

**T.C.  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**OKSO-TİYOCROWN ETERLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Ahmet YILDIZ**

**Balıkesir, Ağustos-2008**

T.C.  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

OKSO-TİYOCROWN ETERLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ahmet YILDIZ

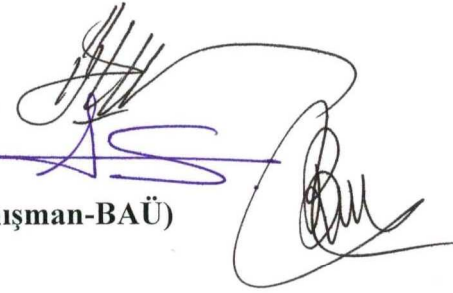
Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Baki ÇİÇEK

Sınav Tarihi : 11 / 08 / 2008

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Ümit ÇAKIR (BAÜ)

Doç. Dr. Serap DOĞAN (BAÜ)

Yrd. Doç. Dr. Baki ÇİÇEK (Danışman-BAÜ)



Balıkesir, Ağustos - 2008

## **ÖZET**

### **OKSO-TİYOCROWN ETERLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**Ahmet YILDIZ**

**Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,**

**Kimya Anabilim Dalı**

**( Yüksek Lisans Tezi / Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Baki ÇİÇEK)**

**Balıkesir-Türkiye, 2008**

Çalışmamın ilk kısmında bazı ditiyol bileşikleri elde edilmiştir. İkinci kademedeki bu ditiyol türevleri ile etilen glikoldiklorür ve etilen glikolditosilat türevleriyle reaksiyonundan thiocrown eterleri sentezleri gerçekleştirilmiştir.

Ditiyollerin eldesini üç farklı giriş maddesi (etilen glikoldiklorür, etilen glikolditosilat, etilen glikol) ile tiyöüre'nin reaksiyonu sonucunda sentezlenmiştir. Elde edilen ditiyollerin tümü sıvı olup vakum destilasyonu ile saflaştırılarak ve sentezlenen bileşiklerin yapısal karakterizasyonu FT-IR yöntemi kullanılarak aydınlatılmıştır.

Sonraki kademe ise halkalaşma reaksiyonudur; ditiyollerin etilen glikoldiklorür ve etilen glikolditosilat ile uygun baz (sezyum karbonat) eşliğindeki halka kapatma reaksiyonu ile thiocrown eter bileşiklerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen bu bileşikler kolon kromatografi ile benzen/etil asetat çözücü sistemi kullanılarak saflaştırılmıştır ve yapıları FT-IR yöntemi ile aydınlatılmıştır.

**ANAHTAR SÖZCÜKLER:** Tiyocrown Eter / Tiyoller / Sezyum karbonat / Yüksek seyreltme

## **ABSTRACT**

### **THE SYNTHESIS OF OXO-TIYOCROWN ETHERS AND CHARACTERISATION**

**Ahmet YILDIZ**

**Balıkesir University, Institute of Science, Department of Chemistry  
( MSc. Thesis / Supervisor: Assist. Prof. Dr. Baki ÇİÇEK)**

**Balıkesir-Turkey, 2008**

In this present study a synthesis of dithiol derivatives was carried out from the reaction of ethylene glycol derivatives. The dithiols obtained from the reaction was all liquid which is purified by vacuum distillation method under low pressure. The structure determination was achieved by using FT-IR method.

In the further step, dithiols which have own –SH groups have leaded a cyclisation of the synthesis of thiocrown ether compounds with a suitable base (cesium carbonate) by each ethylene glycol chloride and ethylene glycol tosylate. The final products were again further purified by column chromatography.

**KEY WORDS:** Thiocrown Ether /Thiols / Cesium carbonate / High dilution

## İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
ÖZET, ANAHTAR SÖZCÜKLER	ii
ABSTRACT, KEY WORDS	iii
İÇİNDEKİLER	iv
KISALTMALAR ve SEMBOL LİSTESİ	vii
ŞEKİL LİSTESİ	viii
ÖNSÖZ	xi
1. GİRİŞ	1
1.1 Tiyoller	1
1.2 Tiyollerin Fiziksel Özellikleri	2
1.3 Tiyollerin Sentez Yöntemleri	5
1.3.1 Alkil Halojenürlerden Tiyol Eldesi	5
1.3.2 Alkenlerin H <sub>2</sub> S ile Reaksiyonundan Tiyol Eldesi	5
1.3.3 Alkil Halojenürler ve Tiyoüreden Tiyol Eldesi	6
1.3.4 Grignard Reaktiflerinden Tiyol Eldesi	7
1.3.5 Disülfürlerin İndirgenmesinden Tiyol Eldesi	7
1.3.6 Alkollerin H <sub>2</sub> S ile Reaksiyonundan Tiyol Eldesi	7
1.3.7 Alkenlerin NiS Katalizörlüğündeki Tiyol Eldesi	8
1.4 Tiyollerin Reaksiyonları	9
1.4.1 Tiyollerin Oksijenle Reaksiyonları	9
1.4.2 Disülfürün Tiyollere İndirgenmesi	9
1.4.3 Biyolojik Reaksiyonlarda Tiyolün Reaksiyonu	10
1.4.4 Tiyoeter Oluşumu	10
1.4.5 Tiyofenol ile İzobütülenin Reaksiyonu	10

1.4.6 Benzentiyolün Propilenle Reaksiyonu	11
1.4.7 Tiyollerin Bütadien ile Reaksiyonu	11
1.4.8 Tiyollerin Asetilenlere Katılma Reaksiyonu	11
1.4.9 Tiyollerin Aldehitlerle Reaksiyonu	12
1.4.10 Tiyolatlardan Tiyoeter Oluşumu	12
1.4.11 Tiyollerin Güçlü Yükseltgenlerle Yükseltgenmesi	12
1.4.12 Tiyollerden Tiyoketal ve Tiyoasetal Oluşumu	13
1.4.13 Tiyollerin Klorlanma Reaksiyonu	13
1.3.1 Heterosiklik Tiyoller	14
1.3.2 Tiyollerin Kullanım Alanları	15
2.1 Thiocrown Eterlere Giriş	16
2.1.1 Thiocrown Eterlerin Sentezinde Sentetik Metotlar	21
2.2 Thiocrown Eterlerin Sentezi için Genel Bir Yol	29
2.2.1 Sodyum/ n-bütanol Metodu	29
2.2.2 Sezyum karbonat / DMF Metodu	31
2.2.3 Sezyum Etkisi	32
2.2.4 Thio (bisklorometan ) kullanarak -SCH <sub>2</sub> SCH <sub>2</sub> S- içeren Makrosiklik ve Mezosiklik Thiocrown Eter Sentezi	34
2.2.5 Thiocrown Eter Sentezlerinde Templet Etki	38
3 MATERYAL VE YÖNTEM	41
3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler	41
3.2 Kullanılan Aletler	41
3.3 Gerçekleştirilen Sentezler	42
3.4 Ditiyol Bileşiklerinin Sentezleri	43
3.4.1 Glikollerden Ditiyol Sentezi (AH 1)	43
3.4.2 Dietilenglikol Diklorürlerden Ditiyol Sentezi (AH 2)	43
3.4.3 Trietilenglikol Diklorürlerden Ditiyol Sentezi (AH 3)	44
3.5 Thiocrown Eter Bileşiklerinin Sentezi	45
3.5.1 1,10-dithio-4,7,13,16-tetraoxosiklooktadekan'ın Ditosilatlardan Sentezi (AH 4)	45
3.5.2 1,10-dithio-4,7,13,16-tetraoxosiklooktadekan'ın Diklorürlerden Sentezi (AH 5)	46

3.5.3 7,10-dithio-1,4-dioxosiklododekan'ın Ditosilatlardan Sentezi (AH 6)	47
3.5.4 7,13-dithio-1,4,10-trioxosiklopentadekan'ın Ditosilatlardan Sentezi (AH 7)	48
3.5.5 1,10-dithio-4,7,13,16-tetraoxosiklooktadekan'ın Diklorürlerden Sentezi (AH 8)	49
3.5.6 10,19-dithio-1,4,7,13,16-pentaoxosikloheneikosan'ın Diklorürlerden Sentezi (AH 9)	50
3.5.7 4,10-dithio-1,7-dioxosiklododekan'ın Diklorürlerden Sentezi (AH 10)	51
3.5.8 4,10-dithio-1,7-dioxosiklododekan'ın Ditosilatlardan Sentezi (AH 11)	52
4. BULGULAR	53
4.1 Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR Spektrumları	53
5. SONUÇ ve TARTIŞMA	65
6. KAYNAKLAR	67

## KISALTMALAR ve SEMBOL LİSTESİ

Simge	Adı
DMF	N,N-Dimetilformamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
THF	Tetrahidrofuran
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene
PET	Poly(ethylene terephthalate)
PBT	Poly(butylene terephthalate)
$\Delta$	Isı
R	Alkil grubu
Ar	Aril grubu
Me	Metil grubu
Et	Etil grubu
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
E.N.	Erime noktası
FT-IR	Kızıl ötesi spektroskopisi



## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil Numarası	Adı	Sayfa
Şekil 1.1	II. Dünya savaşında antidot olarak kullanılan BAL (British Anti Lewisite) molekülü.	4
Şekil 1.2	Tiyollerin alkil halojenürlerle elde edilmesi yöntemi.	5
Şekil 1.3	Alkenlerin H <sub>2</sub> S ile reaksiyonundan tiyol eldesi.	6
Şekil 1.4	Alkil halojenürlerin tiyoüre ile reaksiyonundan tiyol eldesi.	6
Şekil 1.5	Grignard reaktifi ile kükürtün reaksiyonundan tiyol eldesi.	7
Şekil 1.6	Disülfürlerin indirgenmesiyle tiyollerin eldesi.	7
Şekil 1.7	Alkollerin H <sub>2</sub> S ile reaksiyonundan tiyol eldesi.	7
Şekil 1.8	Alkenlerin NiS katalizörlüğünde H <sub>2</sub> S ile reaksiyonundan tiyol eldesi.	8
Şekil 1.9	Tiyollerin oksijenle olan reaksiyonu.	9
Şekil 1.10	Disülfürlerin LiAlH <sub>4</sub> ve NaHSO <sub>3</sub> ile indirgenmesi.	9
Şekil 1.11	Biyolojik olaylarda tiyollerin disülfürlere dönüşümü.	10
Şekil 1.12	Tiyollerin alkenlerle reaksiyonundan tiyoeter oluşumu.	10
Şekil 1.13	Tiyofenol ile izobütülenin reaksiyonundan sentezlenen fenil ter-bütil sülfid.	11
Şekil 1.14	Benzentiyolün propilenle elementel kükürt varlığında Markownikoff katılması reaksiyonu.	11
Şekil 1.15	Tiyollerin bütadienle reaksiyonu sonucu oluşan 1,4 katılma ürünü.	11
Şekil 1.16	Tiyollerin asetilenle reaksiyonu sonucu oluşan anti-Markownikoff ürünleri.	11
Şekil 1.17	Tiyollerin aldehitlerle asit varlığında ki reaksiyonundan sentezlenen merkaptan.	12

Şekil 1.18	Tiyolatların alkil halojenürler ile reaksiyonundan sentezlenen tiyoeter.	12
Şekil 1.19	Tiyollerin sülfonik asitlere yüksetgenme reaksiyonu.	13
Şekil 1.20	Tiyollerin HCl varlığında aldehit ve ketonlarla reaksiyonundan sentezlenen tiyoasetal ve tiyoketal.	13
Şekil 1.21	Tiyollerin klorlanması sonucu oluşan sülfenil klorür.	14
Şekil 1.22	2-aminoalkanol'ün bazik ortamda CS <sub>2</sub> ile reaksiyonundan sentezlenen merkaptotiazolin.	14
Şekil 1.23	Thiocrown eterlerden bazı örnek moleküller.	16
Şekil 1.24	Buter ve Kellogg tarafından sentezlenen thiocrown eter.	19
Şekil 1.25	Koruyucu kullanmaksızın sentezlenmiş karışık-donör atom içeren crown eterler.	20
Şekil 1.26	2,3,4,5 oxomonoazathio crown eterlerin boc ile korunmuş bis(2-kloroetil)amin ile reaksiyonundan elde edilmiş ürünleri.	22
Şekil 1.27	Syn-azot içeren makrosiklik sentez.	23
Şekil 1.28	Hidroksil grubu içeren [20]aneS <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> ' nin sentezi.	25
Şekil 1.29	Hidroksil grubu içeren [13]aneS <sub>4</sub> (OH) ve [26]aneS <sub>8</sub> (OH) <sub>2</sub> ' nin sentezi.	26
Şekil 1.30	N-4-NO <sub>2</sub> Ph-[12]aneNS <sub>3</sub> (16) ve N-4-NH <sub>2</sub> COPh-[12]aneNS <sub>3</sub> (17) ' nin sentezi.	28
Şekil 1.31	Ochrymowycz tarafından sentezlenen 18S6.	29
Şekil 1.32	2.1 ve 2.2'nin halkalaşmasında yan ve ana ürünler ( X = Cl, Br).	31
Şekil 1.33	Reinhoudt tarafından CsF yardımıyla sentezlenen crown eter.	33
Şekil 1.34	Template Etki.	33
Şekil 1.35	Halkalaşma reaksiyonun genel gösterimi.	34
Şekil 1.36	Dimetilsülfürün klorlanma ürünleri.	35
Şekil 1.37	Trithian'ın klorlanma ürünleri.	36
Şekil 1.38	Halkalaşma reaksiyonuna bir örnek daha.	37
Şekil 1.39	Bazı thiocrown eter bileşikleri.	38

Şekil 1.40	1,2-dimerkaptobenzen'in reaksiyonundan elde edilen dibenzo-18-thiocrown-6.	40
Şekil 4.1	AH1'in IR Spektrum	54
Şekil 4.2	AH2'nin IR Spektrumu	55
Şekil 4.3	AH3'ün IR Spektrumu	56
Şekil 4.4	AH4'nün IR Spektrumu	57
Şekil 4.5	AH5'in IR Spektrumu	58
Şekil 4.6	AH6'nın IR Spektrum	59
Şekil 4.7	AH7'nin IR Spektrumu	60
Şekil 4.8	AH8'in IR Spektrumu	61
Şekil 4.9	AH9'un IR Spektrumu	62
Şekil 4.10	AH10'nun IR Spektrumu	63
Şekil 4.11	AH11'nin IR Spektrumu	64

## ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezi olarak hazırladığımız bu çalışma Balıkesir Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Bana çalışmalarım sırasında önerileri ile yol gösteren tez danışmanım, değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Baki ÇİÇEK'E sonsuz teşekkürler ederim.

Tez çalışmam sırasında engin düşünce ve fikirlerinden yararlanma şansına sahip olduğum sayın hocam Prof. Dr. Ümit ÇAKIR'A en derin saygılarımı sunarım.

Ayrıca tez çalışmamda yardımlarını gördüğüm Araş. Gör. Arzu GÜMÜŞ ve Şeref KARADENİZ'E çok teşekkür ederim.

Ayrıca maddi yönden destek veren Balıkesir Üniversitesi Proje Birimine de teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Maddi ve manevi destek olmaya çalışan annem ve babama gönülden sevgi ve saygılarımı sunarım.

11/08/2008

Ahmet YILDIZ

# 1. GİRİŞ

## 1.1 Tiyoller

Tiyoller alkollerin hidroksil grubunda bulunan oksijen yerine kükürt geçmiş maddelerdir. Daha önceleri merkaptan olarak tanınırlardı. Bu maddeler grubundan ilk kez etantiyol'ü ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-SH}$ ) sentezleyen bilim adamı Zeise'dir. Bu sentez 1834 yılında gerçekleşmiştir. O tarihten sonra değişik değişik tiyoller sentezlenmiştir[1].

Tiyoller, civa ve ağır metal tuzları ile suda zor çözünen kristaller meydana getirirler. Tiyoller adlandırılırken en uzun karbon zinciri baz alınarak adlandırma yapılır.  $\text{-SH}$  gruplarının adedi molekülde ne kadar çoksa ditiyol, tiritiyol v.b. şekilde adlandırma yapılır. IUPAC adlandırmasına göre  $\text{-SH}$  grubundan başka bir fonksiyonel grup mevcutsa merkaptto ön eki kullanılabilir[2].

Kükürt atomunun atom ve iyon çapı oksijen atomundan daha büyüktür ve daha fazla polarize olur. Bu yüzden kükürt bileşikleri daha güçlü nükleofillerdir ve yapılarında  $\text{-SH}$  içeren bileşikler oksijen benzerlerinden daha asidiktir. Örneğin etantiyolat iyonu karbon atomu ile olan tepkimelerinde etoksit iyonundan çok daha güçlü bir nükleofildir.

Bu yüzden tiyollerdeki S-H bağının bağ ayrışması enerjisi (330 kJ/mol) iken alkollerdeki O-H bağının bağ ayrışması enerjisinden (420 kJ/mol) daha azdır.

S-H bağları daha zayıf oldukları için tiyoller, ılımlı yükseltgenme reaktifleriyle tepkimeye girdiklerinde yükseltgemeli kenetlenme tepkimeleri verirler. Tepkime ürünleri ise disülfürlerdir[3].

SH-grubu ve disülfid bağlarını içeren bileşikler bitkisel veya hayvansal kaynaklı olabilir. Böyle olunca biyolojik aktivitede önemli roller üstlenirler[4]. Bitkisel kaynaklı bileşiklerde düşük molekül ağırlığına sahip tiyoller bulunurlar. Örnek olarak: Sarımsakta 2-propen-1-tiyol (allilmerkaptan), soğanda ise propantiyol bulunmaktadır[5,6]. Merkaptanlar bu bitkisel kaynaklı maddelerde enzimatik reaksiyon sonucu meydana gelirler. Peynir, süt, kahve gibi gıda maddelerinde ppm derecesinde metilmerkaptan gibi tiyollere rastlamak mümkündür[7,8]. Alkanmerkaptanlar petrol ürünlerinde belirli bir oranda mevcuttur.

Ham petroldeki petrolün kükürt içeriği coğrafik kaynağa göre değişiklik göstermektedir[9].

## **1.2 Tiyollerin Fiziksel Özellikleri**

Tiyoller renksiz sıvılar olarak karşımıza çıkmaktadır[10]. Tiyollerin kaynama noktaları alkollere göre daha düşüktür ve suda çözünmezler. Bunun nedeni ise tiyollerin hidrojen bağının daha zayıf olmasından ileri gelir. Yedi karbonludan büyük olan düz zincirli alkil merkaptanlar alkollerden daha yüksek sıcaklıkta kaynar[10].

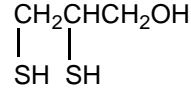
Düşük molekül ağırlığına sahip alkil merkaptanların buharlaşmasının kolay olmasından ötürü meydana gelen kokuların çevreye zarar vermesini engellemek için özel saklama koşullarına ihtiyaç duyulmaktadır. Metil, etil, bütil merkaptanların 760 torr basıncında, 25<sup>0</sup> C'de havadaki hacmi 0.5 ppm olması gerekmektedir. Aynı şekilde laboratuarda saklandığı zaman duman başlığı kullanmak çok zaruridir[10].

Merkaptanların erime noktaları ise karbon zincirinin uzunluğuna bağlı olarak değişiklik gösterir. C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub> alkil merkaptanların erime noktaları farklı değişkenlik gösterir. Çift sayılı karbon atomuna sahip moleküller, bir önceki tek karbon atomuna sahip molekülden daha düşük erime noktasına sahiptir. Tiyollerin en bariz özelliklerinden biri de hoşla gitmeyen karakteristik kokularından tanınmalarıdır. Ancak artan molekül ağırlığı ile bu özelliği gittikçe zayıflar. Örnek vermek gerekirse n-dodesil tiyol kötü bir kokuya sahip değildir. Alkan merkaptanlar birçok organik çözücüde çözünebilirler. Ancak sudaki çözünebilirlikleri aynı karbon sayılı alkollerinkinden daha düşüktür[10].

Tiyoller alkollere göre daha reaktiftirler. Bunun sebebi -SH grubundaki hidrojenin kolayca ayrılabilmesindedir. Tiyoller alkollerden daha asidik özellik gösterirler ve bu nedenle alkali çözelti içinde kolayca çözünebilirler, tuzları meydana getirirler. Tuzlarına Merkaptidler denir. Örnek olarak CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SNa , sodyummetil merkaptid olarak isimlendirilir. Merkaptidler suda çözünmezler. Gümüş merkaptidlerden tiyolleri analitik ve kantitatif tayinlerinde yararlanılmaktadır.

Aynı şekilde petrol fraksiyonlarından tiyollerin çıkarılması için kurşun, bakır gibi metal iyonlarıyla tuzları oluşturulur. Bu amaçla kullanılan en eski yöntem "Doktor yöntemi"dir. Bu yöntemde ilk olarak kurşun merkaptid elde edilir. Bu, kükürtle disülfüre dönüşür ve kurşunsülfür çöker[10].

Merkaptanlardan önemli bir madde: 2,3-dimerkaptopropanol'e "dimerkaprol" veya "BAL" (British Anti Lewisite) denir. BAL, arsenik zehirlenmelerinde antidot olarak kullanılır. İlk kullanışı arsenik içeren savaş gazı dikloro(2-klorovinil)arsin (Lewisite)'e karşı II. Dünya Savaşı yıllarında olduğu bilinmektedir. BAL, arsenik dışında antimon, kurşun, civa, altın gibi metal iyonlarının yaptığı zehirlenmelerde de antidot olarak kullanılmaktadır.



Şekil 1.1 II. Dünya savaşında antidot olarak kullanılan BAL (British Anti Lewisite) molekülü

Ayrıca tiyoller zehirli maddelerdir. Küçük moleküllü tiyollerin yüz milyonda bir derişimini insan burnu farkedebilir. Bu nedenle, çok az miktarda küçük moleküllü tiyoller LPG ve doğalgaza katılmaktadırlar. Bunun nedeni sızıntı halinde gaz kaçağının hemen anlaşılabilmesidir[22]. Tablo 1 de bazı tiyollerin fiziksel özellikleri verilmiştir[10].

Tablo 1.1 Bazı Tiyollerin Fiziksel Özellikleri[10]

TİYOL	E.N. °C	K.N. °C	d <sub>4</sub>	n <sub>D</sub>
Metil merkaptan	-122.97	5.96		
Etil merkaptan	-147.89	34.7	0.83914	1.43105
n-Propil merkaptan	-113.13	67.8	0.84150	1.43832
İsopropil merkaptan	-130.54	52.6	0.81431	1.42554
n-Bütil merkaptan	-115.67	98.4	0.84161	1.44298
Ter-Bütil merkaptan	1.11	64.2	0.80020	1.42320
n-Heksil merkaptan	-81	151.5	0.84243	1.44968
n-Heptil merkaptan	-43.4	176.2	0.84292	1.45215
Benzen tiyol	-14.94	169.1	1.07755	1.59008
Benzil tiyol		195	d <sub>4</sub> 0.8097	1.6802
2-Tiyonaftol	81			
p-Metiltiyofenol	43.5			
p-Klortiyofenol	54			
o-Nitrotiyofenol	61			

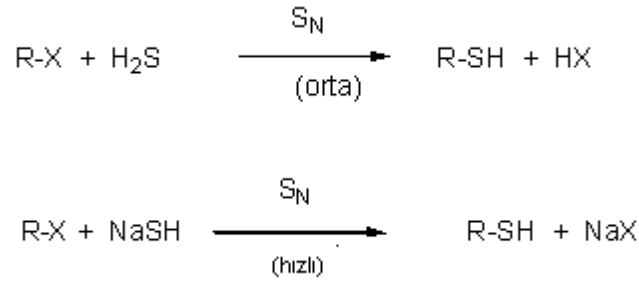


### 1.3 Tiyollerin Sentez Yöntemleri

#### 1.3.1 Alkil Haljenürlerden Tiyol Eldesi

Tiyollerin elde edilmesindeki kullanılan yöntemlerden ilki, sodyum hidrosülfürün alkil halojenürlerle reaksiyonudur.

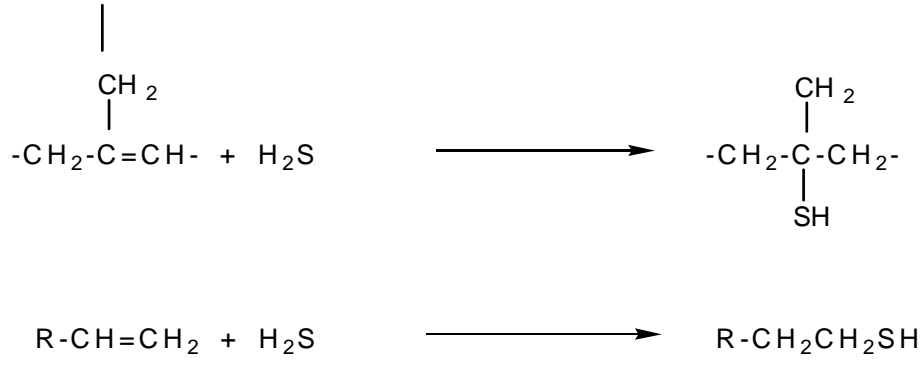
Bu reaksiyon  $S_N$  reaksiyonları gibi meydana gelir ve maliyeti uygun olduğundan dolayı kullanımı oldukça yaygındır[11].



