



T.C.  
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



YÜKSEK LİSANS TEZİ

*SİMETRİK OLMAYAN BAZI BİYOLOJİK AKTİF 9-ARİLKSANTEN  
TÜREVLERİNİN SENTEZİ*

Hakan DENİZ

DANIŞMAN  
Doç. Dr. Tülay YILDIZ

Kimya Anabilim Dalı  
Organik Kimya Programı

Kasım, 2022

## TEZ KABUL VE ONAYI

**Hakan DENİZ** tarafından, **Doç. Dr. Tülay YILDIZ** danışmanlığında hazırlanan "**SİMETRİK OLMAYAN BAZI BİYOLOJİK AKTİF 9-ARİLKSANTEN TÜREVLERİNİN SENTEZİ**" başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından **29/11/2022** tarihinde yapılan sınav sonucunda **oy birliği** ile başarılı bulunarak **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

### Tez Jürisi

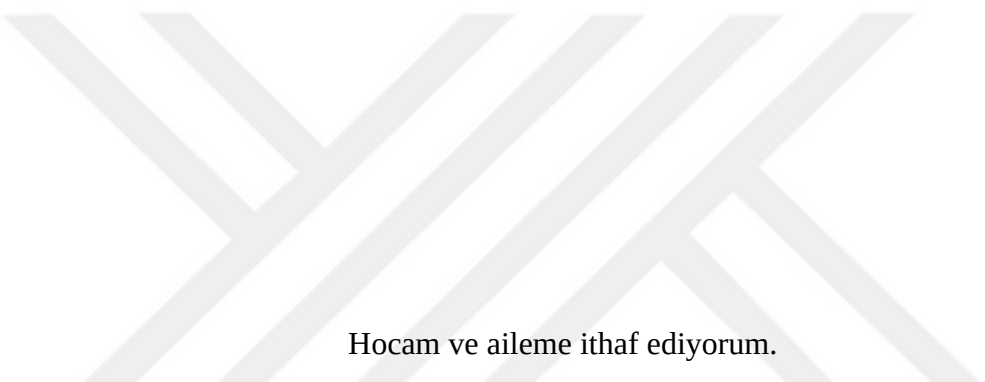
|                 | İmza                        | Sonuç                               |
|-----------------|-----------------------------|-------------------------------------|
| <b>DANIŞMAN</b> | Doç. Dr. Tülay YILDIZ       | <input checked="" type="checkbox"/> |
|                 | İstanbul-Cerrahpaşa         | Kabul                               |
|                 | Üniversitesi                | <input type="checkbox"/>            |
|                 | Organik Kimya Anabilim Dalı | Ret                                 |
| <b>ÜYE</b>      | Doç. Dr. Hatice BAŞPINAR    | <input checked="" type="checkbox"/> |
|                 | KÜÇÜK                       | Kabul                               |
|                 | İstanbul-Cerrahpaşa         | <input type="checkbox"/>            |
|                 | Üniversitesi                | Ret                                 |
| <b>ÜYE</b>      | Doç. Dr. Nilüfer BAYRAK     | <input checked="" type="checkbox"/> |
|                 | İstanbul Üniversitesi       | Kabul                               |
|                 | Organik Kimya Anabilim Dalı | <input type="checkbox"/>            |
|                 |                             | Ret                                 |

## BEYAN

Bu tez çalışmasının kendi çalışmam olduğunu, tezin planlanmasından yazımına kadar bütün aşamalarda etik dışı davranışımın olmadığını, bu tezdeki bütün bilgileri akademik ve bilimsel etik kuralları içinde elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara kaynak gösterdiğimi ve bu kaynakları da kaynaklar listesine aldığımı, yine bu tezin çalışılması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını ve her türlü hukuki sorumluluğu aldığımı kabul ederim.

Hakan DENİZ

(İmza)



Hocam ve aileme ithaf ediyorum.

## **BÜTÇE DESTEKLERİ**

### ***SİMETRİK OLMAYAN BAZI BİYOLOJİK AKTİF 9-ARİLKSANTEN TÜREVLERİNİN SENTEZİ***

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi- Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon  
Birimi tarafından desteklenmiştir. Proje numarası: 35769

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın hazırlanmasında güvenini, yardımlarını ve desteğini eksik etmeyen, bütün bilgi ve tecrübelerinden yararlanma imkânı tanıyan kıymetli hocam Doç. Dr. Tülay YILDIZ' a,

Aynı süreçte çalışmalarımı izleyen ve ilgisini esirgemeyen, Organik Kimya Bölümü'ndeki tüm hocalarıma teşekkür ediyorum.

Okul hayatım ve tüm yaşantım boyunca maddi ve manevi yanımda olan, her konuda desteklerini hissettiğim aileme, saygı ve sevgilerimi sunmayı bir borç bilirim.

Ayrıca, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğüne (Proje No: 35769) çalışmamıza sağladığı maddi destekten ötürü teşekkür ederiz.

Kasım 2022

Hakan DENİZ

# İÇİNDEKİLER

Sayfa No

|                                                                     |       |
|---------------------------------------------------------------------|-------|
| TEZ KABUL VE ONAYI .....                                            | ii    |
| BEYAN .....                                                         | iii   |
| BÜTÇE DESTEKLERİ .....                                              | v     |
| TEŞEKKÜR.....                                                       | vi    |
| İÇİNDEKİLER.....                                                    | vii   |
| ŞEKİL LİSTESİ .....                                                 | x     |
| TABLO LİSTESİ.....                                                  | xviii |
| SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ .....                                     | xix   |
| ÖZET .....                                                          | xxi   |
| ABSTRACT .....                                                      | xxiii |
| 1. GİRİŞ.....                                                       | 1     |
| 2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE .....                                          | 5     |
| 2.1. Ksanten ve Tiyoksanten Özellikleri.....                        | 5     |
| 2.1.1. Tiyoksantenlerin literatürde bulunan sentez yöntemleri ..... | 6     |
| 2.1.2. Tiyoksantenlerin biyolojik aktivitesi.....                   | 12    |
| 2.1.3. İlaç olarak kullanılan bazı tiyoksanten türevleri .....      | 13    |
| 2.2. Friedel-Craft Tepkimesi.....                                   | 16    |
| 2.2.1. Tepkimenin tanımlanması .....                                | 16    |
| 2.2.2. Friedel -Craft alkillenme reaksiyonu.....                    | 17    |
| 2.2.3. Friedel-Craft açillenme reaksiyonu .....                     | 17    |
| 2.2.4. Kullanılan Katalizörler .....                                | 18    |
| 2.3. Ullmann Bağlanma Reaksiyonu .....                              | 19    |
| 2.4. Grignard Reaksiyonu .....                                      | 20    |
| 3. YÖNTEM .....                                                     | 22    |
| 3.1. Kullanılan Cihazlar .....                                      | 22    |
| 3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler .....                             | 23    |
| 3.3. Başlangıç Maddelerinin Sentezi .....                           | 24    |
| 3.3.1. Tiyofenoksibenzaldehit sentezi .....                         | 24    |

|                                                                      |           |
|----------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.3.2. Feniltiyobenzaldehitlerden Alkollerin Sentezi.....            | 27        |
| 3.4. Yöntem Optimizasyonu .....                                      | 31        |
| 3.4.1. Katalizörün Belirlenmesi.....                                 | 31        |
| 3.4.2. Çözücünün Belirlenmesi .....                                  | 32        |
| 3.4.3. Süre ve Katalizör Ekivalentinin Belirlenmesi.....             | 33        |
| 3.4.4. Yöntemin Mekanizması .....                                    | 34        |
| 3.5. Ürünlerin Sentezi .....                                         | 34        |
| 3.5.1. Genel Yöntem: .....                                           | 34        |
| 3.5.2. Sentezlenen Tiyoksantenler: .....                             | 35        |
| 3.5.3. Sülfon Sentezi .....                                          | 36        |
| <b>4. BULGULAR .....</b>                                             | <b>37</b> |
| 4.1. Başlangıç Alkol Bileşiklerinin Analiz Verileri.....             | 37        |
| 4.1.1. Bileşik 1a (HD-7)'nin Spektroskopik Analiz Verileri .....     | 37        |
| 4.1.2. Bileşik 1b (HD-6)'nin Spektroskopik Analiz Verileri .....     | 41        |
| 4.1.3. Bileşik 1c (HD-8)'nin Spektroskopik Analiz Verileri .....     | 45        |
| 4.1.4. Bileşik 1d (HD-9)'nin Spektroskopik Analiz Verileri .....     | 49        |
| 4.1.5. Bileşik 1e (HD-12)'nin Spektroskopik Analiz Verileri .....    | 53        |
| 4.1.6. . Bileşik 1f (HD-13)'nin Spektroskopik Analiz Verileri.....   | 57        |
| 4.1.7. Bileşik 1g (HD-14)'nin Spektroskopik Analiz Verileri .....    | 61        |
| 4.1.8. . Bileşik 1h (HD-20)'nin Spektroskopik Analiz Verileri .....  | 65        |
| 4.1.9. Bileşik 1i (HD-21)'nin Spektroskopik Analiz Verileri.....     | 69        |
| 4.1.10. Bileşik 1j (HD-22)'nin Spektroskopik Analiz Verileri.....    | 73        |
| 4.1.11. . Bileşik 1k (HD-23)'nin Spektroskopik Analiz Verileri ..... | 77        |
| 4.1.12. . Bileşik 1l (HD-24)'nin Spektroskopik Analiz Verileri.....  | 81        |
| 4.1.13. Bileşik 1m (HD-25)'nin Spektroskopik Analiz Verileri.....    | 85        |
| 4.1.14. . Bileşik 1n (HD-26)'nin Spektroskopik Analiz Verileri ..... | 89        |
| 4.1.15. Bileşik 1o (HD-29)'nun Spektroskopik Analiz Verileri .....   | 93        |
| 4.1.16. . Bileşik 1p (HD-33)'nin Spektroskopik Analiz Verileri ..... | 97        |
| 4.1.17. . Bileşik 1r (HD-54)'nin Spektroskopik Analiz Verileri.....  | 101       |
| 4.1.18. Bileşik 1s (HD-55)'nin Spektroskopik Analiz Verileri.....    | 105       |
| 4.1.19. . Bileşik 1t (HD-58)'nin Spektroskopik Analiz Verileri.....  | 109       |
| 4.1.20. Bileşik 1u (HD-59)'nun Spektroskopik Analiz Verileri .....   | 113       |
| 4.2. TİYOKSANTEN BİLEŞİKLERİNİN ANALİZ VERİLERİ.....                 | 117       |
| 4.2.1. Bileşik 2a (HD-31)'nin Spektroskopik Analiz Verileri .....    | 117       |

|                                                                      |            |
|----------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.2.2. Bileşik 2b (HD-30)'nin Spektroskopik Analiz Verileri .....    | 121        |
| 4.2.3. . Bileşik 2c (HD-32)'nin Spektroskopik Analiz Verileri .....  | 125        |
| 4.2.4. . Bileşik 2d (HD-35)'nin Spektroskopik Analiz Verileri .....  | 129        |
| 4.2.5. . Bileşik 2e (HD-36)'nin Spektroskopik Analiz Verileri .....  | 133        |
| 4.2.6. . Bileşik 2f (HD-37)'nin Spektroskopik Analiz Verileri.....   | 137        |
| 4.2.7. . Bileşik 2g (HD-38)'nin Spektroskopik Analiz Verileri .....  | 141        |
| 4.2.8. . Bileşik 2h (HD-43)'nin Spektroskopik Analiz Verileri .....  | 145        |
| 4.2.9. . Bileşik 2i (HD-44)'nin Spektroskopik Analiz Verileri.....   | 149        |
| 4.2.10. . Bileşik 2j (HD-45)'nin Spektroskopik Analiz Verileri ..... | 153        |
| 4.2.11. Bileşik 2k (HD-46)'nin Spektroskopik Analiz Verileri .....   | 157        |
| 4.2.12. Bileşik 2m (HD-48)'nin Spektroskopik Analiz Verileri.....    | 161        |
| 4.2.13. . Bileşik 2n (HD-49)'nin Spektroskopik Analiz Verileri ..... | 165        |
| 4.2.14. Bileşik 2o (HD-51)'nin Spektroskopik Analiz Verileri .....   | 169        |
| 4.2.15. Bileşik 2p (HD-52)'nin Spektroskopik Analiz Verileri .....   | 173        |
| 4.2.16. . Bileşik 2r (HD-62)'nin Spektroskopik Analiz Verileri.....  | 177        |
| 4.2.17. . Bileşik 2s (HD-63)'nin Spektroskopik Analiz Verileri.....  | 181        |
| 4.2.18. . Bileşik 2t (HD-64)'nin Spektroskopik Analiz Verileri ..... | 185        |
| 4.2.19. . Bileşik 2u (HD-65)'nin Spektroskopik Analiz Verileri ..... | 189        |
| 4.2.20. Bileşik 3i (HD-68)'nin Spektroskopik Analiz Verileri .....   | 193        |
| <b>5. TARTIŞMA.....</b>                                              | <b>198</b> |
| <b>6. SONUÇ VE ÖNERİLER .....</b>                                    | <b>203</b> |
| <b>KAYNAKLAR.....</b>                                                | <b>206</b> |
| <b>İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI .....</b>                              | <b>212</b> |
| <b>ETİK KURUL İZİN YAZISI .....</b>                                  | <b>213</b> |
| <b>KURUM İZNİ YAZILARI.....</b>                                      | <b>214</b> |
| <b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>                                                 | <b>215</b> |

## ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

|                                                                                                                     |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 2.1 Ksanten ve Tiyoksanten moleküllerinin yapısı .....                                                        | 5  |
| Şekil 2.2 Klorprotiksen yapısı .....                                                                                | 6  |
| Şekil 2.3 Ksanton ve tiyoksantonların CsF katalizli sentezi .....                                                   | 7  |
| Şekil 2.4 Xu ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen ksanten sentezi.....                                        | 7  |
| Şekil 2.5 Klusmann ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen ksanten.....                                          | 7  |
| Şekil 2.6 Panda ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen ksanten sentezi.....                                     | 8  |
| Şekil 2.7 Panda ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen FeCl <sub>3</sub> katalizörlüğünde ksanten sentezi ..... | 9  |
| Şekil 2.8 Sikloheksenotiyoksantenonların sülfürik asit ortamında sentezi .....                                      | 9  |
| Şekil 2.9 C-S bağları oluşumu ve geçiş metali katalizli çapraz bağlanma reaksiyonları .....                         | 10 |
| Şekil 2.10 Tiyobenzoksazonun, sinnamil etil karbonat ile paladyum katalizli allilasyonu ..                          | 10 |
| Şekil 2.11 Biarillerin intramoleküler siklizasyonu ile tiyoksantenlerin sentezi .....                               | 11 |
| Şekil 2.12 Benzo-tiyoksantonların yapısı .....                                                                      | 12 |
| Şekil 2.13 Tiyoksanton yapısı .....                                                                                 | 12 |
| Şekil 2.14 Reaksiyon mekanizması. ....                                                                              | 13 |
| Şekil 2.15. Mitoksanton türevleri .....                                                                             | 14 |
| Şekil 2.16 Tamoksifen türevleri .....                                                                               | 14 |
| Şekil 2.17 Zuklopentiksol türevi .....                                                                              | 15 |
| Şekil 2.18 Fenotiyazin türevi.....                                                                                  | 15 |
| Şekil 2.19 Friedel-Craft alkillenme tepkime mekanizması .....                                                       | 17 |
| Şekil 2.20 Friedel-Craft açillenme tepkime mekanizması.....                                                         | 18 |
| Şekil 2.21 Friedel – Crafts tepkime şeması. ....                                                                    | 19 |

|                                                                                       |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 2.22 Ullmann tepkimesi .....                                                    | 19 |
| Şekil 2.23 Reaksiyon mekanizması .....                                                | 19 |
| Şekil 2.24 Eter eldesi .....                                                          | 20 |
| Şekil 2.25 Baz ve ısı ile Ullmann reaksiyonu.....                                     | 20 |
| Şekil 2.26 Grignard reaksiyon mekanizması.....                                        | 20 |
| Şekil 3.1 2-(Feniltiyo)benzaldehit Sentezi (A).....                                   | 24 |
| Şekil 3.2 2-(p-tolitiyo) benzaldehit (B) .....                                        | 24 |
| Şekil 3.3 2-((4-Metoksifenil)tiyo)benzaldehit (C).....                                | 25 |
| Şekil 3.4 2-((4-klorofenil) tiyo) benzaldehit (D) .....                               | 25 |
| Şekil 3.5 2-((4-Florofenil) tiyo) benzaldehit (E) .....                               | 26 |
| Şekil 3.6 2-(4-bromofenil) tiyo)benzaldehit (F) .....                                 | 26 |
| Şekil 3.7 Grignard reaksiyonu .....                                                   | 28 |
| Şekil 3.8 Moleküliçi FCA ile halka kapanması reaksiyonu için öngörülen mekanizma..... | 34 |
| Şekil 4.1 1a (HD-7) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....                                  | 38 |
| Şekil 4.2 1a (HD-7) bileşiğinin MS spektrumu.....                                     | 38 |
| Şekil 4.3 1a (HD-7) bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....                     | 39 |
| Şekil 4.4 1a (HD-7) bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....                    | 40 |
| Şekil 4.5 1b (HD-6) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....                                  | 42 |
| Şekil 4.6 1b (HD-6) bileşiğinin MS spektrumu.....                                     | 42 |
| Şekil 4.7 1b (HD-6) bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....                     | 43 |
| Şekil 4.8 1b (HD-6) bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....                    | 44 |
| Şekil 4.9 1c (HD-8) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....                                  | 46 |
| Şekil 4.10 1c (HD-8) bileşiğinin MS spektrumu.....                                    | 46 |
| Şekil 4.11 1c (HD-8) bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....                    | 47 |
| Şekil 4.12 1c (HD-8) bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....                   | 48 |
| Şekil 4.13 1d (HD-9) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....                                 | 50 |
| Şekil 4.14 1d (HD-9) bileşiğinin MS spektrumu.....                                    | 50 |

|                                                                       |    |
|-----------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 4.15 1d (HD-9) bileşiğinin $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.....     | 51 |
| Şekil 4.16 1d (HD-9) bileşiğinin $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.....  | 52 |
| Şekil 4.17 1e (HD-12) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....                | 54 |
| Şekil 4.18 1e (HD-12) bileşiğinin MS spektrumu.....                   | 54 |
| Şekil 4.19 1e (HD-12) bileşiğinin $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.....    | 55 |
| Şekil 4.20 1e (HD-12) bileşiğinin $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu..... | 56 |
| Şekil 4.21 1f (HD-13) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....                | 58 |
| Şekil 4.22 1f (HD-13) bileşiğinin MS spektrumu.....                   | 58 |
| Şekil 4.23 1f (HD-13) bileşiğinin $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.....    | 59 |
| Şekil 4.24 1f (HD-13) bileşiğinin $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu..... | 60 |
| Şekil 4.25 1g (HD-14) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....                | 62 |
| Şekil 4.26 1g (HD-14) bileşiğinin MS spektrumu.....                   | 62 |
| Şekil 4.27 1g (HD-14) bileşiğinin $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.....    | 63 |
| Şekil 4.28 1g (HD-14) bileşiğinin $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu..... | 64 |
| Şekil 4.29 1h (HD-20) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....                | 66 |
| Şekil 4.30 1h (HD-20) bileşiğinin MS spektrumu.....                   | 66 |
| Şekil 4.31 1h (HD-20) bileşiğinin $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.....    | 67 |
| Şekil 4.32 1h (HD-20) bileşiğinin $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu..... | 68 |
| Şekil 4.33 1i (HD-21) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....                | 70 |
| Şekil 4.34 1i (HD-21) bileşiğinin MS spektrumu.....                   | 70 |
| Şekil 4.35 1i (HD-21) bileşiğinin $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.....    | 71 |
| Şekil 4.36 1i (HD-21) bileşiğinin $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu..... | 72 |
| Şekil 4.37 1j (HD-22) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....                | 74 |
| Şekil 4.38 1j (HD-22) bileşiğinin MS spektrumu.....                   | 74 |
| Şekil 4.39 1j (HD-22) bileşiğinin $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.....    | 75 |
| Şekil 4.40 1j (HD-22) bileşiğinin $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu..... | 76 |
| Şekil 4.41 1k (HD-23) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....                | 78 |

|                                                                       |     |
|-----------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 4.42 1k (HD-23) bileşiğinin MS spektrumu.....                   | 78  |
| Şekil 4.43 1k (HD-23) bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....   | 79  |
| Şekil 4.44 1k (HD-23) bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....  | 80  |
| Şekil 4.45 1l (HD-24) bileşiğinin FT-IR spektrumu. ....               | 82  |
| Şekil 4.46 1l (HD-24) bileşiğinin MS spektrumu.....                   | 82  |
| Şekil 4.47 1l (HD-24) bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....   | 83  |
| Şekil 4.48 1l (HD-24) bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu. .... | 84  |
| Şekil 4.49 1m (HD-25) bileşiğinin FT-IR spektrumu. ....               | 86  |
| Şekil 4.50 1m (HD-25) bileşiğinin MS spektrumu. ....                  | 86  |
| Şekil 4.51 1m (HD-25) bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....   | 87  |
| Şekil 4.52 1m (HD-25) bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu. .... | 88  |
| Şekil 4.53 1n (HD-26) bileşiğinin FT-IR spektrumu. ....               | 90  |
| Şekil 4.54 1n (HD-26) bileşiğinin MS spektrumu.....                   | 90  |
| Şekil 4.55 1n (HD-26) bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....   | 91  |
| Şekil 4.56 1n (HD-26) bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....  | 92  |
| Şekil 4.57 1o (HD-29) bileşiğinin FT-IR spektrumu. ....               | 94  |
| Şekil 4.58 1o (HD-29) bileşiğinin MS spektrumu.....                   | 94  |
| Şekil 4.59 1o (HD-29) bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....   | 95  |
| Şekil 4.60 1o (HD-29) bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....  | 96  |
| Şekil 4.61 1p (HD-33) bileşiğinin FT-IR spektrumu. ....               | 98  |
| Şekil 4.62 1p (HD-33) bileşiğinin MS spektrumu.....                   | 98  |
| Şekil 4.63 1p (HD-33) bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....   | 99  |
| Şekil 4.64 1p (HD-33) bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....  | 100 |
| Şekil 4.65 1r (HD-54) bileşiğinin FT-IR spektrumu. ....               | 102 |
| Şekil 4.66 1r (HD-54) bileşiğinin MS spektrumu. ....                  | 102 |
| Şekil 4.67 1r (HD-54) bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu. ....  | 103 |
| Şekil 4.68 1r (HD-54) bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu. .... | 104 |

|                                                                       |     |
|-----------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 4.69 1s (HD-55) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....                | 106 |
| Şekil 4.70 1s (HD-55) bileşiğinin MS spektrumu.....                   | 106 |
| Şekil 4.71 1s (HD-55) bileşiğinin $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.....    | 107 |
| Şekil 4.72 1s (HD-55) bileşiğinin $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu..... | 108 |
| Şekil 4.73 1t (HD-58) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....                | 110 |
| Şekil 4.74 1t (HD-58) bileşiğinin MS spektrumu.....                   | 110 |
| Şekil 4.75 1t (HD-58) bileşiğinin $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.....    | 111 |
| Şekil 4.76 1t (HD-58) bileşiğinin $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu..... | 112 |
| Şekil 4.77 1u (HD-59) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....                | 114 |
| Şekil 4.78 1u (HD-59) bileşiğinin MS spektrumu.....                   | 114 |
| Şekil 4.79 1u (HD-59) bileşiğinin $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.....    | 115 |
| Şekil 4.80 1u (HD-59) bileşiğinin $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu..... | 116 |
| Şekil 4.81 2a (HD-31) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....                | 118 |
| Şekil 4.82 2a (HD-31) bileşiğinin MS spektrumu.....                   | 118 |
| Şekil 4.83 2a (HD-31) bileşiğinin $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.....    | 119 |
| Şekil 4.84 2a (HD-31) bileşiğinin $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu..... | 120 |
| Şekil 4.85 2b (HD-30) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....                | 122 |
| Şekil 4.86 2b (HD-30) bileşiğinin MS spektrumu.....                   | 122 |
| Şekil 4.87 2b (HD-30) bileşiğinin $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.....    | 123 |
| Şekil 4.88 2b (HD-30) bileşiğinin $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu..... | 124 |
| Şekil 4.89 2c (HD-32) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....                | 126 |
| Şekil 4.90 2c (HD-32) bileşiğinin MS spektrumu.....                   | 126 |
| Şekil 4.91 2c (HD-32) bileşiğinin $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.....    | 127 |
| Şekil 4.92 2c (HD-32) bileşiğinin $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu..... | 128 |
| Şekil 4.93 2d (HD-35) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....                | 130 |
| Şekil 4.94 2d (HD-35) bileşiğinin MS spektrumu.....                   | 130 |
| Şekil 4.95 2d (HD-35) bileşiğinin $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.....    | 131 |

|                                                                        |     |
|------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 4.96 2d (HD-35) bileşiğinin $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.....  | 132 |
| Şekil 4.97 2e (HD-36) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....                 | 134 |
| Şekil 4.98 2e (HD-36) bileşiğinin MS spektrumu.....                    | 134 |
| Şekil 4.99 2e (HD-36) bileşiğinin $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.....     | 135 |
| Şekil 4.100 2e (HD-36) bileşiğinin $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu..... | 136 |
| Şekil 4.101 2f (HD-37) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....                | 138 |
| Şekil 4.102 2f (HD-37) bileşiğinin MS spektrumu.....                   | 138 |
| Şekil 4.103 2f (HD-37) bileşiğinin $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.....    | 139 |
| Şekil 4.104 2f (HD-37) bileşiğinin $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu..... | 140 |
| Şekil 4.105 2g (HD-38) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....                | 142 |
| Şekil 4.106 2g (HD-38) bileşiğinin MS spektrumu.....                   | 142 |
| Şekil 4.107 2g (HD-38) bileşiğinin $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.....    | 143 |
| Şekil 4.108 2g (HD-38) bileşiğinin $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu..... | 144 |
| Şekil 4.109 2h (HD-43) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....                | 146 |
| Şekil 4.110 2h (HD-43) bileşiğinin MS spektrumu.....                   | 146 |
| Şekil 4.111 2h (HD-43) bileşiğinin $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.....    | 147 |
| Şekil 4.112 2h (HD-43) bileşiğinin $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu..... | 148 |
| Şekil 4.113 2i (HD-44) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....                | 150 |
| Şekil 4.114 2i (HD-44) bileşiğinin MS spektrumu.....                   | 150 |
| Şekil 4.115 2i (HD-44) bileşiğinin $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.....    | 151 |
| Şekil 4.116 2i (HD-44) bileşiğinin $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu..... | 152 |
| Şekil 4.117 2j (HD-45) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....                | 154 |
| Şekil 4.118 2j (HD-45) bileşiğinin MS spektrumu.....                   | 154 |
| Şekil 4.119 2j (HD-45) bileşiğinin $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.....    | 155 |
| Şekil 4.120 2j (HD-45) bileşiğinin $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu..... | 156 |
| Şekil 4.121 2k (HD-46) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....                | 158 |
| Şekil 4.122 2k (HD-46) bileşiğinin MS spektrumu.....                   | 158 |

|                                                                         |     |
|-------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 4.123 2k (HD-46) bileşiğinin $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.....     | 159 |
| Şekil 4.124 2k (HD-46) bileşiğinin $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.....  | 160 |
| Şekil 4.125 2m (HD-48) bileşiğinin FT-IR spektrumu. ....                | 162 |
| Şekil 4.126 2m (HD-48) bileşiğinin MS spektrumu. ....                   | 162 |
| Şekil 4.127 2m (HD-48) bileşiğinin $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.....     | 163 |
| Şekil 4.128 2m (HD-48) bileşiğinin $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu. .... | 164 |
| Şekil 4.129 2n (HD-49) bileşiğinin FT-IR spektrumu. ....                | 166 |
| Şekil 4.130 2n (HD-49) bileşiğinin MS spektrumu.....                    | 166 |
| Şekil 4.131 2n (HD-49) bileşiğinin $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.....     | 167 |
| Şekil 4.132 2n (HD-49) bileşiğinin $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.....  | 168 |
| Şekil 4.133 2o (HD-51) bileşiğinin FT-IR spektrumu. ....                | 170 |
| Şekil 4.134 2o (HD-51) bileşiğinin MS spektrumu.....                    | 170 |
| Şekil 4.135 2o (HD-51) bileşiğinin $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.....     | 171 |
| Şekil 4.136 2o (HD-51) bileşiğinin $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.....  | 172 |
| Şekil 4.137 2p (HD-52) bileşiğinin FT-IR spektrumu. ....                | 174 |
| Şekil 4.138 2p (HD-52) bileşiğinin MS spektrumu.....                    | 174 |
| Şekil 4.139 2p (HD-52) bileşiğinin $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.....     | 175 |
| Şekil 4.140 2p (HD-52) bileşiğinin $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.....  | 176 |
| Şekil 4.141 2r (HD-62) bileşiğinin FT-IR spektrumu. ....                | 178 |
| Şekil 4.142 2r (HD-62) bileşiğinin MS spektrumu. ....                   | 178 |
| Şekil 4.143 2r (HD-62) bileşiğinin $^1\text{H}$ -NMR spektrumu. ....    | 179 |
| Şekil 4.144 2r (HD-62) bileşiğinin $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu. .... | 180 |
| Şekil 4.145 2s (HD-63) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....                 | 182 |
| Şekil 4.146 2s (HD-63) bileşiğinin MS spektrumu. ....                   | 182 |
| Şekil 4.147 2s (HD-63) bileşiğinin $^1\text{H}$ -NMR spektrumu. ....    | 183 |
| Şekil 4.148 2s (HD-63) bileşiğinin $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu. .... | 184 |
| Şekil 4.149 2t (HD-64) bileşiğinin FT-IR spektrumu. ....                | 186 |

|                                                                                      |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 4.150 2t (HD-64) bileşiğinin MS spektrumu. ....                                | 186 |
| Şekil 4.151 2t (HD-64) bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....                 | 187 |
| Şekil 4.152 2t (HD-64) bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu. ....               | 188 |
| Şekil 4.153 2u (HD-65) bileşiğinin FT-IR spektrumu. ....                             | 190 |
| Şekil 4.154 2u (HD-65) bileşiğinin MS spektrumu.....                                 | 190 |
| Şekil 4.155 2u (HD-65) bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....                 | 191 |
| Şekil 4.156 2u (HD-65) bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....                | 192 |
| Şekil 4.157 3i (HD-68) bileşiğinin FT-IR spektrumu. ....                             | 194 |
| Şekil 4.158 3i (HD-68) bileşiğinin MS spektrumu. ....                                | 195 |
| Şekil 4.159 3i (HD-68) bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....                 | 196 |
| Şekil 4.160 3i (HD-68) bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu. ....               | 197 |
| Şekil 5.1 Başlangıç bileşiği 1a'nın (Hd-7) formülü. ....                             | 199 |
| Şekil 5.2 2a (HD-31) bileşiğinin yapısı.....                                         | 203 |
| Şekil 5.3 Moleküllü FCA ile halka kapanması reaksiyonu için öngörülen mekanizma..... | 204 |
| Şekil 5.4 2i (HD-68) bileşiğinin yapısı.....                                         | 205 |

## TABLO LİSTESİ

|                                                                                       | Sayfa No |
|---------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| Tablo 1 Aldehit ve bromürlü alkil halojenürler.....                                   | 29       |
| Tablo 2 1a'nın molekül içi FCA reaksiyonu için katalizörlerin karşılaştırılması. .... | 31       |
| Tablo 3 1a'nın molekül içi FCA reaksiyonu için çözücülerin karşılaştırılması. ....    | 32       |
| Tablo 4 1a'nın molekül içi FCA reaksiyonu için süre ve ekivalent belirlenmesi. ....   | 33       |
| Tablo 5 Molekül içi FCA reaksiyonu ile sentezlenen yeni tiyoksantenler.....           | 35       |

## SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

| Simgeler   | Açıklama                          |
|------------|-----------------------------------|
| Hz         | : Hertz                           |
| $\delta$   | : Kimyasal kayma sembolü          |
| $AlCl_3$   | Alüminyum klorür                  |
| CsF        | Sezyum florür                     |
| DTSA       | 2,2'-ditiyosalisilik asit         |
| Pd         | Paladyum                          |
| Cu         | Bakır                             |
| $CuSO_4$   | Bakır sülfat                      |
| $CuSO_4$   | Bakır sülfat                      |
| $CH_3CN$   | Asetonitril                       |
| TiOH       | Titanyum hidroksit                |
| BTMA-Br3   | Benziltrimetilamonyum tribromürün |
| $BF_3$     | :Bor triflorür                    |
| $SbCl_3$   | :Antimon triklorür                |
| $FeCl_3$   | :Demir klorür                     |
| $ZnCl_4$   | :Çinko klorür                     |
| $SnCl_4$   | :Kalay tetraklorür                |
| $TiCl_4$   | :Titanyum tetraklorür             |
| HF         | :Hidrojen florür                  |
| $Cs_2CO_4$ | :Sezyum karbonat                  |
| $BeCl_2$   | :Berilyum diklorür                |
| $SbF_5$    | :Antimon pentaflorür              |
| $HSO_3F$   | :Florosülfürik asit               |
| $CDCl_3$   | :Dötero Kloroform                 |
| TFA        | :Trifloroasetikasit               |
| DMF        | :Dimetilformamid                  |
| DCM        | :Diklorometan                     |

|                                     |                                                        |
|-------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| <b>FCA</b>                          | :Friedel-Crafts alkilasyonunu                          |
| <b>K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>  | :Potasyumkarbonat                                      |
| <b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b> | :Sodyumsülfat                                          |
| <b>PVPP-BF<sub>3</sub></b>          | :Polivinilpolipirrolidon destekli bor triflorür eterat |
| <b>PCC</b>                          | :Pridinyum Kloro Kromat                                |
| <b><i>p</i>-TSA</b>                 | : <i>p</i> -Toluen Sülfonik Asit                       |
| <b><i>t</i>-BuOK</b>                | :Potasyumtersiyerebütoksit                             |
| <b>THF</b>                          | :Tetrahidrofuran                                       |
| <b>TLC</b>                          | :İnce tabaka kromatografisi                            |
| <b>FT-IR</b>                        | : Foirer Transform Infrared Spektrofotometre           |
| <b>LC-MS</b>                        | :Sıvı Kromatografisi-Kütle Spektrometresi              |
| <b><sup>1</sup>H-NMR</b>            | :Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi       |
| <b><sup>13</sup>C-NMR</b>           | :Karbon Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi       |
| <b>GC-MS</b>                        | :Gaz Kromatografisi Kütle Spektroskopisi               |

## ÖZET

### [YÜKSEK LİSANS TEZİ]

*[Simetrik Olmayan Bazı Biyolojik Aktif 9-Arılksanten Türevlerinin Sentezi]*

[Hakan DENİZ]

**İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa**

**Lisansüstü Eğitim Enstitüsü**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Organik Kimya Programı**

[Danışman : Doç. Dr. Tülay YILDIZ]

Ksantenlerin en önemli ve biyolojik aktif türevleri tiyoksantenlerdir. Bu tez çalışmasında da bir seri halojen sübstitüe tiyoksantenlerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Tiyoksantenler, farmakolojik olarak önemli kükürt içeren ve antibakteriyel, antiviral, antiinflamatuvar, antitümör, antioksidan, antiplazmodiyal gibi bir dizi güçlü biyolojik aktivitelerinin yanı sıra Alzheimer veya şizofreni gibi psikotik hastalıkların tedavisinde kullanılan önemli heterosiklik yapılardır.

Tezin içeriğinde ksanten bileşiklerinin yeni türevlerinin (9-ariltiyoksantenler) sentezi hedeflenmiş olup, bu doğrultuda yeni sentez yöntemleri kullanılmıştır. Yeni tiyoksanten türevlerini elde edebilmek için önce başlangıç molekülleri uygun reaksiyon yöntemleri ile sentezlenmiştir. Sentezlenen başlangıç bileşiklerine molekül içi Friedel-Crafts alkilasyonu (FCA) ile halka kapama tepkimesi uygulanmıştır.

Başlangıç bileşikleri olan sekonder alkollerin molekülü içi FCA tepkimesi için klasik FCA katalizörleri olarak aşındırıcı ve korosif etkileri olan halojenür reaktiflerinin yerine daha

yenilikçi, daha kolay ve uygun reaksiyon şartları gerektiren organik Bronsted asitleri kullanılmış ve en iyi verim veren katalizör belirlenmiştir.

Yeni geliştirilen yöntem ile olası biyolojik aktivite özelliği bulunan 20 adet özgün tiyollü 9-arilksanten türevi molekül sentezlenmiştir.

Elde edilen bileşiklerin yapıları FT-IR,  $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR ve GC/MS yöntemleri ile belirlenmiştir. |

Kasım 2022 , |239| sayfa.

**Anahtar kelimeler:** | Tiyoksanten, Friedel-Craft alkilasyonu, moleküliçi halkalaşma, organik Bronsted asit |

## ABSTRACT

**M.Sc. THESIS**

***Synthesis of Some Unsymmetrical Biologically Active 9- Arylxanthene Derivatives***

**Hakan DENİZ**

**İstanbul University-Cerrahpaşa**

**Institute of Graduate Studies**

**Department of Chemistry**

**Organic Chemistry**

**Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Tülay YILDIZ**

**Bir öge seçin.**

The most important and biologically active derivatives of xanthenes are thioxanthenes. In this thesis, a series of halogen-substituted thioxanthenes were synthesized. Thioxanthenes are important heterocyclic structures that contain pharmacologically important sulfur and are used in the treatment of psychotic diseases such as Alzheimer's or schizophrenia, as well as a number of potent biological activities such as antibacterial, antiviral, anti-inflammatory, antitumor, antioxidant, antiplasmodial.

In the content of the thesis, the synthesis of new derivatives of xanthene compounds (9-arylthioxanthenes) was aimed, and new synthesis methods were used in this direction. In order to obtain new thioxanthene derivatives, first, the starting molecules were synthesized by appropriate reaction methods. Ring-closing reaction with intramolecular Friedel-Crafts alkylation (FCA) was applied to the synthesized starting compounds.

For the intramolecular FCA reaction of secondary alcohols, which are the starting compounds, organic Bronsted acids, which require more innovative, easier and suitable reaction conditions, were used instead of halide reagents with corrosive effects as classical FCA catalysts, and the catalyst with the best efficiency was determined.

With the newly developed method, 20 unique thiol-containing 9-aryl-xanthene derivative molecules with possible biological activity were synthesized.

The structures of the obtained compounds were determined by FT-IR,  $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR and GC/MS methods.

October 2022, 239 pages.

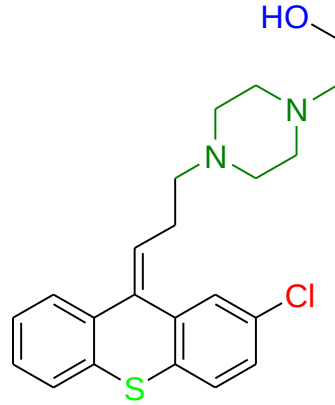
**Keywords:** Thioxanthone, Friedel-Craft alkylation, intramolecular cyclization, organic Bronsted acid

## 1. GİRİŞ

Ksantenlerin, özellikle de tiyoksantenlerin sentezi, son yıllarda biyolojik ve farmakolojik özelliklerinin geniş olması nedeniyle çok dikkat çekici bir şekilde artmıştır. Biyolojik ve farmakolojik özelliklerine örnek olarak; anti-kanser, antiviral, antibakteriyel, antienflamatuar aktiviteleri verilebilir. Ayrıca yapılarındaki konjugasyon ve hetero halkadan dolayı bazı türleri boya, sensör ve lazer teknolojisinde malzeme olarak da kullanılırlar.

Tiyoksanten sınıfı ilaçlar, psikozların sistematik tedavisinde etkilidir. Şizofreni, organik psikozlar ve diğer idiyopatik psikotik hastalıkların tedavisinde etkili bir şekilde kullanılırlar (A.G. Goodman ve diğ., 1995). Bu tür ilaçların kullanımları, psikotik özellikli şiddetli depresyonda ve organik psikotik bozukluğu olan hastaların tedavisinde çok faydalıdır. Bununla birlikte, bu ilaçların, anti-emetik, bulantı önleyici ve antihistamin etkileri ve analjezikleri, yatıştırıcıları ve genel anestezi eylemleri güçlendirme yeteneği gibi klinik olarak yararlı başka özellikleri vardır (F. Belal ve diğ., 1997).

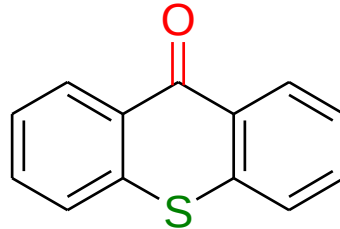
İlaç olarak kullanılan en önemli tiyoksantenlerden birisi züklopentiksoldür. Züklopentiksöl, şizofreni ve diğer psikozları tedavi etmek için kullanılan bir ilaçtır. Farmakolojik olarak tipik bir antipsikotik olarak sınıflandırılır. Kimyasal olarak bir tioksantendir. Klopentiksölün cis-izomeridir. Klopentiksöl 1961'de, züklopentiksöl 1978'de piyasaya sürüldü (a) Sneader, Walter (2005) (b) William Andrew (2013). Bir tiyoksanten dopaminerjik antagonisti ve geleneksel bir nöroleptik ajan olan züklopentiksölün nörobilişsel profili, ilacın öğrenme ve hafıza süreçlerine aracılık eden çeşitli nörotransmitter sistemleri üzerindeki etkisi konusunda bir çalışma yapılmıştır (A.E. Khalifa, 2003). Bu çalışmada, züklopentiksölün etkisi, sıçanlarda inhibe edici bir kaçınma görevi kullanılarak eğitimden 24 saat sonra hafıza kazanımı üzerinde test edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, züklopentiksölün sıçanlarda hafızanın geri kazanılmasını kolaylaştırdığını göstermektedir.



**Zuklopentiksol**

Özellikle, antikanser ajan olarak tiyoksantenlerin kullanımı, bu molekül sınıfının olağanüstü bir ek özelliği olarak son zamanlarda kendini göstermiştir. Tiyoksanten moleküllerinin özel olarak tasarlanmış polimerlere dahil edilmesi, bu tür uygulamalarda pratik kullanımlarını genişletmiştir (Yılmaz ve diğ., 2016).

Tiyoksantonlar da önemli tiyoksanten türevleridir ve geleneksel olarak benzofenon, diariltioeter veya diariltioester ara maddeleri yoluyla sentezlenir. Son yıllarda, özellikle fotokimyasal uygulamalar için tiyoksanton türevlerini elde etmek için daha verimli ve daha temiz sentetik metodolojiler uygulanmaktadır (Paiva ve diğ., 2013).



**Tiyoksanton**

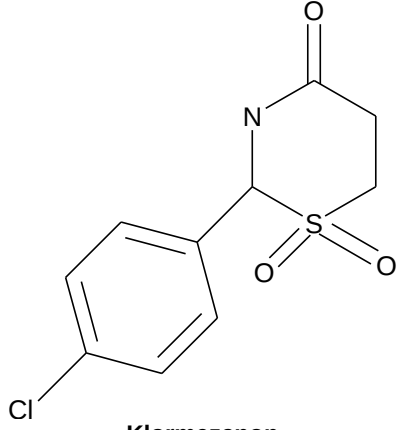
Bu tez çalışmasının amacı; 9-arilksanten bileşiklerinin halojen süstitüe ve kükürtlü türevlerinin ilk kez sentezlenmesidir. Bu amaçla önce halka kapanmasına uygun yapılarda başlangıç bileşikleri sentezlenmiştir. Başlangıç maddelerinin sentezi iki adımda gerçekleştirilmiştir. İlk olarak 2-florobenzaldehitin farklı tiyofenol bileşikleri ile Ulmann kapling tepkimeleri gerçekleştirilmiştir. Ardından, elde edilen bağlanma moleküllerindeki aldehit grubuna aril veya alkil magnezyum bromür bileşikleri katılması ile yeni sekonder alkoller sentezlenmiştir (**1a-1u**). Sentezi yapılan 20 adet başlangıç bileşiğinden 14 tanesi orjinaldir.

Daha sonra, amacımız doğrultusunda hazırlanan başlangıç bileşiği sekonder alkollerin molekül içi Friedel-Crafts yöntemi ile özgün 9-ariltiyoksantenlerin sentezleri yapılmıştır. Bu yöntem, daha önce Yıldız tarafından geliştirilmiş (2018) olup bu tez çalışmasında yeniden optimize edilerek, özellikle 2. karbonlarında halojen bağlı özgün 9-ariltiyoksantenlerin sentezine uyarlanmıştır. Bunun sebebi daha önce geliştirilen yöntemde halojen süstitüe tiyoksantenlerin verimlerinin diğer türevlere göre düşük olmasıdır. Bu tez çalışmasında amaca uygun olarak yapılan optimizasyon deneylerinden sonra, ilk çalışmadan farklı olarak *trifloroasetik asit* katalizör olarak ve *diklormetan* çözücü olarak kullanıldığında daha yüksek verimlerin alındığı görülmüştür. Ayrıca aril grubu olarak daha önce tiyoksanten halkasında yer almayan ve bileşiklerin biyokimyasal özelliklerini artıracakı düşünölen, siyano benzen, tiyofen ve piridin gibi gruplar halkaya ilave edilmiştir. Halojenlerin süstitüent olarak tercih edilmesinin sebebi ise halojenler kullanılarak çok farklı grupların tiyoksanten halkasına bağlanabilmesine olanak vermektir. Bu nedenle bu tip bileşiklerden yola çıkılarak amaca uygun olarak binlerce yapıda yeni tiyoksanten türevi hazırlanabilir.

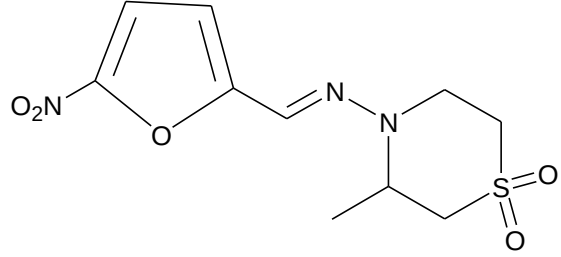
Bu tez çalışmasında belirlediğimiz katalizör ve çözücü kullanarak uyguladığımız molekölüçi FCA yöntemi ile 19 adet tiyoksanten türevi sentezlenmiştir. Bu bileşiklerden 4'ü daha önceki çalışmada da (Yıldız, 2018) sentezlenmiş fakat verimleri daha da yükseltilmiştir. Diğer 15 bileşik ise ilk kez sentezlenmiş ve hepsinin yapıları spektroskopik yöntemler ile aydınlatılmıştır.

Tez çalışmasında ayrıca elde edilen bir tiyoksanten yükseltgenerek sülfon türevine dönüştürölmüştür. Çünkü halkalı sülfoksitler ve sülfonlar, çeşitli etki mekanizmaları nedeniyle geniş bir farmakolojik aktivite yelpazesine sahip önemli farmakoforlardır. Halkalı sülfon grupları, kurşun bileşiklerinin etkisini ve fizikokimyasal özelliklerini optimize etmek için tıbbi kimyada sıklıkla kullanılır (Feng ve diğ., 2016; Scott & Njardarson, 2018).

Siklik sülfonlar içeren bazı ticari ilaç ve klinik bileşik örneği aşağıda verilmiştir.

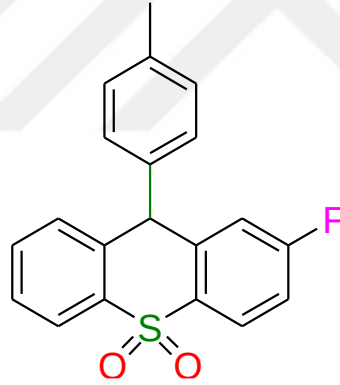


**Klormezanon**  
Anksiyolitik ve kas gevşetici



**Nifurtimox**  
Chagas hastalığı ve uyku hastalığı ilacı

Elde ettiğimiz sülfon içeren halkalı bileşiğin yapısı spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır. Elde edilen sülfon bileşiğinin yapısı aşağıdadır. İleriki çalışmalarda elde ettiğimiz hem özgün halo sübstitüe tiyoksantenlerin hem de onların sülfon türevlerinin gerekli tüm biyolojik aktivite testlerinin yapılması planlanmaktadır.



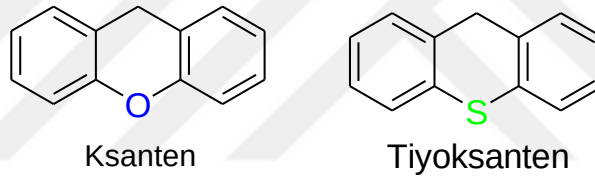
**3i (HD-68)**

## 2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE

Genel bilgiler, sentez yöntemleri, literatürde bulunan çalışmalar ve biyolojik aktiviteler konusunda bilgiler ksantenler ve tiyoksantenler başlığı altında verilmiştir. Ksantenlerin, özellikle de tiyosantenlerin sentezi, son yıllarda biyolojik ve farmakolojik özelliklerinin geniş olması nedeniyle çok dikkat çekici bir şekilde artmıştır. Bu tür bileşiklerin anti-kanser ve anti alzheimer başta olmak üzere antiviral, antibakteriyel, antienflamatuar aktiviteleri gibi biyolojik ve farmakolojik özellikleri bulunmaktadır.

### 2.1. Ksanten ve Tiyoksanten Özellikleri

Tiyoksantenler, ksantenlerin bir sınıfı konumundadır.

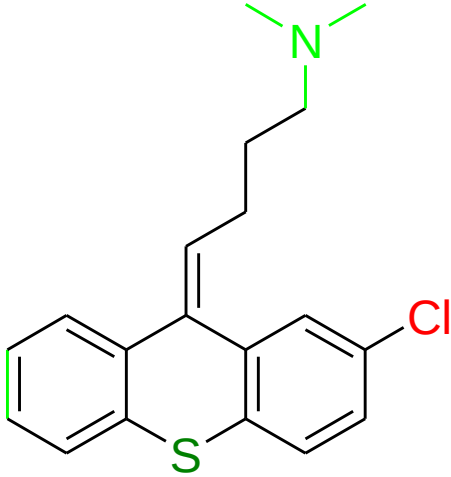


**Şekil 2.1 Ksanten ve Tiyoksanten moleküllerinin yapısı**

Tiyoksantenler, ksanten içindeki oksijen atomunun bir kükürt atomu ile yer değiştirdiği, heterosikliklerin önemli bir parçasıdır. Tiyoksanten bileşikleri ve türevleri, antiparazitik, anti-kanser ve antitümör, antimikrobiyal, anti-inflamatuar ve antioksidan aktiviteler gibi değerli biyolojik özelliklere sahiptir (Watanabe ve diğ., 1989).

Bu önemli özelliklerinin yanı sıra bu maddeler nöroleptik ve antidepresif ilaçların geliştirilmesinde kullanılmaktadır. Bu bileşikler, tıbbi kimyada geniş bir uygulama yelpazesine sahiptir.

Örneğin şizofreni ve diğer psikotik bozuklukların tedavisinde kullanılan antipsikotik ilaçlardır. Diğer kullanımlar arasında ağrı tedavisi, postoperatif nevroz, sedasyon, anksiyete nevrozu, çocuklukta davranış sorunları ve depresyon yer alır. Özellikle ajitasyon, mani-psikoz, şizofreni gibi rahatsızlıklara endike olan moleküllerden biri Kloroprotiksen molekülüdür (Karimi ve Vahabzadeh, 2014).



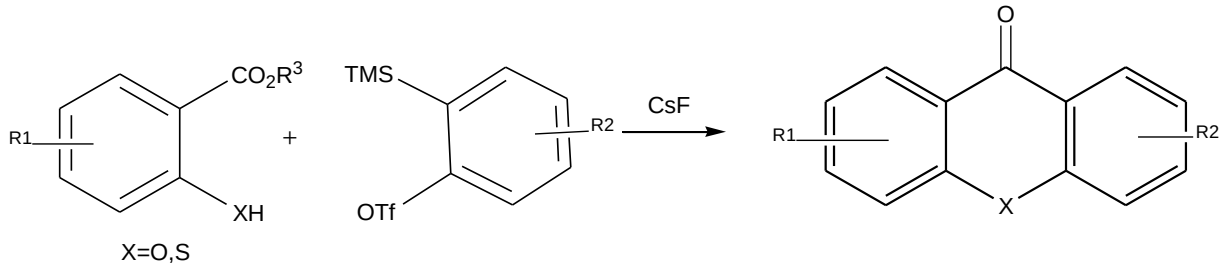
**Şekil 2.2 Klorprotiksen yapısı**

Ksantenler, biyolojik olarak aktif oksijene sahip olup, doğal ve sentetik heterosiklik bileşiklerin biyolojik aktivitelerinin çözme konusunda önemli rol oynarlar (Barmaka ve diğ., 2019). Moleküllerin yapısında bulunan benzoksanten kısmı, antilösemik, insektisidal, antifungal, antimikobakteriyel, antiplazmodiyal, antitümör, apoptotik etkiler, antiproliferatif, antimalaryal, antioksidan, antikanser gibi önemli biyolojik aktivitelere neden olur (Akbari & Hosseini-Nia, 2013). Biyolojik özellikleri, endüstriyel uygulamaları ve heterosikllerin sentezinde ara ürün olarak potansiyelleri nedeniyle organik kimyadaki en ilginç bileşik sınıflarından birini oluşturur. Bu heterosikllerin diğer faydalı uygulamaları löko boyaları ve lazer teknolojileridir (Tisseh ve diğ., 2008).

### **2.1.1. Tiyoksantenlerin literatürde bulunan sentez yöntemleri**

Tiyoksanten türevlerinin sentezi için çeşitli yöntemler bildirilmiştir. Sentezi için en geleneksel yaklaşım tiyoksanton türevlerinin indirgenmesine dayanır. Son zamanlarda, biyolojik olarak ilginç ksantonların ve tiyoksantonların verimli bir tek aşamalı sentezini sağlayan, kolayca erişilebilir salisilatlar ve silillaril triflatlar CsF'yi kullanan yeni bir halkalama reaksiyonu açıklanmıştır. Muhtemelen, benzoat ve aninin ikili bir moleküller arası nükleofilik eşleşmesi ve müteakip bir intramoleküler elektrofilik siklizasyon ile ilerler. Ekleme örneklerinde kaçınılmaz olan bir parçalanma aşaması, bu halkalama işleminde yer almaz, çünkü siklizasyondan elde

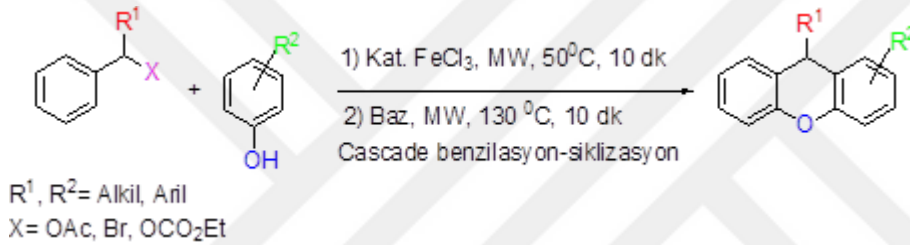
edilen ara madde, kararlı bir altı üyeli halka sistemidir. Burada, ksantonların ve tiyoksantonların bu verimli sentezinin tam bir açıklaması sunulmuştur (Zhao and Larock, 2007).



**Şekil 2.3 Ksanton ve tiyoksantonların CsF katalizli sentezi**

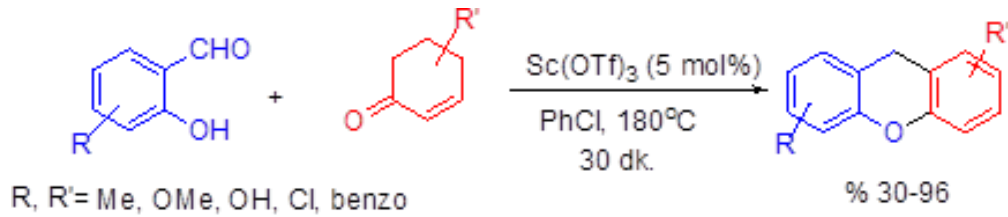
En önemli örnekler;

- Fenollerin demir-katalizli Cascade benzilasyonu-siklizasyonu (Xu vd., 2010),



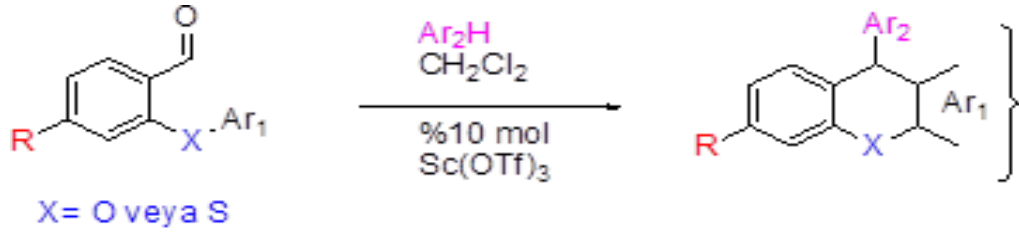
**Şekil 2.4 Xu ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen ksanten sentezi**

- Polisiklik ariltriflat esterlerin Pd-katalizörlü siklizasyonu (Wang ve Harvey, 2002), Lewis asidi-katalizli siklik arilhidratlar ve sikloheksenonların veya tetralonların (Bö vd., 2011) siklizasyonu, 2- Naftol ve çok sayıda aril aldehytlerin kondenzasyonu verilebilir (Naidu vd., 2012).



**Şekil 2.5 Klusmann ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen ksanten**

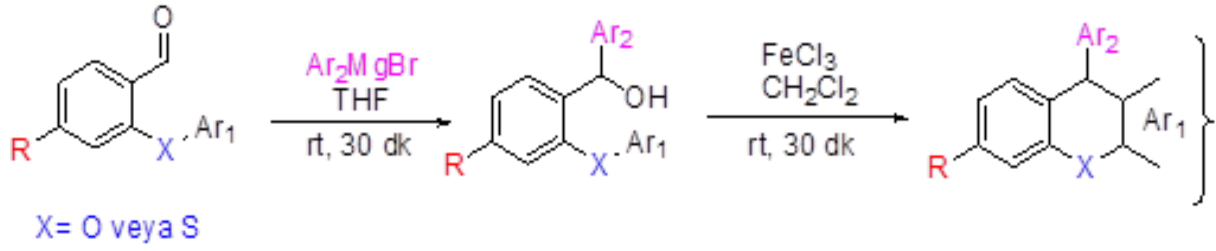
- Ayrıca substitue 9-arilksantenlerin sentezi hakkında yeni bir raporda, o-hidroksi bisbenzilik alkollerin diaryliodonium tuzları ile tandem arilasyon/Friedel-Craft reaksiyonu bildirilmiştir (Mao vd., 2016). Başka bir çalışmada, Panda ve arkadaşları tarafından substitue 9-arilksantenlerin senteziyle ilgili olarak Sc(OTf)<sub>3</sub>-katalizli domino reaksiyonu gerçekleştirilmiştir (Singh ve Panda, 2010).



**Şekil 2.6 Panda ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen ksanten sentezi**

9-Arilksantenin elde edilmesi için en uygun yöntemlerden biri; uygun alkollerin molekül içi Friedel-Crafts alkilasyonudur. Çünkü yakın zamanda Friedel-Crafts alkilasyonunu kullanılarak yeni arilasyon protokolleri ile ilgili birçok çalışma gerçekleştirilmiştir. Özellikle, herhangi bir metal kullanılmayan Friedel-Crafts alkilasyonunu, yüksek maliyetli olan, toksik maddeler kullanılan ve saflaştırılması zor organometalik kimyanın dezavantajlarından kaçınarak çok popüler bir konu haline gelmiştir (Shirakawa vd., 2010; Yanagisawa vd., 2008). Bu yeni yöntemler, kolay reaksiyon koşulları kullanarak ucuz ve daha az toksik katalizörler ile yeni kapılar açmıştır (Deng vd., 2007; Hashmi vd., 2006; Zhang vd., 2009).

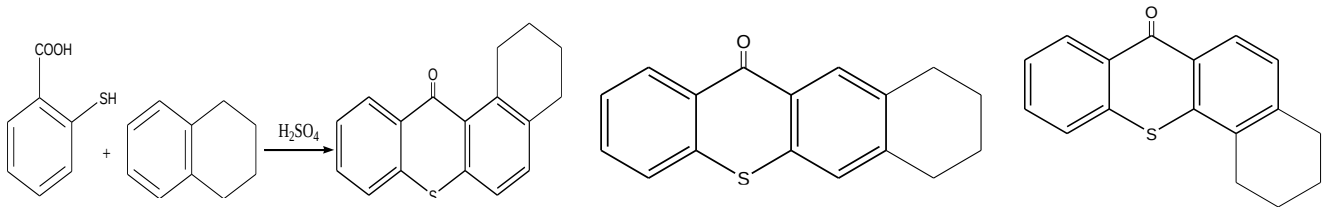
Bu alanda,  $\pi$ -aktif alkoller ve alkenler daha toksik ve zorlu koşullar gerektiren organohalojenürler yerine artan bir öneme sahiptir (Bandini ve Tragni, 2009; Emer vd., 2011; Muzart, 2008). Özellikle  $\pi$ -aktif alkoller içeren reaksiyonlarda, Lewis asitleri varlığında intramoleküler bir Friedel-Crafts alkilasyonunu çok kolay gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalardan birinde  $Bi(OTf)_3$ -katalizli intramoleküler Friedel-Crafts alkilasyonunu ile aktive edilmiş alkollerin siklizasyonu başarılmıştır (Rueping vd., 2006). Substitue 9-arilksantenleri sentezlemek için, 2009 yılında Panda ve arkadaşları tarafından Lewis asit katalizli başka bir intramoleküler Friedel-Crafts alkilasyonunu prosedürü gerçekleştirildi (Das vd., 2009). Bu çalışmada, iyi bilinen Friedel-Crafts alkilasyonunu katalizörleri olan kons.  $H_2SO_4$ , susuz  $AlCl_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $Sc(OTf)_3$  ve  $TfOH$  kullanıldı. Katalizörler arasında  $FeCl_3$ , oda sıcaklığında kuru  $CH_2Cl_2$ 'de %91 verim ile en iyi sonucu verdiği rapor edilmiştir.



**Şekil 2.7 Panda ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen  $FeCl_3$  katalizörlüğünde ksanten sentezi**

Tiyoksantonların klasik sentez yolu, tiyosalisilik asitlerin benzen türevleri ile kondenzasyonu, ardından oluşan tiyoeterin sülfürik asit, fosforik asit veya  $AlCl_3$  gibi Lewis asitleri varlığında siklizasyonu yoluyla yapılır.

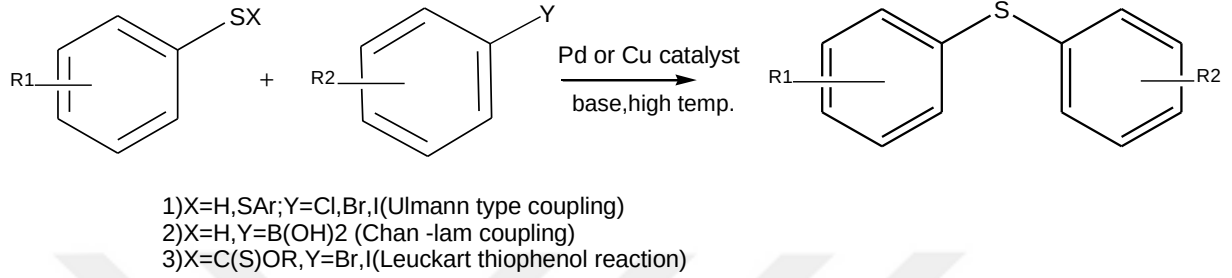
Farklı bir çalışmada yararlı fotobaşlatıcılar olan 1,2-siklo heksenotiyoksantenon, 2,3-sikloheksinotiyoksant ve 3,4-sikloheksinotiyoksantenon gibi tiyoksanton türevlerinin elde edilme yönteminden bahsedilmiştir. Sikloheksenotiyoksantenonlar, konsantre sülfürik asit (%95-98) varlığında tiyosalisilik asidin, 2 saat boyunca  $85^\circ C$ 'de tetrahidronaftalin(5/4) ile muamele edilmesiyle, %69-80 (izole edilmiş) verimlerde sentezlenmiştir. Bu sentezde tiyosalisilik asidin 2,2'-ditiyosalisilik asit (DTSA) ile yer değiştirilmesi sonucu %60-75 verim elde edilir. Sülfürik asit %95 ile %27-30 dumanlı sülfürik asit karıştırılarak ve tiyosalisilik asidin molar oranı daha yüksek tutularak her iki yöntemde daha da yüksek verimler (%85-90) elde edilebilmektedir. Gc ve TLC analiz sonuçları ürünün, %73, %18 ve %8.1 verim oranları ile üç bileşikten oluştuğunu görülmektedir. Ham ürünün analizi (gc-ms), ürünün de 266 moleküler ağırlığa sahip olduğunu gösterirken, bu da yapısal izomerler olmaları gerektiğini göstermektedir (Ran ve Pittman, 1993).



**Şekil 2.8 Sikloheksenotiyoksantenonların sülfürik asit ortamında sentezi**

Ancak sülfürik asit kullanımından sonra elde edilen verimlerin düşük olması, bölgesel seçiciliğin olmaması ve reaksiyon sürelerinin uzun olması nedeniyle bu geleneksel yöntemler son yıllarda tercih edilmemektedir.

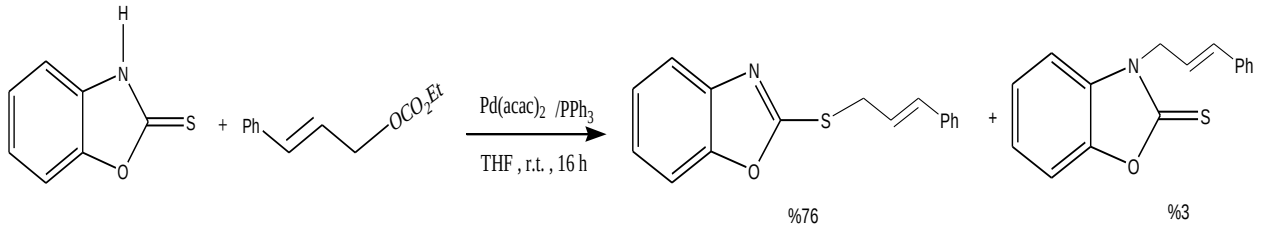
C-S bağları oluşturmak için daha geleneksel bir süreç, arilaminlerin karşılık gelen diazonyum tuzlarına dönüştürüldüğü ve daha sonra arilsülfidleri vermek üzere tiolatlarla reaksiyona girmesine izin verildiği Stadler-Ziegler reaksiyonudur. Bu reaksiyonun geniş kapsamı ve etkinliği onu çekici kılmaktadır. Tiyoksantenleri elde etmek için farklı bir yol, aromatik bir tiyoeter ile aril halojenür arasında Pd veya Cu gibi geçiş metali katalizörlerinin varlığında çapraz bağlama ve ardından siklizasyondur (Wang ve diğ., 2013).



**Şekil 2.9 C-S bağları oluşumu ve geçiş metali katalizli çapraz bağlanma reaksiyonları**

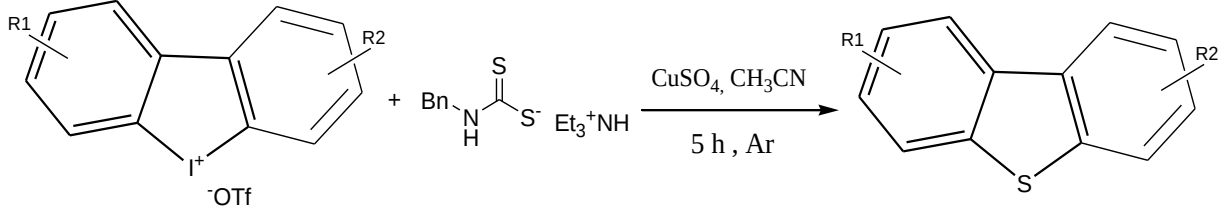
Alkenil sülfürlerin geçiş metali kompleksi katalizli çapraz bağlama reaksiyonu ile tek aşamalı bir sentezi de rapor edilmiştir. Bir başka çalışmada Kondo ve Mitsudo beş ve altı üyeli heterosiklik orta kükürt nükleofillerinin paladyum katalizli allilasyonu incelenmişlerdir. Örneğin, tiyobenzoksazolonun, sinnamil etil karbonat ile reaksiyonu, ana ürün olarak bir S-sinnamillenmiş bileşik verdiği sunulmuştur (Kondo ve Mitsudo, 2000).

Luo ve arkadaşları tarafından geliştirilen diğer bir yöntemde, orto-sübstitüe edilmiş kükürt içeren fonksiyonel gruplar da dahil olmak üzere biarillerin intramoleküler siklizasyonu, tiyoksantenlerin sentezi için başka bir yol olarak rapor edilmiştir. Bir kükürt kaynağı olarak kolayca hazırlanmış bir trietilamonyum N-benzilditiokarbamat tuzu kullanılarak, trisiklik tiyoheterosikler oluşturmak için siklik diariliyodonyumların ikili bir C-S işlevselleştirilmesi gerçekleştirilir.



**Şekil 2.10 Tiyobenzoksazolonun, sinnamil etil karbonat ile paladyum katalizli allilasyonu**

Yöntemde, normal koşullar altında kimyasal dönüşümü hızlandırmak için bakır sülfat kullanılmaktadır. Dibenzotiyofenler, tiyoksantenler ve fenoksatınlar dahil olmak üzere trisiklik tiyoheterosikliklere hızlı ulaşmak için 5 ve 7 üyeli halka boyutuna sahip geniş bir siklik diaryliodonium yelpazesi kullanılmıştır (Luo ve diğ., 2016).



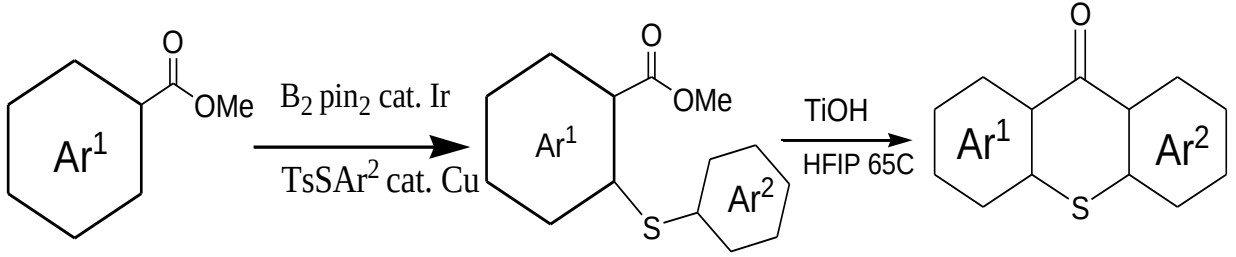
**Şekil 2.11 Biarillerin intramoleküler siklizasyonu ile tiyoksantenlerin sentezi**

Ksantenlerin sentezinde çoğunlukla ısı altında 2-naftol, asetallar ve aldehytler ile reaksiyonu gibi uzun vakit alan çalışmalar mevcuttur (Kantevari ve diğ., 2008). Bunun yanında, benzinlerin fenoller ile reaksiyonu, 2-hidroksi aromatik aldehytler ile 2-tetralon arasında siklokondenzasyon ve dehidrasyon yoluyla aldehytlerin molekül içi fenil karbonil reaksiyonu yer almaktadır (Mondal ve diğ., 2012). Benzaldehitlerin asetofenonlar ile reaksiyonu, polisiklik ariltriflat esterlerin paladyum katalizli siklizasyonu ise bir diğer yöntemdir (Kumar ve diğ., 2010).

Son yıllarda 9-aril ksanten sentezinde kullanılan en uygun metodun alkollerin molekül içi Friedel-Craft'ın alkilasyonu olduğu gözlenmiştir (Yıldız & Başpınar Küçük, 2017). Bu simetrik ve simetrik olmayan ksantenlerin sentezi için farklı katalizörler ile çalışmalar yapılmıştır. Nano-ZnO, silika sülfürik asid,  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ,  $MeSO_3H$ , nano- $TiO_2$ , ve  $[Et_3NSO_3H]Cl$  katalizörlerinin, 14-fenil-14Hdibenzo[a,j]ksanten eldesinde çalışmaları mevcuttur (Patil ve diğ., 2017).

Bununla birlikte, tüm bu reaksiyonların birtakım dezavantajları da mevcuttur. Bunlar, düşük verim, çok aşamalı işlemler, tepkimenin vakit alması, toksik çözücüler, aşırı reaktif katalizörü kullanılması ve tepkime ortamının zorlu olmasıdır (Kusampally ve diğ., 2017). Bu dezavantajları en aza indirebilmek adına çalışmalar yapılmakta olup, çevreye zararsız yeşil kimya kullanımına uygun yöntemler geliştirilmektedir (Yaragorla ve diğ., 2016).

Benzoik asit esterlerinden etkili bir tiyoksanton sentezi ortaya çıkarılmıştır. Benzoik asit esterlerinin iridyum katalizli C-H borilasyonu, ardından bakır katalizli ve doğrudan asit aracılı siklizasyon ile çeşitli tiyoksantonlar hazırlanmıştır. Ayrıca, bir ester parçasına sahip bir aril ara ürününün dönüştürülmesi yoluyla benzo-tiyoksantonların sentezi de sağlanmıştır (Kotaro Mutsuura ve diğ., 2020).



**Şekil 2.12 Benzo-tiyoksantonların yapısı**

Başka bir çalışmada, hedeflenen bileşiklerin sentezi için başlangıç materyali, bildirilen yöntemle göre tiyoksanton verecek şekilde sülfürik asit varlığında (%98) kuru benzen ile reaksiyona sokulan o-merkaptobenzoik asittir (Souad. M. Al-Araji, Rafid Dawood., 2013).



**Şekil 2.13 Tiyoksanton yapısı**

### 2.1.2. Tiyoksantenlerin biyolojik aktivitesi

Bu proje biyolojik aktiviteleri kanıtlanmış değerli bileşikler olan substitue 9-ariltiyoksanten'lerin yeni türevlerinin sentezini konu almaktadır.

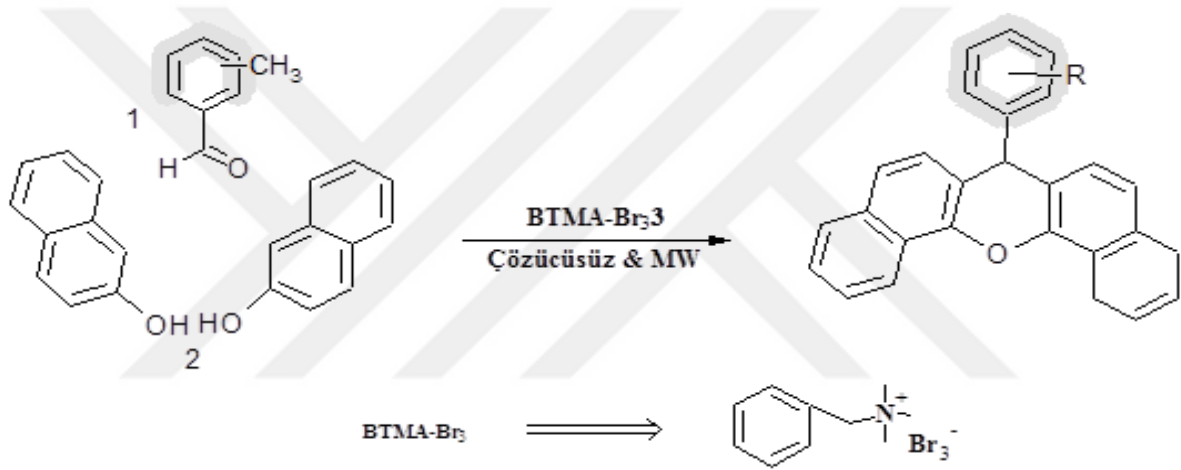
Tiyoksantenlerin sentezi, son yıllarda biyolojik ve farmakolojik özelliklerinin geniş olması nedeniyle çok dikkat çekici bir şekilde artmıştır. Biyolojik ve farmakolojik özelliklerine örnek olarak; anti-kanser, antiviral, antibakteriyel, antienflamatuar aktiviteleri ve fotodinamik terapidaki aktiviteleri yanı sıra zoksazolaminin felç edici etkisi için antagonistler olarak kullanılırlar (Shenkenberg and Hoff 1986) (Buu-Hoi ve diğ., 1972).

Ayrıca biyomoleküllerin görselleştirilmesi için yararlanılan pH-duyarlı floresan malzemelerde ve yeni lazer teknolojilerinde kullanılırlar (Ahmad ve diğ., 2002). Ksantenlerin düz ve sıkı olmaları avantajlıdır; peptid sentezlerinde ve doğal olmayan amino asitlerin sentezinde bağlayıcı olarak kullanılırlar (Poupelin ve diğ., 1978). Ayrıca bazı ksanten türevleri HIV-1 nükleokapsit proteini'nin yapısında bulunur ve inhibitör görevi görür (Stephen ve diğ., 2002)

Tiyoksanten sınıfı ilaçlar, psikoza sistematik tedavisinde etkilidir. Şizofreni, organik psikoza ve diğer idiyopatik psikotik hastalıkların tedavisinde etkili bir şekilde kullanılırlar<sup>13</sup>.

Bu tür ilaçların kullanımları, psikotik özellikli şiddetli depresyonda ve organik psikotik bozukluğu olan hastaların tedavisinde çok faydalıdır. Bununla birlikte, bu ilaçların, antiemetik, bulantı önleyici ve antihistamin etkileri ve analjezikleri, yatıştırıcıları ve genel anestezi eylemleri güçlendirme yeteneği gibi klinik olarak yararlı başka özellikleri vardır (Belal ve diğ., 1997)

Ksanten bileşikler biyolojik aktiviteleri bakımından değerlendirildiğinde özellikle antibakteriyel, anti-viral ve anti-depresanlar aktiviteleri oldukça yüksektir (Tayeb & Tizabi, 2013). Farklı bir çalışma da Lewis asidi özellik gösteren Benziltrimetilamonyum tribromürün (BTMA-Br<sub>3</sub>) katalizörü altında solventsiz ve mikro dalga ışığı ile benzaldehid ve 2-naftol tepkimeye sokularak 14-aril-14H-di benzo [a, j] ksantenler elde edilmiştir. (Şekil 2.14.)



Şekil 2.14 Reaksiyon mekanizması.

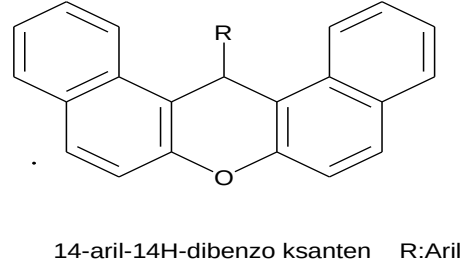
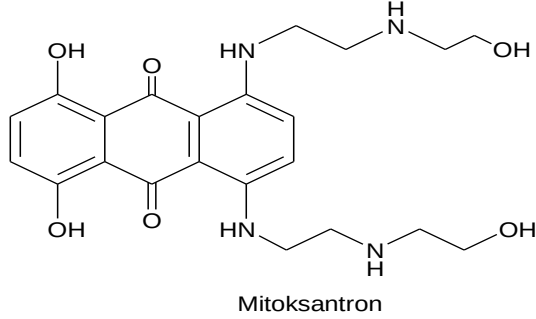
Ayrıca 14-aril-14H-dibenzo [a,j]ksanten, anti-inflamatuar antiviral ve antibakteriyel aktiviteleri ve zoksazolaminin felç edici etkisine yönelik antagonistleri gibi biyolojik ve farmasötik özellikler göstermektedir (Kusampally ve diğ., 2017).

### 2.1.3. İlaç olarak kullanılan bazı tiyoksanten türevleri

#### 2.1.3.1. Mitoksantron ve türevleri

Ksanten ve antrasen yapısı; bisantren, doksorubisin, daunorubisin, epirubisin, zorubisin ve aklarubisin gibi birçok klinik ilaç içeren antitümör ajanlarının ana yapısını oluştururlar. Mitoksantron, meme kanseri, akut lösemi ve lenfoma hastalarında güçlü klinik aktiviteye sahip önemli bir sentezlenmiş antineoplastik ajandır. Ayrıca, antiviral, antibakteriyel, antiprotozoal, immünmodülatör ve antineoplastik özellikler sergiler (Shenkenberg and Hoff, 1986).

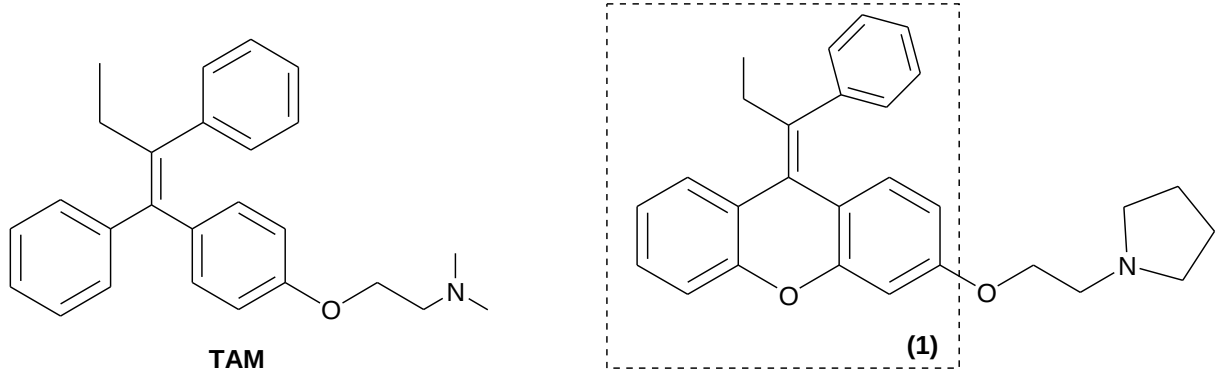
Bu nedenle önemli biyolojik aktiviteleri bulunan mitoksantron analoglarının araştırılması önemlidir. Araştırma bulguları, 14-aril-14H-dibenzo ksantenlerin bileşiklerinin tümör hücre hatlarına karşı in vitro sitotoksikite sergilediğini göstermiştir (Bhattacharya ve diğ., 2009).



**Şekil 2.15. Mitoksantron türevleri**

### 2.1.3.2. Tamoksifen ve türevleri

Tamoksifen (Z-1- {4- [2- (dimetilamino) etoksi] fenil} -1,2-difenil-1-buten, TAM), hem ileri hem de erken evre meme kanseri tedavisinde yaygın olarak kullanılan birinci nesil seçici östrojen reseptörüdür. (Catanzaro vd., 2019). Bu nedenle TAM yapısına benzer yeni ksanten türevleri (1) antikanser ajanı olarak kullanılmak üzere bir çalışmada sentezlenmişlerdir. Bu çalışma, ksanten türevlerinin de anti-tümör potansiyellerinin olduğunu göstermiştir (Rocheffort ve diğ., 1983).



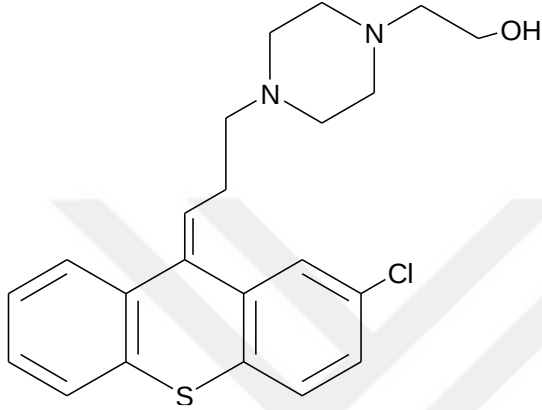
**Şekil 2.16 Tamoksifen türevleri**

### 2.1.3.3. Zuklopentiksol ve türevleri

Zuklopentiksol, şizofreni ve diğer psikozları tedavi etmek için kullanılan bir ilaçtır. Farmakolojik olarak tipik bir antipsikotik olarak sınıflandırılır. Kimyasal olarak bir tiyoksantendir. Klopentiksolün cis-izomeridir. Klopentiksol 1961'de, zuklopentiksol 1978'de piyasaya sürüldü (Sneader 2006)( Buschmann ve diğ., 2008).

Bir tiyoksanten dopaminerjik antagonisti ve geleneksel bir nöroleptik ajan olan zuklopentiksolün nörobilişsel profili, ilacın öğrenme ve hafıza süreçlerine aracılık eden çeşitli nörotransmitter sistemleri üzerindeki etkisi konusunda bir çalışma yapılmıştır (Khalifa, 2003).

Bu çalışmada, zuklopentiksolün etkisi, sıçanlarda inhibe edici bir kaçınma görevi kullanılarak eğitimden 24 saat sonra hafıza kazanımı üzerinde test edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, zuklopentiksolün sıçanlarda hafızanın geri kazanılmasını kolaylaştırdığını göstermektedir.

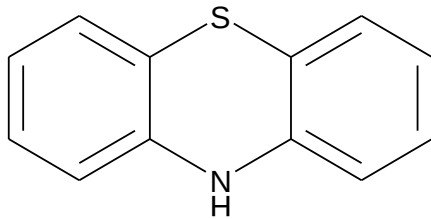


**Şekil 2.17 Zuklopentiksol türevi**

#### **2.1.3.4. Fenotiyazin ve türevleri**

Fenotiyazin türevi ksantenler hem S hem de N atomlarının halkada bulunduğu bir formdur. Bu bileşikler özellikle antihelmintik ya da solucan düşürücü gibi özellikleri sebebiyle tedavilerde kullanılmaya başlanmıştır. Daha sonra bunların analjeziklerin ilaç etkisini arttırdıkları, lokal anestezi özellikleri, antihistaminik etkileri gibi özellikleri ispatlanmıştır. R1 gruplarının yerine farklı halojenler ve de ve R2 gruplarının yerine farklı aminler yerleştirilerek değişik türevleri hazırlanmıştır. Bu grupların ilavesi ile nöroleptik özelliklerinde artış olmuştur (Ohlow and Moosmann, 2011).

**Şekil 2.18 Fenotiyazin türevi**



## 2.2. Friedel-Craft Tepkimesi

Ünlü bilim insanları olan Charles Friedel ve James Nason Crafts 1877 yılında bu özel reaksiyonu geliştirdiler. Bu tepkime bu nedenle Friedel-Crafts tepkimesi olarak adlandırılmaktadır. Aromatik bileşiklerin Friedel-Crafts tepkimesi, organik sentezde önemli bir dönüşüm reaksiyonudur (Kamino, ve diğ., 2008).

### 2.2.1. Tepkimenin tanımlanması

Friedel ve Crafts, bir karboksilik asit klorür, alüminyum klorür ve benzen kullanımıyla bir aril keton sentezini bildirmiştir. Friedel-Crafts asilasyonu artık karboksilik asitlerin yanı sıra karboksilik asit türevleri, esterler ve anhidritler ile gerçekleştirilebilmektedir. Çok çeşitli Lewis ve Brønsted asitlerinin de bu elektrofilik aromatik ikameleri desteklediği bilinmektedir.

Friedel-Crafts asilasyonu, kimyasal hammadde, sentetik ara ürünler ve ince kimyasallar hazırlamak için kullanıldığından, endüstri için hayati derecede önem arz etmektedir (Raja ve diğ., 2012).

Friedel-Crafts alkilasyonu, organik kimyada C-C bağ oluşumu için ilginç bir reaksiyondur. Sübstitüe anilinler, fenoller, naftoller gibi aren türevleri ve indol, dihidroindol ve pirol türevleri gibi heteroarenler, aren türevlerini elde etmek için Friedel-Crafts reaksiyonunda nükleofiller olarak başarıyla kullanılmıştır (Halimehjani, ve diğ., 2014).

Aromatik bileşiklerin Friedel-Crafts asilasyonu, aromatik ketonlar hazırlamak için en önemli ve pratik yöntemlerden biridir. Elde edilen diaril ketonlar, farmasötikler, kokular, aromalar, boyalar ve zirai kimyasallar gibi çok çeşitli bileşiklerin sentezi için önemli kimyasal ara maddelerdir. Bu, geleneksel olarak  $AlCl_3$ ,  $BF_3$ ,  $SbCl_5$ ,  $FeCl_3$ ,  $ZnCl_2$ ,  $SnCl_4$ ,  $TiCl_4$  gibi Lewis asitleri veya  $H_2SO_4$ ,  $HF$  gibi güçlü protonik asitler tarafından katalize edilen, asit klorürler veya asit anhidritlerle aromatik bileşiklerin elektrofilik asilasyonudur (Hajipour ve diğ., 2014).

Aromatik halkalarda C-C bağını elde etmeye yönelik tepkimeler, DCM ve karbon disülfür gibi organik solventler kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Friedel-Crafts tepkimesi, güçlü asit ortamında, solvent ile bir karbokatyon meydana getirilerek elde edilir ve C-H bağı aromatik halkada C-C bağına dönüşür. Özellikle, petrokimya endüstrisinde yoğun olarak kullanılmaktadır (Sadiq, ve diğ., 2018).

Aromatik halkalara alkil veya açıl gruplarının katılması için Friedel-Crafts yöntemi kullanılabilir.

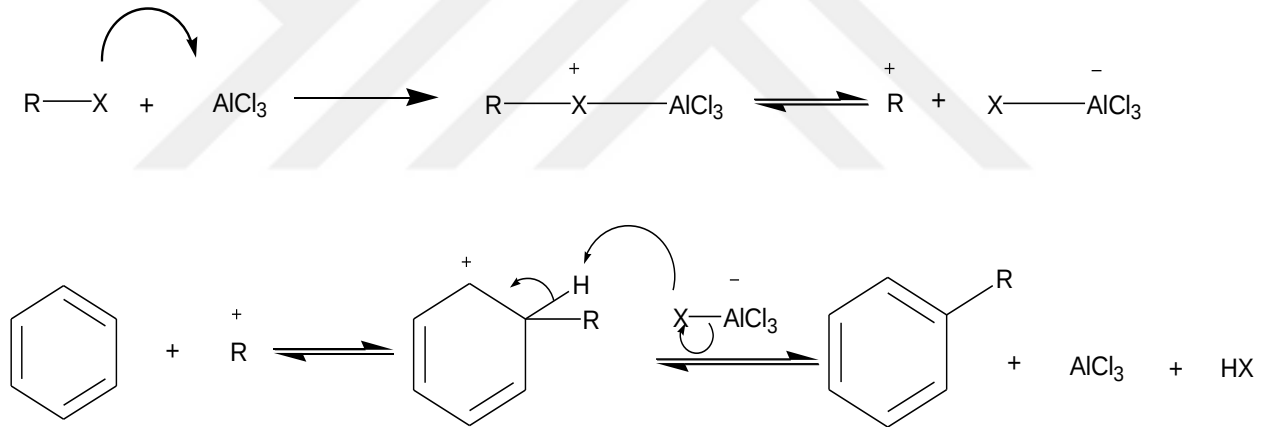
### 2.2.2. Friedel -Craft alkillenme reaksiyonu

Alkillenme reaksiyonu bir aromatik halkasında ki protonun bir alkil grubu ile yer değiştirmesidir. Friedel-Crafts alkilasyon reaksiyonu, reaktanlar olarak alkil halojenürler kullanarak gerçekleşir.

Halojenürün uzaklaştırılmasını kolaylaştırarak ve karbokasyon oluşturmak için bu reaksiyonda  $\text{FeCl}_3$  veya  $\text{AlCl}_3$  gibi bir Lewis asidi katalizörü kullanılır. Burada karbokasyonun kararlılığı önem taşır.

Kararlılık ; alil,benzil,>3°>2°>1°>metil>vinil,fenil, olarak sıralanır

Sonrasında karbokasyon yardımıyla aromatik halkaya elektrofilik bir saldırı gerçekleşir. Son adımda benzen halkası da bir protonunu kaybederek tepkime tamamlanır.

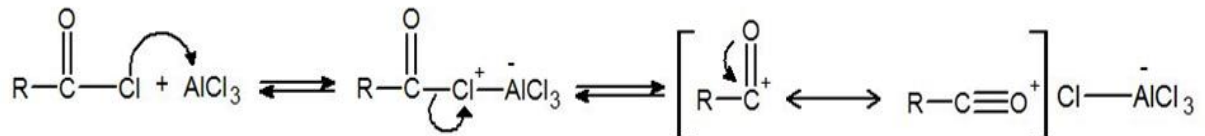


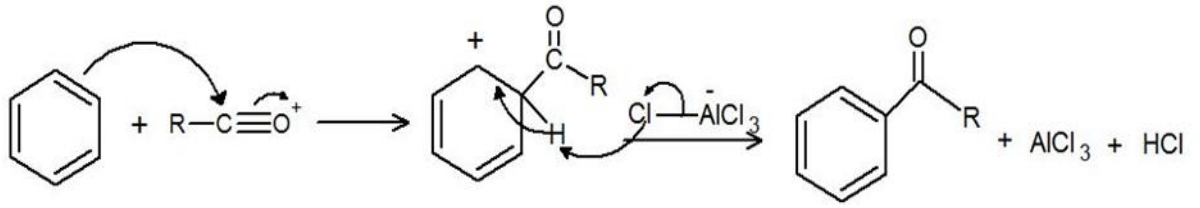
Şekil 2.19 Friedel-Craft alkillenme tepkime mekanizması

### 2.2.3. Friedel-Craft açillenme reaksiyonu

Friedel-Crafts açillenme tepkimesi, esas olarak, aromatik substratın bir katalizör ve bir açıl bileşeni ile reaksiyona sokulmasıyla aromatik bir keton üretilmesinden oluşur.

Genellikle, elektrofilik açilasyonlar lewis asitleri ( $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$  ve  $\text{TiCl}_4$  gibi) veya güçlü protik asitler ( $\text{HF}$  ve  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gibi) tarafından katalize edilir (Sartori ve diğ., 2006).





Şekil 2.20 Friedel-Craft açillenme tepkime mekanizması

#### 2.2.4. Kullanılan Katalizörler

Friedel Crafts tepkimesi, ortamda çeşitli Brønsted ya da Lewis asitlerinin bulunması ile gerçekleşmektedir (Bernardon, ve diğ., 2017).

Aradan geçen yıllarda  $BF_3$ ,  $BeCl_2$ ,  $TiCl_4$ ,  $SbCl_5$  veya  $SnCl_4$  dahil olmak üzere birçok diğer Lewis asidi, Friedel Crafts alkilasyonu için katalizörler olarak kullanılmıştır. Ayrıca, sülfürik asit, hidroflorik asit veya  $HF \cdot SbF_5$  ve  $HSO_3F \cdot SbF_5$  gibi süper asitler dahil olmak üzere güçlü Brønsted asitlerinin de bu dönüşümü hızlandırdığı gösterilmiştir.

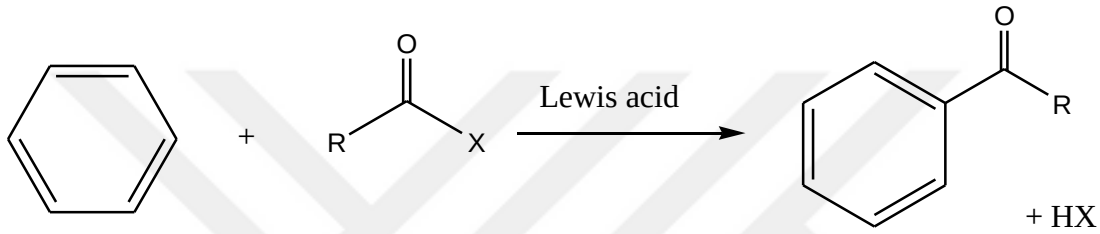
Çevresel ve ekonomik açıdan daha zararsız işlemlere ihtiyaç duyulduğunda, yalnızca katalitik miktarlarda metal veya asit katalizörü kullanan Friedel-Crafts reaksiyonlarının geliştirilmesi oldukça arzu edilen bir durumdur.

Ek olarak, alkil klorürlerin alkoller gibi daha az toksik, alkilleyici reaktiflerin kullanımı ve sonucunda su tek yan ürün olacağından büyük bir gelişme olacaktır. Bunun ötesinde, aktiveleştirilmiş çift bağların ve stirenlerin kullanımı hiçbir yan ürün beklenmediğinden daha da verimlidir.

Friedel-Crafts alkilasyonunun organik sentez için büyük önemine rağmen, büyük miktarlarda tuz yan ürünlerine yol açan bir Lewis asidi veya Brønsted asidi ve toksik alkil halojenürlerin stokiyometrik veya süper stokiyometrik miktarlarda kullanılması gerektiğinden büyük dezavantajları vardır (Rueping ve diğ., 2010).

Bu tepkimeler genellikle susuz koşullar altında gerçekleştirilmektedir, bu nedenle solvent ve başlangıç materyali önceden kurutulmalıdır. Lewis asitlerinin çoğunun neme duyarlı olması zaman ve parasal yönden olumsuz etkilemektedir (Zhang ve diğ., 2007).

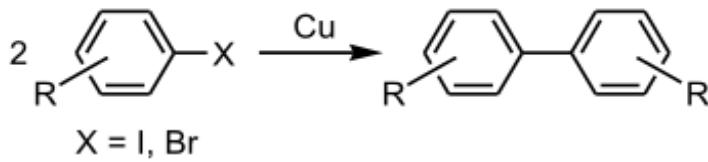
Tipik Friedel – Crafts tepkime şeması aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 2.21 Friedel – Crafts tepkime şeması.

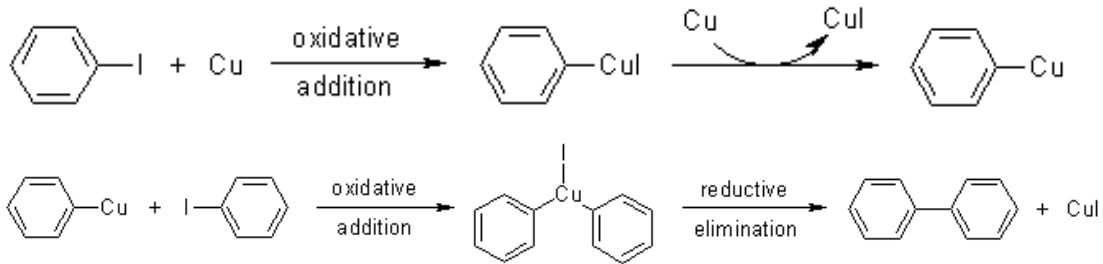
### 2.3. Ullmann Bağlanma Reaksiyonu

Ullmann reaksiyonu (Ullmann bağlanması olarak da bilinir), ürün olarak biaril vermek üzere iki aril halojenürün bakır varlığında birleştirilmesini içeren organik bir reaksiyondur. Bu birleşme reaksiyonu, Alman kimyager Fritz Ullmann'ın adını taşıyor. Ullmann reaksiyonunun genel formatı aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 2.22 Ullmann tepkimesi

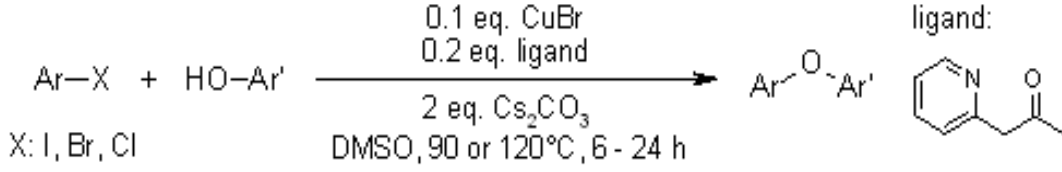
Mekanizması;



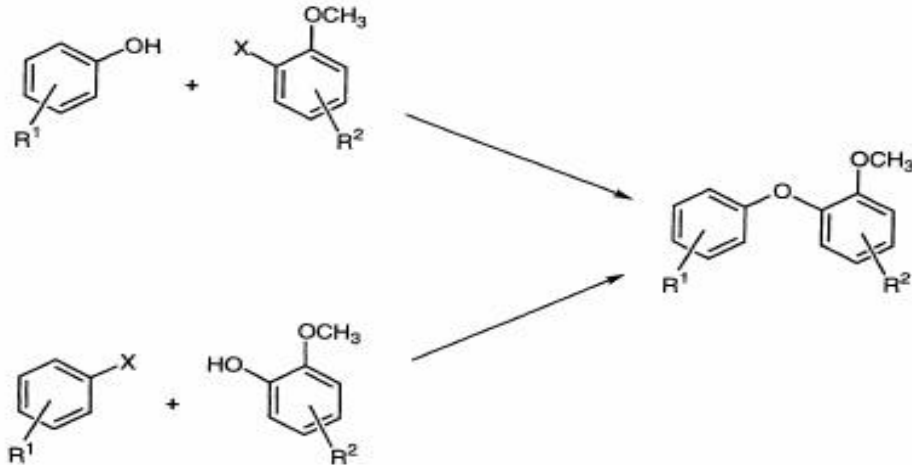
Şekil 2.23 Reaksiyon mekanizması

Daha sonra bu reaksiyon fenollere de uygulanmış ve başarılı bir şekilde fenol eterler elde edilmiştir (Zhang ve diğ., 2009).

