılırlar [20].

2.1.1. Hidrojeller

Hidrojeller biyolojik sıvılar ya da su ile birlikte şişen hidrofilik yapılardır. Hidrojellerin şişme özellikleri çapraz bağlanmalar, yapıdaki devamlı karışık, iyonik etkileşimler veya mikrokristalin bölgede çeşitli zincir birleşmeleri sonucu oluşur [26].

Hidrojeller fiziksel özelliklerine göre üçe ayrılırlar [27];

- Yapıdaki makromoleküler zincirlerin rastgele düzenlendiği amorf hidrojeller.
- Kristalitler olarak bilinen makromoleküler yapıların yoğun olduğu bölgeler tarafından oluşturulan yarı kristal yapılar.
- Üç boyutlu yapıyı oluşturan hidrojen bağlı yapılar.

2.1.2. Organojeller

Jelleştirici molekülün kütlesine göre düşük molekül kütleli organojelleştiriciler ve polimerik organojelleştiriciler olmak üzere ikiye ayrılırlar [21].

2.1.2.1. Polimerik Organojelleştiriciler

Polimerler organik çözücüyü kimyasal (çapraz bağlı) ya da fiziksel (karmaşık bağlı) etkiler ile hapsederler. Başka bir deyişle organik çözücülerini moleküllerarası fiziksel etkileşimler ile sertleştirirler. Polimerik jeller doğrusal yapıdan çok dallı ve yıldız şeklindeki polimerlere dönüşebilirler [21].

2.1.2.2. Düşük Molekül Kütleli Jelleştiriciler

Düşük molekül kütleli organojelleştiricilerin molekül ağırlıkları 3000 g/mol' den küçük olup polimerik jelleştiricilere göre oldukça düşüktür [1]. Bu yapıların jelleri oluşurken hidrojen bağı, π - π etkileşimi, van der Waals etkileşimi ve hidrofobik etkiler gibi kovalent olmayan fiziksel kuvvetler rol oynar. Bu moleküllerin oluşturdukları jeller lifli ve nano ölçekli yapıdadır. Bu lifli yapısı sayesinde organik çözücülerini kapiler güç ile gözeneklerinde hapsederek akmalarını önler ve jel yapısı oluştururlar. Birçok düşük molekül kütleli jelleştirici ağırlıkça % 0.1 derişimde organik çözücüyü hareket edemez hale getirir ve jelleştirir [28].

Bu yapılar katı gibi görünür ama mikroskopik ölçekte bir sıvının özellikleri yapıda daha baskındır. Belirli bir sınırın üzerine çıktığında orijinal formlarından jel formuna geçiş yaparlar [1].

Düşük molekül kütleli jelleştiricilerin jelleri ısısal olarak tersinirdir; sıcaklık verildiğine jel yapısı bozulur ve çözelti haline geçer. Bu geçiş sıcaklığına çözelti – jel geçiş sıcaklığı (T_{jel}) denir. Bir jel termal bozunmaya uğramazsa jel formundan çözelti formuna defalarca geri dönebilir. Düşük molekül kütleli jelleştiricilerin jellerinin ısısal tersinirliği, çoğu polimerik jellerden ayıran özelliklerinden biridir [1].

2.2. JELLEŞME İÇİN GEREKEN KOŞULLAR

- Molekül çözücüde kısmen çözünmelidir. Böylece ısı uygulandığında çözünür ve soğumaya bırakıldığında jelleşir.
- Molekül çözücüde kısmen çözünmemelidir. Eğer çözünürlüğü çok az ise ısı uygulandığında tamamen çözünme olmaz ve jelleşme gerçekleşmez.
- Molekül kendi arasında hidrojen bağı, π - π etkileşimi ve hidrofobik etkileşimler gibi kovalent olmayan etkileşimler yapmalıdır. Asıl jel yapısını hidrojen bağı oluşturur. Diğer etkileşimler jelleşme sürecine destek sağlar. Kovalent olmayan etkileşimler nano ölçekli yapı oluşurken yöneltici rol oynamalıdır [28].

2.2.1. Moleküller Arası Çekim Kuvvetleri (Kovalent Olmayan Etkiler)

2.2.1.1. Hidrojen Bağı

Yüksek elektronegatifliğe sahip atoma bağlı bir hidrojen atomunun, komşu molekülün yüksek elektronegatiflikte bir atomu tarafından da eş zamanlı olarak çekildiği zaman oluşur. Hidrojen bağı oluşumunda, hidrojen atomunun kovalent olarak bağlı bulunduğu yüksek elektronegatiflikteki atom, bağ elektronlarını kendine doğru çekerek, hidrojen çekirdeğini (proton) “çıplak” bırakır. Elektronsuz kalan bu proton komşu moleküldeki elektronegatif atomun ortaklanmamış bir elektron çiftini çeker [29].

Hidrojen atomu dışındaki tüm atomların çekirdekleri iç kabuk elektronları tarafından perdelendiği için hidrojen bağı yalnızca hidrojen atomu ile oluşur. Hidrojen bağı için gerekli koşulları F, O ve N gibi elektronegatiflikleri yüksek olan atomlar kolayca

yerine getirir. Diğer moleküller arası kuvvetlerle kıyaslandığında hidrojen bağları daha kuvvetlidir; hidrojen bağı enerjileri 15-40 kJ/mol düzeyindedir [29].

Vizkozitenin bazı eğilimleri hidrojen bağları ile açıklanabilir. Bir molekülde daha çok hidroksil grubunun bulunması daha çok hidrojen bağı olasılığı demektir. –OH grubu sayısı arttıkça vizkozite eğilimi artar [29].

2.2.1.2 Van der Waals Kuvvetleri

Van der Waals kuvvetleri, anlık-indüklenmiş dipoller ve dipol-dipol etkileşimi olarak iki başlık altında incelenir [29].

Anlık Ve İndüklenmiş Dipoller:

Belli bir anda elektronların bir atomun ya da molekülün bir bölgesine yığılması sonucunda apolar olan bir molekülün polarlaşmasına yol açar ve bir anlık dipol oluşur. Başka bir deyişle molekül geçici bir dipol momente sahip olur. Bu olaydan sonra komşu atom ya da moleküldeki elektronlar da yer değiştirerek dipol oluşturur. Oluşan yeni dipole indüklenmiş dipol denir [29].

Bu iki olay, moleküller arası çekim kuvvetleri oluşmasına yol açar. Buna anlık dipol-indüklenmiş dipol çekimi ya da London kuvveti denir. Bu kuvvetler bütün moleküller arasında vardır [29].

Bir molekülün bir dipol tarafından indüklenme kolaylığına kutuplanabilirlik (polarlanabilirlik) denir. Kutuplanabilirlik elektron sayısı ile artar; elektron sayısı da molekül kütlesi ile artar. Molekül büyüdükçe elektronlar çekirdekte bir hayli uzaklaşır ve daha gevşek tutulurlar. Bu elektronlar kolaylıkla hareket eder ve molekülün kutuplanabilirliği artar. Kutuplanabilirlik arttıkça dağılma kuvvetleri arttığından, moleküllerin erime ve kaynama noktaları molekül kütlesi ile artar [29].

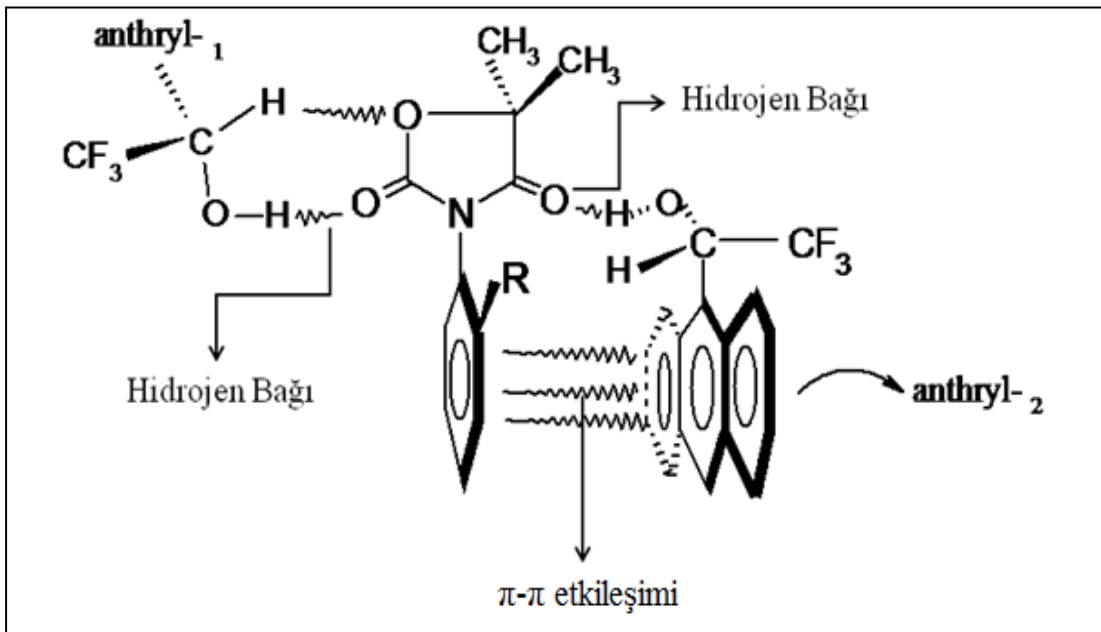
London kuvvetlerinin şiddeti molekül biçimine de bağlıdır. Zincir şeklinde bir moleküldeki elektronlar, küçük, sıkı ve simetrik bir moleküldeki elektronlardan daha kolay hareket eder; zincir molekül daha çok kutuplanabilir [29].

Dipol-Dipol Etkileşimi:

Polar bir bileşikte moleküller, bir dipolün pozitif ucu komşu dipollerin negatif ucuna yönelecek biçimde istiflenmek isterler. Bu olaya dipol-dipol etkileşimi denir. Moleküllerin bu ek düzenliliği, bir maddenin beklenenden daha yüksek sıcaklıklarda sıvı ve katı halde kalmasına yol açar [29].

2.2.1.3. π - π Etkileşimi

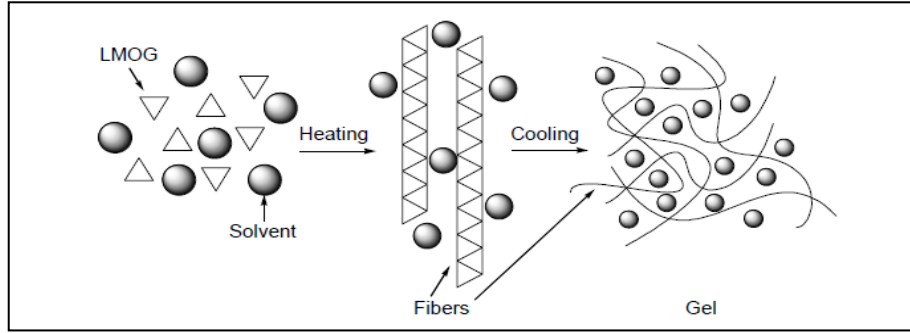
π - π etkileşimi (aromatik etkileşim) aromatik kısımlar içeren organik bileşikler arasındaki kovalent olmayan etkileşimlerdir. π -konjüge sistemlerde p-orbitallerinin moleküller arasında örtüşmesi π - π etkileşimlerine neden olur, dolayısıyla π -elektron sayısı arttıkça etkileşimler de daha güçlü olur [30]. Şekil 2.1.' de bu etki aromatik yapılar arasında görülmektedir [31].



Şekil 2.1. Moleküler arası bağların gösterimi.

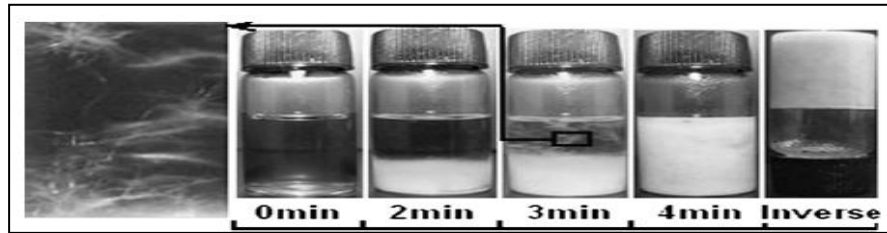
2.3. JELLEŞME

Düşük molekül kütleli organojelleştiriciler, organik çözücülerde % 2' den daha az derişimlerde jelleşebilmektedir. Şekil 2.2'de görüldüğü üzere, düşük molekül kütleli organojelleştiriciler organik çözücülerde kısmen çözünürler. Çözeltiye sıcaklık uygulandığında jelleştirici moleküller kendi aralarında kovalent olmayan etkiler (hidrojen bağı, van der Waals kuvvetleri ve π - π Etkileşimi) ile tutunarak çözücüyü oluşturan bu lifler arasında hapseder. Son olarak çözelti soğumaya bırakıldığında jel yapısı tamamlanır ve çözücü tamamen tuzağa düşürülür [32].



Şekil 2.2. Düşük molekül kütleli organojelleştiricilerin jelleşme aşamaları [32].

Jelleşmenin aşamaları Şekil 2.3'de görülmektedir [33]. İlk tüpte çözelti (t_0 anı) tamamen berrak ikinci tüpte (iki dakika sonra) jelleşme alt kısımdan bulutlanma şeklinde başlamaktadır. Üçüncü tüpte (üç dakika sonra) jelleşme daha da artmaktadır ve iğne şeklinde yapılar görülmüştür. Dördüncü tüpte (dört dakika sonra) çözelti tamamen jelleşmiştir. Son tüpte ise jelleşme kontrolü için tüp ters çevrilir ve çözücünün hiç akmadığı görülür. Tüp ters çevirme metodu, jelleşmenin kontrolü için uygulanan çok kolay bir yöntemdir.



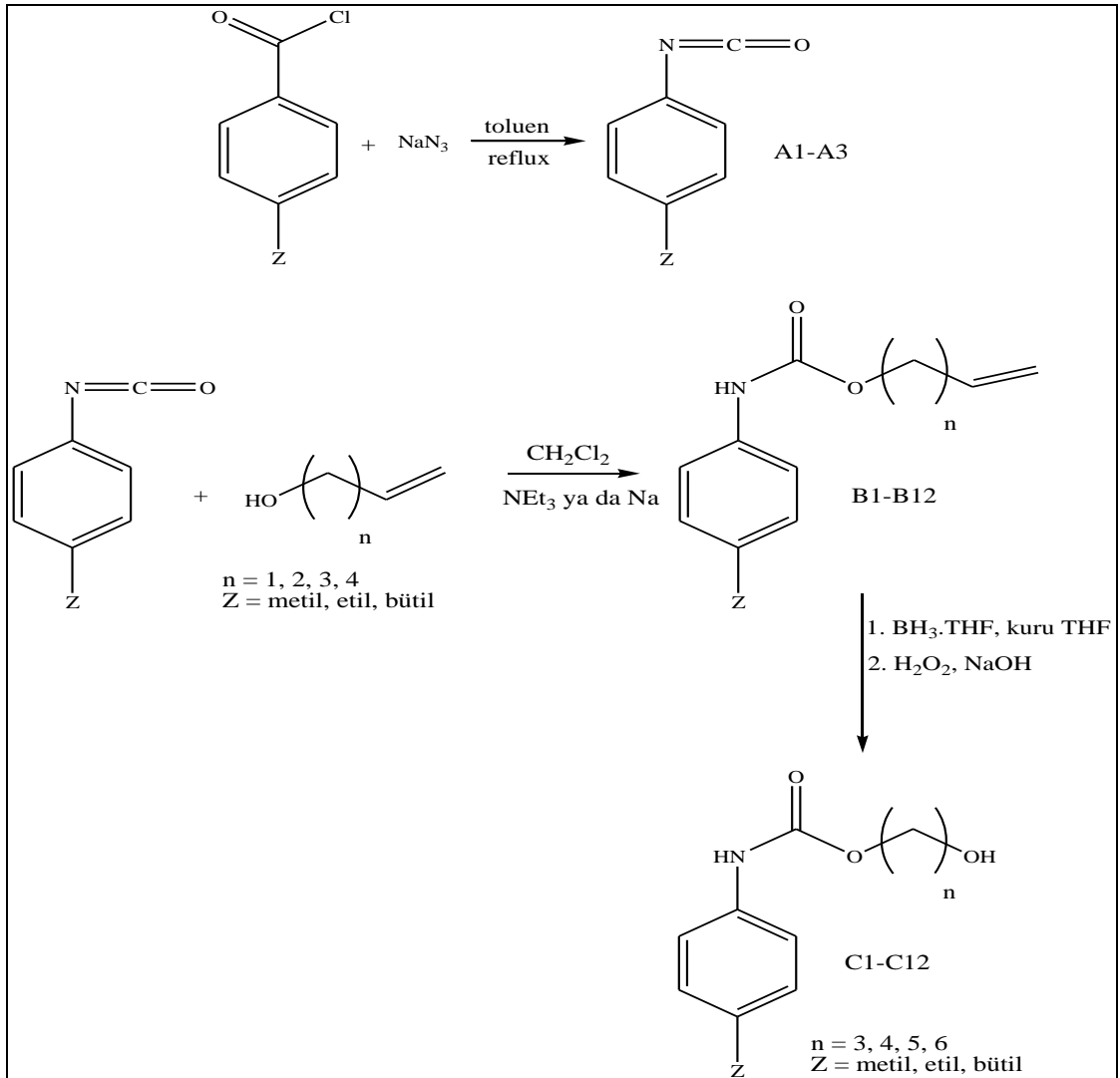
Şekil 2.3. Jelleşme aşamaları ve jelleşme kontrolü [33].

BÖLÜM 3

ORGANİK SENTEZ

3.1. GENEL SENTEZ ŞEMASI

Şekil 3.1' de gerçekleştirilen tüm reaksiyonların sentezleri şematik olarak belirtilmiştir.

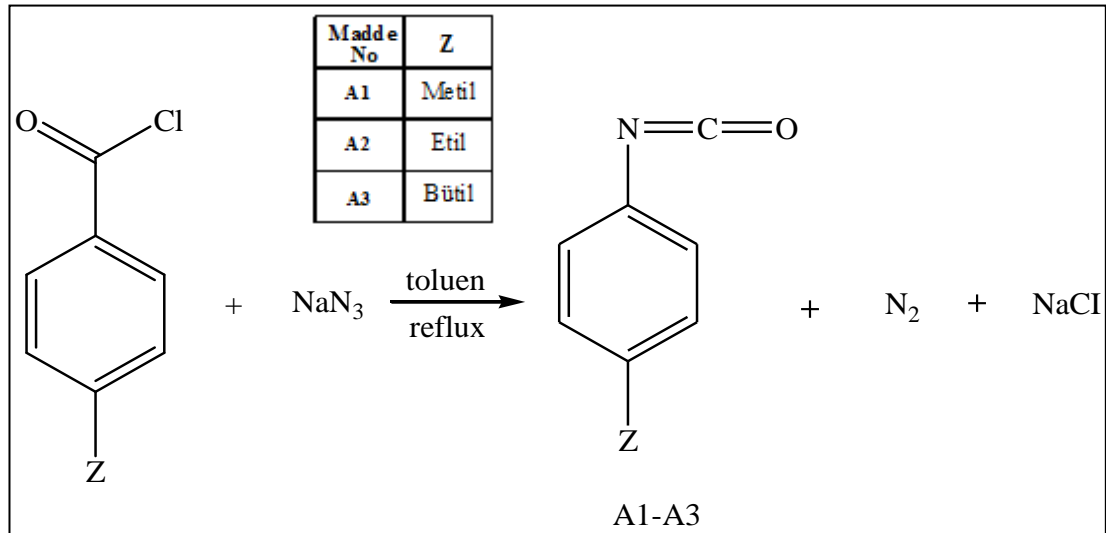


Şekil 3.1. Genel sentez şeması.

3.2. *p*-ARİL İZOSİYONAT SENTEZİ (A1-A3)

3.2.1. Genel Sentez Yöntemi

Ticari olarak bulunmayan izosiyanat Curtis çevrimi ile sentezlenmiştir (Şekil 3.2) [34]. 1.4 eq sodyum azid (NaN_3) tek boyunlu balona alınır. Üzerine toluen ilave edilir. Son olarak balona 1 eq *p*-aril benzoil klorür ilave edilir. Balona geri soğutucu bağlanır. Geri soğutucu üzerine septum takılarak azot gazı ortamında reflaks yapılır. Çözeltide köpürme başladıktan 11 saat sonra reaksiyon bitirilir. Çözelti oda sıcaklığına getirilir. Çözelti içerisindeki fazla sodyum azid (NaN_3) basit süzme yapılarak ayrılır. Daha sonra toluen vakum distilasyonu ile tamamen uzaklaştırılır. Elde edilen izosiyanatın saflığı IR ile belirlenmiştir.



Şekil 3.2. N-aril izosiyanat sentez şeması ve sentezlenen maddeler.

3.2.1.1. *p*-tolil izosiyanat Sentezi

p-Tolil izosiyanat, 3.2.1' de belirtilen sentez yöntemi ile 4.7167 g (0.073 mol) sodyum azid, 6.8436 ml (0.052 mol) 4-metilbenzoil klorür ve 40 ml toluen kullanılarak sentezlenmiştir.

Verim: 6.8935 g, %80

IR (saf, cm^{-1}): 2256 cm^{-1}

3.2.1.2. *p*-etilfenil izosiyanat Sentezi

p-Etilfenil izosiyanat, 3.2.1' de belirtilen sentez yöntemi ile 2.6988 g (0.0415mol) sodyum azid, 4.36 ml (0.0297 mol) 4-etilbenzoil klorür ve 25 ml toluen kullanılarak sentezlenmiştir.

Verim: 3.7414 g, %86

IR (saf, cm^{-1}): 2257 cm^{-1}

3.2.1.3. *p*-bütilfenil izosiyanat Sentezi

p-Propilfenil izosiyanat, 3.2.1' de belirtilen sentez yöntemi ile 2.3201 g (0.0356mol) sodyum azid, 4.36 ml (0.0297 mol) 4-bütilbenzoil klorür ve 45 ml toluen kullanılarak sentezlenmiştir.

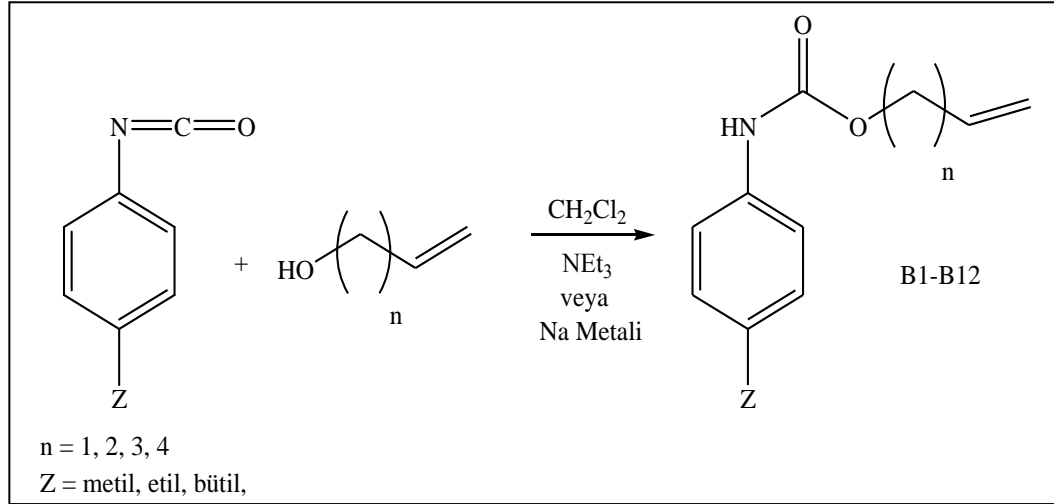
Verim: 4.074 g, %92

IR (saf, cm^{-1}): 2259 cm^{-1}

3.3. ALKENİL *p*-ARİLKARBAMATLARIN SENTEZİ (B1-B12)

3.3.1. Genel Sentez Yöntemi

Alkenil *p*-arilkarbamatlar (B1-B12) (Şekil 3.3, Çizelge 3.1) *p*-aril izosiyanatın trietilamin (NEt_3) ya da sodyum metali varlığında alken fonksiyonel grubu taşıyan alkollerle tepkimesi sonucunda elde edilmişlerdir [35].



Şekil 3.3. Alkenil *p*-arilkarbamatların sentez şeması.

Çizelge 3.1. Sentezlenen Maddeler (Alkenil *p*-arilkarbamatlar).

Bileşik No	n	Z	Bileşik No	n	Z
B1	1	Metil	B7	3	Etil
B2	2	Metil	B8	4	Etil
B3	3	Metil	B9	1	Bütül
B4	4	Metil	B10	2	Bütül
B5	1	Etil	B11	3	Bütül
B6	2	Etil	B12	4	Bütül

1 eq alkol (alil alkol, 3-büten-1-ol, 4-penten-1-ol, 5-hekzen-1-ol) üç boyunlu balona alınır. Üzerine CH_2Cl_2 ilave edilerek, birkaç parça sodyum metali ya da 1 eq trietilamin (NEt_3) eklenir. Son olarak 1 eq izosiyanat eklenerek balon üzerine geri soğutucu bağlanır. Tepkime azot atmosferinde ve $40\text{ }^\circ\text{C}$ ' de yapılır. 24 saat sonra sonlandırılır.

Saflaştırma işlemi için, reaksiyon sonunda çözeltideki fazla CH_2Cl_2 uçurulur. Kalan sıvı kısım test tüpüne alınır ve üzerine dietileter ilave edilir. Reaksiyon sonucunda oluşan üre dietileter ilavesi ile çöktürülür. Daha sonra çökelti üzerinde kalan sıvı kısım pipet yardımı ile alınarak fazla dietileter uçurulur. Saflaştırma sonrasında alkenil *p*-arilkarbamatlar sıvı olarak elde edilmiştir ve yapıları $^1\text{H-NMR}$ ve FT-IR ile kanıtlanmıştır.

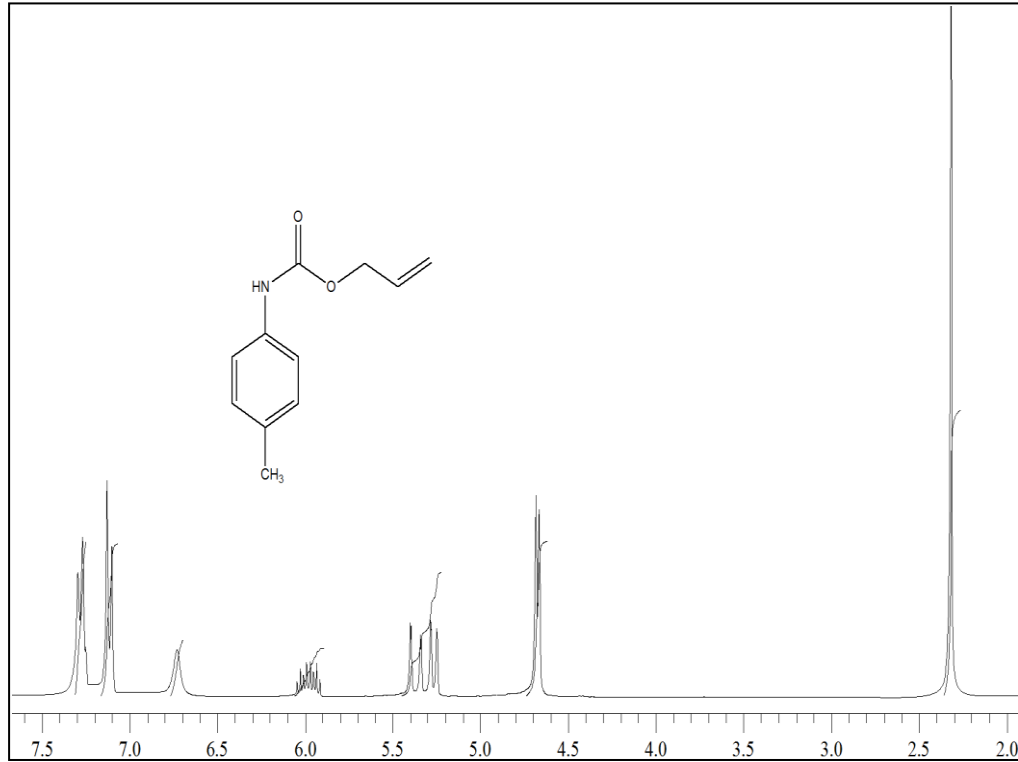
3.3.1.1. Alil *p*-tolilkarbamat Sentezi (B1)

Alil *p*-tolilkarbamat, 3.3.1' de verilen genel sentez yöntemi ile 0.6 ml (8.1962 mmol) alil alkol, 1.2017 g (9.016 mmol) *p*-tolil izosiyanat ve 50 ml CH₂Cl₂ kullanılarak elde edilir. B1 bileşiği saflaştırma sonrası açık sarı bir sıvı olarak elde edilmiştir.

Verim: 1.1159 g, %71

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃), δ, ppm: 2.31 (s, 3H, CH₃), 4.66 (d, 2H, -OCH₂), 5.30 (m, 2H, =CH₂), 5.97 (m, 1H, =CH), 6.75 (s, 1H, NH), 7.11 (d, 2H, ArH) 7.27 (d, 2H, ArH).

IR(saf, cm⁻¹): 3316 (N-H gerilmesi), 3031 (Ar-H), 2945, 2923, 2872 (-CH₂, -CH₃), 1703 (C=O).



Şekil 3.4. B1 bileşiğine ait 400 MHz ¹H NMR spektrumu (çözücü= CDCl₃).

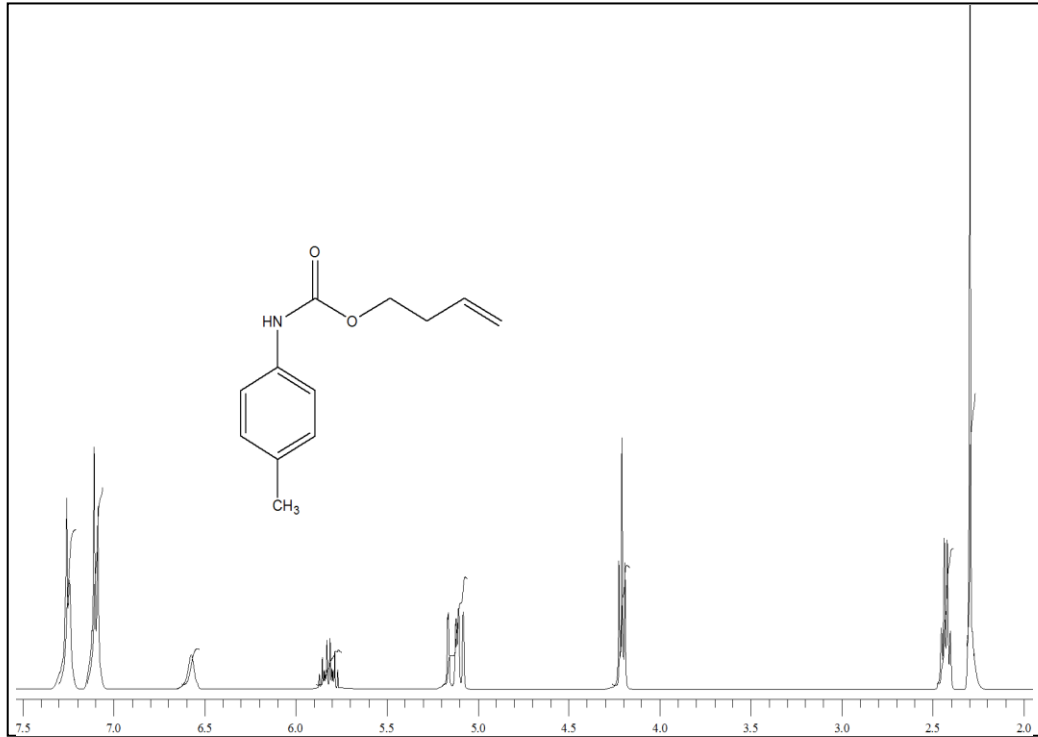
3.3.1.2. 3-bütenil *p*-tolilkarbamat Sentezi (B2)

3-bütenil *p*-tolilkarbamat, 3.3.1' de verilen genel sentez yöntemi ile 0.7 ml (8.196 mmol) 3-büten-1-ol, 1.2018 g (9.016 mmol) *p*-tolil izosiyanat ve 50 ml CH₂Cl₂ kullanılarak elde edilir. B2 bileşiği saflaştırma sonrası açık sarı bir sıvı olarak elde edilmiştir.

Verim: 1.0853 g, %65

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃), δ, ppm: 2.30 (s, 3H, CH₃), 2.43 (q, 2H, CH₂), 4.21 (t, 2H, -OCH₂), 5.08-5.16 (m, 2H, =CH₂), 5.77-5.87 (m, 1H, =CH), 6.57 (s, 1H, NH), 7.10 (d, 2H, ArH) 7.25 (d, 2H, ArH).

IR(saf, cm⁻¹): 3316 (N-H gerilmesi), 3078 (Ar-H), 2979, 2953, 2922, 2865 (-CH₂, -CH₃), 1702 (C=O).



Şekil 3.5. B2 bileşiğine ait 400 MHz ¹H NMR spektrumu (çözücü= CDCl₃).

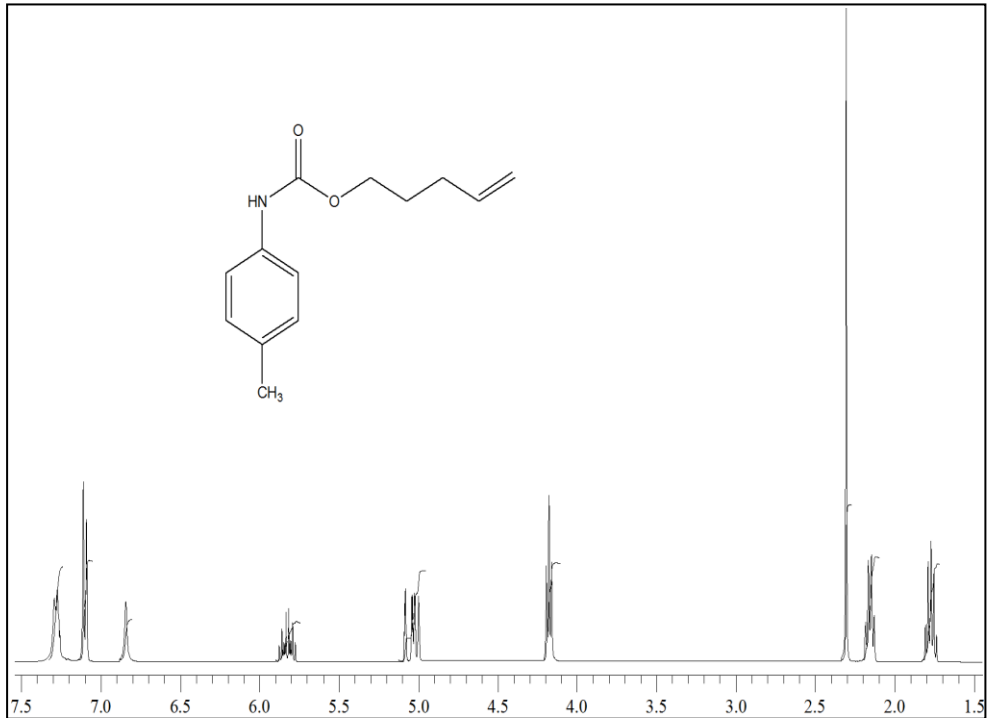
3.3.1.3. 4-pentenil *p*-tolilkarbamat Sentezi (B3)

4-pentenil *p*-tolilkarbamat, 3.3.1' de verilen genel sentez yöntemi ile 84 ml (8.196 mmol) 4-penten-1-ol, 1.2062 g (9.016 mmol) *p*-tolil izosiyanat ve 50 ml CH₂Cl₂ kullanılarak elde edilir. B3 bileşiği saflaştırma sonrası açık sarı bir sıvı olarak elde edilmiştir.

