

**TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MeOMe-IBX İLE YAPILAN BAZI OKSİDASYON
REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ**

NİL TOPSEL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman: Doç. Dr. Mesut KAÇAN

EDİRNE-2012

**MeOMe-IBX İLE YAPILAN BAZI OKSİDASYON
REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ**

NİL TOPSEL

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANA BİLİM DALI**

2012

**TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

T.C.

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MeOMe-IBX İLE YAPILAN BAZI OKSİDASYON REAKSİYONLARININ
İNCELENMESİ

NİL TOPSEL

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez 17. 09. 2012 tarihinde aşağıdaki juri tarafından kabul edilmiştir.


Doç. Dr. Mesut KAÇAN
(Danışman)



Prof. Dr. Yılmaz ÇAMLITEPE



Yrd. Doç. Dr. H. R. Ferhat KARABULUT

T.Ü.FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI YÜKSEK LİSANS PROGRAMI
DOĞRULUK BEYANI

İlgili tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin kaynak gösterilerek ilgili tezde yer aldığını beyan ederim.

17 / 09 / 2012

NİL TOPSEL



Yüksek Lisans Tezi
Trakya Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

ÖZET

Bu çalışmada bir IBX türevi olan, MeOMe-IBX adı verilen organik çözücülerde yüksek çözünürlüğe sahip ve patlayıcı özelliği olmayan bileşiğin sentezi yapılmıştır. Sentezlenen bu bileşiğin değişik sülfürler üzerindeki yükseltgeme özelliği denenmiştir. MeOMe-IBX sentezi için 3,5-dimetilfenol başlangıç maddesi olarak kullanılmış ve dört basamakta sentezlenmiştir.

Yıl: 2012

Sayfa Sayısı: 73

Anahtar Kelimeler: Hipervalent iyot bileşikleri, yükseltgeme, IBX türevleri, patlayıcı olmayan yükseltgeyiciler

Master Thesis
Trakya University
Institute of Natural Science
Chemistry Department

ABSTRACT

In the present study, we synthesized the modified IBX is called MeOMe-IBX, which is common organic solvent soluble and nonexplosive. We have studied its oxidative properties on different sulfides. The synthesis of MeOMe-IBX was achieved in 4 steps from commercially available 3,5-dimethylphenol.

Year: 2012

Number of pages: 73

Keywords: Hypervalent iodine, oxidation, IBX analogs, nonexplosive

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca bilimsel katkıları ile bana yardımcı olan, çalışmalarım için gerekli bütün fiziki koşulları sağlayan, danışmanım ve değerli hocam Trakya Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Anabilim Dalı öğretim üyesi Doç. Dr. Mesut KAÇAN'a,

Yine yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve deneyimleriyle bana yol gösteren değerli hocalarım Yrd. Doç. Dr. H.R. Ferhat KARABULUT ve Yrd. Doç. Dr. Özlem DEMİRKİRAN, Arş. Gör. Dr. Hafize ÇALIŞKAN ÖZCAN'a,

Çalışmalarım sırasında her zaman yanımda olan, laboratuvar deneyimlerini benimle paylaşan arkadaşlarım Trakya Üniversitesi Kimya Bölümü Organik Kimya Anabilim Dalı Doktora öğrencisi Betül ERKUŞ, Arş. Gör. Ayşen ŞUEKİNCİ YILMAZ ve Arş. Gör. Ali Osman KARATAVUK'a,

NMR cihazından sorumlu Tahir BAKKAL'a ve tez çalışmam boyunca emeği geçen herkese

en içten dileklerimle teşekkürlerimi sunarım..

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
1.GİRİŞ	1
2. KURUMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI	2
2.1. HİPERVALENT BİLEŞİKLER	2
2.2. HİPERVALENT-İYOTLU BİLEŞİKLER	4
2.3. HALKALI HİPERVALENT-İYOTLU BİLEŞİKLER	4
2.4. TRİVALENT İYOTLU YÜKSELTGEYİCİ BİLEŞİKLER	6
2.4.1.İYODOSİLBENZEN	6
2.4.1.1. İyodosilbenzen'in Sentezi	7
2.4.1.2. İyodosil benzen ile yapılan bazı reaksiyonlar	8
2.4.2. PIDA (FENİL İYOT(III) DİASETAT) VE PIFA (FENİL İYOT(III) BİS (TRİFLOROASETAT)	9
2.4.2.1. PIDA ve PIFA'nın Sentezi	9
2.4.2.2. PIDA ve PIFA ile Yapılan Bazı Reaksiyonlar	10
2.4.3. KOSER REAKTİFLERİ (HTIB, HMIB)	13
2.4.3.1. Koser Reaktiflerinin Sentezi	13
2.4.3.2. Koser Reaktifleri İle Yapılan Bazı Reaksiyonlar	14
2.5. PENTAVALENT İYOTLU YÜKSELTGEYİCİ BİLEŞİKLER	15
2.5.1. İYODİLBENZEN	15
2.5.1.1. İyodilbenzen bileşiğinin sentezi	15
2.5.1.2. İyodilbenzen bileşiğinin reaksiyonları	16
2.5.2. DESS-MARTIN PERİYODİNAN BİLEŞİĞİ	17
2.5.2.1. Dess-Martin Periyodinan Bileşiğinin Sentezi	17
2.5.2.2. Dess-Martin Periyodinan Bileşiğinin Reaksiyonları	18
2.5.3. IBX (2-İYODOKSİ BENZOİK ASİT)	18
2.5.3.1. IBX'in Elde Edilişi	19
2.5.3.2. IBX'in Reaksiyon Mekanizması	20

2.5.3.3. IBX İle Yapılan Bazı Reaksiyonlar	21
2.5.4. IBX TÜREVLERİ	25
2.5.4.1. Polimer Destekli IBX	25
2.5.4.2. m-IBX	26
2.5.4.3. IBX-ester	28
2.5.4.4. IBS	28
2.5.4.5. IBS-sülfanamid	29
2.5.4.6. IBX-amid	30
2.5.4.7. FIBX	30
2.5.4.8. SIBX	31
2.5.4.9. Me-IBX	31
2.5.4.10. DiMe-IBX	32
2.5.4.11. TetMe-IBX	33
2.5.4.12. MeOMe-IBX	37
3. MATERYAL VE METHOD	38
3.1. Kullanılan Kimyasallar	38
3.2. Kullanılan Alet ve Gereçler	39
3.3. Çalışmada Kullanılan Yöntemler	40
3.3.1. MeOMe-IBX sentezi	40
3.3.2. MeOMe-IBX'in Yükseltgeme Özelliklerinin Denenmesi	42
4. BULGULAR	44
4.1. DeneySEL Bölüm	44
4.2. IR ve NMR Spektrumları	50
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	68
KAYNAKLAR	70
ÖZGEÇMİŞ	73

DENKLEMLER DİZİNİ

	Sayfa No
Denklem 2.1. İyodosil benzen sentezi	7
Denklem 2.2. orto-substitue iyodosil benzen sentezi	8
Denklem 2.3. İyodosil benzen ile yapılan bazı reaksiyonlar	8
Denklem 2.4. KBr varlığında IOB ile yapılan oksidasyon reaksiyon mekanizması	9
Denklem 2.5. PIFA ve PIDA sentezi	10
Denklem 2.6. PIDA ve PIFA'nın sentez reaksiyonları	10
Denklem 2.7. Fenollerin PIFA ile oksidasyonu	11
Denklem 2.8. Fenollerin PIFA ile nükleofiklik reaksiyonu	11
Denklem 2.9. α -Açıl sülfürlerin PIFA ile reaksiyonu	12
Denklem 2.10. Fenolik oksimlerin PIFA ile reaksiyonu	12
Denklem 2.11. Tiyoeterlerin PIFA ile oksidasyonu	13
Denklem 2.12. Koser reaktiflerinin sentezi	14
Denklem 2.13. Koser reaktifi ile yapılan Aril alkenlerden, α -aril keton sentezi	14
Denklem 2.14. Aril alkenlerin Koser reaktifleri ile yaptığı oksidatif yerdeğiştirme reaksiyon mekanizması	14
Denklem 2.15. İyodilbenzen sentezi için kullanılan klasik method	15
Denklem 2.16. İyodilbenzen sentezi için kullanılan yeni method	16
Denklem 2.17. Benzil alkollerin PhIO ₂ ile reaksiyonu	16
Deklem 2.18. Naftol türevinden iyodilbenzen ile kuinon türevi yapının sentezi	16
Denklem 2.19. DMP'nin sentezi	17
Denklem 2.20. Sulu ortamda DMP ile yapılan reaksiyon	18
Denklem 2.21. Greenbaum yöntemi ile IBX sentezi	19
Denklem 2.22. Okson ile IBX sentezi	20
Denklem 2.23. IBX'in reaksiyon mekanizması	20
Denklem 2.24. Alkollerin IBX ile oksidasyonu	21

Denklem 2.25. 1,2-diollerin IBX ile oksidasyonu	21
Denklem 2.26. Sikloheptanolün farklı şartlarda IBX ile reaksiyonu	22
Denklem 2.27. Benzilik konumdaki karbonun oksitlenmesi	22
Denklem 2.28. Fenollerin IBX ile oksidasyonu	23
Denklem 2.29. Aminlerin IBX ile oksidasyonu	23
Denklem 2.30. Hidrazinin IBX ile reaksiyonu	24
Denklem 2.31. Tiyoanisolün IBX ile reaksiyonu	24
Denklem 2.32. TEAB katalizörü kullanılarak yapılan tiyoanisolün IBX ile oksidasyonu	
Denklem 2.33. Polimer Destekli IBX sentezi	26
Denklem 2.34. m-IBX sentezi	27
Denklem 2.35. Tereftalik asit türevi (80) nolu bileşiğin sentezi	27
Denklem 2.36. IBX-ester sentezi	28
Denklem 2.37. IBS sentezi	29
Denklem 2.38. IBS-sülfanamid sentezi	29
Denklem 2.39. IBX-amid sentezi	30
Denklem 2.40. FIBX sentezi	30
Denklem 2.41. Me-IBX sentezi	31
Denklem 2.42. Me-IBX ile benzilik alkolün yükseltgenme reaksiyonu	32
Denklem 2.43. DiMe-IBX sentezi	32
Denklem 2.44. DiMe-IBX ile benzilik alkolün yükseltgenme reaksiyonu	33
Denklem 2.45. TetMe-IBX sentezi	34
Denklem 2.46. IBX ve türevleri kullanılarak gerçekleşen alkol oksidasyon reaksiyon mekanizması	35
Denklem 2.47. TetMe-IBX ile benzilik alkolün yükseltgenme reaksiyonu	36
Denklem 2.48. Me-IBX, DiMe-IBX ve TetMe-IBX ile mentolün yükseltgenme reaksiyonu	36
Denklem 2.49. Me-IBX, DiMe-IBX TetMe-IBX ile sekonder benzilik alkolün yükseltgenme reaksiyonu	36

Denklem 2.50. MeOMe-IBX ile sülfür oksidasyonu	37
Denklem 3.1. MeOMe-IBX sentezi	40
Denklem 3.2. 4-iyodo 3,5-dimetil fenol eldesi	41
Denklem 3.3. 4-iyodo 3,5-dimetil anisol eldesi	41
Denklem 3.4. 2-iyodo, 3-metil, 5-metoksi benzoik asit eldesi	41
Denklem 3.5. MeOMe-IBX eldesi	42
Denklem 3.6. Farklı sülfürlerin MeOMe-IBX ile yükseltgenmesi	43
Denklem 4.1. 4-iyodo, 3,5-dimetil-fenol sentezi	44
Denklem 4.2. 4-iyodo, 3,5-dimetil anisol sentezi	45
Denklem 4.3. 2-iyodo, 3-metil, 5-metoksi izoftalik asit sentezi	45
Denklem 4.4. MeOMe-IBX sentezi	46
Denklem 4.5. Dietil tiyoeter'in MeOMe-IBX ile reaksiyonu	47
Denklem 4.6. Etil fenil tiyoeter'in MeOMe-IBX ile reaksiyonu	48
Denklem 4.7. Diallil tiyoeter'in MeOMe-IBX ile reaksiyonu	48
Denklem 4.8. Furfuril metil tiyoeter'in MeOMe-IBX ile reaksiyonu	49
Denklem 4.9. Sikloheksil merkaptan'ın MeOMe-IBX ile reaksiyonu	50

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 2.1. IF ₃ 'teki hipervalent bağlanma	3
Şekil 2.2. Hipervalent bileşiklerinin N-X-L kuralına göre isimlendirilmesi	3
Şekil 2.3. Halkalı hipervalent-iyot bileşikleri	5
Şekil 2.4. Sıklıkla kullanılan hipervalent-iyot bileşikleri	5
Şekil 2.5. İyodosil benzen (IOB)	6
Şekil 2.6. İyodosil benzen'in polimerleşmesi	7
Şekil 2.7. İyodilbenzen	15
Şekil 2.8. Dess-Martin Periyodinan bileşiği (DMP)	17
Şekil 2.9. IBX	19
Şekil 2.10. Metoksiperiyodinan türevinin (B) hipervalent bükülmesini gösteren enerji diyagramı	35
Şekil 4.1. 4-iyodo, 3,5-dimetilfenol'e (118) ait IR spektrum	51
Şekil 4.2. 4-iyodo, 3,5-dimetil anisol'e (119) ait IR spectrum	51
Şekil 4.3. 2-iyodo, 3-metil, 5-metoksi izoftalik asit'e (120) ait IR spectrum	52
Şekil 4.4. MeOMe-IBX'e (115) ait IR spektrum	52
Şekil 4.5. Dietil sülfoksit'e (122) ait IR spektrum	53
Şekil 4.6. Diallil sülfoksit'e (124) ait IR spektrum	53
Şekil 4.7. Furfuril metil sülfoksit'e (128) ait IR spektrum	54

Şekil 4.8. Disikloheksil sülfon'a (126) IR spektrum	54
Şekil 4.9. Etil fenil sülfoksit'e (20) ait IR spektrum	55
Şekil 4.10. 4-iyodo 3,5-dimetil fenol'e ait (118) ^1H -NMR spektrumu	56
Şekil 4.11. 4-iyodo 3,5-dimetil anisol'e (119) ait ^1H -NMR spektrumu	57
Şekil 4.12. 2-iyodo, 3-metil, 5-metoksi benzoik asit'e (120) ait ^1H -NMR spektrumu	58
Şekil 4.13. MeOMe-IBX'e (115) ait ^1H -NMR spektrumu	59
Şekil 4.14. Dietil sülfoksit'e (122) ait ^1H -NMR spektrumu	60
Şekil 4.15. Etil fenil sülfoksit'e (20) ait ^1H -NMR spektrumu	61
Şekil 4.16 Diailil sülfoksit karışımına (124) ait ^1H -NMR spektrumu	62
Şekil 4.17. Furfuril metil sülfoksit'e (128) ait ^1H -NMR spektrumu	63
Şekil 4.18. Disikloheksil sülfon'a (126) ait ^1H -NMR spektrumu	64
Şekil 4.19. 4-iyodo 3,5-dimetil fenol'e ait (118) ^{13}C -NMR spektrumu	65
Şekil 4.20. 4-iyodo 3,5-dimetil anisol'e (119) ait ^{13}C -NMR spektrumu	65
Şekil 4.21. 2-iyodo, 3-metil, 5-metoksi benzoik asit'e (120) ait ^{13}C -NMR spektrumu	66
Şekil 4.22. MeOMe-IBX'e (115) ait ^{13}C -NMR spektrumu	66
Şekil 4.23. Disikloheksil sülfon'a (126) ait GC-MS spektumu	67

DENEYLER DİZİNİ

	Sayfa No
Deney 1: 4-iyodo, 3,5-dimetil-fenol eldesi	44
Deney 2: 4-iyodo, 3,5-dimetil anisol eldesi	45
Deney 3: 2-iyodo, 3-metil, 5-metoksi izohtalik asit eldesi	45
Deney 4: MeOMe-IBX eldesi	46
Deney 5: Dietil tiyoeter'in MeOMe-IBX ile reaksiyonu	47
Deney 6: Etil fenil tiyoeter'in MeOMe-IBX ile reaksiyonu	48
Deney 7: Diallil tiyoeter'in MeOMe-IBX ile reaksiyonu	48
Deney 8: Furfuril metil tiyoeter'in MeOMe-IBX ile reaksiyonu	49
Deney 9: Sikloheksil merkaptan'ın MeOMe-IBX ile reaksiyonu	50

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AIBN	: Azobisisobutironitril
CTAB	: Setiltrimetilamonyum bromür
DCM	: Diklorometan
DMP	: Dess-Martin Periyodinan bileşiği
DMSO	: Dimetilsülfoksit
HMIB	: Hidroksi(mesiloksi)iyodo benzen
HTIB	: Hidroksi(tosiloksi)iyodo benzen
IBX	: İyodoksi benzoik asit
IBA	: İyodoso benzoik asit
IOB	: İyodosil benzen
NIS	: N-iyodosüksinimid
Okson	: $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$
PAA	: Perasetik asit
PIDA	: Fenil iyot(III) diasetat
PIFA	: Fenil iyot(III) bis(trifloroasetat)
PVA	: Polivinilalkol
TEAB	: Trietilamonyum bikarbonat
TFA	: Trifloroasetik asit
THF	: Tetrahidrofuran
TLC	: İnce tabaka kromatografisi

1.GİRİŞ

Hipervalent iyotlu bileşikler organik kimyada uzun bir geçmişe sahiptir. Bu bileşikler ancak son yıllarda geniş kullanım alanı bulmuşlardır. Özellikle son 20 yıl, bu polivalent iyot bileşikleriyle çok sayıda çalışma yapılmıştır.

İlk polivalent organo-iyot bileşiği olan PhICl_2 (dikloroiodo benzen), 1886 yılında Alman kimyacı C. Willgeradt tarafından sentezlenmiştir (Pohnert, 2000). Bu reaktif o zamana kadar sentezlenmiş yükseltgeme bileşiklerinden daha yüksek reaktiviteye sahiptir. Bunun sebebi iyot atomunun geniş hacimli bir halojen olması, kolay polarize olması ve halojenler arasında en elektropozitif olmasıdır (Stang, 1996). Bu özellikleri sayesinde, hipervalent iyot bileşikleri oktet ötesi bağlanma yapabilirler. Bu reaktifler, kararlı oktet ötesi bağlanmasından dolayı ağır metal reaktiflerine benzer reaksiyon göstermektedir. Ağır metal reaktiflerinden daha az toksik etki göstermeleri, kolay elde edilmeleri ve düşük maliyetli olmaları, hipervalent-iyot bileşiklerine olan ilgiyi artmıştır.

Günümüzde en çok bilinen hipervalent-iyot bileşikleri; PIFA (feniliyot (III) bis (trifloroasetat)), PIDA (fenil iyot (III) diasetat), HTIB [hidroksi (tosiloksi) iyodo] benzen (Thattumkara, 2002), Dess-Martin periyodinan (DMP) (Tohma, 2002), o-iyodoksi benzoik asit (IBX)'tir (Zhdankin, 2003).

İyodun +5 değerlik aldığı IBX (2-iyodoksibenzoik asit) bileşiği, iyodun +3 değerlik aldığı bileşiklerde de olduğu gibi değerlik değiştirerek, oksidasyon reaksiyonlarında kullanılmaktadır. Bu bileşik primer ve seconder alkoller, benzilik pozisyonundaki karbonları, aminleri, tiyoeterleri oksitlemek için kullanılmıştır. Ancak bu bileşiğin sadece DMSO'da çözünmesi ve DMSO'nun saflaştırma aşamasında ortamdan zor uzaklaştırılmasından dolayı yeni IBX türevleri sentezlenmeye başlanmıştır. Bu çalışmada, organik çözücülerde daha yüksek çözünürlüğe sahip MeOMe-IBX adı verilen IBX türevi bileşiğin sentezi yapılmıştır.

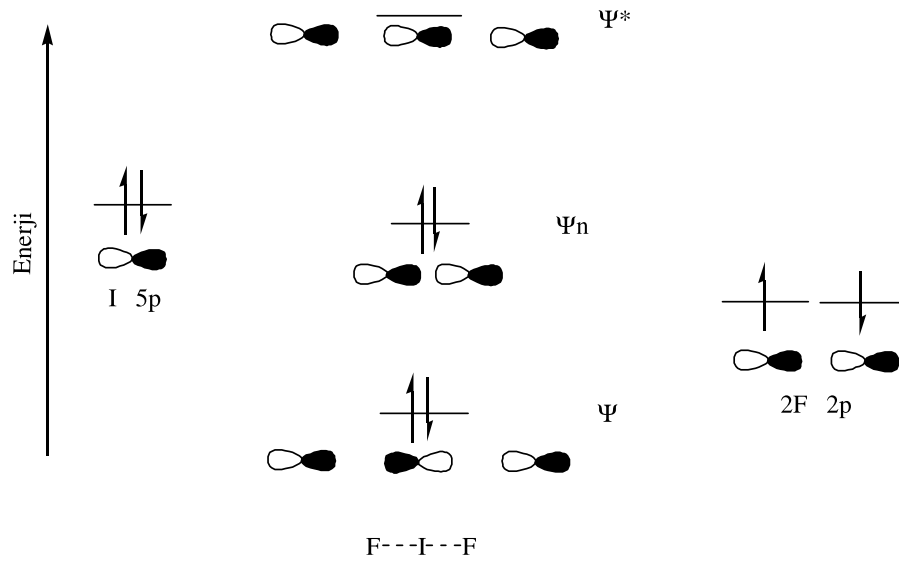
Bu çalışmada, 3,5-dimetilfenol bileşiğinden yola çıkılarak, MeOMe-IBX sentezi yapılmış ve IBX ile oksitlenebilen tiyoeterler üzerinde oksitleme özelliği denenmiştir. Ürünlerin analizlerinde IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, GC-MS gibi spektroskopik yöntemler kullanılmıştır.

2.KURUMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. HİPERVALENT BİLEŞİKLER:

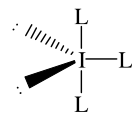
Valans yörüngesinde elektronların oktetinden daha fazla olduğu bir ana grup içeren bileşiklere hipervalent bileşikler denir. Bu tipteki bağlanmalar boş d orbitali bulunduran, düşük elektronegatifliğe sahip, kolay polarize olabilen ve hacimce büyük olan S, I, Sb, vs. atomlar tarafından yapılabilir. Bunun sebebi boş d orbitallerinin oktet ötesi bağlanmayı kolaylaştırmasıdır.

d Orbitallerinin hibritizasyonu ile kararlı oktet ötesi bağlanma sayesinde, hipervalent bileşikler metal kompleks geçişlerinden farklılık gösterir. IF_3 molekülünü ele alacak olursak iyot atomu 3 flor atomundan biriyle σ bağlanması yapmış, diğer iki flor atomuyla 3m-4e (3 merkez, 4 elektron) bağı yapmıştır. σ -bağı kovalent karakter gösterir, 3m-4e bağı ise σ -bağına nazaran daha iyoniktir, iyodun d orbitalleri ile yapılmıştır ve bu orbitaller bağa doğrudan katılmazlar. 3m-4e hipervalent bağlanmasında iyot atomunun 5p orbitali bir flor atomunun 2p orbitali ile örtüşerek bir kovalent bağ oluşturmuş ve diğer iki flor atomunun 2p orbitaliyle örtüşerekse bir bağlayıcı (ψ), bir bağlanmaya girmeyen (ψ_n) ve birde anti bağlayıcı (ψ^*) moleküler orbital oluşmuştur. d hibritizasyonu ile oluşan bağ σ -bağına göre daha uzun ve zayıftır, ayrıca elektron yoğunluğu flor atomları üzerinde lokalize olmuştur (Hoyer, 2000). Bu sebeple merkez atom kısmi pozitif yüklüken, iki monovalent atom kısmi negatif yüklüdür (Akiba, 1999).

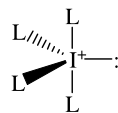


Şekil 2.1. IF₃'teki hipervalent bağlanma

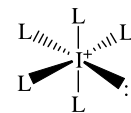
Hipervalent bileşikler çoğunlukla N-X-L isimlendirmesine göre isimlendirilirler (Perkins, 1980). 'N' merkez atomun valans yörüngesindeki elektronların sayısını, 'X' merkez atomun periyodik tablodaki simgesini, 'L' ise merkez atoma bağlı ligand sayısını gösterir.



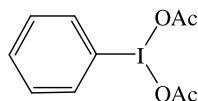
10-I-3
pseudotrigonal
bipyramid



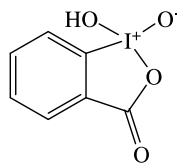
10-I-4
pseudotrigonal
bipyramid



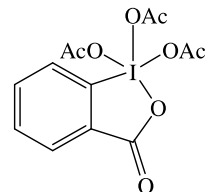
12-I-5
square
pyramid



PIDA (1)



IBX (2)



DMP (3)

Şekil 2.2. Hipervalent bileşiklerinin N-X-L kuralına göre isimlendirilmesi

2.2. HİPERVALENT-İYOTLU BİLEŞİKLER

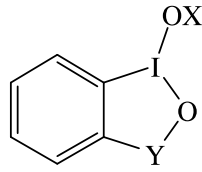
İyot formundaki birçok organik bileşikte iyot pozitif yük taşır. Tipik olarak organik bileşiklerinde +3 veya +5 yük taşır, ayrıca iyodun +7 yük taşıdığı bazı inorganik bileşikler de mevcuttur. Organik hipervalent-iyot bileşiklerinin büyük bir çoğunluğu 10-I-3, 10-I-4 ve 12-I-5 yapısındadır. IUPAC isimlendirmesine göre 10-I-3 bileşikler (+3 yüklü iyot bileşikler) iyodinanlar (λ^3 -iyodan) olarak bilinir. Bağlı olan gruba göre ligand ismi- λ^3 -iyodan olarak isimlendirilirler. IBX (**2**) ve DMP (**3**) gibi 10-I-4 ve 12-I-5 yapısındaki bileşikler (+5 yüklü iyot bileşikler) ise periyodinanlardır (λ^5 -iyodan). Bunlarda ligand ismi- λ^5 -iyodan olarak isimlendirilirler (Ochiai, 2003).

20.yy'dan bu yana metallerle aynı oksitleme özelliği gösteren ve birden fazla değerlikli bu iyotlu organik bileşiklerin kullanımı önem kazanmıştır. Bu bileşikler kullanılarak birçok farklı oksidasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Genel olarak üç ve beş değerlikli iyot bileşikler oksitleyici olarak kullanılmaktadır. Bu bileşikler oksidasyon reaksiyonu sonucunda bir ve üç değerlikli iyot bileşikler oluşturmaktadır (Zhandankin ve Stang, 2002).

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

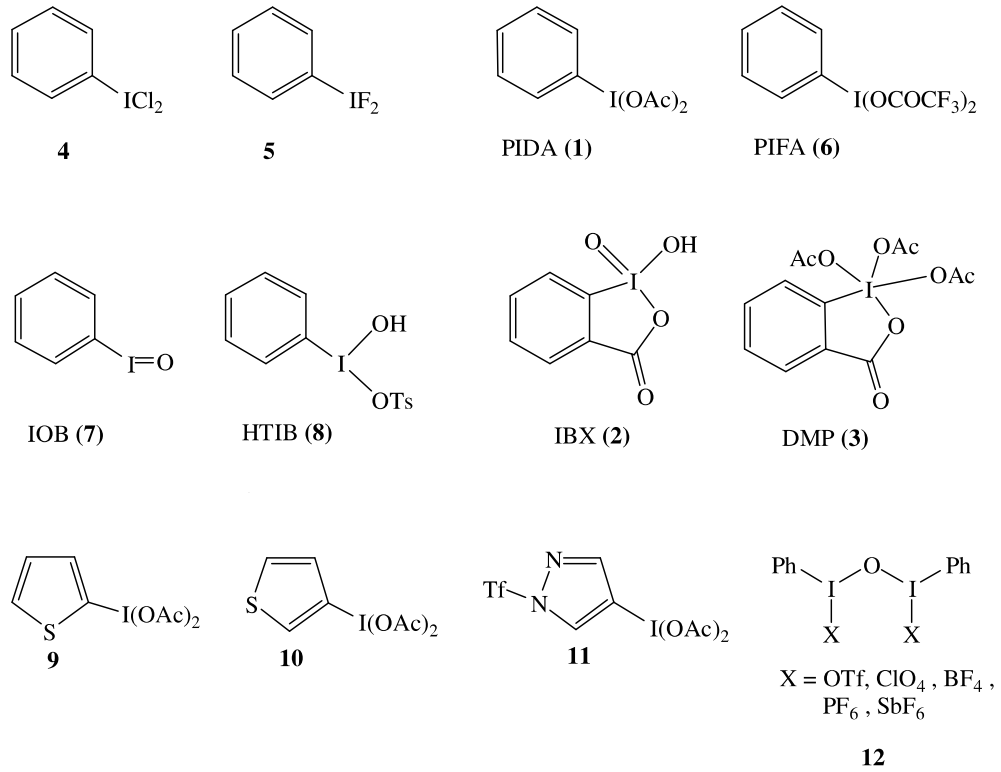
2.3. HALKALI HİPERVALENT-İYOTLU BİLEŞİKLER

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



$Y = CO$; $X = H, Me, Ac, t-Bu, SO_2R, PO(OPh)_2$
 $Y = SO_2$; $X = H$
 $Y = CMe_2, C(CF_3)_2$; $X = H$
 $Y = I(OAc)$; $X = Ac$
 $Y = C=NH_2^+$; $X = OTs$

Şekil 2.3. Halkalı hipervalent-iyot bileşikleri



Şekil 2.4. Sıklıkla kullanılan hipervalent-iyot bileşikleri

Şekil 2.4’de, Willgerodt tarafından sentezlenen dikloro iyodobenzen (**4**) ve onun bir türevi olan difloro iyodobenzen (**5**), diasetoksi iyodobenzen (PIDA) (**1**) ve yine onun türevleri olan feniliyodo- bis (triflorasetat) (PIFA) (**6**) ve Koser reaktifi olarak da bilinen hidroksi (tosiloksi) iyodobenzen (HTIB) (**8**), iyodosilbenzen (IOB) (**7**), *o*-iyodoksi benzoik asit (IBX) (**2**), Dess-Martin periyodinan (DMP) (**3**), hetero halkalı

hipervalent-iyodin (9, 10, 11) ve μ - oxo-köprülü hipervalent-iyodin bileşikleri (12) gösterilmiştir.

