



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**HALOKİNONLARIN MONO- VE DİFONKSİYONEL
GRUPLU TİYOLLERLE REAKSİYONLARININ
İNCELENMESİ**

**Zeliha ÖZSOY GÜNEŞ
Kimya Anabilim Dalı
Organik Kimya Programı**

**Danışman
Prof.Dr. Cemil İBİŞ**

Haziran, 2005

İSTANBUL

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans çalışmalarım sırasında bana öncülük eden, engin tecrübe ve bilgisinden faydalandığım değerli hocam Prof. Dr. Cemil İBİŞ'e, yardımlarını esirgemeyen sayın hocam Doç. Dr. F.Serpil GÖKSEL'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım sırasında tecrübelerinden istifade ettiğim, sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Nihal Y.ONUL'a, yardımlarını esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Gökşin AYDINLI'ya, Yrd. Doç. Dr. Zeliha GÖKMEN'e, desteklerini her zaman hissettiğim değerli arkadaşlarım Ar. Gör. Hatice YILDIRIM'a, Ar. Gör. Neslihan BEYAZIT'a, Ar. Gör. Funda ÖZKÖK'e ve yapmış olduğu çalışmalarla bana ışık tutan Nilüfer A. BAYRAK'a teşekkürler.

Bugünlere gelmemde büyük emekleri olan, yaşamım boyunca maddi ve manevi desteklerini her zaman hissettiğim, varlıkları için şükrettiğim Annem; Birgül ÖZSOY'a, Babam; Ahmet ÖZSOY'a ve kardeşlerim Zuhal, Tuğba ve Ahmet Özsoy'a çok teşekkürler.

Başarımda katkısı büyük olan Sevgili Eşim Ar. Gör. İbrahim GÜNEŞ'e; maddi manevi desteğinden, yardımlarından ve sabrından dolayı sonsuz teşekkürler.

Haziran, 2005

Zeliha Özsoy GÜNEŞ

Bu tez İstanbul Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücüsü
Sekreterliği tarafından desteklenmiştir. Proje No T492 / 25062004

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	I
İÇİNDEKİLER	III
ŞEKİL LİSTESİ.....	V
TABLO LİSTESİ	VI
TABLO LİSTESİ	VI
ÖZET.....	VII
SUMMARY	VIII
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIM	3
2.1. TİYOLLER (MERKAPTANLAR)	3
2.1.1. Tiyollerin Fiziksel Ve Kimyasal Özellikleri.....	4
2.1.2. Tiyollerin Eldesi	5
2.1.3. Tiyollerin Reaksiyonları	6
2.1.4. Tiyollerin Kullanım Alanları	10
2.2. TİYOETERLER (SÜLFÜRLER).....	11
2.2.1. Tiyoeeterlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	11
2.2.2. Tiyoeeterlerin Eldesi	12
2.2.3. Tiyoeeterlerin Reaksiyonları	14
2.2.4. Tiyoeeterlerin Fizyolojik Etkileri ve Endüstriyel Kullanım Alanları	17
2.3. KİNONLAR HAKKINDA GENEL BİLGİLER.....	20
2.3.1. Kinonların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	22
2.3.2. Kinonların Eldesi.....	24
2.3.3. Kinonların Reaksiyonları.....	27
2.3.4. Kinonların Kullanım Alanları.....	33
2.4. TİYOKİNONLAR.....	35
2.4.1. Tiyokinonların Kullanıldığı Yerler	38
2.5. SENTEZLERDE KULLANILAN BAŞLANGIÇ MADDESİ.....	39
2.5.1. Kloranil (Tetra klor p-benzokinon).....	39

3. Kloranil Bileşiminin Tiyo ve Ditiyoller ile Olan Reaksiyon Bulguları	42
3.1. p-Kloranil (1)'in Benzil Merkaptan ile Reaksiyonu	42
3.2. p-Kloranil (1)'in 2-Merkapto Etanol ile Reaksiyonu.....	45
3.3. p-Kloranil (1)'in 2-Merkapto Etanol ile Reaksiyonu.....	48
3.4. p-Kloranil (1) ile Tiyo-2-Naftol'ün Reaksiyonu.....	50
3.5. p-Kloranil (1) ile Bis(2-Merkapto etil) Sülfid'in Reaksiyonu	53
3.6. p-Kloranil (1) ile Bis(2-Merkapto etil) Sülfid'in Reaksiyonu	56
3.7. p-Kloranil (1) ile Bis(2-Merkapto etil) Sülfid'in Reaksiyonu	59
3.8. p-Kloranil (1) ile Furfuril Merkaptan'ın Reaksiyonu	61
3.9. p-Kloranil (1) ile Furfuril Merkaptan'ın Reaksiyonu	63
3.10. p-Kloranil (1) ile Furfuril Merkaptan'ın Reaksiyonu	65
4. MALZEME VE YÖNTEM	67
4.1. DENEYSEL KISIM	67
4.1.1. Deneylerde Kullanılan Aletler ve Kimyasal Maddeler.....	67
4.1.2. Çalışma Yöntemleri.....	67
4.2. DENEMELER.....	68
4.2.1. Deneme 1: 2,3:5,6-Tetrabenziltiyo-1,4-benzokinon Eldesi	68
4.2.2. Deneme 2: Bis(1-oxo,4-tiosiklohexano) [2,3-b:4,5-b']-1,4-benzokinon Eldesi.....	68
4.2.3. Deneme 3: Bis(1-oxo,4-tiosiklohexano) [2,3-b:2',3'-e]-1,4-benzokinon Eldesi	69
4.2.4. Deneme 4: 2,3:5,6-Tetraaftiltiyo-1,4-benzokinon Eldesi	69
4.2.5. Deneme 5: 2,3-Bis(2-merkaptoetil sülfid)-5,6-diklor-1,4-benzokinon Eldesi.....	69
4.2.6. Deneme 6: 2,3:5,6-Bis(bis(2-merkaptoetil sülfid))-1,4-benzokinon Eldesi.....	70
4.2.7. Deneme 7: 2,3-Bis(2-merkaptoetilsülfid)-5,6-bis(etilenditiyo)-1,4-benzokinon Eldesi	70
4.2.8. Deneme 8: Difurfuril merkaptan-diklor-1,4-benzokinon Eldesi.....	70
4.2.9. Deneme 9: 2,3,5-Trifurfuril merkaptan-6-klor-1,4-benzokinon Eldesi	71
4.2.10. Deneme 10: 2,3:5,6-Tetrafurfuril merkaptan-1,4-benzokinon Eldesi.....	71
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	73
6. SENTEZLENEN MADDELERİN TOPLU HALDE FORMÜLLERİ.....	75
7. KAYNAKLAR	77
8. ÖZGEÇMİŞ.....	81

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 3.1. 2 Bileşiğinin IR Spektrumu	43
Şekil 3.2. 2 Bileşiğinin UV Spektrumu	44
Şekil 3.3. 2 Bileşiğinin Kütle Spektrumu	44
Şekil 3.4. 3 Bileşiğinin IR Spektrumu	43
Şekil 3.5. 3 ve 4 Bileşiklerinin UV Spektrumları	46
Şekil 3.6. 3 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	47
Şekil 3.7. 3 Bileşiğinin Kütle Spektrumu	47
Şekil 3.8. 4 Bileşiğinin IR Spektrumu	49
Şekil 3.9. 4 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	49
Şekil 3.10. 4 Bileşiğinin Kütle Spektrumu	50
Şekil 3.11. 5 Bileşiğinin IR Spektrumu	51
Şekil 3.12. 5 Bileşiğinin UV Spektrumu	52
Şekil 3.13. 5 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	52
Şekil 3.14. 5 Bileşiğinin Kütle Spektrumu	53
Şekil 3.15. 6 Bileşiğinin IR Spektrumu	54
Şekil 3.16. 6, 7 ve 8 Bileşiklerinin UV Spektrumları	55
Şekil 3.17. 6 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	55
Şekil 3.18. 6 Bileşiğinin Kütle Spektrumu	56
Şekil 3.19. 7 Bileşiğinin IR Spektrumu	57
Şekil 3.20. 7 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	58
Şekil 3.21. 7 Bileşiğinin Kütle Spektrumu	58
Şekil 3.22. 8 Bileşiğinin IR Spektrumu	60
Şekil 3.23. 8 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	60
Şekil 3.24. 8 Bileşiğinin Kütle Spektrumu	61
Şekil 3.25. 9 Bileşiğinin IR Spektrumu	62
Şekil 3.26. 9, 10 ve 11 Bileşiklerinin UV Spektrumları	63
Şekil 3.27. 10 Bileşiğinin IR Spektrumu	64
Şekil 3.28. 11 Bileşiğinin IR Spektrumu	66

TABLO LİSTESİ

Tablo.2.1. Bazı Tiyollerin Fiziksel Özellikleri.....	4
Tablo 3.2. Toplu Olarak Sonuçlar	66
Tablo 4.3. Sentezlenen Maddelerin Toplu Halde Spektroskopik Verileri	72

ÖZET

HALOKİNONLARIN MONO- VE Dİ- FONKSİYONEL GRUPLU TİYOLLERLE REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ

Bu çalışmada başlangıç maddesi olan kloranil bileşiğinin alifatik ditiyol ve aromatik tiyol bileşikleriyle bazik ortamdaki reaksiyonları incelendi.

Çalışmanın ilk aşamasında başlangıç maddesi olan p-kloranil **(1)** bileşiği bazı tiyollerle reaksiyona sokularak literatürde mevcut olan bileşikler sentezlendi. **(1)** Bileşiği önce benzil merkaptan ile reaksiyona sokuldu ve literatürdeki 2,3:5,6-tetrabenzilmerkaptan-1,4-benzokinon **(2)** bileşiği elde edildi. Daha sonra **(1)** bileşiği 2-merkaptan etanol ile reaksiyona sokularak literatürde mevcut olan bis(1-oxo,4-tiosiklohexano) [2,3-b:5,6-b']-1,4-benzokinon **(3)** bileşiği ve bunun izomeri olduğunu düşündüğümüz bis(1-oxo,4-tiosiklohexano) [2,3-b:2',3'-e]-1,4-benzokinon **(4)** bileşikler sentezlendi.

Çalışmanın ikinci aşamasında **(1)** bileşiği değişik tiyollerle reaksiyona sokuldu. **(1)** bileşiğinin tiyo-2-naftol ile reaksiyonundan, 2,3:5,6-tetranafiltiyo-1,4-benzokinon **(5)** bileşiği, bis(2-merkaptan etil)sülfit ile reaksiyonundan 2,3-bis(2-merkaptan etil sülfit)-5,6-diklor-1,4-benzokinon **(6)**, 2,3:5,6-bis(bis(2-merkaptan etil sülfit))-1,4-benzokinon **(7)**, 2,3-(Bis(2-merkaptan etil sülfit))-5,6-bis(etilenditiyo)-1,4-benzokinon **(8)** bileşikler, furfural merkaptan ile reaksiyonundan, difurfuralmerkaptan, diklor-1,4-benzokinon **(9)**, 2,3:5-trifurfuralmerkaptan-6-klor-1,4-benzokinon **(10)** ve 2,3:5,6-tetrafurfurilmerkaptan-1,4-benzokinon **(11)** bileşikler sentezlendi.

Elde edilen bu bileşikler kromatografik yöntemlerle saflaştırıldı. Yapıları elementel analiz ve spektroskopik yöntemlerle (IR, ¹H-NMR, MS) aydınlatıldı.

SUMMARY

INVESTIGATION OF THE REACTIONS OF HALOQUINONES WITH MONO- AND DI- FUNCTIONAL GROUPS THIOLS

In this study, reactions of aliphatic dithiol and aromatic thiol compounds with p-chloranil (1) as a starting compound, were investigated.

In the first step of this study, p-chloranil (1) as a starting compound, was reacted with thiol compounds and synthesized some thioquinones in the literature. Firstly compound (1) was reacted with benzyl mercaptan and 2,3:5,6-tetrabenzilmercapto-1,4-benzoquinone (2) was obtained. Then, compound (1) was reacted with 2-mercapto ethanol, bis(1-oxo,4-tiosiklohexano) [2,3-b:5,6-b']-1,4-benzoquinone (3) compounds in the literature and bis(1-oxo,4-tiosiklohexano) [2,3-b:2',3'-e]-1,4-benzoquinone (4) compounds were synthesized.

In the second step of the study, (1) compound reacted with some different thiols to synthesize some thioquinones weren't in the literature. Compound (1) reacted with thio-2-naphtol, bis(2-mercaptoethyl)sulfide, furfural mercaptan and synthesized 2,3:5,6-tetranaphtiltio-1,4-benzoquinone (5), 2,3-bis(2-mercaptoethylsulfide)-5,6-dichloro-1,4-benzoquinone (6), 2,3:5,6-bis(bis(2-mercaptoethylsulfide))-1,4-benzoquinone (7), 2,3-(Bis(2-mercaptoethylsulfide))-5,6-bis(ethylenedithio)-1,4-benzoquinone (8), difurfurilmercaptan,dichlor-1,4-benzoquinone (9), 2,3:5-trifurfurilmercapto-6-chlor-1,4-benzoquinone (10) ve 2,3:5,6-tetrafurfurilmercaptan-1,4-benzoquinone (11).

The products were purified by chromatographic methods. The structures of compounds were determined by micro analysis and spectroscopic methods (IR, ¹H-NMR, MS).

1. GİRİŞ

Tiyoller belli şartlarda kinon bileşikleriyle reaksiyon verirler. Bu reaksiyonlar sonucunda oluşan bileşiklere Tiyokinonlar denir. Tiyollerdeki –SH grubunun oldukça güçlü bir nükleofil olması nedeniyle bu reaksiyonlar gerçekleşebilir. Tiyoller mono-, ditiyo türevi verecek şekilde veya halka oluşturacak şekilde kinonlara katılabilirler.

Bu çalışmada kullanılan başlangıç maddesi “kloranil” bileşiğidir. Bu bileşik klor atomlarından dolayı oldukça reaktiftir. Kloranilden çıkılarak değişik tiyokinon bileşiklerinin sentezlendiği literatürde görülmüştür (Otsubo ve diğ., 1988).

Tiyokinon bileşiklerinin türevleri boya endüstrisinde kullanıma sahiptir. Molekül içi $\pi - \pi$ etkileşimi ile üç boyutlu moleküler yapıyı tetrathiabenzokinon boyaları, donör olarak etki eden sülfür atomları ve akseptör olarak etki eden kinon grupları ile kuvvetli moleküller arası yük transfer sistemine sahiptir. Ayrıca tiyokinon boya moleküllerinin katı hal kimyası incelendiğinde, bazılarının Organik Optik (NLO) malzeme, Organik Fotokondüktör (OPC), Elektrolüminesans Yayma (EL) gibi özelliklere de sahip oldukları görülmüştür (Takagi ve diğ., 1998).

Bunlara ek olarak, literatürde Merkaptokinonlar fungusit olarak, motor yağı endüstrisinde, sentetik ve doğal yüksek polimerik materyallerde antioksidan etkiye karşı koruyucu olarak kullanıldığı da bilinmektedir (Tjepkema, 1954; Schlicht, 1973; Evans, 1945).

Bu çalışmanın ilk bölümünde Tiyoller, Kinonlar ve bunların mevcut reaksiyonları üzerine literatür araştırması yapılmıştır. Elde edilen veriler yardımıyla çalışma yöntemi belirlenmiş ve reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir.

p-Kloranil bileşiği ile alifatik ditiyol ve aromatik tiyol bileşikleri, bazik ortamda reaksiyona sokulmuş ve 2 tane bilinen, 8 tane yeni tiyokinon bileşiği sentezlenmiştir.

Elde edilen bu bileşiklerin yapıları elementel analiz ve spektroskopik yöntemlerle (IR, $^1\text{H-NMR}$, MS) aydınlatılmıştır.

Sentezlenen bu bileşiklerin pek çok kullanım alanı bulacağını ummaktayız. Bu açıdan bu çalışmanın kimya literatürüne yeni ve yararlı bileşikler kazandıracağı kanaatindeyiz.

2. GENEL KISIM

Tezin bu bölümünde tiyoller, kinonlar ve tiyokinonlar hakkında bilgi verilmiştir.

2.1. TİYOLLER (MERKAPTANLAR)

Tiyoller alkollerin kükürt analoglarıdır. Genel formülleri R-SH'dır. Tiyoller endüstride merkaptan olarak bilinirler. Bunlar, alkollerin -2 değerlikli oksijen yerine -2 değerlikli kükürt geçmiş türevleridir. Bu sınıfın izole edilen ilk üyesi etantiyol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$), 1834 yılında bulunmuştur (Ullman, 1995).

Bir organik bileşikte (-2) değerlikli oksijen yerine (-2) değerlikli kükürt geçtiğinde, tiyo- ön eki getirilir. 1930 yılında IUPAC tarafından "tiyol" ismi, uygun düz zincirlere göre türetilmiştir. Örneğin; ter-butil merkaptan, 2-metil-2-propantiyol adını alır. Alkollere benzer şekilde, birden fazla -SH grubu varlığında ditiyol, tritiyol v.b. olarak adlandırılır. $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ 1,2-etantiyol, $\text{HSCH}_2\text{CH}(\text{SH})\text{CH}_2\text{SH}$ ise 1,2,3-propantritiyol olarak adlandırılır. Ancak -SH ve diğer fonksiyonel grupların her ikisine sahip olan bileşikler için merkaptan ismi IUPAC sisteminde hala kullanılmaktadır. Örnek olarak; $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 2-merkaptoetanol, HSCH_2COOH merkaptoasetik asit verilebilir. -SH bileşikleri için sıklıkla kullanılan bir tip adlandırma da, sülfür ile oksijenin yer değişimini göstermek için alışılmış isimlere tiyo ilavesi yapılarak adlandırmadır. Tiyofenol $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$ ve tiyoglikolik asit HSCH_2COOH . Bileşikdeki R-grubu aromatik ise yani Ar-SH şeklinde gösterilir ve yine tiyo türevi şeklinde adlandırılır (Kirk-Othmer, 1969a).

HS- grubu ve yapısında disülfid bağı bulunan bileşikler, hayvansal veya bitkisel kaynaklı olabilirler. Bütiltiyol, kokarca ve bu tür hayvanların savunma salgılarında bulunan basit bir alkantiyol bileşiğidir. Bitkilerde ise sarımsaktaki 2-propen-1-tiyol (allil merkaptan) ve soğandaki propantiyolün varlığı bilinmektedir (Hinds, 1962). Çeşitli besin ürünlerinde örneğin; peynir, süt, kahve ve istiridyelerde tiyoller (özellikle

metantiyol) ppm konsantrasyonunda bulunmuştur. Alkantiyoller, petrol ürünlerinde daima az miktarda bileşenler olarak bulunur (Kirk-Othmer, 1969a).

2.1.1. Tiyollerin Fiziksel Ve Kimyasal Özellikleri

Tiyoller genelde renksiz sıvılardır. Kükürdün elektronegatifliği oksijenden daha azdır ve değerlik elektronları daha gevşektir. Bu yüzden kükürt atomları oksijenden daha zayıf hidrojen bağları oluştururlar. Dolayısıyla kaynama noktaları alkollerden daha düşüktür. H₂S (kn: -61°C) sudan (100°C) çok daha uçucudur. Molekül ağırlığı arttıkça tiyoller ve alkoller arasındaki kaynama noktası farkı azalır. C₇ 'den büyük düz zincirli alkil merkaptanlar alkollerden daha yüksek kaynama noktasına sahiptir (Kirk-Othmer, 1969a; Reid, 1958).

Tiyoller birçok organik çözücüde çözünebilirler ancak sudaki çözünürlükleri aynı karbon sayılı alkollerinkinden daha düşüktür (Kirk-Othmer, 1969a; Reid, 1958).

Tiyollerin diğer bir özelliği çok kötü kokulu ve zehirli olmalarıdır. Molekül ağırlığı arttıkça bu özellik zayıflar. Küçük molekülü tiyollerin yüz milyonda bir derişimini (~0.01 ppm), insan burnu fark edebilir (Kirk-Othmer, 1969a; Reid, 1958).

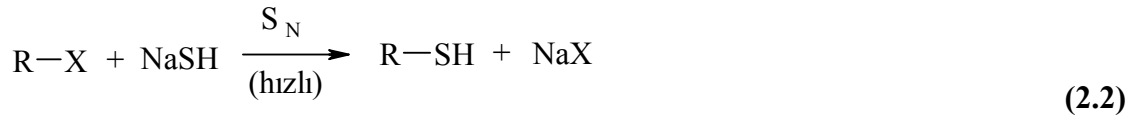
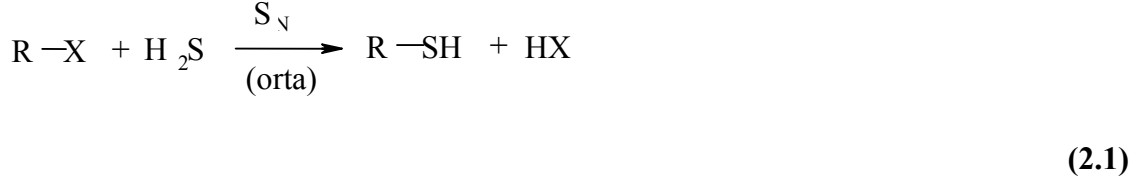
Bazı tiyollerin erime ve kaynama noktaları Tablo (2.1) de verilmektedir.(Kirk-Othmer, 1969a; Reid, 1958).

Tablo.2.1. Bazı Tiyollerin Fiziksel Özellikleri

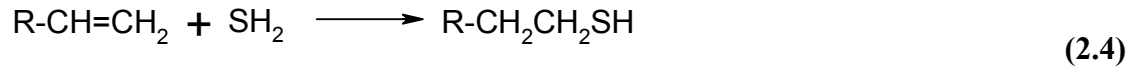
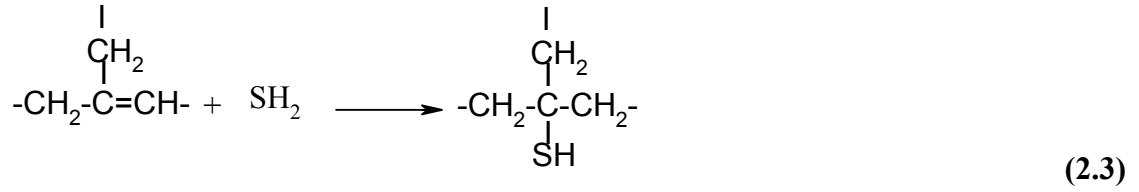
TİYOL	FORMULÜ	E.N. (°C)	K.N. (°C)
Metantiyol (Metil Merkaptan)	CH ₃ SH	-123	6.0
Etantiyol (Etil Merkaptan)	CH ₃ CH ₂ SH	-147	34.7
1-Propantiyol (n-Propil merkaptan)	CH ₃ CH ₂ CH ₂ SH	-113	67.5
2-Propantiyol (izopropil merkaptan)	CH ₃ CH(SH)CH ₃	-131	52.9
1-Butantiyol (n-Butil merkaptan)	C ₄ H ₉ SH	-116	98.0
2-Butantiyol (s-Butil merkaptan)	CH ₃ CH ₂ CH(SH)CH ₃	-165	84.5
1,2-Etantiyol (Etilen di merkaptan)	HSCH ₂ CH ₂ SH	-41	146.0
Benzentiyol (Tiyofenol)	C ₆ H ₅ SH	-15	169.5
Benziltiyol	C ₇ H ₇ SH		195
1-Tiyonaftol	C ₁₀ H ₇ SH		187,2
2-Tiyonaftol	C ₁₀ H ₇ SH	81	

2.1.2. Tiyollerin Eldesi

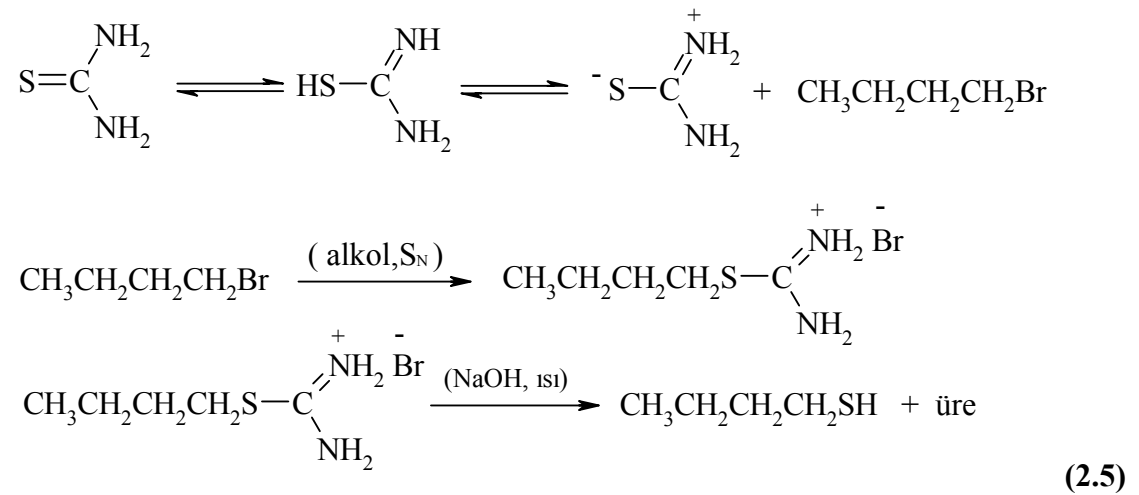
Tiyollerin eldesinde ilk yöntem, sodyum hidrosülfürün ve hidrojen sülfürün alkil halojenürlerle reaksiyonudur. Bu reaksiyon S_N reaksiyonları şeklinde gerçekleşir ve maliyeti uygun olduğu için kullanımı yaygındır (Reid, 1974).



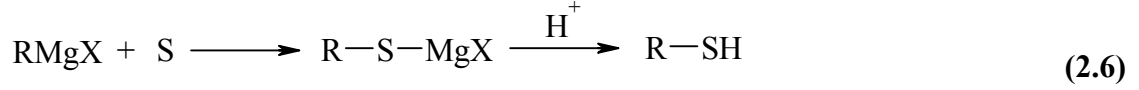
Endüstride kullanılan diğer bir yöntem ise; alken veya alkollerin hidrojen sülfür ile reaksiyonudur. Asidik bir katalizör varlığında yapılır (Reid, 1958).



Alkil halojenürlerin tiyoüre ile tiyollenmesiyle alkiltiyoller elde edilebilir. Tiyöüre, alkil halojenürlerle S- üzerinden alkillenerek S-alkilizotiyöürelere oluşur. Bunların baz katalizli hidrolizi ile tiyol + üre meydana gelir. Tiyöüre erime noktası 180°C olan, suda ve alkolde çözünebilen bir katıdır.



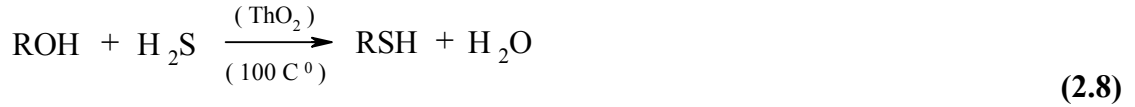
Grignard reaktiflerinin kükürt ile etkileşmesi sonunda tiyoller elde edilebilir. Kükürt, Grignard reaktiflerine katılabilir ve halomagnezil tiyol tuzları oluşur. Bunların asitli ortamda hidrolizi tiyolleri verir (Wardell, 1974).



Disülfürlerin indirgenmesiyle tiyoller elde edilebilir. LiAlH_4 , NaHSO_3 ve Ph_3P gibi indirgenler kullanılabilir (Overman ve diğ. 1974).



Alkil halojenürler, genellikle alkollerden elde edildiğine göre tiyolleri doğrudan alkollerden elde etme olanağı bulunmaktadır ve bu amaçla alkol ve hidrojen sülfür buharları 400C° de toryum oksit katalizörü üzerinden geçirilmektedir (Wardell, 1974).



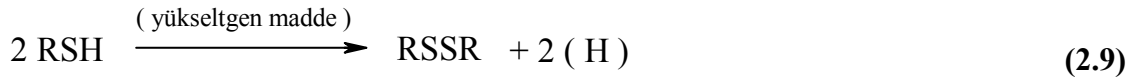
Aromatik tiyoller (Tiyofenoller), diazonyum tuzlarından elde edilebilirler. Hidrojen sülfür iyonu (HS^-) çok güçlü bir nükleofil olduğundan reaksiyon çok hızlı olur ve kontrolden çıkarak patlamalar olabilir. Bunun için HS^- yerine, nükleofil gücü daha az olan ksantat tuzları kullanılabilir (Wardell, 1974).

Alkil halojenürlerden de aromatik tiyoller elde edilebilir. Aromatik halkadaki halojen atomunun tiyol grubuyla yer değiştirmesi için halkada elektron çekici grupların olması gerekir. Aromatik halkada halojene göre 2- veya 4- pozisyonunda (nitro-, benzoil-, fenil-, alkilsülfonil-, siyano gibi) gruplar bulunmalıdır. Reaksiyon ısısının $50\text{-}140\text{ }^\circ\text{C}$ arasında olması gerekir (Leuckhardt, 1888).

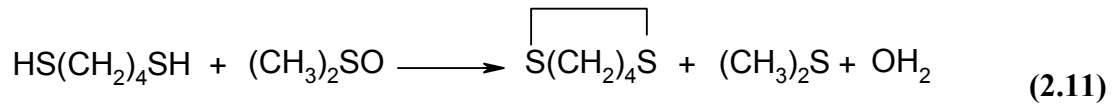
2.1.3. Tiyollerin Reaksiyonları

Oksijenle olan reaksiyonları tiyollerin en önemli reaksiyonlarıdır. Bu reaksiyonlarda tiyoller, disülfüleri verirler. Tiyoller hava oksijeni veya hidrojen peroksit gibi ılımlı

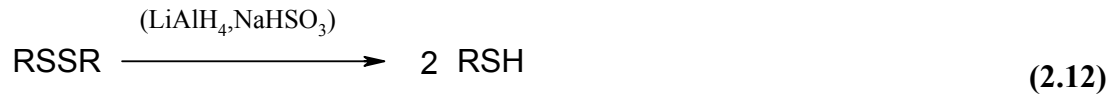
yükseltgenlerle yavaşça disüfitlere yükseltgenebilir (Rodd, 1964a). Böylece tiyol safsızlıkları disüfitlere yükseltgenerek ham petrol, tiyollerden kurtarılır.



Tiyoller sıcak ortamda, dimetilsülfoksit beraberinde yine disüfürleri verir (Danehy ve diğ., 1967). Bu metodla bazı terminal ditiyoller siklik disüfürlere kolayca dönüştürülebilir.



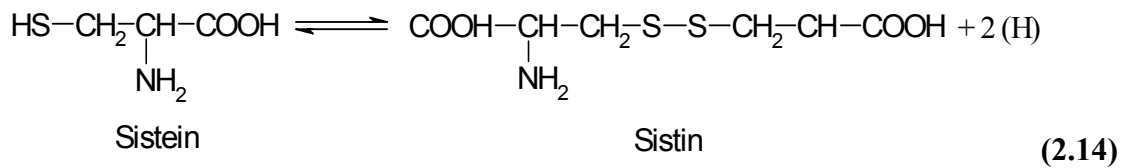
Tiyoller genel olarak sıvıdırlar. Tiyollerden oluşan disüfürlere ise katıdır ve sabit erime noktaları vardır. Tiyolleri tanımak için türev olarak kullanılırlar. Oluşan disüfürlere, LiAlH_4 , NaHSO_3 gibi indirgenlerle tiyollere indirgenebilirler (Rodd, 1964a).



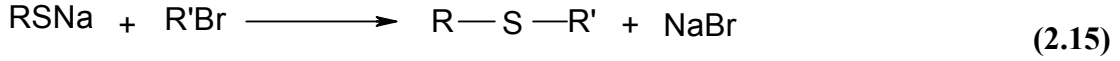
KMnO_4 , HNO_3 gibi bileşikler güçlü yükseltgenlerdir ve bunlar tiyolleri sülfonik asitlere kadar yükseltgerler.



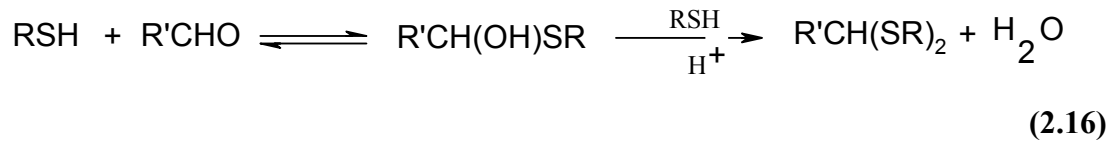
Biyolojik olaylarda tiyollerin disüfürlere dönüşümü çok önemlidir. Tiyol grubu içeren amino asit sisteindir, disülfür şekli ise sistindir.



Tiyoller kuvvetli nükleofildirler ve birçok reaksiyonlarında tiyolat yapısından yararlanılır. Tiyolatlar alkil ve aril halojenürlerle tiyoeterleri oluştururlar (Kohler ve diğ., 1935).



Tiyollerin aldehitlerle birlikte asit-katalizli reaksiyonlarından merkaptaller elde edilir. Bu reaksiyonda ara ürün olarak oluşan hemimerkaptal kararlı değildir.

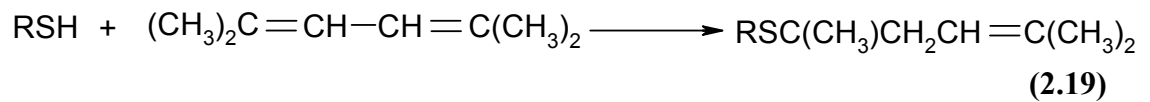
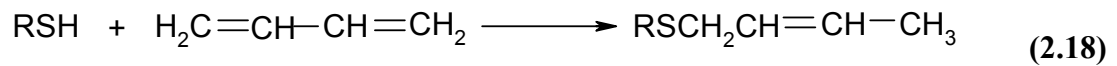


Bu reaksiyon alkol-aldehit katılma reaksiyonlarına benzemektedir. Daha reaktif tiyoller, çeşitli ketonlarla benzer bir katılmaya uğrarlar. Reaksiyonda oluşan ürünler merkaptoller şeklinde adlandırılır.