Verim: 1.3720 g, %76

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃), δ, ppm: 1.77 (m, 2H, CH₂), 2.16 (q, 2H, CH₂), 2.31 (s, 3H, CH₃), 4.18 (t, 2H, -OCH₂), 5.03 (m, 2H, =CH₂), 5.83 (m, 1H, =CH), 6.84 (s, 1H, NH), 7.10 (d, 2H, ArH) 7.28 (d, 2H, ArH).

IR (saf, cm⁻¹): 3317 (N-H gerilmesi), 3078 (Ar-H), 2976, 2921, 2868 (-CH₂, -CH₃), 1701 (C=O).



Şekil 3.6. B3 bileşiğine ait 400 MHz ¹H NMR spektrumu (çözücü= CDCl₃).

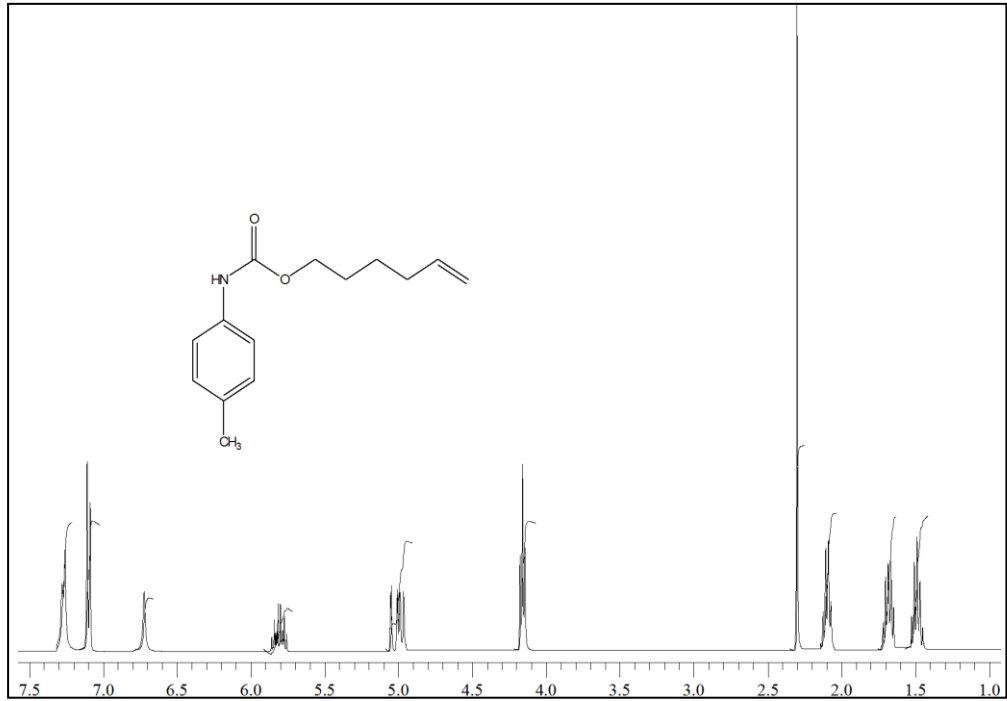
3.3.1.4. 5-hekzenil *p*-tolilkarbamat Sentezi (B4)

5-hekzenil *p*-tolil karbamat, 3.3.1' de verilen genel sentez yöntemi ile 0.98 ml (8.196 mmol) 5-hekzen-1-ol, 1.2025 g (9.016 mmol) *p*-tolil izosiyanat ve 50 ml CH₂Cl₂ kullanılarak elde edilir. B4 bileşiği saflaştırma sonrası açık sarı bir sıvı olarak elde edilmiştir.

Verim: 1.7092 g, %89

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃), δ, ppm: 1.49 (m, 2H, CH₂), 1.68 (m, 2H, CH₂), 2.10 (q, 2H, CH₂), 2.30 (s, 3H, CH₃), 4.16 (t, 2H, -OCH₂), 5.00 (m, 2H, =CH₂), 5.81 (m, 1H, =CH), 6.72 (s, 1H, NH), 7.10 (d, 2H, ArH) 7.27 (d, 2H, ArH).

IR(saf, cm⁻¹): 3317 (N-H gerilmesi), 3077 (Ar-H), 2923, 2860 (-CH₂, -CH₃), 1701 (C=O).



Şekil 3.7. B4 bileşiğine ait 400 MHz ¹H NMR spektrumu (çözücü= CDCl₃).

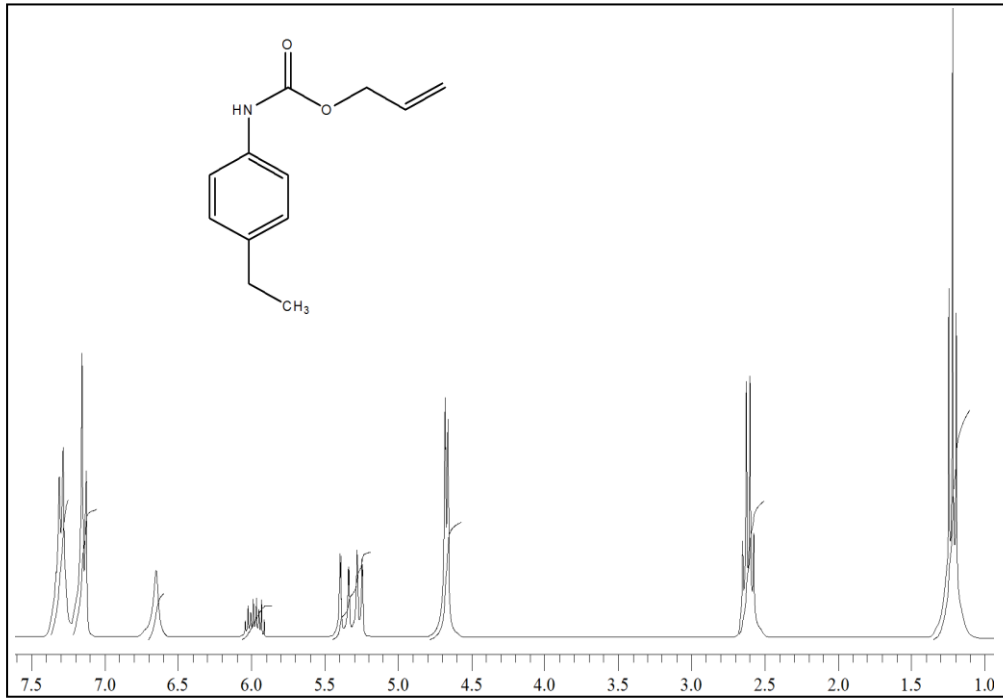
3.3.1.5. Alil *p*-etilfenilkarbammat Sentezi (B5)

Alil *p*-etilfenilkarbammat, 3.3.1' de verilen genel sentez yöntemi ile 0.5 ml (7.3239 mmol) alil alkol, 1.0775 g (7.3239 mmol) *p*-etilfenil izosiyanat ve 20 ml toluen kullanılarak elde edilir. B5 bileşiği saflaştırma sonrası açık sarı bir sıvı olarak elde edilmiştir.

Verim: 1.3499 g, %90

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3), δ , ppm: 1.22 (t, 3H, CH_3), 2.61 (q, 2H, CH_2), 4.75 (t, 2H, $-\text{OCH}_2$), 5.25-5.40 (m, 2H, $=\text{CH}_2$), 5.91-6.04 (m, 1H, $=\text{CH}$), 6.75 (s, 1H, NH), 7.15 (d, 2H, ArH) 7.30 (d, 2H, ArH).

IR(saf, cm^{-1}): 3321 (N-H gerilmesi), 3077 (Ar-H), 2965, 2932, 2874 ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$), 1704 (C=O).



Şekil 3.8. B5 bileşiğine ait 300 MHz ^1H NMR spektrumu (çözücü= CDCl_3).

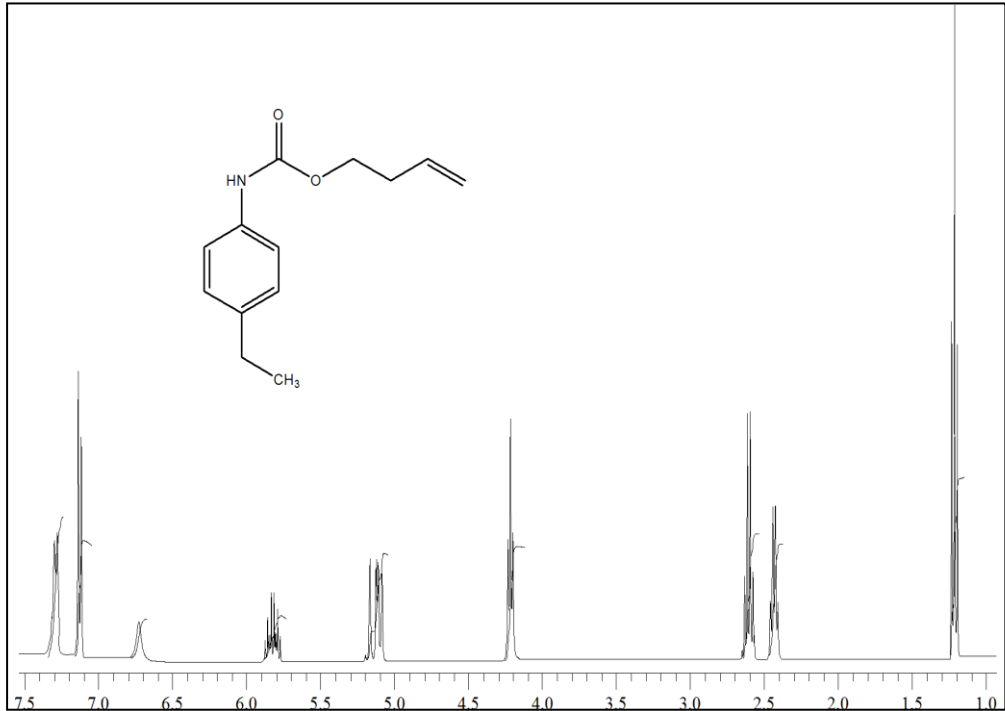
3.3.1.6. 3-bütenil *p*-etilfenilkarbamat Sentezi (B6)

3-bütenil *p*-etilfenilkarbamat, 3.3.1' de verilen genel sentez yöntemi ile 0.5 ml (5.6643 mmol) 3-büten-1-ol, 1.0184 g (6.7972 mmol) *p*-etilfenil izosiyanat ve 50 ml CH₂Cl₂ kullanılarak elde edilir. B6 bileşiği saflaştırma sonrası açık sarı bir sıvı olarak elde edilmiştir.

Verim: 1.0758 g, %87

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃), δ, ppm: 1.21 (t, 3H, CH₃), 2.43 (q, 2H, CH₂), 2.60 (q, 2H, CH₂), 4.21 (t, 2H, -OCH₂), 5.12 (m, 2H, =CH₂), 5.82 (m, 1H, =CH), 6.72 (s, 1H, NH), 7.13 (d, 2H, ArH) 7.28 (d, 2H, ArH).

IR(saf, cm⁻¹): 3319 (N-H gerilmesi), 3078 (Ar-H), 2963, 2930, 2873 (-CH₂, -CH₃), 1702 (C=O).



Şekil 3.9. B6 bileşiğine ait 400 MHz ¹H NMR spektrumu (çözücü= CDCl₃).

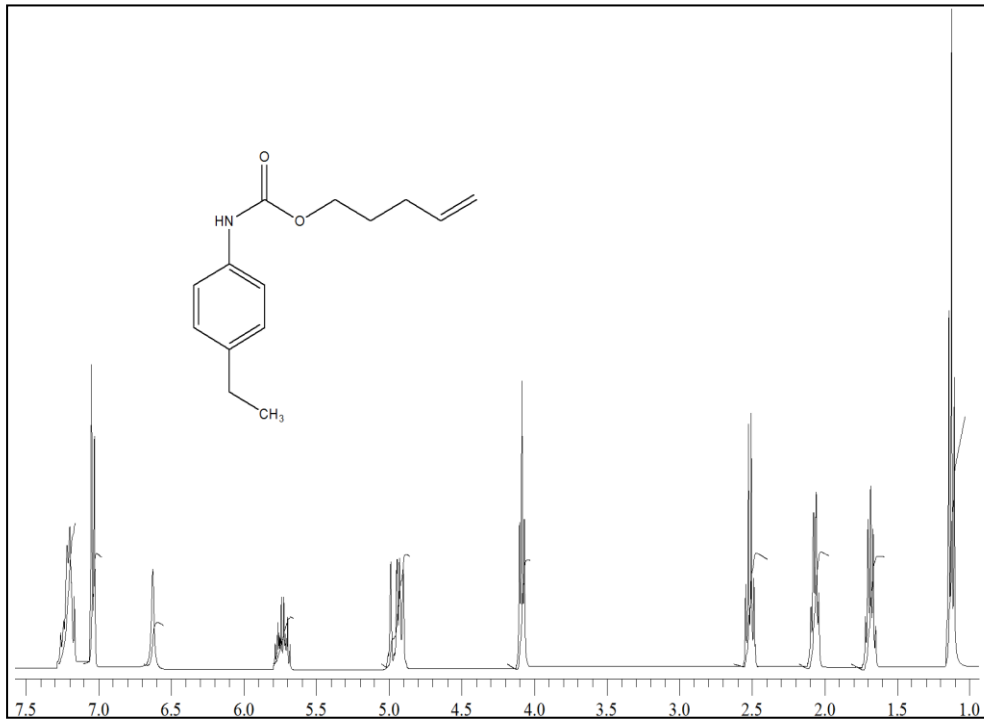
3.3.1.7. 4-pentenil *p*-etilfenilkarbamat Sentezi (B7)

4-pentenil *p*-etilfenilkarbamat, 3.3.1' de verilen genel sentez yöntemi ile 0.58 ml (5.6643 mmol) 4-penten-1-ol, 1.0025 g (6.7972 mmol) *p*-etilfenil izosiyanat ve 50 ml CH₂Cl₂ kullanılarak elde edilir. B7 bileşiği saflaştırma sonrası açık sarı bir sıvı olarak elde edilmiştir.

Verim: 1.0802 g, %82

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃), δ, ppm: 1.13 (t, 3H, CH₃), 1.68 (q, 2H, CH₂), 2.06 (q, 2H, CH₂), 2.51 (q, 2H, CH₂), 4.08 (t, 2H, -OCH₂), 4.93 (m, 2H, =CH₂), 5.74 (m, 1H, =CH), 6.63 (s, 1H, NH), 7.04 (d, 2H, ArH) 7.20 (d, 2H, ArH).

IR(saf, cm⁻¹): 3320 (N-H gerilmesi), 3077 (Ar-H), 2963, 2930, 2872 (-CH₂, -CH₃), 1701 (C=O).



Şekil 3.10. B7 bileşiğine ait 400 MHz ¹H NMR spektrumu (çözücü= CDCl₃).

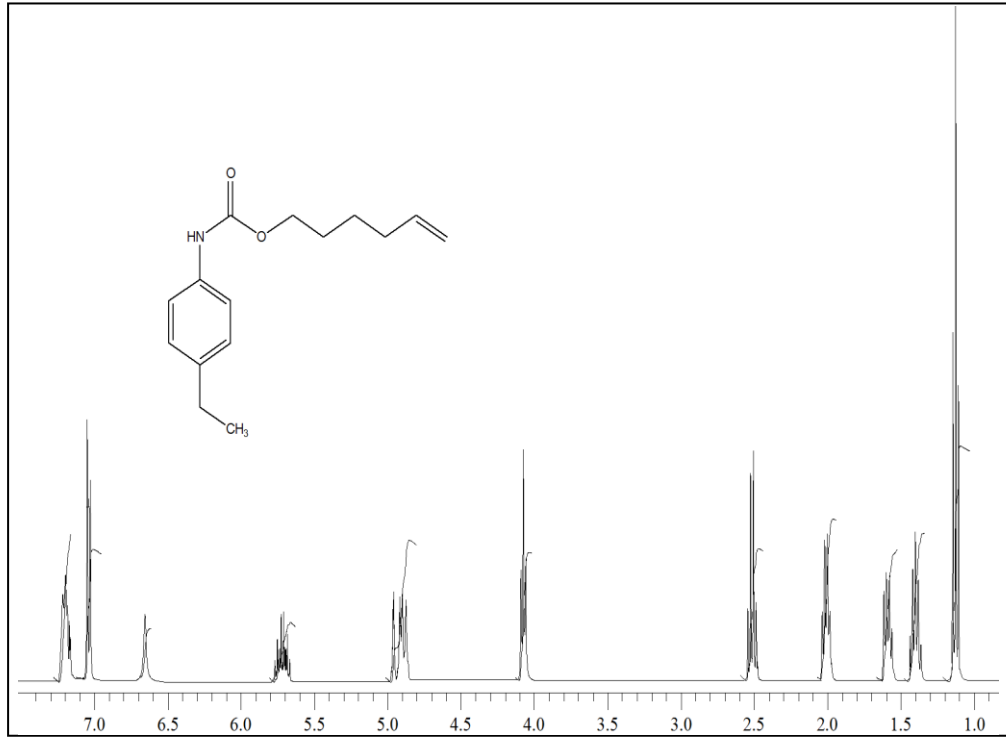
3.3.1.8. 5-hekzenil *p*-etilfenilkarbamat Sentezi (B8)

5-hekzenil *p*-etilfenilkarbamat, 3.3.1' de verilen genel sentez yöntemi ile 0.41 ml (3.3986 mmol) 5-hekzen-1-ol, 0.6046 g (4.0783 mmol) *p*-etilfenil izosiyanat ve 50 ml CH₂Cl₂ kullanılarak elde edilir. B8 bileşiği saflaştırma sonrası açık sarı bir sıvı olarak elde edilmiştir.

Verim: 0.6765 g, %81

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃), δ, ppm: 1.13 (t, 3H, CH₃), 1.40 (m, 2H, CH₂), 1.59 (m, 2H, CH₂), 2.00 (q, 2H, CH₂), 2.51 (q, 2H, CH₂), 4.07 (t, 2H, -OCH₂), 4.91 (m, 2H, =CH₂), 5.71 (m, 1H, =CH), 6.65 (s, 1H, NH), 7.03 (d, 2H, ArH) 7.21 (d, 2H, ArH).

IR(saf, cm⁻¹): 3321 (N-H gerilmesi), 3077 (Ar-H), 2962, 2931, 2860 (-CH₂, -CH₃), 1702 (C=O).



Şekil 3.11. B8 bileşiğine ait 400 MHz ¹H NMR spektrumu (çözücü= CDCl₃).

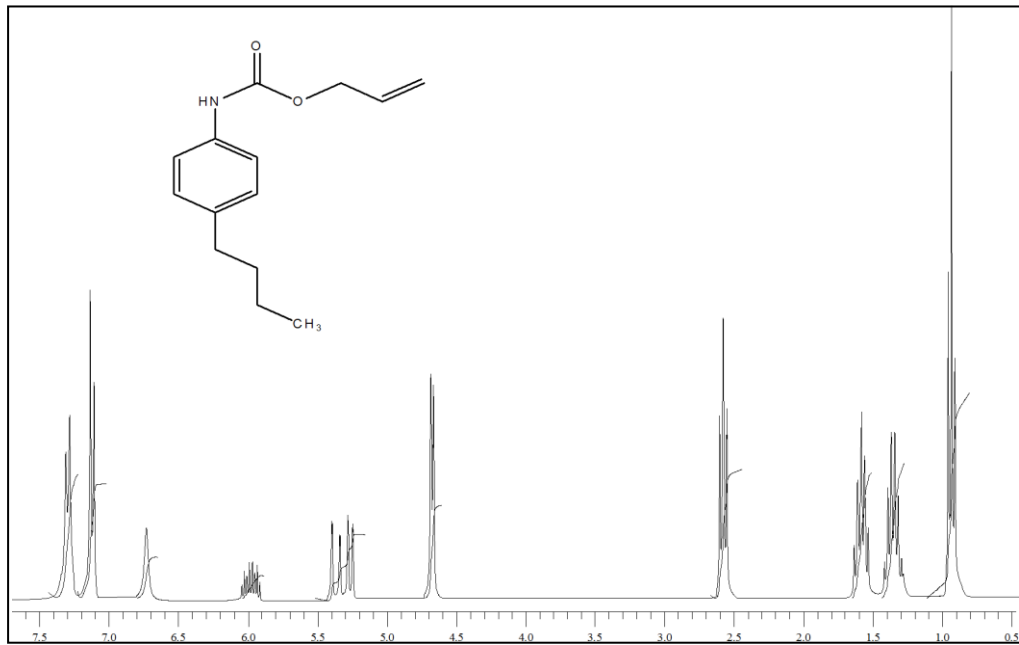
3.3.1.9. Alil *p*-bütilfenilkarbamat Sentezi (B9)

Alil *p*-bütilfenilkarbamat, 3.3.1' de verilen genel sentez yöntemi ile 0.43 ml (6.2793 mmol) alil alkol, 1.1000 g (6.2793 mmol) *p*-bütilfenil izosiyanat ve 20 ml toluen kullanılarak elde edilir. B9 bileşiği saflaştırma sonrası açık turuncu bir sıvı olarak elde edilmiştir.

Verim: 1.3809 g, %94

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3), δ , ppm: 0.96 (t, 3H, CH_3), 1.29-1.42 (m, 2H, CH_2), 1.53-1.64 (m, 2H, CH_2), 2.58 (t, 2H, CH_2), 4.70 (t, 2H, $-\text{OCH}_2$), 5.25-5.40 (m, 2H, $=\text{CH}_2$), 5.92-6.05 (m, 1H, $=\text{CH}$), 6.75 (s, 1H, NH), 7.12 (d, 2H, ArH) 7.30 (d, 2H, ArH).

IR(saf, cm^{-1}): 3319 (N-H gerilmesi), 3033 (Ar-H), 2956, 2929, 2871, 2858 ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$), 1704 (C=O).



Şekil 3.12. B9 bileşiğine ait 300 MHz ^1H NMR spektrumu (çözücü= CDCl_3).

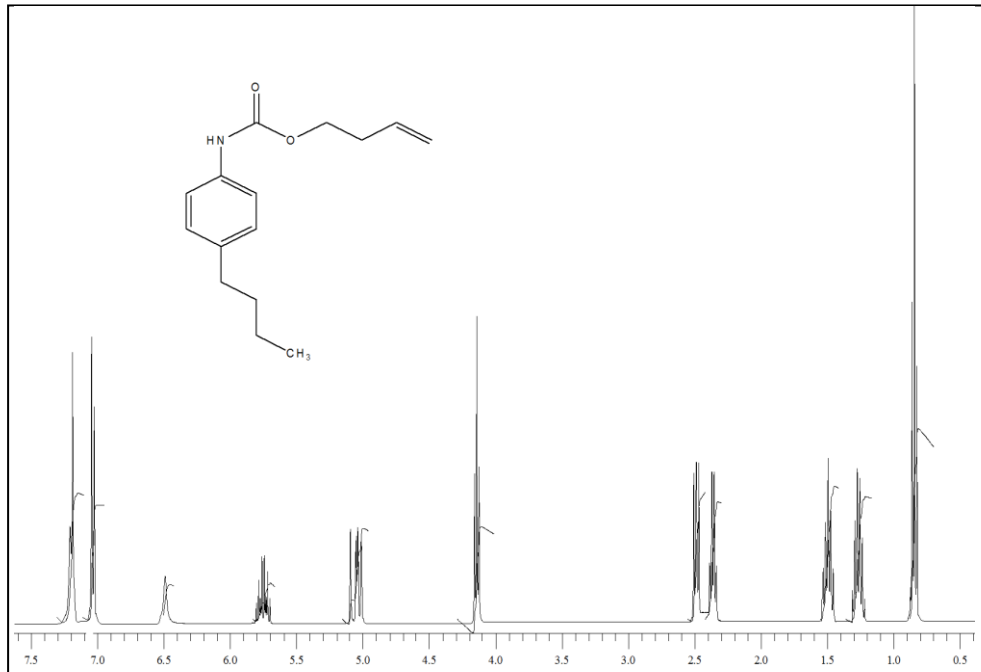
3.3.1.10. 3-bütenil *p*-bütilfenilkarbamat Sentezi (B10)

3-bütenil *p*-bütilfenilkarbamat, 3.3.1' de verilen genel sentez yöntemi ile 0.37 ml (4.2813 mmol) 3-büten-1-ol, 0.9068 g (5.1375 mmol) *p*-bütilfenil izosiyanat ve 15 ml kuru THF kullanılarak elde edilir. B10 bileşiği saflaştırma sonrası açık turuncu bir sıvı olarak elde edilmiştir.

Verim: 0.9197 g, %87

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3), δ , ppm: 0.84 (t, 3H, CH_3), 1.22-1.31 (m, 2H, CH_2), 1.46-1.53 (m, 2H, CH_2), 2.34-2.39 (q, 2H, CH_2), 2.50 (t, 2H, CH_2), 4.15 (t, 2H, $-\text{OCH}_2$), 5.01-5.10 (m, 2H, $=\text{CH}_2$), 5.75-5.80 (m, 1H, $=\text{CH}$), 6.49 (s, 1H, NH), 7.03 (d, 2H, ArH) 7.20 (d, 2H, ArH).

IR(saf, cm^{-1}): IR(saf, cm^{-1}): 3319 (N-H gerilmesi), 3032 (Ar-H), 2956, 2930, 2872, 2859 ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$), 1702 (C=O).



Şekil 3.13. B10 bileşiğine ait 400 MHz ^1H NMR spektrumu (çözücü= CDCl_3).

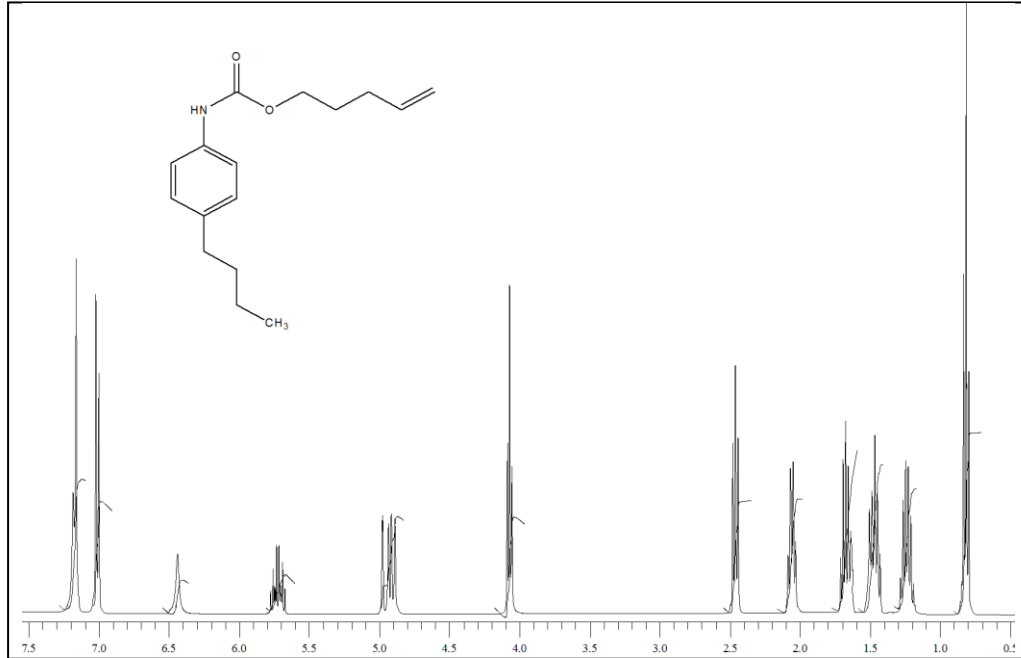
3.3.1.11. 4-pentenil *p*-bütülfenilkarbamat Sentezi (B11)

4-pentenil *p*-bütülfenilkarbamat, 3.3.1' de verilen genel sentez yöntemi ile 0.44 ml (4.2813 mmol) 4-penten-1-ol, 0.9055 g (5.1375 mmol) *p*-bütülfenil izosiyanat ve 15 ml kuru THF kullanılarak elde edilir. B11 bileşiği saflaştırma sonrası açık turuncu bir sıvı olarak elde edilmiştir.

Verim: 0.8039 g, %72

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3), δ , ppm: 0.81 (t, 3H, CH_3), 1.19-1.29 (m, 2H, CH_2), 1.43-1.50 (m, 2H, CH_2), 1.64-1.71 (m, 2H, CH_2), 2.05 (q, 2H, CH_2), 2.46 (t, 2H, CH_2), 4.07 (t, 2H, $-\text{OCH}_2$), 4.89-4.98 (m, 2H, $=\text{CH}_2$), 5.67-5.78 (m, 1H, $=\text{CH}$), 6.43 (s, 1H, NH), 7.02 (d, 2H, ArH) 7.18 (d, 2H, ArH).

IR(saf, cm^{-1}): 3315 (N-H gerilmesi), 3034 (Ar-H), 2957, 2930, 2859 ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$), 1702 (C=O).



Şekil 3.14. B11 bileşiğine ait 400 MHz ^1H NMR spektrumu (çözücü= CDCl_3).

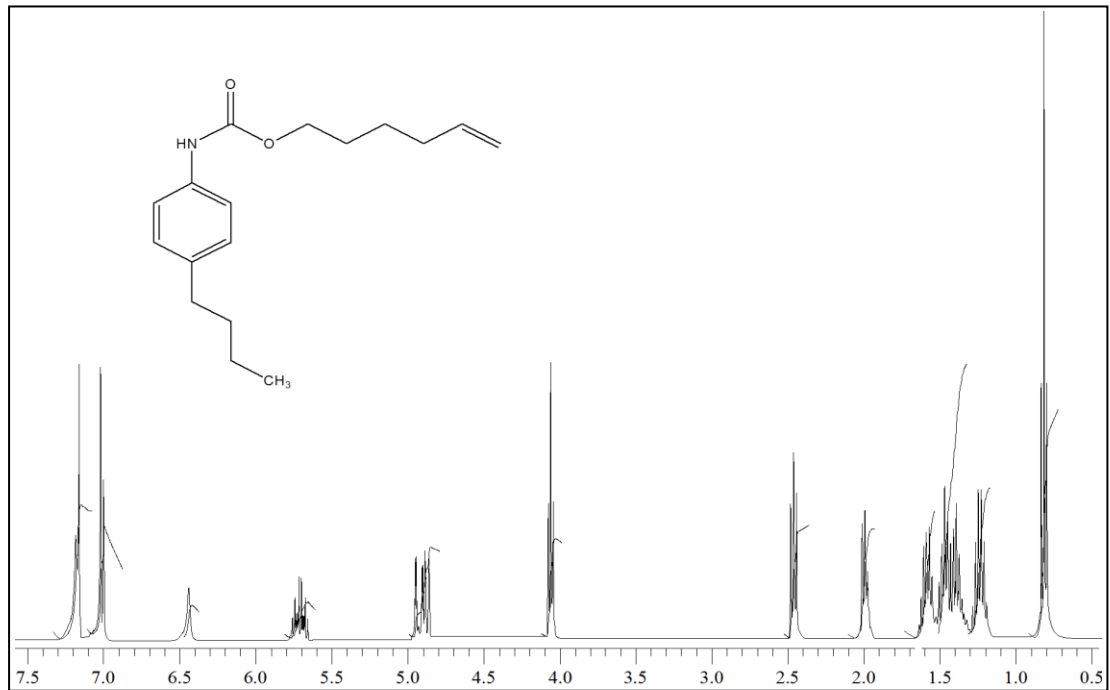
3.3.1.12. 5-hekzenil *p*-bütilfenilkarbamat Sentezi (B12)

5-hekzenil *p*-bütilfenilkarbamat, 3.3.1' de verilen genel sentez yöntemi ile 0.51 ml (4.2813 mmol) 5-hekzen-1-ol, 0.9047 g (5.1375 mmol) *p*-bütilfenil izosiyanat ve 15 ml kuru THF kullanılarak elde edilir. B12 bileşiği saflaştırma sonrası açık turuncu bir sıvı olarak elde edilmiştir.

Verim: 0.9150 g, %78

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3), δ , ppm: 0.81 (t, 3H, CH_3), 1.19-1.28 (m, 2H, CH_2), 1.35-1.43 (m, 2H, CH_2), 1.43-1.50 (m, 2H, CH_2), 1.55-1.62 (m, 2H, CH_2), 2.00 (q, 2H, CH_2), 2.45 (t, 2H, CH_2), 4.05 (t, 2H, $-\text{OCH}_2$), 4.86-4.95 (m, 2H, $=\text{CH}_2$), 5.66-5.76 (m, 1H, $=\text{CH}$), 6.44 (s, 1H, NH), 7.01 (d, 2H, ArH) 7.17 (d, 2H, ArH).

IR(saf, cm^{-1}): 3323 (N-H gerilmesi), 3032 (Ar-H), 2959, 2929, 2859 ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$), 1703 (C=O).

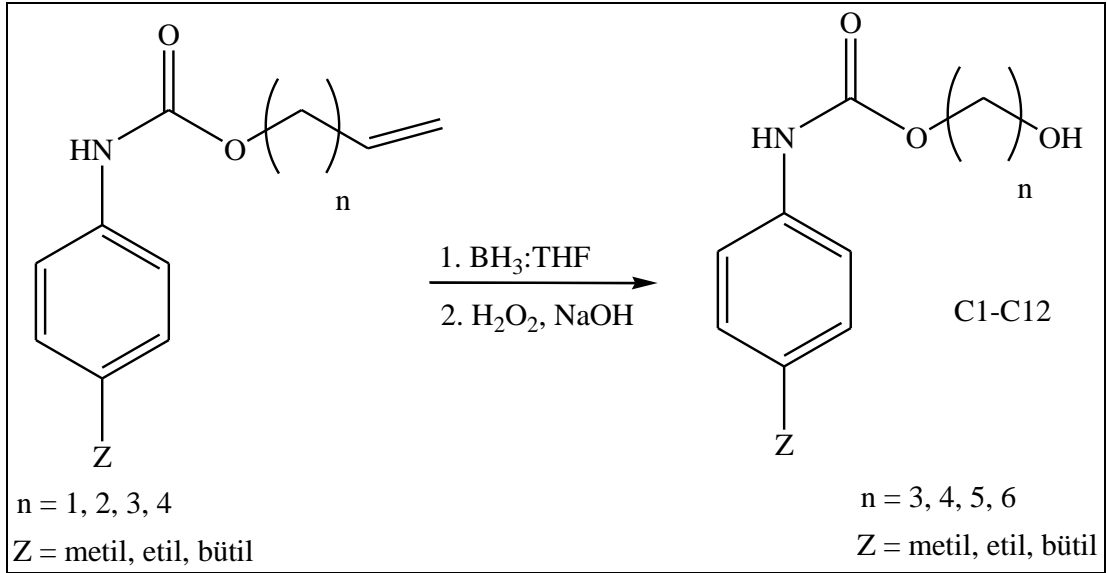


Şekil 3.15. B12 bileşiğine ait 400 MHz ^1H NMR spektrumu (çözücü= CDCl_3).

3.4. HİDROKSİALKİL *p*-ARİLKARBAMATLARIN SENTEZİ (C1-C12)

3.4.1. Genel Sentez Yöntemi

Alkenil *p*-arilkarbamatların (B1-B12) kuru THF içerisinde $\text{BH}_3:\text{THF}$ kompleksi kullanılarak indirgenmesi ve sonrasında oluşan boran kompleksinin H_2O_2 ve NaOH ile parçalanmasıyla (Şekil 3.16) hidroksialkil *p*-arilkarabamatlar (C1-C12) (Çizelge 3.2) elde edilmiştir [40, 36]. Kuru THF, sodyum-benzofenon üzerinden THF' in damıtılması ile elde edilmiştir.



Şekil 3.16. Hidroksialkil *p*-arilkarbamatlar sentez şeması.

Çizelge 3.2. Sentezlenen maddeler (Hidroksialkil *p*-arilkarbamatlar).