Şekil 1.2 Tiyollerin alkil halojenürlerle elde edilmesi yöntemi

#### 1.3.2 Alkenlerin $H_2S$ ile Reaksiyonundan Tiyol Eldesi

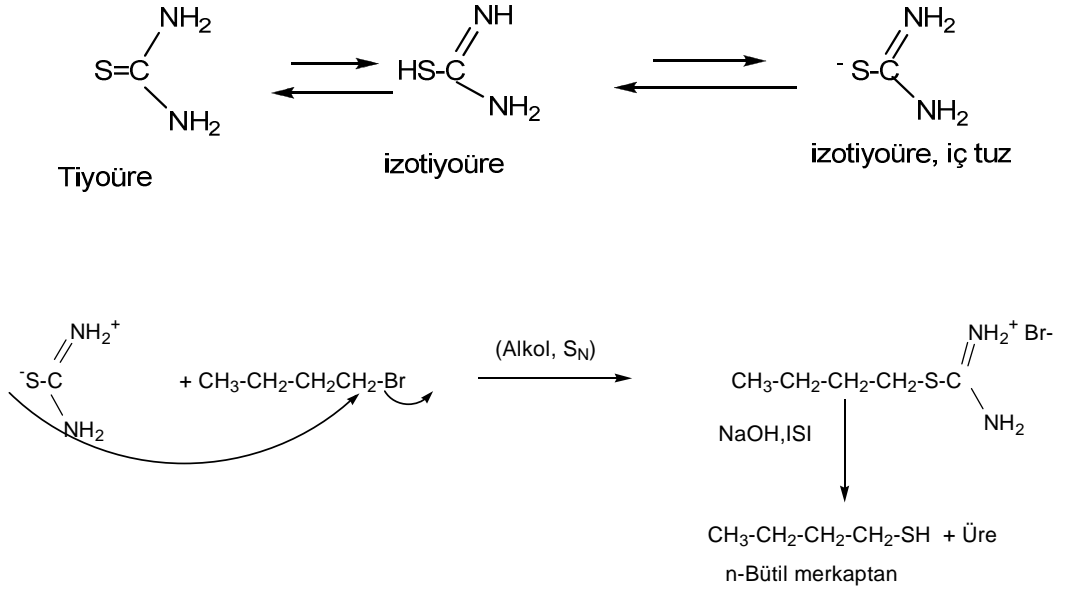
Endüstride kullanılmakta olan diğer bir yöntem olarak, alken veya alkollerin hidrojen sülfür ile reaksiyonu görmekteyiz. Bu reaksiyonun meydana gelebilmesi için asidik bir katalizör varlığında gerçekleştirilmesi gerekir[12].



Şekil 1.3 Alkenlerin H<sub>2</sub>S ile reaksiyonundan tiyol eldesi

### 1.3.3 Alkil Halojenürler ve Tiyüreden Tiyol Eldesi

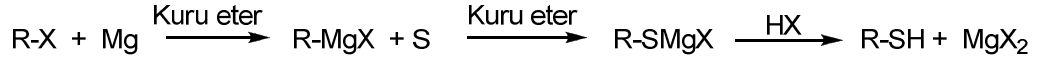
Alkil halojenürlerin tiyüre ile tiyollenmesiyle de alkiltiyoller elde etmek mümkündür. Tiyüre, alkil halojenürlerle S- üzerinden alkillenerek S-alkilizotiyoüreler oluşur. Bunların baz katalizli hidrolizi ile tiyol + üre meydana gelir. Tiyüre erime noktası 180 °C olan, suda ve alkolde çözünebilen bir katıdır.



Şekil 1.4 Alkil halojenürlerin tiyüre ile reaksiyonundan tiyol eldesi

### 1.3.4 Grignard Reaktiflerinden Tiyol Eldesi

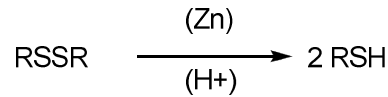
Grignard reaktiflerinin kükürt ile etkileşmesi sonucunda tiyoller elde edilebilir. Kükürt, grignard reaktiflerine katılabilir ve halomagnezil tiyol tuzları oluşur. Bunların asitli ortamda hidrolizi tiyolleri verir[13].



Şekil 1.5 Grignard reaktifi ile kükürtün reaksiyonundan tiyol eldesi

### 1.3.5 Disülfürlerin İndirgenmesinden Tiyol Eldesi

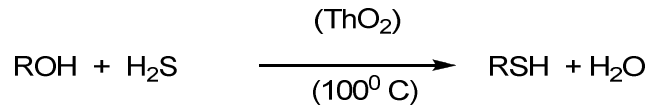
Disülfürlerin indirgenmesiyle tiyoller elde edilebilir.  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{NaHSO}_3$  ve  $\text{Ph}_3\text{P}$  gibi indirgenler kullanılmaktadır[14].



Şekil 1.6 Disülfürlerin indirgenmesiyle tiyollerin eldesi

### 1.3.6 Alkollerin $\text{H}_2\text{S}$ ile Reaksiyonundan Tiyol Eldesi

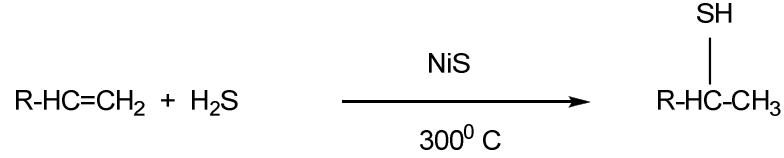
Alkil halojenürler, genellikle alkollerden elde edildiği için tiyolleri doğrudan alkollerden elde etmek mümkün olmaktadır ve bu amaçla alkol ve hidrojen sülfür buharları  $400^\circ\text{C}$  de toryum oksit katalizörü üzerinden geçirilmek suretiyle ürün meydana gelebilir(13).



Şekil 1.7 Alkollerin  $\text{H}_2\text{S}$  ile reaksiyonundan tiyol eldesi

### 1.3.7 Alkenlerin NiS Katalizörlüğündeki Tiyol eldesi

Bu reaksiyon, alkol yerine alkenlerle nikel sülfür katalizörlüğünde (NiS) hidrojen sülfür (H<sub>2</sub>S)'e etki ettirilerek de yürütülebilir.



Şekil 1.8 Alkenlerin NiS katalizörlüğünde H<sub>2</sub>S ile reaksiyonundan tiyol eldesi

Aromatik tiyoller (tiyofenoller), diazonyum tuzlarından elde edilebilirler. Hidrojen sülfür iyonu (HS<sup>-</sup>) çok güçlü bir nükleofil olduğundan dolayı reaksiyon oldukça hızlı gerçekleşmektedir ve kontrolden çıkarak istenmeyen durumlara yol açabilmektedir. Bunun için HS<sup>-</sup> yerine nükleofil gücü daha zayıf olan ksantat tuzları kullanılabilir[13].

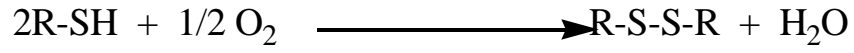
Alkil halojenürlerden de aromatik tiyolleri elde etmek mümkündür. Aromatik halkada bulunan halojen atomunun tiyol grubuyla yer değiştirmesi için halkada elektron çekici görevini gören grupların mevcut olması gerekmektedir. Aromatik halkada mevcut olan halojene göre 2- veya 4- pozisyonunda (nitro-, benzoil-, fenil-, siyano-, alkilsülfonil gibi) grupların bulunması zaruridir.

Ayrıca reaksiyon ısısının 50-140 °C arasında olması gerekmektedir. Aksi takdirde bu koşullar sağlanmazsa istenilen ürün elde edilemeyebilir[15].

## 1.4 Tiyollerin Reaksiyonları

### 1.4.1 Tiyollerin Oksijenle Reaksiyonları

Tiyollerin en başta gelen reaksiyonları oksijen atomuyla olan reaksiyonlar gelmektedir. Bu reaksiyon sonucunda tiyollerden, disülfidler meydana gelir. Tiyoller havada bulunan oksijen veya hidrojen peroksit gibi ılımlı yükseltgeyicilerle yavaş bir şekilde disüfidlere yükseltgenebilirler. Bununla beraber tiyol safsızlıkları disüfidlere yükseltgenerek ham petrol, tiyollerden kurtulmuş olunur[16].

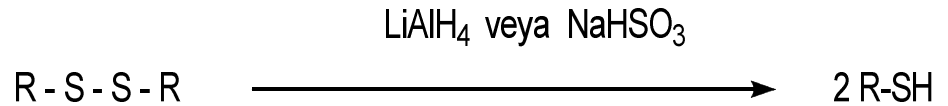


Şekil 1.9 Tiyollerin oksijenle olan reaksiyonu

### 1.4.2 Disüflürlern Tiyollere İndirgenmesi

Tiyoller, genel olarak sıvıdırlar. Bunlardan meydana gelen disülfidler ise sabit bir erime noktasına sahip katı maddelerdir.

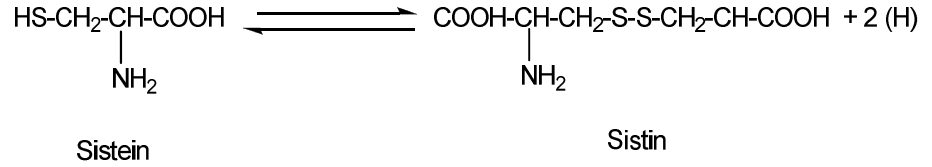
Disüflürler, lityum alüminyum hidrür ( $LiAlH_4$ ), sodyumbisülfid ( $NaHSO_3$ ) gibi indirgen araçlarla tiyollere tekrar indirgenebilirler.



Şekil 1.10 Disüflürlerin  $LiAlH_4$  ve  $NaHSO_3$  ile indirgenmesi

### 1.4.3 Biyolojik Reaksiyonlarda Tiyolün Reaksiyonu

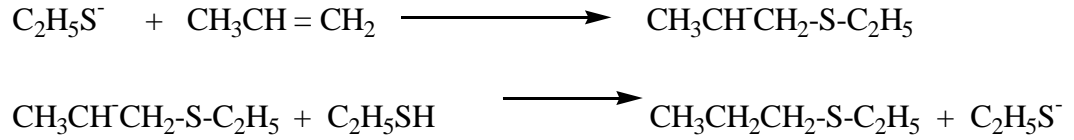
Biyolojik olaylarda tiyollerin disülfürlere dönüşümü çok önemlidir. Tiyol grubu içeren aminoasit sisteindir, disülfür şekli ise sistindir.



Şekil 1. 11 Biyolojik olaylarda tiyollerin disülfürlere dönüşümü

### 1.4.4 Tiyoeter Oluşumu

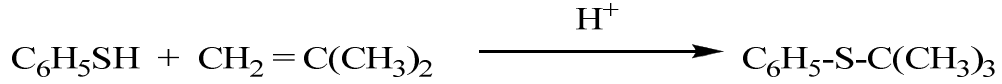
Tiyoller alkenlere katılarak tiyoeterleri elde etmek mümkündür[17].



Şekil 1. 12 Tiyollerin alkenlerle reaksiyonundan tiyoeter oluşumu

### 1.4.5 Tiyofenol ile İzobütülenin Reaksiyonu

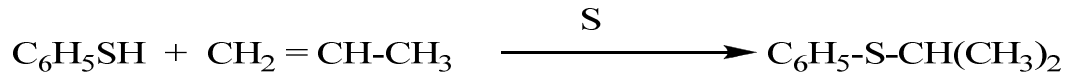
Tiyoller alkenlere yükseltgen ortamda katılma gerçekleşirse  $\beta$ -hidroksi sülfoksitler meydana gelirler. Tiyollerin alkenlere iyonik bir mekanizma sonucunda katılmaları ihtimal dahilindedirler. Tiyofenol ve izobutilen sülfat asidinde fenil ter-butil sülfid meydana gelmektedir[18].



Şekil 1.13 Tiyofenol ile izobütülenin reaksiyonundan sentezlenen fenil ter-bütül sülfid

#### 1.4.6 Benzentiyolün Propilenle Reaksiyonu

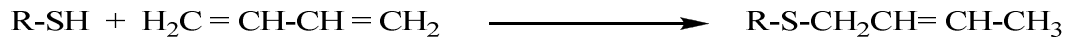
Benzentiyol, propilenle elementel kükürt varlığında Markownikoff katılması gerçekleştirirler[18].



Şekil 1.14 Benzentiyolün propilenle elementel kükürt varlığında Markownikoff katılması reaksiyonu

#### 1.4.7 Tiyollerin Bütadien ile Reaksiyonu

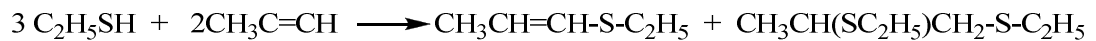
Tiyollerin, bütadien veya 2,3-sübstitüe bütadienlere serbest radikalik katılması nihayetinde genel olarak 1,4 katılma ürünü meydana gelir[19].



Şekil 1.15 Tiyollerin bütadienle reaksiyonu sonucu oluşan 1,4 katılma ürünü

#### 1.4.8 Tiyollerin Asetilenlere Katılma Reaksiyonu

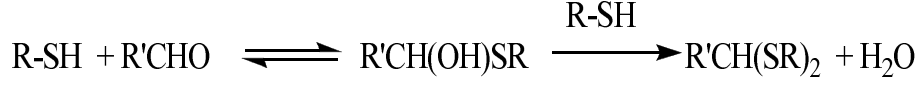
Tiyoller asetilenlere serbest radikalik şartlar altında katılma gerçekleştirirler. Alkil asetilenle anti-Markownikoff mono ürünü ve 1,2-diürünü elde edilirler[19, 20].



Şekil 1.16 Tiyollerin asetilenle reaksiyonu sonucu oluşan anti-Markownikoff ürünleri

### 1.4.9 Tiyollerin Aldehitlerle Reaksiyonu

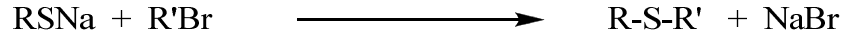
Tiyoller aldehitlerle asit katalizörlüğü varlığında merkaptanları vermektedirler[21].



Şekil 1. 17 Tiyollerin aldehitlerle asit varlığında ki reaksiyonundan sentezlenen merkaptan

### 1.4.10 Tiyolatlardan Tiyoter Oluşumu

Tiyoller kuvvetli nükleofildirler ve birçok reaksiyonlarında tiyolat yapısından yararlanılır. Tiyolatlar alkil ve aril halojenürlerle tiyoterleri meydana getirirler[22,23].

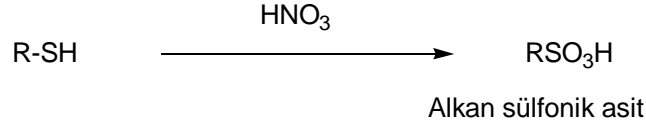


Şekil 1. 18 Tiyolatların alkil halojenürler ile reaksiyonundan sentezlenen tiyoter

### 1.4.11 Tiyollerin Güçlü Yükseltgenlerle Yükseltgenmesi

Alkoller güçlü yükseltgenler vasıtasıyla ketonlara veya karboksilik asitlere yükseltgenirler, yani burada bulunan karbon atomu yükseltgenmektedir. Halbuki eşit şartlarda tiyoller sülfonik asitlere yükseltgenirler, yani burada kükürt atomu yükseltgenmektedir[24].

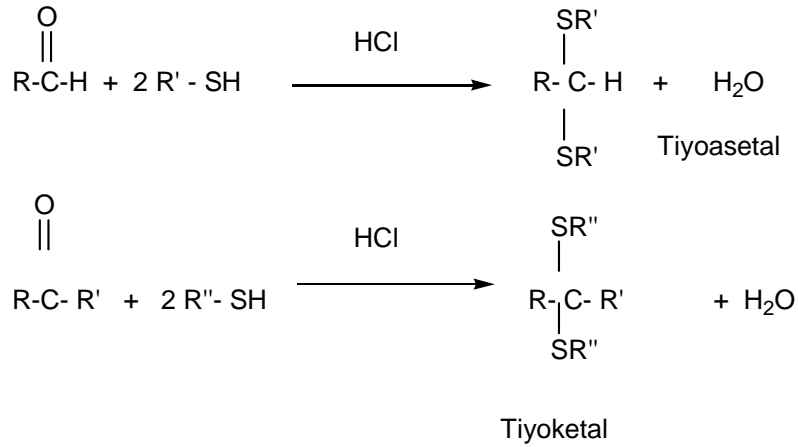




Şekil 1. 19 Tiyollerin sülfonik asitlere yükseltgenme reaksiyonu

#### 1.4.12 Tiyollerden Tiyoketal ve Tiyoasetal Oluşumu

Tiyoller, hidroklorür asidi (HCl) varlığında aldehit ve ketonlarla reaksiyona girerek tiyoasetal ve tiyoketal meydana getirirler.

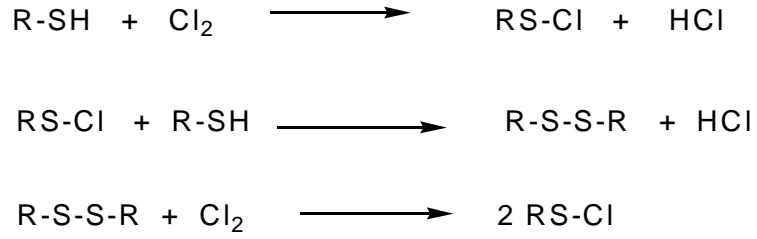


Şekil 1. 20 Tiyollerin HCl varlığında aldehit ve ketonlarla reaksiyonundan sentezlenen tiyoasetal ve tiyoketal

Kükürdün zayıf bazik fakat iyi bir nükleofil olması ve C-S bağının zayıf bir polariteye sahip olması, tiyoasetal ve tiyoketal oluşum reaksiyonlarının alkollere göre daha hızlı yürümesine sebep olmaktadır.

#### 1.4.13 Tiyollerin Klorlanma Reaksiyonu

Tiyollerin klorlanması neticesinde sülfenil klorürler oluşur. Bu reaksiyon iki basamakta gerçekleşir ve sülfenil klorür özel koşullarda araürün olarak ayrılır[10].

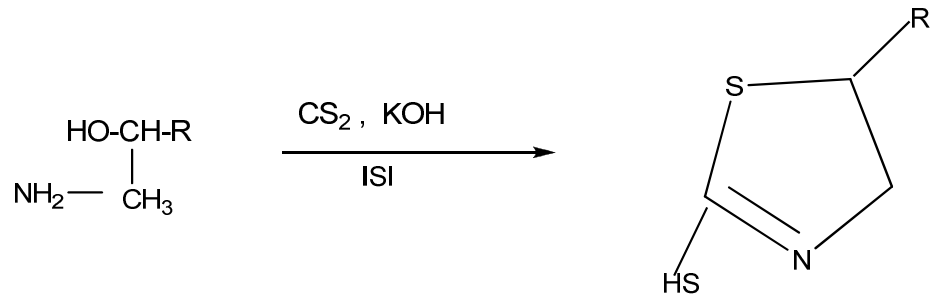


Şekil 1. 21 Tiyollerin klorlanması sonucu oluşan sülfenil klorür

### 1.3.1 Heterosiklik Tiyoller

Heterosiklik yapıya sahip olan maddeler, reaktif halojenli organik bileşiklerin tiyoüre ile reaksiyonu sonucu heterosiklik tiyoller meydana gelir. Aynı şekilde bu türlü organik bileşiklerin sodyum hidrojen sülfür (NaSH) veya sodyum sülfür (Na<sub>2</sub>S) ile reaksiyonu sonucunda da heterosiklik tiyoller meydana gelebilir.

Örnek verilmesi gerekirse 2-aminoalkanoller, bazik ortamda karbon disülfür ile merkaptotiazolinleri vermek üzere reaksiyona girerler [10].



Şekil 1. 22 2-aminoalkanol'ün bazik ortamda CS<sub>2</sub> ile reaksiyonundan sentezlenen merkaptotiazolin

Heterosiklik tiyoller, kauçuk yardımcı maddesi olarak, boyar madde sentezinde, fotoğrafçılıkta, bitki koruyucu olarak ve ilaç sanayinde kullanılırlar [10].

### 1.3.2 Tiyollerin Kullanım Alanları

Tiyoller, endüstride çeşitli kullanım alanlarına sahiptir. Polimerizasyon sisteminde, polimer zincirinin uzunluğunu kontrol etmek amacıyla alifatik tiyoller kullanılır [26]. Çeşitli tipteki ( $C_9-C_{16}$  arasındaki ) tersiyer alifatik tiyol karışımları, özel amaçlı elastomerlerin ve akrilonitril-bütadien-stiren polimerlerinin üretiminde kullanılmaktadır. Lastik ve plastik endüstrisinde, alifatik tiyoller ve tiyofenoller polimerizasyon düzenleyicisi olarak kullanılırlar[26].

Merkaptobenzotiyazol, bakır ve bakır alaşımlarının korozyonunu önlemede kullanılır. Merkaptoasetik asidin amonyum ve alkanolamin tuzları saçları yumuşatmak için permaların formülasyonunda kullanılır. 2-Pridintiyol-1-oksit'in çinko tuzu şampuanlarda kepek önleyici olarak kullanılır. Tiyollerin ve muhtelif bileşiklerinin iyi bir reaktif olmalarından ötürü bunlardan ilgi çekici olan başlangıç maddeleri yapmak mümkündür.

Etilyol, sülfanol ( $Me_2C(SO_2Et)_2$ ) meydana getirebilmek için uzun zamandan bu yana başlangıç materyali olarak kullanılmaktadır. Bu materyalin muazzam kokusundan doğalgaz dağıtım sistemindeki sızıntıları meydana çıkarma işleminde yararlanılmaktadır. Metilyol methionin'in endüstriyel açıdan sentezinde kullanılır.

Daha az molekül ağırlığına sahip alkantiyoller (etantiyol, propantiyol, 1-bütantiyol ve p-klobenzentiyyoller tarım kimyasallarının üretiminde ara madde görevi yapmaktadır. Merkaptosit esterleri ve alkan tiyoller reçine stabilizasyonu için kullanılan bazı sülfürlern hazırlanmasında ara madde olarak kullanılır[27].

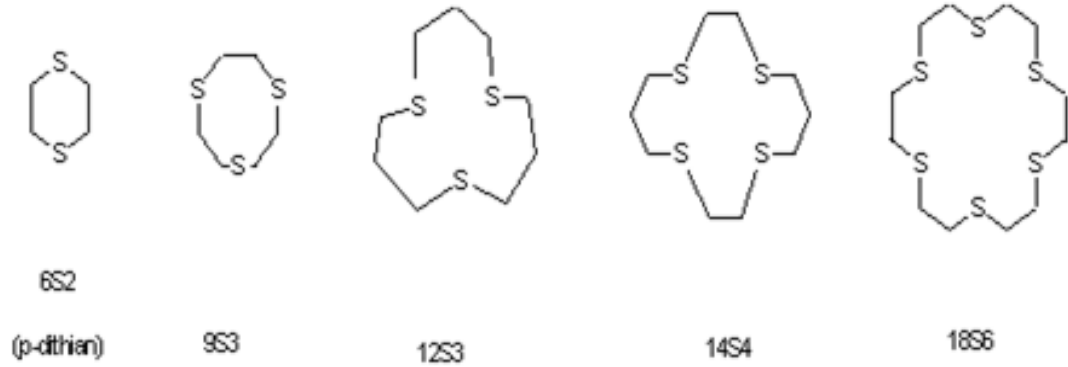
Arentiyollerin en önemli endüstriyel uygulamaları, boya üretiminde ara ürün olarak, eczacılıkta, pigment olarak ve elektronik endüstrisinde monomer ve modifiyer olarak kullanılmalarıdır[28].

Merkaptoamino asit ve türevleri, ağrı kesici özellik göstermesi sebebiyle tıpta kullanılır. Bununla birlikte deri ve enfeksiyon hastalıklarının tedavisinde de çeşitli tiyoller kullanılmaktadır[26].

Tarım endüstrisinde, aminodiyol düşük toksisiteli insektisid olarak kullanılır. Laurilmerkaptan, insektisid (böcek öldürücü) ve fungusid (mantar öldürücü) özellik gösterirken alfa-tiyonaftol, sinek larvalarına etkilidir.

## 2.1 Thiocrown Eterlere Giriş

Tihocrown eterlerin tarihi 1886'ya dayanmaktadır. Mansfeld 1,4,7-trithiyasiklononan'nın (9S3) sentezini yapmıştır[29]. Bu zamana kadar, sikloheptanon ve sikloheptilamin hariç, altı atomdan daha fazla halkalı hiçbir molekül bilinmiyordu. İlk teşebbüs olarak Mansfeld altı üyeli halkadan daha geniş yapıya halka sentezini 1,2-dibrometan ile sodyum sülfürü reaksiyona girdirmek suretiyle 9S3 ürününü izole etmeyi başarmıştır. Buna benzer bir metotla 12S3'ü 1,3-dibrompropan'dan sentezlemiştir.