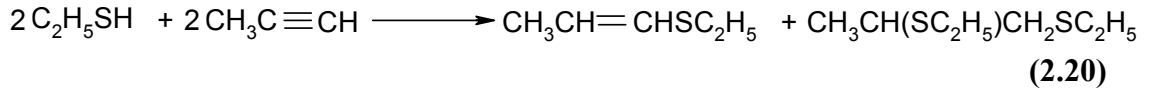
Glutasyon bir tripeptittir ve tiyol grubu içerir ve kolaylıkla disülfür haline dönüşür. Bu reaksiyonla, biyokimyasal moleküller arasında elektron taşınır.



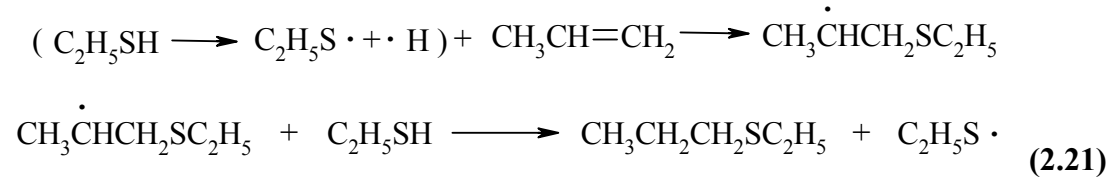
Tiyoller serbest radikal mekanizması üzerinden butadienlere yada 1,3-substitue butadienlere katılarak sadece 1,4-katılma ürününü verir. Tiyoller, bazı konjuge dienlerle (dış substitue gruplu) örneğin 2,5-dimetil-2,4-hekzadienle 1,2-katılma ürününü verir (Ipatieff ve diğ., 1938).



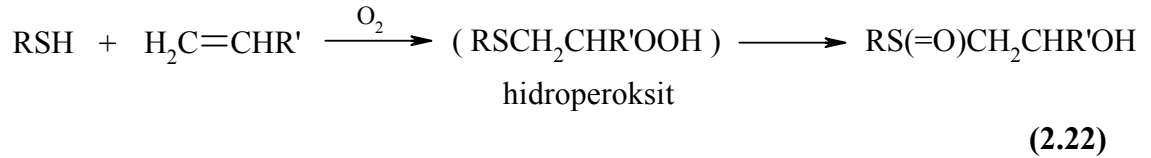
Tiyoller asetilenlere serbest radikalik şartlar altında katılırlar. Alkilasetilenle birlikte Anti-Markovnikov mono ürünü ve 1,2-di katılma ürününü verir (Stacey ve diğ., 1963).



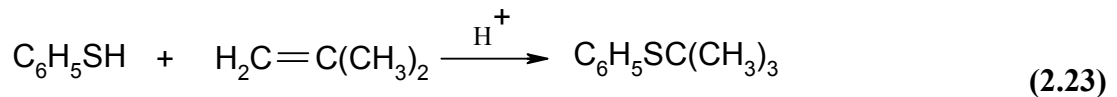
Tiyollerin olefinlere katılması sonucu tiyoeterler (organik monosülfürler) elde edilir. Bu reaksiyon uygun şartlarda (peroksit, azonitril yada UV) serbest radikal mekanizması üzerinden yürür. Bu reaksiyon Anti-Markovnikov katılmanın bir sonucudur. Örneğin etantiyolün, propilene katılması sonucu etil n-propil sülfürleri verir. Bu tip bir reaksiyon serbest radikal mekanizması üzerinden yürür.



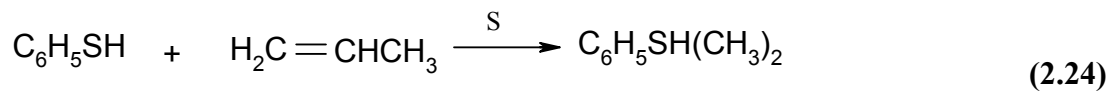
Tiyollerin, olefinlere oksidatif katılması sonucu β -hidroksisülfoksitler meydana gelir. Ara ürün olarak hidroperoksit oluşur fakat oda sıcaklığında kararlı değildir ve tekrar sülfoksitlere döner (Fryling ve diğ., 1954).



Tiyollerin olefinlere katılması iyonik mekanizmayla da mümkündür. Bu mekanizmaya göre tiyofenol ile isobutilen sülfirik asit beraberinde fenil ter-butil sülfürleri verir (Stacey ve diğ., 1963).



Tiyofenol, propilene birlikte elemental kükürt varlığında ısıtıldığında reaksiyon Markovnikov katılma mekanizmasına göre yürür (Stacey ve diğ., 1963).



Tiyol-aldehit karışımı, hidrojenhalojenürlerle karıştırıldığında α -halotiyaoeter yapıları elde edilir. Bu reaksiyon genelde reaktif klormetil sülfürlerin hazırlanmasında kullanılır.



2.1.4. Tiyollerin Kullanım Alanları

Alifatik tiyoller emülsiyon polimerizasyon sisteminde polimer zincirinin uzunluğunu kontrol etmek için kullanılır. 1940'ların başlarında A.B.D'de sentetik kauçuğun gelişmesiyle merkaptanlar önem kazanmıştır. Örneğin 1-dodekantiyol sentetik kauçuk imalinde kullanılan ilk tiyol bileşiği olmuştur. C₉ daha yüksek karbon sayılı tersiyer alifatik tiyol karışımları stiren-butadien kauçuk prosesleri için uygundur. C₉-C₁₆ arasındaki çeşitli tipteki tersiyer alifatik tiyol karışımları, özel amaçlı elastomerlerin ve akrilonitril-butadien-stiren polimerlerinin üretimi açısından önemlidir. 2-merkaptobenzotiyazol ve türevleri kauçuk vulkanizasyon hızlandırıcı olarak kullanılır. Ayrıca merkaptobenzotiyazoller bakır ve bakır alaşımlarının korozyonunun engellenmesi için sulu sistemlerde inhibitör olarak kullanılır (Goshorn ve diğ., 1965).

Tiyollerin ve çeşitli bileşiklerinin reaktif olmalarından dolayı bunlardan cazip başlangıç maddeleri yapılabilir. Etiltiyol, sülfanol (Me₂C(SO₂Et)₂) yapımı için uzun bir süreden beri başlangıç maddesi olarak kullanılmaktadır. Bu maddenin güçlü kokusundan doğal gaz dağıtım sistemindeki sızıntıları açığa çıkarma işleminde faydalanılır. Metiltiyol methionin'in endüstriyel sentezinde kullanılır.

Düşük molekül ağırlıklı alkantiyoller (etantiyol, propantiyol, 1-butantiyol) ve p-klorbenzentiyooller insektisit, herbisit ve tarım kimyasallarının üretiminde ara madde olarak kullanılır. Merkaptosit esterleri ve alkan tiyoller reçine stabilizasyonu için kullanılan bazı sülfürlerin hazırlanmasında ara maddelerdir (Lefave ve diğ., 1965).

Arentiyollerin en önemli endüstriyel uygulamaları, eczacılıkta, boya üretiminde ara ürün olarak, pigment olarak ve elektronik endüstrisinde kimyasal olarak kullanılmalarıdır. Aromatik ditiyoller plastik endüstrisinde monomer ve modifiyer

olarak kullanılır. Tiyofenoller lastik endüstrisinde polimerizasyon düzenleyicisi, plastik yapıcı ve stabilizör olarak kullanılır.

Tiyoller tıbbi kullanım alanına da sahiptir. 2-Merkaptoetil amin iyonu radyasyonun etkisine karşı hayvanlarda biraz koruma sağlar. Tiyoller zararlı böceklerle mücadele amacıyla da kullanılmaktadır. Örneğin; Laurilmerkaptan insektisit (böcek öldürücü) ve fungusit (mantar öldürücü) özellik gösterir. A-Tiyonaftol sivrisinek larvalarına karşı etkilidir (Cameron ve diğ., 1967).

Merkaptoasetik asidin amonyum ve alkanolamin tuzları saçları yumuşatmak ve permaların bileşiminde kullanılır. Diğer bir tiyol olan 2-piridintiyol-1-oksit ise şampuanlar içerisinde kepek önleyici olarak kullanılır (Kirk-Othmer, 1969b).

2.2. TİYOETERLER (SÜLFÜRLER)

Tiyoeterler, eterlerdeki oksijenin yerine kükürt geçmiş benzerleridir. Tiyoeterler genellikle eterlere benzer bir yöntemle adlandırılırlar. I.U.P.A.C sisteminde ise hidrokarbonların süstitüsyon ürünleri gibi düşünülerek metiltiyoetan adı kullanılır (Connor, 1943).

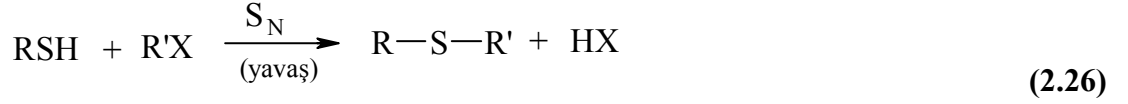
2.2.1. Tiyoeterlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Eterler gibi çok zayıf bazdırlar ve saf sülfürik asit içerisinde çözelti vermek üzere çözünürler. Böylece sulu çözeltilerde sülfonyum tuzu “[$(C_2H_5)_2SH$]⁺HSO₄⁻” oluşur. Suda ve bazda çözünmezler, organik çözücülerde çözünürler (Rodd, 1964a). Tiyollerin aksine çok saf olduklarından kokusuzdurlar. Eterlere benzemelerine rağmen daha reaktiftirler. Paylaştırılmamış elektrona sahip kükürt atomu içeren sülfürler oluşturulabilir. Örneğin; $(C_2H_5)_2S-(HgCl_2)_2$

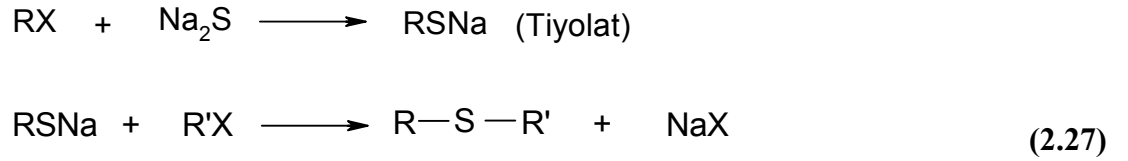
Dimetil sülfürler bazı yağlarda bulunur ve bunlar bitkilerden üretilir. Sülfür zincirinin biyolojik önem taşıdığı bilinmektedir. Örneğin; vitamin olan biotin, aminoasit olarak metiyonin ve lantiyonin gösterilebilir (Rodd, 1964a).

2.2.2. Tiyoterlerin Eldesi

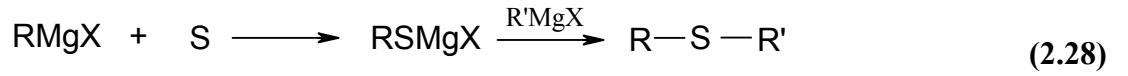
Tiyollerin alkil halojenürlerle etkileşmesiyle tiyoterler elde edilebilir. Bu reaksiyon Williamson yöntemine göre yürür (Draowzal-Klamann, 1951).



Alkali metal sülfürler, alkil halojenürlerle reaksiyona girerek tiyoterleri oluştururlar (Johnson ve Ettibert, 1929).



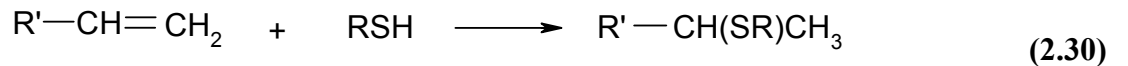
Disülfürler, gringard bileşiklerinin yardımıyla tiyoterlere dönüştürülebilir (Rodd, 1964b).



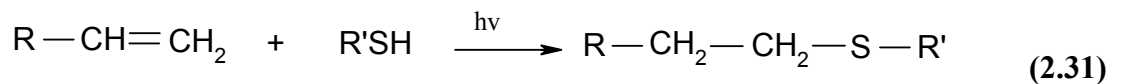
Kurşun veya civa merkaptürlerin ısıtılmasıyla tiyoterler elde edilir.



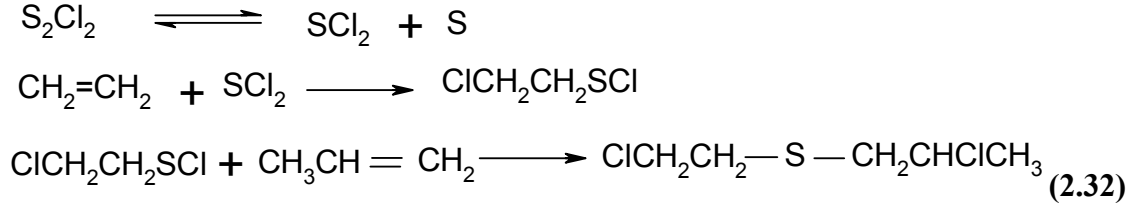
Tiyollerin doymamış bileşiklere katılması sonucu tiyoterler elde edilir. Katılma reaksiyonları elektrofilik, nükleofilik yada serbest radikal mekanizmasıyla mümkündür. Basit alkenlere katılma, Markovnikov kurallarına uygun olarak gerçekleşir. Ortamda ışık veya peroksit olmamalıdır. Fakat bu reaksiyon genelde yavaştır. Bu yüzden bu tip reaksiyonlarda asit katalizörlerini kullanmak gerekir.



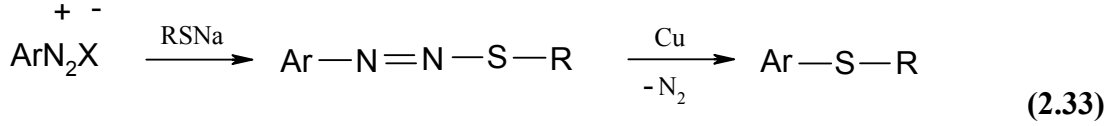
Peroksit veya UV ışığı varlığında tiyoller, olefinlere Anti-Markovnikov ürünü vermek üzere katılırlar.



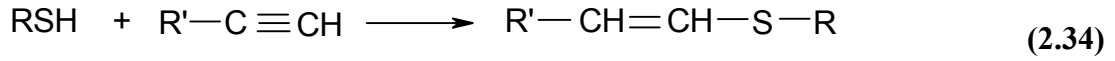
Sülfenil halojenürler doymamış yapılarla reaksiyona girerek tiyoeterleri verirler (Rodd, 1964b).



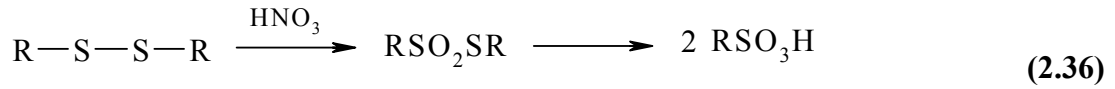
Aromatik diazonyum tuzlarının, tiyolatlar ile reaksiyonundan tiyoeterler elde edilir (Rodd, 1964a).



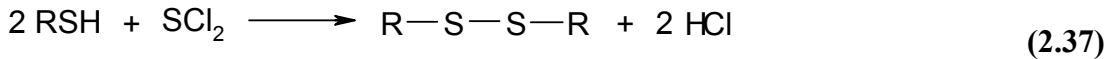
Tiyoller asetilenlere serbest radikalik şartlar altında katılırlar. Alkil asetilenle Anti-Markovnikov mono ürünü ve 1,2-di ürünü elde edilir (Ross, 1934).



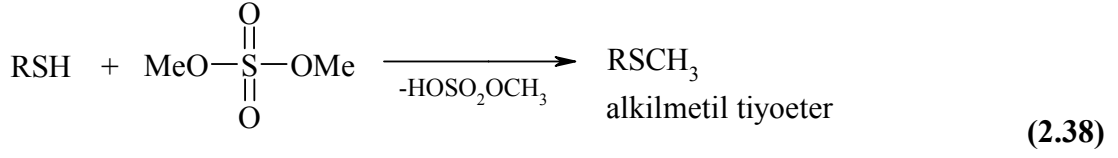
Disülfürlerin halojenürlerle bölünmesi sonucu sülfenil halojenürler, yükseltgenmesiyle alkan sulfonik asit tiyo esterler elde edilir (Linstromberg ve Uyar, 1983).



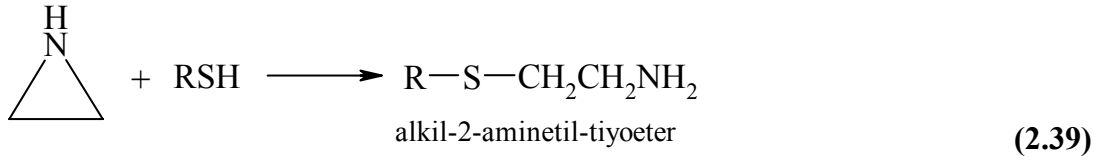
Alkilpolisülfürlerin genel formülleri $\text{R-S}_n\text{-R}$ olarak gösterilir. Bunların genellikle düz zincirli kükürt atomları içerdiği farz edilir. Dialkilsülfürler tiyollerin ve kükürt diklorürün reaksiyonundan elde edilir. Tetra- ve pentasülfürler alkil halojenürler ve alkalimetal polisülfürlerden hazırlanır (Solomons, 1996).



Sülfonasidi-alkil esterinin, tiyollerle reaksiyonundan alkilmetil tiyoeterler elde edilir.

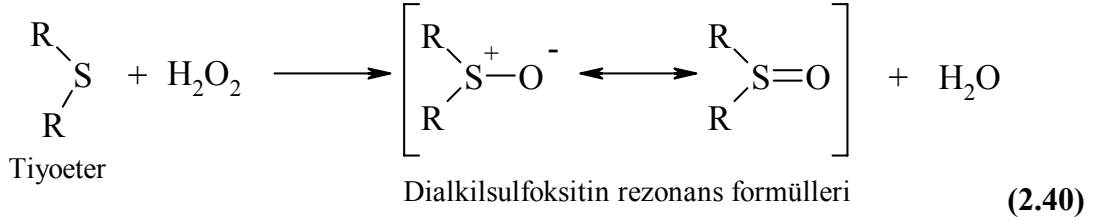


Tiyoller ,aziridinle reaksiyona girerek, alkil-2-aminoetil-tiyoeterler elde edilir (Rodd, 1964a).

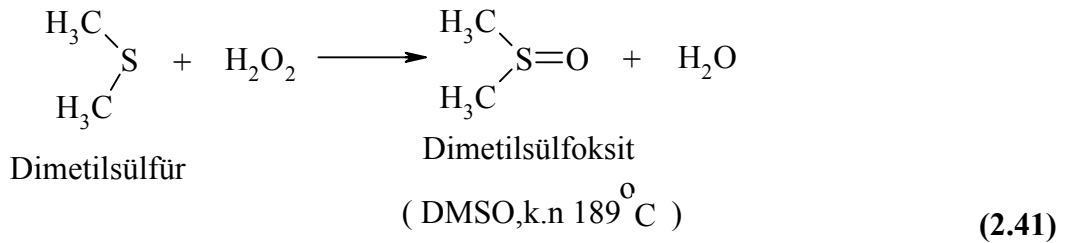


2.2.3. Tiyoeterlerin Reaksiyonları

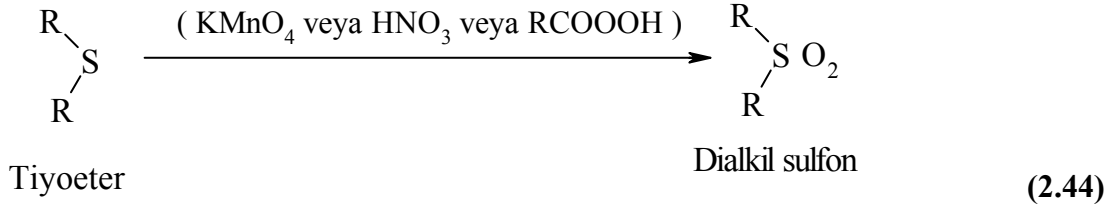
Tiyoeterler, zayıf yükseltgenlerle sülfoksitlere, güçlü yükseltgenlerle sülfonlara yükseltgenirler. Hidrojen peroksit zayıf bir yükseltgendir, tiyoeterleri sülfoksitlere yükseltgeyebilir (Djerassi-Engle, 1953).



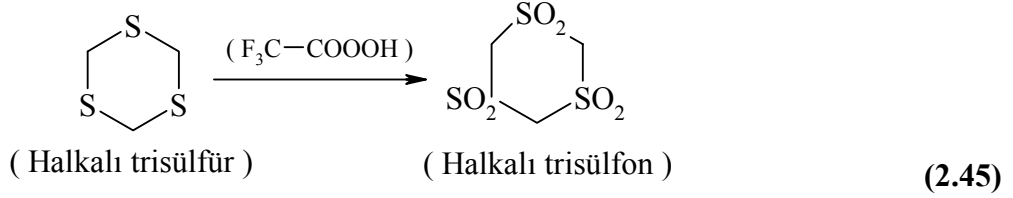
Örnek:



Tiyoeterler civa, platin gibi ağır metal tuzlarıyla kompleks oluştururlar ve güçlü asitlerle kükürt üzerine proton bağlayarak dialkil sülfonyum katyonu verirler.

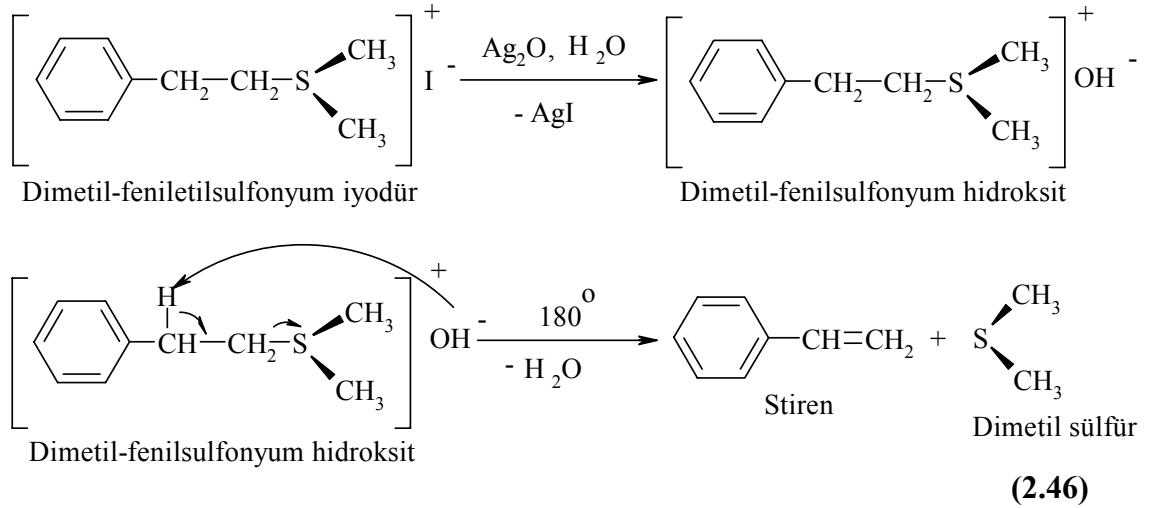


Örnek:



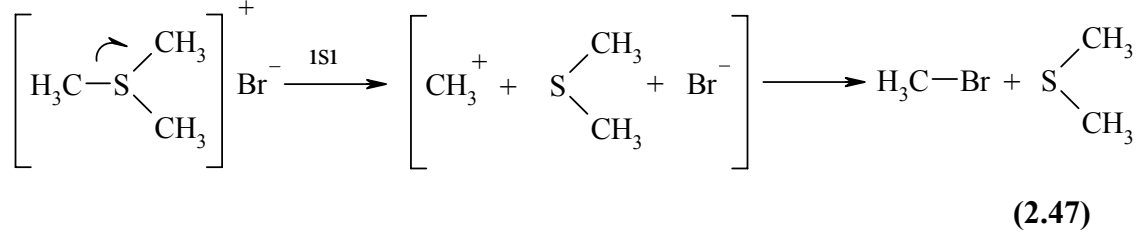
Sülfonlar, erime noktaları yüksek olan polar katı bileşiklerdir.

Alkil halojenürlerle tiyoeter kükürdünün elektron çiftine alkil grubu bağlanarak sülfonyum katyonu (tuz) meydana gelir. Halojen sülfonyum tuzları oldukça karardır, ıslak Ag_2O ile etkileştiğinde hidroksitleri de elde edilebilir. Sülfonyum hidroksitler, güçlü bazdır ve termolitik koşullarda eliminasyonla alken + tiyoeter verirler. Aşağıdaki örnekte verilen dimetil-feniletilsülfonyum iyodürün Ag_2O , H_2O ile etkileşmesiyle elde edilen sülfonyum hidroksit, 180°C ye kadar ısıtıldığında stiren ve dimetil sülfüre ayrışır:

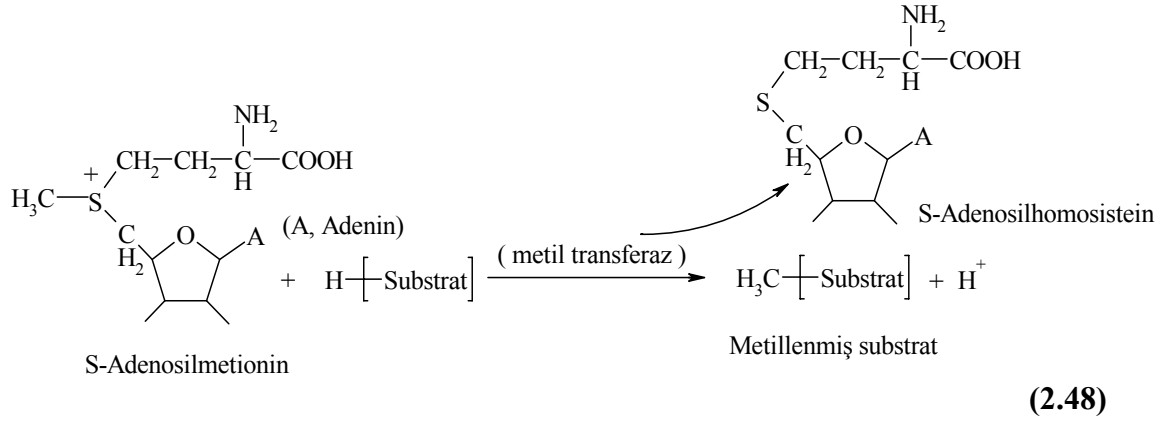


Bu reaksiyondan yararlanılarak alkenler sentezlenebilir. Eğer reaksiyonda iki alken meydana geliyorsa, burada da Hofmann eliminasyonunda olduğu gibi en az dallanmış ürün en çok meydana gelir, yani Saytzev yönlendirmesinin aksi ürünler meydana gelir.

Trimetil sülfonyum tuzu ısıtıldığında metil karbokatyon + dimetil sülfüre ayrışır, metil karbokatyon ortamda bulunan anyonla birleşebilir. Örneğin trimetil sülfonyum bromür ısıtılığında, metil bromür ve dimetil sülfür meydana gelir. Bu reaksiyon, sülfonyum tuzu oluşması reaksiyonunun zıttıdır:



Böyle bir reaksiyonun biyokimyasal karşıtı olarak, metiyonine adenosil grubu bağlandığında S-adenosilmetiyonin sülfonyum katyonu meydana gelir. Bu katyon, bir substrata enzimatik olarak metil karbokatyon aktararak onu metiller (Solomons, 1996).



2.2.4. Tiyoeaterlerin Fizyolojik Etkileri ve Endüstriyel Kullanım Alanları

Bu tür bileşiklerin çok sayıda kullanım alanı ile ilgili bilgi literatürde mevcuttur. Bir çok sülfür bileşikleri ve bunların bulunduğu karışımların insektisid, fungusid, fumigantlar ve dezenfektanlar olarak kullanıldığı görülmüştür. PhSCH₂CH₂SPh disülfürünün, culicine türü sivrisinek larvalarına karşı hafif bir zehirlilik gösterdiği tespit edilmiştir. Metil sülfür ve etil merkaptanın bir tür dişi sineğe karşı kuvvetli çekici özellik gösterdiği tespit edilmiştir.

Metil sülfürün fizyolojik etkisi üzerine yapılan çalışmalarda, az derecede zehirli olduğu ve sıçanları 15 dakikada öldürmek için hacimce %5'lik bir konsantrasyona ihtiyaç duyulduğu belirtilmiştir. Bir başka çalışmada, anestetik amaçla kullanılan eterde %1 civarında bulunan etil sülfürün şiddetli gastroenterit geliştirdiği bildirilmiştir. Allil sülfür üzerinde yapılan çalışmalar daha fazla olup, bu ilgi, doymuş sülfürlere nazaran daha aktif olmasından kaynaklanmaktadır. Bu bileşiğin medula'daki solunum merkezine etki ettiği ve civcivlerde bulunan bir tür asalak solucanın öldürülmesinde kullanıldığı, ayrıca domuzlarda yapılan denemelerde, uygulandıktan bir süre sonra idrardaki kükürt miktarında artış olduğuna dair çalışmalar literatürde mevcuttur. Allil sülfürün antiseptik özelliklerinin olduğu ve erişilebilir tüberküloz lezyonlarında faydalı görüldüğü bulunmuştur. PhSEt ve p-RSC₆H₄C(:NH)NH₂ (R=Me, Et, Pr) bileşiklerinin tuberculosis, bacillus ve pneumococcus bakterilerine karşı aktivitelerinin test edildiği bildirilmektedir. R grubu metil, etil ve amil olmak üzere, m-O₂NC₆H₄SR türündeki bileşiklerin antikok araçları olduğu ve kümes hayvanlarının yeminde kullanımının faydalı olduğu belirtilmiştir. Polivinil sülfürler kuvvetli bakterisid araçlar olarak bilinmektedirler.

Nitrofenil, nitroenil ve bis(nitrofenil) sülfürlerin yanı sıra bir çok aromatik sülfür bileşiğinin antibakteriyel etkinliği test edilmiştir. Fenil sülfür ve pek çok metil ve halojen süstitüe türevlerinin insektisidlerde kullanılan nikotin ile sinerji etkisi gösterdiği tespit edilmiştir. Hidroksifenil sülfürlere karşılık gelen eterler ile karşılaştırılmaktadır.

Çeşitli sınıflardan sülfür bileşiklerinin platin ve nikel dehidrojenasyon katalizörleri üzerine katalizör zehiri olabilme etkinliği incelenmiş olup, metil ve etil sülfürün katalizör zehiri olarak kullanılabilceği tespit edilmiştir.

Bazı sülfürlerin vulkanizasyon hızlandırıcısı, bazılarının sabun ve kremlerde, bazılarının tekstil terbiyesinde ve bazılarının da kauçuk benzeri polimerlerin veya reçinelerin yapısında kullanıldığı bildirilmiştir. Fenil sülfür, odunun yüksek sıcaklıkta suyla yapılan digestion (sindirme) işleminde kullanılmakta ve plastik özelliklerini arttırmaktadır.

Alifatik sülfürler polimetil metakrilat polimerlerinde ısıya bağlı stabilizatör olarak kullanılmaktadır. Pek çoğundan emülsiyon polimerleşmesinde fayda görülmektedir. Etil fenil sülfürün polisülfon reçinelerin dayanıklılığını artırdığı bulunmuştur. Bir uçta karboksil ya da sülfonat grubu ihtiva eden sülfürler yüksek molekül ağırlıklı sülfürlerin yüzey aktif madde olarak faydalı olduğu söylenmiştir. %1 konsantrasyonda metil, etil ve propil sülfürün, furfural bileşiğinin oksijen içinde yükseltgenmesini %97 oranında durdurduğu bildirilmiştir. Bu bileşikler aminlerin otoksidasyonunu, çok az olmakla beraber, azaltmaktadır. 5-100 ppm civarında küçük miktarları, metanolün formaldehide yükseltgenmesini engellemektedir. Süstitüe difenil sülfürler kauçuk bileşiklerinde yaşlanmaya direnç gösteren bileşikler olarak bilinir. Sülfürlerin yağlayıcı malzemelerde faydalı kullanımlarına da rastlanmıştır. Yağlayıcı malzemelerin film kalınlığı ve diğer özellikleri belli sülfürlerin ilavesiyle geliştirilmektedir. Allil 3-tienil sülfür bir yağ katkısı olarak bilinmektedir. $S(CH_2CH_2SAm)_2$ trisülfür bileşiği, cihazlarda kullanılan ve koroziif özelliği olmayan bir yağlayıcıdır. Bir gaz türbinindeki yakıtta %0.1-5 arasında sülfür bileşiği ilave edildiğinde faydalı sonuçlar alındığı bildirilmiştir. Alkil sülfürlerin yağlardaki antioksidanlar gibi önemli derecede etkili bileşikler olduğu söylenmektedir.

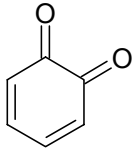
2.3. KİNONLAR HAKKINDA GENEL BİLGİLER

Kinonlar sikloheksandiendionlardır. Bu bileşiklerde karbonil grubu halkanın bir parçası haline gelmiştir. Oksijen atomları orto veya para mevkinde olabilir fakat m-kinonlar mevcut değildir. Karbon atomu dört bağ yapabildiği için böyle bir sistemin varlığı da mümkün değildir (Kirk-Othmer, 1968; Snell-Ettre, 1971).