Bileşik No	n	Z	Bileşik No	n	Z
C1	3	Metil	C7	5	Etil
C2	4	Metil	C8	6	Etil
C3	5	Metil	C9	3	Bütül
C4	6	Metil	C10	4	Bütül
C5	3	Etil	C11	5	Bütül
C6	4	Etil	C12	6	Bütül

1. Aşama: Fırında kurutulmuş üç boyunlu balon alınır ve tüm girişleri septum ile kapatılarak içerisinden azot gazı geçirilir. Reaksiyon azot atmosferinde yapılır. 1 eq alkenil *p*-arilkarbamat balona ilave edilir. Üzerine kuru THF eklenir. Son olarak 1 eq BH₃:THF ilave edilerek tepkime oda sıcaklığında yapılır. Tepkime, yürütücü olarak 1:1, EtAc:Hekzan kullanılarak TLC ile izlenir. 3-4 saat sonra reaksiyon bitirilir.

2. Aşama: İlk kısımdaki çözeltiye 0 °C’ de 1 eq NaOH kontrollü bir şekilde ilave edilir. Daha sonra 1 eq H₂O₂ ilave edilerek balona geri soğutucu bağlanır ve termometre takılır. Sıcaklık açılarak 60 °C’ ye getirilir. 1 saat reaksiyon yapılır.

Saflaştırma: Reaksiyon sonundaki çözelti ayırma hunisine alınarak tuz ilave edilir. Daha sonra THF kısmı pipet yardımı ile alınarak bir beherde toplanır. Kalan su ve tuz kısmı THF ile birkaç sefer ekstraksiyon yapılır ve THF kısımları pipet ile behere aktarılır. Beherde ki çözeltiye susuz Na₂SO₄ ilave edilir. Son olarak çözelti bir balona süzülür ve fazla THF uçurulur. Geriye kalan kısım SiO₂ kolon kromatografisi kullanılarak saflaştırılır ve saf ürün yapısına göre sıvı ya da katı olarak elde edilir.

3.4.1.1. 3-hidroksipropil *p*-tolilkarbamat Sentezi (C1)

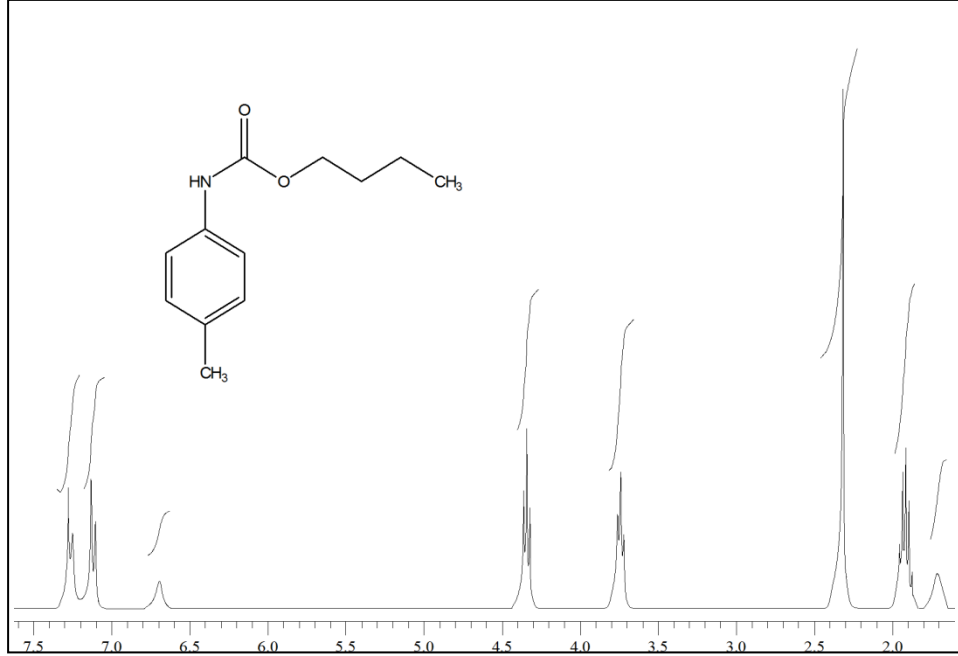
3-hidroksipropil *p*-tolilkarbamat, 3.4.1’ de verilen genel sentez yöntemi ile 0.6003 g (3.1401 mmol) alil *p*-tolilkarbamat, 3.14 ml (3.1401 mmol) BH₃:THF ve 2.2 ml kuru THF kullanılarak birinci aşama gerçekleştirilir. Daha sonra birinci aşamadaki çözeltiye 3.1 ml (1,1401 mmol) NaOH ve 3.1 ml (3.1401 mmol) H₂O₂ ilave edilir. C1 bileşiği 1:1,5 (EtAc:Hekzan) karışımı yürütücü faz olarak kullanılan kolonda saflaştırılması sonucu güzel kokulu bir sıvı olarak elde edilmiştir.

Verim: 0.5928 g, %90

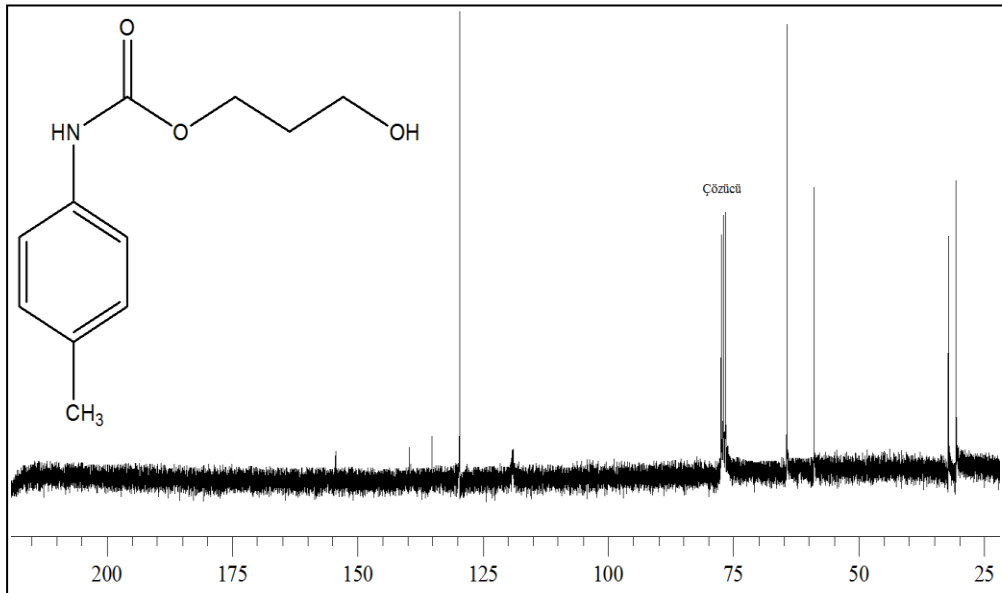
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃), δ, ppm: 1.71 (s, 1H, OH), 1.87-1.95 (m, 2H, CH₂), 2.31 (s, 3H, CH₃), 3.74 (t, 2H, -OCH₂), 4.34 (t, 2H, -O=C-OCH₂), 6.69 (s, 1H, NH), 7.10-7.13 (d, 2H, ArH) 7.25-7.28 (d, 2H, ArH).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃), δ, ppm: 30.6 (-CH₂), 32.1 (o-CH₃), 58.9 (O-CH₂), 64.4 (O=C-O-CH₂), 118.9 (=CH), 129.6 (=CH), 135.1 (=CH), 139.7 (=CH), 154.3 (C=O).

IR(saf, cm^{-1}): 3336 (N-H + O-H gerilmesi), 3034 (Ar-H), 2960, 2875 ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$), 1716 (C=O).



Şekil 3.17. C1 bileşiğine ait 300 MHz ^1H NMR spektrumu (çözücü= CDCl_3).



Şekil 3.18. C1 bileşiğine ait 75 MHz ^{13}C NMR spektrumu (çözücü= CDCl_3).

3.4.1.2. 4-hidroksibütül *p*-tolilkarbamat Sentezi (C2)

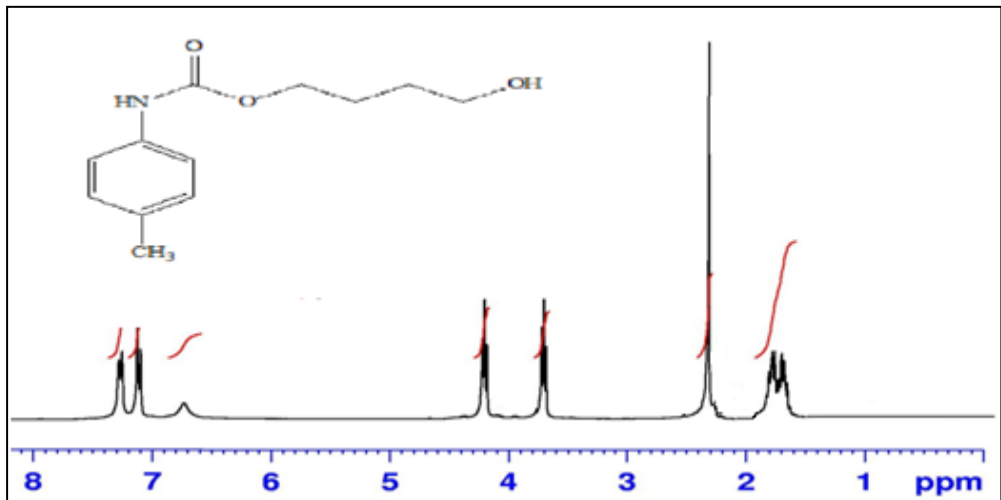
4-hidroksibütül *p*-tolilkarbamat, 3.4.1' de verilen genel sentez yöntemi ile 0.4935 g (2.4 mmol) 3-bütenil *p*-tolilkarbamat, 2.4 ml (2.4 mmol) BH₃:THF ve 2 ml kuru THF kullanılarak birinci aşama gerçekleştirilir. Daha sonra birinci aşamadaki çözeltiye 2.4 ml (2.4 mmol) NaOH ve 2.4 ml (2.4 mmol) H₂O₂ ilave edilir. C2 bileşiği 1:1 (EtAc:Hekzan) karışımı yürütücü faz olarak kullanılan kolonda saflaştırılması sonucu güzel kokulu bir sıvı olarak elde edilmiştir.

Verim: 0.3892 g, %73

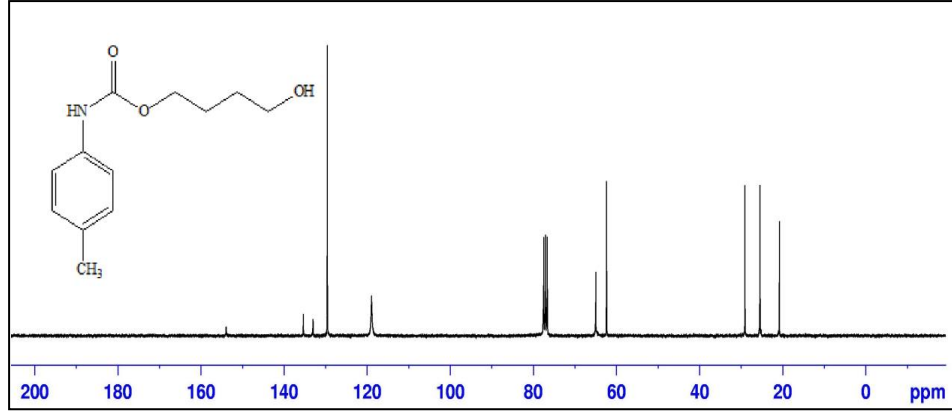
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃), δ, ppm: 1.63-1.62 (m, 2H, CH₂), 1.74-1.83 (m, 2H, CH₂), 2.34 (s, 3H, CH₃), 3.71 (t, 2H, -OCH₂), 4.21 (t, 2H, -O=C-OCH₂), 6.72 (s, 1H, NH), 7.10-7.13 (d, 2H, ArH) 7.26-7.29 (d, 2H, ArH).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃), δ, ppm: 20.7 (-CH₂), 25.4 (-CH₂), 29.01 (o-CH₃), 62.3 (O-CH₂), 64.9 (O=C-O-CH₂), 118.9 (=CH), 129.5 (=CH), 133.01 (=CH), 135.3 (=CH), 153.9 (C=O).

IR(saf, cm⁻¹): 3323 (N-H + O-H gerilmesi), 3032 (Ar-H), 2957, 2955, 2890 (-CH₂, -CH₃), 1704 (C=O).



Şekil 3.19. C2 bileşiğine ait 300 MHz ¹H NMR spektrumu (çözücü= CDCl₃).



Şekil 3.20. C2 bileşiğine ait 75 MHz ^{13}C NMR spektrumu (çözücü= CDCl_3).

3.4.1.3. 5-hidroksipentil *p*-tolilkarbamat Sentezi (C3)

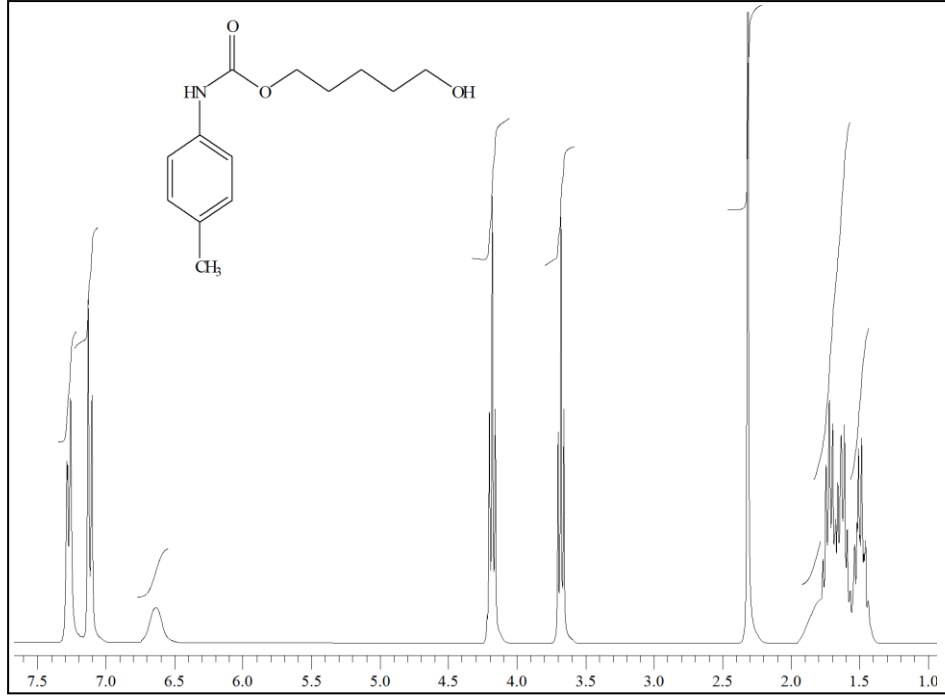
5-hidroksipentil *p*-tolilkarbamat, 3.4.1' de verilen genel sentez yöntemi ile 0.8376 g (3.8206 mmol) 4-pentenil *p*-tolilkarbamat, 3.8 ml (3.8206 mmol) $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ ve 2.6 ml kuru THF kullanılarak birinci aşama gerçekleştirilir. Daha sonra birinci aşamadaki çözeltiye 3.8 ml (3.8206 mmol) NaOH ve 3.8 ml (3.8206 mmol) H_2O_2 ilave edilir. C3 bileşiği 1:1 (EtAc:Hekzan) karışımı yürütücü faz olarak kullanılan kolonda saflaştırılması sonucu güzel kokulu bir katı olarak elde edilmiştir.

Verim: 0.8613 g, %95

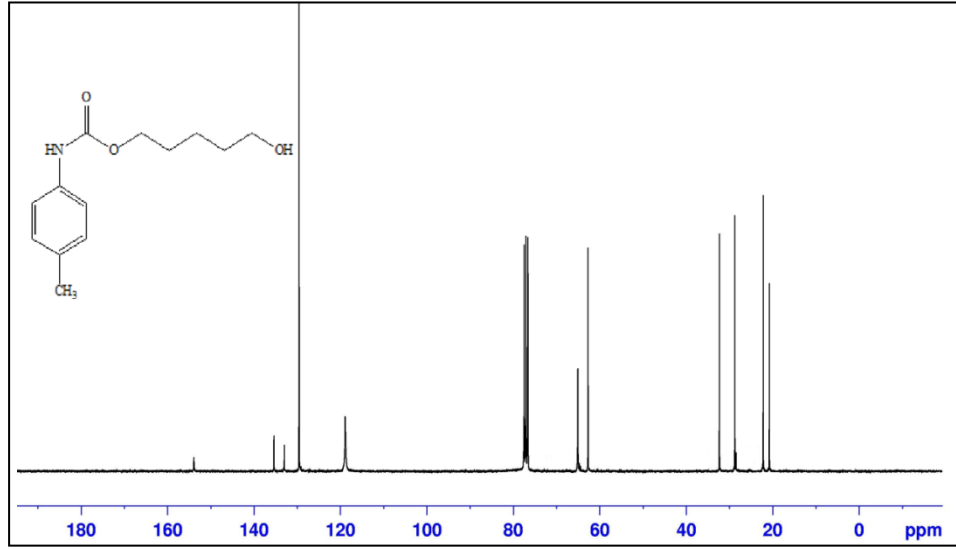
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3), δ , ppm: 1.44-1.57 (m, 2H, CH_2), 1.59-1.67 (m, 2H, CH_2), 1.67-1.77 (m, 2H, CH_2), 2.32 (s, 3H, CH_3), 3.68 (t, 2H, $-\text{OCH}_2$), 4.18 (t, 2H, $-\text{O}=\text{C}-\text{OCH}_2$), 6.64 (s, 1H, NH), 7.10-7.13 (d, 2H, ArH) 7.26-7.28 (d, 2H, ArH).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3), δ , ppm: 20.7 ($-\text{CH}_2$), 22.2 ($-\text{CH}_2$), 28.7 ($-\text{CH}_2$), 32.3 (o- CH_3), 62.7 (O- CH_2), 65.1 (O=C-O- CH_2), 118.9 (=CH), 129.5 (=CH), 132.9 (=CH), 135.3 (=CH), 153.9 (C=O).

IR(saf, cm^{-1}): 3445 (N-H gerilmesi), 3265 (O-H gerilmesi), 3062 (Ar-H), 2951, 2861 ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$), 1688 (C=O).



Şekil 3.21. C3 bileşiğine ait 300 MHz ^1H NMR spektrumu (çözücü= CDCl_3).



Şekil 3.22. C3 bileşiğine ait 75 MHz ^{13}C NMR spektrumu (çözücü= CDCl_3).

3.4.1.4. 6-hidroksihekzil *p*-tolilkarbamat Sentezi (C4)

6-hidroksihekzil *p*-tolilkarbamat, 3.4.1' de verilen genel sentez yöntemi ile 0.7370 g (3.16 mmol) 5-hekzenil *p*-tolilkarbamat, 3.2 ml (3.16 mmol) $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ ve 2.2 ml kuru THF kullanılarak birinci aşama gerçekleştirilir. Daha sonra birinci aşamadaki çözeltiye 3.2 ml (3.16 mmol) NaOH ve 3.2 ml (3.16 mmol) H_2O_2 ilave edilir. C4

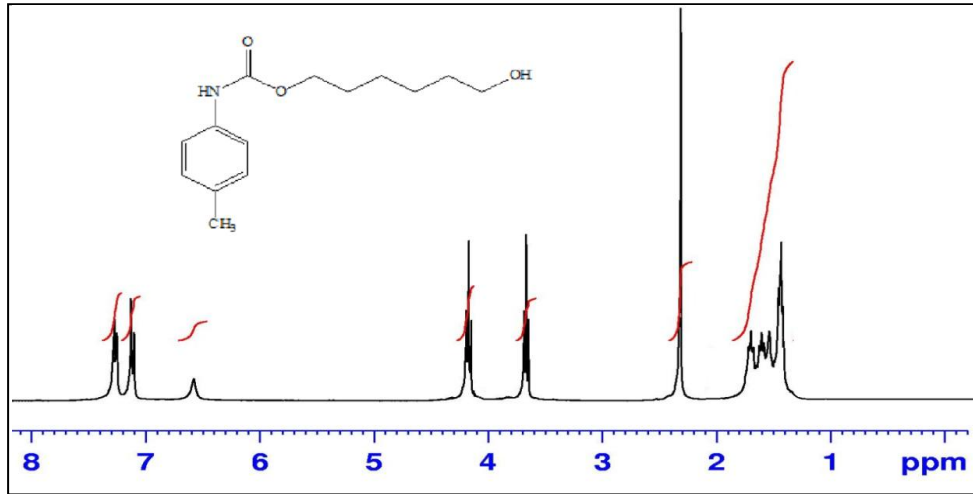
bileşiği 1:1 (EtAc:Hekzan) karışımı yürütücü faz olarak kullanılan kolonda saflaştırılması sonucu güzel kokulu bir katı olarak elde edilmiştir.

Verim: 0.5313 g, %67

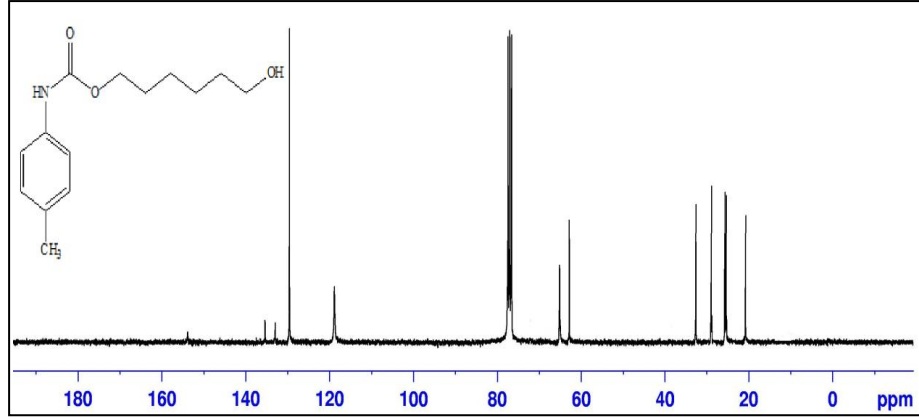
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3), δ , ppm: 1.41-1.46 (m, 4H, CH_2 - CH_2), 1.61-1.65 (m, 2H, CH_2), 1.68-1.72 (m, 2H, CH_2), 2.35 (s, 3H, CH_3), 3.67 (t, 2H, $-\text{OCH}_2$), 4.17 (t, 2H, $-\text{O}=\text{C}-\text{OCH}_2$), 6.65 (s, 1H, NH), 7.11-7.13 (d, 2H, ArH) 7.26-7.28 (d, 2H, ArH).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3), δ , ppm: 20.7 ($-\text{CH}_2$), 25.3 ($-\text{CH}_2$), 25.7 ($-\text{CH}_2$), 28.9 ($-\text{CH}_2$), 32.6 ($o\text{-CH}_3$), 62.8 ($\text{O}-\text{CH}_2$), 65.1 ($\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2$), 118.8 ($=\text{CH}$), 129.5 ($=\text{CH}$), 132.9 ($=\text{CH}$), 135.4 ($=\text{CH}$), 153.8 ($\text{C}=\text{O}$).

IR(saf, cm^{-1}): 3338 (N-H + O-H gerilmesi), 3040 (Ar-H), 2954, 2933, 2862 ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$), 1699 ($\text{C}=\text{O}$).



Şekil 3.23. C4 bileşiğine ait 300 MHz ^1H NMR spektrumu (çözücü= CDCl_3).



Şekil 3.24. C4 bileşiğine ait 75 MHz ^{13}C NMR spektrumu (çözücü= CDCl_3).

3.4.1.5. 3-hidroksipropil *p*-etilfenilkarbamat Sentezi (C5)

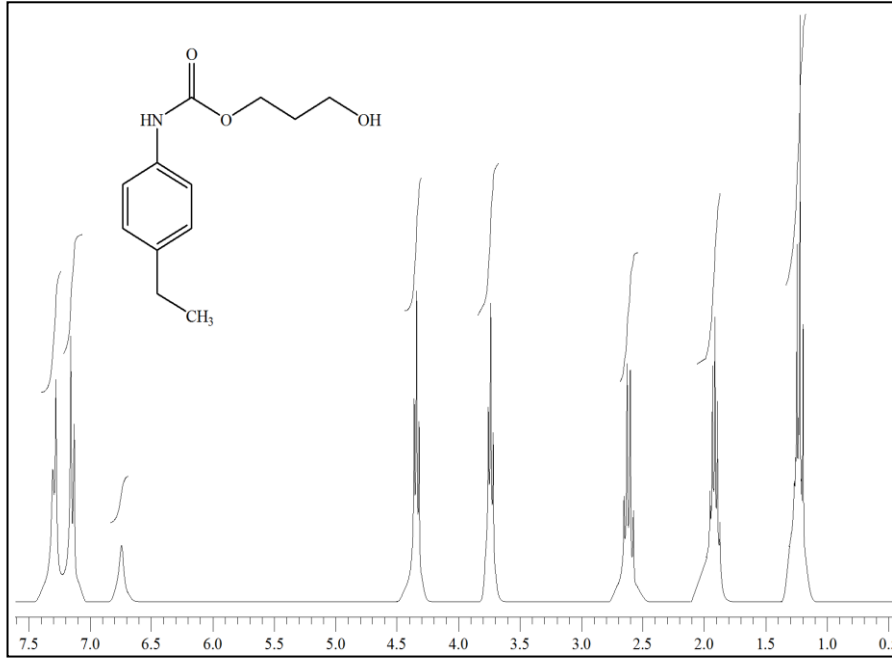
3-hidroksipropil *p*-etilfenilkarbamat, 3.4.1' de verilen genel sentez yöntemi ile 0.5708 g (2.7818 mmol) alil *p*-etilfenilkarbamat, 2.8 ml (2.7818 mmol) BH_3 :THF ve 2.2 ml kuru THF kullanılarak birinci aşama gerçekleştirilir. Daha sonra birinci aşamadaki çözeltiye 2.8 ml (2.7818 mmol) NaOH ve 2.8 ml (2.7818 mmol) H_2O_2 ilave edilir. C5 bileşiği 1:1.5 (EtAc:Hekzan) karışımı yürütücü faz olarak kullanılan kolonda saflaştırılması sonucu güzel kokulu bir sıvı olarak elde edilmiştir.

Verim: 0.5251 g, %85

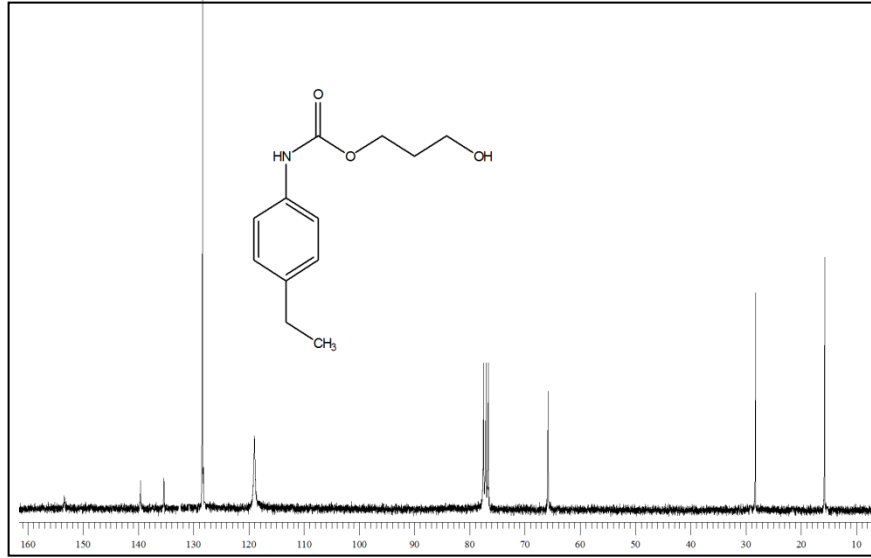
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3), δ , ppm: 1.22 (t, 3H, CH_3), 1.87-1.95 (m, 2H, CH_2), 2.58-2.65 (q, 2H, CH_2), 3.74 (t, 2H, $-\text{OCH}_2$), 4.34 (t, 2H, $-\text{O}=\text{C}-\text{OCH}_2$), 6.75 (s, 1H, NH), 7.13-7.16 (d, 2H, ArH) 7.28-7.30 (d, 2H, ArH).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3), δ , ppm: 15.7 ($-\text{CH}_3$), 28.2 (*o*- CH_2 , CH_2), 65.8 ($\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2$, $\text{O}-\text{CH}_2$), 118.9 ($=\text{CH}$), 128.4 ($=\text{CH}$), 135.04 ($=\text{CH}$), 139.6 ($=\text{CH}$), 153.3 ($\text{C}=\text{O}$).

IR(saf, cm^{-1}): 3349 (N-H + O-H gerilmesi), 3042 (Ar-H), 2962, 2875 ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$), 1737 ($\text{C}=\text{O}$).



Şekil 3.25. C5 bileşiğine ait 300 MHz ^1H NMR spektrumu (çözücü= CDCl_3).



Şekil 3.26. C5 bileşiğine ait 75 MHz ^{13}C NMR spektrumu (çözücü= CDCl_3).

3.4.1.6. 4-hidroksibütül *p*-etilfenilkarbammat Sentezi (C6)

4-hidroksibütül *p*-etilfenilkarbammat, 3.4.1' de verilen genel sentez yöntemi ile 0.6117 g (2.79 mmol) 3-bütenil *p*-etilfenilkarbammat, 2.8 ml (2.79 mmol) $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ ve 2 ml kuru THF kullanılarak birinci aşama gerçekleştirilir. Daha sonra birinci aşamadaki çözeltiye 2.8 ml (2.79 mmol) NaOH ve 2.8 ml (2.79 mmol) H_2O_2 ilave edilir. C6

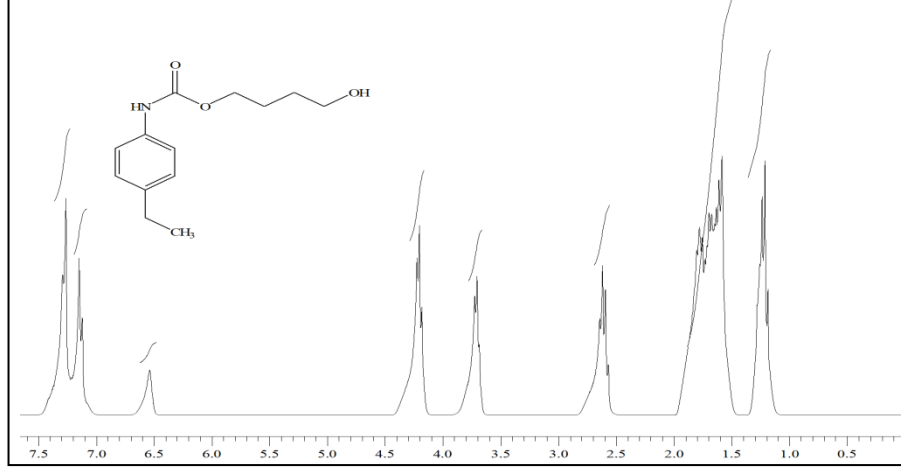
bileşiği 1:1.5 (EtAc:Hekzan) karışımı yürütücü faz olarak kullanılan kolonda saflaştırılması sonucu güzel kokulu bir sıvı olarak elde edilmiştir.

Verim: 0.6118 g, %92

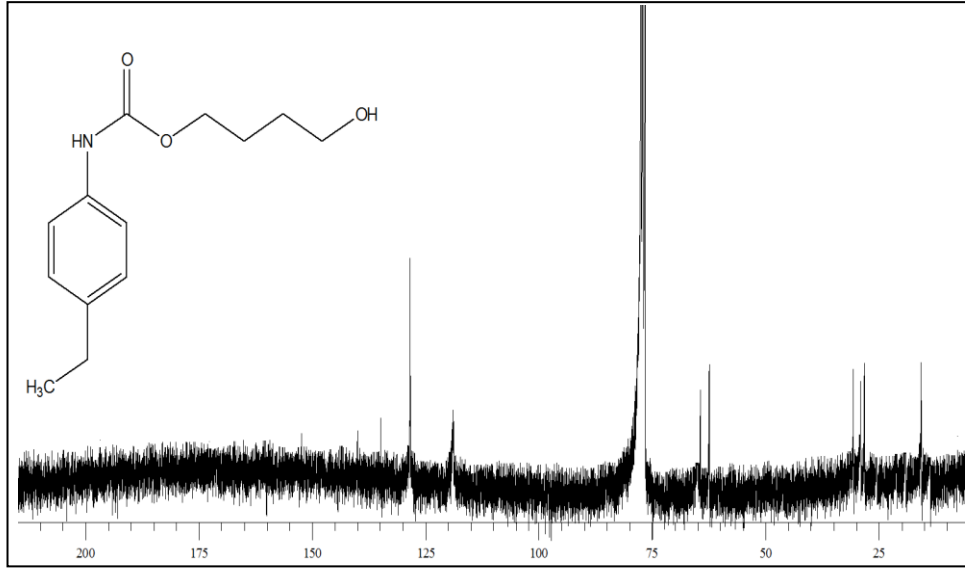
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3), δ , ppm: 1.21 (t, 3H, CH_3), 1.58-1.80 (m, 4H, CH_2 - CH_2), 2.57-2.64 (q, 2H, CH_2), 3.70 (t, 2H, $-\text{OCH}_2$), 4.20 (t, 2H, $-\text{O}=\text{C}-\text{OCH}_2$), 6.54 (s, 1H, NH), 7.12-7.15 (d, 2H, ArH) 7.26-7.29 (d, 2H, ArH).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3), δ , ppm: 15.7 ($-\text{CH}_3$), 28.2 ($-\text{CH}_2$), 29.01 ($-\text{CH}_2$), 30.6 ($o\text{-CH}_2$), 62.4 ($\text{O}-\text{CH}_2$), 64.4 ($\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2$), 118.9 ($=\text{CH}$), 128.4 ($=\text{CH}$), 134.8 ($=\text{CH}$), 139.8 ($=\text{CH}$), 153.1 ($\text{C}=\text{O}$).

IR(saf, cm^{-1}): 3332 (N-H + O-H gerilmesi), 3040 (Ar-H), 2961, 2875 ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$), 1714 ($\text{C}=\text{O}$).



Şekil 3.27. C6 bileşiğine ait 300 MHz ^1H NMR spektrumu (çözücü= CDCl_3).



Şekil 3.28. C6 bileşiğine ait 75 MHz ^{13}C NMR spektrumu (çözücü= CDCl_3).

3.4.1.7. 5-hidroksipentil *p*-etilfenilkarbamat Sentezi (C7)

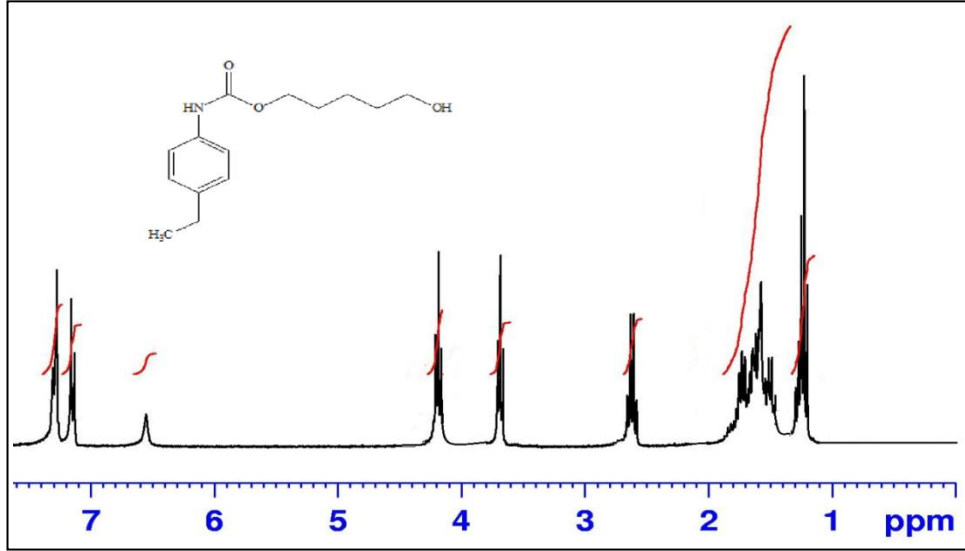
5-hidroksipentil *p*-etilfenilkarbamat, 3.4.1' de verilen genel sentez yöntemi ile 0.4045 g (1.7342 mmol) 4-pentenil *p*-etilfenilkarbamat, 1.7 ml (1.7342 mmol) BH_3 :THF ve 1.5 ml kuru THF kullanılarak birinci aşama gerçekleştirilir. Daha sonra birinci aşamadaki çözeltiye 1.7 ml (1.7342 mmol) NaOH ve 1.7 ml (1.7342 mmol) H_2O_2 ilave edilir. C7 bileşiği 1:1.5 (EtAc:Hekzan) karışımı yürütücü faz olarak kullanılan kolonda saflaştırılması sonucu güzel kokulu bir sıvı olarak elde edilmiştir.