Bu çok değerlikli iyotlu organik oksitleyici bileşiklerin birçok avantajı vardır. Bunlar:

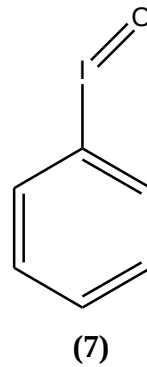
- Hg(II), Tl(III), Pb(IV) gibi toksik etkileri bulunan metallerle benzer oksitleme özellikleri,
- Düşük toksik etkileri,
- Ticari olarak kolaylıkla elde edilebilmeleridir.

Bu avantajlarından dolayı yüksek toksik etkisi bulunan ağır metallerin yerine iyotlu bileşikler organik oksitleyici olarak kullanılırlar.

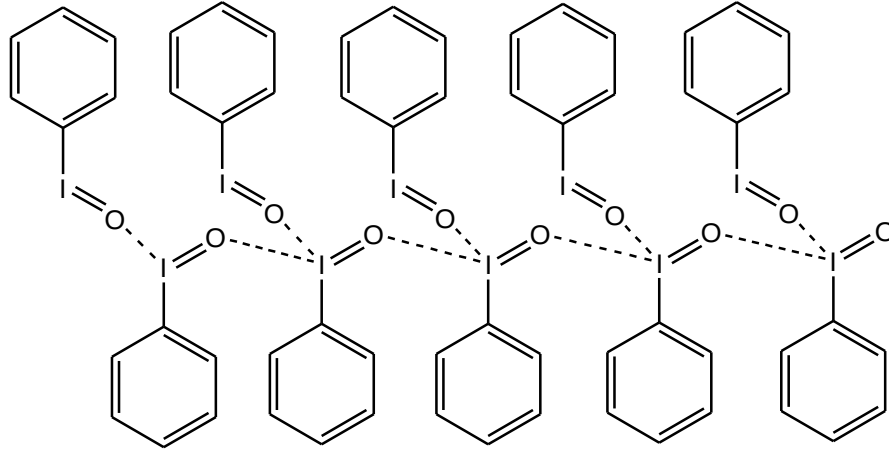
2.4. TRİVALENT İYOTLU YÜKSELTGEYİCİ BİLEŞİKLER

2.4.1. İYODOSİL BENZEN

İyodosil aren ($ArIO$) bileşiklerinin yüksek oksitleme özellikleri olmasına rağmen kullanım alanları sınırlıdır. Bunun nedeni I - - O etkileşiminden dolayı polimerleşme olmasıdır. Bu polimerik yapıdan dolayı iyodosilbenzen organik çözücülerde çözünmemektedir (Zhdankin ve Stang, 2002).



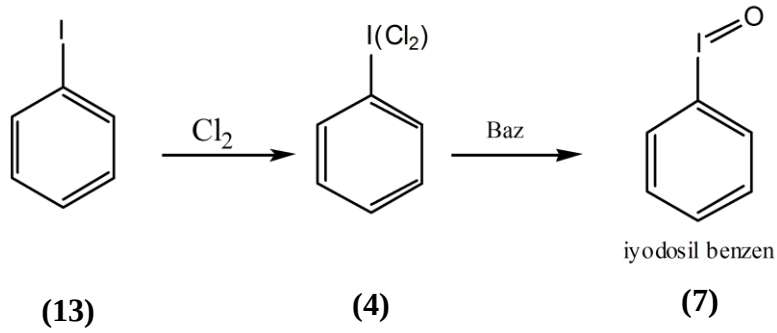
Şekil 2.5. İyodosil benzen (IOB)



Şekil 2.6. İyodosil benzen'in polimerleşmesi

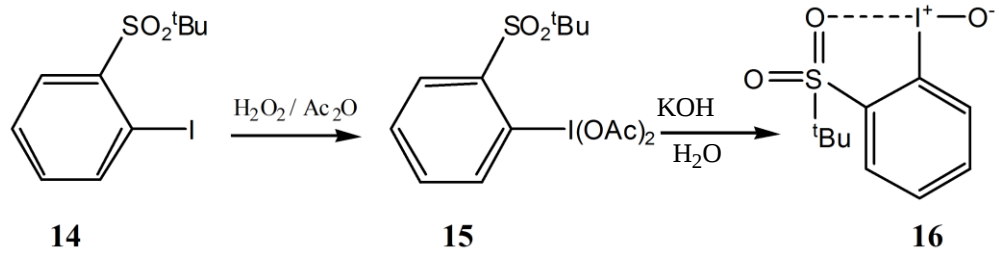
2.4.1.1. İyodosilbenzen'in Sentezi:

İyodosilbenzen (7), iyodobenzenden (13) başlayarak iki basamakta elde edilmektedir.



Denklem 2.1. İyodosil benzen sentezi

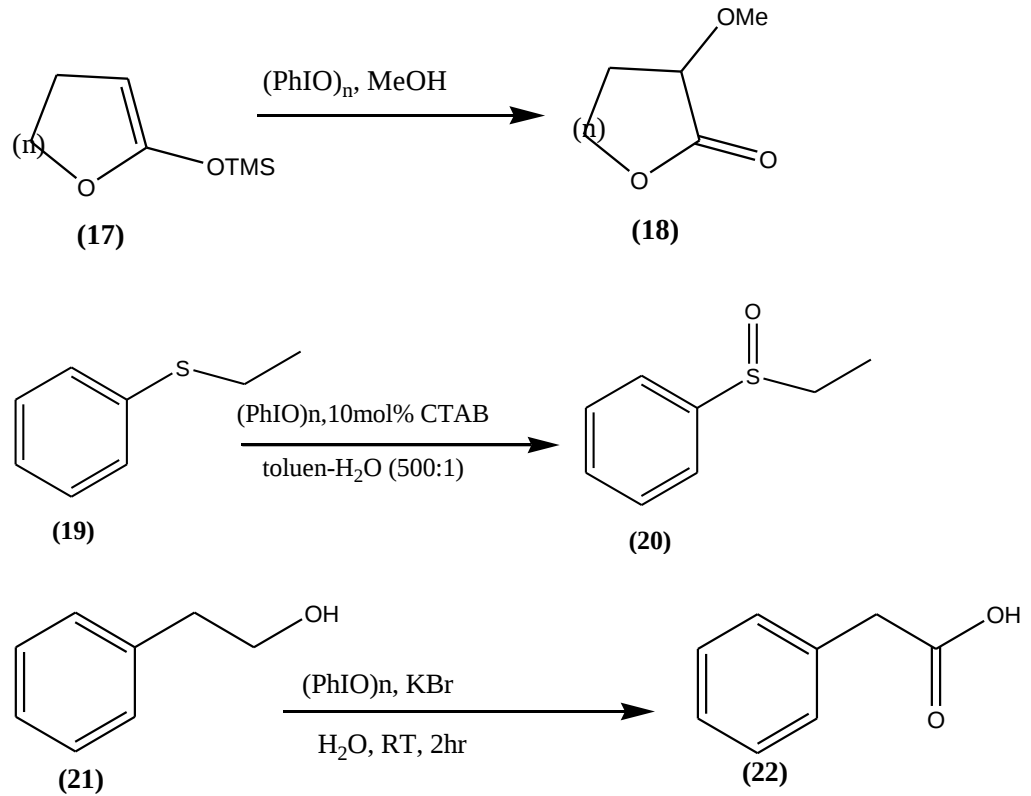
Molekül içi etkileşim yaparak polimerleşmeyi engellemek için orto pozisyona uygun grup bağlanarak iyodosil benzenin çözünürlüğü artırılmıştır (Macikenas, 1999).



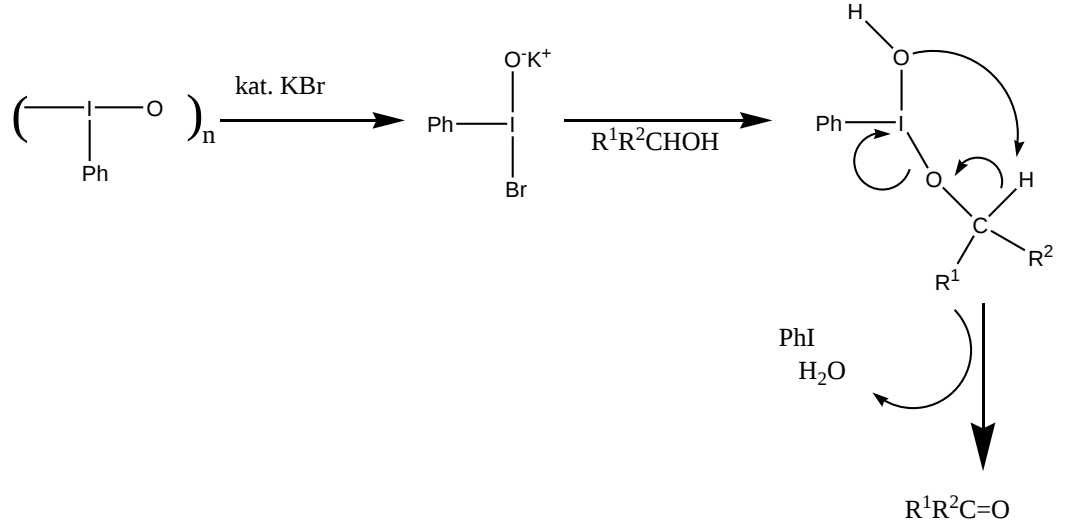
Denklem 2.2. orto-substitue iyodosil benzen sentezi

2.4.1.2. İyodosil benzen ile yapılan bazı reaksiyonlar:

İyodosil benzen ile oksidasyon reaksiyonları katalizör varlığında veya hidroksilik bir çözücü (hidroksil grubu bulunduran) ile yapılmaktadır. Katalizör olarak Lewis asitleri, brom anyonu veya geçiş metali kompleksleri kullanılmaktadır (Moriarty, 1997; Moriarty, 1996).



Denklem 2.3. İyodosil benzen ile yapılan bazı reaksiyonlar



Denklem 2.4. KBr varlığında IOB ile yapılan oksidasyon reaksiyon mekanizması

2.4.2. PIDA (FENİL İYOT(III) DİASETAT) VE PIFA (FENİL İYOT(III) BİS (TRİFLOROASETAT))

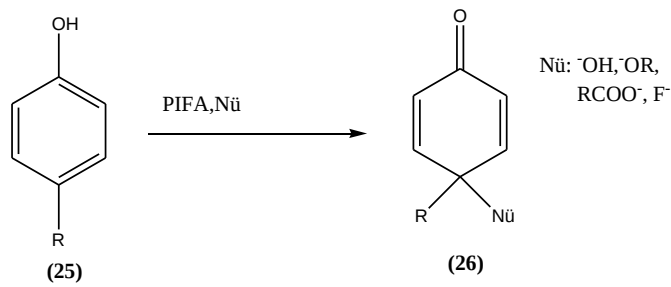
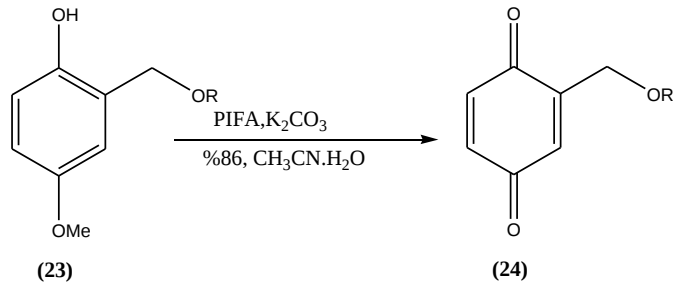
Organik sentezlerde geniş ölçüde kullanılan PIDA ve onun türevi olan PIFA sentezleri oldukça kolay olan ve iyodun +3 değerlik aldığı organik oksitleyicilerdir.

2.4.2.1. PIDA ve PIFA'nın Sentezi:

Monovalent iyotlu bileşik olan iyodobenzenden **(13)** başlayarak yüksek verimlerde sentezlenebilir.

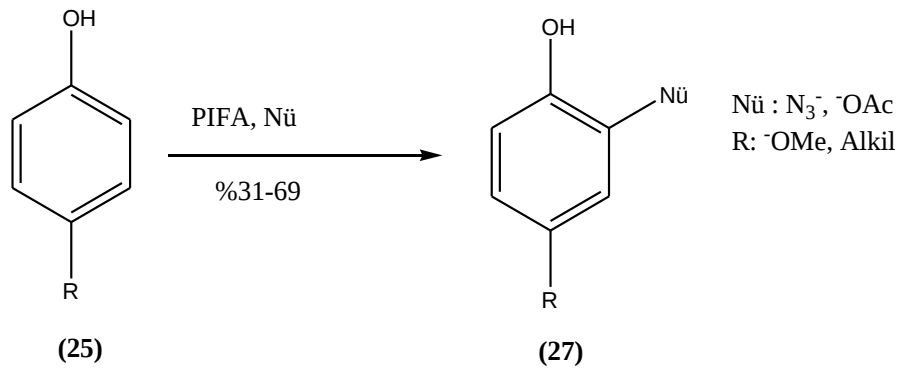
PIFA **(6)**, PIDA **(1)**'dan çıkılarak oda sıcaklığında ve yüksek verimle sentezlenebilir. Bunun için çözücü ortamında PIDA **(1)**'ya triflorasetik asit veya triflorasetikanhidrit verilmesi yeterlidir. PIFA'nın sentez reaksiyonları ekzotermik olduğundan sıcaklık kontrol altında tutulmalıdır.

iyot bileşikleri *p*-alkoksi veya *p*-hidroksi fenollerini 1,4-benzokinon türevlerine dönüştürmede kullanılabilir (Tohma, 2003).



Denklem 2.7. Fenollerin PIFA ile oksidasyonu

Kita ve arkadaşları çalışmalarında, fenol türevlerine PIFA (6) ile yapılan nükleofilik reaksiyonların radikal-kasyon ara ürünü üzerinden oluştuğunu tespit ettiler (Tohma, 2002). Bu özellikleri sayesinde hipervalent-iyot bileşikler elektron transferini gerçekleştirmek suretiyle fenol eterlerin nükleofilik süstitüsyon reaksiyonlarında kullanılabilir (Arisawa, 2001; Quideau 2001).



Denklem 2.8. Fenollerin PIFA ile nükleofilik reaksiyonu

(28)

PIFA
 $\text{CHCl}_3, \text{CH}_3\text{OH}$

$\text{H}_3\text{CO}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}(\text{SCH}_3)-\text{CH}(\text{Ph})-\text{OCOCH}_3$

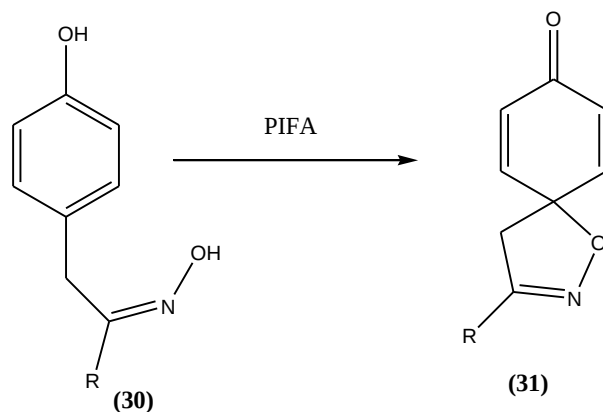
$-\text{PhI}$

$\text{H}_3\text{CO}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2^+-\text{SCH}_3$
 CF_3COO^-

MeOH

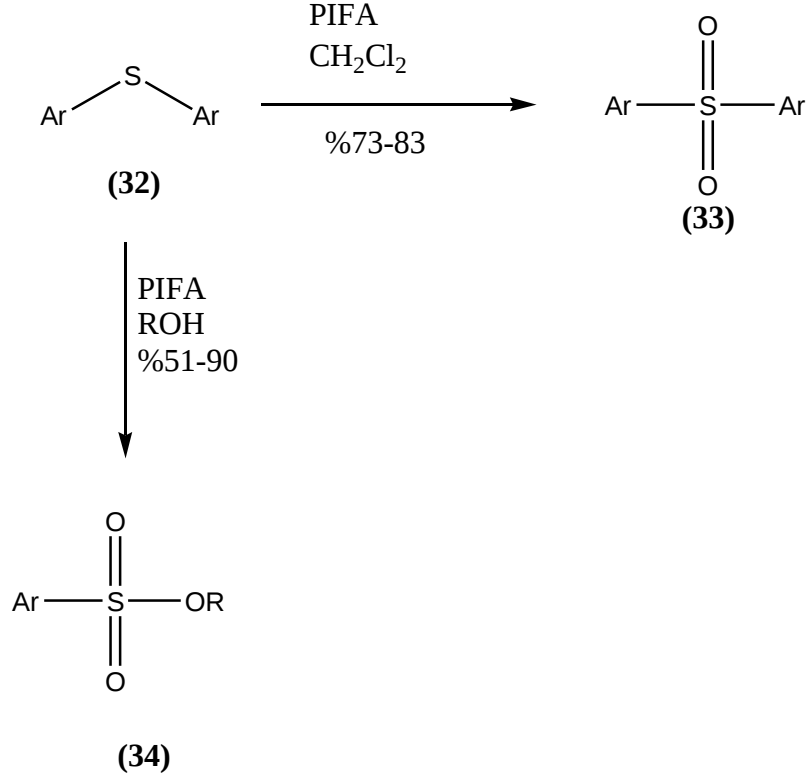
(29)

Fenolik oksimlerden asetonitril çözücü ortamında 0°C'de PIFA ile reaksiyonundan yüksek verimle (%93) spiroizoksalin elde edilir. Reaksiyon molekül içi nükleofilik saldırı ile gerçekleşmektedir. Fenolik oksimlerin molekül içi halkalaşması için kullanılan reaktifler kıyaslandığında en iyi verim ve en kısa sürede gerçekleşen reaksiyonları PIFA ile yapılanlar olduğu görülmektedir (Kaçan, 2003).



12

Tiyoeterlerin PIFA ile reaksiyonu kullanılan çözücüye göre farklılık gösterir. Tiyoeterler, diklorometan içinde PIFA ile sülfoksite **(33)** yükseltgenir, alkol içinde ise aril sülfonik ester **(34)** elde edilir (Benhida, 1998).



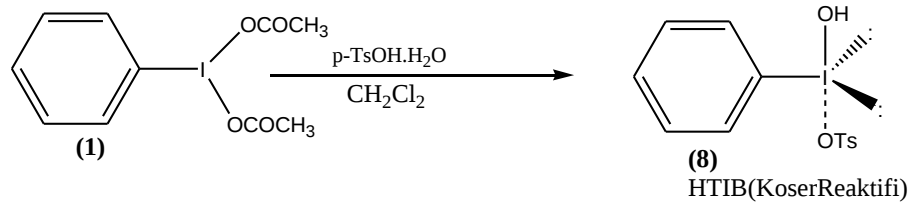
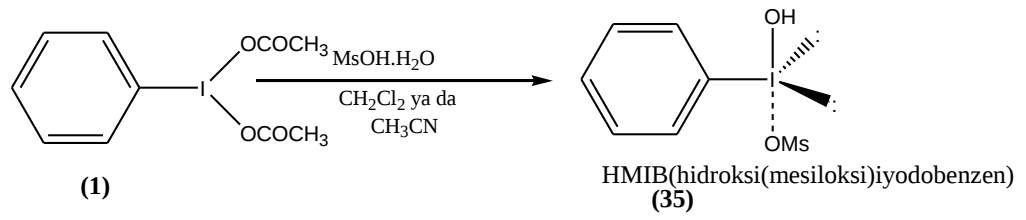
Denklem 2.11. Tiyoeterlerin PIFA ile oksidasyonu

2.4.3. KOSER REAKTİFLERİ (HTIB, HMIB)

Hidroksi (tosiloksi) iyodo benzen (HTIB veya koser reaktifi) **(8)** ve hidroksi (mesiloksi) iyodo benzen (HMIB) **(35)** kararlı, kristal yapılı iyot bileşikleridir. Bu bileşikler suda çözünmelerinin yanı sıra diğer organik çözücülerde de çözünmektedirler. Fakat bazı çözücüler ile iyotlama reaksiyonu gerçekleştirdiği için çözücü seçimine dikkat edilmelidir.

2.4.3.1. Koser Reaktiflerinin Sentezi:

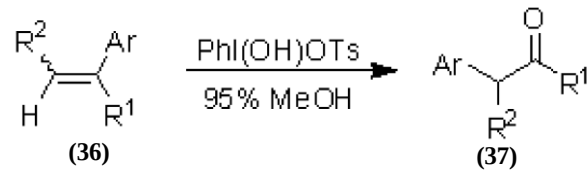
PIDA'nın CH_2Cl_2 içinde p-TsOH.H₂O ya da CH_2Cl_2 veya CH_3CN içinde MsOH.H₂O ile reaksiyonu ile sentezlenirler (Gabbutt, 1988).



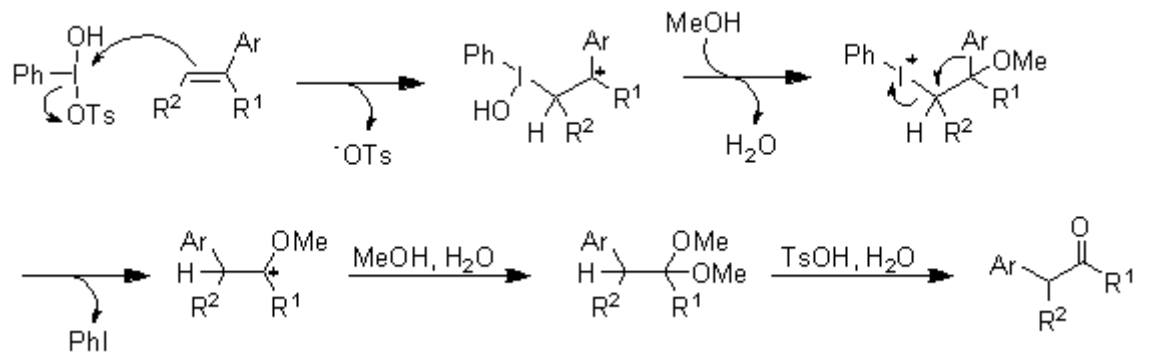
Denklem 2.12. Koser reaktiflerinin sentezi

2.4.3.2. Koser Reaktifleri İle Yapılan Bazı Reaksiyonlar:

Koser reaktifleri ile aril alkenlerden α -aril ketonlar elde edilir (Justik,2004).



Denklem 2.13. Koser reaktifi ile yapılan aril alkenlerden, α -aril keton sentezi

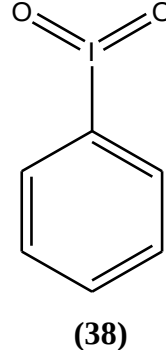


Denklem 2.14. Aril alkenlerin Koser reaktifleri ile yaptığı oksidatif yerdeğiştirme reaksiyon mekanizması

2.5. PENTAVALENT İYOTLU YÜKSELTGEYİCİ BİLEŞİKLER

2.5.1. İYODİL BENZEN

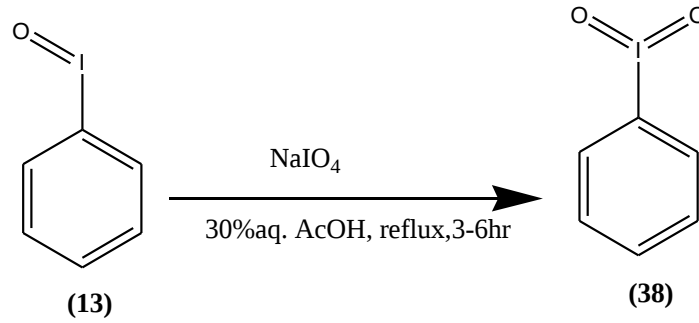
İlk kez 1886 yılında sentezlenen İyodilbenzen bileşiği (PhIO_2), iyodilaren bileşiklerinin en basit formudur. Patlayıcı özelliği bulunmaktadır.



Şekil 2.7. İyodilbenzen

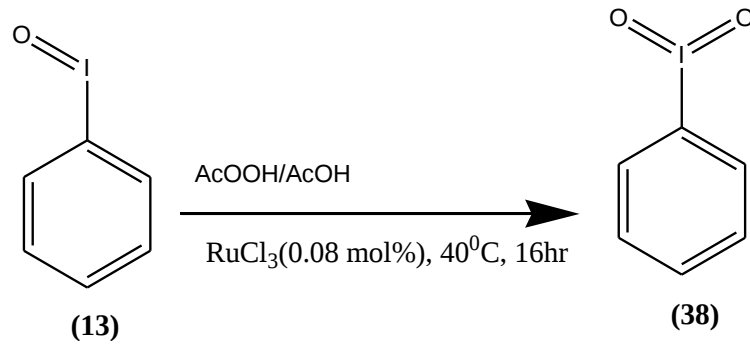
2.5.1.1. İyodilbenzen bileşiğinin sentezi:

İyodilbenzen bileşiği klasik olarak, bir iyodoaren bileşiğinin sodyum periyodat kullanılarak oksitlenmesi ile elde edilir (Kazmierczak ve Skulski, 2001).



Denklem 2.15. İyodilbenzen sentezi için kullanılan klasik method

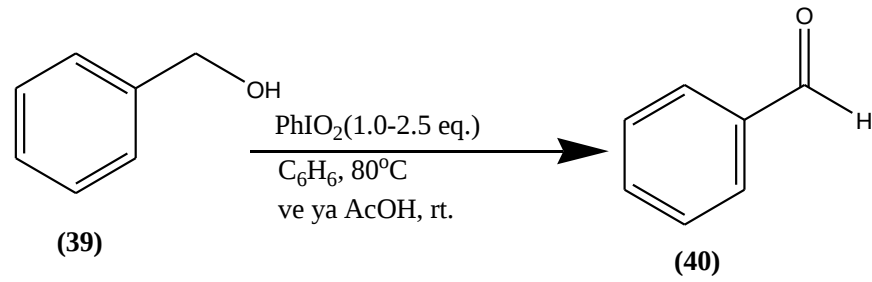
İyodilbenzen sentezindeki yeni method da Koposov ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. İyodoaren bileşiğinin (13), PAA (perasetik asit) kullanılarak, katalitik miktarda ruthenyum triklorür varlığında oksitlenmesi ile iyodilaren bileşiği (38) elde edilmiştir (Koposov, 2006).



Denklem 2.16. İyodilbenzen sentezi için kullanılan yeni methot

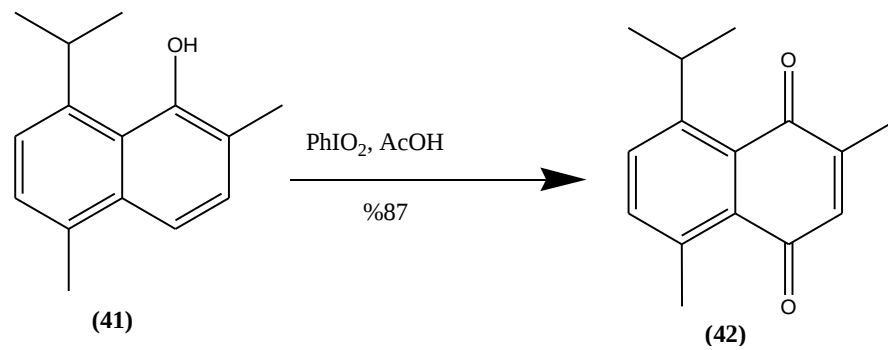
2.5.1.2. İyodilbenzen bileşiğinin reaksiyonları:

İyodilbenzen kullanılarak benzil alkollerden aldehytler elde edilmektedir (Barton, 1982).



Denklem 2.17. Benzil alkollerin PhIO₂ ile reaksiyonu

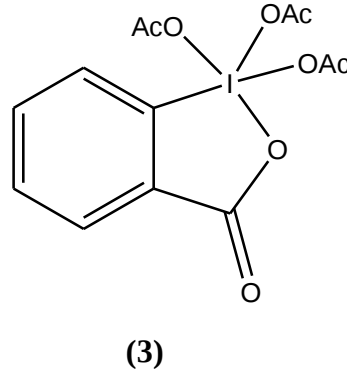
İyodilbenzen ile naftol (41) ‘dan yüksek verimle kadalenkinon (42) elde edilmiştir (Reddy, 1987).



Deklem 2.18. Naftol türevinden iyodilbenzen ile kuinon türevi yapının sentezi

2.5.2. DESS-MARTIN PERİYODİNAN BİLEŞİĞİ

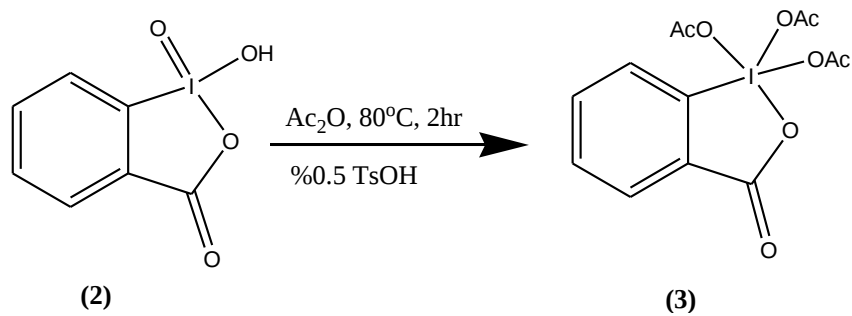
Dess Martin Periyodinan Bileşiği (DMP) [1,1,1-tri(asetiloksi)-1,1-dihidro-1,2-benziodoksol-3-(1H)-on] primer, sekonder alkoller, aldehit ve ketonların yükseltgeme reaksiyonlarında tercih edilen bir reaktiftir. Ilımlı reaksiyon koşulları (Oda sıcaklığı ve nötr pH), yüksek kimyasal seçiciliği, fonksiyonel grup içermesi kullanımını yaygınlaştırmıştır (Zhdankin, 2002).



Şekil 2.8. Dess-Martin Periyodinan bileşiği (DMP)

2.5.2.1. Dess-Martin Periyodinan Bileşiğinin Sentezi:

İlk olarak 1983 yılında D. Dess ve J. Martin tarafından sentezlenen iyodun +5 değerlik aldığı bu bileşik IBX'in *p*-toluensülfonik asit varlığında asetanhidrid ile reaksiyona girmesi sonucu elde edilir (Dess ve Martin, 1983).