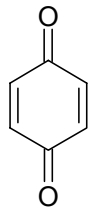
Bu grup bileşiklerin en basit üyesi 1838 yılında Liebig'in laboratuvarında Kina asidinin (1,3,4,5 tetraoksiheksahidro benzoik asid) MnO_2 ve H_2SO_4 ile oksitlenmesi suretiyle elde edilmiş ve kinoil ismi verilmiştir. Bugün kullanılan kinon adı sonradan Berzelius tarafından konulmuştur.

Kinonlar, bir halkaya bağlı olan iki çift bağ ile karakterize edilirler. Aromatik halkalarda, eşlenik durumda 3 tane çifte bağ bulunmasına karşın kinonlarda iki tane eşlenik çifte bağ vardır. Bu nedenle halka sistemleri benzenoid ve kinoid halkalar olarak iki sınıfa ayrılabilir. Benzenoid bir bileşik olan benzen veya bazı benzen türevleri, oksitleme ile kinoid sistemlere çevrilirler (Solomons, 1996).

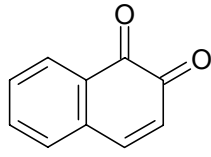
Kinonların adlandırılmaları, yapılarını meydana getiren aromatik bileşiğin hidrojenine göre yapılır. Örneğin, benzenden türeyen kinonlara o- ve p- benzokinon, toluen ve ksilenden türeyene tolu- ve ksilo-kinon, naftalin ve antrasenden meydana gelene nafto- ve antrakinson adları verilir. Kinonların sübstütie ürünleri, önce sübstitüentin adı verilmek suretiyle söz konusu kinon adı ile adlandırılır, oksi-antrakinson gibi. Naftalen, altı kinon oluşturma yeteneğinde olmalıdır, bunlardan bilinen üçü 1,2-, 1,4 ve 2,6-naftokinonlardır. Antrasen, 8 kinon oluşturabilir, bunlardan üçü bilinmektedir. Fenantren bir düzineden fazla oluşturabilir, bunlardan sadece biri iyi bilinir. Altıdan fazla halkalı kinonlar da literatürde mevcuttur. Çok çekirdekli kinonlar; difenokinonlar ve stilbenkinon gibi kinonlar da mevcuttur (Kirk-Othmer, 1968; Snell-Ettre, 1971).



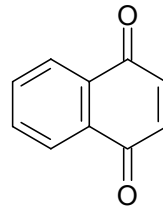
o-benzokinon



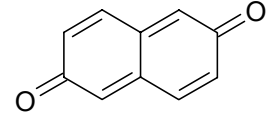
p-benzokinon



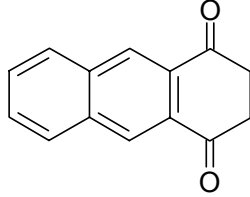
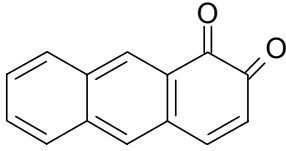
1, 2 naftakinon



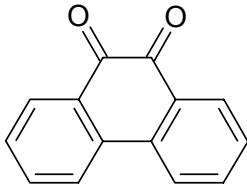
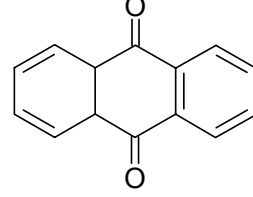
1, 4 naftakinon



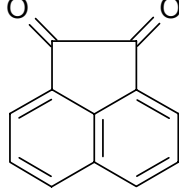
2, 6 naftakinon



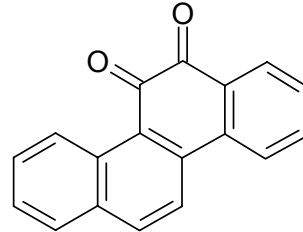
antrasenin 8 kinon türevinden 3'ü



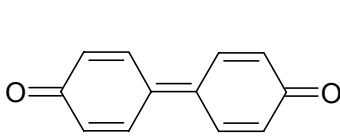
9, 10 fenantrakinon



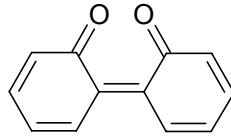
asenaften



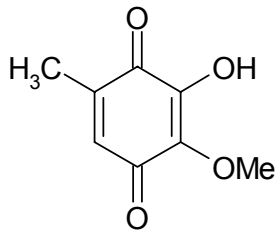
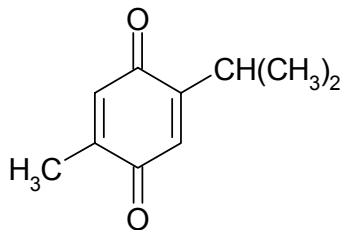
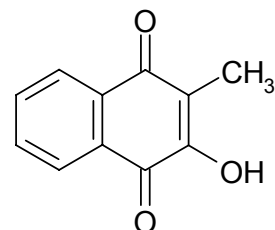
krisen



(difenilkinonlar)



stilbenkinon

fumigatin
(antibiyotik madde)
3-hidroksi-2-metoksi-
5-metil-1,4-benzokinontimokinon
(bir terpen)
5-isopropil-2-metil-
-1,4-benzokinonfitiyokol
(antibiyotik madde)
2-hidroksi-3-metil-
1,4-naftakinon

(2.49)

Kinoniminler (kinonmonoiminler ve kinondiiminler); kinonimid diye de adlandırılırlar. Bunlarda kinonların karbonil grubundaki oksijen atomlarının biri ya da ikisi yerine =NH veya NR grupları geçmiştir. Kinoniminlerin N-Aril türevleri, genellikle aniller olarak adlandırılır. $O=C_6H_4=CH_2$ tipi metilenkinonlar, genellikle kinonmetitler olarak adlandırılırlar (Müller-Bayer, 1979).

Bir çok böcek, yırtıcı hayvanlardan korunmak için kötü kokulu ve basit benzokinonları sentezler. Tütün, kaba yonca, buğday tohumu gibi bazı bitkiler, çeşitli benzokinonları ve onların halkalı ürünlerini içerirler. (Örnek: Tokoferoller, vs.) Bazı bakteri kültürleri, koenzim Q içeren ve biyolojik önemi olan kinonları üretirler.

Naftokinonlar da çeşitli bitkilerde bulunur. Bakteri etkisinin bir ürünü olarak, K_1 vitamini bitki yaşamında ve K_2 vitamini çürümüş balık yemlerinde bulunur.

Hidroksinaftokinonlar (juglonlar), kına yapraklarında ve tomurcuklarında, fındık ağaçlarının yeşil kabuklarında bulunur. Bazı polihidroksinaftokinonlar (ekinokronlar), denizlerdeki bazı canlıların kabuklarına ve iğnelere kırmızı renk verir.

Fenantrakinonlardan doğada pigment olarak bulunan teleforik asit (permanganat rengi), mantar ve likenlerde bulunur. Ksilen, meşe ağacının sarkan dalları üzerinde ve yeşil bir örtü olarak da diğer sert ağaçlarda bulunur.

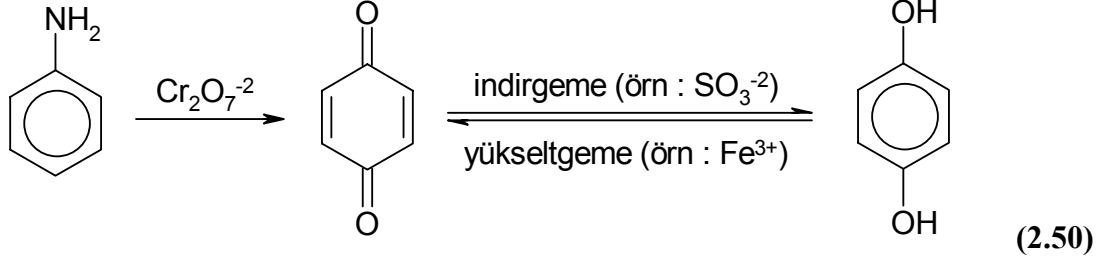
2.3.1. Kinonların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

p-Benzokinon erime noktası 115-116 °C olan, parlak sarı kristallerdir. Kolaylıkla süblime olur, su buharı ile destillenebilir, aksırmaya sebep olan garip bir kokusu vardır, su, alkol, eter ve diğer organik çözücülerde çözünür.

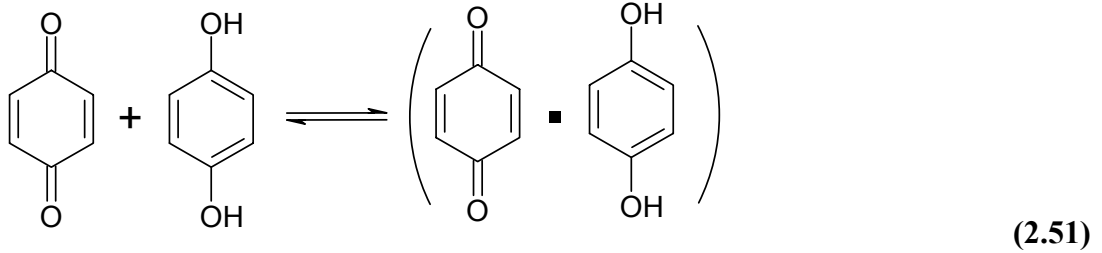
Kinonlar (daha karışık aromatik sistemlere sahip olanlarının bazıları); küf, mantar gibi bitkisel kaynaklardan izole edilmişlerdir. Çoğu hallerde canlı organizmalarda meydana gelen yükseltgeme, indirgeme çevrimlerinde kinonların rol aldığı görülmektedir (Morrison ve Boyd, 1992).

Kinonlar İndirgeme ile di-hidroksi fenollere yani hidrokinonlara dönüştürülürler.

Örneğin :



p-Benzokinon'un indirgenmesi sırasında, kinhidron, $C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$ oluşmasından dolayı yeşil bir renk görülür. Kinhidron; kinon ve hidrokinonun bir moleküler kompleksidir. Bu kompleks, bir pi kompleksi veya bir yük-transfer kompleksidir. Kinon ve hidrokinon molekülleri iki paralel düzlem içinde bulunurlar. İki molekül arasında oluşan hidrojen bağları ve benzen halkasının nükleofilik oluşu nedeniyle hidrokinonhalkasından kinon halkasına elektron aktarımının meydana çıkması moleküllerin assosasyonuna neden olur.



Kinonlar çok fazla konjüge olmaları nedeniyle renklidirler. Örneğin p-benzokinon sarı, o-kinonlar kırmızı renklidirler, aromatik bileşiklere göre kolay parçalanırlar ve güzel kristallenebilen keskin kokulu maddelerdir. Ayrıca kinonlar yine çok konjüge olmalarından dolayı kararlıdır ve hidrokinonlara göre enerji bakımından daha dengelidirler. Bu kolay dönüşüm uygun bir yükseltgeme-indirgeme sistemi sağlar. Pek çok reaksiyon yük-transfer olayı ile açıklanmaktadır (Astreitwieser ve Heatcock, 1976). Kinonların aromatik hidrokinon sistemi oluşturmak için eğilimi pek çok özelliğine etkili olur.

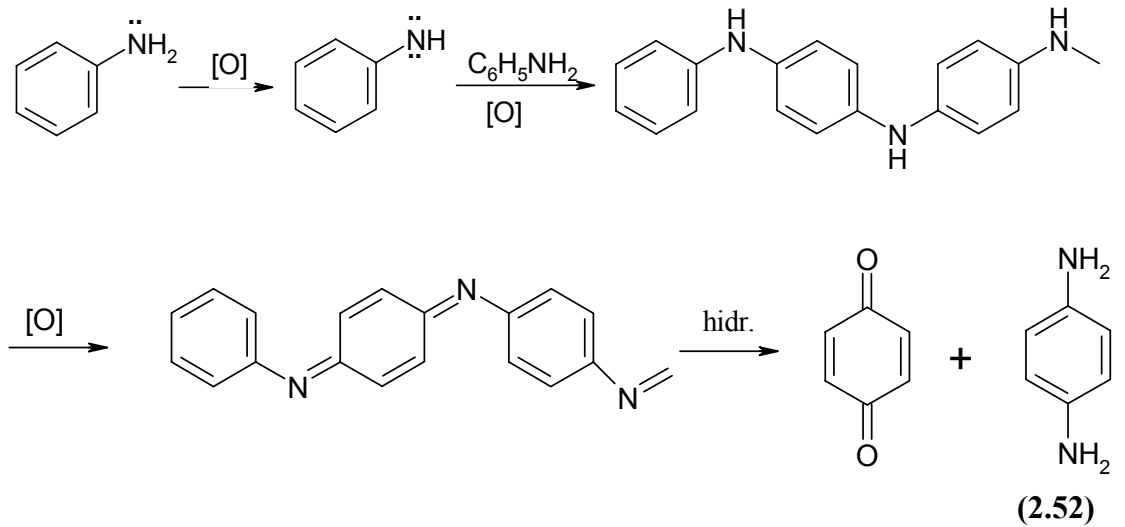
p-Benzokinon'un UV absorpsiyon spektrumu, aromatik karakterden çok alifatik karakter göstermektedir ve bir konjuge diketonun UV absorpsiyon spektrumuna benzer. Polarlıkları geniş aralıklarda değişen çözücülerde ana absorpsiyon 240-250 nm

aralığında meydana gelir. İkinci bir pik, 276-296 nm'de görülür ve çözeltiliye sarı renk veren küçük absorpsiyon 400nm'den daha yüksek nm'de gözlenir. Konjugasyonun kaynaşmış benzen halkalarıyla kaynaşması sonucu, ikinci absorpsiyon görünür alana doğru kayar. Bazı ekinokromlar, hidroksil gruplarının naftokinonların üzerindeki oksokromik etkisinden dolayı 550 nm dolayında maksimum absorpsiyonlara sahiptir ve bundan dolayı kırmızıdır. Yukarıda da belirtildiği gibi ksiliden yeşildir ve bundan dolayı 400-500 nm arasında ve 600 nm'de absorpsiyon verir. o- kinonlar p- kinonlardan daha çok renklidir. o-benzokinon, 260 ve 375 nm'de absorpsiyon verir, fakat önemli absorpsiyonu 590 nm'den sonra görünür alanda meydana gelir.

2.3.2. Kinonların Eldesi

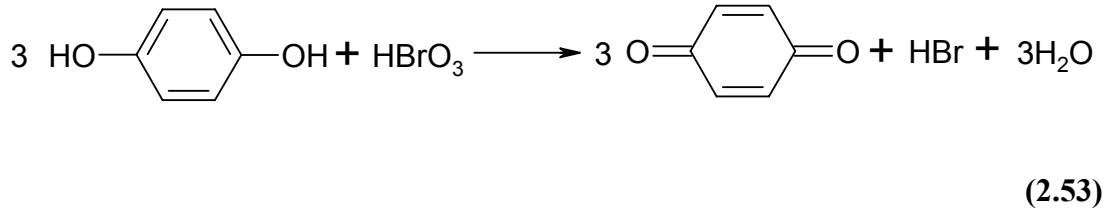
Kinonları elde etmek için bunlara tekabül eden benzen türevleri yükseltgenir. Bu yükseltgenme en kolay olarak o- ve p-hidroksi ve amino grubu içeren bileşiklerin yani difenollerin, aminofenollerin ve diaminlerin kolayca gerçekleştirilebilen reaksiyonlarından meydana gelir. Reaksiyondaki dehidrojenlenme sonucunda çift bağlar kinoid sistemine dönerler.

Kinonlar anilinün yükseltgenmesiyle elde edilebilirler. Anilin, sülfat asidli dikromat çözeltisi içinde, serbest radikalik mekanizmasına göre yürüyen bir reaksiyon verir. Önce anilin siyahı denilen koyu renkli bir ara ürün meydana gelir. Bunun daha ileri yükseltgenmesi ve hidrolizi ile kinon elde edilir.

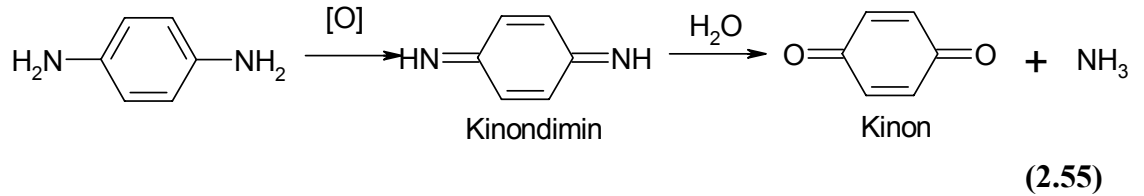
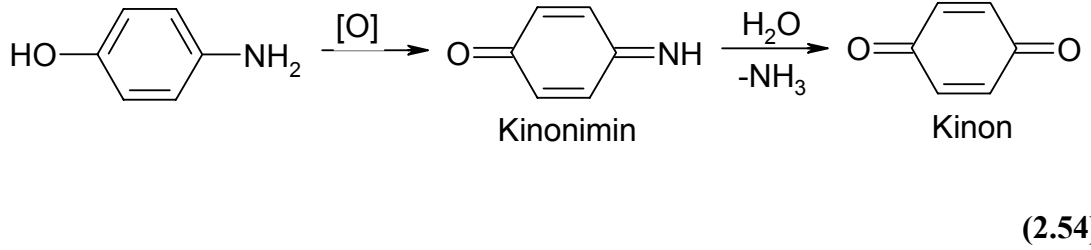


Sülfat asitli dikromat çözeltisinin normal sıcaklıkta aniline etkisi ile bir anilin molekülünün para yerine diğer anilin molekülünün amino grubu, hidrojen çıkarıcı bir kondensasyon reaksiyonu ile bağlanır. Bu olayın birçok kere tekrarlanması ile sekiz anilin molekülü içeren bir zincir molekülü oluşur. İzole edilemeyen bu bileşiğin dehidrojenlenmesi ile emeraldin, daha sonra nigranilin ve sonunda pernigralin oluşur. Pernigralin molekülünde dört kinoid grup vardır ve asitli ortamda reaksiyon sonucunda p-benzokinon ve p-fenilendiamin sabunlaşır. Böylece bütün anilini kinona çevirmek mümkündür.

Hidrokinon oksitlenmesi ile kinonlar sentezlenebilir.



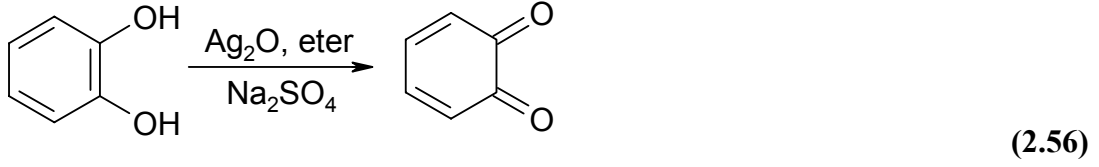
Aminofenollerin ve diaminlerin oksidasyonunda, başlangıçta kinoniminler ve kinondiiminler oluşurlar ve bunlar sulu çözeltide kolaylıkla hidrolize olurlar.



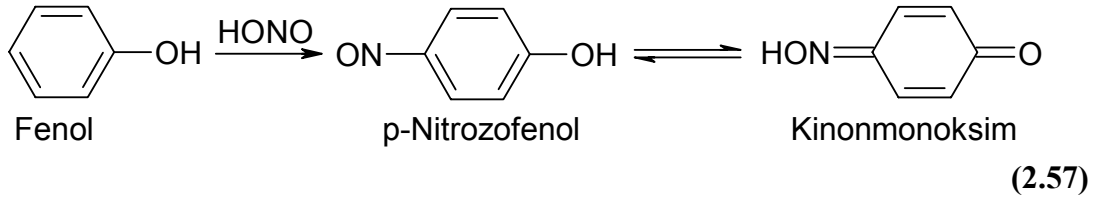
Sulu alkali ortamda yan reaksiyonlar meydana geldiğinden, yükseltgeyici olarak kuru gümüş oksit veya bikromat-sülfürik asit gibi asit reaktifler kullanılır.

o-Dihidroksibenzenlerin o-kinonlara yükseltgenmesi, eter içindeki gümüş oksit ile yapılabilir. o-Benzokinon, suya karşı hassas olan kırmızı kristaller oluşturur,

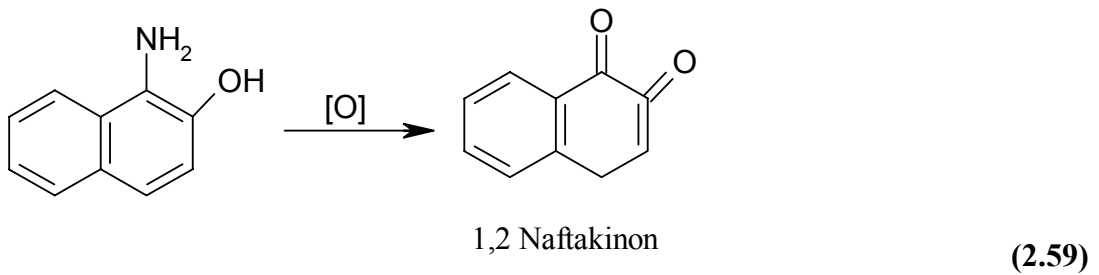
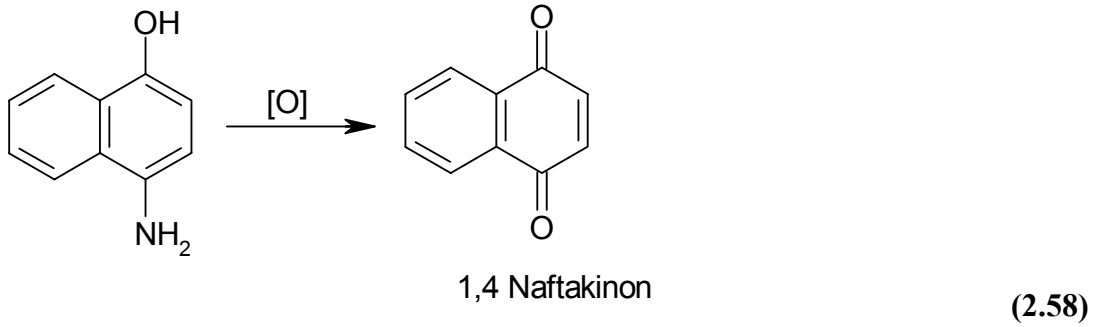
hazırlanması sırasında, yükseltgenmede oluşan suyu uzaklaştırmak için susuz sodyum sülfat kullanılır (Astreitwieser ve Heatcock, 1976).



Kinonlar, fenollerin nitroz asidiyle reaksiyonundan da elde edilebilirler:

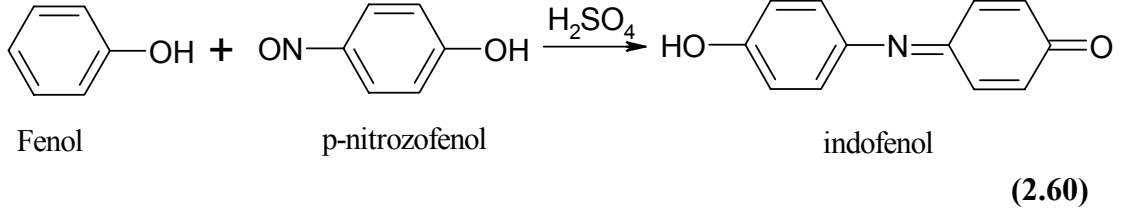


Kinonoid yapı oluşturmaya elverişli durumlarda $-NH_2$ ve $-OH$ grupları içeren naftalen ve türevlerinin benzer şekilde oksidasyonundan naftakinonlar elde edilir.



9-10-Antrakinin en iyi şekilde, benzen ile ftalik anhidridin alüminyum klorür yanındaki katılmasında oluşan o-benzoilbenzoik asidin derişik sülfürik asid ile siklizasyonundan elde edilir. Bu bileşğin türevleri olan önemli boyar maddeler de benzer yöntemlerle elde edilirler.

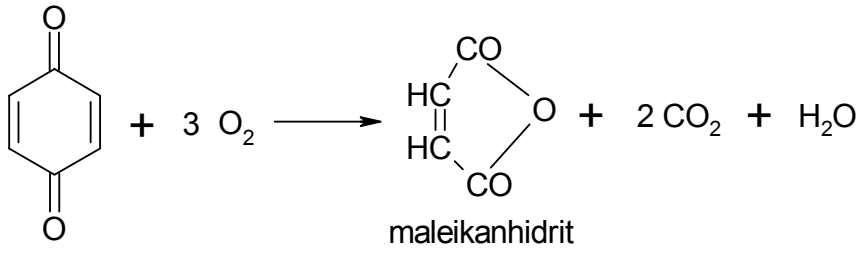
Nitröz asit fenolle etkileştiğinde p-nitrozofenol oluşur. Bu yapı, tautomeri olan kinonmonoksim ile dengededir. Nitrozofenoller, birer süstitüe kinonmonoksim olan indofenollerin sentezinde kullanılır.



2.3.3. Kinonların Reaksiyonları

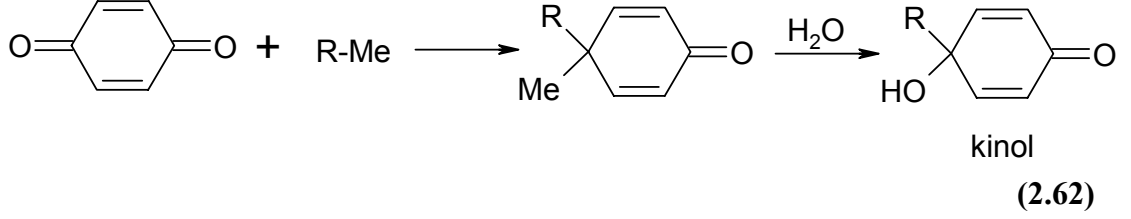
Kinonlar, halkada 4 tane pi elektronu içermeleri nedeniyle aromatik bileşik değildirler. Özellikleri aromatik bileşiklerinkinden çok alfa-beta-doymamış ketonların özelliklerine benzer. Bu nedenle de karbonil grubuna ait reaksiyonları verir ve alfa –beta doymamış ketonlara özgü katılmaları yaparlar. Aromatik hale geçmeye de yatkınlık gösterir.

Çoğu kinonlar, sulu alkali veya derişik sülfürik asitle karakteristik renk reaksiyonları verir. Kinonlar, açık zincirli α , β -doymamış ketonlardan daha kolay indirgenir ve herhangi bir indirgenle, örneğin sülfite asidi ile yapılan indirgemesinde hidrokinon oluşur. o- ve p-benzokinonların her ikisi katılma reaksiyonlarını daha kolay verirler. Özel şartlardaki yükseltgenme araçlarına karşı oldukça kararlıdır. o- Benzokinonun potasyum permanganat ile ısıtılması, okzalik asidi verir. p-Benzokinonun, oksidasyonunda halka yapısı bozulur ve maleik anhidrit oluşur. Bu reaksiyon benzenin aynı bileşiği veren oksidasyonuna benzer.

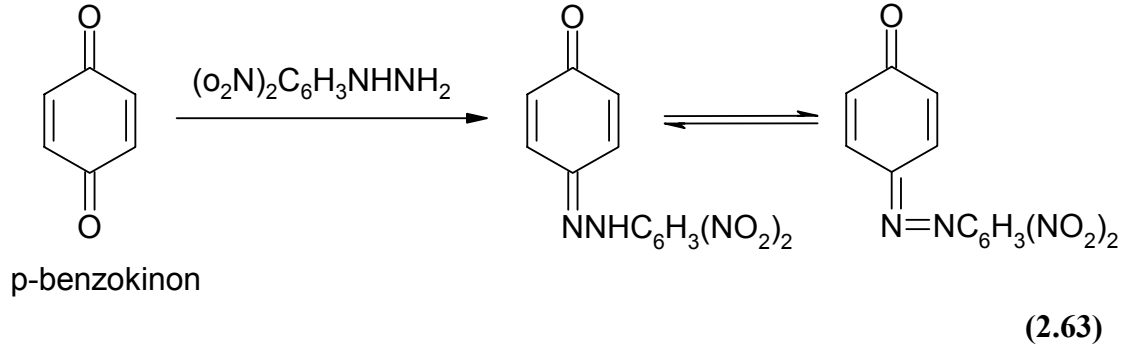


Kinonoid tipli bileşiklerin halkalı yapıdaki sülfitle reaksiyonlarında sülfonyum bileşikleri oluşur (Khushuakhtova-Numanov, 1980).

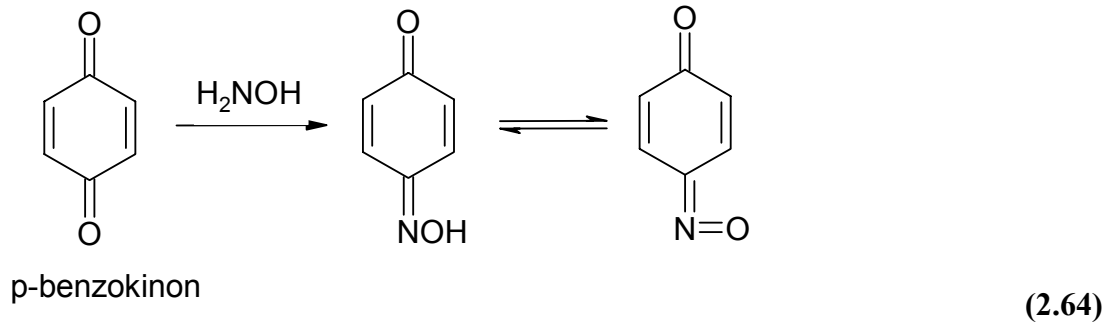
Kinonlara metal-organik bileşiklerin etkisi ile kinoller meydana gelir.



p-Benzokininonun karbonil grupları, bu gruba ait reaksiyonları her zaman göstermez, örneğin sodyum bisülfid ile katılma ürünü oluşturmaz, fakat hidrokinona indirgeme ile bir halka karbonu üzerinde sülfonasyon olur. Hidrojen siyanür ile reaksiyonda siyanohidrinler oluşmaz, fakat halka süstitüsüyonu olur. p-Benzokininonun, 2,4-dinitrofenil hidrazin gibi nitrofenilhidrazinler ile reaksiyonu, 4-arilazofenol verir. 4 arilazofenol, p-nitrozofenol'ün aynı şekilde oluşan hidrazol bileşiğinin tautomeridir.

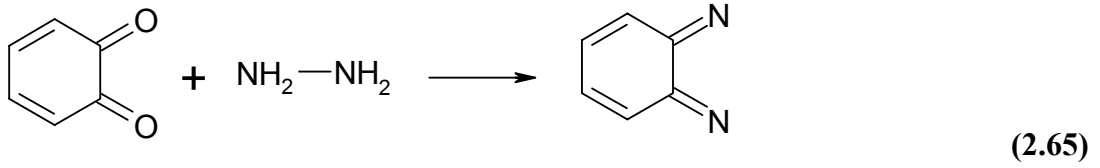


p-Benzokininonun hidroksilamin ile muamelesinden kinonmonoksim ve kinondioksime elde edilebilir ki kinonmonoksime p-nitrozofenol ile tautomeridir. p-Benzokininonun dioksime, monoksime gibi kolay hazırlanır, fakat fenilhidrazinin aşırısı hidrokinona indirgenmeye neden olur.

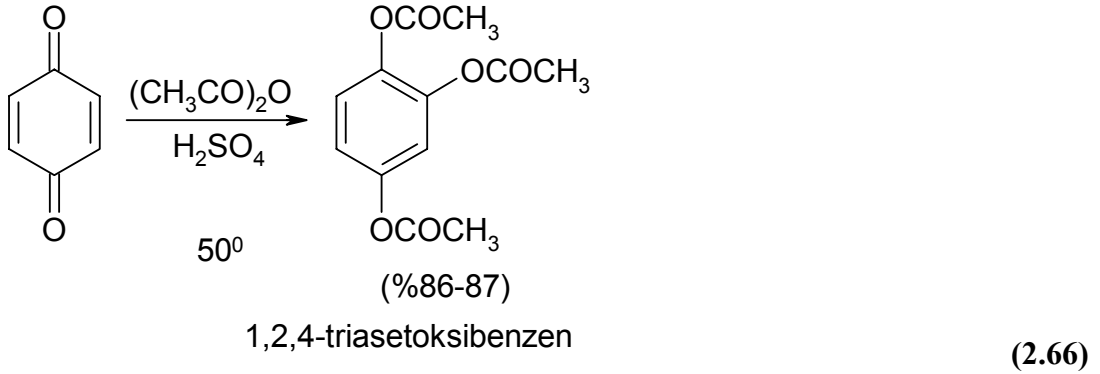


Anilin ile p-benzokinon, belli şartlarda dianilinokinon'u verir. Bununla birlikte, 1,4-katılmasıyla bu reaksiyonda 2,5-dianilinokinon ve 2,5-dianilinohidrokinon ana ürünleri oluşur.

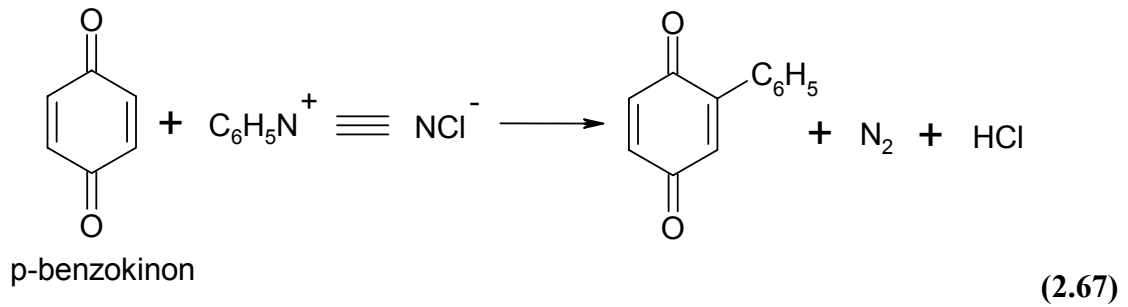
o-Benzokinon; 1,2-diaminlerin, kinoksalinler ve fenazinler oluşumu yoluyla karakterize edilmesinde kullanılır. Bununla birlikte daha büyük o-kinonlar, genellikle daha çok kristal ürünler verdiklerinden daha kullanışlıdır.