Verim: 0.4057 g, %93

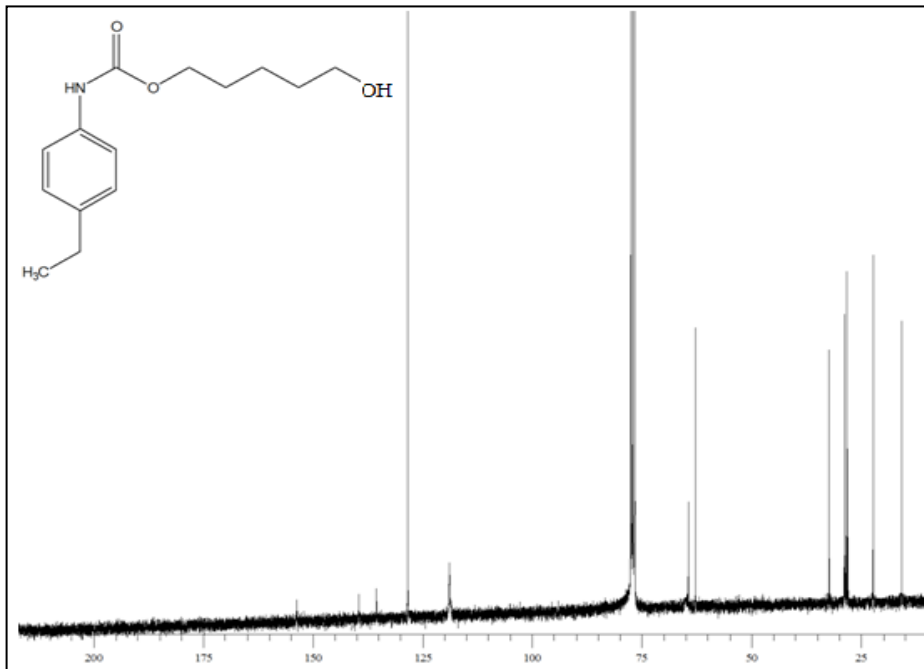
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3), δ , ppm: 1.23 (t, 3H, CH_3), 1.46-1.58 (m, 6H, CH_2 - CH_2 - CH_2), 2.58-2.68 (q, 2H, CH_2), 3.71 (t, 2H, $-\text{OCH}_2$), 4.19 (t, 2H, $-\text{O}=\text{C}-\text{OCH}_2$), 6.60 (s, 1H, NH), 7.14-7.16 (d, 2H, ArH) 7.28-7.31 (d, 2H, ArH).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3), δ , ppm: 15.7 ($-\text{CH}_3$), 22.2 ($-\text{CH}_2$), 28.2 ($-\text{CH}_2$), 28.8 ($-\text{CH}_2$), 32.3 ($o\text{-CH}_2$), 62.7 ($\text{O}-\text{CH}_2$), 64.4 ($\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2$), 118.8 ($=\text{CH}$), 128.4 ($=\text{CH}$), 135.5 ($=\text{CH}$), 139.5 ($=\text{CH}$), 153.8 ($\text{C}=\text{O}$).

IR(saf, cm^{-1}): 3320 (N-H + O-H gerilmesi), 3044 (Ar-H), 2961, 2935, 2872 (-CH₂, -CH₃), 1705 (C=O).



Şekil 3.29. C7 bileşiğine ait 300 MHz ¹H NMR spektrumu (çözücü= CDCl₃).



Şekil 3.30. C7 bileşiğine ait 75 MHz ¹³C NMR spektrumu (çözücü= CDCl₃).

3.4.1.8. 6-hidroksihekzil *p*-etilfenilkarbamat Sentezi (C8)

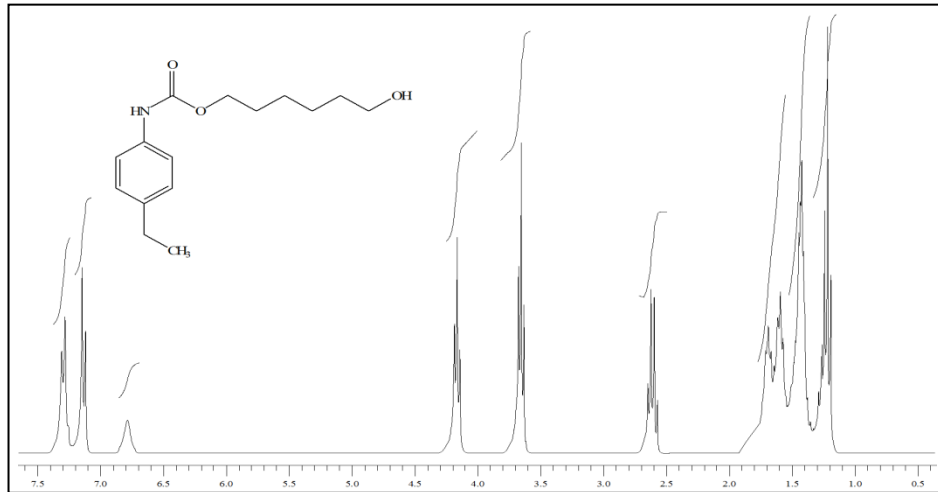
6-hidroksihekzil *p*-etilfenilkarbamat, 3.4.1' de verilen genel sentez yöntemi ile 0.3791 g (1.5330 mmol) 5-hekzenil *p*-etilfenilkarbamat, 1.5 ml (1.5330 mmol) BH₃:THF ve 1.2 ml kuru THF kullanılarak birinci aşama gerçekleştirilir. Daha sonra birinci aşamadaki çözeltiye 1.5 ml (1.5330 mmol) NaOH ve 1.5 ml (1.5330 mmol) H₂O₂ ilave edilir. C8 bileşiği 1:1.5 (EtAc:Hekzan) karışımı yürütücü faz olarak kullanılan kolonda saflaştırılması sonucu güzel kokulu bir sıvı olarak elde edilmiştir.

Verim: 0.3766 g, %92

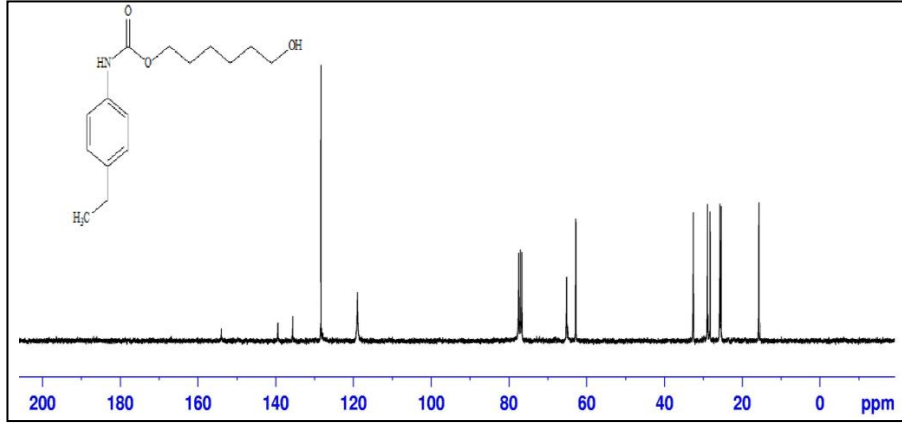
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃), δ, ppm: 1.21 (t, 3H, CH₃), 1.40-1.71 (m, 8H, CH₂-CH₂-CH₂-CH₂), 2.57-2.65 (q, 2H, CH₂), 3.65 (t, 2H, -OCH₂), 4.16 (t, 2H, -O=C-OCH₂), 6.78 (s, 1H, NH), 7.12-7.15 (d, 2H, ArH) 7.28-7.31 (d, 2H, ArH).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃), δ, ppm: 15.6 (-CH₃), 25.4 (-CH₂), 25.7 (-CH₂), 28.2 (-CH₂), 28.9 (-CH₂), 32.5 (o-CH₂), 62.7 (O-CH₂), 65.1 (O=C-O-CH₂), 118.9 (=CH), 128.3 (=CH), 135.6 (=CH), 139.4 (=CH), 153.9 (C=O).

IR(saf, cm⁻¹): 3338 (N-H + O-H gerilmesi), 3040 (Ar-H), 2974, 2941, 2862 (-CH₂, -CH₃), 1704 (C=O).



Şekil 3.31. C8 bileşiğine ait 300 MHz ¹H NMR spektrumu (çözücü= CDCl₃).



Şekil 3.32. C8 bileşiğine ait 75 MHz ^{13}C NMR spektrumu (çözücü= CDCl_3).

3.4.1.9. 3-hidroksipropil *p*-bütilfenilkarbamat Sentezi (C9)

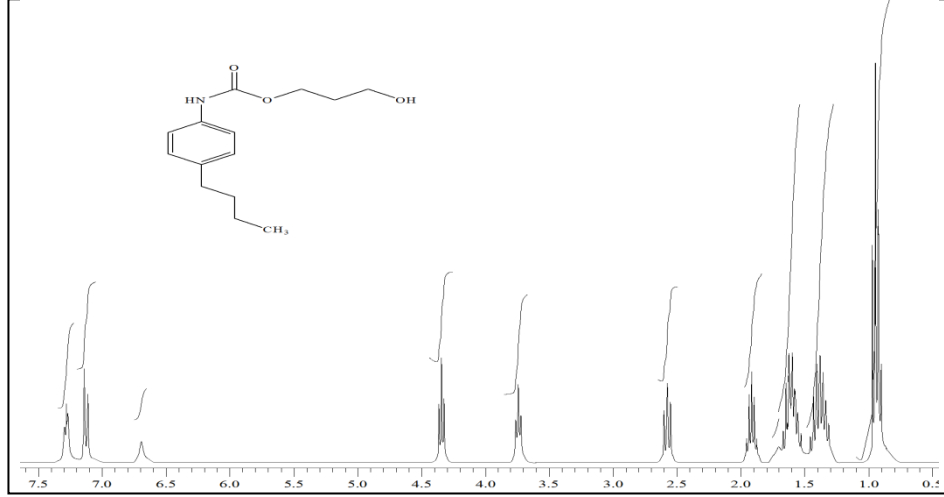
3-hidroksipropil *p*-bütilfenilkarbamat, 3.4.1' de verilen genel sentez yöntemi ile 0.6023 g (2.5822 mmol) alil *p*-bütilfenilkarbamat, 2.6 ml (2.5822 mmol) $\text{BH}_3:\text{THF}$ ve 2 ml kuru THF kullanılarak birinci aşama gerçekleştirilir. Daha sonra birinci aşamadaki çözeltiye 2.6 ml (2.5822 mmol) NaOH ve 2.6 ml (2.5822 mmol) H_2O_2 ilave edilir. C9 bileşiği 1:1.5 (EtAc:Hekzan) karışımı yürütücü faz olarak kullanılan kolonda saflaştırılması sonucu güzel kokulu bir sıvı olarak elde edilmiştir.

Verim: 0.6080 g, %92

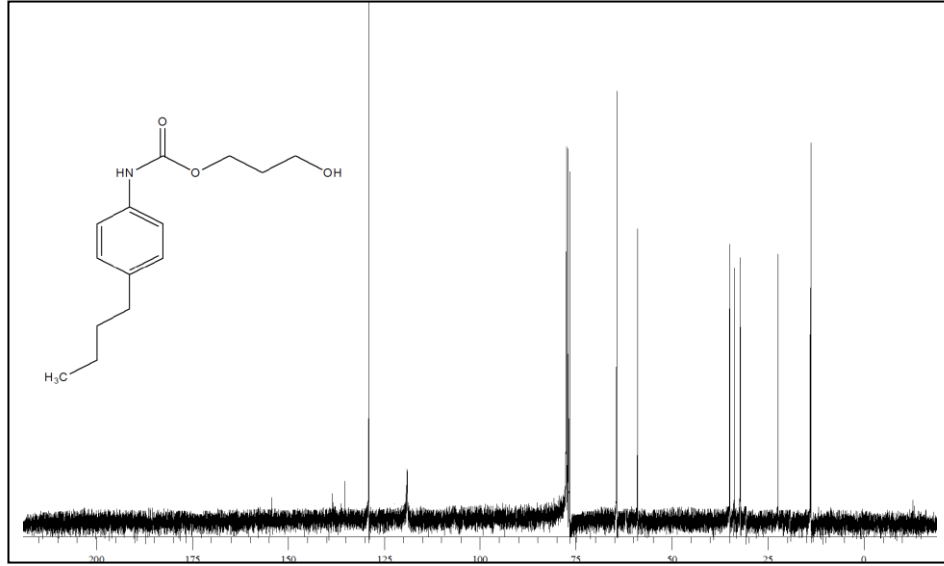
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3), δ , ppm: 0.95 (t, 3H, CH_3), 1.34-1.46 (m, 2H, CH_2), 1.57-1.67 (m, 2H, CH_2), 1.70 (s, 1H, OH), 1.87-1.95 (m, 2H, CH_2), 2.58 (t, 2H, CH_2), 3.74 (t, 2H, $-\text{OCH}_2$), 4.34 (t, 2H, $-\text{O}=\text{C}-\text{OCH}_2$), 6.69 (s, 1H, NH), 7.11-7.14 (d, 2H, ArH) 7.27-7.28 (d, 2H, ArH).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3), δ , ppm: 13.7 ($-\text{CH}_3$), 22.3 ($-\text{CH}_2$), 32.2 ($-\text{CH}_2$), 33.7 ($-\text{CH}_2$), 34.9 ($o-\text{CH}_2$), 58.9 ($\text{O}-\text{CH}_2$), 64.4 ($\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2$), 118.9 ($=\text{CH}$), 128.9 ($=\text{CH}$), 135.3 ($=\text{CH}$), 138.4 ($=\text{CH}$), 154.2 ($\text{C}=\text{O}$).

IR(saf, cm^{-1}): 3342 (N-H + O-H gerilmesi), 3045 (Ar-H), 2960, 2934, 2875 ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$), 1737 ($\text{C}=\text{O}$).



Şekil 3.33. C9 bileşiğine ait 300 MHz ^1H NMR spektrumu (çözücü= CDCl_3).



Şekil 3.34. C9 bileşiğine ait 75 MHz ^{13}C NMR spektrumu (çözücü= CDCl_3).

3.4.1.10. 4-hidroksibütil *p*-bütilfenilkarbammat Sentezi (C10)

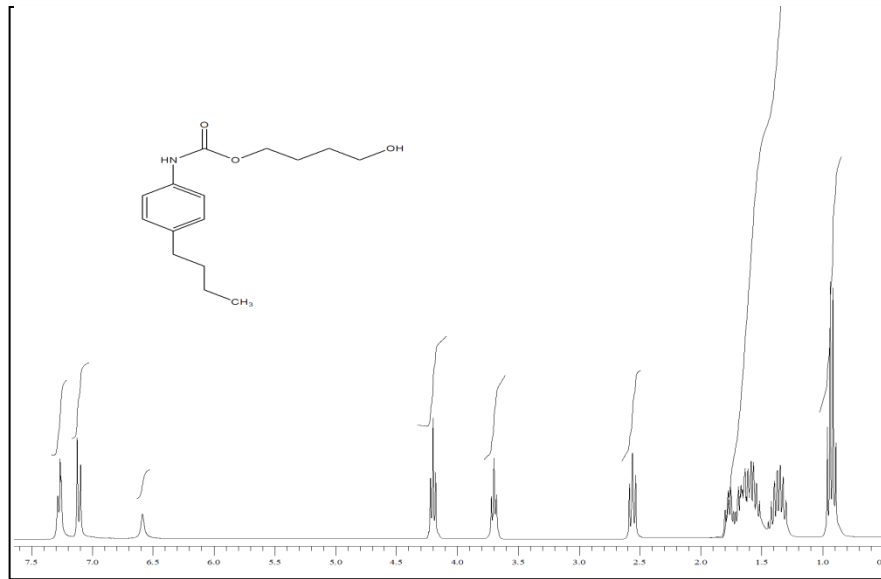
4-hidroksibütil *p*-bütilfenilkarbammat, 3.4.1' de verilen genel sentez yöntemi ile 0.3996 g (1.62 mmol) 3-bütenil *p*-bütilfenilkarbammat, 1.6 ml (1.62 mmol) $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ ve 2 ml kuru THF kullanılarak birinci aşama gerçekleştirilir. Daha sonra birinci aşamadaki çözeltiye 1.6 ml (1.62 mmol) NaOH ve 1.6 ml (1.62 mmol) H_2O_2 ilave edilir. C10 bileşiği 1:1.5 (EtAc:Hekzan) karşımı yürütücü faz olarak kullanılan kolonda saflaştırılması sonucu güzel kokulu bir sıvı olarak elde edilmiştir.

Verim: 0.3924 g, %93

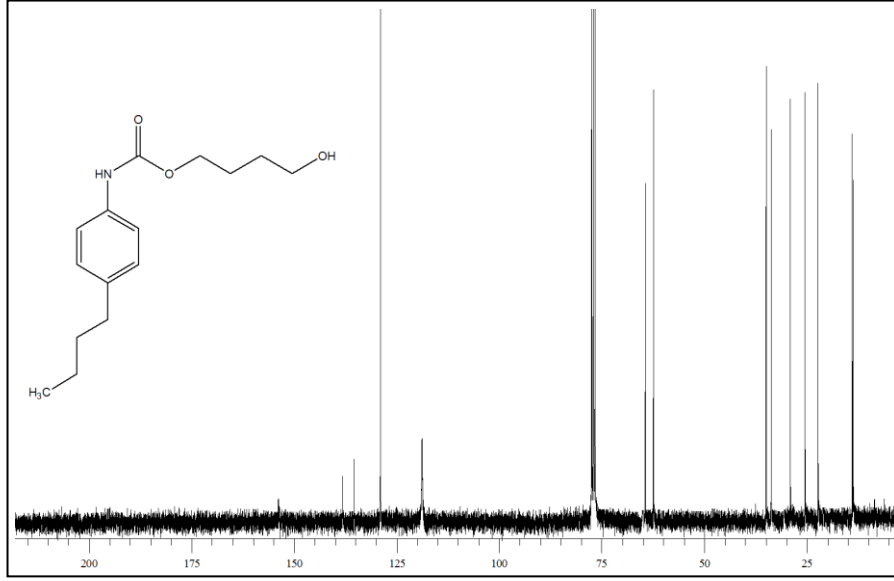
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3), δ , ppm: 0.94 (t, 3H, CH_3), 1.30-1.42 (m, 2H, CH_2), 1.54-1.64 (m, 2H, CH_2), 1.61-1.69 (m, 2H, CH_2), 1.71-1.80 (m, 2H, CH_2), 2.56 (t, 2H, CH_2), 3.70 (t, 2H, $-\text{OCH}_2$), 4.20 (t, 2H, $-\text{O}=\text{C}-\text{OCH}_2$), 6.56 (s, 1H, NH), 7.09-7.12 (d, 2H, ArH) 7.26-7.28 (d, 2H, ArH).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3), δ , ppm: 13.7 ($-\text{CH}_3$), 22.3 ($-\text{CH}_2$), 25.5 ($-\text{CH}_2$), 29.04 ($-\text{CH}_2$), 33.7 ($-\text{CH}_2$), 34.9 ($o\text{-CH}_2$), 62.4 ($\text{O}-\text{CH}_2$), 64.4 ($\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2$), 118.9 ($=\text{CH}$), 128.9 ($=\text{CH}$), 135.4 ($=\text{CH}$), 138.2 ($=\text{CH}$), 153.8 ($\text{C}=\text{O}$).

IR(saf, cm^{-1}): 3339 (N-H + O-H gerilmesi), 3043 (Ar-H), 2959, 2933, 2874 ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$), 1717 ($\text{C}=\text{O}$).



Şekil 3.35. C10 bileşiğine ait 300 MHz ^1H NMR spektrumu (çözücü= CDCl_3).



Şekil 3.36. C10 bileşiğine ait 75 MHz ^{13}C NMR spektrumu (çözücü= CDCl_3).

3.4.1.11. 5-hidroksipentil *p*-bütilfenilkarbamat Sentezi (C11)

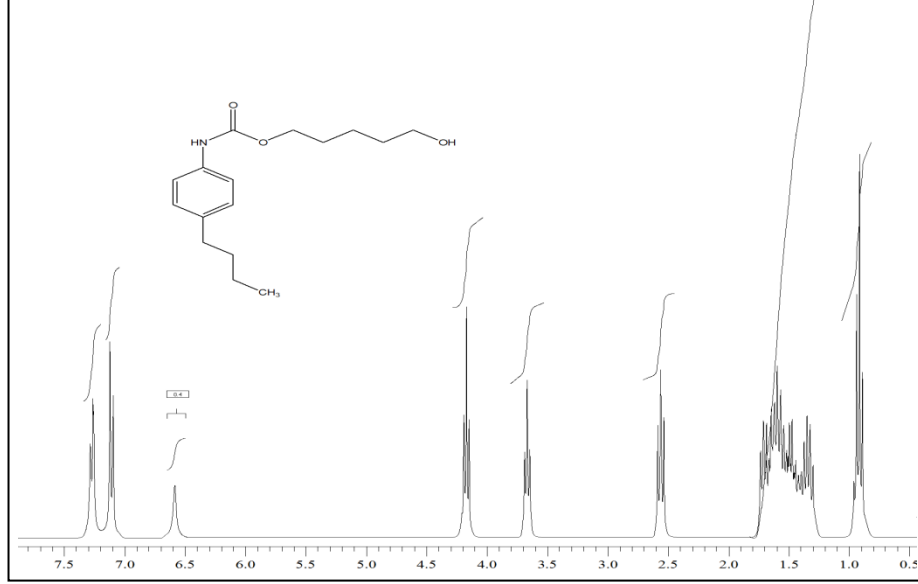
5-hidroksipentil *p*-bütilfenilkarbamat, 3.4.1' de verilen genel sentez yöntemi ile 0.4752 g (1.82 mmol) 4-pentenil *p*-bütilfenilkarbamat, 1.8 ml (1.82 mmol) $\text{BH}_3:\text{THF}$ ve 1.5 ml kuru THF kullanılarak birinci aşama gerçekleştirilir. Daha sonra birinci aşamadaki çözeltiye 1.8 ml (1.82 mmol) NaOH ve 1.8 ml (1.82 mmol) H_2O_2 ilave edilir. C11 bileşiği 1:1,5 (EtAc:Hekzan) karışımı yürütücü faz olarak kullanılan kolonda saflaştırılması sonucu güzel kokulu bir sıvı olarak elde edilmiştir.

Verim: 0.4414 g, %87

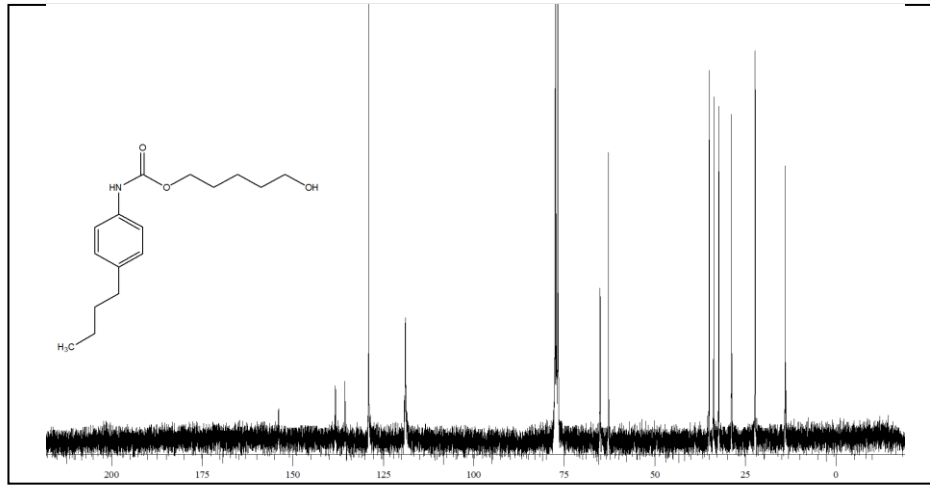
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3), δ , ppm: 0.91 (t, 3H, CH_3), 1.28-1.40 (m, 2H, CH_2), 1.28-1.41 (m, 2H, CH_2), 1.42-1.51 (m, 2H, CH_2), 1.54-1.65 (m, 2H, CH_2), 1.66-1.76 (m, 2H, CH_2), 2.56 (t, 2H, CH_2), 3.67 (t, 2H, $-\text{OCH}_2$), 4.20 (t, 2H, $-\text{O}=\text{C}-\text{OCH}_2$), 6.58 (s, 1H, NH), 7.09-7.12 (d, 2H, ArH) 7.26-7.28 (d, 2H, ArH).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3), δ , ppm: 13.9 ($-\text{CH}_3$), 22.2 ($-\text{CH}_2$), 22.3 ($-\text{CH}_2$), 28.8 ($-\text{CH}_2$), 32.3 ($-\text{CH}_2$), 33.7 ($-\text{CH}_2$), 34.9 ($o-\text{CH}_2$), 62.7 ($\text{O}-\text{CH}_2$), 65.06 ($\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2$), 118.8 ($=\text{CH}$), 128.9 ($=\text{CH}$), 135.5 ($=\text{CH}$), 138.1 ($=\text{CH}$), 153.8 ($\text{C}=\text{O}$).

IR(saf, cm^{-1}): 3413 (N-H gerilmesi), 3323 (O-H gerilmesi), 3040 (Ar-H), 2959, 2926, 2896, 2861 (-CH₂, -CH₃), 1694 (C=O).



Şekil 3.37. C11 bileşiğine ait 300 MHz ¹H NMR spektrumu (çözücü= CDCl₃).



Şekil 3.38. C11 bileşiğine ait 75 MHz ¹³C NMR spektrumu (çözücü= CDCl₃).

3.4.1.12. 6-hidroksihekzil *p*-bütilfenilkarbamat Sentezi (C12)

6-hidroksihekzil *p*-bütilfenilkarbamat, 3.4.1' de verilen genel sentez yöntemi ile 0.5329 g (1.94 mmol) 5-hekzenil *p*-bütilfenilkarbamat, 1.9 ml (1.94 mmol) BH₃:THF ve 1.5 ml kuru THF kullanılarak birinci aşama gerçekleştirilir. Daha sonra birinci aşamadaki çözeltiye 1.9 ml (1.94 mmol) NaOH ve 1.9 ml (1.94 mmol) H₂O₂ ilave

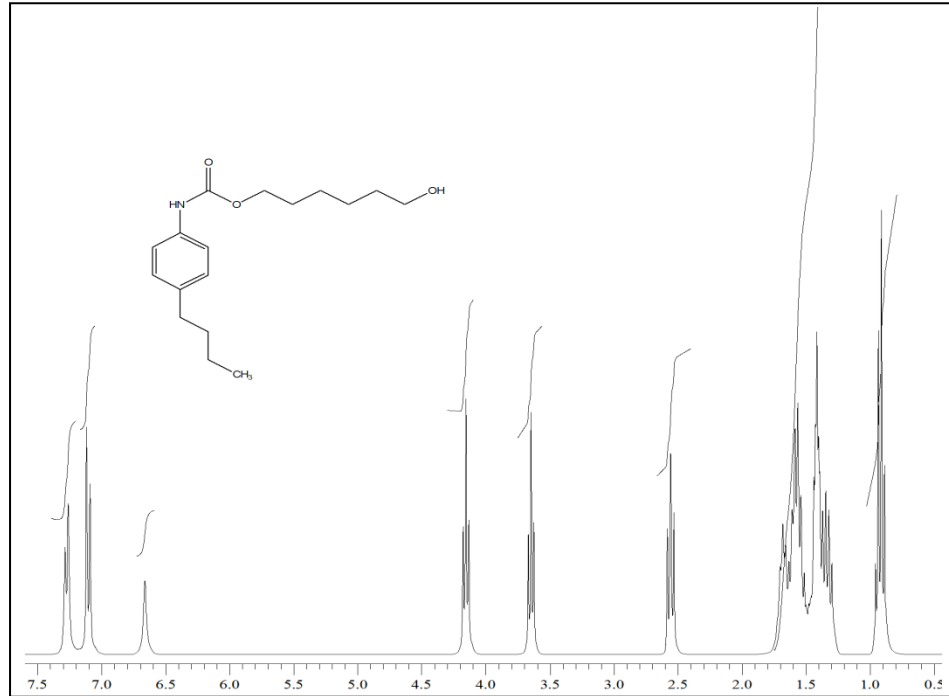
edilir. C12 bileşiği 1:1,5 (EtAc:Hekzan) karışımı yürütücü faz olarak kullanılan kolonda saflaştırılması sonucu güzel kokulu bir sıvı olarak elde edilmiştir.

Verim: 0.5280 g, %93

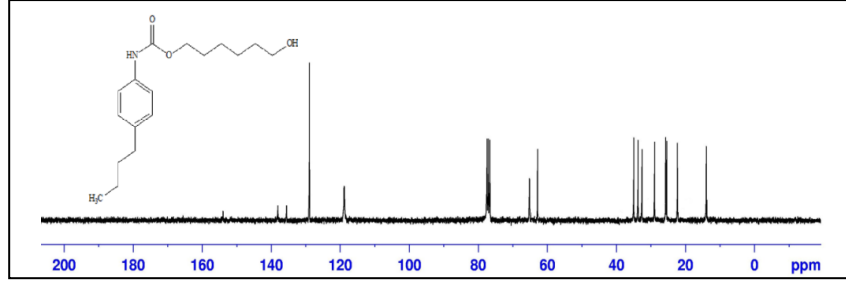
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3), δ , ppm: 0.91 (t, 3H, CH_3), 1.27-1.44 (m, 6H, CH_2 - CH_2 - CH_2), 1.51-1.61 (m, 2H, CH_2), 1.51-1.60 (m, 2H, CH_2), 2.56 (t, 2H, CH_2), 3.65 (t, 2H, $-\text{OCH}_2$), 4.15 (t, 2H, $-\text{O}=\text{C}-\text{OCH}_2$), 6.66 (s, 1H, NH), 7.09-7.12 (d, 2H, ArH) 7.26-7.28 (d, 2H, ArH).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3), δ , ppm: 13.9 ($-\text{CH}_3$), 22.3 ($-\text{CH}_2$), 25.4 ($-\text{CH}_2$), 25.7 ($-\text{CH}_2$), 28.9 ($-\text{CH}_2$), 32.6 ($-\text{CH}_2$), 33.7 ($-\text{CH}_2$), 34.9 ($o\text{-CH}_2$), 62.8 ($\text{O}-\text{CH}_2$), 65.1 ($\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2$), 118.8 ($=\text{CH}$), 128.9 ($=\text{CH}$), 135.5 ($=\text{CH}$), 138.1 ($=\text{CH}$), 153.9 ($\text{C}=\text{O}$).

IR(saf, cm^{-1}): 3334 (N-H + O-H gerilmesi), 3042 (Ar-H), 2959, 2928, 2860 ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$), 1697 ($\text{C}=\text{O}$).



Şekil 3.39. C12 bileşiğine ait 300 MHz ^1H NMR spektrumu (çözücü= CDCl_3).



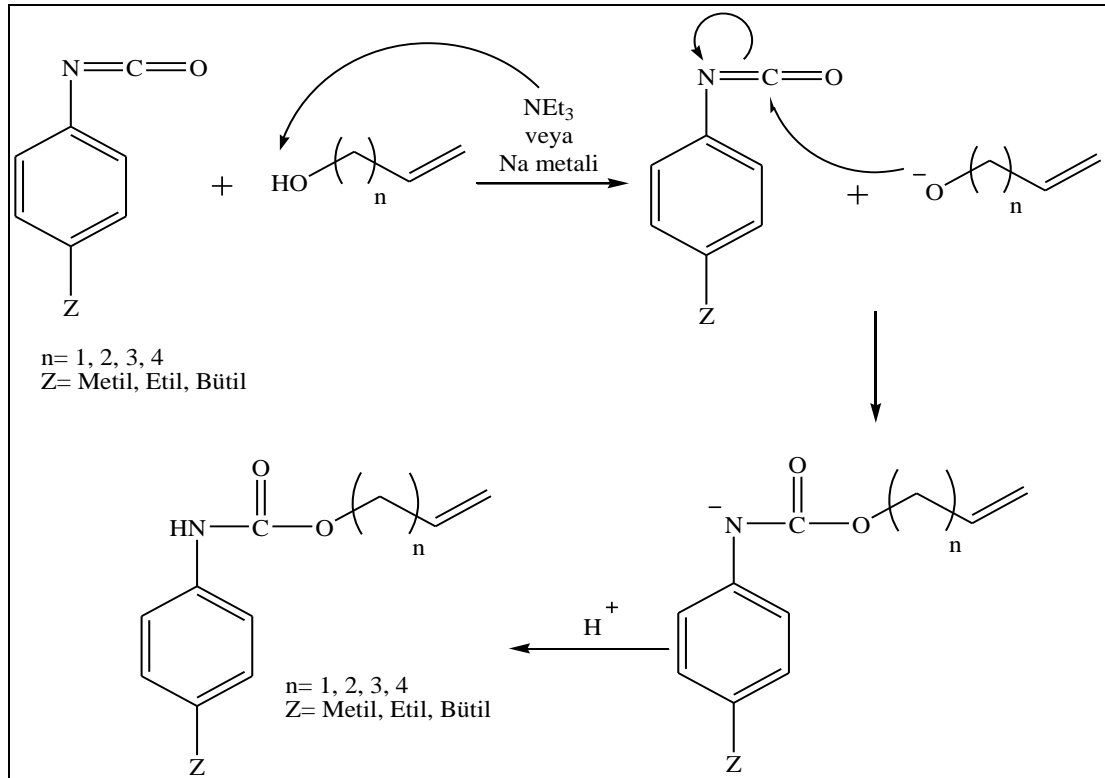
Şekil 3.40. C12 bileşiğine ait 75 MHz ^{13}C NMR spektrumu (çözücü= CDCl_3).

BÖLÜM 4

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. ALKENİL *p*-ARILKARBAMATLARIN (B1-B12) ELDE EDİLMESİ

İzosiyanat kimyası hem kolay hem de verimli olması nedeni ile organik kimyada oldukça yaygındır. Karbamat eldesi için izosiyanatların alkollerle tepkimesi çok iyi bilinen yöntemlerdendir [35]. Ortama katalitik miktarda Na ya da NEt_3 ilavesi ile alkollerin hidroksil protonu, alkoksit haline geleceğinden daha iyi bir nükleofil elde edilmiş olur. Oluşan nükleofilin izosiyanat karbonuna katılımı ve daha sonra (-) yüklü azotun proton kapması ile istenilen karbamat bağlantısı sağlanmış olur. Tepkime mekanizması Şekil 4.1' de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Alkenil *p*-arilkarbamatların eldesi için tepkime mekanizması.

Bu çalışmada alkenil *p*-arilkarbamatlar CH₂Cl₂ ya da toluen içerisinde Na ya da NEt₃ katalizörlüğünde *p*-aril izosiyanatların alken fonksiyonel grubu taşıyan alkollerle tepkimesi sonucunda % 65-94 verim aralığında elde edilmiştir (Çizelge 4.1).