Şekil 1.23 Thiocrown eterlerden bazı örnek moleküller

1920'de Ray 9S3'ün ilk serisini yayınlamıştır[30]. 1,2-dibrometan ile potasyum hidrosülfürün reaksiyonu ile elde edilen etanditiyolün hazırlanması Ray tarafından rapor edilmiştir[31].

Bununla beraber aslında thiocrown eter tarihi 1934'lere dayanmaktadır. Meadow ve Reid sadece sülfür heteroatomu içeren makro halka poliyeter bileşiklerini ilk izole eden bilim adamlarıdır[32]. Onlar sodyum etanditiyolatı 1,2-dibrometan ile reaksiyona girdirerek farklı halka genişliğine sahip siklik poliyeter içeren kompleks reaksiyon karışımı elde etmişlerdir. Bu karışımdan 1,4,7,10,13,16-hekzatiyasiklooktadekan (18S6) elde etmişlerdir.

Otuz yıldan daha fazladır thiocrown eterle ilgili yeni, dikkat çekici ve onların metal iyonlarıyla olan özelliklerinin farkına varılmaya başlanmıştır. 1969'da Rosen ve Busch 14S4'ü sentezlediler ve bunun nikel(II) kompleksini hazırladılar[33].

Thiocrown eterlerle ilgili araştırmalar yetersizdi ve iyi ürün için sentetik bir yol henüz bilinmiyordu. 1969'da Black ve McLean gelişmiş olarak 18S6'nın sentezini gerçekleştirmişlerdir[34]. Onlar aynı reaksiyonu Meadow ve Reid'in yaptığı gibi gerçekleştirdiler.

Fakat etanol'de high dillution (yüksek seyreltik) şartlara başvurmuşlardır. Bu şartlar altında 18S6'yı %31 verimle elde ettiklerini iddia etmişlerdir. Bununla beraber aynı verim diğer araştırmacılar tarafından tekrar gerçekleştirilemedi. Cooper ve Ochrymowycz'in grupları 18S6'yı %8 verimden yukarı çıkamayarak bağımsız olarak sentezlemeyi gerçekleştirmişlerdir[35].

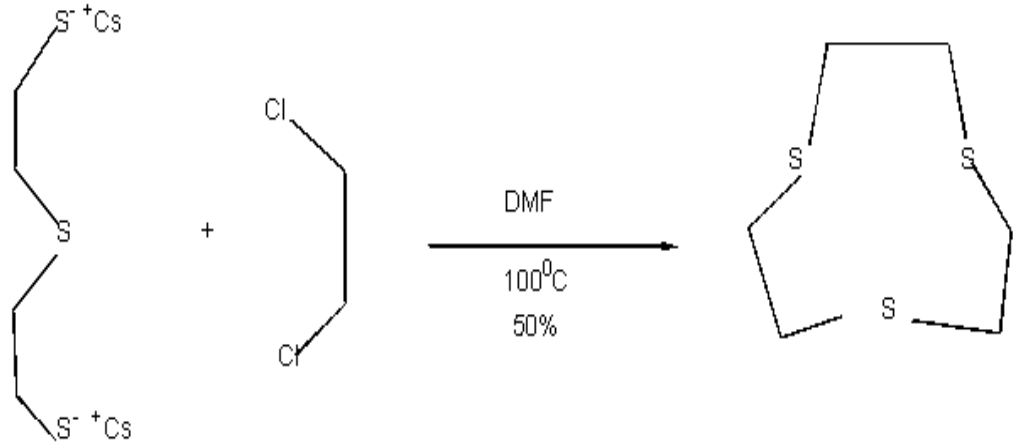
Oksijen içeren crown eterlerin özellikle katyonlarla koordine davranışı yoğun olarak çözüldüden alkali metal iyonlarını izole etmek ve bağlamak için kullanıldı[36, 37].

Azot ve kükürt donör atomları içeren halkalı bileşikler onların ağır geçiş metal iyonlarıyla yüksek afinite göstermesi ve onların seçiciliği donör atom ve halka boyutunu değiştirerek kolayca akort edilebilir olması oldukça ilgi çekicidir. O,N,S-donör crown eterler ilginç bir bileşik sınıfı oluşturur ki yumuşak metal katyonlar için seçici ekstraktant ve bazı enzimlerin aktivitesi için bir model olarak kullanılmıştır[38, 39, 40].

Karışık donör crown eterlerin geçerliliği sentetik zorluklardan dolayı sınırlıdır ve çok farklı yaklaşımlar geliştirilmiştir. Bu araştırmada karışık donör crown eterlerin oluşması için yeni sentetik bir yol izlenmiştir. Böyle ligandlar organik polimerik reçinelerde bu ligandların immobilizasyonundan sonra geçiş metal iyonlarının seçici ekstraksiyonunda değerli olması için gösterildi ki onların seçiciliği makro halka ligandın değişikliği ile bir ahenk içinde olabilir[41, 42]. Dahası, N-sübstitüe karışık donör crown eterler redoks kemosensörler veya anyon ve katyonların eş zamanlı bağ yapmaları için bir host (ev sahibi) gibi uygulamaları bulunabilir[43, 44, 45, 46].

Sadece oksijen atomu içeren crown eterler genellikle uygun dihalojenür veya baz varlığında (NaOH) ditosilad türleri ile uygun diol reaksiyonu yoluyla elde edilebilirler[36]. Bu tip halka kapama, polieter bileşikleri ile alkali metal iyonlarının güçlü templet etkisinden dolayı başarılı bir şekilde reaksiyon gerçekleştirmiştir. Sülfür atomu içeren sentezler bununla beraber böyle templet olmadığından dolayı daha az başarılı olunmuştur ki sülfür atomlarının oksijene göre alkali metal iyonlarına karşı daha düşük bir afinite göstermelerinden kaynaklanabilir. Bu yüzden 3-thia1,5-pentanedithiol ile 1,2-the kloroetan NaOH varlığında ve EtOH içinde daha düşük (0,04%) halka ürünü verir[47].

Son zamanlarda ,thiocrown eterlerin sentezi için gelişmiş bir metod Buter ve Kellogg tarafından geliştirilmiştir[48] (Şekil 1.22 ). Bu metod reaksiyon zamanın uzatılmasıyla yüksek seyreltik şartlar altında DMF içinde dithiol ve dihalid'in halkalaşmasını  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  bazı varlığında gerçekleştirir.  $\text{Cs}^+$  iyon formu tiyolatla zayıf iyon çiftlerinden dolayı sülfür atomunu oldukça nükleofilik ve daha reaktif yapar. Bu metod kullanılarak A ürünü 50% oranında sentezlenebilmektedir[49]. Benzer bir şekilde dithiol veya dihalid türleri değiştirilmek sureti ile oksathiocrown eterler ve sübstitüe taşıyan makro halkalar mevcut olabilirler[50-52].

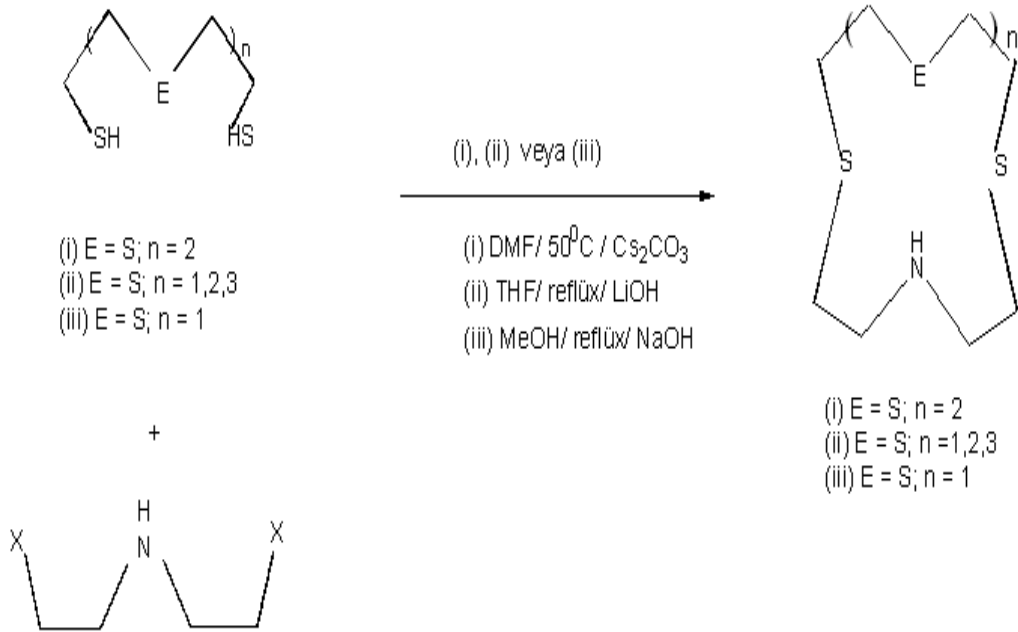


Şekil 1.24 Buter ve Kellogg tarafından sentezlenen thiocrown eter

Azathiocrown eterler için alternatif sentetik prosedürler tosilatlı ara ürünlerden kaçınılması gerektiği vurgulanmaktadır. [15]aneNS<sub>4</sub>, halkalı ürün oldukça düşük olmasına rağmen Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> varlığında DMF içinde high dilution (yüksek seyreltik ) şartlar altında 3,6-ditiya-1,8-oktanditiyol ve 1,5-dikloro-3-azapentandan direk olarak hazırlanmıştır (Şekil 3(i)) [53]. [12]aneNS<sub>3</sub>, [15]aneNS<sub>4</sub> ve [18]aneNS<sub>3</sub> 1,5-dikloro-3-azapentan ve uygun ditiyollerden 26% ve 39% aralığında verimle hazırlandı (Şekil 1.25 (ii)) [54]. Benzer şekilde, [12]aneNOS<sub>2</sub> NaOMe varlığında MeOH içinde 3-oxa-1,5-pentanditiyol ve 1,5-dibromo-3-azapentandan hazırlanmıştır (Şekil 1.25 (iii)) [55].

N-alkilasyon olgusu ve yarışmalı polimerizasyon reaksiyonları ditiyol ve korunmamış bis(2-haloetil)aminin kullanılmasından dolayı başlıca bir dezavantaj olarak açığa çıkar. Metal templet etkisi halka kapama reaksiyonlarını kolaylaştırmak için kullanılmıştır: örnek vermek gerekirse [9]aneS<sub>3</sub> 1,2-dibromoetan ve 3-tiya-1,5-pentanditiyol arasındaki reaksiyonla Mo(CO)<sub>3</sub> fragmenti kullanılarak hazırlanmıştır. Halka ürünü iyi bir verimde gerçekleşmiştir. Bu reaksiyon molibdenyumda da katalitik olarak yapılabilir[56].

Bu yüzden makro halka sentezlerde sentetik problemler şu şekilde sonuçlanmaktadır: (i) önce koruyucu ve koruyucusuz gruplar ve daha sonra ise halka kapama, (ii) yan reaksiyonla sonuçlanma ve polimerik ürünler, (iii) yüksek seyreltik şartlar veya iki reaktifin dikkatlice ortama ilave edilmesi şeklinde sonuçlanmaktadır. Tosil grubu ise makro halka sentezlerde koruyucu grup olarak yaygın bir şekilde kullanılır ve ağır reaksiyon şartlarına karşı yüksek kararlılık sağlar ve kolay bir şekilde saflaştırılması mümkün olmaktadır[57]. Tosil grubunun başlıca dezavantajı ise karışık donör crown eterlerden uzaklaştırılması oldukça zahmetli bir iştir ve özellikle de S-merkezli oksijen içeren atomlarda bu daha da güçtür[58].



Şekil 1.25 Koruyucu kullanmaksızın sentezlenmiş karışık-donör atom içeren crown eterler

Koruyucu grup olmaması durumunda zorlukların üstesinden gelmek için halkalaşma reaksiyonlarında sekonder aminleri korumak için t-butlyoxycarbonil (t-boc) grubu kullanılması tercih edilmiştir.



T-boc gruplarının avantajları şunlardır: (i) sekonder aminlerle kolayca etkileşebilmektedirler, (ii) halkalaşma reaksiyonu süresince uzaklaştırılmazlar, (iii) t-boc grubu ile korunmuş crown eterler kolon kromatografisiyle kolayca saflaştırılabilirler ve (iv) t-boc gruplar halkalı yapıyı etkilemeksizin hafif asidik şartlar altında uzaklaştırılırlar. Sübsütie olmamış oksamonoazathiocrown eterlerin sentezi için anahtar ana ürün gibi N-boc-bis(2-kloroetil) amin (1) kullanılması önerilmiştir. İkinci olarak diazathiocrown eterlerin serisi sunuldu ve N,N' – bis(kloroasetil)-diamino alkanlar ile ditiyollerin reaksiyonu sonucu hazırlanmıştır.

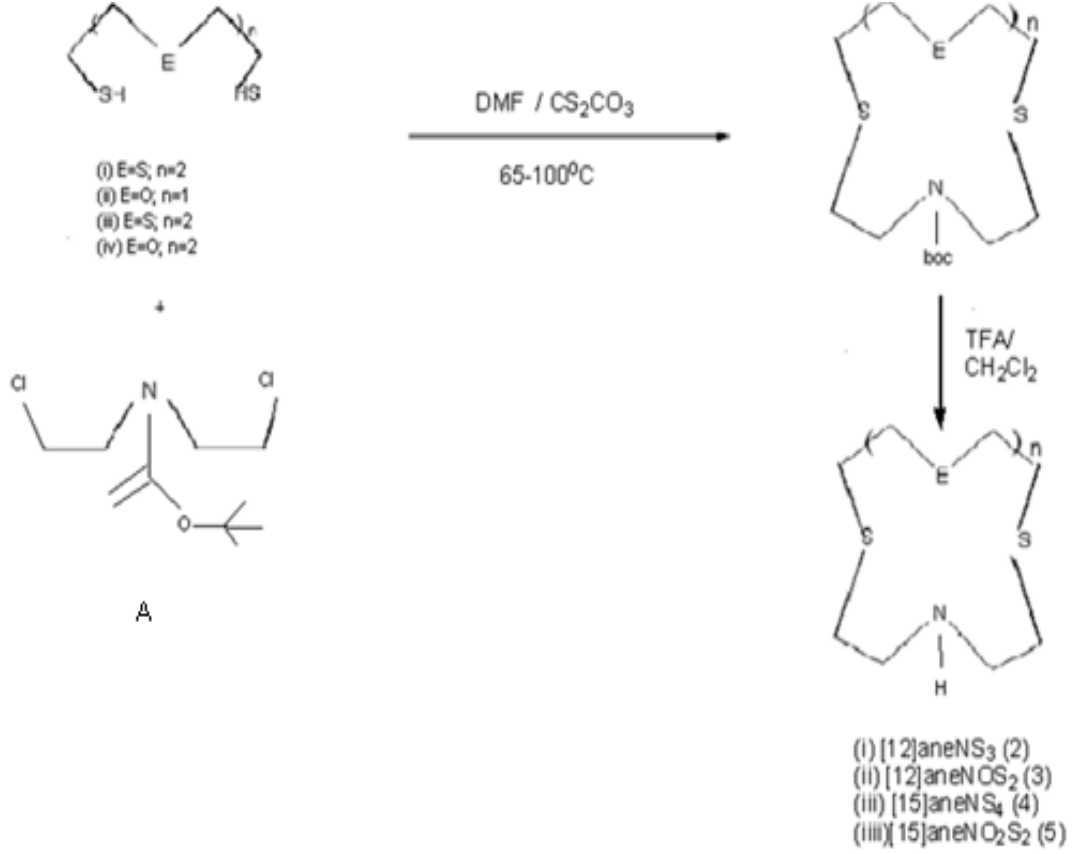
Bu yolla halkalaşma reaksiyonu süresince hiçbir yan ürün meydana gelmez, azot atomları amit bağı tarafından korunur ve boran-THF içinde ılıman indirgenme sübsütie olmamış diazathiocrown eterleri meydana getirir.

Son olarak hidroksit içeren thiocrown eterler ve N-aril-sübsütie monoazathiocrown eter sentezi rapor edilmiştir.

### **2.1.1 Thiocrown Eterlerin Sentezinde Sentetik Metotlar**

A molekülünün uygun ditiyolle reaksiyonu DMF içinde iyice karıştırılmış Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bazı varlığında gerçekleştirilmiştir, genellikle konsantrasyonlar 50 ile 100 mmol/L ve sıcaklık ise 65 ile 100° C aralığındadır. Bu prosedür Buter ve Kellogg tarafından önerilmiştir[13]. Makro halka sentezler [12]aneNS<sub>3</sub> (2), [12]aneNOS<sub>2</sub> (3), [15]aneNS<sub>4</sub> (4) ve [15]aneNO<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (5) Şekil 1. 26'da örneklendirilmiştir. Benzer şekilde [16]aneNS<sub>4</sub> (6) A molekülü ve 3,7-ditia-1,9-nonandithiolden hazırlanmıştır. Ham boc ile korunmuş ürünler 35-40% verimle kolon kromatografisi tarafından saflaştırılmış veya (boc-2, 55% verim) ile kristallendirilerek saflaştırılmıştır.

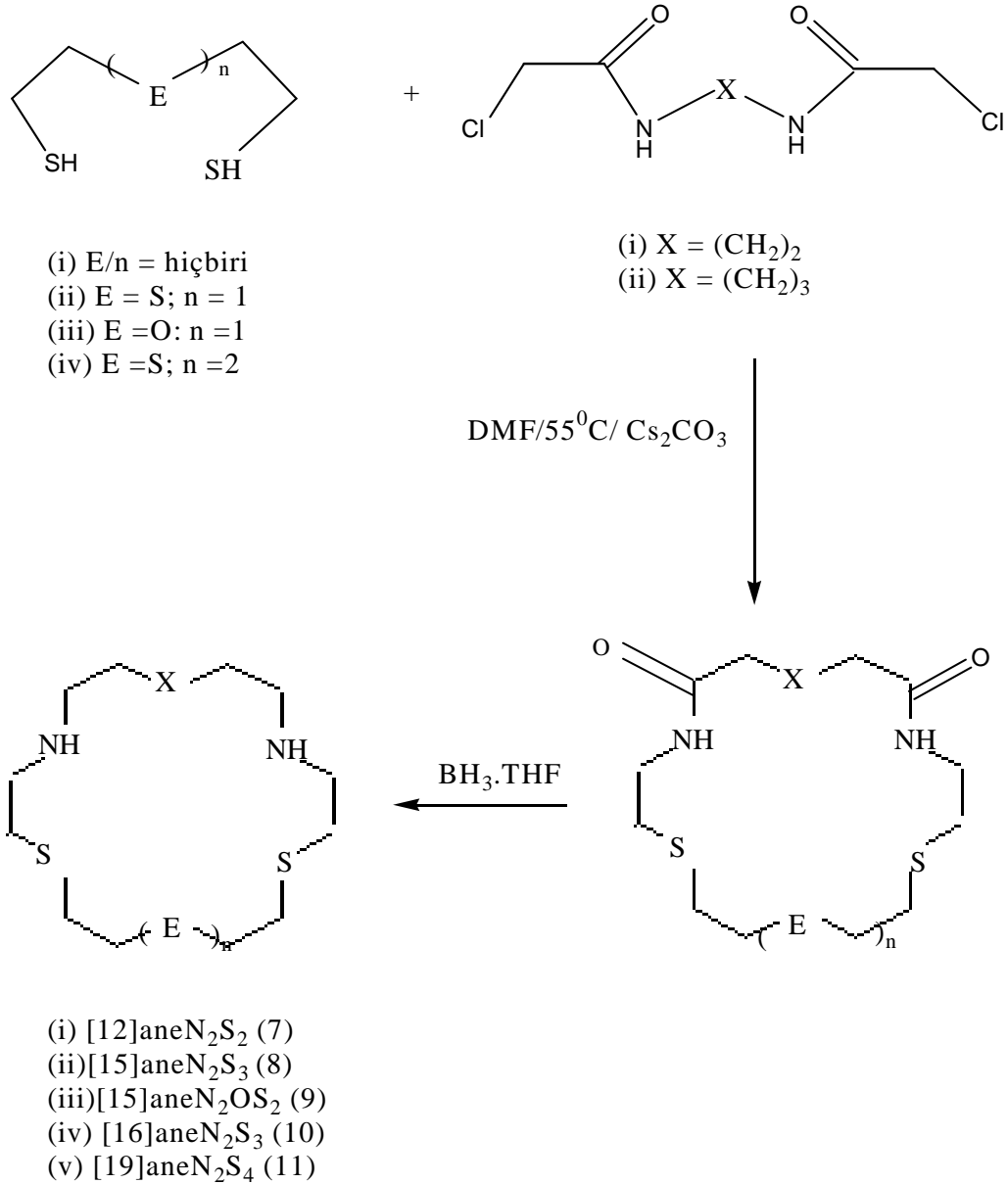
Her bir durumda boc ile korunmamış moleküller, boc ile korunmuş crown eterler TFA/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> karışımı ile karıştırılarak uygulanmıştır. Sonuçta 90% verimle korunmamış makro halka elde edilmiştir.



Şekil 1.26 2,3,4,5 oksamonoazathio crown eterlerin boc ile korunmuş bis(2-kloroetil)amin ile reaksiyonundan elde edilmiş ürünleri

N-merkezli 2 ajan içeren karışık donör makro halkaların serileri, [12]aneN<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (7), [15]aneN<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (8), [15]aneN<sub>2</sub>OS<sub>2</sub> (9), [16]aneN<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (10) ve [19]aneN<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (11); N,N'-bis(kloroasetil)1,2-diamino etan ve N,N'-bis(kloroasetil)1,3-diamino propan kullanılarak hazırlanmıştır (Şekil 1.25). Halkalaşma dithiol kullanılarak orta seyreltik şartlar altında DMF içinde Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bazlığında gerçekleştirilmiştir.

Makro halka diamit ara ürünü  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ile ekstraksiyonu tarafından makro halkale yarışmasında oluşan polimerik materyalden kolayca ayrılabilmiştir. [12]ane $\text{N}_2\text{S}_2$  (7) bunun dışındadır. 15 üyeli diamit halkalaşma ürünleri 60-70% oranındadır. 1,4-dithia-7,10diazasiklodotekan-6,11-dionun ürünü daha düşük ve polimerik materyal oluştuğundan meydana gelmesi oldukça zor olmuştur.