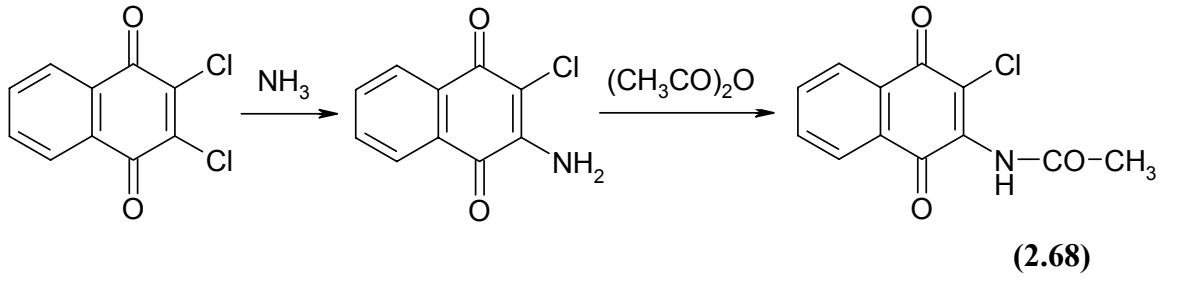


p-Benzokinonlar, asetik asit katılması reaksiyonu da verir.

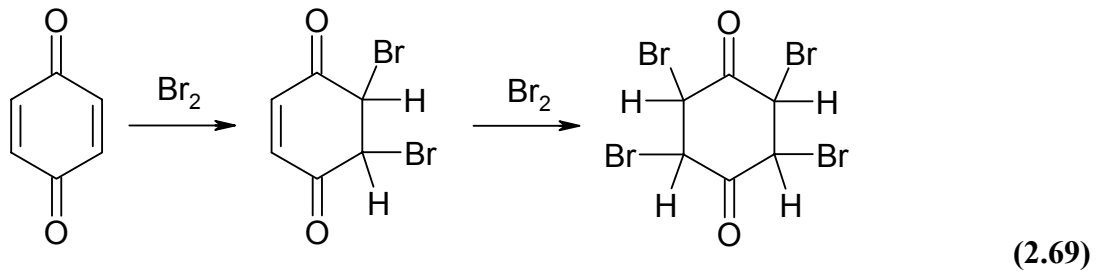


p-Benzokinon Diazonyum tuzları aracılığı ile arillendirilebilirler ve belirli polisüstitüe (alkillendirilmiş, hidroksillendirilmiş, halojenlendirilmiş) p-benzokinonların açilperoksitlerle olan reaksiyonu da daha ileri alkilasyon veya arilasyon ile sonuçlanır.

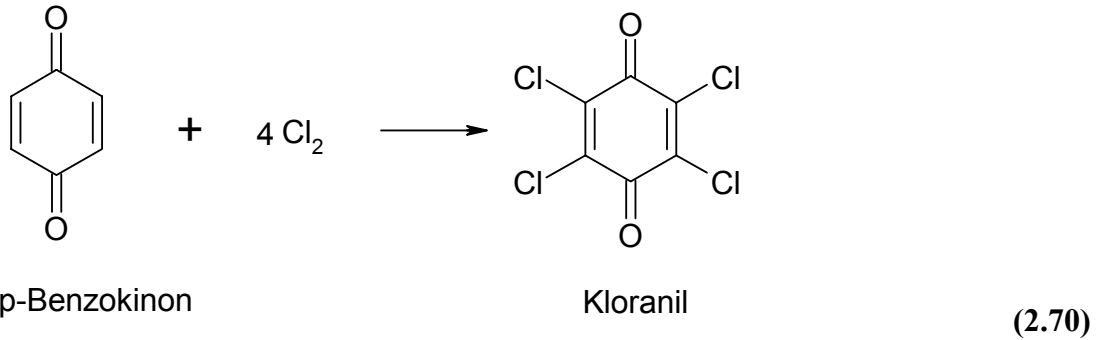




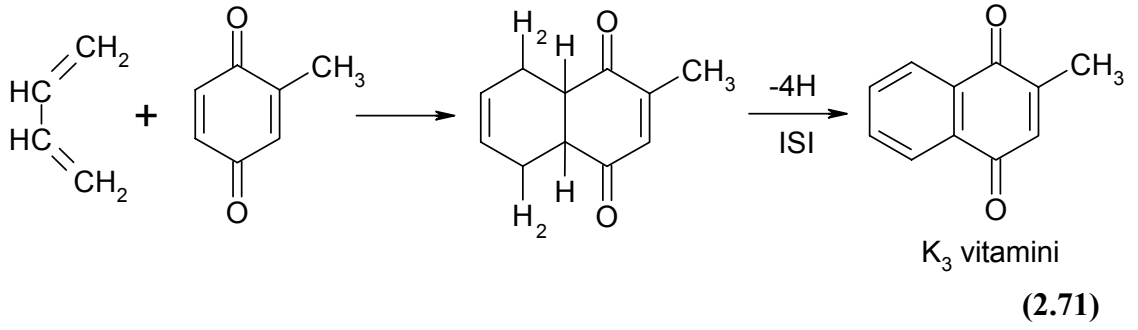
p-Benzokinon, çifte bağlarına halojen katar ve 2,3-dibromür ve 2,3:5,6-tetrabromürü verir.



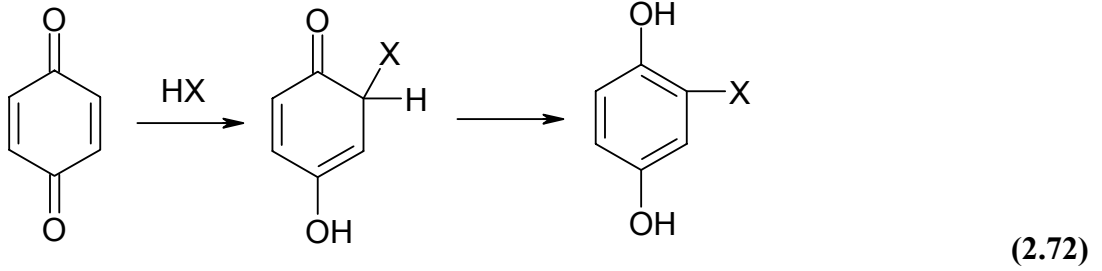
p-Benzokinondan kloranil eldesi şöyle meydana gelir.



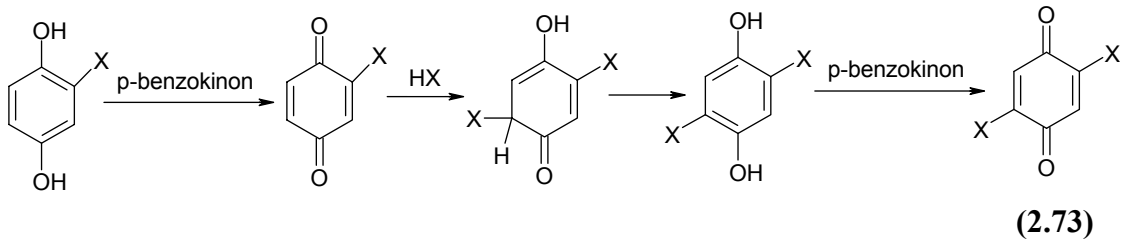
Benzokinona bir dienin katılması, dien sentezinin (diels-alder reaksiyonu) ilk bilinen örneklerindendir. Bir tetrahidronaftokinonun bütadien ile reaksiyonu bir oktahidroantrakinon verir. K₃ vitamini olarak bilinen 2-metil-1,4-naftokinon bu yoldan %84 verimle hazırlanır. Fakat bu metod ticari olarak pratik değildir.



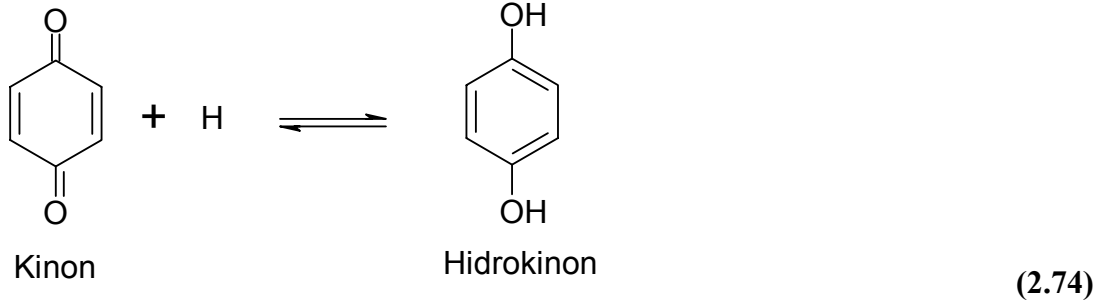
p-Benzokinon asitlerle, aminlerle ve başka reaktiflerle 1,4- katılmaları yani aktif hidrojen atomlarına sahip bileşiklerin katılması yapar ve eğer başlangıçta oluşan bileşğin bir aromatik bileşiğe çevrilmesi için olanak varsa, bir süstitüe hidrokinon oluşur.



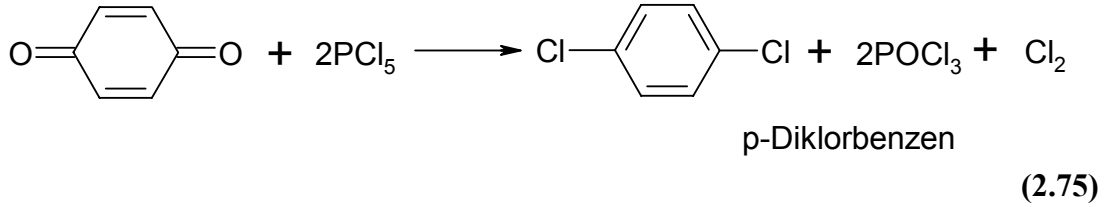
Eğer oluşan süstitüe hidrokinon, p-benzokinondan daha yüksek yükseltgenme potansiyeline sahipse reaksiyon daha ileri gitmez. Diğer taraftan eğer yükseltgenme potansiyeli p-benzokinondan düşük ise, ürünün yükseltgenmesi daha fazla HX katılmasıyla 2,5-disüstitüsyonunu vererek olur (Snell-Weissberger, 1939).



Kinonlara katalitik hidrojenlenmenin ve metallerin etkisi sonucunda hidrojen atomlarının, kinonların negatif yüklü uçlarına bağlanmasıyla kinoid sistemler benzoid sistemlere dönüşür.



Kinonların PCl_5 ile reaksiyonunda kinoid sistemden benzenoid sistem elde edilir ve p-diklorbenzen oluşur. Bu reaksiyonda karbonil oksijen atomu bir klor atomu ile yer değiştirmiştir. Ketonlarda ise karbonil grubu iki klor atomu ile yer değiştirir.



Kinonlar, örneğin p-benzokinon, AlCl_3 veya SnCl_4 gibi metal halojenür katalizörlerinin varlığında, bir organik çözücünde, 50-100 $^{\circ}\text{C}$ 'de ısı-direnç polimerleri vererek polimerleşirler.

Naftokinonlar, benzokinonlardan daha az reaktiftir ve daha zor indirgenirler. Bu bileşiklerin karbonil fonksiyonları da daha belirgindir. Oysa fenilhidrazin, p-benzokinon'u indirger. 1,4- naftokinon ile hidrazon; 4-benzenazo 1-naftol vermek üzere reaksiyona girer. 1,4-naftokinonun kükürt dioksit ile indirgenmesi çok yavaştır. Sn-II-klorür açık bir şekilde en iyi indirgeme aracıdır.

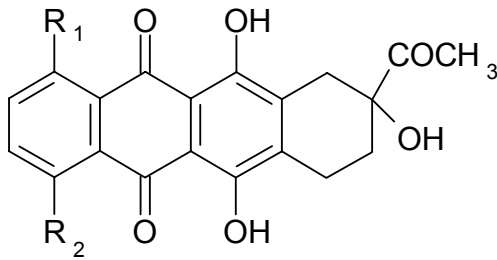
Naftokinonlar da birkaç süstitüsyon reaksiyonu verir; 1,2-naftokinon, 3- pozisyonunda bromlanır ve nitrolanır. Fakat aromatik bileşiklerin karakteristik diğer süstitüsyon reaksiyonlarını vermezler. 1,4-naftokinonlar, p-benzokinondan daha zor diazolanmış anilin ile reaksiyona girer. Bununla birlikte daha reaktif diazonyum tuzları, karakteristik 2-aril-1,4-naftokinonları verir. 1,4-Naftokinonların açılperoksitlerle alkilasyonu mümkündür. Katılma reaksiyonları, p-benzokinonlarınkine benzer şekildedir yani halojen çifte bağa katılır, dienlerle diels-alder reaksiyonları 1,4- katılmalarını verirler. 1,4-Naftokinon hidrokinon ile koyu yeşil iğneler (e.n:123-123 $^{\circ}\text{C}$) vererek ve 1,4-

Bu bileşikler, koenzimlerin birinden diğerine elektron transfer edebilmek için uygun redoks aktivitesinde, büyüklük ve görünüşte olmalıdır. Fosforlandırılmış kinollerin yükseltgen fosforilasyonunda ve solunum çevrimi üzerine önemli araştırmalar vardır.

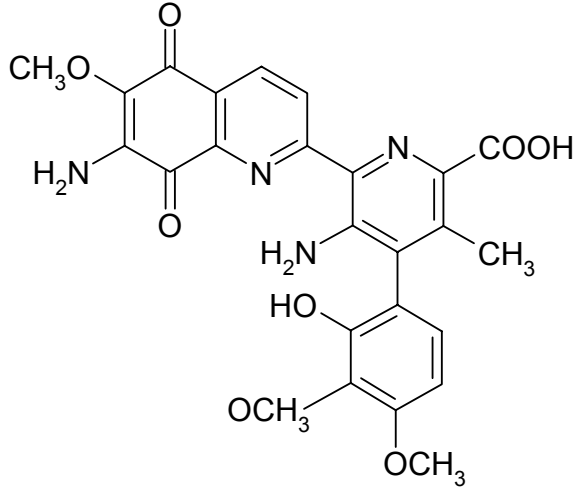
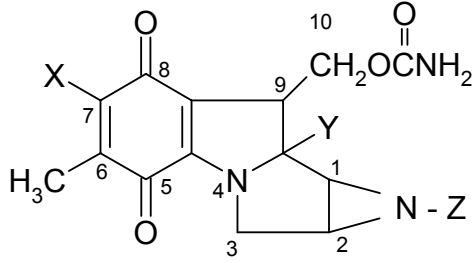
Doymamış yan zincirli benzokinon ve antrakinon, polimer zinciri boyunca kinon yapıları içeren polimerler verebilirler. Bu polimerler, hidrojenperoksidin üretilmesinde, sudan oksijenin uzaklaştırılmasında, suyun saflaştırılmasında, sudaki atıkların uzaklaştırılmasında, yardımcı biyokimyasal reaksiyonlarda (redoks ajanlarından dolayı kirliliğin istenmediği yerlerde), gastrointestinal ülserlerin tedavisinde ve renkli fotoğraf sistemleri için yayılmayan indirgeyici araçlarda kullanılır.

Tetrakloro p-benzokinon, tetrabromo-p-benzokinon ve 2,3-diklor- ve 2,3-dibrom-1,4-naftakinonun türevleri gibi halojenlenmiş kinonlar mantar öldürücü etki gösterirler (Elbert-Merlin, 1947).

Kinonların birçoğu biyolojik önem taşır. *Streptomyces peucetius* bakterilerinin metaboliti olan daunomisin, çeşitli deneysel tümörlerin gelişmesini kuvvetle engelleyen bir antibiyotiktir. Çeşitli hayvansal tümörlere karşı tedavi amacı ile kullanılır. Yapılan araştırmalara göre streptonigrinin, antikanser özelliğini destekleyen en olası yapı aşağıda gösterilmiştir. Mitomisinler *Streptomyces caespitosus*'dan elde edilen bir grup antitümör antibiyotığıdır.



Daunomisin

**Streptonigrin****Mitazon**

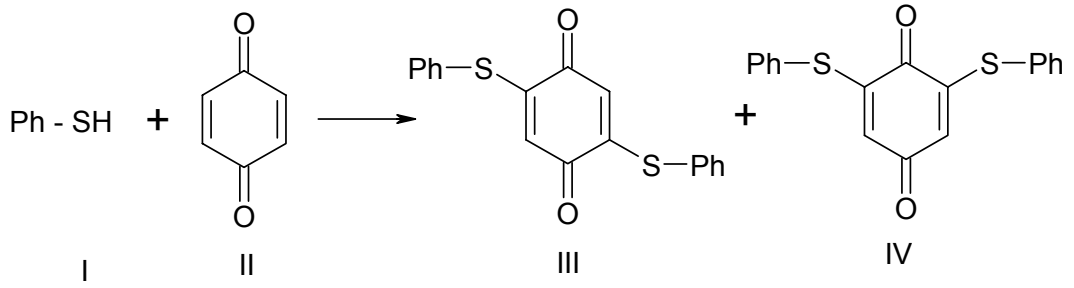
(2.78)

Boya olarak kullanılan kinon bileşikleri de mevcuttur.

2.4. TİYOKİNONLAR

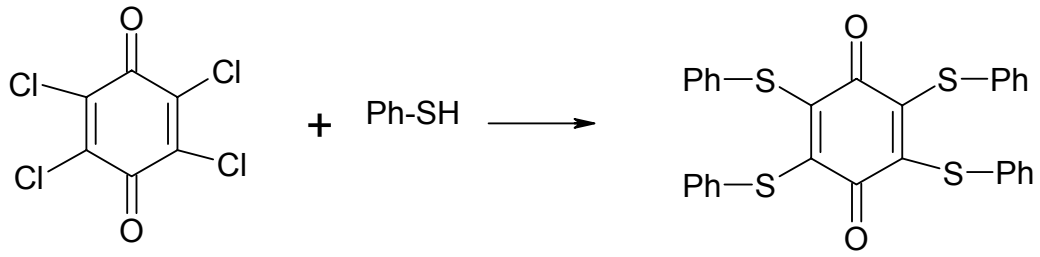
Kinonların tiyollerle reaksiyona girerek oluşturdukları bileşiklere tiyokinonlar denir. Tiyollerin mono-, ditiyo türevi verecek şekilde veya halka oluşturacak şekilde kinonlara katılabildikleri bilinmektedir (Otsubo ve diğ., 1988).

Bir çalışmada (ariltiyo) benzokinon türevleri, tiyofenollerden hazırlanmıştır (Becker ve diğ., 1988).



(2.79)

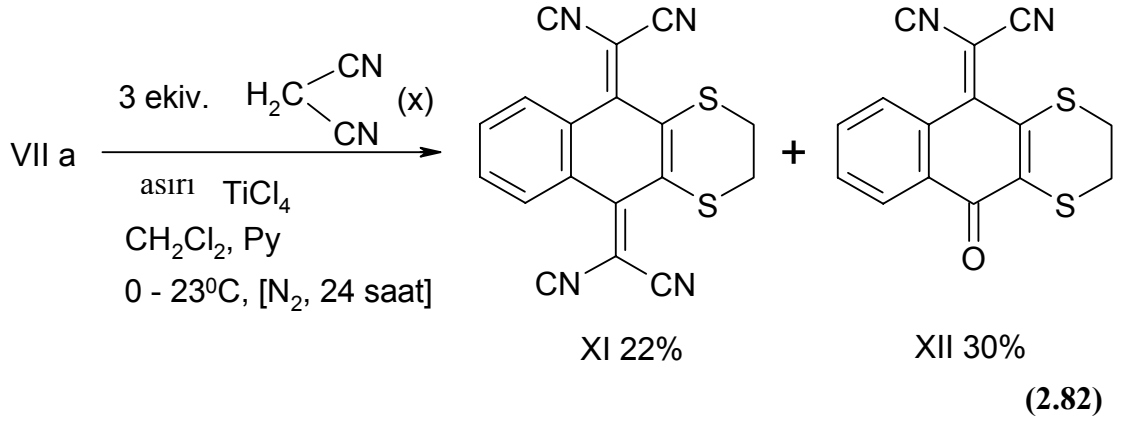
Blackhall ve Thomson (1953) tarafından, kloranil ve tiyofenolün reaksiyonundan tetrafeniltiyobenzokinon elde edilmiştir.



(2.80)

Tjepkema (1954), kloranil ve naftakinon ile etil merkaptan, bütül merkaptan, dodesil merkaptan gibi düz zincirli ve benzil merkaptan, p-metil tiyofenol gibi aromatik yapılu tiyollerin reaksiyonundan tetratiyobenzokinonlar elde etmiştir.

Kloranil ve ditiyollerin halkalıkondensasyon reaksiyonundan farklı kinon türevleri oluşur. Bu kinonlar karbodiimit ile reaksiyona girerek, yeni elektron akseptörleri olan, 2,3:5,6-bis(etilenditiyo) ve bis(trimetilenditiyo-N,N'-disiyanokinondiimin)'leri oluşturur (Otsubo ve diğ., 1988).



2.4.1. Tiyokinonların Kullanıldığı Yerler

Tiyokinon bileşiklerinin türevlerinden olan tetrathiabenzokinon bileşikleri, boya endüstrisinde kullanıma sahiptir. Organik materyallerin pekçok fonksiyonu, π elektronları tarafından yönlendirilen moleküller arası etkileşim sonucu oluşur. $\pi - \pi$ etkileşimini içeren moleküler etkileşim, özel fonksiyonluluğu etkileyen en önemli faktördür. Boya molekülleri genellikle konjuge π elektronlarına sahiptir ve organik fonksiyonlu materyaller için değerli adaylardır. Molekül içi $\pi - \pi$ etkileşimi ile üç boyutlu moleküler yapıları tetrathiabenzokinon boyaları, donör olarak etki eden sülfür atomları ve akseptör olarak etki eden kinon grupları ile kuvvetli moleküller arası yük transfer sistemine sahiptir. Ayrıca tiyokinon boya moleküllerinin katı hal kimyası incelendiğinde, bazılarının Organik Nonlineer Optik (NLO) malzeme, Organik Fotokondüktör (OPC), Elektrolüminesans Yayıma (EL) gibi özelliklere de sahip oldukları görülmüştür (Takagi ve diğ., 1998).

Nonlineer optik materyaller, lazer operasyonlarının dalga boylarını değiştirmek için kullanılır. Bunlar elektrik sinyallerini optik sinyallere ve görünür ışığa dönüştürür. Güçlü bir lazer ışığı organik ve inorganik bileşiklere etki ettiğinde holografik etki gibi bazı optik olaylar meydana gelir. Bu etkiler genellikle nonlineer optik olaylar ile ilgilidir. Bu olayların çoğu, optik bilgi depolarının silinebilmesi, optik hesaplama, optik iletişim gibi yüksek teknolojik alanlarda oldukça önemlidir (Marder, 1996).

Literatürde etilendithiol ile kinonların reaksiyonu sonucunda bis(etilenditiyo) türevleri hazırlanmıştır. Yapılan incelemeler sonucunda, birleşen grupların elektronik ve sterik

etkilerine bağı olarak zayıf π elektron alıcı olarak davrandıkları ve tetratiatetrasen ile yük transfer kompleksi verdikleri saptanmıştır (Otsubo ve diğ., 1988).

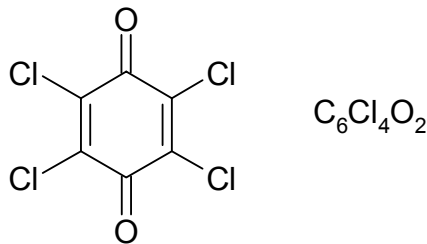
Kinonlarla tiyollerin reaksiyonu sonucu elde edilen merkaptokinon bileşikleri, fungusit olarak oldukça değerli bileşiklerdir. Safılaştırma olmaksızın kullanılabilir olmaları onlara pratiklik kazandırmaktadır. Bu maddelerin fungusit olarak kullanıma uygun olmasını sağılayan özellik, onların yağlarda çözülebilmesidir. Bu özellik onların bitkilerde, yağda eriyebilen fungusit olarak kullanımını mümkün kılar (Tjepkema, 1954).

Tetraalkilmerkaptop-benzokinonlar, motor yağı endüstrisinde kül bırakmayan yağlama yağı katkı olarak kullanıma sahiptir. Bu grubun özellikle tanımlanan üyesi tetra-n-dodesilmerkaptop-benzokinon, yağların kullanım sırasında kalınlaşmasına ve artan aşınmaya sebep olan katkı maddelerine alternatiftir. Hidrokinon yağlama yağlarına ilave edilen tetra-n-dodesilmerkaptop-benzokinon'nun, oksidasyona ve paslanmaya karşı beklenmeyecek kadar üstün direnç özellikleri ve yağın kalınlaşmasına direnci ile aşınmanın iyileşmesine olan katkısı büyüktür (Schlicht, 1973; Evans, 1945).

Bunlara ek olarak, literatürde 2-merkaptop-3,5,6-trimetil-1,4-dioxibenzen'nin stabilize edici, sentetik ve doğal yüksek polimerik materyallerde antioksidan etkiye sahip olduğu, katı, sıvı yağlar ve gıdalarda ısı ve ışık varlığında oksijenle meydana gelen bozunmalara karşı koruyucu olarak kullanıldığı da görülmüştür (Takao ve diğ., 1982; Hu-Nikles, 2000).

2.5. SENTEZLERDE KULLANILAN BAŞLANGIÇ MADDESİ

2.5.1. Kloranil (Tetra klor p-benzokinon)



(2.83)

Kloranil, ilk olarak Uniroyal Firmasının bir kolu olan Naugatuck Chemical Co. tarafından 1939 yılında ortaya çıkarıldı. Aslında tohum koruyucusu olarak kullanılmış, fakat bunun yanında fungusid olarak da kullanılmıştır. "Spergon" isimli ticari fungusidin ana bileşenidir.

E.n:290°C AcOH, aseton, C₆H₆ ve toluenden kristalizasyon yoluyla, altın sarısı kristaller şeklinde elde edilir. Suda, soğuk alkolde, ligroinde çözünmez, sıcak alkolde, CHCl₃, CCl₄, CS₂ de oldukça az, eterde biraz daha fazla çözünür (Staub, 1926a,b).

Daha ileri yükseltgemeye karşı büyük direnci nedeni ile kloranil, çok sayıda aromatik organik bileşiğin HCl + KClO₃ ile yükseltgenmesinin son ürünü olarak oluşturulur (Denis, 1926; Colmant, 1931).

Kloranil, ayrıca çok sayıda metolla elde edilebilir. Bu metodların en iyisi derişik HCl + %30'luk H₂O₂ kullanılarak, 60°C'de, benzokinon-1,4'ten elde yöntemidir. p-aminofenolden SO₂Cl₂ ile 70°C'de dönüşüm yoluyla veya 40-45°C'de 4 gün (verim %73) süre ile N,N-dikloro-2,3:5,6-tetrakloro-4-aminofenol'e (e.n:71,5°C) dönüştürülmesi ve sonra bunun kaynayan EtOH ile inert bir çözücü varlığında reaksiyonuyla, 2,3,5-trikloro benzokinon-1,4 içermeyen çok saf kloranil'in p-aminofenolden elde edilebilir. Toplam verimi %80-85 tir.

Kloranil, fenolden (der. HN03 + dum. HCl) gün ışığında, açık balonda ısıtılarak %25 verimle elde edilir veya dumanlı HCl içinde alkali çözeltideki fenol üzerine klorun etkisiyle de kloranil hazırlanabilir.

Kloranil bu metodlardan başka p-fenilendiamin veya fenolün, potasyum klorat ve hidroklorik asit ile veya triklorofenol'ün kromik asid ile oksidasyonundan, pentaklorofenolden, heksaklorofenolden, 2-,4-,6,-triyodofenolden, p-benzokinon ve triklorobenzokinon gibi çeşitli kinonlardan da elde edilebilir (Fisher, 1932).

Oksitleyici olarak kullanılır, klor ile dikloro malein asidine parçalanırlar. Kloranil, dikkatlice ısıtıldığında erimeksizin süblimleşir; azaltılmış basınçta süblimleştirilerek saflaştırılabilir. Kloranil, asetik asit veya asetondan kristallendirildiğinde altın sarısı tabaka; benzen veya toluenden kristallendirildiğinde ise monoklinik prizma şeklini alır.

Asit çözeltilerinde kararlıdır ve alkali ile reaksiyona girerek kloranilik asitin tuzunu oluşturur. Farelere ağızdan 4000 mg/kg verildiğinde öldürücü etki gösterir. Ticari şekli sulandırılabilir toz şeklindedir ve %48 aktif madde içermesi halinde püskürtme daldırma amaçlı, sulandırılabilir toz %96 aktif madde içermesi durumunda ise tohum tedavisi için toz olarak ve %5 veya 10 aktif madde içerirse yaprakların üzerini tozla kaplamak için kullanılır.

Stiren'in ve tabii kauçuğun polimerizasyonu ve yapı depolimerizasyonu üzerinde kloranilin etkisi vardır. Hidroaromatik bileşiklerin dehidrojenasyonu için kloranil faydalı bir bileşiktir. Kloranil vulkanizasyon hızlandırıcısı olarak ta kullanılır (Ullman, 1983).

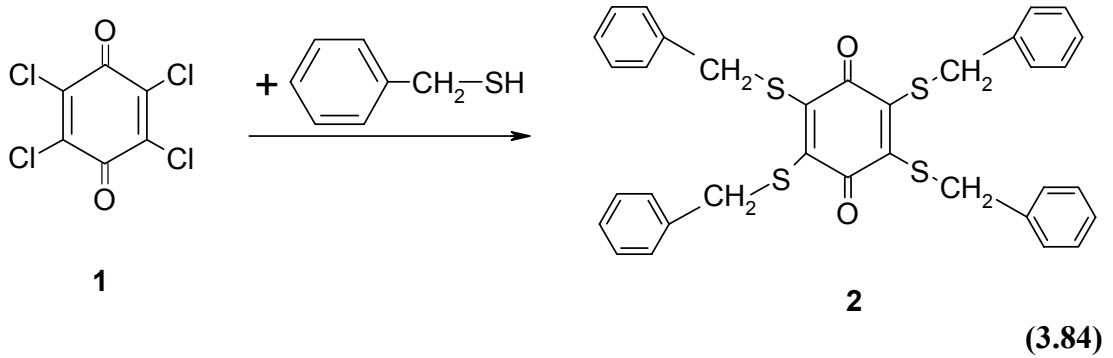
Kloranilin Analizi: Yiyecek ürünlerinin artıklarında bulunan kloranil, benzen içine çekilir ve Wurster tuzunu oluşturmak üzere p-difenildiamin ile reaksiyona sokulur. Wurster tuzu, asidik çözeltide mavi renklidir ve spektrofotometrik olarak tayin edilebilir.

3. KLORANİL BİLEŞİĞİNİN TİYOL VE DİTİYOLLER İLE OLAN REAKSİYON BULGULARI

Bu bölümde deneysel çalışmalarda elde edilen ürünlerin spektroskopik verileri ve bu yapıları destekleyen çeşitli analiz sonuçları (Mikroanaliz, IR, ¹H-NMR, MS, UV) verilmektedir.

3.1. p-Kloranil (1)'in Benzil Merkaptan ile Reaksiyonu

p-Kloranil 1'in Benzil merkaptan ile etanollü ortamdaki reaksiyonundan bilinen 2,3:5,6-tetrabenziltiyo-1,4-benzokinon 2 bileşiği elde edildi (Tjepkema, 1954).



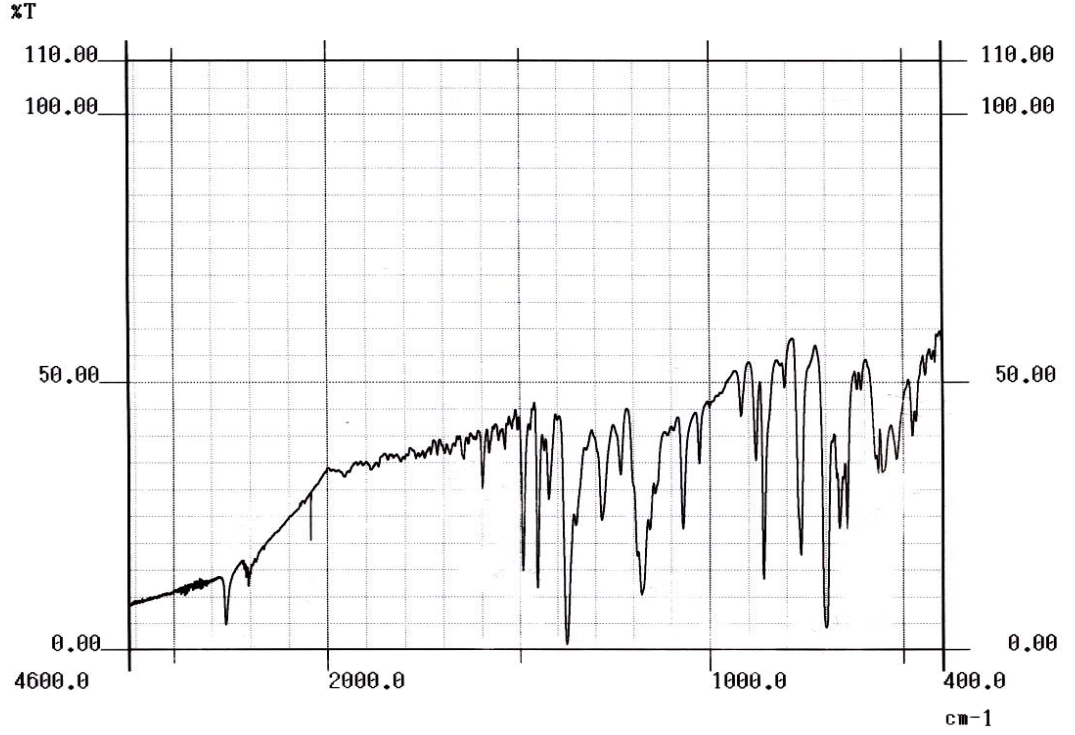
2 Bileşiğinin IR spektrumunda (KBr) yapıda bulunan C-H bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 3010 \text{ cm}^{-1}$ da görülmektedir. $\nu = 1550 \text{ cm}^{-1}$ de yapıdaki C=C bağına ait gerilme bandları, $\nu = 1640 \text{ cm}^{-1}$ da C=O bağına ait gerilme bandı görülmektedir (Şekil 3.1).