Çizelge 4.1 Sentezlenen maddelerin (B1-B12) verimleri ve koşulları.

Bileşik	Z	n	Verim (gr/%)		Zaman	Sıcaklık	Çözücü
B1	Metil	1	1.3836	%91	24 saat	40 °C	CH ₂ Cl ₂
B2	Metil	2	1.0853	%65	24 saat	40 °C	CH ₂ Cl ₂
B3	Metil	3	1.3720	%76	48 saat	40 °C	CH ₂ Cl ₂
B4	Metil	4	1.7092	%89	48 saat	40 °C	CH ₂ Cl ₂
B5	Etil	1	1.3499	%90	8 saat	100 °C	Toluen
B6	Etil	2	1.0758	%92	26 saat	40 °C	CH ₂ Cl ₂
B7	Etil	3	1.0802	%82	72 saat	40 °C	CH ₂ Cl ₂
B8	Etil	4	0.6765	%81	72 saat	40 °C	CH ₂ Cl ₂
B9	Bütil	1	1.3809	%94	10 saat	100 °C	Toluen
B10	Bütil	2	0.9197	%87	48 saat	60 °C	THF
B11	Bütil	3	0.8039	%72	106 saat	60 °C	THF
B12	Bütil	4	0.9150	%78	106 saat	60 °C	THF

B1-B12 bileşiklerinin sentezinde aynı yöntem kullanılmasına rağmen Z grubuna ve n sayısına bağlı olarak bazı farklılıklar gözlenmiştir. Bu gözlemler genel olarak Çizelge 4.1’de özetlenmiştir.

Bileşiklerin yapısında bulunan n sayısı arttıkça ve Z grubu büyüdükçe tepkimenin zorlaştığı gözlenmiştir Yapıdaki n sayısı saldırıyı gerçekleştiren alken fonksiyonel grubu taşıyan alkol üzerinde bulunduğu için tepkimenin daha zor olduğu ve süreyi arttırdığı düşünülmüştür. Yapıdaki Z grubu büyümesi de molekülü ağırlaştırdığından tepkime süresini artırıcı etkisi olmuştur. Bu nedenle kaynama noktası yüksek çözücüler kullanılarak sıcaklık artırılmış ve tepkime süresinin azaldığı gözlenmiştir. Bunun nedeni yüksek sıcaklıklarda tepkimelerin daha kolay olmasıdır. Ancak karşılaşılan en büyük sorun tepkime sırasında üre oluşumudur. Süre arttıkça üre oluşumu fazladır. Tepkime süresi uzun olduğunda, izosiyanatın alkol ile tepkimeye

girmek yerine kendi kendine tepkimeye girmesi üre oluşumuna neden olmaktadır. Özellikle bazik ortam bu oluşumu hızlandırmaktadır [37, 38].

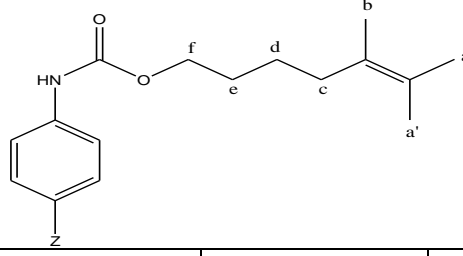
B5 ve B9 maddelerinde çözücü olarak toluen kullanılmış ve tepkime 100 °C' de yapılmıştır [13]. Ortama herhangi bir katalizörde ilave edilmemiştir. Tepkime süresinin oldukça azaldığı yani tepkimenin daha kolay olduğu görülmüştür. Ayrıca üre oluşumu da diğer tepkimelere göre oldukça düşüktür.

4.2. ALKENİL *p*-ARILKARBAMATLARIN (B1-B12) ¹H NMR SPEKTRUMLARININ YORUMLANMASI

Bu çalışmada alkenil *p*-arilkarbamatlar, *p*-aril izosiyanatın alken fonksiyonu bulunan alkoller ile tepkimesi sonucunda elde edilmiştir. Bu maddelerdeki karbamat bağlantısını destekleyen en önemli bulgu (B1-B12) bileşiklerinin ¹H NMR spektrumlarında 6.43-6.84 ppm' de gözlenen NH-C=O protonunun bulunmasıdır. Ayrıca izosiyanat'a katılım sonucunda alkenlere ait OH proton sinyali yok olmuş ve çift bağ protonlarına ait yeni sinyaller ortaya çıkmıştır.

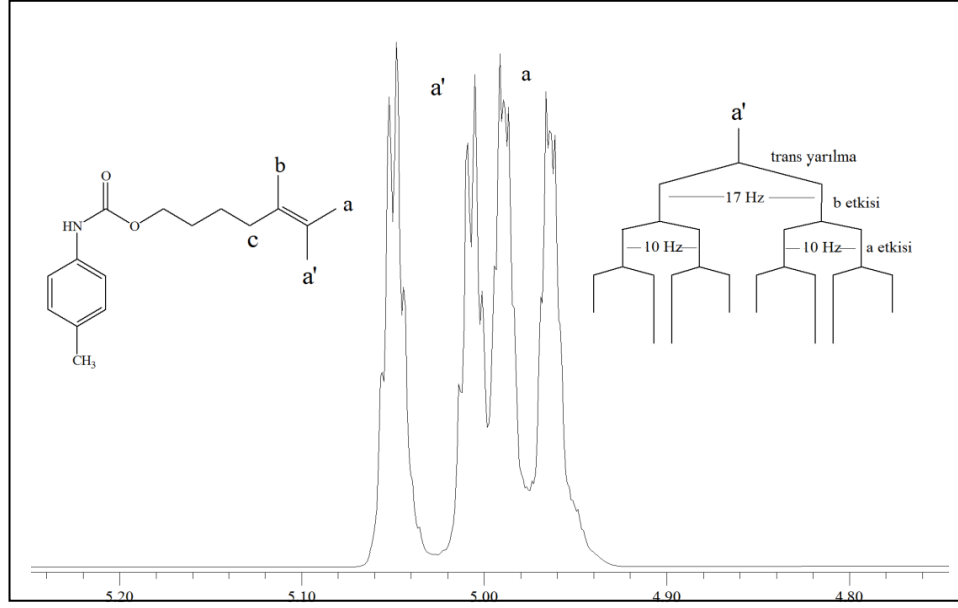
B4, B8 ve B12 bileşikleri, 5-hekzen-1-ol' ün *p*-aril izosiyanatlar ile tepkimesi sonucu elde edilmiştir. Tüm bu bileşiklerde hekzenil kısmı sabit olduğundan dolayı ¹H NMR verileri benzerlik göstermektedir (Çizelge 4.2).

Çizelge 4.2. B4, B8 ve B12 bileşiklerine ait ^1H NMR sinyal-proton eşleşmeleri.



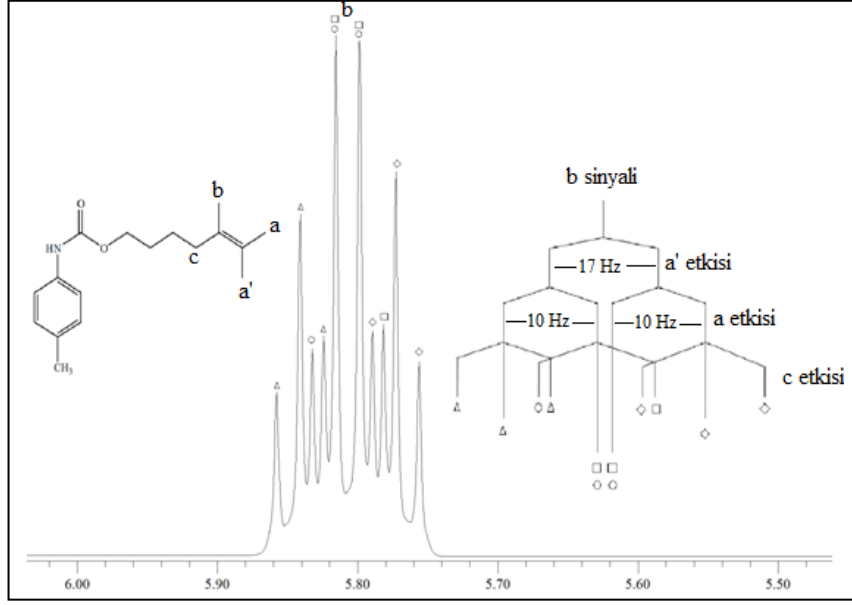
	B4	B8	B12
a	4.96-4.99 ppm	4.87-4.90 ppm	4.86-4.89 ppm
a'	5.00-5.06 ppm	4.91-4.96 ppm	4.90-4.95 ppm
b	5.75-5.85 ppm	5.67-5.77 ppm	5.66-5.76 ppm
c	2.07-2.12 ppm	1.98-2.04 ppm	1.97-2.03 ppm
d	1.45-1.53 ppm	1.36-1.44 ppm	1.35-1.43 ppm
e	1.65-1.72 ppm	1.56-1.63 ppm	1.55-1.62 ppm
f	4.14-4.18 ppm	4.06-4.09 ppm	4.04-4.08 ppm
NH	6.72 ppm	6.65 ppm	6.44 ppm

Bu bileşiklerde $=\text{CH}_2$ protonları a ve a' hem geminal hem de visinal etkileşimlerden dolayı multipl (m) olarak 4.86-5.05 ppm arasında gözlenmiştir. a, a' geminal protonları benzer şekilde yarılmaya rağmen a' protonunun b protonu ile trans konumda olması iki sinyali birbirinden ayırır. Trans yarıma (a' ve b arasında) sabiti yaklaşık 17 Hz olmasına rağmen cis yarıma (a ve b arasında) sabiti 10 Hz' dir [39]. Bu nedenle sinyallerden düşük alanda gözlenen a' protonuna ait olmalıdır. a' proton sinyali b ile trans konumda bulunduğu için yaklaşık 17 Hz' lik bir yarıma ile önce dublete, daha sonra geminal a protonu tarafından 10 Hz' lik bir yarıma ile ikinci defa dublete bölünür. Bu sinyaller cis konumundaki alilik CH_2 (c) protonları ile üçüncü kez triplete bölünür. Kimyasal kayma değerleri aynı olan sinyallerin üst üste çakışması sonucunda sinyal yan yana iki quartete benzemektedir (Şekil 4.2).



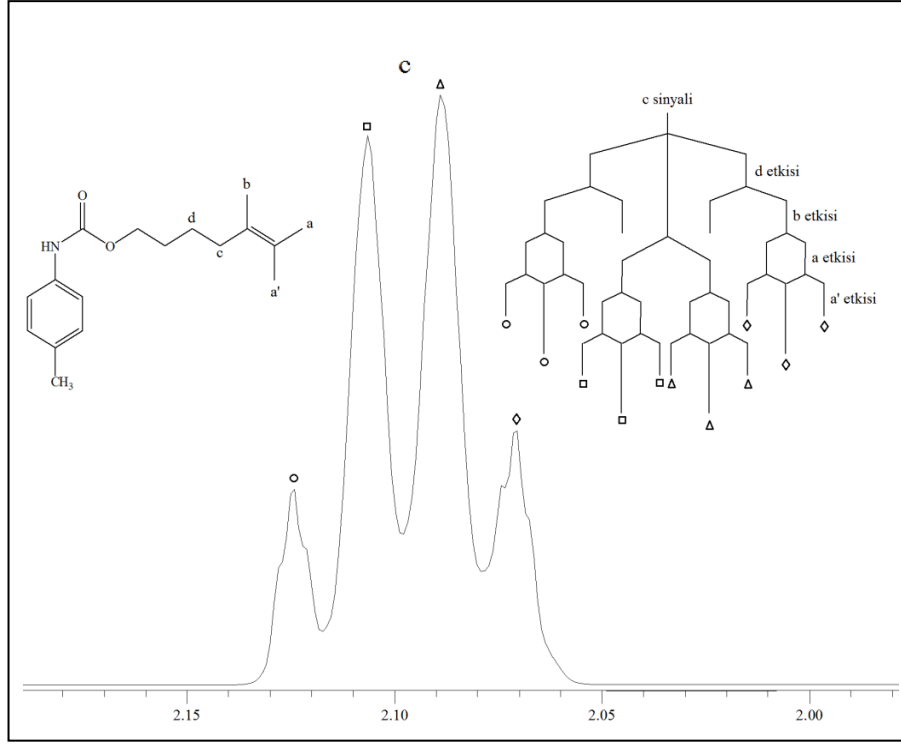
Şekil 4.2. B4 bileşiğine ait a ve a' protonlarının ^1H NMR spektrumları (400 MHz, çözücü= CDCl_3).

Benzer şekilde =CH protonu (b) visinal etkileşimler nedeni ile multipler (m) vererek 5.66-5.85 ppm arasında gözlenmiştir. b proton sinyali öncelikle trans konumunda olan visinal a' tarafından bir dublete ($J= 17$ Hz), daha sonra cis konumunda diğer visinal a protonu ile tekrar bir dublete ($J= 10$ Hz) bölünür. Diğer visinal komşusu c ile son olarak triplete bölünmektedir. Ortadaki iki tripletin kimyasal kayma değerleri aynı olan sinyallerinin çakışması sonucunda sinyal görüntüsü Şekil 4.3' de görüldüğü gibi multipler olarak çıkmıştır.



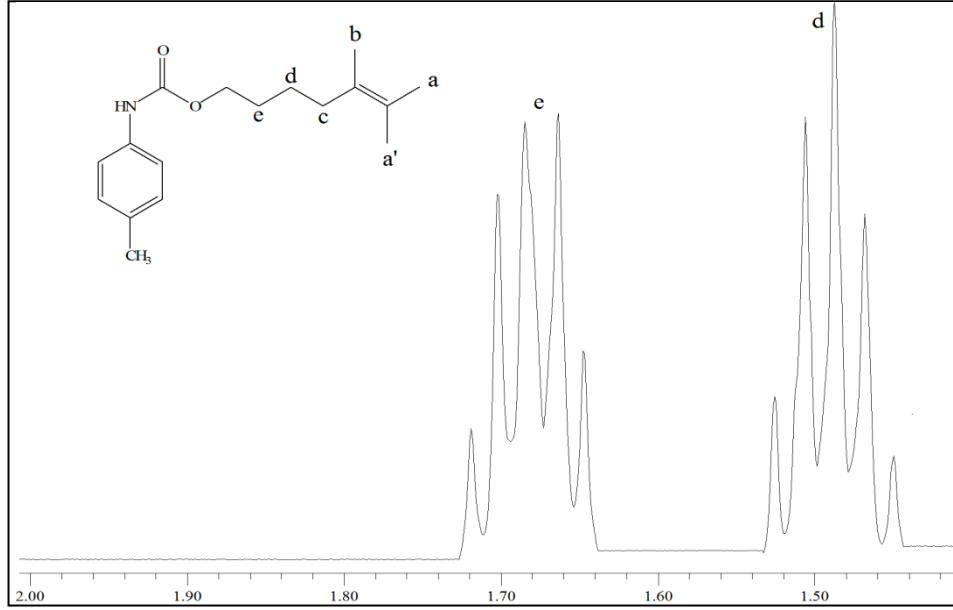
Şekil 4.3. B4 bileşiğine ait b protonunun ¹H NMR spektrum (400 MHz, çözücü= CDCl₃).

Alilik metilen protonları (c) hem d protonu, hem de a, a' ve b protonları ile etkileşimlerinden dolayı 1.97-2.12 ppm arasında quartet (q) olarak gözlenmiştir. c proton sinyali öncelikle komşu d protonları tarafından triplete, daha sonra komşu b protonları tarafından dublete yarılr. Yarılma sabitlerinin birbirine yakın olması nedeni ile sinyal çakışmaları meydana gelir ve sinyal bir quartet olarak görünür. Ancak Şekil 4.4'te 2.10 ppm civarındaki sinyalden anlaşıldığı üzere quartetdeki dış sinyaller triplet görünümündedir. Bu görünüm sinyallerin son kez a ve a' protonları tarafından ayrı ayrı dublete yarılması ile meydana gelir. Yarılma sabitlerinin benzer olması nedeni ile iki dublet çakışarak triplet görünümünü alırlar (Şekil 4.4)



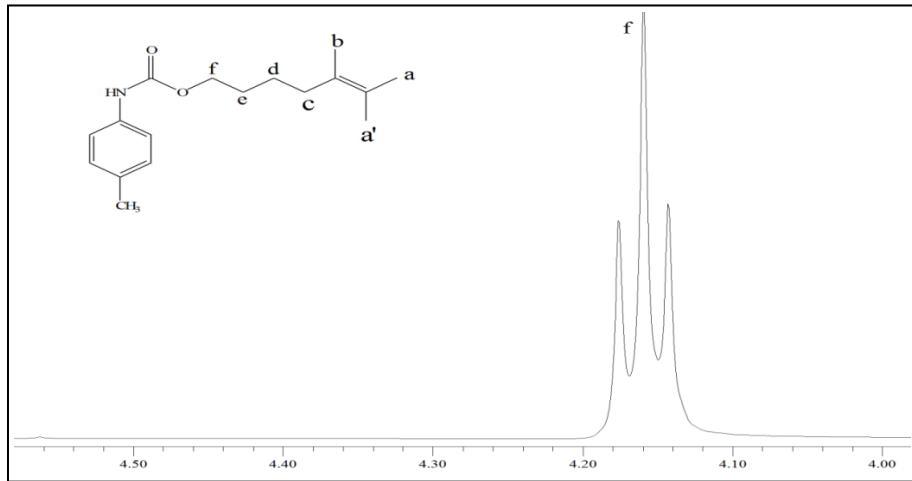
Şekil 4.4. B4 bileşiğine ait c protonunun ^1H NMR spektrumu (400 MHz, çözücü= CDCl_3).

Metilenik e protonları, f ve d protonları ile etkileşerek 1.55-1.72 ppm arasında beşli (pentet) pik olarak gözlenmiştir (Şekil 4.5). Benzer şekilde metilenik d protonları da metilenik e ve c protonlarından etkilenecek şekilde 1.35-1.53 ppm arasında beşli (pentet) pik olarak gözlenmiştir (Şekil 4.5). Metilenik e protonlarının metilenik d protonlarına göre daha düşük alanda çıkması, oksijenin elektron çekici indüktif etkisi ile açıklanabilir. İndüktif etki uzaklık ile azalacağından daha yakın olan e protonları bu etkiyi daha fazla hissetmektedir [39].



Şekil 4.5. B4 bileşiğine ait e ve d protonlarının ^1H NMR spektrumları (400 MHz, çözücü= CDCl_3).

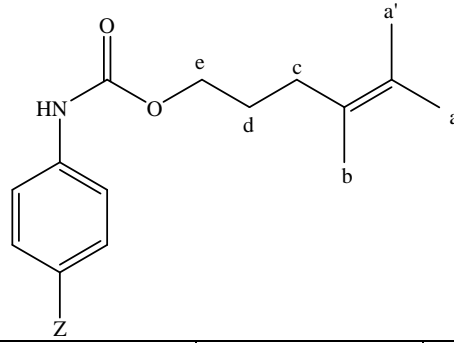
Metilenik f protonları oksijene bağlı olduğundan daha düşük alanda 4.04-4.18 ppm arasında, komşu metilenik e protonu ile etkileşiminden dolayı triplet (t) olarak gözlenmiştir (Şekil 4.6).



Şekil 4.6. B4 bileşiğine ait f protonlarının ^1H NMR spektrumu (400 MHz, çözücü= CDCl_3).

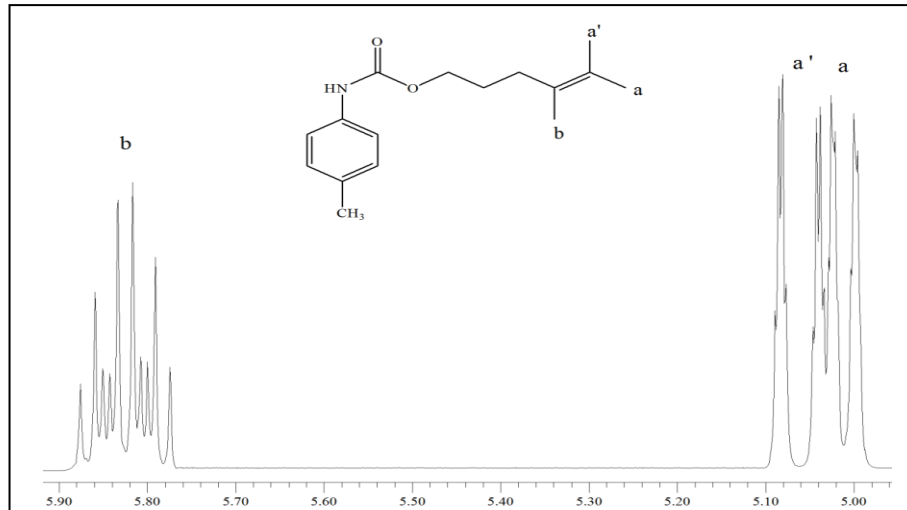
B3, B7 ve B11 bileşikleri, 4-penten-1-ol' ün *p*-aril izosiyanatlar ile tepkimesi sonucu elde edilmiştir. Pentenil kısmı sabit olan bu bileşiklerde ^1H NMR sinyalleri aynı şekilde yarılmıştır ve benzer kimyasal kayma değerlerine sahiptir (Çizelge 4.3).

Çizelge 4.3. B3, B7 ve B11 bileşiklerine ait ^1H NMR sinyal-proton eşleşmeleri.



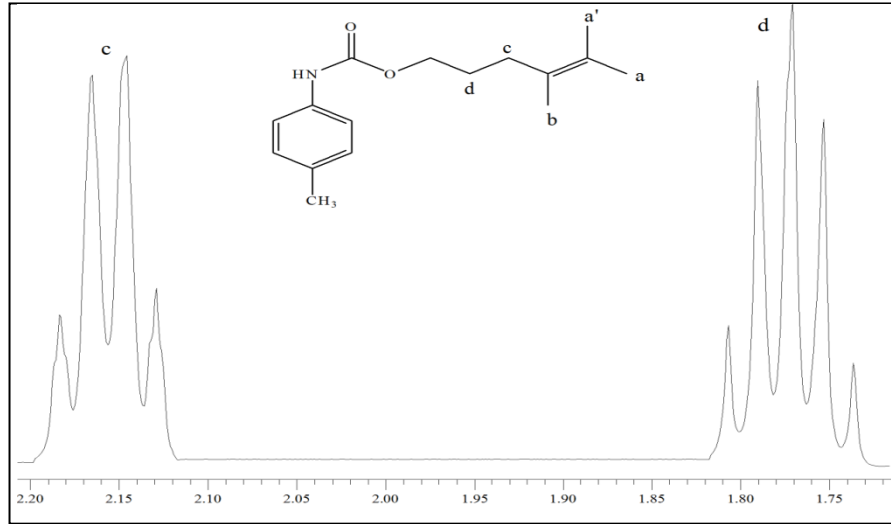
	B3	B7	B11
a	4.99-5.03 ppm	4.90-4.93 ppm	4.88-4.92 ppm
a'	5.03-5.09 ppm	4.94-4.99 ppm	4.93-4.98 ppm
b	5.77-5.88 ppm	5.68-5.78 ppm	5.67-5.78 ppm
c	2.13-2.18 ppm	2.04-2.10 ppm	2.03-2.09 ppm
d	1.74-1.81 ppm	1.65-1.72 ppm	1.73-1.80 ppm
e	4.16-4.19 ppm	4.07-4.10 ppm	4.06-4.09 ppm
NH	6.84 ppm	6.63 ppm	6.44 ppm

Bu bileşiklerde $=\text{CH}_2$ protonları (a) ve (a') hem geminal hem de visinal etkileşimlerden dolayı multiyet (m) olarak 4.89-5.10 ppm arasında gözlenmiştir (Şekil 4.7). Benzer şekilde $=\text{CH}$ protonu (b) visinal etkileşimler nedeni ile multiyet (m) vererek 5.67-5.88 ppm arasında gözlenmiştir (Şekil 4.7).



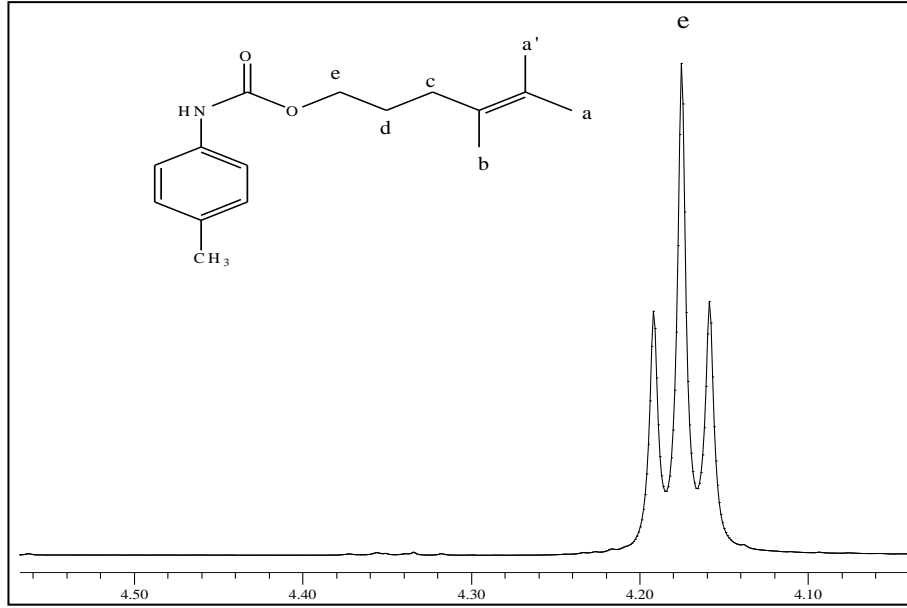
Şekil 4.7. B3 bileşiğine ait a ve b protonlarının ^1H NMR spektrumları (400 MHz, çözücü= CDCl_3).

Alilik metilen protonları (c) hem d protonu, hem de a ve b protonları ile etkileşimlerinden dolayı 2.03-2.18 ppm arasında quartet (q) olarak gözlenmiştir (Şekil 4.8). B3, B7, B11 bileşiklerindeki c protonunun, B4, B8, B12 bileşiklerindeki c protonuna göre daha düşük alana kaymış olması karbamat oksijeninin indüktif etkisi ile açıklanabilir. Benzer şekilde metilenik d protonları da metilenik e ve c protonlarından etkilenerek 1.65-1.81 ppm arasında beşli (pentet) pik olarak gözlenmiştir (Şekil 4.8).



Şekil 4.8. B3 bileşiğine ait c ve d protonlarının ¹H NMR spektrumları (400 MHz, çözücü= CDCl₃).

Metilenik e protonları oksijene bağlı olduğundan daha düşük alanda 4.04-4.18 ppm arasında, komşu metilenik d protonu ile etkileşiminden dolayı triplet (t) olarak gözlenmiştir (Şekil 4.9).



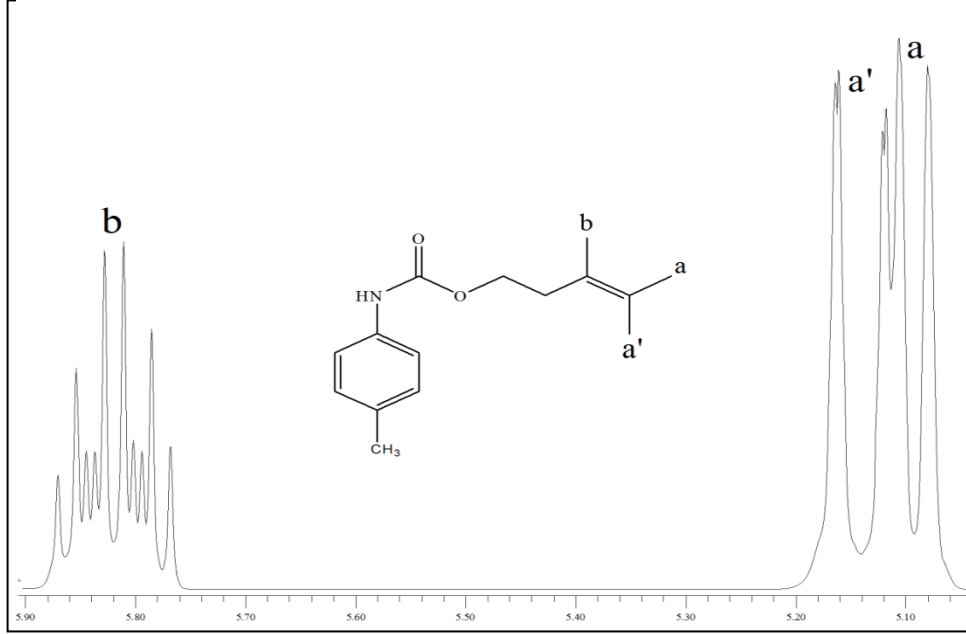
Şekil 4.9. B3 bileşiğine ait e protonlarının ^1H NMR spektrumları (400 MHz, çözücü= CDCl_3).

B2, B6 ve B10 bileşikleri, 3-büten-1-ol' ün *p*-aril izosiyanatlar ile tepkimesi sonucu elde edilmiştir. Tüm bu bileşiklerde bütenil kısmı sabit olduğundan dolayı ^1H NMR verileri benzerlik göstermektedir (Çizelge 4.4).

Çizelge 4.4. B2, B6 ve B10 bileşiklerine ait ^1H NMR sinyal-proton eşleşmeleri.

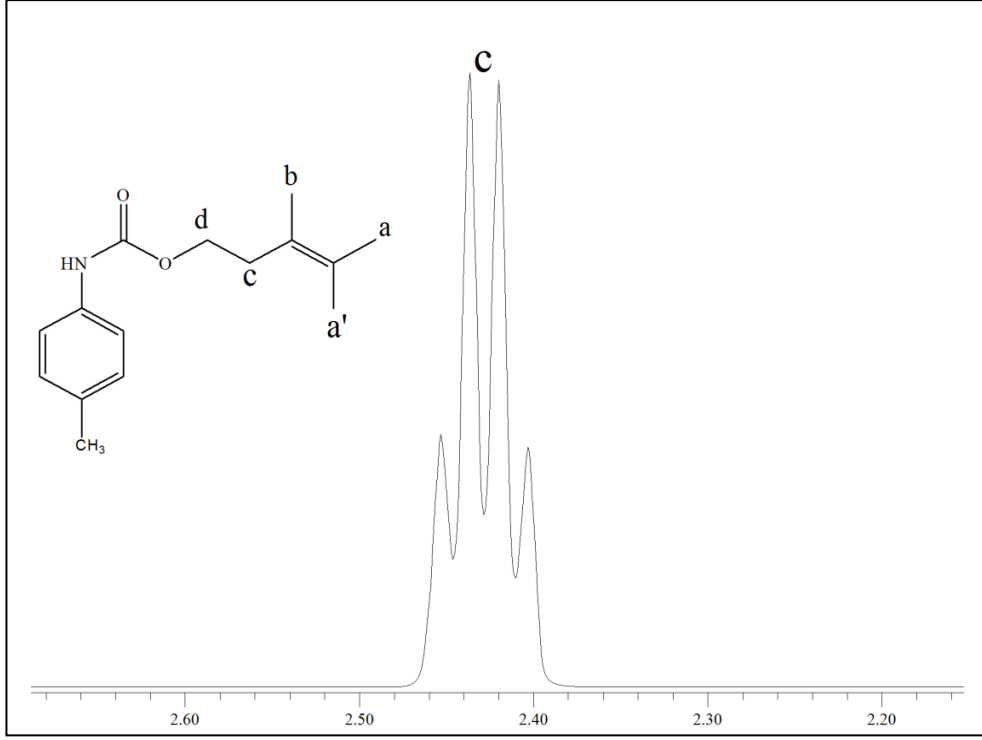
	B2	B6	B10
a	5.07-5.11 ppm	5.08-5.11 ppm	5.01-5.04 ppm
a'	5.12-5.16 ppm	5.12-5.17 ppm	5.05-5.10 ppm
b	5.77-5.87 ppm	5.77-5.88 ppm	5.70-5.80 ppm
c	2.40-2.45 ppm	2.41-2.46 ppm	2.34-2.39 ppm
d	4.19-4.22 ppm	4.20-4.24 ppm	4.13-4.16 ppm
NH	6.57 ppm	6.73 ppm	6.49 ppm

Bu bileşiklerde =CH₂ protonları (a) ve (a') hem geminal hem de visinal etkileşimlerden dolayı multipler (m) olarak 5.01-5.17 ppm arasında gözlenmiştir (Şekil 4.10). Benzer şekilde =CH protonu (b) visinal etkileşimler nedeni ile multipler (m) vererek 5.70-5.87 ppm arasında gözlenmiştir (Şekil 4.10).



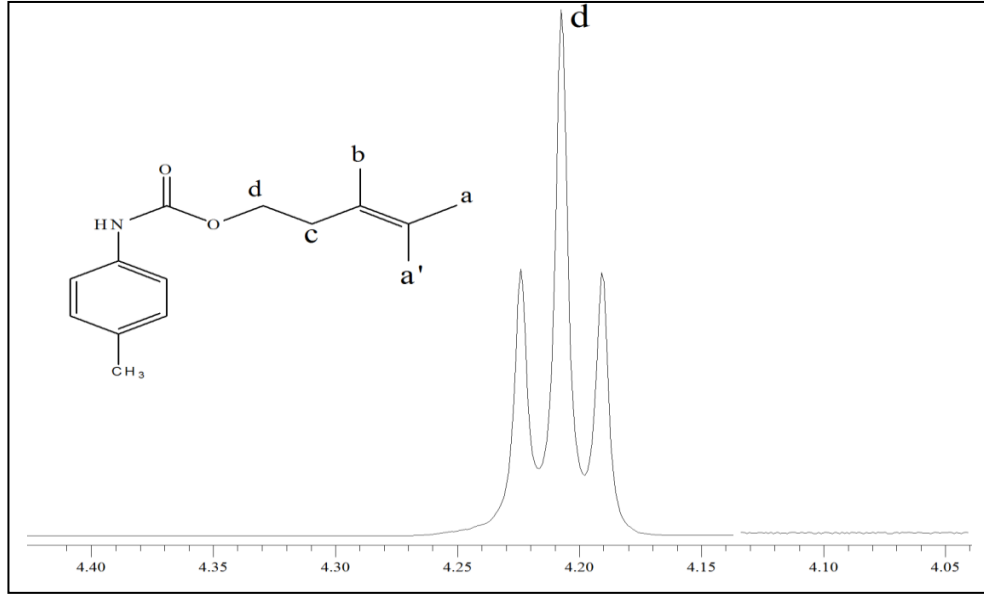
Şekil 4.10. B2 bileşiğine ait a ve b protonlarının ¹H NMR spektrumları (400 MHz, çözücü= CDCl₃).

Alilik metilen protonları (c) hem d protonu, hem de a, a' ve b protonları ile etkileşimlerinden dolayı 2.34-2.46 ppm arasında quartet (q) olarak gözlenmiştir (Şekil 4.11). Bu bileşiklerde c protonu karbamat grubuna daha yakın olduğundan diğer bileşiklere göre daha fazla düşük alana kaymıştır.



Şekil 4.11. B2 bileşiğine ait c protonlarının ¹H NMR spektrumları (400 MHz, çözücü= CDCl₃).

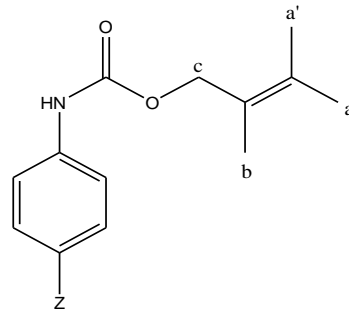
Metilenik d protonları oksijene bağlı olduğundan daha düşük alanda 4.13-4.24 ppm arasında, komşu metilenik c protonu ile etkileşiminden dolayı triplet (t) olarak gözlenmiştir (Şekil 4.12).



Şekil 4.12. B2 bileşiğine ait d protonlarının ^1H NMR spektrumları (400 MHz, çözücü= CDCl_3).