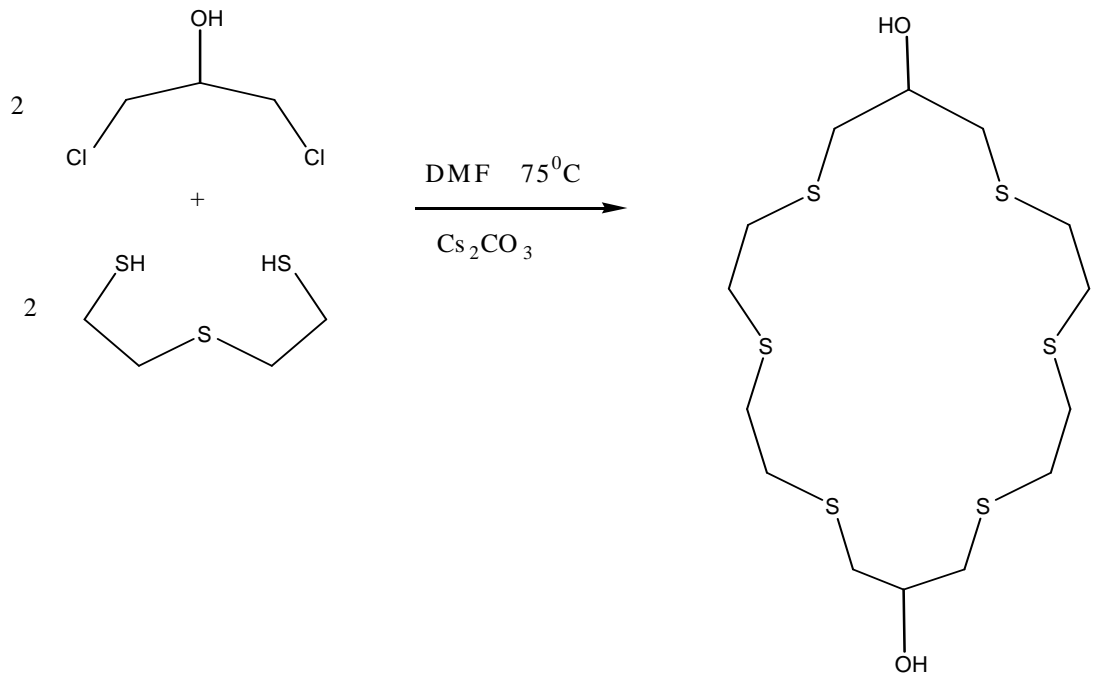


Şekil 1.27 Syn-azot içeren makro halka sentez

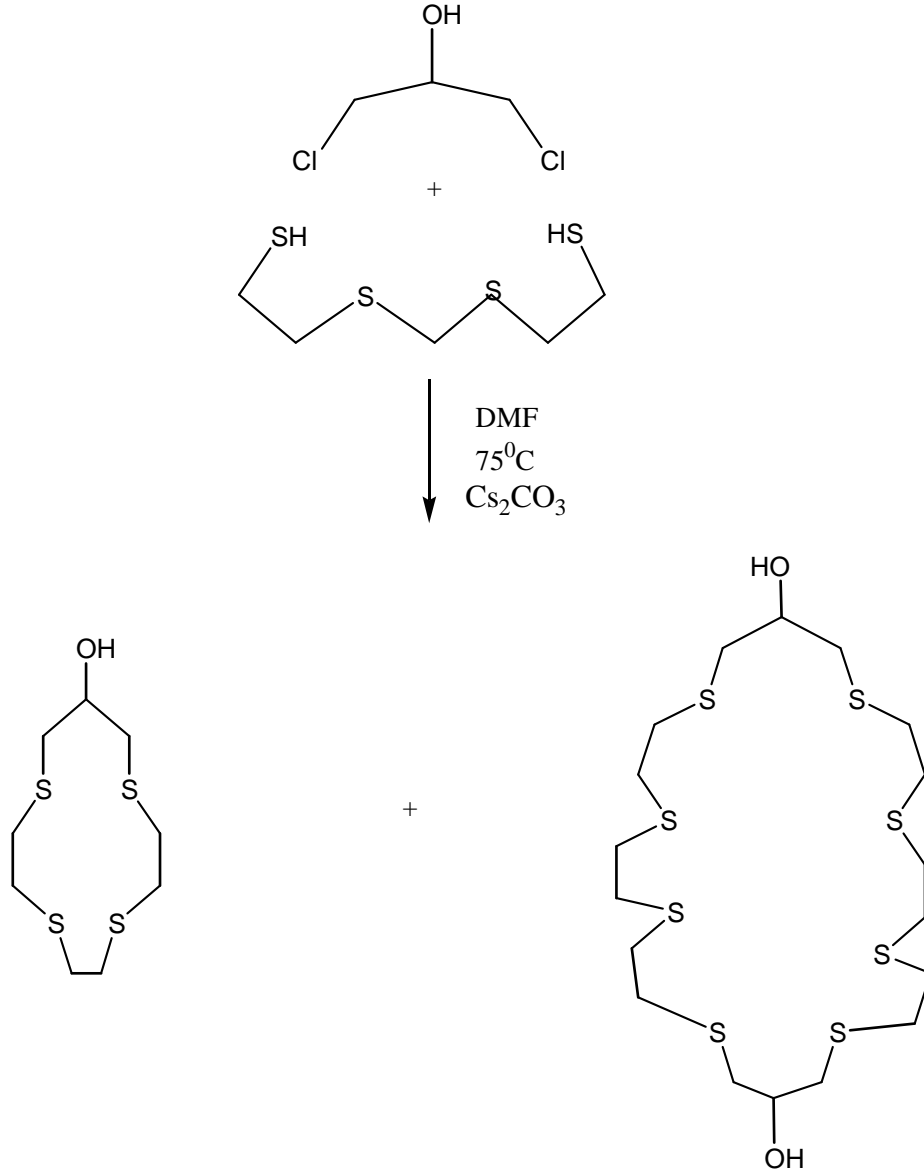
Doymuş makro halkalar boran-THF ile dimadin indirgenmesi ile iyi verimde elde edilmişlerdir. [12]aneN<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (7) için polimerik metaryellerden hiçbir zorluk meydana gelmemiştir.

Reaksiyon süresi indirgenme basamağında 8-12 saat olduğunda ideal ürünler elde edilmiş ve 20-40 saat olduğunda verimi daha düşük ürünler (5-10%) elde edilmişlerdir. Kolon kromatografisi analitik saf örnekleri elde etmek için kullanılabilmesine rağmen çoğu durumda saflaştırılmaksızın kullanılması için ham materyal uygundur. Ayrıca 7,13-diaza-1,2-dioksa-10-tia-siklopentadekan-8,12-dion'un indirgenmesi rapor edilmiş, 3,6-dioksa-1.8-oktandiaminden hazırlanmış ve aynı prosedür kullanılarak MeOH [59] içinde thiadiglikolik asidin dimetil esteri gösterilmiştir. İndirgenme basamağı etkili ve makro halka [15]ane N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (12)'yi %60 verimle meydana getirmiştir.

Aynı metodoloji kullanılarak A ara ürünü diğer aza-thioeter makro halka hazırlanmıştır. Bu makro halkalar [20]aneS<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub> (13) (Şekil 1.28), [13]aneS<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub> (14) [32] ve [26]aneS<sub>8</sub>(OH)<sub>2</sub> (15) (Şekil 1.29) 1,3-dikloro-2-hidroksi propanın uygun ditiyollerle reaksiyonu yoluyla hazırlanmıştır. 20 üyeli makro halkaların hazırlanışı, 13, ayrıca [1+1]<sub>10</sub> üyeli makro halka küçük miktarlardadır ki bunun saflaştırılması oldukça zordur. 13 ve 26 üyeli makro halka aynı reaksiyon karışımından elde edilir ve kolon kromatografisi tarafından saflaştırılır. Bu makro halkalar syn/anti karışımı elde edilirler ve birbirinden ayrılmazlar, bununla beraber [20]aneS<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub> (13) kristalleri X ışınları analizi ile aydınlatılmıştır.



Şekil 1. 28 Hidroksil grubu içeren [20]aneS<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>' nin sentezi



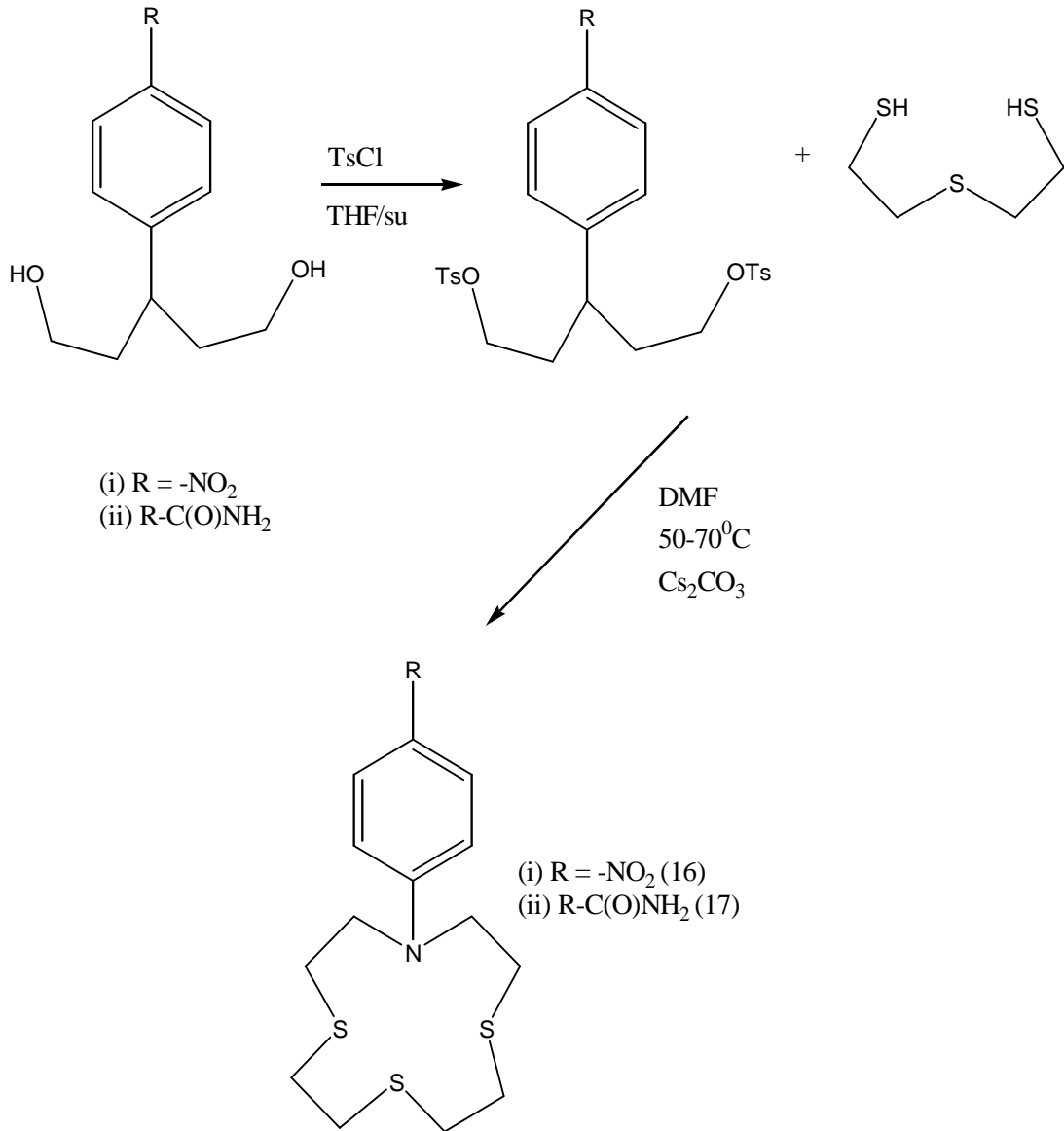
Şekil 1. 29 Hidroksil grubu içeren [13]aneS<sub>4</sub>(OH) ve [26]aneS<sub>8</sub>(OH)<sub>2</sub>' nin sentezi

Makro halkelerde aza parçasına modifikasyonlar kolay olur ve bazı durumlarda yüksek verimle gerçekleşir[50-52], doğrudan aril grupları makro halkale etkileşmeyi tercih eder. N-merkezli makro halka çiftler çoğunlukla problemlidir, hatta Pd katalizörlü reaksiyonlar vasıtasıyla oksacrown eter analoglarında iyi verimler meydana getirir[60].

Pd katalizli yolların N-aril-sübstitüe azathia crownlara katılmasındaki başlıca sorun yüksek afinite olmasına yol açar ve palladyum merkezli makro sikliklerin bağ yapmasına neden olur. Bu nedenle katalizör etkisiz hale gelir. Bununla beraber literatürde aril-sübstitüe aza thia-eter makro halkaların bazı çalışma sonuçları: onların hazırlanma yolları ve verimlerinde değişiklik göstermesine rağmen bilim adamları N-arilsübstitüeleri kullanmaya eğilim göstermişlerdir[17,34].

Bu tip makro halkaların ilginç olan tarafı onların çok potansiyel kullanışlı olmasından kaynaklanır. Örnek olarak selektif metal sensörler, metal ekstraksiyon ve moleküler düğümlerdir. Bu çalışmada aril-sübstitüe aza-thioeter makro halkaları ayrılan grup olarak tosilatları kullanılarak makul ürünler oluşturmak için bir yol geliştirilmiştir. Genel halkalaşma prosedörü yukarıda verilmiştir. Bu metodoloji ayrıca N-aril sübstitüeleri ve tosilatları Kellogg şartları altında kullanır[48]. Kullanılan şartlar altında ayrılan grup olarak iyot gibi tosilatlar, tiyolatlar için reaktif olamamasına rağmen burada ki makro halka reaksiyonlarında memnun edici, iyi verimler elde edilmiştir.

Bu yüzden N,N-bis(2-hidroksietil)-4-nitroanilin ditosilatlı türevlerinin karışımı THF/su karışımı tosil klorürle diolün reaksiyonundan iyi bir verimde hazırlanmıştır ve DMF içinde 3-thia-1,5-pentam-dithiol 70°C DMF içinde iyice karışmış Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a yavaşça ilave edilmiştir(Şekil 1. 30). Sonuçta N-4-NO<sub>2</sub>Ph-[12]aneNS<sub>3</sub> (N-4-nitrofinil-7-aza-1,4,10-trithiasiklododekan) (16) makro halka ürünü kristallendirmek sureti ile 47% verimle elde edilmiştir. Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>'ün ilavesi reaksiyonların akıcı bir şekilde yer değiştirmesi için gereklidir ve sıcaklık 50-70°C de olması gereklidir. Çünkü başlangıç materyalleri veya polimerik materyallerin geri alınmasından kaçınmak için büyük öneme sahiptir. Benzer şekilde N-4-NH<sub>2</sub>COPh-[12]aneNS<sub>3</sub> (N-4-benzaamido-7-aza1,4,10-trithiasiklododekan) amit fonksiyonel grubunun amino grubuna indirgenmesi ile hazırlanmıştır.



Şekil 1.30 N-4-NO<sub>2</sub>Ph-[12]aneNS<sub>3</sub> (16) ve N-4-NH<sub>2</sub>COPh-[12]aneNS<sub>3</sub> (17)' nin sentezi

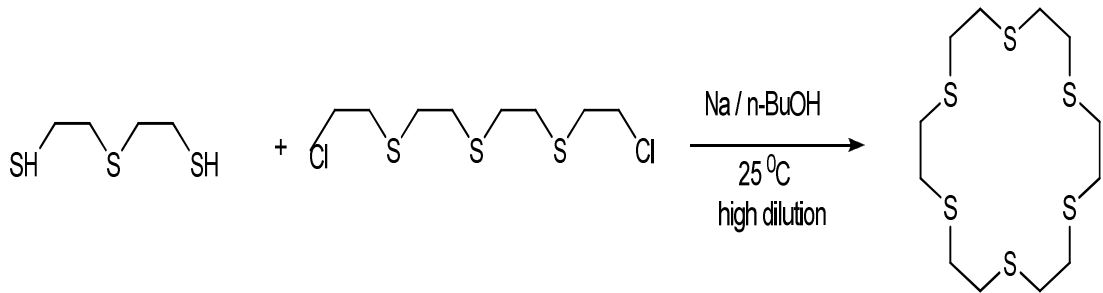


## 2.2 Tihocrown Eterlerin Sentezi İçin Genel Bir Yol

### 2.2.1 Sodyum / n-bütanol Metodu

Makro halkaların sentezinde karşılaşılan genel bir problem asiklik reaksiyonunun halka kapanmasıdır. Metodlar makro halka sistemlerin oluşmasında istenmeyen entropi etkilerinden kaçınmak için geliştirilmek zorundaydı.

Oksa-thiocrown eterler Pedersen ve Bradshaw tarafından sentezlendikten sonra, Ochrymowycz ve çalışma arkadaşları sadece sülfür heteroatom içeren tihocrown eterlerin sentezi üzerinde sistematik olarak çalışan ilk kişilerdir[61,62,63]. Onlar oda sıcaklığında n-bütanol içinde diklorürü ditiyolün disodyum tuzunun seyreltik çözeltisine yavaş yavaş ekleyerek %13 verimle 18S6'yı sentezleyebilmişlerdir.



Şekil 1.31 Ochrymowycz tarafından sentezlenen 18S6

Birkaç faktör bu reaksiyonun verimi ve ürün dağılımını etkiler. Reaktantların konsantrasyonları siklik ve lineer ürünlerin oranını etkiler. Bu reaksiyonun ilk basamağında S<sub>N</sub>2 tarzı reaksiyon gerçekleşirken bir ara ürün oluşur. Bu ara ürün siklik ürün vererek intramoleküler reaksiyon gerçekleşir veya lineer ürün vererek intermoleküler reaksiyon da gerçekleşir. Reaksiyon yüksek seyreltik koşullar altında gerçekleştirildiği zaman halka ürünlerinin oluşması yüksek verimle olacaktır.

Ayrıca halka ve lineer ürün oranı ayrılan gruba göre etkilenir. Klorür yerine bromür kullanıldığı zaman daha çok halka ürün oluşmaktadır.

Moleküler arası reaksiyon (intramoleküler) , moleküler içi (intermoleküler) reaksiyona göre daha fazla tercih edilir. Bromür klorürle karşılaştırıldığında bromür daha kolay ayrıldığından dolayı linier ara ürün daha reaktif olmaktadır. Yüksek seyreltik uygulandığı zaman diğer lineer bromürle veya tiyolat molekülü ile intermoleküler çarpışma yapmadan önce 2.4'ün intramoleküler reaksiyon şansı artırılmış olur.

Bununla beraber bromür yerine klorür kullanıldığı zaman daha geniş halkalar ve polimerik materyaller oluşacaktır. 2.2 bileşiği ve 2.4 ara ürünü onların bromür analoglarından daha az reaktiftir. Bu reaksiyon karışımında 2.4 (X=Cl)'ün reaktivitesini azalttığı için nispeten uzun olacaktır. (X=Cl) bu reaksiyon karışımına sabit bir hızda ilave edildiği zaman bu reaksiyon karışımında her ikisinin konsantrasyonları 2.2 (X=Cl) ve 2.4 (X=Cl) nispeten yüksek olacak ve 2.6 (X=Cl)'nin oluşması üzerinde bu iki bileşik arasında intermoleküler reaksiyon şansı yükselerek sonuçlanacaktır.



Bu metod DMF'de çözünmüş dihalojenür ve ditiyolün eşit mollerde ki karışımı DMF'de çözünmüş Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>'a yavaş katılmasıyla meydana gelir[65]. DMF çözücüsü içerisinde Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ditiyolün protonlarını kopararak sezyum ditiyolat oluşur. Bu ditiyolat thiocrown oluşturmak için dibromür ile reaksiyona girer. Bu metodla seyreltik koşullar altında makro halka reaksiyonlar başarılıdır. Bu metotta sezyum tuzlarının kullanılması önemli bir rol oynadığı gözükmektedir, nispeten yüksek ürün meydana gelmesi "sezyumun etkisi"ne dayandırılmaktadır.

Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> / DMF metodu tiocrown eter sentezinde genel bir yol olarak uygulanabilir. Tihocrown eterler ve karışık oksa-thiocrown eterler yüksek verime (genel olarak 70-90%) ulaşırdı. Bu metodla 18S6 %76 verimle multi gram skalaya ulaşılmıştır[66].

### 2.2.3 Sezyum etkisi

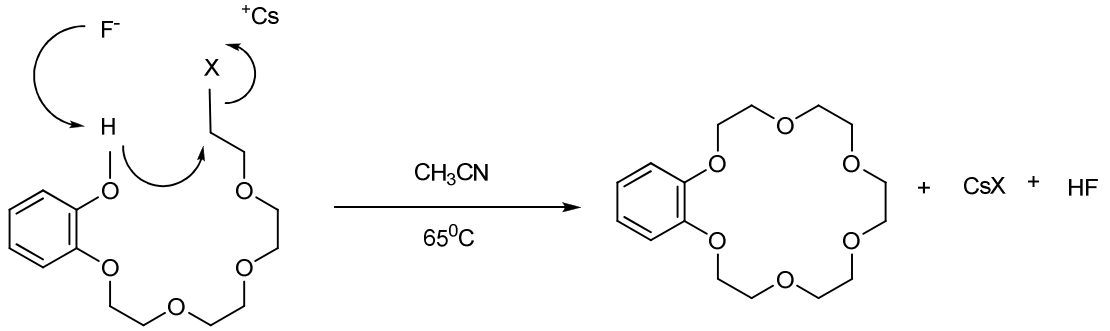
Zayıf organik asitlerin sezyum tuzları süstitüsyon reaksiyonlarda çok etkili nükleofillerdir[67]. Onlar genellikle S<sub>N</sub> tipi reaksiyonlarda aşırı bir şekilde reaksiyon verirler[68].

Intramoleküler süstitüsyon reaksiyonlarda yüksek verimler bir baz gibi sezyum karbonat ile elde edilebilir. Farklı alkali metal karbonatlar makro halka reaksiyonlarda bir baz gibi kullanıldığı zaman ürün LiCO<sub>3</sub> << NaCO<sub>3</sub> < K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> < Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> < CsCO<sub>3</sub> şeklinde artar[48,66]. Bu etki genel olarak tiyolatlı, alkanolatlı, fenolatlı, karboksilatlı, tosilamitli ve yüksek gergin siklik bileşiklerin sentezinde, makro halkalarda gözükmektedir[48,64,66,69,70,71,72].

Bununla alakalı reaksiyon katı alkali metal florürün aşırısının hazırlanmasında ditosilatlarla katekollerin halkalaşmasıdır[73]. Florür iyonu eter bağının oluşması için iyi bir nükleofil meydana getirmek için güçlü bir bazdır. Ayrıca kation da halka kapamalarda önemli rol oynar, halkalaşma ürününün verimi kationun doğasına bağlıdır. Halkalaşma ürünü KF < RbF < CsF şeklinde artar. LiF veya NaF uygulandığı zaman hiçbir halkalaşma ürünü elde edilmez. Sezyumun makro halka reaksiyonlarda neden bu kadar yararlı etkisi olduğu sorusu ortaya çıkar.

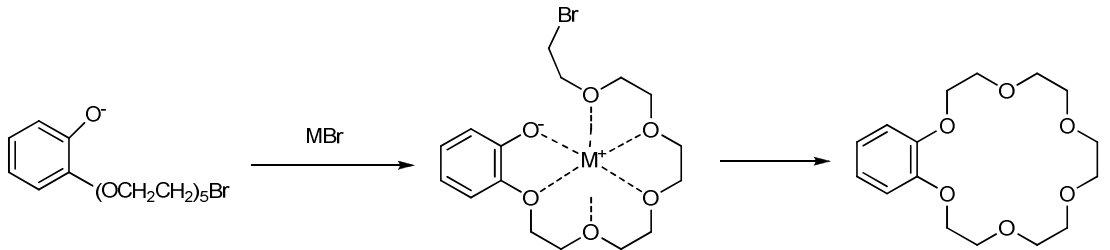
Bu etki tam olarak anlaşılmamış ve literatürde bu etkinin tartışması yer almaktadır. Sezyumun etkisine katkıda bulunan birkaç faktör tartışılmıştır.

Alkali metal iyonları Willimamson tipi halkalı eter oluşmasında oksacrown eterlerin oluşmasını kolaylaştırır. Bu olağan dışı etki ‘templet etkisi’ diye bilinir, crown metal iyonu ile kompleksleşmesinden doğar(Şekil 1.33). Makro halka reaksiyonlarda crownun tek bağların etrafında internal rotasyondan dolayı konformasyonel entropi kaybı Gibbs enerji aktivasyonuna büyük bir katkı sağlar[74].



Şekil 1.33 Reinhoudt tarafından CsF yardımıyla sentezlenen crown eter

Alkali metal bromürler (LiBr hariç) o-HOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>Br'nin tetrametilamonyum tuzları benzo-18-crown-6'yı oluşturmak için halka kapanmasını hızlandırır[75].



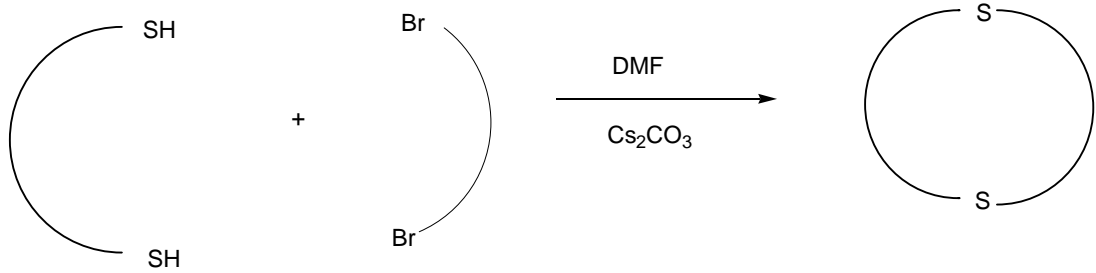
Şekil 1.34 Templet Etki

Crown eter boşluğuna tam olarak uyan bir metal iyonu olduğu zaman halka kapanma hızı maksimum olur. B18O6 için halka kapanma hızı Na<sup>+</sup> < Cs<sup>+</sup> < Rb<sup>+</sup> < K<sup>+</sup> şeklinde artar, oysa B21O7 daha geniş crown eter halka kapanma hızı Na<sup>+</sup> < K<sup>+</sup> < Rb<sup>+</sup> < Cs<sup>+</sup> şeklinde artar[76].

## 2.2.4 Thio (bisklorometan) kullanarak –SCH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>S– içeren Makro halka ve Mezosiklik Thiocrown Eter Sentezi

Makro halka thiocrown eterler, oksijen ile birlikte olduğu analoglar 20 yıl boyunca sülfürün oksijen içeren moleküllerle uyumlu olarak özellikle de Hg, Ag, Cd ve Pb gibi ağır metallere uygun bir kompleks yapmasından dolayı ilgi çekici bir konu olmuştur[76-79]. Metal komplekslerin büyük yapıları böyle koordine bileşikler ve sentezlerini incelemek için çeşitli bilim adamlarını bu konu üzerinde çalışmaya teşvik etmiştir.

Bu sistemlerin hazırlanması için laboratuarda geliştirilen strateji  $\alpha,\omega$ -sezyum dithiolatın bifonksiyonel dihalidle nükleofilik halkalaşmasıdır[48,50,65,80]. Bu, halka bileşiklerinin genel sentezi için bir yol olarak önerilmiştir.(Şekil 1.35) Makro halka sentezin başında , sülfür düğüm tarafı etilenik veya propilenik köprüler tarafından ayrılır.