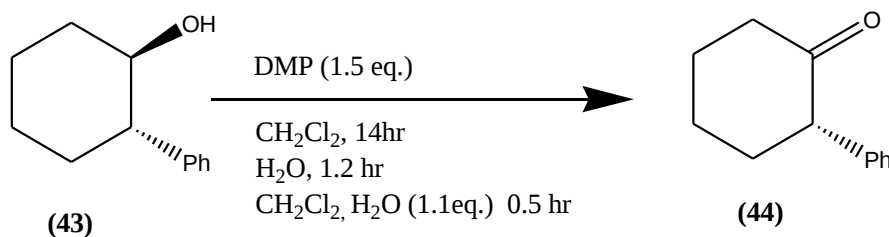


Denklem 2.19. DMP'nin sentezi

2.5.2.2. Dess-Martin Periyodinan Bileşiğinin Reaksiyonları:

DMP, primer alkol, sekonder alkol, aldehit ve ketonların yükseltgeme reaksiyonlarında sıklıkla tercih edilen bir reaktiftir.

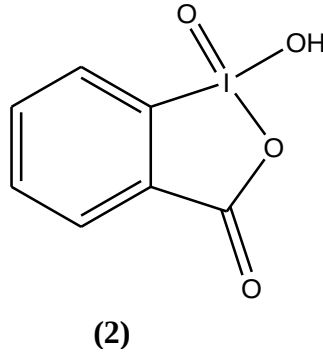
Çözücü olarak su kullanıldığında reaksiyon hızında önemli ölçüde kazançlar elde edilmiştir (Meyer, 1994).



Denklem 2.20. Sulu ortamda DMP ile yapılan reaksiyon

2.5.3. IBX (2-İYODOKSİ BENZOİK ASİT)

IBX ilk defa 1893 yılında bulunmasına rağmen organik çözücüler içindeki düşük çözünürlük probleminden dolayı uzun süre bu bileşik ile çalışılamamıştır. 1983 yılında D.B. Dess ve J.C. Martin, iyot üzerinde 3 asetat grubu bulunduran ve bir IBX türevi olan DMP bileşiğini sentezlemişlerdir. Asetat grupları sayesinde çözünürlüğün önemli derecede artması, araştırmacıları IBX ile çalışmaya itmiştir. 1990 yılları başında IBX'in DMSO'da çözündüğü görülmüştür. Böylece IBX, yükseltgeme reaksiyonlarında kullanılmaya başlanmıştır. IBX, elde edilmesi kolay ve ılımlı bir reaktiftir. Ancak DMSO ortamında çalışmanın bir dezavantajı, saflaştırma aşamasında reaksiyon ortamından uzaklaştırılmasının zorluğudur. Molekül içi C-I-----O=C etkileşimlerinden dolayı Kristal yapı halindedir. Yüksek sıcaklıklara dayanıklı olmamakla birlikte patlayıcı özelliği bulunmaktadır.

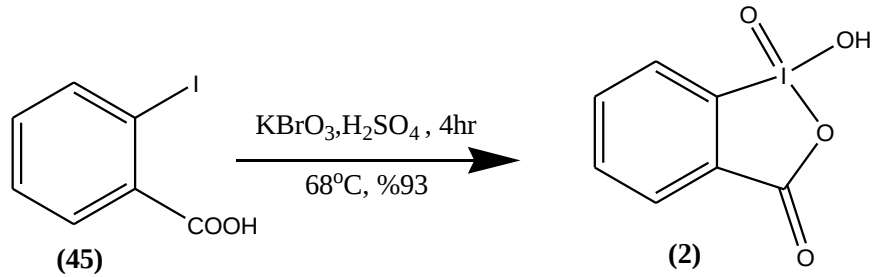


Şekil 2.9. IBX

2.5.3.1. IBX'in Elde Edilişi:

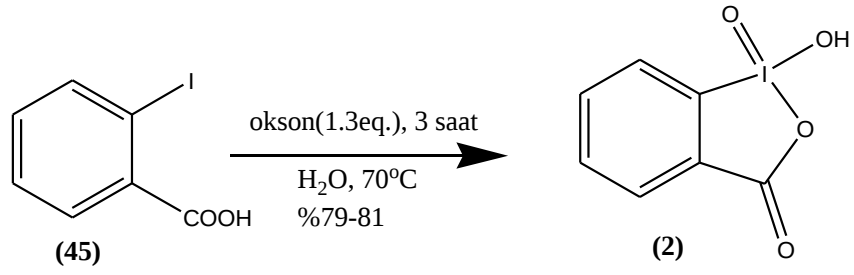
IBX eldesi için bilinen iki yöntem bulunmaktadır:

İlk yöntemde; 2-iyodobenzoik asit, H_2SO_4 çözeltisinde KBrO_3 ile reaksiyona sokularak, %93 verimle IBX elde edilmiştir (Greenbaum Yöntemi). Fakat bu reaksiyonda kullanılan KBrO_3 'ün kanserojen olması ve reaksiyon sırasında açığa çıkan brom buharlarının araştırmacıya ve çevreye zararı olmasından dolayı araştırmacılar yeni yöntemler bulmaya yöneltmişlerdir (Frigerio vd. 1999).



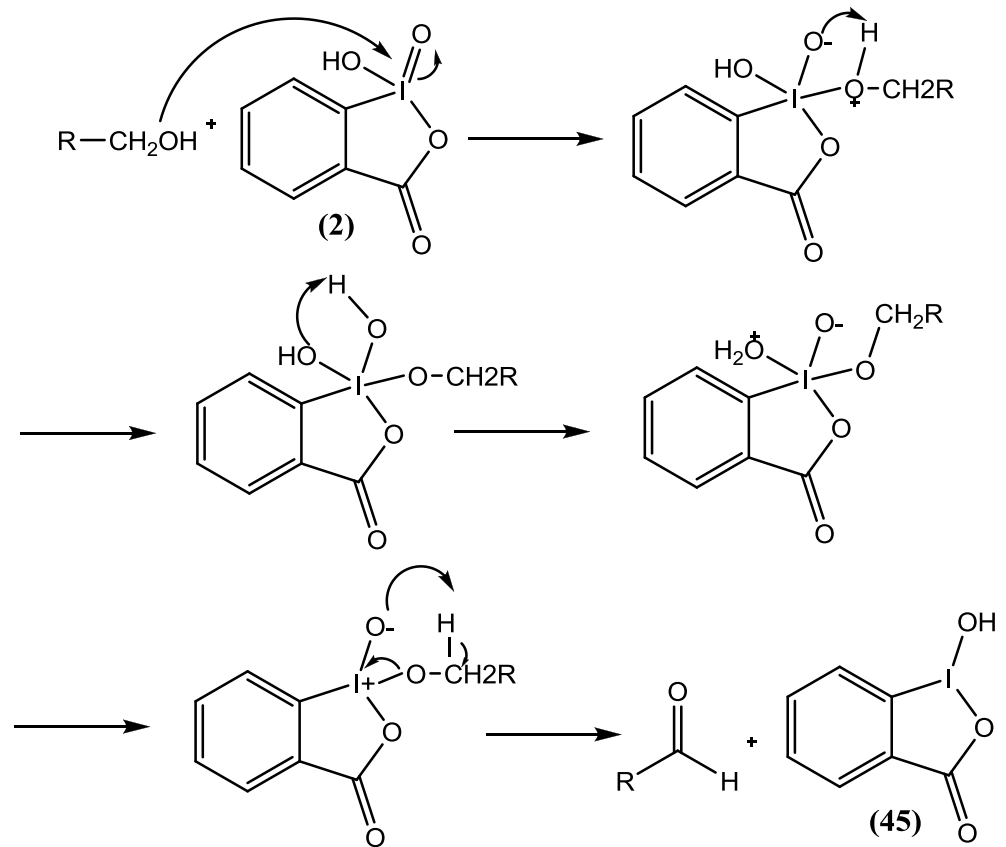
Denklem 2.21. Greenbaum yöntemi ile IBX sentezi

İkinci yöntemde; 2-iyodobenzoik asit, okson ($2\text{KHSO}_5\text{-KHSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$) ile $70\text{-}75^\circ\text{C}$ 'de sulu ortamda 3 saat reaksiyona sokularak elde edilmektedir. Bu yöntemle IBX %79-81 verimle elde edilmektedir (Frigerio, 1999).



Denklem 2.22. Okson ile IBX sentezi

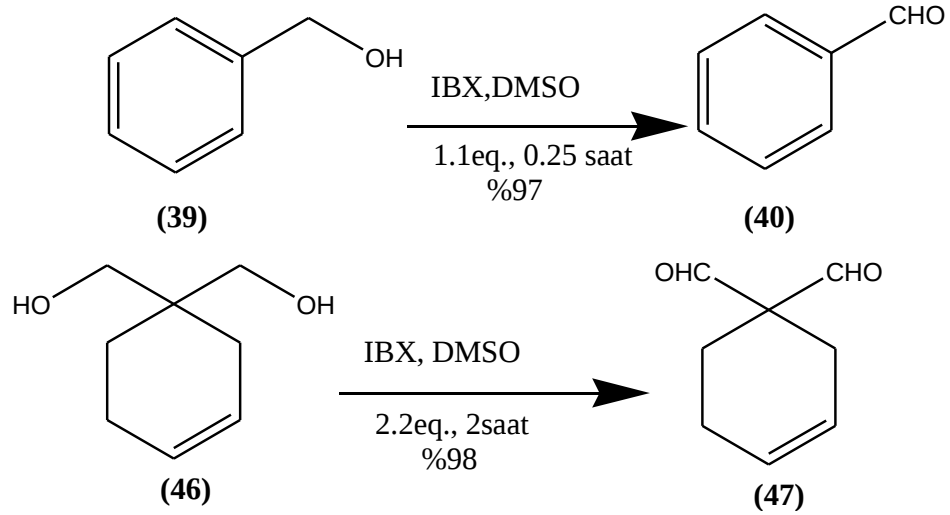
2.5.3.2. IBX'in Reaksiyon Mekanizması:



Denklem 2.23. IBX'in reaksiyon mekanizması

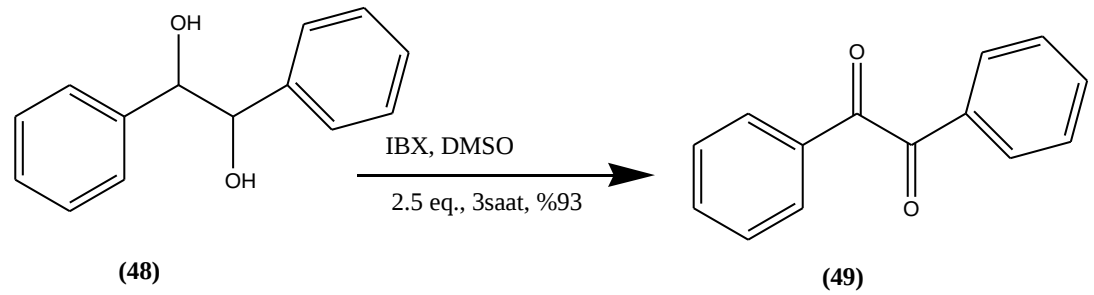
2.5.3.3. IBX İle Yapılan Bazı Reaksiyonlar:

IBX primer alkollerı aldehitlere, sekonder alkollerı ketonlara yükseltgemektedir. IBX'in ekivalent miktarı değıştirildiğinde birden fazla alkolü yükseltgeyebilir (Frigerio, 1994).



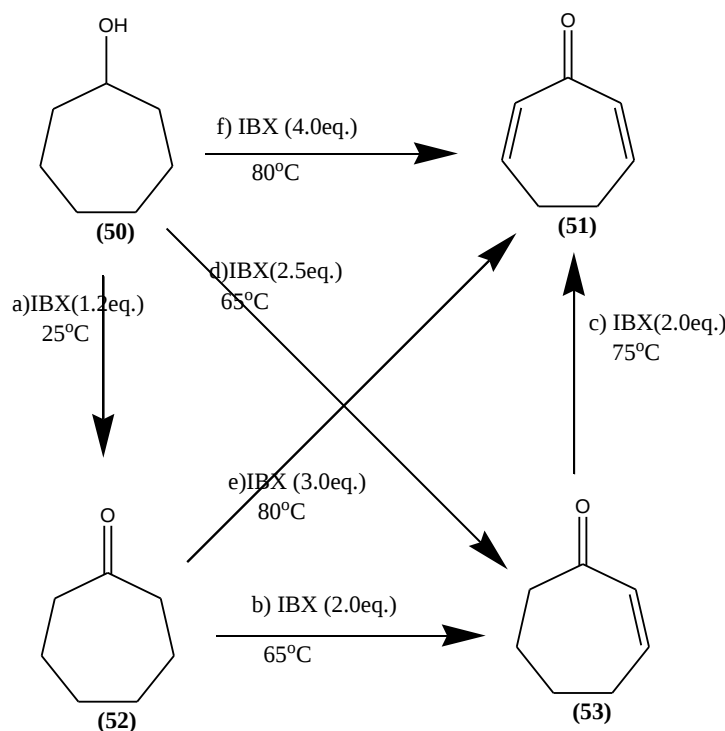
Denklem 2.24. Alkollerin IBX ile oksidasyonu

IBX, 1,2-diollerı, α -ketonlara veya α -diketonlara yükseltger (Frigerio, 1994).



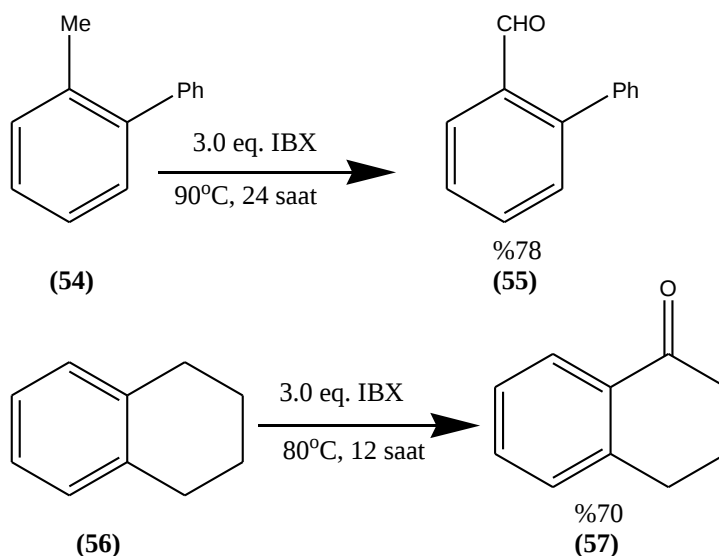
Denklem 2.25. 1,2-diollerin IBX ile oksidasyonu

IBX kullanılarak α,β -doymamış karbonil bileşiklerinin sentezi tek basamakta ve kolaylıkla gerçekleştirilmiştir (Nicolaou, 2002).



Denklem 2.26. Sikloheptanolün farklı şartlarda IBX ile reaksiyonu

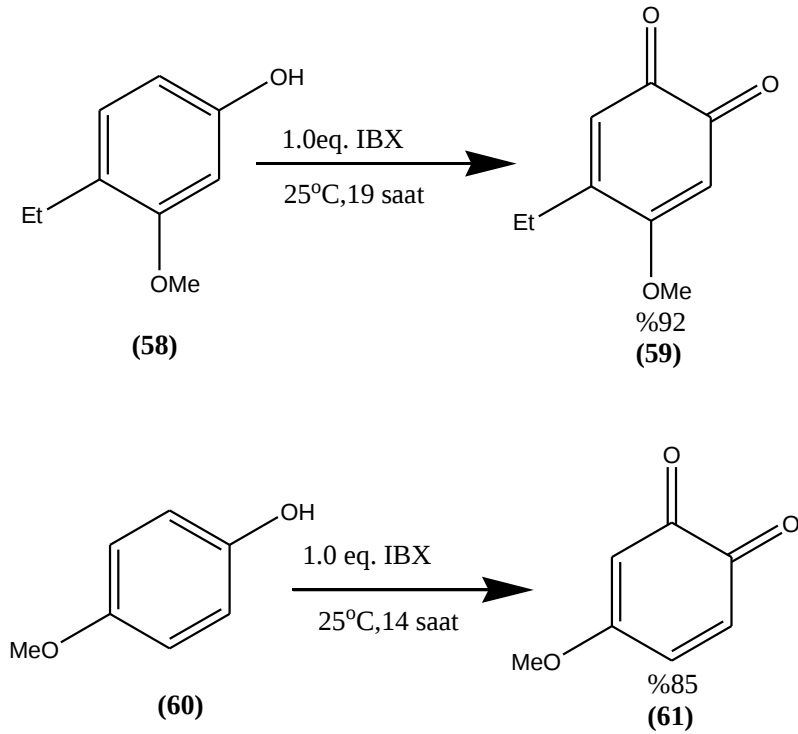
Karbonil bileşiklerinin IBX ile oksidasyonunun, elektronca zengin enol tautomeri üzerinden ilerlediği düşünülmektedir. Buradan yola çıkarak, aromatik halkanın benzilik pozisyonunda olduğu gibi, diğer elektronca zengin bölgelere de bu oksidasyonun uygulanabileceği yapılan deneylerle ispatlanmıştır (Nicolaou, 2002).



Denklem 2.27. Benzilik konumdaki karbonun oksitlenmesi

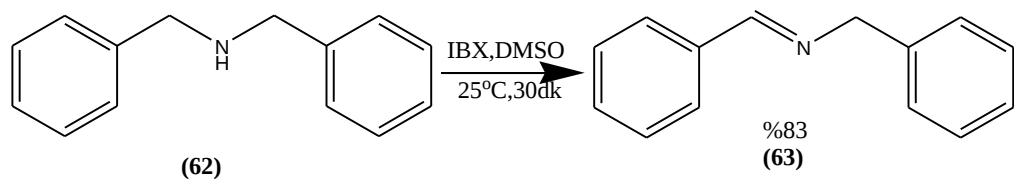
Fenollerin IBX (1 eq) ile oda koşullarında reaksiyonları incelenmiş ve kinon

türevi bileşikler elde edilmiştir (Magdziak, 2001).



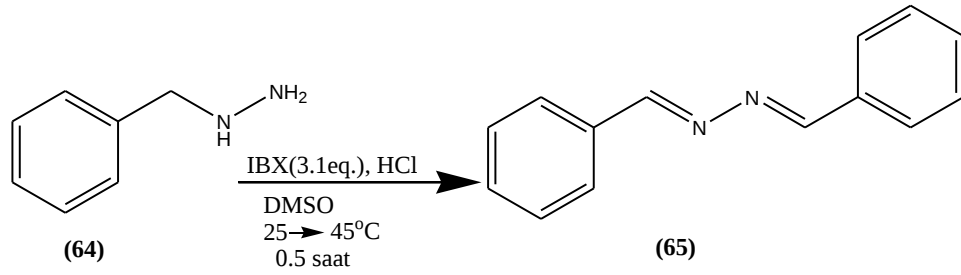
Denklem 2.28. Fenollerin IBX ile oksidasyonu

Aminlerin IBX ile reaksiyonu sonucu yüksek verimlerle iminler elde edilir (Nicolau, 2004).



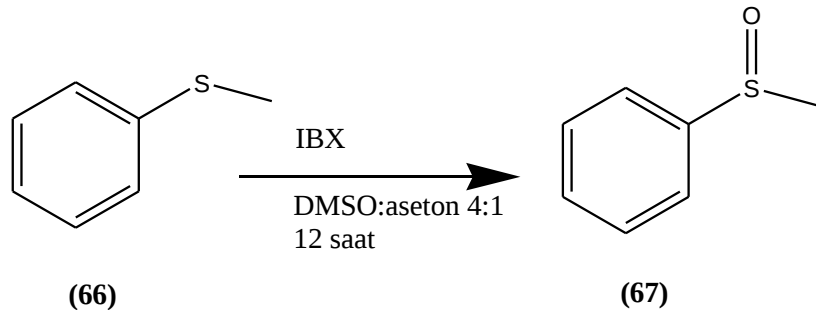
Denklem 2.29. Aminlerin IBX ile oksidasyonu

Hidrazinin IBX ile reaksiyonu sonucu dimerik ürün oluşur. Ekvivalent olarak fazla alınan IBX, biri karben diğeri amin olan arahaldeki amini de yükseltgeyerek dimerik ürünün oluşumunu sağlamıştır (Nicolau, 2004).



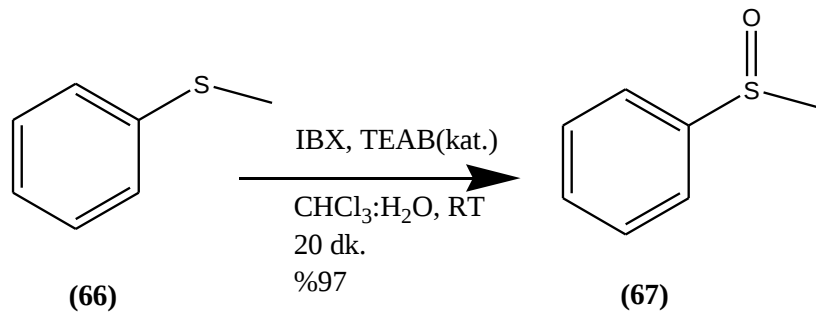
Denklem 2.30. Hidrazinin IBX ile reaksiyonu

Tiyoeterlerin IBX ile reaksiyonuylu slfoksitler oluřmaktadıř.



Denklem 2.31. Tiyoanisoln IBX ile reaksiyonu

Tiyoeterler IBX ile oksidasyonu TEAB katalizörlüğünde yapıldığında reaksiyon süresi önemli ölçüde kısalımıştır. 18 saatte gerçekleşen bir oksidasyon %5 TEAB katalizörü kullanılarak 30 dakika gibi kısa bir sürede gerçekleştirilmiştir (Shukla, 2003).



Denklem 2.32. TEAB katalizörü kullanılarak yapılan tiyoanisoln IBX ile oksidasyonu

2.5.4. IBX TÜREVLERİ

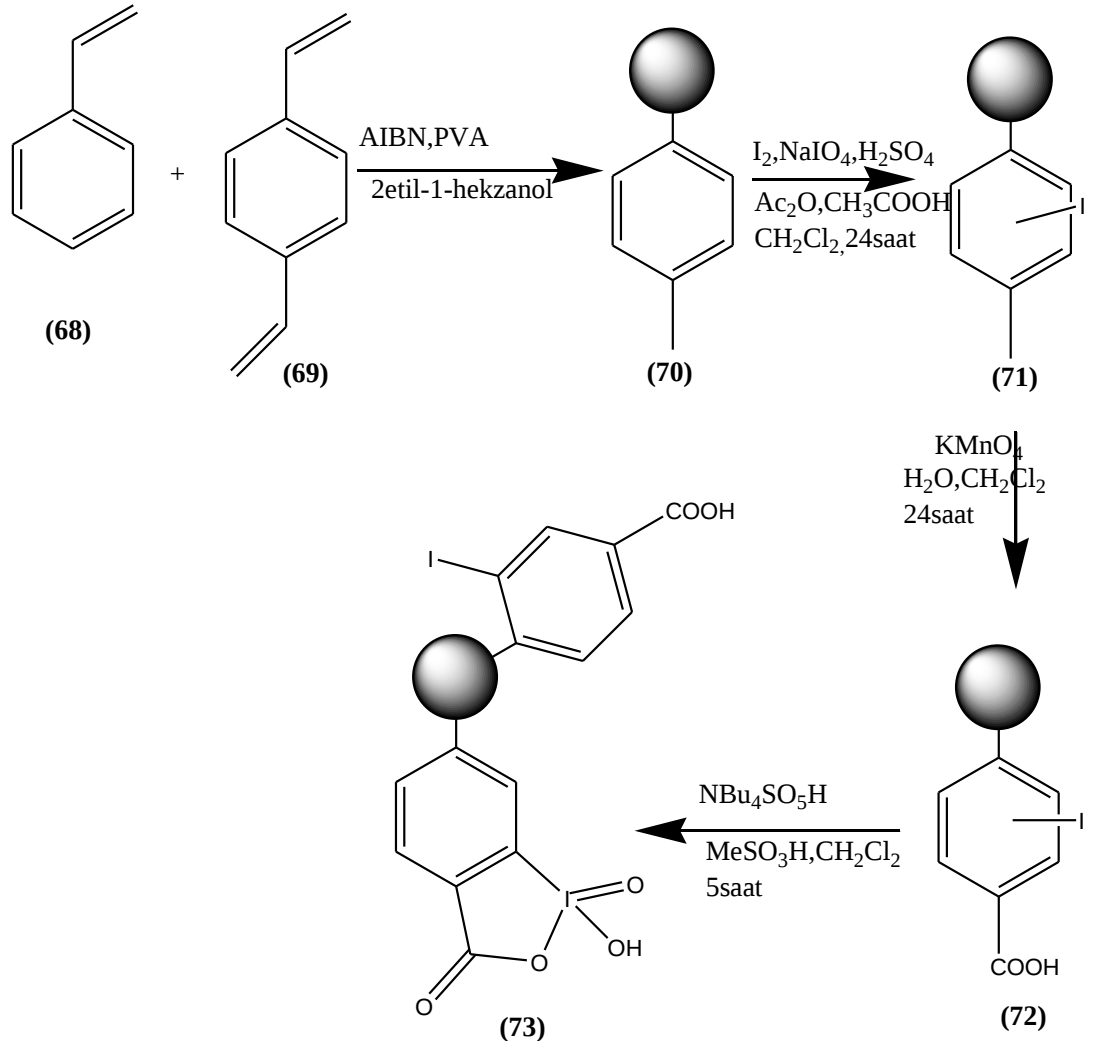
IBX'in elde edilmesi kolay ve ılımlı bir reaktif olması nedeniyle oksidasyon reaksiyonlarında kullanımını avantajlı kılmaktadır. Ancak IBX'in sadece DMSO'de çözünmesi ve DMSO'in reaksiyonun saflaştırma basamağında zor uzaklaştırılmasından dolayı IBX'in organik çözücülerde çözünebilen çeşitli türevleri sentezlenmiştir. Molekül içi etkileşimler yaparak, moleküller arası etkileşimi azaltan gruplar IBX'e eklenerek çözünürlükleri artırılmıştır.

IBX türevleri:

1. Polimer Destekli IBX
2. m-IBX
3. IBX-ester
4. IBS
5. IBS-sülfanamid
6. IBX-amid
7. FIBX
8. SIBX
9. Me-IBX
10. DiMe-IBX
11. TetMe-IBX
12. MeOMe-IBX

2.5.4.1. Polimer Destekli IBX

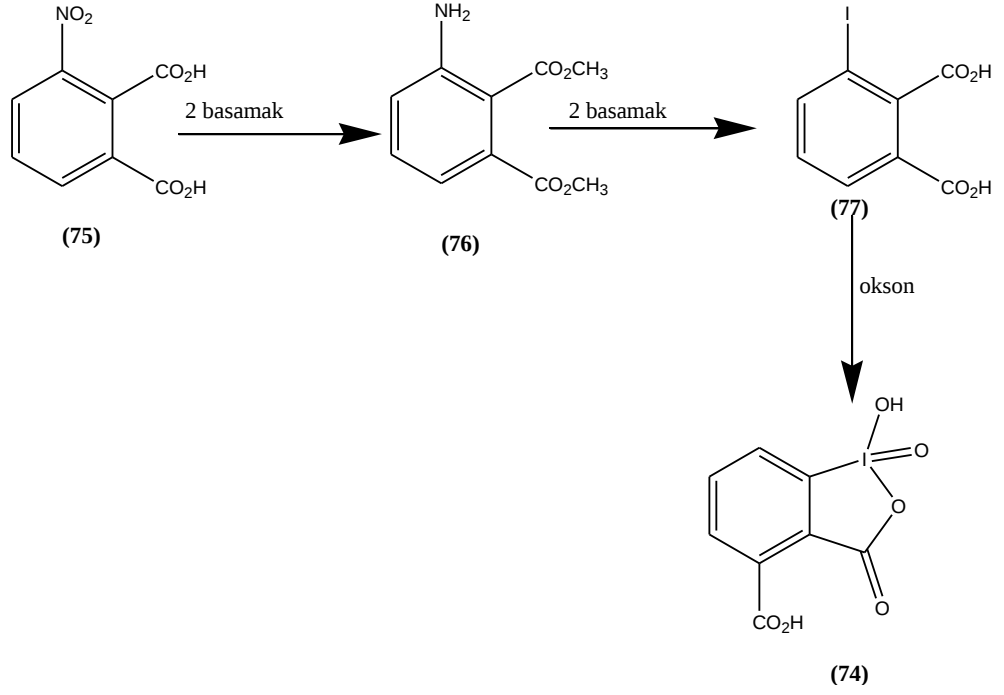
Polimer destekli IBX, polimer kısmının çözünürlüğünün az olmasından dolayı ayırma işlemlerinde kolaylık sağlamaktadır. Ayrıca geri dönüştürülerek tekrar kullanılabilmesinden dolayı avantajlıdır. CH_2Cl_2 , CHCl_3 , THF, DMSO gibi çözücülerde çözünür (Lei, 2002).



Denklem 2.33. Polimer Destekli IBX sentezi

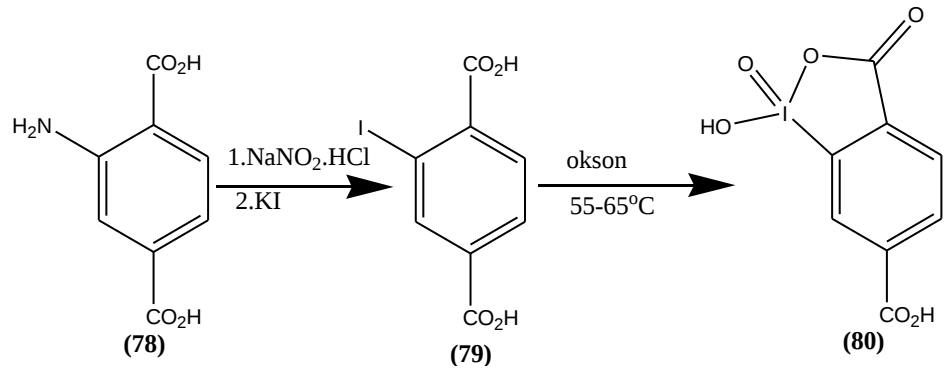
2.5.4.2. m-IBX

m-iyodoksifitalik asit (*m*-IBX) (74), suda ya da THF içinde benzilik ve alililik alkolleri yükseltgemektedir (Thottumkara, 2002).