Fenollere uygulanan bu bağlanma reaksiyonu bazı kimyacılar tarafından geliştirilerek herhangi bir metal ve ligand kullanmadan alternatif bir Ullmann reaksiyonu ile sadece baz ve ısı ile yapılabildiği gösterilmiştir (Yeager ve Schissel, 1995).



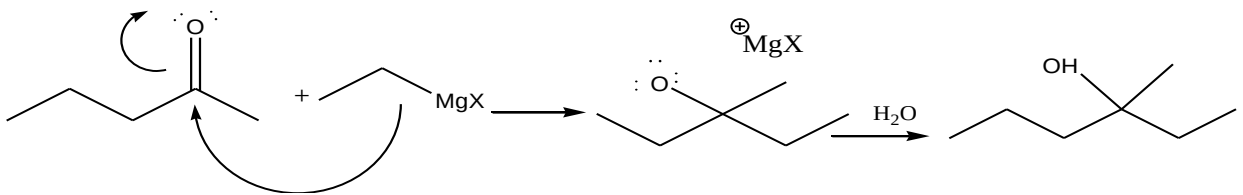
Şekil 2.24 Eter eldesi



Şekil 2.25 Baz ve ısı ile Ullmann reaksiyonu

## 2.4. Grignard Reaksiyonu

Grignard Reaksiyonu, sırasıyla bir üçüncül veya ikincil alkol oluşturmak için bir keton veya aldehite bir organomagnezyum halojenürün (Grignard reaktifi) ilave edilmesidir. Formaldehit ile reaksiyon, birincil alkole yol açar.



Şekil 2.26 Grignard reaksiyon mekanizması

Reaksiyonun genellikle bir nükleofilik ekleme mekanizması yoluyla ilerlediği düşünülse de, sterik olarak engellenmiş substratların bir SET (tek elektron transferi) mekanizmasına göre reaksiyona girmesi mümkündür (Ouellette ve Rawn, 2014).



### 3. YÖNTEM

Bu kısım; kullanılan cihazlar, kimyasallar maddeler ve sentez yöntemleri anlatılmıştır.

#### 3.1. Kullanılan Cihazlar

Ürünlerin elde edildikten sonra saflaştırılmasında (kromatografi ve kristallendirilme) çözücülerin tekrar kazanılması amacıyla “BÜCHI Rotavapor R-200” marka evaporatör kullanılmıştır.

İnce tabaka kromatografisinde (TLC) “Merck, 107734” silika jel tabaka “Desega Min UVIS, 50 Hz UVP” ultraviyole lamba ile kontroller yapılmıştır.

Ürünlerin ve başlangıç maddelerinin Fourier Transform Infrared (FT-IR) spektrumları, neat olarak “Perkin Elmer” marka FT-IR spektrometresinde yapılmıştır.

Nükleer manyetik rezonans ( $^1\text{H}$ -NMR ve  $^{13}\text{C}$ -NMR) spektrumları, tetrametilsilan (TMS) standardı kullanılarak kloroform-D( $\text{CDCl}_3$ ) de “Varian 400 MHz Gemini” spektrofotometresinde yapılmıştır.

GC-MS spektrumlarını almak için “SHIMADZU” markalı alet kullanılmış ve EI yöntemi tercih edilmiştir.

Elde edilen yeni maddelerin ve özgün başlangıçların  $^1\text{H}$ -NMR ve  $^{13}\text{C}$ -NMR analizleri İ.Ü.C. İleri Analizler Laboratuvarı’nda ve FT-IR ile GC-MS analizleri ise İ.Ü.C. Kimya Bölümü Organik Kimya Laboratuvarlarında yapılmıştır.

### 3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

| Madde Adı                      | Firma Adı | Katalog No  |
|--------------------------------|-----------|-------------|
| Magnezyum                      | Merck     | S4096717432 |
| 1-Bromobütan                   | Merck     | 801602      |
| $\beta$ -Naftol                | Merck     | 8222901000  |
| o-Bromotoluen                  | Fluka     | 18481       |
| 1-Bromonaftalin                | Merck     | 806210      |
| 2-Feniletibromür               | Merck     | 8073359999  |
| 2-Bromo piridin                | Merck     | AAA1324114  |
| Tiyofenilbromür                | Merck     | 11413974    |
| 1-Bromo-4- tertbutilbenzen     | Merck     | AAA1592414  |
| 4-bromo siyanür                | Merck     | B680210     |
| Benzil bromür                  | Merck     | AAA1353518  |
| p-Bromotoluen                  | Fluka     | 110647      |
| Fenol                          | Sigma     | 33517       |
| 2-Bromotiyofen                 | Acros     | 154290500   |
| 2-Florobenzaldehit             | Acros     | 119320250   |
| Tiyofenol                      | Merck     | 808159      |
| p-Tiyofenol                    | Merck     | 808159      |
| 4-Metoksitiyofenol             | Merck     | 821233      |
| 4-Klorotiyofenol               | Merck     | 125237      |
| 4-Florotiyofenol               | Merck     | F15315      |
| 4-Bromotiyofenol               | Merck     | AAA1055509  |
| Potasyumkarbonat               | Merck     | 1066491000  |
| Sodyumsülfat                   | Merck     | 106649      |
| Silica gel 60 (0,063-0,200 mm) | Merck     | 107734      |
| Diklorometan                   | Merck     | 106044      |
| Etilasetat                     | Merck     | 100789      |

n-Hekzan

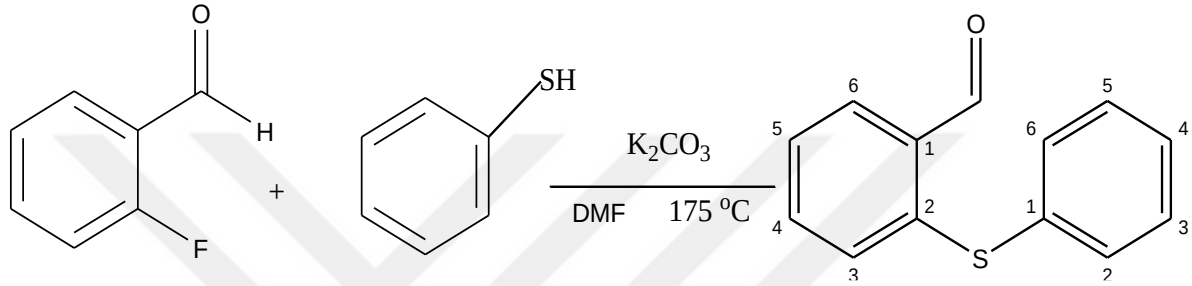
Tekniktir, saflaştırılarak kullanıldı.

### 3.3. Başlangıç Maddelerinin Sentezi

Bu kısım; tiyoksanten türevlerini elde edebilmek için başlangıç olarak kullanılacak orijinal alkol bileşikleri 2 basamakta sentezlenmişlerdir. Bu 2 basamakta sırasıyla; Ulmann kapling (bağlanma) ve Grignard reaksiyonları bulunmaktadır.

#### 3.3.1. Tiyofenoksibenzaldehit sentezi

##### 3.3.1.1. 2-(Feniltiyo)benzaldehit sentezi

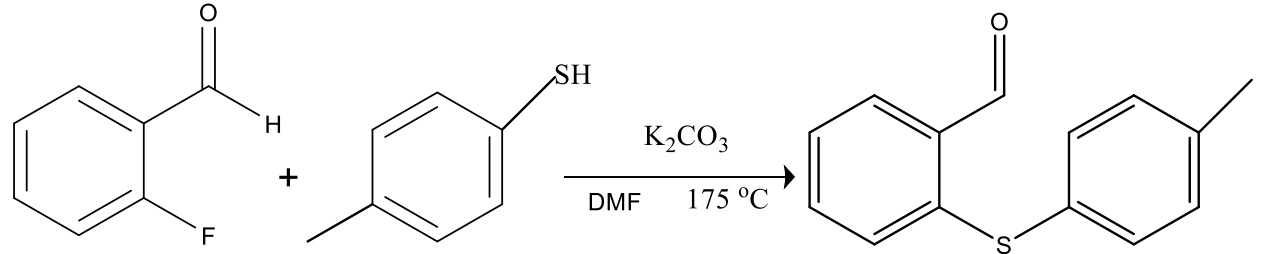


Şekil 3.1 2-(Feniltiyo)benzaldehit Sentezi (A)

0.86 ml (8 mmol) 2-fluorobenzaldehit ve 0.99 gr (8 mmol) tiyofenol,  $K_2CO_3$  (1,6 g) katalizörlüğünde DMF (20 ml) çözücüsü ile 175°C’de reflüks edilir. Reaksiyon sonucunda oluşan karışım DCM ve su ile iki kez ekstrakte edilir. Ayrılan organik faza  $Na_2SO_4$  ilave edilip kurutulur. Organik fazın, çözücüsü uçurulduktan sonra, hekzan: etil asetat (90 : 10) çözücü karışımı kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırılır.

Verim: 1.712 g (%90),  $C_{13}H_{10}OS$

##### 3.3.1.2. 2- (p-tolitiyo) benzaldehit sentezi



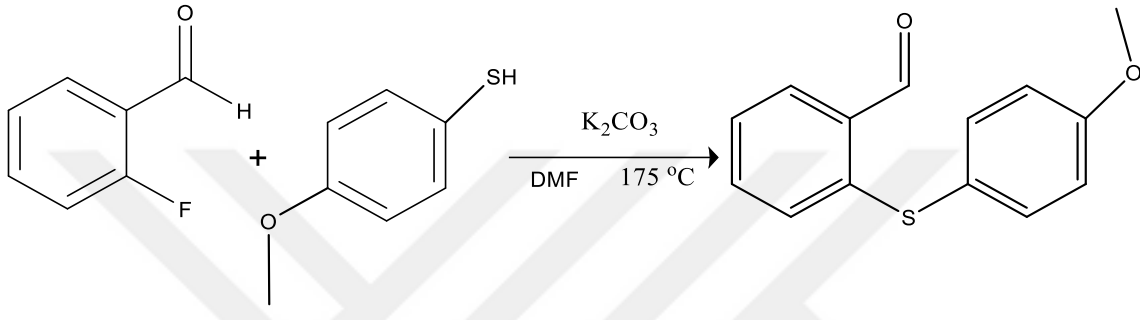
Şekil 3.2 2-(p-tolitiyo) benzaldehit (B)

0.86 ml (8 mmol) 2-fluorobenzaldehit ve 0.995 gr (8 mmol) p-tiyofenol,  $K_2CO_3$  (1.6 g) katalizörlüğünde DMF (20 ml) çözücüsü ile 175°C’de reflüks edilir. Reaksiyon sonucunda oluşan karışım DCM ve su ile iki kez ekstrakte edilir. Ayrılan organik faza  $Na_2SO_4$  ilave edilip

kurutulur. Organik fazın, çözücüsü uçurulduktan sonra, hekzan : etil asetat (90 : 10) çözücü karışımı kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırılır.

Verim: 1.756 g (%96.2),  $C_{14}H_{12}OS$

### 3.3.1.3. 2-((4-Metoksifenil)tiyo)benzaldehit sentezi

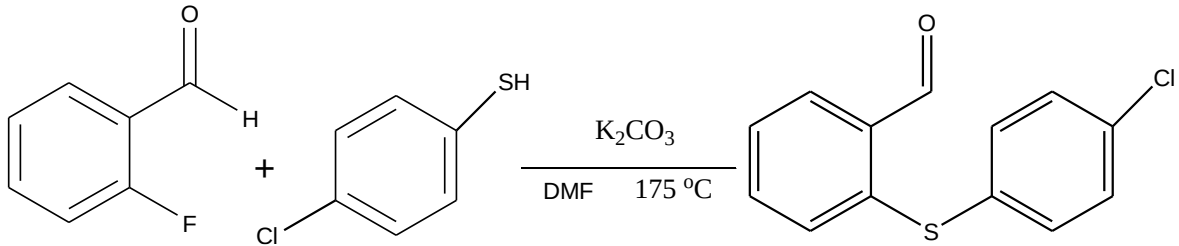


Şekil 3.3 2-((4-Metoksifenil)tiyo)benzaldehit (C)

0.86 ml (8 mmol) 2-fluorobenzaldehit ve 1.12 gr (8 mmol) 4-Metoksitiyofenol,  $K_2CO_3$  (1,6 g) katalizörlüğünde DMF (20 ml) çözücüsü ile  $175^\circ C$ 'de reflüks edilir. Reaksiyon sonucunda oluşan karışım DCM ve su ile iki kez ekstrakte edilir. Ayrılan organik faza  $Na_2SO_4$  ilave edilip kurutulur. Organik fazın, çözücüsü uçurulduktan sonra, hekzan: etil asetat (90 : 10) çözücü karışımı kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırılır.

Verim: 1.743 g (%89.2),  $C_{14}H_{12}O_2S$

### 3.3.1.4. 2-((4-klorofenil) tiyo) benzaldehit Sentezi



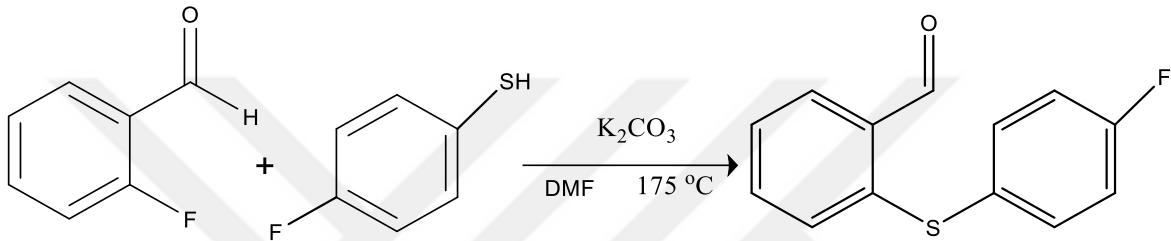
Şekil 3.4 2-((4-klorofenil) tiyo) benzaldehit (D)

0.86 ml (8 mmol) 2-fluorobenzaldehit ve 1.16 gr (8 mmol) 4-klorotiyofenol,  $K_2CO_3$  (1,6 g) katalizörlüğünde DMF (20 ml) çözücüsü ile  $175^\circ C$ 'de reflüks edilir. Reaksiyon sonucunda oluşan karışım DCM ve su ile iki kez ekstrakte edilir. Ayrılan organik faza  $Na_2SO_4$  ilave edilip

kurutulur. Organik fazın, çözücüsü uçurulduktan sonra, hekzan : etil asetat (90 : 10) çözücü karışımı kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırılır.

Verim: 1.945 g (%97.8),  $C_{13}H_9ClOS$

### 3.3.1.5. 2-((4-Florofenil) tiyo)benzaldehit Sentezi

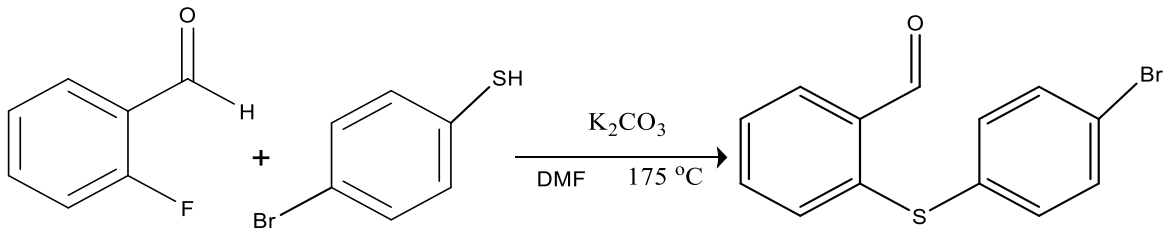


Şekil 3.5 2-((4-Florofenil) tiyo) benzaldehit (E)

0.86 ml (8 mmol) 2-fluorobenzaldehit ve 1.025 gr (8 mmol) 4-florotiyofenol  $K_2CO_3$  (1,6 g) katalizörlüğünde DMF (20 ml) çözücüsü ile 175°C’de reflüks edilir. Reaksiyon sonucunda oluşan karışım DCM ve su ile iki kez ekstrakte edilir. Ayrılan organik faza  $Na_2SO_4$  ilave edilip kurutulur. Organik fazın, çözücüsü uçurulduktan sonra, hekzan : etil asetat (90 : 10) çözücü karışımı kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırılır.

Verim: 1.3 g (%70),  $C_{13}H_9FOS$

### 3.3.1.6. 2-((4-bromofenil) tiyo)benzaldehit Sentezi



Şekil 3.6 2-(4-bromofenil) tiyo)benzaldehit (F)

0.86 ml (8 mmol) 2-fluorobenzaldehit ve 1.51 gr (8 mmol) 4-bromotiyofenol,  $K_2CO_3$  (1,6 g) katalizörlüğünde DMF (20 ml) çözücüsü ile 175°C’de reflüks edilir. Reaksiyon sonucunda oluşan karışım DCM ve su ile iki kez ekstrakte edilir. Ayrılan organik faza  $Na_2SO_4$  ilave edilip

kurutulur. Organik fazın, çözücüsü uçurulduktan sonra, hekzan : etil asetat (90 : 10) çözücü karışımı kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırılır.

Verim: 2.27 g (%97),  $C_{13}H_9BrOS$

### 3.3.2. Feniltiyobenzaldehitlerden Alkollerin Sentezi

Genel Yöntem: 2 adımdan oluşmaktadır.

#### 1. Adım:

Grignard reaksiyonu. Çift başlıklı balon içerisine magnezyum (2.74 mmol) tartılır, sonrasında manyetik karıştırıcı yardımı ile karıştırılır. Bir başlığa geri soğutucu diğer başlığa ise septum takılır (geri soğutucu üzerine de septum takılır.). Bir balon içerisine azot doldurulur ve azot transferini sağlamak için geri soğutucunun üzerinde bulunan septuma şırınga yardımı ile daldırılır. Bu şekilde azot atmosferi sağlanmış olur. Enjektör ile balonun içerisine alkil bromür ( $R_2-Br$ ) (2.41 mmol) ve kuru THF (solvent) ilavesinden sonra  $110^{\circ}C$ 'de reflüks edilir. Tepkime tamamlandığında organomagnezyum halojenür bileşiği oluşur. İkinci adım için kullanıma hazırdır.

#### 2. Adım:

Aldehit (1.96 mmol) bir balona tartılır ve manyetik karıştırıcı yardımı ile karıştırılır. Balonun ağzı septum ile kapatılır. Vakum işlemi uygulanarak balon içinde ki havanın boşalması sağlanır. Azot atmosferi oluşturmak için septuma azot dolu balon bağlanır. Sonrasında kuru THF eklenir. Buz banyosu uygulanarak sıcaklık  $0^{\circ}C$  düşürülür. Ardından bir şırınga ile taze olarak hazırlanmış olan Grignard bileşiği ( $R_2-MgBr$ ) balona aktarılır. 2 Saatin sonunda TLC kullanılarak tepkimenin son durumu kontrol edilir. Tepkimenin tamamlandığından emin olunduktan sonra, elde edilen karışım DCM ve su ile iki defa ekstrakte edilir. Ayrılan organik faz,  $Na_2SO_4$  yardımı ile kurutulur. Organik faz içerisindeki solvent uçurulur ve hekzan : etil asetat (90 : 10) solvent karışımı kullanılarak kolon kromatografisi yardımı ile saf olarak eldesi sağlanır.

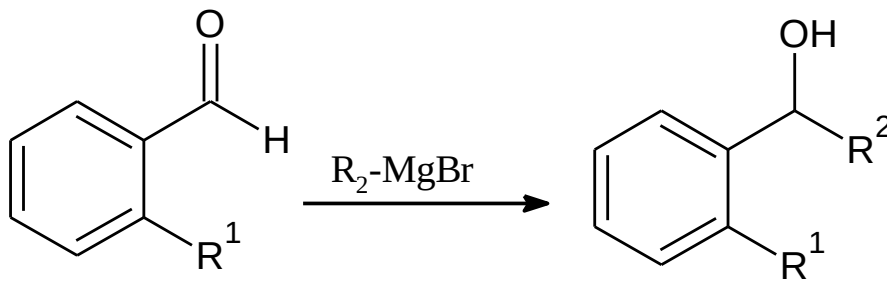
Alternatif Yöntem: 2 adımdan oluşmaktadır.

#### 1. Adım:

Grignard reaksiyonu çift başlıklı balon içerisine magnezyum (2.74 mmol) tartılır, sonrasında manyetik karıştırıcı yardımı ile karıştırılır. Bir başlığa geri soğutucu diğer başlığa ise septum takılır (geri soğutucu üzerine de septum takılır.). Bir balon içerisine azot doldurulur ve azot transferini sağlamak için geri soğutucunun üzerinde bulunan septuma şırınga yardımı ile daldırılır. Bu şekilde azot atmosferi sağlanmış olur. Çözücü olarak kullanılan eter eklenir. Alkil bromür ilavesi öncesi sıcaklık 0°C'ye düşürülür. Enjektör ile balonun içerisine alkil bromür ( $R_2-Br$ ) (2.41 mmol) eklenir ve reflüks edilir. Taze olarak kullanım için hazırdır.

## 2. Adım:

Aldehit (1.96 mmol) bir balona tartılır ve manyetik karıştırıcı yardımı ile karıştırılır. Balonun ağzı septum ile kapatılır. Vakum işlemi uygulanarak balon içinde ki havanın boşalması sağlanır. Azot atmosferi oluşturmak için septuma azot dolu balon bağlanır. Sonrasında eter ilavesi yapılır. Buz banyosu uygulanarak sıcaklık 0°C düşürülür. Ardından bir şırınga ile taze olarak hazırlanmış olan Grignard bileşiği ( $R_2-MgBr$ ) balona aktarılır. 2 Saatin sonunda TLC kullanılarak tepkimenin son durumu kontrol edilir. Tepkimenin tamamlandığından emin olunduktan sonra, elde edilen karışım DCM ve su ile iki defa ekstrakte edilir. Ayrılan organik faz,  $Na_2SO_4$  yardımı ile kurutulur. Organik faz içerisindeki solvent uçurulur ve hekzan : etil asetat (90 : 10) solvent karışımı kullanılarak kolon kromatografisi yardımı ile saf olarak eldesi sağlanır.



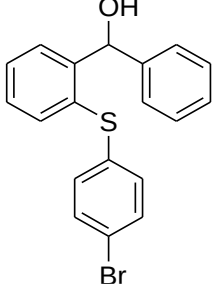
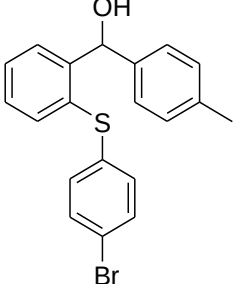
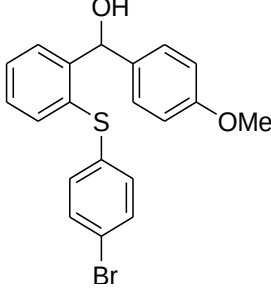
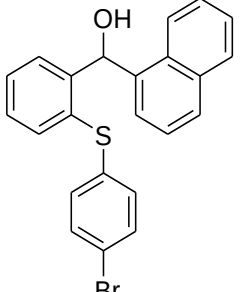
Şekil 3.7 Grignard reaksiyonu

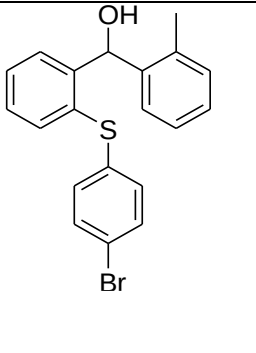
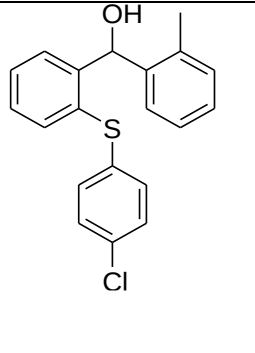
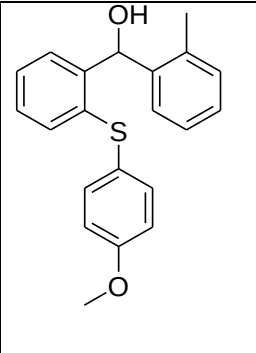
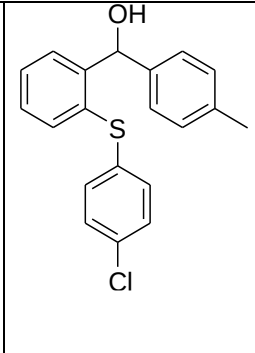
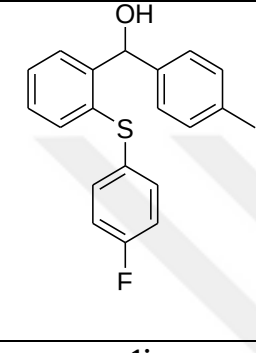
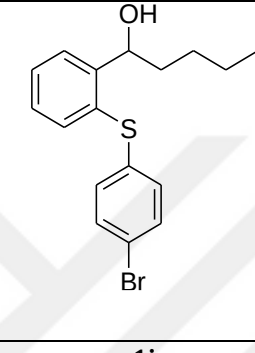
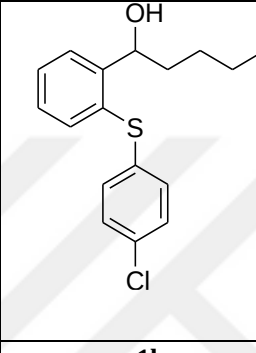
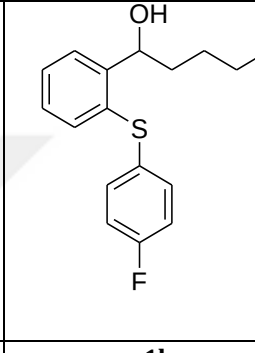
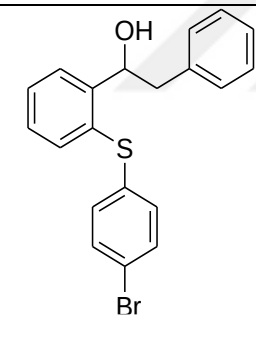
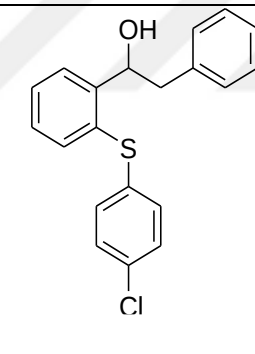
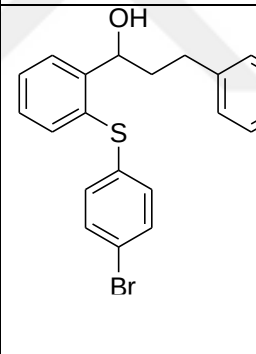
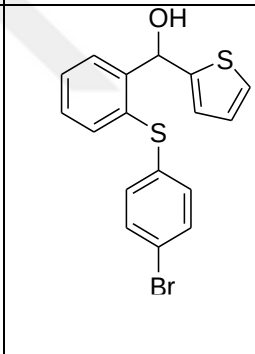
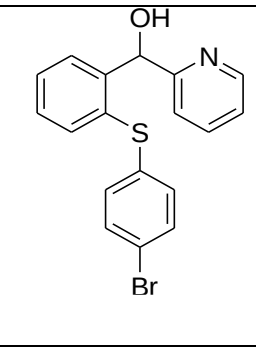
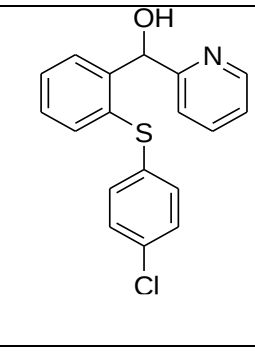
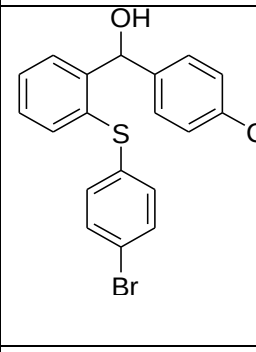
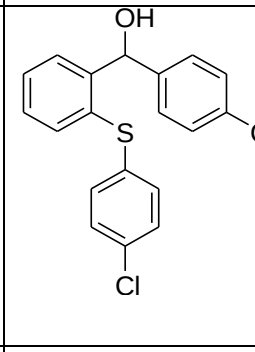
Kullanılan aldehit ve bromürlü alkil halojenürler tablo 1 'de verilmiştir.

**Tablo 1** Aldehit ve bromürlü alkil halojenürler

| Giriş | Ürün | Aldehit | R <sub>2</sub> -Br                | %Verim         |
|-------|------|---------|-----------------------------------|----------------|
| 1     | 1a   | F       | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br  | 0,680g- %82    |
| 2     | 1b   | F       | p-bromotoluen                     | 0,505 g- %59   |
| 3     | 1c   | F       | C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> OBr | 0,523g- %58    |
| 4     | 1d   | F       | 1-bromonaphthalene                | 0,911g- %97    |
| 5     | 1e   | F       | o-bromotoluen                     | 0,344 gr-%86   |
| 6     | 1f   | E       | o-bromotoluen                     | 0,32 gr-%92    |
| 7     | 1g   | C       | o-bromotoluen                     | 0,349 gr - %75 |
| 8     | 1h   | D       | 4-bromotoluen                     | 0,353g- %70    |
| 9     | 1i   | E       | 4-bromotoluen                     | 0,44g- %88     |
| 10    | 1j   | F       | 1-bromobütan                      | 0,344g- %40    |
| 11    | 1k   | D       | 1-bromobütan                      | 0,461g- %60    |
| 12    | 1l   | E       | 1-bromobütan                      | 0,348g- %48    |
| 13    | 1m   | F       | Benzil bromür                     | 0,250 gr- %55  |
| 14    | 1n   | D       | Benzil bromür                     | 0,276 gr- %53  |
| 15    | 1o   | F       | 2-feniletılrbromür                | 0,382g- %70    |
| 16    | 1p   | F       | Tiyofenıl bromür                  | 0,391 gr- %87  |
| 17    | 1r   | F       | 2-bromo pıridin                   | 0,290 gr- %57  |
| 18    | 1s   | D       | 2-bromo pıridin                   | 0,255 gr- %51  |
| 19    | 1t   | F       | 4-bromo sıyanür                   | 0,323 gr- %92  |
| 20    | 1u   | D       | 4-bromo sıyanür                   | 0,24 gr- %69   |

Elde edilen fenoksialkoller aşağıda gösterilmiştir.

|                                                                                     |                                                                                     |                                                                                      |                                                                                       |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
|  |  |  |  |
| <b>1a</b>                                                                           | <b>1b</b>                                                                           | <b>1c</b>                                                                            | <b>1d</b>                                                                             |

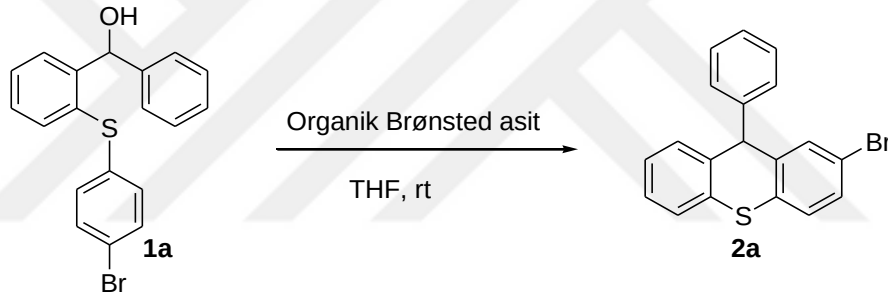
|                                                                                     |                                                                                     |                                                                                      |                                                                                       |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
|    |    |    |    |
| <b>1e</b>                                                                           | <b>1f</b>                                                                           | <b>1g</b>                                                                            | <b>1h</b>                                                                             |
|   |   |   |   |
| <b>1i</b>                                                                           | <b>1j</b>                                                                           | <b>1k</b>                                                                            | <b>1l</b>                                                                             |
|  |  |  |  |
| <b>1m</b>                                                                           | <b>1n</b>                                                                           | <b>1o</b>                                                                            | <b>1p</b>                                                                             |
|  |  |  |  |
| <b>1r</b>                                                                           | <b>1s</b>                                                                           | <b>1t</b>                                                                            | <b>1u</b>                                                                             |

### 3.4. Yöntem Optimizasyonu

Daha önce Yıldız tarafından geliştirilen organik Bronsted asitleri ile molekül içi halka kapama yöntemi halojenli türevler için tekrar uygun reaksiyon şartları belirlenmiştir (Yıldız, 2018). En iyi verimi elde etmek amacıyla bazı organik Bronsted asit katalizörleri ve çözücüler halojen sübstitüe sekonder aril alkol bileşiklerinin molekül içi Friedel-Crafts alkilasyonu (FCA) için denenmiştir.

#### 3.4.1. Katalizörün Belirlenmesi

**1a** başlangıç bileşiği alınarak değişik organik Bronsted asitleri katalizör olarak test edildi. Bunlar arasında N-trifililfosforamid (NTPA), trifloroasetik asit (TFA), p-toluensülfonik asit (p-TSA), difenil hidrojen fosfat (DPP) ve asidik iyon değiştirici olarak Amberlist 15 bulunmaktadır. Elde edilen sonuçlar tablo olarak aşağıda özetlenmiştir. Çözücü olarak ise daha önceki çalışmada belirlenen en iyi çözücü olan THF kullanıldı.



**1a** (0.1 mmol) ve THF (2.0 mL) reaksiyon tüpüne alınarak üzerine katalizör (%10 eşdeğeri) eklenip 25°C'de 24 saat karıştırarak ürün elde edilmiştir.

Kullanılan katalizörler tablo 2' de görülmektedir.

**Tablo 2** 1a'nın molekül içi FCA reaksiyonu için katalizörlerin karşılaştırılması.

| Giriş | Katalizör | Süre (saat) | Dönüşüm (%) <sup>a</sup> |
|-------|-----------|-------------|--------------------------|
| 1     | TFA       | 0.5         | 0                        |
| 2     | NTPA      | 0.5         | 0                        |
| 3     | DPP       | 0.5         | 0                        |
| 4     | p-TSA     | 0.5         | 0                        |
| 5     | TFA       | 3           | 25                       |
| 6     | NTPA      | 3           | 18                       |
| 7     | DPP       | 3           | 0                        |
| 8     | p-TSA     | 3           | 5                        |
| 9     | TFA       | 24          | 70                       |

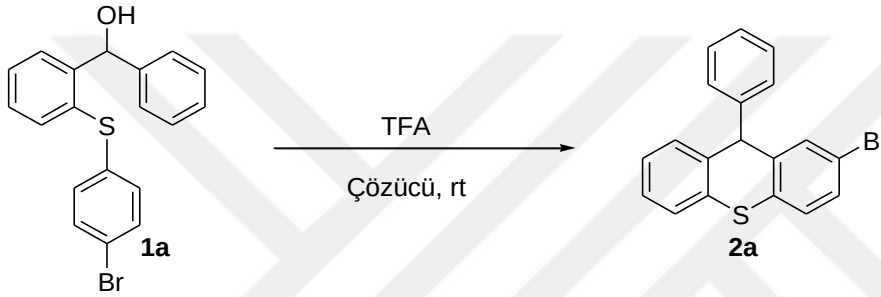
|    |       |    |    |
|----|-------|----|----|
| 10 | NTPA  | 24 | 65 |
| 11 | DPP   | 24 | 0  |
| 12 | p-TSA | 24 | 25 |

<sup>a</sup> % Dönüşümler GC-MS ile belirlendi.

Katalizörler ile yapılan reaksiyonlarda belli sürelerde örnekler alınarak GC-MS ile dönüşümleri belirlendi. Bu sonuçlara göre 24 saat sonunda en iyi verimi TFA ile elde edildiği gözlemlendi.

### 3.4.2. Çözücünün Belirlenmesi

En iyi katalizör olarak TFA belirlendikten sonra FCA yöntemi için çeşitli çözücüler test edildi. Sonuçlar Tablo 3'te özetlenmiştir.



**1a** (0.1 mmol) ve 2.0 mL çözücü reaksiyon tüpüne alınarak üzerine TFA (%10 eşdeğeri) ilave edildi ve oda sıcaklığında 24 saat karıştırılarak reaksiyon gerçekleştirildi.

Kullanılan çözücüler tablo 3'te görülmektedir.

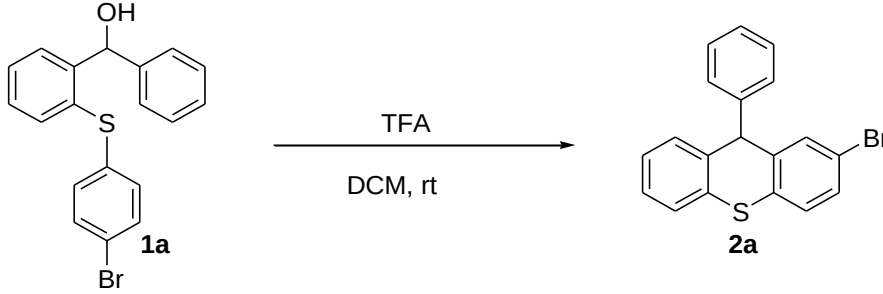
**Tablo 3** 1a'nın molekül içi FCA reaksiyonu için çözücülerin karşılaştırılması.

| Giriş | Çözücü            | Dönüşüm (%) <sup>a</sup> |
|-------|-------------------|--------------------------|
| 1     | THF               | 70                       |
| 2     | MeOH              | 5                        |
| 3     | Etilasetat        | 20                       |
| 4     | Toluen            | 51                       |
| 5     | DMF               | 4                        |
| 6     | CHCl <sub>3</sub> | 38                       |
| 7     | DCM               | 91                       |
| 8     | MeCN              | 70                       |

<sup>a</sup> % Dönüşümler GC-MS ile belirlendi.

### 3.4.3. Süre ve Katalizör Ekivalentinin Belirlenmesi

Yapılan katalizör ve çözücü araştırmasında en yüksek verim sağlayan katalizör TFA ve çözücü DCM olarak belirlendi. Daha sonra en iyi çözücü ve katalizör kullanılarak reaksiyonun süresi ve katalizörün miktarı tespit edildi.



**1a** ve 2.0 mL DCM bir reaksiyon tüpüne alınarak üzerine farklı ekivalentlerde TFA ilave edildi ve oda sıcaklığında karıştırılarak reaksiyon gerçekleştirildi. Sonuçlar Tablo 4'te gösterildi.

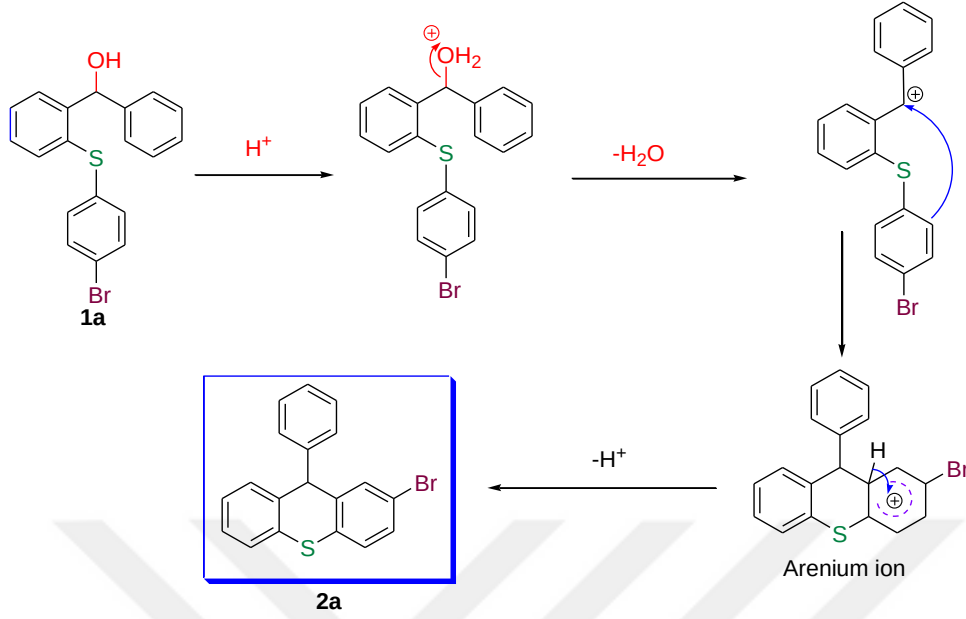
**Tablo 4** 1a'nın molekül içi FCA reaksiyonu için süre ve ekivalent belirlenmesi.

| Giriş | Miktar (% ek) | Zaman   | Dönüşüm (%) <sup>a</sup> |
|-------|---------------|---------|--------------------------|
| 1     | 10            | 15 dk   | 4                        |
| 2     | 10            | 1 saat  | 30                       |
| 3     | 10            | 2 saat  | 46                       |
| 4     | 10            | 3 saat  | 65                       |
| 5     | 10            | 4 saat  | 83                       |
| 6     | 10            | 12 saat | 88                       |
| 7     | 10            | 24 saat | 91                       |
| 8     | 10            | 48 saat | 85                       |
| 9     | 5             | 24 saat | 82                       |
| 10    | 15            | 24 saat | 91                       |

<sup>a</sup> % Dönüşümler GC-MS ile belirlendi.

Reaksiyonun 24. saatte %91 dönüşüm gözlenirken, süre daha da artırıldığında bozunmalardan dolayı verimde düşüş gözlenmiştir. En uygun reaksiyon süresi 1 gün olarak karar verilmiştir. Katalizör ekivalenti olarak %10'un altında kullanıldığında verimin düştüğü, üstünde ise sonucun çok farketmediği gözlenmiştir.

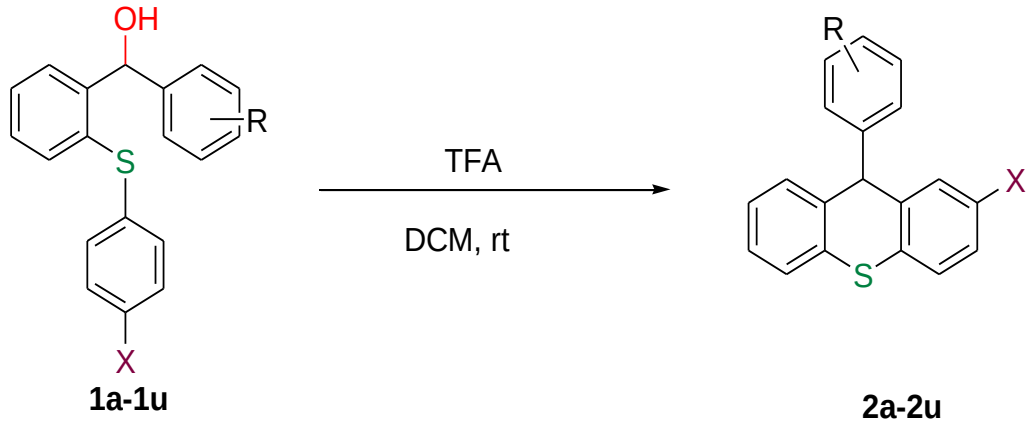
### 3.4.4. Yöntemin Mekanizması



Şekil 3.8 Moleküllü FCA ile halka kapanması reaksiyonu için öngörülen mekanizma.

## 3.5. Ürünlerin Sentezi

### 3.5.1. Genel Yöntem:

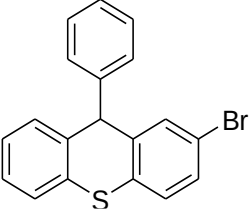
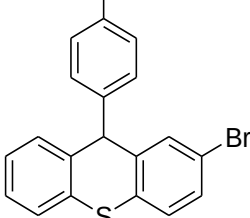
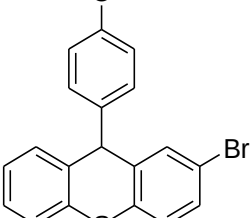
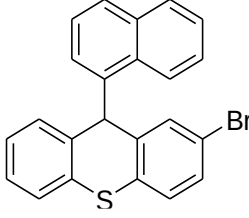
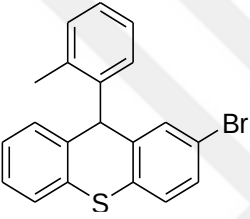
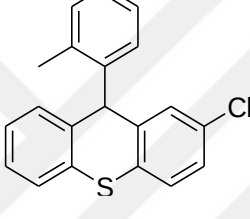
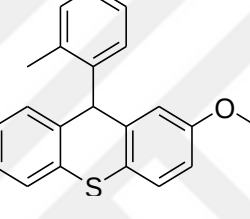
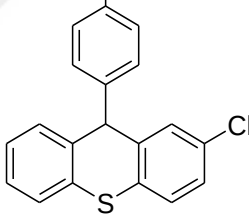
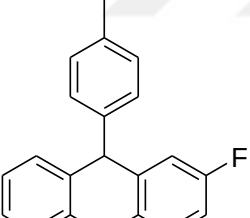
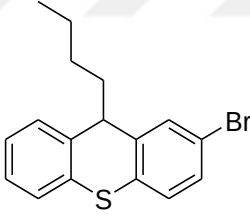
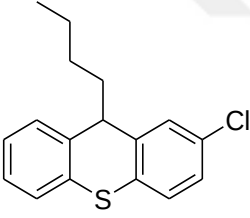
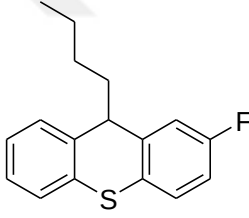
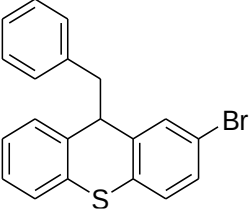
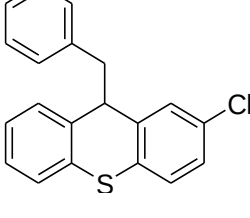
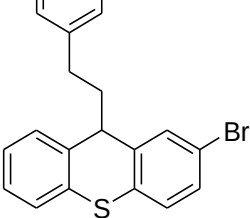
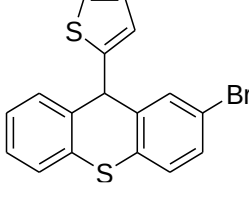


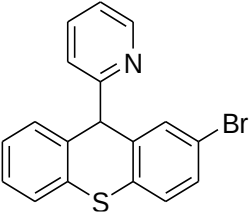
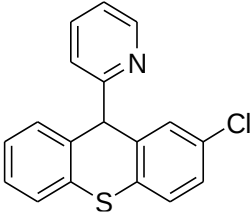
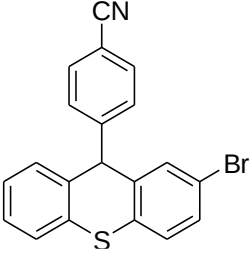
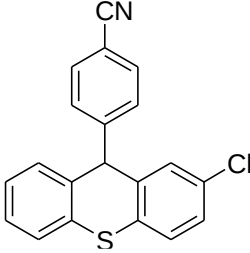
0.1 g **1a-1u** başlangıç bileşiği tartılarak reaksiyon tüpüne alınır ve üzerine 1 mL diklorometan (DCM) ilave edilir. Sonra karışıma %10 ek. TFA ilave edilip oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Reaksiyon kontrolü TLC ile yapılarak başlangıç bileşiğinin kalmadığı görülünce reaksiyon tamamlanır. Daha sonra çözücü vakum altında uçurulup, hekzan:etil asetat (90 : 10) çözücü karışımı kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırılır.

### 3.5.2. Sentezlenen Tiyoksantenler:

Sentezlenen 9-aril(alkil)-tiyoksantenlerin yapıları ve verimleri aşağıdaki tabloda verilmiştir.

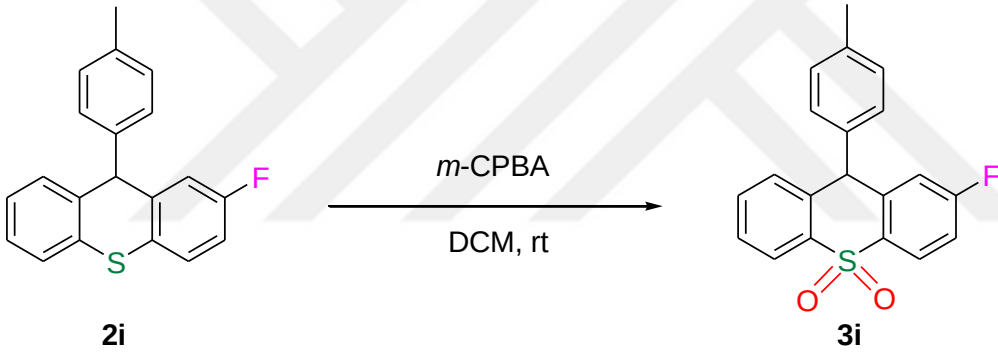
**Tablo 5** Molekül içi FCA reaksiyonu ile sentezlenen yeni tiyoksantenler.

|                                                                                     |                                                                                     |                                                                                      |                                                                                       |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
|    |    |    |    |
| <b>2a (HD-31)</b><br><b>Verim: %91</b>                                              | <b>2b (HD-30)</b><br><b>Verim: %92</b>                                              | <b>2c (HD-32)</b><br><b>Verim: %88</b>                                               | <b>2d (HD-35)</b><br><b>Verim: %85</b>                                                |
|   |   |   |   |
| <b>2e (HD-36)</b><br><b>Verim: %90</b>                                              | <b>2f (HD-37)</b><br><b>Verim: %86</b>                                              | <b>2g (HD-38)</b><br><b>Verim: %83</b>                                               | <b>2h (HD-43)</b><br><b>Verim: %87</b>                                                |
|  |  |  |  |
| <b>2i (HD-44)</b><br><b>Verim: %93</b>                                              | <b>2j (HD-45)</b><br><b>Verim: %21</b>                                              | <b>2k (HD-46)</b><br><b>Verim: %18</b>                                               | <b>2l (HD-47)</b><br><b>Verim: 0</b><br><b>(elde edilemedi)</b>                       |
|  |  |  |  |
| <b>2m (HD-48)</b><br><b>Verim: %22</b>                                              | <b>2n (HD-49)</b><br><b>Verim: %24</b>                                              | <b>2o (HD-51)</b><br><b>Verim: %18</b>                                               | <b>2p (HD-52)</b><br><b>Verim: %32</b>                                                |

|                                                                                   |                                                                                   |                                                                                    |                                                                                     |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
|  |  |  |  |
| <b>2r (HD-62)</b><br>Verim: %51                                                   | <b>2s (HD-63)</b><br>Verim: %62                                                   | <b>1t (HD-64)</b><br>Verim: %72                                                    | <b>1u (HD-65)</b><br>Verim: %75                                                     |

### 3.5.3. Sülfon Sentezi

Elde edilen tiyoksantenlerden birisi meta-kloroperoksi benzoik asit (*m*-CPBA) kullanılarak sülfon türevine yükseltgenmiştir.



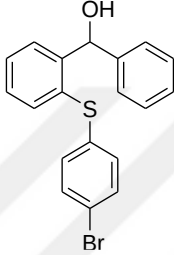
Yöntem: 0.050 g **2i** bileşiği reaksiyon tüpüne alınır ve 1 mL DCM de çözünerek oda sıcaklığında karıştırılır. Reaksiyon yürüyüşü TLC ile kontrol edilir ve tamamlanınca su ve NaHCO<sub>3</sub> ile yıkanarak, organik faz Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile kurutulur. Çözücü evaporatörden uçurulduktan sonra hekzan : etil asetat (90 : 10) çözücü karışımı kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırılır.

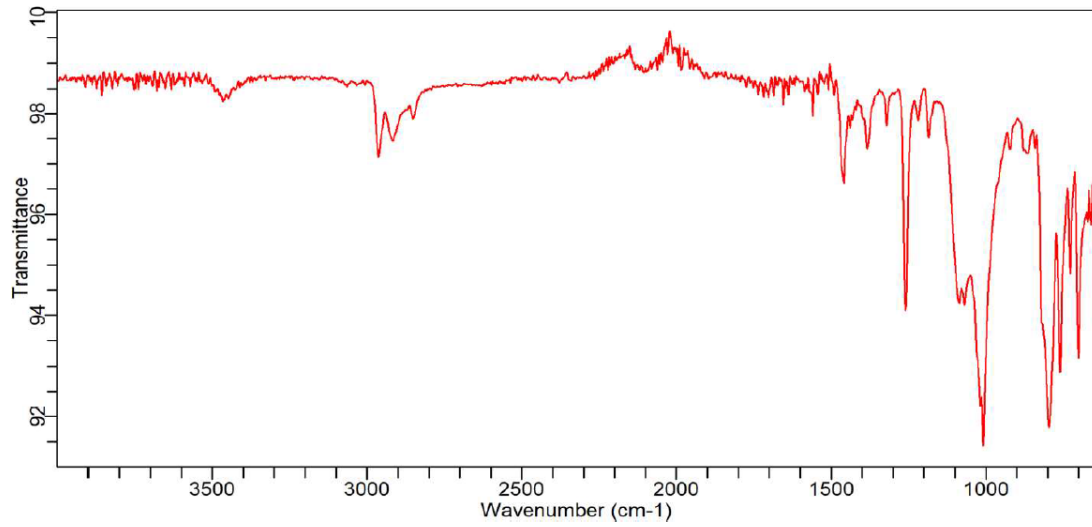
Beyaz renkli katı madde %99 verimle elde edildi.

## 4. BULGULAR

### 4.1. Başlangıç Alkol Bileşiklerinin Analiz Verileri

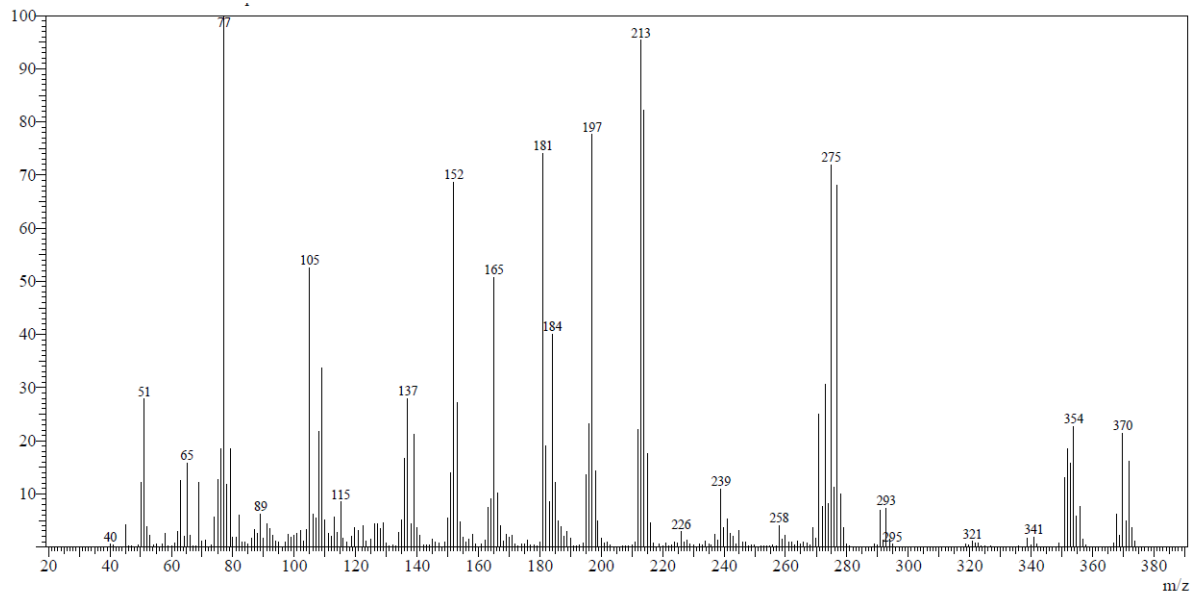
#### 4.1.1. Bileşik 1a (HD-7)'nin Spektroskopik Analiz Verileri

|                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|---------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Reaksiyon Adı                                     | [2-(4-Bromofenil sülfonil)-fenil]-fenil-metanol                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Açık Formülü                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| Kapalı Formülü                                    | C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> BrOS                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| Mol Tartısı (g/mol <sup>-1</sup> )                | 370.0                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| Verim                                             | %82                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| EN (°C)                                           | 78.5-80.1                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| Fiziksel Görünüm                                  | Krem renkli katı                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| FT-IR (cm <sup>-1</sup> )                         | 3453, 2963, 2911, 1555, 1457, 1255, 1088, 1009, 795, 761.                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| <sup>1</sup> H-NMR (500 MHz, CDCl <sub>3</sub> )  | δ 7.67 – 7.65 (dd, <i>J</i> <sub>1</sub> = 1.5 Hz, <i>J</i> <sub>2</sub> = 8 Hz, 1H, aromatik –CH), 7.42 – 7.38 (ddd, <i>J</i> <sub>1</sub> = 1.0 Hz, <i>J</i> <sub>2</sub> = <i>J</i> <sub>3</sub> = 8 Hz, 1H, aromatik –CH), 7.36 – 7.24 (m, 9H, aromatik –CH), 7.01 – 6.99 (d, <i>J</i> = 8.5 Hz, 1H, aromatik –CH), 6.36 (s, 1H, –CH(OH)), 2.13 (br s, 1H, –OH). |
| <sup>13</sup> C NMR (126 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) | δ 145.3, 142.7, 135.9, 134.4, 132.1, 131.7, 130.8, 128.8 – 126.9 (9C), 120.3, 115.0 (aromatik –C'lar), 73.6 (–C–OH).                                                                                                                                                                                                                                                 |
| GC-MS (m/z)                                       | 77, 105, 137, 152, 181, 197, 213, 275, 354, 370 (M <sup>+</sup> ).                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |



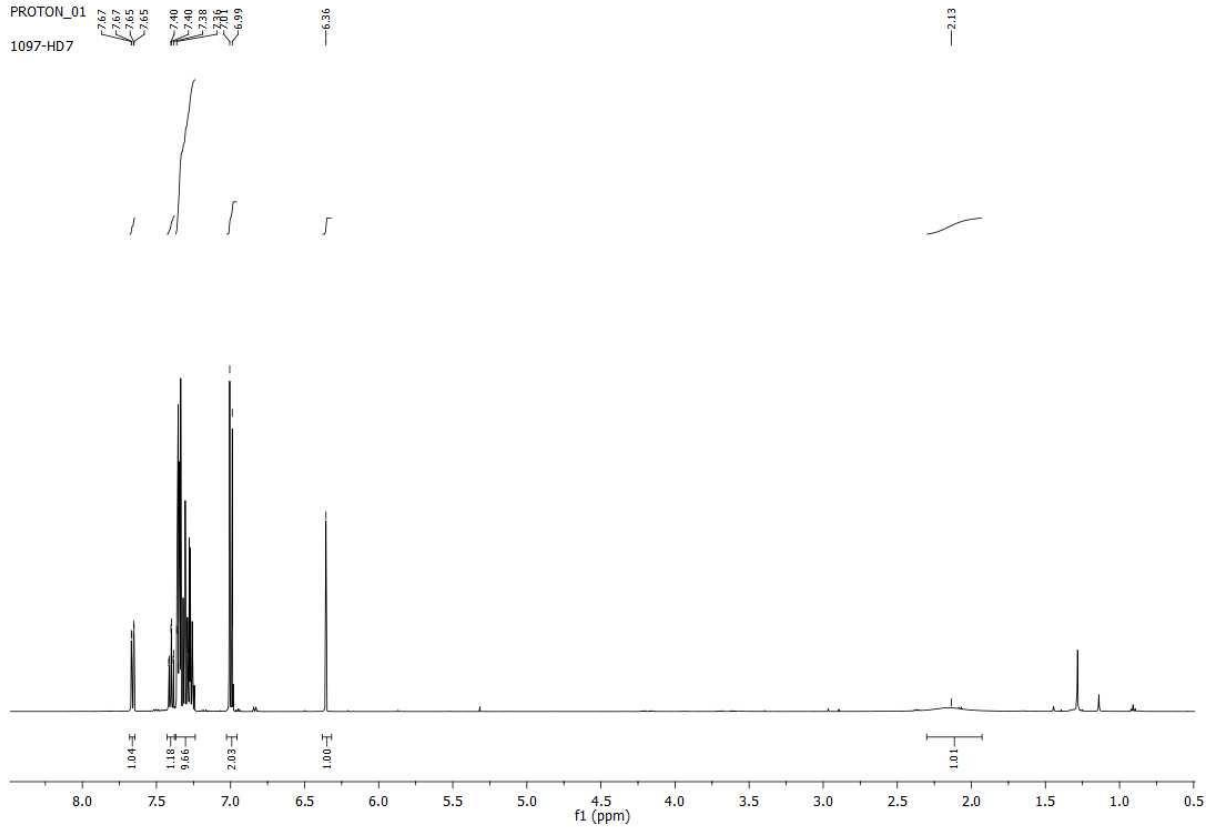
**Şekil 4.1 1a (HD-7) bileşiğinin FT-IR spektrumu.**

Bu bileşiğin IR spektrumu incelendiğinde;  $3453\text{ cm}^{-1}$ ' de  $\text{--OH}$  gerilimi,  $2963\text{ cm}^{-1}$ ' de aromatik  $\text{=C--H}$  gerilimi,  $2911\text{ cm}^{-1}$ ' de alifatik  $\text{C--H}$  gerilimi,  $1555\text{ cm}^{-1}$ ' de aromatik  $\text{C=C}$  gerilimi,  $1457\text{ cm}^{-1}$ ' de alifatik düzlem içi  $\text{C--H}$  eğilimi,  $1255\text{ cm}^{-1}$ ' de aril tiyo eter gerilimi, 1088 ve  $1009\text{ cm}^{-1}$ ' de disubstitüe aromatik  $\text{C--H}$  düzlem içi eğilmesi, 795 ve  $761\text{ cm}^{-1}$ ' de ise aromatik gruplardaki para halojen substitüent kaynaklı  $\text{C--H}$  eğilme gerilimleri görülmektedir.



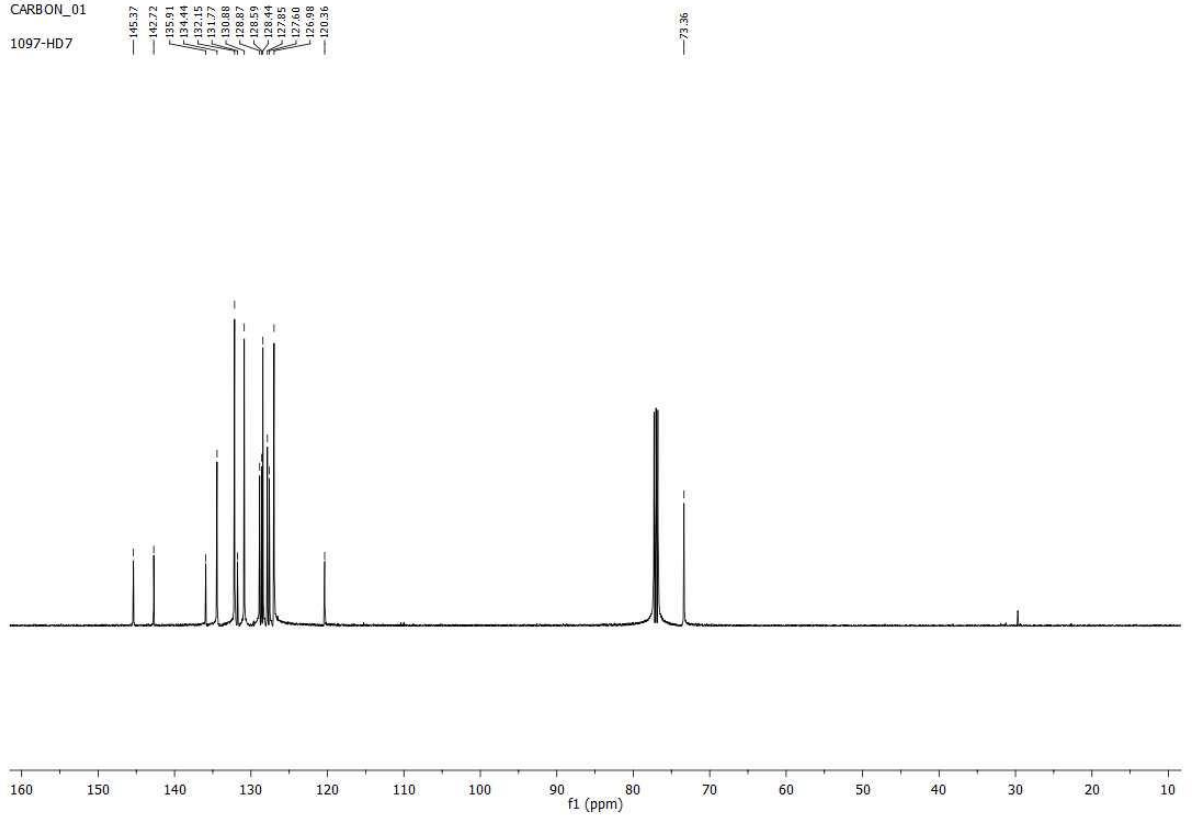
**Şekil 4.2 1a (HD-7) bileşiğinin MS spektrumu.**

Bu bileşiğin GC-MS spektrumu incelendiğinde, 354  $[(\text{M}^+ - 2) - \text{H}_2\text{O}]$ , 370  $(\text{M}^+)$  piki gözlenmiştir.



**Şekil 4.3 1a (HD-7) bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.**

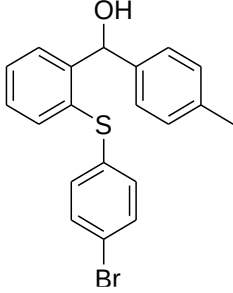
$^1\text{H}$  NMR spektrumuna bakıldığında;  $-\text{OH}$  grubunun hidrojeni  $\delta=2.13$  ppm de broad singlet,  $-\text{CH}$  grubunun hidrojenleri  $\delta=6.36$  ppm aralığında tekli pik olarak gözlemlenmişlerdir. Aromatik grubunun hidrojenleride  $\delta=7.67 - 6.99$  ppm arasında dublet ve multipler sinyaller vermektedirler.

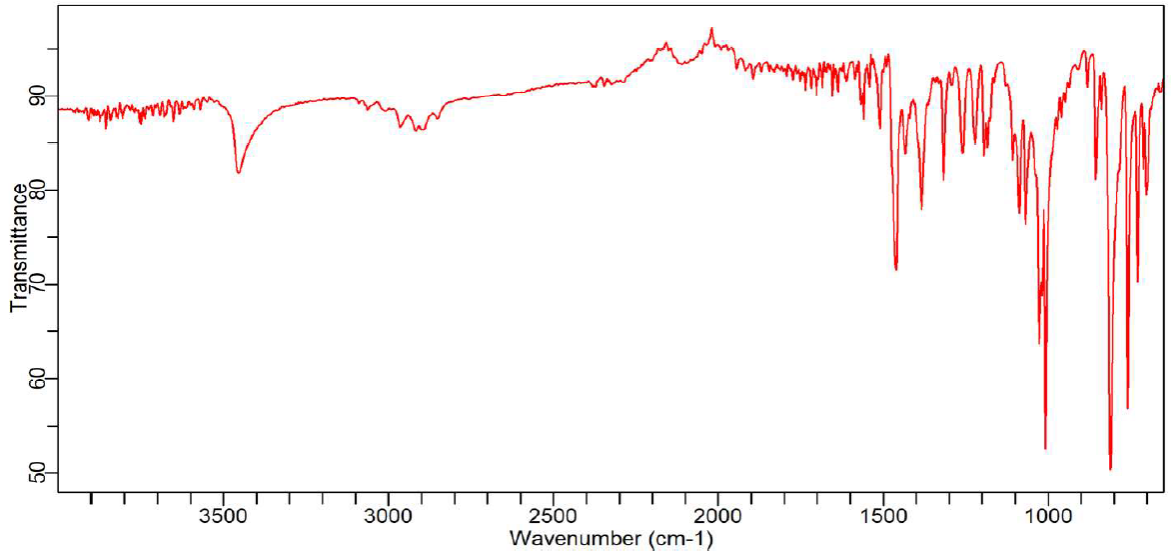


**Şekil 4.4 1a (HD-7) bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.**

Bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu incelendiğinde; 73.6 ppm de  $-\text{OH}$ 'ın bağlı olduğu karbon, 115.0-133.8 ppm aralığında aromatik karbonlar sinyal vermektedir.

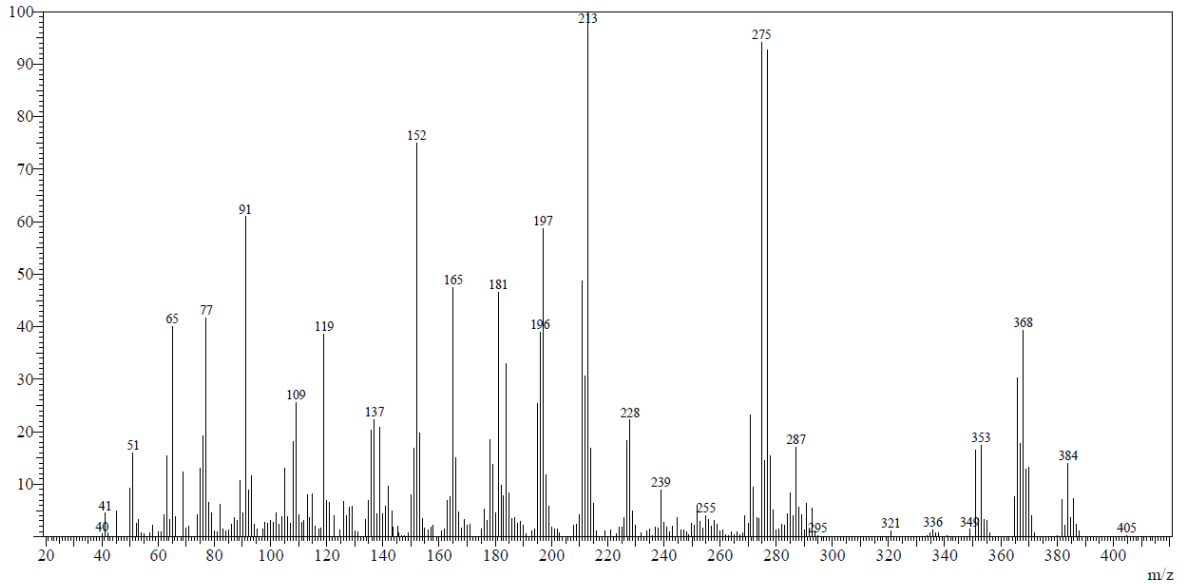
#### 4.1.2. Bileşik 1b (HD-6)'nın Spektroskopik Analiz Verileri

|                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Reaksiyon Adı                                     | [2-(4-Bromo-fenilsulfanil)-fenil]- <i>p</i> -tolil-metanol                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Açık Formülü                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| Kapalı Formülü                                    | C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> BrOS                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| Mol Tartısı (g/mol <sup>-1</sup> )                | 384.02                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| Verim                                             | %59                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| EN (°C)                                           | 156.0-156.6                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| Fiziksel Görünüm                                  | Krem renkli katı                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| FT-IR (cm <sup>-1</sup> )                         | 3450, 3061, 2915, 1558, 1458, 1192, 1029, 1002, 810, 753.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| <sup>1</sup> H-NMR (500 MHz, CDCl <sub>3</sub> )  | δ 7.70 – 7.66 (dd, <i>J</i> <sub>1</sub> = 1.5 Hz, <i>J</i> <sub>2</sub> = 6.5 Hz, 1H, aromatik –CH), 7.42 – 7.39 (ddd, <i>J</i> <sub>1</sub> = 1.0 Hz, <i>J</i> <sub>2</sub> = <i>J</i> <sub>3</sub> = 7.5 Hz, 1H, aromatik –CH), 7.35 – 7.25 (m, 4H, aromatik –CH), 7.23 – 7.21 (m, 2H, aromatik –CH), 7.12 – 7.05 (m, 2H, aromatik –CH), 6.96 – 6.98 (d, <i>J</i> = 8.5 Hz, 1H, aromatik –CH), 6.31 (s, 1H, –CH(OH)), 2.31 (s, 3H, –CH <sub>3</sub> ), 1.94 (br s, 1H, –OH). |
| <sup>13</sup> C NMR (126 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) | δ 145.5, 139.7, 137.3, 135.9, 134.5, 132.0 – 129.1 (7C), 128.8, 128.4, 127.7, 126.9, 120.2, 115.0 (aromatik –C'lar), 73.3 (–C–OH), 21.1 (–CH <sub>3</sub> ).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| GC-MS (m/z)                                       | 51, 65, 77, 119, 152, 165, 181, 197, 213, 353, 366, 384 (M <sup>+</sup> ).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |



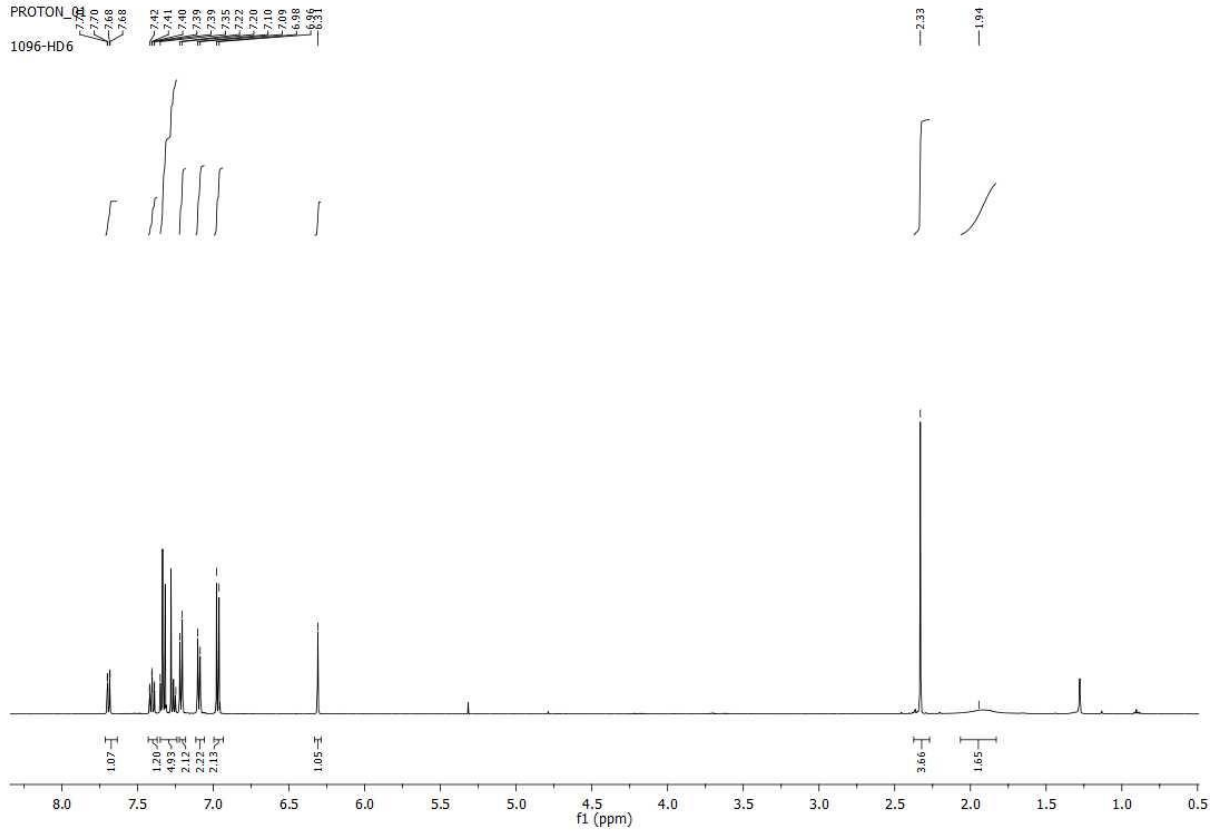
**Şekil 4.5 1b (HD-6) bileşiğinin FT-IR spektrumu.**

Bu bileşiğin IR spektrumu incelendiğinde; 3450  $\text{cm}^{-1}$ ' de  $-\text{OH}$  gerilimi, 3061  $\text{cm}^{-1}$ ' de aromatik  $=\text{C}-\text{H}$  gerilimi, 2915  $\text{cm}^{-1}$ ' de alifatik  $\text{C}-\text{H}$  gerilimi, 1558  $\text{cm}^{-1}$ ' de aromatik  $\text{C}=\text{C}$  gerilimi, 1458  $\text{cm}^{-1}$ ' de alifatik düzlem içi  $\text{C}-\text{H}$  eğilimi, 1192  $\text{cm}^{-1}$ ' de aril tiyo eter gerilimi, 1029 ve 1002  $\text{cm}^{-1}$ ' de disubstitüe aromatik  $\text{C}-\text{H}$  düzlem içi eğilmesi, 810 ve 753  $\text{cm}^{-1}$ ' de ise aromatik gruplardaki para halojen substitüent kaynaklı  $\text{C}-\text{H}$  eğilme gerilimleri görülmektedir.



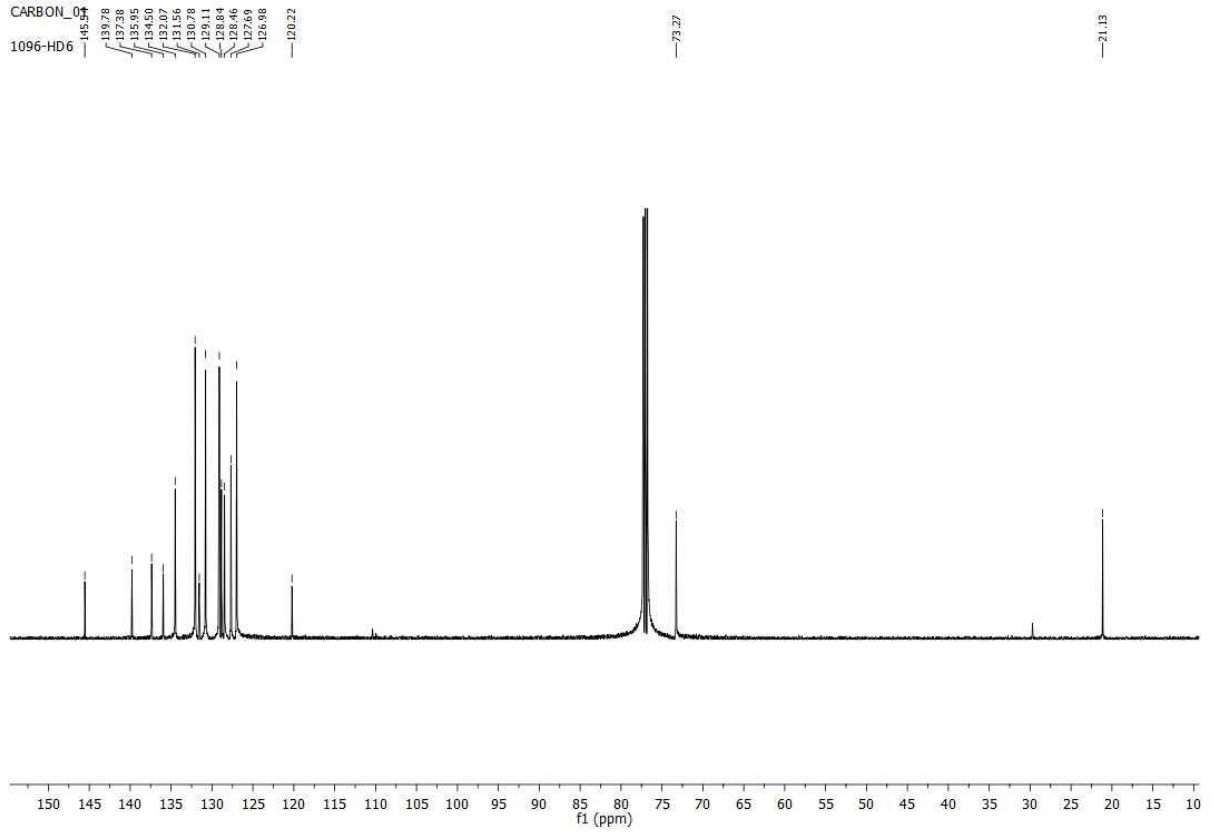
**Şekil 4.6 1b (HD-6) bileşiğinin MS spektrumu.**

Bu bileşiğin GC-MS spektrumu incelendiğinde, 366  $[(\text{M}^++1)-\text{H}_2\text{O}]$ , 384  $(\text{M}^+)$  piki gözlenmiştir.



**Şekil 4.7 1b (HD-6) bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.**

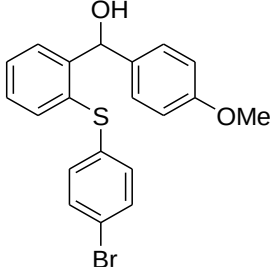
Bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde;  $-\text{OH}$  grubuna ait hidrojen  $\delta=1.94$  ppm de broad singlet olarak,  $-\text{CH}$  grubuna ait hidrojen ise  $\delta=6.31$  ppm de singlet olarak,  $-\text{CH}_3$  grubuna ait hidrojenler ise  $\delta=2.31$  ppm de singlet olarak gözlemlenmişlerdir gözlemlenmişlerdir. Aromatik gruplara ait hidrojenler ise  $\delta=7.66 - 6.98$  ppm aralığında dublet ve multipler pikler olarak görülmektedir.

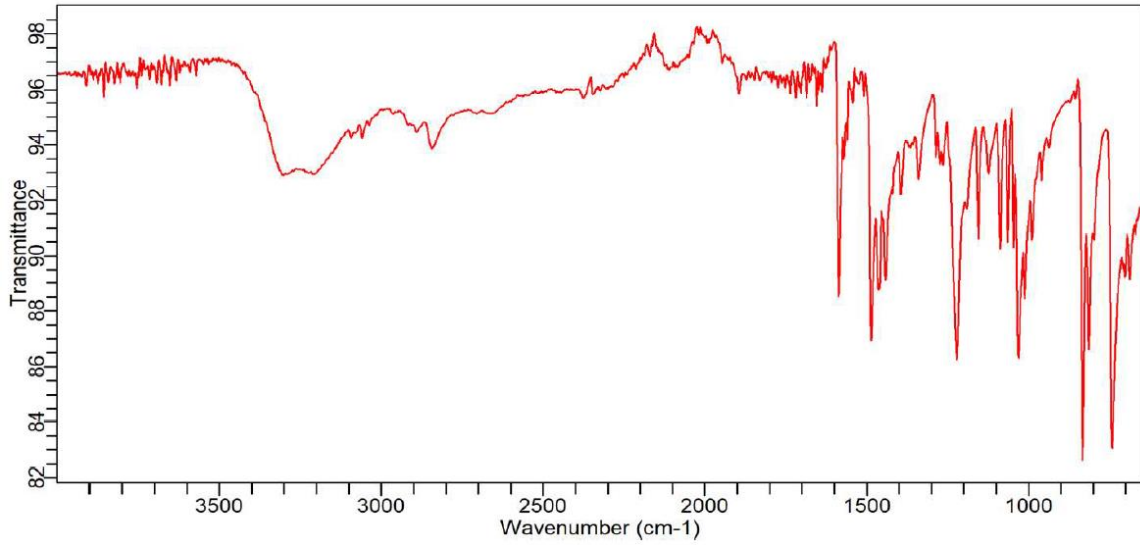


**Şekil 4.8 1b (HD-6) bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.**

Bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu incelendiğinde; 21.1 ppm de  $-\text{CH}_3$  grubundaki karbon, 73.2 ppm de  $-\text{OH}$ 'ın bağlı olduğu karbon, 120.2-145.5 ppm aralığında aromatik karbonlar sinyal vermektedir.

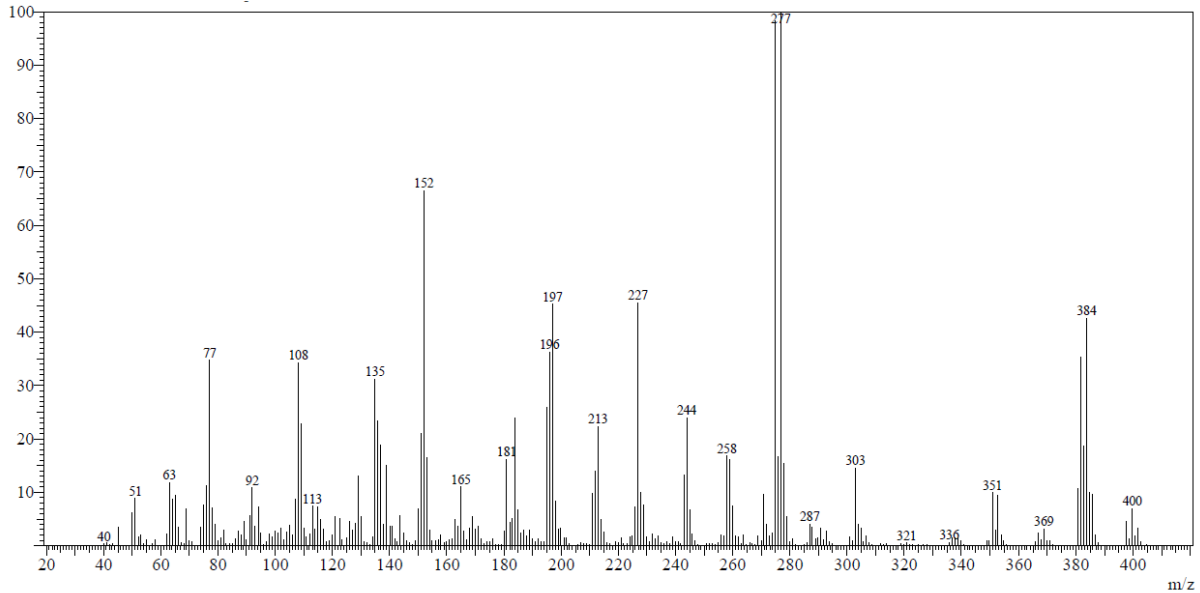
#### 4.1.3. Bileşik 1c (HD-8)'nin Spektroskopik Analiz Verileri

|                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|---------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Reaksiyon Adı                                     | [2-(4-Bromo-fenilsulfanil)-fenil]-(4-metoksi-fenil)-metanol                                                                                                                                                                                                                          |
| Açık Formülü                                      |                                                                                                                                                                                                     |
| Kapalı Formülü                                    | C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> BrO <sub>2</sub> S                                                                                                                                                                                                                                   |
| Mol Tartısı (g/mol <sup>-1</sup> )                | 400.01                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| Verim                                             | %58                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| EN (°C)                                           | 120.2-121.3                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| Fiziksel Görünüm                                  | Beyaz renkli katı                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| FT-IR (cm <sup>-1</sup> )                         | 3304, 3081, 2881, 1538, 1458, 1225, 1026, 830, 740.                                                                                                                                                                                                                                  |
| <sup>1</sup> H-NMR (500 MHz, CDCl <sub>3</sub> )  | δ 7.73 (dd, <i>J</i> <sub>1</sub> = 1.0 Hz, <i>J</i> <sub>2</sub> = 8.0 Hz, 1H, aromatik –CH), 7.35 – 7.23 (m, 6H, aromatik –CH), 6.97 – 6.95 (m, 2H, aromatik –CH), 6.81-6.76 (m, 6H, aromatik –CH), 6.30 (s, 1H, –CH(OH)), 4.83 (br s, 1H, –OH), 3.78 (s, 3H, –OCH <sub>3</sub> ). |
| <sup>13</sup> C NMR (126 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) | δ 159.0, 145.4, 135.9, 134.8, 134.5, 132.0, 131.4, 131.0, 130.7, 128.9, 128.8, 128.7, 128.4, 128.0, 127.4, 120.2, 114.8, 113.8 (aromatik –C'lar), 73.1 (–C–OH), 55.8 (–OCH <sub>3</sub> ).                                                                                           |
| GC-MS (m/z)                                       | 51, 77, 94, 141, 152, 170, 215, 250, 263, 277, 306, 382 400.                                                                                                                                                                                                                         |



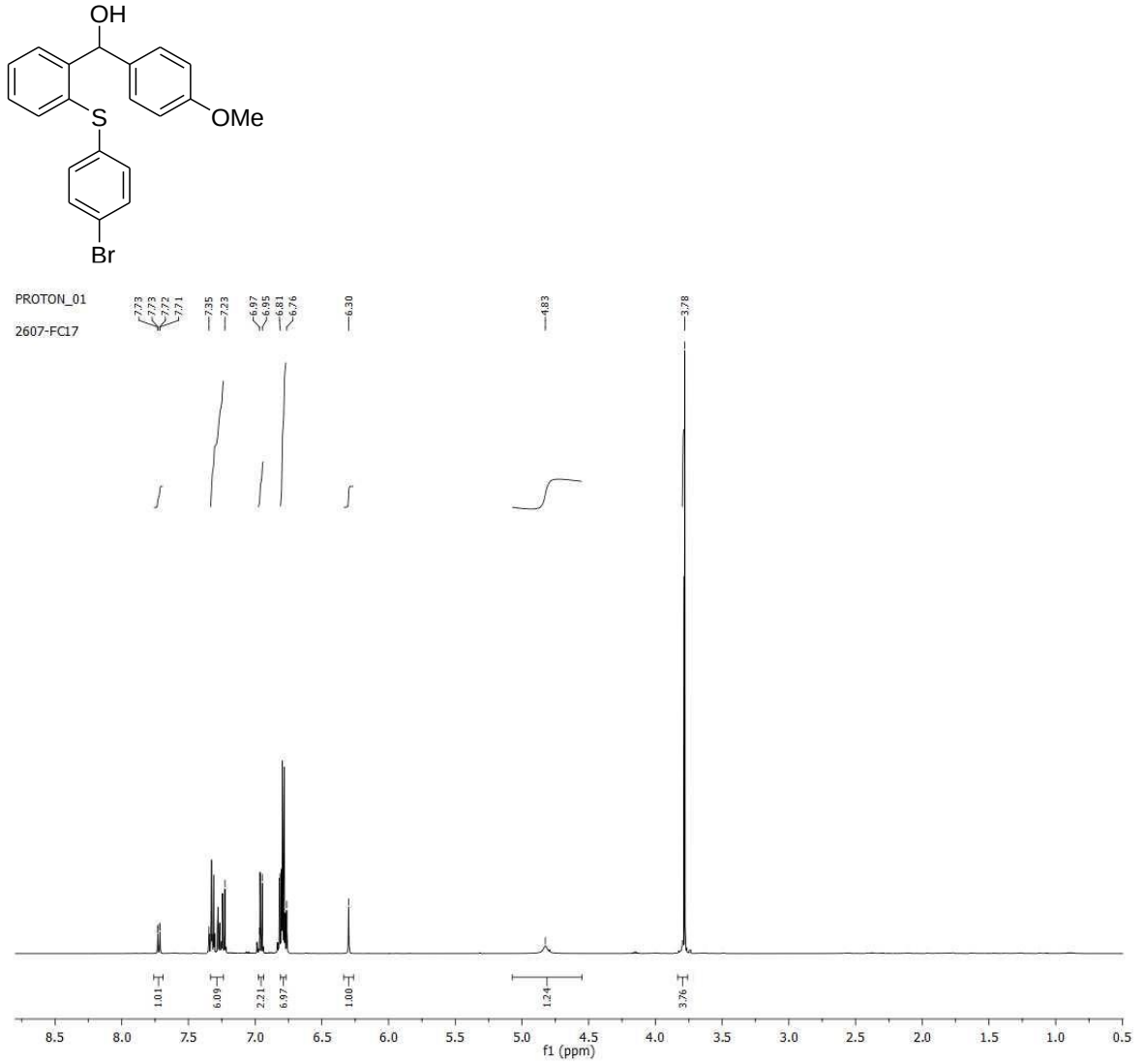
**Şekil 4.9 1c (HD-8) bileşiğinin FT-IR spektrumu.**

Bu bileşiğin IR spektrumu incelendiğinde; 3304  $\text{cm}^{-1}$ 'de  $-\text{OH}$  gerilimi, 3081  $\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik  $=\text{C}-\text{H}$  gerilimi, 2881  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik  $\text{C}-\text{H}$  gerilimi, 1538  $\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik  $\text{C}=\text{C}$  gerilimi, 1458  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik düzlem içi  $\text{C}-\text{H}$  eğilimi, 1225  $\text{cm}^{-1}$ 'de aril tiyo eter gerilimi, 1026  $\text{cm}^{-1}$ 'de disubstitüe aromatik  $\text{C}-\text{H}$  düzlem içi eğilmesi, 830 ve 740  $\text{cm}^{-1}$ 'de ise aromatik gruplardaki para halojen substitüent kaynaklı  $\text{C}-\text{H}$  eğilme gerilimleri görülmektedir.



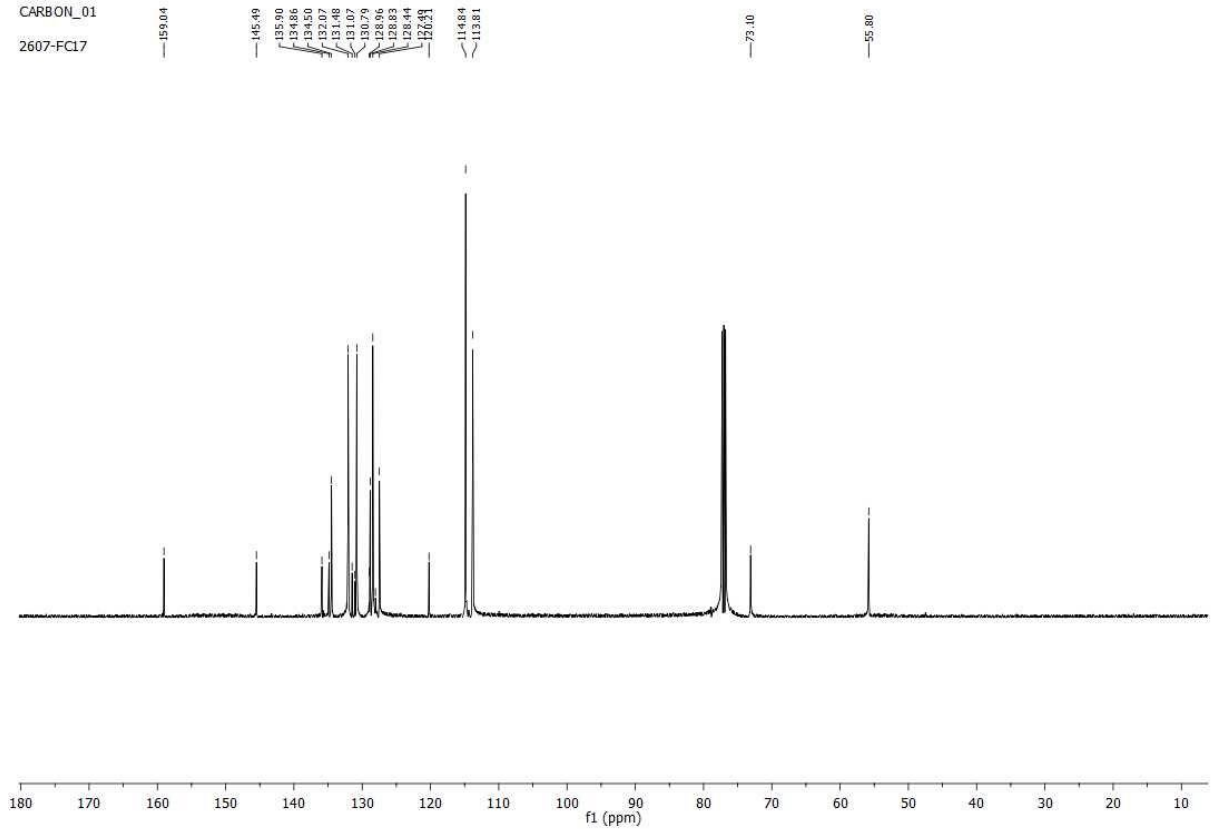
**Şekil 4.10 1c (HD-8) bileşiğinin MS spektrumu.**

Bu bileşiğin GC-MS spektrumu incelendiğinde, 384  $[(\text{M}^+ + 2) - \text{H}_2\text{O}]$ , 400  $(\text{M}^+)$  piki gözlenmiştir.



**Şekil 4.11 1c (HD-8) bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.**

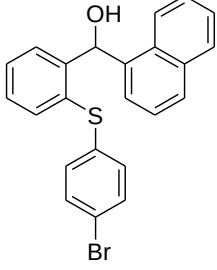
Bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde;  $-\text{OH}$  grubuna ait hidrojen  $\delta=4.83$  ppm de broad singlet olarak,  $-\text{CH}$  grubuna ait hidrojen ise  $\delta=6.30$  ppm de singlet olarak,  $-\text{OCH}_3$  grubuna ait hidrojenler ise  $\delta=3.78$  ppm de singlet olarak gözlemlenmişlerdir. Aromatik gruplara ait hidrojenler ise  $\delta=7.73 - 6.76$  ppm aralığında dublet ve multipler olarak görülmektedir.

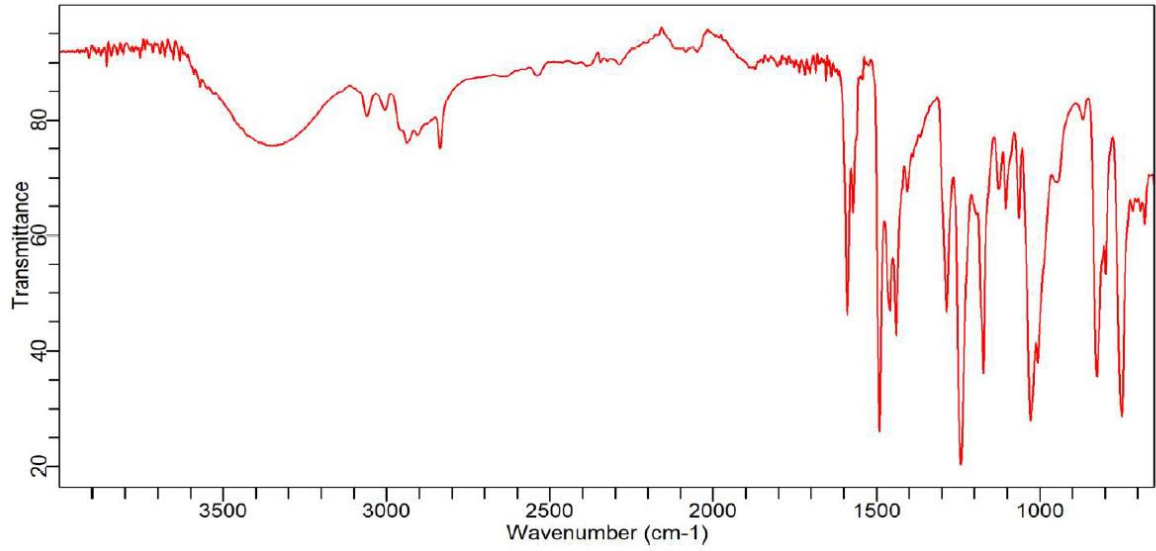


**Şekil 4.12 1c (HD-8) bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.**

Bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu incelendiğinde; 55.8 ppm de  $-\text{OCH}_3$  grubundaki karbon, 73.1 ppm de  $-\text{OH}$ 'ın bağlı olduğu karbon, 120.2-145.5 ppm aralığında aromatik karbonlar sinyal vermektedir.