2 Bileşiğinin UV spektrumu (kloroformda) $\lambda = 245 \text{ nm}$ ve 362 nm 'de maksimum soğurma verdi (Şekil 3.2).

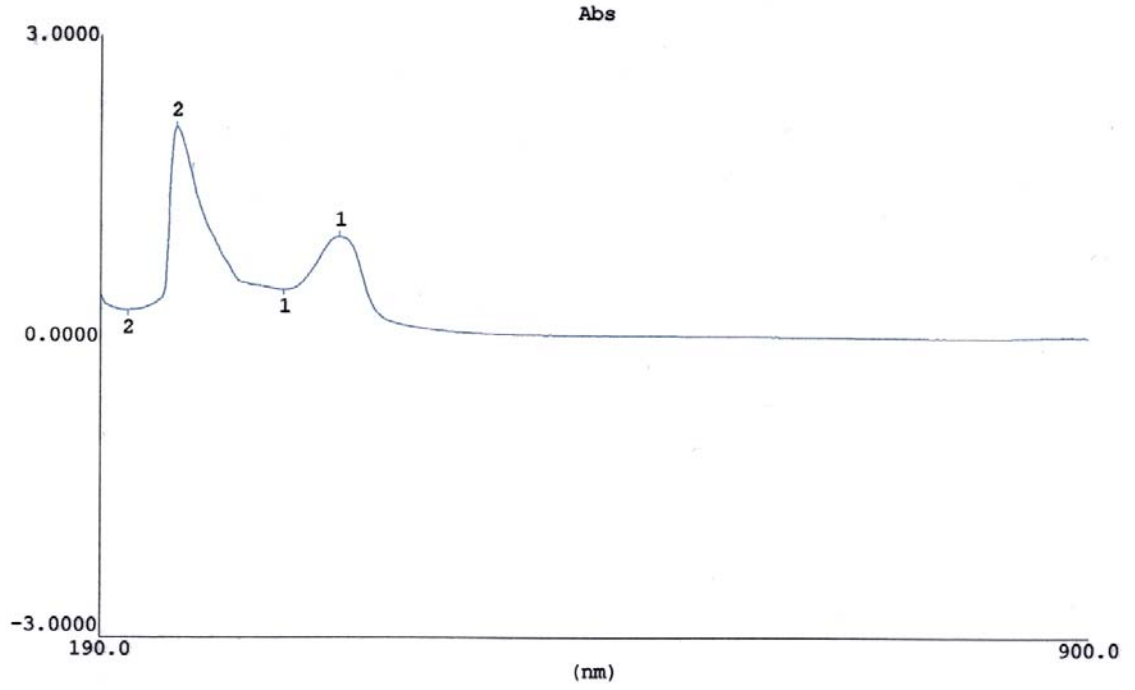
2 Bileşiğinin yapılan elementel analiz sonucu, hesaplanan değerle uygunluk gösterdi.

($C_{34}H_{28}O_2S_4$) kapalı formülündeki ve $M= 596.86$ molekül ağırlığındaki **2** bileşiğinin, kütle spektrumunda moleküler iyon piki LC MS $m/z = 598.93$ de görülmektedir (Şekil 3.3).

Spektroskopik veriler bize **2** bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.

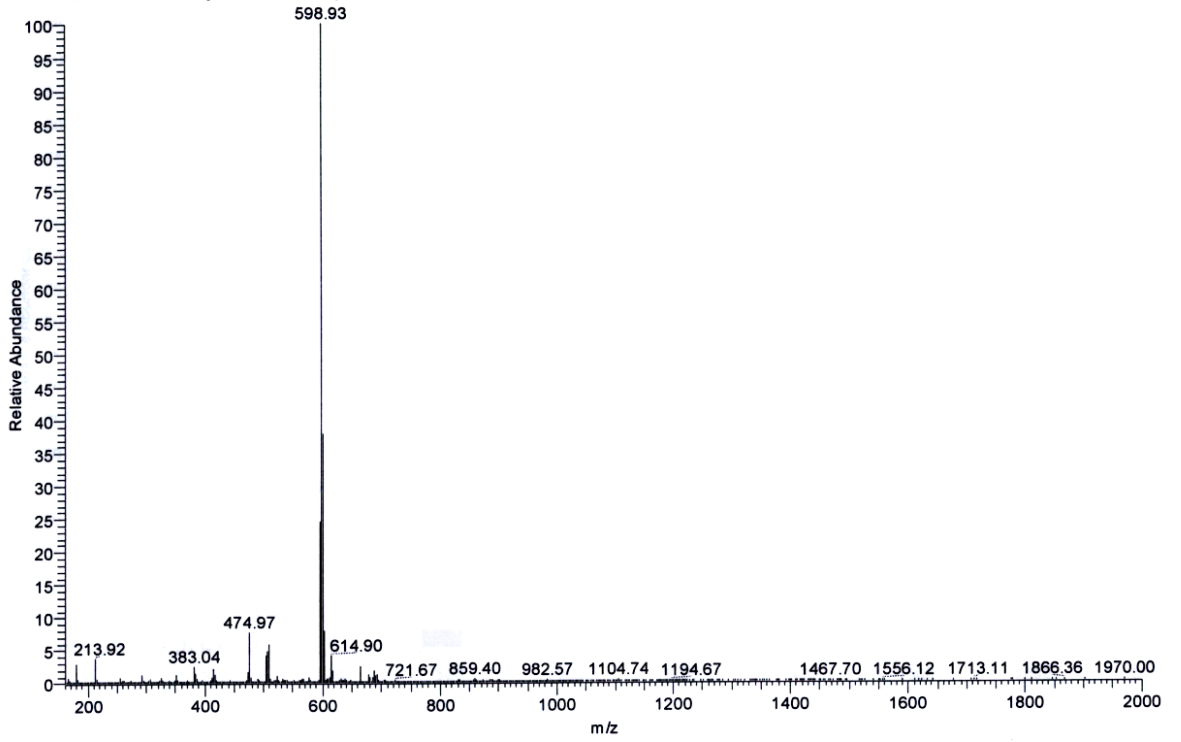


Şekil 3.1. 2 Bileşiğinin IR Spektrumu



Şekil 3.2. 2 Bileşiminin UV Spektrumu

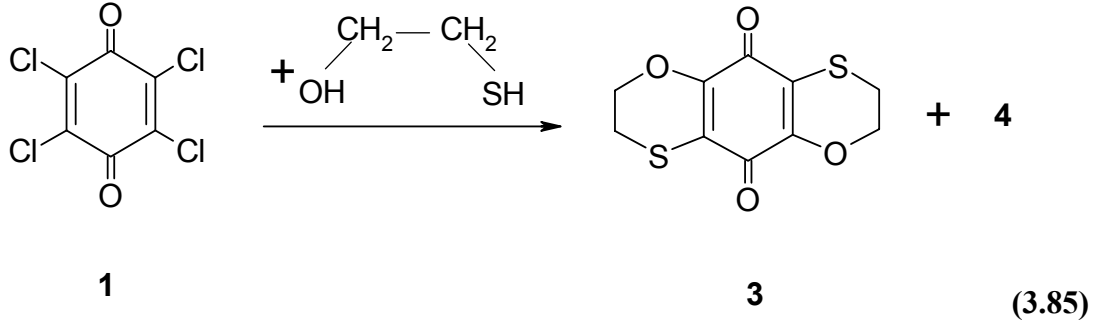
050406-2D5-2F-ZELIHA02-APCI#963-985 RT: 19.54-20.09 AV: 23 NL: 2.86E7
T: + c APCI corona Full ms [160.00-2000.00]



Şekil 3.3. 2 Bileşiminin Kütle Spektrumu

3.2. p-Kloranil (1)'in 2-Merkapto Etanol ile Reaksiyonu

1 bileşiği ile 2-merkapto etanol'ün etanollü ortamdaki reaksiyonundan bilinen, Bis(1-oxo,4-tiosiklohexano) [2,3-b:5,6-b']-1,4-benzokinon **3** bileşiği elde edildi (Takagi ve diğ., 1998).



3 Bileşiğinin IR spektrumunda (KBr) yapıda bulunan C-H bağlarına ait gerilme bandları $\nu = 2970 \text{ cm}^{-1}$ de gözlenmektedir. C=C bağına ait gerilme bandı $\nu = 1560 \text{ cm}^{-1}$ da, C=O bağına ait gerime bandı da $\nu = 1630 \text{ cm}^{-1}$ da görülmektedir (Şekil 3.4).

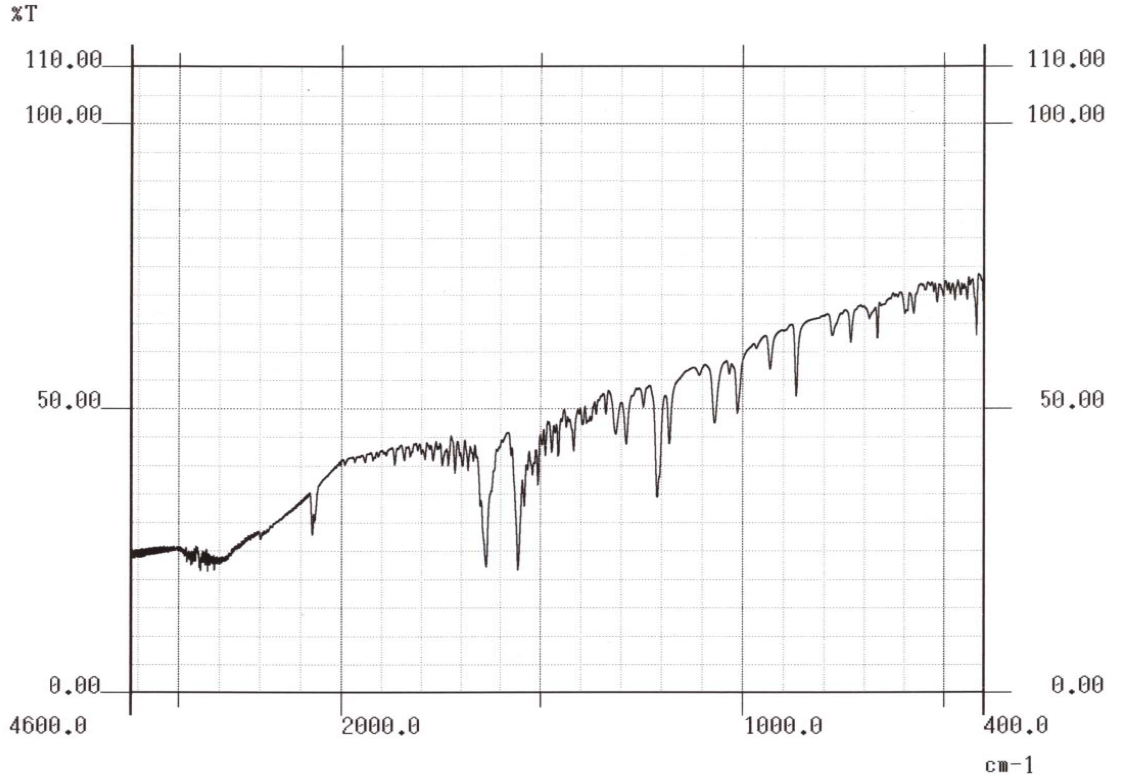
3 Bileşiğinin UV spektrumu (kloroformda) $\lambda = 378 \text{ nm}$ ve 251 nm 'de maksimum soğurma verdi (Şekil 3.5).

3 Bileşiğinin yapılan elementel analiz sonucu, hesaplanan değerle uygunluk gösterdi.

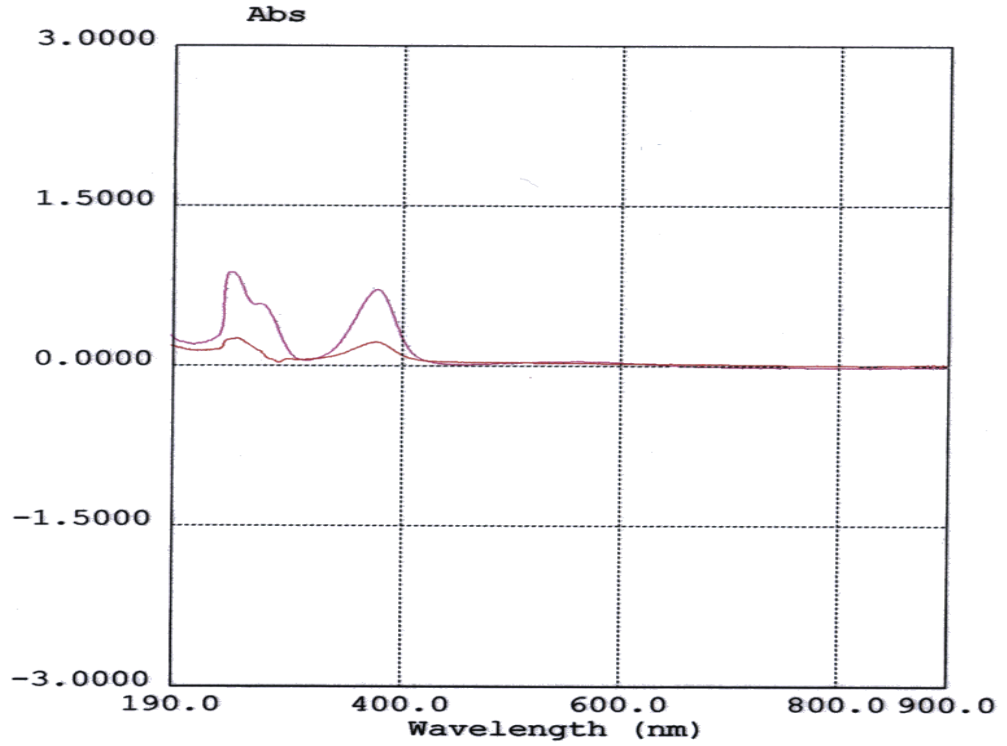
3 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda yapıdaki CH_2 hidrojenleri $\delta = 3-3.2$ ve $4.3-4.5$ ppm de triplet olarak gözlendi (Şekil 3.6).

($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4\text{S}_2$) kapalı formülündeki ve $M = 256.3$ molekül ağırlığındaki **3** bileşiğinin, kütle spektrumunda moleküler iyon piki LC MS $m/z = 257.04$ de görülmektedir (Şekil 3.7).

Spektroskopik veriler bize **3** bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.

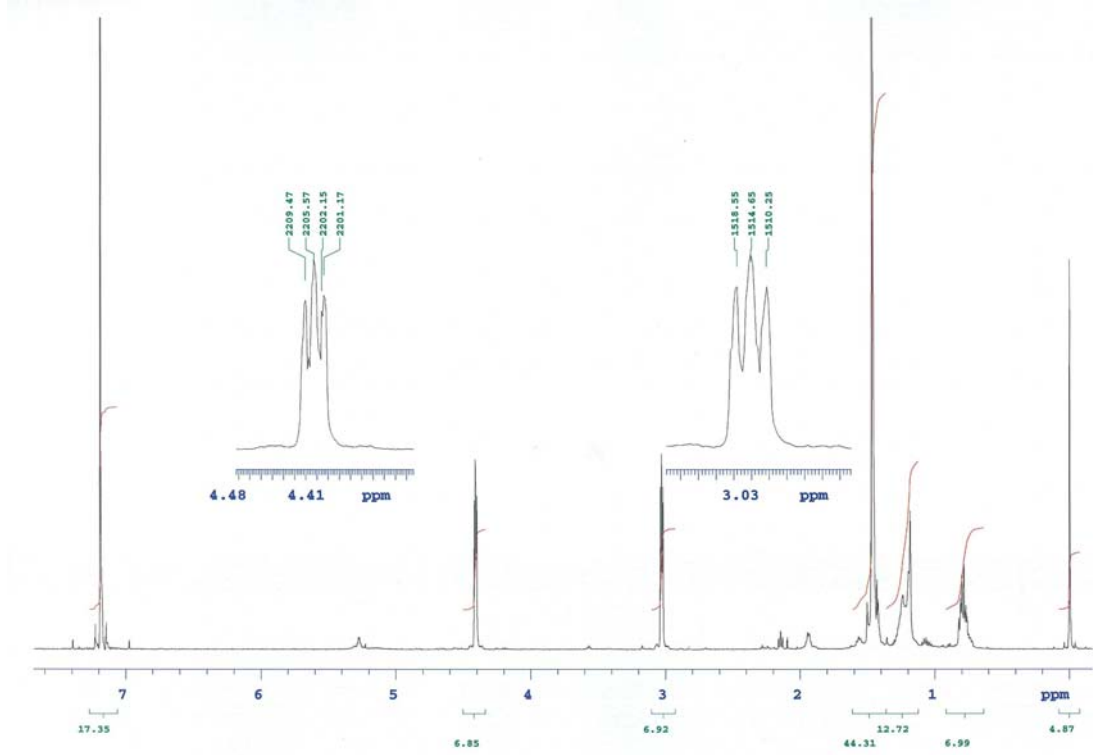


Şekil 3.4. 3 Bileşiğinin IR Spektrumu



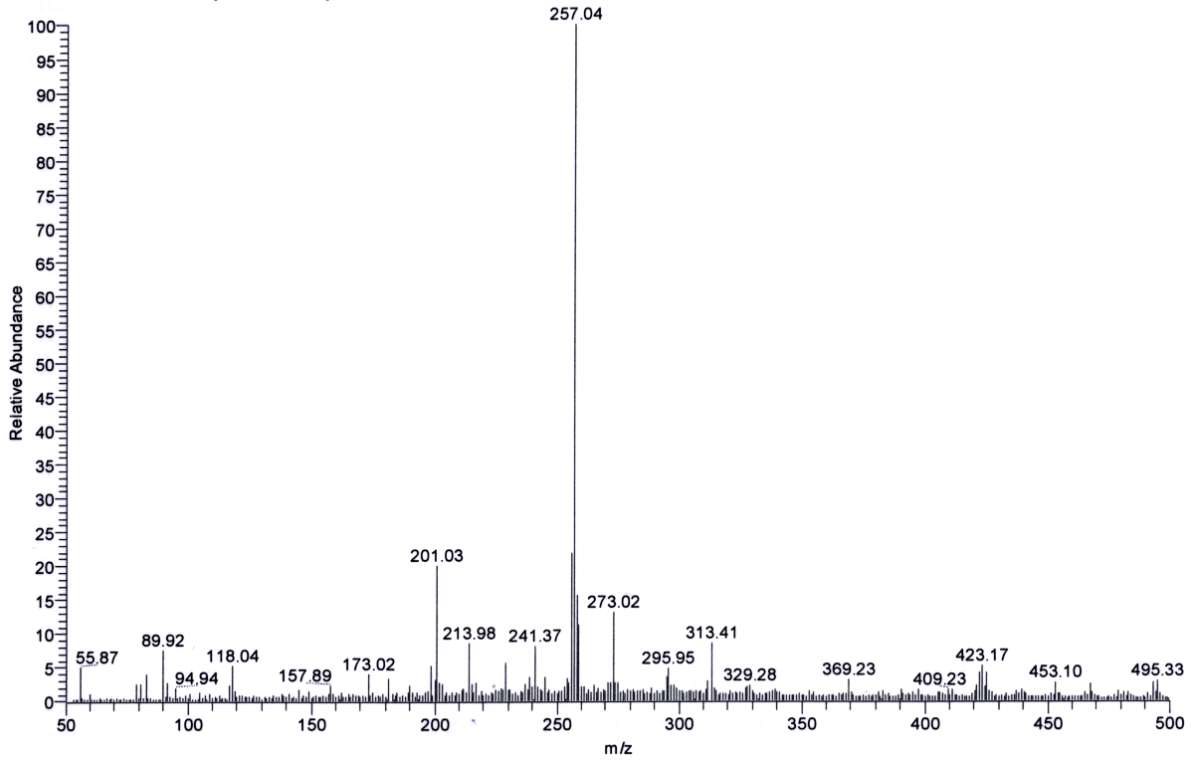
3 ($\epsilon=890, 378, 251$), 4 ($\epsilon=565, 379, 244$)

Şekil 3.5. 3 ve 4 Bileşiklerinin UV Spektrumları



Şekil 3.6. 3 Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu

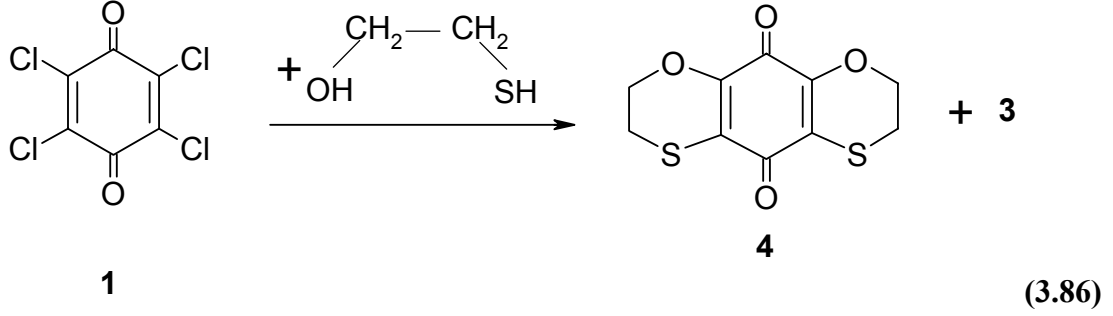
050414-D61F-ZELIHA#1538-1971 RT: 20.00-24.82 AV: 424 NL: 4.90E6
T: + c APCI corona Full ms [50.00-500.00]



Şekil 3.7. 3 Bileşiğinin Kütle Spektrumu

3.3. p-Kloranil (1)'in 2-Merkapto Etanol ile Reaksiyonu

1 bileşiği ile 2-merkapto etanol'ün etanollü ortamdaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni Bis(1-oxo,4-tiosiklohexano) [2,3-b:2',3'-e]-1,4-benzokinon **4** bileşiği elde edildi.



4 Bileşiğinin IR spektrumunda (KBr) yapıda bulunan alifatik C-H bağlarına ait gerilme bandları $\nu = 2970 \text{ cm}^{-1}$ de gözlemlendi. C=C bağına ait gerilme bandı $\nu = 1560 \text{ cm}^{-1}$ da, C=O bağına ait gerilme bandı da $\nu = 1650 \text{ cm}^{-1}$ de görülmektedir (Şekil 3.8).

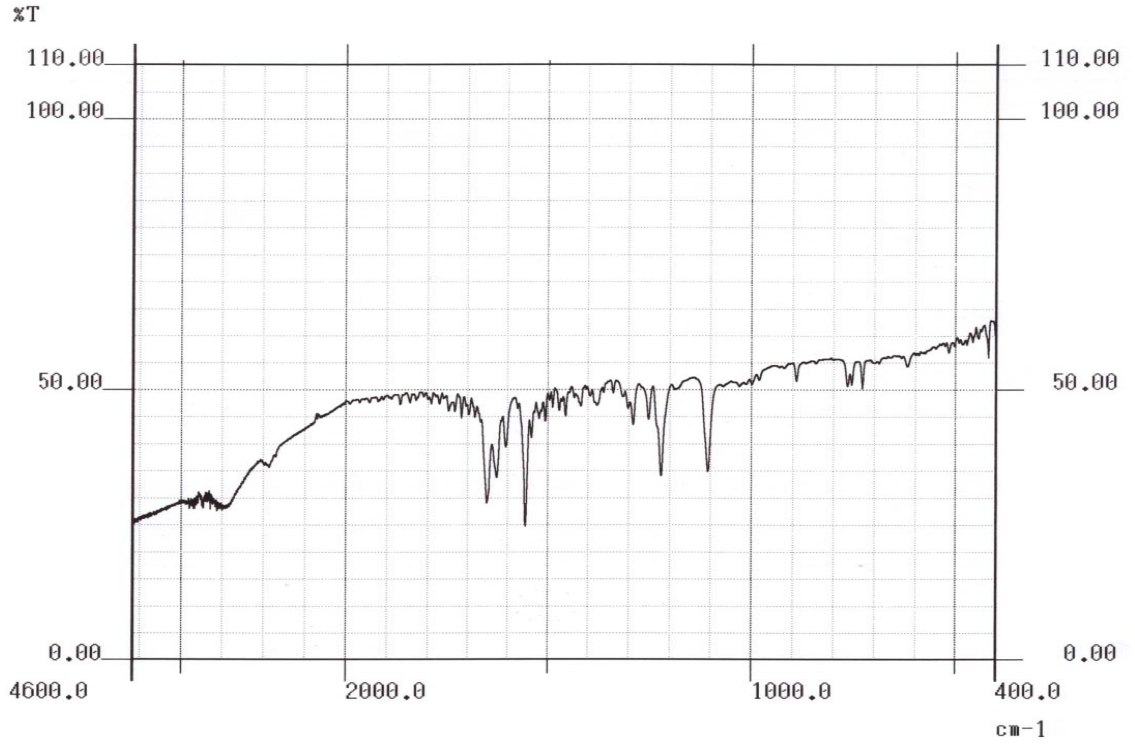
4 Bileşiğinin UV spektrumu (kloroformda) $\lambda = 379 \text{ nm}$ ve 244 nm 'de maksimum soğurma verdi. (Şekil 3.5)

4 Bileşiğinin yapılan elementel analiz sonucu, hesaplanan değerle uygunluk gösterdi.

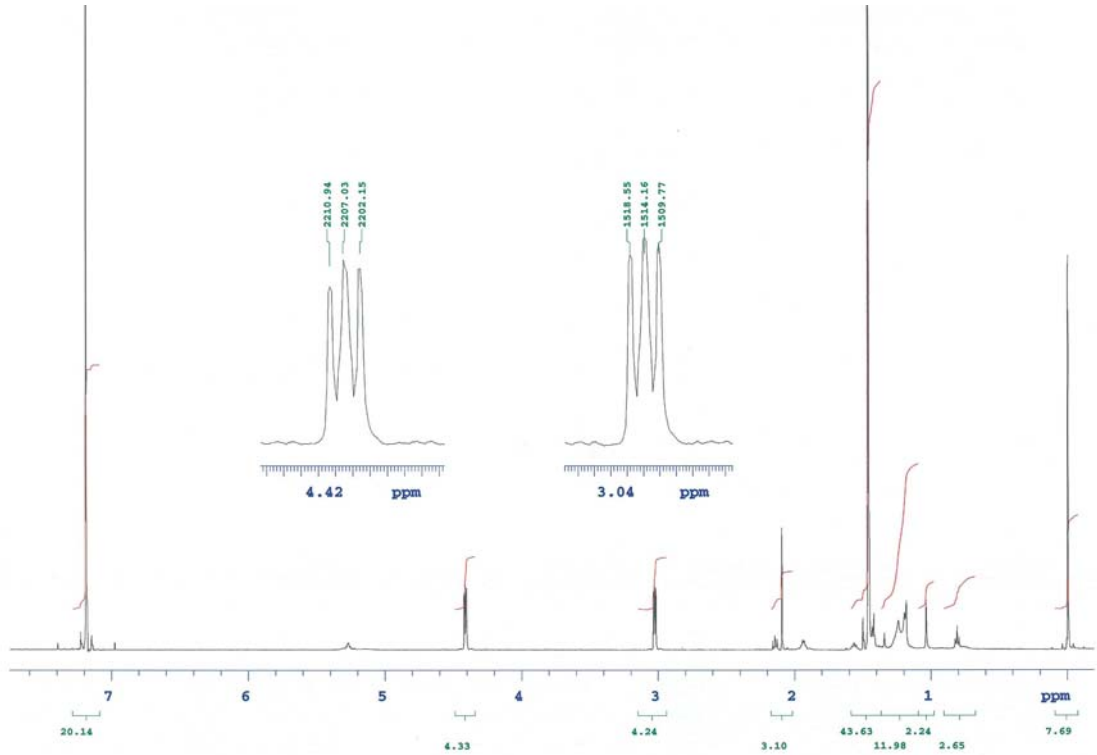
4 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda yapıdaki CH_2 hidrojenleri $\delta = 3-3.2$ ve $4.3-4.5$ ppm de triplet olarak gözlemlendi (Şekil 3.9).

($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4\text{S}_2$) kapalı formülündeki ve $M = 256.3$ molekül ağırlığındaki **4** bileşiğinin, kütle spektrumunda moleküler iyon piki LC MS $m/z = 257.04$ de görülmektedir. (Şekil 3.10)

Spektroskopik veriler bize **4** bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.

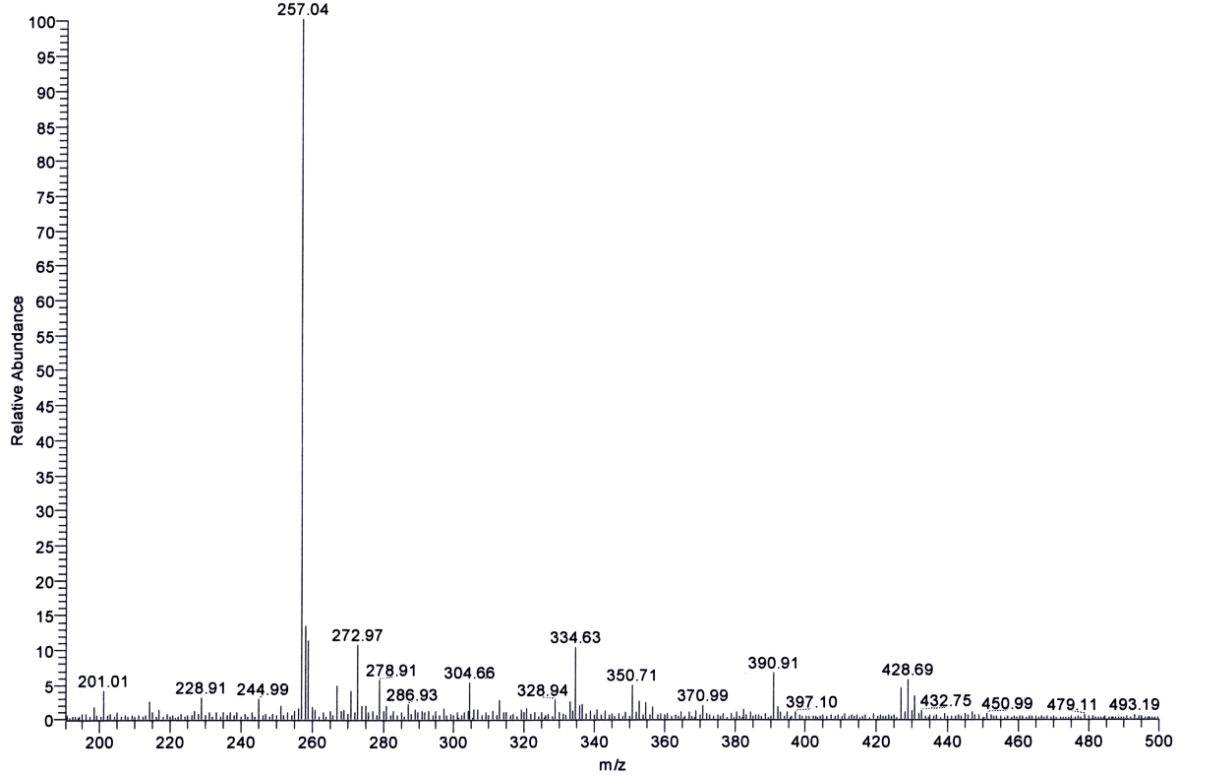


Şekil 3.8. 4 Bileşiğinin IR Spektrumu



Şekil 3.9. 4 Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu

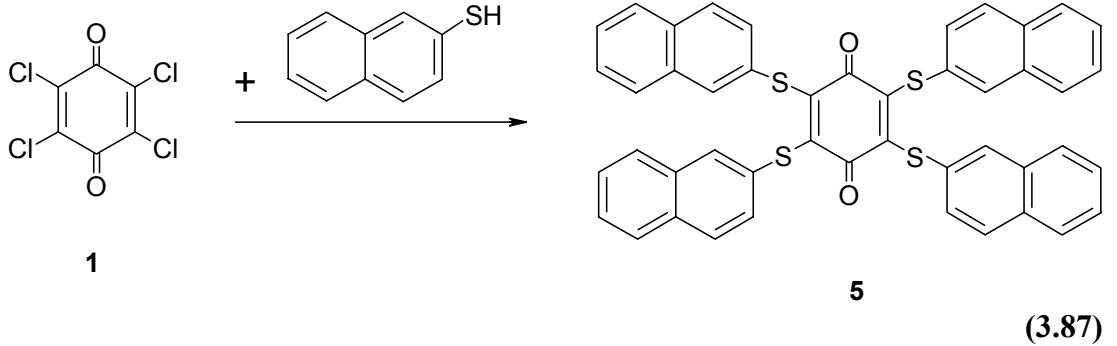
050426-D6-2F-zeliha.gunes-APCI #894-983 RT: 9.85-10.85 AV: 90 NL: 4.18E6
T: + c APCI corona Full ms [190.00-500.00]



Şekil 3.10. 4 Bileşiğinin Kütle Spektrumu

3.4. p-Kloranil (1) ile Tiyo-2-Naftol'ün Reaksiyonu

1 bileşiği ile Tiyo-2-Naftol'ün etanollü ortamdaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni 2,3:5,6-tetranafiltiyo-1,4-benzokinon 5 bileşiği elde edildi.