Denklem 2.34. m-IBX sentezi

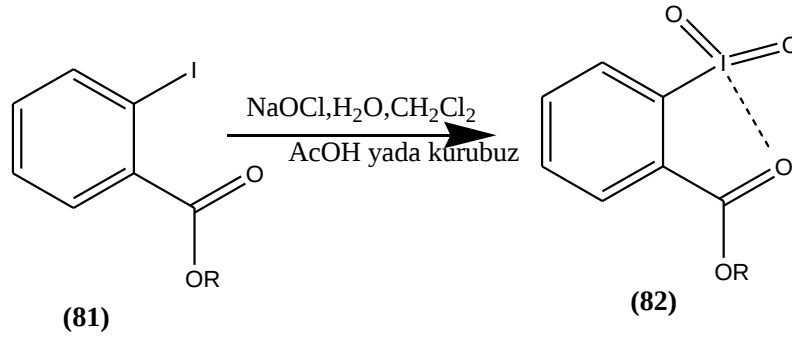
İkinci bir suda çözünebilir m-IBX benzeri IBX türevi **(80)** de 2008 yılında Kommreddy ve arkadaşları tarafından sentezlenmiş, m-IBX'in aksine bu bileşik **(80)**, 2 basamakta kolaylıkla sentezlenmiştir. 2-aminotereftalik asitten başlanarak elde edilen bu bileşik hem suda hem DMF'de çözünmektedir (Kommreddy, 2008).



Denklem 2.35. Tereftalik asit türevi **(80)** nolu bileşiğin sentezi

2.5.4.3. IBX-ester

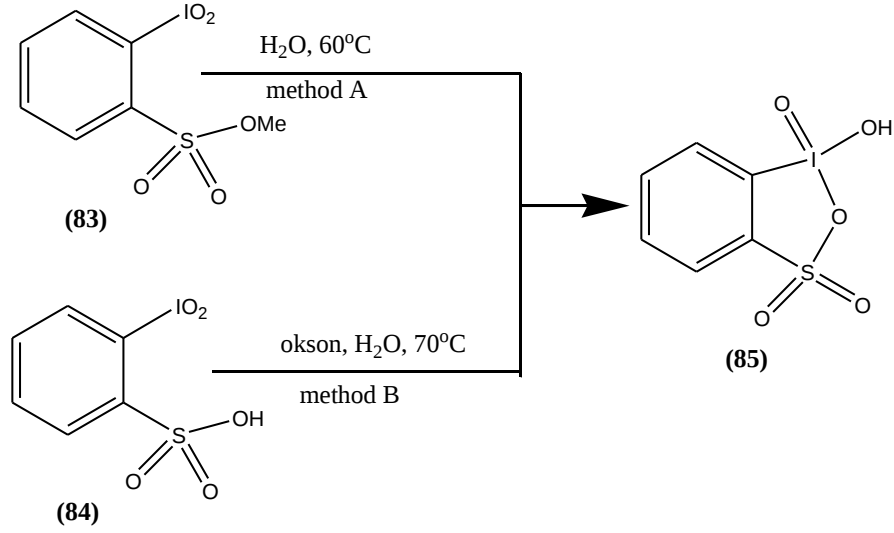
IBX-ester'in molekül içi I---O etkileşiminden dolayı çözünürlüğü artmıştır. CHCl₃, CH₂Cl₂ ve asetonitril gibi çözücülerde çözünmektedir. 2-iyodobenzoat esterinin hipoklorit ile reaksiyonu sonucu elde edilir (Zhdankin, 2005). IBX-ester, alkolleri iminleri tiyoeterleri oksitlemektedir. IBX-ester ile tiyoeterlerin oksidasyonu sülfona kadar gitmez sülfoksit elde edilir.



Denklem 2.36. IBX-ester sentezi

2.5.4.4. IBS

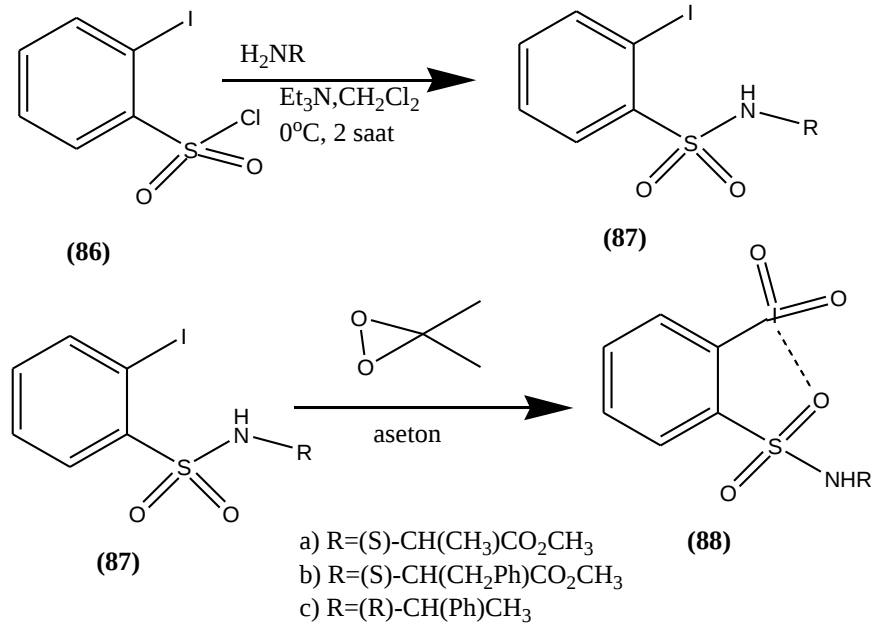
IBX'in tiyo-türevi olan IBS (2-iyodoksibenzen sulfonic asit) (85), iki farklı yoldan elde edilir. 1. Yöntem; 2-iyodilbenzen sulfonic asidin metil esterinin hidrolizi ile elde edilir. 2. Yöntem; 2-iyodobenzen sulfonic asidin sulu ortamda direct olarak okson ile oksidasyonu sonucu elde edilir. IBS güçlü bir oksitleyicidir ancak sıcaklığa karşı dayanıklı değildir (Zhdankin, 2011).



Denklem 2.37. IBS sentezi

2.5.4.5. IBS-sülfanamid

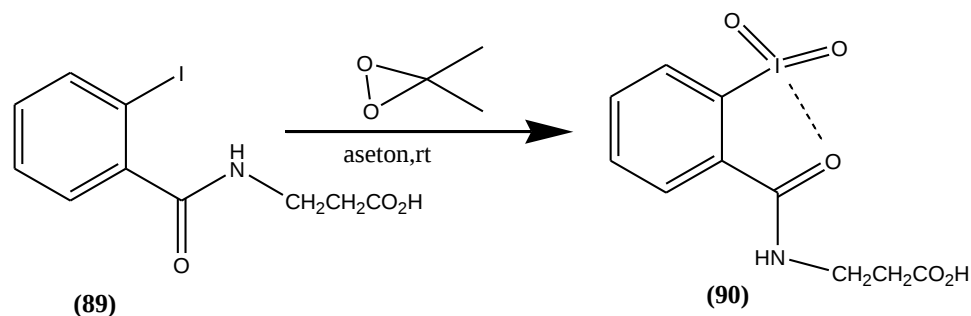
2-iyodobenzensülfonil klorür bileşiğinden başlanarak sentezlenmiştir. Kloroform ve metilenklorür gibi apolar organik çözücülerde çözünürlüğü düşüktür. Hem molekül içi hem moleküller arası I---O etkileşimi vardır. Alkoller, sülfürler, sekonder aminler CH_3CN çözücü ortamında IBS-sülfanamid ile refluks yapılarak yükseltgenebilir (Koposov, 2004).



Denklem 2.38. IBS-sülfanamid sentezi

2.5.4.6. IBX-amid

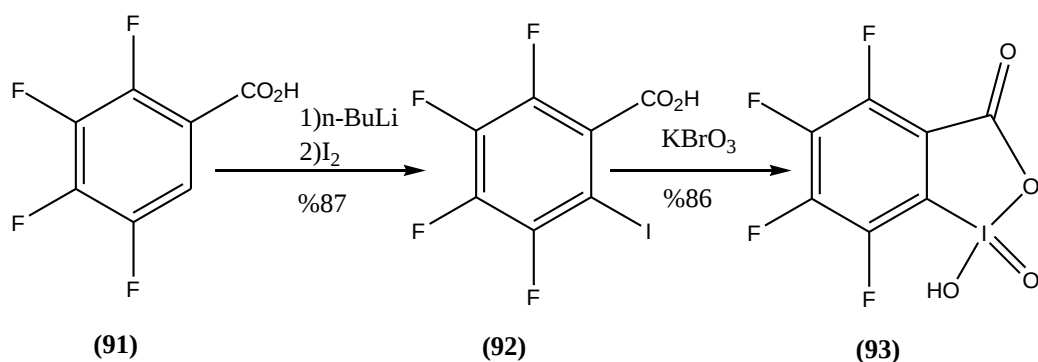
IBX-amid (2-iyodoksibenzamid) **(90)**, 2-iyodobenzamidin **(89)**, dimetildioksiran ile oksidasyonu sonucu elde edilir. IBX-amid diklorometan ve kloroformda çözünebilen bir bileşiktir. Alkolleri ve tiyoeterleri oksitlemektedir (Zhdankin, 2011).



Denklem 2.39. IBX-amid sentezi

2.5.4.7. FIBX

FIBX (2,3,4,5-tetrafloro-iyodoksi benzoik asit) **(93)**, 2 aşamada hazırlanır. İlk olarak 2,3,4,5 tetrafloro benzoik asitin susuz THF'deki çözeltisine, n-BuLi ve iyodürün susuz THF'daki çözeltisi ilave edilerek -78 derecede karıştırılarak 2,3,4,5 tetrafloro-6-iyodo benzoik asit elde edilir. elde edilen 2,3,4,5 tetrafloro-6iyodo benzoik asite seyreltik sülfirik asit içindeki potasyum bromat çözeltisi ilave edilerek hazırlanır 2,3,4,5 tetrafloro,-iyodoksi benzoik asit elde edilir (Boeckmann, 2004). FIBX alkolleri ve tiyoeterleri organik çözücülerde oksitleyebilen bir bileşiktir. Flor gruplarının bulunmadığı türevine göre daha reaktiftir (Richardson, 2007).



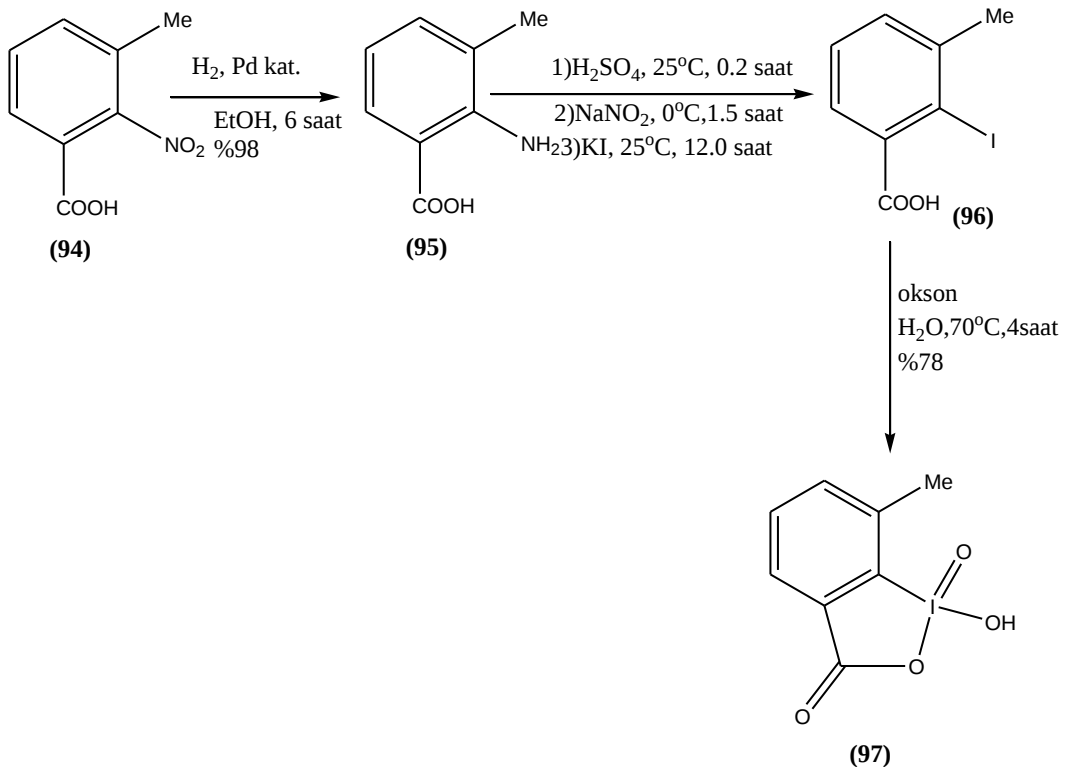
Denklem 2.40. FIBX sentezi

2.5.4.8. SIBX

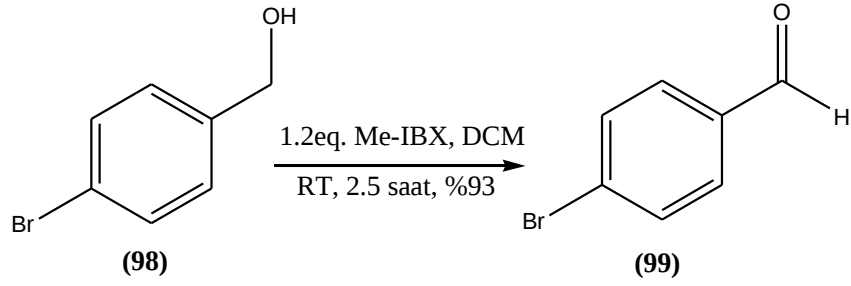
IBX'in bir formu da SIBX'tir. SIBX, %22 benzoik asit, %29 izoftalik asit ve %49 IBX karışımından oluşturulmuştur. IBX'in kararlı ve patlamayan formudur. SIBX, EtOAc ve THF gibi çeşitli organik çözücülerin kullanımına imkan sağlamıştır. Bu şekilde SIBX kullanılarak alkoller aldehitlere ve ketonlara yükseltgenmiştir. Sıcak THF içinde alilik ve benzilik alkoller yükseltgenmiştir. Verimler IBX veya DMP'nın kullanımındakilerle karşılaştırılabilir düzeydedir (Ozanne, 2003).

2.5.4.9. Me-IBX

2-nitro-3-metil benzoik asitten **(94)** başlanarak, ilk önce nitro grubu paladyum katalizörüyle hidrojenasyon yapılarak amine indirgenir. Oluşan 2-amino-3-metil benzoik asit sandmeyer reaksiyonu ile amin grubunun yerine iyot bağlanır. Daha sonrada klasik oksonlama yöntemiyle 3-metil-2-iyodo benzoik asit elde edilir (Frigerigo, 1999).



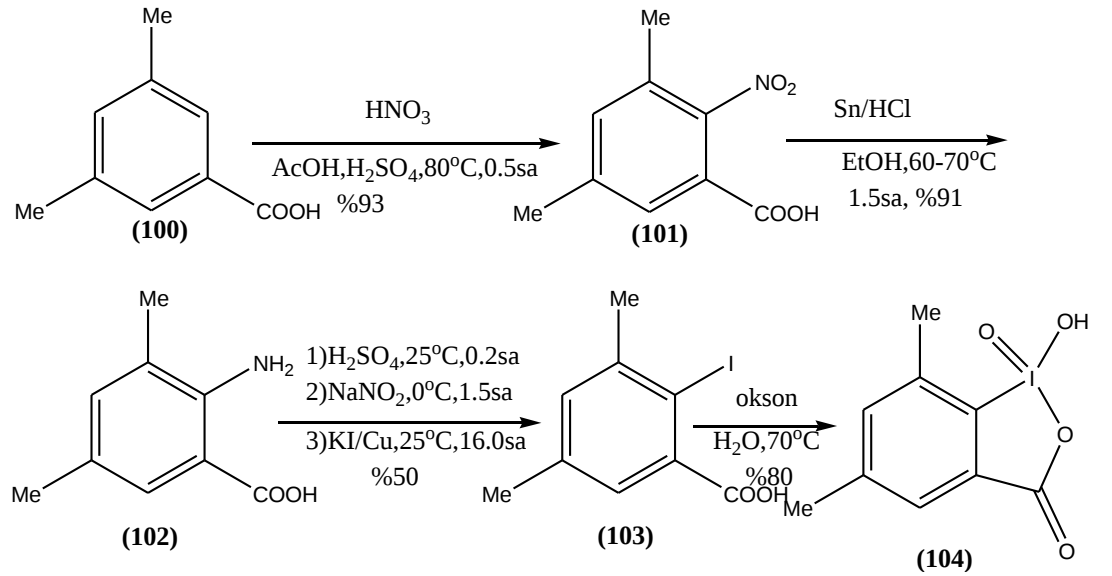
Denklem 2.41. Me-IBX sentezi



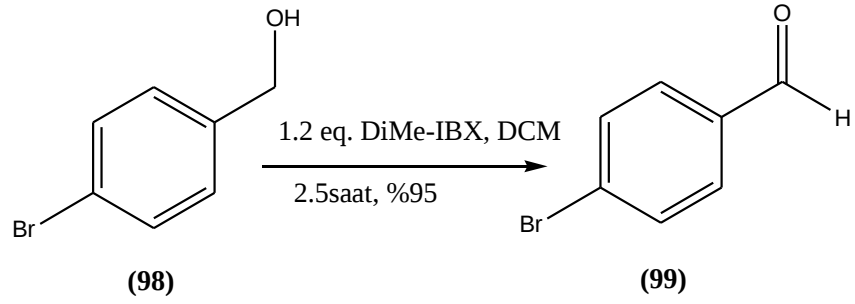
Denklem 2.42. Me-IBX ile benzilik alkolün yükseltgenme reaksiyonu

2.5.4.10. DiMe-IBX

3,5-dimetil benzoik asitten **(100)** başlanarak, 2 numaralı konumun iyotlanması ve daha sonra bu bileşiğin oksonlanması ile DiMet-IBX sentezlenmiştir. Oksitleme özelliği Me-IBX gibidir. Reaksiyon süresi veya reaksiyon verimleri Me-IBX'den çok farklı değildir (Moorthy, 2011).



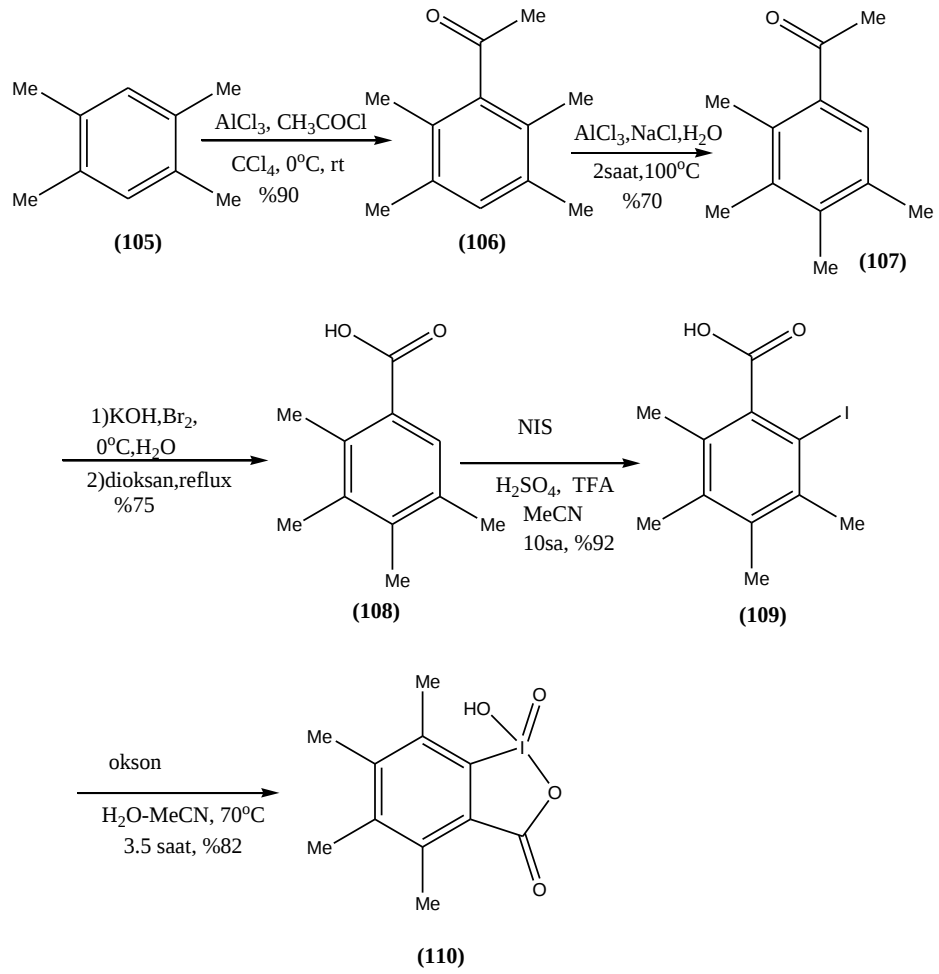
Denklem 2.43. DiMe-IBX sentezi



Denklem 2.44. DiMe-IBX ile benzilik alkolün yükselgenme reaksiyonu

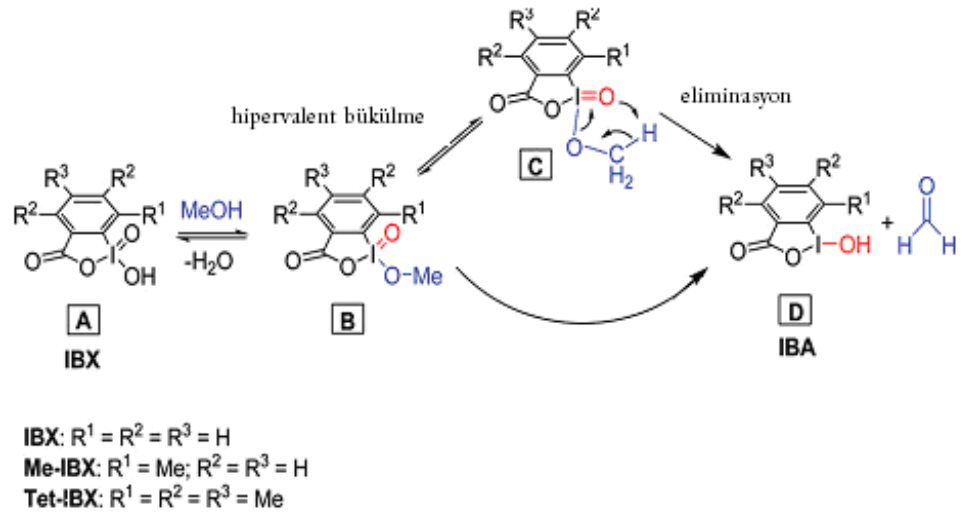
2.5.4.11. TetMe-IBX

TetMe-IBX (**110**), düren (1,2,4,5-tetrametil benzen) (**105**) bileşiğinden başlanarak, önce lewis asit katalizörlüğünde açılma yapılarak, daha sonra da molekülün tekrar düzenlenmesiyle ve takiben haloform reaksiyonu ile 2,3,4,5-tetrametilbenzoik asit oluşur. Ardından oksonlama yapılarak tetrametil-IBX elde edilir. Metil grupları sayesinde TetMe-IBX'in organik çözücülerde çözünürlüğü arttırılmıştır. TetMe-IBX ile alkollerin ve sülfürlerin yükseltgenmeleri birçok yaygın organik çözücüde oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir (Moorthy, 2011).

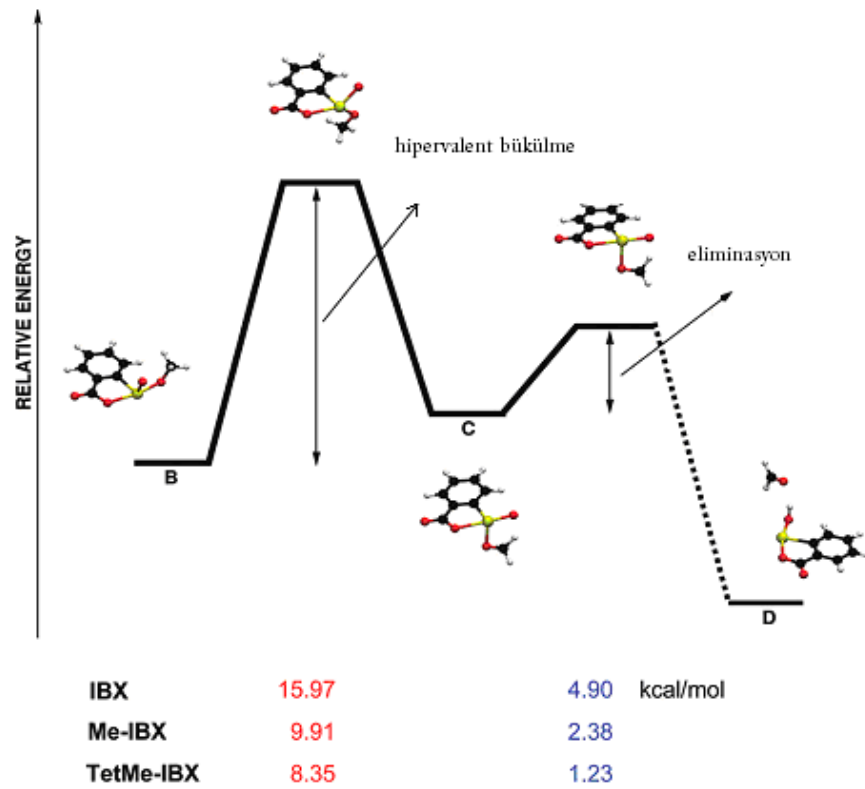


Denklem 2.45. TetMe-IBX sentezi

TetMe-IBX'deki metil grupları sayesinde moleküller arası etkileşim azaldığından çözünürlük DiMe-IBX ve Me-IBX'e göre daha fazladır. TetMe-IBX 'in DiMe-IBX ve Me-IBX'e göre daha reaktif olması hipervalent bükülme ile açıklanır. TetMe-IBX'teki metil gruplarının birbirlerine olan sterik etkisi sebebiyle yapı, düzlemsellikten sapar. Metil grupları yapının bükülmesine sebep olur. Alkollerin veya sülfürlerin yükseltgenmesinde, oluşan ara ürün (**B**) hipervalent bükülmeden dolayı oldukça yüksek aktivasyon enerjisine sahiptir bu yüzden IBX daha düşük enerjili ve düzlemsel bir yapı olan IBA formuna (**D**) kolaylıkla indirgenir (Moorthy, 2011).



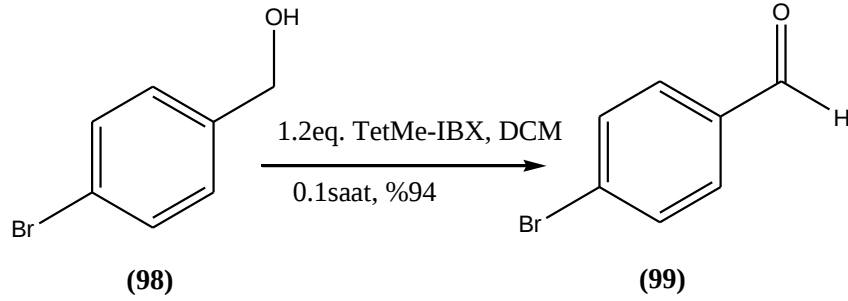
Denklem 2.46. IBX ve türevleri kullanılarak gerçekleşen alkol oksidasyon reaksiyon mekanizması (Moorthy, 2011)



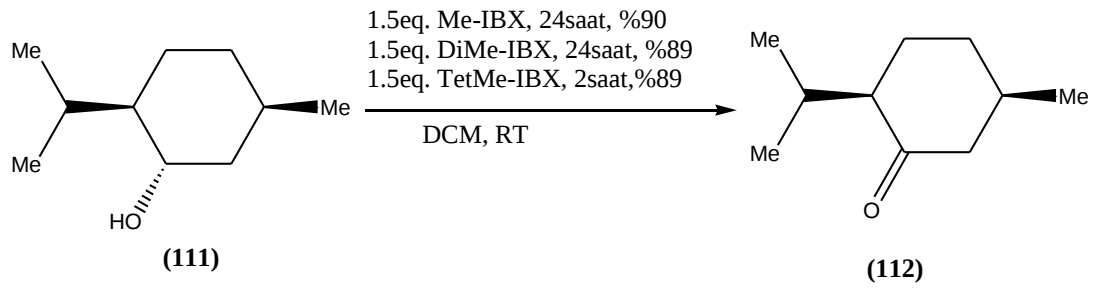
Şekil 2.10. Metoksiperiyodinan türevinin (B) hipervalent bükülmesini gösteren enerji diyagramı (Moorth, 2011)

Özellikle sekonder benzilik alkol ve mentolün yükseltgenmesinde, TetMe-IBX

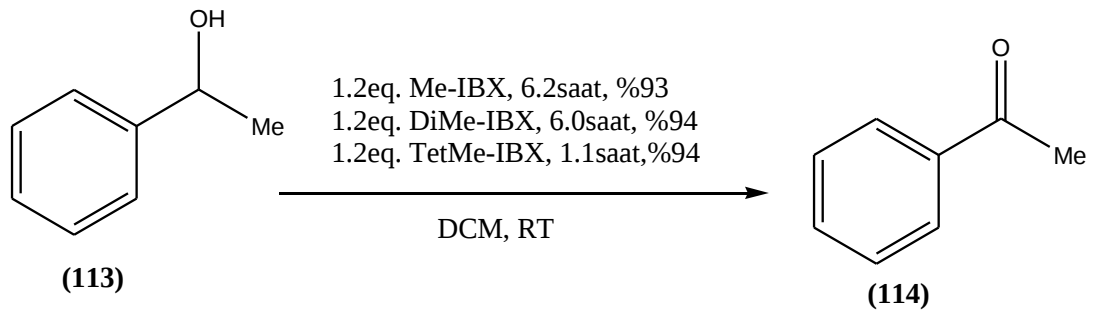
ile yapılan yükseltgeme reaksiyonlarının, Me-IBX ve DiMe-IBX ile yapılan yükseltgeme reaksiyonlarına kıyasla çok daha kısa sürede gerçekleştiği görülmüştür. Reaksiyon verimlerinde önemli bir değişiklik olmamıştır.