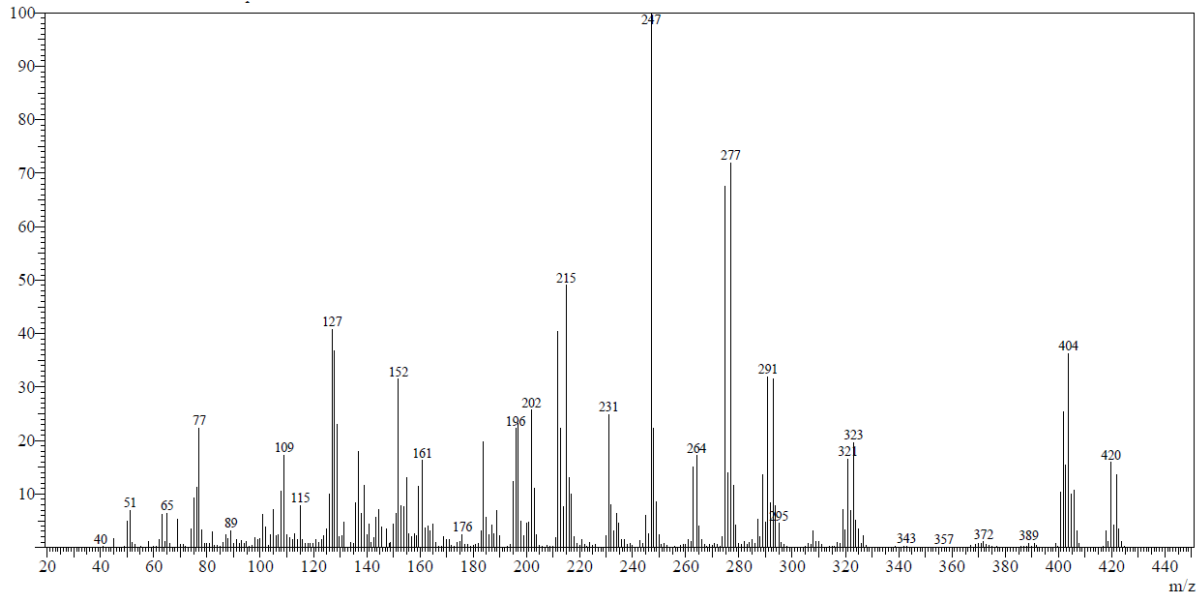
#### 4.1.4. Bileşik 1d (HD-9)'nin Spektroskopik Analiz Verileri

|                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|---------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Reaksiyon Adı                                     | [2-(4-Bromo-fenilsulfanil)-fenil]-(4-metoksi-fenil)-metanol                                                                                                                                                                                                                                          |
| Açık Formülü                                      |                                                                                                                                                                                                                     |
| Kapalı Formülü                                    | C <sub>23</sub> H <sub>17</sub> BrOS                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| Mol Tartısı (g/mol <sup>-1</sup> )                | 420.02                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| Verim                                             | %97                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| EN (°C)                                           | -                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| Fiziksel Görünüm                                  | Açık kahve renkli yağimsı                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| FT-IR (cm <sup>-1</sup> )                         | 3337, 3054, 2935, 1584, 1488, 1239, 1026, 820, 750.                                                                                                                                                                                                                                                  |
| <sup>1</sup> H-NMR (500 MHz, CDCl <sub>3</sub> )  | δ 7.96 (d, <i>J</i> = 8.0 Hz, 1H, aromatik -CH), 7.88 (d, <i>J</i> = 8.0 Hz, 1H, aromatik -CH), 7.84 – 7.80 (m, 1H, aromatik -CH), 7.52 – 7.42 (m, 7H, aromatik -CH), 7.34 – 7.21 (m, 4H, aromatik -CH), 7.09 (s, 1H, -CH(OH)), 7.04 (d, <i>J</i> = 8.5 Hz, 2H, aromatik -CH), 2.47 (br s, 1H, -OH). |
| <sup>13</sup> C NMR (126 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) | δ 144.6, 137.8, 135.5, 134.5, 133.8, 132.6, 132.0, 131.2, 128.8, 128.7, 128.7, 128.4, 127.6, 126.4, 126.3, 125.6, 125.2, 124.6, 123.5, 121.5, 120.6, 120.5 (aromatik -C'lar), 70.1 (-C-OH).                                                                                                          |
| GC-MS (m/z)                                       | 51, 77, 94, 141, 152, 170, 183, 215, 250, 263, 231, 250, 281, 300, 326, 358, 402, 420.                                                                                                                                                                                                               |



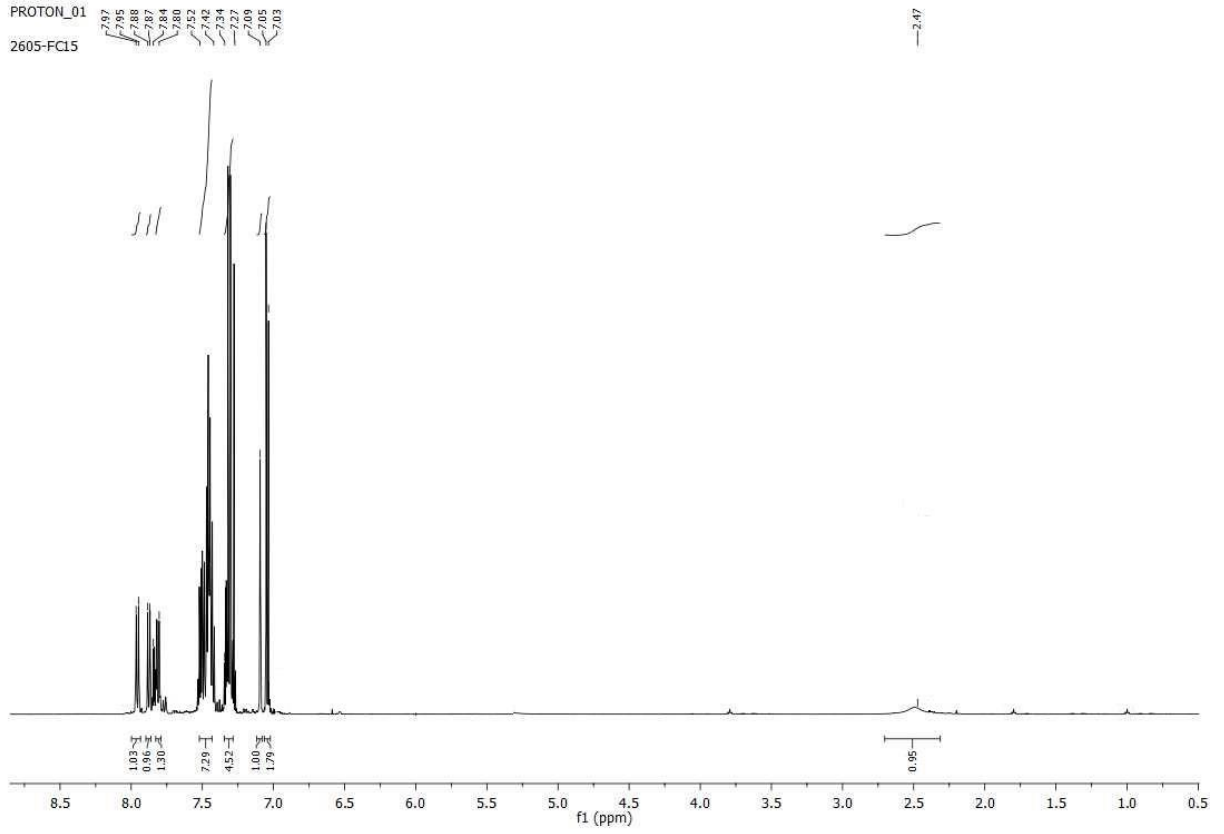
**Şekil 4.13 1d (HD-9) bileşiğinin FT-IR spektrumu.**

Bu bileşiğin IR spektrumu incelendiğinde;  $3337\text{ cm}^{-1}$ 'de  $-\text{OH}$  gerilimi,  $3054\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik  $=\text{C}-\text{H}$  gerilimi,  $2935\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik  $\text{C}-\text{H}$  gerilimi,  $1584\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik  $\text{C}=\text{C}$  gerilimi,  $1488\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik düzlem içi  $\text{C}-\text{H}$  eğilimi,  $1239\text{ cm}^{-1}$ 'de aril tiyo eter gerilimi,  $1026\text{ cm}^{-1}$ 'de disubstitüe aromatik  $\text{C}-\text{H}$  düzlem içi eğilmesi,  $820$  ve  $750\text{ cm}^{-1}$ 'de ise aromatik gruplardaki para halojen substitüent kaynaklı  $\text{C}-\text{H}$  eğilme gerilimleri görülmektedir.



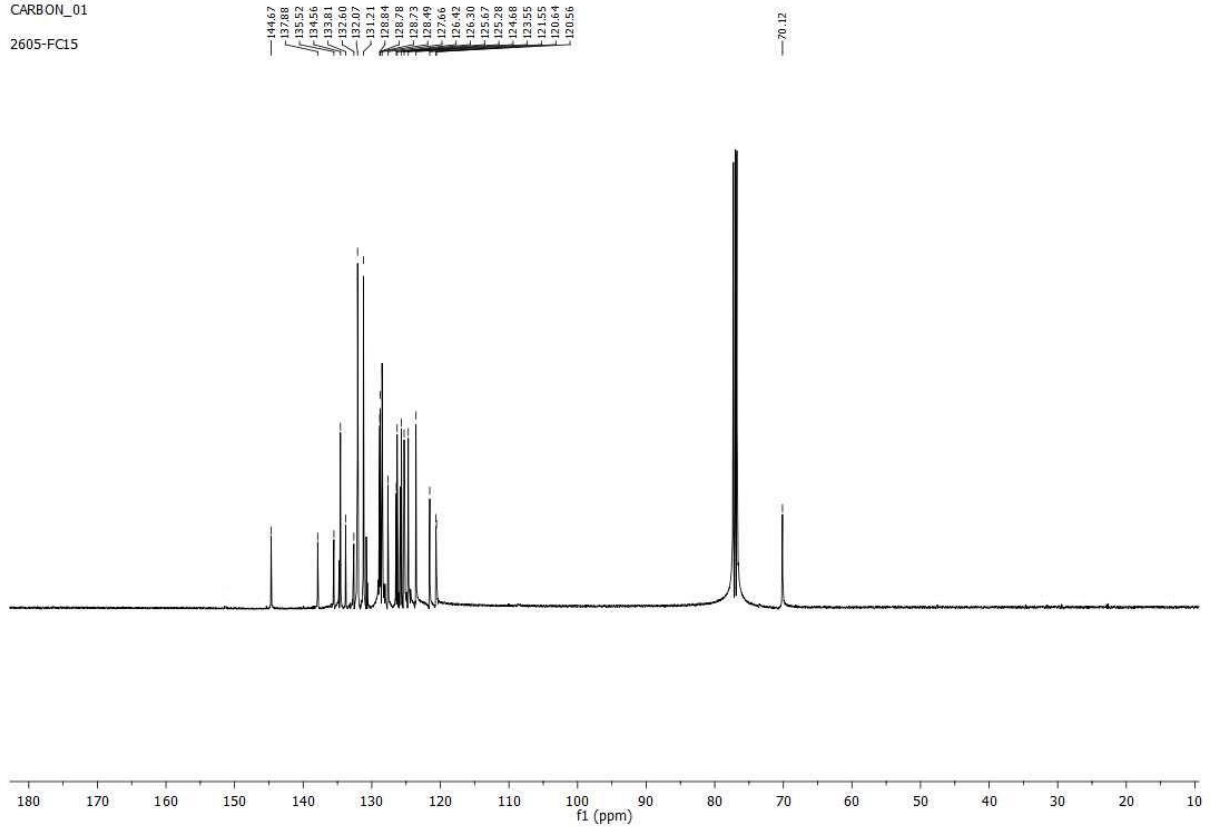
**Şekil 4.14 1d (HD-9) bileşiğinin MS spektrumu.**

Bu bileşiğin GC-MS spektrumu incelendiğinde,  $404\text{ [(M}^++2)-\text{H}_2\text{O]}$ ,  $420\text{ (M}^+)$  piki gözlenmiştir.



**Şekil 4.15 1d (HD-9) bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.**

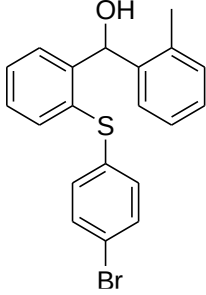
$^1\text{H}$  NMR spektrumuna bakıldığında;  $-\text{OH}$  grubuna ait hidrojen  $\delta=2.47$  ppm de broad tekli pik,  $-\text{CH}$  grubuna ait hidrojen ise  $\delta=7.05$  ppm de singlet olarak gözlemlenmişlerdir. Aromatik gruplara ait hidrojenler ise  $\delta=7.97 - 7.03$  ppm aralığında dublet ve multiplet pikler olarak görülmektedir.

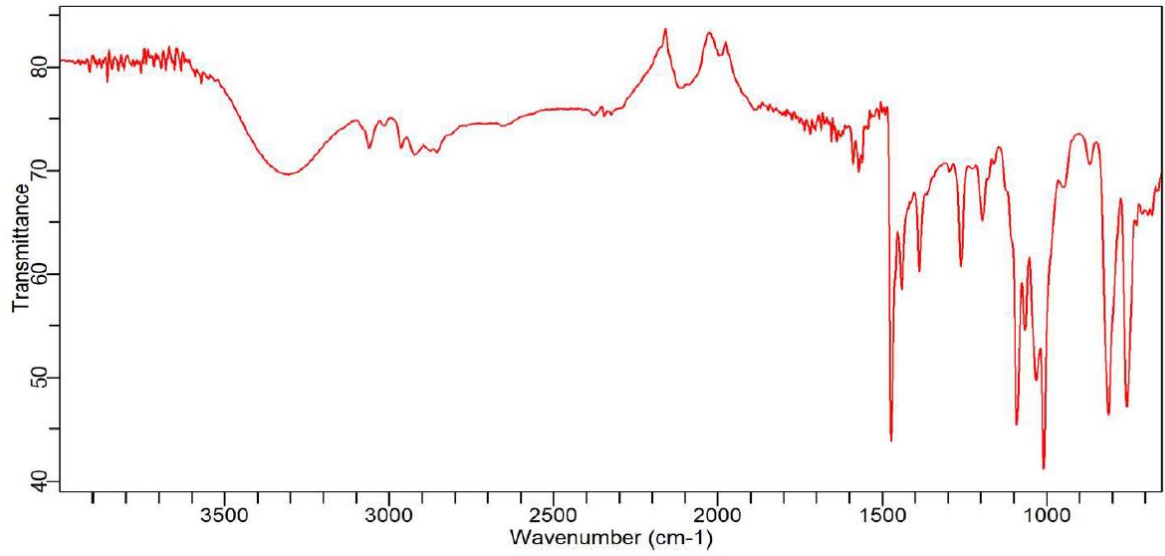


**Şekil 4.16** 1d (HD-9) bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

Bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu incelendiğinde; 70.1 ppm de  $-\text{OH}$ 'ın bağlı olduğu karbon, 120.5-144.6 ppm aralığında aromatik karbonlar sinyal vermektedir.

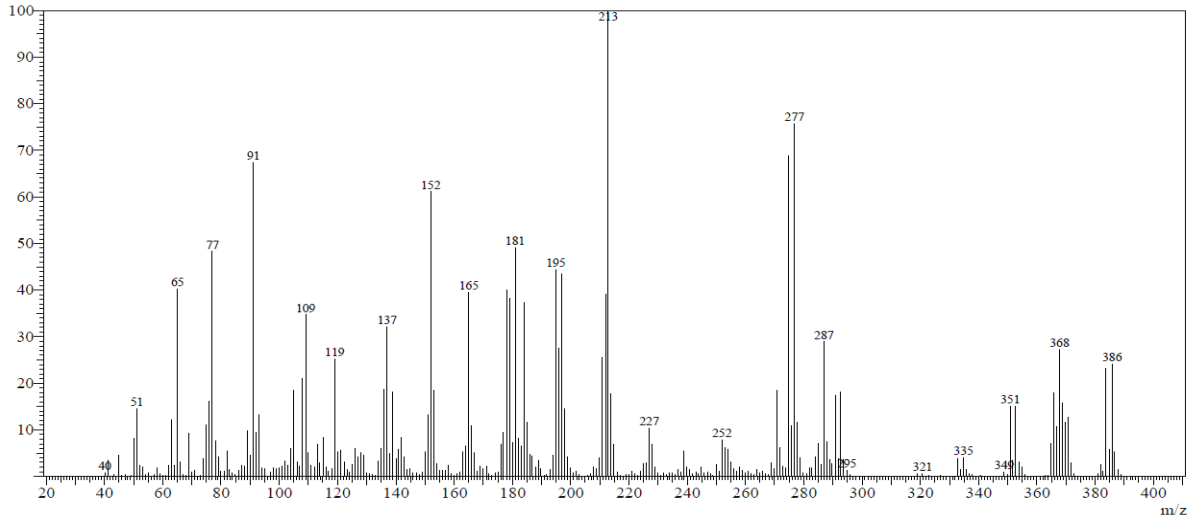
#### 4.1.5. Bileşik 1e (HD-12)'nin Spektroskopik Analiz Verileri

|                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Reaksiyon Adı                                     | [2-(4-Bromo-fenilsulfanil)-fenil]-o-tolil-metanol                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| Açık Formülü                                      |                                                                                                                                                                                                                                                              |
| Kapalı Formülü                                    | C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> BrOS                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| Mol Tartısı (g/mol <sup>-1</sup> )                | 384.02                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| Verim                                             | %86                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| EN (°C)                                           | 113.1-115.0                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| Fiziksel Görünüm                                  | Beyaz renkli katı                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| FT-IR (cm <sup>-1</sup> )                         | 3307, 3058, 2918, 1565, 1468, 1262, 1176, 1089, 1009, 813, 753.                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| <sup>1</sup> H-NMR (500 MHz, CDCl <sub>3</sub> )  | δ 7.44 – 7.42 (dd, <i>J</i> <sub>1</sub> = 1.5 Hz, <i>J</i> <sub>2</sub> = 7.5 Hz, 1H, aromatik –CH), 7.39 – 7.33 (m, 4H, aromatik –CH), 7.30 – 7.21 (m, 2H, aromatik –CH), 7.20 – 7.14 (m, 3H, aromatik –CH), 7.06 – 7.03 (d, <i>J</i> = 9 Hz, 2H, aromatik –CH), 6.47 (s, 1H, –CH(OH)), 2.27 (s, 1H, –OH), 2.27 (s, 3H, –CH <sub>3</sub> ). |
| <sup>13</sup> C NMR (126 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) | δ 144.5, 140.2, 135.8, 135.6, 134.2, 132.6, 132.1, 131.1, 130.4, 128.6, 128.5, 128.0, 127.7, 127.1, 126.6, 126.0, 120.7, 120.5 (aromatik –C'lar), 70.4 (–C–OH), 19.2 (–CH <sub>3</sub> ).                                                                                                                                                     |
| GC-MS (m/z)                                       | 51, 77, 109, 184, 195, 211, 245, 263, 277, 366, 384, 386.                                                                                                                                                                                                                                                                                     |



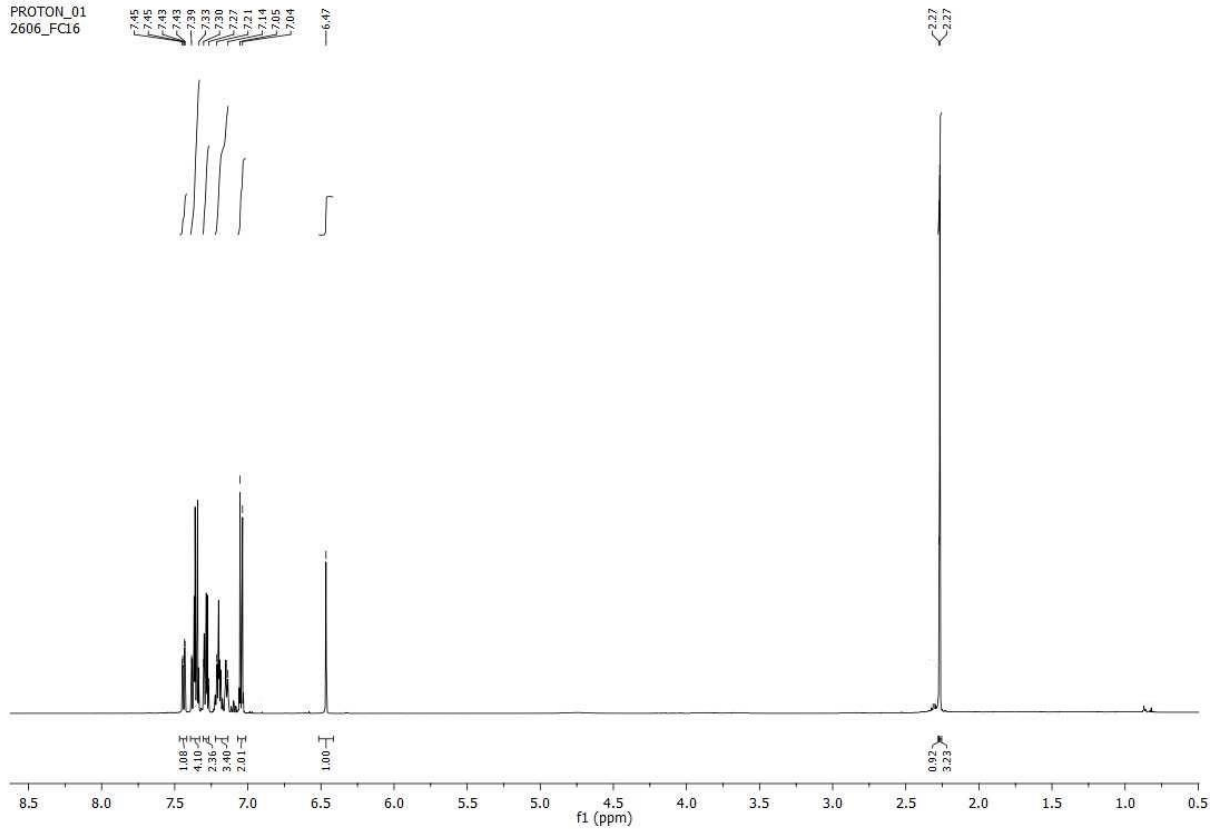
Şekil 4.17 1e (HD-12) bileşiğinin FT-IR spektrumu.

Bu bileşiğin IR spektrumu incelendiğinde; 3307  $\text{cm}^{-1}$ ' de  $-\text{OH}$  gerilimi, 3058  $\text{cm}^{-1}$ ' de aromatik  $=\text{C}-\text{H}$  gerilimi, 2918  $\text{cm}^{-1}$ ' de alifatik  $\text{C}-\text{H}$  gerilimi, 1565  $\text{cm}^{-1}$ ' de aromatik  $\text{C}=\text{C}$  gerilimi, 1468  $\text{cm}^{-1}$ ' de alifatik düzlem içi  $\text{C}-\text{H}$  eğilimi, 1262  $\text{cm}^{-1}$ ' de aril tiyo eter gerilimi, 1089 ve 1009  $\text{cm}^{-1}$ ' de disubstitüe aromatik  $\text{C}-\text{H}$  düzlem içi eğilmesi, 813 ve 753  $\text{cm}^{-1}$ ' de ise aromatik gruplardaki para halojen substitüent kaynaklı  $\text{C}-\text{H}$  eğilme gerilimleri görülmektedir.



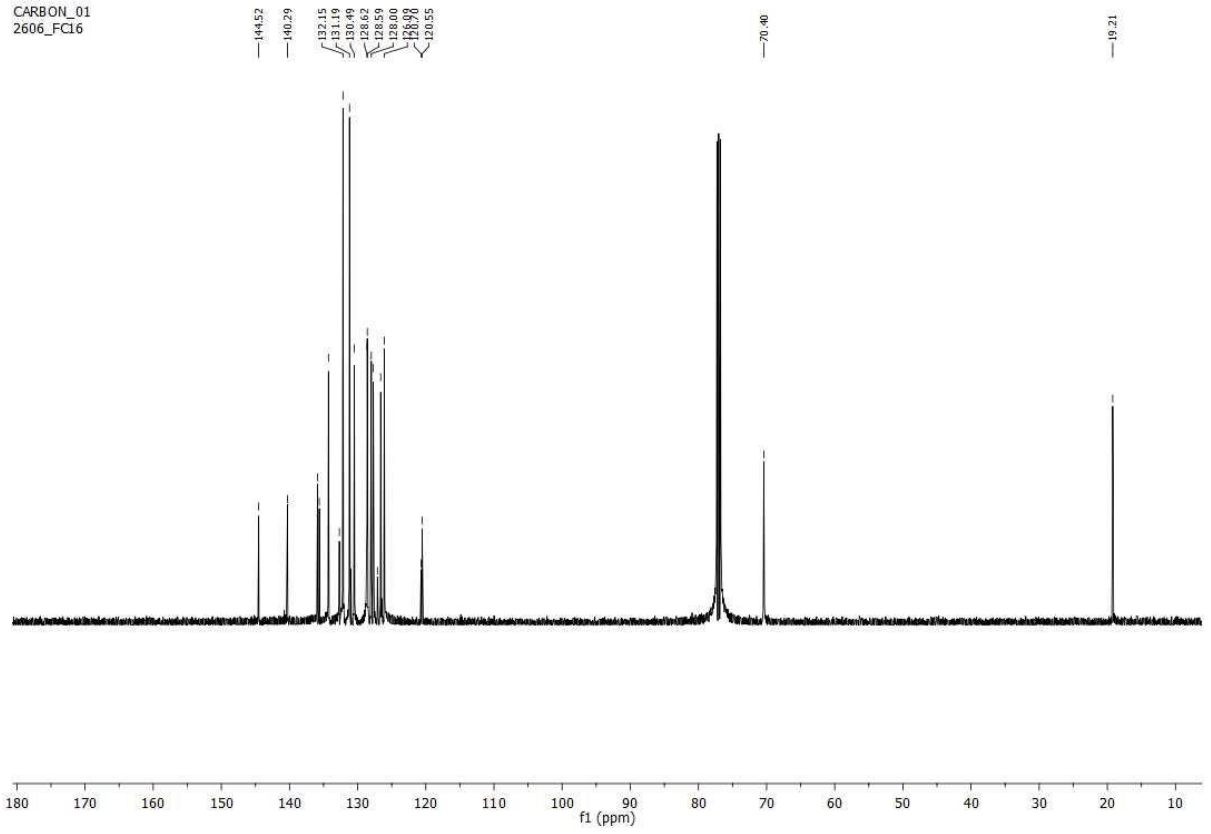
Şekil 4.18 1e (HD-12) bileşiğinin MS spektrumu.

Bu bileşiğin GC-MS spektrumu incelendiğinde, 368  $[(\text{M}^+)-\text{H}_2\text{O}]$ , 384  $(\text{M}^+)$ , 386  $(\text{M}^++2)$  piki gözlenmiştir.



**Şekil 4.19 1e (HD-12) bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.**

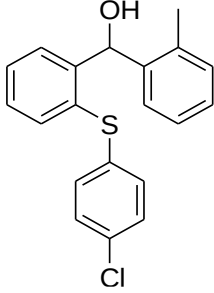
$^1\text{H}$  NMR spektrumuna bakıldığında;  $-\text{OH}$  grubuna ait hidrojen  $\delta=2.27$  ppm de tekli pik,  $-\text{CH}$  grubuna ait hidrojen  $\delta=6.47$  ppm de singlet olarak,  $-\text{CH}_3$  grubuna ait hidrojenler ise  $\delta=2.27$  ppm de singlet olarak gözlemlenmişlerdir. Aromatik gruplara ait hidrojenler ise  $\delta=7.45 - 7.04$  ppm aralığında dublet ve multipler olarak görülmektedir.

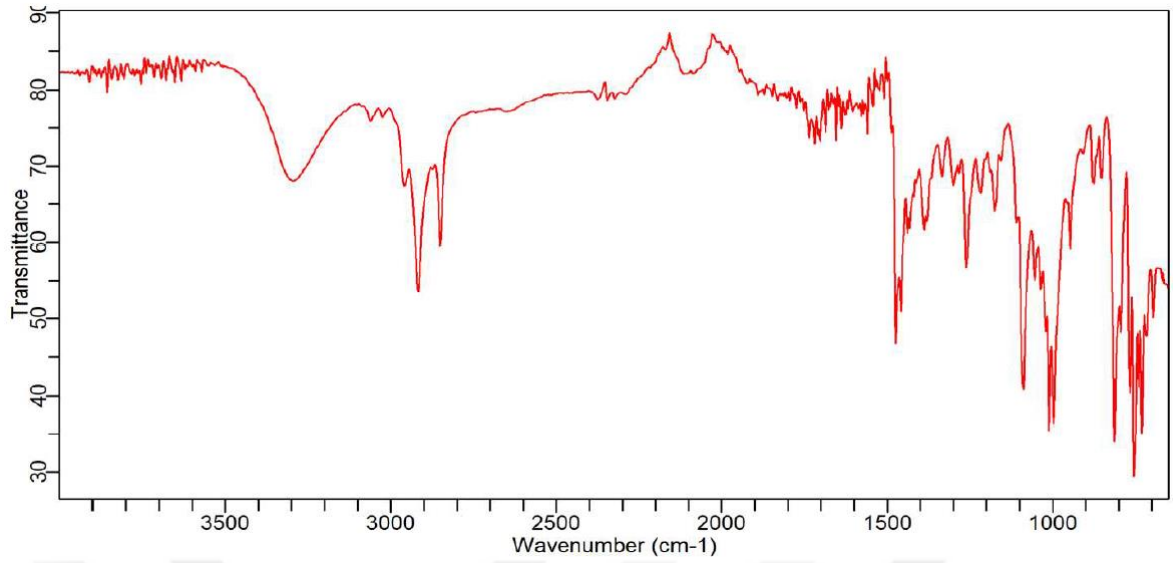


**Şekil 4.20 1e (HD-12) bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.**

Bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu incelendiğinde; 19.2 ppm de  $-\text{CH}_3$  grubundaki karbon, 7.4 ppm de  $-\text{OH}$ 'ın bağlı olduğu karbon, 120.2-144.5 ppm aralığında aromatik karbonlar sinyal vermektedir.

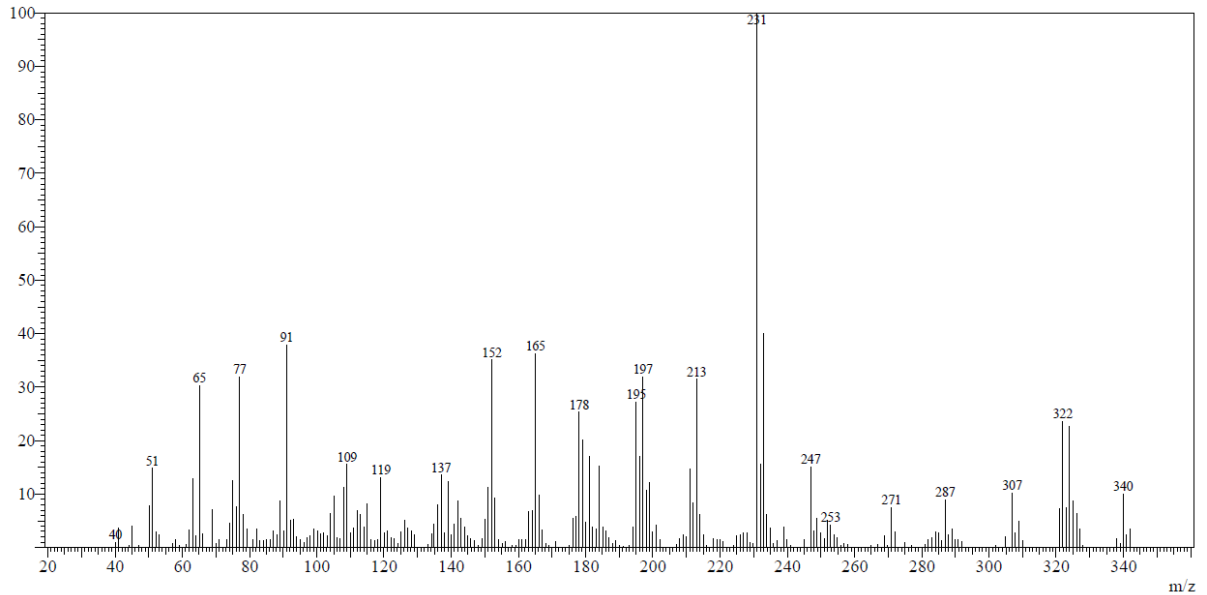
#### 4.1.6. . Bileşik 1f (HD-13)'nin Spektroskopik Analiz Verileri

|                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
|---------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Reaksiyon Adı                                     | [2-(4-Kloro-fenilsulfanil)-fenil]-o-tolil-metanol                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Açık Formülü                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| Kapalı Formülü                                    | C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> ClOS                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| Mol Tartısı (g/mol <sup>-1</sup> )                | 340.07                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| Verim                                             | %92                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| EN (°C)                                           | 120.3-121.2                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| Fiziksel Görünüm                                  | Beyaz renkli katı                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| FT-IR (cm <sup>-1</sup> )                         | 3287, 3054, 2915, 1558, 1471, 1259, 1089, 1009, 996, 816, 750.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| <sup>1</sup> H-NMR (500 MHz, CDCl <sub>3</sub> )  | δ 7.44 – 7.42 (dd, <i>J</i> <sub>1</sub> = 1.5 Hz, <i>J</i> <sub>2</sub> = 8.0 Hz, 1H- aromatik –CH), 7.37 – 7.34 (ddd, <i>J</i> <sub>1</sub> = 1.0 Hz, <i>J</i> <sub>2</sub> = <i>J</i> <sub>3</sub> = 7.5 Hz, 1H, aromatik –CH), 7.33 – 7.26 (m, 3H, aromatik –CH), 7.23 – 7.19 (m, 4H, aromatik –CH), 7.13 – 7.12 (d, <i>J</i> = 9.0 Hz, 2H, aromatik –CH), 6.47 (s, 1H, –CH(OH)), 2.27 (s, 3H, –CH <sub>3</sub> ). |
| <sup>13</sup> C NMR (126 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) | δ 144.3, 140.3, 135.8, 134.8, 134.0, 132.9, 132.7, 129.3, 128.3 – 126.0 (7C) (aromatik –C'lar), 70.3 (–C–OH), 19.2 (–CH <sub>3</sub> ).                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| GC-MS (m/z)                                       | 51, 65, 77, 109, 152, 178, 197, 213, 231, 307, 322, 340 (M <sup>+</sup> ).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |



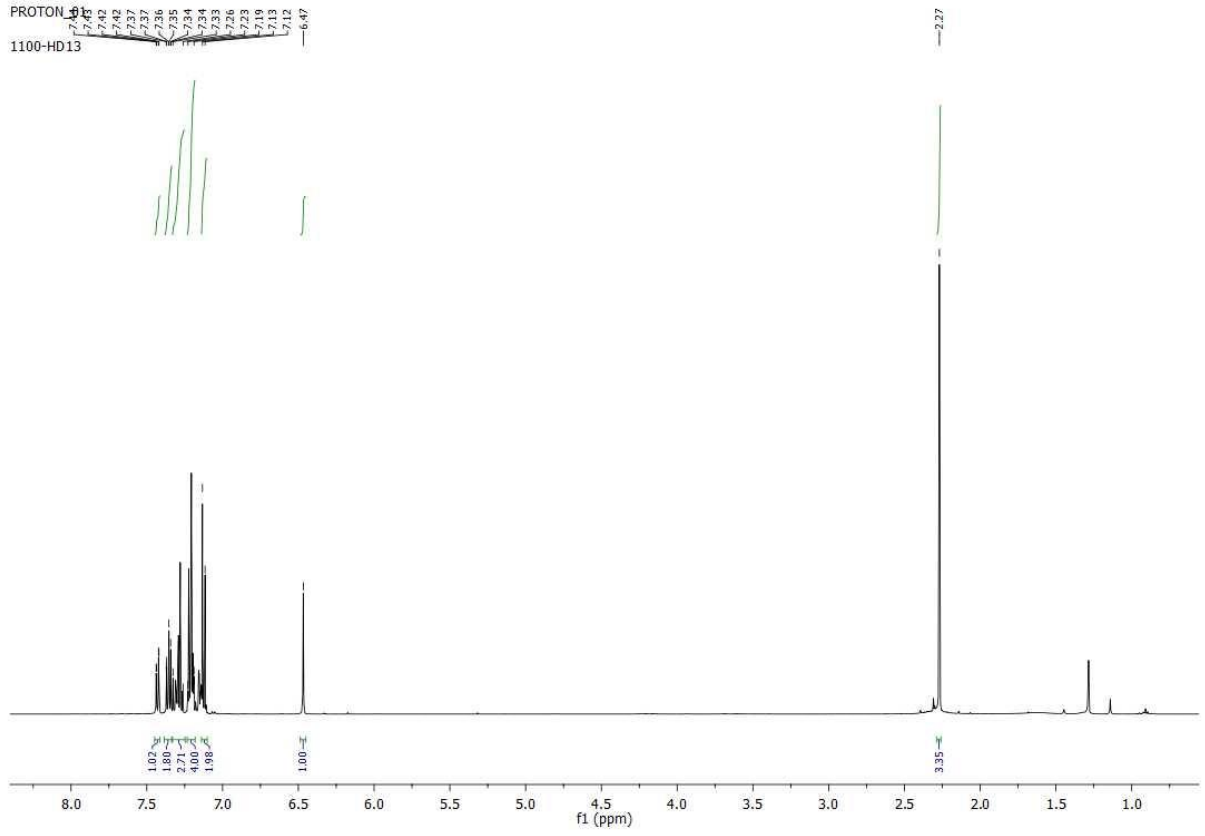
**Şekil 4.21 1f (HD-13) bileşiğinin FT-IR spektrumu.**

Bu bileşiğin IR spektrumu incelendiğinde;  $3287\text{ cm}^{-1}$ 'de  $-\text{OH}$  gerilimi,  $3054\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik  $=\text{C}-\text{H}$  gerilimi,  $2915\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik  $\text{C}-\text{H}$  gerilimi,  $1558\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik  $\text{C}=\text{C}$  gerilimi,  $1471\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik düzlem içi  $\text{C}-\text{H}$  eğilimi,  $1259\text{ cm}^{-1}$ 'de aril tiyo eter gerilimi,  $1089$  ve  $1009\text{ cm}^{-1}$ 'de disubstitüe aromatik  $\text{C}-\text{H}$  düzlem içi eğilmesi,  $816$  ve  $750\text{ cm}^{-1}$ 'de ise aromatik gruplardaki para halojen substitüent kaynaklı  $\text{C}-\text{H}$  eğilme gerilimleri görülmektedir.



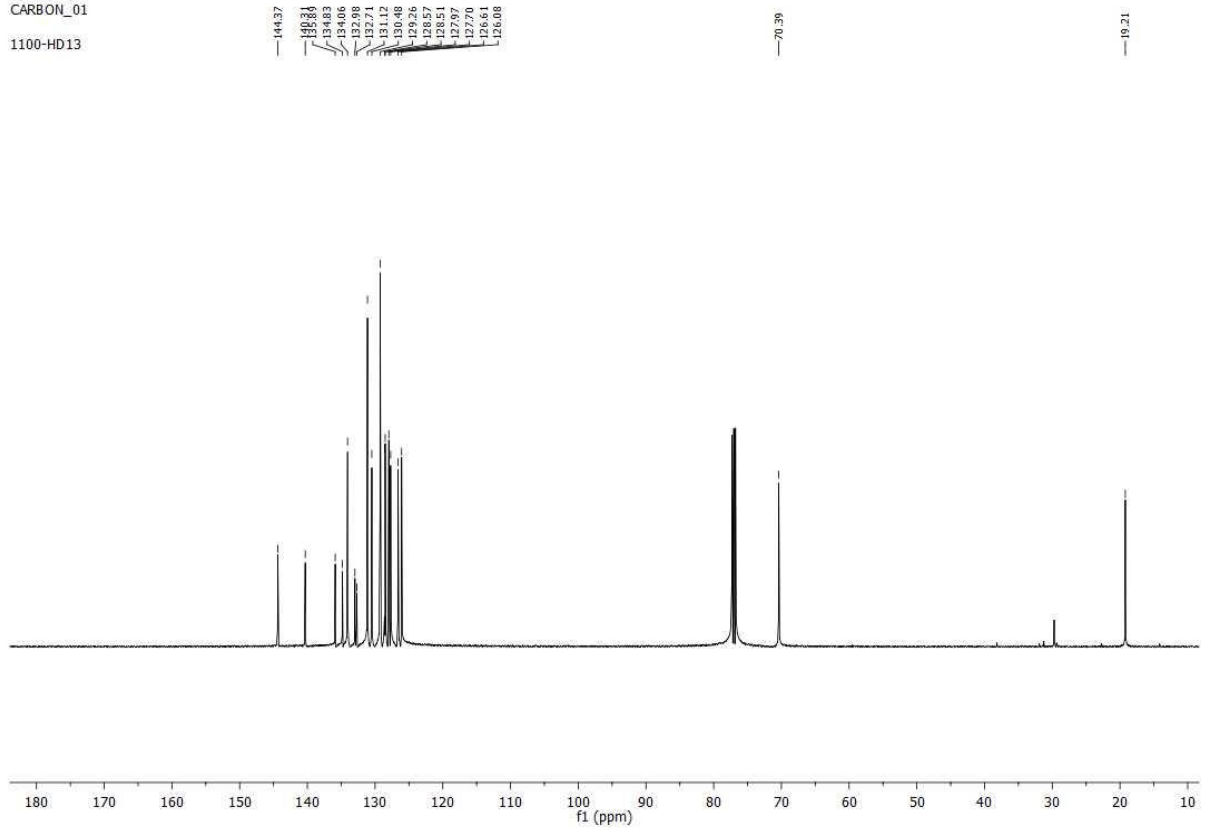
**Şekil 4.22 1f (HD-13) bileşiğinin MS spektrumu.**

Bu bileşiğin GC-MS spektrumu incelendiğinde,  $322\text{ (M}^+-\text{H}_2\text{O)}$ ,  $340\text{ (M}^+)$  piki gözlenmiştir.



**Şekil 4.23 1f (HD-13) bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.**

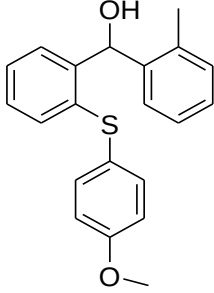
Bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde;  $-\text{CH}$  grubuna ait hidrojen  $\delta=6.47$  ppm de singlet olarak,  $-\text{CH}_3$  grubuna ait hidrojenler  $\delta=2.27$  ppm de singlet olarak gözlemlenmişlerdir. Aromatik gruplara ait hidrojenler ise  $\delta=7.44 - 7.12$  ppm aralığında dublet ve multiplet pikler olarak görülmektedir.

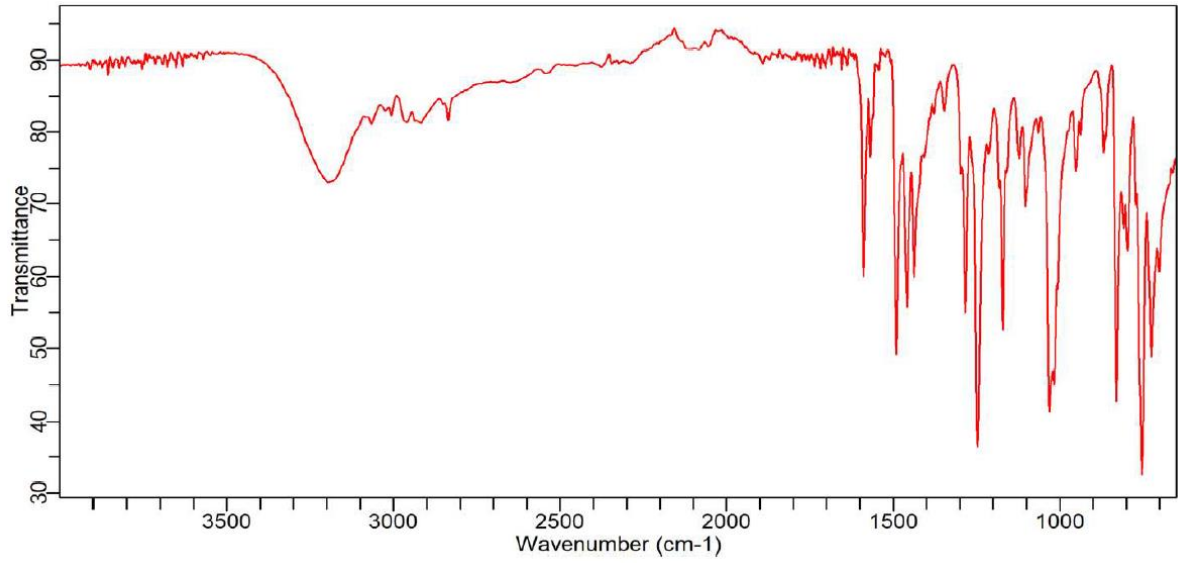


**Şekil 4.24 1f (HD-13) bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.**

Bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu incelendiğinde; 19.2 ppm de  $-\text{CH}_3$  grubundaki karbon, 70.3 ppm de  $-\text{OH}$ 'ın bağlı olduğu karbon, 126.0-144.3 ppm aralığında aromatik karbonlar sinyal vermektedir.

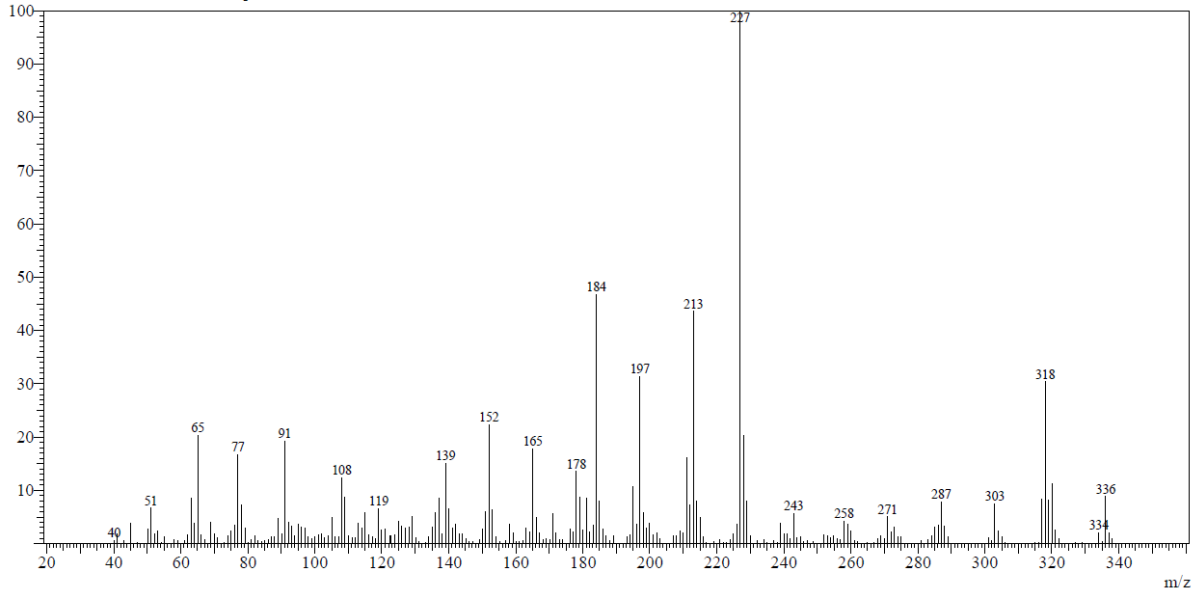
#### 4.1.7. Bileşik 1g (HD-14)'nin Spektroskopik Analiz Verileri

|                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
|---------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Reaksiyon Adı                                     | [2-(4-Metoksi-fenilsulfanil)-fenil]-o-tolil-metanol                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| Açık Formülü                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| Kapalı Formülü                                    | C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> S                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| Mol Tartısı (g/mol <sup>-1</sup> )                | 336.12                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| Verim                                             | %75                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| EN (°C)                                           | 84.5-86.1                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Fiziksel Görünüm                                  | Beyaz renkli katı                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| FT-IR (cm <sup>-1</sup> )                         | 3184, 3085, 2955, 2918, 1588, 1491, 1242, 1026, 826, 750.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| <sup>1</sup> H-NMR (500 MHz, CDCl <sub>3</sub> )  | δ 7.41 – 7.39 (m, 1H, aromatik –CH), 7.35 – 7.32 (dd, <i>J</i> <sub>1</sub> = 2.5 Hz, <i>J</i> <sub>2</sub> = 6.5 Hz, 2H, aromatik –CH), 7.28 – 7.13 (m, 7H, aromatik –CH), 6.89 – 6.87 (dd, <i>J</i> <sub>1</sub> = 2.5 Hz, <i>J</i> <sub>2</sub> = 9.0 Hz, 2H, aromatik –CH), 6.49 (s, 1H, -CH(OH)), 3.79 (s, 3H, -OCH <sub>3</sub> ), 2.29 (s, 3H, -CH <sub>3</sub> ), 1.22 (brs, 1H, -OH). |
| <sup>13</sup> C NMR (126 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) | δ 159.6, 141.9, 140.3, 136.5, 134.5, 130.8 – 126.0 (11C), 124.8, 115.0 (aromatik –C'lar), 70.3 (-C-OH), 55.3 (-OCH <sub>3</sub> ), 19.2 (-CH <sub>3</sub> ).                                                                                                                                                                                                                                   |
| GC-MS (m/z)                                       | 51, 77, 91, 108, 139, 152, 184, 197, 213, 227, 287, 318, 336, (M <sup>+</sup> ).                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |



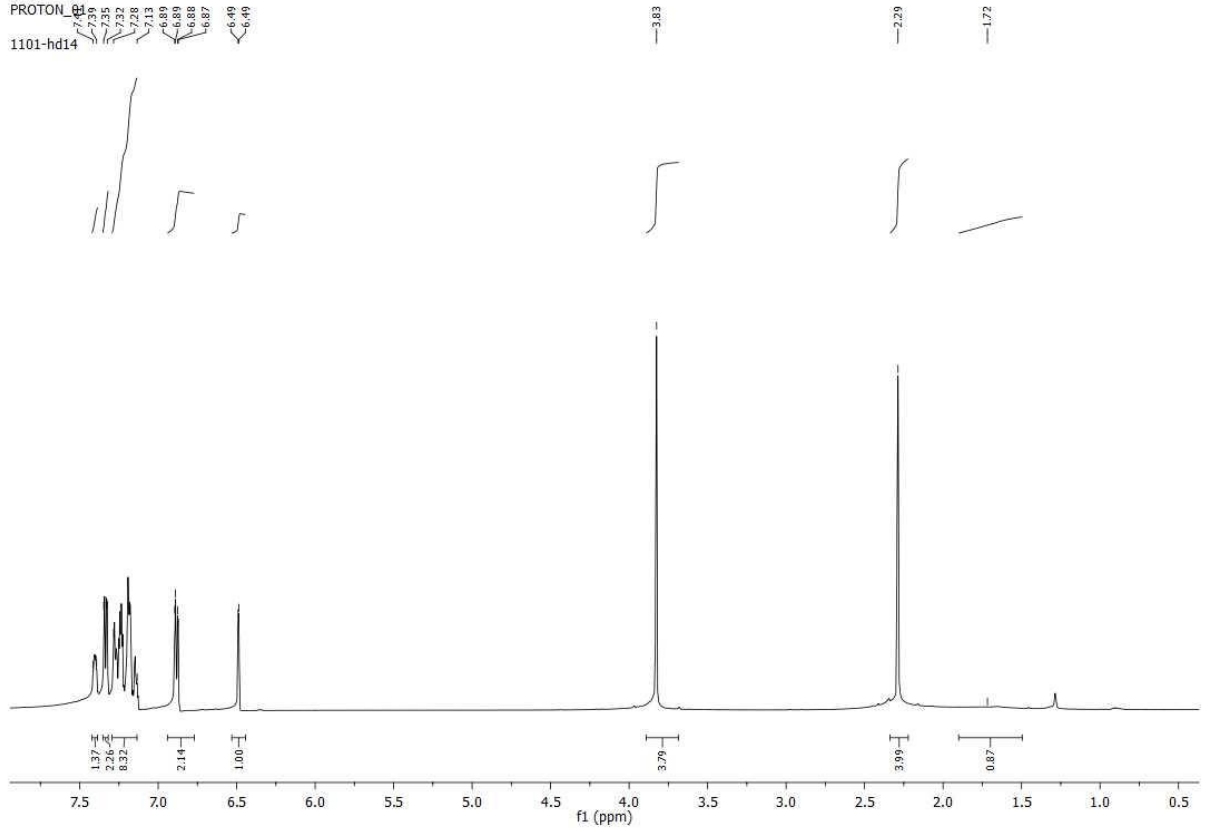
**Şekil 4.25 1g (HD-14) bileşiğinin FT-IR spektrumu.**

Bu bileşiğin IR spektrumu incelendiğinde; 3184  $\text{cm}^{-1}$ 'de  $-\text{OH}$  gerilimi, 3058  $\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik  $=\text{C}-\text{H}$  gerilimi, 2918  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik  $\text{C}-\text{H}$  gerilimi, 1588  $\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik  $\text{C}=\text{C}$  gerilimi, 1491  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik düzlem içi  $\text{C}-\text{H}$  eğilimi, 1242  $\text{cm}^{-1}$ 'de aril tiyo eter gerilimi, 1026  $\text{cm}^{-1}$ 'de disubstitüe aromatik  $\text{C}-\text{H}$  düzlem içi eğilmesi, 826 ve 750  $\text{cm}^{-1}$ 'de ise aromatik gruplardaki para halojen substitüent kaynaklı  $\text{C}-\text{H}$  eğilme gerilimleri görülmektedir.



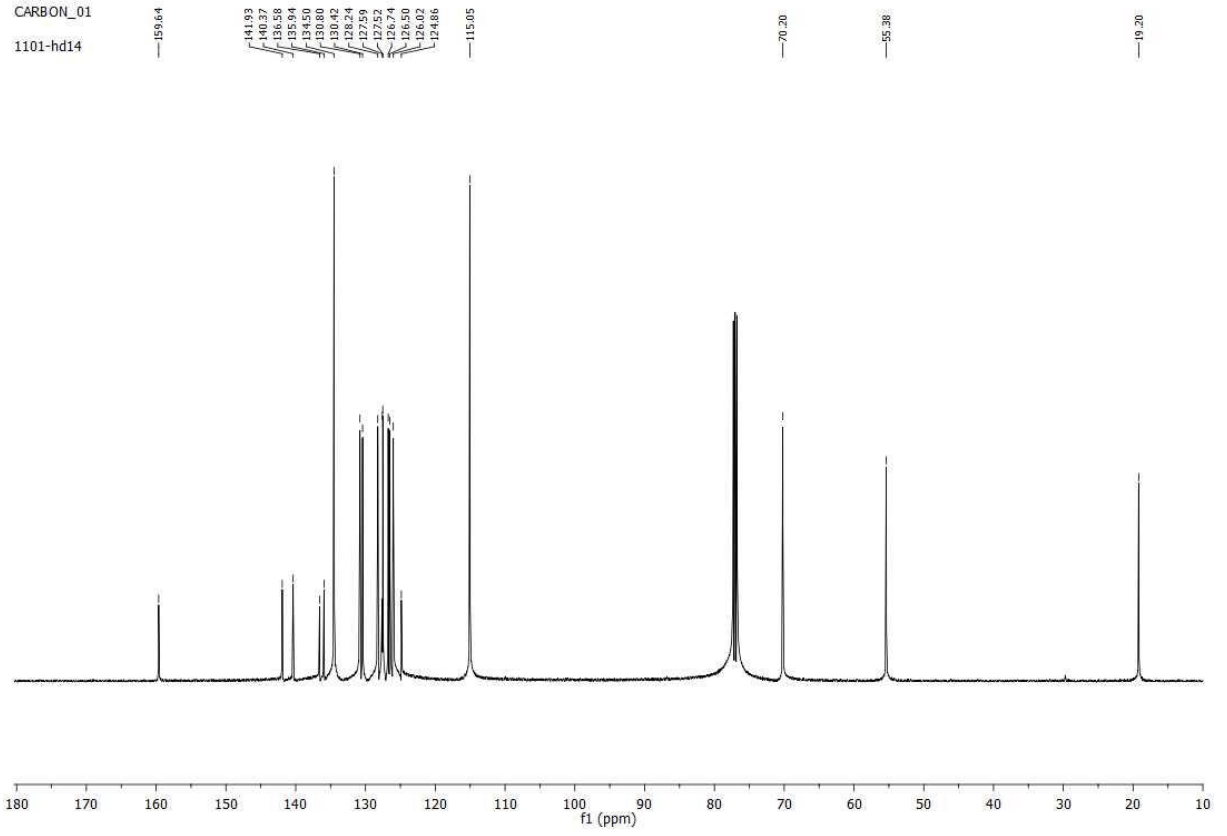
**Şekil 4.26 1g (HD-14) bileşiğinin MS spektrumu.**

Bu bileşiğin GC-MS spektrumu incelendiğinde, 318  $[(\text{M}^+)-\text{H}_2\text{O}]$ , 336  $(\text{M}^+)$  piki gözlenmiştir.



**Şekil 4.27 1g (HD-14) bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.**

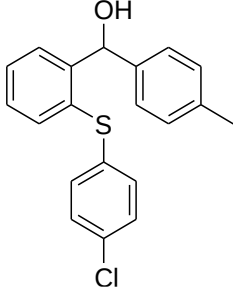
Bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde;  $-\text{OH}$  hidrojeni  $\delta=1.22$  ppm de broad singlet olarak,  $-\text{CH}$  grubuna ait hidrojen  $\delta=6.49$  ppm de singlet olarak,  $-\text{CH}_3$  grubuna ait hidrojenler  $\delta=2.27$  ppm de singlet olarak gözlemlenmişlerdir. Aromatik gruplara ait hidrojenler ise  $\delta=7.41$  –  $6.87$  ppm aralığında dublet ve multiplet pikler olarak görülmektedir.

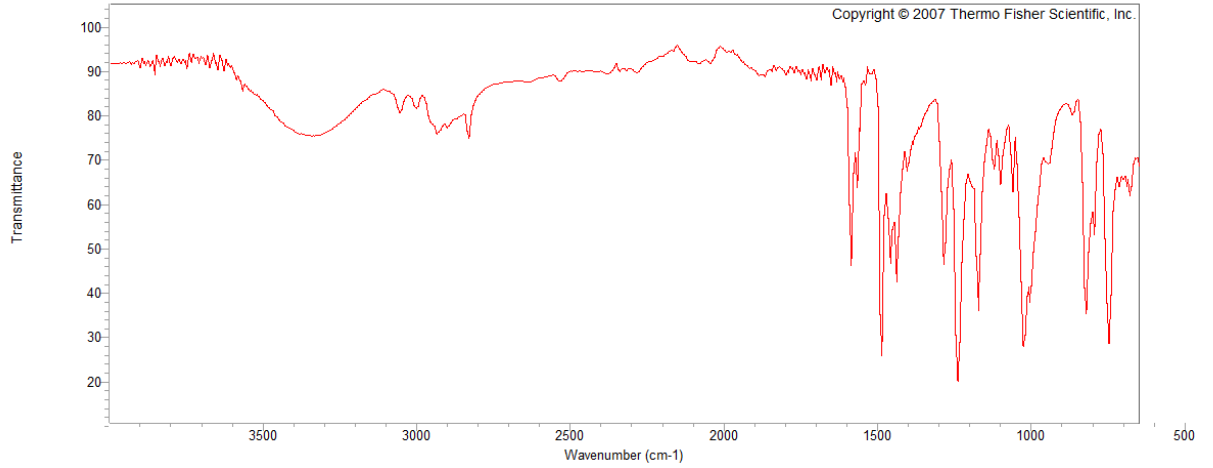


**Şekil 4.28 1g (HD-14) bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.**

Bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu incelendiğinde; 19.2 ppm de  $-\text{CH}_3$  grubundaki karbon, 55.3 ppm de  $-\text{OCH}_3$  grubundaki karbon, 70.3 ppm de  $-\text{OH}$ 'ın bağlı olduğu karbon, 115.0-159.6 ppm aralığında aromatik karbonlar sinyal vermektedir.

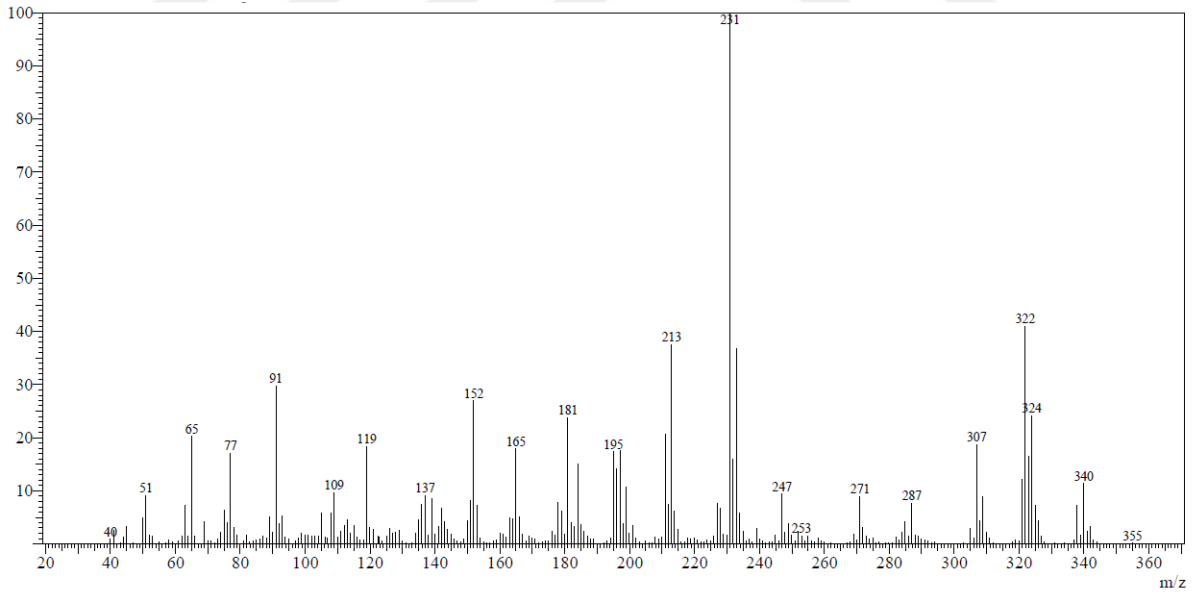
#### 4.1.8. . Bileşik 1h (HD-20)'nin Spektroskopik Analiz Verileri

|                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
|---------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Reaksiyon Adı                                     | [2-(4-Kloro-fenilsulfanil)-fenil]-p-tolil-metanol                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| Açık Formülü                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| Kapalı Formülü                                    | C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> ClOS                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Mol Tartısı (g/mol <sup>-1</sup> )                | 340.07                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| Verim                                             | %70                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| EN (°C)                                           | 139-139.8                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| Fiziksel Görünüm                                  | Krem renkli katı                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| FT-IR (cm <sup>-1</sup> )                         | 3330, 3058, 2928, 1591, 1488, 1235, 1026, 823, 746.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| <sup>1</sup> H-NMR (500 MHz, CDCl <sub>3</sub> )  | δ 7.68 – 7.69 (d, <i>J</i> <sub>1</sub> = 7.5 Hz, 1H, aromatik –CH), 7.41 – 7.38 (dd, <i>J</i> <sub>1</sub> = <i>J</i> <sub>2</sub> = 7.5 Hz, 1H, aromatik –CH), 7.34 – 7.32 (d, <i>J</i> <sub>1</sub> = 7.5 Hz, 1H, aromatik –CH), 7.28 – 7.18 (m, 5H, aromatik –CH), 7.11 – 7.09 (m, 2H, aromatik –CH), 7.07 – 7.05 (dd, <i>J</i> <sub>1</sub> = 3 Hz, <i>J</i> <sub>2</sub> = 8.5 Hz, 2H, aromatik –CH), 6.31 (s, 1H, –CH(OH)), 2.33 (s, 3H, –CH <sub>3</sub> ), 1.63 (br s, 1H, –OH). |
| <sup>13</sup> C NMR (126 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) | δ 145.3, 139.8, 137.3, 135.1, 134.2 132.4, 131.8, 130.7 – 126.9 (11C) (aromatik –C'lar), 73.2 (–C–OH), 21.1 (–CH <sub>3</sub> ).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| GC-MS (m/z)                                       | 51, 77, 91, 119, 152, 181, 195, 213, 231, 307, 322, 340 (M <sup>+</sup> ).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |



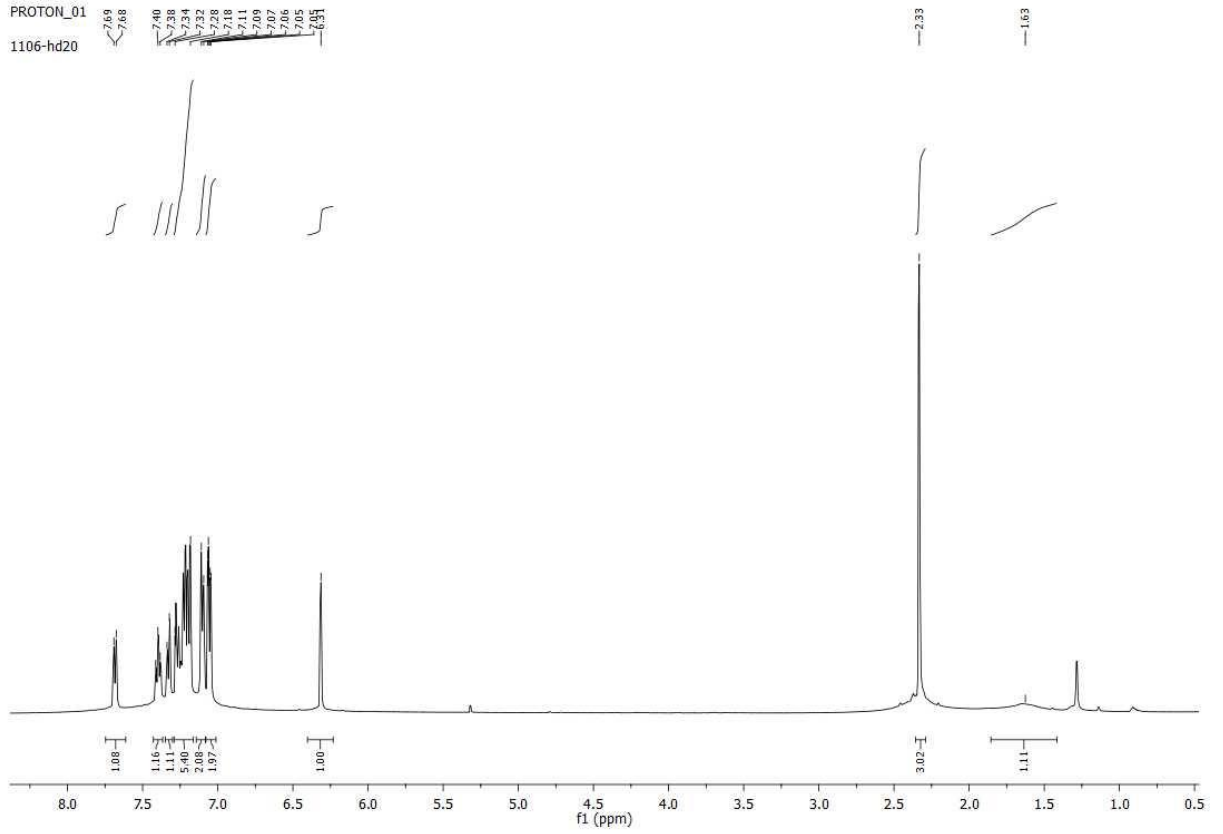
**Şekil 4.29 1h (HD-20) bileşiğinin FT-IR spektrumu.**

Bu bileşiğin IR spektrumu incelendiğinde; 3330  $\text{cm}^{-1}$ ' de  $-\text{OH}$  gerilimi, 3058  $\text{cm}^{-1}$ ' de aromatik  $=\text{C}-\text{H}$  gerilimi, 2928  $\text{cm}^{-1}$ ' de alifatik  $\text{C}-\text{H}$  gerilimi, 1591  $\text{cm}^{-1}$ ' de aromatik  $\text{C}=\text{C}$  gerilimi, 1488  $\text{cm}^{-1}$ ' de alifatik düzlem içi  $\text{C}-\text{H}$  eğilimi, 1235  $\text{cm}^{-1}$ ' de aril tiyo eter gerilimi, 1026  $\text{cm}^{-1}$ ' de disubstitüe aromatik  $\text{C}-\text{H}$  düzlem içi eğilmesi, 823 ve 746  $\text{cm}^{-1}$ ' de ise aromatik gruplardaki para halojen substitüent kaynaklı  $\text{C}-\text{H}$  eğilme gerilimleri görülmektedir.



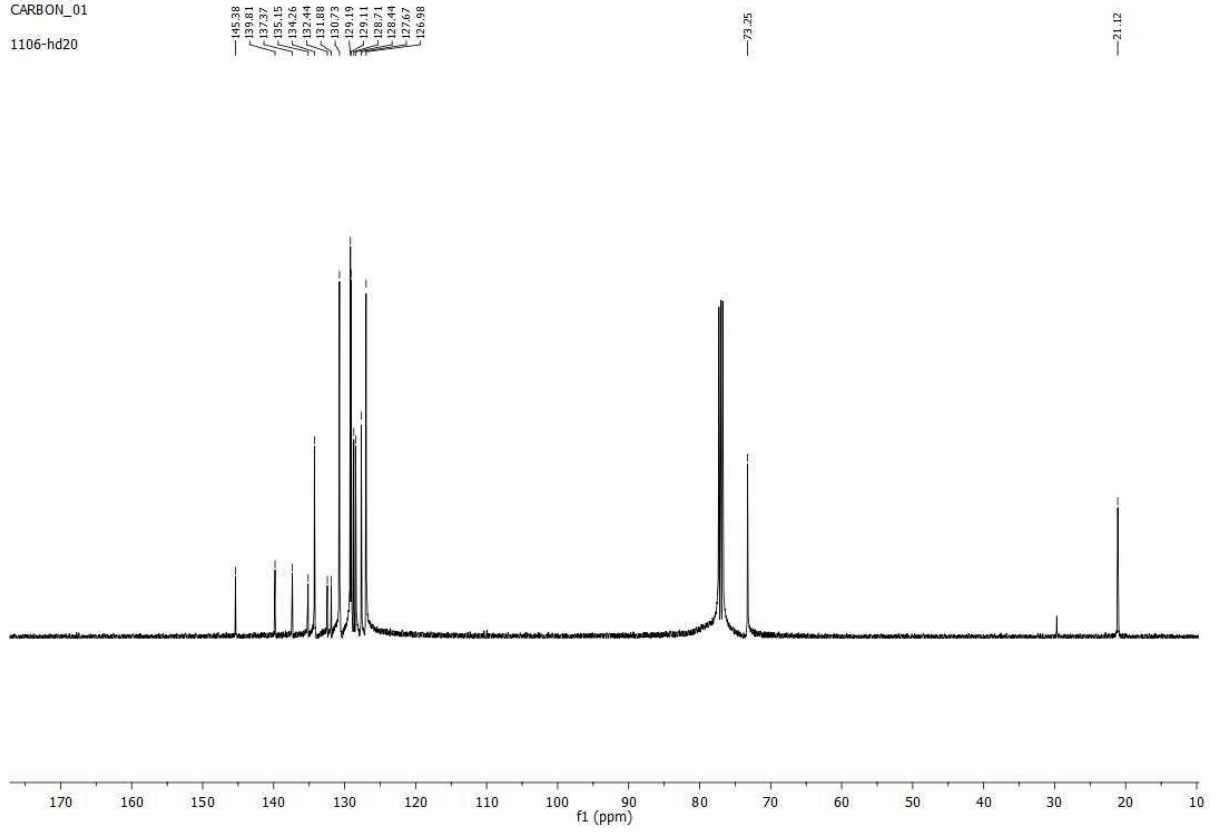
**Şekil 4.30 1h (HD-20) bileşiğinin MS spektrumu.**

Bu bileşiğin GC-MS spektrumu incelendiğinde, 322  $[(\text{M}^+)-\text{H}_2\text{O}]$ , 340  $(\text{M}^+)$  piki gözlenmiştir.



**Şekil 4.31 1h (HD-20) bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.**

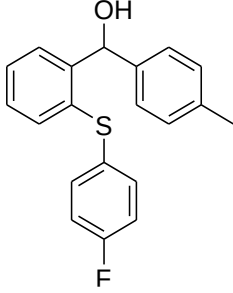
Bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde;  $-\text{OH}$  hidrojeni  $\delta=1.63$  ppm de broad singlet olarak,  $-\text{CH}$  grubuna ait hidrojen  $\delta=6.31$  ppm de singlet olarak,  $-\text{CH}_3$  grubuna ait hidrojenler  $\delta=2.33$  ppm de singlet olarak gözlemlenmişlerdir. Aromatik gruplara ait hidrojenler ise  $\delta=7.68$  –  $7.05$  ppm aralığında dublet ve multipler pikler olarak görülmektedir.

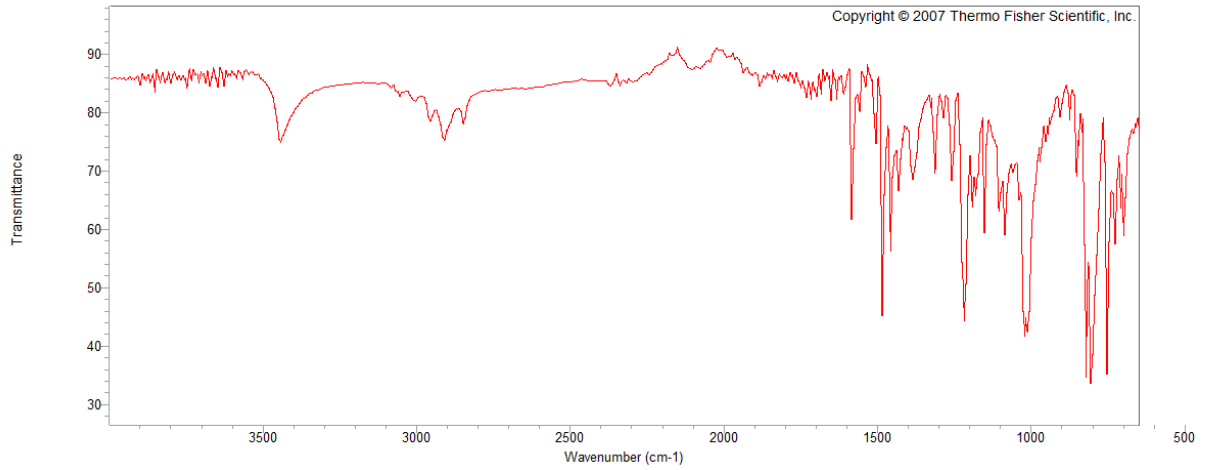


Şekil 4.32 1h (HD-20) bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

Bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu incelendiğinde; 21.1 ppm de  $-\text{CH}_3$  grubundaki karbon, 73.2 ppm de  $-\text{OH}$ 'ın bağlı olduğu karbon, 126.9-145.3 ppm aralığında aromatik karbonlar sinyal vermektedir.

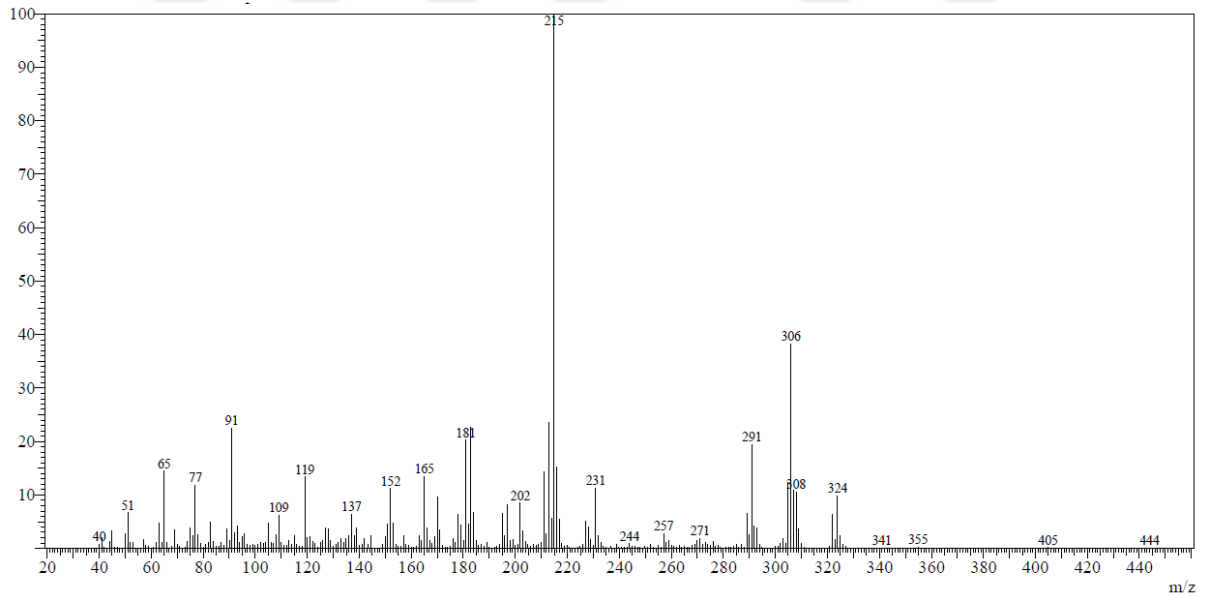
#### 4.1.9. Bileşik 1i (HD-21)'nin Spektroskopik Analiz Verileri

|                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
|---------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Reaksiyon Adı                                     | [2-(4-Floro-fenilsulfanil)-fenil]-p-tolil-metanol                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| Açık Formülü                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| Kapalı Formülü                                    | C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> FOS                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| Mol Tartısı (g/mol <sup>-1</sup> )                | 324.10                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| Verim                                             | %88                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| EN (°C)                                           | 99.8-100.5                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| Fiziksel Görünüm                                  | Krem renkli katı                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| FT-IR (cm <sup>-1</sup> )                         | 3447, 3061, 2911, 1584, 1485, 1222, 1022, 823, 803, 756.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| <sup>1</sup> H-NMR (500 MHz, CDCl <sub>3</sub> )  | δ 7.65 – 7.63 (d, <i>J</i> <sub>1</sub> = 7.5 Hz, 1H, aromatik –CH), 7.36 – 7.20 (m, 7H, aromatik –CH), 7.14 – 7.13 (m, 2H, aromatik –CH), 7.00 – 6.96 (dd, <i>J</i> <sub>1</sub> = 3 Hz, <i>J</i> <sub>2</sub> = 10.5 Hz, 2H, aromatik –CH), 6.33 (s, 1H, –CH(OH)), 2.47 (br s, 1H, –OH), 2.35 (s, 3H, –CH <sub>3</sub> ).                                                                                                                                    |
| <sup>13</sup> C NMR (126 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) | δ 163.0 (d, <sup>1</sup> <i>J</i> <sub>CF</sub> = 295 Hz), 161.1 (d, <sup>1</sup> <i>J</i> <sub>CF</sub> = 295 Hz), 144.2, 139.8, 137.3, 132.8 (d, <sup>3</sup> <i>J</i> <sub>CF</sub> = 9.75 Hz), 132.7 (d, <sup>3</sup> <i>J</i> <sub>CF</sub> = 9.75 Hz), 129.3 – 127.0 (9C), 116.4 (d, <sup>2</sup> <i>J</i> <sub>CF</sub> = 26.4 Hz), 116.2 (d, <sup>2</sup> <i>J</i> <sub>CF</sub> = 26.4 Hz) (aromatik –C'lar), 73.1 (–C-OH), 21.1 (–CH <sub>3</sub> ). |
| GC-MS (m/z)                                       | 51, 77, 91, 119, 152, 181, 202, 215, 291, 306, 324 (M <sup>+</sup> ).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |



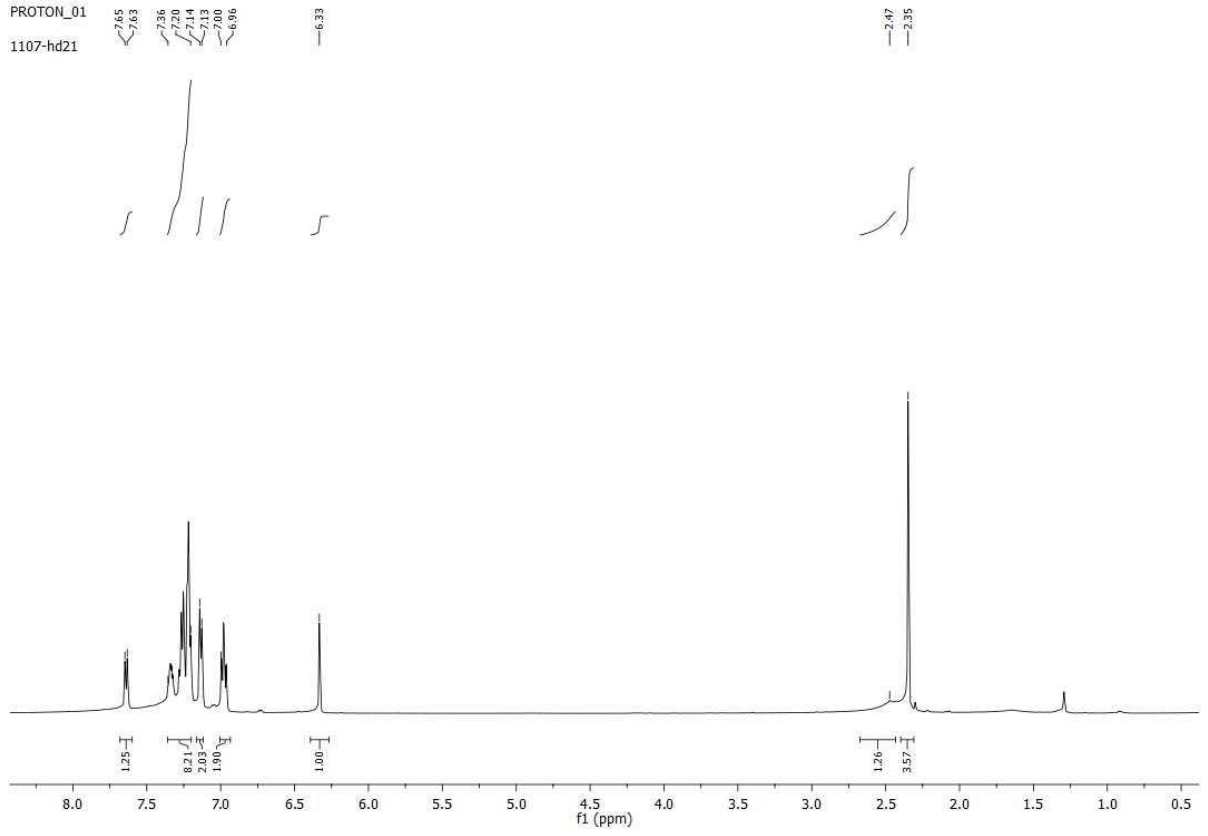
**Şekil 4.33 1i (HD-21) bileşiğinin FT-IR spektrumu.**

Bu bileşiğin IR spektrumu incelendiğinde;  $3447\text{ cm}^{-1}$ ' de  $\text{--OH}$  gerilimi,  $3061\text{ cm}^{-1}$ ' de aromatik  $\text{=C--H}$  gerilimi,  $2911\text{ cm}^{-1}$ ' de alifatik  $\text{C--H}$  gerilimi,  $1584\text{ cm}^{-1}$ ' de aromatik  $\text{C=C}$  gerilimi,  $1485\text{ cm}^{-1}$ ' de alifatik düzlem içi  $\text{C--H}$  eğilimi,  $1222\text{ cm}^{-1}$ ' de aril tiyo eter gerilimi,  $1022\text{ cm}^{-1}$ ' de disubstitüe aromatik  $\text{C--H}$  düzlem içi eğilmesi,  $823$ ,  $803$  ve  $756\text{ cm}^{-1}$ ' de ise aromatik gruplardaki para halojen substitüent kaynaklı  $\text{C--H}$  eğilme gerilimleri görülmektedir.



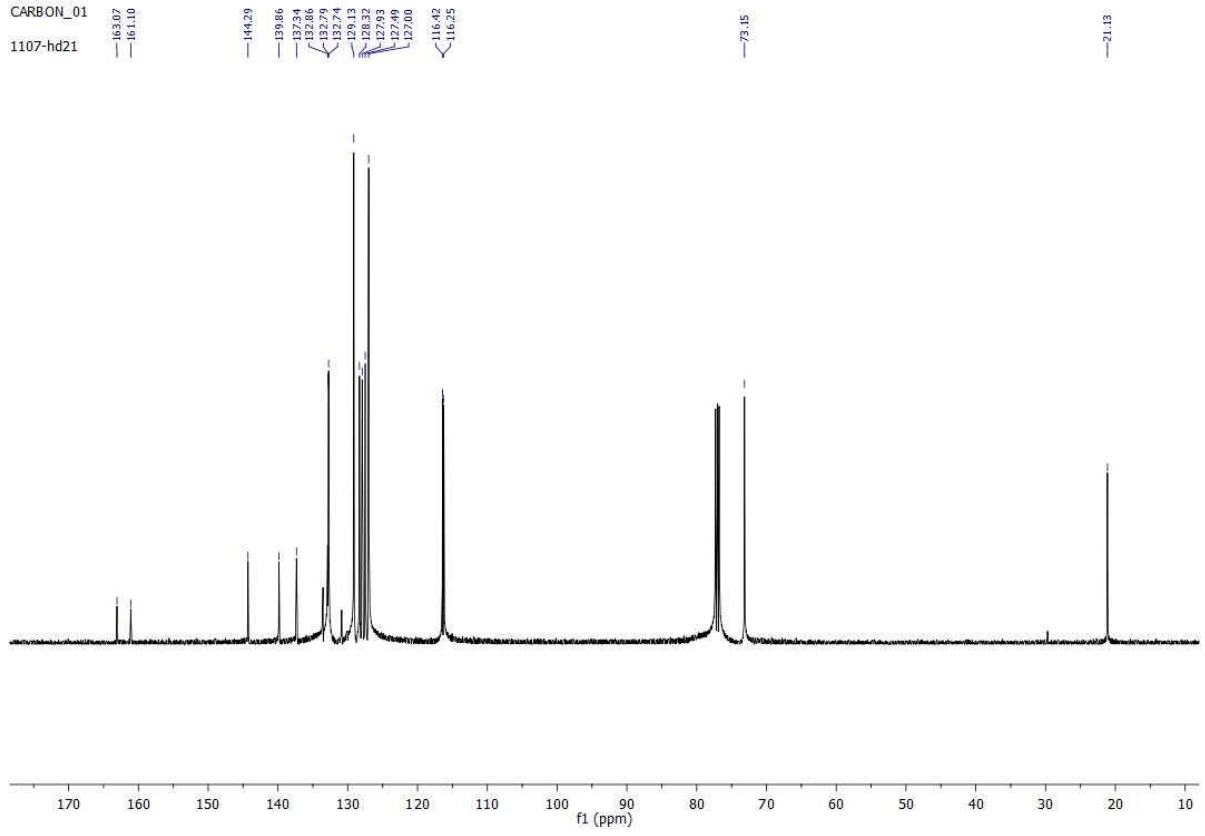
**Şekil 4.34 1i (HD-21) bileşiğinin MS spektrumu.**

Bu bileşiğin GC-MS spektrumu incelendiğinde,  $306\text{ [(M}^+ \text{)--H}_2\text{O]}$ ,  $324\text{ (M}^+ \text{)}$  piki gözlenmiştir.



**Şekil 4.35 1i (HD-21) bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.**

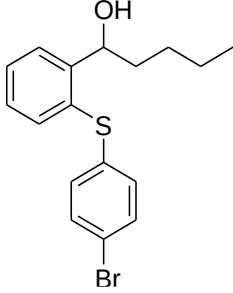
Bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde;  $-\text{OH}$  hidrojeni  $\delta=2.47$  ppm de broad singlet olarak,  $-\text{CH}$  grubuna ait hidrojen  $\delta=6.33$  ppm de singlet olarak,  $-\text{CH}_3$  grubuna ait hidrojenler  $\delta=2.35$  ppm de singlet olarak gözlemlenmişlerdir. Aromatik gruplara ait hidrojenler ise  $\delta=7.65$  –  $6.96$  ppm aralığında dublet ve multipler olarak görülmektedir.

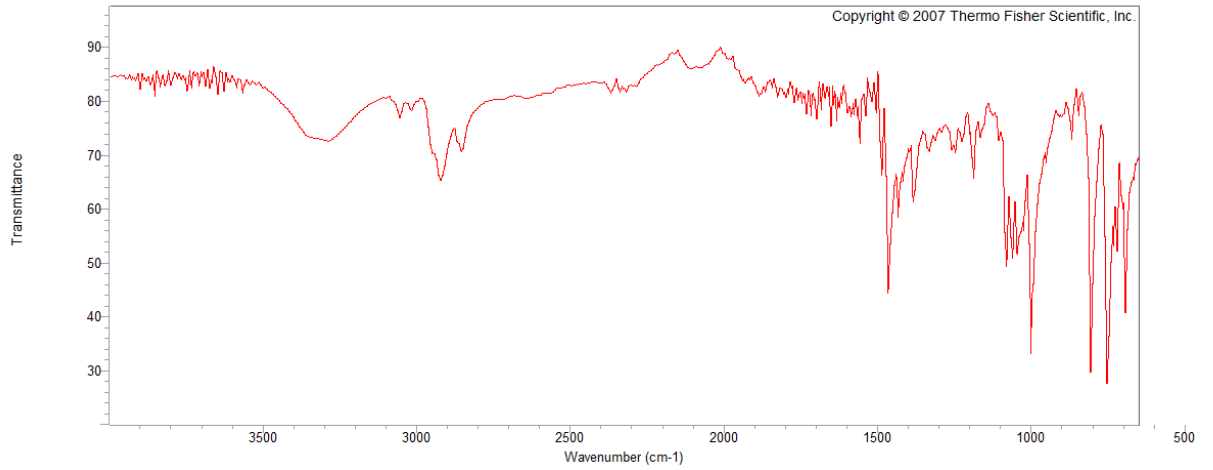


Şekil 4.36 1i (HD-21) bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

Bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu incelendiğinde; 21.1 ppm de  $-\text{CH}_3$  grubundaki karbon, 73.1 ppm de  $-\text{OH}$ 'ın bağlı olduğu karbon, 116.2-163.0 ppm aralığında aromatik karbonlar sinyal vermektedir. C-F etkileşimleri dublet olarak 163.0- 161.1 ( $^1J_{\text{CF}}$ ), 132.8-132.7 ( $^3J_{\text{CF}}$ ) ve 116.4-116.2 ( $^2J_{\text{CF}}$ ) ppm de tespit edilmiştir.

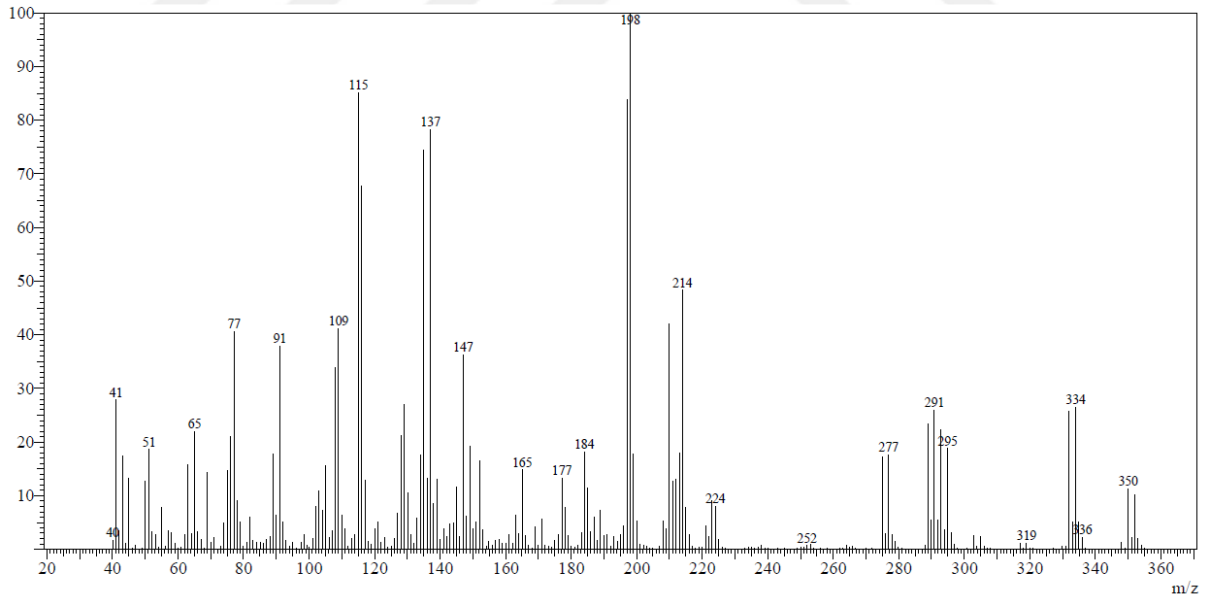
#### 4.1.10. Bileşik 1j (HD-22)'nin Spektroskopik Analiz Verileri

|                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Reaksiyon Adı                                     | 1-[2-(4-Bromo-fenilsulfanil)-fenil]-pentan-1-ol                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| Açık Formülü                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| Kapalı Formülü                                    | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> BrOS                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| Mol Tartısı (g/mol <sup>-1</sup> )                | 350.03                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Verim                                             | %40                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| EN (°C)                                           | -                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| Fiziksel Görünüm                                  | Renksiz yağmsı                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| FT-IR (cm <sup>-1</sup> )                         | 3304, 3054, 2921, 1558, 1465, 1189, 1082, 999, 806, 756.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| <sup>1</sup> H-NMR (500 MHz, CDCl <sub>3</sub> )  | $\delta$ 7.63 – 7.61 (dd, $J_1 = 1.5$ Hz, $J_2 = 7.5$ Hz, 1H, aromatik –CH), 7.41 – 7.38 (m, 2H, aromatik –CH), 7.35 – 7.33 (dd, $J_1 = 1.5$ Hz, $J_2 = 7.5$ Hz, 1H, aromatik –CH), 7.27 – 7.23 (ddd, $J_1 = 1.5$ Hz, $J_2 = J_3 = 7.5$ Hz, 2H, aromatik –CH), 7.07 – 7.06 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, aromatik –CH), 5.23 – 5.20 (dd, $J_1 = 7.0$ Hz, $J_2 = 8.0$ Hz, 1H, CH(OH)), 1.84 (br s, 1H, -OH), 1.76 – 1.64 (m, 2H, -CH <sub>2</sub> -), 1.46 – 1.29 (m, 4H, -CH <sub>2</sub> -), 0.90 – 0.87 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, -CH <sub>3</sub> ). |
| <sup>13</sup> C NMR (126 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) | $\delta$ 146.8, 136.2, 134.2, 132.2, 130.9, 130.7, 128.9 – 126.8 (5C), 120.3 (aromatik –C'lar), 71.3 (-C-OH), 38.2 (-CH <sub>2</sub> -), 28.1 (-CH <sub>2</sub> -), 22.5 (-CH <sub>2</sub> -), 13.9 (-CH <sub>3</sub> ).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| GC-MS (m/z)                                       | 51, 77, 91, 109, 115, 137, 147, 184, 198, 214, 277, 291, 334, 350 (M <sup>+</sup> ).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |



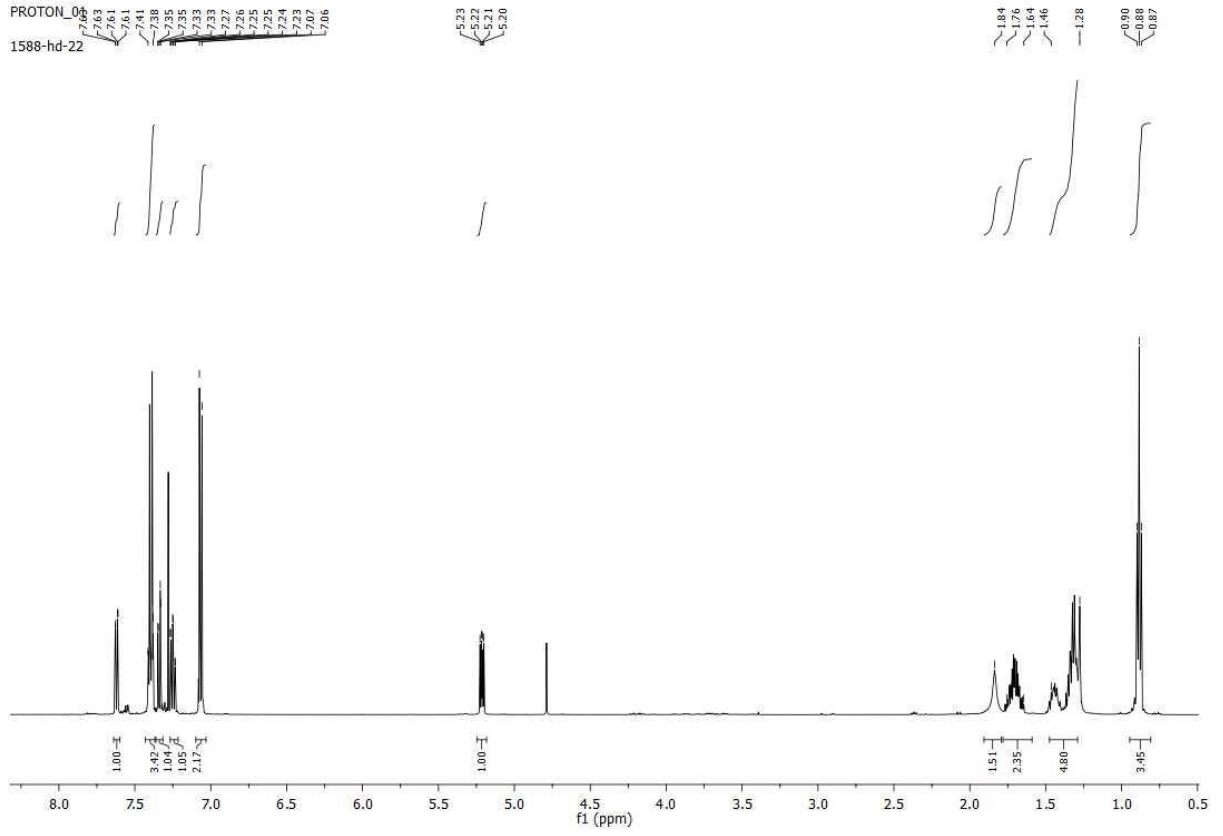
**Şekil 4.37 1j (HD-22) bileşiğinin FT-IR spektrumu.**

Bu bileşiğin IR spektrumu incelendiğinde; 3304  $\text{cm}^{-1}$ 'de  $-\text{OH}$  gerilimi, 3054  $\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik  $=\text{C}-\text{H}$  gerilimi, 2921  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik  $\text{C}-\text{H}$  gerilimi, 1558  $\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik  $\text{C}=\text{C}$  gerilimi, 1465  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik düzlem içi  $\text{C}-\text{H}$  eğilimi, 1189  $\text{cm}^{-1}$ 'de aril tiyo eter gerilimi, 1082 ve 999  $\text{cm}^{-1}$ 'de disubstitüe aromatik  $\text{C}-\text{H}$  düzlem içi eğilmesi, 806 ve 756  $\text{cm}^{-1}$ 'de ise aromatik gruplardaki para halojen substitüent kaynaklı  $\text{C}-\text{H}$  eğilme gerilimleri görülmektedir.