B1, B5 ve B9 bileşikleri, alil alkol' ün *p*-aril izosiyanatlar ile tepkimesi sonucu elde edilmiştir. Alil kısmının sabit olması aynı sinyal yarılmalarına ve benzer kimyasal kayma değerlerine neden olur (Çizelge 4.5).

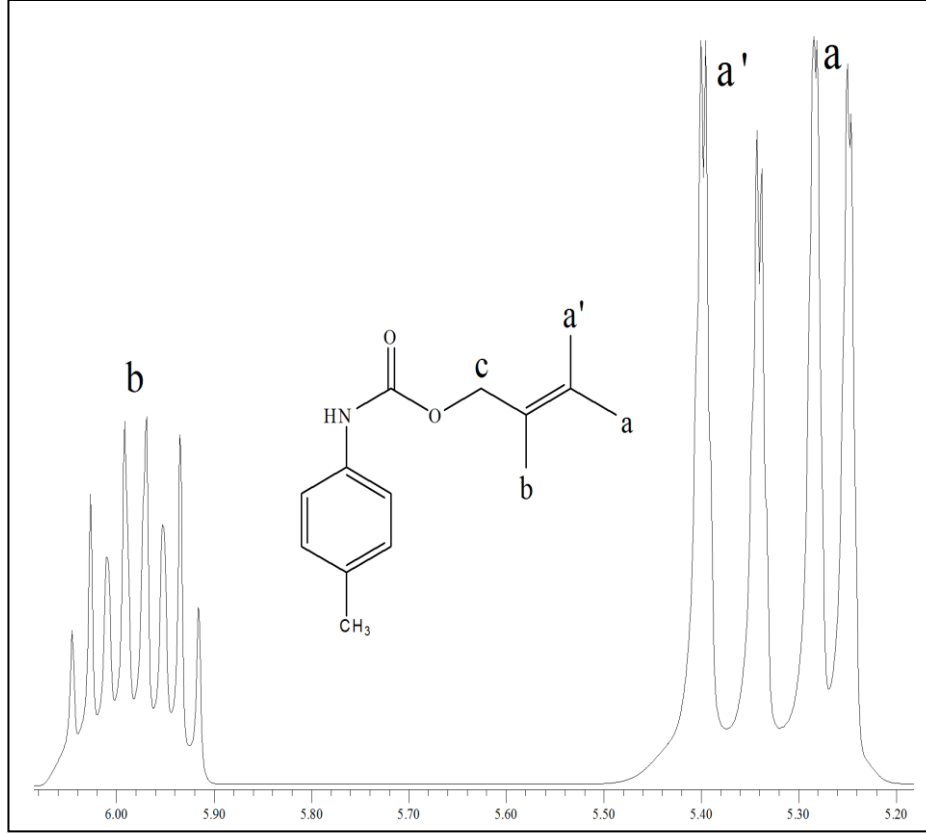
Çizelge 4.5. B1, B5 ve B9 bileşiklerine ait ^1H NMR sinyal-proton eşleşmeleri.



	B1	B5	B9
a	5.24-5.27 ppm	5.24-5.28 ppm	5.24-5.29 ppm
a'	5.33-5.39 ppm	5.33-5.40 ppm	5.33-5.40 ppm
b	5.92-6.02 ppm	5.91-6.04 ppm	5.92-6.05 ppm
c	4.66-4.67 ppm	4.70-4.75 ppm	4.70-4.75 ppm
NH	6.75 ppm	6.65 ppm	6.70 ppm

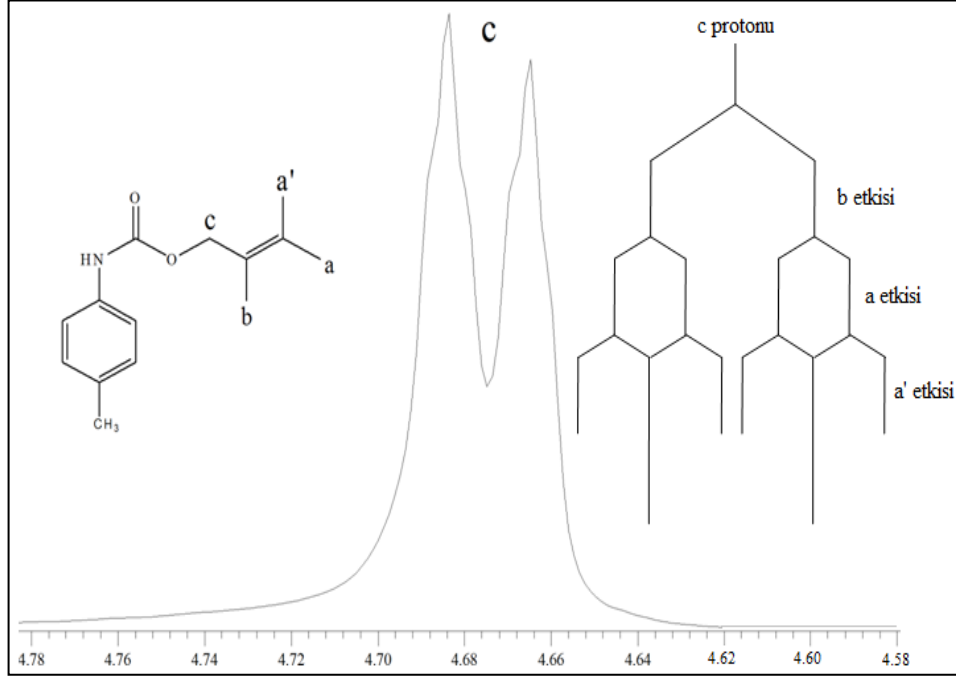
Bu bileşiklerde $=\text{CH}_2$ protonları (a) ve (a') hem geminal hem de visinal etkileşimlerden dolayı multiyet (m) olarak 5.24-5.40 ppm arasında gözlenmiştir

(Şekil 4.13). Benzer şekilde =CH protonu (b) visinal etkileşimler nedeni ile multipler (m) vererek 5.91-6.05 ppm arasında gözlenmiştir (Şekil 4.13). Diğer bileşikler ile karşılaştırıldığında bu proton sinyallerinin daha düşük alana kaydığı görülebilir. Bu durum da oksijenin elektron çekici indüktif etkisinin bir sonucudur.



Şekil 4.13. B1 bileşiğine ait a, a' ve b protonlarının ¹H NMR spektrumları (300 MHz, çözücü= CDCl₃).

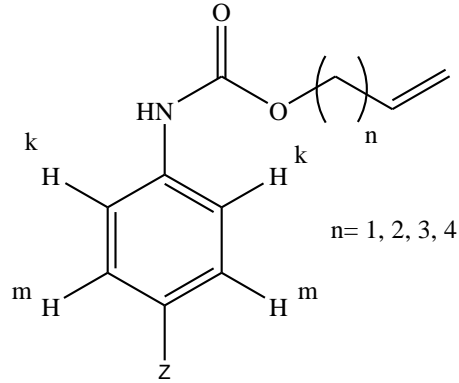
Metilenik c protonları hem oksijene bağlı olduğundan hem de alilik konumda olmasından dolayı daha düşük alanda 4.66-4.75 ppm arasında, önce b protonunun etkisi ile dublete sonra a protonunun etkisi ile tekrar dublete yarılr. Son olarak a' protonunun etkisi ile birkez daha dublete yarılr. Son yarılmada pikler çakıştığı için multipler (m) olarak gözlenmiştir (Şekil 4.14).



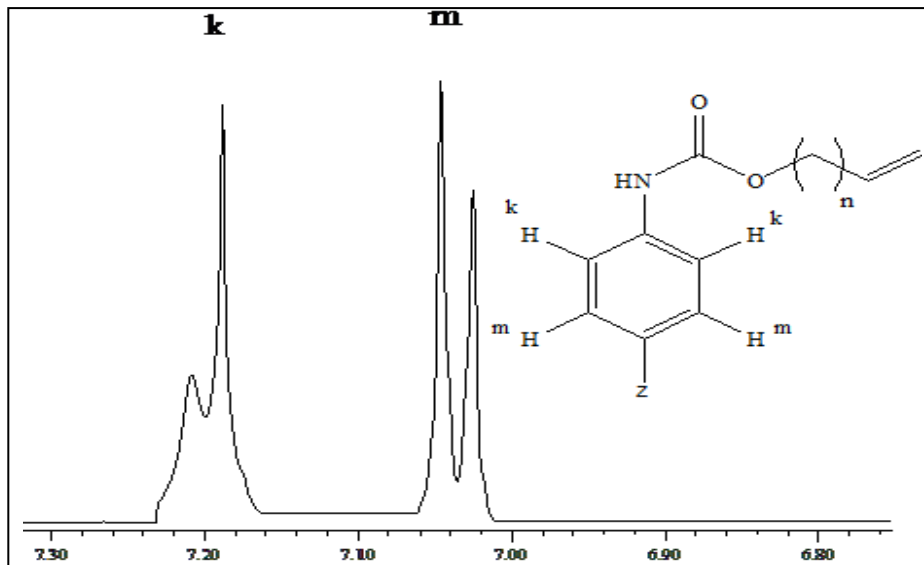
Şekil 4.14. B1 bileşiğine ait c protonlarının ¹H NMR spektrumları (300 MHz, çözücü= CDCl₃).

Sentezlenen maddelerin (B1-B12) yapısında bulunan aromatik k ve m protonları (Çizelge 4.6) 7.09-7.30 ppm arasında çift dublet olarak gözlenmiştir (Şekil 4.15). Dubletlerden biri diğerine göre daha düşük alanda çıkmıştır. Aril halkası üzerindeki k proton sinyalleri azot atomuna orto pozisyonunda bulunduğu için elektron çekici karbamat grubundan etkilenerek m protonlarına göre daha düşük alanda gözlenmiştir.

Çizelge 4.6. (B1-B12) bileşiklerine ait ^1H NMR sinyal-proton eşleşmeleri.



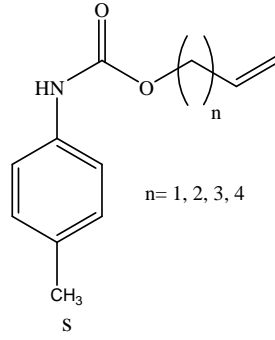
Bileşik No	δ , ppm		Bileşik No	δ , ppm	
	k	m		k	m
B1	7.26-7.28 ppm	7.09-7.12 ppm	B7	7.20-7.22 ppm	7.03-7.05 ppm
B2	7.24-7.26 ppm	7.09-7.11 ppm	B8	7.18-7.20 ppm	7.03-7.05 ppm
B3	7.27-7.29 ppm	7.09-7.11 ppm	B9	7.27-7.31 ppm	7.11-7.14 ppm
B4	7.26-7.28 ppm	7.09-7.11 ppm	B10	7.19-7.21 ppm	7.02-7.05 ppm
B5	7.27-7.31 ppm	7.13-7.16 ppm	B11	7.16-7.18 ppm	7.00-7.02 ppm
B6	7.28-7.30 ppm	7.12-7.14 ppm	B12	7.16-7.18 ppm	7.00-7.02 ppm



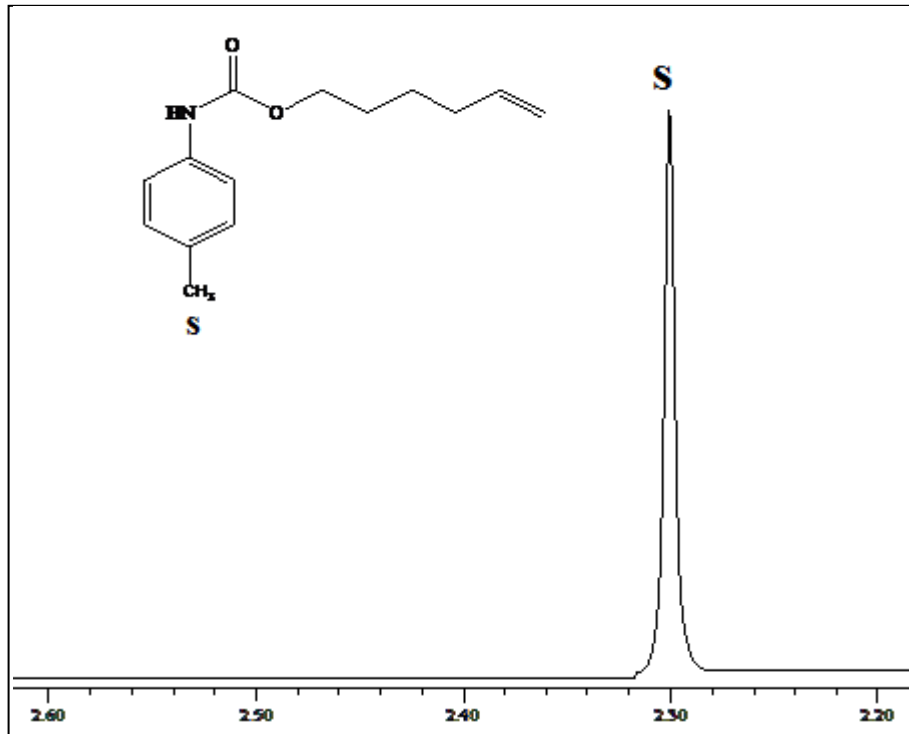
Şekil 4.15. B11 bileşiğine ait k ve m protonlarının ^1H NMR spektrumları (400 MHz, çözücü= CDCl_3).

B1, B2 ,B3 ve B4 bileşiklerinde Z gurubu olarak bulunan metil protonları (s) 2.30-2.31 ppm arasında singlet olarak gözlenmiştir (Şekil 4.16). Aril halkasına bağlı olduğu için normal bir metil protonuna göre daha düşük alana kaymıştır.

Çizelge 4.7. B1, B2, B3 ve B4 bileşiklerine ait ¹H NMR sinyal-proton eşleşmeleri.



	B1	B2	B3	B4
s	2.31 ppm	2.30 ppm	2.31 ppm	2.30 ppm

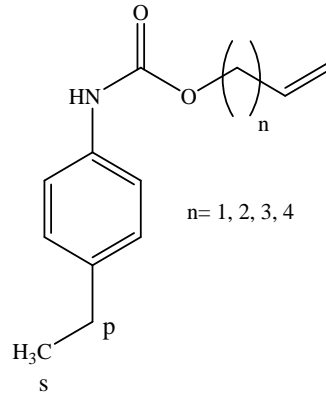


Şekil 4.16. B4 bileşiğine ait s protonlarının ¹H NMR spektrumları (400 MHz, çözücü= CDCl₃).

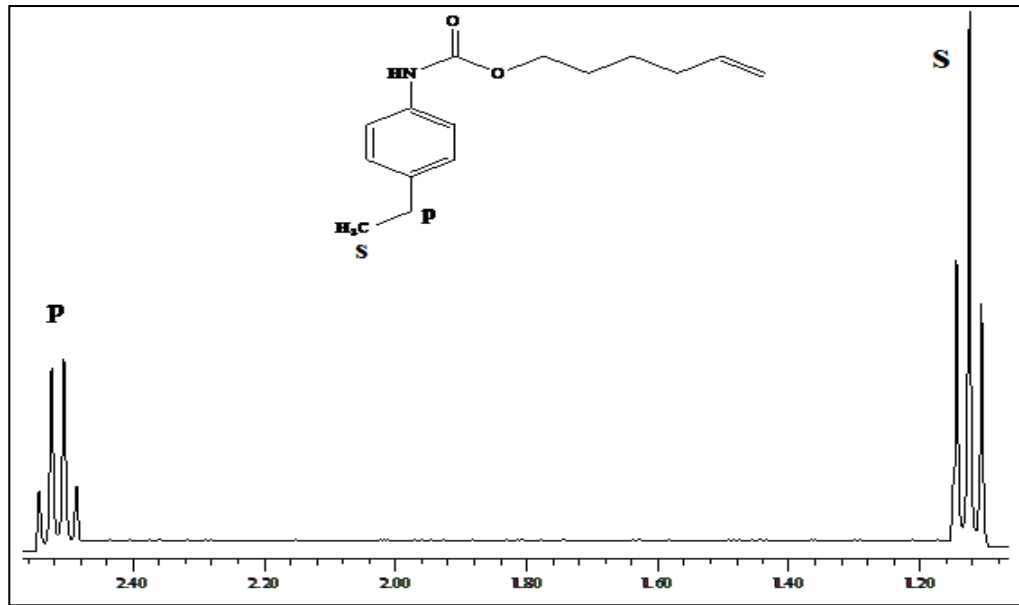
B5, B6 ,B7 ve B8 bileşiklerinde Z gurubu olarak bulunan etil protonlarından metil protonu (s) 1.13-1.22 ppm aralığında metilenik p protonundan etkilenerek triplet (t)

olarak görülürken, p protonu 2.51-2.65 ppm aralığında metil protonundan (s) etkilenerek quartet (q) olarak görülmektedir (Şekil 4.17). Aril halkasına doğrudan bağlı bulunan p protonu düşük alanda sinyal vermektedir.

Çizelge 4.8. B5, B6, B7 ve B8 bileşiklerine ait ^1H NMR sinyal-proton eşleşmeleri.



	B5	B6	B7	B8
s	1.22 ppm	1.21 ppm	1.13 ppm	1.13 ppm
p	2.61 ppm	2.60 ppm	2.51 ppm	2.51 ppm

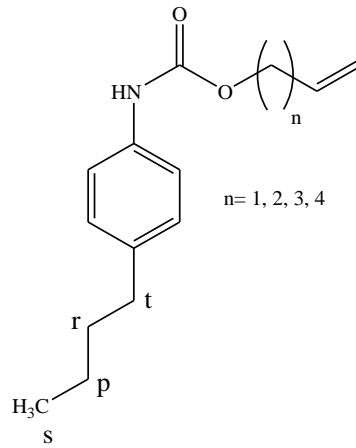


Şekil 4.17. B8 bileşiğine ait s ve p protonlarının ^1H NMR spektrumları (400 MHz, çözücü= CDCl_3).

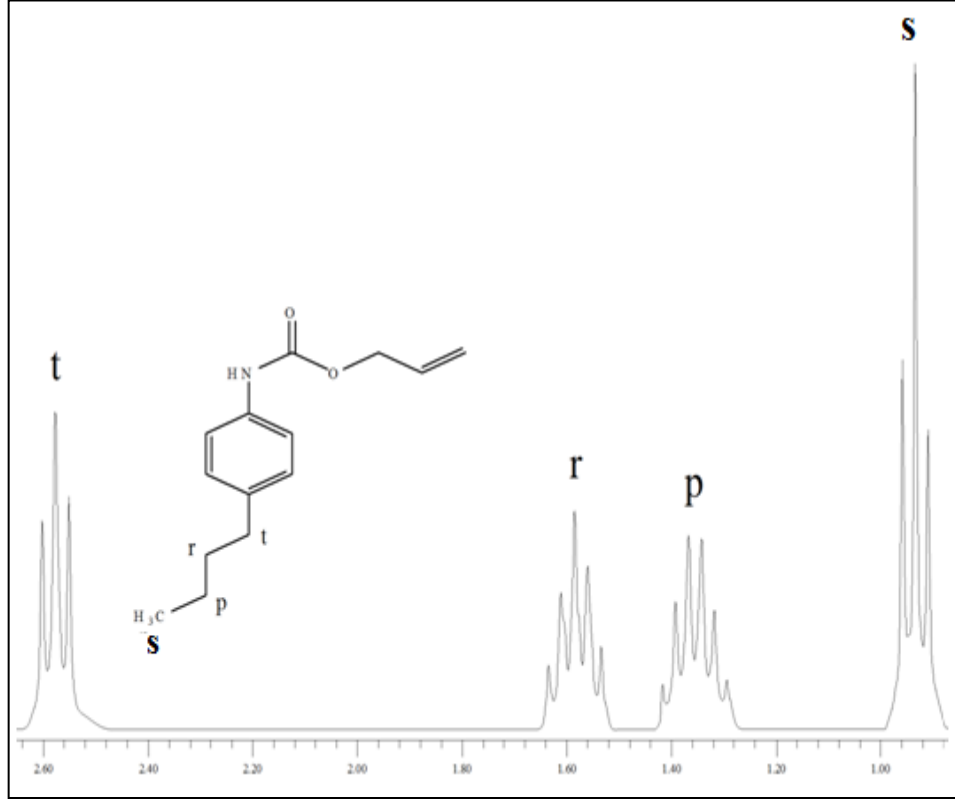
B9, B10 ,B11 ve B12 bileşiklerinde Z gurubu olarak bulunan bütül protonlarından metil protonu (s) 0.81.-0.96 ppm aralığında metilenik p protonundan etkilenerek triplet, metilenik p protonu 1.19-1.36 ppm aralığında s ve r protonlarından

etkilenererek multipler, metilenik r protonu 1.43-1.58 ppm aralığında p ve t protonlarından etkilenererek multipler ve metilenik t protonu 2.45-2.58 aralığında metilenik r protonundan etkilenererek tripler olarak görülmektedirler (Şekil 4.18). Metilenik t protonu aril halkasına doğrudan bağlı olduğu için diğer protonlara göre daha düşük alanda sinyal vermektedir.

Çizelge 4.9. B9, B10, B11 ve B12 bileşiklerine ait ^1H NMR sinyal-proton eşleşmeleri.



	B9	B10	B11	B12
s	0.96 ppm	0.84 ppm	0.81 ppm	0.81 ppm
p	1.29-1.42 ppm	1.22-1.31 ppm	1.19-1.29 ppm	1.19-1.28 ppm
r	1.53-1.64 ppm	1.46-1.53 ppm	1.43-1.50 ppm	1.43-1.50 ppm
t	2.58 ppm	2.50 ppm	2.46 ppm	2.45 ppm



Şekil 4.18. B9 bileşiğine ait s, p, r ve t protonlarının ^1H NMR spektrumları (300 MHz, çözücü= CDCl_3).

4.3. HİDROKSİALKİL p-ARİLKARBAMATLARIN (C1-C12) ELDE EDİLMESİ

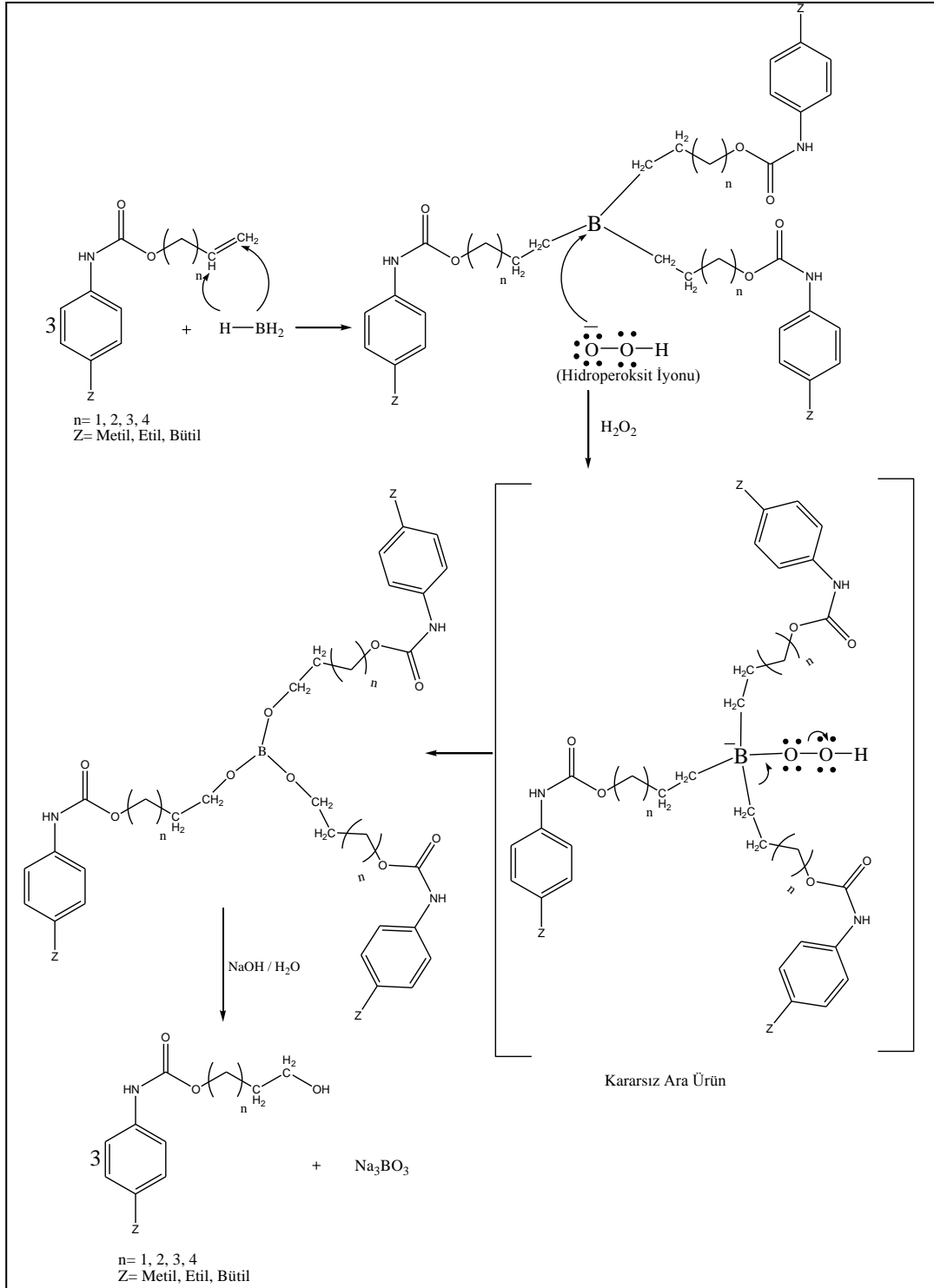
Bir alkene hidrojen-bor bağı içeren bir bileşiğin katılması, çok yararlı bazı sentetik işlemlerin başlangıç noktasıdır. Hidroborasyon olarak bilinen bu katılma Herbest C. Brown tarafından bulunmuştur. Hidroborasyon, diboran olarak adlandırılan bor hidrür (B_2H_6) ile yapılabilir. Diboran, THF' de çözüldüğünde, her B_2H_6 molekülü ayrılarak, BH_3 (boran) ile THF arasındaki kompleksin iki molekülünü oluşturur [40].

Alkenler, $\text{THF}:\text{BH}_3$ kompleksi ile etkileştirildiğinde bor hidrür, üç alken molekülünün çift bağına katılarak bir trialkil boran oluşturur. Oluşan bu alkilboranlar izole edilemez. Bunlar aynı tepkime kabında, sulu baz içerisinde H_2O_2 ilavesiyle yükseltgenir ve alkollere hidrolizlenir [40].

Bu çalışmada hidroksialkil *p*-arilkarbamatlar (C1-C12) alkenil *p*-arilkarbamatlardan iki aşamalı sentez sonucunda elde edilmiştir (Şekil 4.19). İlk aşamada alkenil *p*-arilkarbamatların THF:BH₃ ile hidroborasyonu sonucunda trialkil boran oluşur. Daha sonra alkil göçü ile kararsız bir ara ürüne dönüşen trialkil boranın ikinci basamakta 3M NaOH ve %30' luk H₂O₂ ilavesi ile yükseltgenmesi sonucu C1-C12 bileşikleri %67-95 verimle elde edilir (Çizelge 4.10).

Çizelge 4.10. Sentezlenen maddelerin (C1-C12) verimleri.

Bileşik	Z	n	Verim (gr/%)	
C1	Metil	3	0.5928 gr	%90
C2	Metil	4	0.3892 gr	%73
C3	Metil	5	0.8613 gr	%95
C4	Metil	6	0.5313 gr	%67
C5	Etil	3	0.5251 gr	%86
C6	Etil	4	0.6118 gr	%92
C7	Etil	5	0.4057 gr	%93
C8	Etil	6	0.3766 gr	%92
C9	Bütil	3	0.6080 gr	%92
C10	Bütil	4	0.3924 gr	%93
C11	Bütil	5	0.4414 gr	%87
C12	Bütil	6	0.5280 gr	%93



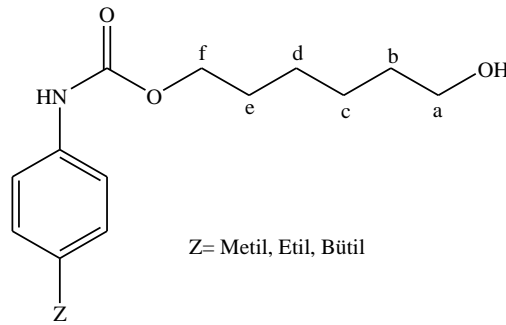
Şekil 4.19. Hidroksialkil *p*-arilkarbamatlar eldesi için tepkime mekanizması.

4.4. HİDROKSİALKİL *p*-ARILKARBAMATLARIN (C1-C12) ¹H NMR SPEKTRUMLARININ YORUMLANMASI

Bu çalışmada hidroksialkil *p*-arilkarbamatlar, sentezlenen alkenil *p*-arilkarbamatların hidroborasyonu ile elde edilmiştir. Bu moleküllerdeki karbamat bağlantısını destekleyen en önemli bulgu (C1-C12) bileşiklerinin ¹H NMR spektrumlarında 6.54-6.78 ppm' de gözlenen NH-C=O protonunun bulunmasıdır. Ayrıca alkenil *p*-arilkarbamatların hidroborasyonu ile çift bağ protonlarına ait sinyaller yok olmuştur. Bu tepkime sonucunda bileşiğin yapısında olması gereken hidroksil protonu ise C1, C5 ve C9 bileşikleri için sırasıyla 1.71, 1.75 ve 1.70 ppm' de ayrı olarak gözlenmesine rağmen diğer bileşiklerde 1.20-1.80 ppm arasında çıkan metilenik proton sinyallerinin içine karışmıştır.

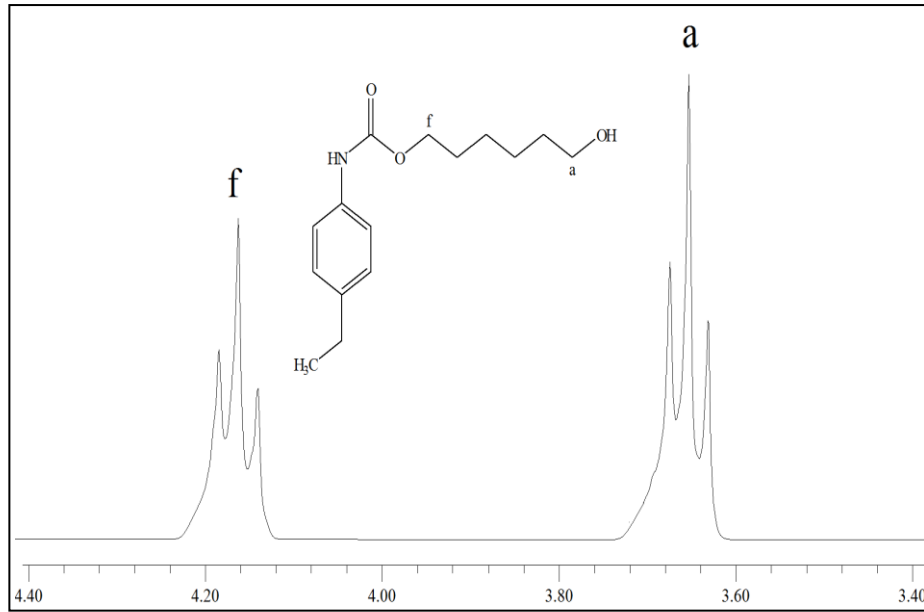
C4, C8 ve C12 bileşikleri sırasıyla 5-hekzenil *p*-tolilkarbamat (B4), 5-hekzenil *p*-etilfenilkarbamat (B8) ve 5-hekzenil *p*-bütilfenilkarbamat (B12) bileşiklerinin hidroborasyonu sonucu elde edilmiştir. Bu bileşiklerin tamamında hekzenil kısmı sabit olduğundan dolayı ¹H NMR verileri benzerlik göstermektedir (Çizelge 4.11).

Çizelge 4.11. C4, C8 ve C12 bileşiklerine ait ¹H NMR sinyal-proton eşleşmeleri.



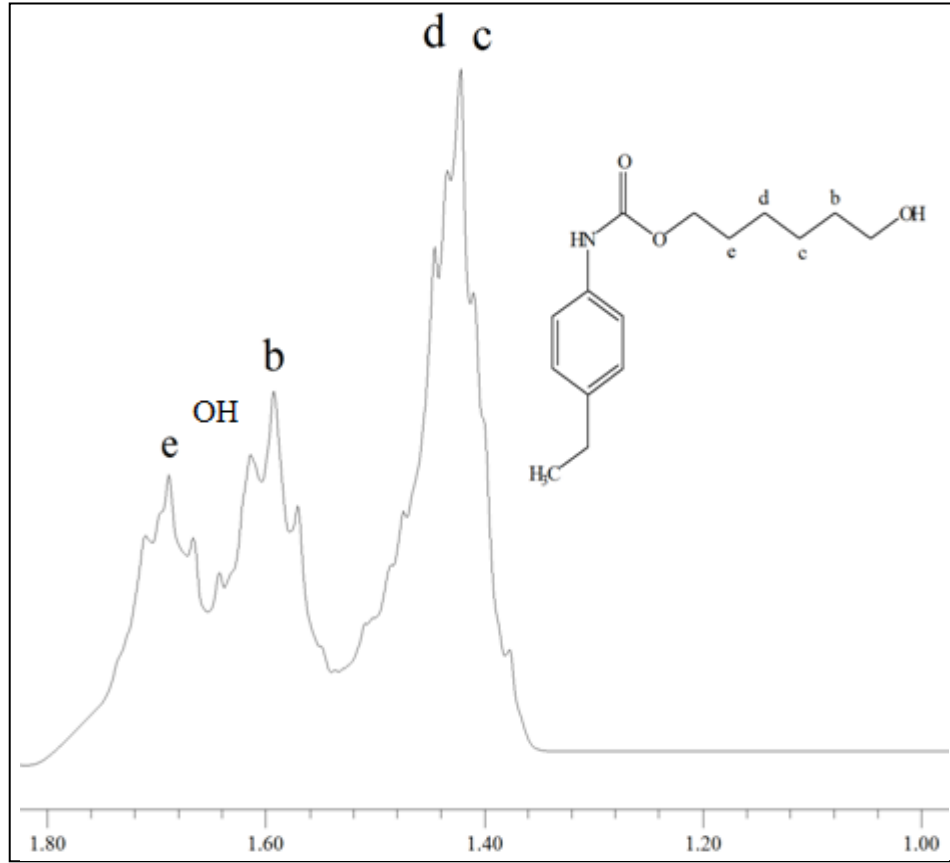
	C4	C8	C12
a	3.67 ppm	3.65 ppm	3.65 ppm
b	1.61-1.65 ppm	1.40-1.71 ppm	1.27-1.44 ppm
c	1.41-1.46 ppm	1.40-1.71 ppm	1.27-1.44 ppm
d	1.41-1.46 ppm	1.40-1.71 ppm	1.27-1.44 ppm
e	1.68-1.72 ppm	1.40-1.71 ppm	1.51-1.61 ppm
f	4.17 ppm	4.16 ppm	4.15 ppm
NH	6.65 ppm	6.78 ppm	6.66 ppm
OH	—*	—*	—*
* : Bu sinyal ayrı olarak gözlenememiştir.			

Metilenik f ve a proton sinyalleri bağılı buldukları oksijenin indüktif etkisinden dolayı 3.65-4.17 ppm aralığında komşu metilenik protonların da yarması ile triplet olarak gözlenmiştir (Şekil 4.20). f proton sinyali alken bileşiklerinde (B4, B8, B12) olduğu gibi 4 ppm' in üzerinde çıkmıştır. Bu protonun a proton sinyaline göre daha düşük alanda çıkması karbamat oksijeninin elektron çekici indüktif etkisinin daha fazla olması ile açıklanabilir [39]. Bu oksijenin kısmi pozitif bir karbonil karbonuna bağılı olması indüktif etkisini arttırmaktadır.



Şekil 4.20. C8 bileşiğine ait a ve f protonlarının ¹H NMR spektrumları (300 MHz, çözücü= CDCl₃).