Denklem 2.47. TetMe-IBX ile benzilik alkolün yükseltgenme reaksiyonu



Denklem 2.48. Me-IBX, DiMe-IBX ve TetMe-IBX ile mentolün yükseltgenme reaksiyonu

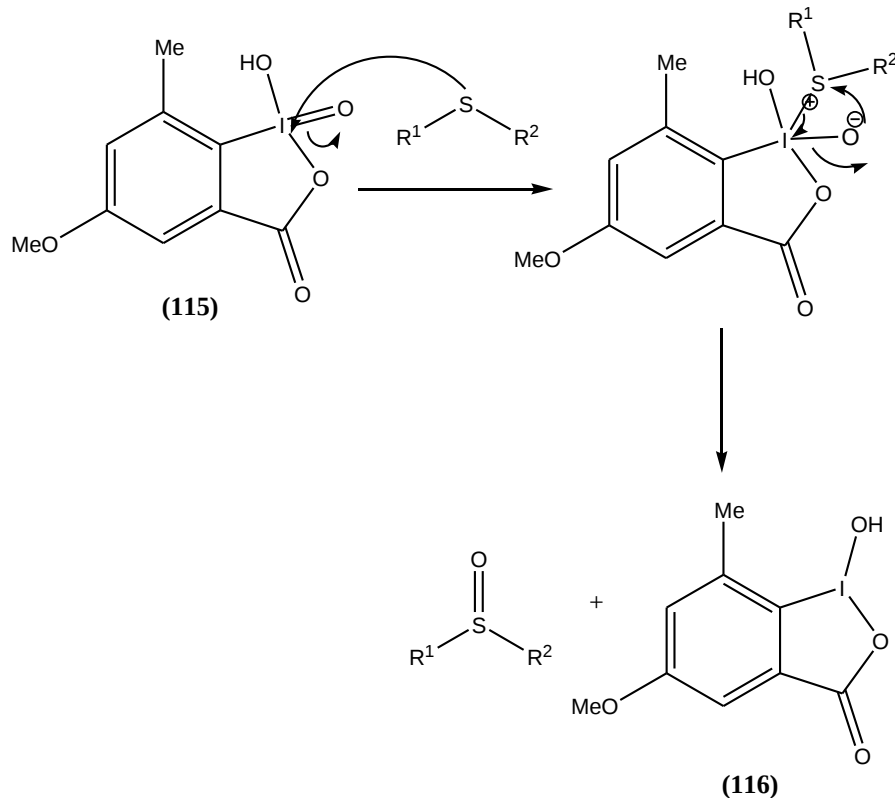


Denklem 2.49. Me-IBX, DiMe-IBX ve TetMe-IBX ile sekonder benzilik alkolün yükseltgenme reaksiyonu

2.5.4.12. MeOMe-IBX

MeOMe-IBX (*o*-metil, *p*-metoksi iyodoksi benzoik asit), aseton, asetonitril, etil asetat, kloroform gibi birçok organik çözücünde çözünebilmektedir. Yapısında bulunan metoksi grubundan dolayı organik çözücülerde çözünürlüğü artarken, yapısındaki metil grubu da moleküller arası I---O=C etkileşimini zayıflatmaktadır. MeOMe-IBX, alkoller oda sıcaklığında, sülfürleri ise çözücü reflux sıcaklığında kolaylıkla yükseltgemektedir. IBX ile karşılaştırıldığında reaksiyon süresinde önemli ölçüde kısalma olduğu görülmüştür (Moorthy, 2008).

Yapılan bu çalışmada MeOMe-IBX (**115**) sentezlenmiş ve bazı sülfürler yükseltgenmiştir. MeOMe-IBX ile sülfür oksidasyonu, bir ara hal üzerinden gerçekleşir. MeOMe-IBX, sülfürü sülfoksite yükseltgerken iyot +5 değerlikten +3 değerliğe indirgenir ve düzlemsel bir form olan IBA (**116**) oluşur (Moorthy, 2008; Su, 2005).



Denklem 2.50. MeOMe-IBX ile sülfür oksidasyonu

3. MATERYAL VE METHOD

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Aseton (Merck)
Asetonitril (Aldrich)
Diallil Tiyoeter (Aldrich)
Dietil Eter (Merck)
Dietil Tiyoeter (Etil Sülfür) (Aldrich)
Diklorometan (Aldrich)
Dimetil Sülfoksit (Merck)
Dimetil Sülfoksit-d₆ (Aldrich)
3,5-dimetil fenol (Aldrich)
Etanol (Teknik)
Etil Asetat (Teknik)
Etil Fenil Tiyoeter (Aldrich)
Furfuril Metil Tiyoeter (Aldrich)
Hekzan (Teknik)
Hidroklorik Asit (Merck)
İyodometan (Merck)
Kloroform (Teknik)
Metilen Klorür (Aldrich)
Okson (Aldrich)
Petrol Eteri (Merck)
Potasyum İyodür (Teknik)
Potasyum İyodat (Teknik)
Potasyum Permanganat (Aldrich)
Piridin (Merck)
Silikajel 60 (Aldrich)
Siklohekzil Merkaptan (Aldrich)
Sodyum Bikarbonat (Teknik)
Sodyum Karbonat (Teknik)
Sodyum Hidroksit (Aldrich)
Sodyum Sülfat (Merck)

3.2. Kullanılan Alet ve Gereçler

Brook Crompton 2 aşamalı vakum pompası

Büchi labortechnik AG, R-114a29 B-480 tip Rotevaporatör

Büchi glass oven B-585 (Kugelrohr)

Chittern Scientific magnetik karıştırıcı; 4 kademe sıcaklık, 10 kademe karıştırıcı, hız ayarı

Desaga Sarstedt-Gruppe Min UVIS 254/366 nm UV lambası

Elektro-mag, 300°C termostatlı ısıtıcı

Electrothermal marka ceketli ısıtıcı, 450 °C termostatlı

Gallenkamp erime noktası tayin cihazı

Mattson 1000 FTIR Spektrometresi

Nüve EV = Vakum etüvü, 250 °C- 760 mmHg vakummetre

Precisa 4 haneli dijital terazi

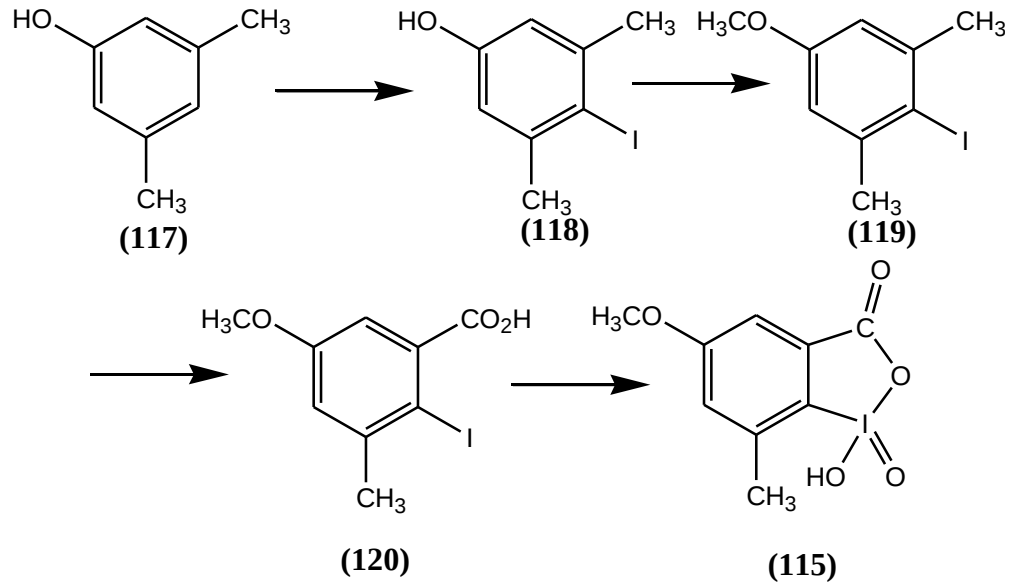
Shimadzu IR 470 Infrared Spektrometresi

Varian Avery MHz Nükleer Magnetik Rezonans Spektrometresi

3.3. Çalışmada Kullanılan Yöntemler

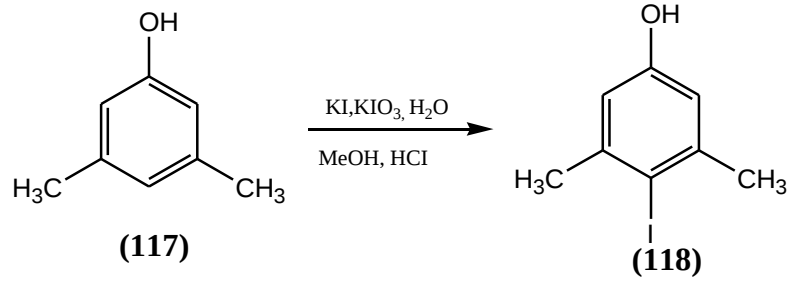
3.3.1. MeOMe-IBX sentezi

Yapılan bu çalışma, literatürde geçen çalışmalardan örnek alınarak tasarlanmıştır. Bu çalışmada MeOMe-IBX (*o*-metil, *p*-metoksi iyodoksi benzoik asit) adı verilen organik çözücülerde çözünürlüğü yüksek, +5 değerlikli IBX türevi olan bileşiğin sentezi yapılmıştır. Bazı sülfürler üzerinde oksitleme özelliği denenmiştir. MeOMe-IBX sentezi için başlangıç maddesi olarak 3,5-dimetilfenol (**117**) seçilmiştir. İlk aşamada bu bileşiğin 4 numaralı konumuna iyot bağlayarak ikinci aşamada fenolik kısım metillenmiştir. Elde edilen bu bileşik KMnO_4 ile yükseltgenmiş ve son basamakta okson ile muamele edilip MeOMe-IBX (**115**) sentezlenmiştir.



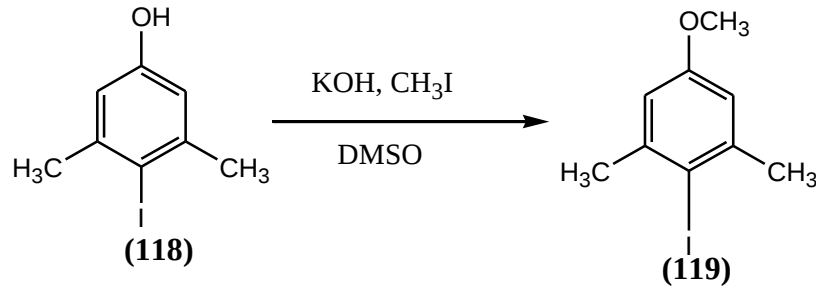
Denklem 3.1. MeOMe-IBX sentezi

İlk olarak 3,5-dimetilfenol'ün 4 numaralı konumu iyotlandı. Bu reaksiyonda en yüksek verimin alındığı KI ve KIO_3 karışımı kullanıldı.



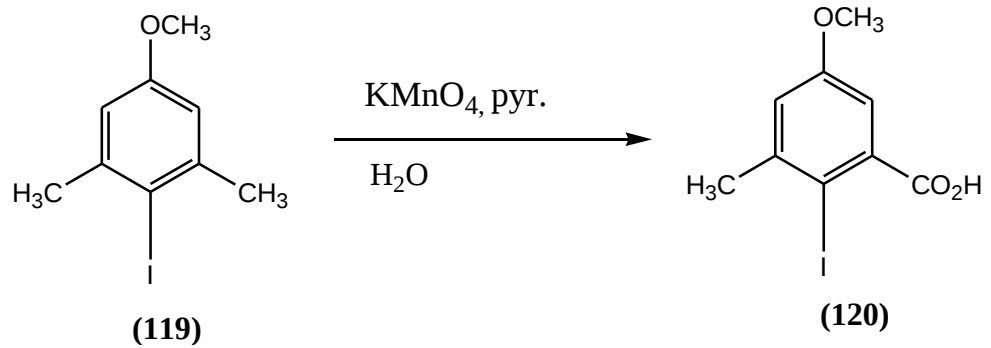
Denklem 3.2. 4-iyodo 3,5-dimetil fenol eldesi

Reaksiyonun ikinci aşamasında 4-iyodo 3,5-dimetil fenol bileşiğinin fenolik kısmı metillenmiştir. KOH varlığında MeI reaktifi kullanılarak metilleme reaksiyonu yapılmıştır.



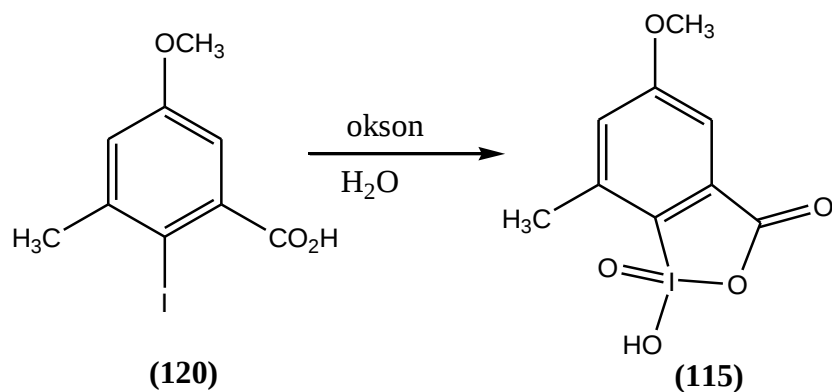
Denklem 3.3. 4-iyodo 3,5-dimetil anisol eldesi

4-iyodo, 3,5-dimetil anisol bileşiğini 2-iyodo, 5-metoksi, 3-metilbenzoik asit bileşiğine yükseltgemek için KMnO_4 kullanılmıştır. Reaksiyonda katalizör olarak piridin kullanılmıştır.



Denklem 3.4. 2-iyodo, 3-metil, 5-metoksi benzoik asit eldesi

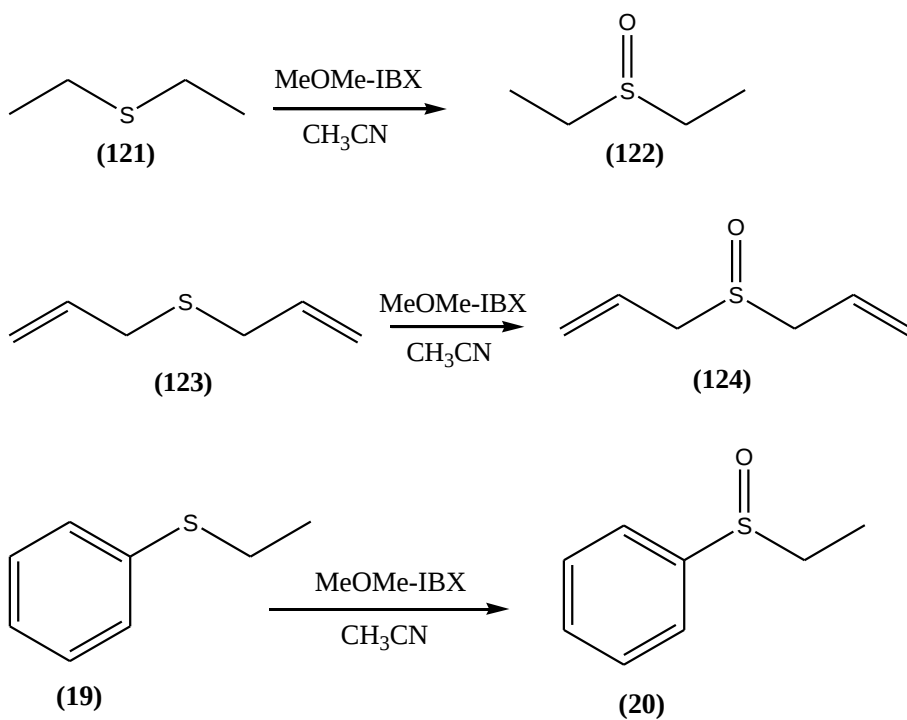
Son aşamada oksonlama yapılarak MeOMe-IBX elde edilmiştir.

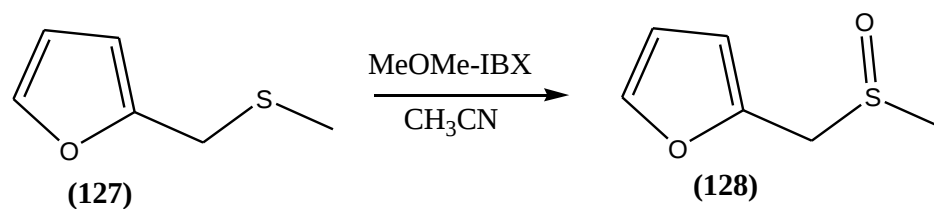
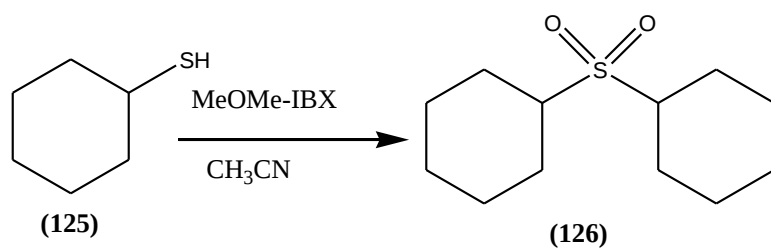


Denklem 3.5. MeOMe-IBX eldesi

3.3.2. MeOMe-IBX'in Yükseltgeme Özelliklerinin Denenmesi

Saf olarak elde edilen MeOMe-IBX'in bazı sülfürlerle oksidasyon özelliği denenmiştir. Aşağıdaki oksidasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir.



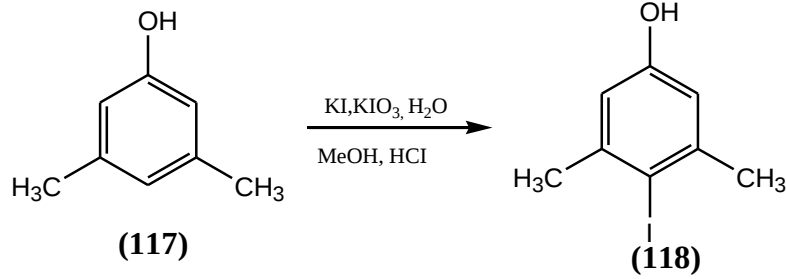


Denklem 3.6. Farklı sülfürlerin MeOMe-IBX ile yükseltgenmesi

4. BULGULAR

4.1. Deneysel Bölüm

Deney 1: 4-iyodo, 3,5-dimetil-fenol (118) eldesi



Denklem 4.1. 4-iyodo, 3,5-dimetil-fenol sentezi

250 ml'lik balonda 4.6 g (40 mmol) 3,5-dimetil fenol, 75 ml metanol ve 33 ml HCl çözülerek, 2.82 g (13.1 mmol) KIO₃ ve 4.1 g (24.6 mmol) KI'ün 50 ml suda çözülmesiyle hazırlanmış çözeltisine 0°C'de eklenerek, bu sıcaklıkta 30 dk karıştırıldı. Reaksiyon sonucunda oluşan kristaller vakumda süzülerek, destile su ile yıkandı. Renkli safsızlıkları ortamdan uzaklaştırmak için kristaller, etanolde çözüldü, aktif kömür ile kaynatıldı. Aktif kömürden ayrılan süzütünün üzerine destile su ilave edilerek bileşik tekrar kristallendirildi.

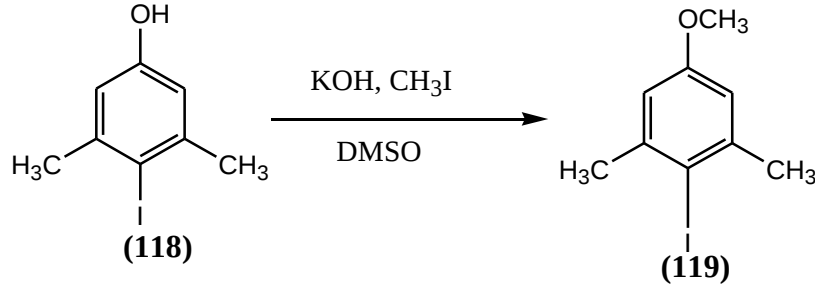
Ürün Verimi: %59 (Beyaz renkli katı)

E.N.: 61°C

IR cm⁻¹: 3410 (OH, yayvan). (Şekil 4.1)

¹H-NMR (300MHz, CDCl₃): 2.41 ppm (s, 6H, CH₃); 4.79 ppm (s, 1H, OH); 6.61 ppm (s, 2H, aromatik). (Şekil 4.10)

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ29 (CH₃), δ97 (C, arom.), δ115 (CH, arom.), δ144 (C, arom.), δ156 (C, arom.). (Şekil 4.19)

Deney 2: 4-iyodo, 3,5-dimetil anisol (119) eldesi:**Denklem 4.2. 4-iyodo, 3,5-dimetil anisol sentezi**

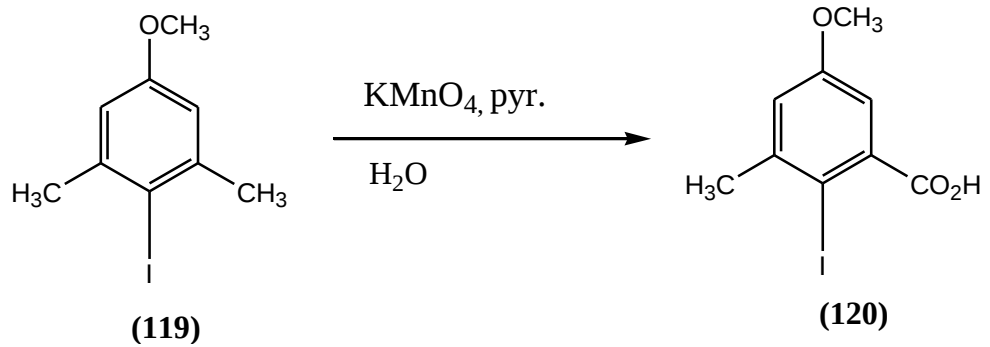
100 ml'lik balona 3.5 g (14.23 mmol) 4-iyodo, 3,5-dimetilfenol'ün 25 ml DMSO'daki çözeltisine 3.15 g (62.5 mmol) KOH eklenerek, oda koşullarında 15 dk karıştırıldı. Bu karışıma 1.75 ml (28.2 mmol) CH₃I, 0°C'de damla damla ilave edilerek bu sıcaklıkta 30 dk karıştırıldı. Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra, reaksiyon karışımına su katılarak, KOH fazlası uzaklaştırıldı. Karışım, petrol eteri ile ekstrakte edildi, organik faz Na₂SO₄ ile kurutuldu ve çözücü uçuruldu.

Ürün Verimi: %93 (Sarımsı sıvı)

IR cm⁻¹: 2950 (CH, arom.), 1050 (O-C). (Şekil 4.2)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 2.45 ppm (s, 6H, CH₃), 3.78 ppm (s, 3H), 6.67 ppm (s, 2 H). (Şekil 4.11)

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ30 (CH₃), δ56 (O-CH₃), δ97 (C, aromatik), δ113 (CH, arom.), δ143 (C, arom.), δ159 (C, arom.). (Şekil 4.20)

Deney 3: 2-iyodo, 3-metil, 5-metoksi izoftalik asit (120) eldesi:**Denklem 4.3. 2-iyodo, 3-metil, 5-metoksi izoftalik asit sentezi**

100 ml'lik balona 3 g (11.4 mmol) 4-iyodo, 3,5-dimetil anisol ve 35 ml su konularak karıştırıldı. Daha sonra 2.2 g (13.94 mmol) KMnO_4 eklenerek reflux düzeneği kuruldu. KMnO_4 'ten dolayı oluşan mor renk kaybolduğunda, 1.1 g (6.96 mmol) KMnO_4 eklenip, mor rengin kaybolması beklendi. Tekrar 1.1 g (6.96 mmol) KMnO_4 eklendi, mor renk kaybolduğunda reaksiyon sonlandırıldı. Reaksiyon karışımı sıcakken süzüldü. Reaksiyon karışımı soğutulduktan sonra su ile doyurulup, HCl ile asitlendirilerek, kristallerin çökmesi beklendi. Kristaller süzülüp ayrıldıktan sonra kalan süzüntü eter ile ekstrakte edilerek, su fazında kalan ürün organik faza çekildi. Eter fazı Na_2SO_4 ile kurutuldu. Eter uçurulduktan sonra kalan kristaller, süzgeç kağıdında kalan diğer kristaller ile birleştirildi. Oluşan ürünler kolon kromatografisi ile saflaştırıldı.

Ürün Verimi: %40 (Beyaz renkli katı)

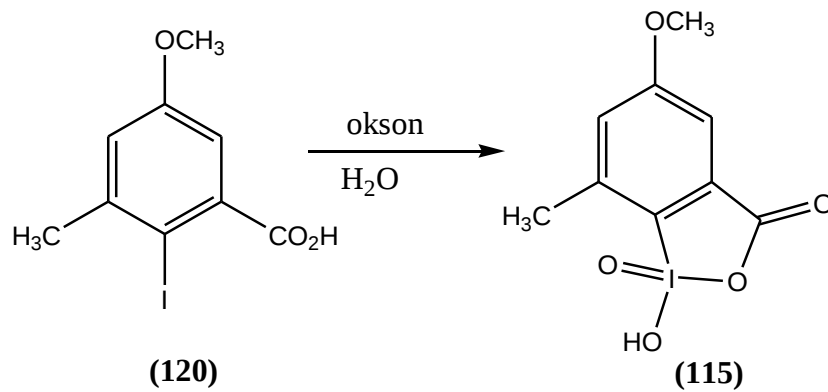
E.N.: 118°C

IR cm^{-1} : 3440 (OH, yayvan). (Şekil 4.3)

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): 2,51 ppm (s, 3H, CH_3), 3.83 ppm (s, 3H, OCH_3), 7.0 ppm (s, 1H), 7.2 ppm (s, 1H). (Şekil 4.12)

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 30 (CH_3), δ 56 (OCH_3), δ 90 (C, aromatik), δ 113 (CH, arom.), δ 119 (CH, arom.), δ 137 (C, arom.), δ 145 (C, arom.), δ 160 (C, arom.), δ 172 (C=O, asit). (Şekil 4.21)

Deney 4: MeOMe-IBX (115) eldesi



Denklem 4.4. MeOMe-IBX sentezi

50 ml'lik balona 2.1 g (7.2 mmol) 2-iyodo, 3-metil, 5-metoksi izohtalik asit, 25 ml su ve 6.65 g (10.8 mmol) okson eklenerek 70 °C'de 6 saat reflux yapıldı. Çözelti süzülerek, suyla yıkandı. Elde edilen reaksiyon karışımında MeOMe-IBX ve 2-iyodo, 3-metil, 5-metoksi izohtalik asit bulunduğu tespit edildi. Reaksiyon karışımı soğuk aseton (-15⁰C) ile yıkandı. MeOMe-IBX saf olarak elde edildi.

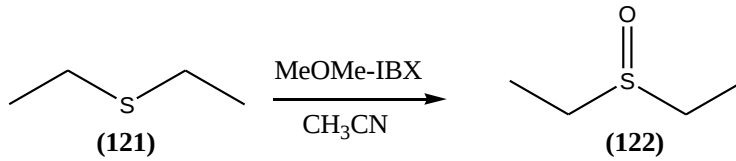
Ürün Verimi: %80 (Beyaz renkli katı)

IR (KBr) cm⁻¹: 3460 (yayvan, OH), 1665 (C=O). (Şekil 4.4)

¹H-NMR (300MHz, DMSO-*d*₆): 2.57 ppm (s, 3H, CH₃), 3.85 ppm (s, 3H, OCH₃), 7.2 ppm (s, 1H), 7.38 ppm (s, 1H). (Şekil 4.13)

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): δ21.3 (CH₃), 56.4 (OCH₃), 112.2 (CH, arom.), 114.6 (CH, arom.), 125.9 (C, arom.), 135.06 (C, arom.), 142.8 (C, arom.), 159.5 (C, arom.), 161.5 (C=O). (Şekil 4.22)

Deney 5: Dietil tiyoeter'in MeOMe-IBX ile reaksiyonu:



Denklem 4.5. Dietil tiyoeter'in MeOMe-IBX ile reaksiyonu

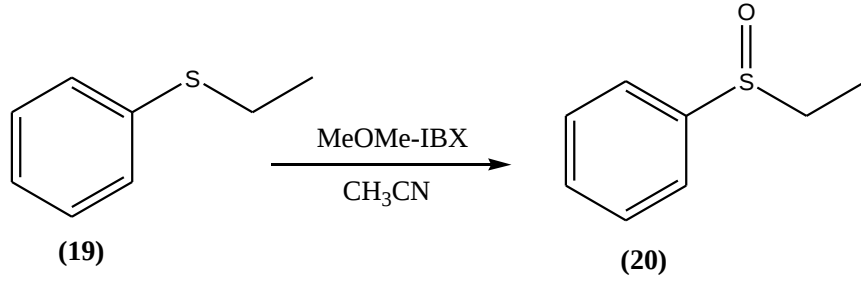
25 ml'lik balona 0.1 g (11 mmol) dietil tiyoeter ve 10 ml asetonitril eklenerek karıştırıldı (Oda sıcaklığında). Daha sonra MeOMe-IBX ilave edilip reflux yapıldı. Reaksiyon TLC ile takip edilip sonlandırıldı. İlk olarak NaHCO₃ çözeltisi ile ardından doygun tuz çözeltisi ile ekstraksiyon yapılarak, indirgenen MeOMe-IBX (MeOMe-IBA) reaksiyon ortamından uzaklaştırıldı. Kugelrohr kullanılarak fraksiyonlar birbirinden ayrıldı. NMR spektrumundaki piklerin kaymaları sayesinde MeOMe-IBX'in dietil tiyoeteri, dietil sülfoksit'e (122) yükseltgediği görüldü.