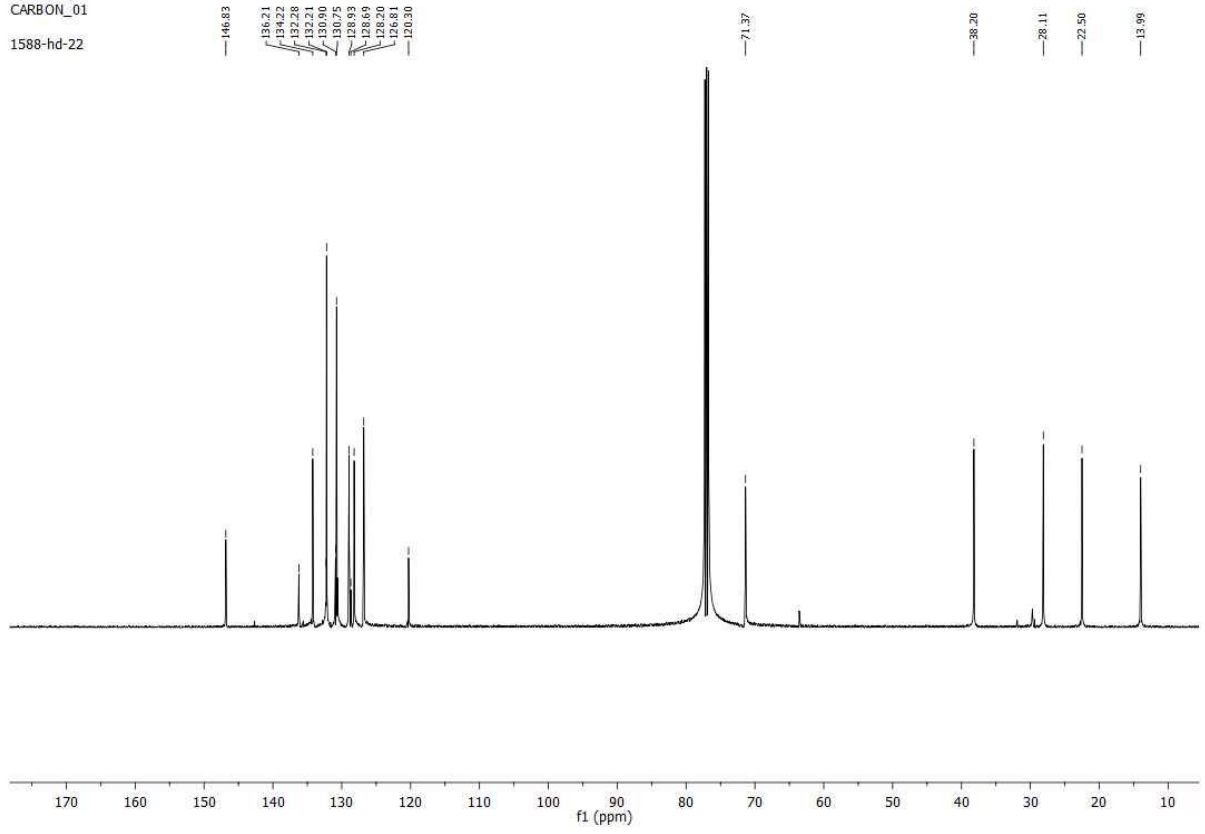
**Şekil 4.38 1j (HD-22) bileşiğinin MS spektrumu.**

Bu bileşiğin GC-MS spektrumu incelendiğinde, 334  $[(\text{M}^+)-\text{H}_2\text{O}]$ , 350  $(\text{M}^+)$  piki gözlenmiştir.



Şekil 4.39 1j (HD-22) bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.

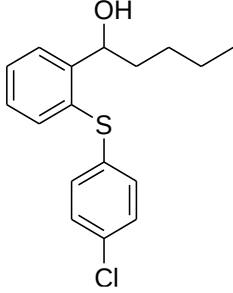
Bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde;  $-\text{OH}$  hidrojeni  $\delta = 1.84$  ppm de broad singlet olarak,  $-\text{CH}$  grubuna ait hidrojen  $\delta = 5.23-5.20$  ppm arasında dublet dublet olarak,  $-(\text{CH}_2)_3$ -gruplarına ait hidrojenler  $1.76-1.29$  ppm aralığında multiplet olarak,  $-\text{CH}_3$  grubunun hidrojenleri  $\delta = 0.90-0.87$  ppm de üçlü olarak gözlemlenmişlerdir. Aromatik gruplara ait hidrojenler ise  $\delta = 7.63 - 7.06$  ppm aralığında dublet ve multiplet pikler olarak görülmektedir.

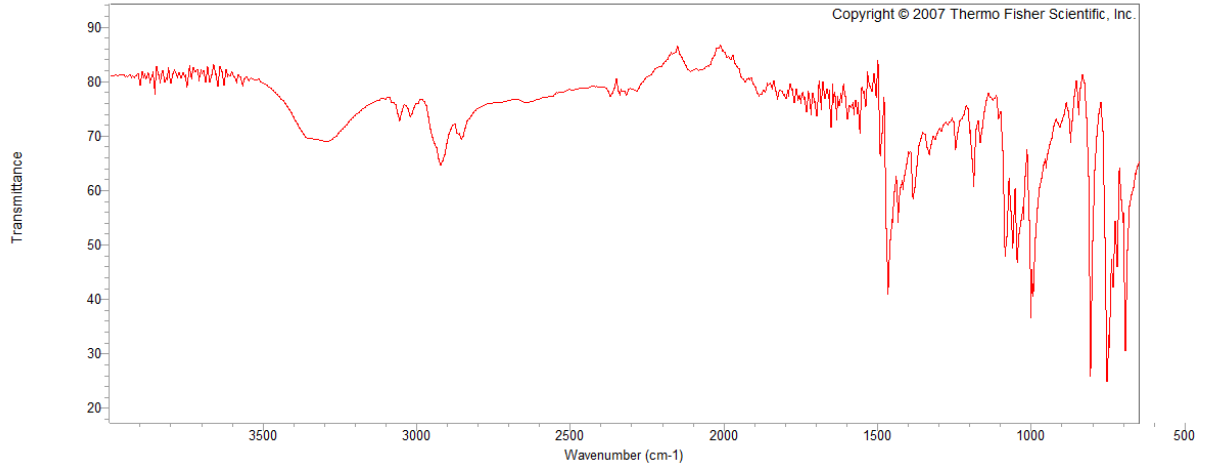


Şekil 4.40 1j (HD-22) bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

Bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu incelendiğinde; 13.9 ppm de  $-\text{CH}_3$  grubundaki karbon, 22.5, 28.1 ve 38.2 ppm lerde  $-(\text{CH}_2)_3-$  karbonları, 71.3 ppm de  $-\text{OH}$ 'ın bağlı olduğu karbon, 126.8-146.8 ppm aralığında aromatik karbonlar sinyal vermektedir.

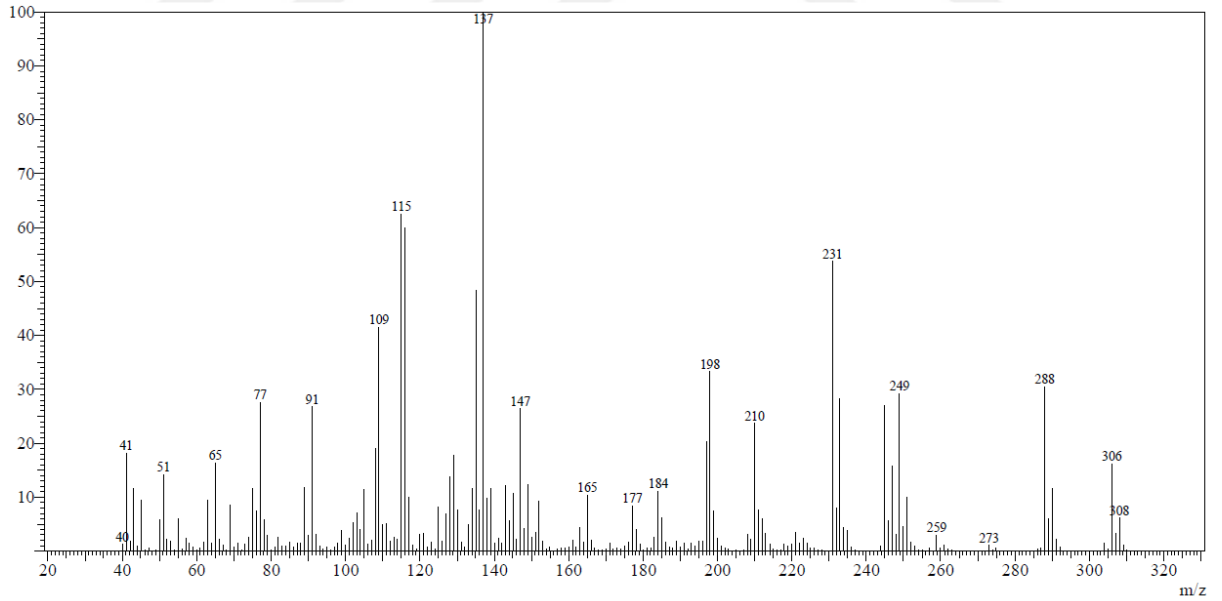
#### 4.1.11. . Bileşik 1k (HD-23)'nin Spektroskopik Analiz Verileri

|                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
|---------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Reaksiyon Adı                                     | 1-[2-(4-Kloro-fenilsulfanil)-fenil]-pentan-1-ol                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| Açık Formülü                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| Kapalı Formülü                                    | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> ClOS                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| Mol Tartısı (g/mol <sup>-1</sup> )                | 306.08                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| Verim                                             | %60                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| EN (°C)                                           | -                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| Fiziksel Görünüm                                  | Renksiz yağimsı                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| FT-IR (cm <sup>-1</sup> )                         | 3297, 3058, 2921, 1561, 1468, 1189, 1086, 1049, 999, 803, 753.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| <sup>1</sup> H-NMR (500 MHz, CDCl <sub>3</sub> )  | $\delta$ 7.65 – 7.60 (dd, $J_1 = 1.5$ Hz, $J_2 = 7.5$ Hz, 1H, aromatik –CH), 7.40 – 7.32 (ddd, $J_1 = 1.5$ Hz, $J_2 = J_3 = 7.0$ Hz, 1H, aromatik –CH), 7.33 – 7.31 (dd, $J_1 = 1.5$ Hz, $J_2 = 7.5$ Hz, 1H, aromatik –CH), 7.27 – 7.22 (m, 3H, aromatik –CH), 7.15 – 7.13 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, aromatik –CH), 5.23 – 5.21 (dd, $J_1 = 5.0$ Hz, $J_2 = 8.0$ Hz, 1H, –CH(OH)), 1.90 (br s, 1H, –OH), 1.76 – 1.65 (m, 2H, –CH <sub>2</sub> –), 1.52 – 1.28 (m, 4H, –CH <sub>2</sub> –), 0.90 – 0.87 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, –CH <sub>3</sub> ). |
| <sup>13</sup> C NMR (126 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) | $\delta$ 146.6, 135.3, 134.0, 132.4, 131.1, 130.6, 129.1 – 126.7 (6C) (aromatik –C'lar), 71.3 (–C–OH), 38.1 (–CH <sub>2</sub> –), 28.1 (–CH <sub>2</sub> –), 22.5 (–CH <sub>2</sub> –), 13.9 (–CH <sub>3</sub> ).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| GC-MS (m/z)                                       | 51, 77, 91, 109, 115, 137, 147, 184, 198, 231, 249, 288, 306 (M <sup>+</sup> ).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |



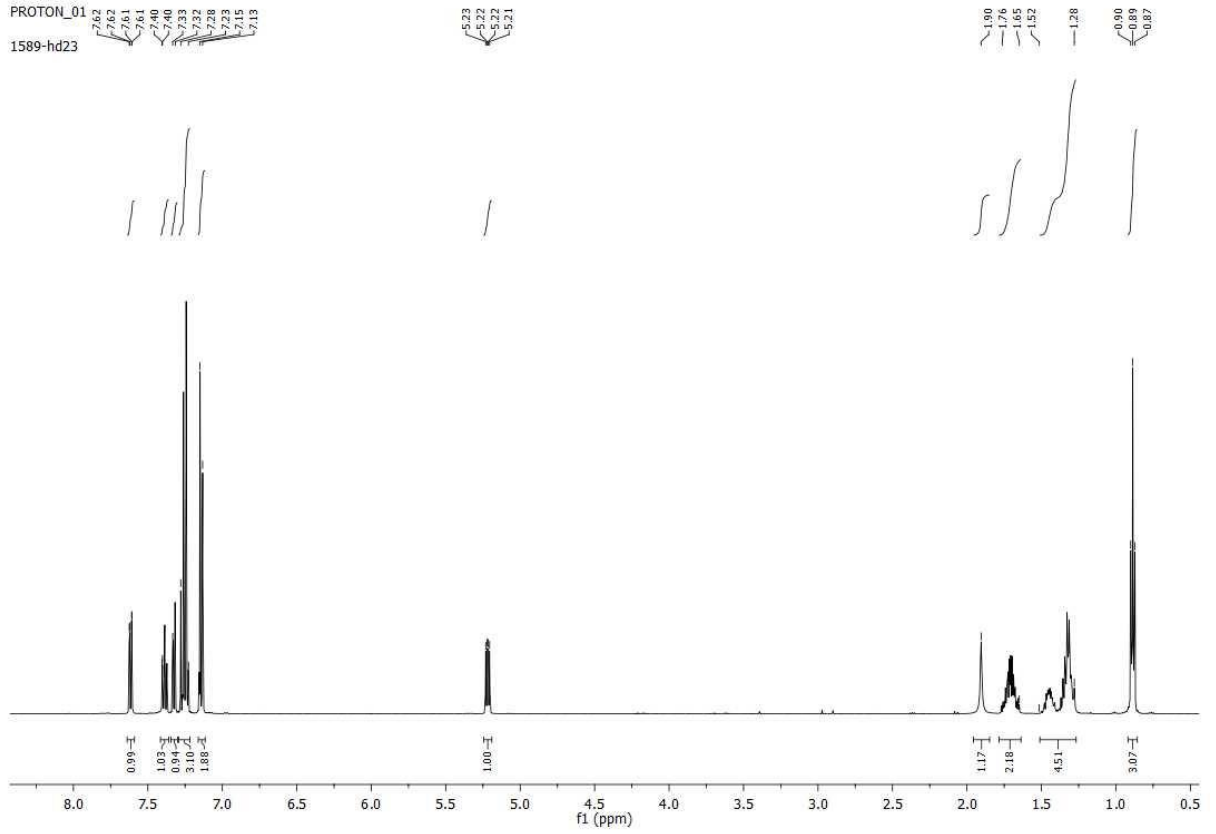
**Şekil 4.41 1k (HD-23) bileşiğinin FT-IR spektrumu.**

Bu bileşiğin IR spektrumu incelendiğinde; 3297  $\text{cm}^{-1}$ ' de  $-\text{OH}$  gerilimi, 3058  $\text{cm}^{-1}$ ' de aromatik  $=\text{C}-\text{H}$  gerilimi, 2921  $\text{cm}^{-1}$ ' de alifatik  $\text{C}-\text{H}$  gerilimi, 1561  $\text{cm}^{-1}$ ' de aromatik  $\text{C}=\text{C}$  gerilimi, 1468  $\text{cm}^{-1}$ ' de alifatik düzlem içi  $\text{C}-\text{H}$  eğilimi, 1189  $\text{cm}^{-1}$ ' de aril tiyo eter gerilimi, 1086 ve 999  $\text{cm}^{-1}$ ' de disubstitüe aromatik  $\text{C}-\text{H}$  düzlem içi eğilmesi, 803 ve 753  $\text{cm}^{-1}$ ' de ise aromatik gruplardaki para halojen substitüent kaynaklı  $\text{C}-\text{H}$  eğilme gerilimleri görülmektedir.



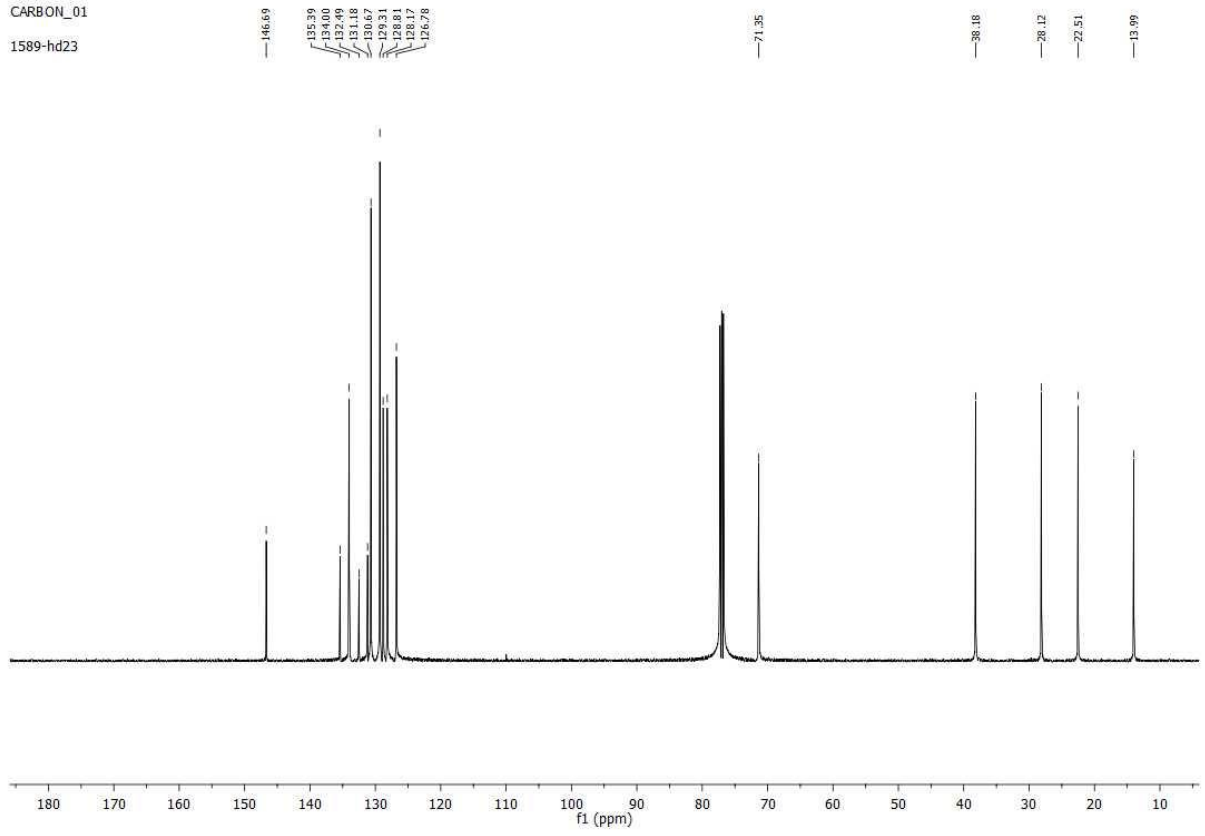
**Şekil 4.42 1k (HD-23) bileşiğinin MS spektrumu.**

Bu bileşiğin GC-MS spektrumu incelendiğinde, 328  $[(\text{M}^+)-\text{H}_2\text{O}]$ , 306  $(\text{M}^+)$  piki gözlenmiştir.



**Şekil 4.43 1k (HD-23) bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.**

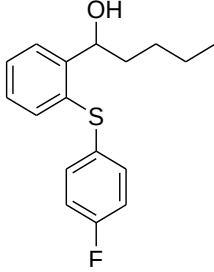
Bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde;  $-\text{OH}$  hidrojeni  $\delta=1.90$  ppm de broad singlet olarak,  $-\text{CH}$  grubuna ait hidrojen  $\delta=5.23\text{-}5.21$  ppm arasında dublet dublet olarak,  $-(\text{CH}_2)_3$ -gruplarına ait hidrojenler  $1.76\text{-}1.28$  ppm aralığında multiplet olarak,  $-\text{CH}_3$  grubunun hidrojenleri  $\delta=0.90\text{-}0.87$  ppm de üçlü olarak gözlemlenmişlerdir. Aromatik gruplara ait hidrojenler ise  $\delta=7.65 - 7.13$  ppm aralığında dublet ve multiplet pikler olarak görülmektedir.

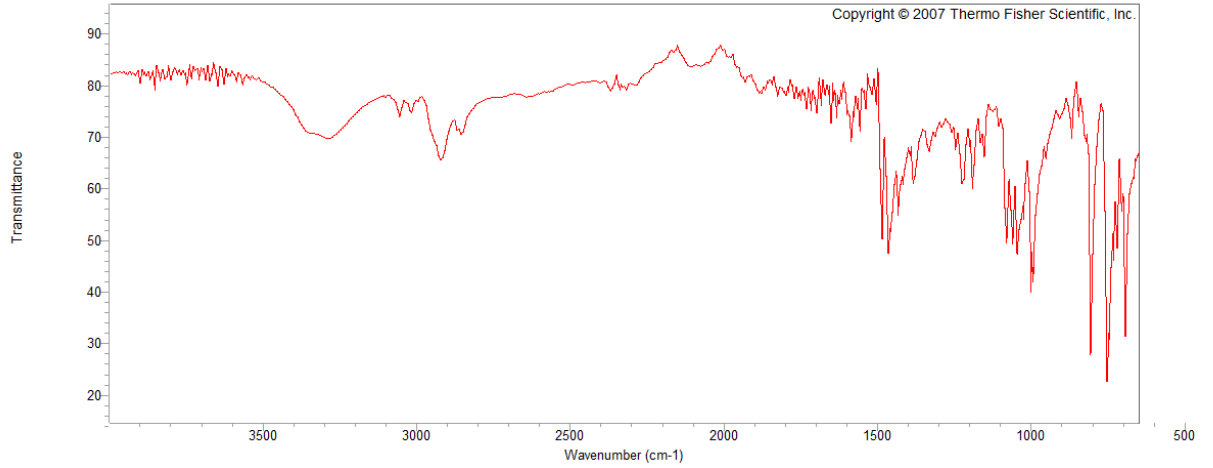


Şekil 4.44 1k (HD-23) bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

Bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu incelendiğinde; 13.9 ppm de  $-\text{CH}_3$  grubundaki karbon, 22.5, 28.1 ve 38.1 ppm lerde  $-(\text{CH}_2)_3-$  karbonları, 71.3 ppm de  $-\text{OH}$ 'ın bağlı olduğu karbon, 126.7-146.6 ppm aralığında aromatik karbonlar sinyal vermektedir.

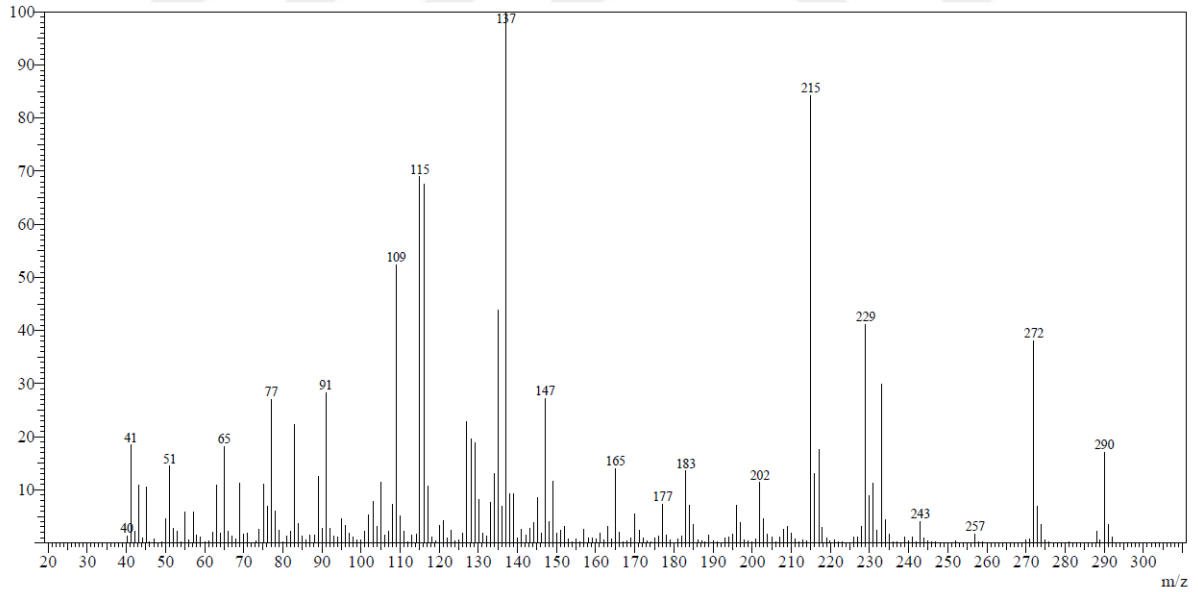
#### 4.1.12. . Bileşik 11 (HD-24)'nin Spektroskopik Analiz Verileri

|                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Reaksiyon Adı                                     | 1-[2-(4-Floro-fenilsulfanil)-fenil]-pentan-1-ol                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| Açık Formülü                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| Kapalı Formülü                                    | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> FOS                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| Mol Tartısı (g/mol <sup>-1</sup> )                | 390.11                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| Verim                                             | %48                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| EN (°C)                                           | -                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| Fiziksel Görünüm                                  | Renksiz yağimsı                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| FT-IR (cm <sup>-1</sup> )                         | 3294, 3058, 2921, 1588, 1485, 1222, 1082, 996, 806, 750.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| <sup>1</sup> H-NMR (500 MHz, CDCl <sub>3</sub> )  | $\delta$ 7.60 – 7.58 (d, $J$ = 8.0 Hz, 1H, aromatik –CH), 7.35 – 7.32 (m, 1H, aromatik –CH), 7.29 – 7.26 (m, 2H, aromatik –CH), 7.21 – 7.20 (m, 2H, aromatik –CH), 7.04 – 7.00 (dd, $J_1 = J_2 = 9.0$ Hz, 2H, aromatik –CH), 5.25 – 5.22 (dd, $J_1 = 4.0$ Hz, $J_2 = 7.5$ Hz, 1H, –CH(OH)), 1.87 (br s, 1H, –OH), 1.78 – 1.67 (m, 2H, –CH <sub>2</sub> –), 1.52 – 1.28 (m, 4H, –CH <sub>2</sub> –), 0.91 – 0.89 (t, $J$ = 7.0 Hz, 3H, –CH <sub>3</sub> ). |
| <sup>13</sup> C NMR (126 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) | $\delta$ 163.0 (d, $^1J_{CF}$ = 295.3 Hz), 161.0 (d, $^1J_{CF}$ = 295.3 Hz), 145.6, 132.7 (d, $^3J_{CF}$ = 9.75 Hz), 132.6 (d, $^3J_{CF}$ = 9.75 Hz), 132.5, 131.0 – 126.5 (4C), 116.5 (d, $^2J_{CF}$ = 26.25 Hz), 116.3 (d, $^2J_{CF}$ = 26.25 Hz) (aromatik –C'lar), 71.2 (–C–OH), 38.0 (–CH <sub>2</sub> –), 28.1 (–CH <sub>2</sub> –), 22.5 (–CH <sub>2</sub> –), 14.0 (–CH <sub>3</sub> ).                                                           |
| GC-MS (m/z)                                       | 51, 77, 91, 109, 115, 137, 147, 183, 202, 215, 225, 272, 290 (M <sup>+</sup> ).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |



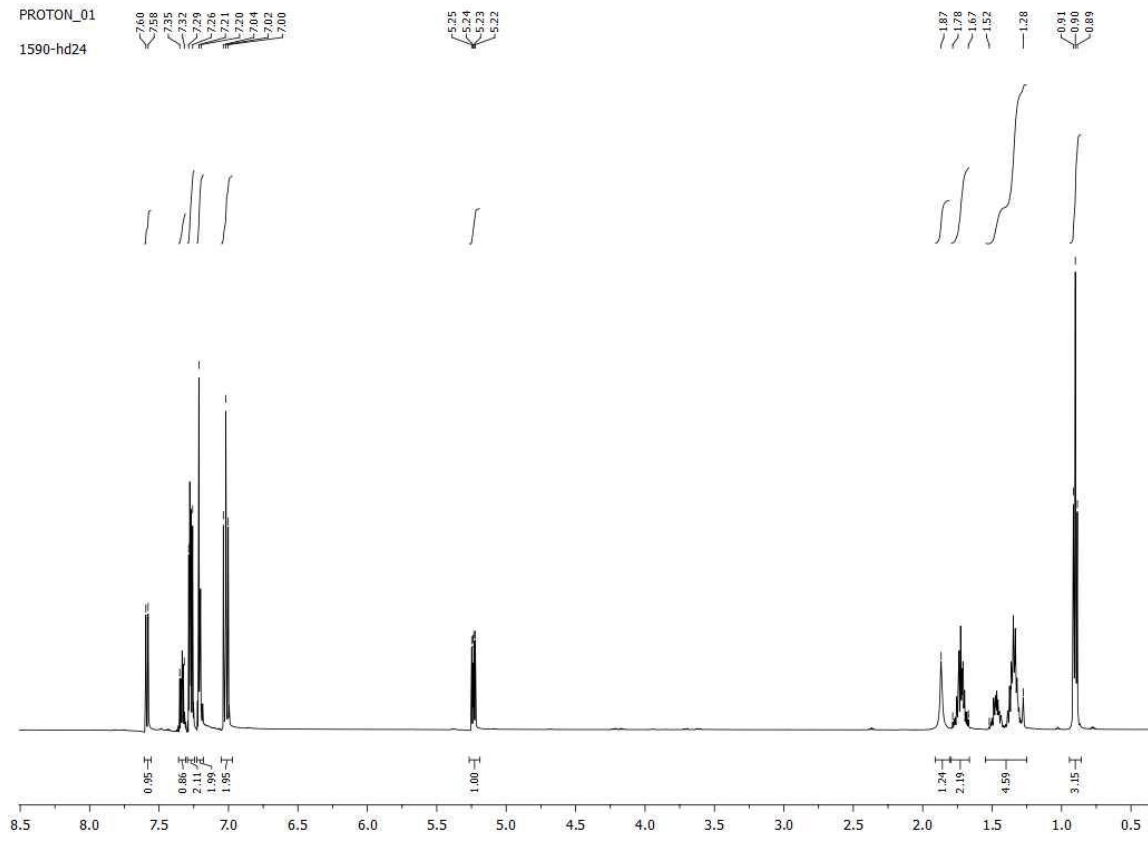
**Şekil 4.45 1l (HD-24) bileşiğinin FT-IR spektrumu.**

Bu bileşiğin IR spektrumu incelendiğinde; 3294  $\text{cm}^{-1}$ ' de  $-\text{OH}$  gerilimi, 3058  $\text{cm}^{-1}$ ' de aromatik  $=\text{C}-\text{H}$  gerilimi, 2921  $\text{cm}^{-1}$ ' de alifatik  $\text{C}-\text{H}$  gerilimi, 1588  $\text{cm}^{-1}$ ' de aromatik  $\text{C}=\text{C}$  gerilimi, 1485  $\text{cm}^{-1}$ ' de alifatik düzlem içi  $\text{C}-\text{H}$  eğilimi, 1222  $\text{cm}^{-1}$ ' de aril tiyo eter gerilimi, 1082 ve 996  $\text{cm}^{-1}$ ' de disubstitüe aromatik  $\text{C}-\text{H}$  düzlem içi eğilmesi, 806 ve 750  $\text{cm}^{-1}$ ' de ise aromatik gruplardaki para halojen substitüent kaynaklı  $\text{C}-\text{H}$  eğilme gerilimleri görülmektedir.



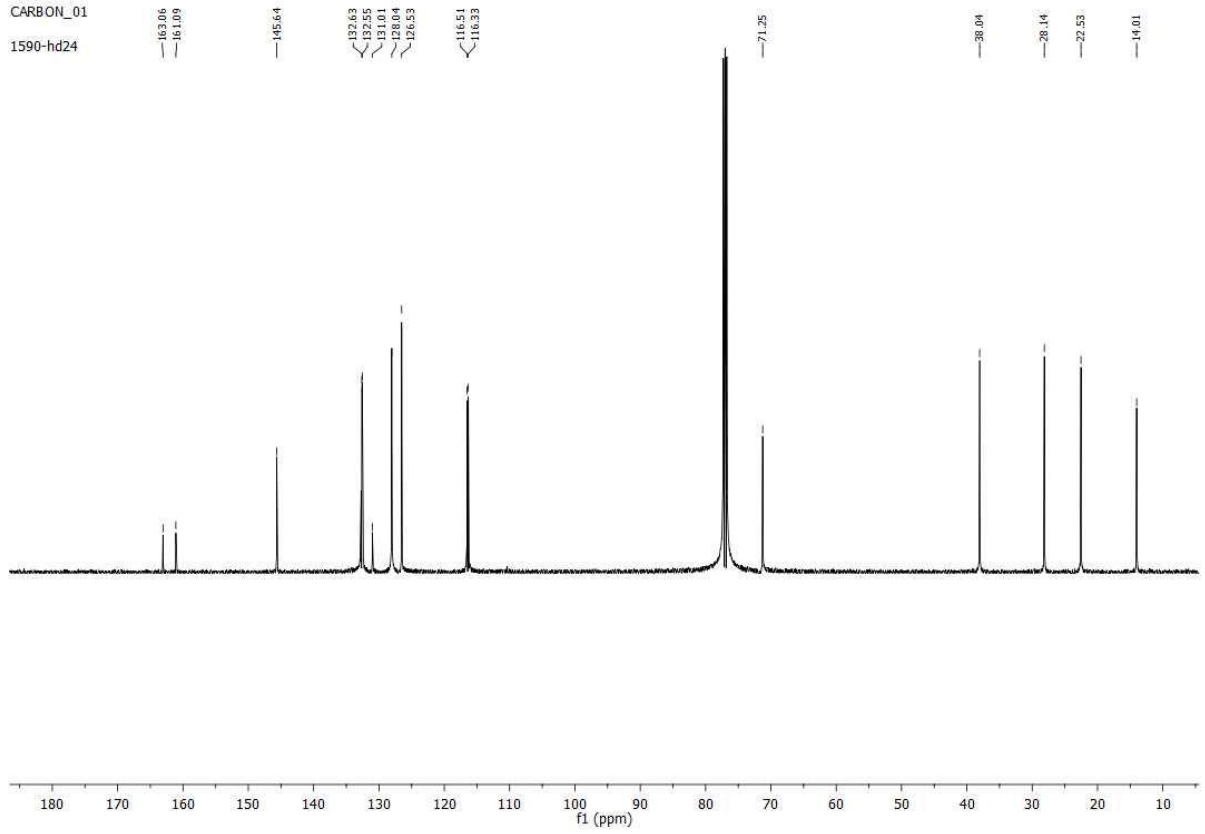
**Şekil 4.46 1l (HD-24) bileşiğinin MS spektrumu.**

Bu bileşiğin GC-MS spektrumu incelendiğinde, 272  $[(\text{M}^+)-\text{H}_2\text{O}]$ , 290  $(\text{M}^+)$  piki gözlenmiştir.



Şekil 4.47 11 (HD-24) bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.

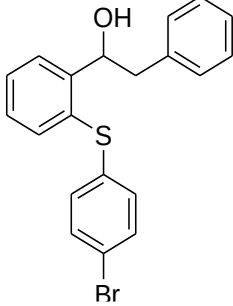
Bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde;  $-\text{OH}$  hidrojeni  $\delta=1.87$  ppm de broad singlet olarak,  $-\text{CH}$  grubuna ait hidrojen  $\delta=5.25$ - $5.22$  ppm arasında dublet dublet olarak,  $-(\text{CH}_2)_3$ -gruplarına ait hidrojenler  $1.78$ - $1.28$  ppm aralığında multiplet olarak,  $-\text{CH}_3$  grubunun hidrojenleri  $\delta=0.91$ - $0.89$  ppm de üçlü pik olarak gözlemlenmişlerdir. Aromatik gruplara ait hidrojenler ise  $\delta=7.60$  –  $7.00$  ppm arasında ikili ve çoklu sinyaller vermektedir.

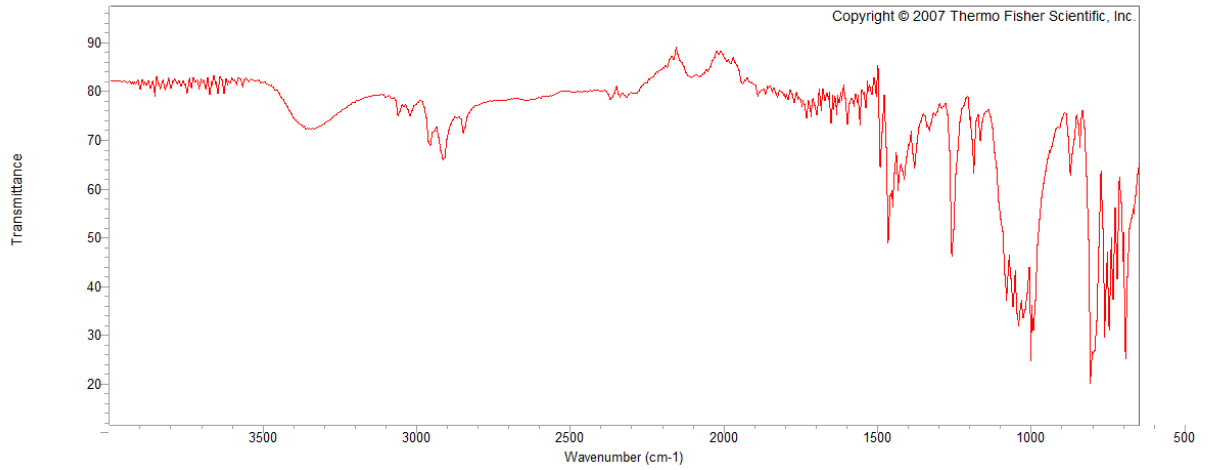


Şekil 4.48 1l (HD-24) bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

Bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu incelendiğinde; 14.0 ppm de  $-\text{CH}_3$  grubundaki karbon, 22.5, 28.1 ve 38.0 ppm lerde  $-(\text{CH}_2)_3-$  karbonları, 71.2 ppm de  $-\text{OH}$ 'ın bağlı olduğu karbon, 116.3-163.0 ppm aralığında aromatik karbonlar sinyal vermektedir. C-F etkileşimleri dublet olarak 163.0- 161.0 ( $^1J_{\text{CF}}$ ), 132.7-132.6 ( $^3J_{\text{CF}}$ ) ve 116.5-116.3 ( $^2J_{\text{CF}}$ ) ppm de tespit edilmiştir.

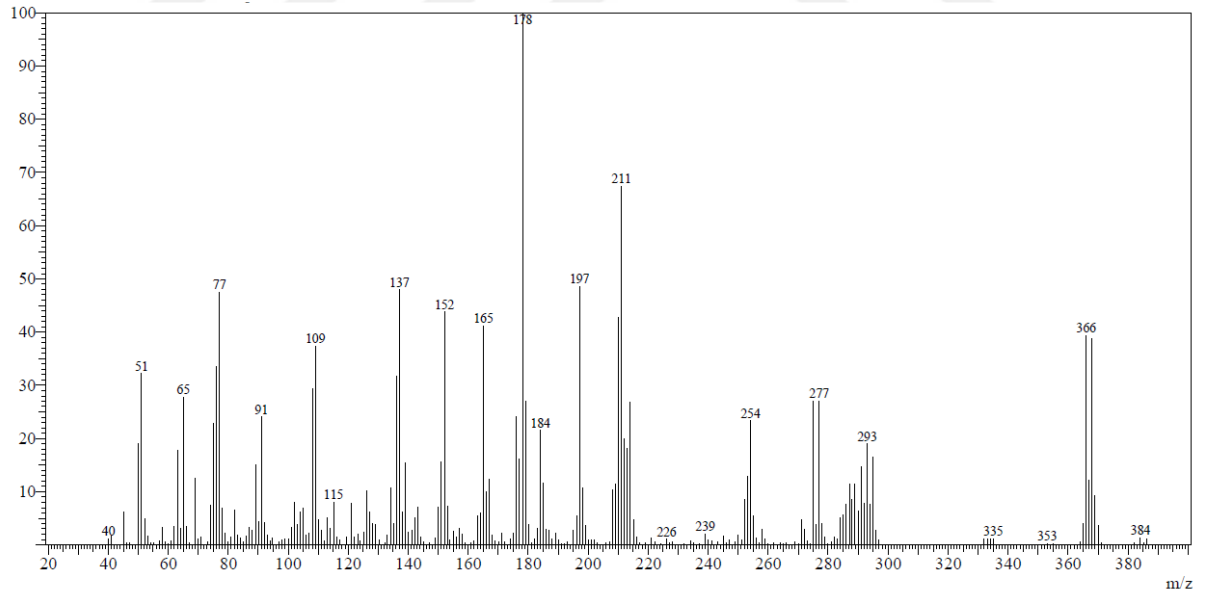
#### 4.1.13. Bileşik 1m (HD-25)'nin Spektroskopik Analiz Verileri

|                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
|---------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Reaksiyon Adı                                     | 1-[2-(4-Bromo-fenilsulfanil)-fenil]-2-fenil-etanol                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| Açık Formülü                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| Kapalı Formülü                                    | C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> BrOS                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| Mol Tartısı (g/mol <sup>-1</sup> )                | 384.02                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| Verim                                             | %55                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| EN (°C)                                           | 75.1-76.5                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| Fiziksel Görünüm                                  | Krem renkli katı                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| FT-IR (cm <sup>-1</sup> )                         | 3347, 3058, 2915, 1598, 1465, 1262, 1042, 1002, 803, 693.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| <sup>1</sup> H-NMR (500 MHz, CDCl <sub>3</sub> )  | δ 7.72 – 7.71 (d, <i>J</i> = 8.0 Hz, 1H, aromatik –CH), 7.44 – 7.24 (m, 10H, aromatik –CH), 7.08 – 7.07 (d, <i>J</i> = 8.5 Hz, 2H, aromatik –CH), 5.45 – 5.42 (dd, <i>J</i> <sub>1</sub> = 3.5 Hz, <i>J</i> <sub>2</sub> = 9.0 Hz, 1H, –CH(OH)), 3.11 – 3.08 (dd, <i>J</i> <sub>1</sub> = 3.5 Hz, <i>J</i> <sub>2</sub> = 14.0 Hz, 1H, –CH <sub>2</sub> –), 2.85 – 2.81 (dd, <i>J</i> <sub>1</sub> = 8.0 Hz, <i>J</i> <sub>2</sub> = 14.0 Hz, 1H, –CH <sub>2</sub> –), 1.91 (b rs, 1H, –OH). |
| <sup>13</sup> C NMR (126 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) | δ 145.7, 138.1, 136.0, 134.2, 132.2, 130.6, 129.4 – 126.7 (12C), 120.3 (aromatik –C'lar), 72.3 (–C–OH), 45.3 (–CH <sub>2</sub> ).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| GC-MS (m/z)                                       | 51, 77, 91, 109, 115, 137, 152, 178, 184, 211, 254, 277, 293, 366, 384 (M <sup>+</sup> ).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |



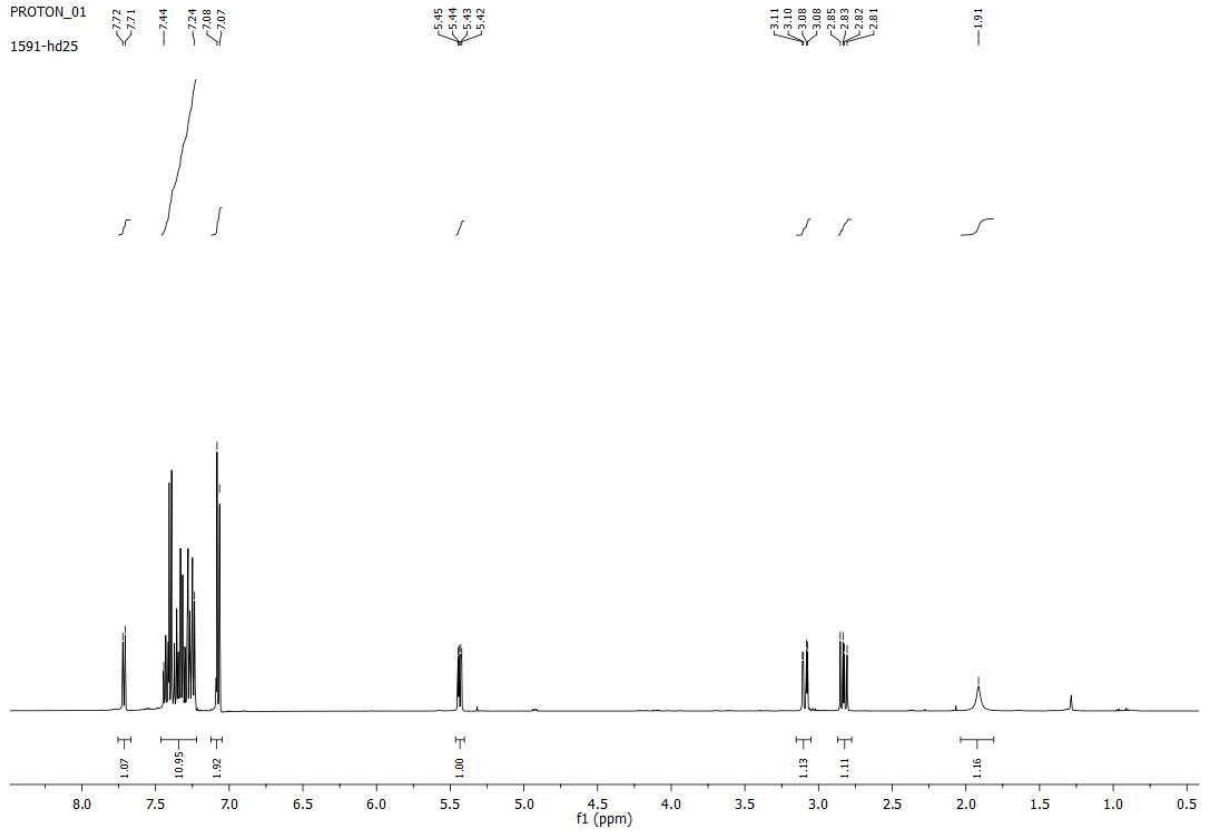
**Şekil 4.49 1m (HD-25) bileşiğinin FT-IR spektrumu.**

Bu bileşiğin IR spektrumu incelendiğinde; 3347  $\text{cm}^{-1}$ ' de  $-\text{OH}$  gerilimi, 3058  $\text{cm}^{-1}$ ' de aromatik  $=\text{C}-\text{H}$  gerilimi, 2915  $\text{cm}^{-1}$ ' de alifatik  $\text{C}-\text{H}$  gerilimi, 1598  $\text{cm}^{-1}$ ' de aromatik  $\text{C}=\text{C}$  gerilimi, 1465  $\text{cm}^{-1}$ ' de alifatik düzlem içi  $\text{C}-\text{H}$  eğilimi, 1262  $\text{cm}^{-1}$ ' de aril tiyo eter gerilimi, 1042 ve 1002  $\text{cm}^{-1}$ ' de disubstitüe aromatik  $\text{C}-\text{H}$  düzlem içi eğilmesi, 803 ve 693  $\text{cm}^{-1}$ ' de ise aromatik gruplardaki para halojen substitüent kaynaklı  $\text{C}-\text{H}$  eğilme gerilimleri görülmektedir.



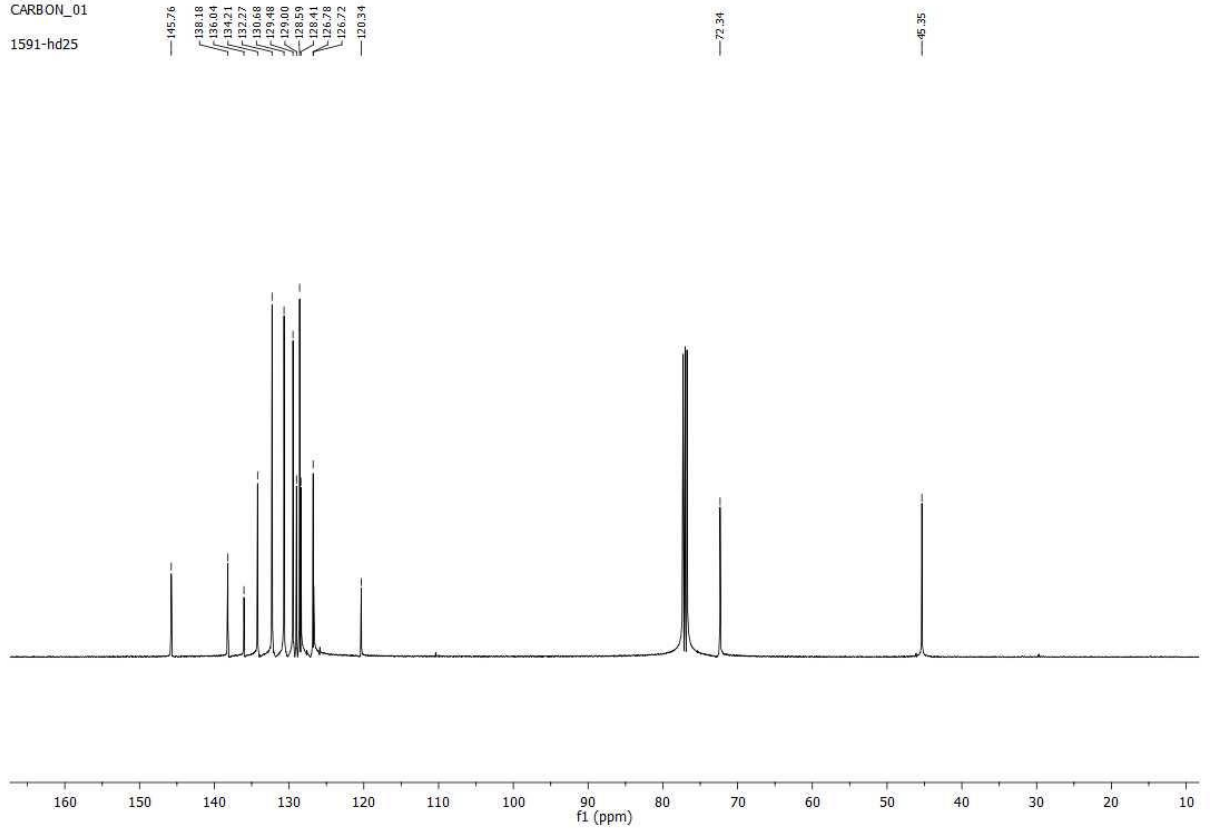
**Şekil 4.50 1m (HD-25) bileşiğinin MS spektrumu.**

Bu bileşiğin GC-MS spektrumu incelendiğinde, 366  $[(\text{M}^+)-\text{H}_2\text{O}]$ , 384  $(\text{M}^+)$  piki gözlenmiştir.



Şekil 4.51 1m (HD-25) bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.

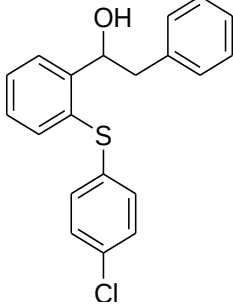
Bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde;  $-\text{OH}$  hidrojeni  $\delta=1.91$  ppm de broad singlet olarak,  $-\text{CH}$  grubuna ait hidrojen  $\delta=5.45\text{--}5.42$  ppm arasında dublet dublet olarak,  $-\text{CH}_2$ - grubuna ait hidrojenler  $3.11\text{--}3.08$  ve  $2.85\text{--}2.81$  ppm aralığında dublet dublet olarak gözlemlenmişlerdir. Aromatik gruplara ait hidrojenler ise  $\delta=7.72\text{--}7.07$  ppm aralığında dublet ve multipler pikler olarak görülmektedir.

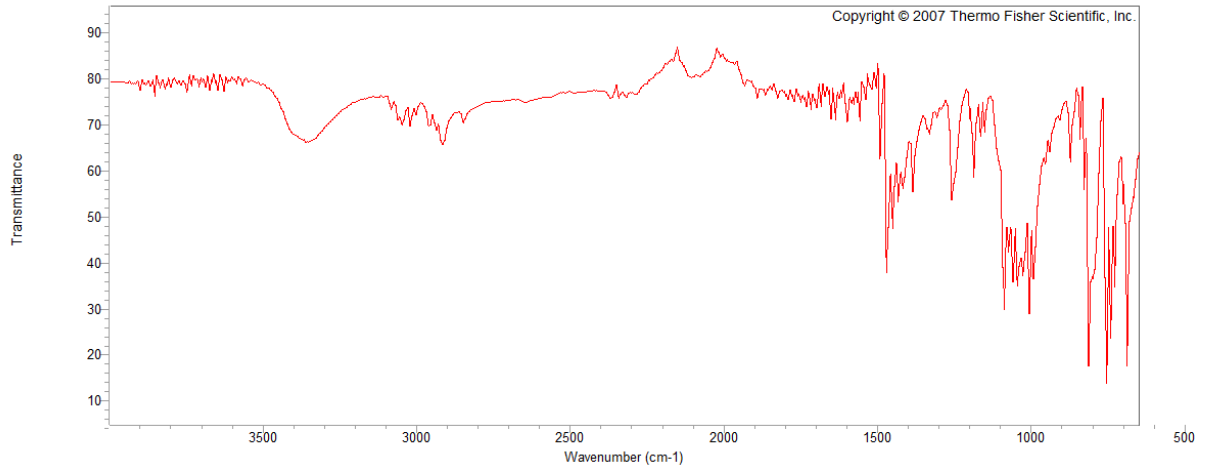


**Şekil 4.52 1m (HD-25) bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.**

Bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu incelendiğinde; 45.3 ppm de  $-\text{CH}_2-$  karbonu, 72.3 ppm de  $-\text{OH}$ 'ın bağlı olduğu karbon, 126.7-145.7 ppm aralığında aromatik karbonlar sinyal vermektedir.

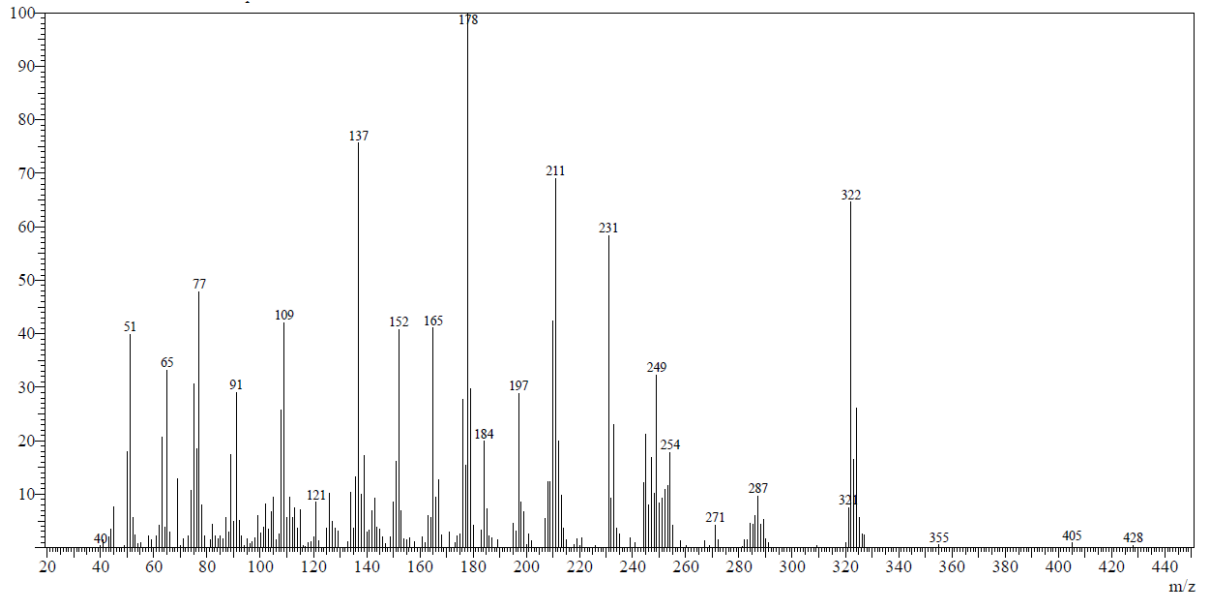
#### 4.1.14. . Bileşik 1n (HD-26)'nin Spektroskopik Analiz Verileri

|                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Reaksiyon Adı                                     | 1-[2-(4-Kloro-fenilsulfanil)-fenil]-2-fenil-etanol                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| Açık Formülü                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Kapalı Formülü                                    | C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> ClOS                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| Mol Tartısı (g/mol <sup>-1</sup> )                | 340.07                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| Verim                                             | %53                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| EN (°C)                                           | 71.8-73.4                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| Fiziksel Görünüm                                  | Beyaz renkli katı                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| FT-IR (cm <sup>-1</sup> )                         | 3354, 3054, 2915, 1598, 1468, 1255, 1092, 1059, 1006, 813, 753, 690.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| <sup>1</sup> H-NMR (500 MHz, CDCl <sub>3</sub> )  | $\delta$ 7.72 – 7.70 (dd, $J_1 = 1.5$ Hz, $J_2 = 6.5$ Hz, 1H, aromatik –CH), 7.44 – 7.41 (ddd, $J_1 = 1.5$ Hz, $J_2 = J_3 = 7.0$ Hz, 1H, aromatik –CH), 7.36 – 7.24 (m, 9H, aromatik –CH), 7.16 – 7.14 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, aromatik –CH), 5.45 – 5.43 (dd, $J_1 = 3.5$ Hz, $J_2 = 9.5$ Hz, 1H, –CH(OH)), 3.12 – 3.08 (dd, $J_1 = 3.5$ Hz, $J_2 = 13.5$ Hz, 1H, –CH <sub>2</sub> –), 2.85 – 2.81 (dd, $J_1 = 9.0$ Hz, $J_2 = 13.5$ Hz, 1H, –CH <sub>2</sub> –), 1.97 (brs, 1H, –OH). |
| <sup>13</sup> C NMR (126 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) | $\delta$ 145.6, 138.2, 135.7, 133.9, 132.5, 130.9, 130.6, 129.4 – 126.7 (11C) (aromatik –C'lar), 72.3 (–C–OH), 45.3(–CH <sub>2</sub> ).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| GC-MS (m/z)                                       | 51, 77, 91, 109, 115, 137, 152, 178, 184, 211, 231, 249, 287, 322, 340 (M <sup>+</sup> ).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |



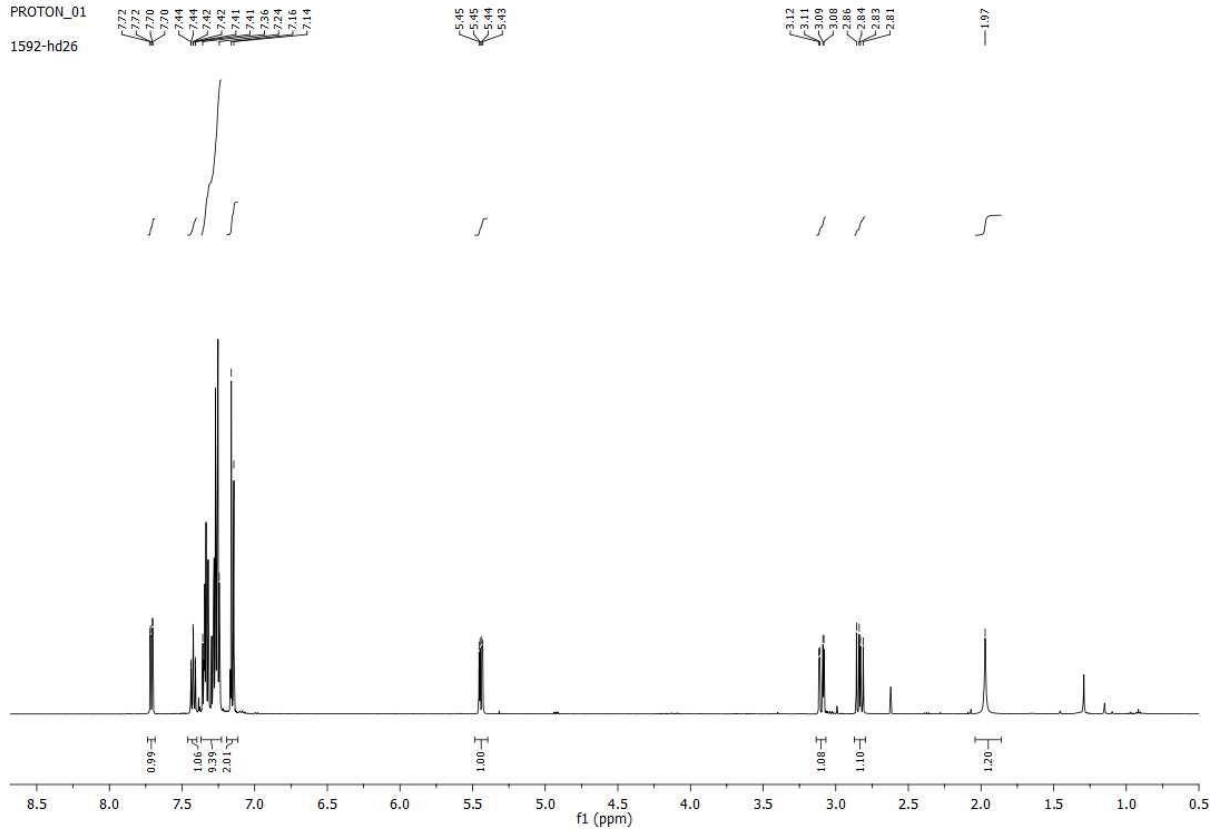
**Şekil 4.53 1n (HD-26) bileşiğinin FT-IR spektrumu.**

Bu bileşiğin IR spektrumu incelendiğinde;  $3354\text{ cm}^{-1}$ 'de  $\text{-OH}$  gerilimi,  $3054\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik  $\text{=C-H}$  gerilimi,  $2915\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik  $\text{C-H}$  gerilimi,  $1598\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik  $\text{C=C}$  gerilimi,  $1468\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik düzlem içi  $\text{C-H}$  eğilimi,  $1255\text{ cm}^{-1}$ 'de aril tiyo eter gerilimi,  $1092$  ve  $1006\text{ cm}^{-1}$ 'de disubstitüe aromatik  $\text{C-H}$  düzlem içi eğilmesi,  $813$ ,  $753$  ve  $690\text{ cm}^{-1}$ 'de ise aromatik gruplardaki para halojen substitüent kaynaklı  $\text{C-H}$  eğilme gerilimleri görülmektedir.



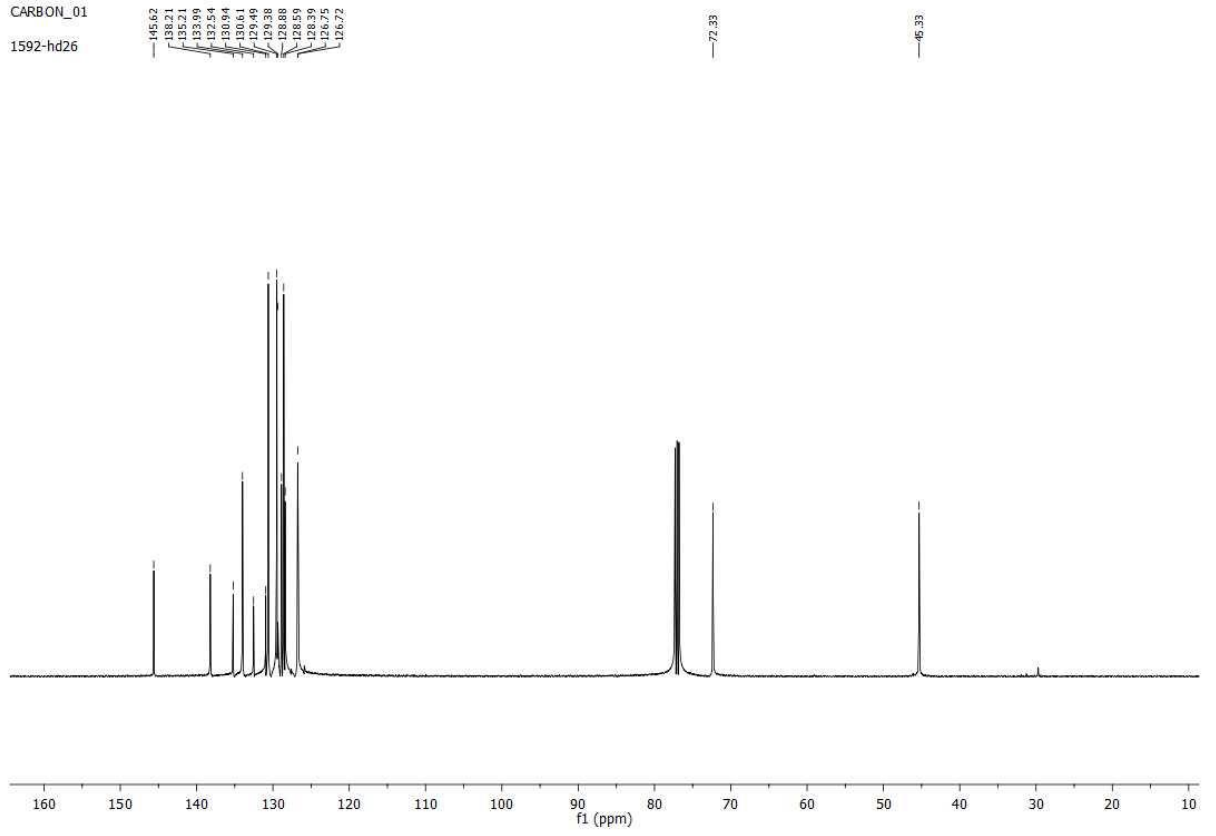
**Şekil 4.54 1n (HD-26) bileşiğinin MS spektrumu.**

Bu bileşiğin GC-MS spektrumu incelendiğinde,  $322\text{ [(M}^+)-\text{H}_2\text{O]}$  piki gözlenmiştir.



Şekil 4.55 1n (HD-26) bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.

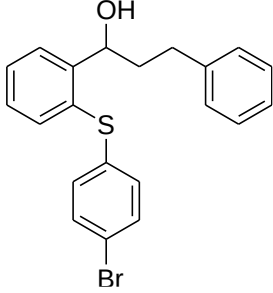
Bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde;  $-\text{OH}$  hidrojeni  $\delta=1.97$  ppm de broad singlet olarak,  $-\text{CH}$  grubuna ait hidrojen  $\delta=5.45\text{-}5.43$  ppm arasında dublet dublet olarak,  $-\text{CH}_2$ - grubuna ait hidrojenler  $3.12\text{-}3.08$  ve  $2.85\text{-}2.81$  ppm aralığında dublet dublet olarak gözlemlenmişlerdir. Aromatik gruplara ait hidrojenler ise  $\delta=7.72 - 7.14$  ppm aralığında dublet ve multipler pikler olarak görülmektedir.

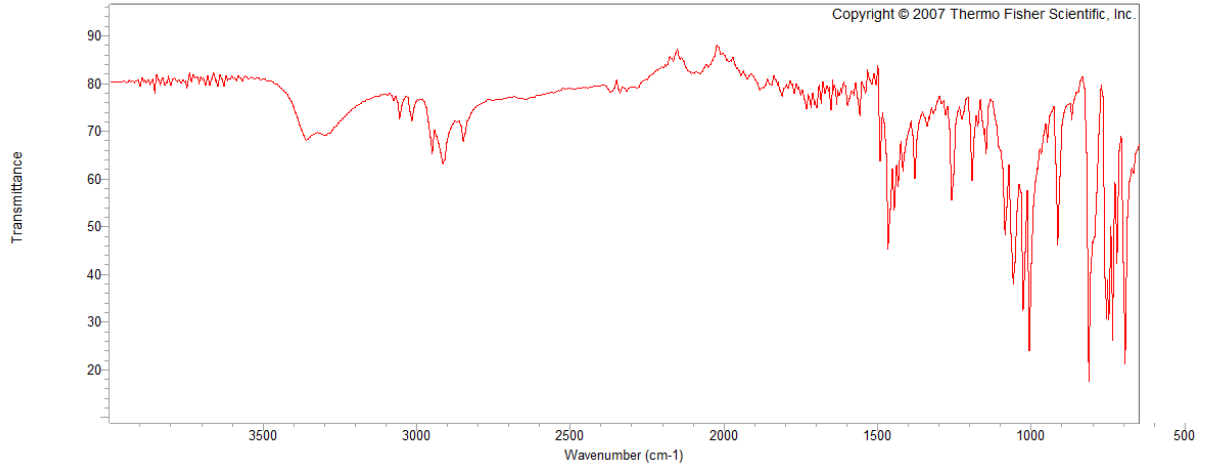


Şekil 4.56 1n (HD-26) bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

Bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu incelendiğinde; 45.3 ppm de  $-\text{CH}_2-$  karbonu, 72.3 ppm de  $-\text{OH}$ 'ın bağlı olduğu karbon, 126.7-145.6 ppm aralığında aromatik karbonlar sinyal vermektedir.

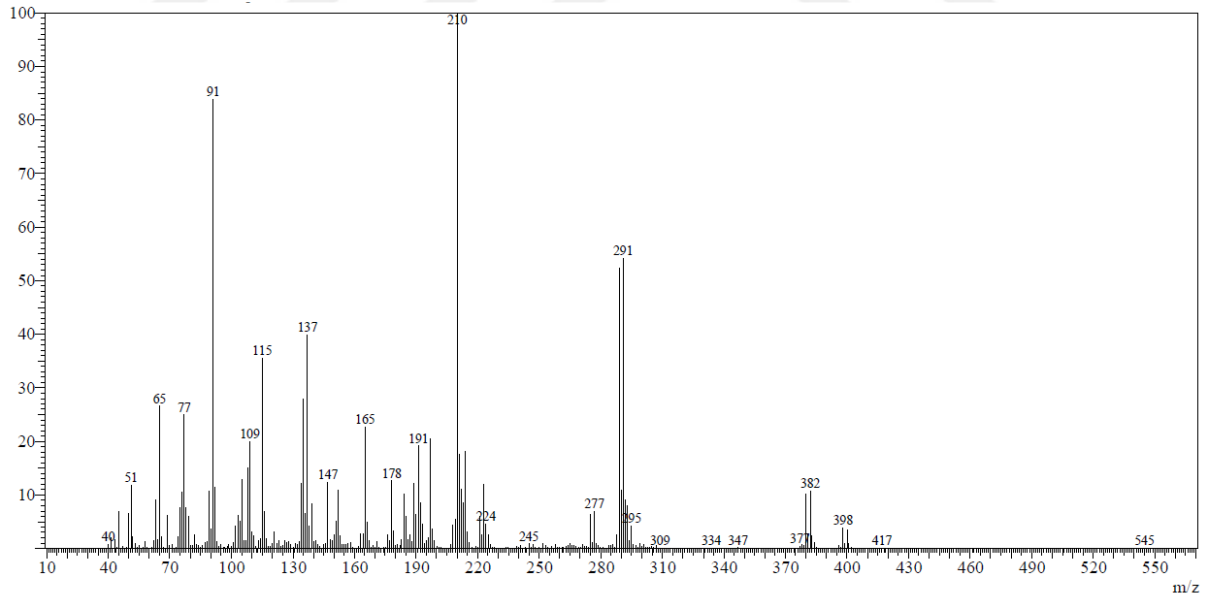
#### 4.1.15. Bileşik 1o (HD-29)'nun Spektroskopik Analiz Verileri

|                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Reaksiyon Adı                                     | 1-[2-(4-Bromo-fenilsulfanil)-fenil]-3-fenil-propan-1-ol                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| Açık Formülü                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| Kapalı Formülü                                    | C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> BrOS                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| Mol Tartısı (g/mol <sup>-1</sup> )                | 398.03                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| Verim                                             | %70                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| EN (°C)                                           | 99.8-100.5                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| Fiziksel Görünüm                                  | Krem renkli katı                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| FT-IR (cm <sup>-1</sup> )                         | 3360, 3058, 2911, 1561, 1465, 1259, 1062, 1026, 1006, 810, 760, 696.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| <sup>1</sup> H-NMR (500 MHz, CDCl <sub>3</sub> )  | δ 7.76 – 7.66 (dd, <i>J</i> <sub>1</sub> = 1.5 Hz, <i>J</i> <sub>2</sub> = 8.0 Hz, 1H, aromatik –CH), 7.43 – 7.36 (m, 4H, aromatik –CH), 7.30 – 7.25 (m, 3H), 7.21 – 7.18 (m, 1H, aromatik –CH), 7.16 – 7.14 (m, 2H, aromatik –CH), 7.02 – 7.00 (d, <i>J</i> = 8.5 Hz, 2H, aromatik –CH), 5.25 – 5.23 (dd, <i>J</i> <sub>1</sub> = 4.0 Hz, <i>J</i> <sub>2</sub> = 9.0 Hz, 1H, –CH(OH)), 2.87 – 2.66 (m, 2H, –CH <sub>2</sub> –), 2.07 – 1.92 (m, 3H, –CH <sub>2</sub> – ve –OH). |
| <sup>13</sup> C NMR (126 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) | δ 146.7, 141.5, 136.1, 134.6, 132.2, 130.6, 129.1 – 125.8 (11C), 120.3 (aromatik –C'lar), 70.8 (–C–OH), 39.9 (–CH <sub>2</sub> –), 32.3 (–CH <sub>2</sub> –).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| GC-MS (m/z)                                       | 51, 77, 91, 109, 115, 137, 147, 178, 191, 210, 291, 277, 382, 398 (M <sup>+</sup> ).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |



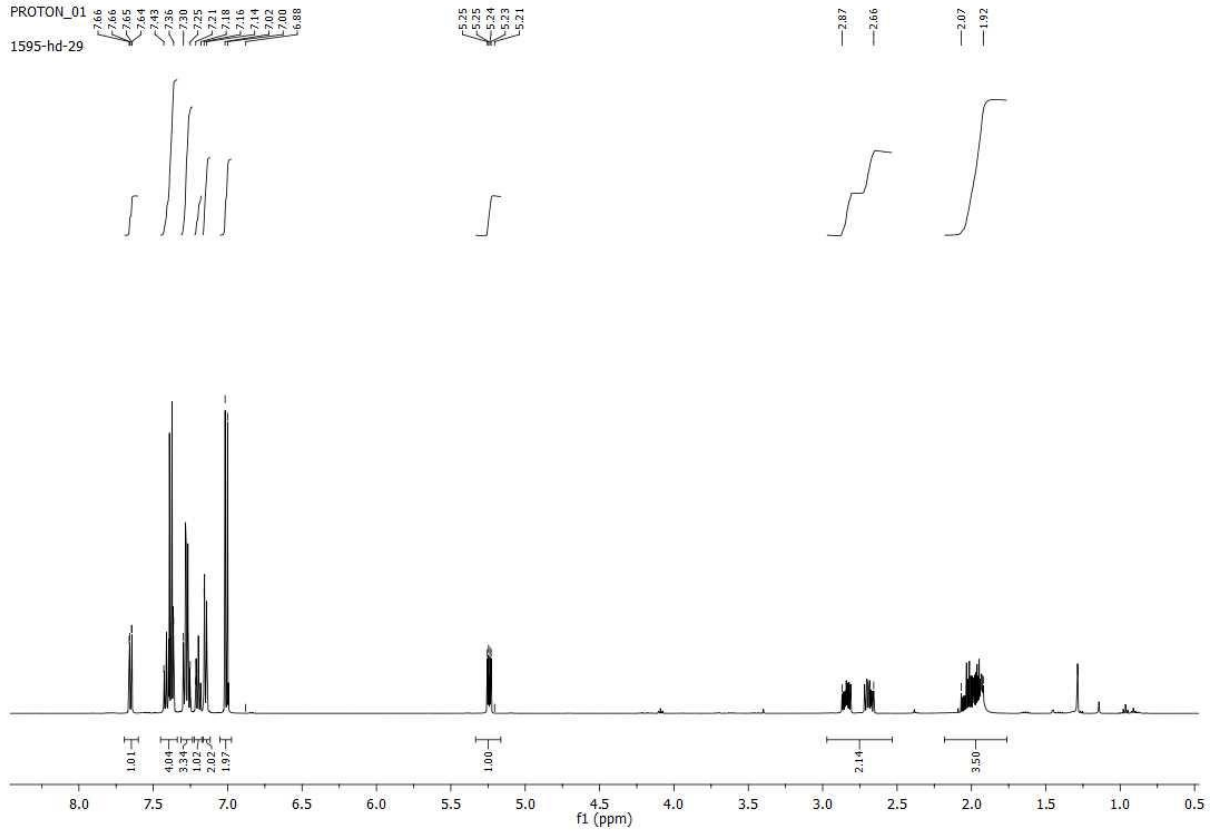
**Şekil 4.57 1o (HD-29) bileşiminin FT-IR spektrumu.**

Bu bileşimin IR spektrumu incelendiğinde; 3360  $\text{cm}^{-1}$ 'de  $-\text{OH}$  gerilimi, 3058  $\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik  $=\text{C}-\text{H}$  gerilimi, 2911  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik  $\text{C}-\text{H}$  gerilimi, 1561  $\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik  $\text{C}=\text{C}$  gerilimi, 1465  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik düzlem içi  $\text{C}-\text{H}$  eğilimi, 1259  $\text{cm}^{-1}$ 'de aril tiyo eter gerilimi, 1062, 1026 ve 1006  $\text{cm}^{-1}$ 'de disubstitüe aromatik  $\text{C}-\text{H}$  düzlem içi eğilmesi, 810, 760 ve 696  $\text{cm}^{-1}$ 'de ise aromatik gruplardaki para halojen substitüent kaynaklı  $\text{C}-\text{H}$  eğilme gerilimleri görülmektedir.



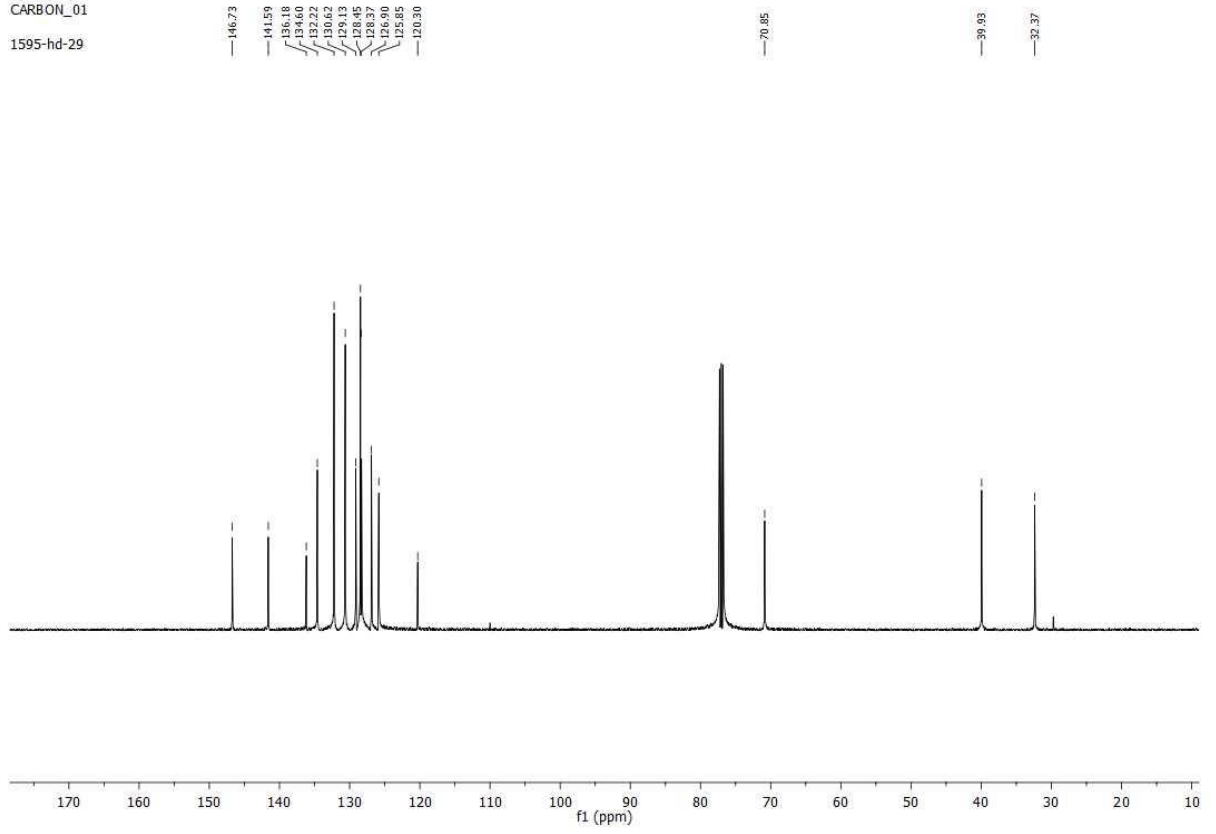
**Şekil 4.58 1o (HD-29) bileşiminin MS spektrumu.**

Bu bileşimin GC-MS spektrumu incelendiğinde, 382  $[(\text{M}^+)-\text{H}_2\text{O}]$ , 398  $(\text{M}^+)$  piki gözlenmiştir.



Şekil 4.59 1o (HD-29) bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.

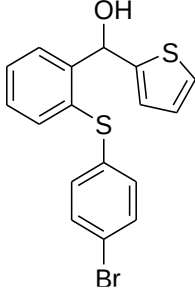
Bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde;  $-\text{CH}$  grubuna ait hidrojen  $\delta=5.25\text{-}5.23$  ppm arasında dublet dublet olarak,  $-\text{OH}$  hidrojeni ve  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$  gruplarına ait hidrojenler ise  $2.07\text{-}1.92$  ve  $2.87\text{-}2.66$  ppm aralığında multipler olarak gözlemlenmişlerdir. Aromatik gruplara ait hidrojenler ise  $\delta=7.66\text{--}7.00$  ppm aralığında dublet ve multipler pikler olarak görülmektedir.

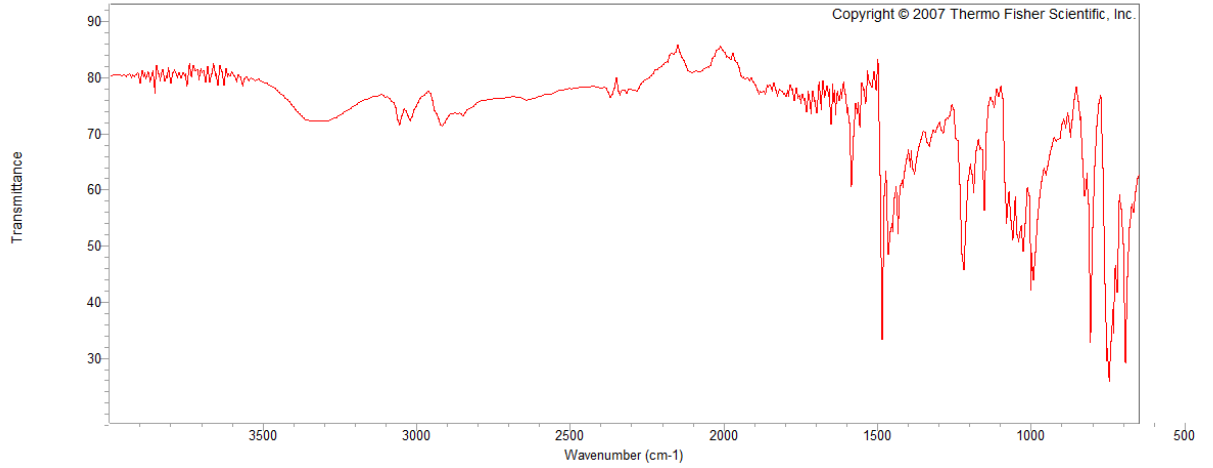


**Şekil 4.60 10 (HD-29) bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.**

Bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu incelendiğinde; 32.3 ppm ve 39.9 ppm de  $-\text{CH}_2-$  karbonları, 70.8 ppm de  $-\text{OH}$ 'ın bağlı olduğu karbon, 120.3-146.7 ppm aralığında aromatik karbonlar sinyal vermektedir.

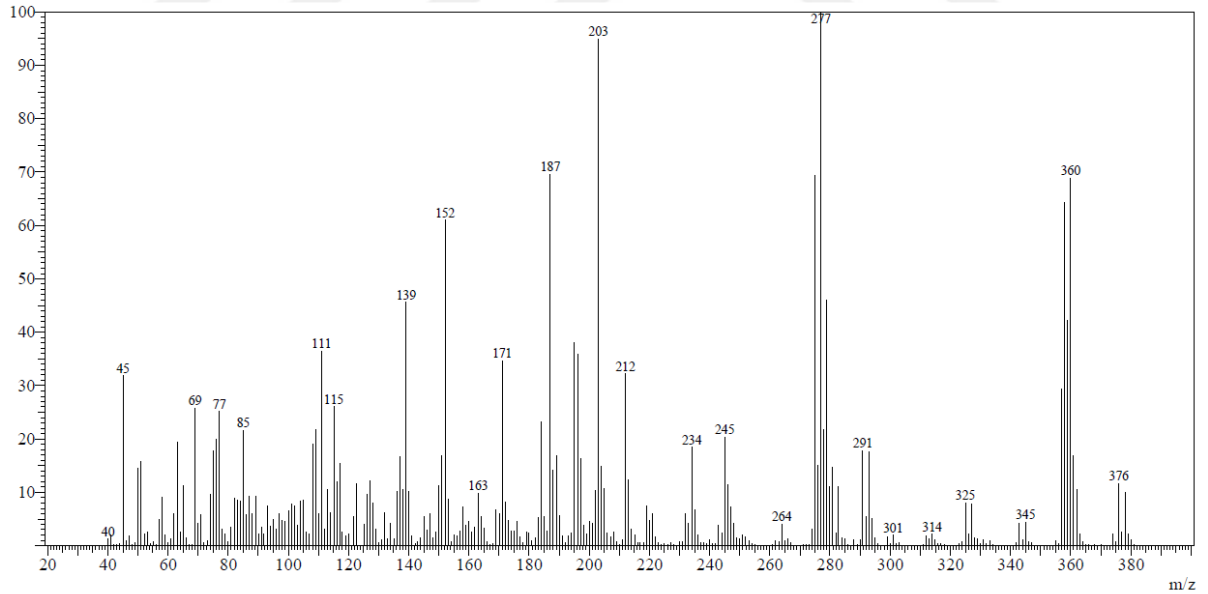
#### 4.1.16. . Bileşik 1p (HD-33)'nin Spektroskopik Analiz Verileri

|                                                   |                                                                                                                                                                                                                                 |
|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Reaksiyon Adı                                     | [2-(4-Bromo-fenilsülfanil)-fenil]-tiofen-2-il-metanol                                                                                                                                                                           |
| Açık Formülü                                      |                                                                                                                                                |
| Kapalı Formülü                                    | C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> BrOS <sub>2</sub>                                                                                                                                                                               |
| Mol Tartısı (g/mol <sup>-1</sup> )                | 375.96                                                                                                                                                                                                                          |
| Verim                                             | %87                                                                                                                                                                                                                             |
| EN (°C)                                           | -                                                                                                                                                                                                                               |
| Fiziksel Görünüm                                  | Koyu kahve renkli yağimsı                                                                                                                                                                                                       |
| FT-IR (cm <sup>-1</sup> )                         | 3324, 3054, 2921, 1584, 1481, 1219, 1062, 999, 813, 743, 696.                                                                                                                                                                   |
| <sup>1</sup> H-NMR (500 MHz, CDCl <sub>3</sub> )  | δ 8.00 – 7.83 (d, <i>J</i> = 9.0 Hz, 1H, aromatik –CH), 7.36 – 7.20 (m, 6H, aromatik –CH), 6.87 – 6.81 (m, 3H, aromatik –CH), 6.64 – 6.63 (d, <i>J</i> = 3.5 Hz, 1H, aromatik –CH), 6.24 (s, 1H, –CH(OH)), 2.28 (brs, 1H, –OH). |
| <sup>13</sup> C NMR (126 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) | δ 143.8, 136.3, 134.9, 134.0, 132.0 – 127.8 (9C), 126.3, 125.8, 119.9 (aromatik –C'lar), 73.6 (–C–OH).                                                                                                                          |
| GC-MS (m/z)                                       | 45, 69, 77, 85, 111, 115, 139, 152, 187, 203, 212, 277, 291, 360, 376 (M <sup>+</sup> ).                                                                                                                                        |



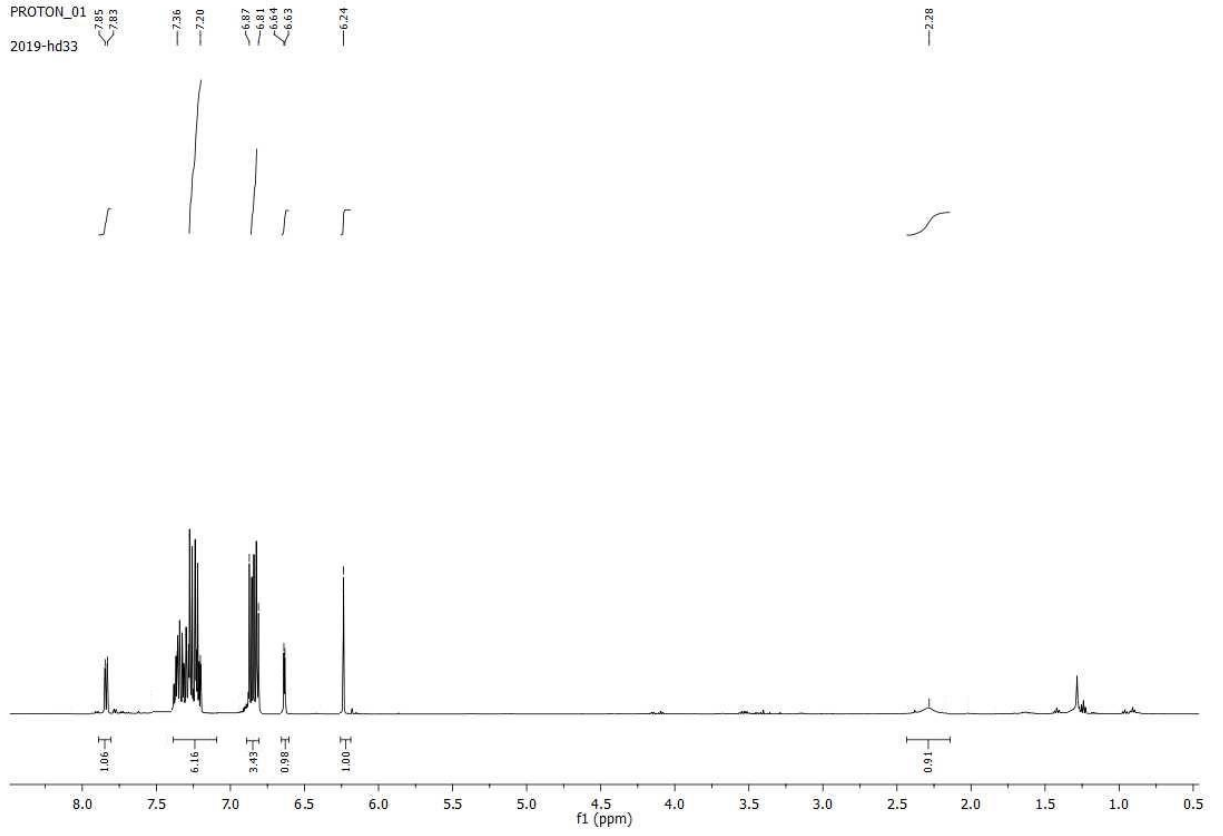
**Şekil 4.61 1p (HD-33) bileşiğinin FT-IR spektrumu.**

Bu bileşiğin IR spektrumu incelendiğinde; 3324  $\text{cm}^{-1}$ ' de  $-\text{OH}$  gerilimi, 3054  $\text{cm}^{-1}$ ' de aromatik  $=\text{C}-\text{H}$  gerilimi, 2921  $\text{cm}^{-1}$ ' de alifatik  $\text{C}-\text{H}$  gerilimi, 1584  $\text{cm}^{-1}$ ' de aromatik  $\text{C}=\text{C}$  gerilimi, 1481  $\text{cm}^{-1}$ ' de alifatik düzlem içi  $\text{C}-\text{H}$  eğilimi, 1219  $\text{cm}^{-1}$ ' de aril tiyo eter gerilimi, 1062 ve 999  $\text{cm}^{-1}$ ' de disubstitüe aromatik  $\text{C}-\text{H}$  düzlem içi eğilmesi, 813, 743 ve 696  $\text{cm}^{-1}$ ' de ise aromatik gruplardaki para halojen substitüent kaynaklı  $\text{C}-\text{H}$  eğilme gerilimleri görülmektedir.



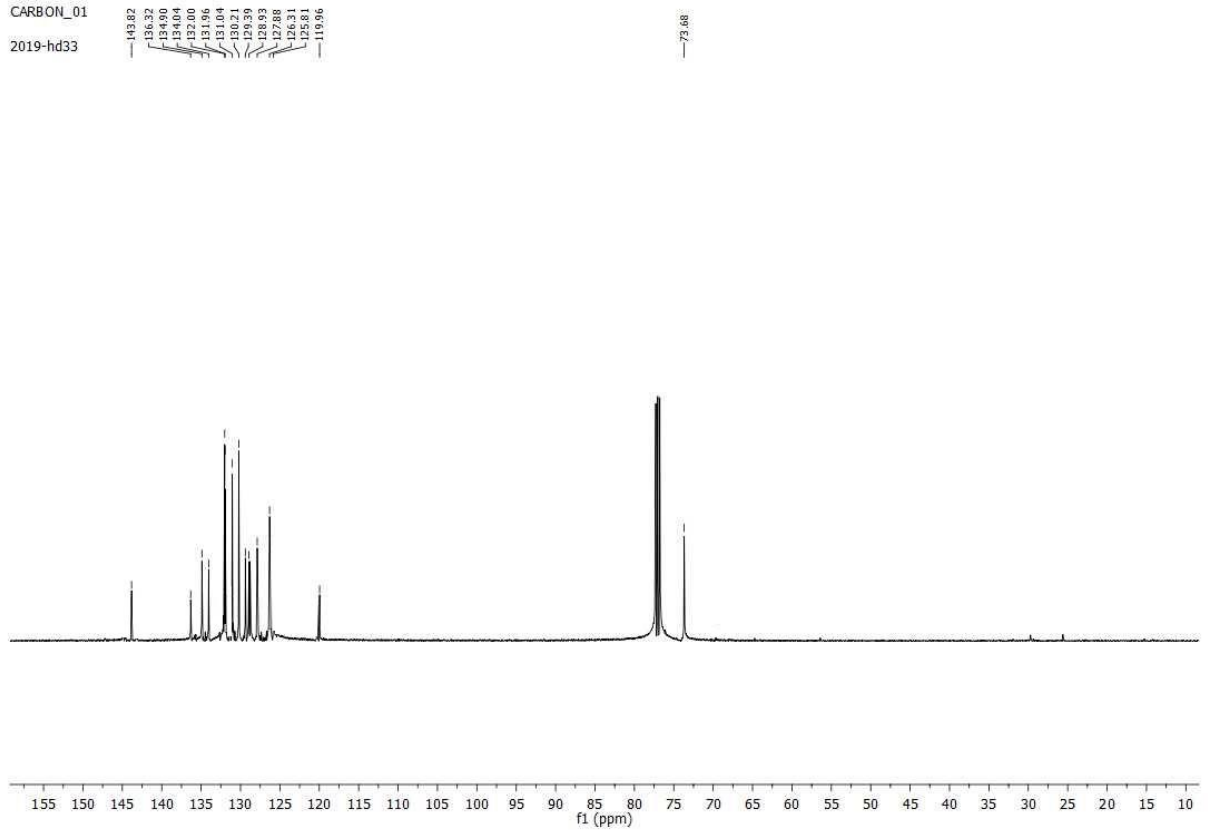
**Şekil 4.62 1p (HD-33) bileşiğinin MS spektrumu.**

Bu bileşiğin GC-MS spektrumu incelendiğinde, 360  $[(\text{M}^+)-\text{H}_2\text{O}]$ , 376  $(\text{M}^+)$  piki gözlenmiştir.



**Şekil 4.63 1p (HD-33) bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.**

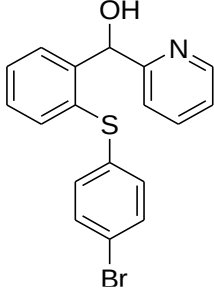
$^1\text{H}$  NMR spektrumuna bakıldığında;  $-\text{OH}$  protonu 2.28 ppm de geniş tekli pik olarak  $-\text{CH}$  grubuna ait hidrojen  $\delta=6.24$  ppm de singlet olarak gözlemlenmişlerdir. Aromatik gruplara ait hidrojenler ise  $\delta=8.00 - 6.63$  ppm aralığında dublet ve multipler pikler olarak görülmektedir.

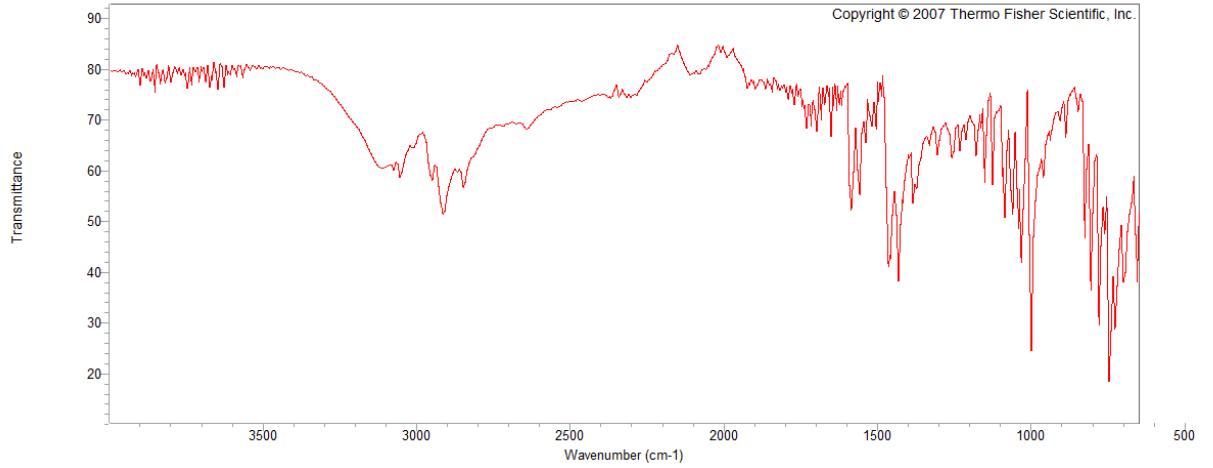


Şekil 4.64 1p (HD-33) bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

Bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu incelendiğinde; 73.6 ppm de  $-\text{OH}$ 'ın bağlı olduğu karbon, 119.9-143.8 ppm aralığında aromatik karbonlar sinyal vermektedir.