Şekil 1.35 Halkalaşma reaksiyonun genel gösterimi

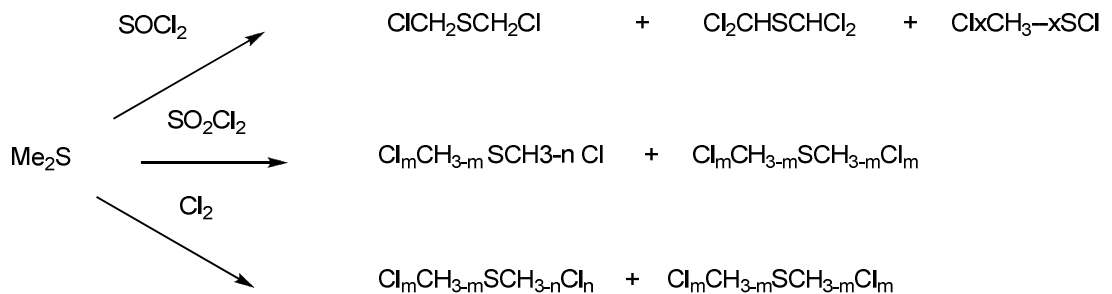
Sülfür atomlarının iç-dış düzenlenmesiyle halka yapısını oluşturur. Thio crown eterlerin etkilerini gösteren bir çalışmayla alakalı olarak –SCH<sub>2</sub>S– fragmenti içeren bileşikler hazırlamak için metodlara ihtiyaç duyulmuştu. Bir karbon köprülü sentezler biliniyordu[81-87]. Bunlar genellikle sülfür atomunun bütün cis

konformasyonu makro halka halka ile alakalı olarak halka sistemi üzerinde bazı sertlik yüklüyordu.

1,3,5-trithian ve 1,3-dithian gibi sistemler hariç sülfür fragmentleri içeren hiçbir sistematik ve etkili genel bir sentez stratejisi geliştirilmemişti. ClCH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>Cl geniş bir skala rotası önceden geliştirilen sezyum tuzu metodu içinde bunun yapılabileceği ortaya koyuldu[48,50,65,80].

-CH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>- birimlerinin makro halkate birleşmesi sentetik bir problemdir. Şekil 1.33'deki gösterilen yaklaşım, XCH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>CX üzerinde nükleofilik süstitüsyonu çağırır. Bu birimin oksidasyonu diğer sülfür oksidasyonun tehlikesiz sülfon ve sülfoksidin ana girişinde izin vermeliydi. Bu çalışmada trithianın halka üzerinde yanılmasının çinkobromürün katalitik aksiyonuna dayalı olan ClCH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>Cl 'ni geliştirilmiş ve uygun, sert thioketal fragmentleri içeren yeni thiocrownların yeni serilerinin hazırlanmasında kullanılan yöntemleri tanımlanmıştır.

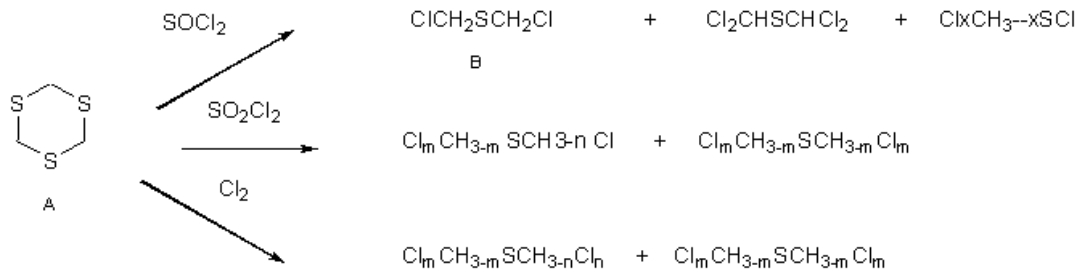
Çeşitli sentezler tanımlanmasına rağmen istenilen şekilde ve memnun edici bir etki meydana getirmemiştir[82-85]. Şekil 1.36'da çeşitli yaklaşımlar mevcut, tamamı dimetilsülfürün çeşitli klor ajanlarıyla sentez yapılmasıdır. Bu metotların bariz bir dezavantajı klorlama reaksiyonu süresince selektivite eksikliği ve çeşitli dereceli klorlanmış ürünleri parçalara ayırmanın zorluğudur.



Şekil 1.36 Dimetilsülfürün klorlanma ürünleri

Daha iyi sonuçlar bununla beraber trithioformaldehidin; tiyonil klorürle, sülfür mono-di klorürle Şekil 1.37’de arzu edilen daha yüksek ürün vermek için reaksiyonu içinde elde edilebilir. Ancak yüksek ürünler  $\text{SOCl}_2$  için bir öncekinde rapor edildi ve  $\text{SCl}_2$  metodlar ana fraksiyonun %50’sinden fazla oluşan monoklor materyallerle birlikte izole edilen daha yüksek klorlu ürünlerin tekrar üretilemez olarak kalmasıdır.

Tetraklorometan gibi çözücüler içinde uygulandığı zaman reaksiyon (%90) ürünü ve selektiviteyi geliştiren alüminyum klorür veya çinko bromür gibi lewis asidinin %1 katalitik miktarını gözlemlenmiştir. Çinkobromürün halojen karışımlarında sonuç vermemiştir. Bu çalışmada lewis asidinin tiyonil klorürden klor taşıyıcısı gibi rol oynadığından şüphelenilmektedir; klor konsantrasyonun düşük, sabit durumu A molekülünün düz yarılmasına götürdü.

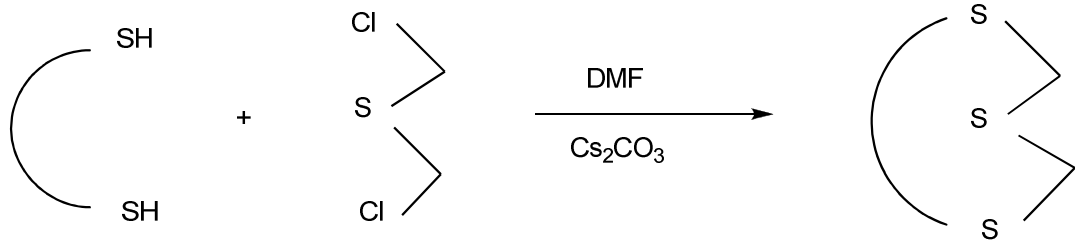


Şekil 1.37 Trithian’ın klorlanma ürünleri

Bu gelişmiş reaksiyon değerli olabilir, çünkü 500gr’dan daha fazla geniş bir skalada uygulanır. Thiobisreaksiyonu (klorometan), B,  $\alpha,\omega$ -sezyum ditiyolatla birlikte (Şekil 1.38) heteroatomlar arasında metilenik ara halkalar içeren yeni bir çok thiacycrown eterlerin hazırlanması için iyi bir yöntem olmuştur. (Şekil 1.38)

Bu çalışmada 1,3,5-trithian ve 1,3-dithian içerisinde sülfür bağlarının cis şeklinde düzenlendiğini gözlemlenmiştir.

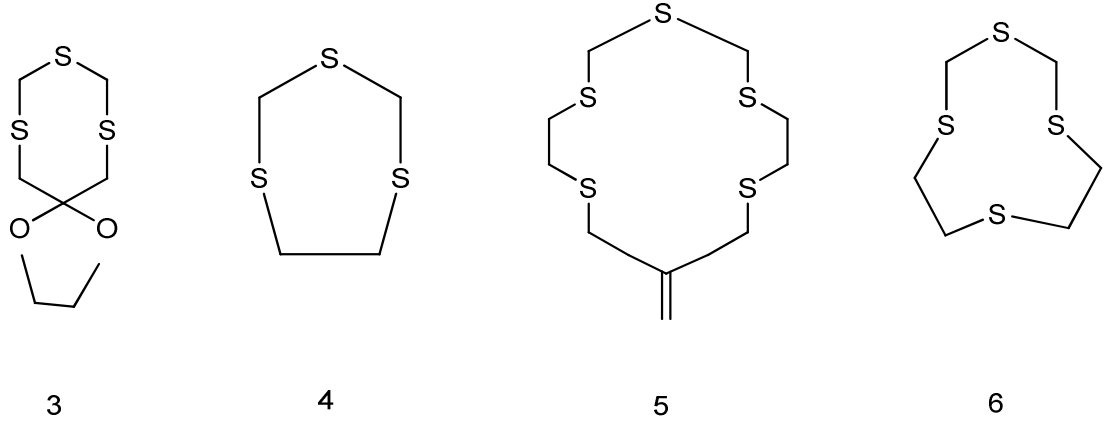




Şekil 1.38 Halkalaşma reaksiyonuna bir örnek

3-6 bileşikleri için benzer etkilerin tahmin edilmesine rağmen X-ray yapısını elde etmek henüz mümkün olmamıştır. Eğer sülfürler makrosiklinin bir yüzüne yerleştirilirse koordine metal iyon eğilimi artar. Böyle etkiler 12-S-3 ve 9-S-3 için bulunur. Biri kendilerini düzenlemek için iki karbon köprüleri tarafından ayrılmış sülfürlerin eğilimi müşahede edildi. Sentezlenen bileşiklerin fiziksel özellikleri – SCH<sub>2</sub>S- fragmenti tarafından sarf edilmiş daha yüksek sertliğini iyi yansıtabilir. 1,3,5-trithianın düşük çözeltisi ve kloroform,metilen klorür ve etanol gibi çözücülerde 1,3-dithian daha küçük bunu önerir, halbuki 1,4-dithianının homologları bütün organik çözücülerde çözülebilir.

Bu gözlemlerde , 4 ve 6 yaygın organik çözücülerde yetersiz çözünür, dahası 4 bileşiği 150<sup>0</sup> C üzerinde erimeden bozulur. 3 ve 5 gibi daha geniş halka sistemleri 1,4-dithian gibi etileniklere benzer bileşikler kolon kromatografisi tarafından saflaştırılmasına izin veren metilen klorür ve toluende çözülebilmektedir. 4 ve 6 organik çözücülerde düşük çözünebilirliklerinden dolayı saflaştırılması zordur.



Şekil 1.39 Bazı thiocrown eter bileşikleri

Özetle bu çalışmada heteroatomlar arasında metilenik ara halkalar içeren thiocrown eterlerin hazırlanması tanımlanmıştır. Bu sülfür içeren ligand kimyasında ve onların metal iyonlara karşı davranışını ortaya koyan bir yeni araştırma konusu meydana getirmiştir[88].

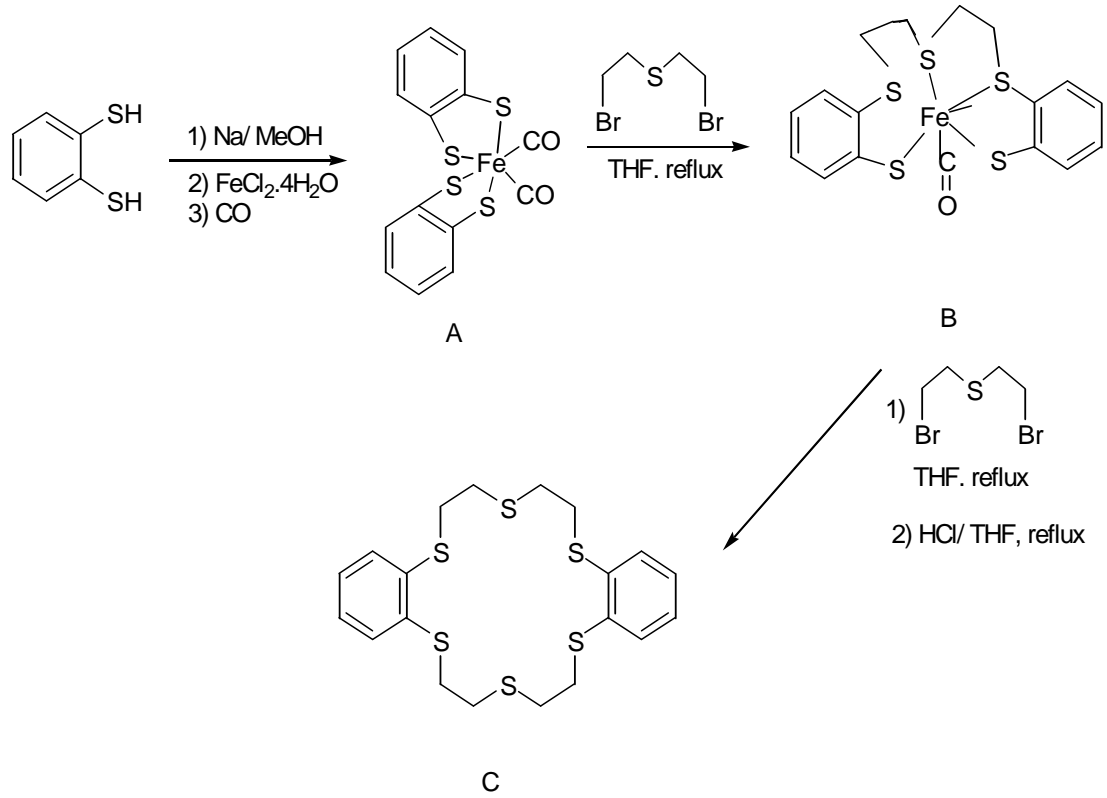
### 2.2.5 Thiocrowner Sentezlerinde Templet Etki

Oksijen içeren crown eterler  $\alpha$ -alkoksit- $\omega$ -halidlerin halka kapama reaksiyonları metal iyonlarla kolayca gerçekleştirilir[89]. Metal iyon etrafında reaktant örtüden dolayı halka kapama çevresinde onun gevşek olmasını sağlar. Konformasyonda ki bu sonuçlar intramoleküler süstitüsyonun kolayca yer değiştirmesine olanak sağlar. Bu olağan dışı etki templet etki olarak bilinmektedir[90]. Oksijen içeren crown eter sentezinden çok daha az yaygın olmasına rağmen, thiocrown sentezinde ki templet etki ayrıca bilinmektedir.

1970’de nikel bisdithienin norbornadienle ve o-xilylen dibromür ile gerçekleşen iki basamaklı halkalaşma reaksiyonu Schrauzer ve çalışma arkadaşları tarafından tanımlanmıştır[91]. Bununla beraber hiçbir ürün bu reaksiyon için rapor edilmemiştir. 1984’de Selmann ve Zapf 1,4,7-trithiasiklononanın sentezinde ki templet etkiyi rapor etmişlerdir[56].

Bu mesosiklik thiocrown eter 1,2-dibromoetanın kompleks 1,4,7-trithianonan ve  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]$  ile reaksiyonu tarafından %60 verimle ürün meydana getirmişlerdir.

Bu Mo-templet etki [1+1] formunun oluşmasına sebep olmuştur. Bu metod kullanılmak suretiyle birkaç süstitüe 9S3 türevleri sentezlenmiştir[92]. Birkaç yıl geçtikten sonra Selmann ve Frank Fe(II) templet etki ile halkalaşma reaksiyonlarını yayımladılar. Bu reaksiyon 1,2-dimerkaptobenzen ve bis(beta-bromo-etil)sülfür arasında meydana gelen [2+2] şeklinde sonuçlanmıştır[93]. İlk basamakta onlar 1,2-dimerkaptobenzenin  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ve CO ile reaksiyonunu meydana getirmişlerdir ve sonuç olarak A molekülünü kararlı bir katı olarak elde etmeyi başarmışlardır[94]. B molekülü izole edildi ve daha sonra diğer eşdeğer miktarda bis(beta-bromo-etil)sülfürle alkilendi. Hidrolizden sonra C molekülü %35 verimle elde edilmiştir. Bu yöntemle C molekülü sadece iki basamakta makul bir şekilde meydana gelmiştir. Bu [2+2] siklo katılmanın ek olarak avantajı ara ürün olan B molekülü izole edilebilir. Böylece iki farklı dibromür fragmentleri thiocrown eter halkada [2+1+1] olmasını mümkün kılmıştır.



Şekil 1.40 1,2-dimerkaptobenzen'in reaksiyonundan elde edilen dibenzo-18-thiocrown-6

Bu tip templet etki içeren sentezlerde metalin doğası ürünün meydana gelmesinde önemli rol oynar. B molekülünün rutenyum analogları bis(beta-bromoetil)-sülfürle bir 9 üyeli Ru-kompleks halka trithiobenzo[9]crown-3 (Bzo-9S3, reaksiyon verdiği zaman 18 üyeli [2+2] homolog yerine [1+1] elde edilmiştir[19]. Fe ve Ru kompleksleri arasındaki reaktivite farkının nedeni tam olarak anlaşılamamıştır.

Templet etkiler [2+2] tarzı thiocrown eter sentezinde etkili araç olabilirler. Bununla beraber genel olarak hiçbir templet sentezlerin uygulanabilirliği seçici olarak [2+2] halkalaşma bilinmiyor.

### **3. MATERYAL VE YÖNTEM**

#### **3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler**

Çalışmamızda kullanılan etilendiklorür, etilenditosilat, asetonitril, benzen, etilasetat, etil alkol, sezyum karbonat ticari ürünleri analitik saflıkta olup, saflıkları yeterli bulunduğundan sentez reaksiyonlarında saflaştırılmaya gerek duyulmaksızın kullanılmışlardır.

#### **3.2 Kullanılan Aletler**

**Elektronik Terazı:** SHIMADSU LIBROR AEG-220, tartım kapasitesi 220g,  
hassasiyet 0.1 mg, standart sapma  $\leq 0.1$  mg

**Magnetik Karıştırıcı:** IKAMAG RH 20..2000 devir/dakika hızlı

**Mikro Pipet:** Biohit Pirolıne Pipette 200-1000  $\mu$ l 720041

**Evaporatör:** IKA RV05 Basic

**IR Spektrofotometresi:** PERKIN ELMER, Spektrum BX, FT-IR System

**Erime Noktası Tayin Cihazı:** Stuart SMP3

### 3.3 Gerçekleştirilen Sentezler

Çalışmamızın ilk kademesinde ditiyollerin sentezleri gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla bazı etilendiklorürler ve etilenditosilatlar, tiyüre ile reaksiyona girilerek ditiyol bileşiklerin sentezleri gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyonlar etanol içerisinde, baz katalizörlüğünde ve uzun sürede gerçekleşen reaksiyonlardır. Elde edilen bu bileşiklerin tümü sıvı olup destillemek suretiyle saflaştırılmıştır. Elementel analiz ve FT-IR yöntemi kullanılarak yapıları aydınlatılmıştır.

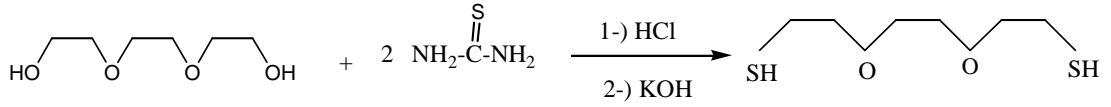
Çalışmamızın ikinci kademesi ise halka kapamadır. İlk kademede elde ettiğimiz ditiyollerle; etilenglikoldiklorür ve etilenglikolditosilat türevleri ile  $S_N2$  mekanizmasına göre asetonitril içerisinde ve baz (sezyum karbonat) varlığında reaksiyona girilerek thiocrown eter bileşiklerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bileşiklerin tümü kolon kromatografisi yöntemiyle benzen ve etilasetat çözücü sistemi kullanılarak saflaştırılmıştır. Maddelerin yapıları FT-IR yöntemi kullanılarak aydınlatılmıştır.

### 3.4 Ditiyol Bileşiklerinin Sentezleri

#### 3.4.1 Glikollerden Ditiyol Sentezi (AH1)

24 ml (0.18 mol) trietilenglikol ve 30 gr (0.39 mol) tiyoüre 150 ml HCl içerisinde 500 ml lik bir balonda 150 ml HCl içerisinde 40 saat reflux ısıtılarak karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon oda sıcaklığına kadar soğutuldu. 56 gr (1.0 mol) KOH 300 ml suda çözünerek reaksiyon kabına dikkatlice eklendi. Sonra çözelti oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Bununla beraber 300 ml eterle ekstrakte edildi. Susuz MgSO<sub>4</sub> ile kurutuldu. Son olarak eterli faz destillendi. Ve destilat ürün 140<sup>0</sup> C'de elde edilmiş oldu. 12.02 gr sarı sıvı elde edildi. Verim %36

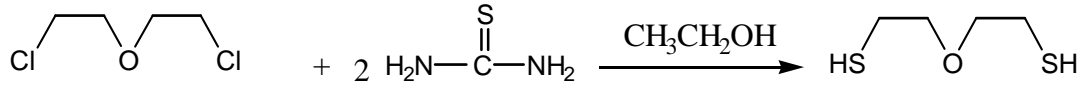
FT-IR ( $\gamma$  cm<sup>-1</sup>, KBr): 2553 (S-H), 1113 (C-O-C)



#### 3.4.2 Dietilenglikol Diklorürlerden Ditiyol Sentezi (AH2)

20 ml (0.17 mol) dietilenglikoldiklorür ve 30 gr (0.39 mol) tiyoüre 150 ml etanol çözücüsü varlığında 500 ml lik bir balonda 50 saat reflux sıcaklığında ısıtılarak karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon oda sıcaklığına kadar soğutuldu. 20 gr (0.35 mol) KOH 200 ml suda çözünerek reaksiyon kabına dikkatlice eklendi. Sonra çözelti oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Bununla beraber 200 ml eterle ekstrakte edildi. Susuz MgSO<sub>4</sub> ile kurutuldu. Son olarak eterli faz destillendi. Ve destilat ürün sıvı olarak 143<sup>0</sup> C de elde edilmiş oldu. 9.03 gr beyaz sıvı elde edildi. Verim %38

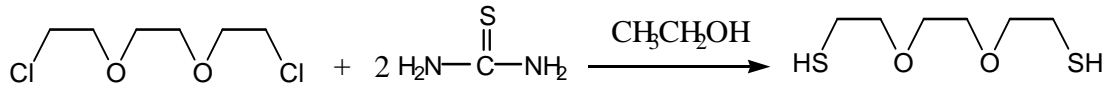
FT-IR ( $\gamma$  cm<sup>-1</sup>, KBr): 2557 (S-H), 1110 (C-O-C)



### 3.4.3 Trietilenglikol Diklorürlerden Ditiyol Sentezi (AH3)

25 ml (0.15 mol) dietilenglikoldiklorür ve 30 gr (0.39 mol) tiyoüre 150 ml etanol çözücüsü varlığında 500 ml lik bir balonda 50 saat reflux sıcaklığında ısıtılarak karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon oda sıcaklığına soğutuldu. 20 gr (0.35 mol) KOH 200 ml suda çözünerek reaksiyon kabına dikkatlice eklendi. Sonra çözelti oda sıcaklığına soğutuldu. Bununla beraber 200 ml eterle ekstrakte edildi. Susuz MgSO<sub>4</sub> ile kurutuldu. Son olarak eterli faz destillendi. Ve destilat ürün sıvı olarak 140<sup>0</sup> C de elde edilmiş oldu. 8.917 gr sarı sıvı elde edildi. Verim %30

FT-IR ( $\gamma \text{ cm}^{-1}$ , KBr): 2555 (S-H), 1115 (C-O-C)



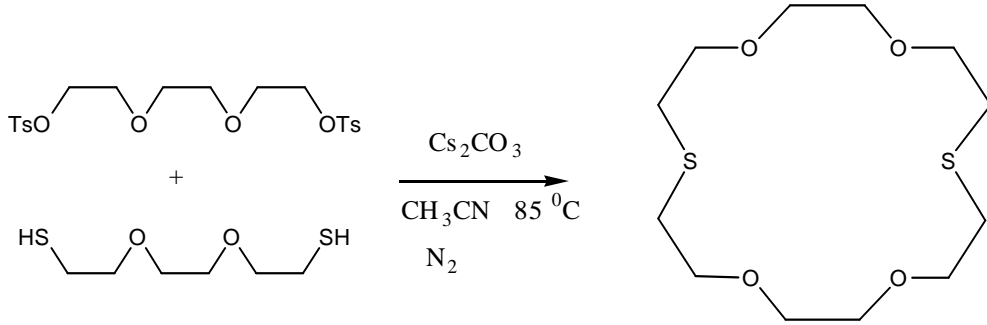


### 3.5 Thiocrown Eter Bileşiklerinin Sentezi

#### 3.5.1 1,10-dithio-4,7,13,16-tetraoxosiklooktadekan'ın Ditosilatlardan Sentezi (AH4)

2.91 gr (6.36 mmol ) trietilenglikolditosilat ve 1.26 gr (6.99 mmol) trietilenglikolditiyol 500 ml lik balonda 10.30 gr (31.8 mmol)  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 'ın 500 ml asetonytril içerisinde iyice çözülmüş çözeltilisine ilave edilerek azot atmosferi altında 72 saat boyunca  $85^\circ\text{C}$  de ısıtıldı. Daha sonra reaksiyon oda sıcaklığına kadar soğumaya terk edildi. Çözelti süzüldü. Süzüntü evapore edildi. 100 ml saf su ilave edildi. 2 kez (10:1) benzen-kloroform ile ekstrakte edildi. Organik faz tekrar evapore edildi. Benzen-etilasetat ile kolonda saflaştırıldı. Kolondan sarımsı katı meydana geldi. 0.2644 gr ürün meydana geldi. E.N:  $93-94^\circ\text{C}$  Verim %14