Ürün Verimi: %70 (Açık sarı renkli sıvı)

IR cm⁻¹: 1089 (S=O). (Şekil 4.5)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 2.7 ppm (q, 4H), 1.38 ppm (t, 6H). (Şekil 4.12)

Deney 6: Etil fenil tiyoeter'in MeOMe-IBX ile reaksiyonu:



Denklem 4.6. Etil fenil tiyoeter'in MeOMe-IBX ile reaksiyonu

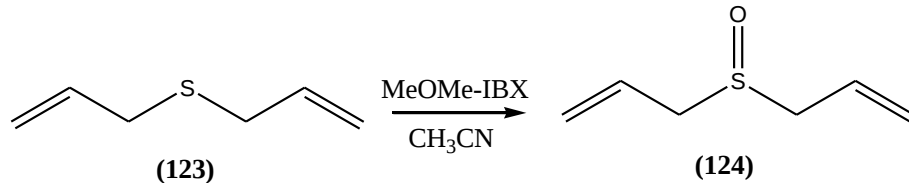
25 ml'lik balona 0.1 g (13.8 mmol) etil fenil tiyoeter ve 10 ml asetonitril eklenerek karıştırıldı (Oda sıcaklığında). Daha sonra 0.45 g (14 mmol) MeOMe-IBX ilave edilerek reflux yapıldı. Reaksiyon TLC ile kontrol edilerek sonlandırıldı. Karışım, ilk olarak NaHCO₃ çözeltisi ile, ardından doygun tuz çözeltisi ile ekstrakte edilerek, MeOMe-IBA ortamdan uzaklaştırıldı. ¹H-NMR spektrumundaki kaymalar sayesinde etil fenil tiyoeter'in, etil fenil sülfoksit'e (20) yükseltgendiği görüldü.

Ürün Verimi: %90 (Sarı renkli sıvı)

IR cm⁻¹: 1063 (S=O). (Şekil 4.9)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 7,63-7,60 (m, 2H), 7,54-7,49 (m, 3H), 2,90 (m, 1H), 2,76 (m, 1H), 1,20 (t, 3H). (Şekil 4.15)

Deney 7: Diallil tiyoeter'in MeOMe-IBX ile reaksiyonu:



Denklem 4.7. Diallil tiyoeter'in MeOMe-IBX ile reaksiyonu

25 ml'lik balona 0.1 g (8.75 mmol) diallil tiyoeter ve 10 ml asetonitril eklenerek karıştırıldı (Oda sıcaklığında). Daha sonra 0.31 g (9.6 mmol) MeOMe-IBX

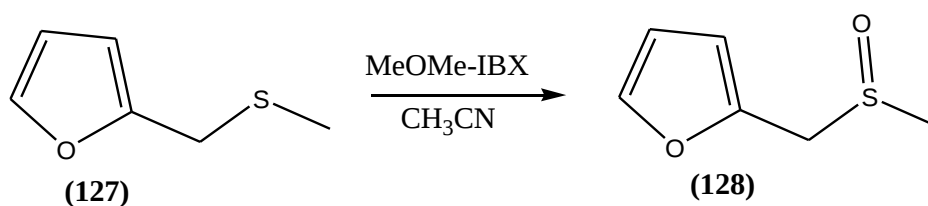
ilave edilerek reflux yapıldı. Reaksiyon TLC ile kontrol edilerek sonlandırıldı. Fraksiyonlu destilasyonla başlangıç maddesi uzaklaştırıldı. Ancak MeOMe-IBA (115) ile sülfoksit (124) birbirinden ayıramadı. IR spektroskopisinde S=O pikinin görülmesi ve NMR spektroskopisindeki kaymalar, MeOMe-IBX'in diallil tiyoeteri, allil sülfoksite (124) yükseltgediğini gösterdi.

Ürün Verimi: MeOMe-IBA ve allil sülfoksit karışım halinde bulunduğu için reaksiyon verimi hesaplanamadı. (Renksiz, yağimsı sıvı)

IR cm^{-1} : 1050 (S=O). (Şekil 4.6)

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): 5.9 ppm (ddt, 2H), 5.45 ppm (m, 4H), 3.5 ppm (dt, çatı etkisi, 4H). (Şekil 4. 16)

Deney 8: Furfuril metil tiyoeter'in MeOMe-IBX ile reaksiyonu:



Denklem 4.8. Furfuril metil tiyoeter'in MeOMe-IBX ile reaksiyonu

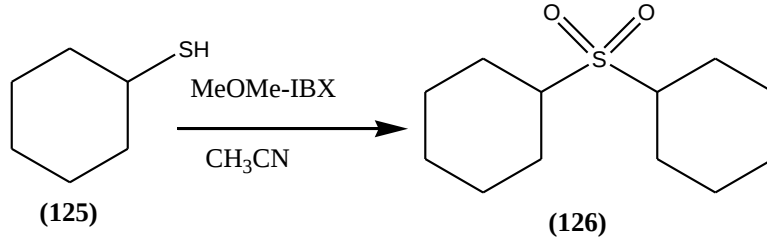
25 ml'lik balona 0.1 g (7.8 mmol) furfuril metil tiyoeter (127) ve 10 ml asetonitril eklenerek karıştırıldı (Oda sıcaklığında). Daha sonra 0.27 g (8.6 mmol) MeOMe-IBX ilave edilerek reflux yapıldı. Reaksiyon TLC ile kontrol edilerek sonlandırıldı. MeOMe-IBA'ı su fazına geçirmek için reaksiyon karışımı, ilk önce NaHCO_3 ve sonra doymuş tuz çözeltisi ile ekstrakte edildi. Organik faz kurutuldu ve çözücü uçuruldu. ^1H -NMR spektrumundaki kaymalar, furfuril metil tiyoeterin yükseltgendiğini gösterdi.

Ürün Verimi: %67 (Turuncu renki sıvı)

IR cm^{-1} : 1038 (S=O). (Şekil 4.7)

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): 7.4 ppm (s, 1H), 6.3 ppm (s, 2H), 4.0 ppm (dublet-dublet, çatı etkisi, 2H), 2.4 ppm (s, 3H). (Şekil 4.17)

Deney 9: Sikloheksil merkaptan'ın MeOMe-IBX ile reaksiyonu:



Denklem 4.9. Sikloheksil merkaptan'ın MeOMe-IBX ile reaksiyonu

25 ml'lik balona 0.12 g (10 mmol) diallil tiyoeter ve 10 ml asetonitril eklenerek karıştırıldı. Daha sonra 0.35 g (10.84 mmol) MeOMe-IBX ilave edilerek reflux yapıldı. Reaksiyon TLC ile kontrol edilerek sonlandırıldı. Reaksiyon karışımı önce NaHCO₃ çözeltisi ile, ardından doygun tuz çözeltisi ile ekstrakte edildi. Organik faz kurutuldu ve çözücüsü uçuruldu. NMR ve GC-MS spektroskopisi ile sikloheksil merkaptanın, disikloheksil sülfona (126) yükseltgendiği görüldü.

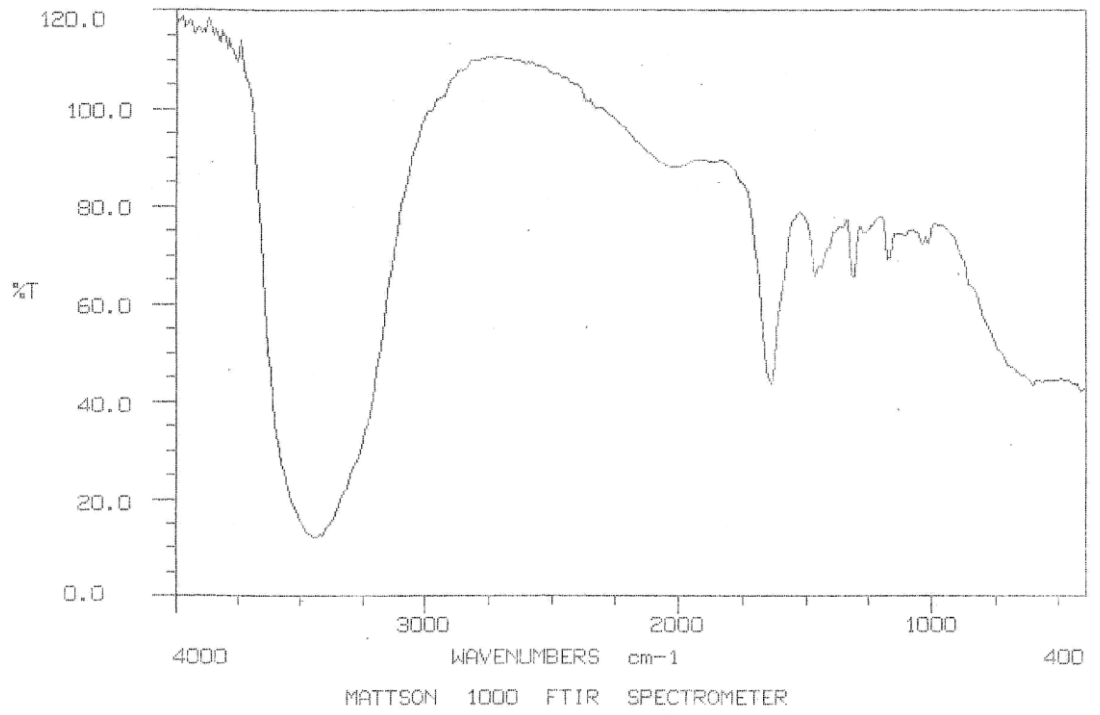
Ürün Verimi: %49 (turuncu renkli sıvı)

IR cm⁻¹: 1280-1100 (O=S=O). (Şekil 4.8)

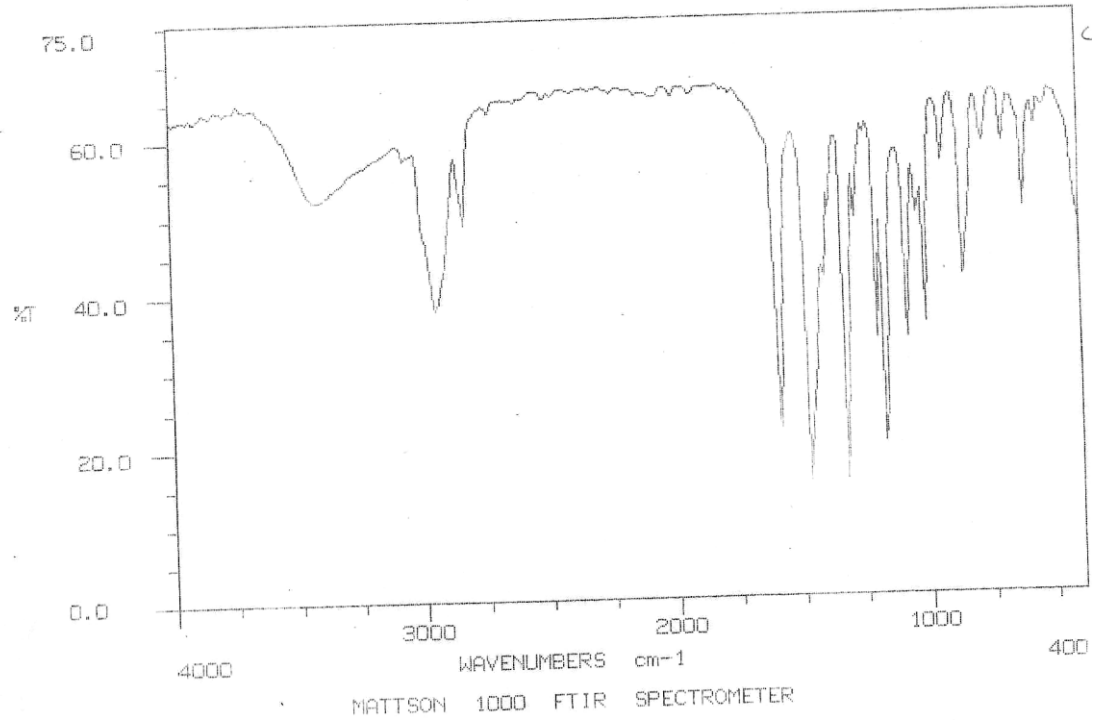
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 2.7 ppm (m, 2H), 2.1 ppm (m, 4H), 1.7 ppm (m, 4H), 1.6 ppm (m, 4H), 1.3 ppm (m, 8H). (Şekil 4.18)

ESI-MS⁺: (C₁₂H₂₂O₂S) Hesaplanan: 230, Bulunan: 229.8 (Şekil 4.23)

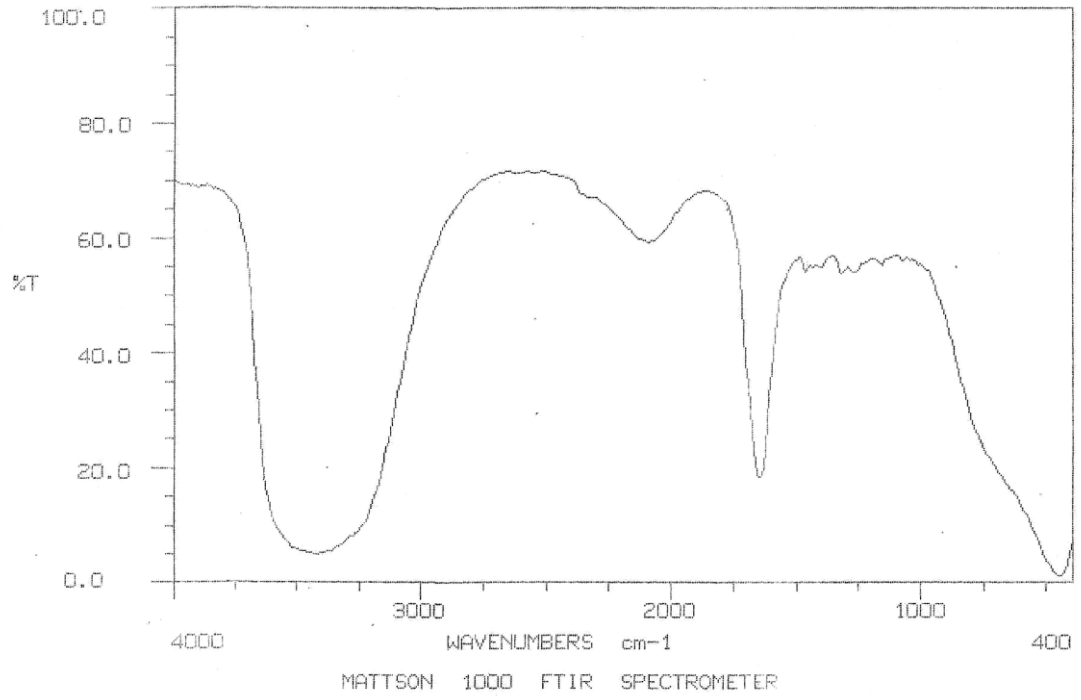
4.2. IR ve NMR Spektumlarının Değerlendirilmesi



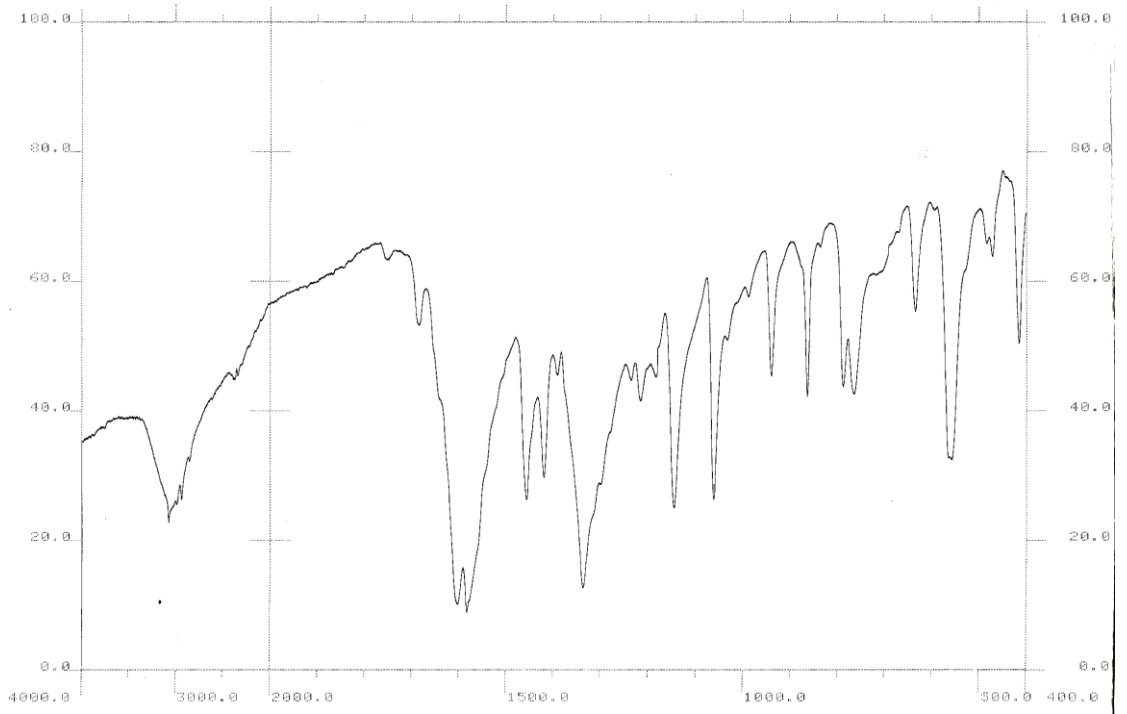
Şekil 4.1. 4-iyodo, 3,5-dimetilfenol'e ait (118) IR spektrum



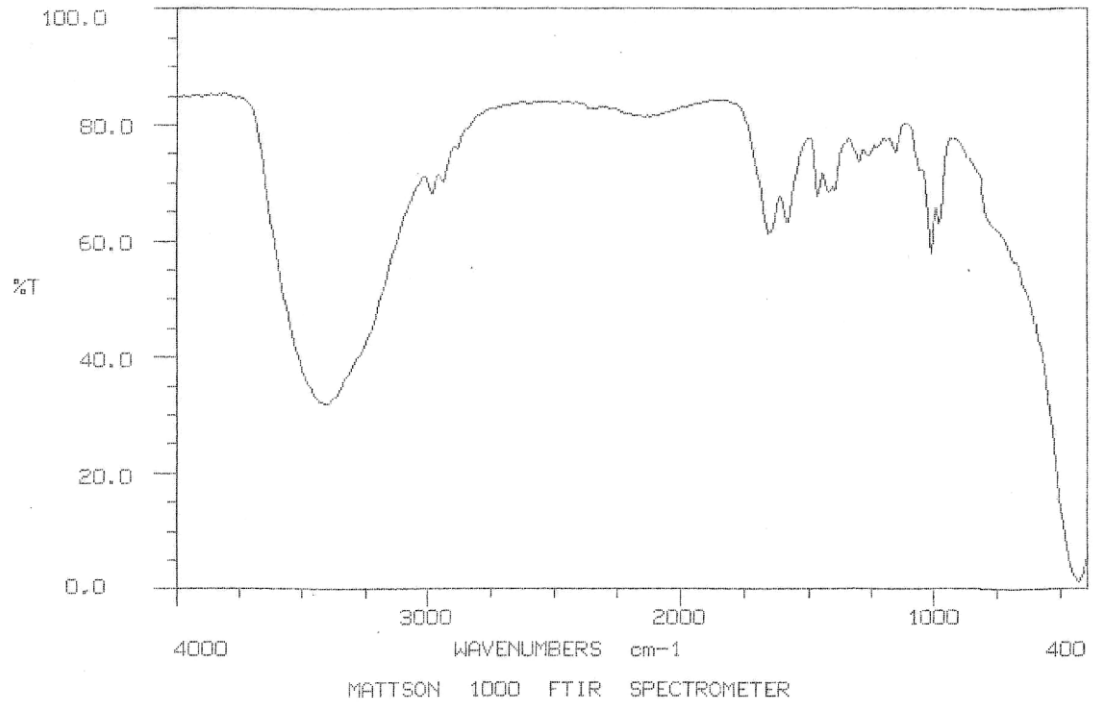
Şekil 4.2. 4-iyodo, 3,5-dimetil anisol'e (119) ait IR spektrum



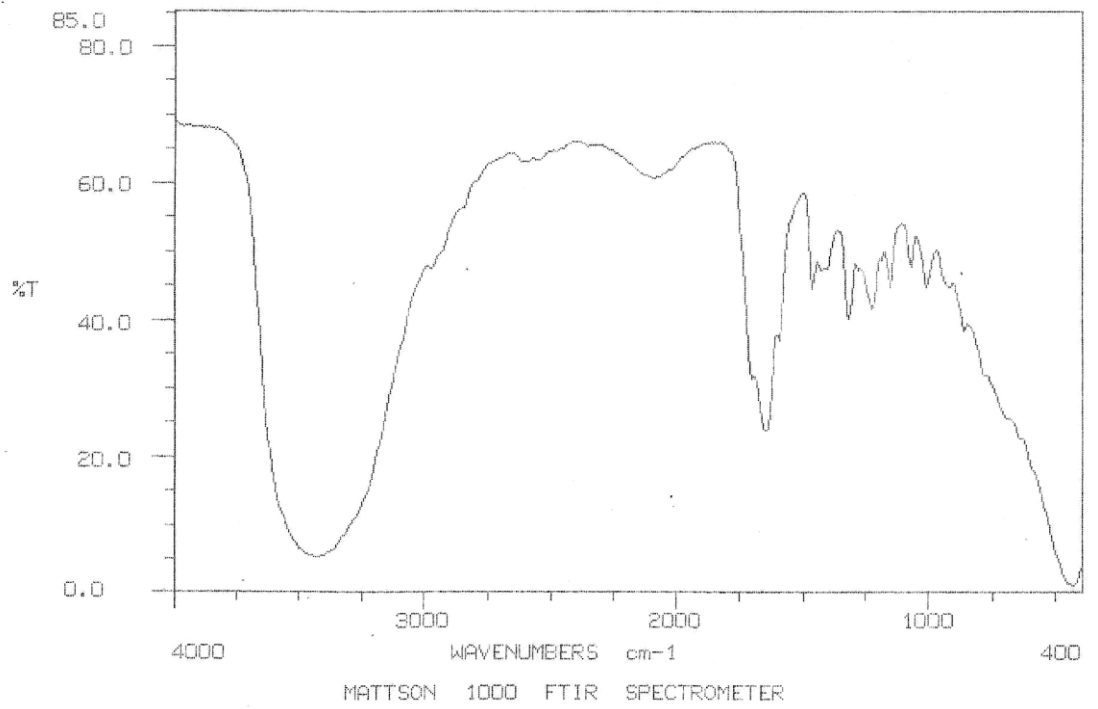
Şekil 4.3. 2-iyodo, 3-metil, 5-metoksi izoftalik asit'e (120) ait IR spektrum



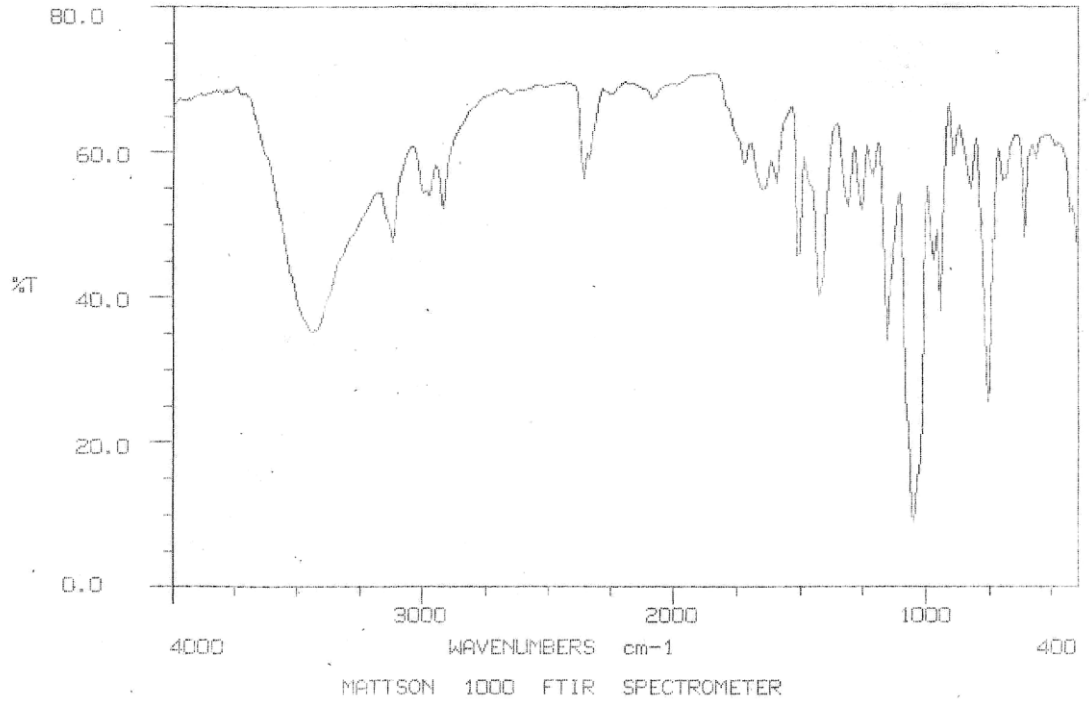
Şekil 4.4. MeOMe-IBX'e (115) ait IR spektrum



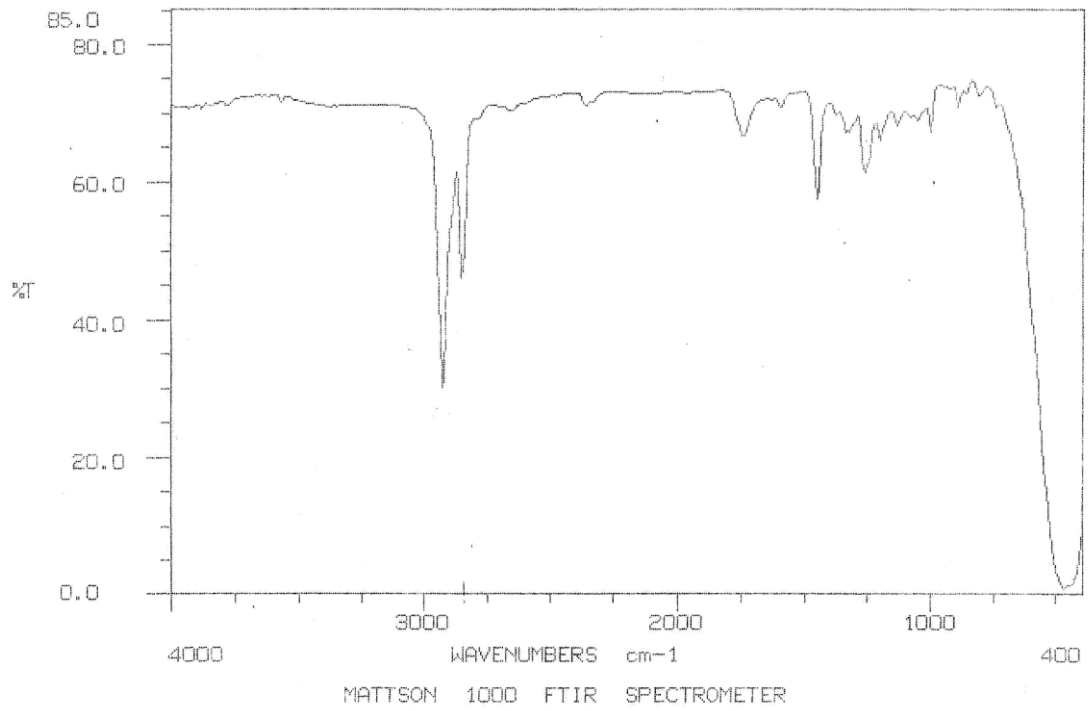
Şekil 4.5. Dietil sülfoksit'e (122) ait IR spektrum



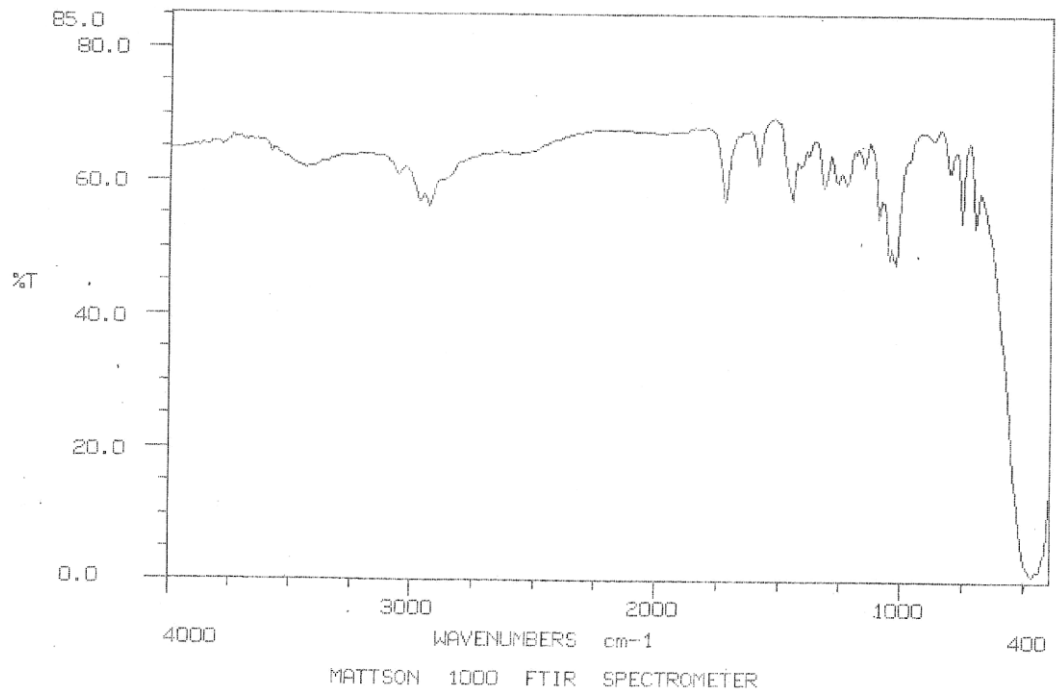
Şekil 4.6. Diallil sülfoksit'e (124) ait IR spektrum



Şekil 4.7. Furfuril metil sülfoksit'e (128) ait IR spektrum



Şekil 4.8. Disikloheksil sülfon'a (126) IR spektrum



Şekil 4.9. Etil fenil sülfoksit'e (20) ait IR spektrum

Relax. delay 1.000 sec
Pulse 45.0 degrees
Acq. time 1.998 sec
Width 4798.5 Hz
8 repetitions
OBSERVE H1, 299.9461988 MHz
DATA PROCESSING
F1 size 32768
Total time 0 min, 25 sec

13 12 11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 -0 -1 ppm

17.33
13.94
37.13
1.70
4.43
10.46
15.02

56

Archive directory: /export/home/vnmr1/vnmr-sys/data
Sample directory: HOK_2_05Apr2012
File: PROTON