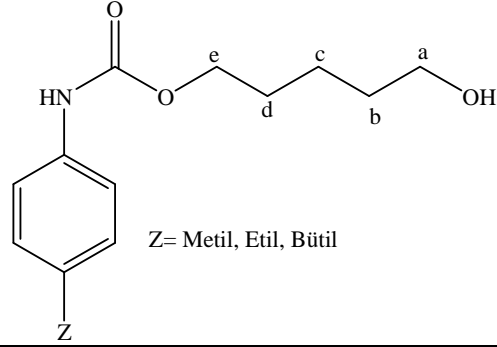
Her bir metilenik b, c, d ve e protonları komşu protonlardan etkilenerek beşli sinyaller vermiştir (Şekil 4.21). e sinyali karbamat oksijeninin, b sinyali de hidroksil oksijeninin indüktif etkisinden dolayı, c ve d protonlarına göre daha düşük alanda gözlenmiştir. Karbamat oksijeninin indüktif etkisi hidroksil oksijenine göre daha baskın olduğundan e proton sinyali b' ye göre daha düşük alanda çıkmıştır (Şekil 4.21). c ve d protonları benzer kimyasal kayma değerlerine sahip olduğundan üst üste çakışarak multipler olarak gözlenmiştir (Şekil 4.21).



Şekil 4.21. C8 bileşiğine ait b, c, d, e ve OH protonlarının ^1H NMR spektrumları (300 MHz, çözücü= CDCl_3).

C3, C7 ve C11 bileşikleri sırası ile 4-pentenil *p*-tolilkarbamat (B3), 4-pentenil *p*-etilfenilkarbamat (B7) ve 4-pentenil *p*-bütilfenilkarbamat (B11) bileşiklerinin hidroborasyonu sonucu elde edilmiştir. Bu bileşiklerin tamamında pentenil kısmı değişmediğinden ^1H NMR verileri benzer kimyasal kayma değerlerini verirler (Çizelge 4.12).

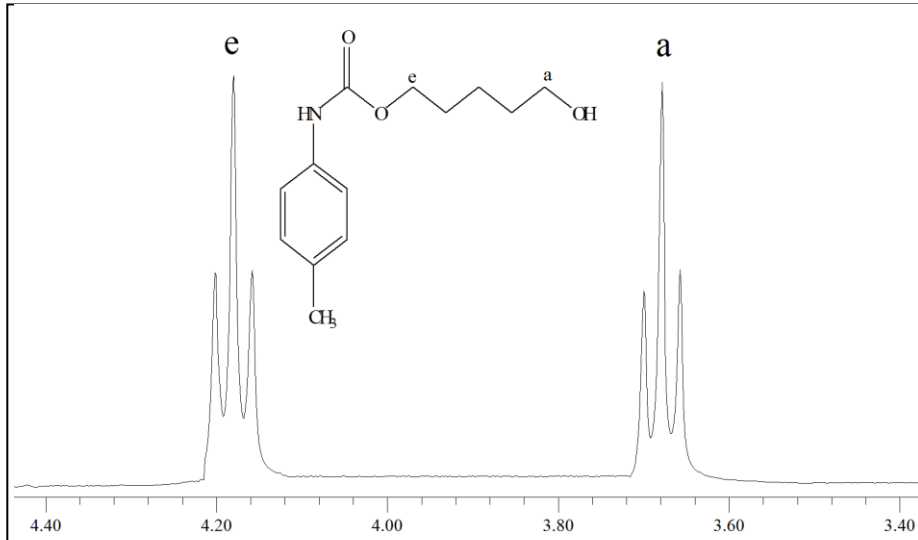
Çizelge 4.12. C3, C7 ve C11 bileşiklerine ait ^1H NMR sinyal-proton eşleşmeleri.



	C3	C7	C11
a	3.68 ppm	3.71 ppm	3.67 ppm
b	1.59-1.67 ppm	1.46-1.58 ppm	1.28-1.41 ppm
c	1.44-1.57 ppm	1.46-1.58 ppm	1.42-1.51 ppm
d	1.67-1.77 ppm	1.46-1.58 ppm	1.66-1.76 ppm
e	4.18 ppm	4.19 ppm	4.20 ppm
NH	6.65 ppm	6.78 ppm	6.66 ppm
OH	—*	—*	—*

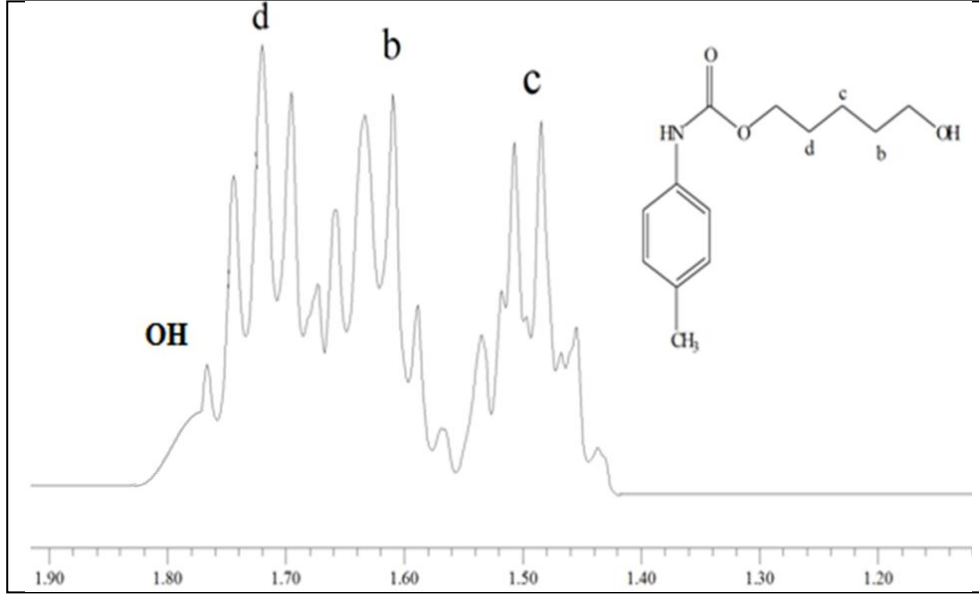
* : Bu sinyal ayrı olarak gözlenememiştir.

Metilenik a ve e protonları komşu metilenik protonlardan etkilenerek sırası ile 3.67-3.71 ppm aralığında ve 4.18-4.20 ppm aralığında tripletler olarak gözlenmiştir (Şekil 4.22).



Şekil 4.22. C3 bileşiğine ait a ve e protonlarının ^1H NMR spektrumları (300 MHz, çözücü= CDCl_3).

Metilenik b protonu 1.28-1.67 ppm aralığında, c protonu 1.42-1.58 ppm aralığında ve d protonu da 1.46-1.77 ppm aralığında komşu metilenik protonlardan ve birbirlerinden etkilenerek multiplerler olarak sinyal vermektedirler (Şekil 4.23).



Şekil 4.23. C3 bileşiğine ait b, c, d ve OH protonlarının ¹H NMR spektrumları (300 MHz, çözücü= CDCl₃).

C2, C6 ve C10 bileşikleri sırasıyla 3-bütenil *p*-tolilkarbamat (B2), 3-bütenil *p*-etilfenilkarbamat (B6) ve 3-bütenil *p*-bütilfenilkarbamat (B10) bileşiklerinin hidroborasyonu sonucu elde edilmiştir. Bütenil kısmı aynı olan bu moleküllerde ¹H NMR verileri birbirine yakın sinyaller vermektedir (Çizelge 4.13).

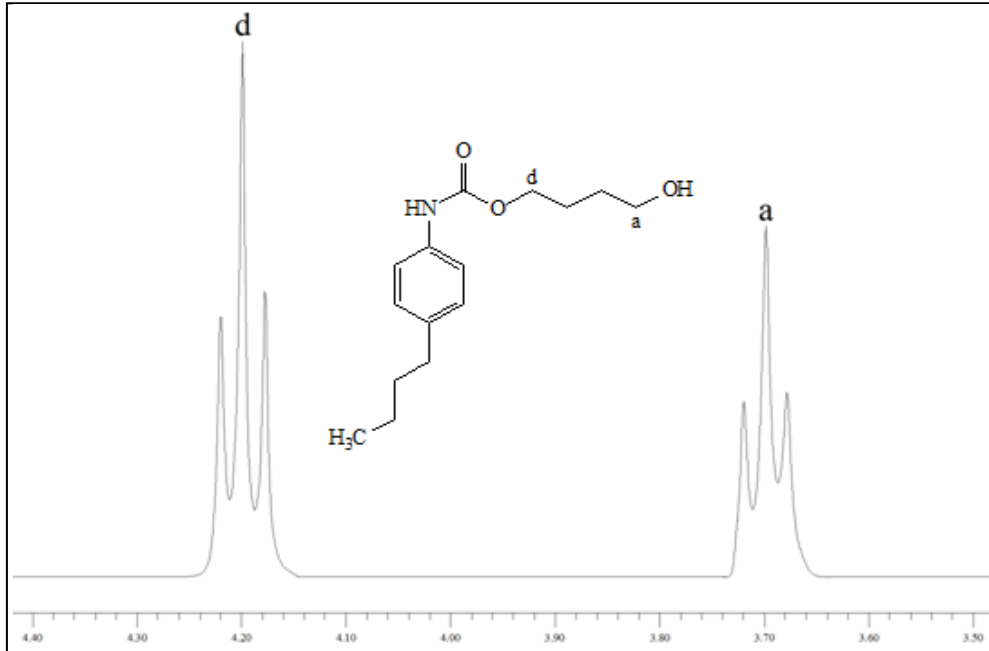
Çizelge 4.13. C2, C6 ve C10 bileşiklerine ait ^1H NMR sinyal-proton eşleşmeleri.

Z= Metil, Etil, Bütil

	C2	C6	C10
a	3.71 ppm	3.70 ppm	3.70 ppm
b	1.63-1.72 ppm	1.58-1.80 ppm	1.61-1.69 ppm
c	1.74-1.83 ppm	1.58-1.80 ppm	1.71-1.80 ppm
d	4.21 ppm	4.20 ppm	4.20 ppm
NH	6.65 ppm	6.78 ppm	6.56 ppm
OH	—*	—*	—*

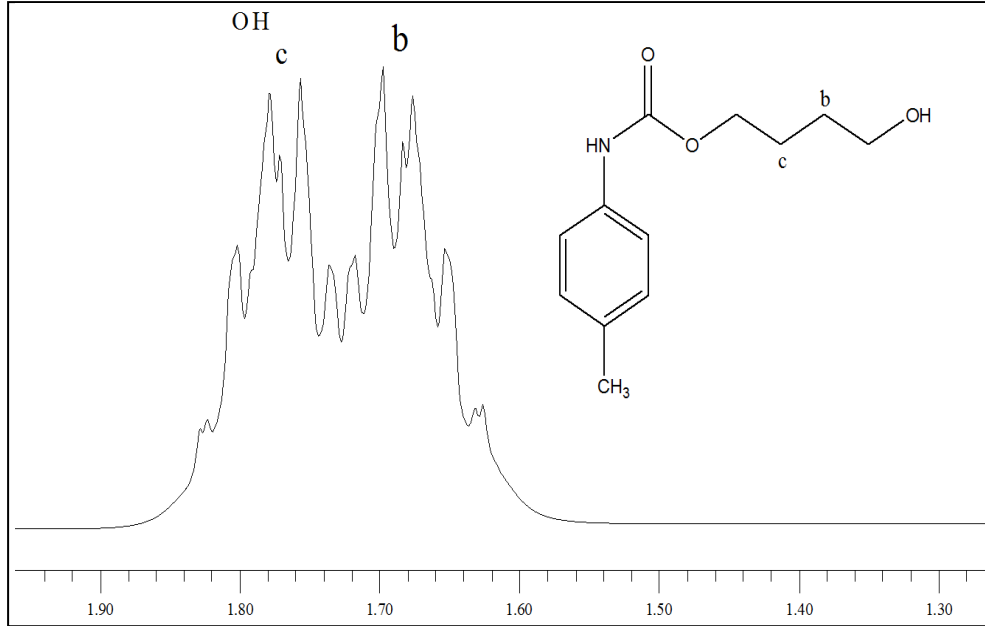
* : Bu sinyal ayrı olarak gözlenememiştir.

Metilenik a ve d protonları sırası ile 3.70 ve 4.20 ppm de komşu metilenik protonlardan etkilenerek tripletler olarak gözlenmiştir (Şekil 4.24).



Şekil 4.24. C10 bileşiğine ait a ve d protonlarının ^1H NMR spektrumları (300 MHz, çözücü= CDCl_3).

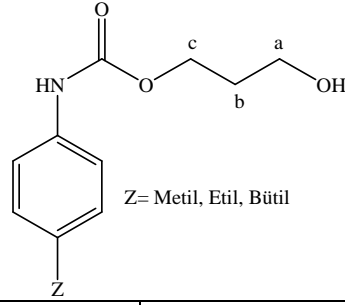
Metilenik b protonu 1.58-1.80 ppm aralığında ve c protonu 1.58-1.83 ppm aralığında birbirlerinden ve komşu metilenik protonlardan etkilenerek ayrı ayrı iki multipllet sinyal olarak gözlenmişlerdir (Şekil 4.25).



Şekil 4.25. C2 bileşiğine ait b, c ve OH protonlarının ¹H NMR spektrumları (300 MHz, çözücü= CDCl₃).

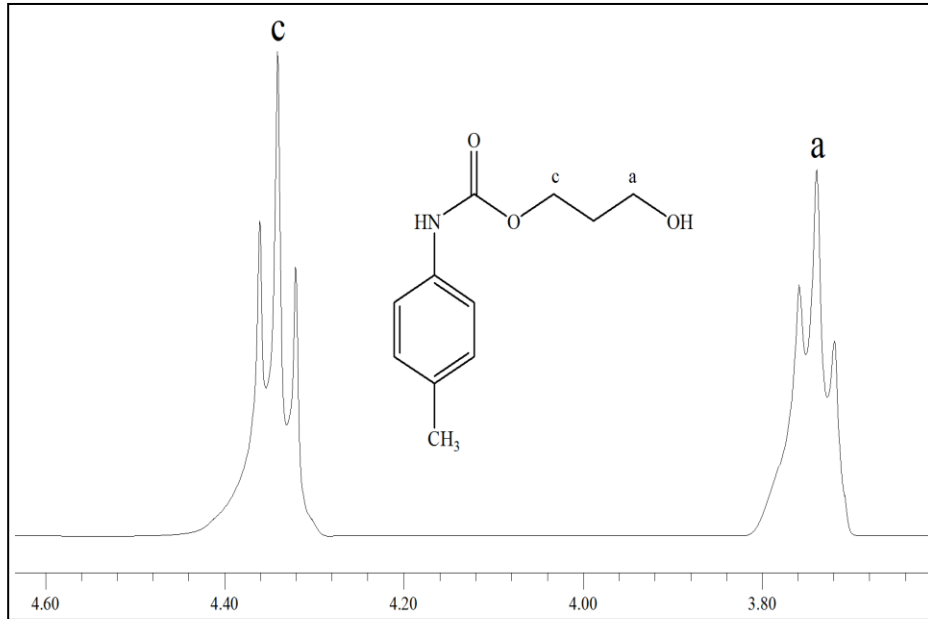
C1, C5 ve C9 bileşikleri sırasıyla alil *p*-tolilkarbamat (B1), alil *p*-etilfenilkarbamat (B5) ve alil *p*-bütilfenilkarbamat (B9) bileşiklerinin hidroborasyonu sonucu elde edilmiştir. Alil kısımları aynı olduğundan bu moleküllerin ¹H NMR verileri birbirine yakın görülmektedir (Çizelge 4.14).

Çizelge 4.14. C1, C5 ve C9 bileşiklerine ait ^1H NMR sinyal-proton eşleşmeleri



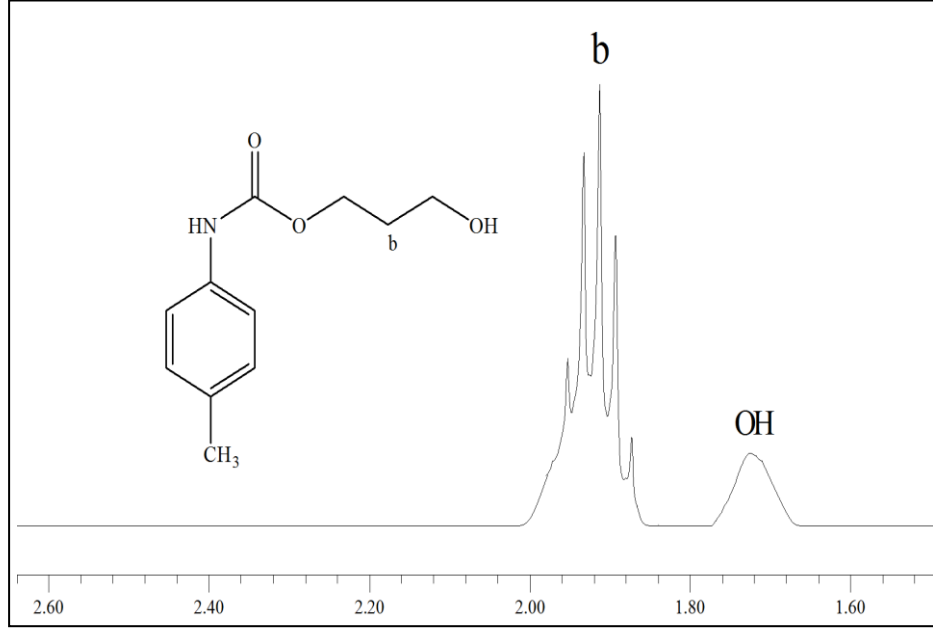
	C1	C5	C9
a	3.74 ppm	3.74 ppm	3.74 ppm
b	1.87-1.95 ppm	1.87-1.95 ppm	1.87-1.95 ppm
c	4.34 ppm	4.34 ppm	4.34 ppm
NH	6.69 ppm	6.75 ppm	6.69 ppm
OH	1.71 ppm	1.75 ppm	1.70 ppm

Metilenik a ve c protonları komşu metilenik protonlardan etkilenecek sırası ile 3.74 ve 4.34 ppm' lerde ayrı ayrı triplet sinyal olarak gözlenmişlerdir (Şekil 4.26).



Şekil 4.26. C1 bileşiğine ait a ve c protonlarının ^1H NMR spektrumları (300 MHz, çözücü= CDCl_3).

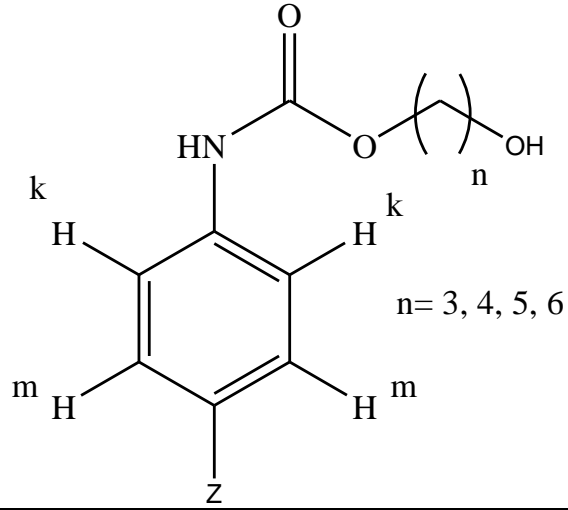
Metilenik b protonu 1.87-1.95 ppm aralığında komşu metilenik protonlardan etkilenecek multiyet olarak sinyal vermektedir (Şekil 4.27).



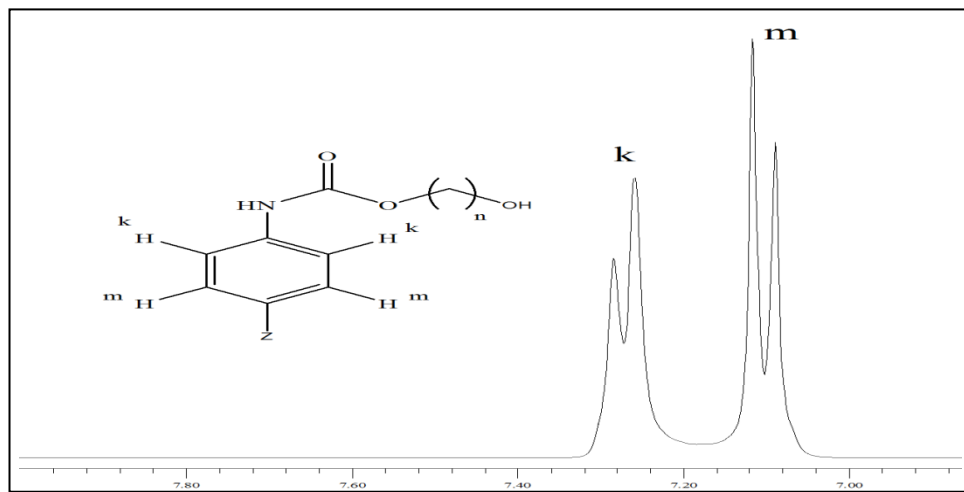
Şekil 4.27. C1 bileşiğine ait b ve OH protonlarının ^1H NMR spektrumları (300 MHz, çözücü= CDCl_3).

Sentezlenen maddelerin (C1-C12) yapısında bulunan aromatik k ve m protonları (Çizelge 4.15) 7.09-7.28 ppm arasında çift dublet olarak gözlenmiştir (Şekil 4.28). Aril halkası üzerindeki k proton sinyalleri, m proton sinyallerine göre daha düşük alanda sinyal vermiştir. Bunun nedeni k protonunun azot atomuna orto pozisyonunda olması ve elektron çekici karbamat grubundan etkilenerek daha düşük alanda sinyal vermesidir.

Çizelge 4.15. (C1-C12) bileşiklerine ait ¹H NMR sinyal-proton eşleşmeleri.



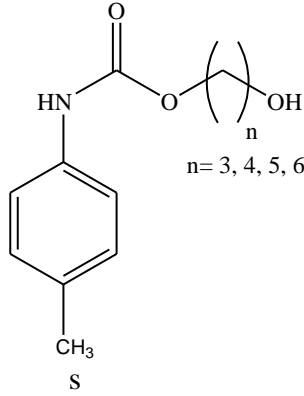
Bileşik No	δ, ppm		Bileşik No	δ, ppm	
	k	m		k	m
C1	7.25-7.28 ppm	7.10-7.13 ppm	C7	7.28-7.31 ppm	7.14-7.16 ppm
C2	7.26-7.29 ppm	7.10-7.13 ppm	C8	7.28-7.31 ppm	7.12-7.15 ppm
C3	7.26-7.28 ppm	7.10-7.13 ppm	C9	7.27-7.28 ppm	7.11-7.14 ppm
C4	7.26-7.29 ppm	7.11-7.13 ppm	C10	7.26-7.28 ppm	7.09-7.12 ppm
C5	7.28-7.30 ppm	7.13-7.16 ppm	C11	7.26-7.28 ppm	7.09-7.12 ppm
C6	7.26-7.29 ppm	7.12-7.15 ppm	C12	7.26-7.28 ppm	7.09-7.12 ppm



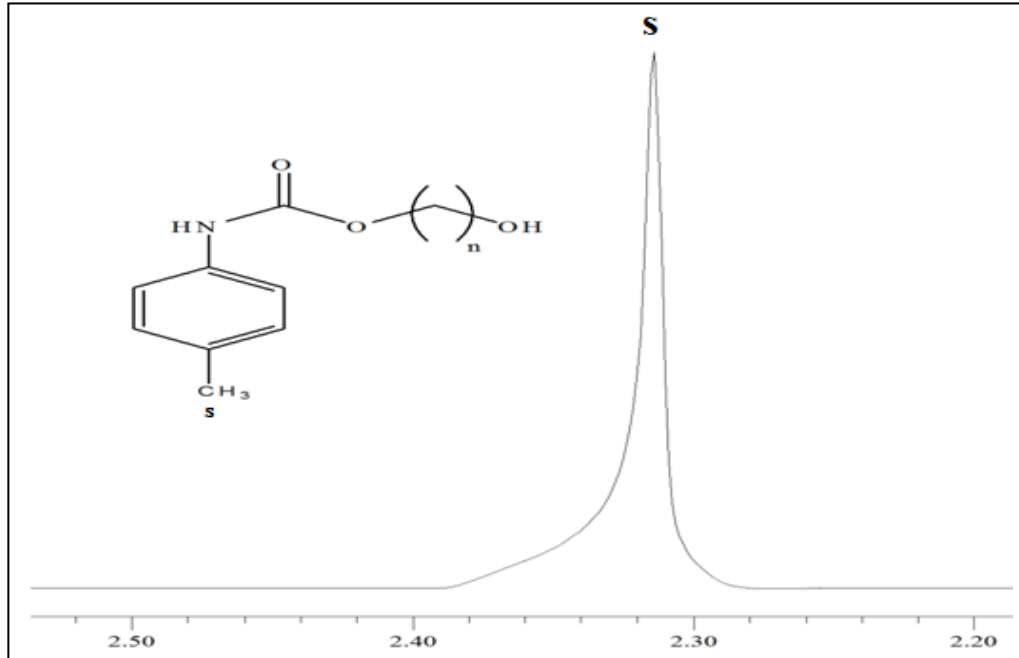
Şekil 4.28. C12 bileşiğine ait k ve m protonlarının ¹H NMR spektrumları (300 MHz, çözücü= CDCl₃).

C1, C2 ,C3 ve C4 bileşiklerinde Z grubu olarak bulunan metil protonları (s) 2.30-2.35 ppm arasında singlet olarak gözlenmiştir (Çizelge 4.16, Şekil 4.29). Aril halkasına doğrudan bağlı bulunduğundan dolayı, bu metil protonları (s) normal bir metil protonuna göre daha düşük alanda sinyal vermiştir.

Çizelge 4.16. C1, C2, C3 ve C4 bileşiklerine ait ^1H NMR sinyal-proton eşleşmeleri.



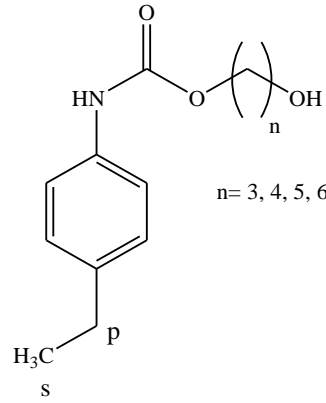
	C1	C2	C3	C4
s	2.31 ppm	2.34 ppm	2.32 ppm	2.35 ppm



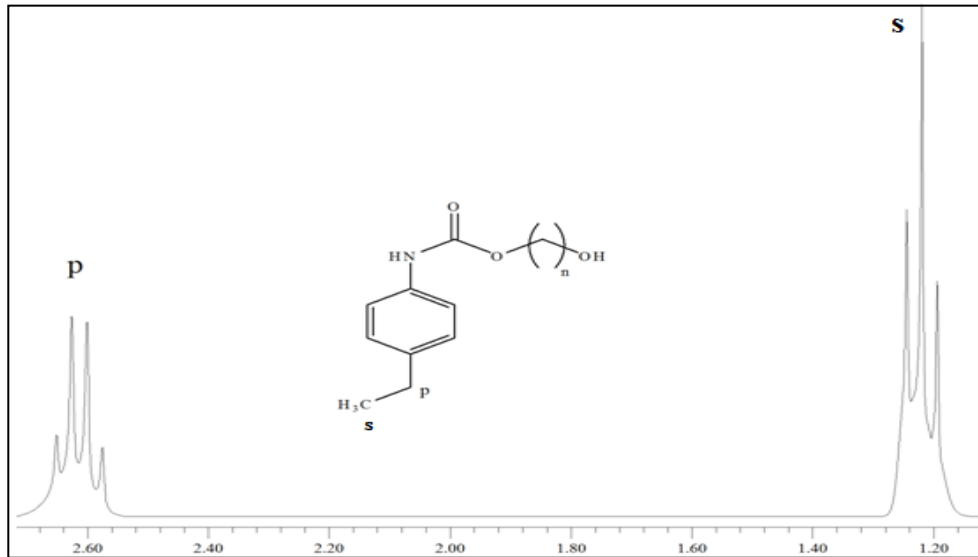
Şekil 4.29. C1 bileşiğine ait s protonlarının ^1H NMR spektrumları (300 MHz, çözücü= CDCl_3).

C5, C6 ,C7 ve C8 bileşiklerinde Z gurubu olarak bulunan etil protonlarının kimyasal kayma değerleri (Çizelge 4.17) incelendiğinde, metil protonu (s) 1.21-1.23 ppm aralığında metilenik p protonundan etkilenerek triplet olarak görülmektedir (Şekil 4.30). Aril halkasına direk olarak bağlı bulunduğu için metilenik p protonu 2.57-2.65 ppm aralığında metil protonundan (s) etkilenerek quartet sinyal vermiştir (Şekil 4.30).

Çizelge 4.17. C5, C6, C7 ve C8 bileşiklerine ait ^1H NMR sinyal-proton eşleşmeleri.



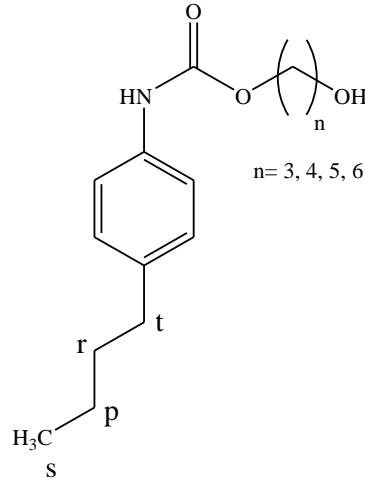
	C5	C6	C7	C8
s	1.22 ppm	1.21 ppm	1.23 ppm	1.21 ppm
p	2.58-2.65 ppm	2.57-2.64 ppm	2.58-2.68 ppm	2.57-2.65 ppm



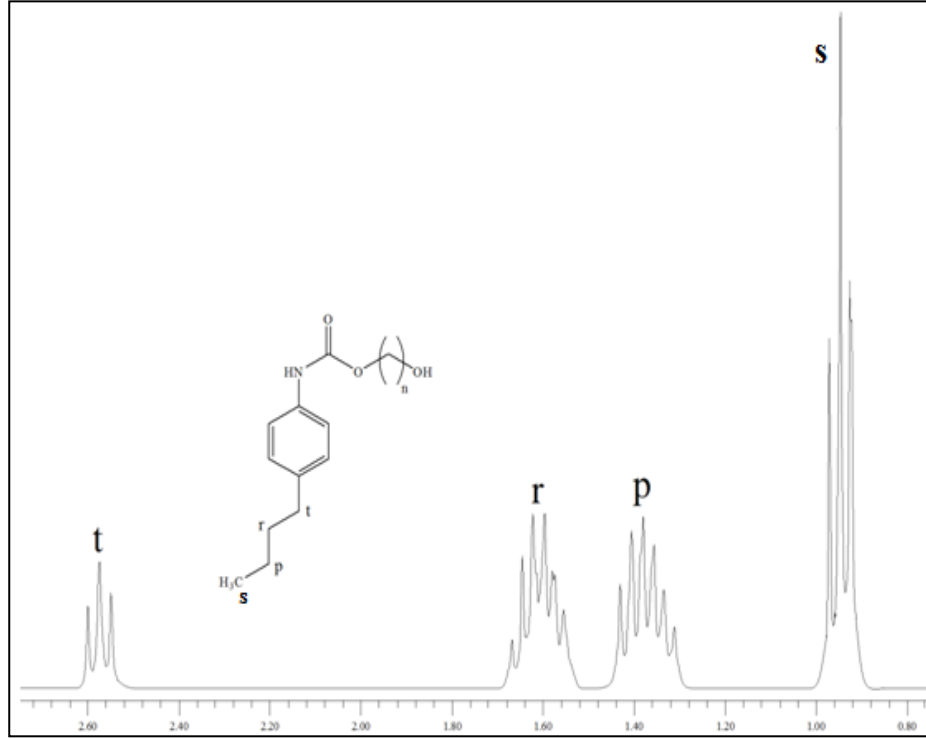
Şekil 4.30. C5 bileşiğine ait s ve p protonlarının ^1H NMR spektrumları (300 MHz, çözücü= CDCl_3).

C9, C10, C11 ve C12 bileşiklerinde Z gurubu olarak bulunan bütül protonlarının ^1H NMR verilerini incelendiğinde (Çizelge 4.18), metil protonu (s) 0.91.-0.95 ppm aralığında metilenik p protonundan etkilenerek triplet, metilenik p protonu 1.28-1.46 ppm aralığında n ve r protonlarından etkilenerek multipler, metilenik r protonu 1.51-1.67 ppm aralığında p ve t protonlarından etkilenerek multipler ve metilenik t protonu 2.56-2.58 ppm aralığında metilenik r protonundan etkilenerek triplet olarak görülmektedirler (Şekil 4.31). Metilenik t protonu aril halkasına doğrudan bağlı olduğu için diğer proton sinyallerine göre daha oldukça düşük alanda görülmektedir.

Çizelge 4.18. C9, C10, C11 ve C12 bileşiklerine ait ^1H NMR sinyal-proton eşleşmeleri.



	C9	C10	C11	C12
s	0.95 ppm	0.94 ppm	0.91 ppm	0.91 ppm
p	1.34-1.46 ppm	1.30-1.42 ppm	1.28-1.40 ppm	1.34-1.46 ppm
r	1.57-1.67 ppm	1.54-1.64 ppm	1.54-1.65 ppm	1.51-1.61 ppm
t	2.58 ppm	2.56 ppm	2.56 ppm	2.56 ppm



Şekil 4.31. C9 bileşiğine ait s, p, r ve t protonlarının ^1H NMR spektrumları (300 MHz, çözücü= CDCl_3).

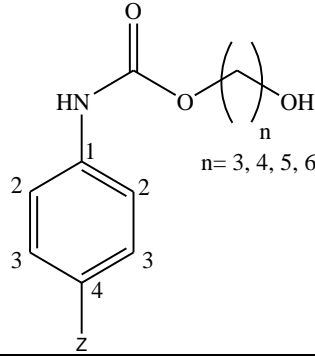
4.5. HİDROKSİALKİL *p*-ARİLKARBAMATLARIN (C1-C12) ^{13}C NMR SPEKTRUMLARININ YORUMLANMASI

Hidroksialkil *p*-arilkarbamatların (C1-C2) ^1H NMR verilerini desteklemek amacı ile bileşiklerin ^{13}C NMR (proton decoupled) analizi yapılmıştır. Bu analizlerde çözücü olarak CDCl_3 kullanılmıştır.