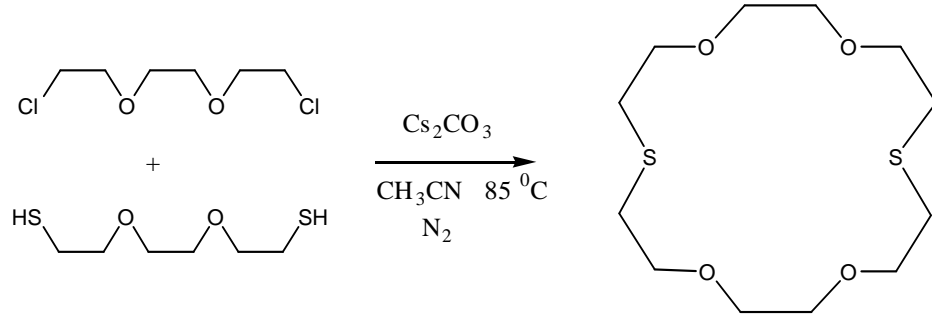
FT-IR ( $\gamma\text{ cm}^{-1}$ , KBr): 1176,1114 (C-O-C), 663 (C-S-C)



### 3.5.2 1,10-dithio-4,7,13,16-tetraoxosiklooktadekan'ın Diklorürlerden Sentezi (AH5)

1 ml (6.36 mmol) trietilenglikoldiklorür ve 1.26 gr (6.99 mmol) trietilenglikolditiyol 500 ml lik balonda 10.30 gr (31.8 mmol) Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>'ün 500 ml asetonitril içerisinde iyice çözülmüş çözeltisine ilave edilerek azot atmosferi altında 72 saat boyunca 85<sup>0</sup> C de ısıtıldı. Daha sonra reaksiyon oda sıcaklığına kadar soğumaya terk edildi. Çözelti süzüldü. Süzüntü evapore edildi. 100 ml saf su ilave edildi. 2 kez (10:1) benzen-kloroform ile ekstrakte edildi. Organik faz tekrar evapore edildi. Benzen-etilasetat ile kolonda saflaştırıldı. Kolondan yağimsı katı geldi. 0.7075 gr ürün meydana geldi. Verim %38

FT-IR ( $\gamma$  cm<sup>-1</sup>, KBr): 1113 (C-O-C), 668 (C-S-C)

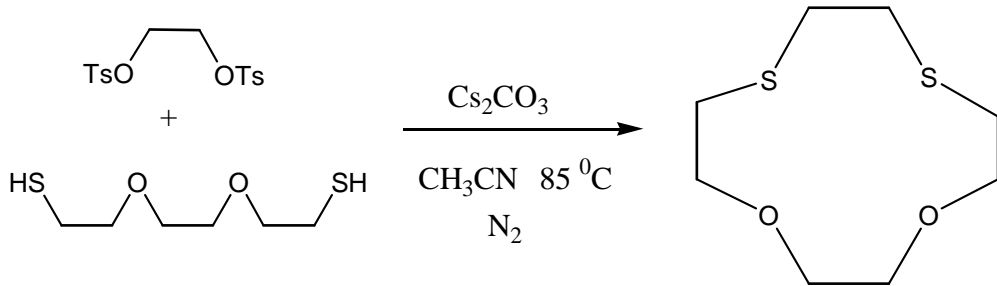


### 3.5.3 7,10-dithio-1,4-dioxosiklododekan'ın Ditosilatlarından Sentezi

(AH6)

1.57 gr (4.24 mmol ) etilenglikolditosilat ve 0.84 gr 4.66 mmol) trietilenglikolditiyol 500 ml lik balonda 7 gr (21.2 mmol) Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>'ın 500 ml asetonitril içerisinde iyice çözülmüş çözeltisine ilave edilerek azot atmosferi altında 72 saat boyunca 85<sup>0</sup> C de ısıtıldı. Daha sonra reaksiyon oda sıcaklığına kadar soğumaya terk edildi. Çözelti süzüldü. Süzüntü evapore edildi. 100 ml saf su ilave edildi. 2 kez (10:1) benzen-kloroform ile ekstrakte edildi. Organik faz tekrar evapore edildi. Kolondan sarı renkte yağimsı geldi. 0.647 gr ürün meydana geldi. Verim %37

FT-IR ( $\gamma$  cm<sup>-1</sup>, KBr): 1177 (C-O-C), 684 (C-S-C)

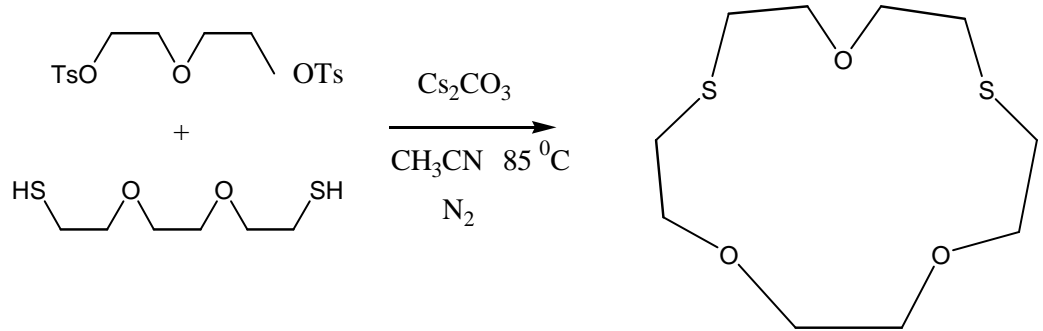


### 3.5.4 7,13-dithio-1,4,10-trioxosiklopentadekan'ın Sentezi (AH7)

### Ditosilatlardan

1.75 gr (4.24 mmol ) dietilenglikolditosilat ve 1.26 gr (6.99 mmol) trietilenglikolditiyol 500 ml lik balonda 7 gr (21.2 mmol) Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>'ın 500 ml asetonitril içerisinde iyice çözülmüş çözeltilisine ilave edilerek azot atmosferi altında 72 saat boyunca 85<sup>0</sup> C de ısıtıldı. Daha sonra reaksiyon oda sıcaklığına kadar soğumaya terk edildi. Çözelti süzüldü. Süzüntü evapore edildi. 100 ml saf su ilave edildi. 2 kez (10:1) benzen-kloroform ile ekstrakte edildi. Organik faz tekrar evapore edildi. Benzen-etilasetat ile kolonda saflaştırıldı. Kolondan sarı kristal, meydana geldi. 0.883 gr ürün meydana geldi. E.N: 63-64 Verim %48

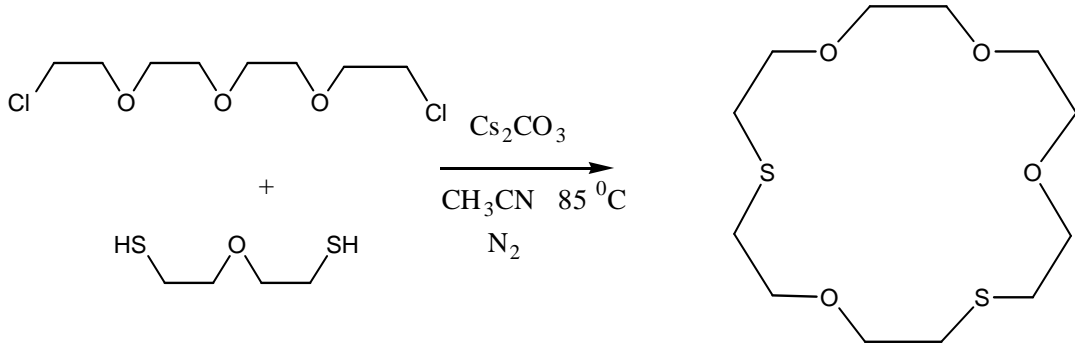
FT-IR ( $\gamma$  cm<sup>-1</sup>, KBr): 1176 (C-O-C), 665 (C-S-C)



### 3.5.5 1,10-dithio-4,7,13,16-tetraoxosiklooktadekan'ın Diklorürlerden Sentezi (AH8)

1.95 ml (0.01 mol) tetraetilenglikoldiklorür ve 1.38 gr (0.01 mol) dietilenglikolditiyol 500 ml lik balonda 17.10 gr (0.05 mol)  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 'ın 500 ml asetonitril içerisinde iyice çözülmüş çözeltisine ilave edilerek azot atmosferi altında 72 saat boyunca  $85^\circ\text{C}$  de ısıtıldı. Daha sonra reaksiyon oda sıcaklığına kadar soğumaya terk edildi. Çözelti süzüldü. Süzüntü evapore edildi. 100 ml saf su ilave edildi. 2 kez (10:1) benzen-kloroform ile ekstrakte edildi. Organik faz tekrar evapore edildi. Benzen-etilasetat ile kolonda saflaştırıldı. Kolondan kırmızımsı yağimsı katı meydana geldi. 0.2365 gr ürün meydana geldi. Verim %8

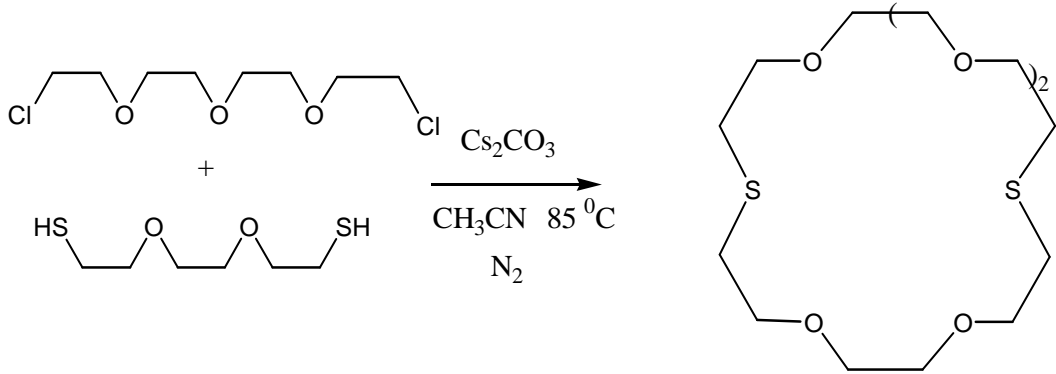
FT-IR ( $\gamma\text{ cm}^{-1}$ , KBr): 1115 (C-O-C), 665 (C-S-C)



### 3.5.6 10,19-dithio-1,4,7,13,16-pentaoxosikloheneikosan'ın Diklorürlerden Sentezi (AH9)

1.95 ml (0.01 mol) tetraetilenglikoldiklorür ve 1.82 gr (0.01 mol) trietilenglikolditiyol 500 ml lik balonda 17.10 gr (0.05 mol)  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 'ın 500 ml asetonitril içerisinde iyice çözülmüş çözeltisine ilave edilerek azot atmosferi altında 72 saat boyunca  $85^\circ\text{C}$  de ısıtıldı. Daha sonra reaksiyon oda sıcaklığına kadar soğumaya terk edildi. Çözelti süzüldü. Süzüntü evapore edildi. 100 ml saf su ilave edildi. 2 kez (10:1) benzen-kloroform ile ekstrakte edildi. Organik faz tekrar evapore edildi. Benzen-etilasetat ile kolonda saflaştırıldı. Kolondan yağimsı katı meydana geldi. 0.6568 gr ürün meydana geldi. Verim %19

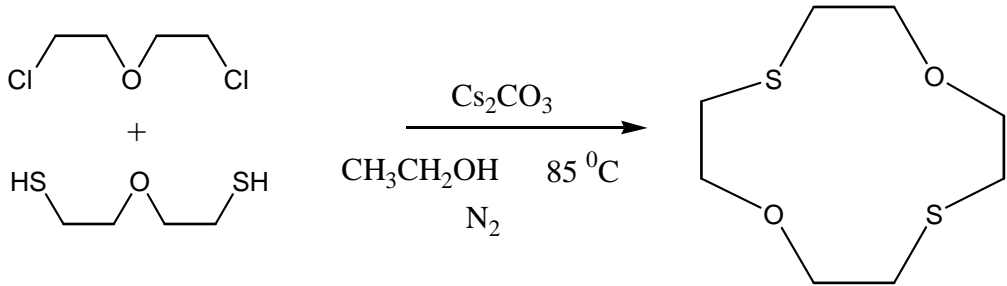
FT-IR ( $\gamma\text{ cm}^{-1}$ , KBr): 1119 (C-O-C), 665 (C-S-C)



### 3.5.7 4,10-dithio-1,7-dioxosiklododekan'ın Diklorürlerden Sentezi (AH10)

2.34 ml (0.02 mol) dietilenglikoldiklorür ve 2.76 gr (0.02 mol) dietilenglikolditiyol 500 ml lik balonda 35 gr (0.105 mol)  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 'ın 500 ml etanol içerisinde iyice çözülmüş çözeltisine ilave edilerek azot atmosferi altında 92 saat boyunca  $85^\circ\text{C}$  de ısıtıldı. Daha sonra reaksiyon oda sıcaklığına kadar soğumaya terk edildi. Çözelti süzüldü. Süzüntü evapore edildi. 100 ml saf su ilave edildi. 2 kez (10:1) benzen-kloroform ile ekstrakte edildi. Organik faz tekrar evapore edildi. Benzen-etilasetat ile kolonda saflaştırıldı. Kolondan yağimsı katı meydana geldi. 1.9625 gr ürün meydana geldi. Verim %45

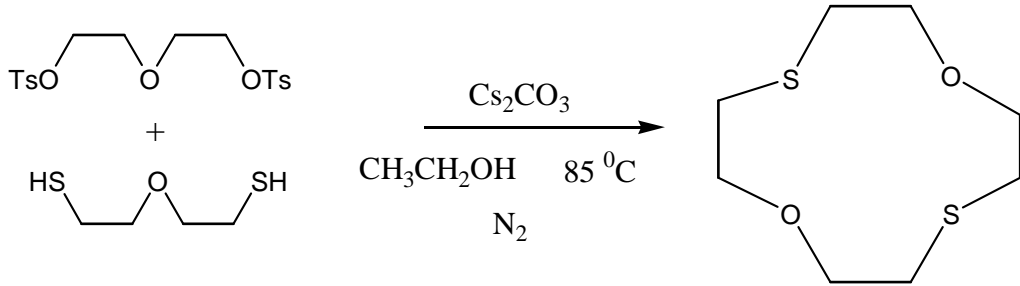
FT-IR ( $\gamma\text{ cm}^{-1}$ , KBr): 1111 (C-O-C), 661 (C-S-C)



### 3.5.8 4,10-dithio-1,7-dioxosiklododekan'ın Ditosilatlarından Sentezi (AH11)

8.3 gr (0.02 mol ) dietilenglikolditosilat ve 2.76 gr (0.02 mol) dietilenglikolditiyol 500 ml lik balonda 35 gr (0.105 mol)  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 'ın 500 ml **etanol** içerisinde iyice çözülmüş çözeltilisine ilave edilerek azot atmosferi altında 92 saat boyunca  $85^\circ\text{C}$  de ısıtıldı. Daha sonra reaksiyon oda sıcaklığına kadar soğumaya terk edildi. Çözelti süzüldü. Süzüntü evapore edildi. 100 ml saf su ilave edildi. 2 kez (10:1) benzen-kloroform ile ekstrakte edildi. Organik faz tekrar evapore edildi. Benzen-etilasetat ile kolonda saflaştırıldı. Kolondan sıvı ürün meydana geldi. 3.0198 gr ürün meydana geldi. Verim %27

FT-IR ( $\gamma\text{ cm}^{-1}$ , KBr): 1111 (C-O-C), 682 (C-S-C)





## 4 BULGULAR

### 4.1 Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR Spektrumları

Aşağıda ismi verilen bileşikler sentez işleminden sonra FT-IR spektrumları alınmıştır.

Glikollerden Ditiyol Sentezi

Dietilenglikol Diklorürlerden Ditiyol Sentezi

Trietilenglikol Diklorürlerden Ditiyol Sentezi

1,10-dithio-4,7,13,16-tetraoxosiklooktadekan'ın Ditosilatlardan Sentezi

1,10-dithio-4,7,13,16-tetraoxosiklooktadekan'ın Diklorürlerden Sentezi

7,10-dithio-1,4-dioxosiklododekan'ın Ditosilatlardan Sentezi

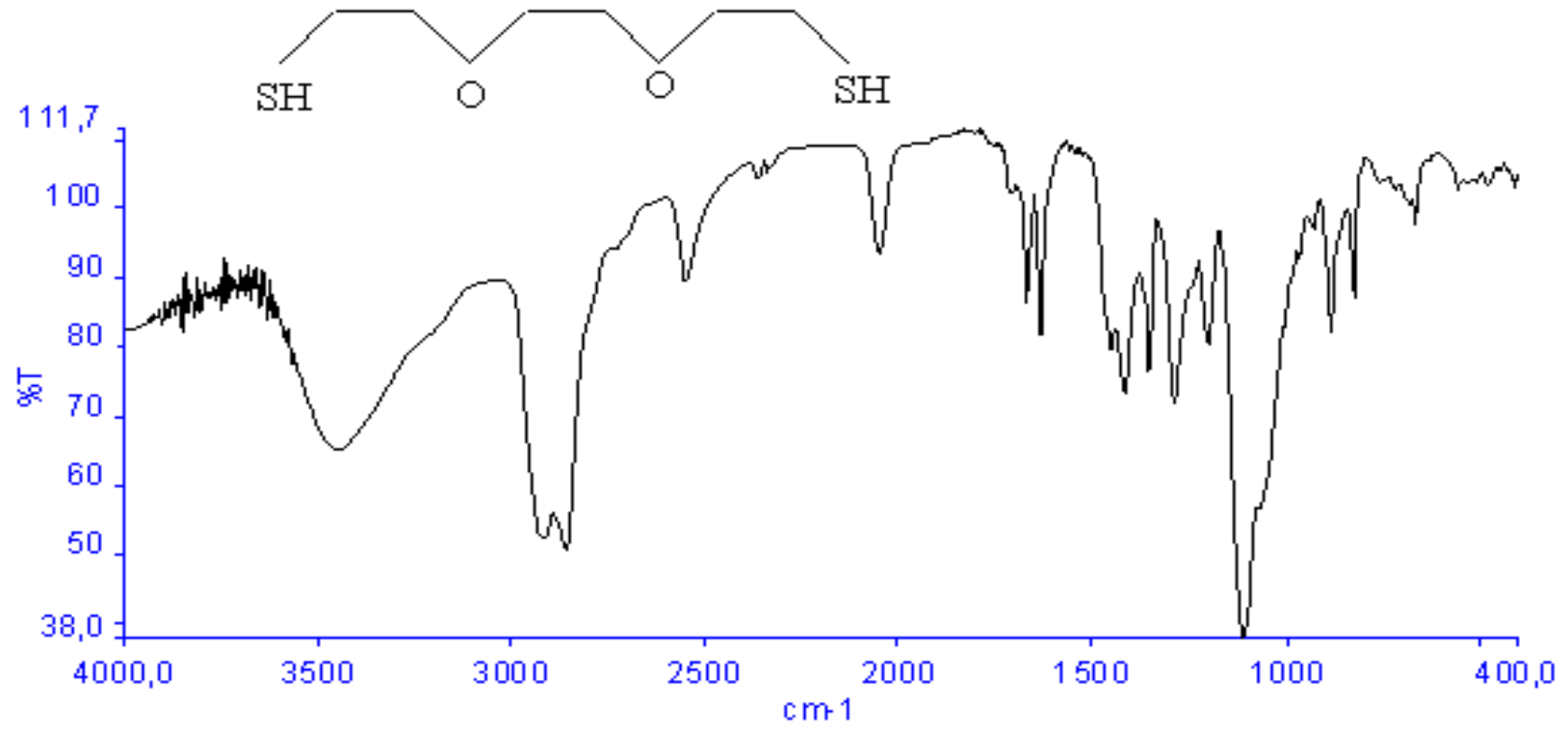
7,13-dithio-1,4,10-trioxosiklopentadekan'ın Ditosilatlardan Sentezi

1,10-dithio-4,7,13,16-tetraoxosiklooktadekan'ın Diklorürlerden Sentezi

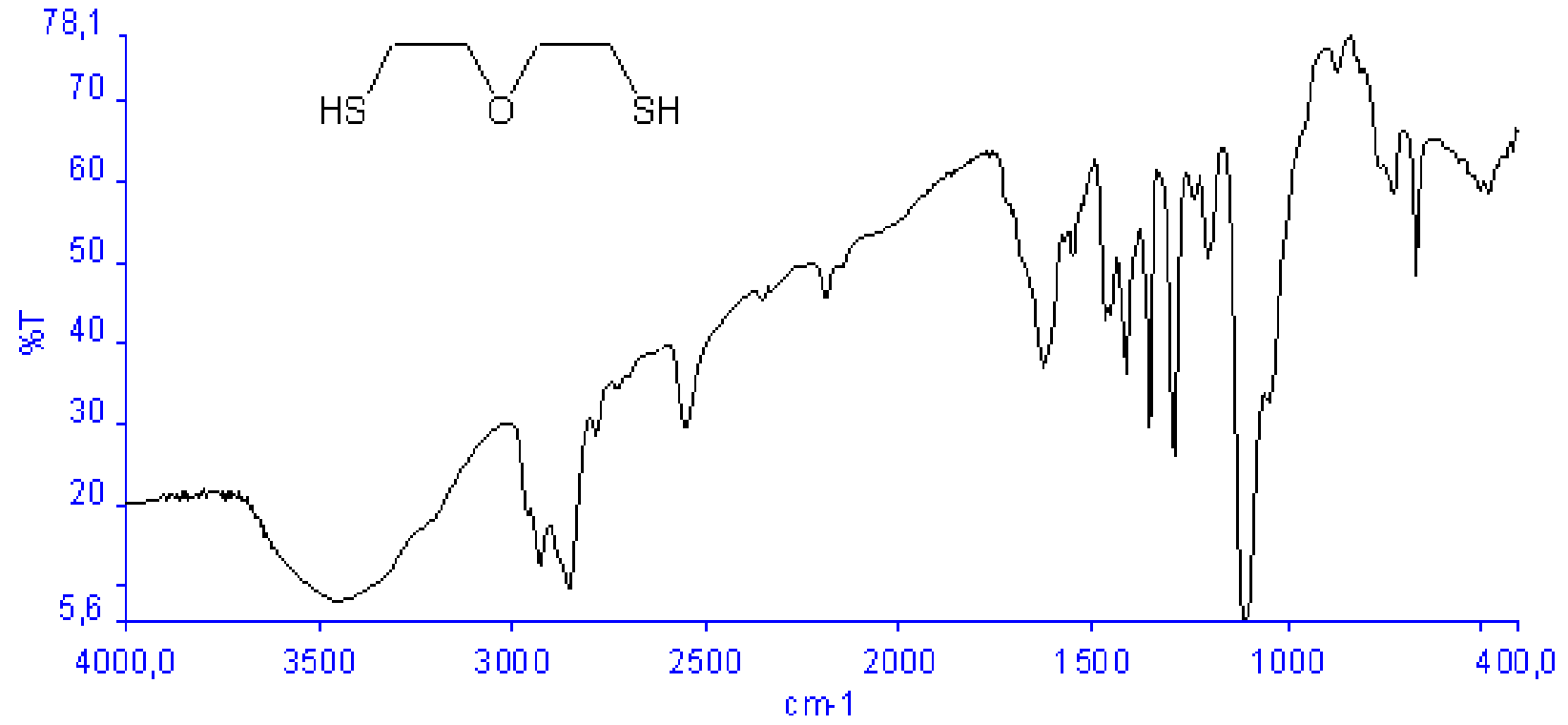
10,19-dithio-1,4,7,13,16-pentaoxosikloheneikosan'ın Diklorürlerden Sentezi