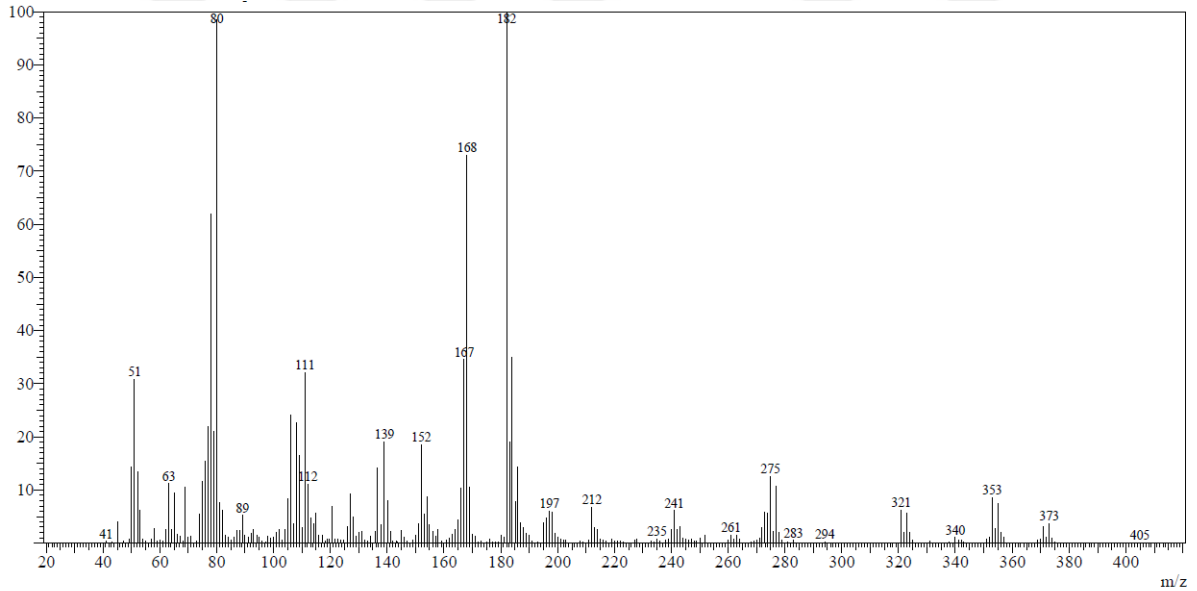
#### 4.1.17. . Bileşik 1r (HD-54)'nin Spektroskopik Analiz Verileri

|                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Reaksiyon Adı                                     | [2-(4-Bromo-fenilsülfanil)-fenil]-piridin-2-il-metanol                                                                                                                                                                                                                                                        |
| Açık Formülü                                      |                                                                                                                                                                                                                              |
| Kapalı Formülü                                    | C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> BrNOS                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| Mol Tartısı (g/mol <sup>-1</sup> )                | 371.00                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| Verim                                             | %57                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| EN (°C)                                           | 95-96.1                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| Fiziksel Görünüm                                  | Açık gri renkli katı                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| FT-IR (cm <sup>-1</sup> )                         | 3118, 2054, 2915, 1588, 1461, 1431, 1149, 1029, 999, 780, 746, 726.                                                                                                                                                                                                                                           |
| <sup>1</sup> H-NMR (500 MHz, CDCl <sub>3</sub> )  | δ 8.58 – 8.57 (d, <i>J</i> = 5.0 Hz, 1H, aromatik –CH), 7.62 – 7.59 (dd, <i>J</i> <sub>1</sub> = <i>J</i> <sub>2</sub> = 8.5 Hz, 1H, aromatik –CH), 7.47 – 7.45 (d, <i>J</i> = 7.0 Hz, 1H, aromatik –CH), 7.39 – 7.32 (m, 4H, aromatik –CH), 7.28 – 7.20 (m, 2H), 7.12 – 7.08 (m, 3H), 6.41 (s, 1H, –CH(OH)). |
| <sup>13</sup> C NMR (126 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) | δ 160.1, 147.5, 145.0, 137.1, 136.0, 134.3, 132.1, 130.9 – 128.7 (7C), 122.5, 121.5, 120.3 (aromatik –C'lar), 71.6 (–C-OH).                                                                                                                                                                                   |
| GC-MS (m/z)                                       | 51, 63, 80, 111, 139, 152, 168, 182, 212, 241, 275, 321, 353, 371 (M <sup>+</sup> ).                                                                                                                                                                                                                          |



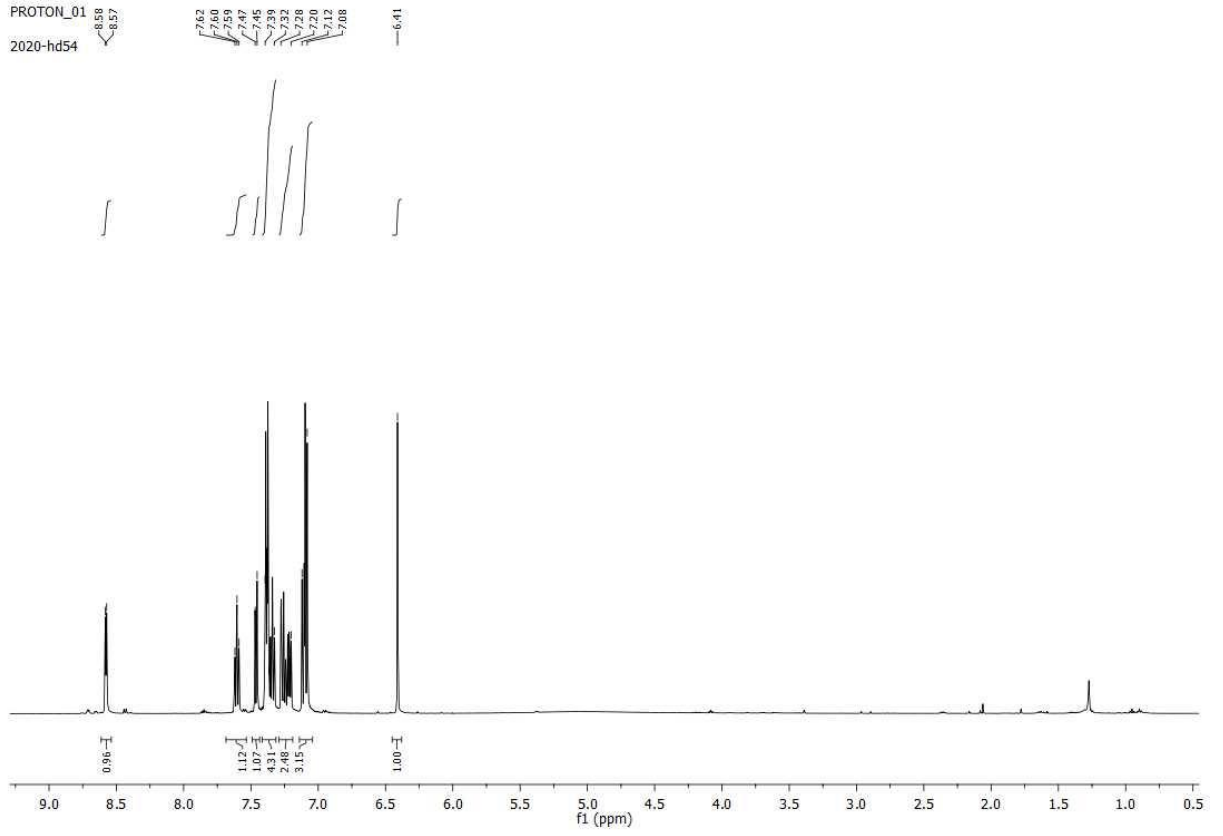
**Şekil 4.65 1r (HD-54) bileşiğinin FT-IR spektrumu.**

Bu bileşiğin IR spektrumu incelendiğinde; 3118  $\text{cm}^{-1}$ ' de  $-\text{OH}$  gerilimi, 3054  $\text{cm}^{-1}$ ' de aromatik  $=\text{C}-\text{H}$  gerilimi, 2915  $\text{cm}^{-1}$ ' de alifatik  $\text{C}-\text{H}$  gerilimi, 1588  $\text{cm}^{-1}$ ' de aromatik  $\text{C}=\text{C}$  gerilimi, 1461  $\text{cm}^{-1}$ ' de alifatik düzlem içi  $\text{C}-\text{H}$  eğilimi, 1149  $\text{cm}^{-1}$ ' de aril tiyo eter gerilimi, 1029 ve 999  $\text{cm}^{-1}$ ' de disubstitüe aromatik  $\text{C}-\text{H}$  düzlem içi eğilmesi, 780, 746 ve 726  $\text{cm}^{-1}$ ' de ise aromatik gruplardaki para halojen substitüent kaynaklı  $\text{C}-\text{H}$  eğilme gerilimleri görülmektedir.



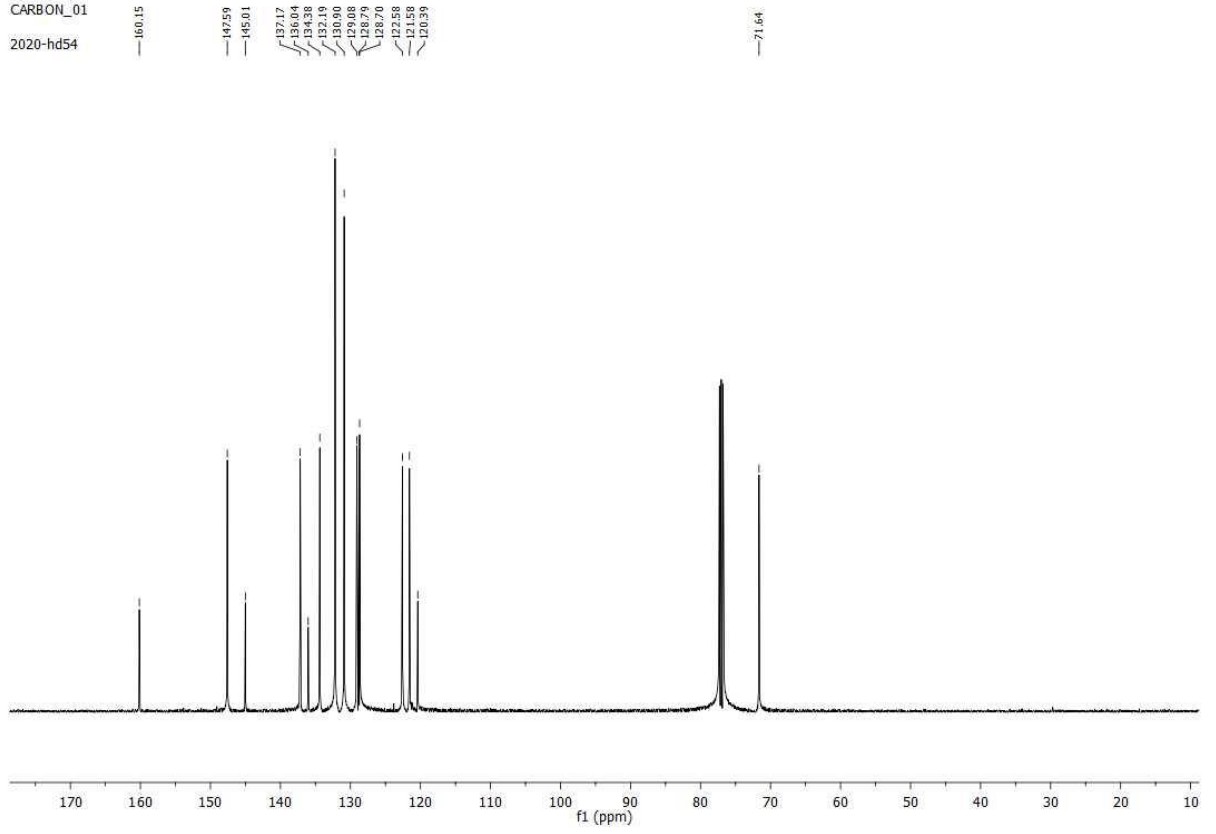
**Şekil 4.66 1r (HD-54) bileşiğinin MS spektrumu.**

Bu bileşiğin GC-MS spektrumu incelendiğinde, 353  $[(\text{M}^+)-\text{H}_2\text{O}]$ , 371  $(\text{M}^+)$ , 373  $(\text{M}^++2)$  piki gözlenmiştir.



**Şekil 4.67 1r (HD-54) bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.**

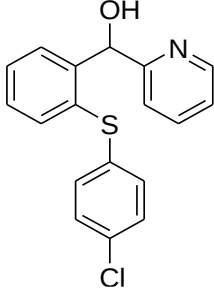
Bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde;  $-\text{CH}$  grubuna ait hidrojen  $\delta=6.41$  ppm de singlet olarak gözlemlenmişlerdir. Aromatik grubunun hidrojenleri ise  $\delta=8.58 - 7.08$  ppm arasında ikili ve çoklu sinyaller vermektedir.

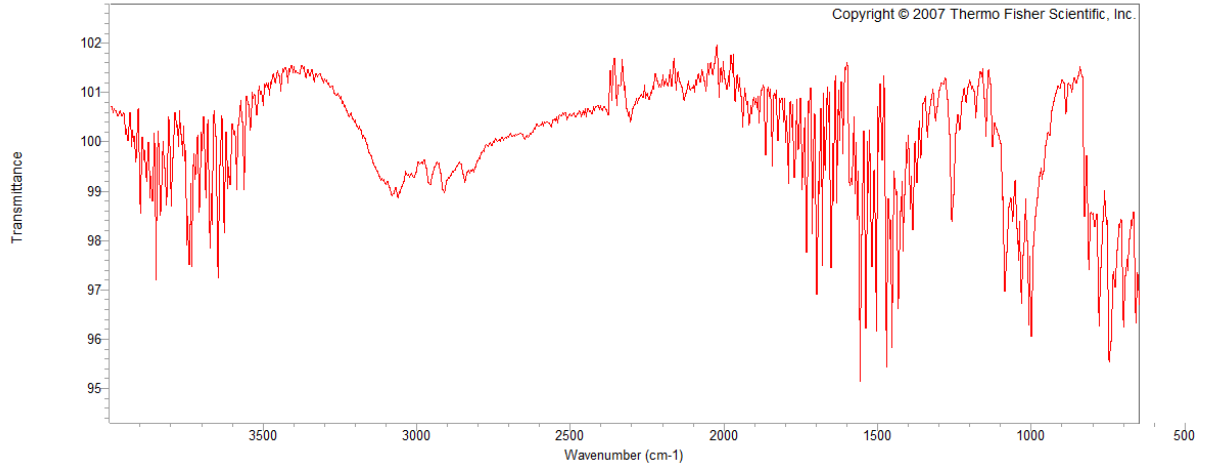


**Şekil 4.68 1r (HD-54) bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.**

Bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu incelendiğinde; 71.6 ppm de  $-\text{OH}$ 'ın bağlı olduğu karbon, 120.3-160.1 ppm aralığında aromatik karbonlar sinyal vermektedir.

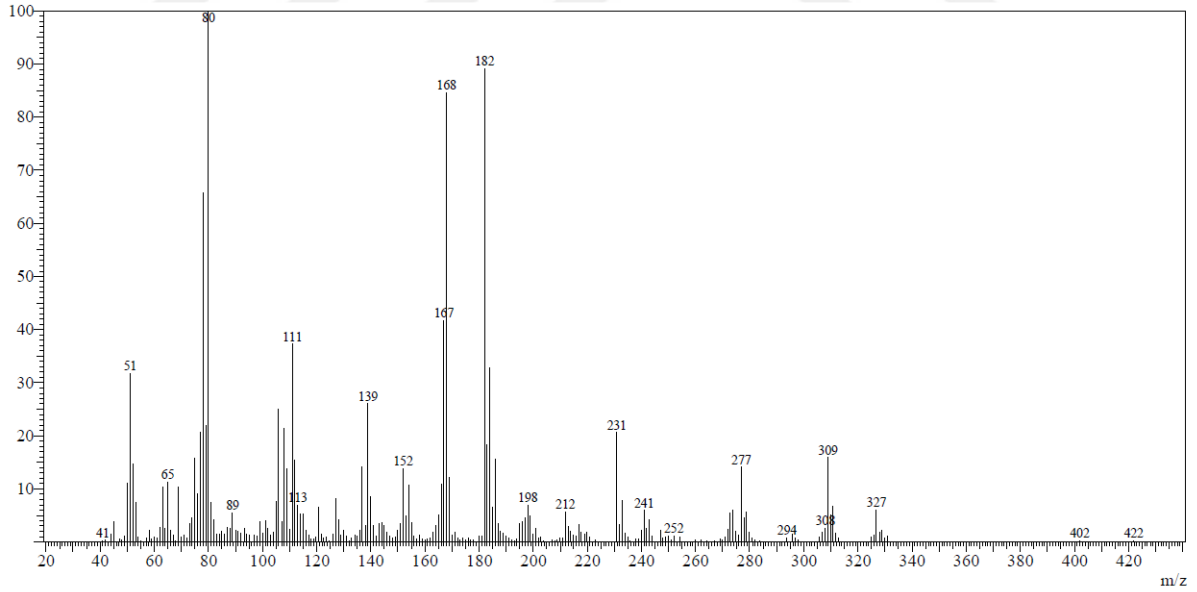
#### 4.1.18. Bileşik 1s (HD-55)'nin Spektroskopik Analiz Verileri

|                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
|---------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Reaksiyon Adı                                     | [2-(4-Kloro-fenilsülfanil)-fenil]-piridin-2-il-metanol                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| Açık Formülü                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| Kapalı Formülü                                    | C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> ClNOS                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| Mol Tartısı (g/mol <sup>-1</sup> )                | 327.05                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| Verim                                             | %51                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| EN (°C)                                           | 84.5-86.1                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| Fiziksel Görünüm                                  | Krem renkli katı                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| FT-IR (cm <sup>-1</sup> )                         | 3128, 3078, 2911, 1694, 1551, 1471, 1254, 1082, 1029, 999, 783, 750, 696.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| <sup>1</sup> H-NMR (500 MHz, CDCl <sub>3</sub> )  | $\delta$ 8.59 – 8.58 (d, $J$ = 4.5 Hz, 1H, aromatik –CH), 7.64 – 7.61 (ddd, $J_1$ = $J_2$ = 8.0 Hz, $J_3$ = 1.5 Hz, 1H, aromatik –CH), 7.48 – 7.46 (dd, $J_1$ = 1.5 Hz, $J_2$ = 8.0 Hz, 1H, aromatik –CH), 7.35 – 7.32 (ddd, $J_1$ = $J_2$ = 8.0 Hz, $J_3$ = 1.5 Hz, 1H, aromatik –CH), 7.28 – 7.22 (m, 4H, aromatik –CH), 7.17 – 7.16 (d, $J$ = 8.5 Hz, 2H, aromatik –CH), 7.13 – 7.12 (d, $J$ = 7.5 Hz, 1H, aromatik –CH), 6.43 (s, 1H, –CH(OH)), 1.27 (brs 1H, –OH). |
| <sup>13</sup> C NMR (126 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) | $\delta$ 160.1, 147.3, 144.7, 137.4, 135.1, 134.1, 132.5, 132.4, 130.8, 129.3 – 128.6 (6C), 122.6, 121.6 (aromatik –C'lar), 71.5 (–C–OH).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| GC-MS (m/z)                                       | 51, 65, 80, 111, 139, 152, 168, 182, 212, 231, 241, 277, 309, 327 (M <sup>+</sup> ).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |



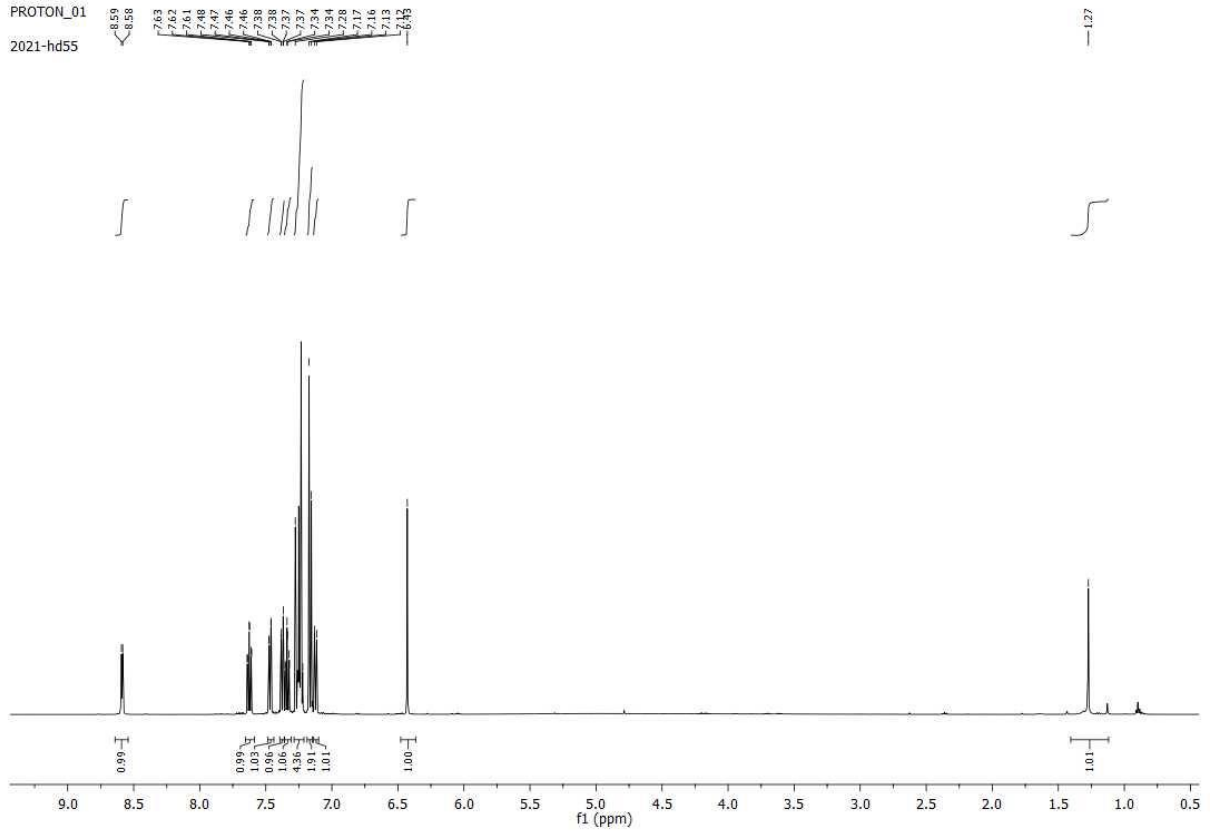
**Şekil 4.69 1s (HD-55) bileşiğinin FT-IR spektrumu.**

Bu bileşiğin IR spektrumu incelendiğinde; 3128  $\text{cm}^{-1}$ ' de  $\text{-OH}$  gerilimi, 3078  $\text{cm}^{-1}$ ' de aromatik  $\text{=C-H}$  gerilimi, 2911  $\text{cm}^{-1}$ ' de alifatik  $\text{C-H}$  gerilimi, 1551  $\text{cm}^{-1}$ ' de aromatik  $\text{C=C}$  gerilimi, 1471  $\text{cm}^{-1}$ ' de alifatik düzlem içi  $\text{C-H}$  eğilimi, 1259  $\text{cm}^{-1}$ ' de aril tiyo eter gerilimi, 1082, 1029 ve 999  $\text{cm}^{-1}$ ' de disubstitüe aromatik  $\text{C-H}$  düzlem içi eğilmesi, 783, 750 ve 696  $\text{cm}^{-1}$ ' de ise aromatik gruplardaki para halojen substitüent kaynaklı  $\text{C-H}$  eğilme gerilimleri görülmektedir.



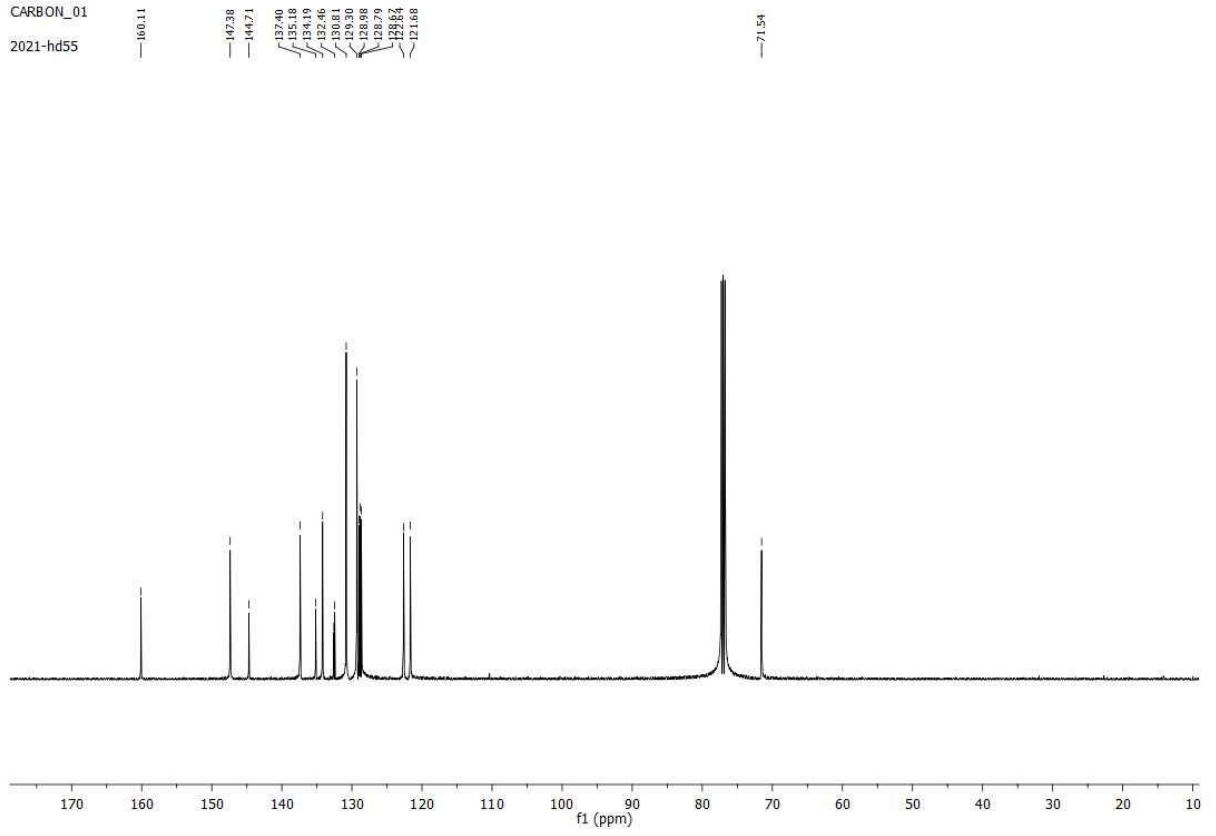
**Şekil 4.70 1s (HD-55) bileşiğinin MS spektrumu.**

Bu bileşiğin GC-MS spektrumu incelendiğinde, 309  $[(\text{M}^+) - \text{H}_2\text{O}]$ , 327  $(\text{M}^+)$  piki gözlenmiştir.



Şekil 4.71 1s (HD-55) bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.

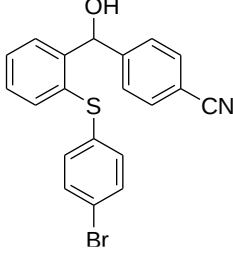
$^1\text{H}$  NMR spektrumuna bakıldığında;  $-\text{OH}$  protonları 1.27 ppm de geniş bir pik olarak,  $-\text{CH}$  grubuna ait hidrojen  $\delta=6.43$  ppm de singlet olarak gözlemlenmişlerdir. Aromatik gruplara ait hidrojenler ise  $\delta=8.59 - 7.12$  ppm aralığında dublet ve multipler olarak görülmektedir.

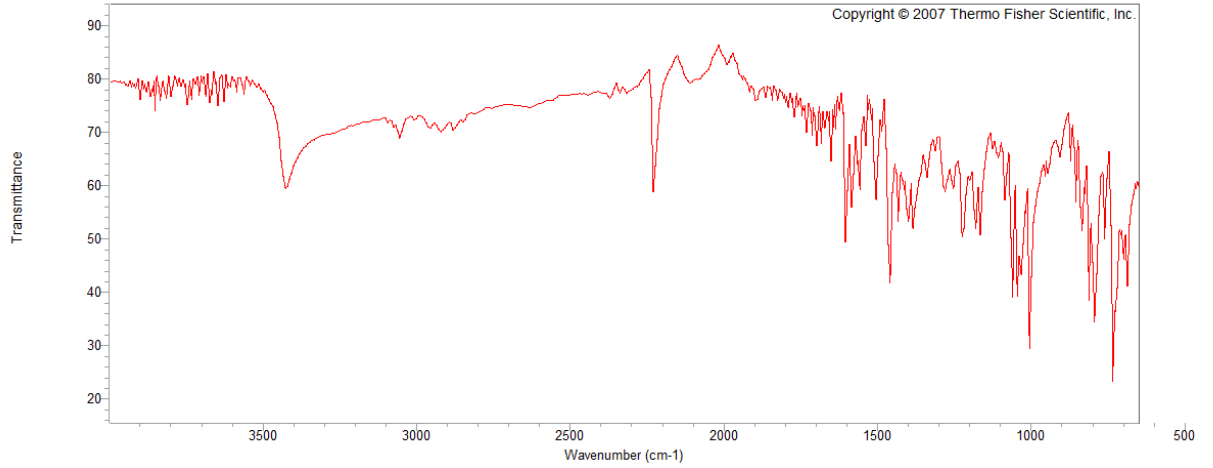


**Şekil 4.72 1s (HD-55) bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.**

Bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu incelendiğinde; 71.5 ppm de  $-\text{OH}$ 'ın bağlı olduğu karbon, 121.6-160.1 ppm aralığında aromatik karbonlar sinyal vermektedir.

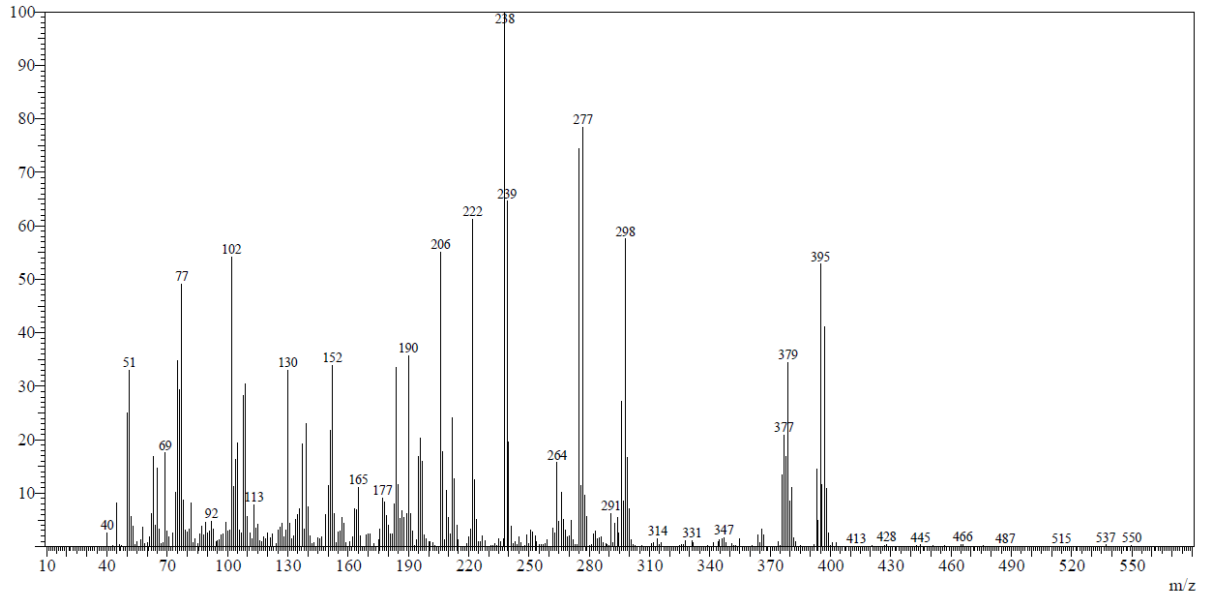
#### 4.1.19. . Bileşik 1t (HD-58)'nin Spektroskopik Analiz Verileri

|                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
|---------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Reaksiyon Adı                                     | [4-{{2-(4-Bromo-fenilsülfanil)-fenil}-hidroksi-metil}-benzonitril                                                                                                                                                                                                                                                       |
| Açık Formülü                                      |                                                                                                                                                                                                                                        |
| Kapalı Formülü                                    | C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> BrNOS                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| Mol Tartısı (g/mol <sup>-1</sup> )                | 395.00                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| Verim                                             | %92                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| EN (°C)                                           | 100.5-101.9                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| Fiziksel Görünüm                                  | Açık kahve renkli katı                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| FT-IR (cm <sup>-1</sup> )                         | 3430, 3054, 2928, 2230, 1604, 1461, 1225, 1066, 1002, 793, 733.                                                                                                                                                                                                                                                         |
| <sup>1</sup> H-NMR (500 MHz, CDCl <sub>3</sub> )  | δ 7.59 – 7.57 (d, <i>J</i> = 8.5 Hz, 2H, aromatik –CH), 7.54 – 7.52 (m, 1H, aromatik –CH), 7.48 – 7.46 (d, <i>J</i> = 8.5 Hz, 2H, aromatik –CH), 7.42 – 7.36 (m, 4H, aromatik –CH), 7.32 – 7.28 (m, 1H, aromatik –CH), 7.01 – 6.99 (d, <i>J</i> = 9.0 Hz, 2H, aromatik –CH), 6.40 (s, 1H, –CH(OH)), 1.27 (brs 1H, –OH). |
| <sup>13</sup> C NMR (126 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) | δ 147.9, 144.3, 135.3, 134.6, 134.2, 132.3, 132.1 – 127.4 (9C), 120.7, 118.7, 116.3, 111.1 (aromatik –C'lar), 72.6 (–C–OH).                                                                                                                                                                                             |
| GC-MS (m/z)                                       | 51, 77, 102, 130, 152, 190, 206, 222, 238, 239, 277, 298, 377, 379, 395 (M <sup>+</sup> ).                                                                                                                                                                                                                              |



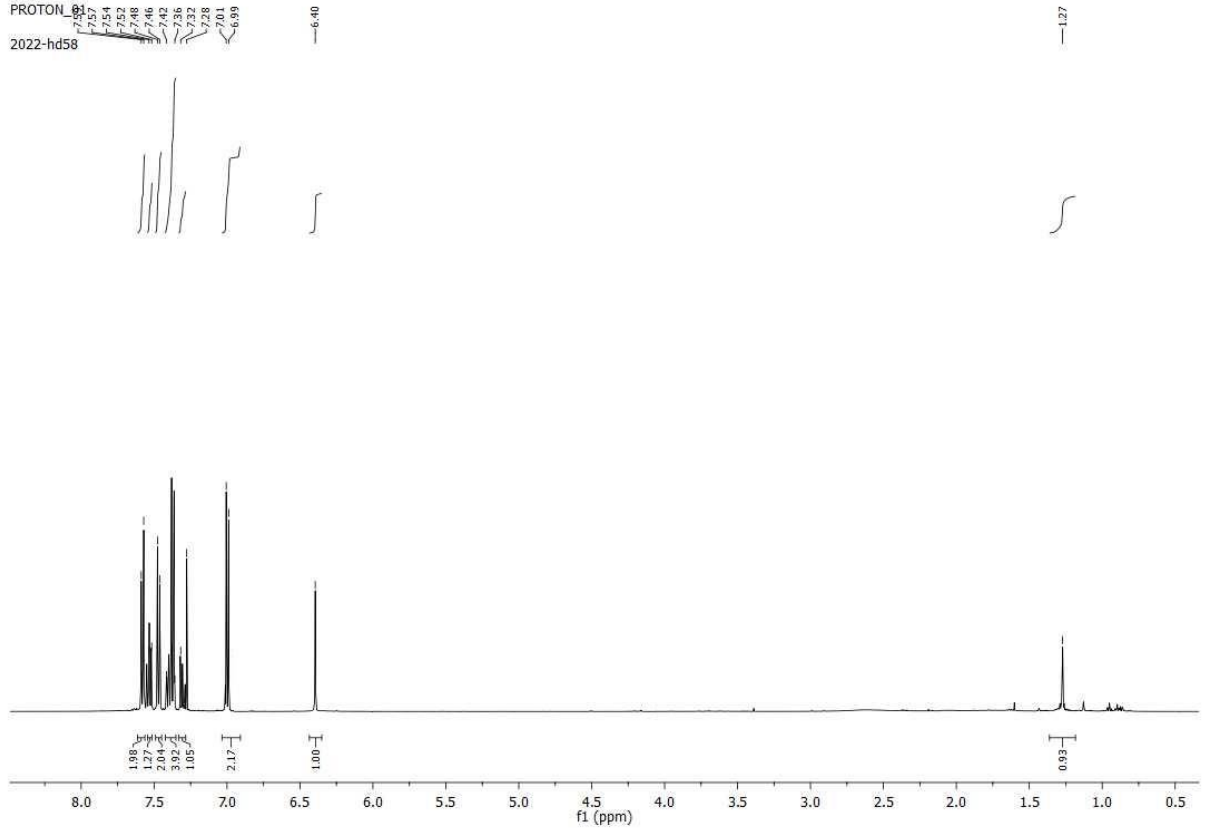
**Şekil 4.73 1t (HD-58) bileşiğinin FT-IR spektrumu.**

Bu bileşiğin IR spektrumu incelendiğinde;  $3430\text{ cm}^{-1}$ 'de  $\text{—OH}$  gerilimi,  $3054\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik  $\text{=C—H}$  gerilimi,  $2928\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik  $\text{C—H}$  gerilimi,  $2230\text{ cm}^{-1}$ 'de  $\text{C}\equiv\text{N}$  gerilimi,  $1604\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik  $\text{C=C}$  gerilimi,  $1461\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik düzlem içi  $\text{C—H}$  eğilimi,  $1225\text{ cm}^{-1}$ 'de aril tiyo eter gerilimi,  $1066$  ve  $1002\text{ cm}^{-1}$ 'de disubstitüe aromatik  $\text{C—H}$  düzlem içi eğilmesi,  $793$  ve  $733\text{ cm}^{-1}$ 'de ise aromatik gruplardaki para halojen substitüent kaynaklı  $\text{C—H}$  eğilme gerilimleri görülmektedir.



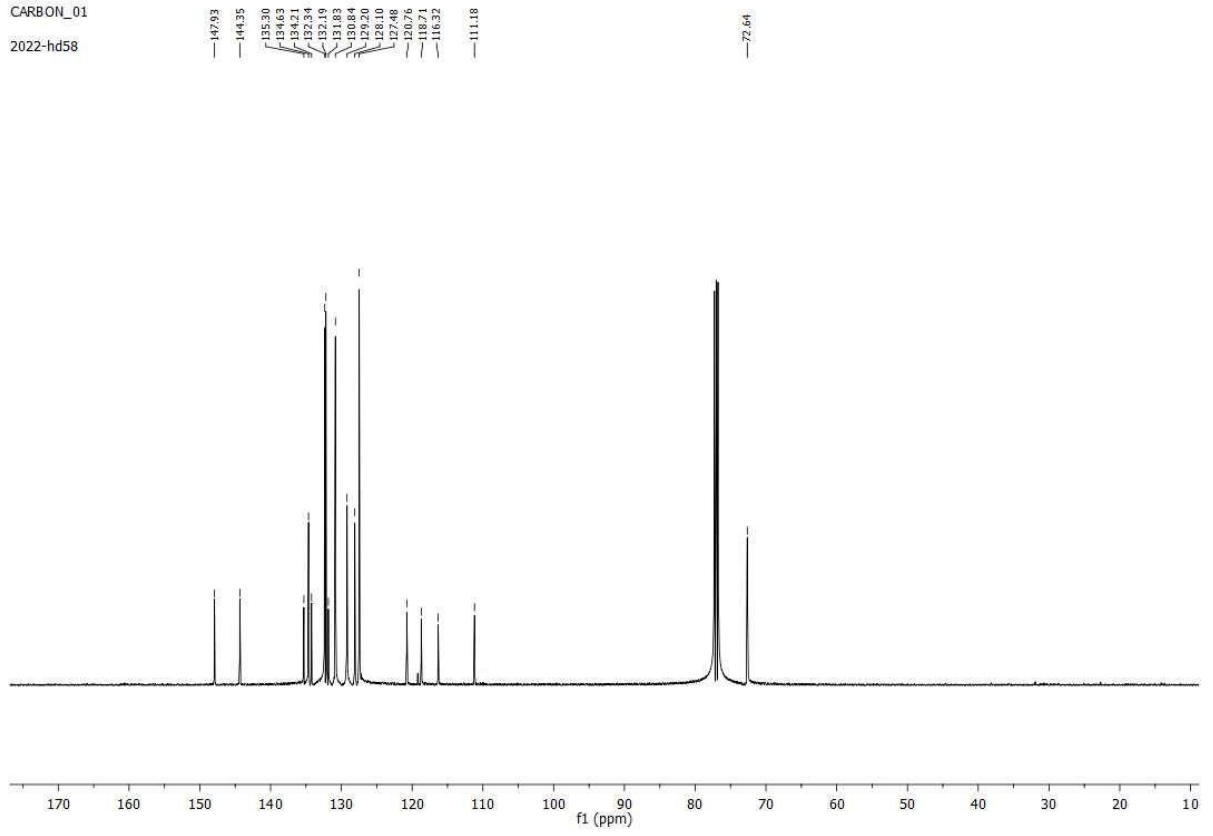
**Şekil 4.74 1t (HD-58) bileşiğinin MS spektrumu.**

Bu bileşiğin GC-MS spektrumu incelendiğinde,  $377\text{ [(M}^+)-\text{H}_2\text{O]}$ ,  $395\text{ (M}^+)$  piki gözlenmiştir.



**Şekil 4.75 1t (HD-58) bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.**

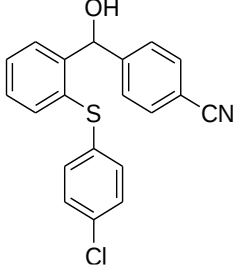
$^1\text{H}$  NMR spektrumuna bakıldığında;  $-\text{OH}$  protonları 1.27 ppm de geniş bir pik olarak,  $-\text{CH}$  grubuna ait hidrojen  $\delta=6.40$  ppm de singlet olarak gözlemlenmişlerdir. Aromatik grubunun protonları ise  $\delta=7.59 - 6.99$  ppm arasında ikili ve çoklu sinyaller vermektedir.

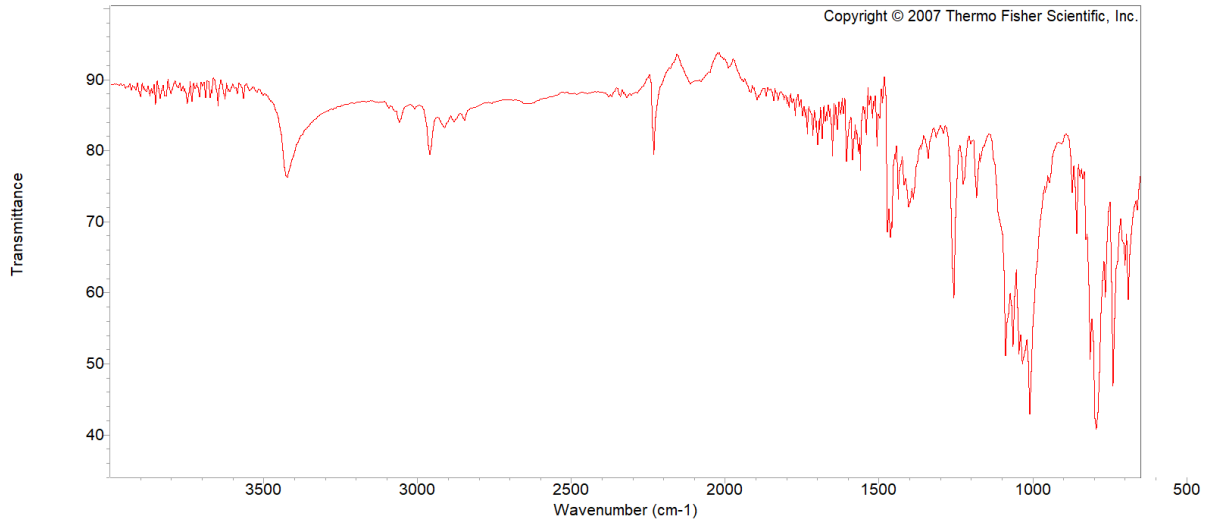


**Şekil 4.76 1t (HD-58) bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.**

Bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu incelendiğinde; 72.6 ppm de  $-\text{OH}$ 'ın bağlı olduğu karbon, 111.1-147.9 ppm aralığında aromatik karbonlar ve nitril karbonu sinyal vermektedir.

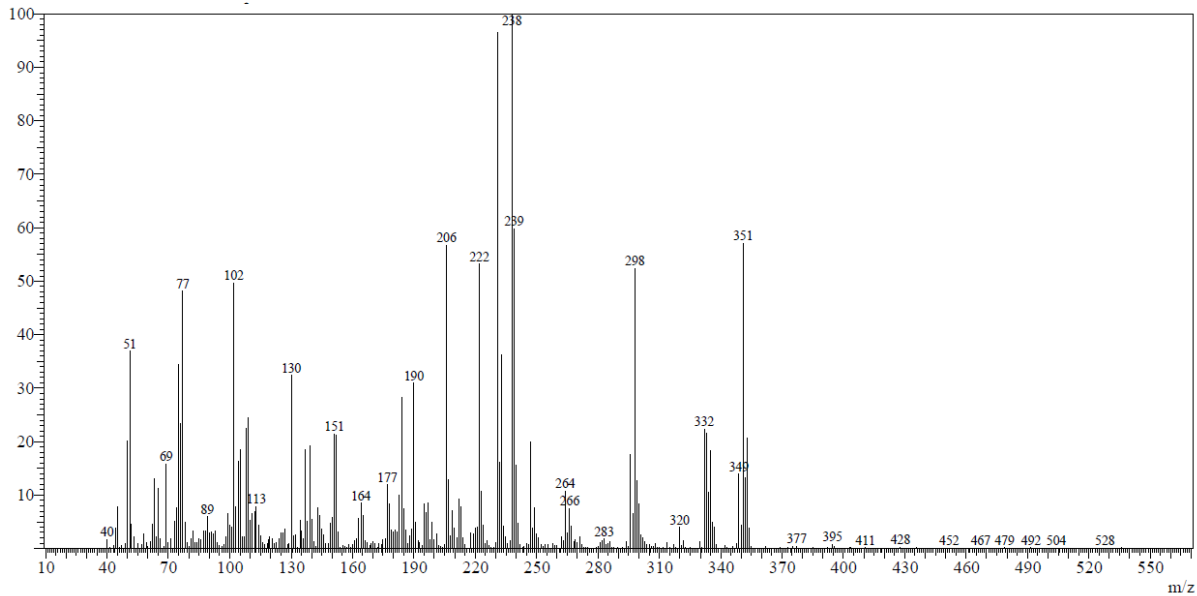
#### 4.1.20. Bileşik 1u (HD-59)'nın Spektroskopik Analiz Verileri

|                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
|---------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Reaksiyon Adı                                     | [4-{{[2-(4-Kloro-fenilsülfanil)-fenil]-hidroksi-metil}-benzonitril                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| Açık Formülü                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| Kapalı Formülü                                    | C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> ClNOS                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| Mol Tartısı (g/mol <sup>-1</sup> )                | 351.05                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| Verim                                             | %69                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| EN (°C)                                           | 113.0-114.9                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| Fiziksel Görünüm                                  | Açık sarı renkli katı                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| FT-IR (cm <sup>-1</sup> )                         | 3420, 3054, 2961, 2233, 1561, 1471, 1229, 1179, 1089, 1052, 1009, 800, 739.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| <sup>1</sup> H-NMR (500 MHz, CDCl <sub>3</sub> )  | δ 7.59 – 7.58 (d, <i>J</i> = 8.5 Hz, 2H, aromatik –CH), 7.53 – 7.51 (dd, <i>J</i> <sub>1</sub> = 1.5 Hz, <i>J</i> <sub>2</sub> = 8.0 Hz, 1H, aromatik –CH), 7.48 – 7.47 (m, 2H, aromatik –CH), 7.41 – 7.35 (m, 2H, aromatik –CH), 7.32 – 7.28 (m, 1H, aromatik –CH), 7.24 – 7.23 (d, <i>J</i> = 13.5 Hz, 2H, aromatik –CH), 7.09 – 7.07 (d, <i>J</i> = 9.0 Hz, 2H, aromatik –CH), 6.40 (s, 1H, –CH(OH)). |
| <sup>13</sup> C NMR (126 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) | δ 147.9, 144.1, 134.3, 132.1, 130.7, 129.4, 129.1 – 127.4 (10C), 118.7, 118.7, 111.2 (aromatik –C'lar), 72.6 (–C–OH).                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| GC-MS (m/z)                                       | 51, 69, 77, 102, 130, 151, 177, 190, 206, 222, 238, 239, 264, 298, 332, 349, 351 (M <sup>+</sup> ).                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |



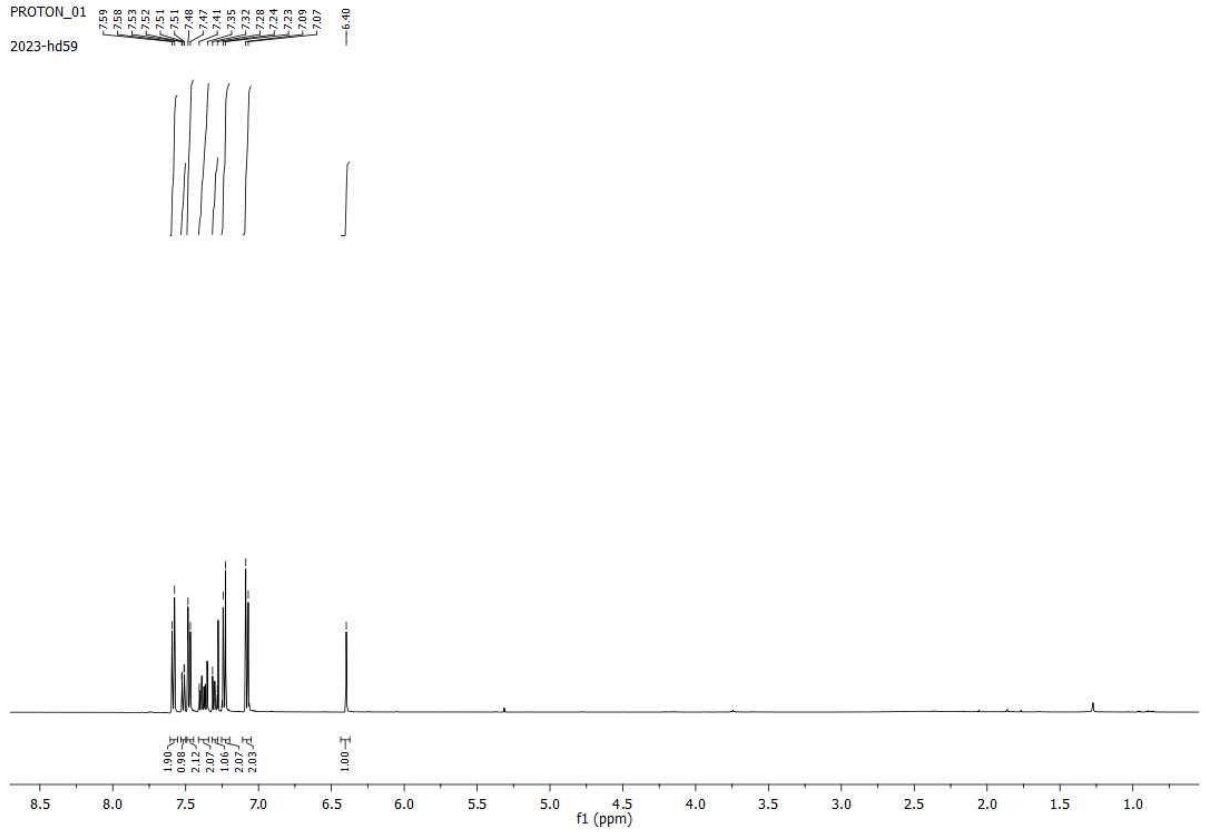
**Şekil 4.77 1u (HD-59) bileşiğinin FT-IR spektrumu.**

Bu bileşiğin IR spektrumu incelendiğinde; 3420  $\text{cm}^{-1}$ ' de  $-\text{OH}$  gerilimi, 3054  $\text{cm}^{-1}$ ' de aromatik  $=\text{C}-\text{H}$  gerilimi, 2961  $\text{cm}^{-1}$ ' de alifatik  $\text{C}-\text{H}$  gerilimi, 2233  $\text{cm}^{-1}$ ' de  $\text{C}\equiv\text{N}$  gerilimi, 1561  $\text{cm}^{-1}$ ' de aromatik  $\text{C}=\text{C}$  gerilimi, 1471  $\text{cm}^{-1}$ ' de alifatik düzlem içi  $\text{C}-\text{H}$  eğilimi, 1229 ve 1179  $\text{cm}^{-1}$ ' de aril tiyo eter gerilimi, 1089 ve 1052  $\text{cm}^{-1}$ ' de disubstitüe aromatik  $\text{C}-\text{H}$  düzlem içi eğilmesi, 800 ve 736  $\text{cm}^{-1}$ ' de ise aromatik gruplardaki para halojen substitüent kaynaklı  $\text{C}-\text{H}$  eğilme gerilimleri görülmektedir.



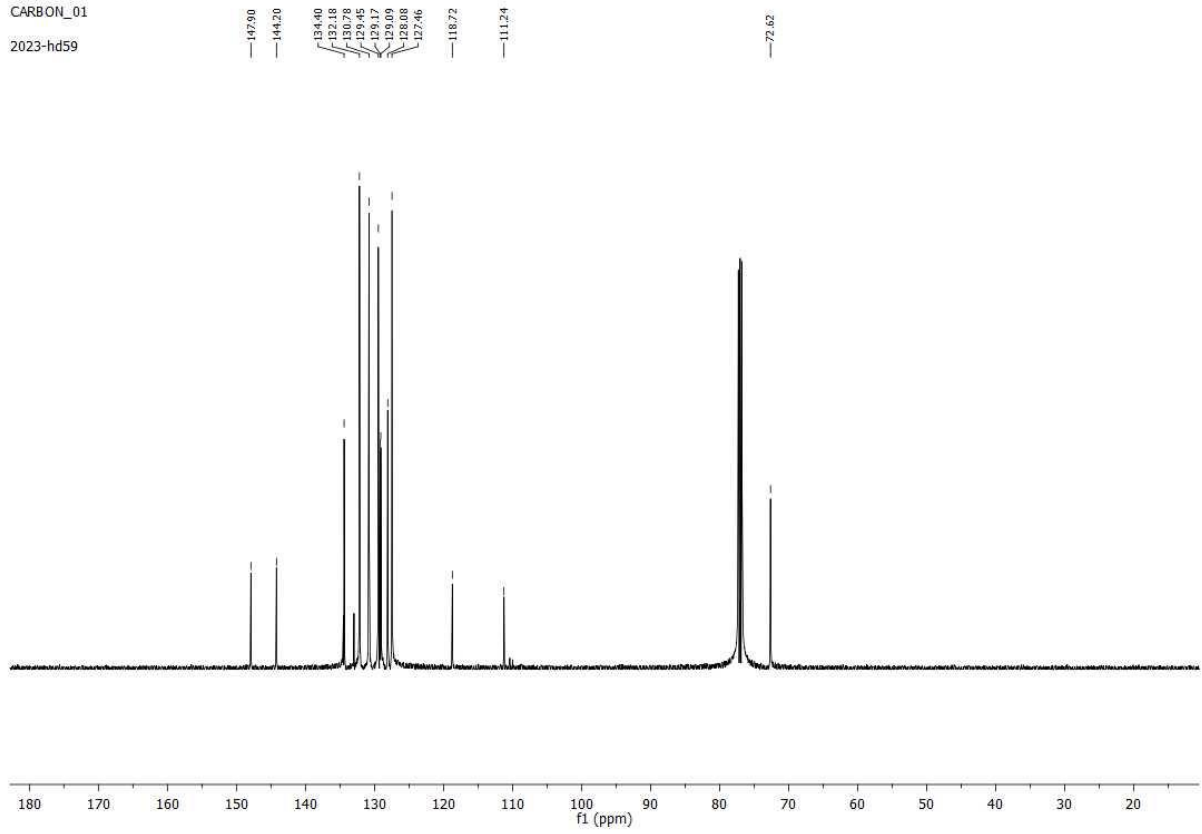
**Şekil 4.78 1u (HD-59) bileşiğinin MS spektrumu.**

Bu bileşiğin GC-MS spektrumu incelendiğinde, 332  $[(\text{M}^+)-\text{H}_2\text{O}]$ , 351  $(\text{M}^+)$  piki gözlenmiştir.



**Şekil 4.79 1u (HD-59) bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.**

Bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde;  $-\text{OH}$  hidrojeni sinyal vermezken  $-\text{CH}$  grubuna ait hidrojen  $\delta=6.40$  ppm de singlet olarak gözlemlenmişlerdir. Aromatik gruplara ait hidrojenler ise  $\delta=7.59 - 7.07$  ppm aralığında dublet ve multipler olarak görülmektedir.

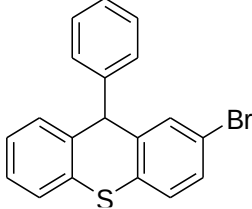


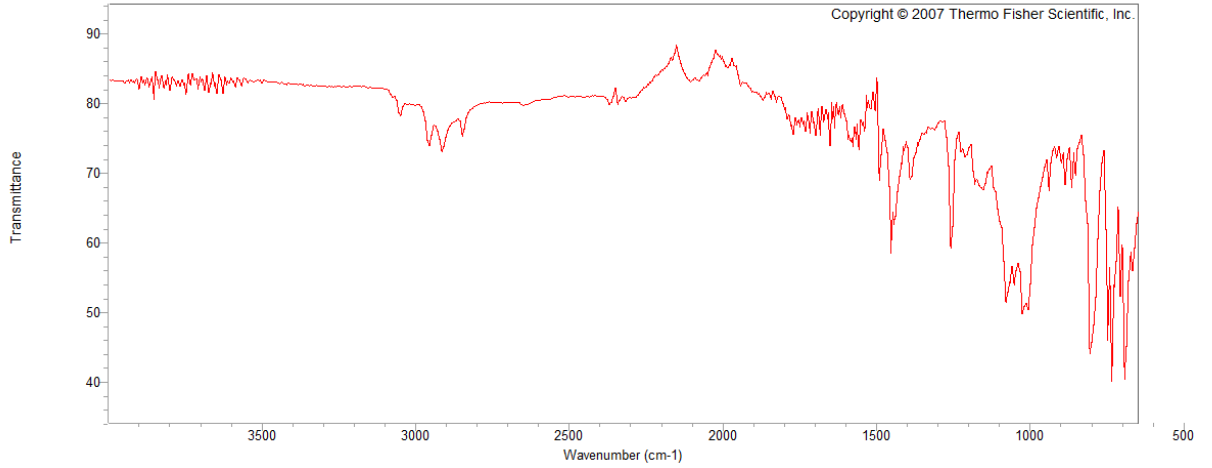
Şekil 4.80 1u (HD-59) bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

Bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu incelendiğinde; 72.6 ppm de  $-\text{OH}$ 'ın bağlı olduğu karbon, 111.2-147.9 ppm aralığında aromatik karbonlar ve nitril karbonu sinyal vermektedir.

## 4.2. TİYOKSANTEN BİLEŞİKLERİNİN ANALİZ VERİLERİ

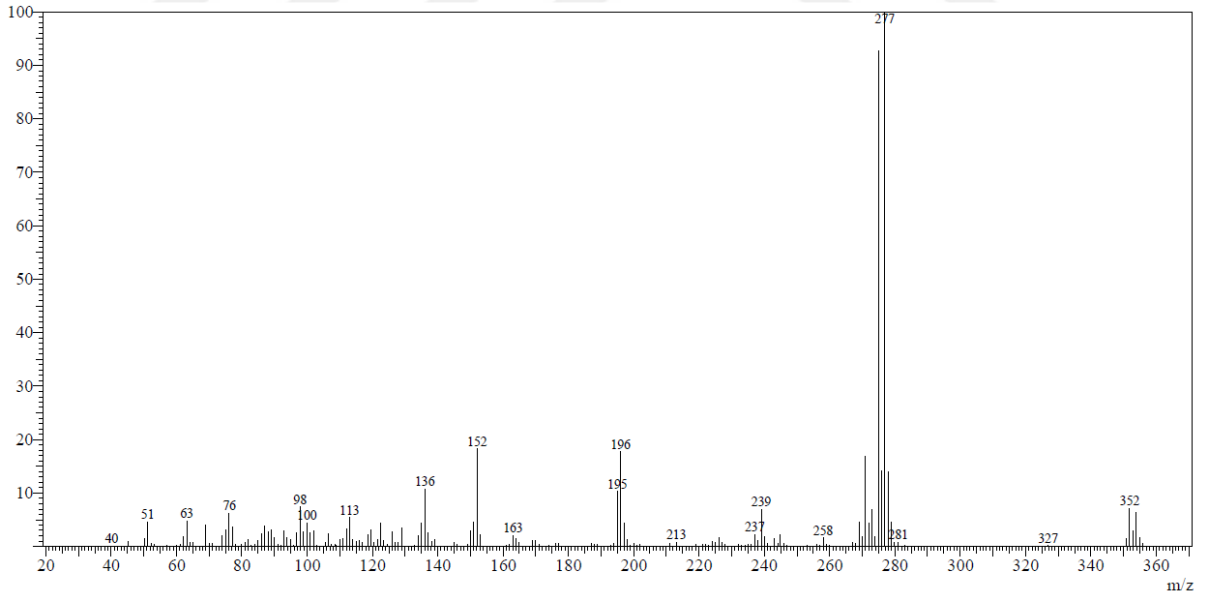
### 4.2.1. Bileşik 2a (HD-31)'nın Spektroskopik Analiz Verileri

|                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
|---------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Reaksiyon Adı                                     | 2-Bromo-9-Fenil-9H-tiyoksanten                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| Açık Formülü                                      |                                                                                                                                                                                                                           |
| Kapalı Formülü                                    | C <sub>19</sub> H <sub>13</sub> BrS                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| Mol Tartısı (g/mol <sup>-1</sup> )                | 351.99                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| Verim                                             | %91                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| EN (°C)                                           | 122.2 – 124.2                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| Fiziksel Görünüm                                  | Açık pembe renkli katı                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| FT-IR (cm <sup>-1</sup> )                         | 3048, 2911, 1651, 1581, 1455, 1259, 1079, 1026, 1006, 803, 736, 693.                                                                                                                                                                                                                                       |
| <sup>1</sup> H-NMR (500 MHz, CDCl <sub>3</sub> )  | δ 7.59 – 7.58 (d, <i>J</i> = 2.0 Hz, 1H, aromatik –CH), 7.47 – 7.45 (dd, <i>J</i> <sub>1</sub> = 1.5 Hz, <i>J</i> <sub>2</sub> = 7.5 Hz, 1H, aromatik –CH), 7.42 – 7.37 (m, 2H, aromatik –CH), 7.33 – 7.18 (m, 6H, aromatik –CH), 7.05 – 7.04 (d, <i>J</i> = 9.0 Hz, 2H, aromatik –CH), 5.30 (s, 1H, –CH). |
| <sup>13</sup> C NMR (126 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) | δ 140.1, 139.4, 136.7, 132.6, 132.2, 129.8 – 126.8 (12C), 120.1 (aromatik –C'lar), 52.8 (–CH).                                                                                                                                                                                                             |
| GC-MS (m/z)                                       | 51, 63, 76, 98, 113, 152, 196, 239, 277, 327, 352 (M <sup>+</sup> ).                                                                                                                                                                                                                                       |



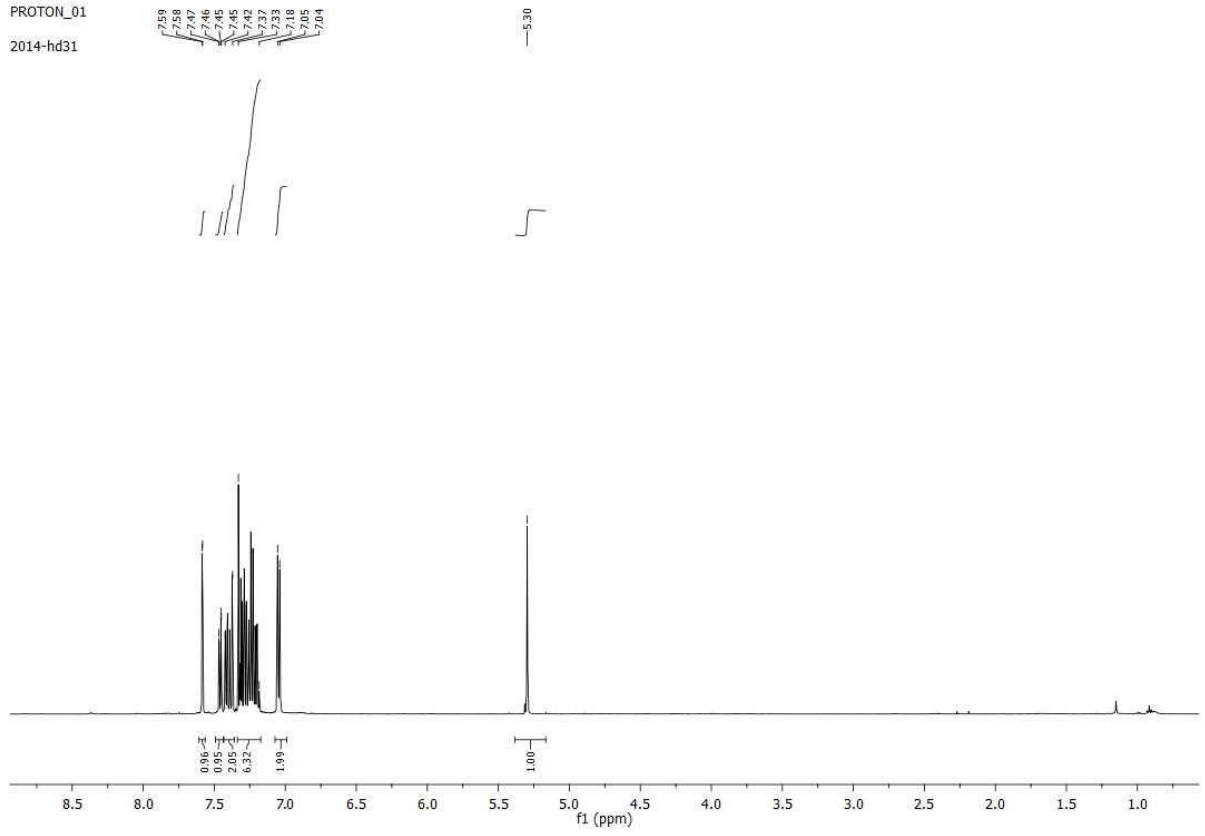
**Şekil 4.81 2a (HD-31) bileşiğinin FT-IR spektrumu.**

Bu bileşiğin IR spektrumu incelendiğinde; 3048  $\text{cm}^{-1}$ ' de aromatik  $=\text{C}-\text{H}$  gerilimi, 2911  $\text{cm}^{-1}$ ' de alifatik  $\text{C}-\text{H}$  gerilimi, 1581  $\text{cm}^{-1}$ ' de aromatik  $\text{C}=\text{C}$  gerilimi, 1455  $\text{cm}^{-1}$ ' de alifatik düzlem içi  $\text{C}-\text{H}$  eğilimi, 1259  $\text{cm}^{-1}$ ' de aril tiyo eter gerilimi, 1079, 1026 ve 1006  $\text{cm}^{-1}$ ' de disubstitüe aromatik  $\text{C}-\text{H}$  düzlem içi eğilmesi, 803, 736 ve 693  $\text{cm}^{-1}$ ' de ise aromatik gruplardaki para halojen substitüent kaynaklı  $\text{C}-\text{H}$  eğilme gerilimleri görülmektedir.



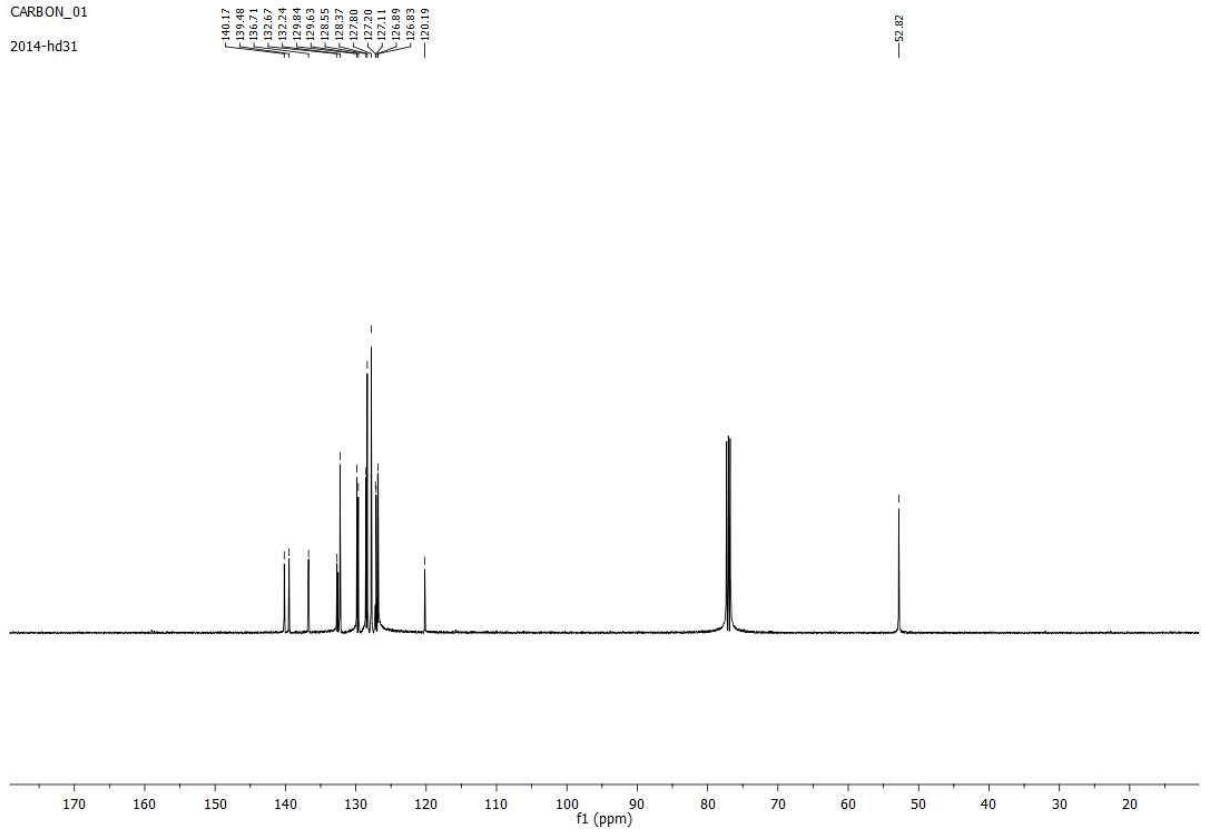
**Şekil 4.82 2a (HD-31) bileşiğinin MS spektrumu.**

Bu bileşiğin GC-MS spektrumu incelendiğinde, 352 ( $\text{M}^+$ ) piki gözlenmiştir.



**Şekil 4.83 2a (HD-31) bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.**

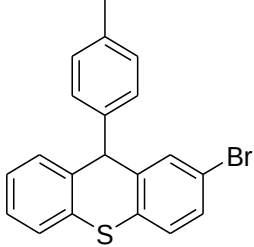
Bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde;  $-\text{CH}$  grubuna ait hidrojen  $\delta=5.30$  ppm de singlet olarak gözlenmiştir. Aromatik gruplara ait hidrojenler ise  $\delta=7.59 - 7.04$  ppm aralığında dublet ve multiplet pikler olarak görülmektedir.

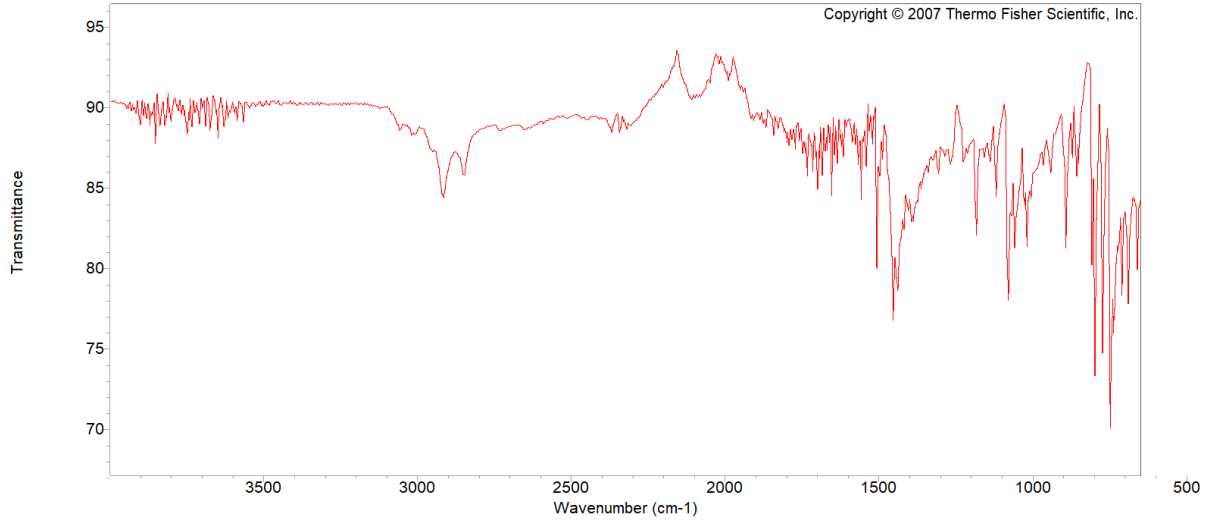


**Şekil 4.84 2a (HD-31) bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.**

Bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu incelendiğinde; 52.8 ppm de  $-\text{CH}$  karbonu, 120.1-140.1 ppm aralığında aromatik karbonlar sinyal vermektedir.

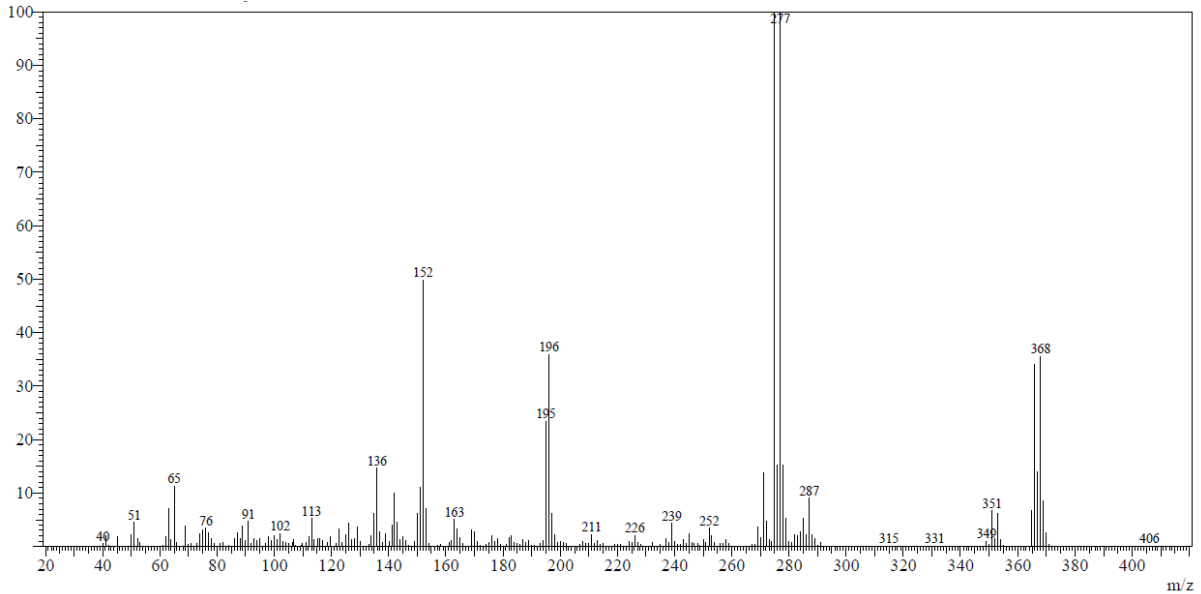
#### 4.2.2. Bileşik 2b (HD-30)'nin Spektroskopik Analiz Verileri

|                                                   |                                                                                                                                                     |
|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Reaksiyon Adı                                     | 2-Bromo-9-p-tolil-9H-tiyoksanten                                                                                                                    |
| Açık Formülü                                      |                                                                    |
| Kapalı Formülü                                    | C <sub>20</sub> H <sub>15</sub> BrS                                                                                                                 |
| Mol Tartısı (g/mol <sup>-1</sup> )                | 366.01                                                                                                                                              |
| Verim                                             | %92                                                                                                                                                 |
| EN (°C)                                           | 146.1 – 147.2                                                                                                                                       |
| Fiziksel Görünüm                                  | Beyaz renkli katı                                                                                                                                   |
| FT-IR (cm <sup>-1</sup> )                         | 3058, 3015, 2915, 2851, 1696, 1507, 1455, 1182, 1078, 800, 776, 746.                                                                                |
| <sup>1</sup> H-NMR (500 MHz, CDCl <sub>3</sub> )  | δ 7.33 – 6.90 (m, 9H, aromatik –CH), 6.83 – 6.75 (m, 2H, aromatik –CH), 5.33 (s, 1H, –CH), 2.31 (s, 3H, –CH <sub>3</sub> ).                         |
| <sup>13</sup> C NMR (126 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) | δ 144.8, 144.5, 138.1, 137.0, 135.0, 134.3, 132.1, 131.9, 131.6 – 127.7 (8C), 127.0, 119.6 (aromatik –C'lar), 53.4 (–CH), 21.1 (–CH <sub>3</sub> ). |
| GC-MS (m/z)                                       | 51, 65, 76, 91, 113, 136, 152, 196, 277, 287, 351, 366 (M <sup>+</sup> ), 368 (M <sup>+</sup> +2)                                                   |



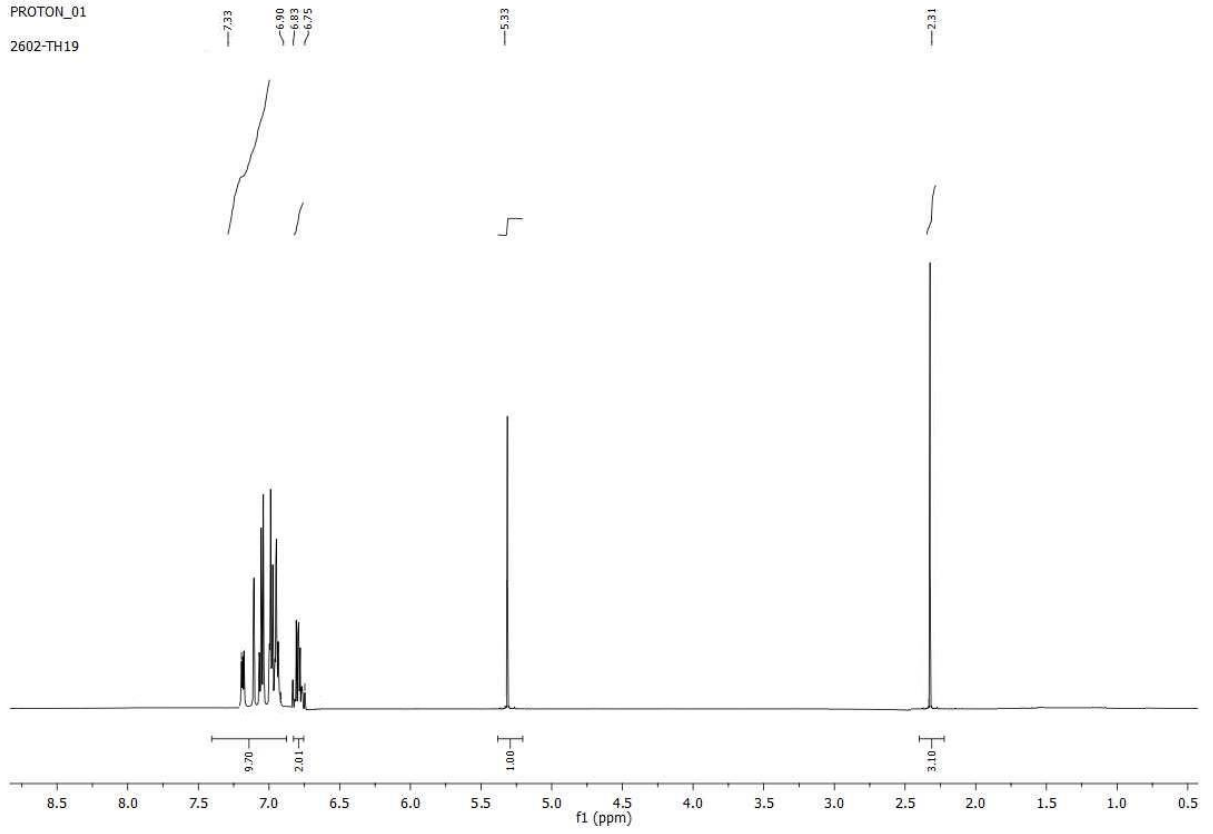
**Şekil 4.85 2b (HD-30) bileşiğinin FT-IR spektrumu.**

Bu bileşiğin IR spektrumu incelendiğinde; 3058 ve 3016  $\text{cm}^{-1}$ ' de aromatik  $=\text{C}-\text{H}$  gerilimi, 2915 ve 2851  $\text{cm}^{-1}$ ' de alifatik  $\text{C}-\text{H}$  gerilimi, 1696  $\text{cm}^{-1}$ ' de aromatik  $\text{C}=\text{C}$  gerilimi, 1455  $\text{cm}^{-1}$ ' de alifatik düzlem içi  $\text{C}-\text{H}$  eğilimi, 1182  $\text{cm}^{-1}$ ' de aril tiyo eter gerilimi, 1078  $\text{cm}^{-1}$ ' de disubstitüe aromatik  $\text{C}-\text{H}$  düzlem içi eğilmesi, 800, 776 ve 746  $\text{cm}^{-1}$ ' de ise aromatik gruplardaki para halojen substitüent kaynaklı  $\text{C}-\text{H}$  eğilme gerilimleri görülmektedir.



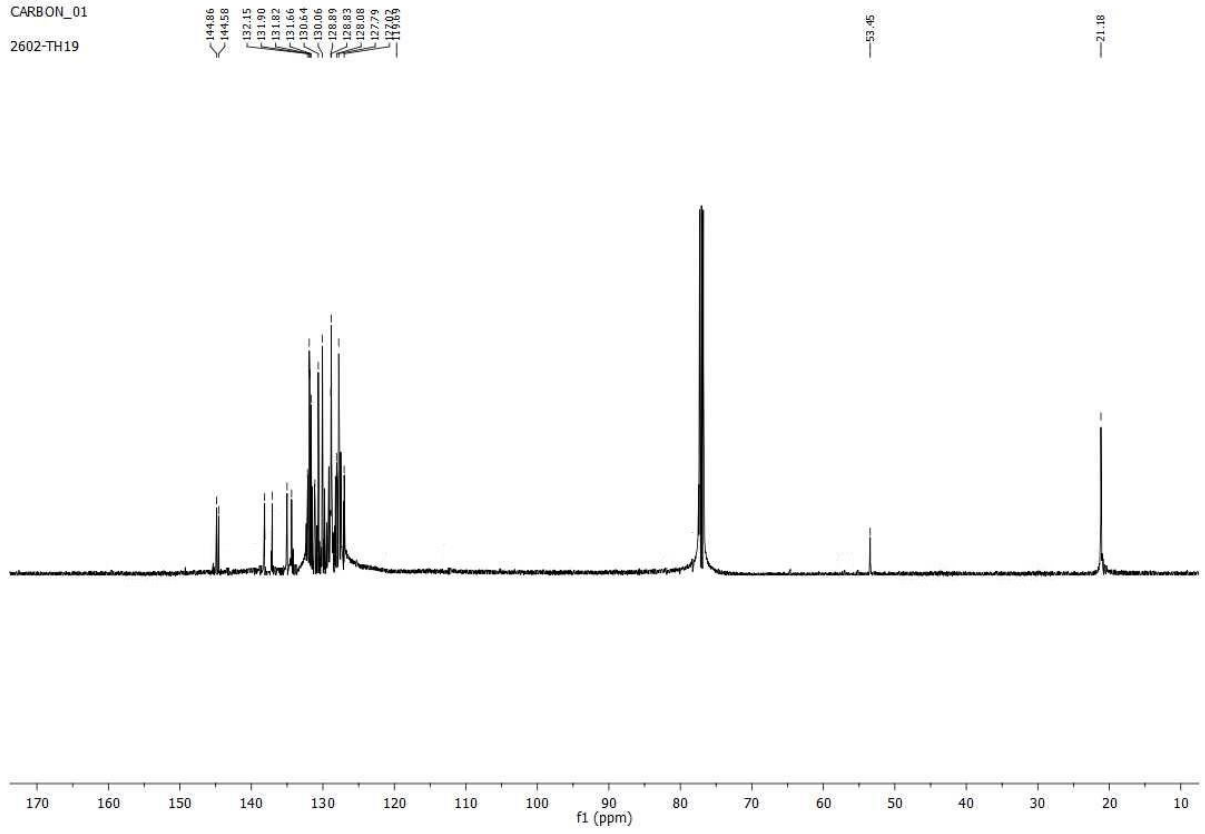
**Şekil 4.86 2b (HD-30) bileşiğinin MS spektrumu.**

Bu bileşiğin GC-MS spektrumu incelendiğinde, 366 ( $\text{M}^+$ ), 368 ( $\text{M}^++2$ ) piki gözlenmiştir.



**Şekil 4.87 2b (HD-30) bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.**

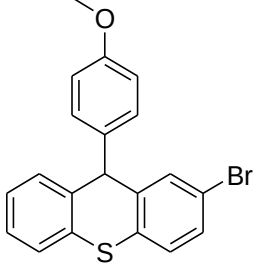
Bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde;  $-\text{CH}$  grubuna ait hidrojen  $\delta=5.33$  ppm de singlet olarak,  $-\text{CH}_3$  grubuna ait hidrojenler ise  $\delta=2.31$  ppm de singlet olarak gözlenmişlerdir. Aromatik gruplara ait hidrojenler ise  $\delta=7.33 - 6.75$  ppm aralığında dublet ve multiplet pikler olarak görülmektedir.

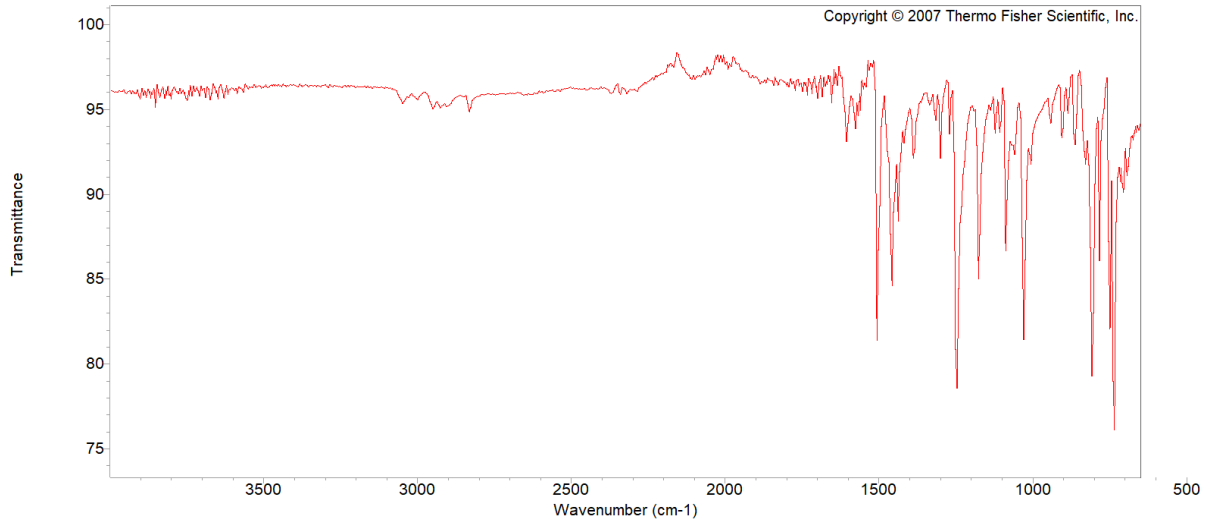


**Şekil 4.88 2b (HD-30) bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.**

Bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu incelendiğinde; 53.4 ppm de  $-\text{CH}$  karbonu, 21.1 ppm de  $-\text{CH}_3$  karbonu ve 119.6-144.8 ppm aralığında aromatik karbonlar sinyal vermektedir.

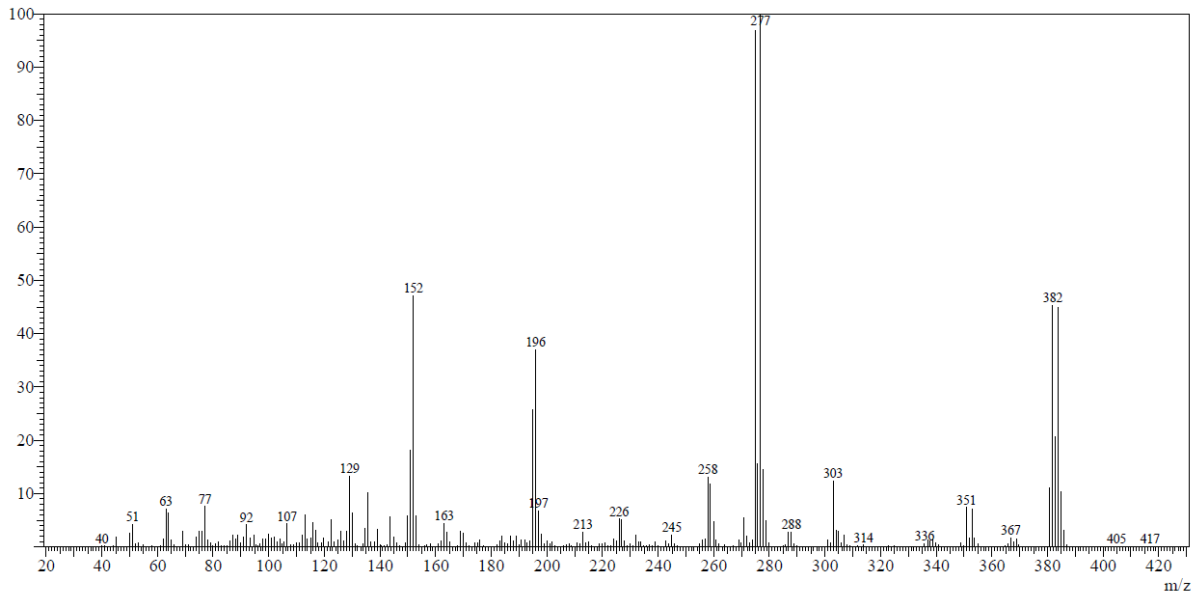
#### 4.2.3. . Bileşik 2c (HD-32)'nin Spektroskopik Analiz Verileri

|                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Reaksiyon Adı                                     | 2-Bromo-9-(4-metoksi-fenil)-9H-tiyoksanten                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| Açık Formülü                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| Kapalı Formülü                                    | C <sub>20</sub> H <sub>15</sub> BrOS                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| Mol Tartısı (g/mol <sup>-1</sup> )                | 382.00                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Verim                                             | %88                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| EN (°C)                                           | 131.1 – 132.0                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| Fiziksel Görünüm                                  | Beyaz renkli katı                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| FT-IR (cm <sup>-1</sup> )                         | 3048, 2950, 1605, 1507, 1460, 1248, 1177, 1029, 808, 739.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| <sup>1</sup> H-NMR (500 MHz, CDCl <sub>3</sub> )  | δ 7.56 (d, <i>J</i> = 7.0 Hz, 1H, aromatik –CH), 7.46 – 7.44 (dd, <i>J</i> <sub>1</sub> = 1.5 Hz, <i>J</i> <sub>2</sub> = 7.5 Hz, 1H, aromatik –CH), 7.40 – 7.36 (m, 2H, aromatik –CH), 7.32 – 7.25 (m, 3H, aromatik –CH), 6.96 – 6.95 (d, <i>J</i> = 9.0 Hz, 2H, aromatik –CH), 6.79 – 6.71 (d, <i>J</i> = 9.0 Hz, 2H, aromatik –CH), 5.23 (s, 1H, –CH), 3.76 (s, 3H, –OCH <sub>3</sub> ). |
| <sup>13</sup> C NMR (126 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) | δ 158.3, 139.8, 137.0, 132.5, 132.4, 132.1, 132.0, 129.7, 129.4– 126.8 (8C), 120.1, 113.7 (aromatik –C'lar), 55.1 (–CH), 52.0(–OCH <sub>3</sub> ).                                                                                                                                                                                                                                          |
| GC-MS (m/z)                                       | 51, 63, 77, 92, 129, 152, 196, 258, 277, 303, 351, 382 (M <sup>+</sup> ).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |



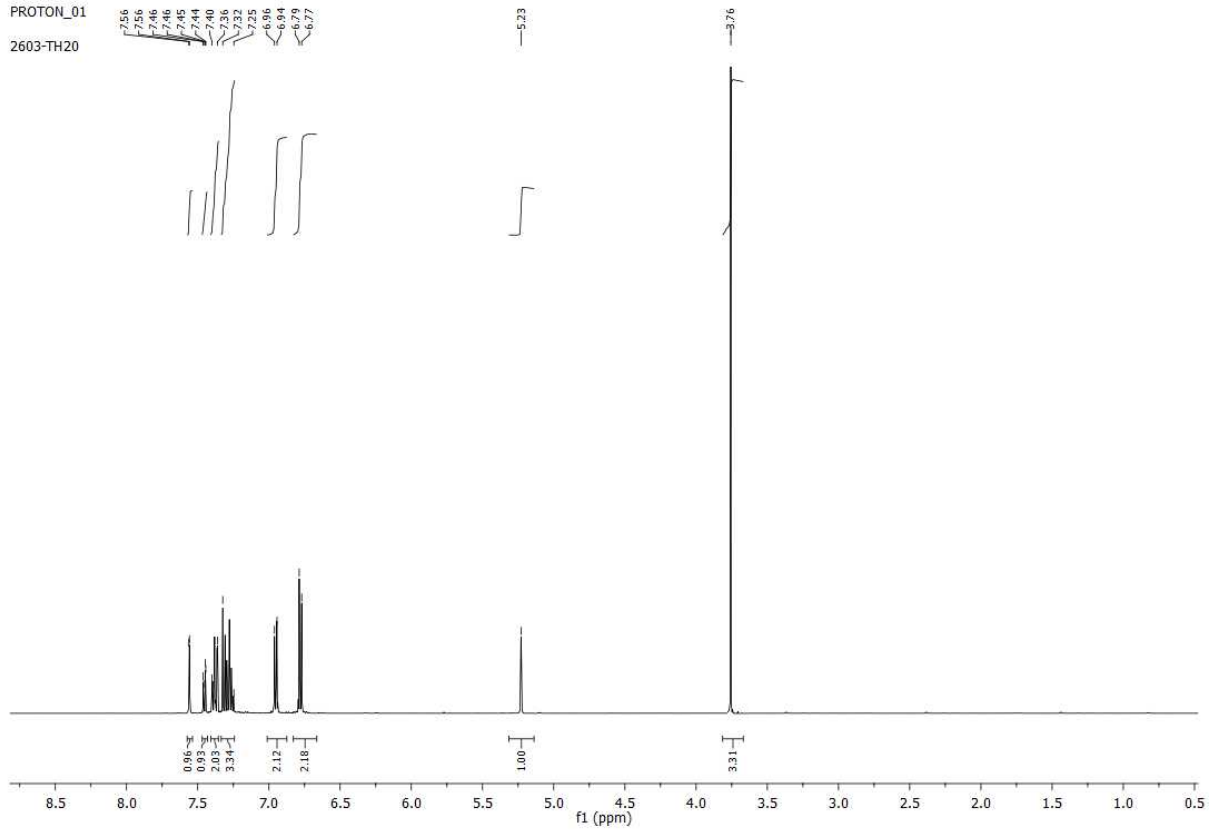
**Şekil 4.89 2c (HD-32) bileşiğinin FT-IR spektrumu.**

Bu bileşiğin IR spektrumu incelendiğinde;  $3048\text{ cm}^{-1}$ ' de aromatik  $=\text{C}-\text{H}$  gerilimi,  $2950\text{ cm}^{-1}$ ' de alifatik  $\text{C}-\text{H}$  gerilimi,  $1605\text{ cm}^{-1}$ ' de aromatik  $\text{C}=\text{C}$  gerilimi,  $1460\text{ cm}^{-1}$ ' de alifatik düzlem içi  $\text{C}-\text{H}$  eğilimi,  $1248$  ve  $1177\text{ cm}^{-1}$ ' de metoksi ve aril tiyo eter gerilimi,  $1029\text{ cm}^{-1}$ ' de disubstitüe aromatik  $\text{C}-\text{H}$  düzlem içi eğilmesi,  $808$  ve  $739\text{ cm}^{-1}$ ' de ise aromatik gruplardaki para halojen substitüent kaynaklı  $\text{C}-\text{H}$  eğilme gerilimleri görülmektedir.



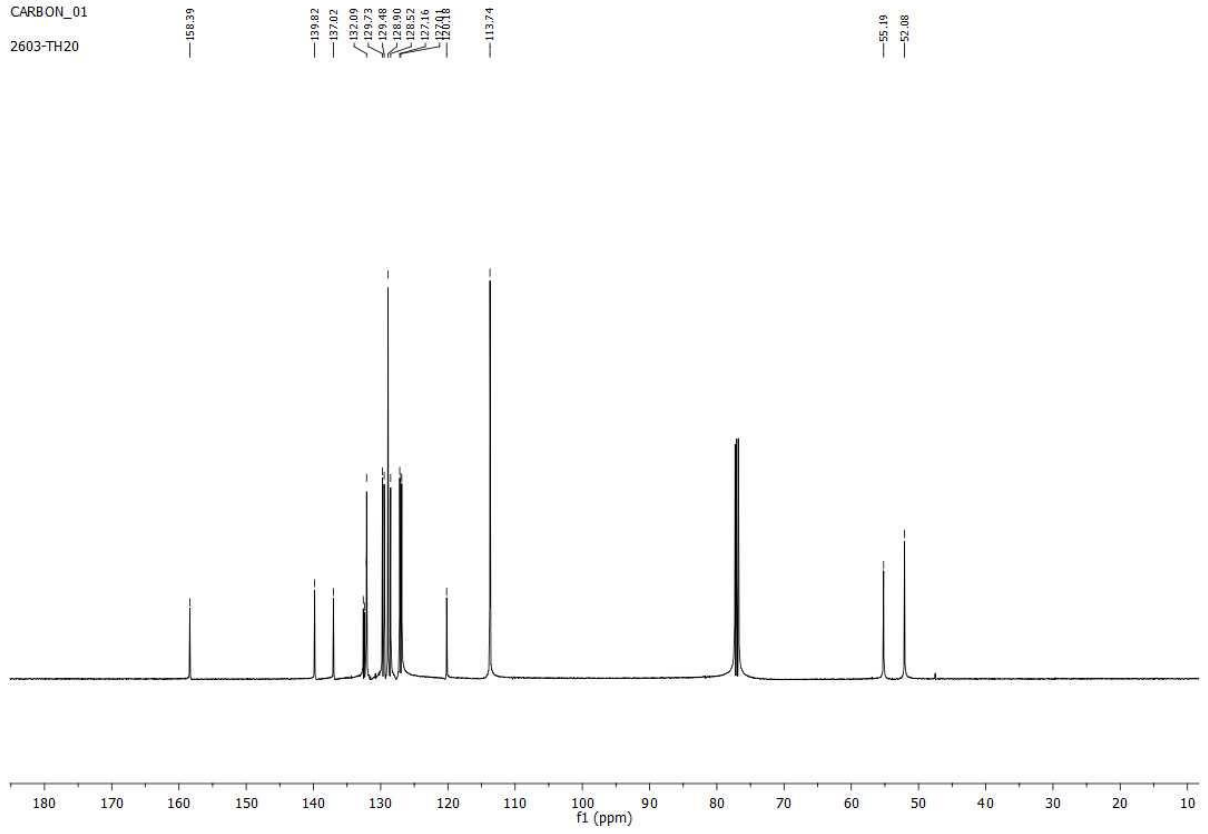
**Şekil 4.90 2c (HD-32) bileşiğinin MS spektrumu.**

Bu bileşiğin GC-MS spektrumu incelendiğinde,  $382\text{ (M}^+)$  piki gözlenmiştir.