5 Bileşiğinin IR spektrumunda (KBr) yapıda bulunan aromatik C-H bağlarına ait gerilme bandları $\nu = 3040 \text{ cm}^{-1}$ da gözlenmektedir. C=C bağına ait gerilme bandı $\nu =$

1540 cm^{-1} da, C=O bağına ait gerime bandı da $\nu = 1650 \text{ cm}^{-1}$ de görülmektedir (Şekil 3.11).

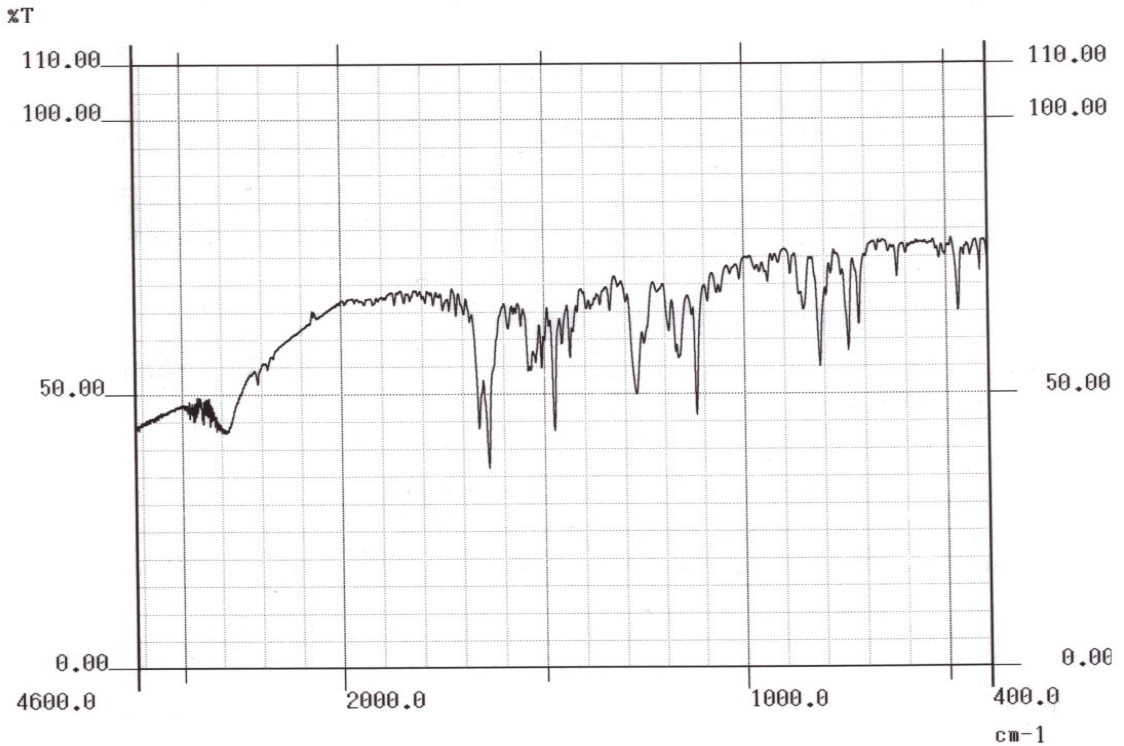
5 BileŐiŐinin UV spektrumu (kloroformda) $\lambda = 242 \text{ nm}$ ve 295 nm 'de maksimum soğurma verdi. (Şekil 3.12)

5 BileŐiŐinin yapılan elementel analiz sonucu, hesaplanan değerle uygunluk gösterdi.

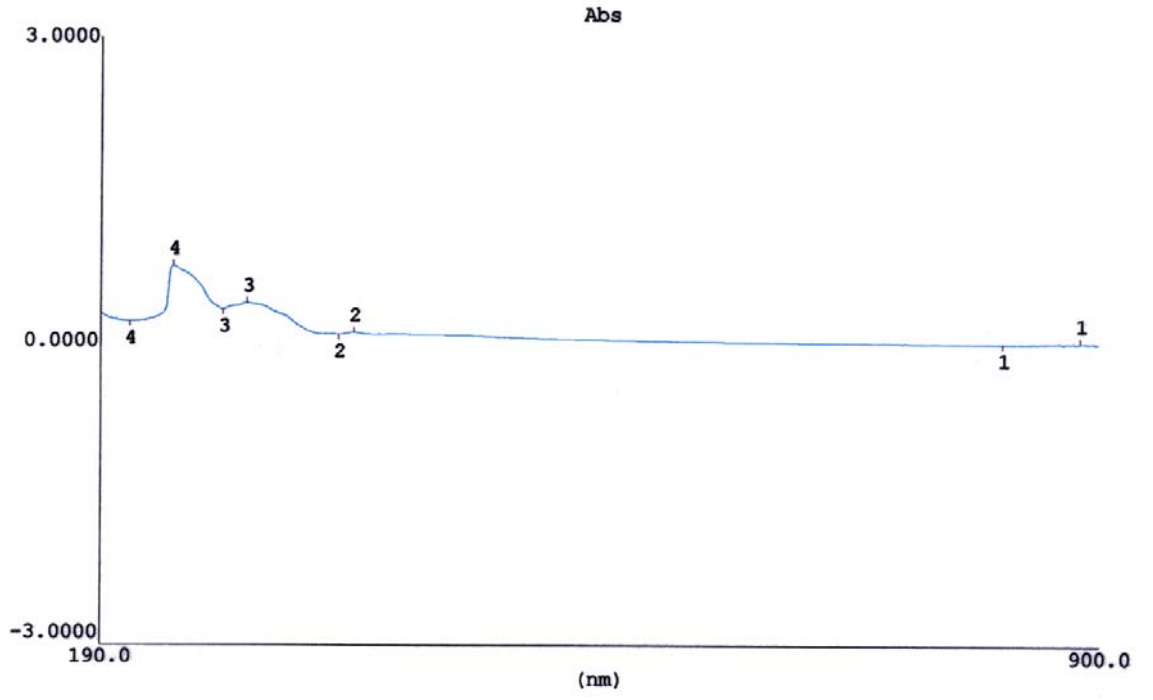
5 BileŐiŐinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda yapıdaki aromatik halka CH hidrojenleri $\delta = 6.6\text{-}8 \text{ ppm}$ de multiplet olarak gözlendi (Şekil 3.13).

($\text{C}_{46}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{S}_4$) kapalı formülündeki ve $M = 740.99$ molekül ağırlığındaki **5** bileŐiŐinin, kütle spektrumunda moleküler iyon piki LC MS $m/z = 740.90$ da görülmektedir (Şekil 3.14).

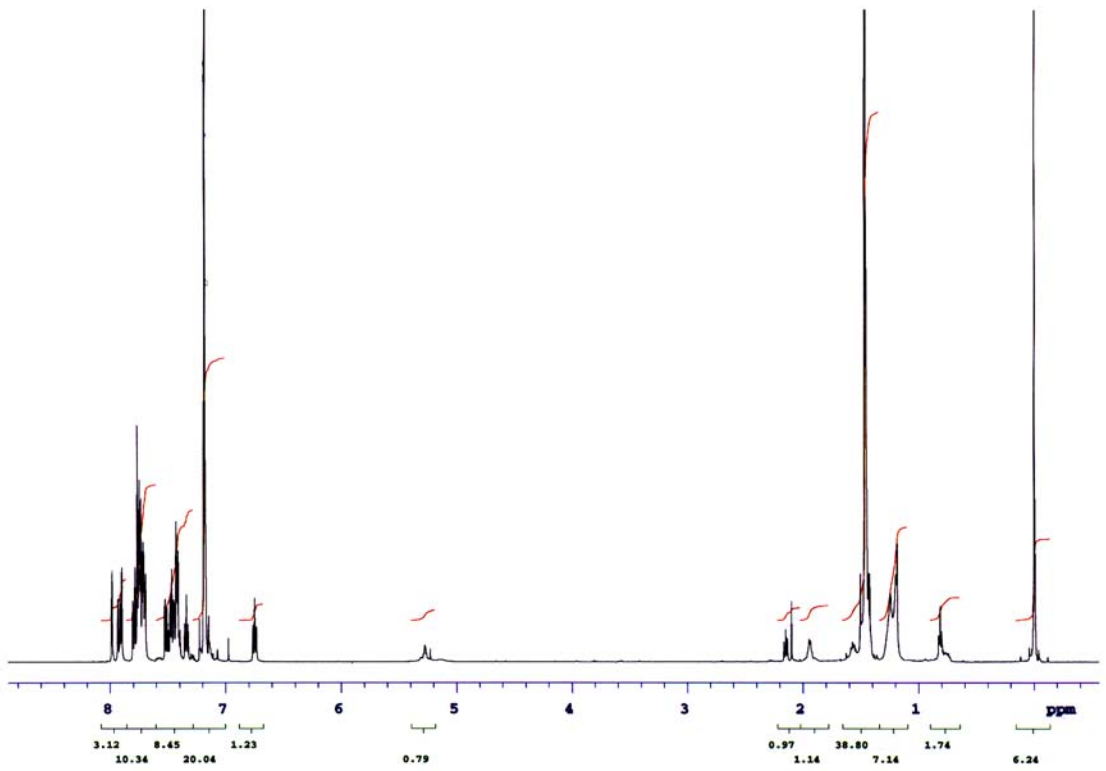
Spektroskopik veriler bize **5** bileŐiŐinin yapısını doğrulamaktadır.



Şekil 3.11. **5** BileŐiŐinin IR Spektrumu

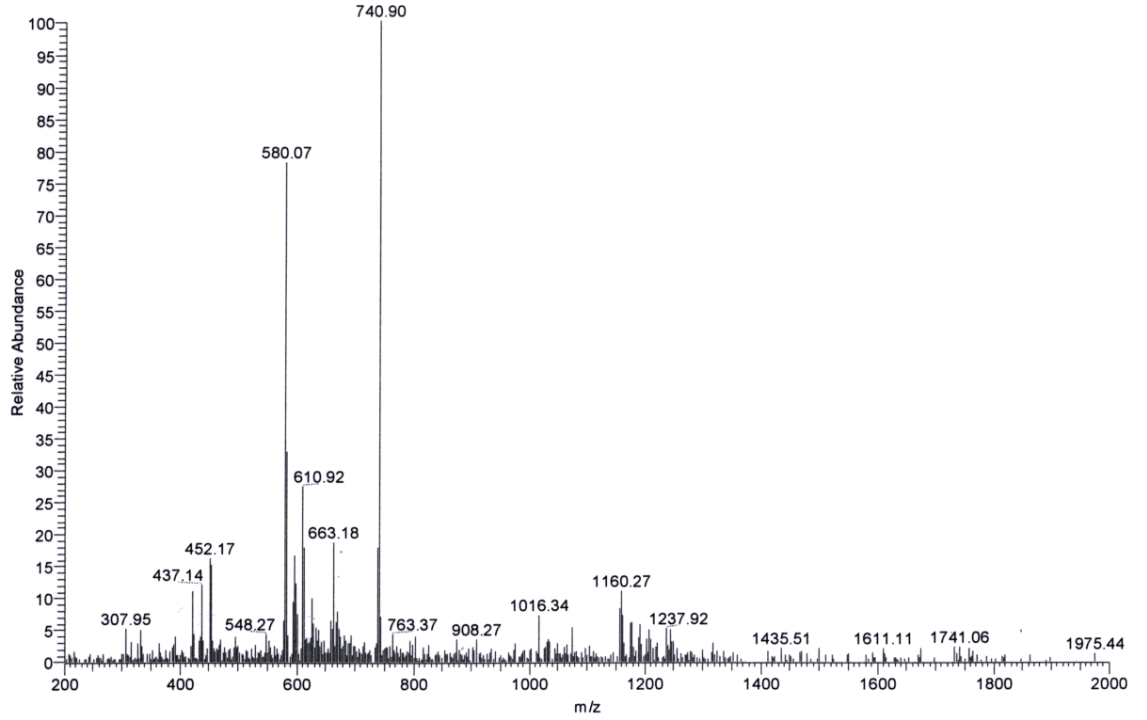


Şekil 3.12. 5 Bileşiğinin UV Spektrumu



Şekil 3.13. 5 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

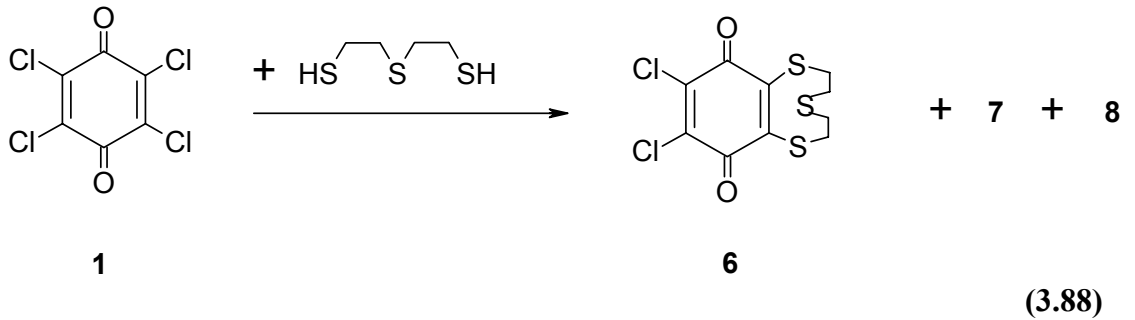
050408-3D32F-APCI-ZELIHA#133 RT: 3.16 AV: 1 NL: 2.90E7
T: + c ESI Full ms [200.00-2000.00]



Şekil 3.14. 5 Bileşiğinin Kütle Spektrumu

3 5. p-Kloranil (1) ile Bis(2-Merkapto etil) Sülfid'in Reaksiyonu

1 bileşiği ile Bis(2-merkптоetil)sülfid'in etanollü ortamdaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni 2,3-bis(2-merkптоetil sülfid)-5,6-diklor-1,4-benzokinon 6 bileşiği elde edildi.



6 Bileşiğinin IR spektrumunda (KBr) yapıda bulunan C-H bağlarına ait gerilme bandları $\nu = 2900 \text{ cm}^{-1}$ de gözlenmektedir. C=C bağına ait gerilme bandı $\nu = 1595 \text{ cm}^{-1}$ de, C=O bağına ait gerilme bandı da $\nu = 1650 \text{ cm}^{-1}$ de görülmektedir (Şekil 3.15).

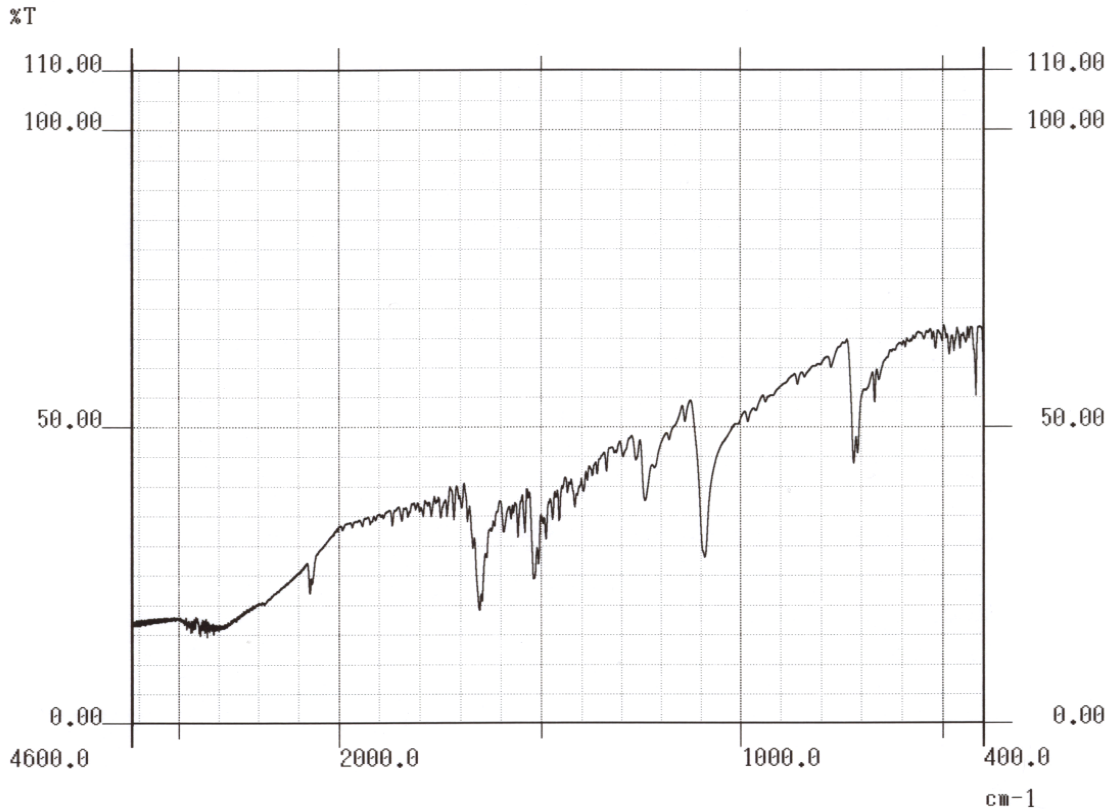
6 Bileşiminin UV spektrumu (kloroformda) $\lambda = 318$ nm ve 245 nm'de maksimum soğurma verdi (Şekil 3.16).

6 Bileşiminin yapılan elementel analiz sonucu, hesaplanan değerle uygunluk gösterdi.

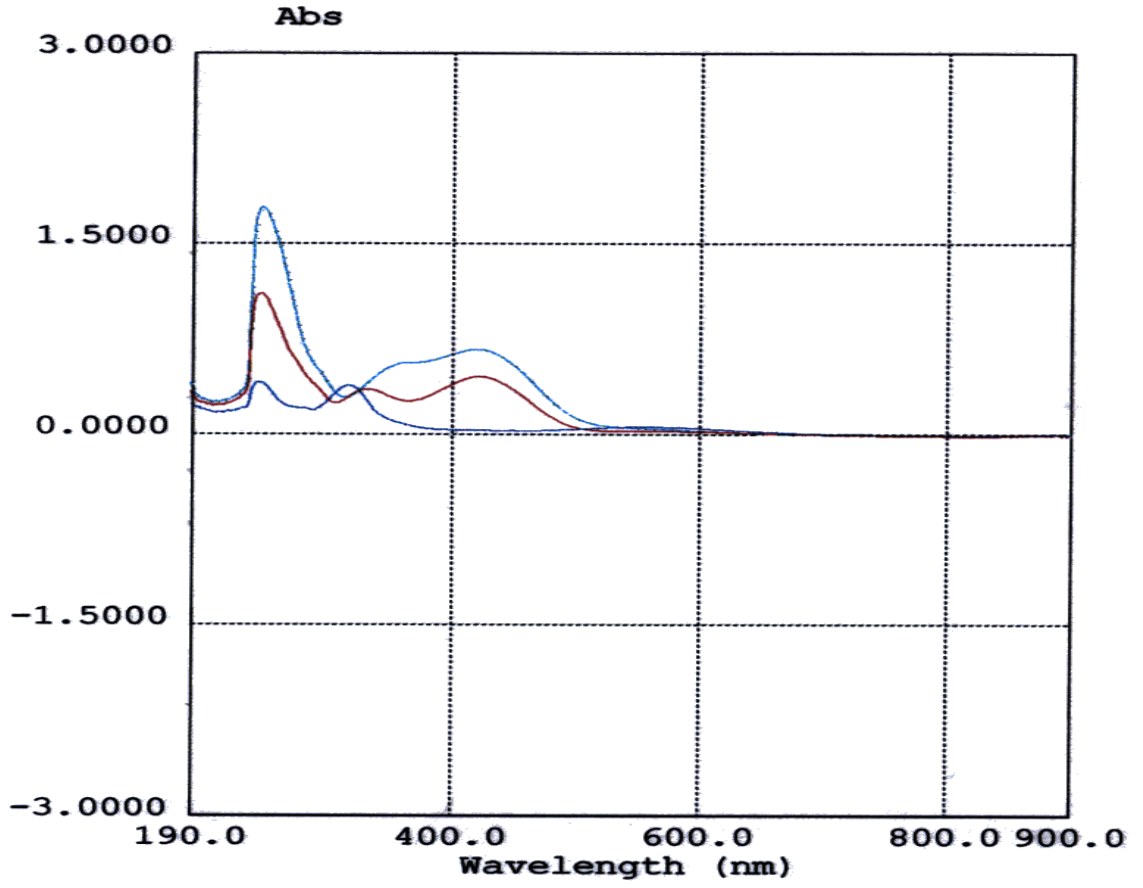
6 Bileşiminin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda yapıdaki CH_2 hidrojenleri $\delta = 2.8-2.9$ ppm ve $\delta = 3.6-3.7$ ppm de triplet olarak gözlemlendi (Şekil 3.17).

($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}_2\text{S}_3$) kapalı formülündeki ve $M = 327.27$ molekül ağırlığındaki **6** bileşiminin, kütle spektrumunda moleküler iyon piki LC MS $m/z = 326.87$ de görülmektedir (Şekil 3.18).

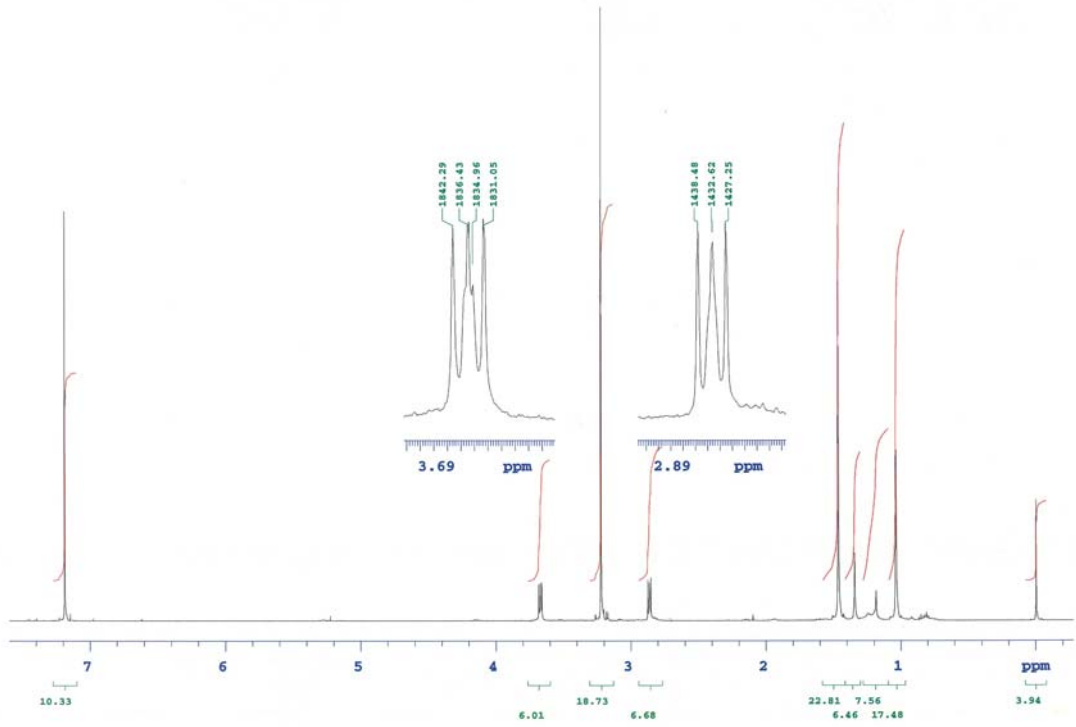
Spektroskopik veriler bize **6** bileşiminin yapısını doğrulamaktadır.



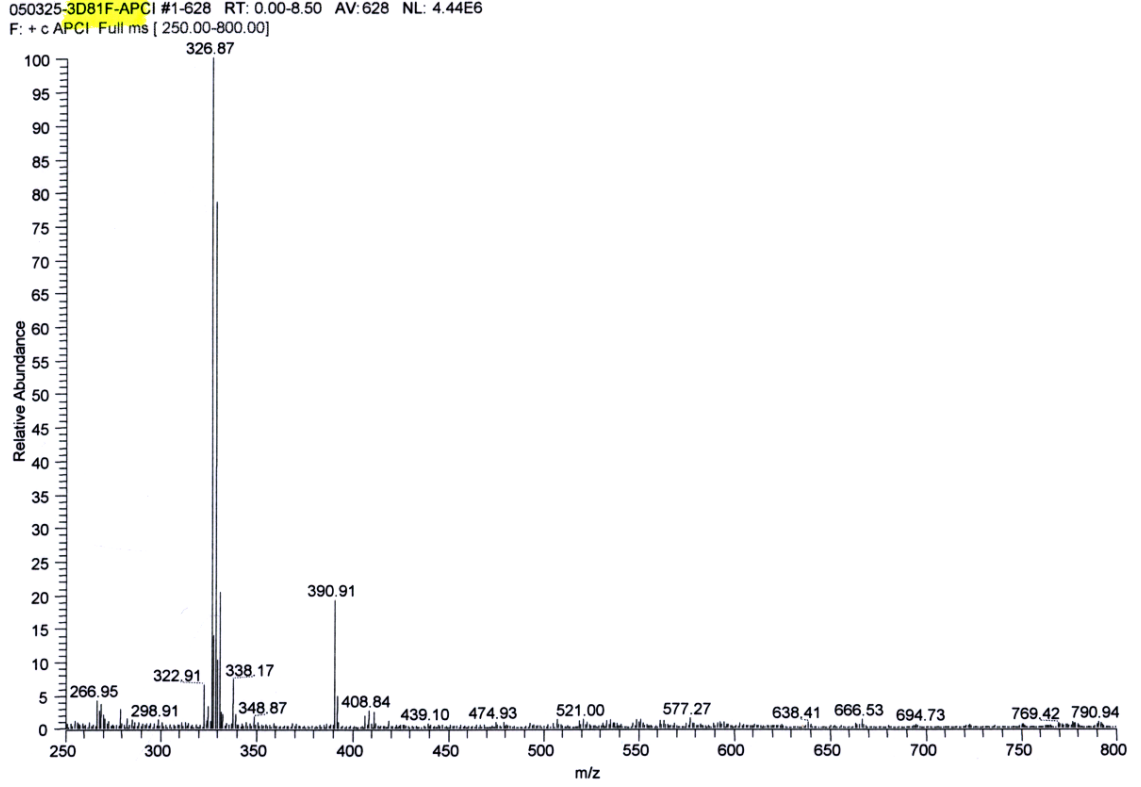
Şekil 3.15. **6** Bileşiminin IR Spektrumu



Şekil 3.16. 6, 7 ve 8 Bileşiklerinin UV Spektrumları



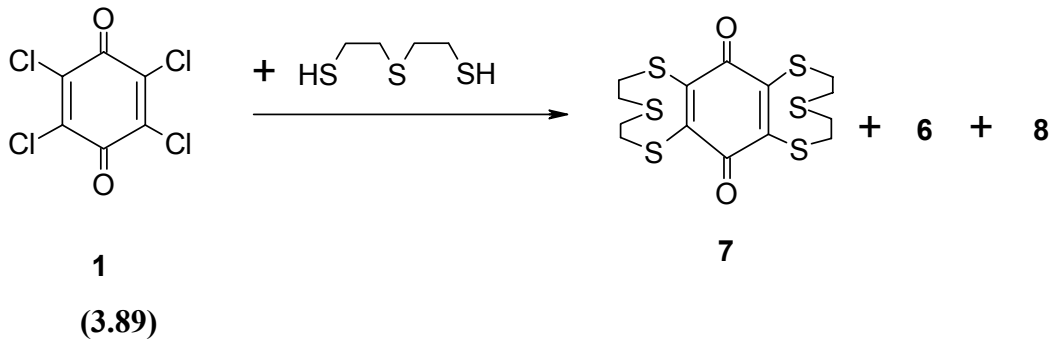
Şekil 3.17. 6 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



Şekil 3.18. 6 Bileşiğinin Kütle Spektrumu

3.6. p-Kloranil (1) ile Bis(2-Merkapto etil) Sülfid'in Reaksiyonu

1 bileşiği ile Bis(2-merkптоetil)sülfid'in etanollü ortamdaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni 2,3:5,6-bis(bis(2-merkптоetil sülfid))-1,4-benzokinon 7 bileşiği elde edildi.



7 Bileşiğinin IR spektrumunda (KBr) yapıda bulunan C-H bağlarına ait gerilme bandları $\nu = 2850 \text{ cm}^{-1}$ de gözlenmektedir. C=C bağına ait gerilme bandı $\nu = 1530 \text{ cm}^{-1}$ da, C=O bağına ait gerilme bandı da $\nu = 1620 \text{ cm}^{-1}$ de görülmektedir (Şekil 3.19).

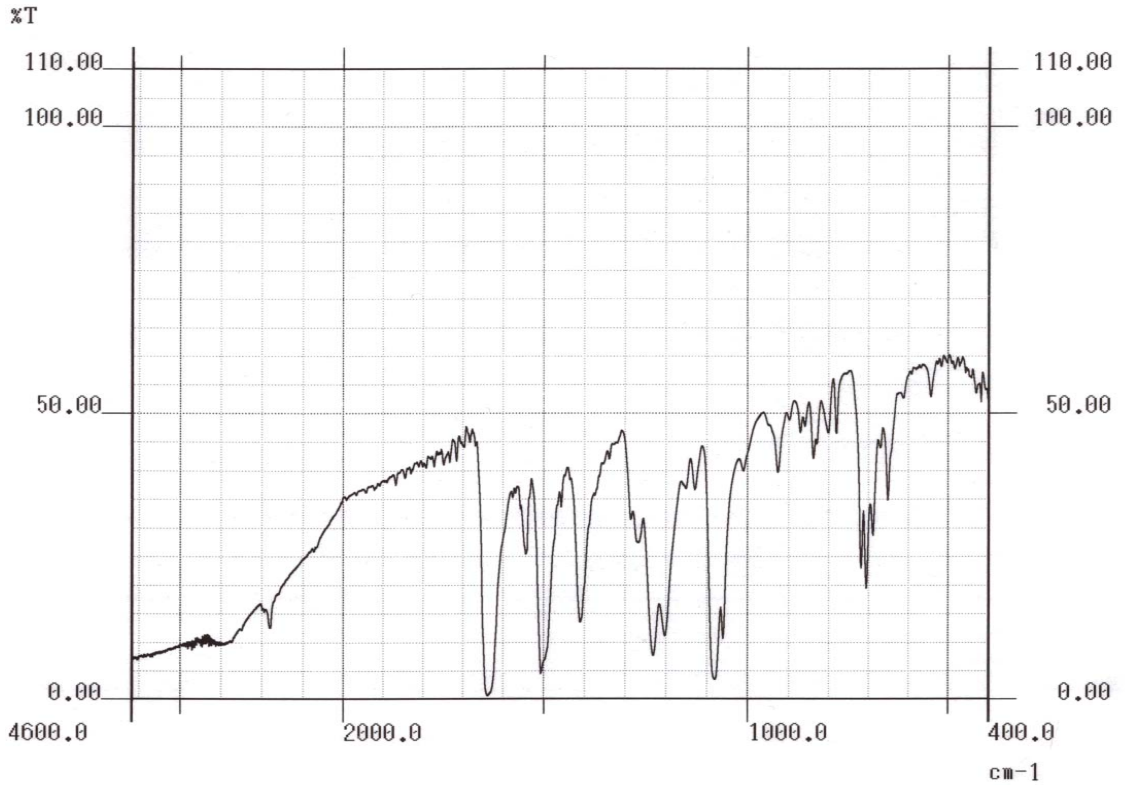
7 Bileşiminin UV spektrumu (kloroformda) $\lambda = 315$ nm ve 208 nm'de maksimum soğurma verdi (Şekil 3.16).

7 Bileşiminin yapılan elementel analiz sonucu, hesaplanan değerle uygunluk gösterdi.

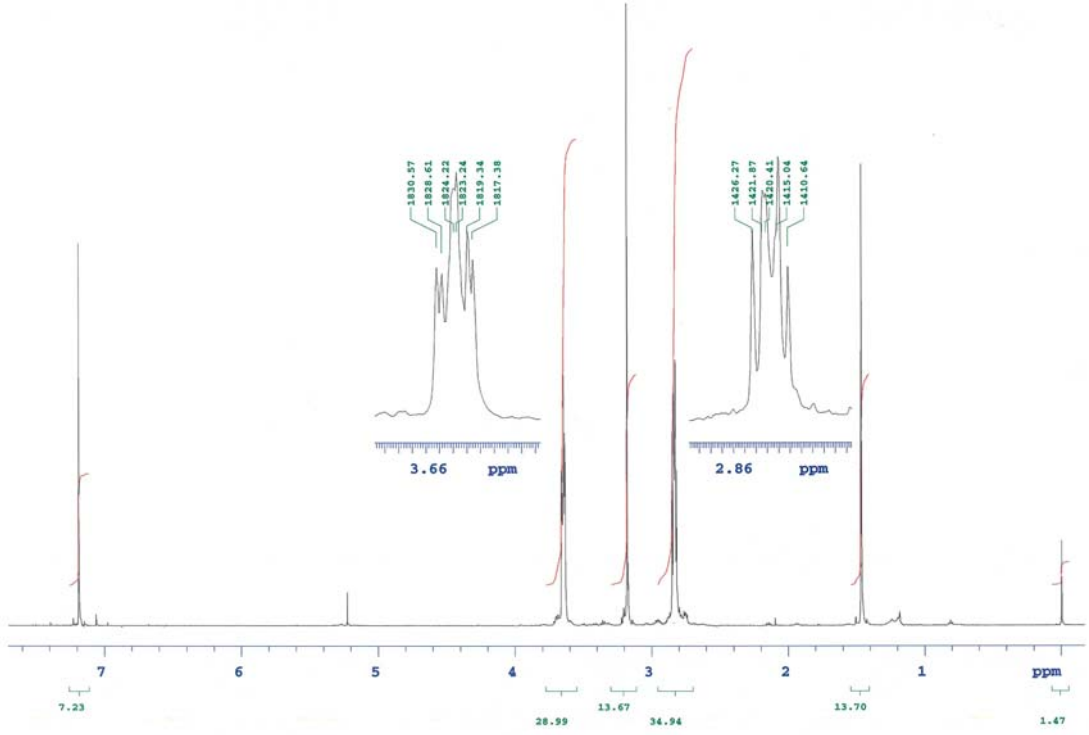
7 Bileşiminin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda yapıdaki CH_2 hidrojenleri $\delta = 2.8-2.9$ ppm ve $\delta = 3.6-3.7$ ppm de multiplet olarak gözlemlendi (Şekil 3.20).