4,10-dithio-1,7-dioxosiklododekan'ın Diklorürlerden Sentezi

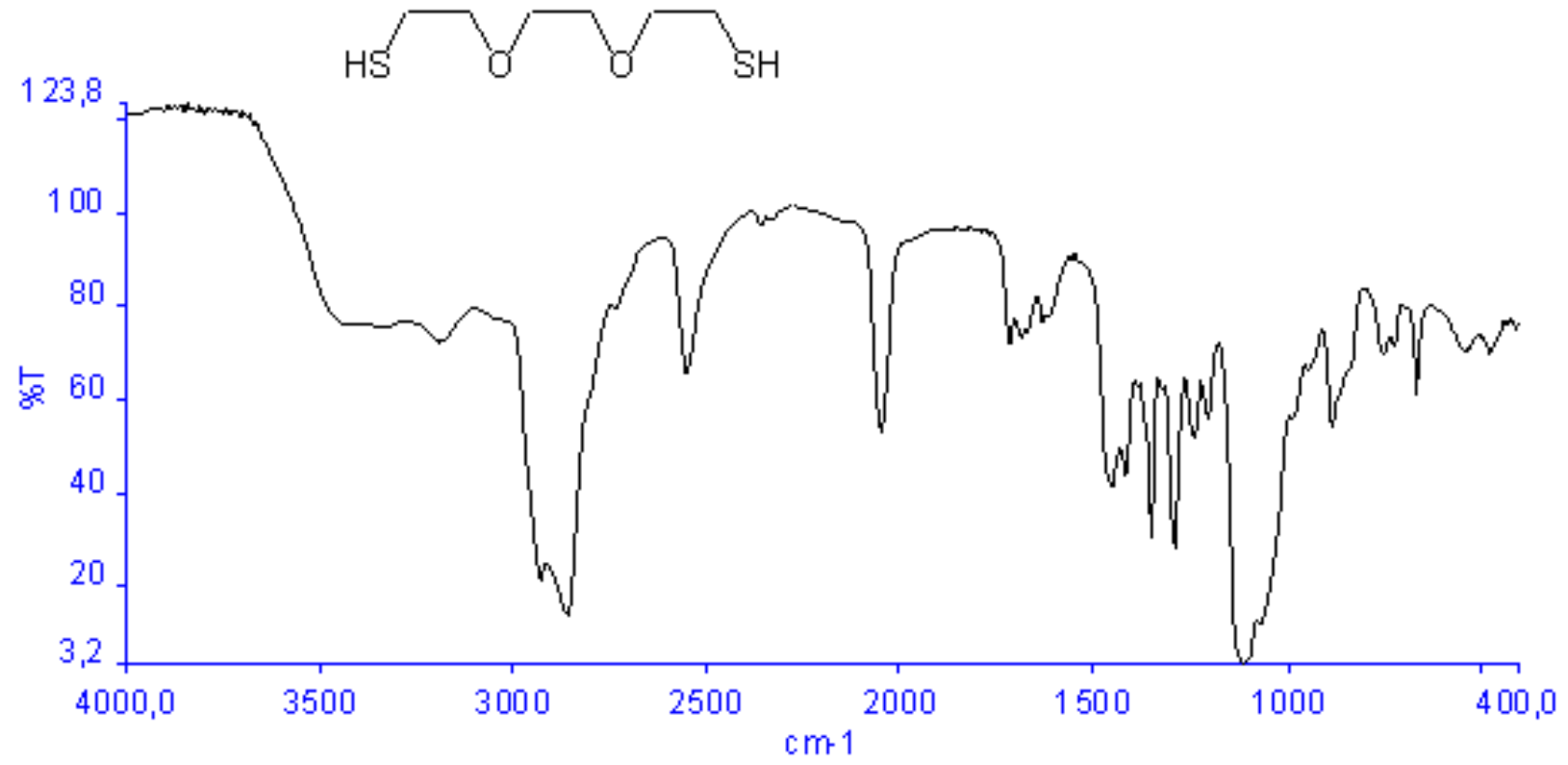
4,10-dithio-1,7-dioxosiklododekan'ın Ditosilatlardan Sentezi



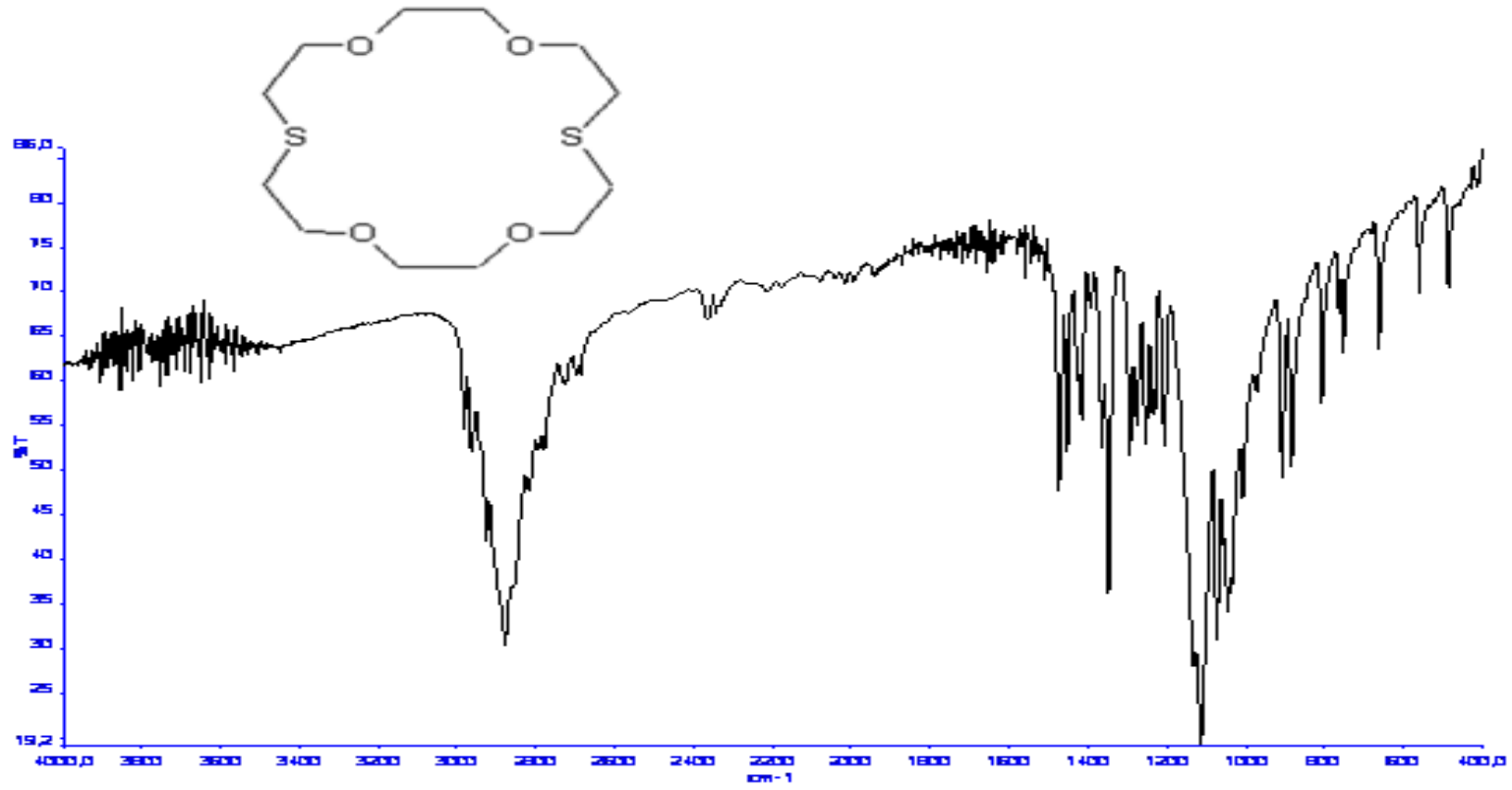
Şekil 4. 1 AH1'in IR Spektrumu.



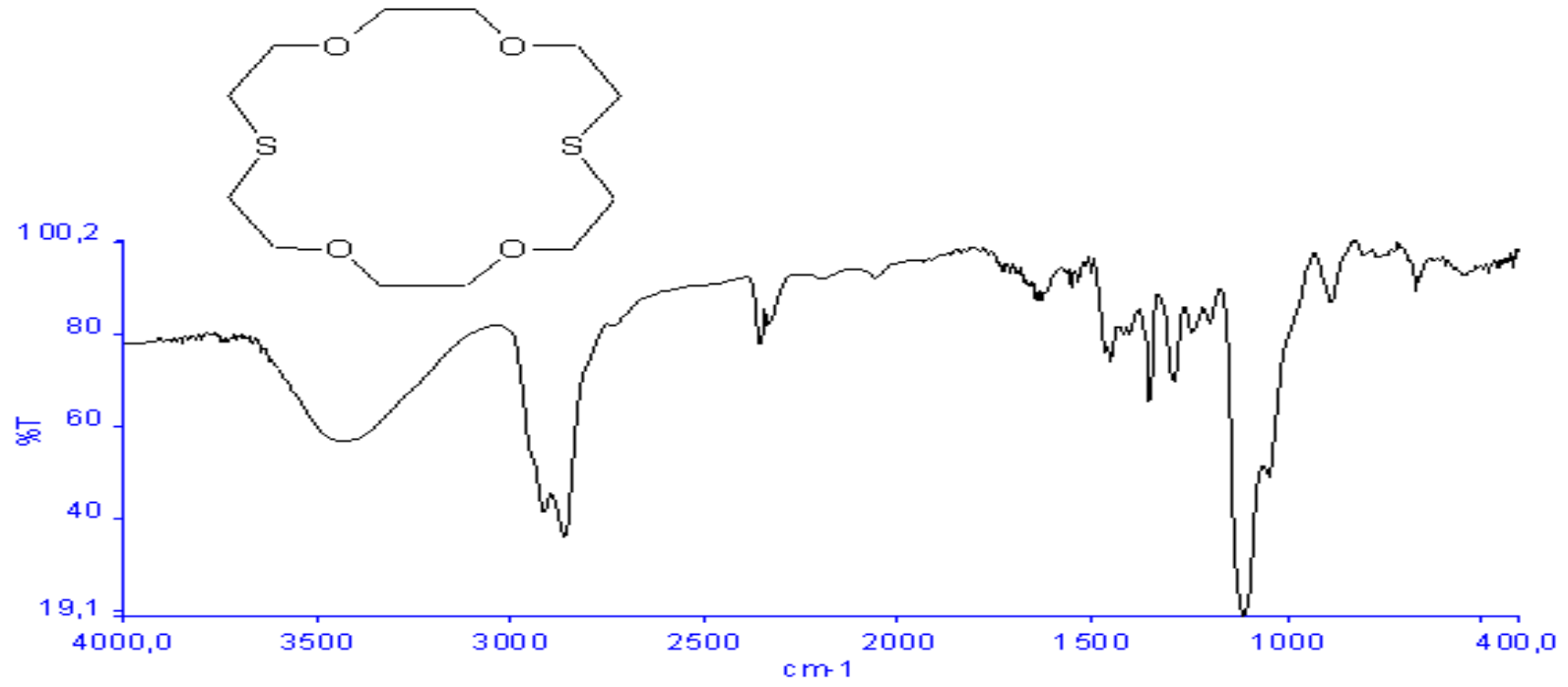
Şekil 4. 2 AH2'nin IR Spektrumu.



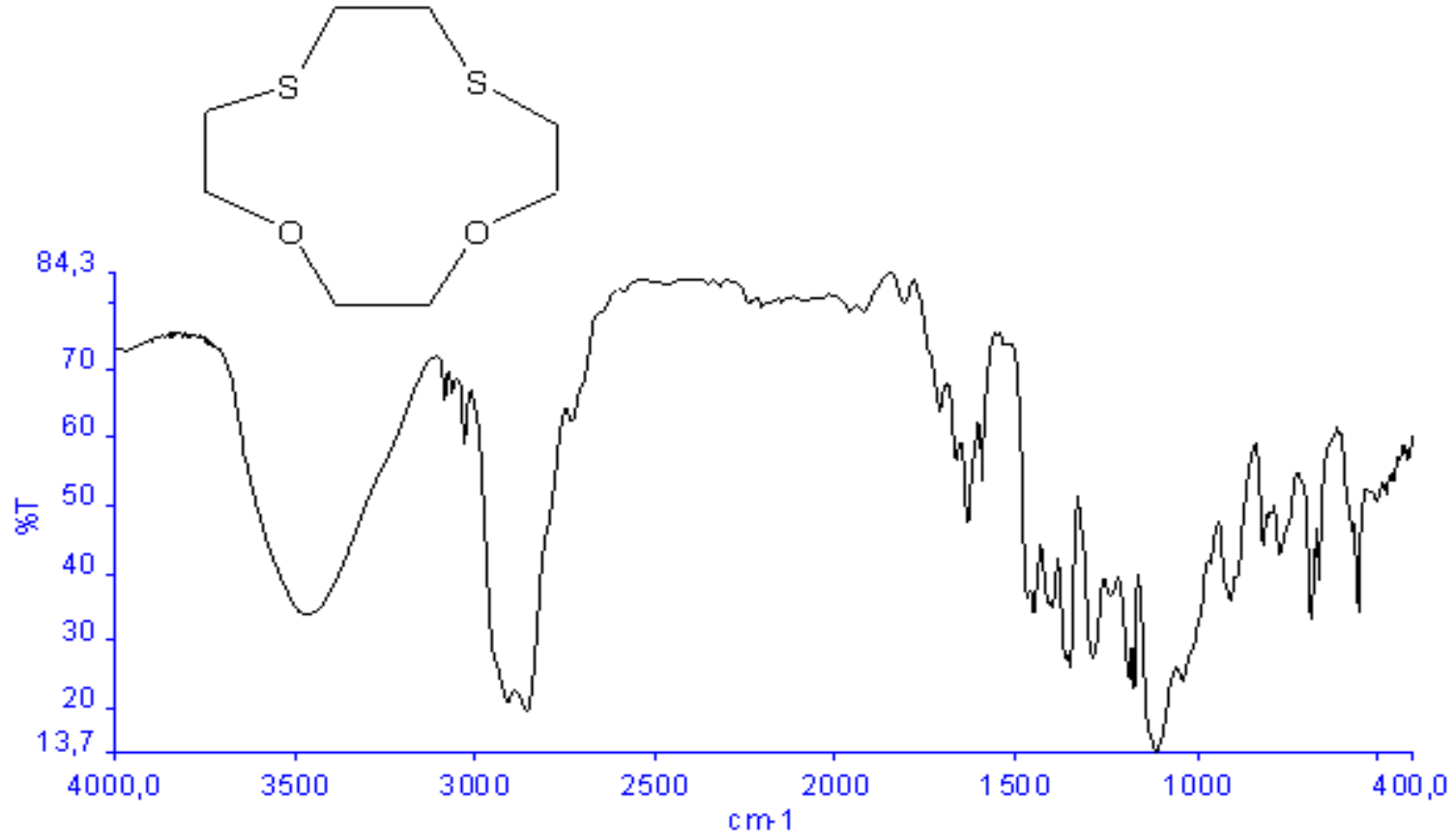
Şekil 4.3 AH3'ün IR Spektrumu.



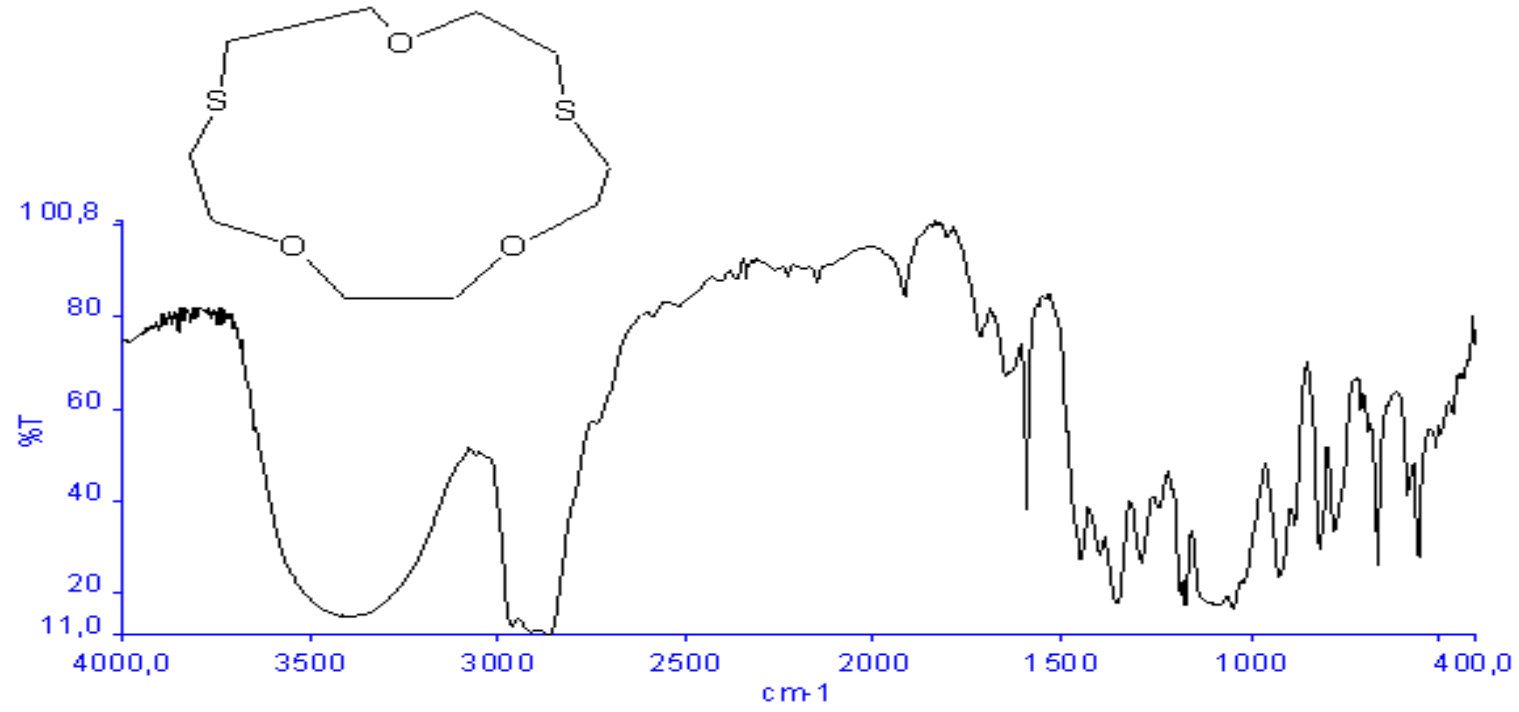
Şekil 4. 4 AH4'ün IR Spektrumu.



Şekil 4. 5 AH5'in IR Spektrumu.

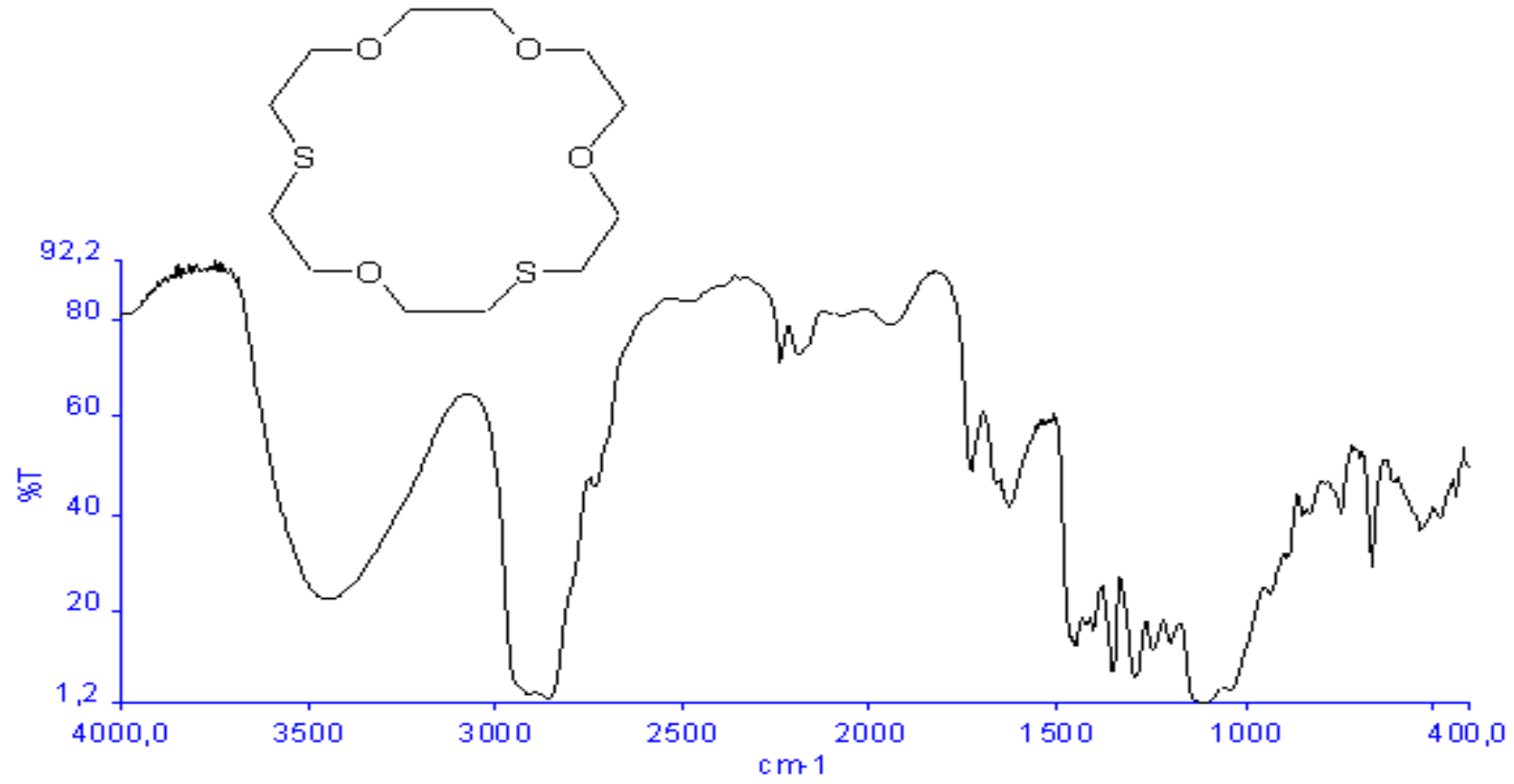


Şekil 4. 6 AH6'nin IR Spektrumu.

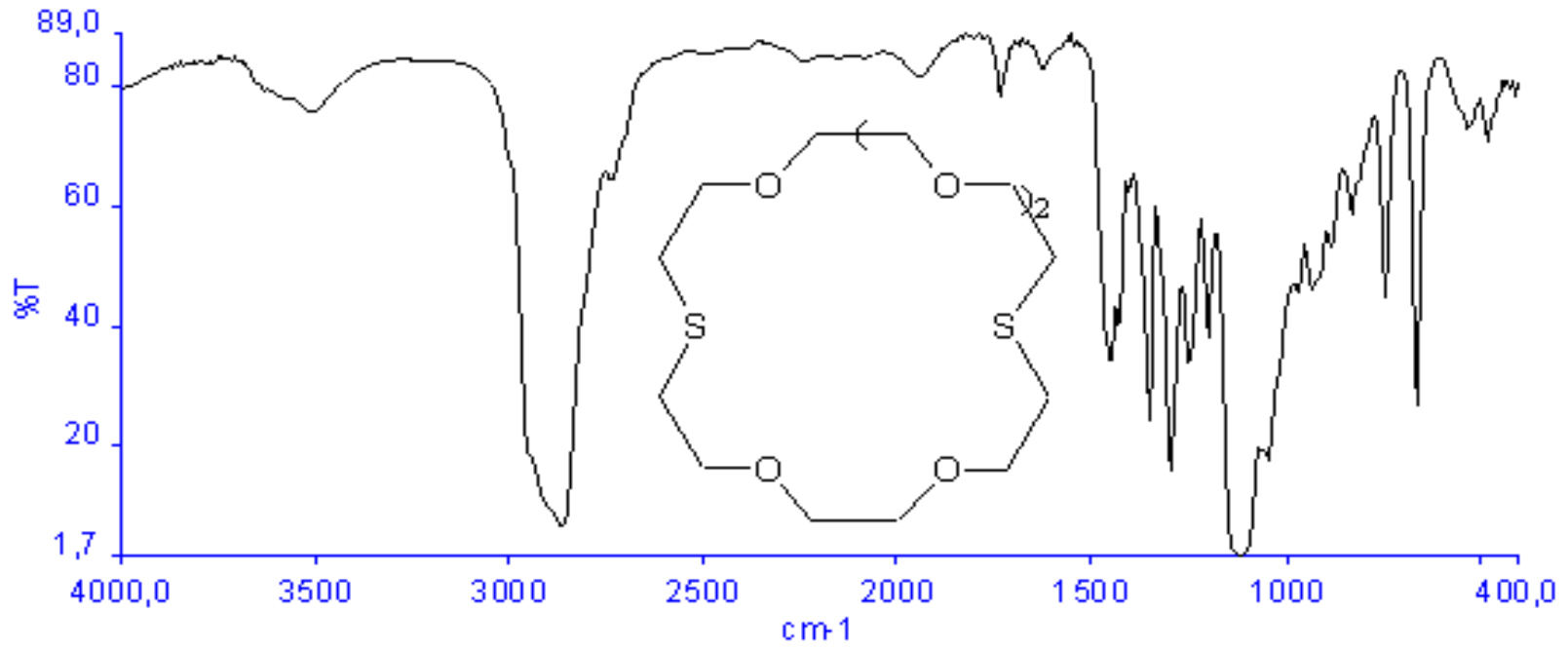


Şekil 4.7 AH7'nin IR Spektrumu.