**Şekil 4.91 2c (HD-32) bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.**

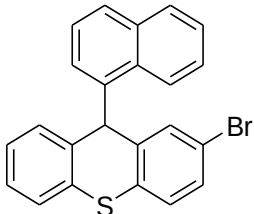
Bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde;  $-\text{CH}$  grubuna ait hidrojen  $\delta=5.23$  ppm de singlet olarak,  $-\text{OCH}_3$  grubuna ait hidrojenler ise  $\delta=3.76$  ppm de singlet olarak gözlenmişlerdir. Aromatik gruplara ait hidrojenler ise  $\delta=7.56 - 6.77$  ppm aralığında dublet ve multiplet pikler olarak görülmektedir.

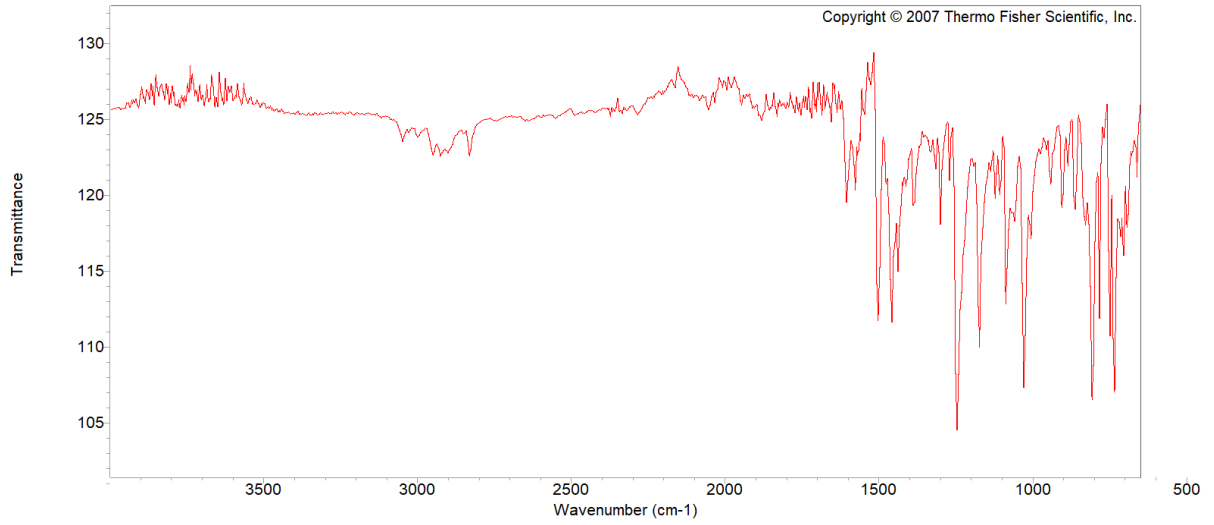


Şekil 4.92 2c (HD-32) bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

Bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu incelendiğinde; 55.1 ppm de  $-\text{CH}$  karbonu, 52.0 ppm de  $-\text{OCH}_3$  karbonu ve 113.7-158.3 ppm aralığında aromatik karbonlar sinyal vermektedir.

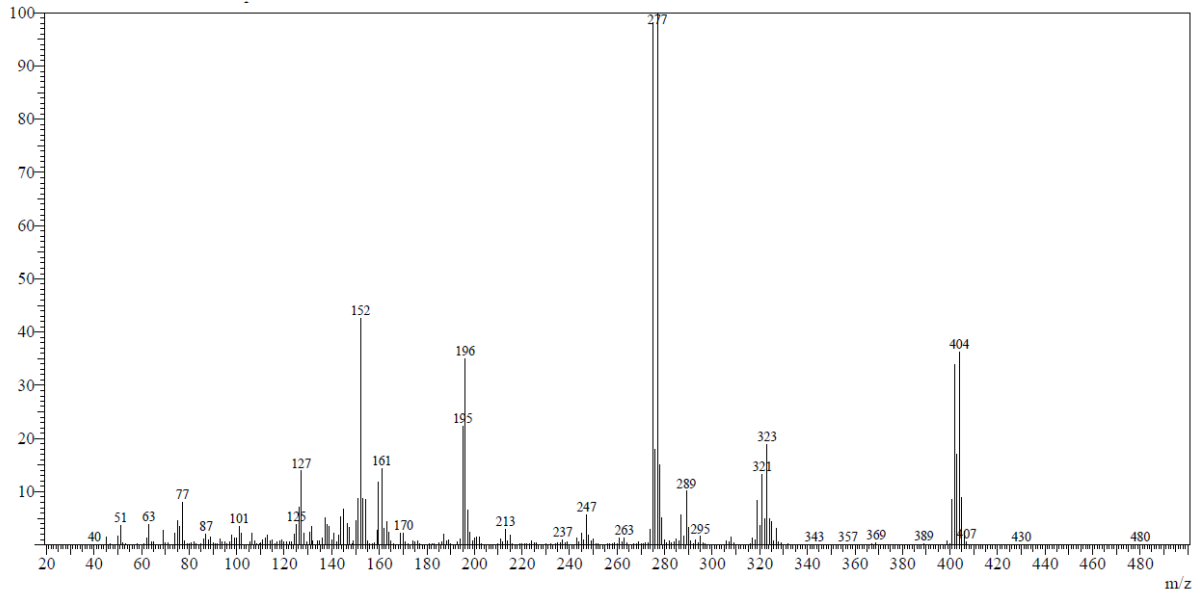
#### 4.2.4. . Bileşik 2d (HD-35)'nin Spektroskopik Analiz Verileri

|                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
|---------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Reaksiyon Adı                                     | 2-Bromo-9-naftalen-1-il-9H-tiyoksanten                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Açık Formülü                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| Kapalı Formülü                                    | C <sub>23</sub> H <sub>15</sub> BrS                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| Mol Tartısı (g/mol <sup>-1</sup> )                | 402.01                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Verim                                             | %85                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| EN (°C)                                           | 62.1 – 63.8                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| Fiziksel Görünüm                                  | Açık pembe renkli katı                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| FT-IR (cm <sup>-1</sup> )                         | 3053, 2950, 1605, 1499, 1460, 1251, 1029, 812, 753, 734.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| <sup>1</sup> H-NMR (500 MHz, CDCl <sub>3</sub> )  | δ 8.28 – 8.27 (d, <i>J</i> = 9.5 Hz, 1H, aromatik –CH), 7.88 – 7.87 (d, <i>J</i> = 9.0 Hz, 2H, aromatik –CH), 7.57 – 7.35 (m, 3H, aromatik –CH), 7.28 – 7.17 (m, 2H, aromatik –CH), 7.14 – 7.12 (d, <i>J</i> = 8.5 Hz, 2H, aromatik –CH), 6.96 – 6.90 (m, 2H, aromatik –CH), 6.69 – 6.67 (d, <i>J</i> = 8.0 Hz, 1H, aromatik –CH), 6.60 – 6.59 (d, <i>J</i> = 8.0 Hz, 1H, aromatik –CH), 5.30 (s, 1H, –CH). |
| <sup>13</sup> C NMR (126 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) | δ 145.9, 135.2, 135.0, 134.0, 133.6, 132.7, 131.8, 131.5, 131.4, 131.1, 128.7 – 124.8 (9C), 124.0, 123.9, 120.2 (aromatik –C'lar), 46.5 (–CH).                                                                                                                                                                                                                                                              |
| GC-MS (m/z)                                       | 51, 63, 77, 127, 152, 161, 196, 277, 323, 402 (M <sup>+</sup> ), 404.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |



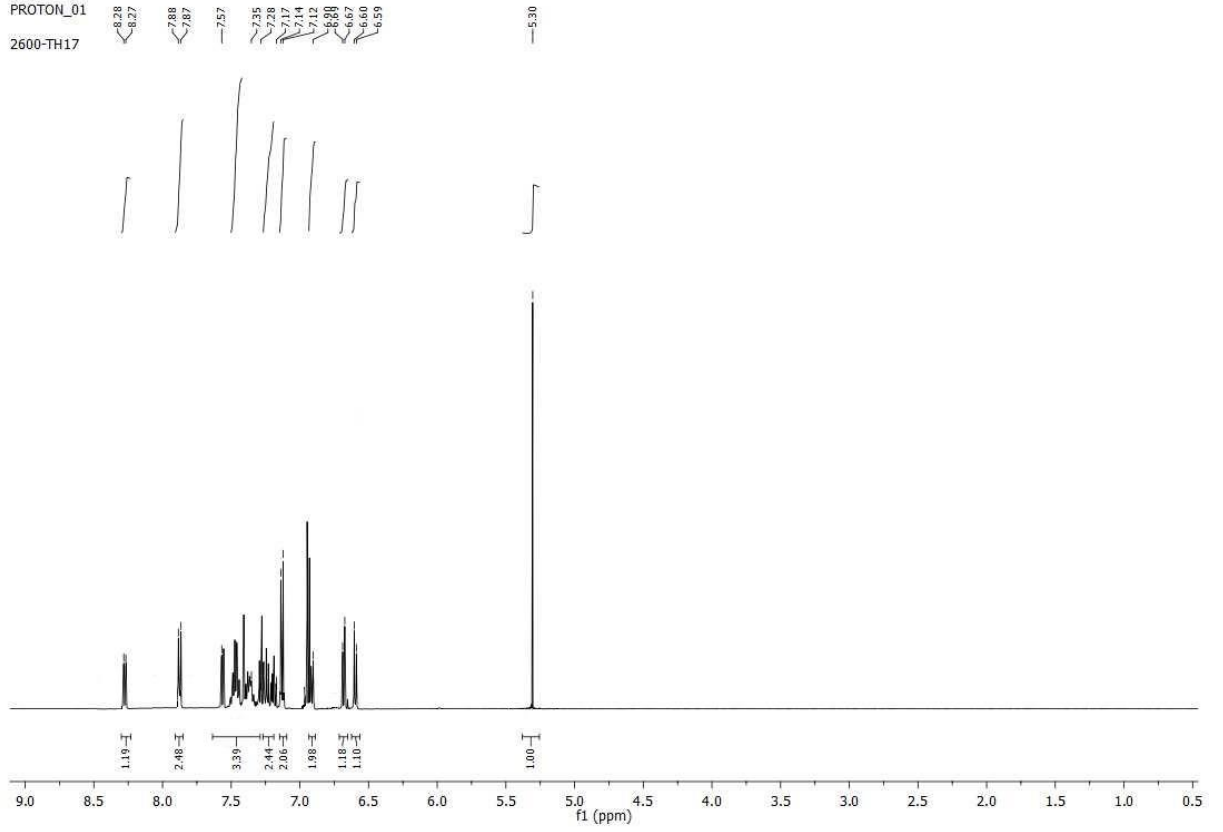
**Şekil 4.93 2d (HD-35) bileşiğinin FT-IR spektrumu.**

Bu bileşiğin IR spektrumu incelendiğinde;  $3053\text{ cm}^{-1}$ ' de aromatik  $=\text{C}-\text{H}$  gerilimi,  $2950\text{ cm}^{-1}$ ' de alifatik  $\text{C}-\text{H}$  gerilimi,  $1605\text{ cm}^{-1}$ ' de aromatik  $\text{C}=\text{C}$  gerilimi,  $1499\text{ cm}^{-1}$ ' de alifatik düzlem içi  $\text{C}-\text{H}$  eğilimi,  $1251\text{ cm}^{-1}$ ' de aril tiyo eter gerilimi,  $1029\text{ cm}^{-1}$ ' de disubstitüe aromatik  $\text{C}-\text{H}$  düzlem içi eğilmesi,  $812$ ,  $753$  ve  $734\text{ cm}^{-1}$ ' de ise aromatik gruplardaki para halojen substitüent kaynaklı  $\text{C}-\text{H}$  eğilme gerilimleri görülmektedir.



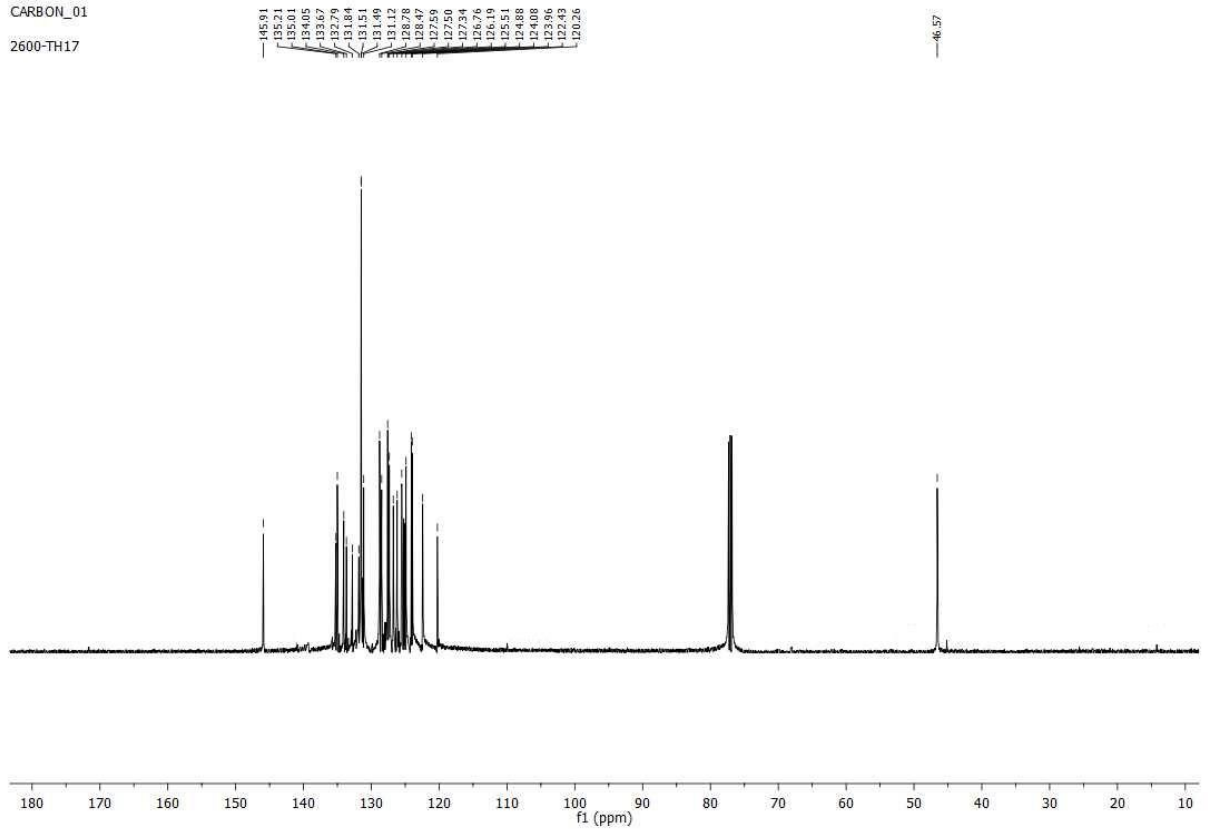
**Şekil 4.94 2d (HD-35) bileşiğinin MS spektrumu.**

Bu bileşiğin GC-MS spektrumu incelendiğinde,  $402\text{ (M}^+)$ ,  $404\text{ (M}^++2)$  piki gözlenmiştir.



**Şekil 4.95 2d (HD-35) bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.**

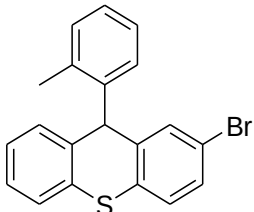
Bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde;  $-\text{CH}$  grubuna ait hidrojen  $\delta=5.30$  ppm de singlet olarak gözlenmiştir. Aromatik gruplara ait hidrojenler ise  $\delta=6.59 - 8.28$  ppm aralığında dublet ve multipler pikler olarak görülmektedir.

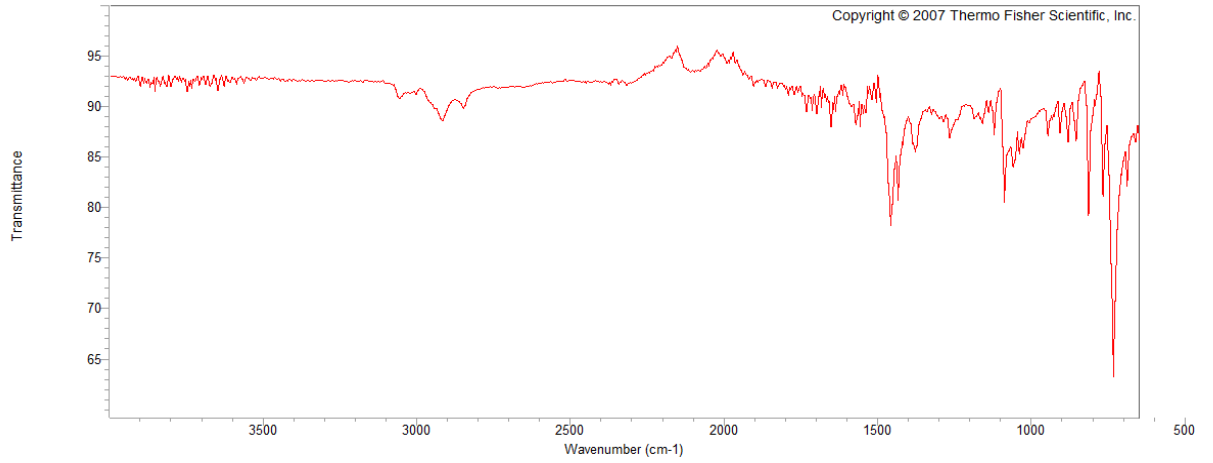


Şekil 4.96 2d (HD-35) bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

Bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu incelendiğinde; 46.5 ppm de  $-\text{CH}$  karbonu ve 120.2-145.9 ppm aralığında aromatik karbonlar sinyal vermektedir.

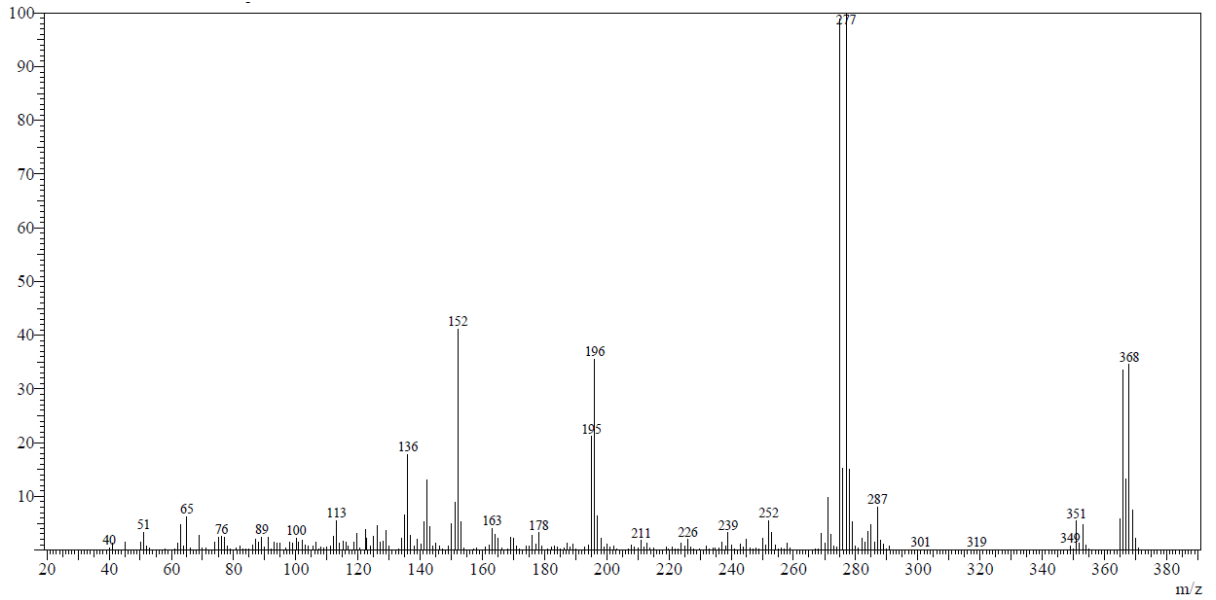
## 4.2.5. . Bileşik 2e (HD-36)'nin Spektroskopik Analiz Verileri

|                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Reaksiyon Adı                                     | 2-Bromo-9-o-tolil-9H-tiyoksanten                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| Açık Formülü                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| Kapalı Formülü                                    | C <sub>20</sub> H <sub>15</sub> BrS                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| Mol Tartısı (g/mol <sup>-1</sup> )                | 366.01                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| Verim                                             | %90                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| EN (°C)                                           | -                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| Fiziksel Görünüm                                  | Renksiz yağmsı                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| FT-IR (cm <sup>-1</sup> )                         | 3058, 2921, 1574, 1461, 1265, 1089, 1059, 813, 730.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| <sup>1</sup> H-NMR (500 MHz, CDCl <sub>3</sub> )  | δ 7.45 – 7.44 (dd, <i>J</i> <sub>1</sub> = 1.5 Hz, <i>J</i> <sub>2</sub> = 8.0 Hz, 1H, aromatik –CH), 7.34 – 7.26 (m, 6H, aromatik –CH), 7.22 – 7.20 (dd, <i>J</i> <sub>1</sub> = <i>J</i> <sub>2</sub> = 8.0 Hz, 1H, aromatik –CH), 7.15 – 7.11 (m, 2H, aromatik –CH), 6.98 – 6.96 (d, <i>J</i> = 8.0 Hz, 1H, aromatik –CH), 5.19 (s, 1H, –CH), 2.30 (s, 3H, –CH <sub>3</sub> ). |
| <sup>13</sup> C NMR (126 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) | δ 139.8, 138.2, 136.9, 136.7, 131.8, 131.5, 131.1, 129.6, 128.4 – 126.4 (9C), 120.1 (aromatik –C'lar), 49.4 (–CH), 20.8 (–CH <sub>3</sub> ).                                                                                                                                                                                                                                      |
| GC-MS (m/z)                                       | 51, 65, 76, 113, 136, 152, 196, 277, 287, 351, 366 (M <sup>+</sup> ), 368.                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |



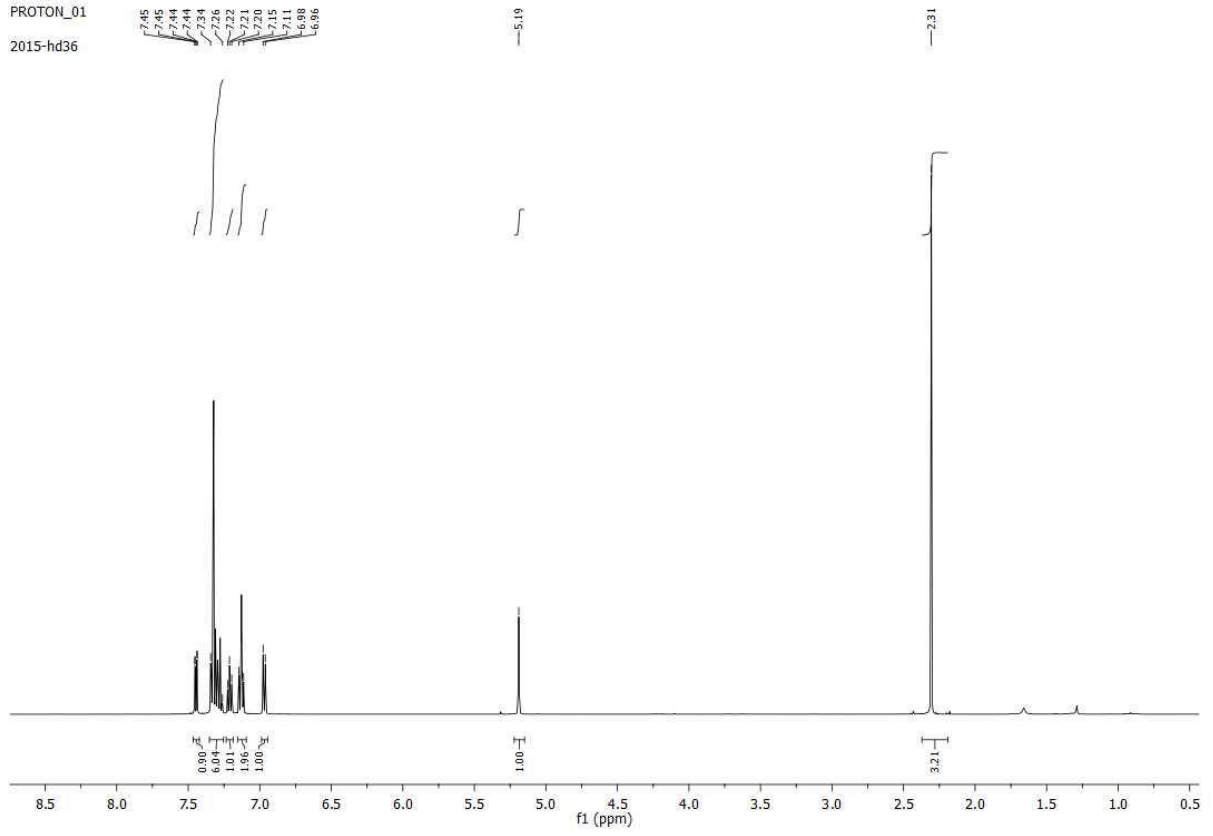
**Şekil 4.97 2e (HD-36) bileşiğinin FT-IR spektrumu.**

Bu bileşiğin IR spektrumu incelendiğinde; 3058  $\text{cm}^{-1}$ ' de aromatik  $=\text{C}-\text{H}$  gerilimi, 2921  $\text{cm}^{-1}$ ' de alifatik  $\text{C}-\text{H}$  gerilimi, 1574  $\text{cm}^{-1}$ ' de aromatik  $\text{C}=\text{C}$  gerilimi, 1461  $\text{cm}^{-1}$ ' de alifatik düzlem içi  $\text{C}-\text{H}$  eğilimi, 1265  $\text{cm}^{-1}$ ' de aril tiyo eter gerilimi, 1089 ve 1059  $\text{cm}^{-1}$ ' de disubstitüe aromatik  $\text{C}-\text{H}$  düzlem içi eğilmesi, 813 ve 730  $\text{cm}^{-1}$ ' de ise aromatik gruplardaki para halojen substitüent kaynaklı  $\text{C}-\text{H}$  eğilme gerilimleri görülmektedir.



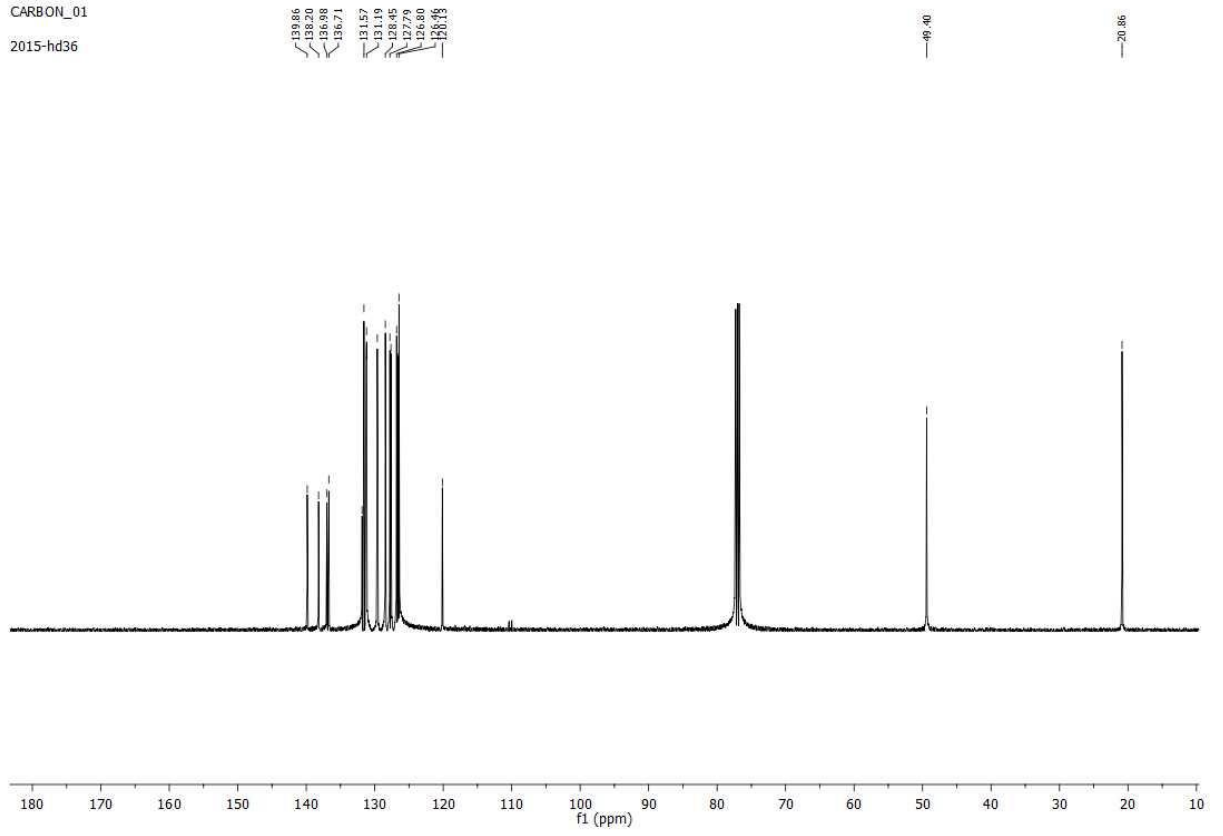
**Şekil 4.98 2e (HD-36) bileşiğinin MS spektrumu.**

Bu bileşiğin GC-MS spektrumu incelendiğinde, 366 ( $\text{M}^+$ ), 368 ( $\text{M}^++2$ ) piki gözlenmiştir.



**Şekil 4.99 2e (HD-36) bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.**

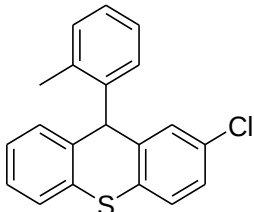
Bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde;  $-\text{CH}$  grubuna ait hidrojen  $\delta=5.19$  ppm de singlet olarak,  $-\text{CH}_3$  grubuna ait hidrojenler ise  $\delta=2.30$  ppm de singlet olarak gözlenmişlerdir. Aromatik gruplara ait hidrojenler ise  $\delta=6.99 - 7.45$  ppm aralığında dublet ve multiplet pikler olarak görülmektedir.

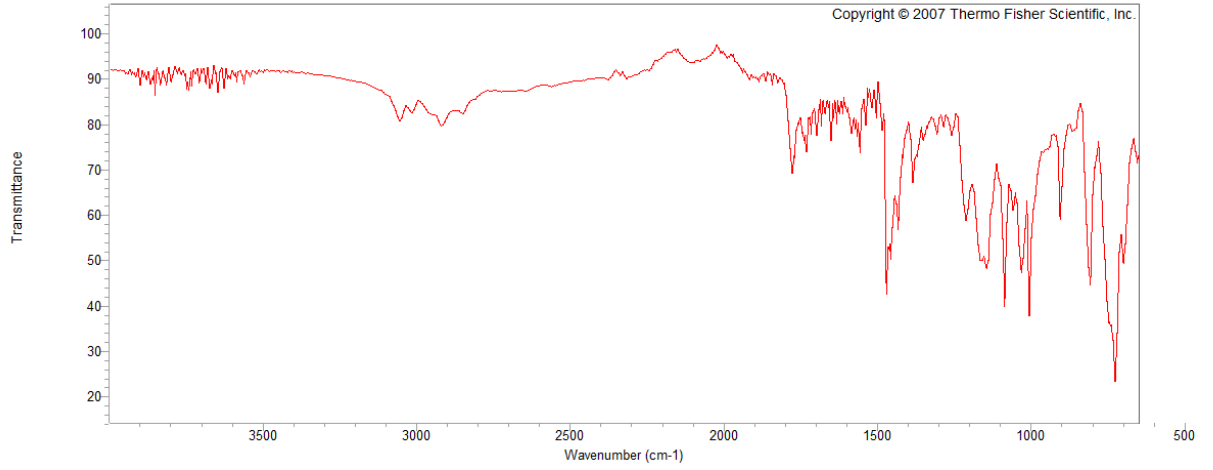


**Şekil 4.100 2e (HD-36) bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.**

Bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu incelendiğinde; 20.8 ppm de  $-\text{CH}_3$  grubuna ait karbonu, 49.4 ppm de  $-\text{CH}$  karbonu ve 120.1-139.8 ppm aralığında aromatik karbonlar sinyal vermektedir.

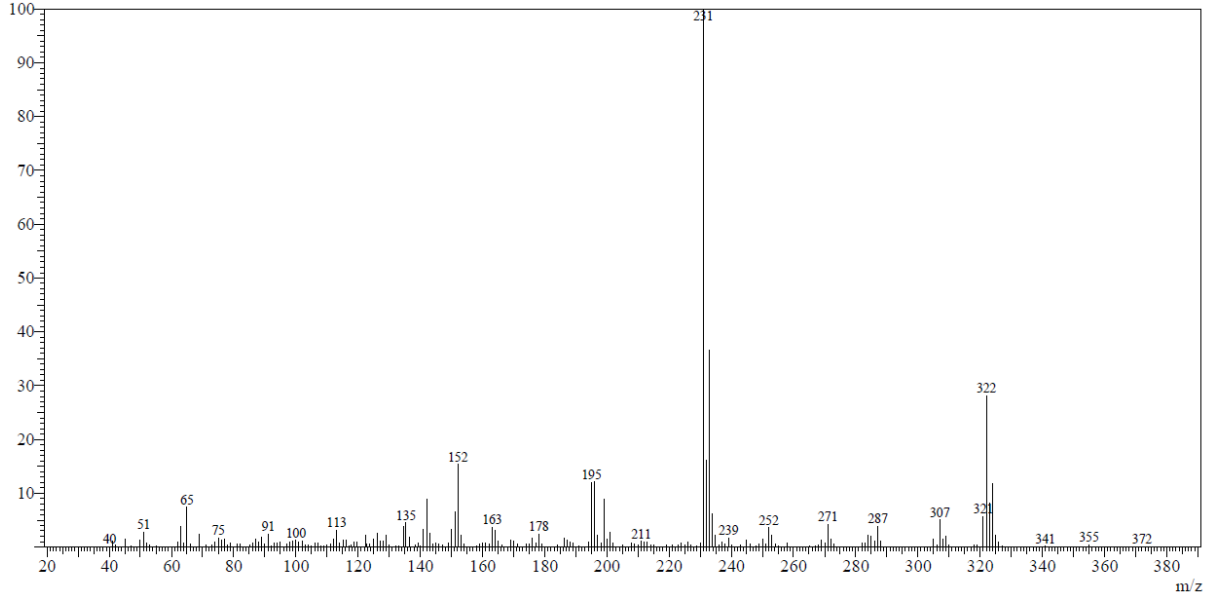
#### 4.2.6. . Bileşik 2f (HD-37)'nin Spektroskopik Analiz Verileri

|                                                   |                                                                                                                                                                                 |
|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Reaksiyon Adı                                     | 2-Kloro-9-o-tolil-9H-tiyoksanten                                                                                                                                                |
| Açık Formülü                                      |                                                                                                |
| Kapalı Formülü                                    | C <sub>20</sub> H <sub>15</sub> ClS                                                                                                                                             |
| Mol Tartısı (g/mol <sup>-1</sup> )                | 322.06                                                                                                                                                                          |
| Verim                                             | %86                                                                                                                                                                             |
| EN (°C)                                           | -                                                                                                                                                                               |
| Fiziksel Görünüm                                  | Açık pembe renkli yağmsı                                                                                                                                                        |
| FT-IR (cm <sup>-1</sup> )                         | 3058, 2918, 1555, 1468, 1209, 1162, 1145, 1089, 1036, 1009, 816, 726.                                                                                                           |
| <sup>1</sup> H-NMR (500 MHz, CDCl <sub>3</sub> )  | δ 7.39 – 7.37 (d, <i>J</i> = 8.0 Hz, 1H, aromatik –CH), 7.72 – 7.19 (m, 5H, aromatik –CH), 7.12 – 7. (m, 6H, aromatik –CH), 5.58 (s, 1H, –CH), 2.02 (s, 3H, –CH <sub>3</sub> ). |
| <sup>13</sup> C NMR (126 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) | δ 143.6, 142.8, 139.0, 138.6, 136.9, 136.1, 134.0, 132.3 – 125.7 (11C) (aromatik –C'lar), 49.4 (–CH), 20.8 (–CH <sub>3</sub> ).                                                 |
| GC-MS (m/z)                                       | 51, 65, 75, 113, 135, 152, 195, 231, 252, 271, 307, 322 (M <sup>+</sup> )                                                                                                       |



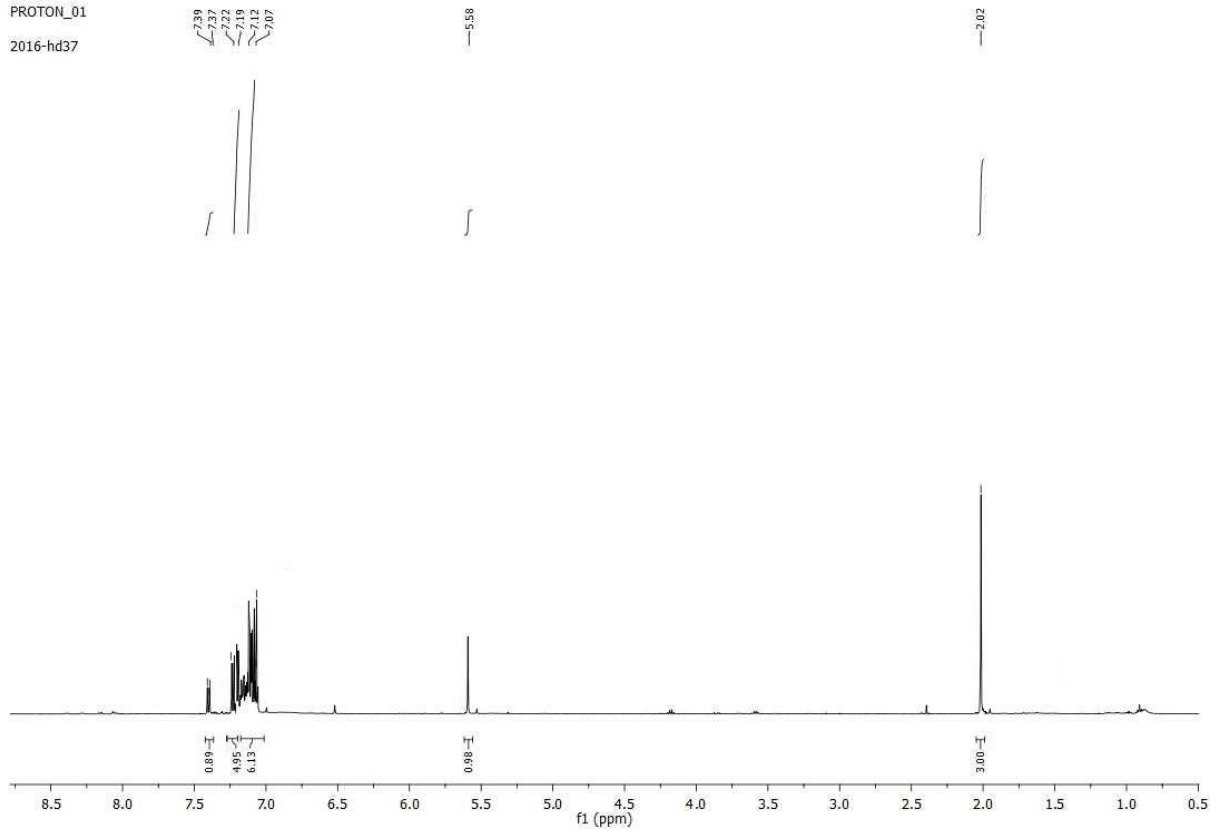
**Şekil 4.101 2f (HD-37) bileşiğinin FT-IR spektrumu.**

Bu bileşiğin IR spektrumu incelendiğinde; 3058  $\text{cm}^{-1}$ ' de aromatik  $=\text{C}-\text{H}$  gerilimi, 2918  $\text{cm}^{-1}$ ' de alifatik  $\text{C}-\text{H}$  gerilimi, 1555  $\text{cm}^{-1}$ ' de aromatik  $\text{C}=\text{C}$  gerilimi, 1468  $\text{cm}^{-1}$ ' de alifatik düzlem içi  $\text{C}-\text{H}$  eğilimi, 1209 ve 1162  $\text{cm}^{-1}$ ' de aril tiyo eter gerilimi, 1089, 1036 ve 1009  $\text{cm}^{-1}$ ' de disubstitüe aromatik  $\text{C}-\text{H}$  düzlem içi eğilmesi, 816 ve 726  $\text{cm}^{-1}$ ' de ise aromatik gruplardaki para halojen substitüent kaynaklı  $\text{C}-\text{H}$  eğilme gerilimleri görülmektedir.



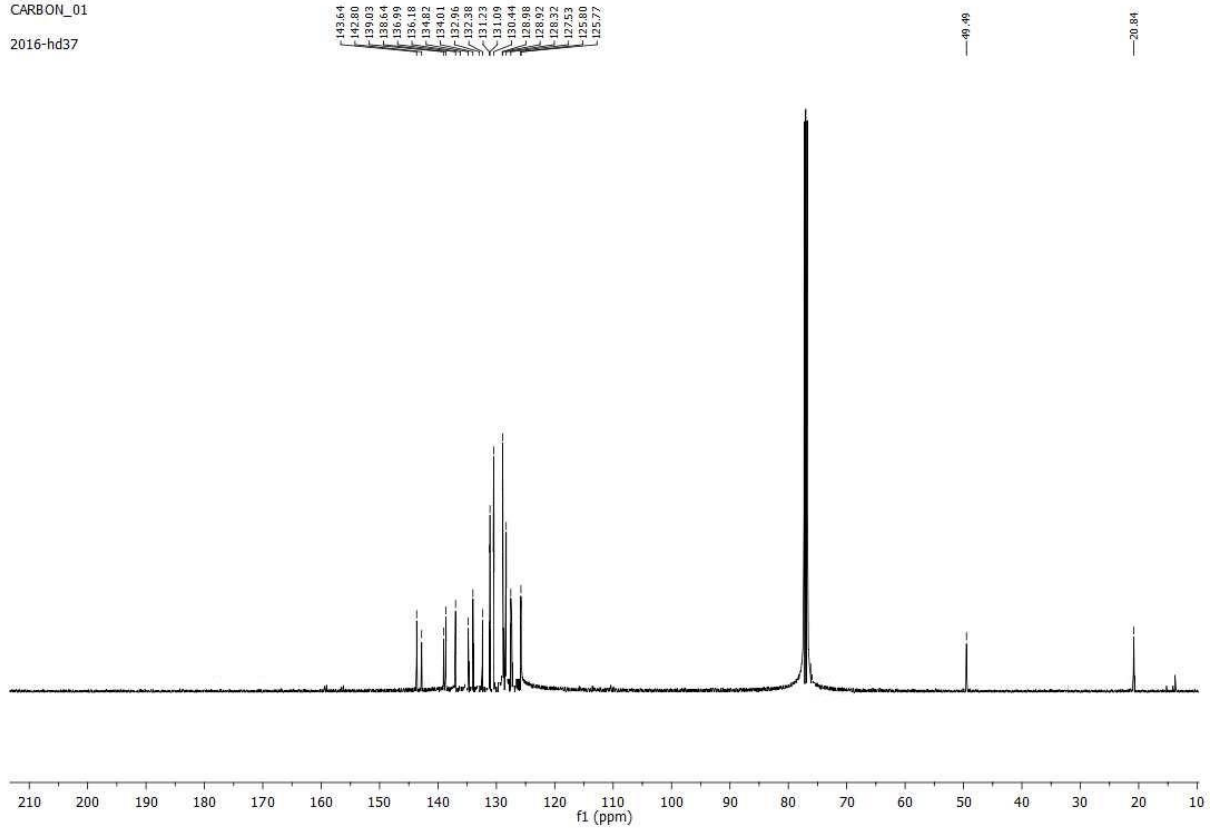
**Şekil 4.102 2f (HD-37) bileşiğinin MS spektrumu.**

Bu bileşiğin GC-MS spektrumu incelendiğinde, 322 ( $\text{M}^+$ ) piki gözlenmiştir.



**Şekil 4.103 2f (HD-37) bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.**

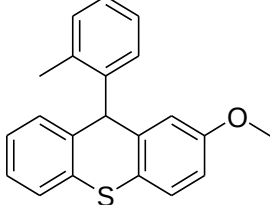
Bileşiğin <sup>1</sup>H NMR spektrumu incelendiğinde; –CH grubuna ait hidrojen  $\delta=5.58$  ppm de singlet olarak ve –CH<sub>3</sub> grubuna ait hidrojenler ise  $\delta=2.02$  ppm de singlet olarak gözlenmişlerdir. Aromatik gruplara ait hidrojenler ise  $\delta=7.07 - 7.39$  ppm aralığında dublet ve multiplet pikler olarak görülmektedir.

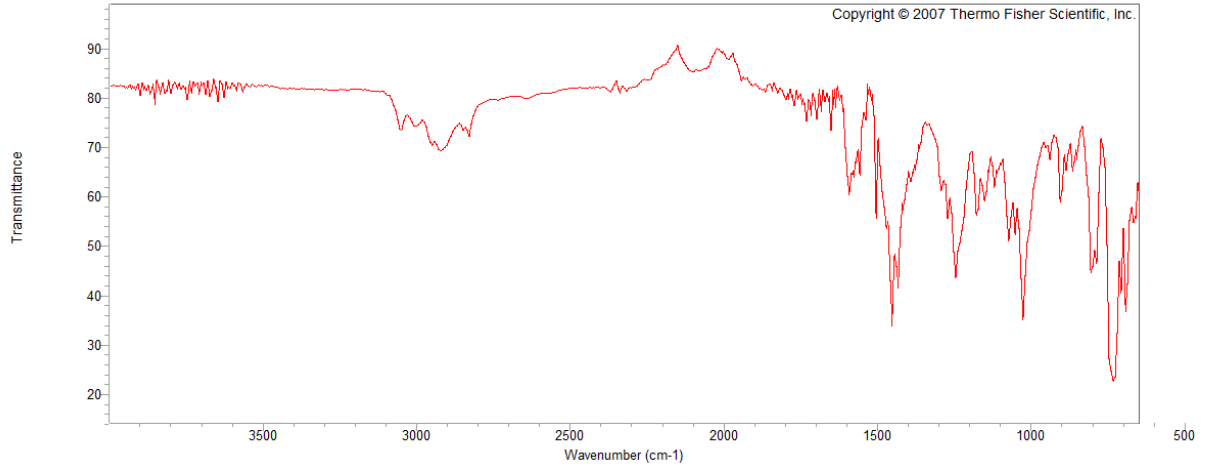


**Şekil 4.104 2f (HD-37) bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.**

Bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu incelendiğinde; 20.8 ppm de  $-\text{CH}_3$  grubuna ait karbonu, 49.4 ppm de  $-\text{CH}$  karbonu ve 125.7-143.6 ppm aralığında aromatik karbonlar sinyal vermektedir.

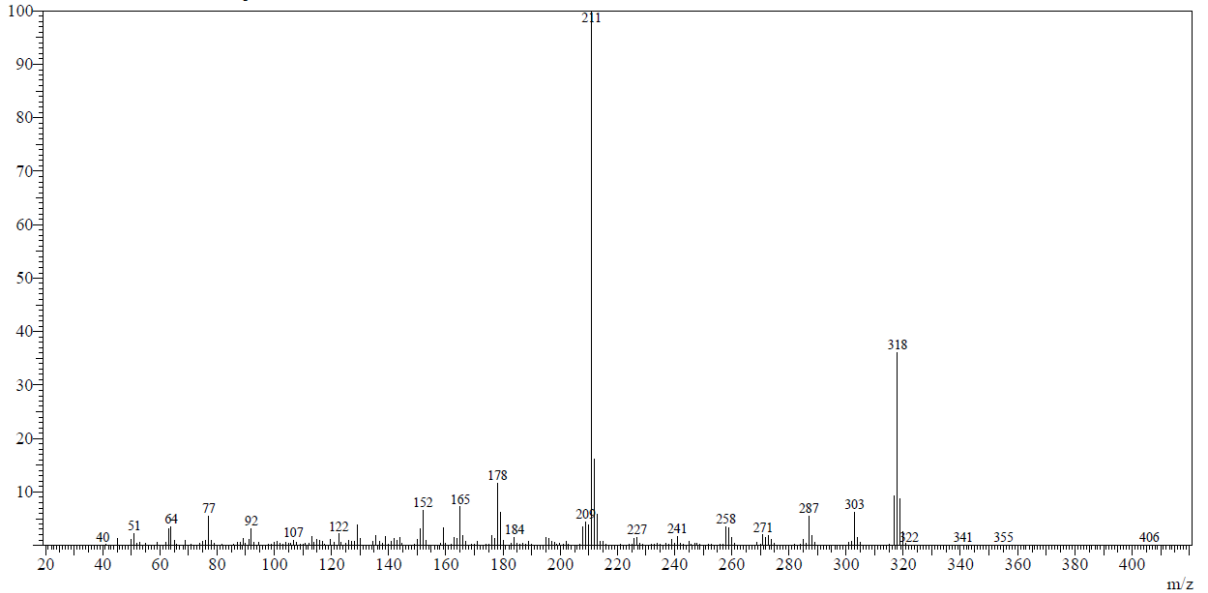
#### 4.2.7. . Bileşik 2g (HD-38)'nin Spektroskopik Analiz Verileri

|                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Reaksiyon Adı                                     | 2-Metoksi-9-o-tolil-9H-tiyoksanten                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| Açık Formülü                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| Kapalı Formülü                                    | C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> OS                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| Mol Tartısı (g/mol <sup>-1</sup> )                | 318.11                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| Verim                                             | %83                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| EN (°C)                                           | -                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| Fiziksel Görünüm                                  | Renksiz yağmsı                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| FT-IR (cm <sup>-1</sup> )                         | 3051, 2925, 1594, 1455, 1245, 1072, 1026, 803, 733, 693.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| <sup>1</sup> H-NMR (500 MHz, CDCl <sub>3</sub> )  | δ 7.46 – 7.44 (dd, <i>J</i> <sub>1</sub> = 1.5 Hz, <i>J</i> <sub>2</sub> = 8.0 Hz, 1H, aromatik –CH), 7.38 – 7.35 (m, 2H, aromatik –CH), 7.32 – 7.26 (m, 5H, aromatik –CH), 7.26 – 7.22 (m, 2H, aromatik –CH), 7.13 – 7.09 (ddd, <i>J</i> <sub>1</sub> = <i>J</i> <sub>2</sub> = 8.0 Hz, <i>J</i> <sub>3</sub> = 1.5 Hz, 1H, aromatik –CH), 5.19 (s, 1H, –CH), 3.69 (s, 3H, –OCH <sub>3</sub> ), 2.31 (s, 3H, –CH <sub>3</sub> ). |
| <sup>13</sup> C NMR (126 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) | δ 158.5, 139.5, 138.6, 133.1, 131.4, 131.3, 128.7 – 126.1 (10C), 114.8, 113.4 (aromatik –C'lar), 55.3 (–OCH <sub>3</sub> ), 49.9 (–CH), 20.8 (–CH <sub>3</sub> ).                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| GC-MS (m/z)                                       | 51, 64, 77, 92, 152, 165, 178, 211, 258, 287, 303, 318 (M <sup>+</sup> )                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |



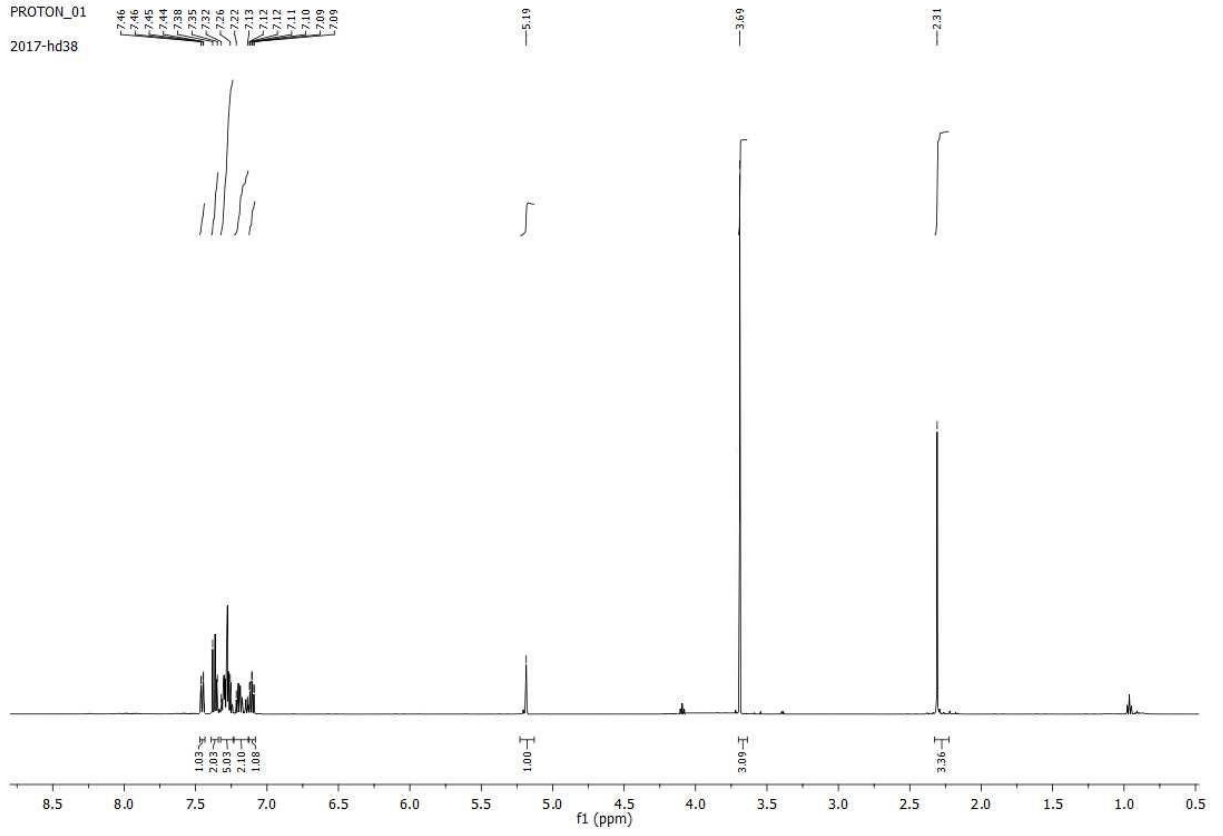
**Şekil 4.105 2g (HD-38) bileşiğinin FT-IR spektrumu.**

Bu bileşiğin IR spektrumu incelendiğinde; 3051  $\text{cm}^{-1}$ ' de aromatik  $=\text{C}-\text{H}$  gerilimi, 2925  $\text{cm}^{-1}$ ' de alifatik  $\text{C}-\text{H}$  gerilimi, 1594  $\text{cm}^{-1}$ ' de aromatik  $\text{C}=\text{C}$  gerilimi, 1455  $\text{cm}^{-1}$ ' de alifatik düzlem içi  $\text{C}-\text{H}$  eğilimi, 1245  $\text{cm}^{-1}$ ' de aril tiyo eter gerilimi, 1072 ve 1026  $\text{cm}^{-1}$ ' de disubstitüe aromatik  $\text{C}-\text{H}$  düzlem içi eğilmesi, 803, 733 ve 693  $\text{cm}^{-1}$ ' de ise aromatik gruplardaki para halojen substitüent kaynaklı  $\text{C}-\text{H}$  eğilme gerilimleri görülmektedir.



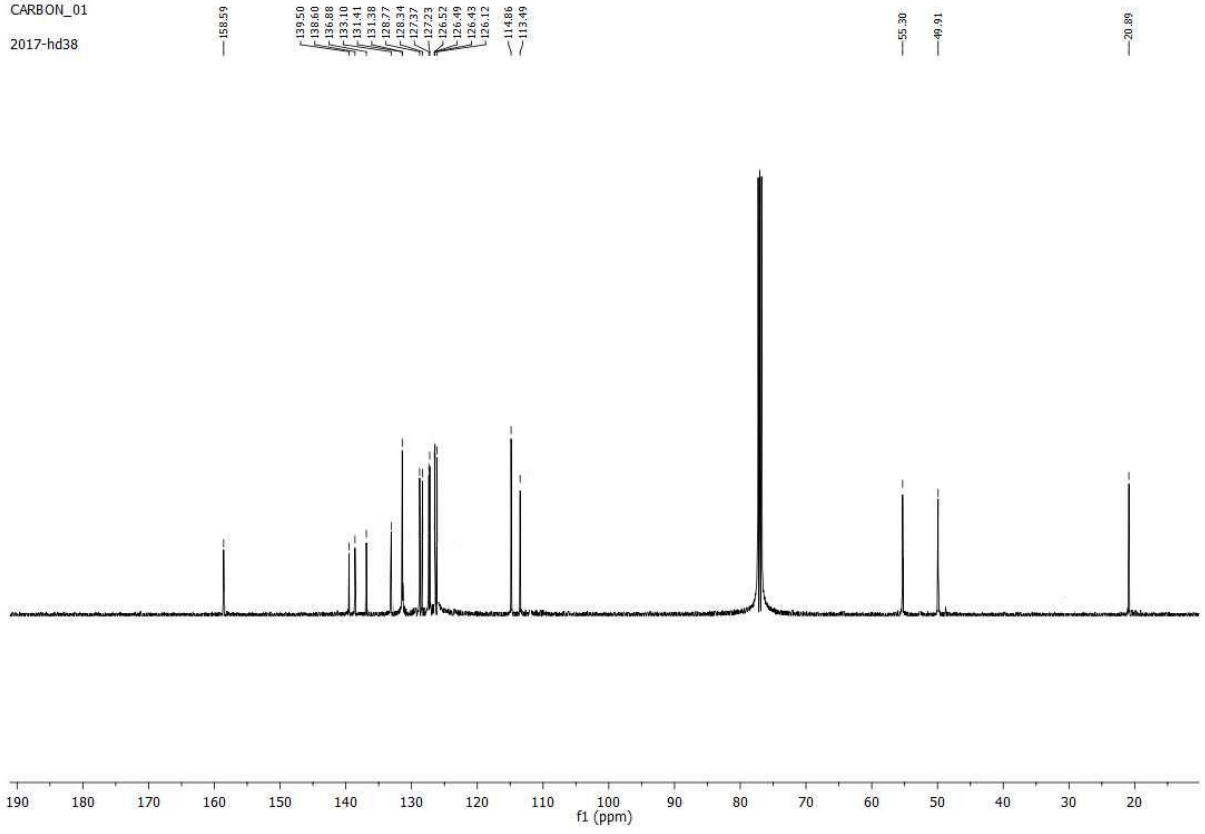
**Şekil 4.106 2g (HD-38) bileşiğinin MS spektrumu.**

Bu bileşiğin GC-MS spektrumu incelendiğinde, 318 ( $\text{M}^+$ ) piki gözlenmiştir.



**Şekil 4.107 2g (HD-38) bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.**

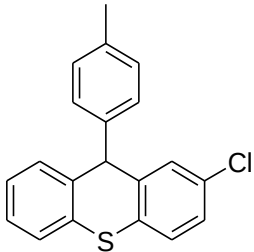
Bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde;  $-\text{CH}$  grubuna ait hidrojen  $\delta=5.19$  ppm de singlet olarak,  $-\text{OCH}_3$  grubuna ait hidrojenler  $\delta=3.69$  ppm de singlet olarak ve  $-\text{CH}_3$  grubuna ait hidrojenler ise  $\delta=2.31$  ppm de singlet olarak gözlenmişlerdir. Aromatik gruplara ait hidrojenler ise  $\delta=7.09 - 7.38$  ppm aralığında dublet ve multipler olarak görülmektedir.

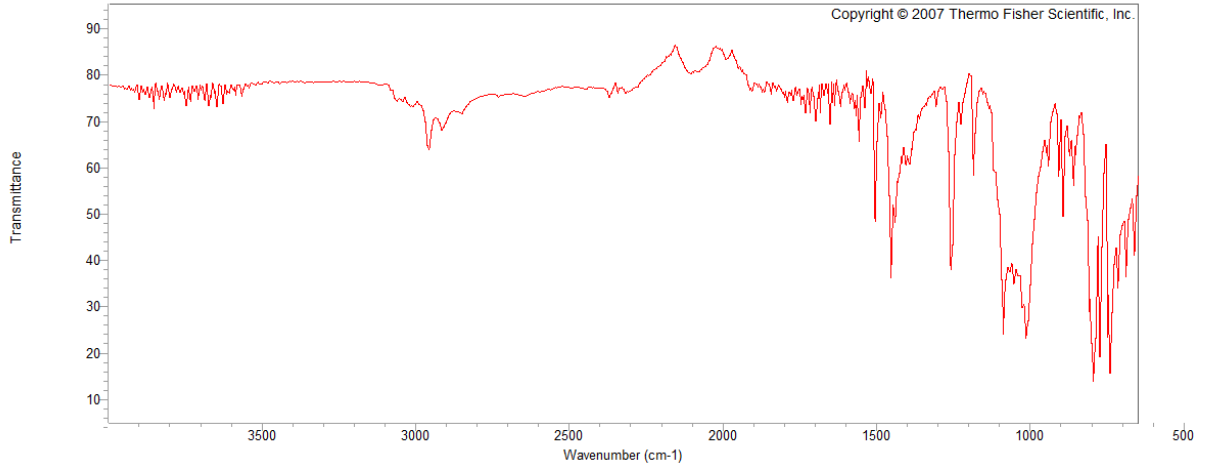


**Şekil 4.108 2g (HD-38) bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.**

Bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu incelendiğinde; 20.3 ppm de  $-\text{CH}_3$  grubuna ait karbonu, 55.3 ppm de  $-\text{OCH}_3$  grubuna ait karbonu, 49.9 ppm de  $-\text{CH}$  karbonu ve 113.4-158.5 ppm aralığında aromatik karbonlar sinyal vermektedir.

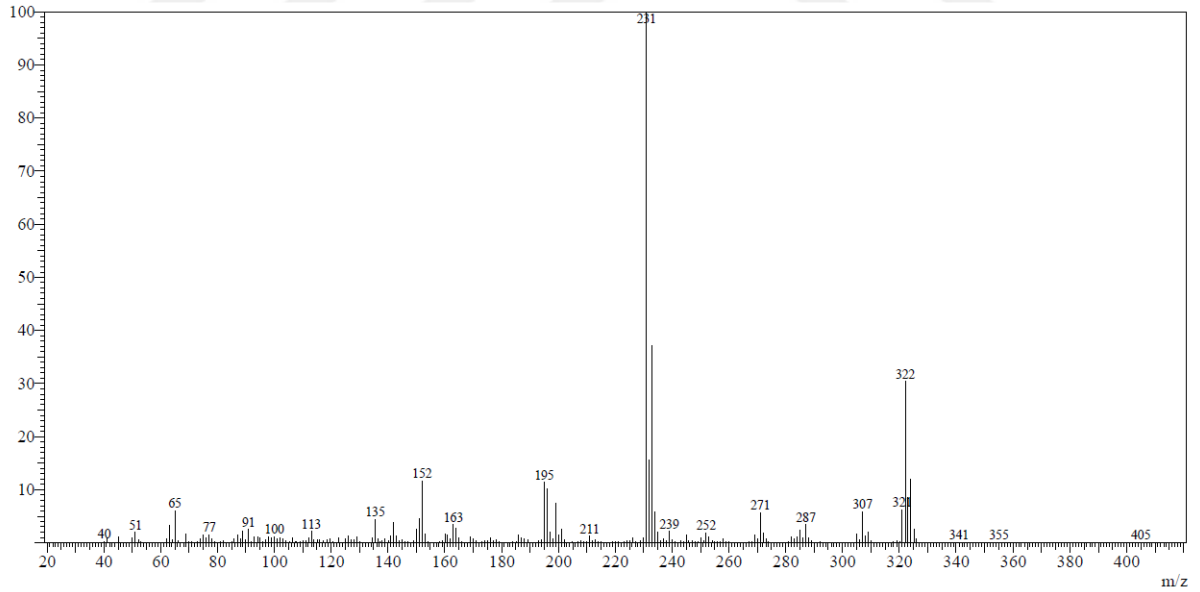
#### 4.2.8. . Bileşik 2h (HD-43)'nin Spektroskopik Analiz Verileri

|                                                   |                                                                                                                                                                                                                           |
|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Reaksiyon Adı                                     | 2-Kloro-9-p-tolil-9H-tiyoksanten                                                                                                                                                                                          |
| Açık Formülü                                      |                                                                                                                                          |
| Kapalı Formülü                                    | C <sub>20</sub> H <sub>15</sub> ClS                                                                                                                                                                                       |
| Mol Tartısı (g/mol <sup>-1</sup> )                | 322.06                                                                                                                                                                                                                    |
| Verim                                             | %87                                                                                                                                                                                                                       |
| EN (°C)                                           | 141.1 – 143.0                                                                                                                                                                                                             |
| Fiziksel Görünüm                                  | Beyaz renkli katı                                                                                                                                                                                                         |
| FT-IR (cm <sup>-1</sup> )                         | 3061, 2958, 1508, 1455, 1255, 1089, 1016, 800, 773, 743.                                                                                                                                                                  |
| <sup>1</sup> H-NMR (500 MHz, CDCl <sub>3</sub> )  | δ 7.46 – 7.37 (m, 4H, aromatik –CH), 7.31 – 7.22 (m, 3H, aromatik –CH), 7.06 – 7.04 (d, J = 8.0 Hz, 2H, aromatik –CH), 6.95 – 6.93 (d, J = 8.0 Hz, 2H, aromatik –CH), 5.25 (s, 1H, –CH), 2.29 (s, 3H, –CH <sub>3</sub> ). |
| <sup>13</sup> C NMR (126 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) | δ 139.3, 137.1, 136.9, 136.4, 132.7, 132.3, 131.7, 129.5 – 126.8 (11C) (aromatik –C'lar), 52.3 (–CH), 20.9 (–CH <sub>3</sub> ).                                                                                           |
| GC-MS (m/z)                                       | 51, 65, 77, 91, 135, 152, 163, 195, 231, 271, 287, 307, 322 (M <sup>+</sup> ).                                                                                                                                            |



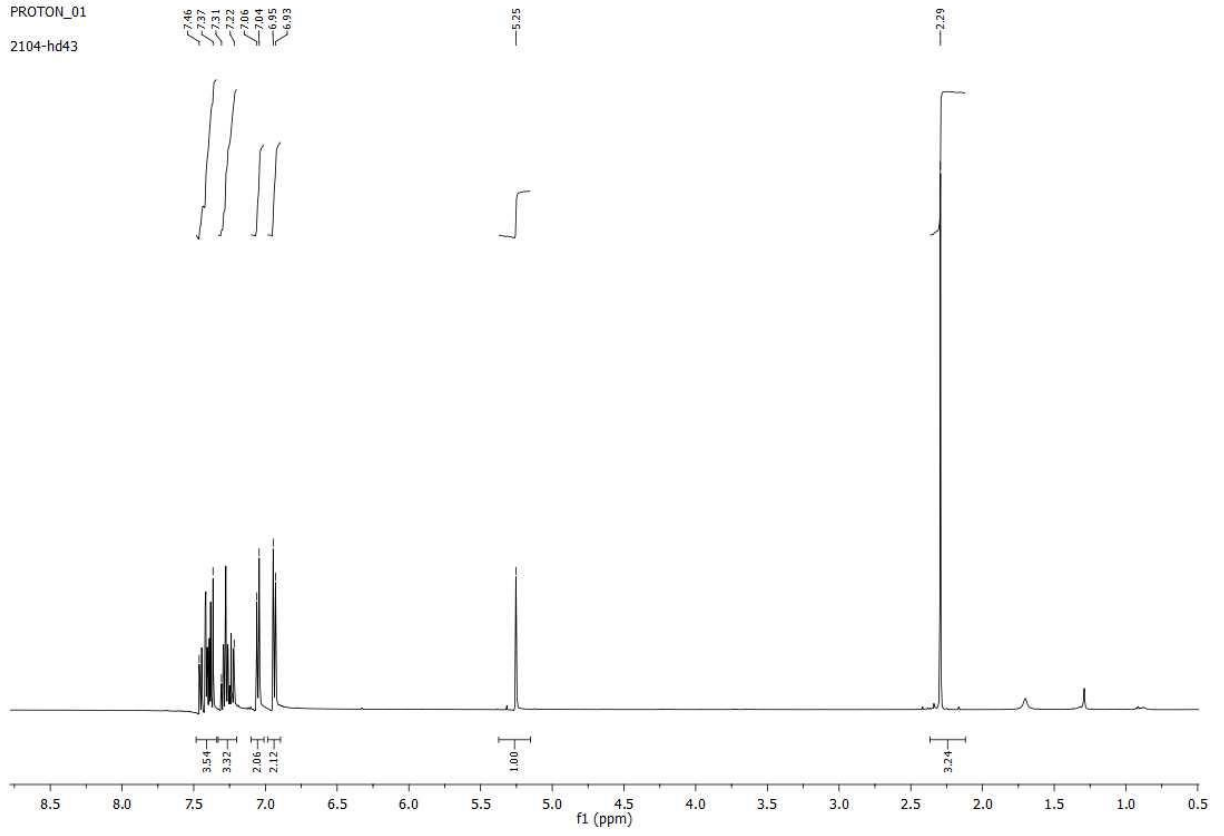
**Şekil 4.109 2h (HD-43) bileşiğinin FT-IR spektrumu.**

Bu bileşiğin IR spektrumu incelendiğinde;  $3061\text{ cm}^{-1}$ ' de aromatik  $=\text{C}-\text{H}$  gerilimi,  $2958\text{ cm}^{-1}$ ' de alifatik  $\text{C}-\text{H}$  gerilimi,  $1508\text{ cm}^{-1}$ ' de aromatik  $\text{C}=\text{C}$  gerilimi,  $1455\text{ cm}^{-1}$ ' de alifatik düzlem içi  $\text{C}-\text{H}$  eğilimi,  $1255\text{ cm}^{-1}$ ' de aril tiyo eter gerilimi,  $1089$  ve  $1016\text{ cm}^{-1}$ ' de disubstitüe aromatik  $\text{C}-\text{H}$  düzlem içi eğilmesi,  $800$ ,  $773$  ve  $743\text{ cm}^{-1}$ ' de ise aromatik gruplardaki para halojen substitüent kaynaklı  $\text{C}-\text{H}$  eğilme gerilimleri görülmektedir.



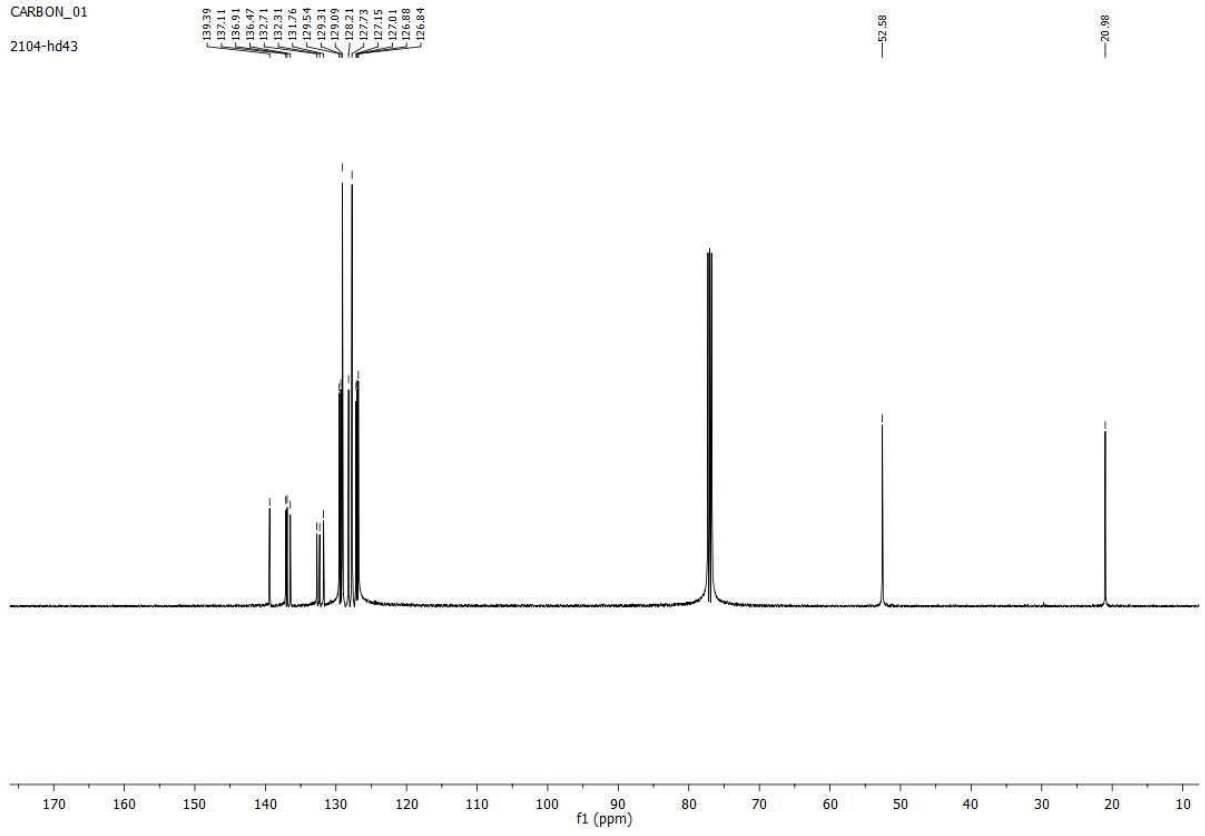
**Şekil 4.110 2h (HD-43) bileşiğinin MS spektrumu.**

Bu bileşiğin GC-MS spektrumu incelendiğinde,  $322\text{ (M}^+)$  piki gözlenmiştir.



**Şekil 4.111 2h (HD-43) bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.**

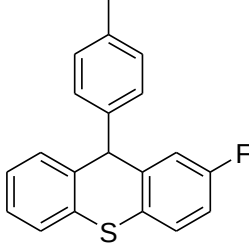
Bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde;  $-\text{CH}$  grubuna ait hidrojen  $\delta=5.25$  ppm de singlet olarak ve  $-\text{CH}_3$  grubuna ait hidrojenler ise  $\delta=2.29$  ppm de singlet olarak gözlenmişlerdir. Aromatik gruplara ait hidrojenler ise  $\delta=6.93 - 7.76$  ppm aralığında dublet ve multiplet pikler olarak görülmektedir.

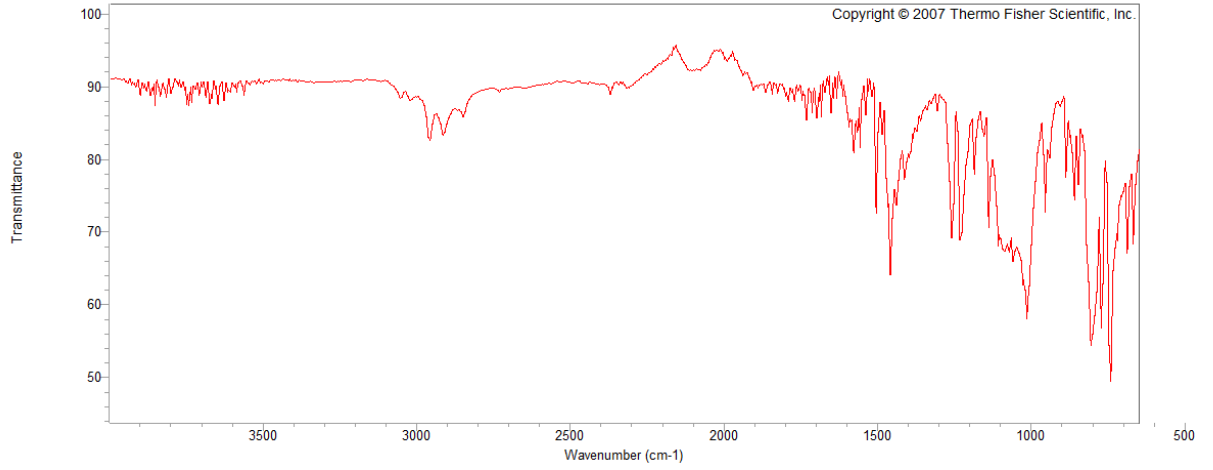


**Şekil 4.112 2h (HD-43) bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.**

Bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu incelendiğinde; 20.9 ppm de  $-\text{CH}_3$  grubuna ait karbonu, 52.5 ppm de  $-\text{CH}$  karbonu ve 126.8-139.3 ppm aralığında aromatik karbonlar sinyal vermektedir.

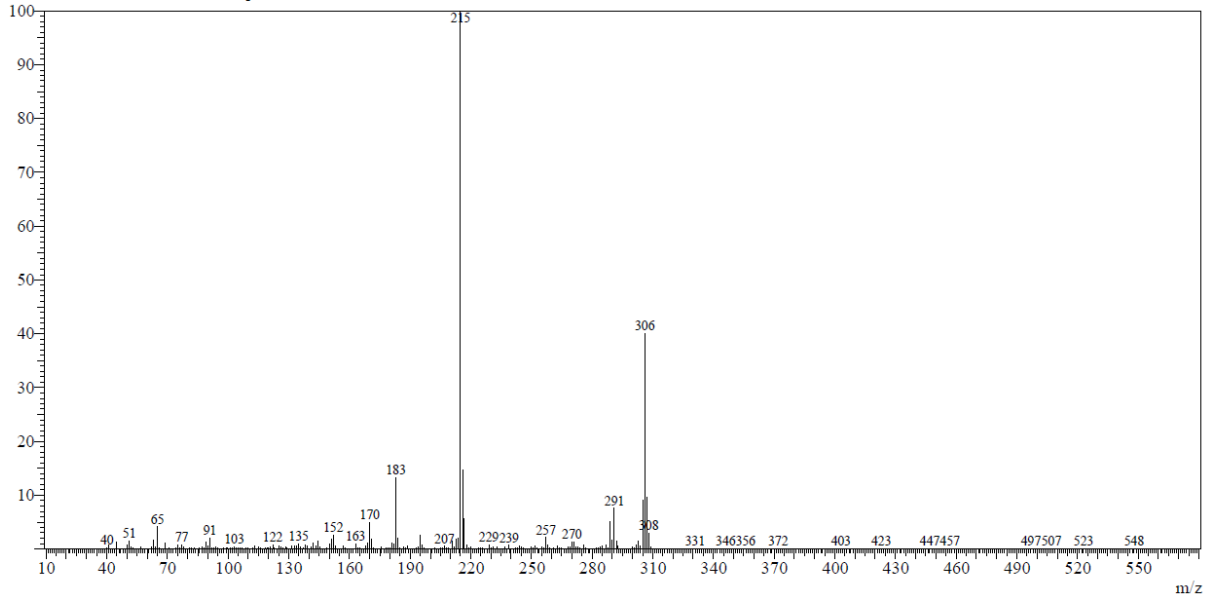
#### 4.2.9. . Bileşik 2i (HD-44)'nin Spektroskopik Analiz Verileri

|                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
|---------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Reaksiyon Adı                                     | 2-Floro-9-p-tolil-9H-tiyoksanten                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| Açık Formülü                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| Kapalı Formülü                                    | C <sub>20</sub> H <sub>15</sub> FS                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| Mol Tartısı (g/mol <sup>-1</sup> )                | 306.09                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Verim                                             | %93                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| EN (°C)                                           | 151.5 — 152.5                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| Fiziksel Görünüm                                  | Beyaz renkli katı                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| FT-IR (cm <sup>-1</sup> )                         | 3054, 2915, 1505, 1458, 1259, 1229, 1059, 1019, 806, 770, 743.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| <sup>1</sup> H-NMR (500 MHz, CDCl <sub>3</sub> )  | δ 7.47 — 7.45 (dd, <i>J</i> <sub>1</sub> = 1.5 Hz, <i>J</i> <sub>2</sub> = 7.5 Hz, 1H, aromatik –CH), 7.42 — 7.38 (m, 2H, aromatik –CH), 7.30 — 7.24 (m, 2H, aromatik –CH), 7.16 — 7.14 (dd, <i>J</i> <sub>1</sub> = 2.5 Hz, <i>J</i> <sub>2</sub> = 9.5 Hz, 1H, aromatik –CH), 7.07 — 7.05 (d, <i>J</i> = 8.0 Hz, 2H, aromatik –CH), 7.00 — 6.94 (m, 3H, aromatik –CH), 5.25 (s, 1H, –CH), 2.30 (s, 3H, –CH <sub>3</sub> ).                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| <sup>13</sup> C NMR (126 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) | δ 162.8 (d, <sup>1</sup> <i>J</i> <sub>CF</sub> = 292.8 Hz), 160.8 (d, <sup>1</sup> <i>J</i> <sub>CF</sub> = 292.8 Hz), 140.0 (d, <sup>3</sup> <i>J</i> <sub>CF</sub> = 8.7 Hz), 139.9 (d, <sup>3</sup> <i>J</i> <sub>CF</sub> = 8.7 Hz), 137.0, 136.4, 133.1, 129.4, 128.4 (d, <sup>3</sup> <i>J</i> <sub>CF</sub> = 9.9 Hz), 128.3 (d, <sup>3</sup> <i>J</i> <sub>CF</sub> = 9.9 Hz), 127.8 — 126.7 (4C), 116.4 (d, <sup>2</sup> <i>J</i> <sub>CF</sub> = 26.8 Hz), 116.2 (d, <sup>2</sup> <i>J</i> <sub>CF</sub> = 26.8 Hz), 114.0 (d, <sup>2</sup> <i>J</i> <sub>CF</sub> = 26.7 Hz), 113.8 (d, <sup>2</sup> <i>J</i> <sub>CF</sub> = 26.7 Hz) (aromatik –C'lar), 52.8 (–CH), 20.9 (–CH <sub>3</sub> ). |
| GC-MS (m/z)                                       | 65, 77, 91, 183, 215, 257, 270, 291, 306.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |



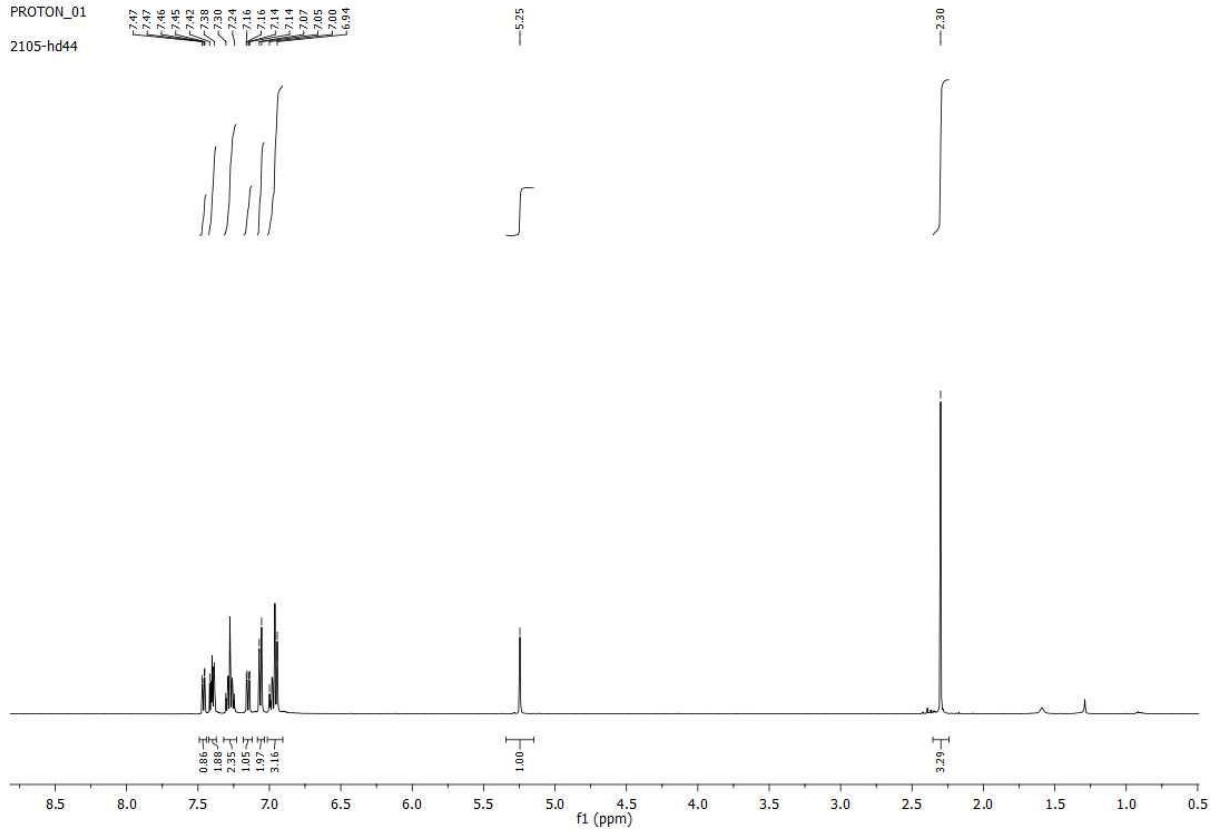
**Şekil 4.113 2i (HD-44) bileşiğinin FT-IR spektrumu.**

Bu bileşiğin IR spektrumu incelendiğinde; 3054  $\text{cm}^{-1}$ ' de aromatik  $=\text{C}-\text{H}$  gerilimi, 2915  $\text{cm}^{-1}$ ' de alifatik  $\text{C}-\text{H}$  gerilimi, 1505  $\text{cm}^{-1}$ ' de aromatik  $\text{C}=\text{C}$  gerilimi, 1458  $\text{cm}^{-1}$ ' de alifatik düzlem içi  $\text{C}-\text{H}$  eğilimi, 1259 ve 1229  $\text{cm}^{-1}$ ' de aril tiyo eter gerilimi, 1059 ve 1019  $\text{cm}^{-1}$ ' de disubstitüe aromatik  $\text{C}-\text{H}$  düzlem içi eğilmesi, 806, 770 ve 743  $\text{cm}^{-1}$ ' de ise aromatik gruplardaki para halojen substitüent kaynaklı  $\text{C}-\text{H}$  eğilme gerilimleri görülmektedir.



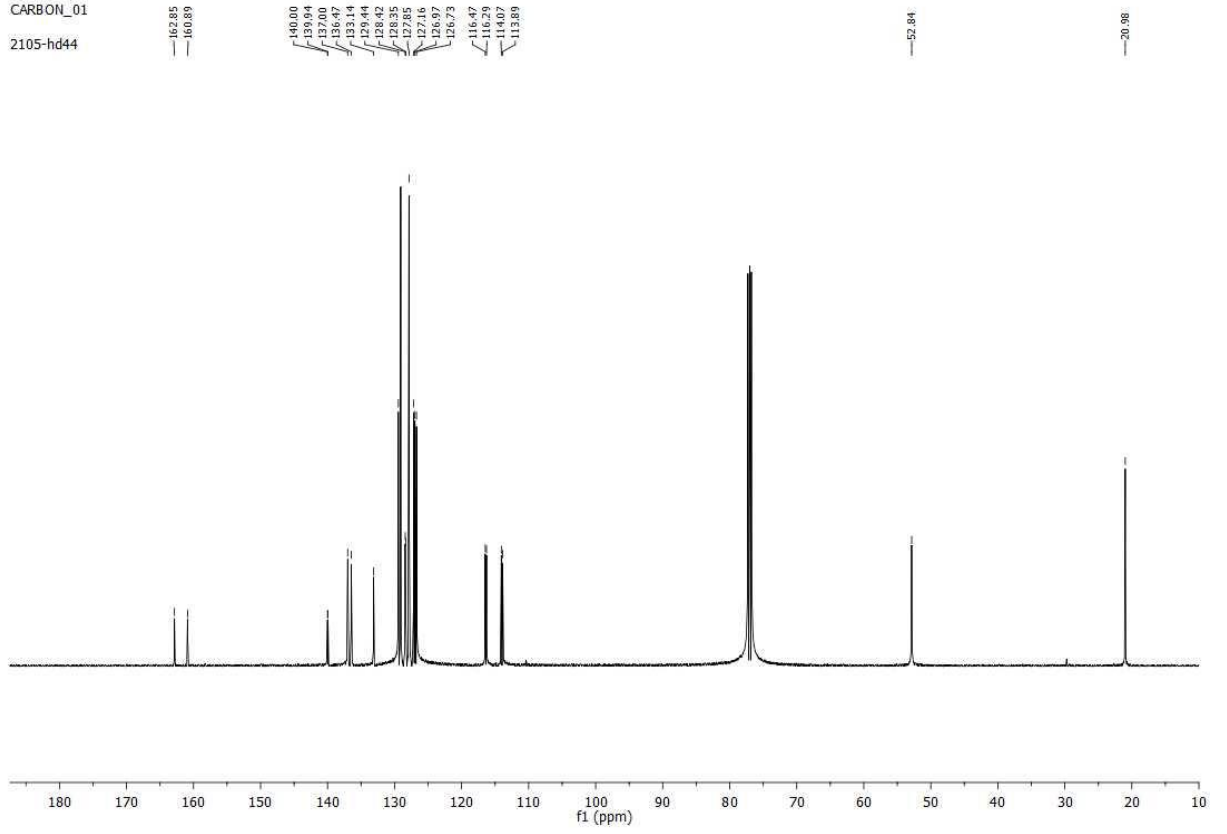
**Şekil 4.114 2i (HD-44) bileşiğinin MS spektrumu.**

Bu bileşiğin GC-MS spektrumu incelendiğinde, 306 ( $\text{M}^+$ ) piki gözlenmiştir.



**Şekil 4.115 2i (HD-44) bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.**

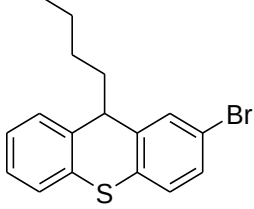
Bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde;  $-\text{CH}$  grubuna ait hidrojen  $\delta=5.25$  ppm de singlet olarak ve  $-\text{CH}_3$  grubuna ait hidrojenler ise  $\delta=2.30$  ppm de singlet olarak gözlenmişlerdir. Aromatik gruplara ait hidrojenler ise  $\delta=6.94 - 7.47$  ppm aralığında dublet ve multiplet pikler olarak görülmektedir.

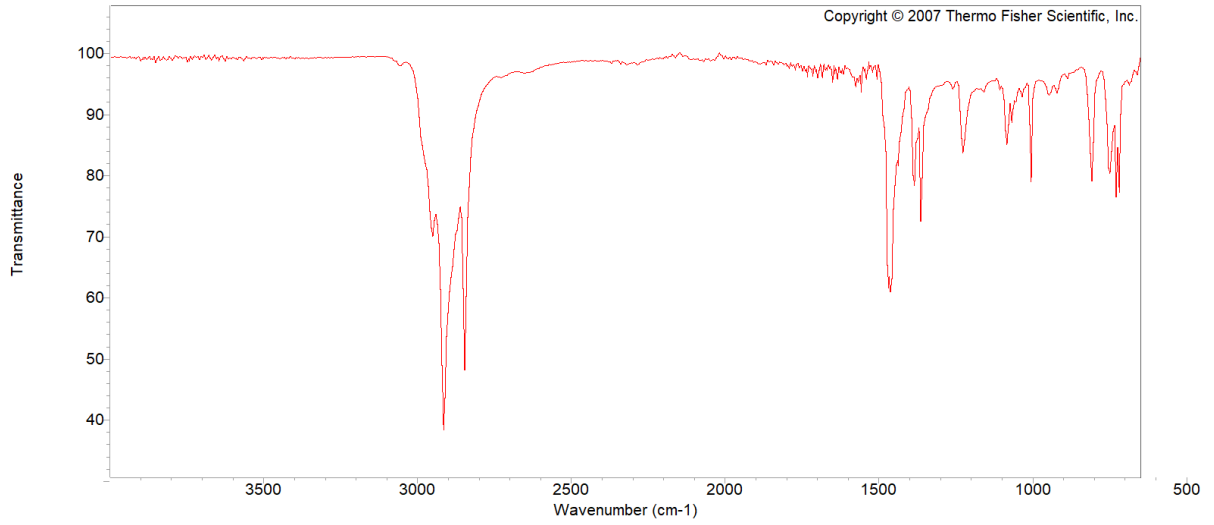


**Şekil 4.116 2i (HD-44) bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.**

Bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu incelendiğinde; 20.9 ppm de  $-\text{CH}_3$  grubuna ait karbonu, 52.8 ppm de  $-\text{CH}$  karbonu ve 113.8-162.8 ppm aralığında aromatik karbonlar sinyal vermektedir. C-F etkileşimleri dublet olarak 162.8-160.8 ( $^1J_{\text{CF}}$ ), 140.0-139.9 ( $^3J_{\text{CF}}$ ), 128.4-128.3 ( $^3J_{\text{CF}}$ ), 116.4-116.2 ( $^2J_{\text{CF}}$ ) ve 114.0-113.8 ( $^2J_{\text{CF}}$ ) ppm de tespit edilmiştir.

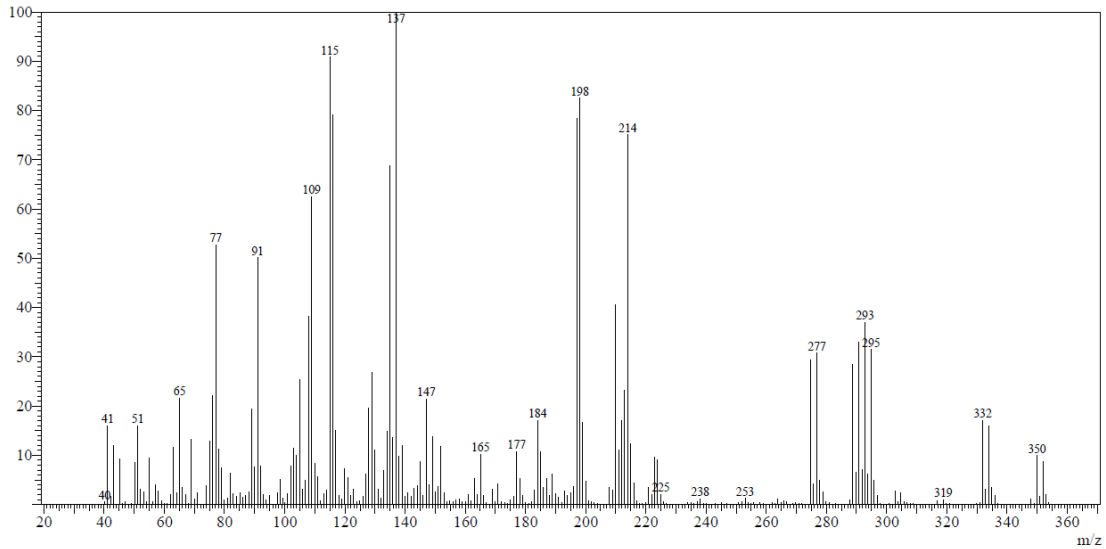
#### 4.2.10. . Bileşik 2j (HD-45)'nin Spektroskopik Analiz Verileri

|                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Reaksiyon Adı                                     | 2-Bromo-9-butil-9H-tiyoksanten                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| Açık Formülü                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| Kapalı Formülü                                    | C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> BrS                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| Mol Tartısı (g/mol <sup>-1</sup> )                | 332.02                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| Verim                                             | %21                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| EN (°C)                                           | -                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| Fiziksel Görünüm                                  | Açık sarı renkli yağimsı madde                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| FT-IR (cm <sup>-1</sup> )                         | 3056, 2950, 2846, 1581, 1460, 1364, 1226, 1005, 1019, 810, 748.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| <sup>1</sup> H-NMR (500 MHz, CDCl <sub>3</sub> )  | δ 7.58 – 7.38 (d, <i>J</i> = 8.5 Hz, 2H, aromatik –CH), 7.35 – 7.33 (d, <i>J</i> = 7.5 Hz, 1H, aromatik –CH), 7.30 – 7.25 (m, 2H, aromatik –CH), 7.07 – 7.05 (d, <i>J</i> = 8.5 Hz, 2H, aromatik –CH), 2.79 – 2.76 (t, <i>J</i> = 8.0 Hz, 1H, –CH), 1.80 – 1.56 (m, 2H, –CH <sub>2</sub> –), 1.35 – 1.24 (m, 4H, –(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> –), 0.90 (t, <i>J</i> = 7.5 Hz, 3H, –CH <sub>3</sub> ). |
| <sup>13</sup> C NMR (126 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) | δ 145.1, 136.6, 134.1, 132.0, 131.1 – 128.4 (6C), 126.9, 119.9 (aromatik –C'lar), 43.3 (–CH), 34.2 (–CH <sub>2</sub> –), 30.5 (–CH <sub>2</sub> –), 22.5 (–CH <sub>2</sub> –), 14.0 (–CH <sub>3</sub> ).                                                                                                                                                                                                  |
| GC-MS (m/z)                                       | 41, 51, 65, 77, 91, 109, 115, 137, 147, 165, 177, 184, 198, 214, 277, 293, 332 (M <sup>+</sup> ).                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |



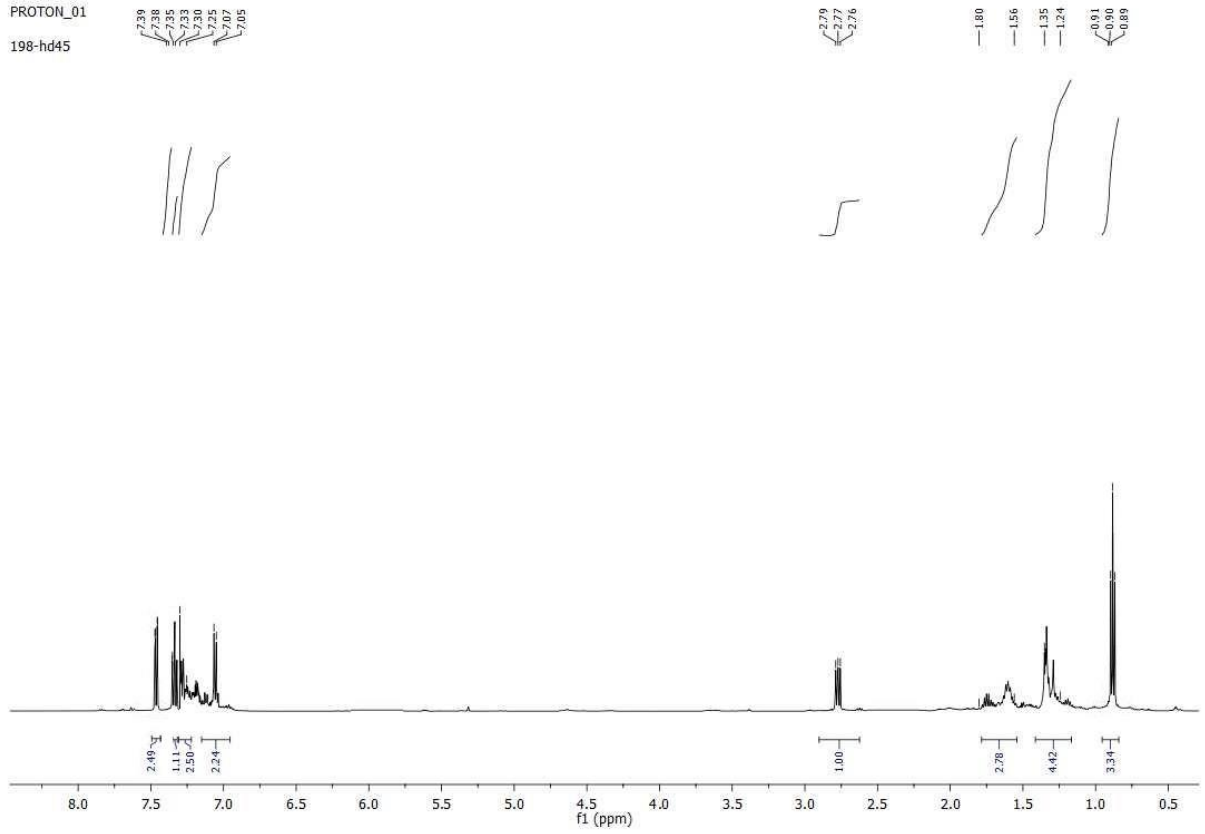
**Şekil 4.117 2j (HD-45) bileşiğinin FT-IR spektrumu.**

Bu bileşiğin IR spektrumu incelendiğinde; 3056  $\text{cm}^{-1}$ ' de aromatik  $=\text{C}-\text{H}$  gerilimi, 2950  $\text{cm}^{-1}$ ' de alifatik  $\text{C}-\text{H}$  gerilimi, 1581  $\text{cm}^{-1}$ ' de aromatik  $\text{C}=\text{C}$  gerilimi, 1460  $\text{cm}^{-1}$ ' de alifatik düzlem içi  $\text{C}-\text{H}$  eğilimi, 1226  $\text{cm}^{-1}$ ' de aril tiyo eter gerilimi, 1005  $\text{cm}^{-1}$ ' de disubstitüe aromatik  $\text{C}-\text{H}$  düzlem içi eğilmesi, 810 ve 748  $\text{cm}^{-1}$ ' de ise aromatik gruplardaki para halojen substitüent kaynaklı  $\text{C}-\text{H}$  eğilme gerilimleri görülmektedir.