($\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}_6$) kapalı formülündeki ve $M = 408.67$ molekül ağırlığındaki 7 bileşiminin, kütle spektrumunda moleküler iyon piki LC MS $m/z = 408.88$ de görülmektedir (Şekil 3.21).

Spektroskopik veriler bize 7 bileşiminin yapısını doğrulamaktadır.

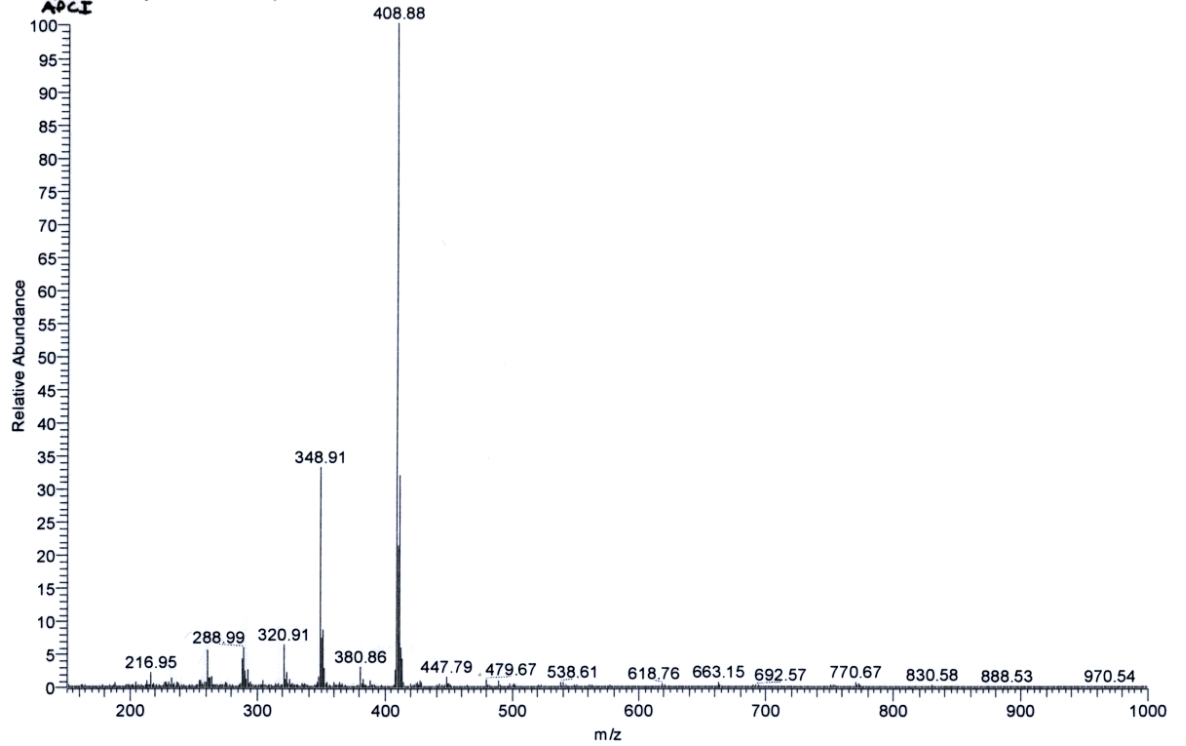


Şekil 3.19. 7 Bileşiminin IR Spektrumu



Şekil 3.20. 7 Bileşiminin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

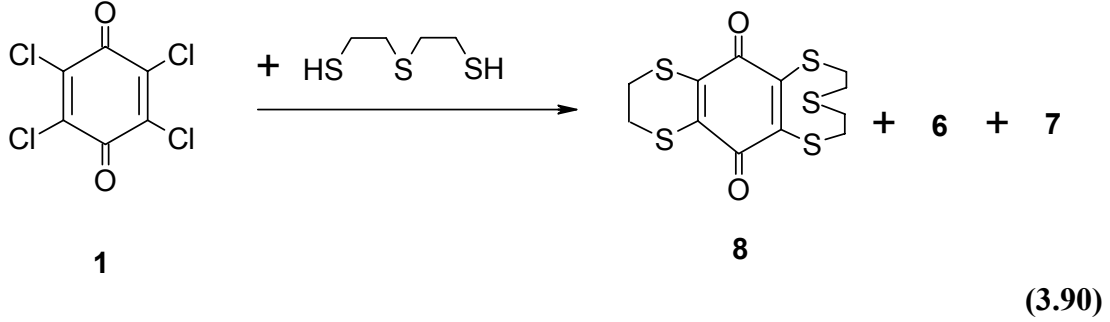
050406-3D83F-APCI#540-745 RT: 13.08-16.12 AV: 206 NL: 2.23E7
T: + c 581 Full ms [150.00-1000.00]



Şekil 3.21. 7 Bileşiminin Kütle Spektrumu

3.7. p-Kloranil (1) ile Bis(2-Merkapto etil) Sülfit'in Reaksiyonu

1 bileşiği ile Bis(2-merkapttoetil)sülfit'in etanollü ortamdaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni 2,3-(Bis(2-merkapttoetil sülfit))-5,6-bis(etilenditiyo)-1,4-benzokinon **8** bileşiği elde edildi.



8 Bileşiğinin IR spektrumunda (KBr) yapıda bulunan C-H bağlarına ait gerilme bandları $\nu = 2900 \text{ cm}^{-1}$ de gözlenmektedir. C=C bağına ait gerilme bandı $\nu = 1520 \text{ cm}^{-1}$ de, C=O bağına ait gerime bandı da $\nu = 1640 \text{ cm}^{-1}$ da görülmektedir (Şekil 3.22).

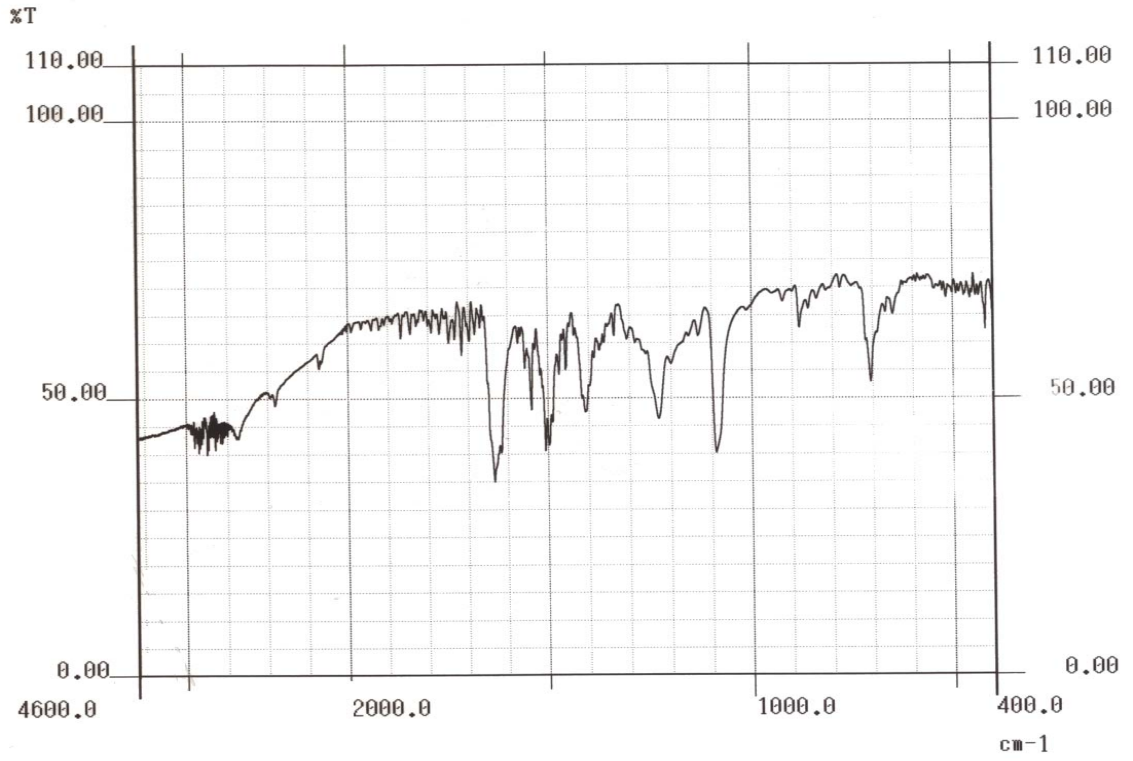
8 Bileşiğinin UV spektrumu (kloroformda) $\lambda = 423 \text{ nm}$, 333 nm ve 248 nm 'de maksimum soğurma verdi (Şekil 3.16).

8 Bileşiğinin yapılan elementel analiz sonucu, hesaplanan değerle uygunluk gösterdi.

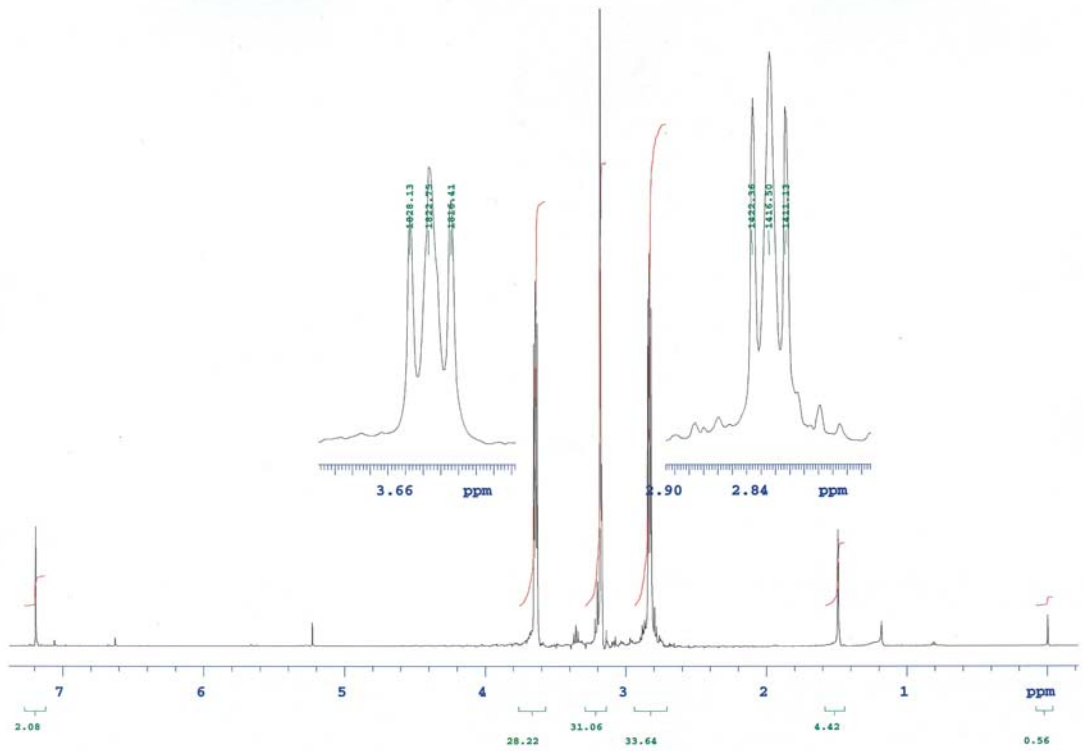
8 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda yapıdaki CH_2 hidrojenleri $\delta = 2.8-2.9$ ppm ve $\delta = 3.6-3.7$ ppm de multipler olarak gözlendi (Şekil 3.23).

($\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}_5$) kapalı formülündeki ve $M = 348.55$ molekül ağırlığındaki **8** bileşiğinin, kütle spektrumunda moleküler iyon piki LC MS $m/z = 348.90$ da görülmektedir (Şekil 3.24).

Spektroskopik veriler bize **8** bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.

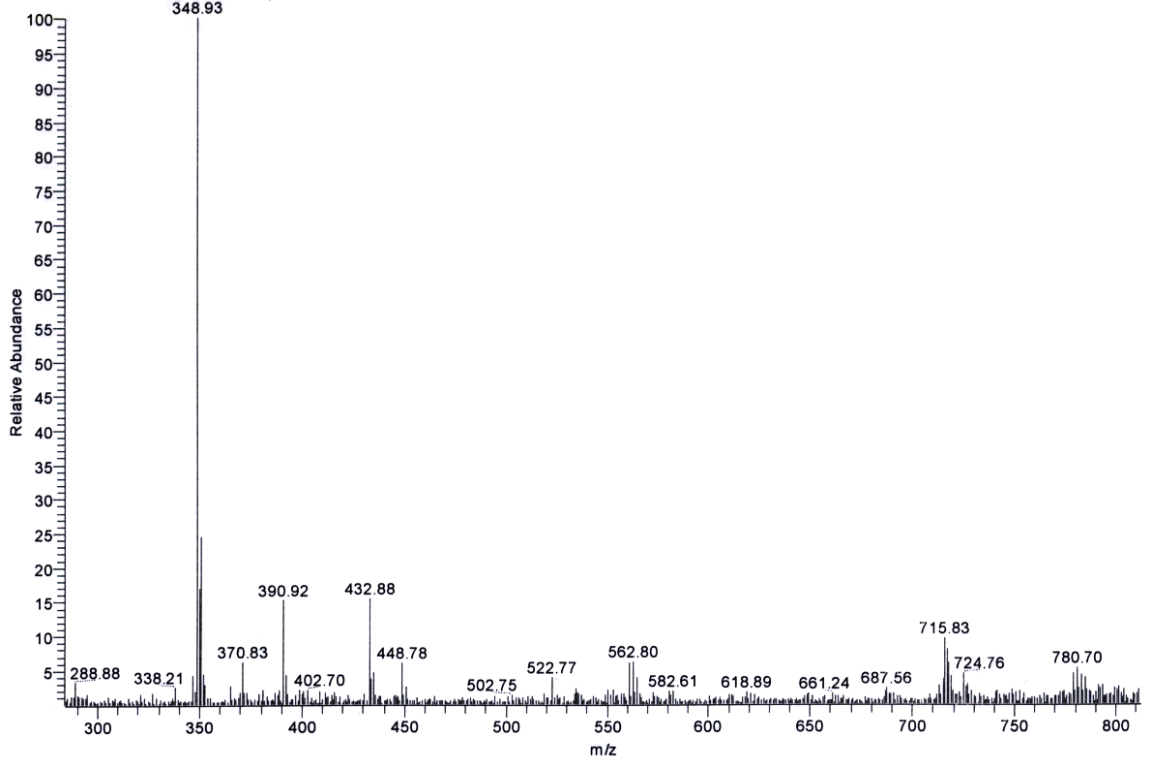


Şekil 3.22. 8 Bileşiminin IR Spektrumu



Şekil 3.23. 8 Bileşiminin ¹H-NMR Spektrumu

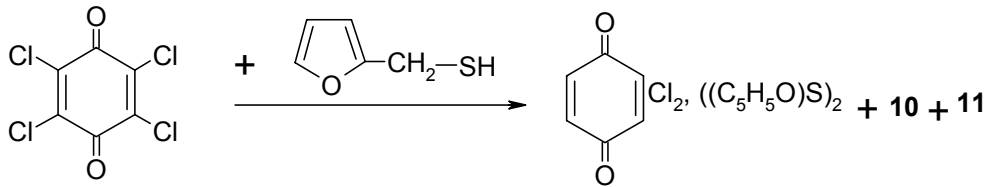
050328.D82F #1904-1975 RT: 35.39-36.47 AV: 72 NL: 5.28E5
T: + c ESI Full ms [250.00-1000.00]



Şekil 3.24. 8 Bileşiğinin Kütle Spektrumu

3.8. p-Kloranil (1) ile Furfuril Merkaptan'ın Reaksiyonu

1 bileşiği ile Furfuril merkaptan'ın etanollü ortamdaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni difurfuril merkaptan diklor-1,4-benzokinon **9** bileşiği elde edildi.



1

9

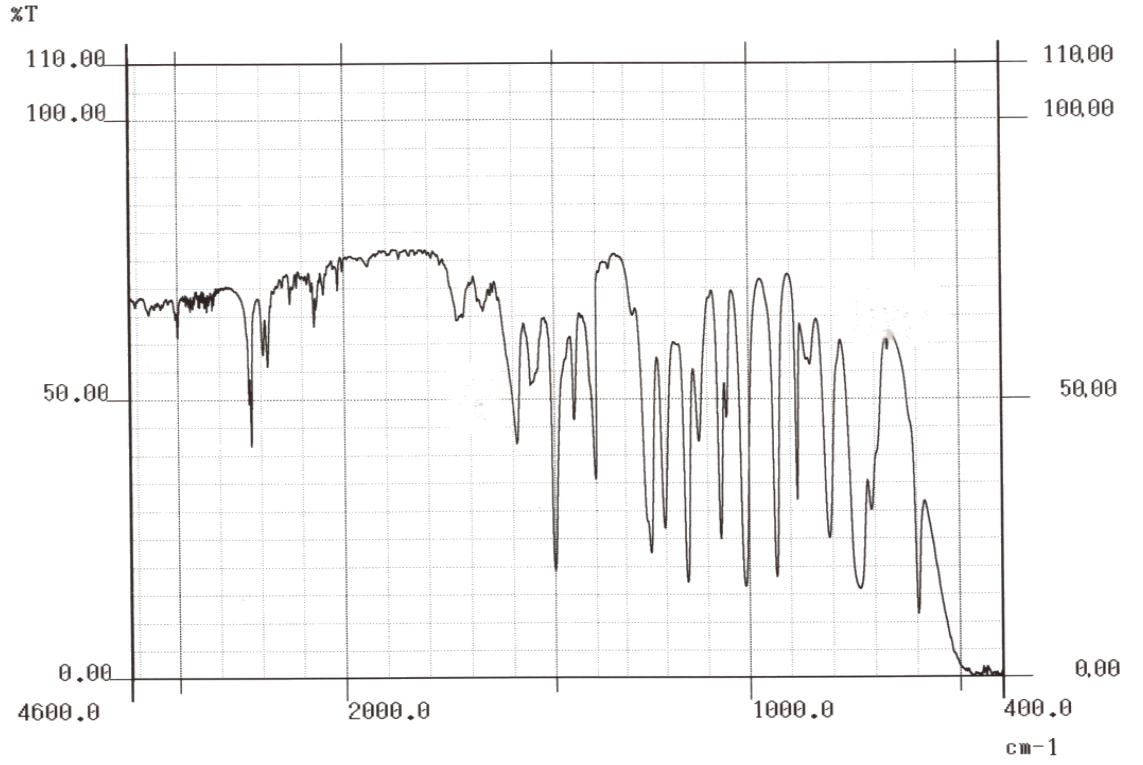
(3.91)

9 Bileşiğinin IR spektrumunda (KBr) yapıda bulunan C-H bağlarına ait gerilme bandları $\nu = 2950 \text{ cm}^{-1}$ de gözlenmektedir. C=C bağına ait gerilme bandı $\nu = 1540 \text{ cm}^{-1}$ da, C=O bağına ait gerilme bandı da $\nu = 1660 \text{ cm}^{-1}$ da görülmektedir (Şekil 3.25).

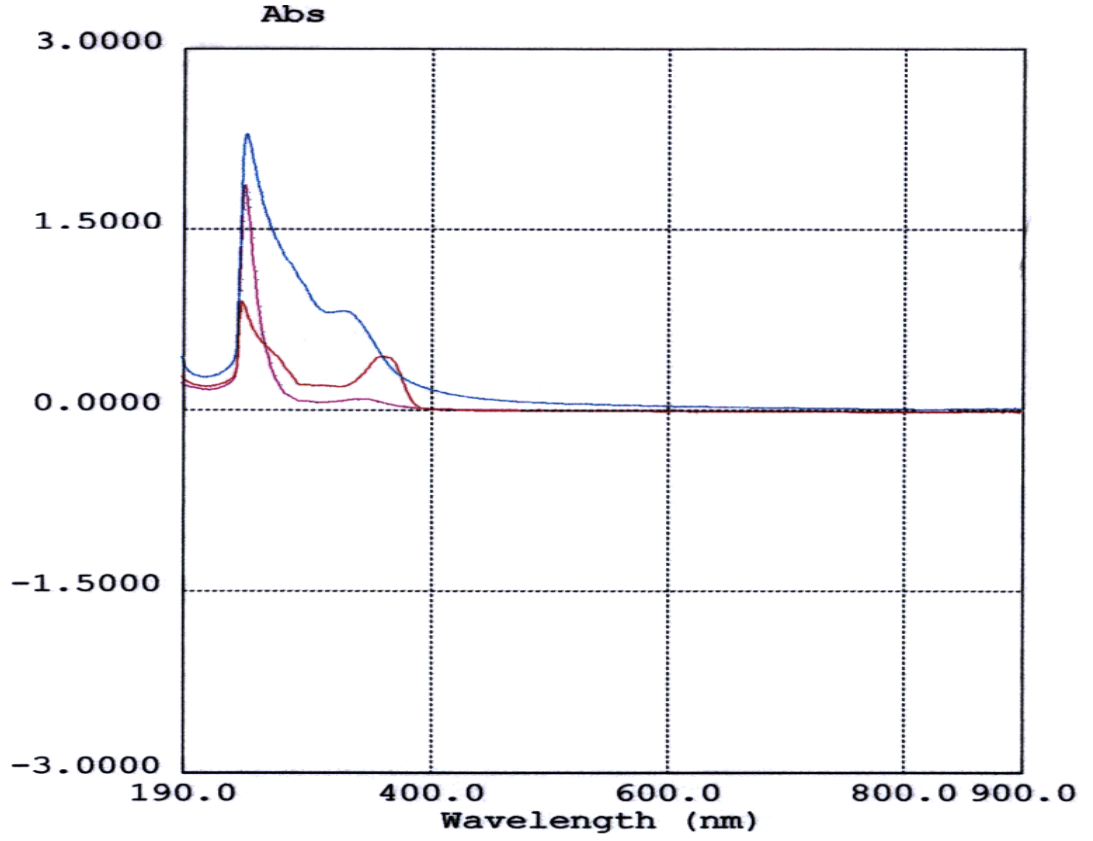
9 Bileşiminin UV spektrumu (kloroformda) $\lambda = 359$ nm ve 241 nm'de maksimum soğurma verdi (Şekil 3.26).

9 Bileşiminin yapılan elementel analiz sonucu, hesaplanan değerle uygunluk gösterdi.

Spektroskopik veriler bize 9 bileşiminin yapısını doğrulamaktadır.



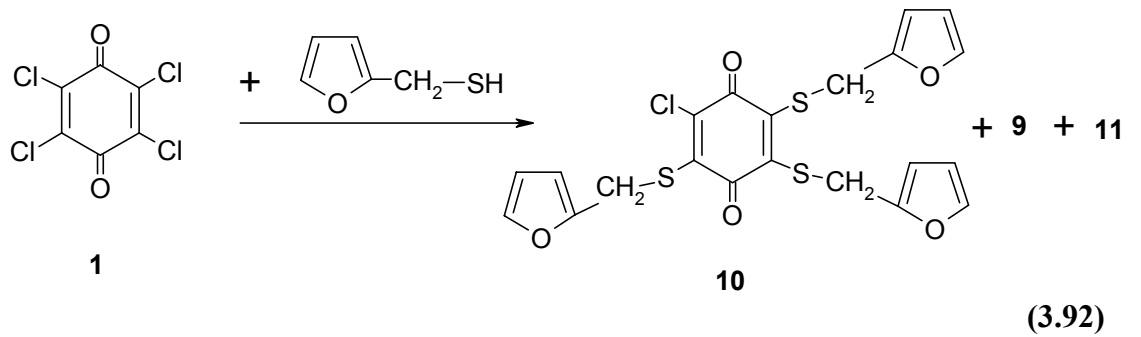
Şekil 3.25. 9 Bileşiminin IR Spektrumu



Şekil 3.26. 9, 10 ve 11 Bileşiklerinin UV Spektrumları

3.9. p-Kloranil (1) ile Furfuril Merkaptan'ın Reaksiyonu

1 bileşiği ile Furfuril merkaptan'ın etanollü ortamdaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni 2,3,5-trifurfuril merkaptan-6-klor-1,4-benzokinon **10** bileşiği elde edildi.

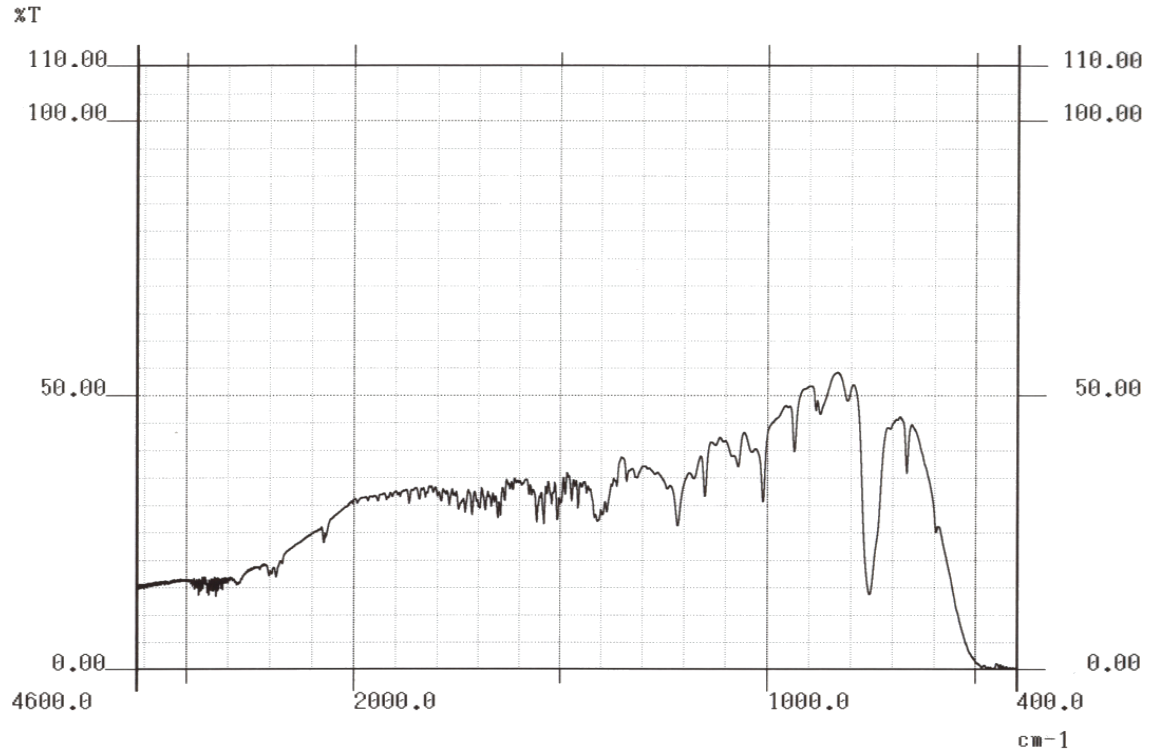


10 Bileşiminin IR spektrumunda (film) yapıda bulunan C-H bağlarına ait gerilme bandları $\nu= 2980 \text{ cm}^{-1}$ de gözlenmektedir. C=C bağına ait gerilme bandı $\nu= 1560 \text{ cm}^{-1}$ da, C=O bağına ait gerime bandı da $\nu= 1620 \text{ cm}^{-1}$ de görülmektedir (Şekil 3.27).

10 Bileşiminin UV spektrumu (kloroformda) $\lambda= 343 \text{ nm}$ ve 244 nm 'de maksimum soğurma verdi (Şekil 3.26).

10 Bileşiminin yapılan elementel analiz sonucu, hesaplanan değerle uygunluk gösterdi.

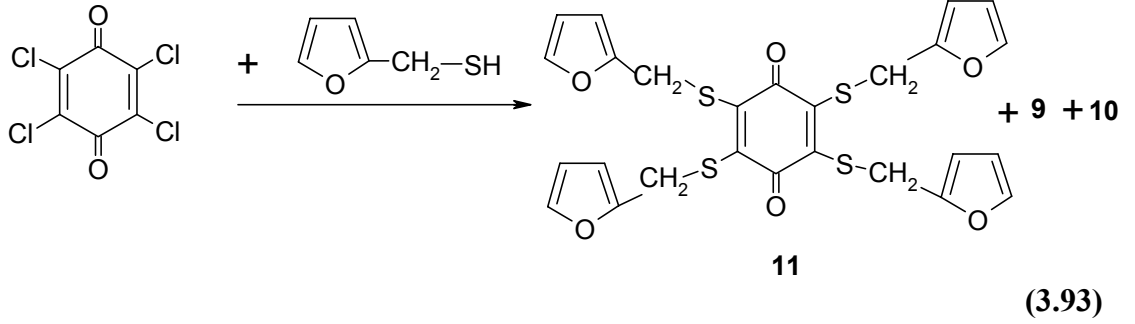
Spektroskopik veriler bize **10** bileşiminin yapısını doğrulamaktadır.



Şekil 3.27. **10** Bileşiminin IR Spektrumu

3.10. p-Kloranil (1) ile Furfuril Merkaptan'ın Reaksiyonu

1 bileşiği ile Furfuril merkaptan'ın etanollü ortamdaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni 2,3,5,6-tetrafurfuril merkaptan-1,4-benzokinon **11** bileşiği elde edildi.

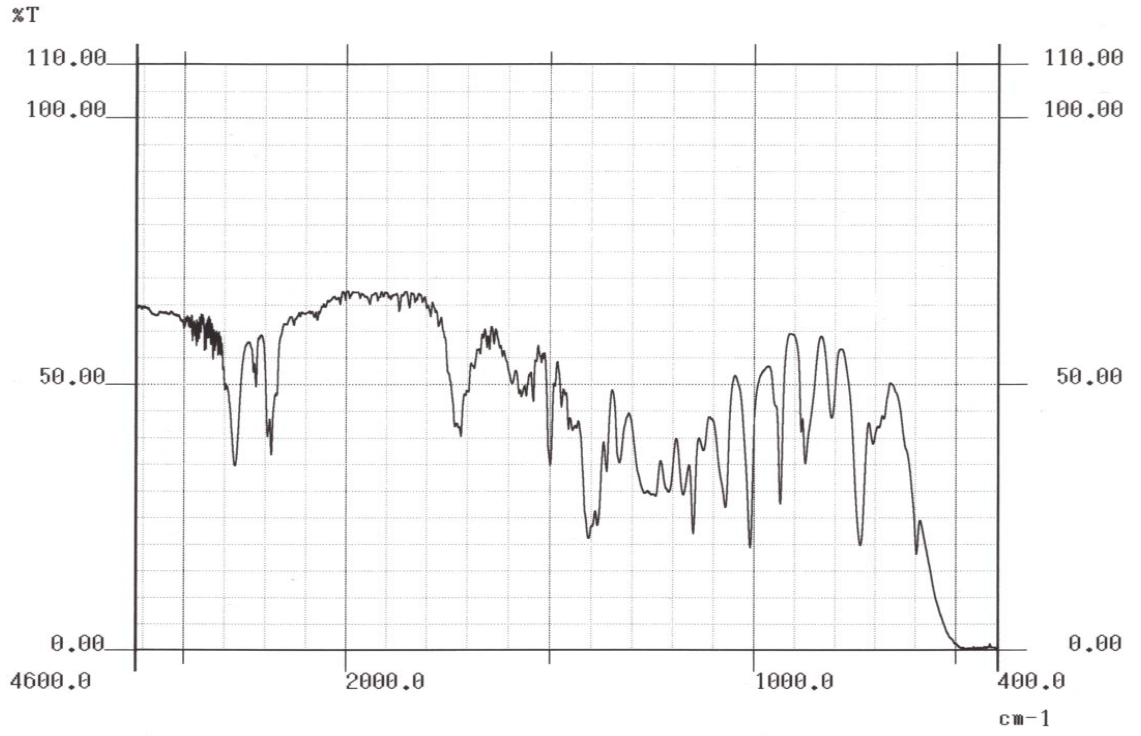


11 Bileşiğinin IR spektrumunda (film) yapıda bulunan C-H bağlarına ait gerilme bandları $\nu = 2950 \text{ cm}^{-1}$ de gözlenmektedir. C=C bağına ait gerilme bandı $\nu = 1570 \text{ cm}^{-1}$ de, C=O bağına ait gerilme bandı da $\nu = 1710 \text{ cm}^{-1}$ da görülmektedir (Şekil 3.28).

11 Bileşiğinin UV spektrumu (kloroformda) $\lambda = 242 \text{ nm}$ 'de maksimum soğurma verdi (Şekil 3.26).

11 Bileşiğinin yapılan elementel analiz sonucu, hesaplanan değerle uygunluk gösterdi.

Spektroskopik veriler bize **11** bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.