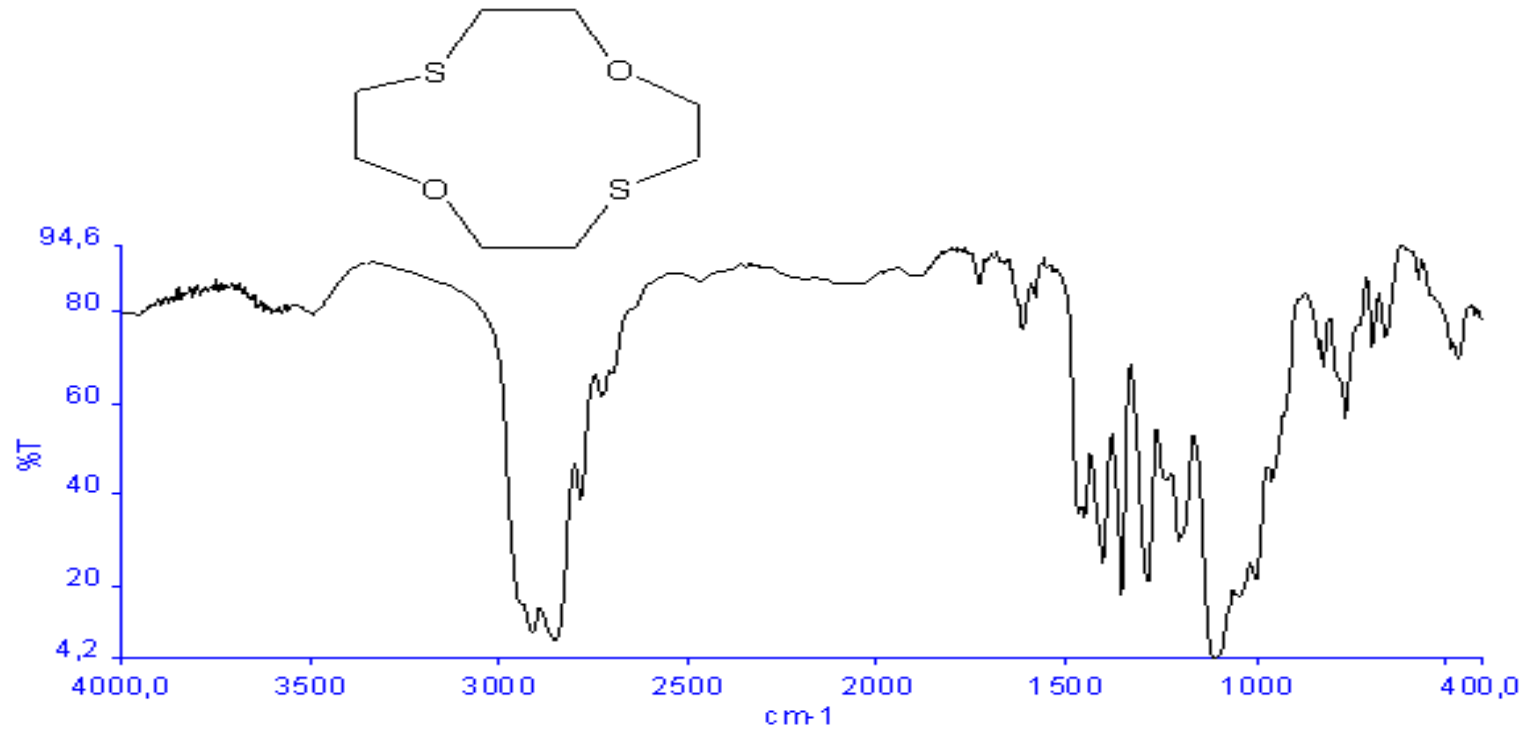




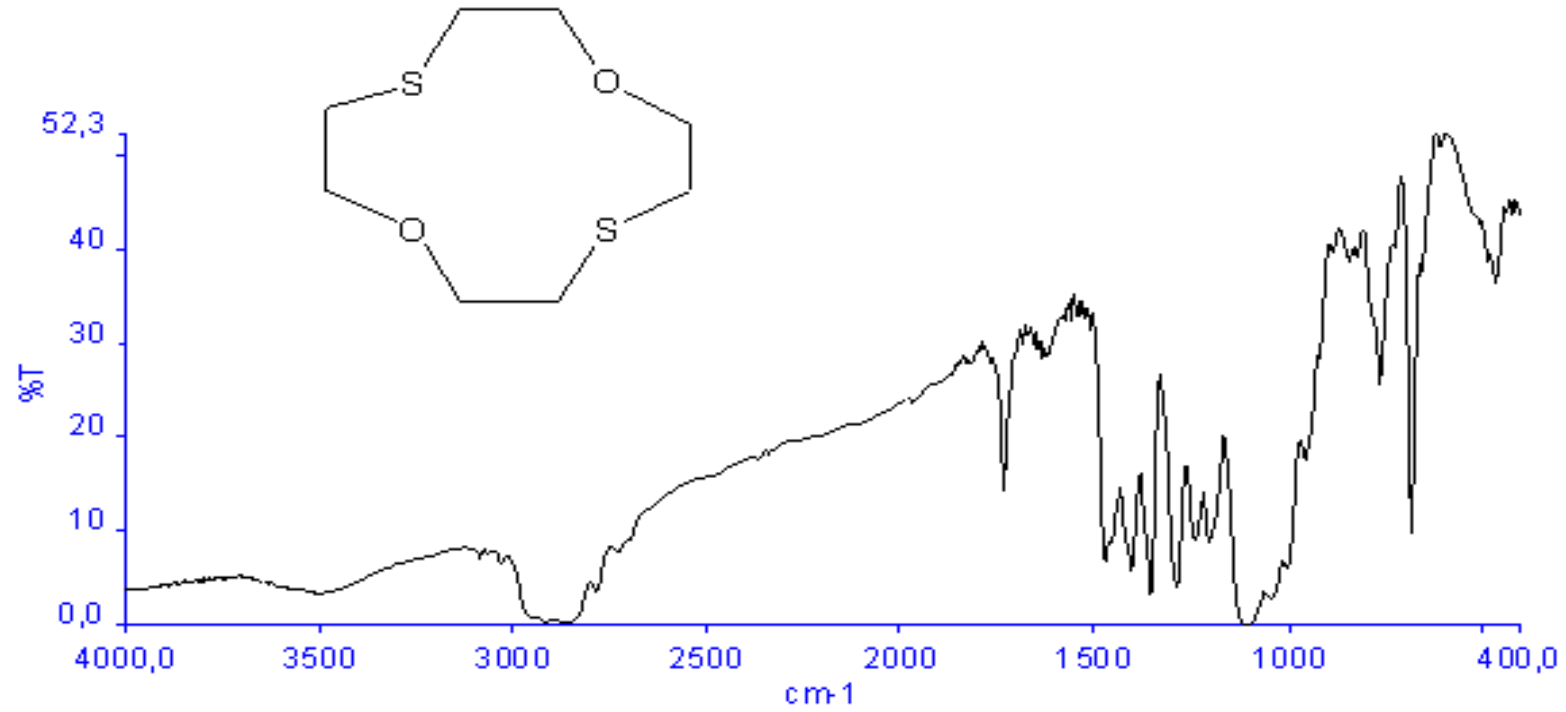
Şekil 4. 8 AH8'in IR Spektrumu.



Şekil 4. 9 AH9'un IR Spektrumu.



Şekil 4. 10 AH10'un IR Spektrumu.



Şekil 4. 11 AH11'in IR Spektrumu.

## 5 SONUÇ ve TARTIŞMA

Bu çalışmada thiocrown eterlerin sentezleri gerçekleştirilmiştir. Thiocrown eter sentezlemek için giriş maddeler olan ditiyol bileşikleri sentezlenmiştir, bunlar; trietilenglikolditiyol (glükollerden) AH1, dietilen- glükolditiyol (etilenglikoldiklorürlerden) AH2, yine trietilenglikolditiyol (etilenglikoldiklorürlerden) AH3'dür. Çalışmamızda thiocrowneter ailesinin altı üyesi sentezlendi. Bunlar sırasıyla; 1,10-dithio-4,7,13,16-tetraoksasiklooktadekan (dithio-18-Crown-6) AH4 ve AH5 (iki farklı yoldan ), 7,10-dithio-1,4-dioksasiklododekan (dithio-12-Crown-6) AH6, 7,13-dithio-1,4,10-trioksasiklopentadekan (dithio-15-Crown-5) AH7, 10,16-dithio-1,4,7,13-tetraoksasiklooktadekan (dithio-18-crown-6) AH8, 10,19-dithio-1,4,7,13,16-pentaoksasikloheneikosan (dithio-21-crown-7) AH9, 4,10-dithio-1,7-dioksasiklododekan (dithio-12-crown-4) AH10 ve AH11 (iki farklı yoldan)'dır.

Literatür tarama çalışmamız sonucunda 1,10-dithio-4,7,13,16-tetraoksasiklooktadekan (dithio-18-Crown-6) AH4 ve AH5 (iki farklı yoldan ) ve 7,13-dithio-1,4,10-trioksasiklopentadekan (dithio-15-Crown-5) AH7 sentezinin bazı literatürde farklı yöntemlerle yapılmış olduğu tesbit edilmiş fakat diğer sentezlemiş olduğumuz bileşiklerin (AH6, AH8, AH9, AH10 VE AH11) 'in literatürlerde olmadığı gözlemlenmiştir. Çalışmalarımızda 1,10-dithio-4,7,13,16-tetraoksasiklooktadekan (dithio-18-Crown-6) AH4 ve AH5 (iki farklı yoldan ) ve 4,10-dithio-1,7-dioksasiklododekan (dithio-12-crown-4) AH10 VE AH11 (iki farklı yoldan) iki değişik yoldan sentezlemek suretiyle hangisi daha yüksek verimde ürün verdiğini görmemiz açısından bize bir fikir vermiştir.

Bilindiği gibi gerek tiyoller gerekse thiocrown eterler zor elde edilmeleri sebebiyle çok pahalıdır. Elde edilecek tiyoller ne kadar ucuz ve basit yollardan yapılırsa o kadar ekonomik olmaktadır.

Bu sebeple öncelikle etilenglikol türevlerinden yola çıkılarak ditiyoller elde edildi. Ditiyoller vakum destilasyonu ile saflaştırılıp FT-IR ile karakterize edildi. Glikollerde ki -OH bandı yerini 2500'de ki -SH bandına bırakmasıyla -SH karakterize edilmiştir. Uygun yöntemlerle elde edilen ditiyoller baz olarak Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> katalizörlüğünde etilenglikoldiklorür ve etilenglikolditosilatların türevleriyle ayrı ayrı halkalaşma reaksiyonu gerçekleştirilerek ürünler elde edilmiştir.

Örneğin dithio-18-crown-6'yı her iki yolla elde ettiğimizde, ditosilattan meydana gelen ürünün diklorürlerden meydana gelen üründen daha az olduğu gözlemlendi. Bunun sebebi ise normal şartlar altında S<sub>N</sub>2 mekanizmasında iyi bir ayrılan grup olan tosilatların yüksek verimle gerçekleşmesi gerekirdi. Ancak karışık donör crown eterlerden uzaklaştırılması oldukça zahmetli bir iştir. Özellikle de S-merkezli oksijen içeren atomlarda saflaştırma oldukça zordur[58]. Bu sebeple ditosilatlardan meydana gelen ürünlerin verimi daha düşüktür.

Halka kapatma reaksiyonlarına thiocrown eterler için bir göz atıldığında en iyi verim çözücü olarak DMF'de elde edilmiştir[81]. DMF'yi reaksiyon ortamından uzaklaştırmak zor olması sebebiyle yani; yüksek sıcaklık ve vakum sistemine ihtiyaç duyulmasından dolayı daha kolay evapore edilen ve yaklaşık verimi DMF'den sonra gelen asetonitril kullanıldı. DMF ile yaptığımız denemede vakum sistemi uygulamamıza rağmen yüksek ısı gerektirdi. Bunun sonucunda da thiocrown eter bozundu.

Bazı IR spektrumlarında (AH5, AH6, AH7, AH8) gözlenen OH piki okso-tiyocrown eterlerin aşırı hidroskopik olmalarından kaynaklanmaktadır.

Sonuç olarak, sentezlenen bileşiklere ait erime noktaları ve FT-IR spektrumlarından hedeflenen bileşiklerin elde edildiği anlaşılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin metal kompleks ve biyolojik aktivite çalışmalarında kullanılabileceği öngörülmektedir.

## 6 KAYNAKLAR

- [1] Zeise, W.C., (1834) Ann. 11
- [2] Reid, E.E., (1958-1962) Organic Chemistry of Bivalent Sulfur, Chemical Publishing Co., Inc., New York
- [3] Solomons, G., Fryhle C. Organik Kimya Kitabı Sayfa 924
- [4] Young, L., Maw, G.A., (1958) The Metabolism of Sulfur Compounds, John Wiley and Sons, Inc., New York
- [5] Challenger, F., Greenwood, D., (1949) Biochem. J., 44, 87.
- [6] Vertanen, A.L., (1962) Angew. Chem. Intern. Ed. Engl., 1, 299.
- [7] Libbey L. M., Day, E.A., (1963) J. Dairy Sci., 46, 859.
- [8] Emmans, D.B., Elliot J.A., Beckett, D.C., (1966) J. Dairy Sci., 49, 1325.
- [9] Hinds, G.D., (1962) Proc. Am. Petrol. Inst. Sect. VIII, 42, 18.
- [10] Turk S.D., (1963) ‘Thiols’, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 8, Interscience Publishers, a division of John Wiley Sons, Inc., New York, 858-867
- [11] Reid, E.E., 1974, Organic Chemistry of Thiol Group, J. Wiley & Sons, I, 179-211.
- [12] Reid, E.E., 1958, Organic Chemistry of Bivalent Sulfur, I, 13-75.
- [13] Wardell, J.L., 1974, The Chemistry of the Thiol Group, J. Wiley & Sons, I, 211-215.
- [14] Overman, L.E., Smoot, J. and Overman, J.D., 1974, The Reduction Of Aryl Disulfides with Triphenylphosphine and Water, Synthesis, 59-60

- [15] Leuckhardt, 1888, Verfahren zur darstellung von thiophenolen bezw. Thiophenetolen durch einwirkung von salzen sogen thiosarem auf diazakorper, *Ber.*, 21, 915.
- [16] Xan, J., Wilson, E.A., Roberts, L.D., Horton, N.H., (1941) *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 1130.
- [17] Mayo, F.R., Walling, C., (1940) *Chem. Rev.*, 27, 351
- [18] Ipatieff, V.N., Pines, H.N., Friedman, B.S., (1938) *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 2731.
- [19] Oswald, A.A., Griesbaum, K., (1966) *Organic Sulfur Compounds*, Vol. II, Chap.9.
- [20] Kohler, E.P., Potter, H., (1935) *J. Am. Chem. Soc.*, 57, 1316.
- [21] Campaigne, E., (1961) *Organic Sulfur Compounds*, Vol. I, Chap.14.
- [22] Quayle, O.R., Royals, E.E., (1942) *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 226
- [23] Bunnet, J.F., Baciocchi, (1967) *J. Org. Chem.*, 32, 11.
- [24] Xan, J., Wilson, E. A., Roberts, L. D., Harton, N. H., 1941, "The Absorption of Oxygen by Mercaptans in Alkaline Solution" *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 1139.
- [25] Ullman, F., Foerst, W., 1983 *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 23, VCH Verlagsgesellschaft, mbH.
- [26] Lefave, G.M., Hayashi, F.Y., Fradkin, A.W., 1965, U.S.Pat. 3,258,495.
- [27] Cameron, G.H., Duke, A.J., 1967, U.S.Pat.3,352,810.
- [28] Mansfeld, W. *Ber.* 1886, 19, 696.
- [29] a) Ray, P.C. *J.Am.Chem.Soc.* 1920, 117, 1090. b) Ray, P.C. *J.Am.Chem.Soc.* 1922, 121, 1279. c) Ray, P.C. *J.Am.Chem.Soc.* 1923, 123, 2174.



- [30] a) Bennett, G.M. *J.Chem.Soc.* 1922, 121, 2139. b) Bennett, G.M. *J.Chem.Soc.* 1925, 127, 910.
- [31] Meadow, J.R., Reid, E.E. *J.Am.Chem.Soc.* 1934, 56, 2177
- [32] Rosen, W., Busch, D.H. *J.Am.Chem.Soc.* 1969, 91, 4694
- [33] a) Black, D.St.C. ; McLean, I.A. *Tetrahedron Lett.* 1969, 3961. b) Black, D.St.C. ; McLean, I.A. *Aust.J.Chem.* 1969, 22, 3961. c) Black, D.St.C. ; McLean, I.A. *Aust.J.Chem.* 1971, 24, 1401.
- [34] Cooper, S.R. *Acc.Chem.Res.* 1988, 21, 141
- [35] C.J. Pedersen *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 7017.
- [36] R.M. Izatt, K. Pawlak, J.S. Bradshaw, R.L. Bruening, *Chem. Rev.* 91 (1991) 1721
- [37] A.S. Craig, R. Katakya, R.C. Matthews, D. Parker, G. Ferguson, A.Lough, H. Adams, N. Bailey, H. Schneider, *J. Chem.Soc., Perkin Trans. 2* (1990) 1523.
- [38] J.S. Bradshaw, R.M. Izatt, *Acc. Chem. Res.* 30 (1997) 338.
- [39] K. Krylova, C.P. Kulatilleke, M.J. Hegg, C.A. Salhi, L.A. Ochrymowycz, D.B. Rorabacher, *Inorg. Chem.* 38 (1999) 4322.
- [40] L.G.A. van de Water, W.L. Driessen, M.W. Glenney, J. Reedijk, M. Schröder, *React. Funct. Polym.* 51 (2002) 33.
- [41] L.G.A. van de Water, F. Ten Hoonte, W.L. Driessen, J. Reedijk, D.C.Sherrington, *Inorg. Chim. Acta* 303 (2000) 77.
- [42] C. Caltagirone, A. Bencini, F. Demartin, F.A. Devillanova, A. Garau, F. Issia, V. Lippolis, P. Mariani, U. Papke, L. Tei, G. Verani, *Dalton Trans.*(2003) 901.
- [43] A.J. Blake, A. Bencini, C. Caltagirone, G. De Flippo, L.S. Dolci, A. Garau, F. Issia, V. Lippolis, P. Mariani, L. Prodi, M. Montalti, N.Zaccheroni, C. Wilson, *Dalton Trans.* (2004) 2771

- [44] J.B. Love, J.M. Vere, M.W. Glenny, A.J. Blake, M. Schröder, *Chem. Commun.* (2001) 2678.
- [45] M.W. Glenny, A.J. Blake, C. Wilson, M. Schröder, *Dalton Trans.* (2003) 1941.
- [46] D. Gerber, P. Chongsawangvirod, A.K. Leung, L.A. Ochrymowycz, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 2644.
- [47] J.Butter, R.M. Kellog, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1980) 466.
- [48] P.J. Blower, S.R. Cooper, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 2009.
- [49] J.Butter, R.M. Kellog, F. Van Bolhuis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1991) 910.
- [50] N.R. Champness, D.W. Bruce, M. Schröder, *New J. Chem.* 23 (1999) 671
- [51] R.C.W. Liu, P.-S. Fung, F. Xue, T.C.W. Mak, D.K.P. Ng, *J. Chem. Res. (S)* (1998) 414
- [52] V.V. Pavlishchuk, P.E. Strizhak, *Chem. Heterocycl. Comp.* 25 (1989) 553.
- [53] M. Tanaka, M. Nakamura, T. Ikeda, K. Ikeda H. Ando, Y. Shibutani, S. Yajima, K. Kimura, *J. Org. Chem.* 66 (2001) 7008.
- [54] (a) D.St.C. Black, I.A. McLean, *Aust. J. Chem.* 24 (1971) 1401; (b) D.St.C. Black, I.A. McLean, *Tetrahedron Lett.* 45 (1969) 3961; (c) S. Shinkai, K. Shigematsu, Y. Honda, O. Manabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 57 (1984) 2879.
- [55] D. Selmann, L. Zapf, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 807.
- [56] M. Lachkar, R. Guillard, A. Atmani, A. de Cian, J. Fischer, R. Weiss, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 1575
- [57] A.J. Blake, J.P. Danks, A. Harrison, S. Parsons, P. Schooler, G. Whittaker, M. Schröder, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1998) 2335.
- [58] D.T. Gryko, D. Gryko, J. Jurczak, *Synlett* 8 (1999) 1310.
- [59] B. Witulski, *Synlett* 8 (1999) 1223

- [60] a) Pedersen, C.J. *J.Org.Chem.* 1971, 36, 254. b) Pedersen, C.J.; Frensdorff, H.K. *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* 1972, 11, 649
- [61] Review: Bradshaw, J.S.; Hui, J.Y.K. *J.Heterocycl.Chem.* 1974,11, 649
- [62] Ochrymowycz, L.A.; Mak, C.P., Michna, J.D. *J.Org.Chem.* 1974, 39, 2079
- [63] J.Butter, R.M. Kellog, *J.Org. Chem.* (1981) 46, 4481
- [64] J.Butter, R.M. Kellog, *J.Org. Synth.* 1987, 65, 150
- [65] Wolf, R.E. Jr., Hartman, J.R.; Ochrymowicz, L.A.; Copper, S.R. *Inorg.Synth.* 1989, 25, 122.
- [66] a) Gisin, B.F. *Helv.Chim.Acta* 1973, 56,1476. b) Wang, S.S.; Gisin, B.F.; Winter, D.P.; Makofske, R.; Kulesha, I.D.; Tzougraki, C.; Meienhofer, J. *J.Org.Chem.*1977, 42, 1286
- [67] Strijtveen, B.; Kellogg, R.M. *J.Org.Chem.* 1986, 51, 3664
- [68] a) Van Keulen, B.J.; Kellogg, R.M. Piepers, O. *J.Chem.Soc., Chem.Commun.* 1979, 285. b) Piepers, O.; Kellogg, R.M. *J.Chem.Soc., Chem.Commun.* 1978,383.
- [69] Kruizinga, W.H.; Kellogg, R.M. *J.Am.Chem.Soc.* 1981, 103, 5183
- [70] Vriesema, B.K., Buter, J.; Kellogg, R.M. *J.Org.Chem.* 1984, 49, 110
- [71] Vögtle,F.; Klieser, B. *Synthesis* 1982, 294.
- [72] a) Reinhoudt, D.N., De Jong, F.; Thomassen, H.P.M. *Tetrahedron Lett.* 1979, 2067. b) Van der Ley, M.; Oosterink, H.J.; Hall, R.H.; Reinhoudt, D.N. *Tetrahedron* 1981, 37, 3661.
- [73] a) Illuminati, G.; Mandolini, L. *Acc.Chem.Res.* 1981, 14, 95. b) Cacciapaglia, R.; Mandolini, L. *Chem.Soc.Rev.* 1993, 221.
- [74] Illuminati, G.; Mandolini, L.; Masci, B. *J.Am.Chem.Soc.* 1983, 105, 555
- [75] Mandolini, L.; Masci, B. *J.Am.Chem.Soc.* 1984, 106, 168.

- [76] Cooper, S.R., Rawle, S.C. *Structur. Bonding* 1990, 72,1.
- [77] Loeb, S.J., Shimizu, G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1991,1119.
- [78] Blake, A.J., Pasteur, E.C., Reid, G., Schroeder, M. *Polyhedron* 1991,1545.
- [79] J.Butter, R.M. Kellogg, *J. Org. Chem.* 1987, 46, 4481
- [80] Edama, J.J.H., Stock, H.T., Buter, J., Kellogg, R.M., Bolhuis, F. Van, Meetsma, A., Kooijman, H., Spek, A.L. Submitted for publication in *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*
- [81] Truce, W.E., Birum, G.H., McBee, E.T. *J. Am. Chem. Soc.* 1952, 74, 3594
- [82] Grossert, J.S., Langler, R.F. *Can. J. Chem.* 1997,55,407
- [83] Bloch, I., Hohn, F. *Chem. Ber.* 1921,55,54.
- [84] Mann, F.G., Pope, W.J. *J. Chem. Soc.* 1923, 123,1172.
- [85] Edama, J.J.H., Buter, J., Kellogg R.M. to be published. in *Inorg. Chem.*
- [86] de Groot, B., Loeb, S.J. *Inorg. Chem.* 1989,28,3573.
- [87] de Groot, B., Loeb, S.J. *Inorg. Chem.* 1991,30,3103.
- [88] Crown ethers with solely oxygen heteroatoms in their cyclic backbone are named oxocrown ethers here, as to distinguish them from thiocrown ethers.
- [89] a) Cacciapaglia, R.; Mandolini, L. *Chem.Soc.Rev.* 1993, 221. B) DeSousa Healy, M., Rest, A.J. *Adv.Inorg.Chem.Radiochem.* 1978, 21,1.
- [90] Schrauzer, G.N.; Ho, R.K.Y.; Murillo, R.P. *J.Am.Chem.Soc.* 1970, 92, 3508.
- [91] Smith, R.J.; Admans, G.D.; Richardson, A.P.; Küppers, H.J., Blower, P.J. *J.Chem.Soc.,Chem.Commun.* 1991, 475.
- [92] a) Selmann, D.; Frank, P. *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* 1986, 25,1107. b) Selmann, D.; Frank, P.; Knoch, F. *J.Organomet.Chem.* 1988, 339, 345.
- [93] Selmann, D.; Kleine-Kleffmann, U *J.Organomet.Chem.* 1983, 247, 307.