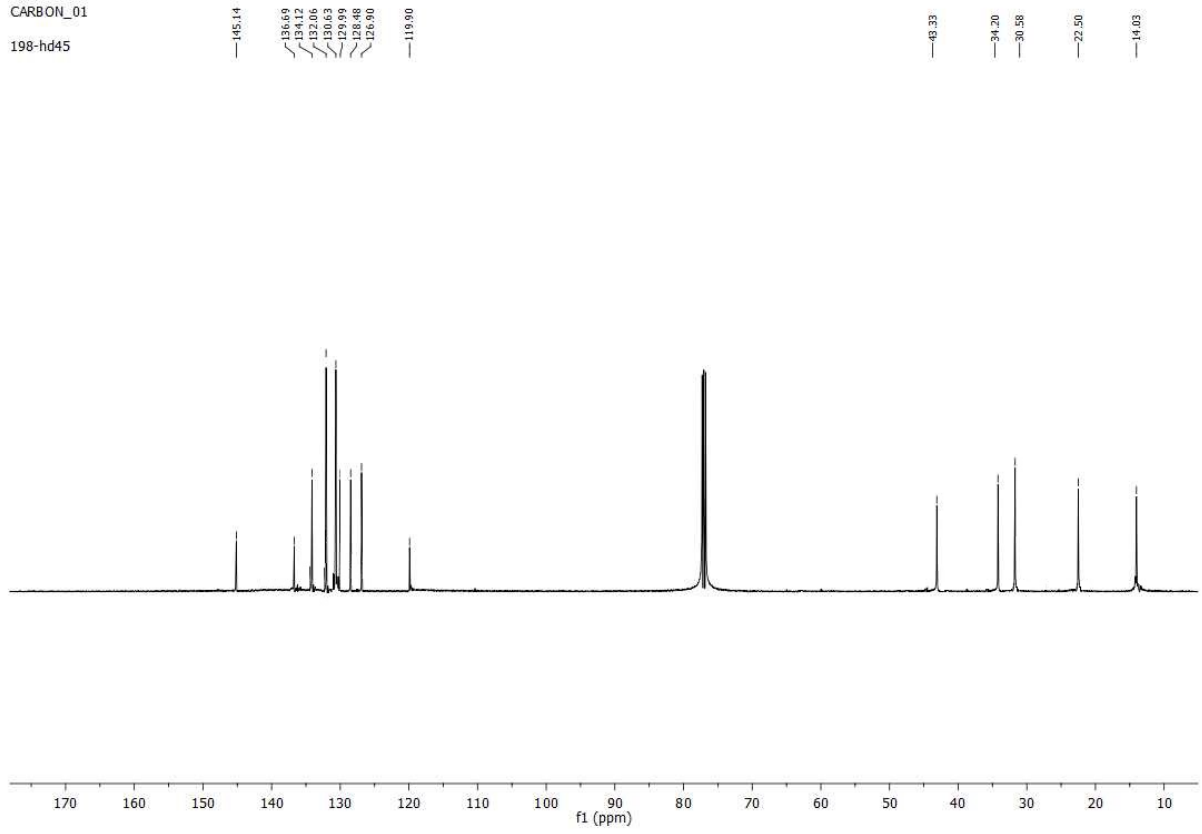
**Şekil 4.118 2j (HD-45) bileşiğinin MS spektrumu.**

Bu bileşiğin GC-MS spektrumu incelendiğinde, 332 ( $\text{M}^+$ ) piki gözlenmiştir.



**Şekil 4.119 2j (HD-45) bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.**

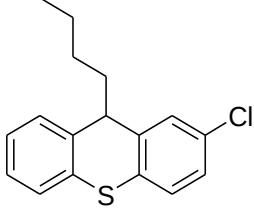
$^1\text{H}$  NMR spektrumuna bakıldığında;  $-\text{CH}$  grubuna ait hidrojen  $\delta=2.79$  ppm de triplet olarak, butil grubunun halkaya bağlanan  $-\text{CH}_2-$  grubu hidrojenleri 1.88 — 1.56 ppm arasında multipler olarak, diğer  $-(\text{CH}_2)_2-$  grupları hidrojenleri 1.38 — 1.24 ppm arasında multipler olarak ve  $-\text{CH}_3$  grubunun hidrojenleri ise  $\delta=0.90$  ppm de üçlü pik olarak gözlenmişlerdir. Aromatik gruplara ait hidrojenler ise  $\delta=7.05 - 7.39$  ppm aralığında dublet ve multipler pikler olarak görülmektedir.

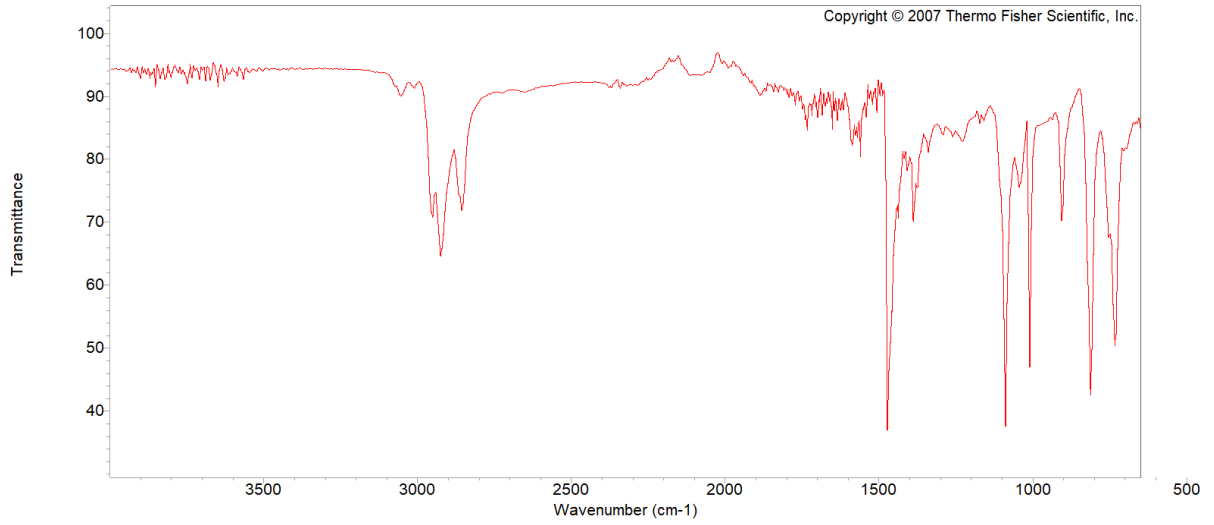


**Şekil 4.120 2j (HD-45) bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.**

Bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu incelendiğinde; 14.0 ppm de  $-\text{CH}_3$  grubuna ait karbonu, 22.5, 30.5 ve 34.2  $-\text{CH}_2-$  gruplarının karbonları, 43.3 ppm de  $-\text{CH}$  karbonu ve 119.9 — 145.1 ppm aralığında aromatik karbonlar sinyal vermektedir.

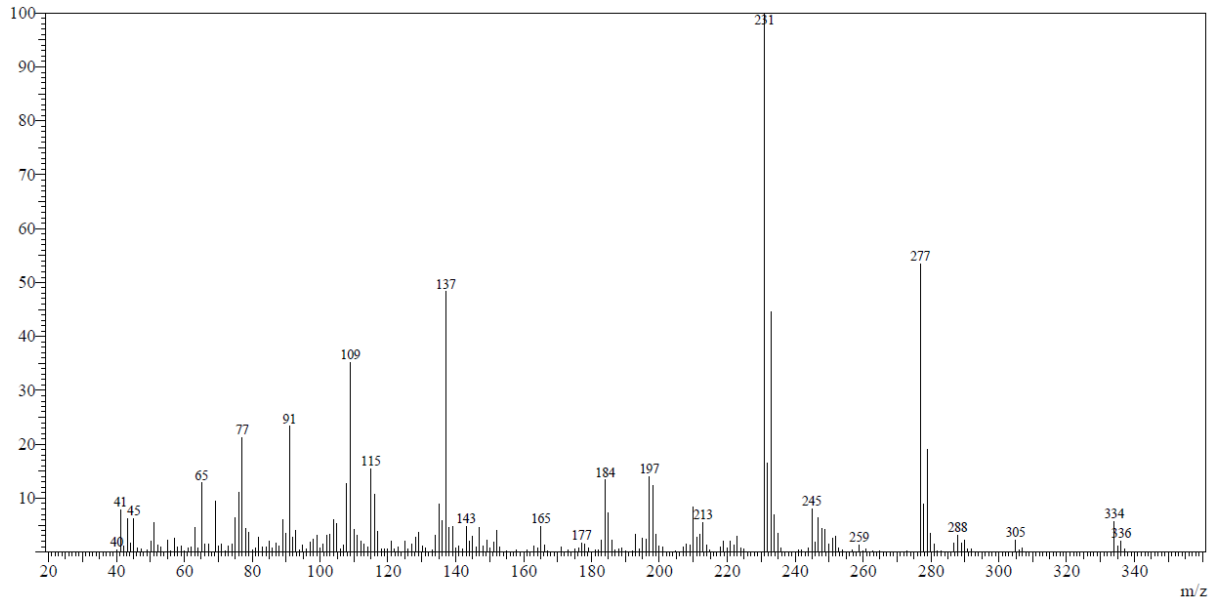
#### 4.2.11. Bileşik 2k (HD-46)'nin Spektroskopik Analiz Verileri

|                                                   |                                                                                                                                                                                                                                          |
|---------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Reaksiyon Adı                                     | 2-Kloro-9-butil-9H-tiyoksanten                                                                                                                                                                                                           |
| Açık Formülü                                      |                                                                                                                                                         |
| Kapalı Formülü                                    | C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> ClS                                                                                                                                                                                                      |
| Mol Tartısı (g/mol <sup>-1</sup> )                | 288.07                                                                                                                                                                                                                                   |
| Verim                                             | %18                                                                                                                                                                                                                                      |
| EN (°C)                                           | -                                                                                                                                                                                                                                        |
| Fiziksel Görünüm                                  | Açık sarı renkli yağimsı madde                                                                                                                                                                                                           |
| FT-IR (cm <sup>-1</sup> )                         | 3053, 2950, 2925, 2859, 1586, 1470, 1391, 1093, 1014, 904, 817, 734.                                                                                                                                                                     |
| <sup>1</sup> H-NMR (500 MHz, CDCl <sub>3</sub> )  | δ 7.41 – 6.89 (m, 7H, aromatik –CH), 4.11 – 4.08 (t, <i>J</i> = 8.0 Hz, 1H, –CH–), 2.07 – 1.39 (m, 2H, –CH <sub>2</sub> –), 1.32 – 1.07 (m, 4H, –(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> –), 0.86 (t, <i>J</i> = 7.5 Hz, 3H, –CH <sub>3</sub> ). |
| <sup>13</sup> C NMR (126 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) | δ 145.7, 136.1, 135.0, 134.0, 132.4, 130.8, 130.4 – 127.0 (6C) (aromatik –C'lar), 47.2 (–CH), 35.8 (–CH <sub>2</sub> –), 30.0 (–CH <sub>2</sub> –), 22.6 (–CH <sub>2</sub> –), 13.9 (–CH <sub>3</sub> ).                                 |
| GC-MS (m/z)                                       | 65, 77, 91, 115, 137, 184, 197, 213, 321, 245, 277, 288.                                                                                                                                                                                 |



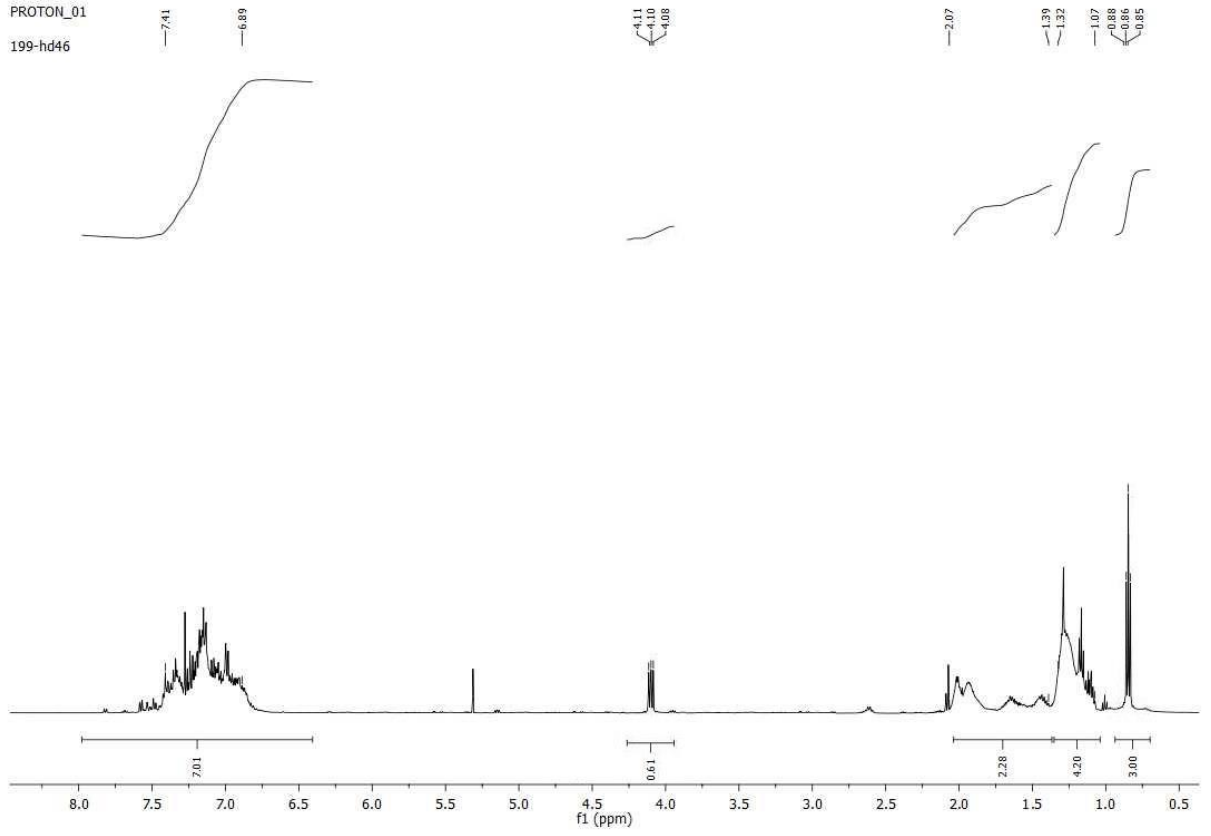
**Şekil 4.121 2k (HD-46) bileşiğinin FT-IR spektrumu.**

Bu bileşiğin IR spektrumu incelendiğinde; 3053  $\text{cm}^{-1}$ ' de aromatik  $=\text{C}-\text{H}$  gerilimi, 2925  $\text{cm}^{-1}$ ' de alifatik  $\text{C}-\text{H}$  gerilimi, 1586  $\text{cm}^{-1}$ ' de aromatik  $\text{C}=\text{C}$  gerilimi, 1470  $\text{cm}^{-1}$ ' de alifatik düzlem içi  $\text{C}-\text{H}$  eğilimi, 1391  $\text{cm}^{-1}$ ' de aril tiyo eter gerilimi, 1093 ve 1014  $\text{cm}^{-1}$ ' de disubstitüe aromatik  $\text{C}-\text{H}$  düzlem içi eğilmesi, 904, 817 ve 734  $\text{cm}^{-1}$ ' de ise aromatik gruplardaki para halojen substitüent kaynaklı  $\text{C}-\text{H}$  eğilme gerilimleri görülmektedir.



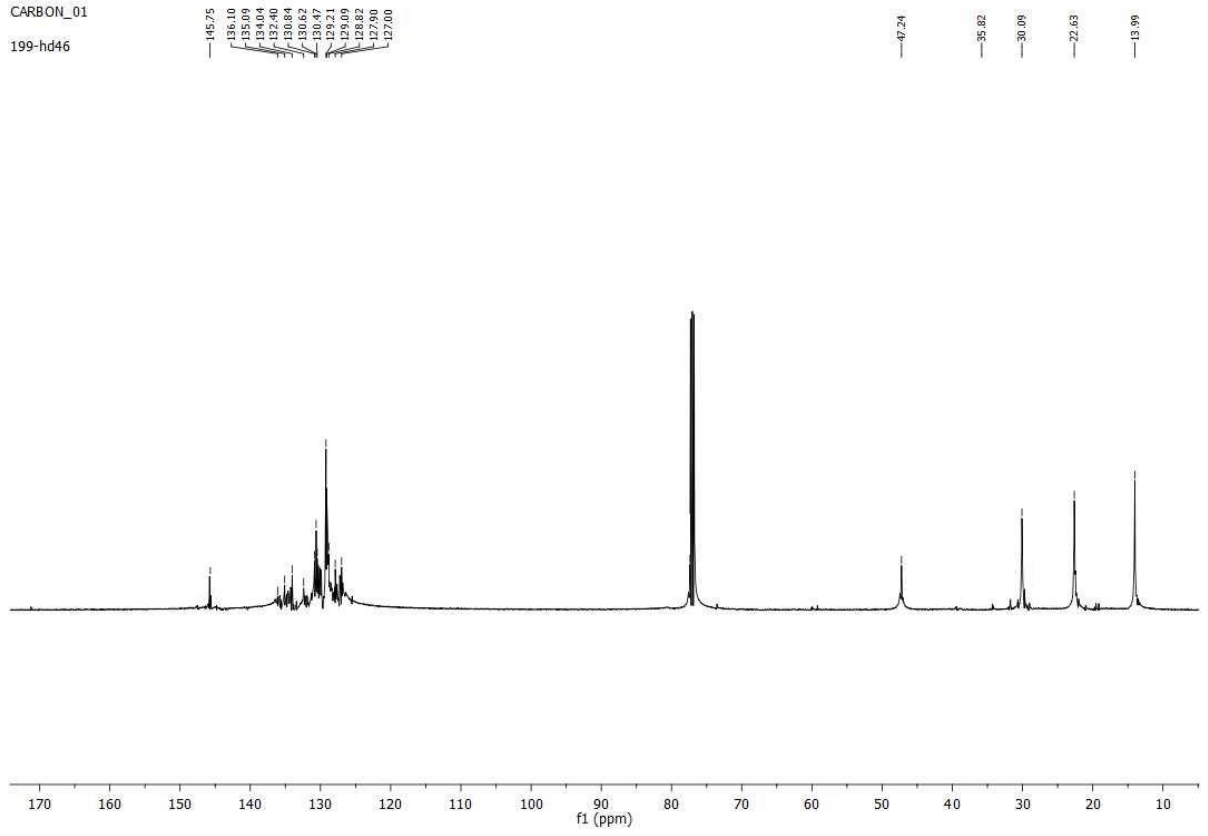
**Şekil 4.122 2k (HD-46) bileşiğinin MS spektrumu.**

Bu bileşiğin GC-MS spektrumu incelendiğinde, 288 ( $\text{M}^+$ ) piki gözlenmiştir.



**Şekil 4.123 2k (HD-46) bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.**

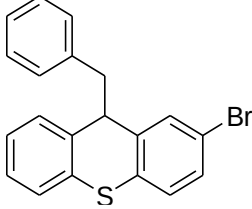
Bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde;  $-\text{CH}$  grubuna ait hidrojen  $\delta=4.11$  ppm de triplet olarak, butil grubunun halkaya bağlanan  $-\text{CH}_2-$  grubu hidrojenleri  $2.07 - 1.39$  ppm arasında multiplet olarak, diğer  $-(\text{CH}_2)_2-$  grupları hidrojenleri  $1.32 - 1.07$  ppm arasında multiplet olarak ve  $-\text{CH}_3$  grubunun hidrojenleri ise  $\delta=0.86$  ppm de üçlü pik ile gözlenmişlerdir. Aromatik gruplara ait hidrojenler ise  $\delta=7.41 - 6.89$  ppm aralığında multiplet pikler olarak görülmektedir.

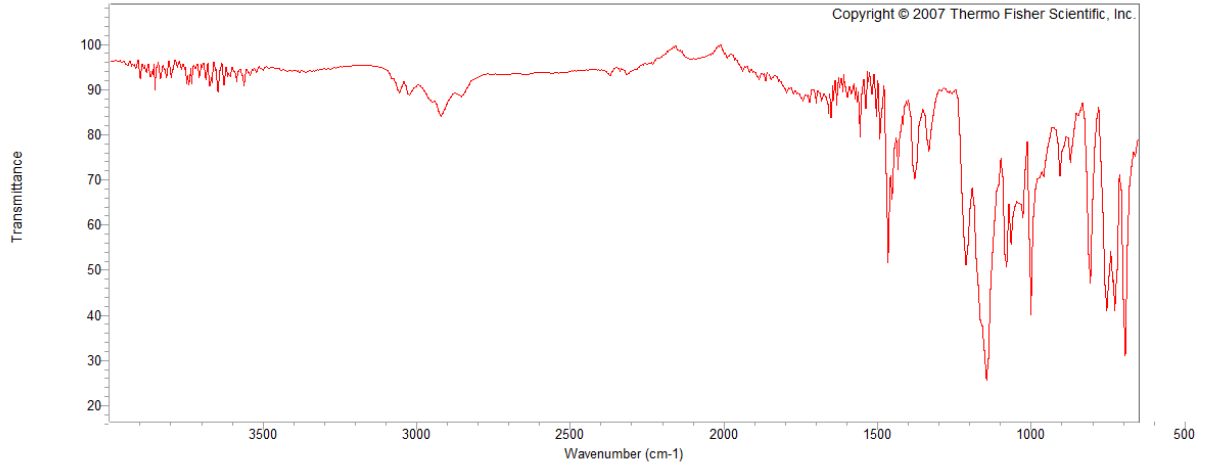


Şekil 4.124 2k (HD-46) bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

Bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu incelendiğinde; 13.9 ppm de  $-\text{CH}_3$  grubuna ait karbonu, 22.6, 30.0 ve 35.8 ppm lerde  $-\text{CH}_2-$  gruplarının karbonları, 47.2 ppm de  $-\text{CH}$  karbonu ve 127.0 — 145.7 ppm aralığında aromatik karbonlar sinyal vermektedir.

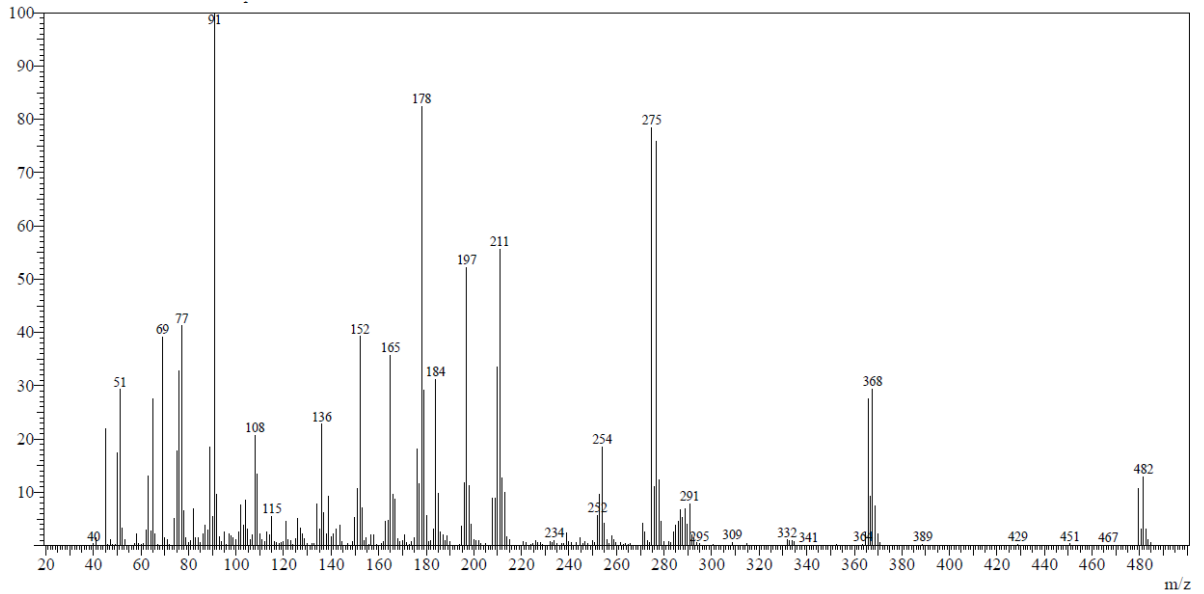
#### 4.2.12. Bileşik 2m (HD-48)'nin Spektroskopik Analiz Verileri

|                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|---------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Reaksiyon Adı                                     | 9-Benzil-2-bromo-9H-tiyoksanten                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Açık Formülü                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| Kapalı Formülü                                    | C <sub>20</sub> H <sub>15</sub> BrS                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| Mol Tartısı (g/mol <sup>-1</sup> )                | 366.01                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| Verim                                             | %22                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| EN (°C)                                           | -                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| Fiziksel Görünüm                                  | Açık pembe renkli yağimsı madde                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| FT-IR (cm <sup>-1</sup> )                         | 3061, 2918, 1555, 1468, 1382, 1209, 1149, 1002, 813, 756, 730, 693.                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| <sup>1</sup> H-NMR (500 MHz, CDCl <sub>3</sub> )  | δ 7.49 – 7.07 (m, 12H, aromatik –CH), 5.46 – 5.44 (dd, <i>J</i> <sub>1</sub> = 3.0 Hz, <i>J</i> <sub>2</sub> = 9.0 Hz, 1H, –CH), 3.11 – 3.08 (dd, <i>J</i> <sub>1</sub> = 3.5 Hz, <i>J</i> <sub>2</sub> = 13.5 Hz, 1H, –CH <sub>2</sub> ), 2.86 – 2.82 (dd, <i>J</i> <sub>1</sub> = 9.0 Hz, <i>J</i> <sub>2</sub> = 14.0 Hz, 1H, –CH <sub>2</sub> ). |
| <sup>13</sup> C NMR (126 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) | δ 140.1, 138.0, 135.5, 135.3, 134.6, 134.2, 132.3, 131.3, 130.6 – 126.2 (9C), 120.8 (aromatik –C'lar), 45.2 (–CH), 42.3 (–CH <sub>2</sub> ).                                                                                                                                                                                                         |
| GC-MS (m/z)                                       | 69, 77, 91, 152, 165, 178, 184, 197, 211, 254, 275, 291, 366, 368.                                                                                                                                                                                                                                                                                   |



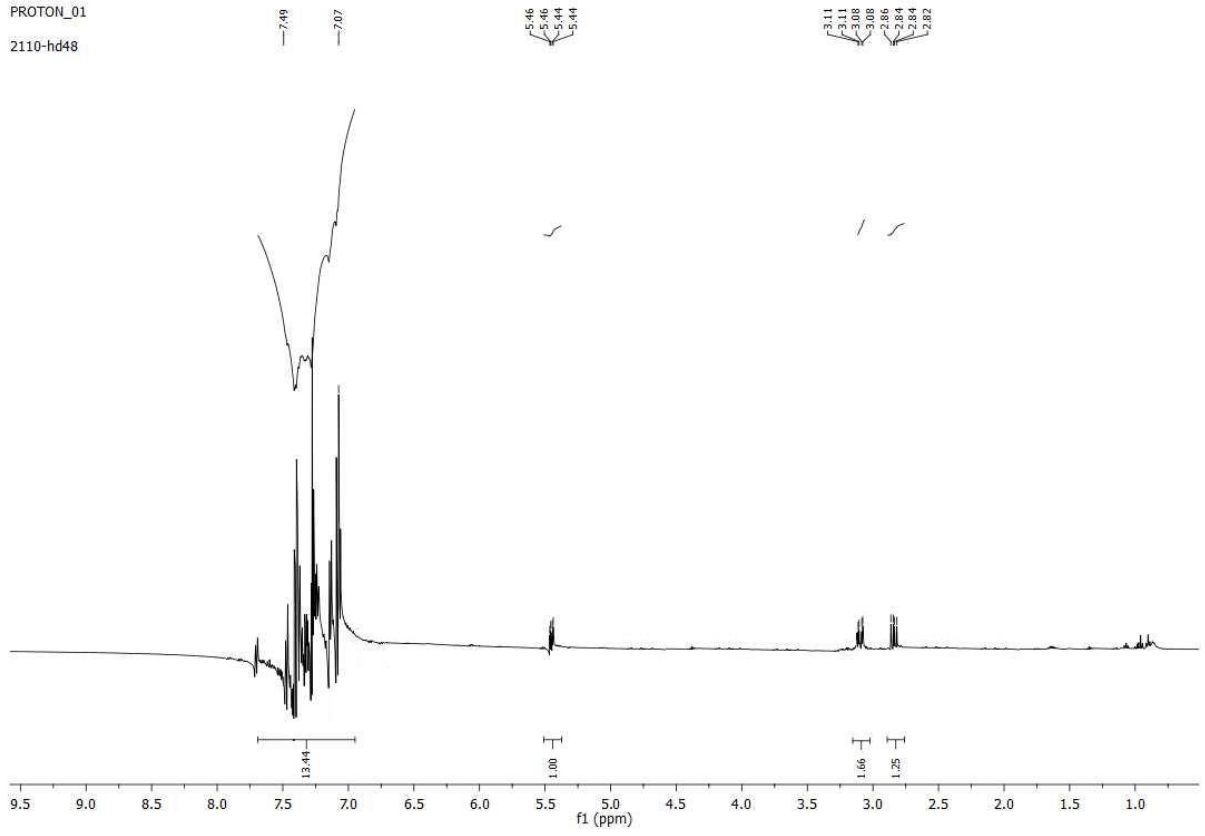
**Şekil 4.125 2m (HD-48) bileşiğinin FT-IR spektrumu.**

Bu bileşiğin IR spektrumu incelendiğinde; 3061  $\text{cm}^{-1}$ ' de aromatik  $=\text{C}-\text{H}$  gerilimi, 2918  $\text{cm}^{-1}$ ' de alifatik  $\text{C}-\text{H}$  gerilimi, 1555  $\text{cm}^{-1}$ ' de aromatik  $\text{C}=\text{C}$  gerilimi, 1468  $\text{cm}^{-1}$ ' de alifatik düzlem içi  $\text{C}-\text{H}$  eğilimi, 1382 ve 1209  $\text{cm}^{-1}$ ' de aril tiyo eter gerilimi, 1149 ve 1002  $\text{cm}^{-1}$ ' de disubstitüe aromatik  $\text{C}-\text{H}$  düzlem içi eğilmesi, 813, 756 ve 693  $\text{cm}^{-1}$ ' de ise aromatik gruplardaki para halojen substitüent kaynaklı  $\text{C}-\text{H}$  eğilme gerilimleri görülmektedir.



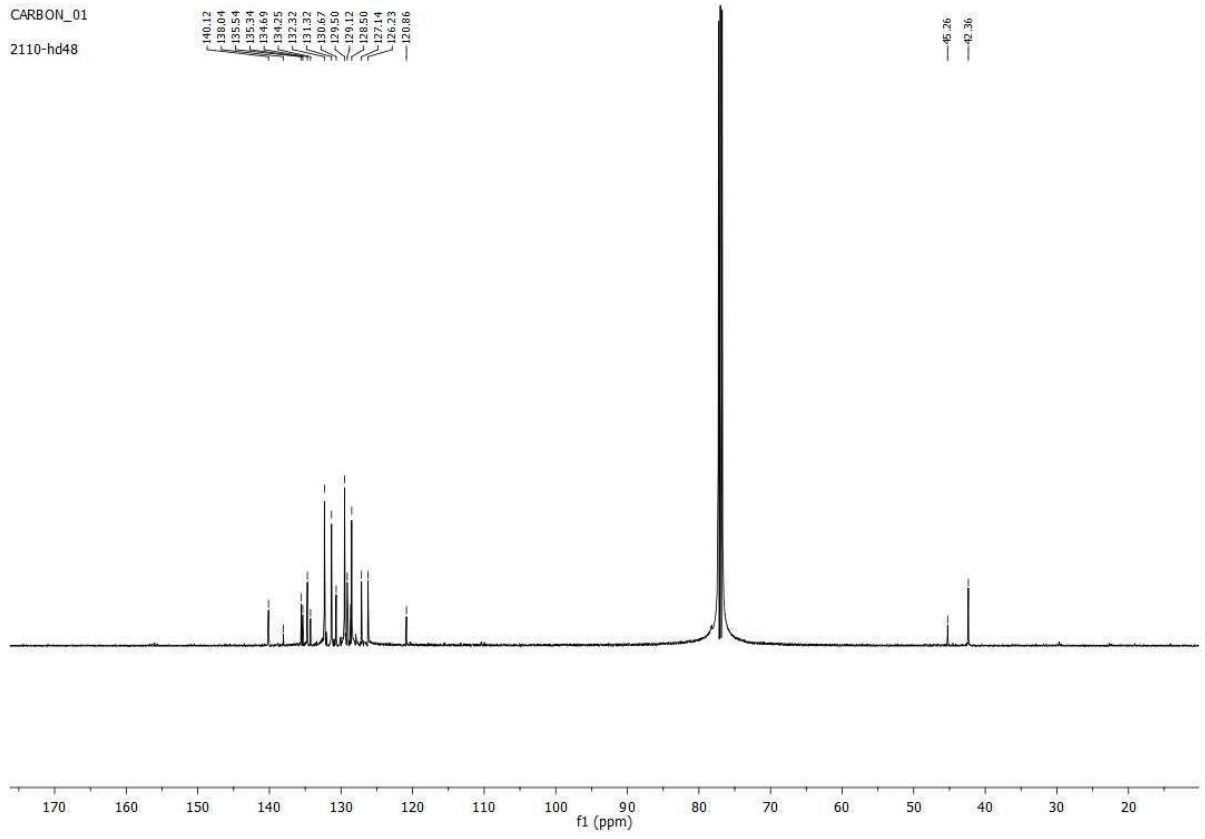
**Şekil 4.126 2m (HD-48) bileşiğinin MS spektrumu.**

Bu bileşiğin GC-MS spektrumu incelendiğinde, 366  $\text{M}^+$  ve 368 ( $\text{M}^++2$ ) piki gözlenmiştir.



**Şekil 4.127 2m (HD-48) bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.**

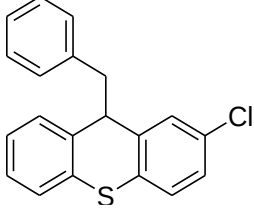
Bileşiğin <sup>1</sup>H NMR spektrumu incelendiğinde; –CH grubuna ait hidrojen  $\delta=5.44 - 5.46$  ppm de duplet duplet olarak ve –CH<sub>2</sub> grubuna ait hidrojenler ise  $\delta=2.82 - 2.86$  ve  $3.08 - 3.11$  ppm aralıklarında iki ayrı duplet duplet olarak gözlenmişlerdir. Aromatik gruplara ait hidrojenler ise  $\delta=7.07 - 7.49$  ppm aralığında multipler pikler olarak görülmektedir.

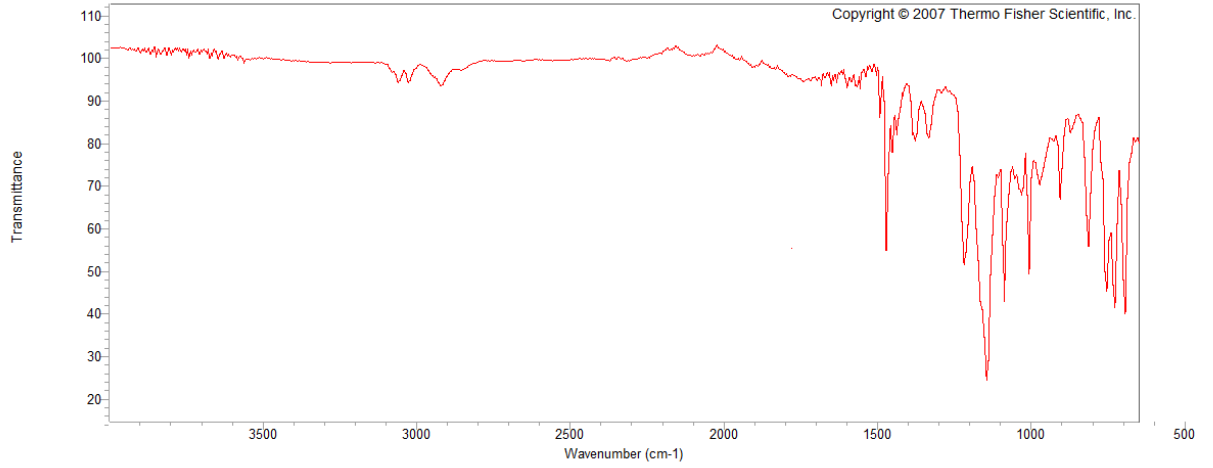


**Şekil 4.128 2m (HD-48) bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.**

Bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu incelendiğinde; 45.2 ppm de  $-\text{CH}$  karbonu, 42.3 ppm de  $-\text{CH}_2$  grubuna ait karbonu, ve 120.8 — 140.1 ppm aralığında aromatik karbonlar sinyal vermektedir.

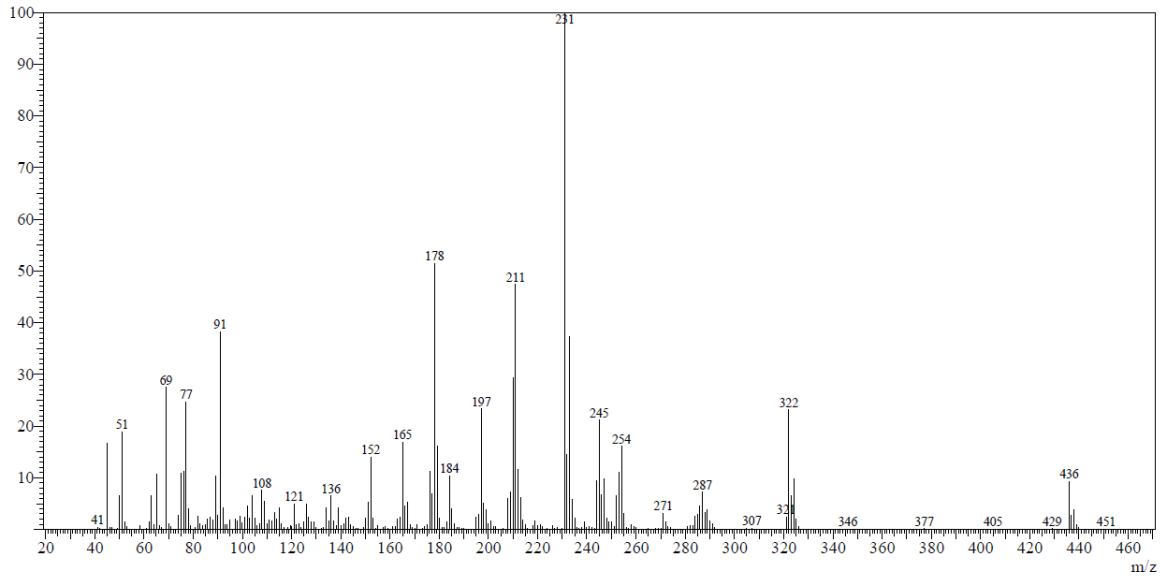
#### 4.2.13. . Bileşik 2n (HD-49)'nin Spektroskopik Analiz Verileri

|                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
|---------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Reaksiyon Adı                                     | 9-Benzil-2-kloro-9H-tiyoksanten                                                                                                                                                                                                                                                          |
| Açık Formülü                                      |                                                                                                                                                                                                         |
| Kapalı Formülü                                    | C <sub>20</sub> H <sub>15</sub> ClS                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Mol Tartısı (g/mol <sup>-1</sup> )                | 322.06                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| Verim                                             | %24                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| EN (°C)                                           | -                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| Fiziksel Görünüm                                  | Açık pembe renkli yağimsı madde                                                                                                                                                                                                                                                          |
| FT-IR (cm <sup>-1</sup> )                         | 3058, 3028, 2921, 1568, 1471, 1222, 1149, 1092, 820, 760, 733, 696.                                                                                                                                                                                                                      |
| <sup>1</sup> H-NMR (500 MHz, CDCl <sub>3</sub> )  | δ 7.34 – 7.24 (m, 6H, aromatik –CH), 7.18 – 7.12 (m, 6H, aromatik –CH), 4.88 – 4.86 (dd, <i>J</i> <sub>1</sub> = 4.0 Hz, <i>J</i> <sub>2</sub> = 8.5 Hz, 1H, –CH), 3.20 – 3.19 (d, <i>J</i> = 4.5 Hz, 1H, –CH <sub>2</sub> ), 3.18 – 3.18 (d, <i>J</i> = 1.5 Hz, 1H, –CH <sub>2</sub> ). |
| <sup>13</sup> C NMR (126 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) | δ 145.1, 140.0, 137.9, 135.5, 134.5, 133.0, 132.5, 131.2, 129.5 – 126.2 (10C) (aromatik –C'lar), 45.1 (–CH), 42.8 (–CH <sub>2</sub> ).                                                                                                                                                   |
| GC-MS (m/z)                                       | 69, 77, 91, 154, 165, 178, 197, 211, 231, 245, 254, 287, 322.                                                                                                                                                                                                                            |



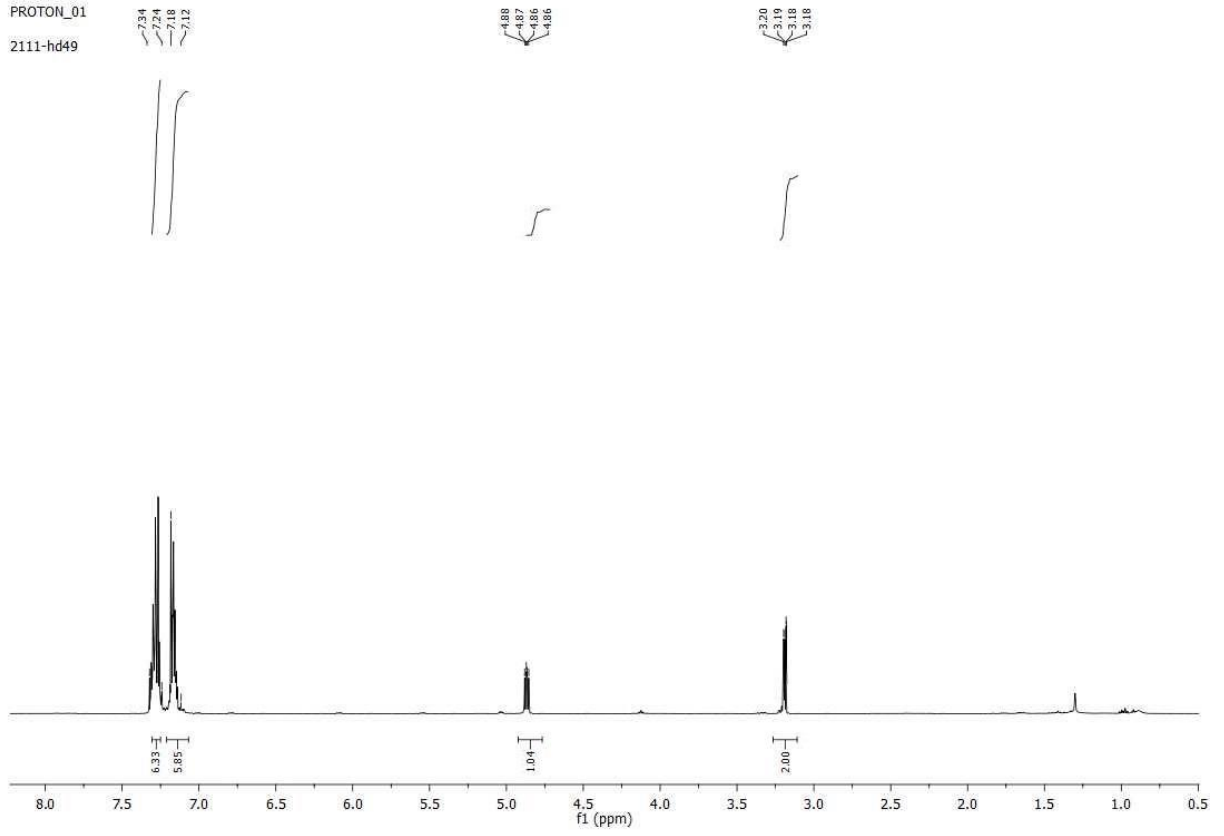
**Şekil 4.129 2n (HD-49) bileşiğinin FT-IR spektrumu.**

Bu bileşiğin IR spektrumu incelendiğinde; 3058  $\text{cm}^{-1}$ ' de aromatik  $=\text{C}-\text{H}$  gerilimi, 2921  $\text{cm}^{-1}$ ' de alifatik  $\text{C}-\text{H}$  gerilimi, 1568  $\text{cm}^{-1}$ ' de aromatik  $\text{C}=\text{C}$  gerilimi, 1471  $\text{cm}^{-1}$ ' de alifatik düzlem içi  $\text{C}-\text{H}$  eğilimi, 1222  $\text{cm}^{-1}$ ' de aril tiyo eter gerilimi, 1149 ve 1092  $\text{cm}^{-1}$ ' de disubstitüe aromatik  $\text{C}-\text{H}$  düzlem içi eğilmesi, 820, 760 ve 696  $\text{cm}^{-1}$ ' de ise aromatik gruplardaki para halojen substitüent kaynaklı  $\text{C}-\text{H}$  eğilme gerilimleri görülmektedir.



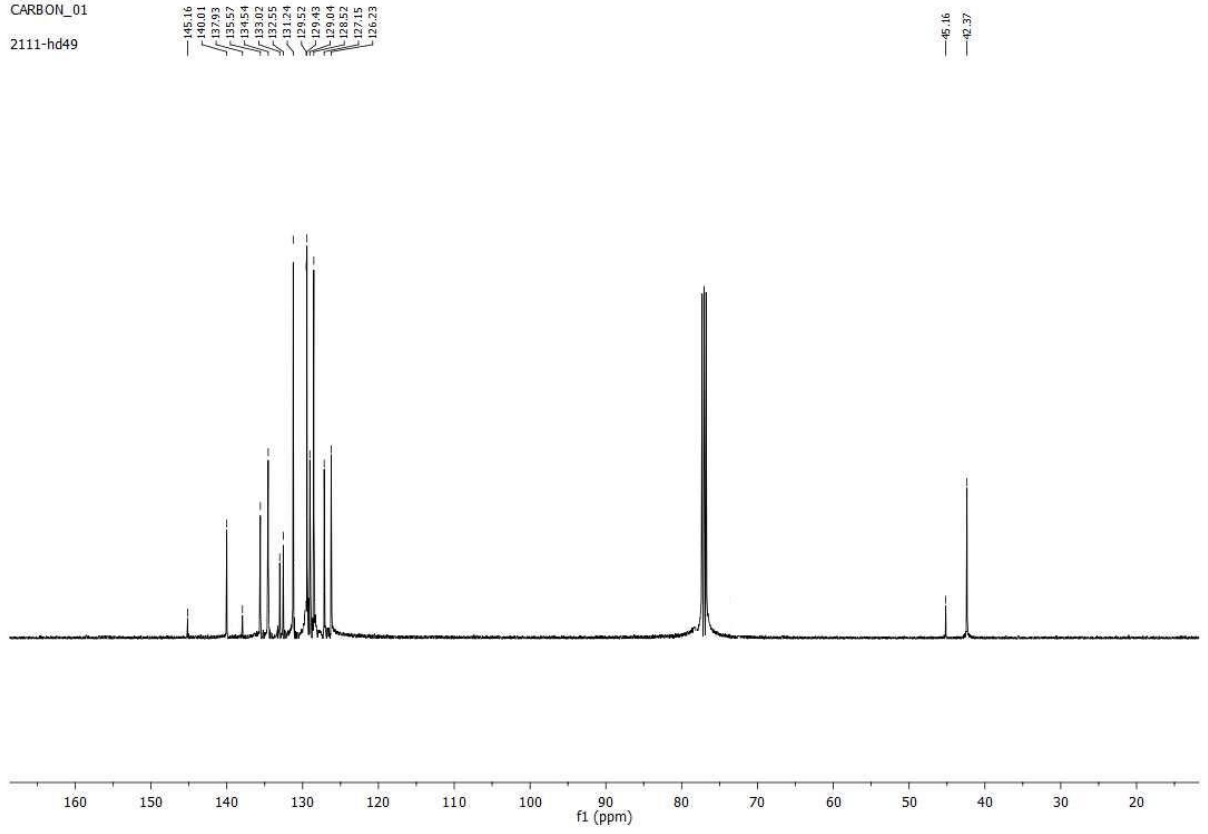
**Şekil 4.130 2n (HD-49) bileşiğinin MS spektrumu.**

Bu bileşiğin GC-MS spektrumu incelendiğinde, 322 ( $\text{M}^+$ ) piki gözlenmiştir.



**Şekil 4.131 2n (HD-49) bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.**

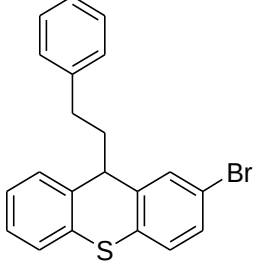
Bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde;  $-\text{CH}$  grubuna ait hidrojen  $\delta=4.88 - 4.86$  ppm de duplet duplet olarak ve  $-\text{CH}_2$  grubuna ait hidrojenler ise  $\delta=3.18 - 3.18$  ve  $3.19 - 3.20$  ppm aralıklarında iki ayrı duplet olarak gözlenmişlerdir. Aromatik gruplara ait hidrojenler ise  $\delta=7.12 - 7.34$  ppm aralığında multipler pikler olarak görülmektedir.

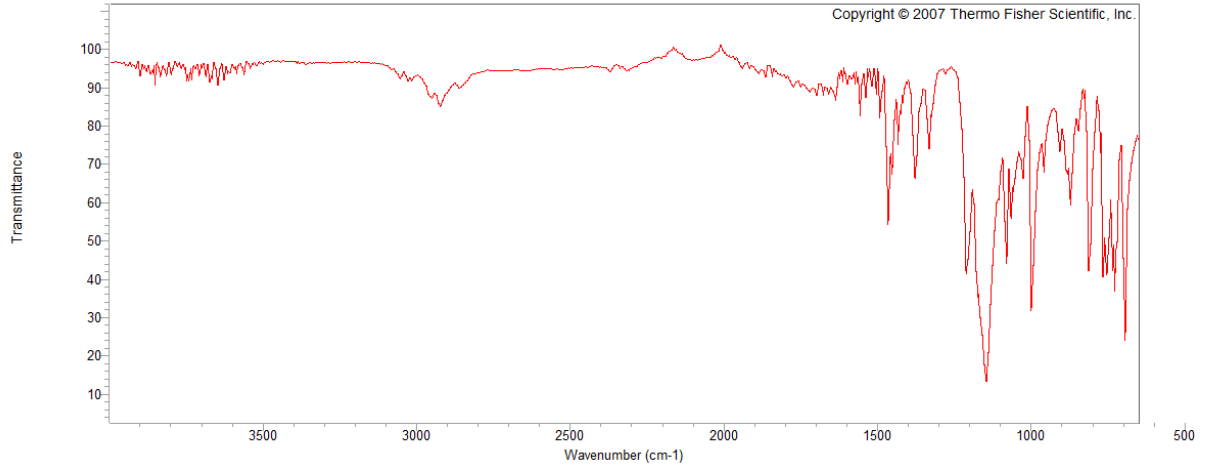


**Şekil 4.132 2n (HD-49) bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.**

Bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu incelendiğinde; 45.1 ppm de  $-\text{CH}$  karbonu, 42.3 ppm de  $-\text{CH}_2$  grubuna ait karbonu, ve 126.2 — 145.1 ppm aralığında aromatik karbonlar sinyal vermektedir.

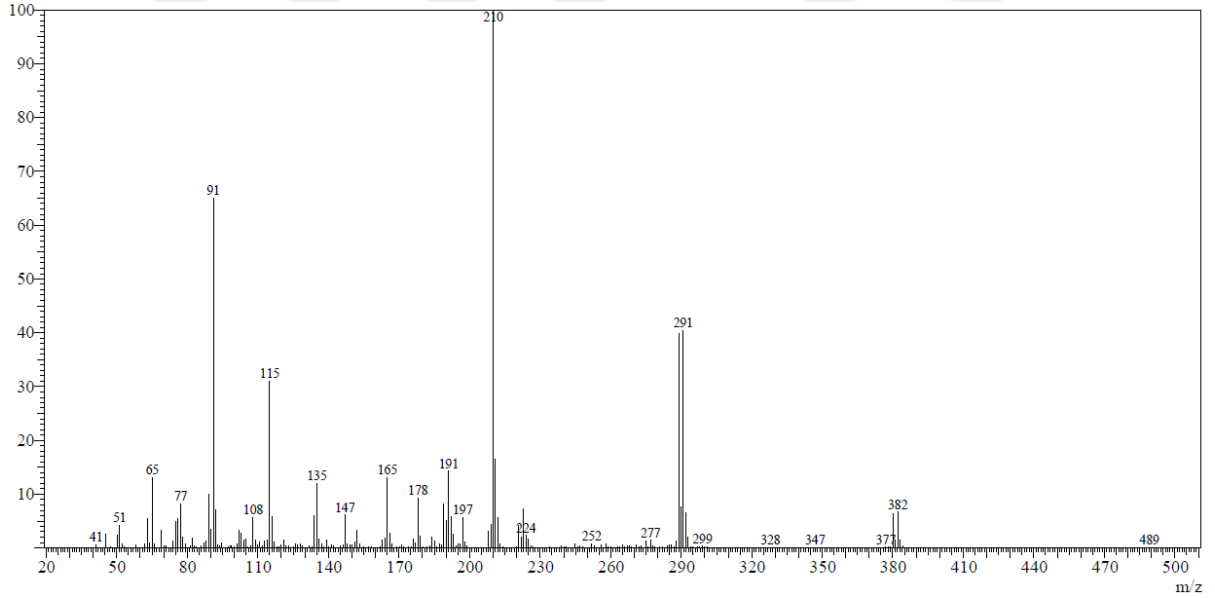
#### 4.2.14. Bileşik 2o (HD-51)'nin Spektroskopik Analiz Verileri

|                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                  |
|---------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Reaksiyon Adı                                     | 2-Bromo-9-fenetil-9H-tiyoksanten                                                                                                                                                                                                                 |
| Açık Formülü                                      |                                                                                                                                                                 |
| Kapalı Formülü                                    | C <sub>21</sub> H <sub>17</sub> BrS                                                                                                                                                                                                              |
| Mol Tartısı (g/mol <sup>-1</sup> )                | 380.02                                                                                                                                                                                                                                           |
| Verim                                             | %18                                                                                                                                                                                                                                              |
| EN (°C)                                           | 53.2 — 54.6                                                                                                                                                                                                                                      |
| Fiziksel Görünüm                                  | Beyaz renkli katı                                                                                                                                                                                                                                |
| FT-IR (cm <sup>-1</sup> )                         | 3054, 2925, 1555, 1468, 1209, 1145, 1086, 999, 813, 766, 733, 696.                                                                                                                                                                               |
| <sup>1</sup> H-NMR (500 MHz, CDCl <sub>3</sub> )  | δ 7.43 — 7.40 (m, 4H, aromatik -CH), 7.34 — 7.28 (m, 4H, aromatik -CH), 7.11 — 7.06 (m, 4H, aromatik -CH), 5.27 — 5.25 (dd, J <sub>1</sub> = 3.0 Hz, J <sub>2</sub> = 8.5 Hz, 1H, -CH), 2.82 — 2.61 (m, 4H, -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ). |
| <sup>13</sup> C NMR (126 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) | δ 140.9, 140.0, 135.4, 135.0, 132.2, 131.9, 131.1, 130.6, 129.4 — 126.1 (9C), 120.7 (aromatik -C'lar), 39.8 (-CH), 37.5 (-CH <sub>2</sub> ), 31.7 (-CH <sub>2</sub> ).                                                                           |
| GC-MS (m/z)                                       | 65, 77, 91, 115, 165, 191, 210, 277, 291, 377, 380, 382.                                                                                                                                                                                         |



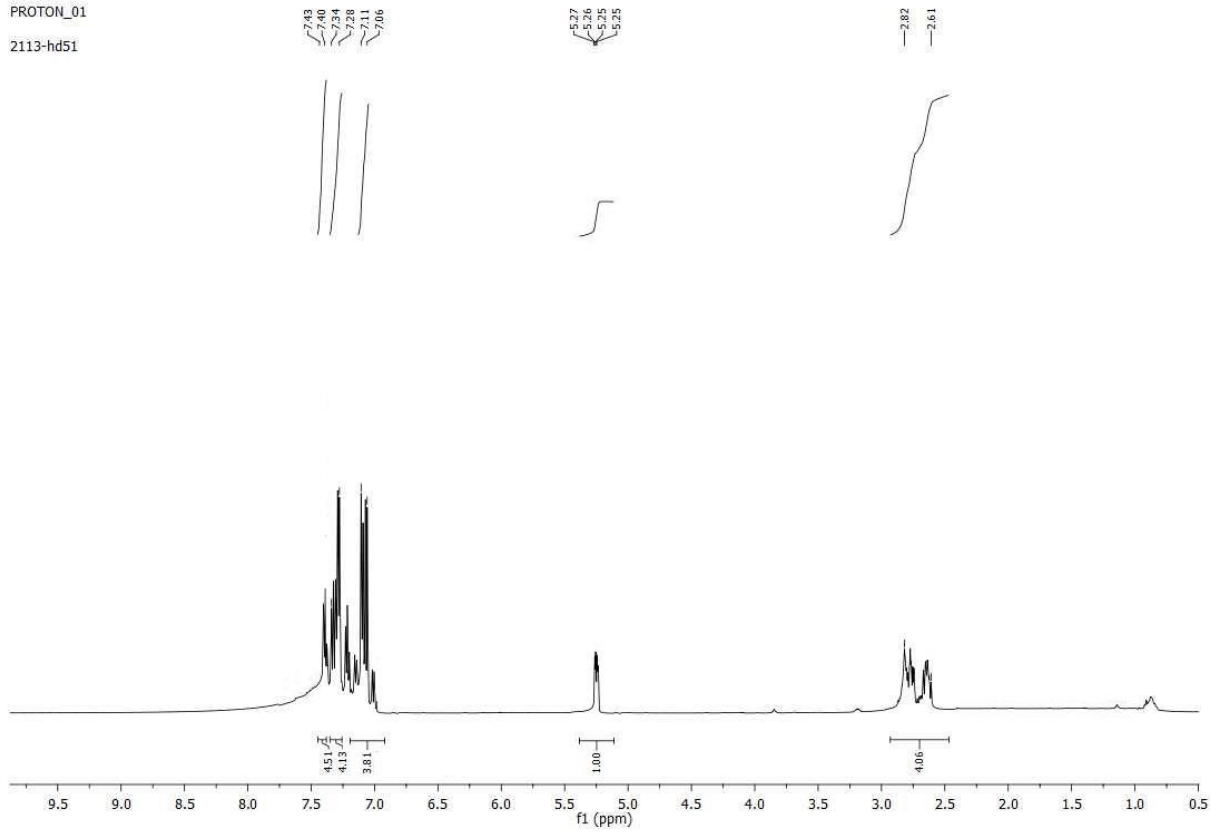
**Şekil 4.133 2o (HD-51) bileşiğinin FT-IR spektrumu.**

Bu bileşiğin IR spektrumu incelendiğinde; 3054  $\text{cm}^{-1}$ ' de aromatik  $=\text{C}-\text{H}$  gerilimi, 2925  $\text{cm}^{-1}$ ' de alifatik  $\text{C}-\text{H}$  gerilimi, 1555  $\text{cm}^{-1}$ ' de aromatik  $\text{C}=\text{C}$  gerilimi, 1468  $\text{cm}^{-1}$ ' de alifatik düzlem içi  $\text{C}-\text{H}$  eğilimi, 1209  $\text{cm}^{-1}$ ' de aril tiyo eter gerilimi, 1145 ve 1086  $\text{cm}^{-1}$ ' de disubstitüe aromatik  $\text{C}-\text{H}$  düzlem içi eğilmesi, 813, 766 ve 696  $\text{cm}^{-1}$ ' de ise aromatik gruplardaki para halojen substitüent kaynaklı  $\text{C}-\text{H}$  eğilme gerilimleri görülmektedir.



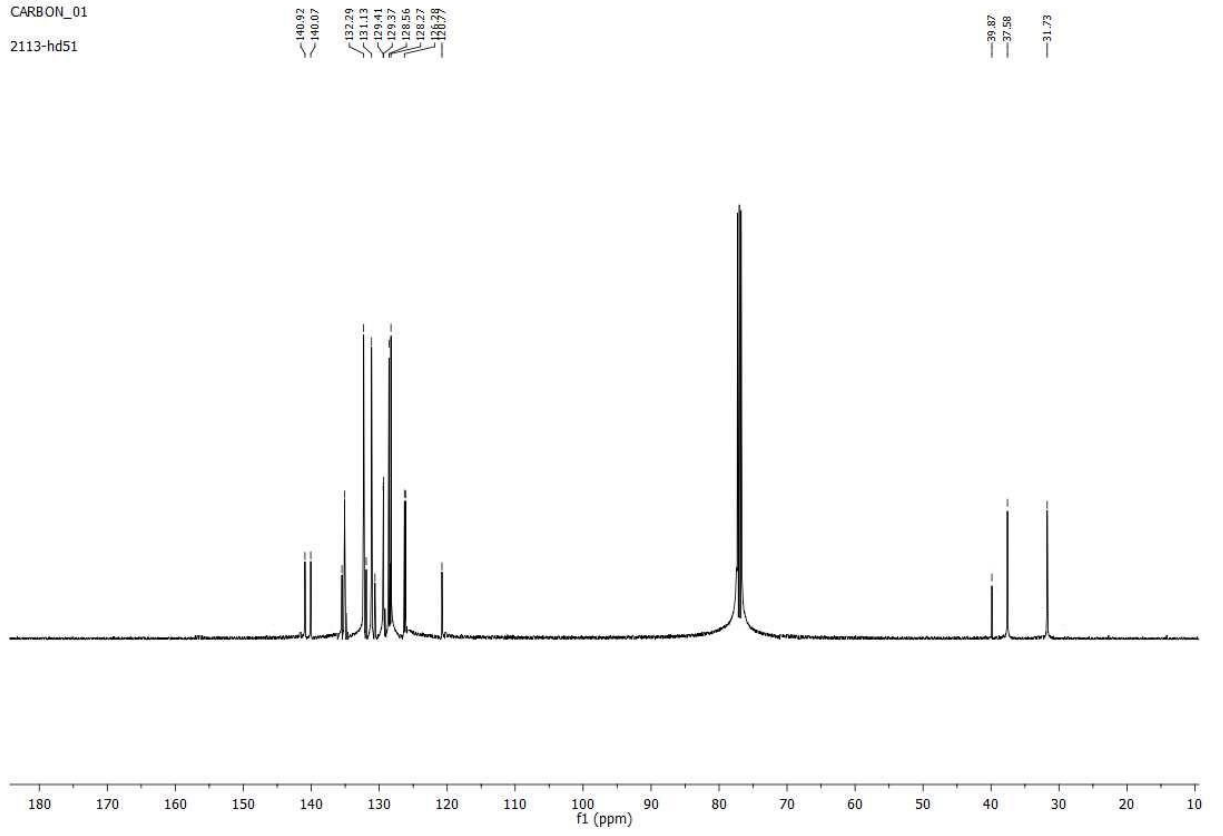
**Şekil 4.134 2o (HD-51) bileşiğinin MS spektrumu.**

Bu bileşiğin GC-MS spektrumu incelendiğinde 380 ( $\text{M}^+$ ), 382 ( $\text{M}^++2$ ) piki gözlenmiştir.



**Şekil 4.135 2o (HD-51) bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.**

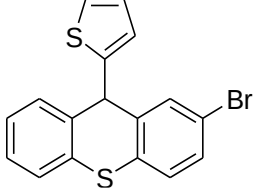
Bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde;  $-\text{CH}$  grubuna ait hidrojen  $\delta=4.25 - 4.27$  ppm de duplet duplet olarak ve  $-\text{CH}_2\text{CH}_2$  grubuna ait hidrojenler ise  $\delta=2.61 - 2.82$  ppm arasında multiplet olarak gözlenmişlerdir. Aromatik gruplara ait hidrojenler ise  $\delta=7.06 - 7.43$  ppm aralığında multiplet pikler olarak görülmektedir.

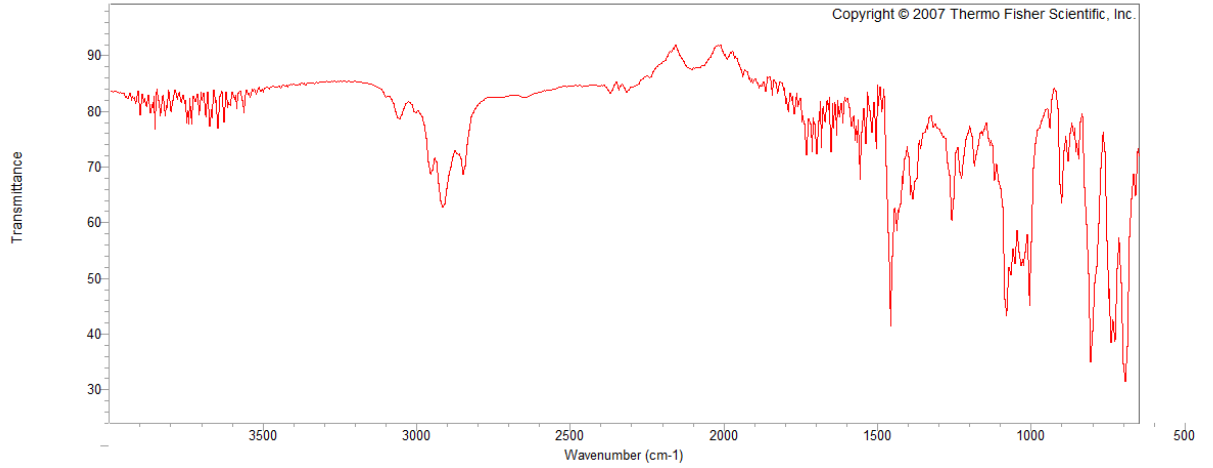


**Şekil 4.136 2o (HD-51) bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.**

Bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu incelendiğinde; 39.8 ppm de  $-\text{CH}$  karbonu, 37.5 ppm de ve 31.7 ppm de  $-\text{CH}_2\text{CH}_2$  grubuna ait karbonlar ve 120.7 — 140.9 ppm aralığında aromatik karbonlar sinyal vermektedir.

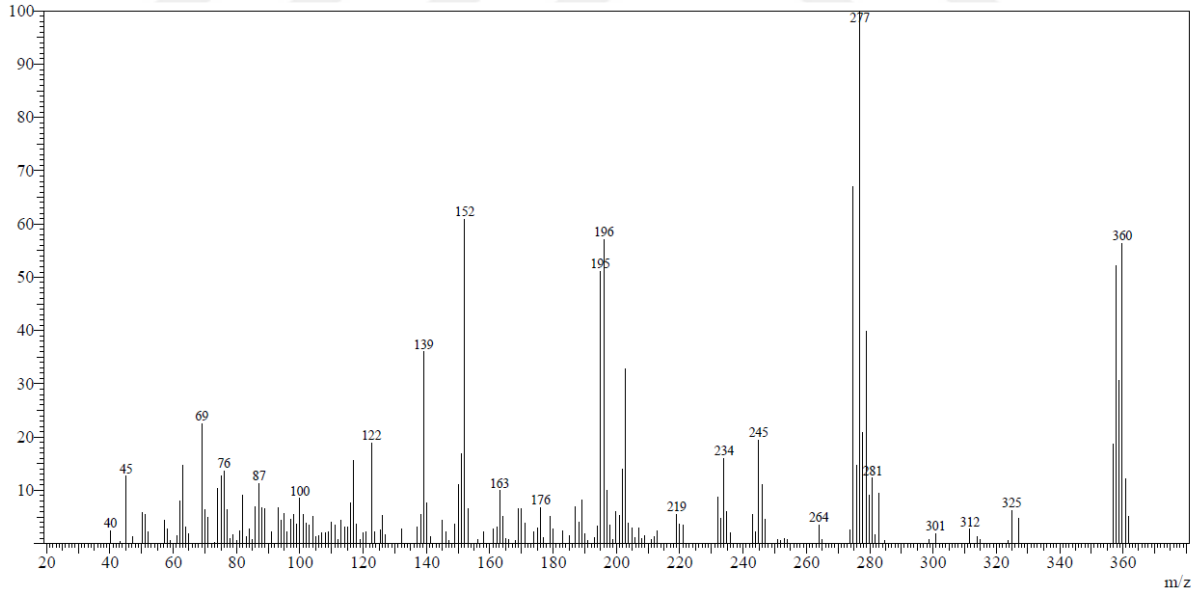
#### 4.2.15. Bileşik 2p (HD-52)'nin Spektroskopik Analiz Verileri

|                                                   |                                                                                                                                                  |
|---------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Reaksiyon Adı                                     | 2-Bromo-9-fenetil-9H-tiyoksanten                                                                                                                 |
| Açık Formülü                                      |                                                                 |
| Kapalı Formülü                                    | C <sub>17</sub> H <sub>11</sub> BrS <sub>2</sub>                                                                                                 |
| Mol Tartısı (g/mol <sup>-1</sup> )                | 357.95                                                                                                                                           |
| Verim                                             | %32                                                                                                                                              |
| EN (°C)                                           | -                                                                                                                                                |
| Fiziksel Görünüm                                  | Koyu yeşil renkte yağimsı madde                                                                                                                  |
| FT-IR (cm <sup>-1</sup> )                         | 3061, 2915, 1558, 1455, 1259, 1082, 1006, 806, 743, 693.                                                                                         |
| <sup>1</sup> H-NMR (500 MHz, CDCl <sub>3</sub> )  | δ 7.63 – 7.63 (d, <i>J</i> = 2.0 Hz, 1H, aromatik –CH), 7.47 – 7.39 (m, 4H, aromatik –CH), 7.34 – 7.27 (m, 5H, aromatik –CH), 5.50 (s, 1H, –CH). |
| <sup>13</sup> C NMR (126 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) | δ 144.8, 138.8, 136.2, 132.3, 131.7, 130.2, 129.1, 128.5, 127.5 – 124.6 (7C), 120.1 (aromatik –C'lar), 48.7 (–CH).                               |
| GC-MS (m/z)                                       | 69, 76, 87, 100, 122, 139, 152, 195, 196, 234, 245, 277, 312, 325, 358, 360.                                                                     |



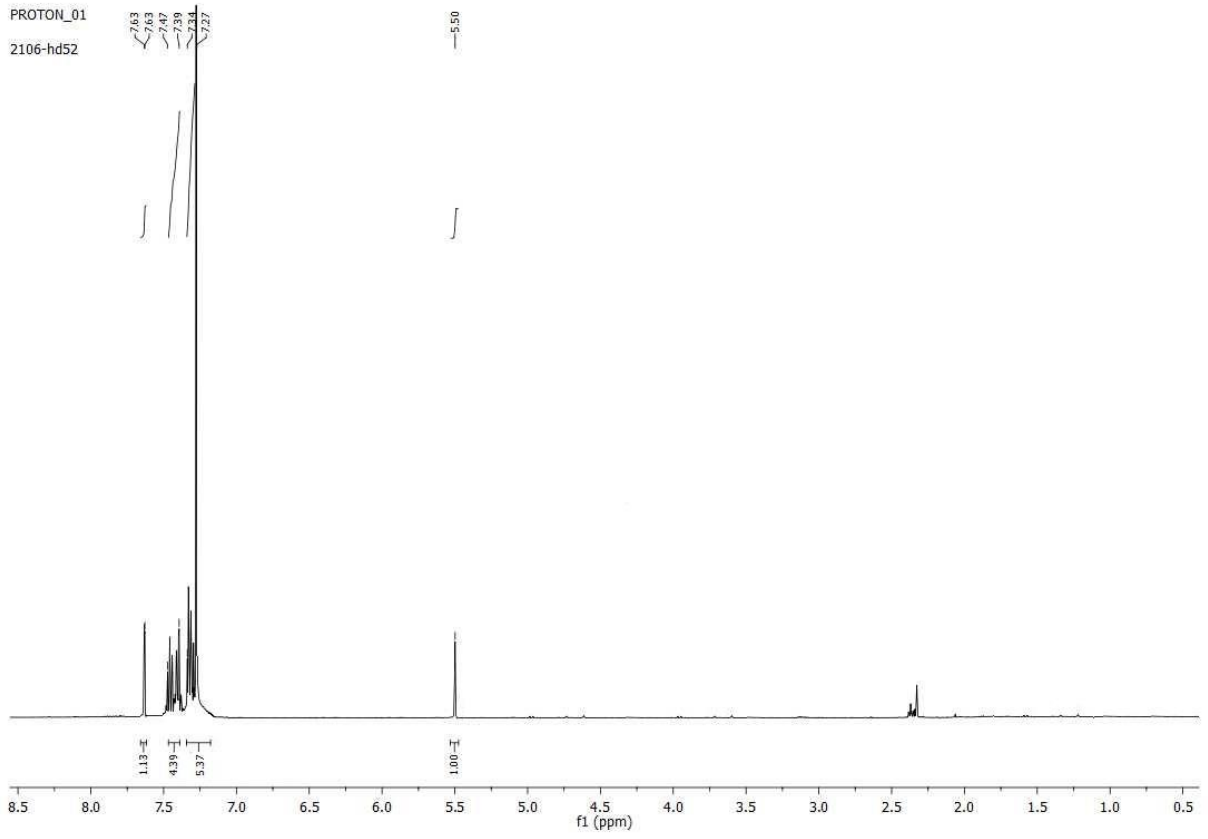
**Şekil 4.137 2p (HD-52) bileşiğinin FT-IR spektrumu.**

Bu bileşiğin IR spektrumu incelendiğinde; 3061  $\text{cm}^{-1}$ ' de aromatik  $=\text{C}-\text{H}$  gerilimi, 2915  $\text{cm}^{-1}$ ' de alifatik  $\text{C}-\text{H}$  gerilimi, 1558  $\text{cm}^{-1}$ ' de aromatik  $\text{C}=\text{C}$  gerilimi, 1455  $\text{cm}^{-1}$ ' de alifatik düzlem içi  $\text{C}-\text{H}$  eğilimi, 1259  $\text{cm}^{-1}$ ' de aril tiyo eter gerilimi, 1082 ve 1006  $\text{cm}^{-1}$ ' de disubstitüe aromatik  $\text{C}-\text{H}$  düzlem içi eğilmesi, 806, 743 ve 693  $\text{cm}^{-1}$ ' de ise aromatik gruplardaki para halojen substitüent kaynaklı  $\text{C}-\text{H}$  eğilme gerilimleri görülmektedir.



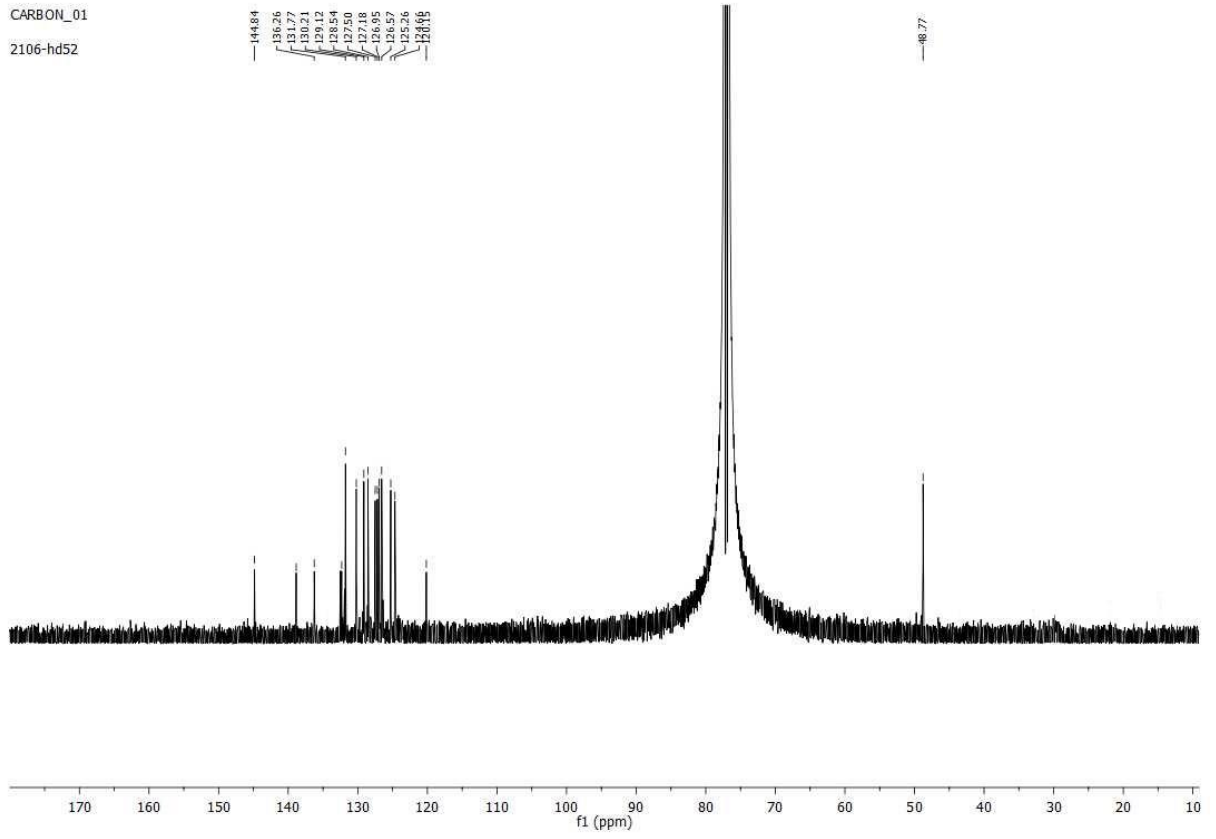
**Şekil 4.138 2p (HD-52) bileşiğinin MS spektrumu.**

Bu bileşiğin GC-MS spektrumu incelendiğinde, 358 ( $\text{M}^+$ ), 360 ( $\text{M}^++2$ ) piki gözlenmiştir.



**Şekil 4.139 2p (HD-52) bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.**

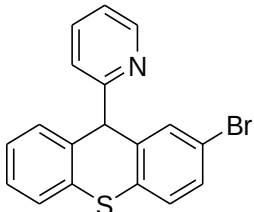
Bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde;  $-\text{CH}$  grubuna ait hidrojen  $\delta=5.50$  ppm de singlet olarak gözlenmiştir. Aromatik gruplara ait hidrojenler ise  $\delta=7.27 - 7.63$  ppm aralığında duplet ve multipler pikler olarak görülmektedir.

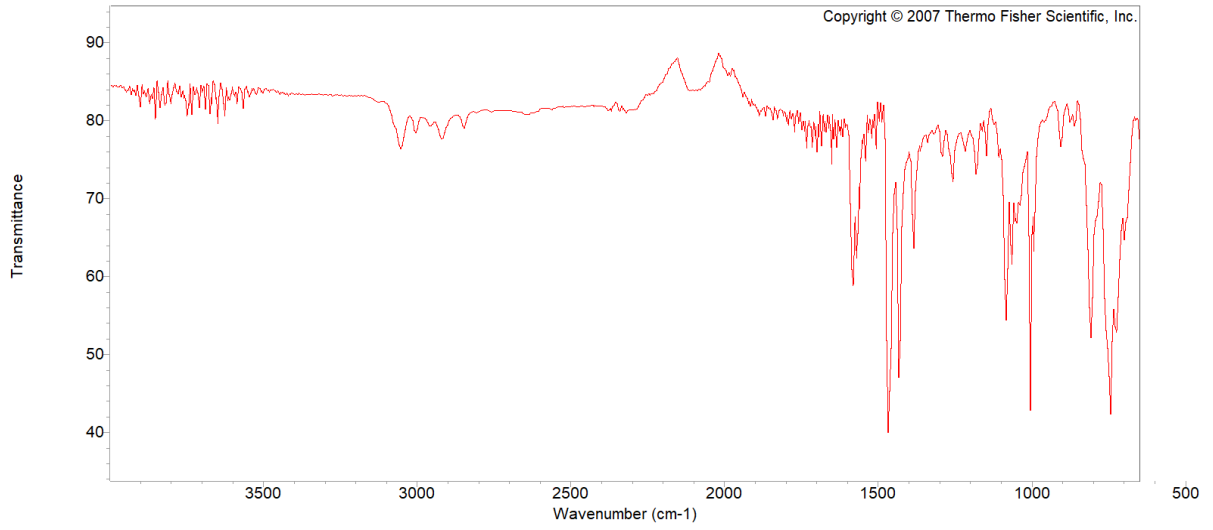


**Şekil 4.140 2p (HD-52) bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.**

Bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu incelendiğinde; 48.7 ppm de  $-\text{CH}$  karbonu ve 120.1—144.8 ppm aralığında aromatik karbonlar sinyal vermektedir.

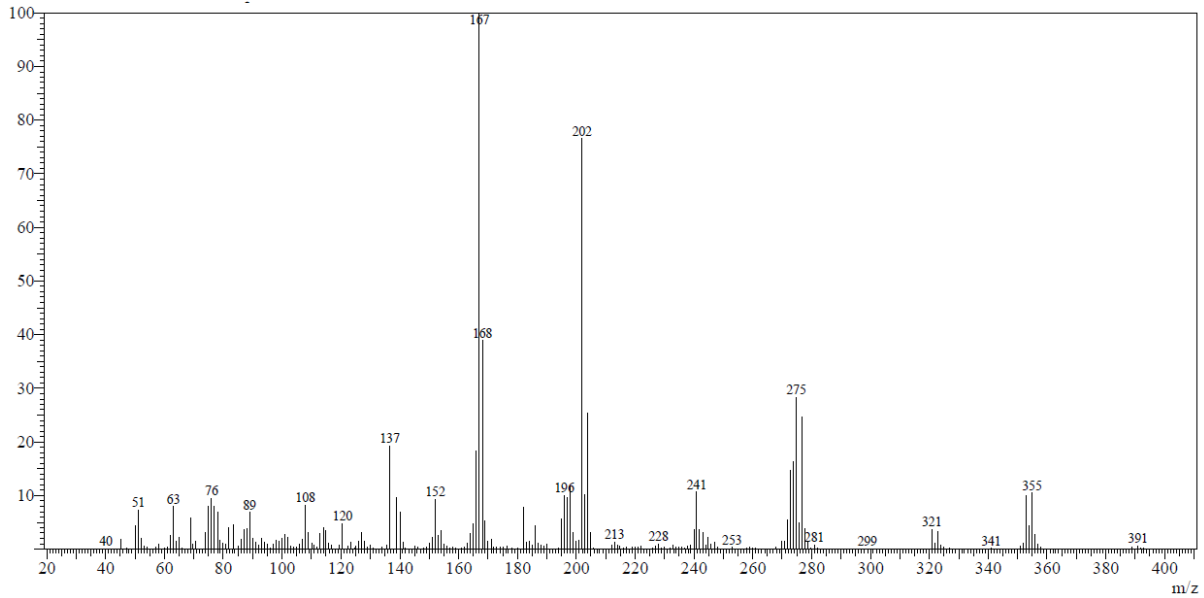
#### 4.2.16. . Bileşik 2r (HD-62)'nin Spektroskopik Analiz Verileri

|                                                   |                                                                                                                                                  |
|---------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Reaksiyon Adı                                     | 2-(2-Bromo-9H-tiyoksanten-9-il)-piridin                                                                                                          |
| Açık Formülü                                      |                                                                 |
| Kapalı Formülü                                    | C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> BrNS                                                                                                             |
| Mol Tartısı (g/mol <sup>-1</sup> )                | 352.99                                                                                                                                           |
| Verim                                             | %51                                                                                                                                              |
| EN (°C)                                           | -                                                                                                                                                |
| Fiziksel Görünüm                                  | Sarı renkli yağmsı madde                                                                                                                         |
| FT-IR (cm <sup>-1</sup> )                         | 3061, 2915, 1558, 1455, 1259, 1082, 1006, 806, 743, 693.                                                                                         |
| <sup>1</sup> H-NMR (500 MHz, CDCl <sub>3</sub> )  | δ 7.63 – 7.63 (d, <i>J</i> = 2.0 Hz, 1H, aromatik –CH), 7.47 – 7.39 (m, 4H, aromatik –CH), 7.34 – 7.27 (m, 5H, aromatik –CH), 5.50 (s, 1H, –CH). |
| <sup>13</sup> C NMR (126 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) | δ 144.8, 138.8, 136.2, 132.3, 131.7, 130.2, 129.1, 128.5, 127.5 – 124.6 (7C), 120.1 (aromatik –C'lar), 48.7 (–CH).                               |
| GC-MS (m/z)                                       | 63, 76, 89, 105, 137, 167, 202, 241, 275, 321, 353, 355.                                                                                         |



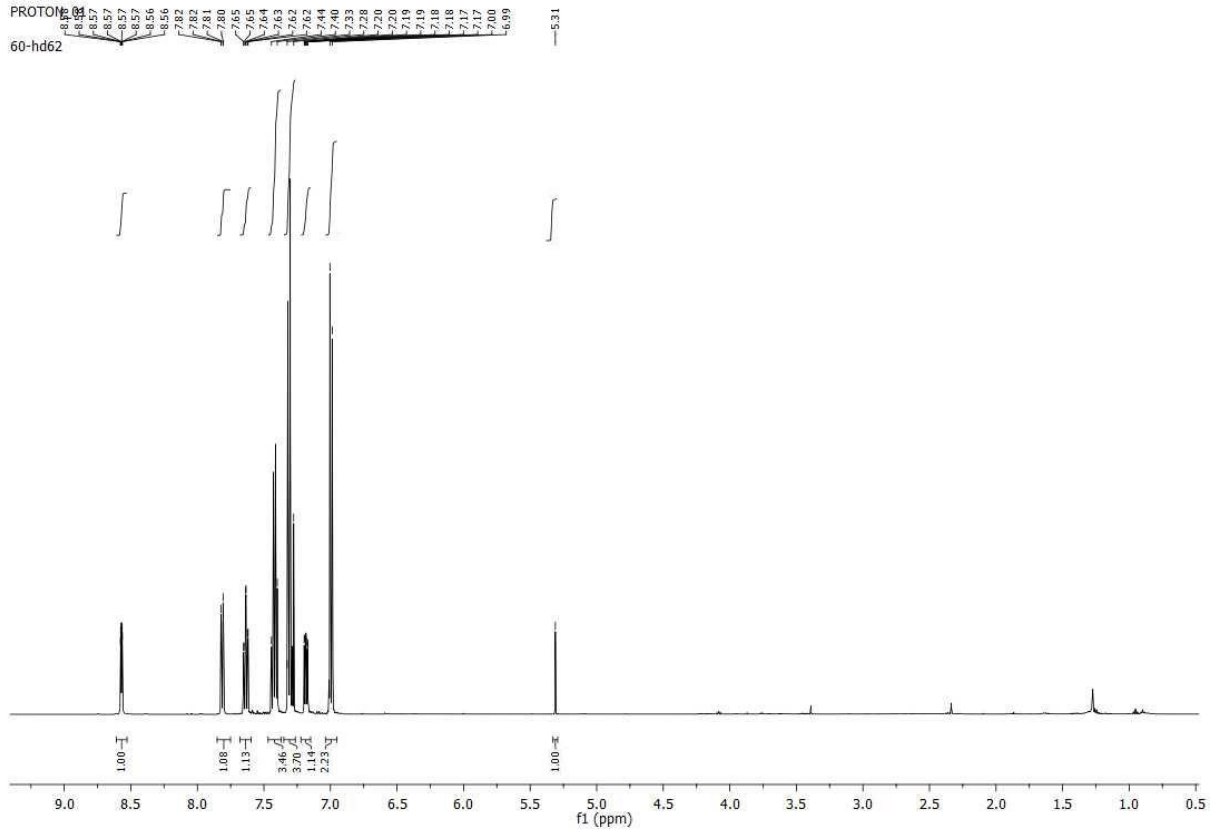
**Şekil 4.141 2r (HD-62) bileşiğinin FT-IR spektrumu.**

Bu bileşiğin IR spektrumu incelendiğinde; 3051  $\text{cm}^{-1}$ ' de aromatik  $=\text{C}-\text{H}$  gerilimi, 2918  $\text{cm}^{-1}$ ' de alifatik  $\text{C}-\text{H}$  gerilimi, 1586  $\text{cm}^{-1}$ ' de aromatik  $\text{C}=\text{C}$  gerilimi, 1467  $\text{cm}^{-1}$ ' de alifatik düzlem içi  $\text{C}-\text{H}$  eğilimi, 1083  $\text{cm}^{-1}$ ' de aril tiyo eter gerilimi, 1069 ve 1009  $\text{cm}^{-1}$ ' de disubstitüe aromatik  $\text{C}-\text{H}$  düzlem içi eğilmesi, 812 ve 746  $\text{cm}^{-1}$ ' de ise aromatik gruplardaki para halojen substitüent kaynaklı  $\text{C}-\text{H}$  eğilme gerilimleri görülmektedir.



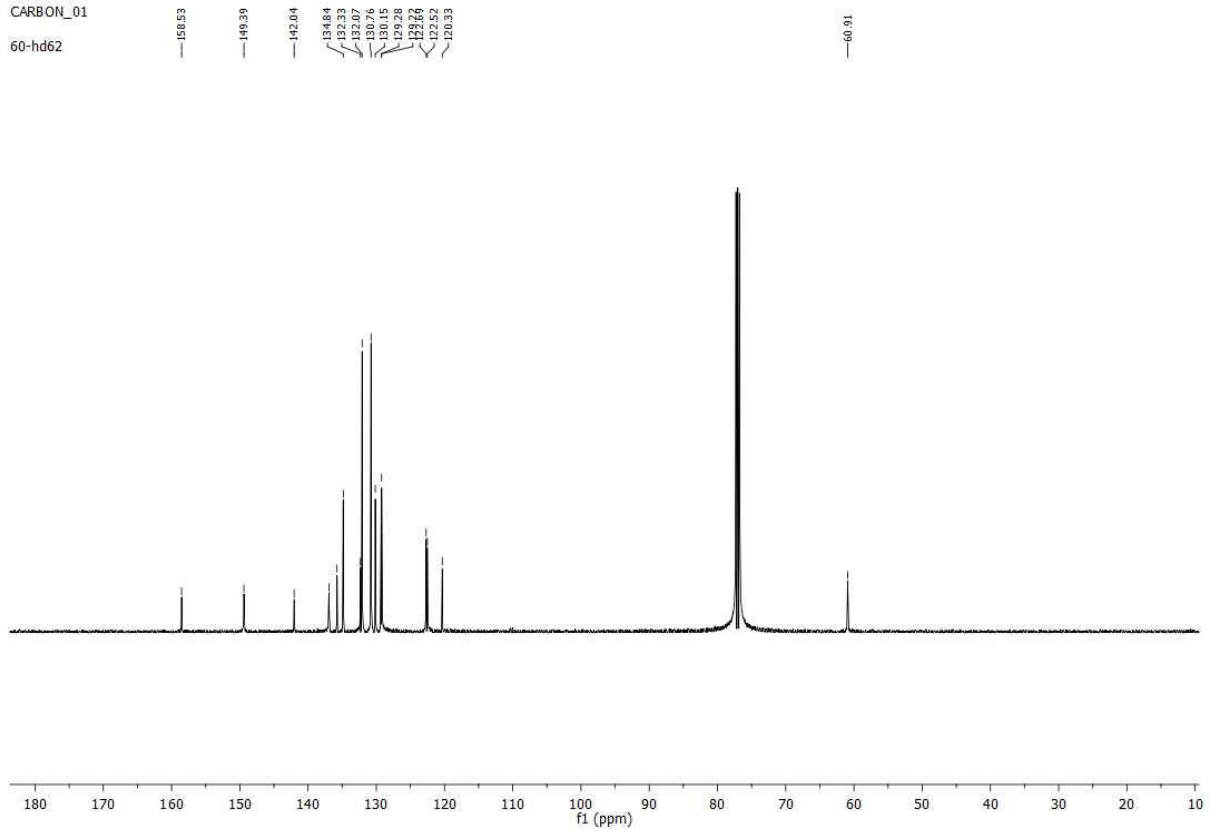
**Şekil 4.142 2r (HD-62) bileşiğinin MS spektrumu.**

Bu bileşiğin GC-MS spektrumu incelendiğinde, 353 ( $\text{M}^+$ ), 355 ( $\text{M}^++2$ ) piki gözlenmiştir.



**Şekil 4.143 2r (HD-62) bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.**

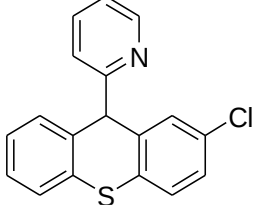
Bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde;  $-\text{CH}$  grubuna ait hidrojen  $\delta=5.31$  ppm de singlet olarak gözlenmiştir. Aromatik gruplara ait hidrojenler ise  $\delta=6.99 - 8.58$  ppm aralığında duplet ve multipler olarak görülmektedir.

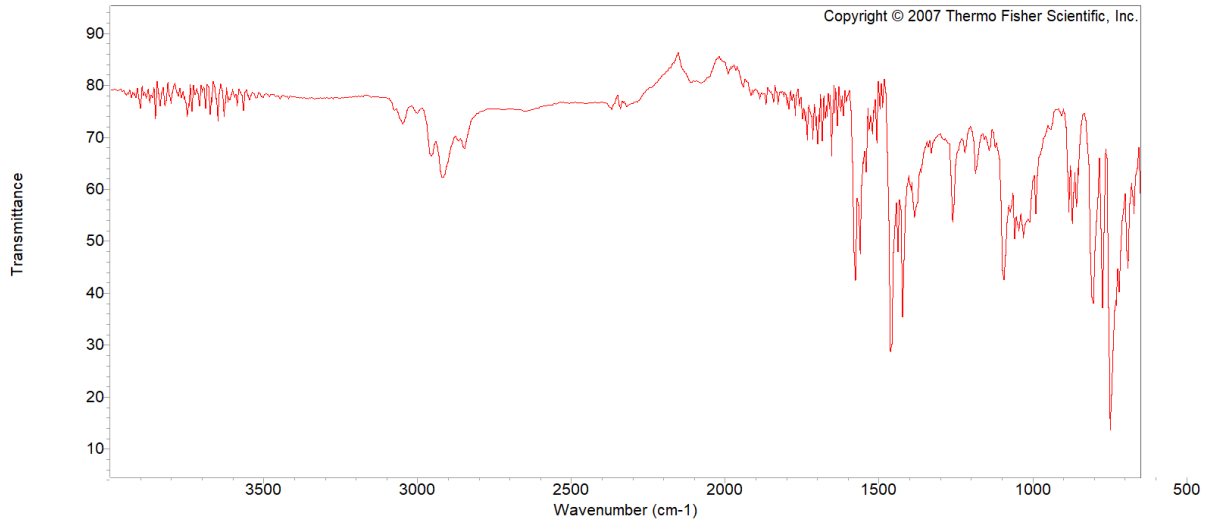


**Şekil 4.144 2r (HD-62) bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.**

Bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu incelendiğinde; 60.9 ppm de  $-\text{CH}$  karbonu ve 120.3—158.5 ppm aralığında aromatik karbonlar sinyal vermektedir.