Şekil 3.28. 11 Bileşiğinin IR Spektrumu

Tablo 3.2. Toplu Olarak Sonuçlar

Başlangıç Maddesi	Tiyol	Sentezlenen Bileşiklerin Numarası
1	(4 mol) Benzil merkaptan	2
1	(4 mol) 2-Merkapto etanol	3 ve 4
1	(4 mol) Tiyo-2-naftol	5
1	(2 mol) Bis(2-Merkapto etil) Sülfid	6, 7 ve 8
1	(4 mol) Furfuril merkaptan	9, 10 ve 11

Bu bölümde 2 bilinen, 8 yeni tiyokinon bileşiği sentezlendi.

4. MALZEME VE YÖNTEM

Bu bölümde deneysel çalışmalarda kullanılan çeşitli aletler, kimyasal maddeler ve elde edilen maddelerle ilgili bütün bilgiler verilecektir. Elde edilen bileşiklere ait spektroskopik veriler ve mikroanaliz sonuçları toplu olarak sunulmaktadır.

4.1. DENEYSEL KISIM

4.1.1. Deneyselerde Kullanılan Aletler ve Kimyasal Maddeler

Rotavapor: Büchi Heating Bath B-490. İnce tabaka kromatografisi: DC-Alufolien Kieselgel 60F₂₅₄ (Merck); Kieselgel 60 (0.063-0.2 mm) (Fluka). Kurutma Cihazı: Chem-Dry-Laboratory Devices INC, USA. Erime noktası cihazı: Büchi SMP 20. Elemental Analiz cihazı: Carlo-Erba 1106 Elemental Analyser. IR spektrumu, Shimadzu FTIR-8101. ¹H-NMR spektrumu, Varian ^{UNITY} INOVA 500 MHz (CDCl₃). UV-VIS TU-1901. Thermo Elemental X Series ICP-MS cihazı.

Etil alkol (Teknik), Na₂CO₃ (Merck), Petrol eteri (Teknik), CCl₄ (Teknik), CHCl₃ (Teknik), CaCl₂ (Merck), Etil asetat (Teknik), CH₂Cl₂ (Teknik), Metanol (Teknik), p-Kloranil (Merck), Benzil merkaptan (Merck), 2-Merkapto etanol (Merck), Tiyo-2-naftol (Fluka), Bis(2-merkaptoetil)sülfid (Fluka), Furfuril merkaptan (Fluka). Na₂SO₄ (Carlo Erba).

4.1.2. Çalışma Yöntemleri

1. Yöntem: Na₂CO₃ ve etanol karışımı bir balon içine alındı ve Na₂CO₃ çözünene kadar karıştırıldı. Çözelti karıştırılırken üzerine önce p-kloranil daha sonra da tiyol yavaş yavaş ilave edildi. Reaksiyon karışımı 5 saat geri soğutucu altında reflux oldu. Reaksiyon TLC ile kontrol edildi. Daha sonra reaksiyon karışımının çözücüsü etanol, rotavaporde uzaklaştırıldı, geriye kalan madde Soxhlet cihazına alınarak CH₂Cl₂ ile ekstrakte edildi. Çözücünün rotavaporde geri kazanılmasından sonra, ham ürünler kromatografik yöntemlerle elde edildi. Ürünler, kurutma tabancasında kurutuldu.

2. Yöntem: Bir balondaki p-kloranil ve tiyol karışımına yavaş yavaş Na_2CO_3 -etanol karışımı ilave edildi. Bu yöntemde ısıtma yapmadan reaktanların hemen reaksiyona girdiği gözlemlendi ve kontrol edildi. Daha sonra soxhlet cihazıyla ekstrakte edildi. Çözücünün rotavaporde geri kazanılmasından sonra ham ürünler kromatografik yöntemlerle saflaştırıldı. Ürünler, kurutma tabancasında kurutuldu.

4.2. DENEMELER

4.2.1. Deneme 1: 2,3:5,6-Tetrabenziltiyo-1,4-benzokinon Eldesi

1 g (4.067 mmol) p-kloranil bileşiği ile 1.92 ml (16.23 mmol) benzil merkaptan'ın 1. standart çalışma metoduna göre reaksiyonundan elde edilen ham ürün, kolon kromatografisi yapılarak saflaştırıldı.

2 : Verim: 0.221 g (17 %). Rf [Petrol Eteri/ CH_2Cl_2 (1:1)]: 0.52. E.n: 133-134 °C (Tjepkema, 1954). –IR (KBr) v: 3010 cm^{-1} (C-H), 1550 cm^{-1} (C=C), 1640 cm^{-1} (C=O). UV (kloroformda) λ_{maks} = 245 nm, 362 nm. $\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{S}_4$ (M = 596.86) MS m/z = 598.93. Hesaplanan C %68.42; H %4.73; S %21.49; Bulunan C %68.05; H %5.10; S %20.85.

4.2.2. Deneme 2: Bis(1-oxo,4-tiosiklohexano) [2,3-b:4,5-b']-1,4-benzokinon Eldesi

1 g (4.067 mmol) p-kloranil bileşiği ile 1.14 ml (16.342 mmol) 2-merkapt etanol'ün 1. standart çalışma metoduna göre reaksiyonundan elde edilen ham ürün, kolon kromatografisi yapılarak saflaştırıldı.

3 : Verim: 0.053 g (5.1 %). Rf [CH_2Cl_2]: 0.34. E.n: 328-330 °C (Takagi ve diğ., 1998). –IR (KBr). v: 2970 cm^{-1} (C-H), 1560 cm^{-1} (C=C), 1630 cm^{-1} (C=O). UV (kloroformda) λ_{maks} = 378 nm, 251 nm. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3). δ : 3-3.2 ppm (t, 4H, 2 CH_2), δ : 4.3-4.5 ppm (t, 4H, 2 CH_2). $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4\text{S}_2$ (M = 256.3) LC MS m/z = 257.04. Hesaplanan C %46.86; H %3.15; S %25.02; Bulunan C %47.2; H %2.93; S %24.65.

4.2.3. Deneme 3: Bis(1-oxo,4-tiosiklohexano) [2,3-b:2',3'-e]-1,4-benzokinon Eldesi

1 g (4.067 mmol) p-kloranil bileşiği ile 1.14 ml (16.342 mmol) 2-merkaptto etanol'ün 1. standart çalışma metoduna göre reaksiyonundan elde edilen ham ürün, kolon kromatografisi yapılarak saflaştırıldı.

4 : Verim: 0.044 g (4.32 %). Rf [CH₂Cl₂]: 0.31. E.n: 337-338 °C. –IR (KBr) v: 2970 cm⁻¹ (C-H), 1560 cm⁻¹ (C=C), 1650 cm⁻¹ (C=O). UV (kloroformda) λ_{maks} = 379 nm, 244 nm. ¹H-NMR (CDCl₃) δ: 3-3.2 ppm (t, 4H, 2CH₂), δ: 4.3-4.5 ppm (t, 4H, 2CH₂). C₁₀H₈O₄S₂ (M = 256.3) LC MS m/z = 257.04. Hesaplanan C %46.86; H %3.15; S %25.02; Bulunan C %47.05; H %2.81; S %24.13.

4.2.4. Deneme 4: 2,3:5,6-Tetranaftiltiyo-1,4-benzokinon Eldesi

0.5 g (2.033 mmol) p-kloranil bileşiği ile 1.303 g (8.131 mmol) tiyo-2-naftol'ün 1. standart çalışma metoduna göre reaksiyonundan elde edilen ham ürün, kolon kromatografisi yapılarak saflaştırıldı.

5 : Verim: 0.036 g (2.4 %). Rf [Petrol Eteri/CH₂Cl₂(1:1)]: 0.65. E.n: 214.4-215.7 °C –IR (KBr) v: 3040 cm⁻¹ (Aromatik C-H), 1540 cm⁻¹ (C=C), 1650 cm⁻¹ (C=O). UV (kloroformda) λ_{maks} = 242 nm, 295 nm. ¹H-NMR (CDCl₃) δ: 6.6-8 ppm (m, 28H, 28CH). C₄₆H₂₈O₂S₄ (M = 740.99) LC MS m/z = 740.9. Hesaplanan C %74.56; H %3.81; S %17.31; Bulunan C %74.02; H %3.48; S %17.26.

4.2.5. Deneme 5: 2,3-Bis(2-merkapttoetil sülfid)-5,6-diklor-1,4-benzokinon Eldesi

1 g (4.067 mmol) p-kloranil bileşiği ile 1.06 ml (8.174 mmol) bis(2-merkaptto etil) sülfid'in 2. standart çalışma metoduna göre reaksiyonundan elde edilen ham ürün, kolon kromatografisi yapılarak saflaştırıldı.

6 : Verim: 0.1995 g (15 %). Rf [Petrol Eteri/CH₂Cl₂(1:1)]: 0.59. E.n: 238,5-241 °C. –IR (KBr) v: 2900 cm⁻¹ (C-H), 1595 cm⁻¹ (C=C), 1650 cm⁻¹ (C=O). UV (kloroformda) λ_{maks} = 318 nm, 245 nm. ¹H-NMR (CDCl₃) δ: 2.8-2.9 ppm (t, 4H, 2CH₂), δ: 3.6-3.7 ppm (t,

4H, 2CH₂). C₁₀H₈Cl₂O₂S₃ (M = 327.27) LC MS m/z = 326.87. Hesaplanan C %36.7; H %2.46; S %29.39; Bulunan C %37.04; H %2.17; S %28.61.

4.2.6. Deneme 6: 2,3:5,6-Bis(bis(2-merkaptometil sülfid))-1,4-benzokinon Eldesi

1 g (4.067 mmol) p-kloranil bileşigi ile 1.06 ml (8.174 mmol) bis(2-merkaptometil sülfid)'in 2. standart çalışma metoduna göre reaksiyonundan elde edilen ham ürün, kolon kromatografisi yapılarak saflaştırıldı.

7 : Verim: 0.4 g (24 %). Rf [Petrol Eteri/CH₂Cl₂(1:1)]: 0.26. E.n: 169.2-182.1 °C. –IR (KBr) v: 2850 cm⁻¹ (C-H), 1530 cm⁻¹ (C=C), 1620 cm⁻¹ (C=O). UV (kloroformda) λ_{maks} = 315 nm, 208 nm. ¹H-NMR (CDCl₃) δ: 2.8-2.9 ppm (m, 8H, 4CH₂), δ: 3.6-3.7 ppm (m, 8H, 4CH₂). C₁₄H₁₆O₂S₆ (M = 408.67) LC MS m/z = 408.88. Hesaplanan C %41.15; H %3.95; S %47.08; Bulunan C %40.56; H %3.16; S %46.16.

4.2.7. Deneme 7: 2,3-Bis(2-merkaptometilsülfid)-5,6-bis(etilenditiyo)-1,4-benzokinon Eldesi

1 g (4.067 mmol) p-kloranil bileşigi ile 1.06 ml (8.174 mmol) bis(2-merkaptometil sülfid)'in 1. standart çalışma metoduna göre reaksiyonundan elde edilen ham ürün, kolon kromatografisi yapılarak saflaştırıldı.

8 : Verim: 0.38 g (27 %). Rf [Petrol Eteri/CH₂Cl₂(1:1)]: 0.29. E.n: 129-132 °C. –IR (KBr) v: 2900 cm⁻¹ (C-H), 1520 cm⁻¹ (C=C), 1620 cm⁻¹ (C=O). UV (kloroformda) λ_{maks} = 423nm, 333 nm, 248 nm. ¹H-NMR (CDCl₃) δ: 2.8-2.9 ppm, δ: 3.6-3.7 ppm (m, 12H, 6CH₂). C₁₂H₁₂O₂S₅ (M = 348.55) LC MS m/z = 348.9. Hesaplanan C %41.35; H %3.47; S %46.02; Bulunan C %40.78; H %3.24; S %45.68.

4.2.8. Deneme 8: Difurfuril merkaptan-diklor-1,4-benzokinon Eldesi

1 g (4.067 mmol) p-kloranil bileşigi ile 1.654 ml (16.27 mmol) furfuril merkaptan'ın 1. standart çalışma metoduna göre reaksiyonundan elde edilen ham ürün, kolon kromatografisi yapılarak saflaştırıldı.

9 : Verim: 0.249 g (13 %). Rf [Petrol Eteri/CH₂Cl₂(1:1)]: 0.275. E.n: 126-128 °C. –IR (KBr) v: 2950 cm⁻¹ (C-H), 1540 cm⁻¹ (C=C), 1660 cm⁻¹ (C=O). UV (kloroformda) λ_{maks} = 359 nm, 241 nm. C₁₆H₁₀Cl₂O₄S₂ (M = 401.29). Hesaplanan C %47.89; H %2.51; S %15.98; Bulunan C %48.56; H %3.26; S %18.59.

4.2.9. Deneme 9: 2,3,5-Trifurfuril merkaptan-6-klor-1,4-benzokinon Eldesi

1 g (4.067 mmol) p-kloranil bileşiği ile 1.654 ml (16.27 mmol) furfuril merkaptan'ın 1. standart çalışma metoduna göre reaksiyonundan elde edilen ham ürün, kolon kromatografisi yapılarak saflaştırıldı.

10 : Verim: 0.341 g (20.98 %). Rf [Petrol Eteri/CH₂Cl₂(1:1)]: 0.875. E.n: pembe yağ. –IR (film) v: 2980 cm⁻¹ (C-H), 1560 cm⁻¹ (C=C), 1620 cm⁻¹ (C=O). UV (kloroformda) λ_{maks} = 343 nm, 244 nm. C₂₁H₁₅ClO₅S₃ (M = 479). Hesaplanan C %52.66; H %3.16; S %20.08; Bulunan C %52.85; H %4.07; S %23.61.

4.2.10. Deneme 10: 2,3:5,6-Tetrafurfuril merkaptan-1,4-benzokinon Eldesi

1 g (4.067 mmol) p-kloranil bileşiği ile 1.654 ml (16.27 mmol) furfuril merkaptan'ın 1. standart çalışma metoduna göre reaksiyonundan elde edilen ham ürün, kolon kromatografisi yapılarak saflaştırıldı.

11 : Verim: 0.714 g (32 %). Rf [Petrol Eteri/CH₂Cl₂(1:1)]: 0.2. E.n: kahverengi yağ. –IR (film) v: 2950 cm⁻¹ (C-H), 1570 cm⁻¹ (C=C), 1710 cm⁻¹ (C=O). UV (kloroformda) λ_{maks} = 242 nm. C₂₆H₂₀O₆S₄ (M = 556.7). Hesaplanan C %56.1; H %3.62; S %23.04; Bulunan C %57.13; H %4.57; S %22.28.

Tablo 4.3. Sentezlenen Maddelerin Toplu Halde Spektroskopik Verileri

Sentezlenen Bileşik	IR ν (cm ⁻¹)	Mikroanaliz %C,%H,%S	¹ H-NMR δ (ppm)	LC MS m/z
2 C₃₄H₂₈O₂S₄	3010 (C-H) 1550 (C=C) 1640 (C=O)	Hes: 68.42; 4.73; 21.49 Bul:68.05; 5.10; 20.85		Hes:596.86 Bul:598.93
3 C₁₀H₈O₄S₂	2970 (C-H) 1560 (C=C) 1630 (C=O)	Hes:46.86; 3.15; 25.02 Bul:47.2; 2.93; 24.65	3-3.2 (t,4H,2CH ₂) 4.3-4.5 (t,4H,2CH ₂)	Hes:256.3 Bul:257.04
4 C₁₀H₈O₄S₂	2970 (C-H) 1560 (C=C) 1650 (C=O)	Hes: 46.86; 3.15; 25.02 Bul: 47.05; 2.81; 24.13	3-3.2 (t,4H,2CH ₂) 4.3-4.5 (t,4H,2CH ₂)	Hes:256.3 Bul:257.04
5 C₄₆H₂₈O₂S₄	3040 (C-H) 1540 (C=C) 1650 (C=O)	Hes: 74.56; 3.81; 17.31 Bul: 74.02; 3.48; 17.26	6.6-8 (m,28H,28CH)	Hes:740.99 Bul:740.9
6 C₁₀H₈Cl₂O₂S₃	2900 (C-H) 1595 (C=C) 1650 (C=O)	Hes: 36.7; 2.46; 29.39 Bul: 37.04; 2.17; 28.61	2.8-2.9 (t,4H,2CH ₂) 3.6-3.7 (t,4H,2CH ₂)	Hes:327.27 Bul:326.87
7 C₁₄H₁₆O₂S₆	2850 (C-H) 1530 (C=C) 1620 (C=O)	Hes: 41.15; 3.95; 47.08 Bul:40.56; 3.16; 46.16	2.8-2.9 (m,8H,4CH ₂) 3.6-3.7 (m,8H,4CH ₂)	Hes:408.67 Bul:408.88
8 C₁₂H₁₂O₂S₅	2900 (C-H) 1520 (C=C) 1620 (C=O)	Hes:41.35; 3.47; 46.02 Bul:40.78; 3.24; 45.68	2.8-2.9; 3.6-3.7 (m,12H,6CH ₂)	Hes:348.55 Bul:348.9
9 C₁₆H₁₀Cl₂O₄S₂	2950 (C-H) 1540 (C=C) 1660 (C=O)	Hes:47.89; 2.51; 15.98 Bul:48.56; 3.26; 18.59		
10 C₂₁H₁₅ClO₅S₃	2980 (C-H) 1560 (C=C) 1620 (C=O)	Hes:52.66; 3.16; 20.08 Bul:52.85; 4.07; 23.61		
11 C₂₆H₂₀O₆S₄	2950 (C-H) 1570 (C=C) 1710 (C=O)	Hes:56.1; 3.62; 23.04 Bul:57.13; 4.57; 22.28		

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada amaçlandığı gibi bazı yeni tiyokinon bileşikleri sentezlenmiştir. Kloranil bileşiği klor atomlarından ve 2 karbonil grubundan dolayı oldukça reaktiftir. S-, O- gibi nükleofilik gruplar içeren tiyol ve alkol bileşikleriyle kolayca reaksiyon verebilir. Bu reaksiyonlar sonucunda tiyokinon bileşiklerinin meydana geldiği bilinmektedir. Kloranilden çıkılarak değişik tiyokinon bileşiklerinin sentezlendiği literatürde görülmüştür (Blackhall-Thomson, 1953; Göksel ve diğ., 2005; Otsubo ve diğ., 1988; Tjepkema ve diğ., 1954; Takagi ve diğ., 1998;).

Öncelikle p-kloranil'in benzil merkaptan ile literatürde bilinen reaksiyonu yapılmış ve 2,3:5,6-tetrabenziltiyo-1,4-benzokinon (**2**) bileşiği elde edilmiştir. Daha sonra p-kloranil ile 2-merkaptan etanolün reaksiyonundan **2** bileşik elde edilmiştir (**3** ve **4**). Bu bileşiklerin spektroskopik analizleri yapılmış ve birbirlerinin izomeri oldukları düşünülmektedir. Bu bileşiklerden **3** literatürde mevcuttur. Bunların dışında p-kloranil bileşiği ile tiyo-2-naftol, bis(2-merkaptan etil) sülfid ve furfural merkaptan reaksiyona sokularak bilinmeyen tiyokinon bileşikleri (**5**, **6**, **7**, **8**, **9**, **10**, **11**) sentezlenmiştir.

Bu denemeler etanollü ve Na₂CO₃ 'lı ortamda geri soğutucu altında 5 saat ısıtmak suretiyle yapılmıştır. **5** ve **6** bileşiği dışındakilerin hepsi bu şekilde elde edilmiştir. Bu iki bileşik ise ısı kullanılmadan elde edilmiştir. Tüm reaksiyonlarda Soxhlet cihazı ile ekstraksiyon yapılmış ve reaksiyonlar kolon kromatografisiyle saflaştırılmıştır.

Sentezlenen bütün bileşiklerin yapıları elemental analiz ve spektroskopik yöntemlerle (IR, ¹H-NMR, MS) aydınlatılmıştır.

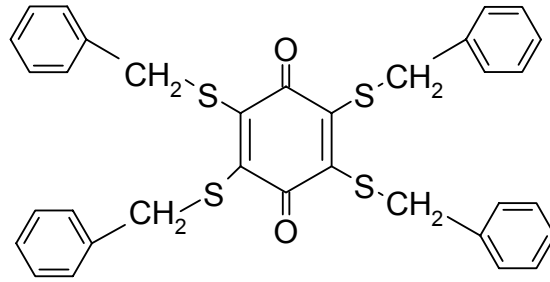
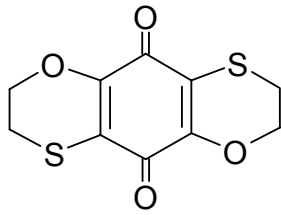
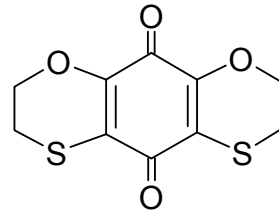
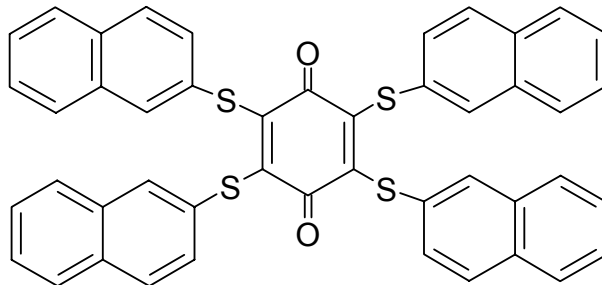
Sentezlenen bileşiklerin toplu halde formülleri Şekil 5.29'da mevcuttur.

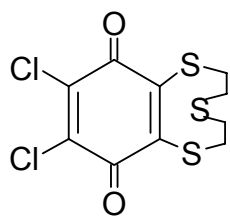
Tiyokinon bileşiklerinin türevleri boya endüstrisinde kullanıma sahiptir. Molekül içi π – π etkileşimi ile üç boyutlu moleküler yapıları tetrathiabenzokinon boyaları, donör olarak etki eden

sülfür atomları ve akseptör olarak etki eden kinon grupları ile kuvvetli moleküller arası yük transfer sistemine sahiptir. Ayrıca tiyokinon boya moleküllerinin katı hal kimyası incelendiğinde, bazılarının Organik Nonlineer Optik (NLO) malzeme, Organik Fotokondüktör (OPC), Elektrolüminesans Yayma (EL) gibi özelliklere de sahip oldukları görülmüştür (Takagi ve diğ., 1998).

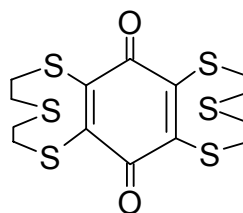
Bunlara ek olarak, literatürde Merkpto kinonlar fungusit olarak, motor yağı endüstrisinde, sentetik ve doğal yüksek polimerik materyallerde antioksidan etkiye karşı koruyucu olarak kullanıldığı da bilinmektedir (Tjepkema, 1954; Schlicht, 1973; Evans, 1945).

Bu çalışmada sentezlenen bileşiklerin pekçok uygulama alanı bulacağını ummaktayız.

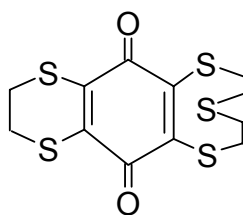
6. SENTEZLENEN MADDELERİN TOPLU HALDE FORMÜLLERİ**2****3****4****5**



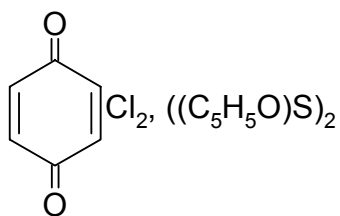
6



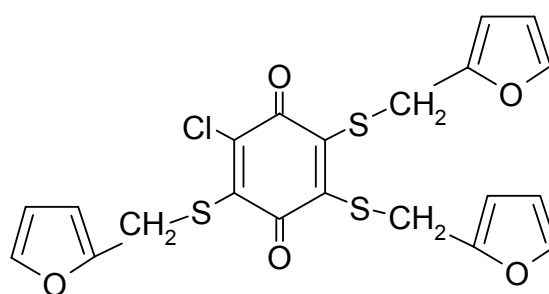
7



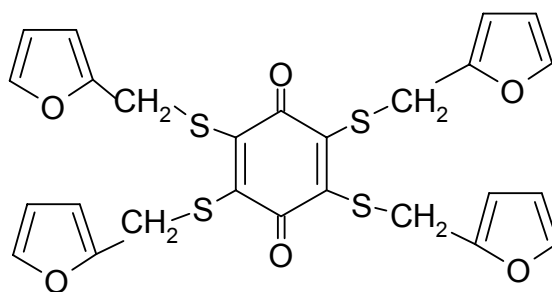
8



9



10



11

7. KAYNAKLAR

ASTREITWIESER, A., HEATCOCK, C.H., 1976, *Introduction to Organic Chemistry*, Collier Mac Millan International Editions U.S.A Sy 1024.U.S.A.

BECHKER, J.Y., BERNSTEIN, J., BITTER, S., HARLEV, F., SARMA, J.A.R.D., SHAIK, S.S., 1988, 2-5-bis-(phenylthio)-benzoquinone and 2,6 bis-(phenylthio)-benzoquinone, *New J. Chem* 12, 875-880.

CAMERON, G.H., DUKE, A.J., 1967, U.S.Pat.3,352,810.

COLMANT, R.P., 1931, The formation of chloranil at the expense of aromatic compounds and the use of this reaction in analysis, *Ann.Soc.Sci.Bruxells*, Ser.B, 51, 27-39.

CONNOR, R., 1943, Organic Sulfur Compounds, in Gilman, *Organic Chem.*, 2nd ed., Wiley, N. Y., 1, 870.

DANEHY and HUNTER, 1967, The Alkaline Decomposition at Organic Disulfides II. Alternative Pathways as Determined by Structure, *J. Am. Chem. Soc.*, 32, 2047.

DENIS, L., 1926, Formation of chloranil by organic compounds, *Bull.Soc.Chim Belg*, 35, 375-379.

DJERASSI, C., ENGLE, R.R., 1953, Oxidations with Ruthenium Tetraoxide, *J. Am., Chem Soc.*, 73, 3838.

DRAOWZAL, F., KLAMANN, D., 1951, Prepn., Properties, and Alkylation of Toluenesulfonamides, *Chem. Abstr.*, 46, 8038.

ELBERT, C.L., MERLIN, P.H., 1947, U.S.Pat: 2,430,722.

EVANS, E.A., 1945, U.S.Pat:2,367,344.

FISHER, 1932, Vulcanization accelerators, *The Navgatuck Chem.Co. Frech*, 740, 978.

FRYLING, C.F., In Whitby G.S., et all, eds., 1954, *Synthetic Rubber*, John Wiley and Sons, Inc., NewYork, Chap. 8.

GOSHORN, R.H., ALBERT, H.E., BUCHHOLZ, B., 1965, U.S.Pat.3,188,304.

GÖKSEL, F.S., İBİŞ, C., BAYRAK, N.A., 2005, New Bis(Thio)-, Tris(Thio)- And Tetrakis(Thio)- Substituted Quinones From The Reactions Of P-Chloranil With Some Thiols And Dithiols, *Phosphorus Sulfur and Silicon*, 180/8.

HINDS, G.D., 1962, *Proc.Am.Petrol.Inst.Sect.*, VIII, 42, 18.

HU, Y., NIKLES, D.E., 2000, Preparation of Sulfur-Quinone Polyurethanes and Their Use to Inhibit the Corrosion of Iron Particles, *Journal of Polimer Science: Part A: Polimer Chemistry*, 38, 3278-3283.

IPATIEFF, V.N., PINES, H.N., FRIEDMAN, B.S., 1938, Reaction of Aliphatic Olefins with Thiophenol, *J.Am.Chem.Soc.*, 60, 2731.

JOHNSON, T.B., ETTIBERT, G., 1929, A Study of the Germicidal Activity of DiarylSulfide Phenos, *J.Am.Chem.Soc.*, 51, 1526.

KHUSHUAKHTOVA, S.J., NUMANOV, I.U., 1980, Interaction Reactions of cyclic sulfides with quinoid type compounds, *Dokl.Akad.Nauk.Tadzh.SSR.*, 23 (12) 717-21(Russ).

KIRK, R.E., OTHMER, D.F., 1963, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Second Edition, 2, 99-154.

KIRK, R.E., OTHMER, D.F., 1968, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 16, 899-913.

KIRK, R.E., OTHMER, D.F., 1969a, *Kirk-Othmer Encylopedia of Chemical Technology*, Second Edition, 20, 205-215.

KIRK, R.E., OTHMER, D.F., 1969b, *Kirk-Othmer Encylopedia of Chemical Technology*, Second Edition, 8, 205-218.

KOHLER, E.P., POTTER, H., 1935, The Properties of Unsaturated Sulfur Compounds. I. Alpha Beta Unsaturated Sulfones, *J.Am.Chem.Soc.*, 57, 1316.

LEFAVE, G.M., HAYASHI, F.Y., FRADKIN, A.W., 1965, U.S.Pat. 3,258,495.

LEUCKHARDT, 1888, Verfahren zur darstellung von thiophenolen bzw. Thiophenetolen durch einwirkung von salzen sogen thiosarem auf diazakerper, *Ber.*, 21, 915.

LINSTROMBERG, W.W., UYAR, T., 1983, *Modern Organik Kimya*, 271-280.

MARDER, S.R., 1996, Metal Containing Materials for Nonlinear Optics, *Inorganic Materials*, D.W.Bruce and D.O'Hare (eds), Wiley, Chichester, 2.edn., 121-169.

MORRISON, BOYD, 1992, *Organic Chemistry*, Sixth Edition Prentice-Hall, Inc, 684-685.

MULLER, E., BAYER, O., 1979, *Methoden Der Organischen Chemie*, (Houben Weyl), Band VII/3B, Teil II, 235.

OTSUBO, T., NABUHARA, Y., KANEFUJI, K., ASU, Y., OGURA, F., 1988, 2,3:5,6-Bis(etilenditiyo- and Bis(trimetilenditiyo)-N-N-disiyano Quinonediiimines as new electron acceptors, *J.Phsy.Org.Cherm.* 1, 5, 275-280.

OVERMAN, L.E., SMOOT, J. and OVERMAN, J.D., 1974, The Reduction Of Aryl Disulfides with Triphenylphosphine and Water, *Synthesis*, 59-60

- REID, E.E., 1958, *Organic Chemistry of Bivalent Sulfur*, I, 13-75.
- REID, E.E., 1974, *Organic Chemistry of Thiol Group*, J. Wiley & Sons, I, 179-211.
- RODD, E.H., 1964a, *Rodd's Chemistry of Carbon Compounds*, Second Edition, Chapter 5, 73-92.
- RODD, E.H., 1964b, *Rodd's Chemistry of Carbon Compounds*, Second Edition, Chapter 5, 513-522.
- ROSS, J., 1934, The Action of Sodium Ethoxide upon Phenyl Thiocyanate, *J. Am. Soc.*, 56, 727.
- SCHLICHT, R.C., 1973, Brit.Pat:1,404,567, U.S.Pat:3,764,535.
- SHINJI, T., KOHEI, N., 1992, U.S.Pat: 5,106,858.
- SNELL, F.D., ETTRE, L.S., (redaktor, editor), 1971, *Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis*, 13, 202-210.
- SNELL, J.M., WEISSBERGER, A., 1939, The Reaction of Thiol Compounds with Quinones, *J.Am.Chem.Soc.*, 61, 450-3.
- SOLOMONS, T.W.G., 1996, *Organic Chemistry*, Sixth Edition, John WILEY & Sons., Inc.U.S.A., 978-979.
- STACEY, F.W., HARRIS, J.F., in A.C.Cope, et. Al., eds., 1963 *Organic Reactions*, John Wiley & Sons.Inc., 4.
- STAUB, H., 1926a, Metabolic Studies on rabbits suffering liver injury from technical chloranil chloranil by products, *Biochem-Z.*, 179, 125-43.
- STAUB, H., 1926b, Chemistry of normal and poisoned rabbit livers products, *Biochem-Z.*, 179, 227-37-43.
- TAKAGI, K., MIZUNO, A., IWAMOTO, A., FURUSYO, M. AND MATSUOKA, M., 1998, Spectral Properties of Tetrathiabenzquinones and Their Self-assembly in the Solid State, *Dyes and Pigments*, 36, 1, 35-43.
- TAKAO, Y., TOMOYUKI, K., MITSUO, Y., 1982, JP.Pat:57,085,366.
- TJEPKEMA, J.J., 1954, U.S.Pat: 2,691,661, DUTCH.Pat: 76,835.
- ULLMAN, F., FOERST, W., 1983 *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 23, VCH Verlagsgesellschaft, mbH.
- ULLMAN, F., FOERST, W., 1995, *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol A 26, VCH Verlagsgesellschaft, mbH.

WARDELL, J.L., 1974, *The Chemistry of the Thiol Group*, J. Wiley & Sons, I, 211-215.

8. ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında İstanbul'da doğdu. İlköğrenimini Bahçelievler Mevlana İlköğretim okulunda, lise öğrenimini Zeytinburnu İ.H.L. de tamamladı. 1995 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne, 1997 yılında Çift Anadal Programıyla aynı üniversitenin Kimya-Metalürji Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümüne girdi. 1999 yılında Kimya Bölümünden, 2001 yılında Gıda Mühendisliği Bölümünden mezun oldu. 2001-2002 yılında İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Organik Kimya programında yüksek lisans eğitimine başladı. Aynı yıl Hasan Ali Yücel Eğitim Fakültesi Fen Bilgisi Öğretmenliği Bölümüne Araştırma Görevlisi olarak atandı. Buradaki görevini halen sürdürmektedir.