Pulse Sequence: szpul

Solvent: CDCl₃

Temp. 30.0 C / 303.1 K

Mercury-300DB "Tanh"

Relax. delay 1.000 sec

Pulse 45.0 degrees

Acq. time 1.998 sec

Width 4798.5 Hz

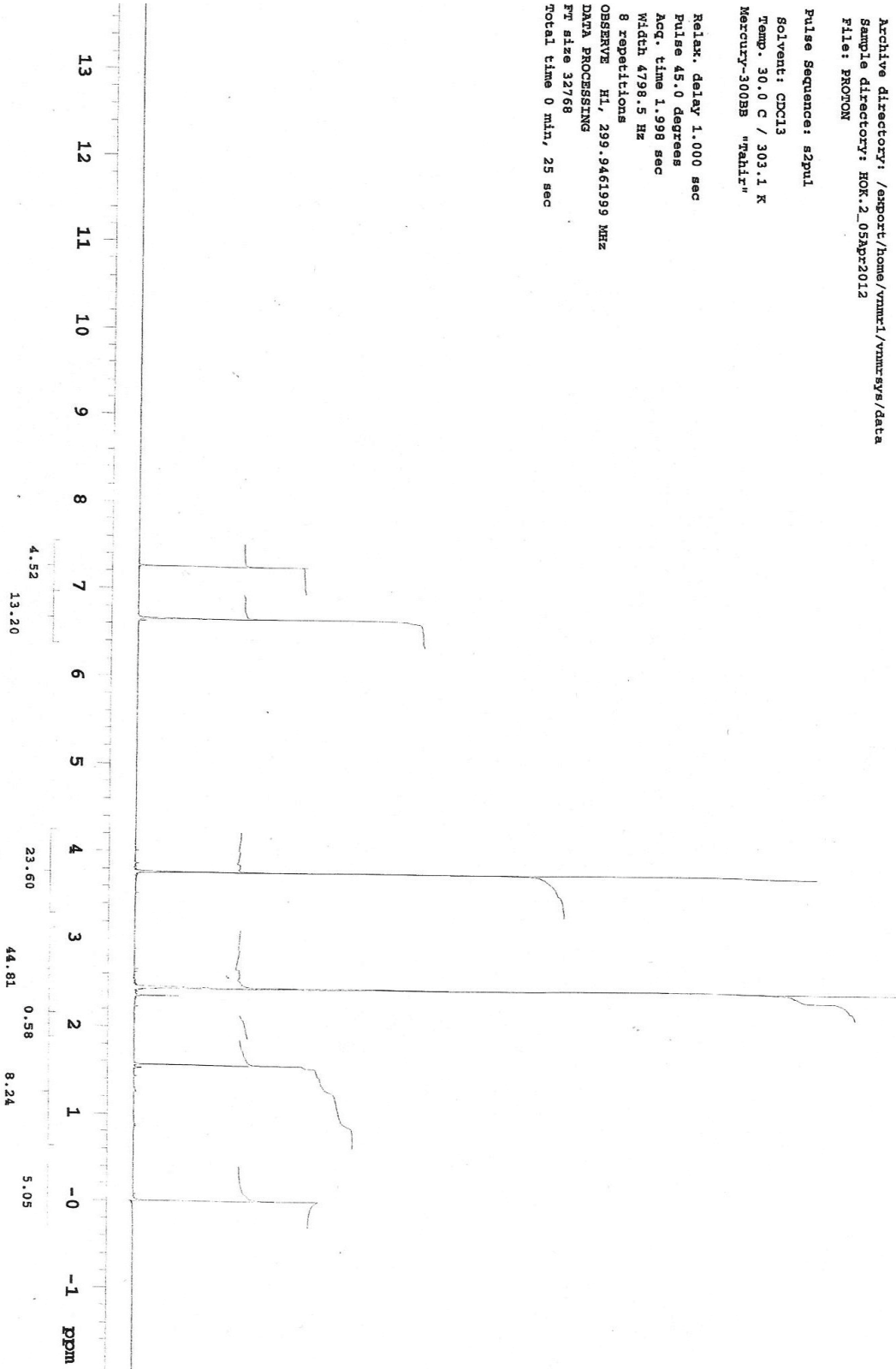
8 repetitions

OBSERVE H1, 299.9461999 MHz

DATA PROCESSING

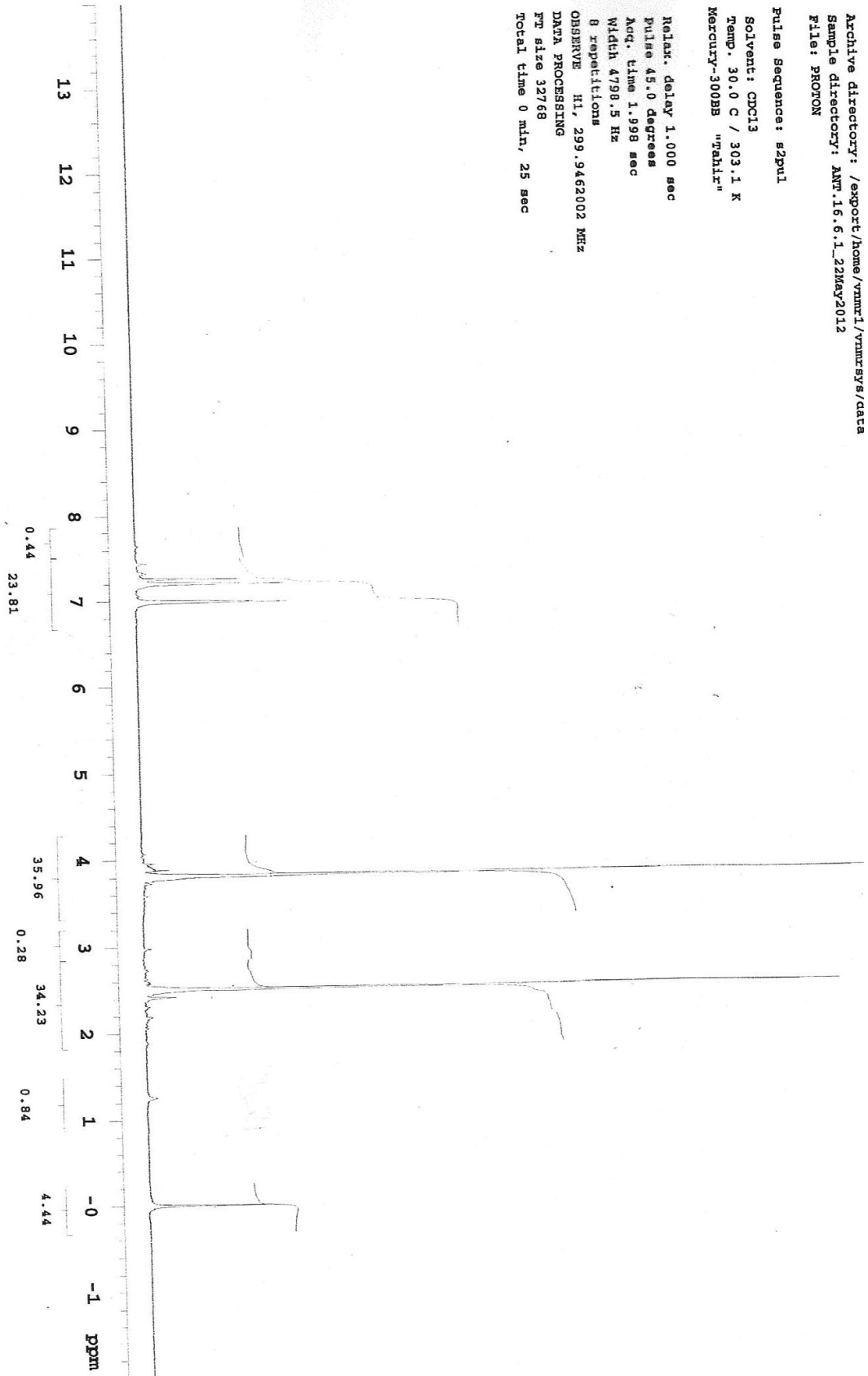
FT size 32768

Total time 0 min, 25 sec

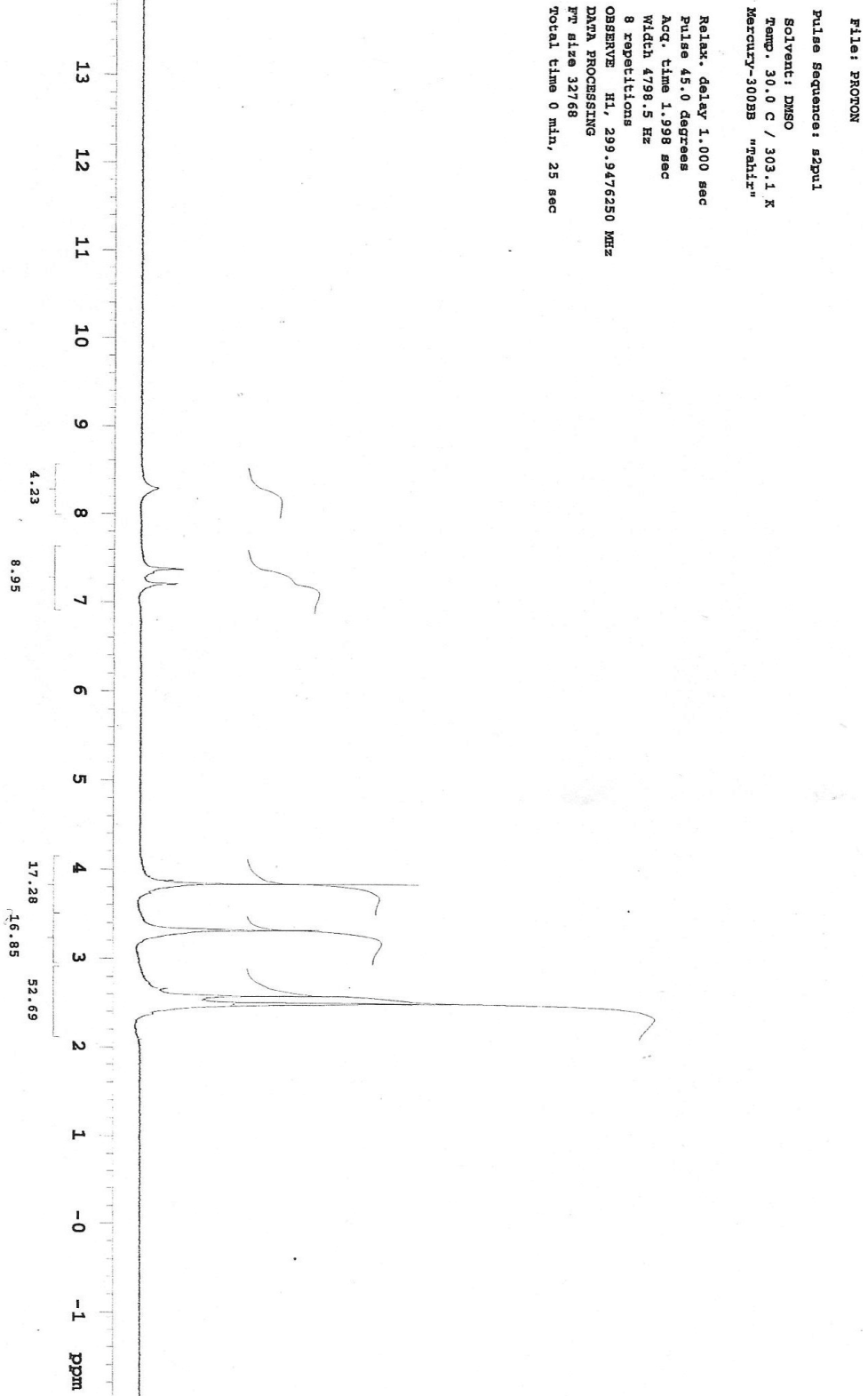


Şekil 4.11. 4-iyodo 3,5-dimetil anisol'e (119) ait ¹H-NMR(CDCl₃) spektrumu

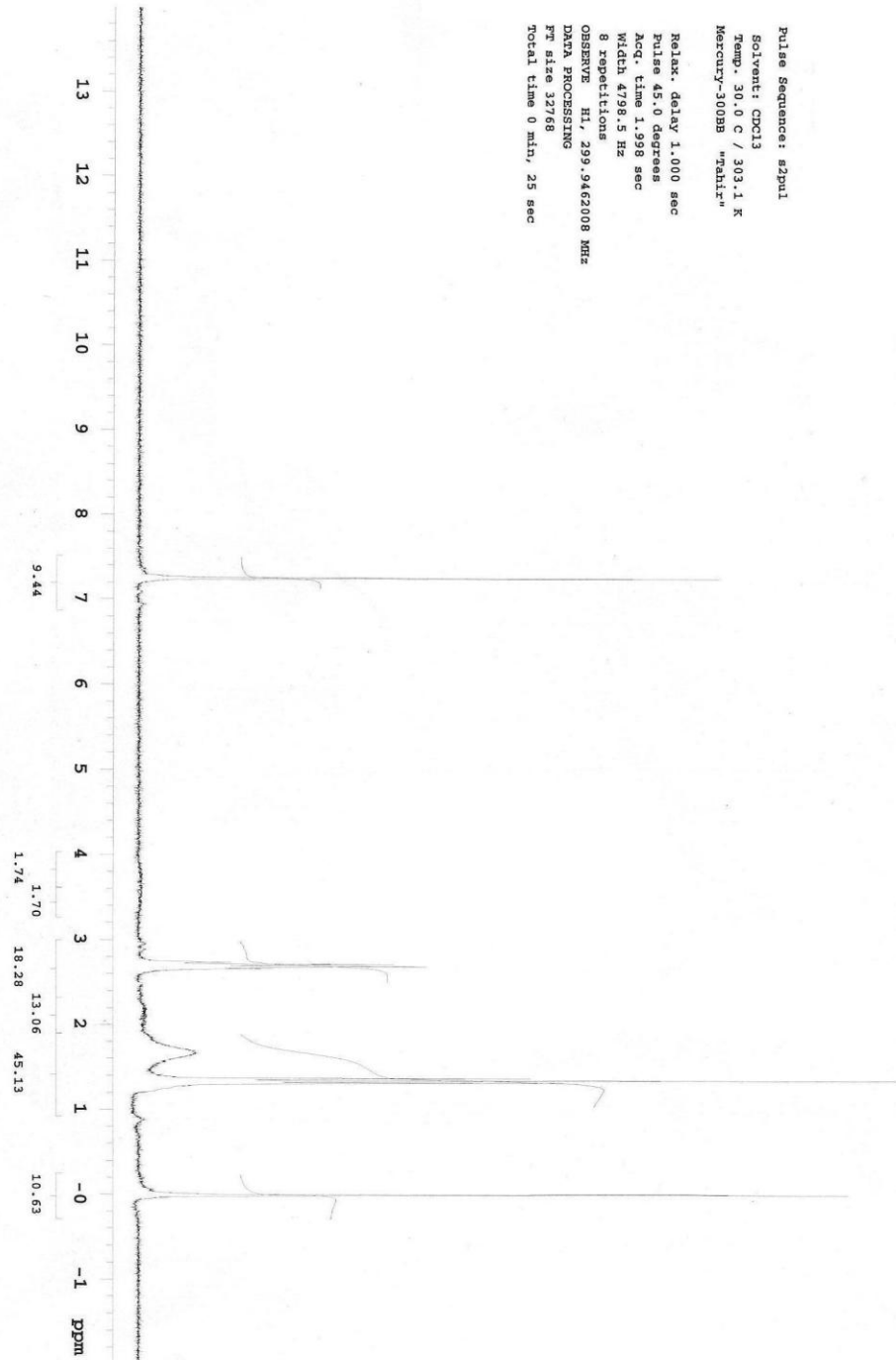
Archive directory: /export/home/vnmr1/vnmrSYS/data
Sample directory: AMT.16.6.1_22May2012
File: PROTON
Pulse Sequence: s2pul
Solvent: CDCl₃
Temp. 30.0 C / 303.1 K
Nucleus: 1H
P1: 1.000 sec
P2: 45.0 degrees
P3: 1.998 sec
P4: 4798.5 Hz
P5: 8 repetitions
OBSERVE H1, 299.9462002 MHz
DATA PROCESSING
F1 size 32768
Total time 0 min, 25 sec



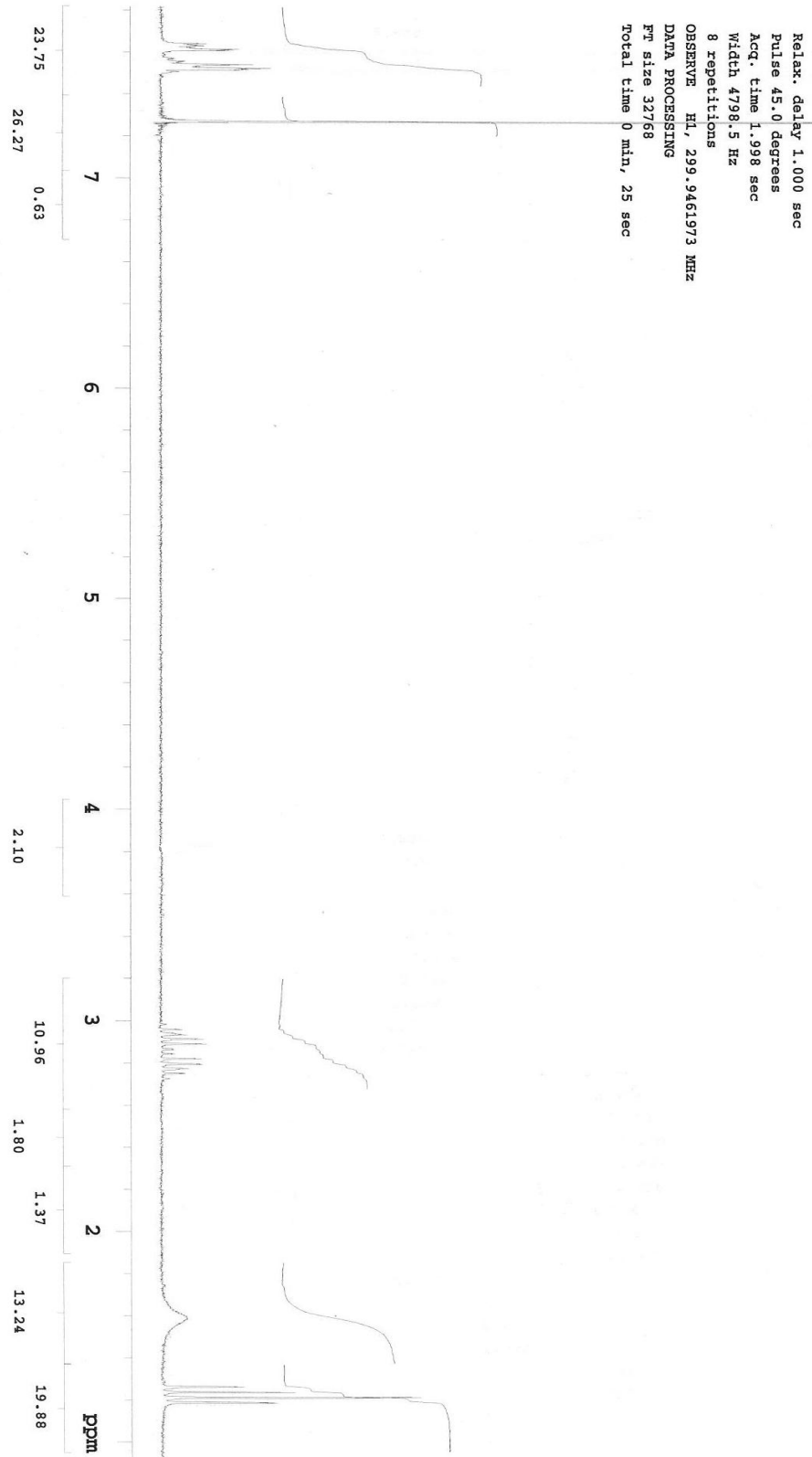
Şekil 4.12. 2-iyodo, 3-metil, 5-metoksi benzoik asit'e (120) ait ¹H-NMR(CDCl₃) spektrumu



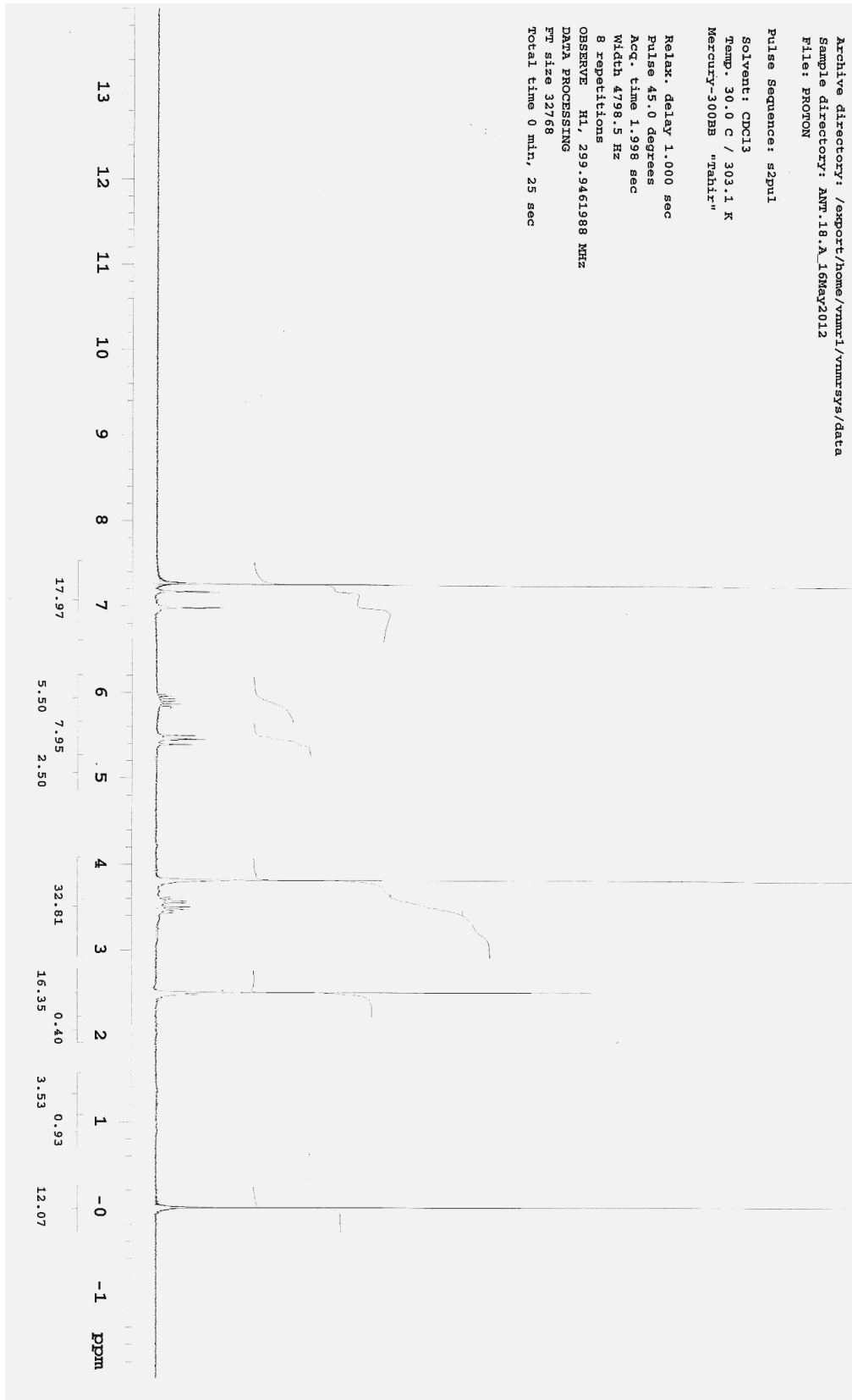
Şekil 4.13. MeOMe-IBX'e (115) ait ^1H -NMR(DMSO- d_6) spektrumu



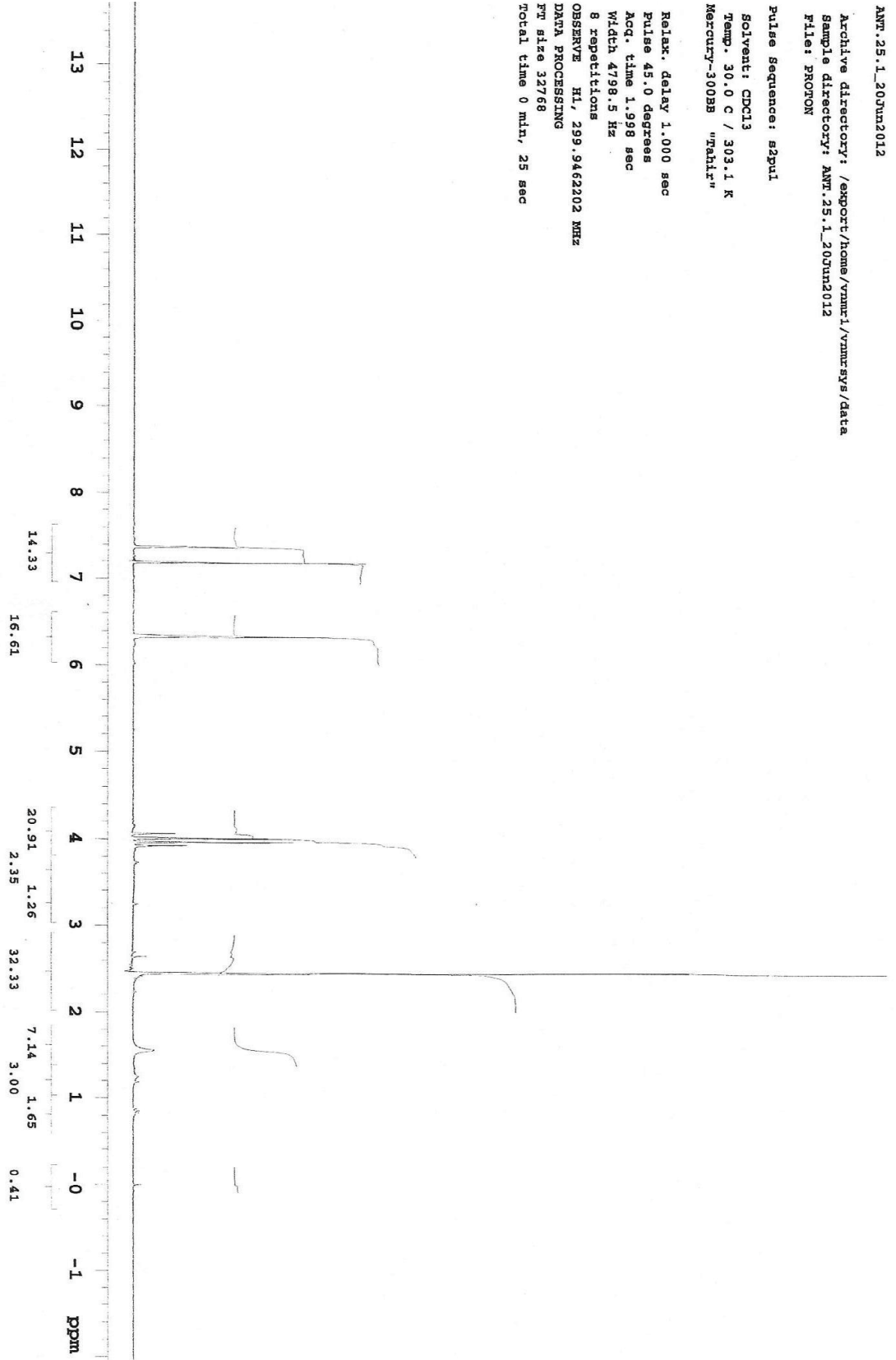
Şekil 4.14. Dietil sülfoksit'e (122) ait ¹H-NMR(CDCl₃) spektrumu



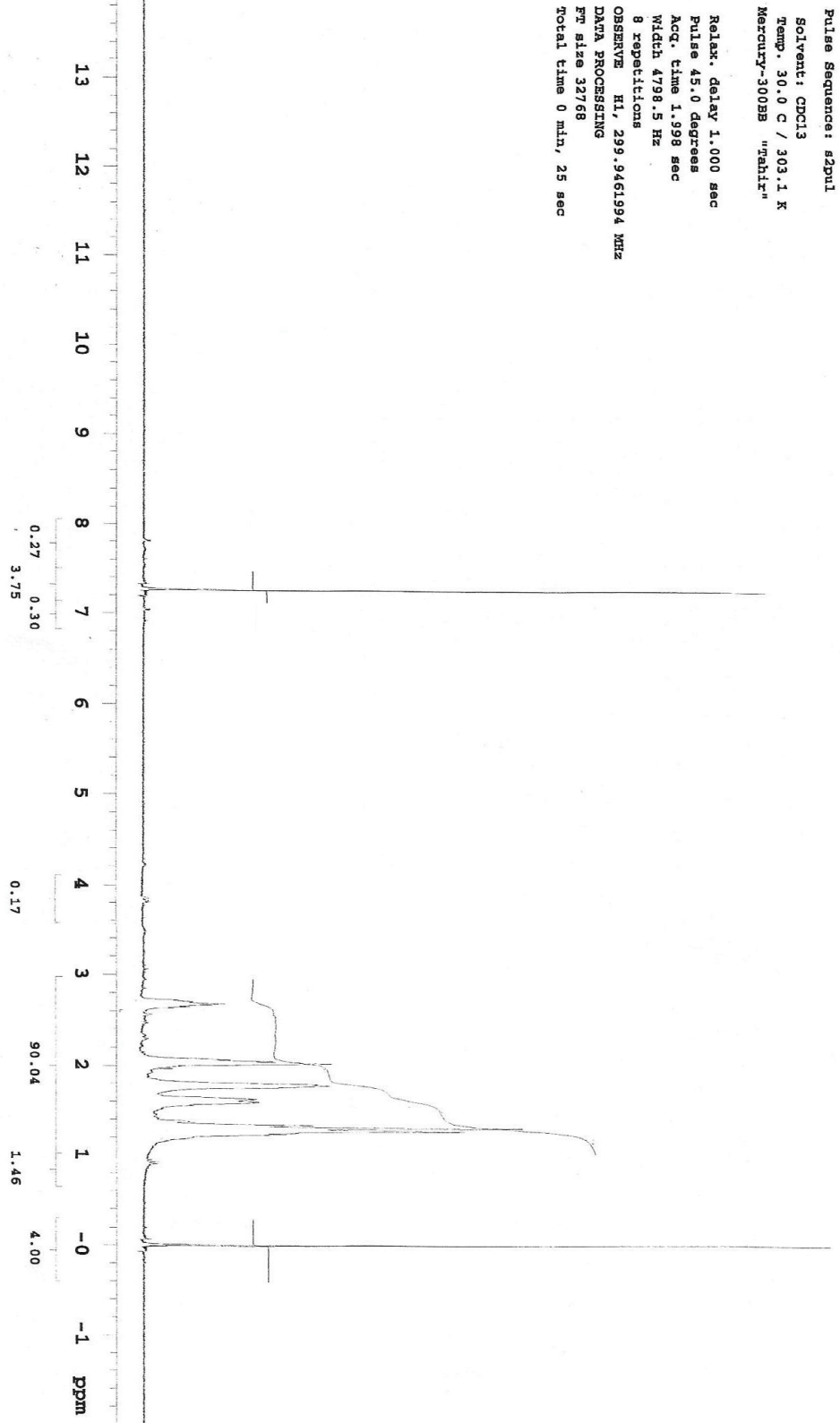
Şekil 4.15. Etil fenil sülfoksit'e (20) ait ^1H -NMR(CDCl_3) spektrumu