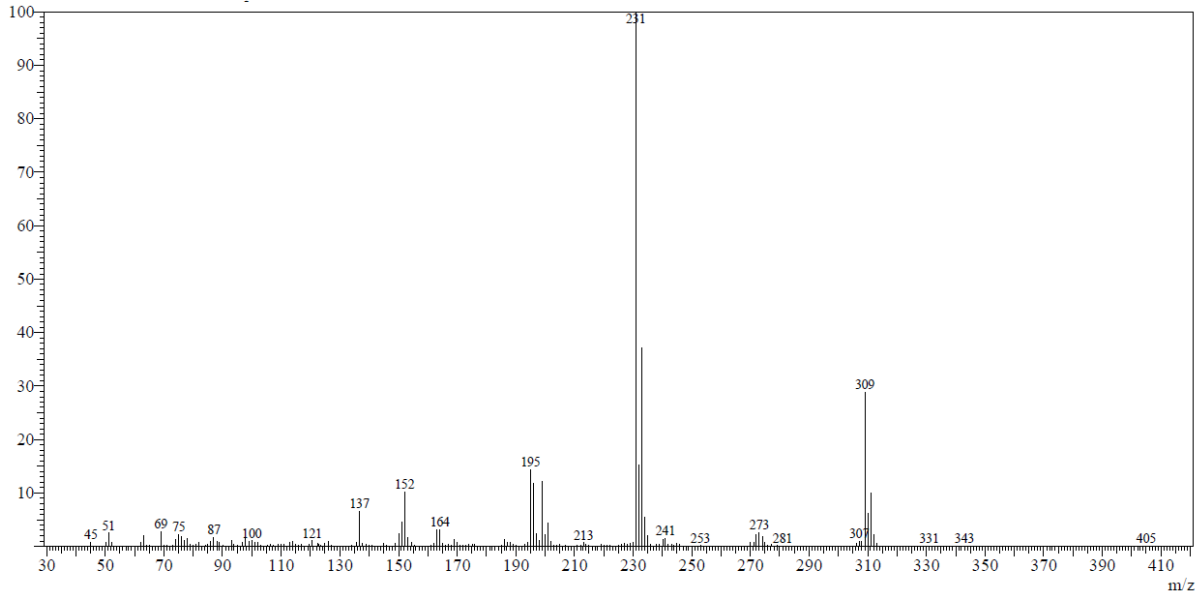
#### 4.2.17. . Bileşik 2s (HD-63)'nin Spektroskopik Analiz Verileri

|                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
|---------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Reaksiyon Adı                                     | 2-(2-Kloro-9H-tiyoksanten-9-il)-piridin                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| Açık Formülü                                      |                                                                                                                                                                                                                           |
| Kapalı Formülü                                    | C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> ClNS                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| Mol Tartısı (g/mol <sup>-1</sup> )                | 309.04                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| Verim                                             | %62                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| EN (°C)                                           | -                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| Fiziksel Görünüm                                  | Sarı renkli yağmsı                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| FT-IR (cm <sup>-1</sup> )                         | 3046, 2955, 2918, 2840, 1578, 1463, 1423, 1243, 1093, 808, 751.                                                                                                                                                                                                                                            |
| <sup>1</sup> H-NMR (500 MHz, CDCl <sub>3</sub> )  | δ 8.54 – 8.53 (d, <i>J</i> = 4.5 Hz, 1H, aromatik –CH), 7.54 – 7.79 (m, 3H, aromatik –CH), 7.32 – 7.23 (m, 4H, aromatik –CH), 7.11 – 7.09 (dd, <i>J</i> <sub>1</sub> = 5.0 Hz, <i>J</i> <sub>2</sub> = 7.0 Hz, 1H, aromatik –CH), 6.94 – 6.93 (d, <i>J</i> = 8.0 Hz, 1H, aromatik –CH), 5.56 (s, 1H, –CH). |
| <sup>13</sup> C NMR (126 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) | δ 159.8, 148.8, 137.0, 135.4, 134.3, 132.9, 131.7, 131.2, 130.2, 127.4 – 126.4 (6C), 122.1, 121.9 (aromatik –C'lar), 54.8 (–CH).                                                                                                                                                                           |
| GC-MS (m/z)                                       | 69, 75, 87, 137, 152, 164, 195, 213, 231, 241, 273, 309.                                                                                                                                                                                                                                                   |



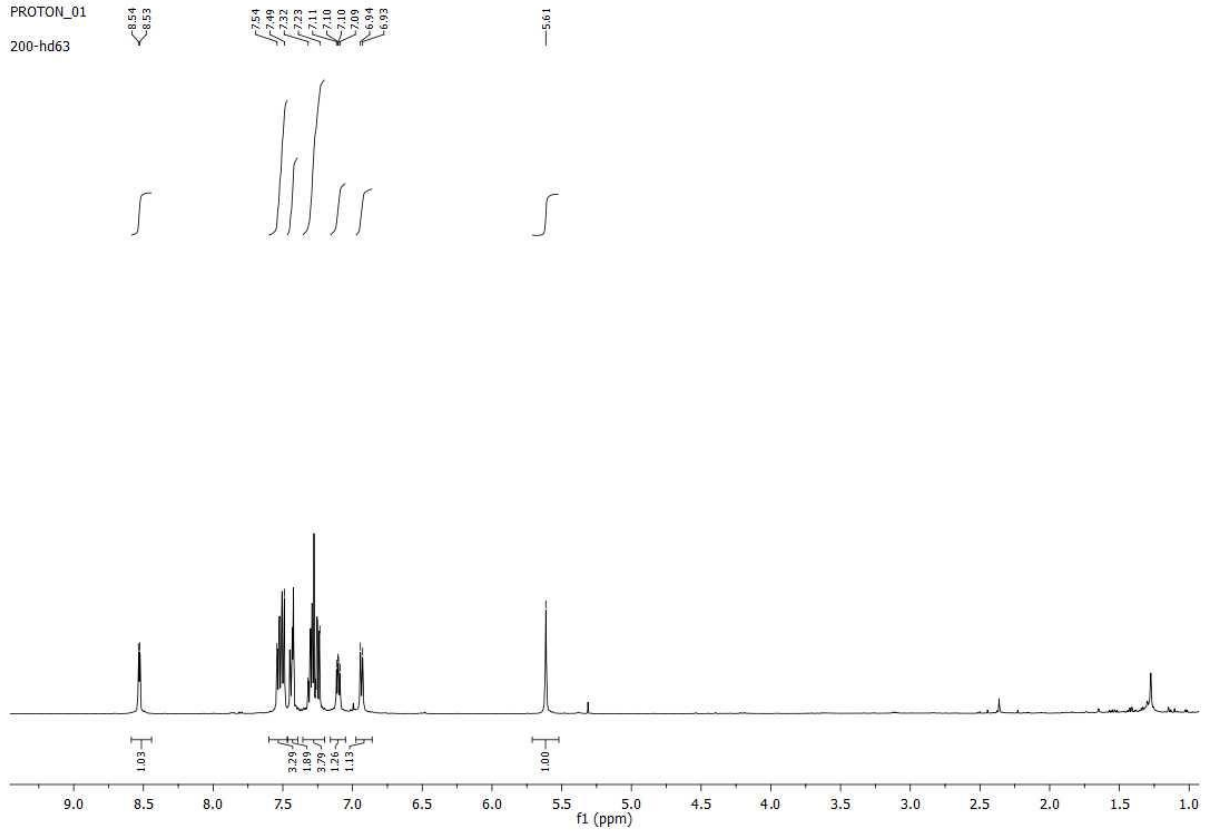
**Şekil 4.145 2s (HD-63) bileşiğinin FT-IR spektrumu.**

Bu bileşiğin IR spektrumu incelendiğinde; 3046  $\text{cm}^{-1}$ ' de aromatik  $=\text{C}-\text{H}$  gerilimi, 2918  $\text{cm}^{-1}$ ' de alifatik  $\text{C}-\text{H}$  gerilimi, 1578  $\text{cm}^{-1}$ ' de aromatik  $\text{C}=\text{C}$  gerilimi, 1463  $\text{cm}^{-1}$ ' de alifatik düzlem içi  $\text{C}-\text{H}$  eğilimi, 1243  $\text{cm}^{-1}$ ' de aril tiyo eter gerilimi, 1093  $\text{cm}^{-1}$ ' de disubstitüe aromatik  $\text{C}-\text{H}$  düzlem içi eğilmesi, 808 ve 751  $\text{cm}^{-1}$ ' de ise aromatik gruplardaki para halojen substitüent kaynaklı  $\text{C}-\text{H}$  eğilme gerilimleri görülmektedir.



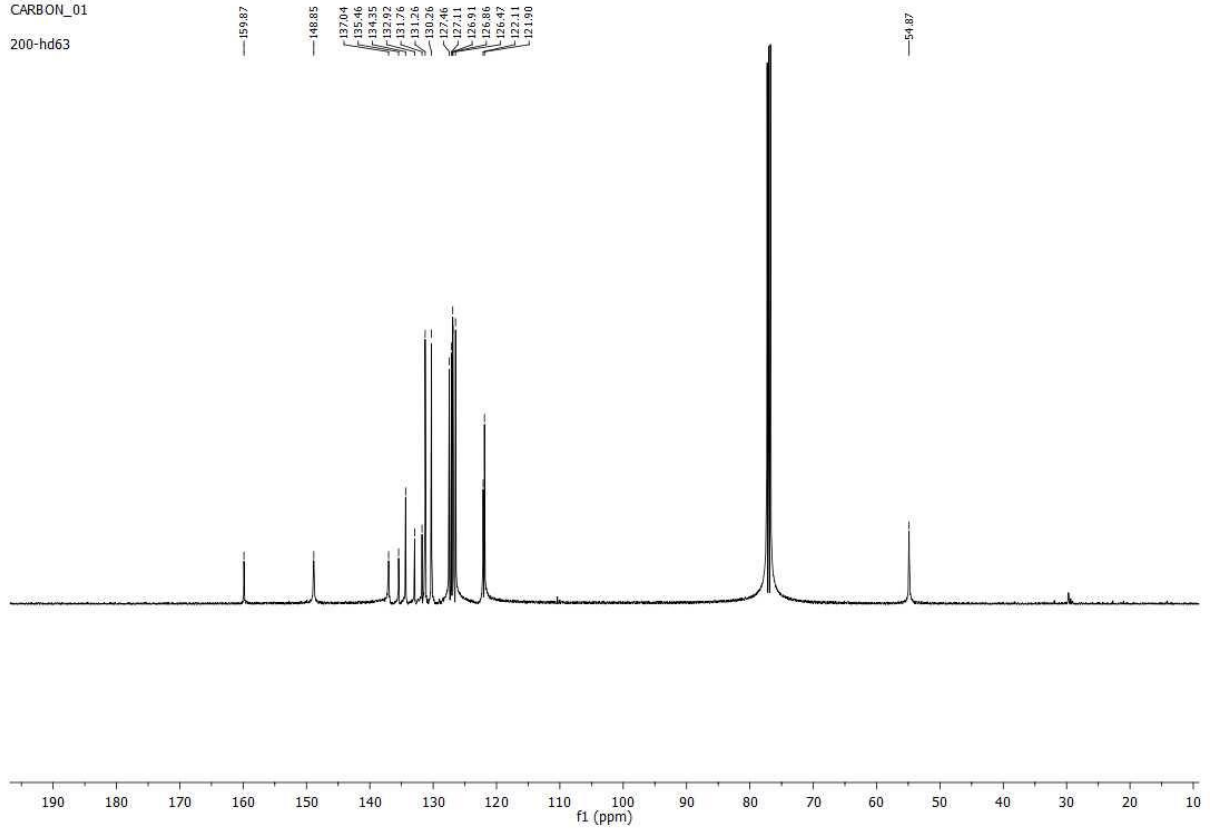
**Şekil 4.146 2s (HD-63) bileşiğinin MS spektrumu.**

Bu bileşiğin GC-MS spektrumu incelendiğinde, 309 ( $\text{M}^+$ ) piki gözlenmiştir.



**Şekil 4.147 2s (HD-63) bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.**

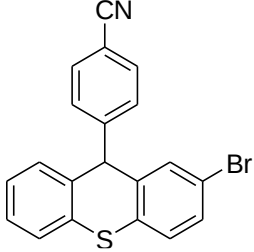
Bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde;  $-\text{CH}$  grubuna ait hidrojen  $\delta=5.56$  ppm de singlet olarak gözlenmiştir. Aromatik gruplara ait hidrojenler ise  $\delta=6.93 - 8.54$  ppm aralığında duplet ve multipler olarak görülmektedir.

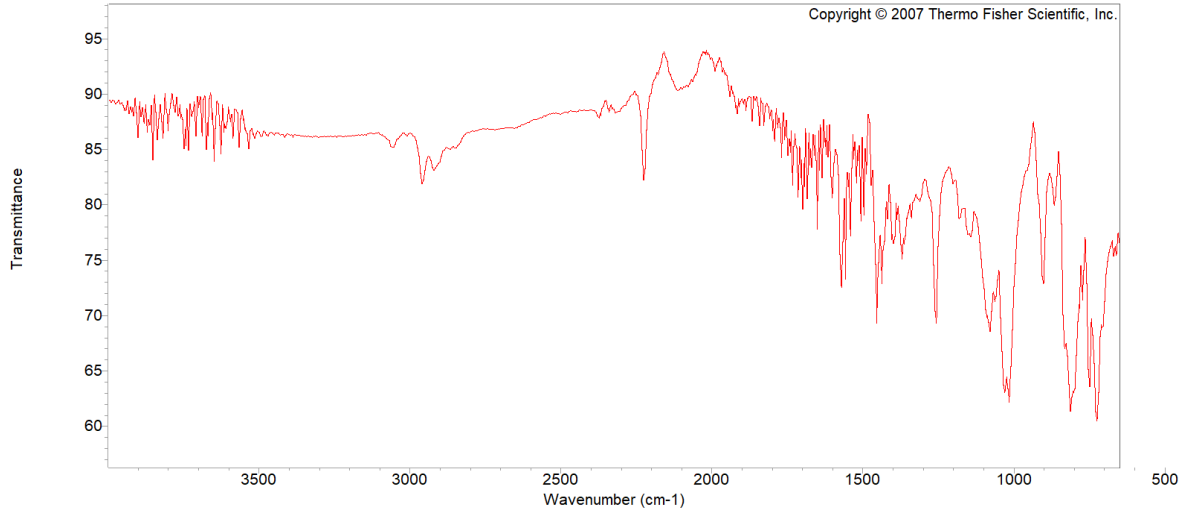


**Şekil 4.148 2s (HD-63) bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.**

Bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu incelendiğinde; 54.8 ppm de  $-\text{CH}$  karbonu ve 121.9 — 159.8 ppm aralığında aromatik karbonlar sinyal vermektedir.

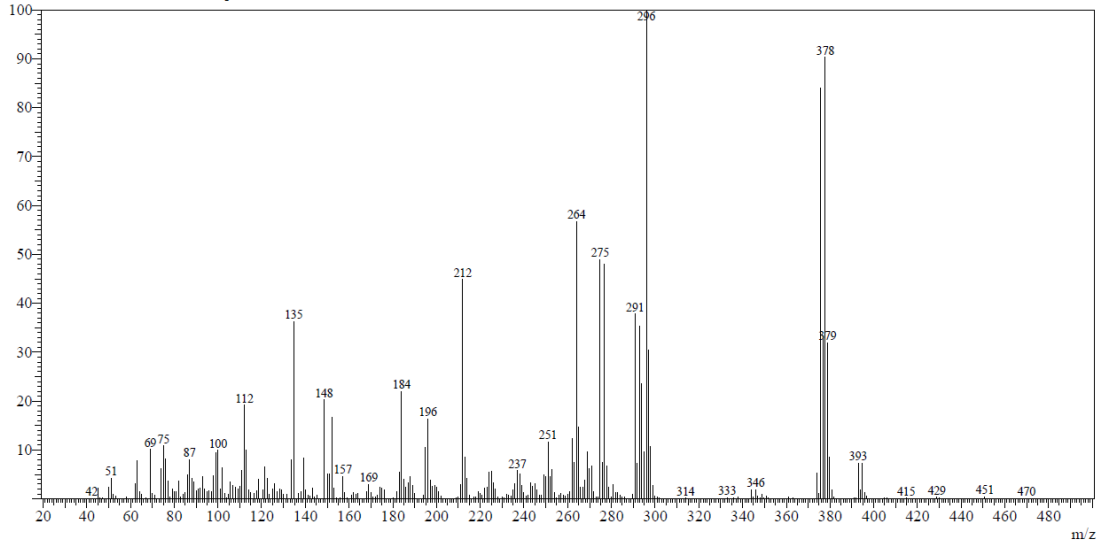
#### 4.2.18. . Bileşik 2t (HD-64)'nin Spektroskopik Analiz Verileri

|                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
|---------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Reaksiyon Adı                                     | 4-(2-Bromo-9H-tiyoksanten-9-il)-benzonitril                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Açık Formülü                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| Kapalı Formülü                                    | C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> BrNS                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| Mol Tartısı (g/mol <sup>-1</sup> )                | 376.99                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| Verim                                             | %72                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| EN (°C)                                           | 115.6—117.4                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Fiziksel Görünüm                                  | Krem renkli katı                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| FT-IR (cm <sup>-1</sup> )                         | 3056, 2960, 2930, 2226, 1571, 1455, 1369, 1258, 1083, 1014, 815, 724.                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| <sup>1</sup> H-NMR (500 MHz, CDCl <sub>3</sub> )  | δ 7.58 — 7.57 (d, <i>J</i> = 2.0 Hz, 1H, aromatik –CH), 7.50 — 7.49 (d, <i>J</i> = 2.0 Hz, 1H, aromatik –CH), 7.46 — 7.42 (m, 3H, aromatik –CH), 7.15 — 7.11 (m, 2H, aromatik –CH), 7.35 — 7.34 (dd, <i>J</i> <sub>1</sub> = 1.5 Hz, <i>J</i> <sub>2</sub> = 7.5 Hz, 2H, aromatik –CH), 7.18 — 7.16 (d, <i>J</i> = 9.0 Hz, 4H, aromatik –CH), 5.31 (s, 1H, –CH). |
| <sup>13</sup> C NMR (126 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) | δ 148.3, 138.4, 137.9, 133.5, 131.9, 130.4, 129.8, 129.0, 128.1 — 126.3 (8C), 121.6 (aromatik –C'lar), 118.5 (–CN), 111.5 aromatik –C), 64.4 (–CH).                                                                                                                                                                                                              |
| GC-MS (m/z)                                       | 69, 75, 100, 112, 135, 148, 184, 196, 212, 264, 275, 291, 296, 377, 378, 379.                                                                                                                                                                                                                                                                                    |



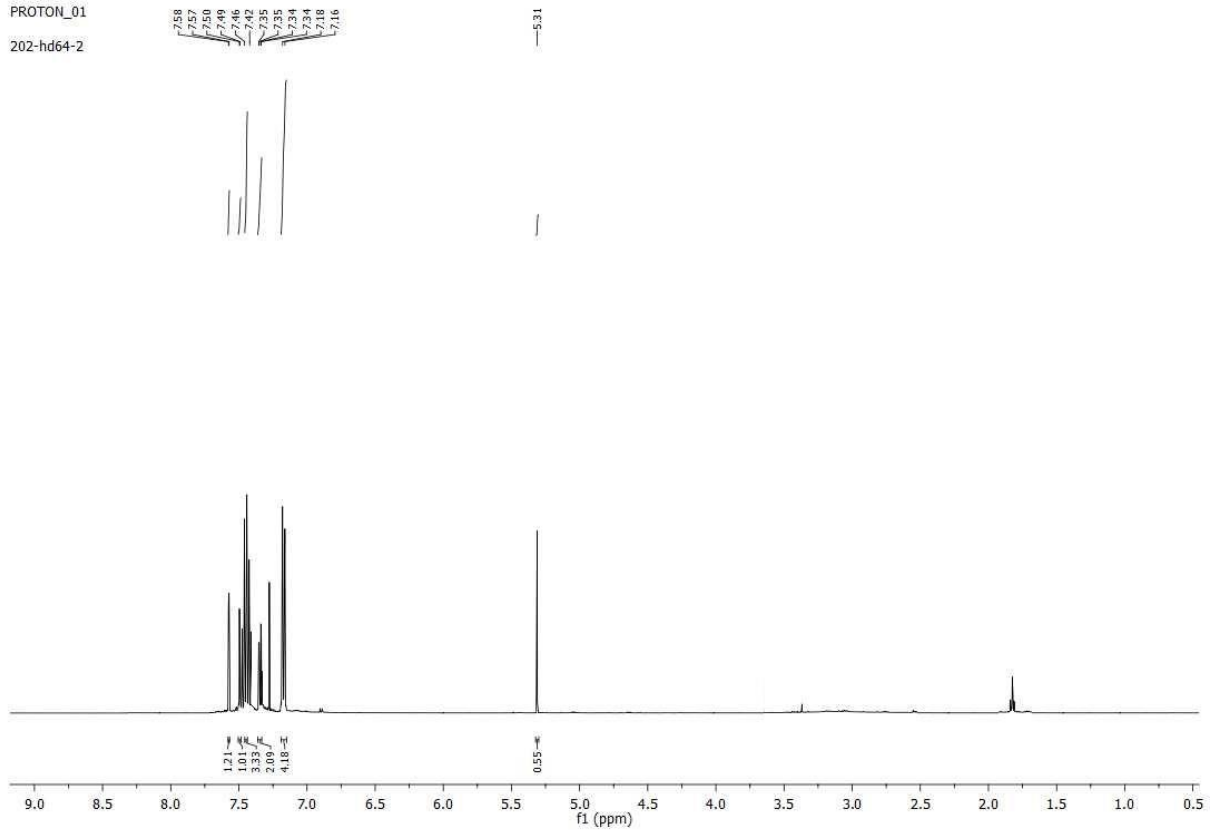
**Şekil 4.149 2t (HD-64) bileşiğinin FT-IR spektrumu.**

Bu bileşiğin IR spektrumu incelendiğinde; 3056  $\text{cm}^{-1}$ ' de aromatik  $\text{=C-H}$  gerilimi, 2930  $\text{cm}^{-1}$ ' de alifatik  $\text{C-H}$  gerilimi,  $\text{C}\equiv\text{N}$  gerilimi 2226  $\text{cm}^{-1}$ ' de, 1571  $\text{cm}^{-1}$ ' de aromatik  $\text{C=C}$  gerilimi, 1455  $\text{cm}^{-1}$ ' de alifatik düzlem içi  $\text{C-H}$  eğilimi, 1258  $\text{cm}^{-1}$ ' de aril tiyo eter gerilimi, 1083 ve 1014  $\text{cm}^{-1}$ ' de disubstitüe aromatik  $\text{C-H}$  düzlem içi eğilmesi, 815 ve 724  $\text{cm}^{-1}$ ' de ise aromatik gruplardaki para halojen substitüent kaynaklı  $\text{C-H}$  eğilme gerilimleri görülmektedir.



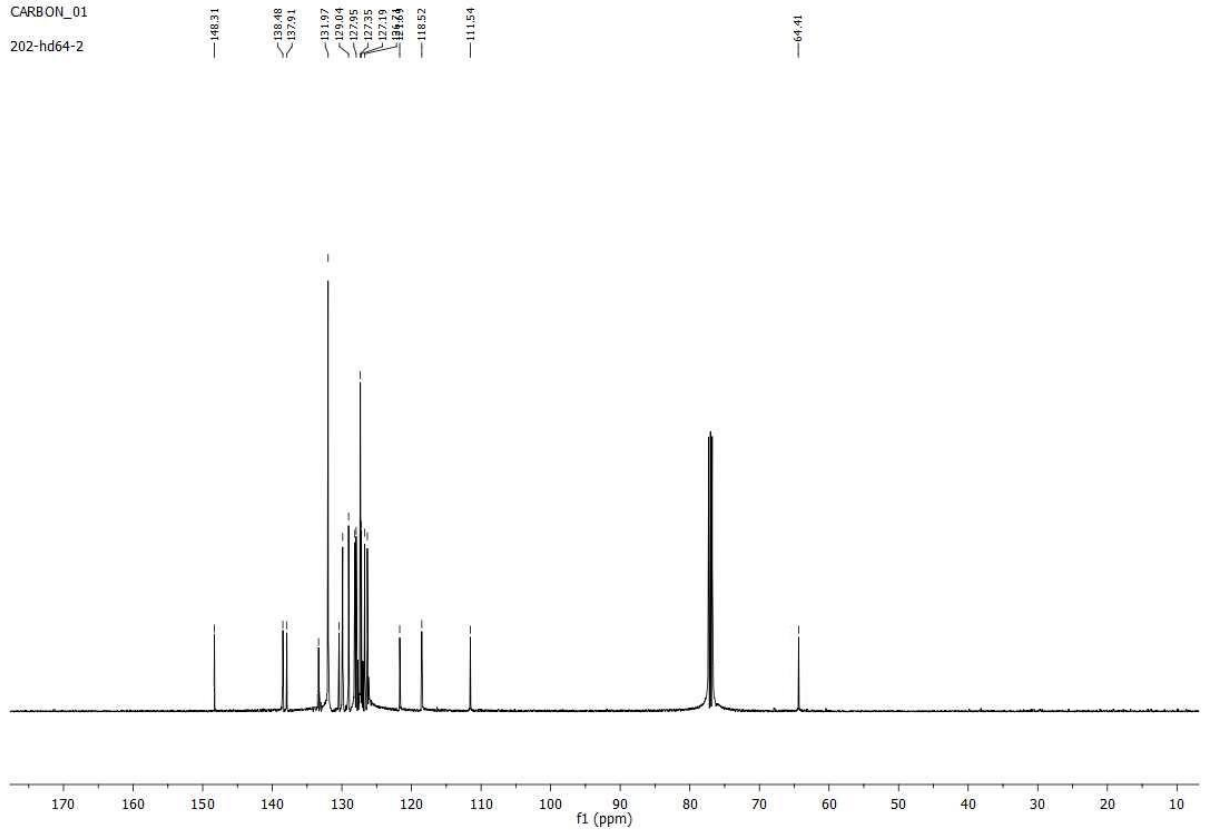
**Şekil 4.150 2t (HD-64) bileşiğinin MS spektrumu.**

Bu bileşiğin GC-MS spektrumu incelendiğinde, 377 ( $\text{M}^+$ ), 378 ( $\text{M}^++1$ ), 379 ( $\text{M}^++2$ ) piki gözlenmiştir.



**Şekil 4.151 2t (HD-64) bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.**

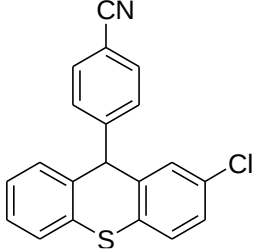
Bileşiğin <sup>1</sup>H NMR spektrumu incelendiğinde; –CH grubuna ait hidrojen  $\delta=5.31$  ppm de singlet olarak gözlenmiştir. Aromatik gruplara ait hidrojenler ise  $\delta=7.16 - 7.58$  ppm aralığında duplet ve multiplet pikler olarak görülmektedir.

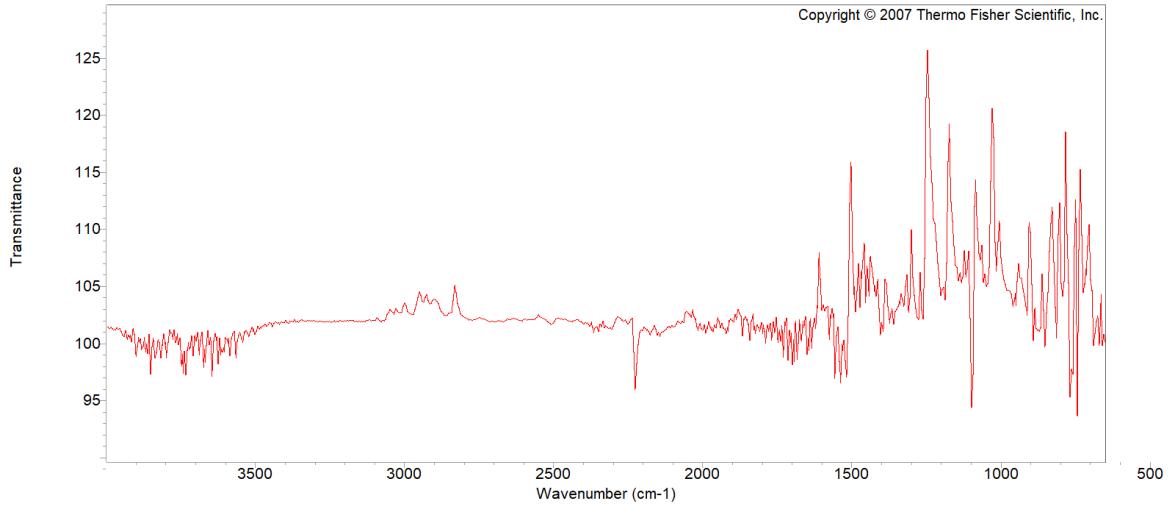


Şekil 4.152 2t (HD-64) bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

Bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu incelendiğinde; 64.4 ppm de  $-\text{CH}$  karbonu, 118.5 ppm de  $-\text{CN}$  grubuna ait karbon ve 111.5 — 148.3 ppm aralığında aromatik karbonlar sinyal vermektedir.

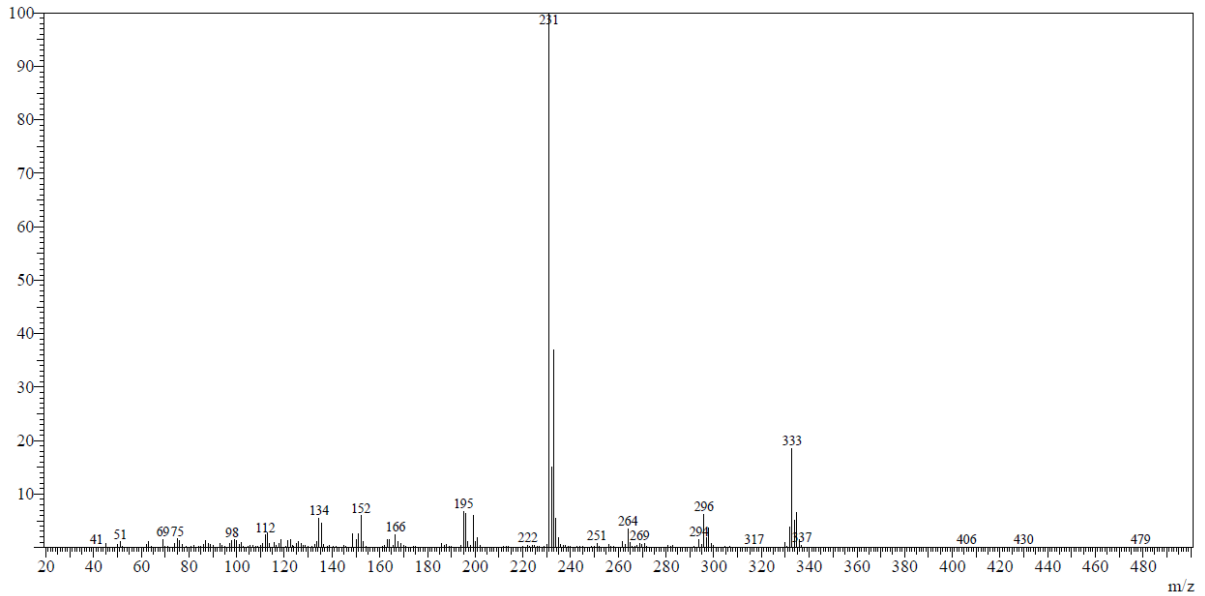
#### 4.2.19. . Bileşik 2u (HD-65)'nin Spektroskopik Analiz Verileri

|                                                   |                                                                                                                                                      |
|---------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Reaksiyon Adı                                     | 4-(2-Kloro-9H-tiyoksanten-9-il)-benzonitril                                                                                                          |
| Açık Formülü                                      |                                                                     |
| Kapalı Formülü                                    | C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> ClNS                                                                                                                 |
| Mol Tartısı (g/mol <sup>-1</sup> )                | 333.04                                                                                                                                               |
| Verim                                             | %75                                                                                                                                                  |
| EN (°C)                                           | 149.1–151.0                                                                                                                                          |
| Fiziksel Görünüm                                  | Krem renkli katı                                                                                                                                     |
| FT-IR (cm <sup>-1</sup> )                         | 3046, 2947, 2226, 1608, 1556, 1401, 1288, 1101, 768, 746.                                                                                            |
| <sup>1</sup> H-NMR (500 MHz, CDCl <sub>3</sub> )  | δ 7.48 – 7.44 (m, 5H, aromatik –CH), 7.38 – 7.28 (m, 4H, aromatik –CH), 7.09 – 7.07 (d, <i>J</i> = 8.5 Hz, 2H, aromatik –CH), 5.37 (s, 1H, –CH).     |
| <sup>13</sup> C NMR (126 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) | δ 145.8, 135.7, 135.2, 134.5, 133.1, 132.4, 132.0, 130.5, 129.6, 128.3 – 127.0 (8C) (aromatik –C'lar), 118.7 (–CN), 110.6 (aromatik –C), 52.4 (–CH). |
| GC-MS (m/z)                                       | 69, 75, 98, 112, 134, 152, 195, 231, 264, 296, 317, 333.                                                                                             |



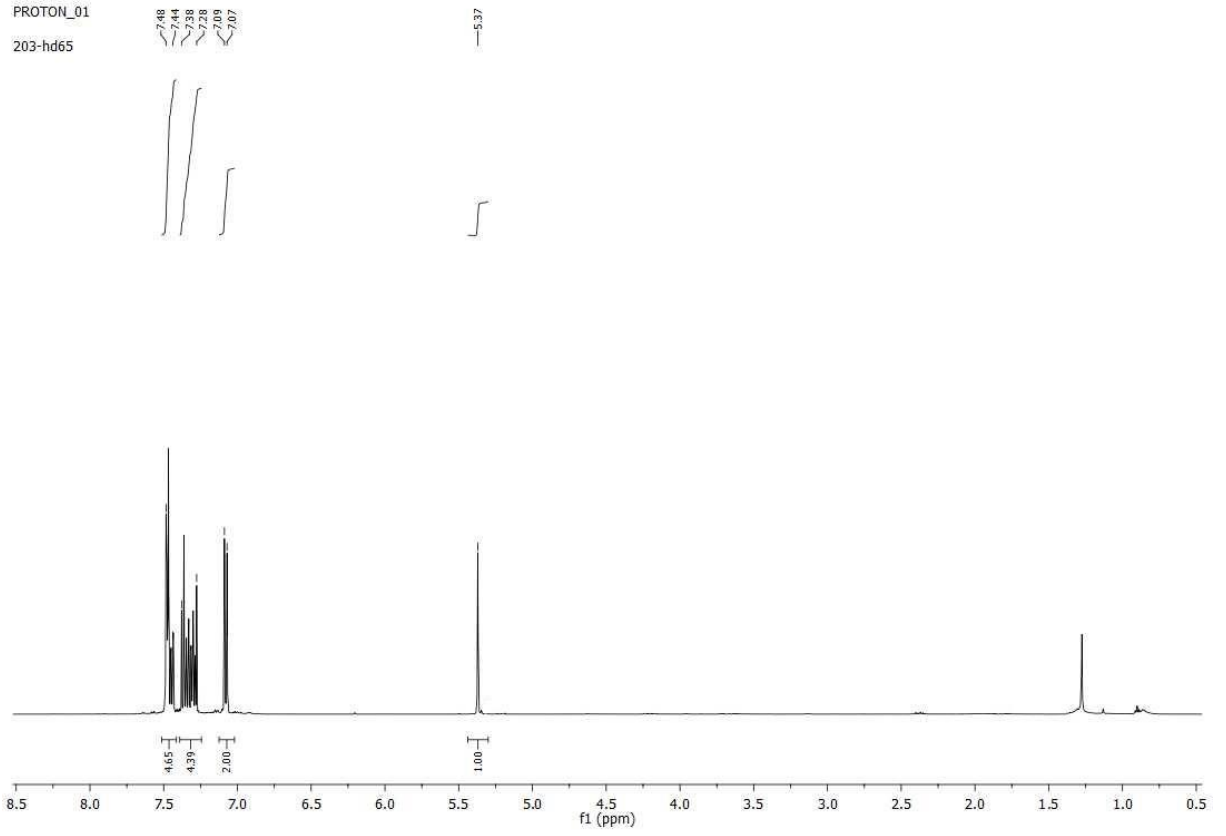
**Şekil 4.153 2u (HD-65) bileşiğinin FT-IR spektrumu.**

Bu bileşiğin IR spektrumu incelendiğinde; 3046  $\text{cm}^{-1}$ ' de aromatik  $=\text{C}-\text{H}$  gerilimi, 2947  $\text{cm}^{-1}$ ' de alifatik  $\text{C}-\text{H}$  gerilimi, 2226  $\text{cm}^{-1}$ ' de  $\text{C}\equiv\text{N}$  gerilimi, 1556  $\text{cm}^{-1}$ ' de aromatik  $\text{C}=\text{C}$  gerilimi, 1401  $\text{cm}^{-1}$ ' de alifatik düzlem içi  $\text{C}-\text{H}$  eğilimi, 1288  $\text{cm}^{-1}$ ' de aril tiyo eter gerilimi, 1101  $\text{cm}^{-1}$ ' de disubstitüe aromatik  $\text{C}-\text{H}$  düzlem içi eğilmesi, 768 ve 746  $\text{cm}^{-1}$ ' de ise aromatik gruplardaki para halojen substitüent kaynaklı  $\text{C}-\text{H}$  eğilme gerilimleri görülmektedir.



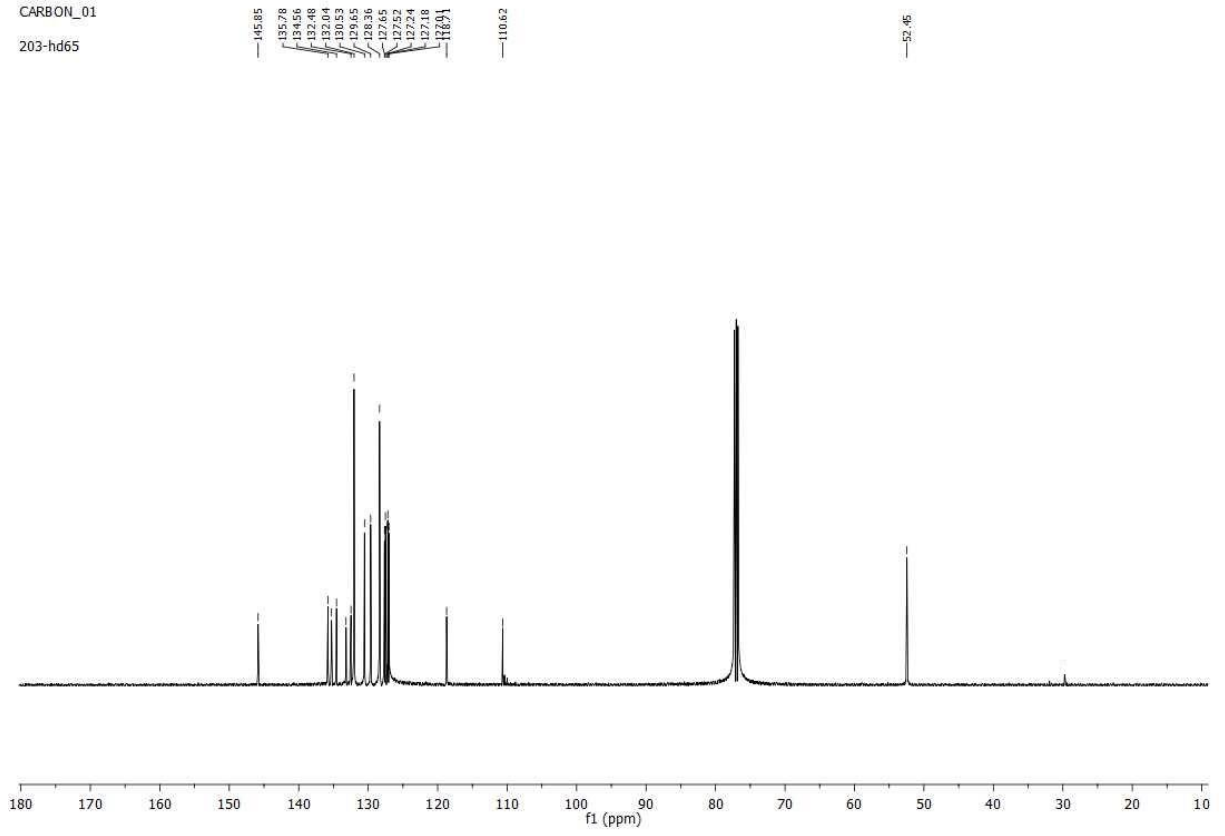
**Şekil 4.154 2u (HD-65) bileşiğinin MS spektrumu.**

Bu bileşiğin GC-MS spektrumu incelendiğinde, 333 ( $\text{M}^+$ ) piki gözlenmiştir.



**Şekil 4.155 2u (HD-65) bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.**

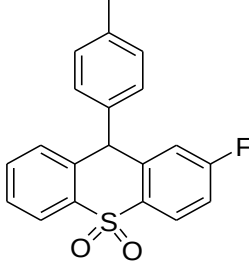
Bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde;  $-\text{CH}$  grubuna ait hidrojen  $\delta=5.37$  ppm de singlet olarak gözlenmiştir. Aromatik gruplara ait hidrojenler ise  $\delta=7.07 - 7.48$  ppm aralığında duplet ve multipler pikler olarak görülmektedir.

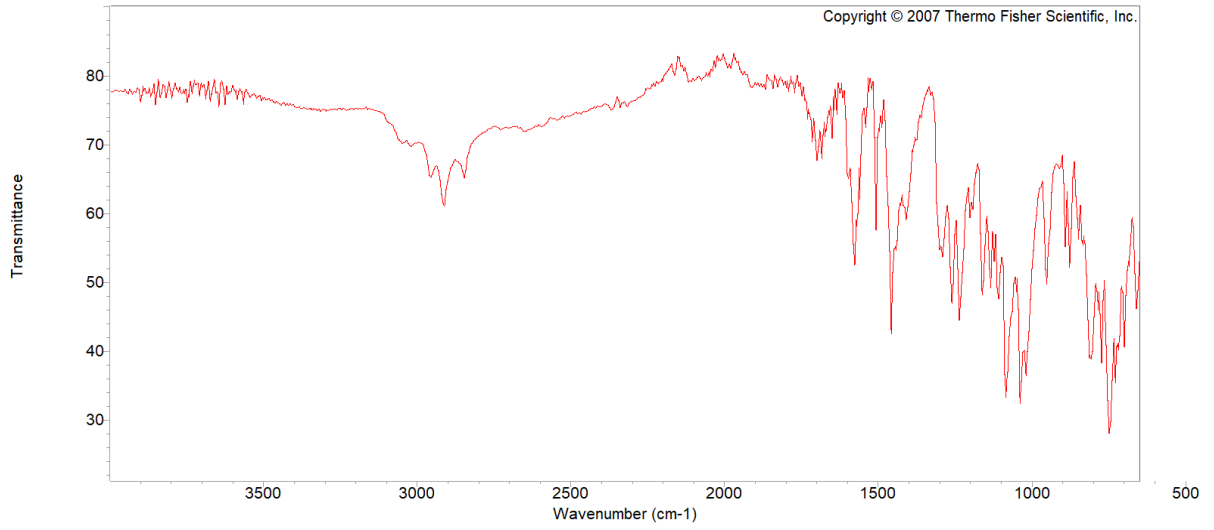


Şekil 4.156 2u (HD-65) bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

Bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu incelendiğinde; 52.4 ppm de  $-\text{CH}$  karbonu, 118.7 ppm de  $-\text{CN}$  grubuna ait karbon ve 111.6 — 145.8 ppm aralığında aromatik karbonlar sinyal vermektedir.

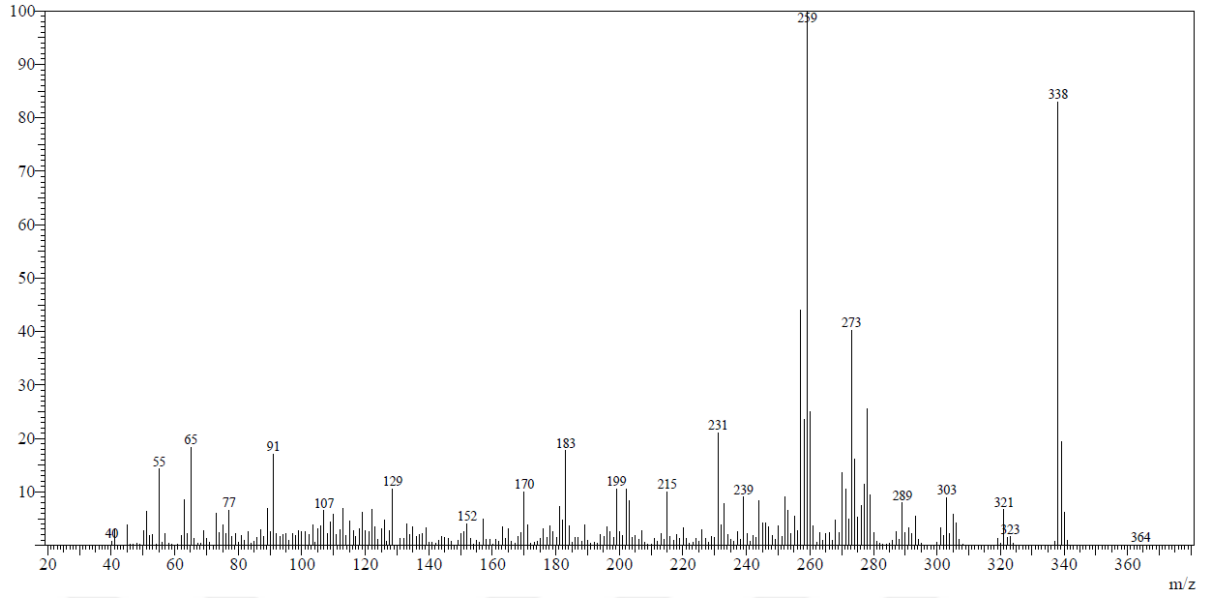
#### 4.2.20. Bileşik 3i (HD-68)'nin Spektroskopik Analiz Verileri

|                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
|---------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Reaksiyon Adı                                     | 2-Fluoro-9-p-tolyl-9H-thioxanthene 10,10-dioxide                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| Açık Formülü                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| Kapalı Formülü                                    | C <sub>20</sub> H <sub>15</sub> FO <sub>2</sub> S                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| Mol Tartısı (g/mol <sup>-1</sup> )                | 338.08                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| Verim                                             | %99                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| EN (°C)                                           | 124.1–125.3                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| Fiziksel Görünüm                                  | Beyaz renkli katı                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| FT-IR (cm <sup>-1</sup> )                         | 3053, 3021, 2911, 2846, 1699, 1578, 1460, 1236, 1083, 1039, 1022, 808, 751.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| <sup>1</sup> H-NMR (500 MHz, CDCl <sub>3</sub> )  | δ 8.02 – 7.97 (m, 1H, aromatik –CH), 7.60 – 7.52 (m, 2H, aromatik –CH), 7.28 – 7.20 (m, 4H, aromatik –CH), 7.05 – 7.03 (d, <i>J</i> = 8.0 Hz, 1H, aromatik –CH), 6.93 – 6.91 (dd, <i>J</i> <sub>1</sub> = 9.5 Hz, <i>J</i> <sub>2</sub> = 2.5 Hz, 1H, aromatik –CH), 6.83 – 6.81 (d, <i>J</i> = 8.0 Hz, 1H, aromatik –CH), 5.51 (s, 1H, –CH), 2.41 (s, 3H, –CH <sub>3</sub> ).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| <sup>13</sup> C NMR (126 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) | δ 165.4 (d, <sup>1</sup> <i>J</i> <sub>CF</sub> = 303.9 Hz), 163.4 (d, <sup>1</sup> <i>J</i> <sub>CF</sub> = 303.9 Hz), 144.7 (d, <sup>3</sup> <i>J</i> <sub>CF</sub> = 10.2 Hz), 144.6 (d, <sup>3</sup> <i>J</i> <sub>CF</sub> = 10.2 Hz), 140.6, 137.9, 136.9, 135.2, 132.4, 130.4, 130.0, 129.8, 129.3, 129.2, 129.0, 127.8, 127.3, 126.6 (d, <sup>3</sup> <i>J</i> <sub>CF</sub> = 11.5 Hz), 126.5 (d, <sup>3</sup> <i>J</i> <sub>CF</sub> = 11.5 Hz), 124.6, 123.6, 116.6 (d, <sup>2</sup> <i>J</i> <sub>CF</sub> = 28.8 Hz), 116.4 (d, <sup>2</sup> <i>J</i> <sub>CF</sub> = 28.8 Hz), 115.1 (d, <sup>2</sup> <i>J</i> <sub>CF</sub> = 27.0 Hz), 115.0 (d, <sup>2</sup> <i>J</i> <sub>CF</sub> = 27.0 Hz) (aromatik –C'lar), 48.5 (–CH), 21.1 (–CH <sub>3</sub> ). |
| GC-MS (m/z)                                       | 65, 77, 91, 107, 129, 170, 183, 231, 259, 273, 289, 303, 321, 338.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |



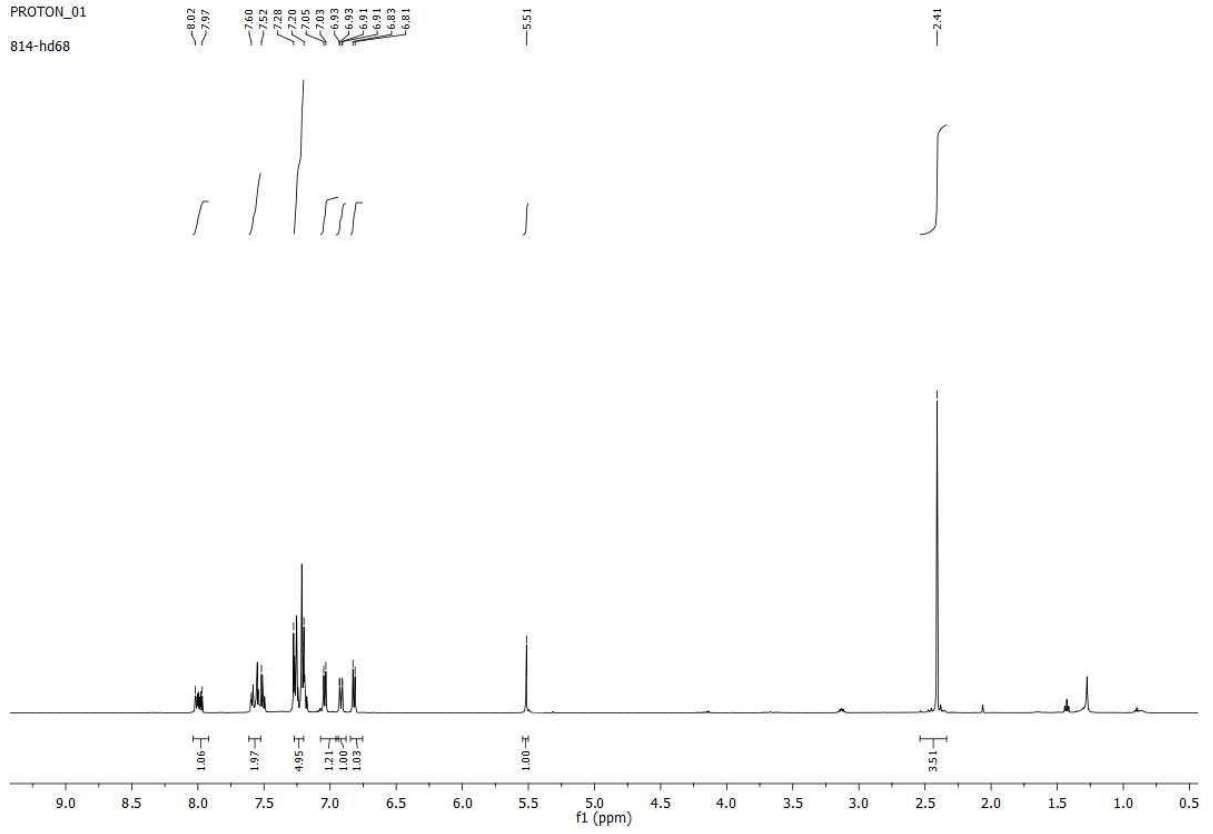
**Şekil 4.157 3i (HD-68) bileşiğinin FT-IR spektrumu.**

Bu bileşiğin IR spektrumu incelendiğinde; 3053 ve 3021  $\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik  $=\text{C}-\text{H}$  gerilimleri, 2911  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik  $\text{C}-\text{H}$  gerilimi, 1699  $\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik  $\text{C}=\text{C}$  gerilimi, 1460  $\text{cm}^{-1}$ 'de  $-\text{SO}_2$  asimetrik gerilmesi, 1236  $\text{cm}^{-1}$ 'de  $-\text{SO}_2$  simetrik gerilmesi, 1083, 1039 ve 1022  $\text{cm}^{-1}$ 'de disubstitüe aromatik  $\text{C}-\text{H}$  düzlem içi eğilmesi, 808 ve 751  $\text{cm}^{-1}$ 'de ise aromatik gruplardaki para halojen substitüent kaynaklı  $\text{C}-\text{H}$  eğilme gerilimleri görülmektedir.



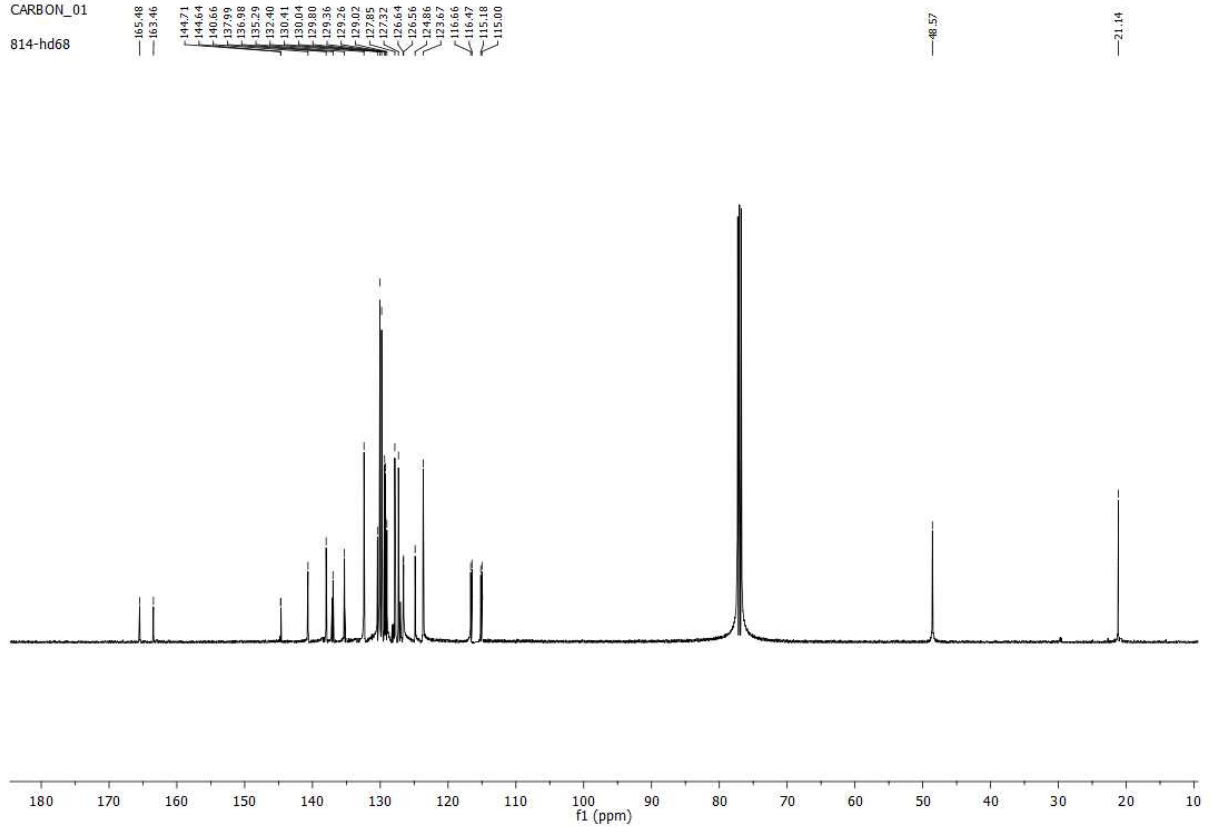
**Şekil 4.158 3i (HD-68) bileşiğinin MS spektrumu.**

Bu bileşiğin GC-MS spektrumu incelendiğinde, 338 ( $M^+$ ) piki gözlenmiştir.



**Şekil 4.159 3i (HD-68) bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.**

$^1\text{H}$  NMR spektrumuna bakıldığında;  $-\text{CH}_3$  grubunun hidrojenleri  $\delta=2.41$  ppm de tekli pik ile,  $-\text{CH}$  grubuna ait hidrojen  $\delta=5.51$  ppm de singlet olarak gözlenmiştir. Aromatik gruplara ait hidrojenler ise  $\delta=6.81 - 8.02$  ppm aralığında duplet ve multipler pikler olarak görülmektedir.



**Şekil 4.160 3i (HD-68) bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.**

Bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu incelendiğinde; 21.1 ppm de  $-\text{CH}_3$  grubuna ait karbonu, 48.5 ppm de  $-\text{CH}$  karbonu ve 115.1—165.4 ppm aralığında aromatik karbonlar sinyal vermektedir. C-F etkileşimleri dublet olarak 165.4—163.4 ( $^1J_{\text{CF}}$ ), 144.7-144.6 ( $^3J_{\text{CF}}$ ), 126.6-126.5 ( $^3J_{\text{CF}}$ ), 116.6-116.4 ( $^2J_{\text{CF}}$ ) ve 115.1-115.0 ( $^2J_{\text{CF}}$ ) ppm de tespit edilmiştir.

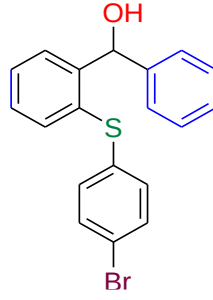
## 5. TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında, şizofreni, organik psikozlar ve diğer idiyopatik psikotik hastalıkların tedavisinde etkili bir şekilde kullanılan tiyoksantenlerin sınıfına girme olasılığı yüksek yeni bir seri halojen sübstitüe 9-ariltiyoksanten türevlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. 2-Halo-9-ariltiyoksanten türevlerinin sentezi için daha önce geliştirilen metodumuzun yeniden optimizasyonu yapılmıştır. Bu amaçla öncelikle halka kapanmasına uygun alkol yapısında başlangıç bileşikler sentezlenmiştir.

Başlangıç bileşiği olarak kullanılacak alkol yapısındaki çoklu aromatik halka içeren bileşikler iki basamakta sentezlenmişlerdir. Birinci basamakta satın alınan 2-floro benzaldehit ile farklı 4-halo-sübstitüe-tiyofenollerin bağlanma (kapling) reaksiyonları yoluyla halojen sübstitüe fenoksi benzaldehitler elde edilmiştir. Başlangıç bileşikler ve  $K_2CO_3$ , DMF’de çözülerek reflüks yapılmış ve istenen ürünler yüksek verimlerle sentezlenmiştir. Elde edilen halo sübstitüe fenoksi benzaldehit bileşiklerinin kontrolü TLC ile yapıp, GC-MS ile molekül ağırlığı ve parçalanmalardan yapı belirlenmiştir.

İkinci basamakta elde edilen değişik halojen sübstitüe fenoksi benzaldehit türevleri, Grignard reaksiyonu yoluyla farklı yapılarda aril (alkil) gruplarının eklenmesiyle sekonder alkol türevlerine dönüştürülmüştür. Bu reaksiyonlar; aril (alkil) halojenürlerin taze hazırlanmış Grignard bileşiklerinin tiyofenoksi benzaldehitlere katılması ile yüksek verimlerle gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak aromatik halkalar içeren ve halojen sübstitüe tiyofenoksi sekonder alkoller sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin kontrolü TLC ile yapılmıştır. Kolon kromatografisi ile saflaştırıldıktan sonra GC-MS ile molekül ağırlığı ve parçalanmalardan yapı aydınlatılmıştır. Ayrıca IR ile de alkol grubunun varlığı ( $3100-3400\text{ cm}^{-1}$  arasında) anlaşılmıştır.

Sentezlenen başlangıç bileşiklerinin büyük çoğunluğu (**1f-1u** arası) orijinal oldukları ve sentezleri ilk kez yapıldığı için NMR spektroskopileri alınarak yapılar aydınlatılmıştır. **1b**, **1c**, **1d** ve **1e**’nin sentezi daha önceki çalışmamızda yapılmıştır (Yıldız, 2018). **1a**’nın sentezi ise başka bir çalışmada bulunmaktadır (Subrata Bhattacharjee ve diğ., 2020 ). Başlangıç bileşiklerinin NMR spektrumlarının yorumu aşağıda gösterilmiştir.

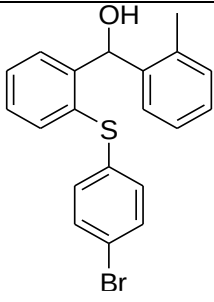
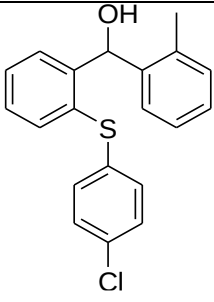
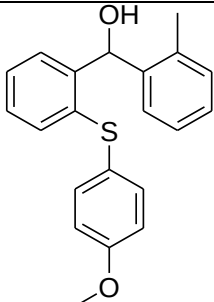
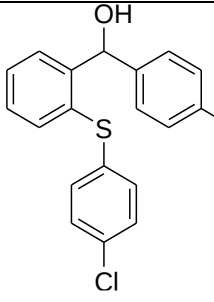
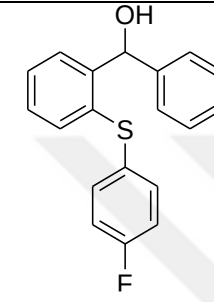
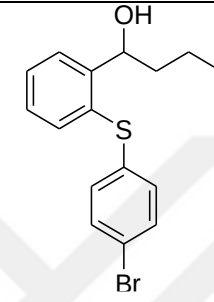
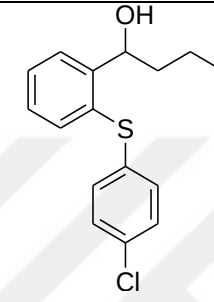
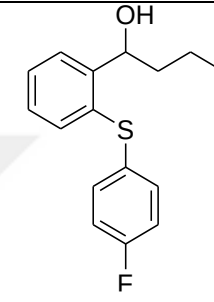
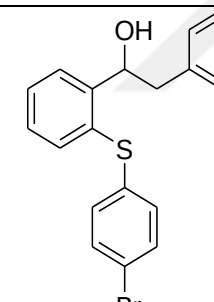
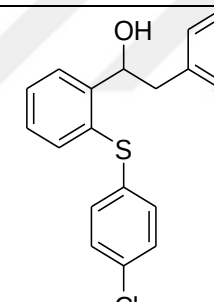
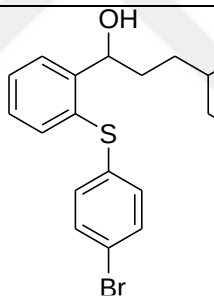
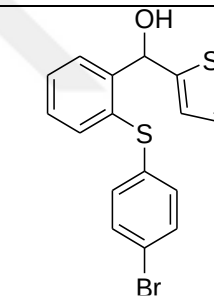
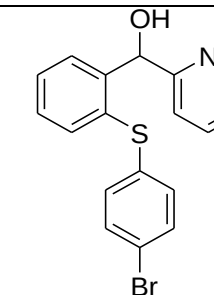
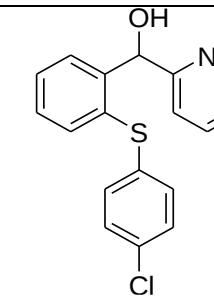
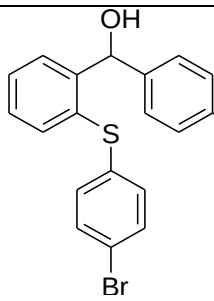
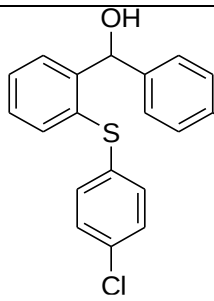


**Şekil 5.1** Başlangıç bileşiği **1a**'nın (Hd-7) formülü.

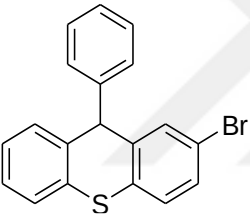
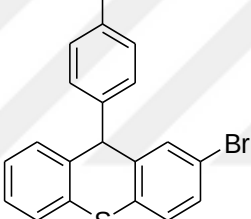
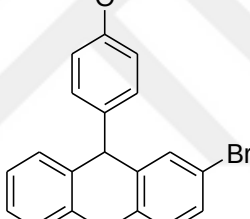
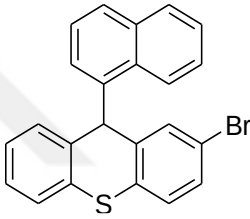
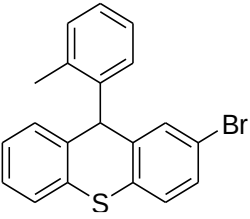
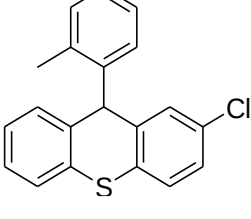
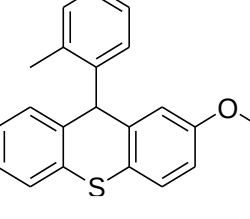
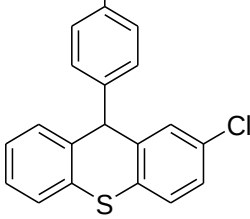
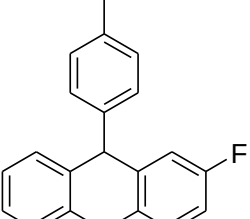
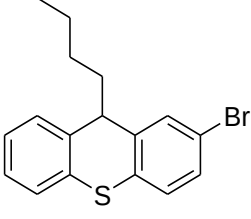
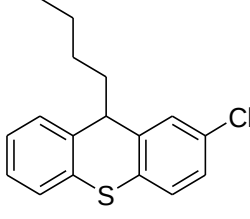
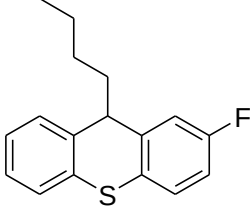
[2-(4-Bromofenil sülfonil)-fenil]-fenil-metanol (**1a**) bileşiği üzerinden gösterilirse;  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda OH grubu  $\delta=2-3$  ppm aralığında bir geniş singlet olarak gözlenmiştir. Aromatik hidrojenler  $\delta=6.96$  ppm ile  $7.70$  ppm arasında beklediği gibi çıkmıştır. OH grubunun bağlandığı karbondaki alifatik hidrojen  $\delta=6.31$  ppm'de singlet olarak gözlenmiştir.

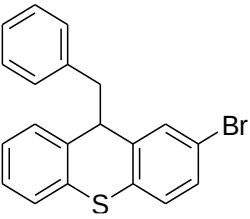
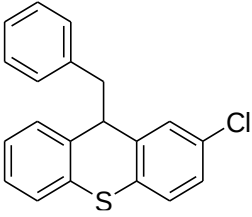
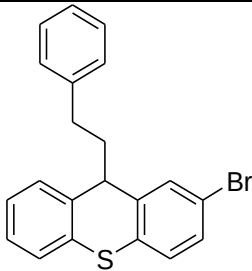
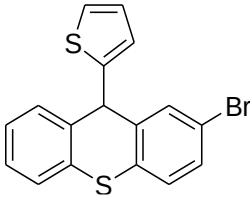
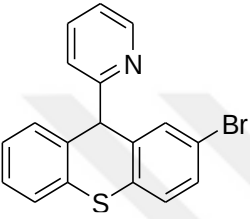
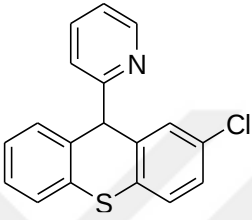
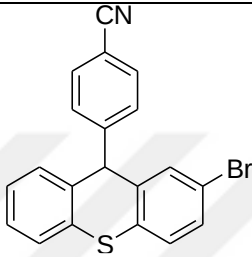
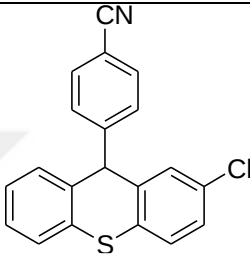
**1a** bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumuna bakıldığında; metil karbonu  $\delta=21.1$  ppm'de ( $-\text{CH}_3$ ), OH grubunun bağlı olduğu karbon  $\delta=73.2$  ppm'de gözlenmiştir. Diğer aromatik karbonların sinyalleri  $\delta=120.2-145.5$  ppm arasında beklediği gibi çıkmış ve toplam sayıları eşleşmiştir. GC-MS kullanılarak mol piki ve parçalanma pikleri teşhis edilmiştir. Bu tez çalışmasında sentezlenen 20 adet başlangıç bileşiği aşağıdaki tabloda gösterilmiştir.

|           |           |           |           |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
|           |           |           |           |
| <b>1a</b> | <b>1b</b> | <b>1c</b> | <b>1d</b> |

|                                                                                     |                                                                                     |                                                                                      |                                                                                       |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
|    |    |    |    |
| <b>1e</b>                                                                           | <b>1f</b>                                                                           | <b>1g</b>                                                                            | <b>1h</b>                                                                             |
|    |    |    |    |
| <b>1i</b>                                                                           | <b>1j</b>                                                                           | <b>1k</b>                                                                            | <b>1l</b>                                                                             |
|  |  |  |  |
| <b>1m</b>                                                                           | <b>1n</b>                                                                           | <b>1o</b>                                                                            | <b>1p</b>                                                                             |
|  |  |  |  |
| <b>1r</b>                                                                           | <b>1s</b>                                                                           | <b>1t</b>                                                                            | <b>1u</b>                                                                             |

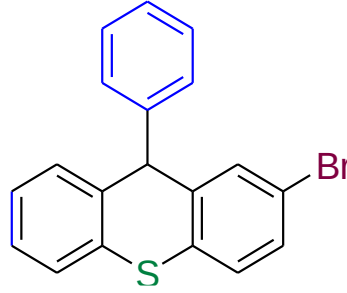
Sonraki aşamada elde edilen bazı başlangıç alkoller (1b-1e) daha önce Yıldız tarafından 2018 de geliştirilen moleküli Friedel-Crafts alkilleme tepkimesinde kullanılmıştır. 2018'deki çalışmada halka kapanmasından elde edilen halojen süstitüe tiyoksantenlerin verimleri diğer süstitüentlere göre nispeten düşük olmuştur. Bu nedenle yapılan bu tez çalışması ile halojen içeren tiyoksantenler için yöntem yeniden optimize edilmiştir. Çünkü halojen bulunan bir tiyoksanten halkasına istenildiği gibi bir süstitüent eklenebilir. Böylece binlerce sayıda yeni tiyoksanten türevi sentezlenebilir. Özellikle zuklopentiksol, flupentiksol, tiyotiksen ve klorprotiksen gibi tiyoksantenlerin aminli analogları olan ve şizofreni ve alzheimer başta olmak üzere diğer psikozları da tedavi etmek için kullanılan ilaçların benzerlerinin sentezinde halojenli tiyoksantenler kullanılabilir. Optimizasyon çalışmaları yöntem kısmında anlatılmıştır. Halojenli bileşiklerin moleküli FCA reaksiyonu için en iyi katalizör olarak TFA ve çözücü olarak da DCM belirlenmiştir. Daha sonra yukarıda verilen 20 adet başlangıç bileşiğine bu yöntem uygulanmıştır. Elde edilen tiyoksantenler ve verimleri aşağıda gösterilmiştir.

|                                                                                     |                                                                                     |                                                                                      |                                                                                       |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
|  |  |  |  |
| <b>2a (HD-31)</b><br><b>Verim: %91</b>                                              | <b>2b (HD-30)</b><br><b>Verim: %92</b>                                              | <b>2c (HD-32)</b><br><b>Verim: %88</b>                                               | <b>2d (HD-35)</b><br><b>Verim: %85</b>                                                |
|  |  |  |  |
| <b>2e (HD-36)</b><br><b>Verim: %90</b>                                              | <b>2f (HD-37)</b><br><b>Verim: %86</b>                                              | <b>2g (HD-38)</b><br><b>Verim: %83</b>                                               | <b>2h (HD-43)</b><br><b>Verim: %87</b>                                                |
|  |  |  |  |
| <b>2i (HD-44)</b>                                                                   | <b>2j (HD-45)</b>                                                                   | <b>2k (HD-46)</b>                                                                    | <b>2l (HD-47)</b>                                                                     |

| Verim: %93                                                                        | Verim: %21                                                                        | Verim: %18                                                                         | Verim: 0<br>(elde edilemedi)                                                        |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
|  |  |  |  |
| <b>2m (HD-48)</b><br>Verim: %22                                                   | <b>2n (HD-49)</b><br>Verim: %24                                                   | <b>2o (HD-51)</b><br>Verim: %18                                                    | <b>2p (HD-52)</b><br>Verim: %32                                                     |
|  |  |  |  |
| <b>2r (HD-62)</b><br>Verim: %51                                                   | <b>2s (HD-63)</b><br>Verim: %62                                                   | <b>1t (HD-64)</b><br>Verim: %72                                                    | <b>1u (HD-65)</b><br>Verim: %75                                                     |

Verimler incelendiğinde fenil sübtitüe halkaların kapanma verimlerinin orta ve yüksek olduğu görülürken, yapıda alkil veya alifatik grup olduğunda verimlerin düştüğü ve çok sayıda yan ürün olduğu gözlenmiştir. Bu nedenle butil grubu içeren **2j** ve **2k** çok düşük verimlerle elde edilirken **2l** oluşan karışımdan izole edilememiş ve analizi mümkün olmamıştır. Benzer şekilde alifatik grup içeren **2m**, **2n** ve **2o** ürünlerinin verimi de çok düşük olmuştur. Bunun sebebi reaksiyonun mekanizması incelendiğinde oluşan karbokatyonun alifatik gruplar olduğunda çevrilmeye uğraması ve çok fazla sayıda yan ürün oluşmasıdır.

Sentezlenen 14'ü orijinal olan toplam 19 adet 9-aryl tiyoksanten bileşiklerinin yapıları GC-MS, IR ve NMR ile aydınlatılmıştır. GC-MS de mol ve parçalanma pikleri teşhis edilmiştir. <sup>1</sup>H-NMR ile protonlar ve <sup>13</sup>C-NMR ile karbonlar belirlenmiştir ve **2a** molekülünün protonlarının ve karbonlarının kimyasal kaymaları aşağıda gösterilmiştir.

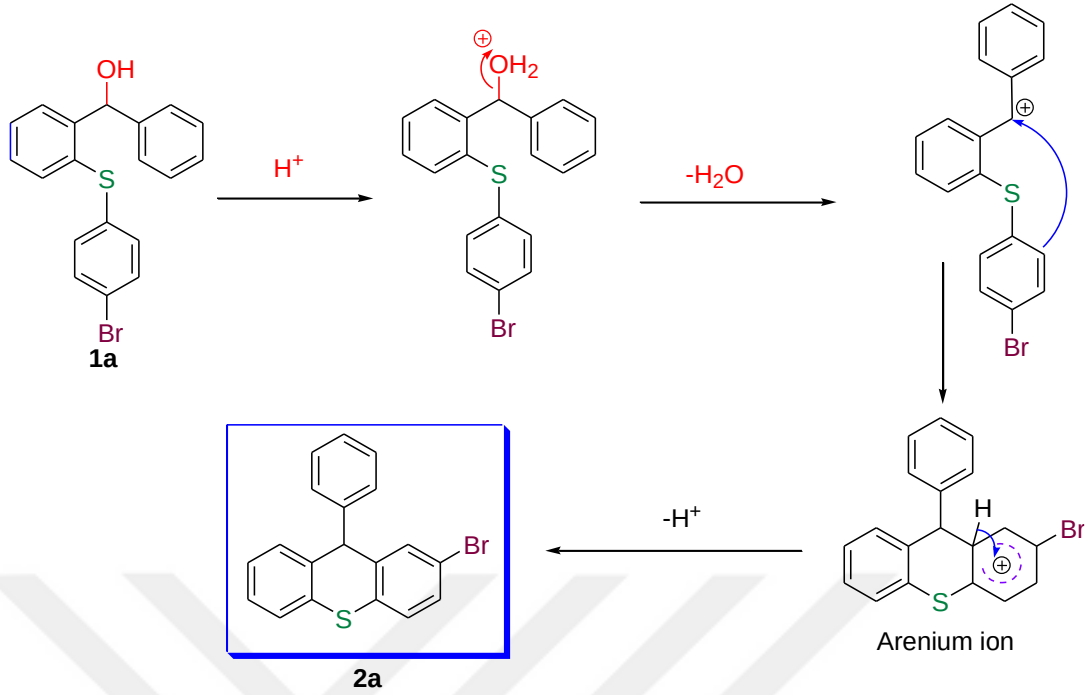


**Şekil 5.2 2a (HD-31) bileşiğinin yapısı.**

Yapıdaki tek alifatik hidrojenin kimyasal kayması  $\delta=5.30$  ppm de gözlenmiştir. Diğer protonların hepsi de aromatik protonlar olup kimyasal kaymaları  $\delta=7.04-7.59$  ppm arasında beklendiği gibi yer almıştır. Bileşiğin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu incelendiğinde, alifatik karbon (CH)  $\delta=52.8$  ppm’de, gözlenmiştir. Diğer karbonların hepsi aromatik karbonlardır ve  $\delta=120.1$  ile  $140.1$  ppm arasında beklendiği gibi çıkmıştır.

## 6. SONUÇ VE ÖNERİLER

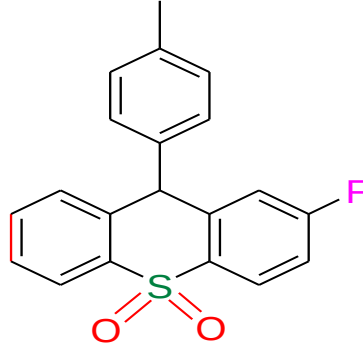
Böylece bu tez çalışmasında, olası yüksek biyolojik özellikleri bulunan halojen süstitüe 9-aril tiyoksanten bileşiklerinin sentezi başarıyla yapılmıştır. Yöntem olarak çoğunlukla yüksek verimlerin elde edildiği moleküliçi Friedel-Crafts alkilasyonu kullanılmıştır. Reaksiyonun mekanizması aşağıdaki gibi olduğu öngörülmektedir.



**Şekil 6.1 Molekül içi FCA ile halka kapanması reaksiyonu için öngörülen mekanizma.**

Mekanizmada gözüktüğü gibi asit katalizörü alkol grubuna katılarak su çıkışıyla beraber bir sekonder karbokatyonun oluşmasına sebep olur. Nükleofilik özellik gösteren aromatik halka, oluşan karbokatyona doğru atak yapar ve altılı bir halka oluşturacak şekilde halkanın kapanmasını sağlar. Sentezlenen bileşiklerin verimlerine bakıldığında, karbokatyonun bağlandığı halkada elektron çekici bromo, kloro ve floro grupları olduğundan mekanizmada oluşan arenyum geçiş halinde halkayı deaktive etmelerine rağmen verimler yapılan optimizasyon çalışmaları ile en yüksek değerlere ulaştırılmıştır. En düşük verimler daha önce de bahsedildiği gibi butil grubunun bağlı olduğu **2j**, **2k** ve **2l** bileşiklerinde ve benzil ile etil benzen gruplarının bulunduğu yapılar olan **2m**, **2n** ve **2o** bileşiklerinde gözlenmiştir. Bu tez çalışmasında; hem ılımlı şartlar ve ucuz katalizörler kullanılmasıyla, hem de yeni ve olası biyolojik aktivitelerini artıracak halojen grupları ve ayrıca siyano ve piridin halkasının bulunduğu çok dikkat çekici yapılarda özgün tiyoksanten türevlerinin sentezi ile organik kimyaya önemli bir katkıda bulunulmaya çalışılmıştır.

Bu tez kapsamında ayrıca bir türevlendirme reaksiyonu yapılarak tiyoksanten bileşiklerinin sülfon yapılarına dönüştürülebileceği gösterilmiştir. Elde edilen sülfon yapısı şekil 5.4.'de verilmiştir. Bu yapının da yine IR, NMR ve GC-MS analizleri yapılmış ve yapı doğrulanmıştır.



**Şekil 6.2 2i (HD-68) bileşiğinin yapısı.**

**3i** bileşiğinin GC-MS analizi incelendiğinde mol piki ve parçalanma piklerinin yapı ile uyumlu olduğu görülmüştür. Proton NMR sonuçlarına bakıldığında, alifatik hidrojen  $\delta=5.51$  ppm de singlet olarak gözlenmiştir. Metil protonları  $\delta=2.41$  ppm’de singlet olarak ve diğer aromatik protonlar ise kimyasal kaymaları  $\delta=6.81- 8.02$  ppm arasında beklendiği gibi multiplet ve dupletler olarak yer almıştır. Bileşiğin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu incelendiğinde, metil karbonu  $\delta=21.1$  ppm de, alifatik karbon (CH)  $\delta=48.5$  ppm’de, gözlenmiştir. Diğer karbonların hepsi aromatik karbonlardır ve  $\delta=115.0$  ile  $165.4$  ppm arasında beklendiği gibi çıkmıştır.

## KAYNAKLAR

- Ahmad, M., King, T. A., Ko, D.-K., Heon Cha, B., & Lee, J., (2002), Photostability of lasers based on pyrromethene 567 in liquid and solid-state host media, *Optics Communications*, 203(3-6), 327–334.
- Akbari, A., & Hosseini-Nia, A., (2013), Biological evaluation and simple method for the synthesis of tetrahydrobenzo[a]xanthenes-11-one derivatives, *Journal of Saudi Chemical Society*, 7-11.
- A.G. Goodman, L.S. Gilman, *The Pharmacological Basis of Therapeutics*, 8th ed., vol. 1., Pergammon, New York, 1995, pp. 386).
- A.E. Khalifa, *Pharmacology, Biochemistry and Behavior*, 2003, 75, 755–762.).
- Bandini, M., Tragni, M. 2009. " $\pi$ -Activated alcohols: An emerging class of alkylating agents for catalytic Friedel-Crafts reactions". *Organic and Biomolecular Chemistry*, 7(8).
- Barmaka, A., Khodabakhsh, N., Mohebbib, G., & Pournabib, H., (2019), Antibacterial studies of hydroxyspiro[indoline-3,9-xanthene]trione against spiro[indoline3,9-xanthene]trione and their use as acetyl and butyrylcholinesterase inhibitors, *Microbial Pathogenesis*, 95-99.
- Belal, F., Hefnawy, M. M., & Aly, F. A., (1997), Analysis of pharmaceutically-important thioxanthene derivatives, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 16(3), 369–376.
- Bernardon, C., Osman, B. M., Laugel, G., Louis, B., & Pale, P., (2017), Acidity versus metal-induced Lewis acidity in zeolites for Friedel-Crafts acylation, *Comptes Rendus Chimie*, 20-29.
- Bhattacharya, A. K., Rana, K. C., Mujahid, M., Sehar, I., & Saxena, A. K., (2009), Synthesis and in vitro study of 14-aryl-14H-dibenzo[a,j]xanthenes as cytotoxic agents, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 19(19), 5590–5593.
- Bingling Luo, Qingbin Cui, Hongwen Luo, Yumin Hu, Peng Huang and Shijun Wen, (2016), N- Benzyldithiocarbamate Salts as Sulfur Sources to Access Tricyclic Thioheterocycles Mediated by Copper Species, *Advanced Synthesis & Catalysis*, 358(17), 2733–2738.
- Bö, E., Hillringhaus, T., Nitsch, J., Klussmann, M. 2011. "Lewis acid-catalysed one pot synthesis of substituted xanthenes". *Organic and Biomolecular Chemistry*, 9(6).
- Buschmann, H., Díaz, J. L., Holenz, J., Párraga, A., Torrens, A., Vela, J. M. 2008. "Antidepressants, Antipsychotics, Anxiolytics: From Chemistry and Pharmacology to

- Clinical Application". Antidepressants, Antipsychotics, Anxiolytics: From Chemistry and Pharmacology to Clinical Application (C. 1–2).
- Buu-Hoi, N. P., Saint-Ruf, G., De, A., & Hieu, H. T., (1972), Inducing or inhibitory activity of dibenzo [a, j]- and dibenzo [c, h] xanthenes or zoxazolamine hydroxylase synthesis in vivo: Molecular structure–activity relations, *Bull. Chim. Ther.*, 7, 83-6.
- Catanzaro, E., Seghetti, F., Calcabrini, C., Rampa, A., Gobbi, S., Sestili, P., ... Fimognari, C. 2019. "Identification of a new tamoxifen-xanthene hybrid as pro-apoptotic anticancer agent". *Bioorganic Chemistry*, 86.
- Chaudhary, Ankita; Khurana, Jitender M., (2018), *Advances in the Synthesis of Xanthenes: An Overview*, Bentham Science Publishers.
- Das, S. K., Singh, R., Panda, G. 2009. "A new synthetic route to unsymmetrical 9-aryl xanthenes". *European Journal of Organic Chemistry*, (28).
- Deng, X., Liang, J. T., Liu, J., McAllister, H., Schubert, G., Mani, N. S. 2007. "A practical synthesis of enantiopure 7-alkoxy-4-aryl- tetrahydroisoquinoline, a dual serotonin reuptake inhibitor/histamine H 3 antagonist". *Organic Process Research and Development*, 11(6).
- Emer, E., Sinisi, R., Capdevila, M. G., Petruzzello, D., De Vincentiis, F., Cozzi, P. G. 2011. "Direct nucleophilic SN1-type reactions of alcohols". *European Journal of Organic Chemistry*.
- F. Belal, M.M. Hefnawy, F.A. Aly, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 1997, 16, 369–376.
- Feng, M., Tang, B., H. Liang, S., & Jiang, X. (2016). *Sulfur Containing Scaffolds in Drugs: Synthesis and Application in Medicinal Chemistry*. *Current Topics in Medicinal Chemistry*, 16(11). <https://doi.org/10.2174/1568026615666150915111741>
- Gorkem Yilmaz , Emine Güler , Fırat Barış Barlas , Suna Timur , Yusuf Yagcı.,(2016), *Polymeric Thioxanthenes as Potential Anticancer and Radiotherapy Agents*, *Macromolecular Rapid Communications*.
- G. W. Yeager, D. N. Schissel,(1995), *Synthesis* ,Thieme ,1, 28–30.
- Hajipour A.R., S. H. Nazemzadeh, H. Karimi,(2014), *Friedel-Crafts acylation of aromatic compounds*, *Iranian Journal of Science and Technology. Transaction A, Science* 38(4):463-471
- Halimehjani, A. Z., Farvardin, V. M., Zanussi, P. H., Ranjbari, M. A., & Fattahi, M., (2014), *Friedel–Crafts alkylation of N,N-dialkylanilines with nitroalkenes catalyzed by heteropolyphosphotungstic acid in water*, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 21-25.

- Hashmi, A. S. K., Schwarz, L., Rubenbauer, P., Blanco, M. C. 2006. "The condensation of carbonyl compounds with electron-rich arenes: Mercury, thallium, gold or a proton?". *Advanced Synthesis and Catalysis*, 348(6).
- H. Rochefort, J.L. Borgna, E. Evans, J. Steroid Biochem.,(1983), Cellular And Molecular Mechanism Of Action Of Antiestrogens, *Journal of Steroid Biochemistry*, 19(1), 19, 69–74.
- Jian Zhao, Richard C Larock, (2007), Synthesis of Xanthenes, Thioxanthenes, and Acridones by the Coupling of Arynes and Substituted Benzoates, *The Journal of Organic Chemistry* 72(2):583-8
- J. P. Poupelin, G. Saint-Ruf, O. Foussard-Blanpin, G. Narcisse, G. Uchida-Ernouf and R. Lacroix,( 1978), *Eur. J. Med. Chem.*,13, 67.
- Karimi, G., & Vahabzadeh, M., (2014), Thioxanthenes, *Encyclopedia of Toxicology*, 553–55
- Kamino, S., Ichikawa, H., Wada, S.-i., Horio, Y., Usami, Y., Yamaguchi, T., . . . Fujita, Y., (2008), Design and synthesis of regioisomerically pure unsymmetrical xanthene derivatives for staining live cells and their photochemical properties, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 4380–4384.
- Kantevari, S., Chary, V. M., Das, R. A., Vuppalapati, S. V., & Lingaiah, N., (2008), Catalysis by an ionic liquid: Highly efficient solvent-free synthesis of aryl-14H-dibenzo[a,j]xanthenes by molten tetrabutylammonium bromide under conventional and microwave heating, *Catalysis Communications*, 1575-1578.
- Khalifa, A. E.,(2003), Zuclopenthixol facilitates memory retrieval in rats: possible involvement of noradrenergic and serotonergic mechanisms,*Pharmacology Biochemistry and Behavior*, 75(4), 755–762.
- Kondo, T., & Mitsudo, T.,(2000), Metal-Catalyzed Carbon–Sulfur Bond Formation,*Chemical Reviews*, 100(8), 3205–3220.
- Kotaro Mutsuura, Yuki Sakata, Keisuke Uchida, Takamitsu Hosoya, and Suguru Yoshida.,(2020), Synthesis of Thioxanthenes through Formal C–H Thiolation of Benzoic Acid Esters and Acid-mediated Direct Cyclization, *Chemistry Letters* 49(7).
- Kumar, R., Nandi, C. G., Kumar Verma, R., & Singh, M., (2010), A facile approach for the synthesis of 14-aryl- or alkyl-14H-dibenzo[a,j]xanthenes under solvent-free condition, *Tetrahedron Letters*, 442–445.
- Kumar, P. S., Kumar, B., Rajithaa, B., Sreenivasulua, N., Reddy, T. Y., & Reddy, N. P., (2006), A novel one pot synthesis of 14-aryl-14H-dibenzo[a,j]xanthenes catalyzed by Selectfluor under solvent free conditions, *Arkivoc*, 46-50.
- Kusampally, U., Pagadala, R., & Kamatala, C., (2017), Metal free Lewis acid promoted one-pot synthesis of 14-aryl-14H dibenzo [a,j] xanthenes and their simple biological evolution, *Tetrahedron Letters*, 3316–3318.

- Mao, S., Hua, Z., Wu, X., Yang, Y., Han, J., Wang, L. 2016. "Tandem Arylation/Friedel-Crafts Reaction of O-Hydroxy Bisbenzylic Alcohols with Diaryliodonium Salts: One Pot Synthesis of Unsymmetrical 9-Arylxanthenes". *ChemistrySelect*, 1(3).
- Mokhtary, M., & Refahati, S., (2013), Polyvinylpolypyrrolidone-supported boron trifluoride (PVPP-BF<sub>3</sub>): Mild and efficient catalyst for the synthesis of 14-aryl-14H-dibenzo [a,j] xanthenes and bis(naphthalen-2-yl-sulfane) derivatives, *Dyes and Pigments*, 378-381.
- Mondal, J., Nandi, M., Modak, A., & Bhaumik, A., (2012), Functionalized mesoporous materials as efficient organocatalysts for the syntheses of xanthenes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 254–264.
- Muzart, J. 2008. "Gold-catalysed reactions of alcohols: isomerisation, inter- and intramolecular reactions leading to C-C and C-heteroatom bonds". *Tetrahedron*.
- M. Watanabe, M. Date, M. Fukazaki, S. Furukawa, (1989), Regioselective Syntheses of Substituted Thioxanthen- and Selenoxanthen-9-one Derivatives, *Chemical & Pharmaceutical Bulletin*, 37(1), 36–41.
- Naidu, K. R. M., Krishna, B. S., Kumar, M. A., Arulselvan, P., Khalivulla, S. I., Lasekan, O. 2012. "Design, synthesis and antiviral potential of 14-aryl/heteroaryl-14H- dibenzo[a, j]xanthenes using an efficient polymer-supported catalyst". *Molecules*, 17(6).
- Ohlow, M. J., & Moosmann, B., (2011), Phenothiazine: the seven lives of pharmacology's first lead structure. *Drug Discovery Today*, 16(3-4), 119–131.
- Paiva A. M, M. M Pinto, E Sousa., (2013), A Century of Thioxanthenes: Through Synthesis and Biological Applications, *Current Medicinal Chemistry*, 20(19)
- Patil, M. S., Palav, A., Khatri, C., & Chaturbhuj, G., (2017), Rapid, efficient and solvent-free synthesis of (un)symmetrical xanthenes catalyzed by recyclable sulfated polyborate, *Tetrahedron Letters*, 2859–2864.
- Pierre Lambelet, Edwin A. C. Lucken, (1975), *Perkin Transactions 2: Physical Organic Chemistry* "Electron Spin Resonance Spectrum of the Xanthen Radical Anion, *J. of the Chem. Soc.* (14), 1652-6.
- Ouellette, R. J., & Rawn, J. D., (2014), Alcohols, *Organic Chemistry*, 491–534.
- Ran, R., & Pittman, C. U., (1993), An Improved Synthesis of Cyclohexenothioxanthenones, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 30(6), 1673–1675.
- Raja, E. K., DeSchepper, D. J., Nilsson Lill, S. O., & Klumpp, D. A., (2012), Friedel–Crafts Acylation with Amides, *The Journal of Organic Chemistry*, 77(13), 5788–5793.
- Rueping, M., Nachtsheim, B. J., (2010), A review of new developments in the Friedel–Crafts alkylation – From green chemistry to asymmetric catalysis, *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 6.
- Rueping, M., Nachtsheim, B. J., Ieawsuwan, W. 2006. "An effective bismuth-catalyzed benzylation of arenes and heteroarenes". *Advanced Synthesis and Catalysis*, 348(9).

- Sadiq, Z., Iqbal, M., Hussain, E., & Naz, S., (2018), Friedel-Crafts reactions in aqueous media and their synthetic applications, *Journal of Molecular Liquids*, 26-42.
- Sartori, G., Maggi, R., (2006), Use of Solid Catalysts in Friedel–Crafts Acylation Reactions, *Chemical Reviews*, 106(3), 1077–1104.
- Scott, K. A., & Njardarson, J. T. (2018). Analysis of US FDA-Approved Drugs Containing Sulfur Atoms. In *Topics in Current Chemistry* (Vol. 376, Issue 1).
- Shirakawa, E., Itoh, K. I., Higashino, T., Hayashi, T. 2010. "Tert-butoxide-mediated arylation of benzene with aryl halides in the presence of a catalytic 1,10-phenanthroline derivative". *Journal of the American Chemical Society*, 132(44).
- Sneader, W. 2006. "Drug Discovery: A History". *Drug Discovery: A History*.
- Sneader, Walter (2005). *Drug discovery: a history*. New York: Wiley. p. 410.
- Singh, R., Panda, G. 2010. "Scandium triflate-catalyzed one-pot domino approach towards general and efficient syntheses of unsymmetrical 9-substituted xanthene derivatives". *Organic and Biomolecular Chemistry*, 8(5).
- Souad. M. Al-Araji, Rafid Dawood., (2013), Synthesis and Characterization of New Thioxanthone Derivatives, *Baghdad Science Journal* 10(3):724-735.
- Stephen, A. G., Worthy, K. M., Towler, E., Mikovits, J. A., Sei, S., Roberts, P., Fisher, R. J. , (2002), Identification of HIV-1 nucleocapsid protein: nucleic acid antagonists with cellular anti-HIV activity, *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 296(5), 1228–1237.
- Subrata Bhattacharjee, Avishek Guin, Rahul N. Gaykar, and Akkattu T. Biju, *Organic Letters* 2020 22 (22), 9097-9101 DOI: 10.1021/acs.orglett.0c03494).
- Tayebbe, R., & Tizabi, S., (2013), Highly Efficient and Environmentally Friendly Preparation of 14-Aryl-14H-dibenzo[a,j]xanthenes Catalyzed by Tungsto-divanado-phosphoric Acid, *Chinese Journal of Catalysis*, 962–969.
- Tisseh, Z. N., Cobra Azimi, S., Mirzaei, P., & Bazgir, A., (2008), The efficient synthesis of aryl-5H-dibenzo[b,i]xanthene-5,7,12,14 (13H)-tetraone leuco-dye derivatives, *Dyes and Pigments*, 273-275.
- T. Shenkenberg, D. Von Hoff, (1986), Mitoxantrone: A New Anticancer Drug with Significant Clinical Activity, *Annals of Internal Medicine*, 105(1), 67.
- Wang, X., Cuny, G. D., & Noël, T., (2013), A Mild, One-Pot Stadler-Ziegler Synthesis of Arylsulfides Facilitated by Photoredox Catalysis in Batch and Continuous-Flow, *Angewandte Chemie International Edition*, 52(30), 7860–7864.
- Wang, J. Q., Harvey, R. G. 2002. "Synthesis of polycyclic xanthenes and furans via palladium-catalyzed cyclization of polycyclic aryltriflate esters". *Tetrahedron*, 58(29).
- William Andrew Publishing (22 October 2013).

- Xu, X., Xu, X., Li, H., Xie, X., Li, Y. 2010. "Iron-catalyzed, microwave-promoted, one-pot synthesis of 9-substituted xanthenes by a cascade benzylation-cyclization process". *Organic Letters*, 12(1).
- Yanagisawa, S., Ueda, K., Taniguchi, T., Itami, K. 2008. "Potassium t-butoxide alone can promote the biaryl coupling of electron-deficient nitrogen heterocycles and haloarenes". *Organic Letters*, 10(20).
- Yaragorla, S., Saini, P., Babu, P., Almansour, A., & Arumugam, N., (2016), A green synthesis of unsymmetrical 9-aryl xanthenes in a one-pot cascade benzylation/annulation/dehydration strategy, *Tetrahedron Letters*, 2351-2355.
- Yıldız, 2018, *Synthetic Communications*, 48:17, 2177-2188).
- Yıldız, T., & Başpınar Küçük, H., (2017), An organocatalytic method for the synthesis of some novel xanthene derivatives by the intramolecular Friedel–Crafts reaction, *The Royal Society of Chemistry*, 6644–16649.
- Zhang, Q., Wang, D., Wang, X., & Ding, K., (2009), (2-Pyridyl)acetone-Promoted Cu-Catalyzed O-Arylation of Phenols with Aryl Iodides, Bromides, and Chlorides, *The Journal of Organic Chemistry*, 74(18), 7187–7190.
- Zhang, J., Blazecka, P. G., & Curran, T. T., (2007), Lewis and Brønsted acid catalyzed Friedel–Crafts hydroxyalkylation of mucohalic acids: a facile synthesis of functionalized c-aryl c-butenolides, *Tetrahedron Letters*, 2611–2615. |
- Zhang, X., Rao, W., Sally, Chan, P. W. H. 2009. "Iron(III) chloride-catalysed direct nucleophilic  $\alpha$ -substitution of Morita-Baylis-Hillman alcohols with alcohols, arenes, 1,3-dicarbonyl compounds, and thiols". *Organic and Biomolecular Chemistry*, 7(20).

**İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI**

## ETİK KURUL İZİN YAZISI

**Uyarı:** Canlı denekler üzerinde yapılan tüm araştırmalar için Etik Kurul Belgesi alınması zorunludur.

- ☐ Etik Kurul izni gerekmektedir.
- ☒ Etik Kurul izni gerekmemektedir.

Hakan DENİZ  
(İmza)



## KURUM İZNİ YAZILARI

**Uyarı:** Canlı ve cansız deneklerle yapılan tüm çalışmalar için kurum izin belgelerinin eklenmesi zorunludur. Gizlilik ve mahremiyet içeren durumlarda kurum adı kapatılmalıdır.

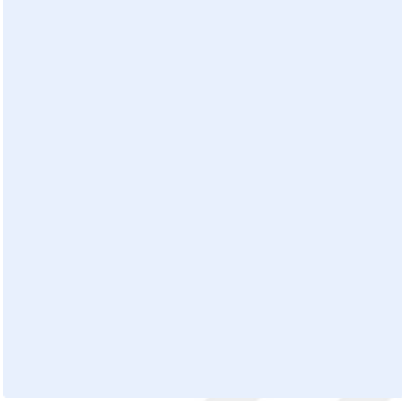
- ☐ Kurum izni gerekmektedir.
- ☒ Kurum izni gerekmemektedir.

Hakan DENİZ  
(İmza)



## ÖZGEÇMİŞ

| Kişisel Bilgiler |                                                                          |
|------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| Adı Soyadı       |                                                                          |
| Doğum Tarihi     | Tarih girmek için tıklayın veya dokununuz.                               |
| Uyruğu           | <input checked="" type="checkbox"/> T.C. <input type="checkbox"/> Diğer: |
| E-Posta Adresi   |                                                                          |
| Web Adresi       |                                                                          |



| Eğitim Bilgileri |  |
|------------------|--|
| Lisans           |  |
| Üniversite       |  |
| Fakülte          |  |
| Bölümü           |  |
| Mezuniyet Yılı   |  |
| Yüksek Lisans    |  |
| Üniversite       |  |
| Enstitü Adı      |  |
| Anabilim Dalı    |  |
| Programı         |  |

| Makale ve Bildiriler |  |
|----------------------|--|
|                      |  |