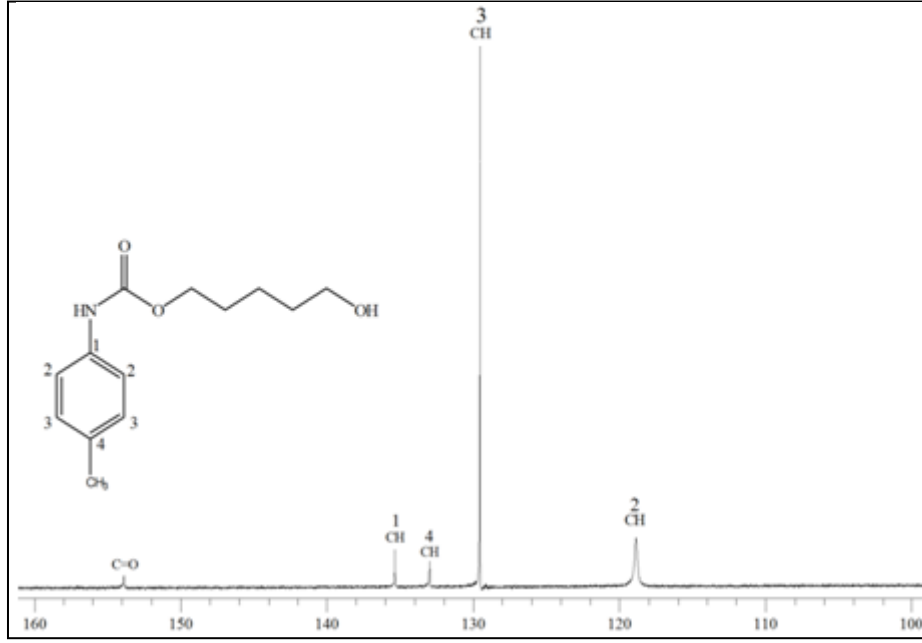
Bileşiklerde bulunan karbamat karbonil karbonu literatüre uygun olarak [41] 153.1-154.2 ppm aralığında gözlenmiştir (Çizelge 4.19). Aromatik halkadaki sp^2 hibritleşmiş karbonlar ise 118.8-139.5 ppm aralığında gözlenmiştir. Halkada *p*-konumundaki sübstitüent nedeni ile simetriden dolayı orto konumundaki karbonlar (2 nolu karbon, Çizelge 4.19) eşdeğerdir. Aynı şekilde meta konumundaki karbonlarda (3 nolu karbon, Çizelge 4.19) birbirleri ile aynıdır. Bu nedenle aynı kimyasal kayma değerlerine sahiptirler. 1, 2, 3, 4 nolu karbonların kimyasal kayma değerleri eşleştirilirken, benzer rezonansları dolayısıyla karbamat grubu amid grubu ile benzer kabul edilmiş ve literatür değerlerinden yararlanılmıştır [42]. Buna göre 2 nolu

karbonlar 118.7-118.9 ppm' de, 3 nolu karbonlar 128.3-129.5 ppm' de sinyal vermişlerdir (Çizelge 4.19, Şekil 4.32). 1 nolu karbon 139.1-139.8 ppm, 4 nolu karbon ise 132.9-135.5 ppm arasında sinyal vermiştir (Çizelge 4.19, Şekil 4.32).

Çizelge 4.19. C1-C12 bileşiklerine ait ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri.



Bileşik No	Karbon Numaraları				
	4	3	2	1	C=O
C1	135.098 ppm	129.557 ppm	118.888 ppm	139.658 ppm	154.247 ppm
C2	133.011 ppm	129.527 ppm	118.888 ppm	135.309 ppm	153.883 ppm
C3	132.967 ppm	129.527 ppm	118.866 ppm	135.338 ppm	153.861 ppm
C4	132.953 ppm	129.527 ppm	118.822 ppm	135.353 ppm	153.810 ppm
C5	135.360 ppm	128.378 ppm	118.888 ppm	139.607 ppm	153.338 ppm
C6	134.815 ppm	128.364 ppm	118.873 ppm	139.825 ppm	153.054 ppm
C7	135.476 ppm	128.378 ppm	118.837 ppm	139.476 ppm	153.789 ppm
C8	135.593 ppm	128.327 ppm	118.946 ppm	139.389 ppm	153.956 ppm
C9	135.251 ppm	128.938 ppm	118.859 ppm	138.371 ppm	154.247 ppm
C10	135.418 ppm	128.924 ppm	118.910 ppm	138.160 ppm	153.810 ppm
C11	135.476 ppm	128.917 ppm	118.800 ppm	138.102 ppm	153.810 ppm
C12	135.527 ppm	128.895 ppm	118.786 ppm	138.051 ppm	153.912 ppm



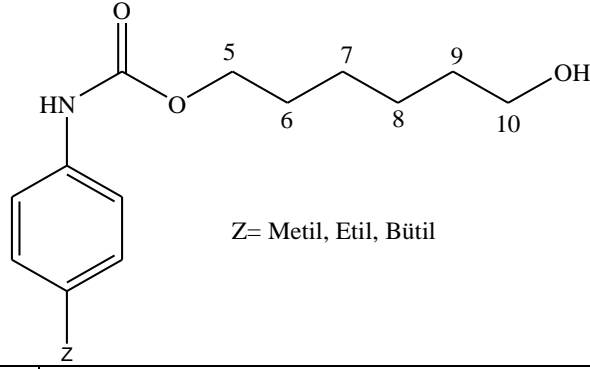
Şekil 4.32. C3 bileşiğine ait 1, 2, 3 ve 4 nolu karbonların ^{13}C NMR spektrumları (75 MHz, çözücü= CDCl_3).

Alkenil *p*-arilkarbamatların hidroborasyon ve oksidasyon sonrasında alkole dönüşmesi ile ^1H NMR spektrumunda çift bağlar yok olmuş ve 3.8 ppm civarında oksijene bağlı ikinci bir metilenik proton sinyali triplet olarak gözlenmiştir. ^1H NMR spektrumuna benzer bir şekilde, ^{13}C spektrumunda sadece aromatik sp^2 karbonlar gözükmemektedir. Ayrıca 62.7-65.1 ppm aralığında iki adet sinyal bulunmaktadır. Bu sinyallerin literatür değeri ile karşılaştırıldığında beklenen $\text{O}-\text{CH}_2$ karbonları olduğu rahatlıkla söylenebilir [41].

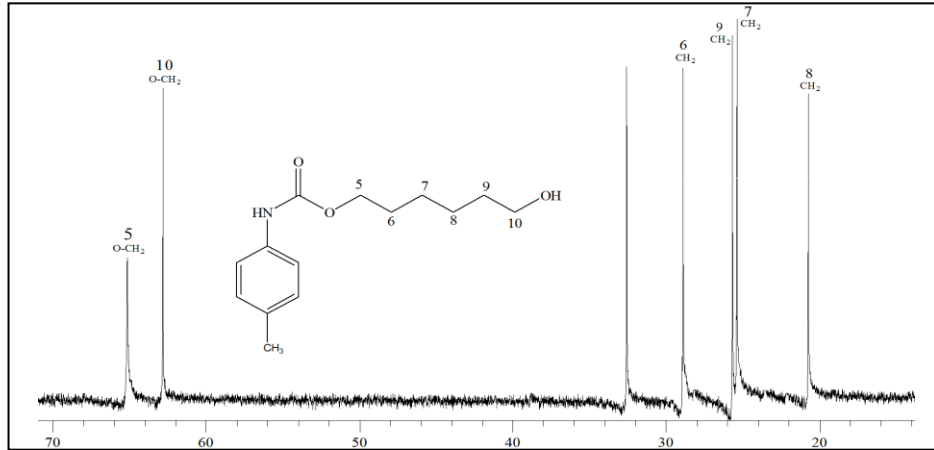
C4, C8 ve C12 bileşiklerinde bulunan 5 nolu karbon (65.1 ppm) karbamat oksijenine bağlı olduğundan 10 nolu karbona (62.8 ppm) göre daha düşük alanda çıkmaktadır (Çizelge 4.20). Diğer metilenik karbonlar 20.7-33.7 ppm aralığında gözlenmiştir. Karbamat ve hidroksil oksijenlerine β konumunda bulunan 6 ve 9 nolu karbonlar sırasıyla 28.8-33.7 ve 25.7-32.6 ppm aralıklarında sinyal vermişlerdir (Çizelge 4.20, Şekil 4.33). 6 nolu karbonun daha düşük alanda sinyal vermesi karbamat oksijeninin elektron çekici özelliğinin hidroksil oksijenine göre daha baskın olmasından kaynaklanmaktadır. Benzer şekilde γ konumundaki 7 ve 8 nolu karbonlar oksijenlerin indüktif etkisinden dolayı sırası ile 25.4-25.7 ve 20.7-25.4 ppm aralıklarında sinyal vermiştir (Çizelge 4.20, Şekil 4.33). İndüktif etki α konumundan

γ konumuna doğru azaldığından bu karbonlar diğerlerine göre daha yüksek alanda sinyal vermektedir.

Çizelge 4.20. C4, C8 ve C12 bileşiklerine ait ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri.



Karbon No	Bileşik No		
	C4	C8	C12
5	65.1 ppm	65.1 ppm	65.1 ppm
6	28.9 ppm	28.8 ppm	33.7 ppm
7	25.4 ppm	25.7 ppm	25.7 ppm
8	20.7 ppm	25.4 ppm	25.4 ppm
9	25.7 ppm	28.2 ppm	32.6 ppm
10	62.8 ppm	62.7 ppm	62.8 ppm

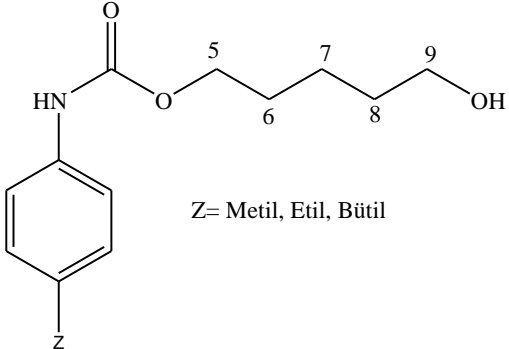


Şekil 4.33. C4 bileşiğine ait 5, 6, 7, 8, 9 ve 10 nolu karbonların ^{13}C NMR spektrumları (75 MHz, çözücü= CDCl_3).

C3, C7 ve C11 bileşiklerinde karbamat oksijenine bağlı bulunan 5 nolu karbonlar 64.4-65.1 ppm aralığında sinyal verirken, hidroksil oksijenine bağlı olan 9 nolu karbonlar 62.7 ppm' de sinyal vermişlerdir (Çizelge 4.21, Şekil 4.34). Diğer

metilenik 6, 7 ve 8 nolu karbonlar sırası ile 28.7-33.7 ppm, 20.7-22.2 ppm ve 22.2-32.3 ppm aralıklarında sinyal vermişlerdir (Çizelge 4.21, Şekil 4.34).

Çizelge 4.21. C3, C7 ve C11 bileşiklerine ait ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri.



Z= Metil, Etil, Bütil

Karbon No	Bileşik No		
	C3	C7	C11
5	65.1 ppm	64.4 ppm	65.1 ppm
6	28.7 ppm	28.8 ppm	33.7 ppm
7	20.7 ppm	22.1 ppm	22.2 ppm
8	22.2 ppm	28.2 ppm	32.3 ppm
9	62.7 ppm	62.7 ppm	62.7 ppm

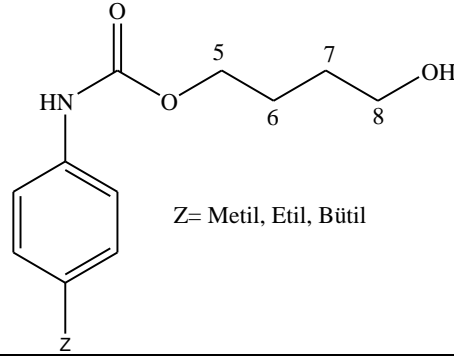


Şekil 4.34. C3 bileşiğine ait 5, 6, 7, 8 ve 9 nolu karbonların ^{13}C NMR spektrumları (75 MHz, çözücü= CDCl_3).

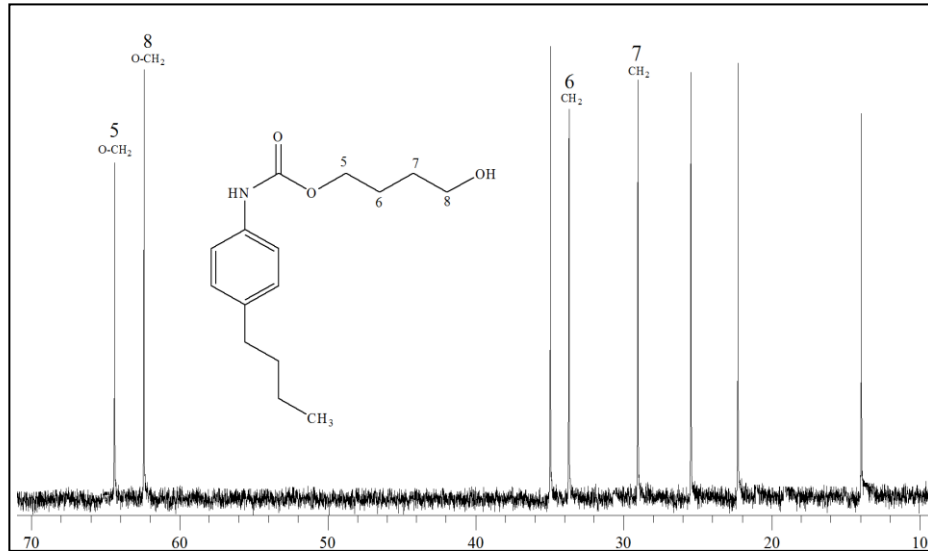
C2, C6 ve C10 bileşiklerinde karbamat oksijenine bağlı bulunan 5 nolu karbonlar 64.4-64.9 ppm aralığında sinyal verirken, hidroksil oksijenine bağlı olan 8 nolu

karbonlar 62.3 ppm' de sinyal vermişlerdir (Çizelge 4.22, Şekil 4.35). Diğer metilenik 6 ve 7 nolu karbonlar sırası ile 25.4-33.7 ppm ve 20.7 29.4 ppm aralıklarında sinyal vermişlerdir (Çizelge 4.22, Şekil 4.35).

Çizelge 4.22. C2, C6 ve C10 bileşiklerine ait ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri.



Karbon No	Bileşik No		
	C2	C6	C10
5	64.9 ppm	64.4 ppm	64.9 ppm
6	25.4 ppm	29.01 ppm	33.7 ppm
7	20.7 ppm	28.2 ppm	29.04 ppm
8	62.3 ppm	62.4 ppm	62.4 ppm

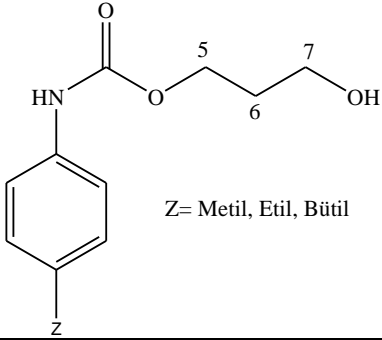


Şekil 4.35. C10 bileşiğine ait 5, 6, 7 ve 8 nolu karbonların ^{13}C NMR spektrumları (75 MHz, çözücü= CDCl_3).

C1, C5 ve C9 bileşiklerinde karbamat oksijenine bağlı bulunan 5 nolu karbonlar 64.4-65.8 ppm aralığında sinyal verirken, hidroksil oksijenine bağlı olan 7 nolu

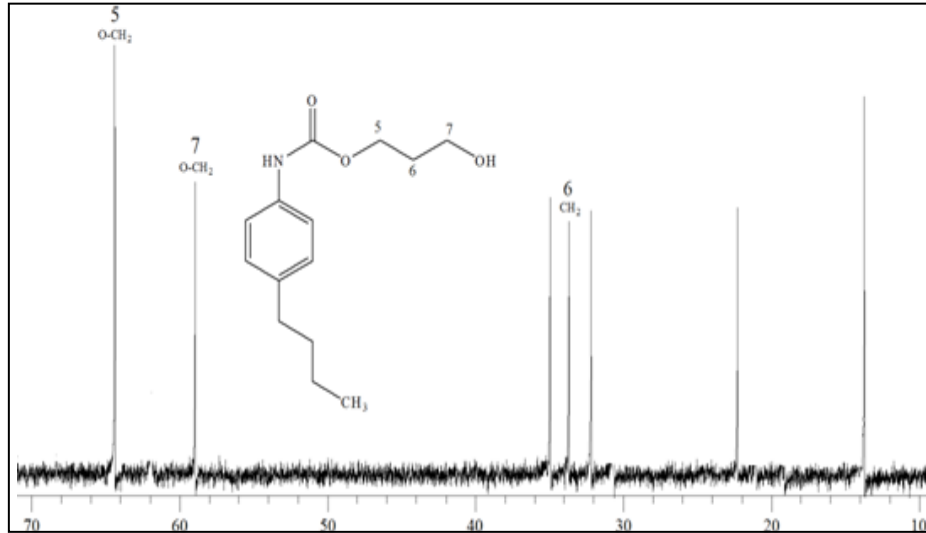
karbonlar 58.9-65.8 ppm aralığında sinyal vermişlerdir (Çizelge 4.23, Şekil 4.36). Diğer metilenik 6 nolu karbonlar sırası ile 28.2-33.7 ppm aralıklarında sinyal vermişlerdir (Çizelge 4.23, Şekil 4.36).

Çizelge 4.23. C1, C5 ve C9 bileşiklerine ait ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri.



Z= Metil, Etil, Bütil

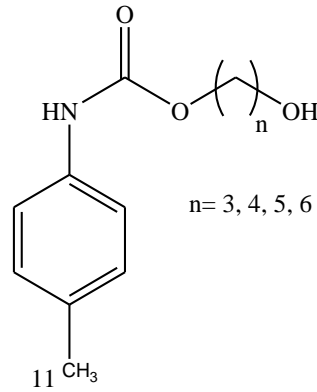
Karbon No	Bileşik No		
	C1	C5	C9
5	64.4 ppm	65.8 ppm	64.4 ppm
6	30.6 ppm	28.2 ppm	33.7 ppm
7	58.9 ppm	65.8 ppm	58.9 ppm



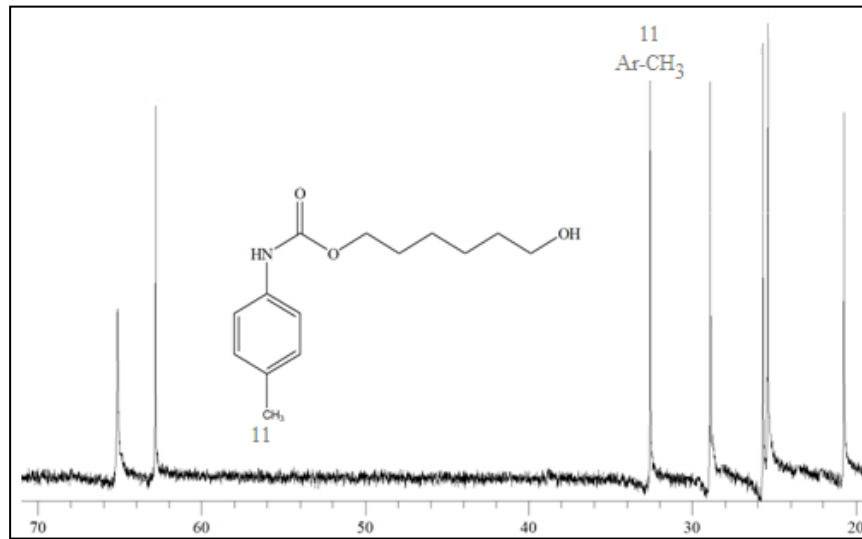
Şekil 4.36. C9 bileşiğine ait 5, 6 ve 7 nolu karbonların ^{13}C NMR spektrumları (75 MHz, çözücü= CDCl_3).

C1, C2, C3 ve C4 bileşiklerinde Z grubu olarak bulunan metil karbonu 29.01-32.6 ppm arasında gözlenmiştir. (Çizelge 4.24, Şekil 4.37). Aril halkasına doğrudan bağlı olduğundan dolayı normal bir metil karbonuna göre daha düşük alanda sinyal vermiştir.

Çizelge 4.24. C1, C2, C3 ve C4 bileşiklerine ait ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri.



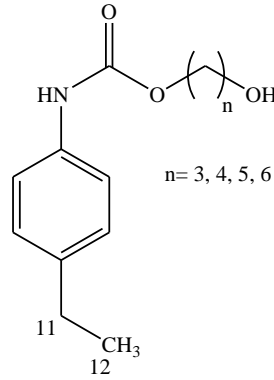
Karbon No	Bileşik Numaraları			
	C1	C2	C3	C4
11	32.2 ppm	29.01 ppm	32.3 ppm	32.6 ppm



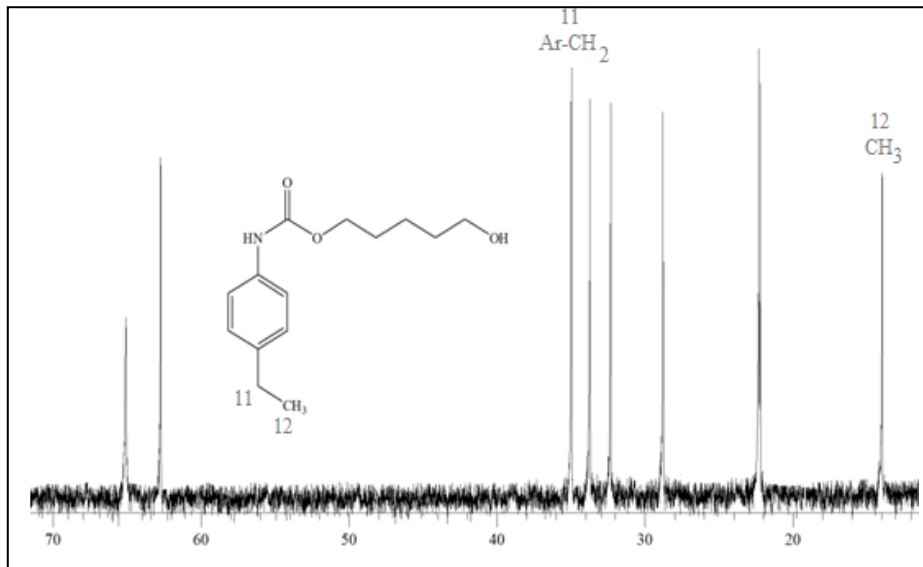
Şekil 4.37. C4 bileşiğine ait 11 nolu karbona ait ^{13}C NMR spektrumu (75 MHz, çözücü= CDCl_3).

C5, C6 ,C7 ve C8 bileşiklerinde Z gurubu olarak bulunan etil karbonlarını (Çizelge 4.25) incelendiğinde, 12 nolu metil karbonları 15.7 ppm' de görülmektedir (Çizelge 4.25, Şekil 4.38). Aril halkasına doğrudan olarak bağlı bulunduğundan dolayı 11 nolu metilenik karbonlar ise 28.2-32.5 ppm aralığında sinyal vermişlerdir (Çizelge 4.25, Şekil 4.38).

Çizelge 4.25. C5, C6, C7 ve C8 bileşiklerine ait ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri.



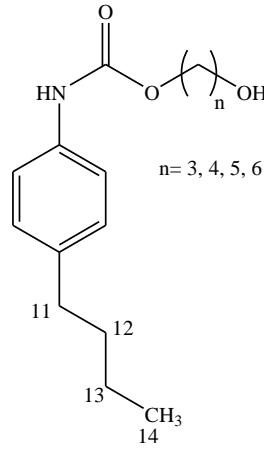
Karbon No	Bileşik Numaraları			
	C5	C6	C7	C8
11	28.2 ppm	30.6 ppm	32.3 ppm	32.5 ppm
12	15.7 ppm	15.7 ppm	15.7 ppm	15.7 ppm



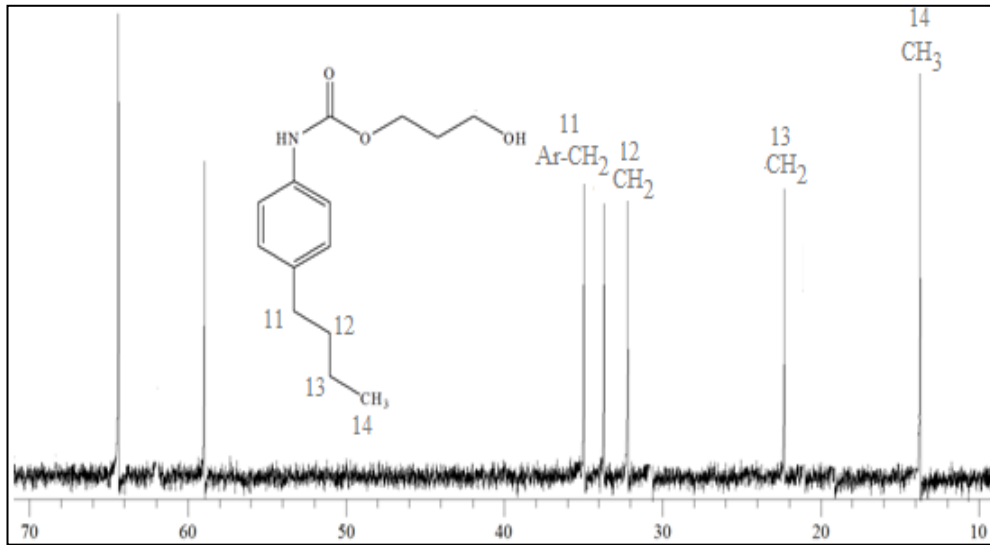
Şekil 4.38. C7 bileşiğine ait 11 ve 12 nolu karbonlara ait ^{13}C NMR spektrumu (75 MHz, çözücü= CDCl_3).

C9, C10, C11 ve C12 bileşiklerinde Z gurubu olarak bulunan bütül karbonları incelendiğinde (Çizelge 4.26), 14 nolu karbon 13.7-13.9 ppm aralığında, 13 nolu karbon 22.1-22.3 ppm aralığında, 12 nolu karbon 25.5-32.2 ppm aralığında ve 11 nolu karbon 34.9 ppm'de görülmektedirler (Şekil 4.39). 11 nolu karbon aril halkasına doğrudan bağlı olduğu için diğer metilenik protonlara göre daha düşük alanda çıkmıştır.

Çizelge 4.26. C9, C10, C11 ve C12 bileşiklerine ait ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri.



Karbon No	Bileşik Numaraları			
	C9	C10	C11	C12
11	34.9 ppm	34.9 ppm	34.9 ppm	34.9 ppm
12	32.2 ppm	25.5 ppm	28.8 ppm	28.9 ppm
13	22.3 ppm	22.3 ppm	22.2 ppm	22.3 ppm
14	13.7 ppm	13.9 ppm	13.9 ppm	13.9 ppm



Şekil 4.39. C9 bileşiğine ait 11, 12, 13 ve 14 nolu karbonlara ait ^{13}C NMR spektrumu (75 MHz, çözücü= CDCl_3).

BÖLÜM 5

SONUÇLAR VE YORUM

Bu çalışmada hidroksialkil *p*-arilkarbamatlar, alkenil *p*-arilkarbamatların hidroborasyonu ve sonrasında oksidasyonu sonucunda %67-95 verimle elde edilmiştir. Bileşiklerin yapıları ¹H, ¹³C ve IR yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Hidroksialkil *p*-arilkarbamatların sentezinde kullanılan alkenil *p*-arilkarbamatlar da yüksek verimle (%65-94) elde edilmiş ve yapıları ¹H NMR ve FT-IR ile aydınlatılmıştır.

Bundan sonraki çalışmalarda sentezlenen hidroksialkil *p*-arilkarbamat bileşiklerinin organik çözücüleri jelleştirme özellikleri incelenecektir.

KAYNAKLAR

1. Abdallah, D. J. and Weiss, R. G., "Organogels and low molecular mass organic gelators", *Advanced Materials*, 12: 1237-1247 (2000).
2. Terech, P. and Weiss, R. G., "Low molecular mass gelators of organic liquids and the properties of their gels", *Chemical Reviews*, 97: 3133-3159 (1997).
3. Murdan, S., Gregoriadis, G. and Florence, A. T., "Sorbitan monostearate/polysorbate 20 organogels containing niosomes: a delivery vehicle for antigens", *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 8: 177-185 (1999).
4. Hanabusa, K., Maesaka, Y., Kimura, M. and Shirai, H., "New gelators based on 2-amino-2-phenylethanol: close gelator-chiral structure relationship", *Tetrahedron Letters*, 40: 2385-2388 (1999).
5. Tomioka, K., Sumiyoshi, T., Narui, S., Nagaoka, Y., Iida, A., Miwa, Y., Taga, T., Nakano, M. and Handa, T., "Molecular assembly and gelating behavior of didodecanoylamides of α , ω -alkyldenediamines", *J. Am. Chem. Soc.*, 123: 11817-11818 (2001).
6. Maitra, U., Potluri, V. K., Sangeetha, N. M., Babu, P. and Raju, A. R., "Helical aggregates from a chiral organogelator", *Tetrahedron: Asymmetry*, 12: 477-480 (2001).
7. Suzuki, M., Nigawara, T., Yumoto, M., Kimura, M., Shirai, H. and Hanabusa, K., "New gemini organogelators linked by oxalyl amide: organogel formation and their thermal stabilities", *Tetrahedron Letters*, 44: 6841-6843 (2003).
8. Brosse, N., Barth, D. and Gregoire, J., "A family of strong low-molecular-weight organogelator based on aminoacid derivatives", *Tetrahedron Letters*, 45: 9521-9524 (2004).
9. Suzuki, M., Sato, T., Kurose, A., Shirai, H. and Hanabusa, K., "New low-molecular weight gelators based on l-valine and l-isoleucine with various terminal groups", *Tetrahedron Letters*, 46: 2741-2745 (2005).
10. Motulsky, A., Lafleur, M., Couffin-Hoarau, A-C., Hoarau, D., Boury, F., Benoit, J-P. and Leroux, J-C., "Characterization and biocompatibility of organogels based on L-alanine for parenteral drug delivery implants", *Biomaterials*, 26: 6242-6253 (2005)

11. Tan, C., Su, L., Lu, R., Xue, P., Bao, C., Liu, X. and Zhao, Y., "A family of low-molecular-weight organogelators based on long chain substituted benzoic acid hydrazides", *Journal of Molecular Liquids*, 124: 32-36 (2006).
12. Zhu, G. and Dordick, J. S., "Solvent effect on organogel formation by low molecular weight molecules", *Chem. Mater*, 18:, 5988-5995 (2006)
13. Hardy, J. G., Hirst, A. R., Ashworth, I., Brennan, C. and Smith, D.K., "Exploring molecular recognition pathways within a family of gelators with different hydrogen bonding motifs", *Tetrahedron*, 63: 7397-7406 (2007).
14. Pal, A., Ghosh, Y. K. and Bhattacharya, S., "Molecular mechanism of physical gelation of hydrocarbons by fatty acid amides of natural amino acids", *Tetrahedron*, 63: 7334-7348 (2007).
15. Chow, H. F., Zhang, J., Lo, C. M., Cheung, S. Y. and Wong, K. W., "Improving the gelation properties of 3,5-diaminobenzoate-based organogelators in aromatic solvents with additional aromatic-containing pendants", *Tetrahedron*, 63: 363-373 (2007).
16. Chow, H. F. and Wang, G. X., "Enhanced gelation property due to intramolecular hydrogen bonding in a new series of bis(amino acid)-functionalized pyridine-2,6-dicarboxamide organogelators", *Tetrahedron*, 63: 7407-7418 (2007).
17. Loos, M., Esch, J. H., Kellogg, R. M. and Feringa, B. L., "C₃-Symmetric, amino acid based organogelators and thickeners: a systematic study of structure-property relations", *Tetrahedron*, 63: 7285-7301 (2007).
18. Pantos, G. D., Pengo, P. and Sanders, K. M., "Hydrogen-bonded helical nanotubes", *Angewandte Chemie Int. Ed.*, 46: 194-197 (2007)
19. Suzuki, M., Yumoto, M., Shirai, H. and Hanabusa, K., "A family of low-molecular-weight organogelators based on N^α, N^ε- diacyl-L-lysine: effect of alkyl chains on their organogelation behaviour", *Tetrahedron*, 64: 10395-10400 (2008).
20. Lim, P. F. C., Liu, X. Y., Kang, L., Ho, P. C. L. and Chan, S. Y., "Physicochemical effects of terpenes on organogel for transdermal drug delivery", *International Journal of Pharmaceutics*, 358: 102-107 (2008).
21. Vintiloiu, A. and Leroux, J. C., "Organogels and their use in drug delivery-a review", *Journal of Controlled Release*, 125: 179-192 (2008).
22. Luo, X., Xiao, W., Li, Z., Wang, Q. and Zhong, J., "Supramolecular organogels formed by monochain derivatives of succinic acid", *Journal of Colloid and Interface Science*, 329: 372-375 (2009).

23. Luo, X., Li, Z., Xiao, W., Wang, Q. and Zhong, J., "Self-assembled organogels formed by monochain derivatives of ethylenediamine", *Journal of Colloid and Interface Science*, 336: 803-807 (2009).
24. Cheuk, S., Stevens ve E. D. and Wang, G., "Synthesis and structural analysis of a series of D- glucose derivatives as low molecular weight gelators", *Carbohydrate Research*, 344: 417-425 (2009).
25. He, Y., Bian, Z., Kang, C., Cheng, Y. and Gao, L., "Novel C₃-symmetrical triphenylbenzene-based organogelators with different linkers between phenyl ring and alkyl chain", *Tetrahedron*, 66: 3553-3563 (2010).
26. Peppas, N. A., "Gels for drug delivery", *Encyclopedia of Materials Science and Technology*, Indiana, USA, 3492-3495 (2008).
27. Lapidot, S. A. and Kost, J., "Hydrogels", *Encyclopedia of Materials Science and Technology*, Beer Sheva, Israel, 3878-3882 (2008).
28. Smith, D. K., "Molecular gels-underpinning nanoscale materials with organic chemistry" *Tetrahedron*, 63: 7283-7284 (2007).
29. Petrucci, R. H., Harwood, W. S. and Herring, F. G., "Sıvılar, katılar ve moleküller arası kuvvetler", Genel Kimya İlkeler ve Modern Uygulamalar 1, Uyar, T. Ve Aksoy, S., *Palme Yayıncılık*, 497-504 (2002).
30. İnternet: Vikipedi <http://tr.wikipedia.org/wiki/%C4%B0stiflenme> (2010).
31. Ordu Demir, Ö. and Doğan, İ., "Determination of energy barriers to rotation and absolute conformations of thermally interconvertible 5,5-dimethyl-3-(o-aryl)-2,4-oxazolidinedione enantiomers", *Tetrahedron: Asymmetry*, 15: 925-933 (2004)
32. Deaton, K. R., "Low molecular weight bis-urea organogelators", *Report, Deaton*, 9-16 (2002).
33. Wang, Y., Tang, L. and Yu, J., "Investigation on the assembled structure–property correlation of supramolecular hydrogel formed from low-molecular weight gelator", *Journal of Colloid and Interface Science*, 319: 357-364 (2008).
34. Demir, Ö. and Doğan, İ., "Conformational preferences in diastereomeric(5S)-methyl-3-(o-aryl)-2,4-oxazolidinediones ", *Chirality*, 15: 242-250 (2003).
35. Wiberg, K. B., Wang, Y-G., Miller, S. J., Puchlepek, A. L. A., Bailey, W. F. and Fair, J. D., *J. Org. Chem.*, 74: 3659 (2009).
36. Kabalka, G. W. and Hedgecock, H. C., *J. Org. Chem.*, 40: 1776-1779 (1975)

37. War-Kwok, W., Lili, Z., Wing-Tak, W., Feng, X. and Thomas, C. E. M., "J. chem. soc.", *Dalton Trans.*, Page 615 (1999).
38. Mizuya, J., Yokozawa, T. and Endo, T. J., *Polym. Sci. Part A= Polym. Chem.*, 29: 1545 (1991).
39. Silverstein, R. M., Webster, F. X. and Kiemle, D. J., "Proton magnetic resonance spectrometry", *Spectrometric Identification of Organic Compounds seventh edition*, *California*, 127-203 (1963).
40. Solomons, T. W. G. and Fryhle, C. B., "Alkoller ve eterler", *Organik Kimya 7. Baskı, Florida*, 488-492.
41. Silverstein, R. M., Webster, F. X. and Kiemle, D. J., "Carbon-13 nmr spectrometry", *Spectrometric Identification of Organic Compounds seventh edition*, *California*, 204-240 (1963).
42. David F. Ewing "13C substituent effects in monosubstituted benzenes" , *Organic Magnetic Resonance*, 12: 9 (1979).

ÖZGEÇMİŞ

Koray ALPER, 1986 yılında Karabük'te doğdu. İlk ve orta öğrenimini aynı şehirde okudu. Safranbolu Lisesi (Y.D.A)'den mezun oldu. Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde başladığı yükseköğrenimini 2009 yılında iyi derece ile bitirdi. 2009 yılında Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Organik Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans programına kaydoldu.

İLETİŞİM BİLGİLERİ

Adres: Ergenekon Mah. Kübana Apt.
No: 38/7 Merkez / KARABÜK

Tel: 0 (370) 418 56 25
0 505 300 46 22

E-posta: krylpr@hotmail.com