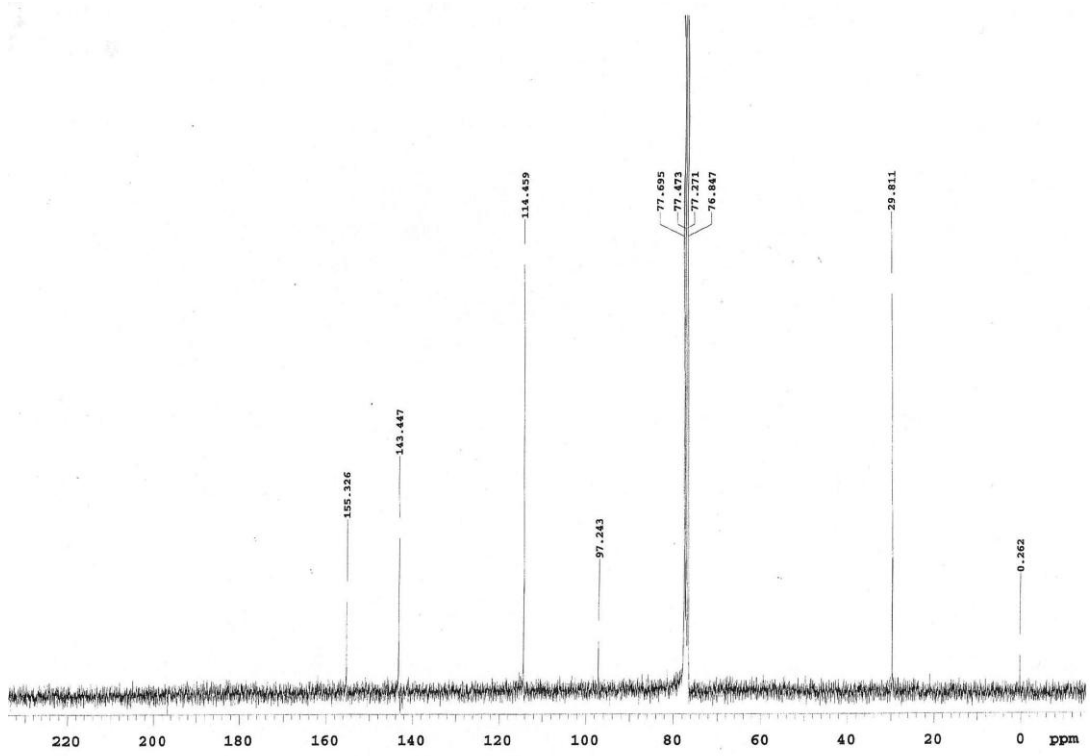
Şekil 4.16 Diethyl sülfoksit karışımına (124) ait ^1H -NMR(CDCl_3) spektrumu



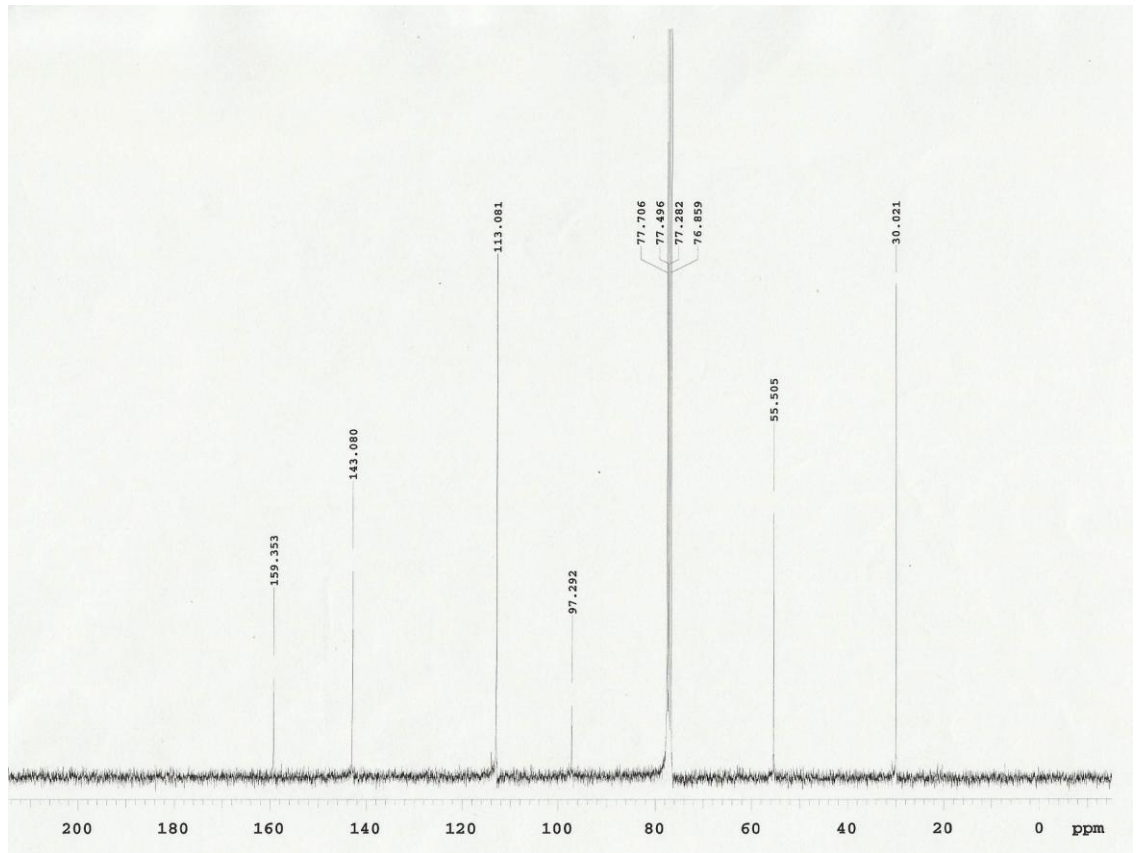
Şekil 4.17. Furfuril metil sülfoksit'e (128) ait ¹H-NMR(CDCl₃) spekturmu



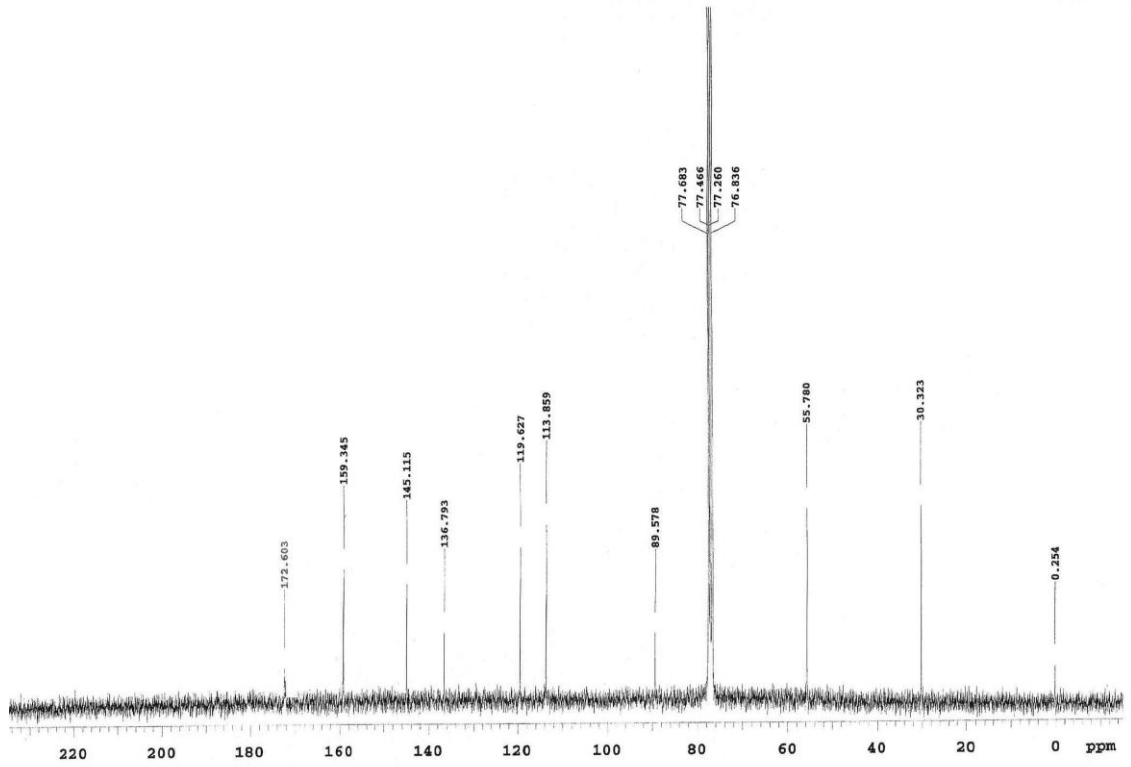
Şekil 4.18. Disikloheksil sülfon'a (126) ait ¹H-NMR(CDCl₃) spektrumu



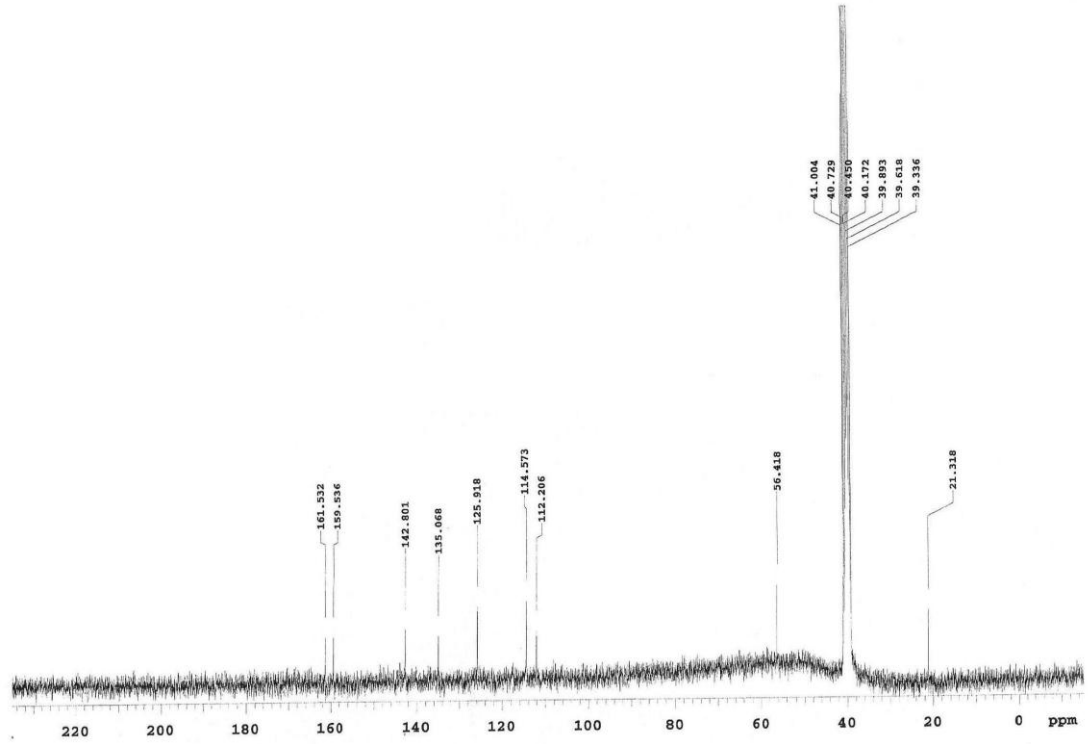
Şekil 4.19. 4-iyodo 3,5-dimetil fenol'e ait (118) ^{13}C -NMR(CDCl_3) spektrumu



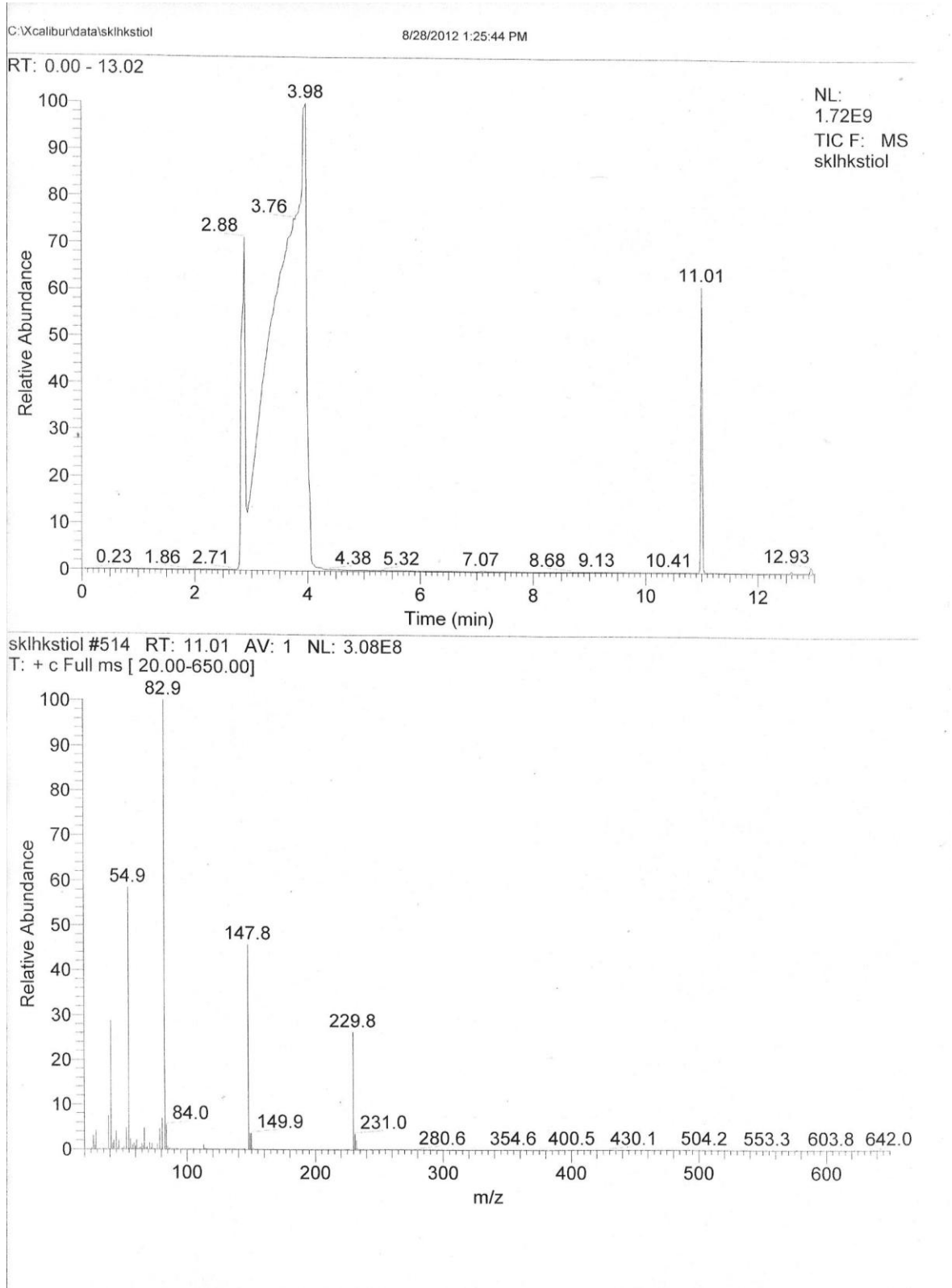
Şekil 4.20. 4-iyodo 3,5-dimetil anisol'e (119) ait ^{13}C -NMR(CDCl_3) spektrumu



Şekil 4.21. 2-iyodo, 3-metil, 5-metoksi benzoik asit'e (120) ait ^{13}C -NMR(CDCl_3) spektrumu



Şekil 4.22. MeOMe-IBX'e (115) ait ^{13}C -NMR(CDCl_3) spektrumu



Şekil 4.23. Disikloheksil sülfon'a (126) ait GC-MS spektrumu

5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Ticari olarak satılan 3,5-dimetil fenol bileşiği (117) başlangıç maddesi olarak kullanılarak, IBX türevi olan MeOMe-IBX 4 basamakta sentezlenmiştir.

MeOMe-IBX sentezinin ilk basamağında, asidik ortamda KIO_3 ve KI kullanılarak, 3,5-dimetil fenol (117) bileşiğinin 4 no'lu karbon atomu iyotlanarak, iyodo-3,5-dimetil fenol bileşiği (118), %59 verimle elde edilmiştir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda aromatik bölgede yalnızca bir singletin (6.6 ppm, 2H) görülmesi, 4 numaralı konumun iyotlandığını göstermiştir. Halojen testinde de pozitif sonuç görülmüştür.

İkinci basamakta, halkaya bağlı OH grubunu metillemek için bazik ortamda (KOH), CH_3I kullanılmıştır. Yan ürün oluşumunu engellemek için reaksiyon karışımına CH_3I , 0°C 'de ve damla damla ilave edilmiştir. 4-iyodo, 3,5-dimetil anisol bileşiği (119), %93 verimle elde edilmiştir. IR spektrumunda yayvan OH pik kaybolmuştur. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 3.78 ppm'de görülen OCH_3 grubuna ait singlet ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda $\delta 56$ 'da görülen OCH_3 grubuna ait pik, bu bileşiğin oluştuğunu göstermiştir.

MeOMe-IBX sentezinin üçüncü basamağında, 4-iyodo,3,5-dimetil anisol (119) bileşiğinde bulunan metil gruplarından birinin yükseltgenmesi ile %40 verimle 2-iyodo, 3-metil, 5-metoksi izoftalik asit (120) bileşiği elde edilmiştir. Bu yükseltgeme reaksiyonu için KMnO_4 kullanılmıştır. Metil grubunun yükseltgendiği, IR spektrumunda 3440 cm^{-1} civarı görülen yayvan pik ile doğrulanmıştır.

Dördüncü basamakta, MeOMe-IBX (115) bileşiği sentezlenmiştir. 120 no'lu bileşik oksonlanarak %80 verimle MeOMe-IBX (115) elde edilmiştir.

Elde edilen MeOMe-IBX bileşiğinin (115), bazı sülfürler üzerindeki yükseltgeme özelliği denenmiştir.

Dietil tiyoeter'in (121) MeOMe-IBX ile reaksiyonu, %70 verimle dietil sülfoksit (122) elde edilmiştir. Reaksiyonun gerçekleştiğini, IR spektrumunda 1089 cm^{-1} 'de görülen S=O piki doğrulamıştır. $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde; dietil tiyoeterin 2.55 ppm'de (4H) çıkan kuartet pikinin, dietilsülfoksitte yükseltgendiğinde 2.7 ppm'e kaydığı, 1.25 ppm'de (6H) çıkan tripletin ise 1.38 ppm'e kaydığı görülmüştür.

Etil fenil tiyoeter'in (19) MeOMe-IBX ile reaksiyonu sonucu %90 verimle etil fenil sülfoksit (20) oluştuğu görülmüştür. IR spektrumunda 1063 cm^{-1} 'de görülen S=O piki bunu doğrulamaktadır. Ve $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde; etil fenil tiyoeterde aromatik 'H, 7.19 ppm 'de multiplet verirken, etil fenil sülfoksit oluştuğunda bu protonlar $7.63\text{--}7.60\text{ ppm}$ 'e (2H) kaymıştır. Etil fenil tiyoeterde 7.3 ppm 'de (3H) çıkan multiplet, etil fenil sülfoksitte $7.54\text{--}7.49\text{ ppm}$ 'e (m,3H) kaymıştır.

Diallil tiyoeter'in (123) MeOMe-IBX ile reaksiyonu sonucu diallil sülfoksit'in (124) oluştuğu görülmüştür. Ancak bu reaksiyon sonucu MeOMe-IBA reaksiyon karışımından uzaklaştırılamamış, dialli sülfoksit (124) saf olarak elde edilememiştir. IR spektrumunda 1050 cm^{-1} 'de görülen S=O piki allil sülfoksit oluştuğunu doğrulamaktadır. $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde ise; diallil tiyoeterin, 3.11 ppm 'de (4H) görülen multiplet pikinin diallil sülfoksit oluştuğunda 3.5 ppm 'e kaydığı, 5.8 ppm 'de (2H) görülen multiplet pikin 5.9 ppm 'e kaydığı ve 5.11 ppm 'de (4H) görülen multiplet pikin 5.45 ppm 'e kaydığı görülmüştür.

Furfuril metil tiyoeter'in (127) MeOMe-IBX ile reaksiyonu sonucu %67 verimle furfuril metil sülfoksit (128) oluştuğu görülmüştür. IR spektrumunda 1038 cm^{-1} 'de çıkan S=O piki bunu doğrulamaktadır. $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde; furfuril metil tiyoeterin 3.69 ppm 'de çıkan (2H) singlet piki, furfuril metil sülfoksit oluştuğunda 4.0 ppm 'e (2H) kaymıştır ve bu pik hidrojenlerin birbirlerinden yarılmalarıyla dubletin dubleti şeklinde görülmüştür. Furfuril tiyoeterde 2.09 ppm 'de (3H) görülen singlet, sülfoksit oluştuğunda 2.4 ppm 'e (3H, s) kaydığı görülmüştür. Furan halkası üzerinde bulunan protonlar ise; 7.37 ppm 'de görülen singletin, sülfoksit oluştuğunda 7.4 ppm 'e kaydığı, 6.32 ppm ve 6.19 ppm 'de gözükten singletlerin ise 6.3 ppm 'e kayarak, bu piklerin (2H, s) üst üste çakıştıkları görülmüştür.

Siklohekzil merkaptan'ın (125) MeOMe-IBX ile reaksiyonu sonucu %47 verimle disiklohekzil sülfon (126) elde edilmiştir. $^1\text{H-NMR}$ spekturumdaki kaymalar ve IR spektrumunda 1280 ve 1200 cm^{-1} 'de görülen pikler O=S=O grubunu doğrulamaktadır. GC-MS spektrumu incelendiğinde; dakika 11.01 'de görülen pik maddenin saf olduğunu göstermiştir. Kütle spektrumunda ise 229.8 'de görülen pik siklohekzil sülfon'un (126) oluştuğunu doğrulamaktadır.

KAYNAKLAR

- Akiba, K.**, 1999, In *Chemistry of Hypervalent Compounds*, Akiba, K., Ed., VCH Publisher: New York, Chapter 1, pp. 1-8.
- Arisawa, M.**, Ramesh, N. G., Nakajima, M., Tohma, H., Kita, Y., 2001, *J. Org. Chem.*, 66, 59.
- Barton, D. H. R.**; Godfrey, C. R. A.; Morzycki, J. W.; Motherwell, W. B.; Stobie, A. *Tetrahedron Lett.* 1982, 23, 957.
- Boeckmann, R.K.**, Shao P., Mullins J.J., *Org. Synth. Coll.* 2004, 10, 696 – 701.
- Dess, D. B.**; Martin, J. C. *J. Org. Chem.* 1983, 48, 4155.
- Frigerio, M.**, Santagostino M., Sputore S. A. “User-friendly entry to 2- iodoxybenzoic acid (IBX).” *J. Org. Chem.* 64, 4537-4538, 1999.
- Hoyer, S.**, Seppelt, K., 2000, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39, 1448.
- Justik, M.**; Koser, G. F., *Tetrahedron Lett.*, 2004, 45, 6159-6163.
- Kaçan, M.** Doktora Tezi, 1993, “Studies on Lewis Acid Catalysed/ Mediated Synthesis” , 112,128,140.
- Kazmierczak, P.**; Skulski, L.; Kraszkiewicz, L. *Molecules* 2001, 6, 881.
- Kommreddy, A.**; Bowsher, M. S.; Gunna, M. R.; Botha, K.; Vinod, T. K.; 2008, “ Hypervalent iodine-mediated oxidation of alcohols ” *Tetrahedron Lett.* 49, 4378.
- Koposov, A. Y.**; Litvinov, D. N.; Zhdankin, V. V. *Tetrahedron Lett.* 2004, 45, 2719
- Koposov, A. Y.**; Zhdankin, V. V. *J. Org. Chem.* 2006, 71, 9912.
- Lei, Z.**; Denecker.; Jegasothy, S.; Sherrington, D.C.; Slater, N. K. H.; Sutherland, A. J.; 2003, “ A Facile Route To A Polymer-Supported IBX Reagent ” *Tetrahedron Lett.* 44, 1635.
- Lee, S.**, 2003, *MacMillan Group Meeting*.
- Macikenas, D.**; Skrzypczak-Jankun, E.; Protasiewicz J. D. , *J. Am. Chem. Soc.* ,1999, 121,7164.
- Magdziak D.**; Rodriguez A. A.; Water R. W.; Pettus T. R. R.; 2002, “ Regioselective Oxidation of Phenols to o-Quinones with o-İodoksybenzoic acid (IBX)” *Org. Lett.* 2, 288.
- Mc Killop, A.**, Kemp, D., 1989, *Tetrahedron*, 45, 11, 3299.
- Meyer, S. D.**; Schreiber S. L. *J. Org. Chem.* 1994, 59, 7549.

- Moorthy**, J. N.; Singhal, N.; Senapati, K. *Tetrahedron Lett.* 2008, 49, 80.
- Moorthy**, J. N.; Senapati, K.; Parida, K.N.; Jhulki, S.; Sooraj, K.; Nair, N.N., *J. Org. Chem.* 2011, 76, 9593-9601.
- Moriarty**, R. M.; Rani, N.; Condeiu, C.; Duncan, M. P.; Prakash, O., *Synth. Commun.* 1997, 27, 3273.
- Moriarty**, R. M.; Prakash, O.; Duncan, M.; Vaid, R. K.; Rani, N. *J. Chem. Res., Synop.* 1996, 9 432.
- Nicolaou**, K. C.; Montagnon, T.; Baran P. S.; Zhong Y.-L.; 2002, “ Iodine(V) Reagents in Organic Synthesis. Part 4. o-Iodoxybenzoic Acid as a Chemospecific Tool for Single Electron Transfer-Based Oxidation Processes ” *J. Am. Chem.Soc.* 124, 2245.
- Nicolaou**, K.C., Mathison J. N., and Montagnon T., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003, 42, 4077 –4082.
- Nicolaou**, K. C., Mathison, C. J. N. and Montagnon, T., *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 5192-5201.
- Ochiai**, M., 2003, In *Hypervalent Iodine Chemistry*, Wirth, T., Ed., Spring-Verlag: New York, 29, 5783.
- Ozanne**, A, Pouysegu L, Depernet D, François B, Quideau S.A. “stabilized formulation of IBX (SIBX) for safe oxydation reactions including a new oxydative demethylation of phenolic methyl aryl ethers.” *Organic Letters* 5: 16, 2903-2906, 2003.
- Quideau**, S., Pouysegu, L., Looney, M. A., 2001, *Tetrahedron*, 57, 319.
- Perkins**, , C. W., Martin, J. C., Arduengo, A. J., Lau, W., Alegria, A., Kochi, J. K., 1980, *J. Am. Chem. Soc.* , 102, 7753.
- Pohnert**, G., 2000, *J.Prakt. Chem.*, 342, 7, 731.
- Reddy**, N. Kesavulu.; Rao, G. S. K. *Indian J. Chem., Section B: Org, Chem. Incl. Med. Chem.* 1987, 26B, 920.
- Shukla**, V.G., Salgaonkar P. D., Akamanchi K. G., *J. Org. Chem.* 2003, 68. 5422-5425.
- Stang**, P., Zhdankin, V. V., 1996, *Chem. Rev.*, 96,1123.
- Su**, J.T.; Goddarg W.A., *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 14146-14147.
- Thottumkara**, A. P.; Vinod, T. K. *Tetrahedron Lett.* 2002, 43, 569.
- Tohma**, H.; Takizawa, S.; Maegawa, T.; Kita, Y.; 2000, “ Facile And Efficient Oxidation Of Sulfides To Sulfoxides In Water Using Hypervalent Iodine Reagents ” *Angew. Chem. Int. Ed.* 39, 1306.
- Tohma**, H., Maegawa T., Takizawa S., Kita Y., 2002, *Adv. Synth. Catal.*, 344, 4, 328.
- Zhdankin**, V.V.; Stang, P. J.; 2002, “ Recents Developments In The Chemistry Of

Polyvalent Iodine Compounds '' *Chem. Rev.* 102, 2523.

Zhdankin, V. V., Kuposov A.Y., Netzel B. C., Yashin N. V., Rempel B. P., Ferguson M. J., Tykwinski R. R., 2003, *Angew. Chem. Int. Ed. Comm.*, 42, 2194-6.

Zhdankin, V. V.; Kuposov, A. Y.; Litvinov, D. N.; Ferguson, M. J.; McDonald, R.; Luu, T.; Tykwinski, R. R. *J. Org. Chem.* 2005, 70, 6484.

Zhdankin, V.V., *J.Org. Chem.* 2011, 76, 1185-1197.

ÖZGEÇMİŞ

1985 yılının Mayıs ayında Edirne’de doğdum. İlkokulu Edirne İstiklal İlkokulu’nda, orta ve lise öğrenimimi Edirne Anadolu Lisesi’nde tamamladım. 2003 yılında Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünü kazandım. 2008 yılında bu bölümden mezun oldum. 2009 yılında Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programına kabul edildim.